



(21)申請案號：101125769

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08F220/26 (2006.01)

C07C309/06 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2011/07/19 日本

2011-157536

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：市川幸司 ICHIKAWA, KOJI (JP)；向井優一 MUKAI, YUICHI (JP)；山本敏 YAMAMOTO, SATOSHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200949435A1

TW 201035687A1

WO 2011034176A1

審查人員：黃勁夫

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 102 頁

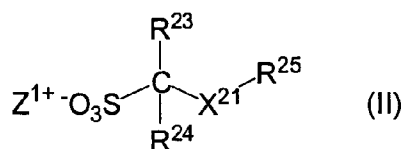
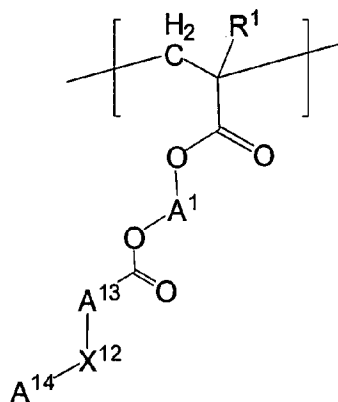
(54)名稱

阻劑組成物與製造阻劑圖案的方法

RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN

(57)摘要

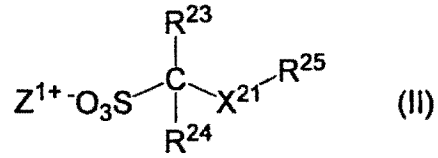
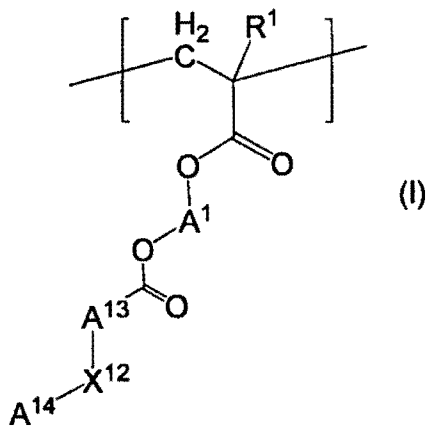
一種阻劑組成物，具有：具有式(I)表示之結構單元之樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液且不包含式(I)表示之結構單元之樹脂，及式(II)表示之酸產生劑，



其中， $\text{R}^1$ 、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^{13}$ 、 $\text{A}^{14}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{24}$ 、 $\text{R}^{25}$ 、 $\text{X}^{21}$  及  $\text{Z}^{1+}$  係如說明書所定義。

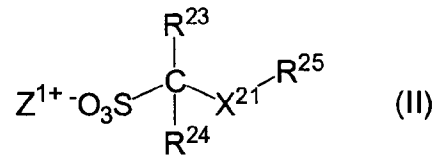
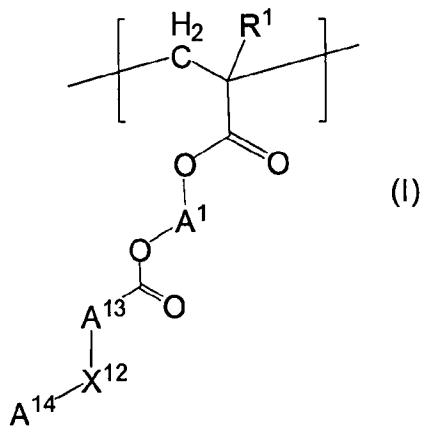
A resist composition having a resin having a structural unit represented by the formula (I), a resin being insoluble or poorly soluble in alkali aqueous solution, but becoming soluble in an alkali aqueous solution

by the action of an acid and not including the structural unit represented by the formula (I), and an acid generator represented by the formula (II),



wherein R<sup>1</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>13</sup>, A<sup>14</sup>, X<sup>12</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, X<sup>21</sup> and Z<sup>1+</sup> are defined in the specification.

特徵化學式：



公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 101125168

C88F 220/26 (2006.01)

※ 申請日： 101.7.18

※IPC 分類：

G07C 309/06 (2006.01)

B81L 2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F 7/04 (2006.01)

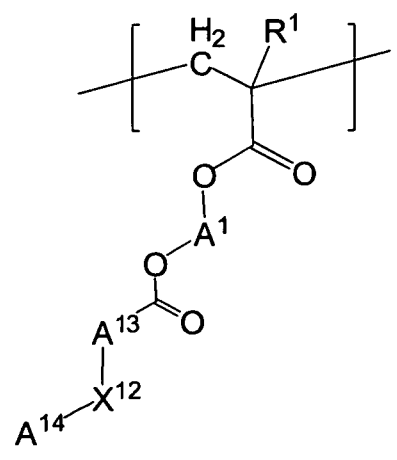
阻劑組成物與製造阻劑圖案的方法

H01L 24/027 (2006.01)

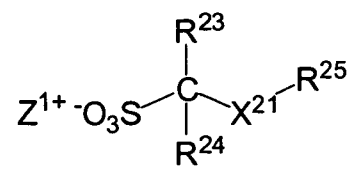
RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN

二、中文發明摘要：

一種阻劑組成物，具有：具有式(I)表示之結構單元之樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液且不包含式(I)表示之結構單元之樹脂，及式(II)表示之酸產生劑，



(I)

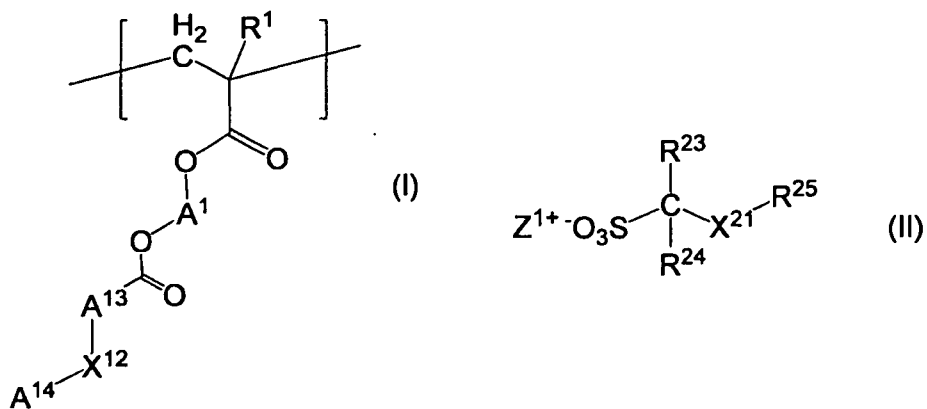


(II)

其中，R1、A1、A13、A14、X12、R23、R24、R25、X21及Z1+係如說明書所定義。

## 三、英文發明摘要：

A resist composition having a resin having a structural unit represented by the formula (I), a resin being insoluble or poorly soluble in alkali aqueous solution, but becoming soluble in an alkali aqueous solution by the action of an acid and not including the structural unit represented by the formula (I), and an acid generator represented by the formula (II),



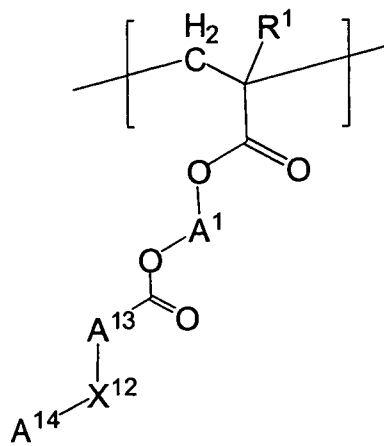
wherein  $\text{R}^1$ ,  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^{13}$ ,  $\text{A}^{14}$ ,  $\text{X}^{12}$ ,  $\text{R}^{23}$ ,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$ ,  $\text{X}^{21}$  and  $\text{Z}^{1+}$  are defined in the specification.

## 四、指定代表圖：

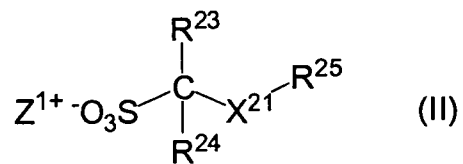
(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。(本案無圖式)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)



(II)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

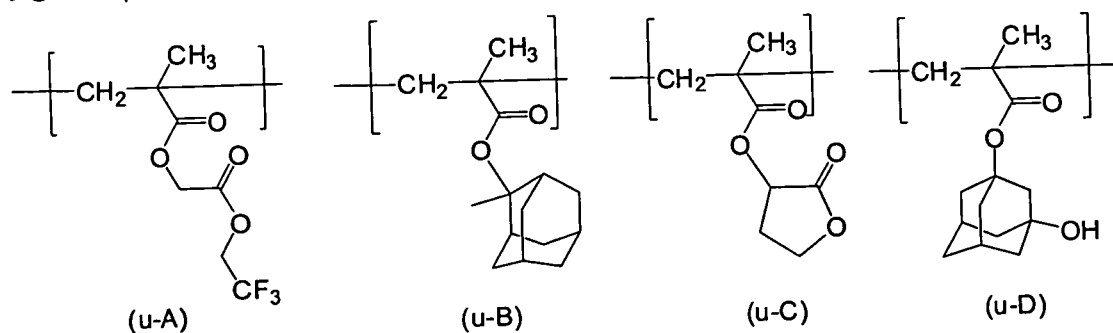
交互參照之相關申請

本發明主張申請於 2011 年 7 月 19 日之日本申請案 2011-157536 號的優先權。該日本申請案 2011-157536 號的全部內容併入本文作為參考。

本發明係關於阻劑組成物及用以製造阻劑圖案之方法。

### 【先前技術】

日本專利 JP-2010-197413A 揭示一種含有樹脂之阻劑組成物，該樹脂具有含式(u-A)及式(u-B)表示之結構單元之聚合物，及含式(u-B)、式(u-C)及式(u-D)表示之結構單元之聚合物，以及酸產生劑。



然而，使用習知的阻劑組成物，所得之阻劑圖案因為圖案崩壞及發生缺陷可能無法經常令人滿意。

### 【發明內容】

本發明提供下列<1>至<8>之發明。

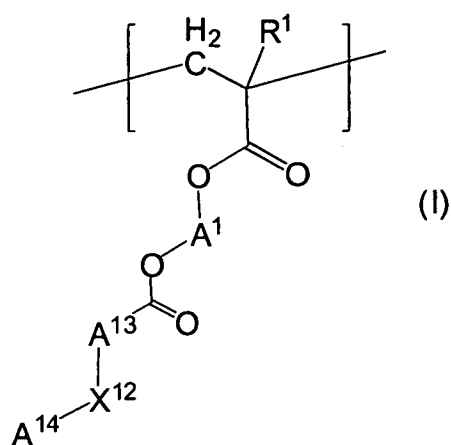
<1>一種阻劑組成物，具有

樹脂，其具有式(I)表示之結構單元，

樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作

用變成可溶於鹼性水溶液且不包含式(I)表示之結構單元，以及

式(II)表示之酸產生劑，



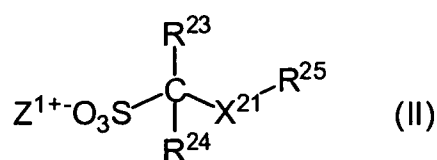
其中，R<sup>1</sup>表示氫原子或甲基；

A<sup>1</sup>表示C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷二基；

A<sup>13</sup>表示視需要具有一個或多個鹵素原子之C<sub>1</sub>至C<sub>18</sub>二價脂族烴基；

X<sup>12</sup>表示\*-CO-O-或\*-O-CO-，\*表示鍵結至A<sup>13</sup>；

A<sup>14</sup>表示視需要具有一個或多個鹵素原子之C<sub>1</sub>至C<sub>17</sub>脂族烴基；



其中，R<sup>23</sup>及R<sup>24</sup>獨立表示氟原子或C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>全氟烷基；

X<sup>21</sup>表示C<sub>1</sub>至C<sub>17</sub>二價飽和烴基，該二價飽和烴基所含之一個或多個氫原子可經氟原子取代，而且該二價飽和烴基所含之一個或多個-CH<sub>2</sub>-可經-O-或-CO-置換；

R<sup>25</sup>表示具有環醚結構之基團；以及

Z<sup>1+</sup>表示有機陽離子。

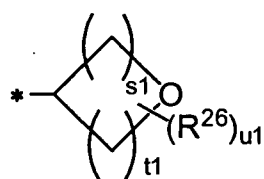
<2>如<1>所述之阻劑組成物，其中，式(I)中之  $A^1$  係伸乙基。

<3>如<1>或<2>所述之阻劑組成物，其中，式(I)中之  $A^{13}$  係  $C_1$  至  $C_6$  全氟烷二基。

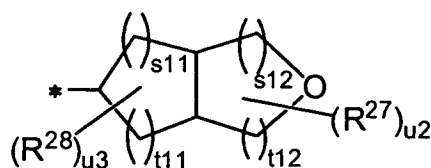
<4>如<1>至<3>任一項所述之阻劑組成物，其中，式(I)中之  $X^{12}$  係  $*-CO-O-$ ，\*表示鍵結至  $A^{13}$ 。

<5>如<1>至<4>任一項所述之阻劑組成物，其中，式(I)中之  $A^{14}$  係環丙基甲基、環戊基、環己基、降莖基或金剛烷基。

<6>如<1>至<5>任一項所述之阻劑組成物，其中，式(II)中之  $R^{25}$  係式(IIA)或式(IIE)表示之基。



(IIA)



(IIE)

其中， $s_1$  表示 1 至 4 之整數，

$t_1$  表示 0 至 2 之整數，

限制條件為  $s_1+t_1$  表示 1 至 4 之整數；

$s_{11}$  表示 1 至 4 之整數，

$t_{11}$  表示 0 至 2 之整數；

$s_{12}$  表示 1 至 4 之整數，

$t_{12}$  表示 0 至 2 之整數，

限制條件為  $s_{12}+t_{12}$  表示 0 至 4 之整數；

$R^{26}$  於每次出現時表示  $C_1$  至  $C_{12}$  飽和烴基、 $C_6$  至  $C_{18}$  芳族



烴基、或兩個  $R^{26}$  鍵結在一起以形成環，而且該飽和烴基及芳族烴基所含之一個或多個氫原子可經  $C_1$  至  $C_6$  烷基或硝基置換，而且該飽和烴基及環所含之一個或多個  $-CH_2-$  可經  $-O-$  置換；

$u_1$  表示 0 至 8 之整數；

$R^{27}$  及  $R^{28}$  於每次出現時獨立表示烴基、鹵素原子、 $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_1$  至  $C_6$  烴基烷基、 $C_2$  至  $C_7$  醯基、 $C_2$  至  $C_7$  醯氧基或  $C_2$  至  $C_7$  醯基胺基、或兩個  $R^{27}$  及  $R^{28}$  可鍵結在一起以形成單鍵或環；

$u_2$  及  $u_3$  獨立表示 0 至 16 之整數；

\*表示鍵結至  $X^{21}$ 。

<7>如<1>至<6>任一項所述之阻劑組成物，其復包括溶劑。

<8>一種製造阻劑圖案之方法，包括下列步驟；

- (1)施用<1>至<7>中任一項之阻劑組成物至基材；
- (2)乾燥所施用之組成物以形成組成物層；
- (3)曝光該組成物層；
- (4)加熱該經曝光之組成物層；以及
- (5)顯影該經加熱之組成物層。

### 【實施方式】

本發明之化學結構式中除非另有界定，該例示性取代基所取之合適之碳數選擇係可應用至具有相同取代基之化學結構式。除非另有界定，該等可包含直鏈、分支鏈、環結構及其組合之任一者。當其為結構異構形式時，包含全

部之結構異構形式。

「(甲基)丙烯酸系單體」意指至少一單體具有「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」或「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」的結構，以及「(甲基)丙烯酸酯」及「(甲基)丙烯酸」分別意指「至少一丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯」及「至少一丙烯酸或甲基丙烯酸」

<阻劑組成物>

本發明之阻劑組成物含有；

樹脂(後文可稱為"樹脂(A)")，以及

式(II)表示之酸產生劑(後文可稱為"酸產生劑(II)")。

進一步地，必要時本阻劑組成物較佳含有溶劑(後文有時稱為「溶劑(E)」及/或添加劑如鹼性化合物(後文可稱為「鹼性化合物(C)」)其已知於此技術領域中作為淬滅劑。

<樹脂(A)>

樹脂(A)包含；

樹脂，其具有式(I)表示之結構單元(後文可稱為"樹脂(A1)")，以及

樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液且不包含式(I)表示之結構單元(後文可稱為"樹脂(A2)")。

再者，樹脂(A)可含有樹脂(A1)及樹脂(A2)以外的結構單元。

<樹脂(A)>

樹脂(A)包含；

樹脂，其具有式(I)表示之結構單元(後文可稱為"樹

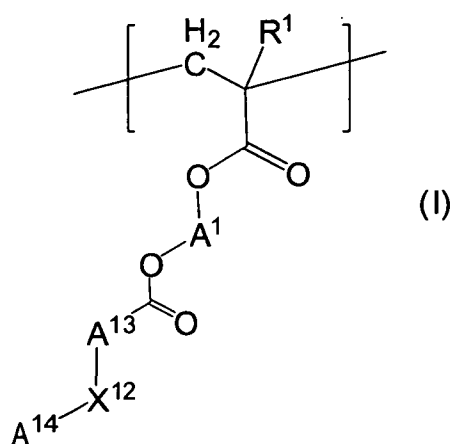
脂(A1)" )，以及

樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液且不包含式(I)表示之結構單元(後文可稱為"樹脂(A2)")。

再者，樹脂(A)可含有樹脂(A1)及樹脂(A2)以外的結構單元。

<樹脂(A1)>

樹脂(A1)具有式(I)表示之結構單元(後文可稱為"結構單元(I)")。



其中， $R^1$  表示氫原子或甲基；

$A^1$  表示  $C_1$  至  $C_6$  烷二基；

$A^{13}$  表示視需要具有一個或多個鹵素原子之  $C_1$  至  $C_{18}$  二價脂族烴基；

$X^{12}$  表示  $*-CO-O-$  或  $*-O-CO-$ ；

\*表示鍵結至  $A^{13}$ ；

$A^{14}$  表示視需要具有一個或多個鹵素原子之  $C_1$  至  $C_{17}$  脂族烴基。

$A^1$  之烷二基的實例包含直鏈烷二基諸如伸甲基、伸乙

基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、戊烷-1, 5-二基、己烷-1, 6-二基；支鏈烷二基諸如 1-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、1-甲基丁烷-1, 4-二基、2-甲基丁烷-1, 4-二基。

$A^{13}$  之鹵素原子之實例包含氟、氯、溴及碘原子。較佳為氟原子。

$A^{13}$  之二價脂族烴基可為直鏈及環脂族烴基之任一者，及二個或更多的該等基團之組合。該脂族烴基可包含碳-碳雙鍵，係較佳為飽和脂族烴基，及更佳為烷二基及二價脂環烴基。

$A^{13}$  之視需要具有一個或多個鹵素原子之脂族烴基係較佳為視需要具有一個或多個氟原子之飽和脂族烴基。

該視需要具有一個或多個鹵素(較佳為氟)原子之直鏈二價脂族烴基之實例包含伸甲基、二氟伸甲基、伸乙基、全氟伸乙基、丙烷二基、全氟丙烷二基、丁烷二基、全氟丁烷二基、戊烷二基、全氟戊烷二基、二氯伸甲基及二溴伸甲基。

視需要具有一個或多個鹵素(較佳為氟)原子之環二價脂族烴基可為單環亦或是多環烴基。其實例包含單環脂族烴基諸如環己烷二基、全氟環己烷二基及全氟環己烷二基；多環脂族烴基諸如金剛烷二基、降莖烷二基及全氟金剛烷二基。

$A^{14}$  之脂族烴基可為直鏈及環脂族烴基之任一者，及二個或更多的該等基團之組合。該脂族烴基可包含碳-碳雙

鍵，係較佳為飽和脂族烴基，及更佳為烷基及脂環烴基。

$A^{14}$  之視需要具有一個或多個鹵素原子之脂族烴基係較佳為視需要具有一個或多個氟原子之飽和脂族烴基。

該視需要具有一個或多個鹵素(較佳為氟)原子之直鏈脂族烴基之實例包含二氟甲基、三氟甲基、甲基、1,1,1-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、乙基、全氟乙基、全氟丙基、1,1,1,2,2-五氟丙基、丙基、全氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基、丁基、全氟戊基、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟戊基、戊基、己基、全氟己基、庚基、全氟庚基、辛基、全氟辛基、三氟甲基及三溴甲基。

視需要具有一個或多個鹵素(較佳為氟)原子之環脂族烴基可為單環亦或是多環烴基。其實例包含該單環脂族烴基諸如環戊基、環己基、全氟環己基及全氯環己基；多環脂族烴基諸如金剛烷基、降莖基及全氟金剛烷基。

該直鏈及環脂族烴基之組合之實例包含環丙基甲基、環戊基甲基、環己基甲基、金剛烷基甲基及全氟金剛烷基甲基。

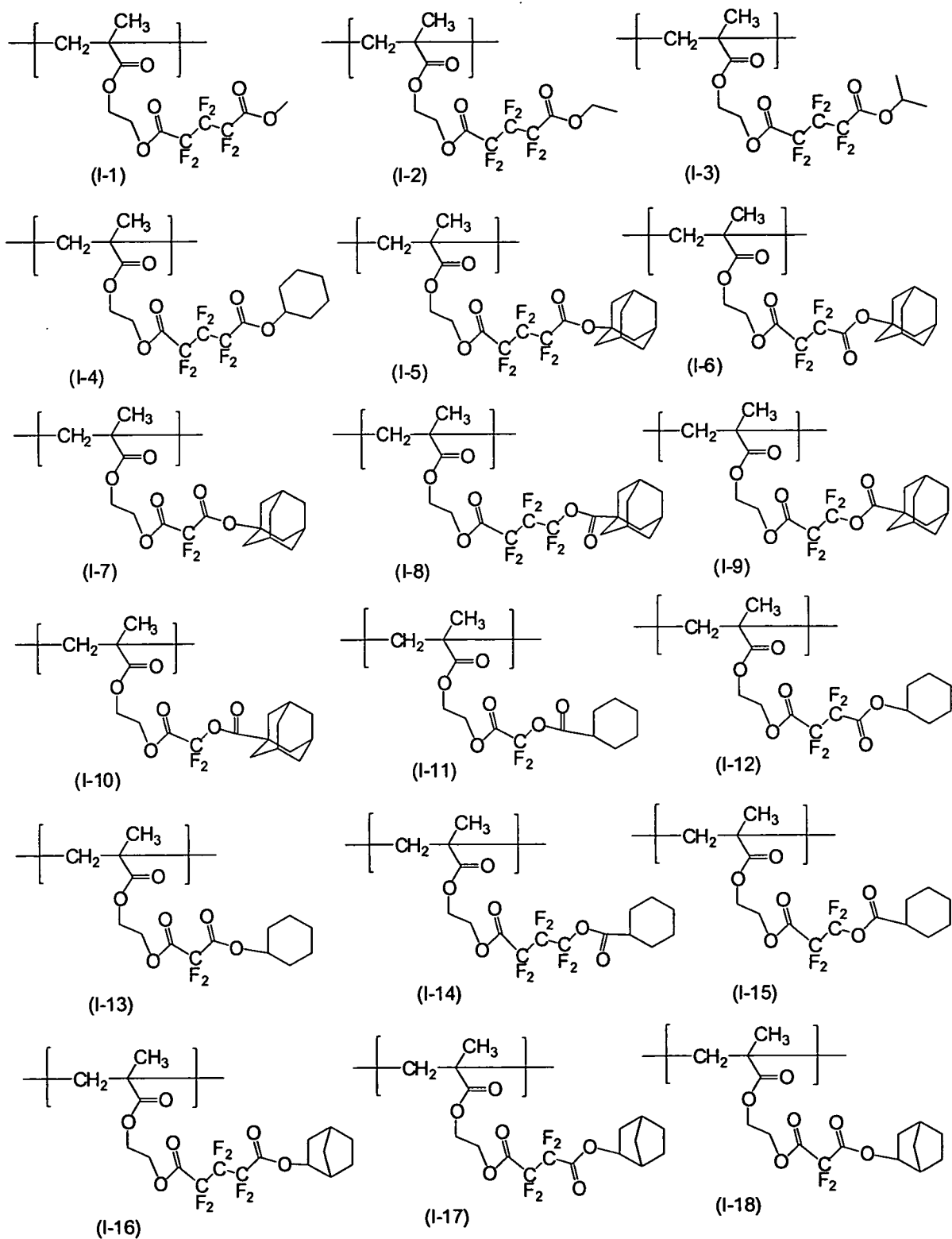
式(I)中之  $A^1$  係較佳為  $C_2$  至  $C_4$  烷二基，及更佳為伸乙基。

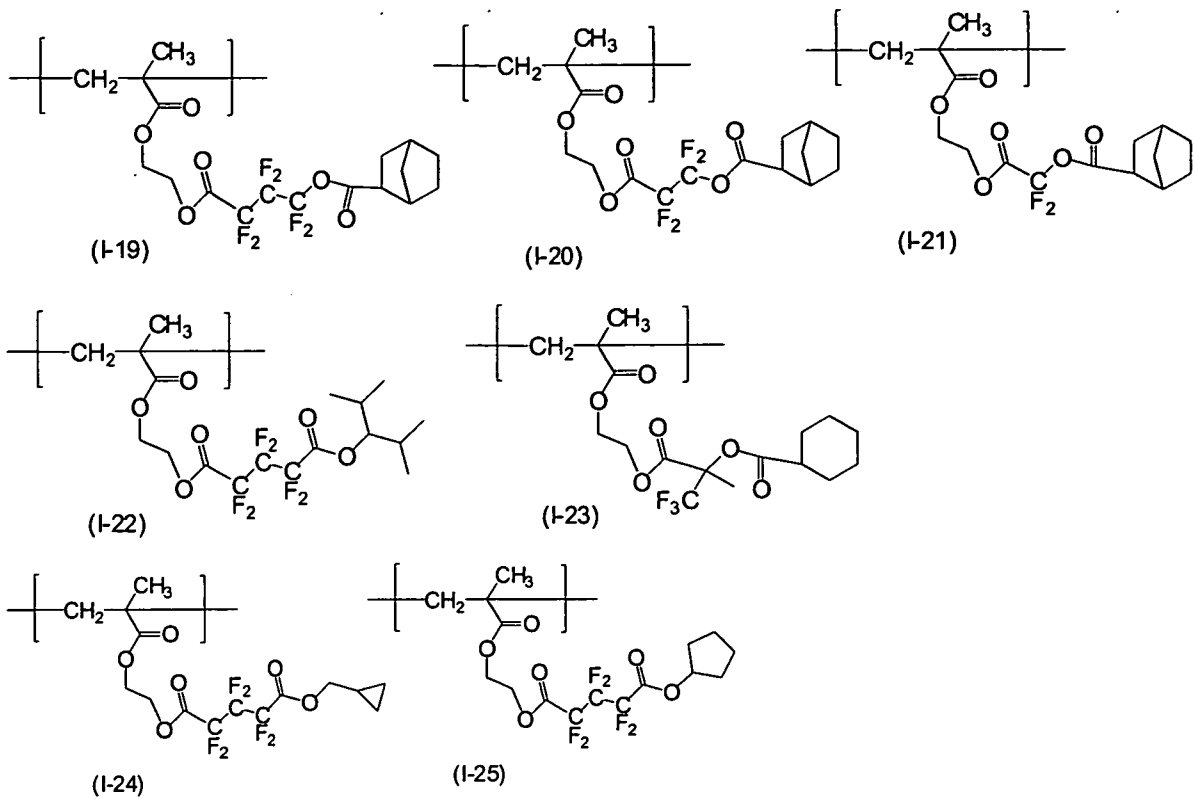
$A^{13}$  之脂族烴基係較佳為  $C_1$  至  $C_6$  脂族烴基，及更佳為  $C_2$  至  $C_3$  脂族烴基。

$A^{14}$  之脂族烴基係較佳為  $C_3$  至  $C_{12}$  脂族烴基，及更佳為  $C_3$  至  $C_{10}$  脂族烴基。其中， $A^{14}$  係較佳為  $C_3$  至  $C_{12}$  脂族烴基，其包含脂環烴基，及又更佳為環丙基甲基、環戊基、環己

基、降茨基及金剛烷基。

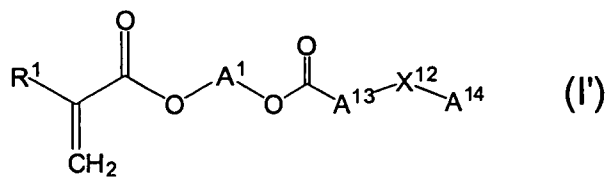
結構單元(I)之具體實例包含下列者。





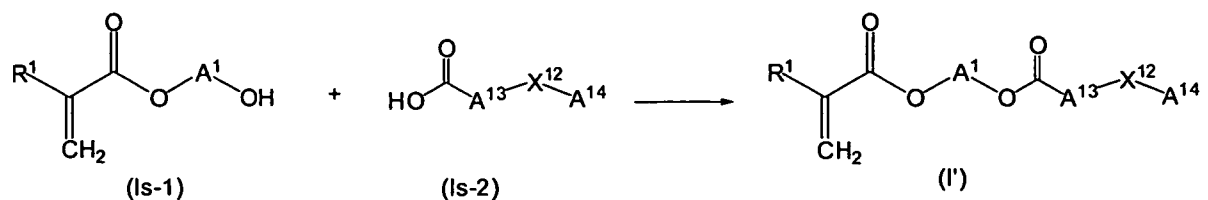
再者，結構單元(I)的實例包含其中對應於上述所示結構單元中之R<sup>1</sup>的甲基經氫原子置換者。

結構單元(I)係衍生自式(I')所示化合物(後文可稱為「化合物(I')」)。



其中，R<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>、A<sup>13</sup>、X<sup>12</sup>及A<sup>14</sup>具有與上述相同定義。

化合物(I')可藉由下述方法製造。



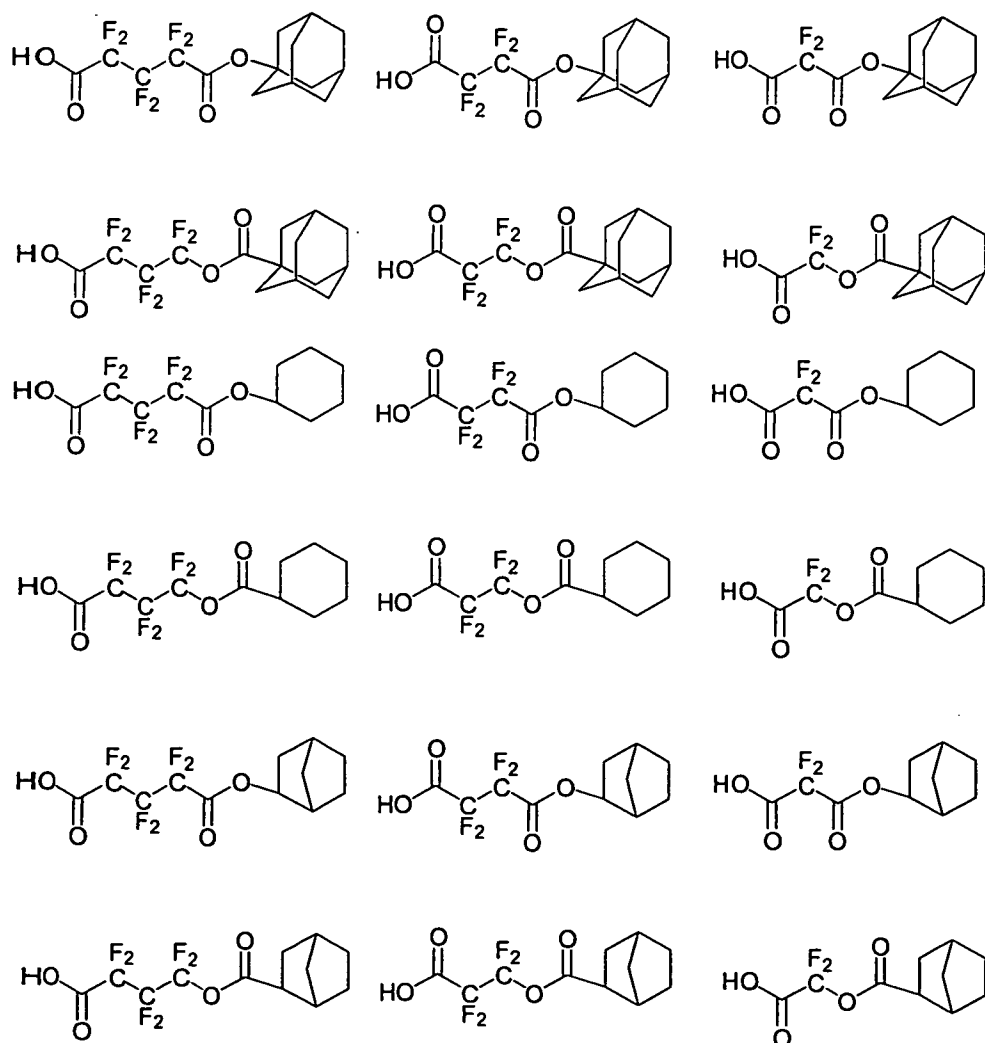
其中，R<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>、A<sup>13</sup>、X<sup>12</sup>及A<sup>14</sup>具有與上述相同定義。

化合物(I')可藉由將式(Is-1)表示之化合物與式(Is-2)

表示之羧酸反應而得。此反應通常在溶劑的存在下進行。溶劑之較佳之實例包含四氫呋喃及甲苯。此反應可與習知之酯化催化劑共存，舉例而言，酸催化劑、碳二亞胺催化劑。

關於式(Is-1)所示化合物，可使用市售產品或以習知方式製備之化合物。該習知方法包含縮合(甲基)丙烯酸或其衍生物之方法，舉例而言，將(甲基)丙烯酸鹵氣與合適之二醇(HO-A<sup>1</sup>-OH)縮合。該甲基丙烯酸羥基乙基酯可使用市售產品。

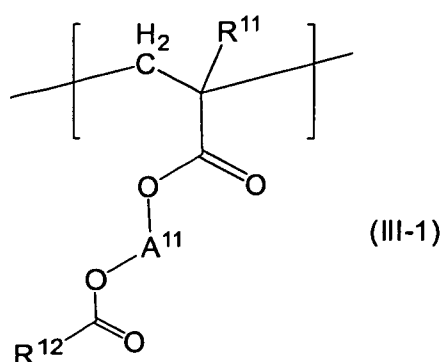
式(Is-2)表示之羧酸可由習知方法製備。式(Is-2)表示之羧酸之實例包含下列化合物。





樹脂(A1)可包含結構單元(I)以外之結構單元。

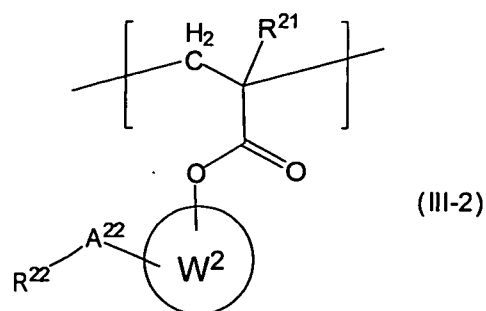
結構單元(I)以外之結構單元之實例包含下述之衍生自具有酸不安定基之單體(後文可稱為"酸不安定單體(a1)"), 下述之衍生自不具有酸不安定基之單體(後文可稱為"酸安定單體"), 下述式(III-1)表示之結構單元(後文可稱為"結構單元(III-1)")、式(III-2)表示之結構單元(後文可稱為"結構單元(III-2)")、衍生自此領域習知之單體的結構單元。其中, 較佳為結構單元(III-1)及結構單元(III-2)



其中, R<sup>11</sup> 表示氫原子或甲基;

A<sup>11</sup> 表示 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷二基;

R<sup>12</sup> 表示具有氟原子之 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烴基。



其中, R<sup>21</sup> 表示氫原子或甲基;

環 W<sup>2</sup> 表示 C<sub>6</sub> 至 C<sub>10</sub> 烴環;

A<sup>22</sup> 表示 -O-、\*-CO-O- 或 \*-O-CO-, \*表示鍵結至環 W<sup>2</sup>;

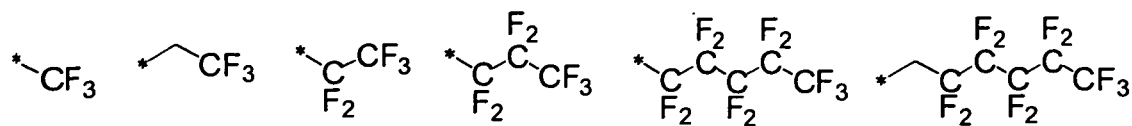
R<sup>22</sup> 表示具有氟原子之 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烴基。

式(III-1)中，A11 之烷二基之實例包含直鏈烷二基諸如伸甲基、伸乙基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、戊烷-1, 5-二基、己烷-1, 6-二基；支鏈烷二基諸如 1-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、1-甲基丁烷-1, 4-二基及 2-甲基丁烷-1, 4-二基。

$R^{12}$  之具有氟原子之烴基可為具有氟原子之烷基及具有氟原子之脂環烴基。

烷基之實例包含甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、新戊基及己基。

具有氟原子之烷基之實例包含氟化烷基諸如，下述基團，二氟甲基、三氟甲基、1, 1-二氟乙基、2, 2-二氟乙基、2, 2, 2-三氟乙基、全氟乙基、1, 1, 2, 2-四氟丙基、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丙基、全氟乙基甲基、1-(三氟甲基)-1, 2, 2, 2-四氟乙基、全氟丙基、1, 1, 2, 2-四氟丁基、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丁基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁基、全氟丁基、1, 1-雙(三氟)甲基-2, 2, 2-三氟乙基、2-(全氟丙基)乙基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟戊基、全氟戊基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-十氟戊基、1, 1-雙(三氟甲基)-2, 2, 3, 3, 3-五氟丙基、全氟戊基、2-(全氟丁基)乙基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-十氟己基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-十二氟己基、全氟戊基甲基及全氟己基。



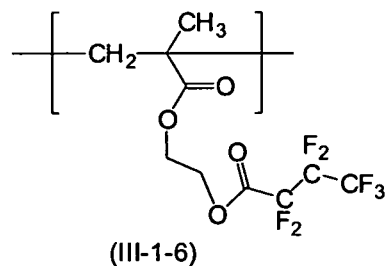
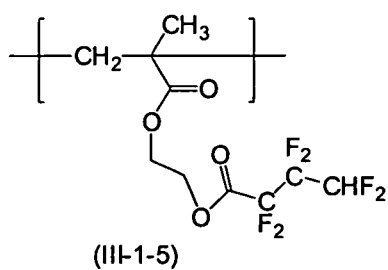
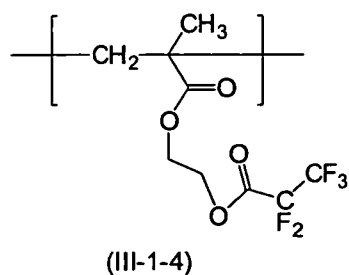
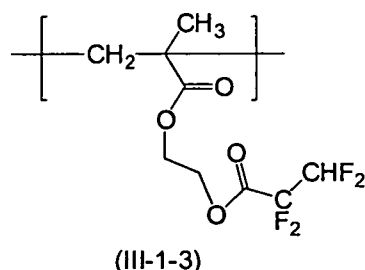
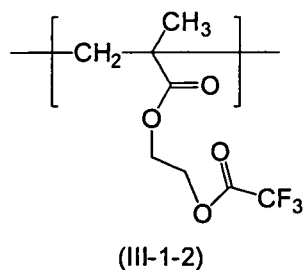
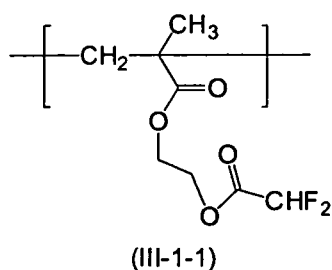
脂環烴基係較佳為脂族烴基之飽和環之氫原子經移除者。脂族烴基之飽和環之實例包含下述基團。

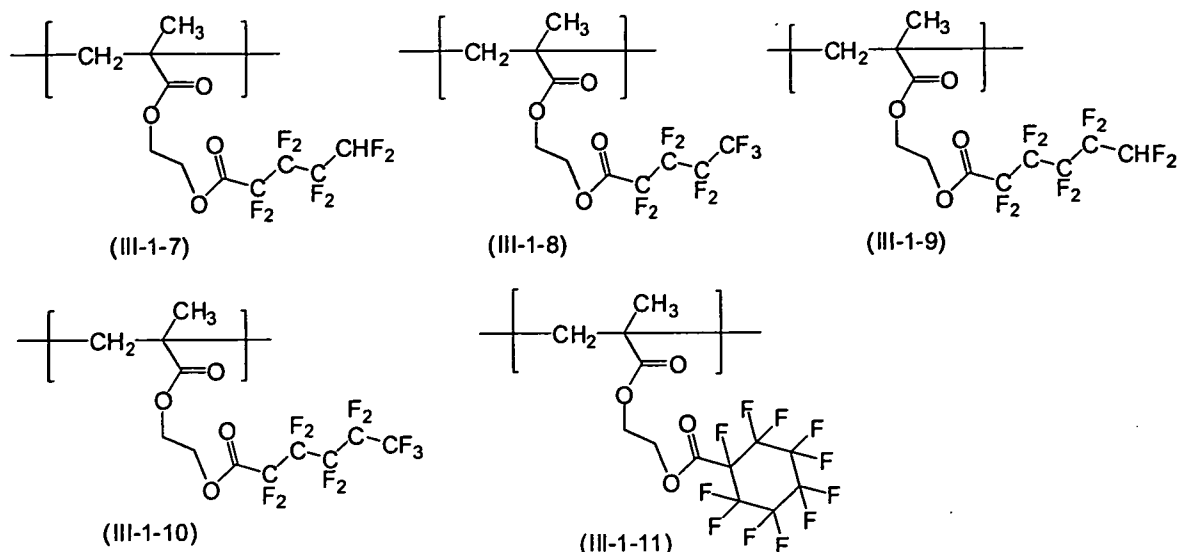


具有氟原子之脂環烴基之實例包含氟化環烷基諸如全氟環己基及全氟金剛烷基。

環  $W^2$  之烴環可為脂環烴環，及較佳為飽和脂環烴環。飽和脂環烴環之實例包含金剛烷環與環己烷環，且較佳為金剛烷環。

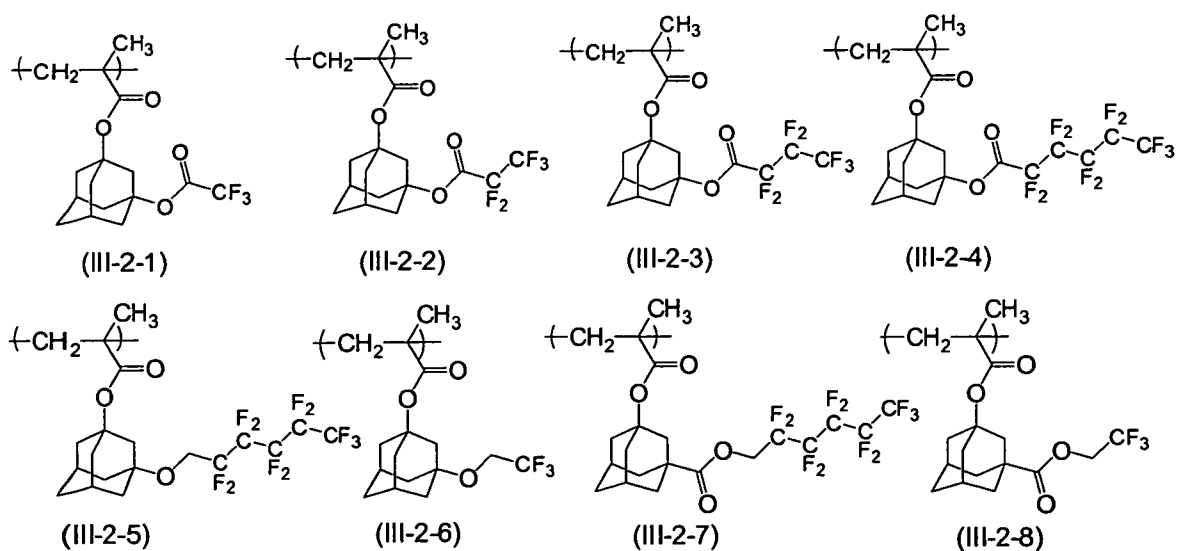
結構單元(III-1)之實例包含下述結構單元。





再者，結構單元(III-1)之實例包含其中對應於上述所示結構單元中之R<sup>11</sup>的甲基經氫原子置換者。

結構單元(III-2)之實例包含下述結構單元。



再者，結構單元(III-2)之實例包含其中對應於上述所示結構單元中之R<sup>21</sup>的甲基經氫原子置換者。

樹脂(A1)中結構單元(I)的比例，以樹脂(A1)之總結構單元(100莫耳%)計之，通常為5至100莫耳%，較佳為10至100莫耳%。

當樹脂(A1)含有結構單元(III-1)及/或結構單元(III-2)時，其於樹脂(A1)中之比例，以組成樹脂(A1)之總

結構單元(100 莫耳%)計之，通常為 1 至 95 莫耳%，較佳為 2 至 80 莫耳%，更佳為 5 至 70 莫耳%，又更佳為 5 至 30 莫耳%，以及特別較佳為 5 至 30 莫耳%。

結構單元(III-1)：結構單元(III-2)之重量比率係較佳為，舉例而言，0：100 至 100：0，更佳為 3：97 至 97：3，又更佳為 50：50 至 95：5。

為了達成於樹脂(A1)中該結構單元(I)、結構單元(III-1)及/或該結構單元(III-2)之比例在上述範圍中，化合物(I')、提供結構單元(III-1)之單體及/或提供結構單元(III-2)之單體的使用量，可根據製造樹脂(A1)時所使用之單體總量而予以調整(後文中將應用相同方式於比例的對應調整)。

樹脂(A1)可藉由如下所述之至少一個化合物(I')、至少一個提供結構單元(III-1)之單體及/或至少一個提供結構單元(III-2)之單體、及視需要至少一個酸不安定單體(a1)、至少一個酸安定單體及/或至少一個習知化合物，使用習知聚合方法，舉例而言，自由基聚合方法製造。

樹脂(A1)之重量平均分子量係較佳為 5,000 或更多(更佳為 7,000 或更多，及又更佳為 10,000 或更多)，及 80,000 或更少(更佳為 50,000 或更少，及又更佳為 30,000 或更少)。

重量平均分子量為使用聚苯乙烯作為標準品藉由凝膠滲透層析(gel permeation chromatography)所測定之值。此分析之詳細條件係揭示於實施例。

### <樹脂(A2)>

樹脂(A2)為具有其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液的性質的樹脂。此處之「藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液」意指樹脂在與酸接觸之前為不溶或難溶於鹼性水溶液，但在與酸接觸後變成可溶於鹼性水溶液。

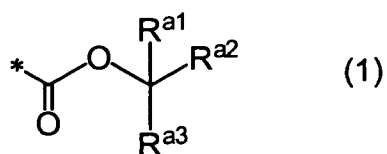
因此，該樹脂(A2)係較佳為具有至少一個結構單元衍生自酸不安定單體(a1)之樹脂。

再者，只要樹脂(A2)具有上述性質且不具有結構單元(I)，樹脂(A2)可包含具有酸不安定基之結構單元以外的結構單元。

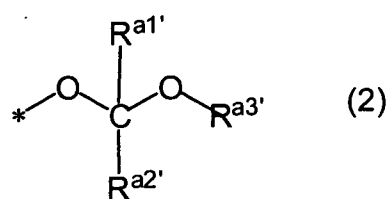
具有酸不安定基之結構單元以外的結構單元的實例包含衍生自酸安定單體之結構單元、衍生自此領域習知之單體之結構單元、上述結構單元(III-1)及/或結構單元(III-2)。

### <酸不安定單體(a1)>

「酸不安定基」意指具有移除基團(elimination group)之基團，且該移除基團藉由與酸接觸而脫離且產生形成親水性基團，如羥基或羧基。酸不安定基團之實例包含式(1)所示基團及式(2)所示基團。式(1)所示基團可稱為「酸不安定基(1)」，以及式(2)所示基團可稱為「酸不安定基(2)」。



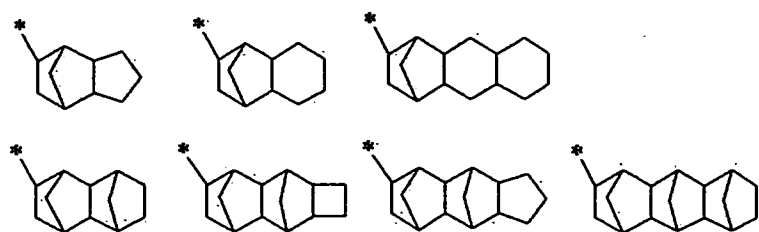
其中， $R^{a1}$  至  $R^{a3}$  獨立表示  $C_1$  至  $C_8$  烷基或  $C_3$  至  $C_{20}$  脂環烴基，或  $R^{a1}$  及  $R^{a2}$  可鍵結在一起以形成  $C_2$  至  $C_{20}$  二價烴基，\*表示鍵結。特別地，此處鍵結表示鍵結位置(後文中相同方法將應用於「鍵結」)。



其中， $R^{a1'}$  及  $R^{a2'}$  獨立表示氫原子或  $C_1$  至  $C_{12}$  烴基， $R^{a3'}$  表示  $C_1$  至  $C_{20}$  烴基，或  $R^{a2'}$  及  $R^{a3'}$  可鍵結在一起以形成二價  $C_2$  至  $C_{20}$  烴基，及該烴基或該二價烴基所含之一個或多個  $-CH_2-$  可經  $-O-$  或  $-S-$  置換，\*表示鍵結。

$R^{a1}$  至  $R^{a3}$  之烷基之實例包含甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。

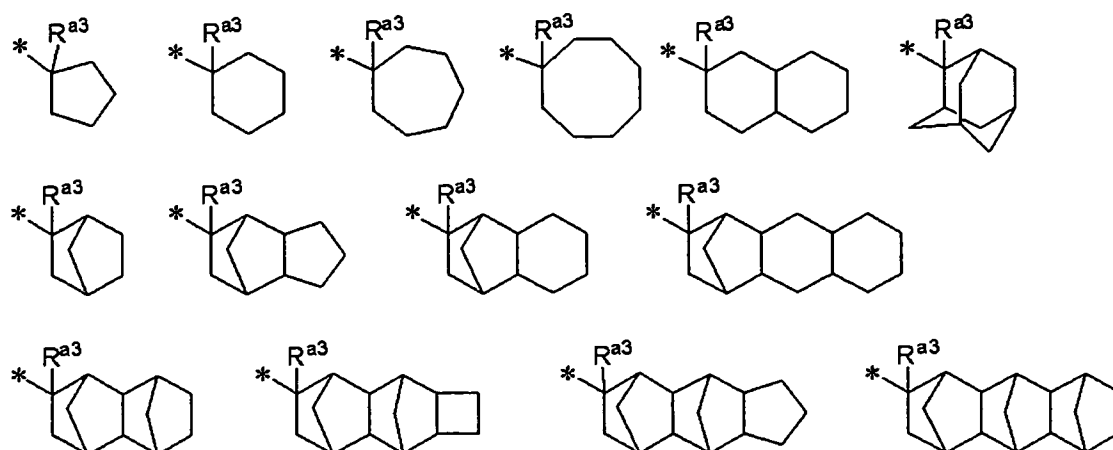
$R^{a1}$  至  $R^{a3}$  之脂環烴基之實例包含單環烴基諸如環烷基，亦即，環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基；及多環烴基諸如十氫萘基、金剛烷基、降莖基(亦即，雙環[2.2.1]庚基)，及甲基降莖基以及下述基團。



$R^{a1}$  至  $R^{a3}$  之脂環烴基所含之氫原子可被烷基置換。於此情況，該脂環烴基之碳數係相當於該烷基及該脂環烴基之總碳數。

$R^{a1}$  至  $R^{a3}$  之脂環烴基較佳為具有 3 至 16 個碳原子，及更佳為具有 4 至 16 個碳原子。

當  $R^{a1}$  及  $R^{a2}$  鍵結在一起以形成  $C_2$  至  $C_{20}$  二價烴基時，基團  $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$  之實例包含下述基團。該二價烴基較佳為具有 3 至 12 個碳原子。\*表示鍵結至  $-O-$ 。



酸不安定基團(1)之具體實例包含，舉例而言，

1,1-二烷基烷氧基羰基(式(1)中  $R^{a1}$  至  $R^{a3}$  為烷基，較佳為第三丁氧基羰基之基團)，

2-烷基金剛烷-2-基氧羰基(式(1)中  $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  及碳原子形成金剛烷基，及  $R^{a3}$  為烷基之基團)，以及

1-(金剛烷-1-基)-1-烷基烷氧基羰基(式(1)中  $R^{a1}$  及  $R^{a2}$  為烷基，及  $R^{a3}$  為金剛烷基之基團)。

$R^{a1}$  至  $R^{a3}$  之烴基包含烷基、脂環烴基及芳族烴基之任一者。

芳族烴基之實例包含芳基諸如苯基、萘基、蔥基、對

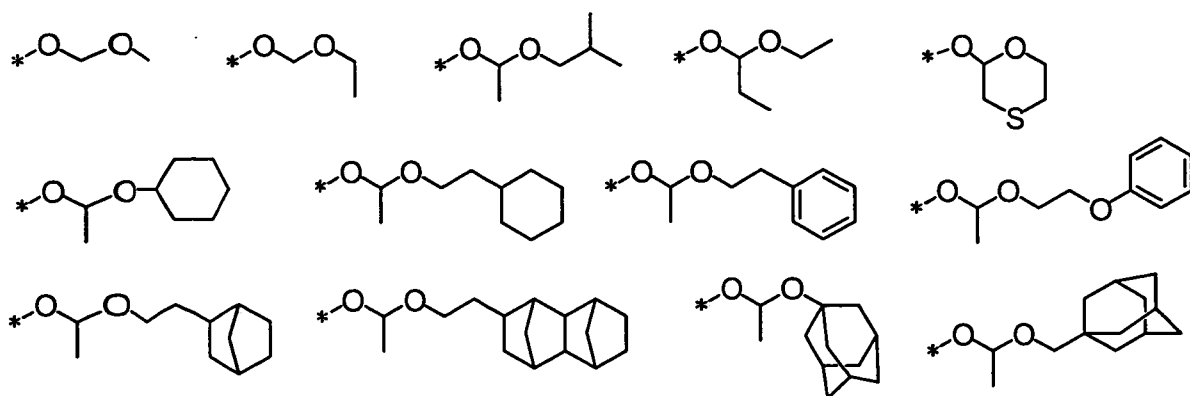


甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基(cumenyl)、均三甲苯基(mesityl)、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基及2-甲基-6-乙基苯基。

與  $R^{a2'}$  及  $R^{a3'}$  鍵結形成二價烴基之實例包含二價脂族烴基。

至少一個  $R^{a1'}$  及  $R^{a2'}$  係較佳為氫原子。

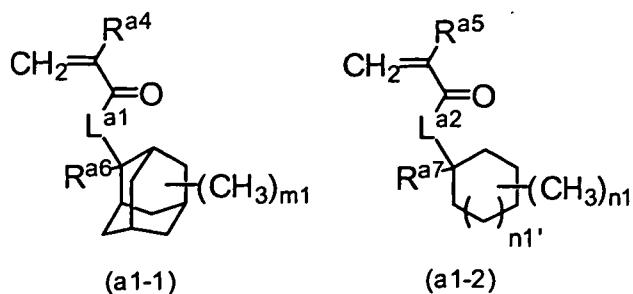
酸不安定基團(2)之具體實例包含下列基團



酸不安定單體(a1)較佳為具有酸不安定基與碳-碳雙鍵之單體，以及更較佳為具有酸不安定基之(甲基)丙烯酸系單體。

具有酸不安定基之(甲基)丙烯酸系單體中，較佳為具有  $C_5$  至  $C_{20}$  脂環族烴基的單體。當使用可藉由具有如脂環族烴基之巨大結構的單體聚合所獲得之樹脂時，傾向於獲得於阻劑圖案產生期間具有優異解析之阻劑組成物。

具有酸不安定基(1)與碳-碳雙鍵之(甲基)丙烯酸系單體的實例較佳包含下示之式(a1-1)所示單體及式(a1-2)所示單體(後文可稱為「單體(a1-1)」與「單體(a1-2)」)。該等可呈單一單體使用或呈兩種或更多種單體之組合而使用。



其中， $L^{a1}$  及  $L^{a2}$  獨立表示  $*-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ ， $k1$  表示 1 至 7 之整數，\* 表示鍵結至羰基；

$R^{a4}$  及  $R^{a5}$  獨立表示氫原子或甲基；

$R^{a6}$  及  $R^{a7}$  獨立表示  $C_1$  至  $C_8$  烷基或  $C_3$  至  $C_{10}$  脂環烴基；

$m1$  表示 0 至 14 之整數；

$n1$  表示 0 至 10 之整數；以及

$n1'$  表示 0 至 3 之整數。

式 (a1-1) 及式 (a1-2) 中， $L^{a1}$  及  $L^{a2}$  係較佳為  $*-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{k1'}-CO-O-$ ，在此  $k1'$  表示 1 至 4 之整數及更佳為 1，及更佳為  $*-O$ 。

$R^{a4}$  及  $R^{a5}$  係較佳為甲基。

$R^{a6}$  及  $R^{a7}$  之烷基之實例包含甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及辛基。其中， $R^{a6}$  及  $R^{a7}$  之烷基係較佳為  $C_1$  至  $C_6$  烷基。

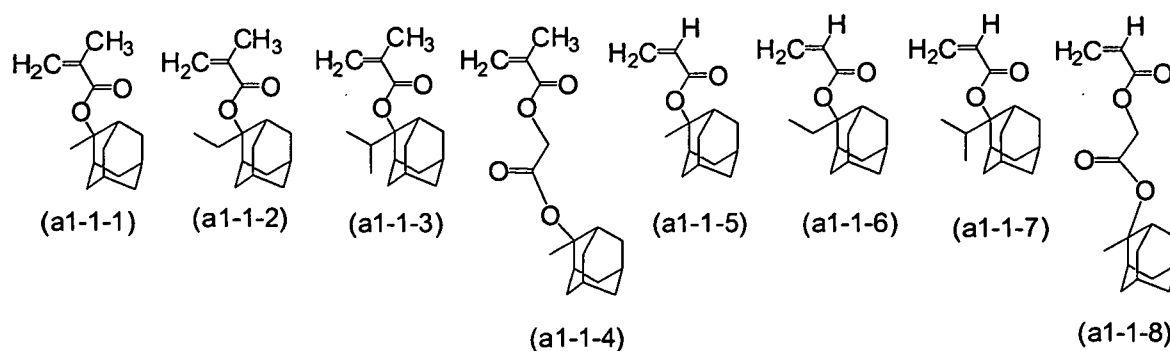
$R^{a6}$  及  $R^{a7}$  之脂環烴基之實例包含單環烴基諸如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基；及多環烴基諸如十氫萘基、金剛烷基、降莖基（亦即，雙環 [2.2.1] 庚基），及甲基降莖基以及上述基團。其中， $R^{a6}$  及  $R^{a7}$  之脂環烴基係較佳為  $C_3$  至  $C_8$  脂環烴基、及更佳為  $C_3$  至  $C_6$  脂環烴基。

m1 係較佳為 0 至 3 之整數，及更佳為 0 或 1。

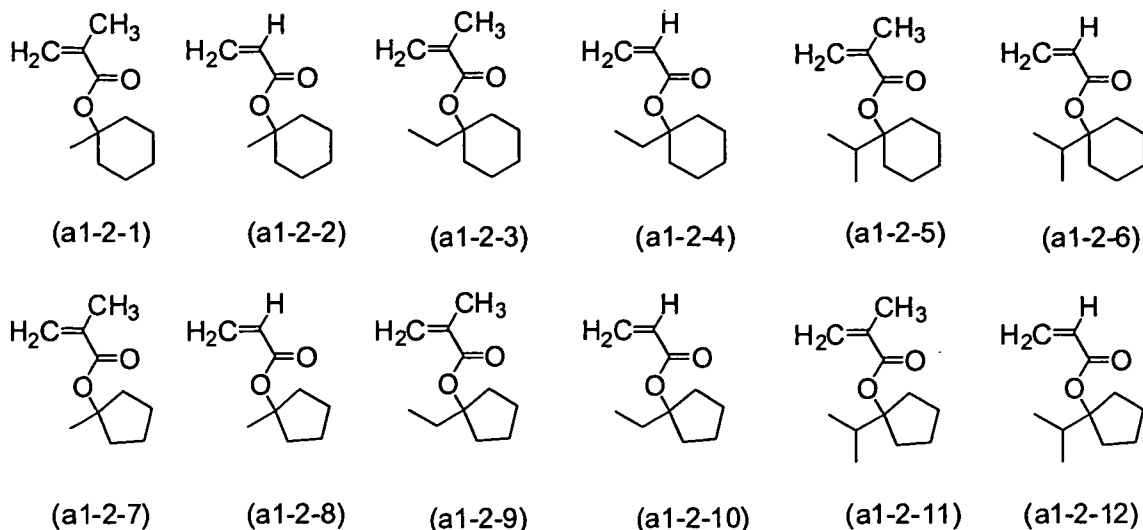
n1 係較佳為 0 至 3 之整數，及更佳為 0 或 1。

n1' 係較佳為 0 或 1，及更佳為 1。

單體(a1-1)的實例包含揭示於 JP2010-204646A 的單體。其中，單體較佳為下述式(a1-1-1)至式(a1-1-8)所示單體，以及更較佳為式(a1-1-1)至式(a1-1-4)所示單體。

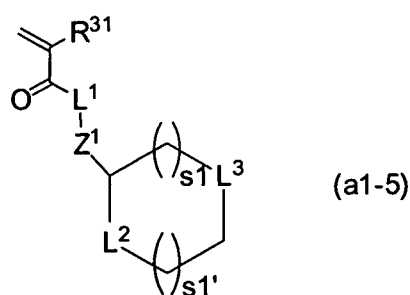


單體(a1-2)的實例包含(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環己烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環庚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環戊烷-1-基酯以及(甲基)丙烯酸 1-異丙基環戊烷-1-基酯。其中，單體係較佳為下列式(a1-2-1)至式(a1-2-12)表示之單體，及更佳為式(a1-2-3)、式(a1-2-4)、式(a1-2-9)及式(a1-2-10)表示之單體，及又更佳為式(a1-2-3)及式(a1-2-9)表示之單體。



當樹脂(A2)含有衍生自單體(a1-1)之結構單元及/或衍生自單體(a1-2)之結構單元時，以樹脂(A2)之總結構單元(100 莫耳%)計之，其總比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 85 莫耳%

具有酸不安定基(2)及碳-碳雙鍵之單體的實例包含式(a1-5)所示單體。後文中該單體有時稱為「單體(a1-5)」。當樹脂(A2)具有衍生自單體(a1-5)的結構單元時，傾向於獲得具有較少缺陷之阻劑圖案。



其中， $R^{31}$  表示氫原子、鹵素原子或視需要具有鹵素原子之  $C_1$  至  $C_6$  烷基；

$Z^1$  表示單鍵或  $*-O-(CH_2)_{k4}-CO-L^4-$ ， $k4$  表示 1 至 4 之整數，\*表示鍵結至  $L^1$ ；

$L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  及  $L^4$  獨立表示  $*-O-$  或  $*-S-$ 。

$s_1$  表示 1 至 3 之整數；

$s_1'$  表示 0 至 3 之整數。

式(a1-5)中， $R^{31}$  係較佳為氫原子、甲基或三氟甲基；

$L^1$  係較佳為 -O-；

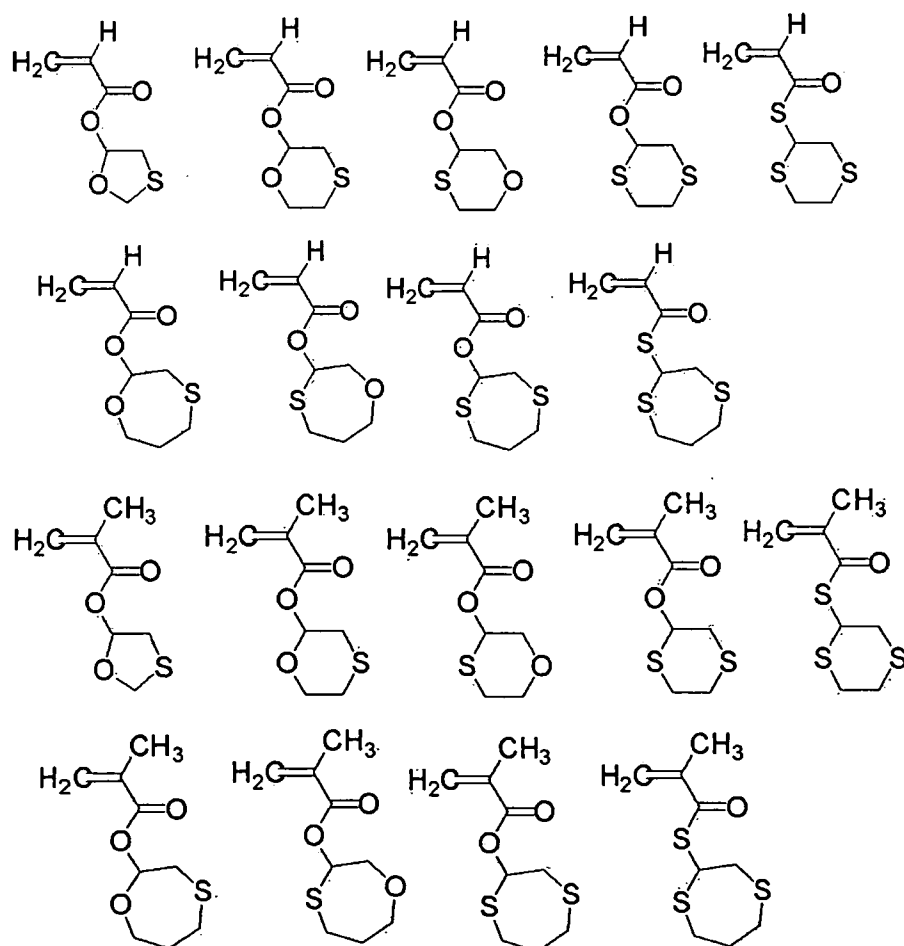
$L^2$  及  $L^3$  係獨立較佳為 \*-O- 或 \*-S-，及更佳為一者為 -O- 及另一者為 -S-；

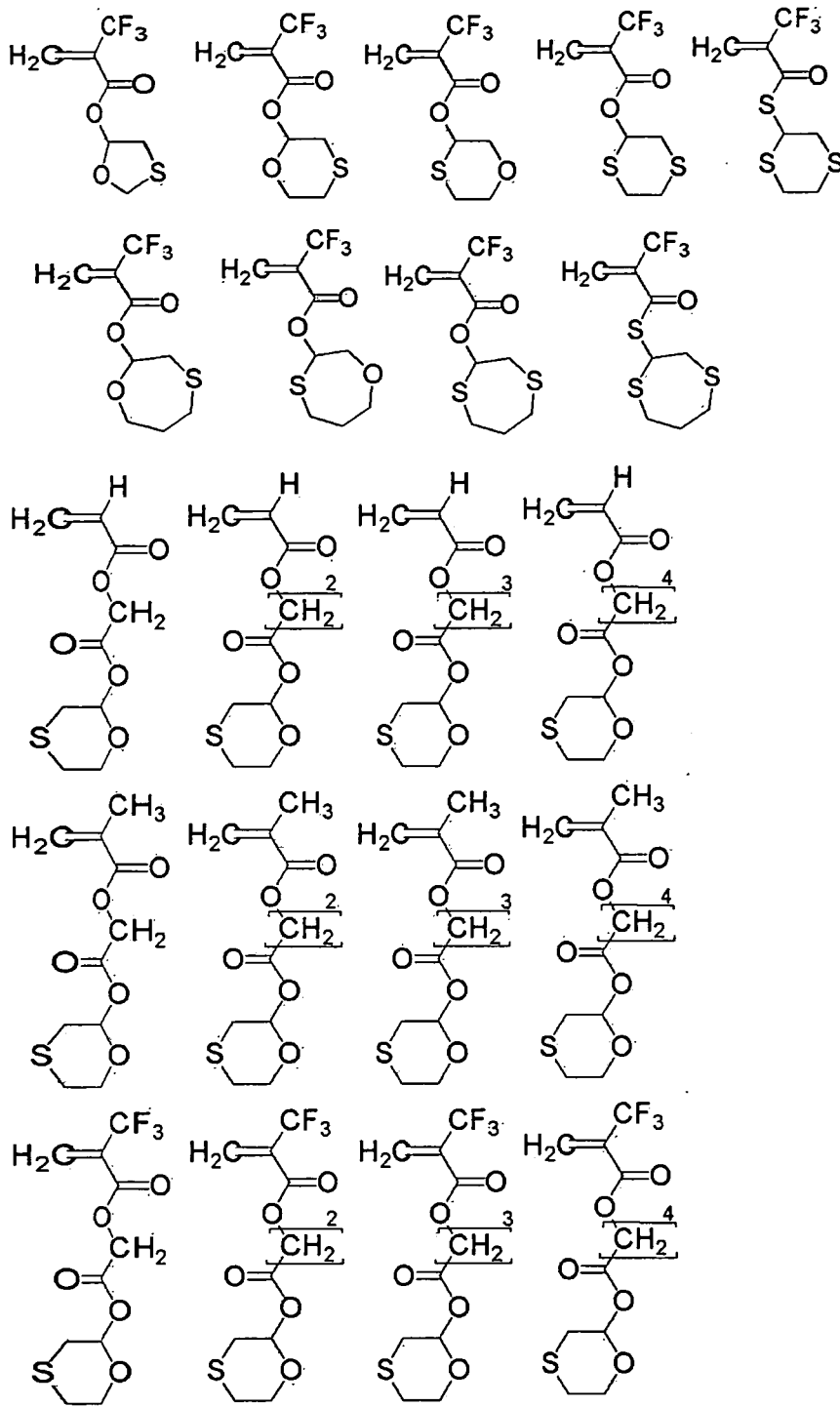
$s_1$  係較佳為 1；

$s_1'$  係較佳為 0 至 2 之整數；

$Z^1$  係較佳為單鍵或  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ 。

(a1-5)之實例單體包含下列單體。





當樹脂(A2)含有衍生自式(a1-5)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(A2)之總結構單元(100莫耳%)計之，其比例通常為1至50莫耳%，較佳為3至45莫耳%，及更佳為5至40莫耳%。

<酸安定單體>

關於酸安定單體，較佳為具有羥基或內酯環的單體。

當樹脂使用含有衍生自具羥基的單體(後文中該酸安定單體有時稱為「酸安定單體(a2)」)或具內酯環的酸安定單體(後文中該酸安定單體有時稱為「酸安定單體(a3)」)之結構單元時，傾向於改良阻劑至基材之黏著性以及阻劑之解析性。

#### <酸安定單體(a2)>

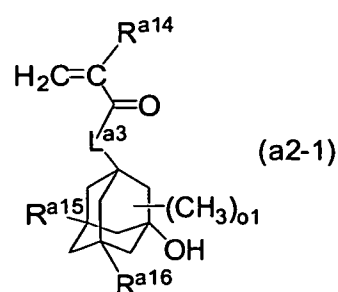
酸安定單體(a2)，其具有羥基，較佳為根據產生阻劑圖案時之曝光光源的種類予以選擇。

當使用 KrF 準分子雷射微影(248nm)或高能量輻射如電子束或 EUV 光於阻劑組成物時，較佳為使用具有酚系羥基之酸安定單體如羥基苯乙烯作為酸安定單體(a2)。

當使用 ArF 準分子雷射微影(193nm)，亦即短波長準分子雷射微影時，較佳為使用式(a2-1)所示具有羥基金剛烷基之酸安定單體作為酸安定單體(a2)。

具有羥基之酸安定單體(a2)可呈單一單體使用或二種或更多種單體之組合而使用。

具有羥基金剛烷基之酸安定單體的實例包含式(a2-1)所示單體。



其中， $L^{a3}$  表示  $-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ ；

$k2$  表示 1 至 7 之整數；

\*表示鍵結至-CO-；

$R^{a14}$  表示氫原子或甲基；

$R^{a15}$  及  $R^{a16}$  獨立表示氫原子、甲基或羥基；

$o1$  表示 0 至 10 之整數。

式(a2-1)中， $L^{a3}$  係較佳為 -O-、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f1</sub>-CO-O-，在此  $f1$  表示 1 至 4 之整數，及更佳為 -O-。

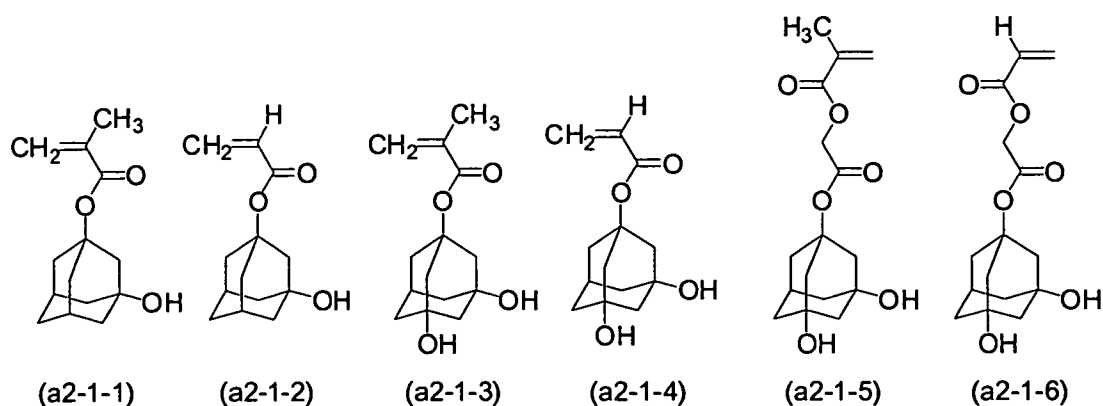
$R^{a14}$  係較佳為甲基。

$R^{a15}$  係較佳為氫原子。

$R^{a16}$  係較佳為氫原子或羥基。

$o1$  係較佳為 0 至 3 之整數，及更佳為 0 或 1 之整數。

酸安定單體(a2-1)的實例包含揭示於 JP2010-204646A 的單體。其中，單體較佳為下述式(a2-1-1)至式(a2-1-6)所示單體，更較佳為式(a2-1-1)至式(a2-1-4)所示單體，以及再較佳為式(a2-1-1)與式(a2-1-3)所示單體。



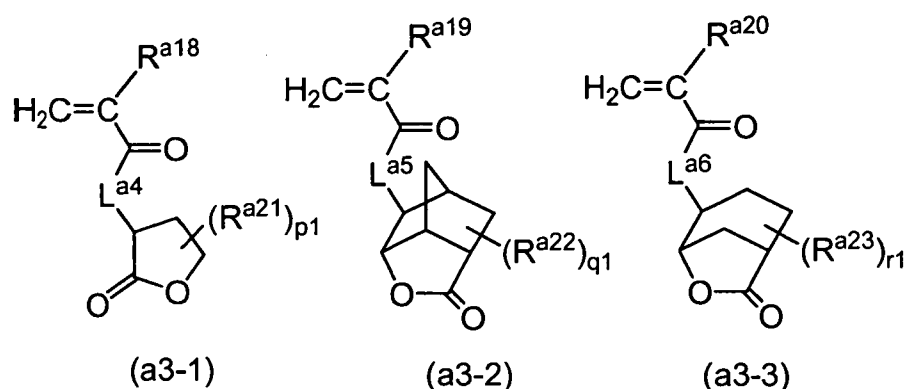
當樹脂(A2)含有衍生自式(a2-1)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(A)之總結構單元(100 莫耳%)計之，其比例通常為 3 至 45 莫耳%，較佳為 5 至 40 莫耳%，更較佳為 5 至 35 莫耳%，及再較佳為 5 至 30 莫耳%。

<酸安定單體(a3)>



包含於酸安定單體(a3)之內酯環可為單環化合物如 $\beta$ -丙內酯環、 $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯，或具單環內酯環與其他環之縮合環。其中，較佳為 $\gamma$ -丁內酯及具有 $\gamma$ -丁內酯與其他環之縮合環。

具有內酯環之酸安定單體(a3)的實例包含式(a3-1)、式(a3-2)及式(a3-3)所示單體。該等單體可呈單一單體使用或呈二種或更多種之組合而使用。



其中， $L^{a4}$  至  $L^{a6}$  獨立表示  $-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ；

$k3$  表示 1 至 7 之整數，\*表示鍵結至  $-CO-$ ；

$R^{a18}$  至  $R^{a20}$  獨立表示氫原子或甲基；

$R^{a21}$  於每次出現時表示  $C_1$  至  $C_4$  烷基；

$p1$  表示 0 至 5 之整數；

$R^{a22}$  至  $R^{a23}$  於每次出現時獨立表示羧基、氰基、及  $C_1$  至  $C_4$  烷基；

$q1$  及  $r1$  獨立表示 0 至 3 之整數。

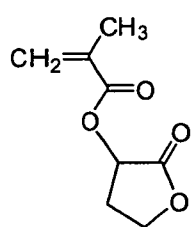
式(a3-1)至(a3-3)中， $L^{a4}$  至  $L^{a6}$  包含與上述  $La3$  為相同的基團，及係獨立較佳為  $-O-$ ， $*-O-(CH_2)_{k3'}-CO-O-$ ，在此  $k3'$  表示 1 至 4 之整數(較佳為 1)，及更佳為  $-O-$ ；

$R^{a18}$  至  $R^{a21}$  係獨立較佳為甲基。

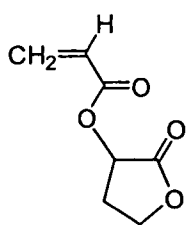
$R^{a22}$  及  $R^{a23}$  係獨立較佳為羧基、氰基或甲基；

$p1$  至  $r1$  係獨立較佳為 0 至 2 之整數，及更佳為 0 或 1 之整數。

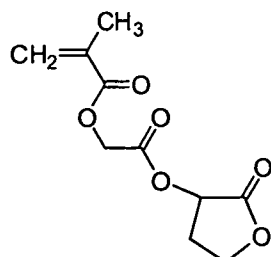
單體(a3)之實例包含揭示於 JP2010-204646A 的單體。其中，單體係較佳為下列式(a3-1-1)至式(a3-1-4)、式(a3-2-1)至式(a3-2-4)、式(a3-3-1)至式(a3-3-4)表示之單體，更佳為式(a3-1-1)至式(a3-1-2)、式(a3-2-3)至式(a3-2-4)表示之單體，及又更佳為式(a3-1-1)及式(a3-2-3)表示之單體。



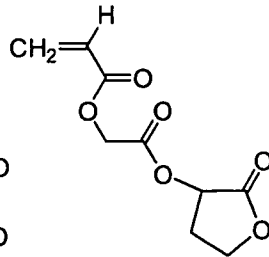
(a3-1-1)



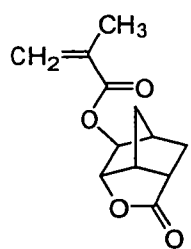
(a3-1-2)



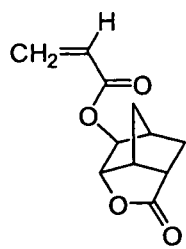
(a3-1-3)



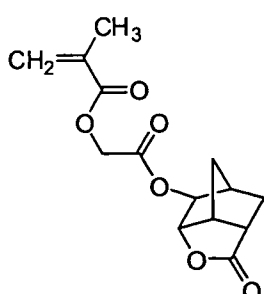
(a3-1-4)



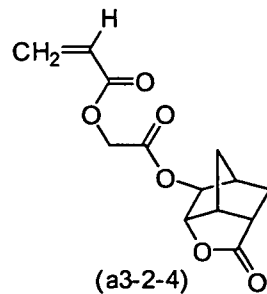
(a3-2-1)



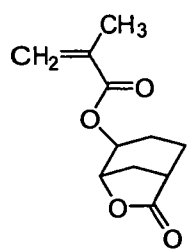
(a3-2-2)



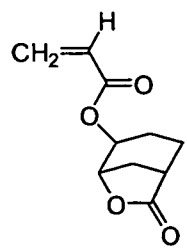
(a3-2-3)



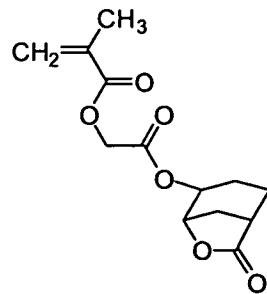
(a3-2-4)



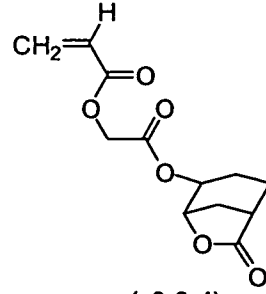
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-4)

當樹脂(A2)含有衍生自具有內酯環之酸安定單體(a3)的結構單元時，以構成樹脂(A2)之總結構單元(100 莫耳%)

計之，其總比例較佳為 5 至 70 莫耳%，更佳為 10 至 65 莫耳%，再更佳為 15 至 60 莫耳%。

當樹脂(A2)為酸不安定單體(a1)與酸安定單體之共聚物時，以構成樹脂(A2)之總結構單元(100 莫耳%)計之，衍生自酸不安定單體(a1)之比例較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更較佳為 20 至 60 莫耳%。

以衍生自酸不安定單體(a1)之結構單元計之，衍生自具有金剛烷基之單體(特別是具有酸不安定基(a1-1)之單體)的結構單元的比例，較佳為 15 莫耳%或更多。當於此範圍中衍生自具有金剛烷基之單體的結構單元的比例增加時，改良所得阻劑之乾蝕刻耐性。

樹脂(A2)較佳為酸不安定單體(a1)與酸安定單體之共聚物。此共聚物中，酸不安定單體(a1)較佳為具有金剛烷基之酸不安定單體(a1-1)與具有環己基之酸不安定單體(a1-2)之至少一者，以及更較佳為酸不安定單體(a1-1)。

酸安定單體較佳為具有羥基之酸安定單體(a2)及/或具有內酯環之酸安定單體(a3)。酸安定單體(a2)較佳為具有羥基金剛烷基之單體(a2-1)。酸安定單體(a3)較佳為具有  $\gamma$ -丁內酯環之單體(a3-1)與具有  $\gamma$ -丁內酯環及降冰片烯環之縮合環之單體(a3-2)至少一者。

樹脂(A2)可使用至少一酸不安定單體(a1)及/或至少一具有羥基之酸安定單體(a2)及/或至少一具有內酯環之酸安定單體(a3)及/或至少一習知化合物，藉由習知聚合方法，例如自由基聚合方法而製造。

樹脂(A2)之重量平均分子量係較佳為 2,500 或更多(更佳為 3,000 或更多,及又更佳為 4,000 或更多),及 50,000 或更少(更佳為 30,000 或更少,及又更佳為 10,000 或更少)。

在本發明之阻劑組成物,樹脂(A1)/(A2)之重量比係較佳為,舉例而言,0.01/10 至 5/10,更佳為 0.05/10 至 3/10,又更佳為 0.1/10 至 2/10,具體地,較佳為 0.2/10 至 1/10.

<樹脂(A1)及樹脂(A2)以外的樹脂>

本發明之阻劑組成物可包含上述樹脂(A1)及樹脂(A2)以外的樹脂。該等樹脂係樹脂,其具有至少一個結構單元衍生自該酸不安定單體(a1)、至少一個衍生自上述酸安定單體之結構單元、及/或至少一個衍生自該領域習知單體之結構單元。

樹脂(A)之比例可根據阻劑組成物之總固體比例而調整。例如,以阻劑組成物之總固體比例計之,本發明之阻劑組成物較佳含有 80 重量%或更高與 99 重量%或更低之樹脂(A)。

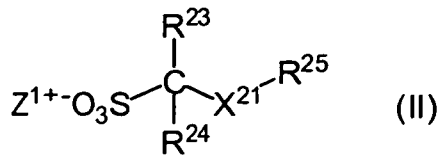
於說明書中,用語「阻劑組成物之固體比例」意指溶劑(E)以外之所有成分的全比例。

樹脂(A)之比例與阻劑組成物之固體比例可以習知分析方法,例如液相層析與氣相層析而測定。

<酸產生劑(II)>

包含於本發明之阻劑組成物之酸產生劑(II)係式(II)

表示之酸產生劑(II)；



其中， $\text{R}^{23}$  及  $\text{R}^{24}$  獨立表示氟原子或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  全氟烷基；

$\text{X}^{21}$  表示  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{17}$  二價飽和烴基，該二價飽和烴基所含之一個或多個氫原子可經氟原子取代之，而且該二價飽和烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$\text{R}^{25}$  表示具有環醚結構之基團；以及

$\text{Z}^{1+}$  表示有機陽離子。

式(II)中，具有正電荷之部份(moiety)，其中，有機陽離子( $\text{Z}^{1+}$ ，具有正電荷)經移除者有時可稱為磺酸鹽陰離子。

$\text{R}^{23}$  及  $\text{R}^{24}$  之全氟烷基之實例包含三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基及全氟己基。

其中， $\text{R}^{23}$  及  $\text{R}^{24}$  係獨立較佳為三氟甲基或氟原子，及更佳為氟原子。

$\text{X}^{21}$  之二價飽和烴基之實例包含下列任一者：

直鏈烷二基諸如伸甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、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、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基、乙

烷-1, 1-二基、丙烷-1, 1-二基及丙烷-2, 2-二基；

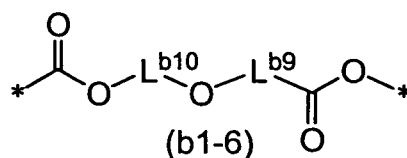
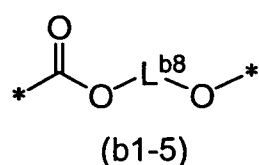
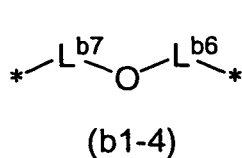
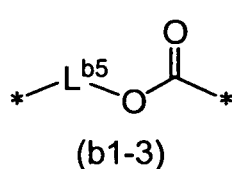
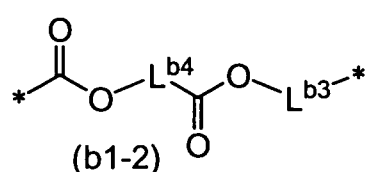
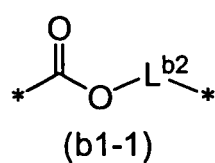
支鏈烷二基如一基團其中鏈烷二基係鍵結至  $C_1$  至  $C_4$  烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基及第三丁基的側鏈，舉例而言，丁烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、戊烷-1, 4-二基及 2-甲基丁烷-1, 4-二基；

單脂環飽和烴基諸如環烷二基(例如，環丁烷-1, 3-二基、環戊烷-1, 3-二基、環己烷-1, 4-二基及環辛烷-1, 5-二基)；

多脂環飽和烴基諸如降莖烷-2, 3-二基、降莖烷-1, 4-二基、降莖烷-2, 5-二基、金剛烷-1, 5-二基及金剛烷-2, 6-二基；以及

二種或更多種基團之組合。

$X^{21}$  之飽和烴基其中該飽和烴基所含之一個或多個  $-CH_2-$  係經  $-O-$  或  $-CO-$  置換的實例包含下述式 (b1-1) 至式 (b1-6)。式 (b1-1) 至式 (b1-6) 中，該基團係以對應於式 (II) 之兩側表示之，亦即，該基團的左側鍵結至  $C(R^{23})(R^{24})-$  及該基團的右側鍵結至  $-R^{25}$  (式 (b1-1) 至式 (b1-6) 實例係與上述相同)。\* 表示鍵結。



其中， $L^{b2}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{15}$  二價飽和烴基；

$L^{b3}$  表示單鍵或  $C_1$  至  $C_{12}$  二價飽和烴基；

$L^{b4}$  表示  $C_1$  至  $C_{13}$  二價飽和烴基， $L^{b3}$  及  $L^{b4}$  中之碳原子之總數至多為 13；

$L^{b5}$  表示  $C_1$  至  $C_{15}$  二價飽和烴基；

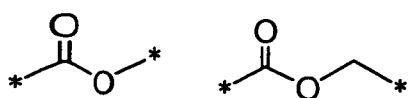
$L^{b6}$  及  $L^{b7}$  獨立表示  $C_1$  至  $C_{15}$  二價飽和烴基， $L^{b6}$  及  $L^{b7}$  中之碳原子之總數至多為 16；

$L^{b8}$  表示  $C_1$  至  $C_{14}$  二價飽和烴基；

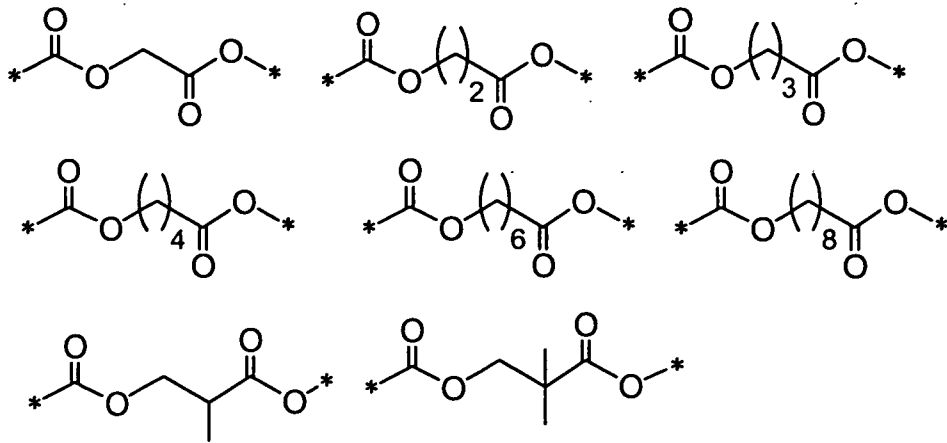
$L^{b9}$  及  $L^{b10}$  獨立表示  $C_1$  至  $C_{11}$  二價飽和烴基， $L^{b9}$  及  $L^{b10}$  中之碳原子之總數至多為 12。

其中， $X^{21}$  係較佳為式 (b1-1) 至式 (b1-4) 表示之基團，更佳為式 (b1-1) 或式 (b1-2) 表示之基團，及又更佳為式 (b1-1) 表示之基團。具體地，較佳為其中  $L^{b2}$  表示單鍵或  $-CH_2-$  之式 (b1-1) 所示二價基。

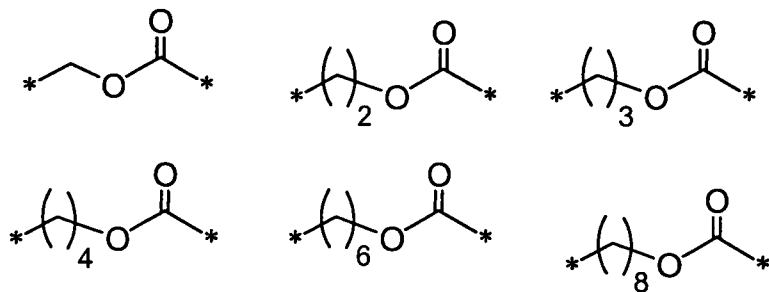
式 (b1-1) 表示之二價基團之具體實例包含下述基團。  
下式中，\* 表示鍵結。



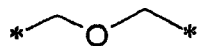
式 (b1-2) 表示之二價基團之具體實例包含下述基團。



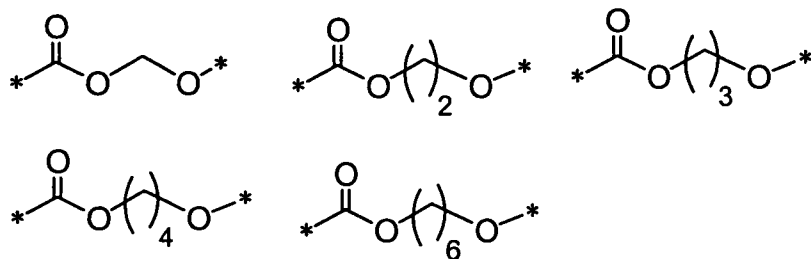
式(b1-3)表示之二價基團之具體實例包含下述基團。



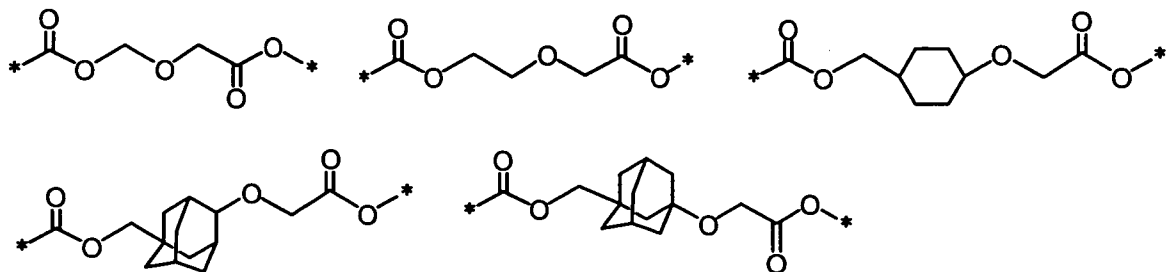
式(b1-4)表示之二價基團之具體實例包含下述基團



式(b1-5)表示之二價基團之具體實例包含下述基團。



式(b1-6)表示之二價基團之具體實例包含下述基團。

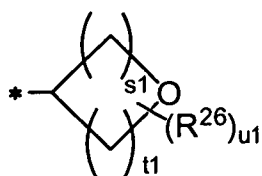


$R^{25}$  具有環醚結構之基團可為單環醚結構亦或多環醚

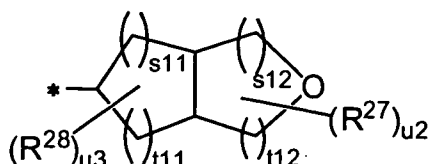


結構。再者，具有環醚結構之基團包含一個或多個取代基。該單環醚結構或多環醚結構中具有氧原子之環結構較佳為具有兩個至五個碳原子。

具有環醚結構之基團之實例包含式(IIA)表示之基團及式(IIE)表示之基團。



(IIA)



(IIE)

其中， $s1$  表示 1 至 4 之整數，

$t1$  表示 0 至 2 之整數，

限制條件為  $s1+t1$  表示 1 至 4 之整數；

$s11$  表示 1 至 4 之整數，

$t11$  表示 0 至 2 之整數；

$s12$  表示 1 至 4 之整數，

$t12$  表示 0 至 2 之整數，

限制條件為  $s12+t12$  表示 0 至 4 之整數；

$R^{26}$  於每次出現時表示  $C_1$  至  $C_{12}$  飽和烴基、 $C_6$  至  $C_{18}$  芳族烴基、或兩個  $R^{26}$  鍵結在一起以形成環，而且該飽和烴基及芳族烴基所含之一個或多個氫原子可經  $C_1$  至  $C_6$  烷基或硝基置換，而且該飽和烴基及環所含之一個或多個  $-CH_2-$  可經  $-O-$  置換；

$u1$  表示 0 至 8 之整數；

$R^{27}$  及  $R^{28}$  於每次出現時獨立表示烴基、鹵素原子、 $C_1$

至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_1$  至  $C_6$  羥基烷基、 $C_2$  至  $C_7$  醯基、 $C_2$  至  $C_7$  醯氧基或  $C_2$  至  $C_7$  醯基胺基、或兩個  $R^{27}$  及  $R^{28}$  可鍵結在一起以形成單鍵或環；

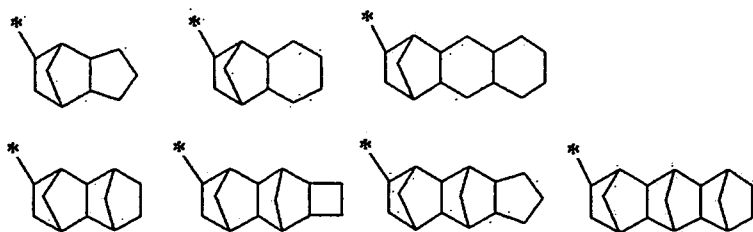
$u_2$  及  $u_3$  獨立表示 0 至 16 之整數；

\*表示鍵結至  $X^{21}$ 。

$R^{26}$  之飽和烴基之實例包含烷基、環烴基(包含螺環基)。

烷基之實例包含甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基及辛基。

環烴基之實例包含單環烴基諸如環烷基、亦即，環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基；及多環烴基諸如十氫萘基、金剛烷基、降莖基及甲基降莖基以及下述基團。



其中，環烷基、環己基及金剛烷基係較佳之飽和烴基。

芳族烴基之實例包含芳基諸如苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基(cumenyl)、均三甲苯基(mesityl)、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基及 2-甲基-6-乙基苯基。

當兩個  $R^6$  鍵結在一起形成環時，該環可為飽和環或不飽和環之任一者。兩個  $R^6$  鍵結在一起形成環可各別鍵結至不同之碳原子或相同的碳原子。

$R^{27}$  及  $R^{28}$  之鹵素原子之實例包含氟、氯、溴及碘原子。

烷基之實例係如上揭實例所述。

烷氧基之實例包含甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基及正己氧基。

羥基烷基之實例包含羥基甲基及羥基乙基。

醯基之實例包含乙醯基、丙醯基及丁醯基。

醯氧基之實例包含乙醯氧基、丙醯氧基及丁醯氧基。

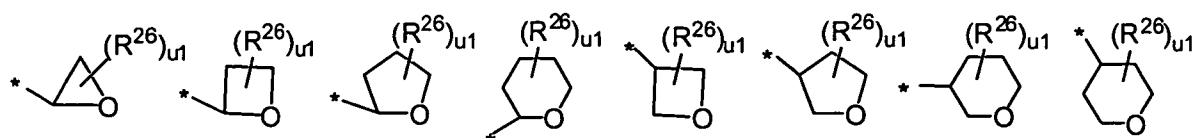
醯基胺基之實例包含乙醯基胺基、丙醯基胺基及丁醯基胺基。

當兩個  $R^{27}$  及  $R^{28}$  鍵結在一起以形成單鍵時，較佳為兩個  $R^{28}$  鍵結在一起以形成單鍵。

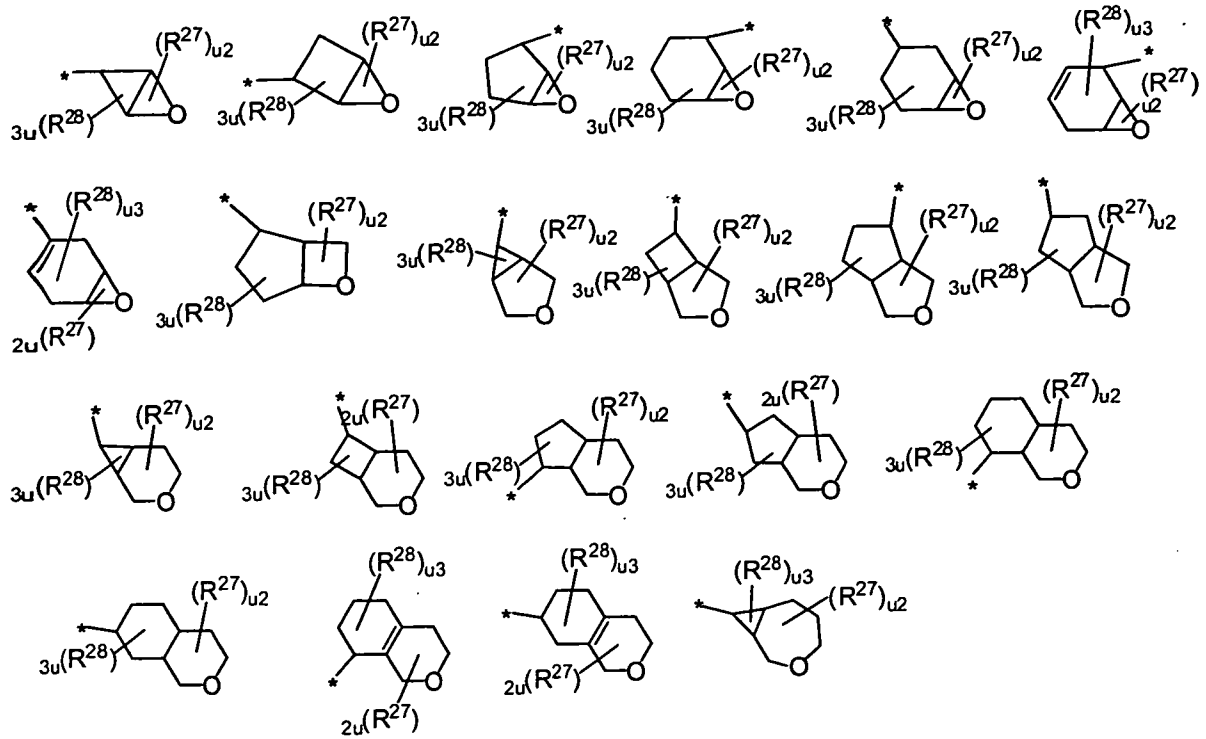
$s_1$  係較佳為 1， $t_1$  係較佳為 0 或 1，及  $s_1+t_1$  係較佳為 1 或 2。

$s_{12}+t_{12}$  係較佳為 1 或 2。

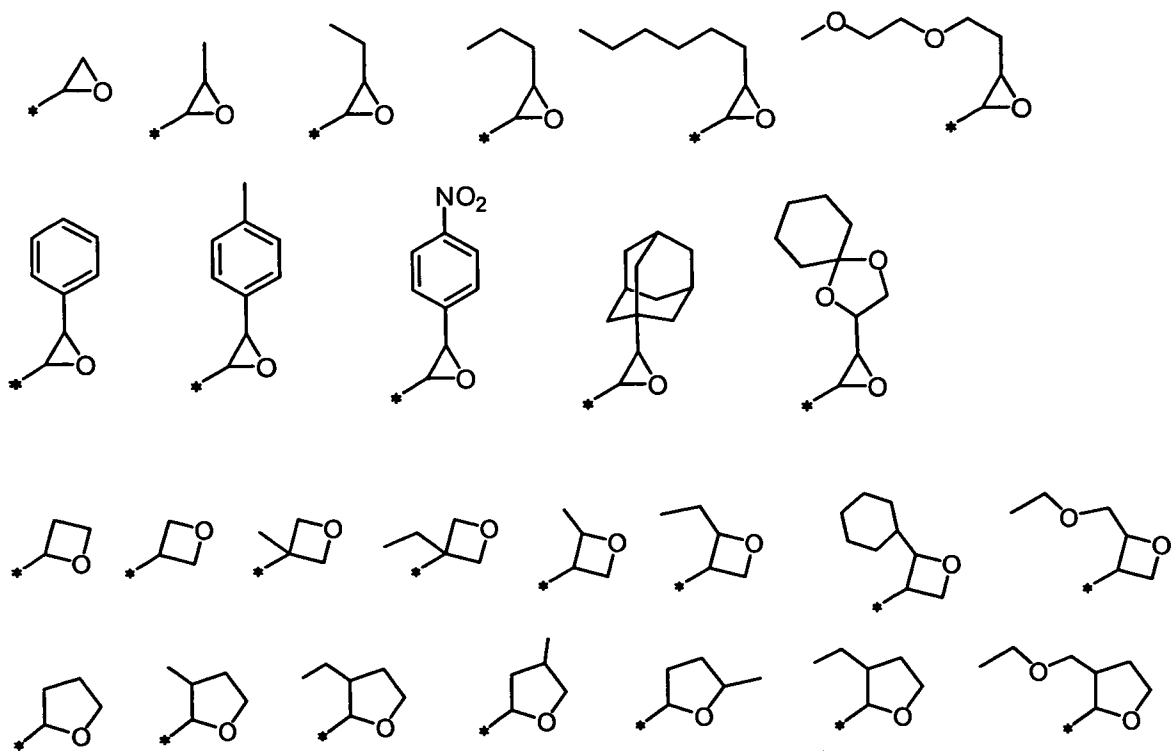
式(IIA)表示之基團之實例包含下述基團。

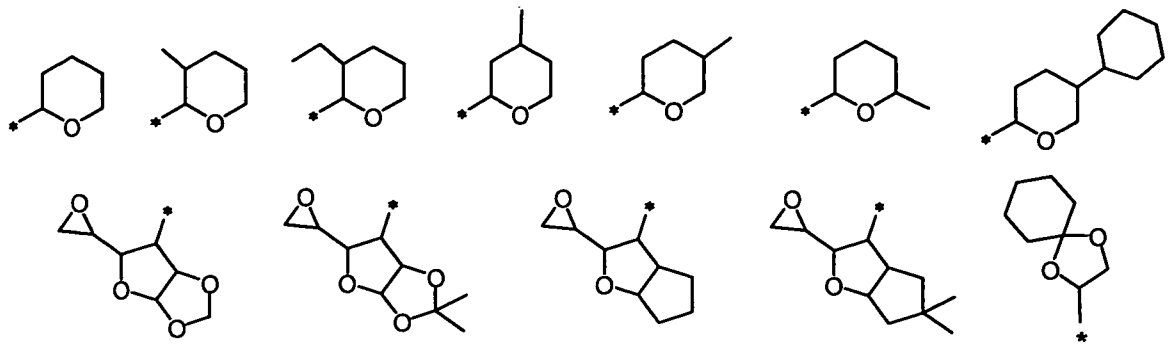


式(IIE)表示之基團之實例包含下述基團。

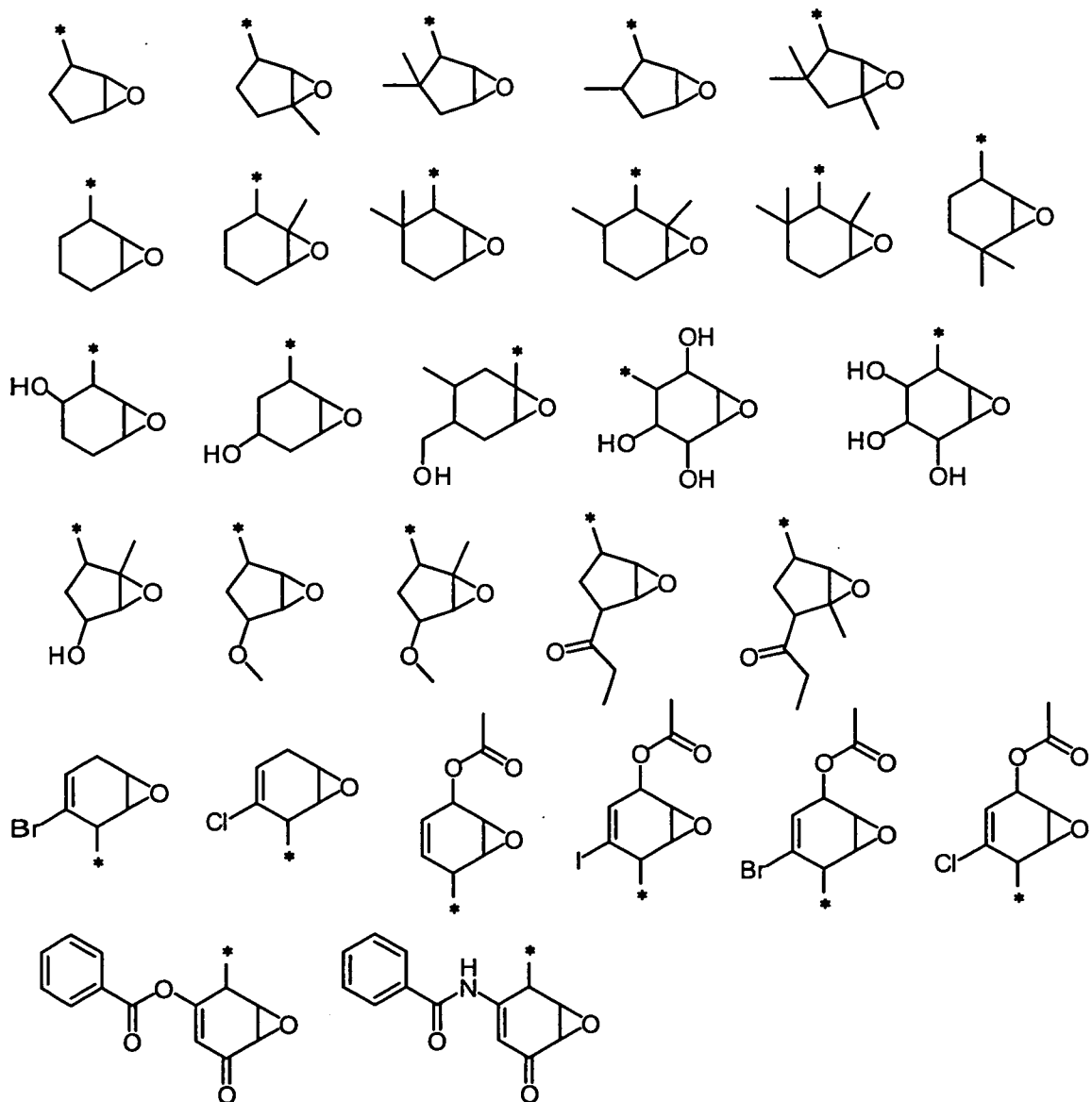


式(IIA)表示之基團之實例包含下述基團。





式(IIE)表示之基團之實例包含下述基團。

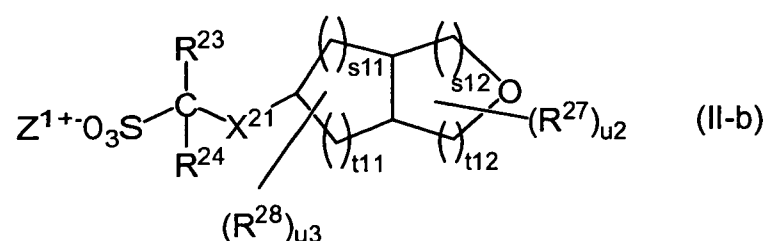
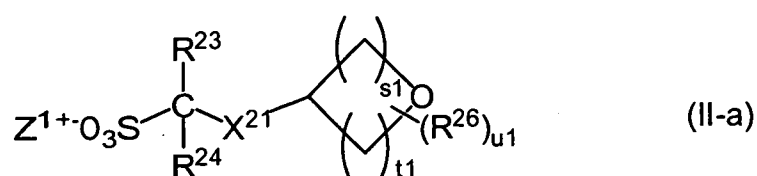


作為  $R^{25}$  之具有環醚結構之基團較佳為包含  $C_2$  至  $C_5$  環醚結構之基團。其實施例包含含有氧雜環丙烷環(oxirane ring)、氧雜環丁烷環(oxetane ring)、具有四個碳原子之

5 員環醚結構及具有五個碳原子之 6 員環醚結構之基團。

其中，醚環結構較佳為諸如具有兩個碳原子之 3 員醚環(亦即，氧雜環丙烷環(oxirane ring))及具有三個碳原子之 4 員環醚結構(亦即，氧雜環丁烷環(oxetane ring))，更佳為具有兩個碳原子之 3 員環醚結構之醚環結構(亦即，氧雜環丙烷環(oxirane ring))。

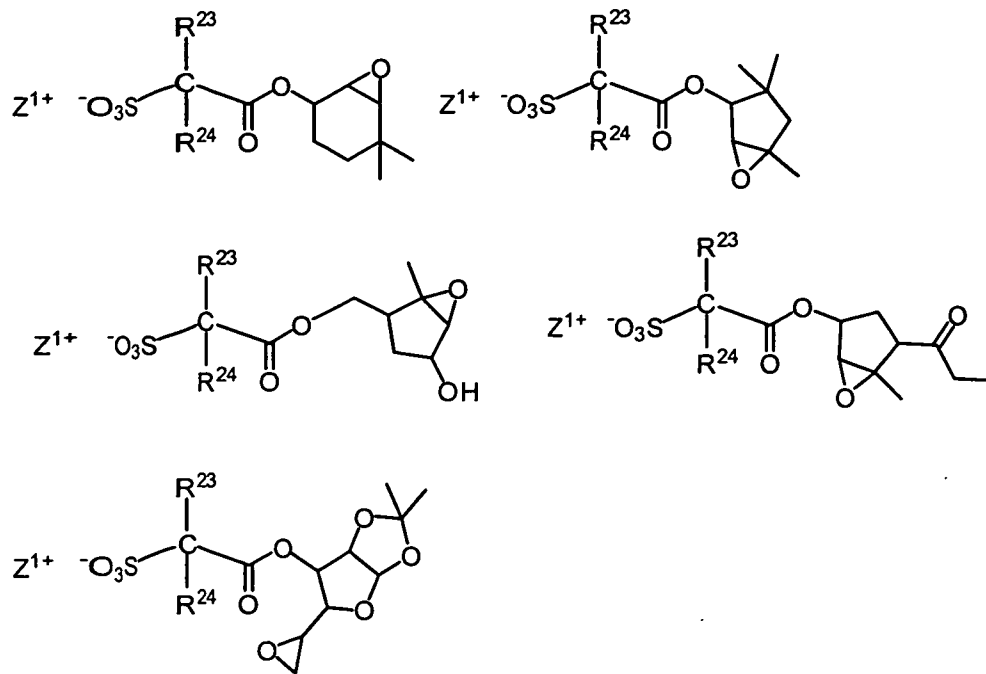
酸產生劑(II)係較佳為式(II-a)或式(II-b)表示之酸產生劑。該酸產生劑較佳為式(II-a)表示者。



其中，s1、t1、s11、t11、s12、t12、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $X^{21}$ 、u1、u2、u3 及  $Z^{1+}$  具有與上述相同定義。

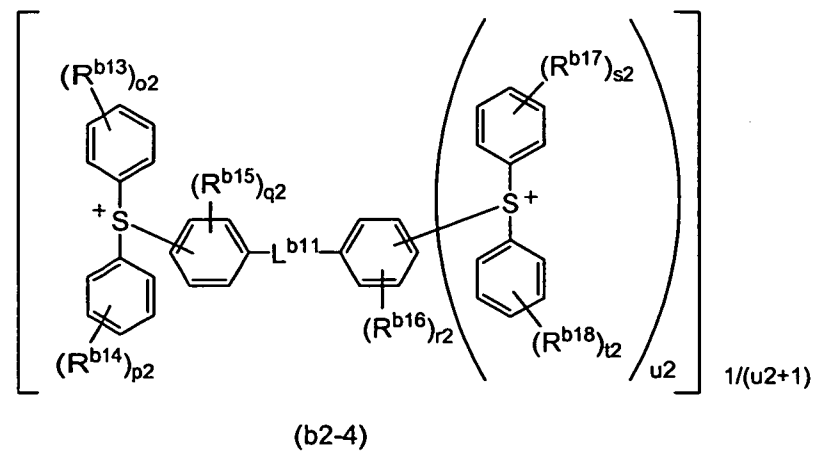
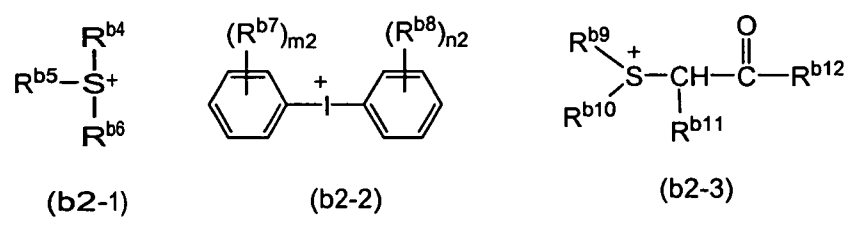
酸產生劑(II)之實例包含下列鹽類。





酸產生劑(II)之陽離子  $Z^{1+}$  之實例包含有機鎬陽離子諸如有機鎬陽離子，有機銦陽離子，有機銨陽離子，有機苯并噻唑鎬陽離子及有機鎘陽離子。其中，較佳為有機鎬陽離子及有機銦陽離子，及更較佳為芳基鎬陽離子。

式(II)之  $Z^{1+}$  係較佳為式(b2-1)至式(b2-4)表示之任一者。





其中， $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$ 及 $R^{b6}$ 獨立表示 $C_1$ 至 $C_{30}$ 烷基、 $C_3$ 至 $C_{18}$ 脂環烴基或 $C_6$ 至 $C_{36}$ 芳族烴基、或 $R^{b4}$ 及 $R^{b5}$ 可鍵結在一起以形成含硫環，烷基所含之一個或多個氫原子可經羥基、 $C_3$ 至 $C_{18}$ 脂環烴基、 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷氧基或 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳族烴基置換，脂環烴基所含之一個或多個氫原子可經鹵素原子、 $C_1$ 至 $C_{18}$ 烷基、 $C_2$ 至 $C_4$ 醯基及縮水甘油氧基置換，芳族烴基所含之一個或多個氫原子可經鹵素原子、羥基或 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷氧基置換；

$R^{b7}$ 及 $R^{b8}$ 於每次出現時獨立表示羥基、 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基或 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷氧基；

$m2$ 及 $n2$ 獨立表示0至5之整數；

$R^{b9}$ 及 $R^{b10}$ 獨立表示 $C_1$ 至 $C_{18}$ 烷基或 $C_3$ 至 $C_{18}$ 脂環烴基、或 $R^{b9}$ 及 $R^{b10}$ 可與其等所鍵結之硫原子一起鍵結形成含硫之3-至12-員(較佳為3-至7-員)環，而且該環所含之一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-S-$ 置換；

$R^{b11}$ 表示氫原子、 $C_1$ 至 $C_{18}$ 烷基、 $C_3$ 至 $C_{18}$ 脂環烴基或 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳族烴基；

$R^{b12}$ 表示 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基、 $C_3$ 至 $C_{18}$ 脂環烴基或 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳族烴基，烷基所含之一個或多個氫原子可經 $C_1$ 至 $C_{18}$ 芳族烴基置換，芳族烴基所含之一個或多個氫原子可經 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷氧基或 $C_1$ 至 $C_{12}$ 烷基羰氧基置換；

$R^{b11}$ 及 $R^{b12}$ 可與其等所鍵結之 $-CH-CO-$ 一起鍵結形成3-至12-員(較佳為3-至7-員)環，而且該環所含之一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-S-$ 置換；

$R^{b13}$ 、 $R^{b14}$ 、 $R^{b15}$ 、 $R^{b16}$ 、 $R^{b17}$  及  $R^{b18}$  於每次出現時獨立表示羥基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基；

$L^{b11}$  表示 -S- 或 -O-；

$o_2$ 、 $p_2$ 、 $s_2$  及  $t_2$  獨立表示 0 至 5 之整數；

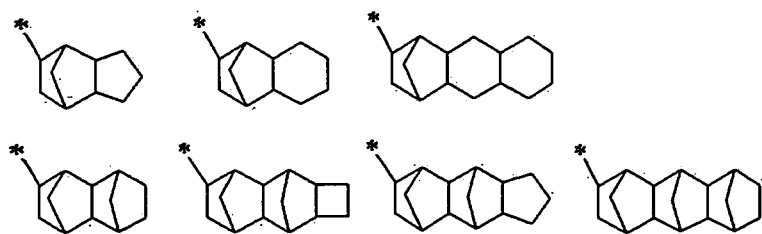
$q_2$  或  $r_2$  獨立表示 0 至 4 之整數；

$u_2$  表示 0 或 1 之整數。

烷基之實例包含甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基及 2-乙基己基。具體地， $R^{b9}$  至  $R^{b12}$  之烷基係較佳為  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基。

烷基之其中一個或多個氫原子係經脂環烴基置換之實例包含 1-(1-金剛烷-1-基)-烷-1-基。

脂環烴基之實例包含單環烴基諸如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基；多環烴基諸如十氫萘基、金剛烷基及降蒾基以及下述基團。



具體地， $R^{b9}$  至  $R^{b12}$  之脂環烴基係較佳為  $C_3$  至  $C_{18}$  脂環烴基，及更佳為  $C_4$  至  $C_{12}$  脂環烴基。

脂環烴基之其中一個或多個氫原子係經烷基置換之實例包含甲基環己基、二甲基環己基、2-烷基-2-金剛烷-2-基、甲基降蒾基及異蒾基。

芳族烴基之實例包含苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、

異丙苯基(cumenyl)、均三甲苯基(mesityl)、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基及2-甲基-6-乙基苯基。

當該芳族烴基包含烷基或脂環烴基時，較佳為  $C_1$  至  $C_{18}$  烷基或  $C_3$  至  $C_{18}$  脂環烴基。

烷基之一個或多個氫原子係經芳族烴基置換，亦即，芳烷基之實例包含苯甲基、苯乙基、苯基丙基、三苯甲基、萘基甲基及萘基乙基。

烷氧基之實例包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基及十二氧基。

鹵素原子之實例包含氟、氯、溴及碘原子。

醯基之實例包含乙醯基、丙醯基及丁醯基。

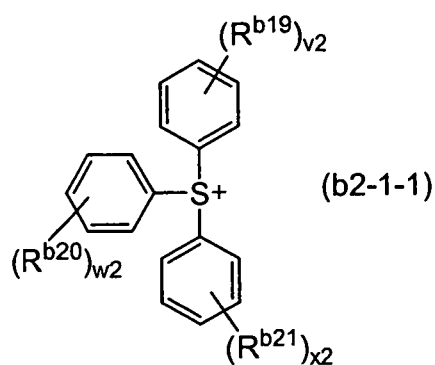
烷基羰氧基之實例包含甲基羰氧基、乙基羰氧基、正丙基羰氧基、異丙基羰氧基、正丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基、辛基羰氧基及2-乙基己基羰氧基。

藉由  $R^{b4}$  及  $R^{b5}$  形成之含硫環可為單環亦或是多環、芳族或非芳族、或飽和或不飽和環，及可進一步具有至少一個硫原子及/或至少一個氧原子，只要該環具有一個硫原子。該環係較佳為具有3至18個碳原子環，及更佳為具有4至12個碳原子之環。

具有硫原子且藉由  $R^{b9}$  及  $R^{b10}$  一起鍵結形成的環的實例包含硫雜環戊烷-1-鎗環(四氫噻吩鎗環)、硫雜環己-1-鎗環及1,4-氧雜硫雜環己-4-鎗環。

具有-CH-CO-且藉由  $R^{b11}$  及  $R^{b12}$  一起鍵結形成的環的實例包含側氧基環庚烷環、側氧基環己烷環、側氧基降莖烷環及側氧基金剛烷環。

式(b2-1)至式(b2-4)表示之陽離子中，陽離子較佳為式(b2-1-1)所示之陽離子，及更較佳為三苯基鎊陽離子(式(b2-1-1)中  $v_2=w_2=x_2=0$ )，二苯基鎊陽離子((b2-1-1)中  $v_2=w_2=0$ ， $x_2=1$ ， $R^{b21}$  為甲基)，及三甲苯基鎊陽離子(式(b2-1-1)中  $v_2=w_2=x_2=1$ ， $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  為甲基)。



其中， $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  於每次出現時獨立表示鹵素原子、羥基、 $C_1$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_3$  至  $C_{18}$  脂環烴基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基，或兩個  $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  可鍵結在一起以形成含硫環；

$v_2$  至  $x_2$  獨立表示 0 至 5 之整數。

式(b2-1-1)中，藉由兩個  $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  形成之含硫環可為單環亦或是多環、芳族或非芳族、或飽和或不飽和環，及可進一步具有至少一個硫原子及/或至少一個氧原子，只要該環具有一個硫原子。

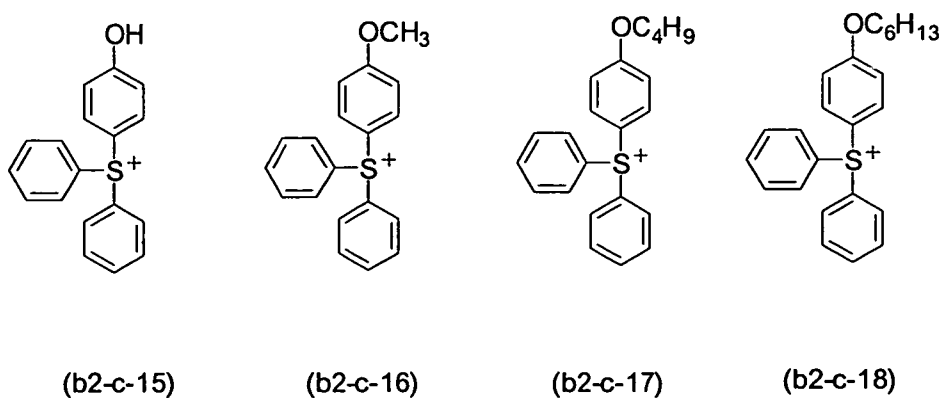
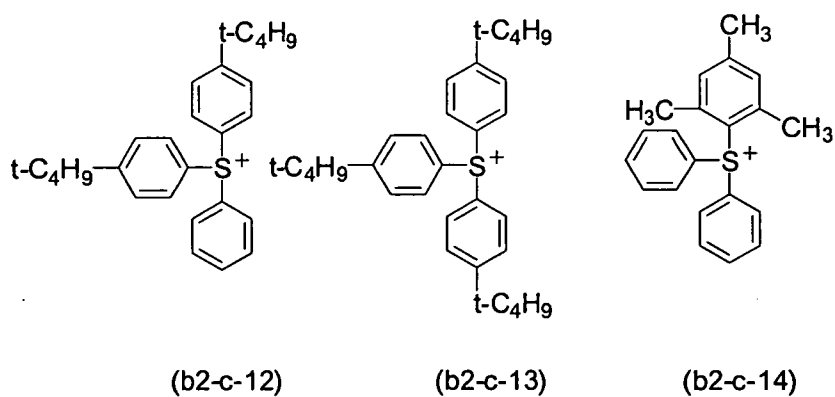
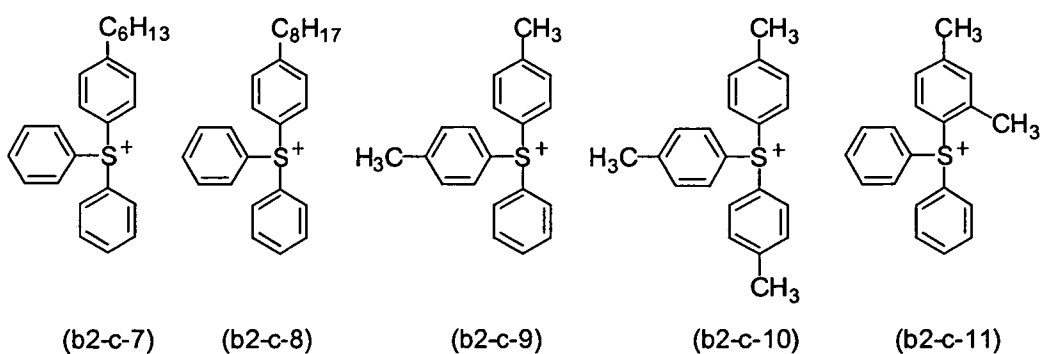
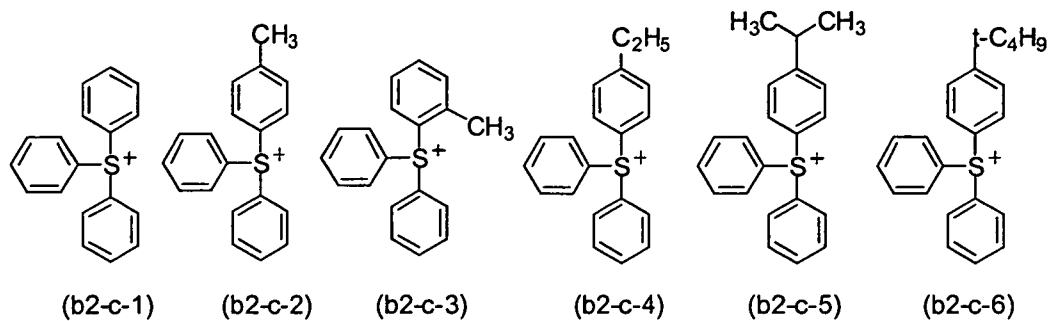
具體地， $R^{b19}$  至  $R^{b21}$  之烷基係較佳為  $C_1$  至  $C_{12}$  烷基， $R^{b19}$  至  $R^{b21}$  之脂環烴基係較佳為  $C_4$  至  $C_{18}$  脂環烴基。

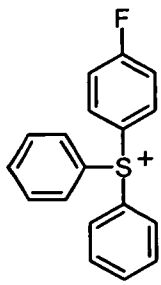
$R^{b19}$  至  $R^{b21}$  獨立較佳為表示鹵素原子(且更佳為氟原子)、

羥基、 $C_1$  至  $C_{12}$  烷基或  $C_1$  至  $C_{12}$  烷氧基；或兩個  $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$  及  $R^{b21}$  較佳為鍵結在一起以形成含硫環，及

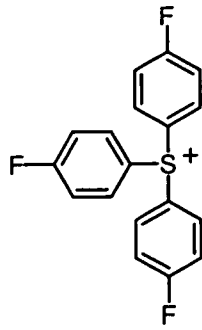
$v_2$  至  $x_2$  獨立表示較佳為 0 或 1。

式(b2-1-1)之陽離子之具體實例包含下列陽離子。

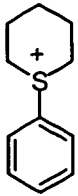




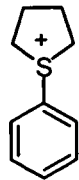
(b2-c-19)



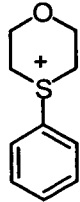
(b2-c-20)



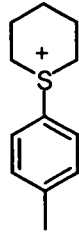
(b2-c-21)



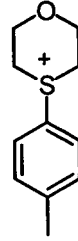
(b2-c-22)



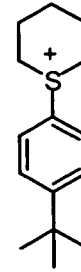
(b2-c-23)



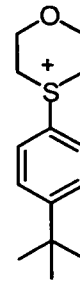
(b2-c-24)



(b2-c-25)

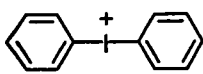


(b2-c-26)

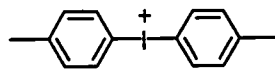


(b2-c-27)

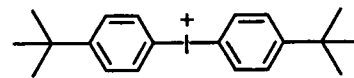
式(b2-2)之陽離子之具體實例包含下列陽離子。



(b2-c-28)

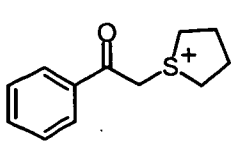


(b2-c-29)

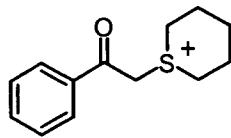


(b2-c-30)

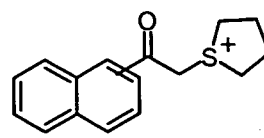
式(b2-3)之陽離子之具體實例包含下列陽離子。



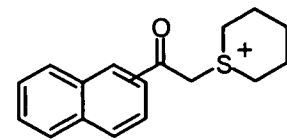
(b2-c-31)



(b2-c-32)

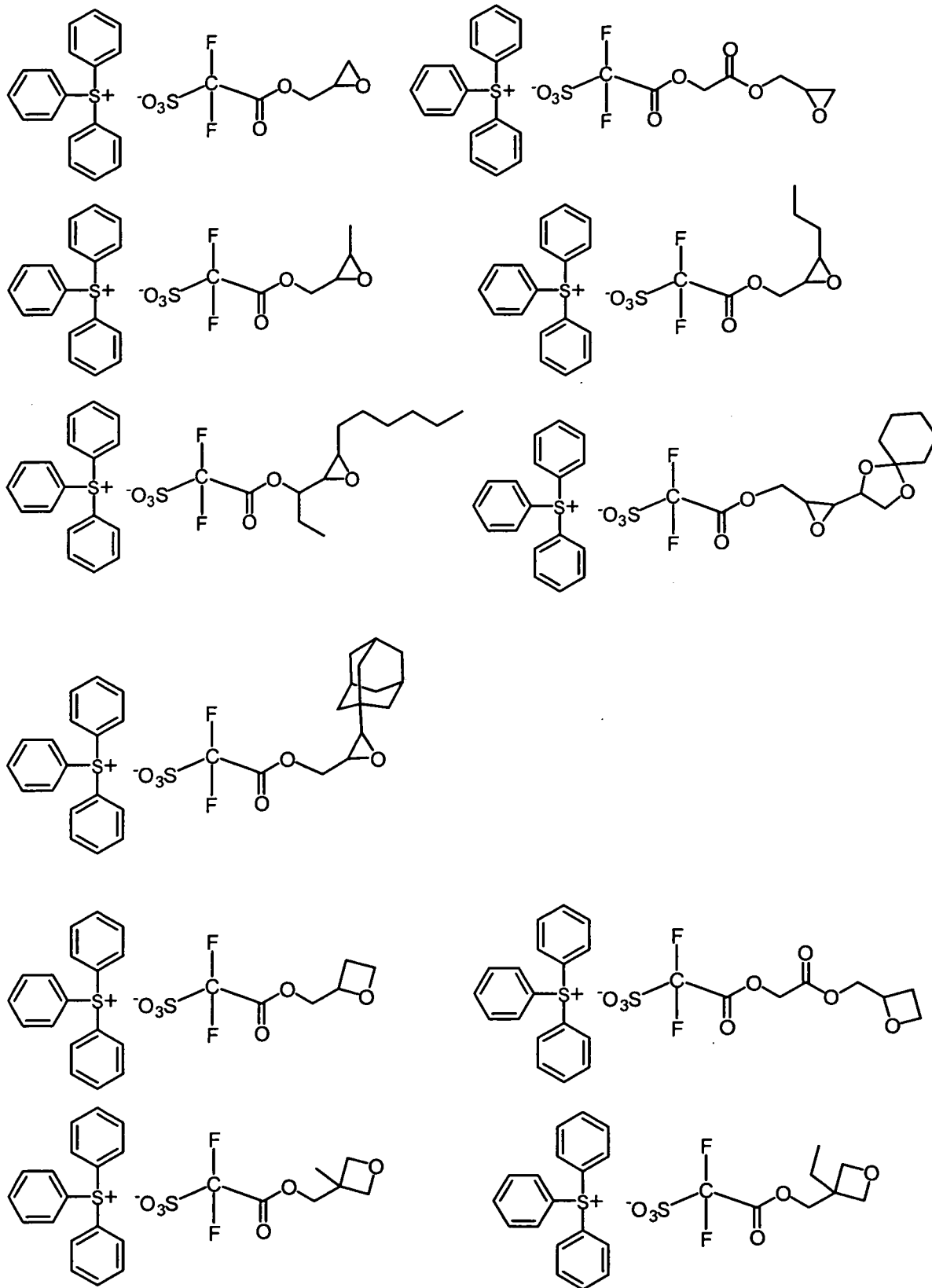


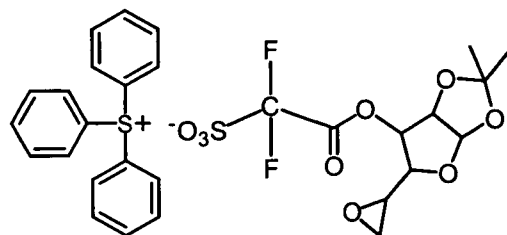
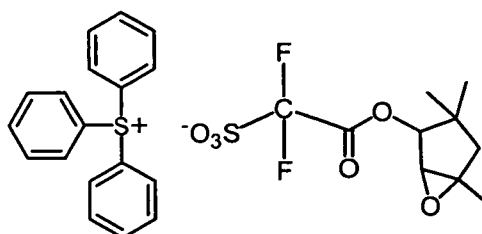
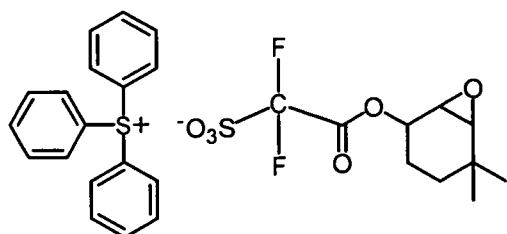
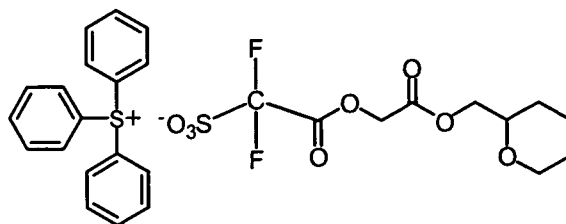
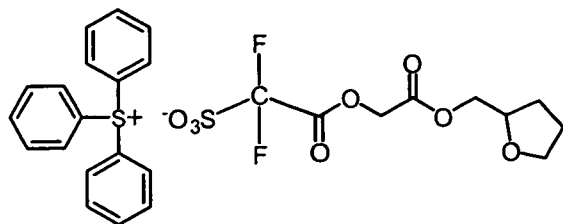
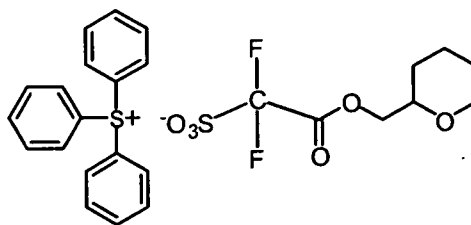
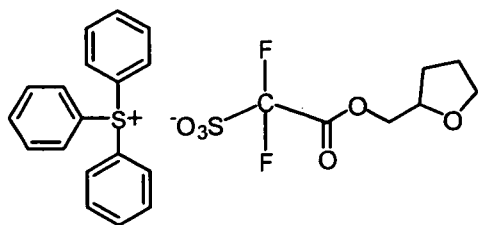
(b2-c-33)



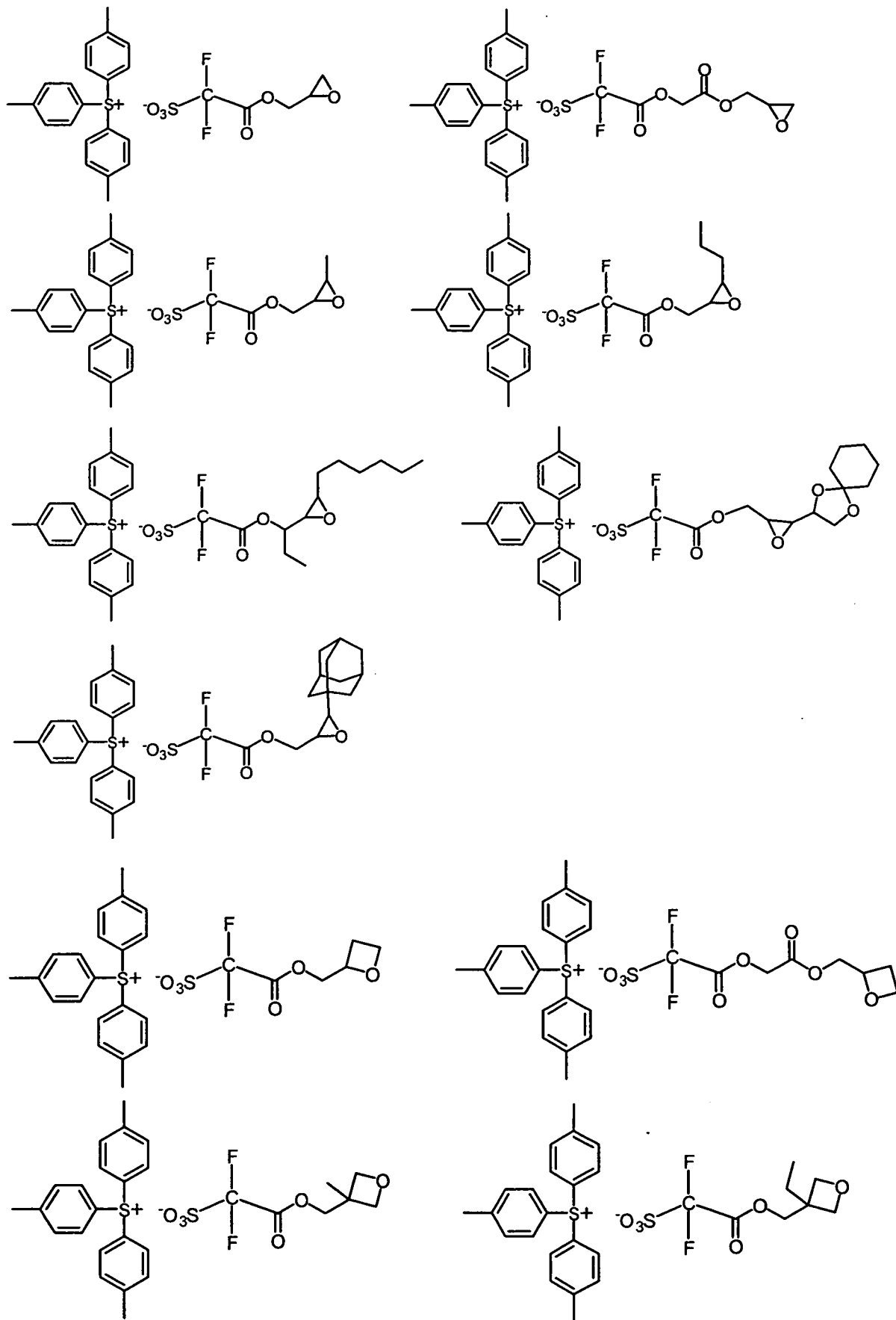
(b2-c-34)

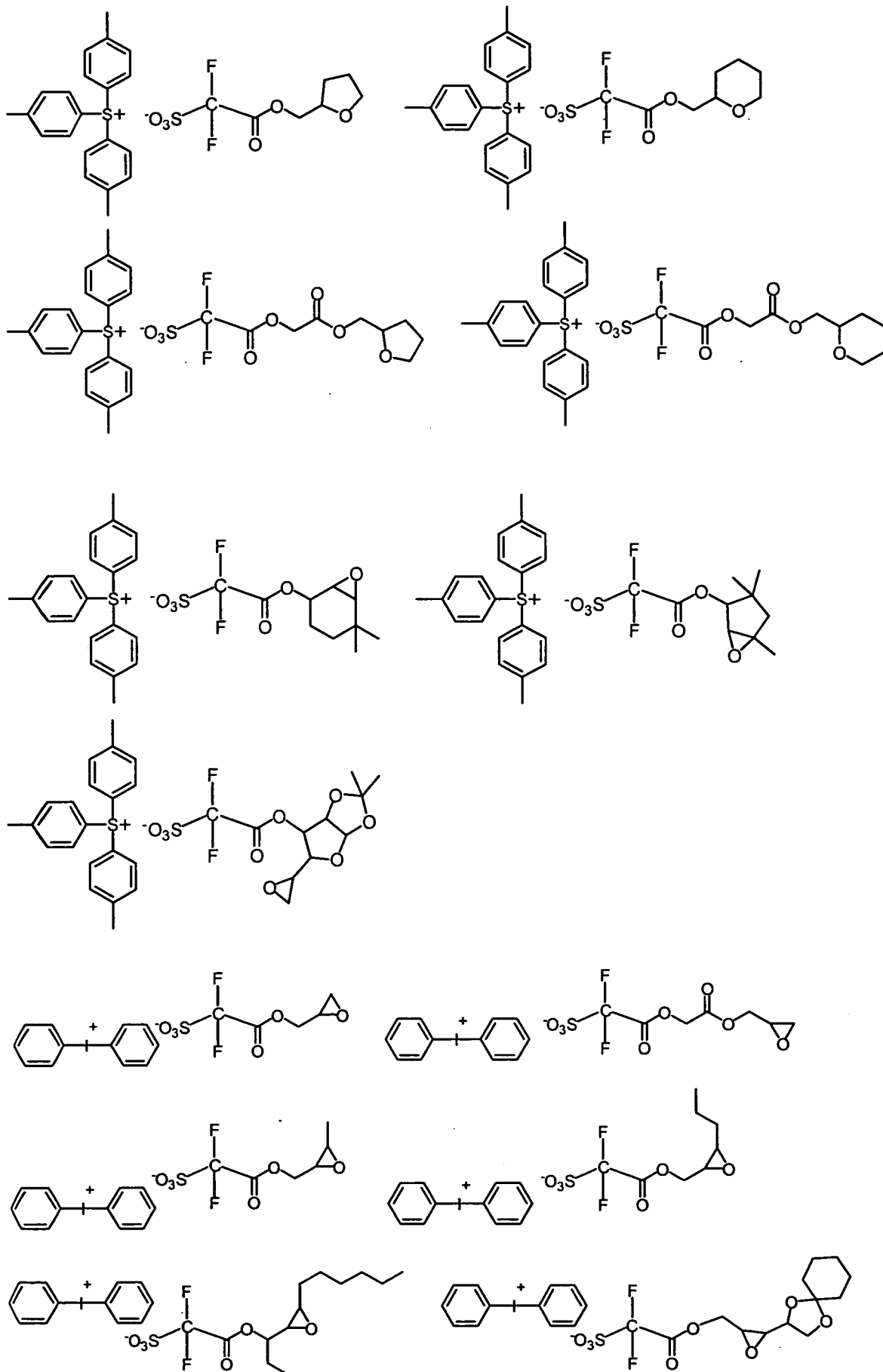
酸產生劑(II)係組合上述陰離子及有機陽離子之化合物。上述陰離子及有機陽離子可視需要經組合，舉例而言，其實例包含下列鹽類。

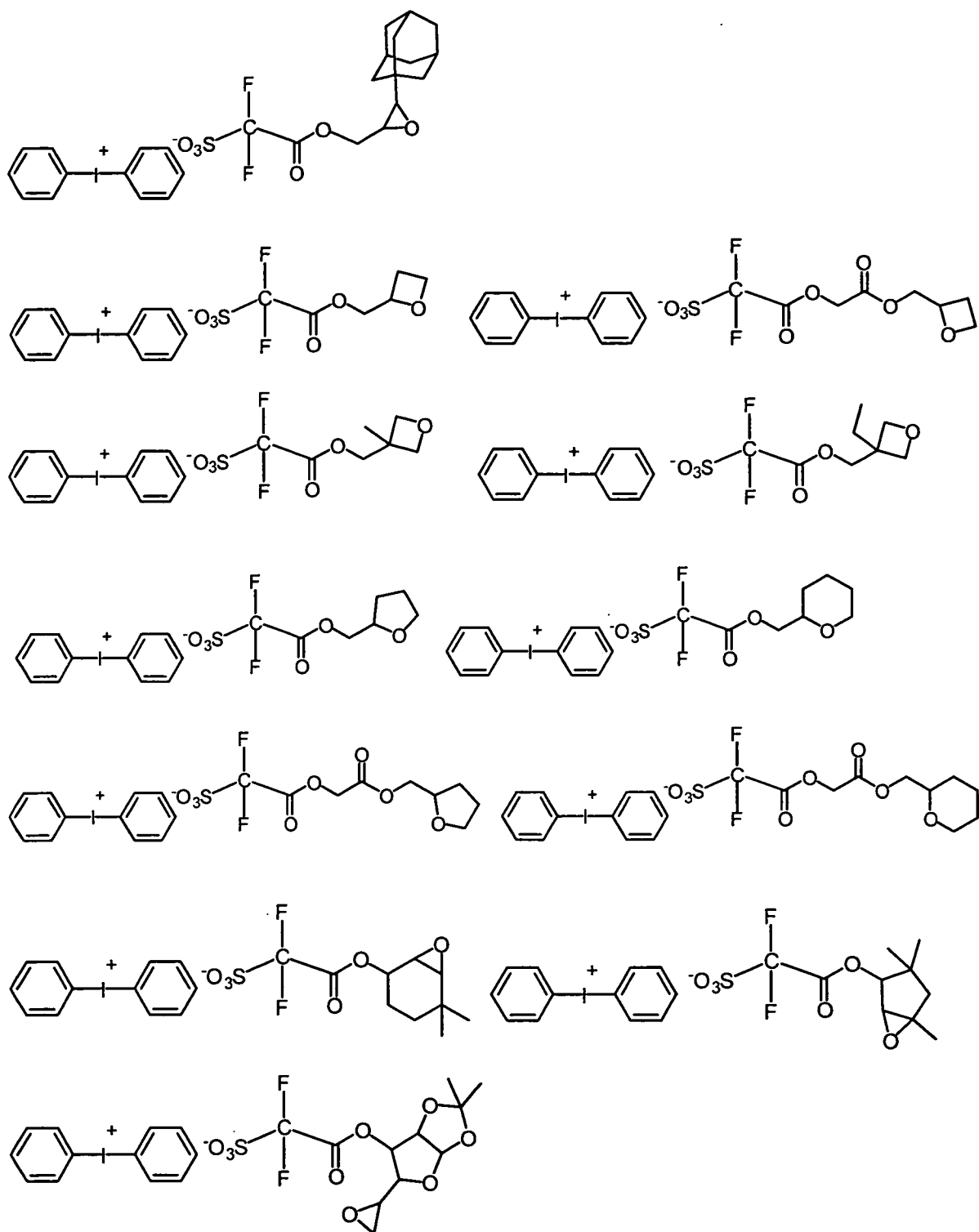


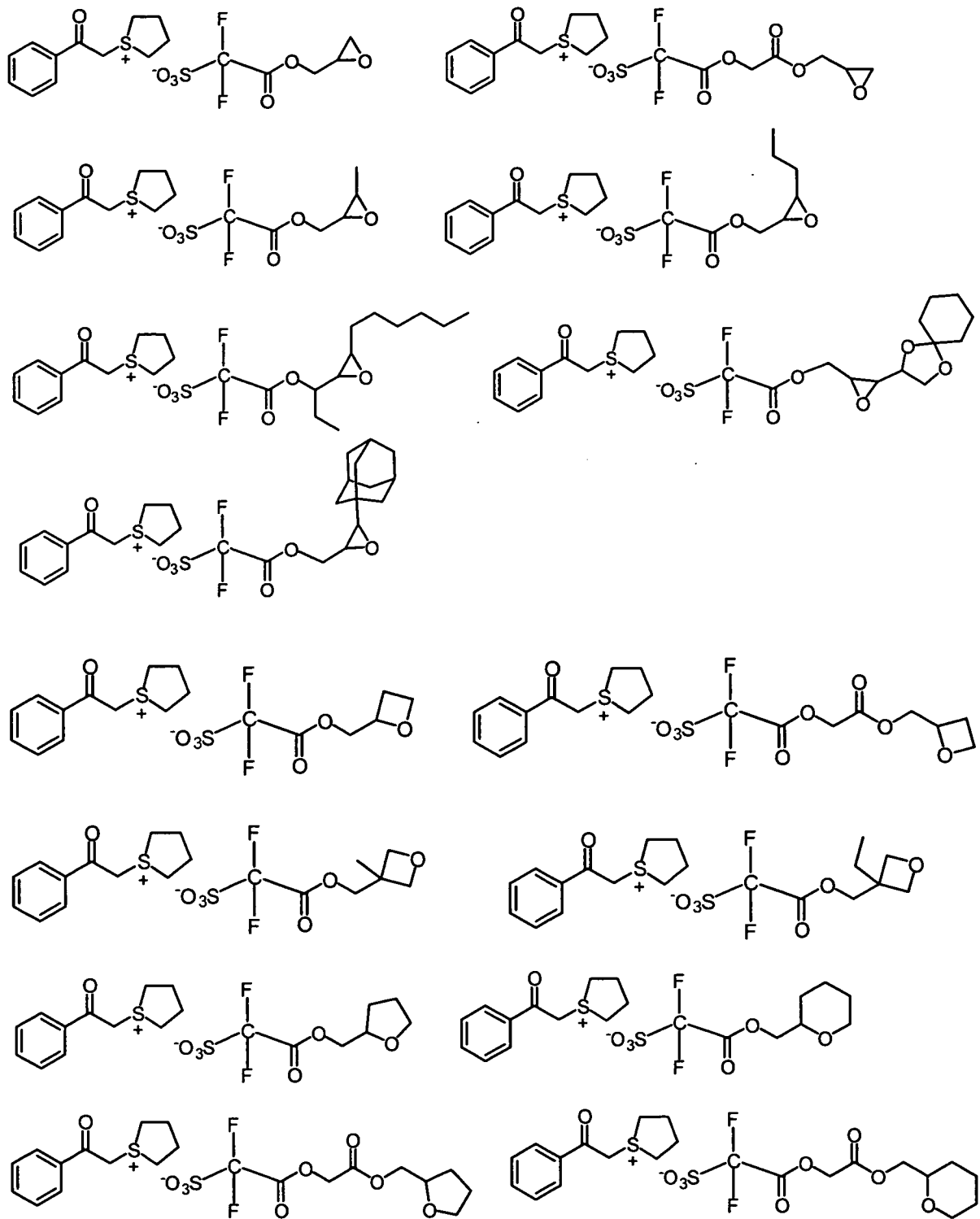


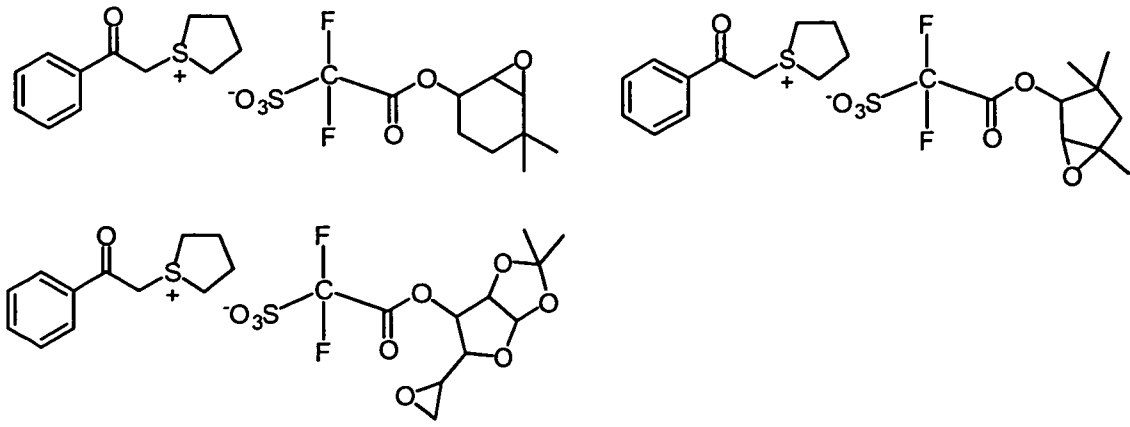






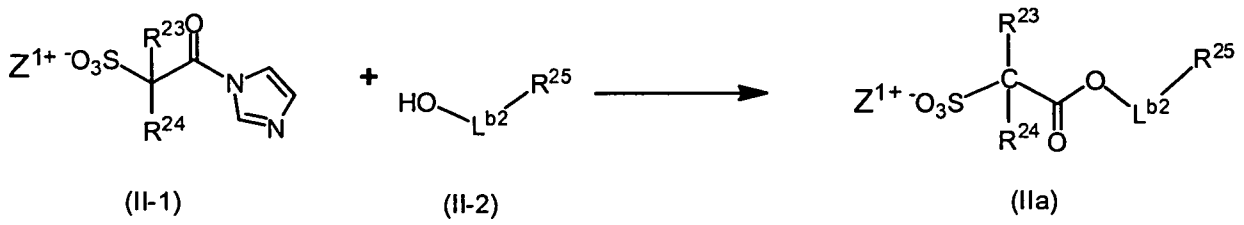






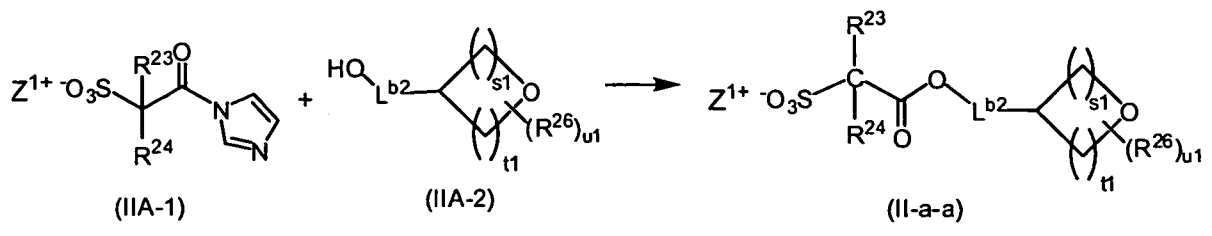
酸產生劑(II)可藉由所述之方法或依據下列(1)至(3)製備。下式中，s1、t1、s11、t11、s12、t12、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、X<sup>21</sup>、u1、u2、u3 及 Z<sup>1+</sup>具有與上述相同定義。

(1)式(IIa)表示之酸產生劑，其中，X<sup>21</sup>式(II)中之係式(b1-1)表示之基(亦即，-CO-O-L<sup>b2</sup>-)可藉由在溶劑中將式(II-1)表示之鹽與式(II-2)表示之化合物反應而製造。



溶劑之較佳實例包含乙腈。

(2)式(II-a-a)表示之酸產生劑，其中，式(II-a)中之 X<sup>21</sup>係式(b1-1)表示之基(亦即，-CO-O-L<sup>b2</sup>-)可藉由在溶劑中將式(IIA-1)表示之鹽與式(IIA-2)表示之化合物反應而製造。

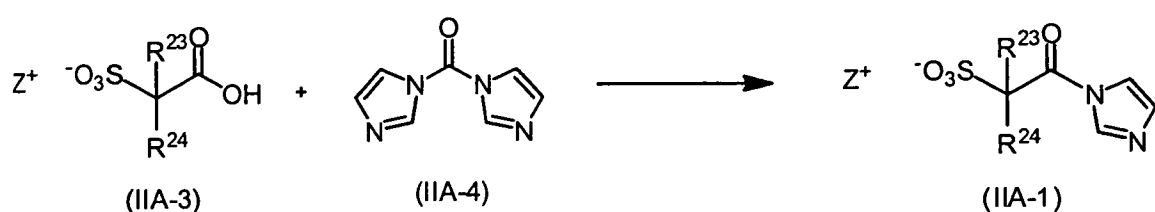


溶劑之較佳實例包含乙腈。

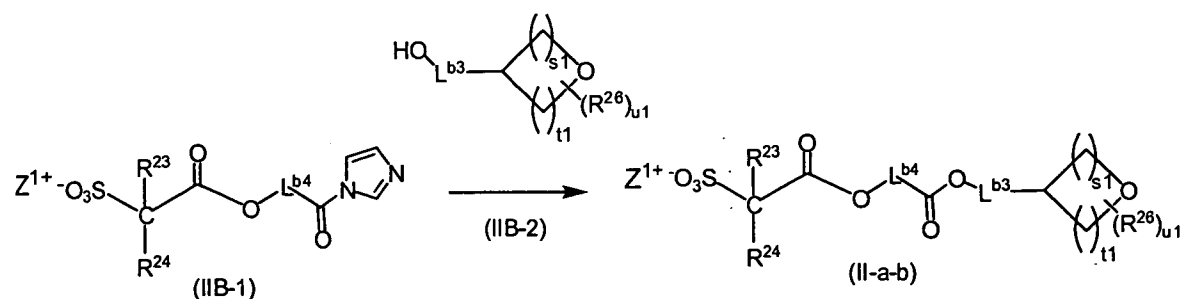
式(IIA-2)表示之化合物之實例包含縮水甘油、2-羥基甲基氧雜環丁烷及3-乙基-3-氧雜環丁烷甲醇。

式(IIA-1)表示之鹽可藉由在溶劑中將式(IIA-3)表示之鹽與式(IIA-4)表示之化合物(亦即,羰基二咪唑)反應而得。溶劑之較佳之實例包含乙腈。

式(IIA-3)表示之化合物可藉由揭示於 JP2008-127367A 中的方法所形成。

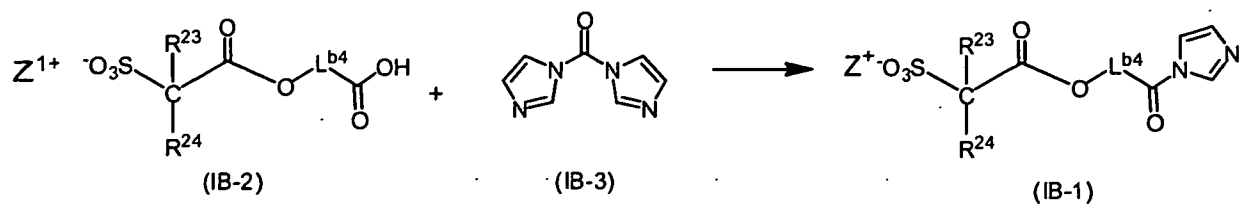


(3)式(II-a-b)表示之酸產生劑,其中,式(II-a)中之 $\text{X}^{21}$ 係式(b1-2)表示之基(亦即, $-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b4}-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b3}-$ )可藉由在溶劑中將式(IIB-1)表示之鹽與式(IIB-2)表示之化合物反應而製造。溶劑之較佳之實例包含乙腈。

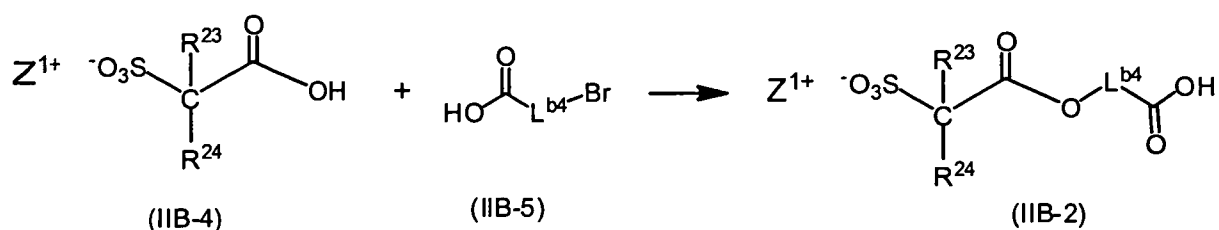


式(IIB-1)表示之化合物可藉由在溶劑中將式(IIB-2)表示之鹽與式(IIB-3)表示之化合物反應而得(亦即,羰基二咪唑)。溶劑之較佳之實例包含乙腈。

式(IIB-2)表示之化合物之實例包含縮水甘油及2-羥基甲基氧雜環丁烷。



式(IIB-2)表示之鹽可藉由在溶劑中於催化劑的存在下將式(IIB-4)表示之鹽與式(IIB-5)表示之化合物反應而得。溶劑之較佳之實例包含二甲基甲醯胺。催化劑之較佳之實例包含碳酸鉀及碘化鉀。



式(IIB-4)表示之鹽可藉由揭示於 JP2008-127367A 中的方法所形成。

式(IIB-5)表示之化合物之實例包含溴乙酸。

本發明之阻劑組成物中，酸產生劑(II)可使用為單一化合物，或為二個或更多的化合物之組合。

### <酸產生劑(B)>

本發明之阻劑組成物含有至少一種酸產生劑(II)及可復包含該酸產生劑(II)以外的習知之酸產生劑(後文可稱為"酸產生劑(B)")。

酸產生劑係分類為非離子系(non-ionic-based)產生劑或離子系(ionic-based)產生劑。

非離子系酸產生劑的實例包含有機鹵化化合物；磺酸酯如 2-硝基苄基酯、芳香族磺酸酯、肱磺酸酯、N-磺醯基氧醯亞胺、磺醯基氧基酮及重氮苯醯 4-磺酸酯；礬如二

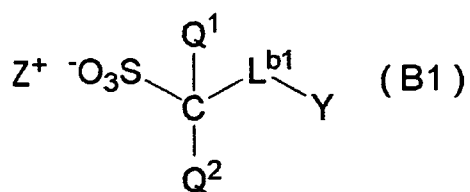
砒、酮砒及砒重氮甲烷。

離子系酸產生劑的實例包含具鎘陽離子的鎘鹽(如重氮鎘鹽、鎘鹽、銻鹽、銻鹽)。

鎘鹽之陰離子的實例包含磺酸鹽陰離子、磺醯亞胺陰離子及磺醯基甲基化物陰離子。

對酸產生劑(B)而言，可用揭示於 JP S63-26653-A、JP S55-164824-A、JP S62-69263-A、JP S63-146038-A、JP S63-163452-A、JP S62-153853-A、JP S63-146029-A、US3,779,778-B、US3,849,137-B、DE3,914,407-B 及 EP-126,712-A 之藉由輻射產生酸之化合物。再者，酸產生劑可使用根據傳統方法所形成者。

酸產生劑(B)較佳為含氟之酸產生劑，以及更較佳為式(B1)所示之磺酸鹽。



其中， $\text{Q}^1$  及  $\text{Q}^2$  獨立表示氟原子或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  全氟烷基；

$\text{L}^{\text{b1}}$  表示單鍵或  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{17}$  二價飽和烴基，及該二價飽和烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  置換；

$\text{Y}$  表示視需要經取代之  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_{18}$  脂族烴基或視需要經取代之  $\text{C}_3$  至  $\text{C}_{18}$  脂環烴基，及該脂族烴基及脂環烴基所含之一個或多個  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  置換、 $-\text{CO}-$  或  $-\text{SO}_2-$ ；以及

$\text{Z}^+$  表示有機陽離子。

式(B1)中，具有負電荷的部份，其中，有機陽離子( $\text{Z}^+$ ，



具有正電荷)經移除者有時可稱為磺酸鹽陰離子。

$Q^1$  及  $Q^2$  之全氟之烷基之實例包含三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基及全氟己基。

其中， $Q^1$  及  $Q^2$  係獨立較佳為三氟甲基或氟原子，及更佳為氟原子。

$L^{b1}$  之二價飽和烴基之實例包含下列任一者：

直鏈烷二基諸如伸甲基、伸乙基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、戊烷-1, 5-二基、己烷-1, 6-二基、庚烷-1, 7-二基、辛烷-1, 8-二基、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、十六烷-1, 16-二基、十七烷-1, 17-二基、乙烷-1, 1-二基、丙烷-1, 1-二基及丙烷-2, 2-二基；

支鏈烷二基如一基團其中鏈烷二基係鍵結至  $C_1$  至  $C_4$  烷基如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基及第三丁基的側鏈，舉例而言，丁烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、戊烷-1, 4-二基及 2-甲基丁烷-1, 4-二基；

單脂環飽和烴基諸如環烷二基(例如，環丁烷-1, 3-二基、環戊烷-1, 3-二基、環己烷-1, 4-二基及環辛烷-1, 5-二基)；

多脂環飽和烴基諸如降莖烷-2, 3-二基、降莖烷-1, 4-二基、降莖烷-2, 5-二基、金剛烷-1, 5-二基及金剛烷-2, 6-

二基：以及

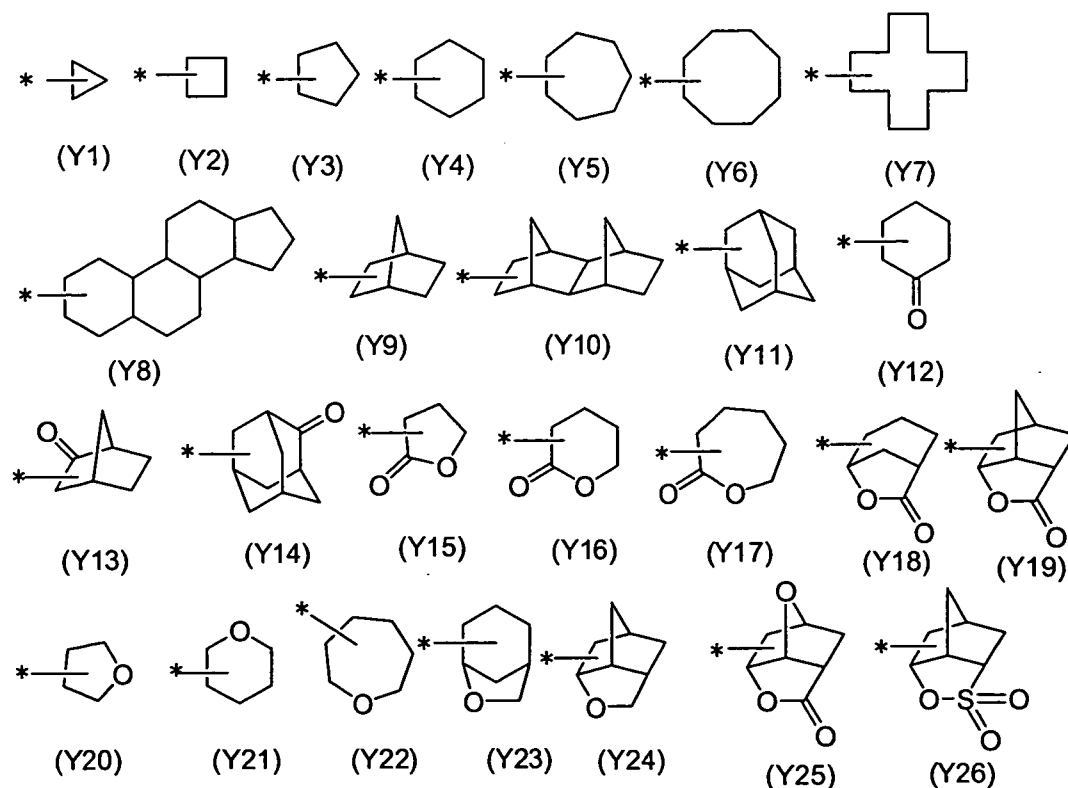
二種或更多種基團之組合。

L<sup>b1</sup> 之飽和烴基，其中該飽和烴基所含之一個或多個 -CH<sub>2</sub>- 係經 -O- 或 -CO- 置換的實例包含如上述式 (b1-1) 至式 (b1-6)。

Y 之脂族烴基之實例包含烷基諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一基及十二基，及較佳為 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷基。

Y 之脂環烴基之實例包含式 (Y1) 至式 (Y11) 表示之基團。

Y 之脂環烴基所含之一個或多個 -CH<sub>2</sub>- 係經 -O-、-CO- 或 -SO<sub>2</sub>- 置換之實例包含式 (Y12) 至式 (Y26) 表示之基團。



其中，脂環烴基係較佳為式 (Y1) 至式 (Y19) 表示之基團之任一者，更佳為式 (Y11)、(Y14)、(Y15) 或 (Y19) 表示

之基團之任一者，及又更佳為式(Y11)或(Y14)表示之基團。

Y 可具有取代基。

Y 之取代基之實例包含鹵素原子、羥基、C<sub>1</sub> 至 C<sub>12</sub> 烷基、含羥基之 C<sub>1</sub> 至 C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>3</sub> 至 C<sub>16</sub> 脂環烴基、C<sub>1</sub> 至 C<sub>12</sub> 烷氧基、C<sub>6</sub> 至 C<sub>18</sub> 芳族烴基、C<sub>7</sub> 至 C<sub>21</sub> 芳烷基、C<sub>2</sub> 至 C<sub>4</sub> 醯基、縮水甘油氧基或  $-(\text{CH}_2)_{j2}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{\text{b1}}$  基團，其中，R<sup>b1</sup> 表示 C<sub>1</sub> 至 C<sub>16</sub> 烷基、C<sub>3</sub> 至 C<sub>16</sub> 脂環烴基或 C<sub>6</sub> 至 C<sub>18</sub> 芳族烴基、j2 表示 0 至 4 之整數。該取代基之烷基、脂環烴基、芳族烴基及芳烷基可進一步具有取代基諸如 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷基、鹵素原子及羥基。

鹵素原子之實例包含氟、氯、溴及碘原子。

含羥基之烷基之實例包含羥基甲基及羥基乙基

烷氧基之實例包含甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基及正己氧基。

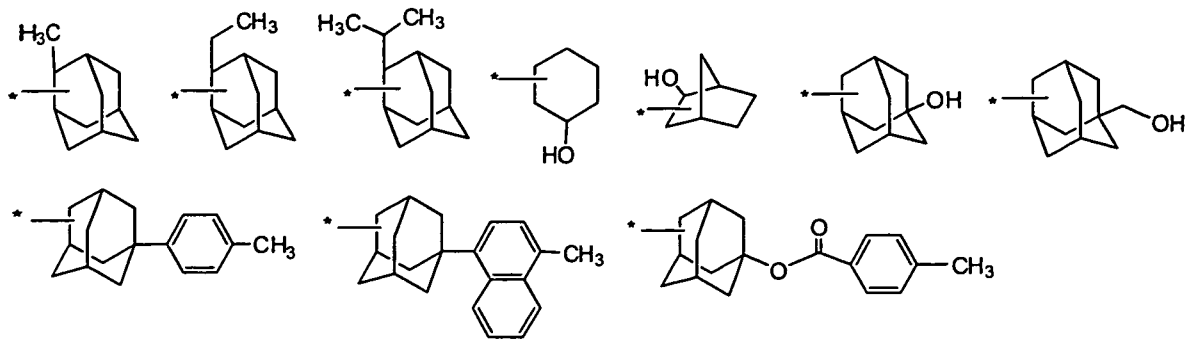
芳族烴基之實例包含芳基諸如苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基(cumenyl)、均三甲苯基(mesityl)、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基及 2-甲基-6-乙基苯基。

芳烷基之實例包含苯甲基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基及萘基乙基。

醯基之實例包含乙醯基、丙醯基及丁醯基。

烷基之實例及脂環烴基係如上揭實例所述。

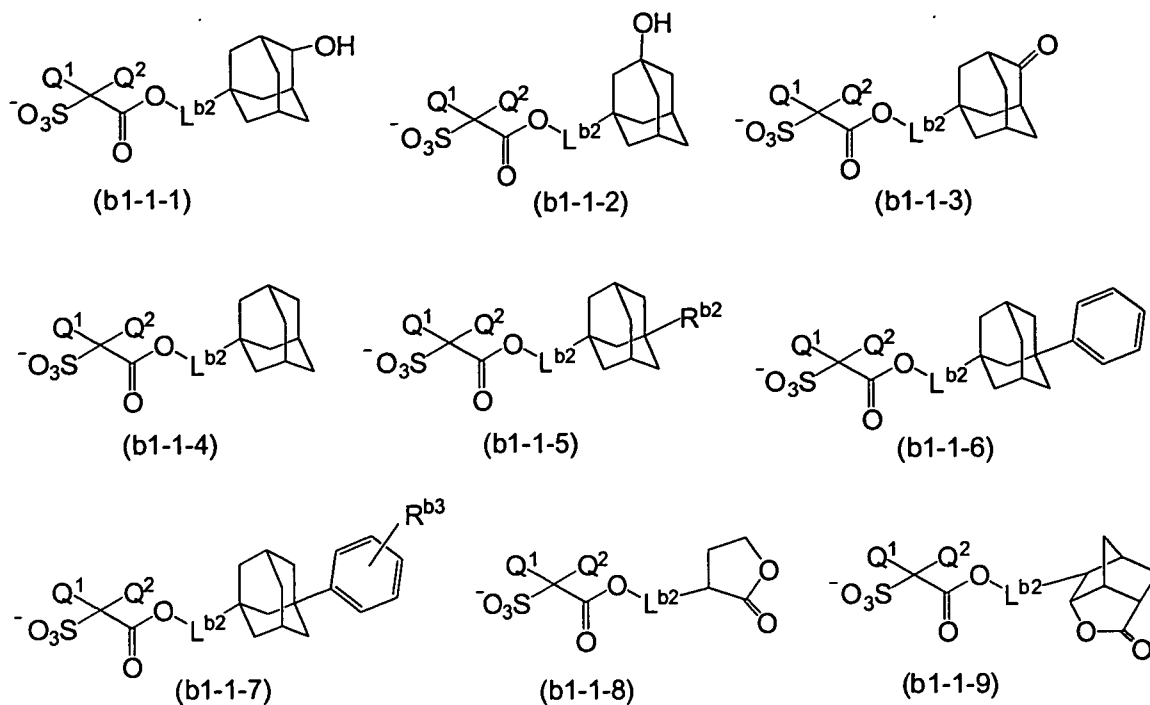
Y 之實例包含該下述基團。



當 Y 表示烷基以及  $L^{b1}$  表示  $C_1$  至  $C_{17}$  二價脂環族烴基時，鍵結 Y 之二價脂環族烴基中所含  $-CH_2-$  較佳為經氧原子或羰基置換。此情況中，組成 Y 之烷基中所含  $-CH_2-$  不經氧原子或羰基置換。相同的狀況應用於當 Y 之烷基及  $L^{b1}$  之二價飽和烴基具有取代基時。

Y 較佳為視需要具有取代基之脂環族烴基，更較佳為金剛烷基，其視需要經例如側氧基與羥基取代，以及再較佳為金剛烷基、羥基金剛烷基與側氧基金剛烷基。

磺酸鹽陰離子係較佳為下列式 (b1-1-1) 至式 (b1-1-9) 表示之陰離子。式 (b1-1-1) 至式 (b1-1-9) 中， $Q^1$ 、 $Q^2$  及  $L^{b2}$  表示與上述相同定義。 $R^{b2}$  及  $R^{b3}$  獨立表示  $C_1$  至  $C_4$  烷基(較佳為甲基)。

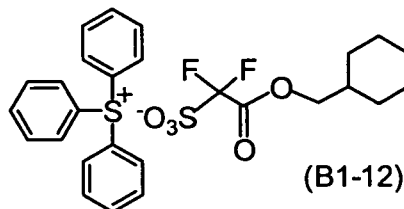
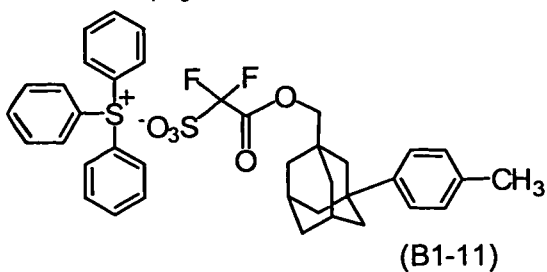
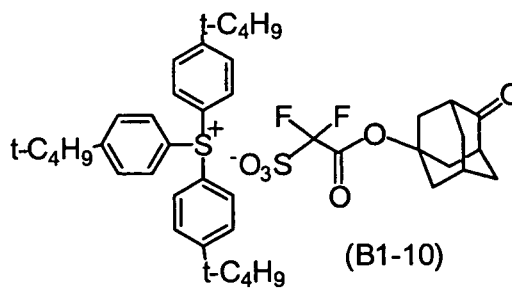
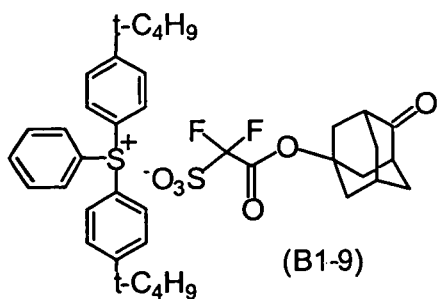
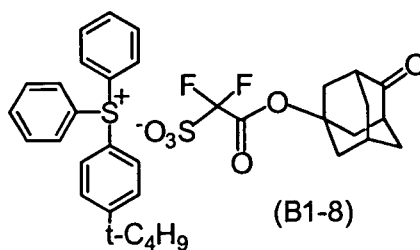
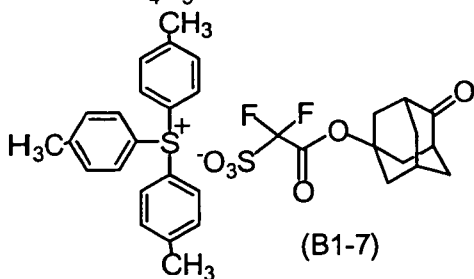
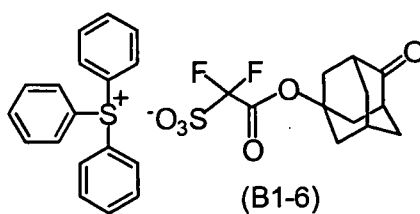
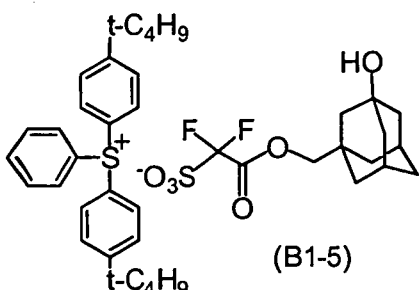
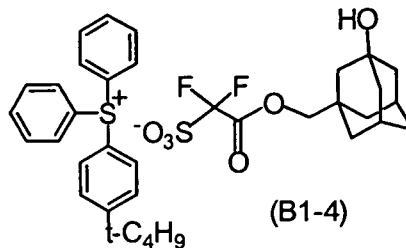
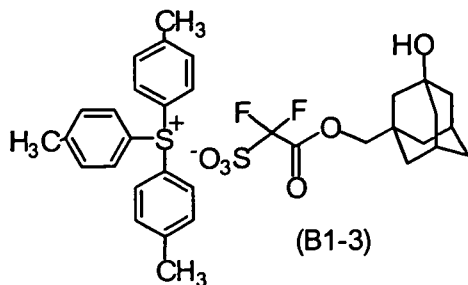
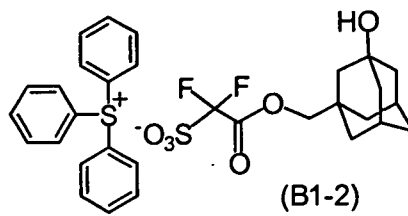
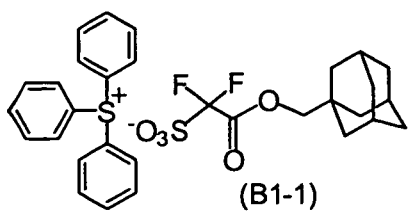


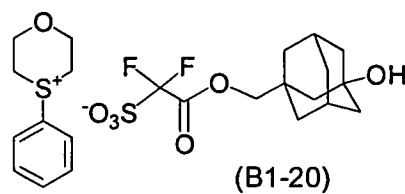
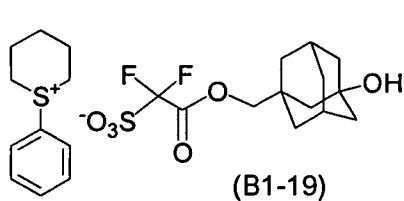
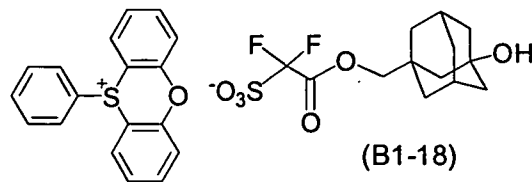
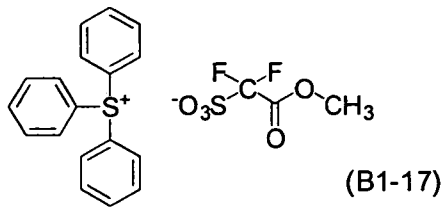
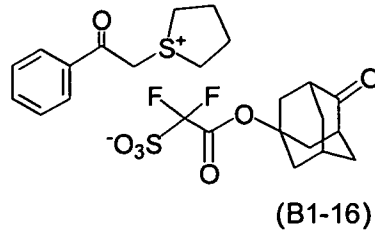
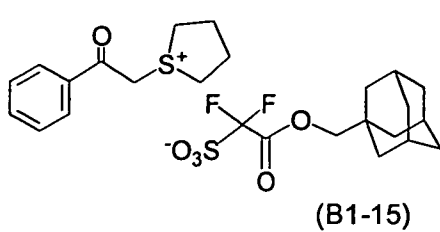
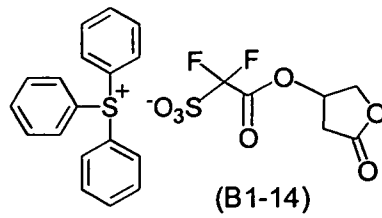
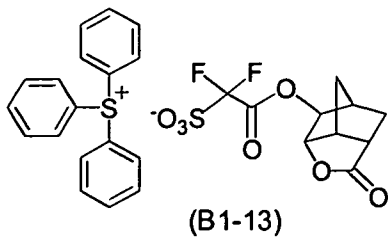
磺酸鹽陰離子之具體實例包含揭示於 JP2010-204646A 之磺酸鹽陰離子。

酸產生劑(B)之陽離子之實例包含有機鎬陽離子，舉例而言，有機銻陽離子，有機銻陽離子，有機銻陽離子，苯并噻唑鎬陽離子及有機鎘陽離子。其中，較佳為有機銻陽離子及有機銻陽離子，及更較佳為芳基銻陽離子。

式(B1)之  $Z^+$  包含如上述式(b2-1)至式(b2-4)表示之陽離子。

較佳的酸產生劑(B1)係式(B1-1)至式(B1-20)表示者。其中，較佳為含有三苯基銻陽離子之式(B1-1)、(B1-2)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)及(B1-14)，及含有三甲苯基銻陽離子之式(B1-3)及(B1-7)。





本發明之阻劑組成物中，酸產生劑(B)可為單一鹽或作為二個或更多的鹽類之組合而使用。

本發明之阻劑組成物中，相對於樹脂(A2)，酸產生劑(II)之比例係較佳為不少於1重量%(且更佳為不少於3重量%)，及不多於30重量%(且更佳為不多於25重量%)。

當本發明之阻劑組成物除了酸產生劑(II)之外包含酸產生劑(B1)時，相對於樹脂(A2)，其總比例係較佳為不少於1重量%(且更佳為不少於3重量%)，及不多於40重量%(且更佳為不多於35重量%)，及又更佳為不多於30重量%。於此情況中，該酸產生劑(II)及酸產生劑(B)之重量比係較佳為，舉例而言，5：95至95：5，更佳為10：90至90：10及又更佳為15：85至85：15。

### <溶劑(E)>

本發明之阻劑組成物較佳包含溶劑(E)。溶劑(E)的比例為 90 重量%或更高，較佳為 92 重量%或更高，以及更較佳為 94 重量%或更高，且亦較佳為 99.9 重量%或更低以及更較佳為 99 重量%或更低。溶劑(E)的比例可藉由習知分析方法如液相層析與氣相層析而測定。

溶劑(E)的實例包括二醇醚酯類例如乙基賽路蘇乙酸酯(ethylcellosolve acetate)、甲基賽路蘇乙酸酯(methylcellosolve acetate)與丙二醇單甲醚乙酸酯；二醇醚類例如丙二醇單甲基醚；醚類例如二乙二醇二甲醚；酯類例如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯與丙酮酸乙酯；酮類例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮與環己酮；及環狀酯類例如  $\gamma$ -丁內酯。彼等溶劑可單獨或為二或多種的混合物使用。

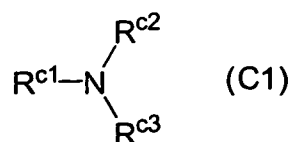
### <鹼性化合物(C)>

本發明之阻劑組成物可含有鹼性化合物(C)。鹼性化合物(C)為具有淬滅酸之性質的化合物，具體地，淬滅由酸產生劑(B)產生的酸，且被稱為「淬滅劑」。

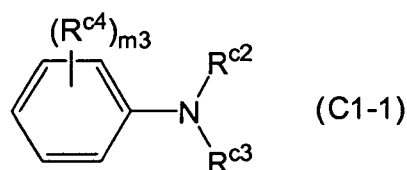
關於鹼性化合物(C)，較佳為含氮之鹼性化合物(例如胺及鹼性銨鹽)。該胺可為脂肪族胺或芳香族胺。脂肪族胺包含一級胺、二級胺及三級胺之任一者。芳香族胺包含其中胺基係鍵結至芳香環的胺如苯胺，及雜芳香族胺如吡啶。

較佳的鹼性化合物(C)包含下述式(C1)至式(C8)所示化合物。其中，更較佳為式(C1-1)所示化合物。





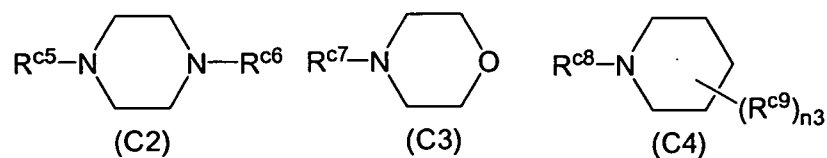
其中， $R^{c1}$ 、 $R^{c2}$  及  $R^{c3}$  獨立表示氫原子、 $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_5$  至  $C_{10}$  脂環烴基或  $C_6$  至  $C_{10}$  芳族烴基，該烷基及脂環烴基所含之一個或多個氫原子可經羥基、胺基或  $C_1$  至  $C_6$  烷氧基置換，芳族烴基所含之一個或多個氫原子可經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_5$  至  $C_{10}$  脂環烴基或  $C_6$  至  $C_{10}$  芳族烴基置換。



其中， $R^{c2}$  及  $R^{c3}$  具有與上述者相同之定義；

$R^{c4}$  於每次出現時表示  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_5$  至  $C_{10}$  脂環烴基或  $C_6$  至  $C_{10}$  芳族烴基；

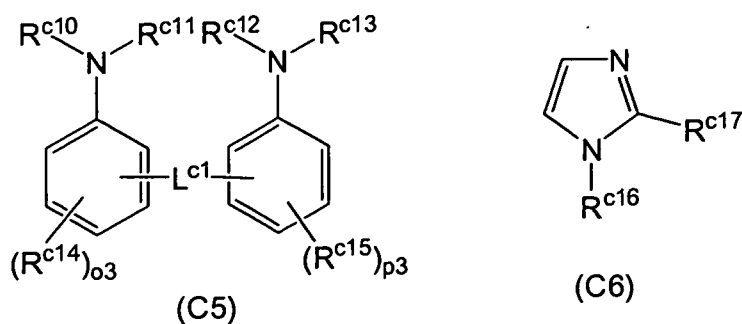
$m3$  表示 0 至 3 之整數。



其中， $R^{c5}$ 、 $R^{c6}$ 、 $R^{c7}$  及  $R^{c8}$  獨立表示如上述  $R^{c1}$  所述之任一基團；

$R^{c9}$  於每次出現時獨立表示  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_3$  至  $C_6$  脂環烴基或  $C_2$  至  $C_6$  烷醯基；

$n3$  表示 0 至 8 之整數。

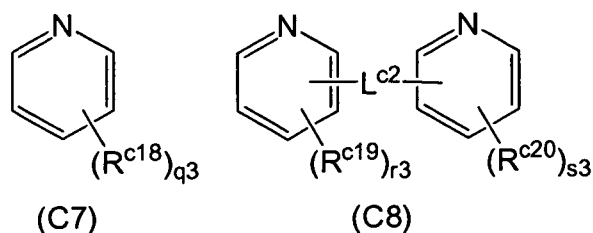


其中， $R^{c10}$ 、 $R^{c11}$ 、 $R^{c12}$ 、 $R^{c13}$  及  $R^{c16}$  獨立表示如上述  $R^{c1}$  所述之任一者；

$R^{c14}$ 、 $R^{c15}$  及  $R^{c17}$  於每次出現時獨立表示如上述  $R^{c4}$  所述之任一者；

$o3$  及  $p3$  表示 0 至 3 之整數；

$L^{c1}$  表示二價  $C_1$  至  $C_6$  烷二基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$  或其組合。



其中， $R^{c18}$ 、 $R^{c19}$  及  $R^{c20}$  於每次出現時獨立表示如上述  $R^{c4}$  所述之任一者；

$q3$ 、 $r3$  及  $s3$  表示 0 至 3 之整數；

$L^{c2}$  表示單鍵、 $C_1$  至  $C_6$  烷二基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$  或其組合。

式(C1)至式(C8)及式(C1-1)中，烷基、脂環烴基、芳族烷氧基及烷二基包含與上述實例相同者

烷醯基之實例包含乙醯基、2-甲基乙醯基、2,2-二甲基乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基及 2,2-二甲基丙醯基。

式(C1)表示之胺之具體實例包含 1-萘基胺、2-萘基胺、苯胺、二異丙基苯胺、2-, 3-或 4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、三乙基胺、三甲基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、十三基胺、甲基二丁基胺、甲基二戊基胺、甲基二己基胺、甲基二環己基胺、甲基二庚基胺、甲基二辛基胺、甲基二壬基胺、甲基二癸基胺、乙基二丁基胺、乙基二戊基胺、乙基二己基胺、乙基二庚基胺、乙基二辛基胺、乙基二壬基胺、乙基二癸基胺、二環己基甲基胺、參[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺、伸乙基二胺、四伸甲基二胺、六伸甲基二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷及 4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷。

其等之中，較佳為二異丙基苯胺，特別地更佳為 2,6-二異丙基苯胺作為鹼性化合物(C)而包含於本阻劑組成物中。

式(C2)表示之化合物之具體實例包含，舉例而言，哌啶。

式(C3)表示之化合物之具體實例包含，舉例而言，嗎啉。

式(C4)表示之化合物之具體實例包含，舉例而言，哌

啖，揭示於專利文獻 JP H11-52575A 之具有六氫吡啶骨架之受阻胺化合物。

式(C5)表示之化合物之具體實例包含，舉例而言，2,2'-伸甲基雙苯胺。

式(C6)表示之化合物之具體實例包含，舉例而言，咪唑及 4-甲基咪唑。

式(C7)表示之化合物之具體實例包含，舉例而言，吡啶及 4-甲基吡啶。

式(C8)表示之化合物之具體實例包含，舉例而言，1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,2-二(2-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-二(4-吡啶氧基)乙烷、二(2-吡啶基)酮、4,4'-二吡啶基硫化物，4,4'-二吡啶基二硫化物，2,2'-二吡啶基胺、2,2'-二皮考基(picoly)胺及聯吡啶。

銨鹽之實例包含氫氧化四甲基銨、氫氧化四異丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化 3-(三氟甲基)苯基三甲基銨、水楊酸四正丁基銨與膽鹼。

以阻劑組成物之總固體比例計之，鹼性化合物(C)之比例較佳為 0.01 至 5 重量%，更較佳為 0.01 至 3 重量%，以及再較佳為 0.01 至 1 重量%。

<其他成分(後文中可稱為「其他成分(F)」)>

根據需要，阻劑組成物亦可包含少量之各種添加劑如增感劑、溶解抑制劑、界面活性劑、安定劑與染料。

### <製備阻劑組成物>

本發明之阻劑組成物可藉由混合樹脂(A1)、樹脂(A2)及酸產生劑(II)，及鹼性化合物(C)、溶劑(E)、酸產生劑(B)及視需要之其他成份(F)所製備。混合的順序沒有特別限制。混合可以任意順序實施。混合溫度，取決於樹脂種類與樹脂於溶劑(E)的溶解度，可調整合適溫度於 10 至 40°C 範圍內。混合時間，取決於混合溫度，可調整合適時間於 0.5 至 24 小時範圍內。混合工具沒有特別限制。可適用攪拌混合。

混合上述成分後，本阻劑組成物可經由具有約 0.003 至 0.2  $\mu\text{m}$  孔徑的過濾器將混合物過濾而製備。

### <阻劑圖案的製造方法>

本發明之阻劑圖案的製造方法包含下述步驟：

- (1)施用本發明之阻劑組成物至基材；
- (2)乾燥所施用之組成物以形成組成物層；
- (3)曝光該組成物層；
- (4)加熱該經曝光之組成物層；以及
- (5)顯影該經加熱之組成物層。

施用阻劑組成物至基材通常可經由使用阻劑施用裝置進行，例如已知於半導體微製程技術領域的旋塗器。

乾燥所施用之組成物層，舉例而言，可使用加熱裝置例如熱板(所謂「預烤」)、減壓裝置或其組合而進行。因此，溶劑由阻劑組成物蒸發且形成溶劑經移除之組成物層。加熱裝置或減壓裝置之條件可取決於所使用之溶劑種

類而調整。此情形之溫度通常在 50 至 200°C 之範圍內。此外，壓力通常在 1 至  $1.0 \times 10^5$  Pa 之範圍內。

所得組成物層通常使用曝光裝置或液體浸潤式曝光裝置曝光。曝光通常透過對應於所需圖案之遮罩進行。可使用各種類型之曝光光源，例如以紫外線雷射例如 KrF 準分子雷射(波長：248 nm)、ArF 準分子雷射(波長：193 nm)、F2 準分子雷射(波長：157 nm)照射，或以得自固態雷射光源之遠紫外線波長轉換之雷射光(YAG 或半導體雷射等)或真空紫外線諧波雷射光等照射等。又，曝光裝置可為放射電子束或極短紫外線(EUV)者。

曝光後，使組成物層進行加熱處理(所謂「曝光後烘烤」)以促進脫保護反應。熱處理可使用如熱板之加熱裝置進行。加熱溫度通常在 50 至 200°C 之範圍內，較佳為 70 至 150°C 之範圍內。

加熱處理後，通常以鹼性顯影溶液且使用顯影裝置使組成物層顯影。此處之顯影意指將組成物層於熱處理後以鹼性溶液接觸。因此，組成物層之經曝光部份溶解於鹼性溶液中並移除，而組成物之未曝光部分則保留於基材上，因而產生阻劑圖案。於此，關於鹼性顯影液，可使用此領域中所用之各種類型鹼性水溶液。其實例包括氫氧化四甲基銨與氫氧化(2-羥乙基)三甲銨(一般名稱：膽鹼)之水溶液。

顯影後，較佳以超純水潤洗基材與圖案且移除任何殘留於其上之水。

## <應用>

本發明之阻劑組成物有用於作為例如應用 ArF、KrF 等之準分子雷射微影法的阻劑組成物，以及用於電子束(EB)曝光微影法及極短紫外光(EUV)曝光微影法，以及液體浸潤曝光微影法之阻劑組成物。

本發明之阻劑組成物可使用於半導體微製程以及液晶、電路板之熱印刷頭的製造等，以及其他光製造方法，其可適合使用於廣範圍的應用。

## 實施例

本發明將藉由實施例更具體說明，但該等實施例不侷限本發明範疇。

除非另行指明，實施例及比較例中所有用於表現比例或量的百分比或份係根據重量。

化合物之結構係藉由質譜儀測定(LC: Agilent 製，1100 型，質譜: Agilent 製，LC/MSD 型或 LC/MSD TOF 型)。

重量平均分子量係使用聚苯乙烯作為標準品，藉由凝膠滲透層析所測量的值。

裝置: HLC-8120GPC 型(Tosoh Co., Ltd.)

管柱: TSKgel Multipore HXL-Mx3+保護管柱(Tosoh Co., Ltd.)

洗提液: 四氫呋喃

流速: 1.0mL/min

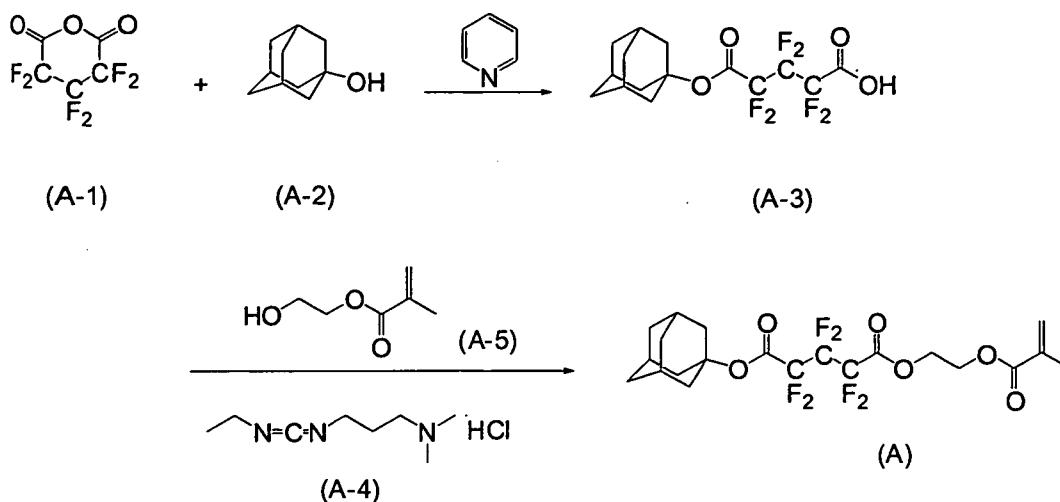
偵測裝置: RI 偵測器

管柱溫度: 40°C

注射量：100  $\mu$ L

用於計算分子量之標準材料：標準聚苯乙烯 (Tosoh Co., Ltd.)

合成實施例 1：式(A)表示之化合物之合成



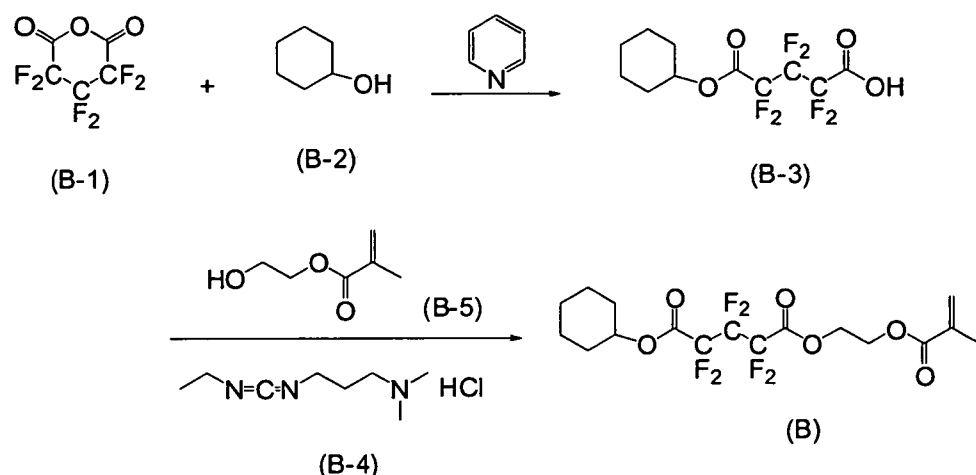
混合 9.60 份之化合物(A-2)、38.40 份之四氫吡喃及 5.99 份之吡啶，且在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所得混合物冷卻至 0°C。維持在相同的溫度的同時，歷時 1 小時添加 14.00 份之化合物(A-1)至此混合物。之後提升該混合物之溫度至約 10°C，在相同的溫度攪拌該混合物 1 小時。在包含化合物(A-3)之所得產物中，添加 14.51 份之(A-4)之化合物，1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽，及 8.20 份之(A-5)之化合物，且在 23°C 攪拌 3 小時。添加 271.95 份之乙酸乙酯及 16.57 份之 5%鹽酸溶液至該所得混合物中，在 23°C 攪拌該混合物 30 分鐘。使所得溶液靜置後，分離且回收有機層。至回收之有機層，添加 63.64 份之飽和碳酸氫鈉，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 2 次。添加



67.99 份之離子交換水至該經潤洗之有機層，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並以水潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 5 次。濃縮所得有機層，至該所得濃縮物，添加 107.71 份之乙酸乙酯，攪拌至完全溶解該濃縮物，及以滴加形式添加 64.26 份之正庚烷至此。添加後，在 23°C 攪拌所得混合物 30 分鐘，及過濾，得到 15.11 份之化合物(A)。

MS(質譜)：486.2(分子離子峰)

合成實施例 2：式(B)表示之化合物之合成

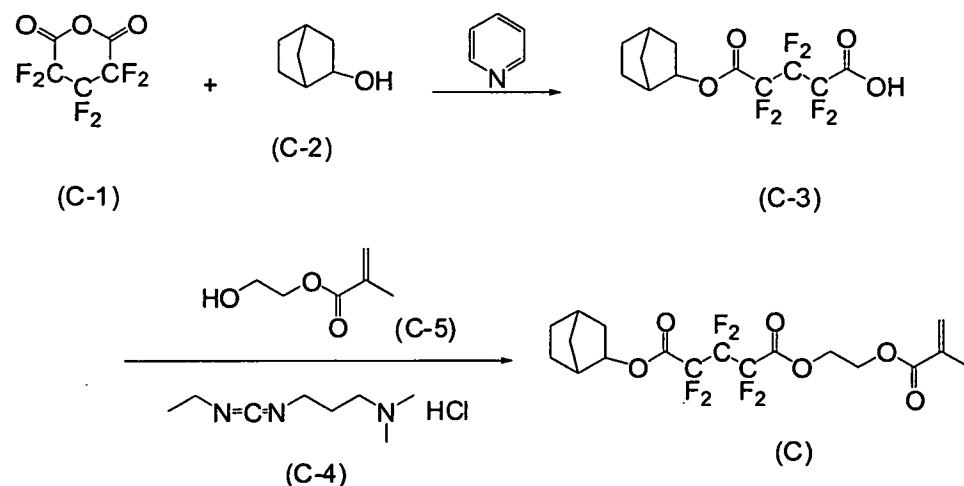


混合 6.32 份之化合物(B-2)、30.00 份之四氫吡喃及 5.99 份之吡啶，且在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所得混合物冷卻至 0°C。至此混合物，維持在相同的溫度的同時，歷時 1 小時添加 14.00 份之化合物(B-1)。之後提升該混合物之溫度至約 10°C，在相同的溫度攪拌該混合物 1 小時。在包含化合物(B-3)之所得產物中，添加 14.51 份之(B-4)之化合物，1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽，及 8.20 份之(B-5)之化合物，且在 23°C 攪拌 3 小時。添加 270.00 份之乙酸乙酯及 16.57 份之 5% 之鹽酸溶液至該所得

混合物中，在 23°C 攪拌該混合物 30 分鐘。使所得溶液靜置後，分離且回收有機層。添加 65.00 份之飽和碳酸氫鈉至回收之有機層，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 2 次。添加 65.00 份之離子交換水至該經潤洗之有機層中，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並以水潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 5 次。濃縮所得有機層，以管柱分離該所得濃縮物（條件；固定相：Merck 製矽膠 60-200 篩孔，展開溶劑：正庚烷/乙酸乙酯），得到 9.90 份之化合物(B)。

MS(質譜)：434.1(分子離子峰)

合成實施例 3：式(C)表示之化合物之合成

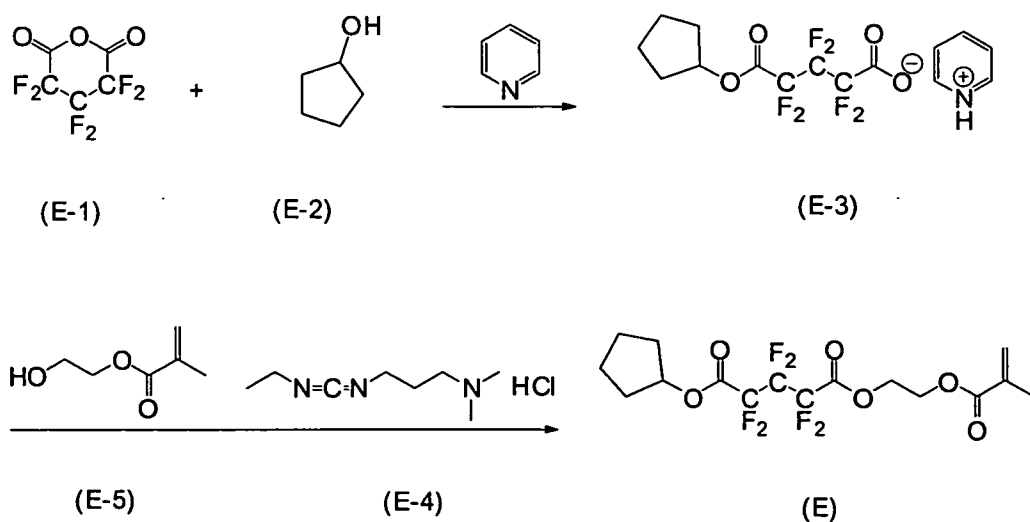


混合 7.08 份之化合物(C-2)、30.00 份之四氫呋喃及 5.99 份之吡啶，且在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所得混合物冷卻至 0°C。維持在相同的溫度的同時，歷時 1 小時添加 14.00 份之化合物(C-1)至此混合物中。之後提升該混合物之溫度至約 10°C，在相同的溫度攪拌該混合物 1 小時。在包含化合物(C-3)之所得產物中，添加 14.51 份之(C-4)之化合物，

1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽，及 8.20 份之(C-5)之化合物，且在 23°C 攪拌 3 小時。添加 270.00 份之乙酸乙酯及 16.57 份之 5% 之鹽酸溶液至該所得混合物中，在 23°C 攪拌該混合物 30 分鐘。使所得溶液靜置後，分離且回收有機層。添加 65.00 份之飽和碳酸氫鈉至回收之有機層，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 2 次。添加 65.00 份之離子交換水至該經潤洗之有機層中，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並以水潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 5 次。濃縮所得有機層，以管柱分離該所得濃縮物(條件；固定相：Merck 製矽膠 60-200 篩孔，展開溶劑：正庚烷/乙酸乙酯)，得到 10.24 份之化合物(C)。

MS(質譜)：446.1(分子離子峰)

合成實施例 4：式(E)表示之化合物之合成

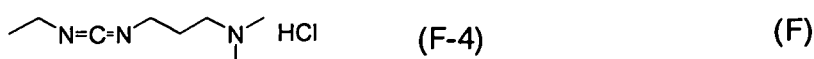
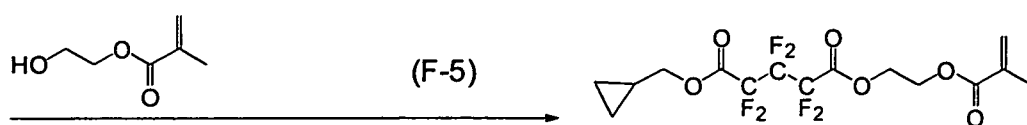
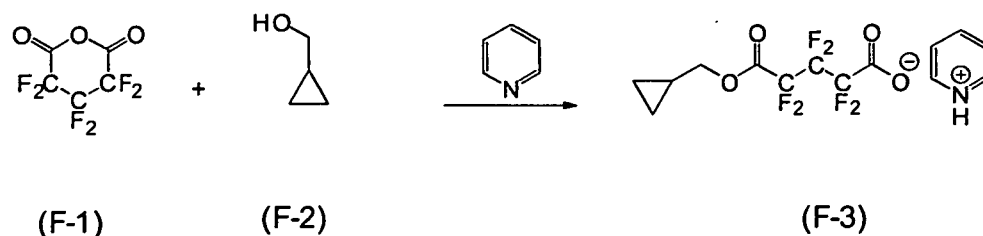


混合 25 份之化合物(E-1)及 25 份之四氫吡喃，且在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所得混合物冷卻至 0°C。維持在相同的溫度的同時歷時 1 小時添加 10.2 份之化合物(E-2)、11.2

份之吡啶及 30 份之四氫呋喃至此混合物之後提升該混合物之溫度至約 25°C 在相同的溫度攪拌該混合物 1 小時。添加 200 份之乙酸乙酯及 50 份之離子交換水至該所得反應物，攪拌後，分離以回收有機層。濃縮所得有機層，添加 500 份之正庚烷至此濃縮物以取得溶液，且攪拌及過濾溶液，得到 40.18 份之化合物(E-3)。饋料 35.21 份之化合物(E-3)、160 份之四氫呋喃、22.8 份之化合物(E-5)及 8.3 份之吡啶，且在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所得混合物冷卻至 0°C。添加 33.6 份之(E-4)之化合物、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽、及 140 份之氯仿至該所得混合物，且在 23°C 攪拌 18 小時。添加 850 份之正庚烷及 77 份之 5%之鹽酸溶液至此反應物溶液，在 23°C 攪拌該混合物 30 分鐘。使所得溶液靜置後，分離且回收有機層。添加 61 份之 10%碳酸鉀至回收之有機層，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 2 次。添加 230 份之離子交換水至該經潤洗之有機層，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並以水潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 5 次。濃縮所得有機層，得到 31.5 份之化合物(E)。

MS(質譜): 420.1(分子離子峰)

合成實施例 5: 式(F)表示之化合物之合成



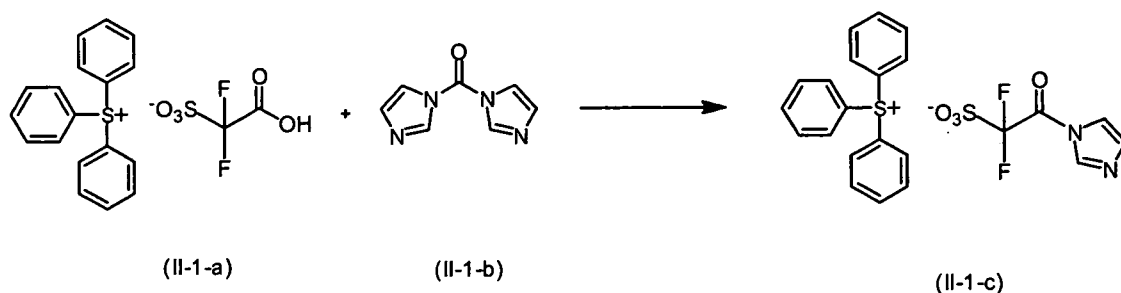
混合 25.00 份之化合物(F-1)及 25.00 份之四氫吡喃，且在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所得混合物冷卻至 0°C。維持在相同的溫度的同時歷時 1 小時添加 8.50 份之化合物(F-2)，25.00 份之四氫吡喃及 11.2 份之吡啶之混合物至此混合物。之後提升該混合物之溫度至約 25°C 在相同的溫度攪拌該混合物 1 小時。添加 190 份之乙酸乙酯及 50 份之離子交換水至該所得反應物後，分離以回收有機層。濃縮所得有機層。添加 150.0 份之正庚烷至該所得濃縮物，且攪拌所得混合物，並且移除上清液。濃縮該所得混合物，得到 28.7 份之化合物(F-3)。

混合 19.80 份之化合物(F-3)、90.0 份之四氫吡喃、10.3 份之化合物(F-5)及 5.0 份之吡啶，且在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所得混合物冷卻至 0°C。添加 15.2 份之化合物(F-4)，1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽至此混合物，且在 23°C 攪拌 18 小時。添加 450.0 份之正庚烷及 47.0 份之 5%之鹽酸溶液至該所得混合物中，在 23°C 攪拌該混合物 30 分鐘。使所得溶液靜置後，分離且回收有

機層。添加 37.0 份之 10% 碳酸鉀至回收之有機層，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 2 次。添加 120.0 份之離子交換水至該經潤洗之有機層，且在 23°C 攪拌所得溶液 30 分鐘，使其靜置後，分離並以水潤洗該有機層。該等潤洗操作重複 5 次。濃縮所得有機層至所得濃縮物，得到 20.1 份之化合物(F)。

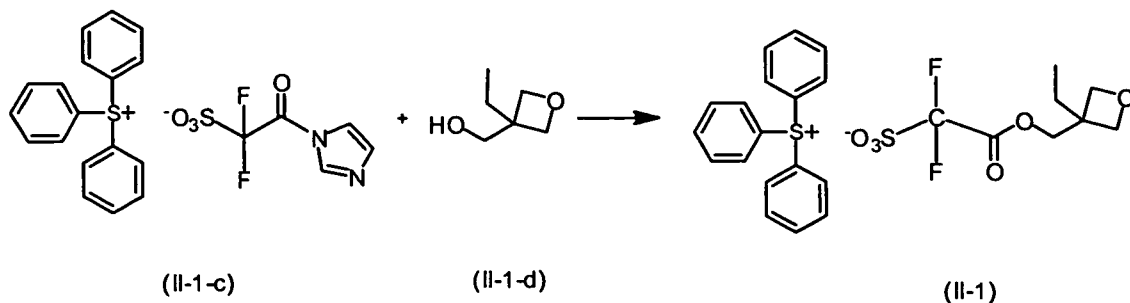
MS(質譜)：406.1(分子離子峰)

合成實施例 6：式(II-1)表示之鹽之合成



式(II-1-a)表示之鹽係藉由揭示於 JP2008-127367A 之方法合成。

饋料 10.00 份之式(II-1-a)表示之化合物、50.00 份之乙腈及 4.44 份之式(II-1-b)表示之化合物(商標名：羰基咪唑，Tokyo Chemical Industry Co., LTD)，且在 80°C 攪拌 30 分鐘。之後，冷卻該所得反應物至 23°C，及過濾，因而製得 59.48 份之式(II-1-c)表示之鹽。

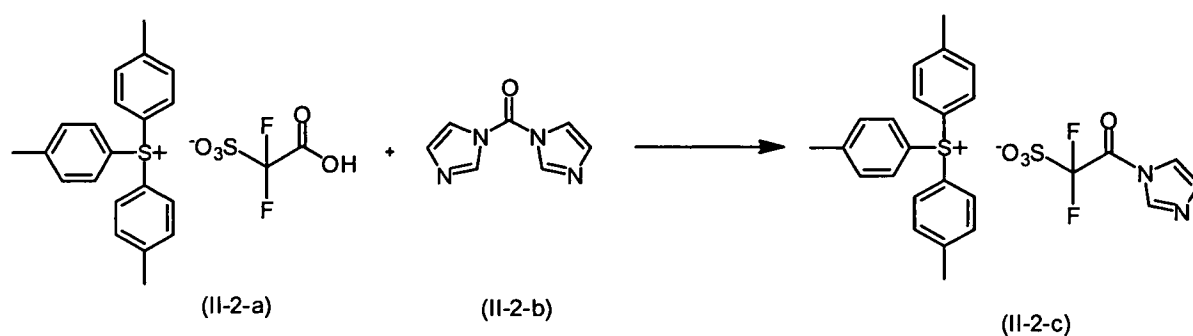


饋料 59.48 份之式(II-1-c)表示之鹽及 2.57 份之式(II-1-d)表示之化合物(商標名:3-乙基-氧雜環丁烷甲醇, Tokyo Chemical Industry Co., LTD), 在 23°C 攪拌 1 小時, 及過濾。濃縮該所得濾液, 饋料 100 份之氯仿及 30 份之離子交換水至此濃縮物, 攪拌 30 分鐘, 且分離以取得有機層。重複此以水潤洗的操作 3 次。濃縮所得有機層以取得濃縮物, 因而製得 8.73 份之式(II-1)表示之鹽。

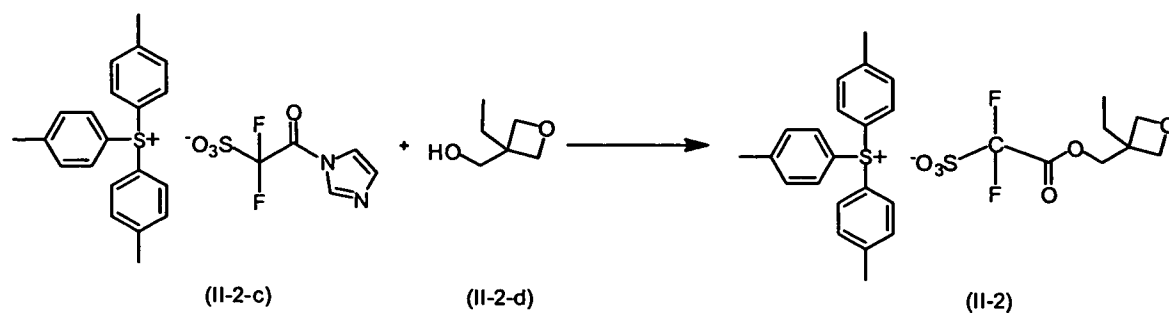
MS(ESI(+)) 譜) :  $M^+$  263.1

MS(ESI(-)) 譜) :  $M^-$  273.0

合成實施例 7 : 式(II-2)表示之鹽之合成



饋料 10.96 份之式(II-2-a)表示之鹽、50.00 份之乙腈及 4.44 份之式(II-2-b)表示之化合物(商標名:羰基二咪唑, Tokyo Chemical Industry Co., LTD), 且在 80°C 攪拌 30 分鐘。之後, 冷卻該所得反應物至 23°C, 及過濾, 因而製得 60.54 份之式(II-2-c)表示之鹽。



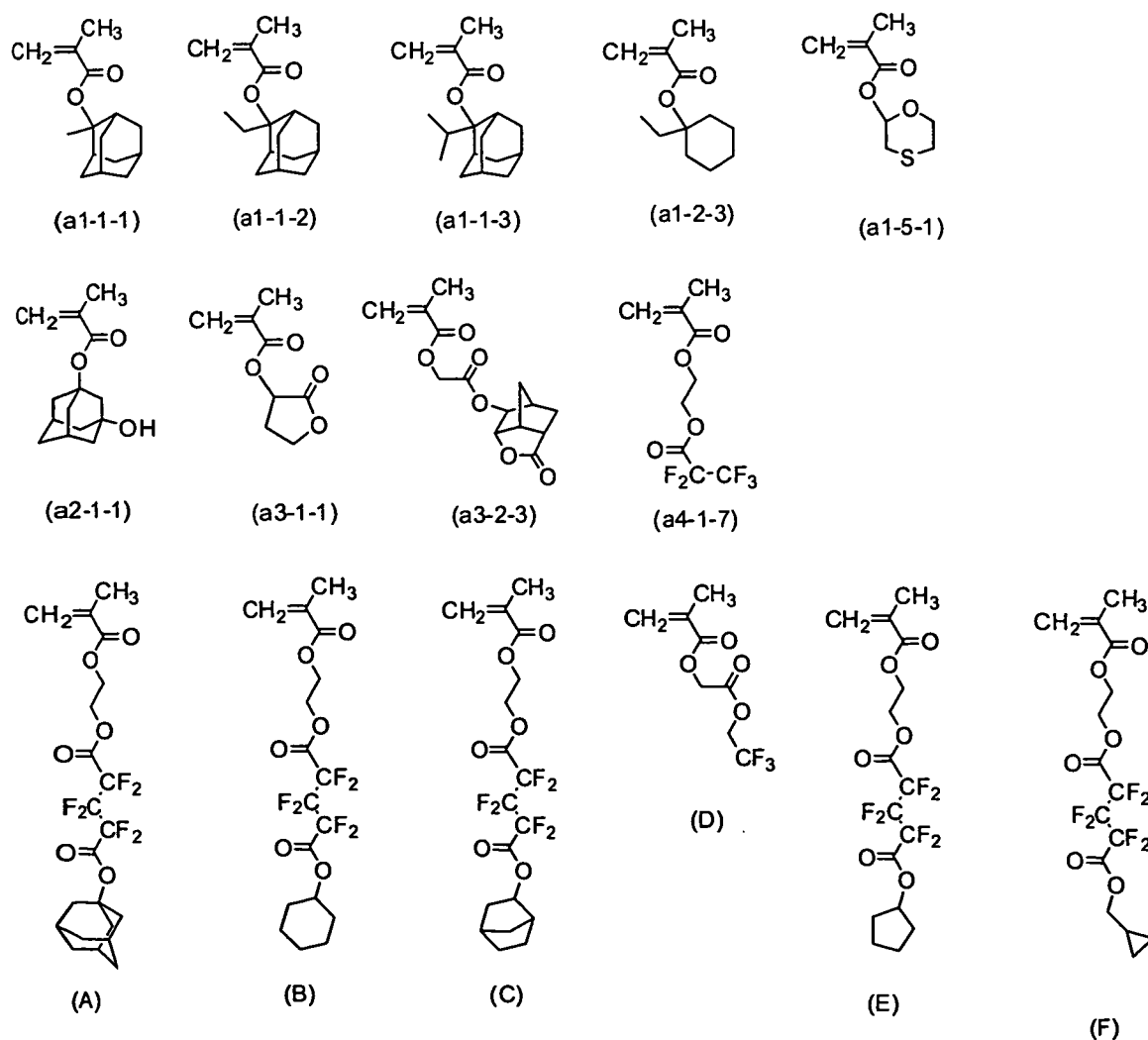
饋料 60.54 份之式(II-2-c)表示之鹽及 2.57 份之式(II-2-d)表示之化合物(商標名:3-乙基-氧雜環丁烷甲醇、Aldrich Corporation), 在 23°C 攪拌 1 小時, 及過濾。濃縮該所得濾液, 饋料 100 份之氯仿及 30 份之離子交換水至此濃縮物, 攪拌 30 分鐘, 且分離以取得有機層。重複此以水潤洗的操作 3 次。濃縮所得有機層以取得濃縮物, 因而製得 8.92 份之式(II-2)表示之鹽。

MS(ESI(+))譜) :  $M^+$  305.1

MS(ESI(-))譜) :  $M^-$  273.0

樹脂之合成實施例

使用於樹脂合成之單體係下述者。

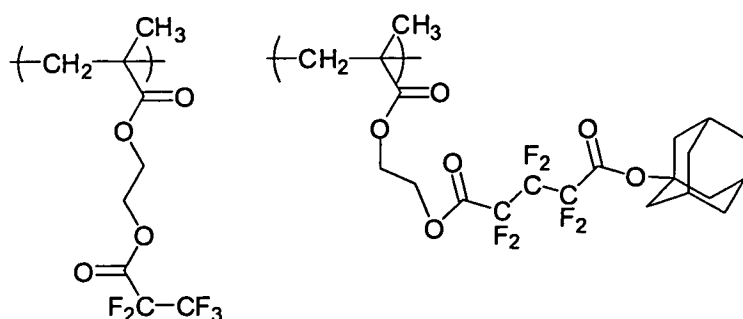




該等單體稱為「單體(a1-1-1)」至「單體(F)」。

### 合成實施例 8：樹脂 A1-1 之合成

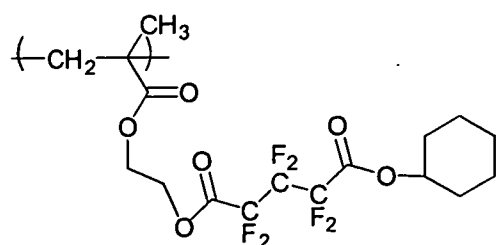
單體(a4-1-7)及單體(A)係以單體(a4-1-7)：單體(A)=90：10 之莫耳比混合在一起，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 0.7 莫耳%及 2.1 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以取得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應之混合物倒入至大量的甲醇/水混合溶劑以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，及將溶液倒入甲醇/水混合物之混合溶劑以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作二次，得到 82%產率之具有重量平均分子量約 17000 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 A1-1。



### 合成實施例 9：樹脂 A1-2 之合成

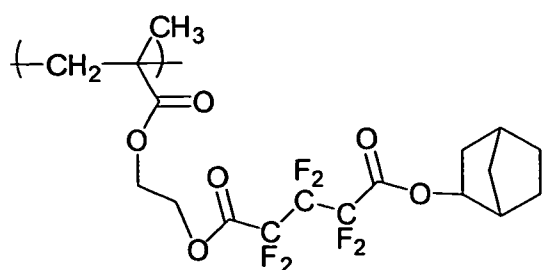
使用單體(B)，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 0.7 莫耳%及 2.1 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以取得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應之混合物倒入至大量的

甲醇/水混合溶劑以沉澱樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噁烷以獲得溶液，及將溶液倒入甲醇/水混合物之混合溶劑以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作二次，得到 85% 產率之具有重量平均分子量約 20000 的聚合物。此聚合物具有衍生自下列式之單體之結構單元，稱為樹脂 A1-2。



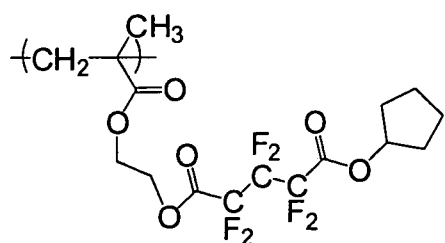
#### 合成實施例 10：樹脂 A1-3 之合成

使用單體(C)，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噁烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 0.7 莫耳%及 2.1 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以取得溶液，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應之混合物倒入至大量的甲醇/水混合溶劑以沉澱樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噁烷以獲得溶液，及將溶液倒入甲醇/水混合物之混合溶劑以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作二次，得到 83% 產率之具有重量平均分子量約 19000 的聚合物。此聚合物具有衍生自下列式之單體之結構單元，稱為樹脂 A1-3。



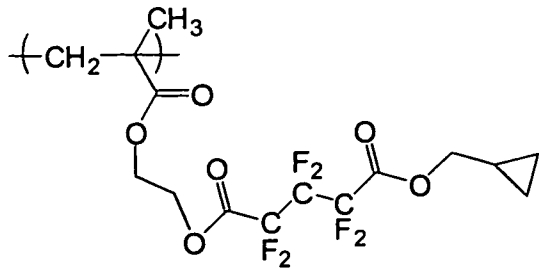
### 合成實施例 11：樹脂 A1-4 之合成

使用單體(E)，且添加相當於單體總量為 1.2 倍重量的二噶烷以獲得溶液。以相對於單體全量為 4.5 莫耳%的量添加偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以取得溶液，且所得混合物於 60°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應之混合物倒入至大量的正庚烷以沉澱樹脂。過濾所得樹脂，得到 89%產率之具有重量平均分子量約 26000 的聚合物。此聚合物具有衍生自下列式之單體之結構單元，稱為樹脂 A1-4。



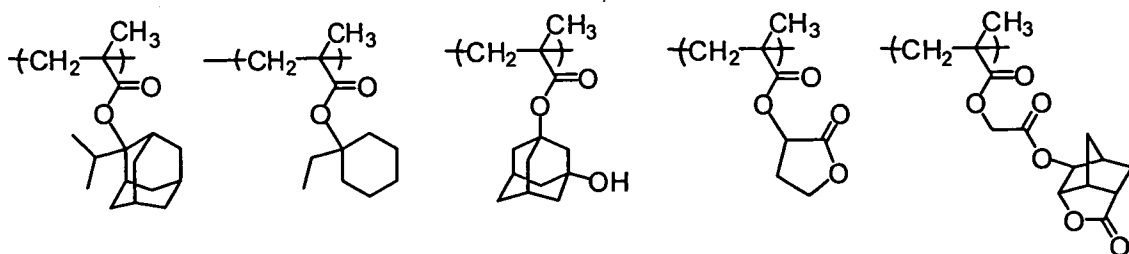
### 合成實施例 12：樹脂 A1-5 之合成

使用單體(F)，且添加相當於單體總量為 1.2 倍重量的二噶烷以獲得溶液。以相對於單體全量為 4.5 莫耳%的量添加偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以取得溶液，且所得混合物於 60°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應之混合物倒入至大量的正庚烷以沉澱樹脂。過濾所得樹脂，得到 90%產率之具有重量平均分子量約 39000 的聚合物。此聚合物具有衍生自下列式之單體之結構單元，稱為樹脂 A1-5。



### 合成實施例 13：樹脂 A2-1 之合成

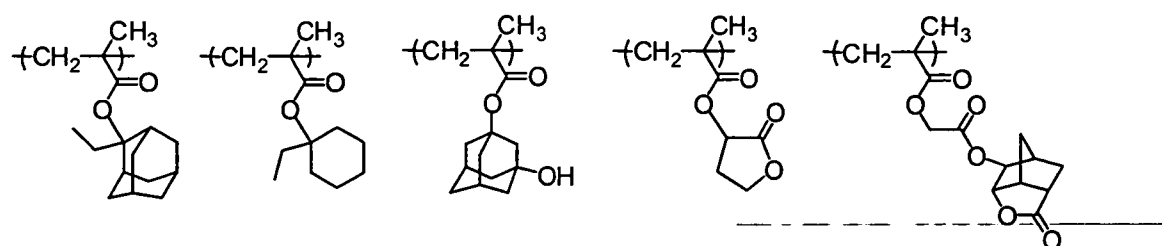
單體(a1-1-3)，單體(a1-2-3)，單體(a2-1-1)，單體(a3-1-1)及單體(a3-2-3)係以莫耳比 30：14：6：20：30 饋料，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噁烷以獲得溶液。於其中分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且所得混合物於 73°C 加熱約 5 小時。之後，將溶液倒入至大量甲醇與離子交換水(4：1)之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噁烷以獲得溶液，及將溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作兩次以純化，得到 65%產率之具有重量平均分子量約 8100 的共聚物。此共聚物具有衍生自下列化學式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-1。



### 合成實施例 14：樹脂 A2-2 之合成

單體(a1-1-2)，單體(a1-2-3)，單體(a2-1-1)，單體(a3-1-1)及單體(a3-2-3)係以莫耳比 30：14：6：20：30

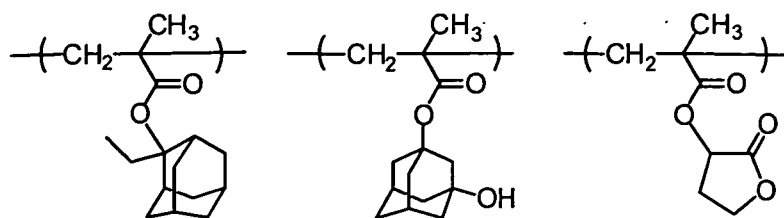
饋料，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。於其中分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且所得混合物於 73°C 加熱約 5 小時。之後，將溶液倒入至大量甲醇與離子交換水(4:1)之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，及將溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作兩次以純化，得到 68% 產率之具有重量平均分子量約 7800 的共聚物。此共聚物具有衍生自下列化學式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-2。



#### 合成實施例 15：樹脂 A2-3 之合成

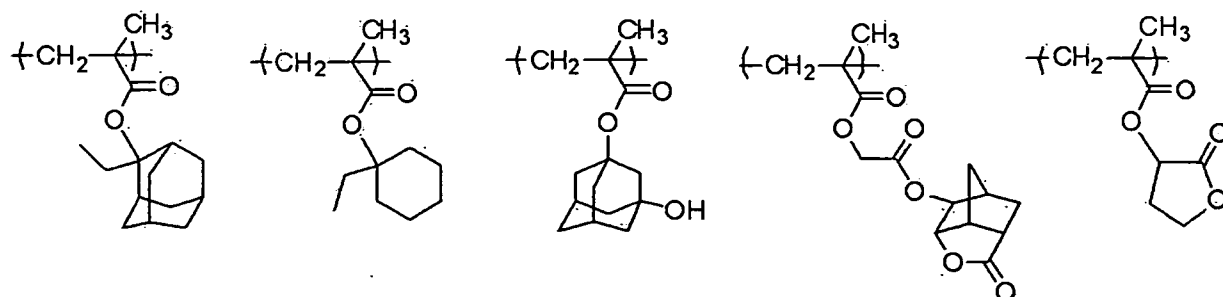
單體(a1-1-2)，單體(a2-1-1)及單體(a3-1-1)係以 50:25:25 之莫耳比一起混合。且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷。於其中分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且在 80°C 加熱所得混合物約 8 小時。之後，將溶液倒入至大量甲醇與離子交換水(4:1)之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，及將溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作三次以純化，得到 60% 產率之具有重量平均分子量約 9200 的共聚

物。此共聚物具有衍生自下列化學式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-3。



#### 合成實施例 16：樹脂 A2-4 之合成

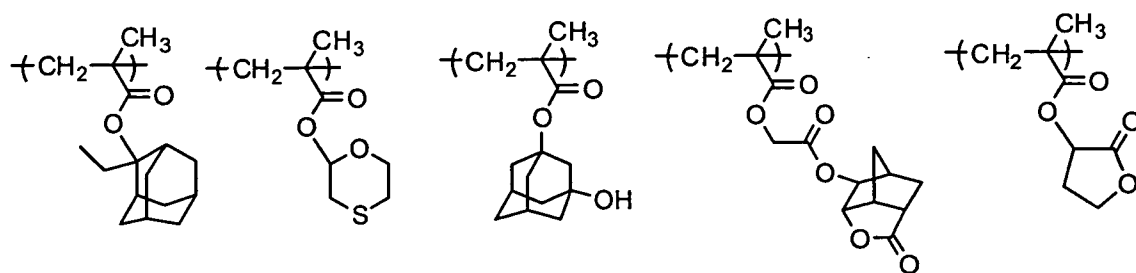
單體(a1-1-2)，單體(a1-2-3)，單體(a2-1-1)，單體(a3-2-3)及單體(a3-1-1)係以莫耳比 30：14：6：20：30 饋料，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噁烷以獲得溶液。於其中分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將溶液倒入至大量甲醇與離子交換水(4：1)之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噁烷以獲得溶液，及將溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作兩次以純化，得到 78%產率之具有重量平均分子量約 7200 的共聚物。此共聚物具有衍生自下列化學式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-4。



#### 合成實施例 17：樹脂 A2-5 之合成

單體(a1-1-2)，單體(a1-5-1)，單體(a2-1-1)，單體

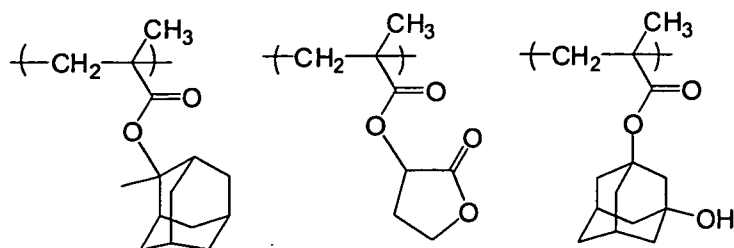
(a3-2-3)及單體(a3-1-1)係以莫耳比 30 : 14 : 6 : 20 : 30 饋料，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。於其中分別以相對於單體全量為 1 莫耳%及 3 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將溶液倒入至大量甲醇與離子交換水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，及將溶液倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作兩次以純化，得到 78%產率之具有重量平均分子量約 7200 的共聚物。此共聚物具有衍生自下列化學式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-5。



#### 合成實施例 18：樹脂 X1 之合成

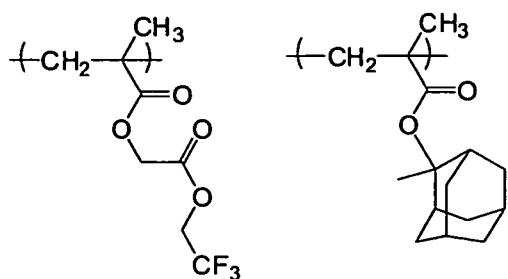
單體(a1-1-1)，單體(a3-1-1)及單體(a2-1-1)係以 35 : 45 : 20 之莫耳比一起混合，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 1.0 莫耳%及 3.0 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以取得溶液且所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，及將溶液倒入至大量

甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。重複此操作 2 次以純化，得到 75% 產率之具有重量平均分子量約 7000 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 X1。



#### 合成實施例 19：樹脂 X2 之合成

單體(D)及單體(a1-1-1)係以 80：20 之莫耳比一起混合，且添加相當於單體總量為 1.5 倍重量的二噶烷以獲得溶液。分別以相對於單體全量為 0.5 莫耳%及 1.5 莫耳%的量添加偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑以獲得溶液，且所得混合物於 70°C 加熱約 5 小時。之後，將所得反應混合物倒入至大量甲醇與水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。將所得樹脂溶解於另外的二噶烷以獲得溶液，且將所得溶液倒入至大量甲醇與離子交換水之混合物以沉澱樹脂。過濾所得樹脂。該等操作重複二次，得到 70% 產率之具有重量平均分子量約 28000 的共聚物。此共聚物具有衍生自下式之結構單元，稱為樹脂 X2。





(製備阻劑組成物)

阻劑組成物係藉由列示於表 1 之各成分混合與溶解後，經由具有  $0.2\ \mu\text{m}$  孔徑的氟樹脂過濾器過濾而製備。

[表 1]

(單位：份)

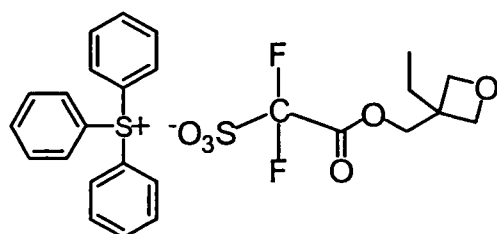
實施例	樹脂	酸產生劑	鹼性化合物	PB/PEB °C/°C
1	A1-1/A2-2=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
2	A1-2/A2-1=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	95/85
3	A1-2/A2-2=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
4	A1-2/A2-3=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
5	A1-3/A2-2=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
6	A1-2/A2-2=0.7/10	II=1.4	C1=0.07	110/105
7	A1-2/X1=0.3/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
8	A1-2/X1=0.3/10	II/B2/B3=0.5/0.5/0.1	C1=0.07	110/105
9	A1-2/A2-4=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
10	A1-2/A2-5=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
11	A1-4/A2-5=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
12	A1-5/A2-5=0.7/10	II1/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
13	A1-2/A2-5=0.7/10	II2/B1=0.7/0.7	C1=0.07	110/105
比較例				
1	X2/X1=0.3/10	B2/B3=1.0/0.1	C1=0.07	110/105

<樹脂>

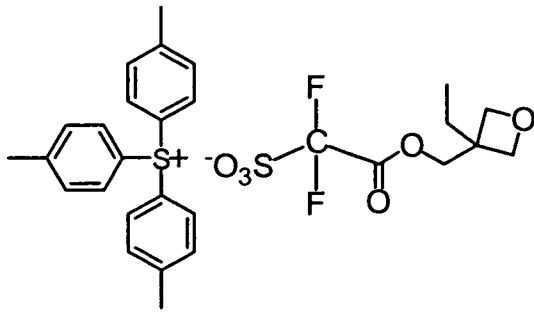
該等合成實施例製備之樹脂

<酸產生劑>

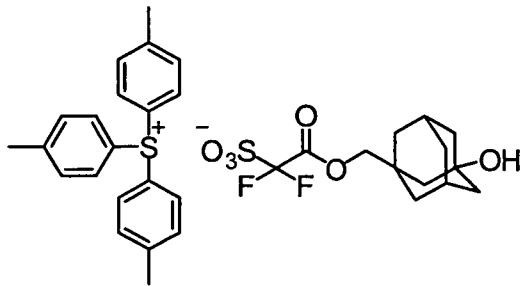
II1：式(II-1)表示之鹽



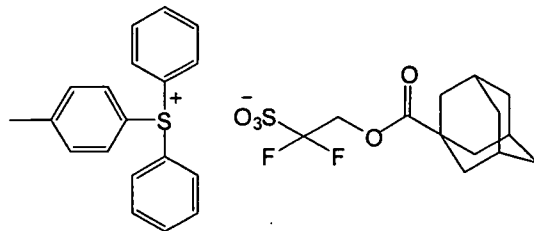
II2：式(II-2)表示之鹽



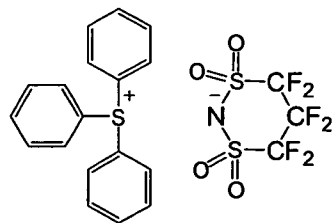
B1：依據揭示於 JP2010-152341A 之實例之方法製備



B2：依據揭示於 W02008/99869 及 JP2010-26478A 之實例之方法製備



B3：依據揭示於 JP2005-221721A 之實例之方法製備



<鹼性化合物：淬滅劑>

C1：2,6-二異丙基苯胺(由 Tokyo Chemical Industry Co., LTD 取得)

<阻劑組成物之溶劑 >

丙二醇單甲基醚乙酸酯 265 份

丙二醇單甲基醚	20 份
2-庚酮	20 份
$\gamma$ -丁內酯	3.5 份

(製造阻劑圖案)

用於有機抗反射膜之組成物(“ARC-29”，得自 Nissan Chemical Co., Ltd.)係施用至 12-吋矽晶圓且於 205°C 烘烤 60 秒以於各晶圓上形成 78nm 厚之有機抗反射膜。

然後將上述阻劑組成物藉由旋塗施用於其上以使乾燥(亦即預烤)後所得組成物層厚度變成 110nm。

然後所得晶圓於表 1 之「PB」欄所規定的溫度於直接熱板上預烤 60 秒以形成組成物層。

使用 ArF 準分子雷射步進器，經由步進式變化曝光量，進行浸潤微影法(“XT: 1900Gi”得自 ASML Ltd. : NA=1.35, 3/42 Annular, X-Y deflection)，曝光線及間隔圖案於已形成有組成物層於其上之晶圓。使用超純水作為浸潤媒介。

曝光後，以表 1 之「PEB」欄的溫度進行曝光後烘烤 60 秒。

然後，以 2.38 重量%氫氧化四甲基銨水溶液進行浸置式顯影(puddle development)60 秒以獲得阻劑圖案。

有效敏感度係以各阻劑膜於 50nm 線與間隔之圖案顯影為 1:1 之曝光量表示。

(圖案崩壞(PCM)評估)

使用光罩形成 1:1 線及間隔圖案，以高於該有效敏

感度之曝光量製備阻劑圖案，及藉由電子掃描式顯微鏡觀察所得線圖案。

當該線寬度小於 40 nm 時該圖案因為崩壞或分層消失而無法觀察時評估為「○」，及

當該線寬度為於 40 nm 或更多時該圖案因為崩壞或分層消失而無法觀察時評估為「×」。

表 2 顯示其結果。該括號數值意指溶解之阻劑圖案的最小線寬度(nm)。

(缺陷評估)

藉由旋塗將各個上述阻劑組成物施用至 12 吋矽晶圓致使該所得膜厚成為 150nm。

然後所得晶圓於表 1 之「PB」欄所規定的溫度於直接熱板上預烤 60 秒以形成組成物層。

使用顯影裝置(ACT-12, Tokyo electron Co.Ltd.)以水潤洗因而所得之具有所製備之組成物層之晶圓 60 秒。

之後，使用缺陷檢查裝置(KLA-2360, KLA-Tencor Co. Ltd.)計算缺陷數量。

表 2 顯示其結果。

[表 2]

實施例	PCM	缺陷
1	○(37)	130
2	○(37)	160
3	○(36)	210
4	○(37)	290
5	○(36)	190
6	○(34)	240
7	○(37)	330
8	○(38)	420
9	○(35)	180
10	○(34)	160
11	○(35)	240
12	○(35)	280
13	○(33)	130
比較例 1	×(40)	720

依據本發明之樹脂及阻劑組成物，其可達到滿足的較少圖案崩壞及缺陷。因此，本發明之阻劑組成物可使用於半導體微製程。

**【圖式簡單說明】**

無

**【主要元件符號說明】**

無

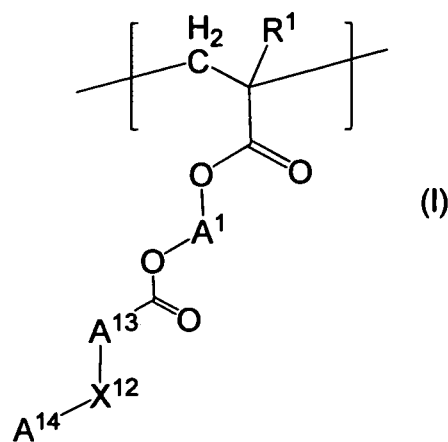
## 七、申請專利範圍：

## 1. 一種阻劑組成物，包括

樹脂，其具有式(I)表示之結構單元；

樹脂，其為不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉由酸的作用變成可溶於鹼性水溶液且不包含式(I)表示之結構單元；以及

式(II)表示之酸產生劑，



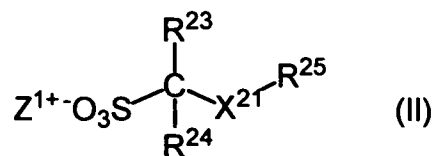
其中，R<sup>1</sup>表示氫原子或甲基；

A<sup>1</sup>表示 C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub> 烷二基；

A<sup>13</sup>表示視需要具有一個或多個鹵素原子之 C<sub>1</sub>至 C<sub>18</sub> 二價脂族烴基；

X<sup>12</sup>表示 \*-CO-O- 或 \*-O-CO-，\*表示鍵結至 A<sup>13</sup>；

A<sup>14</sup>表示視需要具有一個或多個鹵素原子之 C<sub>3</sub>至 C<sub>12</sub> 脂族烴基；其包含脂環烴基；



其中，R<sup>23</sup>及 R<sup>24</sup>獨立表示氟原子或 C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub> 全氟烷基；

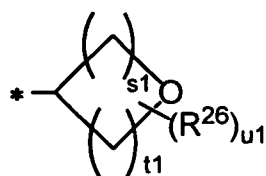
X<sup>21</sup>表示 C<sub>1</sub>至 C<sub>17</sub> 二價飽和烴基，該二價飽和烴基所

含之一個或多個氫原子可經氟原子置換，而且該二價飽和烴基所含之一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 可經 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換；

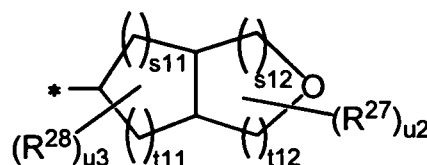
$\text{R}^{25}$  表示具有環醚結構之基團；以及

$\text{Z}^{1+}$  表示有機陽離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式 (I) 中之  $\text{A}^1$  係伸乙基。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式 (I) 中之  $\text{A}^{13}$  係  $\text{C}_1$  至  $\text{C}_6$  全氟烷二基。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式 (I) 中之  $\text{X}^{12}$  係  $^*\text{-CO-O-}$ ，\* 表示鍵結至  $\text{A}^{13}$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式 (I) 中之  $\text{A}^{14}$  係環丙基甲基、環戊基、環己基、降莖基或金剛烷基。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式 (II) 中之  $\text{R}^{25}$  係式 (IIA) 或式 (IIE) 表示之基。



(IIA)



(IIE)

其中， $s_1$  表示 1 至 4 之整數，

$t_1$  表示 0 至 2 之整數，

限制條件為  $s_1 + t_1$  表示 1 至 4 之整數；

$s_{11}$  表示 1 至 4 之整數，

$t_{11}$  表示 0 至 2 之整數；

s12 表示 1 至 4 之整數，

t12 表示 0 至 2 之整數，

限制條件為  $s12 + t12$  表示 0 至 4 之整數；

$R^{26}$  於每次出現時表示  $C_1$  至  $C_{12}$  飽和烴基、 $C_6$  至  $C_{18}$  芳族烴基、或兩個  $R^{26}$  鍵結在一起以形成環，而且該飽和烴基及芳族烴基所含之一個或多個氫原子可經  $C_1$  至  $C_6$  烷基或硝基置換，而且該飽和烴基及環所含之一個或多個  $-CH_2-$  可經  $-O-$  置換；

u1 表示 0 至 8 之整數；

$R^{27}$  及  $R^{28}$  於每次出現時獨立表示羥基、鹵素原子、 $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、 $C_1$  至  $C_6$  羥基烷基、 $C_2$  至  $C_7$  醯基、 $C_2$  至  $C_7$  醯氧基或  $C_2$  至  $C_7$  醯基胺基、或兩個  $R^{27}$  及  $R^{28}$  可鍵結在一起以形成單鍵或環；

u2 及 u3 獨立表示 0 至 16 之整數；

\*表示鍵結至  $X^{21}$ 。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其復包括溶劑。
8. 一種製造阻劑圖案之方法，包括下列步驟：
  - (1) 施用如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物至基材；
  - (2) 乾燥所施用之組成物以形成組成物層；
  - (3) 曝光該組成物層；
  - (4) 加熱該經曝光之組成物層；以及
  - (5) 顯影該經加熱之組成物層。