



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111330 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099124726

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : C07C309/17 (2006.01)

C07D307/93 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/27 日本

2009-174792

(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) ; 吉田勳 YOSHIDA, ISAO (JP) ; 山口訓史 YAMAGUCHI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

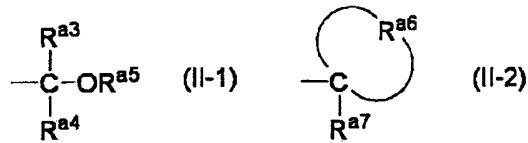
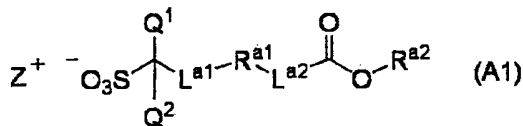
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 87 頁

(54)名稱

化學增幅型光阻組成物及其所用之鹽

(57)摘要

本發明的課題為提供解像度及光罩誤差增強因數(mask error enhancement factor)優異的化學增幅型光阻組成物。本發明的解決手段為若在光阻組成物中使用式(A1)所示之鹽當作酸產生劑，則可達成上述目的[式(A1)中，Z⁺表示有機陽離子；Q¹及Q²表示氟原子或全氟烷基；R^{a1}表示2價環式的脂肪族烴基等；R^{a2}係式(II-1)或式(II-2)所示的脫離基；式(II-1)及式(II-2)中，R^{a3}及R^{a4}表示氫原子或脂肪族烴基；R^{a5}表示脂肪族烴基；R^{a6}表示2價脂肪族烴基；R^{a7}表示脂肪族烴基]。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201111330 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099124726

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : C07C309/17 (2006.01)

C07D307/93 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/27 日本

2009-174792

(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) ; 吉田勳 YOSHIDA, ISAO (JP) ; 山口訓史 YAMAGUCHI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

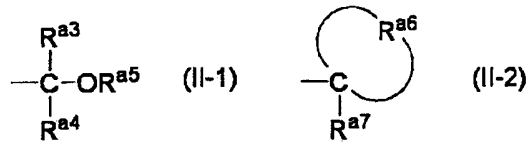
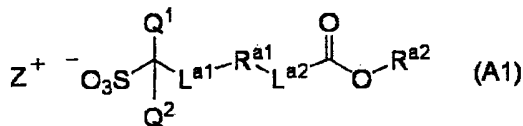
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 87 頁

(54)名稱

化學增幅型光阻組成物及其所用之鹽

(57)摘要

本發明的課題為提供解像度及光罩誤差增強因數(mask error enhancement factor)優異的化學增幅型光阻組成物。本發明的解決手段為若在光阻組成物中使用式(A1)所示之鹽當作酸產生劑，則可達成上述目的[式(A1)中，Z⁺表示有機陽離子；Q¹及Q²表示氟原子或全氟烷基；R^{a1}表示2價環式的脂肪族烴基等；R^{a2}係式(II-1)或式(II-2)所示的脫離基；式(II-1)及式(II-2)中，R^{a3}及R^{a4}表示氫原子或脂肪族烴基；R^{a5}表示脂肪族烴基；R^{a6}表示2價脂肪族烴基；R^{a7}表示脂肪族烴基]。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於化學增幅型光阻組成物及其所用之鹽。

【先前技術】

於半導體領域中不斷地要求更微細的加工，光阻的曝光光源係往短波長化進展。然而，短波長化係導致曝光強度的降低。爲了消除此問題，已開發出利用酸產生劑的化學增幅型光阻組成物。藉由光照射而由酸產生劑所產生的酸當作觸媒作用，由於促進可溶化反應(正型的情況)及硬化反應(負型的情況)，故化學增幅型光阻組成物可實現高感度。作爲如此的酸產生劑，例如已知三苯基銻 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽等(專利文獻 1 的實施例)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2004-4561 號公報

【發明內容】

發明所欲解決的問題

於化學增幅型光阻組成物中，要求高的解像度及良好的光罩誤差增強因數(mask error enhancement factor)。本發明係著眼於如此的情事而完成者，其目的在於提供解像度及光罩誤差增強因數優異的化學增幅型光阻組成物。

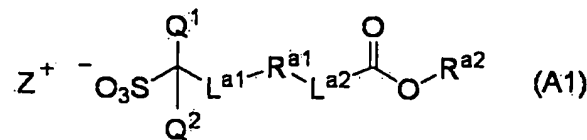
解決問題的手段

本發明者們重複專心致力的檢討，結果發現若以新穎的鹽當作酸產生劑而在光阻組成物中使用，則可達成上述目的。

本發明包含以下的發明。

[1]一種式(A1)所示之鹽，

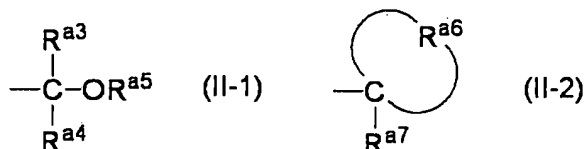
【化1】



[式(A1)中，Z⁺表示有機陽離子；Q¹及Q²各自獨立地表示氟原子或直鏈狀或支鏈狀的C₁₋₆全氟烷基；L^{a1}表示-(CH₂)_{m1}-；m1表示1~6的整數；前述-(CH₂)_{m1}-的亞甲基係可經氧原子(-O-)或羰基(-CO-)取代；前述-(CH₂)_{m1}-的氫原子係可經直鏈狀或支鏈狀的C₁₋₄脂肪族烴基取代；L^{a2}表示單鍵、-O-(CH₂)_{L1}-或-CO-O-(CH₂)_{L1}-；L1表示1~6的整數；前述-(CH₂)_{L1}-的亞甲基係可經氧原子或羰基取代；前述-(CH₂)_{L1}-的氫原子係可經直鏈狀或支鏈狀的C₁₋₄脂肪族烴基取代；R^{a1}表示2價環式的C₄₋₃₆脂肪族烴基或2價C₆₋₁₈芳香族烴基；前述2價環式的脂肪族烴基或前述芳香族烴基的氫原子係可經鹵素原子、直鏈狀、支鏈狀或環式的C₁₋₁₂脂肪族烴基、C₇₋₂₁芳烷基、環氧丙氧基、或C₂₋₄醯基取代；前述2價環式的脂肪族烴基之氫原子係可經

C₆₋₂₀ 芳香族烴基取代；前述直鏈狀、支鏈狀或環式的脂肪族烴基、或前述芳烴基的亞甲基係可經氧原子或羰基取代；R^{a2} 係式 (II-1) 或式 (II-2) 所示的脫離基，

【化2】

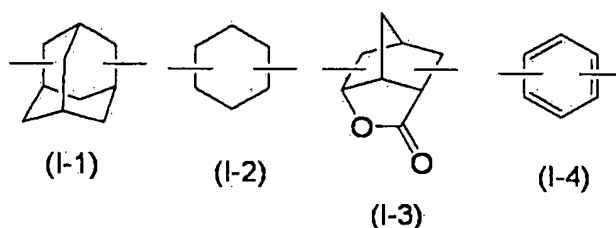


[式 (II-1) 中，R^{a3} 及 R^{a4} 各自獨立地表示氫原子、或直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₁₂ 脂肪族烴基；R^{a5} 表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C₁₋₂₄ 脂肪族烴基；

式 (II-2) 中，R^{a6} 表示 2 價 C₂₋₂₄ 脂肪族烴基；R^{a7} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₁₂ 脂肪族烴基]。

[2] 如 [1] 記載之鹽，其中 R^{a1} 係以式 (I-1)、式 (I-2)、式 (I-3) 或式 (I-4) 中任一者表示。

【化3】

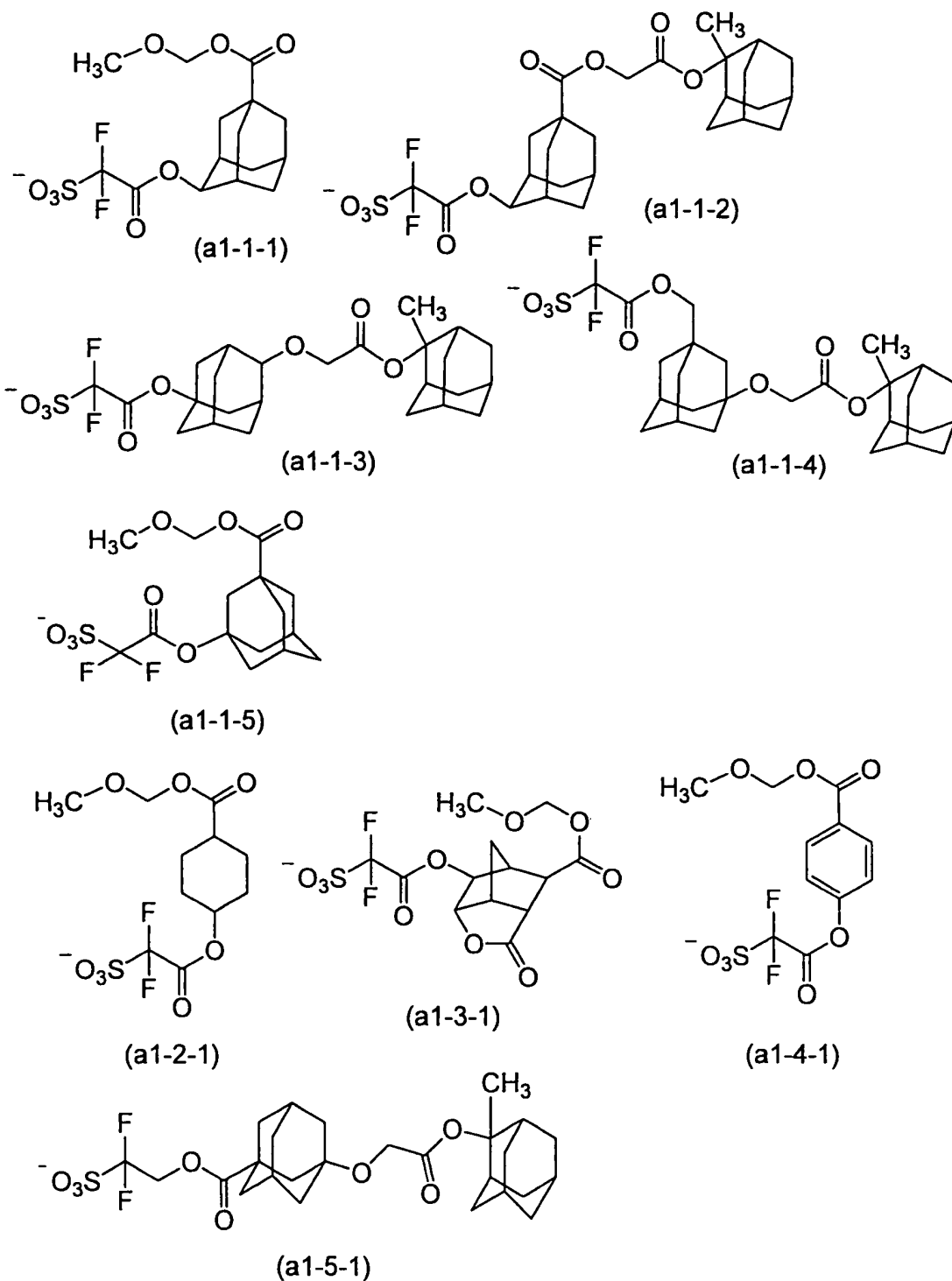


[3] 如 [1] 或 [2] 記載之鹽，其中 L^{a1} 係 -CO-O- 或 -CO-O-(CH₂)_{k1}-，k₁ 係 1~4 的整數。

[4] 如 [1]~[3] 中任一項記載之鹽，其含有式 (a1-1-1)

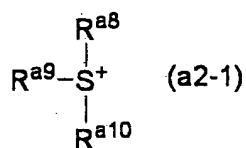
、式 (a1-1-2)、式 (a1-1-3)、式 (a1-1-4)、式 (a1-1-5)、式 (a1-2-1)、式 (a1-3-1)、式 (a1-4-1) 或式 (a1-5-1) 所示的陰離子。

【化4】



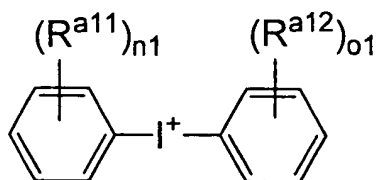
[5]如[1]~[4]中任一項記載之鹽，其中 Z^+ 係以式(a2-1)或式(a2-2)表示，

【化5】



[式(a2-1)中， $R^{a8} \sim R^{a10}$ 各自獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-30} 脂肪族烴基、或 C_{6-18} 芳香族烴基；前述脂肪族烴基或前述芳香族烴基的氫原子係可經鹵素原子、羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基、環氧丙氧基或 C_{2-4} 醯基取代；前述脂肪族烴基的氫原子係可經 C_{6-18} 芳香族烴基取代；前述芳香族烴基係可經直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-36} 脂肪族烴基取代]，

【化6】

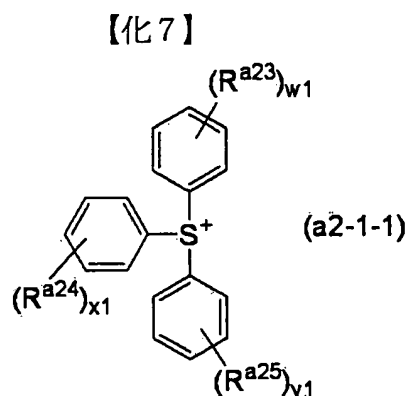


(a2-2)

[式(a2-2)中， R^{a11} 及 R^{a12} 各自獨立地表示羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷

氧基， n_1 及 o_1 各自獨立地表示 0 或 1；惟 n_1 或 o_1 為 0 時，意指各自的取代基不存在]。

[6]如[5]記載之鹽，其中 Z^+ 係以式(a2-1-1)表示，



[式(a2-1-1)中， $R^{a23} \sim R^{a25}$ 各自獨立地表示羥基、鹵素原子、直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-36} 脂肪族烴基、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基；前述脂肪族烴基的氫原子係可經鹵素原子、羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基、 C_{6-12} 芳香族烴基、環氧丙氧基或 C_{2-4} 醯基取代； $w_1 \sim y_1$ 各自獨立地表示 0~3 的整數；惟 $w_1 \sim y_1$ 的任一者為 0 時，各自意指 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 的任一者不存在，當 $w_1 \sim y_1$ 的任一者為 2 以上時，各自係複數的 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 之任一者可互相相同或不同]。

[7]一種酸產生劑，其含有[1]~[6]中任一項記載之鹽。

[8]一種光阻組成物，其含有[1]~[6]中任一項記載之鹽及藉由酸的作用成為鹼可溶之樹脂。

[9]如[8]記載之光阻組成物，其更含有鹼性化合物。

發明的效果

若使用式(A1)所示之鹽，則可比以往還進一步提高化學增幅型光阻組成物的解像度及光罩誤差增強因數。

【實施方式】

實施發明的形態

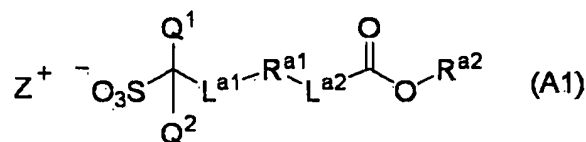
< 鹽(A1) >

茲說明本發明的式(A1)所示之鹽。再者，於本說明書中，將式(A1)所示之鹽簡稱為「鹽(A1)」。其它化學式所示的鹽、化合物、單體及基亦同樣地簡稱。又，本說明書的化學式亦包含立體異構。本說明書中的「 C_{x-y} 脂肪族烴基」表示碳數為 x 以上 y 以下的脂肪族烴基。但是此碳數中不含脂肪族烴基所具有的取代基(例如芳香族烴基或醯基等)之碳數。脂肪族烴基以外的基之「 C_{x-y} 」亦具有同樣的意思。又，本說明書中的「亞甲基經氧原子等取代的脂肪族烴基」等係意指「表觀上，視為脂肪族烴基的亞甲基經氧原子等取代的基」，而不意指「實際上，在合成脂肪族烴基後，亞甲基經氧原子等取代而得之基」等。「氫原子經脂環式烴基等取代之脂肪族烴基」等的表現亦具有同樣的意思。

本發明的鹽(A1)係在脂肪族烴的環或芳香環(R^{a1})上之取代基末端具有經 R^{a2} 所保護的羧基($-COOR^{a2}$)。此經保護的羧基若與酸接觸，則 R^{a2} 脫離而形成游離羧基($-COOH$)

。若以如此的本發明之鹽(A1)當作酸產生劑而使用於化學增幅型光阻組成物，則在光阻膜的曝光部中，不僅樹脂而且酸產生劑的鹼溶解性亦升高。因此，於曝光部中，到基板附近的光阻膜下部為止，溶解性增加，顯像所致的光阻膜之脫離性係升高，改善光阻圖型的下端拖尾形狀。結果，提高光阻組成物的解像度及光罩誤差增強因數。以下對於鹽(A1)的構造，即對於式(A1)依順序說明。

【化8】



式(A1)中， Q^1 及 Q^2 各自獨立地表示氟原子或 C_{1-6} 全氟烷基。作為 Q^1 及 Q^2 的 C_{1-6} 全氟烷基，例如可舉出全氟甲基、全氟乙基、全氟正丙基、全氟異丙基、全氟正丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟正戊基、全氟正己基等。作為 Q^1 及 Q^2 ，較佳為全氟甲基及氟原子，更佳為氟原子。

式(A1)中， $L^{\text{a}1}$ 係 $-(\text{CH}_2)_{m1}-$ ， $m1$ 係1~6的整數。 $L^{\text{a}1}$ 的亞甲基鏈係可具有直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 脂肪族烴基當作側鏈。又， $L^{\text{a}1}$ 係亞甲基亦可經氧原子或羰基取代。為了顯示鍵結方向，若亦記載 $R^{\text{a}1}$ 而說明，則 $L^{\text{a}1}$ 較佳為 $-\text{CO}-\text{O}-R^{\text{a}1}$ 或 $-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{R}^{\text{a}1}$ (前述式中， $k1$ 表示1~4的整數，較佳表示1或2)，更佳為 $-\text{CO}-\text{O}-R^{\text{a}1}$ 。

式(A1)中的 L^{a2} ，爲了顯示鍵結方向，若亦記載 R^{a1} 而說明，則係單鍵、 $R^{a1}-O-(CH_2)_{L1}-$ 或 $R^{a1}-CO-O-(CH_2)_{L1}-$ ， $L1$ 係 1~6 的整數。 L^{a1} 中所含有的亞甲基鏈係可具有直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 脂肪族烴基當作側鏈。又， L^{a1} 中所含有的亞甲基亦可經氧原子或羰基取代。 L^{a2} 較佳爲單鍵或 $R^{a1}-O-(CH_2)_{j1}-$ (前述式中 $j1$ 表示 1 或 2)，較佳爲單鍵。

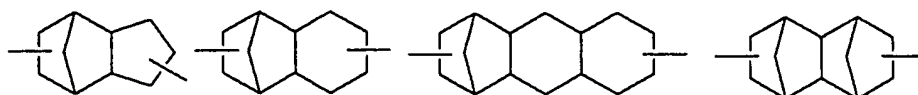
式(A1)中， R^{a1} 表示 2 價環式的 C_{4-36} 脂肪族烴基或 2 價 C_{6-18} 芳香族烴基，較佳表示 2 價環式的 C_{4-36} 脂肪族烴基。 R^{a1} 的環式脂肪族烴基或芳香族烴基係可具有鹵素原子、直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-12} 脂肪族烴基、 C_{6-20} 芳香族烴基、 C_{7-21} 芳烷基、環氧丙氧基或 C_{2-4} 醯基當作取代基。又， R^{a1} 中所含有的亞甲基亦可經氧原子或羰基取代。

作爲 R^{a1} 的取代基之鹵素原子，例如可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，較佳爲氟原子及氯原子。作爲取代基的脂肪族烴基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基及十二基等的鏈狀脂肪族烴基；以及環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、原冰片基、金剛烷基及異冰片基等的環式脂肪族烴基。作爲取代基的芳香族烴基，例如是苯基、聯苯基、萘基等。作爲取代基的芳烷基，例如是苯甲基、苯乙基、苯丙基、三苯甲基、萘基甲基、萘基乙基等。作爲

取代基的醯基，例如是乙醯基、丙醯基、丁醯基等。當 R^{a1} 具有複數的取代基時，彼等可互相相同或不同。

R^{a1} 之環式的脂肪族烴基係可為單環式或多環式中的任一者。作為單環式的脂肪族烴基，可舉出環烷二基(例如環戊二基、環己二基、環庚二基、環辛二基)或環烯二基(例如環戊烯二基、環己烯二基、環庚烯二基、環辛烯二基)等。作為多環式的脂肪族烴基，可舉出將縮合芳香族烴基氫化所得之基(例如氫萘二基)、橋聯環狀烴基(例如金剛烷二基、原冰片烷二基、原冰片烯二基)等。再者如下述的橋聯環(例如原冰片烷環)與單環(例如環庚烷環或環己烷環)或多環(例如十氫萘環)所縮合的形狀之基、或橋聯環彼此所縮合的形狀之基，亦包含於 R^{a1} 之環式的脂肪族烴基中。

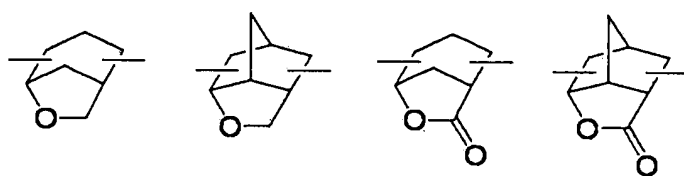
【化9】



R^{a1} 之環式的脂肪族烴基中所含有的亞甲基，係可經氧原子或羰基取代。作為亞甲基經氧原子取代之環式的脂肪族烴基(即環狀醚之基)，可舉出環氧乙烷二基(四氫呋喃二基)、嗎烷二基(四氫-2H-吡喃二基)、氧雜環庚烷二基等。作為亞甲基經羰基取代之環式的脂肪族烴基，可舉出環己酮二基、氧代原冰片烷二基、氧代金剛烷二基等。相鄰的 2 個亞甲基，作為經氧原子及羰基取代之環式的脂肪族

烴基(即內酯環的基),可舉出 2-氧代四氫呋喃二基(γ -丁內酯二基)、2-氧代四氫-2H-吡喃二基(δ -戊內酯二基)、2-氧代氧雜環庚烷二基(ϵ -己內酯二基)等。另外,作為亞甲基經氧原子或羰基取代之環式的脂肪族烴基,可舉出如以下的縮合環。

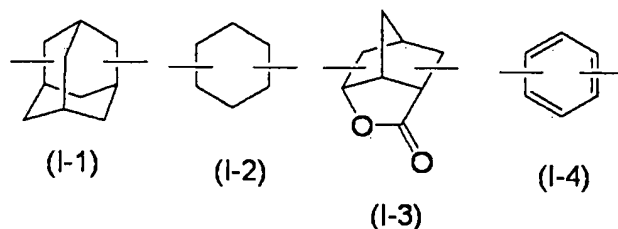
【化10】



作為 R^{a1} 的芳香族烴基,可舉出伸苯基、萘二基、菲二基、蒽二基等。

於上述 R^{a1} 之中,較佳為式(I-1)所示的金剛烷二基、式(I-2)所示的環己二基、式(I-3)所示的 5-氧代-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬二基、及式(I-4)所示的伸苯基,更佳為金剛烷二基(I-1)。

【化11】

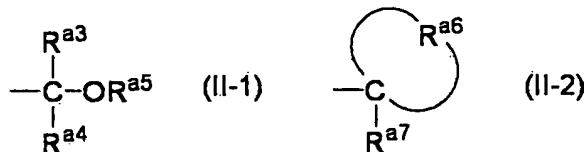


若依 L^{a1} 及 L^{a2} 的順序分配位置編號,則基(I-1)較佳為金剛烷-1,3-二基、金剛烷-1,4-二基或金剛烷-2,5-二基

，更佳為金剛烷-2,5-二基。同樣地，若依 L^{a1} 及 L^{a2} 的順序分配位置編號，則基 (I-2) 較佳為環己烷-1,4-二基，基 (I-3) 較佳為 5-氧代-4-氧雜三環 [4.2.1.0^{3,7}] 壬烷-2,9-二基，基 (I-4) 較佳為 1,4-伸苯基。

式 (A1) 中， R^{a2} 係式 (II-1) 或式 (II-2) 所示的脫離基。

【化12】



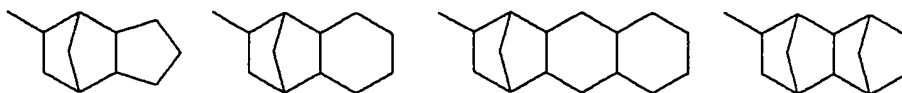
式 (II-1) 中， R^{a3} 及 R^{a4} 各自獨立地表示氫原子、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基。 R^{a3} 及 R^{a4} 的脂肪族烴基之碳數上限較佳為 6，更佳為 4。 R^{a3} 及 R^{a4} 各自獨立地較佳為氫原子、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 脂肪族烴基 (甲基、乙基、丙基、丁基)，更佳為氫原子或甲基。

式 (II-1) 中， R^{a5} 表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-24} 脂肪族烴基。作為 R^{a5} 的脂肪族烴基，可舉出作為 R^{a1} 的取代基所例示者。 R^{a5} 較佳為直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基，更佳為直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 脂肪族烴基 (甲基、乙基、丙基、丁基)，更佳為甲基或乙基。

式 (II-2) 中， R^{a6} 表示 2 價的 C_{2-24} 脂肪族烴基。即， R^{a6} 與 R^{a6} 係與所鍵結的碳原子形成環式的 C_{3-25} 脂肪族烴基。以下將此 R^{a6} 與碳原子所形成之環式的脂肪族烴基簡稱為「 R^{a6} 之環式的脂肪族烴基」。

R^{a6} 之環式的脂肪族烴基係可為單環式或多環式中任一者。於單環式的脂肪族烴基中，含有環烷基(例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基)或環烯基(例如環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、環辛烯基)等。於多環式的脂肪族烴基中，含有將縮合芳香族烴基氫化所得之基(例如氫萘基)、橋聯環狀烴基(例如金剛烷基、原冰片基)等。橋聯環狀烴基係可在其內部具有不飽和鍵(例如原冰片烯基等)。再者如下述的橋聯環(例如原冰片烷環)與單環(例如環庚烷環或環己烷環)或多環(例如十氫萘環)所縮合的形狀之基、或橋聯環彼此所縮合的形狀之基，亦包含於環式的脂肪族烴基中。 R^{a6} 之環式的脂肪族烴基較佳為金剛烷基或環己基。

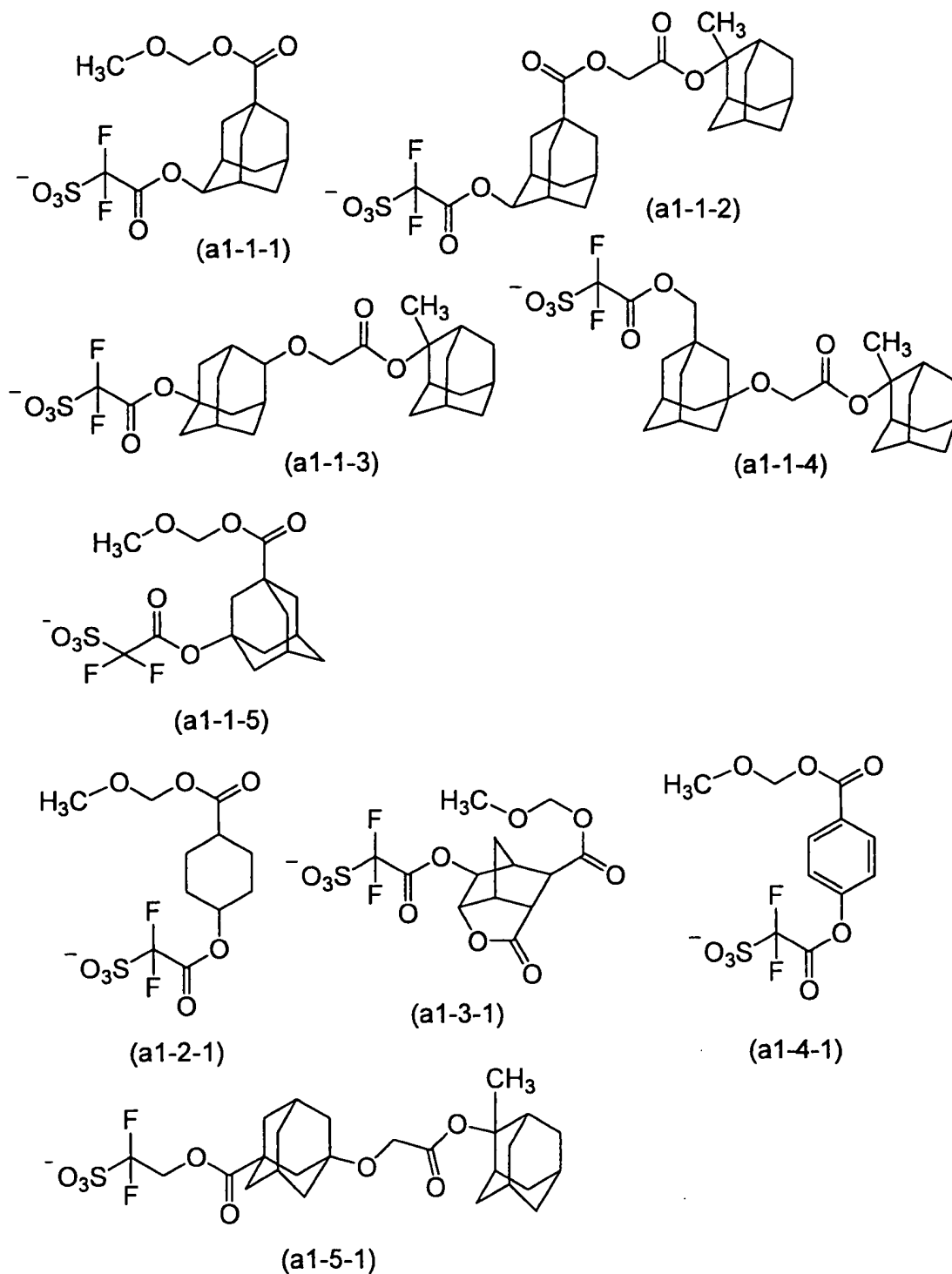
【化13】



式(II-2)中， R^{a7} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基。 R^{a7} 的碳數上限較佳為 6，更佳為 4。 R^{a7} 較佳為直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 脂肪族烴基(甲基、乙基、丙基、丁基)，較佳為甲基或乙基。

本發明之鹽(A1)較佳含有式(a1-1-1)、式(a1-1-2)、式(a1-1-3)、式(a1-1-4)、式(a1-1-5)、式(a1-2-1)、式(a1-3-1)、式(a1-4-1)或式(a1-5-1)所示的陰離子。

【化14】

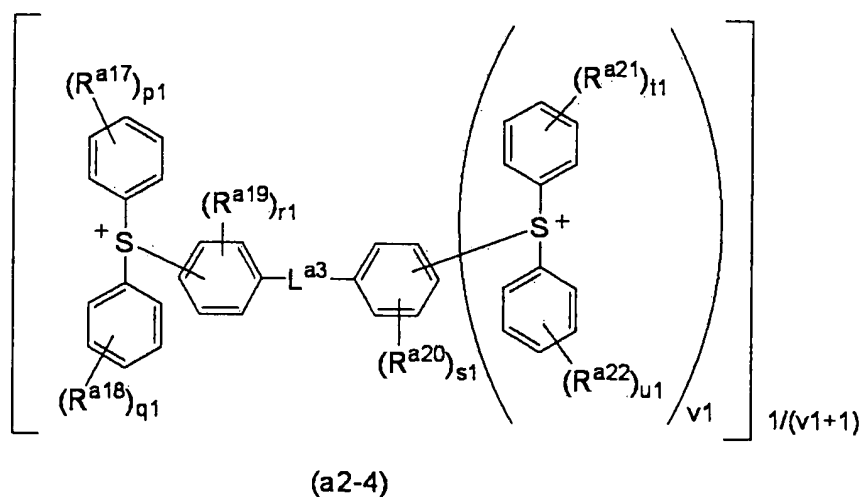
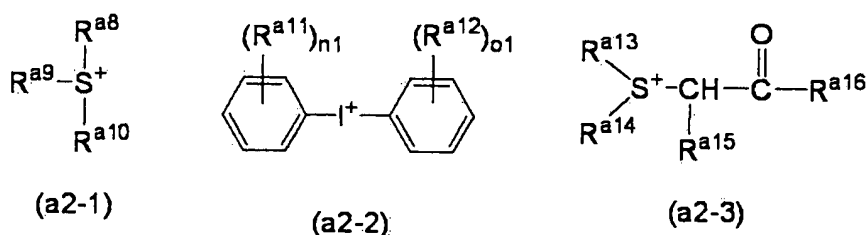


其次，說明鹽(A1)中所含有的陽離子 Z^+ 。作為 Z^+ ，可舉出通常的酸產生劑中所含有的陽離子，例如銻陽離子、碘銻陽離子、銨陽離子、苯并噻唑鎗陽離子、鎘陽離子

等。於此等之中，較佳為銦陽離子及碘鎘陽離子，更佳為芳基銦陽離子。

式(A1)中的 Z^+ 較佳為以式(a2-1)~式(a2-4)中任一者表示。

【化15】



式(a2-1)中， $R^{a8} \sim R^{a10}$ 各自獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-30} 脂肪族烴基、或 C_{6-18} 芳香族烴基；前述脂肪族烴基或前述芳香族烴基的氫原子係可經鹵素原子、羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基、環氧丙氧基或 C_{2-4} 醯基取代；前述脂肪族烴基的氫原子係可經 C_{6-18} 芳香族烴基取代；前述芳香族烴基係可經直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-36} 脂肪族烴基取代。再者，作為陽離子 Z^+ 中所含有

的脂肪族烴基、芳香族烴基、烷氧基及醯基之具體例，可舉出上述者。

式(a2-2)中， R^{a11} 及 R^{a12} 各自獨立地表示烴基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基(較佳為 C_{1-12} 烷基，更佳為 C_{1-6} 烷基)、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基(較佳為 C_{1-6} 烷氧基，更佳為甲氧基或乙氧基)， $n1$ 及 $o1$ 各自獨立地表示 0 或 1；惟 $n1$ 或 $o1$ 為 0 時，意指各自的取代基不存在。

式(a2-3)中， R^{a13} 及 R^{a14} 各自獨立地表示直鏈狀或支鏈狀 C_{1-12} 脂肪族烴基(較佳為 C_{1-12} 烷基，更佳為 C_{1-6} 烷基)、環式的 C_{3-12} 脂肪族烴基(較佳為 C_{3-12} 環烷基，更佳為 C_{3-6} 環烷基，尤佳為環庚基或環己基)。 R^{a15} 表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀 C_{1-12} 脂肪族烴基，較佳為氫原子。 R^{a16} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基(較佳為 C_{1-12} 烷基，更佳為 C_{1-6} 烷基)、 C_{3-12} 環式的脂肪族烴基(較佳為 C_{3-12} 環烷基，更佳為 C_{3-6} 環烷基)、或 C_{6-20} 芳香族烴基(較佳為苯基或萘基)。惟， R^{a16} 的芳香族烴基係可經直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-12} 脂肪族烴基、烴基、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基等取代。

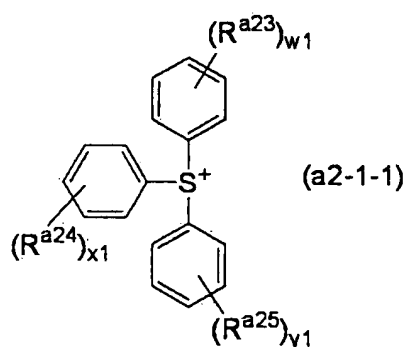
式(a2-3)中， R^{a13} 與 R^{a14} 、及 R^{a15} 與 R^{a16} 係可互相鍵結而形成 3 員環 ~ 12 員環(較佳為 3 員環 ~ 6 員環)，此等環的亞甲基亦可經氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、羰基(-CO-)取代。作為 R^{a13} 與 R^{a14} 所形成的環，例如可舉出噻烷-1-鎗環(四氫噻吩鎗環)、噻蒾-1-鎗環、1,4-噁噻蒾-4-鎗環等

。作為 R^{a15} 與 R^{a16} 所形成的環，例如可舉出氧代環庚烷環、氧代環己烷環、氧代原冰片烷環、氧代金剛烷環等。

式 (a2-4) 中， $R^{a17} \sim R^{a22}$ 各自獨立地表示羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基(較佳為 C_{1-12} 烷基，更佳為 C_{1-6} 烷基，尤佳為甲基、乙基或第三丁基)、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基(較佳為 C_{1-6} 烷氧基，更佳為甲氧基或乙氧基)。 L^{a3} 表示硫原子或氧原子。 $p1 \sim u1$ 各自獨立地表示 $0 \sim 2$ 的整數， $v1$ 表示 0 或 1 。惟， $p1 \sim v1$ 中任一者為 0 時，意指各自的取代基不存在， $p1 \sim u1$ 中任一者為 2 時，各自意指複數的 $R^{a17} \sim R^{a22}$ 之任一者可互相相同或不同。

於陽離子 (a2-1) ~ 陽離子 (a2-4) 之中，較佳為陽離子 (a2-1)，更佳為式 (a2-1-1) 所示者。

【化16】

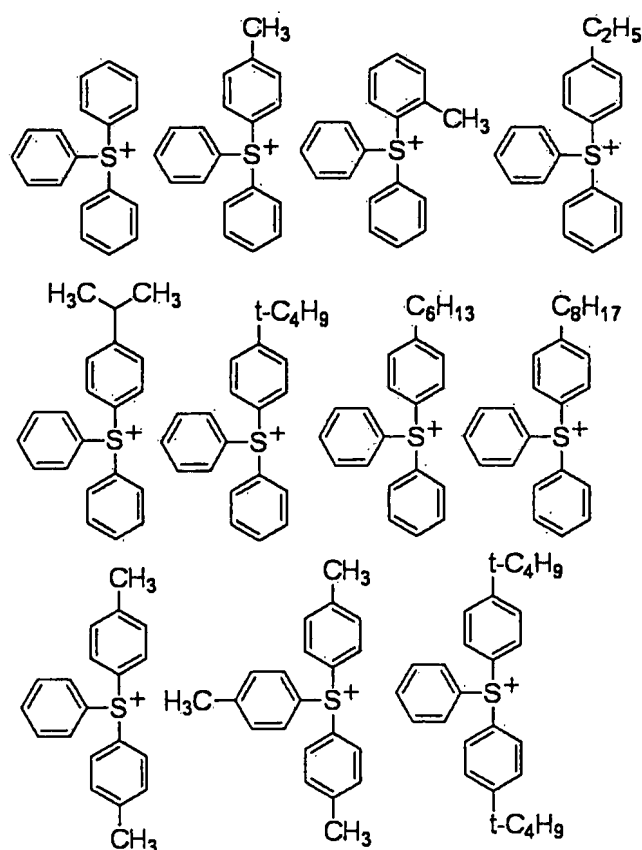


式 (a2-1-1) 中， $R^{a23} \sim R^{a25}$ 各自獨立地表示羥基、鹵素原子(較佳為氟原子)、直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-36} 脂肪族烴基(較佳為直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基，更佳為甲基、乙基、丙基(尤其異丙基)、丁基(尤其第三丁基)、戊基、己基、庚基或辛基)、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷

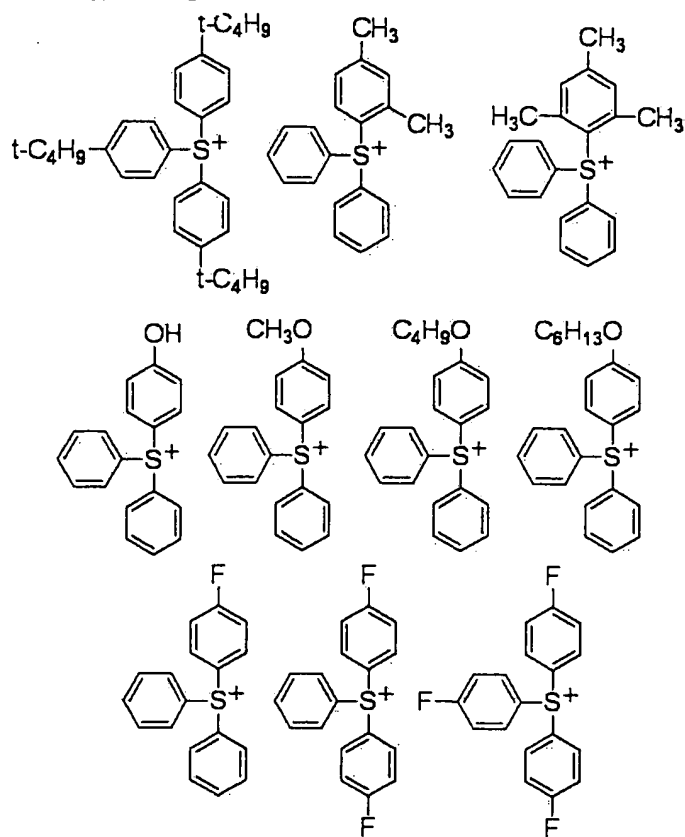
氧基(較佳為 C₁₋₆ 烷氧基)。R^{a23} ~ R^{a25} 的脂肪族烴基係可具有鹵素原子、羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₁₂ 烷氧基、C₆₋₁₂ 芳香族烴基、環氧丙氧基或 C₂₋₄ 醯基當作取代基。w₁ ~ y₁ 各自獨立地表示 0 ~ 3 的整數(較佳為 0 或 1)。惟，w₁ ~ y₁ 的任一者為 0 時，各自意指 R^{a23} ~ R^{a25} 的任一者不存在，當 w₁ ~ y₁ 的任一者為 2 以上時，各自係複數的 R^{a23} ~ R^{a25} 之任一者可互相相同或不同。於陽離子(a2-1-1)之中，較佳為三苯基鎊陽離子、三(對甲苯基)鎊陽離子、4-第三丁基苯基二苯基鎊陽離子。

其次，例示鹽(A1)中所含有具體的陽離子。首先，作為陽離子(a2-1-1)之具體例，舉出以下者。

【化17】

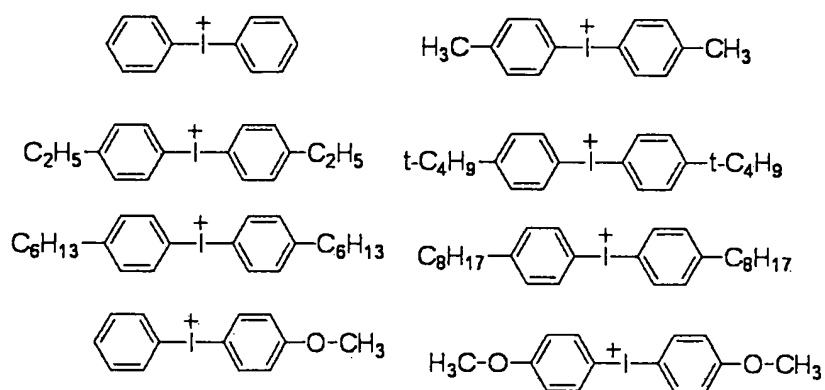


【化18】



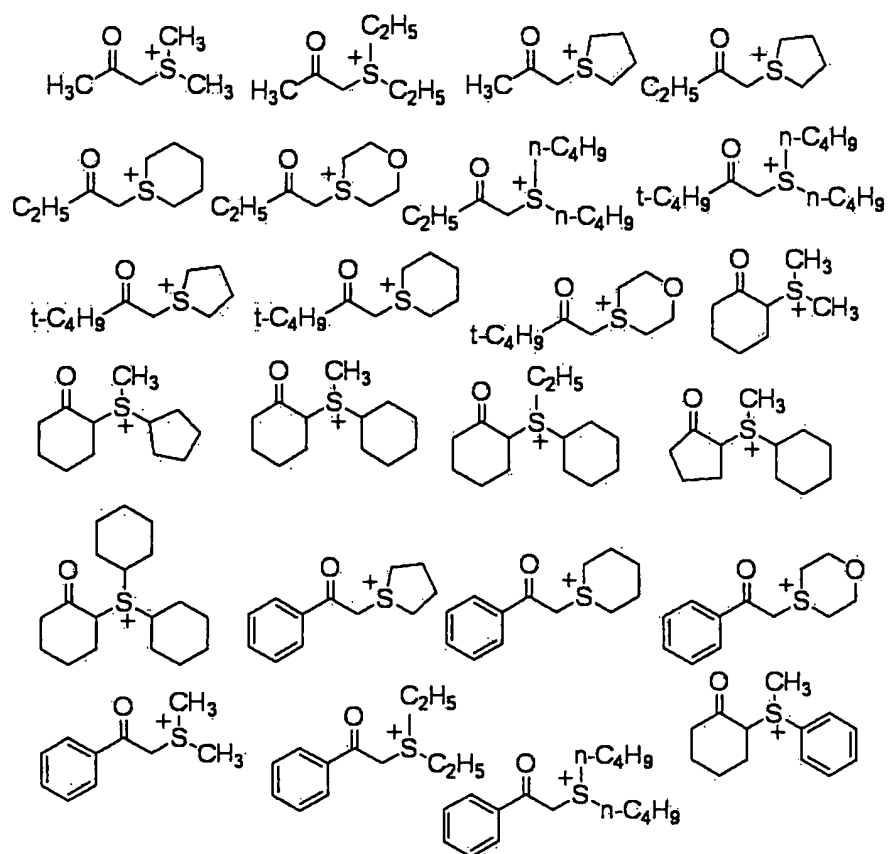
作為陽離子(a2-2)之具體例，舉出以下者。

【化19】

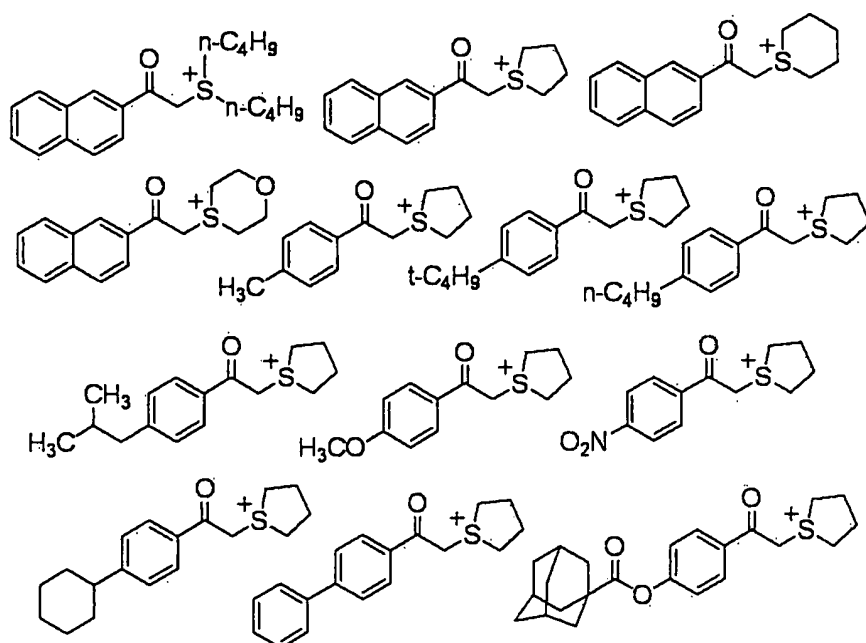


作為陽離子(a2-3)之具體例，舉出以下者。

【化20】

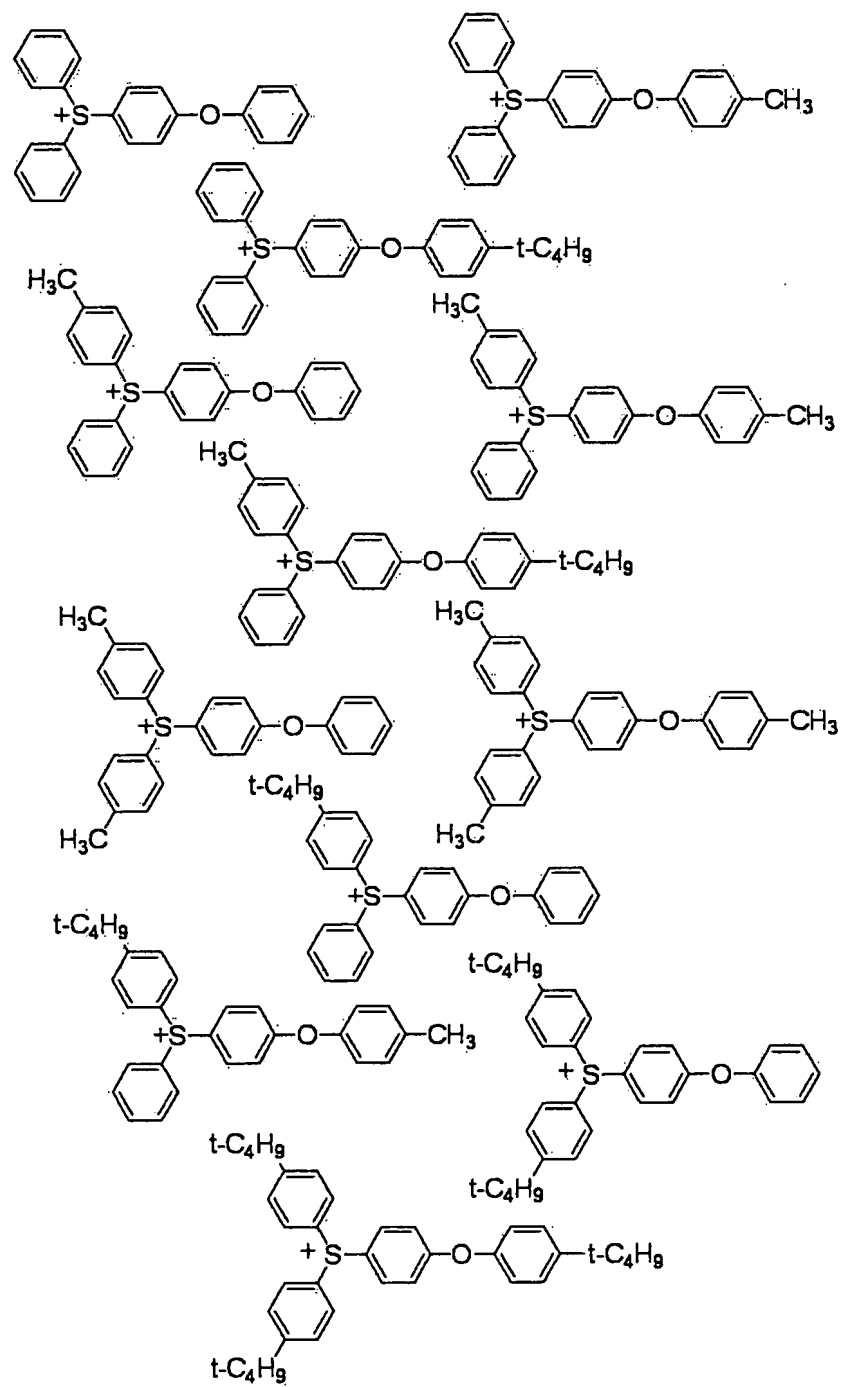


【化21】

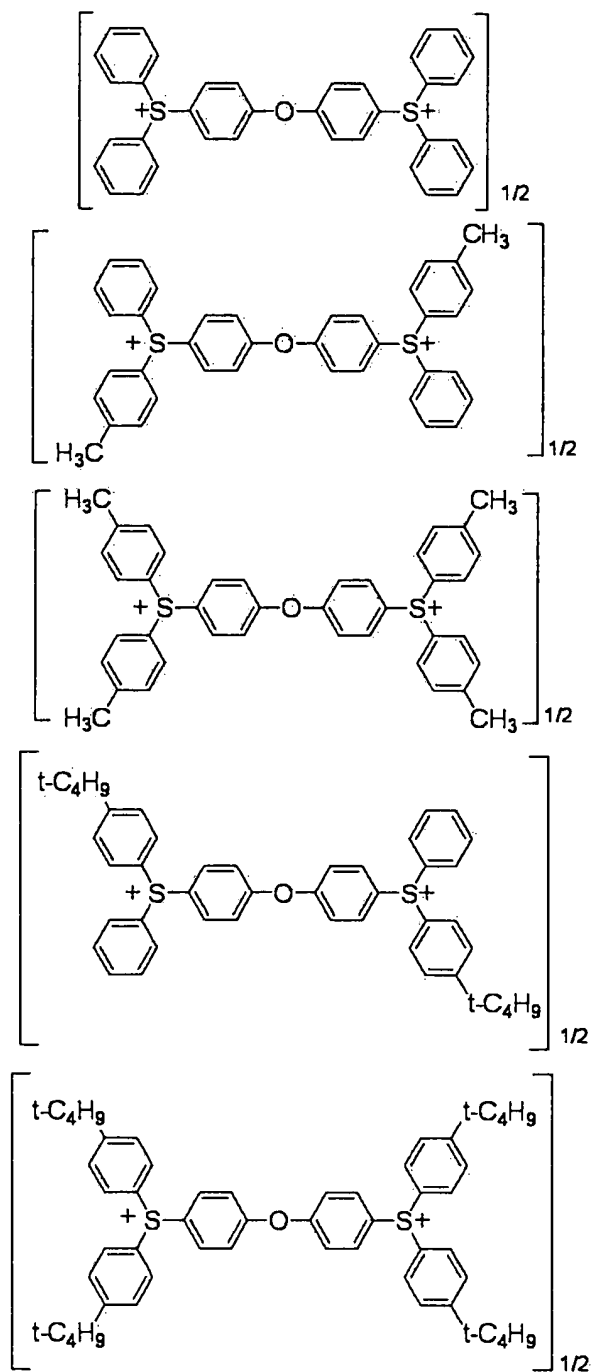


作為陽離子(a2-4)之具體例，舉出以下者。

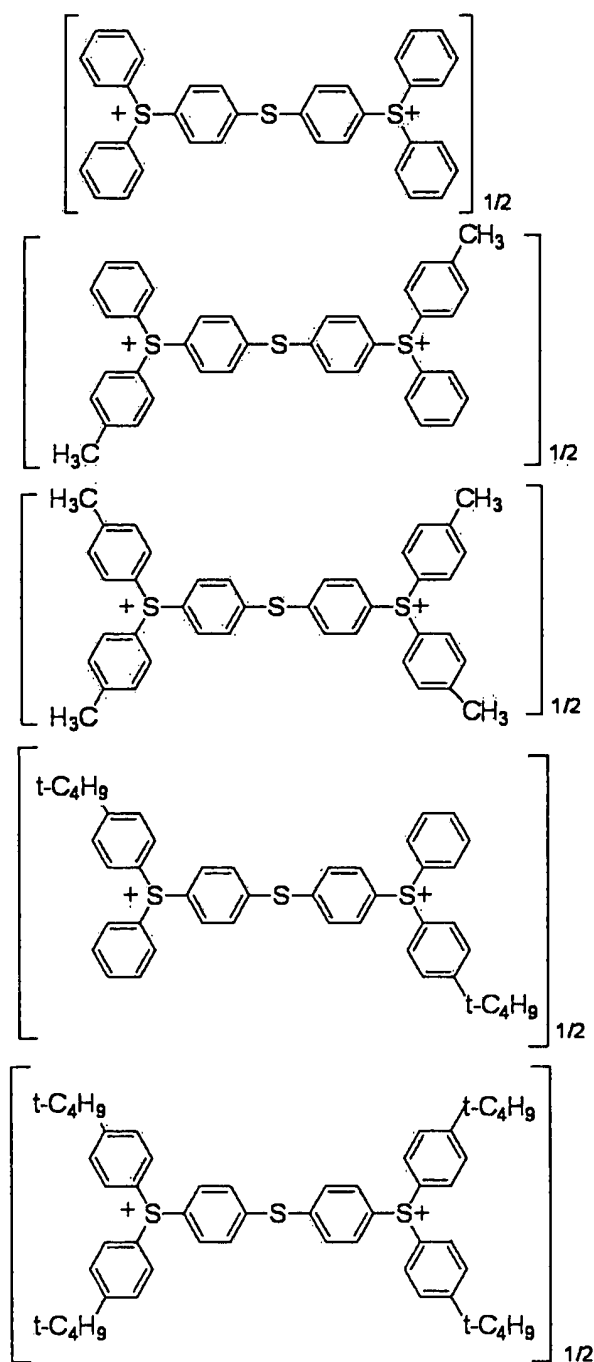
【化23】



【化24】



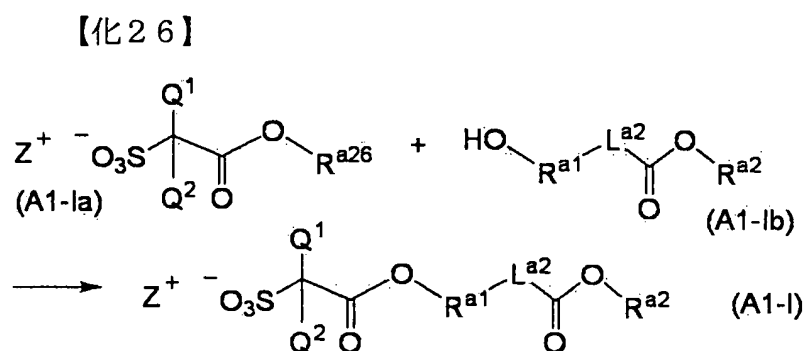
【化25】



鹽 (A1) 係與上述陰離子與陽離子之組合。上述陰離子與陽離子係可任意地組合，較佳為陰離子 (a1-1-1)、陰離子 (a1-1-2)、陰離子 (a1-1-3)、陰離子 (a1-1-4)、陰離子 (a1-1-5)、陰離子 (a1-2-1)、陰離子 (a1-3-1)、陰離子 (a1-4-1) 及陰

離子 (a1-5-1) 中任一者與陽離子 (a2-1-1) 或陽離子 (a2-2) 之組合，更佳為前述陰離子 (a1-1-1) ~ 陰離子 (a1-4-1) 中任一者與三苯基銻陽離子之組合。

本發明之鹽 (A1) 係可藉由有機合成中已知的反應來製造。例如， L^{a1} 為 $-CO-O-$ 的鹽 (A1-I) 係可藉由使用酯 (A1-Ia) 與醇 (A1-Ib) 的酯交換反應來製造 (下述式中， R^{a26} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 烷基，較佳為甲基。其它符號係與前述相同)。



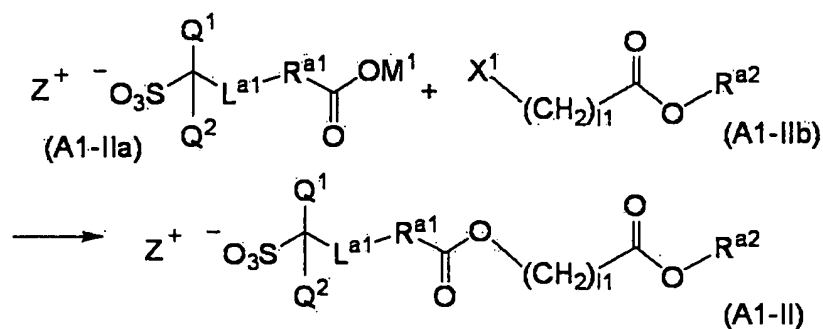
酯交換反應通常可在氯仿、二氯乙烷、甲苯、乙苯、單氯苯、乙腈、 N,N -二甲基甲醯胺等的非質子性溶劑中一邊攪拌，一邊以 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 左右 (較佳為 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 左右) 的溫度範圍進行

於酯交換反應中，亦可使用觸媒。作為酯交換觸媒，可舉出胺化鋰 (LiNH_2)、鹵化鋰、氯化鈔等的鹼性觸媒，鹼性觸媒係可過剩地使用，但相對於 1 莫耳的酯 (A1-Ia)，通常為 $0.1 \sim 2.0$ 莫耳左右。

又， L^{a2} 為 $-CO-O-(\text{CH}_2)_{L1}-$ 的鹽 (A1-II)，例如可藉由使用羧酸鹽 (A1-IIa) 與烷基鹵 (A1-IIb) 的酯化反應來製造 (

下述式中， M^1 表示鹼金屬。 X^1 表示鹵素原子。其它符號係與前述相同)。

【化27】

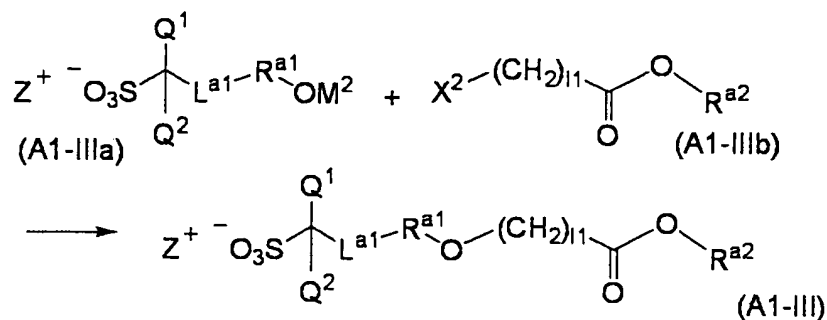


作為 M^1 ，較佳為顯示高反應性的 Cs、K 及 Na，其中更佳為取得容易的 K 及 Na。作為 X^1 ，從反應性或取得容易性來看，較佳為 I、Br 及 Cl。亦可於碘化鹼金屬的存在下，進行使用烷基溴或烷基碘的酯化反應。

使用烷基鹵的酯化反應，通常可在 N,N-二甲基甲醯胺、二甲亞砜等的非質子性極性溶劑中一邊攪拌，一邊以 0 ~ 150°C 左右(較佳為 50 ~ 100°C 左右)的溫度範圍進行。

又， $L^{\text{a}2}$ 為 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{l_1}-$ 的鹽 (A1-III)，例如可藉由使用烷氧化物 (A1-IIIa) 與烷基鹵 (A1-IIIb) 的醚化反應 (Williamson · 醚合成) 來製造 (下述式中， M^2 表示鹼金屬。 X^2 表示鹵素原子。其它符號係與前述相同)。

【化28】

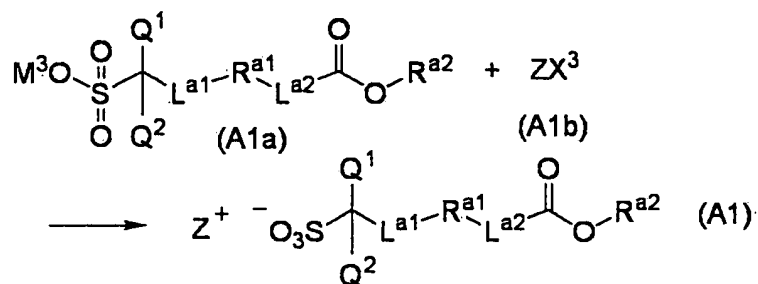


作為 M^2 ，較佳為 Li、Na 及 K。烷氧化物 (A1-IIIa) 係可容易地由對應的醇與強鹼 (例如氫化鈉、氫化鉀、六甲基二矽氮化鋰或二異丙基胺基化鋰等) 來調製。 X^2 較佳為 I、Br 及 Cl。

醚化反應通常可在氯仿、二氯乙烷、甲苯、乙苯、單氯苯、乙腈、N,N-二甲基甲醯胺等的非質子性溶劑中一邊攪拌，一邊以 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 左右 (較佳為 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 左右) 的溫度範圍進行。

又，本發明之鹽 (A1) 亦可藉由使用鹽 (A1a) 與鹽 (A1b) 的陽離子交換反應來製造。此陽離子交換反應的起始原料之鹽 (A1a) 係可藉由適宜地採用有機合成中已知的反應，例如上述酯交換反應、酯化反應及醚化反應等來製造 (下述式中， M^3 表示鹼金屬。 X^3 表示 Br 或 I。其它符號係與前述相同)。

【化29】



陽離子交換反應通常可在氯仿、乙腈、水、甲醇等的惰性溶劑中一邊攪拌，一邊以 0~150℃左右(較佳為 0~100℃左右)的溫度範圍進行。鹽(A1b)的使用量，相對於 1 莫耳的鹽(A1a)而言，通常為 0.5~2 莫耳左右。於陽離子交換反應中，亦可使用觸媒(例如氯化銀、硫酸二甲酯等)。

如上述所得之本發明的鹽(A1)亦可藉由分液、水洗、再結晶等來精製。

本發明之鹽(A1)係適合作為酸產生劑，尤其化學增幅型光阻組成物用的酸產生劑。若使用本發明之鹽(A1)當作酸產生劑，則可達成優異的解像度及光罩誤差增強因數。本發明之鹽(A1)係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。又，於不阻礙本發明的效果之範圍內，亦可併用本發明之鹽(A1)與其它酸產生劑。

< 光阻組成物 >

本發明亦提供一種光阻組成物，其含有鹽(A1)及藉由酸的作用成為鹼可溶之樹脂(以下亦簡稱樹脂(B))。本發明的光阻組成物中之鹽(A1)的含量，相對於 100 質量份的樹

脂(B)而言，較佳為 1 質量份以上(更佳為 3 質量份以上)較佳為 30 質量份以下(更佳為 20 質量份以下，尤佳為 15 質量份以下)。

本發明的光阻組成物係適用作為化學增幅型正型光阻組成物。一般的化學增幅型正型光阻組成物，除了酸產生劑(A)，還含有樹脂(B)及溶劑(D)、視情況的鹼性化合物(C)。以下依順序說明此等各成分。

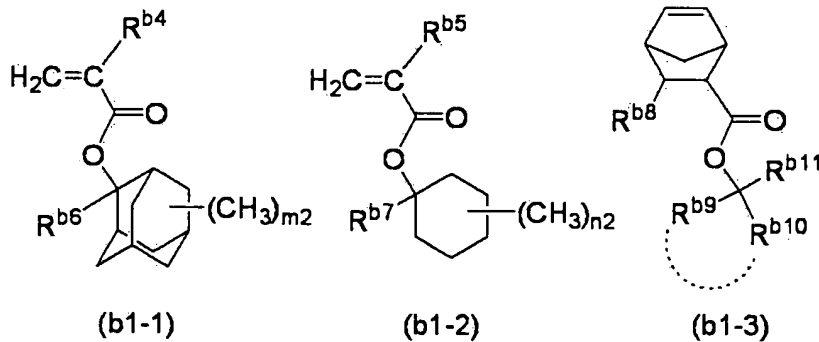
<藉由酸的作用成為鹼可溶之樹脂(B)>

樹脂(B)係可將藉由酸的作用成為鹼可溶之單體(以下亦簡稱為「酸可溶化單體(b1)」)聚合而製造。酸可溶化單體(b1)係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。再者，所謂之「藉由酸的作用成為鹼可溶」，就是意指「在與酸接觸前不溶或難溶於鹼水溶液中，但在與酸接觸後變成可溶於鹼水溶液中」。

作為酸可溶化單體(b1)，可舉出具有酸不穩定基的單體。此處，所謂的「酸不穩定基」，就是意指若與酸接觸則脫離基分裂，而形成親水性基(例如羥基或羧基)之基。作為酸不穩定基，例如可舉出氧基(-O-)與 3 級碳原子(惟橋聯環狀烴基的橋頭碳原子除外)鍵結的下述式(III)所表示之烷氧羰基(即具有 3 級醇殘基的酯鍵)。

也具有在樹脂的主鏈中導入剛直的原冰片烷環而提高光阻的乾蝕刻耐性之作用。

【化31】



式 (b1-1) 及式 (b1-2) 中， $\text{R}^{\text{b}4}$ 及 $\text{R}^{\text{b}5}$ 各自獨立地表示氫原子、鹵素原子 (較佳為氟原子) 或甲基，較佳為甲基。

式 (b1-1) 及式 (b1-2) 中， $\text{R}^{\text{b}6}$ 及 $\text{R}^{\text{b}7}$ 各自獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-10} 脂肪族烴 (較佳為直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-8} 脂肪族烴)。 $\text{R}^{\text{b}6}$ 及 $\text{R}^{\text{b}7}$ 的脂肪族烴基之碳數較佳為 8 以下，更佳為 6 以下。作為 $\text{R}^{\text{b}6}$ 及 $\text{R}^{\text{b}7}$ 的脂肪族烴基，可舉出甲基、乙基、1-甲基乙基 (異丙基)、1,1-二甲基乙基 (第三丁基)、2,2-二甲基乙基、丙基、1-甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、丁基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-丙基丁基、戊基、1-甲基戊基、己基、1,4-二甲基己基、庚基、1-甲基庚基、辛基等的鏈狀脂肪族烴基；及環庚基、甲基庚基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、原冰片基、甲基原冰片基等的環式脂肪族烴基。

式 (b1-1) 及式 (b1-2) 中， $\text{m}2$ 表示 0~14 的整數。 $\text{n}2$ 表

示 0~10 的整數。惟 m_2 或 n_2 為 0 時，各自意指甲基不存在。 m_2 及 n_2 各自獨立地較佳為 0~3 的整數，更佳為 0 或 1。

式 (b1-3) 中， R^{b8} 表示氫原子、 C_{1-3} 烷基、羧基、氰基或烷氧羰基 ($-COOR^{b12}$)；前述烷基的氫原子係可經羥基等取代。 R^{b12} 表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-8} 脂肪族烴基；前述脂肪族烴基的氫原子係可經羥基取代；前述脂肪族烴基的亞甲基亦可經氧原子或羰基取代。作為 R^{b8} 之可有取代基的脂肪族烴基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、羥甲基、2-羥乙基等。作為 R^{b12} ，例如可舉出甲基、乙基、丙基、2-氧代-環氧乙烷-3-基、2-氧代-環氧乙烷-4-基等。

式 (b1-3) 中， $R^{b9} \sim R^{b11}$ 各自獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-12} 脂肪族烴基；或 R^{b9} 及 R^{b10} 可互相鍵結而形成環；前述脂肪族烴基的氫原子係可經羥基等取代；前述脂肪族烴基的亞甲基亦可經氧原子或羰基取代。

作為具有金剛烷基的酸可溶化單體 (b1-1)，例如可舉出 (甲基) 丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 2-丁基-2-金剛烷酯、 α -氯丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、 α -氯丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯等。於此等之中，較佳為可得到感度及耐熱性優異的樹脂之 (甲基) 丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯及 (甲基) 丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯，更佳為甲基丙烯酸酯形態者。

具有環己基的酸可溶化單體 (b1-2)，較佳為 (甲基) 丙

烯酸 1-乙基-1-環己酯，更佳為甲基丙烯酸 1-乙基-1-環己酯。

作為具有原冰片烯環的酸可溶化單體 (b1-3)，例如可舉出 5-原冰片烯-2-羧酸第三丁酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-環己基-1-甲基乙酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-甲基環己酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-甲基-2-金剛烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-乙基-2-金剛烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(4-羥基環己基)-1-甲基乙酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-甲基-1-(4-氧代環己基)乙酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯等。

於酸可溶化單體 (b1-1) ~ (b1-3) 之中，較佳為具有金剛烷基的酸可溶化單體 (b1-1)。若使用酸可溶化單體 (b1-1)，則有得到解像度優異的光阻組成物之傾向。R^{b6} 為烷基的酸可溶化單體 (b1-1)，通常係可藉由 2-烷基-2-金剛烷醇或其金屬鹽與(甲基)丙烯酸鹽鹵的反應來製造。

樹脂 (B) 較佳為酸可溶化單體 (b1) 與不具有酸不穩定基的其它單體之共聚物。當樹脂 (B) 為共聚物時，來自酸可溶化單體 (b1) 的構造單位，相對於全部構造單位 100 莫耳 % 而言，較佳為 10 ~ 80 莫耳 %。又，來自具有金剛烷基的酸可溶化單體 (尤其酸可溶化單體 (b1-1)) 之構造單位，相對於酸可溶化單體 (b1) 100 莫耳 % 而言，較佳為 15 莫耳 % 以上。若增加具有金剛烷基的酸可溶化單體之比率，則提高光阻的乾蝕刻耐性。

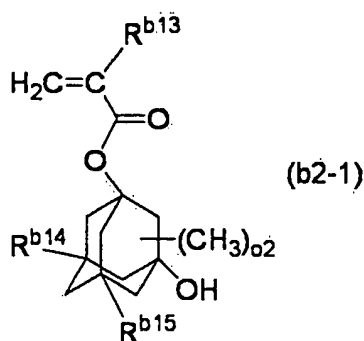
作為其它單體，可舉出不具有酸不穩定基的(甲基)丙

烯酸酯類、(甲基)丙烯酸類、原冰片烯類、羥基苯乙烯類、脂肪族不飽和二羧酸酐(例如馬來酸酐)、伊康酸酐等。

作為其它單體，若使用如羥基苯乙烯類(例如對羥基苯乙烯或間羥基苯乙烯)之具有羥基的單體(以下亦簡稱「含羥基的單體(b2)」)，則可提高光阻的解像度及對基板的密接性。又，藉由使用乙醯氧基苯乙烯類當作其它單體，聚合後以酸進行脫乙醯化，亦可在樹脂中形成羥基。

使用光阻組成物於 KrF 準分子雷射曝光(248nm)時，即使使用羥基苯乙烯類當作含羥基的單體(b2)，也可得到充分的透過率。然而，使用更短波長的 ArF 準分子雷射曝光(193nm)等時，含羥基的單體(b2)較佳為式(b2-1)所示的單體。具有金剛烷基之含羥基的單體(b2-1)，係可單獨使用 1 種，也可併用 2 種以上。

【化32】



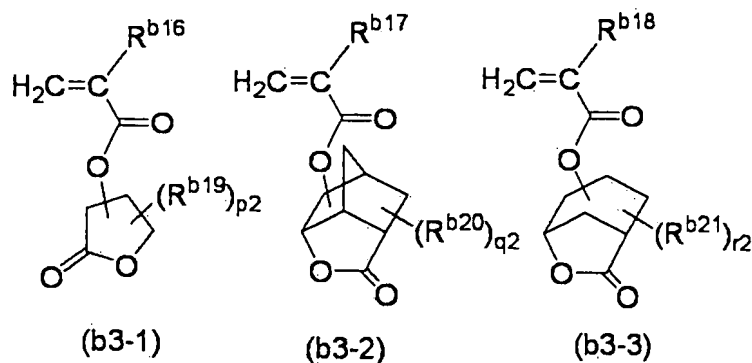
式(b2-1)中， R^{b13} 表示氫原子或甲基，較佳為甲基。 R^{b14} 及 R^{b15} 各自獨立地表示氫原子、甲基或羥基。 $o2$ 表示 0~10 的整數(較佳為 0~3 的整數，更佳為 0 或 1)。惟 $o2$ 為 0 時，意指甲基不存在。

具有金剛烷基之含羥基的單體 (b2-1)，較佳為 (甲基) 丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯或 (甲基) 丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯，更佳為 (甲基) 丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯，尤佳為 (甲基) 丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯。含羥基的單體 (b2-1) 係可藉由使對應的羥基金剛烷與 (甲基) 丙烯酸進行反應而製造。又，(甲基) 丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、(甲基) 丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯等係市售者。

若使用具有內酯環的單體 (以下亦簡稱「含內酯環的單體 (b3)」)，則與含羥基的單體同樣地，可提高光阻的解像度及對基板的密接性。內酯環例如可為如 β -丙內酯環、 γ -丁內酯環、 δ -戊內酯環的單環，或可為單環狀的內酯環與其它環的縮合環。於此等內酯環之中，較佳為 γ -丁內酯環、及 γ -丁內酯環與其它環的縮合內酯環。

含內酯環的單體 (b3) 較佳為式 (b3-1)、式 (b3-2) 或式 (b3-3) 所示的單體，可單獨使用此等的 1 種，也可併用 2 種以上。

【化33】



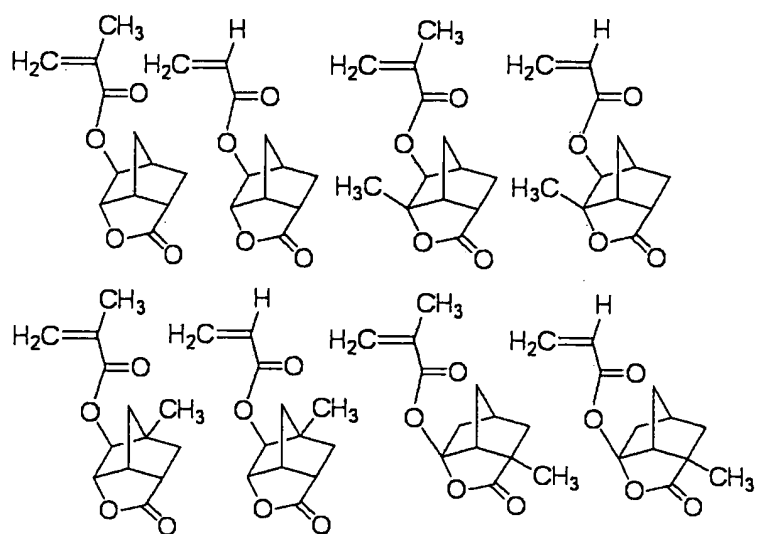
式 (b3-1)~式 (b3-3) 中， $R^{b16} \sim R^{b18}$ 各自獨立地表示氫原子或甲基，較佳為甲基。 $R^{b19} \sim R^{b21}$ 各自獨立地表示甲基、三氟甲基或鹵素原子； $p2 \sim r2$ 各自獨立地表示 0~3 的整數。惟 $p2 \sim r2$ 的任一者為 0 時，各自意指 $R^{b19} \sim R^{b21}$ 的任一者不存在，當 $p2 \sim r2$ 的任一者為 2 以上時，各自係複數的 $R^{b19} \sim R^{b21}$ 之任一者可互相相同或不同。

式 (b3-1) 中，(甲基)丙烯醯氧基的較佳鍵結位置係 γ -內酯環的 α 位置或 β 位置，更佳為 α 位置。式 (b3-2) 中，(甲基)丙烯醯氧基的較佳鍵結位置係 5-氧代-4-氧雜三環 [4.2.1.0^{3,7}] 的壬烷環之第 2 位或第 3 位，更佳為第 2 位。式 (b3-3) 中，(甲基)丙烯醯氧基的較佳鍵結位置係 7-氧代-6-氧雜雙環 [3.2.1] 辛烷環之第 4 位。

作為具有 γ -丁內酯環之含內酯環的單體 (b3-1)，例如可舉出 α -(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -(甲基)丙烯醯氧基- β, β -二甲基- γ -丁內酯、 β -(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 β -(甲基)丙烯醯氧基- α -甲基- γ -丁內酯等，此等之中較佳為 α -(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯 (即 (甲基)丙烯酸四氫-2-氧代-3-咪喃酯)。

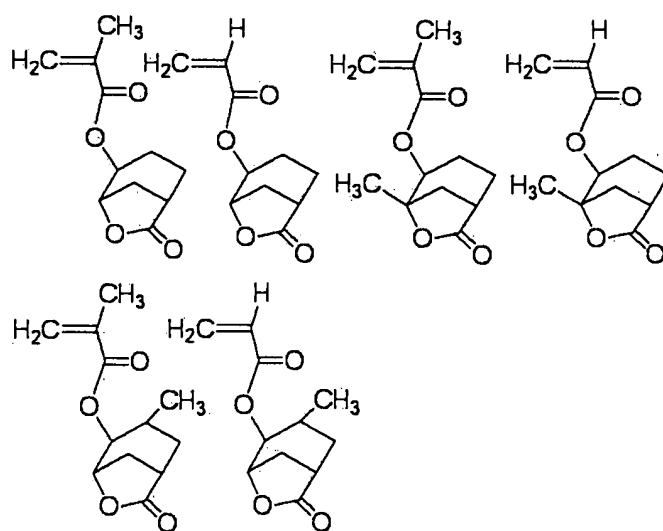
作為具有縮合內酯環之含內酯環的單體 (b3-2)，例如可舉出下述式所示者。於此等之中，較佳為 (甲基)丙烯酸 5-氧代-4-氧雜三環 [4.2.1.0^{3,7}] 壬烷-2-基酯。

【化34】



作為具有縮合內酯環之含內酯環的單體 (b3-3)，例如可舉出下述式所示者。於此等之中，較佳為(甲基)丙烯酸 7-氧代-6-氧雜雙環[3.2.1]辛烷-4-基酯。

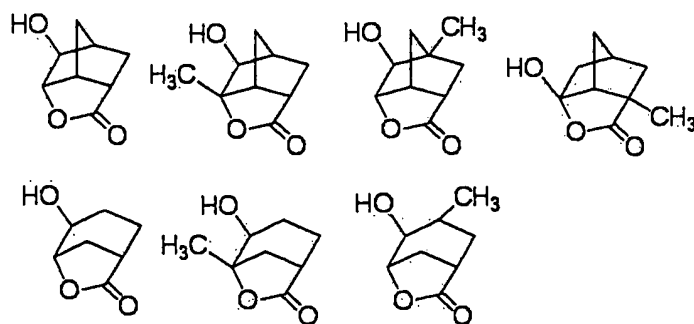
【化35】



具有 γ -內酯環之含內酯環的單體 (b3-1)，係可藉由使(甲基)丙烯酸鹼金屬鹽與含有鹵素原子(較佳為溴原子)的 γ -

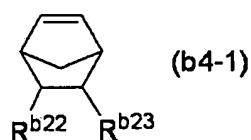
丁內酯類進行反應；或使(甲基)丙烯酸醯鹵、(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯與具有羥基的 γ -丁內酯類進行反應而製造。具有縮合的內酯環之含內酯環的單體 (b3-2) 及 (b3-3)，係可藉由使(甲基)丙烯酸類與如下述式所示之具有羥基的縮合內酯類進行反應而製造(例如參照特開 2000-26446 號公報)。

【化36】



作為不具有酸不穩定基的其它單體，可舉出下述式 (b4-1) 所示之具有原冰片烯環的單體。如上述地具有原冰片烯環的單體，係可在樹脂的主鏈中導入剛直的原冰片烷環而提高光阻的乾蝕刻耐性。

【化37】



式 (b4-1) 中， R^{b22} 及 R^{b23} 各自獨立地表示氫原子、 C_{1-3} 烷基、羧基、氰基或烷氧羰基 ($-COOR^{b24}$)，或 R^{b22} 及 R^{b23}

可互相鍵結而形成羰氧基羰基： $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ；前述烷基的氫原子係可經羥基等取代。 $\text{R}^{\text{b}24}$ 表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-8} 脂肪族烴基；前述脂肪族烴基的氫原子係可經羥基取代；前述脂肪族烴基的亞甲基亦可經氧原子或羰基取代。惟 $\text{R}^{\text{b}24}$ 係將3級碳原子與氧基 $(-\text{O}-)$ 鍵結者除外。作為 $\text{R}^{\text{b}22}$ 及 $\text{R}^{\text{b}23}$ 的脂肪族烴基及 $\text{R}^{\text{b}24}$ 的具體例，可舉出具有原冰片烯環的酸可溶化單體(b1-3)中所說明者。

作為具有原冰片烯環的單體(b4-1)，例如可舉出2-原冰片烯、2-羥基-5-原冰片烯、5-原冰片烯-2-羧酸、5-原冰片烯-2-羧酸甲酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥基-1-乙酯、5-原冰片烯-2-甲醇、5-原冰片烯-2,3-二羧酸酐等。

較佳的樹脂(B)係至少使酸可溶化單體(b1){較佳為具有金剛烷基的酸可溶化單體(b1-1)}、含羥基的單體(b2){較佳為具有金剛烷基之含羥基的單體(b2-1)}及含內酯環的單體(b3){較佳為具有 γ -內酯環之含內酯環的單體(b3-1)}聚合而成之共聚物。

樹脂(B)的重量平均分子量較佳為2,500以上(更佳為3,000以上)，較佳為100,000以下(更佳為50,000以下，尤佳為20,000以下)。

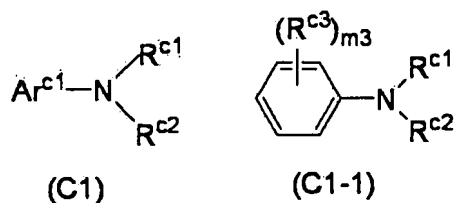
樹脂(B)的製造方法係沒有特別的限定，可適宜地採用該領域中已知的聚合方法及條件。再者，在環式的脂肪族烴基內具有烯性雙鍵的單體(例如具有原冰片烯環的酸可溶化單體(b1-3))，由於聚合性低，故較佳為在樹脂中以比預定的構造單位之含量還過剩地使用。

< 鹼性化合物 (C) >

於本發明的光阻組成物中，亦可添加鹼性化合物 (C) 當作猝滅劑。例如，藉由使用鹼性化合物 (C)，可抑制因曝光後的擱置所伴隨的酸失活而發生的光阻膜之性能劣化。使用鹼性化合物 (C) 時，其量相對於 100 質量份的樹脂 (B) 而言較佳為 0.01 質量份以上 (更佳為 0.05 質量份以上，尤佳為 0.1 質量份以上)，較佳為 5 質量份以下 (更佳為 3 質量份以下，尤佳為 2 質量份以下)。

鹼性化合物 (C) 較佳為含氮的鹼性化合物。於含氮的鹼性化合物中，包含胺及氫氧化銨。胺可為脂肪族胺，也可為芳香族胺。脂肪族胺可使用 1 級胺 ~ 3 級胺中任一者。芳香族胺可為如苯胺之在芳香族環中鍵結有胺基者、或如吡啶之雜芳香族胺的任一者。較佳的鹼性化合物 (C) 係式 (C1) 所示的芳香族胺，尤其式 (C1-1) 所示的苯胺。

【化 3 8】



式 (C1) 中， $\text{Ar}^{\text{c}1}$ 表示 C_{6-20} 芳香族烴基。 $\text{R}^{\text{c}1}$ 及 $\text{R}^{\text{c}2}$ 各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基、或 C_{6-20} 芳香族烴基。惟脂肪

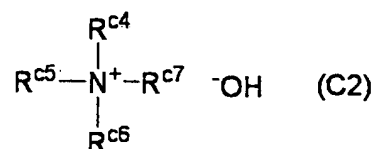
族烴基及芳香族烴基係可經烴基、胺基、或直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₆ 烷氧基取代。再者，脂肪族烴基係可經 C₆₋₂₀ 芳香族烴基取代，芳香族烴基係可經直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₆ 脂肪族烴基、環式的 C₅₋₁₀ 脂肪族烴基取代。又，烷氧基係可經烴基、胺基或直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₆ 烷氧基取代，胺基係可經 C₁₋₄ 脂肪族烴基取代。

式(C1-1)中，R^{c1} 及 R^{c2} 係與前述相同。R^{c3} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₆ 脂肪族烴基、環式的 C₅₋₁₀ 脂肪族烴基、直鏈狀或支鏈狀的 C₁₋₆ 烷氧基、或 C₆₋₂₀ 芳香族烴基。惟前述脂肪族烴基、前述烷氧基及前述芳香族烴基亦可具有式(C1)中所說明的取代基。m₃ 表示 0~3 的整數。惟 m₃ 為 0 時，意指 R^{c3} 不存在，當 m₃ 為 2 以上時，複數的 R^{c3} 可互相相同或不同。

作為芳香族胺(C1)，例如可舉出 1-萘基胺及 2-萘基胺等。作為苯胺(C1-1)，例如可舉出苯胺、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、二苯基胺等。於此等之中，較佳為二異丙基苯胺(尤其 2,6-二異丙基苯胺)。

另一較佳的鹼性化合物(C)係式(C2)所示的氫氧化 4 級銨。

【化39】

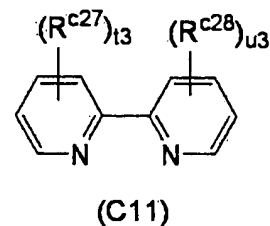
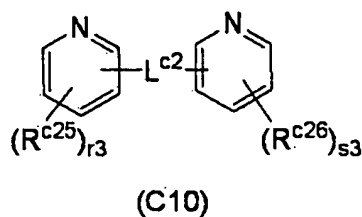
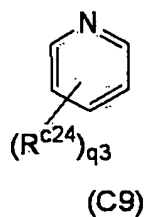
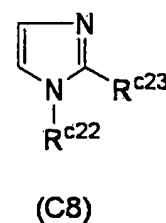
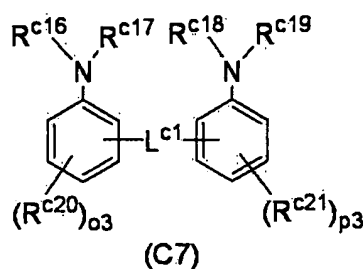
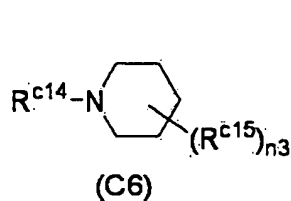
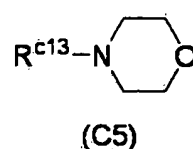
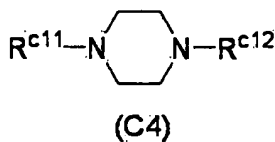
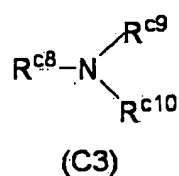


式 (C2) 中， $R^{c4} \sim R^{c6}$ 各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基、或 C_{6-20} 芳香族烴基。 R^{c7} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、或環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基。惟前述脂肪族烴基及前述芳香族烴基亦可具有式 (C1) 中所說明的取代基。

作為 4 級氫氧化銨 (C2)，例如可舉出氫氧化四甲銨、氫氧化四異丙銨、氫氧化四丁銨、氫氧化四正己銨、氫氧化四正辛銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化 3-三氟甲基苯基三甲基銨、氫氧化 (2-羥乙基) 三甲基銨等。

作為其它的鹼性化合物 (C)，可舉出式 (C3) ~ 式 (C11) 所示的化合物。

【化40】



式 (C3) 中的 R^{c8} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴

基、或環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基， R^{c9} 及 R^{c10} 表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、或環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基。式 (C4)~式 (C8) 中之與氮原子鍵結的 $R^{c11} \sim R^{c14}$ 、 $R^{c16} \sim R^{c19}$ 及 R^{c22} 各自獨立地表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基、或 C_{6-20} 芳香族烴基。式 (C6) 中的 R^{c15} 表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、環式的 C_{3-6} 脂肪族烴基、或 C_{2-6} 烷醯基， n_3 表示 0~8 的整數。惟 n_3 為 0 時，意指 R^{c15} 不存在，當 n_3 為 2 以上時，複數的 R^{c15} 係可互相相同或不同。式 (C8) 中之與芳香族碳鍵結的 R^{c23} 表示氫原子、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳香族烴基。式 (C7) 及式 (C9)~式 (C11) 中之與芳香族碳鍵結合的 R^{c20} 、 R^{c21} 及 $R^{c24} \sim R^{c28}$ 各自獨立地表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基、環式的 C_{5-10} 脂肪族烴基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 烷氧基、或 C_{6-20} 芳香族烴基， $o_3 \sim u_3$ 各自獨立地表示 0~3 的整數。惟 $o_3 \sim u_3$ 的任一者為 0 時，意指各自的取代基不存在，當 $o_3 \sim u_3$ 的任一者為 2 以上時，各自係複數的 $R^{c20} \sim R^{c28}$ 之任一者可互相相同或不同。式 (C7) 及式 (C10) 的 L^{c1} 及 L^{c2} 各自獨立地表示 2 價的 C_{2-6} 脂肪族烴基 (較佳為 C_{2-6} 伸烷基)、羰基、 $-N(R^{c29})-$ 、硫基 ($-S-$)、二硫基 ($-S-S-$)、或此等的組合， R^{c29} 表示氫原子、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 脂肪族烴基。又，(C3)~式 (C11) 中的脂肪族烴基、烷氧基及芳香族烴基亦可具有式 (C1) 中所說明的

取代基。

作為化合物(C3)，例如可舉出己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二環己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二環己基甲胺、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺乙二胺、四亞甲二胺、六亞甲二胺、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、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷等。

作為化合物(C4)，例如可舉出哌咩等。作為化合物(C5)，例如可舉出嗎啉等。作為化合物(C6)，例如可舉出哌啶及特開平 11-52575 號公報中記載的具有哌啶骨架之受阻胺化合物等。作為化合物(C7)，例如可舉出 2,2'-亞甲基雙苯胺等。

作為化合物(C8)，例如可舉出咪唑、4-甲基咪唑等。作為化合物(C9)，例如，可舉出吡啶、4-甲基吡啶等。作為化合物(C10)，例如可舉出 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'-二吡啶甲基胺等。作為化合物(C11)，例如可舉出雙吡啶等。

< 溶劑 (D) >

作為溶劑(D)，例如可舉出如乙基溶纖劑醋酸酯、甲基溶纖劑醋酸酯及丙二醇單甲基醚醋酸酯之二醇醚酯類，如丙二醇單甲基醚之二醇醚類，如乳酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯及丙酮酸乙酯之酯類，如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮及環己酮之酮類，如 γ -丁內酯之環狀酯類等。溶劑(D)係可單獨使用1種，也可併用2種以上。

溶劑(D)的含量，相對於光阻組成物全體而言，通常為50質量%以上(較佳為70質量%以上，更佳為90質量%)、99質量%以下(較佳為97質量%以下)。

< 其它任意成分 (E) >

本發明的光阻組成物視需要亦可含有其它任意成分(E)。任意成分(E)係於沒有特別的限定，可利用光阻領域中所周知的添加劑，例如增感劑、溶解抑制劑、其它樹脂、界面活性劑、安定劑、染料等。

< 光阻圖型的製造方法 >

光阻圖型的製造方法，通常包含：

(1)於基體上塗佈光阻組成物而得到光阻膜之步驟(以下簡稱「塗佈步驟1」)，

(2)將光阻膜預烘烤之步驟(以下簡稱「預烘烤步驟 2」)

(3)將已預烘烤的光阻膜曝光之步驟(以下簡稱「曝光步驟 3」)，

(4)對已曝光的光阻膜進行後曝光烘烤之步驟(以下簡稱「後曝光烘烤步驟 4」)，及

(5)以鹼顯像液來顯像已後曝光烘烤的光阻膜而得到光阻圖型之步驟(以下簡稱「顯像步驟 5」)。以下，依順序說明各步驟。

< 塗佈步驟 1 >

於塗佈光阻組成物時，預先在溶劑中混合光阻組成物的各成分後，宜以孔徑為 $0.2\mu\text{m}$ 以下左右的過濾器進行過濾。藉由過濾而提高光阻組成物塗佈之際的均一性。

作為塗佈光阻組成物之基體，可按照用途來適宜設定，例如可舉出形成有感測器、電路、電晶體等之矽晶圓、石英晶圓等。

於基體上形成光阻組成物的塗膜之方法係沒有特別的限定，可適宜採用旋塗法等通常的塗佈方法。

< 預烘烤步驟 2 >

藉由預烘烤，可提高光阻膜的機械強度，調整曝光後的光阻膜中之活性種(H^+)的擴散程度。預烘烤溫度(T_{PB})例如是 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 左右。

< 曝光步驟 3 >

對預烘烤後的光阻膜，通過對應於目的圖型(例如接觸孔)的光罩進行曝光。曝光係可乾曝光，也可為液浸曝光。作為曝光機，例如使用縮小投影型曝光裝置。作為曝光光源，可使用如 KrF 準分子雷射(波長 248nm)、ArF 準分子雷射(波長 193nm)、F₂ 雷射(波長 157nm)之紫外區域的雷射光者，將來自固體雷射光源(YAG 或半導體雷射等)的雷射光轉換波長而放射遠紫外區域或真空紫外區域的高諧波雷射光者等的各種者。曝光量係可按照各成分的種類及含量來適宜選擇。

< 後曝光烘烤步驟 4 >

為了促進在曝光後的光阻膜之活性種(H⁺)的擴散及活性種所致的反應，而進行後曝光烘烤。後曝光烘烤溫度(T_{PEB})通常為 50~200℃左右，較佳為 70~150℃左右。

< 顯像步驟 5 >

顯像係可使用顯像裝置，使設有光阻膜的基體接觸通常的顯像液而進行。作為顯像液，例如使用鹼水溶液(詳細為氫氧化四甲銨或氫氧化(2-羥乙基)三甲銨(通稱膽鹼)的水溶液等)。於顯像液中，視需要亦可添加界面活性劑。較佳為藉由甩開顯像液，進行水洗，接著去除水而形成光阻圖型。

[實施例]

以下舉出實施例來更具體說明本發明，惟本發明不受以下的實施例所限制，在能適合於上述・下述的宗旨之範圍內，當然可加以變更而實施，彼等皆包含於本發明的技術範圍內。以下中，表示含量或使用量的%及份，只要沒有特別的記載，則以質量為基準。

化合物的構造係藉由 NMR(日本電子製 EX-270 型)、質量分析(LC: Agilent 製 1100 型，MASS: Agilent 製 LC/MSD 型或 LC/MSD TOF 型)來確認。

樹脂的重量平均分子量係在以下的條件下藉由凝膠滲透層析術來測定。

裝置：HLC-8120GPC 型(東曹公司製)

管柱：「TSKgel Multipore H_{XL}-M」3 連結 + 「保護管柱」(東曹公司製)

溶析液：四氫呋喃

流量：1.0mL/min

檢測器：RI 檢測器

管柱溫度：40℃

注入量：100μL

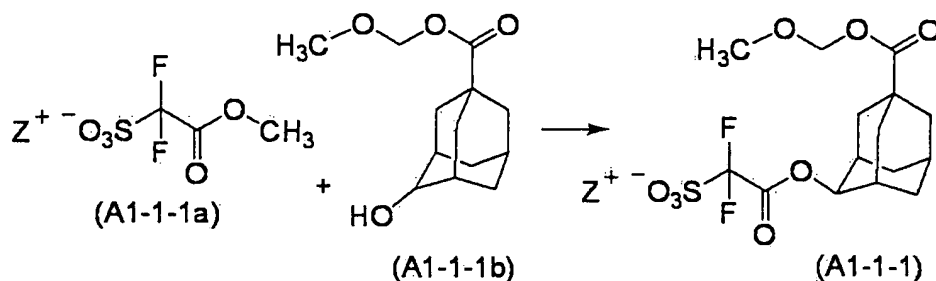
1. 酸產生劑之合成

(1) 鹽(A1-1-1)之合成

投入 10.00 份的鹽(A1-1-1a)及 80.00 份的氯仿，攪拌

以使溶解後，於其中投入 7.97 份的化合物 (A1-1-1b) (純度 97.1%)，接著投入 0.15 份的胺化鋰 (LiNH_2)，於 23°C 攪拌 30 分鐘。再者，添加 13.00 份的分子篩 (5A；和光純藥工業(股)製)，於 60°C 加熱攪拌 8 小時。冷卻到 23°C 為止後，進行過濾，取出濾液。於濾液中添加 24.53 份的離子交換水，攪拌後，進行分液，回收有機層。進行所回收的有機層之水洗操作 2 次。於水洗後的有機層中添加 1.33 份的活性碳，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 20.20 份的淡黃色油。於 20.20 份的所得之淡黃色油中，添加 60.60 份的乙腈而溶解後，進行濃縮，更添加 81.80 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後，添加 76.60 份的甲基第三丁基醚，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，將此濃縮。於所得之濃縮液中添加 66.00 份的醋酸乙酯，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，進行濃縮而得到 11.96 份的作為淡黃色油之鹽 (A1-1-1) (純度 100%、收率 81.9%)。

【化41】



Z^+ = 三苯基銻陽離子

鹽 (A1-1-1) 的物性數據

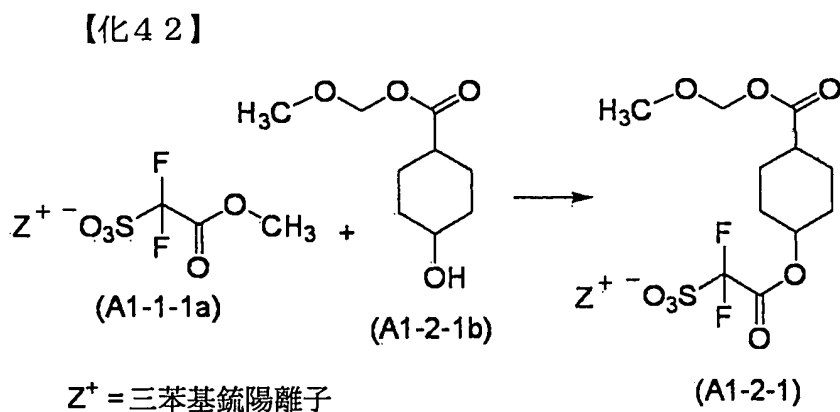
MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 397.1

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亞砜- d_6 , 內部標準物質四甲基矽烷) : δ
(ppm)1.40-2.18(m, 13H)、3.33(s, 3H)、4.93(brs, 1H)、
5.18(s, 2H)、7.77-7.88(m, 15H)

(2) 鹽 (A1-2-1) 之合成

除了代替 7.97 份的化合物 (A1-1-1b)(純度 97.1%)，使用 6.54 份的化合物 (A1-2-1b)(純度 95.0%)以外，與鹽 (A1-1-1) 之合成同樣地，得到 8.36 份的作為淡黃色油之鹽 (A1-2-1)(純度 100%、收率 62.4%)。



鹽 (A1-2-1) 的物性數據

MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 345.1

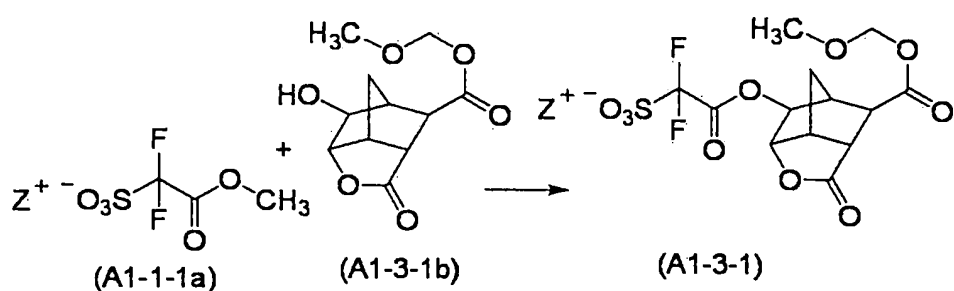
$^1\text{H-NMR}$ (二甲亞砜- d_6 , 內部標準物質四甲基矽烷) : δ
(ppm)1.39-1.98(m, 8H)、2.32(m, 1H)、3.24(s, 3H)、

3.94(m, 1H)、5.18(s, 2H)、7.77-7.88(m, 15H)

(3) 鹽 (A1-3-1) 之合成

除了代替 7.97 份的化合物 (A1-1-1b) (純度 97.1%)，使用 7.99 份的化合物 (A1-3-1b) (純度 100%) 以外，與鹽 (A1-1-1) 之合成同樣地，得到 11.52 份的作為淡黃色油之鹽 (A1-3-1) (純度 100%、收率 79.0%)。

【化43】



Z⁺ = 三苯基鎂陽離子

鹽 (A1-3-1) 的物性數據

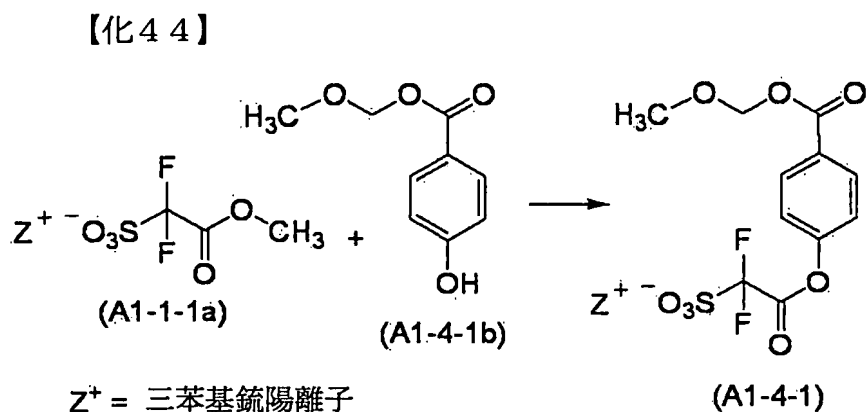
MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 399.0

¹H-NMR(二甲亞砜-d₆, 內部標準物質四甲基矽烷) : δ (ppm) 1.41-2.09(m, 3H)、2.66(m, 1H)、2.91(d, 1H)、2.98(m, 1H)、3.25(s, 3H)、4.59(s, 1H)、4.89(m, 1H)、5.18(s, 2H)、7.76-7.91(m, 15H)

(4) 鹽 (A1-4-1) 之合成

除了代替 7.97 份的化合物 (A1-1-1b)(純度 97.1%)，使用 8.84 份的化合物 (A1-4-1b)(純度 68.0%)以外，與鹽 (A1-1-1)之合成同樣地，得到 4.14 份的作為淡黃色油之鹽 (A1-4-1)(純度 100%、收率 31.2%)。



鹽 (A1-4-1)的物性數據

MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

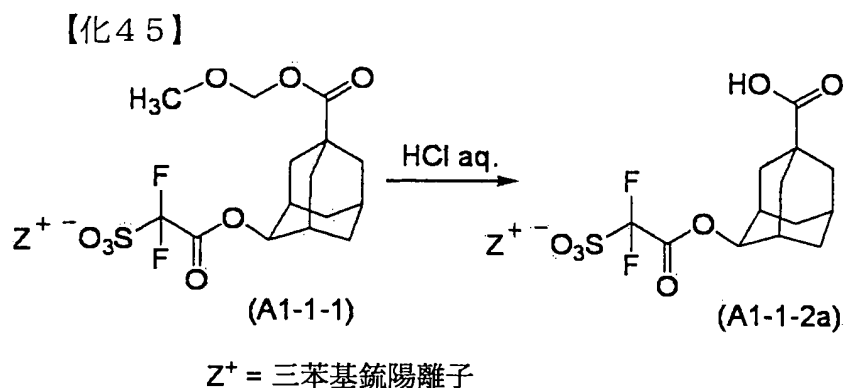
MS(ESI(-))Spectrum) : M- 339.0

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亞砷- d_6 ，內部標準物質四甲基矽烷) : δ (ppm)3.24(s, 3H)、5.33(s, 2H)、6.78(m, 2H)、6.92(m, 2H)、7.70-7.90(m, 15H)

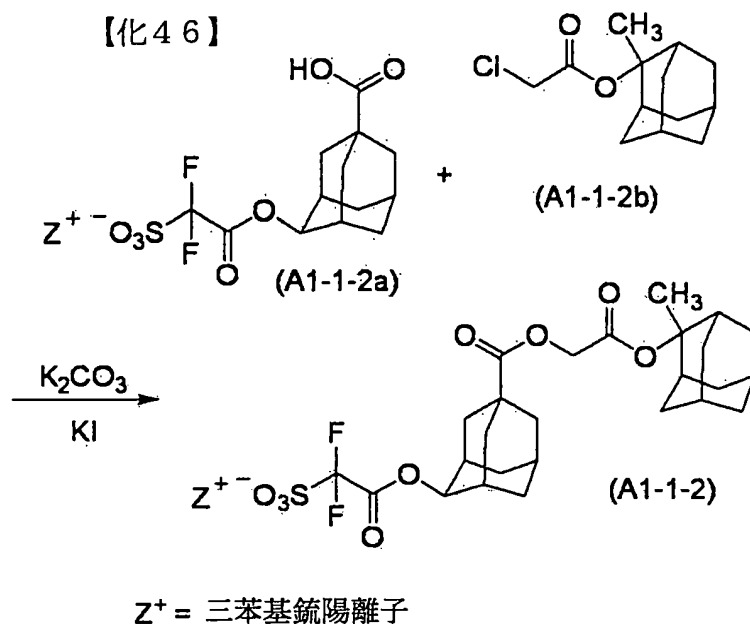
(5)鹽 (A1-1-2)之合成

投入 6.60 份的鹽 (A1-1-1)、40.00 份的氯仿、7.70 份的 1N(1mol/L)鹽酸水溶液及 7.70 份的甲醇之混合溶液，於 23℃攪拌 15 小時。然後，投入 40.00 份的 1N(1mol/L)碳酸氫鈉水溶液，攪拌後，進行分液。投入 40.00 份的離子交換水，攪拌後，進行分液。進行有機層的水洗操作 3

次。於水洗後的有機層中添加 1.00 份的活性碳，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 7.71 份的作為淡黃色油之鹽 (A1-1-2a)。



投入 3.09 份的鹽 (A1-1-2a)、15.50 份的 N,N-二甲基甲醯胺，於 23℃ 攪拌 30 分鐘，接著添加 0.56 份的碳酸鉀及 0.17 份的碘化鉀，於 50℃ 攪拌 1 小時。然後冷卻到 40℃ 為止，滴下在 9.0 份的 N,N-二甲基甲醯胺中溶解有 1.21 份的化合物 (A1-1-2b) 之溶液，使於 40℃ 反應 23 小時。反應後進行冷卻，添加 30.00 份的氯仿及 30.00 份的離子交換水，攪拌後進行分離。用 30.00 份的離子交換水重複水洗有機層，直到水層變成中性為止。於有機層中添加 1.2 份的活性碳，攪拌後進行過濾。將濾液濃縮，添加 10 份的醋酸乙酯，攪拌後去除上清液。於殘渣中加入 10 份的第三丁基甲基醚，攪拌後去除上清液。使殘渣溶解於氯仿中後，進行濃縮而得到 1.09 份的作為橙色油之鹽 (A1-1-2)(純度 100%、收率 27%)。



鹽 (A1-1-2) 的物性數據

MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

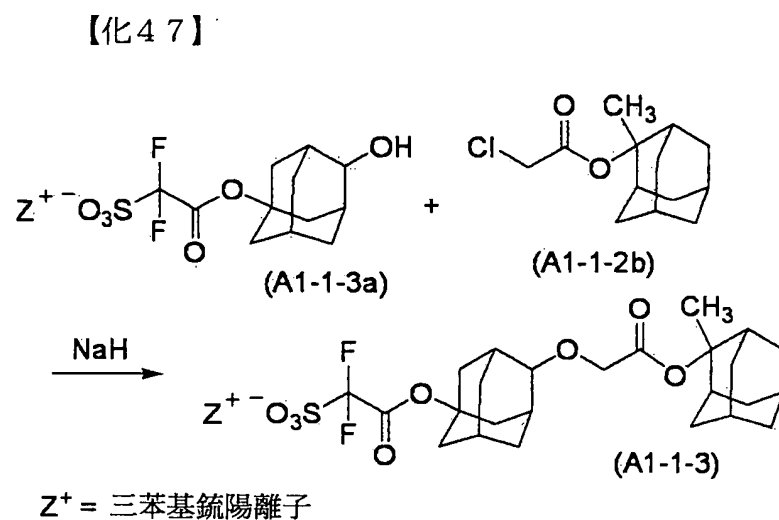
MS(ESI(-))Spectrum) : M- 559.2

1H -NMR(二甲亞砜- d_6 , 內部標準物質四甲基矽烷) : δ
(ppm) 1.26-2.38(m, 27H)、1.59(s, 3H)、4.79(s, 2H)、
4.93(brs, 1H)、7.77-7.88(m, 15H)

(6) 鹽 (A1-1-3) 之合成

投入 5.88 份的鹽 (A1-1-3a)、2.43 份的化合物 (A1-1-2b)、40.00 份的二氯乙烷，將此攪拌而使溶解後，於其中投入 0.24 份的氫化鈉，於 23°C 攪拌 30 分鐘。再攪拌 15 小時後，投入 40.00 份的離子交換水，攪拌後，進行分液。進行有機層的水洗操作 3 次。於水洗後的有機層中添加 1.00 份的活性碳，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 7.90 份的淡黃色油。於 7.90 份的所得之

淡黃色油中添加 24.00 份的乙腈，溶解後，進行濃縮，再添加 40.00 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後，添加 40.00 份的甲基第三丁基醚，將此攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，將此濃縮。於所得之濃縮液中，添加 40.00 份的醋酸乙酯，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，進行濃縮而得到 4.38 份的作為淡黃色油之鹽 (A1-1-3)(純度 100%、收率 55.1%)。



鹽 (A1-1-3) 的物性數據

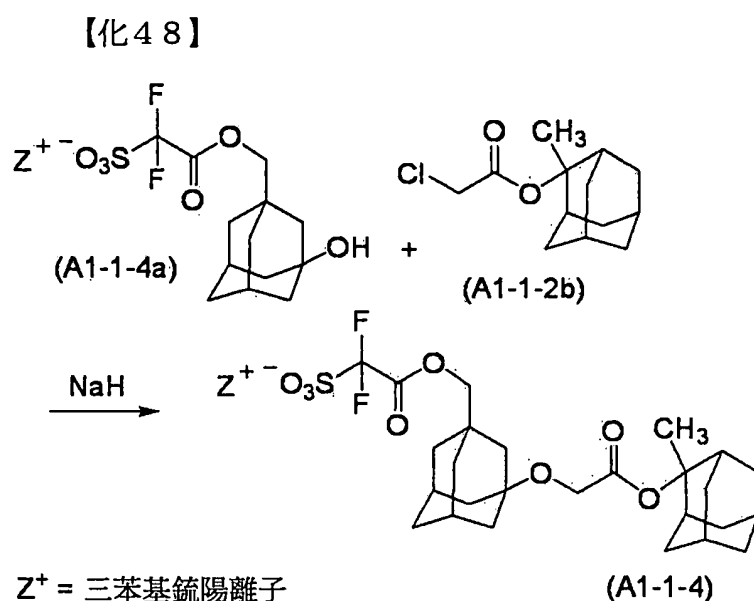
MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 531.2

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亞砜- d_6 ，內部標準物質四甲基矽烷) : δ
(ppm) 1.28-2.38(m, 27H)、1.59(s, 3H)、3.52(m, 1H)、
4.08(s, 2H)、7.77-7.88(m, 15H)

(7)鹽 (A1-1-4) 之合成

投入 6.03 份的鹽 (A1-1-4a)、2.43 份的化合物 (A1-1-2b) 及 40.00 份的二氯乙烷，將此攪拌而使溶解後，於其中投入 0.24 份的氫化鈉，於 23℃ 攪拌 30 分鐘。再攪拌 15 小時後，投入 40.00 份的離子交換水，攪拌後，進行分液。進行有機層的水洗操作 3 次。於水洗後的有機層中添加 1.00 份的活性炭，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 7.71 份的淡黃色油。於 7.71 份的所得之淡黃色油中添加 24.00 份的乙腈，溶解後，進行濃縮，再添加 40.00 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後，添加 40.00 份的甲基第三丁基醚，將此攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，將此濃縮。於所得之濃縮液中，添加 40.00 份的醋酸乙酯，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，進行濃縮而得到 3.28 份作為淡黃色油之鹽 (A1-1-4) (純度 100%、收率 40.5%)。



鹽 (A1-1-4) 的物性數據

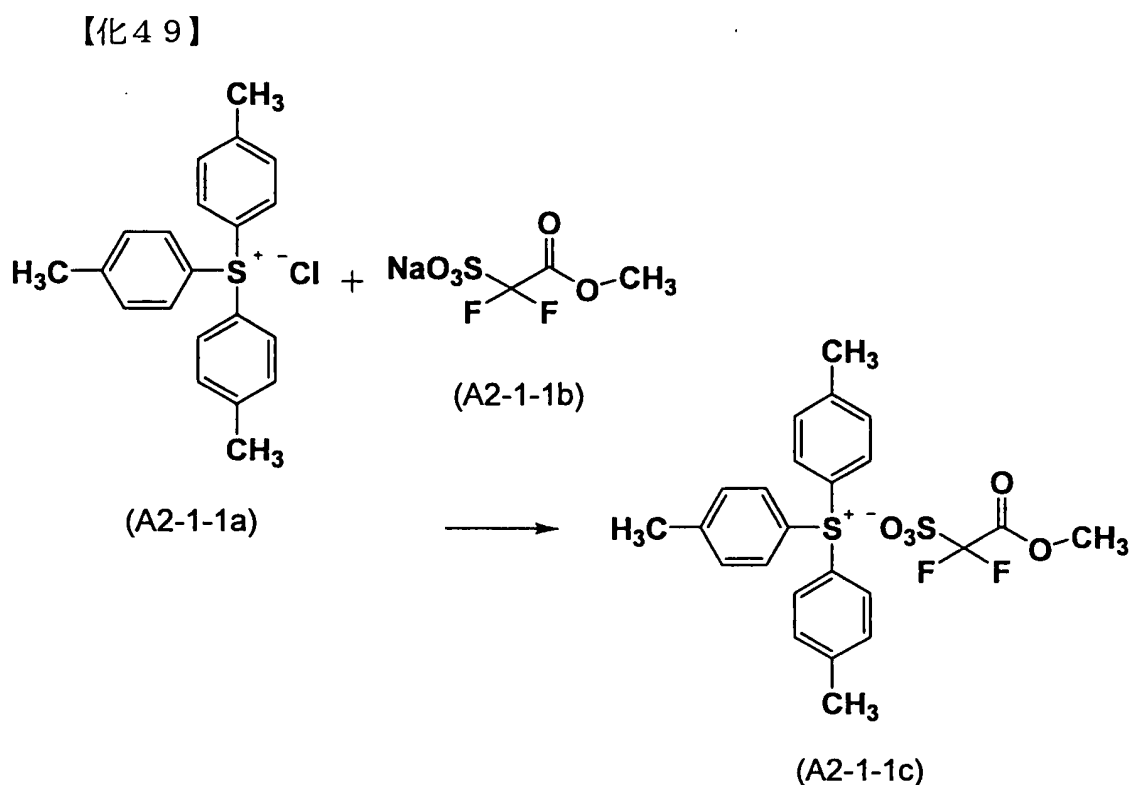
MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 545.2

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亞砷- d_6 , 內部標準物質四甲基矽烷) : δ
(ppm) 1.28-2.38(m, 28H)、1.59(s, 3H)、3.85(s, 2H)、
4.10(s, 2H)、7.77-7.88(m, 15H)

(8) 鹽 (A2-1-1) 之合成

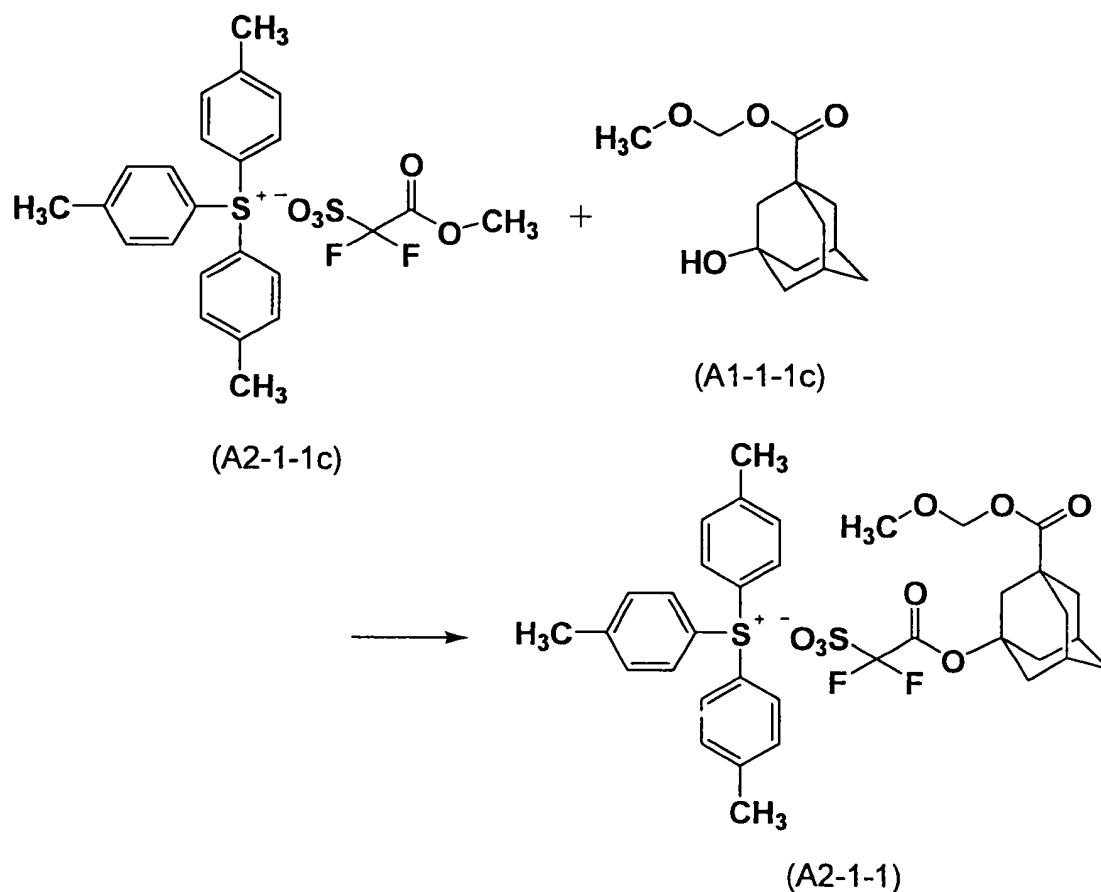
式 (A2-1-1b) 所示之鹽係藉由特開 2008-13551 公報 (參照段落 [0116]) 中記載的方法來合成。添加 11.80 份的式 (A2-1-1b) 所示之鹽、400 份的氯仿及 200 份的離子交換水。於所得之混合物中，添加 20.50 份的式 (A2-1-1a) 所示之鹽及 200 份的離子交換水。將所得之混合物在 23°C 攪拌 15 小時後，進行分液。於所得之有機層中投入 200 份的離子交換水，於 23°C 攪拌 30 分鐘後，進行分液而回收有機層。進行此水洗的操作 3 次。將所得之有機層濃縮後，於所得之濃縮物中，投入 200 份的第三丁基甲基醚，於 23°C 攪拌 30 分鐘後，進行過濾而得到 12.52 份的式 (A2-1-1c) 所示之鹽。



投入 10.93 份的鹽 (A2-1-1c) 及 80.00 份的氯仿，攪拌而使溶解後，於其中投入 7.97 份的化合物 (A1-1-1c) (純度 97.1%)，接著投入 0.15 份的胺化鋰 (LiNH₂)，於 23℃ 攪拌 30 分鐘。再者，添加 13.00 份的分子篩 (5A；和光純藥工業 (股) 製)，於 60℃ 加熱攪拌 8 小時。冷卻到 23℃ 為止後，進行過濾，取出濾液。於濾液中添加 25.00 份的離子交換水，攪拌後，進行分液，回收有機層。進行所回收的有機層之水洗操作 2 次。於水洗後的有機層中添加 1.20 份的活性碳，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 21.23 份的淡黃色油。於 21.23 份的所得之淡黃色油中，添加 63.69 份的乙腈而溶解後，進行濃縮，更添加 84.92 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後，添加 80.00 份的甲基第三丁基醚，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，將此濃縮。於所得之濃縮液中添加

70.00 份的醋酸乙酯，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，進行濃縮而得到 12.04 份的鹽 (A2-1-1)。

【化50】



鹽 (A2-1-1) 的物性數據

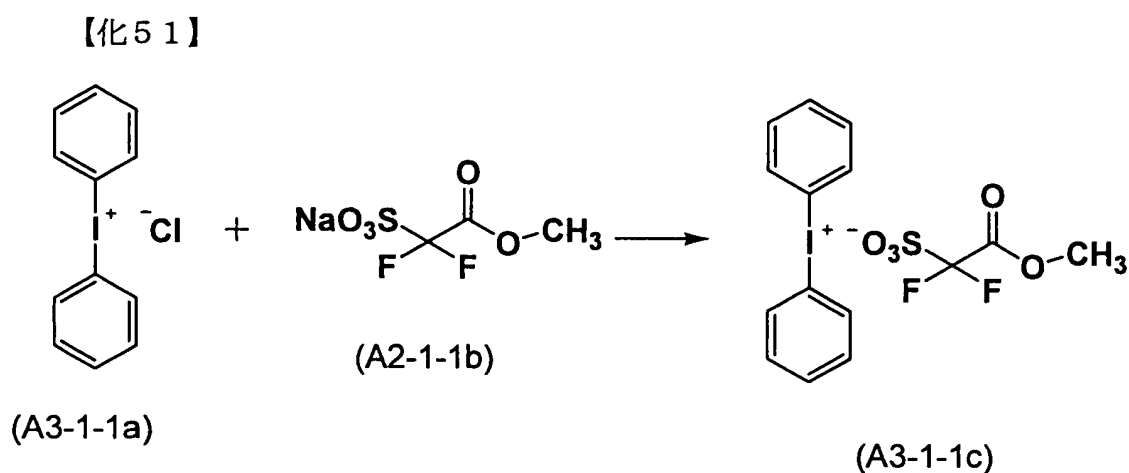
MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 305.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 397.1

(9) 鹽 (A3-1-1) 之合成

添加 11.80 份的鹽 (A2-1-1b)、400 份的氯仿及 200 份的離子交換水。於所得之混合物中，添加 18.00 份的式 (A3-1-1a) 所示之鹽及 200 份的離子交換水。將所得之混合物於 23℃ 攪拌 15 小時後，進行分液。於所得之有機層中

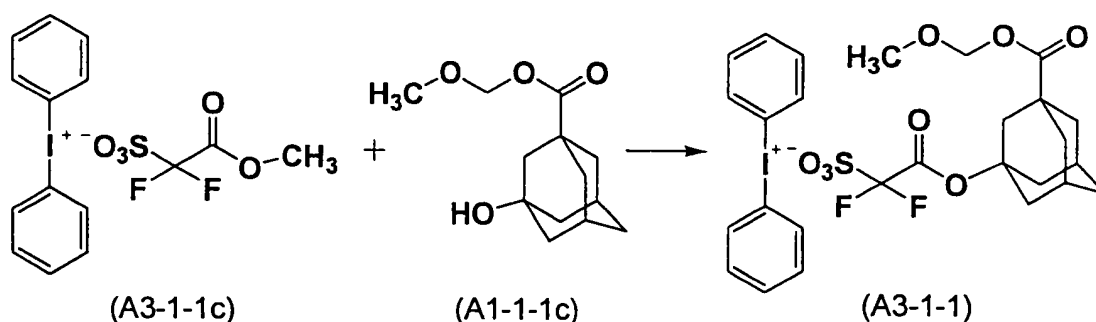
投入 200 份的離子交換水，於 23℃ 攪拌 30 分鐘後，進行分液而回收有機層。進行此水洗的操作 3 次。將所得之有機層濃縮後，於所得之濃縮物中，投入 150 份的第三丁基甲基醚，於 23℃ 攪拌 30 分鐘後，進行過濾而得到 11.81 份的式 (A3-1-1c) 所示之鹽。



投入 10.40 份的鹽 (A3-1-1c) 及 80.00 份的氯仿，攪拌而使溶解後，於其中投入 7.97 份的化合物 (A1-1-1c) (純度 97.1%)，接著投入 0.15 份的胺化鋰 (LiNH₂)，於 23℃ 攪拌 30 分鐘。再者，添加 13.00 份的分子篩 (5A；和光純藥工業 (股) 製)，於 60℃ 加熱攪拌 8 小時。冷卻到 23℃ 為止後，進行過濾，取出濾液。於濾液中添加 24.53 份的離子交換水，攪拌後，進行分液，回收有機層。進行所回收的有機層之水洗操作 2 次。於水洗後的有機層中添加 1.00 份的活性碳，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 20.18 份的淡黃色油。於 20.18 份的所得之淡黃色油中，添加 60.54 份的乙腈而溶解後，進行濃縮，更添加 81.72 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後，添加

80.00 份的甲基第三丁基醚，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，將此濃縮。於所得之濃縮液中添加 60.00 份的醋酸乙酯，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，進行濃縮而得到 11.57 份的鹽 (A3-1-1)。

【化 5 2】



鹽 (A3-1-1) 的物性數據

MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 281.0

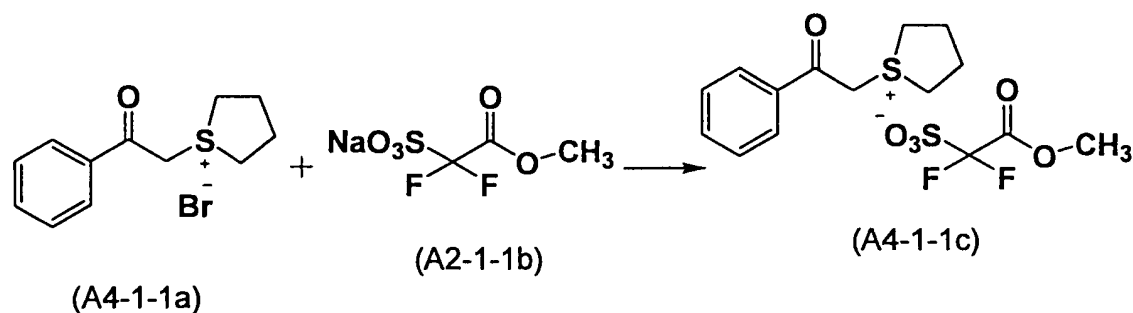
MS(ESI(-))Spectrum) : M- 397.1

(10) 鹽 (A4-1-1) 之合成

添加 11.80 份的鹽 (A2-1-1b)、300 份的氯仿及 150 份的離子交換水。於所得之混合物中，添加 16.33 份的式 (A4-1-1a) 所示之鹽及 150 份的離子交換水。將所得之混合物於 23℃ 攪拌 15 小時後，進行分液。於所得之有機層中投入 150 份的離子交換水，於 23℃ 攪拌 30 分鐘後，進行分液而回收有機層。進行此水洗的操作 3 次。將所得之有機層濃縮後，於所得之濃縮物中，投入 150 份的第三丁基

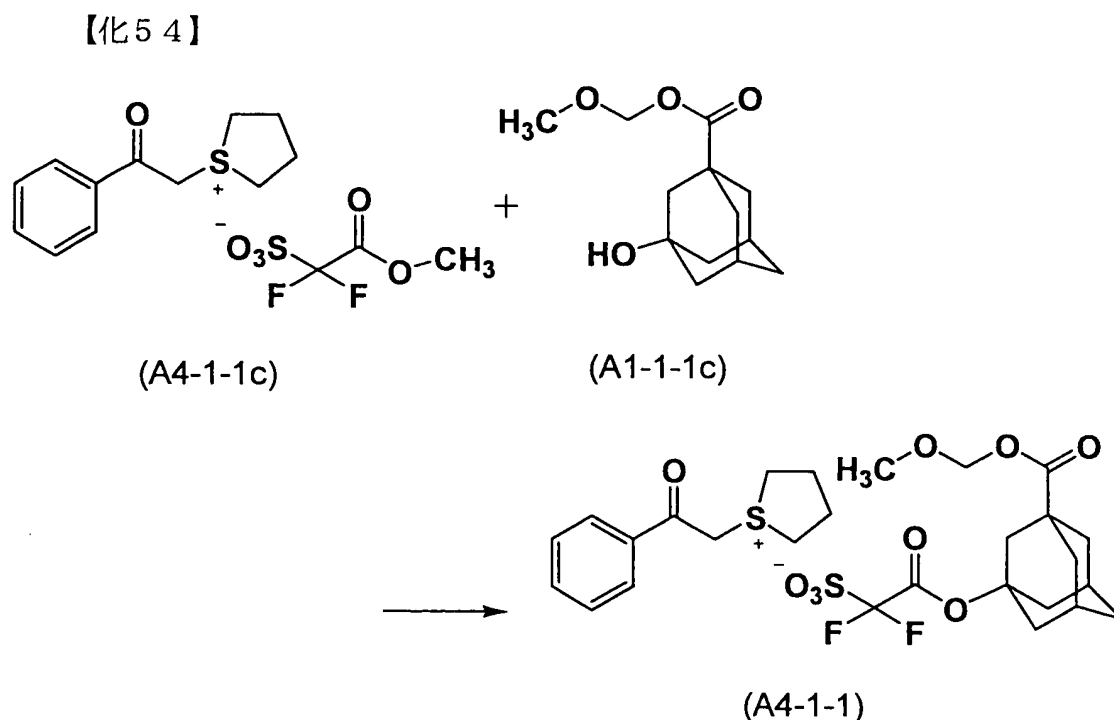
甲基醚，於 23℃ 攪拌 30 分鐘後，進行過濾而得到 10.21 份的式 (A4-1-1c) 所示之鹽。

【化53】



投入 8.77 份的鹽 (A4-1-1c) 及 70.00 份的氯仿，攪拌而使溶解後，於其中投入 7.97 份的化合物 (A1-1-1c) (純度 97.1%)，接著投入 0.15 份的胺化鋰 (LiNH_2)，於 23℃ 攪拌 30 分鐘。再者，添加 10.00 份的分子篩 (5A；和光純藥工業(股)製)，於 60℃ 加熱攪拌 8 小時。冷卻到 23℃ 為止後，進行過濾，取出濾液。於濾液中添加 20.00 份的離子交換水，攪拌後，進行分液，回收有機層。進行所回收的有機層之水洗操作 2 次。於水洗後的有機層中添加 1.00 份的活性碳，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 15.73 份的淡黃色油。於 15.73 份的所得之淡黃色油中，添加 47.19 份的乙腈而溶解後，進行濃縮，更添加 62.92 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後，添加 60.00 份的甲基第三丁基醚，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，將此濃縮。於所得之濃縮液中添加 40.00 份的醋酸乙酯，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清

液，取出下層，進行濃縮而得到 8.28 份的鹽 (A4-1-1)。



鹽 (A4-1-1) 的物性數據

MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 207.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 397.1

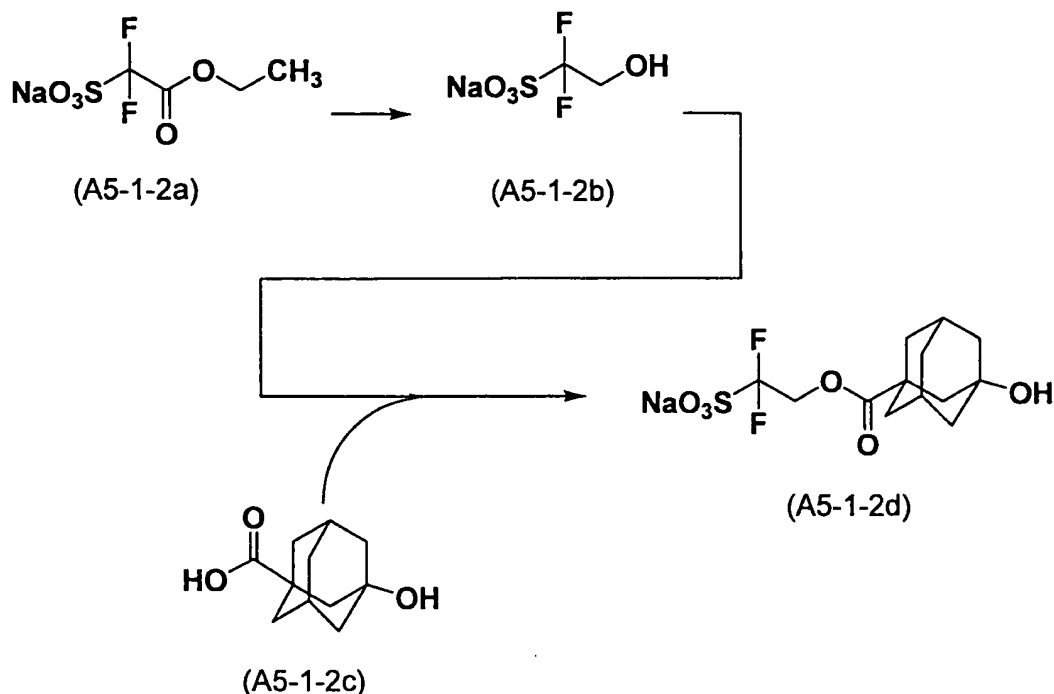
(11) 鹽 (A5-1-2) 之合成

投入 10.4 份的氫化鋰鋁、120 份的無水四氫呋喃(無水 THF)，於 23℃ 攪拌 30 分鐘。接著，於冰冷下滴下在 900 份的無水 THF 中溶解有 62.2 份的式 (A5-1-2a) 所示之化合物的溶液，於 23℃ 攪拌 5 小時。於反應物料中添加 50.0 份的醋酸乙酯、50.00 份的 6N(6mol/L) 鹽酸，攪拌後，進行分液。將有機層濃縮後，藉由管柱(MERCK 矽凝膠 60-200 網目展開溶劑：氯仿/甲醇=5/1)分餾，而得到 84.7

份的式(A5-1-2b)所示的化合物(純度 60%)。

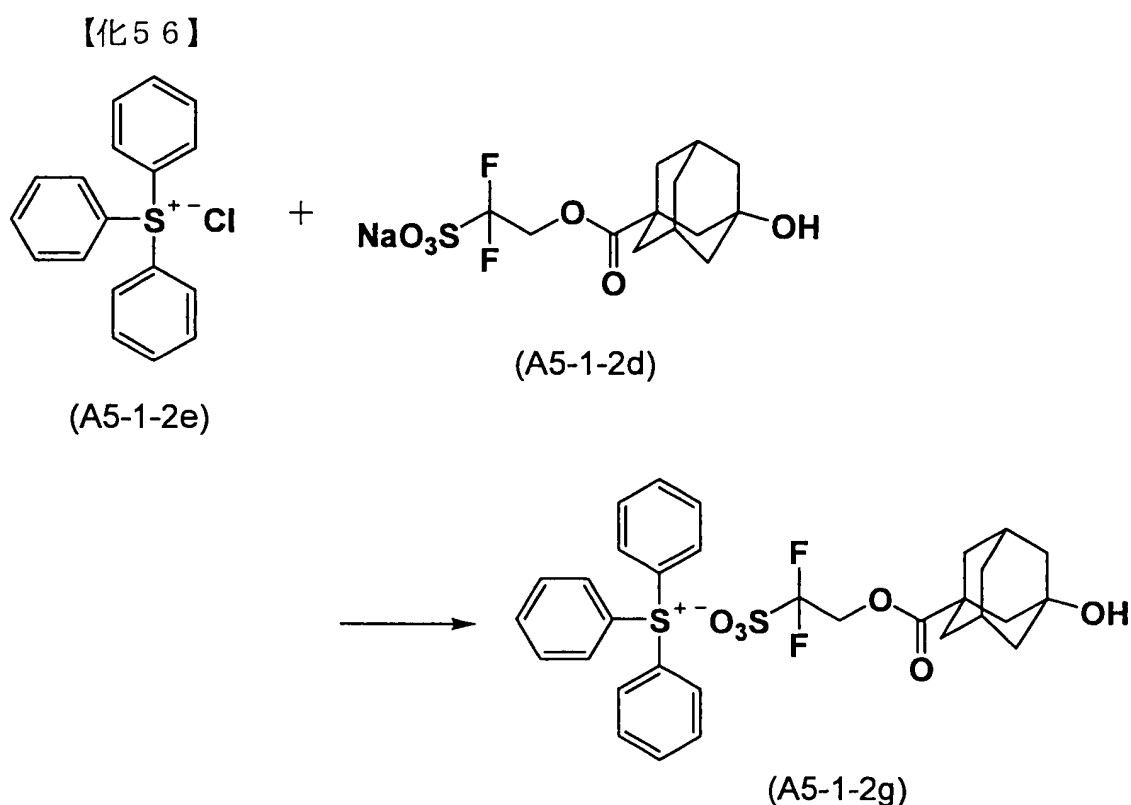
又，添加 4.55 份的式(A5-1-2c)所示的化合物、90 份的無水 THF，於室溫攪拌 30 分鐘而溶解。於此溶液中，在室溫滴下 3.77 份的羰基二咪唑、45 份的無水 THF 之混合溶液，在 23℃攪拌 4 小時。於 55℃費 30 分鐘將所得之反應溶液滴下到 7.87 份的鹽(A5-1-2b)(純度 60%)、50 份的無水 THF 之混合物中。將反應溶液在 65℃加熱 18 小時，冷卻後，進行過濾。將所得之濾液濃縮，藉由管柱(MERCK 矽凝膠 60-200 網目展開溶劑：氯仿/甲醇=5/1)分餾濃縮物，而得到 4.44 份的式(A5-1-2d)所示之化合物。

【化55】



其次，投入 1.01 份的式(A5-1-2d)所示之化合物及 20 份的氯仿，於 23℃攪拌 30 分鐘，再於 23℃添加 6.3 份的式(A5-1-2e)所示之化合物(13.1%水溶液)。於室溫攪拌 12

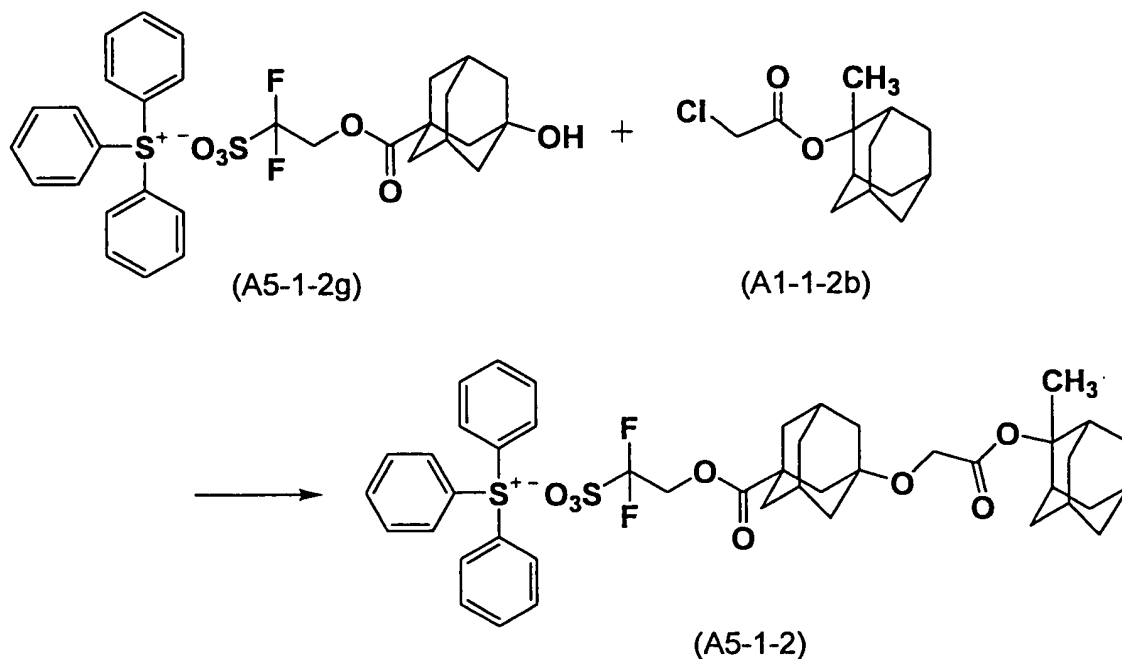
小時後，進行分液。於有機層中添加 10 份的離子交換水，進行分液水洗。進行此操作 5 次。然後，添加 1.00 份的硫酸鎂，於 23℃ 攪拌 30 分鐘，進行過濾，將濾液濃縮，而得到 1.28 份的式 (A5-1-2g) 所示之化合物。



投入 6.03 份的鹽 (A5-1-2g)、2.43 份的化合物 (A1-1-2b) 及 40.00 份的二氯乙烷，攪拌而使溶解後，於其中投入 0.24 份的氫化鈉，於 23℃ 攪拌 30 分鐘。再攪拌 15 小時後，投入 40.00 份的離子交換水，攪拌後，進行分液。進行有機層的水洗操作 3 次。於水洗後的有機層中添加 1.00 份的活性碳，攪拌後，進行過濾，回收濾液，將該濾液濃縮，而得到 6.98 份的淡黃色油。於 6.98 份的所得之淡黃

色油中添加 21.00 份的乙腈，溶解後，進行濃縮，再添加 30.00 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後，添加 30.00 份的甲基第三丁基醚，將此攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，將此濃縮。於所得之濃縮液中，添加 30.00 份的醋酸乙酯，攪拌後，去除 2 層中所分離的上清液，取出下層，進行濃縮而得到 2.84 份的鹽 (A5-1-2)。

【化57】



鹽 (A5-1-2) 的物性數據

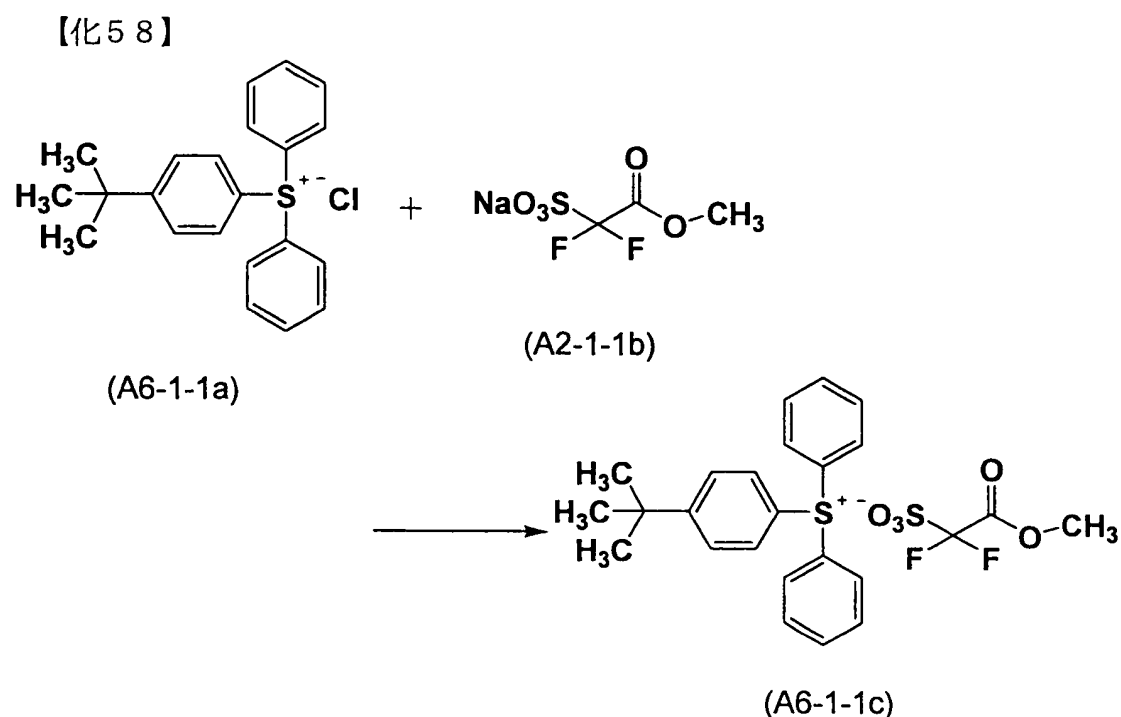
MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 263.1

MS(ESI(-))Spectrum) : M- 545.2

(12) 鹽 (A6-1-1) 之合成

式 (A2-1-1b) 所示之鹽係藉由特開 2008-13551 公報中

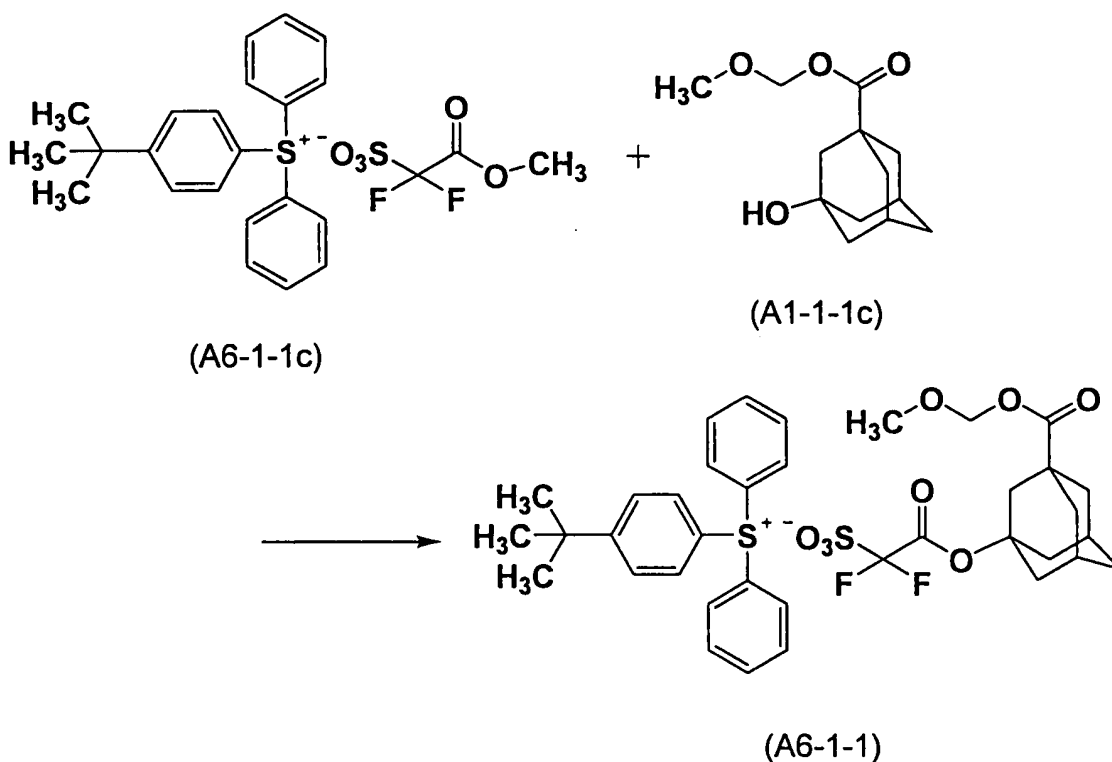
記載的方法來合成。添加 11.80 份的式 (A2-1-1b) 所示之鹽、400 份的氯仿及 200 份的離子交換水。於所得之混合物中，添加 21.34 份的式 (A6-1-1a) 所示之鹽及 200 份的離子交換水。將所得之混合物在 23℃ 攪拌 15 小時後，進行分液。於所得之有機層中投入 200 份的離子交換水，於 23℃ 攪拌 30 分鐘後，進行分液而回收有機層。進行此水洗的操作 3 次。將所得之有機層濃縮後，於所得之濃縮物中，投入 200 份的第三丁基甲基醚，於 23℃ 攪拌 30 分鐘後，進行過濾而得到 13.04 份的式 (A6-1-1c) 所示之鹽。



投入 11.24 份的鹽 (A6-1-1c) 及 80.00 份的氯仿，攪拌而使溶解後，於其中投入 7.97 份的化合物 (A1-1-1c) (純度 97.1%)，接著投入 0.15 份的胺化鋰 (LiNH₂)，於 23℃ 攪拌 30 分鐘。再者，添加 13.00 份的分子篩 (5A；和光純藥工

業(股)製), 於 60°C 加熱攪拌 8 小時。冷卻到 23°C 為止後, 進行過濾, 取出濾液。於濾液中添加 25.00 份的離子交換水, 攪拌後, 進行分液, 回收有機層。進行所回收的有機層之水洗操作 2 次。於水洗後的有機層中添加 1.00 份的活性碳, 攪拌後, 進行過濾, 回收濾液, 將該濾液濃縮, 而得到 22.68 份的淡黃色油。於 22.68 份的所得之淡黃色油中, 添加 68.04 份的乙腈而溶解後, 進行濃縮, 更添加 90.72 份的醋酸乙酯。將所得之溶液濃縮後, 添加 90.00 份的甲基第三丁基醚, 攪拌後, 去除 2 層中所分離的上清液, 取出下層, 將此濃縮。於所得之濃縮液中添加 80.00 份的醋酸乙酯, 攪拌後, 去除 2 層中所分離的上清液, 取出下層, 進行濃縮而得到 12.39 份的鹽(A6-1-1)。

【化59】



鹽 (A6-1-1) 的物性數據

MS(ESI(+))Spectrum) : M+ 319.2

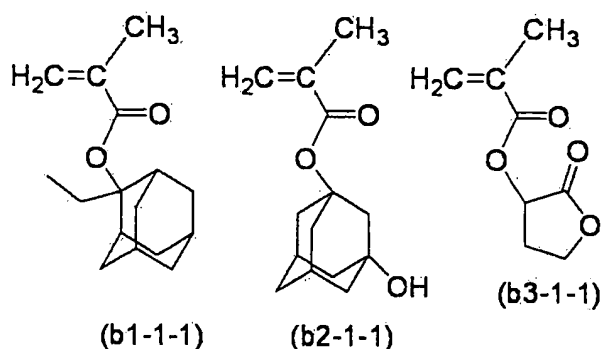
MS(ESI(-))Spectrum) : M- 397.1

2. 樹脂之合成

[樹脂 B1 之合成]

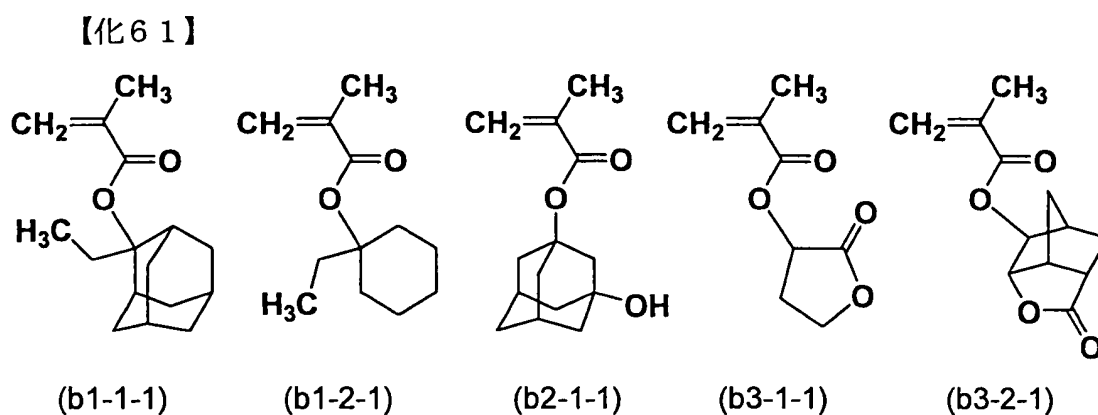
將單體 (b1-1-1)、單體 (b2-1-1) 及單體 (b3-1-1) 以莫耳比 50 : 25 : 25 之比例投入，接著相對於單體的全部質量而言，添加 1.5 質量倍的二噁烷。於所得之混合物中，相對於單體的全部莫耳數而言，分別以 1 莫耳% 及 3 莫耳% 之比例添加當作引發劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將其在 77°C 加熱約 5 小時。然後將反應液注入大量的甲醇及水的混合溶劑(甲醇 : 水 = 4 : 1) 中而使沈澱，進行過濾。將殘渣加到大量的甲醇溶劑中，進行 3 次的再成漿操作而精製，以 60% 的收率得到重量平均分子量約 8000 的共聚物。此共聚物具有由各單體所衍生的構造單位，將此當作樹脂 (B1)。

【化60】



[樹脂 B2 之合成]

將單體 (b1-1-1)、單體 (b1-2-1)、單體 (b2-1-1)、單體 (b3-1-1)及單體 (b3-2-1)以莫耳比 30 : 14 : 6 : 20 : 30 之比例投入，接著相對於單體的全部質量而言，添加 1.5 質量倍的二噶烷。於所得之混合物中，相對於單體的全部莫耳數而言，分別以 1 莫耳%及 3 莫耳%之比例添加當作引發劑的偶氮雙異丁腈及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，將其在 77°C 加熱約 5 小時。然後將反應液注入大量的甲醇及水的混合溶劑(甲醇 : 水 = 4 : 1)中而使沈澱，進行過濾。將殘渣加到大量的甲醇溶劑中，進行 3 次的再成漿操作而精製，以 68% 的收率得到重量平均分子量約 7000 的共聚物。此共聚物具有由各單體所衍生的構造單位，將此當作樹脂 (B2)。



3. 光阻組成物之調製及特性評價

混合如上述所得之鹽 (A1-1-1)、鹽 (A1-1-2)、鹽 (A1-1-3)、鹽 (A1-1-4)、鹽 (A1-2-1)、鹽 (A1-3-1)、鹽 (A1-4-1)、鹽 (A2-1-1)、鹽 (A3-1-1)、鹽 (A4-1-1)、鹽 (A5-1-2) 或鹽 (A6-1-1) 及樹脂 (B1) 或樹脂 (B2)、及表 1 中記載的各成分

、溶劑而使溶解，再藉由孔徑 $0.2\mu\text{m}$ 的氟樹脂製過濾器進行過濾，以調製液狀的光阻組成物。而且，如以下地由此等光阻組成物來製造光阻圖型，評價其特性(解像度及光罩誤差增強因數)。又，作為比較用，使用式(X)所示的酸產生劑(三苯基銻 1-金剛烷基甲氧基羰基二氟甲烷磺酸鹽)，調製光阻組成物(製造例 No.20)，亦評價其特性。表 2 中顯示結果。

[表 1]

製造例	樹脂(B)		酸產生劑		鹼性化合物(C)		T _{PB}	T _{PEB}
	種類	量	種類	量	種類	量		
No.1	B1	10份	A1-1-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.2	B1	10份	A1-1-2	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.3	B1	10份	A1-1-3	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.4	B1	10份	A1-1-4	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.5	B1	10份	A1-2-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.6	B1	10份	A1-3-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.7	B1	10份	A1-4-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.8	B2	10份	A1-1-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.9	B2	10份	A1-1-2	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.10	B2	10份	A1-1-3	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.11	B2	10份	A1-1-4	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.12	B2	10份	A1-2-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.13	B2	10份	A1-3-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.14	B2	10份	A1-4-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.15	B2	10份	A2-1-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.16	B2	10份	A3-1-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.17	B2	10份	A4-1-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.18	B2	10份	A5-1-2	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.19	B2	10份	A6-1-1	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C
No.20	B1	10份	X	0.7份	C1	0.065份	100°C	100°C

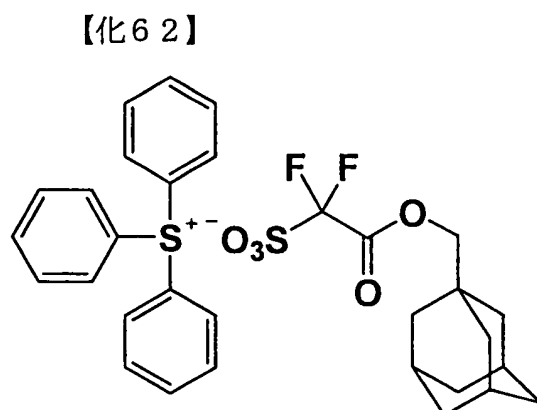
表 1 中、樹脂 B1、B2、酸產生劑 X、鹼性化合物 C1 以及溶劑的種類及使用量係如以下。

< 樹脂 >

樹脂 B1、B2：參照上述樹脂合成例

< 酸產生劑 >

酸產生劑 X：



< 鹼性化合物 >

鹼性化合物 C1：2,6-二異丙基苯胺

< 溶劑 >

丙二醇單甲基醚醋酸酯	265 份
2-庚酮	20.0 份
丙二醇單甲基醚	20.0 份
γ-丁內酯	3.5 份

(1)光阻圖型之製造

於矽晶圓上塗佈有機防反射膜用組成物(ARC-29；日產化學(股)製)，藉由在 205℃及 60 秒的條件下烘烤，而形成厚度 780Å 的有機防反射膜。接著於前述有機反射防止膜上，旋塗光阻組成物，以使得乾燥後的膜厚成爲 85nm。塗佈光阻組成物後，於直接加熱板上，以表 1 中所記載的溫度(T_{PB})來預烘烤所得之矽晶圓 60 秒。對如此地預烘烤後之形成有光阻膜的矽晶圓，使用 ArF 準分子步進機(FPA5000-AS3；(股)CANON 製，NA=0.75，2/3 Annular)，通過具有暗場線與間隙圖型的光罩，使曝光量階段地變化，而將線與間隙圖型曝光。再者，所謂的「具有暗場線與間隙圖型」，就是指在基底的遮光部(鉻層)中形成有透光部(玻璃面)的光罩，其係以遮光部與透光部的線寬成爲 1：1 的方式，在外側具有遮光部及在內側具有透光部的光罩。

曝光後於加熱板上，以表 1 中記載的溫度(T_{PEB})進行 60 秒的後曝光烘烤，再以 2.38%氫氧化四甲基銨水溶液進行 60 秒的浸液顯像。

將形成線寬 100nm 的線與間隙圖型用的光罩所形成的光阻圖型之線寬成爲 100nm 的曝光量當作「線寬 100nm 的有效感度」，將形成線寬 85nm 的線與間隙圖型用的光罩所形成的光阻圖型之線寬成爲 85nm 的曝光量當作「線寬 85nm 的有效感度」。前述光阻圖型的線寬係藉由掃描

型電子顯微鏡(S-4100；(股)日立製作所製)來測定。

(2)解像度評價

以製造例 No.20(比較例)的光阻組成物為基準(Δ)，如以下地評價解像度。詳細為在線寬 100nm 的有效感度中，測定使用形成比 100nm 還小的線寬用之光罩，是否也能將圖型解像，將使用比製造例 No.20 的光阻組成物還小的線寬之光罩，也能將圖型解像者評價為○(良好)，將只有以與製造例 No.20 的光阻組成物同等的線寬之光罩，才能將圖型解像者評價為 Δ (基準)，將只有以比製造例 No.20 的光阻組成物還大的線寬之光罩，才能將圖型解像評價為×(不良)。

(3)光罩誤差增強因數(MEEF)評價

於線寬 85nm 的有效感度中，分別使用 90nm、95nm 及 100nm 之大小的光罩來形成圖型，將光罩大小繪製於橫軸，將使用各光罩所形成的圖型之線寬繪製於縱軸時，以直線的斜率當作 MEEF 來算出。以製造例 No.20(比較例)的光阻組成物之 MEEF 為基準(Δ)，將與其相比而 MEEF 變小者評價為○(良好)，將同等者評價為 Δ (基準)，將變大者評價為×(不良)。

[表 2]

製造例	解像度	MEEF
No.1	○	○
No.2	○	○
No.3	○	○
No.4	△	○
No.5	○	○
No.6	○	○
No.7	○	○
No.8	○	○
No.9	○	○
No.10	○	○
No.11	△	○
No.12	○	○
No.13	○	○
No.14	○	○
No.15	○	○
No.16	○	○
No.17	△	○
No.18	○	○
No.19	○	○
No.20	△	△

由表 2 的結果可知，使用本發明的鹽 (A1) 當作酸產生劑之光阻組成物 (製造例 No.1~19)，與使用以往的酸產生劑之光阻組成物 (製造例 No.20) 相比，係顯示良好的光罩誤差增強因數。又，若使用本發明的鹽 (A1)，則可達成與以往者同等以上的解像度。

產業上的利用可能性

本發明的鹽(A1)係適用作為化學增幅型光阻組成物用的酸產生劑。含鹽(A1)的光阻組成物係顯示與以往者同等以上的解像度，及比以往者還優異的光罩誤差增強因數。含鹽(A1)的光阻組成物係適用於 ArF 或 KrF 等的準分子雷射微影術及 ArF 液浸曝光微影術等。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099124726

C09C 309/19 (2006.01)

※申請日：099年07月27日

※IPC分類：C09D 309/43

一、發明名稱：(中文/英文)

化學增幅型光阻組成物及其所用之鹽

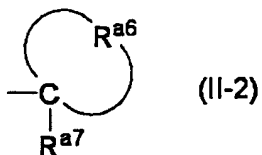
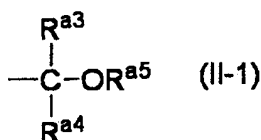
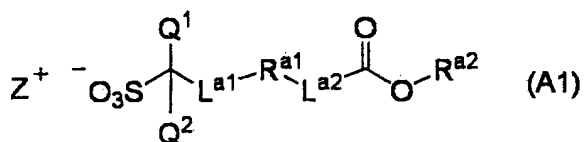
C09F 309 (2006.01)

C09F 309

二、中文發明摘要：

本發明的課題為提供解像度及光罩誤差增強因數 (mask error enhancement factor) 優異的化學增幅型光阻組成物。

本發明的解決手段為若在光阻組成物中使用式 (A1) 所示之鹽當作酸產生劑，則可達成上述目的 [式 (A1) 中， Z^+ 表示有機陽離子； Q^1 及 Q^2 表示氟原子或全氟烷基； R^{a1} 表示 2 價環式的脂肪族烴基等； R^{a2} 係式 (II-1) 或式 (II-2) 所示的脫離基；式 (II-1) 及式 (II-2) 中， R^{a3} 及 R^{a4} 表示氫原子或脂肪族烴基； R^{a5} 表示脂肪族烴基； R^{a6} 表示 2 價脂肪族烴基； R^{a7} 表示脂肪族烴基]。



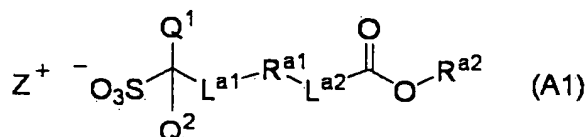
201111330

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

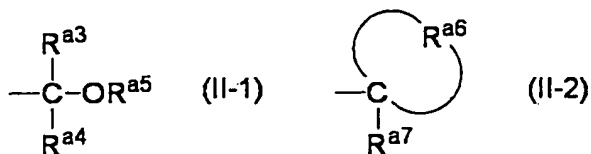
1. 一種式 (A1) 所示之鹽，

【化1】



[式 (A1) 中， Z^+ 表示有機陽離子； Q^1 及 Q^2 各自獨立地表示氟原子或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-6} 全氟烷基； $L^{\text{a}1}$ 表示 $-(\text{CH}_2)_{m1}-$ ； $m1$ 表示 1~6 的整數；前述 $-(\text{CH}_2)_{m1}-$ 的亞甲基係可經氧原子 ($-\text{O}-$) 或羰基 ($-\text{CO}-$) 取代；前述 $-(\text{CH}_2)_{m1}-$ 的氫原子係可經直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 脂肪族烴基取代； $L^{\text{a}2}$ 表示單鍵、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{L1}-$ 或 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{L1}-$ ； $L1$ 表示 1~6 的整數；前述 $-(\text{CH}_2)_{L1}-$ 的亞甲基係可經氧原子或羰基取代；前述 $-(\text{CH}_2)_{L1}-$ 的氫原子係可經直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-4} 脂肪族烴基取代； $R^{\text{a}1}$ 表示 2 價環式的 C_{4-36} 脂肪族烴基或 2 價 C_{6-18} 芳香族烴基；前述 2 價環式的脂肪族烴基或前述芳香族烴基的氫原子係可經鹵素原子、直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-12} 脂肪族烴基、 C_{7-21} 芳烷基、環氧丙氧基、或 C_{2-4} 醯基取代；前述 2 價環式的脂肪族烴基之氫原子係可經 C_{6-20} 芳香族烴基取代；前述直鏈狀、支鏈狀或環式的脂肪族烴基、或前述芳烷基的亞甲基係可經氧原子或羰基取代； $R^{\text{a}2}$ 係式 (II-1) 或式 (II-2) 所示的脫離基]，

【化2】

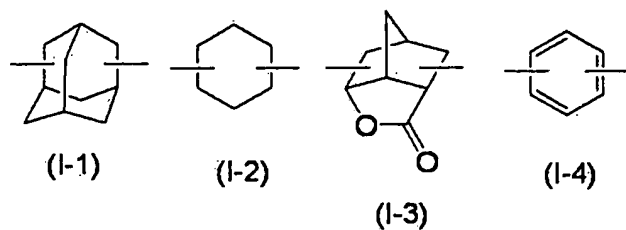


[式(II-1)中， $\text{R}^{\text{a}3}$ 及 $\text{R}^{\text{a}4}$ 各自獨立地表示氫原子、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基； $\text{R}^{\text{a}5}$ 表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-24} 脂肪族烴基；

式(II-2)中， $\text{R}^{\text{a}6}$ 表示2價 C_{2-24} 脂肪族烴基； $\text{R}^{\text{a}7}$ 表示直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基]。

2.如申請專利範圍第1項之鹽，其中 $\text{R}^{\text{a}1}$ 係以式(I-1)、式(I-2)、式(I-3)或式(I-4)中任一者表示，

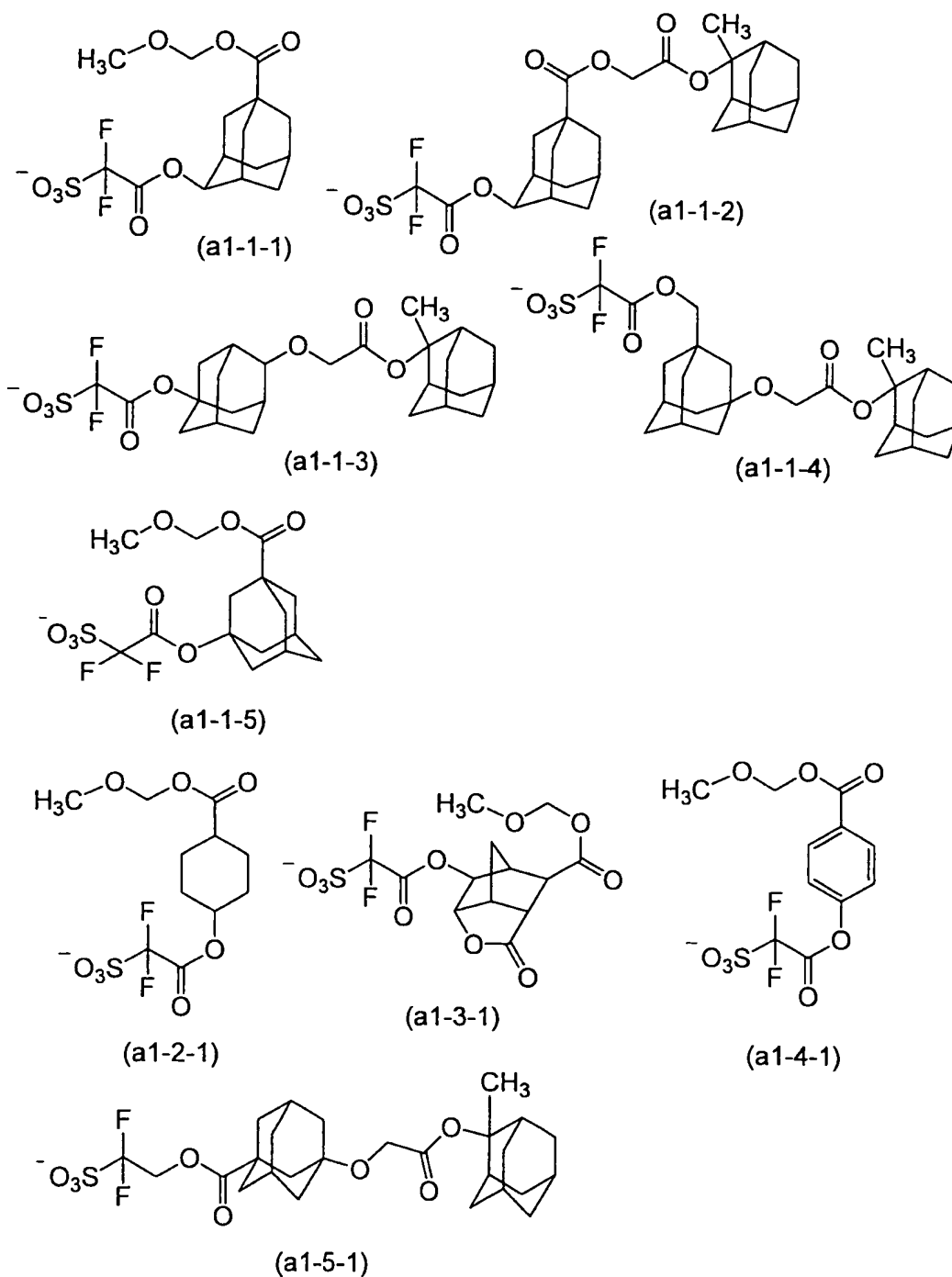
【化3】



3.如申請專利範圍第1項之鹽，其中 $\text{L}^{\text{a}1}$ 係 $-\text{CO}-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{k1}-$ ， $k1$ 係1~4的整數。

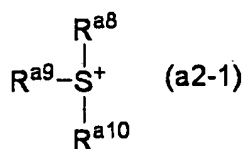
4.如申請專利範圍第1項之鹽，其含有式(a1-1-1)、式(a1-1-2)、式(a1-1-3)、式(a1-1-4)、式(a1-1-5)、式(a1-2-1)、式(a1-3-1)、式(a1-4-1)或式(a1-5-1)所示的陰離子，

【化4】



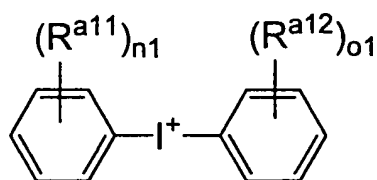
5. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中 Z^+ 係以式 (a2-1) 或式 (a2-2) 表示，

【化5】



[式(a2-1)中， $\text{R}^{\text{a}8} \sim \text{R}^{\text{a}10}$ 各自獨立地表示直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-30} 脂肪族烴基、或 C_{6-18} 芳香族烴基；前述脂肪族烴基或前述芳香族烴基的氫原子係可經鹵素原子、羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基、環氧丙氧基或 C_{2-4} 醯基取代；前述脂肪族烴基的氫原子係可經 C_{6-18} 芳香族烴基取代；前述芳香族烴基係可經直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-36} 脂肪族烴基取代]，

【化6】

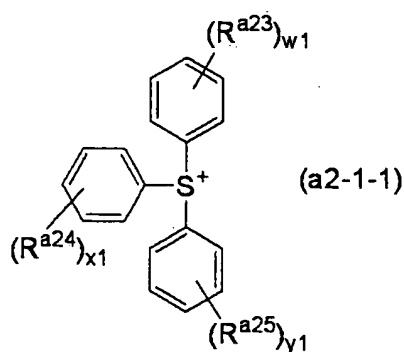


(a2-2)

[式(a2-2)中， $\text{R}^{\text{a}11}$ 及 $\text{R}^{\text{a}12}$ 各自獨立地表示羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 脂肪族烴基、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基， $n1$ 及 $o1$ 各自獨立地表示0或1；惟 $n1$ 或 $o1$ 為0時，意指各自的取代基不存在]。

6.如申請專利範圍第5項之鹽，其中 Z^+ 係以式(a2-1-1)表示，

【化7】



[式(a2-1-1)中， $R^{a23} \sim R^{a25}$ 各自獨立地表示羥基、鹵素原子、直鏈狀、支鏈狀或環式的 C_{1-36} 脂肪族烴基、或直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基；前述脂肪族烴基的氫原子係可經鹵素原子、羥基、直鏈狀或支鏈狀的 C_{1-12} 烷氧基、 C_{6-12} 芳香族烴基、環氧丙氧基或 C_{2-4} 醯基取代； $w_1 \sim y_1$ 各自獨立地表示 $0 \sim 3$ 的整數；惟 $w_1 \sim y_1$ 的任一者為 0 時，各自意指 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 的任一者不存在，當 $w_1 \sim y_1$ 的任一者為 2 以上時，各自係複數的 $R^{a23} \sim R^{a25}$ 之任一者可互相相同或不同]。

7. 一種酸產生劑，其含有申請專利範圍第1~6項中任一項之鹽。

8. 一種光阻組成物，其含有申請專利範圍第1~6項中任一項之鹽及藉由酸的作用成為鹼可溶之樹脂。

9 如申請專利範圍第8項之光阻組成物，其更含有鹼性化合物。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(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：無