

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96121703

※ 申請日期：96.7.30

※IPC 分類：

G03F 7/039.

7/004.

C07C 309/12.

381/12

一、發明名稱：(中文/英文)

適用為酸產生劑之鹽及含該鹽之化學放大正型阻劑組成物

A SALT SUITABLE FOR AN ACID GENERATOR AND A CHEMICALLY AMPLIFIED
POSITIVE RESIST COMPOSITION CONTAINING THE SAME

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友化學股份有限公司

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文) 米倉弘昌 / YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區新川二丁目27番1號

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 原田由香子 / HARADA, YUKAKO

2. 吉田勳 / YOSHIDA, ISAO

3. 高田佳幸 / TAKATA, YOSHIYUKI

國籍：(中文/英文)

1. 至 3. 日本國 / JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2006年08月02日；特願2006-210688（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

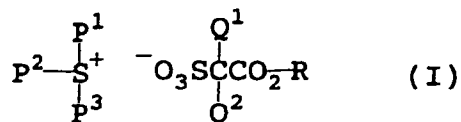
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

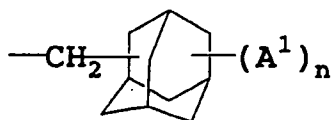
五、中文發明摘要：

本發明提供一種式(I)所示之鹽：



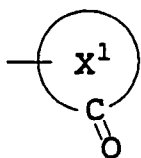
其中 P^1 、 P^2 及 P^3 各自分別表示 C1-C30 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，先決條件為 P^1 、 P^2 及 P^3 並非同時皆為可經取代之苯基， Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，以及 R 表示

下式所示之基團：



其中 A^1 表示 $-\text{OH}$ 或 $-\text{Y}^1-\text{OH}$ ， n 表示 1 至 9 之整數，及 Y^1 表示二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基；

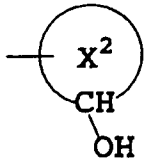
下式所示之基團：



其中環 X^1 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-\text{CH}_2-$

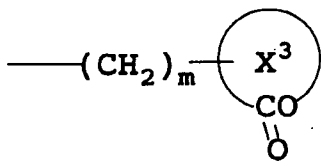
基團係經-CO-取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

下式所示之基團：



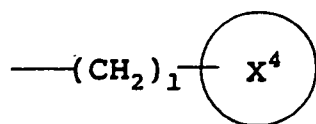
其中環 X^2 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-\text{CH}_2-$ 基團之一個氫原子係經羥基取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

下式所示之基團：



其中環 X^3 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-\text{CH}_2-$ 基團係經 $-\text{COO}-$ 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代，及 m 表示 0 至 12 之整數；或

下式表示之基團：



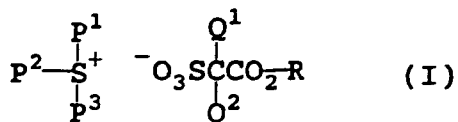
其中環 X^4 表示有三環或更多個環之 C6-C30 多環烴基，以及於該多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基或氰基取代，以及 1 表示 1 至 12 之整數。

本發明進一步提供一種包含前述式(I)所示之鹽之化學放大光阻組成物。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a salt represented by the formula

(I):



wherein P^1 , P^2 and P^3 each independently represent a C1-C30 alkyl group which may be substituted with at least one selected from a hydroxyl group, a C3-C12 cyclic hydrocarbon group and a C1-C12 alkoxy group, or a C3-C30 cyclic hydrocarbon group which may be substituted with at least one selected from a hydroxyl group and a C1-C12 alkoxy group, provided that all of P^1 , P^2 and P^3 are not simultaneously phenyl groups which may be substituted,

Q^1 and Q^2 each independently represent a fluorine atom or a C1-C6 perfluoroalkyl group, and

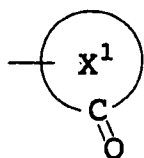
R represents

a group represented by the formula:



wherein A^1 represents $-\text{OH}$ or $-\text{Y}^1-\text{OH}$, n represents an integer of 1 to 9, and Y^1 represents a divalent C1-C6 saturated aliphatic hydrocarbon group;

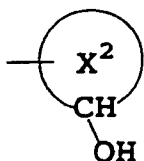
a group represented by the formula:



wherein ring X^1 represents a C3-C30 monocyclic or polycyclic hydrocarbon

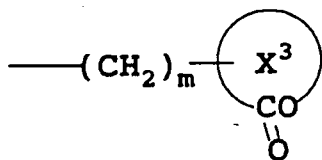
group in which one $-CH_2-$ group is substituted with $-CO-$, and at least one hydrogen atom in the monocyclic or polycyclic hydrocarbon group may be substituted with a C1-C6 alkyl group, a C1-C6 alkoxy group, a C1-C4 perfluoroalkyl group, a C1-C6 hydroxyalkyl group, a hydroxyl group or a cyano group;

a group represented by the formula:



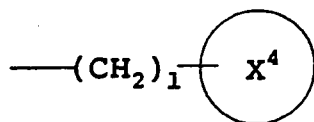
wherein ring X^2 represents a C3-C30 monocyclic or polycyclic hydrocarbon group in which a hydrogen atom of one $-CH_2-$ group is substituted with a hydroxyl group, and at least one hydrogen atom in the monocyclic or polycyclic hydrocarbon group may be substituted with a C1-C6 alkyl group, a C1-C6 alkoxy group, a C1-C4 perfluoroalkyl group, a C1-C6 hydroxyalkyl group, a hydroxyl group or a cyano group;

a group represented by the formula:



wherein ring X^3 represents a C3-C30 monocyclic or polycyclic hydrocarbon group in which one $-CH_2-$ group is substituted with $-COO-$, and at least one hydrogen atom in the monocyclic or polycyclic hydrocarbon group may be substituted with a C1-C6 alkyl group, a C1-C6 alkoxy group, a C1-C4 perfluoroalkyl group, a C1-C6 hydroxyalkyl group, a hydroxyl group or a cyano group, and m represents an integer of 0 to 12; or

a group represented by the formula:



wherein ring X⁴ represents a C6-C30 polycyclic hydrocarbon group having tricycle or more, and at least one hydrogen atom in the polycyclic hydrocarbon group may be substituted with a C1-C6 alkyl group, a C1-C6 alkoxy group, a C1-C4 perfluoroalkyl group, a C1-C6 hydroxyalkyl group or a cyano group, and 1 represents an integer of 1 to 12.

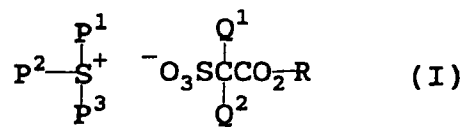
The present invention further provides a chemically amplified resist composition comprising the salt represented by the above-mentioned formula (I).

七、指定代表圖：無

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

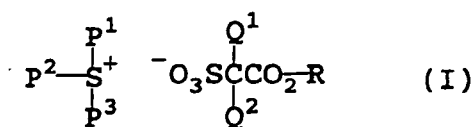


本發明之另一目的係提供一種含有該鹽之化學放大光阻組成物。

本發明之各種不同目的從下列說明來看將顯而易見。

本發明係有關下列各項：

<1> 一種式(I)所示之鹽：



其中 P^1 、 P^2 及 P^3 各自分別表示 C1-C30 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，先決條件為 P^1 、 P^2 及 P^3 並非同時皆為可經取代之苯基，

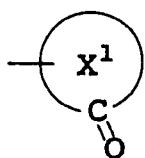
Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，以及 R 表示

下式所示之基團：



其中 A^1 表示 $-\text{OH}$ 或 $-\text{Y}^1-\text{OH}$ ，n 表示 1 至 9 之整數，及 Y^1 表示二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基；

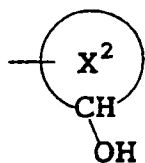
下式所示之基團：



其中環 X^1 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個

- $-\text{CH}_2-$ 基團係經 $-\text{CO}-$ 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

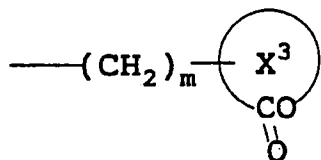
下式所示之基團：



其中環 X^2 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個

- $-\text{CH}_2-$ 基團之一個氫原子係經羥基取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

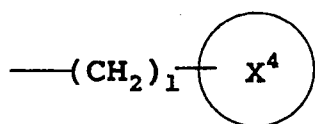
下式所示之基團：



其中環 X^3 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個

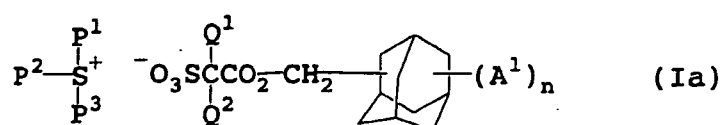
- $-\text{CH}_2-$ 基團係經 $-\text{COO}-$ 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代，及 m 表示 0 至 12 之整數；或

下式表示之基團：



其中環 X^4 表示有三環或更多個環之 C6-C30 多環烴基，以

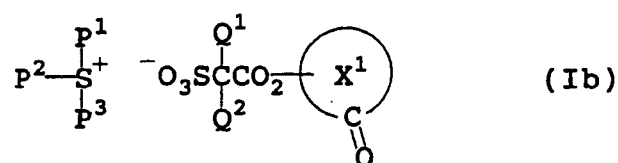
- 及於該多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、
- C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基或氰基取
- 代，以及 1 表示 1 至 12 之整數；
- <2> 根據<1>項之鹽，其中 Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或三氟甲基；
- <3> 根據<1>項或<2>項之鹽，其中該鹽係由式(Ia)所示之鹽：



其中 P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 、 A^1 及 n 具有如上述之相同定義；

<4> 根據<3>項之鹽，其中 A^1 為 $-OH$ 或 $-CH_2OH$ ，及 n 為 1 或 2。

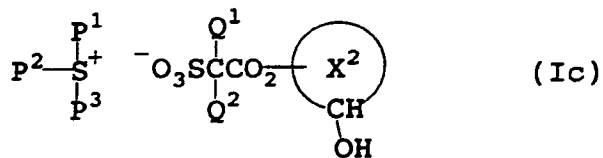
<5> 根據<1>或<2>項之鹽，其中該鹽為式(Ib)所示之鹽：



其中 P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 及 X^1 具有如上述之相同定義；

<6> 根據<5>項之鹽，其中環 X^1 為 C4-C8 側氧基環烷基、側氧基金剛烷基或側氧基原冰片基，以及於各個基團中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

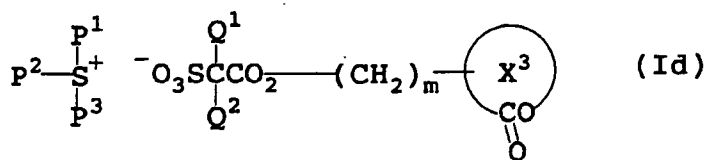
<7> 根據<1>或<2>項之鹽，其中該鹽為式(Ic)所示之鹽：



其中 P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 及 X^2 具有如上述之相同定義；

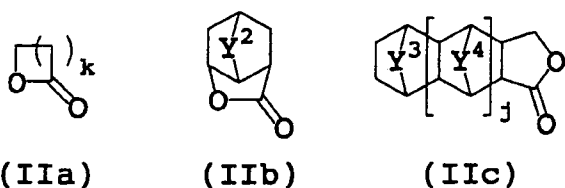
<8> 根據<7>項之鹽，其中環 X^2 為 C4-C8 羥基環烷基、羥基金剛烷基或羥基原冰片基，以及於各個基團中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氟基取代；

● <9> 根據<1>或<2>項之鹽，其中該鹽為以式 (Id) 所示之鹽：



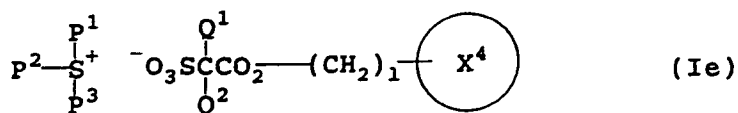
其中 P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 、 X^3 及 m 具有如上述之相同定義；

<10> 根據<9>項之鹽，其中環 X^3 為式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 所示之化合物之一價殘基：



其中 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 各自分別表示 (a) 伸烷基或 (b) 無鍵結及於各側之氫原子， k 表示 1 至 4 之整數， j 表示 0 至 2 之整數，以及式 (IIa)、(IIb) 及 (IIc) 中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氟基取代；

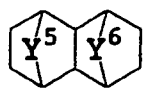
<11> 根據<1>或<2>項之鹽，其中該鹽為式 (Ie) 所示之鹽：



- 其中 P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 、 X^4 及 1 具有如上述之相同定義；
- <12> 根據<11>項之鹽，其中環 X^4 為式(IIIa)或(IIIb)所示之化合物之一價殘基：



(IIIa)

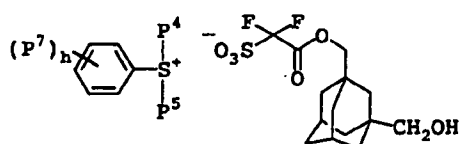


(IIIb)

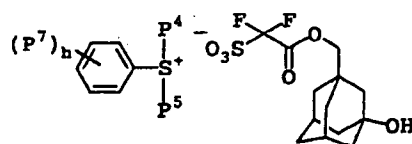
- 其中 Y^5 表示 (a) 伸烷基或 (b) 氧原子；而 Y^6 表示 (a) 伸烷基、(b) 氧原子或 (c) 無鍵結或於各側之氫原子，以及於式(IIIa)及(IIIb)中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基或氰基取代；

- <13> 根據<1>至<12>項中任一項之鹽，其中選自 P^1 、 P^2 及 P^3 之至少二者分別為芳基，該芳基可經至少一個選自於羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代；

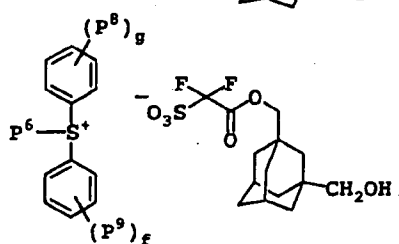
- <14> 根據<3>項之鹽，其中該式(Ia)所示之鹽為式(IVa)、(IVb)、(IVc)或(IVd)所示之鹽：



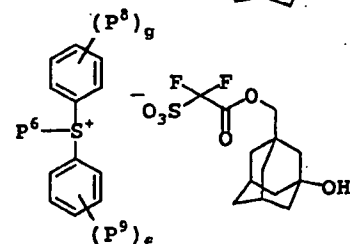
(IVa)



(IVc)



(IVb)

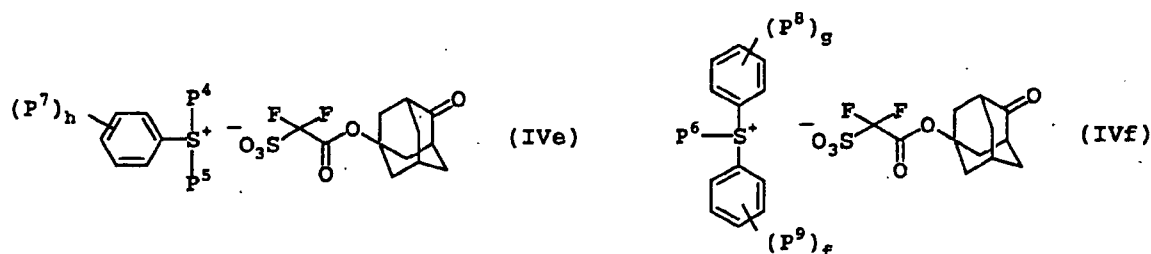


(IVd)

- 其中 P^4 及 P^5 各自分別表示 C1-C20 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基中之取代基

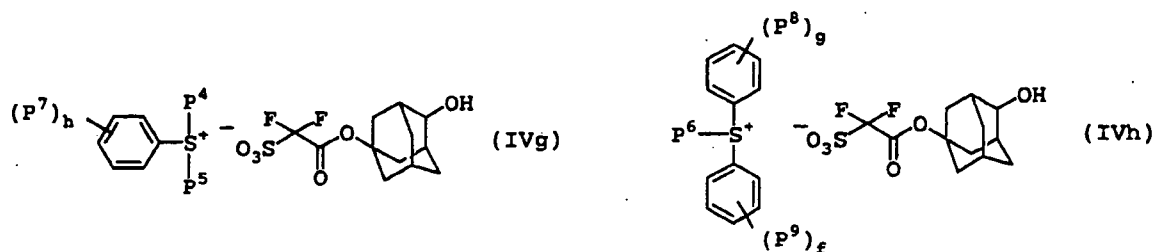
- 取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個
- 選自於羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，但限制條件為
- P^4 及 P^5 並非全部同時為可經取代之苯基，
- P^6 表示 C1-C20 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，但限制條件為 P^6 非為可經取代之苯基，
- P^7 、 P^8 及 P^9 各自分別表示羥基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 環狀烴基，及 f、g 及 h 各自分別表示 0 至 5 之整數；

<15> 根據<5>之鹽，其中該式(Ib)所示之鹽為式(IVe)或(IVf)所示之鹽：



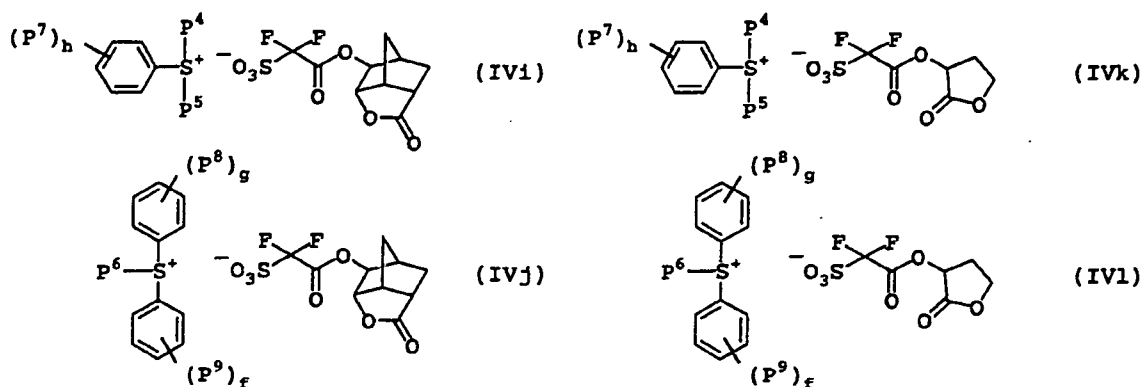
其中 P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、f、g 及 h 具有如上述之相同定義；

<16> 根據<7>項之鹽，其中該式(Ic)所示之鹽為式(IVg)或(IVh)所示之鹽：



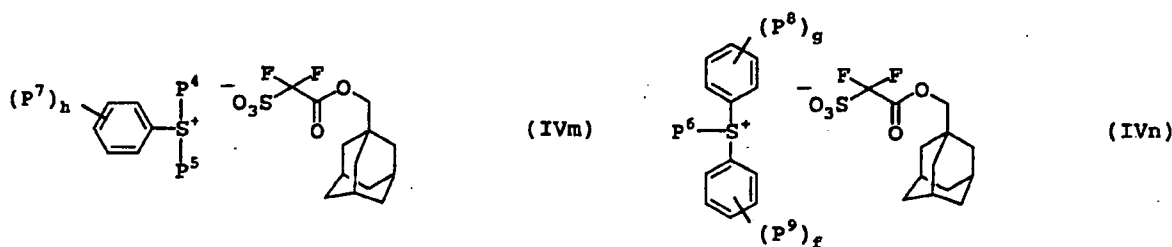
其中 P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、f、g 及 h 具有如上述之相同定義；

<17> 根據<9>項之鹽，其中該式(Id)所示之鹽為式(IVi)、(IVj)、(IVk)或(IVl)所示之鹽：



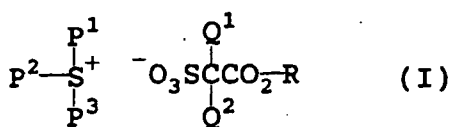
其中 P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、f、g 及 h 具有如上述之相同定義；

<18> 根據<11>項之鹽，其中該式(Ie)所示之鹽為式(IVm)或(IVn)所示之鹽：



其中 P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、f、g 及 h 具有如上述之相同定義；

<19> 一種化學放大正型光阻組成物，包含式(I)所示之鹽：



其中 P¹、P² 及 P³ 各自分別表示 C1-C30 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代

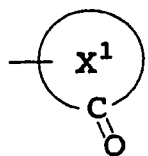
- 基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，先決條件為
- P^1 、 P^2 及 P^3 並非同時皆為可經取代之苯基，
- Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，以及
- R 表示

下式表示之基團：



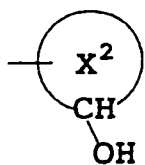
- 其中 A^1 表示 $-OH$ 或 $-Y^1-OH$ ， n 表示 1 至 9 之整數，及 Y^1 表示二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基；

下式所示之基團：



- 其中環 X^1 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-CH_2-$ 基團係經 $-CO-$ 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

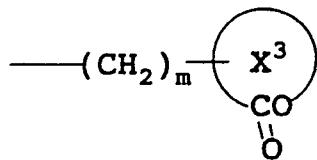
下式所示之基團：



- 其中環 X^2 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-CH_2-$ 基團之一個氫原子係經羥基取代，且於單環烴基或多

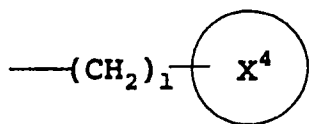
- 環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

下式所示之基團：



其中環 X^3 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 -CH₂-基團係經 -COO- 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經以 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代，及 m 表示 0 至 12 之整數；或

下式所示之基團：



其中環 X^4 表示有三環或更多個環之 C6-C30 多環烴基，以及於該多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基或氰基取代，以及 1 表示 1 至 12 之整數，而且

樹脂含有具酸不穩定基的結構單元且該樹脂本身為不溶於或難溶於鹼性水溶液，但經由酸之作用變成可溶於鹼性水溶液；

<20> 根據<19>項之化學放大正型光阻組成物，其中 Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或三氟甲基；

<21> 根據<19>或<20>項之化學放大正型光阻組成物，其中

該樹脂含有衍生自具有一龐大且酸不穩定基團之單體之結構單元；

<22> 根據<21>項之化學放大正型光阻組成物，其中該龐大且酸不穩定基團為 2-烷基-2-金剛烷酯基或 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯基；

<23> 根據<21>項之化學放大正型光阻組成物，其中該具有龐大且酸不穩定基團之單體為丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、甲基丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或 α -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯；

<24> 根據<19>至<23>項中任一項之化學放大正型光阻組成物，其中該化學放大正型光阻組成物進一步包含鹼性化合物。

【實施方式】

首先，將舉例說明由式(I)所示之本發明之鹽(後文簡稱為鹽(I))。

於鹽(I)之陽離子部分， P^1 、 P^2 及 P^3 各自分別表示 C1-C30 烷基其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，先決條件為 P^1 、 P^2 及 P^3 並非同時皆為可經取代之

· 苯基。

· C1-C30 烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基及 2-乙基己基。其中以 C1-C20 烷基為佳，而以 C1-C6 烷基為更佳。C3-C12 環狀烴基之實例包括環戊基、環己基、金剛烷基、二甲基金剛烷基、苯基、4-甲基苯基、4-第三丁基苯基、4-正己基苯基及 4-苯基苯基，而以 C5-C12 環狀烴基為佳。C1-C12 烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正辛氧基及 2-乙基己氧基，而以 C1-C6 烷氧基為佳。

經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代之 C1-C30 烷基之實例包括環己基甲基、苄基及 4-甲氧基苄基。

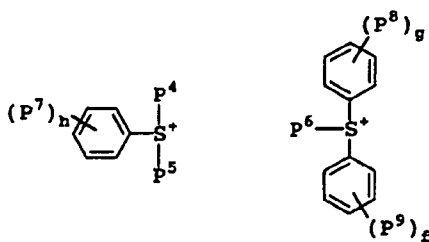
● C3-C30 環狀烴基之實例包括環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、二甲基金剛烷基、二環己基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-異丙基苯基、4-第三丁基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、4-正己基苯基、4-正辛基苯基、1-萘基、2-萘基、芴基及 4-苯基苯基，而以 C5-C12 環狀烴基為佳。

經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代之 C3-C30 環狀烴基之實例包括 4-羥基苯基、4-甲氧基苯基及 4-正己氧基苯基。

P^1 、 P^2 及 P^3 並非全部同時為可經取代之苯基。

較佳選自於 P^1 、 P^2 及 P^3 中之至少二者分別為芳基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，諸如苯基、4-甲基苯基、4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、4-第三丁基苯基、4-正己基苯基及 4-正己氧基苯基。更佳選自於 P^1 、 P^2 及 P^3 中之至少二者分別為苯基，其可經至少一個選自羥基、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基及 C3-C12 環狀烴基之取代基取代。

其中，鹽(I)之較佳陽離子部分為如下。



P^4 及 P^5 各自分別表示 C1-C20 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基中之取代基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，但限制條件為 P^4 及 P^5 並非全部同時為可經取代之苯基。

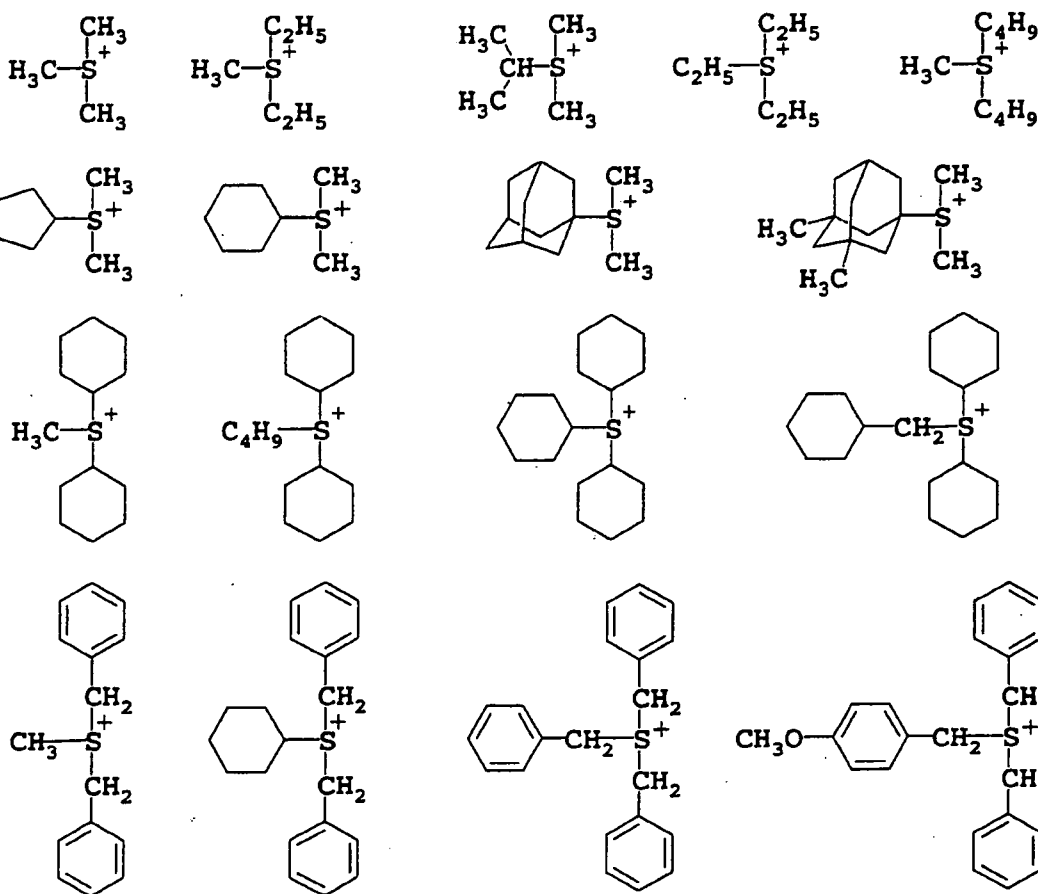
較佳 P^4 及 P^5 各自分別表示可經 C5-C12 環狀烴基取代之 C1-C6 烷基，或 C5-C12 環狀烴基，但限制條件為 P^4 及 P^5 並非同時皆為可經取代之苯基。

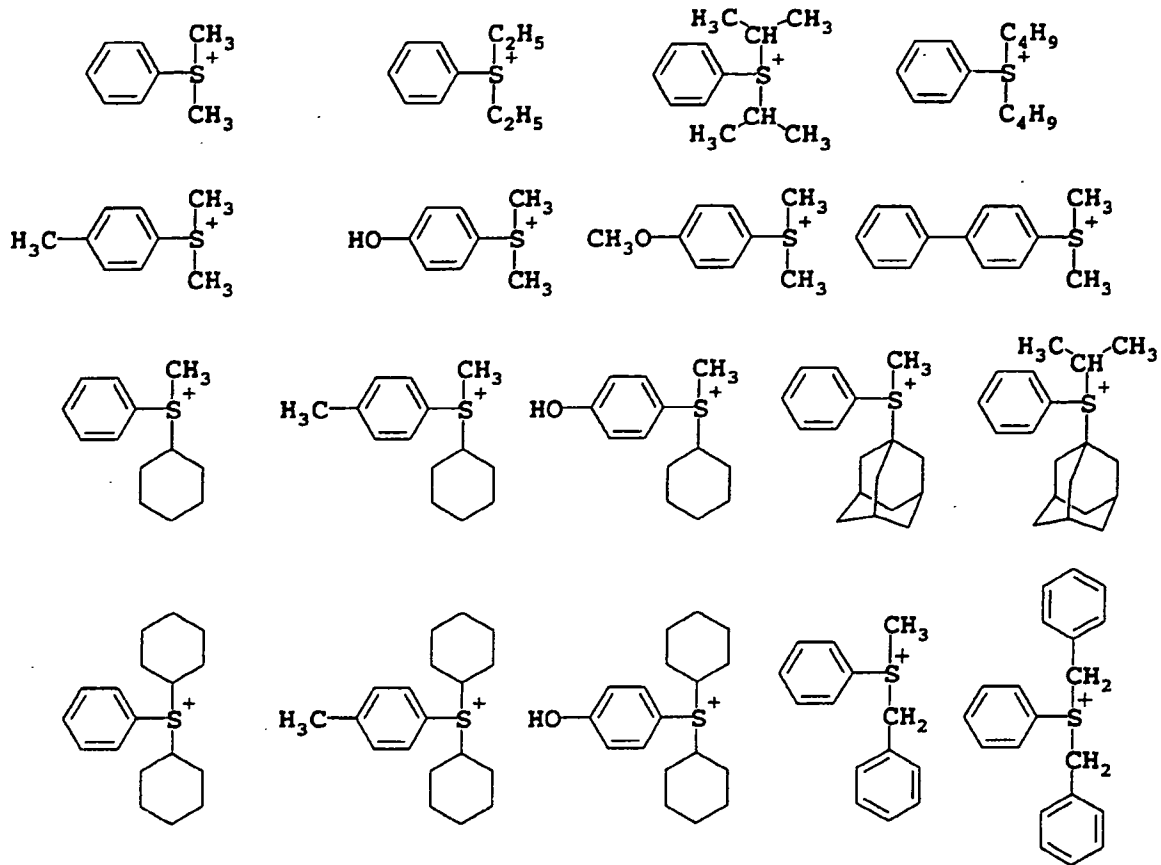
P^6 表示 C1-C20 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，但限制條件為 P^6 非為可經取代之苯基。

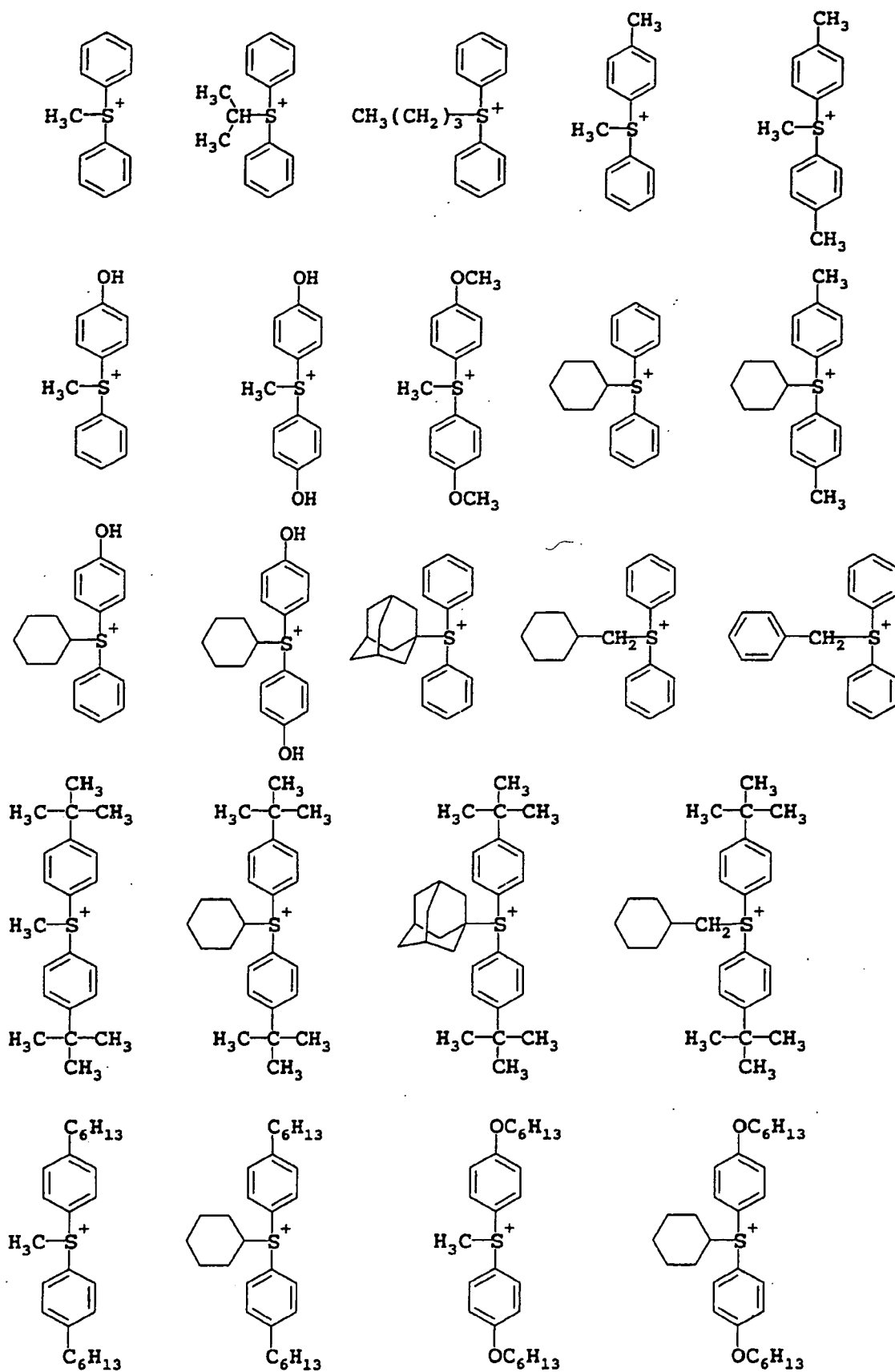
較佳 P^6 表示可經至少一個選自羥基、C5-C12 環狀烴基及 C1-C6 烷氧基之取代基取代之 C1-C6 烷基，或表示可經至少一個選自羥基、C5-C12 環狀烴基及 C1-C6 烷氧基之取代基取代之 C5-C12 環狀烴基。

P^7 、 P^8 及 P^9 各自分別表示羥基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 環狀烴基，且較佳表示羥基、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基或 C5-C12 環狀烴基，以及 f、g 及 h 各自分別表示 0 至 5 之整數，較佳為 0 至 2 之整數，而更佳為 0 或 1 之整數。

鹽(I)之陽離子部分之特例包括下列者。





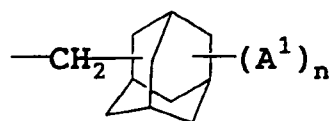


於鹽(I)中， Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或C1-C6全
 氟烷基。C1-C6全氟烷基之實例包括三氟甲基、五氟乙基、

七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基及十三氟己基，而以三氟甲基為佳。較佳 Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或三氟甲基，而更佳 Q^1 及 Q^2 表示氟原子。

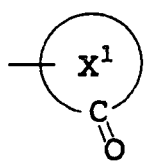
於鹽(I)中，R 表示

下式所示之基團(後文簡稱為基團(R-1))：



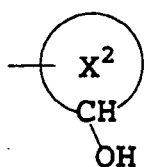
其中 A^1 表示 $-OH$ 或 $-Y^1-OH$ ， n 表示 1 至 9 之整數，及 Y^1 表示二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基；

下式所示之基團(後文簡稱為基團(R-2))：



其中環 X^1 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-CH_2-$ 基團係經 $-CO-$ 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

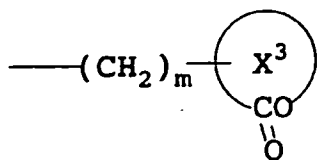
下式所示之基團(後文簡稱為基團(R-3))：



其中環 X^2 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-CH_2-$ 基團之一個氫原子係經羥基取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧

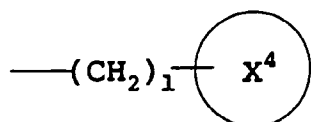
基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

下式所示之基團(後文簡稱為基團(R-4))：



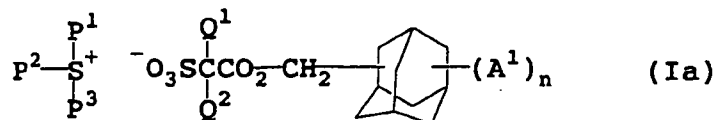
其中環 X^3 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中一個 $-\text{CH}_2-$ 基團係經 $-\text{COO}-$ 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經以 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代，及 m 表示 0 至 12 之整數；或

下式所示之基團(後文簡稱為基團(R-5))：



其中環 X^4 表示有三環或更多個環之 C6-C30 多環烴基，以及於該多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基或氰基取代，以及 1 表示 1 至 12 之整數。

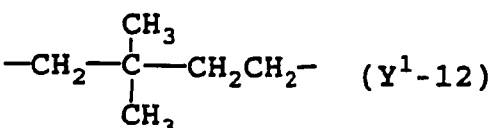
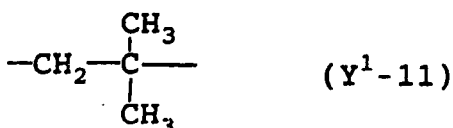
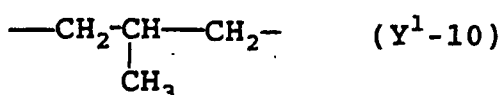
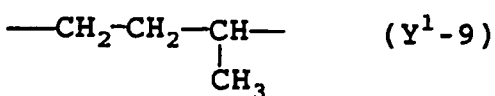
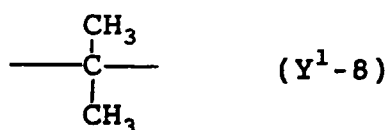
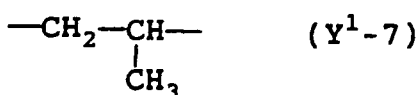
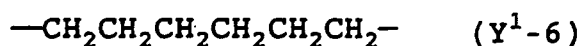
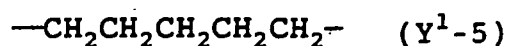
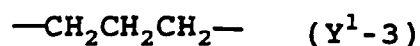
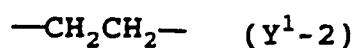
當 R 為基團(R-1)時，鹽(I)為下式(Ia)所示之鹽。



較佳 n 為 1 或 2，原因在於容易製造之故。

式(Ia)中， A^1 表示 $-\text{OH}$ 或 $-\text{Y}^1-\text{OH}$ ，而 Y^1 表示二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基。該二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基可為直鏈或分支鏈。二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基之實例包括下

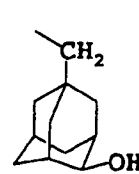
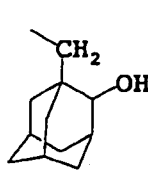
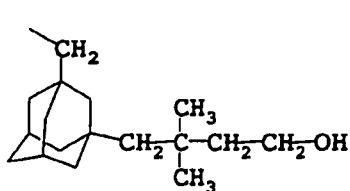
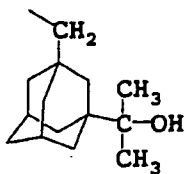
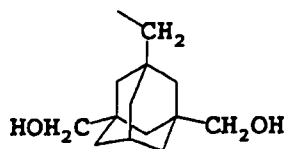
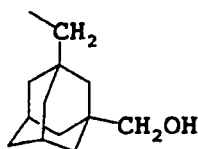
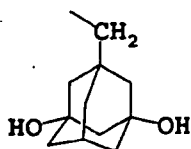
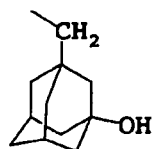
式(Y¹-1)至(Y¹-12)，因其容易製造之故，而以式(Y¹-1)至(Y¹-2)為佳。



以上各式中，具有開放端之直線顯示由相鄰基團所伸出一個鍵結。

較佳 A¹ 為 -OH、-CH₂-OH 或 -CH₂CH₂-OH，而更佳 A¹ 為 -OH 或 -CH₂-OH。

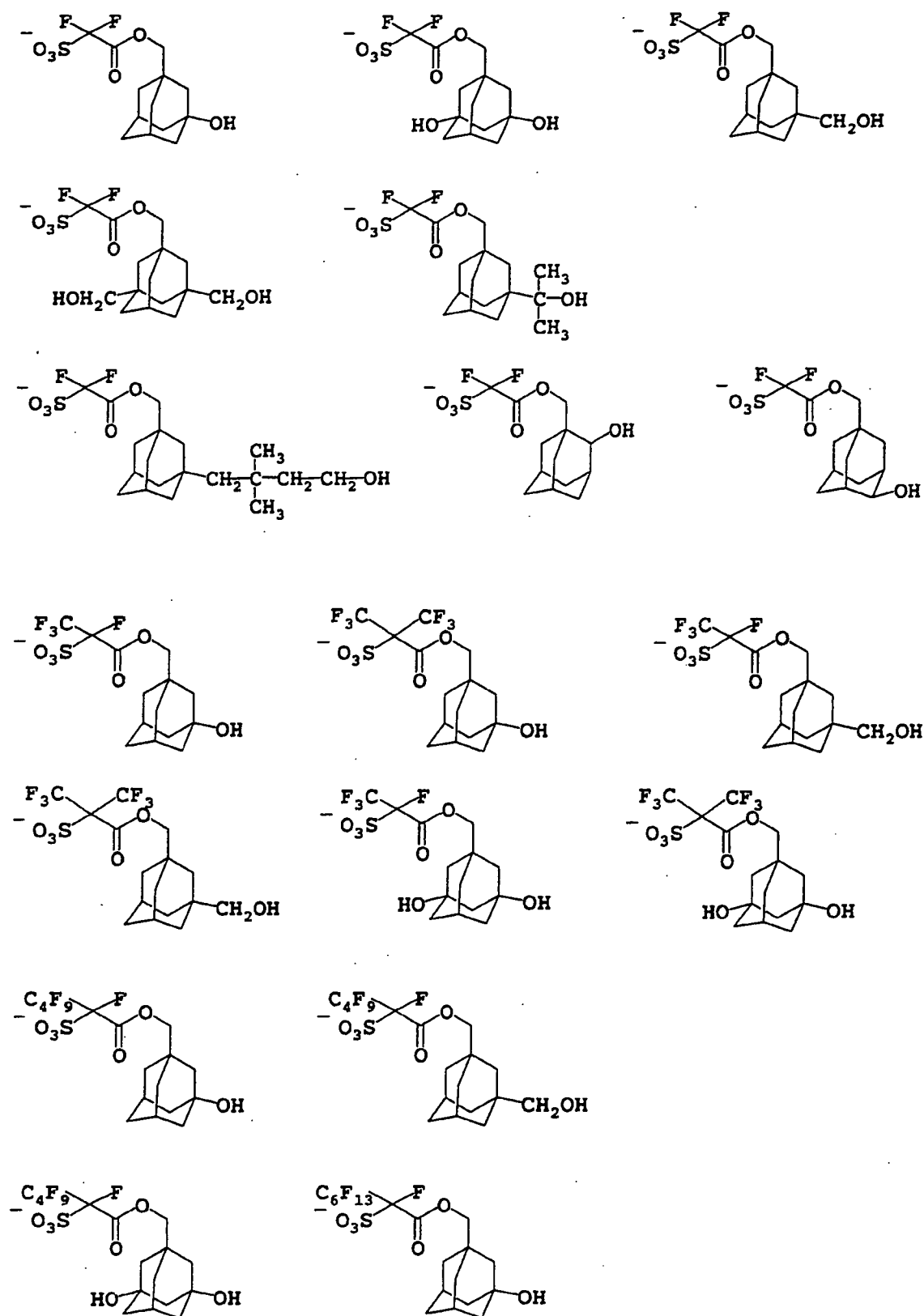
基團(R-1)之實例包括下列：



以上各式中，具有開放端之直線顯示由相鄰基團所伸出一個鍵結。

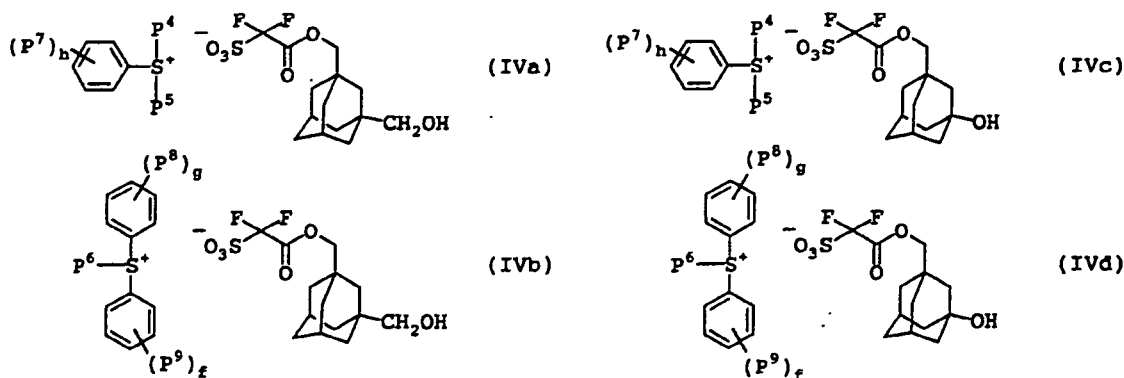
其中 R 為基團 (R-1) 之鹽 (I) 之陰離子部分之特例包括

下列陰離子：



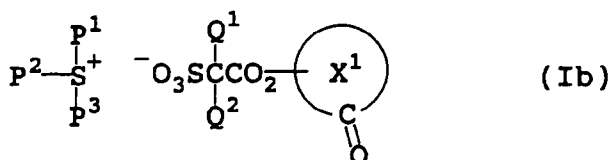
其中 R 為基團 (R-1) 之鹽 (I) 之較佳實例包括下式

(IVa)、(IVb)、(IVc)及(IVd)：



其中 P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、 f 、 g 及 h 係與上述定義相同。

當 R 為基團 (R-2) 時，鹽 (I) 為下式 (Ib) 所示之鹽。



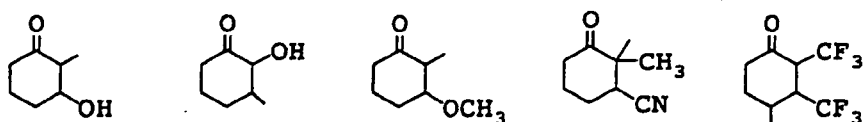
環 X^1 表示其中一個 $-CH_2-$ 基團係經 $-CO-$ 取代之 C3-C30 單環烴基或多環烴基。於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氟基取代。

C1-C6 烷基之實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基及正己基。C1-C6 烷氧基之實例包括甲氧基、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。C1-C4 全氟烷基之實例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基及九氟丁基。C1-C6 羥基烷基之實例包括羥基甲基、2-羥基乙基、3-羥基丙基、4-羥基丁基及 6-羥基己基。

環 X^1 之較佳實例包括 C4-C8 側氧基環烷基諸如側氧基環戊基及側氧基環己基；側氧基金剛烷基；及側氧基原冰

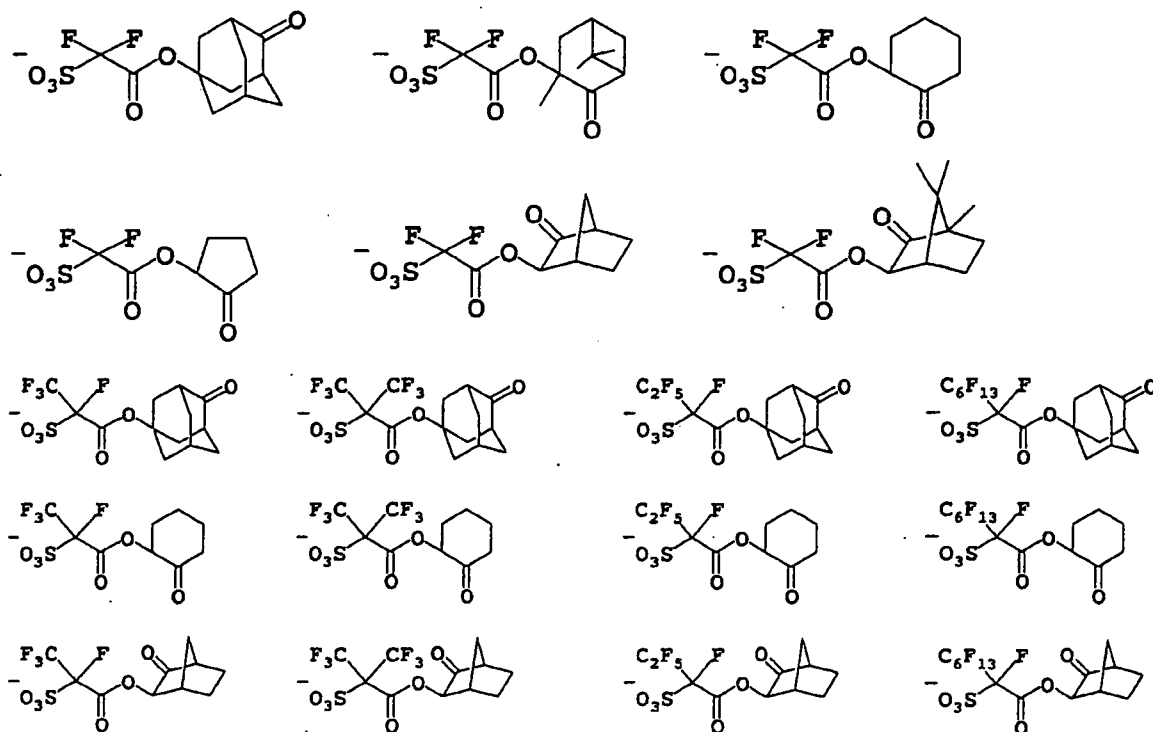
片基，以及於各個基團中之至少一個氫原子可經前述 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基、羥基或氰基取代。

基團 (R-2) 之特例包括 2-側氧基環戊基、2-側氧基環己基、3-側氧基環戊基、3-側氧基環己基、4-側氧基環己基、4-側氧基-1-金剛烷基、3-側氧基-2-原冰片基、1, 7, 7-三甲基-2-側氧基-3-原冰片基、3, 7, 7-三甲基-2-側氧基-雙環 [3.1.1] 庚-3-基，及下列基團：

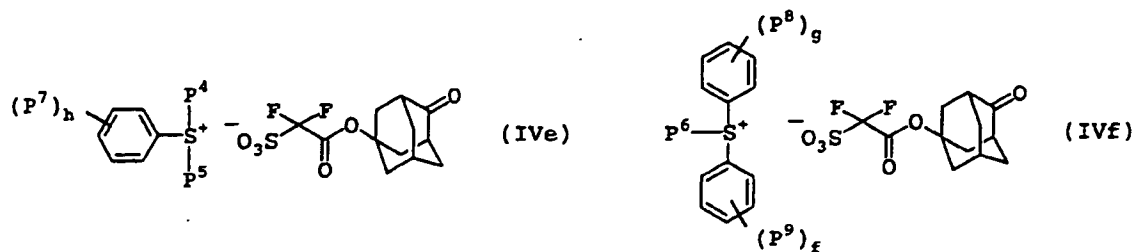


於上式中，具有開放端之直線顯示由相鄰基團所伸出之一個鍵結。

其中 R 為基團 (R-2) 之鹽 (I) 之陰離子部分之特例包括下列陰離子：

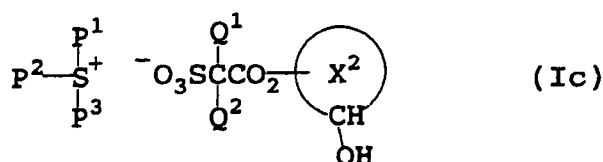


其中 R 為基團 (R-2) 之鹽 (I) 之較佳實例包括下式 (IVe) 及 (IVf) :



其中 P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、 f 、 g 及 h 係與上述定義相同。

當 R 為基團 (R-3) 時，鹽 (I) 為下式 (Ic) 所示之鹽。



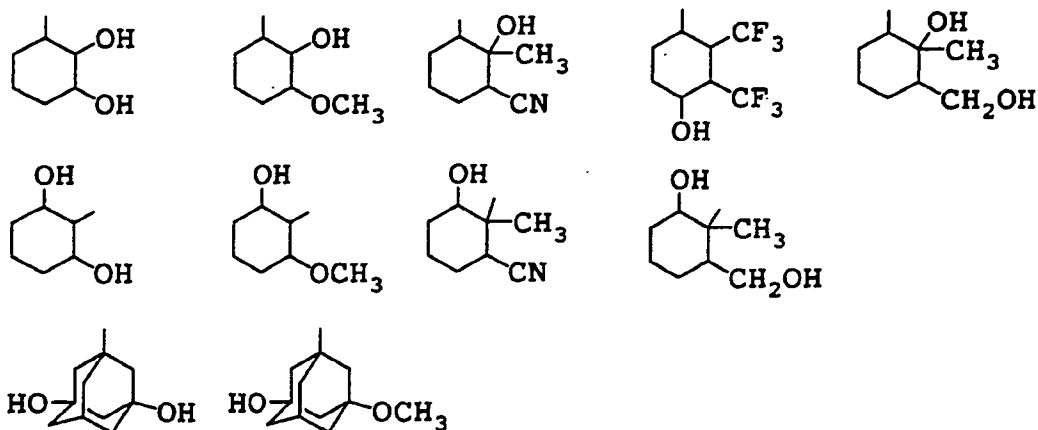
環 X^2 表示其中一個 $-CH_2-$ 基團之一個氫原子係經羥基取代之 C3-C30 單環烴基或多環烴基。於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代。

C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基及 C1-C6 羥基烷基之實例分別包括與基團 (R-2) 所述之相同基團。

環 X^2 之較佳實例包括 C4-C8 羥基環烷基諸如羥基環戊基及羥基環己基；羥基金剛烷基；及羥基原冰片基，以及於各個基團中之至少一個氫原子可經前述 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代。

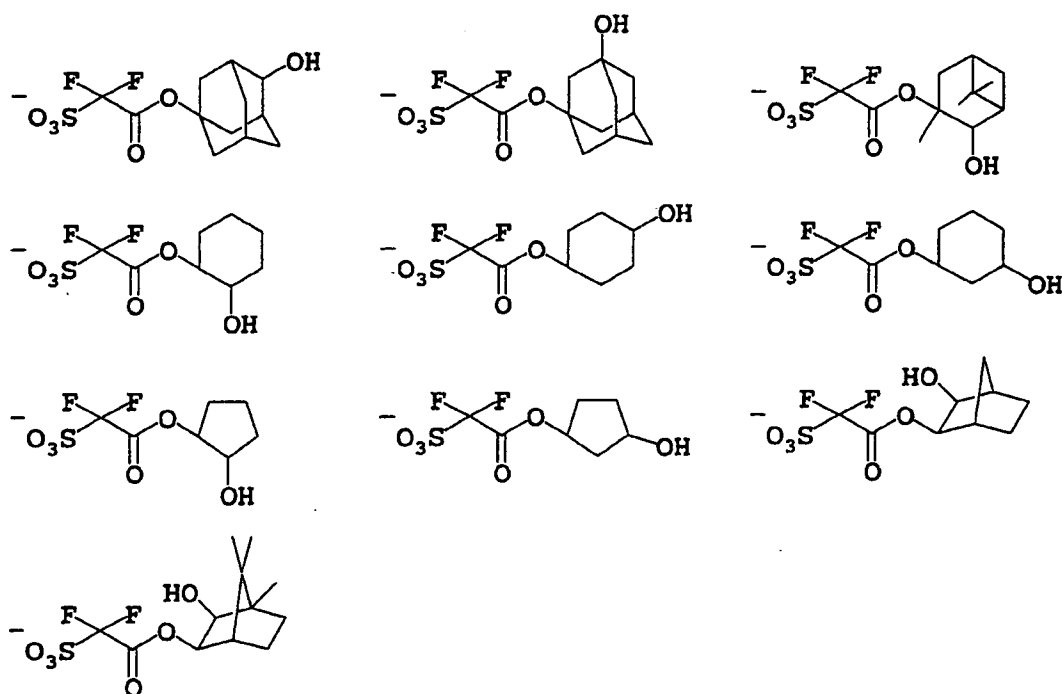
基團 (R-3) 之特例包括 2-羥基環戊基、2-羥基環己基、3-羥基環戊基、3-羥基環己基、4-羥基環己基、3-羥

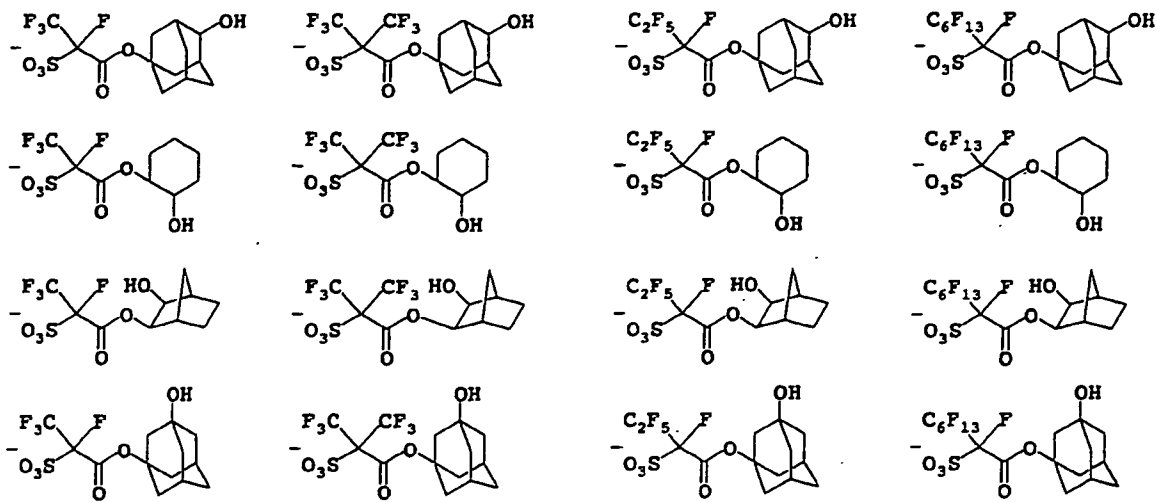
基-1-金剛烷基、4-羥基-1-金剛烷基、2-羥基-3-原冰片基、
基、1,7,7-三甲基-2-羥基-3-原冰片基、3,7,7-三甲基-2-
羥基雙環[3.1.1]庚-3-基，及下列基團：



於上式中，具有開放端之直線顯示由相鄰基團所伸出之一
個鍵結。

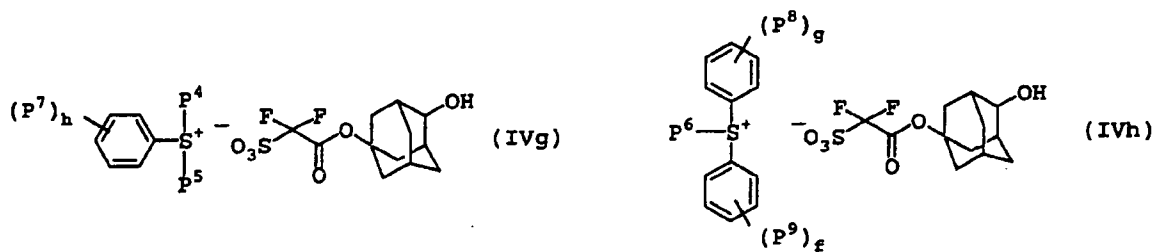
其中 R 為基團 (R-3) 之鹽 (I) 之陰離子部分之特例包括
下列陰離子：





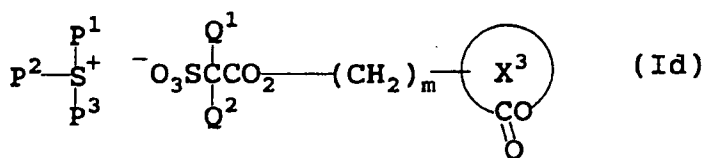
其中 R 為基團 (R-3) 之鹽 (I) 之較佳實例包括下式 (IVg)

及 (IVh) :



其中 P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、f、g 及 h 係與上述定義相同。

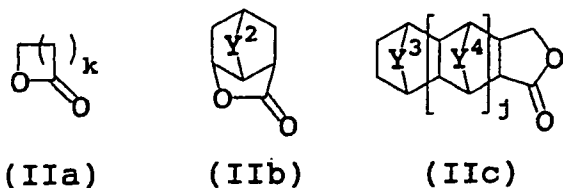
當 R 為基團 (R-4) 時，鹽 (I) 為下式 (Id) 所示之鹽。



環 X³ 表示其中一個 -CH₂- 基團係經 -COO- 取代之 C3-C30 單環烴基或多環烴基。於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代，而 m 表示 0 至 12 之整數。

C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基及 C1-C6

- 羥基烷基之實例分別包括與基團(R-2)所述之相同基團。
- 環 X^3 之實例包括式(IIa)、(IIb)或(IIc)所示之化合物之一價殘基。



以式(IIa)或(IIb)所示之化合物之一價殘基為佳。

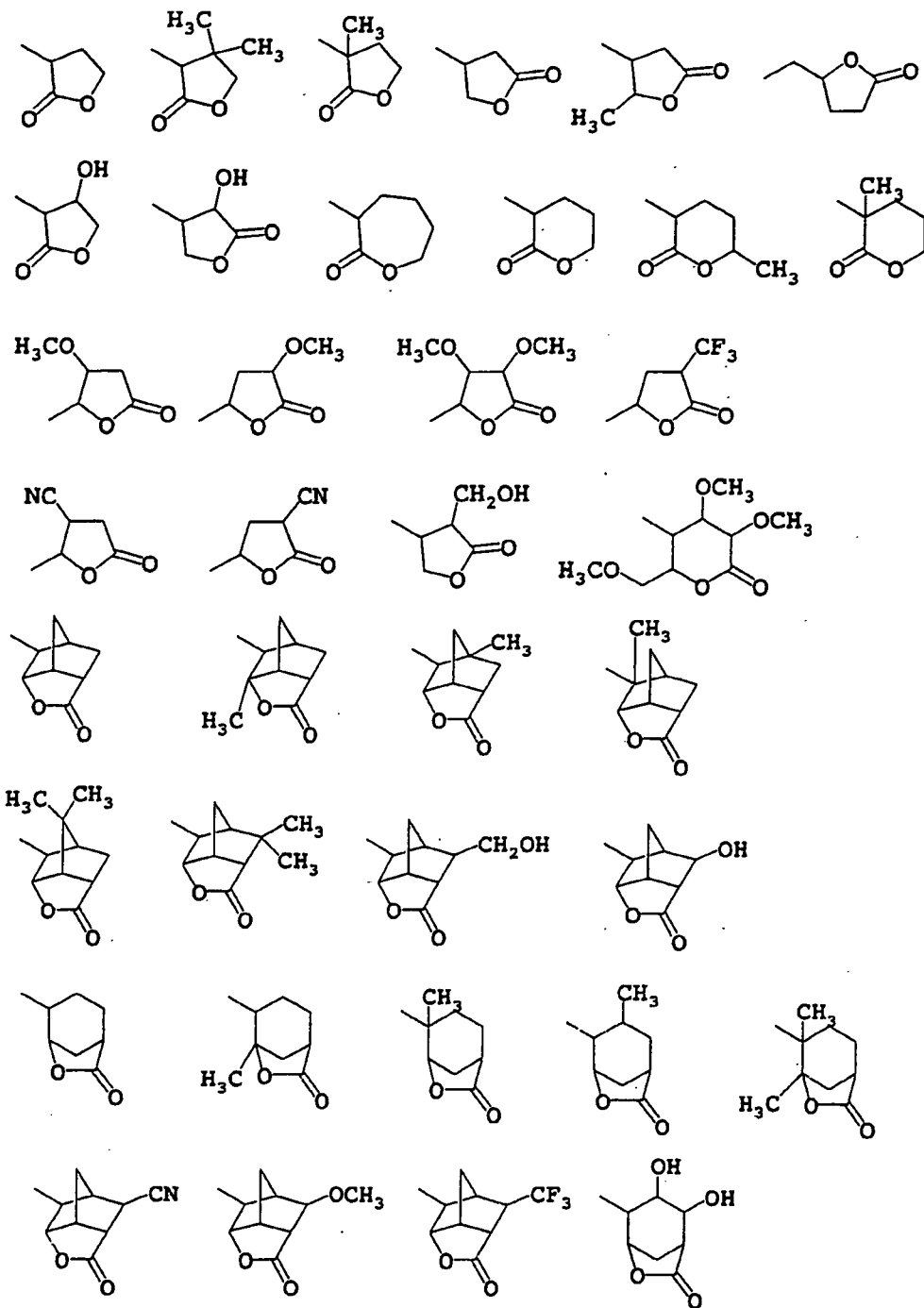
式(IIa)、(IIb)及(IIc)中， Y^2 、 Y^3 及 Y^4 各自分別表示
 (a)伸烷基或(b)無鍵結及於各側之一個氫原子， k 表示1至4之整數， j 表示0至2之整數，以及式(IIa)、(IIb)及(IIc)中之至少一個氫原子可經C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羥基烷基、羥基或氟基取代。

Y^2 、 Y^3 及 Y^4 中之伸烷基之例子包括亞甲基、伸乙基及丙烷-2,2-二基；而以亞甲基及丙烷-2,2-二基為佳。

「無鍵結及於各側之氫原子」意指不存在有橋接基 $-Y^2-$ 、 $-Y^3-$ 或 $-Y^4-$ ，而氫原子係鍵結於 $-Y^2-$ 、 $-Y^3-$ 或 $-Y^4-$ 位置之各側。

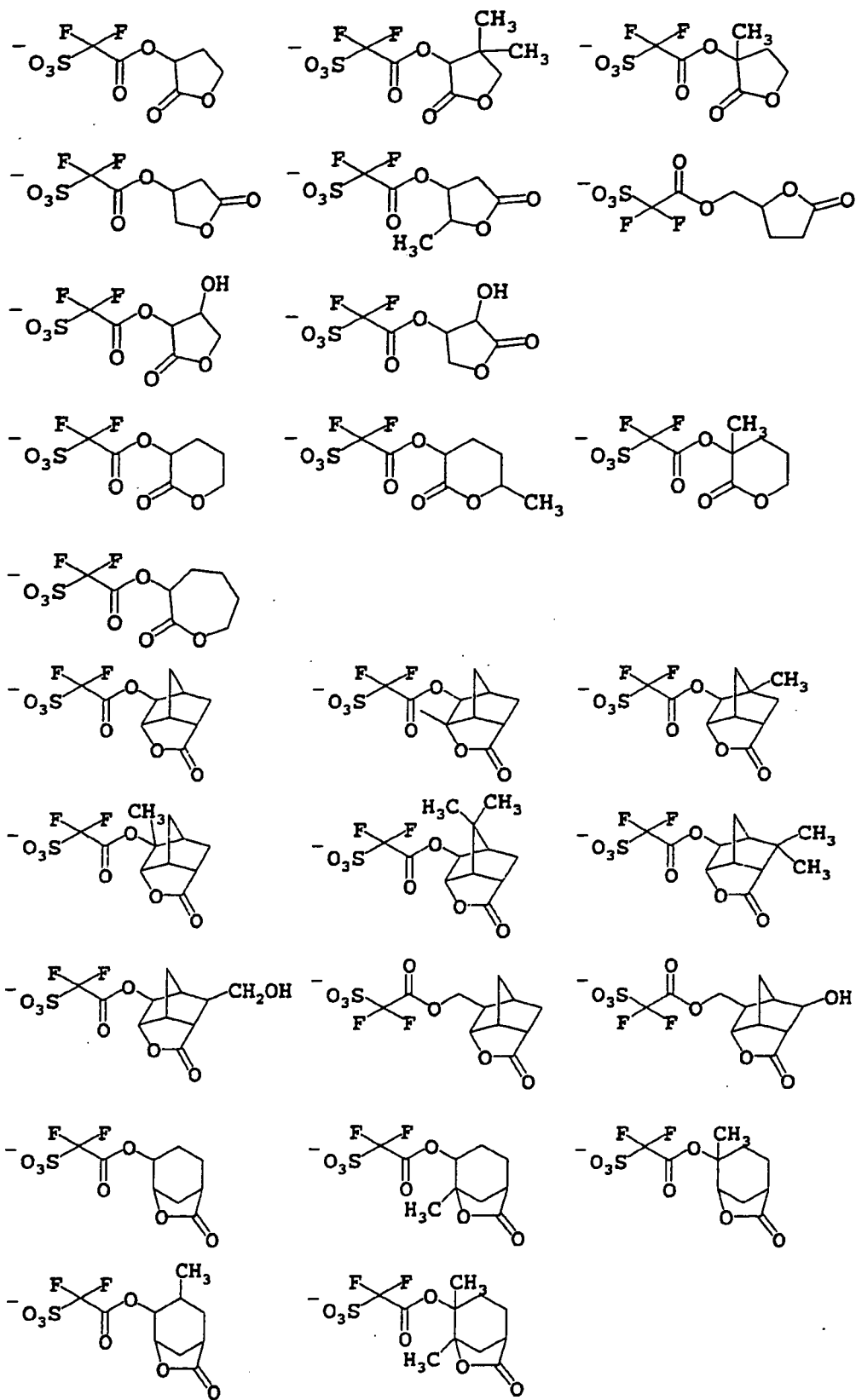
較佳 k 為 2 至 4 之整數。

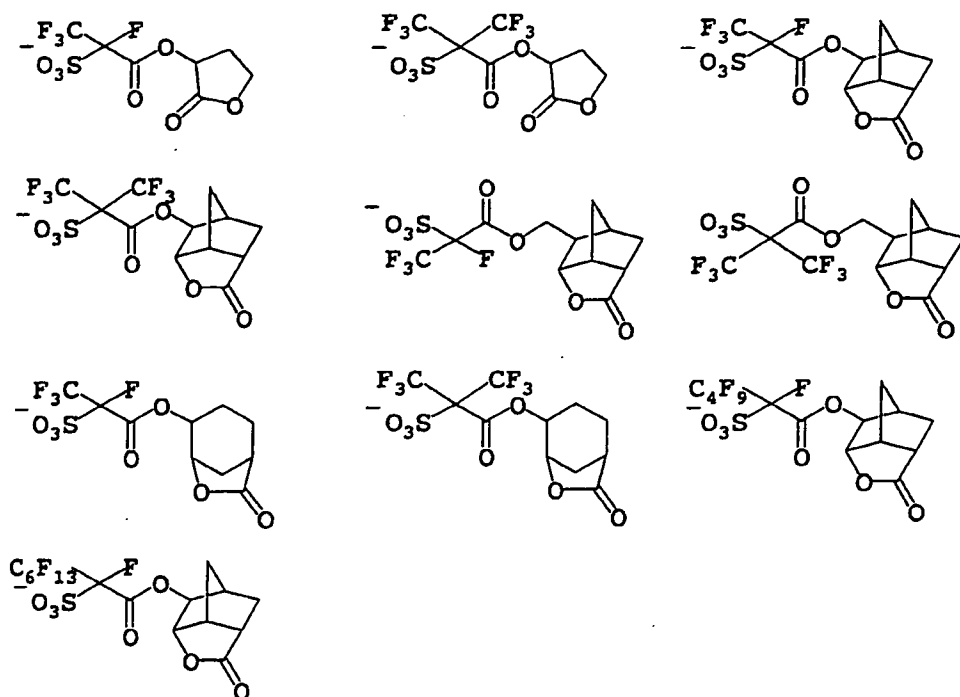
式(IIa)、(IIb)或(IIc)所示化合物之一價殘基之特例包括下列。



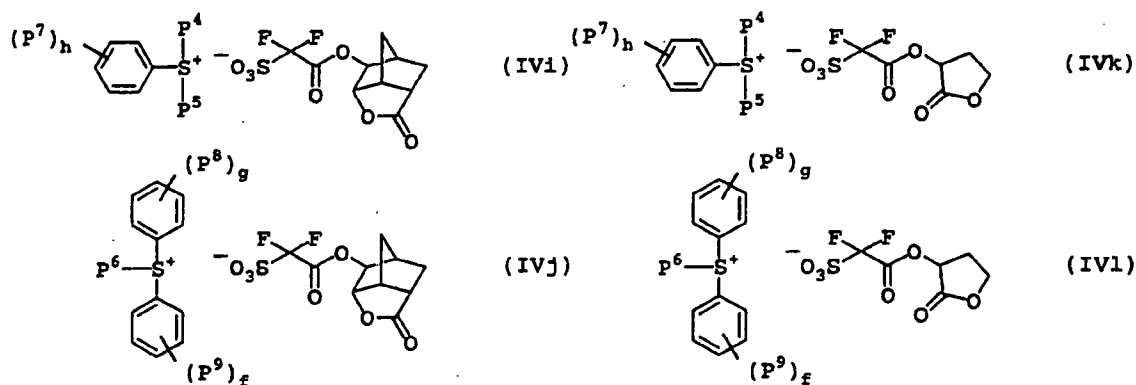
於上式中，具有開放端之直線顯示由相鄰基團所伸出之一個鍵結。

其中 R 為基團 (R-4) 之鹽 (I) 之陰離子部分之特例包括下列陰離子：



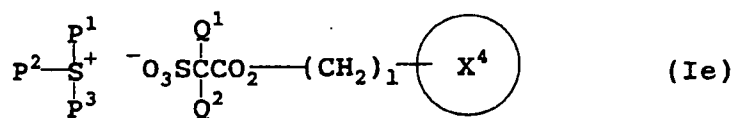


其中 R 為基團 (R-4) 之鹽 (I) 之較佳實例包括下式 (IVi)、(IVj)、(IVk) 及 (IVl) :



其中 P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、f、g 及 h 係與上述定義相同。

當 R 為基團 (R-5) 時，鹽 (I) 為下式 (Ie) 所示之鹽。



環 X⁴ 表示有三環或更多環之 C₆-C₃₀ 多環烴基。多環烴基較佳含 10 至 30 個碳原子。於該多環烴基中之至少一個氫原子可經 C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₄ 全氟烷基、C₁-C₆ 羥基烷基或氰基取代，及 1 表示至 1 至 12 之整數，

較佳為 1 至 6 之整數，及更佳為 1 至 2 之整數。

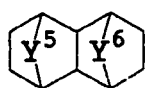
C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基及 C1-C6 羥基烷基之實例分別包括與基團(R-2)所述之相同基團。

環 X^4 較佳為含 10 至 20 個碳原子之三環、四環、五環或六環烴基。三環、四環、五環或六環烴基中之一個或多個氫原子可經前述 C1-C6 烷基、前述 C1-C6 烷氧基、前述 C1-C4 全氟烷基、前述 C1-C6 羥基烷基或氟基取代。

環 X^4 之更佳實例包括下式(IIIa)或(IIIb)所示之化合物之一價殘基，而特佳為下式(IIIa)所示之化合物之一價殘基。



(IIIa)



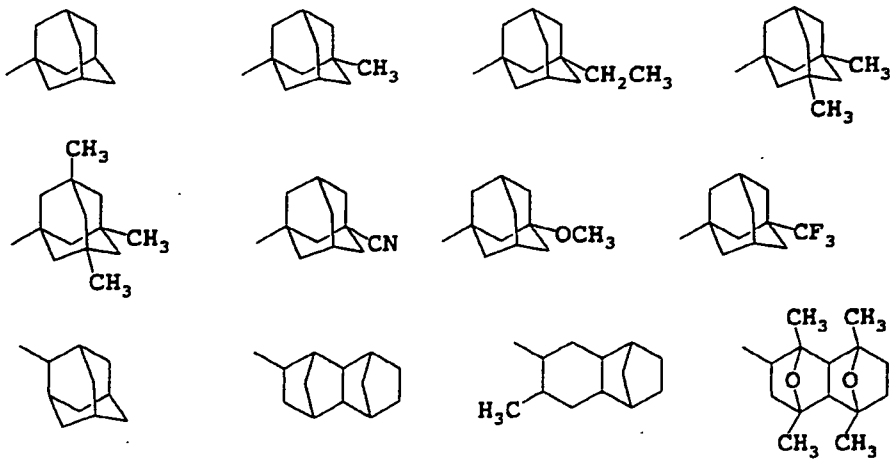
(IIIb)

Y^5 表示 (a) 伸烷基或 (b) 氧原子 (-O-)。伸烷基之實例包括亞甲基及伸乙基。

Y^6 表示 (a) 伸烷基、(b) 氧原子 (-O-) 或 (c) 無鍵結及於各側之氫原子。伸烷基之實例包括與 Y^5 中所述之基團相同。「無鍵結且於各側之氫原子」意指橋接基 $-Y^6-$ 不存在，而氫原子係鍵結於 $-Y^6-$ 位置之各側。

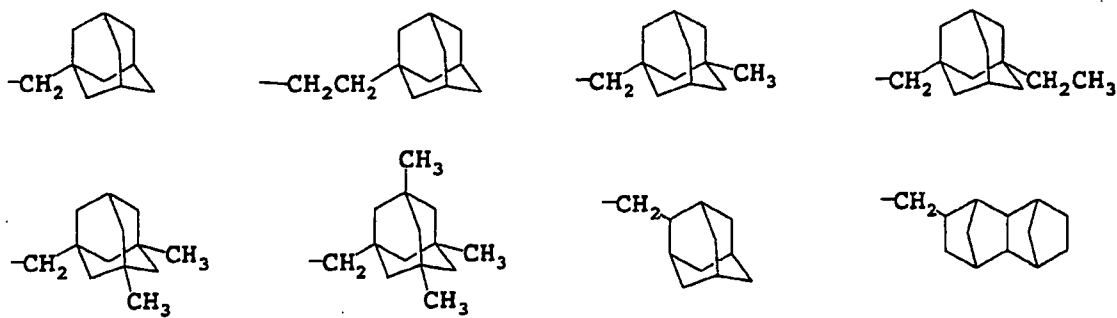
式(IIIa)及(IIIb)中之一個或多個氫原子可經前述 C1-C6 烷基、前述 C1-C6 烷氧基、前述 C1-C4 全氟烷基或氟基取代。

式(IIIa)或(IIIb)所示之化合物之一價殘基之特例包括下列：



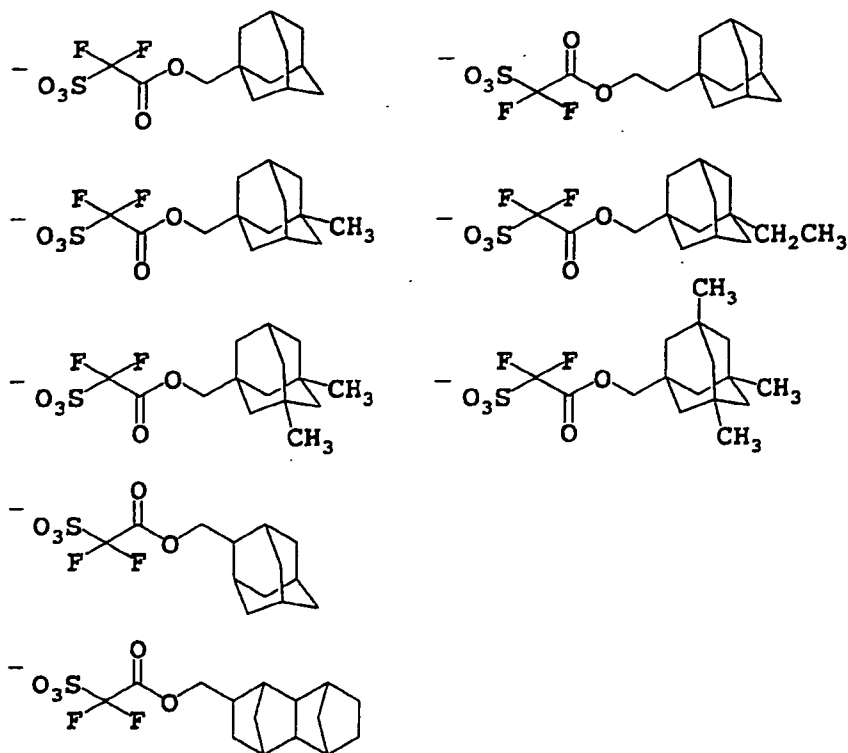
於上各式中，具有開放端之直線顯示由相鄰基團所伸出之一個鍵結。

基團(R-5)之實例包括下列。

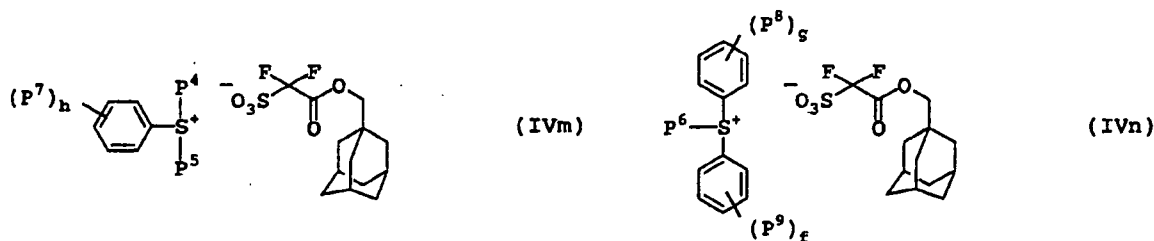


以上各式中，具有開放端之直線顯示由相鄰基團所伸出之一個鍵結。

其中 R 為基團(R-5)之鹽(I)之陰離子部分之特例包括下列。



其中 R 為基團 (R-5) 之鹽 (I) 之較佳實例包括下式 (IVm) 及 (IVn) :



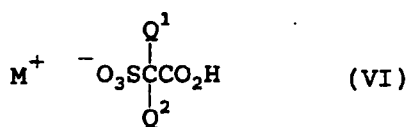
其中 P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、g、h 及 h 係與上述定義相同。

鹽 (I) 之製造方法之實例包括一種方法，其包含將式 (V) 所示之化合物 (後文簡稱為化合物 (V)) :

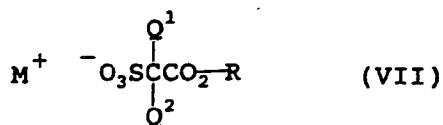


其中 R 係如上述定義，

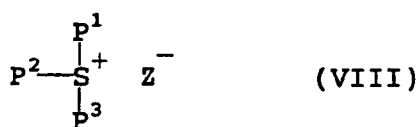
與式 (VI) 所示之鹽反應 (後文簡稱為鹽 (VI)) :



其中 Q^1 及 Q^2 係如上述定義，而 M 表示 Li 、 Na 、 K 或 Ag ，來獲得式 (VII) 所示之鹽（後文簡稱為鹽 (VII)）：



其中 R 、 Q^1 、 Q^2 及 M 係如上述定義，以及讓所得鹽 (VII) 與式 (VIII) 所示之化合物反應（後文簡稱為化合物 (VIII)）：



其中 P^1 、 P^2 及 P^3 係如上述定義，而 Z 表示 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 BF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 PF_6 或 ClO_4 。

至於化合物 (V)，通常係使用市售化合物。

化合物 (V) 與鹽 (VI) 之反應通常係經由將材料於諸如二氯乙烷、甲苯、乙苯、一氯苯、乙腈及 N,N -二甲基甲醯胺等非質子性溶劑內，於 $20^\circ C$ 至 $200^\circ C$ ，較佳於 $50^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 混合而進行。反應通常係於酸或脫水劑之存在下進行。酸催化劑之實例包括有機酸諸如對-甲苯磺酸及無機酸諸如硫酸。脫水劑之實例包括 $1,1'$ -羰基二咪唑及 N,N' -二環己基甲二醯亞胺。

化合物 (V) 與鹽 (VI) 之反應也較佳於反應進行之同時例如藉丁史塔克 (Dean Stark) 方法去除所產生的水，原因在於可縮短反應時間之故。

鹽 (VI) 之用量相對於 1 莫耳化合物 (V) 通常為 0.2 至 5 莫耳，且較佳為 0.5 至 2 莫耳。酸催化劑之用量可為催化

量或溶劑之當量，而相對於 1 莫耳化合物(V)，該催化劑之用量通常為 0.001 至 5 莫耳，且較佳為 0.001 至 3 莫耳。脫水劑之用量相對於 1 莫耳化合物(V)通常為 0.2 至 5 莫耳，且較佳為 0.5 至 2 莫耳。

所得鹽(VII)與化合物(VIII)之反應係於諸如乙腈、水、甲醇、氯仿及二氯甲烷等惰性溶劑內於 0 至 150°C，且較佳為 0 至 100°C 之溫度進行。

化合物(VIII)之用量相對於 1 莫耳鹽(VII)通常為 0.5 至 2 莫耳。所得鹽(I)可藉所得有機層之萃取及濃縮而由反應混合物中分離。

其次，將舉例說明本化學放大正型光阻組成物。

本化學放大正型光阻組成物包含鹽(I)及樹脂含有具有酸不穩定基的結構單元且該樹脂本身為不溶於或難溶於鹼性水溶液，但經由酸之作用變成可溶於鹼性水溶液。

鹽(I)通常係用作為酸產生劑，而藉鹽(I)以光照射所產生之酸可對樹脂中的酸不穩定基團進行催化作用，裂解酸不穩定基團，而使樹脂變成可溶於鹼性水性溶液中。此種組成物適用為化學放大正型光阻組成物。

用於本組成物之樹脂含有具有酸不穩定基團之結構單元，而其本身為不溶於或難溶於鹼性水溶液，但酸不穩定基團會被酸所裂解。

於本說明書中，「-COOR」可描述為「具有羧酸之酯結構」，也可縮寫為「酯基」。特別是，「-COOC(CH₃)₃」可描述為「具有羧酸之第三丁酯之結構」或可縮寫為「第三丁

酯基」。

酸不穩定基團之實例包括有羧酸之酯結構，諸如烷酯基，其中相鄰於氧原子之碳原子為四級碳原子；脂環族酯基，其中相鄰於氧原子之碳原子為四級碳原子；及內酯酯基，其中相鄰於氧原子之碳原子為四級碳原子。「四級碳原子」意指「接合至氫原子以外之四個取代基之碳原子」。

酸不穩定基團之實例包括其中相鄰於氧原子之碳原子為四級碳原子之烷酯基，諸如第三丁酯基；縮醛型酯基諸如甲氧基甲酯、乙氧基甲酯、1-乙氧基乙酯、1-異丁氧基乙酯、1-異丙氧基乙酯、1-乙氧基丙酯、1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、1-(2-乙醯氧基乙氧基)乙酯、1-[2-(1-金剛烷氧基)乙氧基]乙酯、1-[2-(1-金剛烷羧基氧基)乙氧基]乙酯、四氫-2-呋喃酯及四氫-2-哌喃酯基；其中相鄰於氧原子之碳原子為四級碳原子之脂環族酯基，諸如異冰片酯、1-烷基環烷酯、2-烷基-2-金剛烷酯及1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯基。於該金剛烷基中之至少一個氫原子可經羥基取代。

結構單元之實例包括衍生自丙烯酸之酯結構單元、衍生自甲基丙烯酸之酯結構單元、衍生自原冰片羧酸之酯結構單元、衍生自三環癸烯羧酸之酯結構單元及衍生自四環癸烯羧酸之酯結構單元。以衍生自丙烯酸之酯結構單元及衍生自甲基丙烯酸之酯結構單元為佳。

用於本組成物之樹脂可經由具有酸不穩定基團與烯烴雙鍵之單體或該等單體進行聚合反應獲得。

單體中，以具有龐大且具有酸不穩定基團諸如脂環族酯基(例如 2-烷基-2-金剛烷酯及 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯基)之該等單體為佳，原因在於當所得樹脂用於本組成物時可獲得絕佳解析度。

含有龐大且含有酸不穩定基團之此種單體之實例包括丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、甲基丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯及 α -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯。

特別當使用丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯作為本組成物中之樹脂成分之單體時，則傾向於獲得具有絕佳解析度之光阻組成物。其典型實例包括丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-正丁基-2-金剛烷酯、 α -氯丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯及 α -氯丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯。特別當丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯或甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯用於本組成物時，則傾向於獲得具有絕佳敏感度及耐熱性之光阻組成物。於本發明中，若有需要，則具有可藉酸作用解離之基團或該等基團之兩種或更多種單體可共同

使用。

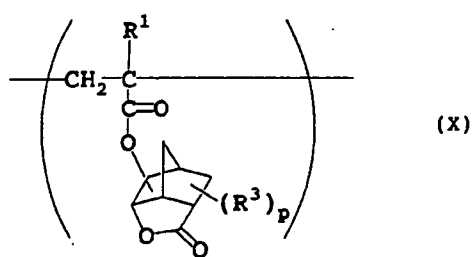
丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯可經由 2-烷基-2-金剛烷醇或其金屬鹽與丙烯酸鹵化物反應而製造；甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯可經由 2-烷基-2-金剛烷醇或其金屬鹽與甲基丙烯酸鹵化物反應而製造。

本組成物所使用之樹脂除了具有酸不穩定基團之前述結構單元之外，也含有衍生自酸穩定單體之其它結構單元。於此處，「衍生自酸穩定單體之結構單元」意指「不會被鹽(I)所產生之酸所解離之結構單元」。

此種衍生自酸穩定單體之其它結構單元之實例包括衍生自具有自由態羧基之單體諸如丙烯酸及甲基丙烯酸之結構單元；衍生自脂肪族不飽和二羧酸酐諸如順丁烯二酐及衣康酐之結構單元；衍生自 2-原冰片烯之結構單元；衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈之結構單元；衍生自丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯其中相鄰於氧原子之碳原子為二級碳原子或三級碳原子之結構單元；衍生自丙烯酸 1-金剛烷酯或甲基丙烯酸 1-金剛烷酯之結構單元；衍生自苯乙烯單體諸如對-羥基苯乙烯及間-羥基苯乙烯之結構單元；衍生自具有可經烷基取代之內酯環之丙烯醯氧基- γ -丁內酯或甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元；等。此處，該 1-金剛烷氧羰基為酸安定基團，雖然其相鄰於氧原子之碳原子為四級碳原子，而 1-金剛烷氧羰基可經至少一個羥基取代。

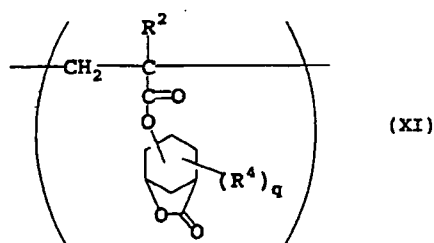
衍生自酸穩定單體之結構單元之特例包括衍生自丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元；

- 衍生自 甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元；
 - 衍生自 丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元；
 - 衍生自 甲基丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元；
 - 衍生自 α -丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元；
 - 衍生自 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元；
 - 衍生自 β -丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元；
 - 衍生自 β -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元；
- 式(X)所示之結構單元：



其中 R^1 表示氫原子或甲基， R^3 表示甲基、三氟甲基或鹵原子， p 表示 0 至 3 之整數，以及當 p 表示 2 或 3 時，複數個 R^3 可彼此相同或相異；

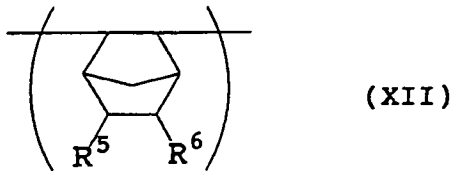
式(XI)所示之結構單元：



其中 R^2 表示氫原子或甲基， R^4 表示甲基、三氟甲基或鹵原子， q 表示 0 至 3 之整數，以及當 q 表示 2 或 3 時，複數個 R^4 可彼此相同或相異；

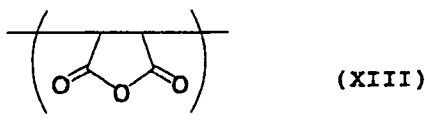
衍生自對-羥基苯乙烯之結構單元；

- 衍生自間-羥基苯乙烯之結構單元；
- 衍生自具有諸如式(XII)所示之結構單元之烯烴雙鍵之脂環族化合物之結構單元：

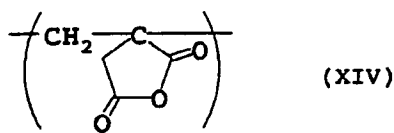


其中 R^5 及 R^6 各自分別表示氫原子、C1-C3 烷基、C1-C3 羥基烷基、羧基、氰基或 $-COOU$ 基團，其中 U 表示醇殘基，或 R^5 與 R^6 可共同鍵結來形成 $-C(=O)OC(=O)-$ 所示之羧酸酐殘基；

衍生自諸如式(XIII)所示之結構單元之脂肪族不飽和二羧酸酐之結構單元：



式(XIV)所示之結構單位：



等。

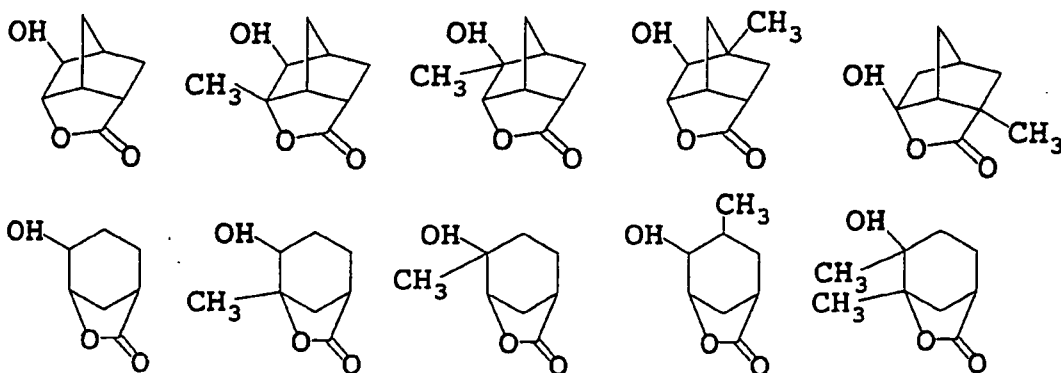
特別是，就光阻對基材之黏著性及光阻之解析度的觀點來看，除了具有酸不穩定基團之結構單元以外，較佳為進一步具有選自下列之至少一結構單元之樹脂：衍生自對-羥基苯乙烯之結構單元、衍生自間-羥基苯乙烯之結構單元、衍生自丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自丙

烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自甲基丙
 烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元、式(X)所示之結
 構單元及式(XI)所示之結構單元。

例如經由相對應之羥基金剛烷與丙烯酸、甲基丙烯酸
 或其酸鹵反應，可製造丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、甲基
 丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷
 酯及甲基丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯，也可由市面上
 購得。

此外，經由相對應之 α -或 β -溴- γ -丁內酯與丙烯酸
 或甲基丙烯酸反應；或經由相對應之 α -或 β -羥基- γ -丁
 內酯與丙烯酸鹵化物或甲基丙烯酸鹵化物反應，可製造具
 有經烷基取代之內酯環之丙烯醯氧基- γ -丁內酯及甲基丙
 烯醯氧基- γ -丁內酯。

有關用於獲得式(X)及(XI)所示之結構單元之單體，明
 確地說可列舉如，下述具有羥基之脂環族內酯類之丙烯酸
 酯及具有羥基之脂環族內酯類之甲基丙烯酸酯，及其混合
 物。此等酯類例如可經由相對應之具有羥基之脂環族內酯
 與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而製造，而其製法例如係記載
 於，例如 JP 2000-26446 A。



具有可經烷基取代的內酯環之丙烯醯氧基- γ -丁內酯及甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯的例子包括 α -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -丙烯醯氧基- β ， β -二甲基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- β ， β -二甲基- γ -丁內酯、 α -丙烯醯氧基- α -甲基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- α -甲基- γ -丁內酯、 β -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 β -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯及 β -甲基丙烯醯氧基- α -甲基- γ -丁內酯。

於 KrF 微影法之情況下，即使於使用衍生自羥基苯乙烯諸如對-羥基苯乙烯及間-羥基苯乙烯之結構單元作為該樹脂的成分之一的情況下，仍可獲得具有足夠透明度之光阻組成物。為了獲得此種共聚合樹脂，相對應之丙烯酸酯單體或甲基丙烯酸酯單體可與乙醯氧基苯乙烯及苯乙烯進行自由基聚合，然後可將衍生自乙醯氧基苯乙烯結構單元中之乙醯氧基利用酸進行去乙醯化。

該含有衍生自 2-原冰片烯之結構單元之樹脂顯示強而有力的結構，其因為該脂環族基係直接存在於該樹脂之主鏈上，且顯示耐乾蝕刻性絕佳的性質。衍生自 2-原冰片烯之結構單元除了相對應之 2-原冰片烯之外，舉例來說，可同時使用脂肪族不飽和二羧酸酐諸如順丁烯二酐及衣康酐進行自由基聚合反應來將衍生自 2-原冰片烯之結構單元導入主鏈中。衍生自 2-原冰片烯之結構單元係經由打開其雙鍵而獲得，並且可由上式(XII)來表示。屬於衍生自脂肪族不飽和二羧酸酐的結構單元之衍生自順丁烯二酐及衣

康酐之結構單元係經打開彼等的雙鍵而獲得，並且可分別地藉由上式(XIII)及上式(XIV)來表示。

於 R^5 及 R^6 中，C1-C3 烷基之實例包括甲基、乙基、及正丙基；C1-C3 羥基烷基之實例包括羥基甲基及 2-羥基乙基。

於 R^5 及 R^6 中，-COOU 基團係由羧基所形成之酯，至於與 U 相對應之醇殘基可列舉者，例如，可視需要經取代之 C1-C8 烷基、2-側氧基氧雜環戊烷-3-基、2-側氧基氧雜環戊烷-4-基等；以及至於 C1-C8 烷基上之取代基，可列舉者有羥基、脂環族烴殘基等。

用來獲得上式(XII)所示之結構單元之單體之特例包括 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-羥乙酯、5-原冰片烯-2-甲醇及 5-原冰片烯-2,3-二羧酸酐。

當 -COOU 基團中之 U 為酸不穩定基團時，那麼即使是具有該原冰片烯結構，該式(XII)所示之結構單元仍為具有酸不穩定基團之結構單元。可獲得具有酸不穩定基團之結構單元之單體的實例包括 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-側氧基環己基)乙酯、5-原冰片烯-2-羧

酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯，等。

本組成物所使用之樹脂較佳含有通常占樹脂之總結構單元之 10%至 80%莫耳比之具酸不穩定基團之結構單元，但該比例係隨著用於圖案化曝光時所使用的輻射種類及酸不穩定基團的種類等而改變。

若以特定衍生自丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯或甲基丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯之結構單元作為具有該酸不穩定基團之結構單元，該結構單元占樹脂之總結構單元之比例為 15%莫耳比或更多時，對光阻之耐乾蝕刻性方面將會是有益的。

當除了具有酸不穩定基團之結構單元以外，若該樹脂中含有其它具有酸穩定基的結構單元時，則此等結構單元之總和較佳為以該樹脂之全部結構單元為基準介於 20%至 90%莫耳比之範圍。

本組成物所使用之樹脂可經由進行一種或多種相對應之單體之聚合反應製造。該樹脂也可進行一種或多種相對應單體之寡聚合反應，接著聚合所得的寡聚物而製造。

聚合反應通常係於自由基起始劑存在下進行。

該自由基起始劑並無特殊限制，且其實例包括偶氮化合物諸如 2, 2'-偶氮雙異丁腈、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1, 1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯及 2, 2'-偶氮雙(2-羥基

甲基丙腈)；有機過氧化物諸如過氧化月桂醯基、過氧化第三丁基、過氧化苯甲醯基、過氧苯甲酸第三丁酯、過氧化異丙苯、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二正丙酯、過氧化十九酸第三丁酯、過氧化戊酸第三丁酯及 3,5,5-三甲基己醯基過氧化物；及無機過氧化物諸如過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸銨及過氧化氫。當中，以偶氮化合物為佳；而以 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯為更佳；並且以 2,2'-偶氮雙異丁腈及 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)為特佳。

此等自由基起始劑可單獨使用或以其兩種或多種之混合物之形式使用。當使用其中兩種或多種之混合物時，混合比並無特殊限制。

以全部單體或寡聚物之莫耳量為基準，自由基起始劑之用量較佳為 1%至 20%莫耳。

聚合溫度通常為 0 至 150°C，而較佳為 40°C 至 100°C。

該聚合反應通常係於溶劑存在下進行而且較佳係使用足以溶解單體、自由基起始劑及所得之樹脂之溶劑。溶劑之實例包括烴溶劑諸如甲苯；醚溶劑諸如 1,4-二氧雜環己烷及四氫呋喃；酮溶劑如甲基異丁酮；醇溶劑如異丙醇；環狀酯溶劑諸如 γ -丁內酯；二醇醚酯溶劑諸如丙二醇單甲醚乙酸酯；及丙烯酸酯溶劑諸如乳酸乙酯。可單獨使用此等溶劑也可使用此等溶劑之混合物。

溶劑之用量並無特殊限制，而實際上，較佳為相對於 1 份之全部單體或寡聚物，溶劑之用量為 1 至 5 重量比份。

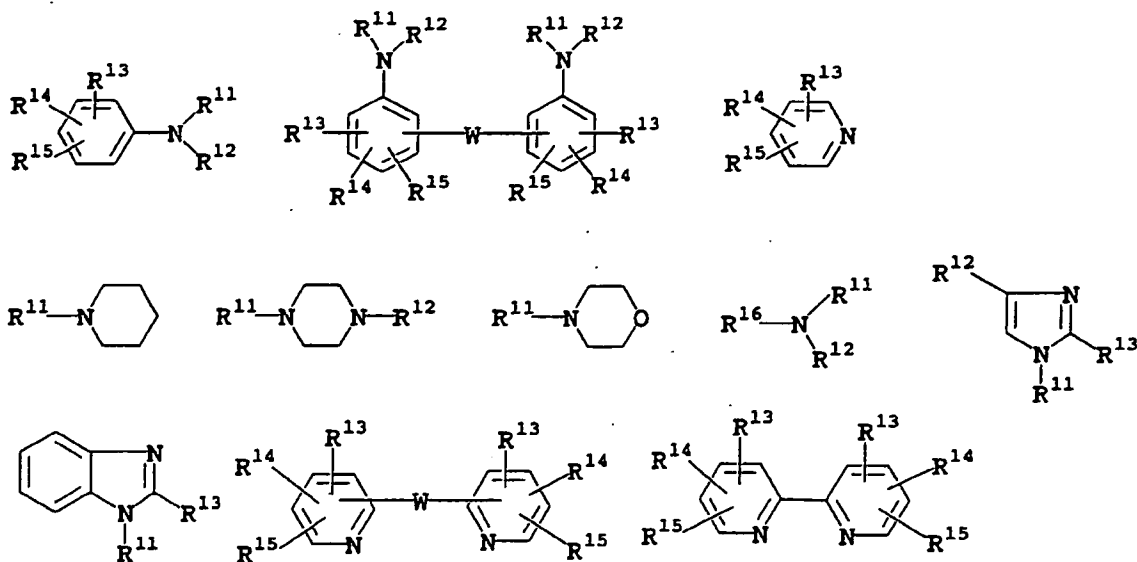
當以具有烯烴雙鍵及脂肪族不飽和二羧酸酐的脂環族化合物作為單體，就其不易於聚合之驅勢的觀點來看，較佳為使用過量。

於聚合反應完成後，舉例來說，可經由添加無法溶解於或難以溶解此樹脂的溶劑至所得反應混合物中並且過濾沉澱之樹脂而分離出所製成之樹脂。若有所需的話，分離出來之樹脂可經由利用適當的溶劑洗滌來純化。

本光阻組成物較佳地包括以該樹脂成分與鹽(I)之總量為基準計之 80%至 99.9%重量比樹脂成分及 0.1%至 20%重量比鹽(I)。

於本光阻組成物中，由於曝光後的延遲顯影(post exposwe delay)發生酸的去活化所引起的性能衰退可藉由添加有機鹼性化合物，特別是含氮有機鹼化合物，作為驟止劑(quencher)來消除。

該含氮有機鹼化合物之特例包括下式所示之胺化合物：



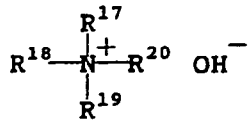
其中 R^{11} 及 R^{12} 各自表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，而且該烷基、環烷基及芳基可經至少一選自羥基、可經 C1-C4 烷基取代之胺基及可經 C1-C6 烷氧基取代之 C1-C6 烷氧基之基團予以取代，

R^{13} 及 R^{14} 各自表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或烷氧基，而且該烷基、環烷基、芳基及烷氧基可經至少一選自羥基、可經 C1-C4 烷基取代之胺基及 C1-C6 烷氧基之基團予以取代，或 R^{13} 及 R^{14} 與彼等鍵結之碳原子鍵結在一起形成芳香環，

R^{15} 表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基或硝基，而且該烷基、環烷基、芳基及烷氧基可經至少一選自羥基、可經 C1-C4 烷基取代之胺基及 C1-C6 烷氧基之基團予以取代，

R^{16} 表示烷基或環烷基，而且該烷基及環烷基可經至少一選自羥基、可經 C1-C4 烷基取代之胺基及 C1-C6 烷氧基之基團予以取代，

W 表示 -CO-、-NH-、-S-、-S-S-、至少一個亞甲基可用 -O- 替代之伸烷基、或至少一個亞甲基可用 -O- 替代的伸烯基，及下式所示之氫氧化四級銨：



其中 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 分別表示烷基、環烷基或芳基，而且該烷基、環烷基及芳基可經至少一選自羥基、可經 C1-C4 烷基取代之胺基及 C1-C6 烷氧基之基團予以取代。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 中之烷基較佳含約 1 至 10 個碳原子，而更佳地含有 1 至 6 個碳原子。

可經 C1-C4 烷基取代之胺基之實例包括胺基、甲基胺基、乙基胺基、正丁基胺基、二甲基胺基及二乙基胺基。可經 C1-C6 烷氧基取代之 C1-C6 烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基及 2-甲氧基乙氧基。

可經至少一選自羥基、可經 C1-C4 烷基取代之胺基及可經 C1-C6 烷氧基取代之 C1-C6 烷氧基之基團取代之烷基之特例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基、2-羥基乙基、2-羥基丙基、2-胺乙基、4-胺丁基及 6-胺己基。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 中之環烷基較佳含約 5 個至 10 個碳原子。可經至少一選自羥基、

可經 C1-C4 烷基取代之胺基及 C1-C6 烷氧基之基團取代之環烷基之特例包括環戊基、環己基、環庚基及環辛基。

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及 R^{20} 中之芳基較佳含約 6 個至 10 個碳原子。可經至少一選自羥基、可經 C1-C4 烷基取代之胺基及 C1-C6 烷氧基之基團取代之芳基之特例包括苯基及萘基。

R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 中之烷氧基較佳含約 1 至 6 個碳原子，而其特例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基及正己氧基。

W 中之伸烷基及伸烯基較佳含 2 至 6 個碳原子。該伸烷基之特例包括伸乙基、伸丙基、伸丁基、亞甲基二氧基及伸乙基-1,2-二氧基；而且該伸烯基之特例包括乙烯 1,2-二基、1-丙烯-1,3-二基及 2-丁烯-1,4-二基。

該胺化合物之特例包括正己基胺、正庚基胺、正辛基胺、正壬基胺、正癸基胺、苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、1-萘基胺、2-萘基胺、乙二胺、丁二胺、己二胺、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、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、N-甲基苯胺、六氫吡啶、二苯基胺、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、三癸基胺、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、N,N-二甲基苯胺、2,6-二異丙基苯胺、咪唑、苯并咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、4-甲基咪唑、聯吡啶、2,2'-二吡啶基胺、二-2-吡啶基酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-雙(2-吡啶基)乙烯、1,2-貳(4-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶氧基)乙烷、4,4'-二吡啶基硫醚、4,4'-二吡啶基二硫醚、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二皮考胺及3,3'-二皮考胺。

該氫氧化四級銨之實例包括氫氧化四甲基銨、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)三甲基銨及氫氧化(2-羥基乙基)三甲基銨(所謂之「膽鹼」)。

如 JP 11-52575 A1 中所揭示之具有六氫吡啶主鏈之受阻胺化合物也可用作驟止劑。

於形成具有較高解析度之圖案時，較佳地以該氫氧化四級銨作為驟止劑。

以該鹼性化合物作為驟止劑時，本光阻組成物較佳地包括以該樹脂成分與鹽(I)之總量為基準計之 0.01% 至 1% 重量比的鹼性化合物。

只要不妨礙本發明之效果，則必要的話，本光阻組成物可含有小量的多種添加劑諸如敏化劑、溶液抑制劑、其

它聚合物、界面活性劑、安定劑及染料。

本阻劑組成物通常係呈上述成分溶於溶劑中的光阻液組成物形式，而且該光阻液組成物係藉由習知方法諸如旋塗法等施用於基材諸如矽晶圓上。所使用之溶劑係足以溶解前述各成分，具有適當的乾燥速率，而且於溶劑蒸發之後獲得均勻且平滑的塗層之溶劑。一般用於此技藝中的溶劑都可使用。

該溶劑之實例包括二醇的醚酯諸如乙基溶纖素乙酸酯、甲基溶纖素乙酸酯及丙二醇單甲醚乙酸酯；非環狀酯諸如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯及丙酮酸乙酯；酮諸如丙酮、甲基異丁酮、2-庚酮及環己酮；及環狀酯諸如 γ -丁內酯。此等溶劑可各自單獨使用，也可混合其中兩種或多種使用。

阻劑薄膜對施用於基材並加以乾燥之光阻膜進行曝光以形成圖案，然後進行加熱處理以促進去嵌段反應，隨後使用鹼性顯影劑顯影。所使用之鹼性顯影劑可為此技藝中使用之各種鹼性水溶液之任一者。通常都使用氫氧化四甲基銨或氫氧化(2-羥基乙基)三甲基銨(俗稱「膽鹼」)的水溶液。

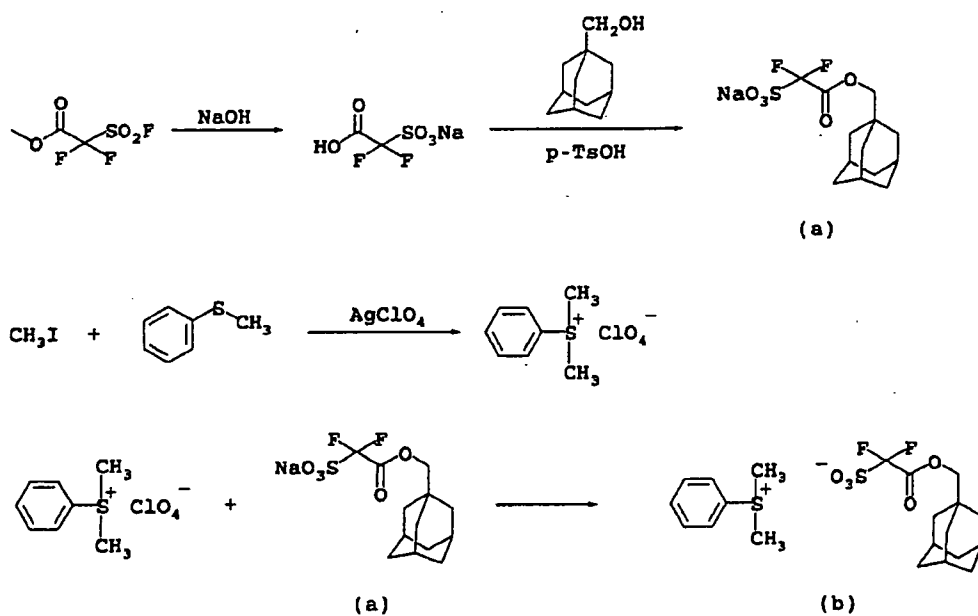
須了解此處揭示之實施例就各方面而言皆為舉例說明而非限制性。本發明之範圍不僅由前文說明還有後附之申請專利範圍所界定，且包括申請專利範圍之等效意義及範圍內之全部變化。

本發明將經由實施例的方式更明確地加以說明，但該

等實施例不得解釋成限制本發明之範圍。下列實例及比較例中所使用的任何成分之含量及任何材料之量之「%」及「份數」，除非另行明確指明，否則係以重量為基準。下列實例中的任何材料之重量平均分子量為藉由凝膠滲透層析儀 [HLC-8120GPC 型，管柱(共 3 根管柱)：由托索公司(TOSOH CORPORATION)所製造之 TSK 凝膠(TSKgel)多孔(Multipore) HXL-M，溶劑：四氫呋喃]所得之值，該層析儀使用聚苯乙烯當作參考材料。

所得鹽之結構係藉由 NMR (GX-270 型或 EX-270 型，由吉歐公司(JEOL LTD.)製造)及質譜儀(液相層析儀：1100 型由亞吉蘭技術公司(AGILENT TECHNOLOGIES LTD.)製造，質譜術：LC/MSD 型或 LC/MSD TOF 型，由亞吉蘭技術公司製造)測定。

鹽合成實施例 1



(1)將 460 份 30%氫氧化鈉水溶液逐滴添加至於冰浴中之 200 份二氟(氟磺基)乙酸甲酯及 300 份離子交換水之

混合物中。所得混合物於 100°C 回流 2.5 小時並冷卻之。該混合物以 175 份濃鹽酸中和。所得混合物經濃縮獲得 328.2 份二氟磺基乙酸鈉鹽(其中含有無機鹽，純度：62.8%)。

(2)將 75.1 份對-甲苯磺酸添加至如上述(1)所得之 123.3 份二氟磺基乙酸鈉鹽、65.7 份 1-金剛烷甲醇及 600 份二氯乙烷之混合物中，並將所得混合物加熱回流 12 小時。濃縮該混合物以去除二氯乙烷，並將 400 份第三丁基甲基醚添加至所得殘餘物中。攪拌並過濾所得混合物而獲得固體。對此固體添加 400 份的乙腈，並攪拌和過濾所得混合物以獲得固體。對此固體，添加 400 份乙腈，並攪拌及過濾所得混合物。混合所得濾液，並將所得溶液濃縮以獲得 99.5 份上式(a)所示之鹽。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.51 (d, 6H), 1.62 (dd, 6H), 1.92 (s, 3H), 3.80 (s, 2H)

(3)將 5.0 份茴香硫醚(thioanisole)溶解於 15.0 份乙腈中。於所得溶液，加入 8.35 份過氯酸銀(I)，又將 5.71 份的甲基碘及 11.4 份乙腈之溶液加至其中攪拌 24 小時。過濾去除沉澱固體後，濃縮所得濾液以去除乙腈。於濃縮液體內加入 36.8 份第三丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物獲得 8.22 份呈白色固體狀之二甲基苯基過氯酸銻。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 3.25 (s, 6H), 7.67-7.80 (m, 3H), 8.03-8.08 (m,

2H)

(4)將前述(2)中所得 5.98 份之式(a)所示之鹽與 35.9 份氯仿混合。於所得混合物內加入 4.23 份前述(3)所得之二甲基過氯酸銻及 12.7 份離子交換水攪拌 4 小時。分離所得混合物以獲得有機層及水層。將水層以 23.9 份氯仿萃取獲得氯仿層。將有機層與氯仿層混合，並將所得溶液以離子交換水洗滌及濃縮。於所得濃縮液體內，添加 31.8 份第三丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物獲得 5.38 份呈白色固體狀之上式(b)所示之鹽，將其稱作為 B1。

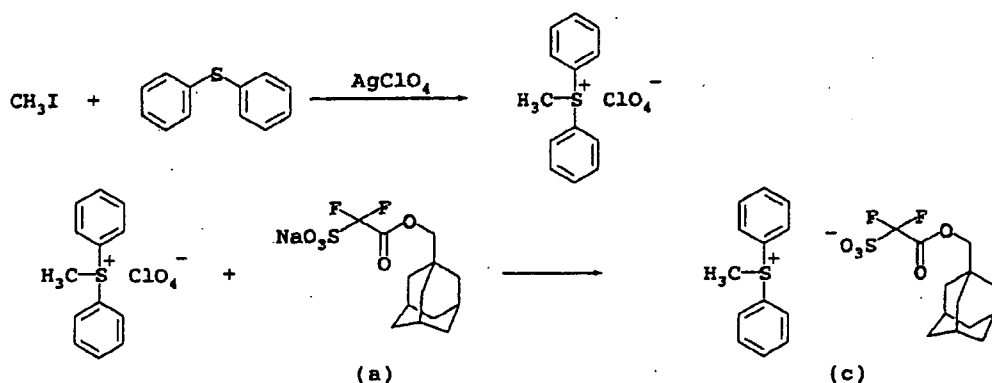
$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.51 (d, 6H), 1.62 (dd, 6H), 1.92 (s, 3H), 3.26 (s, 6H), 3.80 (s, 2H), 7.68-7.80 (m, 3H), 8.03-8.06 (m, 2H)

MS (ESI(+))光譜)： M^+ 139.0 ($C_8H_{11}S^+=139.06$)

MS (ESI(-))光譜)： M^- 323.0 ($C_{13}H_{17}F_2O_5S^-=323.08$)

鹽合成實施例 2



(1)將 6.56 份二苯硫醚溶解於 19.7 份乙腈中。於所得溶液內，加入 7.30 份過氯酸銀(I)，又將 5.00 份甲基碘及

10.0 份乙腈之溶液添加至其中攪拌 24 小時。過濾去除沉澱固體之後，濃縮濾液以去除乙腈。於濃縮液體內，加入 39.2 份第三丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物獲得 9.38 份呈白色固體狀之甲基二苯基過氧酸銻。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 3.81 (s, 3H), 7.67-7.79 (m, 6H), 8.01-8.04 (m, 4H)

(2) 將以前述鹽合成實施例 1(2) 所述之方法之類似方式合成 8.29 份式(a)所示之鹽與 49.7 份的氯仿混合。於所得混合物內添加 9.38 份前述(1)所得之甲基二苯基過氧酸銻及 28.14 份離子交換水之混合物，並攪拌 15 小時。分離所得混合物獲得有機層及水層。將水層以 33.1 份氯仿萃取獲得氯仿層。將有機層與氯仿層混合，並將所得溶液以離子交換水洗滌及濃縮。於所得濃縮液體內，加入 33.8 份第三丁基甲基醚並攪拌。藉由傾析而由所得混合物中去除上清液獲得 7.81 份呈無色液體狀之上式(c)所示之鹽，將其稱作為 B2。

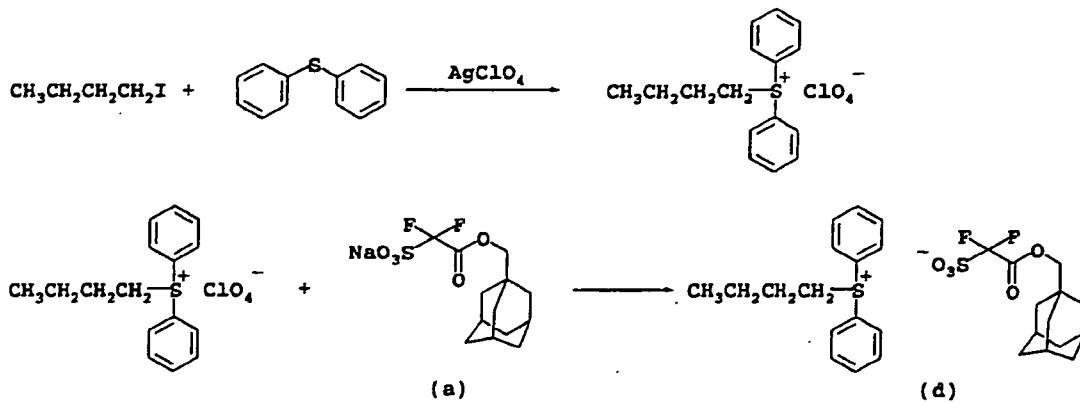
$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.50 (d, 6H), 1.61 (dd, 6H), 1.91 (s, 3H), 3.80 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 7.67-7.79 (m, 6H), 8.02-8.05 (m, 4H)

MS (ESI(+)) 光譜)： M^+ 201.0 ($C_{13}H_{13}S^+=201.07$)

MS (ESI(-)) 光譜)： M^- 323.0 ($C_{13}H_{17}F_2O_5S^-=323.08$)

鹽合成實施例 3



(1) 將 26.5 份二苯硫醚溶解於 79.4 份乙腈中。於所得溶液內，加入 29.5 份過氯酸銀(I)，又將 26.2 份正丁基碘及 52.3 份乙腈之溶液添加至其中攪拌 24 小時。過濾去除沉澱固體之後，濃縮濾液以去除乙腈。於濃縮液體內加入 135.9 份第三丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物以獲得殘餘物。於所得殘餘物內，添加 101.7 份第三丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物獲得 14.8 份呈白色固體狀之正丁基二苯基過氯酸銻。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 0.88 (t, 3H), 1.41-1.49 (m, 2H), 1.52-1.64 (m, 2H), 4.31 (t, 2H), 7.69-7.82 (m, 6H), 8.08 (d, 4H)

(2) 將以前述鹽合成例 1(2) 所述之方法之類似方式合成 5.00 份式(a)所示之鹽與 50.0 份氯仿混合。於所得混合物內，添加 13.94 份前述(1)所得之正丁基二苯基過氯酸銻及 41.82 份離子交換水之混合物，並攪拌 15 小時。分離所得混合物獲得有機層及水層。將水層以 10.0 份氯仿萃取獲得氯仿層。將有機層與氯仿層混合，並將所得溶液以離子交換水洗滌及濃縮。於所得濃縮液體內，加入 37.6 份第三

丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物獲得殘餘物。將殘餘物與 16.8 份乙酸乙酯混合，並攪拌及過濾所得混合物獲得 2.89 份呈白色固體狀之上式 (d) 所示之鹽，將其稱作為 B3。

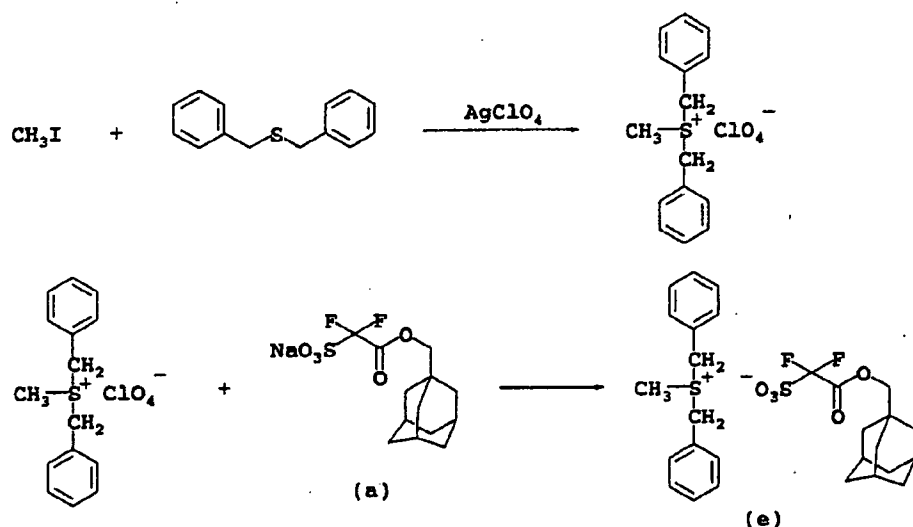
$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 0.88 (t, 3H), 1.42-1.67 (m, 16H), 1.91 (s, 3H), 3.80 (s, 2H), 4.33 (t, 2H), 7.71-7.83 (m, 6H), 8.09 (d, 4H)

MS (ESI(+)) 光譜)： M^+ 243.11 ($C_{16}H_{19}S^+=243.12$)

MS (ESI(-)) 光譜)： M^- 323.10 ($C_{13}H_{17}F_2O_5S^-=323.08$)

鹽合成實施例 4



(1) 將 5.0 份二苄硫醚溶解於 15.0 份乙腈中。於所得溶液內，加入 4.84 份過氯酸銀(I)，又將 3.31 份甲基碘及 6.6 份乙腈之溶液添加至其中攪拌 24 小時。過濾去除沉澱固體之後，濃縮濾液以去除乙腈。於濃縮液體內，加入 25.9 份第三丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物獲得 5.89 份呈白色固體狀之甲基二苄基過氯酸銻。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 2.67 (s, 3H), 4.59 (d, 2H), 4.77 (d, 2H), 7.45 (s, 10H)

(2)將以前述鹽合成例 1(2)所述之方法之類似方式合成 3.11 份式(a)所示之鹽與 31.1 份氯仿混合。於所得混合物內，添加 3.18 份前述(1)所得之甲基二苄基過氯酸銻及 9.54 份離子交換水之混合物，並攪拌 4 小時。分離所得混合物獲得有機層及水層。將水層以 15.5 份氯仿萃取獲得氯仿層。將有機層與氯仿層混合，並將所得溶液以離子交換水洗滌及濃縮。於所得濃縮液體內，加入 19.4 份第三丁基甲基醚並攪拌。所得混合物經過濾獲得 3.65 份呈白色固體狀之上式(e)所示之鹽，將其稱作為 B4。

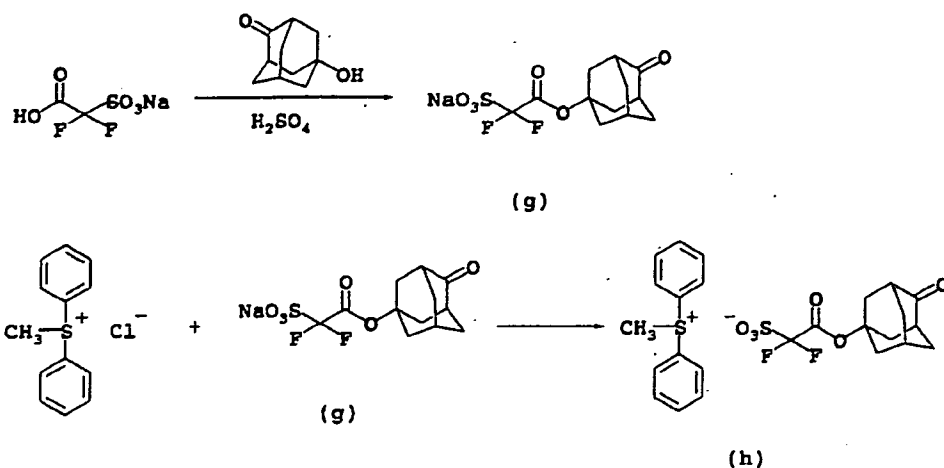
$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.50 (d, 6H), 1.62 (dd, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 3.80 (s, 2H), 4.59 (d, 2H), 4.77 (d, 2H), 7.45 (s, 10H)

MS (ESI(+))光譜)： M^+ 229.2 ($C_{15}H_{17}S^+=229.10$)

MS (ESI(-))光譜)： M^- 323.0 ($C_{13}H_{17}F_2O_5S^-=323.08$)

鹽合成實施例 5



(1) 將以前述鹽合成例 1(1) 所述方法之類似方式所合成 5.0 份二氟磺基乙酸鈉鹽 (純度: 62.8%)、2.6 份 4-側氧基-1-金剛烷醇與 100 份乙苯混合。於所得混合物內, 添加 0.8 份濃硫酸, 並將所得混合物回流 30 小時。冷卻反應混合物, 然後過濾獲得固體。所得固體以第三丁基甲基醚洗滌, 獲得 5.5 份上式 (g) 所示之鹽 (後文簡稱為鹽 (g))。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 分析其純度, 結果純度為 49.1%。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 , 內標準: 四甲基矽烷):

δ (ppm) 1.84 (d, 2H), 2.00 (d, 2H), 2.29-2.32 (m, 7H), 2.54 (s, 2H)

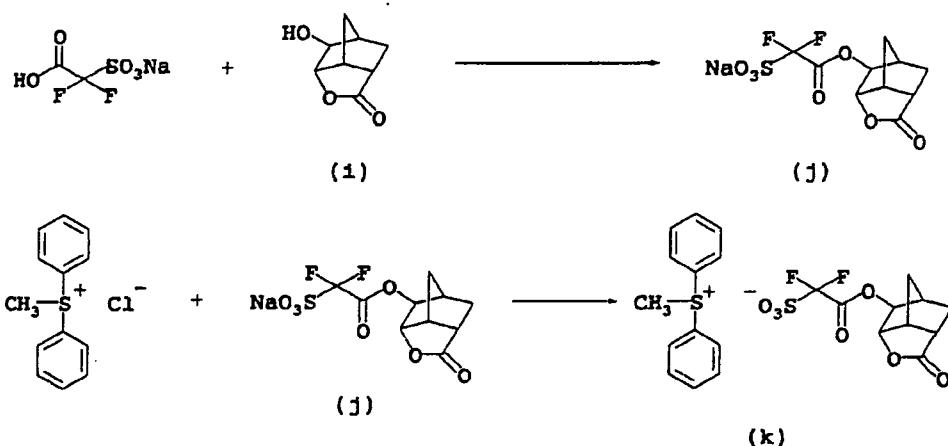
(2) 將 42.0 份甲基二苯基氯化銻水溶液 (含量: 5.0%) 添加至 5.0 份前述 (1) 所得鹽 (g) 及 50.0 份氯仿之混合物中。將所得混合物攪拌 15 小時, 並分離獲得有機層及水層。將水層以 25.0 份氯仿萃取獲得氯仿層。將有機層與氯仿層混合。將所得有機溶液以離子交換水重複洗滌至所得水層經中和為止。濃縮所得有機層。將所得濃縮液與 29.6 份第三丁基甲基醚混合。攪拌所得混合物。藉由傾析獲得

殘餘物，並添加 16.6 份乙酸乙酯至殘餘物中。攪拌所得混合物。藉由傾析，獲得 1.6 份呈淺黃色液體狀之上式(h)所示之鹽，將其稱作為 B5。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.82 (d, 2H), 1.99 (d, 2H), 2.21-2.35 (m, 7H), 2.52 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 7.67-7.79 (m, 6H), 8.01-8.06 (m, 4H)

鹽合成實施例 6



(1)將以前述鹽合成例 1(1)所述之方法之類似方式合成 30.0 份二氟磺醯基乙酸鈉鹽(純度：62.8%)、14.7 份上式(i)所示之化合物及 300 份甲苯混合。於所得混合物內，加入 18.1 份對-甲苯磺酸，並將所得混合物回流 12 小時。過濾反應混合物獲得固體。將所得固體與 100 份乙腈混合，並攪拌所得混合物。過濾混合物，並將所得濾液濃縮以獲得 26.7 份上式(j)所示之鹽(後文簡稱為鹽(j))。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

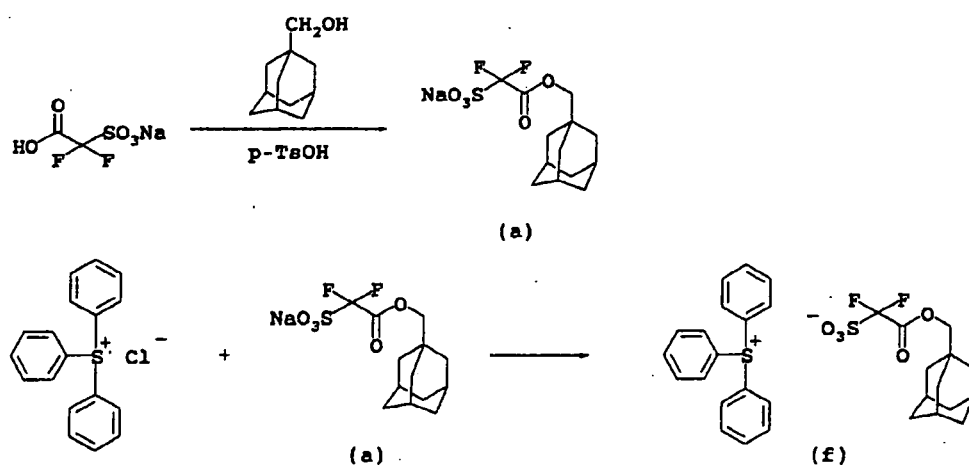
δ (ppm) 1.57-1.67 (m, 2H), 1.91-2.06 (m, 2H), 2.53 (dd, 1H), 3.21 (td, 1H), 4.51 (d, 1H), 4.62 (s, 1H)

(2) 將 43.5 份 甲基二苯基氯化鎂水溶液 (含量 : 5.0%) 添加至 2.5 份 前述 (1) 所得鹽 (j) 及 50.0 份 氯仿之混合物中。將所得混合物攪拌 15 小時，並分離獲得有機層及水層。將水層以 25.0 份 氯仿萃取獲得氯仿層。將有機層與氯仿層混合。將所得有機溶液以離子交換水重複洗滌至所得水層經中和為止。濃縮所得有機層。將所得濃縮液與 24.2 份 第三丁基甲基醚混合。攪拌所得混合物。經由傾析獲得殘餘物，並添加 11.9 份 乙酸乙酯至殘餘物中。攪拌所得混合物。藉由傾析，獲得 1.1 份 呈淺黃色液體狀之上式 (k) 所示之鹽，將其稱作為 B6。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砜- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.55-1.66 (m, 2H), 1.89-2.07 (m, 2H), 2.52 (dd, 1H), 3.21 (td, 1H), 3.81 (s, 3H), 4.49 (d, 1H), 4.61 (s, 1H), 7.67-7.79 (m, 6H), 8.01-8.05 (m, 4H)

比較鹽的合成實施例 1



(1) 將 24.0 份 對-甲苯磺酸添加至 39.4 份 二氟磺醯基乙酸鈉鹽 (純度 : 63.5%)、21.0 份 1-金剛烷甲醇及 200 份

二氯乙烷之混合物中，並將所得混合物加熱回流 7 小時。濃縮混合物以去除二氯乙烷，並將 250 份的第三丁基甲基醚添加至所得殘餘物。攪拌並過濾所得混合物獲得固體。於該固體內，添加 250 份乙腈，並攪拌及過濾所得混合物。濃縮所得濾液獲得 32.8 份上式 (a) 所示之鹽。

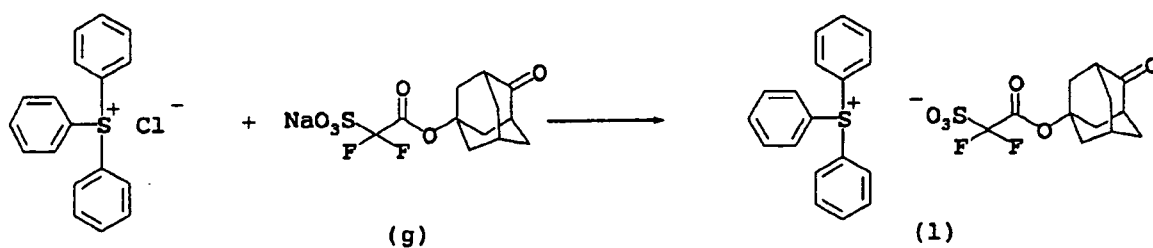
(2) 將 32.8 份前述 (1) 所得之鹽溶解於 100 份離子交換水。於所得溶液內，加入 28.3 份三苯基氯化銻及 140 份甲醇之混合物並攪拌 15 小時。濃縮所得混合物。所得殘餘物以 200 份氯仿萃取 2 次。混合所得有機層並以離子交換水洗滌然後濃縮。於所得濃縮液體內，添加 300 份第三丁基甲基醚並攪拌。過濾所得混合物，並乾燥所得固體獲得 39.7 份呈白色固體狀之上式 (f) 所示之鹽，將其稱作為 C1。
¹H-NMR (二甲基亞砷-d₆，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.52 (d, 6H), 1.63 (dd, 6H), 1.93 (s, 3H), 3.81 (s, 2H), 7.76-7.90 (m, 15H)

MS (ESI(+)) 光譜) : M^+ 263.2 ($C_{18}H_{15}S^+ = 263.09$)

MS (ESI(-)) 光譜) : M^- 323.0 ($C_{13}H_{17}F_2O_5S^- = 323.08$)

比較鹽的合成實施例 2



將 16 份乙腈與 16 份離子交換水之混合物添加至以前述鹽合成例 5(1) 所述方法之類似方式合成之 5.4 份鹽 (g)

(純度：35.6%)中。於所得混合物內，加入 1.7 份三苯基氯化銻，5 份乙腈及 5 份離子交換水之溶液。將所得混合物攪拌 15 小時並濃縮。所得殘餘物以 142 份氯仿萃取，並將所得有機層重複洗滌至所得水層經中和為止。濃縮所得有機層。將所得濃縮液體與 24 份第三丁基甲基醚混合。攪拌所得混合物並過濾獲得 1.7 份呈白色固體狀之上式(1)所示之鹽，將其稱作為 C2。

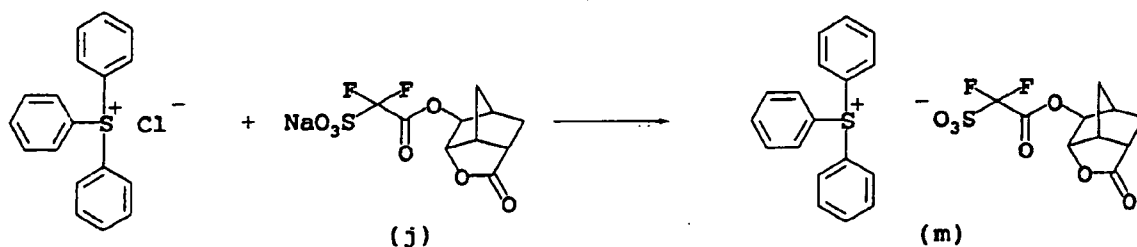
$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砜- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

δ (ppm) 1.83 (d, 2H, $J=12, 7\text{Hz}$), 2.00 (d, 2H, $J=12.0\text{Hz}$), 2.29-2.32 (m, 7H), 2.53 (s, 2H), 7.75-7.91 (m, 15H)

MS (ESI(+))光譜)： M^+ 263.2 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+=263.09$)

MS (ESI(-))光譜)： M^- 323.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-=323.04$)

比較鹽的合成實施例 3



將以前述鹽合成例 6(1)所述方法之類似方式合成

26.7 份鹽(j)溶解於 267 份乙腈中。於所得溶液內，添加 23.9 份三苯基氯化銻及 239 份離子交換水。將所得混合物攪拌 15 小時並濃縮。所得殘餘物以 200 份氯仿萃取 2 次。混合所得有機層並重複洗滌至所得水層經中和為止。濃縮所得有機層。將所得濃縮液體與 200 份的第三丁基甲基醚

混合。攪拌和過濾所得混合物獲得 37.7 份呈淺黃色油狀之前述式 (m) 所示之鹽，將其稱作 C3。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- d_6 ，內標準：四甲基矽烷)：

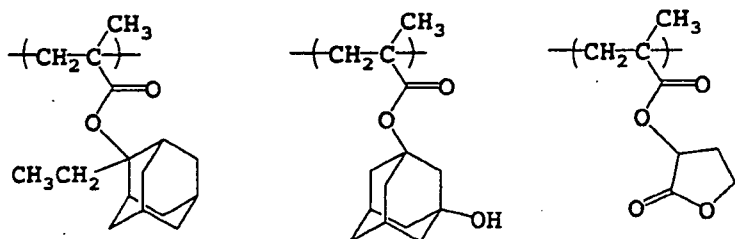
δ (ppm) 1.57-1.67 (m, 2H), 1.91-20.6 (m, 2H), 2.53 (dd, 1H), 3.21 (td, 1H), 4.51 (d, 1H), 4.62 (s, 1H), 7.76-7.91 (m, 15H)

MS (ESI(+)) 光譜)： M^+ 263.2 ($C_{18}H_{15}S^+=263.09$)

MS (ESI(-)) 光譜)： M^- 311.0 ($C_{10}H_9F_2O_7S^-=311.00$)

樹脂合成實施例 1

將甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯及 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯溶解於全部單體用量之 2 倍量之甲基異丁酮中(單體莫耳比；甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯：甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯： α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯=5：2.5：2.5)。於溶液內，加入以全部單體莫耳量為基準計之 2 莫耳%之 2,2'-偶氮雙異丁腈，並將所得混合物於 80°C 下加熱約 8 小時。將反應溶液倒入大量庚烷以造成沉澱。分離沉澱物，並以大量庚烷洗滌 2 次作純化。結果，獲得具有重量平均分子量約為 9,200 之共聚物。此種共聚物具有如下之結構單元。將此稱作樹脂 A1。



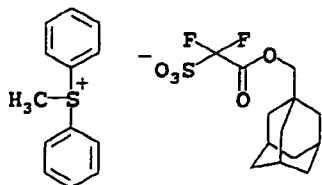
實施例 1 至 2 與比較實施例 1

<樹脂>

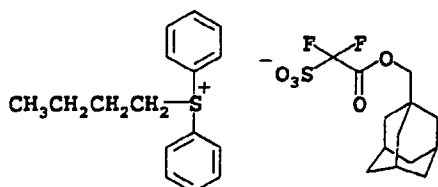
樹脂 A1

<酸產生劑>

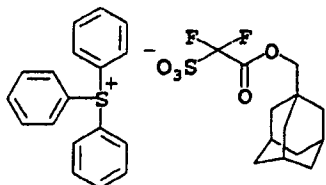
酸產生劑 B2 :



● 酸產生劑 B3 :



酸產生劑 C1 :



<驟止劑>

驟止劑 Q1 : 2,6-二異丙基苯胺

<溶劑>

溶劑 Y1 : 丙二醇單甲醚乙酸酯	51.5 份
2-庚酮	35.0 份
γ-丁內酯	3.5 份

混合下列成分而獲得溶液，將該溶液進一步以具有 0.2 微米的孔徑之氟樹脂過濾器來過濾，以製備光阻液。

樹脂(類別及數量係如表 1 所述)

酸產生劑(種類及量係如表 1 所述)

驟止劑(種類及量係如表 1 所述)

溶劑(種類及量係如表 1 所述)

表 1

實施例 編號	樹脂 (種類/量 (份))	酸產生劑 (種類/量 (份))	驟止劑 (種類/量 (份))	溶劑
實施例 1	A1/10	B2/0.23	Q1/0.0325	Y1
實施例 2	A1/10	B3/0.25	Q1/0.0325	Y1
比較 實施例 1	A1/10	C1/0.26	Q1/0.0325	Y1

矽晶圓各自塗佈以「ARC-29A-8」，其係可自日產化學工業公司(Nissan Chemical Industries, Ltd.)購得之有機抗反射塗佈組成物，然後於 215°C 之條件下烘烤 60 秒，而形成 780 埃(Å)厚之有機抗反射塗層。將如以上製備之各光阻液旋塗於該抗反射塗層上，使所得膜厚度在乾燥之後變成 0.25 微米。於施塗各光阻液之後，使此等塗佈個別光阻液之矽晶圓各自於 130°C 溫度的直接加熱板上預烤乾 60 秒。使用 ArF 準分子步進機(由日光公司(Nikon Corporation)製造的「NSR ArF」，NA=0.55，2/3 環槽)，對其上面已藉此形成個別光阻膜之各晶圓進行線與間隔之圖案曝光，同時逐步改變曝光量。

曝光後，在 120°C 溫度的加熱板上對各晶圓進行曝光後烘烤 60 秒，接著利用 2.38% 氫氧化四甲基銨水溶液進行

槳打顯影(paddle development)60 秒。

使用掃描式電子顯微鏡觀察顯影後於該有機抗反射塗佈基材上顯影出來的各個亮場圖案(bright field pattern)，其結果顯示於表 2 中。如本文所使用之術語「亮場圖案」一詞意指透過由鉻基層製成的外框(遮光層)與玻璃面(透光部分)上所形成延伸於該外框內之線性鉻基層(遮光層)所構成之光柵(reticle)來曝光及顯影而獲得的圖案。由此，該亮場圖案使得，在曝光及顯影之後，該線及間隔圖案周圍之光阻層被去除，而與外框相對應之光阻層則留在該光阻層被去除該區的外側上。

有效敏感度(ES): 將其表示成通過 0.13 微米線及間隔圖案光罩的曝光及顯影後，該線圖案(遮光層)及該間隔圖案(透光層)變成 1:1 之曝光量。該量愈小，則敏感度愈高。

解析度: 將其表示成在有效敏感度之曝光量下能得到被線圖案分開之間隔圖案之間隔圖案之最小尺寸。

表 2

實施例編號	ES (毫焦耳/平方厘米)	解析度 (微米)
實施例 1	36.0	0.12
實施例 2	24.5	0.12
比較實施例 1	39.0	0.12

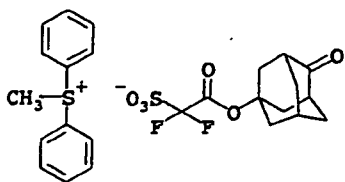
實施例 3 至 4 與比較實施例 2 至 3

<樹脂>

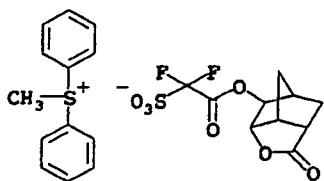
樹脂 A1

<酸產生劑>

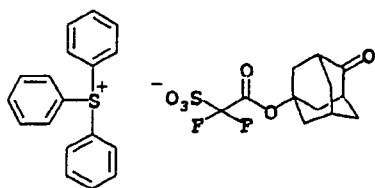
酸產生劑 B5 :



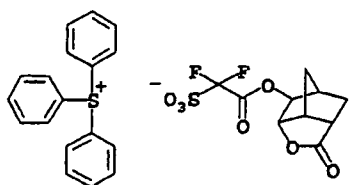
酸產生劑 B6 :



酸產生劑 C2 :



酸產生劑 C3 :



<驟止劑>

驟止劑 Q1 : 2,6-二異丙基苯胺

<溶劑>

溶劑 Y1 : 丙二醇單甲醚乙酸酯	51.5 份
2-庚酮	35.0 份
γ-丁內酯	3.5 份

混合下列成分而獲得溶液，將該溶液進一步以具有

0.2 微米的孔徑之氟樹脂過濾器來過濾，以製備光阻液。

樹脂(種類及量係如表 3 所述)

酸產生劑(種類及量係如表 3 所述)

驟止劑(種類及量係如表 3 所述)

溶劑(種類及量係如表 3 所述)

表 3

實施例 編號	樹脂 (種類/量 (份))	酸產生劑 (種類/量 (份))	驟止劑 (種類/量 (份))	溶劑
實施例 3	A1/10	B5/0.23	Q1/0.0325	Y1
實施例 4	A1/10	B6/0.23	Q1/0.0325	Y1
比較 實施例 2	A1/10	C2/0.26	Q1/0.0325	Y1
比較 實施例 3	A1/10	C3/0.25	Q1/0.0325	Y1

矽晶圓各自塗佈以「ARC-29A-8」，其係可自日產化學工業公司購得之有機抗反射塗佈組成物，然後於 215°C 之條件下烘烤 60 秒而形成 780 埃厚之有機抗反射塗層。將如以上製備之各光阻液旋塗於該抗反射塗層上，使所得膜厚度在乾燥之後變成 0.25 微米。於施塗各光阻液之後，使此塗佈個別光阻液之矽晶圓各自於 130°C 溫度的直接加熱板上預烤乾 60 秒。使用 ArF 準分子步進機(「FPA5000-AS3」佳能公司(CANON INC.)製造，NA=0.75，2/3 環槽)，對其上而已藉此形成個別光阻膜之各晶圓進行線與間隔之圖案曝光，同時逐步改變曝光量。

曝光後，在 120°C 溫度的加熱板上對各晶圓進行曝光後烘烤 60 秒，接著利用 2.38% 氫氧化四甲基銨水溶液進行漿打顯影 60 秒。

使用掃描式電子顯微鏡觀察顯影後於該有機抗反射塗佈基材上顯影出來的各個暗場圖案(dark field pattern)，其結果顯示於表 4 中。如本文所使用術語「暗場圖案」一詞意指透過由鉻基層製成的外框(遮光層)，與該鉻基層上所形成延伸於該外框內之線性玻璃面(透光部分)所構成之光柵來曝光及顯影而獲得的圖案。由此，該暗場圖案使得，在曝光及顯影之後，該線及間隔圖案周圍之光阻層留在基材上。

有效敏感度(ES): 將其表示成通過 0.10 微米線及間隔圖案光罩的曝光及顯影後，該線圖案(遮光層)及該間隔圖案(透光層)變成 1:1 之曝光量。該量愈小，則敏感度愈高。

解析度: 將其表示成有效敏感度之曝光量下能得到被線圖案分開之間隔圖案之間隔圖案之最小尺寸。

表 4

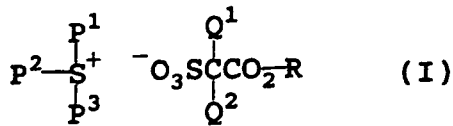
實施例編號	ES (毫焦耳/平方厘米)	解析度 (微米)
實施例 3	36.0	0.09
實施例 4	35.0	0.09
比較實施例 2	37.0	0.09
比較實施例 3	42.0	0.09

式(I)所示之鹽適用於作為能提供化學放大正型光阻

組成物的酸產生劑，該化學放大正型光阻組成物可在有效
敏感度方面得到絕佳光阻圖案，而此本光阻組成物特別適
用於 ArF 準分子雷射微影術、KrF 準分子雷射微影術及 ArF
浸漬式微影術。

十、申請專利範圍：

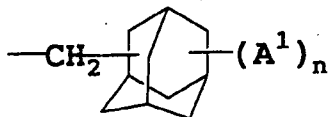
1. 一種式(I)所示之鹽：



其中， P^1 、 P^2 及 P^3 各自分別表示 C1-C30 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，先決條件為 P^1 、 P^2 及 P^3 並非同時皆為可經取代之苯基，

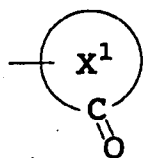
Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，以及 R 表示

下式所示之基團：



其中， A^1 表示 -OH 或 $-Y^1-OH$ ，n 表示 1 至 9 之整數，及 Y^1 表示二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基；

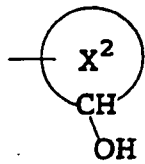
下式所示之基團：



其中，環 X^1 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中，一個 $-CH_2-$ 基團係經 $-CO-$ 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧

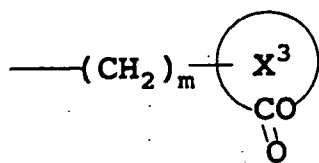
基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

下式所示之基團：



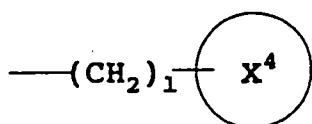
其中，環 X² 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中，一個 -CH₂- 基團之一個氫原子係經羥基取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代；

下式所示之基團：



其中，環 X³ 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中，一個 -CH₂- 基團係經 -COO- 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代，及 m 表示 0 至 12 之整數；或

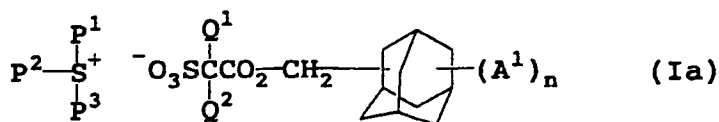
下式表示之基團：



其中，環 X⁴ 表示有三環或更多個環之 C6-C30 多環烴

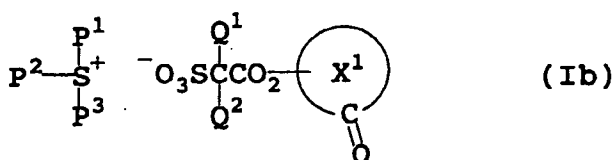
基，以及於該多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基或氟基取代，以及 1 表示 1 至 12 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中， Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或三氟甲基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中，該鹽係由式 (Ia) 表示之鹽：



其中， P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 、 A^1 及 n 具有如申請專利範圍第 1 項之相同定義。

4. 如申請專利範圍第 3 項之鹽，其中， A^1 為 $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 或 $-CH_2CH_2-OH$ ，及 n 為 1 或 2。
5. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中，該鹽為式 (Ib) 所示之鹽：

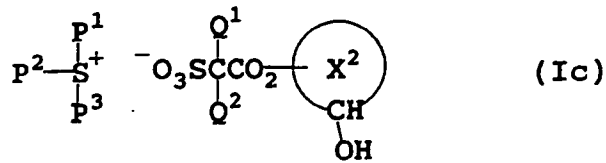


其中， P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 及 X^1 具有如申請專利範圍第 1 項之相同定義。

6. 如申請專利範圍第 5 項之鹽，其中，環 X^1 為 C4-C8 側氧基環烷基、側氧基金剛烷基或側氧基原冰片基，以及於各個基團中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥

基或氰基取代。

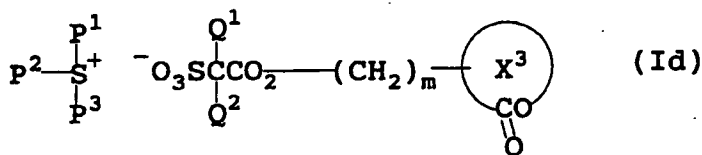
7. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中，該鹽為式 (Ic) 所示之鹽：



其中， P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 及 X^2 具有如申請專利範圍第 1 項之相同定義。

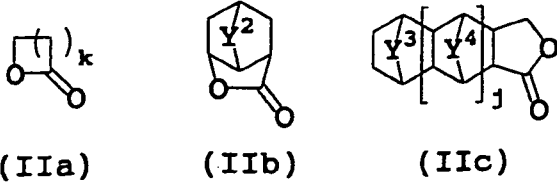
8. 如申請專利範圍第 7 項之鹽，其中，環 X^2 為 C4-C8 羥基環烷基、羥基金剛烷基或羥基原冰片基，以及於各個基團中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代。

9. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中，該鹽為以式 (Id) 所示之鹽：



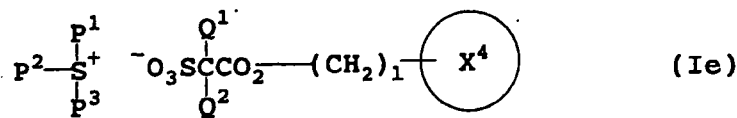
其中， P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 、 X^3 及 m 具有如申請專利範圍第 1 項之相同定義。

10. 如申請專利範圍第 9 項之鹽，其中，環 X^3 為式 (IIa)、(IIb) 或 (IIc) 所示之化合物之一價殘基：



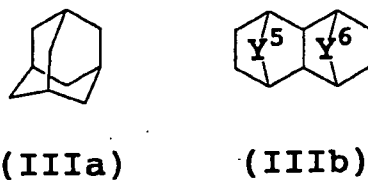
其中， Y^2 、 Y^3 及 Y^4 各自分別表示 (a) 伸烷基或 (b) 無鍵結及於各側之一個氫原子， k 表示 1 至 4 之整數， j 表示 0 至 2 之整數，以及式 (IIa)、(IIb) 及 (IIc) 中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氰基取代。

11. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該鹽為式 (Ie) 所示之鹽：



其中， P^1 、 P^2 、 P^3 、 Q^1 、 Q^2 、 X^4 及 1 具有如申請專利範圍第 1 項之相同定義。

12. 如申請專利範圍第 11 項之鹽，其中，環 X^4 為式 (IIIa) 或 (IIIb) 所示之化合物之一價殘基：

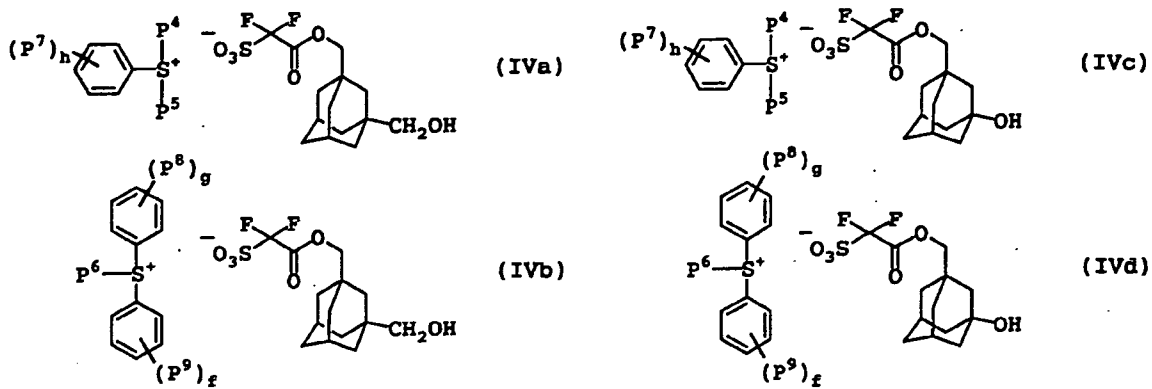


其中， Y^5 表示 (a) 伸烷基或 (b) 氧原子，而 Y^6 表示 (a) 伸烷基、(b) 氧原子或 (c) 無鍵結或於各側之氫原子，以及於式 (IIIa) 及 (IIIb) 中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基或氰基取代。

13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之鹽，其中，選

自 P^1 、 P^2 及 P^3 之至少二者分別為芳基，該芳基可經至少一個選自於羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代。

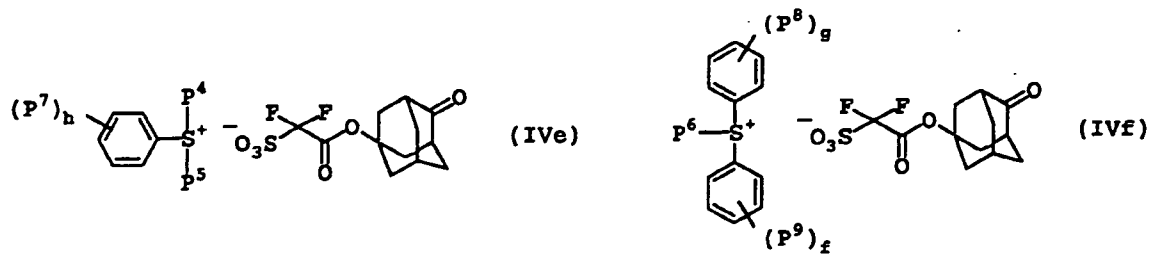
14. 如申請專利範圍第 3 項之鹽，其中，該式 (Ia) 所示之鹽為式 (IVa)、(IVb)、(IVc) 或 (IVd) 所示之鹽：



其中， P^4 及 P^5 各自分別表示 C1-C20 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基中之取代基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基其可經至少一個選自於羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，但限制條件為 P^4 及 P^5 並非全部同時為可經取代之苯基， P^6 表示 C1-C20 烷基，其可經至少一個選自於羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或表示 C3-C30 環狀烴基其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，但限制條件為 P^6 非為可經取代之苯基，

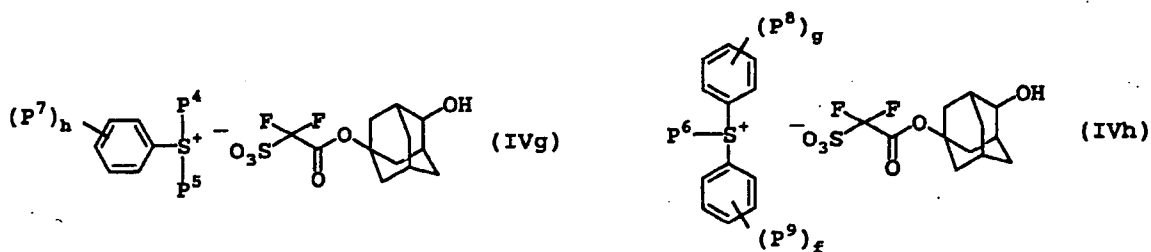
P^7 、 P^8 及 P^9 各自分別表示羥基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 環狀烴基，及 f 、 g 及 h 各自分別表示 0 至 5 之整數。

15. 如申請專利範圍第 5 項之鹽，其中，該式 (Ib) 所示之鹽為式 (IVe) 或 (IVf) 所示之鹽：



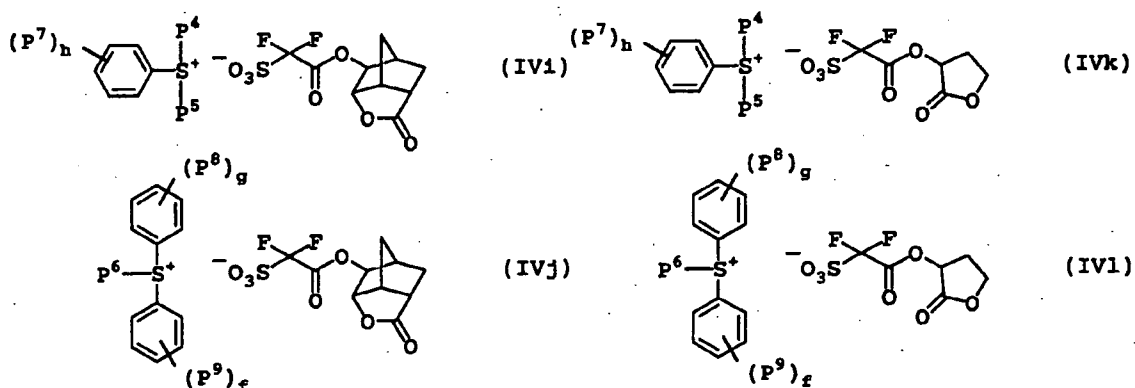
其中， P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、 f 、 g 及 h 具有如申請專利範圍第 14 項之相同定義。

16. 如申請專利範圍第 7 項之鹽，其中，該式 (Ic) 所示之鹽為式 (IVg) 或 (IVh) 所示之鹽：



其中， P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、 f 、 g 及 h 具有如申請專利範圍第 14 項之相同定義。

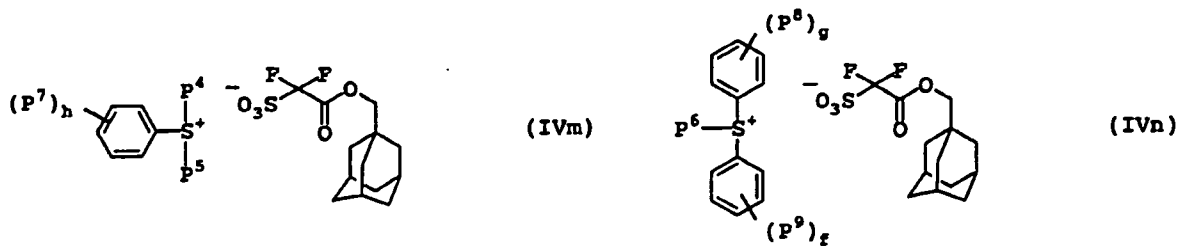
17. 如申請專利範圍第 9 項之鹽，其中，該式 (Id) 所示之鹽為式 (IVi)、(IVj)、(IVk) 或 (IVl) 所示之鹽：



其中， P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、 f 、 g 及 h 具有如申請專利範圍第 14 項之相同定義。

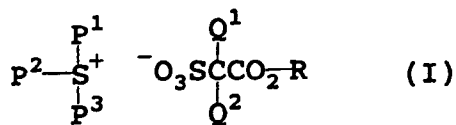
18. 如申請專利範圍第 11 項之鹽，其中，該式 (Ie) 所示之

鹽為式 (IVm) 或 (IVn) 所示之鹽：



其中， P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、 f 、 g 及 h 具有如申請專利範圍第 14 項之相同定義。

19. 一種化學放大正型光阻組成物，包含式 (I) 所示之鹽：



其中， P^1 、 P^2 及 P^3 各自分別表示 C1-C30 烷基，其可經至少一個選自羥基、C3-C12 環狀烴基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，或各自分別表示 C3-C30 環狀烴基，其可經至少一個選自羥基及 C1-C12 烷氧基之取代基取代，先決條件為 P^1 、 P^2 及 P^3 並非同時皆為可經取代之苯基，

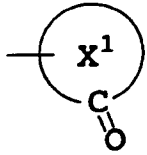
Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，以及 R 表示

下式表示之基團：



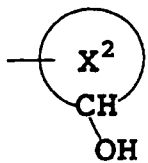
其中， A^1 表示 $-OH$ 或 $-Y^1-OH$ ， n 表示 1 至 9 之整數，及 Y^1 表示二價之 C1-C6 飽和脂肪族烴基；

下式所示之基團：



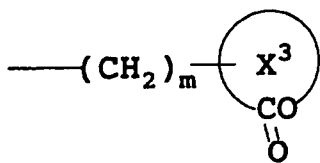
其中，環 X¹ 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中，一個 -CH₂- 基團係經 -CO- 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氟基取代；

下式所示之基團：



其中，環 X² 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中，一個 -CH₂- 基團之一個氫原子係經羥基取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氟基取代；

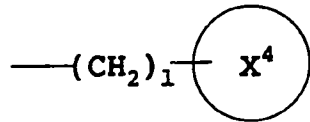
下式所示之基團：



其中，環 X³ 表示 C3-C30 單環烴基或多環烴基，其中，一個 -CH₂- 基團係經 -COO- 取代，且於單環烴基或多環烴基中之至少一個氫原子可經以 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧

基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基、羥基或氟基取代，及 m 表示 0 至 12 之整數；或

下式所示之基團：



其中，環 X^4 表示有三環或更多個環之 C6-C30 多環烴基，以及於該多環烴基中之至少一個氫原子可經 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羥基烷基或氟基取代，以及 l 表示 1 至 12 之整數，而且有樹脂含有具酸不穩定基的結構單元且該樹脂本身為不溶於或難溶於鹼性水溶液，但經由酸之作用變成可溶於鹼性水溶液。

20. 如申請專利範圍第 19 項之化學放大正型光阻組成物，其中， Q^1 及 Q^2 各自分別表示氟原子或三氟甲基。
21. 如申請專利範圍第 19 或 20 項之化學放大正型光阻組成物，其中，該樹脂含有衍生自具有龐大且酸不穩定基團之單體之結構單元。
22. 如申請專利範圍第 21 項之化學放大正型光阻組成物，其中，該龐大且酸不穩定基團為 2-烷基-2-金剛烷酯基或 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯基。
23. 如申請專利範圍第 21 項之化學放大正型光阻組成物，其中，該具有龐大且酸不穩定基團之單體為丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、甲基丙烯酸

1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或 α -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯。

24. 如申請專利範圍第 19 或 20 項之化學放大正型光阻組成物，其中，該化學放大正型光阻組成物進一步包含鹼性化合物。