

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710142634.0

[51] Int. Cl.

C07C 321/12 (2006.01)

C07C 323/10 (2006.01)

C07C 309/17 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

[43] 公开日 2008年2月27日

[11] 公开号 CN 101130510A

[22] 申请日 2007.8.20

[21] 申请号 200710142634.0

[30] 优先权

[32] 2006.8.22 [33] JP [31] 2006-225059

[71] 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 重松淳二 吉田勋 原田由香子

末次益实

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 汪惠民

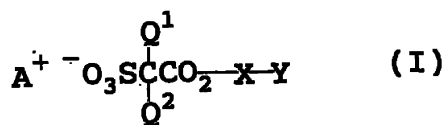
权利要求书 14 页 说明书 73 页

[54] 发明名称

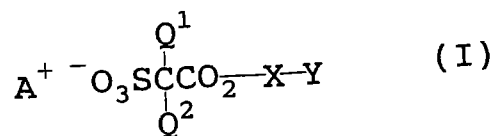
适合于酸生成剂的盐以及含有该盐的化学放大型正性抗蚀剂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种式(I)表示的盐,其中,X表示含有至少一个二价脂环族烃基的C3-C30二价基团,并且在所述C3-C30二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代;Y表示可以被选自C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的C3-C30环烃基,并且在所述C3-C30环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代;Q¹和Q²各自独立地表示氟原子或C1-C6全氟烷基,并且A⁺表示有机抗衡离子。



1. 一种式(I)表示的盐:



其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

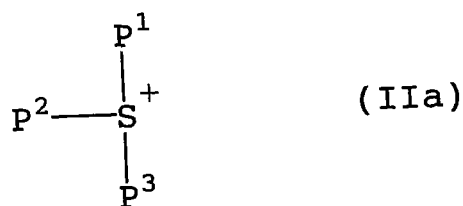
Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烃基, 并且在所述 C3-C30 环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 A⁺表示有机抗衡离子。

2. 根据权利要求 1 所述的盐, 其中 Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或三氟甲基。

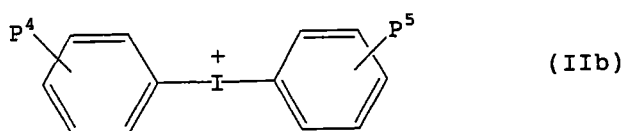
3. 根据权利要求 1 所述的盐, 其中所述有机抗衡离子是选自下列阳离子中的至少一种阳离子,

式(IIa)表示的阳离子:



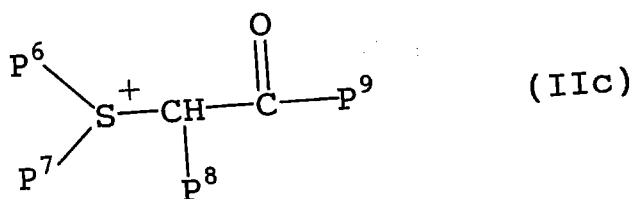
其中 P¹、P² 和 P³ 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12 环烃基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基; 或者可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烃基,

式(IIb)表示的阳离子:



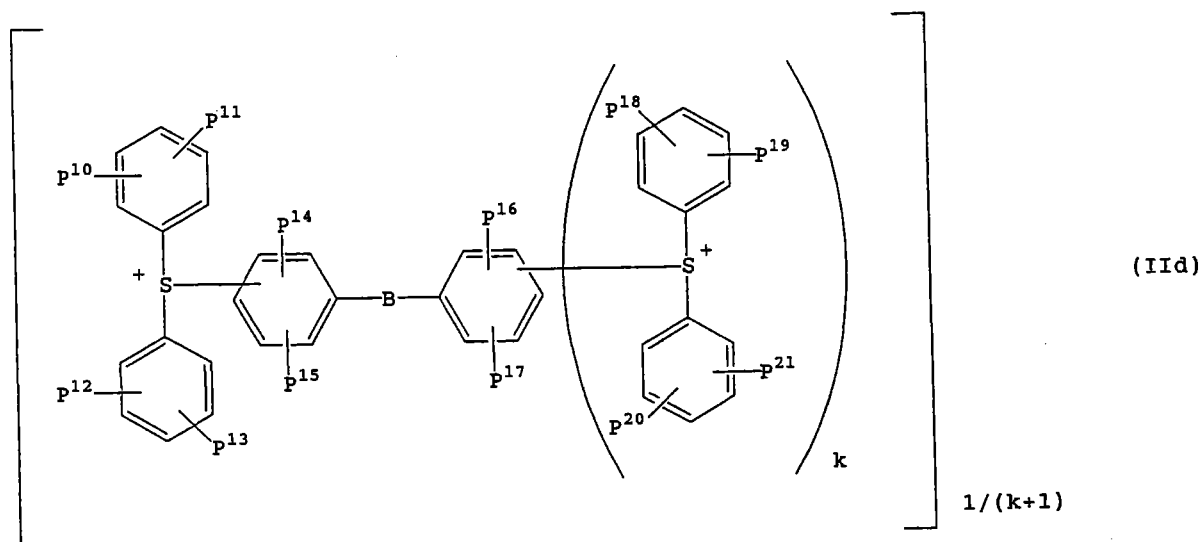
其中, P^4 和 P^5 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基,

式(IIc)表示的阳离子:



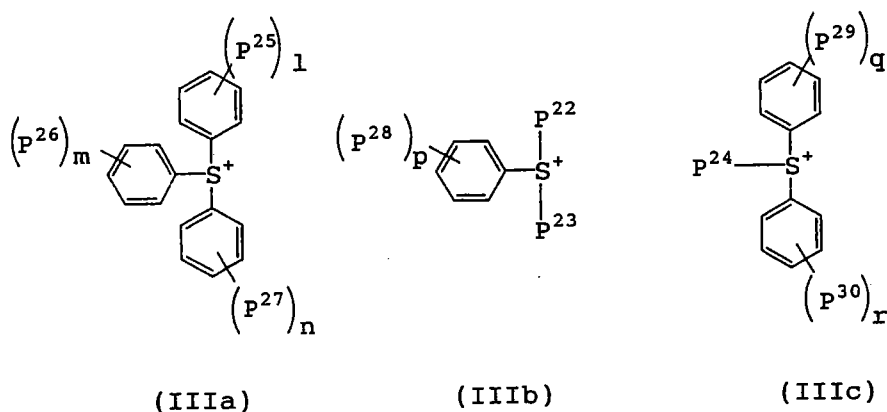
其中, P^6 和 P^7 各自独立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C12 环烷基, 或者 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 所述 C3-C12 二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代,

P^8 表示氢原子, P^9 表示可以被取代的 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或芳族基, 或者 P^8 和 P^9 结合形成二价无环烃基, 所述二价无环烃基与相邻的 $-CHCO-$ 一起形成 2-氧代环烷基, 并且在所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 和



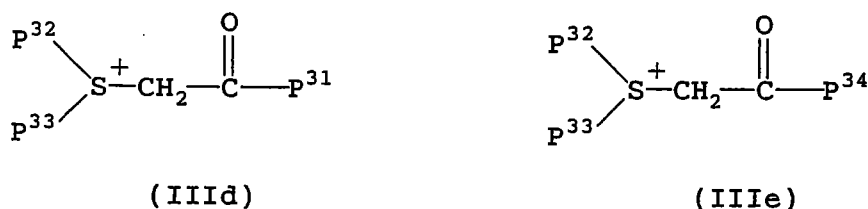
其中, P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} 、 P^{16} 、 P^{17} 、 P^{18} 、 P^{19} 、 P^{20} 和 P^{21} 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基, B 表示硫或氧原子, 并且 k 表示 0 或 1。

4. 根据权利要求 1 所述的盐, 其中所述有机抗衡离子是式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)表示的阳离子:



其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示 C1-C20 烷基或除苯基之外的 C3-C30 环烷基, 其中在 C1-C20 烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基取代, 并且其中在 C3-C30 环烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基取代; 并且 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示羟基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基, 并且 l、m、n、p、q 和 r 各自独立地表示 0 至 5 的整数。

5. 根据权利要求 1 所述的盐, 其中所述有机抗衡离子是式(IIIId)或(IIIe)表示的阳离子:



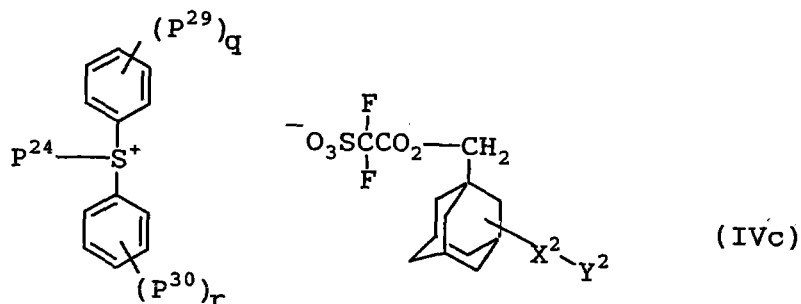
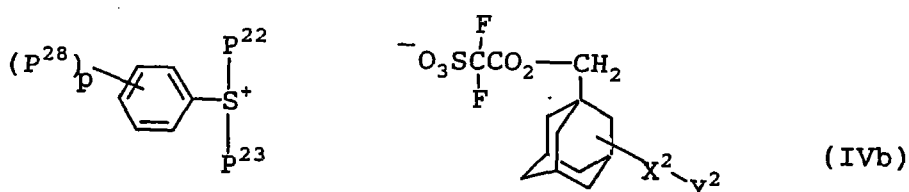
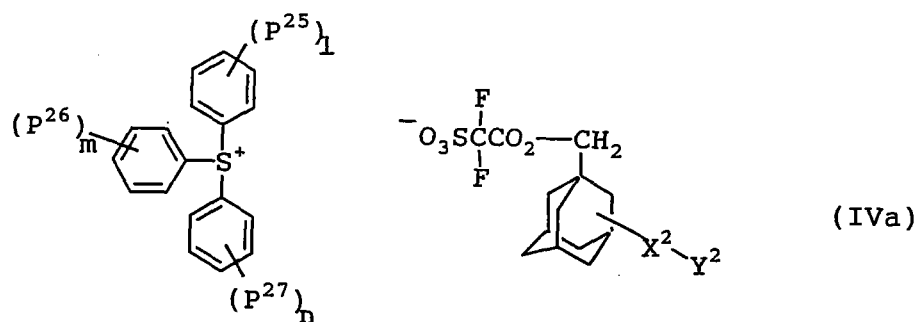
其中 P^{31} 表示可以被取代的芳族基, P^{32} 和 P^{33} 结合形成 C3-C12 二价无环烷基, 所述 C3-C12 二价无环烷基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烷基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 而 P^{34} 表示 C1-C12

烷基。

6. 根据权利要求1所述的盐，其中所述 C3-C30 二价脂环族烃基包含可以被选自 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个取代的环戊烷环、环己烷环、金刚烷环或降冰片烷环，并且在所述二价脂环族烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代。

7. 根据权利要求1所述的盐，其中所述 C3-C30 环烃基包含选自可以被选自 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个取代的环戊烷环、环己烷环、苯环、萘环、蒽环、菲环和芴环中的至少一个，并且在所述环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-CO-或-O-取代。

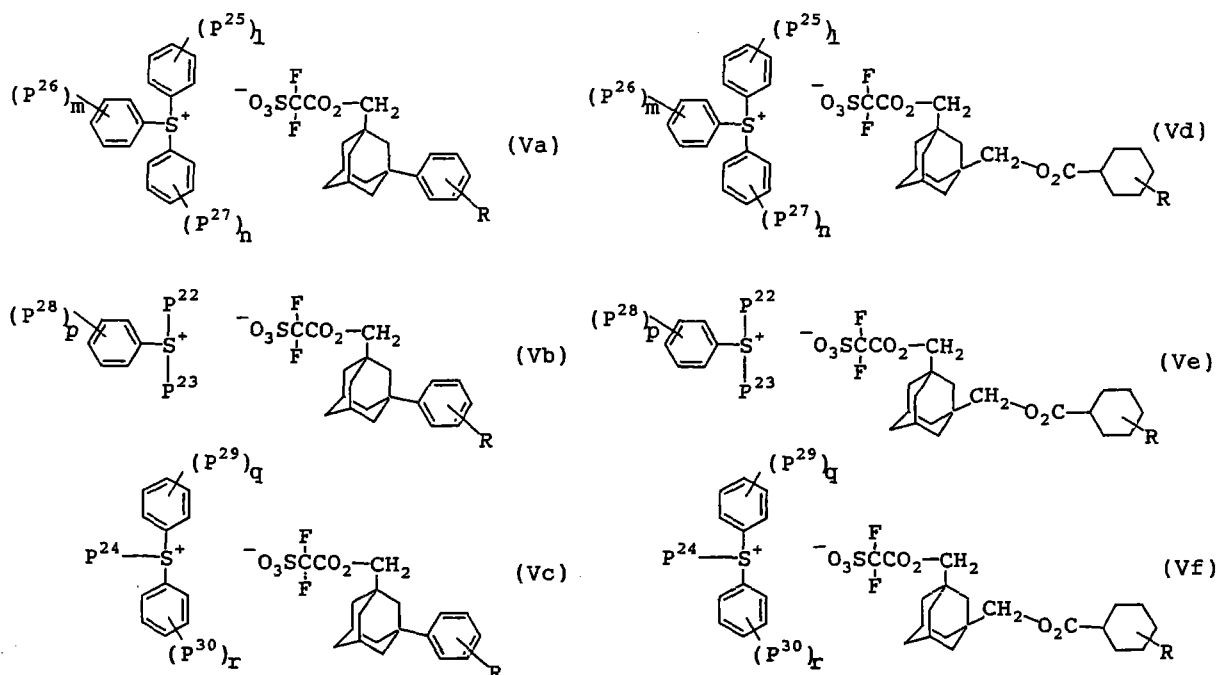
8. 根据权利要求1所述的盐，其中式(I)表示的盐是式(IVa)、(IVb)或(IVc)表示的盐：



其中，P²²、P²³、P²⁴、P²⁵、P²⁶、P²⁷、P²⁸、P²⁹、P³⁰、l、m、n、p、q 和 r 与权利要求4中所定义的不同，并且 Y² 表示可以被选自 C1-C6 烷基、C1-C6

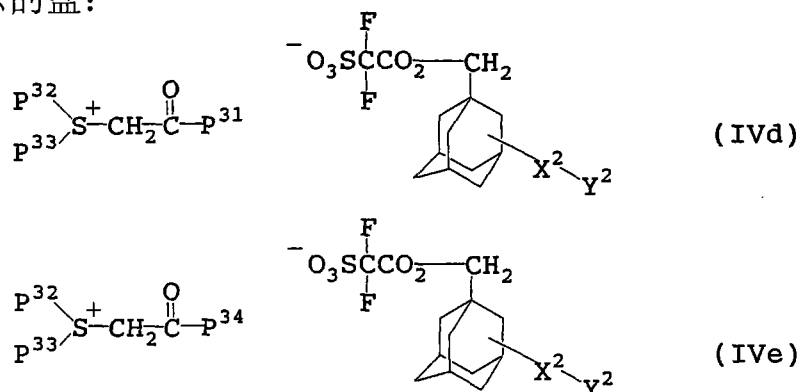
烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的环戊基、环己基、苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基， X^2 表示单键或 C1-C6 二价烃基并且在所述 C1-C6 二价烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 取代。

9. 根据权利要求 1 所述的盐，其中所述盐是式(Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)或(Vf)表示的盐：



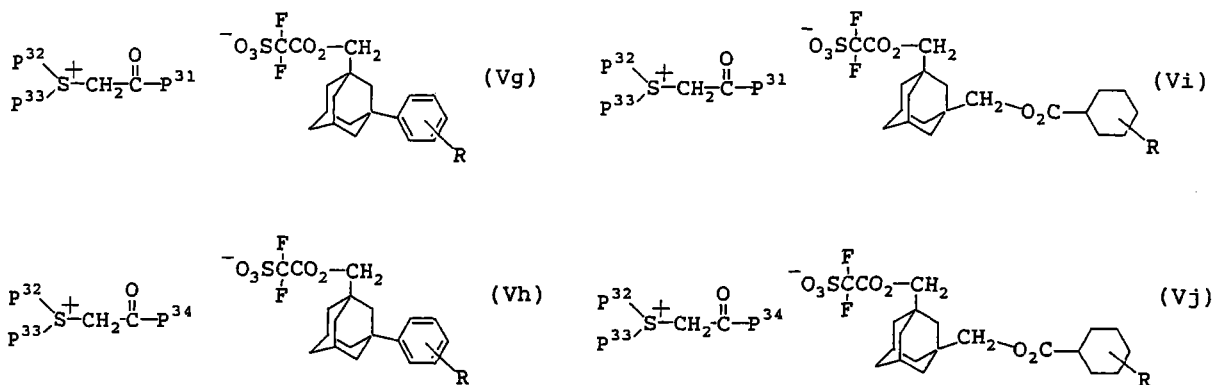
其中， P^{22} 、 P^{23} 、 P^{24} 、 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 、 P^{30} 、 l 、 m 、 n 、 p 、 q 和 r 与权利要求 4 中所定义的不同，并且 R 表示氢原子、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基。

10. 根据权利要求 1 所述的盐，其中式(I)表示的盐是式(IVd)或(IVe)表示的盐：



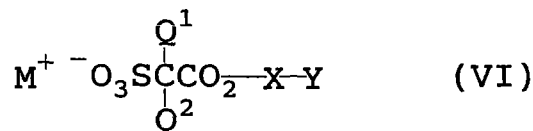
其中, P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 和 P^{34} 与权利要求 5 中所定义的相同, 而 X^2 和 Y^2 与权利要求 8 中所定义的相同。

11. 根据权利要求 1 所述的盐, 其中所述盐是式(Vg)、(Vh)、(Vi)或(Vj)表示的盐:



其中, P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 和 P^{34} 与权利要求 5 中所定义的相同, 而 R 与权利要求 9 中所定义的相同。

12. 一种式(VI)表示的盐:

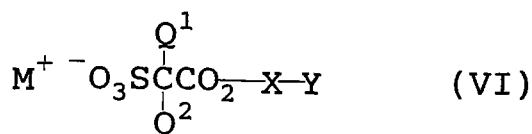


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-CO-$ 取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基, 并且在 C3-C30 环烷基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-CO-$ 取代,

Q^1 和 Q^2 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 M^+ 表示 Li、Na、K 或 Ag。

13. 一种制备式(VI)所示的盐的方法:

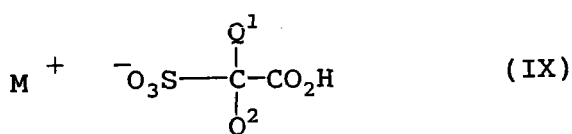


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基, 并且在 C3-C30 环烷基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 M⁺表示 Li、Na、K 或 Ag,

该方法包括将式(IX)所示的化合物与式(VII)所示的化合物和式(VIII)所示的化合物反应:



在(IX)中, Q¹、Q² 和 M 与上面所定义的相同,

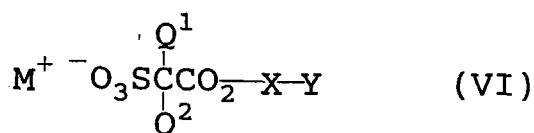


在式(VII)中, X 与上面所定义的相同,



在式(VIII)中, Y 与上面所定义的相同。

14. 一种制备式(IV)表示的盐的方法:



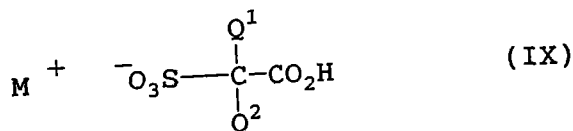
其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基

和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基,并且在 C3-C30 环烷基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基,并且 M⁺表示 Li、Na、K 或 Ag,

该方法包括将式(IX)所示的化合物与式(X)所示的化合物反应:

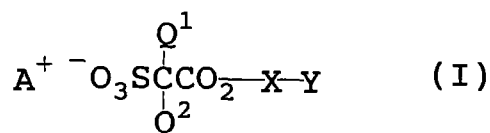


在(IX)中, Q¹、Q² 和 M 与上面所定义的相同,



在式(X)中, X 和 Y 与上面所定义的相同。

15. 一种制备式(I)表示的盐的方法:

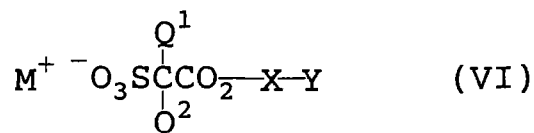


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团,并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基,并且在 C3-C30 环烷基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基,并且 A⁺表示有机抗衡离子,

该方法包括将式(IV)所示的盐与式(XI)所示的化合物反应:

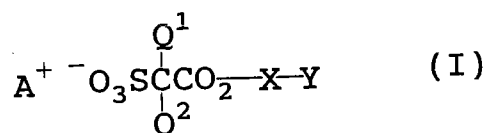


其中, X 和 Y 与上面所定义的相同, 并且 M^+ 表示 Li、Na、K 或 Ag,



其中, A^+ 与上面所定义的相同, 并且 Z 表示 F、Cl、Br、I、 BF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 PF_6 或 ClO_4 。

16. 一种制备式(I)所示的盐的方法:

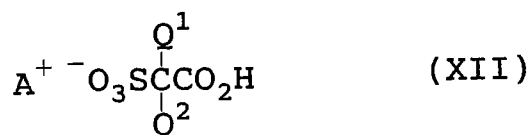


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-CO-$ 取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基, 并且在所述 C3-C30 环烷基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-CO-$ 取代,

Q^1 和 Q^2 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 A^+ 表示有机抗衡离子,

该方法包括将式(XII)所示的盐与式(VII)所示的化合物和式(VIII)所示的化合物反应:



其中, Q^1 、 Q^2 和 A^+ 与上面所定义的相同,

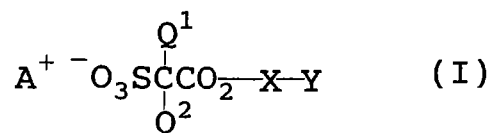


其中, X 与上面所定义的相同,



其中, Y 与上面所定义的相同。

17. 一种制备式(I)所示的盐的方法:

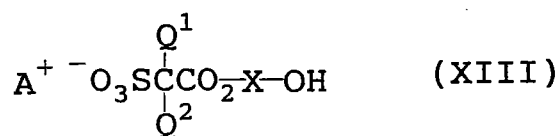


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烃基, 并且在所述 C3-C30 环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 A⁺表示有机抗衡离子,

该方法包括将式(XIII)所示的盐与式(VIII)所示的化合物反应:

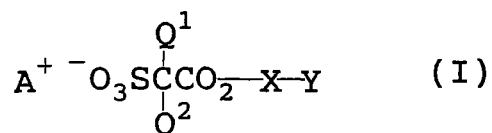


其中, Q¹、Q²、A⁺和 X 与上面所定义的相同,



其中, Y 与上面所定义的相同。

18. 一种化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其包括式(I)表示的盐:



其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基

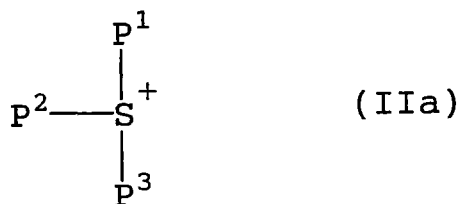
和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基,并且在所述 C3-C30 环烷基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基,并且 A⁺表示有机抗衡离子,以及

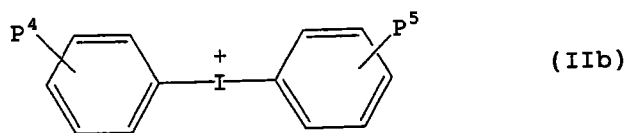
树脂,所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元,并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液,但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

19. 根据权利要求 18 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物,其中 Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或三氟甲基。

20. 根据权利要求 18 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物,其中所述有机抗衡离子是选自下列阳离子中的至少一种阳离子,
式(IIa)所示阳离子:

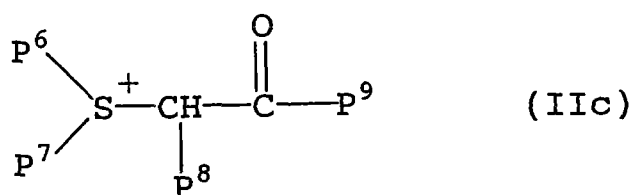


其中 P¹、P² 和 P³ 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12 环烷基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基;或者可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烷基,
式(IIb)表示的阳离子:



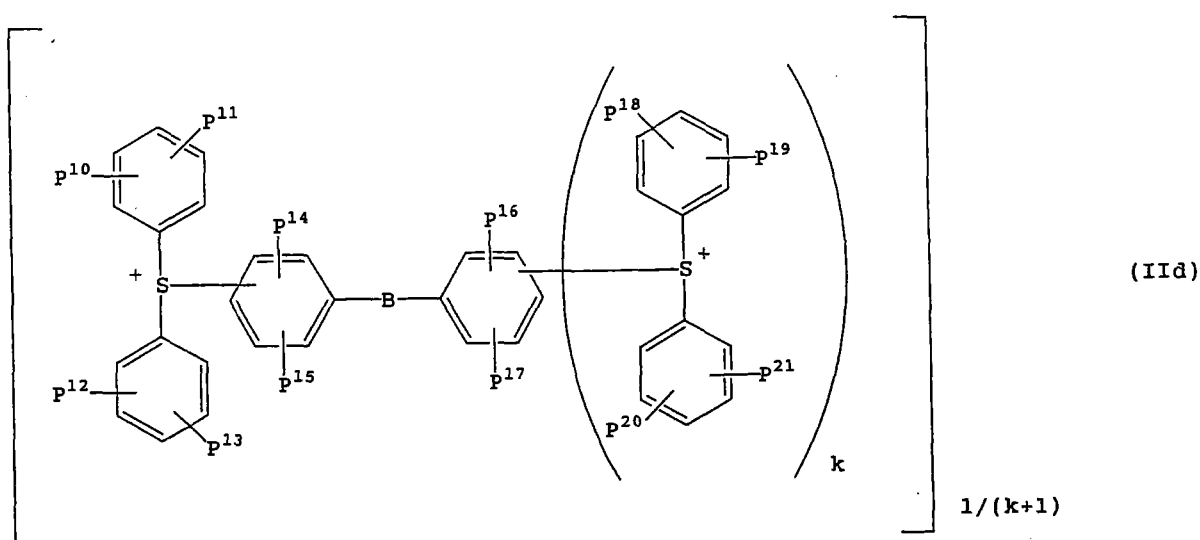
其中, P⁴ 和 P⁵ 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基,

式(IIc)表示的阳离子:



其中， P^6 和 P^7 各自独立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C12 环烷基，或者 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基，所述二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环，并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代，

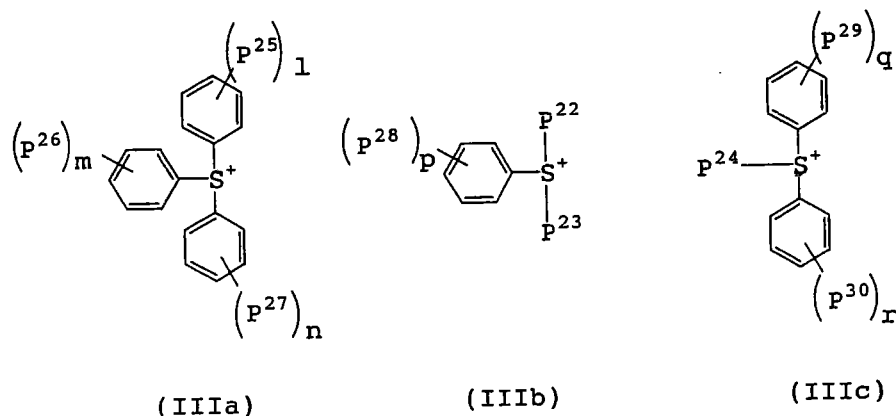
P^8 表示氢原子， P^9 表示可以被取代的 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或芳族基，或者 P^8 和 P^9 结合形成二价无环烃基，所述二价无环烃基与相邻的 $-\text{CHCO}-$ 一起形成 2-氧代环烷基，并且在所述二价无环烃基中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代，和式(II d)表示的阳离子：



其中， P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} 、 P^{16} 、 P^{17} 、 P^{18} 、 P^{19} 、 P^{20} 和 P^{21} 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基，B 表示硫或氧原子，并且 k 表示 0 或 1。

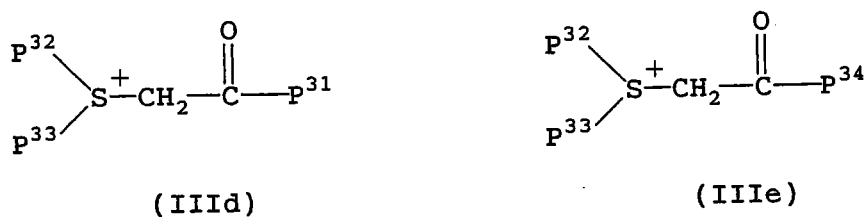
21. 根据权利要求 18 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物，其中所述

有机抗衡离子是式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)表示的阳离子:



其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示 C1-C20 烷基或除苯基之外的 C3-C30 环烷基, 其中在 C1-C20 烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基取代, 并且其中在 C3-C30 环烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基取代; 并且 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示羟基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基, 并且 l、m、n、p、q 和 r 各自独立地表示 0 至 5 的整数。

22. 根据权利要求 18 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述有机抗衡离子是式(IIIId)或(IIIe)表示的阳离子:



其中 P^{31} 表示可以被取代的芳族基, P^{32} 和 P^{33} 结合形成 C3-C12 二价无环烷基, 所述 C3-C12 二价无环烷基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烷基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 而 P^{34} 表示 C1-C12 烷基。

23. 根据权利要求 18 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述树脂包含衍生自具有大体积的并且酸-不稳定基团的单体的结构单元。

24. 根据权利要求 18 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述

树脂包含衍生自羟基苯乙烯的结构单元。

25. 根据权利要求 24 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中除衍生自羟基苯乙烯的结构单元之外, 树脂还包含这样的结构单元, 所述的结构单元衍生自羟基苯乙烯并且其中一部分羟基被酸不稳定基团保护。

26. 根据权利要求 18 所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 所述化学放大型正性抗蚀剂组合物还包括碱性化合物。

适合于酸生成剂的盐以及含有该盐的化学放大型正性抗蚀剂组合物

技术领域

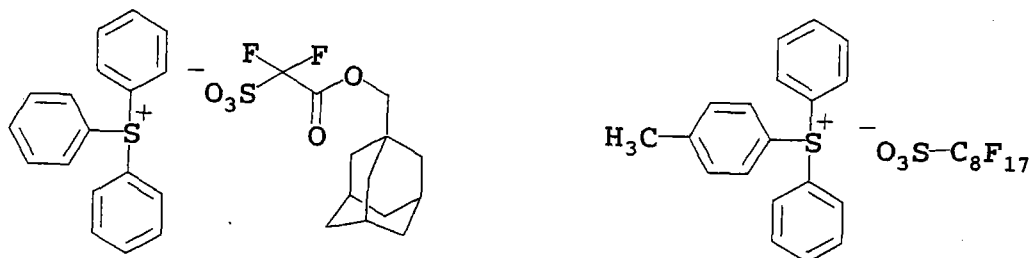
本发明涉及一种适合于酸生成剂的盐，该酸生成剂用于在半导体精细加工中使用的化学放大型抗蚀剂组合物，并且涉及一种含有该盐的化学放大型正性抗蚀剂组合物。

背景技术

用于采用光刻(lithography)法的半导体微型制造的化学放大型正性抗蚀剂组合物含有酸生成剂，该酸生成剂包含通过辐照产生酸的化合物。

在半导体微型制造中，适宜的是形成具有高分辨率的图案，并且期望化学放大型抗蚀剂组合物产生这样的图案。

US 2003/0194639 A1 也公开了一种化学放大型抗蚀剂组合物，该组合物含有作为酸生成剂的下式所示的盐等：



发明内容

本发明的一个目的是提供一种适合于酸生成剂的盐，所述酸生成剂能够提供形成具有更高分辨率的图案的化学放大型抗蚀剂组合物。

本发明的其它目的是提供用于所述盐的合成中间体，并且提供制备所述合成中间体或所述盐的方法。

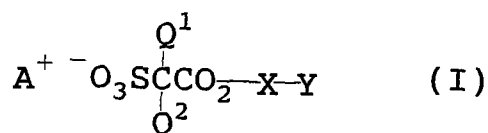
本发明的再一个目的是提供一种含所述盐的化学放大型抗蚀剂组合

物。

本发明的这些和其它目的将由以下的描述变得明显。

本发明涉及以下方面：

<1>一种式(I)表示的盐：



其中，X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团，并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代，

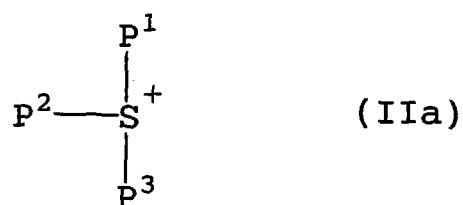
Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烃基，并且在 C3-C30 环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代，

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，并且 A⁺ 表示有机抗衡离子；

<2> 根据<1>所述的盐，其中 Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或三氟甲基；

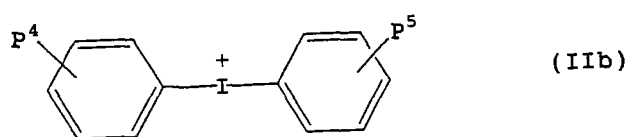
<3>根据<1>或<2>所述的盐，其中所述有机抗衡离子是选自下列阳离子中的至少一种阳离子，

式(IIa)所示阳离子：



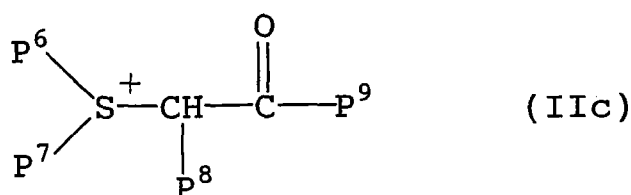
其中 P¹、P² 和 P³ 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12 环烃基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基；或者可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烃基，

式(IIb)表示的阳离子：



其中, P^4 和 P^5 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基,

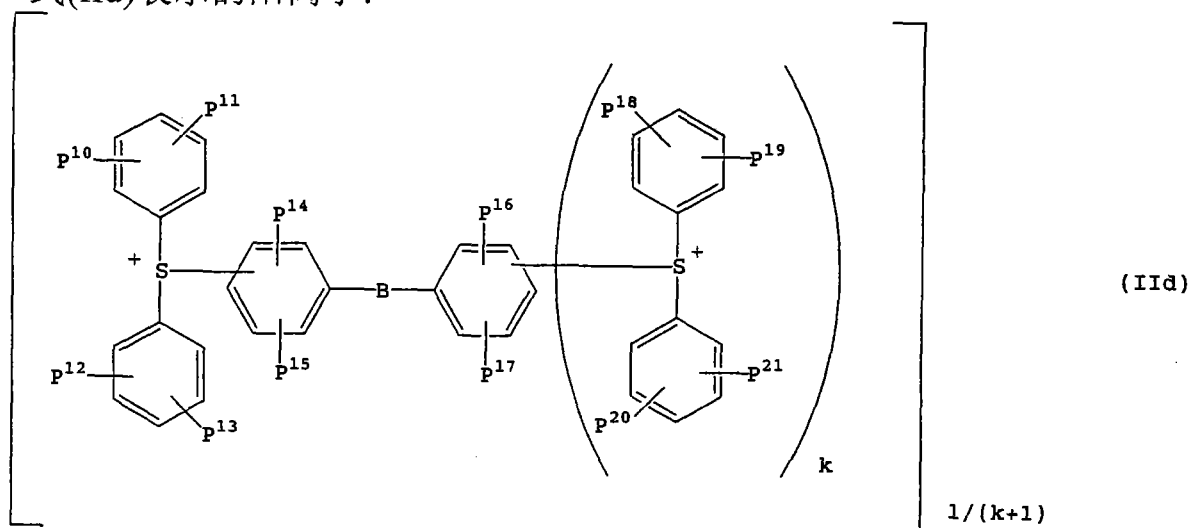
式(IIc)表示的阳离子:



其中, P^6 和 P^7 各自独立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C12 环烷基, 或者 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 所述 C3-C12 二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代,

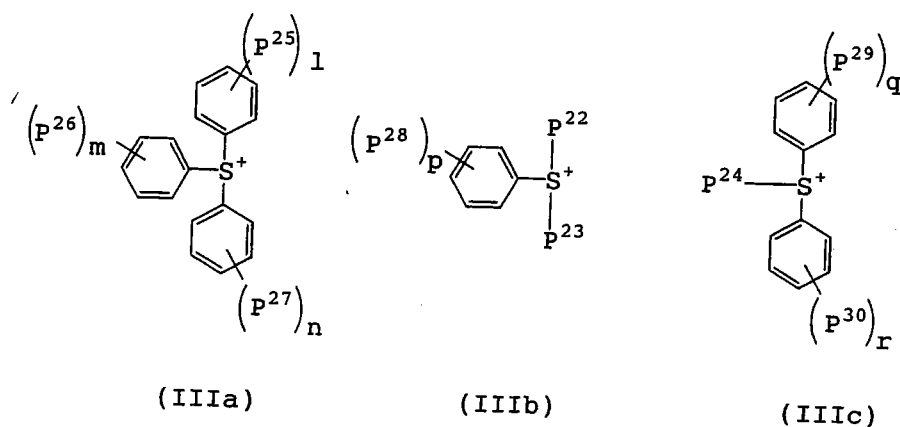
P^8 表示氢原子, P^9 表示可以被取代的 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或芳族基, 或者 P^8 和 P^9 结合形成二价无环烃基, 所述二价无环烃基与相邻的 $-CHCO-$ 一起形成 2-氧代环烷基, 并且在所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 和

式(IIId)表示的阳离子:



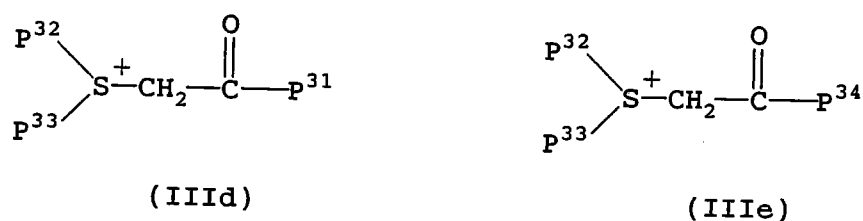
其中, P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} 、 P^{16} 、 P^{17} 、 P^{18} 、 P^{19} 、 P^{20} 和 P^{21} 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基, B 表示硫或氧原子, 并且 k 表示 0 或 1;

<4>根据<1>或<2>所述的盐, 其中所述有机抗衡离子是式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)表示的阳离子:



其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示 C1-C20 烷基或除苯基之外的 C3-C30 环烷基, 其中在 C1-C20 烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基取代, 并且其中在 C3-C30 环烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基取代; 并且 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示羟基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基, 并且 l、m、n、p、q 和 r 各自独立地表示 0 至 5 的整数;

<5>根据<1>或<2>所述的盐, 其中所述有机抗衡离子是式(IIIId)或(IIIe)表示的阳离子:



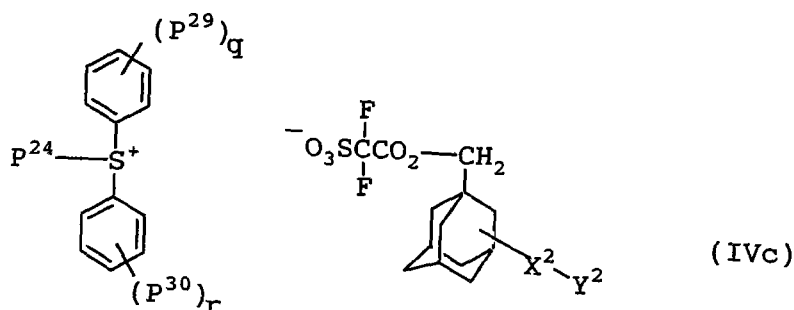
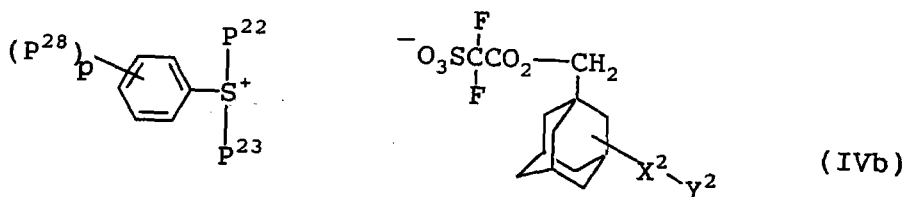
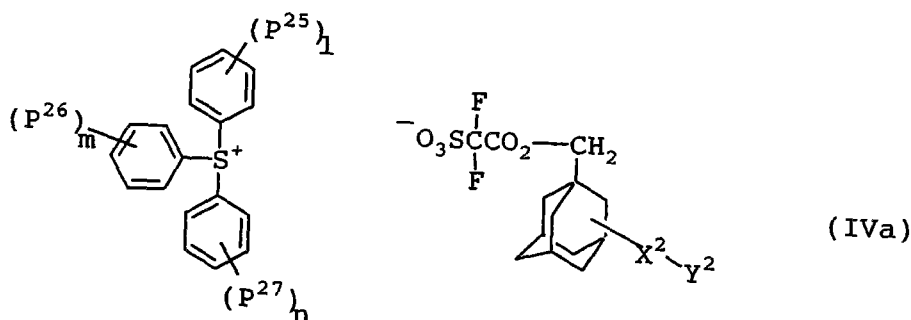
其中 P^{31} 表示可以被取代的芳族基, P^{32} 和 P^{33} 结合形成 C3-C12 二价无环烷基, 所述 C3-C12 二价无环烷基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烷基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 而 P^{34} 表示 C1-C12

烷基;

<6>根据<1>至<5>中任一项所述的盐, 其中所述 C3-C30 二价脂环族烃基包含可以被选自 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个取代的环戊烷环、环己烷环、金刚烷环或降冰片烷环, 并且在所述二价脂环族烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代;

<7>根据<1>至<6>中任一项所述的盐, 其中所述 C3-C30 环烃基包含选自可以被选自 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个取代的环戊烷环、环己烷环、苯环、萘环、蒽环、菲环和芴环中的至少一个, 并且在所述环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-CO-或-O-取代;

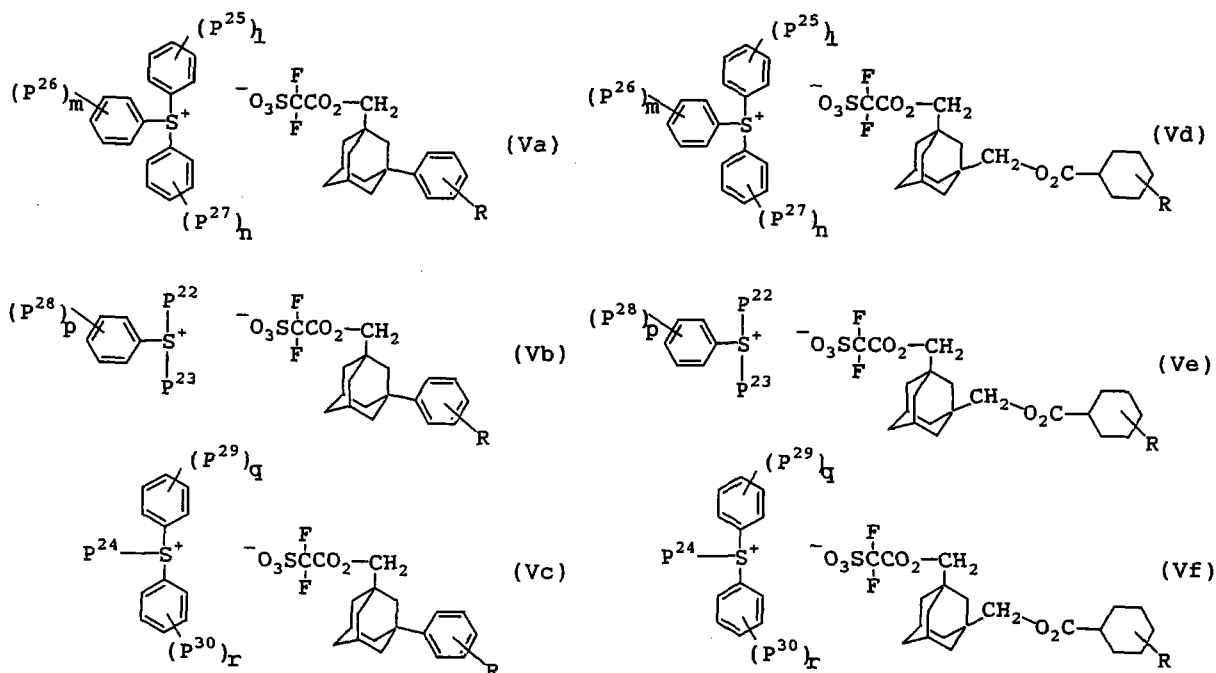
<8>根据<1>所述的盐, 其中式(I)表示的盐是式(IVa)、(IVb)或(IVc)表示的盐:



其中, P²²、P²³、P²⁴、P²⁵、P²⁶、P²⁷、P²⁸、P²⁹、P³⁰、l、m、n、p、q 和 r 与<4>中所定义的相同, 并且 Y² 表示可以被选自 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧

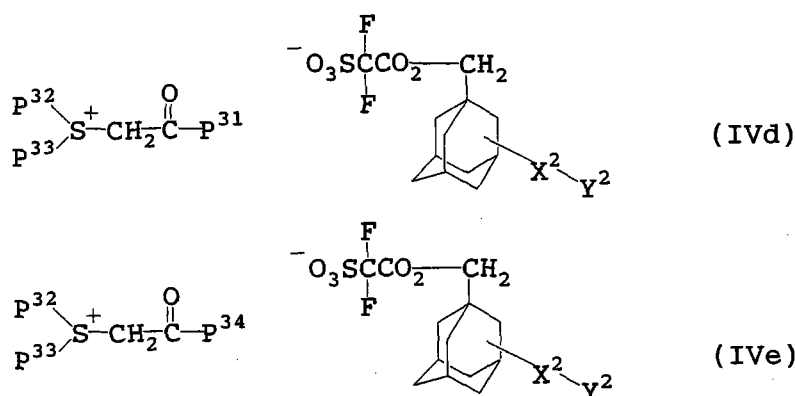
基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个取代的环戊基、环己基、苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基, X^2 表示单键或 C1-C6 二价烃基并且在所述 C1-C6 二价烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 或 $-O-$ 取代;

<9>根据<1>所述的盐, 其中所述盐是式(Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)或(Vf)表示的盐:



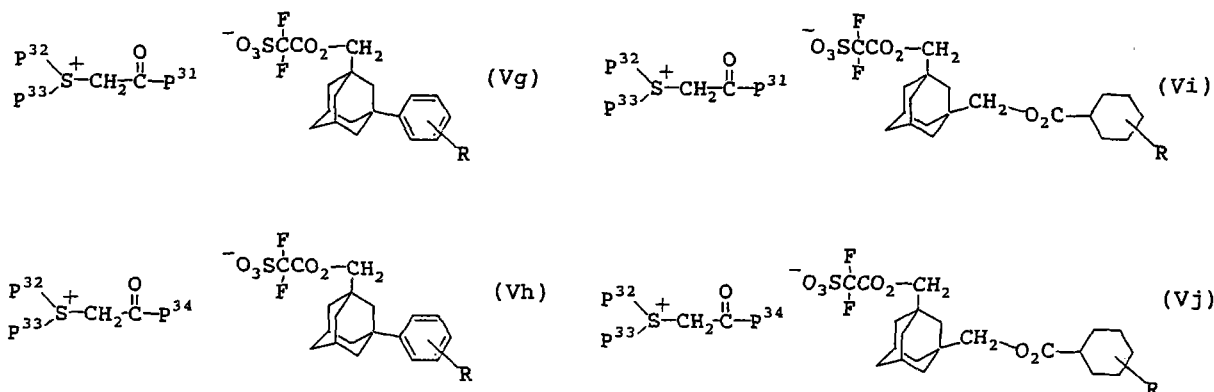
其中, P^{22} 、 P^{23} 、 P^{24} 、 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 、 P^{30} 、 l 、 m 、 n 、 p 、 q 和 r 与<4>中所定义的相同, 并且 R 表示氢原子、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基;

<10>根据<1>所述的盐, 其中式(I)表示的盐是式(IVd)或(IVe)表示的盐:



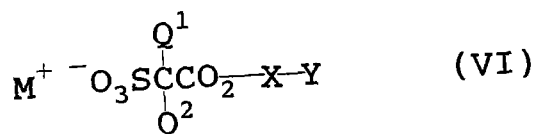
其中, P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 和 P^{34} 与<5>中所定义的相同, 而 X^2 和 Y^2 与<8>中所定义的相同;

<11>根据<1>所述的盐, 其中所述盐是式(Vg)、(Vh)、(Vi)或(Vj)表示的盐:



其中, P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 和 P^{34} 与<5>中所定义的相同, 而 R 与<9>中所定义的相同;

<12>一种式(VI)表示的盐:

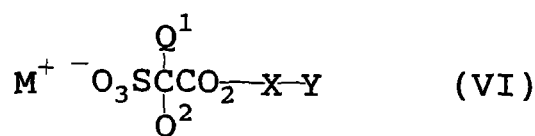


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-CO-$ 取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烃基, 并且在 C3-C30 环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-O-$ 或 $-CO-$ 取代,

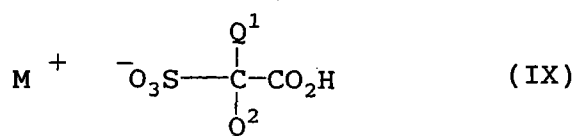
Q^1 和 Q^2 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 M^+ 表示 Li、Na、K 或 Ag;

<13>一种制备式(VI)所示的盐的方法:



其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在

所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,
 Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基
 和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基,并且在 C3-C30 环烷基中
 的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,
 Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基,并且 M⁺表示 Li、Na、
 K 或 Ag,
 该方法包括将式(IX)所示的化合物与式(VII)所示的化合物和式(VIII)所示
 的化合物反应:



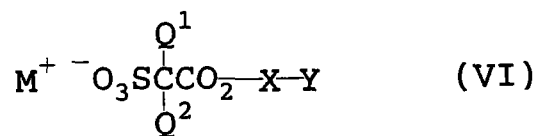
在(IX)中, Q¹、Q² 和 M 与上面所定义的相同,



在式(VII)中, X 与上面所定义的相同,



在式(VIII)中, Y 与上面所定义的相同;
 <14>一种制备式(IV)所示的盐的方法:

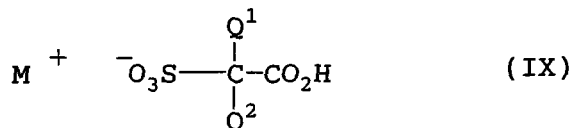


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团,并且在
 所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,
 Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基
 和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基,并且在 C3-C30 环烷基中

的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹和Q²各自独立地表示氟原子或C1-C6全氟烷基,并且M⁺表示Li、Na、K或Ag,

该方法包括将式(IX)所示的化合物与式(X)所示的化合物反应:

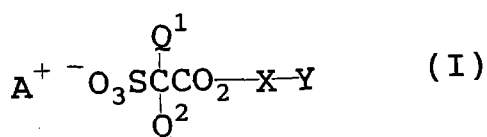


在(IX)中, Q¹、Q²和M与上面所定义的相同,



在式(X)中, X和Y与上面所定义的相同;

<15>一种制备式(I)表示的盐的方法:

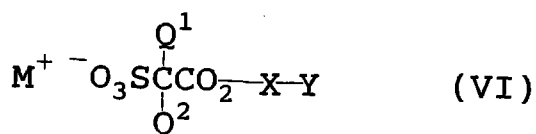


其中, X表示含有至少一个二价脂环族烃基的C3-C30二价基团,并且在所述C3-C30二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Y表示可以被选自C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的C3-C30环烷基,并且在C3-C30环烷基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代,

Q¹和Q²各自独立地表示氟原子或C1-C6全氟烷基,并且A⁺表示有机抗衡离子,

该方法包括将式(IV)所示的盐与式(XI)所示的化合物反应:

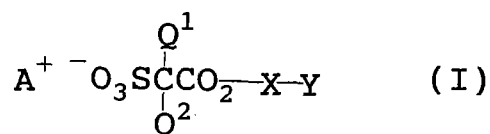


其中, X 和 Y 与上面所定义的相同, 并且 M^+ 表示 Li、Na、K 或 Ag,



其中, A^+ 与上面所定义的相同, 并且 Z 表示 F、Cl、Br、I、 BF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 PF_6 或 ClO_4 ;

<16>一种制备式(I)所示的盐的方法:

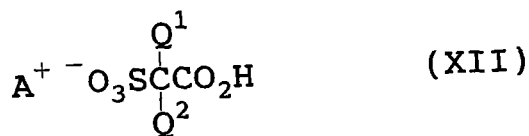


其中, X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团, 并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 -O- 或 -CO- 取代,

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烷基, 并且在 C3-C30 环烷基中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 -O- 或 -CO- 取代,

Q^1 和 Q^2 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基, 并且 A^+ 表示有机抗衡离子,

该方法包括将式(XII)所示的盐与式(VII)所示的化合物和式(VIII)所示的化合物反应:



其中, Q^1 、 Q^2 和 A^+ 与上面所定义的相同,

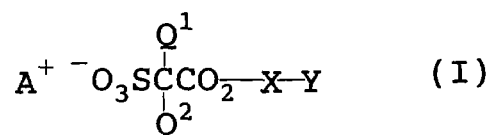


其中, X 与上面所定义的相同,



其中, Y 与上面所定义的相同;

<17>一种制备式(I)所示的盐的方法:

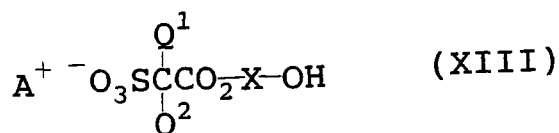


其中，X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团，并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代，

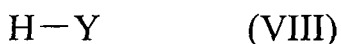
Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烃基，并且在 C3-C30 环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代，

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，并且 A⁺表示有机抗衡离子，

该方法包括将式(XIII)所示的盐与式(VIII)所示的化合物反应：

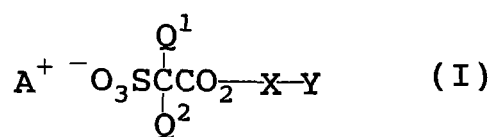


其中，Q¹、Q²、A⁺和 X 与上面所定义的相同，



其中，Y 与上面所定义的相同；

<18>一种化学放大型正性抗蚀剂组合物，其包括式(I)表示的盐：



其中，X 表示含有至少一个二价脂环族烃基的 C3-C30 二价基团，并且在所述 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代，

Y 表示可以被选自 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的 C3-C30 环烃基，并且在 C3-C30 环烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代，

Q¹ 和 Q² 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，并且 A⁺表示有机抗衡

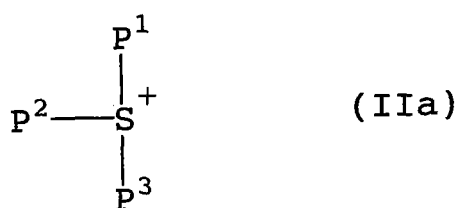
离子, 以及

树脂, 所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元, 并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液, 但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液;

<19>根据<18>所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中 Q^1 和 Q^2 各自独立地表示氟原子或三氟甲基;

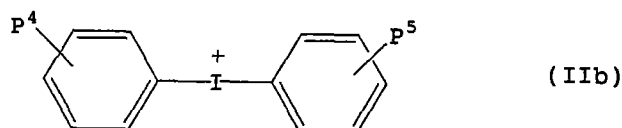
<20>根据<18>或<19>所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述有机抗衡离子是选自下列阳离子中的至少一种阳离子,

式(IIa)所示阳离子:



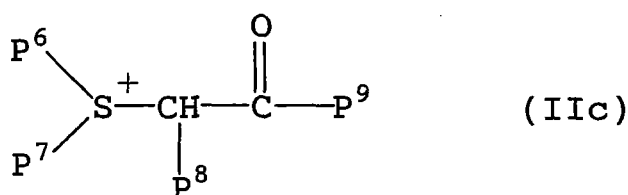
其中 P^1 、 P^2 和 P^3 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12 环烷基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基; 或者可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烷基,

式(IIb)表示的阳离子:



其中, P^4 和 P^5 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基,

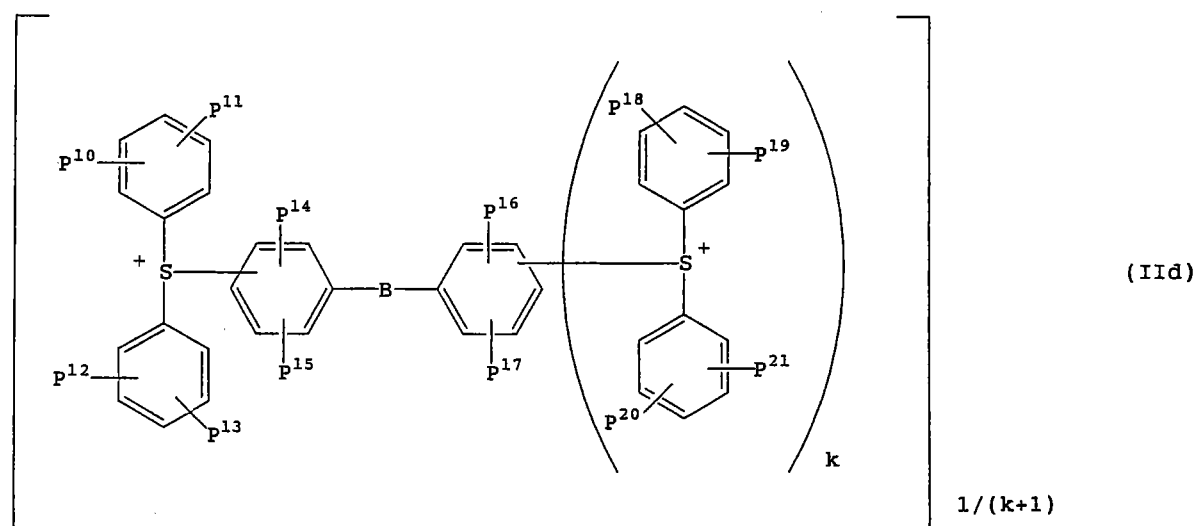
式(IIc)表示的阳离子:



其中, P^6 和 P^7 各自独立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C12 环烷基, 或者 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 所述二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代,

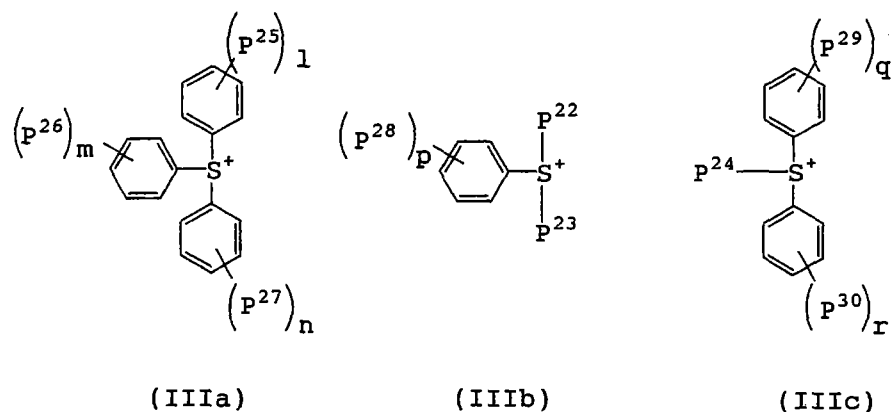
P^8 表示氢原子, P^9 表示可以被取代的 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或芳族基, 或者 P^8 和 P^9 结合形成二价无环烃基, 所述二价无环烃基与相邻的 $-CHCO-$ 一起形成 2-氧代环烷基, 并且在所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 和

式(IIId)表示的阳离子:



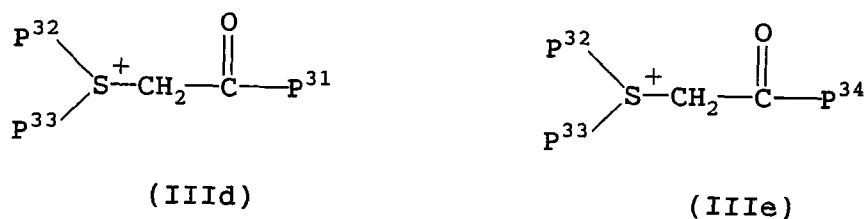
其中, P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} 、 P^{16} 、 P^{17} 、 P^{18} 、 P^{19} 、 P^{20} 和 P^{21} 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基, B 表示硫或氧原子, 并且 k 表示 0 或 1;

<21>根据<18>或<19>所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述有机抗衡离子是式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)表示的阳离子:



其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示 C1-C20 烷基或除苯基之外的 C3-C30 环烷基, 其中在 C1-C20 烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基取代, 并且其中在 C3-C30 环烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基取代; 并且 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示羟基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基, 并且 l 、 m 、 n 、 p 、 q 和 r 各自独立地表示 0 至 5 的整数;

<22>根据<18>或<19>所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述有机抗衡离子是式(IIIId)或(IIIe)表示的阳离子:



其中 P^{31} 表示可以被取代的芳族基, P^{32} 和 P^{33} 结合形成 C3-C12 二价无环烷基, 所述 C3-C12 二价无环烷基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烷基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 而 P^{34} 表示 C1-C12 烷基;

<23>根据<18>至<22>中任一项所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述树脂包含衍生自具有大体积的并且酸-不稳定基团的单体的结构单元;

<24>根据<18>至<22>中任一项所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物, 其中所述树脂包含衍生自羟基苯乙烯的结构单元;

<25>根据<24>所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物,其中除衍生自羟基苯乙烯的结构单元之外,树脂还包含这样的结构单元,所述的结构单元衍生自羟基苯乙烯并且其中一部分羟基被酸不稳定基团保护;

<26>根据<18>至<25>中任一项所述的化学放大型正性抗蚀剂组合物,所述化学放大型正性抗蚀剂组合物还包括碱性化合物。

具体实施方式

本发明提供一种式(I)表示的盐(下文中,简称作盐(I))。

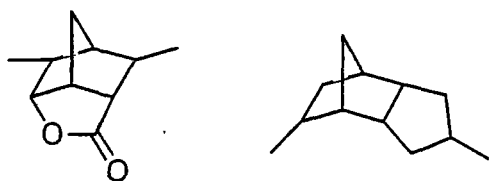
C3-C30 二价基团包含至少一个二价脂环族烃基。在 C3-C30 二价基团中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代。优选的是, C3-C30 二价基团包含二价脂环族烃基。

C3-C30 二价基团可以包含 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基。C1-C6 烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基和正己氧基。C1-C4 全氟烷基的实例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基和九氟丁基。C1-C6 羟烷基的实例包括羟甲基、2-羟乙基、3-羟丙基、4-羟丁基和 6-羟己基。

作为 C3-C30 二价基团,优选 C6-C20 二价基团,并且更优选 C6-C15 二价基团。

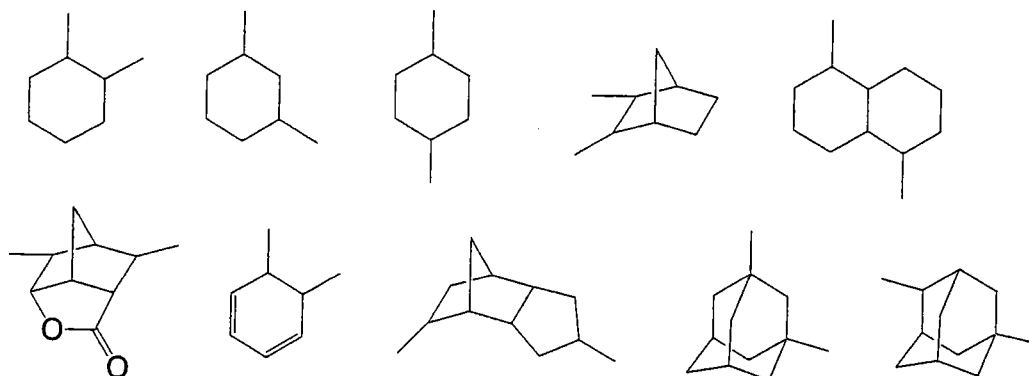
二价脂环族烃基可以包含 C1-C6 烷氧基、C1-C4 全氟烷基、C1-C6 羟烷基、羟基或氰基。在二价脂环族烃基中的至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代。

二价脂环族烃基的实例包括环戊烷二基、环己烷二基、降冰片烷二基、十氢化萘二基、金刚烷二基、环己二烯二基以及下列的基团。



在上述式中，带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

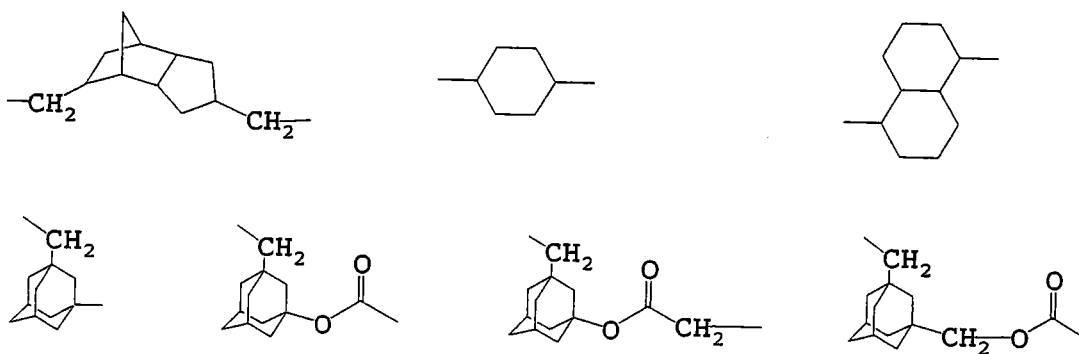
二价脂环族烃基的优选实例包括如下。



在上述式中，带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

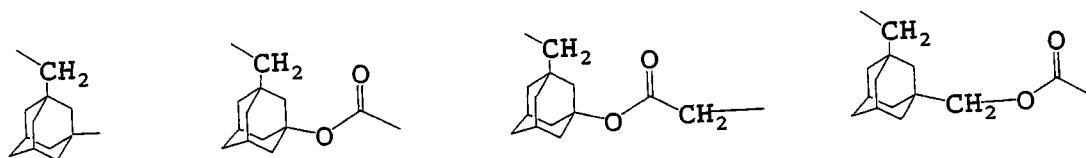
C3-C30 二价基团可以是上述的二价脂环族基团，并且可以是由上述二价脂环族烃基和一个或两个其中至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代的二价烃基组成的基团。其中至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代的二价烃基的实例包括其中至少一个-CH₂-可以被-O-或-CO-取代的 C1-C6 烃基。其优选实例包括-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-O-、-CO-、-O-CO-、-CH₂-O-CO-和-O-CO-CH₂-。其更优选的实例包括-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-O-CO-和-CH₂-O-CO-。

C3-C30 二价基团的具体实例包括如下。



在上述式中，带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

其优选实例包括如下：



并且其更优选实例包括如下：



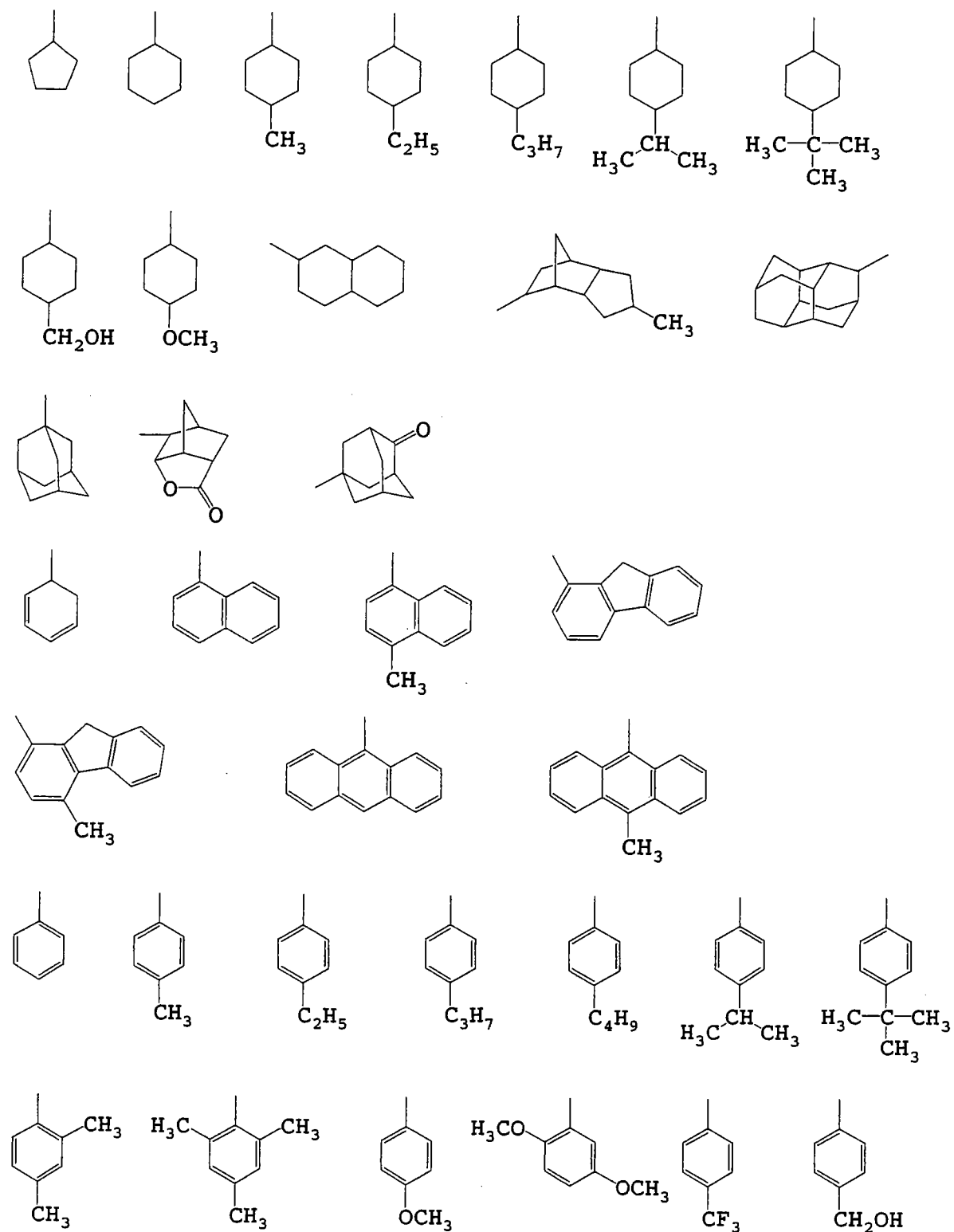
在上述式中，带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

Y表示可以C3-C30环烷基，并且所述C3-C30环烷基可以被选自C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代。在C3-C30环烷基中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 取代。C3-C30环烷基可以具有单环或双环或更多环。C3-C30环烷基可以具有至少一个碳-碳双键。C3-C30环烷基可以是脂环族烷基或芳族烷基。

作为C1-C6烷氧基，C1-C4全氟烷基和C1-C6羟烷基，举例的是如上所述的相同基团。

优选的是，Y表示可以被选自C1-C6烷氧基和C1-C6羟烷基中的至少一个基团取代的C5-C20环烷基，并且更优选的是Y表示可以被选自C1-C6烷氧基和C1-C6羟烷基中的至少一个基团取代的C6-C16环烷基。在C5-C20环烷基和C6-C16环烷基中的至少一个 $-\text{CH}_2-$ 可以被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 取代。

C3-C30环烷基的实例包括如下。



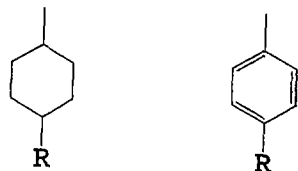
在上述式中，带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

其优选的实例包括如下。



在上述式中，R 表示氢原子、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C1-C6 全氟烷基或 C1-C6 羟烷基，并且带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。作为 R，优选氢原子、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基和 C1-C6 羟烷基。

更优选下列基团：



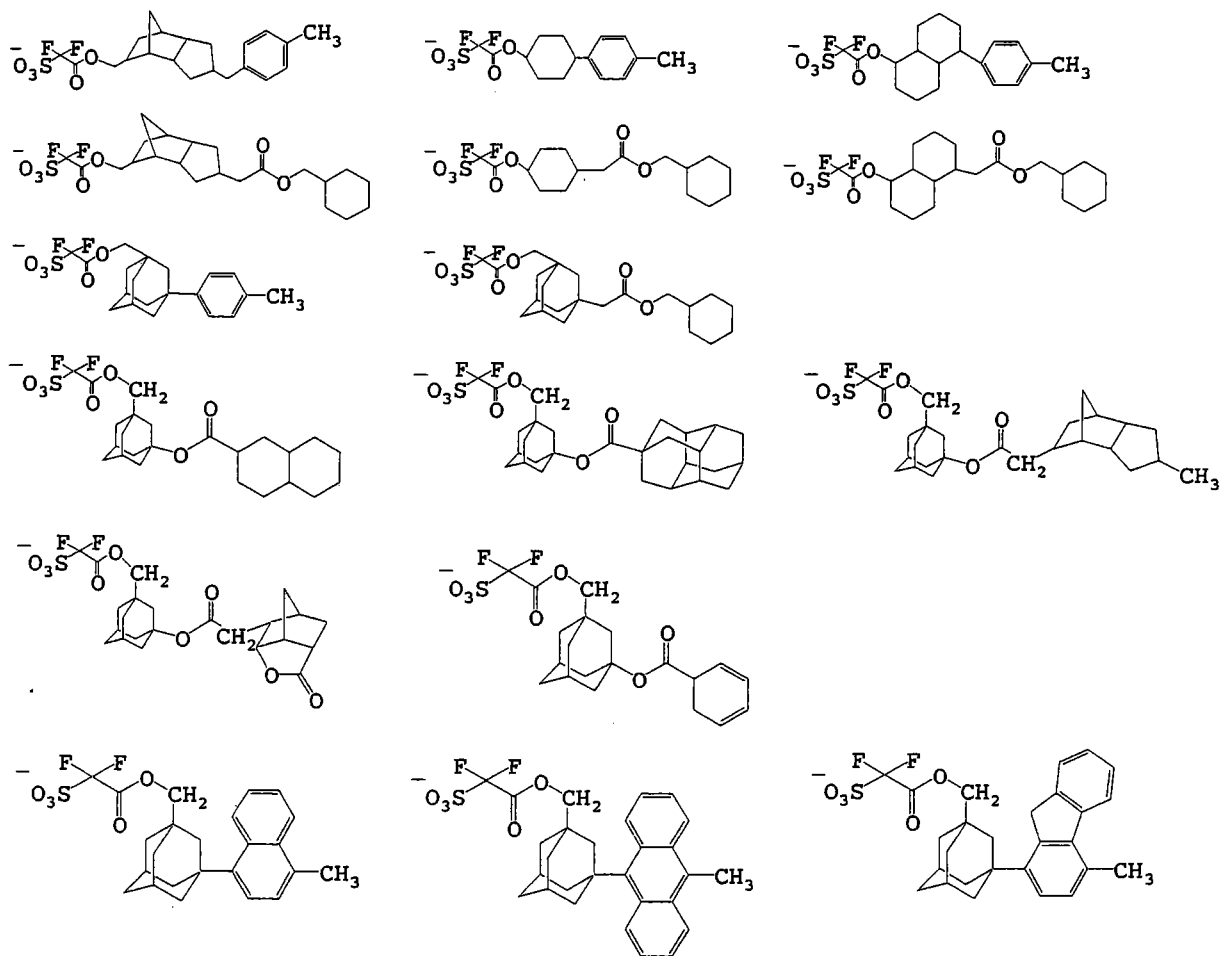
在上述式中，R 表示与上面所定义的不同含义，并且带开口端的直线表示从相邻基团伸出的键。

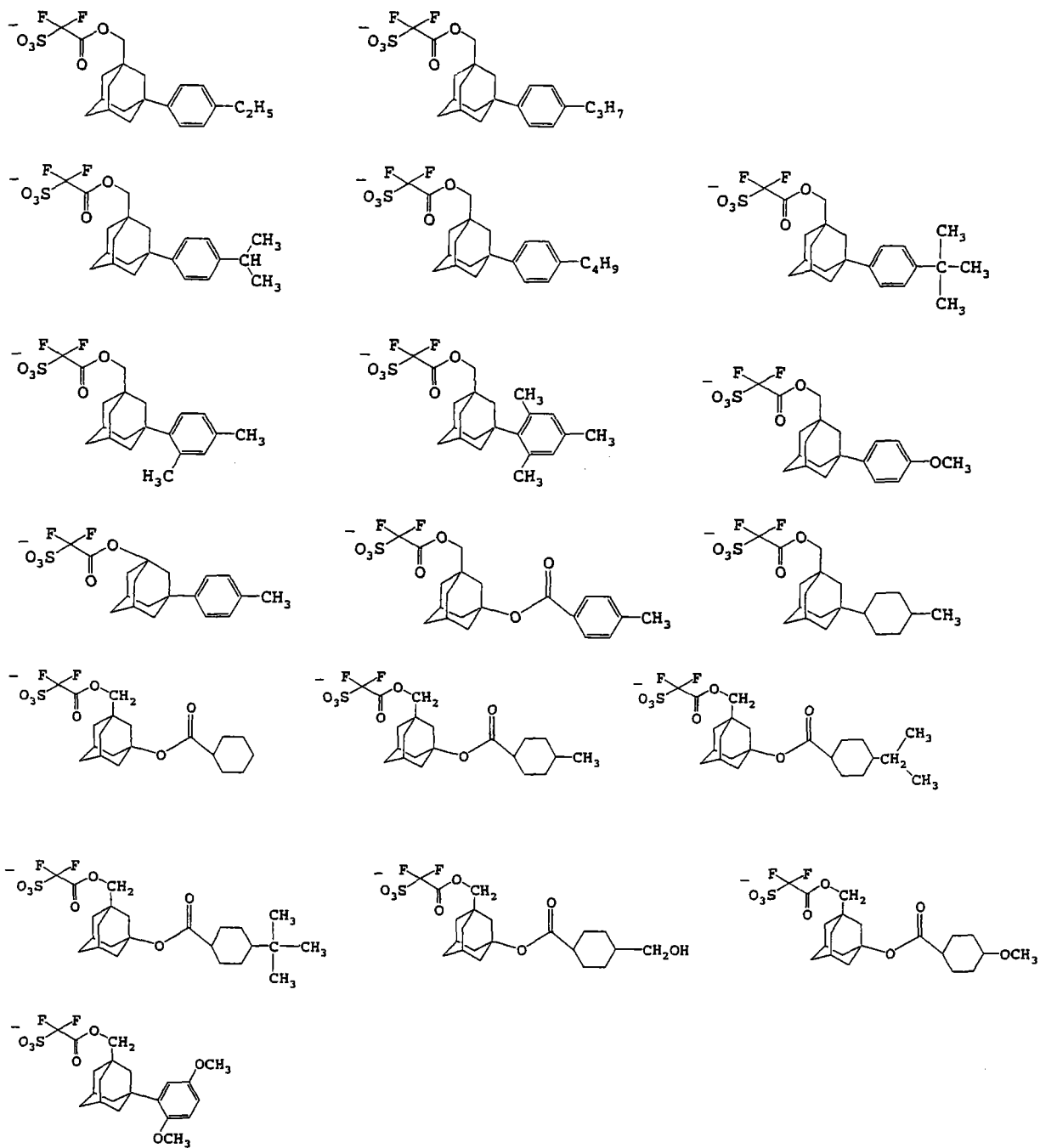
Q^1 和 Q^2 各自独立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基。

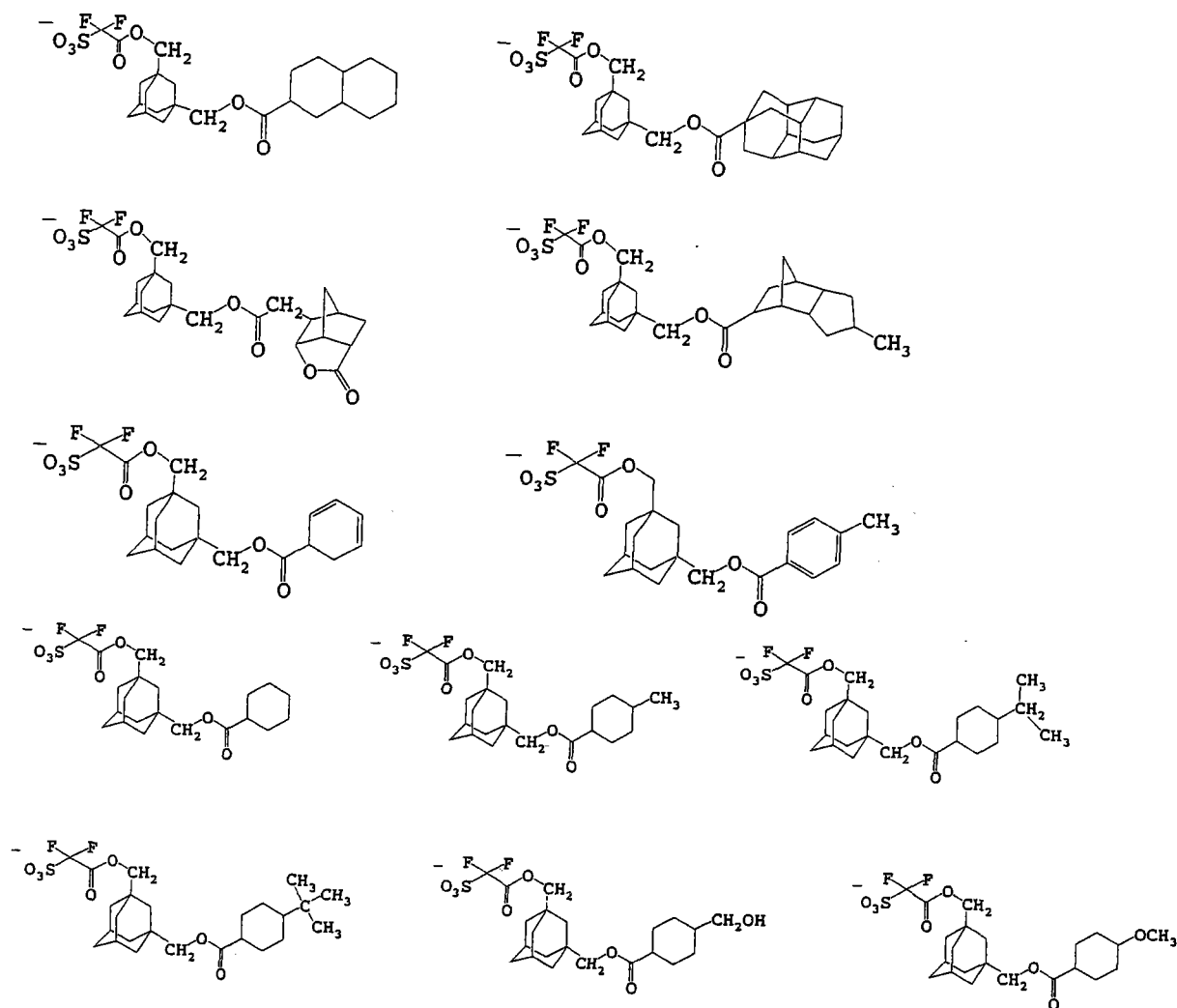
C1-C6 全氟烷基的实例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基和十三氟己基，并且优选三氟甲基。

优选的是， Q^1 和 Q^2 各自独立地表示氟原子或三氟甲基，并且更优选 Q^1 和 Q^2 表示氟原子。

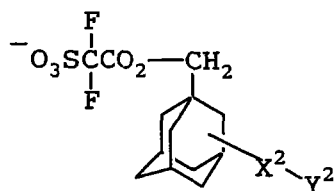
盐(I)的阴离子部分的具体实例包括如下。





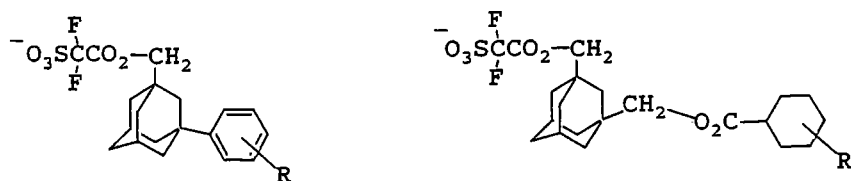


它们中，优选盐(I)的下列阴离子部分。

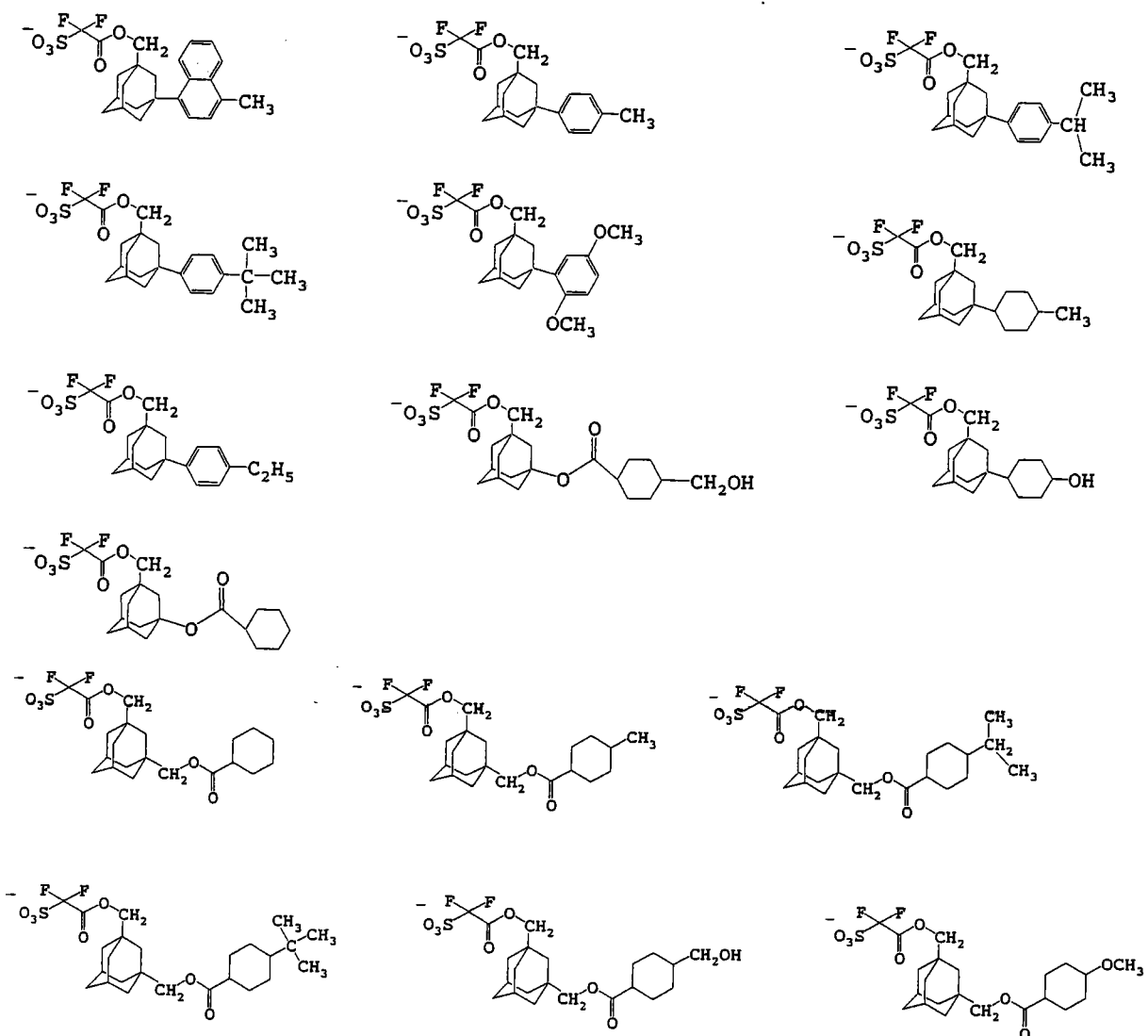


在上式中， Y^2 表示可以被选自C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C1-C4全氟烷基、C1-C6羟烷基、羟基和氰基中的至少一个基团取代的环戊基、环己基、苯基、萘基、蒽基、菲基或苐基，并且 X^2 表示单键或C1-C6二价烃基，并且在C1-C6二价烃基中的至少一个- CH_2 -可以被-CO-或-O-取代。

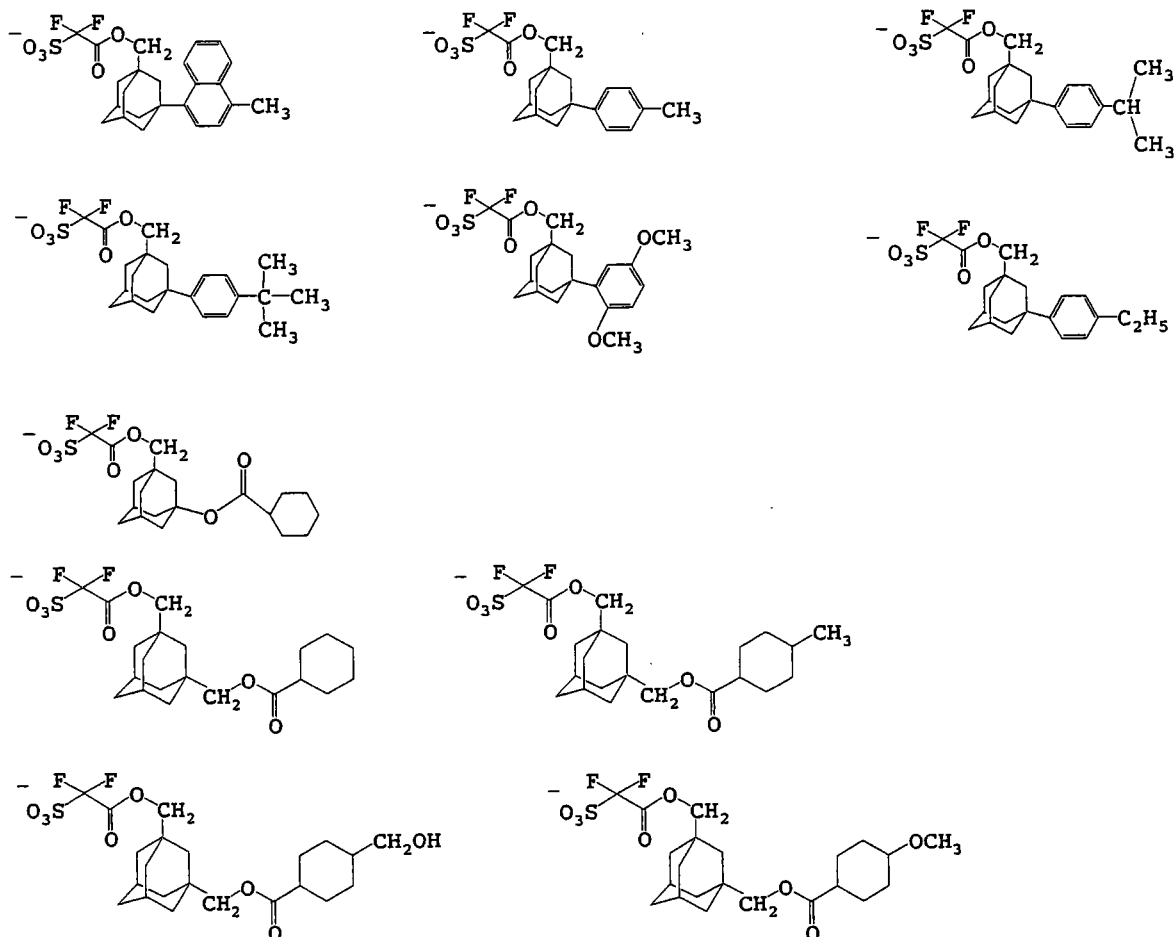
更优选地是，盐(I)的阴离子部分为如下。



盐(I)的优选阴离子部分的具体实例包括如下。

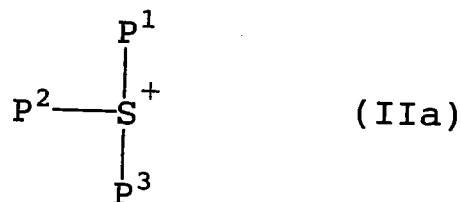


更优选的是，盐(I)的阴离子部分为如下。



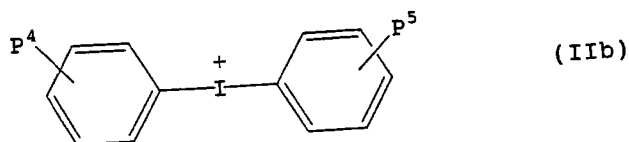
在式(I)中， A^+ 表示有机抗衡离子。

有机抗衡离子的实例包括式(IIa)所示的阳离子：



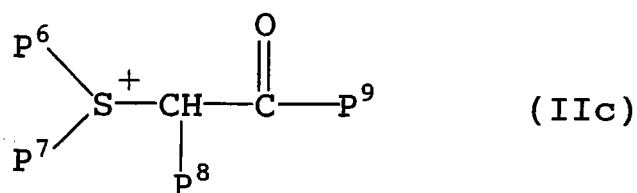
其中 P^1 、 P^2 和 P^3 各自独立地表示可以被选自羟基、C3-C12环烷基和C1-C12烷氧基中的至少一个取代的C1-C30烷基；或者可以被选自羟基和C1-C12烷氧基中的至少一个取代的C3-C30环烷基，

式(IIb)表示的阳离子:



其中, P^4 和 P^5 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基,

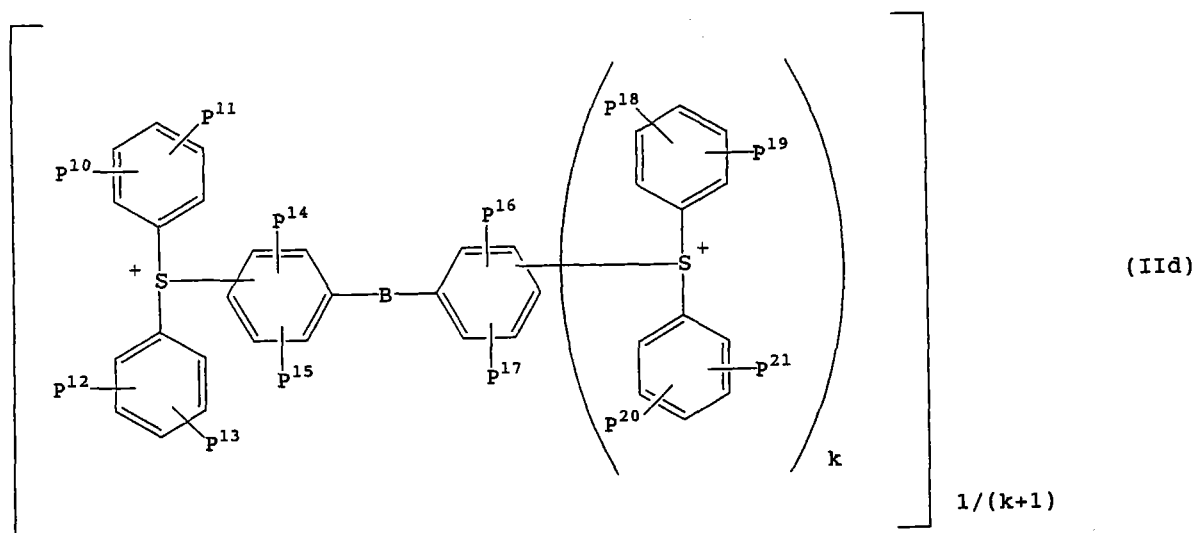
式(IIc)表示的阳离子:



其中, P^6 和 P^7 各自独立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C12 环烷基, 或者 P^6 和 P^7 结合形成 C3-C12 二价无环烃基, 所述 C3-C12 二价无环烃基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代,

P^8 表示氢原子, P^9 表示可以被取代的 C1-C12 烷基、C3-C12 环烷基或芳族基, 或者 P^8 和 P^9 结合形成二价无环烃基, 所述二价无环烃基与相邻的 $-CHCO-$ 一起形成 2-氧代环烷基, 并且在所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 和

式(IIId)表示的阳离子:



其中, P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} 、 P^{16} 、 P^{17} 、 P^{18} 、 P^{19} 、 P^{20} 和 P^{21} 各自独立地表示氢原子、羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基, B 表示硫或氧原子, 并且 k 表示 0 或 1。

式(IIa)、(IIb)和(IIc)中的 C1-C12 烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正辛氧基和 2-乙基己氧基。

式(IIa)中的 C3-C12 环烷基的实例包括环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、1-萘基和 2-萘基。在式(IIa)中可以被选自羟基、C3-C12 环烷基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C1-C30 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基和苄基。

在式(IIa)中可以被选自羟基和 C1-C12 烷氧基中的至少一个取代的 C3-C30 环烷基的实例包括环戊基、环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、双环己基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-异丙基苯基、4-叔丁基苯基、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、苄基、4-苯基苯基、4-羟基苯基、4-甲氧基苯基、4-叔丁氧基苯基、4-正己氧基苯基。

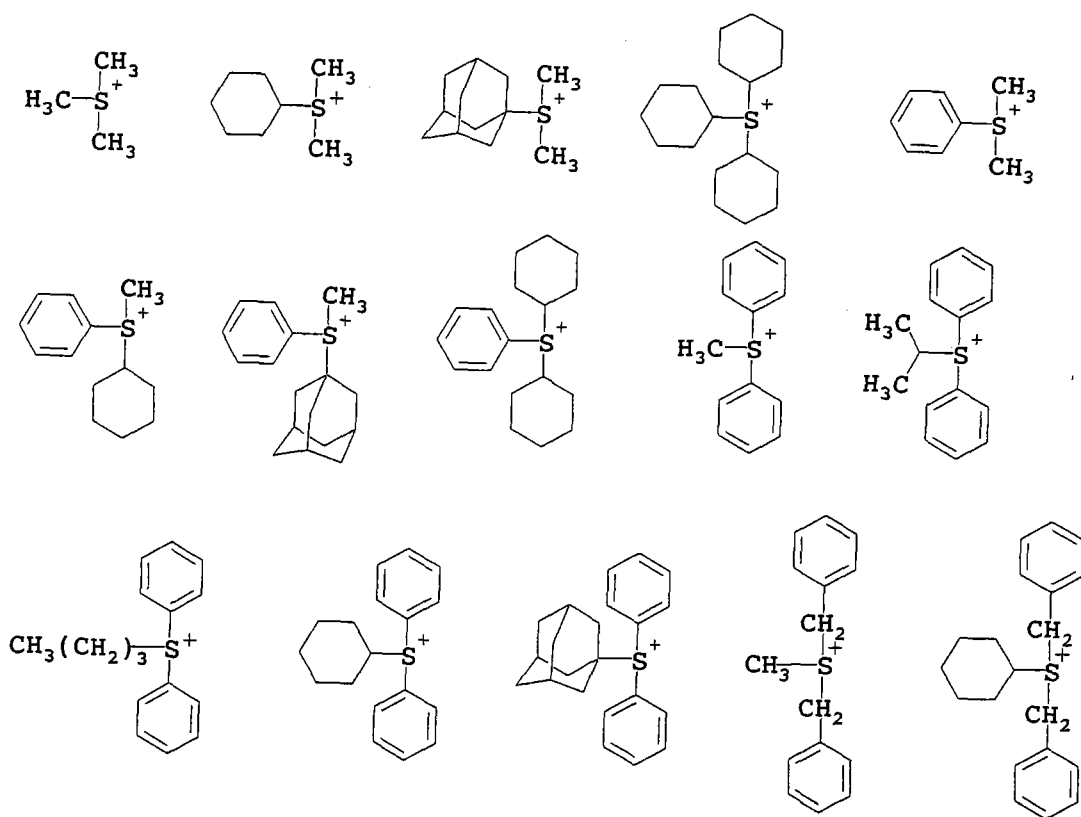
在式(IIb)、式(IIc)和式(IId)中的 C1-C12 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基和 2-乙基己基。

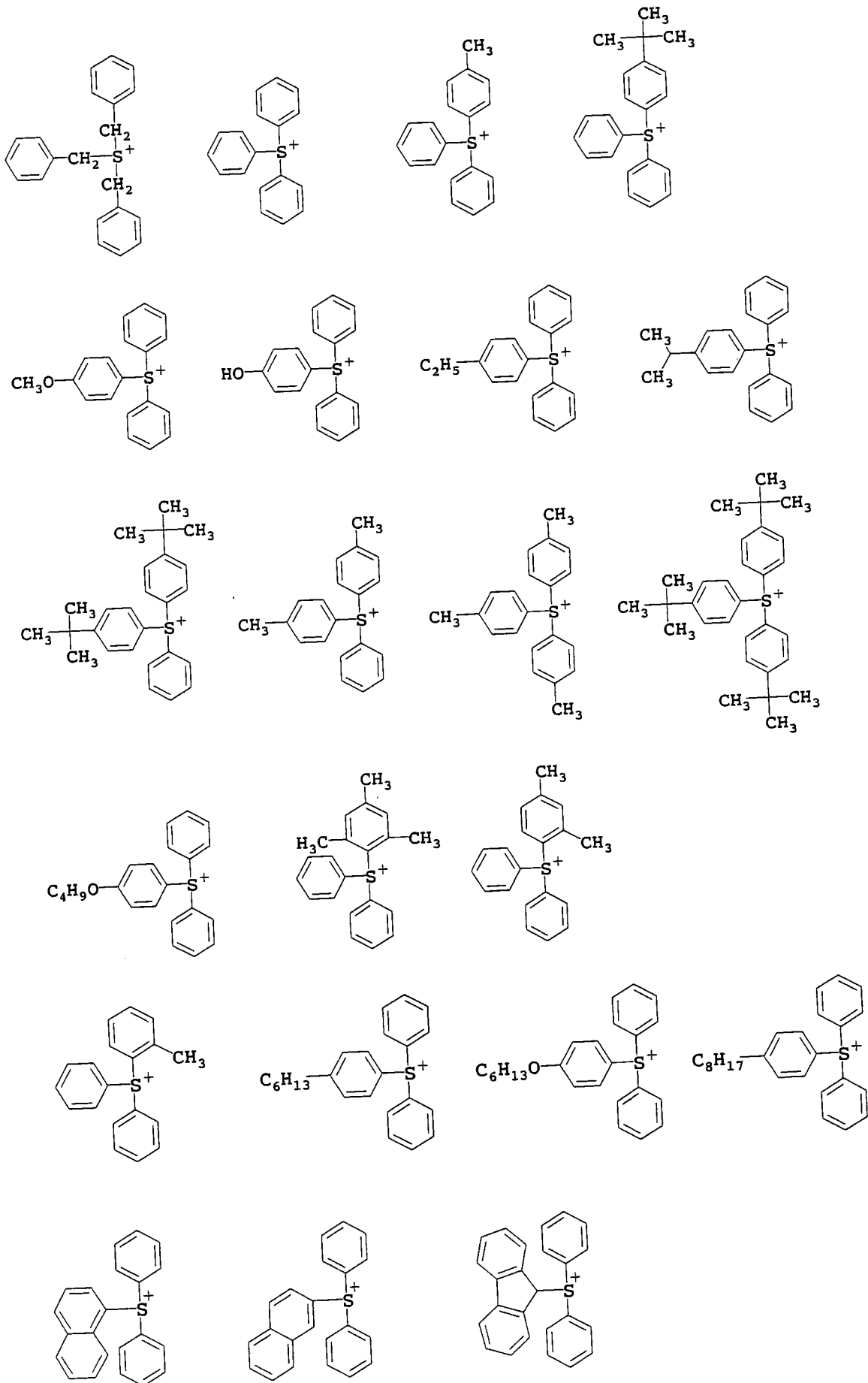
式(IIc)中的 C3-C12 环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己

述芳族基可以被取代，并且所述取代基的实例包括 C1-C6 烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基和正己氧基；C2-C12 酰氧基如乙酰氧基和 1-金刚烷基羰氧基；和硝基。

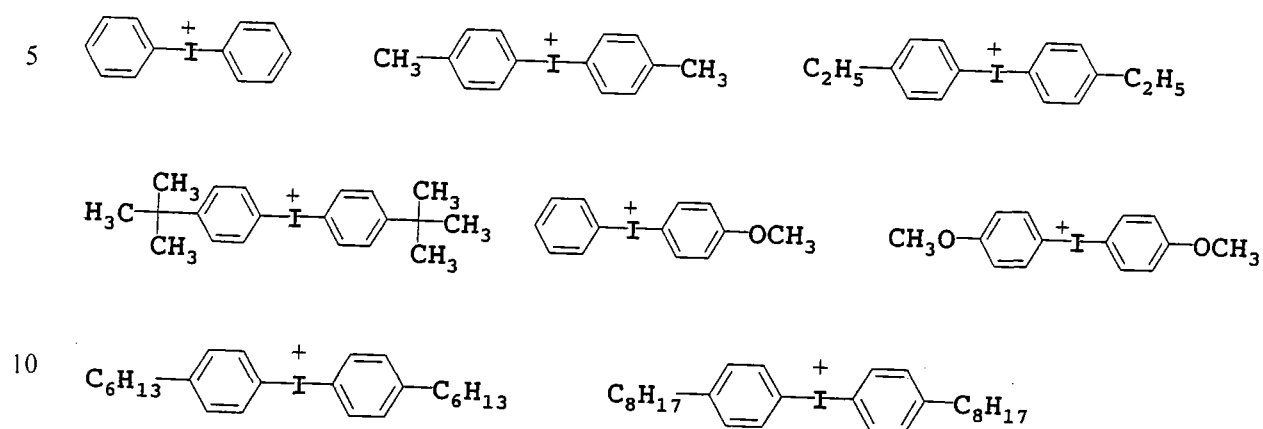
通过结合 P⁸ 和 P⁹ 形成的二价无环烃基的实例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基和五亚甲基，而相邻的-CHCO-与二价无环烃基一起形成的 2-氧代环烷基的实例包括 2-氧代环戊基和 2-氧代环己基。

式(IIa)表示的阳离子的实例包括如下。

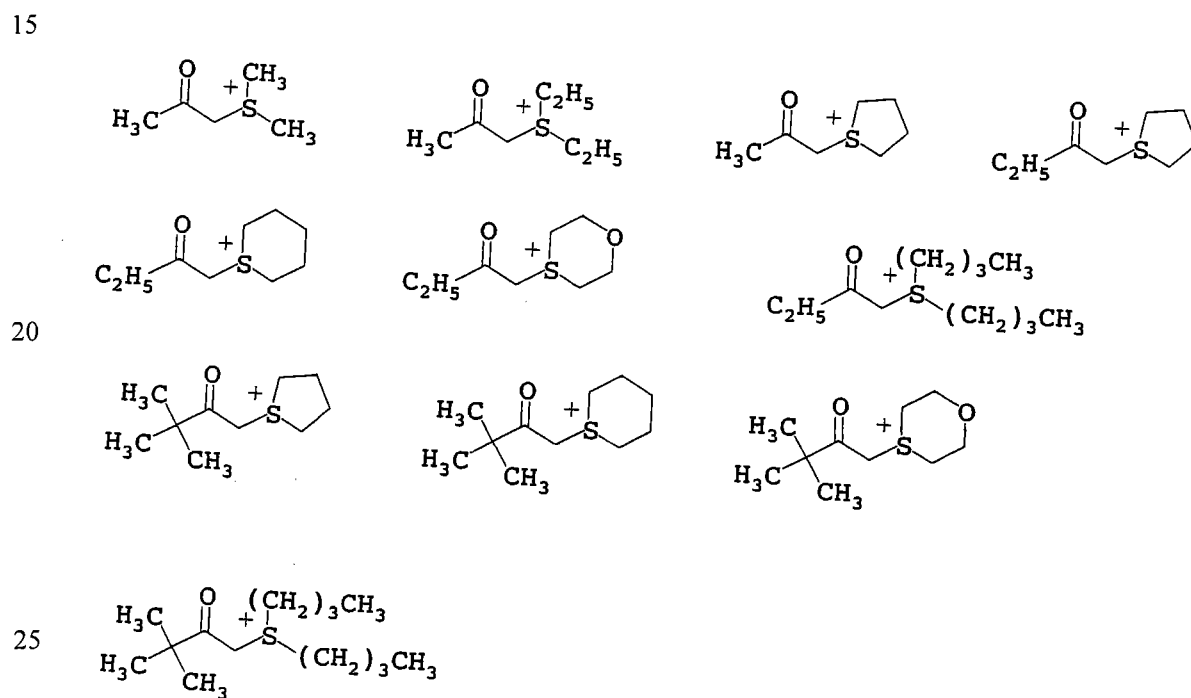


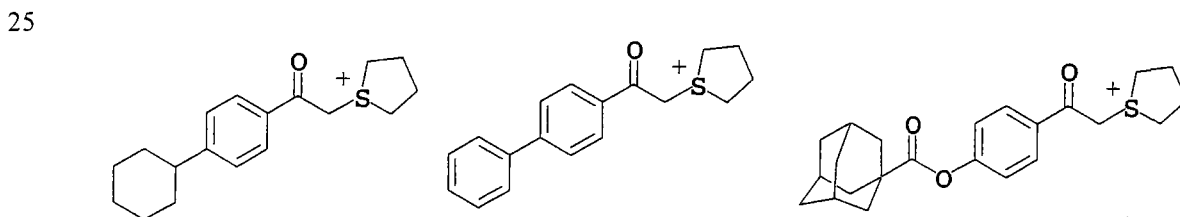
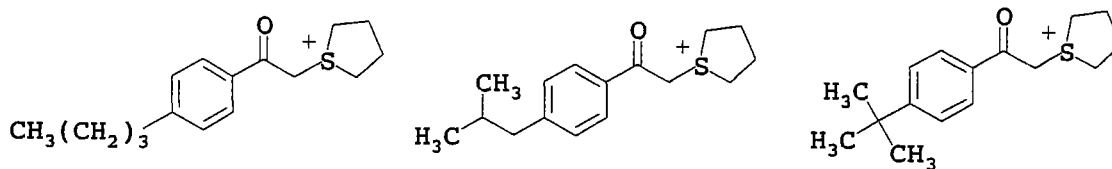
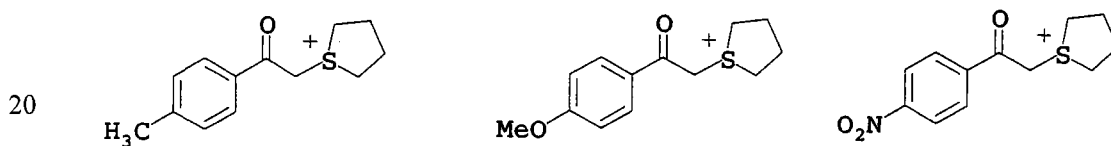
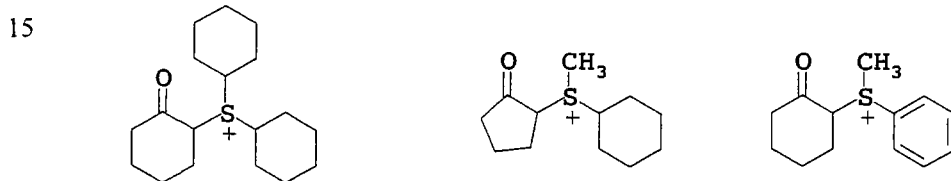
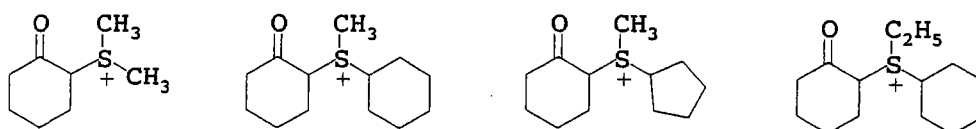
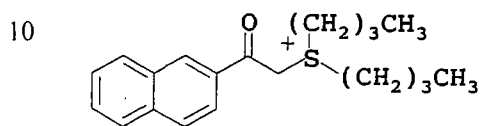
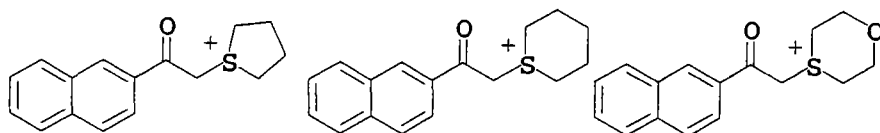
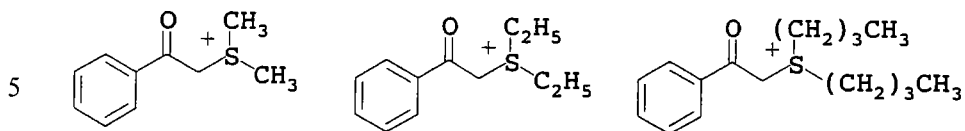
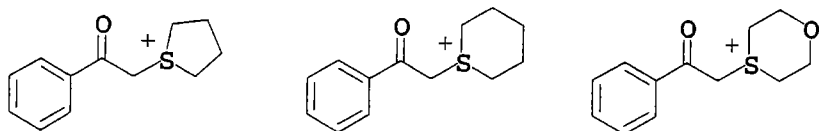


式(IIb)表示的阳离子的实例包括如下:

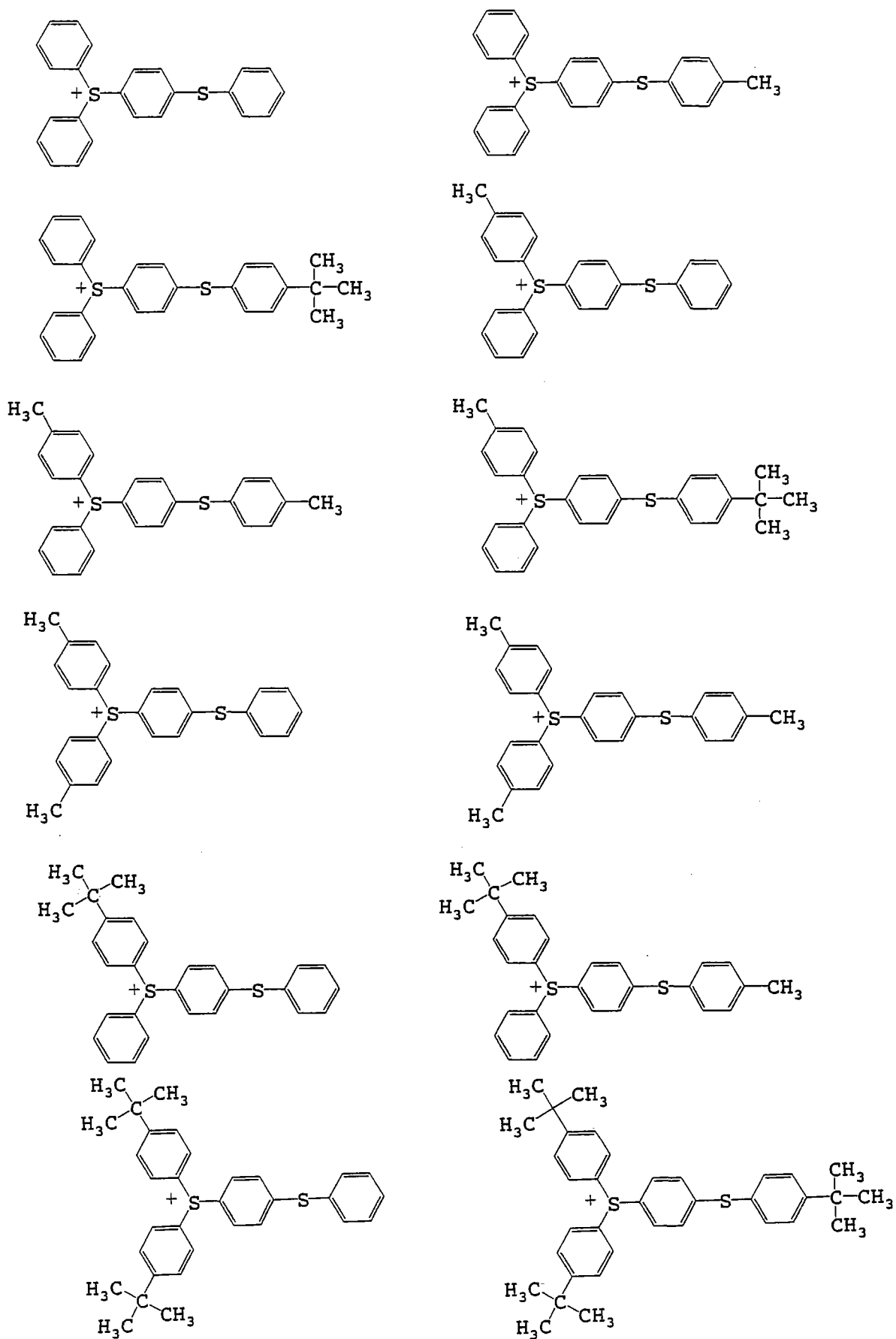


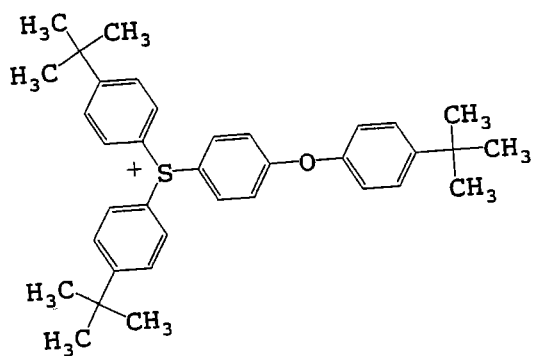
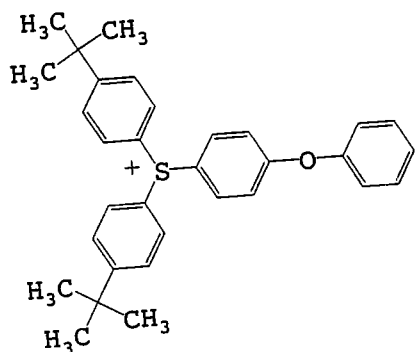
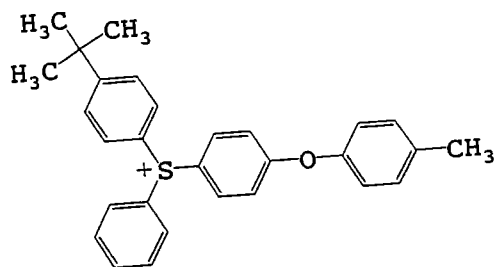
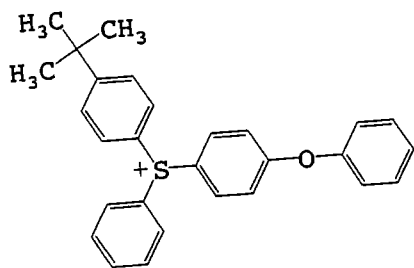
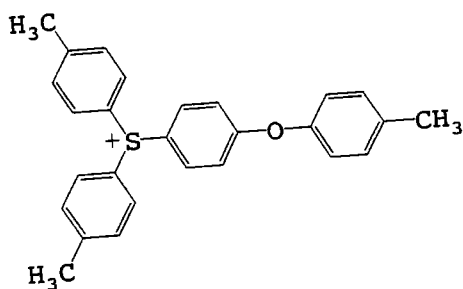
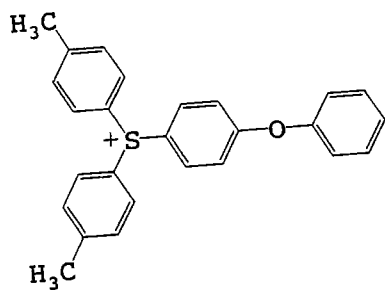
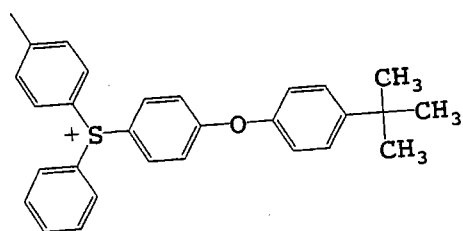
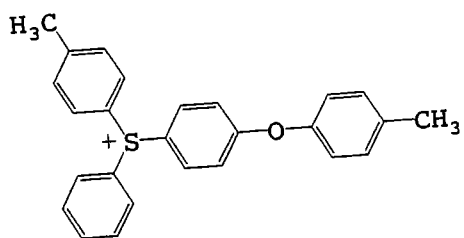
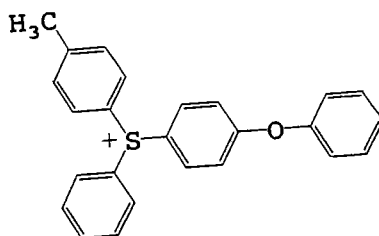
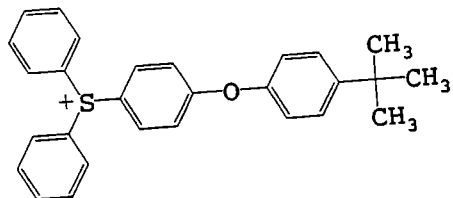
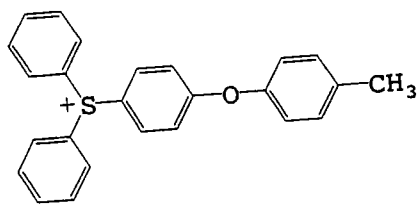
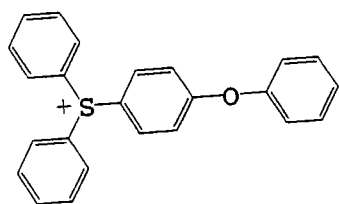
式(IIc)表示的阳离子的实例包括如下:

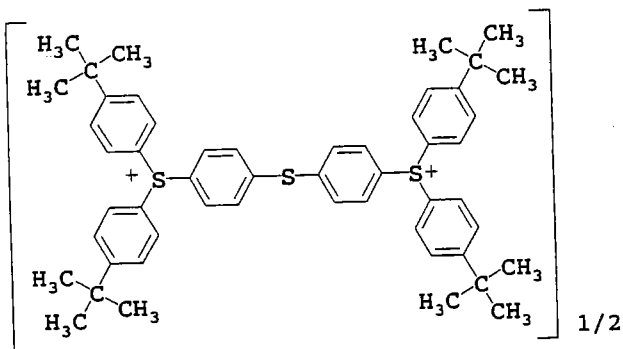
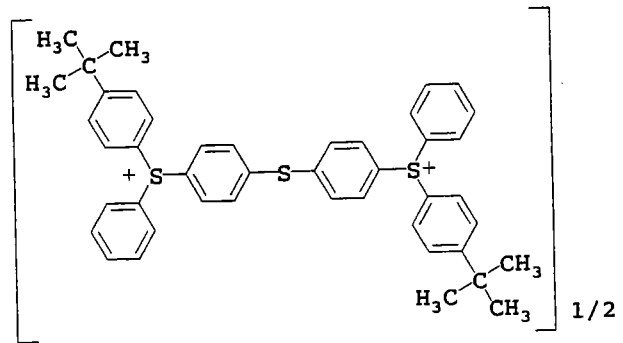
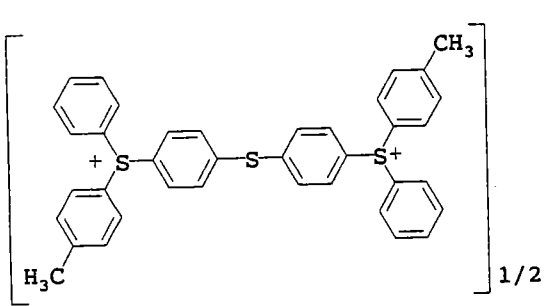
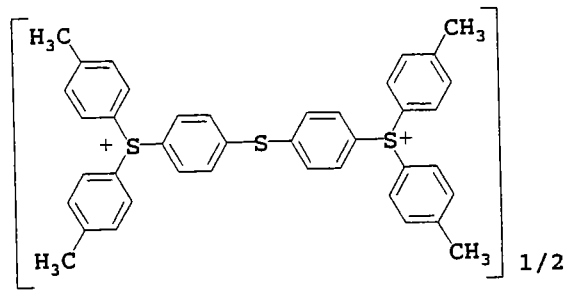
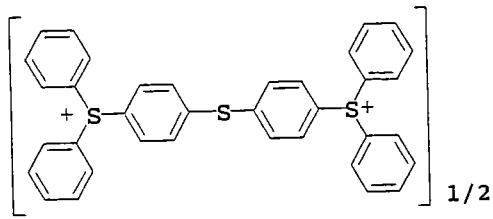


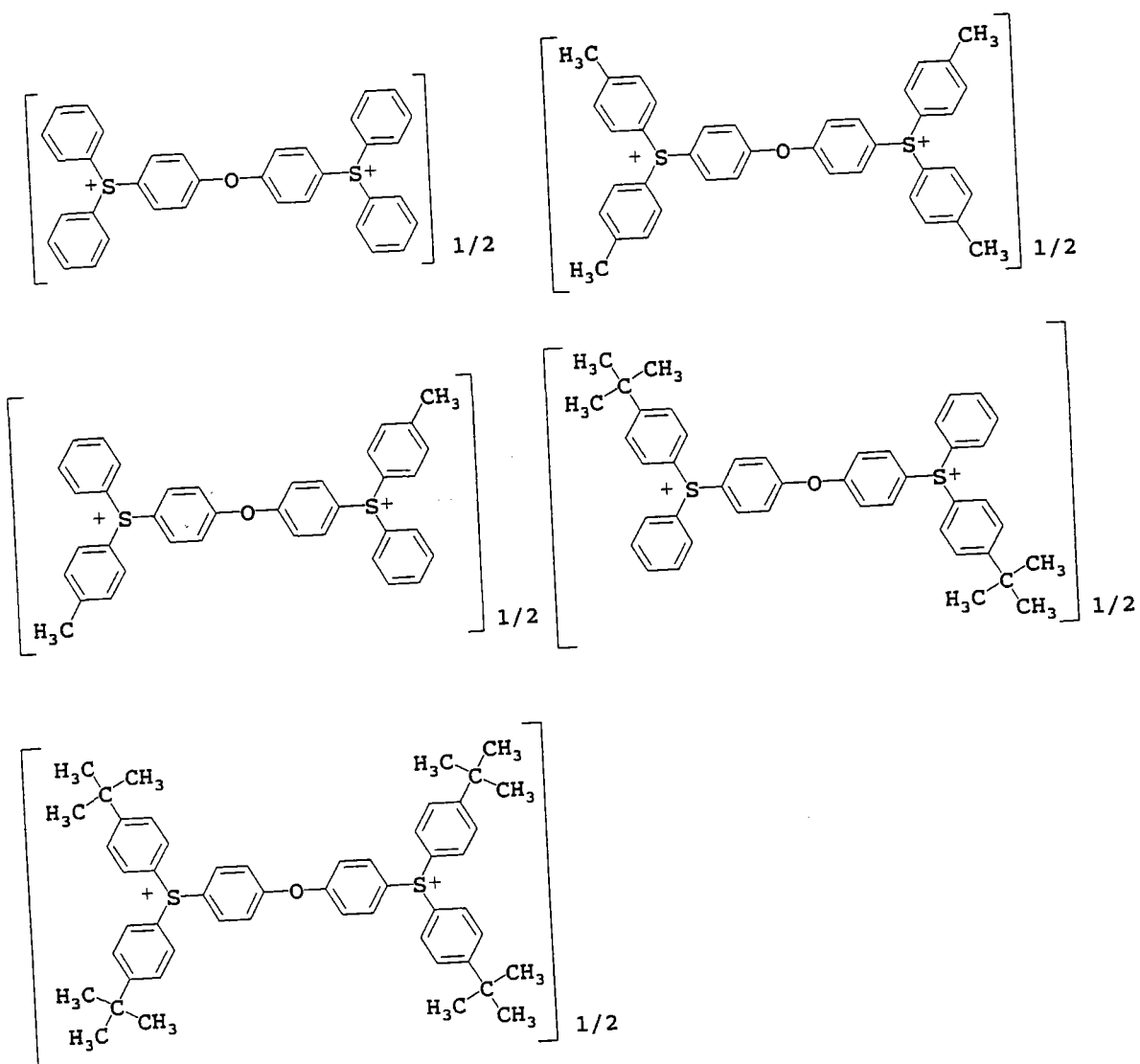


式(IIId)表示的阳离子的实例包括如下:

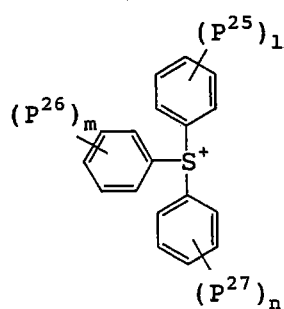




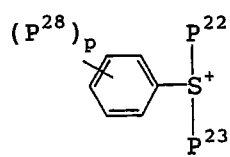




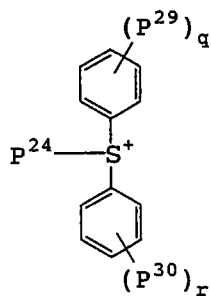
作为有机抗衡离子，优选式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)表示的阳离子：



(IIIa)



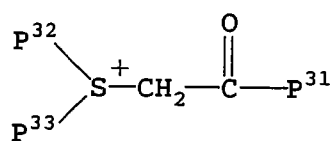
(IIIb)



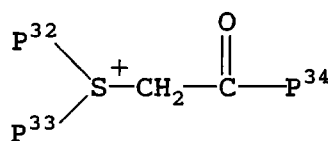
(IIIc)

其中, P^{22} 、 P^{23} 和 P^{24} 各自独立地表示 C1-C20 烷基或除苯基之外的 C3-C30 环烷基, 其中在 C1-C20 烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基取代, 并且其中在 C3-C30 环烷基中的至少一个氢原子可以被羟基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基取代; 并且 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 和 P^{30} 各自独立地表示羟基、C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基或 C3-C12 环烷基, 并且 l、m、n、p、q 和 r 各自独立地表示 0 至 5 的整数。

作为有机抗衡离子, 还优选式(IIIId)或(IIIe)表示的阳离子:



(IIIId)

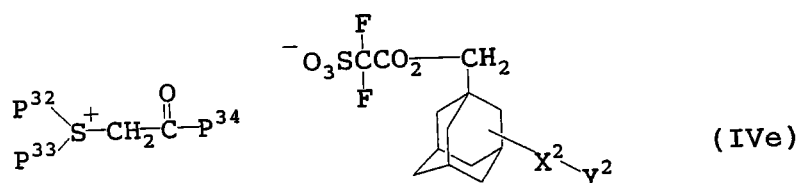
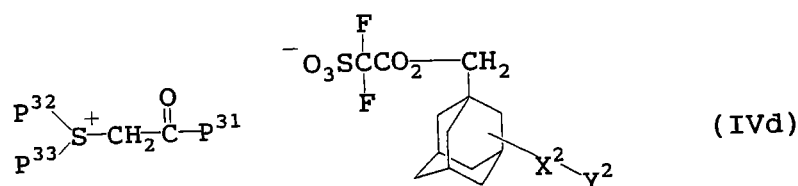
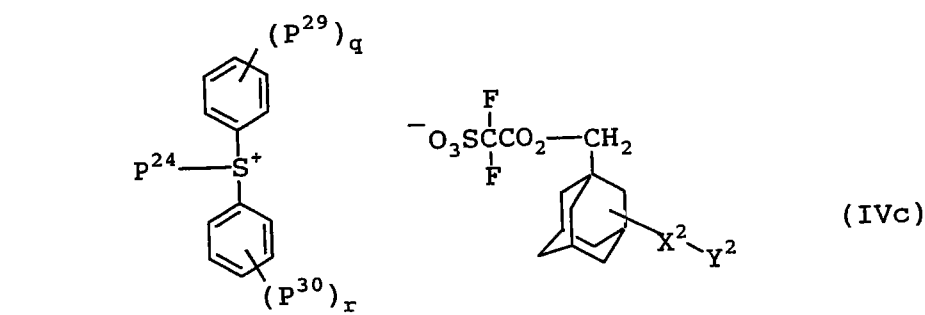
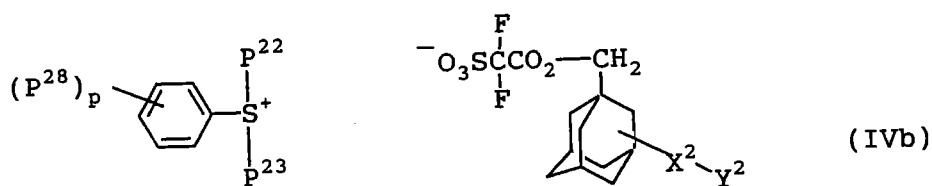
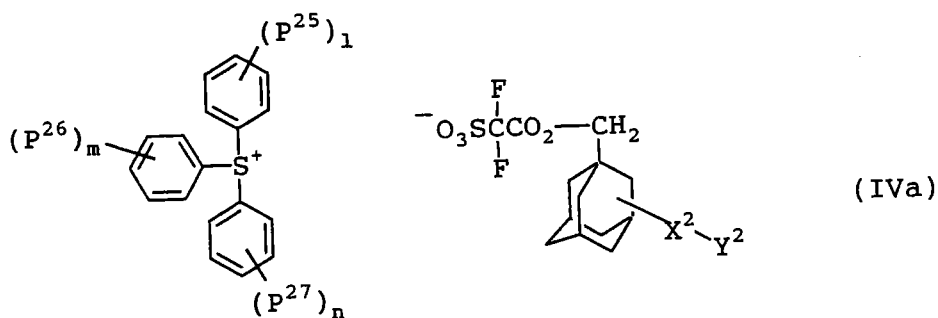


(IIIe)

其中, P^{31} 表示可以被取代的芳族基, P^{32} 和 P^{33} 结合形成 C3-C12 二价无环烷基, 所述 C3-C12 二价无环烷基与相邻的 S^+ 一起形成环, 并且所述二价无环烷基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代, 而 P^{34} 表示 C1-C12 烷基。

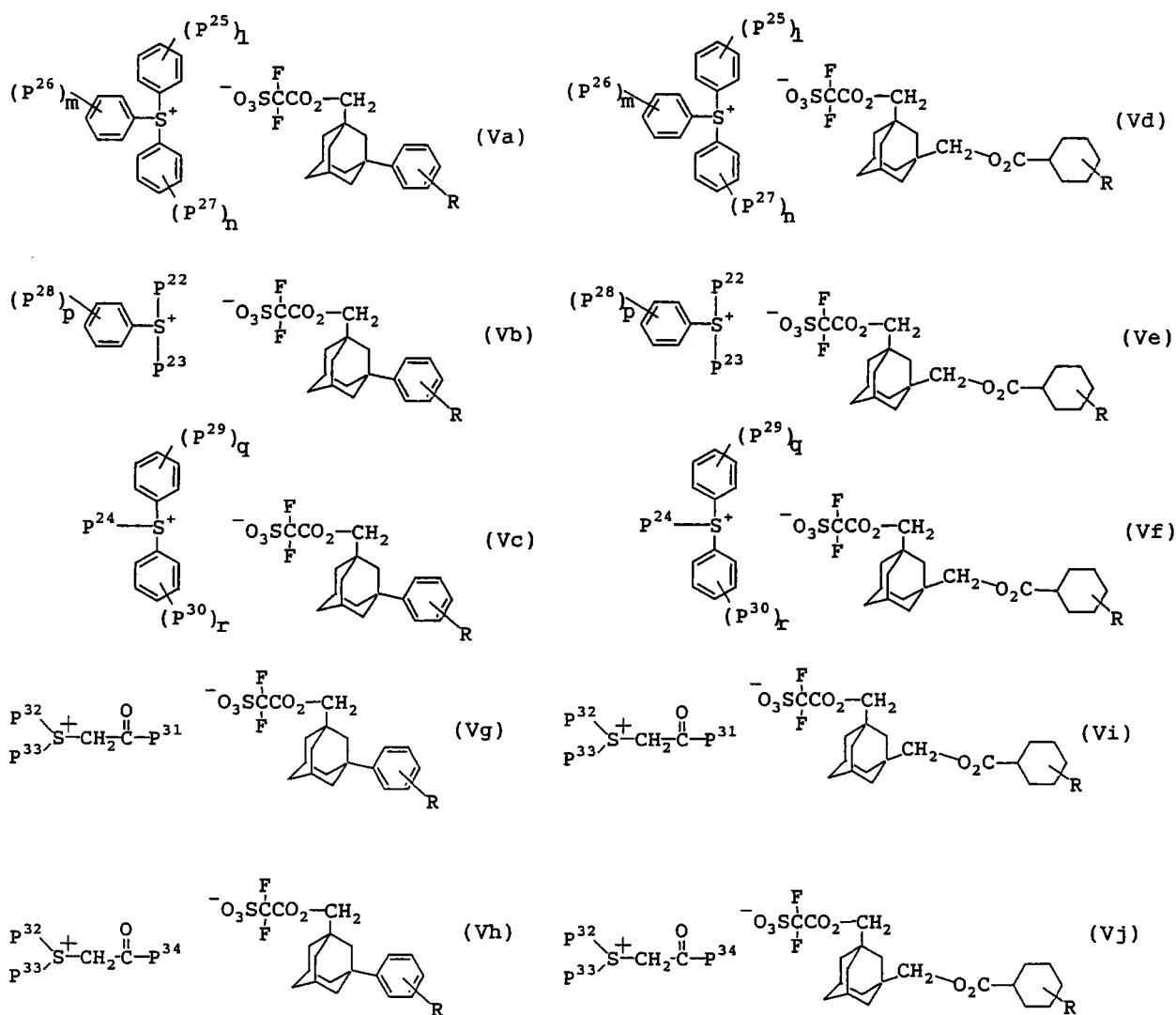
作为有机抗衡离子, 更优选上述式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)或(IIIId)表示的阳离子。

作为盐(I), 优选式(IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd)或(IVe)表示的盐:



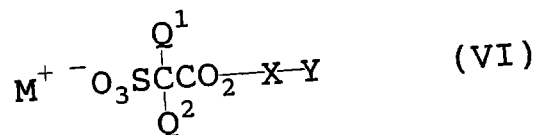
其中, P^{22} 、 P^{23} 、 P^{24} 、 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 、 P^{30} 、 P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 、 P^{34} 、 l 、 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 X^2 和 Y^2 与上面所定义的不同。

为了提供产生具有更高分辨率的图案的化学放大抗蚀剂组合物, 更优选式(Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、(Vf)、(Vg)、(Vh)、(Vi)或(Vj)表示的盐:



其中， P^{22} 、 P^{23} 、 P^{24} 、 P^{25} 、 P^{26} 、 P^{27} 、 P^{28} 、 P^{29} 、 P^{30} 、 P^{31} 、 P^{32} 、 P^{33} 、 P^{34} 、 l 、 m 、 n 、 p 、 q 、 r 和 R 与上面所定义的相同。

盐(I)的制备方法的实例包括这样一种方法，该方法包括在惰性溶剂如乙腈、水、甲醇、氯仿和二氯甲烷中，在0至150°C、优选0至100°C的温度，将式(VI)表示的盐和式(XI)表示的化合物进行反应：



式(VI)中, X和Y与上面所定义的相同, 并且M⁺表示Li、Na、K或Ag(以下, 简称作盐(VI));

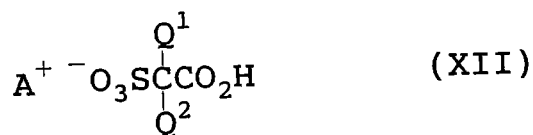


在式(XI)中, A⁺与上面所定义的相同, 而Z表示F、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆或ClO₄(以下, 简称作化合物(XI))。

作为化合物(XI), 通常使用可商购的化合物。

相对于1摩尔的盐(VI), 所使用的化合物(XI)的量通常为0.5到2摩尔。通过结晶或用水洗涤, 可以取出所得到的盐(I)。

盐(I)还可以通过这样一种方法制备, 该方法包括将式(XII)所示的盐与式(VII)所示的化合物和式(VIII)所示的化合物反应:



其中, Q¹、Q²和A⁺与上面所定义的相同(以下, 简称作盐(XII)),



其中, X与上面所定义的相同(以下, 简称作化合物(VII)),



其中, Y与上面所定义的相同(以下, 简称作化合物(VIII))。

作为化合物(VII)和(VIII), 通常使用商购的化合物。

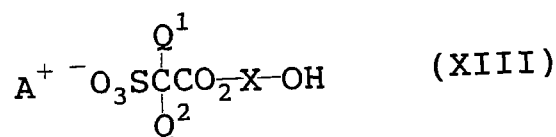
盐(XII)、化合物(VII)和化合物(VIII)的反应通常可以用以下方法进行: 于20至200°C、优选50至150°C下, 在酸或脱水剂的存在下, 将它们在非质子溶剂如二氯乙烷、甲苯、乙苯、一氯苯、乙腈和N,N-二甲基甲酰胺中混合。酸的实例包括有机酸如对甲苯磺酸和三氟甲磺酸二苯基铵, 以及无机酸如硫酸。脱水剂的实例包括1,1'-碳酰二咪唑和N,N'-二环己基碳二亚胺。

在使用酸的情况下, 反应优选在脱水条件下进行, 例如, 采用迪安-

斯塔克方法脱水，因为这样使反应时间趋向于缩短。

相对于 1 摩尔的化合物(VII)，所使用的盐(XII)的量通常为 0.2 至 3 摩尔，优选为 0.5 至 2 摩尔。相对于 1 摩尔的化合物(VII)，所使用的化合物(VIII)的量可以是 0.5 至 2 摩尔，或者可以等于溶剂的量。所使用的酸的量可以是催化量或等于溶剂的量，并且相对于 1 摩尔的化合物(VII)，通常为 0.001 至 5 摩尔。相对于 1 摩尔的化合物(VII)，所使用的脱水剂的量通常为 0.2 至 5 摩尔，优选为 0.5 至 3 摩尔。

盐(I)还可以通过这样一种方法制备，该方法包括将式(XIII)所示的盐与式(VIII)所示的化合物反应：



其中， Q^1 、 Q^2 、 A^+ 和 X 与上面所定义的相同(以下，简称作盐(XIII))。

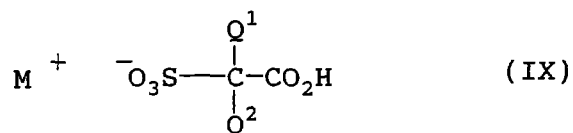
可以根据在 JP 2006-257078 A1 中描述的方法，制备盐(XIII)。

盐(XIII)和化合物(VIII)的反应通常通过以下方法进行：于 20 至 200°C、优选 50 至 150°C 下，在酸或脱水剂的存在下，将它们在非质子溶剂如二氯乙烷、甲苯、乙苯、一氯苯、乙腈和 N,N-二甲基甲酰胺中混合。酸的实例包括有机酸如对甲苯磺酸和三氟甲磺酸二苯基铵，以及无机酸如硫酸。脱水剂的实例包括 1,1'-碳酰二咪唑和 N,N'-二环己基碳二亚胺。

在使用酸的情况下，反应优选在脱水条件下进行，例如，采用迪安-斯塔克方法脱水，因为这样使反应时间趋向于缩短。

相对于 1 摩尔的化合物(VIII)，所使用的盐(XIII)的量通常为 0.2 至 3 摩尔，优选为 0.5 至 2 摩尔。所使用的酸的量可以是催化量或等于溶剂的量，并且相对于 1 摩尔的盐(XIII)，通常为 0.001 至 5 摩尔。相对于 1 摩尔的盐(XIII)，所使用的脱水剂的量通常为 0.2 至 5 摩尔，优选为 0.5 至 3 摩尔。

盐(VI)的制备方法的实例包括这样一种方法，该方法包括将式(IX)表示的化合物与化合物(VII)和化合物(VIII)反应，



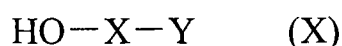
其中， Q^1 、 Q^2 和 M 与上面的定义相同(以下，简称作化合物(IX))。

化合物(IX)、化合物(VII)和化合物(VIII)的反应通常通过以下方法进行：于20至200℃、优选50至150℃下，在酸或脱水剂的存在下，将它们在非质子溶剂如二氯乙烷、甲苯、乙苯、一氯苯、乙腈和N,N-二甲基甲酰胺中混合。酸的实例包括有机酸如对甲苯磺酸和三氟甲磺酸二苯基铵，以及无机酸如硫酸。脱水剂的实例包括1,1'-碳酰二咪唑和N,N'-二环己基碳二亚胺。

在使用酸的情况下，反应优选在脱水条件下进行，例如，采用迪安-斯塔克方法脱水，因为这样使反应时间趋向于缩短。

相对于1摩尔的化合物(VII)，所使用化合物(IX)的量通常为0.2至3摩尔，优选为0.5至2摩尔。相对于1摩尔的化合物(VII)，所使用化合物(VIII)的量可以为0.5至2摩尔，或者可以是等于溶剂的量。所使用的酸的量可以是催化量或等于溶剂的量，并且相对于1摩尔的化合物(VII)，通常为0.001至5摩尔。相对于1摩尔的化合物(VII)，所使用的脱水剂的量通常为0.2至5摩尔，优选为0.5至3摩尔。

盐(VI)还可以通过化合物(IX)与式(X)表示的化合物的反应进行制备：



其中， X 和 Y 与上面的定义相同(以下，简称作化合物(X))。

化合物(IX)和化合物(X)的反应通常通过以下方法进行：于20至200℃、优选50至150℃下，将它们在上述的非质子溶剂中混合。

该反应通常在上述酸或上述脱水剂的存在下进行。

该反应优选在进行的同时，例如通过迪安-斯塔克方法将所产生的醇化合物除去，因为这样使反应时间趋向于缩短。

相对于1摩尔的化合物(X)，盐(IX)的量通常为0.2至3摩尔，优选为0.5至2摩尔。

所使用的酸的量可以是催化量或等于溶剂的量，并且相对于1摩尔的化合物(X)，通常为0.001至5摩尔。相对于1摩尔的化合物(X)，所使用的脱水

剂的量通常为0.2至5摩尔，优选为0.5至3摩尔。

盐(XII)可以通过这样一种方法制备：该方法包括将化合物(IX)与化合物(XI)反应。该方法通常是在0至100°C、优选0至60°C下，在惰性溶剂比如水、乙腈、氯仿和二氯甲烷中进行。相对于1摩尔的化合物(IX)，化合物(XI)的量通常为0.5至2摩尔。

接着，将说明本发明的化学放大型正性抗蚀剂组合物。

本发明的化学放大型正性抗蚀剂组合物包括盐(I)和树脂，所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

盐(I)通常用作酸生成剂，并且通过辐照盐(I)生成的酸催化性地作用于树脂中的酸-不稳定基团，使酸-不稳定基团解离，因而树脂变得可溶于碱性水溶液。这样的组合物适合于化学放大型正性抗蚀剂组合物。

用于本发明组合物的树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且其本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是酸-不稳定基团被酸解离。

在本说明书中，“-COOR”可以描述为“含有羧酸酯的结构”，也可以简称为“酯基”。具体地，“-COOC(CH₃)₃”可以描述为“含有羧酸叔丁酯的结构”，或者简称为“叔丁基酯基”。

酸-不稳定基团的实例包括具有以下结构：其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的羧酸酯比如烷基酯基，其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基，以及其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的内酯基。“季碳原子”是指“与四个不同于氢原子的取代基结合的碳原子”。

酸-不稳定基团的实例包括：其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的烷基酯基，比如叔丁酯基；缩醛型酯基，如甲氧基甲酯基、乙氧基甲酯基、1-乙氧基乙酯基、1-异丁氧基乙酯基、1-异丙氧基乙酯基、1-乙氧基丙氧基酯基、1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯基、1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙酯基、1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙酯基、1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙酯基、四氢-2-呋喃酯基和四氢-2-吡喃酯基；其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基，比如异冰片酯基、1-烷基环烷基酯基、2-烷基-2-金刚烷基酯基和1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基等。金刚烷基中的至少一个氢原子可以被羟基取代。

所述结构单元的实例包括衍生自丙烯酸酯的结构单元、衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元、衍生自降冰片烯羧酸酯的结构单元、衍生自三环癸烯羧酸酯的结构单元以及衍生自四环癸烯羧酸酯的结构单元。优选衍生自丙烯酸酯的结构单元和衍生自甲基丙烯酸酯的结构单元。

用于本发明组合物的树脂可以通过含有酸-不稳定基团和烯属双键的一种或多种单体进行聚合反应而获得。

这些单体中, 优选含有大体积的并且酸不稳定的基团如脂环族酯基(例如2-烷基-2-金刚烷酯基和1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基)的单体, 因为当所得树脂用于本发明的组合物时, 获得优异的分辨率。

这种含有大体积的并且酸不稳定的基团的单体的实例包括丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、甲基丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯和 α -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯。

特别地, 当使用丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 α -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯作为本发明组合物中树脂组分的单体时, 倾向于获得具有优异分辨率的抗蚀剂组合物。其典型实例包括: 丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-正丁基-2-金刚烷基酯、 α -氯丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯和 α -氯丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯等。特别是当将丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-异丙基-2-金刚烷基酯或甲基丙烯酸-2-异丙基-2-金刚烷基酯用于本发明的组合物时, 倾向于获得具有优异灵敏度和耐热性的抗蚀剂组合物。本发明中, 必要时, 可以将两种或更多种的具有一个或多个通过酸的作用而解离的基团的单体一起使用。

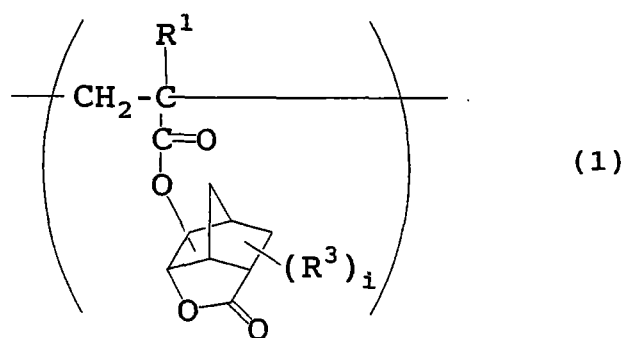
丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯通常可以通过将2-烷基-2-金刚醇或其金属盐与丙烯酰卤反应而制备, 而甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯通常可以通过将2-烷基-2-金刚醇或其金属盐与甲基丙烯酰卤反应而制备。

用于本发明组合物的树脂除了含有上述具有酸-不稳定基团的结构单

元外，还可以含有一种或多种其它衍生自酸-稳定单体的结构单元。此处，“衍生自酸-稳定单体的结构单元”是指“不被盐(I)产生的酸所解离的结构单元”。

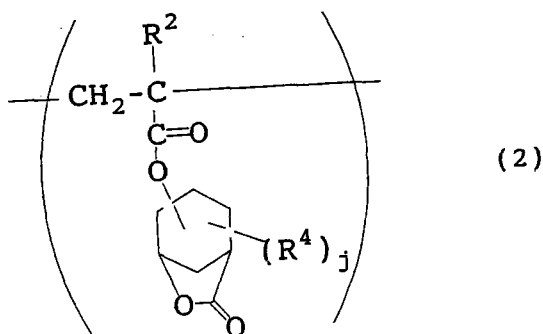
这种衍生自酸-稳定单体的其它结构单元的实例包括：衍生自含有游离羧基的单体如丙烯酸和甲基丙烯酸的结构单元；衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐的结构单元；衍生自 2-降冰片烯的结构单元；衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈的结构单元；衍生自其中与氧原子相邻的碳原子是仲碳原子或叔碳原子的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的结构单元；衍生自丙烯酸-1-金刚烷基酯或甲基丙烯酸-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自苯乙烯单体如对-羟基苯乙烯和间-羟基苯乙烯的结构单元；衍生自具有可以被烷基取代的内酯环的丙烯酰氧基- γ -丁内酯或甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；等。此处，尽管与氧原子相邻的碳原子是季碳原子，但是 1-金刚烷基氧羰基是酸-稳定基团，并且 1-金刚烷基氧羰基可以被至少一个羟基取代。

衍生自酸-稳定单体的结构单元的具体实例包括：衍生自丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自甲基丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元；衍生自 α -丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；衍生自 α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；衍生自 β -丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；衍生自 β -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的结构单元；式(1)表示的结构单元：



式(1)中， R^1 表示氢原子或甲基， R^3 表示甲基、三氟甲基或卤素原子， i 表

示0到3的整数，并且当p表示2或3时，多个 R^3 可以彼此相同或不同；
式(2)表示的结构单元：

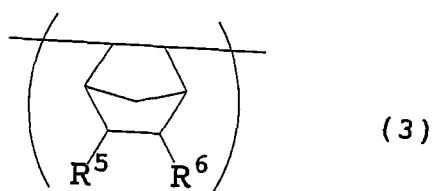


式(2)中， R^2 表示氢原子或甲基， R^4 表示甲基、三氟甲基或卤素原子，j表示0到3的整数，并且当q表示2或3时，多个 R^4 可以彼此相同或不同；

衍生自对-羟基苯乙烯的结构单元；

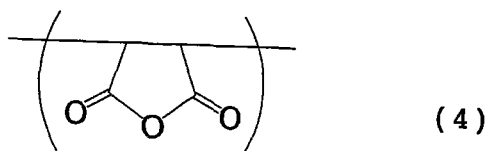
衍生自间-羟基苯乙烯的结构单元；

衍生自具有烯属双键的脂环族化合物的结构单元，比如式(3)表示的结构单元：



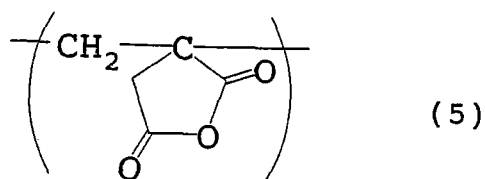
式(3)中， R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子、C1-C3烷基、C1-C3羟烷基、羧基、氰基、羟基或其中U表示醇残基的-COOU基团，或者 R^5 和 R^6 可以结合在一起形成由-C(=O)OC(=O)-表示的羧酸酐残基；

衍生自脂肪族饱和二羧酸酐的结构单元，比如式(4)表示的结构单元：



；

式(5)表示的结构单元：



;

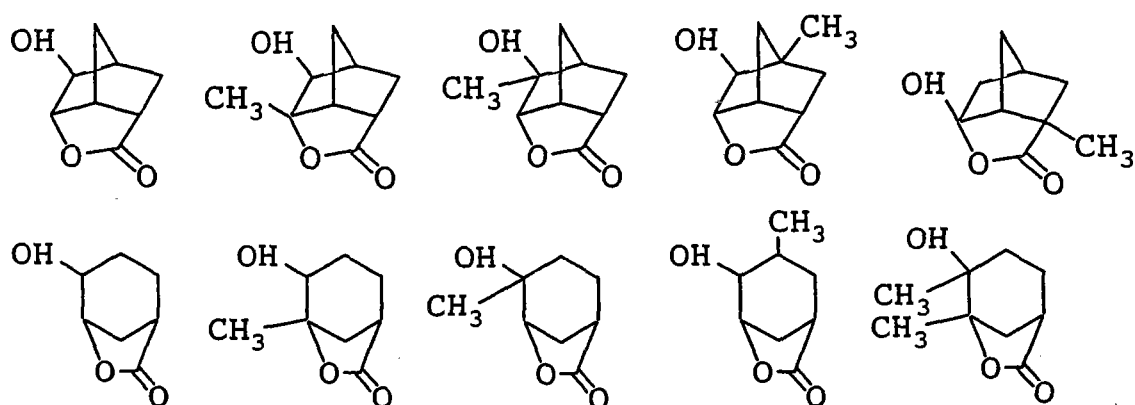
等。

特别是，从抗蚀剂与基材的粘附性和抗蚀剂的分辨率考虑，优选除了含有酸-不稳定基团的结构单元外，还含有选自以下结构单元的至少一种结构单元的树脂：衍生自对-羟基苯乙烯的结构单元、衍生自间-羟基苯乙烯的结构单元、衍生自丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、衍生自甲基丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元、式(1)表示的结构单元和式(2)表示的结构单元。

丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯、丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯和甲基丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯可以通过，例如相应的羟基金刚烷与丙烯酸、甲基丙烯酸或其酰卤反应而制备，并且它们也可商购。

此外，具有可以被烷基取代的内酯环的丙烯酰氧基- γ -丁内酯和甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯可以通过将相应的 α -或 β -溴- γ -丁内酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应，或者将相应的 α -或 β -羟基- γ -丁内酯与丙烯酰卤或甲基丙烯酰卤反应而制备。

作为产生式(1)和(2)表示的结构单元的单体，具体列出的有，例如，下面所述的含有羟基的脂环族内酯的丙烯酸酯和含有羟基的脂环族内酯的甲基丙烯酸酯以及它们的混合物。这些酯可以通过，例如将相应的含有羟基的脂环族内酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应而制备，并且其制备方法描述于例如 JP 2000-26446 A 中。



具有可以被烷基取代的内酯环的丙烯酰氧基- γ -丁内酯和甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯的实例包括 α -丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 α -丙烯酰氧基- β,β -二甲基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- β,β -二甲基- γ -丁内酯、 α -丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯、 α -甲基丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯、 β -丙烯酰氧基- γ -丁内酯、 β -甲基丙烯酰氧基- γ -丁内酯和 β -甲基丙烯酰氧基- α -甲基- γ -丁内酯。

含有衍生自 2-降冰片烯的结构单元的树脂具有坚固的结构，因为脂环基直接出现在其主链中，并且显示具有优异的耐干蚀刻性。衍生自 2-降冰片烯的结构单元可以通过自由基聚合引入到主链中，所述的自由基聚合例如，除了使用相应的 2-降冰片烯外，还使用脂肪族不饱和二羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐一起进行自由基聚合。衍生自 2-降冰片烯的结构单元是通过其双键的打开而形成的，并且可以用上述式(3)表示。衍生自马来酸酐的结构单元和衍生自衣康酸酐的结构单元，这些衍生自脂肪族不饱和二羧酸酐的结构单元，是通过打开它们的双键而形成的，并且可以分别用上述式(4)和式(5)表示。

R^5 和 R^6 中，C1-C3烷基的实例包括甲基、乙基和正丙基，而C1-C3羟烷基的实例包括羟甲基和2-羟乙基。

R^5 和 R^6 中，-COOU基是从羧基形成的酯，并且作为与U对应的醇残基列出的有，例如任选取代的C1-C8烷基、2-氧代氧杂环戊烷(oxoxolan)-3-基、2-氧代氧杂环戊烷-4-基等；作为在C1-C8烷基上的取代基列出的有羟基、脂环烃残基等。

用于产生由上述式(3)表示的结构单元的单体的具体实例可以包括2-

降冰片烯、2-羟基-5-降冰片烯、5-降冰片烯-2-羧酸、5-降冰片烯-2-羧酸甲酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-羟基乙酯、5-降冰片烯-2-甲醇和5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐。

当-COOU 基团中的 U 是酸-不稳定基团时，尽管式(3)表示的结构单元含有降冰片烯结构，但它也是含有酸-不稳定基团的结构单元。产生含有酸-不稳定基团的结构单元的单体的实例包括 5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-环己基-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-甲基环己酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(4-甲基环己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-甲基-1-(4-氧代环己基)乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-甲基乙酯等。

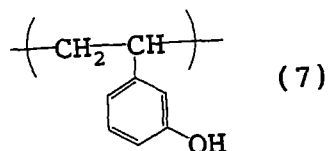
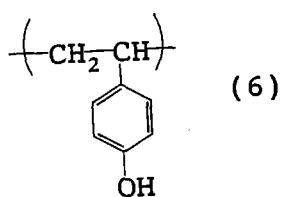
优选在用于本发明组合物的树脂中，含有酸-不稳定基团的一种或多种结构单元在树脂的所有结构单元中的含量比率为10至80摩尔%，尽管该比率根据形成图案的曝光的辐照种类、酸-不稳定基团的种类等而变化。

当将特别地衍生自丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯或甲基丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯的结构单元用作具有酸-不稳定基团的结构单元时，所述结构单元在树脂的所有结构单元中的比率为15摩尔%或更高时，在抗蚀剂的耐干蚀刻性方面是有利的。

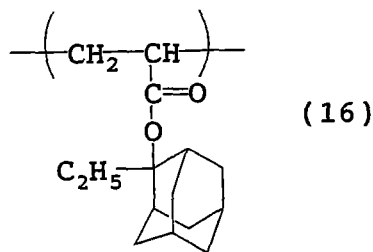
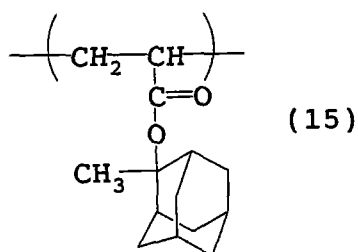
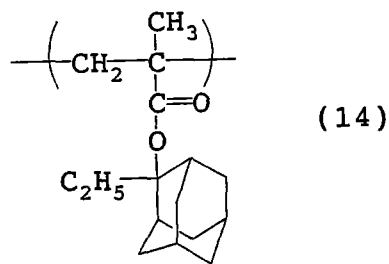
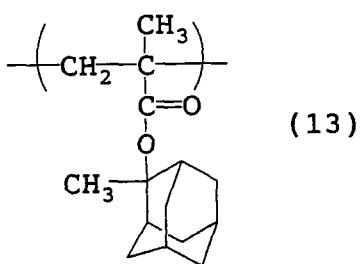
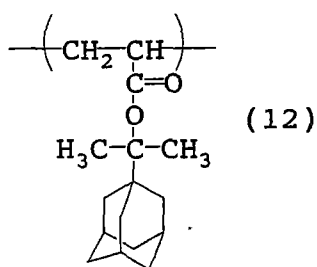
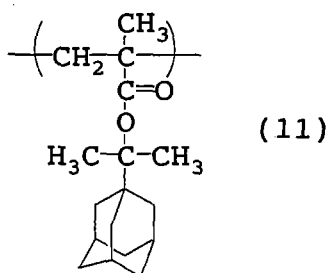
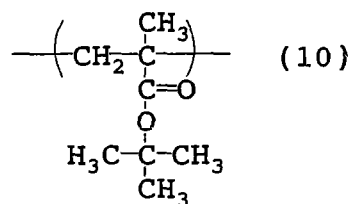
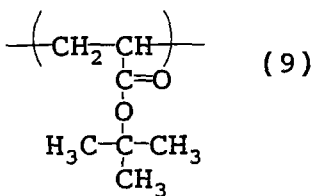
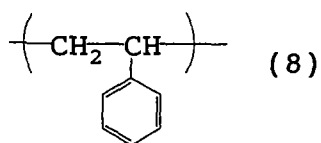
当树脂中除了含有酸-不稳定基团的结构单元外，还包含含有酸-稳定基团的其它结构单元时，优选这些结构单元的总和基于树脂的所有结构单元在 20 至 90 摩尔%的范围内。

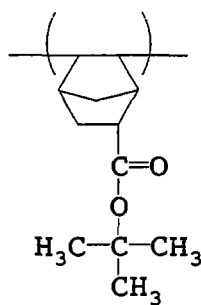
在 KrF 光刻法的情况下，即使在使用衍生自羟基苯乙烯如对-羟基苯乙烯和间-羟基苯乙烯的结构单元作为树脂组分中的一种的情况下，也可以获得具有足够透明度的抗蚀剂组合物。为了获得这样的共聚树脂，可以将相应的丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体与乙酰氧基苯乙烯和苯乙烯进行自由基聚合，然后可以用酸将衍生自乙酰氧基苯乙烯的结构单元中的乙酰氧基去乙酰化。

衍生自羟基苯乙烯的结构单元的具体实例包括式(5)和(6)表示的下列结构单元。

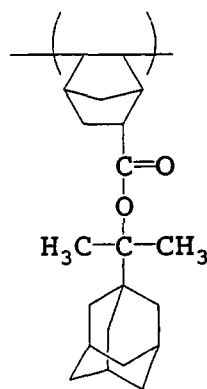


在 KrF 光刻法的情况下, 优选的是, 树脂除含有选自由式(6)和(7)表示的上述结构单元中的至少一种结构单元之外, 还含有选自式(4)表示的上述结构单元和式(8)至(20)表示的下列结构单元中的至少一种结构单元。

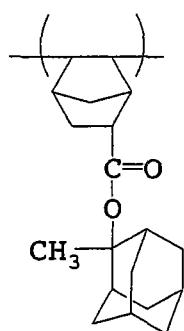




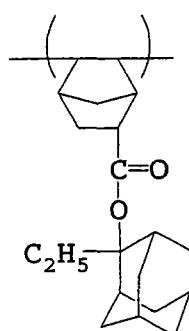
(17)



(18)



(19)



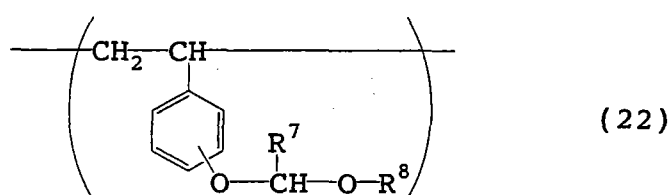
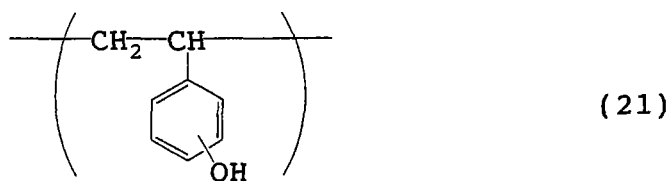
(20)

适合于 KrF 光刻法的树脂的具体实例包括：含式(6)、(8)和(9)表示的结构单元的树脂；含式(6)、(7)和(9)表示的结构单元的树脂；含式(6)、(8)和(10)表示的结构单元的树脂；式(6)、(7)和(10)表示的结构单元的树脂；含式(6)和(11)表示的结构单元的树脂；含式(6)和(12)表示的结构单元的树脂；含式(6)和(13)表示的结构单元的树脂；含式(6)和(14)表示的结构单元的树脂；含式(6)和(15)表示的结构单元的树脂；含式(6)和(16)表示的结构单元的树脂；含式(6)、(8)和(13)表示的结构单元的树脂；含式(6)、(7)和(13)表示的结构单元的树脂；含式(4)、(6)和(17)表示的结构单元的树脂；含式(4)、(6)和(18)表示的结构单元的树脂；含式(4)、(6)和(19)表示的结构单元的树脂；以及含式(4)、(6)和(20)表示的结构单元的树脂。

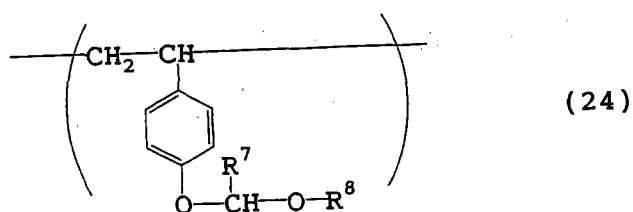
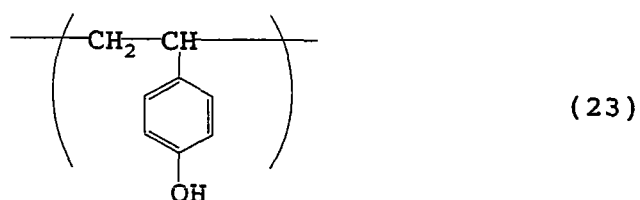
在 KrF 光刻法中，从耐干蚀刻性考虑，优选具有含 2-烷基-2-金刚烷基或 1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基的结构单元的树脂作为抗蚀剂的树脂组分。

在 KrF 光刻法中，还可以使用这样的一种树脂：该树脂除衍生自羟基苯乙烯的结构单元之外，还含有衍生自羟基苯乙烯的结构单元并且其中一部分羟基被酸-不稳定基团保护。该酸-不稳定基团的实例包括如上所述的相同基团。

作为除衍生自羟基苯乙烯的结构单元之外，还含有衍生自羟基苯乙烯的结构单元并且在其一部分的羟基被酸-不稳定基团保护的树脂，优选含有式(21)表示的结构单元和式(22)表示的结构单元的树脂：



其中 R^7 表示 C1-C4 烷基，并且 R^8 表示 C1-C6 烷基或 C5-C7 环烷基，或者 R^7 和 R^8 相互结合形成三亚甲基或四亚甲基；更优选含有式(23)表示的结构单元和式(24)表示的结构单元的树脂，



其中， R^7 和 R^8 与上面所定义的相同。

C1-C4 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基，并且优选乙基和丙基。C1-C6 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、

正丁基、正戊基和正己基，并且优选乙基和正丙基。C5-C7 环烷基的实例包括环戊基、环己基和环庚基，并且优选环己基。

用于本发明组合物的树脂可以通过相应的一种单体或多种单体进行聚合反应而制备。该树脂还可以通过将相应的一种单体或多种单体进行低聚反应，然后将所得低聚物聚合而制备。

聚合反应通常在自由基引发剂的存在下进行。

自由基引发剂不受限制，并且其实例包括偶氮化合物，比如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)和 2,2'-偶氮二(2-羟甲基丙腈)；有机氢过氧化物，比如过氧化月桂酰、过氧化氢叔丁基、过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔丁基酯和过氧化 3,5,5-三甲基己酰；以及无机过氧化物，比如过二硫酸钾、过二硫酸铵和过氧化氢。它们中，优选偶氮化合物，并且更优选 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)，并且特别优选 2,2'-偶氮二异丁腈和 2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)。

这些自由基引发剂可以单独使用或以其两种或更多种的混合物形式使用。当使用其两种或更多种的混合物时，混合比不受特别限制。

基于所有单体或低聚物的摩尔量，自由基引发剂的量优选为1至20摩尔%。

聚合温度通常为0至150°C，并且优选40至100°C。

聚合反应通常在溶剂存在下进行，并且优选使用充分溶解单体、自由基引发剂和所得树脂的溶剂。溶剂的实例包括烃溶剂，比如甲苯；醚溶剂，比如1,4-二噁烷和四氢呋喃；酮溶剂，比如甲基异丁基酮；醇溶剂，比如异丙醇；环酯溶剂，比如 γ -丁内酯；二元醇醚酯酯溶剂，比如丙二醇一甲基醚乙酸酯；和无环酯溶剂，比如乳酸乙酯。这些溶剂可以单独使用，并且可以使用其混合物。

溶剂的量不受限制，并且实际上，相对于 1 份的所有单体或低聚物，

它优选为 1 至 5 重量份。

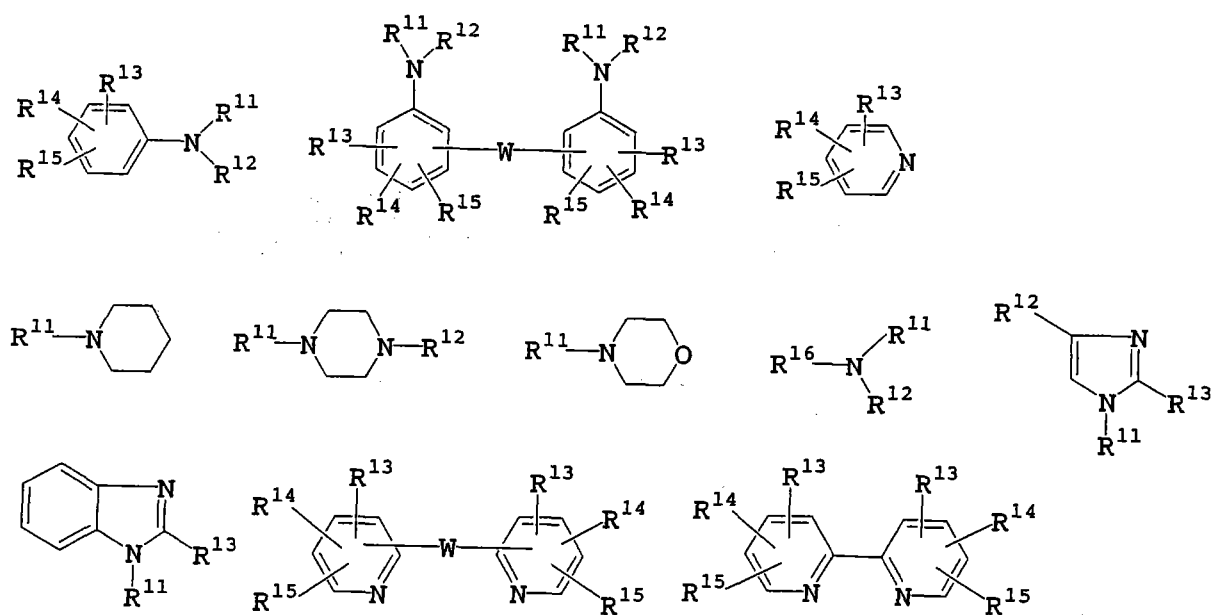
当采用具有烯属双键的脂环族化合物和脂肪族不饱和二羧酸酐作为单体时，考虑到这些单体不容易聚合的趋势，优选过量使用它们。

聚合反应完成之后，例如，通过向所得反应混合物中加入本发明树脂在其中不溶或难以溶解的溶剂并且过滤沉淀出的树脂，可以分离出所制备的树脂。必要时，分离出的树脂可以纯化，例如通过用合适的溶剂洗涤而纯化。

基于树脂组分和盐(I)的总量计，本发明的抗蚀剂组合物优选包括 80 至 99.9 重量%的树脂组分以及 0.1 到 20 重量%的盐(I)。

在本发明的抗蚀剂组合物中，通过加入作为猝灭剂的有机碱性化合物、特别是含氮有机碱性化合物，可以减小由酸的去活化造成的性能恶化，而所述酸的去活化是由于后曝光延迟而引起的。

含氮有机碱性化合物的具体实例包括以下各式表示的胺化合物：



其中，R¹¹和R¹²独立地表示氢原子、烷基、环烷基或芳基，并且所述烷基、环烷基和芳基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及可以被

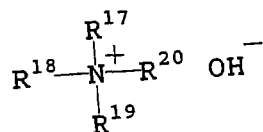
C1-C6烷氧基取代的C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代；

R^{13} 和 R^{14} 独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或烷氧基，并且所述烷基、环烷基、芳基和烷氧基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代，或者 R^{13} 和 R^{14} 与它们所连接的碳原子结合在一起，由此而形成芳族环；

R^{15} 表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基或硝基，并且该烷基、环烷基、芳基和烷氧基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代；

R^{16} 表示烷基或环烷基，并且所述烷基和环烷基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代；以及

W表示-CO-、-NH-、-S-、-S-S-、其至少一个亚甲基可以被-O-取代的亚烷基、或其至少一个亚甲基可以被-O-取代的亚链烯基(alkenylene)以及下式表示的氢氧化季铵：



其中， R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 独立地表示烷基、环烷基或芳基，并且所述烷基、环烷基和芳基可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代。

在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 中的烷基优选具有约1至10个碳原子，并且更优选具有约1至6个碳原子。

可以被C1-C4烷基取代的氨基的实例包括氨基、甲氨基、乙氨基、正丁基氨基、二甲氨基和二乙氨基。可以被C1-C6烷氧基取代的C1-C6烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、正己氧基和2-甲氧基乙氧基。

可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及可以被C1-C6烷氧基取代的C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代的烷基的具体实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、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-羟乙基、2-羟丙基、2-氨基

乙基、4-氨基丁基和6-氨基己基。

在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 中的环烷基优选具有约5至10个碳原子。可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代的环烷基的具体实例包括环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

在 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 中的芳基优选具有约6至10个碳原子。可以被选自羟基、可以被C1-C4烷基取代的氨基以及C1-C6烷氧基中的至少一个基团取代的芳基的具体实例包括苯基和萘基。

在 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 中的烷氧基优选具有约1至6个碳原子，并且其实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基和正己氧基。

在W中的亚烷基和亚链烯基优选具有2至6个碳原子。亚烷基的具体实例包括亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、亚甲二氧基和亚乙基-1,2-二氧基，而亚链烯基的具体实例包括乙烯(ethane)-1,2-二基、1-丙烯-1,3-二基和2-丁烯-1,4-二基。

胺化合物的具体实例包括正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、1-萘胺、2-萘胺、1,2-乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、N-甲基苯胺、哌啶、二苯胺、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、甲基二环己胺、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、二环己基甲胺、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-二异丙基苯胺、咪唑、苯并咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、4-甲基咪唑、联吡啶、2,2'-二吡啶胺、二-2-吡啶酮、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-双(2-吡啶基)乙烯、1,2-双(4-吡啶基)乙烯、1,2-双(4-吡啶氧基)乙烷、4,4'-二吡啶硫醚(sulfide)、4,4'-二吡啶二硫醚(disulfide)、1,2-双(4-吡啶基)乙烯、

2,2'-二吡啶甲基胺和3,3'-二吡啶甲基胺。

氢氧化季铵的实例包括氢氧化四甲铵、氢氧化四丁铵、氢氧化四己铵、氢氧化四辛铵、氢氧化苯基三甲铵、氢氧化(3-三氟甲基苯基)三甲铵和氢氧化(2-羟乙基)三甲铵(所谓的“胆碱”)。

还可以使用如 JP 11-52575 A1 中公开的具有哌啶骨架的受阻胺化合物作为猝灭剂。

就形成具有更高分辨率的图案而言,优选采用氢氧化季铵作为猝灭剂。

当采用碱性化合物作为猝灭剂时,基于树脂组分和盐(I)的总量计,本发明的抗蚀剂组合物优选包含 0.01 至 1 重量%的碱性化合物。

必要时,本发明的抗蚀剂组合物可以含有少量的各种添加剂,比如敏化剂、溶解抑制剂、其它聚合物、表面活性剂、稳定剂和染料,只要不妨碍本发明的效果即可。

本发明的抗蚀剂组合物通常是将上述成分溶解在溶剂中的抗蚀剂液体组合物形式,并且采用常规的方法如旋涂法将抗蚀剂液体组合物涂敷到基材如硅晶片上。所使用的溶剂足以溶解上述成分,具有合适的干燥速率,并且在溶剂蒸发后产生均匀且光滑的涂层。可以使用本领域中通常使用的溶剂。

溶剂的实例包括二元醇醚酯,比如乙基溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯和丙二醇一甲醚乙酸酯;无环酯,比如乳酸乙酯、乳酸丁酯、乙酸戊酯和丙酮酸乙酯等;酮,如丙酮、甲基异丁基酮、2-庚酮和环己酮;以及环酯,如 γ -丁内酯。这些溶剂可以各自单独使用,或者可以将其两种或更多种混合使用。

将涂敷在基材上然后干燥的抗蚀剂膜进行曝光以形成图案,然后进行热处理以促进解闭反应,其后用碱性显影剂显影。所使用的碱性显影剂可以是本领域中使用的各种碱性水溶液中的任何一种。通常地,经常使用氢氧化四甲铵或氢氧化(2-羟乙基)三甲铵(通常称作“胆碱”)的水溶液。

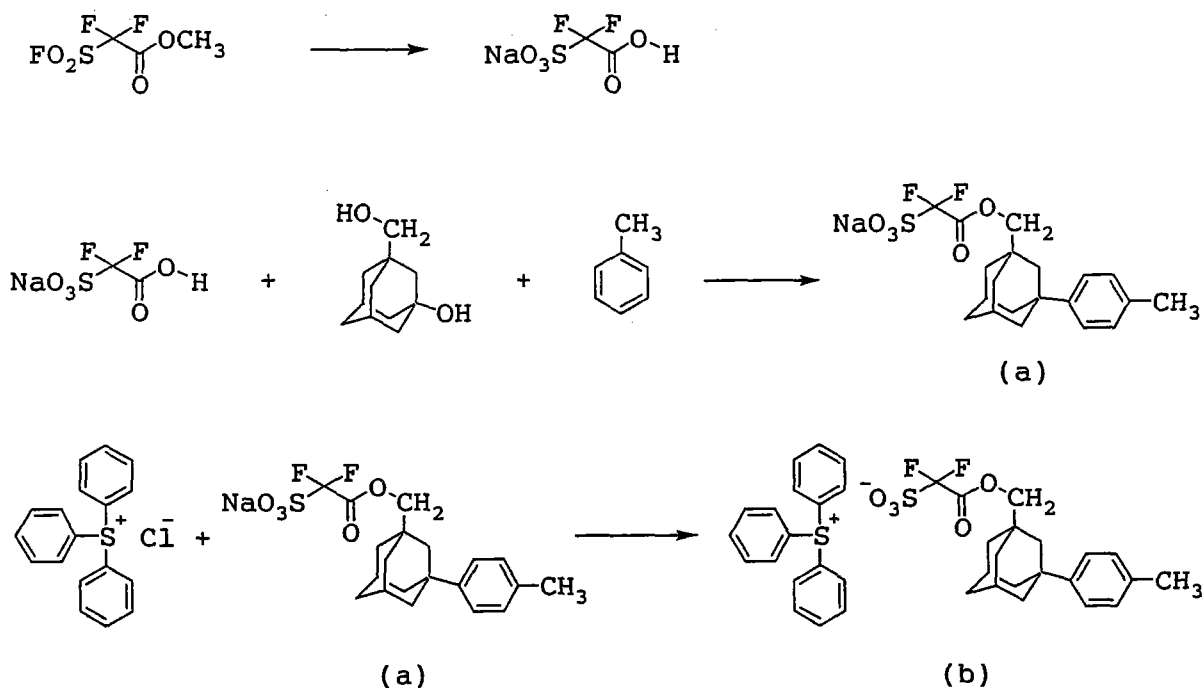
应当理解,此处公开的实施方案在所有方面都是实例而不是限制性的。意图在于,本发明的范围不是由上面的说明书而是由后附权利要求确定的,并且包括权利要求的等价含义和范围的所有变体。

将通过实施例更具体地描述本发明,但这些实施例不应理解为对本发

何物质的重均分子量都是通过凝胶渗透色谱[HLC-8120 GPC型, 柱子(总共3根柱子): 由TOSOH CORPORATION制造的TSKgel Multipore HXL-M, 溶剂: 四氢呋喃], 使用聚苯乙烯作为标准参考物质而测得的值。

所获得的盐的结构是通过 NMR (JEOL LTD.制造的 GX-270 型或 EX-270 型)和质谱(液相色谱: 1100 型, 由 AGILENT TECHNOLOGIES LTD. 制造, 质谱: LC/MSD 型或 LC/MSD TOF 型, 由 AGILENT TECHNOLOGIES LTD.制造)测定的。

盐合成实施例 1



(1)将 25000 份的 30%的氢氧化钠水溶液滴加到在冰浴中的 10000 份的二氟(氟磺酰基)乙酸甲酯与 15000 份的离子交换水的混合物中。将所得混合物在 100°C 回流 3 小时并冷却。混合物用 7754 份的浓盐酸中和。将所得混合物浓缩, 并且将所得残留物与 6000 份的乙腈混合。将所得混合物搅拌并过滤。将所得滤液浓缩, 并且获得的残留物过滤。将所得滤液浓缩, 并且将所得的残留物与 200 份的乙腈混合。所得混合物进行搅拌并过滤, 将所得固体干燥, 获得 605 份的二氟磺基乙酸钠盐(纯度: 97.6%)。

(2)将 100 份的甲苯、10.0 份的二氟磺基乙酸钠盐(纯度: 97.6%)、8.98 份的(3-羟基-1-金刚烷基)甲醇和 0.3 份的三氟甲磺酸二苯基铵进行混合。

将所得混合物加热并回流 36 小时。将混合物冷却，然后浓缩。向所得残留物中，加入 287 份的乙腈，并且将所得混合物搅拌并过滤。将所得滤液浓缩。向所得浓缩液体中，加入 141 份的叔丁基甲基醚，并且将所得混合物搅拌并过滤，以获得固体。将所得固体干燥，获得 16.7 份的白绿色(white green)固体形式的由上述式(a)表示的盐。

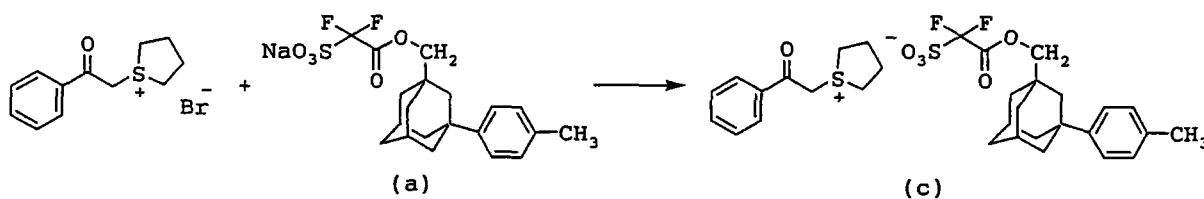
(3)将 6.0 份在上述(2)中获得的由式(a)表示的盐与 90 份氯仿混合。向所得混合物中，加入 34.72 份的氯化三苯铊水溶液(浓度：14.2%)，并且将所得混合物搅拌过夜。混合物分离，获得水层和有机层。用离子交换水将所得有机层反复洗涤，直到所得的水层为中性。向有机层中，加入 1.6 份的活性碳，并且将所得混合物混合并过滤。将所得滤液浓缩。将所得浓缩液体与 35 份的乙酸乙酯混合，并且将混合物过滤以获得固体。将所得固体干燥，获得 5.4 份的白色固体形式的由上述式(b)表示的盐，该盐被称作 B1。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 ，内标：四甲基硅烷)： δ (ppm) 1.53-1.80 (m, 12H), 2.10 (s, 2H), 2.24 (s, 3H), 3.90 (s, 2H), 7.08 (d, 2H, $J=8.10$ Hz), 7.21 (d, 2H, $J=8.37$ Hz), 7.74-7.89 (m, 15H)

MS(ESI(+))谱： M^+ 263.0($C_{18}H_{15}S^+ = 263.09$)

MS(ESI(-))谱： M^- 413.2 ($C_{20}H_{23}F_2O_5S^{2-} = 413.12$)

盐合成实施例 2



将 2.2 份的溴化 1-(2-氧代-2-苯基乙基)四氢噻吩鎓加入到 3.0 份的由式(a)表示的盐、9 份氯仿和 8 份离子交换水的混合物中。将所得混合物在室温搅拌过夜。将 6 份氯仿加入到反应混合物中，并且用离子交换水反复洗涤，直到所得水层为中性。向所得有机层中加入 0.5 份活性炭，然后搅拌。将混合物过滤，并且将所得滤液浓缩。向所得残留物中，加入 18 份的叔

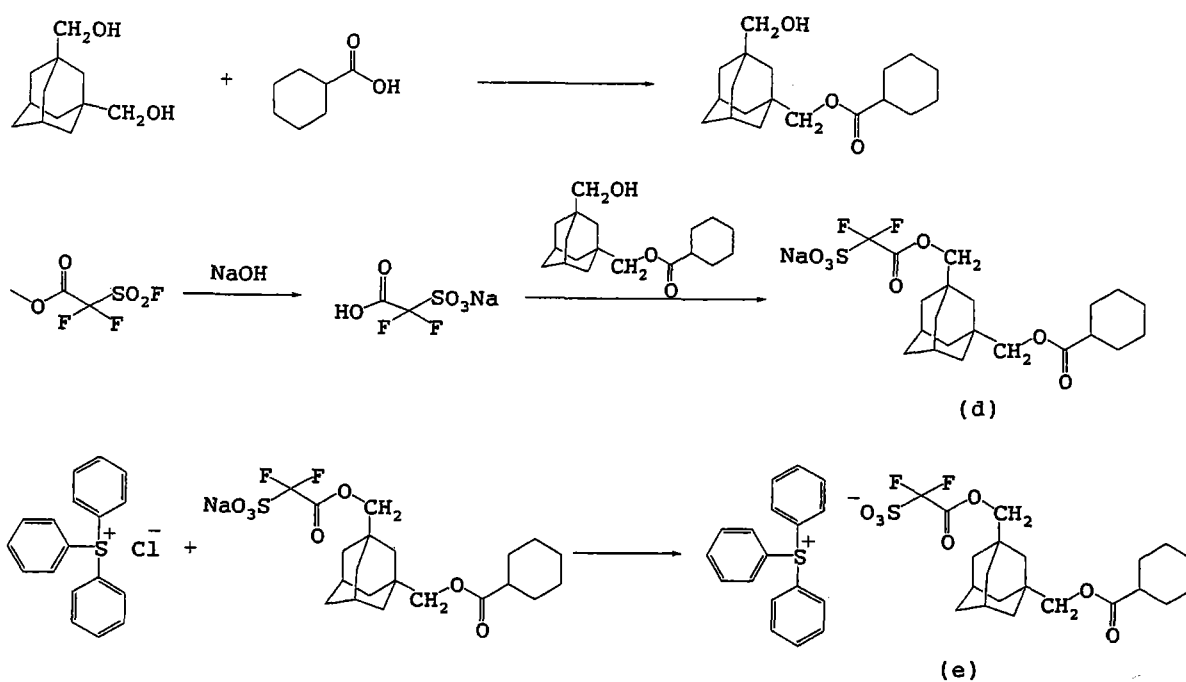
丁基甲基醚，并且将所得混合物搅拌，使其静置。通过滗析将上清液从混合物中除去，以获得残留物。向该残留物中，加入 18 份正庚烷，并且将所得混合物搅拌并使其静置。通过滗析将上清液从混合物中除去，获得 2.5 份橙色油形式的由上述式(c)表示的盐，该盐被称作 B2。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 , 内标: 四甲基硅烷): $\delta(\text{ppm})$ 1.54-1.80 (m, 12H), 2.10-2.28 (m, 9H), 3.47-3.61 (m, 4H), 3.98 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 7.08 (d, 2H, $J=8.10$ Hz), 7.21(d, 2H, $J=8.37$ Hz), 7.62 (t, 2H, $J=7.3$ Hz), 7.76 (t, 1H, $J=7.3$ Hz), 8.00 (dd, 2H, $J=1.4$ Hz, 7.3 Hz)

MS(ESI(+))谱: M^+ 207.1($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OS}^+ = 207.08$)

MS(ESI(-))谱: M^- 413.1 ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 413.12$)

盐合成实施例 3



(1)使用吸液管将两滴硫酸加入到 1.9 份环己烷羧酸、5.8 份 1,3-金刚烷二甲醇和 116 份甲苯的混合物中。将所得混合物加热并回流 8 小时。将反应混合物与 100 份的 1N 氢氧化钠水溶液混合，然后将所得混合物用离子交换水反复洗涤，直到所得水层为中性。将所得有机层与 50 份 1N 氢氧化钠水溶液混合，然后将所得混合物用离子交换水反复洗涤，直到所得水

层为中性。将所得有机层浓缩。将所得浓缩液体用柱色谱纯化，以获得 3.7 份的环己烷羧酸-[3-(羟甲基)-1-金刚烷基]甲酯。

(2) 将 230 份的 30%的氢氧化钠水溶液滴加到在冰浴中的 100 份的二氟(氟磺酰基)乙酸甲酯与 250 份的离子交换水的混合物中。将所得混合物在 100°C 回流 2.5 小时。冷却之后，将反应混合物用 88 份的浓盐酸中和。将所得溶液浓缩，获得 158.4 份的二氟磺基乙酸钠盐(其中含无机盐，纯度：65.1%)。

(3)将 2.3 份对甲苯磺酸加入到 63 份二氯乙烷、3.6 份二氟磺基乙酸钠盐(纯度：65.1%)和 3.7 份环己烷羧酸-[3-(羟甲基)-1-金刚烷基]甲酯的混合物中，并且将所得混合物加热并回流 6 小时。将反应混合物浓缩，以除去二氯乙烷，并且将 100 份的乙腈加入到所得残留物中。将所得混合物搅拌并过滤。将所得滤液浓缩，以获得 4.9 份的由上述式(d)表示的盐。

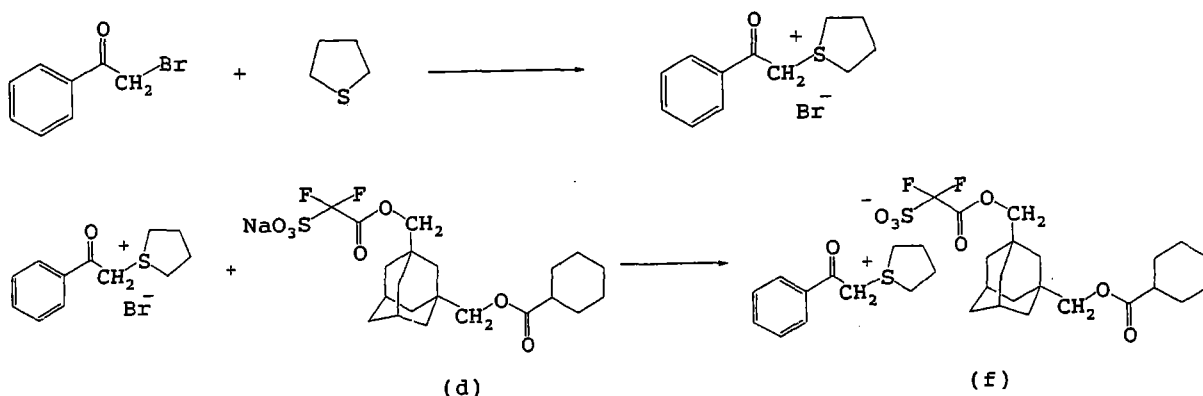
(4)将 4.9 份在上述(3)中获得的由上述式(d)表示的盐溶解在 49 份乙腈中。向所得溶液中，加入通过混合 3.0 份的氯化三苯铊和 30 份离子交换水获得的溶液。将所得混合物搅拌 15 小时。混合物浓缩，并且将残留物用 50 份氯仿萃取两次。将所得有机层混合，用离子交换水洗涤，直到所得水层为中性。将所得有机层浓缩。将所得残留物与 50 份叔丁基甲基醚混合。将所得混合物搅拌，然后进行滗倾，获得 3.2 份浅黄色油形式的由上述式(e)表示的盐，该盐被称作 B3。

¹H-NMR(二甲亚砜-d₆, 内标: 四甲基硅烷): δ (ppm) 1.21-1.67 (m, 20H), 1.81-1.85 (m, 2H), 2.02 (br, 2H), 2.27-2.37 (m, 1H), 3.64 (s, 2H), 3.86 (s, 2H), 7.75-7.90 (m, 15H)

MS(ESI(+))谱: M^+ 263.0 ($C_{18}H_{15}S^+$ = 263.09)

MS(ESI(-))谱: M^- 463.2 ($C_{21}H_{29}F_2O_7S^-$ = 463.16)

盐合成实施例 4



(1)将 150 份的 2-溴苯乙酮溶解在 375 份丙酮中，并且将 66.5 份四氢噻吩滴加到所得溶液中。将所得混合物在室温搅拌 24 小时，并且将白色沉淀物过滤、洗涤，并且干燥，获得 207.9 份白色晶体形式的溴化 1-(2-氧代-2-苯基乙基)四氢噻吩鎓。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 ，内标：四甲基硅烷)： $\delta(\text{ppm})$ 2.13-2.36 (m, 4H), 3.50-3.67 (m, 4H), 5.41 (s, 2H), 7.63 (t, 2H), 7.78 (t, 1H), 8.02 (d, 2H)

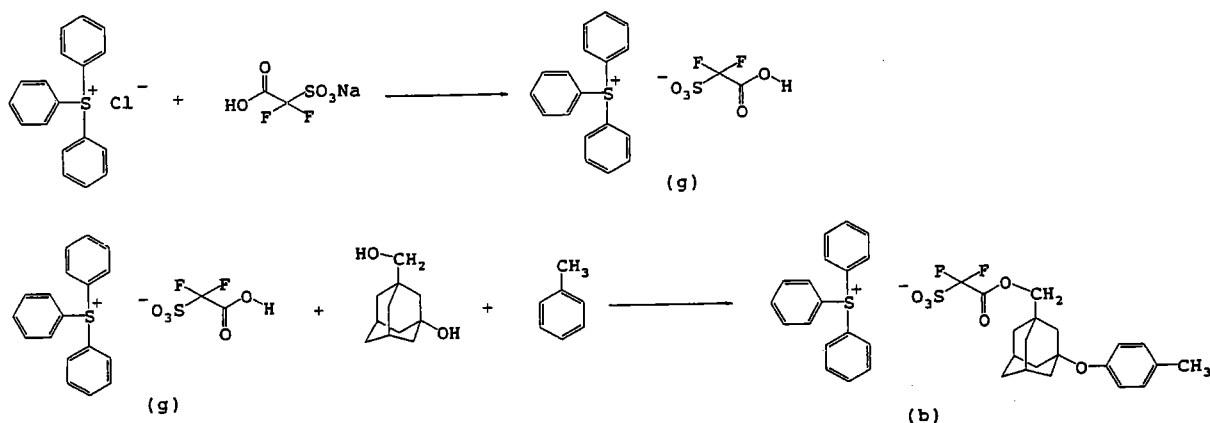
(2)将 3.6 份的由式(d)表示的盐溶解在 18 份的乙腈中，其中所述由式(d)表示的盐是以在上述盐合成实施例 3(3)中描述的类似方法合成的。向所得溶液中，加入通过混合 2.1 份的由在上述(1)中获得的溴化 1-(2-氧代-2-苯基乙基)四氢噻吩鎓和 11 份的离子交换水所得的溶液。将所得混合物搅拌 15 小时并浓缩。所得残留物用 50 份氯仿萃取两次。将所得有机层混合，并且用离子交换水反复洗涤，直到所得有机层为中性。将所得有机层浓缩，并且将浓缩液体与 50 份的叔丁基甲基醚混合。将所得混合物搅拌并过滤以获得固体，并且将所得固体在减压条件下干燥，获得 4.0 份白色固体形式的由上述式(f)表示的盐，该盐被称作 B4。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 ，内标：四甲基硅烷)： $\delta(\text{ppm})$ 1.22-1.67 (m, 20H), 1.81-1.85 (m, 2H), 2.02 (br, 2H), 2.16-2.37(m, 5H), 3.46-3.62 (m, 4H), 3.64 (s, 2H), 5.31(s, 2H), 7.63 (t, 2H), 7.78 (t, 1H), 8.01 (d, 2H)

MS(ESI(+))谱)： M^+ 207.2 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OS}^+ = 207.08$)

MS(ESI(-))谱)： M^- 463.2 ($\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{F}_2\text{O}_7\text{S}^- = 463.16$)

盐合成实施例 5



(1)将 300.0 份的 18%的二氟磺基乙酸钠盐水溶液加入到 573.7 份的 14.2%的氯化三苯砷水溶液中, 并且将所得混合物在 25°C 搅拌约 20 小时。将白色沉淀物过滤, 用 100 份离子交换水洗涤并干燥, 获得 88.4 份由上述式(g)表示的盐。

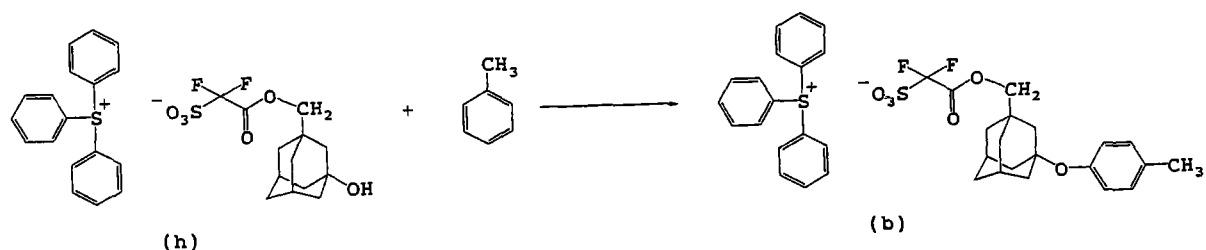
$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砷- d_6 , 内标: 四甲基硅烷): $\delta(\text{ppm})$ 7.77-7.88 (m, 15H), 13.90 (br, 1H)

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

MS(ESI(-))谱: M^- 175.0 ($\text{C}_2\text{HF}_2\text{O}_5\text{S}^- = 174.95$)

(2) 将 5.0 份式(g)表示的盐、2.1 份(3-羟基-1-金刚烷基)甲醇、50 份甲苯和 0.3 份浓硫酸混合。将所得混合物加热并回流 22 小时。将所得混合物冷却, 然后浓缩。向所得残留物中, 加入 90 份氯仿, 并且将所得溶液用离子交换水反复洗涤, 直到所得水层为中性。将所得有机层浓缩, 并且将所得残留物与 49 份乙酸乙酯混合。将所得混合物干燥并且过滤, 以获得固体。将所得固体干燥, 以获得 5.4 份由上述式(b)表示的盐。所得盐的 $^1\text{H-NMR}$ 谱与在上述盐合成实施例 1 中获得的盐的 $^1\text{H-NMR}$ 谱相同。

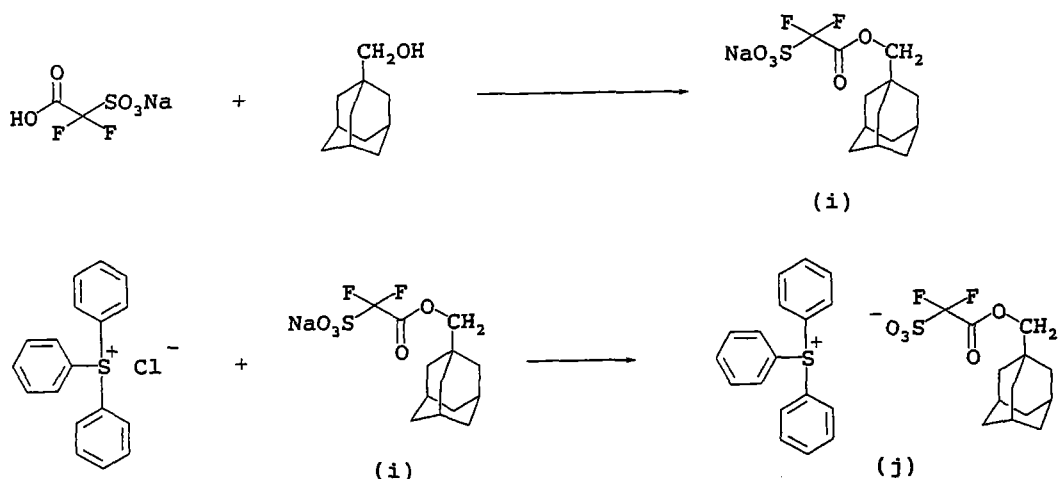
盐合成实施例 6



(1)将 50 份的由上述式(h)表示的盐、250 份甲苯和 2.4 份浓硫酸混合,其中所述由上述式(h)表示的盐是以在 JP 2006-257078 A1 中描述的方法类似的方式合成的。将所得混合物加热并且回流 7 小时。将所得混合物冷却,然后浓缩。向所得残留物中,加入 326 份氯仿,并且将所得溶液用离子交换水反复洗涤,直到所得水层为中性。将所得有机层与 4.5 份活性炭混合。将所得混合物搅拌并过滤。将所得滤液浓缩,并且将所得残留物与 260 份乙酸乙酯混合。将所得混合物搅拌并过滤以获得固体。将所得固体干燥,以获得 39.3 份的由上述式(b)表示的盐。

所得盐的 $^1\text{H-NMR}$ 谱与在上述盐合成实施例 1 中获得的盐的 $^1\text{H-NMR}$ 谱相同。

比较盐合成实施例 1



(1)向 39.4 份的二氟磺基乙酸钠盐(纯度: 63.5%)、21.0 份 1-金刚烷甲醇和 200 份的二氯乙烷的混合物中,加入 24.0 份对甲苯磺酸,并且将所得

混合物加热并且回流 7 小时。将混合物浓缩，以除去二氯乙烷，并且向所得残留物中加入 250 份叔丁基甲基醚。将所得混合物搅拌并且过滤，获得固体。向该固体中，加入 250 份乙腈，并且将所得混合物搅拌并且过滤。将所得滤液浓缩，获得 32.8 份的由上述式(i)表示的盐。

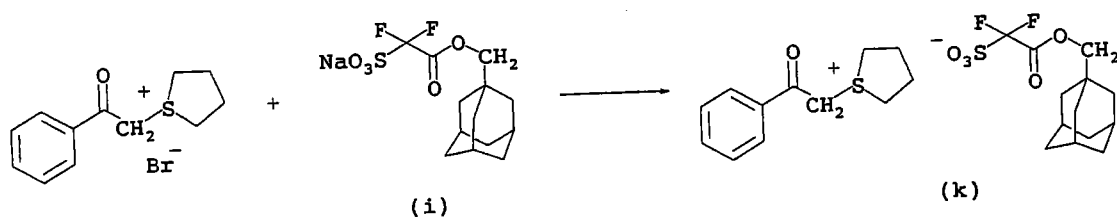
(2)将 32.8 份在上述(1)中获得的盐溶解在 100 份的离子交换水中。向所得溶液中，加入 28.3 份氯化三苯铊和 140 份甲醇的混合物，搅拌 15 小时。将所得混合物浓缩。将所得浓缩液体用 200 份氯仿萃取两次。将所得有机层混合，并且用离子交换水反复洗涤直到所得水层为中性。将所得有机层浓缩。向该浓缩液体中，加入 300 份叔丁基甲基醚，并搅拌。将所得混合物过滤，并且将所得固体干燥，获得 39.7 份白色固体形式的由上述式(j)表示的盐，该盐被称作 C1。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 ，内标：四甲基硅烷): $\delta(\text{ppm})$ 1.52 (d, 6H), 1.63 (dd, 6H), 1.93 (s, 3H), 3.81 (s, 2H), 7.76-7.90(m, 15H)

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

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

比较盐合成实施例 2



(1)将 99.5 份的由上述式(i)表示的盐溶解在 298 份乙腈中。向所得溶液中，加入 79.4 份的溴化 1-(2-氧代-2-苯基乙基)四氢噻吩鎓和 159 份离子交换水，并且将所得混合物搅拌 15 小时。将混合物浓缩并且将残留物用 500 份氯仿萃取两次。将所得有机层混合，并且用离子交换水反复洗涤，直到所得的水层为中性。将获得的有机层浓缩，并且将所得的残留物与 250 份

叔丁基甲基醚混合。将所得混合物搅拌并过滤，以获得白色固体形式的由上述式(k)表示的盐，该盐被称作 C3。

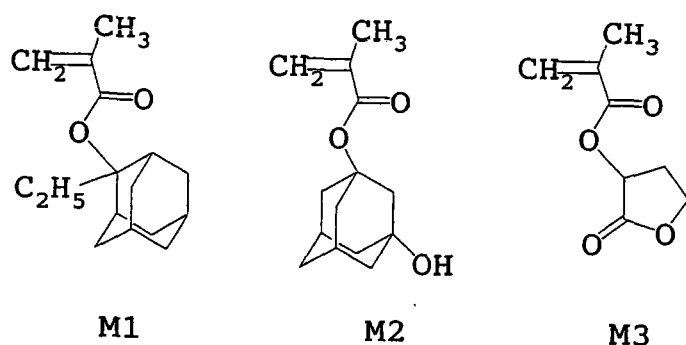
$^1\text{H-NMR}$ (二甲亚砜- d_6 , 内标: 四甲基硅烷): $\delta(\text{ppm})$ 1.50 (d, 6H), 1.62 (dd, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.13-2.32 (m, 4H), 3.45-3.63(m, 4H), 3.80 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 7.62 (t, 2H), 7.76 (t, 1H). 8.00 (d, 2H)

MS(ESI(+))谱: M^+ 207.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OS}^+ = 207.08$)

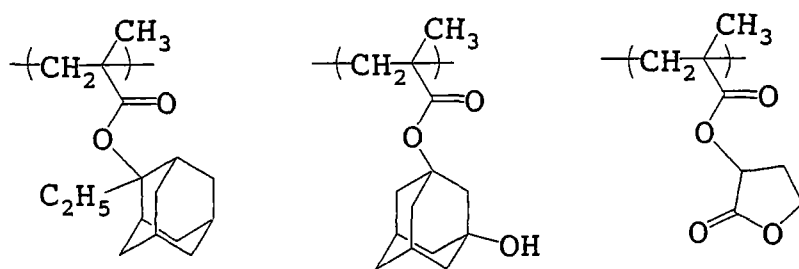
MS(ESI(-))谱: M^- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

树脂合成实施例 1

在此树脂合成实施例中使用的单体为如下的单体 M1、M2 和 M3。

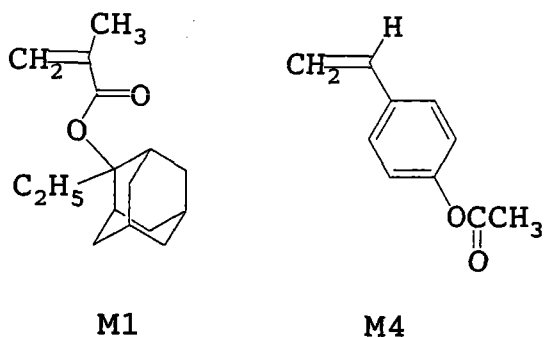


将单体 M1、单体 M2 和单体 M3 溶解在相当于所使用的全部单体量 2 倍量的甲基异丁基酮中(单体摩尔比; 单体 M1: 单体 M2: 单体 M3=5:2.5:2.5)。向该溶液中, 加入 2,2'-偶氮二异丁腈作为引发剂, 其比率基于所有单体的摩尔量为 2 摩尔%, 并且将所得混合物在 80°C 加热约 8 小时。将反应溶液倾倒入大量的庚烷中以引起沉淀。将沉淀物分离, 并用大量的庚烷洗涤两次以进行纯化。结果, 得到重均分子量为约 9,200 的共聚物。该共聚物具有如下的结构单元。它被称作树脂 R1。

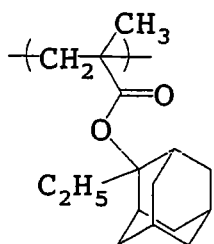


树脂合成实施例 2

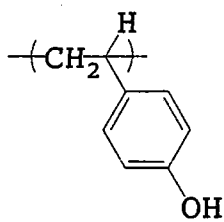
在此树脂合成实施例中使用的单体是下列单体 M1 和 M4。



将 96.9 份的单体 M1、147.6 份的单体 M4 和 331 份的甲基异丁基酮混合，并且将所得混合物加热至 80°C。向所得混合物中，逐滴加入通过将 13.5 的二甲基-2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯)与 36.0 份甲基异丁基酮混合而获得的溶液，历时 10 分钟。将所得混合物在 80°C 加热 15 小时。将反应溶液倾倒入 5000 份甲醇和 625 份水的混合溶液中，并且通过过滤获得沉淀物。将该沉淀物与 489 份甲醇混合，并且向其中加入 25.4 份 4-二甲基氨基吡啶。将所得混合物在 62°C 加热 15 小时。将 37.5 份冰醋酸加入该混合物中，搅拌 30 分钟。将所得混合物倾倒入大量水中，以引起沉淀。该沉淀物通过过滤分离，用水洗涤并在减压条件下干燥。结果，获得重均分子量为约 8,200 并且 Mw(重均分子量) / Mn (数均分子量) 为 1.68 的共聚物。这种共聚物具有式(l)和(m)表示的下列结构单元。据 ¹³C-NMR 分析测定，式(l)表示的结构单元的含量为 30%，而式(m)表示的结构单元的含量为 70%。这被称作树脂 R2。



(1)



(m)

树脂合成实施例 3

除了将 64.6 份单体 M1 代替 96.9 份单体 M1 以及将 68.7 份单体 M4 代替 147.6 份的单体 M4 之外, 根据与在树脂合成实施例 2 中所述的相同方式, 获得具有上述式(1)和(m)表示的结构单元的共聚物。所获得的共聚物的重均分子量为约 8,600 以及 M_w (重均分子量) / M_n (数均分子量) 为 1.65。据 ^{13}C -NMR 分析测定, 由上述式(1)表示的结构单元的含量为 20%, 而由上述式(m)表示的结构单元的含量为 80%。这被称作树脂 R3。

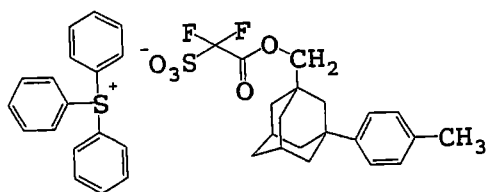
实施例1和比较例1

<树脂>

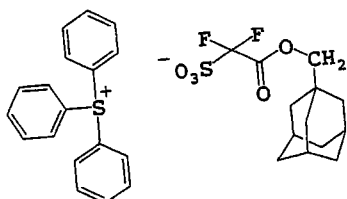
树脂R1

<酸生成剂>

酸生成剂B1:



酸生成剂C1:



<猝灭剂>

猝灭剂Q1: 2,6-二异丙基苯胺

<溶剂>

溶剂Y1: 丙二醇一甲醚乙酸酯	51.5份
2-庚酮	35.0份
γ -丁内酯	3.5份

将下列组分混合形成溶液，并且将该溶液通过孔径为0.2 μ m的氟树脂过滤器进一步过滤，以制备出抗蚀剂液体。

树脂(种类和量描述于表1中)

酸生成剂(种类和量描述于表1中)

猝灭剂(种类和量描述于表1中)

溶剂(种类和量描述于表1中)

表1

实施例号	树脂 (种类/量(份))	酸生成剂 (种类/量(份))	猝灭剂 (种类/量(份))	溶剂
实施例1	R1/10	B1/0.30	Q1/0.0325	Y1
比较例1	R1/10	C1/0.26	Q1/0.0325	Y1

将每个硅晶片用“ARC-29A-8”、一种获自Nissan Chemical Industries, Ltd.的有机抗反射涂层组合物涂布，然后在205°C和60秒的条件下烘焙，形成780Å厚的有机抗反射涂层。将如上制备的每种抗蚀剂液体旋涂在抗反射涂层上，使得到的膜在干燥后的厚度为0.25 μ m。在涂敷每一种抗蚀剂液体之后，将如此涂有相应抗蚀剂液体的硅晶片各自都在直接电热板上于125°C的温度预烘焙60秒。使用ArF受激准分子分档器(由Nikon Corporation制造的“NSR ArF”，NA=0.55, 2/3环形)，在曝光量逐步变化的同时，对每个其上如此形成有相应抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

曝光后，将每个晶片在电热板上于125°C的温度进行曝光后烘焙60秒，然后用2.38重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影(paddle development)60秒。

用扫描电子显微镜观察在显影之后的有机抗反射涂层基材上显影的每个暗场图案，其结果示于表2中。此处使用的术语“暗场图案”是指穿过标线进行曝光和显影而获得的图案，所述的标线包含由铬层(遮光层)形成的外部框架和形成在铬层(遮光层)中并且延伸到所述外部框架的内部的线性玻璃表面(透光部分)。因此，暗场图案是这样一种图案，在曝光和显影后，留下的是围绕线和空间图案的抗蚀剂层。

分辨率：它表示为空间图案的最小尺寸，其在有效灵敏度的曝光量下得到由线图案分开的空间图案。该值越小，分辨率越高。此处，有效灵敏度(ES)表示为在通过 $0.13\mu\text{m}$ 的线和空间图案掩模曝光并且显影后，线图案(遮光层)和空间图案(透光部分)变为 1:1 时的曝光量。

表 2

实施例号	分辨率(μm)
实施例 1	0.12
比较例 1	0.13

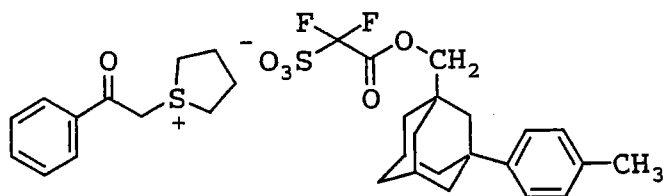
实施例 2 至 3 以及比较例 2 至 3

<树脂>

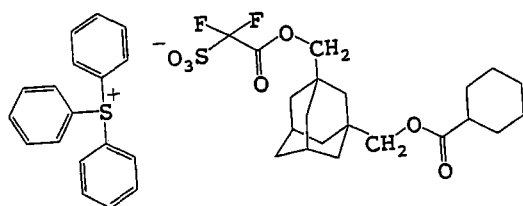
树脂R1

<酸生成剂>

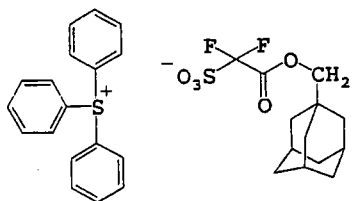
酸生成剂B2:



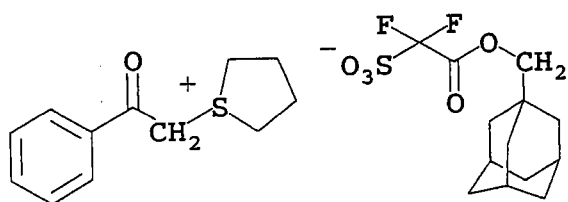
酸生成剂B3:



酸生成剂C1:



酸生成剂C3:



<猝灭剂>

猝灭剂Q1: 2,6-二异丙基苯胺

<溶剂>

溶剂Y1: 丙二醇一甲醚乙酸酯 51.5份

2-庚酮 35.0份

γ -丁内酯 3.5份

将下列组分混合形成溶液，并且将该溶液通过孔径为0.2 μ m的氟树脂过滤器进一步过滤，以制备出抗蚀剂液体。

树脂(种类和量描述于表3中)

酸生成剂(种类和量描述于表3中)

猝灭剂(种类和量描述于表3中)

溶剂(种类和量描述于表3中)

表3

实施例号	树脂 (种类/量 (份))	酸生成剂 (种类/量 (份))	猝灭剂 (种类/量 (份))	溶剂	PB(°C)	PEB(°C)
实施例2	R1/10	B2/0.46	Q1/0.007	Y1	100	110
比较例2	R1/10	C3/0.39	Q1/0.007	Y1	100	115
实施例3	R1/10	B3/0.32	Q1/0.0325	Y1	120	120
比较例3	R1/10	C1/0.26	Q1/0.0325	Y1	120	120

将每个硅晶片用“ARC-29A-8”、一种获自Nissan Chemical Industries, Ltd.的有机抗反射涂层组合物涂布,然后在205°C和60秒的条件下烘焙,形成780Å厚的有机抗反射涂层。将如上制备的每种抗蚀剂液体旋涂在抗反射涂层上,使得到的膜在干燥后的厚度变为0.15μm。在涂敷每一种抗蚀剂液体之后,将如此涂有相应抗蚀剂液体的硅晶片各自都在邻近电热板上于表3中的“PB”栏中所显示的温度预烘焙60秒。使用ArF受激准分子分档器(由CANON INC.制造的“FPA-5000AS3”, NA=0.75, 2/3环形),在曝光量逐步变化的同时,对每个其上如此形成有相应抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

曝光后,将每个晶片在电热板上于表3中的“PEB”栏中所显示的温度进行曝光后烘焙60秒,然后用2.38重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影15秒。

用扫描电子显微镜观察在显影之后的有机抗反射涂层基材上显影的每个线和空间的图案,其结果示于表4中。

有效灵敏度(ES):它表示为在100nm的线和空间图案的线宽正好变为100nm时的曝光量。

分辨率:它表示为空间图案的最小尺寸,其在有效灵敏度的曝光量下得到由线图案分开的空间图案。该值越小,分辨率越高。

表 4

实施例号	分辨率(μm)
实施例 2	0.090
比较例 2	0.095
实施例 3	0.090
比较例 3	0.105

实施例 4 和比较例 4

实施例 1 和比较例 1

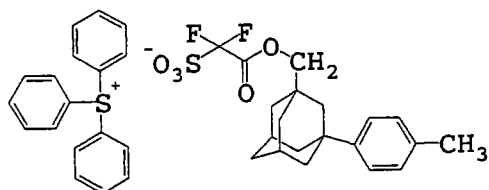
<树脂>

树脂 R2

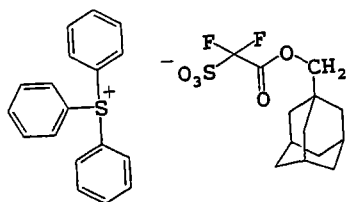
树脂 R3

<酸生成剂>

酸生成剂 B1:



酸生成剂 C1:



<猝灭剂>

猝灭剂 Q1: 2,6-二异丙基苯胺

<溶剂>

溶剂 Y2: 丙二醇一甲醚乙酸酯

74.1份

将下列组分混合形成溶液，并且将该溶液通过孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的氟树脂

过滤器进一步过滤，以制备出抗蚀剂液体。

树脂(种类和量描述于表5中)

酸生成剂(种类和量描述于表5中)

猝灭剂(种类和量描述于表5中)

溶剂(种类和量描述于表5中)

表5

实施例号	树脂 (种类/量(份))	酸生成剂 (种类/量(份))	猝灭剂 (种类/量(份))	溶剂
实施例4	R2/6 R3/4	B1/0.33	Q1/0.0222	Y2
比较例4	R2/6 R3/4	C1/0.33	Q1/0.0222	Y2

将每个硅晶片用“DUV-42P”、一种获自Nissan Chemical Industries, Ltd.的有机抗反射涂层组合物涂布，然后在205°C和60秒的条件下烘焙，形成600Å厚的有机抗反射涂层。将如上制备的每种抗蚀剂液体旋涂在抗反射涂层上，使得到的膜在干燥后的厚度为0.42μm。在涂敷每一种抗蚀剂液体之后，将如此涂有相应抗蚀剂液体的硅晶片各自都在直接电热板上于110°C的温度预烘焙60秒。使用ArF受激准分子分档器(由Nikon Corporation制造的“NSR-2205EX12B”，NA=0.55, 2/3环形)，在曝光量逐步变化的同时，对每个其上如此形成有相应抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

曝光后，将每个晶片在电热板上于110°C的温度进行曝光后烘焙60秒，然后用2.38重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影60秒。

用扫描电子显微镜观察在显影之后的有机抗反射涂层基材上显影的每个暗场图案，其结果示于表6中。此处使用的术语“暗场图案”是指穿过标线进行曝光和显影而获得的图案，所述的标线包含由铬层(遮光层)形成的外部框架和形成在铬层(遮光层)中并且延伸到所述外部框架的内部的线性玻璃表面(透光部分)。因此，暗场图案是这样一种图案，在曝光和显影后，留下的是围绕线和空间图案的抗蚀剂层。

分辨率：它表示为空间图案的最小尺寸，其在有效灵敏度的曝光量下

得到由线图案分开的空间图案。该值越小，分辨率越高。此处，有效灵敏度(ES)表示为在通过 $0.20\mu\text{m}$ 的线和空间图案掩模曝光并且显影后，线图案(遮光层)和空间图案(透光部分)变为 1:1 时的曝光量。

表 6

实施例号	分辨率(μm)
实施例 4	0.15
比较例 4	0.16

式(I)表示的盐适合用于酸生成剂，而该酸生成剂能够提供产生具有更高分辨率的图案的化学放大型正性抗蚀剂组合物，并且本发明的抗蚀剂组合物特别适合于 ArF 受激准分子激光光刻法、KrF 受激准分子激光光刻法和 ArF 浸渍光刻法。