



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I522739 B

(45)公告日：中華民國 105(2016)年 02 月 21 日

(21)申請案號：101105962

(22)申請日：中華民國 101(2012)年 02 月 23 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)

C08F220/22 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/25 日本

2011-039459

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

(JP)

日本

(72)發明人：市川幸司 ICHIKAWA, KOJI (JP) ; 山口訓史 YAMAGUCHI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201035119A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 92 頁

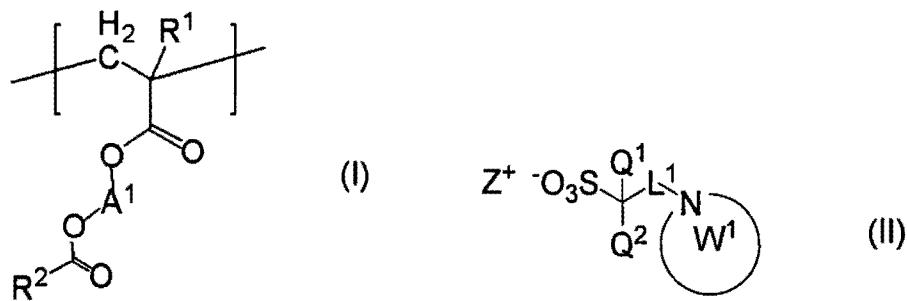
(54)名稱

阻劑組成物及阻劑圖案之製造方法

RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN

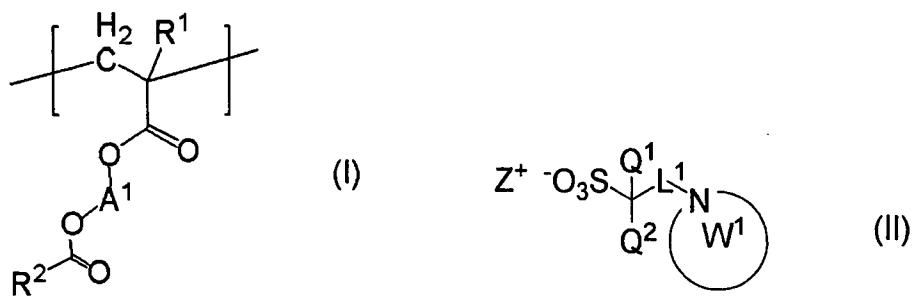
(57)摘要

本發明提供一種阻劑組成物，包括：(A1)具有式(I)之結構單元之樹脂，(A2)不溶或難溶於鹼性水溶液，但是經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液之樹脂及(B)由式(II)所示之酸產生劑。



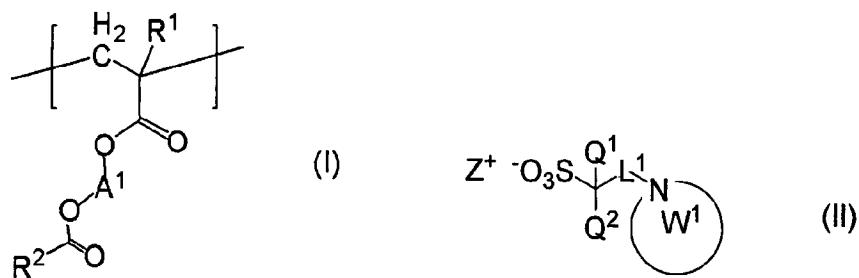
其中 R^1 代表氫原子或甲基； A^1 代表 C_1 至 C_6 烷二基； R^2 代表具有氟原子之 C_1 至 C_{10} 煙基； Q^1 及 Q^2 獨立代表氟原子或 C_1 至 C_6 全氟烷基； L^1 代表 $*-\text{CO-O-L}^{\text{a}}-$ 或 $*-\text{CH}_2-\text{O-L}^{\text{b}}-$ ，* 代表與 $-\text{CQ}^1\text{Q}^2$ 之鍵結， L^{a} 及 L^{b} 獨立代表 C_1 至 C_{15} 之二價飽和煙基，且該飽和煙基中所含之一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 可經 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換；環 W^1 代表 C_2 至 C_{36} 雜環； Z^+ 代表有機陽離子。

A resist composition of the invention includes: (A1) a resin having a structural unit represented by the formula (I), (A2) a resin being insoluble or poorly soluble in alkali aqueous solution, but becoming soluble in an alkali aqueous solution by the action of an acid and (B) an acid generator represented by the formula (II).



wherein R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group; A¹ represents a C₁ to C₆ alkanediyl group; R² represents a C₁ to C₁₀ hydrocarbon group having a fluorine atom. wherein Q¹ and Q² independently represent a fluorine atom or a C₁ to C₆ perfluoroalkyl group; L¹ represents *-CO-O-L^a- or *-CH₂-O-L^b-, * represents a bond to -CQ¹Q², L^a and L^b independently represent a C₁ to C₁₅ divalent saturated hydrocarbon group, and one or more -CH₂- contained in the divalent hydrocarbon group may be replaced by -O- or -CO-; ring W¹ represents a C₂ to C₃₆ heterocyclic ring; Z⁺ represents an organic cation.

特徵化學式：



公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101105962

G03F7/64 (2006.01)

※申請日：(01.2.23)

C08F220/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

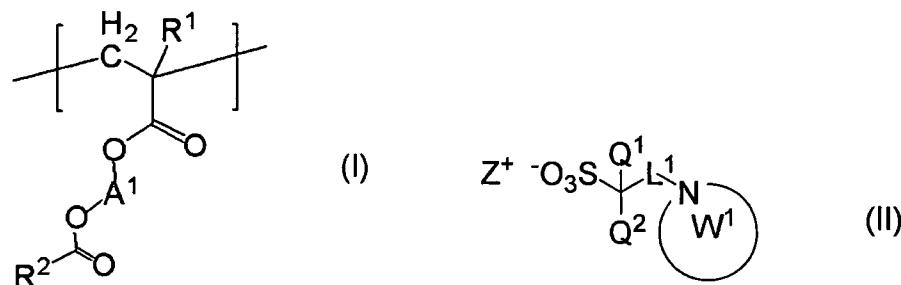
C07C381/12 (2006.01)
H01L27/027 (2006.01)

阻劑組成物及阻劑圖案之製造方法

RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST
PATTERN

二、中文發明摘要：

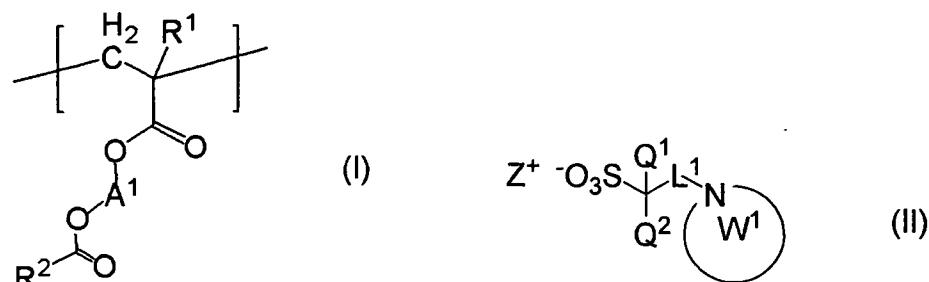
本發明提供一種阻劑組成物，包括：(A1)具有式(I)之結構單元之樹脂，(A2)不溶或難溶於鹼性水溶液，但是經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液之樹脂及(B)由式(II)所示之酸產生劑。



其中 R¹ 代表氫原子或甲基；A¹ 代表 C₁ 至 C₆ 烷二基；R² 代表具有氟原子之 C₁ 至 C₁₀ 煙基；Q¹ 及 Q² 獨立代表氟原子或 C₁ 至 C₆ 全氟烷基；L¹ 代表 *-CO-O-L^a- 或 *-CH₂-O-L^b-，* 代表與-CQ¹Q² 之鍵結，L^a 及 L^b 獨立代表 C₁ 至 C₁₅ 之二價飽和煙基，且該飽和煙基中所含之一個或多個-CH₂- 可經-0- 或-CO- 置換；環 W¹ 代表 C₂ 至 C₃₆ 雜環；Z⁺ 代表有機陽離子。

三、英文發明摘要：

A resist composition of the invention includes: (A1) a resin having a structural unit represented by the formula (I), (A2) a resin being insoluble or poorly soluble in alkali aqueous solution, but becoming soluble in an alkali aqueous solution by the action of an acid and (B) an acid generator represented by the formula (II).

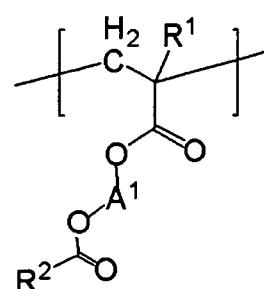


wherein R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group; A¹ represents a C₁ to C₆ alkanediyl group; R² represents a C₁ to C₁₀ hydrocarbon group having a fluorine atom. wherein Q¹ and Q² independently represent a fluorine atom or a C₁ to C₆ perfluoroalkyl group; L¹ represents *-CO-0-L^a- or *-CH₂-0-L^b-,* represents a bond to -CQ¹Q², L^a and L^b independently represent a C₁ to C₁₅ divalent saturated hydrocarbon group, and one or more -CH₂- contained in the divalent hydrocarbon group may be replaced by -0- or -CO-; ring W¹ represents a C₂ to C₃₆ heterocyclic ring; Z⁺ represents an organic cation.

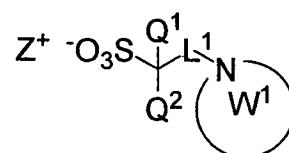
四、指定代表圖：

- (一)本案指定代表圖為：本案無圖式。
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)



(II)

六、發明說明：

相關申請案之交互參照

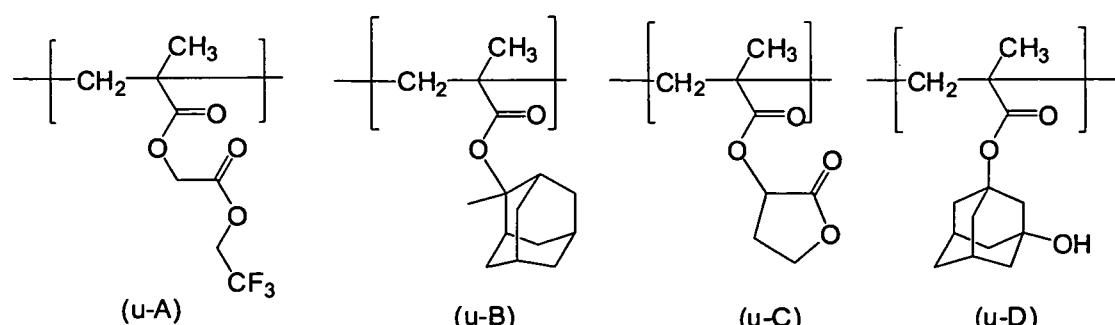
本申請案主張於 2011 年 2 月 25 日在日本提出申請之日本申請案第 2011-39459 號的優先權。日本申請案第 2011-39459 號之所有揭示內容已納入本文作為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種阻劑組成物及一種阻劑圖案之製造方法。

【先前技術】

專利文件 JP-2010-197413A 描述一種含樹脂之阻劑組成物，其包含有：將式(u-A)所示化合物、式(u-B)所示化合物以及將式(u-B)所示化合物、式(u-C)所示化合物及式(u-D)所示化合物加以聚合之聚合物；作為酸產生劑以及溶劑。



然而，使用該習知之阻劑組成物來製造阻劑圖案時，其聚焦寬容度(Focus margin, DOF)可能無法經常令人滿意，且由該阻劑組成物所製造之阻劑圖案的缺陷數目可能顯著增加。

【發明內容】

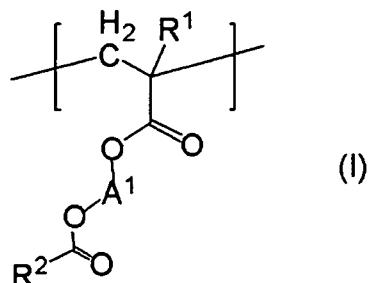
本發明提供一種阻劑組成物，包含以下<1>至<7>：

<1>一種阻劑組成物，其中具有：

(A1)由式(I)所示之結構單元所形成之樹脂，

(A2)不溶或難溶於鹼性水溶液，但是經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液之樹脂，以及

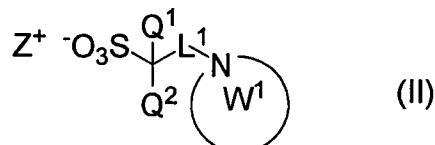
(B)由式(II)所示之酸產生劑



其中 R^1 代表氫原子或甲基；

A^1 代表 C_1 至 C_6 烷二基 (alkanediyl group)；

R^2 代表具有氟原子之 C_1 至 C_{10} 煙基。



其中 Q^1 及 Q^2 獨立代表氟原子或 C_1 至 C_6 全氟烷基；

L^1 代表 $*-CO-O-L^a-$ 或 $*-CH_2-O-L^b-$ ， $*$ 代表與 $-CQ^1Q^2$ 之鍵結， L^a 及 L^b 獨立代表 C_1 至 C_{15} 之二價飽和煙基，且該飽和煙基中所含之一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換；

環 W^1 代表 C_2 至 C_{36} 雜環；

Z^+ 代表有機陽離子。

<2>如上述<1>之阻劑組成物，式(I)中之 R^2 為 C_1 至 C_6 氟化烷基。

<3>如上述<1>或<2>之阻劑組成物，式(I)中之 A^1 為 C_2 至 C_4 烷二基。

<4>如上述<1>或<2>之阻劑組成物，式(I)中之A¹為伸乙基。

<5>如上述<1>至<4>中任一項之阻劑組成物，其中，式(II)中之L₁代表單鍵或*-CO-O-L^a；L^a代表C₁至C₁₅二價飽和烴基，*代表與-CQ¹Q²-之鍵結。

<6>如上述<1>至<5>中任一阻劑組成物，進一步包含溶劑。

<7>一種阻劑圖案之製造方法，步驟如下：(1)將上述<1>至<6>中任一阻劑組成物施加至基材；(2)進行乾燥以形成阻劑組成物層；(3)曝光該阻劑組成物層；(4)加熱該經曝光之阻劑組成物層；(5)顯影該經加熱之阻劑組成物層。

【實施方式】

“(甲基)丙烯酸單體”意指具有“CH₂=CH-CO-”或“CH₂=C(CH₃)-CO-”結構之至少一種單體，以及“(甲基)丙烯酸酯”與“(甲基)丙烯酸”分別意指“至少一種丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”與“至少一種丙烯酸或甲基丙烯酸”。

〈阻劑組成物〉

本發明之阻劑組成物包含以下成分：

(A)樹脂(以下稱為“樹脂(A)”)以及

(B)由式(II)代表之酸產生劑(以下稱為“酸產生劑(II)”)。

需要時該阻劑組成物較佳為包含有溶劑(以下稱為“溶劑(E)”)及／或如鹼性化合物(以下稱為“鹼性化

物(C)”)之添加劑，其為本發明所屬之技術領域中習知之淬滅劑。

〈樹脂(A)〉

該樹脂(A)包含：

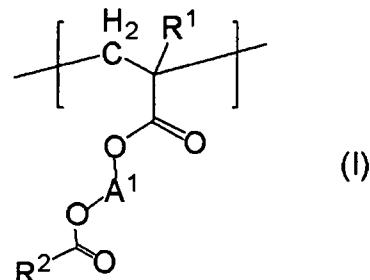
(A1)具有由式(I)所示結構單元之樹脂，以及

(A2)不溶或難溶於鹼性水溶液，但是經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液之樹脂。

另外，樹脂(A)可包含衍生自樹脂(A1)及樹脂(A2)之其他結構單元。

〈樹脂(A1)〉

樹脂(A1)具有由式(I)所示結構單元(以下稱為“結構單元(I)”)。



其中 R^1 代表氫原子或甲基；

A^1 代表 C_1 至 C_6 烷二基(alkanediyyl group)；

R^2 代表具有氟原子之 C_1 至 C_{10} 細基。

式(I)中， A^1 烷二基之具體實例包括直鏈烷二基及分支鏈烷二基；直鏈烷二基包括亞甲基、伸乙基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、戊烷-1, 5-二基、己烷-1, 6-二基；分支鏈烷二基之具體實例包括丁烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、戊

烷-1, 4-二基與 2-甲基丁烷-1, 4-二基。

R^2 細基可包括脂族細基、芳族細基及其二或多種之組合。脂族細基可為任一種鏈狀、環狀細基及其二或多種之組合。脂族細基較佳為烷基及脂環族基。

烷基之具體實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、新戊基、己基、辛基及 2-乙基己基。

脂環族細基可為任何單環或多環脂環族細基。單環脂環族細基之具體實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基及環癸基。多環脂環族細基之具體實例包括十氫萘基、金剛烷基、2-金剛烷基、1-(1-金剛烷基)-1-烷基、降莰基、甲基降莰基及異莰基。

具有氟原子之細基 R^2 較佳為具有氟原子之烷基及具有氟原子之脂環族細基。

具有氟原子之烷基實例包括氟化烷基，例如二氟甲基、三氟甲基、1, 1-二氟乙基、2, 2-二氟乙基、2, 2, 2-三氟乙基、全氟乙基、1, 1, 2, 2-四氟丙基、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丙基、全氟乙基甲基、1-(三氟甲基)-1, 2, 2, 2-四(三氟乙基)、全氟丙基、1, 1, 2, 2-四氟丁基、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丁基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁基、全氟丁基、1, 1-雙(三氟)甲基-2, 2, 2-三氟乙基、2-(全氟丙基)乙基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟戊基、全氟戊基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-十氟戊基、1, 1-雙(三氟甲基)-2, 2, 3, 3, 3-五氟丙基、2-(全

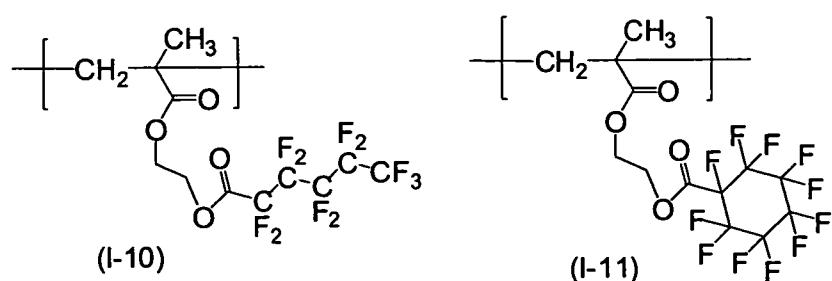
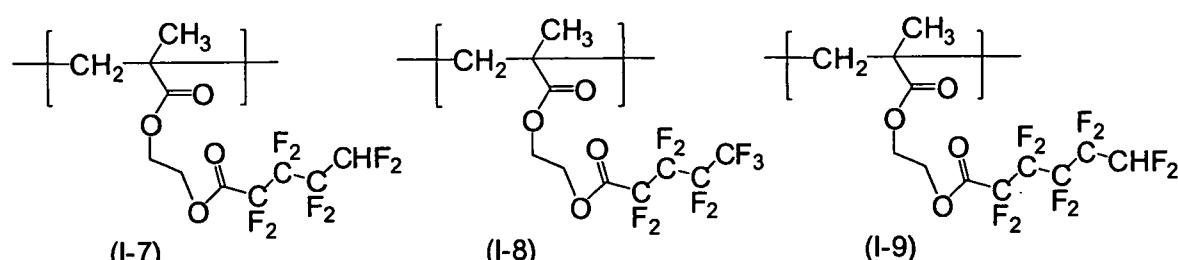
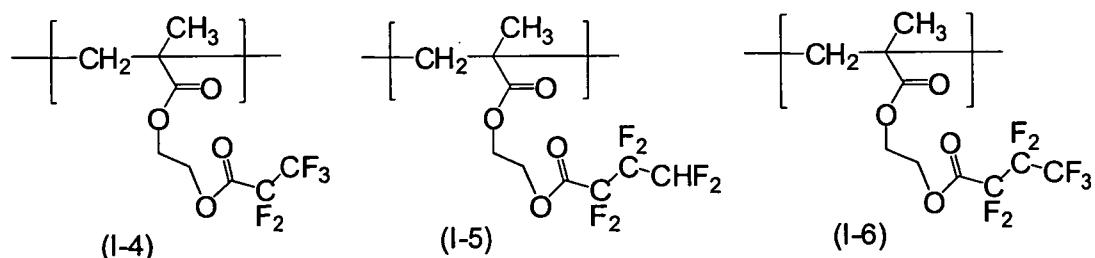
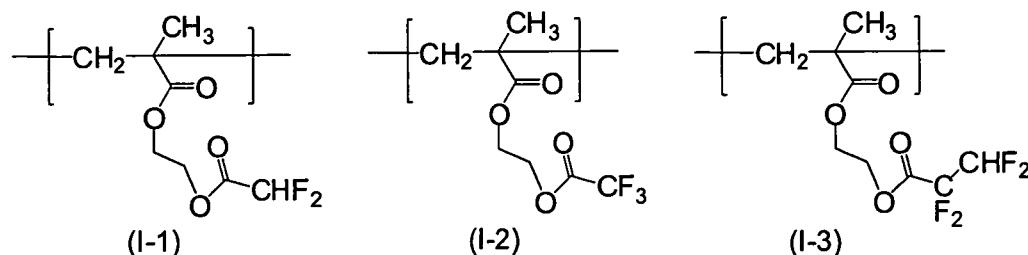
氟丁基)乙基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-十氟己基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-十二氟己基、全氟戊基甲基、全氟己基、全氟庚基及全氟辛基。

具有氟原子之脂環族烴基實例包括氟化環烷基，例如全氟環己基及全氟金剛烷基。

式(I)中的 A^1 較佳為 C_2 至 C_4 烷二基；更佳為伸乙基。

R^2 較佳為氟化烷基，更佳為 C_1 至 C_6 氟化烷基。

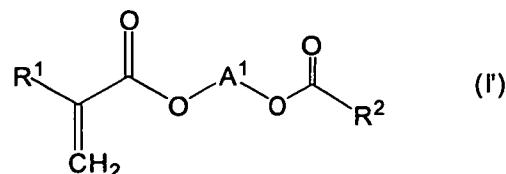
結構單元(I)之具體實例包括下列者：



除此之外，該結構單元(I)之具體實例包括對應 R^1 之甲

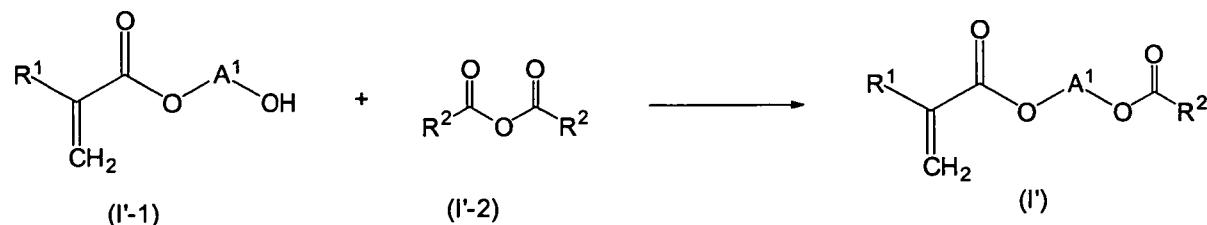
基位置被氫原子置換之結構單元。

該結構單元(I)係衍生自由式(I')所示之化合物，以下稱為“化合物(I')”。



其中 A^1 、 R^1 及 R^2 具有與上文相同定義。

該化合物(I')可藉由下列方法合成。



其中 A^1 、 R^1 及 R^2 具有與上文相同定義。

化合物(I')可藉由將式(I'-1)所示化合物與式(I'-2)所示化合物於鹼性催化劑存在下於溶劑中反應而獲得。鹼性催化劑較佳之實例包括吡啶。溶劑較佳之實例包括四氫呋喃。

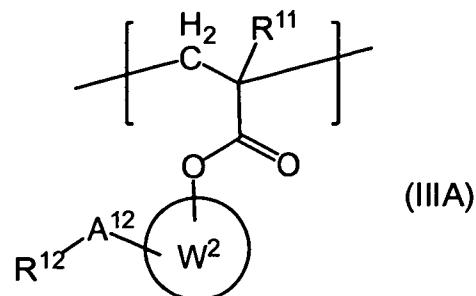
作為式(I'-1)所示之該化合物，可使用市售商品或根據已知方法所製造的產物。可用市售之甲基丙烯酸羥乙酯。

該化合物由式(I'-2)所示之該化合物可使用對應 R^2 之種類將羧酸轉化成酸酐之化合物。可用市售之七氟丁酸酐。

樹脂(A1)可包含上述結構單元(I)以外之結構單元。

上述結構單元(I)以外之結構單元之實例包括衍生自具酸不穩定基之單體(以下稱為“酸不穩定單體(a1)”)、或衍生自未具酸不穩定基之單體(以下稱為“酸安定單體”)、或衍生自本技術領域習知之任一單體。另外，由式

(IIIA)所示之結構單元敘述如下。彼等之中，較佳的實例為由式(IIIA)所示之結構單元。



其中 R^{11} 代表氫原子或甲基；

環 W^2 代表 C_6 至 C_{10} 煙環；

A^{12} 代表 $*-O-$ 、 $*-CO-O-$ 或 $*-O-CO-$ ，* 代表與環 W^2 之鍵結；

R^{12} 代表具有氟原子之 C_1 至 C_6 煙基。

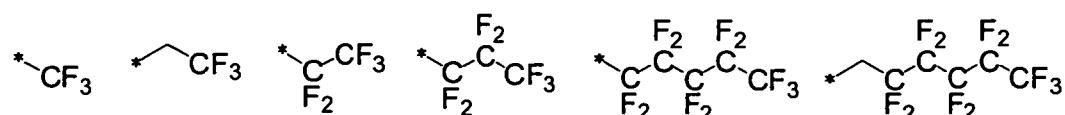
該 W^2 之煙環可為脂環族煙環，較佳的實例為飽和脂環族煙環。

該飽和脂環族煙環實例所包括的結構如下：

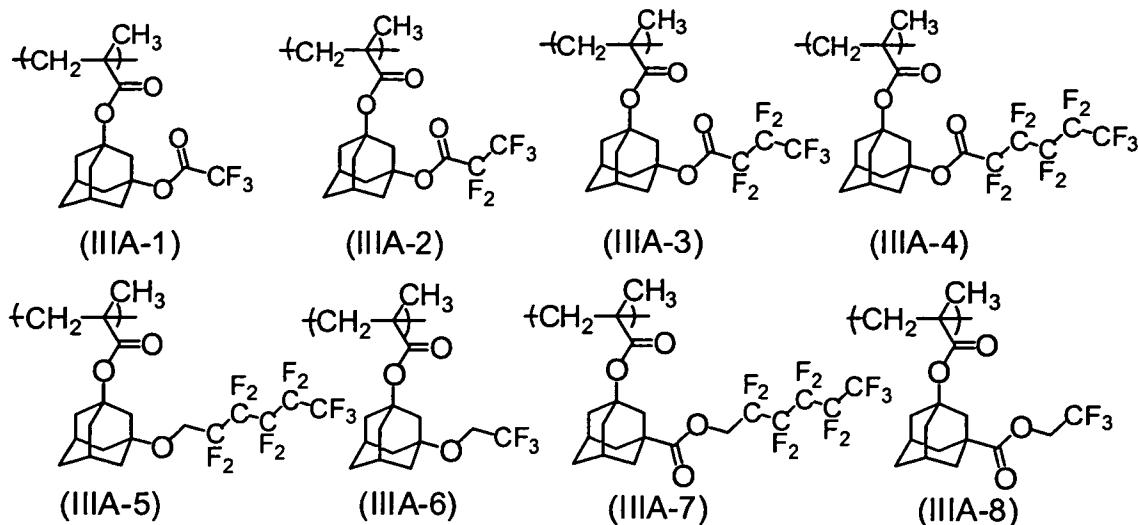


環 W^2 較佳實例為金剛烷環及環己烷環，更佳為金剛烷環。

R^{12} 之實例包括以下基團：



由式(IIIA)所示之結構單元實例包括下述結構單元：



除此之外，結構單元(IIIA)之具體實例包括對應 R^{11} 之甲基位置被氫原子置換之結構單元。

其中，較佳為對應於上述所示結構單元中之 R^{11} 的甲基經氫原子置換之結構單元(IIIA-1)與結構單元(IIIA)。

以樹脂(A1)的所有結構單元之總莫耳數(100 莫耳%)為基準計算，結構單元(I)於樹脂(A1)中的含量通常為 5 至 100 莫耳%，且較佳者為 10 至 100 莫耳%、更佳者為 50 至 100 莫耳%、再更佳者為 80 至 100 莫耳%、尤佳者為近 100 莫耳%。

上述結構單元(I)的含量可於阻劑圖案形成時，達到極佳的聚焦寬容度，且缺陷數目大幅下降。

以樹脂(A1)的所有結構單元之總莫耳數(100 莫耳%)為基準計算，當樹脂(A1)中含有結構單元(IIIA)時，結構單元(IIIA)於樹脂(A1)中的含量通常為 1 至 95 莫耳%，較佳為 2 至 80 莫耳%，更佳為 5 至 70 莫耳%。

為取得結構單元(I)及／或結構單元(IIIA)於樹脂(A1)中的上述比例，化合物(I')及／或添加結構單元(IIIA)的

單體量可依合成樹脂(A1)時的單體總量加以調整(以下實例也應依此原則調整比例)。

樹脂(A1)可藉由已知之聚合方法製造，例如自由基聚合法。於製造樹脂(A1)時可使用至少一種之化合物(I')及／或至少一種之提供結構單元(IIIA)之單體，也可使用至少一種酸不穩定單體(a1)、至少一種酸安定單體及／或至少一種已知化合物。

樹脂(A)之重量平均分子量較佳為 5,000 或更多(更佳為 7,000 或更多，又更佳為 10,000 或更多)，80,000 或更少(更佳為 50,000 或更少，又更佳為 30,000 或更少)。

於下列實施例中所使用之任何物質的重量平均分子量皆為使用聚苯乙烯作為標準參考物質而以凝膠滲透層析術(gel permeation chromatography)測得之值。此分析法之詳細條件係敘述於實施例中。

<樹脂(A2)>

樹脂(A2)本身不溶或難溶於鹼性水溶液中，但是經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液中。於此，“經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液之樹脂”意指樹脂不溶或難溶於鹼性水溶液中，而在與酸接觸後變得可溶於鹼性水溶液中。

因此，樹脂(A2)較佳為具至少一種衍生自下述酸不穩定單體(a1)結構單元之樹脂。

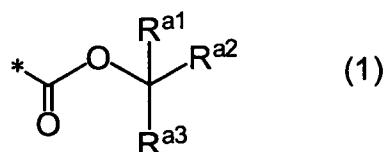
除此之外，只要樹脂(A2)具備上述特質，樹脂(A2)可包括具酸不穩定基結構單元以外之結構單元。

具酸不穩定基結構單元以外之結構單元實例包括衍生自酸安定單體之結構單元、衍生自本發明所屬技術領域之習知單體、由上述式(I)及式(IIIA)所示之結構單元。

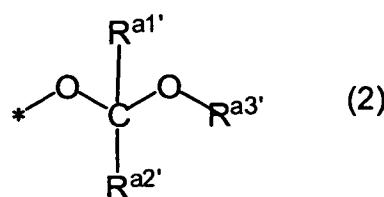
樹脂(A2)可不同於樹脂(A1)中之樹脂，或樹脂(A2)可為含有由式(I)及／或式(IIIA)所示之結構單元之樹脂，只要樹脂(A2)具備上述“不溶或難溶於鹼性水溶液中，但是經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液中”之特質。

<酸不穩定單體(a1)>

“酸不穩定基”意指其中脫除基團(elimination group)由於與酸接觸導致形成親水基團(例如羧基或羥基)而裂解之基團。酸不穩定基之實例包括下文中式(1)及式(2)所示之基團。於此，式(1)所示之基團可稱為“酸不穩定基(1)”；式(2)所示之基團可稱為“酸不穩定基(2)”。



其中 R^{a1} 至 R^{a3} 獨立代表 C_1 至 C_8 烷基或 C_3 至 C_{20} 脂環族烴基， R^{a1} 及 R^{a2} 可鍵結在一起形成 C_2 至 C_{20} 二價烴基，*表鍵結。在此鍵結特別代表鍵結位置(後文中相同方法將應用於“鍵結”)。

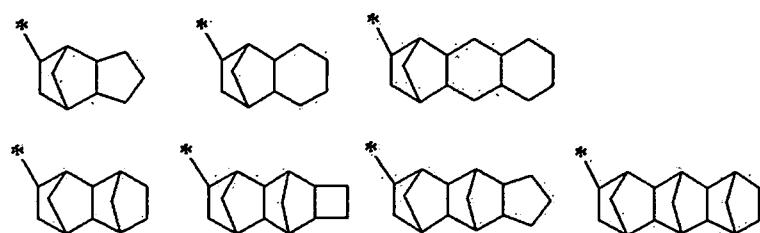


其中 $R^{a1'}$ 及 $R^{a2'}$ 獨立代表氫原子或 C_1 至 C_{12} 烟基， $R^{a3'}$ 代表 C_1 至 C_{20} 烟基； $R^{a2'}$ 及 $R^{a3'}$ 可鍵結在一起形成二價 C_2 至 C_{20}

烴基。在烴基或二價烴基中所含之一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-S-$ 置換，*表鍵結。

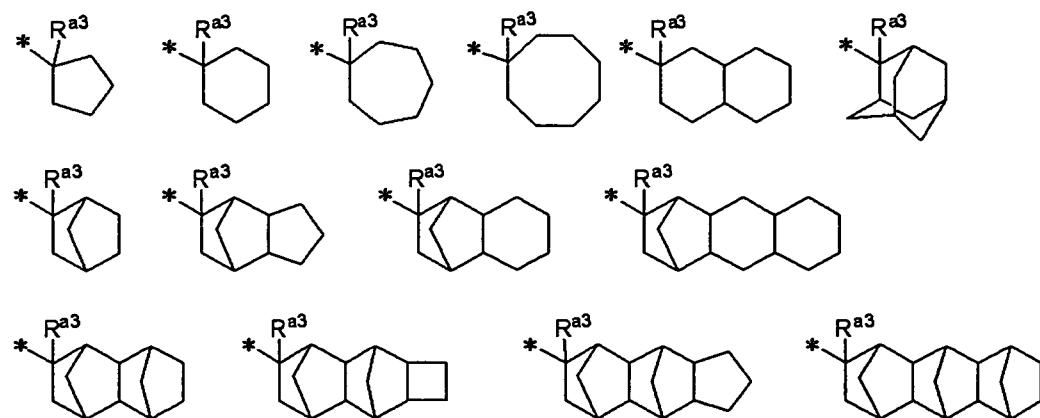
R^{a1} 至 R^{a3} 烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。

R^{a1} 至 R^{a3} 脂環族烴基之實例包括單環基，例如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、環辛基，以及多環烴基，例如十氫萘基、金剛烷基、降莰基（亦即，雙環[2.2.1]庚基）、甲基降莰基及下列基團：



R^{a1} 及 R^{a2} 脂環族烴基較佳具有3至16個碳原子。

當 R^{a1} 及 R^{a2} 鍵結在一起形成 C_3 至 C_{20} 烴基時，基團 $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ 之實例包括下列基團。二價烴基較佳為具有3至12個碳原子。



酸不穩定基(1)之具體實例包括，例如

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

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

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

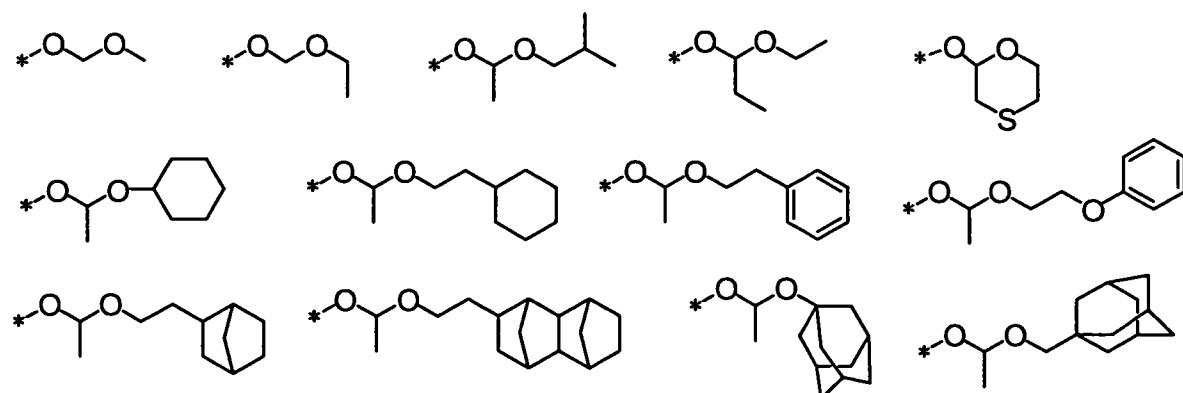
$R^{a1'}$ 至 $R^{a3'}$ 之烴基包括任一烷基、脂族烴基及芳族烴基。

芳族烴基實例包括芳基，例如苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基(xylyl)、異丙苯基(cumenyl)、2, 4, 6-三甲苯基(mesityl)、聯苯基、菲基、2, 6-二乙基苯基及2-甲基-6-乙基苯基。

由 $R^{a2'}$ 及 $R^{a3'}$ 鍵結形成之二價烴基實例包括式(I)R² 中烴基的氫原子被移除之基團。

R^{b1} 與 R^{b2} 較佳為至少一者為氫原子。

酸不穩定基(2)之具體實例包括下述基團。

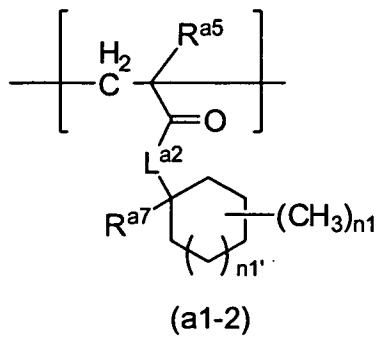
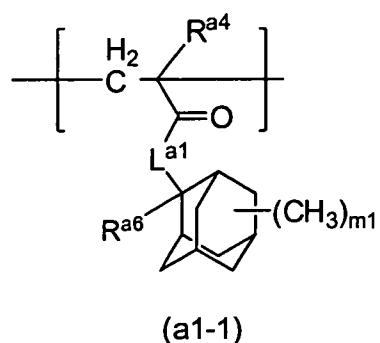
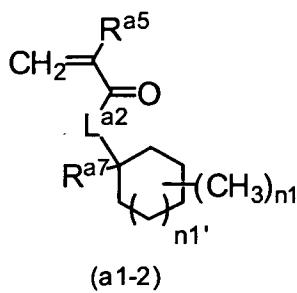
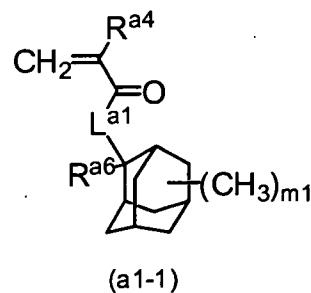


具酸不穩定基(a1)之單體較佳為具有酸不穩定基與碳-碳雙鍵之單體，更佳為具有酸不穩定基之(甲基)丙烯酸單體。

具有酸不穩定基之(甲基)丙烯酸單體中，較佳為具有

C_5 至 C_{20} 脂環族烴基之單體。於可利用聚合具龐大結構 (bulky structure)(例如脂環族烴基) 之單體製得樹脂時，則傾向在製造阻劑圖案時，獲得解析度極佳之阻劑組成物。

具有酸不穩定基與碳-碳雙鍵之單體實例，較佳為式(a1-1)所示單體及式(a1-2)所示單體(以下稱為“單體(a1-1)”及“單體(a1-2)”)。彼等可單獨或呈二或多種之混合物使用。單體(a1-1)包含由式(a1-1)所示之結構單元；單體(a1-2)包含由式(a1-2)所示之結構單元，如下圖(以下稱為“結構單元(a1-1)”及“結構單元(a1-2)”)。



其中 L^{a1} 及 L^{a2} 獨立代表 $*-0-$ 或 $*-0-(CH_2)_{k1}-CO-0-$ ， $k1$ 代表 1 至 7 之整數，* 代表與羰基之鍵結；
 R^{a4} 及 R^{a5} 獨立代表氫原子或甲基；
 R^{a6} 及 R^{a7} 獨立代表 C_1 至 C_8 烷基或 C_3 至 C_{10} 脂環族烴基；
 $m1$ 代表 0 至 14 之整數；
 $n1$ 代表 0 至 10 之整數；以及

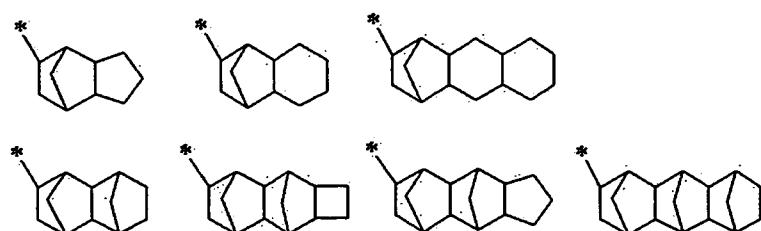
$n1'$ 代表 0 至 3 之整數。

於式(a1-1)及式(a1-2)中， L^{a1} 及 L^{a2} 較佳為 $*-0-$ 或 $*-0-(CH_2)_{k1'}-CO-0-$ ；於此， $k1'$ 代表 1 至 4 之整數，較佳為 1，更佳為 $*-0-$ 。

R^{a4} 及 R^{a5} 較佳為甲基。

R^{a6} 及 R^{a7} 烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及辛基；上述 R^{a6} 及 R^{a7} 烷基中，較佳為 C_1 至 C_6 烷基。

R^{a6} 及 R^{a7} 脂環族烴基之實例包括單環烴基，例如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基及環辛基；以及多環脂族烴基，例如十氫萘基、金剛烷基、降莰基（亦即，雙環[2.2.1]庚基）、甲基降莰基及下列者。彼等之中， R^{a6} 及 R^{a7} 脂環族烴基較佳為 C_3 至 C_8 脂環族烴基，更佳為 C_3 至 C_6 脂環族烴基。

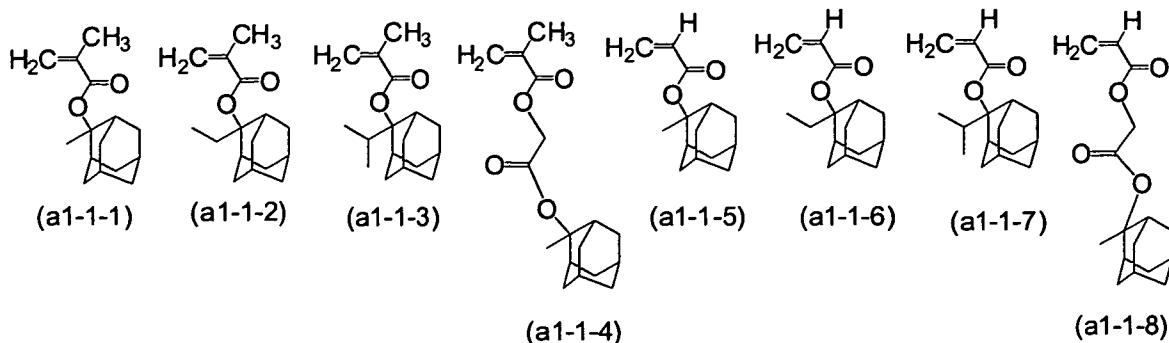


$m1$ 較佳為 0 至 3 之整數，更佳為 0 或 1。

$n1$ 較佳為 0 至 3 之整數，更佳為 0 或 1。

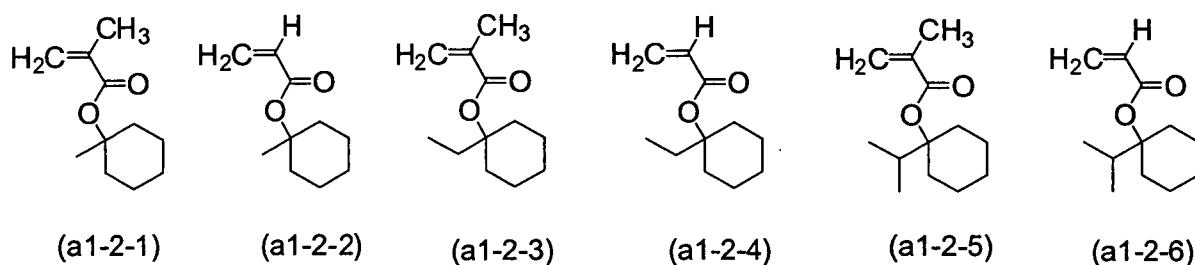
$n1'$ 較佳為 0 或 1，更佳為 1。

單體(a1-1)實例包括專利文件 JP 2010-204646A 中所列舉者。其中較佳為式(a1-1-1)至式(a1-1-8)所示之單體，更佳為式(a1-1-1)至式(a1-1-4)所示之單體。



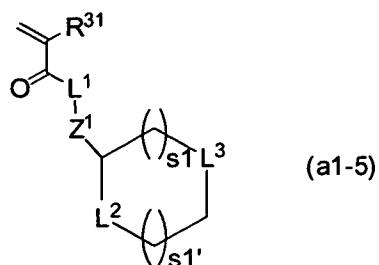
單體(a1-2)之實例包括(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環己烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環庚烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環戊烷-1-基酯，以及(甲基)丙烯酸 1-異丙基環戊烷-1-基酯。

上述單體實例中，較佳為以下之式(a1-2-1)至式(a1-2-6)所示之單體，更佳為式(a1-2-3)及式(a1-2-4)所示之單體，又更佳為式(a1-2-3)所示之單體。



當樹脂(A2)含有衍生自單體(a1-1)及／或單體(a1-2)之結構單元時，其總含量相對於構成樹脂(A2)之全部結構單元(100 莫耳%)計，通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 85 莫耳%。

具有酸不穩定基(2)及碳-碳雙鍵之單體之實例包括式(a1-5)所示單體。於此，上述單體可稱為“單體(a1-5)”。當樹脂(A2)具有衍生自單體(a1-5)之結構單元時，傾向得到缺陷數目較少之阻劑圖案。



其中， R^{31} 代表氫原子、鹵原子或視需要具有鹵原子之 C_1 至 C_6 烷基；

L^1 、 L^2 及 L^3 獨立代表 $*-O-$ 、 $*-S-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ ，
 $k1$ 代表 1 至 7 之整數，* 代表與羧基 ($-CO-$) 之鍵結；

$s1$ 代表 0 至 4 之整數；

$s1'$ 代表 0 至 4 之整數；

Z^1 代表單鍵或 C_1 至 C_6 烷二基，及該烷二基所含之一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換。

於式(a1-5)中， R^{31} 為氫原子、甲基或三氟甲基較佳；

L^1 較佳為 $-O-$ ；

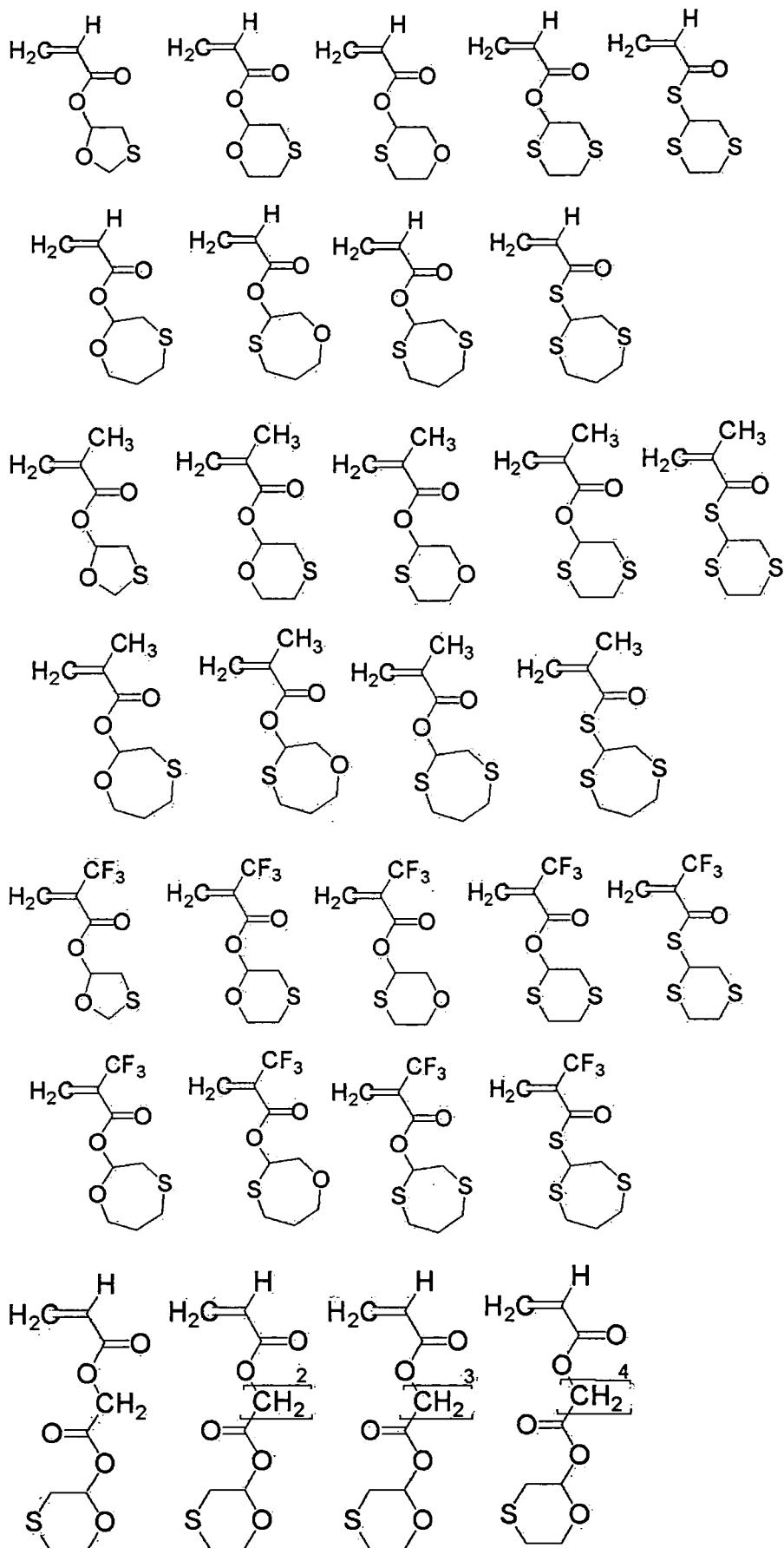
L^2 及 L^3 較佳為獨立代表 $*-O-$ 或 $*-S-$ ，更佳為其一者為 $-O-$ 、另一者為 $-S-$ ；

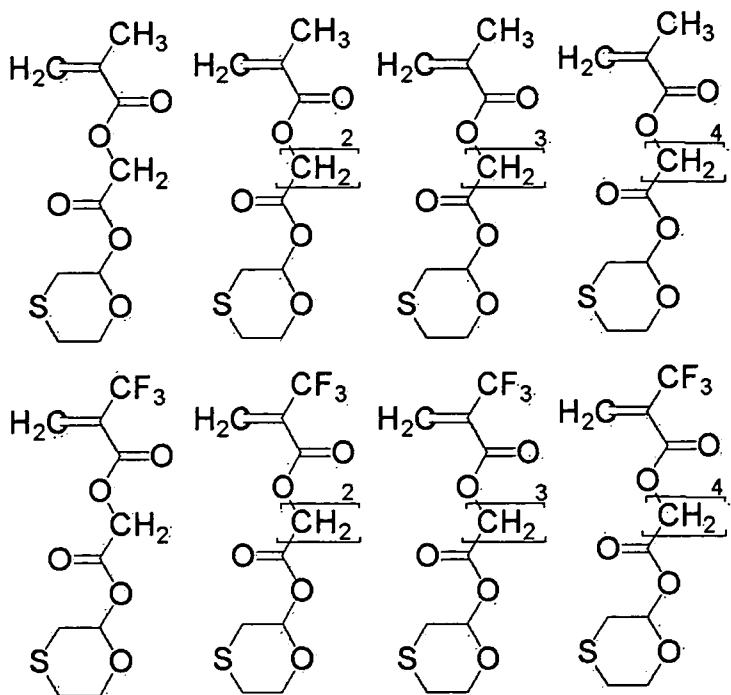
$s1$ 較佳為 1；

$s1'$ 較佳為 0 至 2 之整數；

Z^1 較佳為單鍵或 $-CH_2-CO-O-$ 。

由式(a1-5)所示之化合物之實例包括：





當樹脂(A2)含有衍生自單體(a1-5)之結構單元時，其總含量相對於構成樹脂(A2)之全部結構單元(100 莫耳%)計，通常為1至50莫耳%，較佳為3至45莫耳%，更佳為5至40莫耳%。

〈酸安定單體〉

酸安定單體較佳為具有羥基或內酯環之單體。當樹脂包含衍生自具有羥基單體(以下可將此酸安定單體稱為“酸安定單體(a2)”)之結構單元時，或包含具有內酯環酸安定單體之結構單元時(以下可將此酸安定單體稱為“酸安定單體(a3)”)，可改善阻劑對於基材附著力以及阻劑之解析度。

〈酸安定單體(a2)〉

具有羥基之酸安定單體(a2)較佳為根據製造阻劑圖案時的曝光光源的種類而選擇。

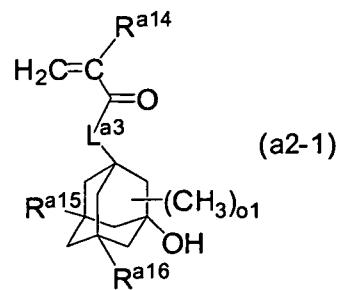
亦即，當 KrF 激發雷射微影(248nm)，或高能量輻射諸

如電子束或 EUV 光用於阻劑組成物時，較佳為使用具有酚系羥基之酸安定單體諸如羥基苯乙烯作為具有羥基之酸安定單體(a2)。

當使用 ArF 激發雷射微影(193nm)，亦即短波長激發雷射微影時，較佳為使用具有式(a2-1)所示羥基金剛烷基之酸安定單體(a2)作為具有羥基之酸安定單體(a2)。

具有羥基之酸安定單體(a2)可為單一化合物或兩種或多種之化合物之混合物使用。

具有羥基金剛烷基之酸安定單體之實例，包括式(a2-1)所示之單體。



其中 L^{a3} 代表 $-0-$ 或 $*-0-(CH_2)_{k2}-CO-0-$ ；

$k2$ 代表 1 至 7 之整數；

$*$ 代表與 $-CO-$ 之鍵結；

R^{a14} 代表氫原子或甲基；

R^{a15} 及 R^{a16} 獨立代表氫原子、甲基或羥基；

$o1$ 代表 0 至 10 之整數。

於式(a2-1)中， L^{a3} 較佳為 $-0-$ 、 $-0-(CH_2)_{f1}-CO-0-$ ； $f1$ 代表 1 至 4 之整數，更佳為 $-0-$ 。

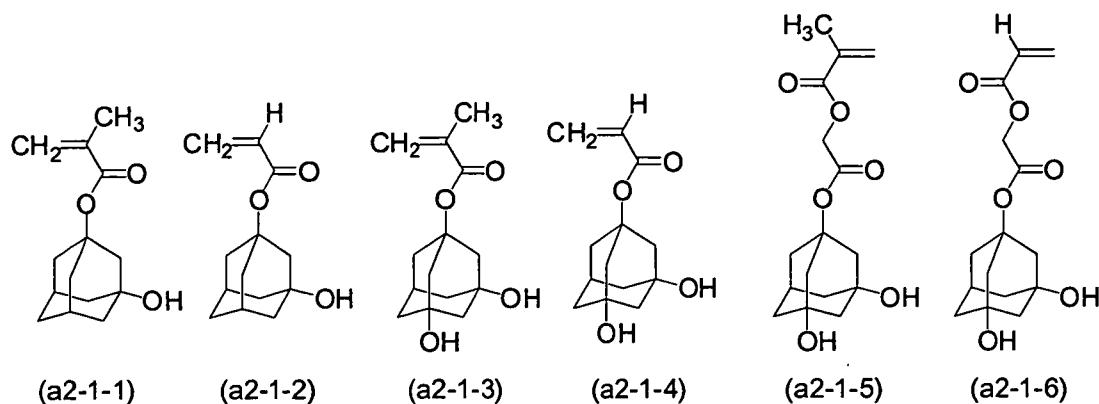
R^{a14} 較佳為甲基。

R^{a15} 較佳為氫原子。

R^{a16} 較佳為氫原子或羥基。

$o1$ 較佳為 0 至 3 之整數，更佳為 0 或 1。

酸安定單體(a2-1)實例包括專利文件 JP 2010-204646A 中所列舉者。其中，酸安定單體(a2-1)較佳為由式(a2-1-1)至式(a2-1-6)所示之單體，更佳為由式(a2-1-1)至式(a2-1-4)所示之單體，又更佳為由式(a2-1-1)及式(a2-1-3)所示之單體。



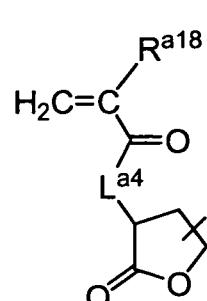
當樹脂(A2)含有衍生自式(a2-1)所示之單體的結構單元時，相對於構成樹脂(A2)之總結構單元(100 莫耳%)計，該衍生自式(a2-1)所示之單體的結構單元之含量通常為 3 至 40 莫耳%，較佳為 5 至 35 莫耳%，更佳為 5 至 30 莫耳%，又更佳為 5 至 20 莫耳%。

〈酸安定單體(a3)〉

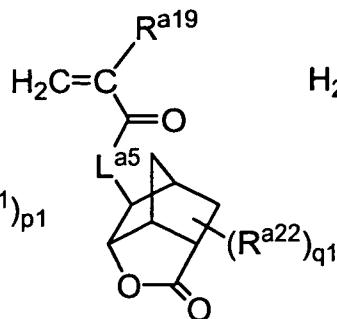
包含於酸安定單體(a3)之內酯環可為單環化合物，例如 β -丙內酯環、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯、或單環的內酯環與其他環之縮合環。上述結構之中，較佳為 γ -丁內酯以及 γ -丁內酯與其他環之縮合環。

具有內酯環之酸安定單體(a3)之實例，包括式

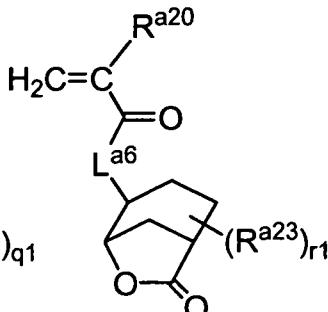
(a3-1)、式(a3-2)或式(a3-3)之任一者所示單體。此單體可以單一化合物或以兩種或兩種以上化合物之混合物使用。



(a3-1)



(a3-2)



(a3-3)

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

k3 代表 1 至 7 之整數，* 代表與羧基之鍵結；

R^{a18} 至 R^{a20} 獨立代表氫原子或甲基；

R^{a21} 在每次出現時代表 C_1 至 C_4 烷基；

p_1 代表 0 至 5 之整數；

R^{a22} 至 R^{a23} 在每次出現時獨立代表羧基、氰基及 C_1 至 C_4

烷基；

q_1 以及 r_1 獨立代表 0 至 3 之整數。

在式(a3-1)至(a3-3)中， L^{a4} 至 L^{a6} 與上述 L^{a3} 為相同的基團且且獨立地較佳為 $-O-$ 、 $*-O-(CH_2)_{k3'}-CO-O-$ ，在此， $k3'$ 代表 1 至 4 之整數，以及更佳為 $*-O-$ 。

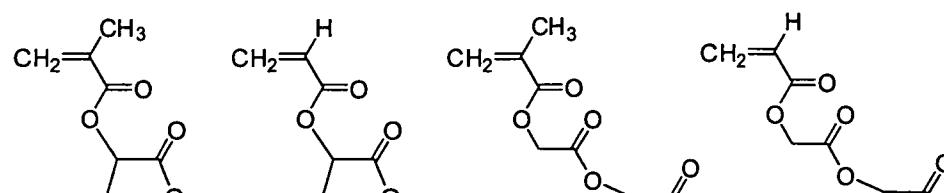
R^{a18} 至 R^{a20} 獨立地為較佳為甲基。

R^{a21} 較佳為甲基。

R^{a22} 以及 R^{a23} 獨立地較佳為羧基、氰基或甲基。

p₁ 至 r₁ 獨立地較佳為 0 至 2 之整數，以及更佳為 0 或 1。

單體(a3)之實例，包括於專利文件 JP 2010-204646A 中所列舉者。上述單體之中，較佳為由式(a3-1-1)至式(a3-1-4)、式(a3-2-1)至式(a3-2-4)、式(a3-3-1)至式(a3-3-4)所示之單體，更佳為由式(a3-1-1)至式(a3-1-2)、式(a3-2-3)至式(a3-2-4)所示之單體，又更佳為由式(a3-1-1)及式(a3-2-3)所示之單體。

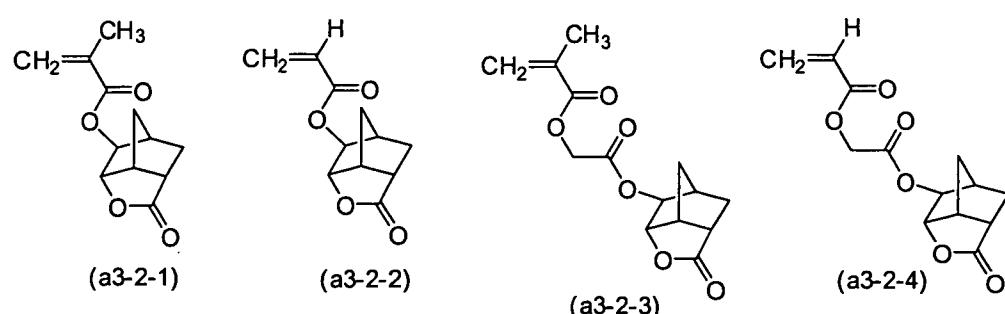


(a3-1-1)

(a3-1-2)

(a3-1-3)

(a3-1-4)

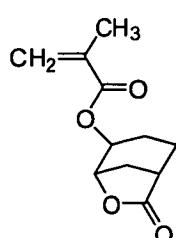


(a3-2-1)

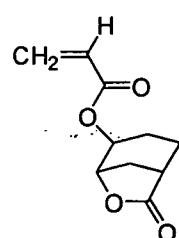
(a3-2-2)

(a3-2-3)

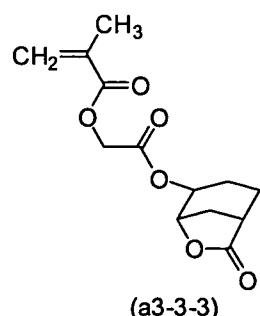
(a3-2-4)



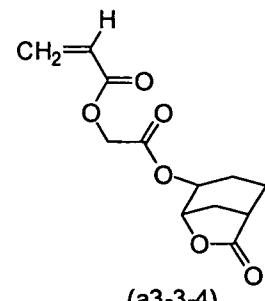
(a3-3-1)



(a3-3-2)



(a3-3-3)



(a3-3-1)

當樹脂(A2)含有衍生自具內酯環酸安定單體(a3)之單體時，以構成樹脂(A2)之全部結構單元(100 莫耳%)計，其總比例較佳為 5 至 70 莫耳%，更佳為 10 至 65 莫耳%，又更佳為 15 至 60 莫耳%。

當樹脂(A2)為酸不穩定基之單體(a1)與酸安定單體之

共聚物時，以構成樹脂(A2)之全部結構單元(100 莫耳%)計，酸不穩定基之單體(a1)之含量較佳為 10 至 80 莫耳%，更佳為 20 至 60 莫耳%。

衍生自具金剛烷基之單體(尤言之，具酸不穩定基之單體(a1-1))之結構單元之含量，相對於具酸不穩定基之單體(a1)，較佳為 15 莫耳% 或更多。於此範圍內，當具有衍生自金剛烷基單體之結構單元的比率愈高，所得阻劑之乾式蝕刻耐受性愈良好。

該樹脂(A2)較佳為酸不穩定單體(a1)與酸安定單體之共聚物。於此較佳共聚物中，酸不穩定單體(a1)較佳為至少一種具金剛烷基之單體(a1-1)及具環己基之單體(a1-2)，更佳為酸不穩定單體(a1-1)。

酸安定單體較佳為具有羥基之酸安定單體(a2)及／或具有內酯環之酸安定單體(a3)。酸安定單體(a2)較佳為具羥基金剛烷基(a2-1)之單體。

酸安定單體(a3) 較佳為至少一種具 γ -丁內酯環之單體(a3-1)及具 γ -丁內酯環與降烯環之縮合環之單體(a3-2)。

可藉由已知的聚合方法製造樹脂(A2)，舉例而言，自由基聚合反應方法。該方法可使用至少一種酸不穩定單體(a1)及／或至少一種具羥基之酸安定單體(a2)及／或具內酯環之酸安定單體(a3)及／或至少一種習知之化合物。

樹脂(A2)之重量平均分子量較佳為 2,500 或更多(更佳為 3,000 或更多，又更佳為 4,000 或更多)，及 50,000

或更少(更佳為 30,000 或更少，又更佳為 15,000 或更少)。

本發明的阻劑組成物，樹脂(A1)/樹脂(A2)之重量比較佳為 0.01/10 至 5/10，更佳為 0.05/10 至 3/10，又更佳為 0.1/10 至 2/10；尤以 0.2/10 至 1/10 較佳。

<樹脂(A1)及樹脂(A2)以外之樹脂>

本發明之阻劑組成物可包括樹脂(A1)及樹脂(A2)以外之樹脂。例如具有上述衍生自酸不穩定單體、酸安定單體之結構單元者及／或本發明所屬技術領域之任何習知單體。

當本發明之阻劑組成物包括樹脂(A1)及樹脂(A2)以外之樹脂時，相對於阻劑組成物中樹脂(A)之總結構單元(100 重量%)計，例比通常為 0.1 至 50 重量%，較佳為 0.5 至 30 重量%，更佳為 1 至 20 重量%。

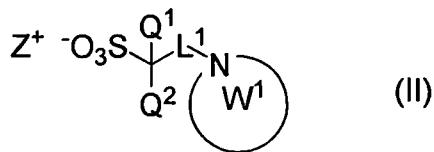
樹脂(A)可依阻劑組成物之總量加以調整。例如，相對於阻劑組成物之固體總含量計，本發明之阻劑組成物較佳為包含 80 重量%或更高及 99 重量%或更低之樹脂(A)。

於本說明書中，術語「阻劑組成物之固體總含量」係指除溶劑(E)以外之所有成分的總含量。例如，相對於本發明之阻劑組成物的總重量，若阻劑組成物中溶劑(E)之含量為 90 重量%，則固體總含量為 10 重量%。

樹脂(A)與阻劑組成物之固體總含量之比例，可使用習知之分析方法例如，舉例而言，液相層析法及氣相層析法予以測量。

<酸產生劑(II)>

酸產生劑(II)係由下式(II)所示。



其中 Q^1 及 Q^2 獨立代表氟原子或 C_1 至 C_6 全氟烷基；

L^1 代表 $*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{\text{a}}-$ 或 $*-\text{CH}_2-\text{O}-\text{L}^{\text{b}}-$ ，* 代表與 $-\text{CQ}^1\text{Q}^2$ 之鍵結， L^{a} 及 L^{b} 獨立代表 C_1 至 C_{15} 二價飽和烴基，該二價烴基中所含之 $-\text{CH}_2-$ 可經 $-0-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換；

環 W^1 代表 C_2 至 C_{36} 雜環；

Z^+ 代表有機陽離子。

全氟烷基 Q^1 及 Q^2 之實例包括三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基與全氟己基。

其中， Q^1 及 Q^2 獨立較佳為三氟甲基或氟原子，更佳為氟原子。

L^1 二價飽和烴基包括：

直鏈烷二基，例如亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基、乙烷-1,1-二基、丙烷-1,1-二基與丙烷-2,2-二基；

分支鏈烷二基，例如其中直鏈烷二基具有烷基側鏈（尤其是 C_1 至 C_4 烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、

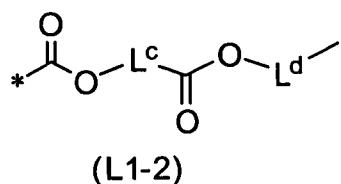
第二丁基、第三丁基)之基團，例如丁烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、戊烷-1, 4-二基與2-甲基丁烷-1, 4-二基；

單環脂環族烴基，例如環烷二基，例如環丁烷-1, 3-二基、環戊烷-1, 3-二基、環己烷-1, 2-二基、環己烷-1, 4-二基、環辛烷-1, 2-二基與環辛烷-1, 5-二基；

多環脂環族烴基，例如降烷-1, 4-二基、降烷-2, 5-二基、金剛烷-1, 5-二基與金剛烷-2, 6-二基；以及

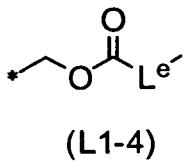
以上兩種或兩種以上之基團之組合。

於*-CO-0-L^a-中，L^a之烷二基所含之一個或多個-CH₂-經-0-或-CO-置換之實例，較佳為包括由式(L1-2)所示者。式(L1-2)中，該基團係以對應於式(II)之兩側表示之，亦即，該基團的左側鍵結至C(Q¹)(Q²)-及該基團的右側鍵結至-Y(下述基團的實例係與上述相同)。*表示鍵結。



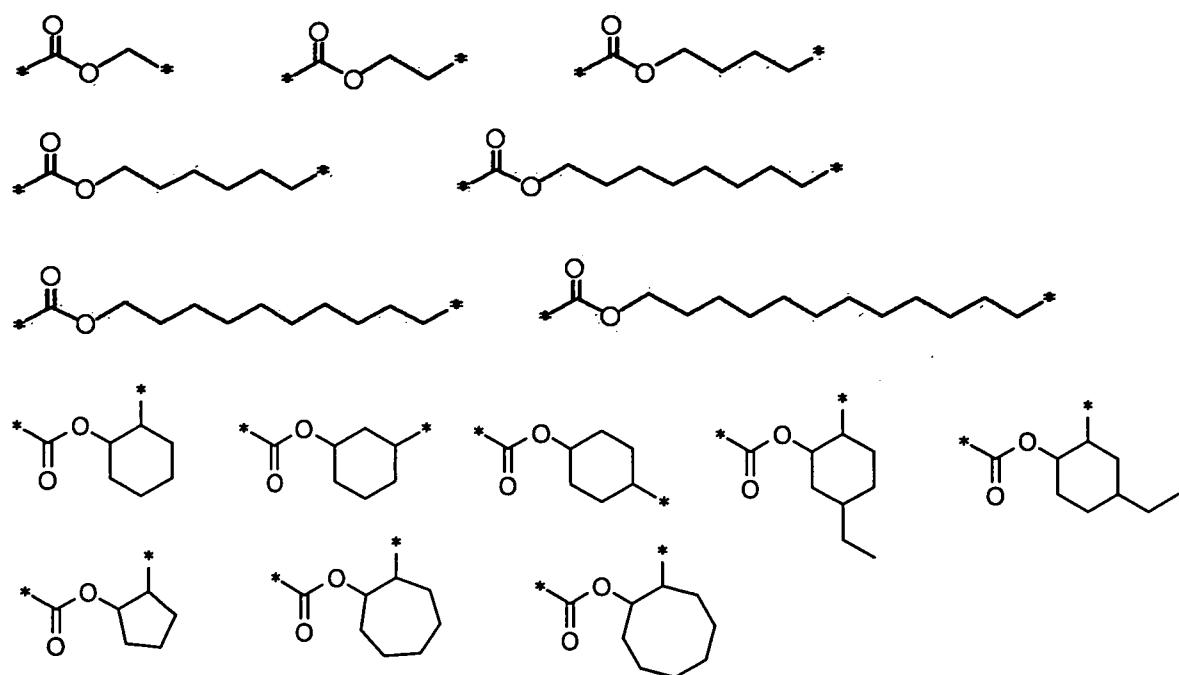
其中L^c及L^d獨立代表C₁至C₁₂二價飽和烴基。

於*-CO-0-L^b-中，L^b之烷二基所含之一個或多個-CH₂-被-0-或-CO-置換之實例，較佳為包括由式(L1-4)所示者。

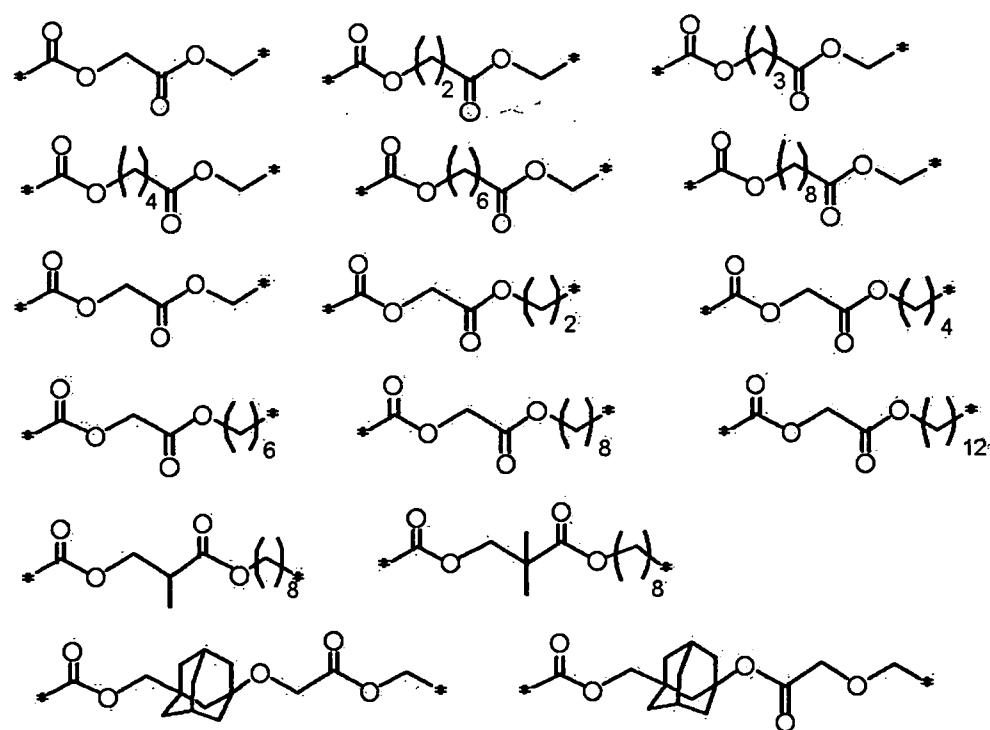


其中L^e代表C₁至C₁₄二價飽和烴基。

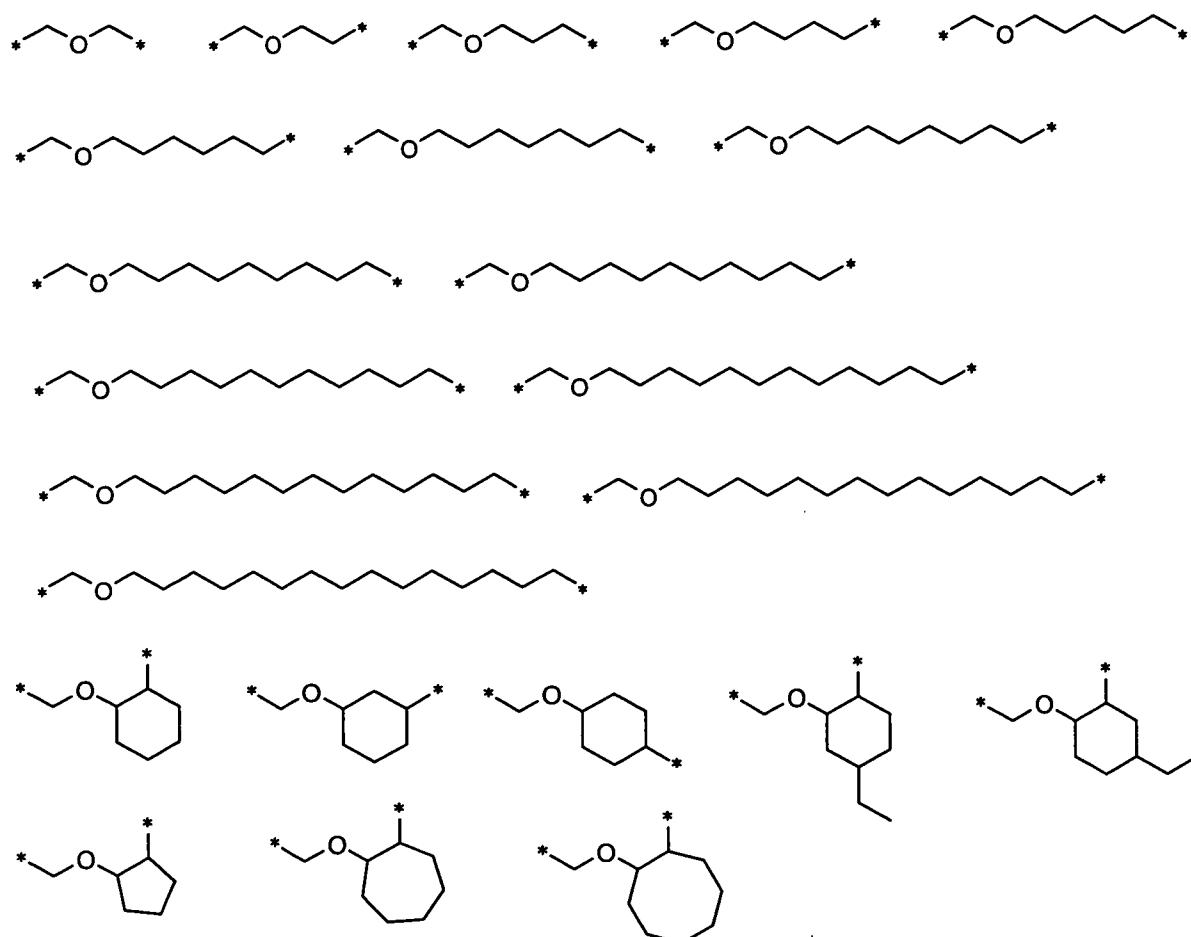
由式*-CO-0-L^a-所示之二價基實例包括下列基團：



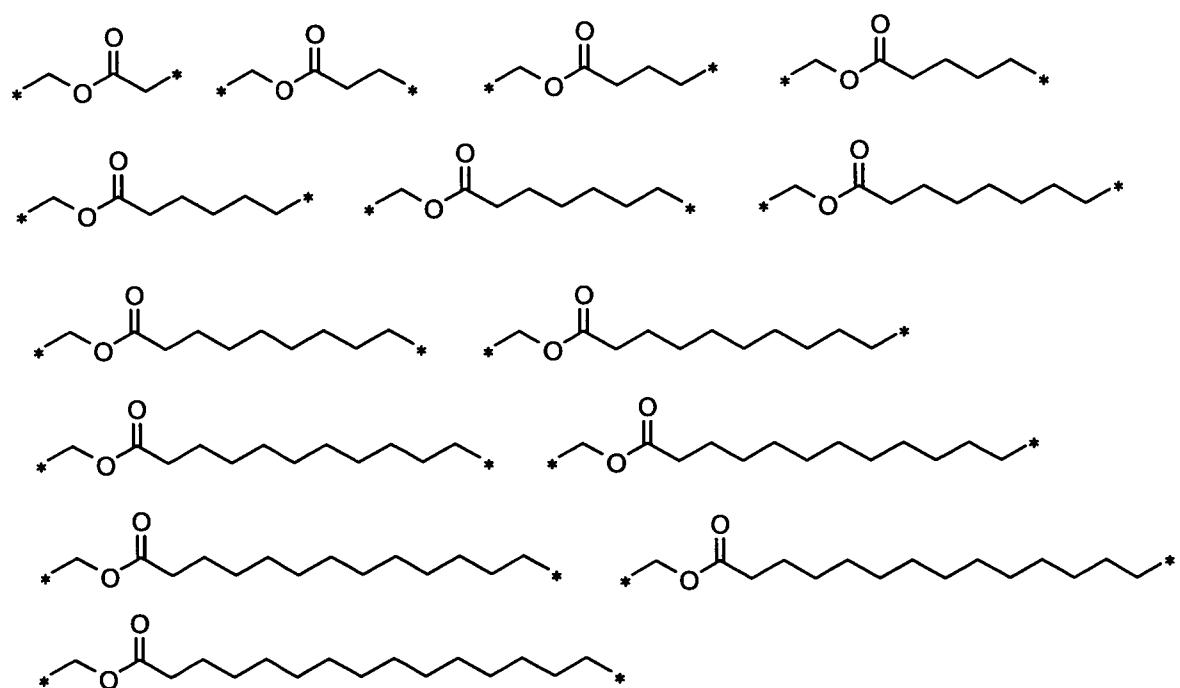
由式(L1-2)所示之二價基實例包括下列基團：

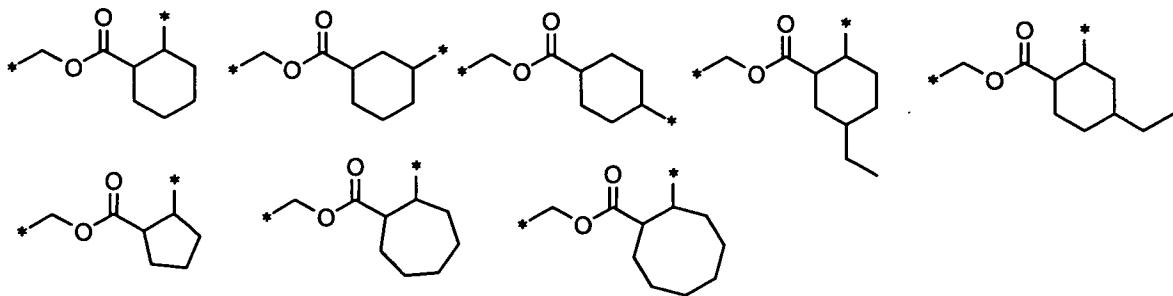


由 $*-\text{CH}_2-\text{O}-\text{L}^{\text{b}}-$ 所示之二價基實例包括下列基團：



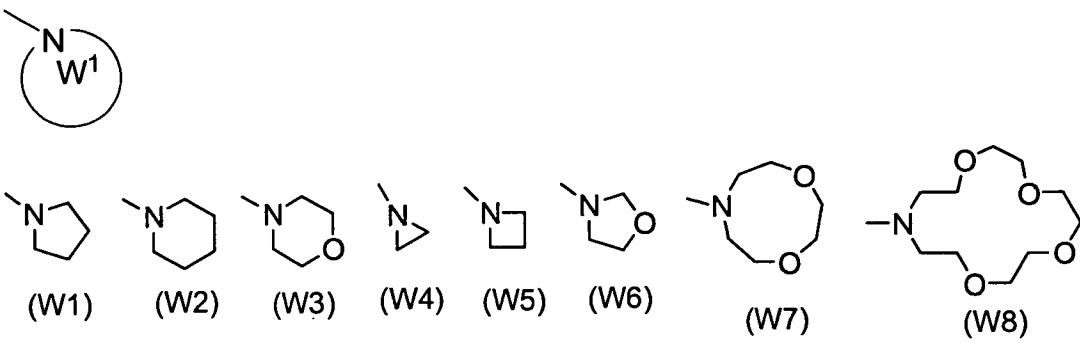
由式(L1-4)所示之二價基實例包括下列基團：





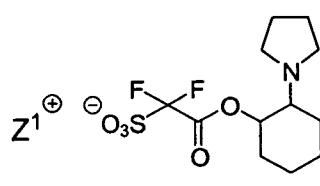
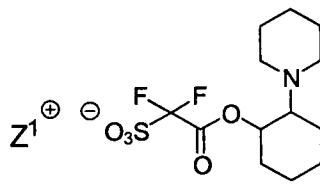
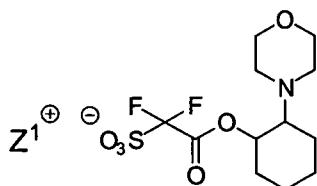
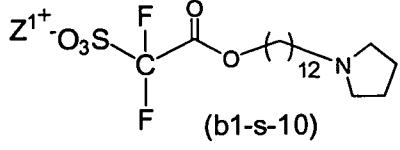
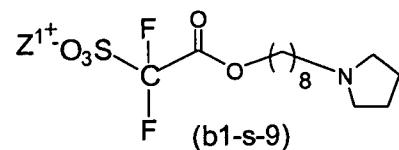
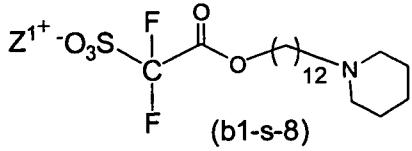
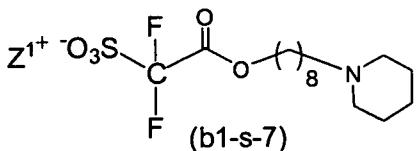
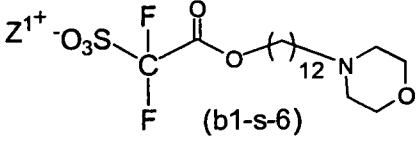
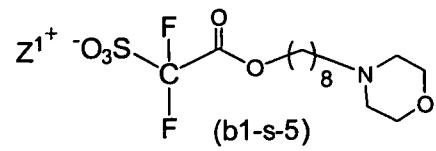
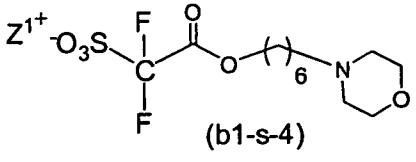
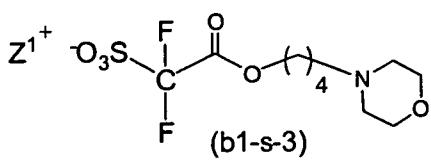
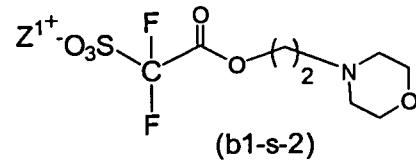
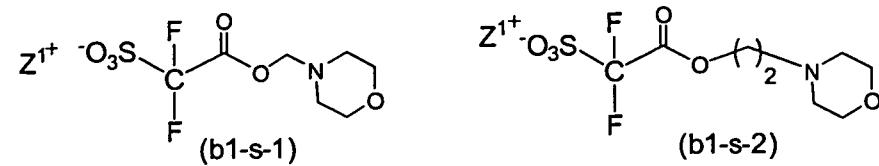
環 W¹ 之雜環中可具有氮原子，並且除了氮原子以外可進一步具有至少一個氧原子。該雜環可為何芳族性或非芳族性雜環，及任何單環或多環。

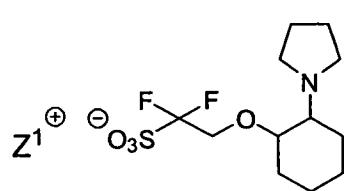
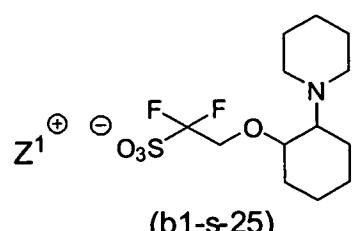
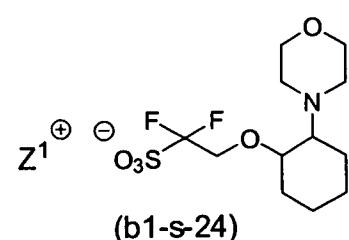
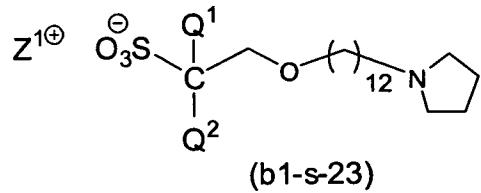
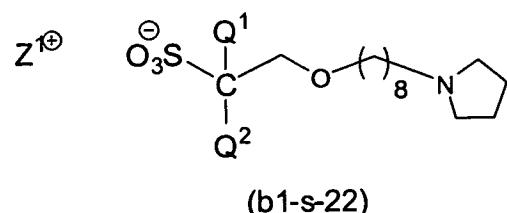
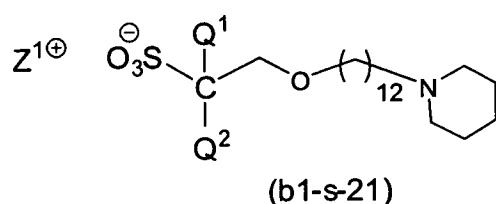
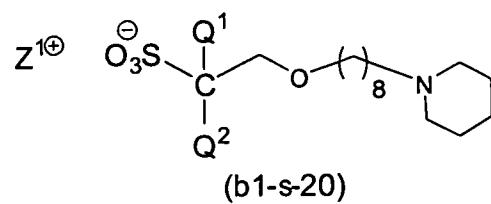
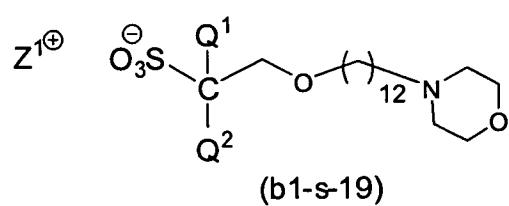
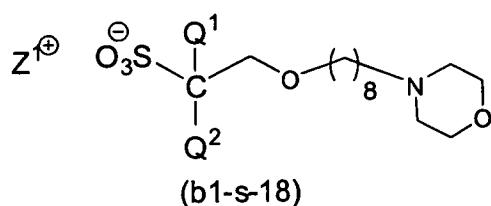
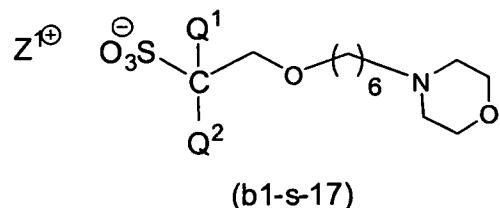
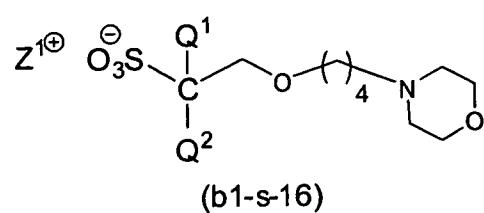
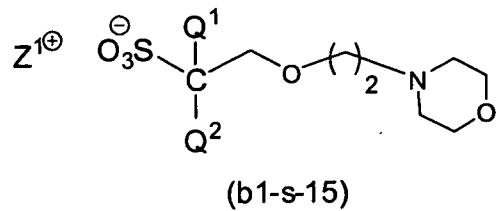
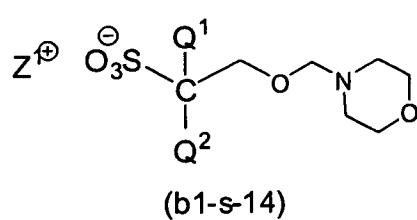
雜環之實例包括列舉於下列者：

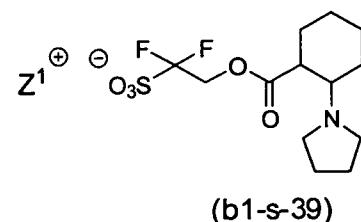
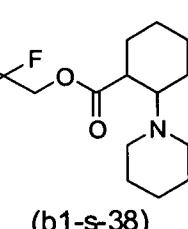
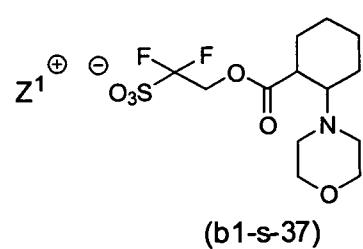
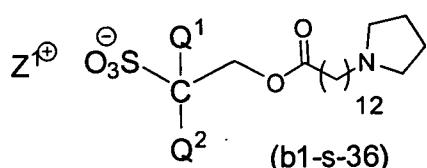
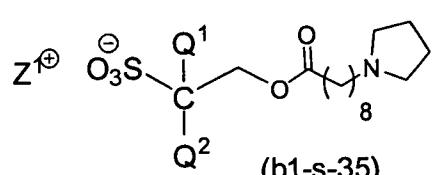
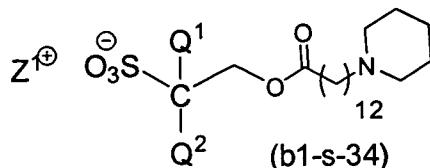
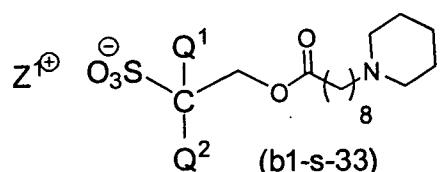
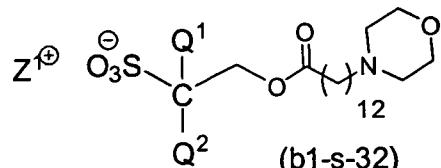
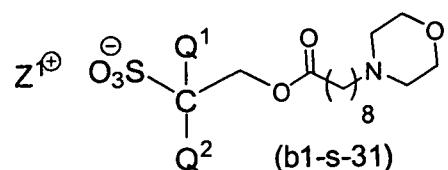
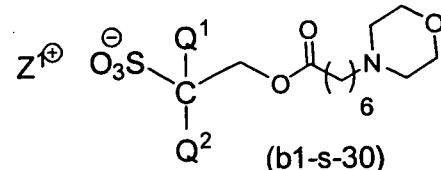
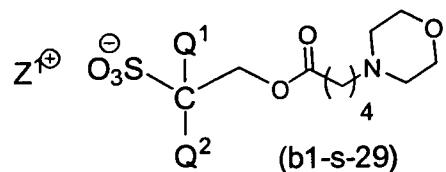
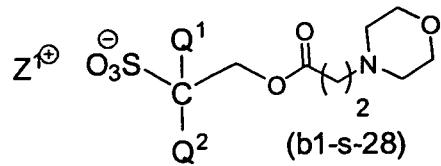
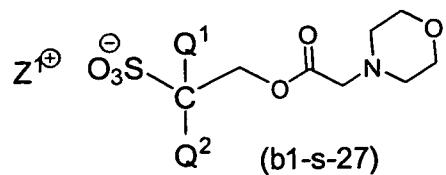


其中，較佳為由式(W1)、式(W2)、式(W3)所示基團。

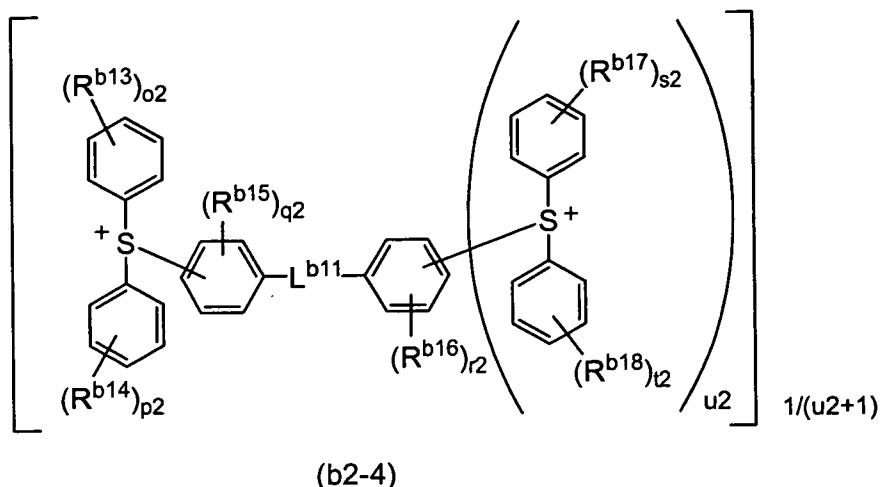
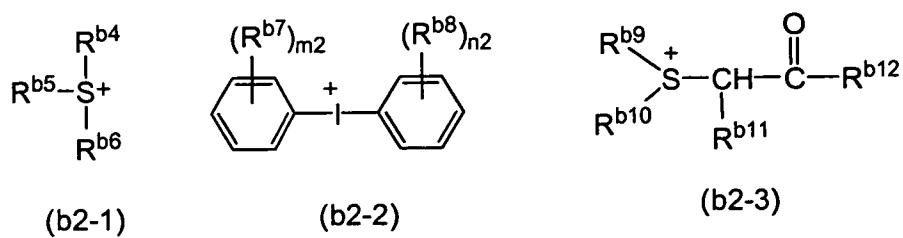
酸產生劑(II)之實例包括下列者：







酸產生劑(II)之機陽離子之實例包括有機鎘陽離子，例如鎘陽離子、鉢陽離子(iodonium cation)、銨陽離子、苯并噻唑鎘陽離子(benzothiazolium cation)及鑊陽離子(phosphonium cation)。其中，較佳者為鎘陽離子及鉢陽離子，更佳者為式(b2-1)至式(b2-4)所示之有機陽離子。



其中 R^{b4} 、 R^{b5} 、 R^{b6} 獨立代表 C_1 至 C_{30} 煙基，該煙基較佳為 C_1 至 C_{30} 烷基、 C_3 至 C_{18} 脂環族煙基或 C_6 至 C_{18} 芳族煙基，該烷基可經羥基、 C_1 至 C_{12} 烷氧基或 C_6 至 C_{18} 芳族煙基取代；該脂環族煙基可經鹵原子、 C_2-C_4 鹽基及縮水甘油基氧基取代；該芳族煙基則可經鹵原子、羥基、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_3 至 C_{18} 脂環族煙基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基取代；

R^{b7} 及 R^{b8} 於每次出現時獨立代表羥基、 C_1-C_{12} 烷基、或
 C_1-C_{12} 烷氧基；

m^2 及 n^2 獨立代表 0 至 5 之整數；

R^{b9} 及 R^{b10} 獨立代表 C₁ 至 C₁₈ 烷基或 C₃ 至 C₁₈ 脂環族烴基，或 R^{b9} 及 R^{b10} 可和與其鍵結之硫原子一起鍵結形成 3 至 12 員（較佳為 3 至 7 員）環，以及該環含有之一個或多個 -CH₂- 可經 -O-、-S- 或 -CO- 置換；

R^{b11} 代表氯原子、C₁至C₁₈烷基、C₃至C₁₈脂環族烴基或

C_6 至 C_{18} 芳族烴基；

R^{b12} 代表 C_1 至 C_{12} 烷基、 C_3 至 C_{18} 脂環族烴基及 C_6 至 C_{18} 芳族烴基，該芳族烴基可經 C_1 至 C_{12} 烷基、 C_1 至 C_{12} 烷氧基、 C_3 至 C_{18} 脂環族烴基或 C_1 至 C_{12} 烷基羧基氧基置換；

R^{b11} 及 R^{b12} 可和與其結合之 $-CH-CO-$ 一起結合形成三至十二員環(較佳為三至七員環)，以及該環含有之一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 置換；

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

L^{b11} 代表 $-S-$ 或 $-O-$ ；

$o2$ 、 $p2$ 、 $s2$ 及 $t2$ 獨立代表0至5之整數；

$q2$ 或 $r2$ 獨立代表0至4之整數；

$u2$ 代表0或1之整數。

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、戊基、己基、辛基及2-乙基己基。尤其， R^{b9} 至 R^{b11} 之烷基較佳為 C_1 至 C_{12} 烷基。

脂環族烴基之較佳實例包括單環脂環族烴基，例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基、2-烷基金剛烷-2-基、1-金剛烷-1-基-1-烷基及異莰基；尤其， R^{b9} 至 R^{b12} 之脂環族烴基較佳為 C_3 至 C_{18} 脂環族烴基，更佳為 C_4 至 C_{12} 脂環族烴基。

芳族烴基之實例包括苯基、萘基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-環己基苯基、4-甲氧基苯基及聯苯基。

經烷基取代之芳族基的實例典型係以芳烷基代表，例如苯甲基及苯乙基。

烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基以及十二烷氧基。

鹵原子之實例包括氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

醯基之實例包括乙醯基、丙醯基及丁醯基。

R^{b12} 之烷基羧基之實例包括甲基羧基、乙基羧基、正丙基羧基、異丙基羧基、正丁基羧基、第二丁基羧基、第三丁基羧基、戊基羧基、己基羧基、辛基羧基以及 2-乙基己基羧基。

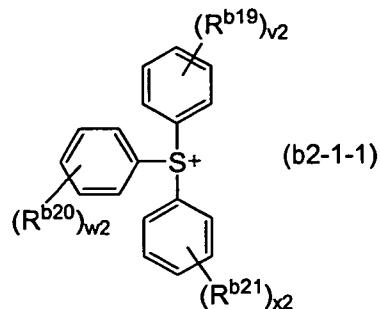
由 R^{b9} 及 R^{b10} 彼此鍵結所形成之具有硫原子之環的實例包括硫雜環戊-1-鎘環(thiolan-1-ium ring)(四氫噻吩鎘環)、硫雜環己-1-鎘環(thian-1-ium ring)及 1,4-氧化硫雜環己-4-鎘環(1,4-oxathian-4-ium ring)。

由 R^{b11} 及 R^{b12} 彼此鍵結所形成之含有-CH-CO-之環的實例包括側氧基環庚烷環、側氧基環己烷環、側氧基降莰烷環及側氧基金剛烷環。

由式(b2-1)至式(b2-4)所示之有機陽離子之具體實例包括揭示於專利文件 JP2010-204646A 之化合物。

由式(b2-1)至式(b2-4)所示之陽離子中，較佳為式(b2-1-1)所示之陽離子，更佳為三苯基锍陽離子(在式(b2-1-1)中， $v2=w2=x2=0$)，雙苯基甲苯基锍陽離子(diphenyltolyl sulfonium cation)(在式(b2-1-1)中， $v2=w2=0$ 、 $x2=1$ ，且 R^{b21} 為甲基)及三甲苯基锍陽離子(在式

(b2-1-1) 中， $v_2=w_2=x_2=1$ ，且 R^{b19} 、 R^{b20} 及 R^{b21} 為甲基)。



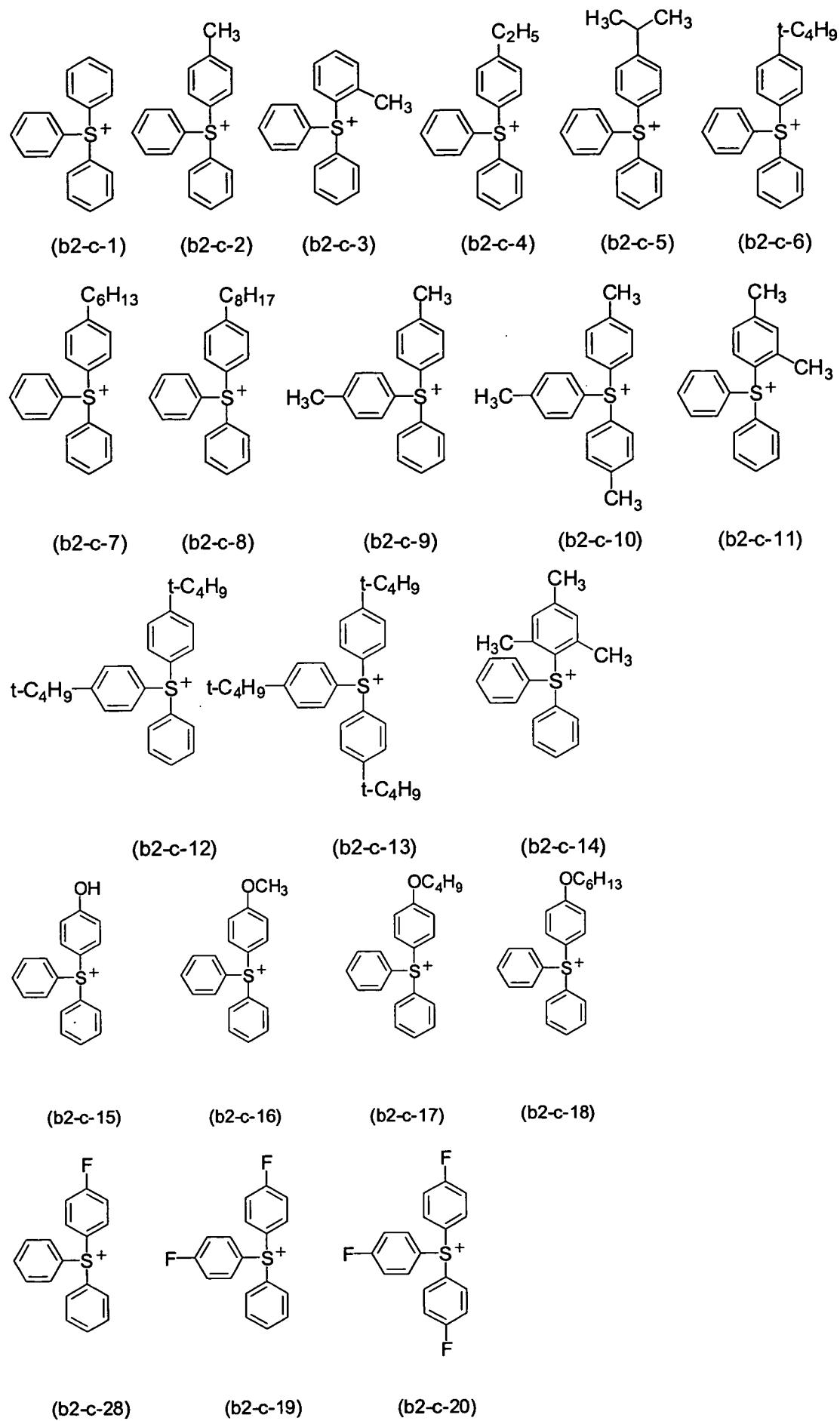
其中 R^{b19} 、 R^{b20} 及 R^{b21} 於每次出現時獨立代表鹵原子、羥基、C₁ 至 C₁₂ 烷基、C₃ 至 C₁₈ 脂環族烴基或 C₁ 至 C₁₂ 烷氧基；並且該等烷基、脂環族烴基及烷氧基可經鹵原子、羥基、C₁ 至 C₁₂ 烷氧基、C₆ 至 C₁₈ 芳族烴基、C₂ 至 C₄ 鹼基或縮水甘油基氧基置換；

v_2 至 x_2 獨立代表 0 至 5 之整數。

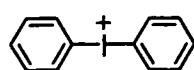
於式(b2-1-1)中， R^{b19} 至 R^{b21} 較佳係獨立代表鹵原子(更佳為氟原子)、羥基、C₁ 至 C₁₂ 烷基或 C₁ 至 C₁₂ 烷氧基 I；以及

v_2 至 x_2 較佳為獨立代表 0 或 1。

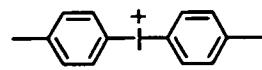
式(b2-1-1)陽離子之具體實例包括下列陽離子：



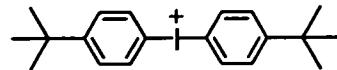
式(b2-2)陽離子之具體實例包括下列陽離子：



(b2-c-21)

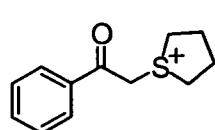


(b2-c-22)

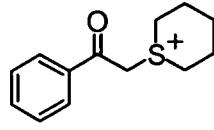


(b2-c-23)

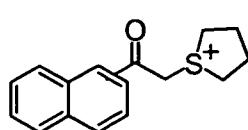
式(b2-3)陽離子之具體實例包括下列陽離子：



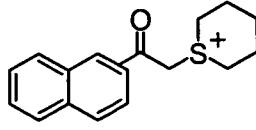
(b2-c-24)



(b2-c-25)



(b2-c-26)



(b2-c-27)

由式(II)所示之酸產生劑為上述之礦酸陰離子與有機陽離子組合之鹽。

上述礦酸陰離子以及有機陽離子可視需要而組合，例如表1至4所揭示者。表1至4中，由式(b1-s-2)所示之礦酸陰離子以“(b1-s-2)”表示之；由式(b2-c-1)所示之有機陽離子以“(b2-c-1)”表示之。

[表 1]

酸產生剤(II)	陰離子	陽離子
(II-1)	(b1-s-1)	(b2-c-1)
(II-2)	(b1-s-2)	(b2-c-1)
(II-3)	(b1-s-3)	(b2-c-1)
(II-4)	(b1-s-4)	(b2-c-1)
(II-5)	(b1-s-5)	(b2-c-1)
(II-6)	(b1-s-6)	(b2-c-1)
(II-7)	(b1-s-7)	(b2-c-1)
(II-8)	(b1-s-8)	(b2-c-1)
(II-9)	(b1-s-9)	(b2-c-1)
(II-10)	(b1-s-10)	(b2-c-1)
(II-11)	(b1-s-11)	(b2-c-1)
(II-12)	(b1-s-12)	(b2-c-1)
(II-13)	(b1-s-13)	(b2-c-1)
(II-14)	(b1-s-14)	(b2-c-1)
(II-15)	(b1-s-15)	(b2-c-1)
(II-16)	(b1-s-16)	(b2-c-1)
(II-17)	(b1-s-17)	(b2-c-1)
(II-18)	(b1-s-18)	(b2-c-1)
(II-19)	(b1-s-19)	(b2-c-1)
(II-20)	(b1-s-20)	(b2-c-1)
(II-21)	(b1-s-21)	(b2-c-1)
(II-22)	(b1-s-22)	(b2-c-1)
(II-23)	(b1-s-23)	(b2-c-1)
(II-24)	(b1-s-24)	(b2-c-1)
(II-25)	(b1-s-25)	(b2-c-1)
(II-26)	(b1-s-26)	(b2-c-1)
(II-27)	(b1-s-27)	(b2-c-1)
(II-28)	(b1-s-28)	(b2-c-1)
(II-29)	(b1-s-29)	(b2-c-1)
(II-30)	(b1-s-30)	(b2-c-1)
(II-31)	(b1-s-31)	(b2-c-1)
(II-32)	(b1-s-32)	(b2-c-1)
(II-33)	(b1-s-33)	(b2-c-1)
(II-34)	(b1-s-34)	(b2-c-1)
(II-35)	(b1-s-35)	(b2-c-1)
(II-36)	(b1-s-36)	(b2-c-1)
(II-37)	(b1-s-37)	(b2-c-1)
(II-38)	(b1-s-38)	(b2-c-1)
(II-39)	(b1-s-39)	(b2-c-1)

[表 2]

酸產生剤(II)	陰離子	陽離子
(II-40)	(b1-s-1)	(b2-c-10)
(II-41)	(b1-s-2)	(b2-c-10)
(II-42)	(b1-s-3)	(b2-c-10)
(II-43)	(b1-s-4)	(b2-c-10)
(II-44)	(b1-s-5)	(b2-c-10)
(II-45)	(b1-s-6)	(b2-c-10)
(II-46)	(b1-s-7)	(b2-c-10)
(II-47)	(b1-s-8)	(b2-c-10)
(II-48)	(b1-s-9)	(b2-c-10)
(II-49)	(b1-s-10)	(b2-c-10)
(II-50)	(b1-s-11)	(b2-c-10)
(II-51)	(b1-s-12)	(b2-c-10)
(II-52)	(b1-s-13)	(b2-c-10)
(II-53)	(b1-s-14)	(b2-c-10)
(II-54)	(b1-s-15)	(b2-c-10)
(II-55)	(b1-s-16)	(b2-c-10)
(II-56)	(b1-s-17)	(b2-c-10)
(II-57)	(b1-s-18)	(b2-c-10)
(II-58)	(b1-s-19)	(b2-c-10)
(II-59)	(b1-s-20)	(b2-c-10)
(II-60)	(b1-s-21)	(b2-c-10)
(II-61)	(b1-s-22)	(b2-c-10)
(II-62)	(b1-s-23)	(b2-c-10)
(II-63)	(b1-s-24)	(b2-c-10)
(II-64)	(b1-s-25)	(b2-c-10)
(II-65)	(b1-s-26)	(b2-c-10)
(II-66)	(b1-s-27)	(b2-c-10)
(II-67)	(b1-s-28)	(b2-c-10)
(II-68)	(b1-s-29)	(b2-c-10)
(II-69)	(b1-s-30)	(b2-c-10)
(II-70)	(b1-s-31)	(b2-c-10)
(II-71)	(b1-s-32)	(b2-c-10)
(II-72)	(b1-s-33)	(b2-c-10)
(II-73)	(b1-s-34)	(b2-c-10)
(II-74)	(b1-s-35)	(b2-c-10)
(II-75)	(b1-s-36)	(b2-c-10)
(II-76)	(b1-s-37)	(b2-c-10)
(II-77)	(b1-s-38)	(b2-c-10)
(II-78)	(b1-s-39)	(b2-c-10)

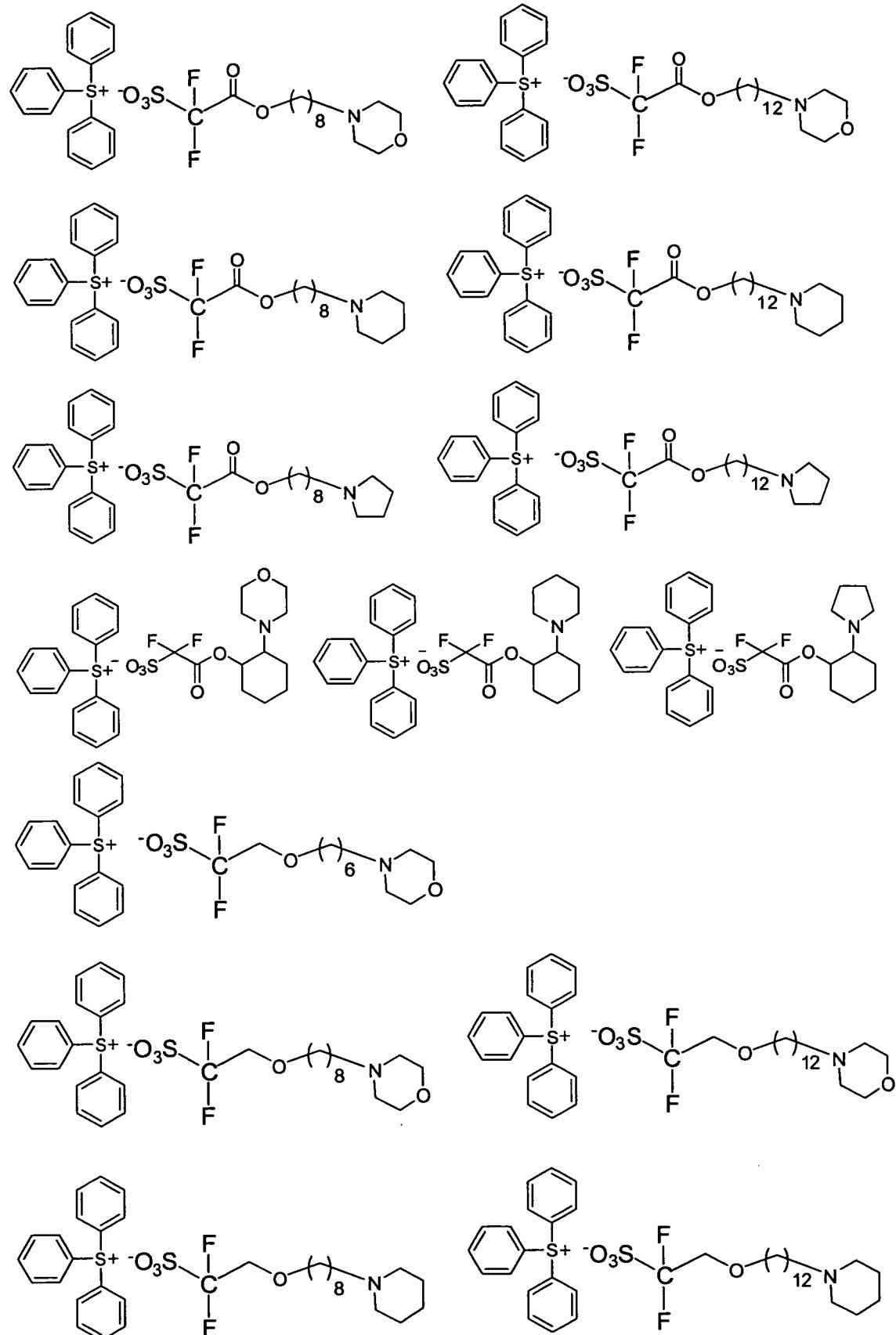
[表 3]

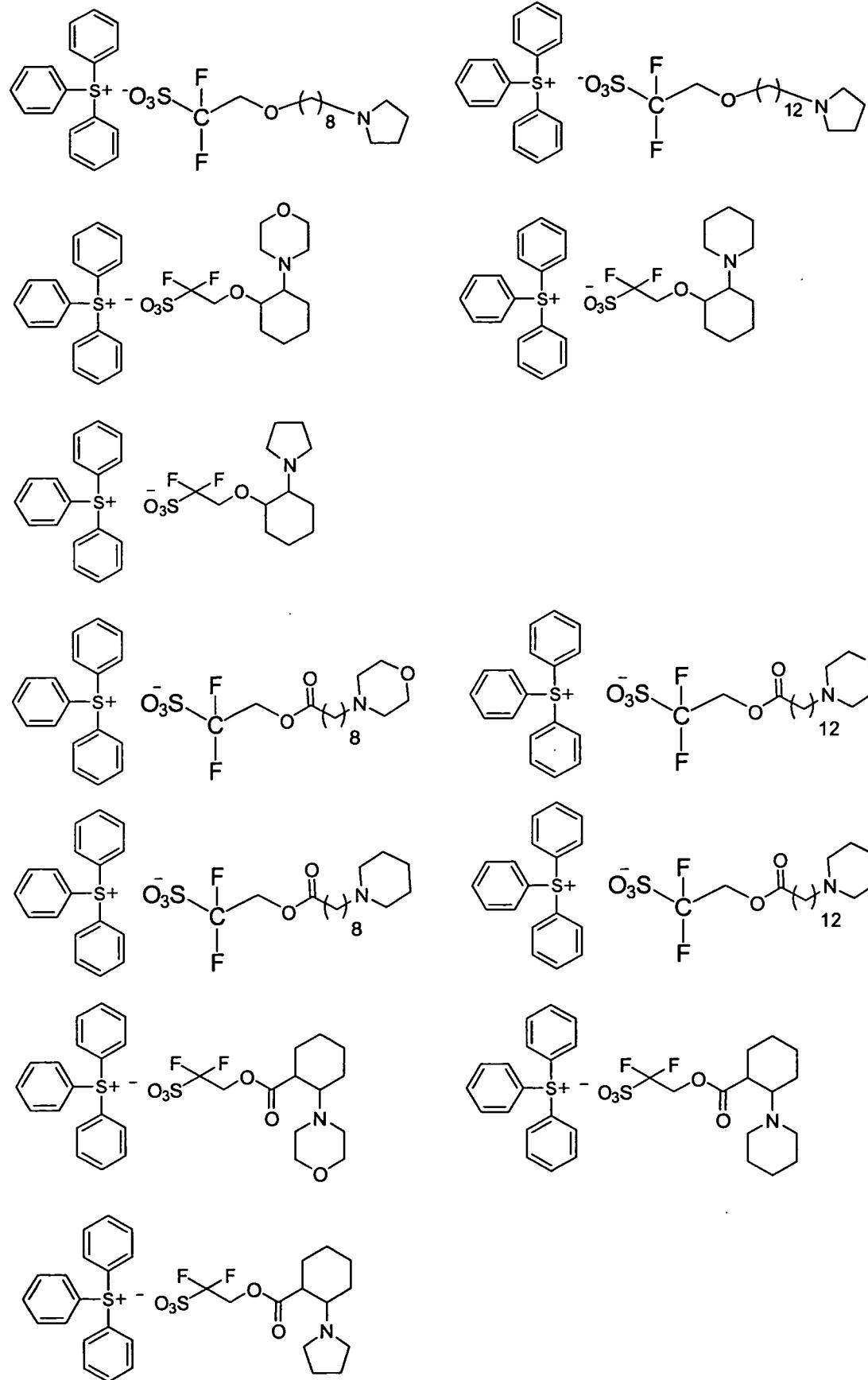
酸產生剤(II)	陰離子	陽離子
(II-79)	(b1-s-1)	(b2-c-21)
(II-80)	(b1-s-2)	(b2-c-21)
(II-81)	(b1-s-3)	(b2-c-21)
(II-82)	(b1-s-4)	(b2-c-21)
(II-83)	(b1-s-5)	(b2-c-21)
(II-84)	(b1-s-6)	(b2-c-21)
(II-85)	(b1-s-7)	(b2-c-21)
(II-86)	(b1-s-8)	(b2-c-21)
(II-87)	(b1-s-9)	(b2-c-21)
(II-88)	(b1-s-10)	(b2-c-21)
(II-89)	(b1-s-11)	(b2-c-21)
(II-90)	(b1-s-12)	(b2-c-21)
(II-91)	(b1-s-13)	(b2-c-21)
(II-92)	(b1-s-14)	(b2-c-21)
(II-93)	(b1-s-15)	(b2-c-21)
(II-94)	(b1-s-16)	(b2-c-21)
(II-95)	(b1-s-17)	(b2-c-21)
(II-96)	(b1-s-18)	(b2-c-21)
(II-97)	(b1-s-19)	(b2-c-21)
(II-98)	(b1-s-20)	(b2-c-21)
(II-99)	(b1-s-21)	(b2-c-21)
(II-100)	(b1-s-22)	(b2-c-21)
(II-101)	(b1-s-23)	(b2-c-21)
(II-102)	(b1-s-24)	(b2-c-21)
(II-103)	(b1-s-25)	(b2-c-21)
(II-104)	(b1-s-26)	(b2-c-21)
(II-105)	(b1-s-27)	(b2-c-21)
(II-106)	(b1-s-28)	(b2-c-21)
(II-107)	(b1-s-29)	(b2-c-21)
(II-108)	(b1-s-30)	(b2-c-21)
(II-109)	(b1-s-31)	(b2-c-21)
(II-110)	(b1-s-32)	(b2-c-21)
(II-111)	(b1-s-33)	(b2-c-21)
(II-112)	(b1-s-34)	(b2-c-21)
(II-113)	(b1-s-35)	(b2-c-21)
(II-114)	(b1-s-36)	(b2-c-21)
(II-115)	(b1-s-37)	(b2-c-21)
(II-116)	(b1-s-38)	(b2-c-21)
(II-117)	(b1-s-39)	(b2-c-21)

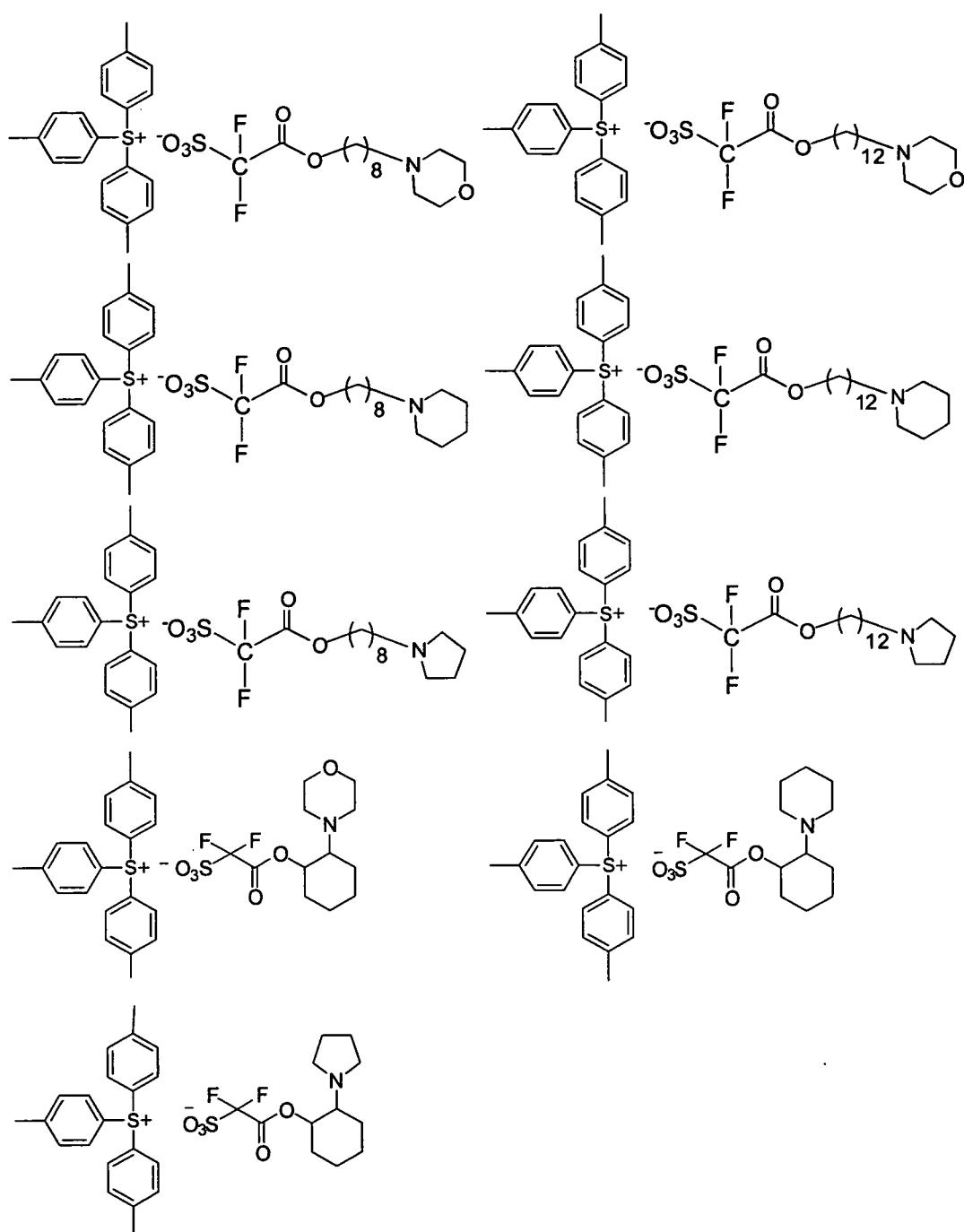
[表 4]

酸產生剤(II)	陰離子	陽離子
(II-118)	(b1-s-1)	(b2-c-24)
(II-119)	(b1-s-2)	(b2-c-24)
(II-120)	(b1-s-3)	(b2-c-24)
(II-121)	(b1-s-4)	(b2-c-24)
(II-122)	(b1-s-5)	(b2-c-24)
(II-123)	(b1-s-6)	(b2-c-24)
(II-124)	(b1-s-7)	(b2-c-24)
(II-125)	(b1-s-8)	(b2-c-24)
(II-126)	(b1-s-9)	(b2-c-24)
(II-127)	(b1-s-10)	(b2-c-24)
(II-128)	(b1-s-11)	(b2-c-24)
(II-129)	(b1-s-12)	(b2-c-24)
(II-130)	(b1-s-13)	(b2-c-24)
(II-131)	(b1-s-14)	(b2-c-24)
(II-132)	(b1-s-15)	(b2-c-24)
(II-133)	(b1-s-16)	(b2-c-24)
(II-134)	(b1-s-17)	(b2-c-24)
(II-135)	(b1-s-18)	(b2-c-24)
(II-136)	(b1-s-19)	(b2-c-24)
(II-137)	(b1-s-20)	(b2-c-24)
(II-138)	(b1-s-21)	(b2-c-24)
(II-139)	(b1-s-22)	(b2-c-24)
(II-140)	(b1-s-23)	(b2-c-24)
(II-141)	(b1-s-24)	(b2-c-24)
(II-142)	(b1-s-25)	(b2-c-24)
(II-143)	(b1-s-26)	(b2-c-24)
(II-144)	(b1-s-27)	(b2-c-24)
(II-145)	(b1-s-28)	(b2-c-24)
(II-146)	(b1-s-29)	(b2-c-24)
(II-147)	(b1-s-30)	(b2-c-24)
(II-148)	(b1-s-31)	(b2-c-24)
(II-149)	(b1-s-32)	(b2-c-24)
(II-150)	(b1-s-33)	(b2-c-24)
(II-151)	(b1-s-34)	(b2-c-24)
(II-152)	(b1-s-35)	(b2-c-24)
(II-153)	(b1-s-36)	(b2-c-24)
(II-154)	(b1-s-37)	(b2-c-24)
(II-155)	(b1-s-38)	(b2-c-24)
(II-156)	(b1-s-39)	(b2-c-24)

酸產生劑(II)之更佳具體實例包括以下列舉之鹽類：

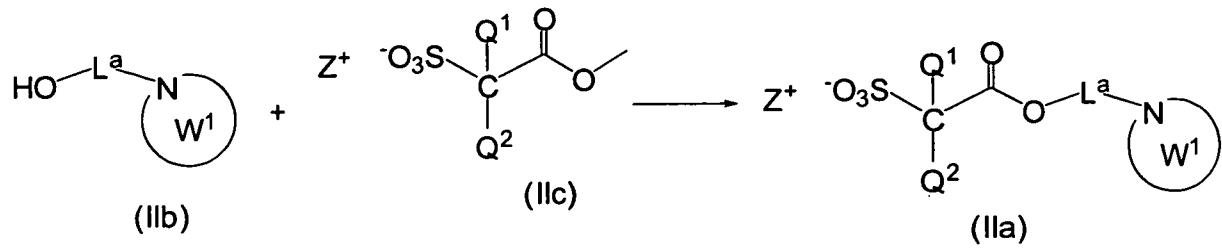






酸產生劑(II)可由本發明所屬技術領域已知方法或已知方法衍生之方法製備。在下式中， Q^1 、 Q^2 、 L^1 、 L^a 、 L^b 、 R^4 、環 W^1 及 Z^+ 與前述之定義相同。

(a)由式(IIa)所示之鹽(其中酸產生劑(II)之 L^1 為 $*-\text{CO}-\text{O}-L^a-$ 者)，可在溶劑中於存在有觸媒之條件下，由式(IIb)所示之化合物與由式(IIc)所示之鹽反應而得。

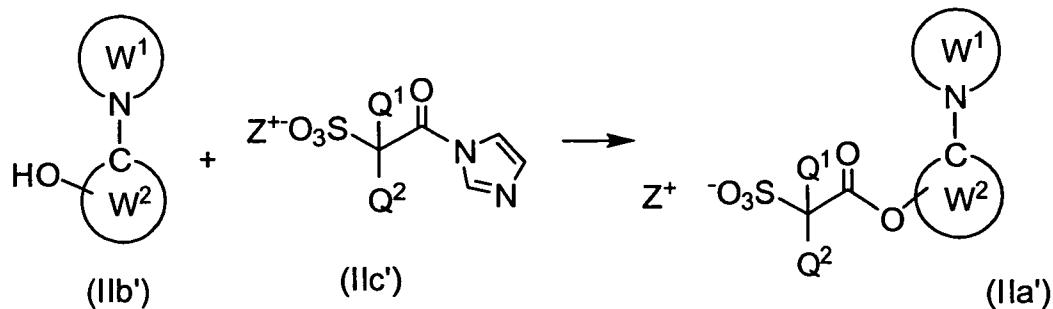


溶劑之較佳實例包括氯仿。觸媒之較佳實例包括胺化鋰。

對化合物(IIB)而言，可用 4-(8-羥辛基)嗎啉及 4-(2-羥乙基)嗎啉。

鹽(IIC)可由專利文件 JP2008-13551A 中所揭示之製備方法取得。

(b) 由式(IIa')所示之鹽(其中式(II)之L¹為*-CO-0-L^a-，且L^a代表二價脂環族烴基者)，可在溶劑中於存在有觸媒之條件下，由式(IIb')所示之化合物與由式(IIc')所示之鹽反應而得。溶劑之較佳實例包括氯仿。觸媒之較佳實例包括胺化鋰。

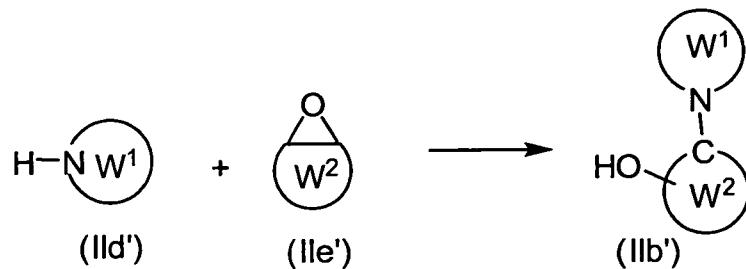


其中 W^2 表二價脂環族烴基。

由式(IIB')所示之化合物可在溶劑中由式(IId')所示之化合物與由式(IIe')所示之化合物反應而得。

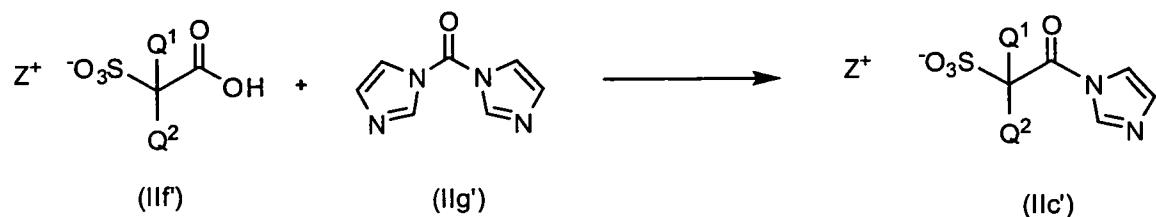
其中，該化合物(IId')可用嗎啉；

該化合物(IIe')可用 1,2-環氧環己烷基。



由式(IIc')所示之化合物，可由式(IIf')所示之化合物與由式(IIg')所示之化合物反應而得。

由式(IIf)所示之化合物可由專利文件 JP2008-13551A 所揭示之製備方法取得。



酸產生劑(II)可作為單獨一種鹽使用或組合二或多種鹽使用。

〈酸產生劑(B)〉

本發明之阻劑組成物之酸產生劑除了酸產生劑(II)之外，尚可包含一種或多種已知鹽之酸產生劑。意即，本發明阻劑組成物包含一個或多個不具雜環之非酸產生劑(II)之酸產生劑(以下稱為“酸產生劑(B)”)。

酸產生劑(B)係分類成非離子性系(non-ionic-based)或離子性系(ionic-based)酸產生劑。本發明之阻劑組成物可使用兩類酸產生劑。

非離子性酸產生劑之實例，包括有機鹵素化合物；礦酸酯類諸如 2-硝基苄酯、芳香族礦酸酯、肟礦酸酯(oxime sulfonate)、N-礦醯基氧基醯亞胺(N-sulfonyl

oxyimide)、磺醯基氨基酮(sulfonyl oxyketone)以及重氮萘醌 4-磺酸鹽(diazo naphthoquinone 4-sulfonate)；砜類諸如二砜、酮砜(ketosulfone)以及砜重氮甲烷(sulfone diazomethane)。

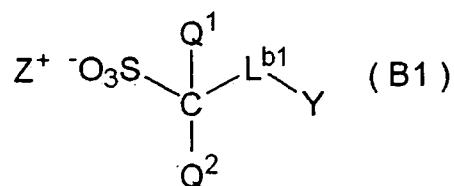
離子酸產生劑之實例，包括含有鎘陽離子(onium cation)(諸如重氮(diazonium)鹽類、𬭸(phosphonium)鹽類、锍(sulfonium)鹽類、𬭸(iodonium)鹽類)之鎘鹽類。

鎘鹽類之陰離子的實例，包括磺酸(sulfonate)陰離子、磺醯基醯亞胺(sulfonylimide)陰離子以及甲基磺醯基(sulfonylmethyde)陰離子。

關於酸產生劑(B)，可使用於專利文件 JP S63-26653-A、JP S55- 164824-A、JP S62-69263-A、JP S63-146038-A、JP S63-163452-A、JP S62-153853-A、JP S63-146029-A、US3, 779, 778-B、US3, 849, 137-B、DE3, 914, 407-B 以及 EP-126, 712-A 中所記載之藉由輻射產生酸的化合物。

另，酸產生劑(B)中，化合物之合成方法可依據本發明所屬技術領域習知之製備方法。

酸產生劑(B)較佳為含氟之酸產生劑，並且更佳為式(B1)所示磺酸鹽，以下，此等酸產生劑可稱為“酸產生劑(B1)”，如下所述。在酸產生劑(B1)中，正電性之 Z^+ 於下文可稱為“有機陽離子”，以及負電性者係將該有機陽離子自化合物移除者，可稱為“磺酸陰離子”。



其中， Q^1 以及 Q^2 獨立代表氟原子或 C_1 至 C_6 全氟烷基；
 L^{b1} 代表單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_{17} 二價飽和烴基，
以及該飽和烴基所含之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換；

Y 代表視需要經取代的 C_1 至 C_{18} 之烷基或視需要經取代的 C_3 至 C_{18} 脂環族烴基，以及該烷基及脂環族烴基所含之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 置換；以及

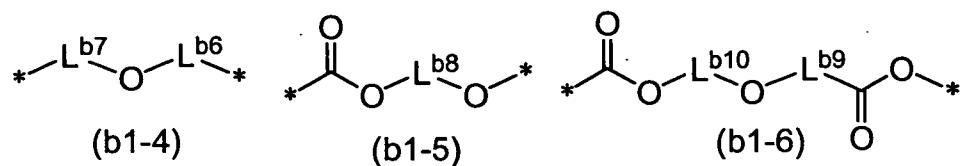
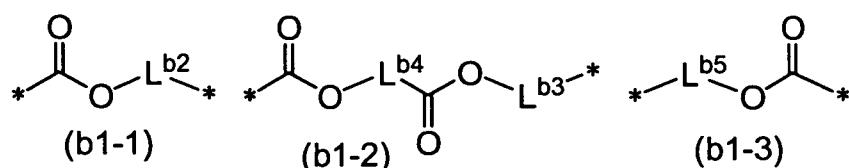
Z^+ 代表有機陽離子。

Q^1 及 Q^2 全氟烷基之實例包括上文列舉者。

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

L^{b1} 二價飽和烴基之實例包括上文敘述 L^1 所列舉者。

一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換之 L^{b1} 饋和烴基實例包括由下式 (b1-1) 至式 (b1-6) 所示之基團。在式 (b1-1) 至式 (b1-6) 中，該基代表為與式 (B1) 之兩側對應，亦即，該基之左側鍵結至 $C(Q^1)(Q^2)-$ 以及該基之右側鍵結至 $-Y$ (式 (b1-1) 至式 (b1-6) 之實例與上述相同)。* 代表鍵結。



其中 L^{b2} 代表單鍵或 C_1 至 C_{15} 二價飽和烴基；

L^{b3} 代表單鍵或 C_1 至 C_{12} 二價飽和烴基；

L^{b4} 代表 C_1 至 C_{13} 二價飽和烴基，條件為 L^{b3} 及 L^{b4} 之總碳數為 1 至 13；

L^{b5} 代表 C_1 至 C_{15} 二價飽和烴基；

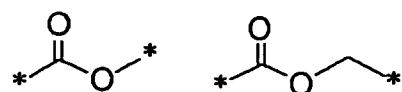
L^{b6} 及 L^{b7} 獨立代表 C_1 至 C_{15} 二價飽和烴基，條件為 L^{b6} 及 L^{b7} 之總碳數為 1 至 16；

L^{b8} 代表 C_1 至 C_{14} 二價飽和烴基；

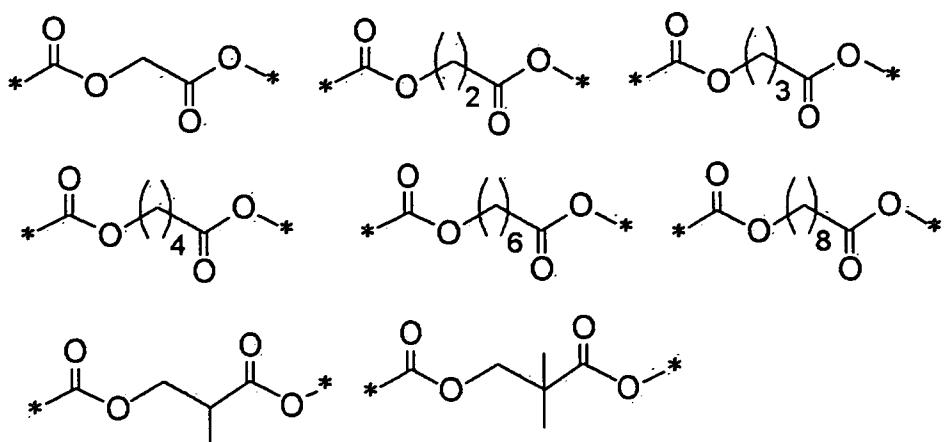
L^{b9} 及 L^{b10} 獨立代表 C_1 至 C_{11} 二價飽和烴基，條件為 L^{b9} 及 L^{b10} 之總碳數為 1 至 12。

其中， L^{b1} 較佳為由式(b1-1)至式(b1-4)所示之基團，更佳為由式(b1-1)或式(b1-2)所示之基團，又更佳為由式(b1-1)所示之基團。尤其，由式(b1-1)所示之二價基中， L^{b2} 較佳為單鍵或 $-CH_2-$ 。

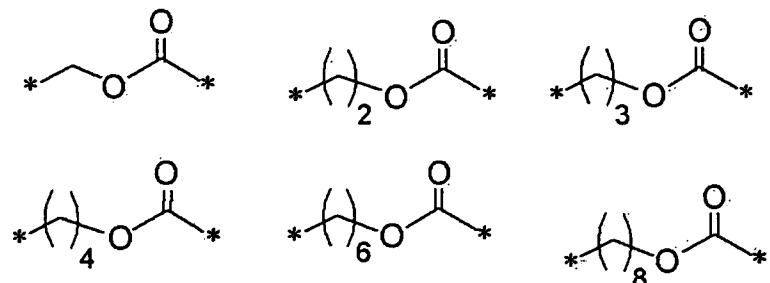
由式(b1-1)所示之二價基之具體實例包含之下列基團；* 代表鍵結。



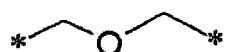
由式(b1-2)所示之二價基之具體實例包含之下列基團。



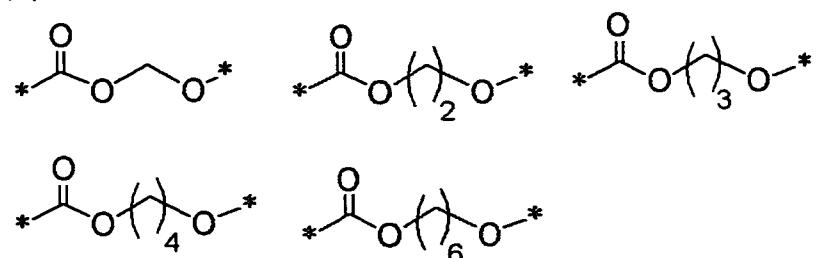
由式(b1-3)所示二價基之具體實例包含之下列基團。



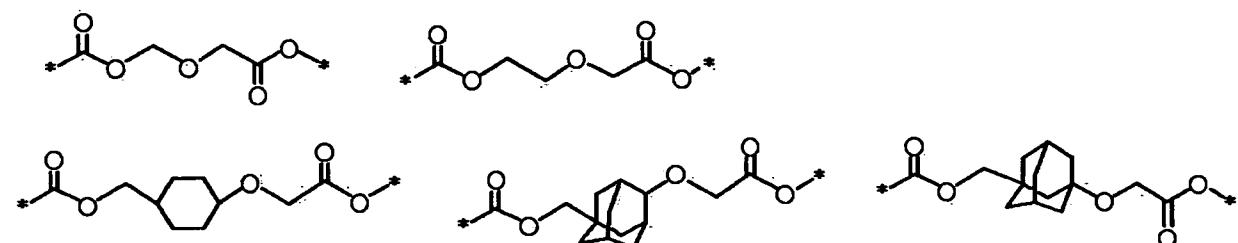
由式(b1-4)所示之二價基之具體實例包含之下列基團。



由式(b1-5)所示之二價基之具體實例包含之下列基團。

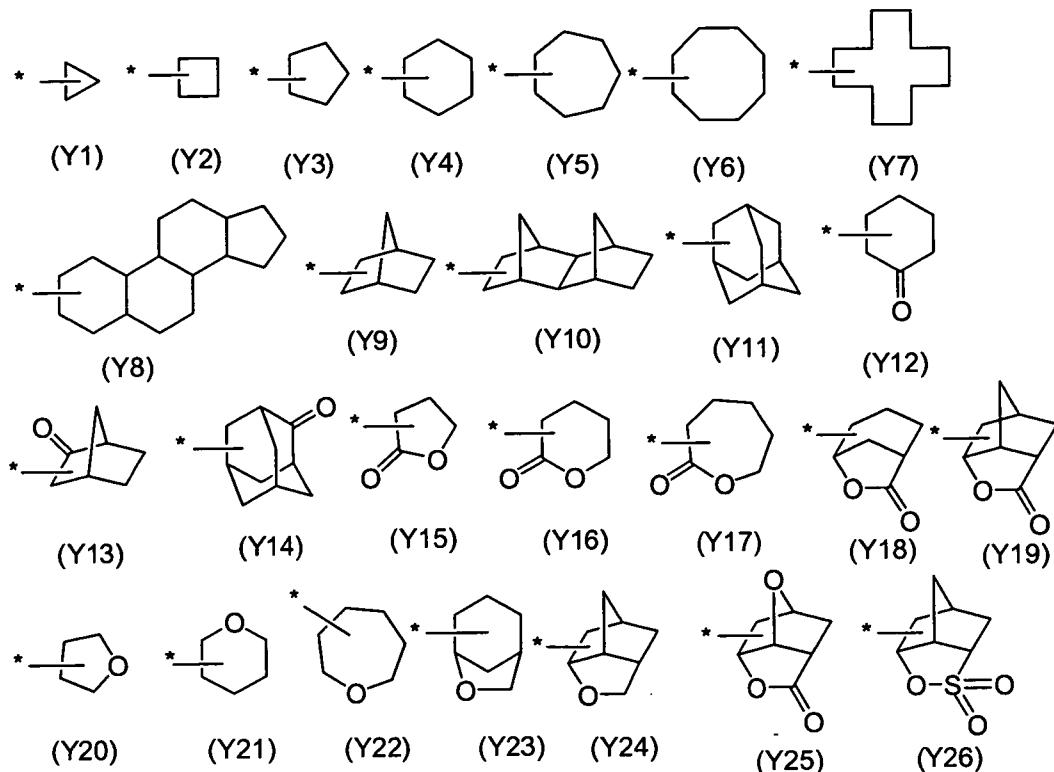


由式(b1-6)所示之二價基之具體實例包含之下列基團。



Y 之烷基較佳為 C₁ 至 C₆ 烷基。

Y 之脂環族烴基之實例包括由式(Y1)至式(Y11)所示之基團。



Y 可具有取代基。

Y 之取代基之實例包括鹵原子、羥基、側氧基、C₁ 至 C₁₂ 烷基、含羥基之 C₁ 至 C₁₂ 烷基、C₃ 至 C₁₆ 脂環族烴基、C₁ 至 C₁₂ 烷氧基、C₆ 至 C₁₈ 芳族烴基、C₇ 至 C₂₁ 芳烷基、C₂ 至 C₄ 鹼基、縮水甘油基氧基或 -(CH₂)_{j2}-O-CO-R^{b1} 基團，其中 R^{b1} 表 C₁ 至 C₁₆ 烷基、C₃ 至 C₁₆ 脂環族烴基或 C₆ 至 C₁₈ 芳族烴基，j2 代表 0 至 4 之整數。烷基、脂環族烴基、芳族烴基及芳烷基之取代基可再進一步含有取代基，例如 C₁ 至 C₆ 烷基、鹵原子、羥基及側氧基。

含羥基之烷基之實例包括羥甲基及羥乙基。

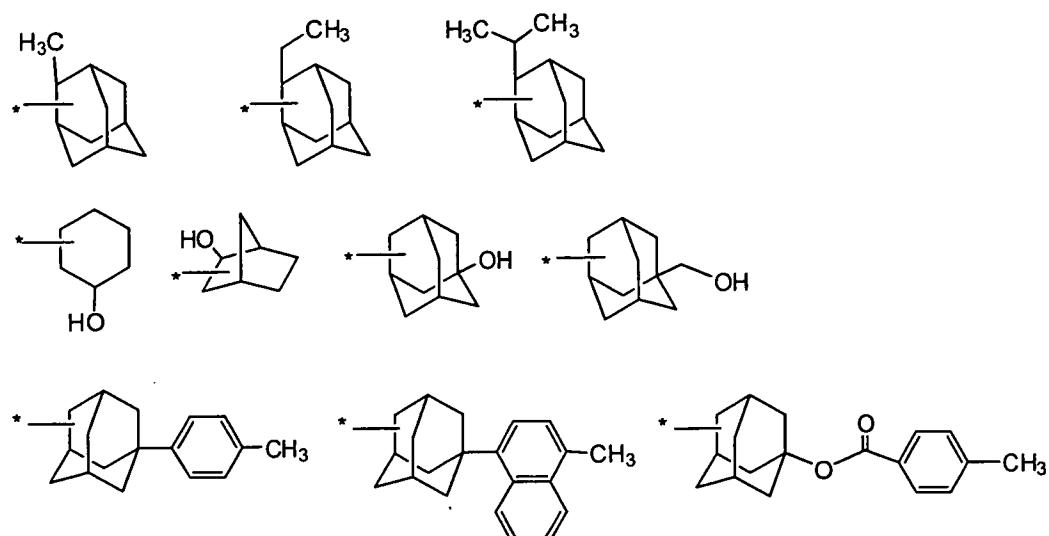
芳烷基之實例包括苯甲基、苯乙基、苯基丙基、三苯

甲基、萘基甲基及萘基乙基。

Y 之脂環族烴基含有之一個或多個 $-CH_2-$ 經 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 置換之實例包含由式(Y12)至式(Y26)所示之基團。

其中，脂環族烴基較佳為由式(Y1)至式(Y19)所示之任一者，更佳為由式(Y11)、(Y14)、(Y15)或(Y19)所示之任一者，又更佳為由式(Y11)或(Y14)所示之基團。

Y 之實例包括下列基團：

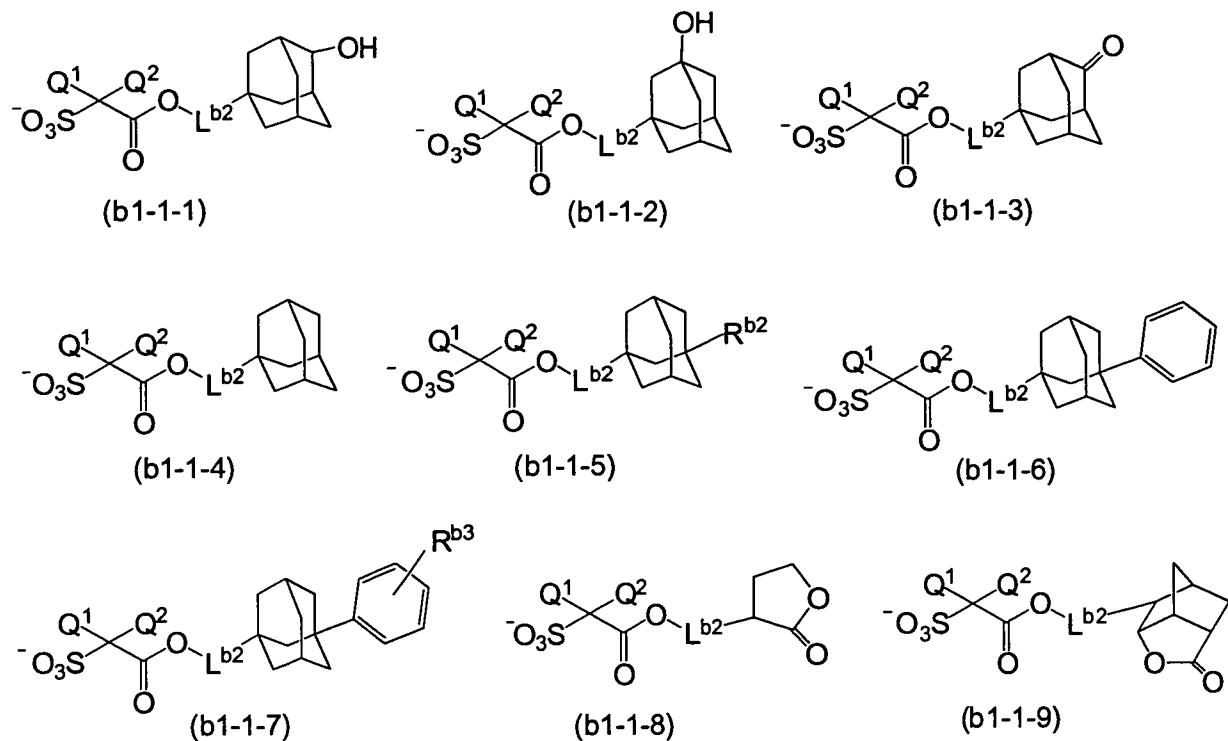


當 Y 代表烷基且 L^{b1} 代表 C_1 至 C_{17} 二價脂環族烴基時，與 Y 鍵結之二價脂環族烴基中所含之 $-CH_2-$ 較佳為經氧原子或羧基置換。於此例中，構成 Y 之烷基中所含之 $-CH_2-$ 未經氧原子或羧基置換。

Y 視需要經取代之取代基較佳為 C_3 至 C_{18} 脂環族烴基；更佳為視需要經例如側氧基及羥基取代之金剛烷基；又更佳為金剛烷基、羥基金剛烷基及側氧基金剛烷基。

礦酸陰離子較佳為由式(b1-1-1)至式(b1-1-9)所示者。式(b1-1-1)至式(b1-1-9)所示之礦酸陰離子、 Q^1 、 Q^2 及 L^{b2} 具有與上文相同之定義。 R^{b2} 及 R^{b3} 獨立代表 C_1 至 C_4

烷基(較佳為甲基)。

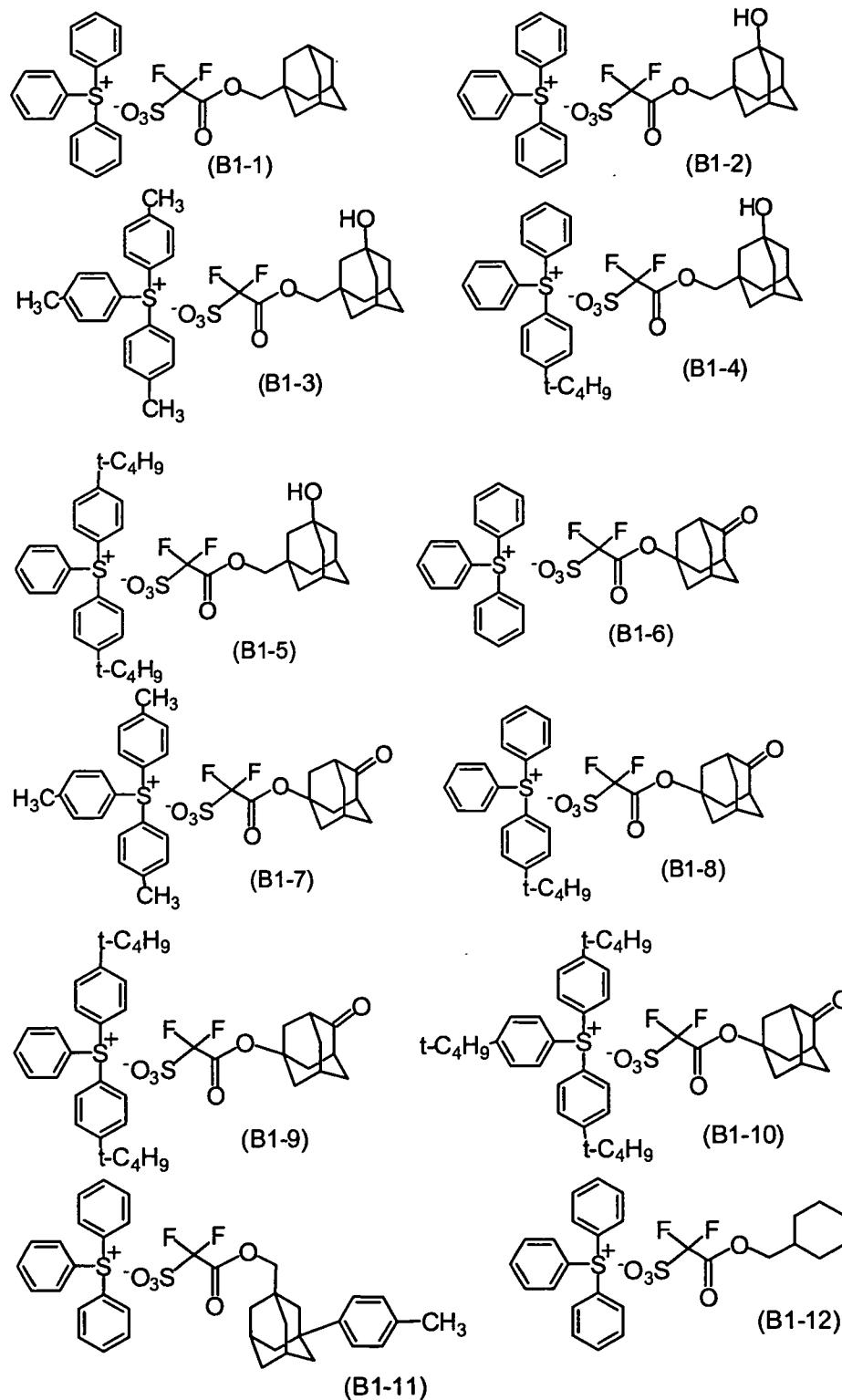


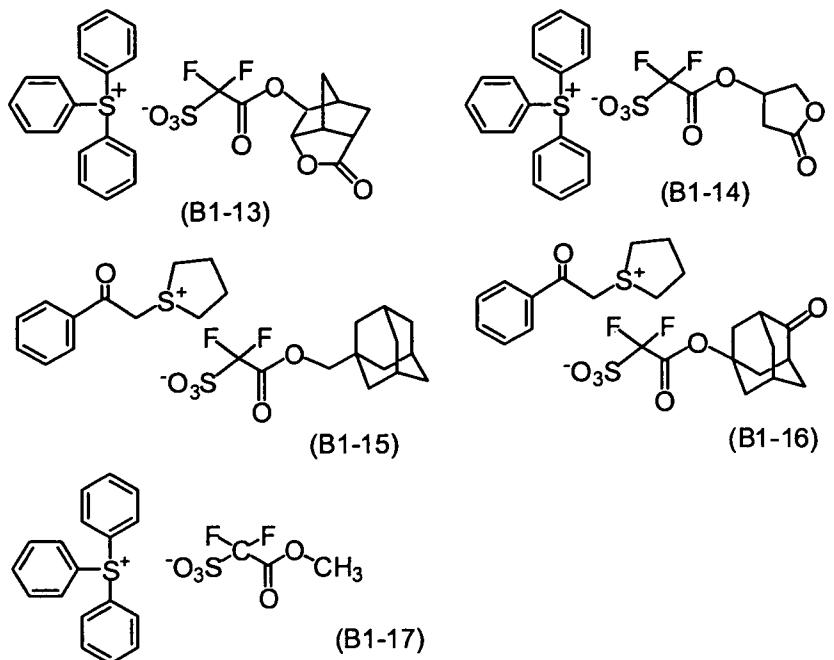
磺酸陰離子之具體實例包括專利文件 JP2010-204646A 所揭示之磺酸陰離子。

酸產生劑(B)陽離子之實例包括酸產生劑(B)之陽離子之實例，包括鎘陽離子，例如銥陽離子、鏑陽離子、銨陽離子、苯并噻唑鎘陽離子以及鏽陽離子；其中較佳者為銥陽離子以及鏑陽離子，另更佳者為芳香基銥陽離子。

酸產生劑(B)中之 Z^+ ，較佳為由式(b2-1)至式(b2-4)所示之陽離子。

較佳之酸產生劑(B1)為式(B1-1)至式(B1-17)所示者。其中，較佳者為含三苯基銥陽離子之式(B1-1)、(B1-2)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)及(B1-14)之鹽，更佳者為含三苯基銥陽離子之式(B1-3)及(B1-7)。





當酸產生劑(II)為本發明阻劑組成物唯一包含之酸產生劑時，相對於 100 重量份之樹脂(A2)，酸產生劑(II)之重量比例較佳為不少於 1 重量份(更佳為不少於 3 重量份)，且較佳為不多於 30 重量份(更佳為不多於 25 重量份)。

當本發明阻劑組成物同時包含酸產生劑(II)及酸產生劑(B)時，相對於 100 重量份之樹脂(A2)，酸產生劑(II)及酸產生劑(B)之總重量比例較佳為不少於 1 重量份(更佳為不少於 3 重量份)，且較佳為不多於 40 重量份(更佳為不多於 35 重量份)。

於此例中，酸產生劑(II)/酸產生劑(B)的重量比可為 1/99 至 99/1，較佳者為 3/97 至 50/50，且更佳者為 5/95 至 30/70。

〈溶劑(E)〉

本發明阻劑組成物較佳為包含溶劑(E)。組成物中溶劑含量可為 90 重量%或更高(較佳為 92 重量%或更高，更佳為

94 重量%或更高)，且亦較佳為 99.9 重量%或更低(較佳為 99 重量%或更低)。溶劑(E)含量比例可使用已知分析方法，例如液相層析法及氣相層析法進行測定。

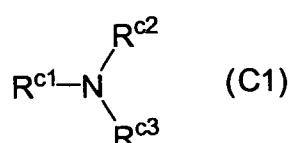
溶劑(E)之實例包括乙二醇醚酯類例如乙基賽路蘇乙酸酯(ethylcellosolve acetate)、甲基賽路蘇乙酸酯(methylcellosolve acetate)、與乙酸丙二醇單甲醚酯；二醇醚類例如丙二醇單甲醚；醚類例如二乙二醇二甲醚；酯類例如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯與丙酮酸乙酯；酮類例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮與環己酮；及環酯類例如 γ -丁內酯。彼等溶劑可單獨或組合二或多種使用。

<鹼性化合物(C)>

本發明之阻劑組成物可含有鹼性化合物(C)。該鹼性化合物(C)具有將酸產生劑所產生之酸淬滅的性質之化合物，稱為“淬滅劑”。

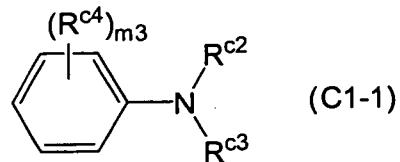
作為該鹼性化合物(C)，以含氮之鹼性化合物(例如胺以及鹼性銨鹽)為佳。該胺可為脂族胺或芳香胺。該脂族胺包括一級胺、二級胺以及三級胺其中任一者。該芳香胺包括其中胺基鍵結至芳香環之胺諸如苯胺，以及雜芳胺諸如吡啶。

較佳為鹼性化合物(C)包括式(C1)至式(C8)所示之鹼性化合物，尤佳為式(C1-1)所示之鹼性化合物。



其中 R^{c1} 、 R^{c2} 及 R^{c3} 獨立代表氫原子、C₁ 至 C₆ 烷基、C₅

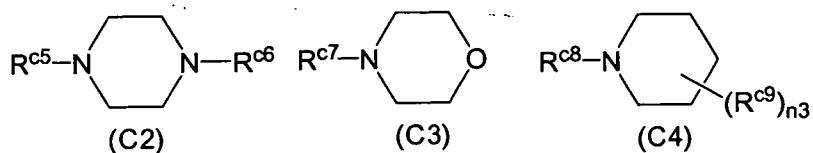
至 C_{10} 脂環族烴基或 C_6 至 C_{10} 芳族烴基，該脂肪族烴基、脂環族烴基以及芳香族烴基中所含之一個或多個氫原子可經羥基、氨基或 C_1 至 C_6 烷氧基置換；芳族烴基中所含之一個或多個氫原子可經 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_5 至 C_{10} 脂環族烴基或 C_6 至 C_{10} 芳族烴基置換。



其中 R^{c2} 及 R^{c3} 具有與上文相同之定義；

R^{c_4} 於每次出現時代表 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_5 至 C_{10} 脂環族烴基或 C_6 至 C_{10} 芳族烴基；

m_3 代表 0 至 3 之整數。

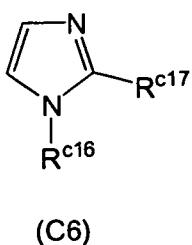
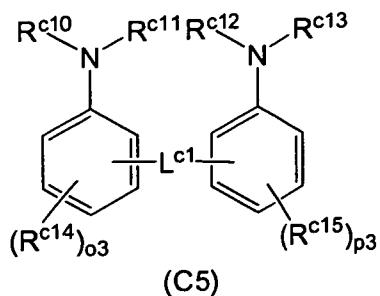


其中 R^{c5} 、 R^{c6} 、 R^{c7} 及 R^{c8} 獨立代表上揭 R^{c1} 中所述之任一基團；

R^{c_9} 於每次出現時獨立代表 C_1 至 C_6 烷基、 C_3 至 C_6 脂環族
烴基或 C_2 至 C_6 烷醯基；

n_3 代表 0 至 8 之整數。

烷醯基之實例包括乙醯基、2-甲基乙醯基、2,2-二甲基乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基以及2,2-二甲基丙醯基。

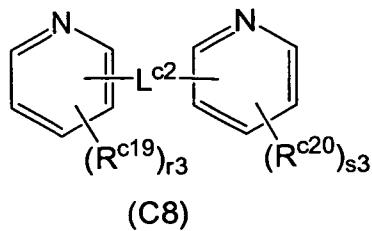
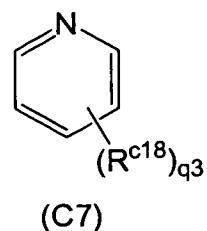


其中 R^{c10} 、 R^{c11} 、 R^{c12} 、 R^{c13} 及 R^{c16} 獨立代表代表 R^{c1} 中所述之任一基團；

R^{c14} 、 R^{c15} 及 R^{c17} 於每次出現時獨立代表 R^{c4} 中所述之任一基團；

$o3$ 及 $p3$ 代表 0 至 3 之整數；

L^{c1} 代表二價 C_1 至 C_6 烷二基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-S-$ 或其組合。



其中 R^{c18} 、 R^{c19} 及 R^{c20} 於每次出現時獨立代表上揭 R^{c4} 中所述之任一基團；

$q3$ 、 $r3$ 及 $s3$ 代表 0 至 3 之整數；

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

由式(C1)所示之胺族具體實例包括化合物的具體實例子包括 1-萘胺、2-萘胺、苯胺、二異丙基苯胺、2-、3-或 4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、

二壬基胺、二癸基胺、三乙基胺、三甲基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、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、乙二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷及4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷。

於以上列舉者中，作為本發明阻劑組成物包含鹼性化合物(C)，較佳為二異丙基苯胺，更佳為2,6-二異丙基苯胺。

式(C2)所示化合物之具體實例，包括，例如哌啶。

式(C3)所示化合物之具體實例，包括，例如嗎啉。

式(C4)所示化合物之具體實例，包括，例如哌啶，見揭示於專利文件JP-H11-52575-A中之具哌啶架構之受阻胺化合物。

式(C5)所示化合物之具體實例，包括例如2,2'-亞甲基雙苯胺。

式(C6)所示化合物之具體實例，包括例如咪唑以及4-甲基咪唑。

式(C7)所示化合物之具體實例，包括例如吡啶以及4-

甲基吡啶。

式(C8)所示化合物之具體實例，包括例如 1, 2-二(2-吡啶基)乙烷、1, 2-二(4-吡啶基)乙烷、1, 2-二(2-吡啶基)乙烯、1, 2-二(4-吡啶基)乙烯、1, 3-二(4-吡啶基)丙烷、1, 2-二(4-吡啶基氧基)乙烷、二(2-吡啶基)酮、4, 4'-二吡啶基硫化物、4, 4'-二吡啶基二硫化物、2, 2'-二吡啶基胺、2, 2'-二皮考基胺(*2, 2'-dipicolyamine*)及聯吡啶。

氫氧化銨之實例包括氫氧化四甲基銨、氫氧化四異丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化 3-(三氟甲基)苯基三甲基銨、水楊酸四-正丁基銨以及膽鹼。

當阻劑組成物包含鹼性化合物(C)時，以阻劑組成物之總固體含量為基準計，鹼性化合物(C)之含量較佳為 0.01 至 5 重量%，更佳為 0.01 至 3 重量%，又更佳為 0.01 至 1 重量%。

<其他成分(以下稱為“其他成分(F)”)>

阻劑組成物亦可在需要時包含各種少量之添加劑，例如增感劑、溶解抑制劑、界面活性劑、安定劑及染料。

<製備阻劑組成物>

本發明之阻劑組成物可藉由混合樹脂(A1)、樹脂(A2)、酸產生劑以及鹼性化合物(C)、以及需要時之溶劑(D)及其他成分(F)而製備。混合之順序並無特別限制。混合可以任意順序進行。根據樹脂之種類，以及於溶劑(E)中之溶解度，混合之溫度可在 10 至 40°C 之範圍調整至適當的溫

度。根據混合的溫度，混合之時間可在 0.5 至 24 小時之範圍調整至適當的時間。混合所使用的器具並無特別的限制。可採用攪拌混合。

在混合上述之成分後，本發明之阻劑組成物可藉由將該混合物通過具有約 0.003 至 $0.2 \mu\text{m}$ 孔徑之過濾器過濾而製備。

〈阻劑圖案之製造方法〉

本發明阻劑圖案之製造方法包括下列步驟：

- (1) 將本發明之阻劑組成物施加至基材；
- (2) 進行乾燥以形成阻劑組成物層；
- (3) 曝光該阻劑組成物層；
- (4) 加熱該經曝光的阻劑組成物層；
- (5) 顯影該經加熱之阻劑組成物層。

將阻劑組成物施加至基材上時，通常可藉由使用半導體微加工技術領域中已知之阻劑施加裝置，例如旋轉塗佈機。所施加之阻劑組成物層的厚度可藉由控制阻劑施加裝置之可變條件而進行調整。此等條件可藉由預先進行前實驗而加以選擇。基材可選自欲進行微加工之各種基材。基材可經洗滌，且可在施加阻劑組成物之前，使用市售之抗反射組成物於基材上形成有機抗反射膜。

乾燥所施加之阻劑組成物層，舉例而言，可使用加熱裝置例如加熱板（即所謂的預烤）、減壓裝置或其組合進行。因此，溶劑係自阻劑組成物蒸發，並形成已移除溶劑之阻劑組成物層。加熱裝置或減壓裝置之條件可依據所使

用之溶劑種類加以調整。於此情況下，溫度通常範圍為 50 至 200°C。再者，壓力通常為 1 至 1.0×10^5 Pa 之範圍內。

所得之阻劑組成物層通常係使用曝光設備或液體浸潤式曝光設備曝光。曝光通常是透過與所需圖案相對應之光罩進行。可使用各種類型之曝光光源，例如，具有紫外光雷射之輻射諸如 KrF 準分子雷射(波長：248nm)、ArF 準分子雷射(波長：193nm)、F2 準分子雷射(波長：157nm)，或來自固態雷射光源(YAG 或半導體雷射等)之具有涵蓋遠紫外光波長之雷射光的輻射或真空紫外光諧波雷射光(harmonic laser light)等。此外，曝光裝置可為發射由電漿產生之電子束或極紫外光(EUV)者。

曝光後，將阻劑組成物層進行熱處理(即所謂的「曝光後烘烤」)以促進去保護反應。加熱溫度通常介於 50 至 200 °C 之範圍內，較佳介於 70 至 150 °C 之範圍內。

在加熱處理後將阻劑組成物層顯影，通常是以鹼性顯影溶液並且使用顯影裝置。顯影在此意指將阻劑組成物層在加熱處理後與鹼性溶液接觸。因此，阻劑組成物層之曝光部分藉由鹼性溶液溶解並移除，以及阻劑組成物層之未曝光部分依然在基材，藉以製造阻劑圖案。在此，作為鹼性顯影溶液，可使用此領域使用的各種類的水性鹼性溶液。實例包括氫氧化四甲基銨以及(2-羥基乙基)三甲基氫氧化銨(俗名：膽鹼)之水性溶液。

在顯影後，較佳為以超純水沖洗基材以及圖案，並且將任何殘餘在其上的水去除。

〈應用〉

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

本發明之阻劑組成物可用於半導體微加工以及製造液晶、電路板之熱印刷頭以及類似者，以及更進一步可適於使用在廣泛範圍的應用之其他光蝕刻製程。

實施例

本發明將藉由實施例更具體說明，但該等實施例不侷限本發明範疇。

除非有具體指明者以外，表示實施例以及比較例中所使用之比例或量之所有百分比以及份，係以重量為基準。

樹脂之組成比例(有關於用於製備樹脂之各單體所衍生之結構單元之共聚合比例)係於反應完成後經由液體層析測量反應溶液中未反應單體量，以及由所得產物計算使用於聚合的單體量而計算之。

重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析使用聚苯乙烯作為標準產物所測定之值。

管柱：TSKgel Multipore HXL-M \times 3 連結+保護管柱
(Tosoh Co. ltd.)

洗滌液：四氫呋喃

流速：1.0mL/分鐘

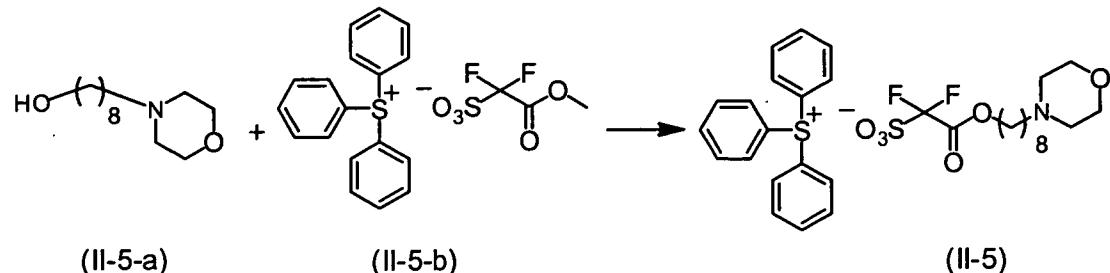
偵測裝置：RI 偵測器

管柱溫度：40°C

注入量：100 μL

用於計算重量分子量之標準材料：標準聚苯乙烯
(Tosoh Co., Ltd.)

合成實施例 1：式(II-5)所示鹽之合成



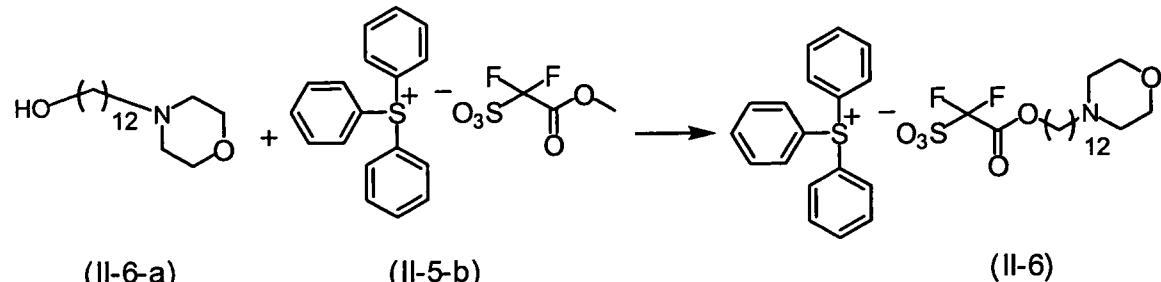
式(II-5)所示之鹽之合成方法係以專利文件 JP2008-13551A 中所述者。

餉料 10.00 份之化合物(II-5-b)、60.00 份之氯仿、5.71 份之化合物(II-5-b)、14.00 份分子篩(5A，購自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)及 0.33 份胺化鋰，於 80°C 加熱回流 24 小時，並且過濾。於所得濾液中添加 15 份 3.6% 之草酸溶液，接著進行攪拌、分離以得到有機層。在所得之有機層中添加 15 份離子交換水並洗滌 6 次。於有機層中添加 1.00 份活性碳，於 23°C 攪拌 30 分鐘，然後過濾。濃縮所得之濾液，於所得殘餘物中添加 100 份乙腈以製備溶液。攪拌所產生之混合物，然後自混合物移除上清液。於所得殘餘物中添加 200 份第三丁基甲基醚。攪拌所產生之混合物 30 分鐘，並過濾取得 6.64 份之式(II-5)所示之合成鹽。

MS(ESI(+))譜： M^+ 263.1

MS(ESI(-)譜) : M⁻ 372.1

合成實施例 2：式(II-6)所示鹽之合成



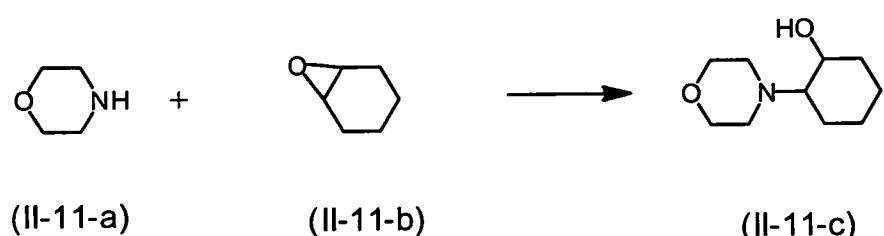
式(II-5-b)所示之鹽之合成方法係以專利文件 JP2008-13551A 中所述者。

餽料 10.00 份之化合物(II-5-b)、60.00 份之氯仿以及 7.20 份之化合物(II-6-a)、14.00 份分子篩(molecular sieve 5A，購自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 及 0.33 份胺化鋰，於 80°C 加熱回流 24 小時，並過濾。於所得濾液中添加 15 份 3.6% 之草酸溶液，接著進行攪拌、分離以得到有機層。在所得之有機層添中加 15 份離子交換水並洗滌 6 次。於有機層中添加 1.00 份活性碳，於 23°C 攪拌 30 分鐘，然後過濾。濃縮所得之濾液，於所得殘餘物中添加 100 份乙腈以製備溶液。攪拌所產生之混合物，然後自混合物移除上清液。於所得殘餘物中添加 200 份第三丁基甲基醚。攪拌所產生之混合物 30 分鐘，並過濾取得 6.81 份之式(II-6)所示之合成鹽。

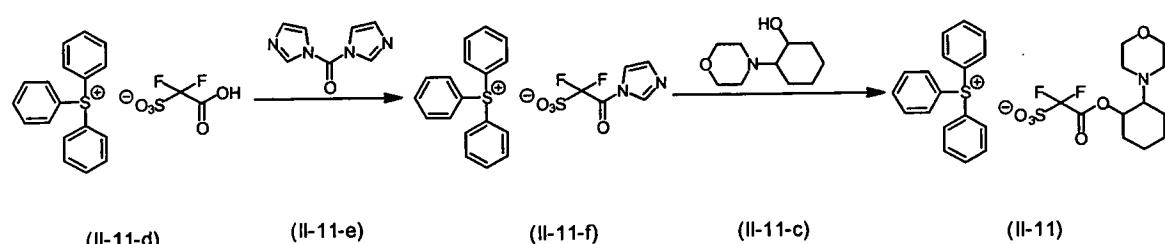
MS(ESI(+)譜) : M⁺ 263.1

MS(ESI(-)譜) : M⁻ 428.2

合成實施例 3：式(II-11)所示鹽之合成



餉料 46.60 份之化合物(II-11-a)、27.45 份之離子交換水以及 50.00 份之化合物(II-11-b)之，於 150°C 加熱至回流 2 小時，並冷卻至 23°C。於所得反應溶液中添加 450 份氫氧化鈉飽和溶液及 400 份第三丁基甲基醚，接著進行攪拌、分離以得到有機層。於所得之有機層中添加 5.00 份硫酸鎂，於 23°C 攪拌 30 分鐘，然後過濾。所得之濾液，於減壓條件下分餾，以取得沸點為 104 至 107°C / 2 至 3 mmHg 範圍之液體，藉以得到 62.69 份化合物(II-11-c)。



式(II-11)所示之鹽之合成方法係以專利文件 JP2008-127367A 中所述者。

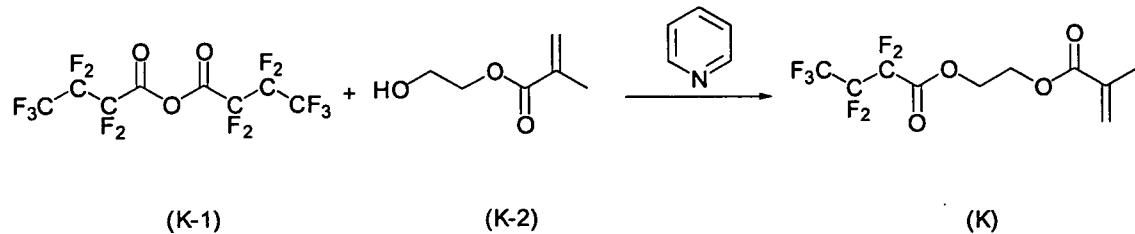
餉料 10.00 份式(II-11-d)所示鹽及 60.00 份乙腈，於 40°C 攪拌 30 分鐘。於所得反應物中添加 4.34 份式(II-11-e)所示化合物，於 50°C 攪拌生成物 2 小時；令該反應物冷卻至 23°C，並過濾以得到含有式(II-11-f)所示化合物之溶液。餉料 3.78 份式(II-11-c)所示化合物及 7.57 份氯仿，於 23°C 攪拌 1 小時。再添加上述所得之含有式(II-11-f)所示化合物之溶液，於 23°C 攪拌 1 小時。添加 60 份氯仿

及 30 份離子交換水，攪拌，分離，得到有機層。所得有機層以水洗滌六次。添加 1.00 份活性碳至所得有機層，於 23°C 攪拌此混合物 30 分鐘，過濾。濃縮濾液，得到濃縮物，混合 100 份乙腈以溶解此濃縮物，濃縮所得混合物。添加 200 份第三丁基甲基醚至所得殘留物，攪拌 30 分鐘，過濾，得到 6.03 份式(II-11)所示之鹽。

MS(ESI(+))譜： M^+ 263.1

MS(ESI(-))譜： M^- 342.1

合成實施例 4：式(K)所示鹽之合成

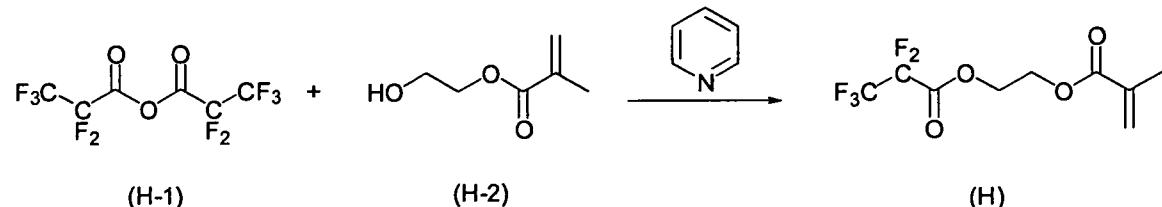


混合 10.00 份之化合物(K-2)、40.00 份之四氫呋喃以及 7.29 份之吡啶，以及在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。維持在相同溫度之同時，歷時 1 小時將 33.08 份之化合物(K-1)添加至該混合物中。接著將混合物之溫度升高至約 23°C，並且在相同溫度攪拌混合物 3 小時。將所獲得之反應物添加至 361.51 份之乙酸乙酯以及 20.19 份之 5% 鹽酸溶液添加中，並且在 23°C 攪拌 30 分鐘。接著，在靜置後，分離所獲得之溶液以回收有機層。在有機層中添加 81.42 份之飽和碳酸氫鈉，並且將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，使之靜置，接著將其分離以回收有機層。在回收的有機層中添加 90.38 份之離子交換水，

以及將所獲得之溶液在 23°C攪拌 30 分鐘，使之靜置，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。濃縮所獲得之有機層，產生 23.40 份之化合物(K)。

MS(質譜分析)：326.0(分子峰)

合成實施例 5：式(H)所示化合物之合成

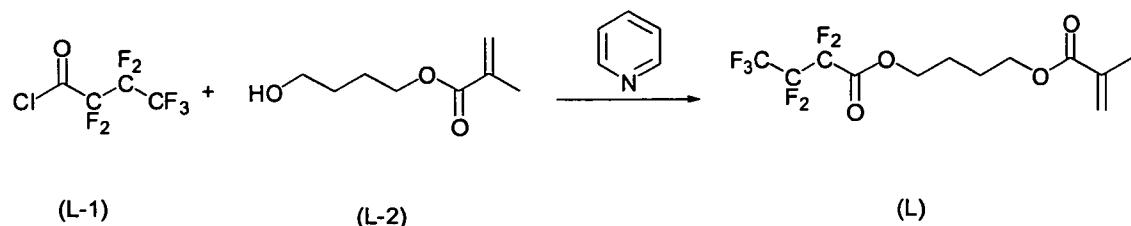


混合 88.00 份之化合物(H-2)、616.00 份之甲基異丁基酮以及 60.98 份之吡啶，在 23°C攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。維持在相同溫之同時度，歷時 1 小時將 199.17 份之化合物(H-1)添加至該混合物中。接著將混合物之溫度升高至約 10°C，以及在相同溫度攪拌該混合物 1 小時。將所獲得之反應物添加至 1446.22 份之正庚烷以及 703.41 份之 2% 之鹽酸溶液以獲得混合物，在 23°C攪拌該混合物 30 分鐘。靜置所獲得之溶液，接著將其分離以回收有機層。在有機層中添加 337.64 份之 2% 鹽酸溶液，以及將所獲得之溶液在 23°C攪拌 30 分鐘，使之靜置，接著將其分離以回收有機層。在回收的有機層中添加 361.56 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C攪拌 30 分鐘，使之靜置，接著將其分離，並以水清洗有機層。在有機層中添加 443.92 份之 10% 碳酸鉀水溶液，以及將所獲得之溶液在 23°C攪拌 30 分鐘，使之靜置，接著將其分離以回收有機層。重複此操作 2 次。在回收的有機層中添加

361.56 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，使之靜置，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。濃縮所獲得之有機層，藉以產生 163.65 份之化合物(H)。

MS(質譜分析): 276.0(分子離子峰)

合成實施例 6：式(L)所示化合物之合成

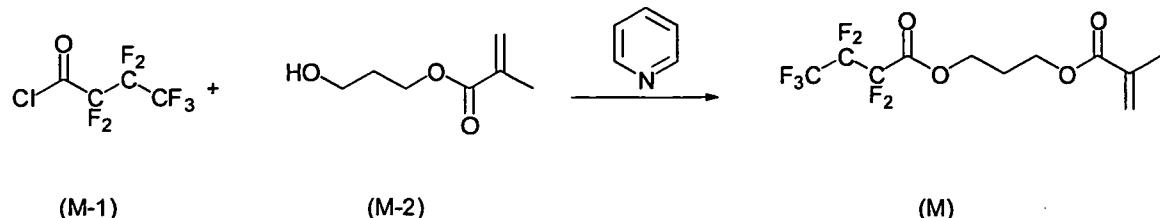


混合 30.00 份之化合物(L-2)、210.00 份之甲基異丁基酮以及 18.00 份之吡啶，在 23°C攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。維持在相同溫度的同時，歷時 1 小時將 48.50 份之化合物(L-1)添加至該混合物中。接著將混合物之溫度升高至約 5°C，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。將藉此獲得之反應物添加至 630 份之乙酸乙酯、99.68 份之 5% 鹽酸溶液以及 126 份之離子交換水中以獲得混合物，將該混合物在 23°C攪拌 30 分鐘。靜置所獲得之溶液，接著將其分離並回收有機層。在回收的有機層中添加 86.50 份之 10% 碳酸鉀水溶液，以及將所獲得之溶液在 23°C攪拌 30 分鐘，使之靜置後，接著將其分離以清洗有機層。重複此操作 2 次。在清洗後之有機層中添加 157.50 份之離子交換水。以及將所獲得之溶液在 23°C攪拌 30 分鐘，使之靜置後，接著將其分離，並以水清洗有機層。

重複以水清洗的操作 5 次。濃縮所獲得之有機層，產生 27.61 份之化合物 (L)。

MS(質譜分析)：354.1(分子離子峰)

合成實施例 7：式(M)所示化合物之合成

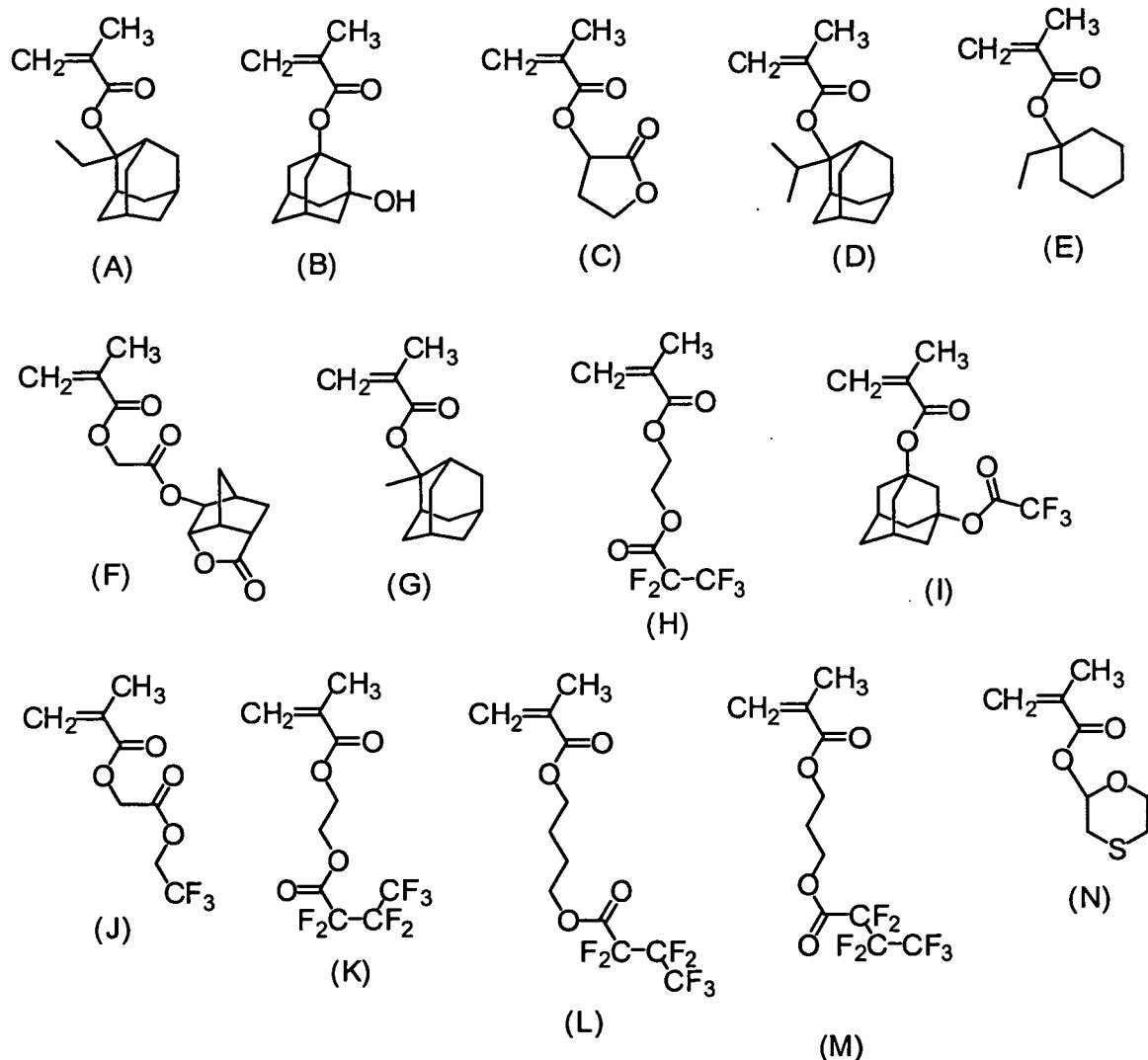


混合 27.34 份之化合物 (M-2)、190.00 份之甲基異丁基酮以及 18.00 份之吡啶，在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。維持在相同溫度的同時，歷時 1 小時將 48.50 份之化合物 (M-1) 添加至該混合物中。接著將混合物之溫度升高至約 5°C，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。將藉此獲得之反應物添加至 570 份之乙酸乙酯、99.68 份之 5% 鹽酸溶液以及 126 份之離子交換水中以獲得混合物，將混合物在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之溶液使之靜置，接著將其分離以回收有機層。在有機層中添加 86.50 份之 10% 碳酸鉀水溶液，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，使之靜置後，接著將其分離以清洗有機層。重複該清洗操作 2 次。在回收的有機層中添加 157 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，使之靜置後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。濃縮所獲得之有機層，產生 23.89 份之化合物 (M)。

MS(質譜分析)：340.1(分子離子峰)

樹脂合成實施例

於下述樹脂合成實施例中所使用的單體為以下列舉者。

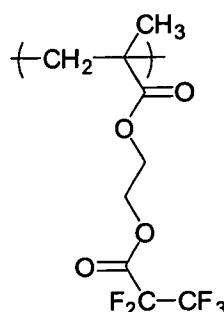


該等單體稱為“單體(A)至單體(N)”。

合成實施例 8：樹脂 A1-1 之合成

使用單體(H)，以及添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷(dioxane)以獲得溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳% 以及 2.1 莫耳% 的量添加至所獲得的溶液中，

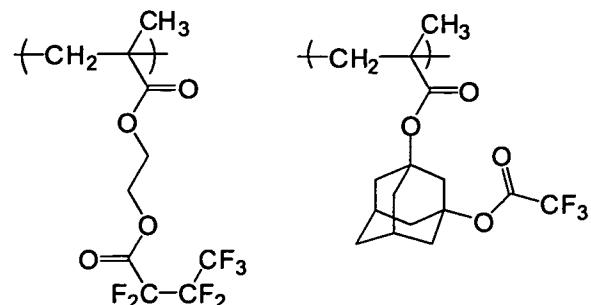
以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入大量的甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。將所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。重複該等步驟 2 次，產生產率 77% 之具有重量平均分子量約為 18000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A1-1。



合成實施例 9：樹脂 A1-2 之合成

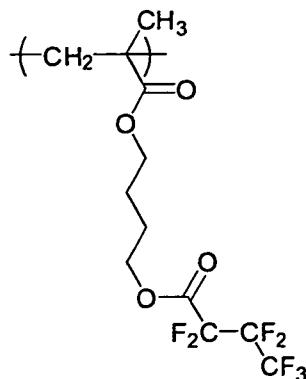
使用單體(K)及單體(I)混合(單體(K)：單體(I)之莫耳比為 90 : 10)，以及添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷添加其中以獲得溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳% 以及 3 莫耳% 的量添加至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 72°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將溶液倒入至甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。

重複該等步驟 2 次，因此產生產率 70%之具有重量平均分子量約為 13000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A1-2。



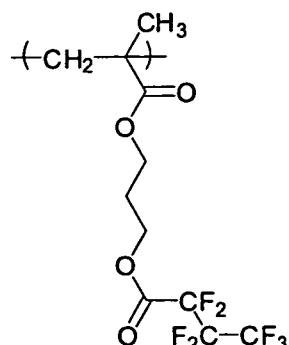
合成實施例 10：樹脂 A1-3 之合成

使用單體(L)，以及添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷添加其中以獲得溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳% 以及 2.1 莫耳% 的量添加至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。重複該等步驟 2 次，因此產生產率 73%之具有重量平均分子量約為 19000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A1-3。



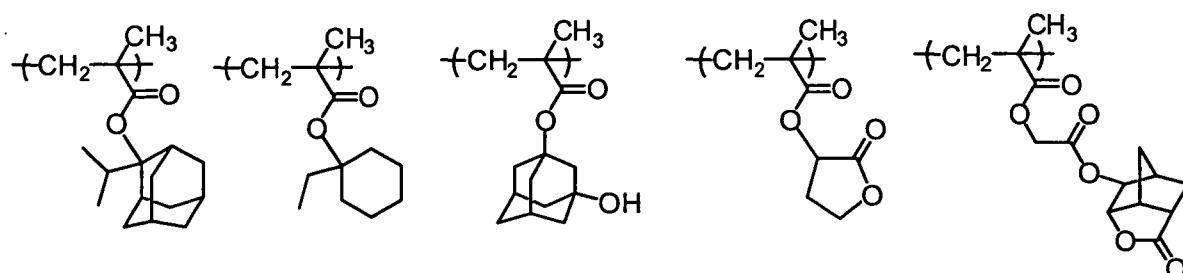
合成實施例 11：樹脂 A1-4 之合成

使用單體(M)，以及添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷添加其中以獲得溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳% 以及 2.1 莫耳% 的量添加至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將溶液倒入至甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。重複該等步驟 2 次，因此產生產率 76% 之具有重量平均分子量約為 18000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A1-4。



合成實施例 12：樹脂 A2-1 之合成

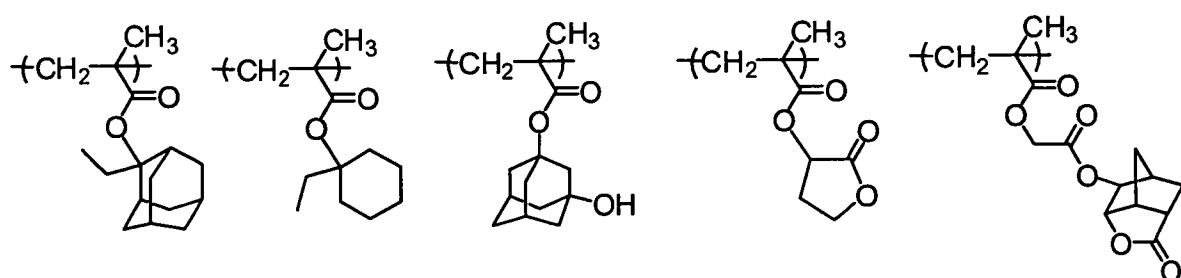
將單體(D)、單體(E)、單體(B)、單體(C)及單體(F)以單體(D)：單體(E)：單體(B)：單體(C)：單體(F)=30：14：6：20：30 之莫耳比混合在一起，於其內添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷，得到溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，分別以 1 莫耳% 以及 3 莫耳% 的量添加，以獲得溶液，所得混合物於 73°C 加熱約 5 小時。隨後，將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水(4：1)混合物中，使其沉澱，將所得樹脂過濾，並溶解於另外的二噁烷中以取得溶液。將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水混合物中，使其再次沉澱、過濾。重複該等步驟 2 次予以純化，從而產生產率 65% 之重量平均分子量為約 8100 之共聚物。此共聚物具有衍生自具下式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-1。



合成實施例 13：樹脂 A2-2 之合成

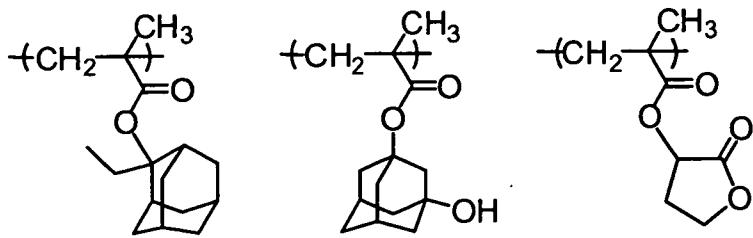
將單體(A)、單體(E)、單體(B)、單體(C)及單體(F)以莫耳比為單體(A)：單體(E)：單體(B)：單體(C)：單體(F)=30：14：6：20：30 之莫耳比混合在一起，於其內添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷，得到溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，分別以 1 莫耳% 以及 3 莫耳% 的量添加，以獲

得溶液，所得混合物於 73°C 加熱約 5 小時。隨後，將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水(4：1)混合物中，使其沉澱，將所得樹脂過濾，並溶解於另外的二噁烷中以取得溶液。將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水混合物中，使其再次沉澱、過濾。重複該等步驟 2 次予以純化，從而產生產率 68 %之重量平均分子量為約 7800 之共聚物。此共聚物具有衍生自具下式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-2。



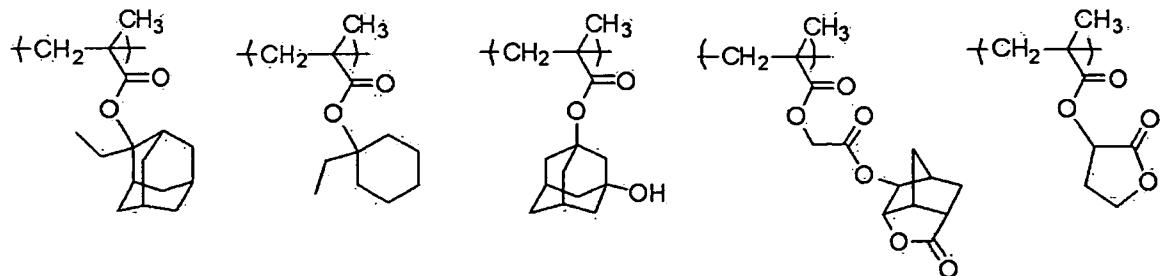
合成實施例 14：樹脂 A2-3 之合成

將單體(A)、單體(B)及單體(C)以單體(A)：單體(B)：單體(C)=50：25：25 之莫耳比混合在一起，於其內添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，分別以 1 莫耳% 以及 3 莫耳% 的量添加，以獲得溶液，所得混合物於 80°C 加熱約 8 小時。隨後，將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水(4：1)混合物中，使其沉澱，將所得樹脂過濾，並溶解於另外的二噁烷中以取得溶液。將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水混合物中，使其再次沉澱、過濾。重複該等步驟 3 次予以純化，從而產生產量 60% 之重量平均分子量為約 9200 之共聚物。此共聚物具有衍生自具下式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-3。



合成實施例 15：樹脂 A2-4 之合成

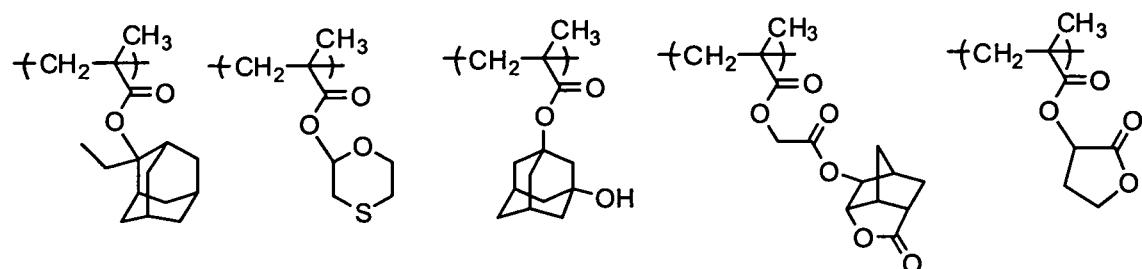
將單體(A)、單體(E)、單體(B)、單體(F)及單體(C)
以單體(A)：單體(E)：單體(B)：單體(F)：單體(C)=30：
14：6：20：30 之莫耳比混合在一起，於其內添加相當於
單體總量 1.5 倍重量之二噁烷，得到溶液。以全部單體量
計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起
始劑，分別以 1 莫耳% 以及 3 莫耳% 的量添加，以獲得溶液，
所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。隨後，將反應液傾入至
大量甲醇與離子交換水(4：1)混合物中，使其沉澱，將所
得樹脂過濾，並溶解於另外的二噁烷中以取得溶液。將反
應液傾入至大量甲醇與離子交換水混合物中，使其再次沉
澱、過濾。重複該等步驟 2 次予以純化，從而產生產率 78
% 之重量平均分子量為約 7200 之共聚物。此共聚物具有衍
生自具下式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-4。



合成實施例 16：樹脂 A2-5 之合成

將單體(A)、單體(N)、單體(B)、單體(F)及單體(C)
以單體(A)：單體(N)：單體(B)：單體(F)及單體(C)=30：

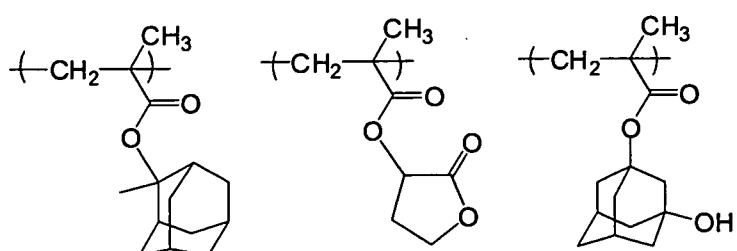
14 : 6 : 20 : 30 之之莫耳比混合在一起，於其內添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷，得到溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，分別以 1 莫耳% 以及 3 莫耳% 的量添加，以獲得溶液，所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。隨後，將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水(4 : 1)混合物中，使其沉澱，將所得樹脂過濾，並溶解於另外的二噁烷中以取得溶液。將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水混合物中，使其再次沉澱、過濾。重複該等步驟 2 次予以純化，從而產生產率 78% 之重量平均分子量為約 7200 之共聚物。此共聚物具有衍生自具下式之單體之結構單元，稱為樹脂 A2-5。



合成實施例 17：樹脂 X1 之合成

將單體(G)、單體(C)及單體(B)以單體(G) : 單體(C) : 單體(B)=35 : 45 : 20 之之莫耳比混合在一起，於其內添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，分別以 1 莫耳% 以及 3 莫耳% 的量添加，以獲得溶液，所得混合物於 75°C 加熱約 5 小時。隨後，將反應液傾入至大量甲醇與離子交換水(4 : 1)混合物中，使其沉澱，將所得樹脂過濾，並溶解於另外的二噁烷中以取得溶液。將反

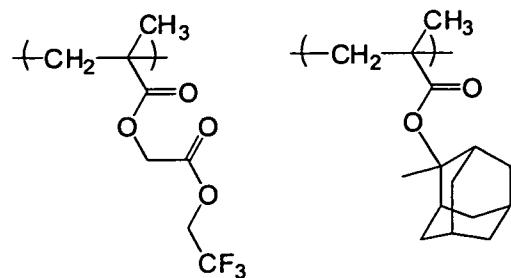
應液傾入至大量甲醇與離子交換水混合物中，使其再次沉澱、過濾。重複該等步驟 2 次予以純化，從而產生產率 75% 之重量平均分子量為約 7000 之共聚物。此共聚物具有衍生自具下式之單體之結構單元，稱為樹脂 X1；樹脂 X1 之每項結構單元之莫耳比為結構單元(G)：結構單元(C)：結構單元(B)=34.7：45.4：19.9。



合成實施例 18：樹脂 X2 之合成

將單體(J)以及單體(G)以單體(J)：單體(G)=80：20 之莫耳比混合在一起，以及添加相當於單體總添加相當於單體總量 1.5 倍重量之二噁烷添加其中以獲得溶液。以全部單體量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，分別以 0.5 莫耳% 以及 1.5 莫耳% 的量添加，以獲得溶液，以及將所產生的混合物在 70°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。過濾所得之樹脂。重複該等步驟 2 次，因此產生產率 70% 具有重量平均分子量約為 28000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 X2；樹脂 X2 之每項

結構單元之莫耳比為結構單元(J)：結構單元(G)=80.2：
19.8。



(製備阻劑組成物)

阻劑組成物係藉由將表示於表 5 之各個組成物加以混合並溶解而製備，接著通過具有 $0.2\mu\text{m}$ 孔徑氟樹脂過濾器加以過濾。

[表 5]

(單位：份)

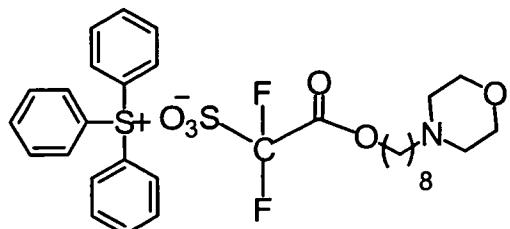
實施例	樹脂	酸產生劑	鹼性化合物	BP/PEB (°C / °C)
1	A1-1/A2-1=0.7/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	95/85
2	A1-1/A2-2=0.7/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
3	A1-2/A2-1=0.3/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	95/85
4	A1-2/A2-2=0.3/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
5	A1-1/A2-1=0.7/10	II-6/B1=0.1/1.0	C1=0.07	95/85
6	A1-1/A2-3=0.7/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	120/115
7	A1-1/A2-4=0.7/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
8	A1-1/A2-5=0.7/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
9	A1-1/A2-5=0.7/10	II-6/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
10	A1-1/A2-5=0.7/10	II-11/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
11	A1-3/A2-5=0.7/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
12	A1-4/A2-5=0.7/10	II-5/B1=0.1/1.0	C1=0.07	110/105
比較例				
1	X2/X1=0.3/10	B2/B3=1.0/0.1	C1=0.07	120/115

<樹脂>

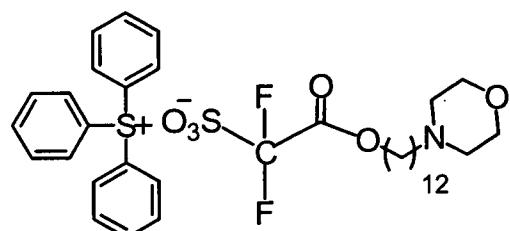
合成實施例製備所得之樹脂

<酸產生劑>

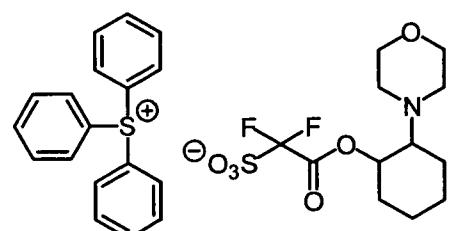
II-5 :



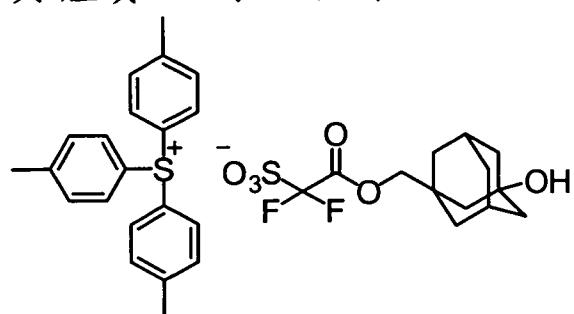
II-6 :



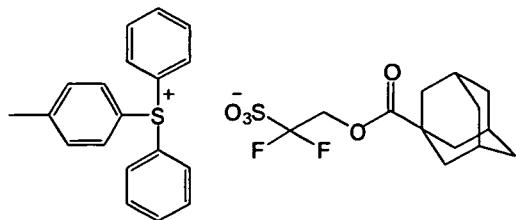
II-11 :



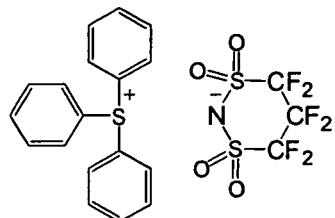
B1：根據專利文件 JP2010-152341 所述之製備方法之具體實施例而取得



B2 根據專利文件 WO2008/99869 及 JP10-26478A 所述之製備方法之具體實施例而取得



B3 根據專利文件 JP2005-221721A 所述之製備方法之具體實施例而取得



<鹼性化合物：淬滅劑>

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

<阻劑組成物之溶劑>

丙二醇單甲基醚乙酸酯	265	份
丙二醇單甲基醚	20	份
2-庚酮	20	份
γ-丁內酯	3.5	份

(製造阻劑圖案)

將有機抗反射膜的組成物(“ARC-29”，Nissan Chemical Co. Ltd. 製造)塗佈於矽晶圓並且在 205°C 烘烤 60 秒以在各矽晶圓上形成厚度 78nm 之有機抗反射膜。

接著，藉由旋轉塗佈將上述阻劑組成物施用於其上，使所產生之阻劑組成物層的厚度在乾燥後成為 85nm。

將所獲得之晶圓在直接加熱板上以表 5 中 “PB” 欄所

示的溫度預烤 60 秒以形成阻劑組成物層。

使用用於浸潤微影(“XT：1900Gi” by ASML Ltd. : NA=1.35, 3/4 Annular, X-Y deflection)之 ArF 激發雷射步進器，經由曝光量逐步變化使線條與間隔圖案曝光，藉此在晶圓形成阻劑組成物層。

在曝光後，以表 5 中“PEB”欄所示的溫度進行 60 秒的後曝光烘烤。

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

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

(評估聚焦寬容度(DOF))

有效敏感度係以阻劑圖案之孔直徑維持在 $50\text{nm} \pm 5\%$ (47.5 至 52.5nm)之聚焦範圍時測量所得。

“○○”代表聚焦寬容度值 $\geq 0.17\mu\text{m}$ ，

“○”代表聚焦寬容度值 $\geq 0.15\mu\text{m}$ ，

“×”代表聚焦寬容度值 $< 0.15\mu\text{m}$ 。

結果顯示於表 6；括號內之數值表聚焦寬容度值。

(評估缺陷數目)

藉由旋轉塗佈將上述之阻劑組成物施用至各個 12 英吋之矽晶圓，致使在乾燥後產生的膜的厚度成為 150nm。

將所獲得之晶圓在直接加熱板以表 5 中“PB”欄所示的溫度預烤 60 秒，以獲得阻劑組成物層。

使用顯影裝置(ACT-12, Tokyo electron Co. Ltd.)

將藉此所獲得具有製造的阻劑組成物層之晶圓以水潤洗 60 秒。

之後，使用缺陷偵測裝置(KLA-2360, KLA-Tencor Co. Ltd.)計數缺陷的數目。

結果顯示於表 6。

[表 6]

	聚焦寬容度 (DOF)	缺陷數目
實施例 1	○○ (0.21)	210
實施例 2	○○ (0.21)	220
實施例 3	○○ (0.18)	220
實施例 4	○○ (0.18)	250
實施例 5	○○ (0.21)	210
實施例 6	○ (0.15)	300
實施例 7	○○ (0.24)	180
實施例 8	○○ (0.24)	160
實施例 9	○○ (0.21)	180
實施例 10	○○ (0.24)	210
實施例 11	○○ (0.21)	130
實施例 12	○○ (0.21)	150
比較例 1	× (0.09)	720

使用本發明之阻劑組成物，製造出之阻劑圖案可兼具令人滿意之聚焦寬容度以及零缺陷之優點；因此，本發明之阻劑組成物可應用於半導體微加工。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

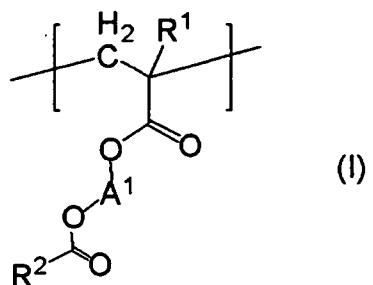
七、申請專利範圍：

1. 一種阻劑組成物，包含

(A1)樹脂，具有由式(I)所示之結構單元；

(A2)樹脂，不溶或難溶於鹼性水溶液，但是經由酸的作用即變成可溶於鹼性水溶液；以及

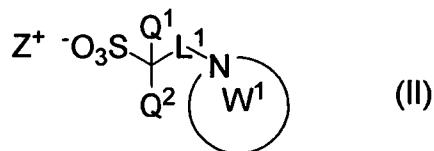
(B)酸產生劑，係由式(II)所示；



其中，R¹表氫原子或甲基；

A¹代表 C₁ 至 C₆ 烷二基；

R²代表具有氟原子之 C₁ 至 C₁₀ 煙基；



其中，Q¹ 及 Q²獨立代表氟原子或 C₁ 至 C₆ 全氟烷基；

L¹ 代表 *-CO-O-L^a- 或 *-CH₂-O-L^b-，* 代表與 -CQ¹Q² 之鍵結，L^a 及 L^b 獨立代表 C₁ 至 C₁₅ 二價飽和煙基，且該二價飽和煙基所含之一個或多個 -CH₂- 可經 -O- 或 -CO- 所置換；

環 W¹ 代表 C₂ 至 C₃₆ 之非芳族性雜環；

Z⁺ 代表有機陽離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式(I)中之 R²為 C₁ 至 C₆ 氟化烷基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式(I)中之 A¹ 為 C₂ 至 C₄ 烷二基。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式(I)中之 A¹ 為伸乙基。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，式(II)中之 L¹ 為單鍵或 *-CO-O-L^a；其中，L^a 代表 C₁ 至 C₁₅ 二價飽和烴基，* 代表與 -CQ¹Q²- 之鍵結。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，進一步包含溶劑。
7. 一種阻劑圖案之製造方法，包含以下步驟：
 - (1) 施加如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物至基材；
 - (2) 乾燥該阻劑組成物，以形成阻劑組成物層；
 - (3) 曝光該阻劑組成物層；
 - (4) 加熱該經曝光之阻劑組成物層；以及
 - (5) 顯影該經加熱之阻劑組成物層。