



(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 I610925 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：103136109

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 20 日

(51) Int. Cl. : C07D339/00 (2006.01)

C08K5/45 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2013/10/24 日本

2013-220862

(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：安立由香子 ANRYU, YUKAKO (JP)；市川幸司 ICHIKAWA, KOJI (JP)；吉田昌史 YOSHIDA, MASAFUMI (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

US 20110171576A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 106 頁

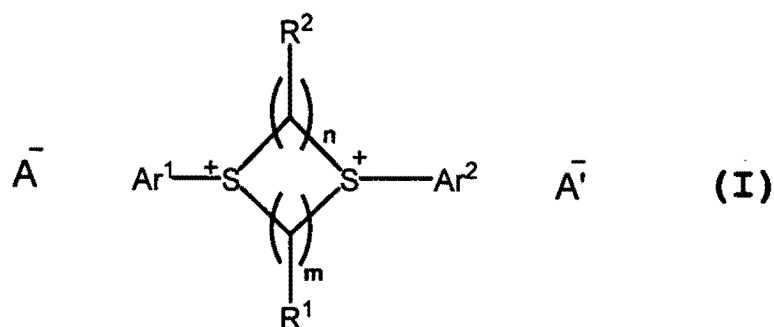
(54) 名稱

鹽及含有該鹽之光阻組成物

SALT AND PHOTORESIST COMPOSITION COMPRISING THE SAME

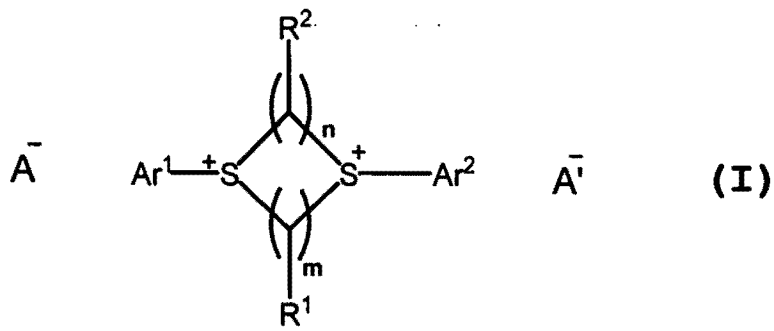
(57) 摘要

一種下式(I)所示之鹽：



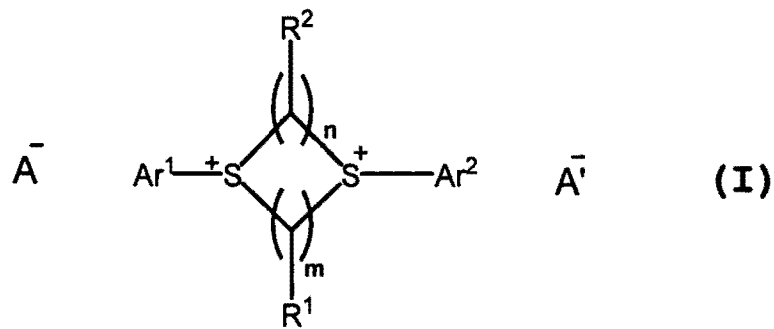
式中 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 於每次出現時獨立地表示氫原子、羥基或其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換之 C1-C12 烴基；Ar<sup>1</sup> 與 Ar<sup>2</sup> 各自獨立地表示可具有取代基之 C6-C36 芳烴基或可具有取代基之 C6-C36 雜芳烴基；A<sup>-</sup> 與 A'<sup>-</sup> 各自獨立地表示有機陰離子；及 "m" 與 "n" 各自獨立地表示 1 至 2 之整數。

A salt represented by formula (I):



wherein  $R^1$  and  $R^2$  independently in each occurrence represent a hydrogen atom, a hydroxy group or a C1-C12 hydrocarbon group where a methylene group can be replaced by an oxygen atom or a carbonyl group;  $Ar^1$  and  $Ar^2$  each independently represent a C6-C36 aromatic hydrocarbon group which can have a substituent or a C6-C36 heteroaromatic hydrocarbon group which can have a substituent;  $A^-$  and  $A'^-$  each independently represent an organic anion; and "m" and "n" independently each represent an integer of 1 to 2.

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

鹽及含有該鹽之光阻組成物

SALT AND PHOTORESIST COMPOSITION COMPRISING  
THE SAME

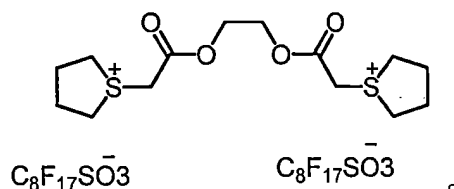
## 【技術領域】

【0001】 本發明乃有關一種鹽及含有該鹽之光阻組成物。

## 【先前技術】

【0002】 光阻組成物係供使用蝕刻法之半導體微製程之用。

【0003】 JP2003-342254A1 揭示含有下式所示鹽作為酸產生劑之光阻組成物：

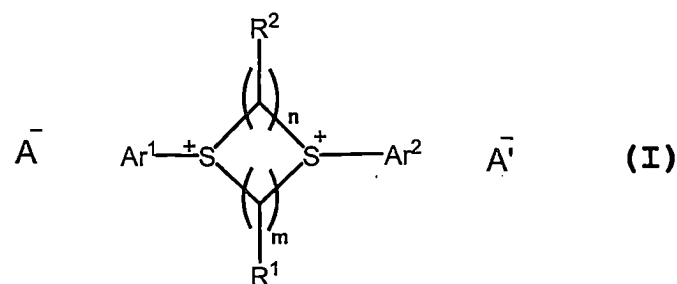


## 【發明內容】

【0004】 本發明乃有關提供適於作為酸產生劑之鹽及含有該鹽之光阻組成物。

【0005】 本發明係有關下述者：

【0006】 [1]下式(I)所示之鹽：



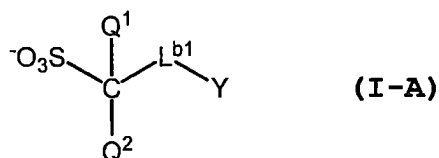
式中  $\text{R}^1$  與  $\text{R}^2$  於每次出現時獨立地表示氫原子、羥基或 C1-C12 烴基，該 C1-C12 烴基中的亞甲基可被氧原子或羰基置換；

$\text{Ar}^1$  與  $\text{Ar}^2$  各自獨立地表示可具有取代基之 C6-C36 芳烴基或可具有取代基之 C6-C36 雜芳烴基；

$\text{A}^-$  與  $\text{A}'^-$  各自獨立地表示有機陰離子；及

"m" 及 "n" 各自獨立地表示 1 至 2 之整數。

【0007】 [2] 根據 [1] 所述之鹽，其中  $\text{A}^-$  與  $\text{A}'^-$  之至少一者為式 (I-A) 所示之陰離子：



式中  $\text{Q}^1$  與  $\text{Q}^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烴基；

$\text{L}^{b1}$  表示 C1-C24 二價飽和烴基，其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換且其中的氫原子可被氟原子或羥基置換；及

$\text{Y}$  表示甲基或 C3-C18 脂環烴基，該 C3-C18 脂環烴基中的亞甲基可被氧原子、羰基或磺醯基置換且其中的氫原子可被取代基置換。

【0008】 [3]一種酸產生劑，其含有根據[1]或[2]所述之鹽。

【0009】 [4]一種光阻組成物，其含有根據[1]或[2]所述之鹽及具酸不穩定基團之樹脂。

【0010】 [5]一種用於產生光阻圖案之方法，該方法包括下述步驟(1)至(5)：

- (1)施敷根據[4]所述之光阻組成物於基板上之步驟，
- (2)進行乾燥以形成組成物膜之步驟，
- (3)使該組成物膜曝光於輻射線之步驟，
- (4)烘烤該經曝光之組成物膜之步驟，及
- (5)使該經烘烤之組成物膜顯影之步驟。

【0011】 下文中，式(I)所示之鹽有時稱為"鹽(I)"及式(I)中之陽離子有時稱為"陽離子(I)"。

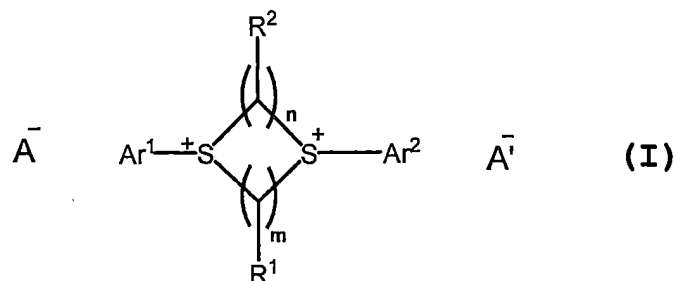
【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

<鹽(I)>

【0012】 鹽(I)由下式(I)所示。



式(I)中，R<sup>1</sup>與R<sup>2</sup>於每次出現時獨立地表示氫原子、羥基或其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換之C1-C12烴基。

【0013】 當具式(I)之化合物具有兩個R<sup>1</sup>時，各個R<sup>1</sup>

可彼此相同或不同。當該化合物具有兩個  $R^2$  時，各個  $R^2$  可彼此相同或不同。

【0014】  $R^1$  與  $R^2$  所示烴基之實例包括 C1-C12 烷基、C3-C12 脂環烴基、C6-C12 芳烴基及由其二或多個組合而成之基團。

【0015】 烷基可為直鏈或分支鏈，其實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、十一烷基與癸基。

【0016】 脂環烴基可為單環或多環，其包括由烷基與環烷基組成者。

【0017】 單環脂環烴基之實例包括環烷基例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環庚基、環癸基、甲基環己基與二甲基環己基；及多環脂環烴基之實例包括氫萘基、金剛烷基、降莖基、異莖基、2-烷基金剛烷-2-基、1-(金剛烷-1-基)烷烴-1-基、甲基降莖基。

【0018】 芳烴基之實例包括苯基、與萘基。

【0019】 由其二或多個組合形成之基團之實例包括芳烷基例如苄基、與苯乙基。

【0020】 其中的亞甲基被氧原子或羰基置換之烴基之實例包括 C1-C12 烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丁氧基；C2-C12 烷基羰基例如乙醯基；C2-C12 烷氧羰基例如甲氧羰基；C2-C12 烷基羰氧基例如乙醯基氧基、丁氧羰氧基；與 C7-C12 苄氧基例如苯甲醯氧基。

【0021】  $R^1$  較佳為表示氫原子。

【0022】  $R^2$  較佳為表示氫原子。

【0023】 較佳為  $R^1$  與  $R^2$  之一或二者表示氫原子，更佳為二者皆表示氫原子。

【0024】  $Ar^1$  與  $Ar^2$  各自獨立地表示可具有取代基之 C6-C36 芳烴基、或可具有取代基之 C6-C36 雜芳烴基。

【0025】 各個芳烴基與雜芳烴基較佳為具有 6 至 24 個碳原子，更佳為 6 至 18 個碳原子。

【0026】 芳烴基之實例包括 C6-C36 芳基例如苯基、萘基、蒽基、菲基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、丁基苯基、聯苯基、三苯基、茛基、四氫萘基、對金剛烷基苯基、菲基、2,6-二乙基苯基、2-甲基-6-乙基苯基。

【0027】 雜芳烴基中之雜原子之實例包括氮原子、氧原子、與硫原子。

【0028】 雜芳烴基之實例包括呋喃基、與噻吩基。

【0029】 芳或雜芳烴基中之取代基之實例包括羥基、C1-C12 烷氧基、C2-C18 烷基羰氧基、C7-C18 芳基羰氧基與 C2-C18 烷氧羰氧基。於 C1-C12 烷氧基中，未連接於其氧原子之亞甲基可被氧原子置換。取代基較佳為羥基。

【0030】 烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚基氧基、辛氧基、癸氧基與十二烷氧基，較佳為 C1-C6 烷氧基，更佳為甲氧基。

【0031】 烷基羰氧基之實例包括甲基羰氧基、乙基

羰氧基、正丙基羰氧基、異丙基羰氧基、正丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基、辛基羰氧基與 2-乙基己基羰氧基，較佳為 C2-C12 烷基羰氧基，更佳為甲基羰氧基。

【0032】 芳基羰氧基之實例包括苯基羰氧基、甲苯磺醯基羰氧基、C7-C12 芳基羰氧基，更佳為苯基羰氧基。

【0033】 烷氧羰氧基之實例包括甲氧羰氧基、乙氧羰氧基、正丙氧羰氧基、異丙氧羰氧基、正丁氧羰氧基、第二丁氧羰氧基、第三丁氧羰氧基、戊氧羰氧基、己氧羰氧基、辛氧羰氧基與 2-乙基己氧羰氧基，較佳為 C2-C8 氧基羰氧基，更佳為第三丁氧羰氧基。

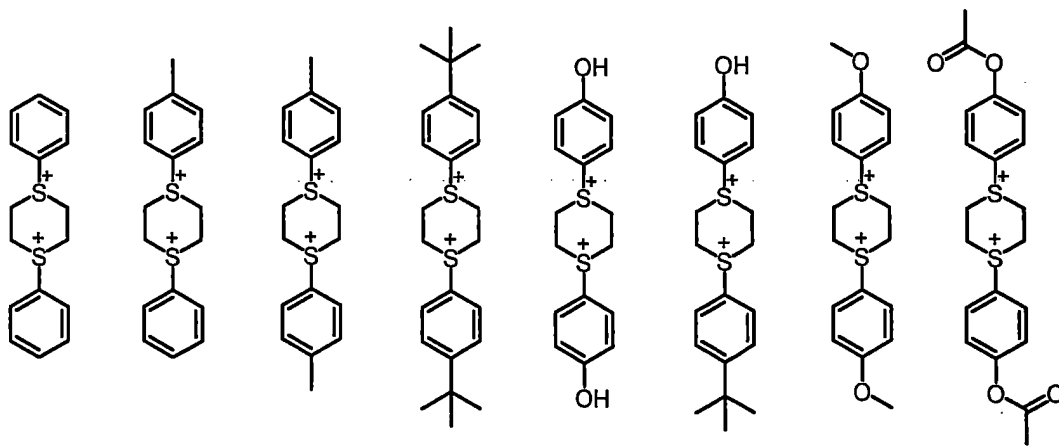
【0034】 較佳為， $Ar^1$  與  $Ar^2$  之至少一者為可具有取代基之 C6-C36 芳烴基。更佳為， $Ar^1$  與  $Ar^2$  二者皆為可具有取代基之 C6-C36 芳烴基。

【0035】  $Ar^1$  與  $Ar^2$  較佳為相同基團，更佳為可具有取代基之 C6-C24 芳烴基，又更佳為可具有取代基之苯基或萘基；“n”較佳為 2；“m”較佳為 2。

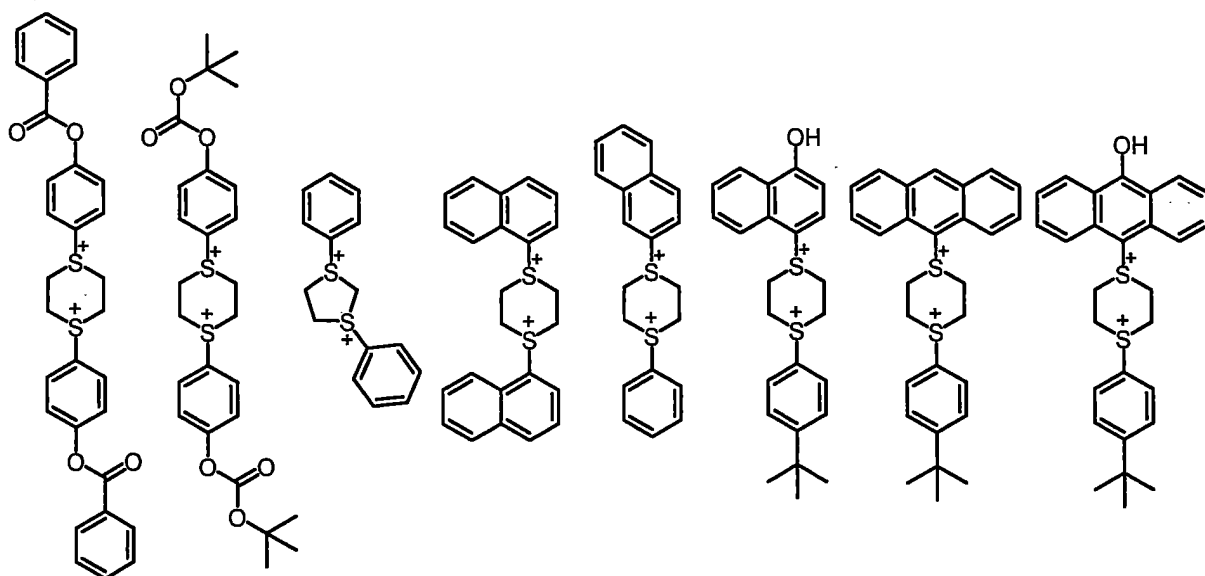
【0036】 較佳為“n”與“m”之至少一者為 2，更佳為二者皆為 2。

【0037】 陽離子(I)之實例包括下述諸式。

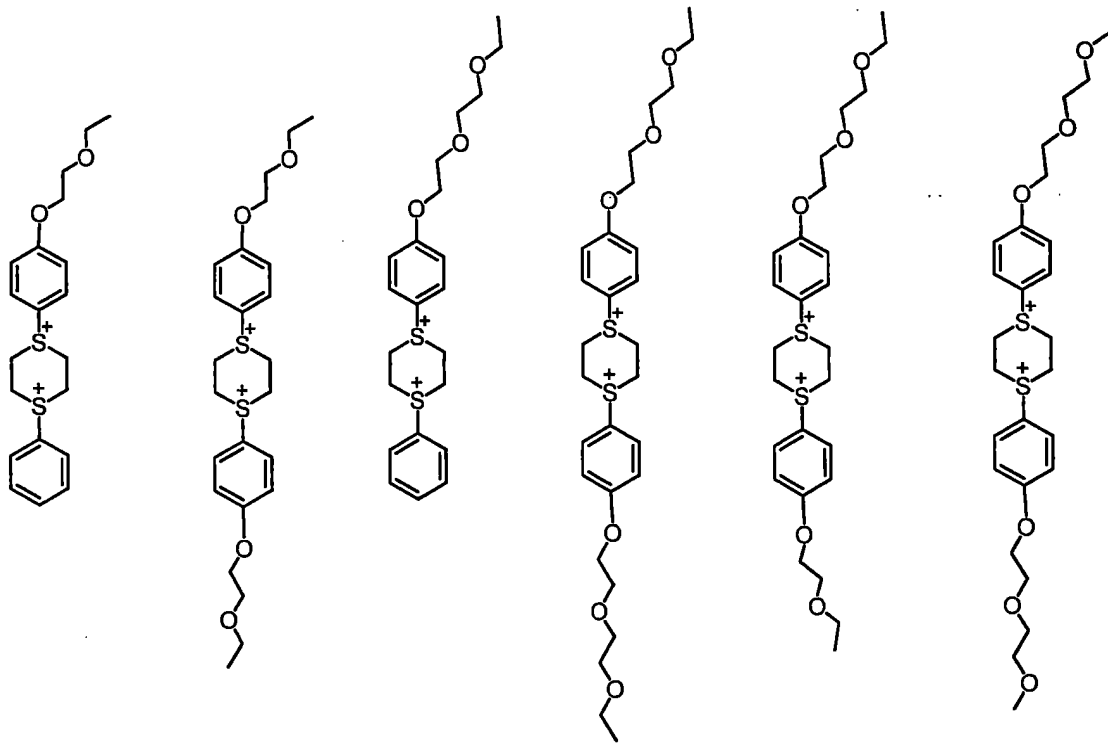




(I-c-1) (I-c-2) (I-c-3) (I-c-4) (I-c-5) (I-c-6) (I-c-7) (I-c-8)



(I-c-9) (I-c-10) (I-c-11) (I-c-12) (I-c-13) (I-c-14) (I-c-15) (I-c-16)



(I-c-17) (I-c-18) (I-c-19) (I-c-20) (I-c-21) (I-c-22)。

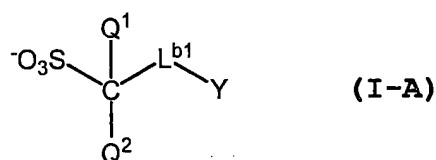
其中，以式(I-c-1)、(I-c-3)、(I-c-4)、(I-c-7)、(I-c-12)、(I-c-14)、(I-c-16)、(I-c-21)與(I-c-22)表示之陽離子較佳，以式(I-c-1)、(I-c-3)、(I-c-4)、(I-c-7)、(I-c-12)、(I-c-14)與(I-c-16)表示之陽離子更佳。

【0038】 式(I)中， $A^-$ 與 $A'^-$ 各自獨立地表示有機陰離子。

【0039】  $A^-$ 與 $A'^-$ 可彼此相同或不同； $A^-$ 與 $A'^-$ 較佳為相同基團。

【0040】 有機陰離子之實例包括磺酸陰離子、磺醯亞胺陰離子、磺醯甲基化物陰離子與羧酸陰離子。

【0041】  $A^-$ 與 $A'^-$ 之至少一者較佳為磺酸陰離子，更佳為下式(I-A)所示者：



式中  $\text{Q}^1$  與  $\text{Q}^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基， $\text{L}^{\text{b}1}$  表示其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換且其中的氫原子可被氟原子或羥基置換之 C1-C24 二價飽和烴基；及 Y 表示甲基或其中的亞甲基可被氧原子、羰基或磺醯基置換且其中的氫原子可被取代基置換之 C3-C18 脂環烴基。

【0042】  $\text{Q}^1$  與  $\text{Q}^2$  所示 C1-C6 全氟烷基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。

【0043】  $\text{Q}^1$  與  $\text{Q}^2$  各自獨立地較佳為表示氟原子或三氟甲基，更佳為氟原子。

【0044】 二價飽和烴基之實例包括直鏈烷烴二基、分支鏈烷烴二基、單環或多環脂環飽和烴基、及由其二或多個組合形成之基團。

【0045】 二價飽和烴基之具體實例包括直鏈烷烴二基例如甲基、伸乙基、丙-1,3-二基、丁-1,4-二基、戊-1,5-二基、己-1,6-二基、庚-1,7-二基、辛-1,8-二基、壬-1,9-二基、癸-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-1,16-二基與十七烷-1,17-二基；

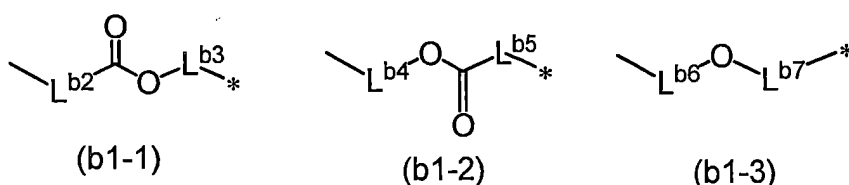
【0046】 分支鏈烷烴二基例如乙-1,1-二基、丙-1,1-二基、丙-1,2-二基、丙-2,2-二基、戊-2,4-二基、2-甲基丙

-1,3-二基、2-甲基丙-1,2-二基、戊-1,4-二基、與 2-甲基丁-1,4-二基；

【0047】 二價單環脂環飽和烴基包括環烷烴二基例如環丁-1,3-二基、環戊-1,3-二基、環己-1,4-二基、與環辛-1,5-二基；及

【0048】 二價多環飽和烴基例如降莖烷-1,4-二基、降莖烷-2,5-二基、金剛烷-1,5-二基、金剛烷-2,6-二基。

【0049】 其中的亞甲基被氧原子或羰基置換之二價飽和烴基之具體實例包括式(b1-1)、(b1-2)與(b1-3)所示者。



於彼等式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0050】 式(b1-1)中， $L^{b2}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子置換之 C1-C22 二價飽和烴基；

【0051】  $L^{b3}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換，且其中的亞甲基可被 -O- 或 -CO- 置換之 C1-C22 二價飽和烴基；惟  $L^{b2}$  與  $L^{b3}$  中之總碳原子數為 22 以下。

【0052】 式(b1-2)中， $L^{b4}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子置換之 C1-C22 二價飽和烴基；

【0053】  $L^{b5}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換，且其中的亞甲基可被 -O- 或 -CO- 置換之 C1-C22 二價飽和烴基；惟  $L^{b4}$  與  $L^{b5}$  中之總碳原子數為 22 以下。

【0054】 式(b1-3)中， $L^{b6}$  表示單鍵或其中氫原子可被

氟原子或羥基置換之 C1-C23 二價飽和烴基；

【0055】  $L^{b7}$  表示單鍵或其中氫原子可被氟原子或羥基置換，及其中亞甲基可被-O-或-CO-置換之 C1-C23 二價飽和烴基；惟  $L^{b6}$  與  $L^{b7}$  中之總碳原子數為 23 以下。

【0056】 於式(b1-1)至(b1-3)中，二價飽和烴基之碳原子數包括被氧原子或羰基置換之亞甲基中之碳原子。

【0057】  $L^{b2}$ 、 $L^{b3}$ 、 $L^{b4}$ 、 $L^{b5}$ 、 $L^{b6}$  與  $L^{b7}$  所示二價飽和烴基之具體實例包括與述及  $L^{b1}$  所示相同者。

【0058】  $L^{b2}$  較佳為單鍵。

【0059】  $L^{b3}$  較佳為 C1-C4 烷烴二基。

【0060】  $L^{b4}$  較佳為其中的氫原子可被氟原子置換之 C1-C8 二價飽和烴基。

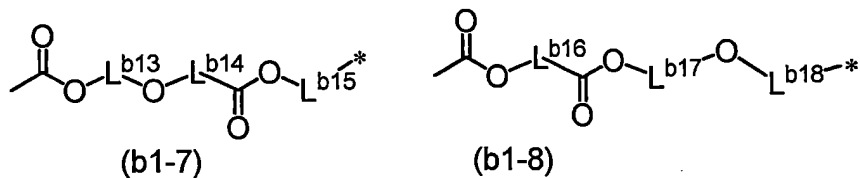
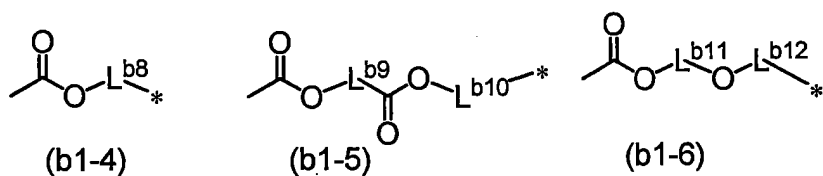
【0061】  $L^{b5}$  較佳為單鍵或 C1-C8 二價飽和烴基。

【0062】  $L^{b6}$  較佳為單鍵或其中的氫原子可被氟原子置換之 C1-C4 二價飽和烴基。

【0063】  $L^{b7}$  較佳為單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換，且其中的亞甲基可被-O-或-CO-置換之 C1-C18 二價飽和烴基。

【0064】 關於  $L^{b1}$ ，其中的亞甲基被-O-或-CO-置換之二價飽和烴基較佳為式(b1-1)或(b1-3)所示者。

【0065】 式(b1-1)所示者之實例包括(b1-4)至(b1-8)所示者：



於彼等式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0066】 式(b1-4)中， $L^{b8}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換之 C1-C22 二價飽和烴基。

【0067】 式(b1-5)中， $L^{b9}$  表示 C1-C20 二價飽和烴基及  $L^{b10}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換之 C1-C19 二價飽和烴基，惟  $L^{b9}$  與  $L^{b10}$  中之總碳原子數為 20 以下。

【0068】 式(b1-6)中， $L^{b11}$  表示 C1-C21 二價飽和烴基及  $L^{b12}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換之 C1-C20 二價飽和烴基，惟  $L^{b11}$  與  $L^{b12}$  中之總碳原子數為 21 以下。

【0069】 式(b1-7)中， $L^{b13}$  表示 C1-C19 二價飽和烴基， $L^{b14}$  表示單鍵或 C1-C18 二價飽和烴基及  $L^{b15}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換之 C1-C18 二價飽和烴基，惟  $L^{b13}$ 、 $L^{b14}$  與  $L^{b15}$  中之總碳原子數為 19 以下。

【0070】 式(b1-8)中， $L^{b16}$  表示 C1-C18 二價飽和烴基， $L^{b17}$  表示 C1-C18 二價飽和烴基及  $L^{b18}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子或羥基置換之 C1-C17 二價飽和烴

基，惟  $L^{b16}$ 、 $L^{b17}$  與  $L^{b18}$  中之總碳原子數為 19 以下。

【0071】  $L^{b8}$  較佳為 C1-C4 烷烴二基。

【0072】  $L^{b9}$  較佳為 C1-C8 二價飽和烴基。

【0073】  $L^{b10}$  較佳為單鍵或 C1-C19 二價飽和烴基，更佳為單鍵或 C1-C8 二價飽和烴基。

【0074】  $L^{b11}$  較佳為 C1-C8 二價飽和烴基。

【0075】  $L^{b12}$  較佳為單鍵或 C1-C8 二價飽和烴基。

【0076】  $L^{b13}$  較佳為 C1-C12 二價飽和烴基。

【0077】  $L^{b14}$  較佳為單鍵或 C1-C6 二價飽和烴基。

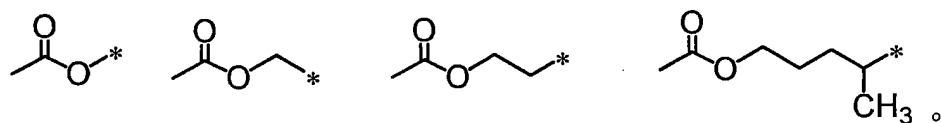
【0078】  $L^{b15}$  較佳為單鍵或 C1-C18 二價飽和烴基，更佳為單鍵或 C1-C8 二價飽和烴基。

【0079】  $L^{b16}$  較佳為 C1-C12 二價飽和烴基。

【0080】  $L^{b17}$  較佳為 C1-C6 二價飽和烴基。

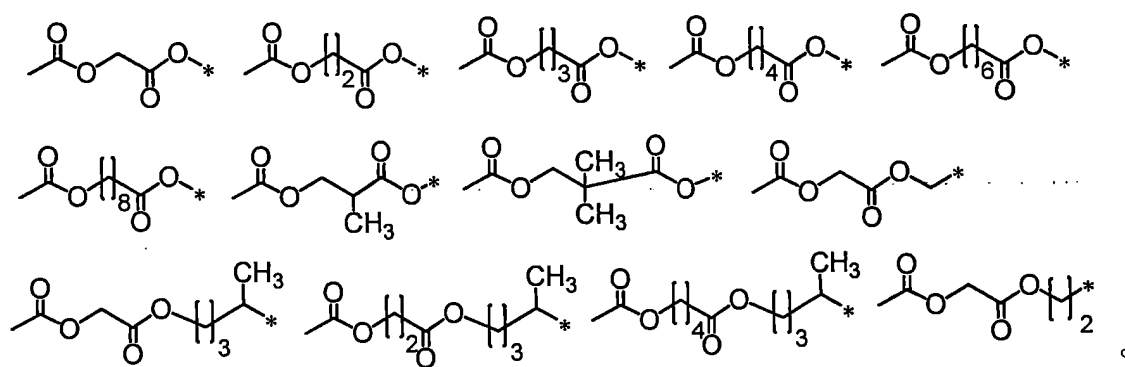
【0081】  $L^{b18}$  較佳為單鍵或 C1-C17 二價飽和烴基，更佳為單鍵或 C1-C4 二價飽和烴基。

【0082】 式(b1-4)所示基團之實例包括下述諸式：



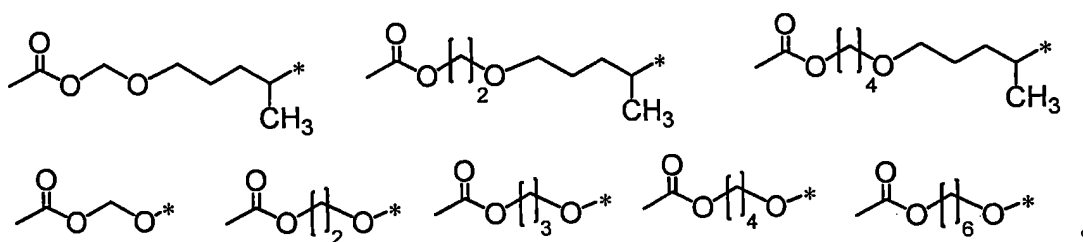
於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0083】 式(b1-5)所示基團之實例包括下述諸式：



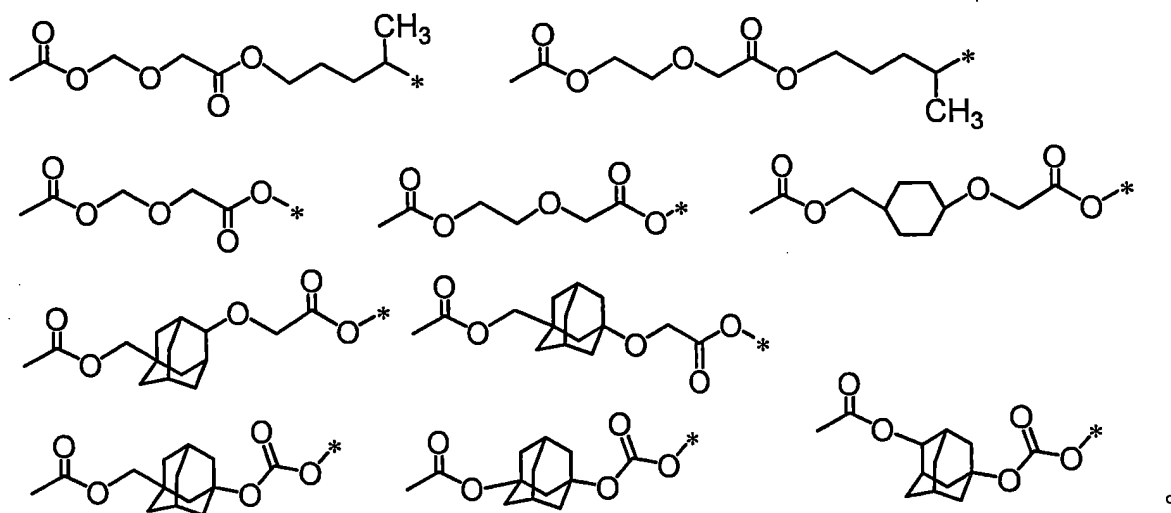
於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0084】 式(b1-6)所示基團之實例包括下述諸式：



於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0085】 式(b1-7)所示基團之實例包括下述諸式：



於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

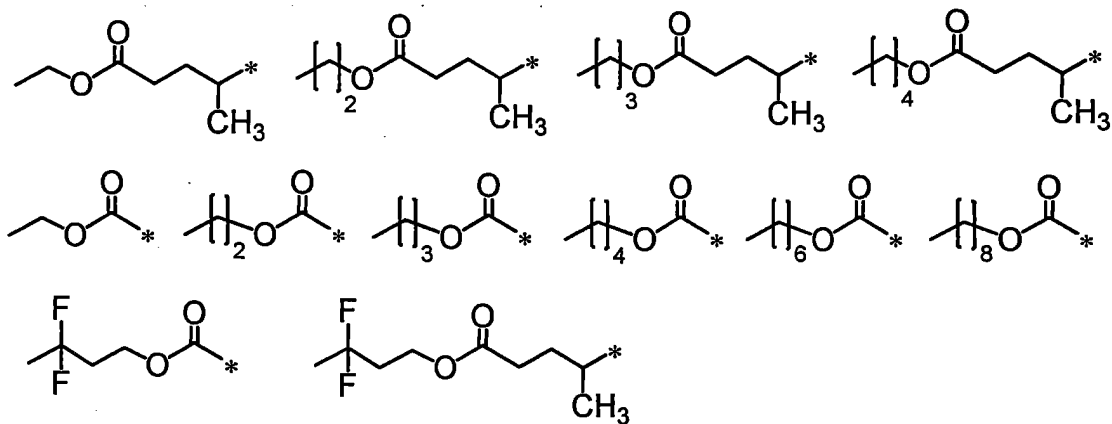
【0086】 式(b1-8)所示基團之實例包括下述諸式：





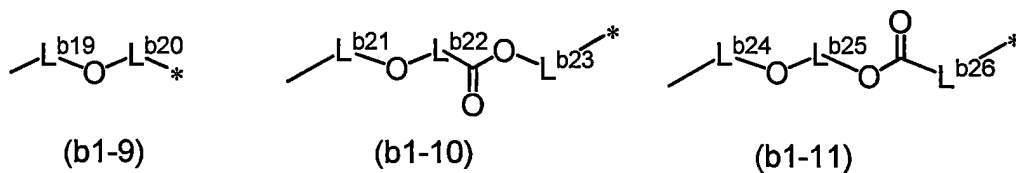
於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0087】 式(b1-2)所示基團之實例包括下述諸式：



於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0088】 式(b1-3)所示者之實例包括式(b1-9)至(b1-11)所示者：



於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0089】 式(b1-9)中， $L^{b19}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子置換之 C1-C23 二價飽和烴基及  $L^{b20}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子、羥基、或其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換且其中的氫原子可被羥基置換之醯氧基置換之 C1-C23 二價飽和烴基，惟  $L^{b19}$  與  $L^{b20}$  中之總碳原子數為 23 以下。

【0090】 式(b1-10)中， $L^{b21}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子置換之 C1-C21 二價飽和烴基， $L^{b22}$  表示單鍵或 C1-C21 二價飽和烴基及  $L^{b23}$  表示單鍵或其中的氫原子可被

氟原子、羥基或其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換且其中的氫原子可被羥基置換之醯氧基置換之 C1-C21 二價飽和烴基，惟  $L^{b21}$ 、 $L^{b22}$  與  $L^{b23}$  之總碳原子數為 21 以下。

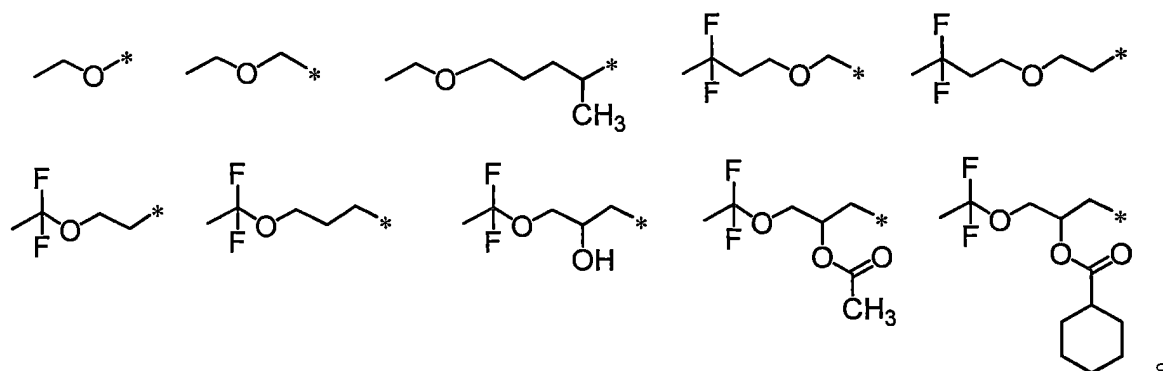
【0091】 式(b1-11)中， $L^{b24}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子置換之 C1-C20 二價飽和烴基， $L^{b25}$  表示 C1-C21 二價飽和烴基及  $L^{b26}$  表示單鍵或其中的氫原子可被氟原子、羥基、或其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換且其中的氫原子可被羥基置換之醯氧基置換之 C1-C20 二價飽和烴基，惟  $L^{b24}$ 、 $L^{b25}$  與  $L^{b26}$  之總碳原子數為 21 以下。

【0092】 於式(b1-9)至(b1-11)中，若二價飽和烴基中之氫原子被醯氧基置換，則其碳原子數包括醯氧基中之碳原子。

【0093】 醯氧基之實例包括乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、環己基羰氧基、與金剛烷基羰氧基。

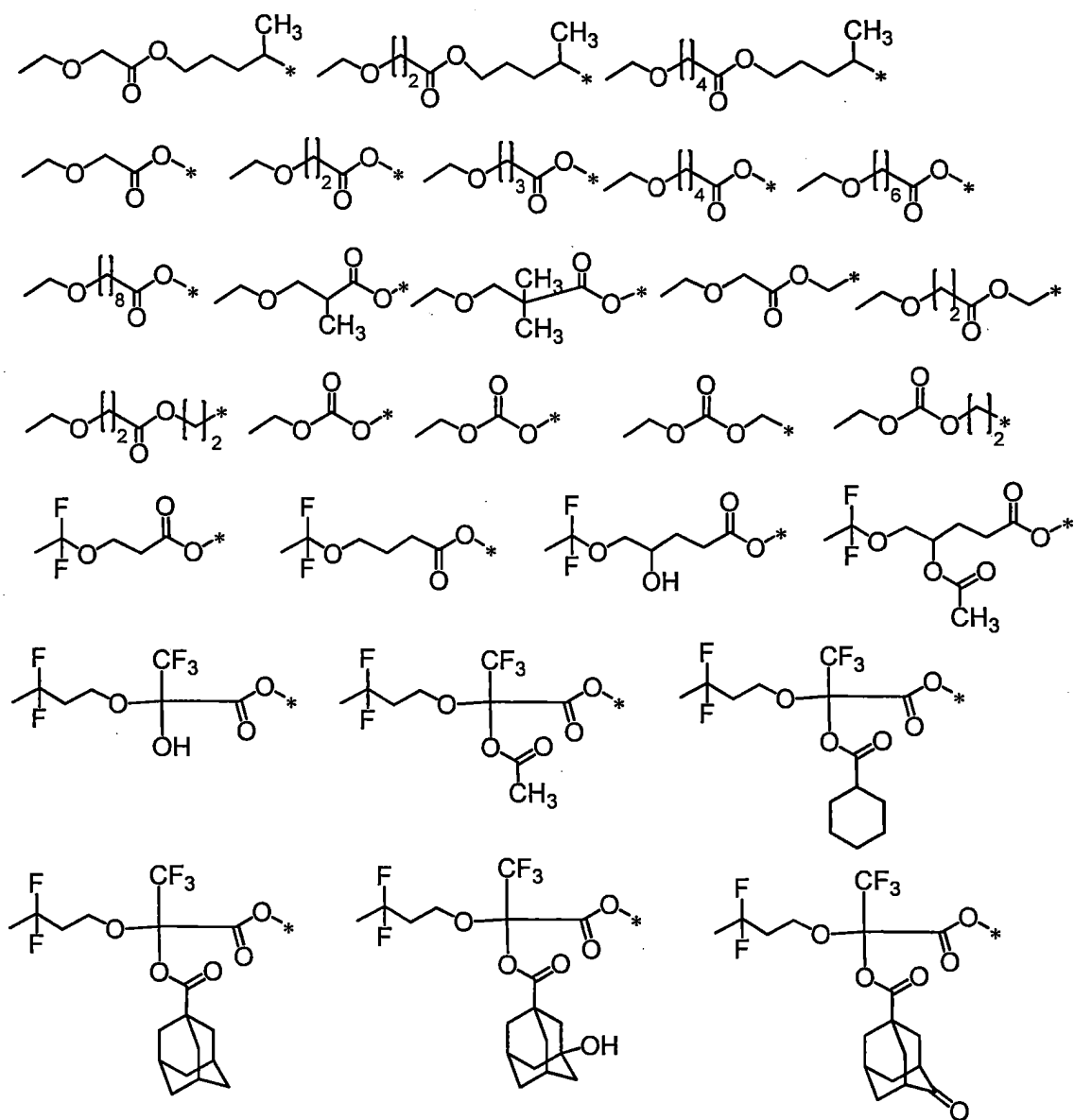
【0094】 具有取代基之醯氧基之實例包括側氧金剛烷基羰氧基、羥基金剛烷基羰氧基、側氧環己基羰氧基、與羥基環己基羰氧基。

【0095】 式(b1-9)所示基團之實例包括下述諸式：



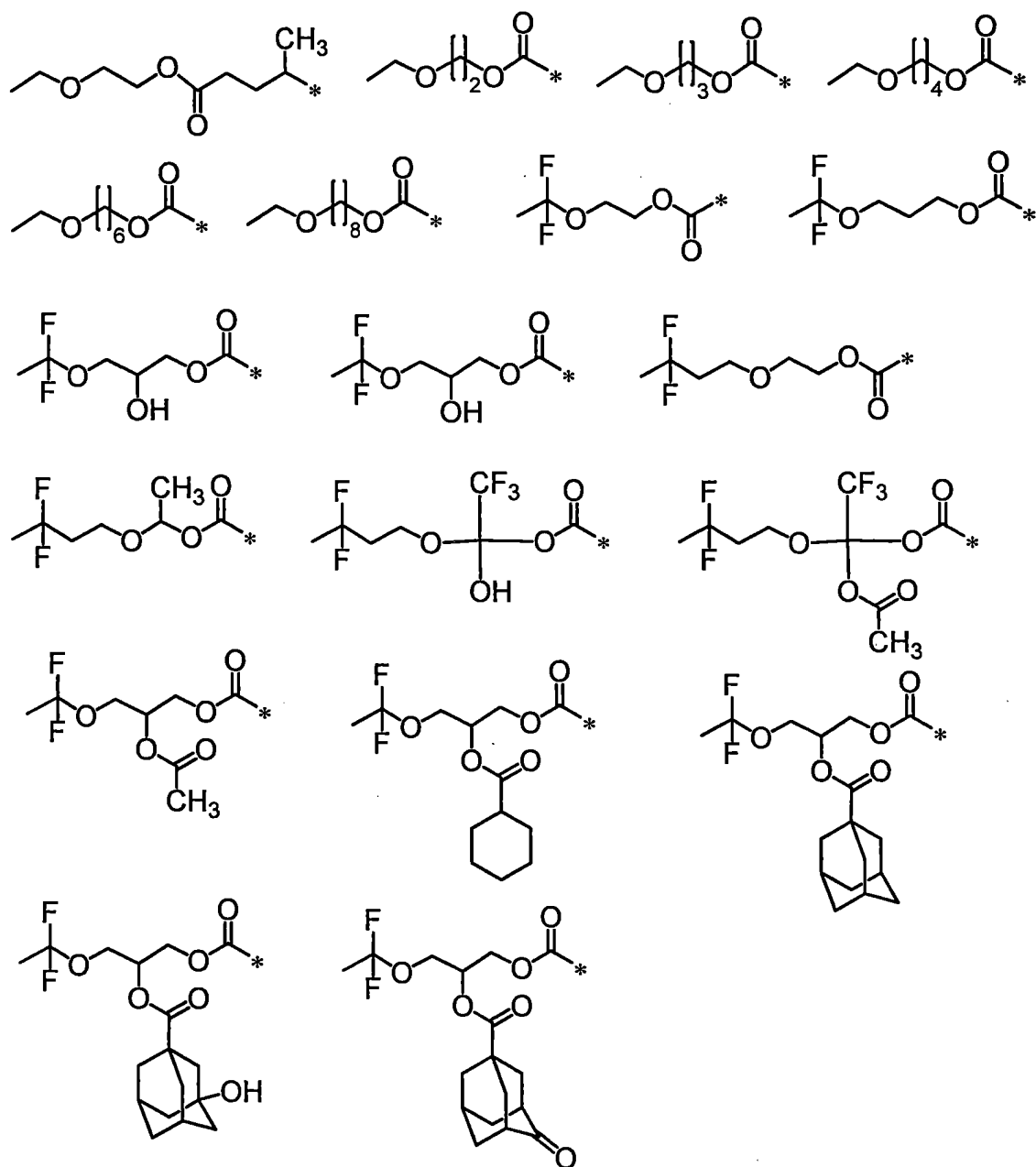
於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0096】 式(b1-10)所示基團之實例包括下述諸式：



於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0097】 式(b1-11)所示基團之實例包括下述諸式：



於各式中，\*表示與 Y 之結合位點。

【0098】 Y 表示甲基或其中的亞甲基可被氧原子、羰基或磺醯基置換且其中的氫原子可被取代基置換之 C3-C18 脂環烴基。

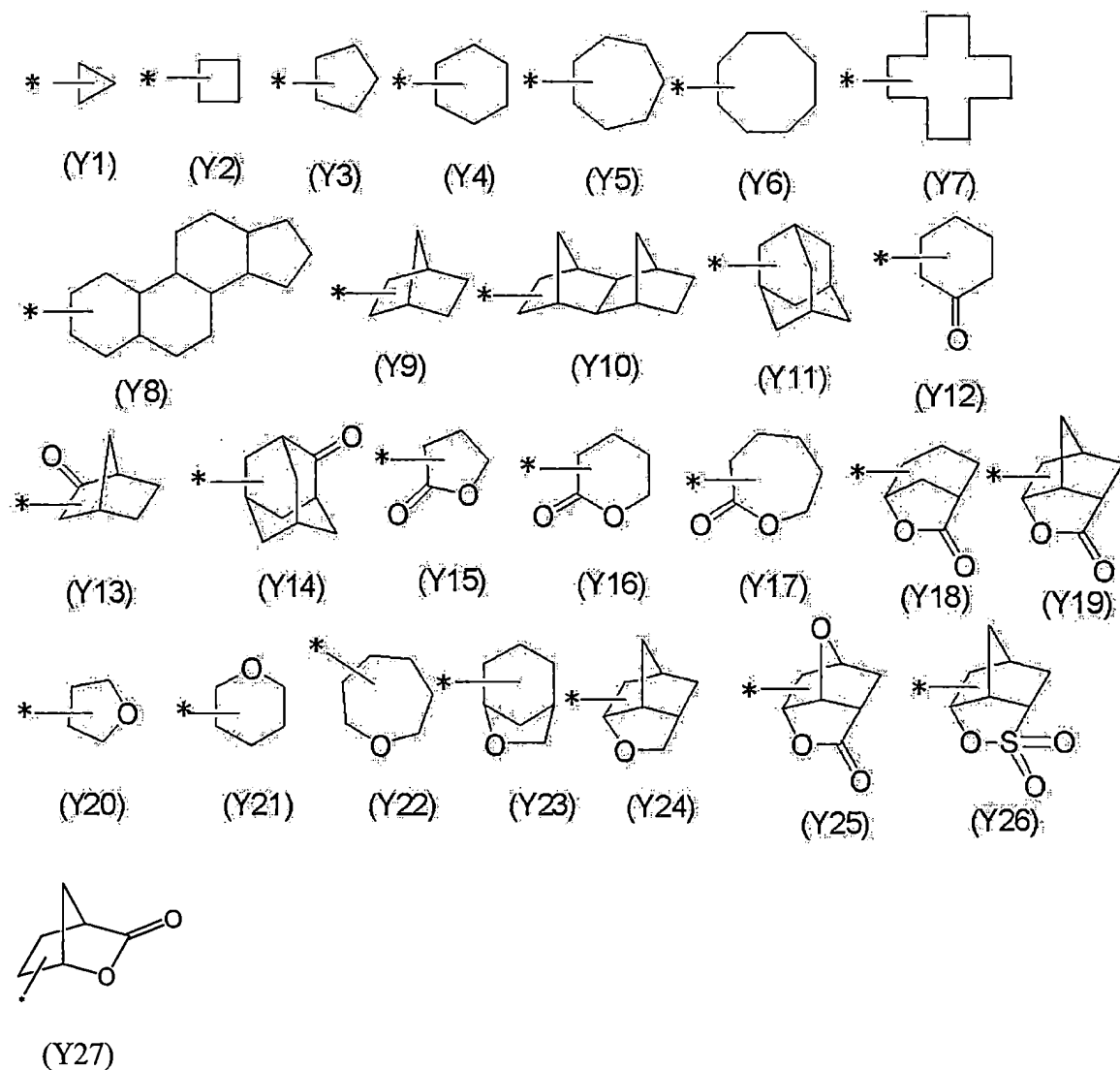
【0099】 脂環烴基可為單環或多環基團。

【0100】 C3-C18 單價脂環烴基之較佳實例包括 C3-C18 環烷基，以 C3-C12 環烷基為更佳。環烷基可為單環或多環。於此，"環烷基"包含其中的 C1-C12 烷基結合於

其環之環烷基。

【0101】 脂環烴基之實例包括式(Y1)至(Y11)所示者。

【0102】 其中的亞甲基被氧原子、磺醯基或羰基置換之脂環烴基之實例包括式(Y12)至(Y27)所示者。



其中，較佳者為式(Y1)至(Y19)所示基團，更佳者為(Y11)、(Y14)、(Y15)與(Y19)所示基團，又更佳者為式(Y11)與(Y14)所示基團。

【0103】 單價脂環烴基可具有取代基。

【0104】 取代基之實例包括鹵原子、羥基、可具有羥基之 C1-C12 烷基、C1-C12 烷氧基、C3-C16 脂環烴基或

C6-C18 芳烴基、C7-C21 芳烷基、C2-C4 醯基、縮水甘油氧基、與  $-(\text{CH}_2)_{j^a}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{b^1}-$  (其中  $\text{R}^{b^1}$  表示 C1-C16 烷基、C3-C16 脂環烴基或 C6-C18 芳烴基及  $j^a$  表示 0 至 4 之整數)。

【0105】 具有烴基之烷基之實例包括烴甲基與烴乙基。

【0106】 烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚基氧基、辛氧基、癸氧基與十二烷氧基。

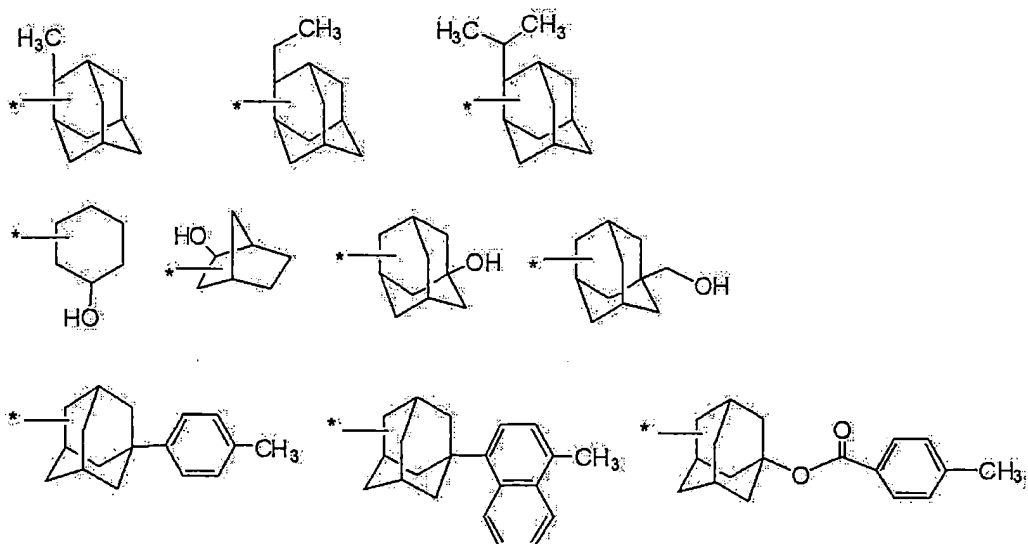
【0107】 芳烴基之實例包括芳基例如苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、三甲苯基、聯苯基、菲基、2,6-二乙基苯基、與 2-甲基-6-乙基苯基。

【0108】 芳烷基之實例包括苄基、苯乙基、苯基丙基、萘基甲基與萘基乙基。

【0109】 醯基之實例包括乙醯基、丙醯基與丁醯基。

【0110】 鹵原子之實例包括氟原子、氯原子、溴原子與碘原子。

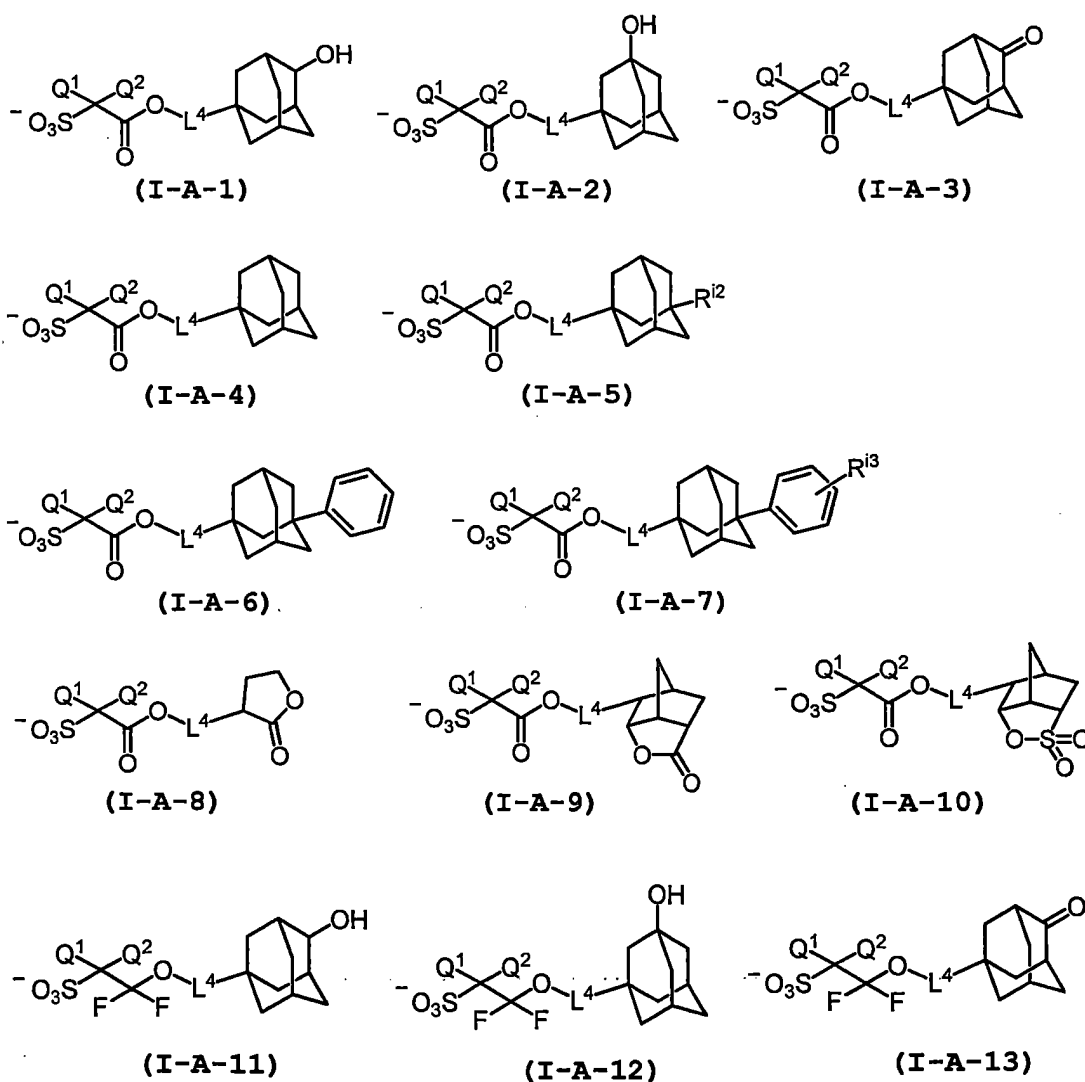
【0111】 Y 之具體實例包括下述諸式：

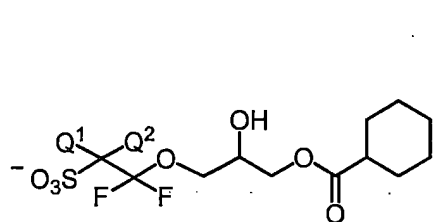


【0112】 Y 較佳為可具有取代基之 C3-C18 脂環烴基，更佳為其中的氫原子可被取代基置換及其中的亞甲基可被氧原子、磺醯基或羰基置換之金剛烷基，又更佳為金剛烷基、羥基金剛烷基或側氧金剛烷基。

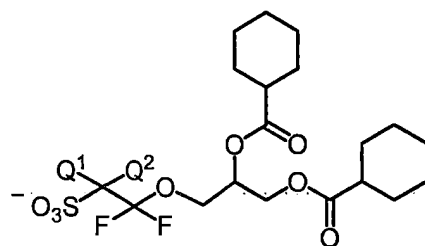
【0113】 式(I-A)所示陰離子之具體實例包括式(I-A-1)至(I-A-31)所示之下述陰離子。

【0114】 較佳者為式(I-A-1)至(I-A-29)所示者，更佳者為式(I-A-1)至(I-A-4)、(I-A-9)、(I-A-10)與、(I-A-24)至(I-A-29)所示者。

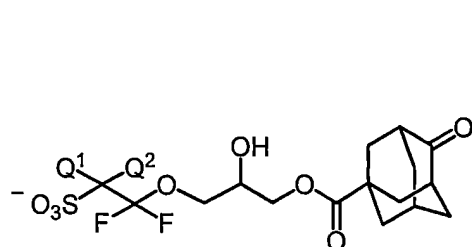




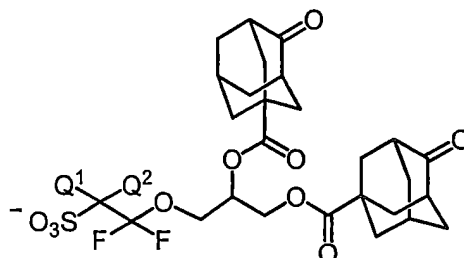
(I-A-14)



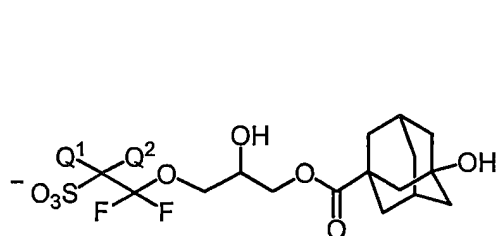
(I-A-15)



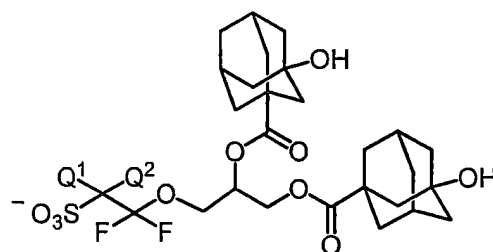
(I-A-16)



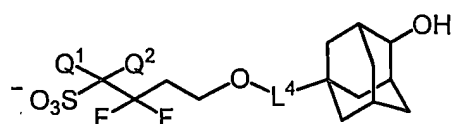
(I-A-17)



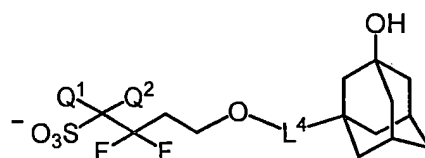
(I-A-18)



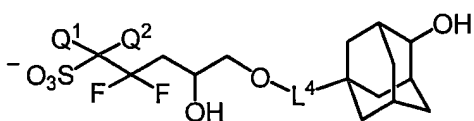
(I-A-19)



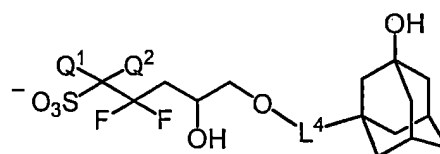
(I-A-20)



(I-A-21)

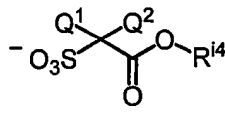


(I-A-22)

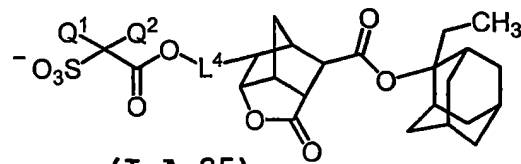


(I-A-23)

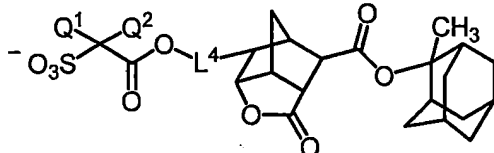




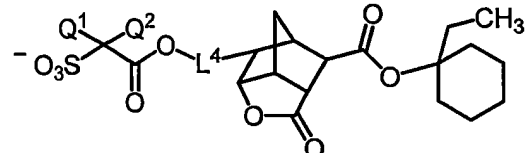
(I-A-24)



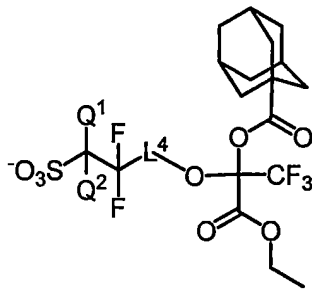
(I-A-25)



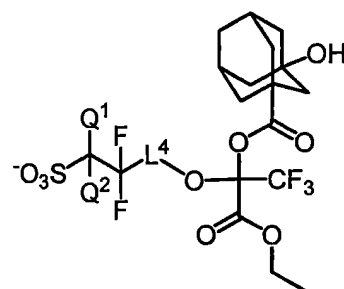
(I-A-26)



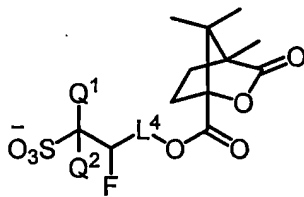
(I-A-27)



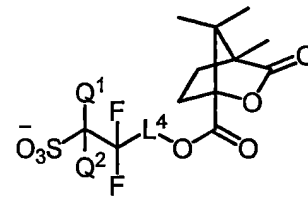
(I-A-28)



(I-A-29)



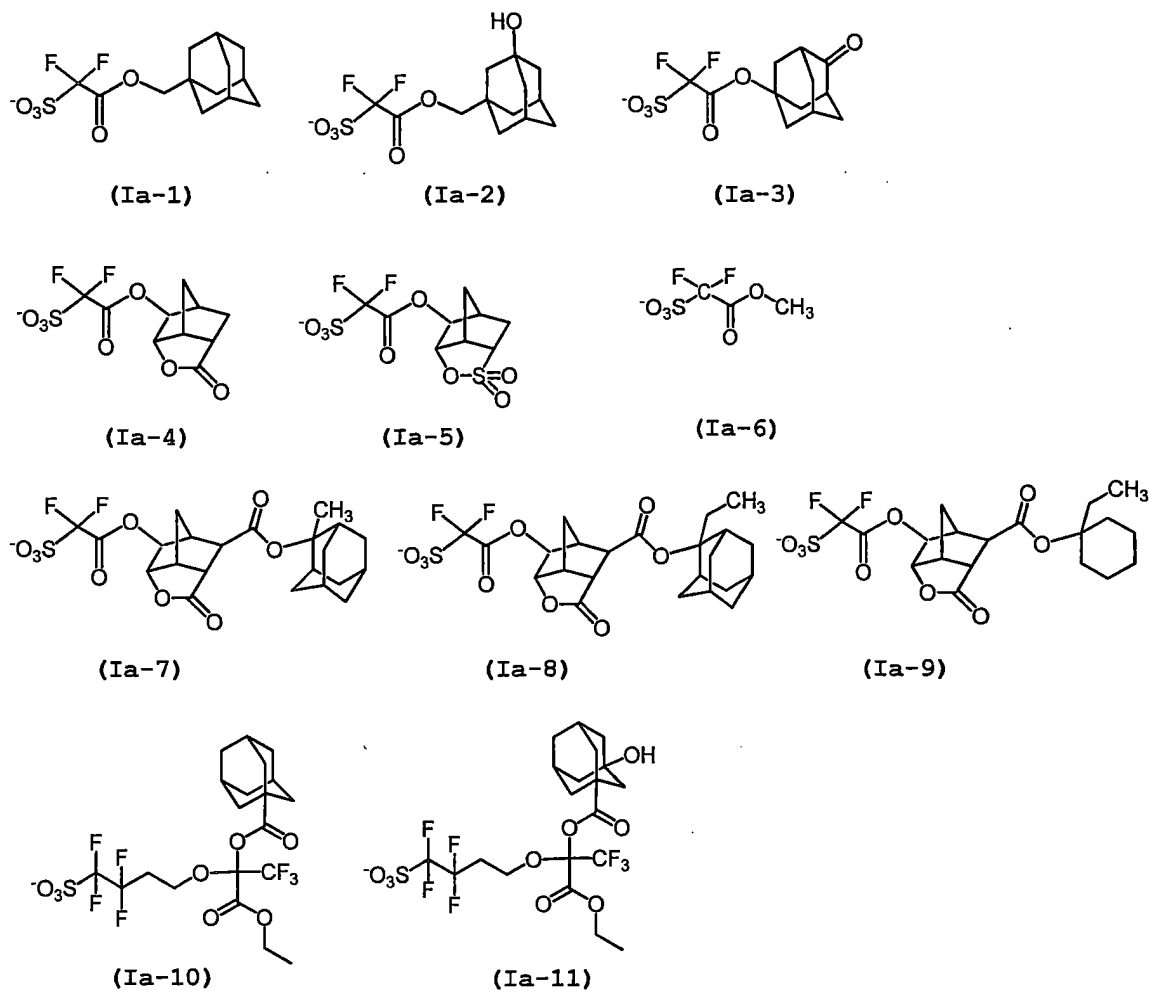
(I-A-30)



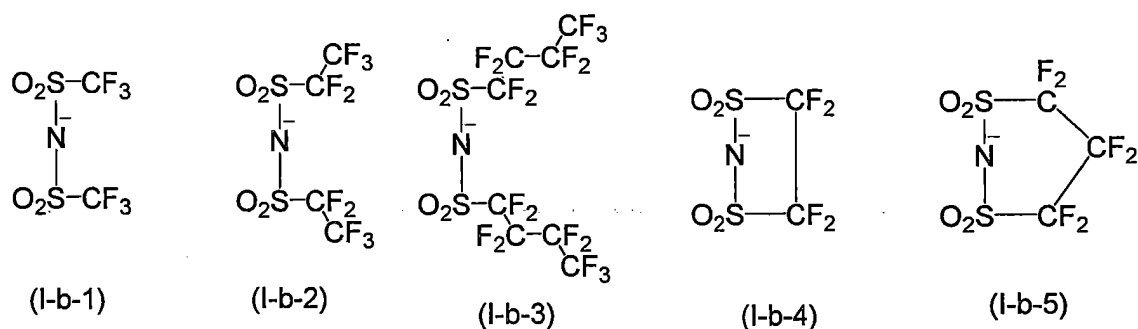
(I-A-31)

【0115】 於各式中， $R^{i2}$ 、 $R^{i3}$  與  $R^{i4}$  各自獨立地表示 C1-C4 烷基，較佳為甲基。 $L^4$  表示單一基團、或 C1-C4 烷烴二基。 $Q^1$  與  $Q^2$  各自獨立地如上文所界定者。

【0116】 式(I-A)所示陰離子之具體實例較佳為包括式(Ia-1)至(Ia-11)所示之下述陰離子：



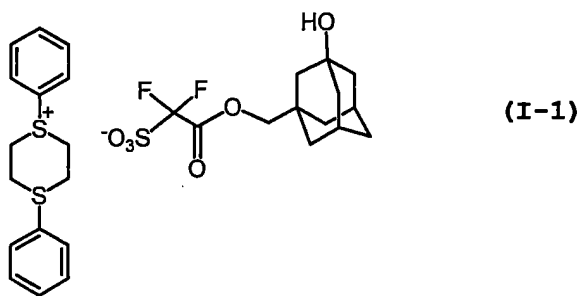
【0117】 磺醯亞胺陰離子之實例包括下述諸式：



【0118】 關於 A 所示之有機陰離子，以式 (Ia-1) 至 (Ia-3) 與 (Ia-7) 至 (Ia-11) 所示之陰離子較佳。

【0119】 鹽 (I) 之具體實例包括表 1 與 2 中所列之鹽。

【0120】 於表中，各欄列舉之符號表示各鹽具有的陰離子或陽離子之化學式。例如，鹽 (I-1) 如下所示：



[表 1]

鹽 (I)	A <sup>-</sup> / A <sup>-</sup>	陽離子 (I)
(I-1)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-1)
(I-2)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-1)
(I-3)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-1)
(I-4)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-1)
(I-5)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-1)
(I-6)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-1)
(I-7)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-3)
(I-8)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-3)
(I-9)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-3)
(I-10)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-3)
(I-11)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-3)
(I-12)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-3)
(I-13)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-4)
(I-14)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-4)
(I-15)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-4)
(I-16)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-4)
(I-17)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-4)
(I-18)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-4)
(I-19)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-7)
(I-20)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-7)

(I-21)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-7)
(I-22)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-7)
(I-23)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-7)
(I-24)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-7)

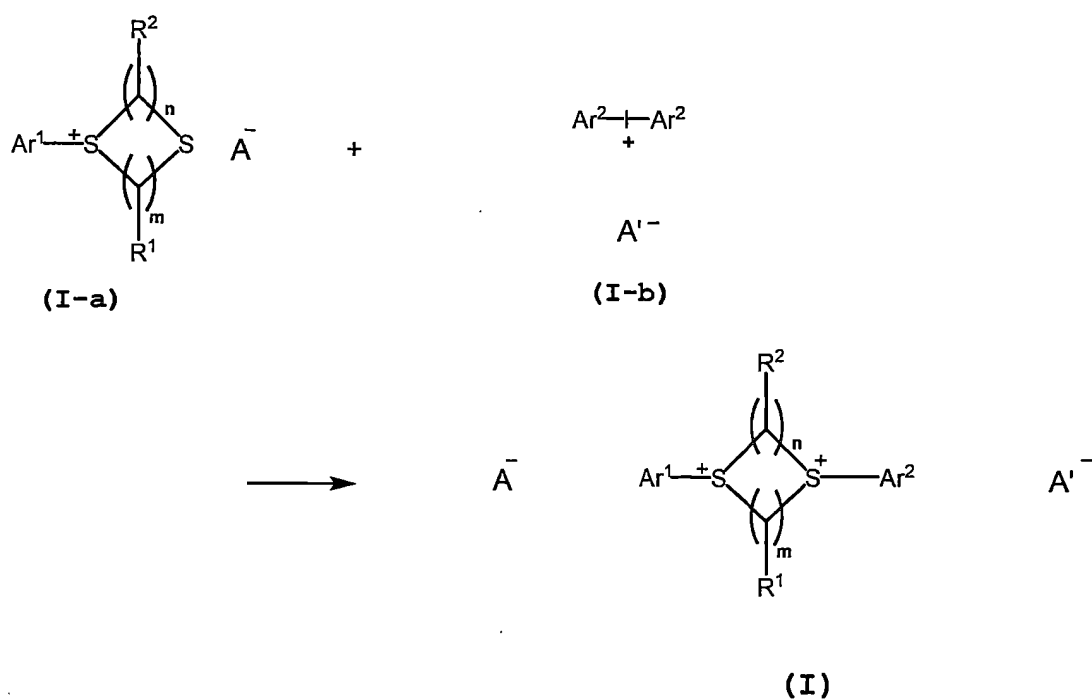
[表 2]

鹽 (I)	A <sup>-</sup>	陽離子 (I)
(I-25)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-12)
(I-26)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-12)
(I-27)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-12)
(I-28)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-12)
(I-29)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-12)
(I-30)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-12)
(I-31)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-14)
(I-32)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-14)
(I-33)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-14)
(I-34)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-14)
(I-35)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-14)
(I-36)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-14)
(I-37)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-16)
(I-38)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-16)
(I-39)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-16)
(I-40)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-16)
(I-41)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-16)
(I-42)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-16)
(I-43)	(Ia-2)/(Ia-3)	(I-c-1)
(I-44)	(Ia-2)/(Ia-3)	(I-c-3)
(I-45)	(Ia-2)/(Ia-3)	(I-c-4)
(I-46)	(Ia-2)/(Ia-3)	(I-c-7)
(I-47)	(Ia-2)/(Ia-3)	(I-c-12)
(I-48)	(Ia-2)/(Ia-2)	(I-c-22)
(I-49)	(Ia-3)/(Ia-3)	(I-c-22)

(I-50)	(Ia-7)/(Ia-7)	(I-c-22)
(I-51)	(Ia-8)/(Ia-8)	(I-c-22)
(I-52)	(Ia-10)/(Ia-10)	(I-c-22)
(I-53)	(Ia-11)/(Ia-11)	(I-c-22)

【0121】 關於鹽(I)，以鹽(I-1)、鹽(I-2)、鹽(I-4)、鹽(I-5)、鹽(I-7)、鹽(I-8)、鹽(I-10)、鹽(I-11)、鹽(I-13)、鹽(I-14)、鹽(I-16)、鹽(I-17)、鹽(I-19)、鹽(I-20)、鹽(I-22)、鹽(I-23)、鹽(I-43)、鹽(I-44)、鹽(I-48)與鹽(I-49)較佳，以鹽(I-1)、鹽(I-2)、鹽(I-4)、鹽(I-5)、鹽(I-7)、鹽(I-8)、鹽(I-10)、鹽(I-11)、鹽(I-13)、鹽(I-14)、鹽(I-16)、鹽(I-17)、鹽(I-19)、鹽(I-20)、鹽(I-22)與鹽(I-23)更佳。

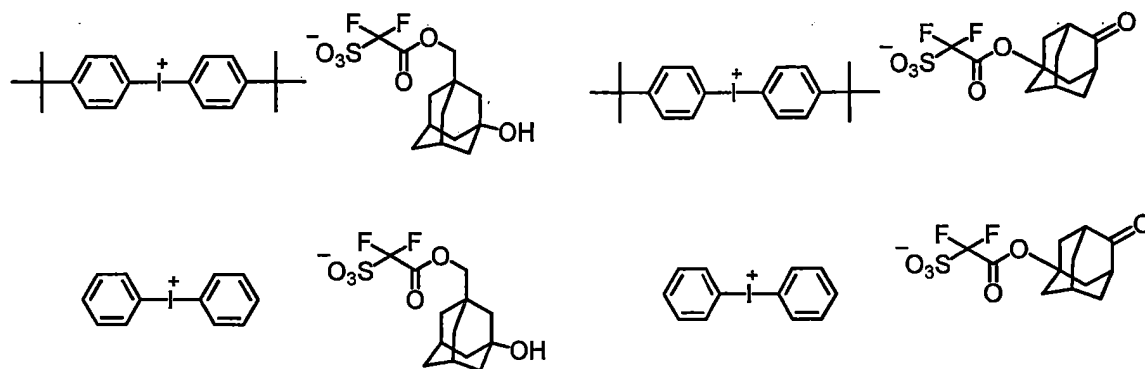
【0122】 鹽(I)可於觸媒存在下，於溶劑例如氯仿中，使式(I-a)所示之鹽與式(I-b)所示之鹽反應予以製造：



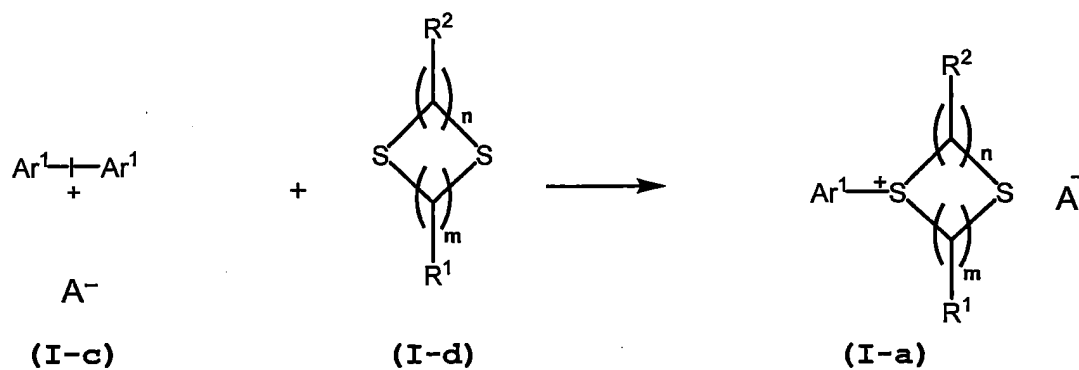
式中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{A}^-$ 、 $\text{A}'^-$ 、 $m$  與  $n$  同上文所界定者。

【0123】 反應所用觸媒之實例包括乙酸銅(II)。

【0124】 式(I-a)所示鹽之實例包括下述諸式：



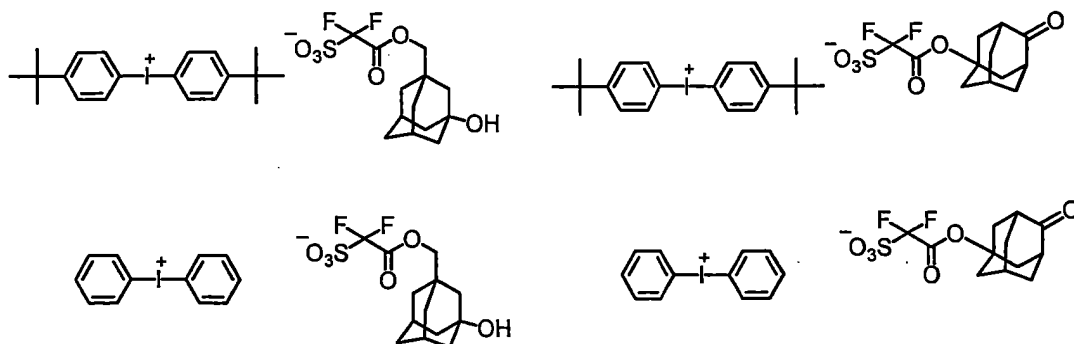
【0125】 式(I-a)所示之鹽可於觸媒存在下，於溶劑例如氯仿中，使式(I-c)所示之鹽與式(I-d)所示之鹽反應予以製造：



式中  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、 $A^-$ 、 $m$  與  $n$  同上文所界定者。

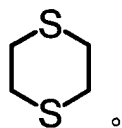
【0126】 反應所用觸媒之實例包括乙酸銅(II)。

【0127】 式(I-c)所示鹽之實例包括下述諸式：



【0128】 式(I-d)所示鹽之實例包括其中的  $R^1$  與  $R^2$  為

氫原子及 n 與 m 各自獨立地為 1 或 2 之鹽，具體而言為下述者：



**【0129】** <酸產生劑>

本發明之酸產生劑含有鹽(I)。本發明之酸產生劑可含兩種以上之鹽(I)。

**【0130】** 於此，本發明之酸產生劑意指能與下文敘述之顯影劑產生酸之鹽。

**【0131】** 酸產生劑可含有除了鹽(I)以外之一種或多種酸產生劑。

**【0132】** 已知之酸產生劑可為離子性酸產生劑或非離子性酸產生劑，較佳為離子性酸產生劑。

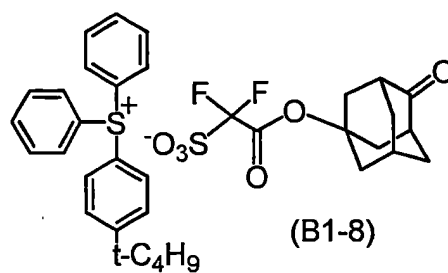
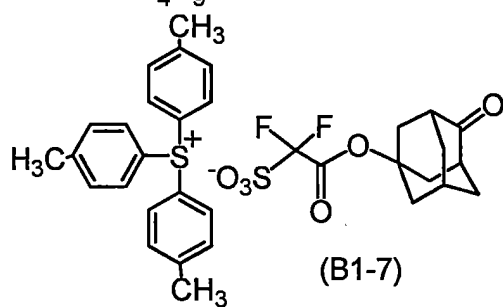
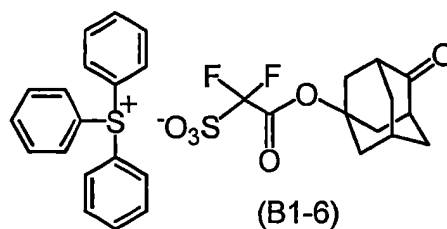
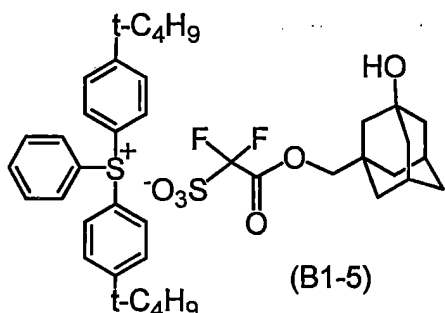
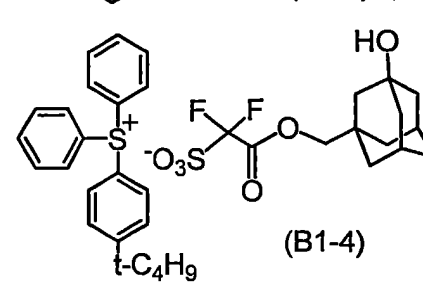
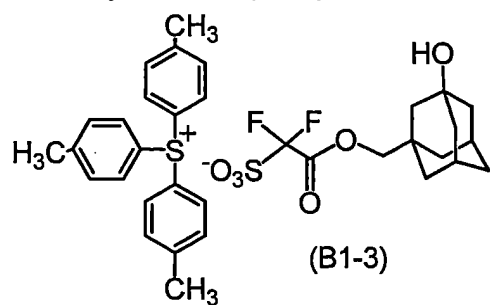
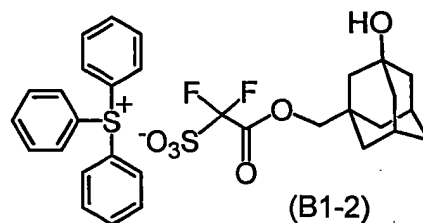
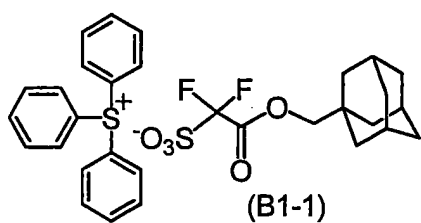
**【0133】** 酸產生劑之實例包括由有機銻與由有機磺酸所構成之鹽，以及如 JP2013-68914A1、JP2013-3155A 與 JP2013-11905A1 中提及之酸產生劑。

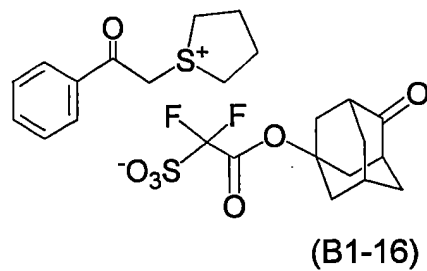
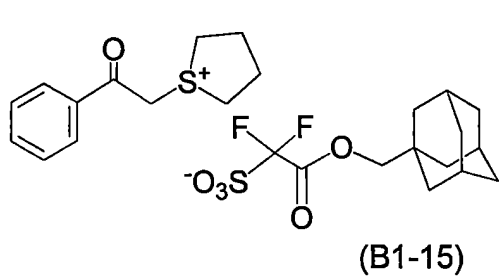
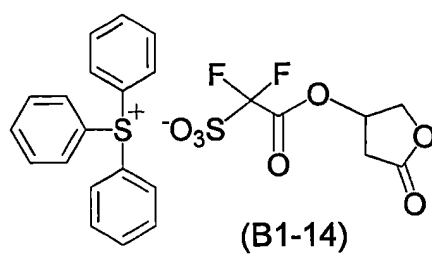
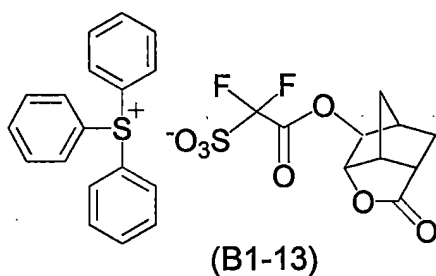
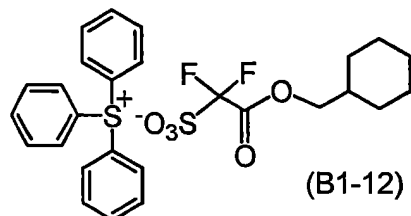
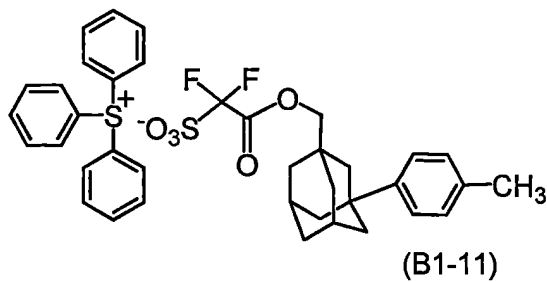
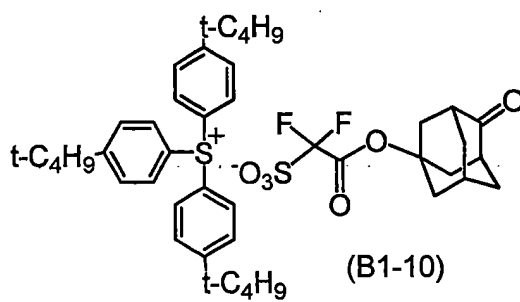
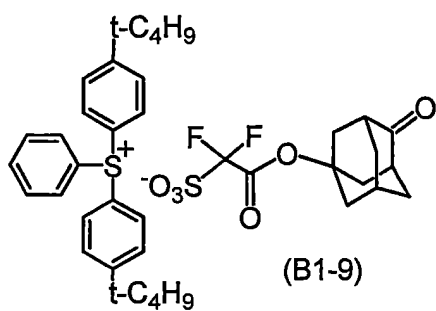
**【0134】** 由有機銻與有機磺酸所構成之鹽之實例包括由芳基銻陽離子，較佳為三芳基銻陽離子，與式(I-A)之陰離子所構成者。

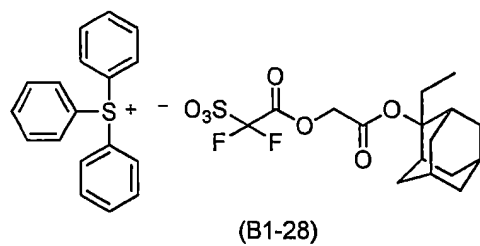
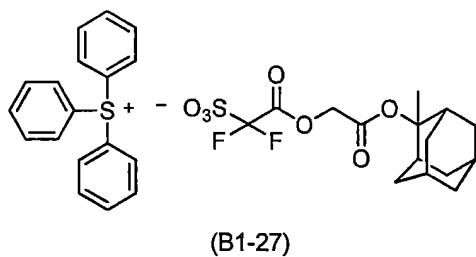
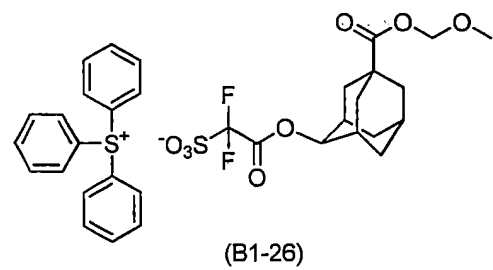
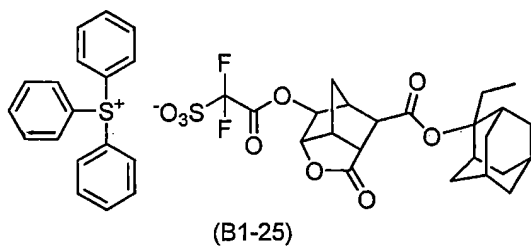
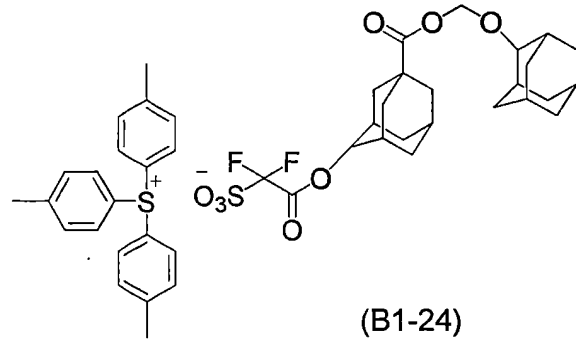
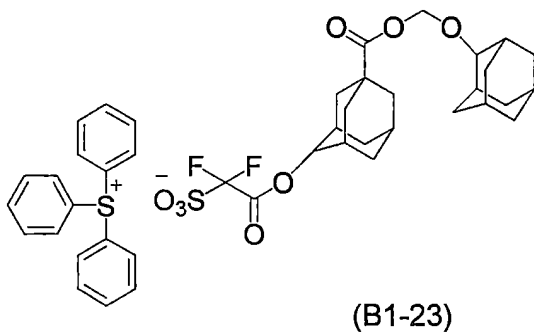
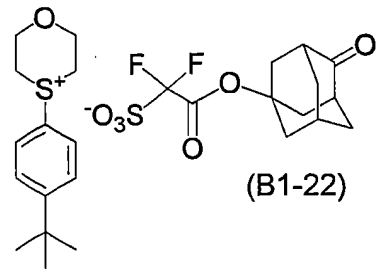
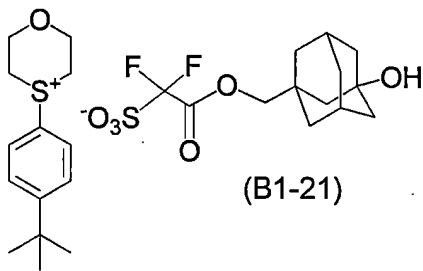
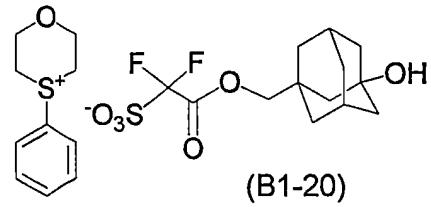
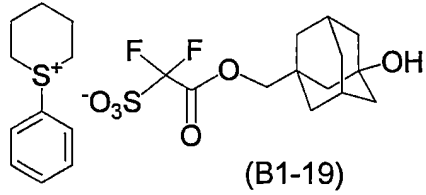
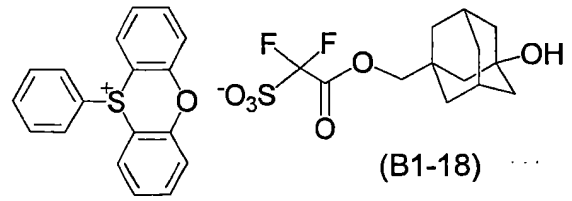
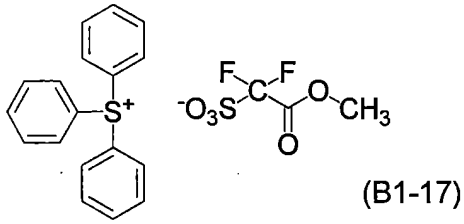
**【0135】** 酸產生劑之具體實例包括式(B1-1)至(B1-28)所示之下述鹽。其中，以含芳基銻陽離子者較佳，以式(B1-1)、(B1-2)、(B1-3)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)、(B1-14)、(B1-20)、(B1-21)、(B1-22)、(B1-23)、(B1-24)、(B1-25)與(B1-26)所示之鹽更佳，以式(B1-1)、(B1-2)、(B1-3)、



(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)、(B1-14)、(B1-20)、  
(B1-21)、(B1-22)、(B1-23)與(B1-24)所示之鹽又更佳。







【0136】 本發明之酸產生劑可由鹽(I)構成。當本發明酸產生劑含有鹽(I)與鹽(I)以外之酸產生劑時，每 100 質

量份(parts by mass)之本發明酸產生劑，鹽(I)之含量較佳為 10 質量份以上，更佳為 30 質量份以上。

**【0137】** <光阻組成物>

本發明之光阻組成物含有鹽(I)及具酸不穩定基團之樹脂，該樹脂有時稱為“樹脂(A)”。

**【0138】** 光阻組成物可含有如上文提及之已知酸產生劑、捕捉劑(quencher)、或溶劑。

**【0139】** 光阻組成物較佳為含有捕捉劑、或溶劑，更佳為含有該等二者。

**【0140】** 每 100 質量份樹脂，鹽(I)之含量通常為 1 質量份以上，較佳為 2 質量份以上。每 100 質量份樹脂，酸產生劑之含量通常為 20 質量份以下，較佳為 15 質量份以下。

**【0141】** 每 100 質量份樹脂，已知酸產生劑之含量通常為 1 質量份以上，較佳為 2 質量份以上。每 100 質量份樹脂，酸產生劑之含量通常為 20 質量份以下，較佳為 15 質量份以下。

**【0142】** 每 100 質量份樹脂，已知酸產生劑與鹽(I)之總含量通常為 1.5 質量份以上，較佳為 3 質量份以上。每 100 質量份樹脂，彼等之總含量通常為 40 質量份以下，較佳為 35 質量份以下。

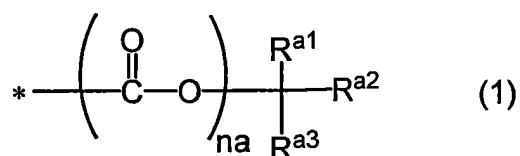
**【0143】** 樹脂(A)通常含有具酸不穩定基團之結構單元。下文中，該結構單元有時稱為“結構單元(a1)”。

**【0144】** 較佳為樹脂(A)進一步含有除了結構單元

(a1)以外之另一結構單元，亦即不具酸不穩定基團之結構單元，其有時稱為“結構單元(s)”。

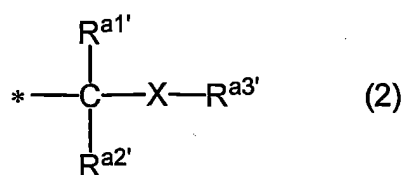
【0145】 樹脂具酸不穩定基團。於本說明書中，“酸不穩定基團”意指由於酸的作用移除脫離基而產生具有親水性基團，例如羥基或羧基之基團。

【0146】 酸不穩定基團之實例包括下式(1)所示之基團：



式中  $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  與  $R^{a3}$  各自獨立地表示 C1-C8 烷基、C3-C20 脂環烴基或由彼等構成之基團， $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  可互相結合形成 C2-C20 二價烴基， $na$  表示 0 或 1 之整數，\*表示結合位點；及

【0147】 下式(2)所示之基團：



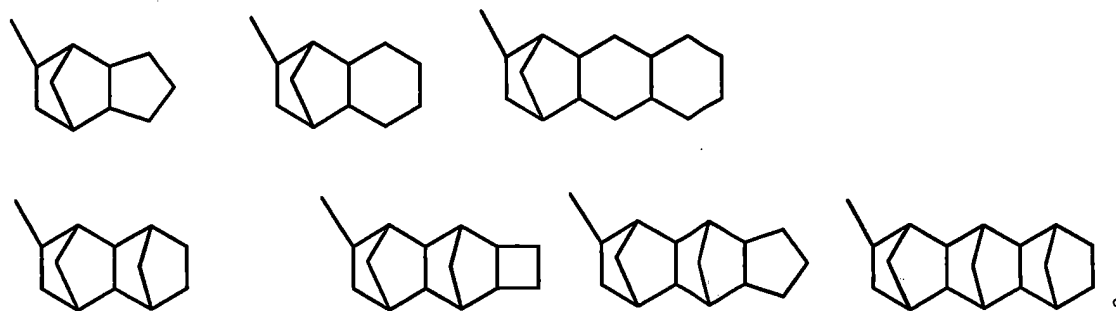
式中  $R^{a1'}$  與  $R^{a2'}$  各自獨立地表示氫原子或 C1-C12 烴基， $R^{a3'}$  表示 C1-C20 烴基， $R^{a2'}$  與  $R^{a3'}$  可互相結合形成 C2-C20 二價烴基，該烴基與該二價烴基中之一或多個  $-\text{CH}_2-$  可被  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{CO}-$  置換，X 表示氧原子或硫原子，及 \*表示結合位點。

【0148】 就  $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  與  $R^{a3}$  而言，烷基之具體實例包

括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、庚基與辛基。

【0149】 脂環烴基可為單環或多環。

【0150】 脂環烴基之實例包括單環脂環烴基例如 C3-C20 環烷基(如環戊基、環己基、環庚基與環辛基)及多環脂環烴基例如十氫萘基、金剛烷基、降莖基、與下述基團：

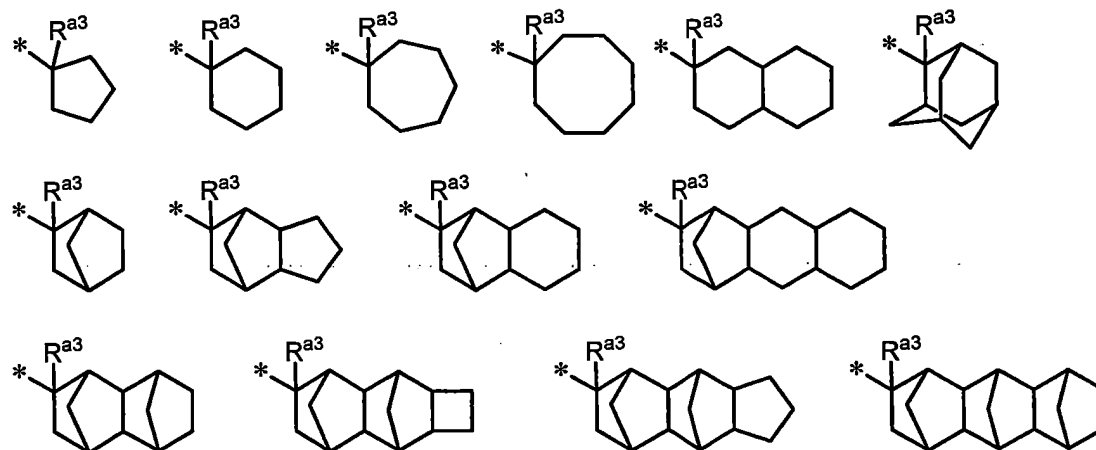


【0151】 脂環烴基較佳為具有 3 至 16 個碳原子。

【0152】 由烷基與脂環烴基構成基團之實例包括甲基環己基、二甲基環己基、甲基降莖基、金剛烷基甲基、與降莖基乙基。

【0153】 "na"較佳為 0。

【0154】 由  $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  互相結合形成二價烴基時，基團  $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$  之實例包括下述基團，且該二價烴基較佳為具有 3 至 12 個碳原子。



式中  $R^{a3}$  同上文所界定者。

【0155】 式(1)中  $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  與  $R^{a3}$  各自獨立地表示 C1-C8 烷基所示之基團例如第三丁基、式(1)中  $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  互相結合形成金剛烷基環且  $R^{a3}$  為 C1-C8 烷基所示之基團例如 2-烷基-2-金剛烷基、及式(1)中  $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  為 C1-C8 烷基且  $R^{a3}$  為金剛烷基所示之基團例如 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷氧羰基均較佳。

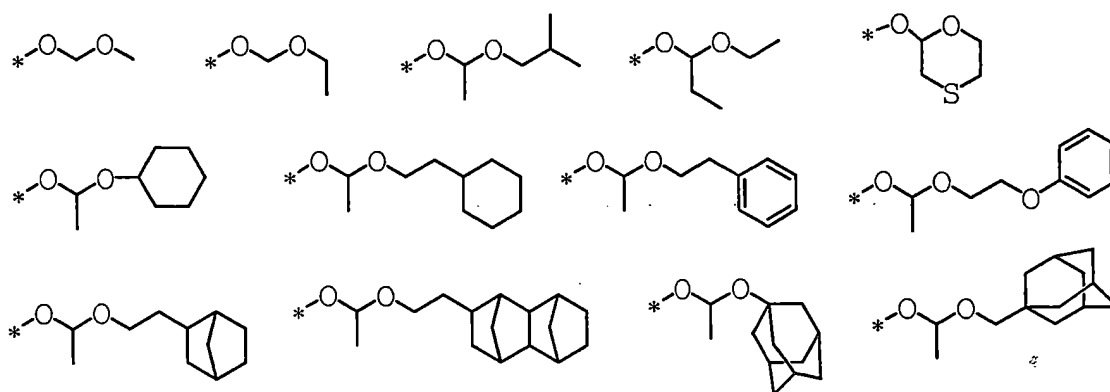
【0156】 就式(2)而言，烴基之實例包括烷基、脂環烴基、芳烴基及二或多個彼等構成之基團。

【0157】 脂族烴基與脂環烴基之實例包括與上述相同者。芳烴基之實例包括芳基例如苯基、萘基、對甲基苯基、對第三丁基苯基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、三甲苯基、聯苯基、蔥基、菲基、2,6-二乙基苯基與 2-甲基-6-乙基苯基。

【0158】 由  $R^{a2'}$  與  $R^{a3'}$  互相結合形成之二價烴基之實例包括從  $R^{a1'}$ 、 $R^{a2'}$  與  $R^{a3'}$  所示之烴基移除氫原子所形成者。

【0159】 較佳為， $R^{a1'}$  與  $R^{a2'}$  之至少一者為氫原子。

【0160】 式(2)所示基團之實例包括下述基團：

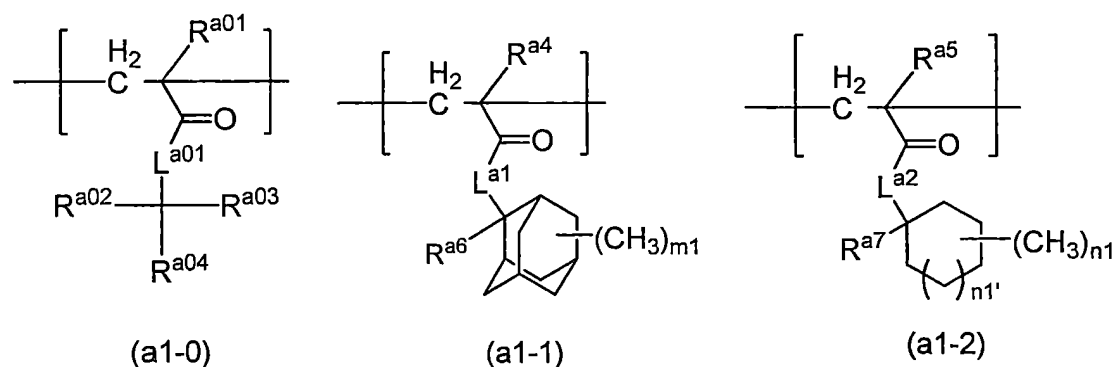


【0161】 結構單元(a1)係衍生自具酸不穩定基團之化合物，該化合物有時稱為“單體(a1)”。

【0162】 單體(a1)較佳為於其側鏈具酸不穩定基團及具烯性不飽和基團之單體，更佳為於其側鏈具酸不穩定基團之(甲基)丙烯酸酯單體，又更佳為具式(1)或(2)所示基團之(甲基)丙烯酸酯單體。

【0163】 於其側鏈具酸不穩定基團之(甲基)丙烯酸酯單體較佳為含 C5-C20 脂環烴基者。含有衍生自此類單體的結構單元之樹脂可為以此樹脂製備之光阻圖案提供增進之解析度(resolution)。

【0164】 衍生自具式(1)所示基團之(甲基)丙烯酸酯單體之結構單元較佳為式(a1-0)、(a1-1)與(a1-2)所示結構單元之一者。



式中 L<sup>a01</sup>、L<sup>a1</sup>與 L<sup>a2</sup>各自獨立地表示 -O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub>-CO-O-，其中 k1 表示 1 至 7 之整數，\* 表示與 -CO- 之結合位點，

R<sup>a01</sup>、R<sup>a4</sup>與 R<sup>a5</sup>各自獨立地表示氫原子或甲基，

R<sup>a02</sup>、R<sup>a03</sup>、R<sup>a04</sup>、R<sup>a4</sup>、R<sup>a6</sup>與 R<sup>a7</sup>各自獨立地表示 C1-C8 烷基、C3-C18 脂環烴基、或由彼等組合形成之基團，

m1 表示 0 至 14 之整數，



$n_1$  表示 0 至 10 之整數，及

$n_1'$  表示 0 至 3 之整數。

【0165】 下文中，式(a1-0)、(a1-1)與(a1-2)所示結構單元分別稱為"結構單元(a1-0)"、"結構單元(a1-1)"與"結構單元(a1-2)"。

【0166】 樹脂(A)可含二或多個此類結構單元。

【0167】  $L^{a01}$  較佳為 \*-O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f1</sub>-CO-O-，其中\*表示與-CO-之結合位點，f1 表示 1 至 4 之整數，更佳為 \*-O- 或 \*-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-，尤佳為 \*-O-。

【0168】  $R^{a01}$  較佳為甲基。

【0169】 對  $R^{a02}$ 、 $R^{a03}$  與  $R^{a04}$  而言，烷基、脂環烴基及由彼等組合形成基團之實例包括與提及為  $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  與  $R^{a3}$  所示相同者。

【0170】 烷基較佳為具 1 至 6 個碳原子。

【0171】 脂環烴基較佳為具 3 至 8 個碳原子，更佳為 3 至 6 個碳原子。脂環烴基較佳為飽和脂族環狀烴基。由彼等組合形成之基團較佳為總共具 18 個以下碳原子，其實例包括甲基環己基、二甲基環己基、與甲基降莖基。

【0172】 各個  $R^{a02}$  與  $R^{a03}$  較佳為 C1-C6 烷基，更佳為甲基與乙基。

【0173】  $R^{a04}$  較佳為 C1-C6 烷基與 C5-C12 脂環烴基，更佳為甲基、乙基、環己基、與金剛烷基。

【0174】 各個  $L^{a1}$  與  $L^{a2}$  較佳為 \*-O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f1</sub>-CO-O-，其中\*表示與-CO-之結合位點，f1 同上文界定；更佳為 \*-O-

或\*-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-，尤佳為\*-O-。

【0175】 各個 R<sup>a4</sup> 與 R<sup>a5</sup> 較佳為甲基。

【0176】 對 R<sup>a6</sup> 與 R<sup>a7</sup> 而言，烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、庚基、2-乙基庚基與辛基。

【0177】 對 R<sup>a6</sup> 與 R<sup>a7</sup> 而言，脂環烴基之實例包括單環脂環烴基例如環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基與甲基環庚基、及多環脂環烴基例如十氫萘基、金剛烷基、降莖基、甲基降莖基及下述基團。

【0178】 對 R<sup>a6</sup> 與 R<sup>a7</sup> 而言，由烷基與脂環烴基組成基團之實例包括芳烷基例如苄基、與苯乙基。

【0179】 R<sup>a6</sup> 與 R<sup>a7</sup> 所示烷基較佳為 C1-C6 烷基。

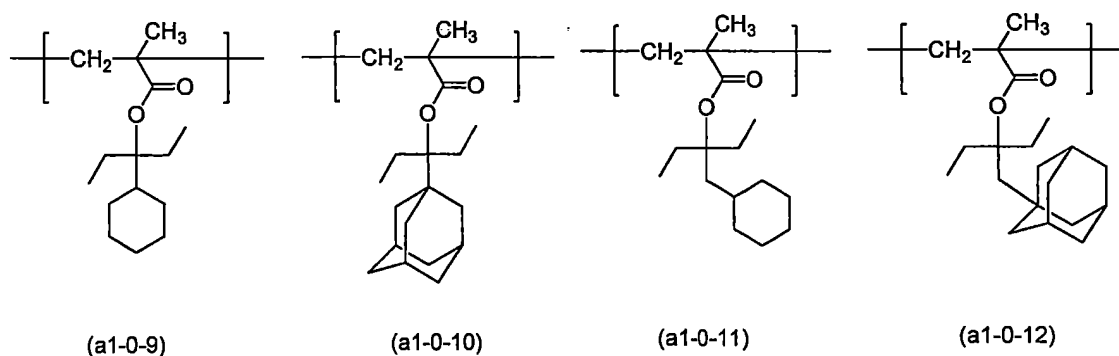
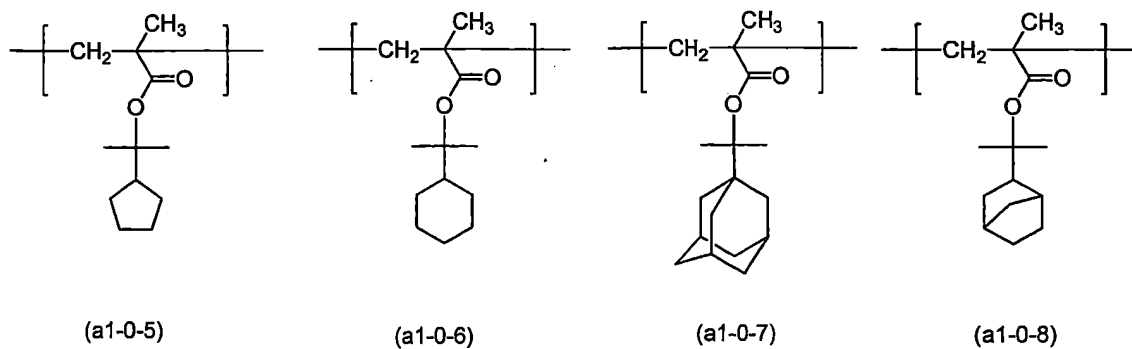
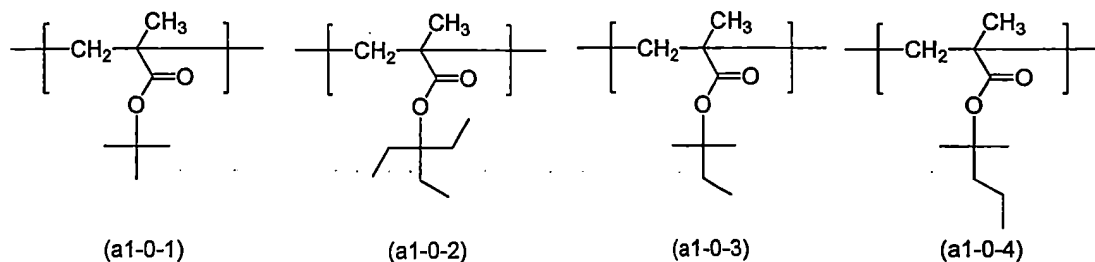
【0180】 R<sup>a6</sup> 與 R<sup>a7</sup> 所示脂環烴基較佳為 C3-C8 脂環烴基，更佳為 C3-C6 脂環烴基。

【0181】 "m1"較佳為 0 至 3 之整數，更佳為 0 或 1。

【0182】 "n1"較佳為 0 至 3 之整數，更佳為 0 或 1。

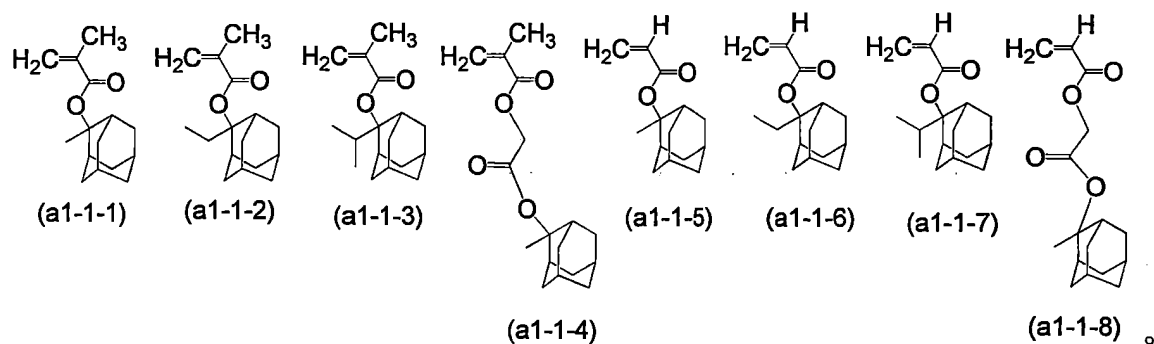
【0183】 "n1'"較佳為 0 或 1。

【0184】 衍生結構單元(a1-0)、(a1-1)與(a1-2)的單體之實例包括式(a1-0-1)至(a1-0-12)所示者，較佳為式(a1-0-1)至(a1-0-10)所示者：

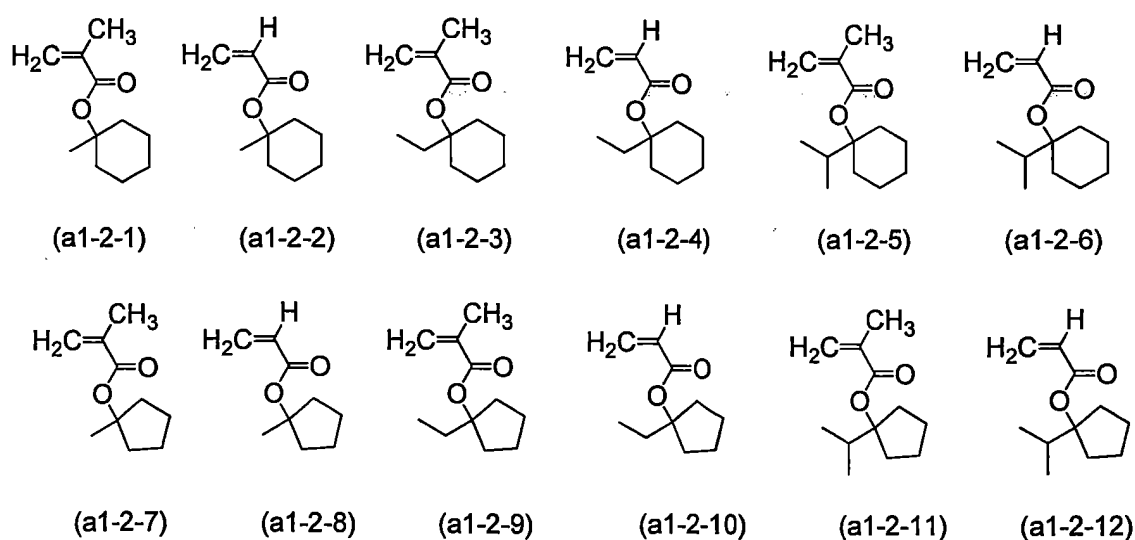


【0185】 衍生結構單元(a1-0)、(a1-1)與(a1-2)的單體之實例進一步包括式(a1-0-1)至(a1-0-12)之任一者中，甲基被氫原子置換之此種基團。

【0186】 衍生結構單元(a1-1)的單體之實例包括於JP 2010-204646 A中所敘述之單體、與式(a1-1-1)至(a1-1-8)所示之下述單體，較佳為式(a1-1-1)至(a1-1-4)所示之下述單體：



【0187】 衍生結構單元(a1-2)的單體之實例包括丙烯酸 1-乙基環戊-1-酯、甲基丙烯酸 1-乙基環戊-1-酯、丙烯酸 1-乙基環己-1-酯、甲基丙烯酸 1-乙基環己-1-酯、丙烯酸 1-乙基環庚-1-酯、甲基丙烯酸 1-乙基環庚-1-酯、丙烯酸 1-甲基環戊-1-酯、甲基丙烯酸 1-甲基環戊-1-酯、丙烯酸 1-異丙基環戊-1-酯與甲基丙烯酸 1-異丙基環戊-1-酯，較佳為式(a1-2-1)至(a1-2-12)所示單體，更佳為(a1-2-3)、(a1-2-4)、(a1-2-9)與(a1-2-10)所示單體，又更佳為(a1-2-3)與(a1-2-9)所示單體。

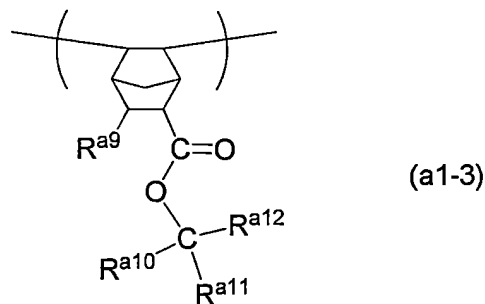


【0188】 於樹脂中具酸不穩定基團之結構單元之含量，以樹脂所有結構單元 100 莫耳%計，通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 85 莫耳%。

於樹脂中具酸不穩定基團之結構單元之含量可藉由基於製造樹脂所用單體總量，調整具酸不穩定基團之單體量而予以調節。

【0189】 當樹脂含有一或多個式(a1-0)、(a1-1)與(a1-2)所示結構單元時，該等結構單元之總含量，以樹脂所有結構單元 100 莫耳%計，通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，更佳為 15 至 90 莫耳%，又更佳為 20 至 85 莫耳%。

【0190】 具式(1)所示基團之結構單元(a)之其他實例包括式(a1-3)所示之結構單元：



式中  $R^{a9}$  表示氫原子、羧基、氰基、可具有羥基之 C1-C3 脂族烴基、或  $-COOR^{a13}$  所示基團(其中  $R^{a13}$  表示 C1-C8 烷基或 C3-C20 脂環烴基)、及由 C1-C8 脂族烴基與 C3-C20 脂環烴基構成之基團，該脂族烴基與該脂環烴基可具有羥基，且該烷基與該脂環烴基中之亞甲基可被 -O- 或 -CO- 置換， $R^{a10}$ 、 $R^{a11}$  與  $R^{a12}$  各自獨立地表示 C1-C12 烷基或 C3-C20 脂環烴基，且  $R^{a10}$  與  $R^{a11}$  可與和  $R^{a10}$  與  $R^{a11}$  鍵結之碳原子一起互相結合形成 C3-C20 環，該烷基與該脂環烴基可具有羥基，且該烷基與該脂環烴基中之亞甲基可被 -O- 或 -CO- 置換。

【0191】 關於  $R^{a9}$ ，可具有羥基之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、羥甲基與 2-羥乙基。

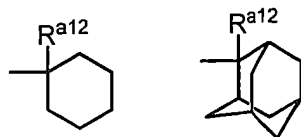
【0192】  $R^{a13}$  所示脂族烴基之實例包括甲基、乙基、丙基。

【0193】  $R^{a13}$  所示脂環烴基之實例包括環丙基、環丁基、金剛烷基、金剛烷基甲基、1-金剛烷基-1-甲基乙基、2-側氧-四氫呋喃(oxolan)-3-基與 2-側氧-四氫呋喃-4-基。

【0194】  $R^{a10}$ 、 $R^{a11}$  與  $R^{a12}$  所示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、庚基、2-乙基己基、辛基。

【0195】  $R^{a10}$ 、 $R^{a11}$  與  $R^{a12}$  所示之脂環烴基可為單環或多環基團。單環脂環烴基之實例包括環烷基例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環庚基、環癸基。多環脂環烴基之實例包括氫萘基、金剛烷基、2-烷基金剛烷-2-基、1-(金剛烷-1-基)烷烴-1-基、降莖基、甲基降莖基、與異莖基。

【0196】 由  $R^{a10}$  與  $R^{a11}$  結合形成二價烴基時， $-C(R^{a10})(R^{a11})(R^{a12})$  之實例包括下述者：



其中  $R^{a12}$  係如上文所界定者。

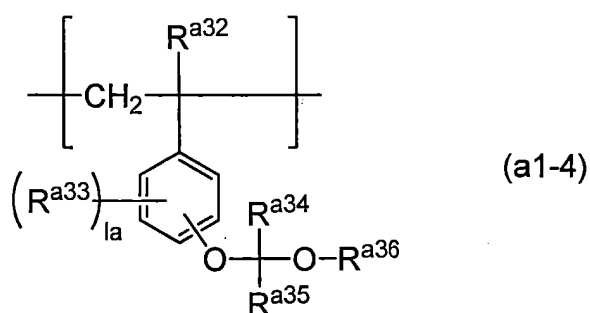
【0197】 衍生式(a1-3)所示結構單元之單體之實例包括 5-降莖烯-2-羧酸第三丁酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-環己基-1-甲基乙酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-甲基環己酯、5-降莖烯-2-羧

酸 2-甲基-2-金剛烷酯、5-降莖烯-2-羧酸 2-乙基-2-金剛烷酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-(4-羥基環己基)-1-甲基乙酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-甲基-1-(4-側氧環己基)乙酯與 5-降莖烯-1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯。

【0198】 當樹脂具有式(a1-3)所示結構單元時，傾向於得到具有優異解析度及較高乾式蝕刻抗性之光阻組成物。

【0199】 當樹脂(A)含有式(a1-3)所示結構單元時，該結構單元之含量，以樹脂所有結構單元總莫耳數計，通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 85 莫耳%。

【0200】 具式(2)所示基團之結構單元(a)之其他實例包括式(a1-4)所示者：



式中  $\text{R}^{\text{a}32}$  表示氫原子、鹵原子、C1-C6 烷基或 C1-C6 鹵化烷基，

$\text{R}^{\text{a}33}$  於每次出現時獨立地為鹵原子、羥基、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C2-C4 醯基、C2-C4 醯氧基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基， $l^{\text{a}}$  表示 0 至 4 之整數，

$\text{R}^{\text{a}34}$  與  $\text{R}^{\text{a}35}$  各自獨立地表示氫原子或 C1-C12 烴基， $\text{R}^{\text{a}36}$  表

示其中的亞甲基可被 -O- 或 -S- 置換之 C1-C20 脂族烴基，且  $R^{a35}$  與  $R^{a36}$  互相結合一起表示其中的亞甲基可被 -O- 或 -S- 置換之 C2-C20 二價烴基。

【0201】  $R^{a32}$  與  $R^{a33}$  所示烴基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、與己基，較佳為 C1-C4 烴基，更佳為甲基與乙基，又更佳為甲基。

【0202】  $R^{a33}$  所示烴氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基與己氧基。 $R^{a33}$  所示醯基之實例包括乙醯基、丙醯基與丁醯基，及  $R^{a33}$  所示醯氧基之實例包括乙醯氧基、丙醯基氧基與丁醯氧基。

【0203】  $R^{a32}$  與  $R^{a33}$  所示鹵原子之實例包括氟原子、氯原子、與溴原子。

【0204】  $R^{a34}$  與  $R^{a35}$  所示基團之實例包括於  $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  所述及者。

【0205】  $R^{a36}$  所示基團之實例包括於  $R^{a3}$  所述及者。

【0206】  $R^{a32}$  較佳為表示氫原子。

【0207】  $R^{a33}$  較佳為 C1-C4 烴氧基，更佳為甲氧基與乙氧基，又更佳為甲氧基。

【0208】 符號 “1a” 較佳為表示 0 或 1，更佳為 1。

【0209】  $R^{a34}$  較佳為表示氫原子。

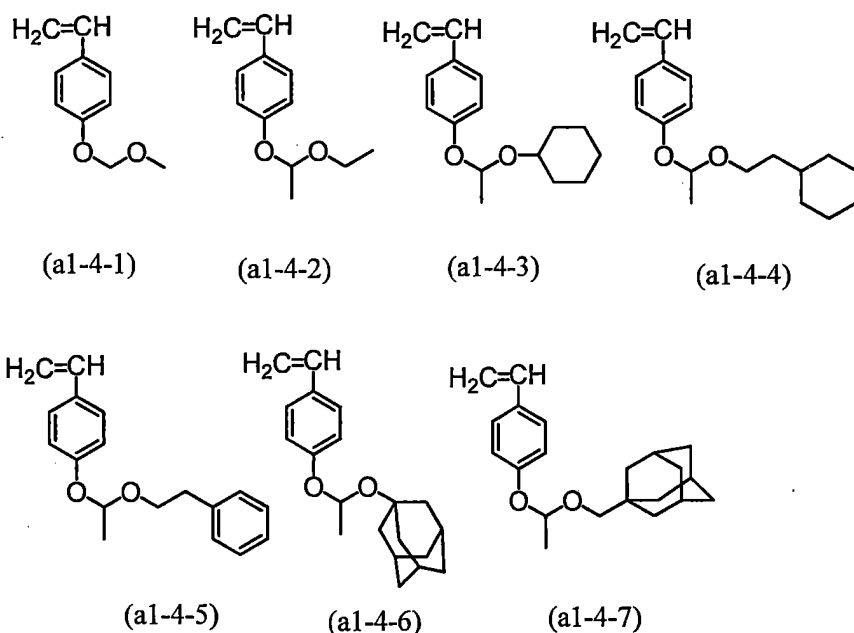
【0210】  $R^{a35}$  較佳為 C1-C12 單價烴基，更佳為甲基與乙基。

【0211】  $R^{a36}$  所示烴基包括 C1-C18 烴基、C3-C18 單



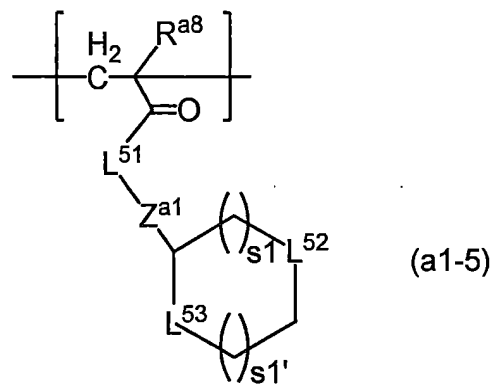
價脂環烴基、C6-C18 單價芳烴基、及其任何組合，較佳為 C1-C18 烷基、C3-C18 單價脂環烴基與 C7-C18 芳烴基。彼等基團可未經取代或經取代。該烷基與該單價脂環烴基較佳為未經取代。單價芳烴基之取代基，以 C6-C10 芳基氧基較佳。

【0212】 衍生結構單元(a1-4)的單體之實例包括於 JP2010-204646A1 中列舉之單體。其中，以式(a1-4-1)、(a1-4-2)、(a1-4-3)、(a1-4-4)、(a1-4-5)、(a1-4-6)與(a1-4-7)所示單體較佳，式(a1-4-1)、(a1-4-2)、(a1-4-3)、(a1-4-4)與(a1-4-5)所示單體更佳。



【0213】 當樹脂(A)含有式(a1-4)所示結構單元時，其含量以樹脂所有結構單元 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%。

【0214】 具酸不穩定基團的結構單元之其他實例包括所示者式(a1-5)：



於式(a1-5)中， $R^{a8}$  表示氫原子、鹵原子、或可具有鹵原子之 C1-C6 烷基，

$Z^{a1}$  表示單鍵或  $-(CH_2)_{h3}-CO-L^{54}-$  (其中  $h3$  表示 1 至 4 之整數) 及 \* 表示與  $L^{54}$  之結合位點，

$L^{51}$ 、 $L^{52}$ 、 $L^{53}$  與  $L^{54}$  各自獨立地表示氧原子或硫原子，  
 $s1$  表示 1 至 3 之整數， $s1'$  表示 0 至 3 之整數。

【0215】 於此，式(a1-5)所示結構單元有時稱為“結構單元(a1-5)”。

【0216】 鹵原子之實例包括氟原子與氯原子，較佳為氯原子。

【0217】 可具鹵原子之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、庚基、2-乙基己基、辛基、氟甲基、與三氟甲基。

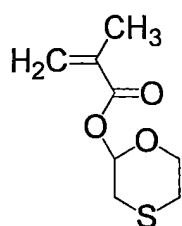
【0218】 於式(a1-5)中， $R^{a8}$  較佳為表示氫原子、甲基、或三氟甲基。

【0219】  $L^{51}$  較佳為表示氧原子。

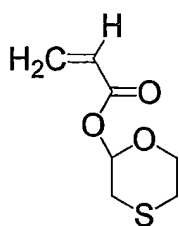
【0220】 較佳為， $L^{52}$  與  $L^{53}$  有一者表示氧原子，而另一者表示硫原子。

【0221】  $s_1$  較佳為表示 1。  $s_1'$  表示 0 至 2 之整數。  
 $Z^{a1}$  較佳為表示單鍵或  $^*-CH_2-CO-O-$ ，其中 \* 表示與  $L^{51}$  之結合位點。

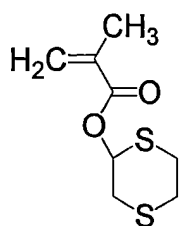
【0222】 衍生結構單元(a1-5)的單體之實例包括下述者：



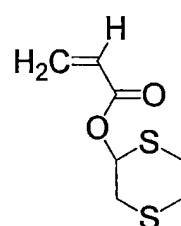
(a1-5-1)



(a1-5-2)



(a1-5-3)



(a1-5-4)。

【0223】 當樹脂(A)含有結構單元(a1-5)時，其含量以樹脂所有結構單元 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%。

【0224】 樹脂(A)較佳為含有結構單元(a1-0)、(a1-1)、(a1-2)與(a1-5)之一或多者，更佳為結構單元(a1-1)、(a1-2)與(a1-5)之二或多者。

【0225】 具體而言，其較佳為含有結構單元(a1-1)與(a1-2)、結構單元(a1-1)與(a1-5)、結構單元(a1-1)與(a1-0)、結構單元(a1-5)與(a1-0)、結構單元(a1-0)、(a1-1)與(a1-2)、或結構單元(a1-0)、(a1-1)與(a1-5)，更佳為結構單元(a1-1)與(a1-2)或結構單元(a1-1)與(a1-5)。

【0226】 樹脂(A)較佳為含有結構單元(a1-1)。

【0227】 具酸不穩定基團結構單元之含量，以樹脂(A)所有結構單元總莫耳數計，通常為 10 至 80 莫耳%，較佳為 20 至 60 莫耳%。

【0228】 至於不具酸不穩定基團之單體，可使用本領域中已知之單體作為此類單體，只要其不具酸不穩定基團，即不受限於任何特定者。

【0229】 不具酸不穩定基團之結構單元較佳為具有羥基或內酯環。當樹脂含有衍生自不具酸不穩定基團而具羥基或內酯環的單體之結構單元時，可得到能提供具有良好解析度與光阻對基板黏附性(adhesiveness)的光阻膜之光阻組成物。

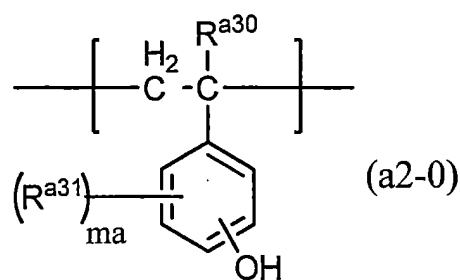
【0230】 下文中，不具酸不穩定基團而具羥基之結構單元稱為"結構單元(a2)"，以及不具酸不穩定基團而具內酯環之結構單元稱為"結構單元(a3)"。

【0231】 結構單元(a2)所具有之羥基可為醇式(alcoholic)羥基或酚式(phenolic)羥基。

【0232】 使用 KrF 準分子雷射(波長：248 nm)蝕刻系統、或高能量雷射例如電子束與極紫外線作為曝光系統時，以含有具酚式羥基之結構單元(a2)之樹脂較佳。使用 ArF 準分子雷射(波長：193 nm)作為曝光系統時，以含有具醇式羥基之結構單元(a2)之樹脂較佳，且含有下文敘述之結構單元(a2-1)之樹脂更佳。

【0233】 樹脂(A)可含一或多個結構單元(a2)。

【0234】 具酚式羥基之結構單元(a2)之實例包括式(a2-0)所示者：



式(a2-0)中， $R^{a30}$ 表示氫原子、鹵原子、C1-C6 烷基或 C1-C6 鹵化烷基， $R^{a31}$ 於每次出現時獨立地為鹵原子、羥基、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C2-C4 醯基、C2-C4 醯氧基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基， $ma$ 表示 0 至 4 之整數。

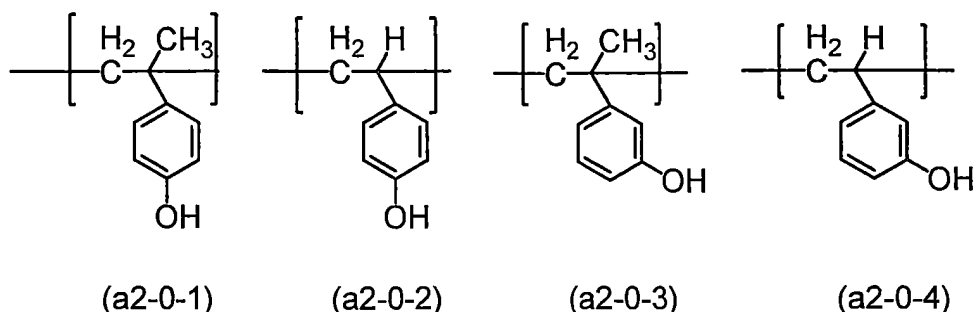
【0235】 式(a2-0)中，鹵原子之實例包括氟原子、氯原子、溴原子或碘原子，C1-C6 烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基與己基，且以 C1-C4 烷基較佳，C1-C2 烷基更佳，甲基尤佳。

【0236】 C1-C6 鹵化烷基之實例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟異丙基、九氟丁基、九氟-第二丁基、九氟-第三丁基、全氟戊基與全氟己基。C1-C6 烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基與己氧基，且以 C1-C4 烷氧基較佳，C1-C2 烷氧基更佳，甲氧基尤佳。C2-C4 醯基之實例包括乙醯基、丙醯基與丁醯基，及 C2-C4 醯氧基之實例包括乙醯氧基、丙醯基氧基與丁醯氧基。

【0237】 於式(a2-0)中， $ma$ 較佳為 0、1 或 2，更佳為 0 或 1，尤佳為 0。

【0238】 衍生結構單元(a2-0)的單體之實例包括於

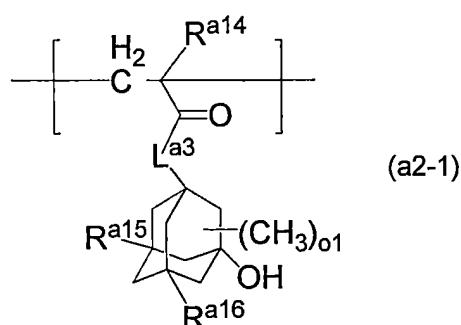
JP2010-204634A 中提及之化合物。其中，以式(a2-0-1)、(a2-0-2)、(a2-0-3)與(a2-0-4)所示結構單元為較佳之結構單元(a2-0)，及以式(a2-0-1)與(a2-0-2)所示之該等者更佳。



【0239】 含式(a2-0)所示結構單元之樹脂(A)可，例如，藉由使其酚式羥基已以適當保護基保護之單體聚合，隨後脫保護，而予以製造。用於酚式羥基之保護基之實例包括乙醯基。

【0240】 當樹脂(A)含有式(a2-0)所示結構單元時，其含量以樹脂所有結構單元總莫耳數計，通常為5至95莫耳%，較佳為10至85莫耳%，更佳為15至80莫耳%。

【0241】 具有醇式羥基的結構單元(a2)之實例包括式(a2-1)所示者：



式中  $R^{a14}$  表示氫原子或甲基， $R^{a15}$  與  $R^{a16}$  各自獨立地表示氫原子、甲基或羥基， $L^{a3}$  表示 \*-O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k2</sub>-CO-O-，其中 \* 表示與 -CO- 之結合位點，及  $k_2$  表示 1 至 7 之整數，及

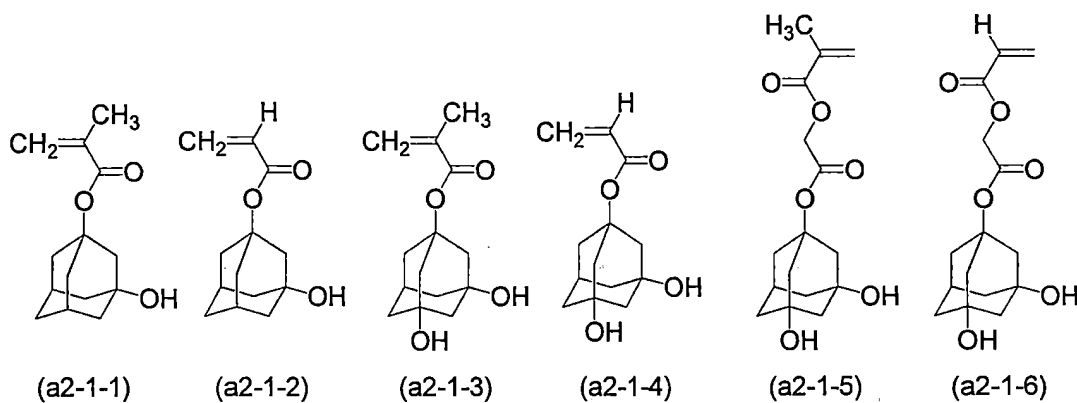
o1 表示 0 至 10 之整數。

【0242】 下文中，式(a2-1)所示結構單元稱為"結構單元(a2-1)"。

【0243】 式(a2-1)中， $R^{a14}$  較佳為甲基， $R^{a15}$  較佳為氫原子， $R^{a16}$  較佳為氫原子或羥基， $L^{a3}$  較佳為 \*-O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f2</sub>-CO-O-，其中\*表示與-CO-之結合位點，f2 表示 1 至 4 之整數，更佳為 \*-O-與 \*-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-，又更佳為 \*-O-，及 o1 較佳為 0、1、2 或 3，更佳為 0 或 1。

【0244】 衍生結構單元(a2-1)的單體之實例包括於 JP2010-204646A 中提及之化合物。

【0245】 衍生結構單元(a2-1)的單體之較佳實例包括式(a2-1-1)至(a2-1-6)所示者。

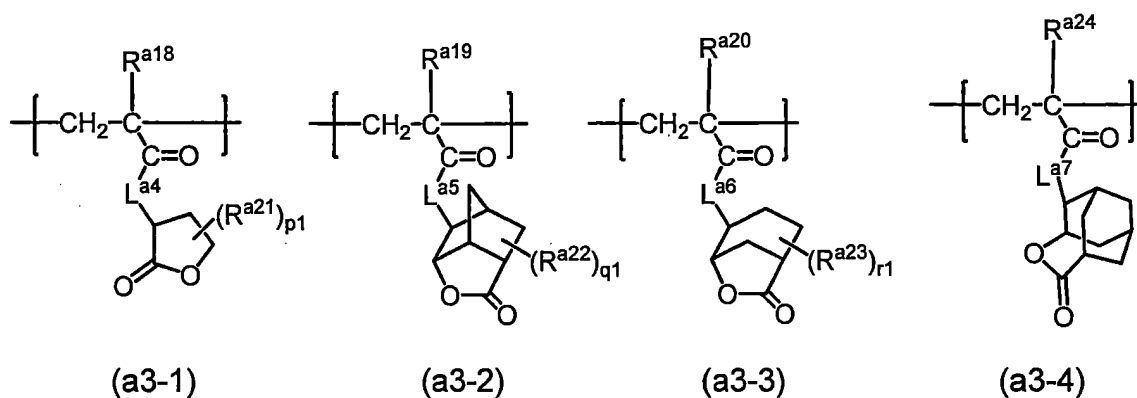


【0246】 其中，更佳者為式(a2-1-1)、(a2-1-2)、(a2-1-3)與(a2-1-4)所示單體，又更佳者為式(a2-1-1)與(a2-1-3)所示單體。

【0247】 當樹脂(A)含有結構單元(a2-1)時，其含量以樹脂所有結構單元總莫耳數計，通常為 1 至 45 莫耳%，較佳為 1 至 40 莫耳%，更佳為 1 至 35 莫耳%，尤佳為 2 至 20 莫耳%。

【0248】 結構單元(a3)之內酯環之實例包括單環內酯環例如  $\beta$ -丙內酯環、 $\gamma$ -丁內酯環與  $\gamma$ -戊內酯環、及由單環內酯環與其他環形成之稠環。其中，較佳者為  $\gamma$ -丁內酯環及由  $\gamma$ -丁內酯環與其他環形成之稠合內酯環。

【0249】 結構單元(a3)之較佳實例包括式(a3-1)、(a3-2)、(a3-3)與(a3-4)所示之單體：



【0250】 式中， $L^{a4}$ 、 $L^{a5}$  與  $L^{a6}$  各自獨立地表示 \*-O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k3</sub>-CO-O-，其中 \* 表示與 -CO- 之結合位點及  $k3$  表示 1 至 7 之整數，

$R^{a18}$ 、 $R^{a19}$  與  $R^{a20}$  各自獨立地表示氫原子或甲基，

$R^{a21}$  表示 C1-C4 單價脂族烴基，

$R^{a22}$  與  $R^{a23}$  於每次出現時獨立地為羧基、氰基或 C1-C4 單價脂族烴基，

$R^{a24}$  各自獨立地表示氫原子、鹵原子、或可具有鹵原子之 C1-C6 烷基，

$L^{a7}$  表示單鍵、\*<sup>1</sup>-L<sup>a8</sup>-O-、\*<sup>1</sup>-L<sup>a8</sup>-CO-O-、\*<sup>1</sup>-L<sup>a8</sup>-CO-O-L<sup>a9</sup>-CO-O- 或 \*<sup>1</sup>-L<sup>a8</sup>-CO-O-L<sup>a9</sup>-O-，其中  $L^{a8}$  與  $L^{a9}$  各自獨立地表示 C1-C6 二價烷烴二基，\*<sup>1</sup> 表示與 -O- 之結合位點，



及  $p1$  表示 0 至 5 之整數， $q1$  與  $r1$  各自獨立地表示 0 至 3 之整數。

【0251】  $R^{a24}$  所示鹵原子之實例包括氟原子、氯原子、溴原子與碘原子。

【0252】  $R^{a24}$  所示烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、與己基，較佳為 C1-C4 烷基，更佳為甲基與乙基。

【0253】 關於  $R^{a24}$ ，具有鹵原子之烷基之實例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟異丙基、九氟丁基、九氟-第二丁基、九氟-第三丁基、全氟戊基、全氟己基、三氯甲基、三溴甲基、與三碘甲基。

【0254】 關於  $L^{a8}$  與  $L^{a9}$ ，烷烴二基之實例包括亞甲基、伸乙基、丙-1,3-二基、丁-1,4-二基、戊-1,5-二基與己-1,6-二基、丁-1,3-二基、2-甲基丙-1,3-二基、2-甲基丙-1,2-二基、戊-1,4-二基與 2-甲基丁-1,4-二基。

【0255】 較佳為  $L^{a4}$ 、 $L^{a5}$  與  $L^{a6}$  各自獨立地表示 \*-O- 或 \*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>d1</sub>-CO-O-，其中 \* 表示與 -CO- 之結合位點及  $d1$  表示 1 至 4 之整數，更佳為  $L^{a4}$ 、 $L^{a5}$  與  $L^{a6}$  係 \*-O- 與 \*-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-，又更佳為  $L^{a4}$ 、 $L^{a5}$  與  $L^{a6}$  係 \*-O-。

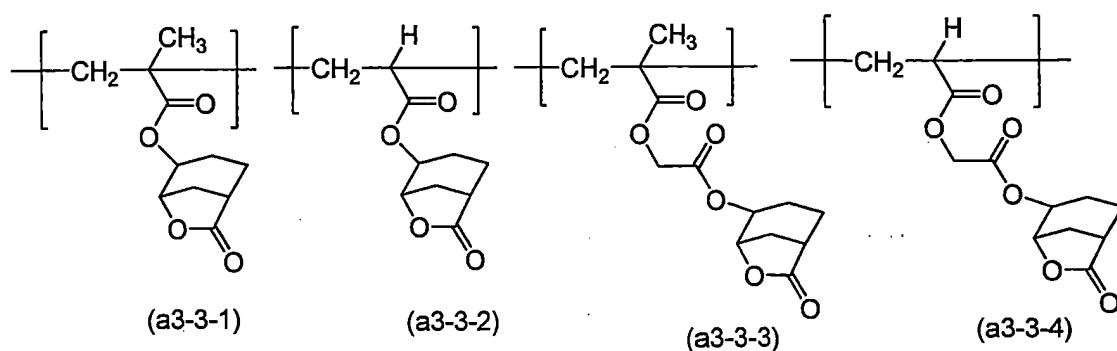
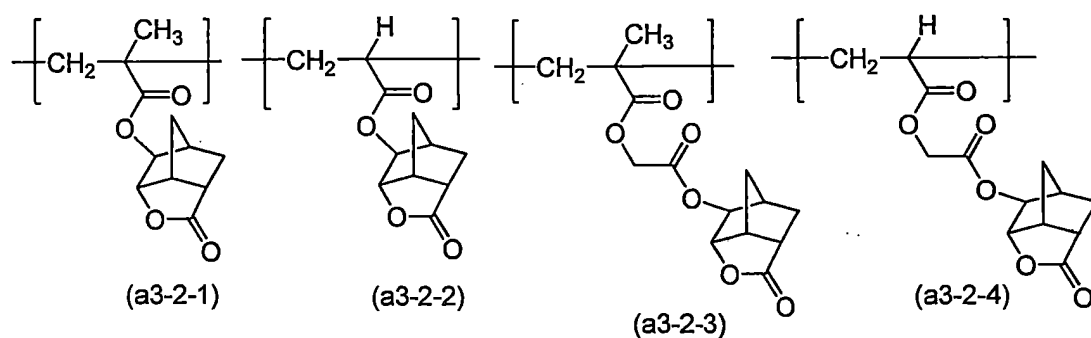
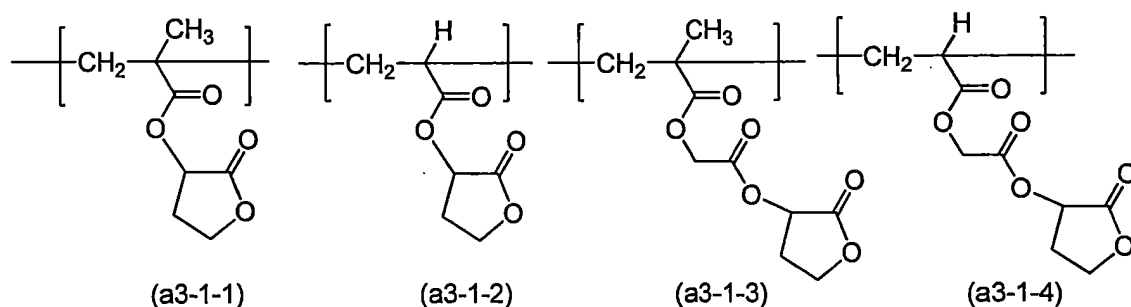
【0256】  $R^{a18}$ 、 $R^{a19}$  與  $R^{a20}$  較佳為甲基。 $R^{a21}$  較佳為甲基。較佳為  $R^{a22}$  與  $R^{a23}$  於每次出現時獨立地為羧基、氰基或甲基。

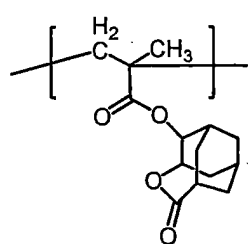
【0257】 較佳為  $p1$ 、 $q1$  與  $r1$  各自獨立地表示 0 至 2 之整數，且更佳為  $p1$ 、 $q1$  與  $r1$  各自獨立地表示 0 或 1。

【0258】  $R^{a24}$  較佳為氫原子或 C1-C4 烷基，更佳為氫原子、甲基或乙基，又更佳為氫原子或甲基。

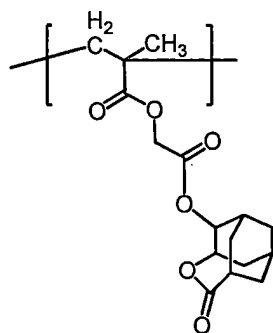
【0259】  $L^{a7}$  較佳為表示單鍵或  $*^1-L^{a8}-CO-O-$ ，更佳為單鍵、 $*^1-CH_2-CO-O-$  或  $*^1-C_2H_4-CO-O-$ 。

【0260】 衍生結構單元 (a3) 的單體之實例包括於 JP2010-204646A、JP2000-122294A 與 JP2012-41274A 中提及者。關於結構單元 (a3)，較佳者為式 (a3-1-1) 至 (a3-1-4)、式 (a3-2-1) 至 (a3-2-4)、式 (a3-3-1) 至 (a3-3-4) 與式 (a3-4-1) 至 (a3-4-6) 所示者，更佳者為式 (a3-1-1)、(a3-1-2)、(a3-2-3) 與 (a3-2-4) 所示者，又更佳者為式 (a3-1-1) 與 (a3-2-3) 所示者。

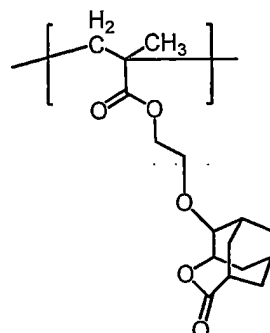




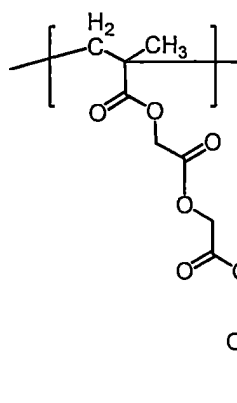
(a3-4-1)



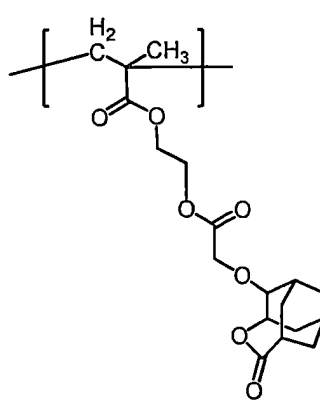
(a3-4-2)



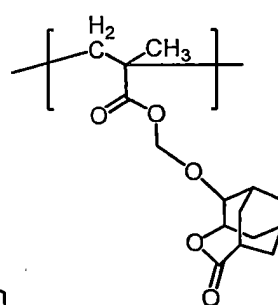
(a3-4-3)



(a3-4-4)



(a3-4-5)



(a3-4-6)

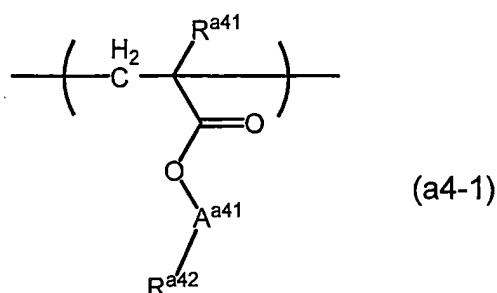
【0261】 結構單元(a3)之具體實例包括式(a3-4-1)至(a3-4-6)之甲基被氫原子置換者。

【0262】 當樹脂(A)含有結構單元(a3)時，其含量以樹脂所有結構單元總莫耳數計，較佳為5至70莫耳%，更佳為10至65莫耳%，更佳為10至60莫耳%。

【0263】 當樹脂(A)含有式(a3-1)、(a3-2)、(a3-3)或(a3-4)所示結構單元時，彼等之總含量以樹脂所有結構單元總莫耳數計，較佳為5至60莫耳%，更佳為5至50莫耳%，更佳為10至50莫耳%。

【0264】 不具酸不穩定基團之另一結構單元之實例包括具有氟原子之結構單元及具有不因酸作用而被移除之烴之結構單元。

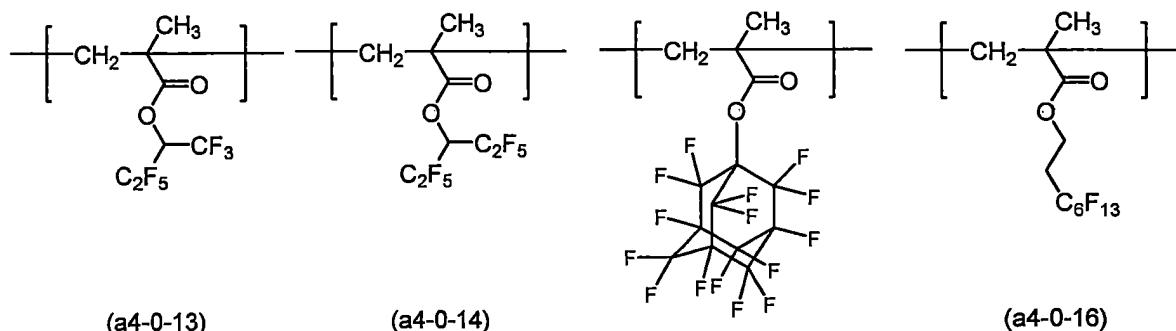
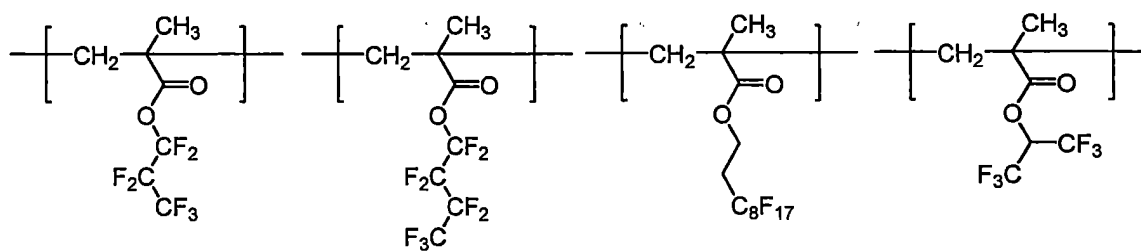
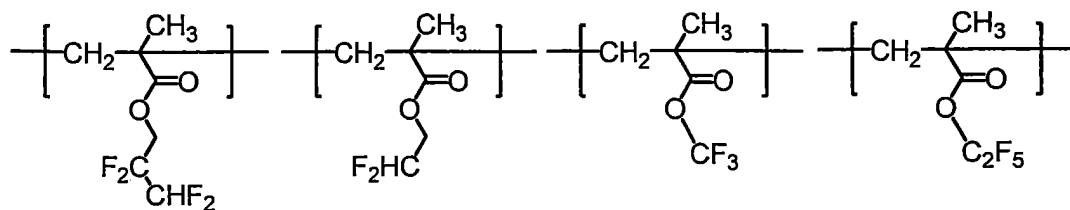
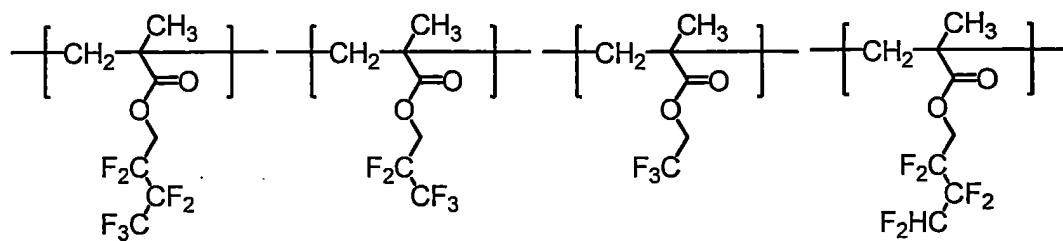
【0265】 具有氟原子之結構單元之實例包括下述者：



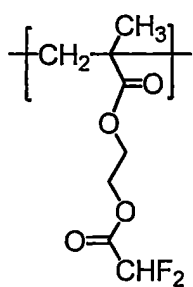
【0266】 式(a4-1)中， $R^{a41}$  表示氫原子或甲基； $A^{a41}$  表示單鍵或其中的亞甲基可被羰基或氧原子置換之 C1-C6 二價烷烴二基；及  $R^{a42}$  表示 C1-C20 含氟飽和烴基，較佳為 C1-C10 飽和全氟烴基，更佳為 C1-C6 全氟烷基。

【0267】  $A^{a41}$  之實例包括單鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$  與  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 。 $A^{a42}$  之實例包括 C1-C20 氟烷基例如氟甲基、氟乙基、氟丙基、氟丁基、氟戊基、氟己基、全氟庚基、與全氟辛基；C3-C20 氟環烷基例如氟環己基；及 C5-C20 氟多環烴基例如氟金剛烷基。

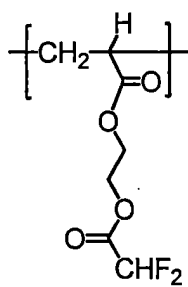
【0268】 具有氟原子之結構單元之具體實例包括下述諸式：



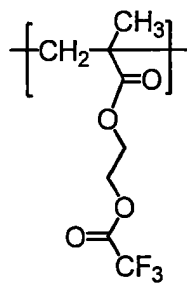




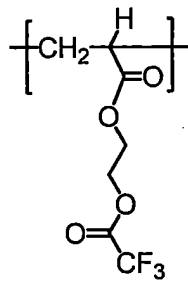
(a4-1-1)



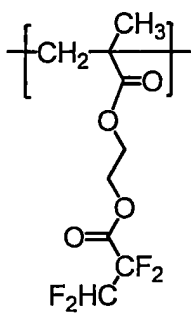
(a4-1-2)



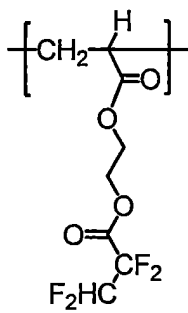
(a4-1-3)



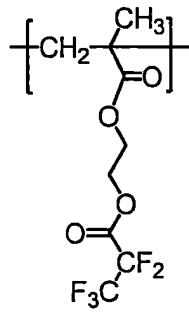
(a4-1-4)



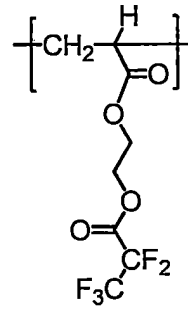
(a4-1-5)



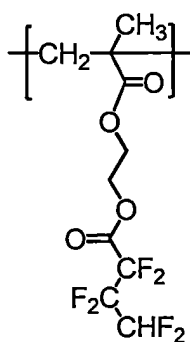
(a4-1-6)



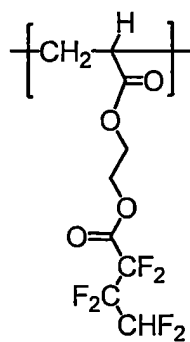
(a4-1-7)



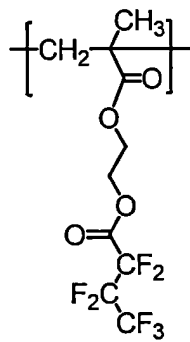
(a4-1-8)



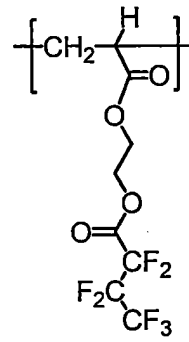
(a4-1-9)



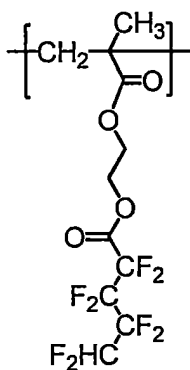
(a4-1-10)



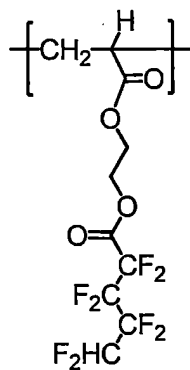
(a4-1-11)



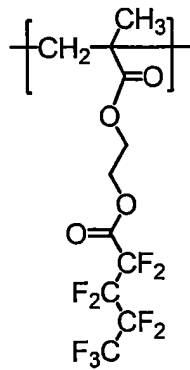
(a4-1-12)



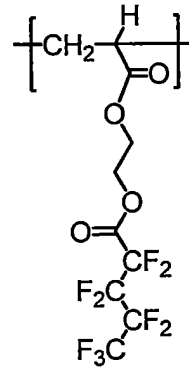
(a4-1-13)



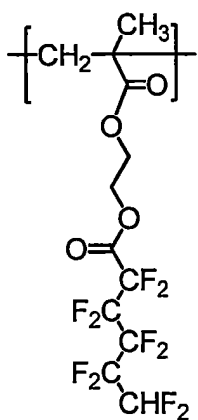
(a4-1-14)



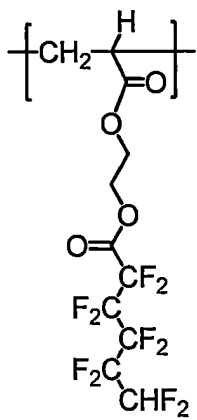
(a4-1-15)



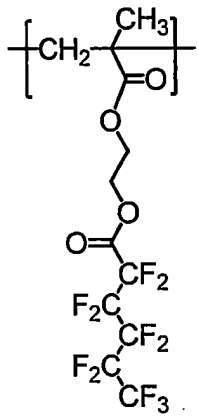
(a4-1-16)



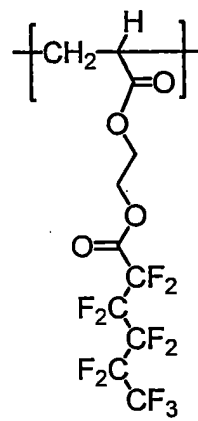
(a4-1-17)



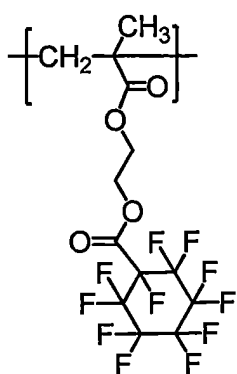
(a4-1-18)



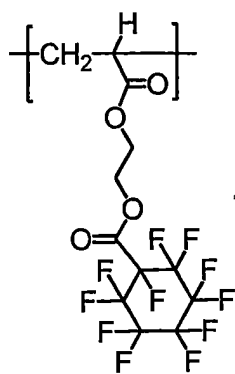
(a4-1-19)



(a4-1-20)

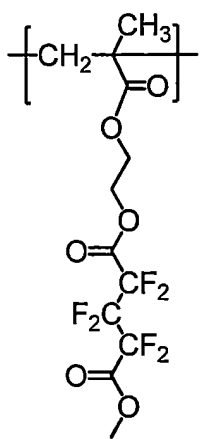


(a4-1-21)

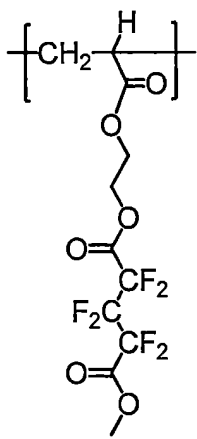


(a4-1-22)

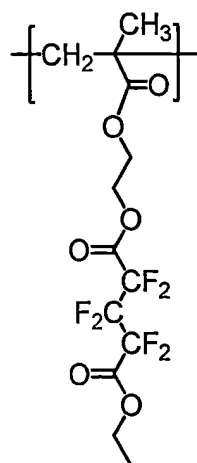




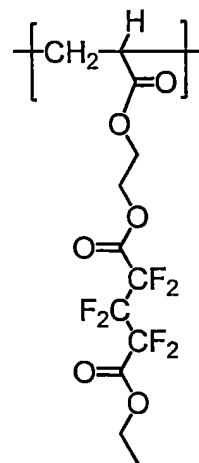
(a4-1'-1)



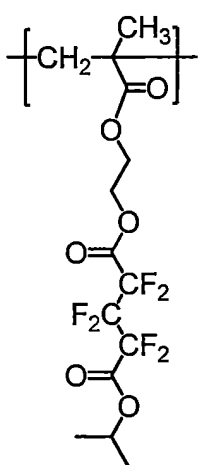
(a4-1'-2)



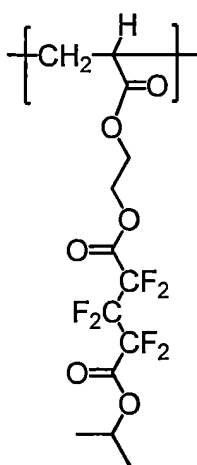
(a4-1'-3)



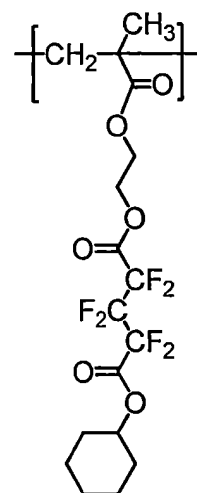
(a4-1'-4)



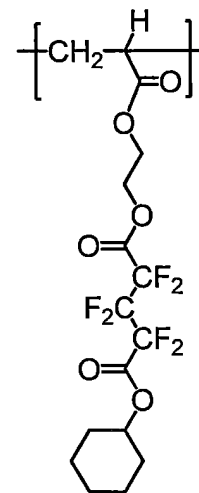
(a4-1'-5)



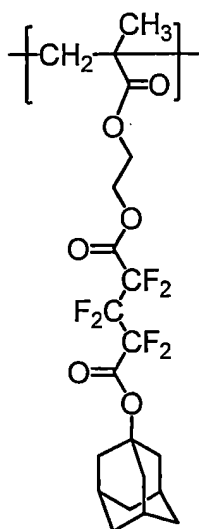
(a4-1'-6)



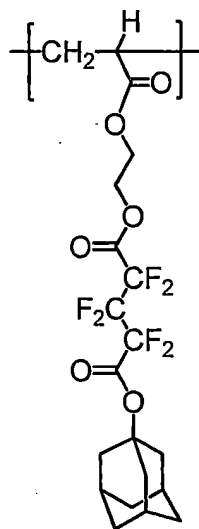
(a4-1'-7)



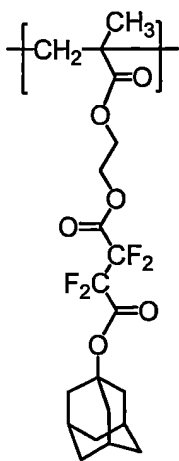
(a4-1'-8)



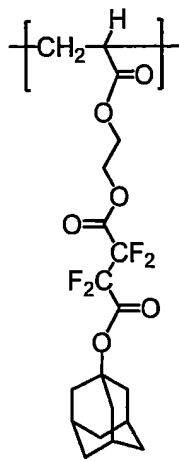
(a4-1'-9)



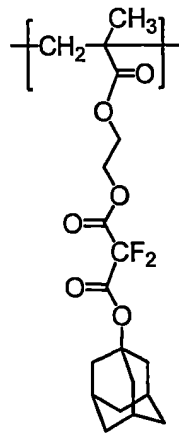
(a4-1'-10)



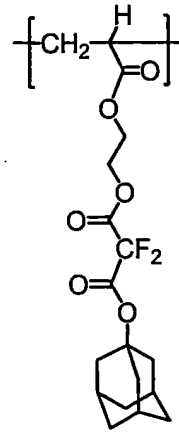
(a4-1'-11)



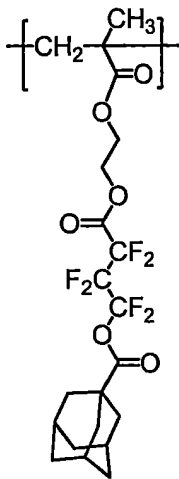
(a4-1'-12)



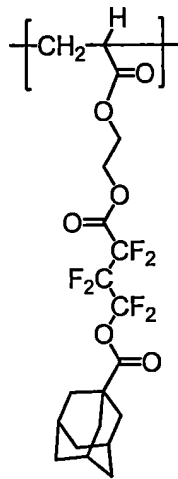
(a4-1'-13)



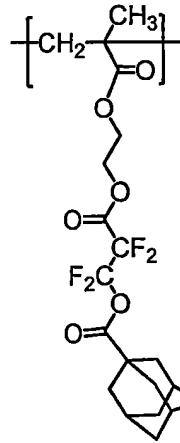
(a4-1'-14)



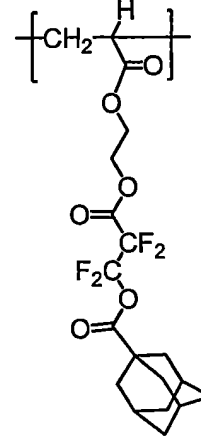
(a4-1'-15)



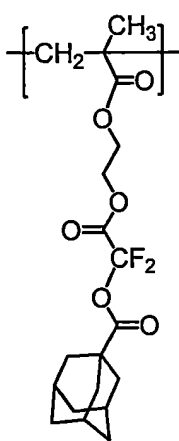
(a4-1'-16)



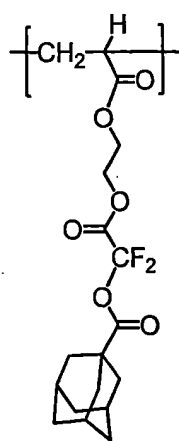
(a4-1'-17)



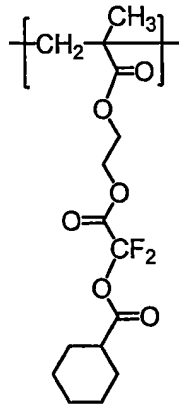
(a4-1'-18)



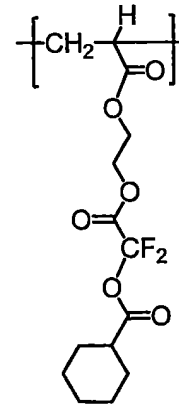
(a4-1'-19)



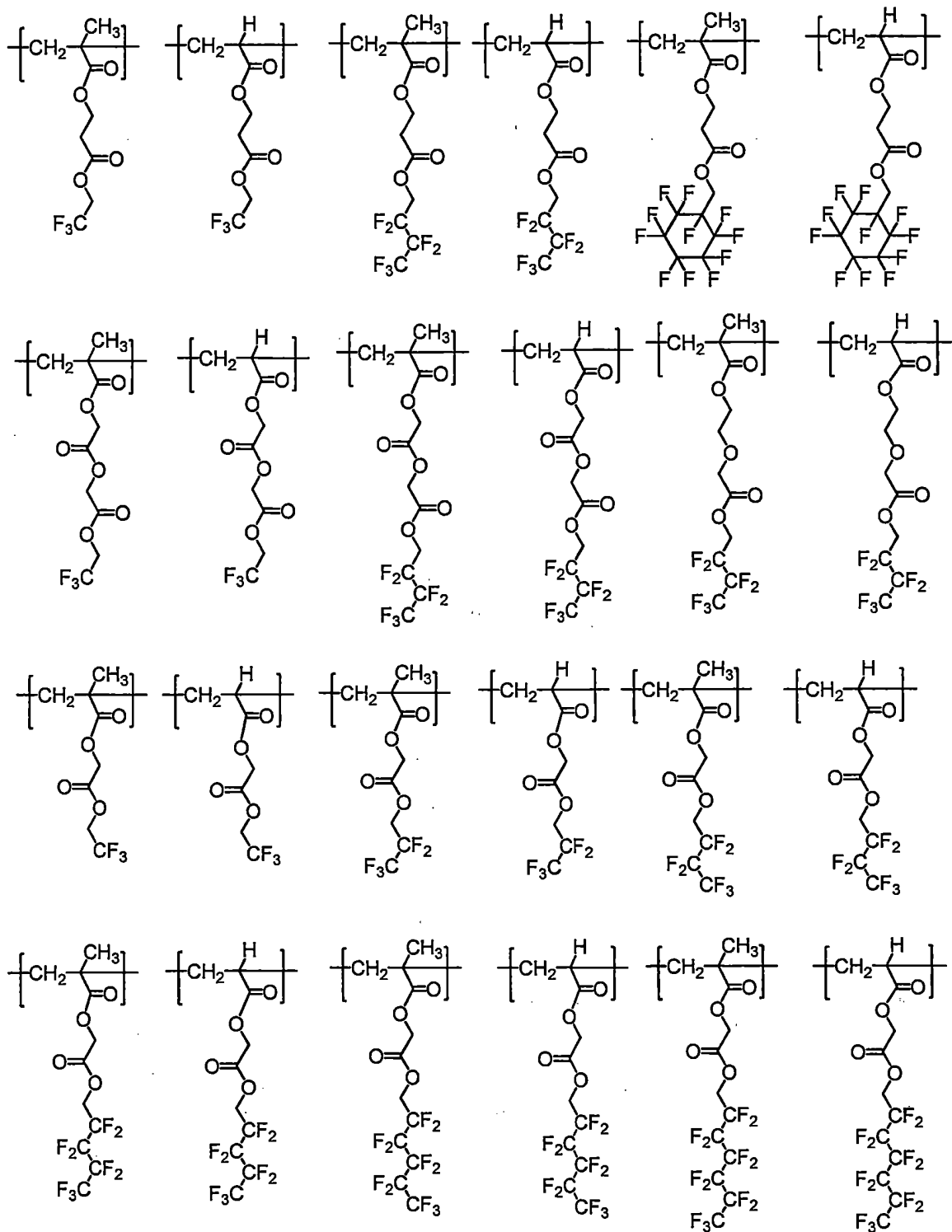
(a4-1'-20)



(a4-1'-21)



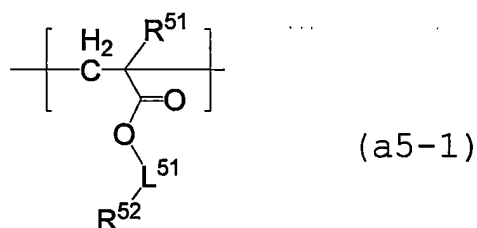
(a4-1'-22)



【0269】 當樹脂(A)含有具氟原子之結構單元時，其含量以樹脂所有結構單元總莫耳數計，通常為 1 至 20 莫耳%，較佳為 2 至 15 莫耳%，更佳為 3 至 10 莫耳%。

【0270】 具有不因酸作用而被移除之烴之結構單元可具有直鏈、分支鏈或環狀烴，較佳為脂環烴基。

【0271】 具有酸穩定烴基之結構單元之實例包括式 (a5-1) 所示者：



式中  $\text{R}^{51}$  表示氫原子或甲基；

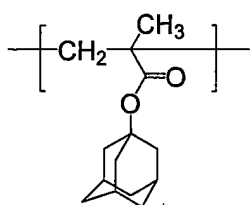
$\text{R}^{52}$  表示 C3-C18 單價脂環烴基，惟該脂環烴基於與  $\text{L}^{51}$  結合之碳原子上無取代基；及

$\text{L}^{51}$  表示單鍵或其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換之 C1-C8 烷烴二基。

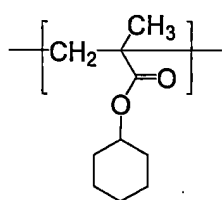
$\text{R}^{52}$  所示脂環烴基為單環或多環者。脂環烴基之實例包括單環烴基例如 C3-C18 環烷基(如環丙基、環丁基、環戊基、環己基)與多環脂環烴基例如金剛烷基、或降莖基。

【0272】 具取代基之脂環烴基之實例包括 3-烴基金剛烷基、與 3-甲基金剛烷基。

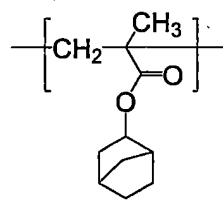
【0273】 該結構單元之具體實例包括下述諸式：



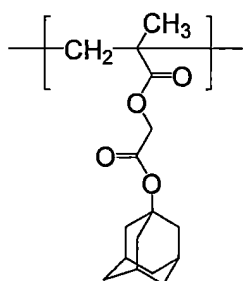
(a5-1-1)



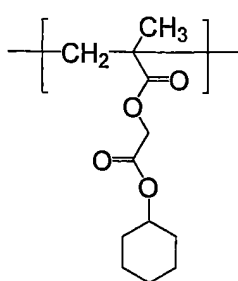
(a5-1-2)



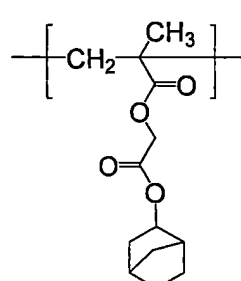
(a5-1-3)



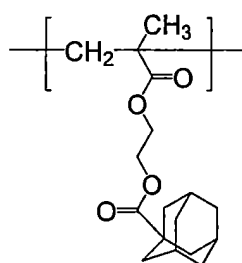
(a5-1-4)



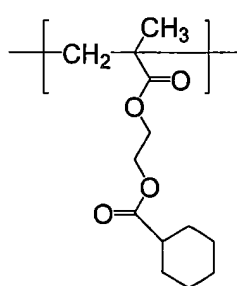
(a5-1-5)



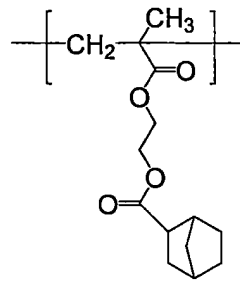
(a5-1-6)



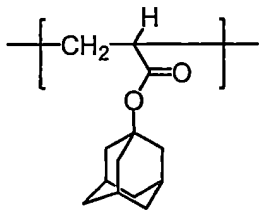
(a5-1-7)



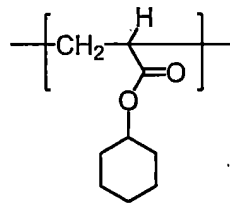
(a5-1-8)



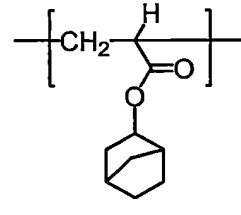
(a5-1-9)



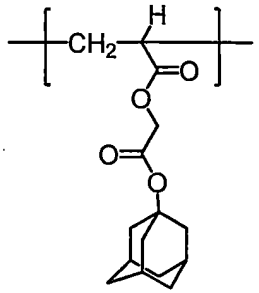
(a5-1-10)



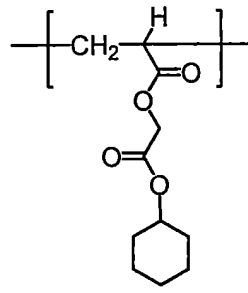
(a5-1-11)



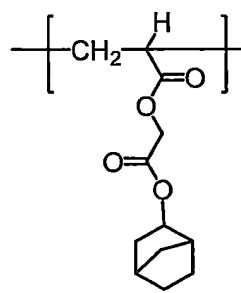
(a5-1-12)



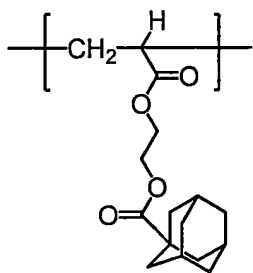
(a5-1-13)



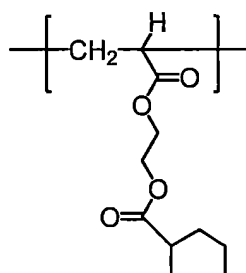
(a5-1-14)



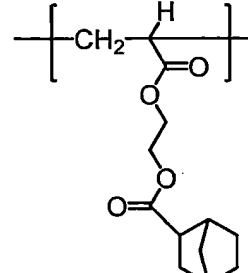
(a5-1-15)



(a5-1-16)



(a5-1-17)



(a5-1-18)

【0274】 樹脂(A)較佳為含有結構單元(a)及不具酸不穩定基團之結構單元。

【0275】 於樹脂(A)中，結構單元(a1)為結構單元(a1-1)與結構單元(a1-2)之一者，更佳為結構單元(a1-2)。結構單元(a1-2)較佳為含有環己基或環戊基。

【0276】 該不具酸不穩定基團之結構單元較佳為結構單元(a2)與結構單元(a3)之一者。結構單元(a2)較佳為結構單元(a2-1)。結構單元(a3)較佳為結構單元(a3-1)、結構單元(a3-2)與結構單元(a3-4)之一者。樹脂(A)較佳為含有衍生自具金剛烷基的結構單元之結構單元(a)，較佳為結構單

元(a1-1)。具金剛烷基的結構單元之含量較佳為結構單元(a)總量之 15 莫耳%以上。具金剛烷基的結構單元愈多，更為改善光阻膜對乾式蝕刻之抗性。

【0277】 樹脂(A)可根據已知聚合法(例如自由基聚合法)予以製造。

【0278】 該樹脂通常具有 2,500 以上之重均分子量，較佳為 2,500 以上之重均分子量，更佳為 3,000 以上之重均分子量。該樹脂通常具有 50,000 以下之重均分子量，較佳為 30,000 以下之重均分子量，更佳為 15,000 以下之重均分子量。

【0279】 重均分子量可使用凝膠滲透層析法測量。

【0280】 樹脂(A)以外之另一樹脂之實例包含由不具酸不穩定基團的結構單元構成者，較佳為含有，非由結構單元(a1)，而係由具有氟原子之結構單元構成者。本文中，此類另一樹脂稱為“樹脂(X)”。

【0281】 樹脂(X)可為本領域中已知之由具有氟原子之結構單元構成者，或進一步含有結構單元(a2)、結構單元(a3)或不具酸不穩定基團之另一結構單元者。

【0282】 樹脂(X)，具有氟原子之結構單元之含量，以樹脂中結構單元總和計，較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 85 莫耳%以上，又更佳為 90 莫耳%以上。

【0283】 樹脂(X)通常具 8000 以上之重均分子量，較佳為 10000 以上之重均分子量。樹脂(X)通常具 80,000 以下之重均分子量，較佳為具 60,000 以下之重均分子量。

【0284】 重均分子量可使用例如液相層析法或氣相層析法等已知方法測量。

【0285】 當光阻組成物含有樹脂(X)時，該樹脂之含量，相對於 100 份樹脂(A)，較佳為 1 至 60 重量份，更佳為 3 至 50 重量份，又更佳為 5 至 40 重量份，進一步又更佳為 7 至 30 重量份。

【0286】 於本發明光阻組成物中的樹脂之總含量，以固體成分總和計，通常為 80 質量%以上，及通常為 99 質量%以下。

【0287】 於本說明書中，"固體成分"意指光阻組成物中溶劑以外之成分。

【0288】 本發明之光阻組成物可含有溶劑。

【0289】 溶劑之量，以本發明光阻組成物總量計，通常為 90 重量%以上，較佳為 92 重量%或更佳為 94 重量%以上。溶劑之量，以本發明光阻組成物總量計，通常為 99.9 重量%以下，較佳為 99 重量%以下。此量可使用例如液相層析法或氣相層析法等已知方法測量。

【0290】 溶劑之實例包括二醇醚酯類例如纖維素乙酸乙酯、纖維素乙酸甲酯與丙二醇單甲醚乙酸酯；二醇醚類例如丙二醇單甲醚；酯類例如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯與丙酮酸乙酯；酮類例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮與環己酮；及環狀酯類例如  $\gamma$ -丁內酯。

【0291】 本發明光阻組成物可進一步含有捕捉劑。"捕捉劑"具有會捕捉酸之性質，尤其是藉由施加輻射線從酸



產生劑產生之酸。

【0292】 捕捉劑之實例包括鹼性含氮有機化合物及弱酸鹽。

【0293】 鹼性含氮有機化合物之實例包括胺化合物例如脂族胺、芳族胺與銨鹽。脂族胺之實例包括一級胺、二級胺與三級胺。芳族胺之實例包括其中的芳族環具有胺基之芳族胺例如苯胺及雜芳族胺例如吡啶。

【0294】 捕捉劑之實例包括 1-萘基胺、2-萘基胺、苯胺、二異丙基苯胺、2-,3-或 4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、二丁胺、戊胺、二辛胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二環己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二環己基甲胺、2-參[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺、伸乙二胺、四亞甲二胺、六亞甲二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、哌啶、嗎啉、哌啶、具哌啶結構之受阻胺化合物、2,2'-亞甲基雙苯胺、咪唑、4-甲基咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、1,2-二(2-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-二(4-吡啶氧基)乙烷、二(2-

吡啶基)酮、4,4'-二吡啶硫化物、4,4'-二吡啶二硫化物、2,2'-二吡啶胺、2,2'-二甲基吡啶胺與聯吡啶。

【0295】 四級銨氫氧化物之實例包括氫氧化四甲銨、氫氧化四丁銨、氫氧化四己銨、氫氧化四辛銨、氫氧化苯基三甲銨、氫氧化(3-三氟甲基苯基)三甲銨與氫氧化(2-羥乙基)三甲銨(所謂"膽鹼")。

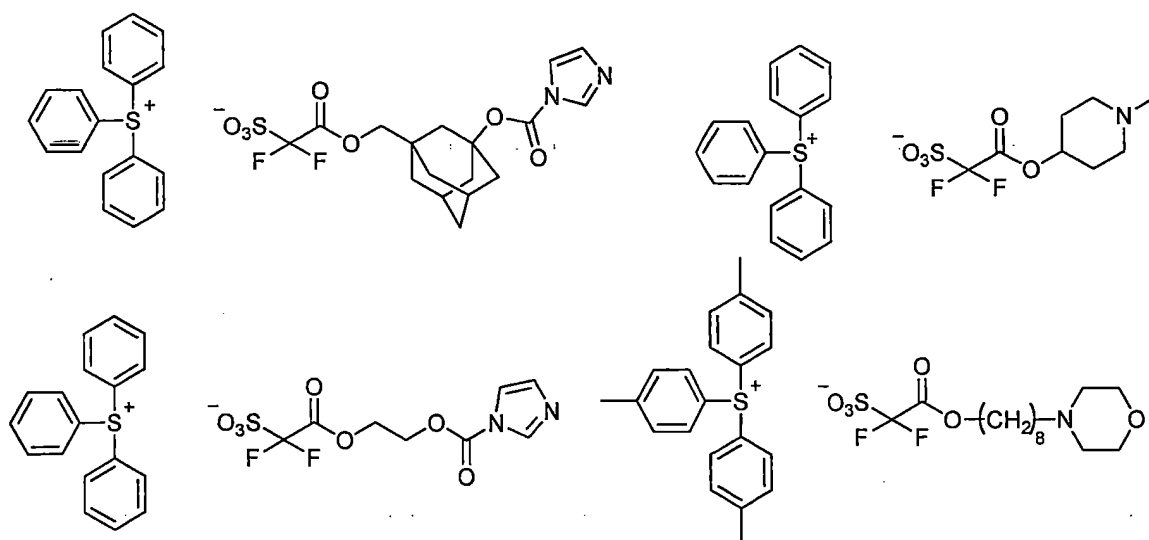
【0296】 弱酸鹽的酸度通常比上文提及之酸產生劑和鹽(I)低，其實例包括羧酸鹽與磺酸鹽。

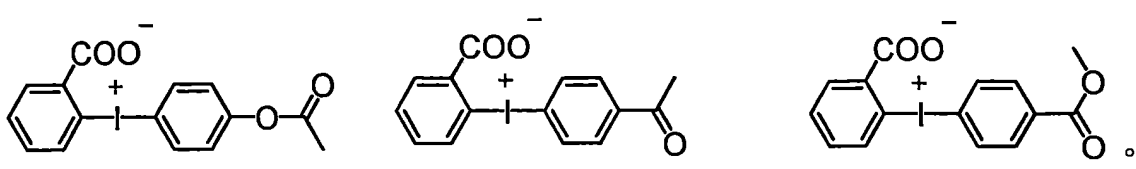
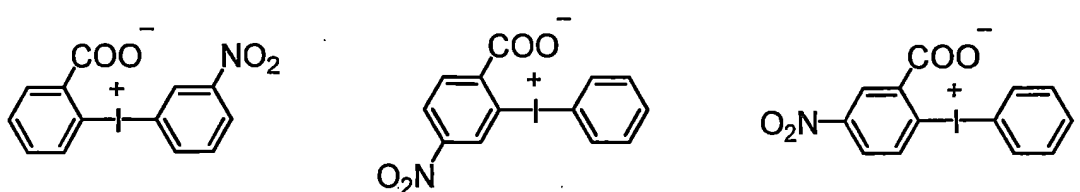
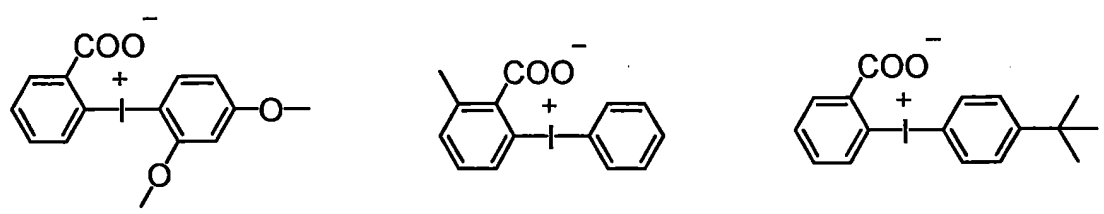
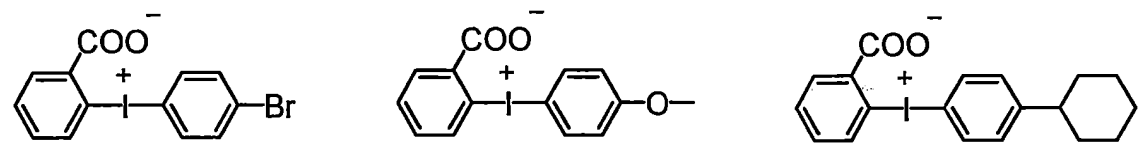
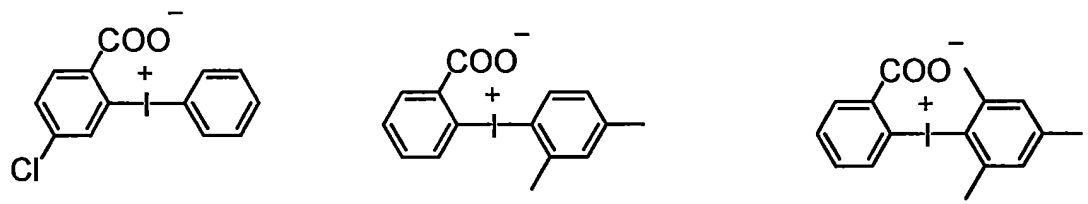
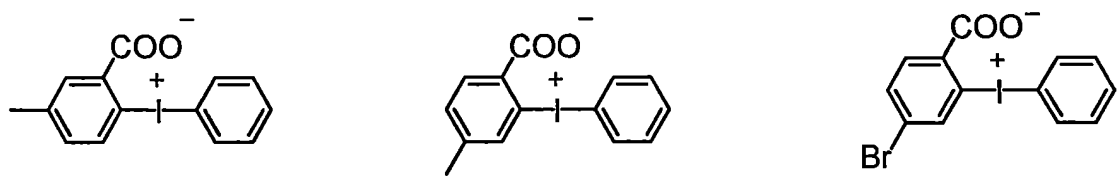
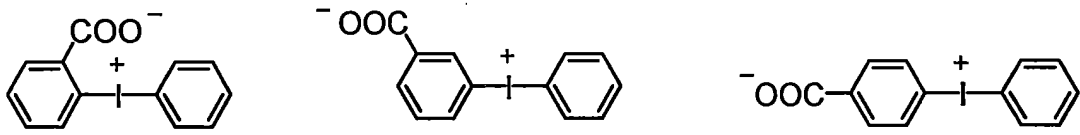
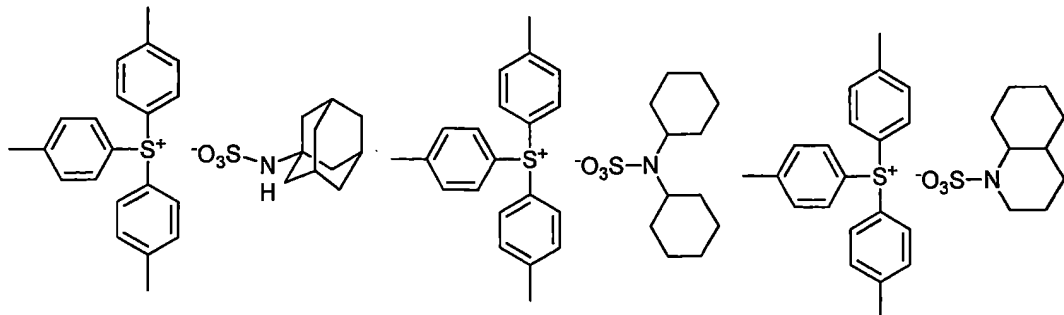
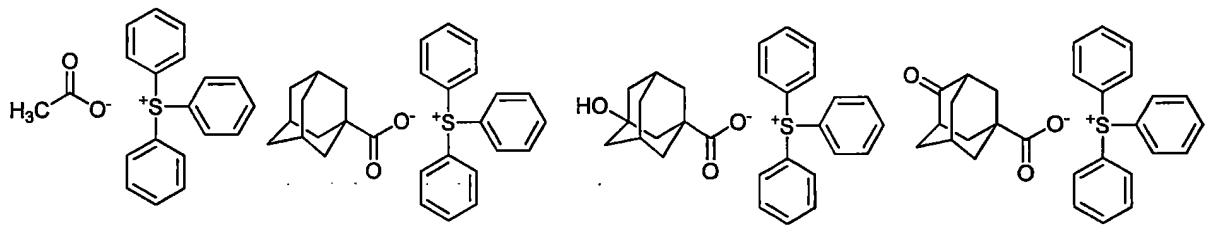
【0297】 弱酸鹽中之酸度係以酸解離常數(pKa)表示。

【0298】 從弱酸鹽產生的酸之酸解離常數通常為 $-3 < pK_a$  之鹽。

【0299】 弱酸鹽較佳為 $-1 < pK_a < 7$  之鹽，更佳為 $0 < pK_a < 5$  之鹽。

【0300】 弱酸鹽之具體實例包括下述者：





【0301】 弱酸鹽較佳為分子內鹽，更佳為具有羧酸根陰離子及溴離子之鹽。

【0302】 捕捉劑之含量，以固體成分總和計，較佳為 0.01 至 5 質量%，更佳為 0.01 至 3 質量%，又更佳為 0.01 至 1 質量%。

【0303】 如果需要，只要不妨礙本發明效果，本發明光阻組成物可含少量之例如敏化劑、溶解抑制劑、其他聚合物、界面活性劑、安定劑及染料等各種添加劑。

【0304】 本發明光阻組成物通常可藉由於溶劑中混合鹽(I)與樹脂(A)，及如果需要時混合組成物適用比例之已知酸產生劑、捕捉劑、及/或添加劑，隨後視需要以孔徑 0.003 $\mu\text{m}$  至 0.2 $\mu\text{m}$  之過濾器過濾該混合物予以製備。

【0305】 該等成分之混合順序未受限於任何特定順序。成分混合溫度通常為 10 至 40 $^{\circ}\text{C}$ ，可慮及樹脂等予以選定。

【0306】 混合時間通常為 0.5 至 24 小時，可慮及溫度選定。用於混合該等成分之裝置並未限制於特定一種。可藉由攪拌予以混合。

【0307】 光阻組成物中之諸成分之量可藉由選定其製造時所用之量予以調整。

【0308】 本發明光阻組成物係有用於化學放大光阻組成物。

【0309】 藉由下述步驟(1)至(5)可產生光阻圖案：

(1)施敷本發明光阻組成物於基板上之步驟，

- (2)進行乾燥以形成組成物膜之步驟，
- (3)使該組成物膜曝光於輻射線之步驟，
- (4)烘烤該經曝光之組成物膜之步驟，及
- (5)以鹼性顯影劑使該經烘烤之組成物膜顯影之步驟。

【0310】 施敷光阻組成物於基板上通常係使用習知裝置例如旋轉塗佈機進行。較佳為於施敷之前，以孔徑 0.01 至  $0.2\ \mu\text{m}$  之過濾器過濾該光阻組成物。基板之實例包括於其上形成感測器、電路、電晶體等之矽晶片或石英晶片。

【0311】 組成物膜之形成通常係使用加熱裝置例如加熱板或減壓器進行，加熱溫度通常為 50 至  $200^\circ\text{C}$ 。於加熱期間壓力減少時，操作壓通常為 1 至  $1.0 \times 10^5\ \text{Pa}$ 。加熱時間通常為 10 至 180 秒。

【0312】 使用曝光系統使所得組成物膜曝光於輻射線。通常係通過具有對應於所欲光阻圖案的圖案之光罩進行曝光。曝光源之實例包括於 UV 區之光源輻射雷射光例如 KrF 準分子雷射(波長：248 nm)、ArF 準分子雷射(波長：193 nm)與  $\text{F}_2$  雷射(波長：157 nm)，及自固體雷射光源波長轉換雷射光之於遠 UV 區或真空 UV 區之光源輻射諧波雷射光(例如 YAG 或半導體雷射)。

【0313】 經曝光之組成物膜之烘烤溫度通常為 50 至  $200^\circ\text{C}$ ，較佳為 70 至  $150^\circ\text{C}$ 。

【0314】 經烘烤之組成物膜之顯影通常使用顯影裝置進行。顯影方法包括浸泡法、混拌(paddle)法、噴霧法與動態噴灑(dynamic dispense)法。顯影溫度較佳為 5 至 60

°C，顯影時間較佳為 5 至 300 秒。

【0315】 視所用顯影劑而定，可藉由顯影獲得正型及負型光阻圖案。

【0316】 以本發明光阻組成物製備正型光阻圖案時，可使用鹼性顯影劑進行顯影。所用鹼性顯影劑可為本領域中使用的多種鹼性水溶液之任一種。一般而言，常使用氫氧化四甲銨或氫氧化(2-羥乙基)三甲銨(一般所謂"膽鹼")水溶液。鹼性顯影劑可含有界面活性劑。

【0317】 顯影後，較佳為以超純水洗滌具有光阻圖案之光阻膜，且較佳為去除殘留於光阻膜及基板上之水。

【0318】 以本發明光阻組成物製備負型光阻圖案時，可使用含有機溶劑之顯影劑進行顯影，此類顯影劑有時稱為"有機顯影劑"。

【0319】 就有機顯影劑而言，有機溶劑之實例包括酮溶劑例如 2-己酮、2-庚酮；二醇醚酯溶劑例如丙二醇單甲醚乙酸酯；酯溶劑例如乙酸丁酯；二醇醚溶劑例如丙二醇單甲醚；醯胺溶劑例如 N,N-二甲基乙醯胺；及芳族烴溶劑例如茴香醚。

【0320】 於有機顯影劑中，有機溶劑之含量較佳為 90 至 100 重量%，更佳為 95 至 100 重量%。較佳為，有機顯影劑基本上由有機溶劑構成。

【0321】 其中，有機顯影劑較佳為含有乙酸丁酯及/或 2-庚酮之顯影劑。

【0322】 乙酸丁酯與 2-庚酮之總含量較佳為 50 至

100 重量%，更佳為 90 至 100 重量%。較佳為，有機顯影劑基本上由乙酸丁酯及/或 2-庚酮構成。

【0323】 有機顯影劑可含有界面活性劑或極少量之水。

【0324】 使用有機顯影劑之顯影可藉由以其以外之其他溶劑(例如醇)替換該顯影劑予以終止。

【0325】 本發明光阻組成物提供顯示良好曝光寬容度(Latitude)(EL)之光阻圖案，因此，本發明光阻組成物適用於 KrF 準分子雷射蝕刻、ArF 準分子雷射蝕刻、EUV (極紫外線)蝕刻、EUV 浸潤式蝕刻與 EB (電子束)蝕刻。

#### 實施例

【0326】 茲藉由實施例更具體說明本發明，惟彼等不擬對本發明範圍構成侷限。

【0327】 除非另行具體指示，否則用以表示下述實施例及比較例中所用任何成分含量及任何原料用量之"%"與"份數"均以質量計。

【0328】 下述實施例中所用任何原料之重均分子量係於下述條件下，以凝膠滲透層析法測定。

設備：HLC-8120 GCP 型，TOSOH CORPORATION 製造

管柱：具保護管柱之三個 TSKgel Multipore HXL-M，

TOSOH CORPORATION 製造

溶劑：四氫呋喃

流速：1.0 mL/分鐘

檢測器：RI 檢測器

管柱溫度：40°C

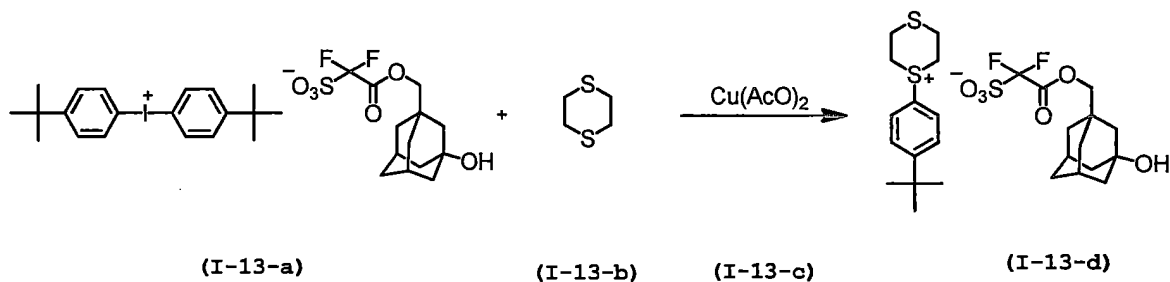
注入量：100  $\mu$  L

標準參考物質：標準聚苯乙烯(TOSOH CORPORATION 製造)

【0329】 化合物結構係以質譜法測定(液相層析法：1100 型，AGILENT TECHNOLOGIES LTD.製造，質譜儀：LC/MSD 型，AGILENT TECHNOLOGIES LTD.製造)。

【0330】 於此，光譜諸波峰之值被稱為"質量(MASS)"。

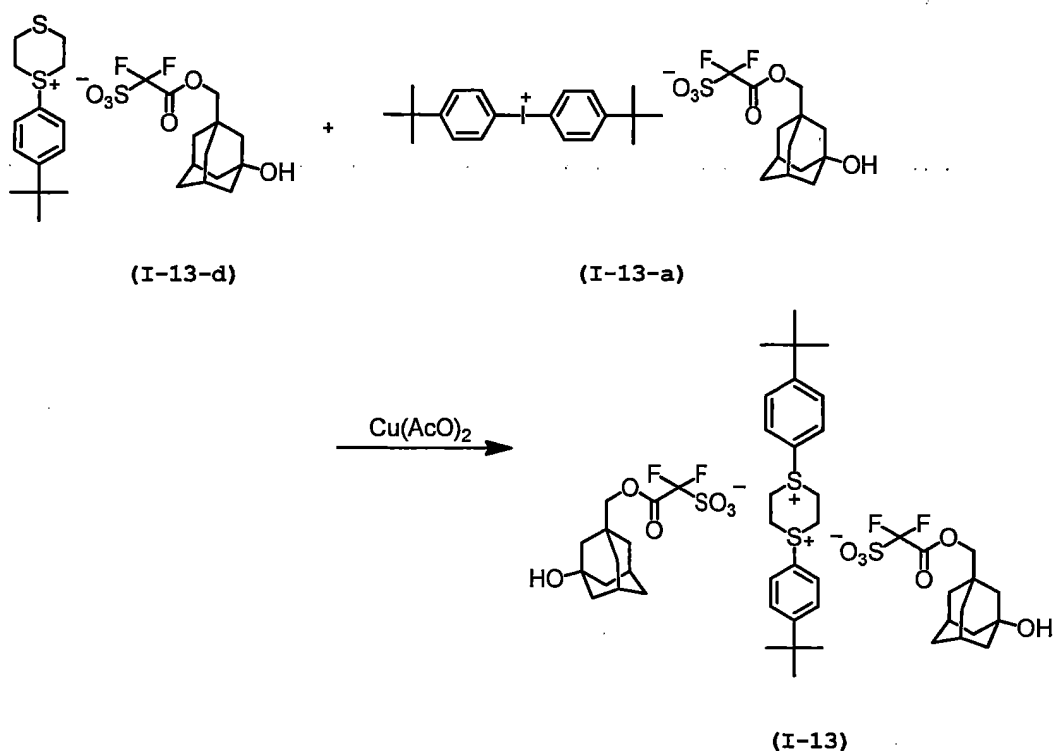
【0331】 實施例 1



【0332】 於反應器中，添加 4.87 份式(I-13-a)所示鹽、0.80 份式(I-13-b)所示化合物與 40 份氯仿，接著令其於 23°C 攪拌 30 分鐘。

【0333】 於生成混合物中，添加 0.02 份式(I-13-c)所示化合物，於 60°C 進行回流且攪拌 72 小時，製得含式(I-13-d)所示鹽之反應混合物。





【0334】 於所得反應混合物中，添加 4.87 份式(I-13-a)所示化合物與 0.02 份乙酸銅，於 60℃ 進行回流且攪拌 72 小時。

【0335】 冷卻反應混合物至 23℃，於其內添加 15 份 5%草酸水溶液，於 23℃ 攪拌 30 分鐘，隨後從其中分離有機相。

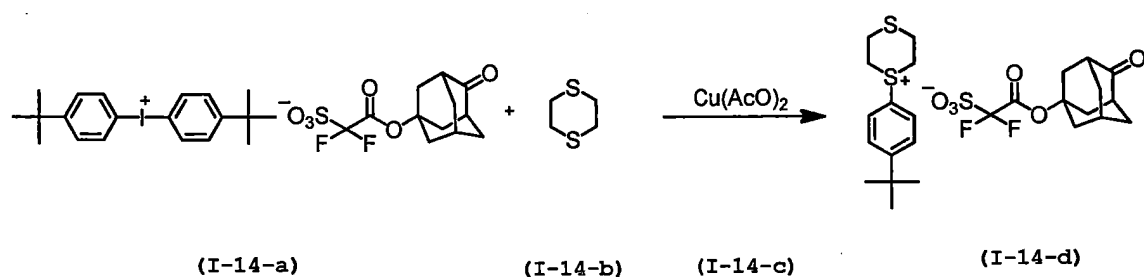
【0336】 於所得有機相中，添加 15 份離子交換水，接著於 23℃ 攪拌 30 分鐘，隨後從其中分離有機相：此步驟進行五次。

【0337】 此步驟後，過濾經洗滌之有機相，然後濃縮所得濾液。於所得殘留物中，添加 3 份乙腈與 80 份第三丁基甲基醚，攪拌 30 分鐘，並過濾所得混合物，製得 3.23 份式(I-13)所示鹽。

MS (ESI(+))質譜(Spectrum)：M<sup>+</sup> 386.2

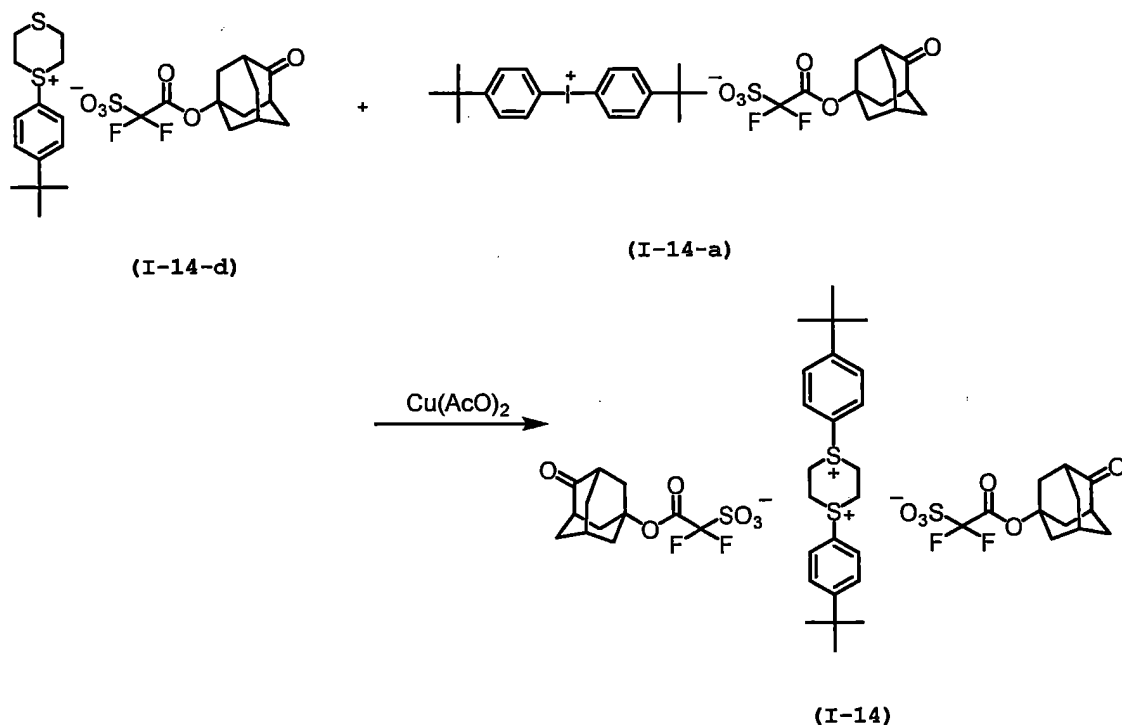
MS (ESI(-)質譜) :  $M^-$  339.1

【0338】 實施例 2



【0339】 於反應器中，添加 4.76 份式(I-14-a)所示鹽、0.80 份式(I-14-b)所示化合物與 40 份氯仿，接著令其於 23°C 攪拌 30 分鐘。

【0340】 於生成混合物中，添加 0.02 份式(I-14-c)所示化合物，隨後於 60°C 進行回流且攪拌 72 小時，製得含式(I-14-d)所示鹽之反應混合物。



【0341】 於所得反應混合物中，添加 4.76 份式(I-14-a)所示化合物與 0.02 份乙酸銅，並於 60°C 進行回流且攪拌 72 小時。

【0342】 冷卻反應混合物至 23°C，於其內添加 15 份 5%草酸水溶液，於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後從其中分離有機相。

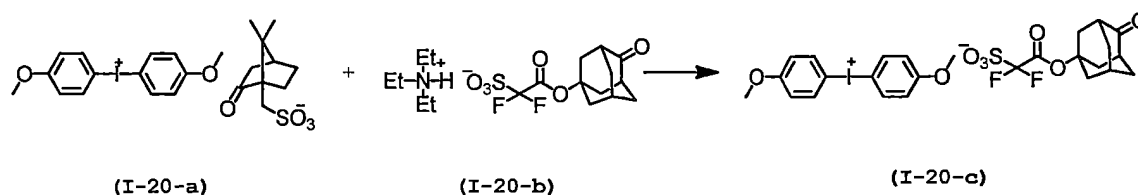
【0343】 於所得有機相中，添加 15 份離子交換水，接著於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後從其中分離有機相：此步驟進行五次。

【0344】 此步驟後，過濾有機相，然後濃縮所得濾液。於所得殘留物中，添加 3 份乙腈與 80 份第三丁基甲基醚，攪拌 30 分鐘並過濾所得混合物，製得 3.48 份式(I-14)所示鹽。

MS (ESI(+))質譜)：M<sup>+</sup> 386.2

MS (ESI(-))質譜)：M<sup>-</sup> 323.0

【0345】 實施例 3

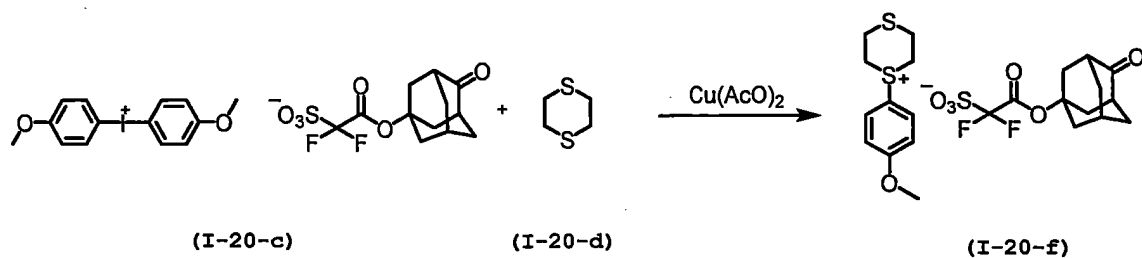


【0346】 於反應器中，添加 6.00 份式(I-20-a)所示鹽與 60 份氯仿，進一步添加 8.92 份式(I-20-b)所示鹽與 30 份離子交換水，隨後於 23°C 攪拌 30 分鐘。

【0347】 接著從生成反應混合物中分離有機相。於所得有機相中，添加 30 份離子交換水，接著於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後分離有機相：此步驟進行兩次。

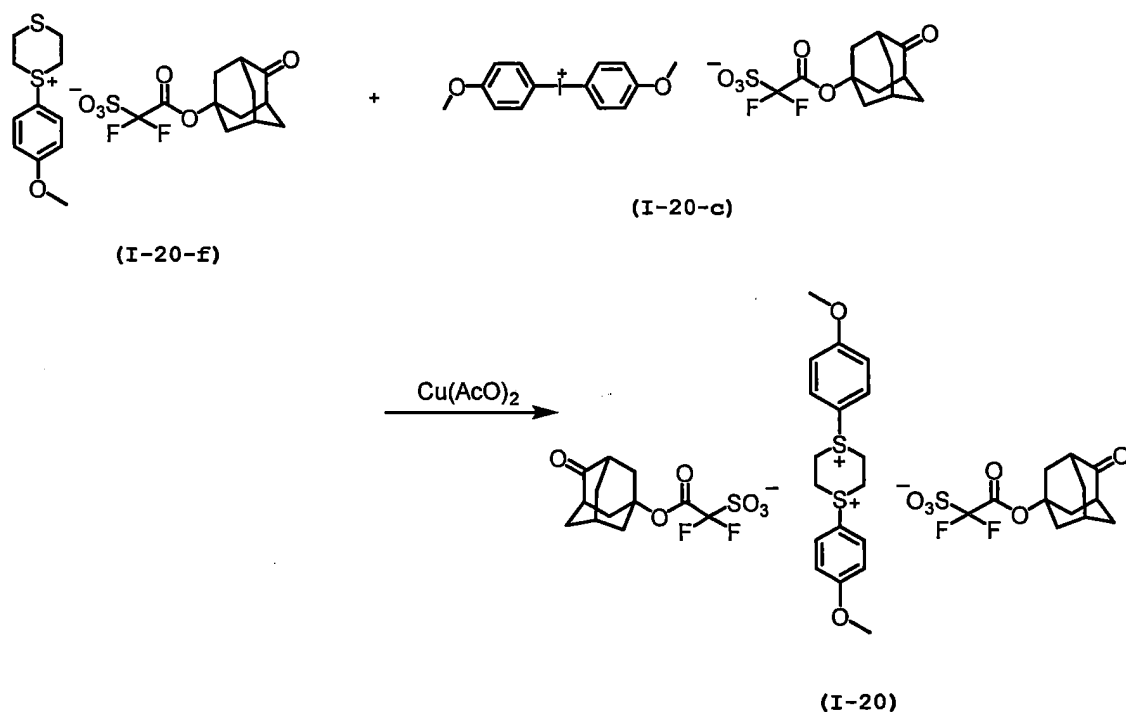
【0348】 然後濃縮有機相。使殘留物與 30 份第三丁基甲基醚混合，接著從其中移除上澄液。然後濃縮殘留物，

於其內添加 30 份正庚烷，隨後予以攪拌。攪拌後，過濾所得物，製得 4.69 份式(I-20-c)所示鹽。



【0349】 於反應器中，添加 4.41 份式(I-20-c)所示鹽、0.8 份式(I-20-d)所示化合物與 40 份氯仿，接著令其於 23℃ 攪拌 30 分鐘。

【0350】 於所得混合物中，添加 0.02 份乙酸銅，隨後於 60℃ 進行回流並攪拌 72 小時，製得含式(I-20-f)所示鹽之反應混合物。

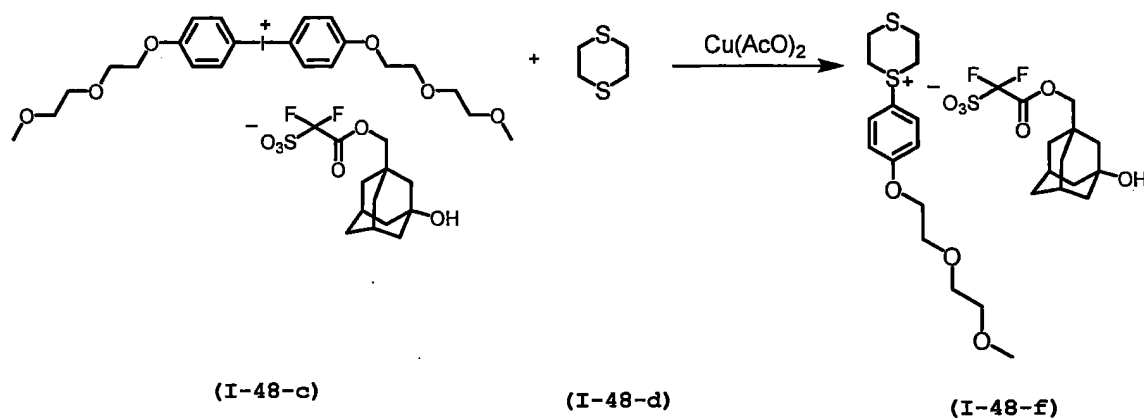


【0351】 於所得反應混合物中，添加 4.41 份式(I-20-c)所示化合物與 0.02 份乙酸銅，於 60℃ 進行回流並攪拌 72 小時。



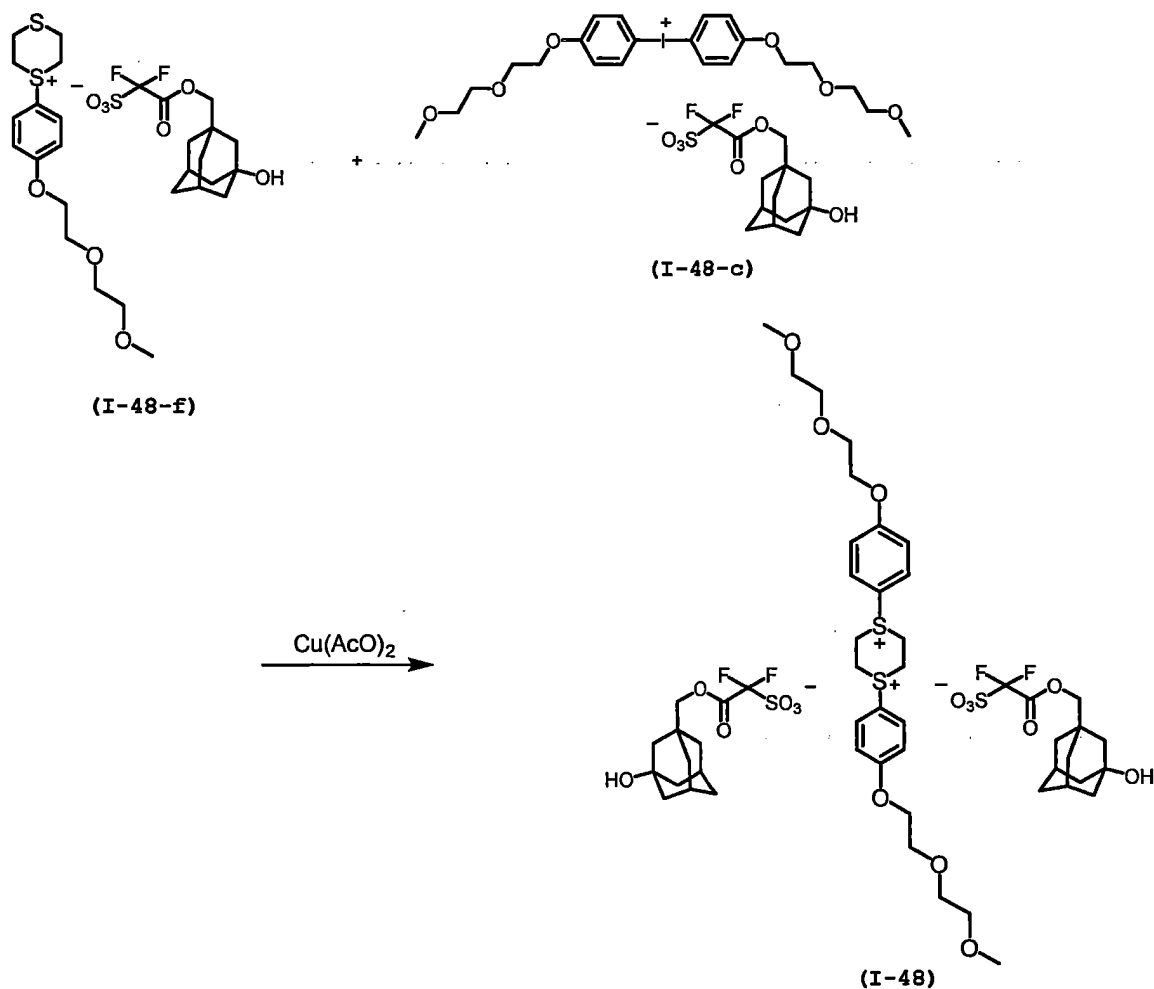
接著於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後分離有機相：此步驟進行 5 次。

【0358】 然後濃縮有機相。於殘留物中，添加 10.2 份乙腈與 24.08 份第三丁基甲基醚，接著予以攪拌，隨後過濾，製得 4.96 份式(I-48-c)所示鹽。



【0359】 於反應器中，添加 5.69 份式(I-48-c)所示鹽、0.8 份式(I-48-d)所示化合物與 40 份氯仿，接著令其於 23°C 攪拌 30 分鐘。

【0360】 於所得混合物中，添加 0.02 份乙酸銅，隨後於 60°C 進行回流並攪拌 72 小時，製得含式(I-48-f)所示鹽之反應混合物。



【0361】 於所得反應混合物中，添加 5.69 份式 (I-48-c) 所示化合物與 0.02 份乙酸銅，且於 60°C 進行回流並攪拌 72 小時。

【0362】 冷卻反應混合物至 23°C，於其內添加 15 份 5% 草酸水溶液，於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後將從其中分離有機相。

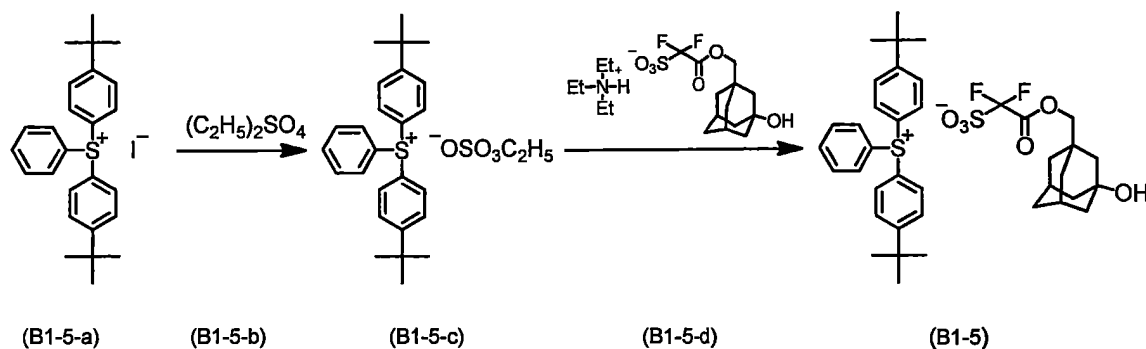
【0363】 接著以 15 份離子交換水洗滌有機層，隨後從其中分離有機相。此洗滌進行五次。

【0364】 洗滌後，過濾有機層，然後濃縮濾液。於所得殘留物中，添加 3 份乙腈與 80 份第三丁基甲基醚，攪拌 30 分鐘，隨後濃縮，製得 3.62 份式 (I-48) 所示鹽。

MS (ESI(+))質譜) :  $M^+$  510.2

MS (ESI(-))質譜) :  $M^-$  339.1

【0365】 合成例 1



【0366】 於反應器中，添加 50.49 份式(B1-5-a)所示鹽與 252.44 份氯仿，令其於 23℃ 攪拌 30 分鐘。然後於其內滴入 16.27 份式(B1-5-b)所示鹽，接著於 23℃ 攪拌一小時，製得含式(B1-5-c)所示鹽之溶液。

【0367】 於所得溶液中，添加 48.8 份式(B1-5-d)所示鹽與 84.15 份離子交換水，接著於 23℃ 攪拌 12 小時，得到具兩個分離相之反應溶液。然後從其中分離氯仿層，於其內添加 84.15 份洗滌用離子交換水。此洗滌步驟進行 5 次。

【0368】 於經洗滌之氯仿層中，添加 3.88 份活性碳，接著予以攪拌，隨後進行過濾。

【0369】 濃縮收集之濾液。於所得殘留物中，添加 125.87 份乙腈並攪拌，隨後予以濃縮。

【0370】 於所得殘留物中，添加 20.62 份乙腈與 309.30 份第三丁基甲基醚，於 23℃ 攪拌 30 分鐘，隨後從其中移除其上澄液。接著於殘留物中添加 200 份正庚烷，於 23℃ 攪拌 30 分鐘，隨後過濾，製得 61.54 份式(B1-5)所

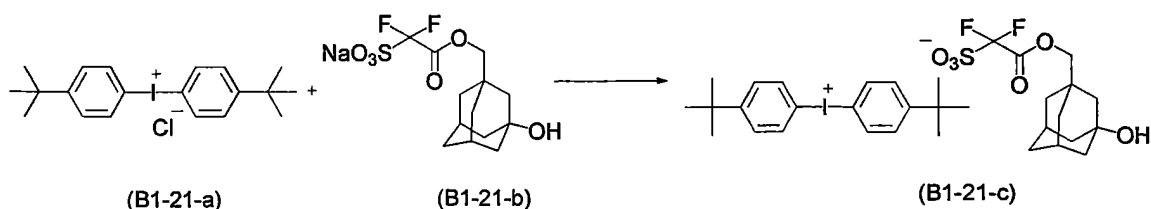


示鹽。

MS (ESI(+))質譜) :  $M^+$  375.2

MS (ESI(-))質譜) :  $M^-$  339.1

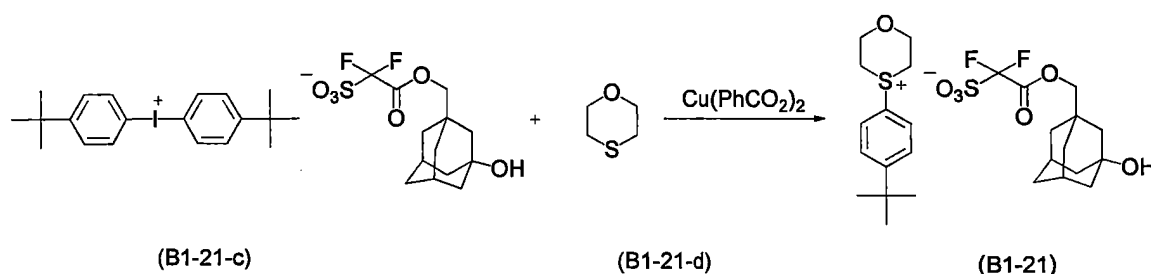
【0371】 合成例 2



【0372】 於反應器中，饋入 30.00 份根據 JP 2008-209917 A 中所述方法製造之式(B1-21-b)所示鹽、35.50 份式(B1-21-a)所示鹽、100 份氯仿與 50 份離子交換水，於 23°C 攪拌 15 小時。從具有兩個相之所得反應混合物中，分離收集氯仿相。

【0373】 以 30 份洗滌用離子交換水洗滌氯仿相。此洗滌進行五次。

【0374】 濃縮經洗滌之氯仿相。於所得殘留物中，添加 100 份第三丁基甲基醚，接著於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後過濾，製得 48.57 份式(B1-21-c))所示鹽。



【0375】 於反應器中，饋入 20.00 份式(B1-21-c)所示鹽、2.84 份式(B1-21-d)所示化合物與 250 份單氯苯，接著令其於 23°C 攪拌 30 分鐘。

【0376】 於生成混合物中，添加 0.21 份二苯甲酸銅(II)。於 100℃ 攪拌生成混合物 1 小時。濃縮所得混合物，接著添加 200 份氯仿與 50 份離子交換水於所得殘留物，隨後於 23℃ 攪拌 30 分鐘。

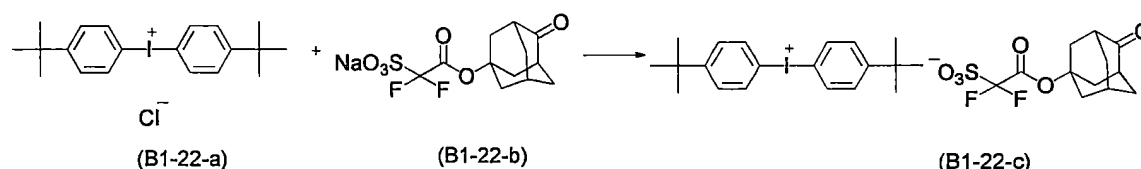
【0377】 接著利用分離收集有機相。然後添加 50 份離子交換水於有機層，於 23℃ 攪拌 30 分鐘，隨後利用分離收集有機相。此洗滌進行五次。

【0378】 濃縮經洗滌之有機層。於殘留物中，添加 53.51 份乙腈，濃縮生成之混合物。於殘留物中，添加 113.05 份第三丁基甲基醚，接著予以攪拌，隨後過濾，製得 10.47 份式(B1-21)所示鹽

MS (ESI(+))質譜)：M<sup>+</sup> 237.1

MS (ESI(-))質譜)：M<sup>-</sup> 339.1

【0379】 合成例 3

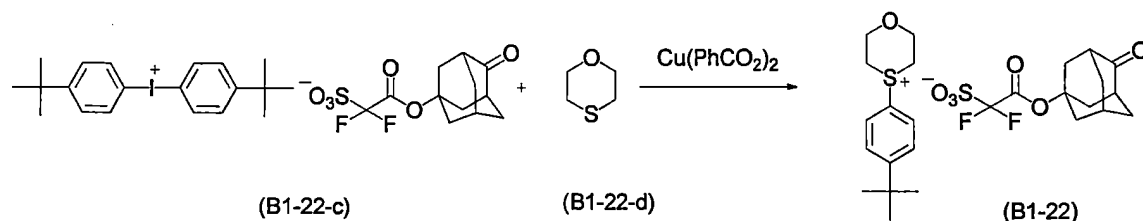


【0380】 於反應器中，饋入 11.26 份式(B1-22-a)所示鹽、10.00 份式(B1-22-b)所示化合物、50 份氯仿與 25 份離子交換水，接著於 23℃ 攪拌 15 小時。

【0381】 從具有兩個相之所得反應混合物中，分離收集氯仿相。

【0382】 然後添加 15 份洗滌用離子交換水於氯仿相。此洗滌進行五次。

【0383】 濃縮經洗滌之氯仿相。於所得殘留物中，添加 50 份第三丁基甲基醚，接著於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後過濾，製得 11.75 份式(B1-22-c)所示鹽。



【0384】 於反應器中，饋入 11.71 份式(B1-22-c)所示鹽、1.70 份式(B1-22-d)所示化合物與 46.84 份單氯苯，接著令其於 23°C 攪拌 30 分鐘。

【0385】 於生成混合物中，添加 0.12 份二苯甲酸銅(II)。於 100°C 攪拌生成混合物 30 分鐘。

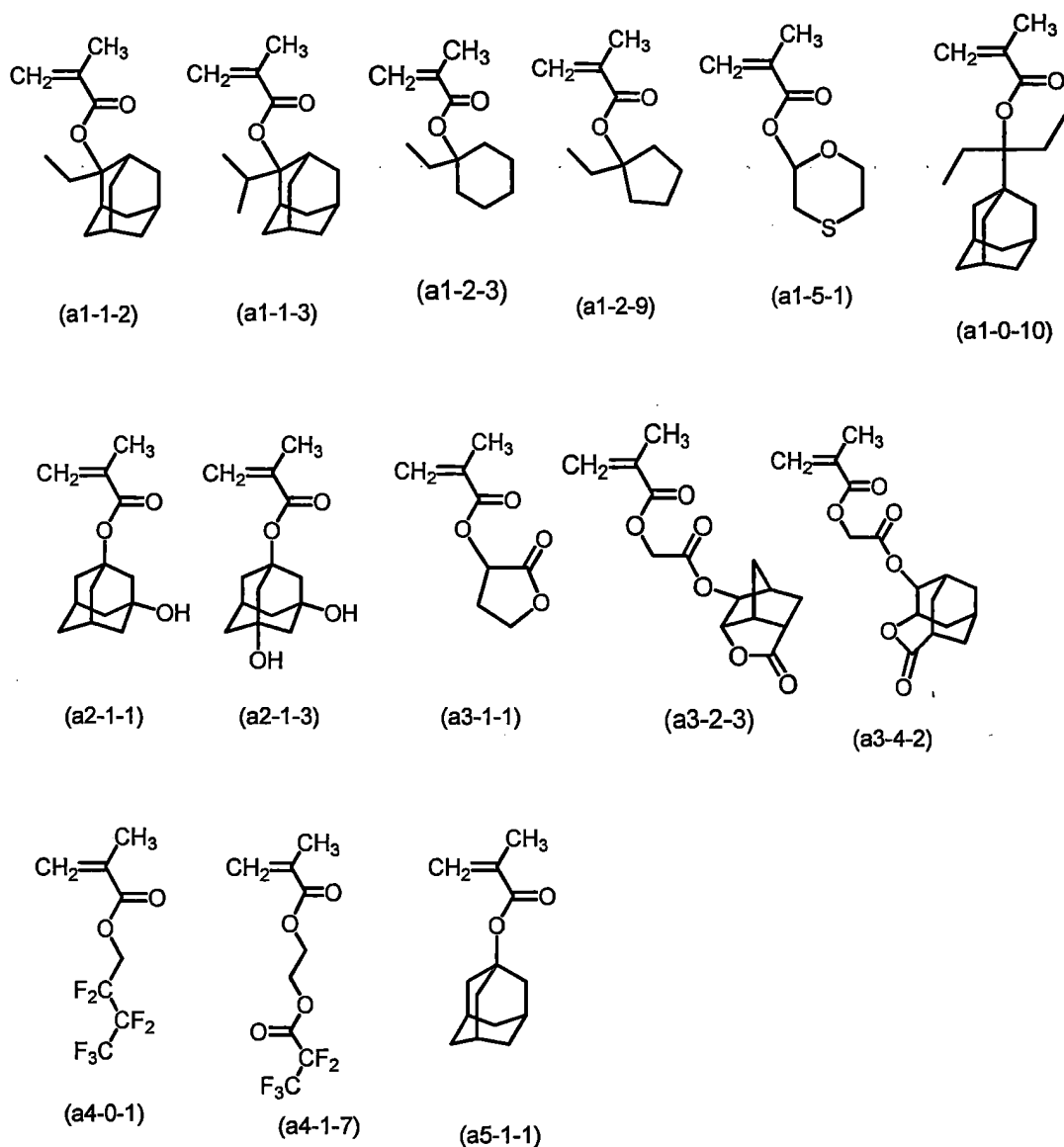
【0386】 濃縮該混合物，接著添加 50 份氯仿與 12.50 份離子交換水於所得殘留物，隨後於 23°C 攪拌 30 分鐘。然後利用分離收集有機相。接著添加 12.50 份離子交換水於有機層並於 23°C 攪拌 30 分鐘，隨後利用分離收集有機相。此洗滌進行八次。

【0387】 濃縮經洗滌之有機層。於殘留物中，添加 50 份第三丁基甲基醚，隨後過濾，製得 6.84 份式(B1-22)所示鹽。

MS (ESI(+))質譜)：M<sup>+</sup> 237.1

MS (ESI(-))質譜)：M<sup>-</sup> 323.0

【0388】 下述合成例中作為單體用之化合物表示如下。



【0389】 於此，各化合物被稱為"單體(X)"，其中"X"為表示該單體之式符號。

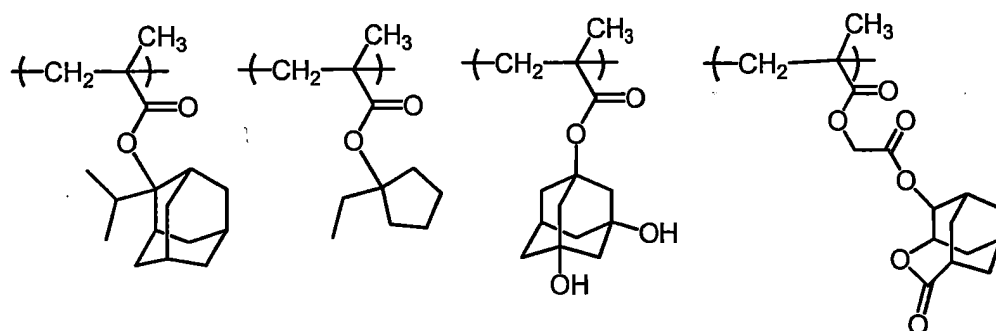
【0390】 合成例 4

以莫耳比為 45/14/2.5/38.5(單體(a1-1-3)/單體(a1-2-9)/單體(a2-1-3)/單體(a3-4-2))之(a1-1-3)、(a1-2-9)、(a2-1-3)與(a3-4-2)混合單體以及以所有單體總份數計為 1.5 倍份之丙二醇單甲醚乙酸酯以製備混合物。於該混合物中，添加以所有單體莫耳量計為 1 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙異丁腈及以所有單體莫耳量計為 3 莫耳%比率之作為起始

劑之偶氮雙(2,4-二甲基戊腓)，於 73°C 加熱所得混合物約 5 小時。將反應混合物傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱。過濾收集沉澱。

【0391】 接著使該過濾物溶於丙二醇單甲醚乙酸酯中，將生成之溶液傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱，隨後過濾。進行此操作兩次予以純化。

【0392】 結果，製得重均分子量約  $7.6 \times 10^3$  之樹脂，產率 68%。此樹脂稱為樹脂 A1。樹脂 A1 具下述結構單元：



### 【0393】 合成例 5

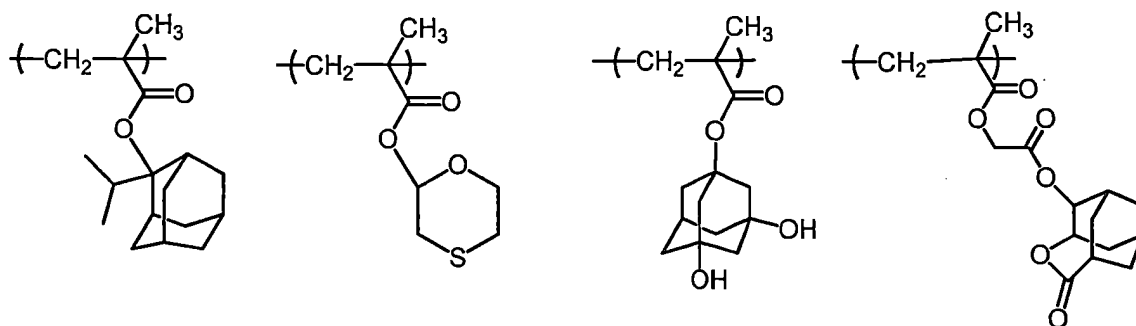
以莫耳比為 45/14/2.5/38.5[單體(a1-1-3)/單體(a1-5-1)/單體(a2-1-3)/單體(a3-4-2)]之(a1-1-3)、(a1-5-1)、(a2-1-3)與(a3-4-2)混合單體以及以所有單體總份數計為 1.5 倍份之丙二醇單甲醚乙酸酯以製備混合物。

【0394】 於該混合物中，添加以所有單體莫耳量計為 1 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙異丁腓及以所有單體莫耳量計為 3 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙(2,4-二甲基戊腓)，於 73°C 加熱所得混合物約 5 小時。將反應混合物傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱。過濾收集沉澱。

【0395】 接著使該過濾物溶於丙二醇單甲醚乙酸酯

中，將生成之溶液傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱，隨後過濾。進行此操作兩次予以純化。

【0396】 結果，製得重均分子量約  $7.9 \times 10^3$  之樹脂，產率 70%。此樹脂稱為樹脂 A2。樹脂 A2 具下述結構單元：

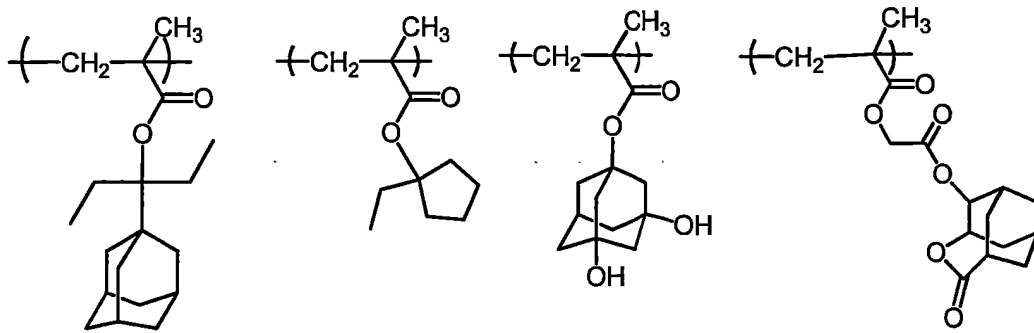


### 【0397】 合成例 6

以莫耳比為 45/14/2.5/38.5 [單體 (a1-0-10)/單體 (a1-2-9)/單體 (a2-1-3)/單體 (a3-4-2)] 之 (a1-0-10)、(a1-2-9)、(a2-1-3) 與 (a3-4-2) 混合單體以及以所有單體總份數計為 1.5 倍份之丙二醇單甲醚乙酸酯以製備混合物。於該混合物中，添加以所有單體莫耳量計為 1.6 莫耳% 比率之作為起始劑之偶氮雙異丁腈及以所有單體莫耳量計為 4.8 莫耳% 比率之作為起始劑之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，於  $73^\circ\text{C}$  加熱所得混合物約 5 小時。將反應混合物傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱。過濾收集沉澱。

【0398】 接著使濾液溶於丙二醇單甲醚乙酸酯中，將生成之溶液傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱，隨後過濾。進行此操作兩次予以純化。

【0399】 結果，製得重均分子量約  $7.5 \times 10^3$  之樹脂，產率 60%。此樹脂稱為樹脂 A3。樹脂 A3 具下述結構單元：

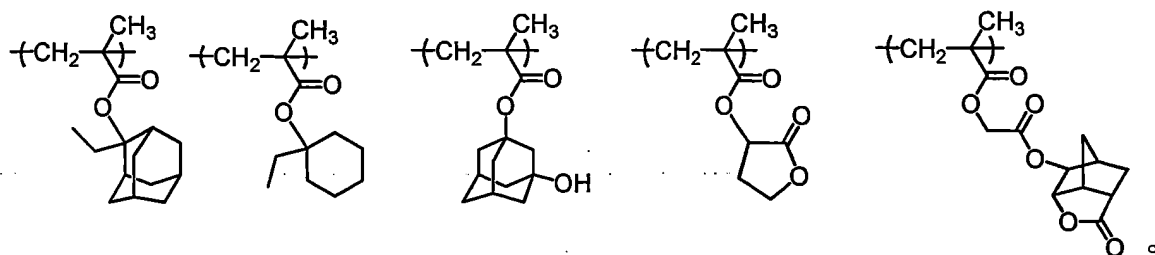


【0400】 合成例 7

以莫耳比為 30/14/6/20/30 [單體(a1-1-2)/單體(a1-2-3)/單體(a2-1-1)/單體(a3-1-1)/單體(a3-2-3)]之(a1-1-3)、(a1-2-9)、(a2-1-3)與(a3-4-2)混合單體以及以所有單體總份數計為 1.5 倍份之 1,4-二噁烷以製備混合物。於該混合物中，添加以所有單體莫耳量計為 1 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙異丁腈起始劑及以所有單體莫耳量計為 3 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)起始劑，於 75°C 加熱所得混合物約 5 小時。

【0401】 將反應混合物傾入甲醇與水混合比率為 4/1 之大量混合物中，以引起沉澱。過濾收集沉澱。進行此操作三次予以純化。

【0402】 結果，製得重均分子量約  $7.2 \times 10^3$  之樹脂，產率 78%。此樹脂稱為樹脂 A4。樹脂 A4 具下述結構單元：

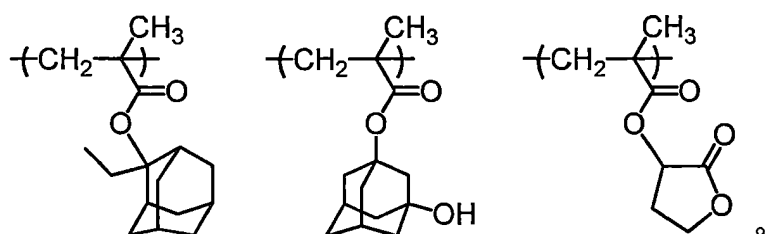


【0403】 合成例 8

以莫耳比為 50/25/25[單體(a1-1-2)/單體(a2-1-1)/單體(a3-1-1)]之(a1-1-2)、(a2-1-1)與(a3-1-1)混合單體以及以所有單體總份數計為 1.5 倍份之 1,4-二噁烷製備混合物。於該混合物中，添加以所有單體莫耳量計為 1 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙異丁腈及以所有單體莫耳量計為 3 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，於 80°C 加熱所得混合物約 8 小時。

【0404】 將反應混合物傾入甲醇與水混合比率 4/1 之大量混合物中，以引起沉澱。過濾收集沉澱。進行此操作三次予以純化。

【0405】 結果，製得重均分子量約  $9.2 \times 10^4$  之樹脂，產率 60%。此樹脂稱為樹脂 A5。樹脂 A5 具下述結構單元：



#### 【0406】 合成例 9

使單體(a4-1-7)與以所有單體總份數計為 1.5 倍份之 1,4-二噁烷混合以製備混合物。於該混合物中，添加以所有單體莫耳量計為 0.7 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙異丁腈及以所有單體莫耳量計為 2.1 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)起始劑，於 75°C 加熱所得混合物約 5 小時。

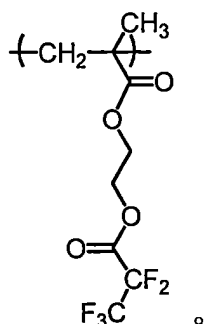
【0407】 將反應混合物傾入甲醇與水之大量混合物



中，以引起沉澱。過濾收集沉澱。

【0408】 接著將反應混合物傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱。過濾收集沉澱。進行此操作兩次予以純化。

【0409】 結果，製得重均分子量約  $1.8 \times 10^4$  之樹脂，產率 77%。此樹脂稱為樹脂 X1。樹脂 X1 具下述結構單元：



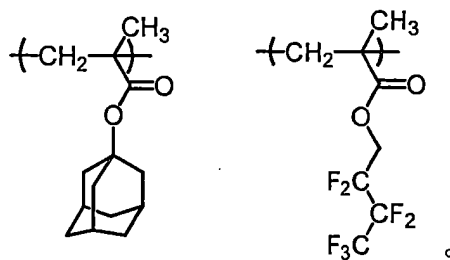
【0410】 合成例 10

以莫耳比為 50/50[單體(a5-1-1)/單體(a4-0-1)]之(a5-1-1)與(a4-0-1)混合單體以及以所有單體總份數計為 1.2 倍份之甲基異丁基酮以製備混合物。

【0411】 於該混合物中，添加以所有單體莫耳量計為 4 莫耳%比率之作為起始劑之偶氮雙異丁腈，所得混合物於  $70^\circ\text{C}$  加熱約 5 小時。

【0412】 將反應混合物傾入甲醇與水之大量混合物中，以引起沉澱。

【0413】 結果，製得重均分子量約  $1.1 \times 10^4$  之樹脂，產率 89%。此樹脂稱為樹脂 X2。樹脂 X2 具下述結構單元：



【0414】 實施例 5 至 18 及比較例 1

<光阻組成物之製造>

混合如表 3 中所列舉之下述成分，使其溶於如下提及之溶劑中，接著通過具有孔徑  $0.2 \mu\text{m}$  之氟樹脂過濾器過濾，以製備光阻組成物。

【0415】表 3

化合物 編號	樹脂 (種類/量(份))	鹽(I) (種類/量(份))	酸產生劑 (種類/量(份))	捕捉劑 (種類/量(份))	PB(°C)/ PEB(°C)
化合物 1	A1/10	I-13/0.8	無	D1/0.28	90/85
化合物 2	A1/10	I-13/0.4	B1-5/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 3	A1/10	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 4	A2/10	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 5	A3/10	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 6	A4/10	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	105/100
化合物 7	A1/10 X1/0.7	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 8	A2/10 X1/0.7	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 9	A2/10 X2/0.7	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 10	A5/10	I-13/0.8	無	D1/0.28	90/85
化合物 11	A1/10 X2/0.7	I-13/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
化合物 12	A1/10 X2/0.7	I-14/0.4	B1-21/0.4	D1/0.28	90/85
化合物	A1/10	I-20/0.4	B1-21/0.4	D1/0.28	90/85

13	X2/0.7				
化合物 14	A1/10 X2/0.7	I-48/0.4	B1-21/0.2 B1-22/0.2	D1/0.28	90/85
比較化 合物 1	A5/10	無	B1-x/0.8	D1/0.28	105/100

於表 3 中，各符號表示下述成分：

【0416】 <樹脂>

A1：樹脂 A1，A2：樹脂 A2，A3：樹脂 A3，A4：樹脂 A4，

A5：樹脂 A5，X1：樹脂 X1，X2：樹脂 X2

<鹽 (I)>

I-13：式 (I-13) 所示之鹽

I-14：式 (I-14) 所示之鹽

I-20：式 (I-20) 所示之鹽

I-48：式 (I-48) 所示之鹽

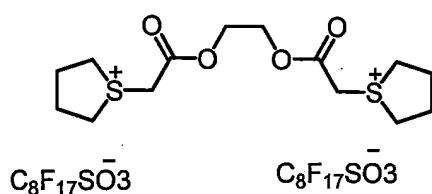
<酸產生劑>

B1-5：式 (B1-5) 所示之鹽

B1-21：式 (B1-21) 所示之鹽

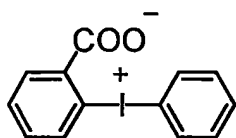
B1-22：式 (B1-22) 所示之鹽

B1-x：



## &lt;捕捉劑&gt;

D1：具下式之化合物，係由 Tokyo Chemical Industries, Co., Ltd.製造



## 【0417】 &lt;溶劑&gt;

E1：下述溶劑之混合物

丙二醇單甲醚乙酸酯	265 份
丙二醇單甲醚	20 份
2-庚酮	20 份
$\gamma$ -丁內酯	3.5 份

## 【0418】 &lt;評估&gt;

以購自 Nissan Chemical Industries, Ltd.之有機抗反射塗層組成物，"ARC-29"，塗佈於各個矽晶片(12 吋)，接著於 205°C 烘烤 60 秒，以形成 78 nm 厚之有機抗反射塗層。

【0419】 將如上文製備之各光阻組成物旋轉塗佈於抗反射塗層上，使生成膜厚度於乾燥後成爲 100 nm。以各個光阻組成物如此塗佈之矽晶片分別於直接加熱板上以表 3 "PB"欄所示溫度預烘烤 60 秒。如此形成之具各別光阻膜之各晶片係使用浸潤曝光式 ArF 準分子雷射步進機(ASML 製造之"XT: 1900Gi"，NA=1.35，3/4 環形，X-Y 偏振)，及形成間距(pitch) 120 nm、渠寬(trench width) 40 nm 溝槽圖案(trench pattern)用之光罩，於曝光量逐步變化下進行接觸孔圖案曝光。以超純水作爲浸潤介質。

【0420】 曝光後，於加熱板上，表 3 "PEB"欄所示溫度下，使各晶片進行曝光後烘烤 60 秒，然後使用乙酸丁酯 (Tokyo Chemical Industries, Co., Ltd 製造)，於 23°C，以動態噴灑法方式顯影 20 秒，製造負型光阻圖案。

【0421】 有效感光度(ES)：表示為曝光及顯影後，使圖案之渠寬成為 40 nm 之曝光量。

【0422】 線邊緣粗糙度(Line Edge Roughness, LER)：各個所得光阻圖案以掃描式電子顯微鏡觀察，測定其輪廓(profile)偏差。

【0423】 評估結果標記如下，於表 4 中列出。各行中，數值表示偏差[單位為 nm]。

○：偏差不超過 4nm。

×：偏差超過 4nm。

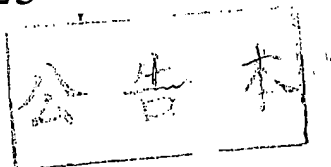
表 4

實施例編號	組成物	LER [nm]
實施例 5	化合物 1	○(2.72)
實施例 6	化合物 2	○(2.74)
實施例 7	化合物 3	○(2.72)
實施例 8	化合物 4	○(2.70)
實施例 9	化合物 5	○(3.22)
實施例 10	化合物 6	○(3.01)
實施例 11	化合物 7	○(2.73)
實施例 12	化合物 8	○(2.74)
實施例 13	化合物 9	○(2.72)
實施例 14	化合物 10	○(3.26)
實施例 15	化合物 11	○(2.69)
實施例 16	化合物 12	○(2.71)
實施例 17	化合物 13	○(2.68)
實施例 18	化合物 14	○(2.62)
比較例 1	比較化合物 1	×(5.39)

【0424】 本發明之鹽適於作為酸產生劑用且含本發明鹽之光阻組成物提供具減少線邊緣粗糙度之良好光阻圖案。

【符號說明】

無



## 發明摘要

※申請案號：103136109

※申請日：103.10.20

※IPC 分類：

C07D339/00(2006.01)  
C08K5/45(2006.01)  
G03F7/004(2006.01)  
G03F7/20(2006.01)  
G03F7/26(2006.01)  
H01L21/027(2006.01)

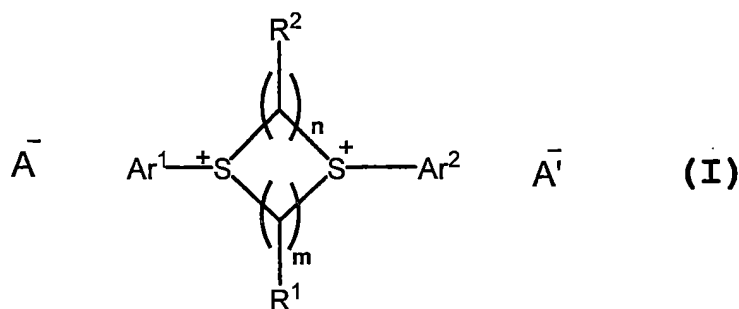
## 【發明名稱】(中文/英文)

鹽及含有該鹽之光阻組成物

SALT AND PHOTORESIST COMPOSITION COMPRISING  
THE SAME

## 【中文】

一種下式(I)所示之鹽：



式中 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 於每次出現時獨立地表示氫原子、羥基或其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換之 C1-C12 烴基；

Ar<sup>1</sup> 與 Ar<sup>2</sup> 各自獨立地表示可具有取代基之 C6-C36 芳烴基或可具有取代基之 C6-C36 雜芳烴基；

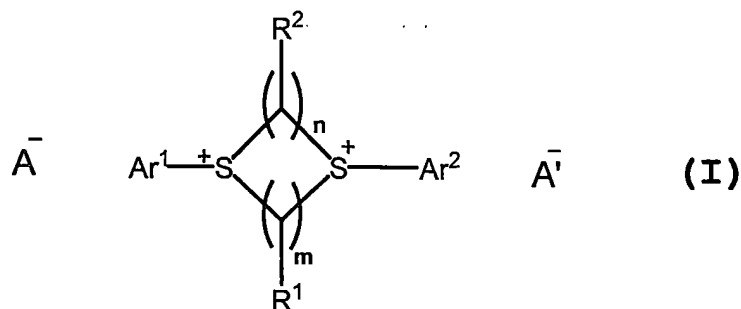
A<sup>-</sup> 與 A'<sup>-</sup> 各自獨立地表示有機陰離子；及

"m" 與 "n" 各自獨立地表示 1 至 2 之整數。



## 【英文】

A salt represented by formula (I):



wherein  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  independently in each occurrence represent a hydrogen atom, a hydroxy group or a C1-C12 hydrocarbon group where a methylene group can be replaced by an oxygen atom or a carbonyl group;

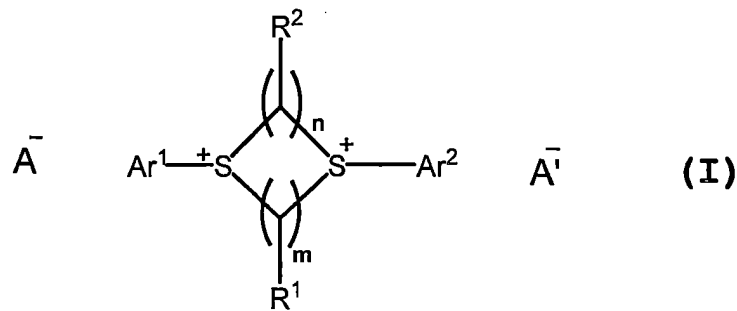
$\text{Ar}^1$  and  $\text{Ar}^2$  each independently represent a C6-C36 aromatic hydrocarbon group which can have a substituent or a C6-C36 heteroaromatic hydrocarbon group which can have a substituent;

$\text{A}^-$  and  $\text{A}'^-$  each independently represent an organic anion; and

"m" and "n" independently each represent an integer of 1 to 2.

# 申請專利範圍

1. 一種下式(I)所示之鹽，



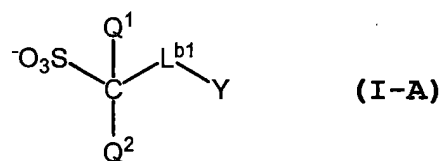
式中  $R^1$  與  $R^2$  於每次出現時獨立地表示氫原子、羥基或 C1-C12 烴基，該 C1-C12 烴基中的亞甲基可被氧原子或羰基置換；

$Ar^1$  與  $Ar^2$  各自獨立地表示可具有取代基之 C6-C36 芳烴基或可具有取代基之 C6-C36 雜芳烴基；

$A^-$  與  $A'^-$  各自獨立地表示有機陰離子；及

"m" 及 "n" 各自獨立地表示 1 至 2 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鹽，其中  $A^-$  與  $A'^-$  之至少一者為式(I-A)所示之陰離子：



式中  $Q^1$  與  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基；  
 $L^{b1}$  表示 C1-C24 二價飽和烴基，其中的亞甲基可被氧原子或羰基置換且其中的氫原子可被氟原子或羥基置換；  
 及

Y 表示甲基或 C3-C18 脂環烴基，該 C3-C18 脂環烴基中的亞甲基可被氧原子、羰基或磺醯基置換且其中的氫原

子可被取代基置換。

3. 一種酸產生劑，其含有申請專利範圍第 1 項所述之鹽。
4. 一種光阻組成物，其含有申請專利範圍第 1 項所述之鹽及具酸不穩定基之樹脂。
5. 一種用於產生光阻圖案之方法，該方法包括下述步驟(1)至(5)：

(1)施敷申請專利範圍 4 項所述之光阻組成物於基板上之步驟，

(2)進行乾燥以形成組成物膜之步驟，

(3)使該組成物膜曝光於輻射線之步驟，

(4)烘烤該經曝光之組成物膜之步驟，及

(5)使該經烘烤之組成物膜顯影之步驟。

## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（    ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

