



(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 I499581 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：100126149

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 25 日

(51)Int. Cl. : C07C63/70 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/28 日本

2010-169074

2011/02/25 日本

2011-039453

(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)；畑光宏 HATA, MITSUHIRO (JP)；安江崇裕 YASUE, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 575789

CN 1784305A

F. Marshall Beringer et al., "Diaryliodonium Salts. XIII. Salts in which the Cations Bear Carboxyl, Hydroxyl, Alkoxy or Amino Groups", J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, pp.725-731.

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 145 頁

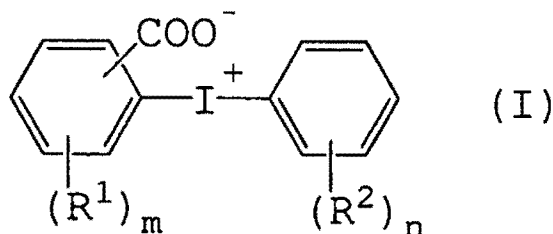
(54)名稱

光阻組成物

PHOTORESIST COMPOSITION

(57)摘要

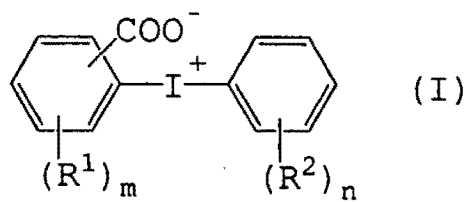
本發明提供一種光阻組成物，該組成物包括：樹脂，該樹脂包括衍生自具有酸不穩定基之化合物之結構單元且係不溶或難溶於鹼性水溶液但在酸作用下轉變成可溶於鹼性水溶液；一種酸產生劑；及一種式(I)表示之化合物：



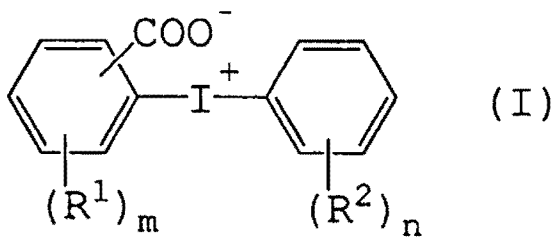
其中 R¹ 及 R² 在每次出現係獨立為 C1-C12 烴基、C1-C6 烷氧基、C2-C7 醯基、C2-C7 醯氧基、C2-C7 烷氧羰基、硝基或鹵素原子，及 m 與 n 各獨立表示 0 至 4 的整數。

The present invention provides a photoresist composition comprising a resin which comprises a structural unit derived from a compound having an acid-labile group and which is insoluble or poorly soluble

in an alkali aqueous solution but becomes soluble in an alkali aqueous solution by the action of an acid, an acid generator and a compound represented by the formula (I):



wherein R^1 and R^2 are independently in each occurrence a C1-C12 hydrocarbon group, a C1-C6 alkoxy group, a C2-C7 acyl group, a C2-C7 acyloxy group, a C2-C7 alkoxy carbonyl group, a nitro group or a halogen atom, and m and n independently each represent an integer of 0 to 4.



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：100126149

※申請日：100.7.25

※IPC 分類：

C07C 63/70 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光阻組成物

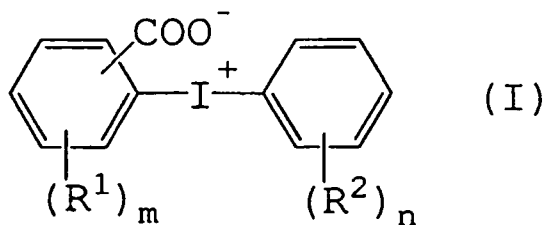
PHOTORESIST COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明提供一種光阻組成物，該組成物包括：樹脂，該樹脂包括衍生自具有酸不穩定基之化合物之結構單元且係不溶或難溶於鹼性水溶液但在酸作用下轉變成可溶於鹼性水溶液；

一種酸產生劑；及

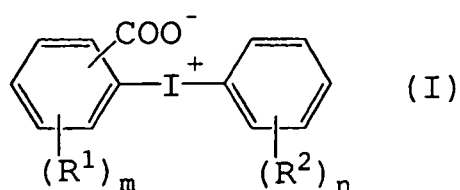
一種式(I)表示之化合物：



其中 R^1 及 R^2 在每次出現係獨立為 C1-C12 烴基、C1-C6 烷氧基、C2-C7 醯基、C2-C7 醯氧基、C2-C7 烷氧羰基、硝基或鹵素原子，及 m 與 n 各獨立表示 0 至 4 的整數。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a photoresist composition comprising
 a resin which comprises a structural unit derived from a compound having an acid-labile group and which is insoluble or poorly soluble in an alkali aqueous solution but becomes soluble in an alkali aqueous solution by the action of an acid,
 an acid generator and
 a compound represented by the formula (I):



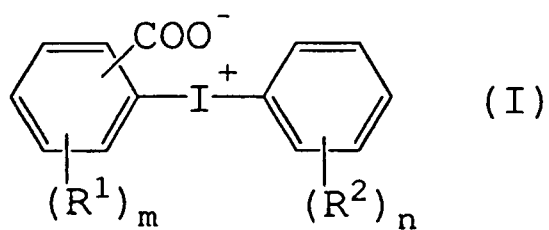
wherein R^1 and R^2 are independently in each occurrence a C1-C12 hydrocarbon group, a C1-C6 alkoxy group, a C2-C7 acyl group, a C2-C7 acyloxy group, a C2-C7 alkoxy carbonyl group, a nitro group or a halogen atom, and m and n independently each represent an integer of 0 to 4.

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：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光阻組成物。

【先前技術】

使用微影製程以用於半導體微加工的光阻組成物含有具有衍生自含酸不穩定基之化合物之結構單元的樹脂，該樹脂不溶或難溶於鹼性水溶液但在酸作用下轉變成可溶於鹼性水溶液、酸產生劑及鹼性化合物。

US2006/0194982 A1 揭露一種光阻組成物，該組成物包括樹脂，該樹脂具有衍生自甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯之結構單元、衍生自甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元及衍生自 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元，包括 1-((3-羥基金剛烷基)甲氧羰基)二氟甲基磺酸三苯基銻鹽之酸產生劑及 2,6-二異丙苯胺。

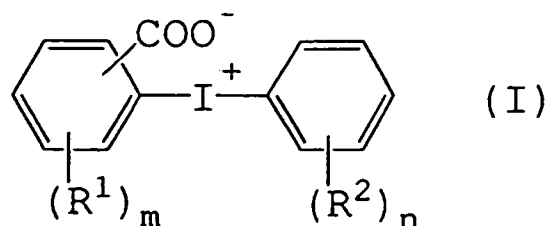
【發明內容】

本發明乃提供一種光阻組成物。

本發明係關於下列者：

<1> 一種光阻組成物，該組成物包括：樹脂，該樹脂包括衍生自具有酸不穩定基之化合物之結構單元且係不溶或難溶於鹼性水溶液但在酸作用下轉變成可溶於鹼性水溶液；酸產生劑；及

式(I)表示之化合物：



其中 R^1 及 R^2 在每次出現係獨立為 C1-C12 烴基、C1-C6 烷氧基、C2-C7 醯基、C2-C7 醯氧基、C2-C7 烷氧羰基、硝基或鹵素原子，及 m 與 n 各獨立表示 0 至 4 的整數；

<2> 一種生產光阻圖案的方法，其包括下列步驟(1)至(5)：

- (1) 施用如<1>項的光阻組成物於基材上的步驟，
- (2) 進行乾燥以形成光阻薄膜的步驟，
- (3) 曝光該光阻薄膜於輻射的步驟，
- (4) 烘烤該曝光後的光阻薄膜的步驟，以及
- (5) 以鹼性顯影劑顯影該烘烤後的光阻薄膜，從而形成光阻圖案的步驟。

【實施方式】

本發明之光阻組成物包括：

樹脂，該樹脂包括衍生自具有酸不穩定基之化合物之結構單元且係不溶或難溶於鹼性水溶液但在酸作用下轉變成可溶於鹼性水溶液；

酸產生劑；及

式(I)表示之化合物(在下文以化合物(I)簡稱之)。

式(I)中， R^1 及 R^2 在每次出現係獨立為 C1-C12 烴基，C1-C6 烷氧基，C2-C7 醯基，C2-C7 醯氧基，C2-C7 烷氧羰基，硝基或鹵素原子，及 m 與 n 各獨立表示 0 至 4 的整數。

烴基的實例包含 C1-C12 脂族烴基，C3-C12 脂環烴基，C6-C12 芳香族烴基及藉由組合兩種或更多種上述基團而形成之基團。

C1-C12 脂族烴基的實例包含 C1-C12 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基及壬基。

C3-C12 脂環烴基可為單環或多環，且可為飽和或不飽和。其實例包含單環脂環烴基，諸如 C3-C12 環烷基(如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環壬基及環十二基)及多環脂環烴基，諸如金剛烷基及降莖基(norbornyl)。

C6-C12 芳香族烴基的實例包含 C6-C12 芳基，諸如苯基、1-萘基、2-萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-丙基苯基、4-異丙基苯基、4-丁基苯基、4-三級丁基苯基、4-己基苯基、4-環己基苯基、蔥基、對金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基(cumyl)、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。

藉由組合兩種或更多種上述基團而形成之基團的實例包含烷基-環烷基、環烷基-烷基及芳烷基，諸如苯甲基、1-苯乙基、2-苯乙基、1-苯基-1-丙基、1-苯基-2-丙基、2-苯基-2-丙基、3-苯基-1-丙基、4-苯基-1-丁基、5-苯基-1-戊基及 6-苯基-1-己基。

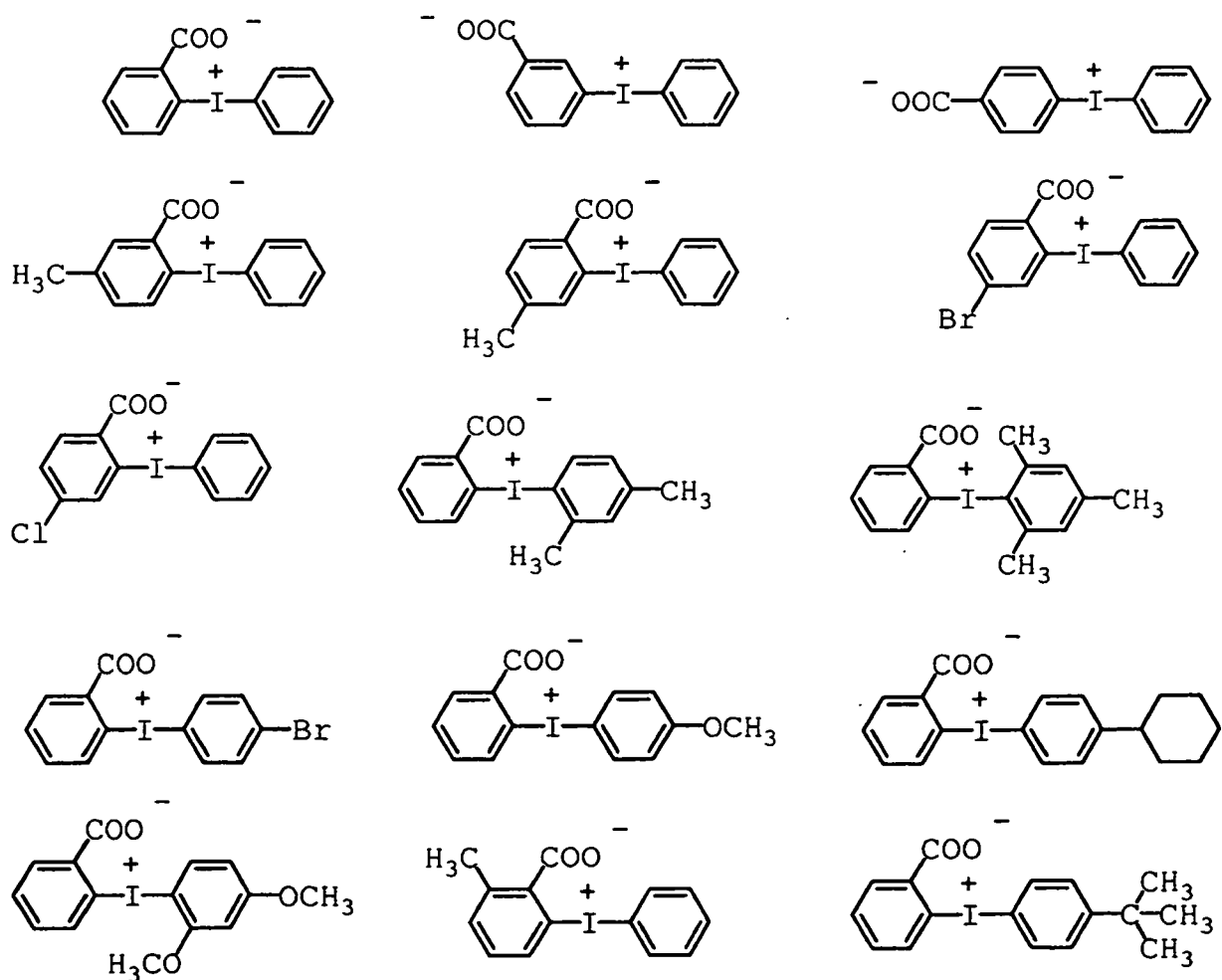
C1-C6 烷氧基的實例包含甲氧基及乙氧基。C2-C7 醯基的實例包含乙醯基、丙醯基、苯甲醯基及環己基甲醯基。

C2-C7 醯氧基的實例包含乙醯氧基、丙醯氧基、苯甲醯氧基及環己基甲醯氧基。C2-C7 烷氧羰基的實例包含甲氧羰基及乙氧羰基。鹵素原子的實例包含氟原子、氯原子及溴原子。

較佳為 R^1 及 R^2 在每次出現係獨立為 C1-C8 烷基、C3-C10 環烷基、C1-C6 烷氧基、C2-C4 醯基、C2-C4 醯氧基、C2-C4 烷氧羰基、硝基或鹵素原子。

較佳為 m 與 n 各獨立表示 0 至 2 的整數。

化合物(I)的實例包含下列者。



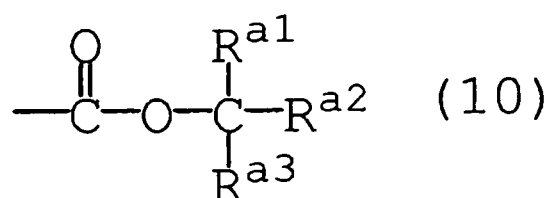
基於固體成分之總量，化合物(I)在本發明之光阻組成物中的含量通常為 0.01 質量%至 5 質量%，較佳為 0.01 質

量%至 3 質量%及更佳為 0.01 質量%至 1 質量%。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。

該樹脂係不溶或難溶於鹼性水溶液但在酸作用下轉變為可溶於鹼性水溶液。該樹脂具有衍生自具有酸不穩定基之化合物之結構單元，可藉由聚合一種或多種具有酸不穩定基之化合物以製造。

於本說明書中，“酸不穩定基”意指可藉由酸作用以消除之基團。

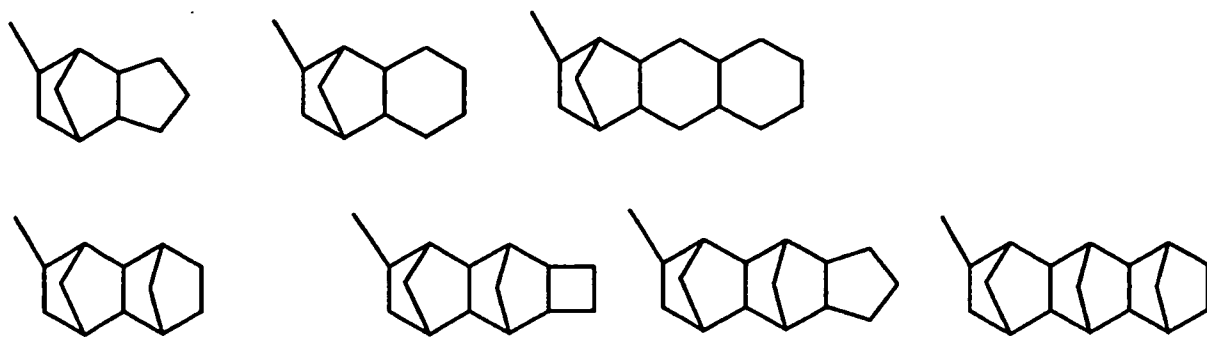
酸不穩定基的實例包含式(10)表示之基團：



其中 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 及 $\text{R}^{\text{a}3}$ 各獨立表示 C1-C8 脂族烴基或 C3-C20 脂環烴基，及 $\text{R}^{\text{a}1}$ 與 $\text{R}^{\text{a}2}$ 可彼此鍵結並與其所鍵結之碳原子一起形成 C3-C20 環，且 C1-C8 脂族烴基中、C3-C20 脂環烴基中及 C3-C20 環中之一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換。

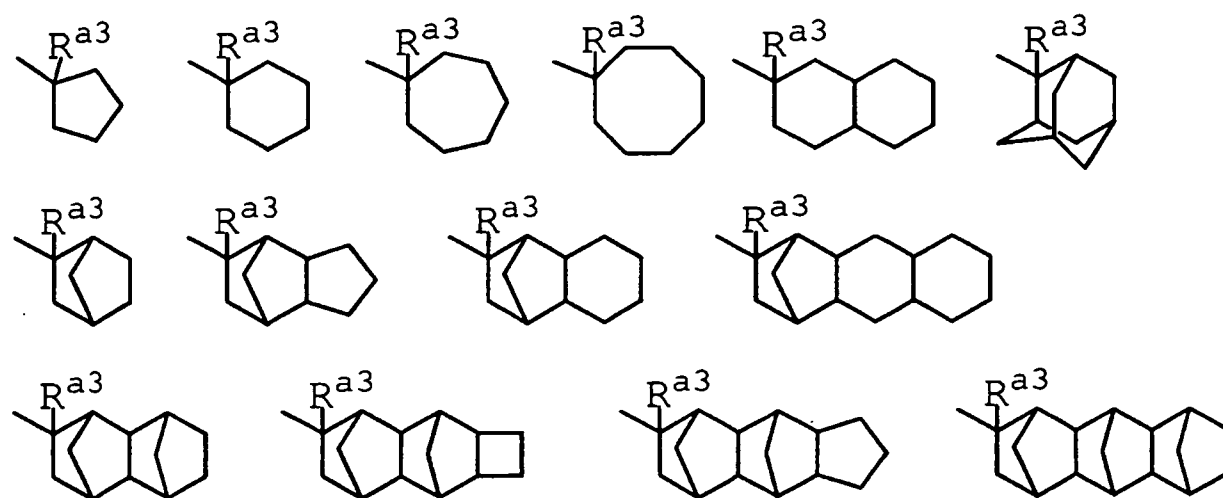
脂族烴基的實例包含 C1-C8 烷基。C1-C8 烷基之具體實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、庚基及辛基。脂環烴基可為單環或多環，且可為飽和或非芳香族不飽和。其實例包含單環脂環烴基，諸如 C3-C20 環烷基(如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基及環辛基)及多環脂環烴基，諸如十氫萘基(decahydronaphthyl)、金剛烷基、降莖基、甲基降莖基，

及下列者：



脂環烴基較佳為飽和環烴基，及較佳為具有 3 至 16 個碳原子。

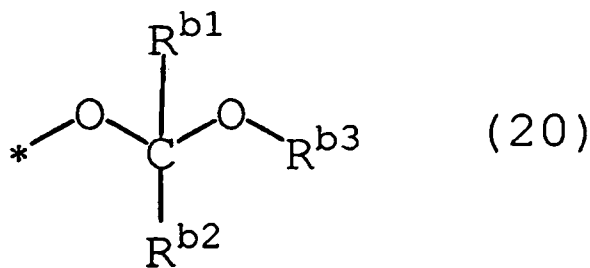
R^{a1} 與 R^{a2} 彼此鍵結以形成之環的實例包含下列基團且該環較佳為具有 3 至 12 個碳原子。



其中 R^{a3} 之定義與前文定義相同。

較佳者為式(10)代表之基團，其中 R^{a1} 、 R^{a2} 及 R^{a3} 各獨立表示 C1-C8 烷基，諸如三級丁基、式(10)代表之基團，其中 R^{a1} 與 R^{a2} 係彼此鍵結以形成金剛烷環而 R^{a3} 為 C1-C8 烷基，諸如 2-烷基-2-金剛烷基、及式(10)代表之基團，其中 R^{a1} 與 R^{a2} 為 C1-C8 烷基而 R^{a3} 為金剛烷基，諸如 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷氧羰基。

酸不穩定基的實例包含式(20)表示之基團：



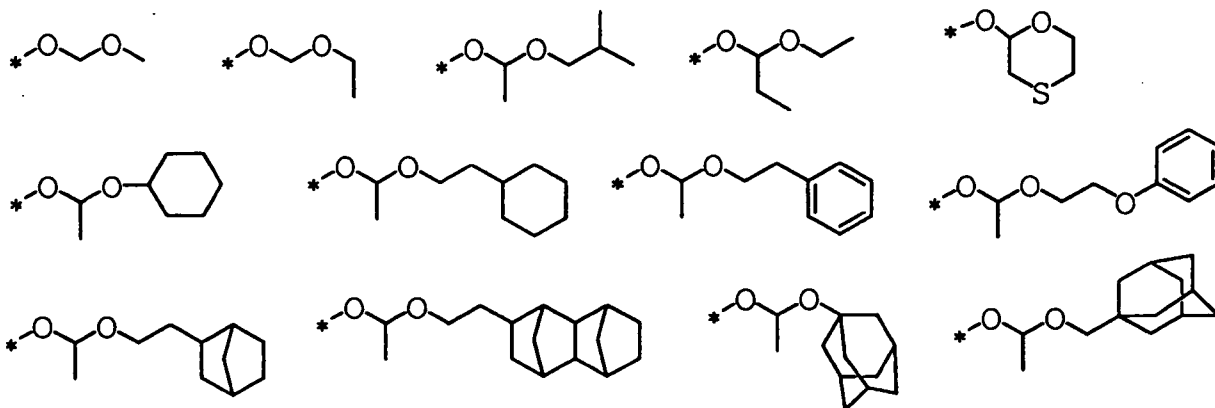
其中 R^{b1} 及 R^{b2} 各獨立表示氫原子或 C1-C12 烴基，及 R^{b3} 表示 C1-C20 烴基，且 R^{b2} 及 R^{b3} 可彼此鍵結並與其所鍵結之碳原子及氧原子一起形成 C3-C20 環，且烴基及環中的一個或多個 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 置換。

式(20)表示之基團具有縮醛(acetal)構造。

烴基的實例包含脂族烴基、脂環烴基及芳香族烴基。

較佳係 R^{b1} 及 R^{b2} 中至少一個為氫原子。

式(20)表示之基團的實例包含下列者。



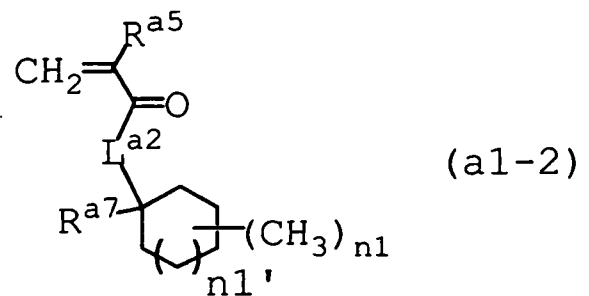
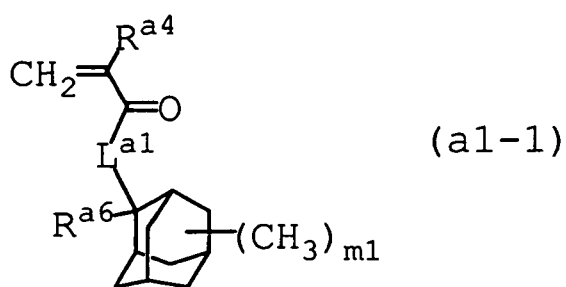
具有酸不穩定基的化合物較佳為於其側鏈具有酸不穩定基及具有碳-碳雙鍵之單體，且更佳為於其側鏈具有酸不穩定基之丙烯酸鹽單體或於其側鏈具有酸不穩定基之甲基丙烯酸鹽單體。

較佳為於其側鏈具有式(10)或式(20)代表之基團及具有碳-碳雙鍵之單體，且更佳為於其側鏈具有式(10)代表之

基團之丙烯酸鹽單體或於其側鏈具有式(10)代表之基團之甲基丙烯酸鹽單體。

特別佳為於其側鏈具有式(10)代表之基團，其中 R^{a1} 與 R^{a2} 係彼此鍵結並與其所鍵結之碳原子一起形成 C5-C20 脂環之丙烯酸鹽單體，或者於其側鏈具有式(10)代表之基團，其中 R^{a1} 與 R^{a2} 係彼此鍵結並與其所鍵結之碳原子一起形成 C5-C20 脂環之甲基丙烯酸鹽單體。

具有酸不穩定基之化合物的較佳實例包含式(a1-1)及(a1-2)表示之單體：



其中 R^{a4} 及 R^{a5} 各獨立表示氫原子或甲基， R^{a6} 及 R^{a7} 各獨立表示 C1-C8 脂族烴基或 C3-C10 脂環烴基， L^{a1} 及 L^{a2} 各獨立表示 *-O- 或 *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-，其中 * 表示連結於 -CO- 之位置， $k1$ 表示 1 至 7 的整數， $m1$ 表示 0 至 14 的整數， $n1$ 表示 0 至 10 的整數，及 $n1'$ 表示 0 至 3 的整數。

脂族烴基較佳為具有 1 至 6 個碳原子，脂環烴基較佳為具有 3 至 8 個碳原子且更佳為 3 至 6 個碳原子。脂環烴基較佳為飽和脂族環烴基。

脂族烴基的實例包含 C1-C8 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、三級丁基、2,2-二甲基乙基、1-甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、1-甲基丁基、2-

甲基丁基、3-甲基丁基、1-丙基丁基、戊基、1-甲基戊基、己基、1,4-二甲基己基、庚基、1-甲基庚基及辛基。飽和環烴基的實例包含環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、甲基環庚基、降莖基及甲基降莖基。

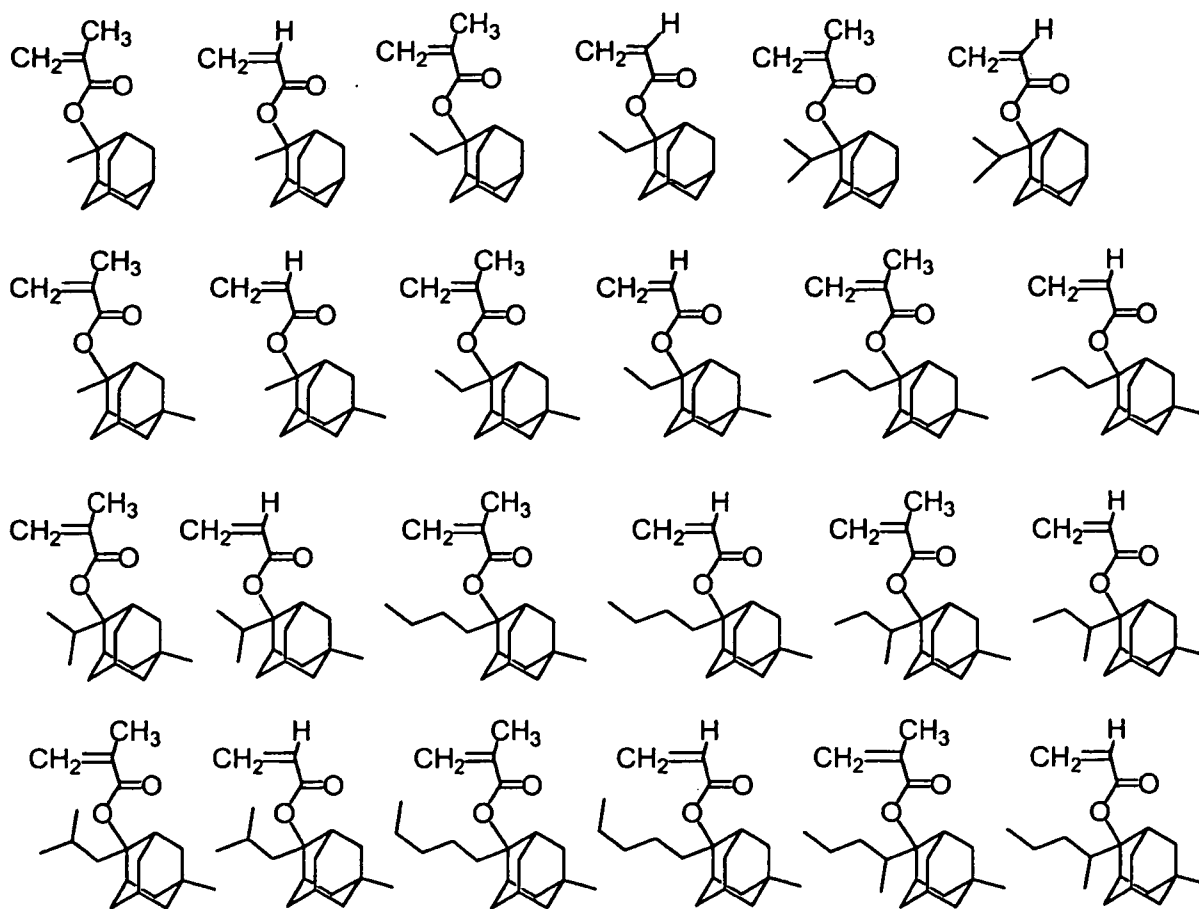
L^{a1} 較佳為 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ ，其中 $*$ 表示連結於 $-CO-$ 之位置，且 $f1$ 表示 1 至 4 的整數，而更佳為 $*-O-$ 或 $*-O-CH_2-CO-O-$ ，及特別佳為 $*-O-$ 。 L^{a2} 較佳為 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ ，其中 $*$ 表示連結於 $-CO-$ 之位置，而 $f1$ 之定義與前文定義相同，及更佳為 $*-O-$ 或 $*-O-CH_2-CO-O-$ ，而特別佳為 $*-O-$ 。

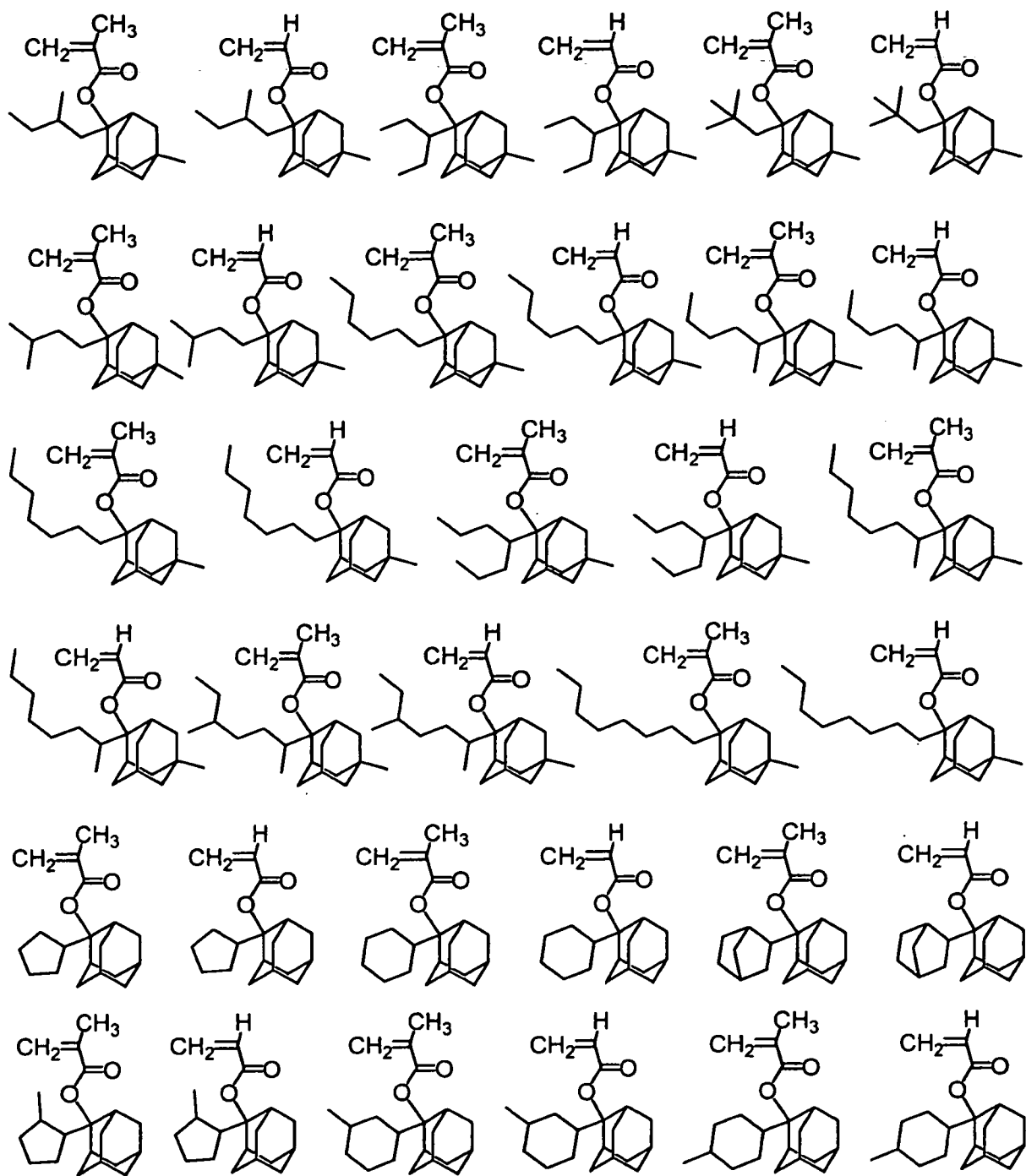
式(a1-1)中， $m1$ 較佳為 0 至 3 的整數，更佳為 0 或 1。式(a1-2)中， $n1$ 較佳為 0 至 3 的整數，更佳為 0 或 1，而 $n1'$ 較佳為 0 或 1。

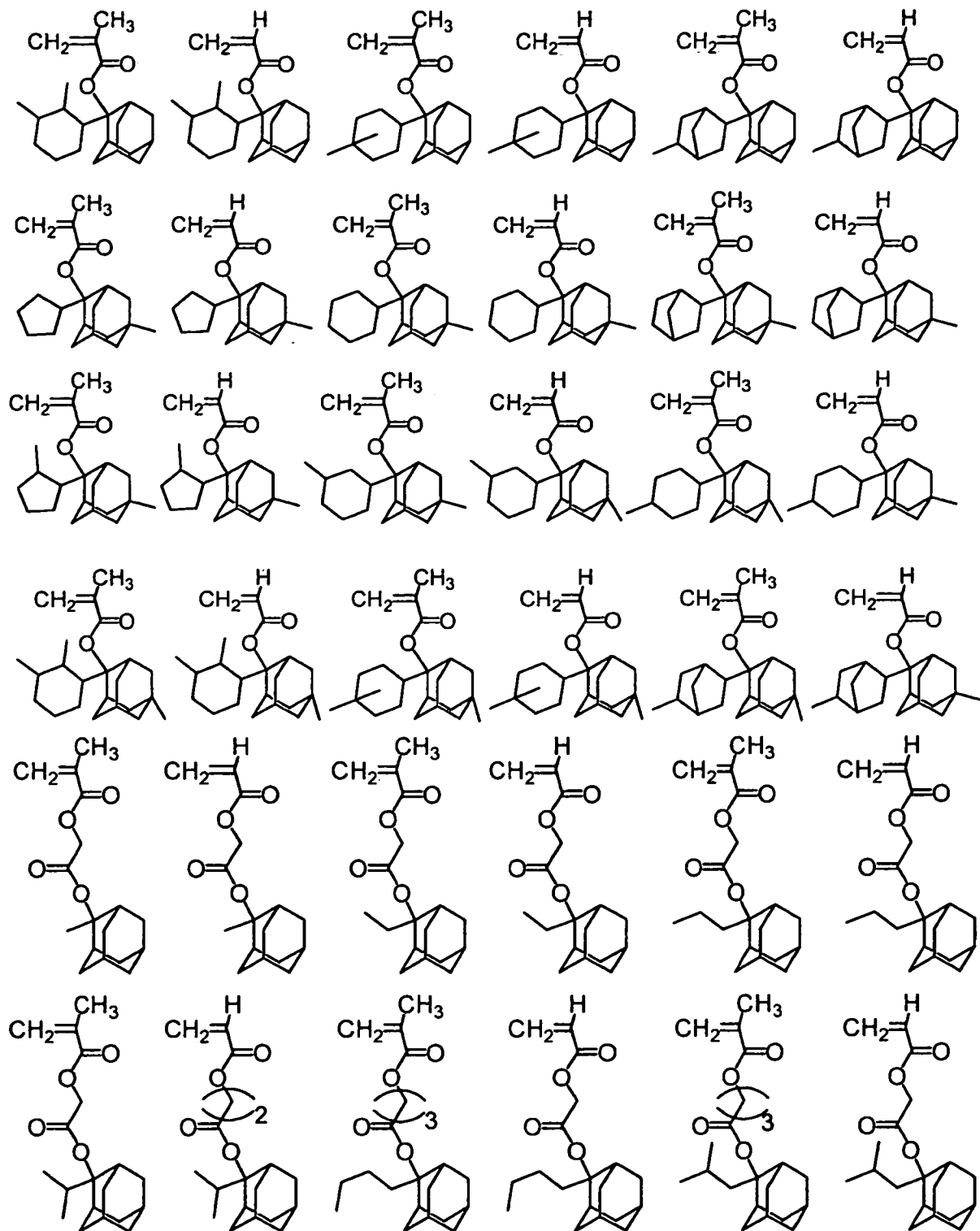
R^{a4} 及 R^{a5} 較佳為甲基。

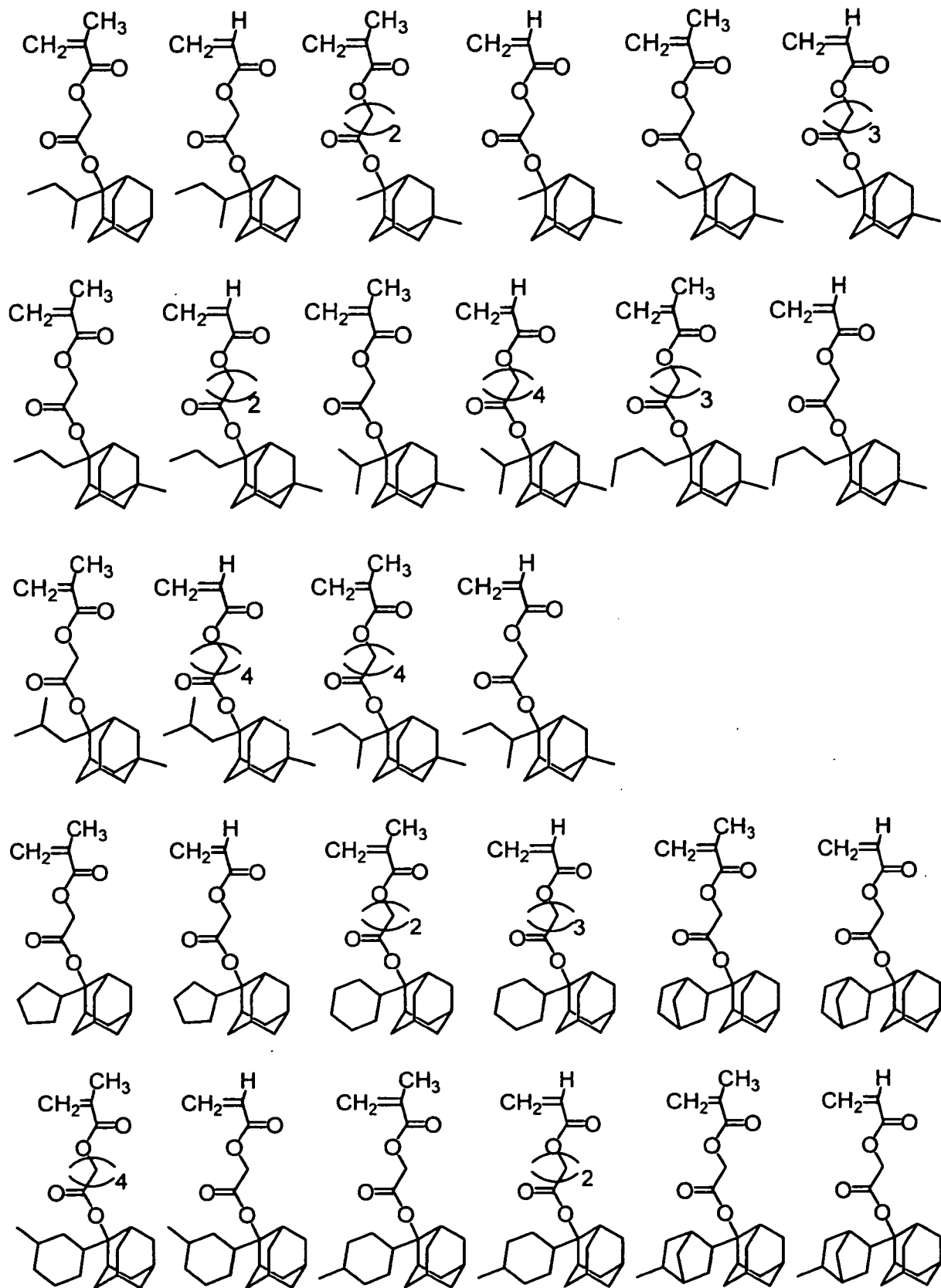
特別地當光阻組成物含有之樹脂係衍生自具有巨大結構諸如飽和環烴基之單體時，有助於獲得具有優異解析度之光阻組成物。

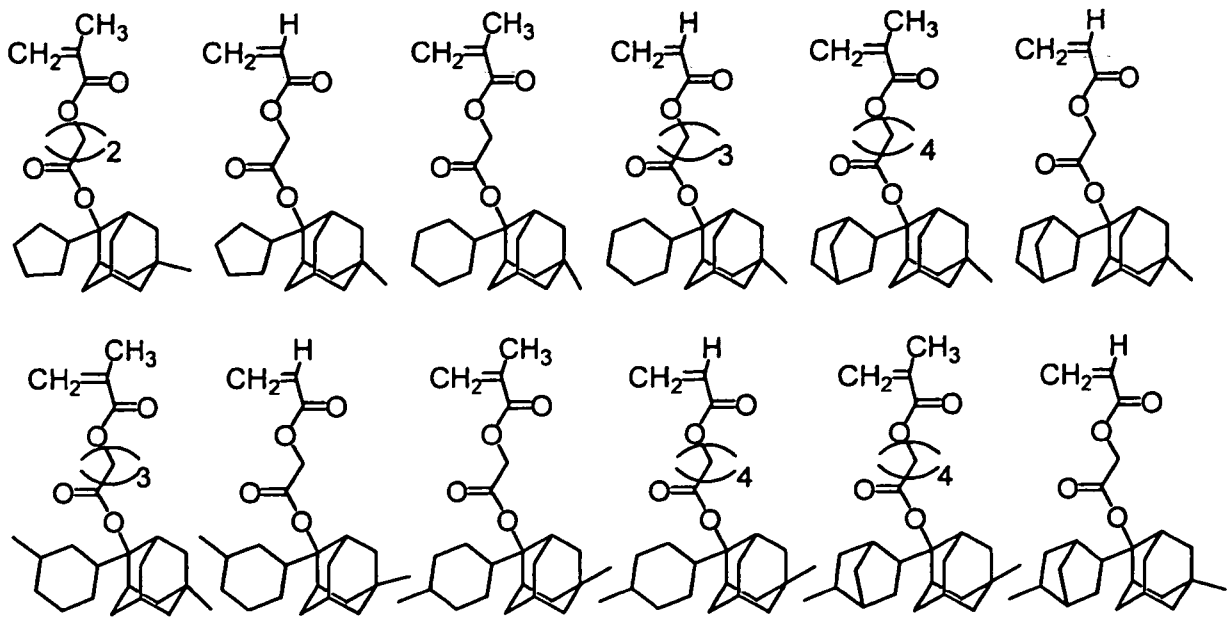
式(a1-1)表示之單體的實例包含下列者。





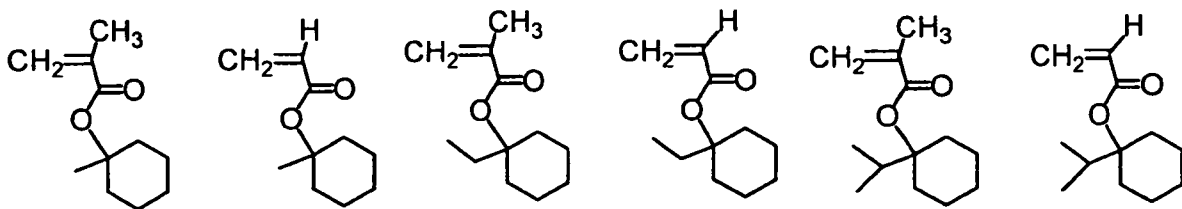


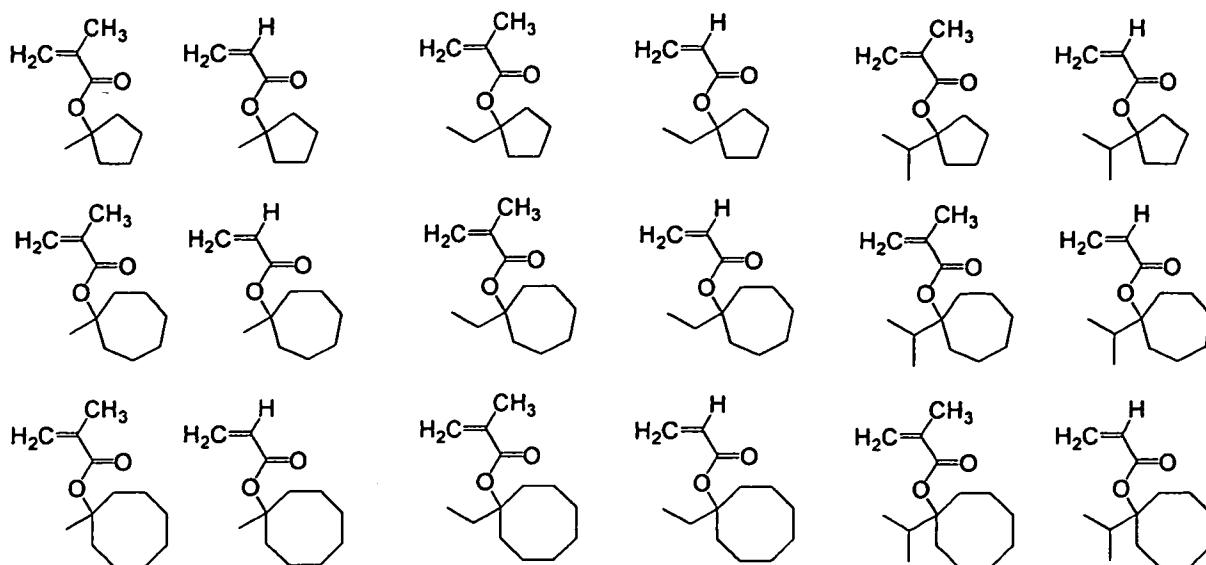




彼等當中，較佳為丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯及甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯，且更佳為甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯，以及甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯。

式(a1-2)表示之單體的實例包含下列者。

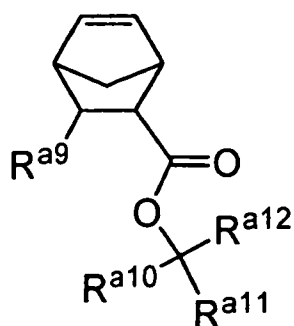




彼等當中，較佳為丙烯酸 1-乙基-1-環己酯及甲基丙烯酸 1-乙基-1-環己酯，且更佳為甲基丙烯酸 1-乙基-1-環己酯。

基於樹脂之全部結構單元之 100 莫耳%，衍生自具有酸不穩定基之化合物的結構單元在該樹脂中之含量通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳% 且更佳為 20 至 85 莫耳%。

其他具有酸不穩定基之化合物的實例包含式(a1-3)表示之單體：



(a1-3)

其中 R^{a9} 表示氫原子、可具有一個或多個羥基之 C1-C3 脂族烴基、羧基、氰基或 $-COOR^{a13}$ 基團，其中 R^{a13} 表示 C1-C8

脂族烴基或 C3-C8 飽和環烴基，且 C1-C8 脂族烴基及 C3-C8 飽和環烴基可具有一個或多個羥基，且 C1-C8 脂族烴基及 C3-C8 飽和環烴基中一個或多個 -CH₂- 可被 -O- 或 -CO- 置換，R^{a10}、R^{a11} 及 R^{a12} 各獨立表示 C1-C12 脂族烴基或 C3-C12 飽和環烴基，且 R^{a10} 與 R^{a11} 可彼此鍵結並與 R^{a10} 及 R^{a11} 所鍵結之碳原子一起形成 C3-C20 環，且 C1-C12 脂族烴基及 C3-C12 飽和環烴基可具有一個或多個羥基，且 C1-C12 脂族烴基及 C3-C12 飽和環烴基中一個或多個 -CH₂- 可被 -O- 或 -CO- 置換。

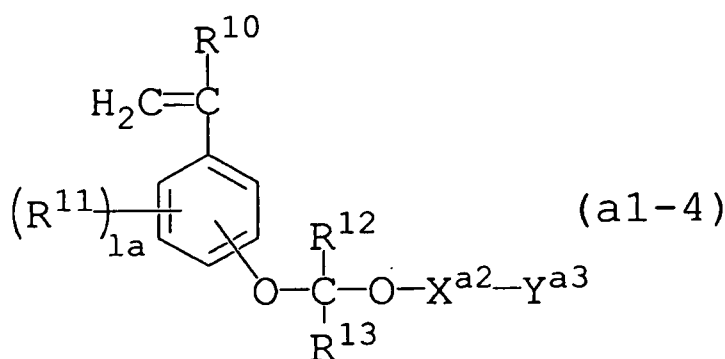
可具有一個或多個羥基之 C1-C3 脂族烴基的實例包含甲基、乙基、丙基、羥甲基及 2-羥乙基。R^{a13} 的實例包含甲基、乙基、丙基、2-側氧基-氧雜環戊-3-基及 2-側氧基-氧雜環戊-4-基。R^{a10}、R^{a11} 及 R^{a12} 的實例包含甲基、乙基、環己基、甲基環己基、羥基環己基、側氧基環己基及金剛烷基，且 R^{a10} 與 R^{a11} 彼此鍵結並與 R^{a10} 及 R^{a11} 所鍵結之碳原子一起形成之 C3-C20 環的實例包含環己烷環及金剛烷環。

式(a1-3)表示之單體的實例包含 5-降莖烯-2-羧酸三級丁酯、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-側氧基環己基)乙酯以及 5-降莖烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯。

當樹脂具有衍生自式(a1-3)表示之單體的結構單元時，有助於獲得具有優異解析度及較高乾式蝕刻(dry-etching)耐受性之光阻組成物。

當樹脂含有衍生自式(a1-3)表示之單體的結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，該衍生自式(a1-3)表示之單體之結構單元之含量通常為 10 至 95 莫耳% 且較佳為 15 至 90 莫耳% 及更佳為 20 至 85 莫耳%。

其他具有酸不穩定基之化合物的實例包含式(a1-4)表示之單體：



其中 R^{10} 表示氫原子、鹵素原子、C1-C6 烷基或 C1-C6 鹵化烷基， R^{11} 在每次出現係獨立為鹵素原子、羥基、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C2-C4 醯基、C2-C4 醯氧基、丙烯醯基(acryloyl)或甲基丙烯醯基， $1a$ 表示 0 至 4 的整數， R^{12} 及 R^{13} 各獨立表示氫原子或 C1-C12 烴基， X^{a2} 表示單鍵或 C1-C17 二價飽和烴基，其中一個或多個 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-N(R^c)-$ 置換，其中 R^c 表示氫原子或 C1-C6 烷基，及 Y^{a3} 表示 C1-C12 脂族烴基、C3-C18 飽和環烴基或 C6-C18 芳香族烴基，且該等 C1-C17 二價飽和烴基、C1-C12 脂族烴基、C3-C18 飽和環烴基及 C6-C18 芳香族烴基可具

有一個或多個選自由鹵素原子、羥基、C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、C2-C4 醯基及 C2-C4 醯氧基所構成之群組的取代基。

鹵素原子的實例包含氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

C1-C6 烷基的實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基及己基，而較佳為 C1-C4 烷基且更佳為 C1-C2 烷基及特別佳為甲基。

C1-C6 鹵化烷基的實例包含三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟異丙基、九氟丁基、九氟二級丁基、九氟三級丁基、全氟戊基、全氟己基、全氯甲基、全溴甲基及全碘甲基。

C1-C6 烷氧基的實例包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、戊氧基及己氧基，而較佳為 C1-C4 烷氧基且更佳為 C1-C2 烷氧基及特別佳為甲氧基。

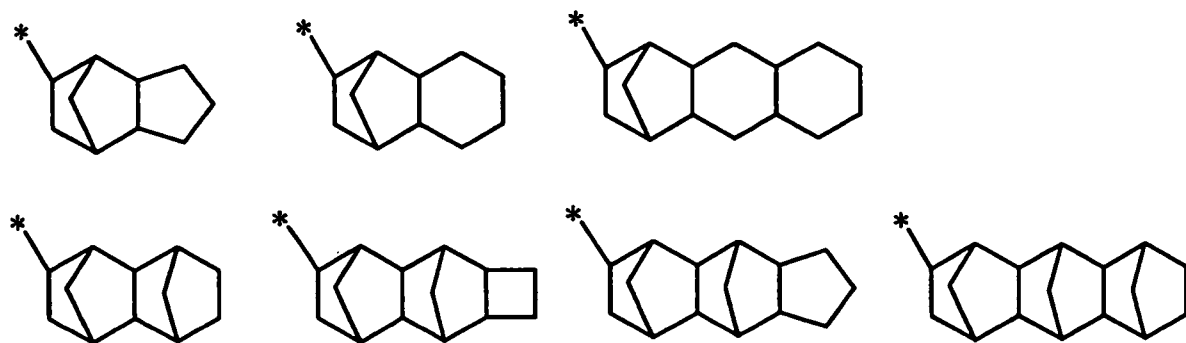
C2-C4 醯基的實例包含乙醯基、丙醯基及丁醯基，及 C2-C4 醯氧基之實例包含乙醯氧基、丙醯氧基及丁醯氧基。

C1-C12 烴基的實例包含 C1-C12 脂族烴基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一基及十二基，C3-C12 脂環烴基，諸如環己基、金剛烷基、2-烷基-2-金剛烷基、1-(1-金剛烷基)-1-烷基及異莖基(isobornyl)，C6-C12 芳香族烴基及藉由組合一個或多

個上述基團所形成之基團。彼等當中，較佳為異丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基、環己基、金剛烷基、2-烷基-2-金剛烷基、1-(1-金剛烷基)-1-烷基及異莖基。

C1-C17 二價飽和烴基的實例包含 C1-C17 烷二基，諸如亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、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-1,16-二基及十七烷-1,17-二基。

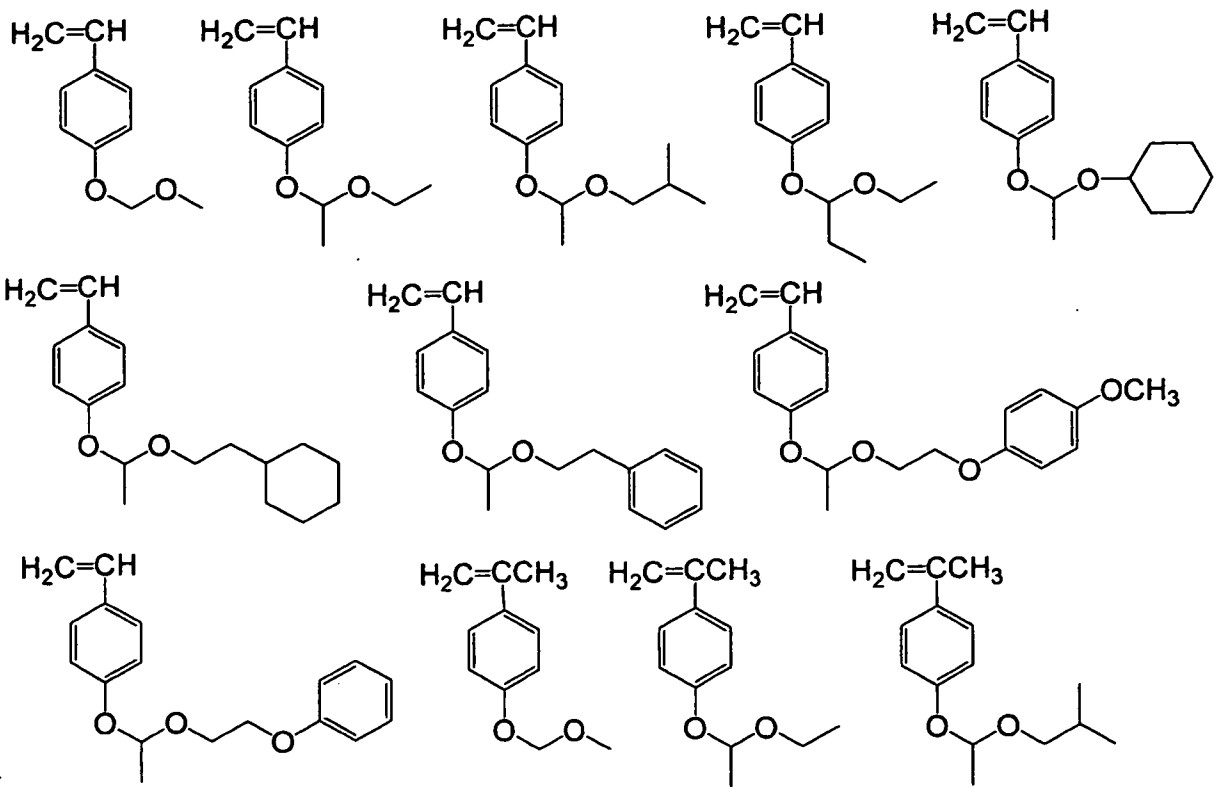
C1-C12 脂族烴基的實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一基及十二基。C3-C18 飽和環烴基的實例包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、降莖基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、異莖基及下列基團：

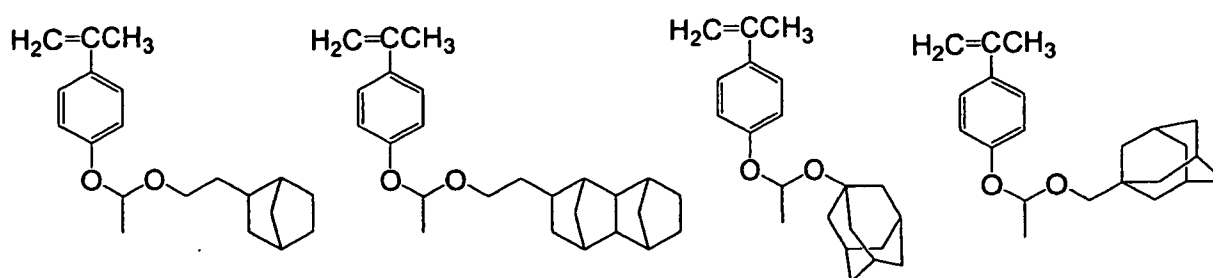
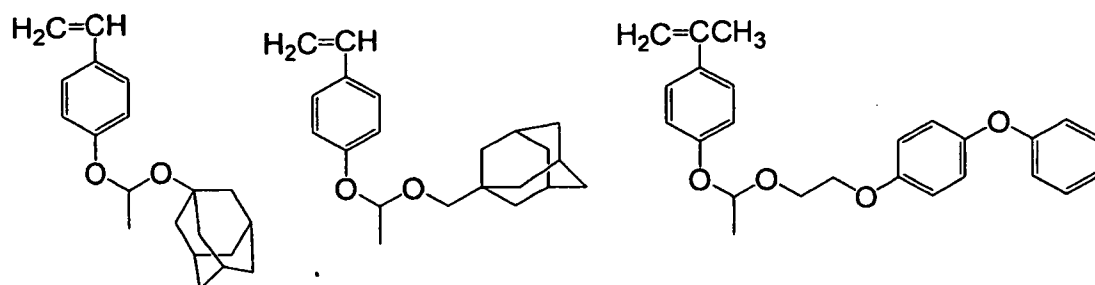
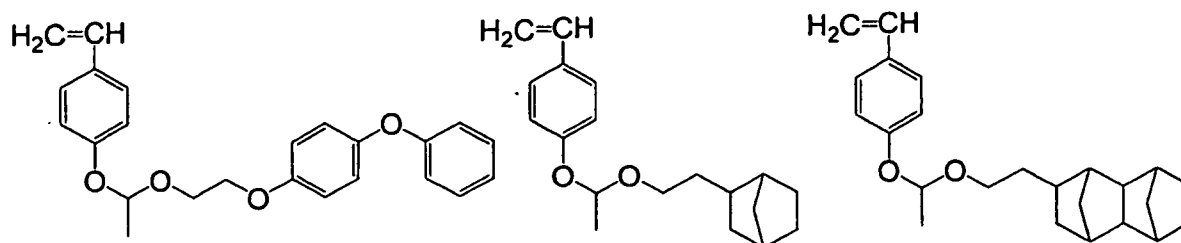
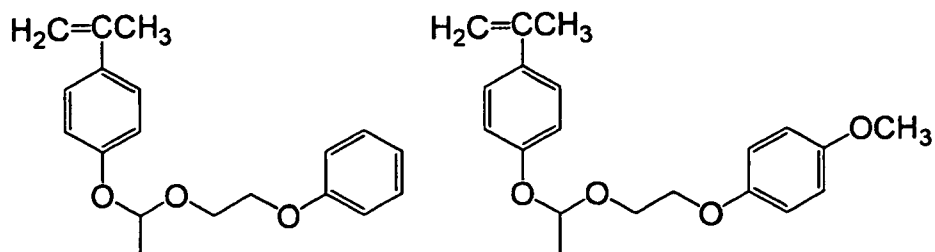
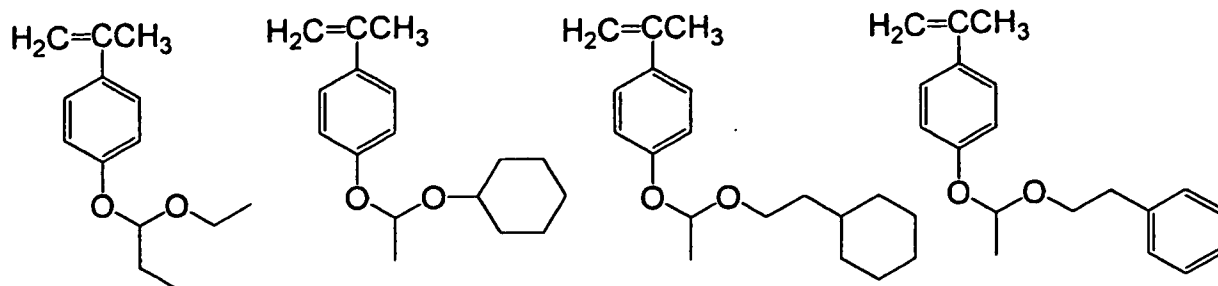


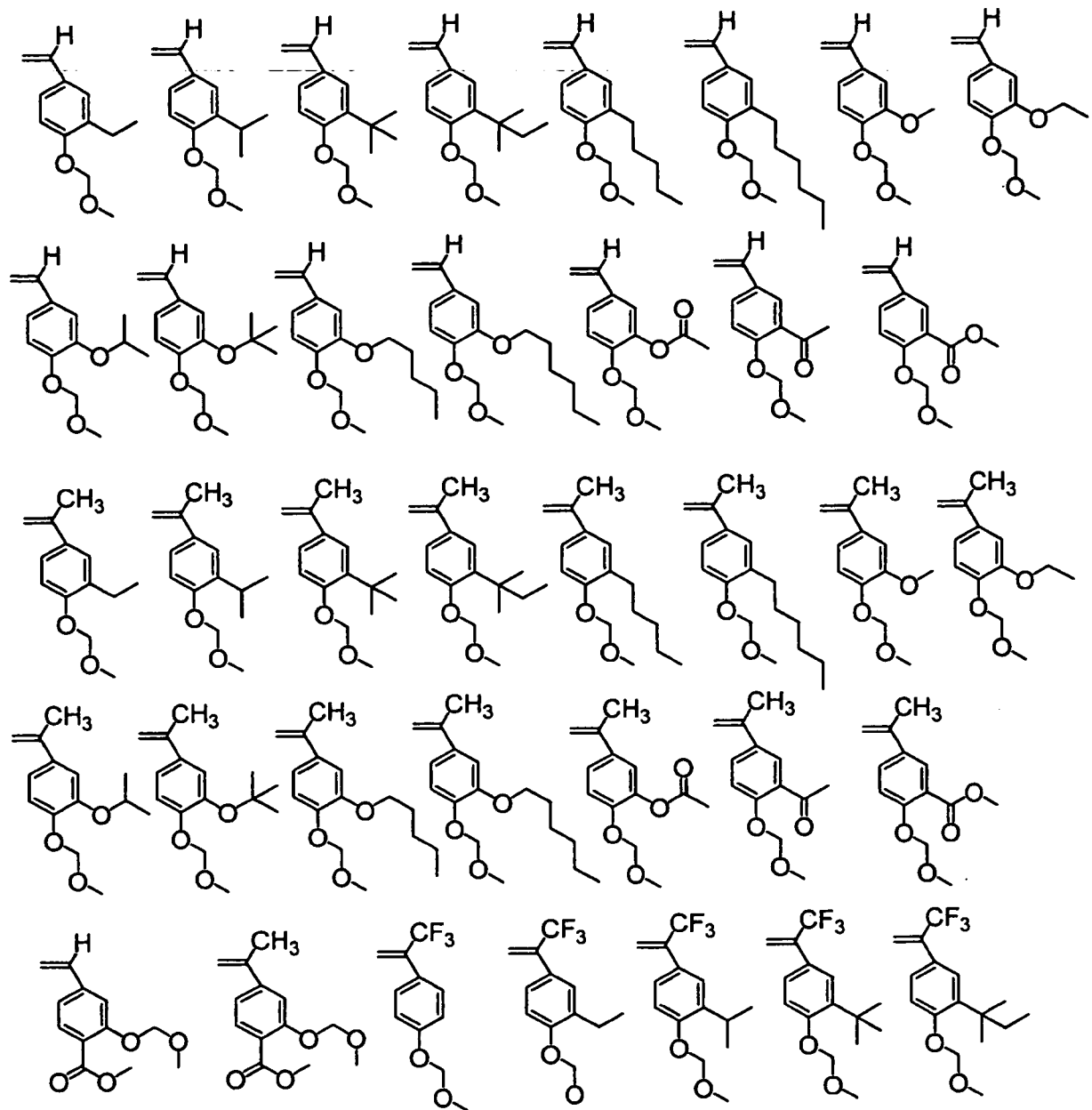
C6-C18 芳香族烴基的實例包含苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對三級丁基苯基及對金剛烷基苯基。

X^{a2} 與 Y^{a3} 之較佳取代基為羥基。

式(a1-4)表示之單體的實例包含下列者。

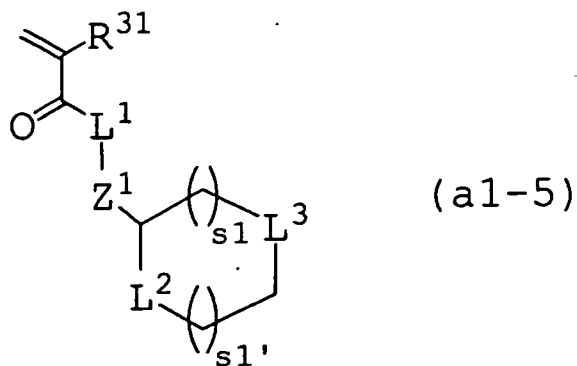






當樹脂含有衍生自式(a1-4)表示之單體的結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，該衍生自式(a1-4)表示之單體的結構單元之含量通常為 10 至 95 莫耳% 且較佳為 15 至 90 莫耳% 及更佳為 20 至 85 莫耳%。

其他具有酸不穩定基之化合物的實例包含式(a1-5)表示之單體：



其中 R^{31} 表示氫原子、鹵素原子、可經鹵素原子取代之 C1-C4 烷基， L^1 表示 -O-、-S- 或 *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-， k_1 表示 1 至 7 的整數，* 表示連結於 -CO- 之位置， L^2 及 L^3 各獨立表示 -O- 或 -S-， z^1 表示單鍵或其中一個或多個 -CH₂- 可被 -O- 或 -CO- 置換之 C1-C6 伸烷基， s_1 及 s_1' 各獨立表示 0 至 4 的整數。

R^{31} 較佳為氫原子或甲基。

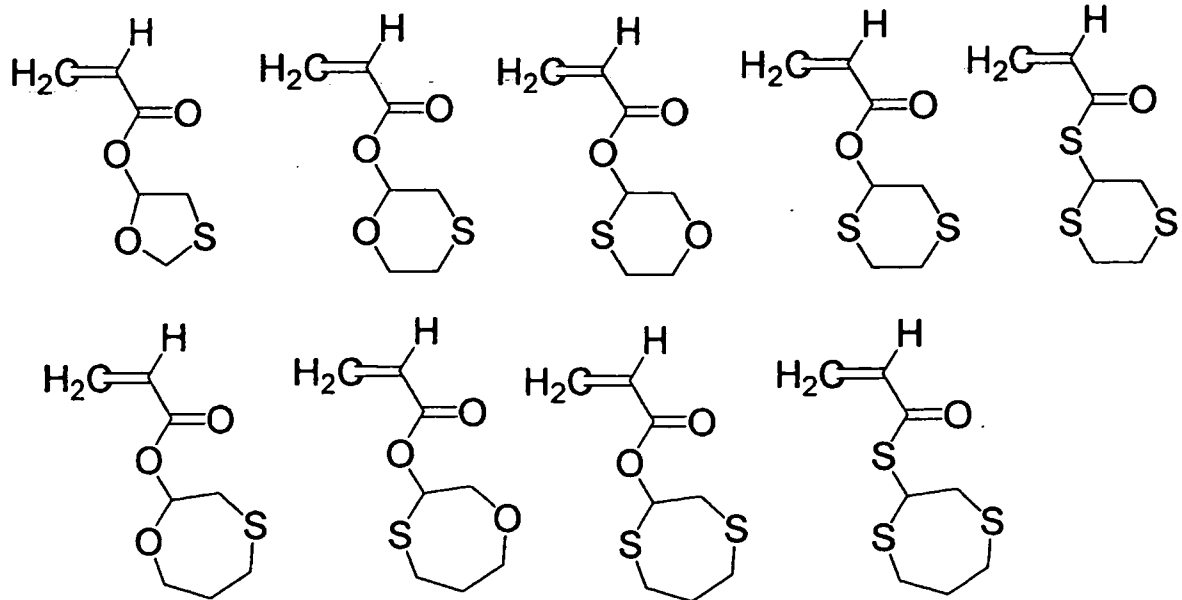
L^1 較佳為 -O-。

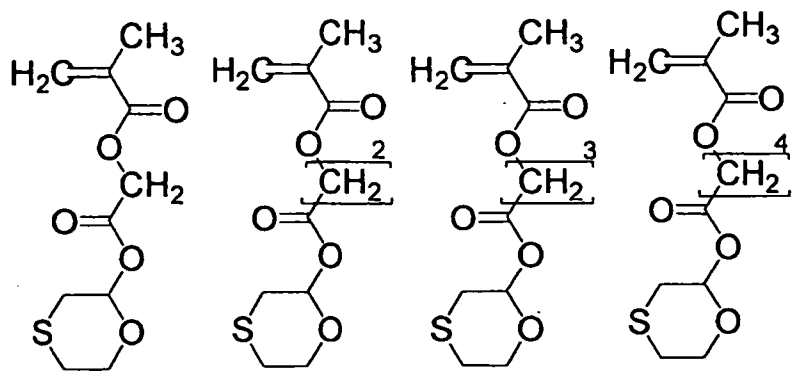
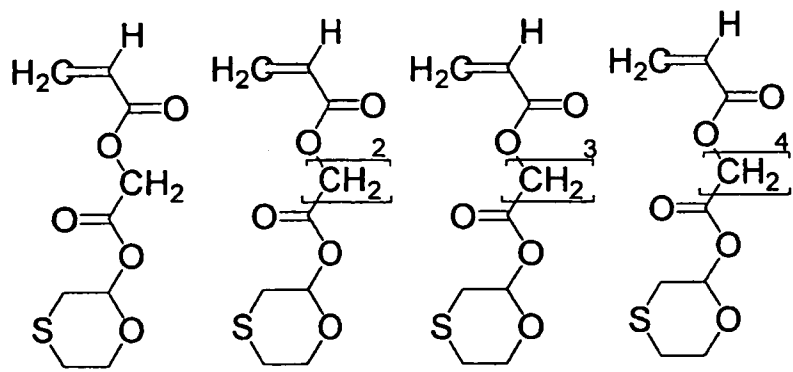
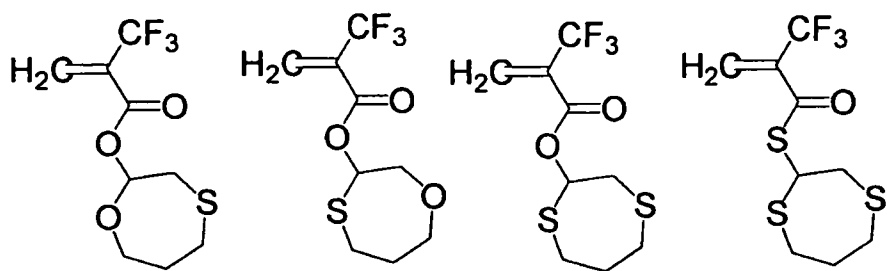
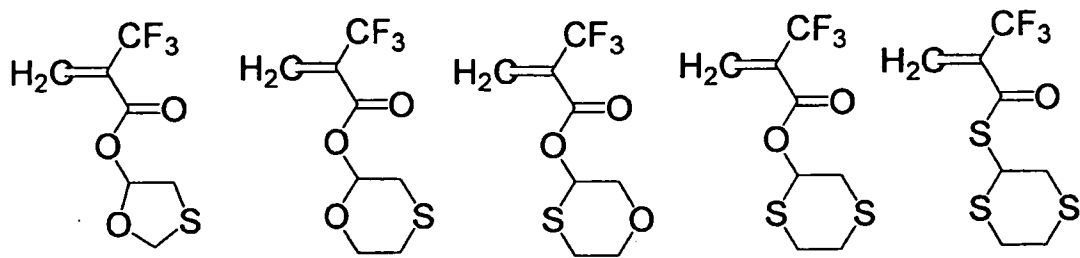
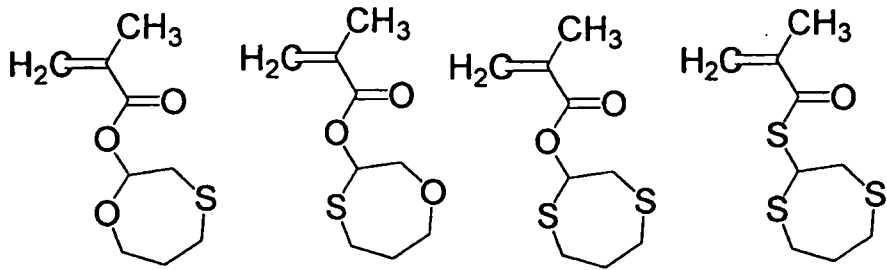
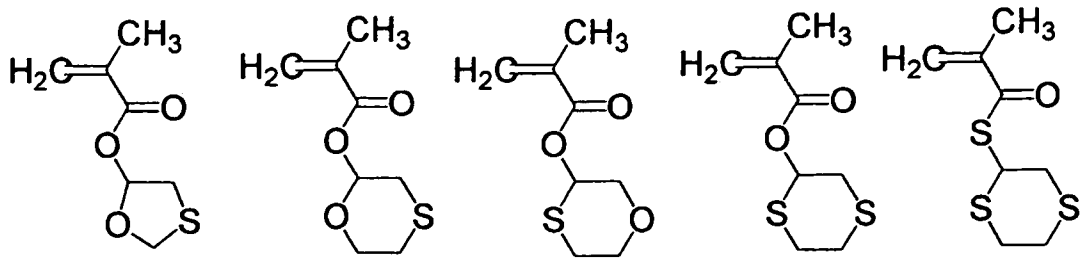
較佳為 L^2 及 L^3 之其中一個為 -O- 而另一個為 -S-。

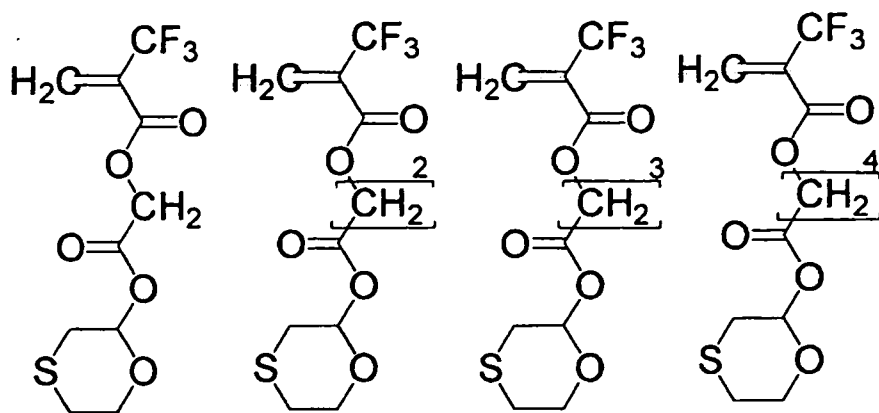
式(a1-5)中， s_1 較佳為 1 及 s_1' 較佳為 0、1 或 2。

z^1 較佳為單鍵或 -CH₂-CO-O-。

式(a1-5)表示之單體的實例包含下列者。







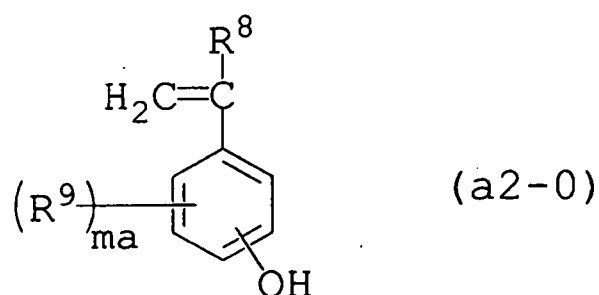
當樹脂含有衍生自式(a1-5)表示之單體的結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，該衍生自式(a1-5)表示之單體的結構單元之含量通常為 10 至 95 莫耳% 且較佳為 15 至 90 莫耳% 及更佳為 20 至 85 莫耳%。

該樹脂可具有兩種或多種衍生自具有酸不穩定基之化合物的結構單元。

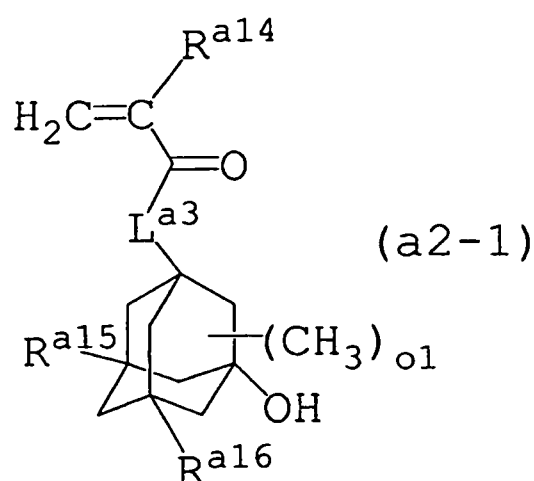
該樹脂較佳係含有衍生自具有酸不穩定基之化合物的結構單元以及衍生自不具有酸不穩定基之化合物的結構單元。該樹脂可具有兩種或多種衍生自不具有酸不穩定基之化合物的結構單元。當樹脂含有衍生自具有酸不穩定基之化合物的結構單元以及衍生自不具有酸不穩定基之化合物的結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，衍生自具有酸不穩定基之化合物的結構單元之含量通常為 10 至 80 莫耳% 且較佳為 20 至 60 莫耳%。以光阻組成物之乾式蝕刻耐受性的觀點來說，衍生自具有金剛烷基之單體，特別是式(a1-1)表示之單體的結構單元之含量在衍生自不具有酸不穩定基之化合物的結構單元中，較佳為 15 莫耳% 或更多。

不具有酸不穩定基之化合物較佳為含有一個或多個羥基或內酯環。當樹脂含有衍生自不具有酸不穩定基之化合物且具有一個或多個羥基或內酯環之結構單元時，有助於獲得具有好的解析度及光阻於基材之附著力之光阻組成物。

不具有酸不穩定基而具有一個或多個羥基之化合物的實例包含式(a2-0)表示之單體：



其中 R^8 表示氫原子、鹵素原子、C1-C6 烷基或 C1-C6 鹵化烷基， R^9 在每次出現係獨立為鹵素原子、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 的整數，以及式(a2-1)表示之單體：



其中 R^{a14} 表示氫原子或甲基， R^{a15} 及 R^{a16} 各獨立表示氫原子、

甲基或羥基， L^{a3} 表示 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ ，其中 $*$ 表示連結於 $-CO-$ 的位置， $k2$ 表示 1 至 7 的整數， $o1$ 表示 0 至 10 的整數。

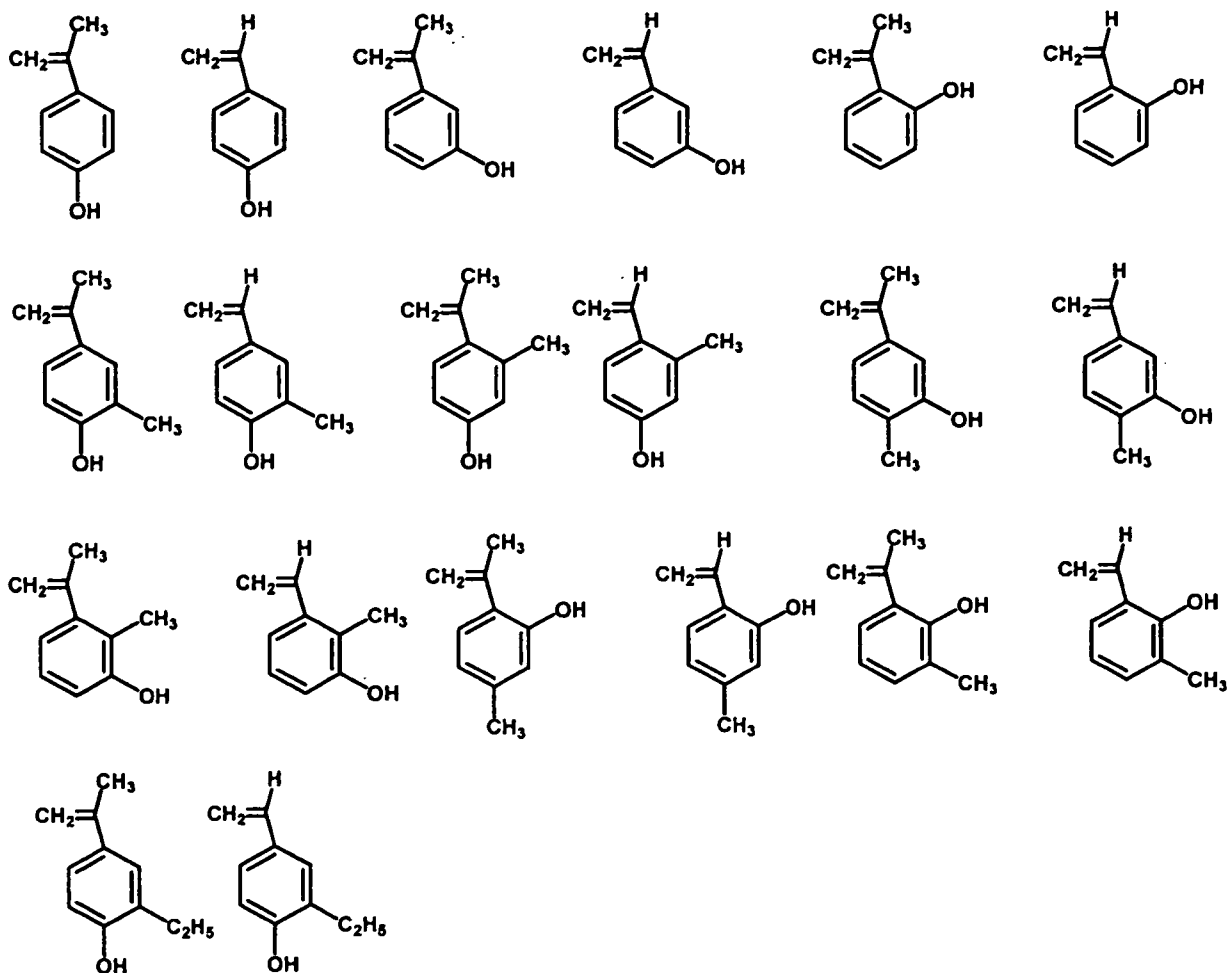
當使用 KrF 準分子(excimer)雷射(波長：248 nm)微影系統，或高能量雷射諸如電子束及超紫外線作為曝光系統時，較佳為該含有衍生自式(a2-0)代表之單體的結構單元之樹脂，且當使用 ArF 準分子雷射(波長：193 nm)做為曝光系統時，較佳為該含有衍生自式(a2-1)表示之單體的結構單元之樹脂。

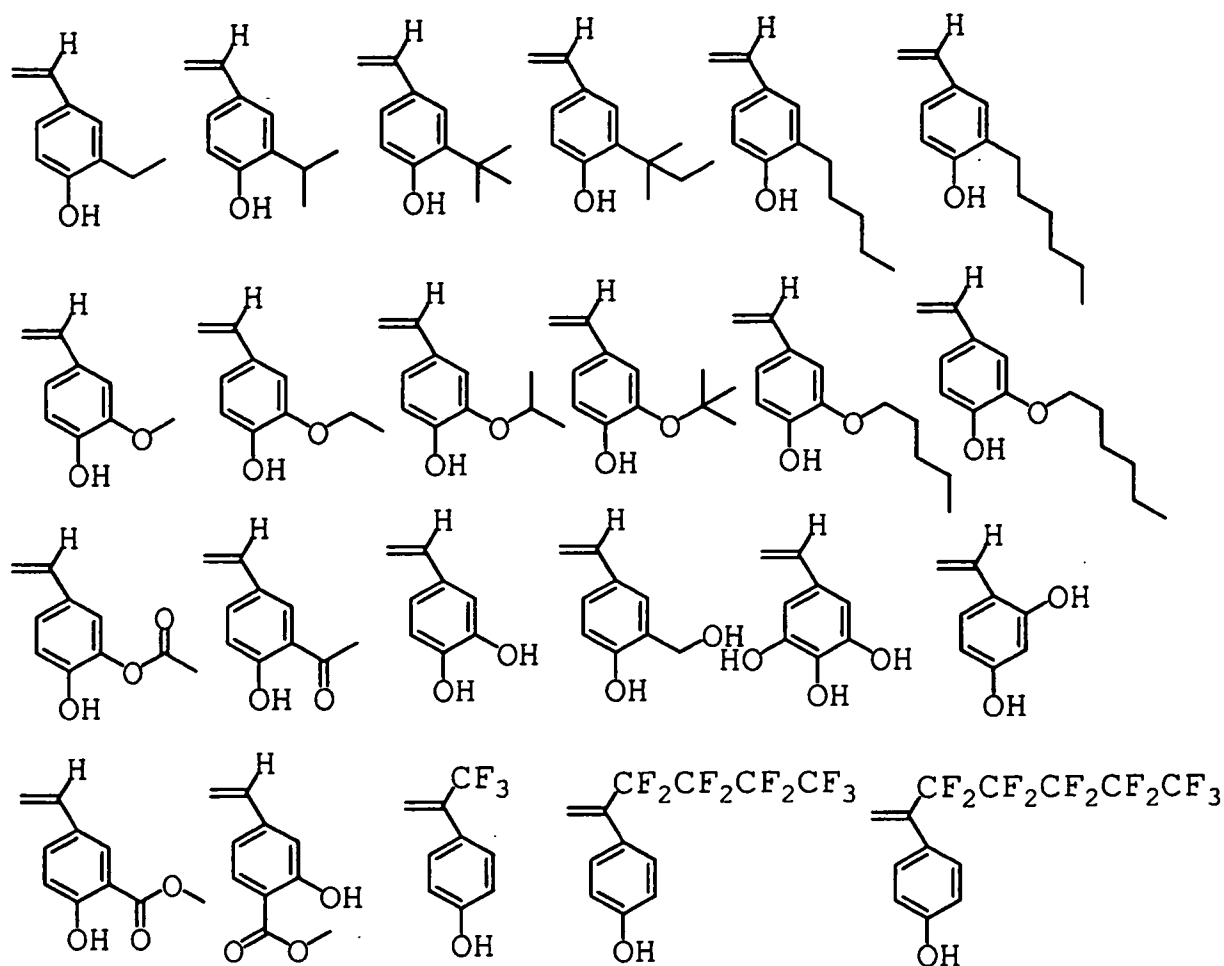
在式(a2-0)中，鹵素原子的實例包含氟原子，C1-C6 烷基的實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基及己基，且較佳為 C1-C4 烷基及更佳為 C1-C2 烷基及特別佳為甲基。C1-C6 鹵化烷基的實例包含三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟異丙基、九氟丁基、九氟二級丁基、九氟三級丁基、全氟戊基及全氟己基。C1-C6 烷氧基的實例包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、戊氧基及己氧基，且較佳為 C1-C4 烷氧基及更佳為 C1-C2 烷氧基及特別佳為甲氧基。C2-C4 醯基的實例包含乙醯基、丙醯基及丁醯基，及 C2-C4 醯氧基之實例包含乙醯氧基、丙醯氧基及丁醯氧基。式(a2-0)中， ma 較佳為 0、1 或 2，且更佳為 0 或 1，及特別佳為 0。

可製造該含有衍生自式(a2-0)表示之單體的結構單元之樹脂，例如，聚合藉由以諸如乙醯基之保護基保護式

(a2-0)表示之單體的羥基以獲得之單體，接著將所得聚合物以酸或鹼進行去保護。

式(a2-0)表示之單體的實例包含下列者。



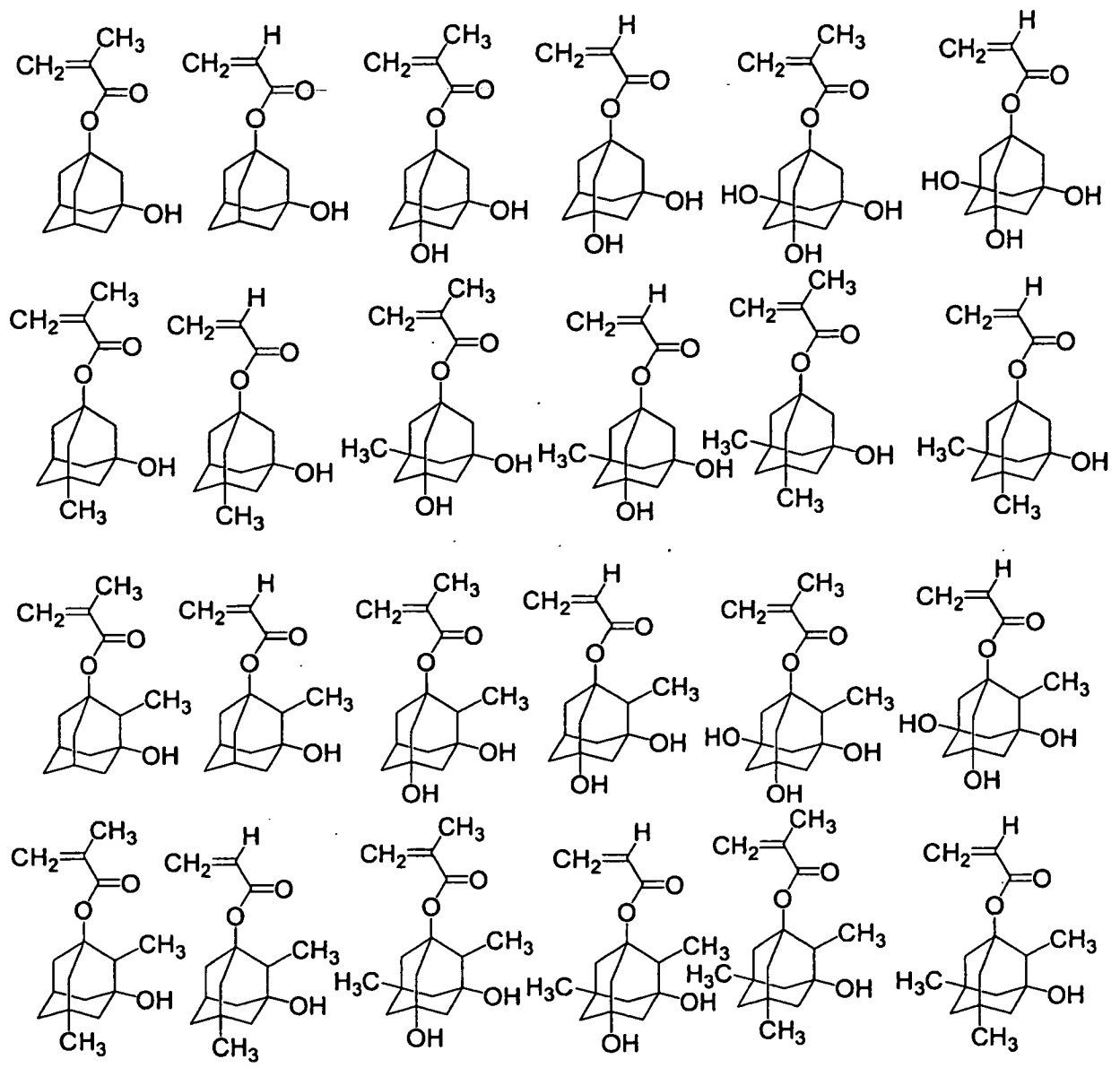


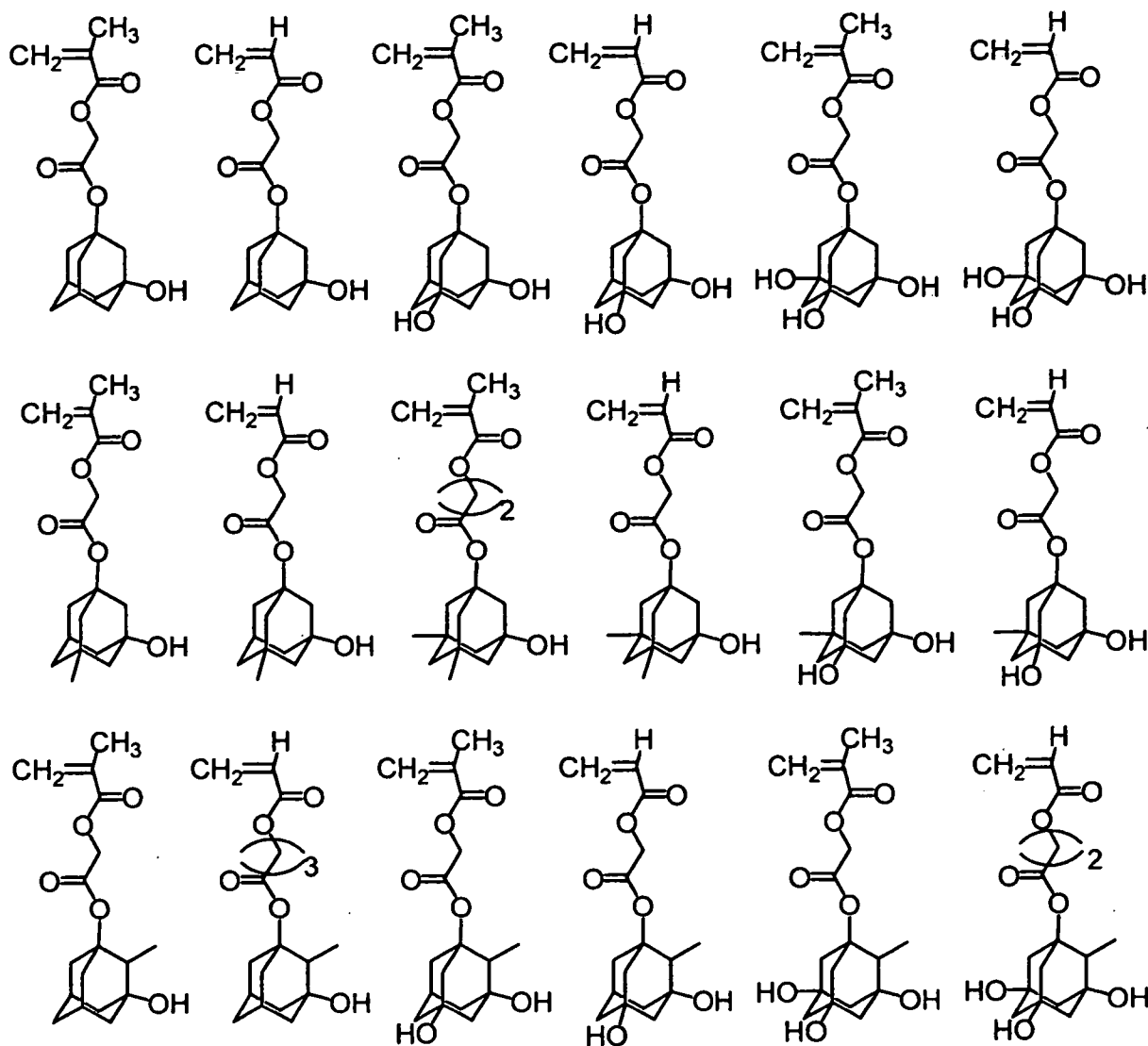
彼等當中，較佳為 4-羥基苯乙烯及 4-羥基- α -甲基苯乙烯。

當樹脂含有衍生自式(a2-0)表示之單體之結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，衍生自式(a2-0)表示之單體之結構單元的含量通常為 5 至 95 莫耳% 較佳為 10 至 80 莫耳% 及更佳為 15 至 80 莫耳%。

在式(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-(CH₂)_{f2}-CO-O-，其中 * 表示連結於 -CO- 的位置，而 f2 表示 1 至 4 的整數，且更佳為 *-O-，及 o1 較佳為 0、1、2 或 3，且更佳為 0 或 1。

式(a2-1)表示之單體的實例包含下列者。





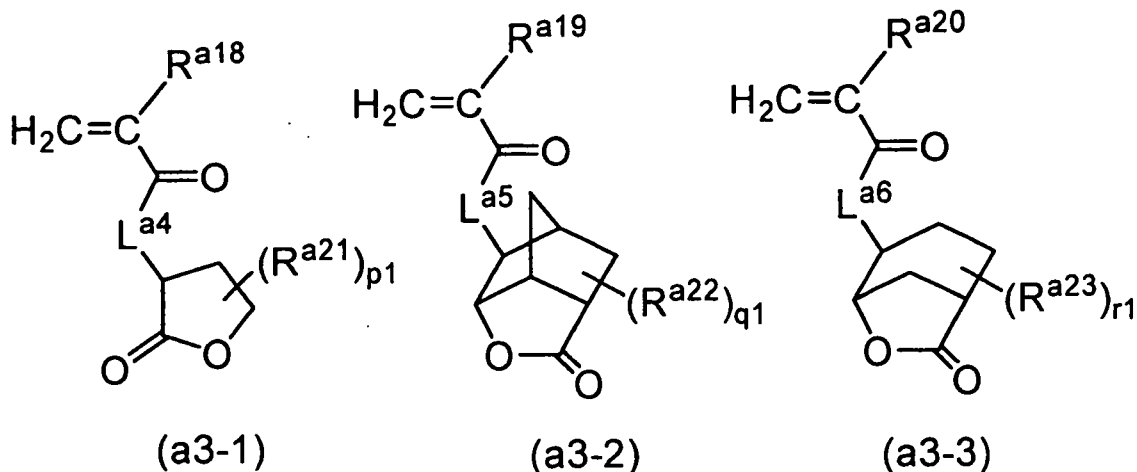
彼等當中，較佳為丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯、甲基丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯、丙烯酸 1-(3,5-二羥基-1-金剛烷氧羰基)甲酯及甲基丙烯酸 1-(3,5-二羥基-1-金剛烷氧羰基)甲酯，且更佳為甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯及甲基丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯。

當樹脂含有衍生自式(a2-1)表示之單體之結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，衍生自式(a2-1)表示之單體之結構單元的含量通常為 3 至 40 莫耳

%，且較佳為 5 至 35 莫耳%，及更佳為 5 至 30 莫耳%，及特別佳為 5 至 15 莫耳%。

不具有酸不穩定基而具有內酯環之化合物之內酯環的實例包含單環內酯環諸如 β -丙內酯環、 γ -丁內酯環及 γ -戊內酯環 (γ -valerolactone ring)，及由單環內酯環與其他環所形成的縮合環。彼等之中，較佳為 γ -丁內酯環及由 γ -丁內酯環與其他環所形成的縮合環。

不具有酸不穩定基而具有內酯環之單體的較佳實例包含式 (a3-1)、(a3-2) 及 (a3-3) 表示之單體：

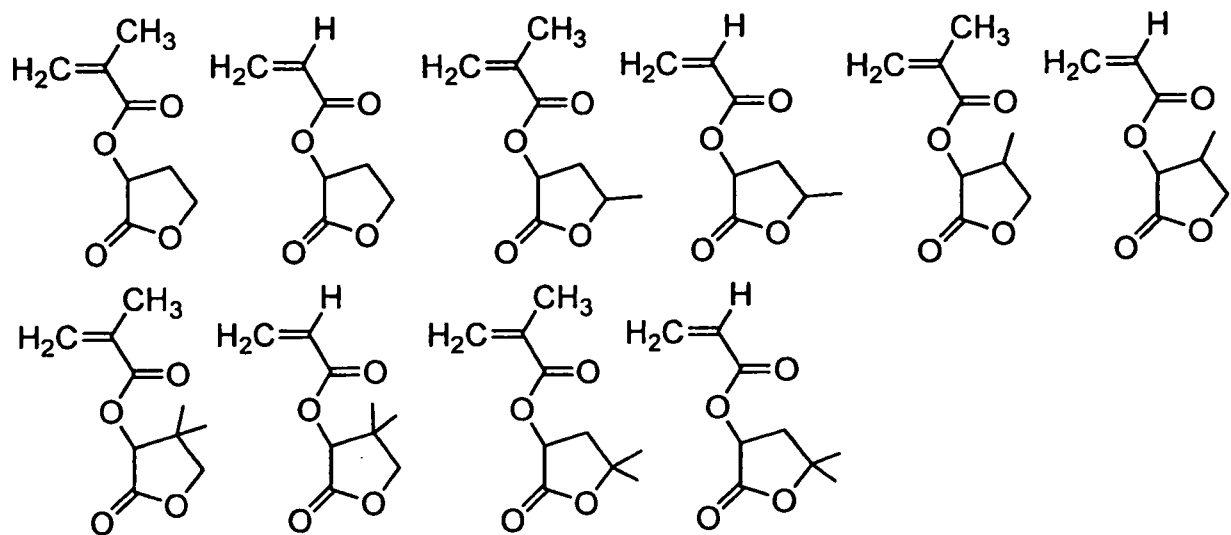


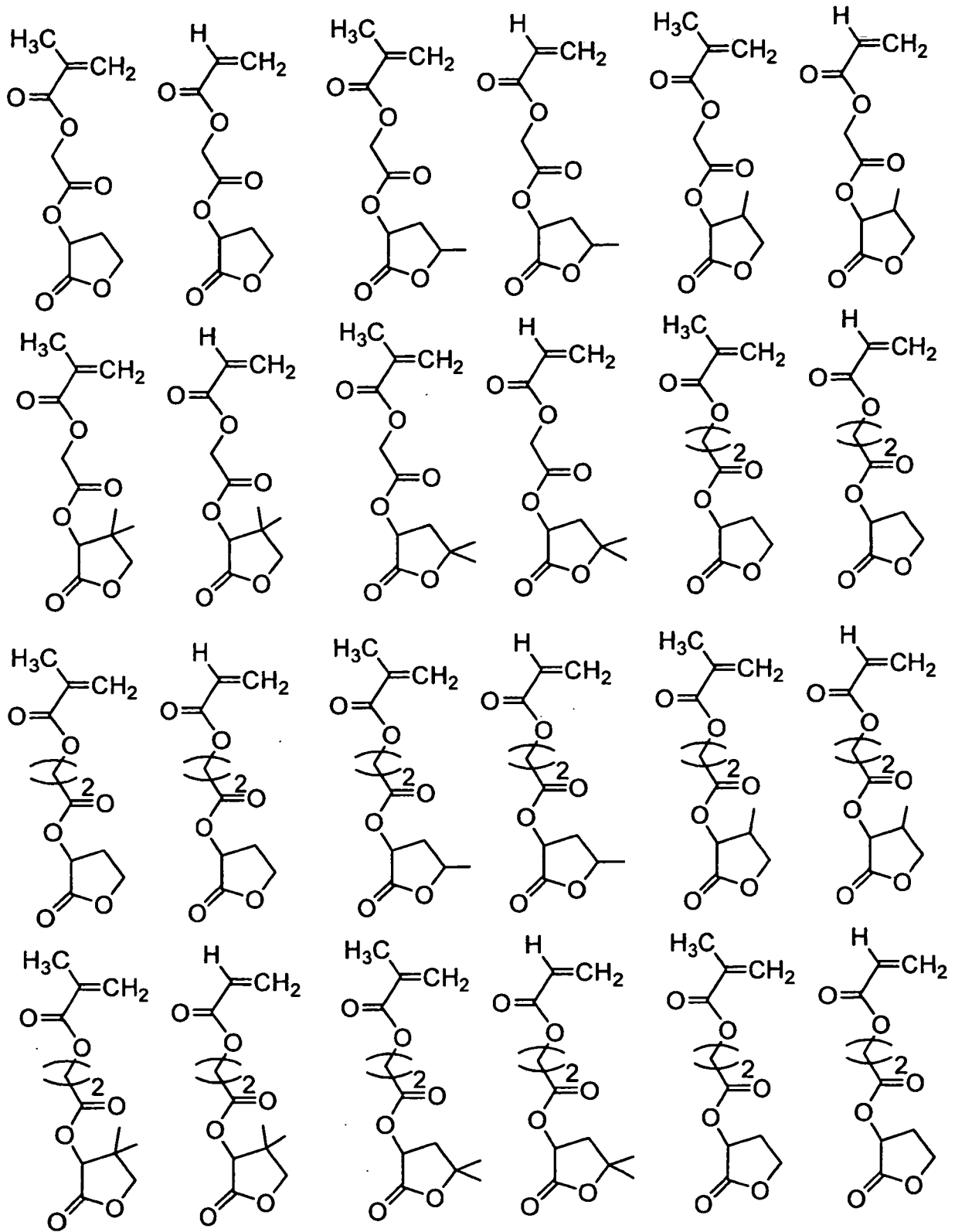
其中 L^{a4} 、 L^{a5} 及 L^{a6} 各獨立表示 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ 其中 $*$ 表示連結於 $-CO-$ 的位置，而 $k3$ 表示 1 至 7 的整數， R^{a18} 、 R^{a19} 及 R^{a20} 各獨立表示氫原子或甲基， R^{a21} 表示 C1-C4 脂族烴基， R^{a22} 及 R^{a23} 在每次出現係獨立為羧基、氰基或 C1-C4 脂族烴基，且 $p1$ 表示 0 至 5 的整數， $q1$ 及 $r1$ 各獨立表示 0 至 3 的整數。

其較佳為 L^{a4} 、 L^{a5} 及 L^{a6} 各獨立表示 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{d1}-CO-O-$ 其中 $*$ 表示連結於 $-CO-$ 的位置，而 $d1$ 表示 1 至 4 的整數，其更佳為 L^{a4} 、 L^{a5} 及 L^{a6} 係 $*-O-$ 。 R^{a18} 、 R^{a19} 及 R^{a20}

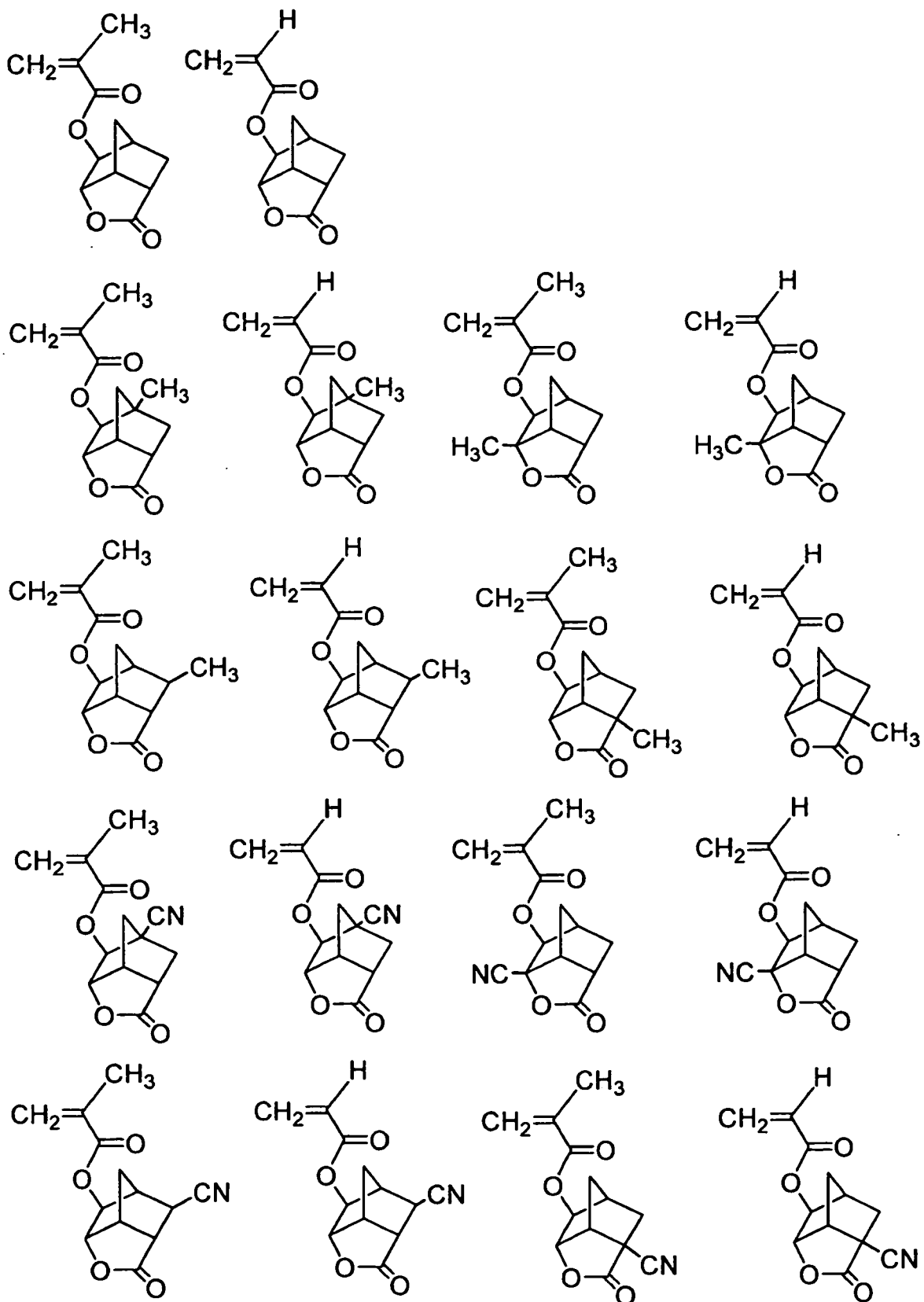
較佳為甲基。R^{a21} 較佳為甲基。其較佳為 R^{a22} 及 R^{a23} 在每次出現係獨立為羧基、氰基或甲基。其較佳為 p1 為 0 至 2 的整數，且其更佳為 p1 為 0 或 1。其較佳為 q1 及 r1 各獨立表示 0 至 2 的整數，且其更佳為 q1 及 r1 各獨立表示 0 或 1。

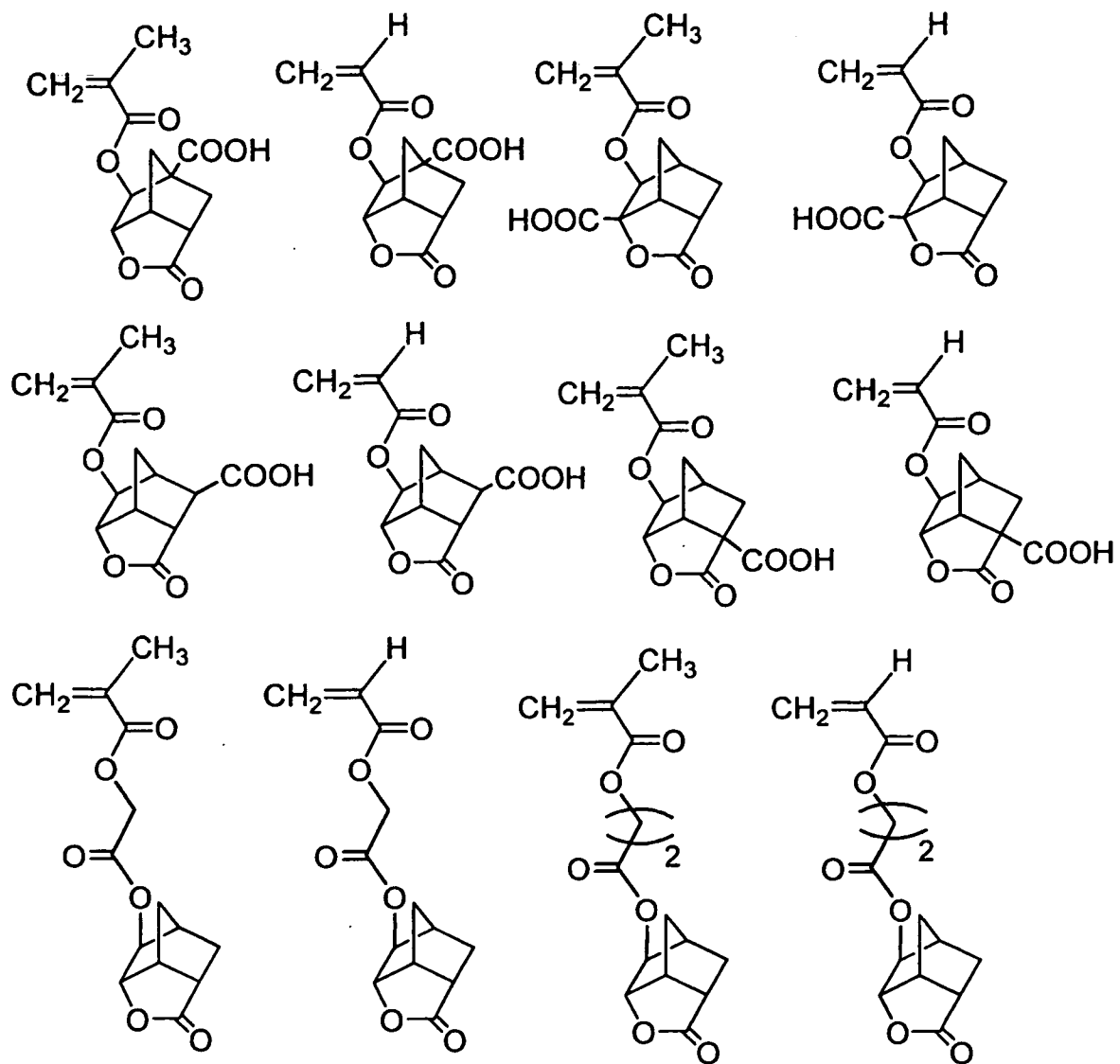
式(a3-1)表示之單體的實例包含下列者。

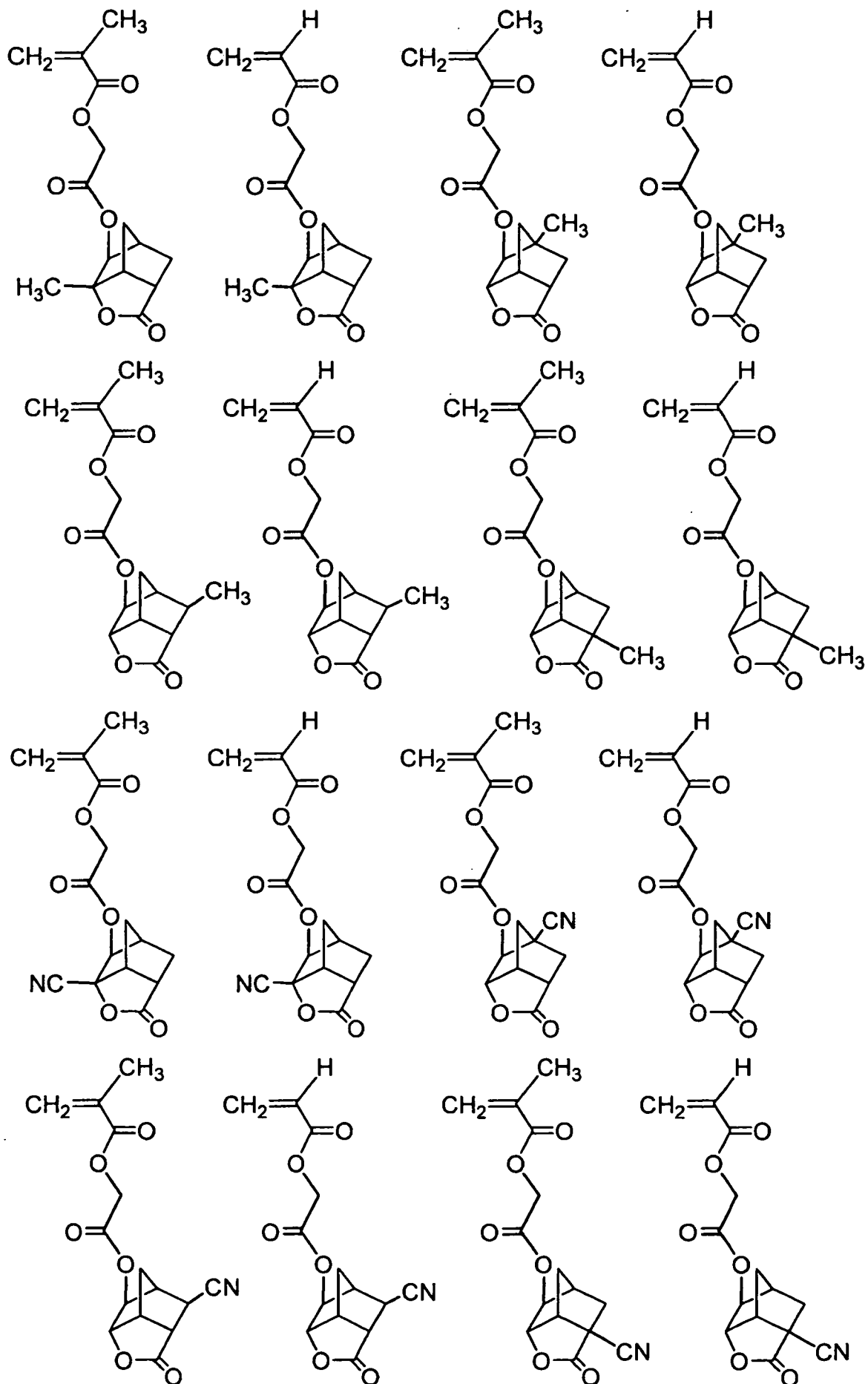


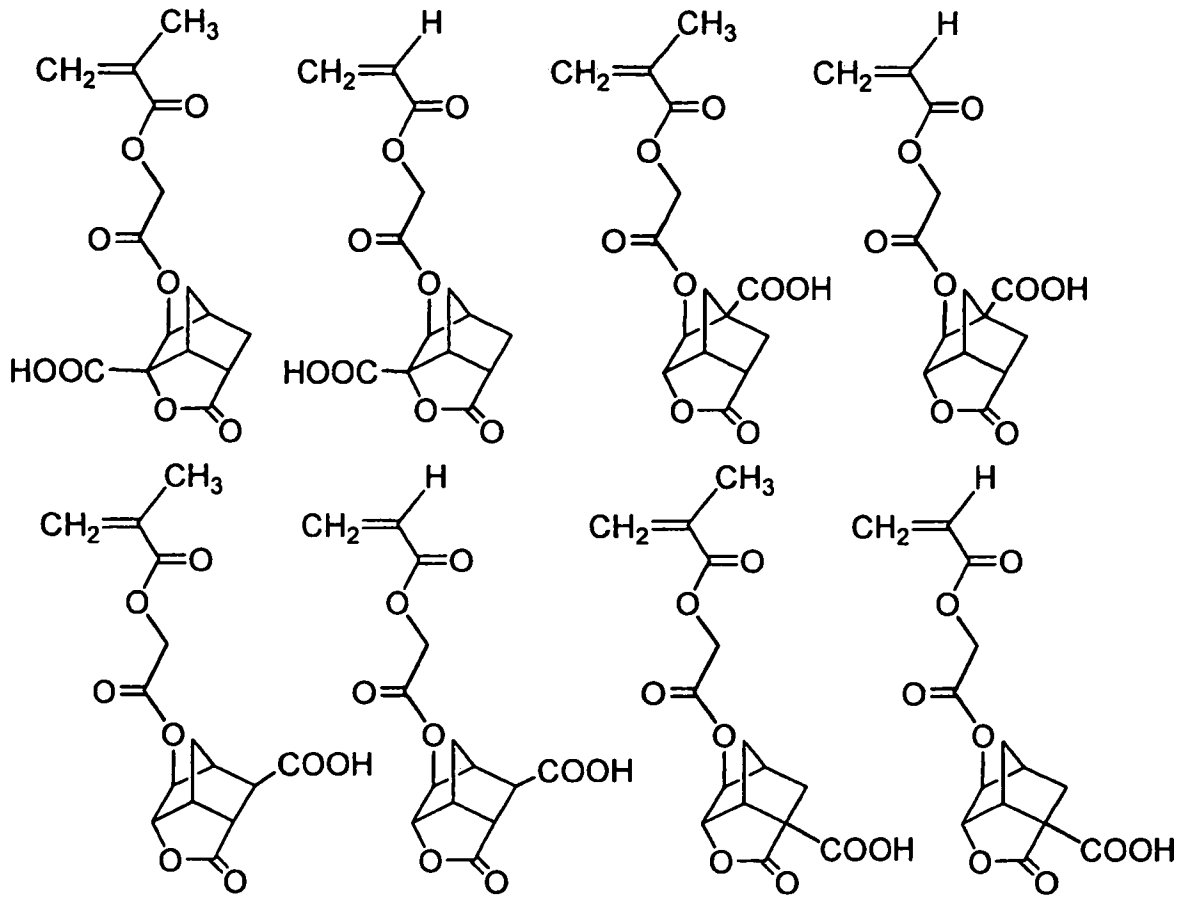


式(a3-2)表示之單體的實例包含下列者。

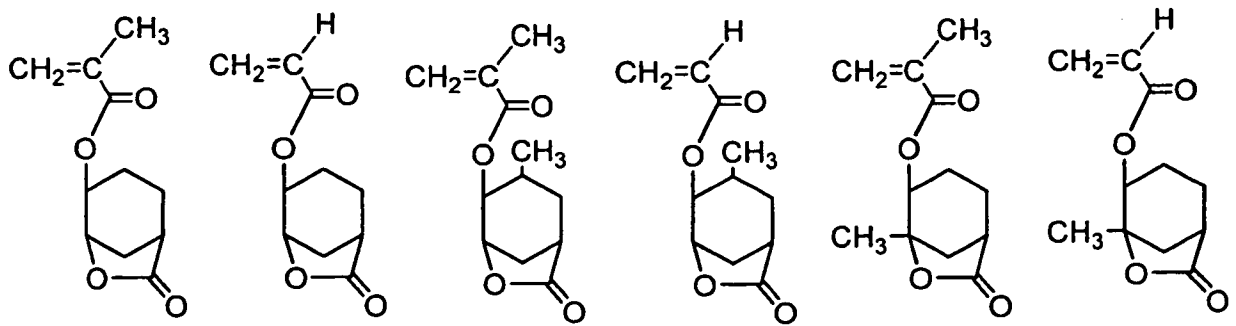


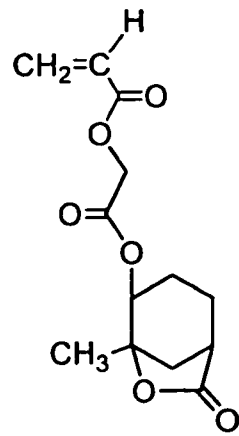
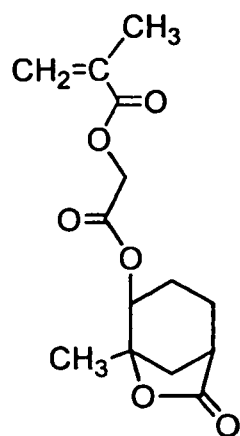
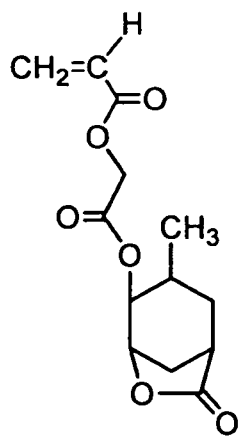
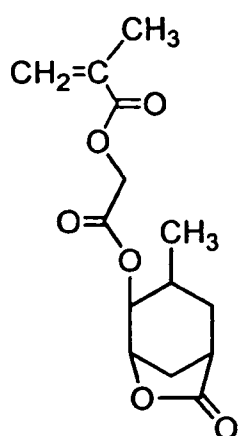
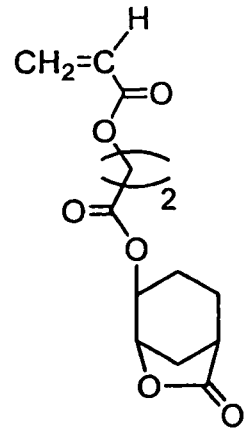
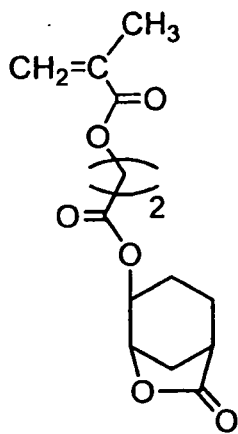
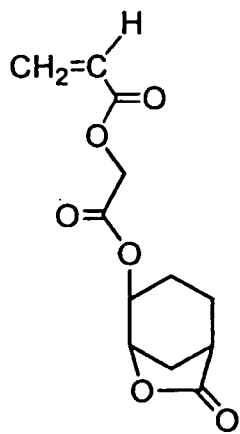
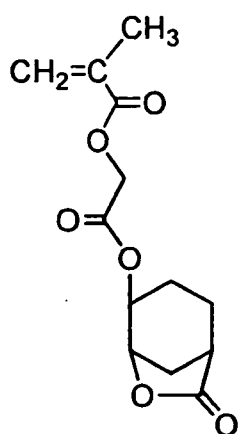
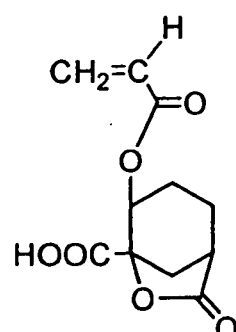
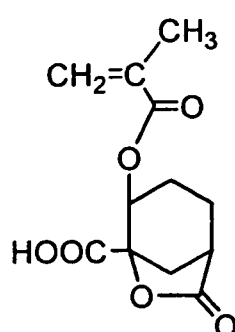
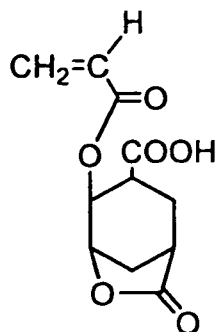
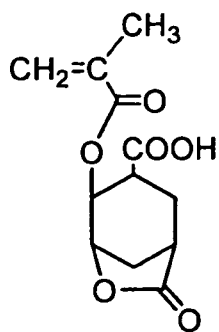
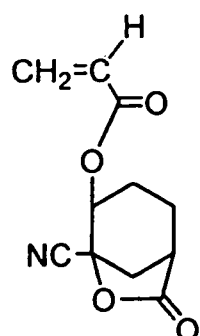
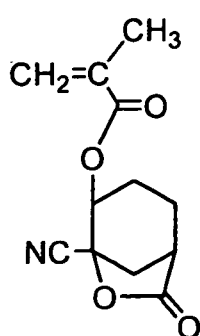
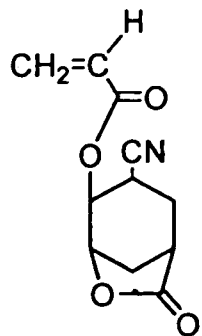
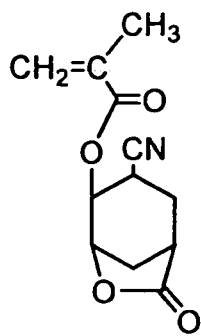


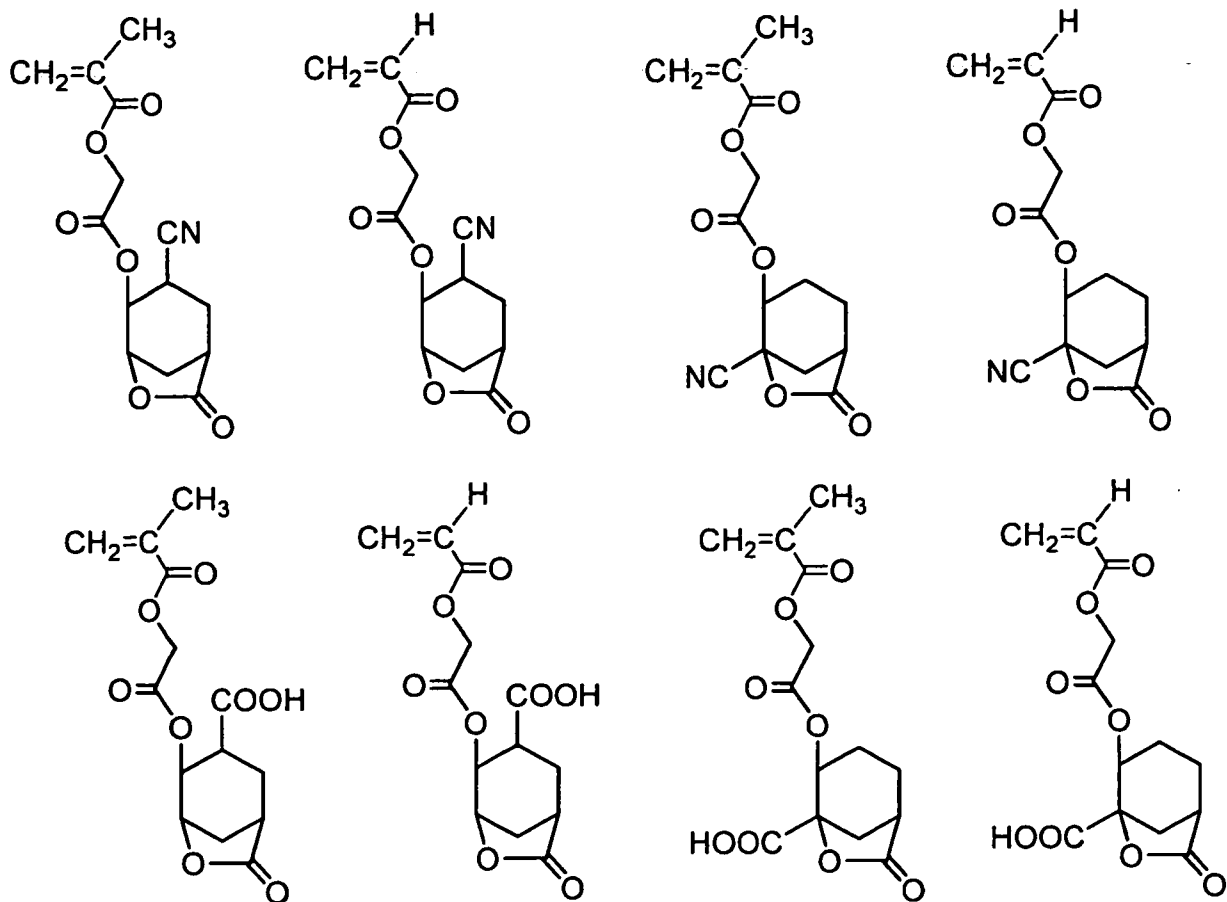




式(a3-3)表示之單體的實例包含下列者。







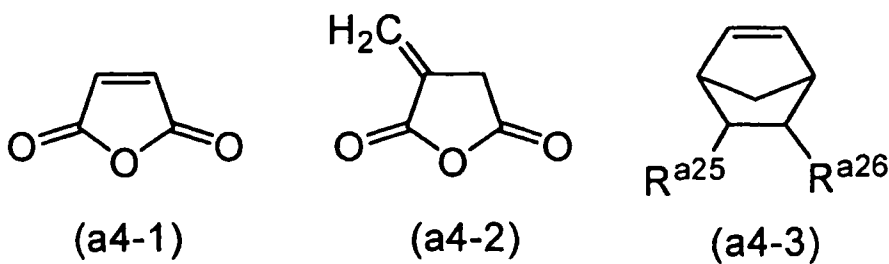
彼等當中，較佳者為丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜三環并 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基酯、甲基丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜三環并 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基酯、丙烯酸四氫-2-側氧基-3-呋喃酯、甲基丙烯酸四氫-2-側氧基-3-呋喃酯、丙烯酸 2-(5-側氧基-4-氧雜三環并 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基氧基)-2-側氧基乙酯及甲基丙烯酸 2-(5-側氧基-4-氧雜三環并 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基氧基)-2-側氧基乙酯，且更佳為甲基丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜三環并 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基酯、甲基丙烯酸四氫-2-側氧基-3-呋喃酯及甲基丙烯酸 2-(5-側氧基-4-氧雜三環并 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基氧基)-2-側氧基乙酯。

當樹脂含有衍生自不具有酸不穩定基而具有內酯環之單

體之結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，其含量通常為 5 至 60 莫耳%，較佳為 5 至 50 莫耳% 及更佳為 10 至 40 莫耳% 及特別佳為 15 至 40 莫耳%。

當樹脂含有衍生自式(a3-1)、(a3-2)或(a3-3)表示之單體之結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，其含量通常為 5 至 60 莫耳%，而較佳為 10 至 55 莫耳% 及更佳為 20 至 50 莫耳%。

其他不具有酸不穩定基之單體的實例包含式(a4-1)、(a4-2)及(a4-3)表示之單體：



其中 R^{a25} 及 R^{a26} 各獨立表示氫原子、可具有一個或多個羥基之 C1-C3 脂族烴基、羧基、氰基或 $-COOR^{a27}$ 基團，其中 R^{a27} 表示 C1-C18 脂族烴基或 C3-C18 脂環烴基，且 C1-C18 脂族烴基及 C3-C18 脂環烴基中一個或多個 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換，限制條件為鍵結於 R^{a27} 之 $-COO-$ 之 $-O-$ 的碳原子非為三級碳原子，或 R^{a25} 及 R^{a26} 鍵結一起以形成 $-C(=O)-O-C(=O)-$ 表示之羧酸酐殘基。

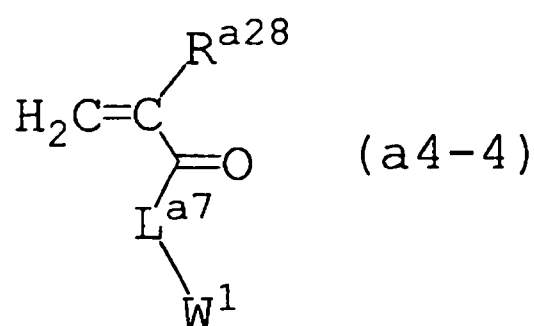
C1-C3 脂族烴基之取代基的實例包含羥基。可具有一個或多個羥基之 C1-C3 脂族烴基的實例包含 C1-C3 烷基，諸如甲基、乙基及丙基，及 C1-C3 羥烷基，諸如羥甲基及 2-羥乙基。 R^{a27} 表示之 C1-C18 脂族烴基較佳為 C1-C8 脂族

烴基且更佳為 C1-C6 脂族烴基。R^{a27} 表示之 C3-C18 脂環烴基較佳為 C4-C18 脂環烴基，且更佳為 C4-C12 脂環烴基。R^{a27} 的實例包含甲基、乙基、丙基、2-側氧基氧雜環戊-3-基及 2-側氧基氧雜環戊-4-基。

式(a4-3)表示之單體的實例包含 2-降莖烯、2-羥基-5-降莖烯、5-降莖烯-2-羧酸、5-降莖烯-2-羧酸甲酯、5-降莖烯-2-羧酸 2-羥基乙酯、5-降莖烯-2-甲醇及 5-降莖烯-2,3-二羧酸酐。

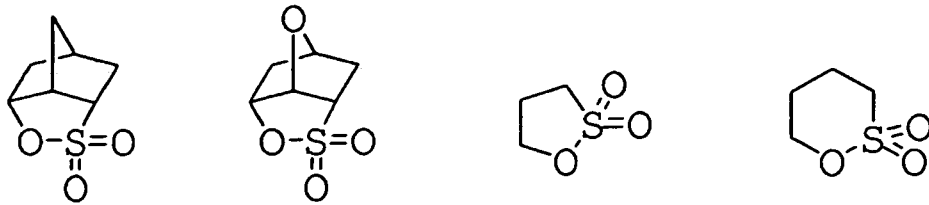
當樹脂含有衍生自式(a4-1)、(a4-2)或(a4-3)表示之單體之結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，其含量通常為 2 至 40 莫耳% 及較佳為 3 至 30 莫耳% 及更佳為 5 至 20 莫耳%。

其他不具有酸不穩定基之單體的實例包含式(a4-4)表示之單體：



其中 R^{a28} 表示氫原子或甲基，L^{a7} 表示 -O- 或 *-O-(CH₂)_{k2}-CO-O- 其中 * 表示連結於 -CO- 的位置而 k2 表示 1 至 7 的整數，W¹ 表示含有可具有一個或多個取代基之磺內酯環 (sultone ring) 之基團。

磺內酯環的實例包含下列者。

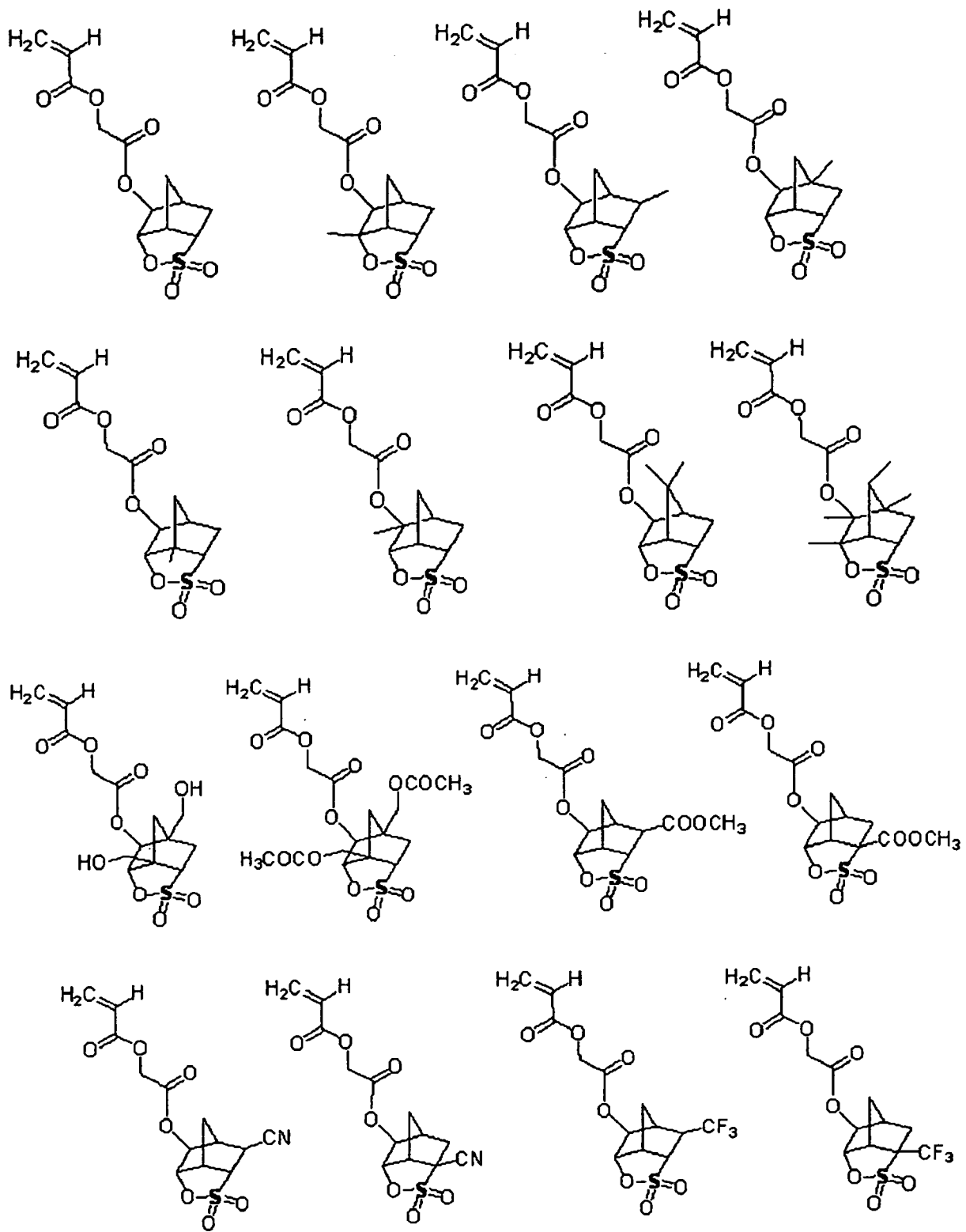


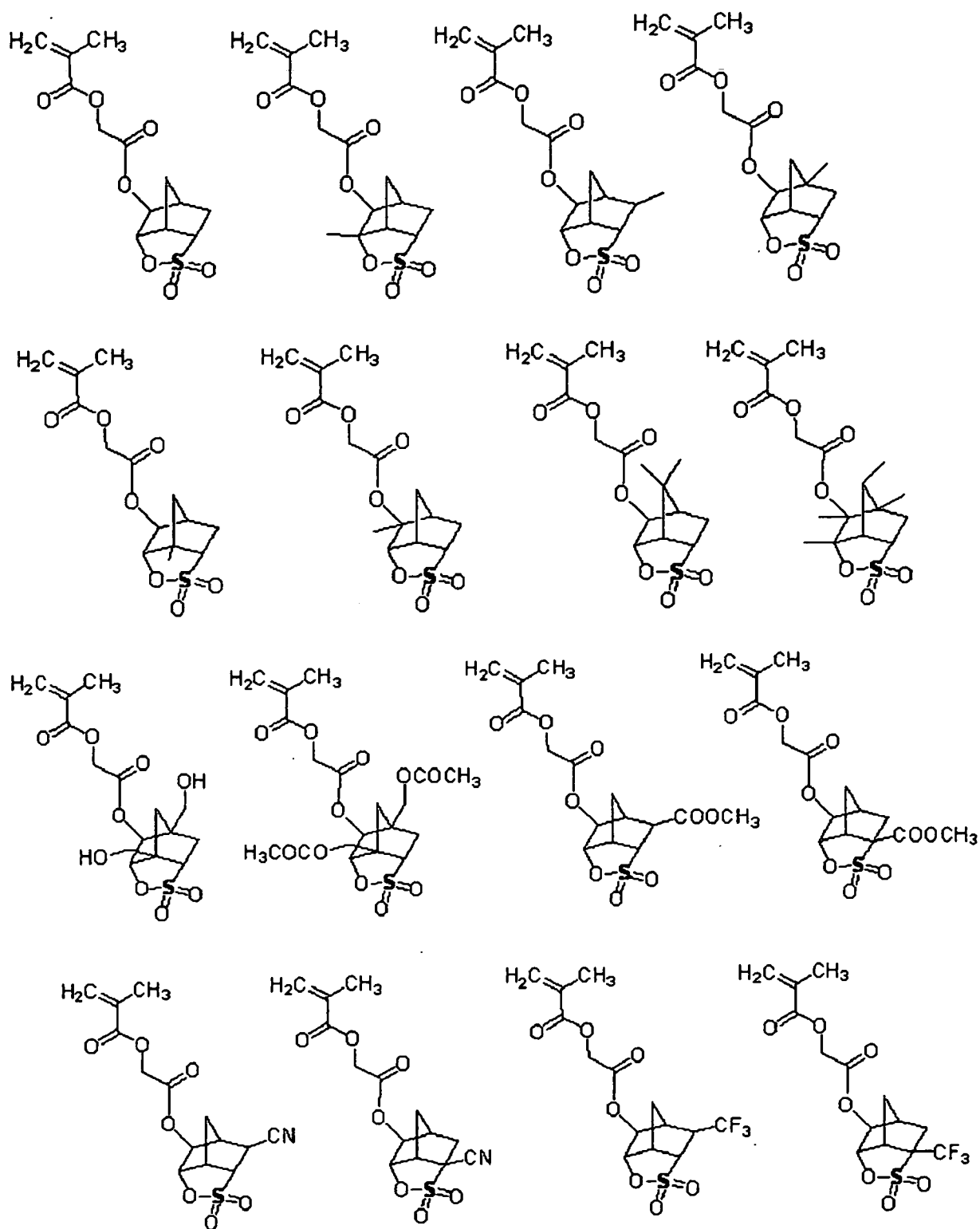
含有磺內酯環的基團包含藉由自上述磺內酯環移除任何一個氫原子以形成之基團。取代基的實例包含羥基、氰基、C1-C6 烷基、C1-C6 氟化烷基、C1-C6 羥烷基、C1-C6 烷氧基、C2-C7 烷氧羰基、C2-C8 醯基及 C2-C7 醯氧基。

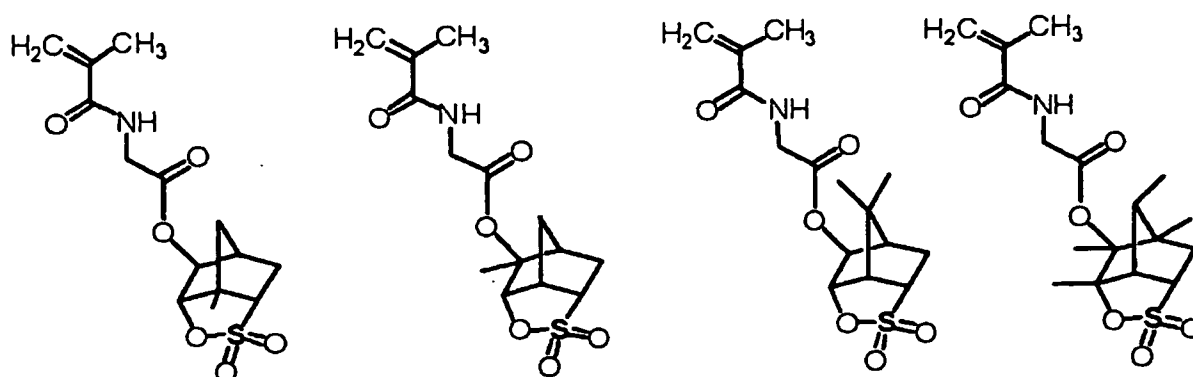
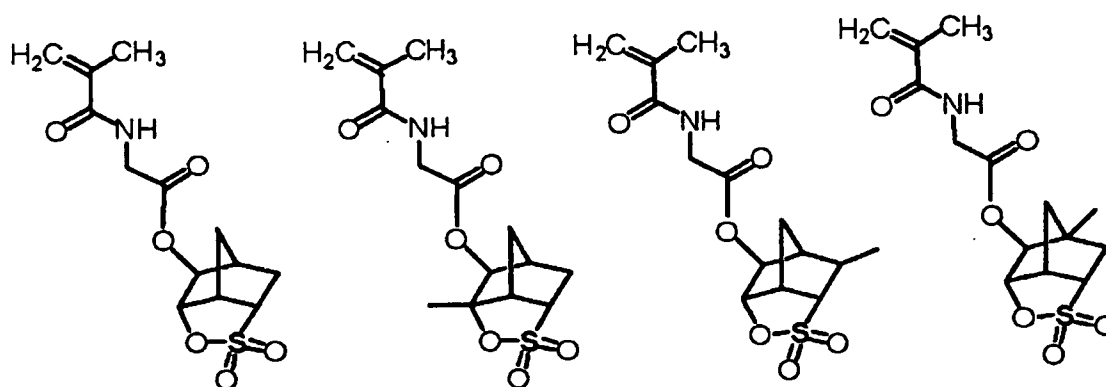
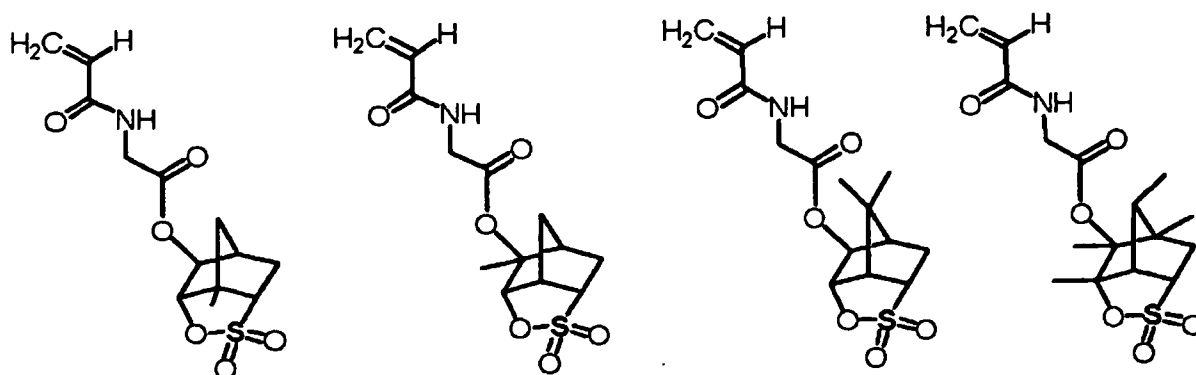
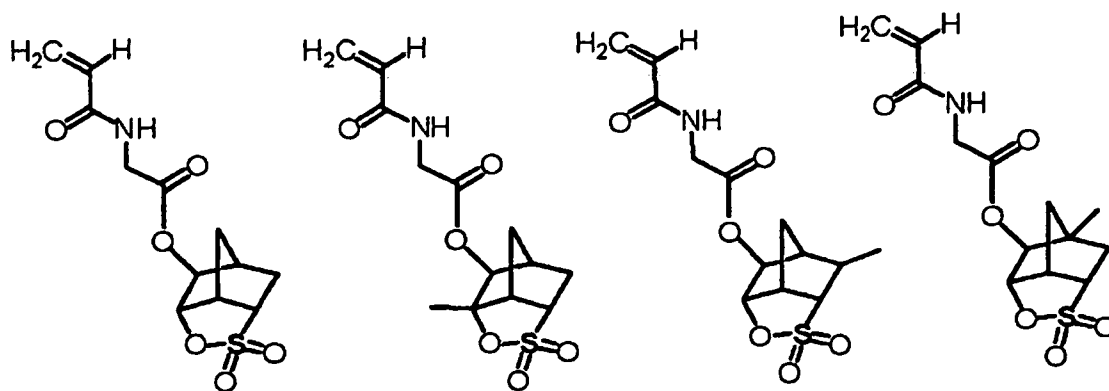
氟化烷基的實例包含二氟甲基、三氟甲基、1,1-二氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、1,1,2,2-四氟丙基、1,1,2,2,3,3-六氟丙基、(全氟乙基)甲基、1-(三氟甲基)-1,2,2,2-四氟乙基、全氟丙基、1,1,2,2-四氟丁基、1,1,2,2,3,3-六氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁基、全氟丁基、1,1-雙(三氟甲基)-2,2,2-三氟乙基、2-(全氟丙基)乙基、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟戊基、全氟戊基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5-十氟戊基、1,1-雙(三氟甲基)-2,2,3,3,3-五氟丙基、全氟戊基、2-(全氟丁基)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)甲基及全氟己基。彼等當中較佳為 C1-C4 氟化烷基，更佳為三氟甲基、全氟乙基及全氟丙基，及特別佳為三氟甲基。

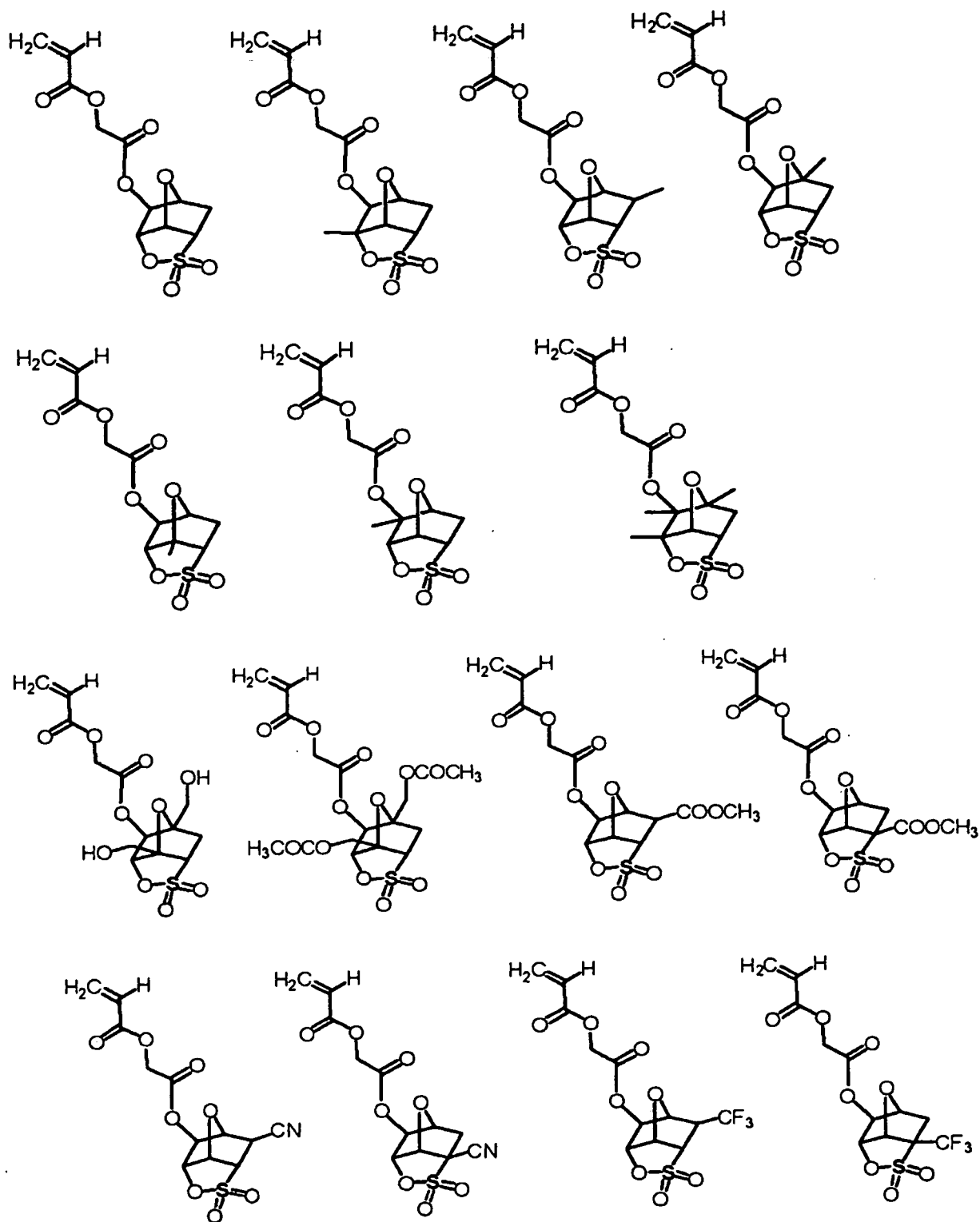
羥烷基的實例包含羥甲基及 2-羥乙基。

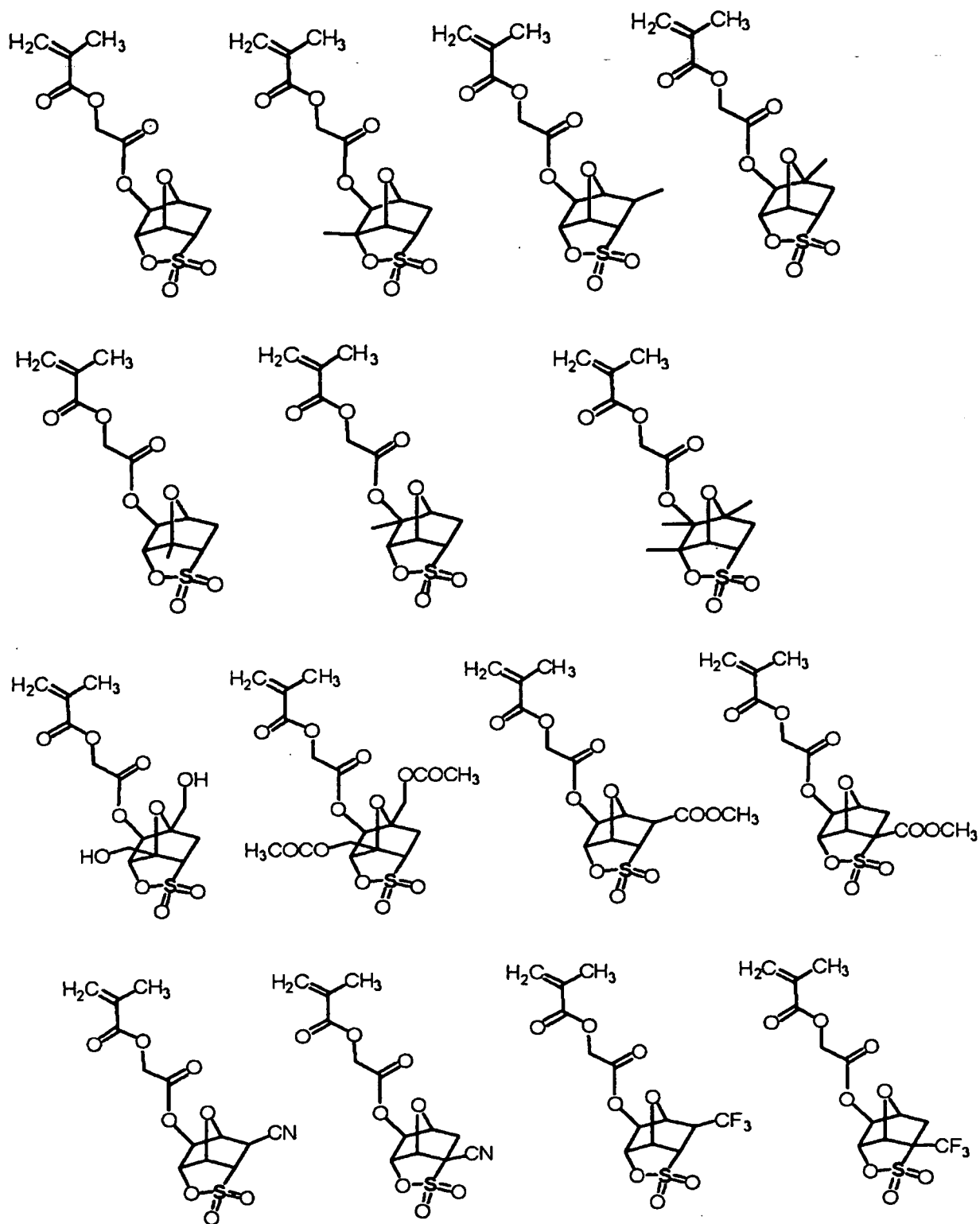
式(a4-4)表示之單體的實例包含下列者。

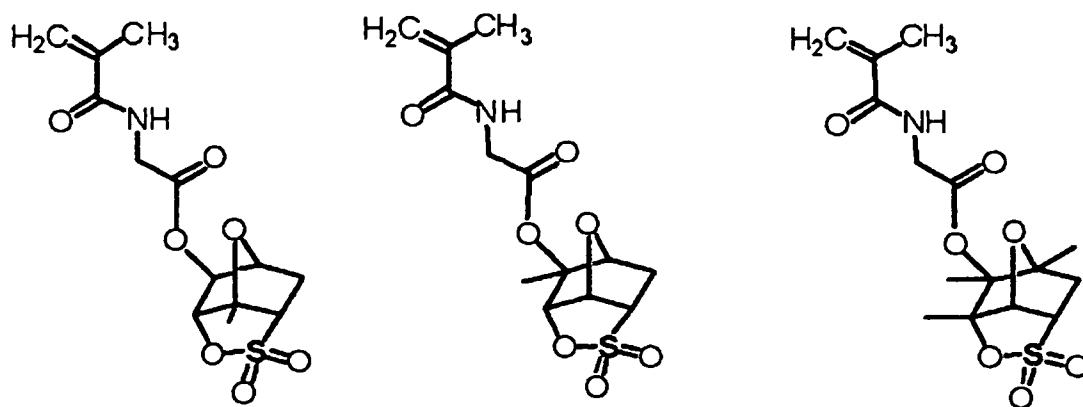
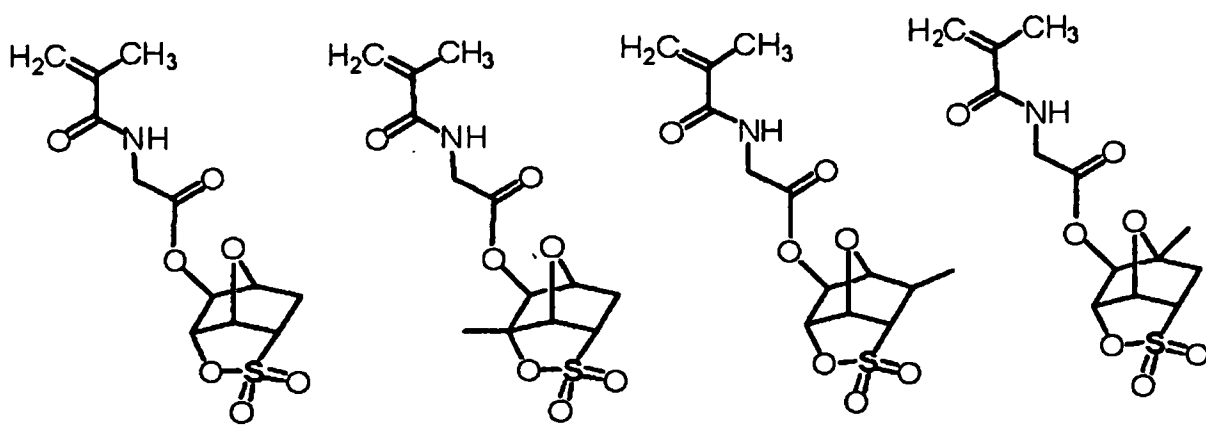
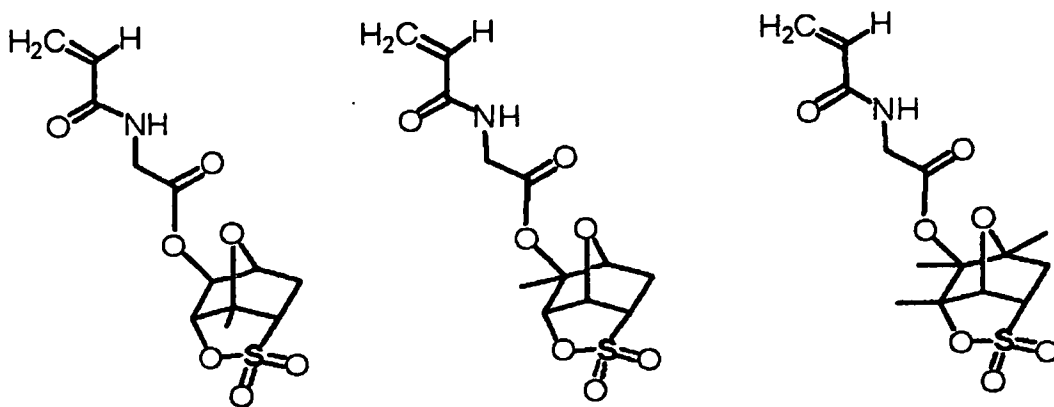
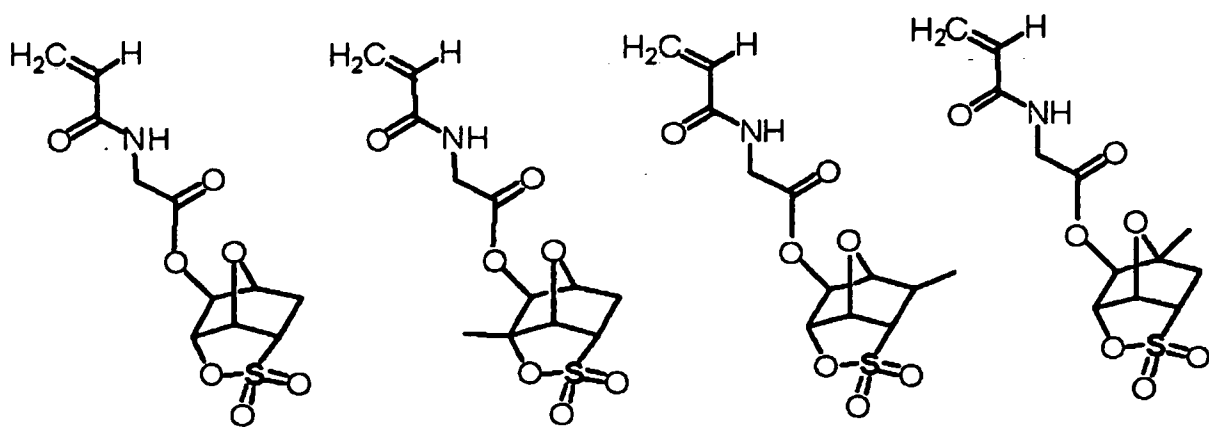


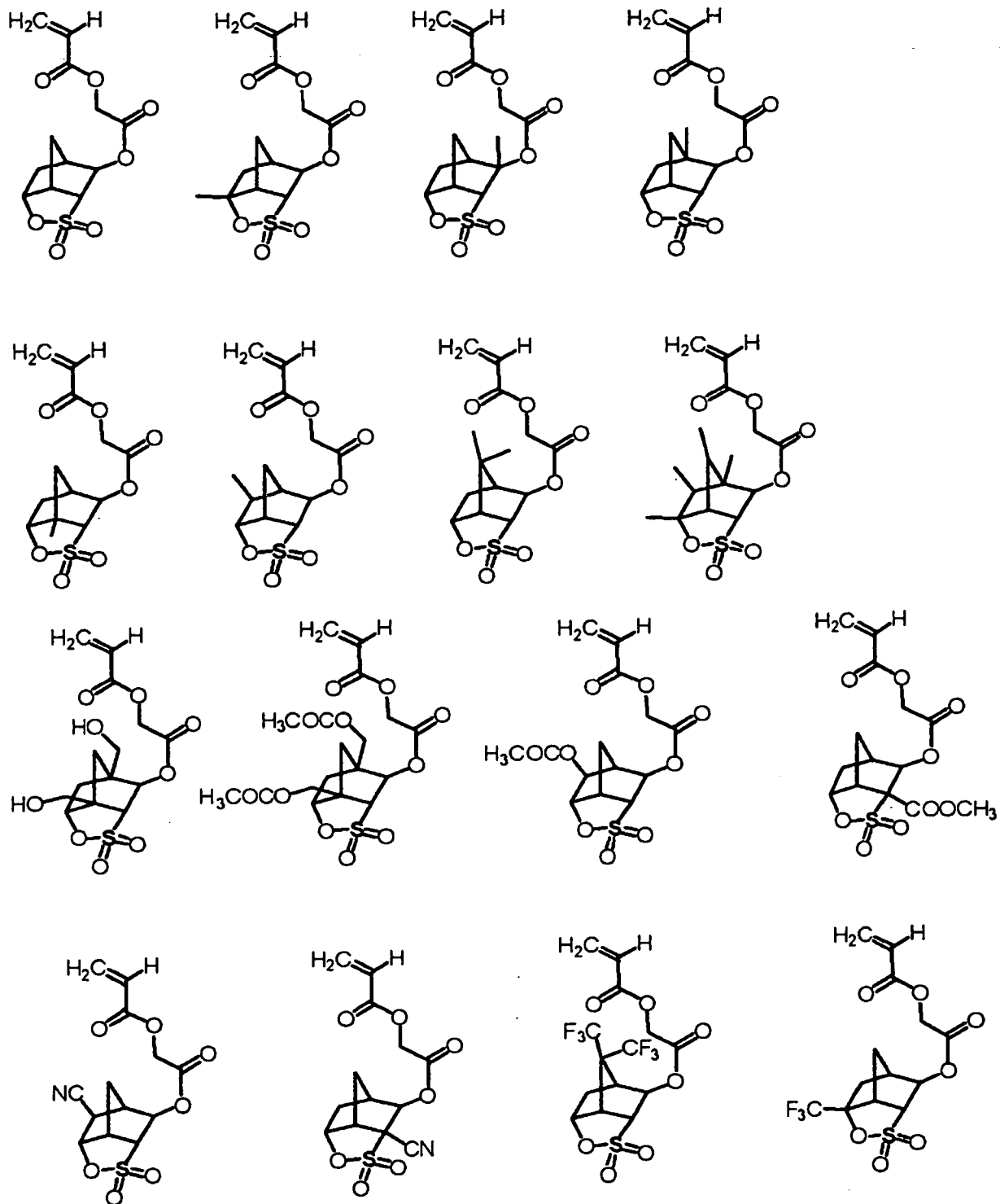


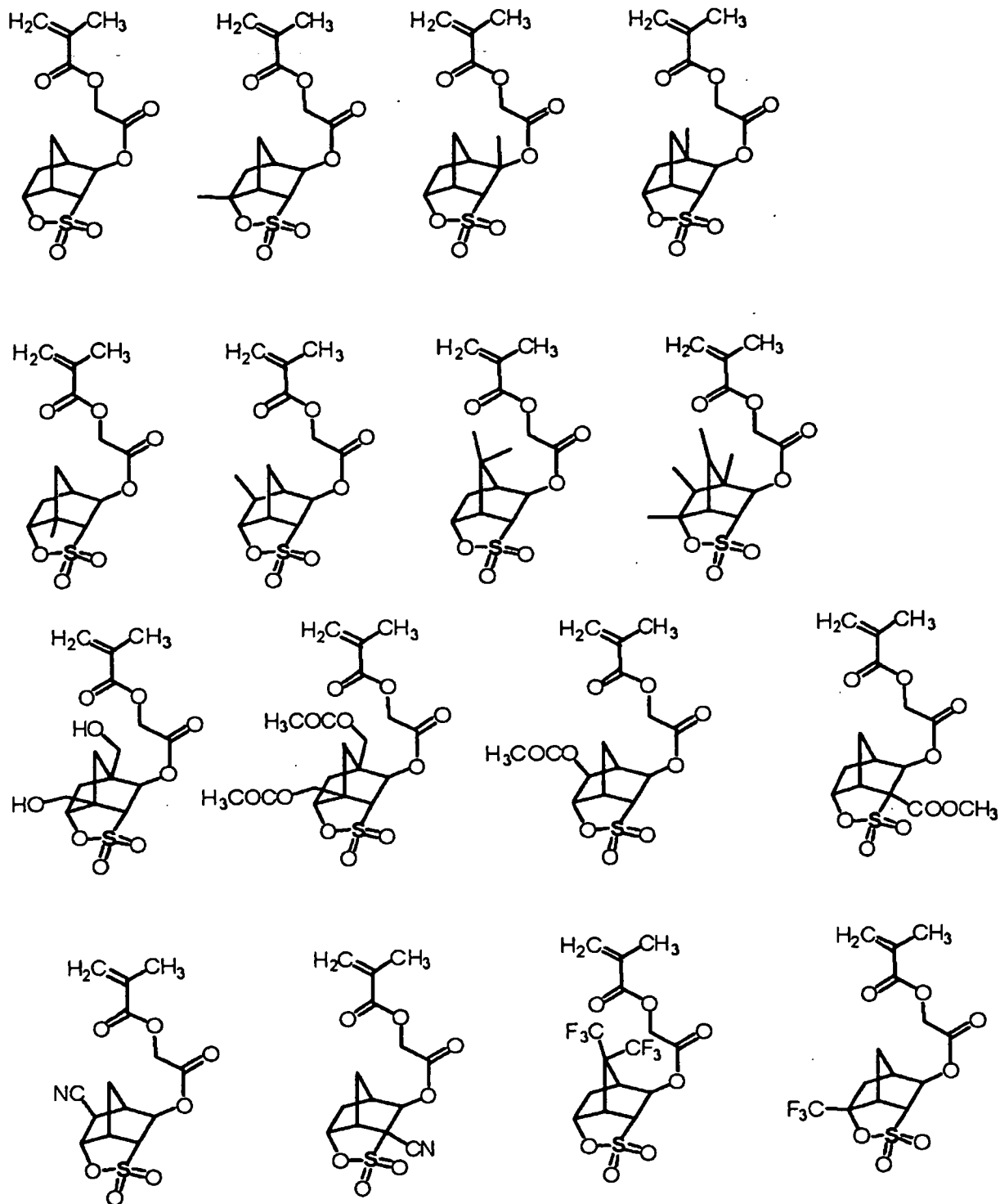


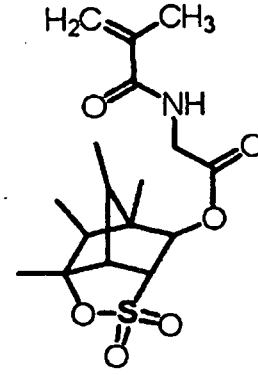
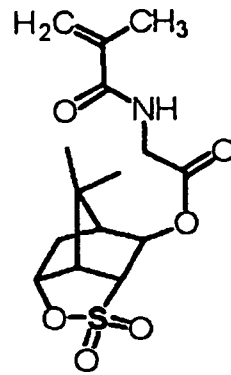
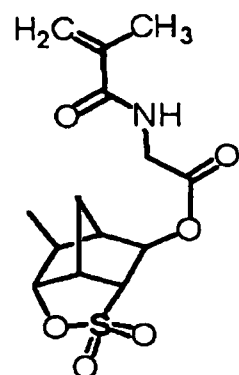
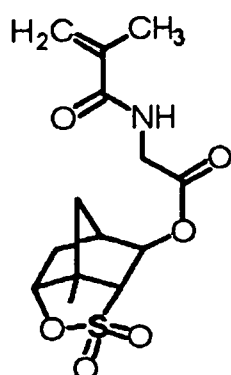
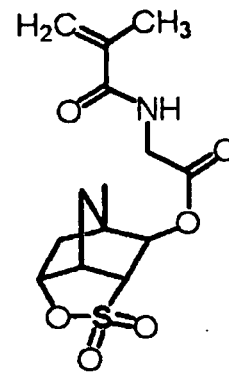
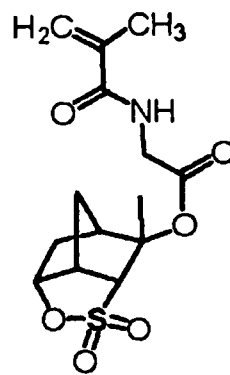
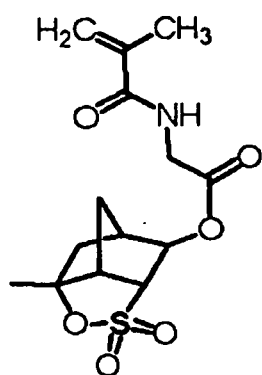
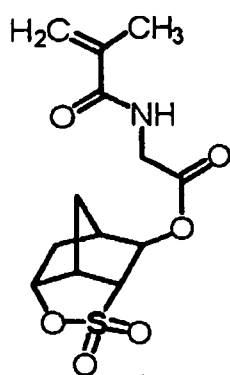
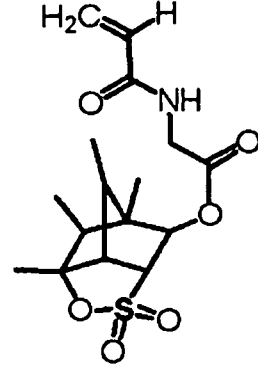
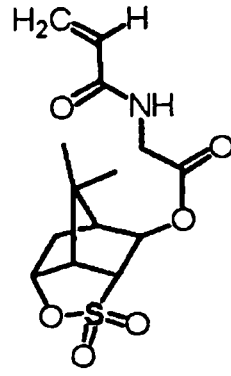
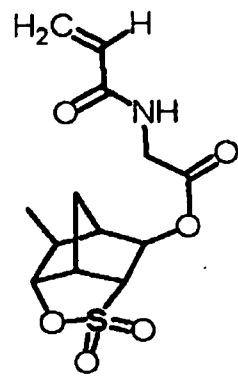
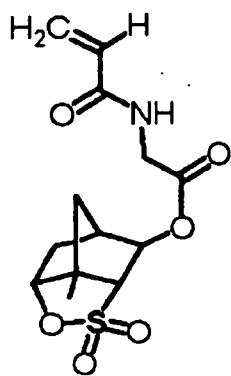
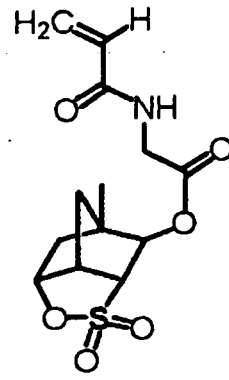
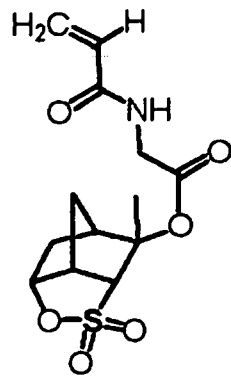
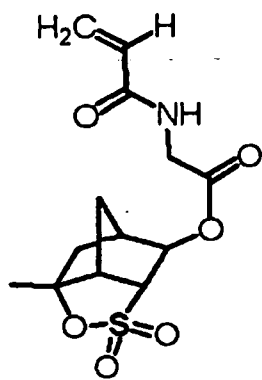
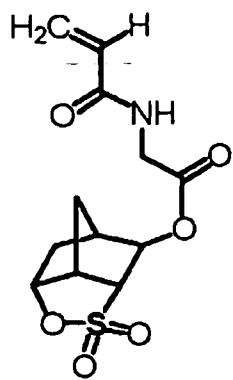


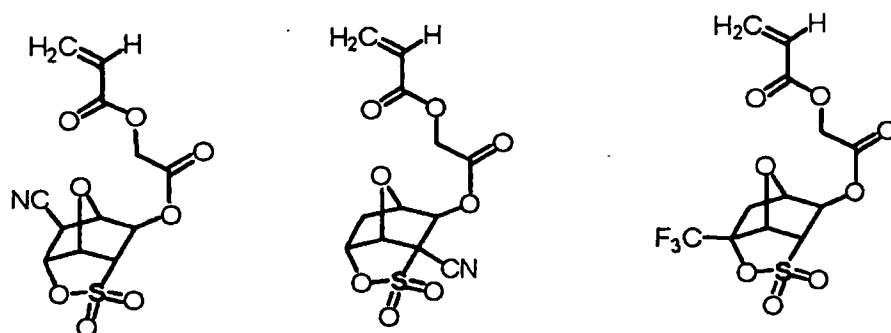
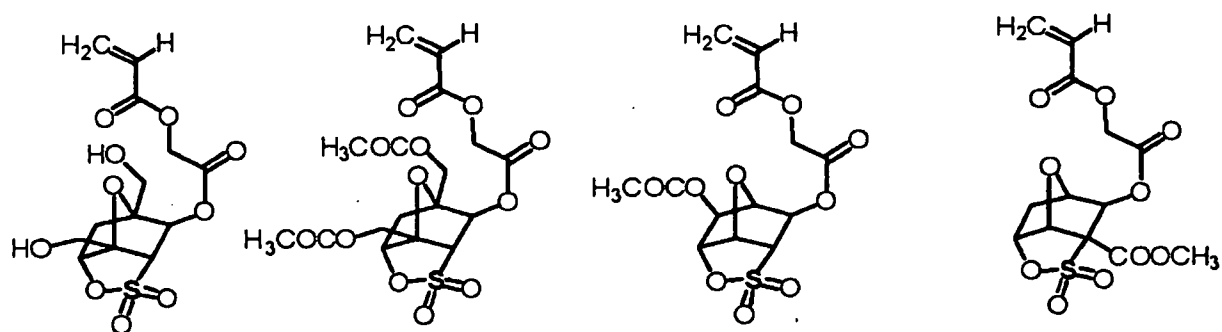
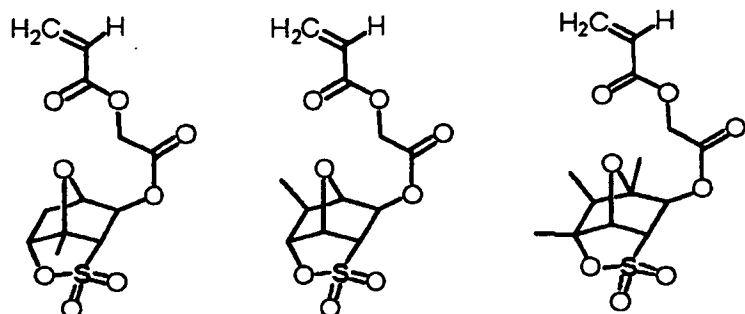
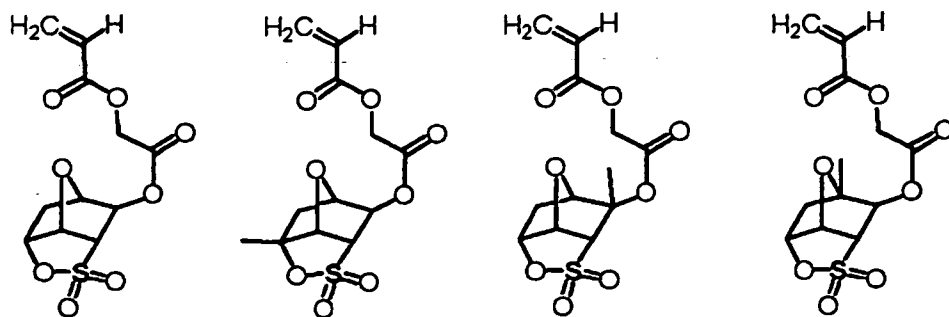


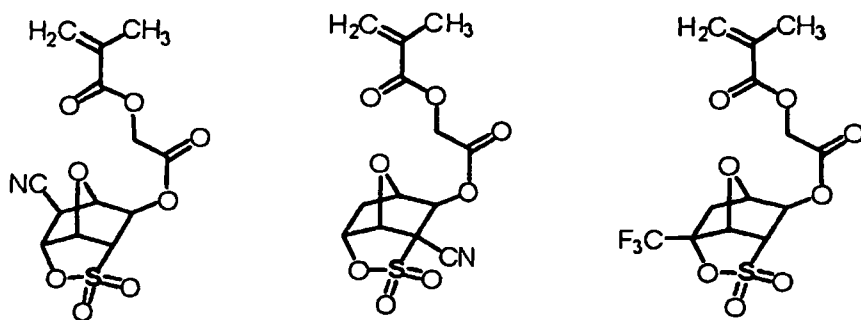
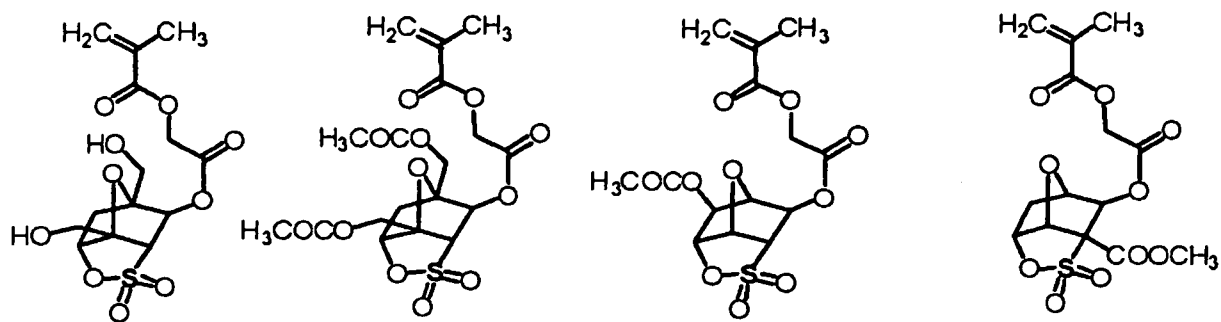
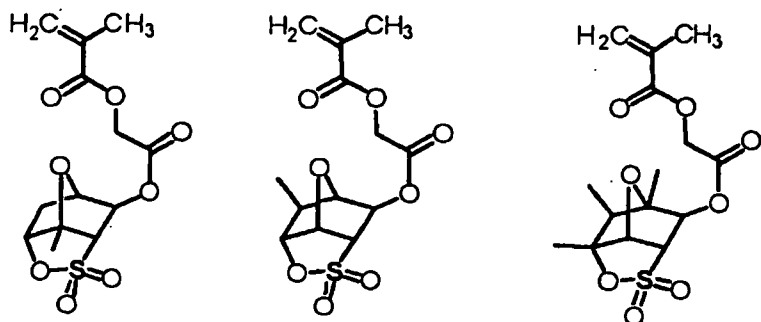
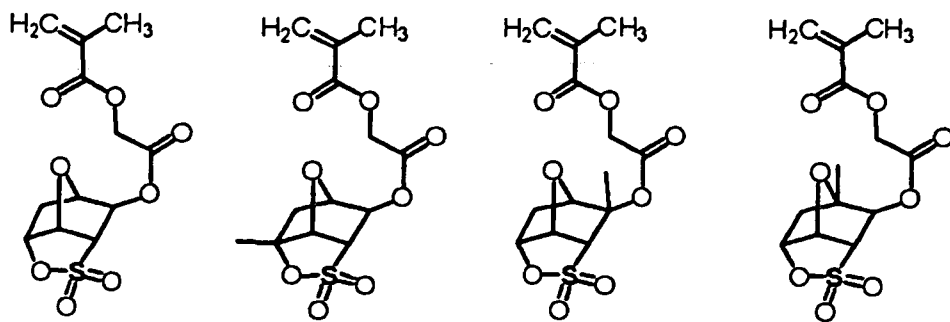


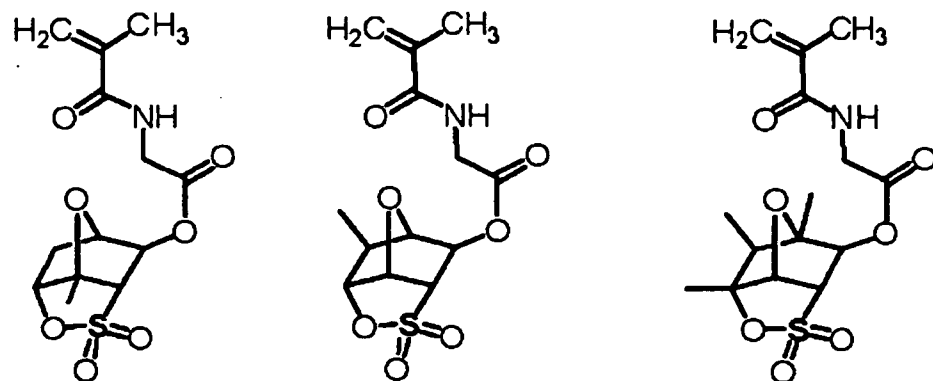
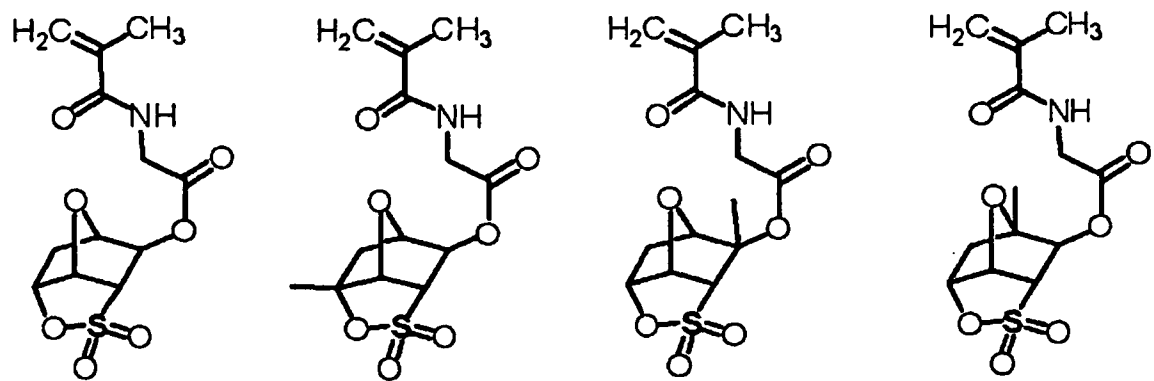
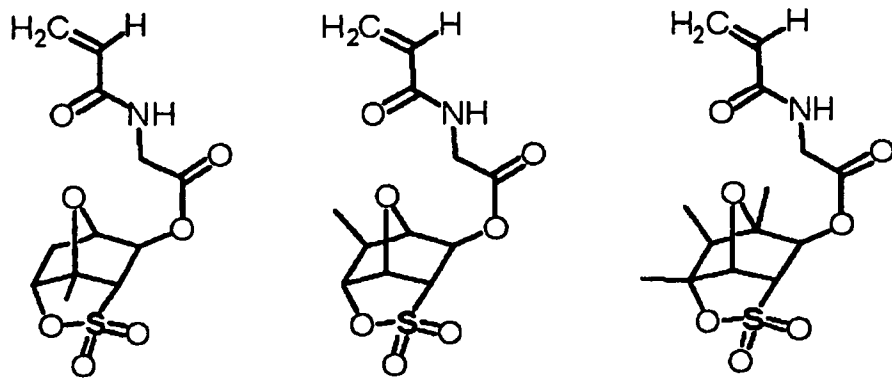
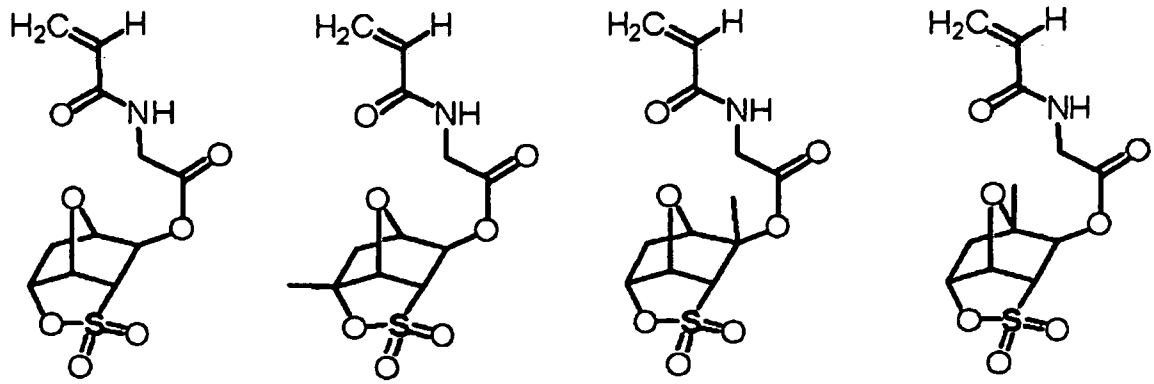








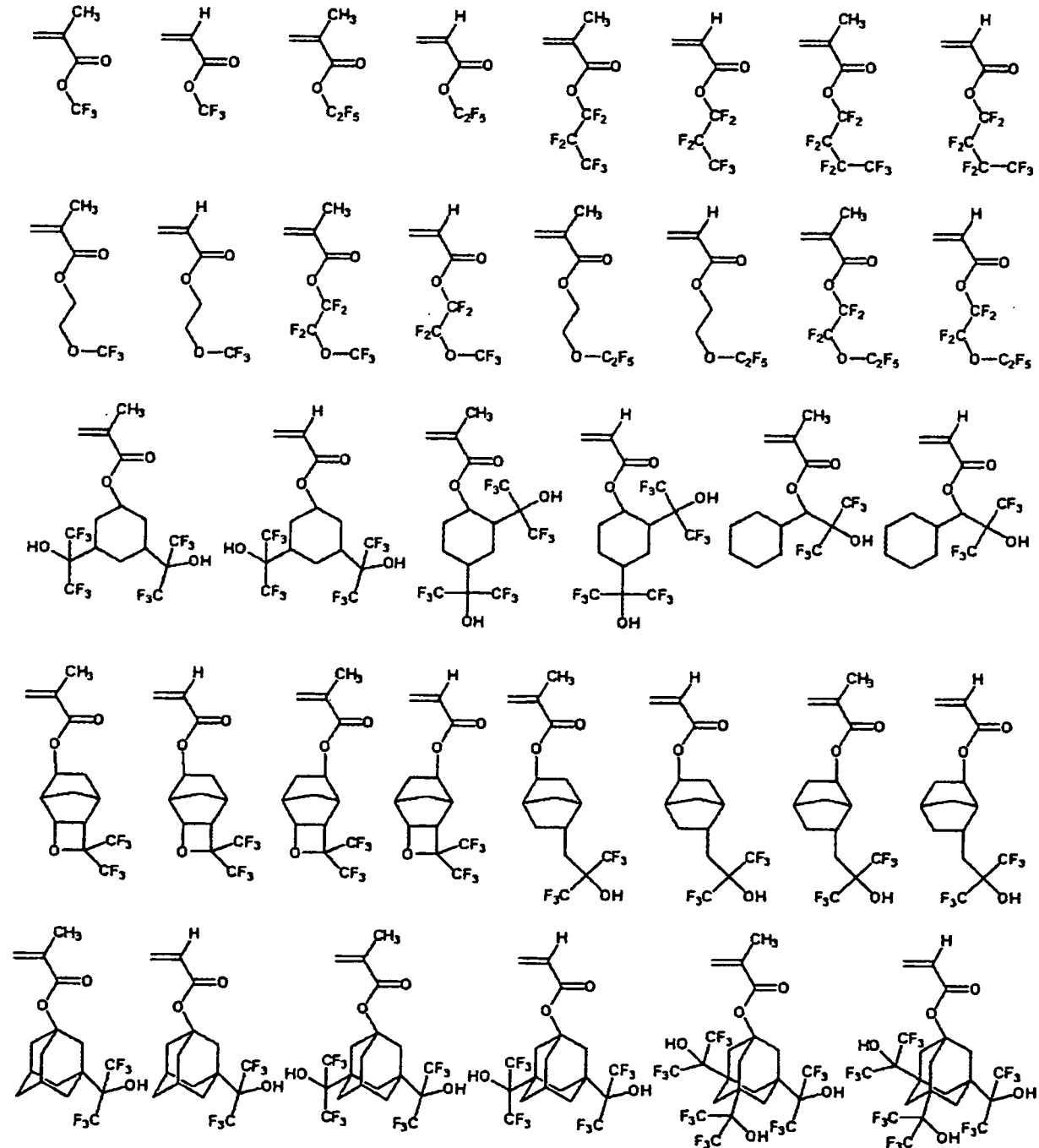




當樹脂含有衍生自式(a4-4)表示之單體之結構單元

時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，其含量通常為 2 至 40 莫耳%，較佳為 3 至 35 莫耳% 及更佳為 5 至 30 莫耳%。

其他不具有酸不穩定基之單體的實例包含下列式表示之含氟單體：

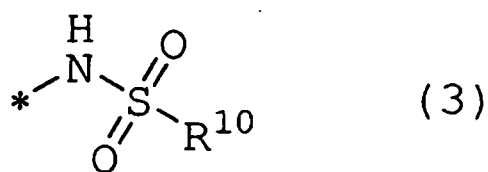


彼等當中，較佳為丙烯酸 5-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環并[2.2.1]庚-2-基酯、甲基丙烯酸

5-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環并[2.2.1]庚-2-基酯、丙烯酸 5-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環并[2.2.1]庚-2-基酯、甲基丙烯酸 6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-(三氟甲基)丙基)雙環并[2.2.1]庚-2-基酯、丙烯酸 4,4-雙(三氟甲基)-3-氧雜三環并[4.2.1.0^{2,5}]壬酯及甲基丙烯酸 4,4-雙(三氟甲基)-3-氧雜三環并[4.2.1.0^{2,5}]壬酯。

當樹脂含有衍生自上述含氟單體之結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，其含量通常為 1 至 20 莫耳%，較佳為 2 至 15 莫耳% 及更佳為 3 至 10 莫耳%。

其他不具有酸不穩定基之單體的實例包含於其側鏈具有式(3)表示之基團之單體：

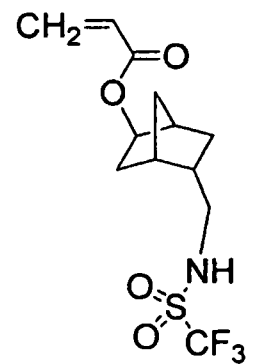
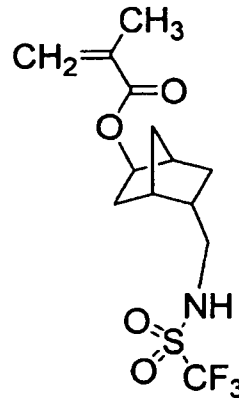
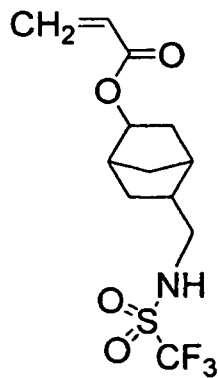
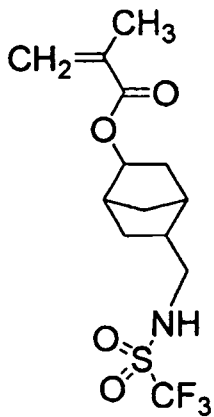
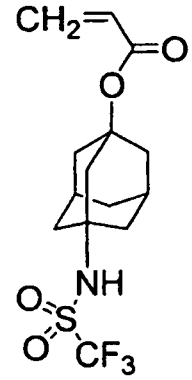
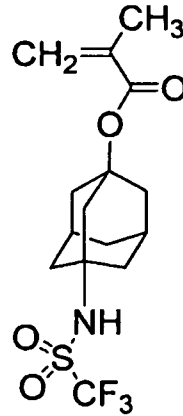
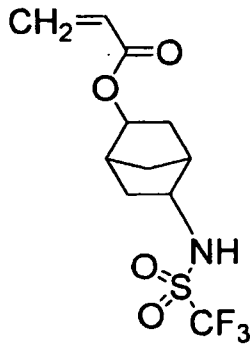
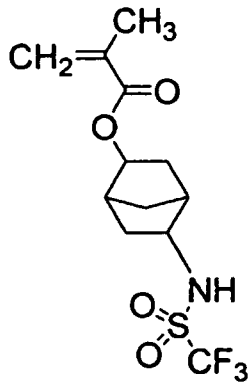
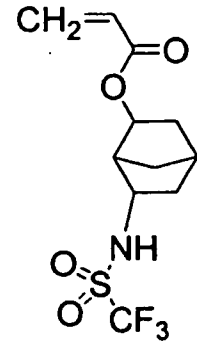
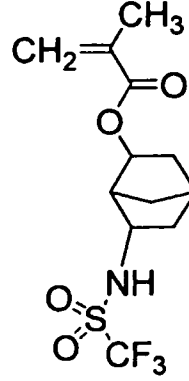
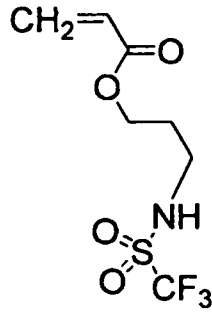
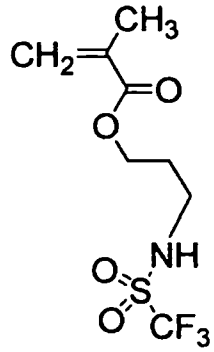
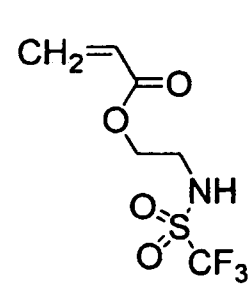
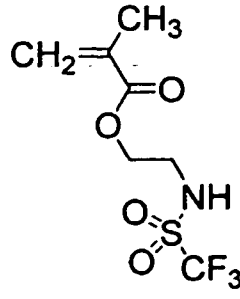
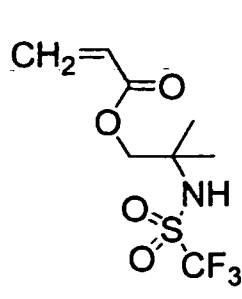
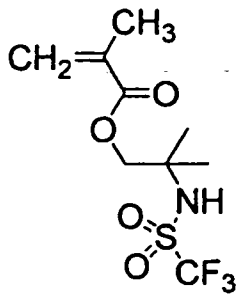


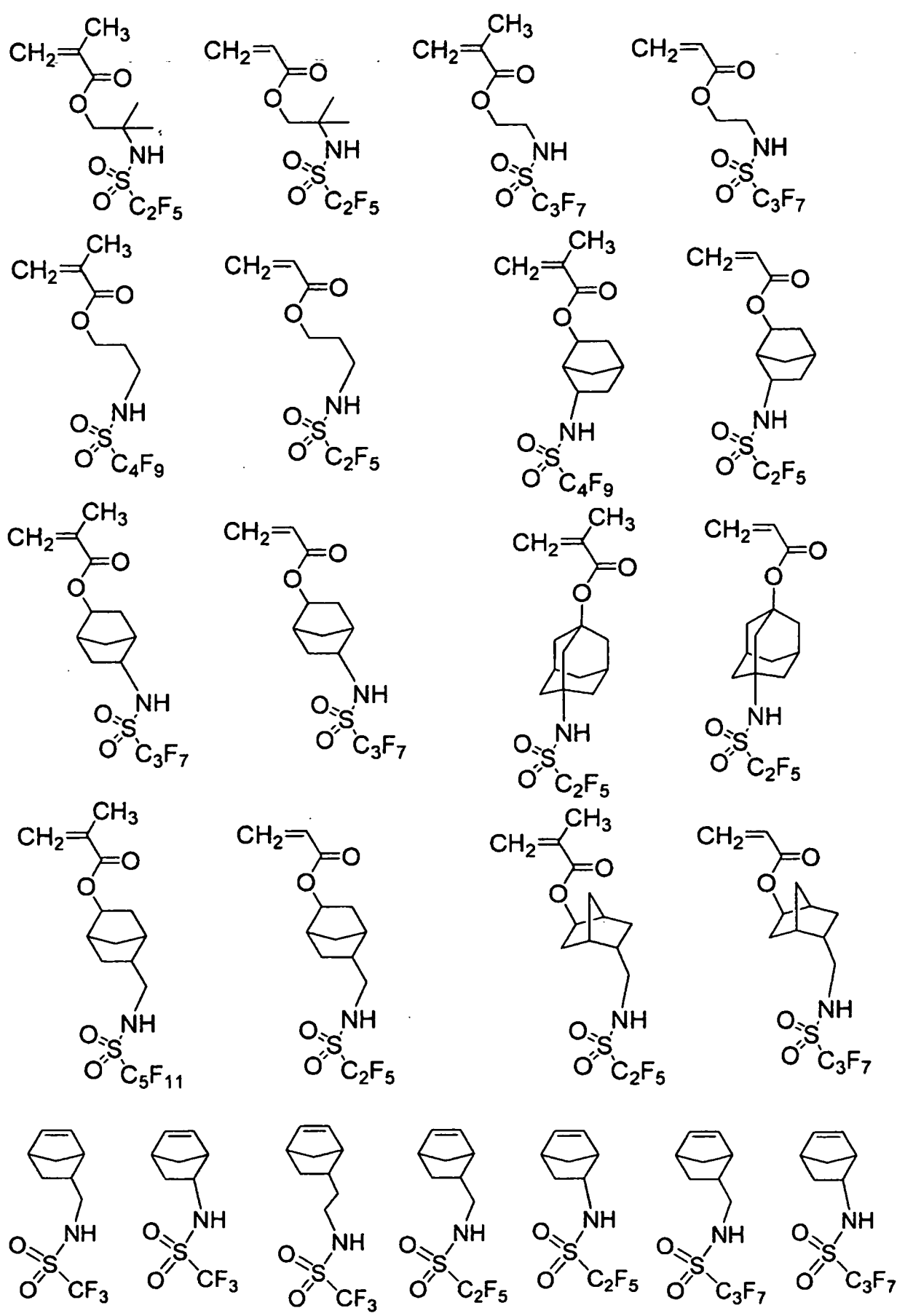
其中 R¹⁰ 表示 C1-C6 氟化烷基。

C1-C6 氟化烷基的實例包含二氟甲基、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、全氟戊基、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)甲基及全氟己基。彼等當中較佳為 C1-C4 氟化烷基，更佳為三氟甲基、全氟乙基及全氟丙基，及特別佳為三氟甲基。

於其側鏈具有式(3)表示之基團之單體的實例包含下列者。

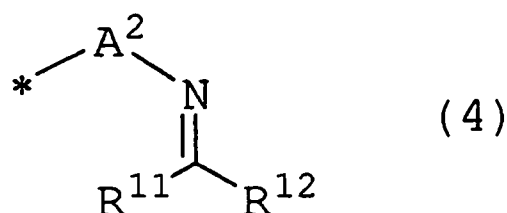




當樹脂含有衍生自上述於其側鏈具有式(3)表示之基

團之單體之結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，其含量通常為 5 至 90 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳% 及更佳為 20 至 70 莫耳%。

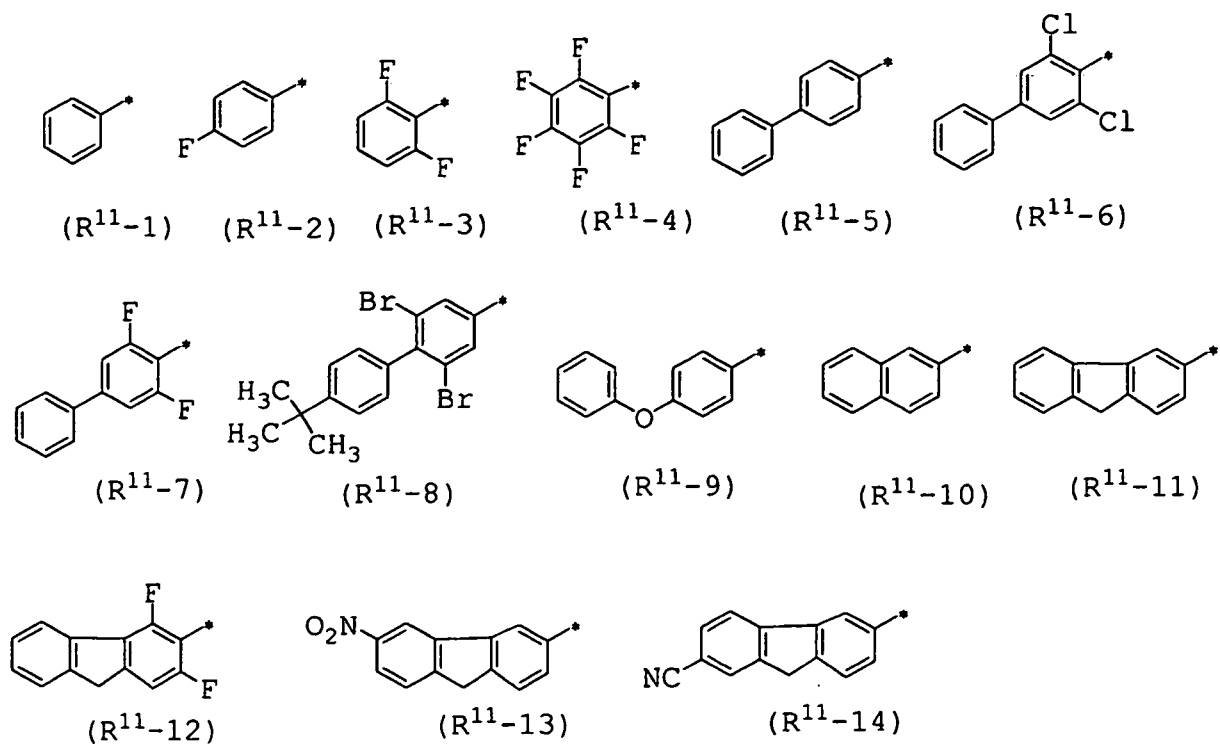
其他不具有酸不穩定基之單體的實例包含於其側鏈具有式(4)表示之基團之單體：



其中 R^{11} 表示可具有一個或多個取代基之 C6-C12 芳香族烴基、 R^{12} 表示可具有一個或多個取代基及可含有一個或多個雜原子之 C1-C12 烴基，及 A^2 表示單鍵、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_2-\text{O}-*$ 或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-\text{O}-*$ 其中一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 置換及其中一個或多個氫原子可被氟原子置換， m 表示 1 至 12 的整數。

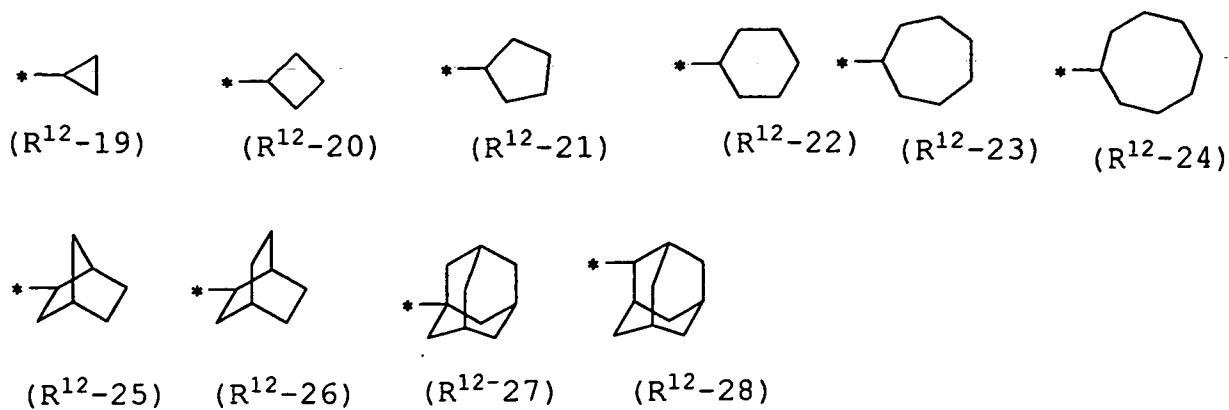
芳香族烴基之取代基的實例包含 C1-C4 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基及三級丁基，鹵素原子諸如氟原子、氯原子及溴原子、苯基、硝基、氰基、羥基、苯氧基及三級丁基苯基。

R^{11} 的實例包含下列者。於下列式中，* 表示連結於 $-\text{C}(\text{R}^{12})=\text{N}$ 的位置。

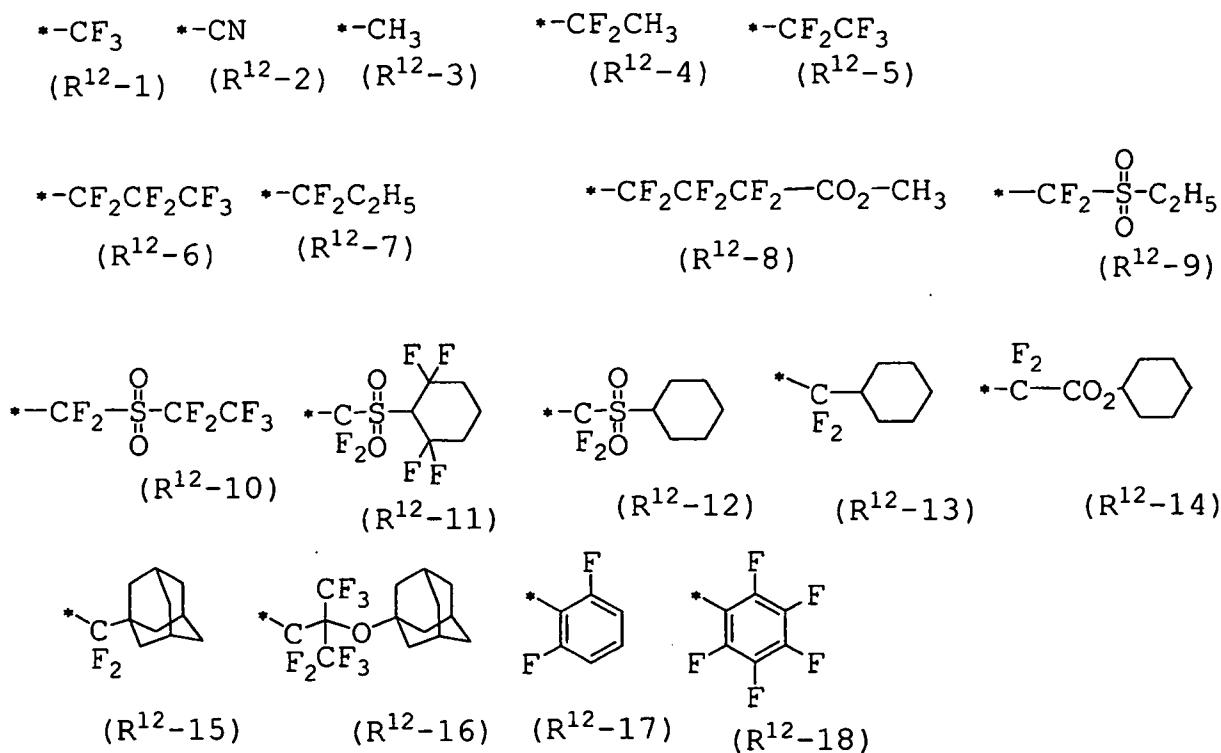


C1-C12 烴基的實例包含 C1-C12 脂族烴基、C3-C12 脂環烴基及 C6-C12 芳香族烴基。C1-C12 脂族烴基包含直鏈脂族烴基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基及十二基，及支鏈脂族烴基，諸如異丙基、二級丁基、三級丁基、甲基戊基、乙基戊基、甲基己基、乙基己基、丙基己基及三級辛基。較佳為支鏈脂族烴基，及更佳為異丙基、二級丁基、三級丁基及乙基己基。

C3-C12 脂環烴基的實例包含下列者。於下列式中，* 表示連結於 $-C(R^{11})=N$ 的位置。

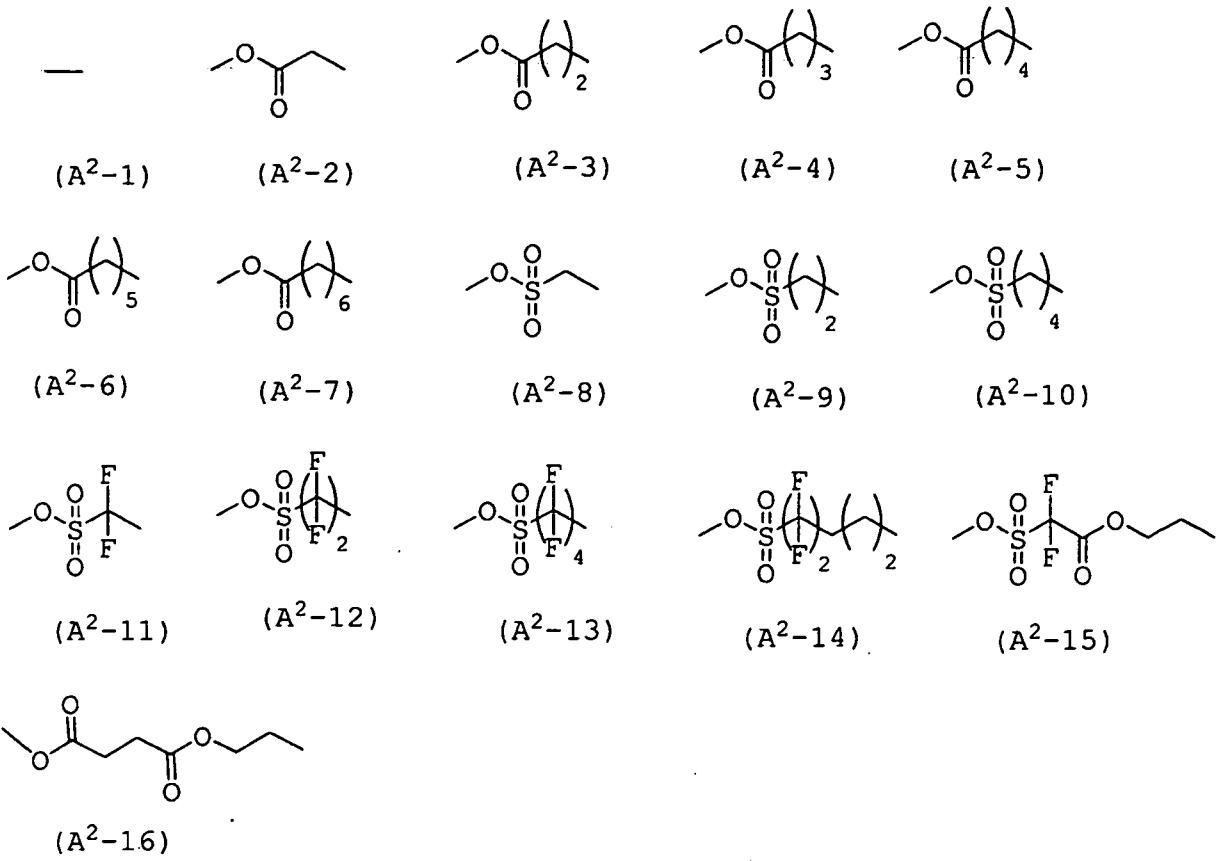


C1-C12 烴基可含有一種或多種雜原子諸如鹵素原子、硫原子、氧原子及氮原子，且亦可含有藉由組合兩種或多種雜原子諸如-SO₂-及-O-以形成之基團。含有一種或多種雜原子之 C1-C12 烴基的實例包含下列者。



C6-C12 芳香族烴基的實例包含該等與 R¹¹ 相同者。

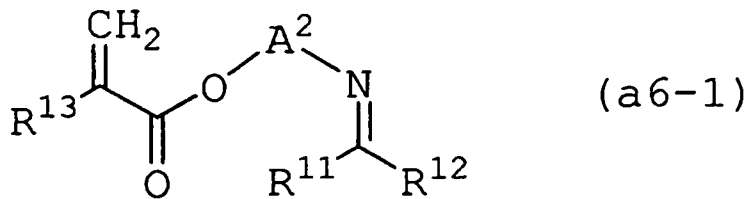
A² 的實例包含下列者。



該等式中，式(A²-1)表示之基團係表示單鍵。

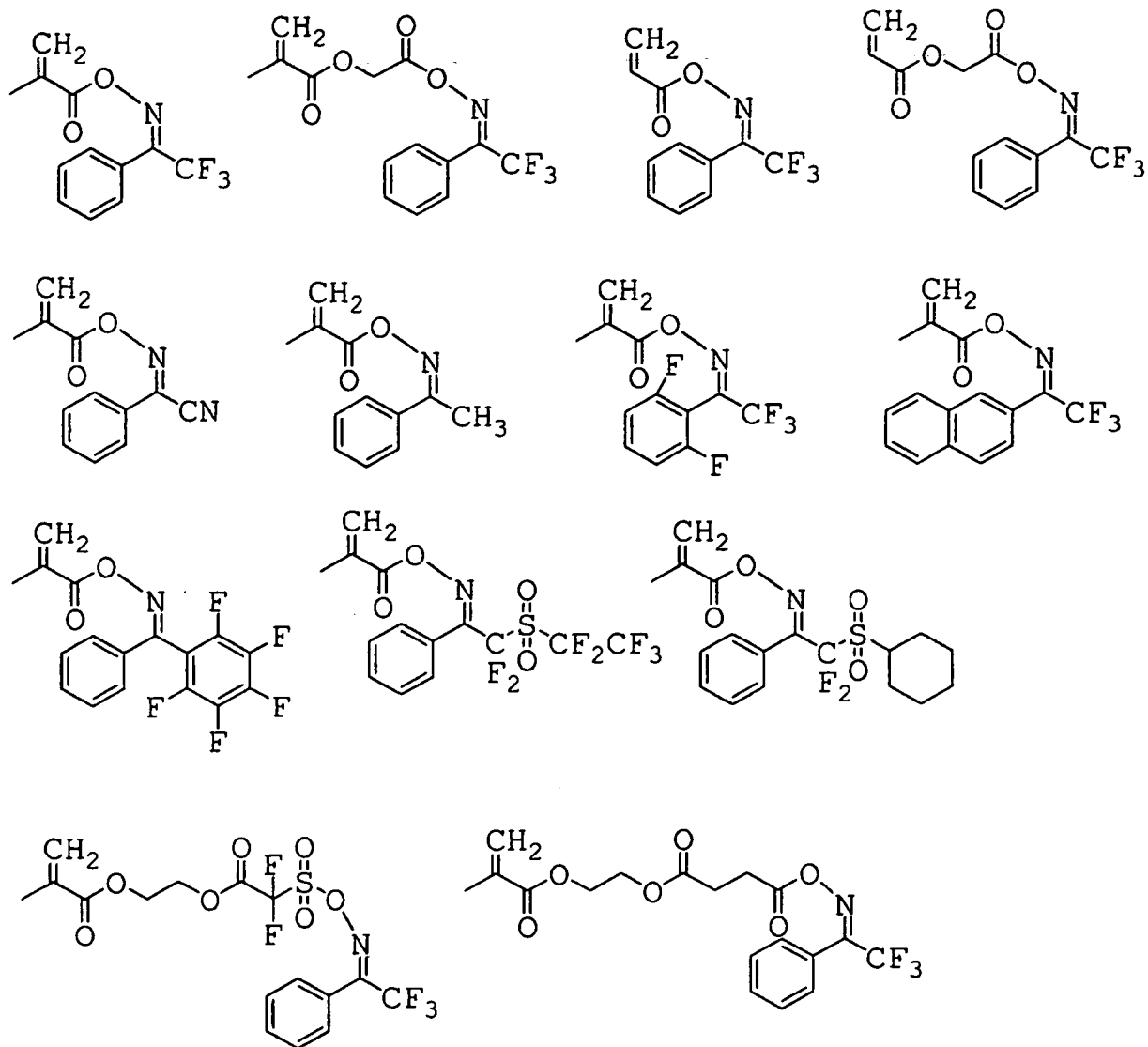
具有式(4)表示之基團之單體的較佳實例包含式(a6-1)

表示之單體：



其中，A²、R¹¹及 R¹²之定義與前文定義相同，及 R¹³表示氫原子或甲基。

式(a6-1)表示之單體的實例包含下列者。



當樹脂含有衍生自上述於其側鏈具有式(4)表示之基團之單體的結構單元時，基於該樹脂之全部結構單元之總莫耳數，其含量通常為 5 至 90 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳% 及更佳為 20 至 70 莫耳%。

較佳的樹脂係含有衍生自具有酸不穩定基之單體的結構單元及衍生自不具有酸不穩定基之單體的結構單元之樹脂，更佳的樹脂係含有衍生自具有酸不穩定基之單體的結構單元及衍生自具有一個或多個羥基之單體及/或具有內酯環之單體的結構單元之樹脂。具有酸不穩定基之單體較

佳為式(a1-1)表示之單體或式(a1-2)表示之單體，而更佳為式(a1-1)表示之單體。具有一個或多個羥基之單體較佳為式(a2-1)表示之單體，而具有內酯環之單體較佳為式(a3-1)或(a3-2)表示之單體。

可依據諸如自由基聚合之習知聚合方法製造該樹脂。

該樹脂通常具有 2,500 或更多重量平均分子量，較佳為 3,000 或更多重量平均分子量，而更佳為 4,000 或更多重量平均分子量。該樹脂通常具有 50,000 或較少重量平均分子量，較佳為 30,000 或較少重量平均分子量，而更佳為 10,000 或較少重量平均分子量。可用膠透層析法(gel permeation chromatography)測量該重量平均分子量。

本發明之光阻組成物基於固體成分之總量通常包含 80 質量%或更多及 99 質量%或較少之樹脂。

本發明之光阻組成物含有酸產生劑。

酸產生劑係一種物質，其係當施加諸如光線或電子束等之輻射於該物質本身或於含有該物質之光阻組成物時，該物質會分解而產生酸。自酸產生劑產生的酸作用於樹脂而導致存在於樹脂中的酸不穩定基之裂解。

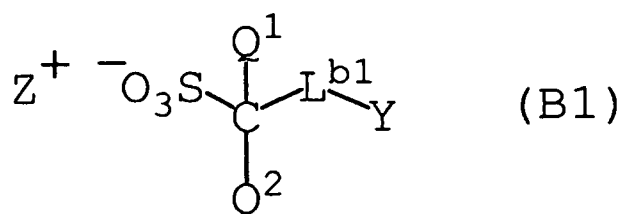
酸產生劑的實例包含非離子酸產生劑、離子酸產生劑及其組合物。非離子酸產生劑的實例包含有機鹵化合物、砜化合物諸如二砜、酮砜及砜基重氮甲烷(sulfonyldiazomethane)，磺酸鹽化合物諸如 2-硝基苯甲基磺酸鹽、芳香族磺酸鹽、肟磺酸鹽、N-砜基氧基醯亞胺、砜基氧基酮及重氮萘醌 4-磺酸鹽。離子酸產生劑的實例包

含鎗鹽 (onium salt) 化合物諸如重氮鹽 (diazonium salt)、磷鹽 (phosphonium salt)、鎗鹽 (sulfonium salt) 及碘鹽 (iodonium salt)。鎗鹽之陰離子的實例包含磺酸陰離子、砒基醯亞胺陰離子及砒基甲基 (sulfonulmethide) 陰離子。較佳為鎗鹽化合物。

其他酸產生劑的實例包含說明於 JP 63-26653A、JP 55-164824A、JP 62-69263A、JP 63-146038A、JP 63-163452A、JP 62-153853A、JP 63-146029A、US Patent No. 3, 779, 778、US Patent No. 3, 849, 137、DE Patent No. 3914407 及 EP Patent No. 126, 712 之酸產生劑。

較佳為含氟酸產生劑。

酸產生劑的較佳實例包含式 (B1) 表示之鹽：



其中 Q^1 及 Q^2 各獨立表示氟原子或 C1-C6 全氟烷基，

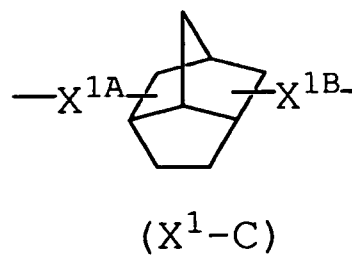
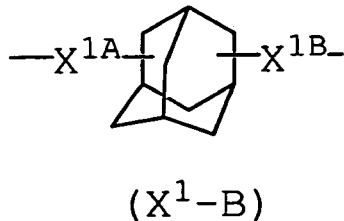
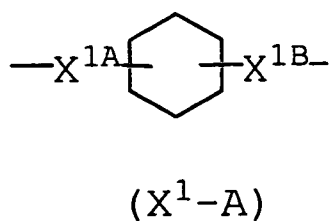
L^{b1} 表示單鍵或可具有一個或多個取代基之 C1-C17 飽和二價烴基，該飽和二價烴基中一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換，

Y 表示 C1-C18 脂族烴基或 C3-C18 飽和環烴基，且該脂族烴基及飽和該環烴基可具有一個或多個取代基，且該脂族烴基及該飽和環烴基中一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 置換，及

Z^+ 表示有機陽離子。

C1-C6 全氟烷基的實例包含三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基及十三氟己基，較佳為三氟甲基。 Q^1 及 Q^2 較佳為各獨立表示氟原子或三氟甲基，及 Q^1 及 Q^2 更佳為氟原子。

C1-C17 飽和二價烴基的實例包含 C1-C17 烷二基及具有脂環二價烴基之二價基。烷二基的實例包含直鏈烷二基，諸如亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、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-1,16-二基及十七烷-1,17-二基、藉由以 C1-C4 烷基置換上述直鏈烷二基之一個或多個氫原子以形成之支鏈烷二基，及二價基其係具有脂環二價烴基，諸如式 (X^1-A) 至 (X^1-C) 表示之下列基團：



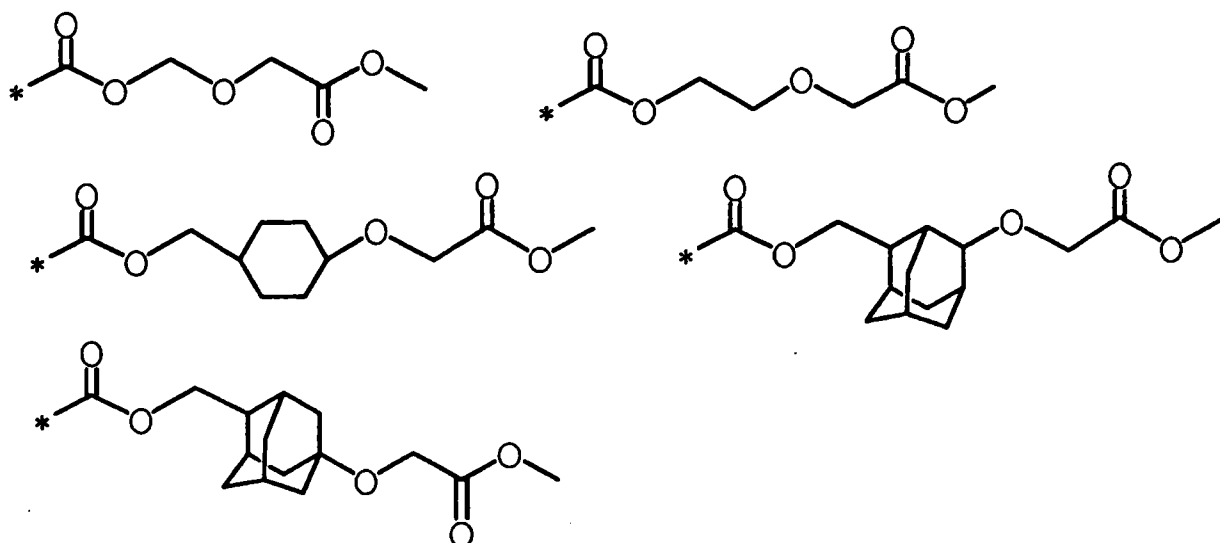
其中 X^{1A} 及 X^{1B} 各獨立表示可具有一個或多個取代基之C1-C6伸烷基，限制條件為式 (X^1-A) 、 (X^1-B) 或 (X^1-C) 表示之基團的總碳數為1至17。

C1-C6 伸烷基中一個或多個 $-CH_2-$ 可被 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換。

其中一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 被 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換之 $\text{C}1-\text{C}17$ 飽和烴基的實例包含 $^*\text{-CO-O-L}^{b2}-$ 、 $^*\text{-CO-O-L}^{b4}-\text{CO-O-L}^{b3}-$ 、 $^*\text{-L}^{b5}-\text{O-CO}-$ 、 $^*\text{-L}^{b7}-\text{O-L}^{b6}-$ 、 $^*\text{-CO-O-L}^{b8}-\text{O}-$ 及 $^*\text{-CO-O-L}^{b10}-\text{O-L}^{b9}-\text{CO-O}-$ ，其中 L^{b2} 表示單鍵或 $\text{C}1-\text{C}15$ 烷二基， L^{b3} 表示單鍵或 $\text{C}1-\text{C}12$ 烷二基， L^{b4} 表示單鍵或 $\text{C}1-\text{C}13$ 烷二基，限制條件為 L^{b3} 及 L^{b4} 的總碳數為1至13， L^{b5} 表示 $\text{C}1-\text{C}15$ 烷二基， L^{b6} 表示 $\text{C}1-\text{C}15$ 烷二基， L^{b7} 表示 $\text{C}1-\text{C}15$ 烷二基，限制條件為 L^{b6} 及 L^{b7} 的總碳數為1至16， L^{b8} 表示 $\text{C}1-\text{C}14$ 烷二基， L^{b9} 表示 $\text{C}1-\text{C}11$ 烷二基， L^{b10} 表示 $\text{C}1-\text{C}11$ 烷二基，限制條件為 L^{b9} 及 L^{b10} 的總碳數為1至12，及 $*$ 表示連結於 $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-$ 的位置。彼等當中，較佳為 $^*\text{-CO-O-L}^{b2}-$ 、 $^*\text{-CO-O-L}^{b4}-\text{CO-O-L}^{b3}-$ 、 $^*\text{-L}^{b5}-\text{O-CO}-$ 及 $^*\text{-L}^{b7}-\text{O-L}^{b6}-$ ，更佳為 $^*\text{-CO-O-L}^{b2}-$ 及 $^*\text{-CO-O-L}^{b4}-\text{CO-O-L}^{b3}-$ ，再更佳為 $^*\text{-CO-O-L}^{b2}-$ ，及特別佳為 $^*\text{-CO-O-L}^{b2}-$ 其中 L^{b2} 為單鍵或 $-\text{CH}_2-$ 。

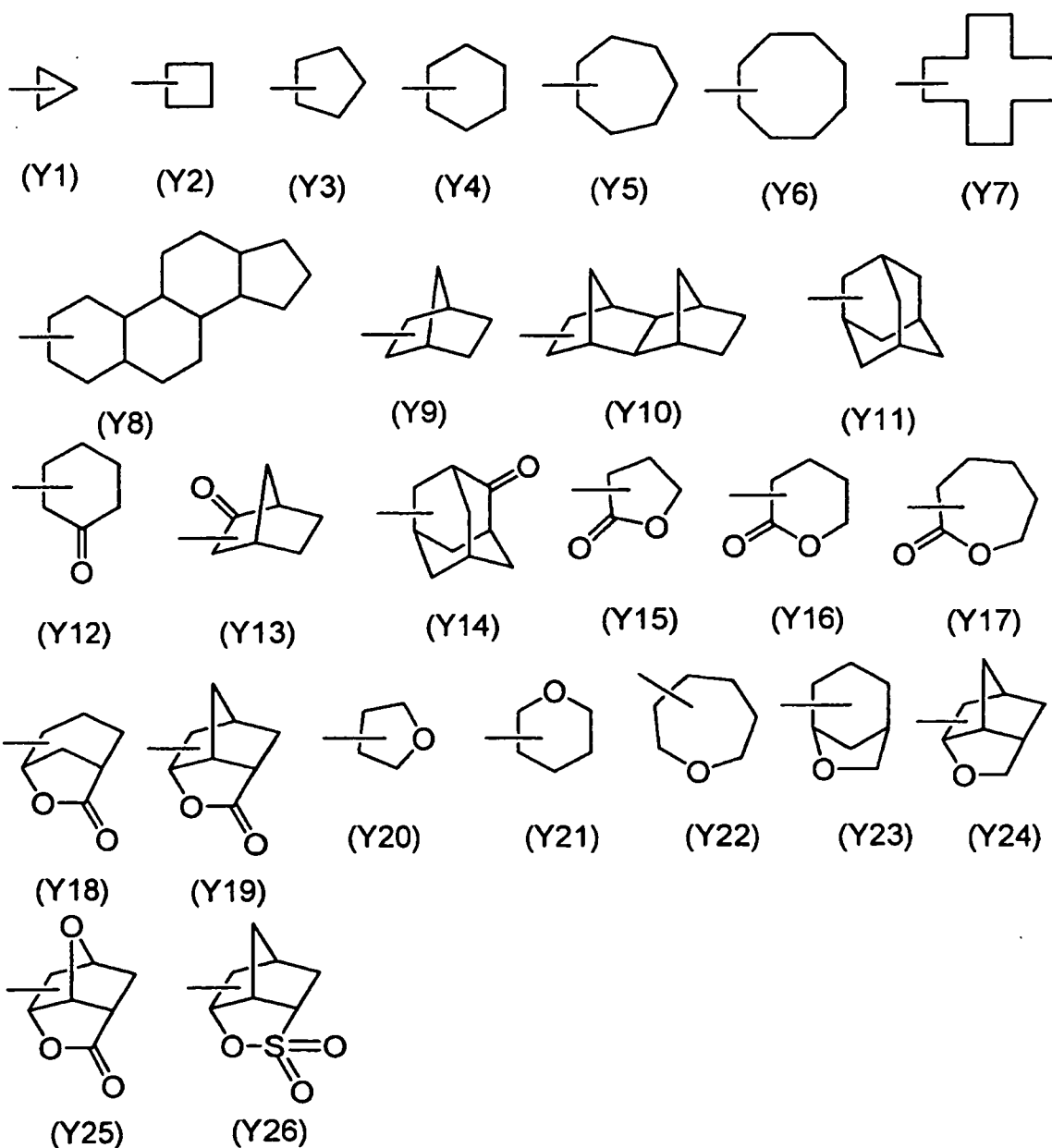
$^*\text{-CO-O-L}^{b2}-$ 的實例包含 $^*\text{-CO-O}-$ 及 $^*\text{-CO-O-CH}_2-$ 。
 $^*\text{-CO-O-L}^{b4}-\text{CO-O-L}^{b3}-$ 的實例包含 $^*\text{-CO-O-CH}_2-\text{CO-O}-$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_2-\text{CO-O}-$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_3-\text{CO-O}-$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_4-\text{CO-O-O-}$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_6-\text{CO-O-O-}$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_8-\text{CO-O-O-}$ 、 $^*\text{-CO-O-CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO-O-}$ 及 $^*\text{-CO-O-CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO-O-}$ 。
 $^*\text{-L}^{b5}-\text{O-CO}-$ 的實例包含 $^*\text{-CH}_2-\text{O-CO}-$ 、 $^*\text{-(CH}_2)_2-\text{O-CO}-$ 、 $^*\text{-(CH}_2)_3-\text{O-CO}-$ 、 $^*\text{-(CH}_2)_4-\text{O-CO}-$ 、 $^*\text{-(CH}_2)_6-\text{O-CO}-$ 及 $^*\text{-(CH}_2)_8-\text{O-CO}-$ 。
 $^*\text{-L}^{b7}-\text{O-L}^{b6}-$ 的實例包含 $^*\text{-CH}_2-\text{O-CH}_2-$ 。
 $^*\text{-CO-O-L}^{b8}-\text{O}-$ 的實例包含 $^*\text{-CO-O-CH}_2-\text{O}-$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_2-\text{O}-$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_3-\text{O-O-}$ 、 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_4-\text{O-O-}$ 及 $^*\text{-CO-O-(CH}_2)_6-\text{O-O-}$ 。
 $^*\text{-CO-O-L}^{b10}-\text{O-L}^{b9}-\text{CO-O}-$

$L^{b9}-CO-O-$ 的實例包含下列者。



Y 中取代基的實例包含鹵素原子、羥基、側氧基、環氧丙基氧基(glycidylloxy)、C2-C4 醯基、C1-C12 烷氧基、C2-C7 烷氧羰基、C1-C12 脂族烴基、C1-C12 含羥基脂族烴基、C3-C16 飽和環烴基、C6-C18 芳香族烴基、C7-C21 芳烷基及 $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 其中 R^{b1} 表示 C1-C16 脂族烴基、C3-C16 飽和環烴基或 C6-C18 芳香族烴基及 $j2$ 表示 0 至 4 的整數。鹵素原子的實例包含氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。醯基的實例包含乙醯基及丙醯基，及烷氧基的實例包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基及丁氧基。烷氧羰基的實例包含甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、異丙氧羰基及丁氧羰基。脂族烴基的實例包含與前文所述相同者。含羥基脂族烴基的實例包含羥基甲基。C3-C16 飽和環烴基的實例包含與前文所述相同者，及芳香族烴基的實例包含苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對三級丁基苯基及對金剛烷基苯基。芳烷基的實例包含苯甲基、苯乙基、苯丙基、三苯甲基、萘基甲基及萘基乙基。

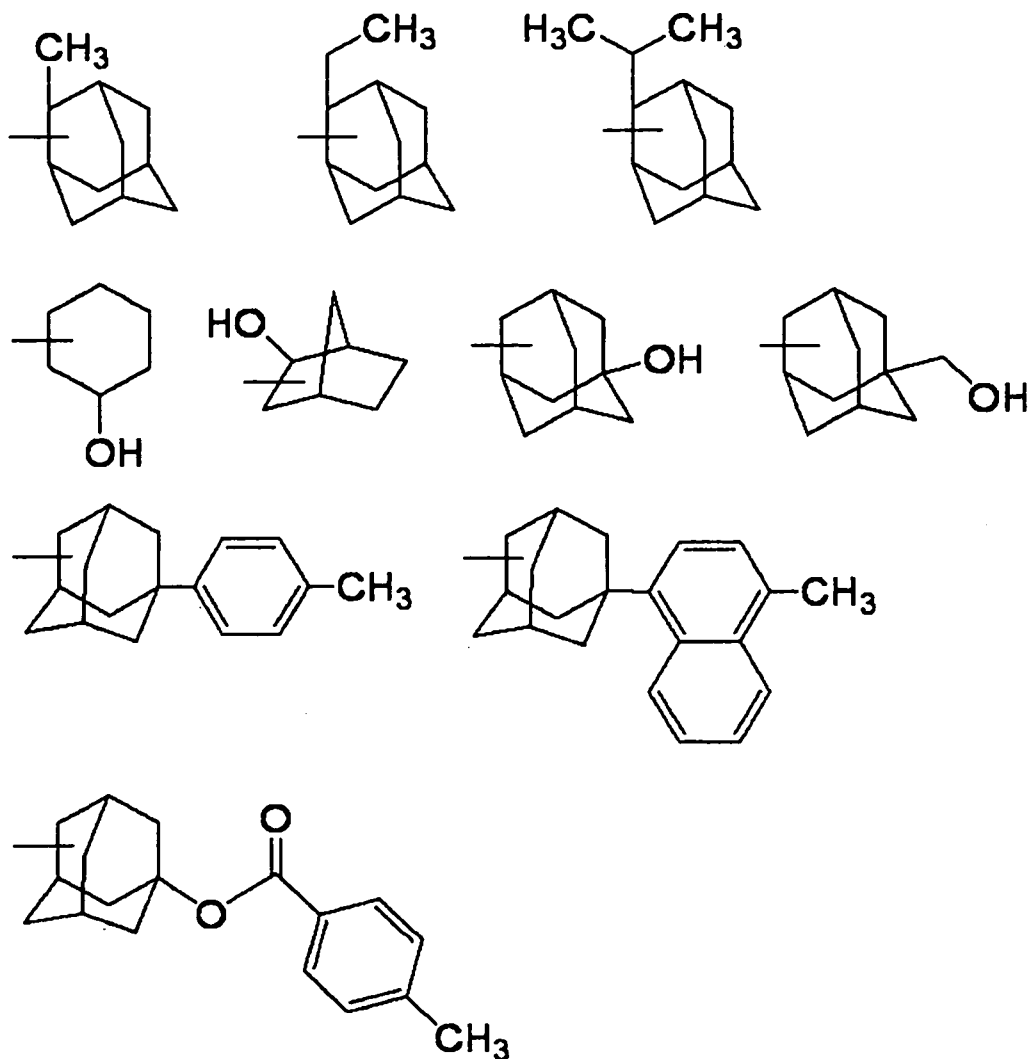
Y 表示之 C1-C18 脂族烴基的實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、新戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1-甲基戊基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一基及十二基，而較佳為 C1-C6 烷基。Y 表示之 C3-C18 飽和環烴基的實例包含式(Y1)至(Y26)表示之基團。



彼等當中，較佳為式(Y1)至(Y19)表示之基團，更佳為

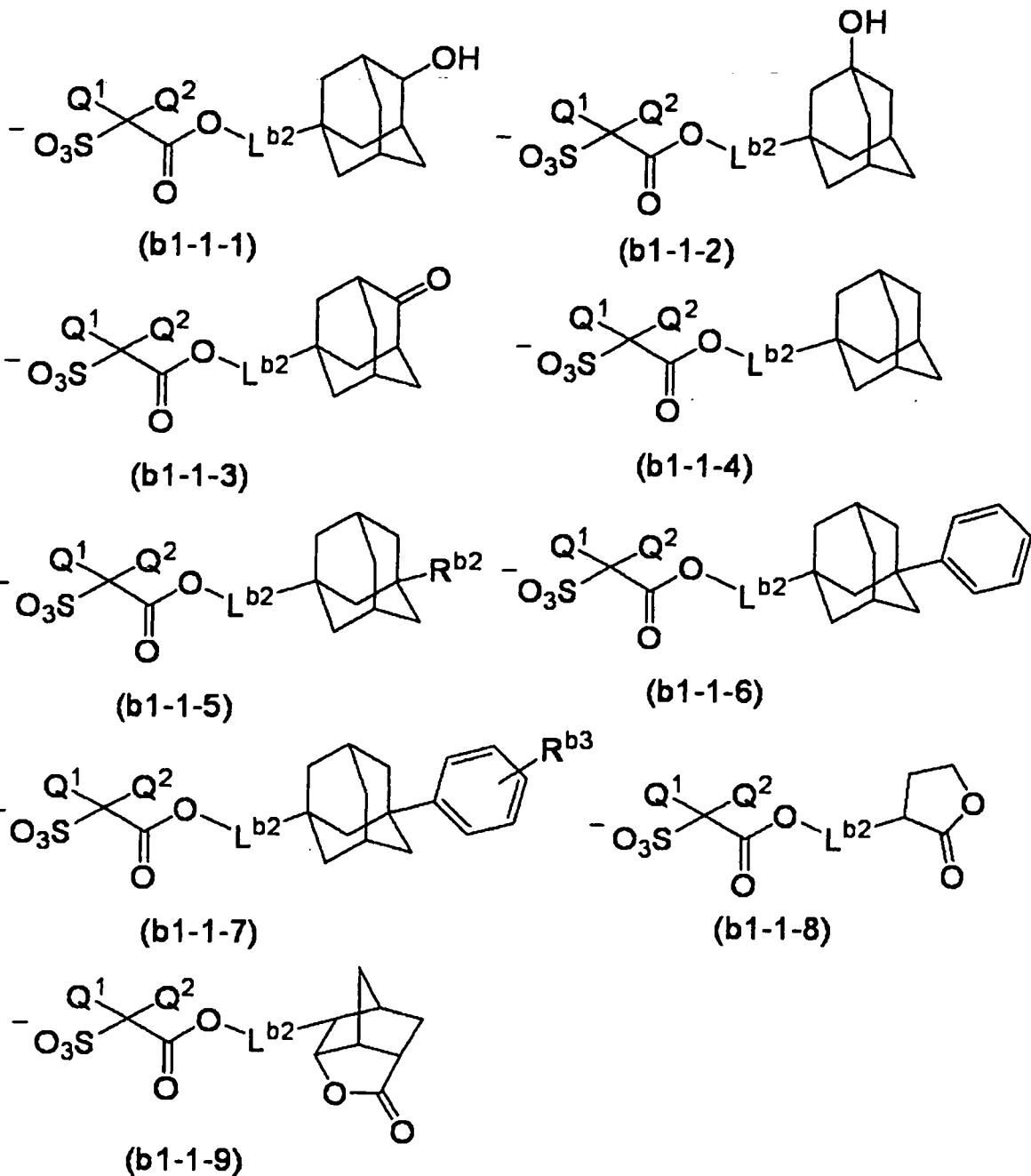
式(Y11)、(Y14)、(Y15)及(Y19)表示之基團。特別佳為式(Y11)及(Y14)表示之基團。

具有一個或多個取代基之 Y 的實例包含下列者：



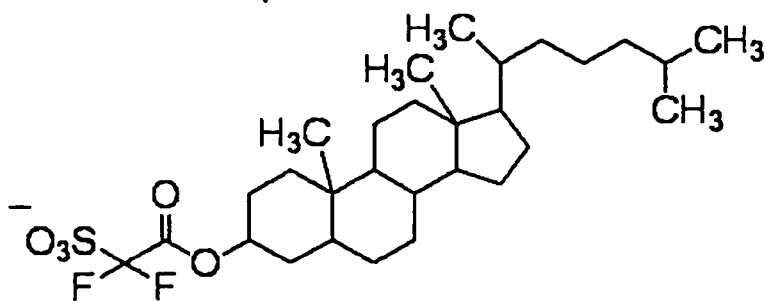
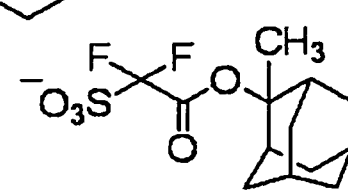
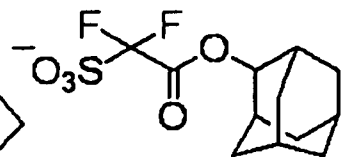
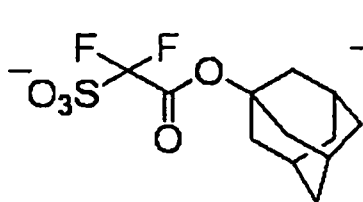
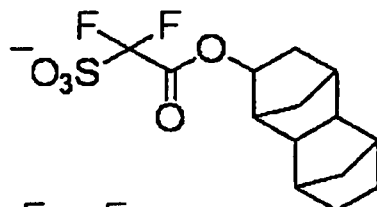
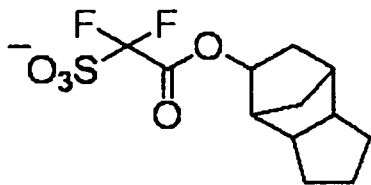
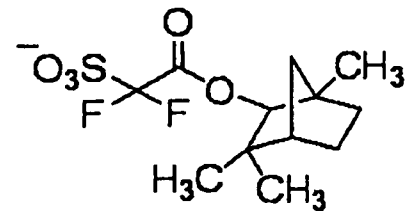
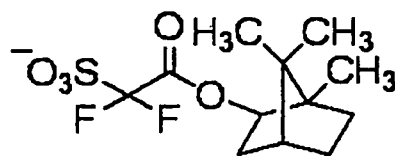
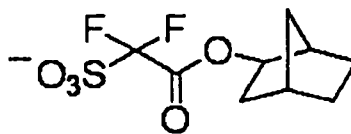
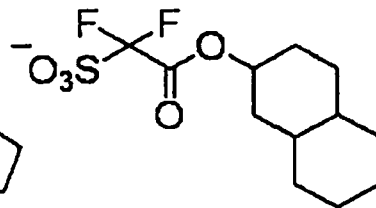
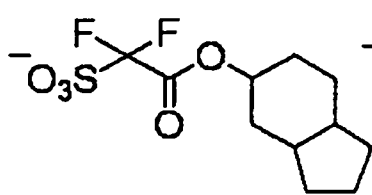
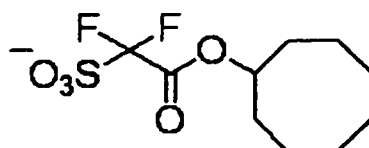
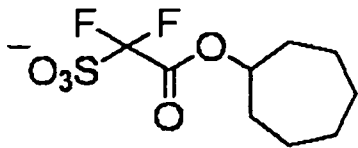
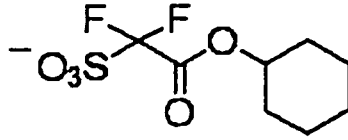
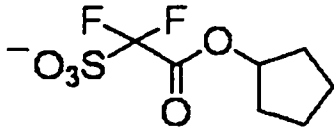
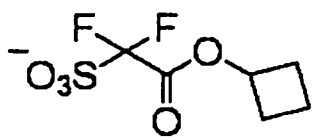
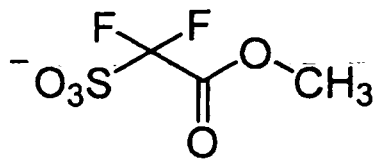
Y 較佳為可具有一個或多個取代基之金剛烷基，及更佳為金剛烷基或羥基金剛烷基。

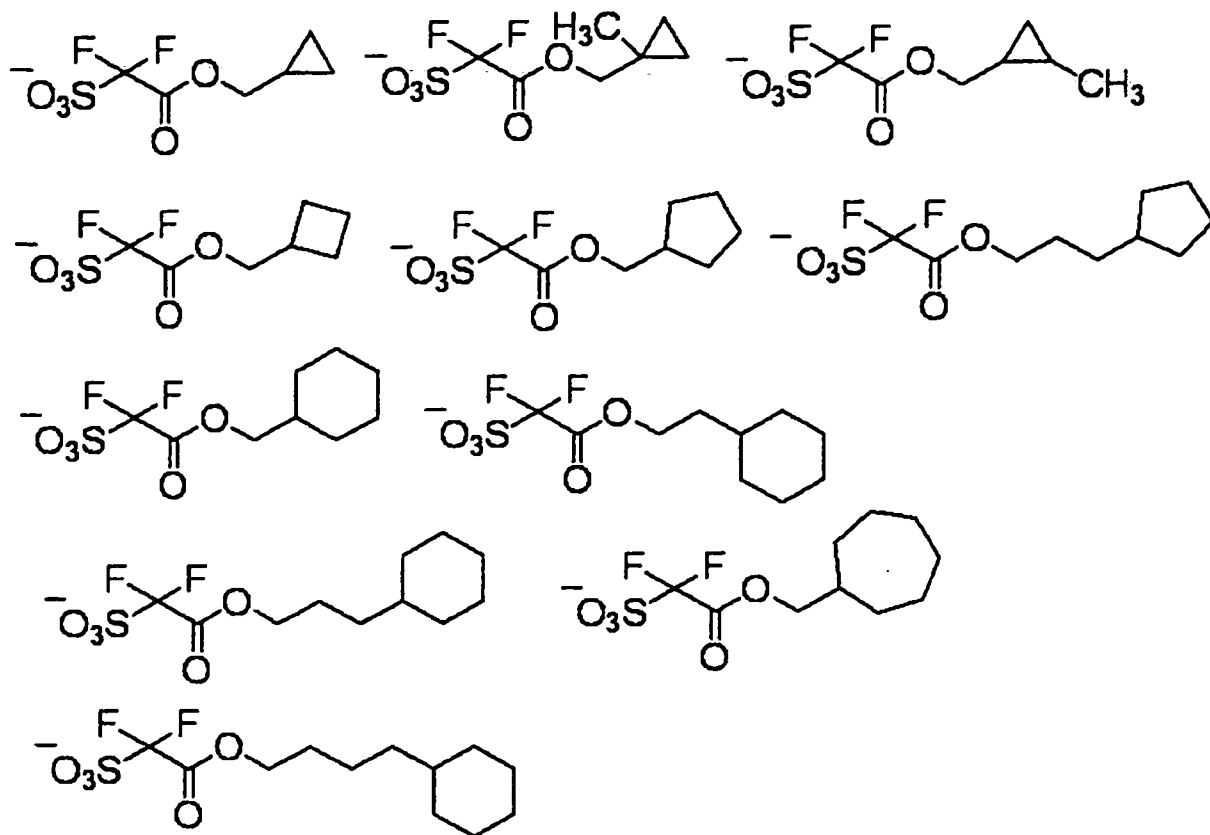
於式(B1)表示之酸產生劑之該等磺酸陰離子中，較佳為具有上述式(b1-1)表示之基團之磺酸陰離子，及更佳為式(b1-1-1)至(b1-1-9)表示之陰離子。

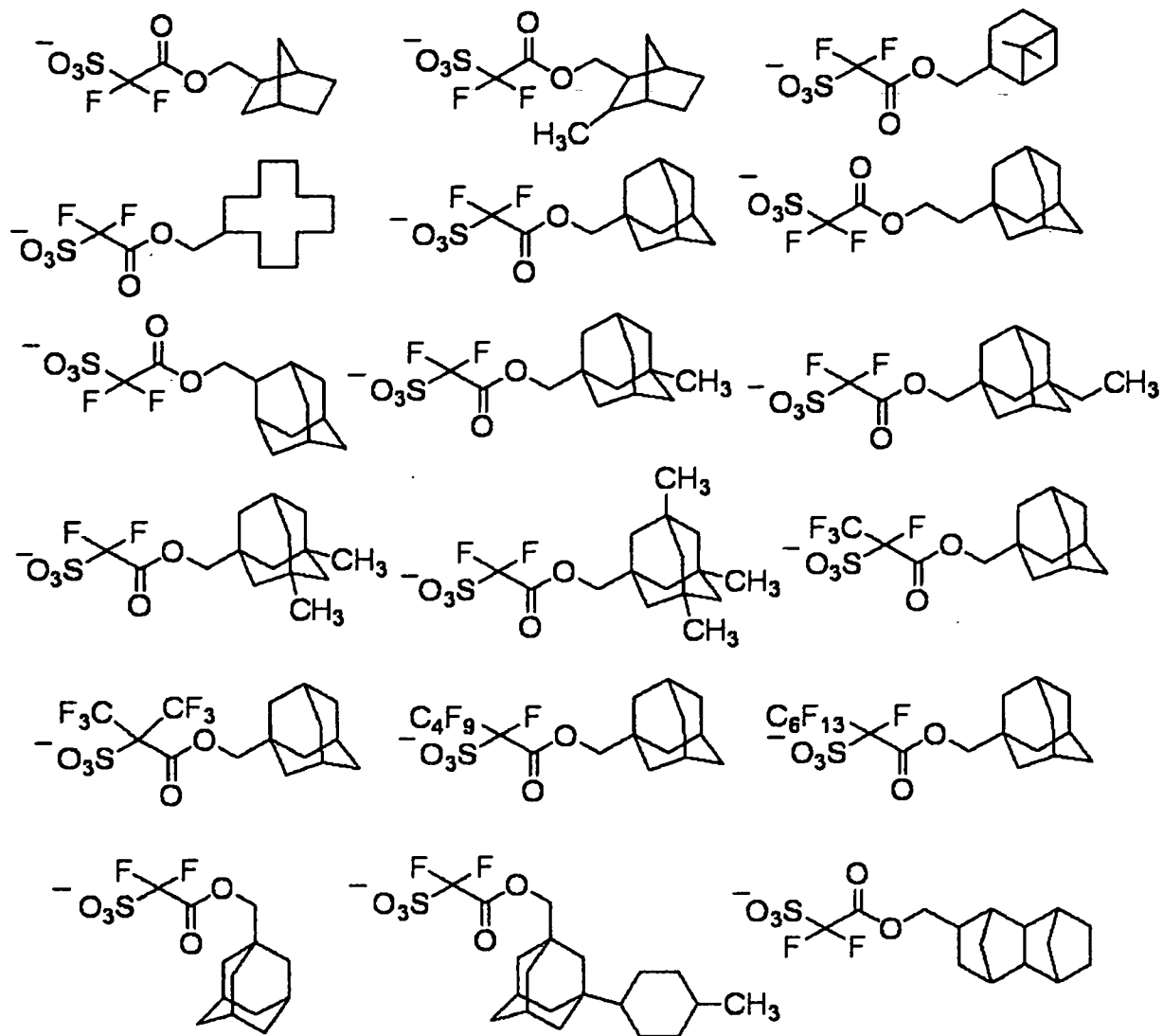


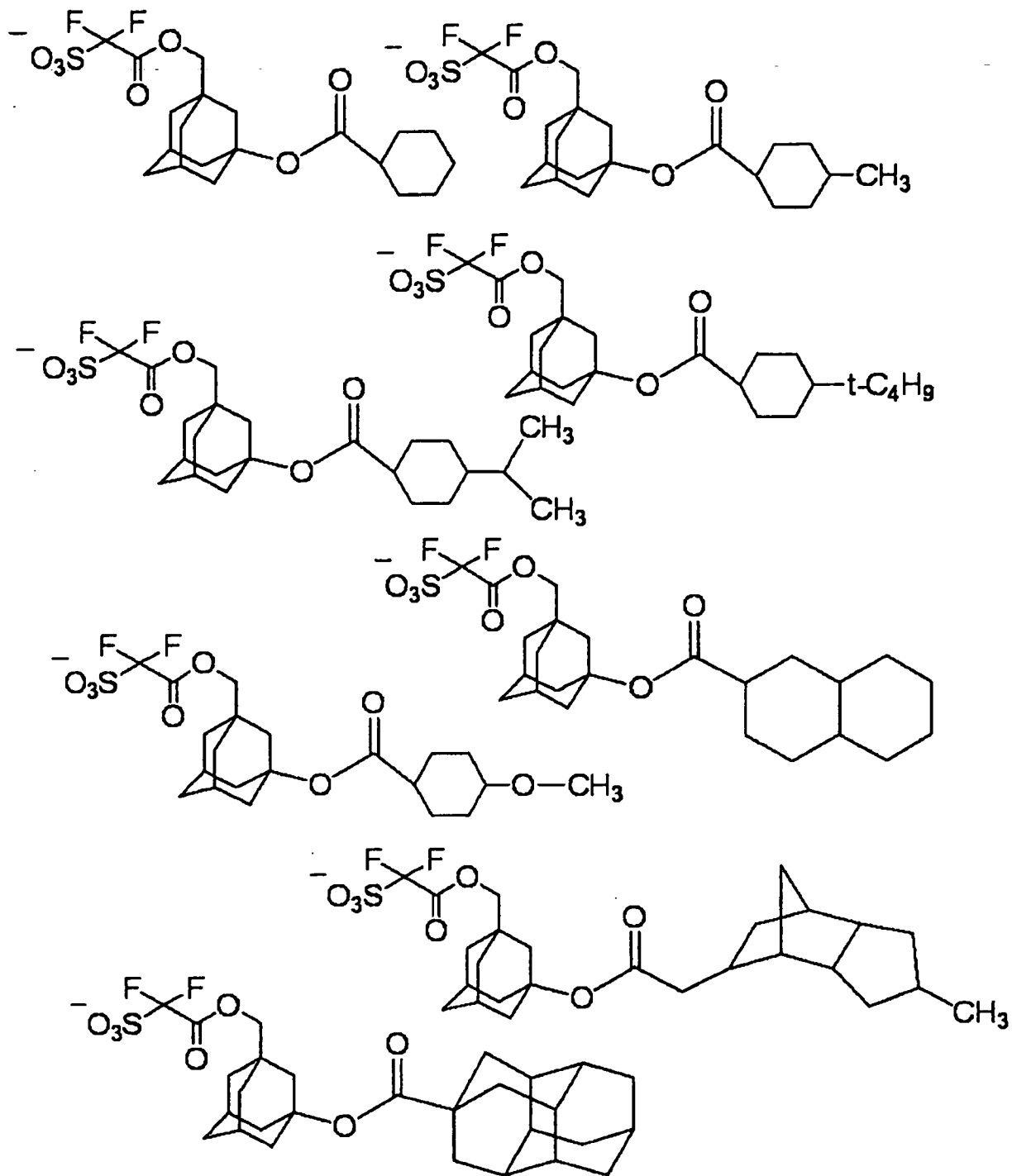
其中 Q^1 、 Q^2 及 L^{b2} 之定義與前文定義相同，及 R^{b2} 及 R^{b3} 各獨立表示與 Y 表示之脂族烴基或脂環烴基之取代基相同的取代基。較佳為 R^{b2} 及 R^{b3} 各獨立表示 C1-C4 脂族烴基或羥基，及更佳為 R^{b2} 及 R^{b3} 各獨立表示甲基或羥基。

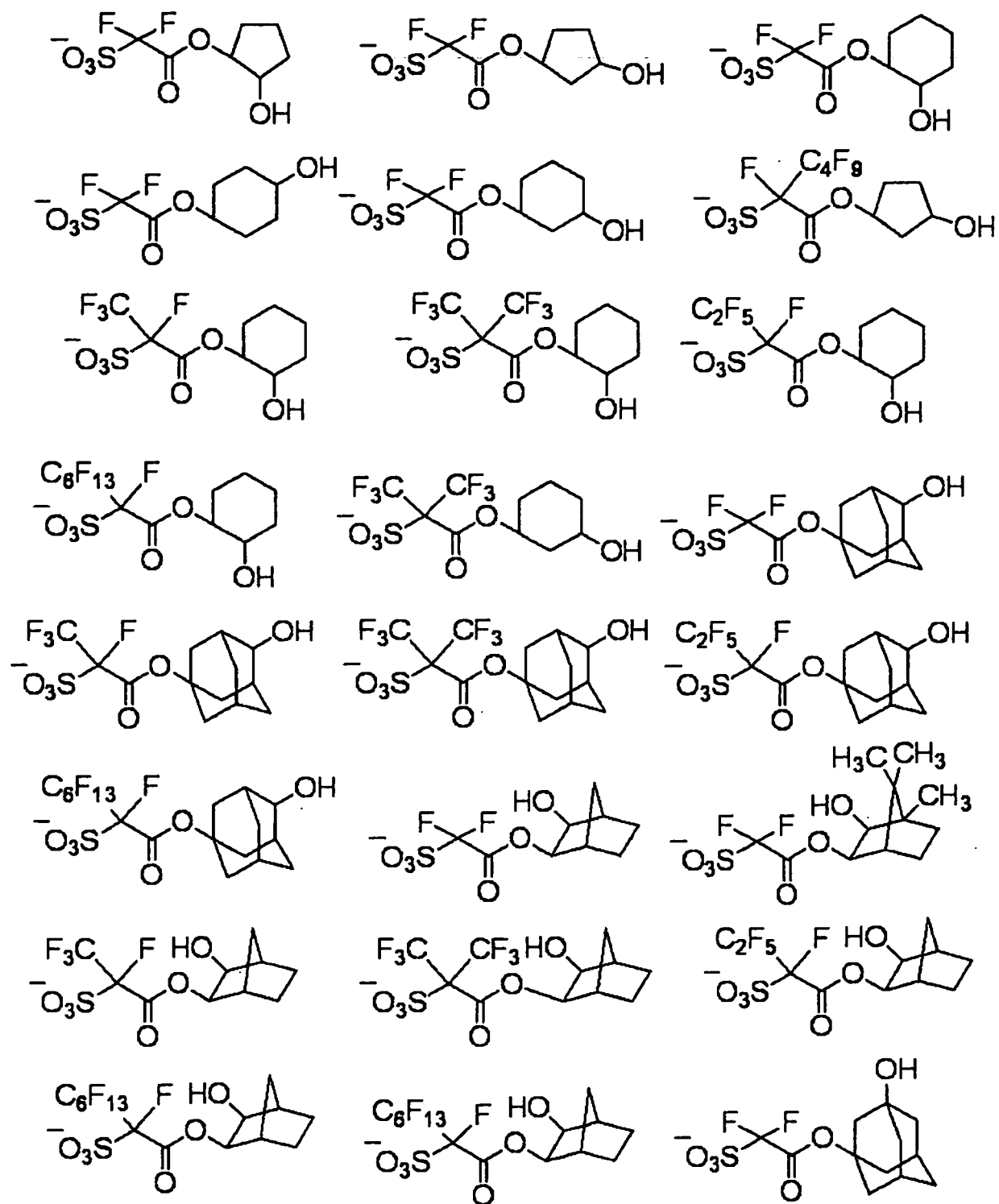
磺酸陰離子的具體實例包含下列者。

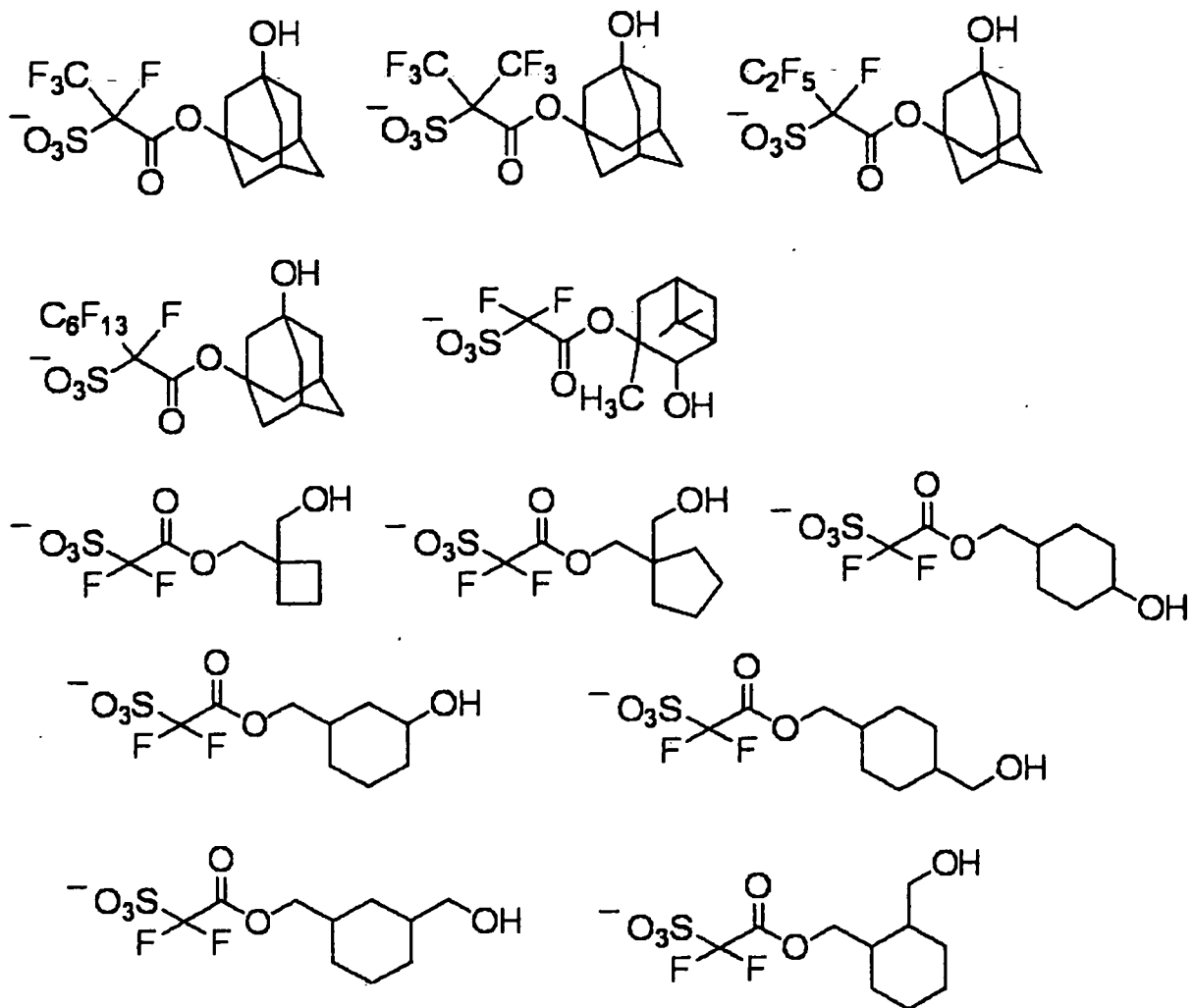


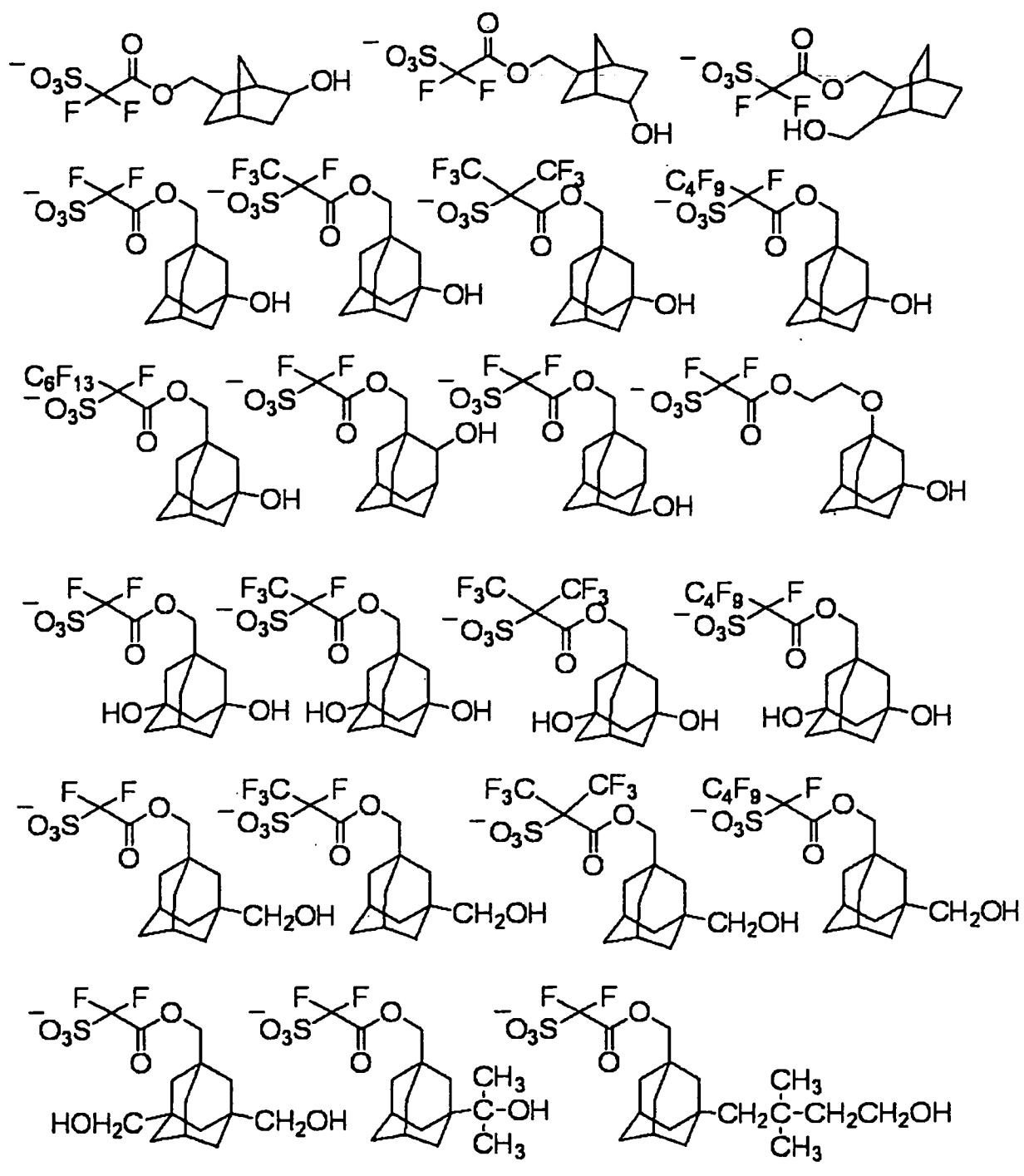


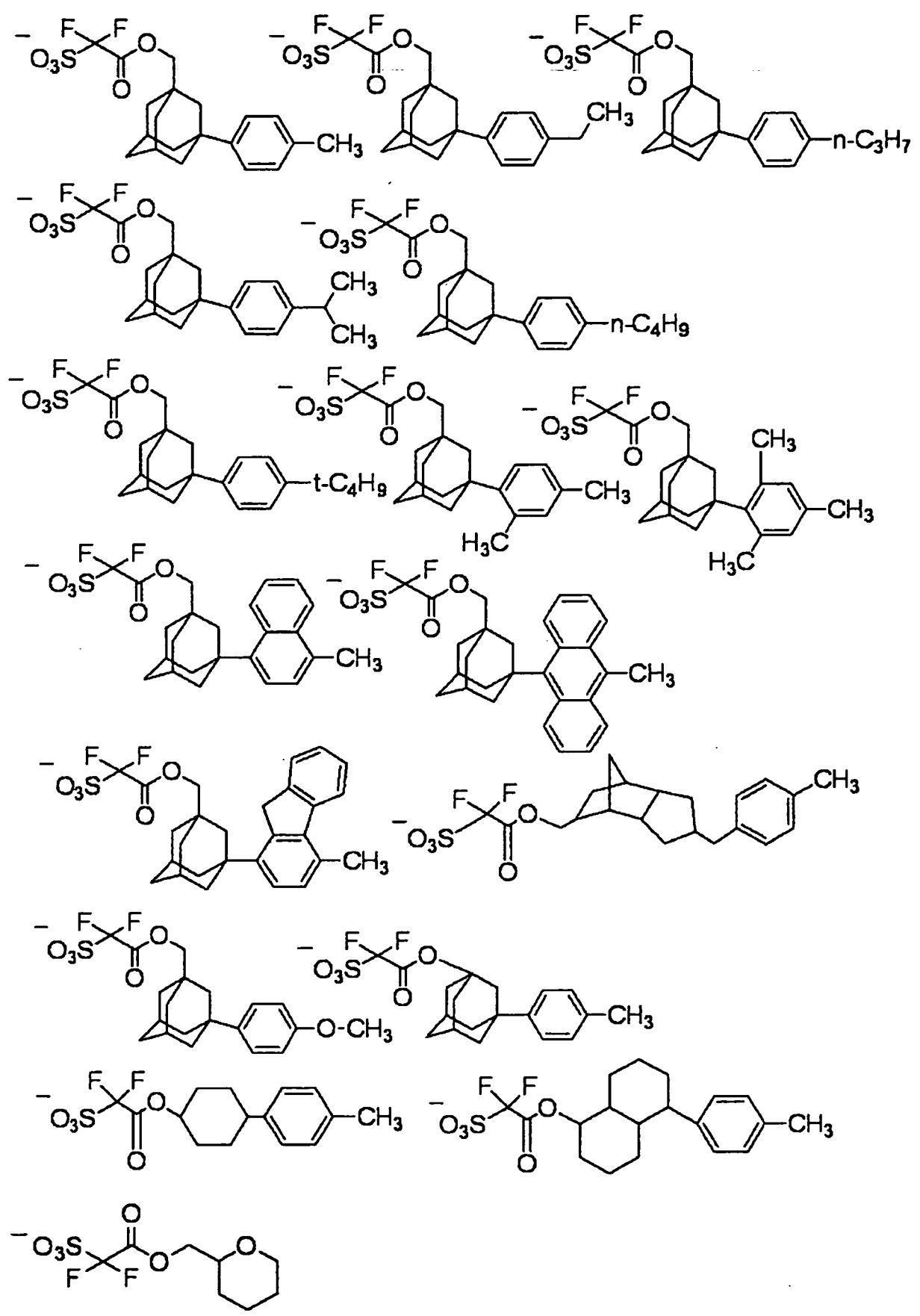


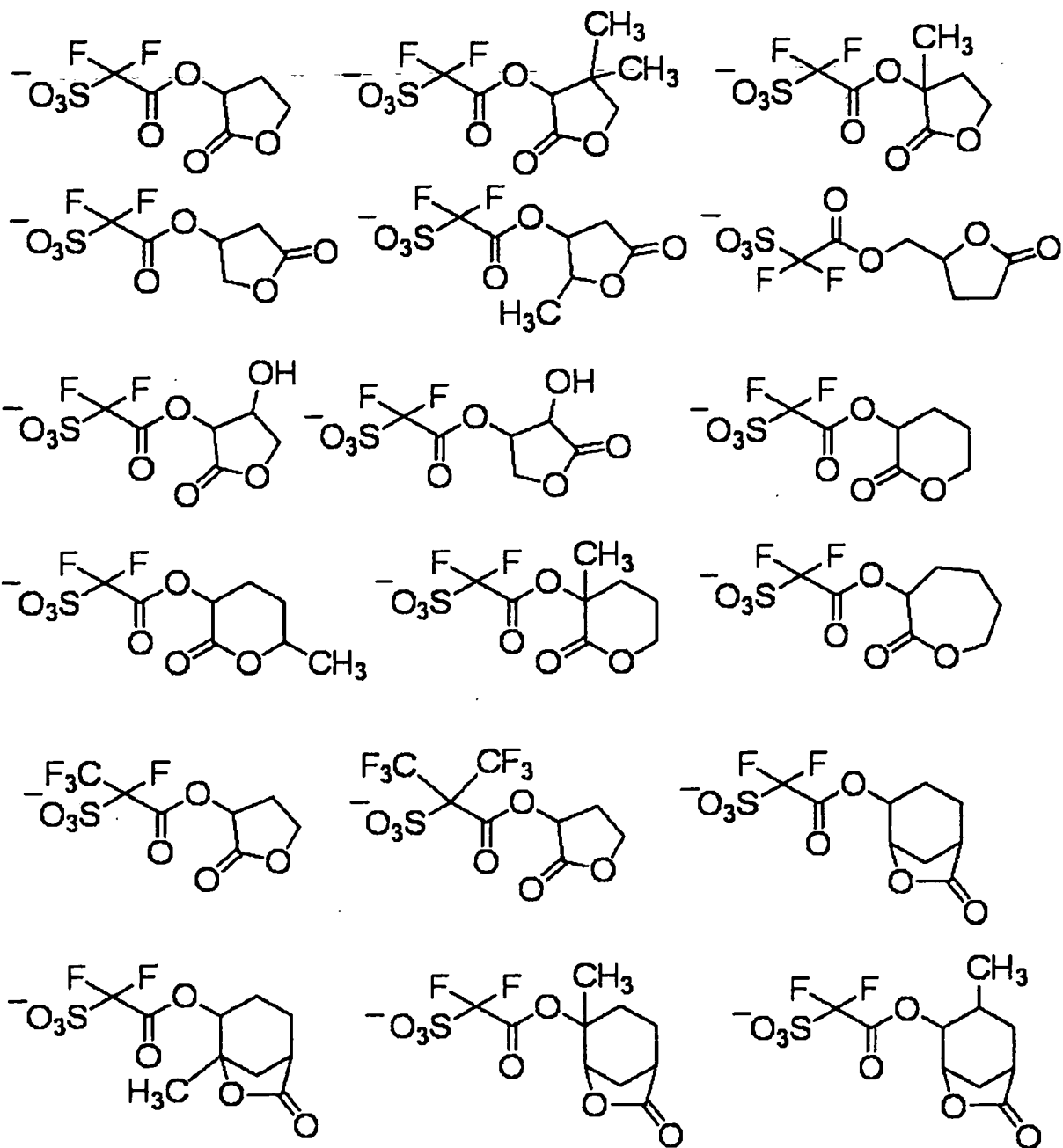


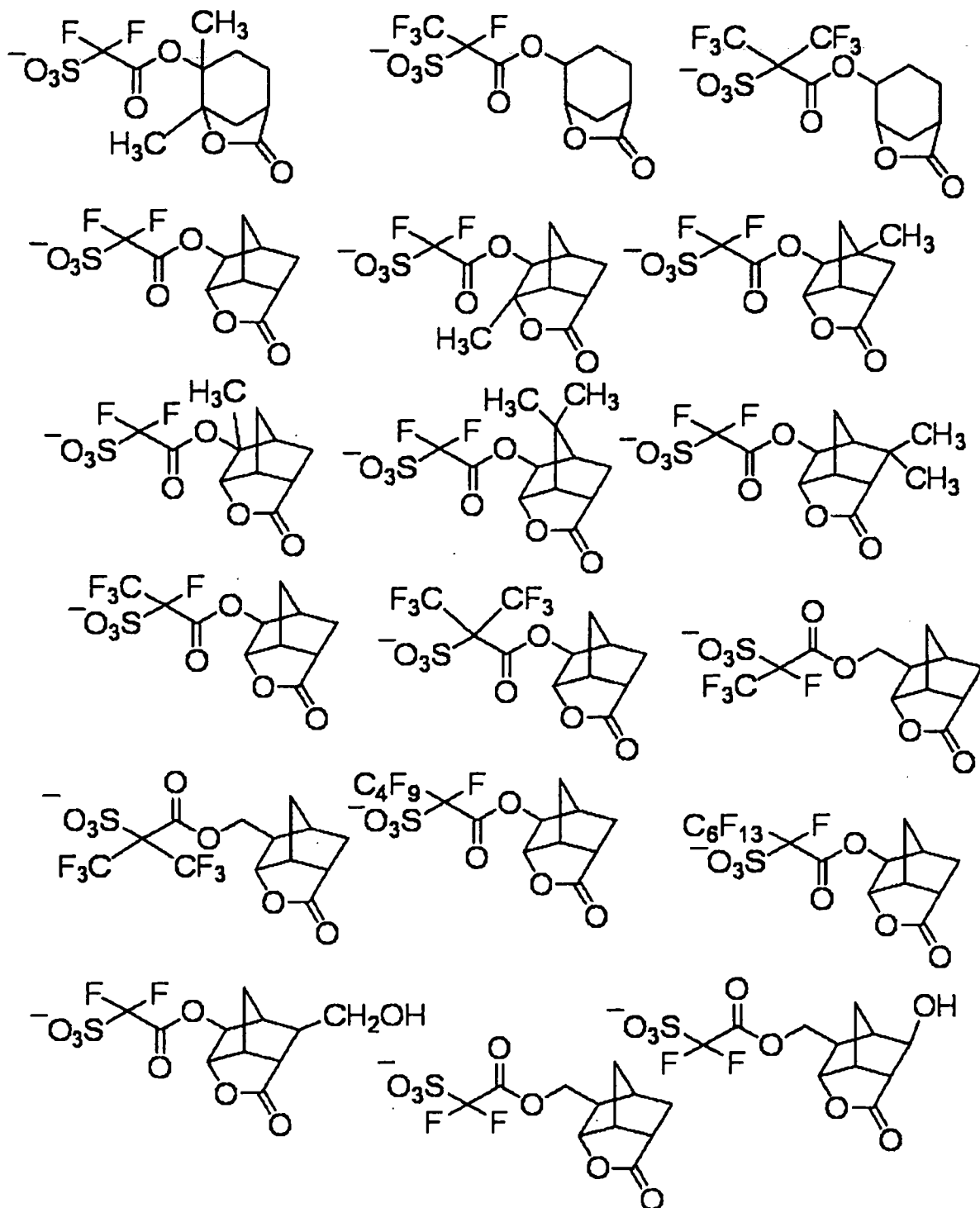


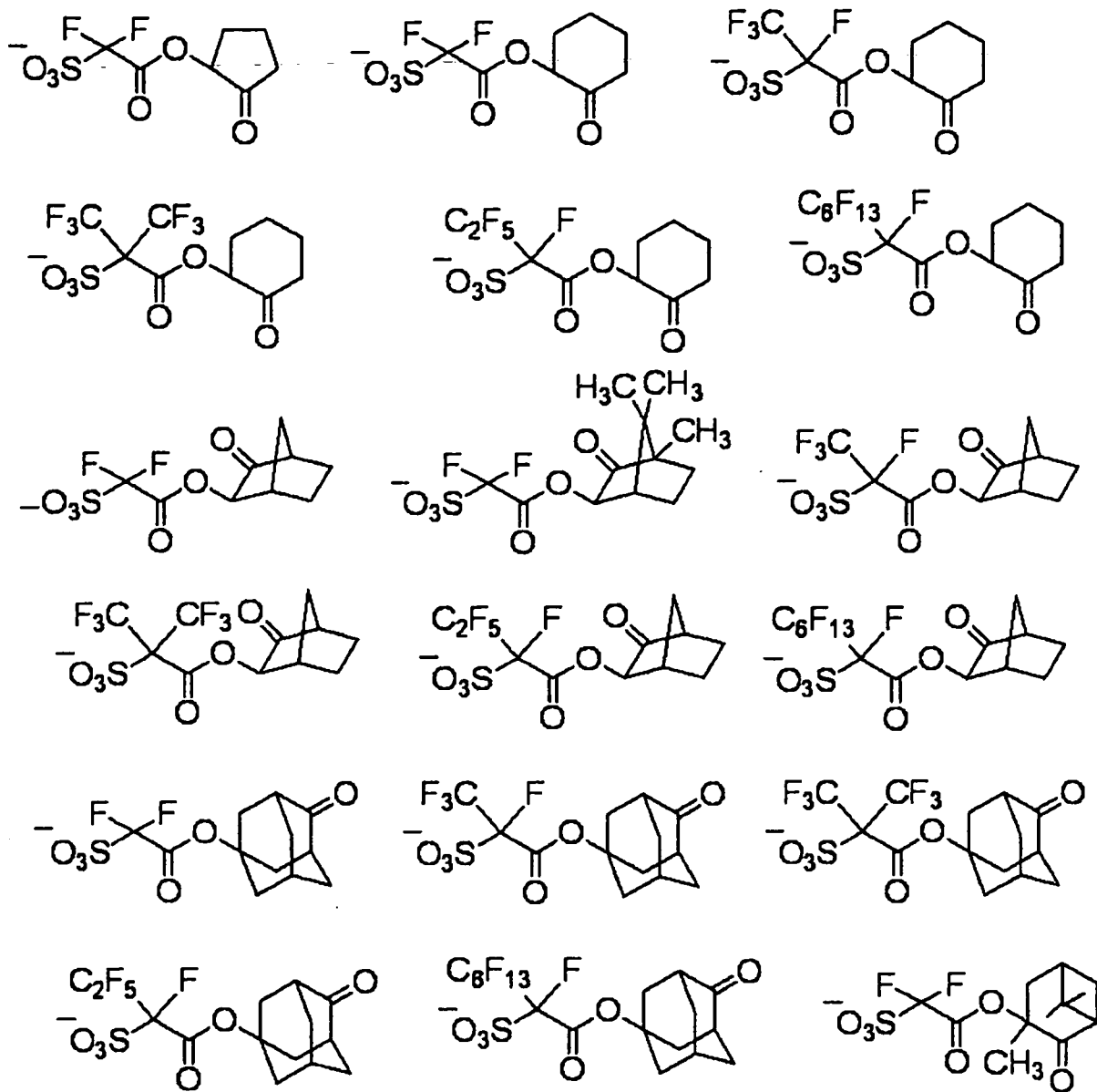


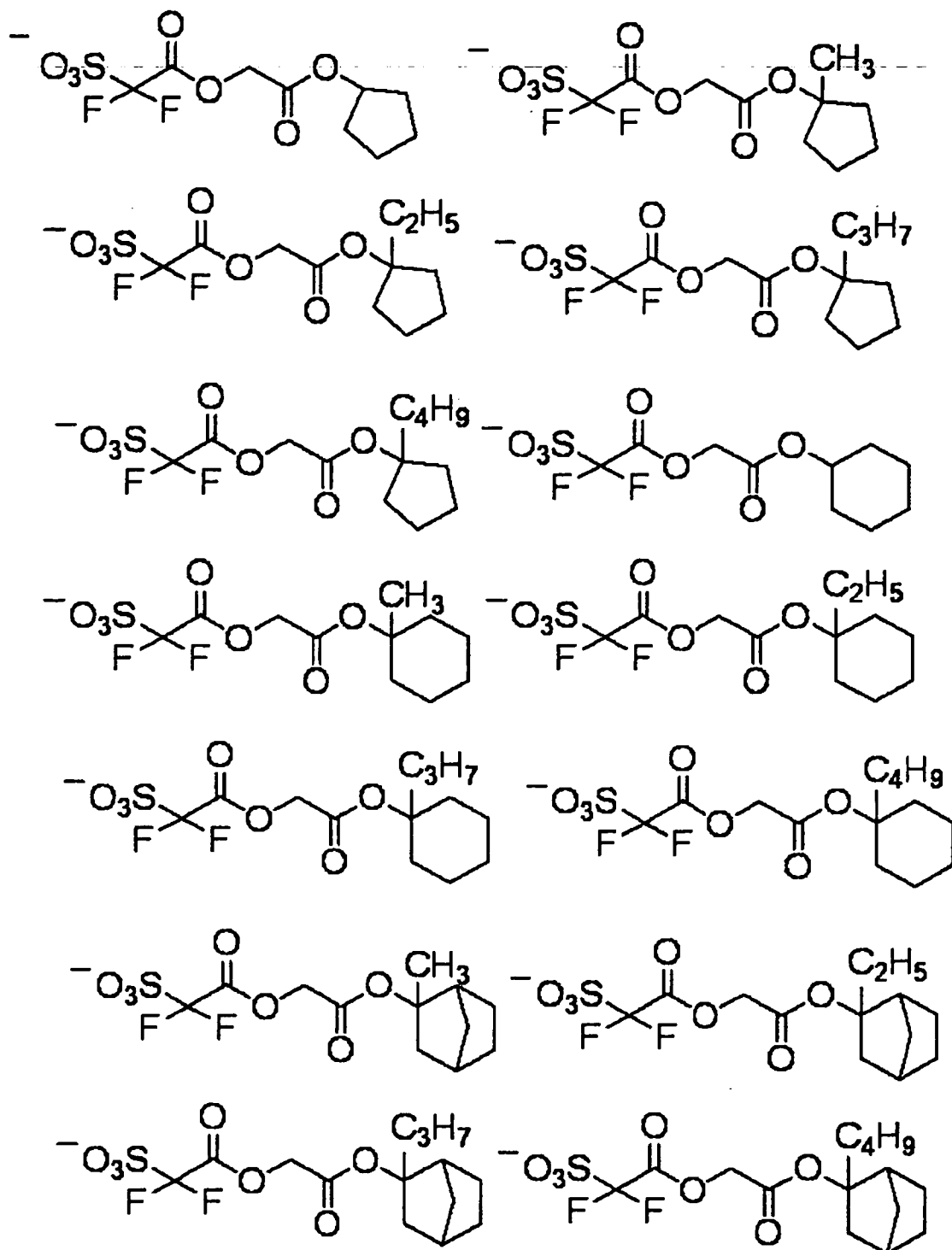


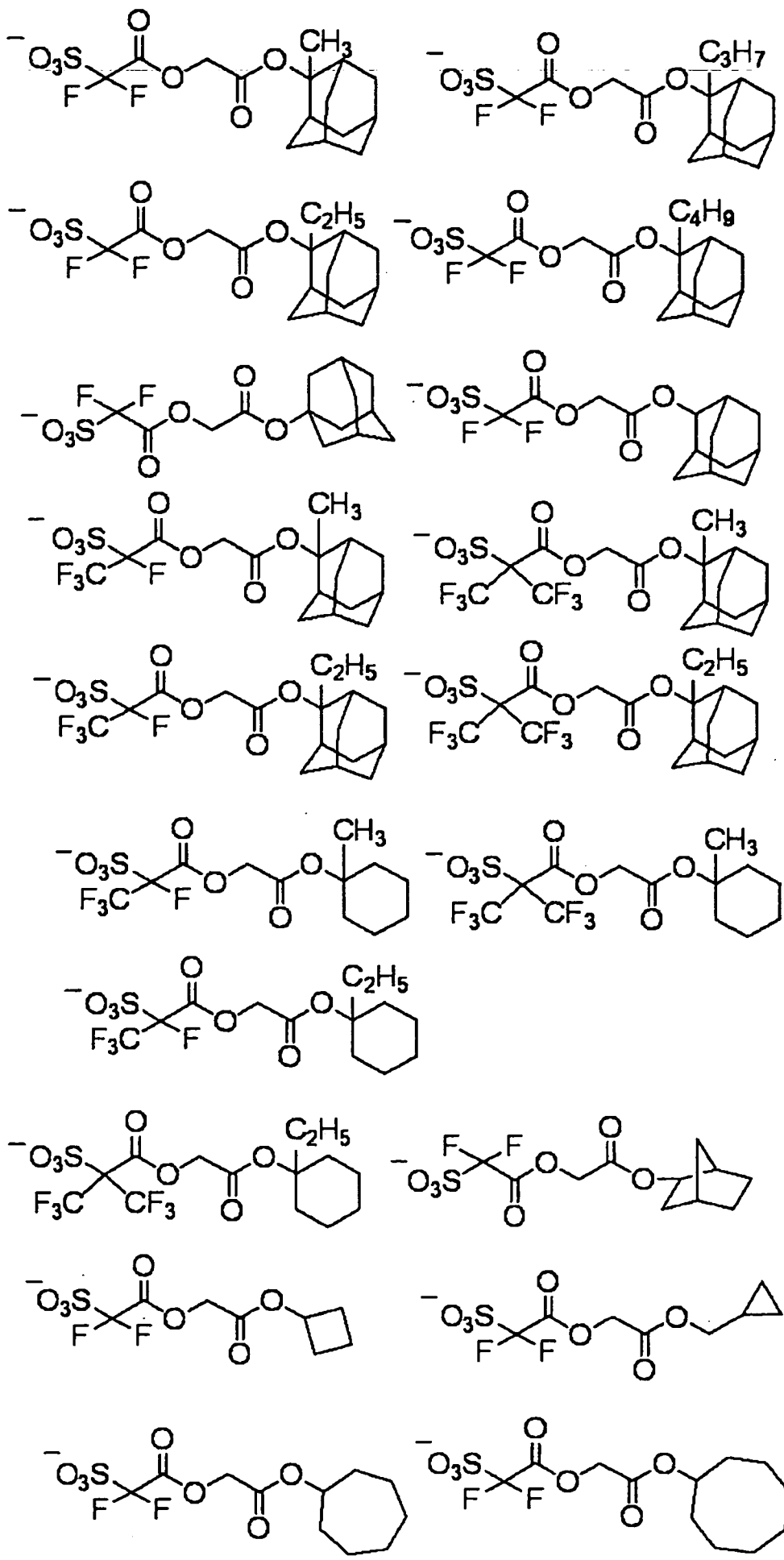


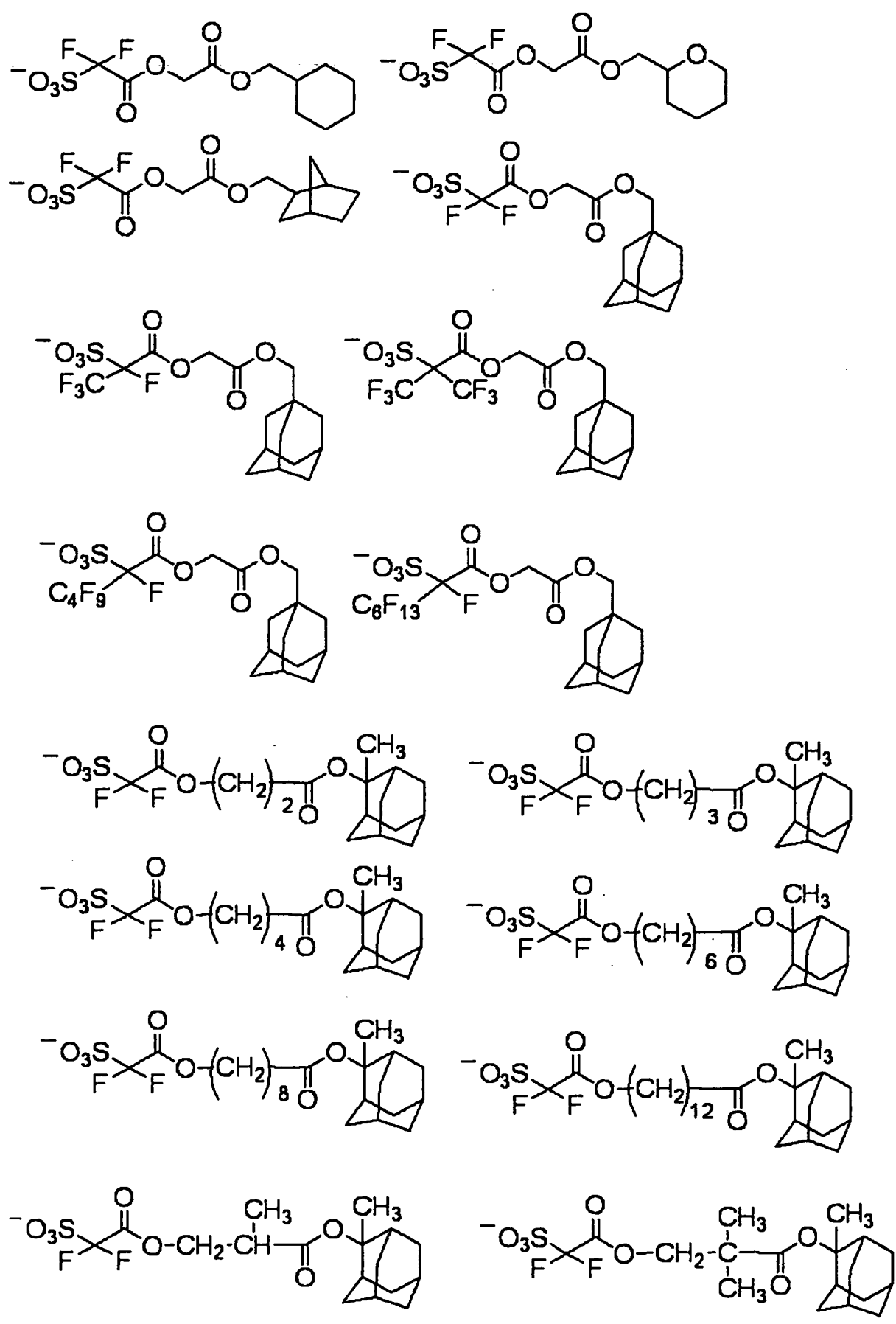


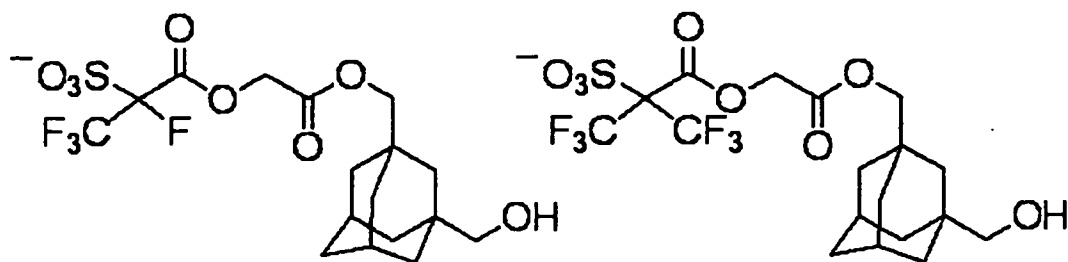
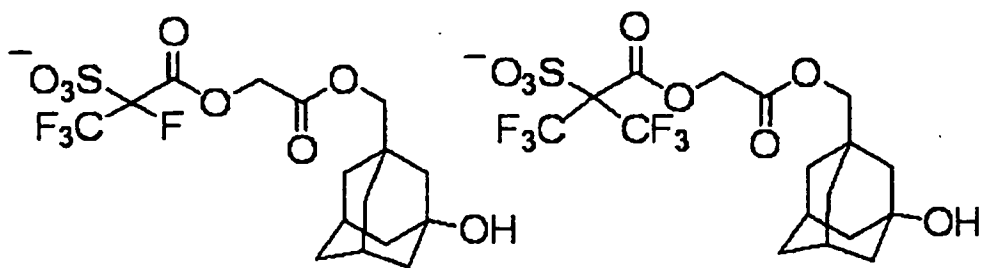
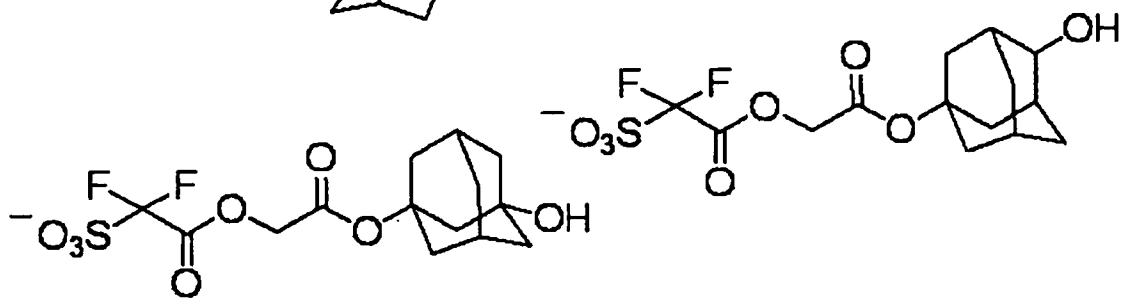
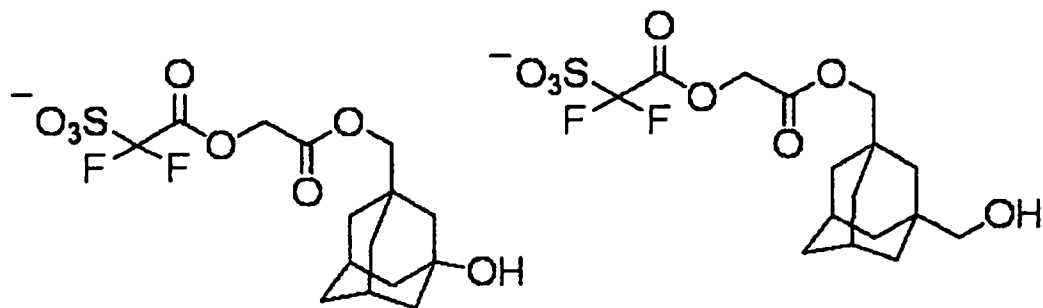
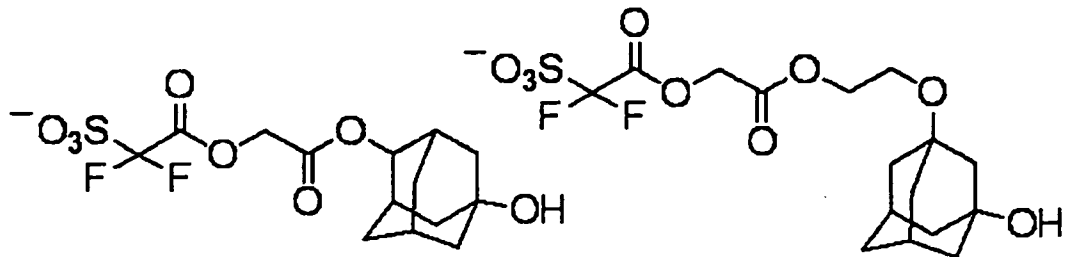
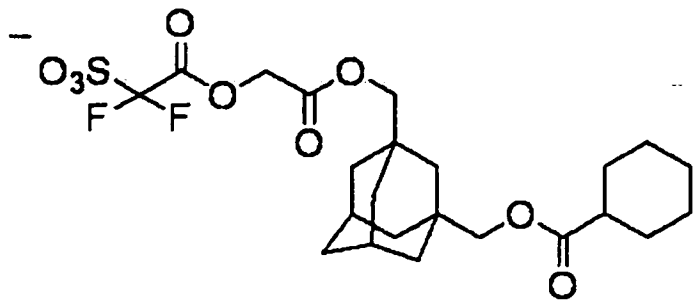


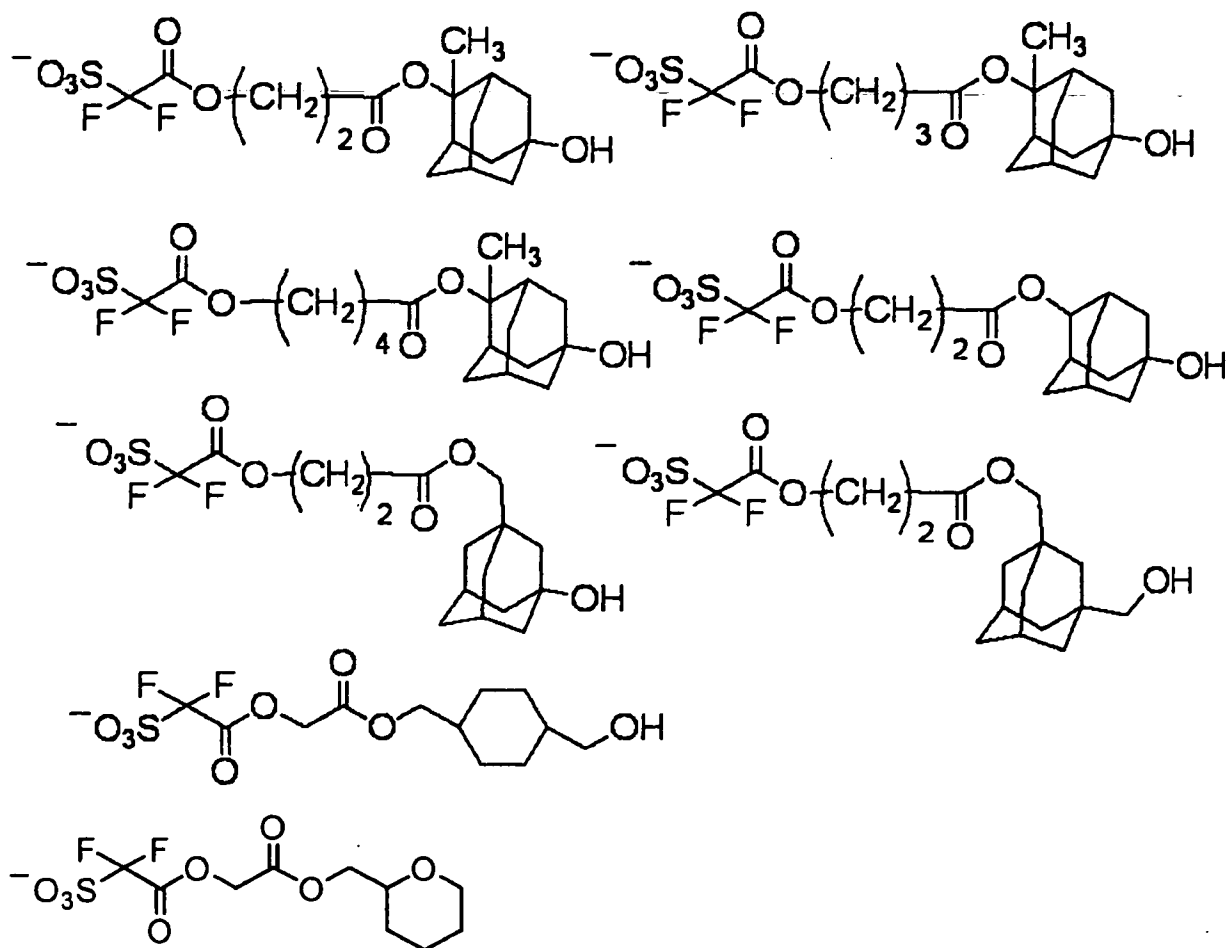


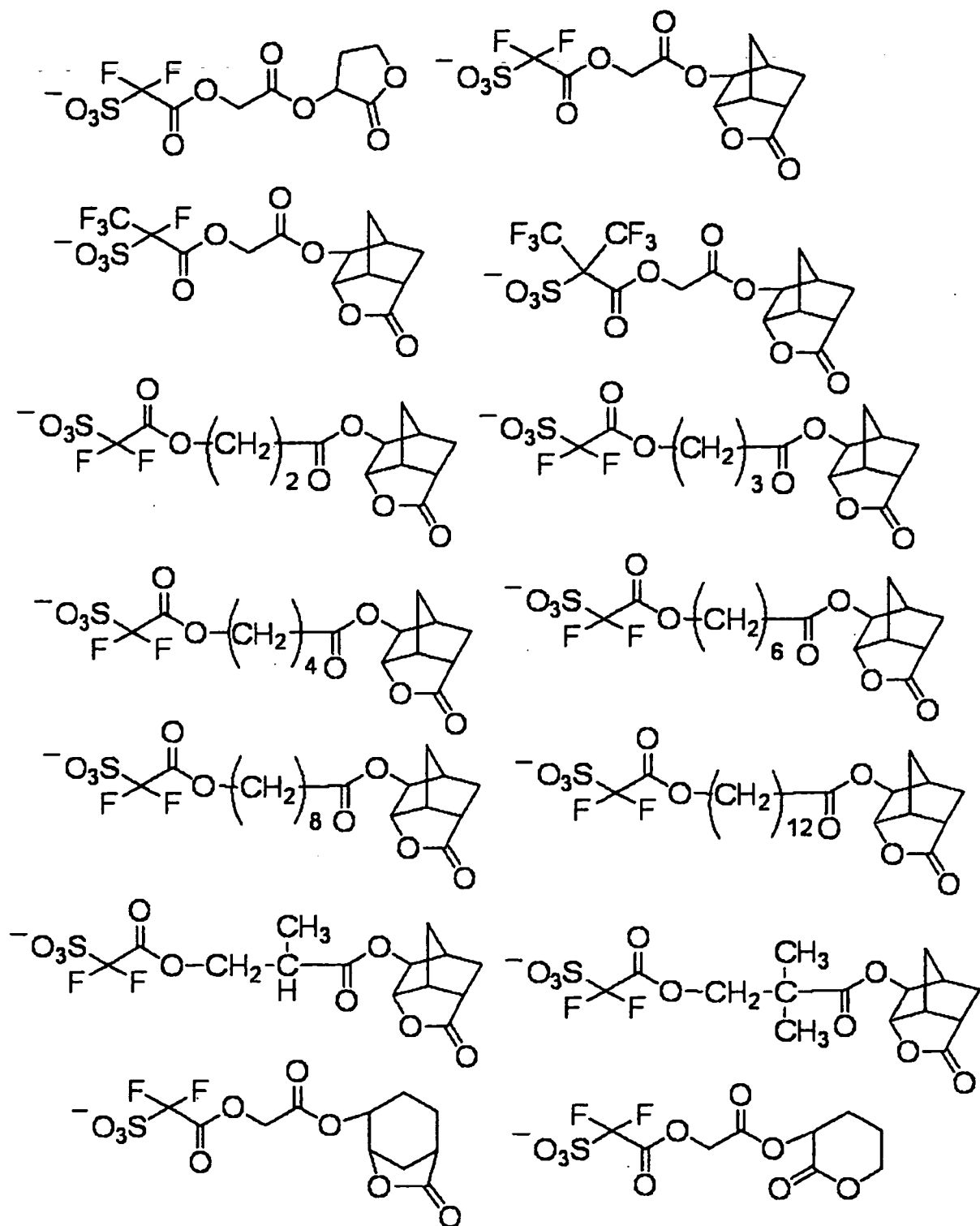


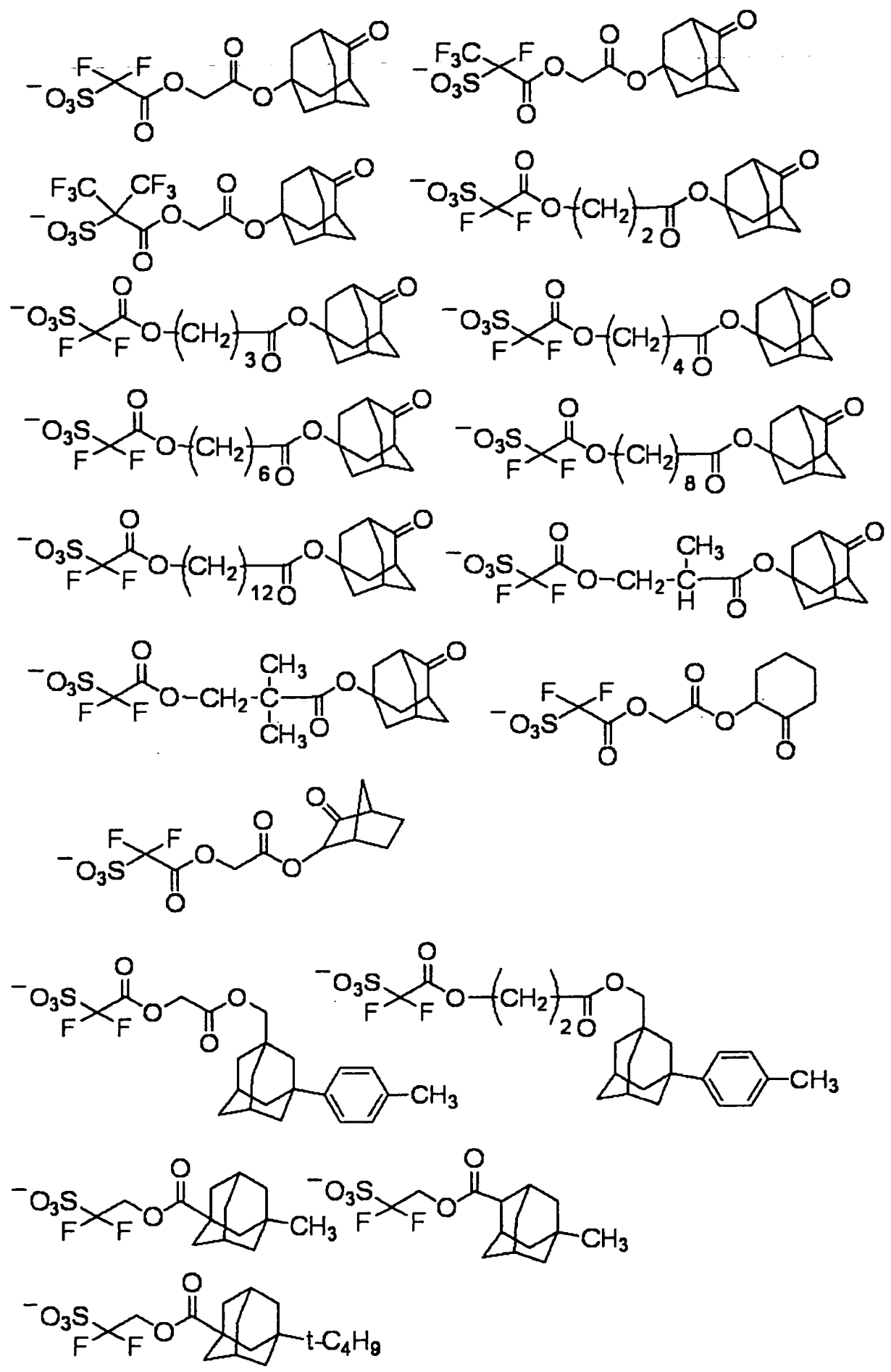


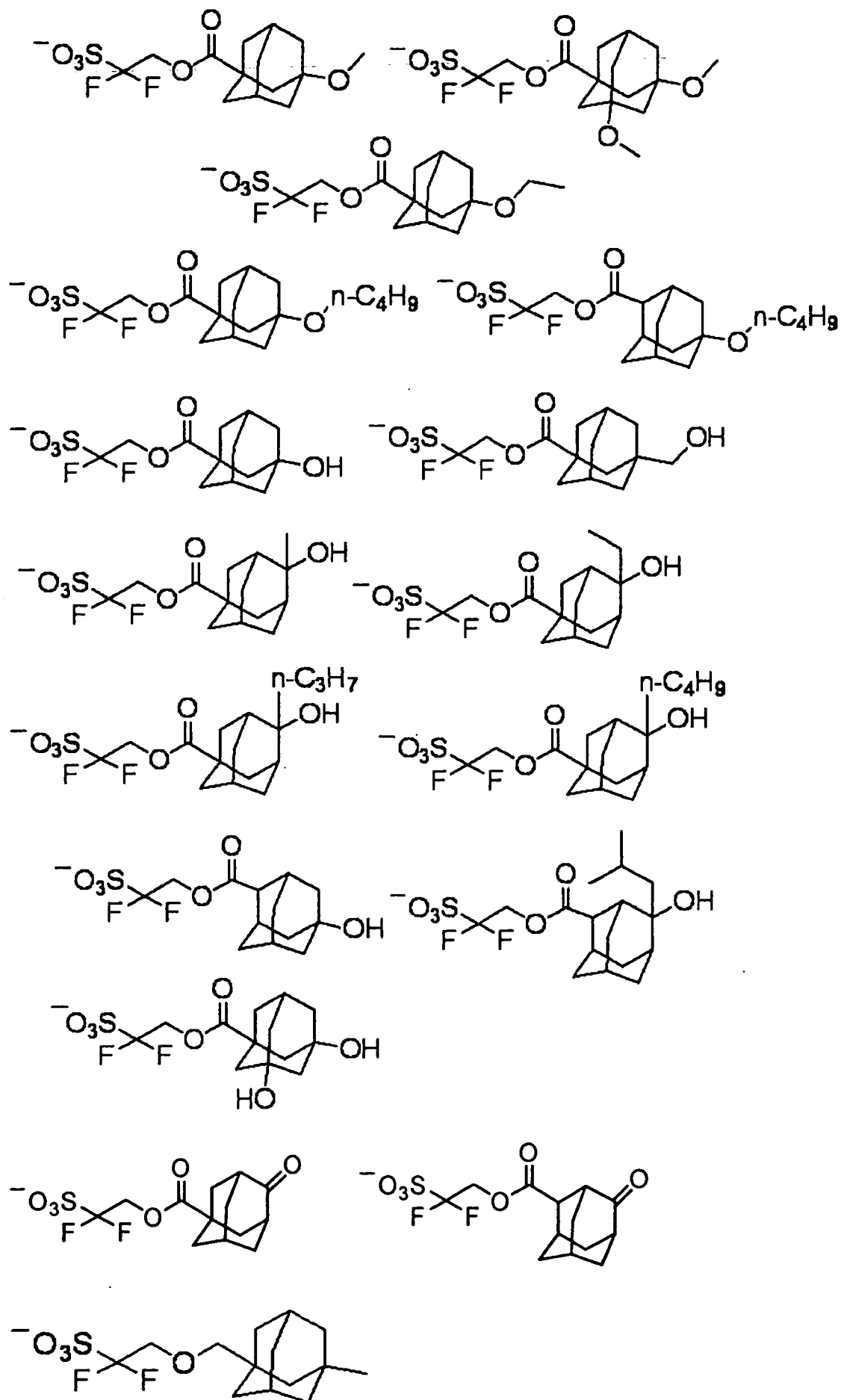


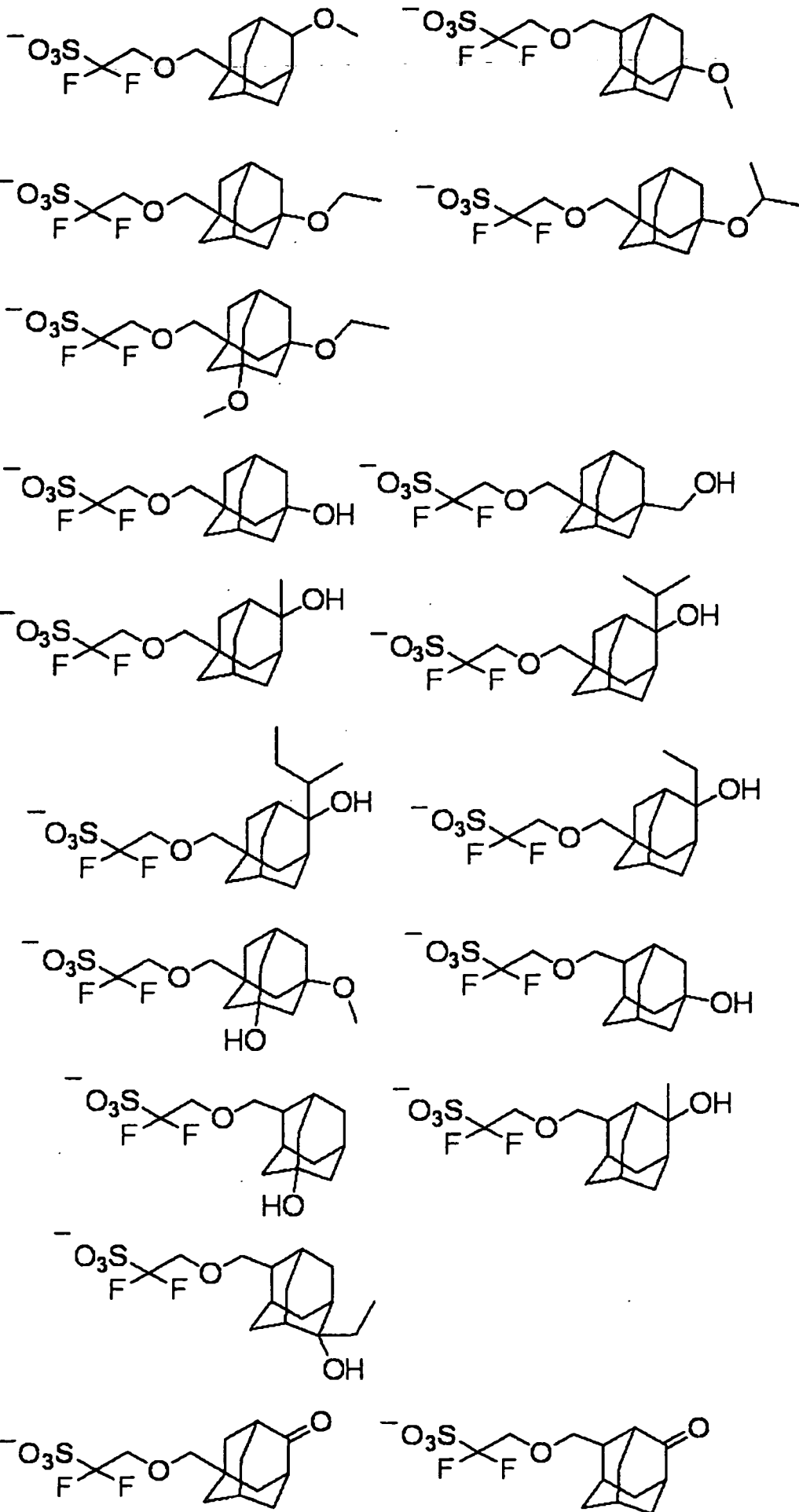




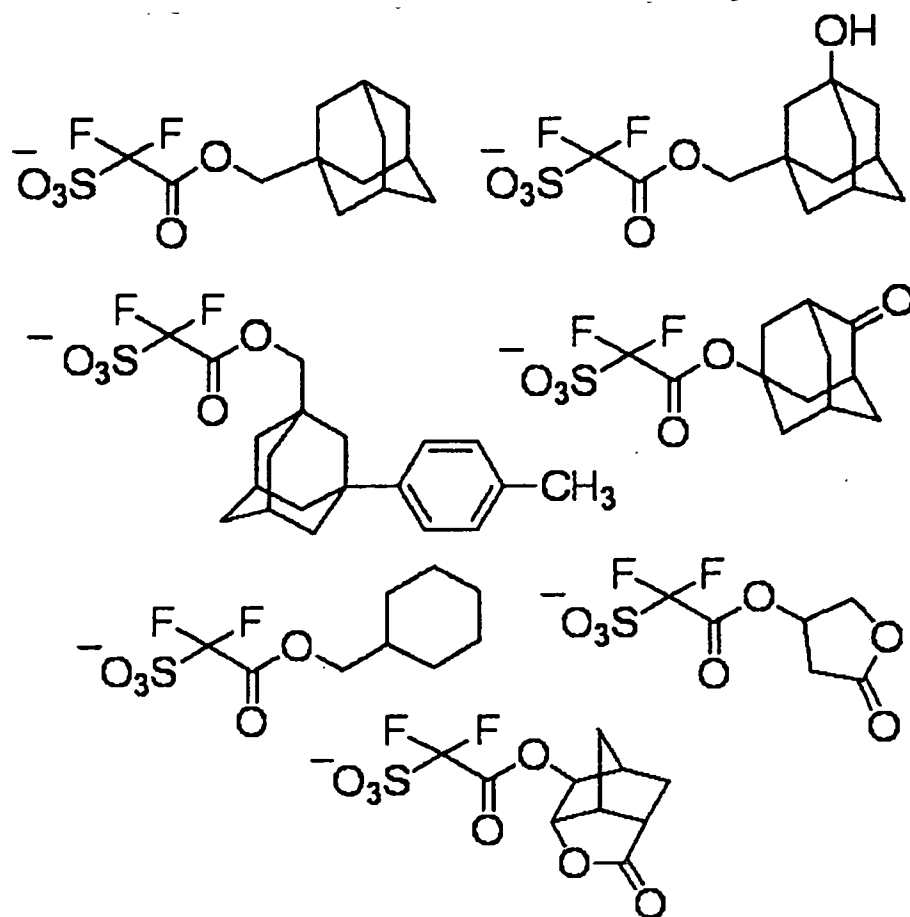






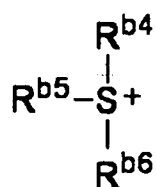


彼等當中，較佳為下列之磺酸陰離子。

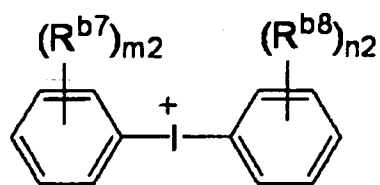


Z^+ 表示之陽離子部分的實例包含鎬陽離子諸如鎬陽離子、鋇陽離子、銨陽離子、苯并噻唑陽離子及磷陽離子，且較佳為鎬陽離子及鋇陽離子，且更佳為芳基鎬陽離子。

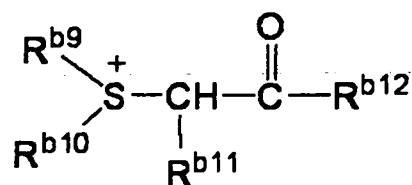
Z^+ 表示之陽離子部分的較佳實例包含式(b2-1)至(b2-4)表示之陽離子：



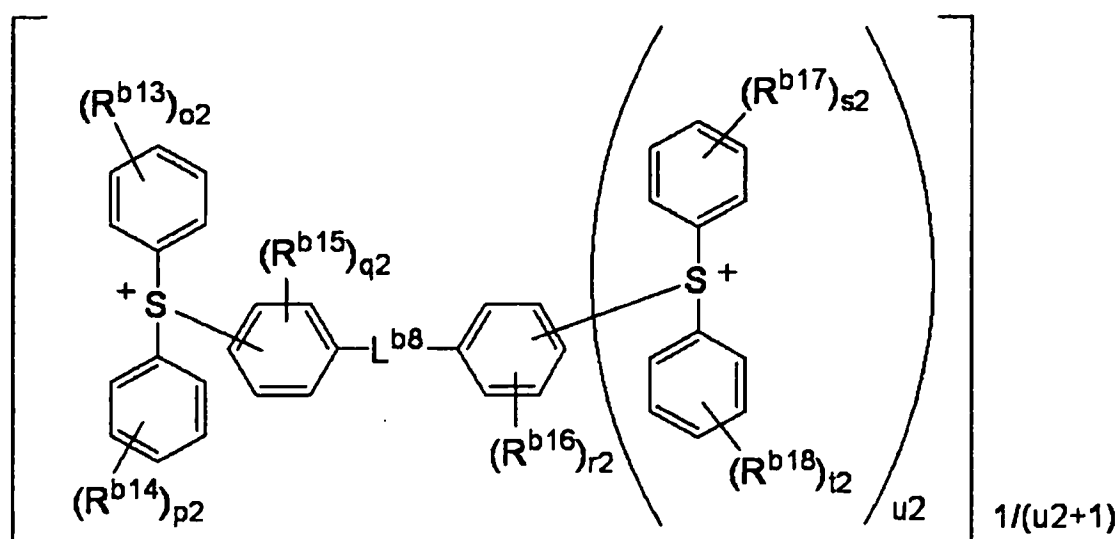
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

其中 R^{b4} ， R^{b5} 及 R^{b6} 各獨立表示可具有一個或多個取代基係選自由羥基、C1-C12 烷氧基及 C6-C18 芳香族烴基所構成之群組的 C1-C30 脂族烴基，可有一個或多個取代基係選自由鹵素原子、C2-C4 醯基及環氧丙基氧基所構成之群組的 C3-C36 飽和環烴基，或可有一個或多個取代基係選自由鹵素原子、羥基、C1-C36 脂族烴基、C3-C36 飽和環烴基或 C1-C12 烷氧基所構成之群組的 C6-C18 芳香族烴基，

R^{b7} 及 R^{b8} 在每次出現係獨立為羥基、C1-C12 脂族烴基或 C1-C12 烷氧基， $m2$ 及 $n2$ 獨立表示 0 至 5 的整數，

R^{b9} 及 R^{b10} 各獨立表示 C1-C36 脂族烴基或 C3-C36 飽和環烴基，或 R^{b9} 及 R^{b10} 係鍵結以形成 C2-C11 二價非環烴基且與鄰

接之 S^+ 一起形成環，且該二價非環烴基中一個或多個 $-CH_2-$ 可被 $-CO-$ 、 $-O-$ 、或 $-S-$ 置換，且

R^{b11} 表示氫原子、C1-C36 脂族烴基、C3-C36 飽和環烴基或 C6-C18 芳香族烴基， R^{b12} 表示 C1-C12 脂族烴基、C3-C18 飽和環烴基或 C6-C18 芳香族烴基且該芳香族烴基可具有一個或多個取代基係選自由 C1-C12 脂族烴基、C1-C12 烷氧基、C3-C18 飽和環烴基及醯氧基所構成的群組，或 R^{b11} 與 R^{b12} 係彼此鍵結以形成 C1-C10 二價非環烴基且與鄰接之 $-CHCO-$ 一起形成 2-側氧基環烷基，且該二價非環烴基中一個或多個 $-CH_2-$ 可被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 置換，及

R^{b13} 、 R^{b14} 、 R^{b15} 、 R^{b16} 、 R^{b17} 及 R^{b18} 各獨立表示烴基、C1-C12 脂族烴基或 C1-C12 烷氧基， L^{b11} 表示 $-S-$ 或 $-O-$ 且 o_2 、 p_2 、 s_2 及 t_2 各獨立表示 0 至 5 的整數， q_2 及 r_2 各獨立表示 0 至 4 的整數，且 u_2 表示 0 或 1。

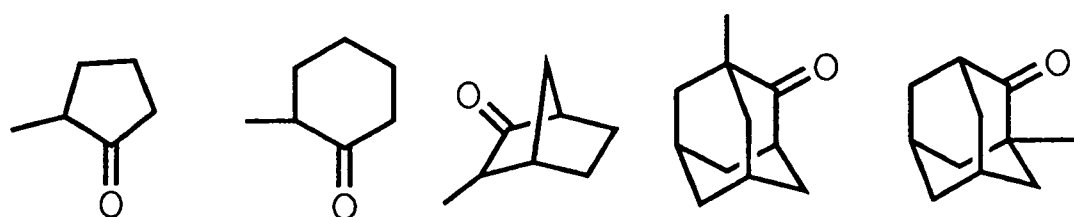
R^{b9} 至 R^{b11} 表示之脂族烴基較佳為具有 1 至 12 個碳原子。 R^{b9} 至 R^{b11} 表示之飽和環烴基較佳為具有 3 至 36 個碳原子且更佳為 4 至 12 個碳原子。

脂族烴基及芳香族烴基的實例包含與前文所述相同者。脂族烴基的較佳實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、辛基及 2-乙基己基。較佳為 C4-C12 環脂族烴基。環脂族烴基的較佳實例包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基、2-烷基-2-金剛烷基、1-(1-金剛烷基)-1-烷基及異莖基。芳香基的較佳實例包含苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、

4-三級丁基苯基、4-環己基苯基、4-甲氧基苯基、聯苯基及萘基。具有芳香族烴基之脂族烴基的實例包含苯甲基。烷氧基的實例包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、十一氧基及十二氧基。

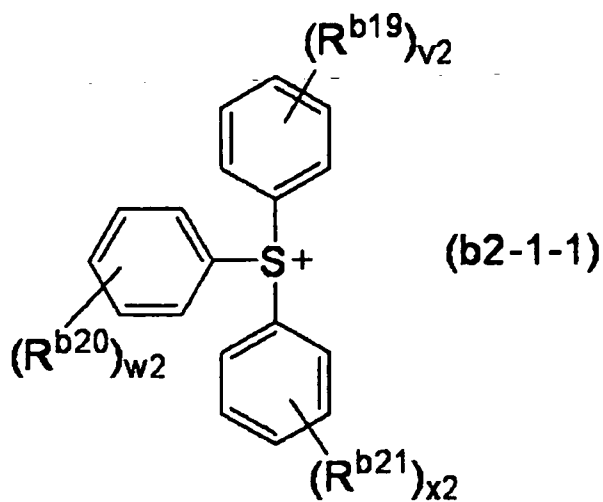
由鍵結 R^{b9} 與 R^{b10} 以形成之 C3-C12 二價非環烴基的實例包含伸丙基、伸丁基及伸戊基。與鄰接之 S^+ 及該二價非環烴基一起形成的環基的實例包含四氫噻吩-1-鎊環 (thiolan-1-ium ring) (四氫噻吩鎊環)、硫雜環己烷-1-鎊環 (thian-1-ium ring) 及 1,4-氧硫雜環己烷-4-鎊環。較佳為 C3-C7 二價非環烴基。

由鍵結 R^{b11} 與 R^{b12} 以形成之 C1-C10 二價非環烴基的實例包含亞甲基、伸乙基、伸丙基，伸丁基及伸戊基及包含下列實例的環基。



較佳為 C1-C5 二價非環烴基。

在前文所述的陽離子中，較佳為式 (b2-1) 表示的陽離子，更佳為式 (b2-1-1) 表示的陽離子。特別佳為三苯基鎊陽離子。

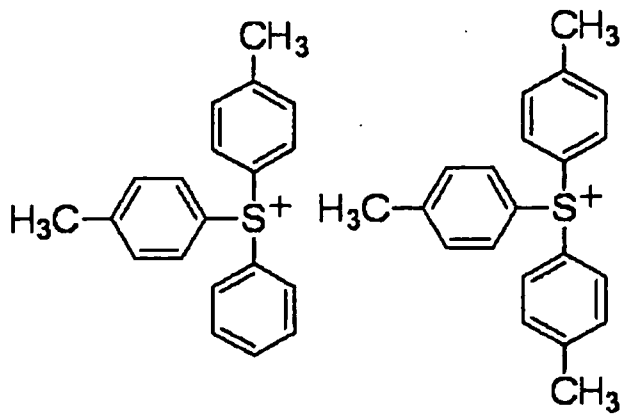
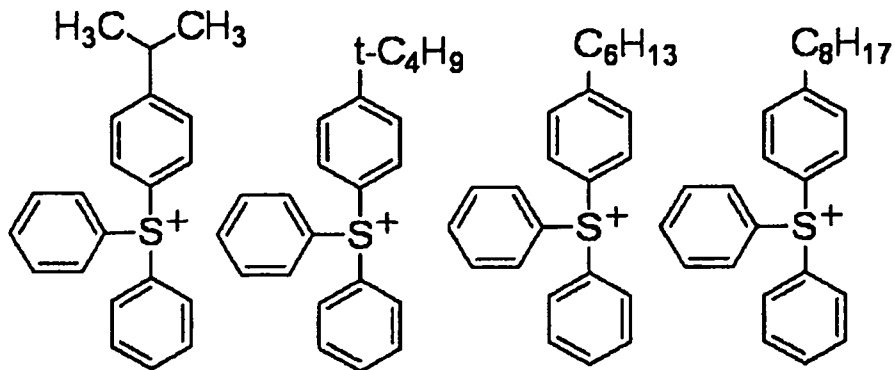
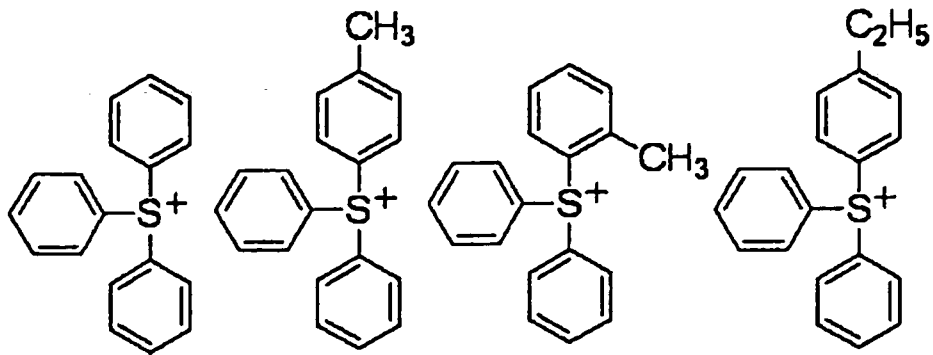


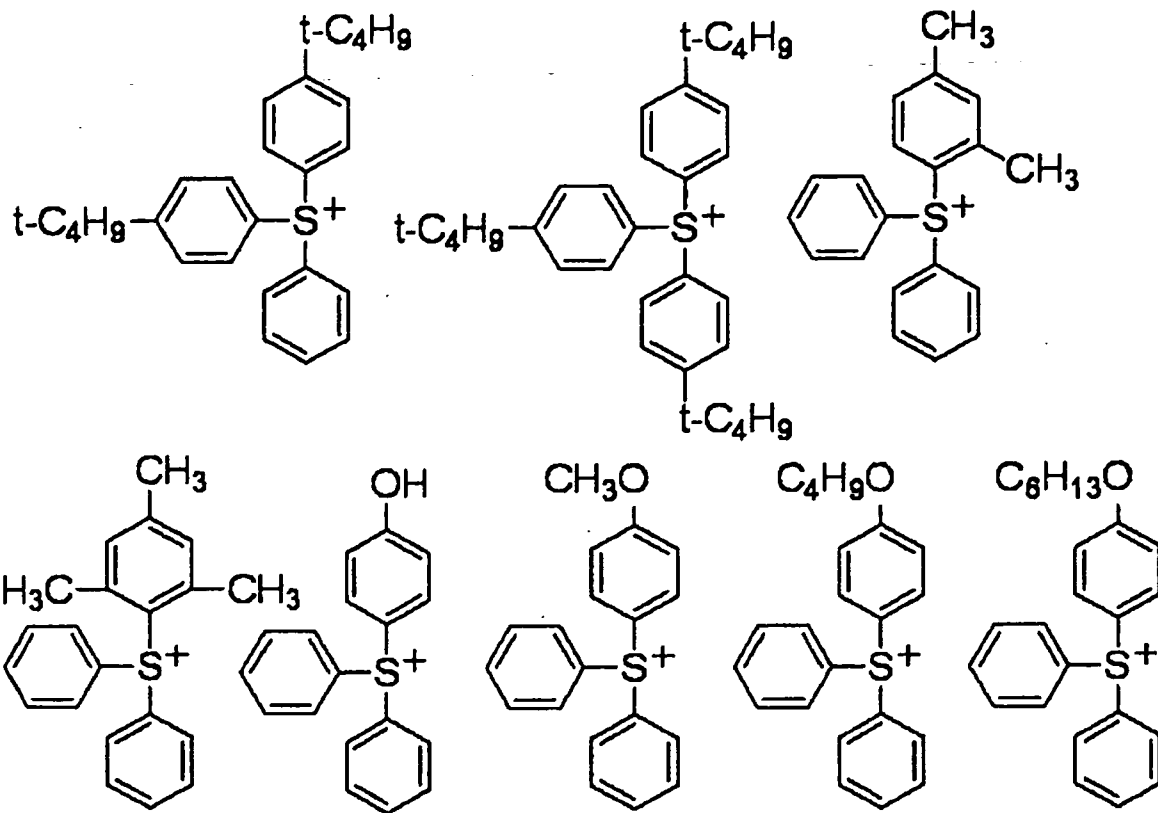
其中 R^{b19} , R^{b20} 及 R^{b21} 在每次出現係獨立為鹵素原子、羥基、C1-C36 脂族烴基，C3-C36 飽和環烴基或 C1-C12 烷氧基，且該脂族烴基中一個或多個氫原子可被羥基、C1-C12 烷氧基或 C6-C18 芳香族烴基置換，該飽和環烴基中一個或多個氫原子可被鹵素原子、環氧丙基氧基或 C2-C4 醯基置換，且 v_2 、 w_2 及 x_2 各獨立表示 0 至 5 的整數。

脂族烴基較佳為具有 1 至 12 個碳原子，及飽和環烴基較佳為具有 4 至 36 個碳原子，且 v_2 、 w_2 及 x_2 較佳為各獨立表示 0 或 1。

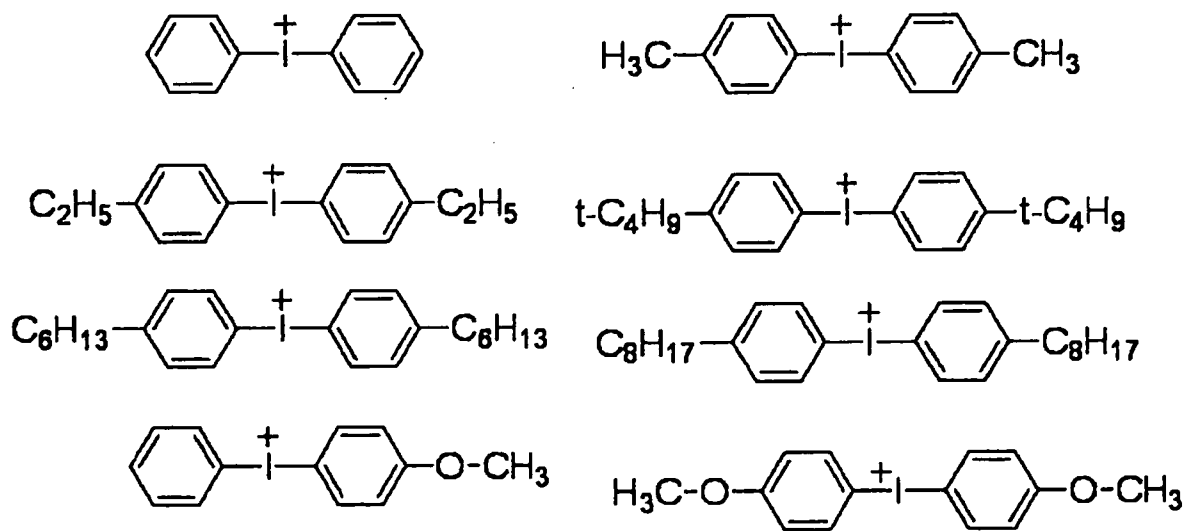
較佳為 R^{b19} , R^{b20} 及 R^{b21} 在每次出現係獨立為鹵素原子、羥基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基及 v_2 、 w_2 及 x_2 各獨立表示 0 至 5 的整數，及更佳為 R^{b19} , R^{b20} 及 R^{b21} 在每次出現係獨立為氟原子、羥基、C1-C12 烷基或 C1-C12 烷氧基及 v_2 、 w_2 及 x_2 較佳各獨立表示 0 或 1。

式(b2-1)表示之陽離子的實例包含下列者。

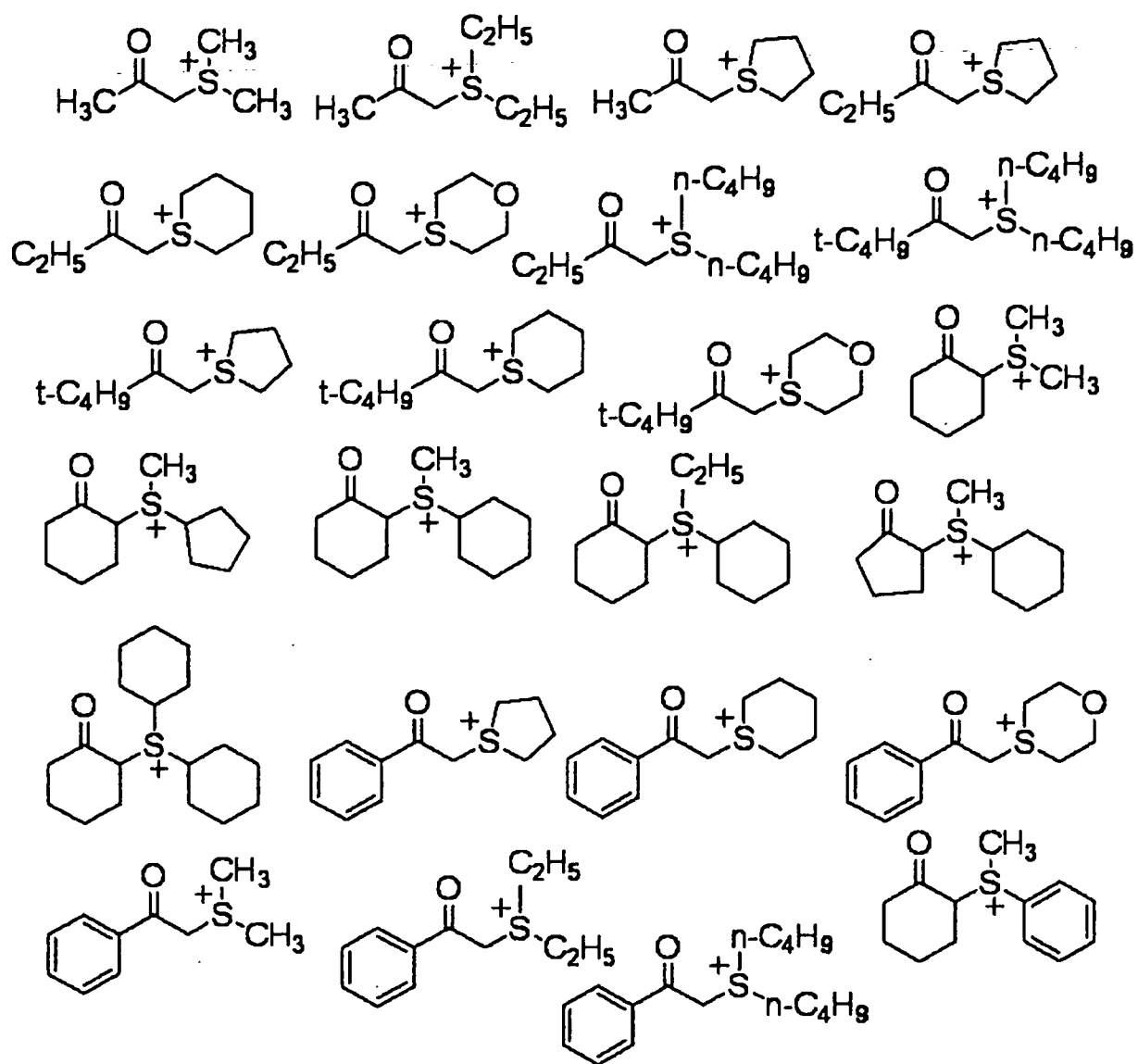


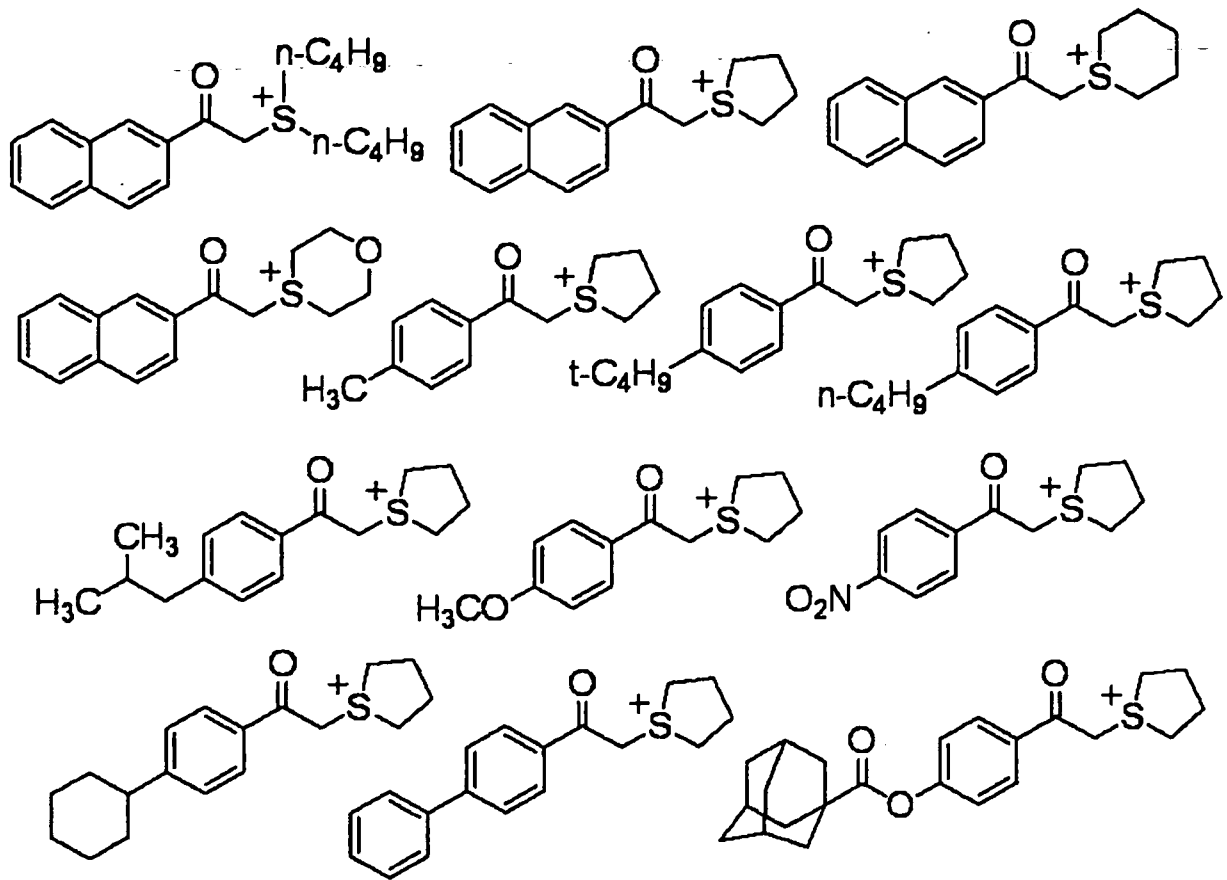


式(b2-2)表示之陽離子的實例包含下列者。

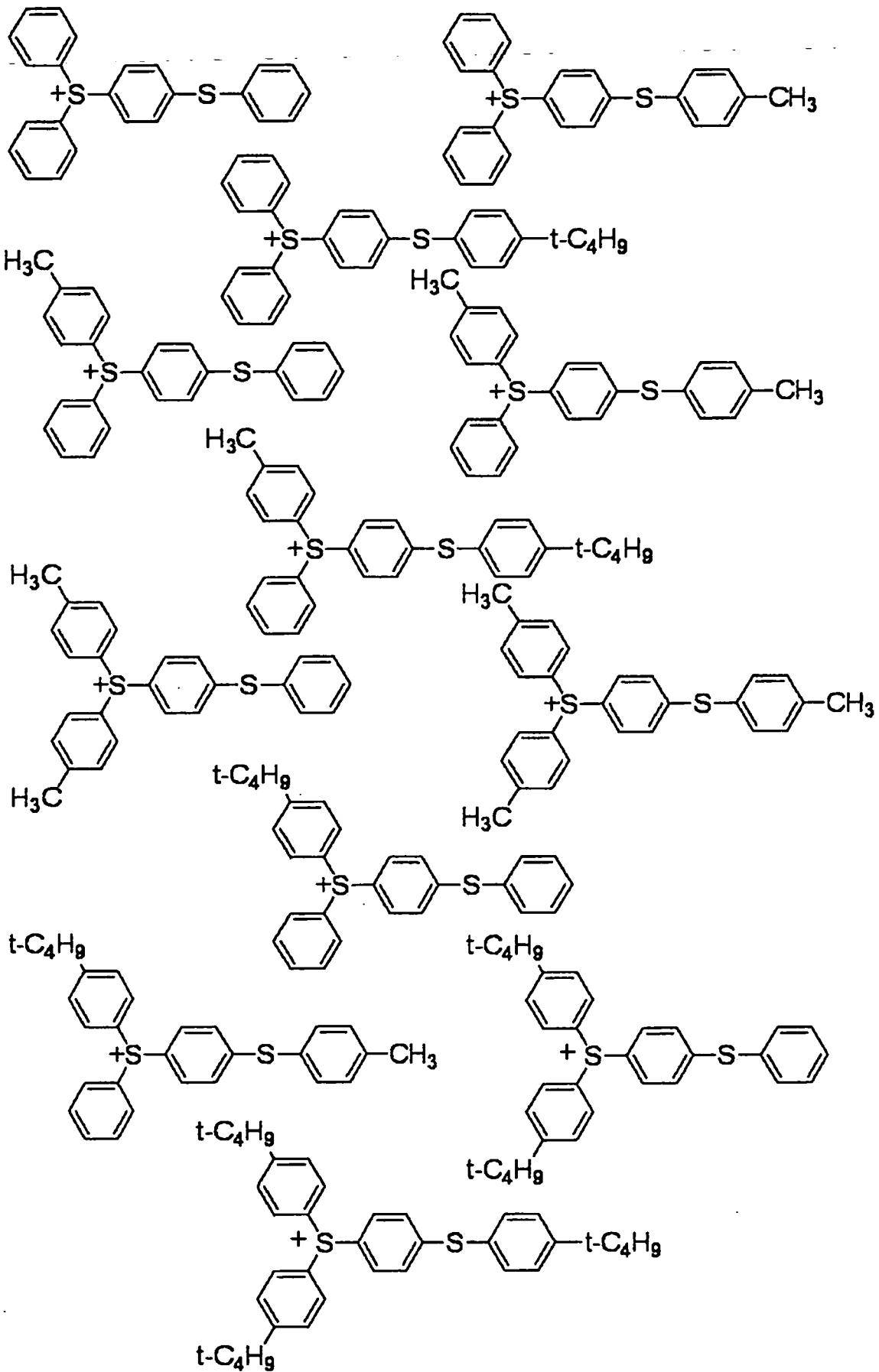


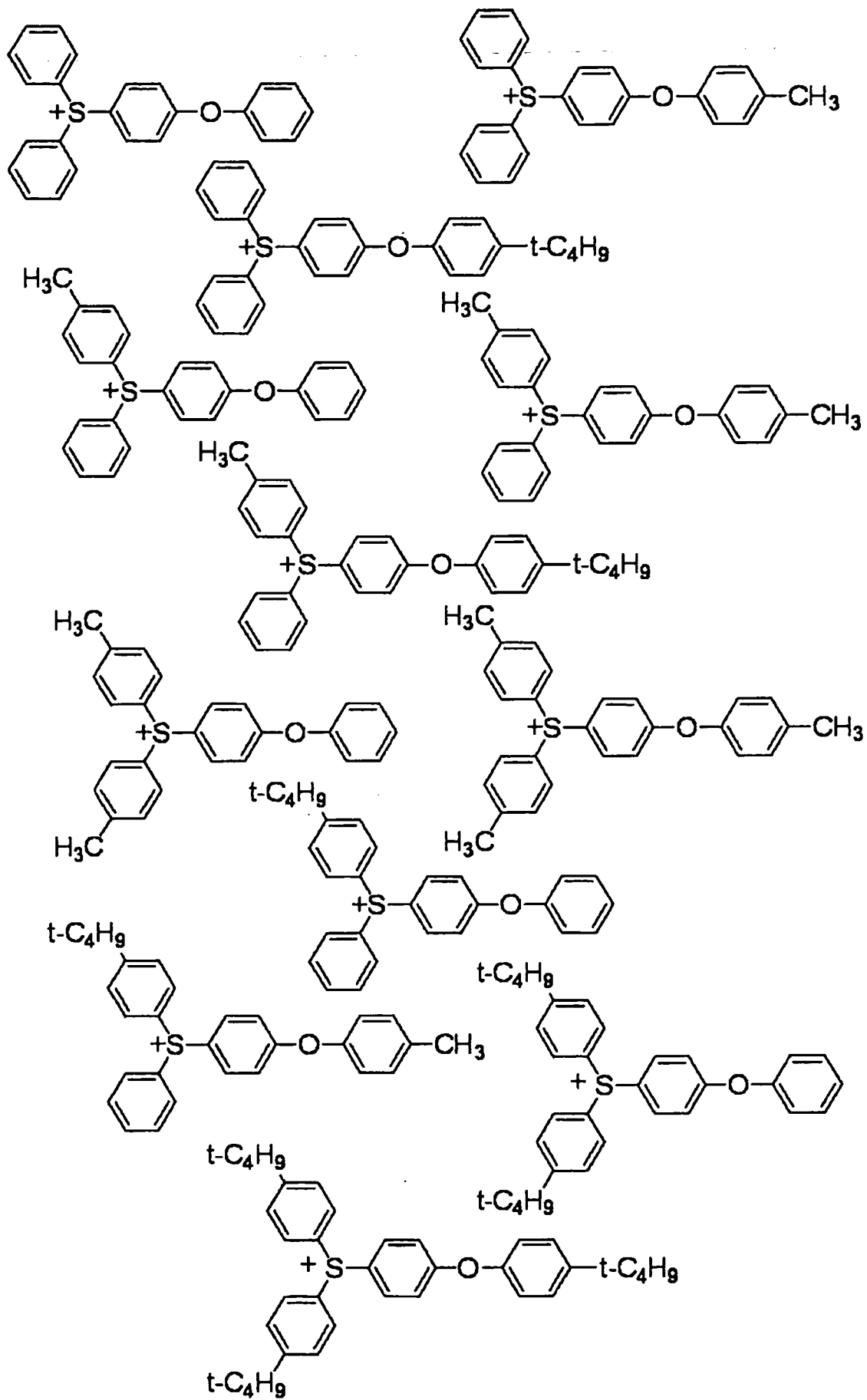
式(b2-3)表示之陽離子的實例包含下列者。

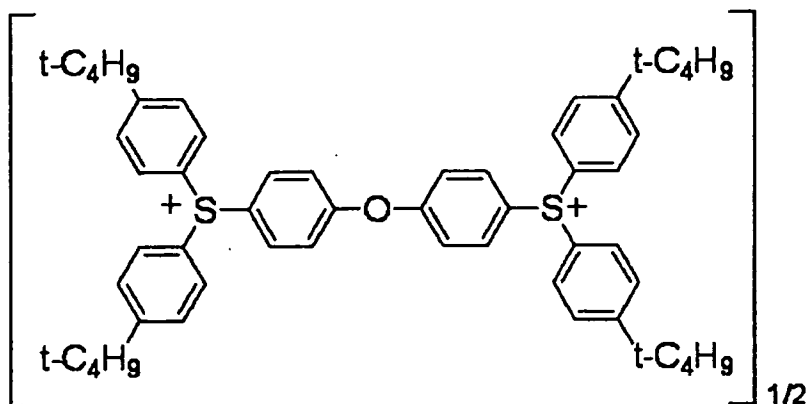
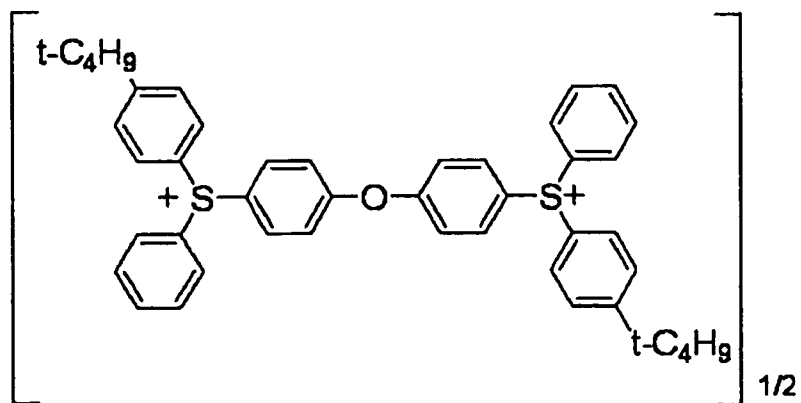
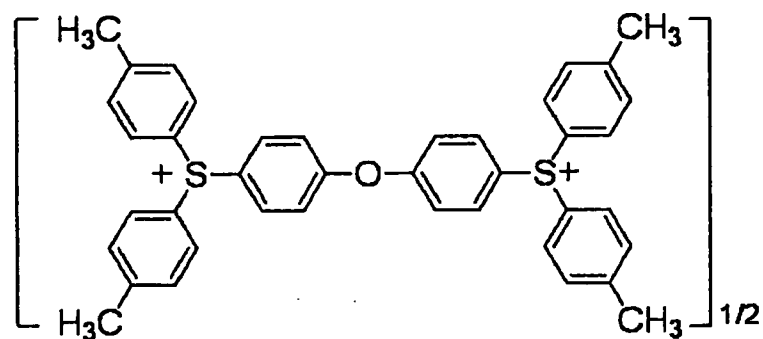
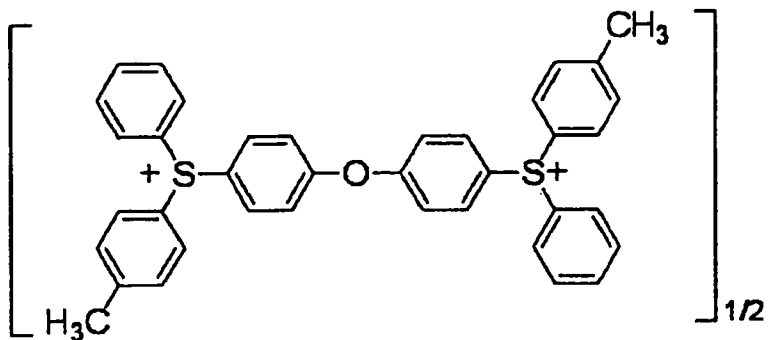
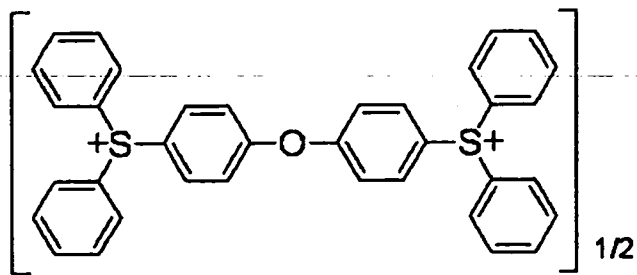


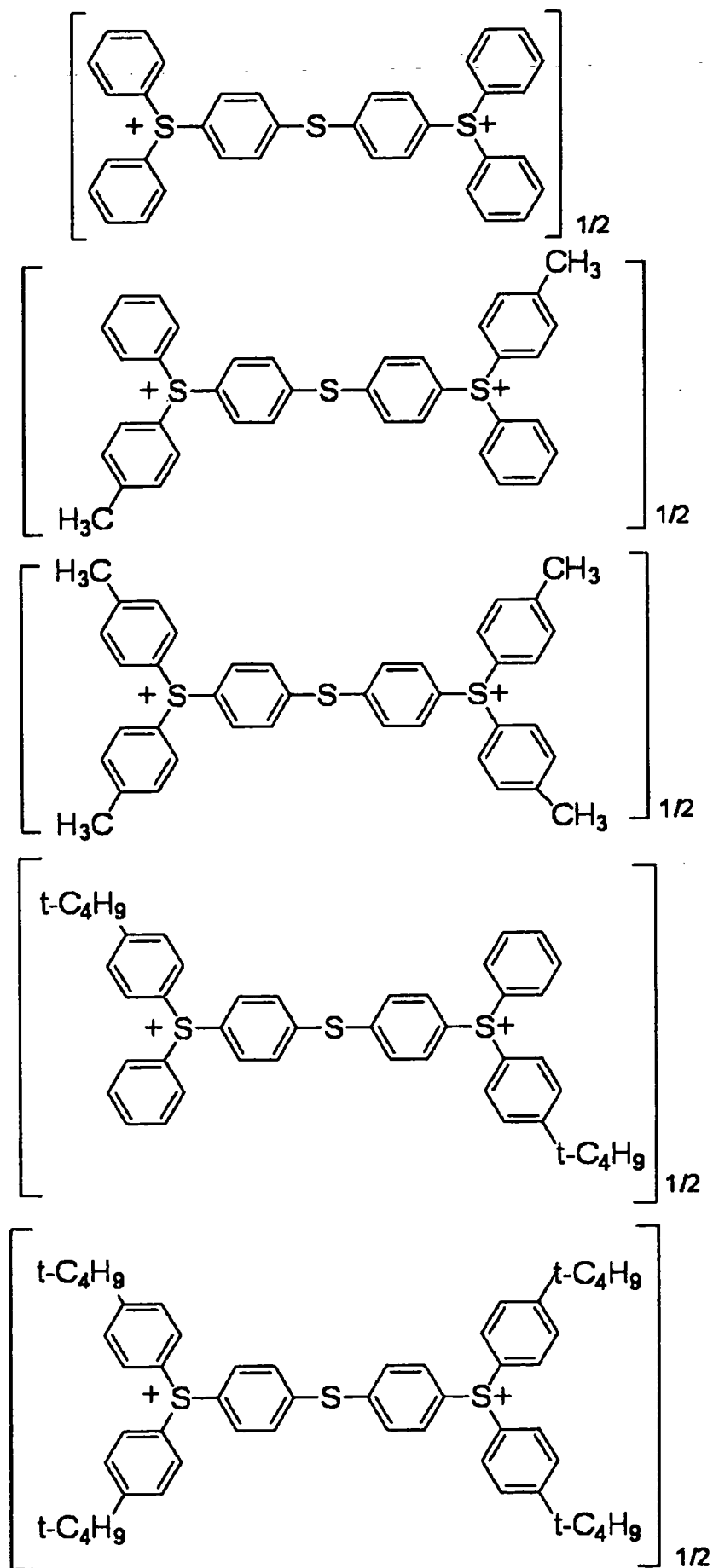


式(b2-4)表示之陽離子的實例包含下列者。



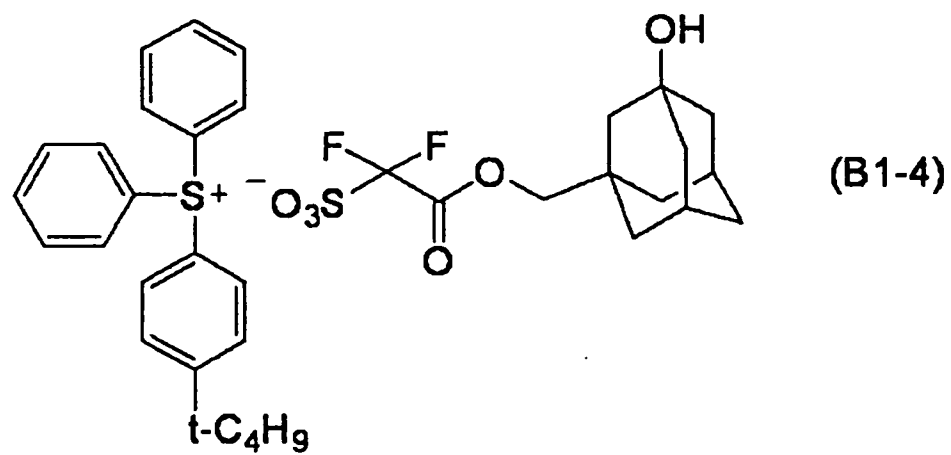
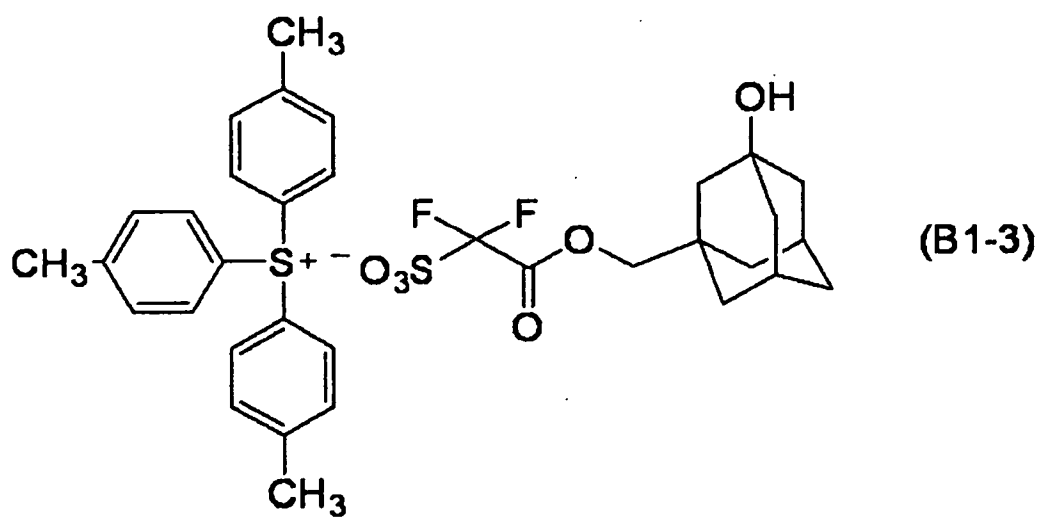
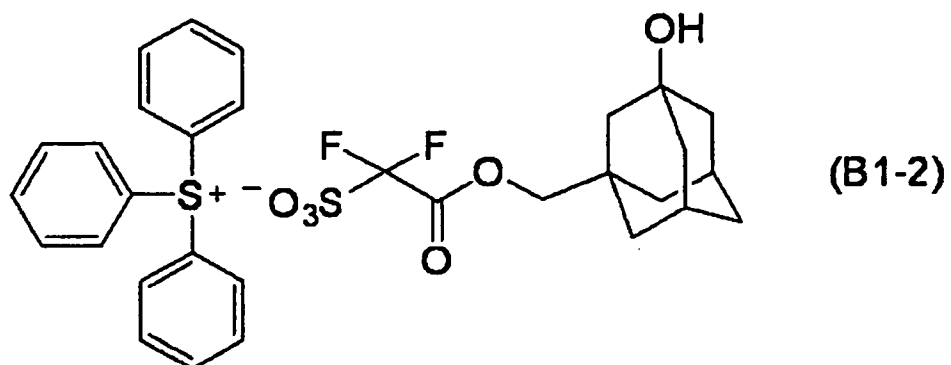
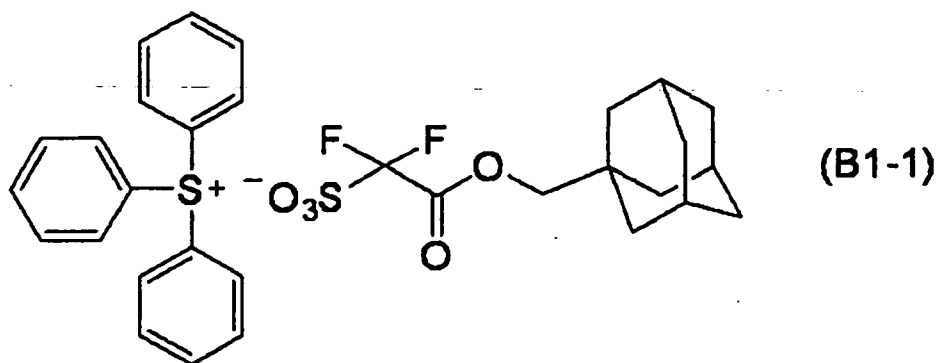


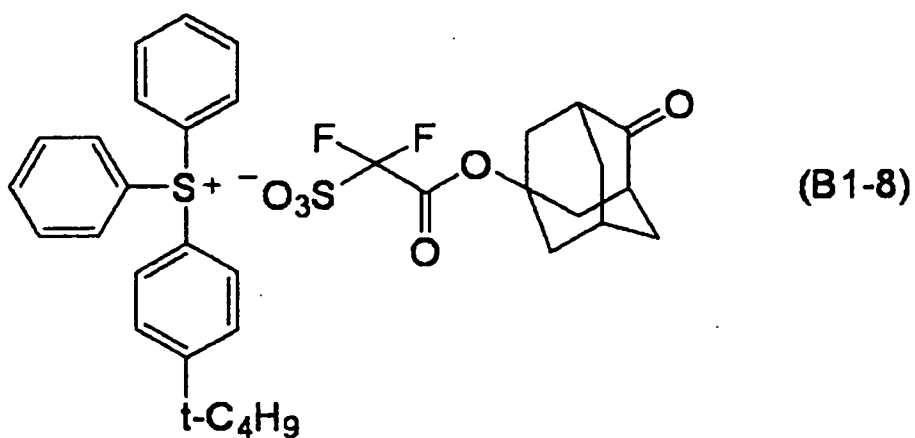
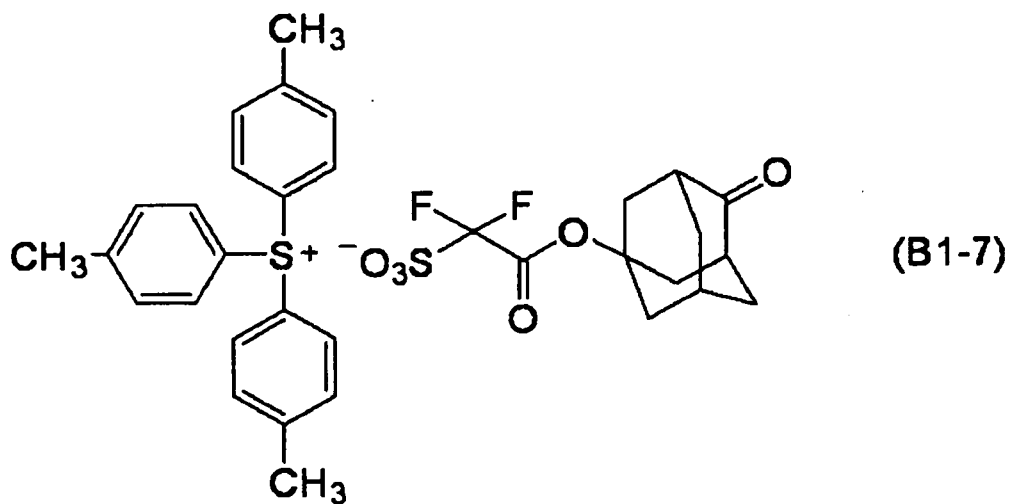
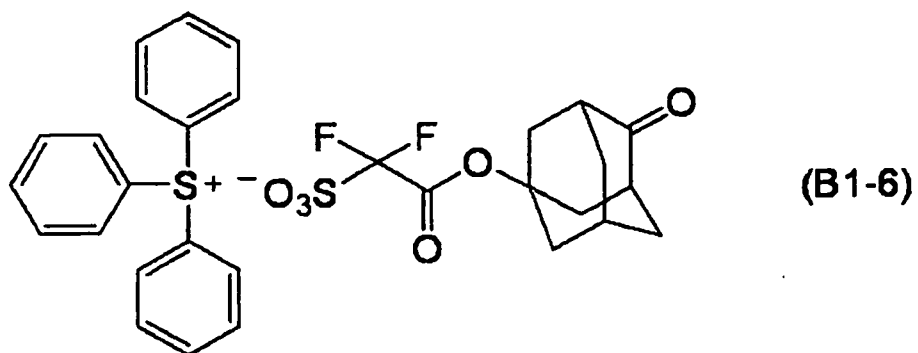
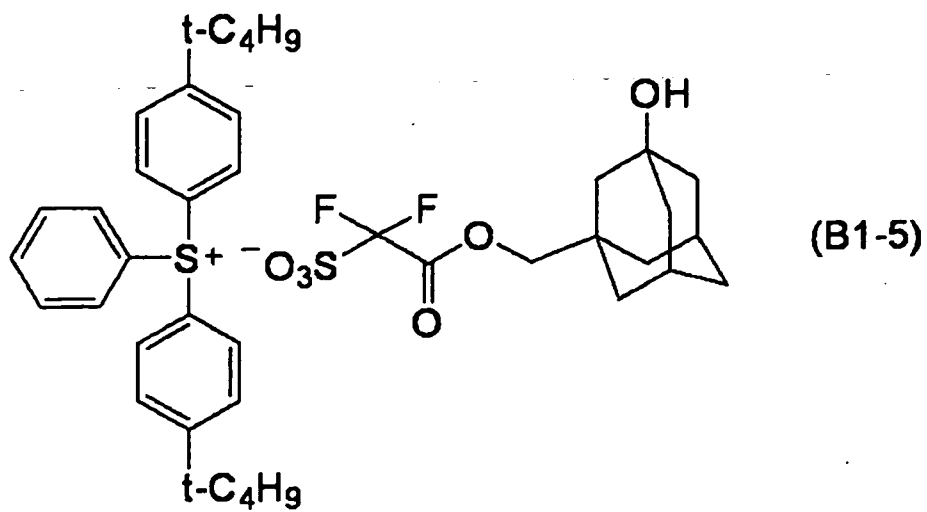


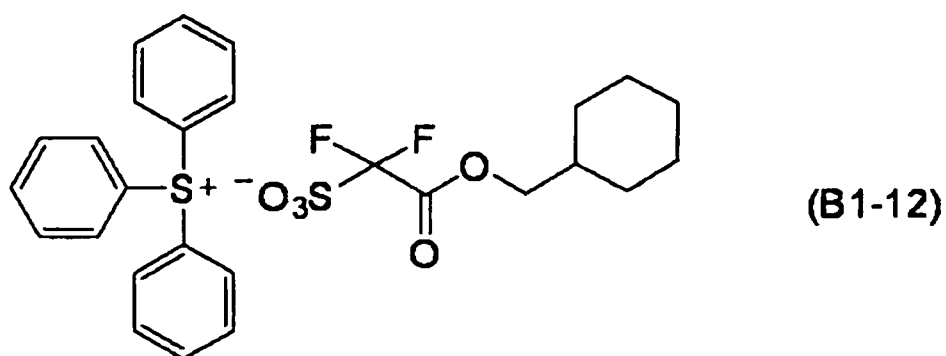
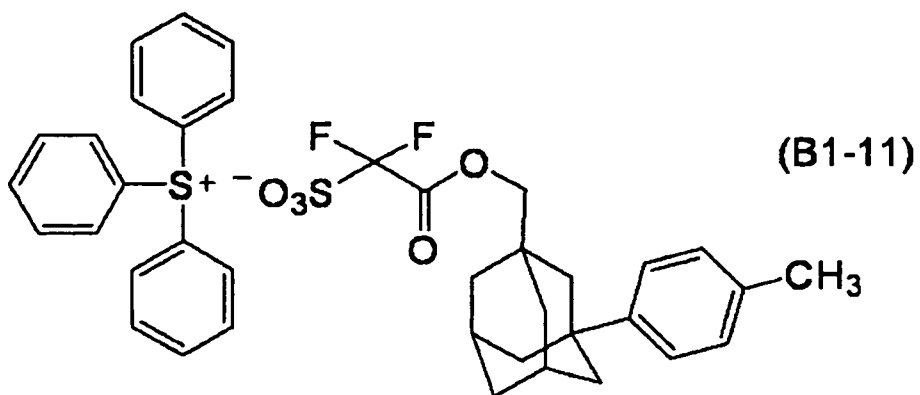
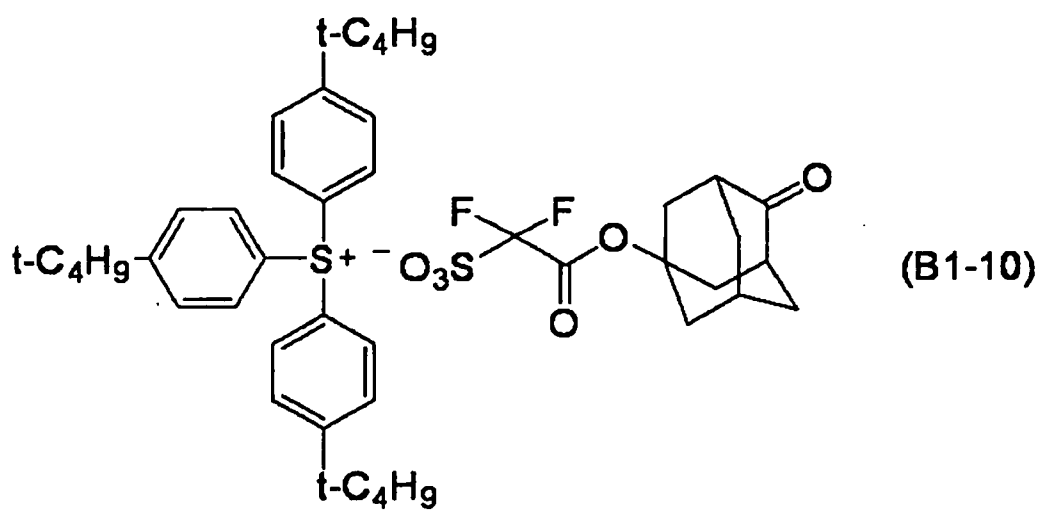
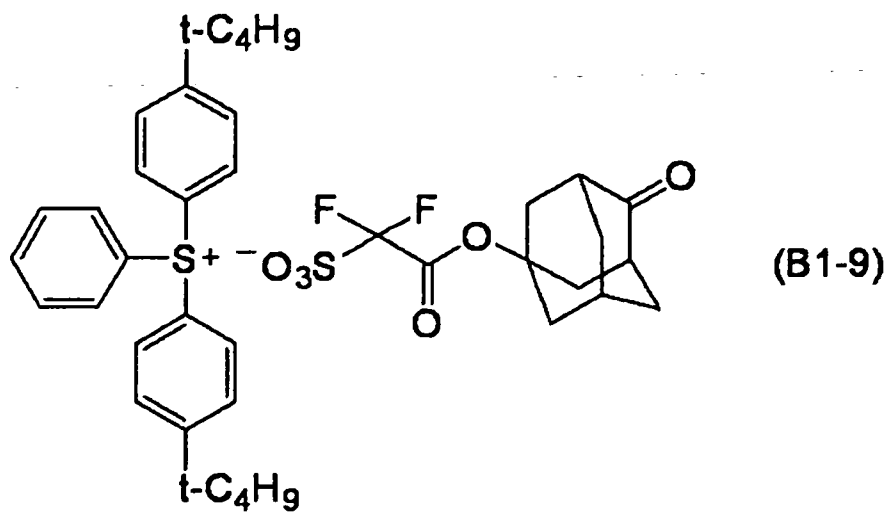


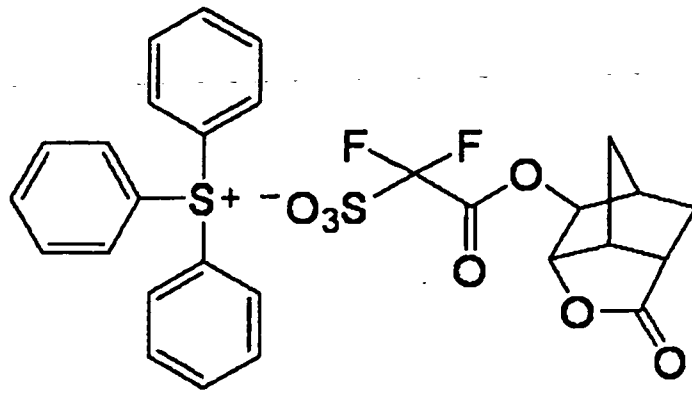
式(B1)表示之鹽的實例包含其中該陰離子部分係上述陰離子部分之任何一種而該陽離子部分係上述陽離子部分之任何一種之鹽。該鹽之較佳實例包含式(b1-1-1)至(b1-1-9)表示之任一種陰離子與式(b2-1-1)表示之陽離子的組合，及式(b1-1-3)至(b1-1-5)表示之任一種陰離子與式(b2-3)表示之陽離子的組合。

較佳為式(B1-1)至(B1-17)表示之鹽，及更佳為式(B1-1)、(B1-2)、(B1-3)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)及(B1-14)表示之鹽。

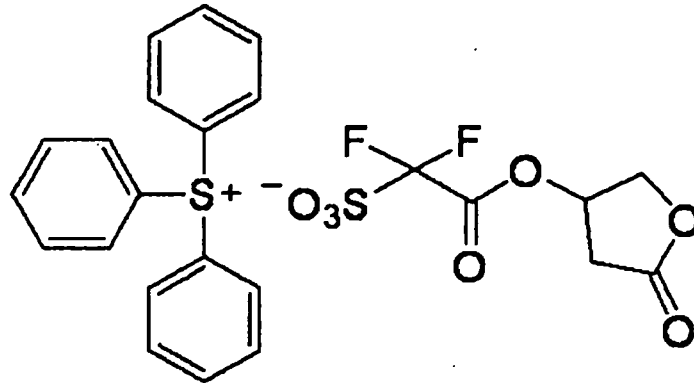




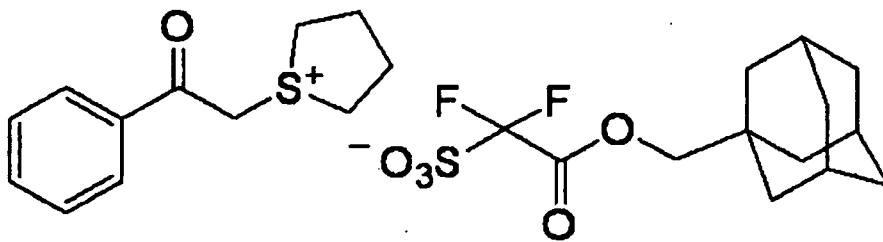




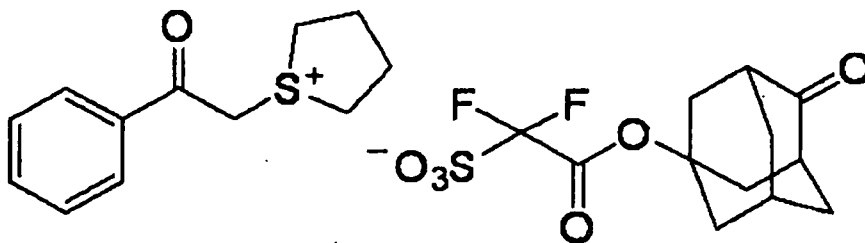
(B1-13)



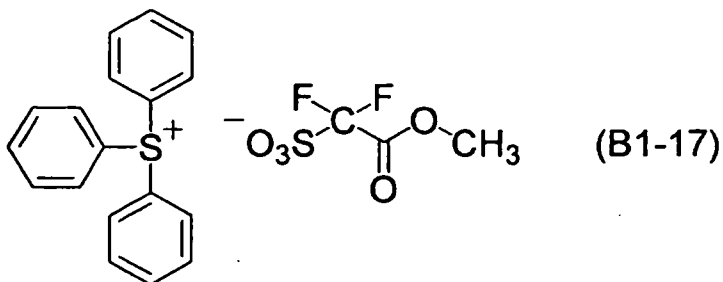
(B1-14)



(B1-15)



(B1-16)



(B1-17)

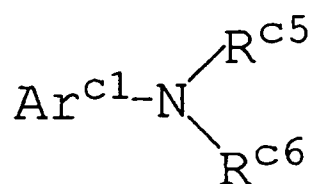
係可由，例如，JP 2008-209917 A 敘述之方法製造式 (B1) 表示之鹽。

可組合使用兩種或多種酸產生劑。

酸產生劑之含量在每 100 重量份之樹脂成分中通常為 1 重量份或更多且較佳為 3 重量份或更多，及在每 100 重量份之樹脂成分中通常為 30 重量份或更少且較佳為 25 重量份或更少。

本發明之光阻組成物可含有一種或多種鹼性化合物，而該鹼性化合物的含量基於固體成分通常為 0.01 至 1 質量%。較佳為本發明之光阻組成物中之鹼性化合物的含量小於該化合物(I)的含量。該鹼性化合物的特性為其可捕獲酸，特別是藉由施用輻射而由酸產生劑產生的酸。

該鹼性化合物較佳為含鹼性氮有機化合物，其實例包含胺化合物諸如脂族胺及芳香族胺以及銨鹽。脂族胺的實例包含一級胺、二級胺及三級胺。芳香族胺的實例包含其中芳香環具有一個或多個胺基，諸如苯胺(aniline)之芳香族胺以及諸如吡啶之雜環芳香族胺。其較佳的實例包含式(C2)表示之芳香族胺：



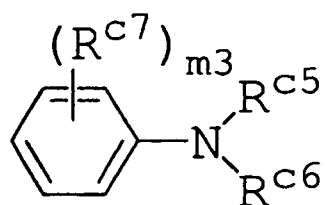
(C2)

其中 $\text{Ar}^{\text{c}1}$ 表示芳香族烴基，且 $\text{R}^{\text{c}5}$ 及 $\text{R}^{\text{c}6}$ 各獨立表示氫原子、脂族烴基、飽和環烴基或芳香族烴基，且該等脂族烴基、飽和環烴基及芳香族烴基可具有一個或多個取代基係選自由烴基、胺基、具有一個或兩個 C1-C4 烷基之胺基及 C1-C6

烷氧基所構成之群組。

脂族烴基較佳為烷基及飽和環烴基較佳為環烷基。脂族烴基較佳為具有 1 至 6 個碳原子。飽和環烴基較佳為具有 5 至 10 個碳原子。芳香族烴基較佳為具有 6 至 10 個碳原子。

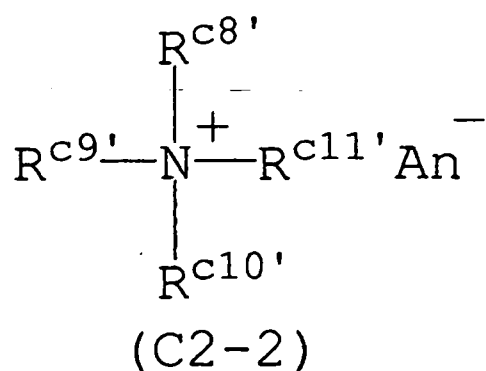
如同式(C2)表示之芳香族胺，較佳為式(C2-1)表示胺：



(C2-1)

其中 R^{c5} 及 R^{c6} 之定義與前文定義相同，且 R^{c7} 在每次出現係獨立為脂族烴基、烷氧基、飽和環烴基或芳香族烴基，且該等脂族烴基、烷氧基、飽和環烴基及芳香族烴基可具有一個或多個取代基係選自由羥基、胺基、具有一個或兩個 C1-C4 烷基之胺基及 C1-C6 烷氧基所構成之群組，且 $m3$ 表示 0 至 3 的整數。脂族烴基較佳為烷基及飽和環烴基較佳為環烷基。脂族烴基較佳為具有 1 至 6 個碳原子。飽和環烴基較佳為具有 5 至 10 個碳原子。芳香族烴基較佳為具有 6 至 10 個碳原子。烷氧基較佳為具有 1 至 6 個碳原子。

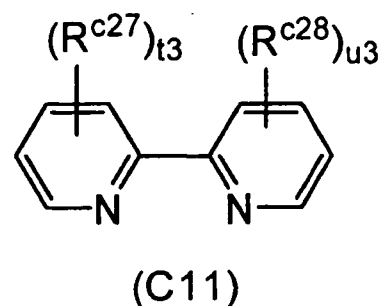
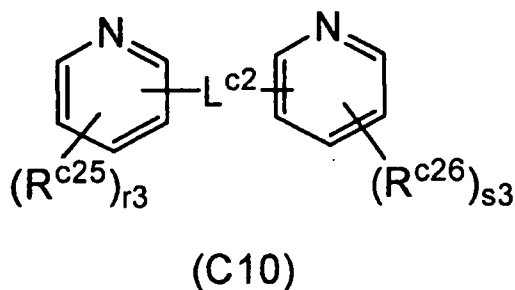
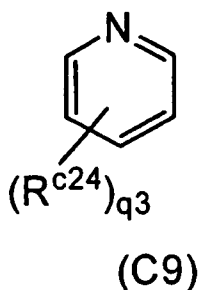
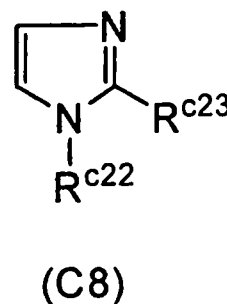
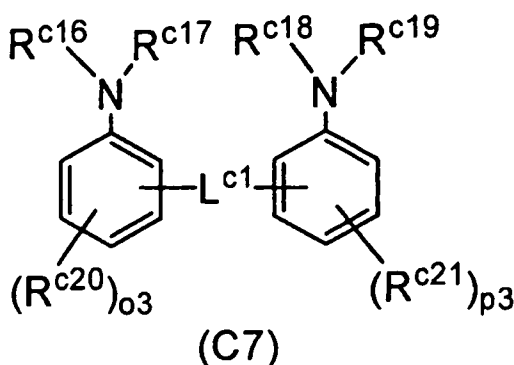
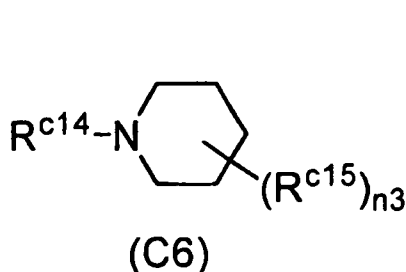
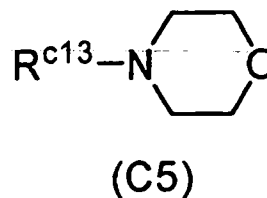
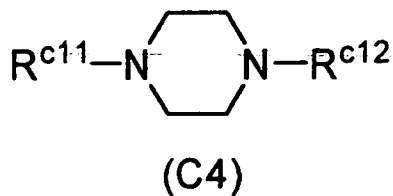
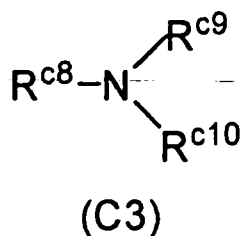
亦較佳為式(C2-2)表示之銨鹽：



其中 $R^{c8'}$ 、 $R^{c9'}$ 、 $R^{c10'}$ 、及 $R^{c11'}$ 各獨立表示脂族烴基、飽和環烴基或芳香族烴基，且該等脂族烴基、飽和環烴基及芳香族烴基可具有一個或多個取代基係選自由羥基、胺基、具有一個或兩個 C1-C4 烷基之胺基及 C1-C6 烷氧基所構成之群組，及 An^- 表示 OH^- 。脂族烴基較佳為烷基及飽和環烴基較佳為環烷基。脂族烴基較佳為具有 1 至 8 個碳原子。飽和環烴基較佳為具有 5 至 10 個碳原子。芳香族烴基較佳為具有 6 至 10 個碳原子。烷氧基較佳為具有 1 至 6 個碳原子。

式(C2)表示之芳香族胺的實例包含 1-萘基胺、2-萘基胺、苯胺、二異丙基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺，及二苯胺，彼等當中，較佳為二異丙基苯胺及更佳為 2,6-二異丙基苯胺。式(C2-2)表示之銨鹽的實例包含氫氧化四甲銨及氫氧化四丁銨。

其他鹼性化合物的實例包含式(C3)至(C11)表示之胺：



其中 R^{c8} 、 R^{c20} 、 R^{c21} 及 R^{c23} 至 R^{c28} 各獨立表示脂族烴基、烷氧基、飽和環烴基或芳香族烴基，且該等脂族烴基、烷氧基、飽和環烴基及芳香族烴基可具有一個或多個取代基係選自由羥基、胺基、具有一個或兩個 C1-C4 烷基之胺基及 C1-C6 烷氧基所構成之群組，

R^{c9} 、 R^{c10} 、 R^{c11} 至 R^{c14} ， R^{c16} 至 R^{c19} ，及 R^{c22} 各獨立表示氫原子、脂族烴基、飽和環烴基或芳香族烴基，且該等脂族烴基、飽和環烴基及芳香族烴基可具有一個或多個取代基係選自由羥基、胺基、具有一個或兩個 C1-C4 烷基之胺基及 C1-C6 烷氧基所構成之群組，

R^{c15} 在每次出現係獨立為脂族烴基、飽和環烴基或烷醯基，

L^{c1} 及 L^{c2} 各獨立表示二價脂族烴基、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-C(=NR^{c3})-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 或其組合及 R^{c3} 表示 C1-C4 烷基， $o3$ 至 $u3$ 各獨立表示 0 至 3 的整數及 $n3$ 表示 0 至 8 的整數。

脂族烴基較佳為具有 1 至 6 個碳原子，及飽和環烴基較佳為具有 3 至 6 個碳原子，及烷醯基較佳為具有 2 至 6 個碳原子，及二價脂族烴基較佳為具有 1 至 6 個碳原子。二價脂族烴基較佳為伸烷基。

式(C3)表示之胺的實例包含己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二環己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二環己基甲胺、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'-二甲基二苯基甲烷及 4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷。

式(C4)表示之胺的實例包含哌啶。式(C5)表示之胺的實例包含嗎啉。式(C6)表示之胺的實例包含哌啶及如 JP 11-52575 A 中所揭露具有哌啶骨架之受阻(hindered)胺化合物。式(C7)表示之胺的實例包含 2,2'-亞甲基雙苯胺。

式(C8)表示之胺的實例包含咪唑及 4-甲基咪唑。式(C9)表示之胺的實例包含吡啶及 4-甲基吡啶。式(C10)表示之胺的實例包含二-2-吡啶酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-雙(2-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶氧基)乙烷、4,4'-二吡啶硫化物、4,4'-二吡啶二硫化物、2,2'-二吡啶胺及 2,2'-二甲基吡啶胺(2,2'-dipicolylamine)。式(C11)表示之胺的實例包含聯吡啶。

本發明之光阻組成物通常含有一種或多種溶劑。溶劑之實例包含乙二醇醚酯諸如乙酸乙基賽璐蘇(ethyl cellosolve acetate)、乙酸甲基賽璐蘇及丙二醇單甲醚乙酸酯；乙二醇醚諸如丙二醇單甲醚；非環酯諸如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯及丙酮酸乙酯；酮諸如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮及環己酮；以及環酯諸如 γ -丁內酯。

基於本發明光阻組成物之總量，溶劑之量通常為 90 重量%或更多，較佳為 92 重量%或更多且更佳為 94 重量%或更多。基於本發明光阻組成物之總量，溶劑之量通常為 99.9 重量%或較少。較佳係含有溶劑之光阻組成物可使用於製造薄層光阻圖案。

本發明之光阻組成物若有需要，可含有少量的各種添加劑諸如敏化劑、溶解抑制劑、其他聚合物、界面活性劑、穩定劑及染料，只要不妨礙本發明的效果即可。

本發明之光阻組成物係有用於作為化學增幅光阻組成物。

可藉由下列步驟(1)至(5)以製造光阻圖案：

- (1) 施用本發明之光阻組成物於基材之步驟，
- (2) 進行乾燥以形成光阻薄膜之步驟，
- (3) 曝光該光阻薄膜於輻射的步驟，
- (4) 烘烤該曝光後的光阻薄膜的步驟，以及
- (5) 以鹼性顯影劑顯影該烘烤後的光阻薄膜，從而形成光阻圖案的步驟。

施用光阻組成物於基材通常使用傳統裝置如旋塗 (spin coater) 來進行。施用前較佳先將光阻組成物以孔徑 $0.2\ \mu\text{m}$ 的過濾器過濾。基材的實例包含於其上形成感測器、電路或電晶體等之矽晶片或石英晶片。

光阻薄膜之形成通常使用諸如加熱板或減壓器的加熱裝置來進行，且加熱溫度通常為 50 至 200°C ，操作壓力通常為 1 至 1.0×10^5 巴斯卡 (Pa)。

將所得之光阻薄膜使用曝光系統曝光於輻射。通常透過具有與所要求之光阻圖案對應之圖案的光罩 (mask) 來進行曝光。曝光源的實例包含在 UV 區發射雷射光之光源諸如 KrF 準分子雷射 (波長： $248\ \text{nm}$)，ArF 準分子雷射 (波長： $193\ \text{nm}$) 及 F_2 雷射 (波長： $157\ \text{nm}$)，及藉由自固體雷射光源 (諸如 YAG 或半導體雷射) 波長轉換雷射光以在遠 UV 區或真空 UV 區發射調和雷射光之光源。其他曝光源的實例包含 EUV (超紫外線) 及 EB (電子束)。

烘烤該曝光後的光阻薄膜的溫度通常為 50 至 200°C ，較佳為 70 至 150°C 。

顯影該烘烤後的光阻薄膜通常以顯影裝置來完成。所用之鹼性顯影劑可為所屬領域中使用之多種鹼性水溶液中之任何一種。一般而言，時常使用氫氧化四甲銨或氫氧化(2-羥基乙基)三甲銨(通稱為“膽鹼”)之水溶液。顯影後，形成之光阻圖案較佳係以超純水洗滌，且較佳係移除光阻圖案及基材上剩餘的水。

本發明之光阻組成物提供良好聚焦邊緣之光阻圖案，因而本發明之光阻組成物適用於 ArF 準分子雷射微影、KrF 準分子雷射微影、EUV(超紫外線)微影、EUV 浸潤式微影以及 EB(電子束)微影，本發明之光阻組成物特別適用於 EUV(超紫外線)微影及 EB(電子束)微影。

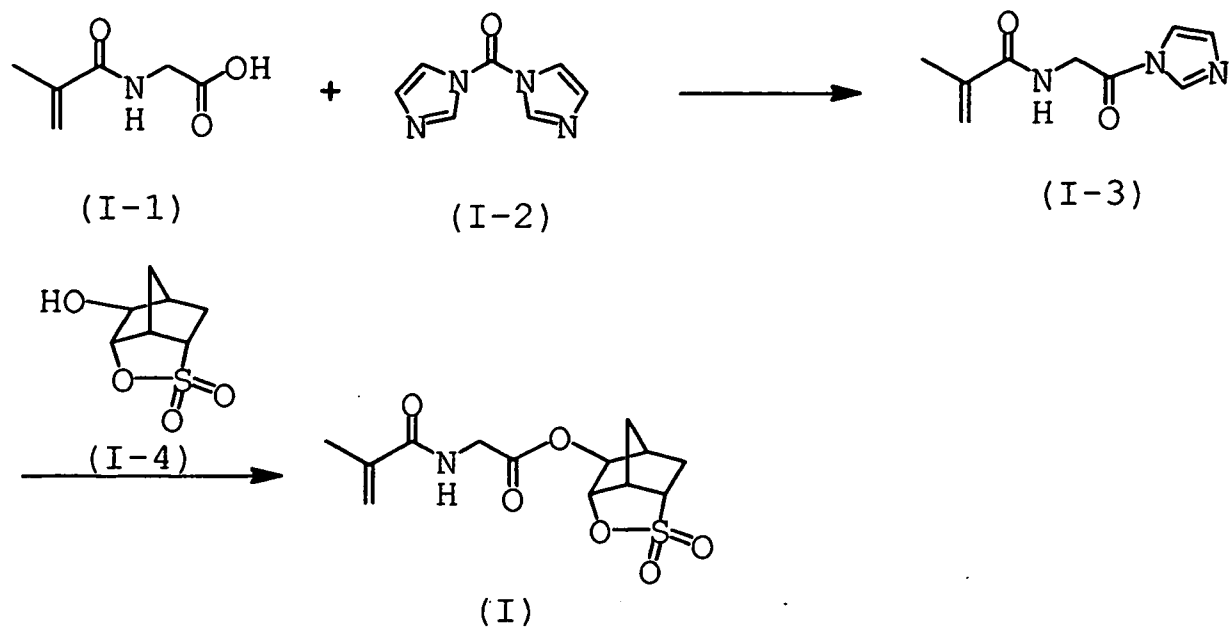
實施例

本發明將藉由實施例更具體地說明，但這些實施例不應當解釋為限制本發明之範疇。

除非另有明確的註明，該“%”和“份”其係用來表示以重量為基礎計之任何成分的含量及下列實施例及比較例中所用之任何材料的量。下列實施例中所用之任何材料的重量平均分子量係藉由膠透層析[管柱(具有保護管柱的三管柱)：TSKgel Multipore HXL-M，TOSOH CORPORATION 製造，溶劑：四氫呋喃，流速：1.0mL/min.，檢測器：RI 檢測器，管柱溫度：40°C，注射容積：100 μ L] 使用 TOSOH CORPORATION 製造之標準聚苯乙烯，作為標準參考物質以得到的數值。樹脂中衍生自各單體之結構單元之含量比率係基於反應混合物中未作用之單體的量計算，其係以液相

層析測量。

合成例 1



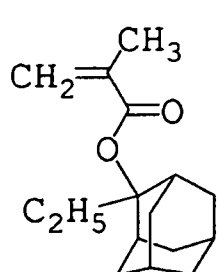
於反應器中加入 33.25 份式 (I-1) 表示之化合物，23.93 份二環己基碳二亞胺及 40.00 份二氯甲烷以製備混合物。將該混合物冷卻至約 0°C，然後，加入 18.83 份式 (I-2) 表示之化合物於其中。將所得之混合物於約 0°C 攪拌 1 小時。加熱該混合物至 23°C，然後於 23°C 再攪拌 30 分鐘。過濾所得之混合物以去除不溶物質。濃縮所得之濾液以獲得 44.19 份式 (I-3) 表示之化合物。

於反應器中加入 19.33 份式 (I-3) 表示之化合物，19.02 份式 (I-4) 表示之化合物及 200 份乙腈以製備混合物。將該混合物於 50°C 攪拌 3 小時。濃縮所得之混合物。將 300 份氯仿及 150 份離子交換水加入所得殘留物中。攪拌所得之混合物並分離成有機層及水層。以 150 份離子交換水洗滌有機層並濃縮。該殘留物以管柱層析(矽膠 60-200 網目，購自 Merck KGaA，展開溶劑：乙酸乙酯)純化以獲

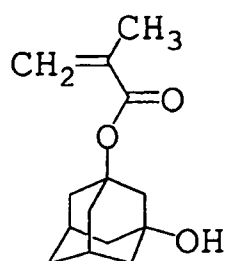
得 14.58 份式(I)表示之單體。此稱為單體(I)。

MS : 315.1 (分子離子峰)

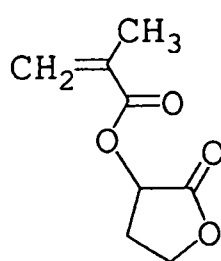
於樹脂製造例中，使用(A)至(J)表示之單體。式(A)表示之單體稱為單體(A)。式(B)表示之單體稱為單體(B)。式(C)表示之單體稱為單體(C)。式(D)表示之單體稱為單體(D)。式(E)表示之單體稱為單體(E)。式(F)表示之單體稱為單體(F)。式(G)表示之單體稱為單體(G)。式(H)表示之單體稱為單體(H)。式(J)表示之單體稱為單體(J)。



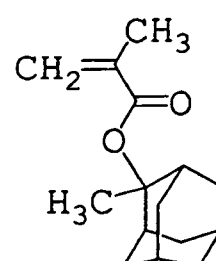
(A)



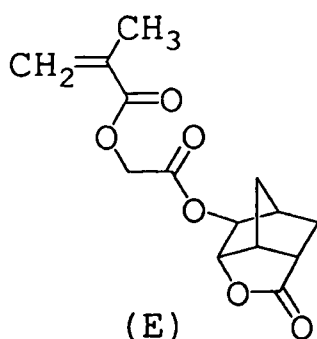
(B)



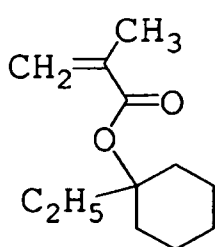
(C)



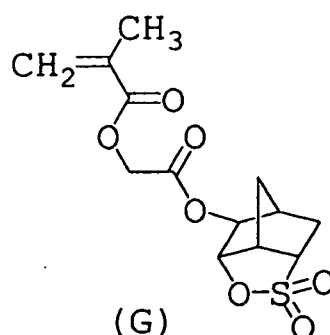
(D)



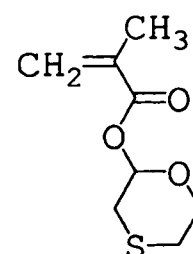
(E)



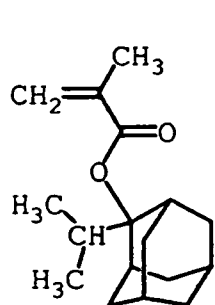
(F)



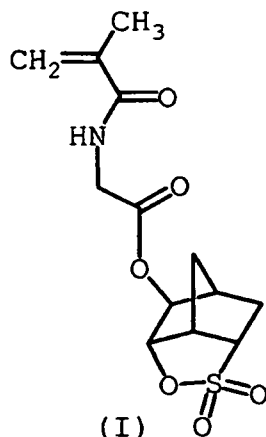
(G)



(H)



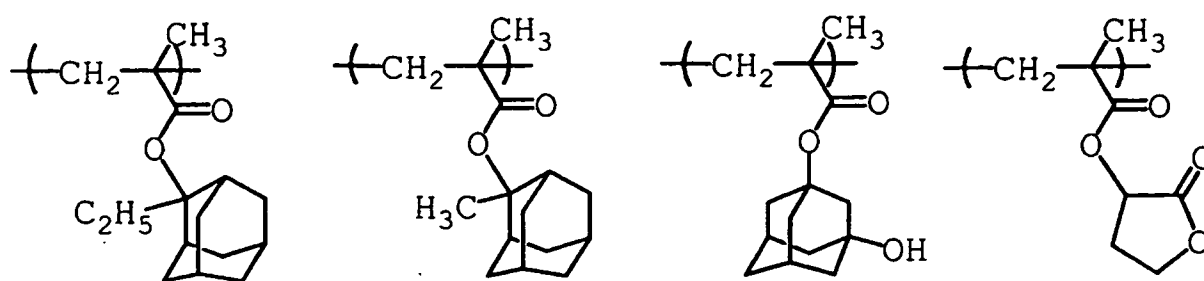
(J)



(I)

樹脂合成例 1

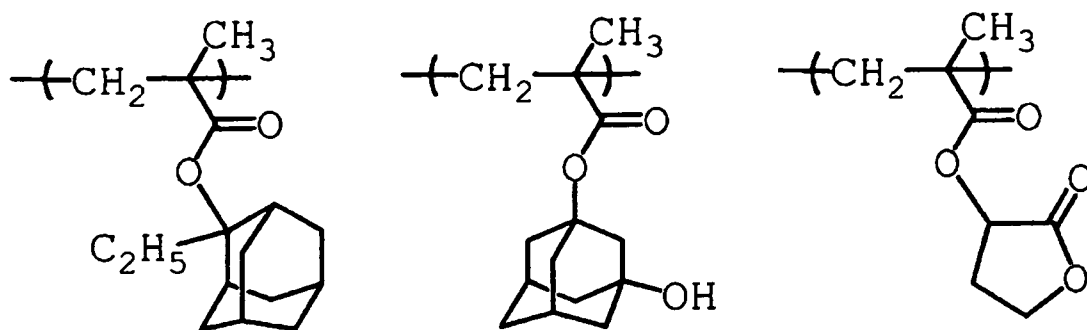
單體(A)、單體(D)、單體(B)及單體(C)以 13:25:23:39(單體(A):單體(D):單體(B):單體(C))之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 0.80 莫耳% 之偶氮雙異丁腈 (azobisisobutyronitrile) 以作為引發劑 (initiator) 以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 2.40 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (azobis(2,4-dimethylvaleronitrile)) 以作為引發劑。將所得的混合物在 69°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 1.9×10^4 之樹脂，產率 72%。此稱為樹脂 A1。樹脂 A1 具有衍生自單體(A)、單體(D)、單體(B)及單體(C)之結構單元。



樹脂合成例 2

單體 A，單體 B 及單體 C 以 50:25:25 (單體 A:單體 B:單體 C) 之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁

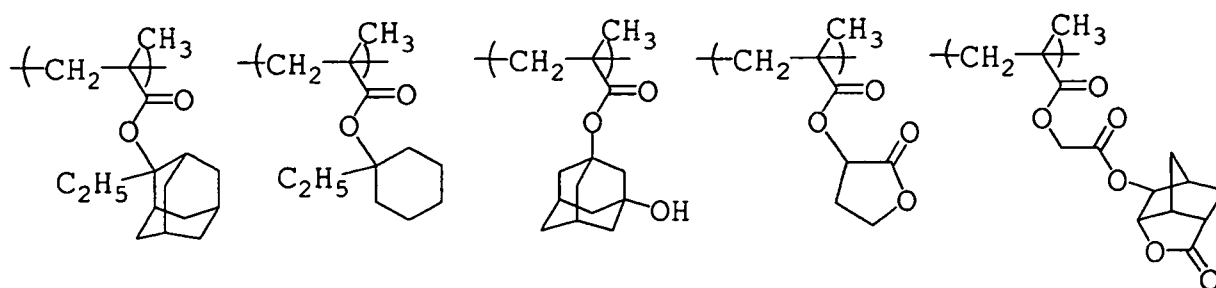
腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑的。將所得的混合物在 80°C 加熱約 8 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇與水(甲醇/水=4/1(質量比))之混合物內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇與水(甲醇/水=4/1(質量比))之混合物內以使沉澱，並重複此操作 2 次以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 9.2×10^3 之樹脂，產率 60%。此稱為樹脂 A2。樹脂 A2 具有衍生自單體(A)、單體(B)及單體(C)之結構單元。



樹脂合成例 3

單體(A)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單體(E)以 32 : 7 : 8 : 43 : 10(單體(A) : 單體(F) : 單體(B) : 單體(C) : 單體(E))之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 73°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合

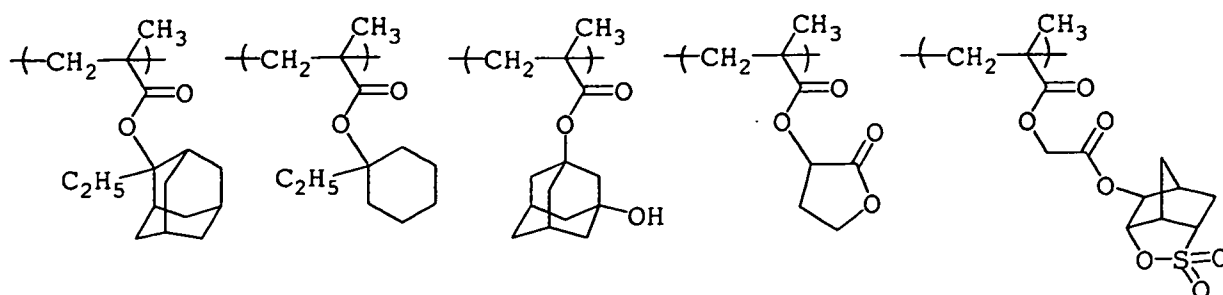
物倒進大量甲醇內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 8.9×10^3 之樹脂，產率 78%。此稱為樹脂 A3。樹脂 A3 具有衍生自單體(A)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單體(E)之結構單元。



樹脂合成例 4

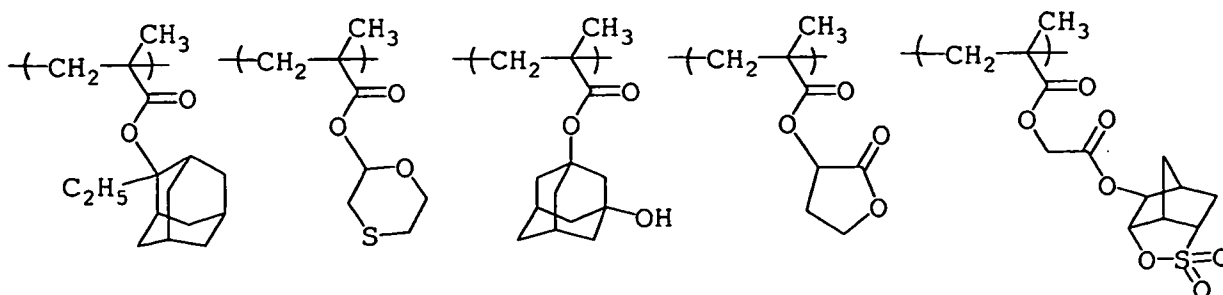
單體(A)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單體(G)以 32:7:8:43:10(單體(A):單體(F):單體(B):單體(C):單體(G))之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 70°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 9.0×10^3 之樹脂，產率 80%。此稱為樹脂 A4。樹脂 A4 具有衍生自單體(A)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單

體(G)之結構單元。



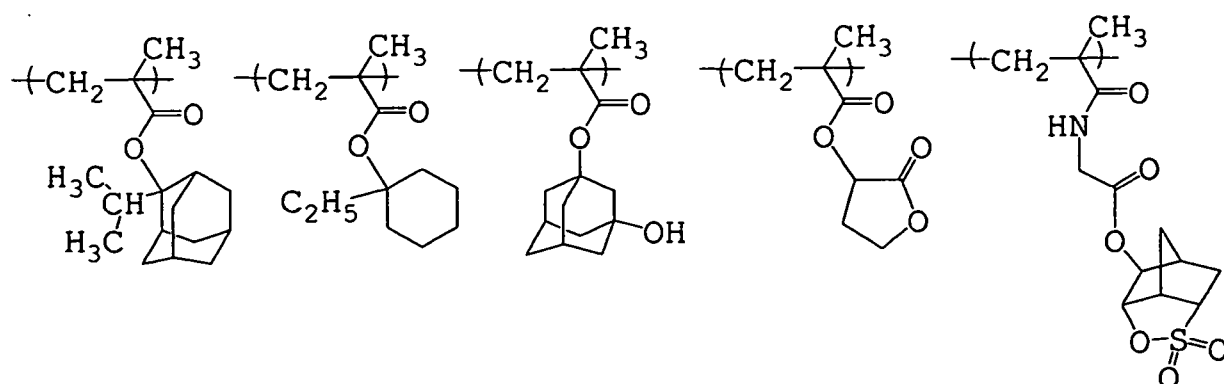
樹脂合成例 5

單體(A)、單體(H)、單體(B)、單體(C)及單體(G)以 32 : 7 : 8 : 43 : 10 (單體(A) : 單體(H) : 單體(B) : 單體(C) : 單體(G)) 之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 70°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 8.7×10^3 之樹脂，產率 76%。此稱為樹脂 A5。樹脂 A5 具有衍生自單體(A)、單體(H)、單體(B)、單體(C)及單體(G)之結構單元。



樹脂合成例 6

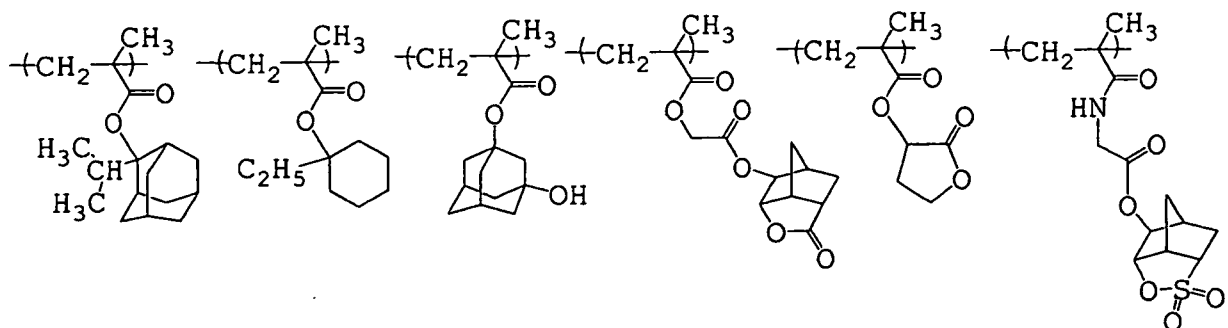
單體(J)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單體(I)以 35:10:6:37:12(單體(J):單體(F):單體(B):單體(C):單體(I))之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 75°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 7.2×10^3 之樹脂，產率 65%。此稱為樹脂 A6。樹脂 A6 具有衍生自單體(J)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單體(I)之結構單元。



樹脂合成例 7

單體(J)、單體(F)、單體(B)、單體(E)、單體(C)及單體(I)以 35:10:8:12:23:12(單體(J):單體(F):單體(B):單體(E):單體(C):單體(I))之莫耳比混合，且將

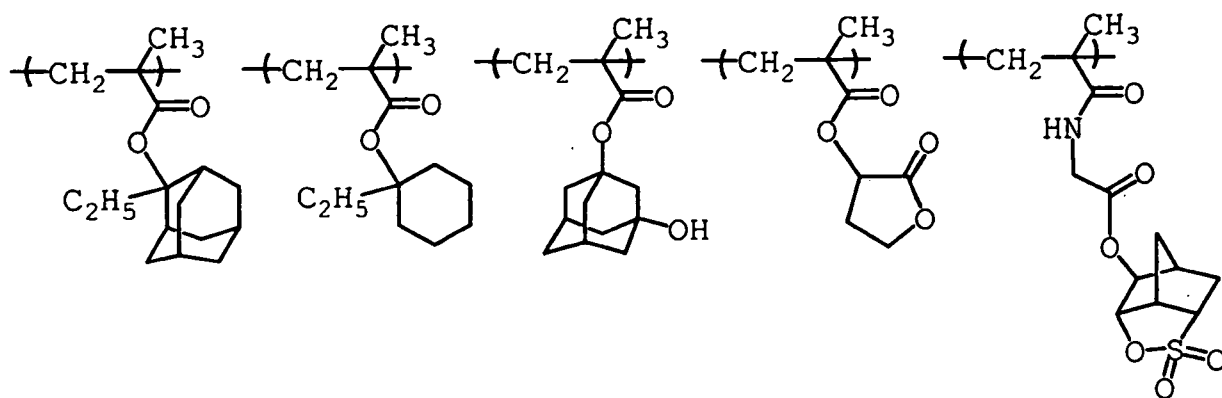
基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 75°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 7.4×10^3 之樹脂，產率 66%。此稱為樹脂 A7。樹脂 A7 具有衍生自單體(J)、單體(F)、單體(B)、單體(E)、單體(C)及單體(I)之結構單元。



樹脂合成例 8

單體(A)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單體(I)以 32 : 7 : 8 : 43 : 10 (單體(A) : 單體(F) : 單體(B) : 單體(C) : 單體(I)) 之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3

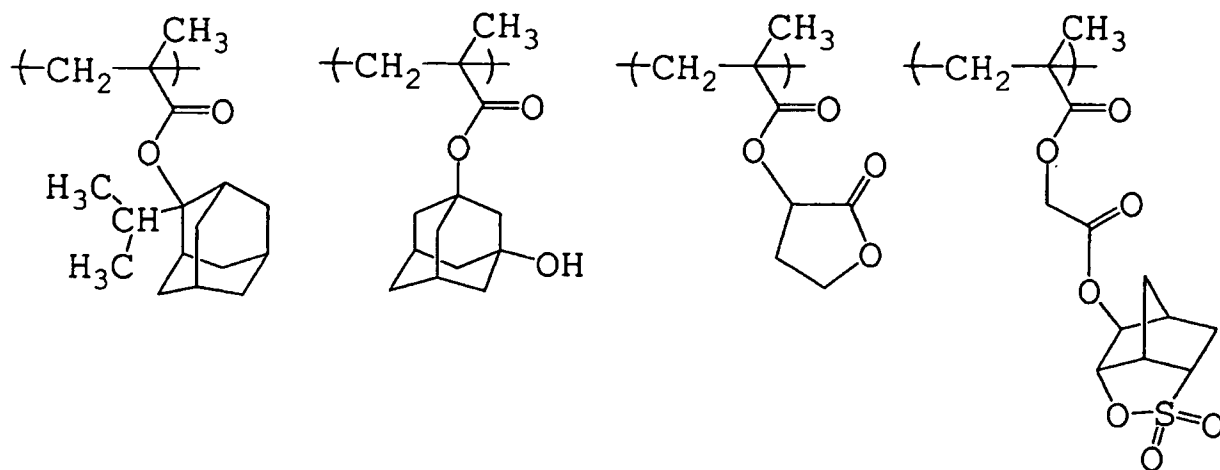
莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 75°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 7.5×10^3 之樹脂，產率 78%。此稱為樹脂 A8。樹脂 A8 具有衍生自單體(A)、單體(F)、單體(B)、單體(C)及單體(I)之結構單元。



樹脂合成例 9

單體(J)、單體(B)、單體(C)及單體(G)以 51.7 : 7.8 : 23.3 : 17.2 (單體(J) : 單體(B) : 單體(C) : 單體(G)) 之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 75 °C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以

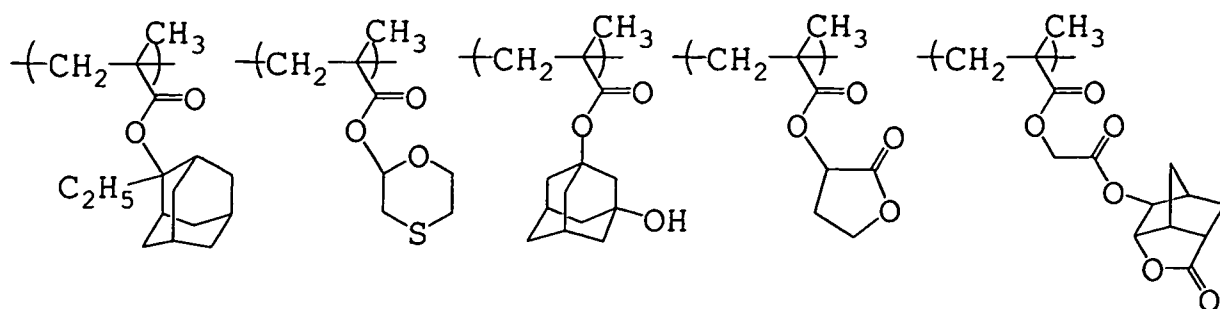
1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇與水之混合物內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 7.7×10^3 之樹脂，產率 64%。此稱為樹脂 A9。樹脂 A9 具有衍生自單體(J)、單體(B)、單體(C)及單體(G)之結構單元。



樹脂合成例 10

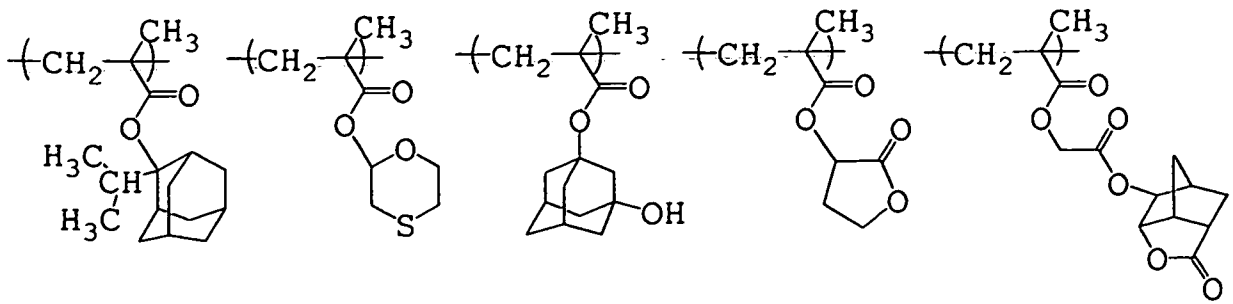
單體(A)、單體(H)、單體(B)、單體(C)及單體(E)以 32 : 7 : 8 : 43 : 10 (單體(A) : 單體(H) : 單體(B) : 單體(C) : 單體(E)) 之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)以作為引發劑。將所得的混合物在 73°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 7.9×10^3 之樹脂，產率 76%。此稱為樹脂 A10。樹

脂 A10 具有衍生自單體(A)、單體(H)、單體(B)、單體(C)及單體(E)之結構單元。



樹脂合成例 11

單體(J)、單體(H)、單體(B)、單體(C)及單體(E)以 35 : 7 : 8 : 40 : 10 (單體(J) : 單體(H) : 單體(B) : 單體(C) : 單體(E)) 之莫耳比混合，且將基於所有單體總量之 1.5 倍量的 1,4-二氧雜環己烷加入其中。於所得混合物中，基於所有單體莫耳含量之比率，加入 1 莫耳% 之偶氮雙異丁腈以作為引發劑以及基於所有單體莫耳含量之比率，加入 3 莫耳% 之偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)。以作為引發劑將所得的混合物在 73°C 加熱約 5 小時。然後，將所得的反應混合物倒進大量甲醇內以使沉澱。藉由過濾分離該沉澱物並以 1,4-二氧雜環己烷溶解。將所得溶液倒進大量甲醇內以使沉澱，並重複此操作以達純化。結果，獲得具有重量平均分子量約 7.5×10^3 之樹脂，產率 66%。此稱為樹脂 A11。樹脂 A11 具有衍生自單體(J)、單體(H)、單體(B)、單體(C)及單體(E)之結構單元。



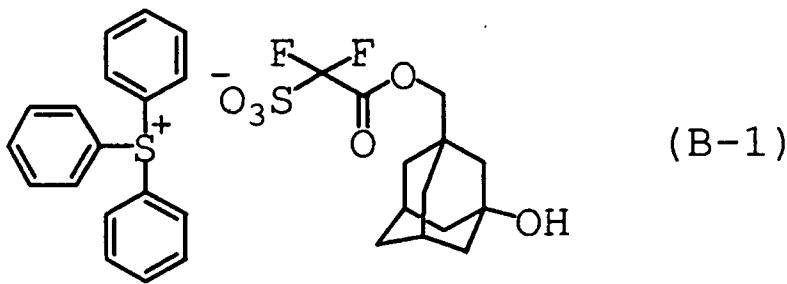
實施例 1 至 21 及比較例 1 與 2

<樹脂>

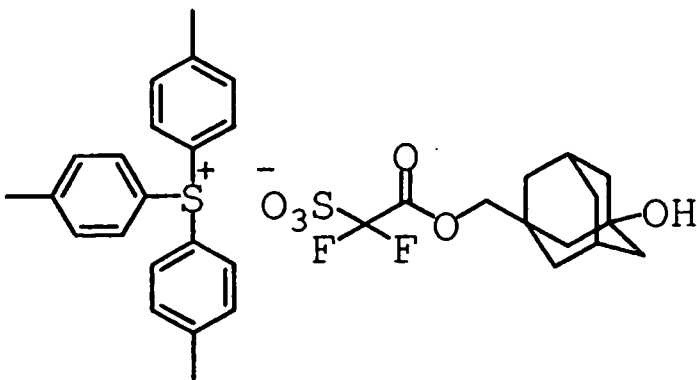
樹脂 A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11

<酸產生劑>

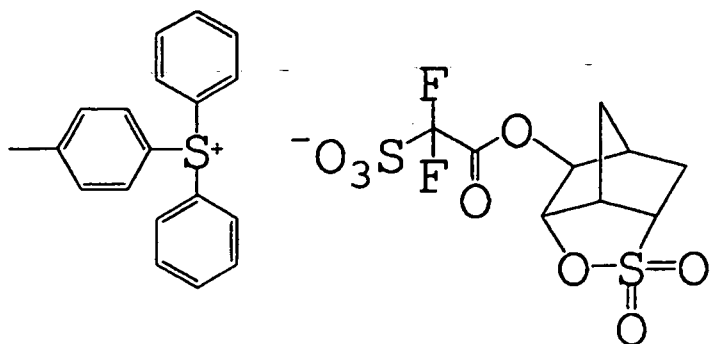
B1: 式(B-1)表示之鹽



B2: 下列式表示之鹽



B3: 下列式表示之鹽



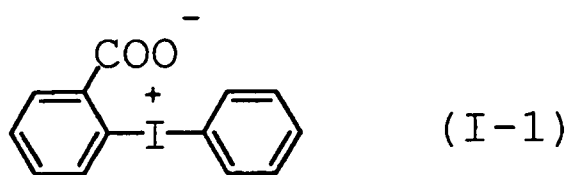
<鹼性化合物>

C1 : 2,6-二異丙基苯胺

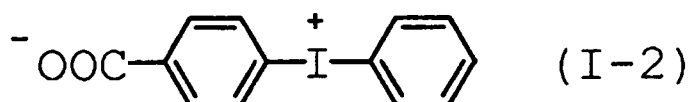
C2 : 參[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺

<化合物(I)>

I1 : 式(I-1)表示之化合物



I2 : 式(I-2)表示之化合物



<溶劑>

E1 : 丙二醇單甲醚乙酸酯 265.0 份

丙二醇單甲醚 20.0 份

γ-丁內酯 3.5 份

2-庚酮 20.0 份

E2 : 丙二醇單甲醚乙酸酯 240.0 份

丙二醇單甲醚 20.0 份

γ-丁內酯 3.5 份

2-庚酮

20.0 份

混合並溶解下列成分，進一步經由孔徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 的氟樹脂過濾器過濾，以製得光阻組成物。

樹脂（種類及用量陳列於表 1）

酸產生劑（種類及用量陳列於表 1）

化合物(I)（種類及用量陳列於表 1）

鹼性化合物（種類及用量陳列於表 1）

溶劑（種類及用量陳列於表 1）

[表 1]

	樹脂 (種類/用量 (份))	酸產生劑 (種類/用量 (份))	化合物(I) (種類/用量 (份))	鹼性化合物 (種類/用量 (份))	溶劑
實施例 1	A1 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	—	E1
實施例 2	A1 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C1 / 0.12	E1
實施例 3	A1 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C2 / 0.12	E1
實施例 4	A1 / 10	B1 / 0.85	I2 / 0.10	—	E1
實施例 5	A1 / 10	B1 / 0.85	I2 / 0.10	C1 / 0.12	E1
實施例 6	A1 / 10	B1 / 0.85	I2 / 0.10	C2 / 0.12	E1
實施例 7	A2 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	—	E1
實施例 8	A2 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C1 / 0.12	E1
實施例 9	A2 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C2 / 0.12	E1
實施例 10	A3 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	—	E1
實施例 11	A4 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	—	E1
實施例 12	A5 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	—	E1
實施例 13	A4 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C1 / 0.12	E1
實施例 14	A4 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	C2 / 0.12	E1
實施例 15	A6 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	—	E2
實施例 16	A7 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	—	E2
實施例 17	A8 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	—	E2
實施例 18	A6 / 10	B3 / 1.10	I1 / 0.10	—	E2
實施例 19	A10 / 10	B1 / 0.85	I1 / 0.10	—	E1
實施例 20	A10 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	—	E1
實施例 21	A11 / 10	B2 / 1.10	I1 / 0.10	—	E2
比較例 1	A2 / 10	B1 / 0.85	—	C1 / 0.12	E1
比較例 2	A9 / 10	B3 / 1.10	—	C1 / 0.1	E2

[表 2]

	PB(°C)	PEB(°C)
實施例 1	125	125
實施例 2	125	125
實施例 3	125	125
實施例 4	125	125
實施例 5	125	125
實施例 6	125	125
實施例 7	125	125
實施例 8	125	125
實施例 9	125	125
實施例 10	125	125
實施例 11	125	125
實施例 12	125	125
實施例 13	125	125
實施例 14	125	125
實施例 15	95	85
實施例 16	95	85
實施例 17	110	105
實施例 18	95	85
實施例 19	125	125
實施例 20	125	125
實施例 21	95	85
比較例 1	125	125
比較例 2	95	85

將各個 12 吋矽晶片以購自日產化工(Nissan Chemical Industries, Ltd.,)的有機抗反射塗佈組成物“ARC-29”塗覆，然後在 205°C 烘烤 60 秒，以形成 78nm 厚的有機抗

反射塗層。將實施例 1 至 14, 19 及 20 以及比較例 1 製得的各光阻組成物旋塗到抗反射塗層上，以在乾燥後所得薄膜的厚度為 110 nm。將以各光阻組成物如此塗佈的矽晶片各個以表 2 “PB” 行所示的溫度在直接加熱板上預烘 60 秒。使用 ArF 準分子步進機 (stepper) 做浸潤式曝光 (“XT: 1900Gi” ASML 製造, NA=1.35, HTM P90L45 偶極 X35, Y 極化, $s=0.985/0.875$)，對以各光阻薄膜如此形成的各矽晶片使用具有線和空隙圖案之光罩逐步變化曝光量以進行曝光。使用超純水作為浸潤媒質。

曝光後，以表 2 “PEB” 行所示的溫度在加熱板上對各矽晶片進行 60 秒曝光後烘烤，然後以 2.38 重量%的氫氧化四甲銨水溶液進行 60 秒漿式顯影。

以掃描電子顯微鏡觀察顯影後在有機抗反射塗層基材上顯影之各個線和空隙圖案，其結果顯示於表 3。

有效感光度 (ES)：其係以經過線和空隙圖案之光罩曝光及顯影後 45 nm 之線和空隙圖案變成 1:1 之曝光量表示。

線邊緣粗糙度 (LER)：以掃描電子顯微鏡觀察在 ES 的光阻圖案。測量該光阻圖案粗糙壁表面之最高點的高度與最低點的高度之間的差。當該差為 2.5nm 或較少時，LER 為非常良好且藉由 “◎” 標記其評價，而當該差多於 2.5nm 及 3.0nm 或較少時，LER 為良好且藉由 “0” 標記其評價，而當該差多於 3.0nm 時，LER 為劣且藉由 “X” 標記其評價。再者，該各個差亦顯示於 “LER” 行之括號內。差越小，圖案越好。該差顯示於表 3 之括號內。

聚焦界限(DOF)：在逐步變化該聚焦點距離下，於 ES 曝光量使用 45nm 線和空隙圖案之光罩以獲得該光阻圖案。觀察顯影後在有機抗反射塗層基材上顯影之各圖案並測量當所得之圖案的線寬在 $45\text{nm}\pm 5\%$ (約 42.75 至 47.25nm) 內時之聚焦點距離並計算該聚焦點距離之最大值與該聚焦點距離之最小值間的差。當差為 $0.15\mu\text{m}$ 或更大時，DOF 為良好且藉由“0”標記其評價，而當差為小於 $0.15\mu\text{m}$ 時，DOF 為劣且藉由“X”標記其評價。再者，該各個差亦顯示於“DOF”行之括號內。差愈大，光阻組成物具有之聚焦界限愈良好。

[表 3]

	LER	DOF
實施例 1	◎ (2.22)	○ (0.15)
實施例 2	○ (2.52)	○ (0.15)
實施例 3	◎ (2.14)	○ (0.15)
實施例 4	◎ (2.48)	○ (0.15)
實施例 5	○ (2.68)	○ (0.15)
實施例 6	◎ (2.44)	○ (0.15)
實施例 7	○ (2.78)	○ (0.15)
實施例 8	○ (2.74)	○ (0.15)
實施例 9	○ (2.91)	○ (0.15)
實施例 10	◎ (2.20)	○ (0.18)
實施例 11	◎ (2.23)	○ (0.18)
實施例 12	◎ (2.28)	○ (0.18)
實施例 13	◎ (2.18)	○ (0.18)
實施例 14	◎ (2.16)	○ (0.18)
實施例 19	◎ (2.14)	○ (0.18)
實施例 20	◎ (2.06)	○ (0.21)
比較例 1	× (3.28)	× (0.12)

將各個 12 吋矽晶片以購自日產化工(Nissan Chemical Industries, Ltd.,)的有機抗反射塗佈組成物“ARC-29”塗覆，然後在 205°C 烘烤 60 秒，以形成 78nm 厚的有機抗反射塗層。將實施例 15 至 18 及 21 以及比較例 2 製得的各光阻組成物旋塗到抗反射塗層上，以使在乾燥後所得薄膜的厚度為 85nm。將以各光阻組成物如此塗佈的矽晶片各個以表 2 “PB” 行所示的溫度在直接加熱板上預烘 60 秒。使用 ArF 準分子步進機做浸潤式曝光(“XT: 1900Gi” ASML

製造, NA=1.35, 3/4 環, X-Y 極化), 對以各光阻薄膜如此形成的各矽晶片使用具有接觸洞圖案之光罩逐步變化曝光量以進行曝光。使用超純水作為浸潤媒質。

曝光後, 以表 2 “PEB” 行所示的溫度在加熱板上對各矽晶片進行 60 秒曝光後烘烤, 然後以 2.38 重量%的氫氧化四甲銨水溶液進行 60 秒槳式顯影。

以掃描電子顯微鏡觀察顯影後在有機抗反射塗層基材上顯影之各個接觸洞圖案, 其結果顯示於表 4。

有效感光度(ES): 其係以經過具有直徑 70nm 接觸洞圖案光罩曝光及顯影後接觸洞圖案之洞直徑變成 55nm 之曝光量表示。

聚焦界限(DOF): 在逐步變化該聚焦點距離下, 於 ES 曝光量使用具有直徑 70nm 接觸洞圖案光罩以獲得該光阻圖案。觀察顯影後在有機抗反射塗層基材上顯影之各圖案並測量當圖案的洞直徑在 52.2nm 或更長及 57.7nm 之間時之聚焦點距離並計算該聚焦點距離之最大值與該聚焦點距離之最小值間的差。當差為 $0.18\ \mu\text{m}$ 或更大時, DOF 為良好且藉由 “0” 標記其評價, 而當差為小於 $0.18\ \mu\text{m}$ 時, DOF 為劣且藉由 “X” 標記其評價。再者, 該各個差亦顯示於 “DOF” 行之括號內。差愈大, 光阻組成物具有之聚焦界限愈良好。

[表 4]

	DOF
實施例 15	○ (0.24)
實施例 16	○ (0.24)
實施例 17	○ (0.21)
實施例 18	○ (0.21)
實施例 21	○ (0.24)
比較例 2	× (0.17)

本發明之光阻組成物提供具有良好聚焦界限之光阻圖案，而特別適合於 ArF 準分子雷射微影、EUV 微影及 EB 微影。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

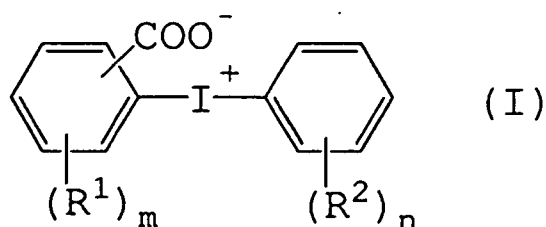
七、申請專利範圍：

1. 一種光阻組成物，該組成物包括：

樹脂，該樹脂包括衍生自具有酸不穩定基之化合物之結構單元且係不溶或難溶於鹼性水溶液但在酸作用下轉變成可溶於鹼性水溶液者；

酸產生劑；及

式(I)表示之化合物：



其中 R^1 及 R^2 在每次出現係獨立為 C1-C12 烴基、C1-C6 烷氧基、C2-C7 醯基、C2-C7 醯氧基、C2-C7 烷氧羰基、硝基或鹵素原子，及 m 與 n 各獨立表示 0 至 4 的整數。

2. 一種生產光阻圖案的方法，其包括下列步驟(1)至(5)：

(1) 施用如申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物於基材上的步驟，

(2) 進行乾燥以形成光阻薄膜的步驟，

(3) 曝光該光阻薄膜於輻射的步驟，

(4) 烘烤該曝光後的光阻薄膜的步驟，以及

(5) 以鹼性顯影劑顯影該烘烤後的光阻薄膜，從而形成光阻圖案的步驟。