

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96129350

C07C31/17 (2006.01)

※申請日期： 96.8.9

※IPC 分類： G03F7/04 (2006.01)

G03F7/39 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C31/12 (2006.01)

適合作為酸產生劑之鹽及含有該鹽之化學放大型正型光阻組成物

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

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友化學股份有限公司

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文) 米倉弘昌 / YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區新川二丁目27番1號

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

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 重松淳二 / SHIGEMATSU, JUNJI

2. 吉田勳 / YOSHIDA, ISAO

3. 原田由香子 / HARADA, YUKAKO

4. 末次益實(末次益実) / SUETSUGU, MASUMI

國籍：(中文/英文)

1. 至 4. 日本國 / JAPAN

#### 四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2006 年 08 月 22 日；特願 2006-225059（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

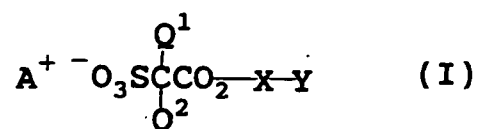
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明提供一種下式(I)所示的鹽：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

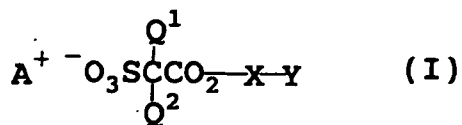
Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，而且 A<sup>+</sup> 表示有機相對離子。

## 六、英文發明摘要：

The present invention provides a salt represented by the formula

(I):



wherein X represents a C3-C30 divalent group containing at least one divalent alicyclic hydrocarbon group, and at least one  $-\text{CH}_2-$  in the C3-C30 divalent group may be substituted with  $-\text{O}-$  or  $-\text{CO}-$ ,

Y represents a C3-C30 cyclic hydrocarbon group which may be substituted with at least one group selected from a C1-C6 alkoxy group, a C1-C4 perfluoroalkyl group, a C1-C6 hydroxyalkyl group, a hydroxyl group and a cyano group, and at least one  $-\text{CH}_2-$  in the C3-C30 cyclic hydrocarbon group may be substituted with  $-\text{O}-$  or  $-\text{CO}-$ ,

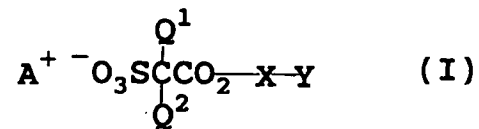
$\text{Q}^1$  and  $\text{Q}^2$  each independently represent a fluorine atom or a C1-C6 perfluoroalkyl group, and  $\text{A}^+$  represents an organic counter ion.

七、指定代表圖：無

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

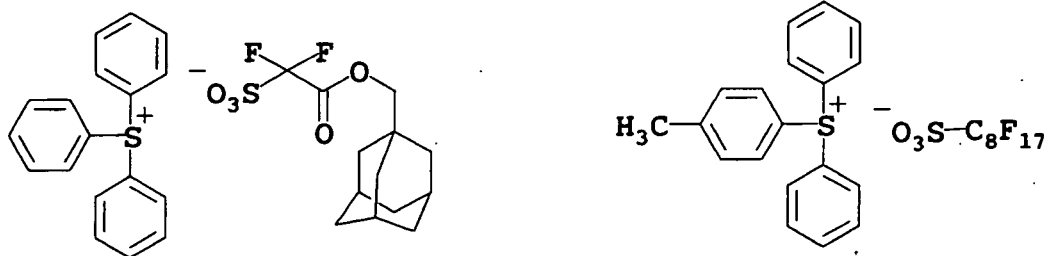
本發明係有關適合作為用於化學放大型光阻組成物的酸產生劑之鹽及含有該鹽之化學放大正型光阻組成物，該化學放大型光阻組成物係用於半導體精細加工中。

### 【先前技術】

一種於應用微影蝕刻(lithography)方法的半導體微製程(microfabrication)中所使用之化學放大型正型光阻組成物，其係含有包含經由輻射而產生酸的化合物的酸產生劑。

在半導體微製程中，吾人所欲為形成具有高解析度的圖案，並且預期化學放大型光阻組成物能提供此等圖案。

US 2003/0194639 A1 也揭示含有當作酸產生劑之下列式所示的鹽等之化學放大型光阻組成物：



### 【發明內容】

本發明的目的在提供適合作為酸產生劑之鹽，該酸產生劑可提供獲得較高解析度圖案的化學放大型光阻組成物。

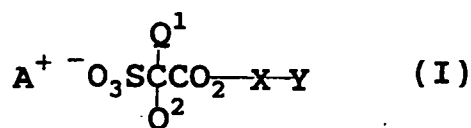
本發明的其他目的在提供該鹽的合成中間體及提供製造該合成中間體或該鹽的方法。

本發明之另一目的在提供含有該鹽的化學放大型光阻組成物。

本發明的各種不同目的從下列說明來看即顯而易見。

本發明係有關下列各項：

<1> 一種下式(I)所示之鹽：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

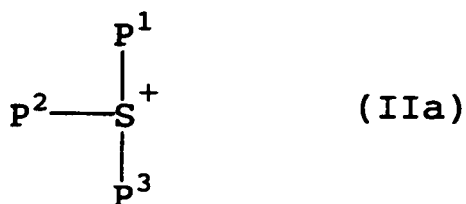
Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，而且 A<sup>+</sup> 表示有機相對離子；

<2> 如第<1>項之鹽，其中 Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或三氟甲基；

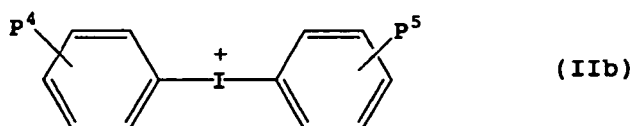
<3> 如第<1>或<2>項之鹽，其中該有機相對離子係至少一選自下列式所示之陽離子：

式(IIa)所示的陽離子：



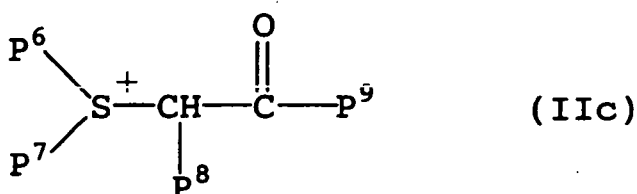
其中  $\text{P}^1$ 、 $\text{P}^2$  及  $\text{P}^3$  各自獨立地表示 C1 至 C30 烷基，該烷基可經至少一選自羥基、C3 至 C12 環狀烴基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代，或 C3 至 C30 環狀烴基，該環狀烴基可經至少一選自羥基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代；

式 (IIb) 所示的陽離子：



其中  $\text{P}^4$  及  $\text{P}^5$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基；

式 (IIc) 所示的陽離子：

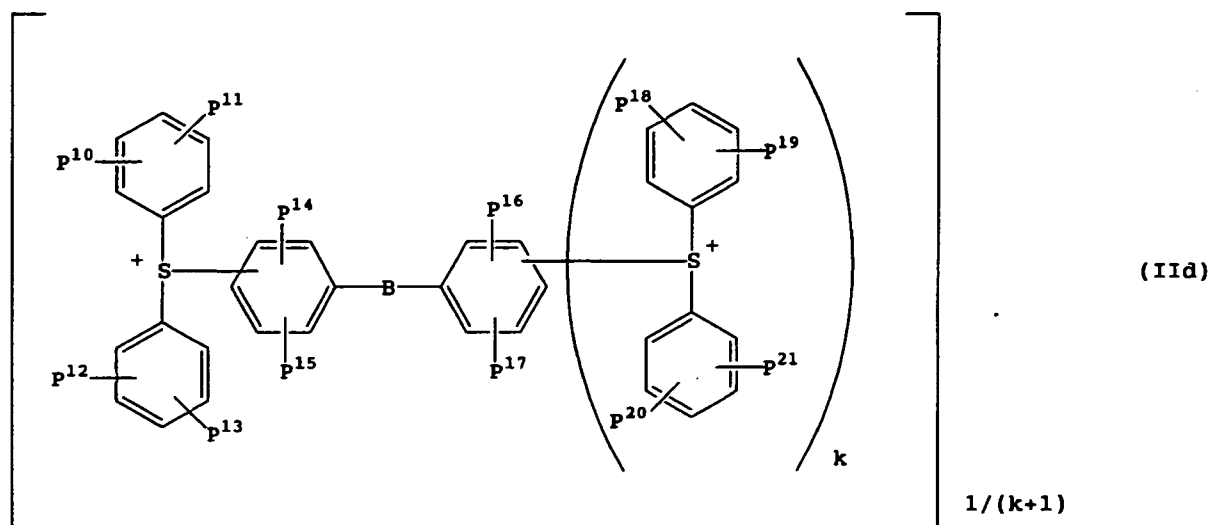


其中  $\text{P}^6$  及  $\text{P}^7$  各自獨立地表示 C1 至 C12 烷基或 C3 至 C12 環烷基，或  $\text{P}^6$  與  $\text{P}^7$  係鍵結形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $\text{S}^+$  一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$  或  $-\text{S}-$  替代， $\text{P}^8$  表示氫原子， $\text{P}^9$  表示 C1 至 C12 烷基、C3 至 C12 環烷基或可經取代的芳香族基，或  $\text{P}^8$  與  $\text{P}^9$  係鍵結而形成二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $-\text{CHCO}-$  一起形成 2-酮基環烷基，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用



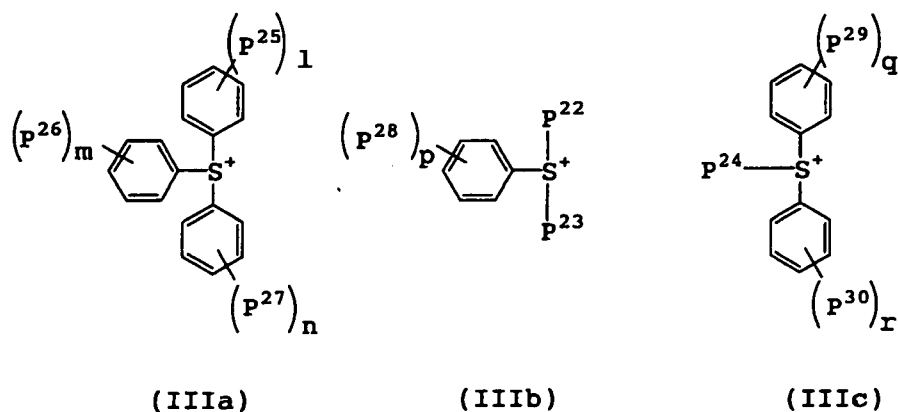
-CO-、-O-或-S-替代；及

式(IIId)所示的陽離子：



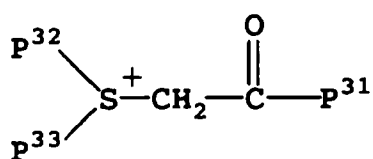
其中  $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$  及  $P^{21}$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基，B 表示硫或氧原子且 k 表示 0 或 1；

<4> 如第<1>或<2>項之鹽，其中該有機相對離子係下式 (IIIa)、(IIIb)或(IIIc)所示的陽離子：

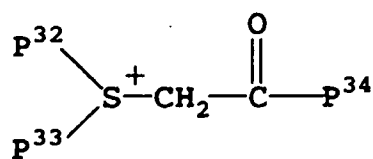


其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  及  $P^{24}$  各自獨立地表示 C1 至 C20 烷基或除了苯基以外之 C3 至 C30 環狀烴基，其中該 C1 至 C20 烷基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基予以取代，而其中該 C3 至 C30 環狀烴基中之至少

一氫原子可利用羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基予以取代； $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$  及  $P^{30}$  各自獨立地表示羥基、C1 至 C12 烷基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基，及 l、m、n、p、q 及 r 各自獨立地表示 0 至 5 的整數；  
 <5> 如第<1>或<2>項之鹽，其中該有機相對離子係下式 (IIIId) 或 (IIIe) 所示的陽離子：



(IIIId)



(IIIe)

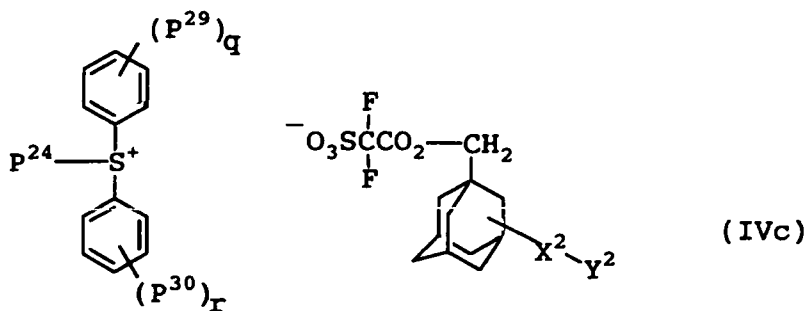
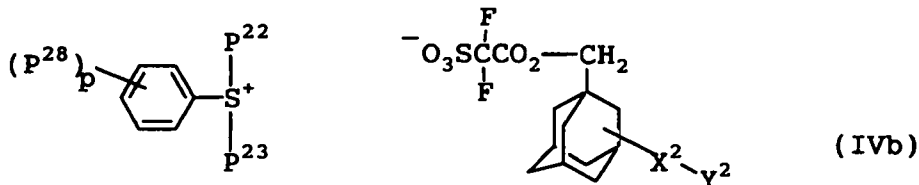
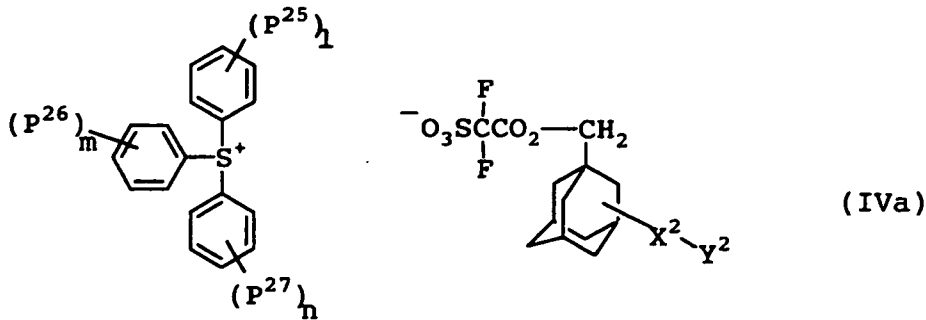
其中  $P^{31}$  表示可被取代的芳香族基， $P^{32}$  及  $P^{33}$  係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $S^+$  一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代，及  $P^{34}$  表示 C1 至 C12 烷基；

<6> 如第<1>至<5>項中任一項之鹽，其中該 C3 至 C30 二價脂環族烴基含有環戊烷、環己烷、金剛烷或降冰片烷環，彼等環可經至少一選自 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基之基予以取代，而且該二價非環狀烴基中的至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$  或  $-O-$  替代；

<7> 如第<1>至<6>項中任一項之鹽，其中該 C3 至 C30 環狀烴基含有至少一選自環戊烷、環己烷、苯、萘、蒽、菲及蒾環之環，且該等環可經至少一選自 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及

氰基之基予以取代，而且該環狀烴基中的至少一個-CH<sub>2</sub>-可用-CO-或-O-替代；

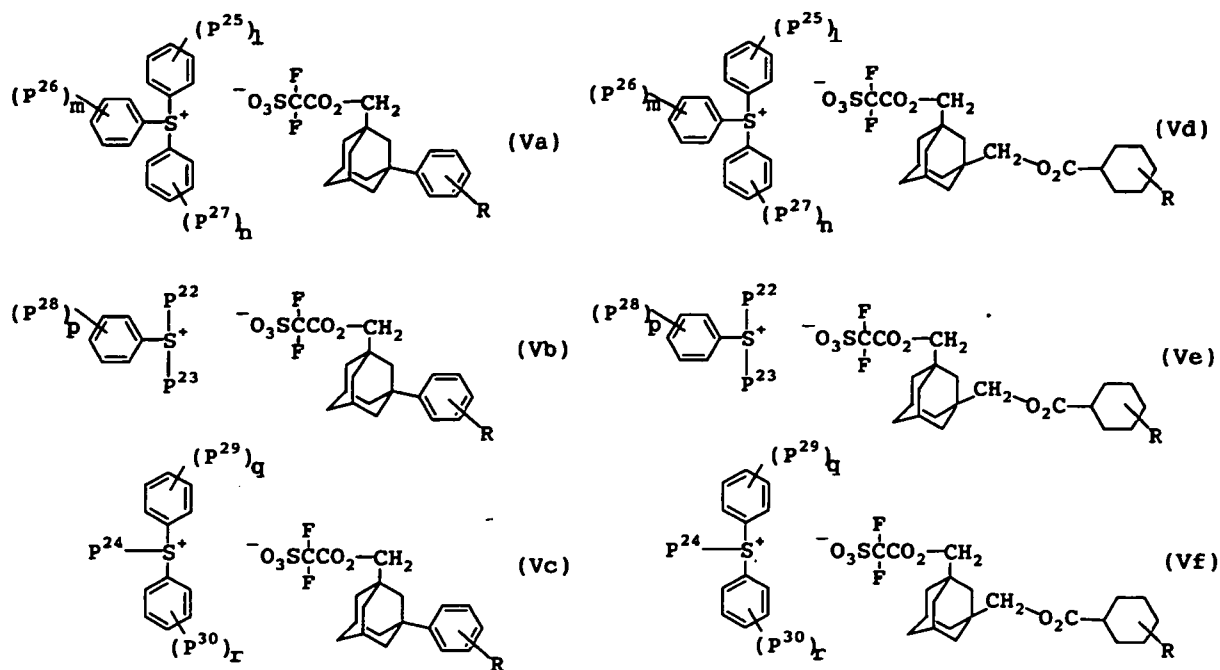
<8> 如第<1>項之鹽，其中該式(I)所示的鹽為下式(IVa)、(IVb)或(IVc)所示者：



其中 P<sup>22</sup>、P<sup>23</sup>、P<sup>24</sup>、P<sup>25</sup>、P<sup>26</sup>、P<sup>27</sup>、P<sup>28</sup>、P<sup>29</sup>、P<sup>30</sup>、l、m、n、p、q 及 r 與第<4>項中所定義者相同，而 Y<sup>2</sup> 表示環戊基、環己基、苯基、萘基、蒽基、菲基或蒾基，彼等可經至少一選自 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基之基予以取代，X<sup>2</sup> 表示單鍵或 C1 至 C6 二價烴基而且該 C1 至 C6 二價烴基中的至少一個-CH<sub>2</sub>-可用-CO-或-O-替代；

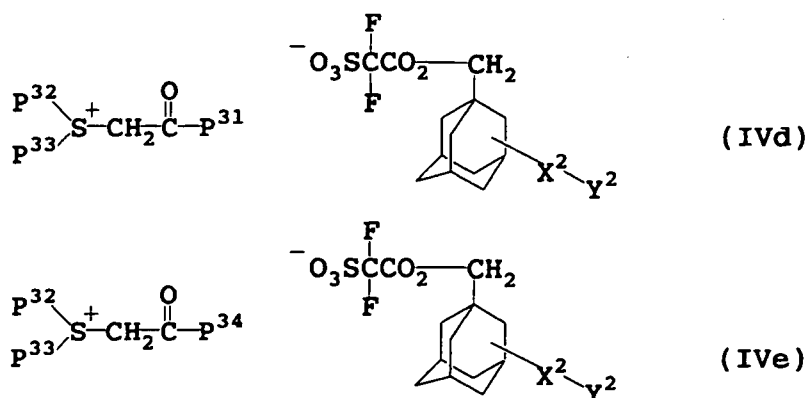
<9> 如第<1>項之鹽，其中該鹽為下式(Va)、(Vb)、(Vc)、

(Vd)、(Ve)或(Vf)所示者：



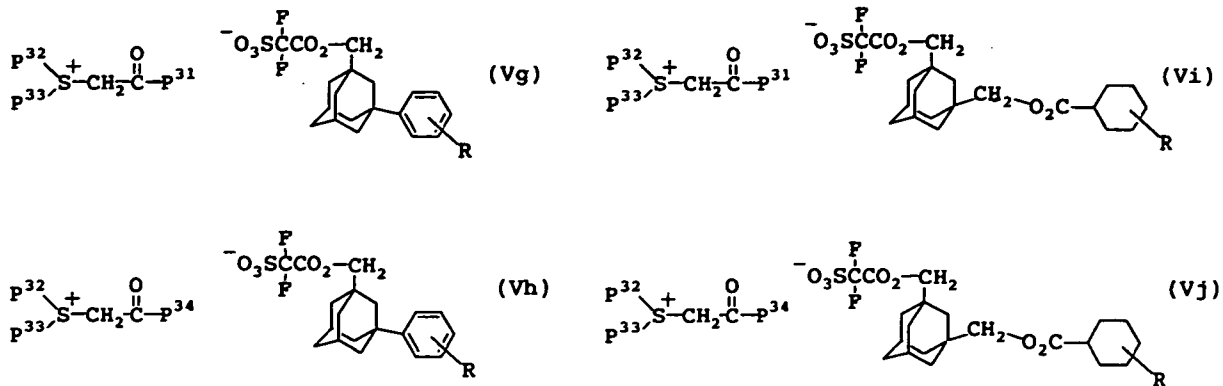
其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 、 $P^{24}$ 、 $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$ 、 $P^{30}$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$  及  $r$  與第<4>項中所定義者相同， $R$  表示 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基或氟基；

<10> 如第<1>項之鹽，其中該式(I)所示的鹽為下式(IVd)或(IVe)所示者：



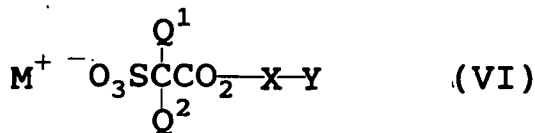
其中  $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$  及  $P^{34}$  與第<5>項中所定義者相同， $X^2$  及  $Y^2$  與第<8>項中所定義者相同；

<11> 如第<1>項之鹽，其中該鹽為下式(Vg)、(Vh)、(Vi)或(Vj)所示者：



其中  $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$  及  $P^{34}$  與第<5>項中所定義者相同，而且 R 與第<9>項中所定義者相同；

<12> 一種下式(VI)所示之鹽：

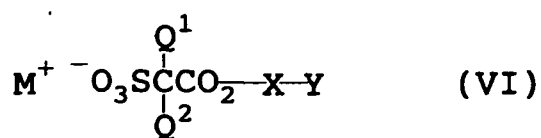


其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-O-$  或  $-CO-$  予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羧烷基、羧基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-O-$  或  $-CO-$  予以替代，

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，而且  $M^+$  表示鋰、鈉、鉀或銀；

<13> 一種下式(VI)所示鹽之製造方法：

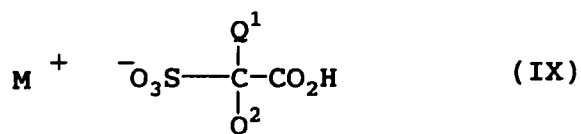


其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氟基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，M<sup>+</sup> 表示鋰、鈉、鉀或銀，

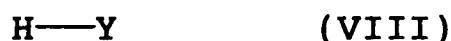
該方法包含使下式 (IX) 所示的化合物：



其中 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> 及 M 與上述定義相同，與下式 (VII) 所示的化合物：

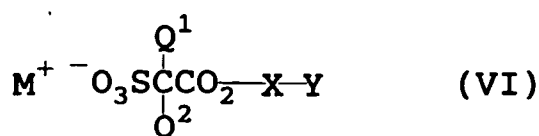


其中 X 與上述定義相同，及下式 (VIII) 所示的化合物進行反應：



其中 Y 與上述定義相同；

<14> 一種下式 (VI) 所示鹽之製造方法：

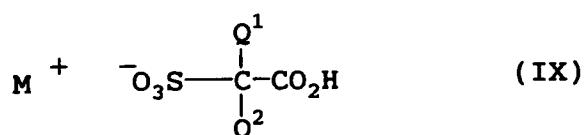


其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

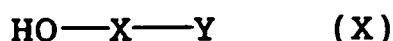
Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，M<sup>+</sup> 表示鋰、鈉、鉀或銀；

該方法包含使下式 (IX) 所示的化合物：

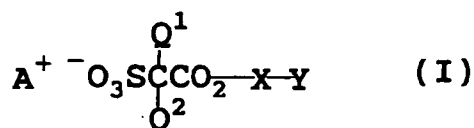


其中 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> 及 M 與上述定義相同，與下式 (X) 所示的化合物進行反應：



其中 X 及 Y 與上述定義相同；

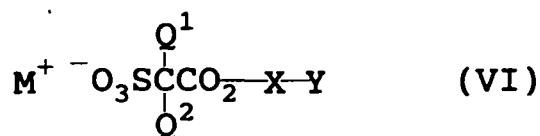
<15> 一種下式 (I) 所示鹽之製造方法：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基， $A^+$  表示有機相對離子；該方法包含使下式 (VI) 所示的鹽：

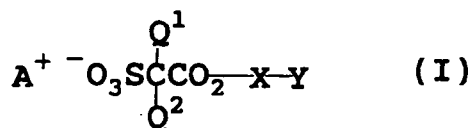


其中 X 及 Y 與上述定義相同， $M^+$  表示鋰、鈉、鉀或銀，與下式 (XI) 所示的化合物進行反應：



其中  $A^+$  與上述定義相同，Z 表示氟、氯、溴、碘、 $\text{BF}_4$ 、 $\text{AsF}_6$ 、 $\text{SbF}_6$ 、 $\text{PF}_6$  或  $\text{ClO}_4$ ；

<16> 一種下式 (I) 所示鹽之製造方法：

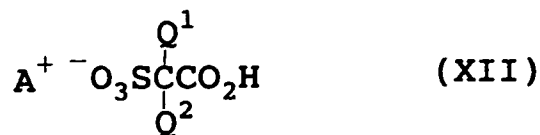


其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，



$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基， $A^+$  表示有機相對離子；該方法包含使下式 (XII) 所示的鹽：



其中  $Q^1$ 、 $Q^2$  及  $A^+$  與上述定義相同；與下式 (VII) 所示的化合物：

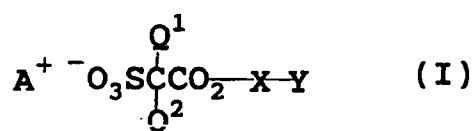


其中 X 與上述定義相同；及下式 (VIII) 所示的化合物進行反應：



其中 Y 與上述定義相同；

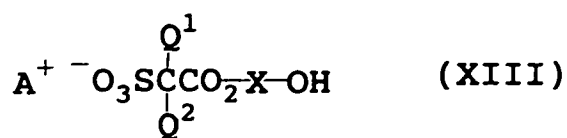
<17> 一種下式 (I) 所示鹽之製造方法：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-0-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-0-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基， $A^+$  表示有機相對離子；該方法包含使下式 (XIII) 所示的鹽：

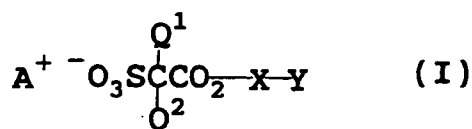


其中  $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $A^+$  及  $X$  與上述定義相同；與下式 (VIII) 所示的化合物進行反應：



其中  $Y$  與上述定義相同；

<18> 一種化學放大型正型光阻組成物，其係包含下式 (I) 所示的鹽及樹脂：



其中  $X$  表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-O-$  或  $-CO-$  予以替代，

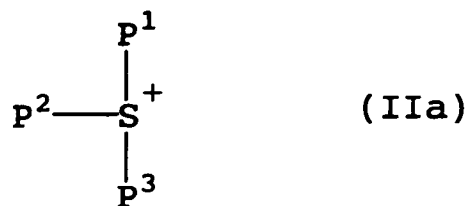
$Y$  表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-O-$  或  $-CO-$  予以替代，

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基， $A^+$  表示有機相對離子；而該樹脂含有具酸不安定基的結構單元且本身不溶或難溶於鹼水溶液但是經由酸的作用即可溶於鹼水溶液；

<19> 如第 <18> 項之化學放大型正型光阻組成物，其中  $Q^1$  與  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或三氟甲基；

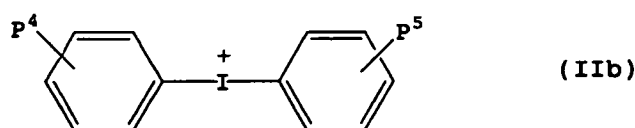
<20> 如第<18>或<19>項之化學放大型正型光阻組成物，其中該有機相對離子為至少一選自下列式所示之陽離子：

式(IIa)所示的陽離子：



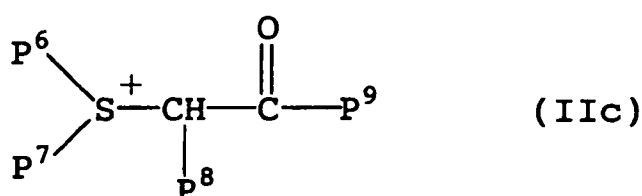
其中  $\text{P}^1$ 、 $\text{P}^2$  及  $\text{P}^3$  各自獨立地表示 C1 至 C30 烷基，該烷基可經至少一選自羥基、C3 至 C12 環狀烴基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代，或 C3 至 C30 環狀烴基，該環狀烴基可經至少一選自羥基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代；

式(IIb)所示的陽離子：



其中  $\text{P}^4$  及  $\text{P}^5$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基；

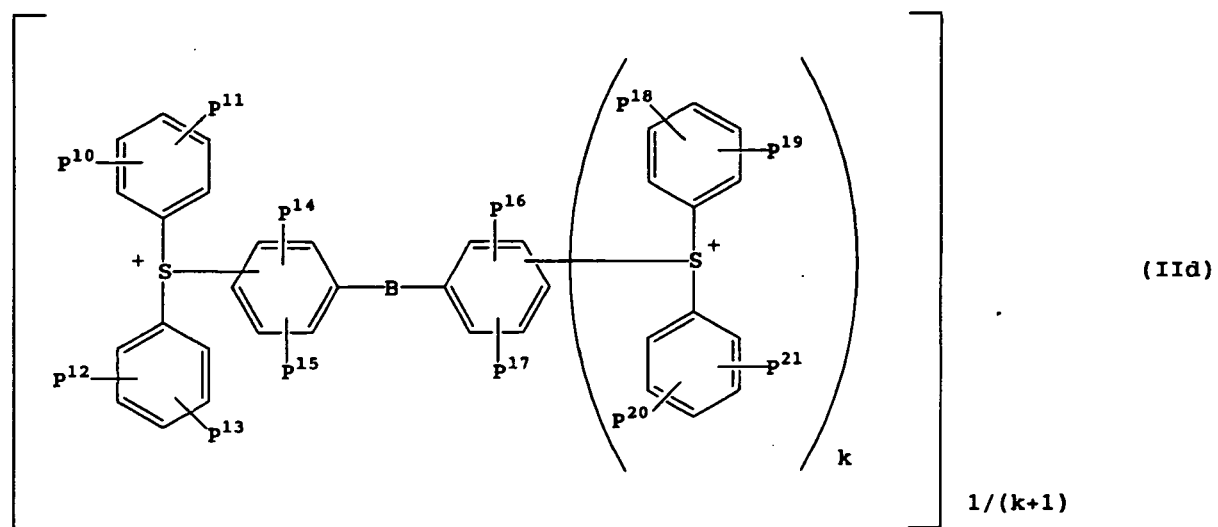
式(IIc)所示的陽離子：



其中  $\text{P}^6$  及  $\text{P}^7$  各自獨立地表示 C1 至 C12 烷基或 C3 至 C12 環烷基，或  $\text{P}^6$  與  $\text{P}^7$  係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $\text{S}^+$  一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$  或  $-\text{S}-$  替代，

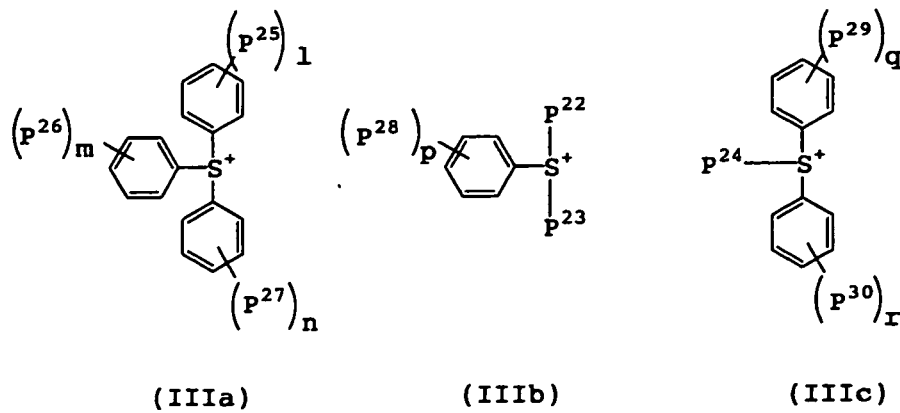
$P^8$  表示氫原子， $P^9$  表示 C1 至 C12 烷基、C3 至 C12 環烷基或可經取代的芳香族基，或  $P^8$  與  $P^9$  係鍵結而形成二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $-CHCO-$  一起形成 2-酮基環烷基，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代；及

式 (IIId) 所示的陽離子：



其中  $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$  及  $P^{21}$  各自獨立地表示氫原子、烴基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基，B 表示硫或氧原子，k 表示 0 或 1；

<21> 如第 <18> 或 <19> 項之化學放大型正型光阻組成物，其中該有機相對離子係下式 (IIIa)、(IIIb) 或 (IIIc) 所示的陽離子：



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  及  $P^{24}$  各自獨立地表示 C1 至 C20 烷基或除了苯基以外之 C3 至 C30 環狀烴基，該 C1 至 C20 烷基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基予以取代，該 C3 至 C12 環狀烴基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基予以取代； $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$  及  $P^{30}$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基，1、m、n、p、q 及 r 各自獨立地表示 0 至 5 的整數；

<22> 如第<18>或<19>項之化學放大型正型光阻組成物，其中該有機相對離子係下式(IIIId)或(IIIe)所示的陽離子：



其中  $P^{31}$  表示可被取代的芳香族基， $P^{32}$  及  $P^{33}$  係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $S^+$  一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代， $P^{34}$  表示 C1 至 C12 烷基；

<23> 如第<18>至<22>項中任一項之化學放大型正型光阻組成物，其中，該樹脂含有衍生自具有大而酸不安定基之單體的結構單元；

<24> 如第<18>至<22>項中任一項之化學放大型正型光阻組成物，其中，該樹脂含有衍生自羥基苯乙烯之結構單元；

<25> 如第<24>項之化學放大型正型光阻組成物，其中，該樹脂除含有衍生自羥基苯乙烯之結構單元之外，亦含有衍生自羥基苯乙烯以外且其中一部分羥基經酸不安定基保護之結構單元；

<26> 如第<18>至<25>項中任一項之化學放大型正型光阻組成物，其中該化學放大型正型光阻組成物復包含鹼性化合物。

#### 【實施方式】

本發明提供上述式(I)所示之鹽(後文中，簡稱為鹽(I))。

該 C3 至 C30 二價基團含有至少一個二價脂環族烴基。該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個-CH<sub>2</sub>-可用-O-或-CO-予以替代。較佳為該 C3 至 C30 二價基團含有二價脂環族烴基。

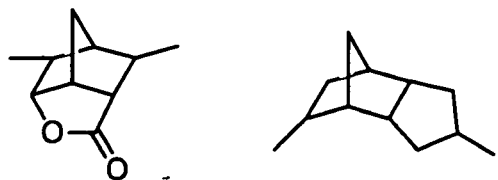
該 C3 至 C30 二價基團可包括 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基或氰基。該 C1 至 C6 烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基及正己氧基。該 C1 至 C4 全氟烷基的例子包括三氟甲基、五氟乙基、

七氟丙基及九氟丁基。該 C1 至 C6 羥烷基的例子包括羥甲基、2-羥乙基、3-羥丙基、4-羥丁基及 6-羥己基。

有關該 C3 至 C30 二價基團，較佳為 C6 至 C20 二價基團而且更佳為 C6-C15 二價基團。

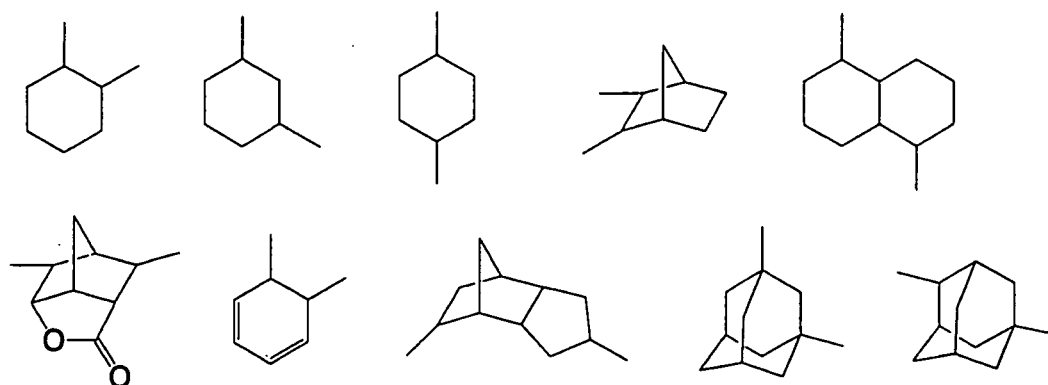
該二價脂環族烴基可包括 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基或氰基。該二價脂環族烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-O-$  或  $-CO-$  予以替代。

該二價脂環族烴基的例子包括環戊二基、環己二基、降冰片烷二基、十氫萘二基、金剛烷二基、環己二烯二基及下列基團。



在上述式中，具有開放端的直線係顯示自相鄰基團延伸之鍵。

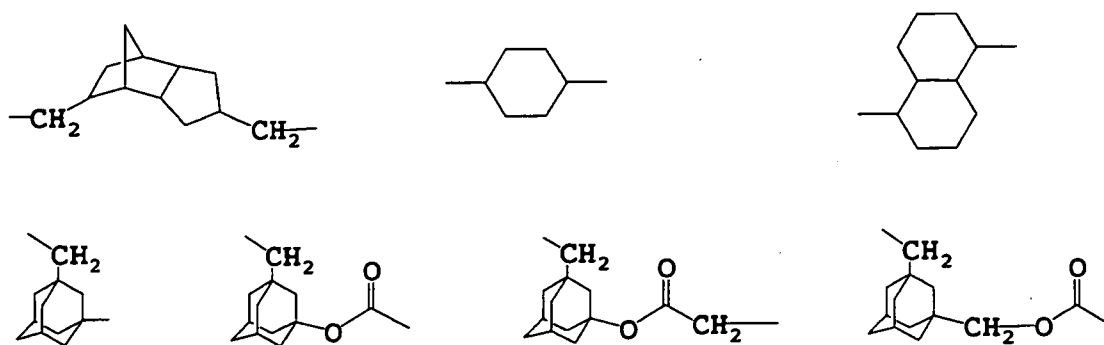
該二價脂環族烴基的較佳例子包括下列者。



在上述式中，具有開放端的直線係顯示自相鄰基團延伸之鍵。

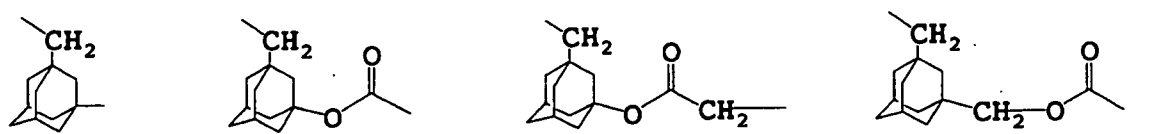
該 C3 至 C30 二價基團可為上述二價脂環族基團，且可為由上述二價脂環族烴基及一或二個至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-0-$  或  $-\text{CO}-$  替代的二價烴基所構成之基團，其中。至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-0-$  或  $-\text{CO}-$  替代的二價烴基例子包括至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-0-$  或  $-\text{CO}-$  替代的 C1 至 C6 烴基。其較佳的例子包括  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-0-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-0-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-0-\text{CO}-$  及  $-0-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 。其更佳例子包括  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-0-\text{CO}-$  及  $-\text{CH}_2-0-\text{CO}-$ 。

該 C3 至 C30 二價價基團的特定例子包括下列者。



在上述式中，具有開放端的直線係顯示自相鄰基團延伸之鍵。

其較佳的例子包括下列者：



其更佳例子包括下列者：





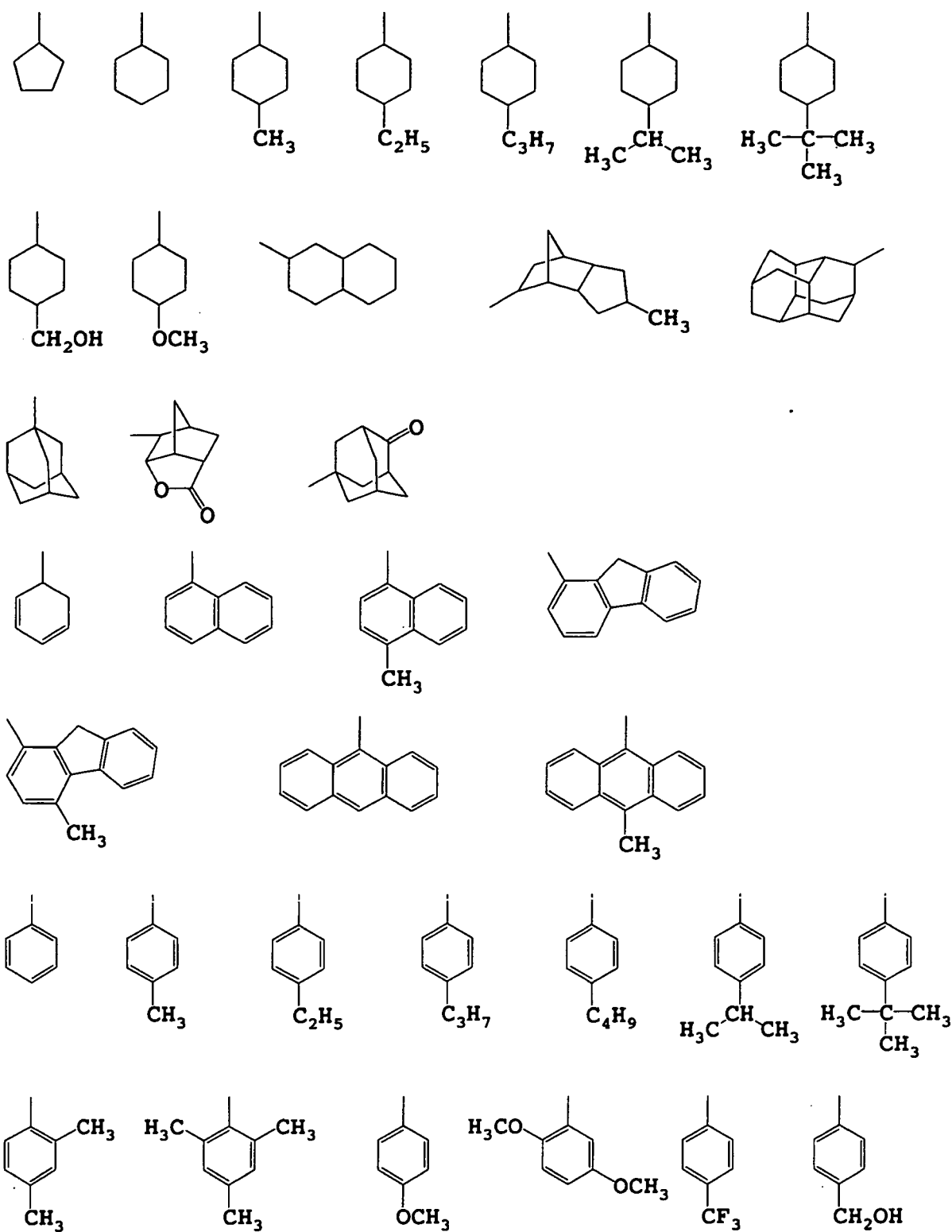
在上述式中，具有開放端的直線係顯示自相鄰基團延伸之鍵。

Y 表示 C3 至 C30 環狀烴基，該環狀烴基可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代。該 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代。該 C3 至 C30 環狀烴基可具有單環或雙環或更多環。該 C3 至 C30 環狀烴基可具有至少一個碳-碳雙鍵。該 C3 至 C30 環狀烴基可為脂環族烴基或芳香族烴基。

有關該 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基及 C1 至 C6 羥烷基係例示如上所述的相同基團。

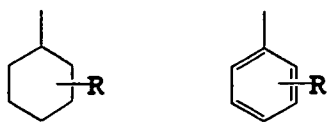
較佳為 Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基及 C1 至 C6 羥烷基的基團取代的 C5 至 C20 環狀烴基，而且更佳為 Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基及 C1 至 C6 羥烷基的基團取代的 C6 至 C16 環狀烴基。該 C5 至 C20 環狀烴基及 C6 至 C16 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代。

該 C3 至 C30 環狀烴基之例子包括下列者。



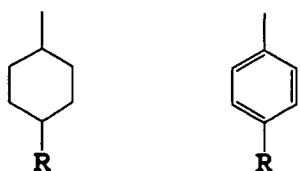
在上述式中，具有開放端的直線係顯示自相鄰基團延伸之鍵。

其較佳的例子包括下列者。



在上述式中，R 表示氫原子、C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C6 全氟烷基或 C1 至 C6 羥烷基，而具有開放端的直線係顯示自相鄰基團延伸之鍵。R 之較佳者為氫原子、C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基及 C1 至 C6 羥烷基。

更佳為下列者：

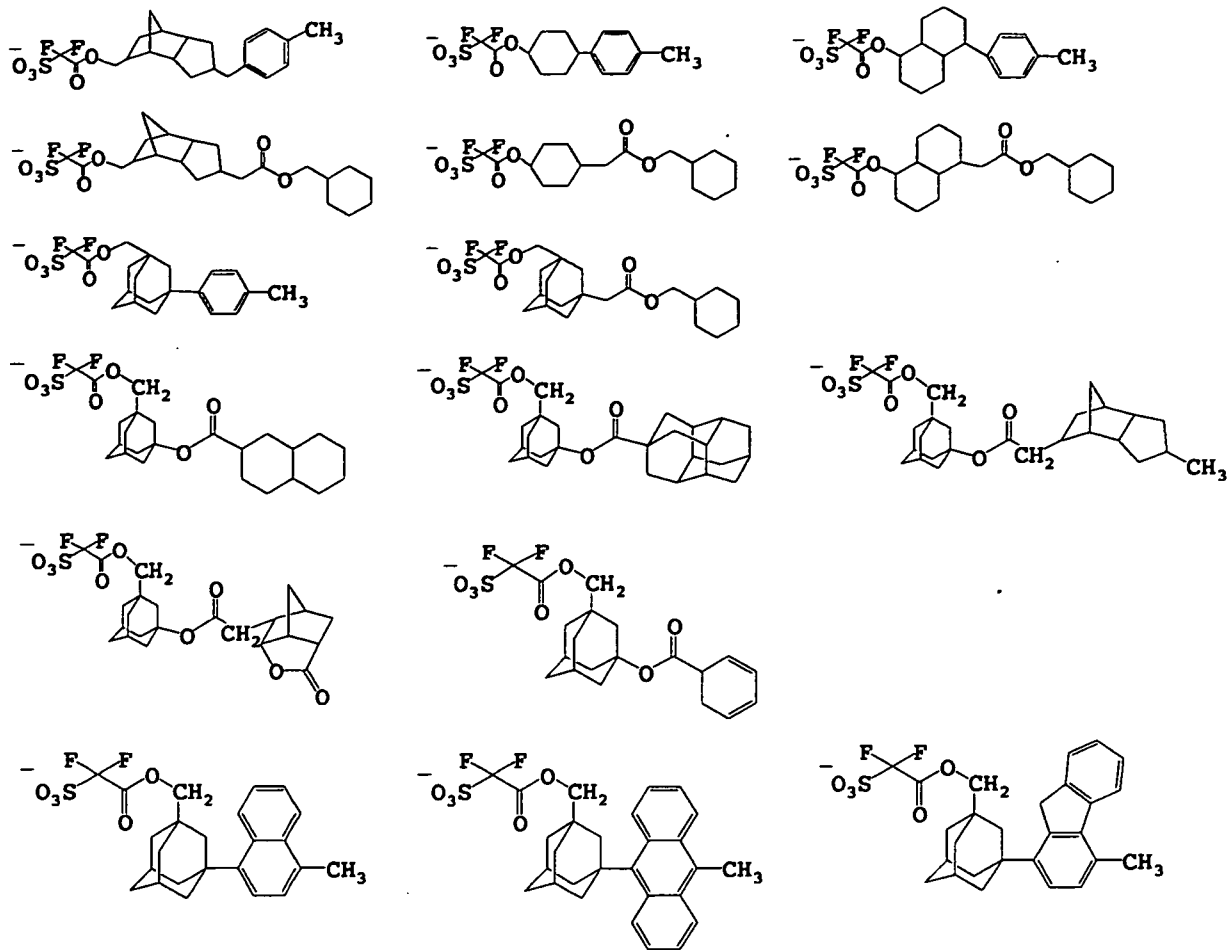


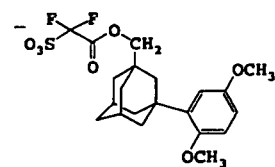
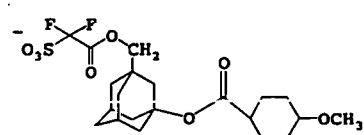
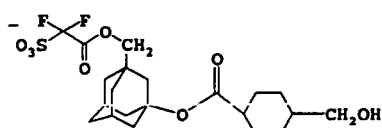
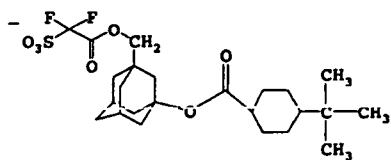
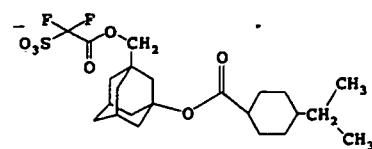
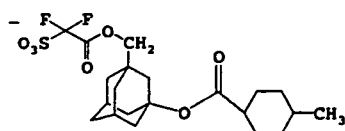
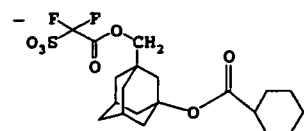
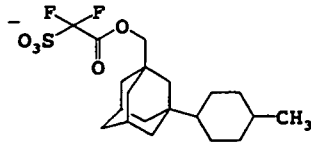
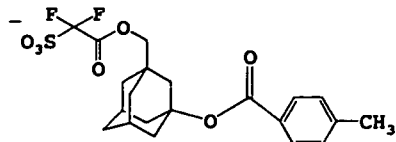
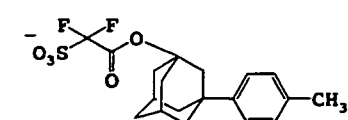
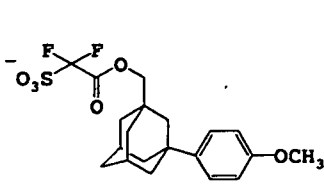
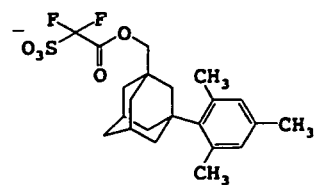
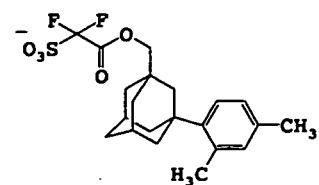
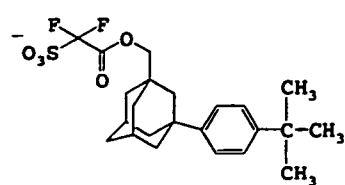
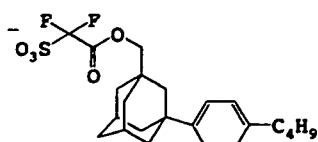
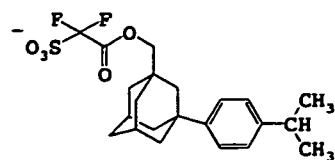
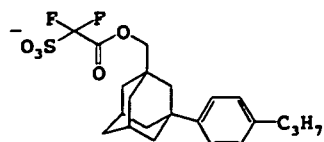
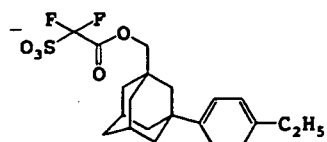
在上述式中，R 表示如上所定義的相同意義，而具有開放端的直線係顯示自相鄰基團延伸之鍵。

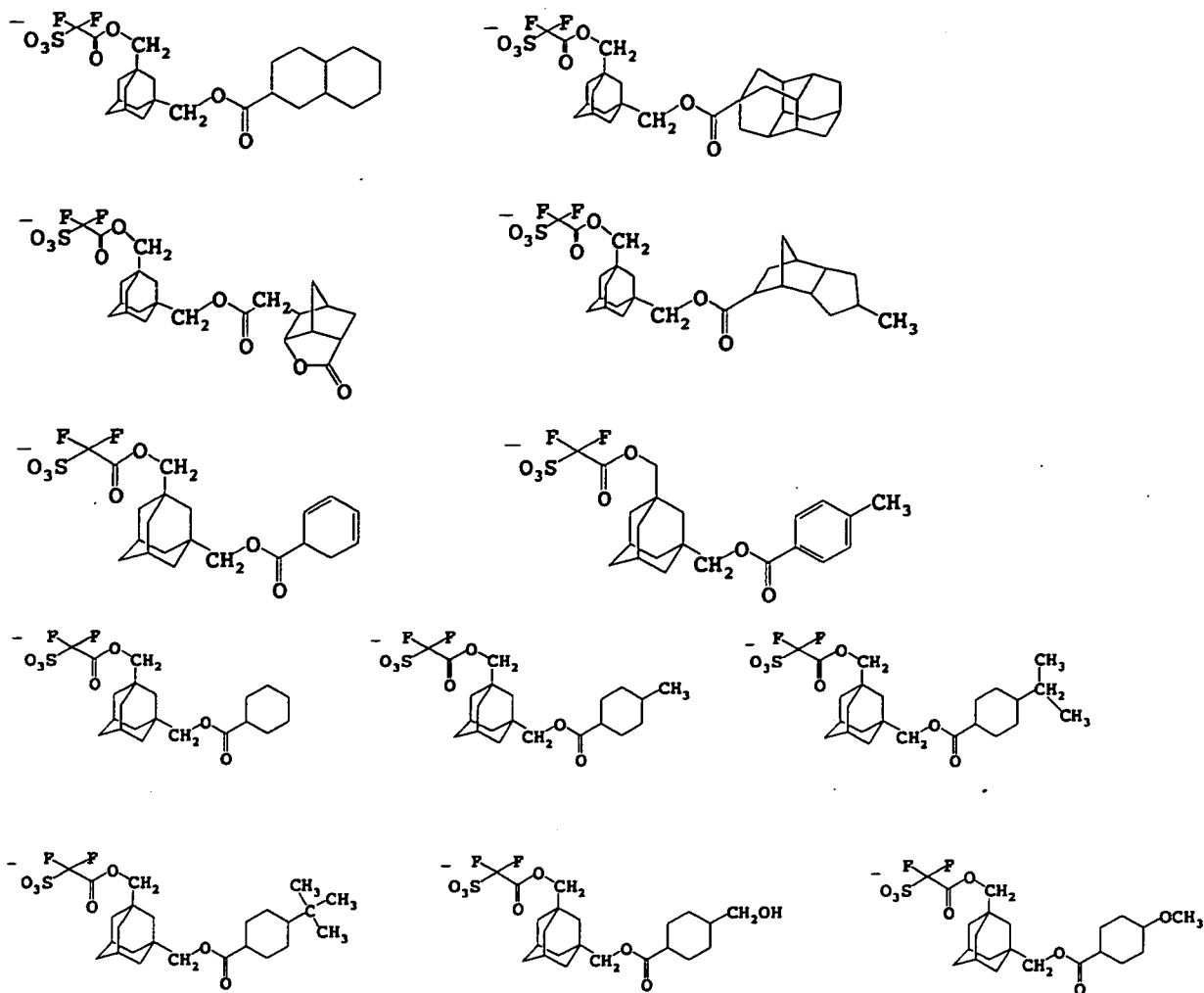
$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基。該 C1 至 C6 全氟烷基的例子包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基及十三氟己基，較佳為三氟甲基。

較佳為  $Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或三氟甲基，而且更佳為  $Q^1$  及  $Q^2$  表示氟原子。

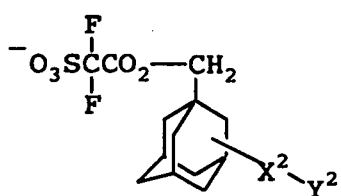
該鹽 (I) 的陰離子部分之特定例子包括下列者。





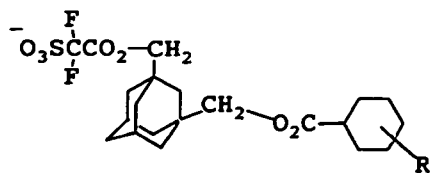
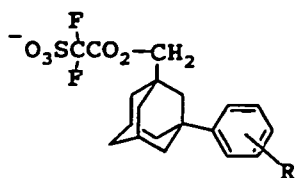


其中，以下列鹽(I)的陰離子部分為佳。

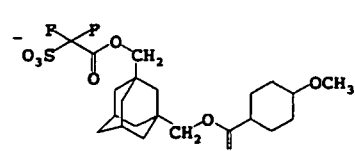
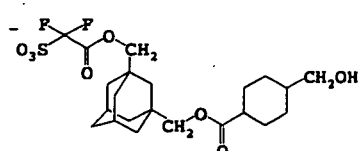
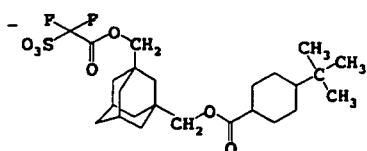
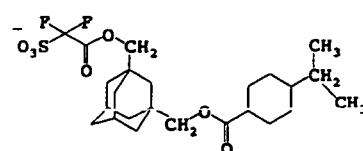
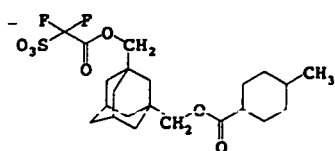
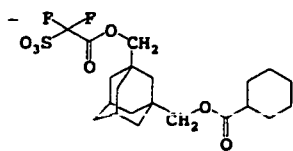
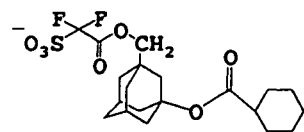
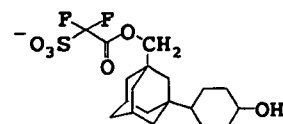
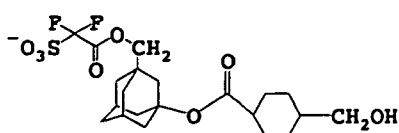
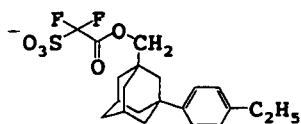
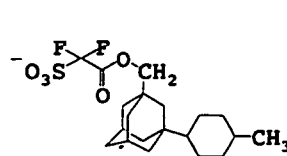
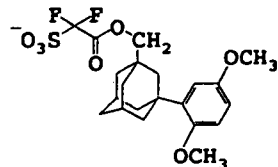
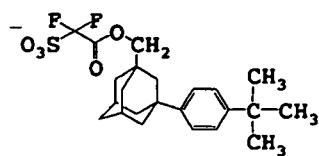
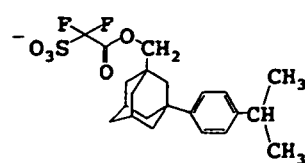
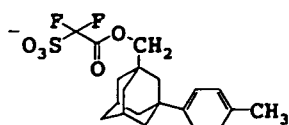
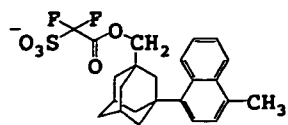


上式中， $Y^2$ 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氟基之基取代的環戊基、環己基、苯基、萘基、蒽基、菲基或蒾基，而且  $X^2$  表示單鍵或 C1 至 C6 二價烴基，而該 C1 至 C6 二價烴基中的至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$  或  $-O-$  替代。

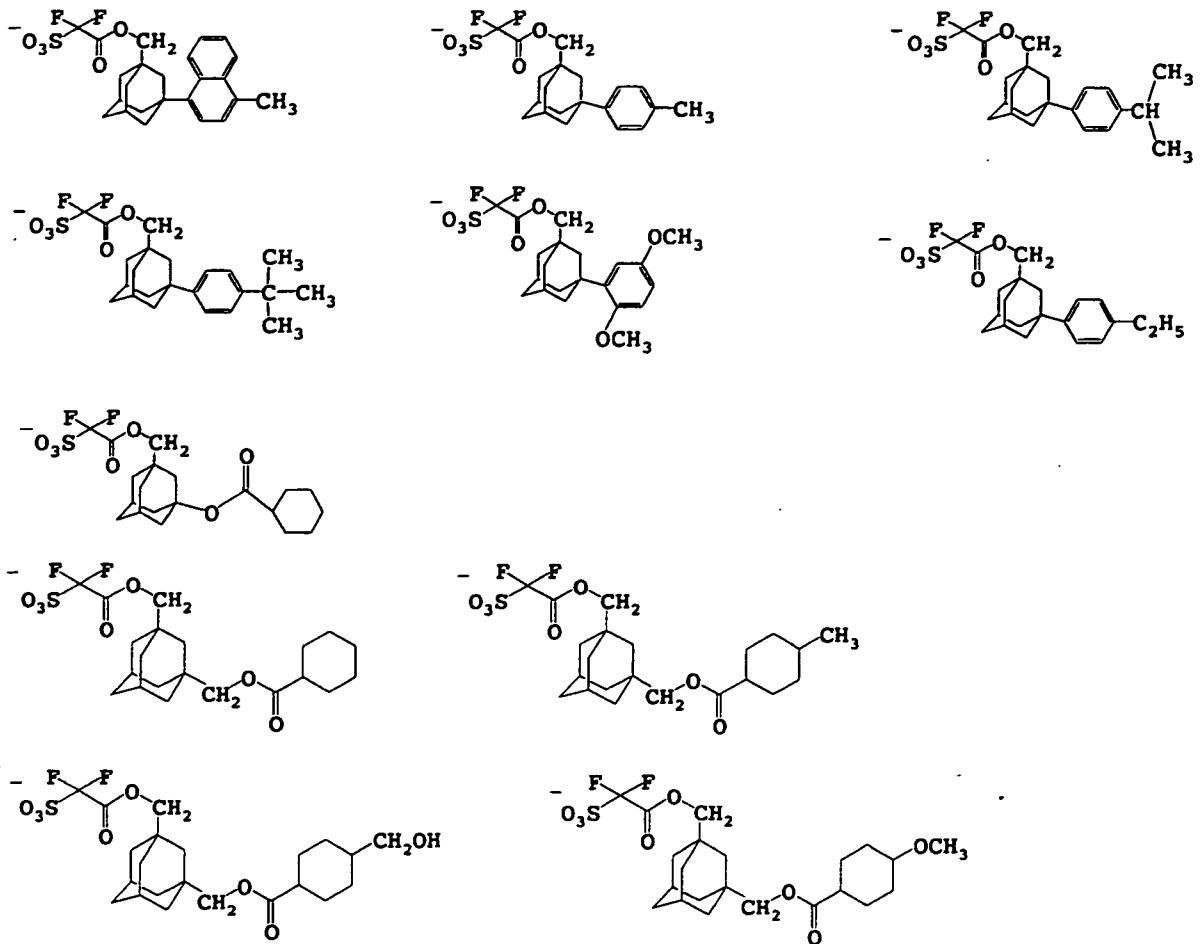
更佳為該鹽(I)的陰離子部分為下列者。



該鹽(I)的較佳陰離子部分之特定例子包括下列者。



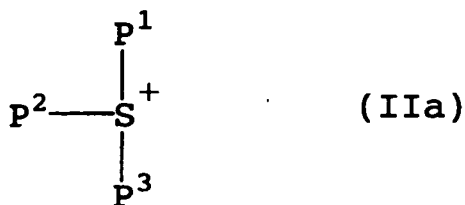
更佳為該鹽(I)的陰離子部分為下列者。



在該式(I)中，A<sup>+</sup>表示有機相對離子。

該有機相對離子的例子包括：

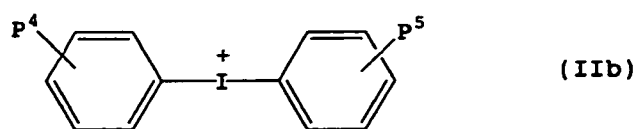
式(IIa)所示的陽離子：



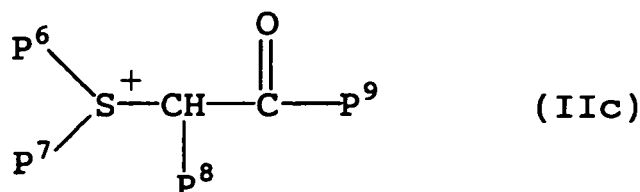
其中 P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup> 及 P<sup>3</sup> 各自獨立地表示 C1 至 C30 烷基或 C3 至 C30 環狀烴基，該烷基可經至少一選自羥基、C3 至 C12 環狀烴基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代，該環狀烴基可經至少一選自羥基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代；

式(IIb)所示的陽離子：

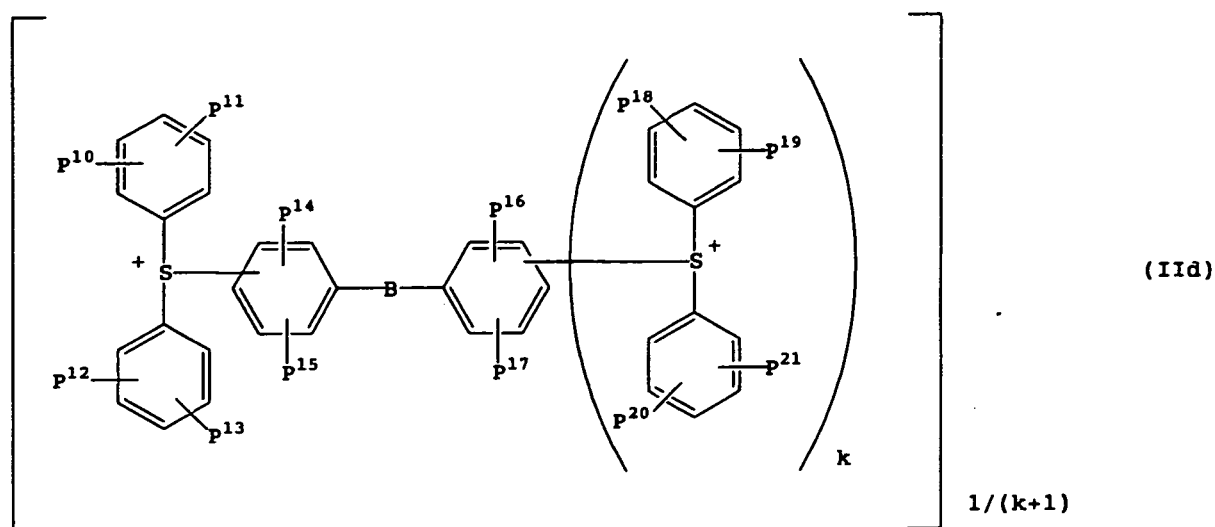




其中  $P^4$  及  $P^5$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基，  
式 (IIc) 所示的陽離子：



其中  $P^6$  及  $P^7$  各自獨立地表示 C1 至 C12 烷基或 C3 至 C12 環烷基，或  $P^6$  與  $P^7$  係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $S^+$  一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代， $P^8$  表示氫原子， $P^9$  表示 C1 至 C12 烷基、C3 至 C12 環烷基或可經取代的芳香族基，或  $P^8$  與  $P^9$  鍵結而形成二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $-CHCO-$  一起形成 2-酮基環烷基，而該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代；及  
式 (IId) 所示的陽離子：



其中  $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$  及  $P^{21}$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基，B 表示硫或氧原子，k 表示 0 或 1。

式 (IIa)、(IIb) 及 (IId) 中的 C1 至 C12 烷氧基之例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正辛氧基及 2-乙基己氧基。

式 (IIa) 中的 C3 至 C12 環狀烴基的例子包括環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、1-萘基及 2-萘基。

式 (IIa) 中可經至少一選自羥基、C3 至 C12 環狀烴基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代之 C1 至 C30 烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基及苯甲基。

式 (IIa) 中可經至少一選自羥基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代之 C3 至 C30 環狀烴基的例子包括環戊基、環己

基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、二環己基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-異丙基苯基、4-第三丁基苯基、2,4-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、4-正己基苯基、4-正辛基苯基、1-萘基、2-萘基、蒾基、4-苯基苯基、4-羥基苯基、4-甲氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、4-正己氧基苯基。

式(IIb)、(IIc)及(IId)中的 C1 至 C12 烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基及 2-乙基己基。

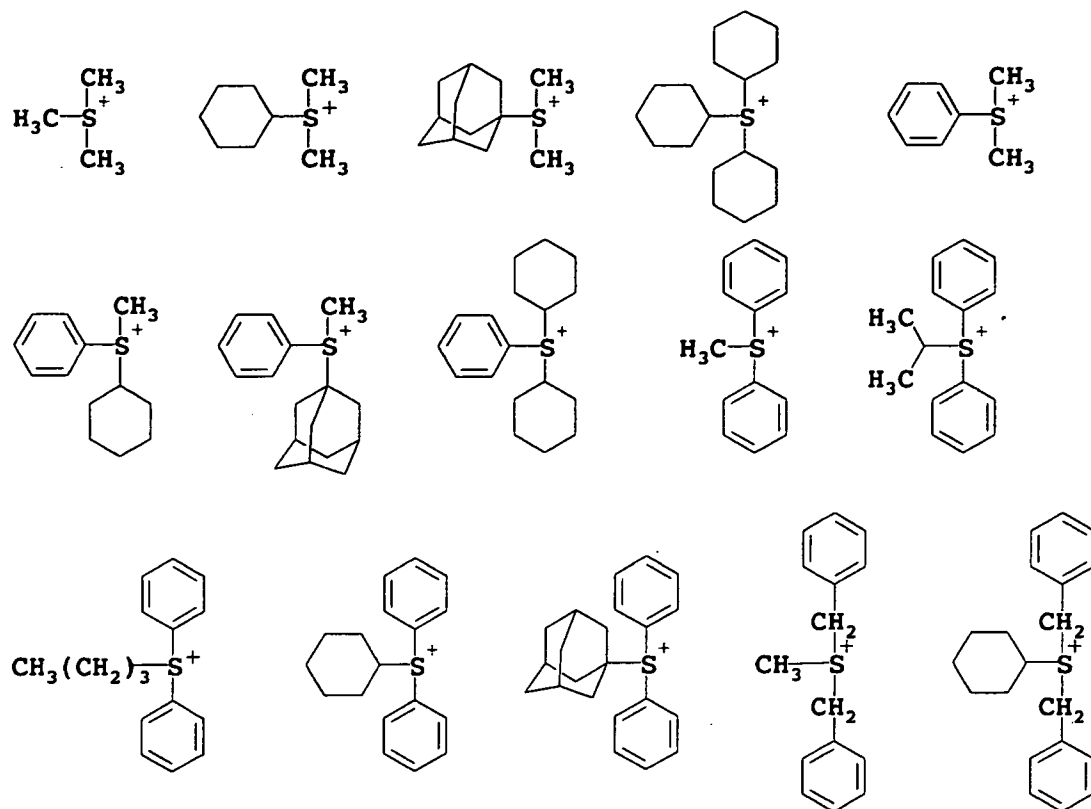
式(IIc)中的 C3 至 C12 環烷基的例子包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及環癸基。經由鍵結  $P^6$  與  $P^7$  所形成之 C3 至 C12 二價非環狀烴基的例子包括伸丙基、伸丁基、伸戊基。由相鄰的  $S^+$  與該二價非環狀烴基一起形成的環基團之例子包括伸丁基鎊基、伸戊基鎊基及氧基雙伸乙基鎊基。

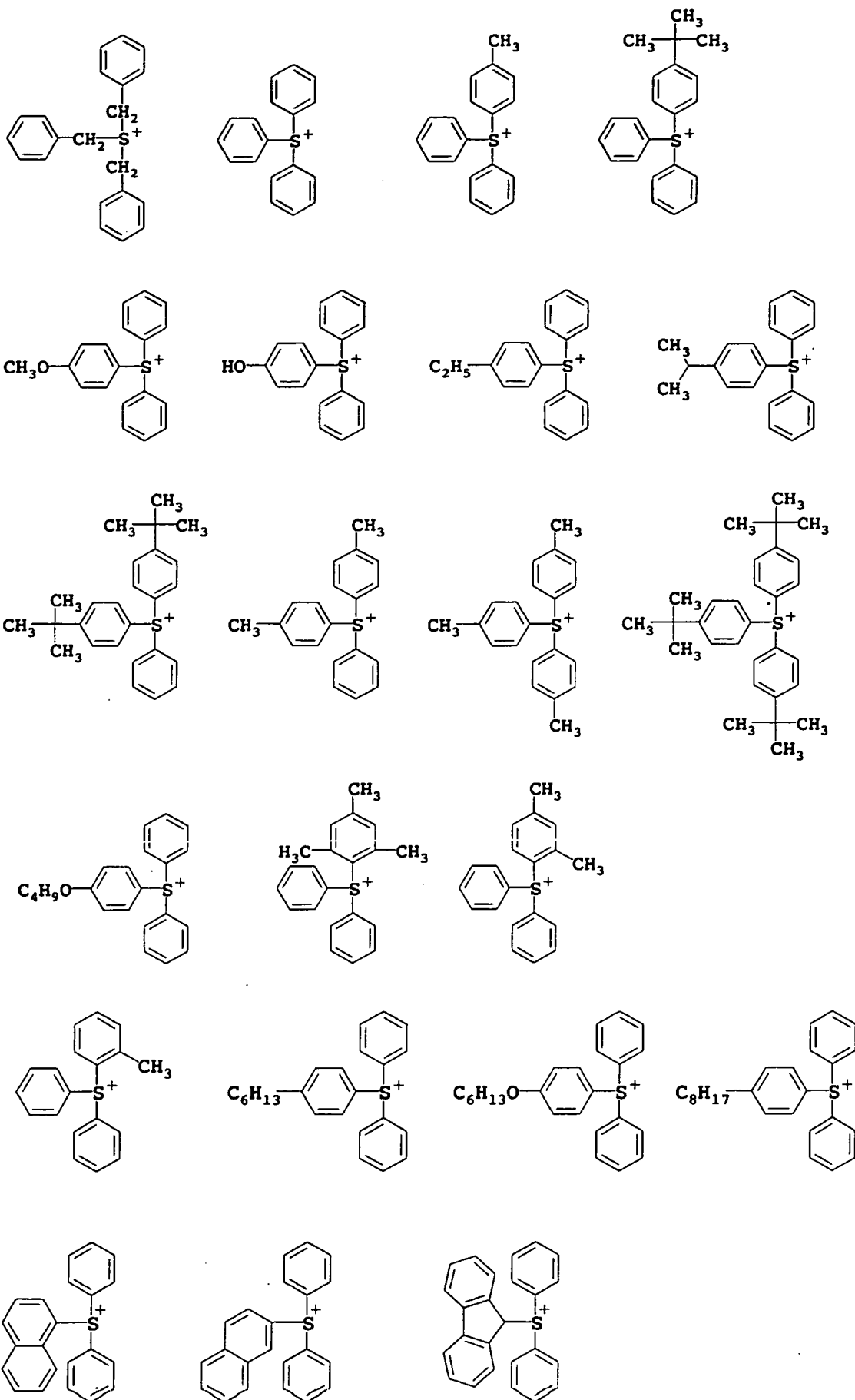
式(IIc)中的芳香族基團的例子包括苯基、甲苯基、二甲苯基、4-正丁基苯基、4-異丁基苯基、4-第三丁基苯基、4-環己基苯基、4-苯基苯基及萘基。該芳香族基團可被取代，而該等取代基的例子包括例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基及正己氧基等 C1 至 C6 烷氧基；例如乙醯氧基及 1-金剛烷基羰基氧基等 C2 至 C12 醯氧基；及硝基。

由  $P^8$  與  $P^9$  鍵結所形成的二價非環狀烴基的例子包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基及伸戊基，而相鄰的  $-CHCO-$

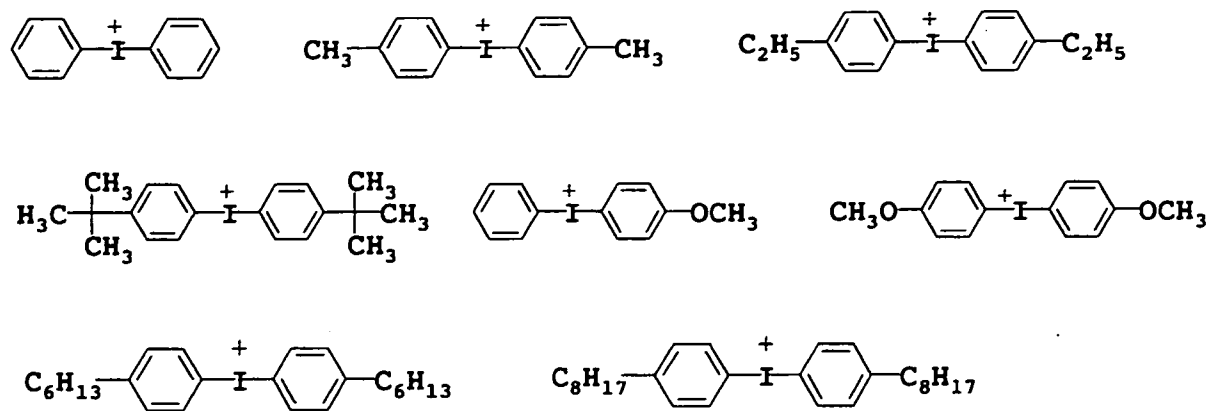
與該二價非環狀烴基一起形成的 2-酮基環烷基之例子包括 2-酮基環戊基及 2-酮基環己基。

式(IIa)所示的陽離子的例子包括下列者：

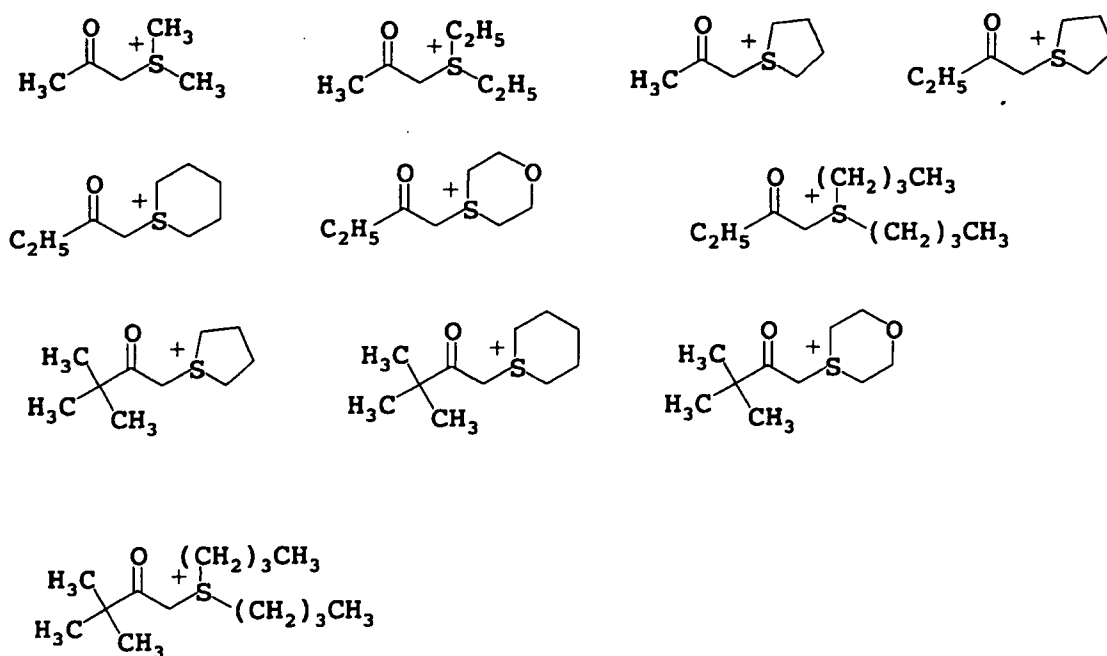


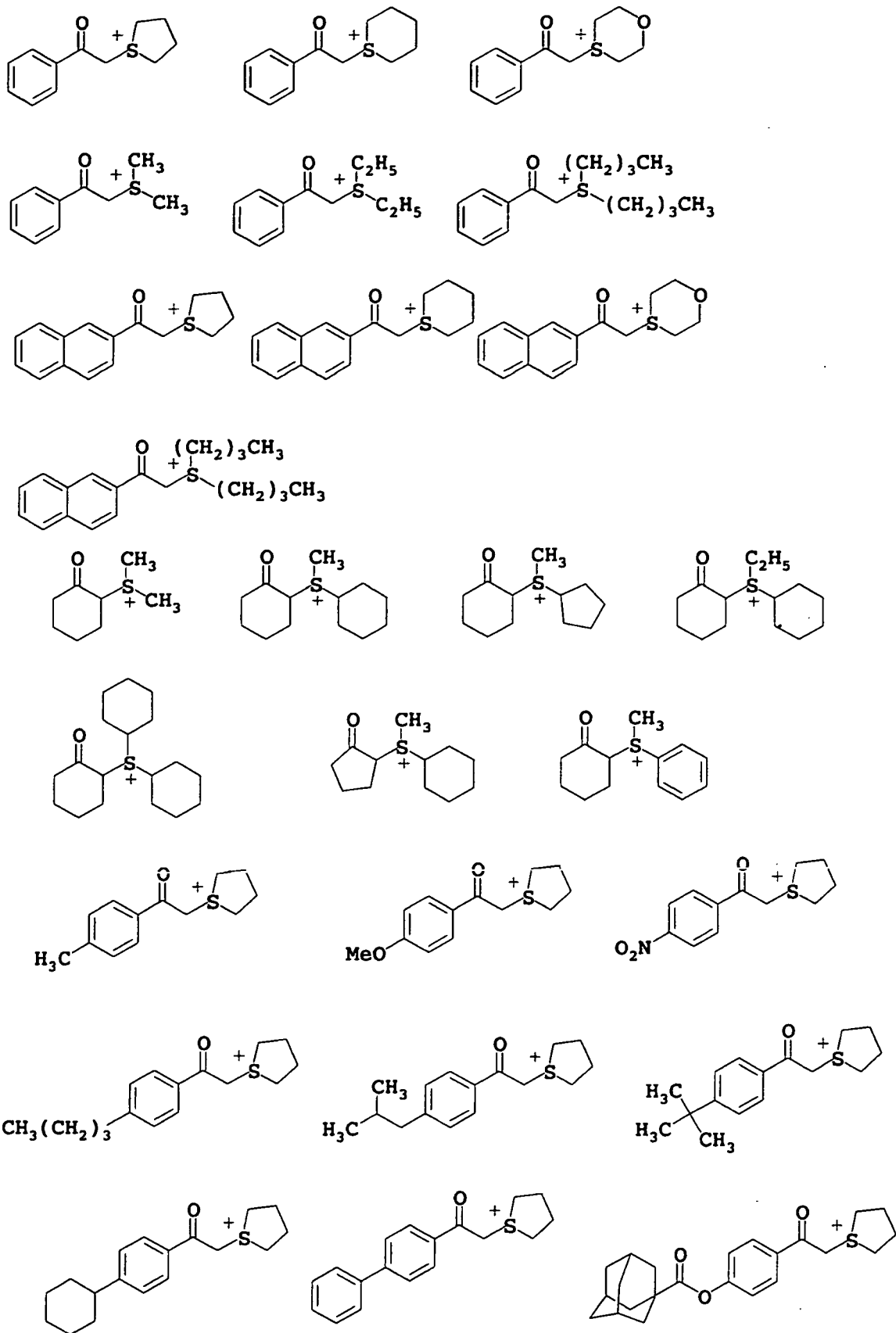


式(I Ib)所示的陽離子的例子包括下列者：

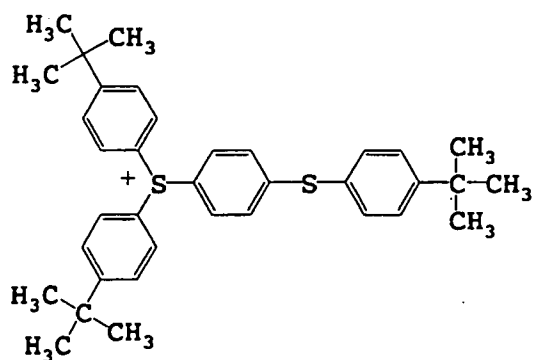
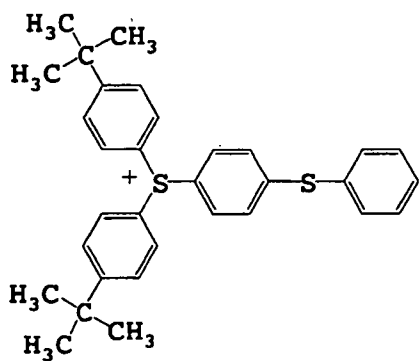
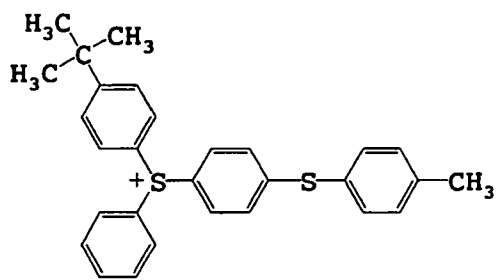
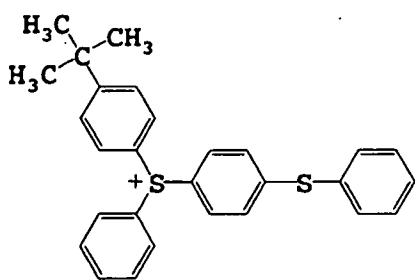
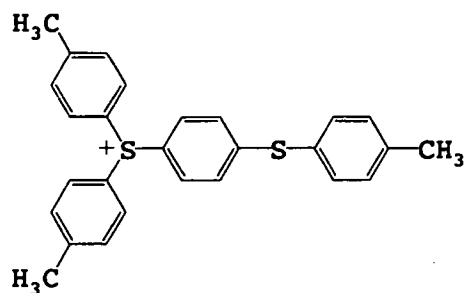
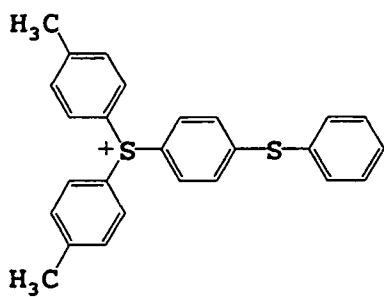
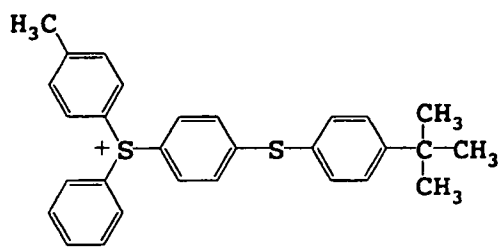
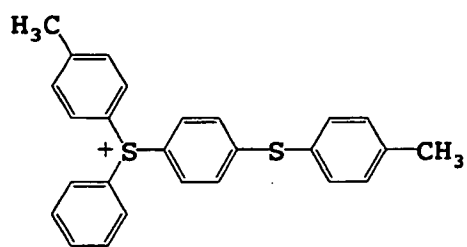
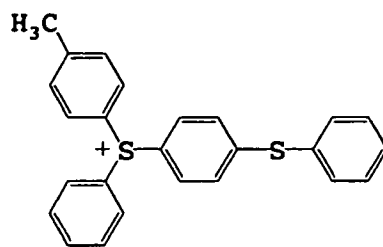
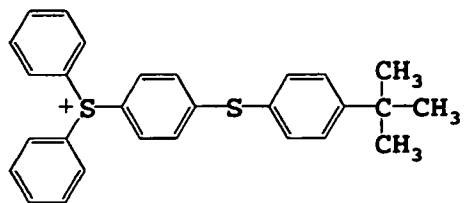
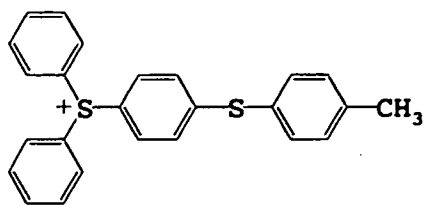
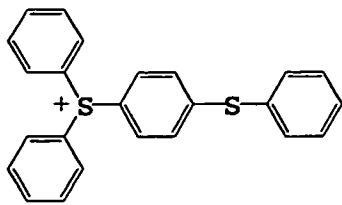


式(I Ic)所示的陽離子的例子包括下列者：

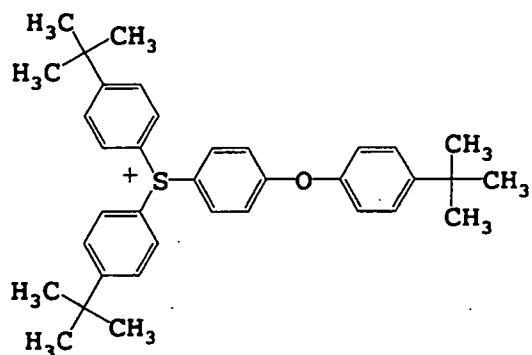
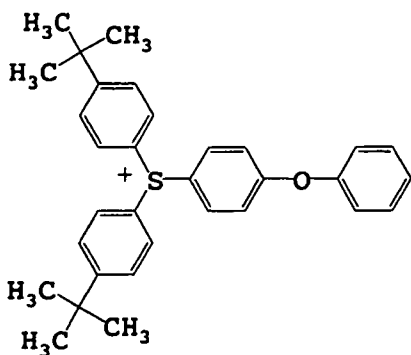
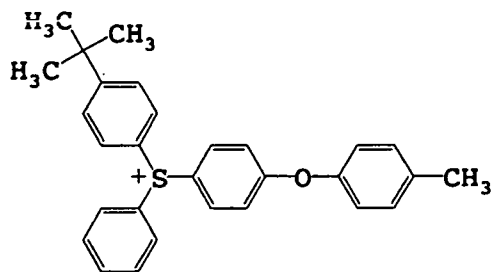
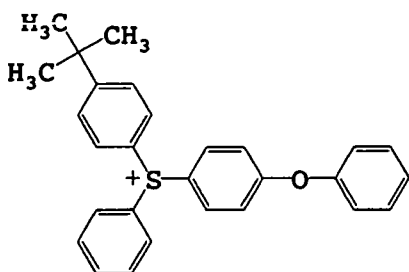
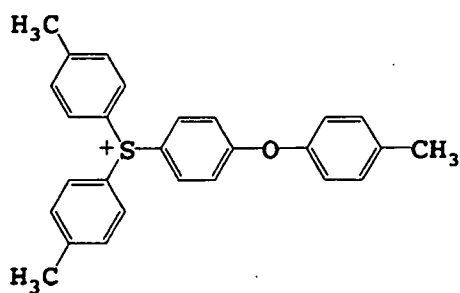
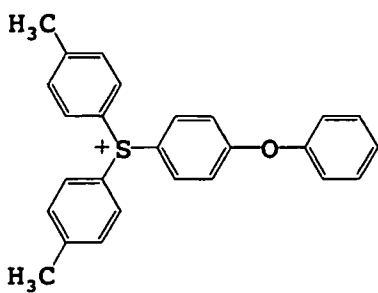
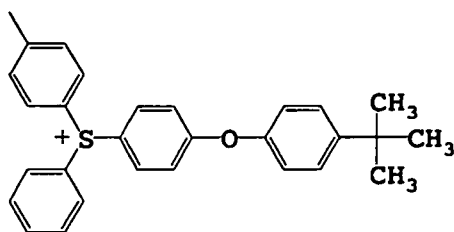
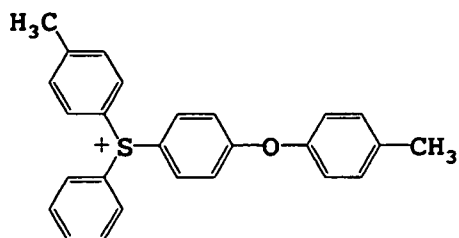
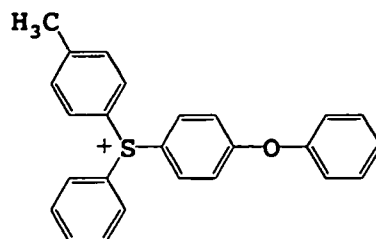
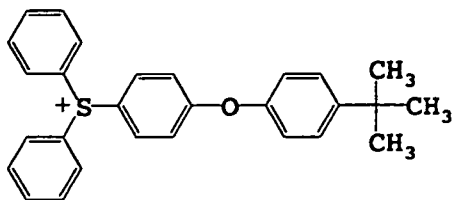
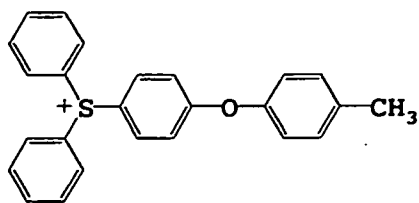
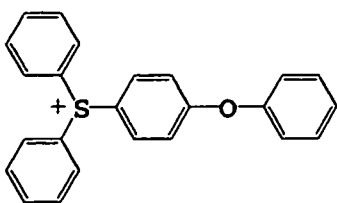


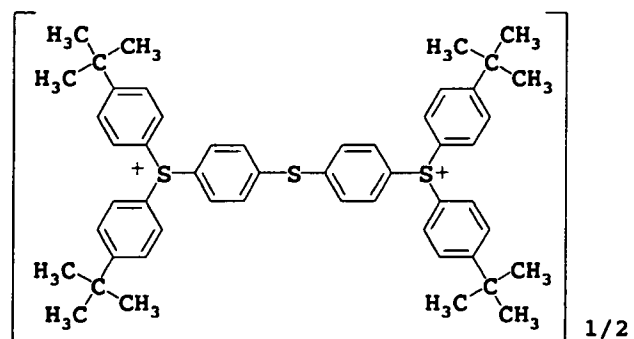
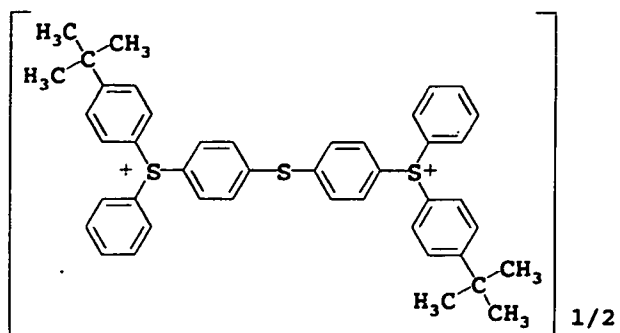
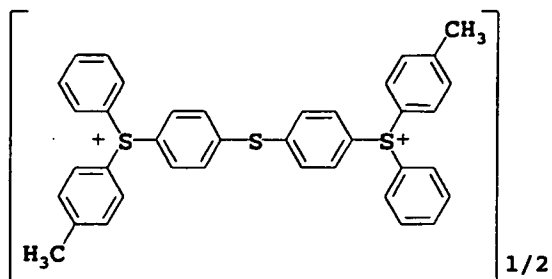
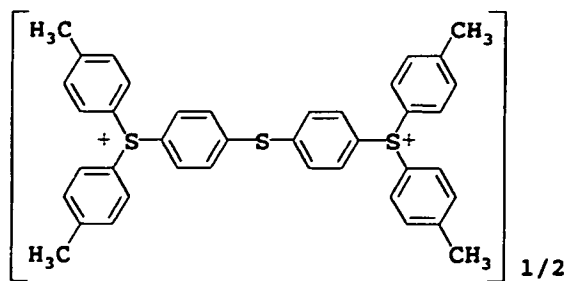
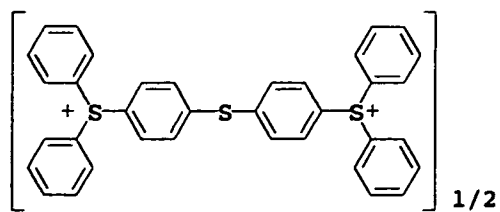


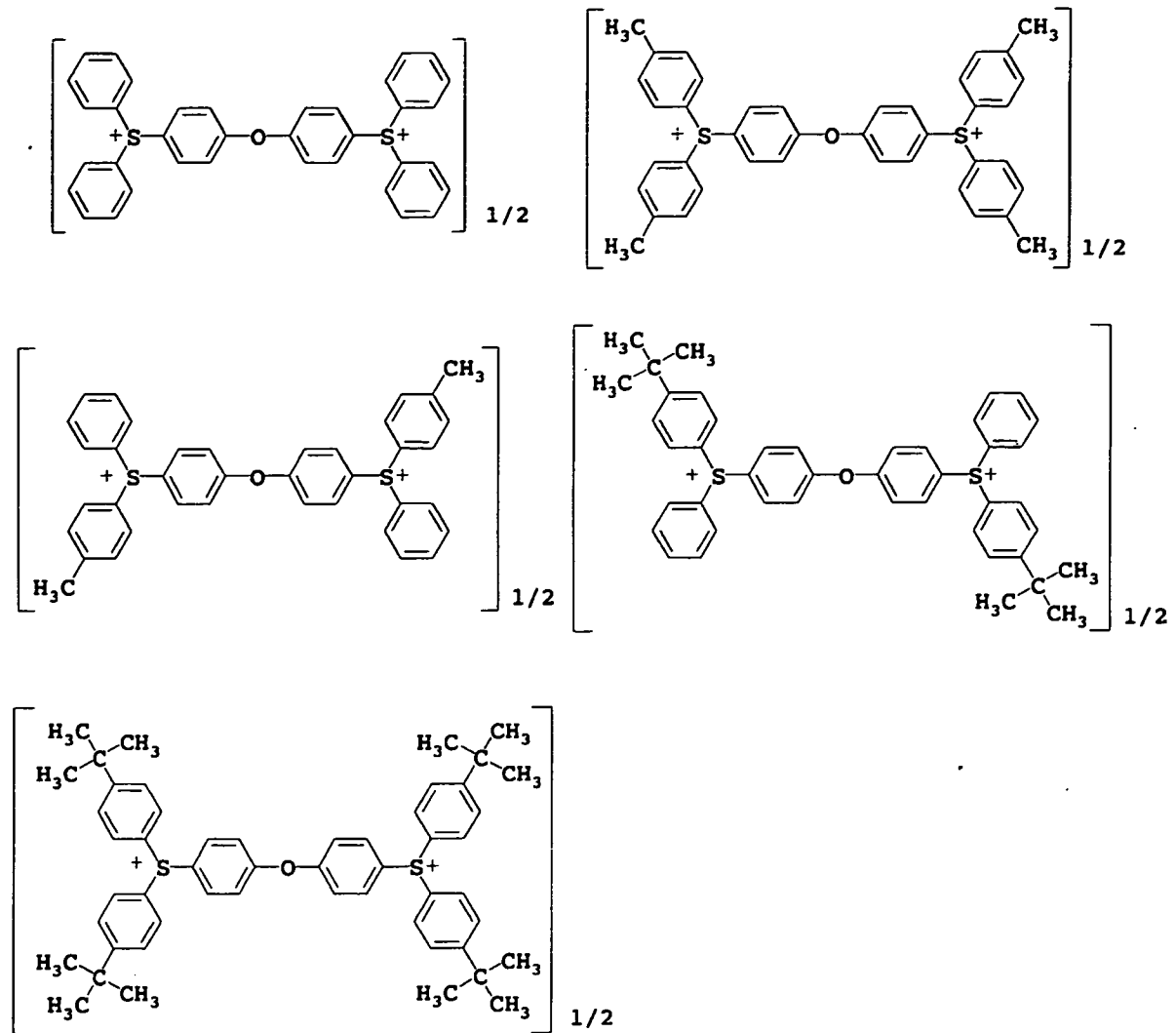
式(IIId)所示的陽離子的例子包括下列者：





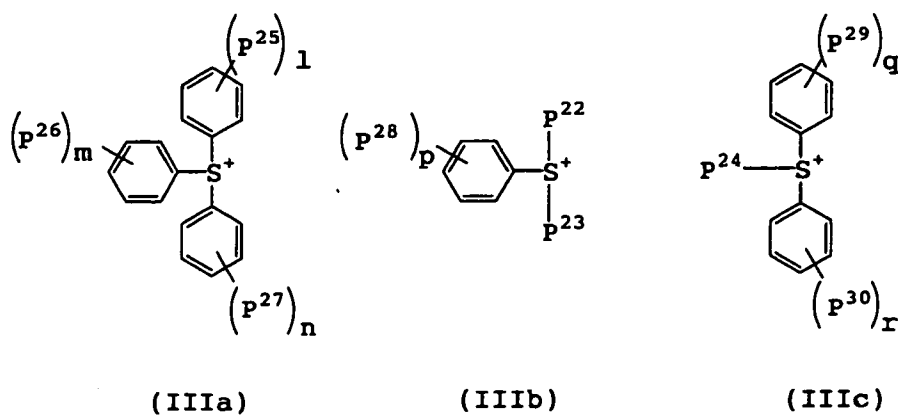






該有機相對離子，較佳為下式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)

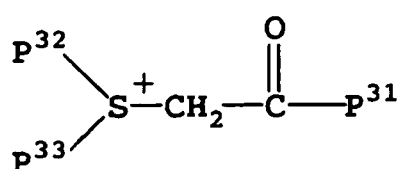
所示的陽離子：



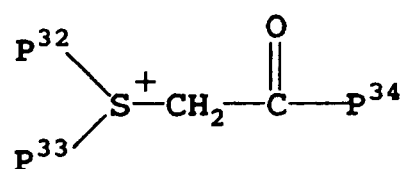
其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  及  $P^{24}$  各自獨立地表示 C1 至 C20 烷基或除了苯基以外之 C3 至 C30 環狀烴基，其中該 C1 至 C20 烷基中

之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基予以取代，而該 C3 至 C12 環狀烴基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基予以取代；及其中 P<sup>25</sup>、P<sup>26</sup>、P<sup>27</sup>、P<sup>28</sup>、P<sup>29</sup> 及 P<sup>30</sup> 各自獨立地表示羥基、C1 至 C12 烷基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基，l、m、n、p、q 及 r 各自獨立地表示 0 至 5 的整數。

該有機相對離子，較佳為下式(IIIId)或(IIIe)所示的陽離子：



(IIIId)

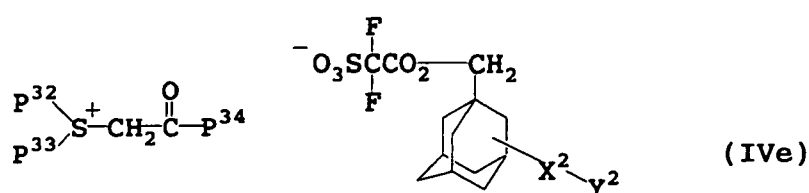
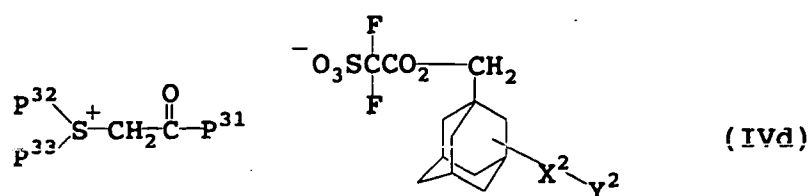
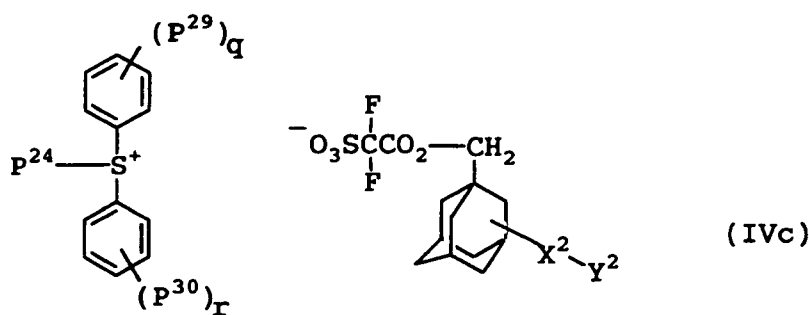
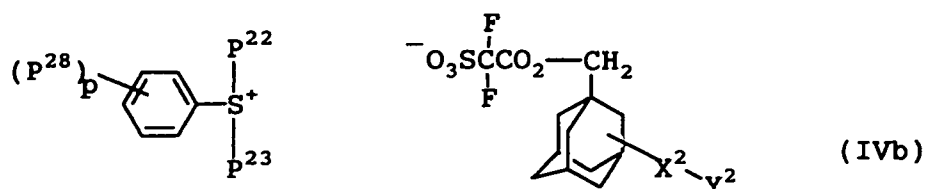
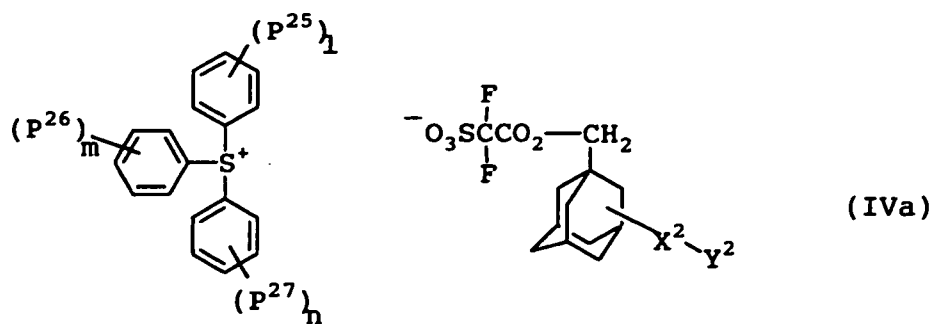


(IIIe)

其中 P<sup>31</sup> 表示可被取代的芳香族基，P<sup>32</sup> 及 P<sup>33</sup> 係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的 S<sup>+</sup> 一起形成環，而該二價非環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -CO-、-O- 或 -S- 替代，P<sup>34</sup> 表示 C1 至 C12 烷基。

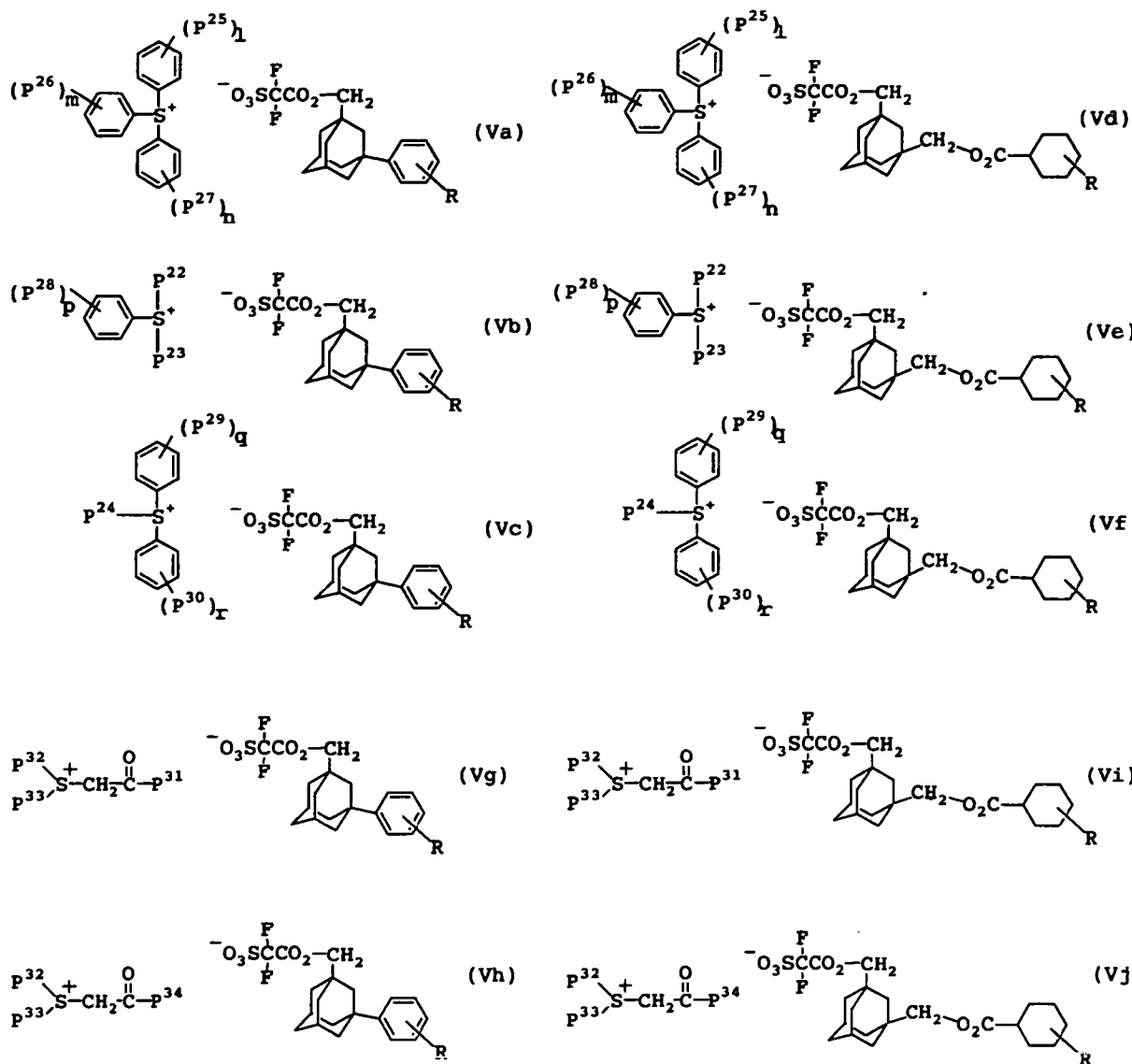
該有機相對離子，更佳為上述式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc) 或(IIIId)所示的陽離子。

該鹽(I)較佳為下式(IVa)、(IVb)、(IVc)、(IVd) 或(IVc) 所示的鹽：



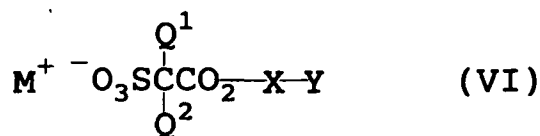
其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 、 $P^{24}$ 、 $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$ 、 $P^{30}$ 、 $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $X^2$  及  $Y^2$  與上述所定義者相同。

就提供獲得具有較高解析度圖案之化學放大型光阻組成物而言，更佳為下式 (Va)、(Vb)、(Vc)、(Vd)、(Ve)、(Vf)、(Vg)、(Vh)、(Vi) 或 (Vj) 所示的鹽：



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 、 $P^{24}$ 、 $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$ 、 $P^{30}$ 、 $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  及  $R$  與上述所定義者相同。

用於製造鹽(I)的方法之例子包括：使下式(VI)所示的鹽：



其中  $X$  及  $Y$  與上述所定義者相同，而  $M^+$  表示鋰、鈉、鉀或銀(後文中，簡稱為鹽(VI))，與下式(XI)所示的化合物：

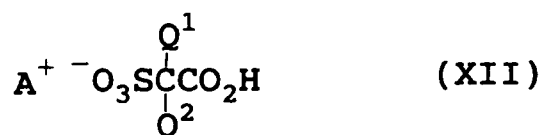


其中  $A^+$  與上述定義相同， $Z$  表示氟、氯、溴、碘、 $BF_4$ 、 $AsF_6$ 、 $SbF_6$ 、 $PF_6$  或  $ClO_4$  (後文中，簡稱為化合物(XI))，在例如乙腈、水、甲醇、氯仿及二氯甲烷等惰性溶劑中，在 0 至 150 °C，較佳於 0 至 100 °C 的溫度下進行反應。

該化合物(XI)通常使用市面上可購得者。

所使用化合物(XI)的量通常相對於 1 莫耳鹽(VI)為 0.5 至 2 莫耳。所獲得的鹽(I)可經由結晶化或以水清洗而得到。

鹽(I)也可藉由下列方法製造，該方法包含使下式(XII)所示的化合物：



其中  $Q^1$ 、 $Q^2$  及  $A^+$  與上述所定義者相同(後文中，簡稱為鹽(XII))，與下式(VII)所示的化合物：



其中  $X$  與上述所定義者相同(後文中，簡稱為化合物(VII))，及下式(VIII)所示的化合物進行反應：



其中  $Y$  與上述所定義者相同(後文中，簡稱為鹽(VIII))。

該化合物(VII)及(VIII)通常使用市面上可購得者。

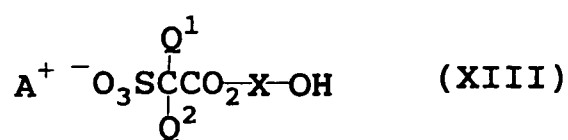
鹽(XII)、化合物(VII)及化合物(VIII)的反應通常係在酸或脫水劑存在之下，在 20 至 200 °C，較佳於 50 至 150 °C 下，在例如二氯乙烷、甲苯、乙基苯、單氯苯、乙腈及  $N, N$ -二甲基甲醯胺等非質子溶劑中混合彼等而進行。該酸

的例子包括例如對-甲苯磺酸及三氟甲磺酸二苯基銨等有機酸及例如硫酸等的無機酸。該脫水劑的例子包括 1,1'-羰基二咪唑及 N,N'-二環己基碳二亞胺。

在使用酸的情況下，該反應較佳係配合脫水，舉例來說，以 Dean Stark(丁和斯塔克)方法進行，則反應時間傾向縮短。

所用的鹽(XII)的量通常相對於 1 莫耳化合物(VII)為 0.2 至 3 莫耳，較佳為 0.5 至 2 莫耳。所用的化合物(VIII)的量相對於 1 莫耳化合物(VII)可為 0.5 至 2 莫耳或為等同於溶劑的量。所用的酸量可為催化量或等同於溶劑的量，通常相對於 1 莫耳化合物(VII)為 0.001 至 5 莫耳。所用的脫水劑的量通常相對於 1 莫耳化合物(VII)為 0.2 至 5 莫耳，較佳為 0.5 至 3 莫耳。

鹽(I)也可藉由下列方法製造，該方法包含使下式(XIII)所示的鹽：



其中  $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $A^+$  及  $X$  與上述所定義者相同(後文中，簡稱為鹽(XIII))，與該化合物(VIII)進行反應。

該鹽(XIII)可根據 JP 2006-25707B A1 所說明的方法製造。

該鹽(XIII)與該化合物(VIII)的反應通常係在酸或脫水劑存在之下，在 20 至 200°C，較佳於 50 至 150°C 下在例如二氯乙烷、甲苯、乙基苯、單氯苯、乙腈及 N,N-二甲基

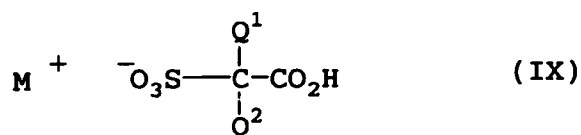


甲醯胺等非質子溶劑中混合彼等而進行。該酸的例子包括例如對-甲苯磺酸及三氟甲基磺酸二苯基銨等有機酸及例如硫酸等無機酸。該脫水劑的例子包括 1,1'-羰基二咪唑及 N,N'-二環己基碳二亞胺。

在使用酸的情況下，該反應較佳以配合脫水，例如，以 Dean Stark 方法進行，則反應時間傾向縮短。

所用的鹽(XIII)的量通常相對於 1 莫耳化合物(VIII)為 0.2 至 3 莫耳，較佳為 0.5 至 2 莫耳。所用的酸量可為催化量或等同於溶劑的量，而且通常相對於 1 莫耳鹽(XIII)為 0.001 至 5 莫耳。所用的脫水劑的量通常相對於 1 莫耳鹽(XIII)為 0.2 至 5 莫耳，較佳為 0.5 至 3 莫耳。

用於製造鹽(VI)的方法的例子包括下述方法，該方法係包含使下式(IX)所示的化合物：



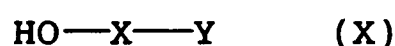
其中 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> 及 M 與上述所定義者相同(後文中，簡稱為化合物(IX))，與化合物(VII)及化合物(VIII)進行反應。

化合物(IX)、化合物(VII)及化合物(VIII)的反應通常係在酸或脫水劑存在之下，在 20 至 200°C，較佳於 50 至 150°C 下，在例如二氯乙烷、甲苯、乙基苯、單氯苯、乙腈及 N,N-二甲基甲醯胺等非質子溶劑中混合彼等而進行。酸的例子包括例如對-甲苯磺酸及三氟甲基磺酸二苯基銨等有機酸及例如硫酸等無機酸。該脫水劑的例子包括 1,1'-羰基二咪唑及 N,N'-二環己基碳二亞胺。

在使用酸的情況下，該反應較佳以配合脫水，例如，以 Dean Stark 方法進行，則反應時間傾向縮短。

所用的化合物(IX)的量通常相對於 1 莫耳化合物(VII)為 0.2 至 3 莫耳，較佳地 0.5 至 2 莫耳。所用的化合物(VIII)的量相對於 1 莫耳化合物(VII)可為 0.5 至 2 莫耳或等同於溶劑的量。所用的酸量可為催化量或等同於溶劑的量，而且通常相對於 1 莫耳化合物(VII)為 0.001 至 5 莫耳。所用的脫水劑的量通常相對於 1 莫耳化合物(VII)為 0.2 至 5 莫耳，較佳地 0.5 至 3 莫耳。

該鹽(VI)也可經由化合物(IX)與下式(X)所示的化合物的反應而製成：



其中 X 及 Y 與上述所定義者相同(後文中，簡稱為化合物(X))。

化合物(IX)及化合物(X)的反應通常在 20 至 200°C，較佳於 50 至 150°C 下，在上述非質子溶劑中進行。

反應通常係在上述酸或上述脫水劑之存在下進行。

該反應較佳係在移除所產生的醇化合物的情況下進行，例如，以 Dean Stark 方法進行，則反應時間傾向縮短。

該鹽(IX)的量通常相對於 1 莫耳化合物(X)為 0.2 至 3 莫耳，較佳為 0.5 至 2 莫耳。

所用的酸量可為催化量或等同於溶劑的量，而且通常相對於 1 莫耳化合物(X)為 0.001 至 5 莫耳。所用的脫水劑

的量通常相對於 1 莫耳化合物(X)為 0.2 至 5 莫耳，較佳為 0.5 至 3 莫耳。

該鹽(XII)可經由包含使該化合物(IX)與該化合物(XI)進行反應的方法而製成。該方法通常係在 0 至 100°C，較佳於 0 至 60°C 下，在例如水、乙腈、氯仿及二氯甲烷等惰性溶劑中進行。該化合物(XI)的量通常相對於 1 莫耳化合物(IX)為 0.5 至 2 莫耳。

接著說明此化學放大型正型光阻組成物。

此化學放大型正型光阻組成物包含鹽(I)及樹脂，該樹脂含有具酸不安定基的結構單元，且本身不溶或難溶於鹼水溶液但是經由酸的作用即可溶於鹼水溶液。

鹽(I)通常使用作為酸產生劑，而且對鹽(I)照射所產生的酸催化性地對樹脂中的酸不安定基起作用，切斷酸不安定基，並且使該樹脂變成可溶於鹼水溶液。此組成物適用於化學放大型正型光阻組成物。

用於此組成物的樹脂含有具有酸不安定基之結構單元，其本身不溶或難溶於鹼水溶液，但是其酸不安定基可被酸切斷。

在本說明書中，「-COOR」可說成「具有羧酸酯之結構」，而且也可簡稱「酯基」。明確地說，「-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>」可說成「具有羧酸第三丁酯之結構」，或簡稱「第三丁酯基」。

該酸不安定基的例子包括具有下列羧酸酯的結構，例如鄰接氧原子的碳原子為四級碳原子的烷酯基、鄰接氧原子的碳原子為四級碳原子的脂環族酯基，及鄰接氧原子的

碳原子為四級碳原子的內酯基。該「四級碳原子」意指「碳原子係連接氫原子以外的 4 個取代基」。

該酸不安定基的例子包括鄰接氧原子的碳原子為四級碳原子的烷酯基，例如第三丁酯基；縮醛型酯基，例如甲氧基甲酯、乙氧基甲酯、1-乙氧基乙酯、1-異丁氧基乙酯、1-異丙氧基乙酯、1-乙氧基丙氧酯、1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、1-(2-乙醯氧基乙氧基)乙酯、1-[2-(1-金剛烷氧基)乙氧基]乙酯、1-[2-(1-金剛烷羰基氧基)乙氧基]乙酯、四氫-2-呋喃酯及四氫-2-哌喃酯基團；鄰接氧原子的碳原子為四級碳原子的脂環族酯基，例如異冰片酯、1-烷基環烷酯、2-烷基-2-金剛烷酯及 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯基團等。該金剛烷基中至少一氫原子可經羥基予以取代。

該結構單元的例子包括衍生自丙烯酸酯的結構單元、衍生自甲基丙烯酸酯的結構單元、衍生自降冰片烯羧酸酯的結構單元、衍生自三環癸烯羧酸酯的結構單元及衍生自四環癸烯羧酸酯的結構單元。較佳為衍生自丙烯酸酯及衍生自甲基丙烯酸酯的結構單元。

用於本發明組成物的樹脂可經由使具有酸不安定基及烯性雙鍵的一或多種單體進行聚合反應而獲得。

該等單體中，較佳為具有例如脂環族基(例如，2-烷基-2-金剛烷酯及 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯基)等大且酸不安定基者，因為所獲得的樹脂用於此組成物時可獲得優異的解析度。

此等含有大且酸不安定基的單體的例子包括丙烯酸

2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、甲基丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯及  $\alpha$ -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯。

特別是使用丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或  $\alpha$ -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯作為本組成物的樹脂成分的單體時，傾向於獲得具有優異解析度的光阻組成物。其典型的例子包括丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-正丁基-2-金剛烷酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯及  $\alpha$ -氯丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯等。特別是以丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯或甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯用於本組成物時，傾向獲得具有優異靈敏度及耐熱性的光阻組成物。在本發明中，必要時可同時使用具有受到酸的作用會解離的一或多種基團之二或更多種單體。

該丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯通常可藉由使 2-烷基-2-金剛烷醇或其金屬鹽與丙烯酸系鹵化物反應而製造，該甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯通常可藉由使 2-烷基-2-金剛烷醇或其金屬鹽與甲基丙烯酸系鹵化物反應而製造。

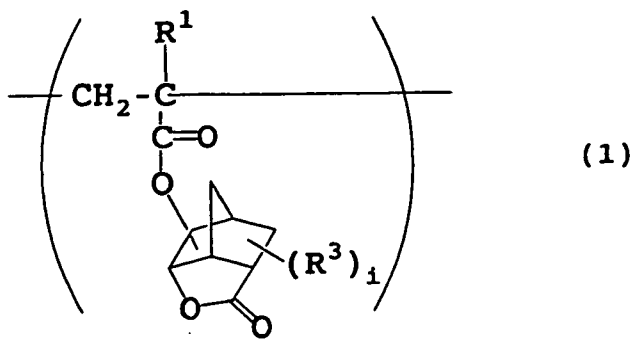
用於本組成物的樹脂除了具有酸不安定基之上述結構

單元以外，也可含有其他衍生自酸安定單體的一或多種結構單元。在此，「衍生自酸安定單體的結構單元」意指「不會被鹽(I)產生的酸所解離的結構單元」。

此等衍生自酸安定單體的其他結構單元之例子包括衍生自例如丙烯酸及甲基丙烯酸等具有自由羧基的單體之結構單元；衍生自例如順丁烯二酸酐及衣康酸酐等脂肪族不飽和二羧酸酐之結構單元；衍生自 2-降冰片烯之結構單元；衍生自丙烯腈或甲基丙烯腈之結構單元；衍生自鄰接氧原子的碳原子為二級或三級碳原子的丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯之結構單元；衍生自丙烯酸 1-金剛烷酯或甲基丙烯酸 1-金剛烷酯之結構單元；衍生自例如對-羥基苯乙烯及間-羥基苯乙烯等苯乙烯單體之結構單元；及衍生自具有可經烷基取代的內酯環之丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯或甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯之結構單元等。在此，雖鄰接氧原子的碳原子為四級碳原子，但該 1-金剛烷氧基羰基係酸安定基且 1-金剛烷氧基羰基可經至少一羥基取代。

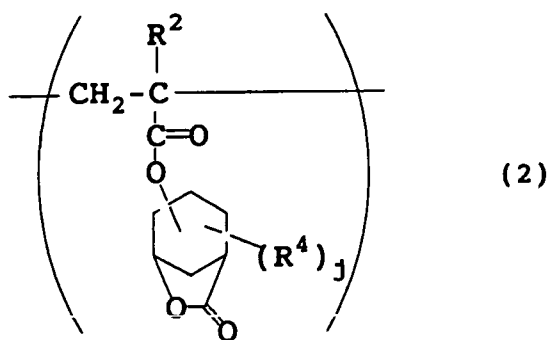
衍生自該酸安定單體的結構單元之特定例子包括：衍生自丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元；衍生自甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元；衍生自丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元；衍生自甲基丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元；衍生自  $\alpha$ -丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯之結構單元；衍生自  $\alpha$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯之結構單元；衍生自  $\beta$ -丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯之結構單元；衍生自  $\beta$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯之結構單

元；下列式(1)所示之結構單元：



其中  $R^1$  表示氫原子或甲基， $R^3$  表示甲基、三氟甲基或鹵素原子， $i$  表示 0 至 3 的整數，當  $p$  表示 2 或 3 時， $R^3$  彼此可相同或不同；

衍生自下列式(2)之結構單元：

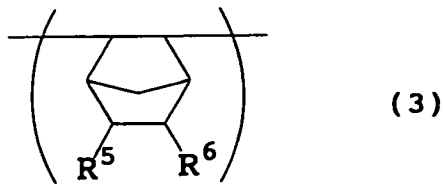


其中  $R^2$  表示氫原子或甲基， $R^4$  表示甲基、三氟甲基或鹵素， $j$  表示 0 至 3 的整數，當  $q$  表示 2 或 3 時， $R^4$  彼此可相同或不同；

衍生自對-羥基苯乙烯之結構單元；

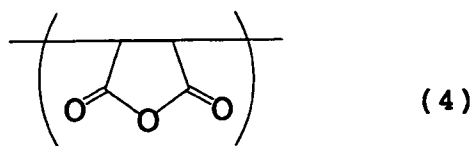
衍生自間-羥基苯乙烯之結構單元；

衍生自例如下式(3)所示的結構單元等具有烯性雙鍵的脂環族化合物之結構單元：

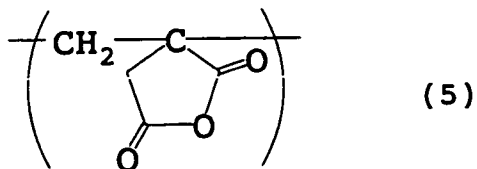


其中  $R^5$  及  $R^6$  各自獨立地表示氫原子、C1 至 C3 烷基、C1 至 C3 羥烷基、羧基、氰基、羥基或  $-COOU$  基，其中 U 表示醇殘基，或  $R^5$  及  $R^6$  可鍵結而一起形成  $-C(=O)OC(=O)-$  所示的羧酸酐殘基；

衍生自例如下式(4)所示的結構單元等脂肪族不飽和二羧酸酐的結構單元：



下式(5)所示的結構單元：



等。

特別是，就光阻對基材的黏著性及光阻解析度的觀點而言，上述樹脂除了具有酸不安定基的結構單元以外，較佳復具有選自下列之至少一結構單元：衍生自對-羥基苯乙烯之結構單元、衍生自間-羥基苯乙烯之結構單元、衍生自丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自甲基丙烯酸 3,5-二

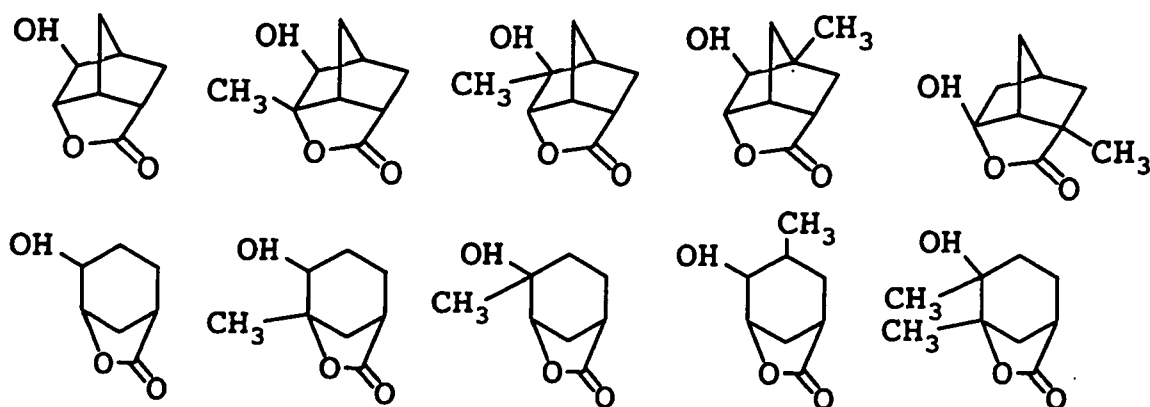


羥基-1-金剛烷酯之結構單元、式(1)所示之結構單元及式(2)所示之結構單元。

丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯及甲基丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯例如可藉由使對應的羥基金剛烷與丙烯酸、甲基丙烯酸或其酸鹵化物反應而製造，而且彼等亦可自市面上購得。

再者，具有可經烷基取代的內酯環之丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯及甲基丙烯酸醯氧基- $\gamma$ -丁內酯可藉由使對應的 $\alpha$ -或 $\beta$ -溴- $\gamma$ -丁內酯與丙烯酸或甲基丙烯酸反應，或使對應的 $\alpha$ -或 $\beta$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯與丙烯酸系鹵化物或甲基丙烯酸系鹵化物反應而製造。

用於獲得式(1)及(2)所示之結構單元的單體，明確地說可列舉如，下述具有羥基之脂環族內酯的丙烯酸酯及具有羥基之脂環族內酯的甲基丙烯酸酯，及其混合物。這些酯類例如可藉由使對應之具有羥基的脂環族內酯與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而製造，其製造方法係說明於例如 JP 2000-26446 A 中。



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

含有衍生自 2-降冰片烯的結構單元之樹脂呈現堅固結構，因為該脂環族基團係直接地存在於其主鏈，並且顯示耐乾式蝕刻性優異的性質。除了對應的 2-降冰片烯以外，亦可將衍生自 2-降冰片烯的結構單元導入主鏈中，例如同時使用例如順丁烯二酸酐及衣康酸酐等脂肪族不飽和二羧酸酐經自由基聚合法即可將其等導入主鏈中。衍生自 2-降冰片烯的結構單元係經由打開其雙鍵而形成，並且可藉由上述式(3)表示。衍生自脂肪族不飽和二羧酸酐類的結構單元之衍生自順丁烯二酸酐及衍生自衣康酸酐的結構單元係藉由打開彼等的雙鍵而形成，並且可分別藉由上述式(4)及式(5)表示。

在  $R^5$  及  $R^6$  中，C1 至 C3 烷基的例子包括甲基、乙基及正丙基，C1 至 C3 羥烷基的例子包括羥甲基及 2-羥乙基。

在  $R^5$  及  $R^6$  中， $-COOU$  基團係由羧基形成的酯，而對應 U 的醇殘基可列舉如，可視需要經取代的 C1 至 C8 烷基及 2-酮基氧雜環戊烷-3-基或 2-酮基氧雜環戊烷-4-基，該 C1

至 C8 烷基的取代基，可列舉如羥基及脂環族烴殘基等。

用於獲得上述式(3)所示結構單元之單體的特定例子可包括 2-降冰片烯、2-羥基-5-降冰片烯、5-降冰片烯-2-羧酸、5-降冰片烯-2-羧酸甲酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-羥乙酯、5-降冰片烯-2-甲醇及 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐。

若 -COOU 中的 U 為酸不安定基，則即使具有降冰片烯結構，該式(3)所示的結構單元仍為具有酸不安定基的結構單元。可獲得具有酸不安定基的結構單元之單體的例子包括 5-降冰片烯-2-羧酸第三丁酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-環己基-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-甲基環己酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-甲基-2-金剛烷酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-乙基-2-金剛烷酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(4-羥基環己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 1-甲基-1-(4-酮基環己基)乙酯及 5-降冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯等。

用於本發明組成物的樹脂較佳含有一或多種具有酸不安定基的結構單元，該結構單元之比例一般佔樹脂中所有結構單元的 10 至 80 莫耳%，但是該比例係隨著用於圖案化曝光的照射種類及酸不安定基的種類等而改變。

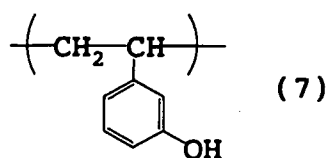
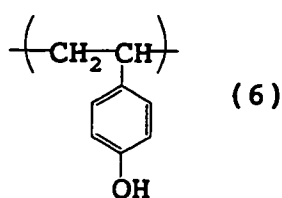
若特定以衍生自丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯，丙烯酸 1-(金剛烷基)-1-烷基烷酯或甲基丙烯酸 1-(金剛烷基)-1-烷基烷酯的結構單元作為具有酸不安定基的結構單元時，以該結構單元的比例為

該樹脂所有結構單元的 15 莫耳%或更多時，對光阻的耐乾式蝕刻性方面有益。

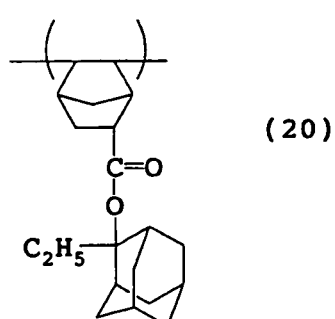
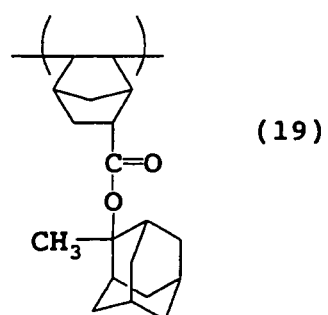
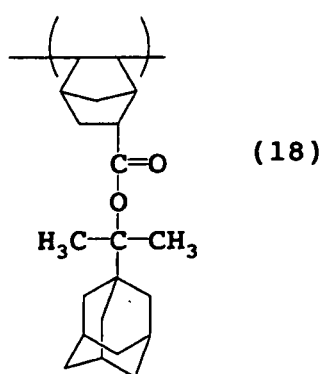
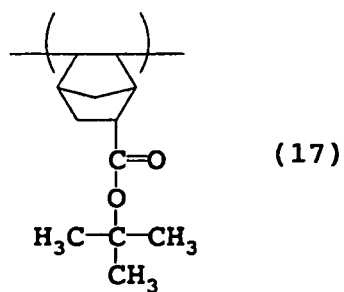
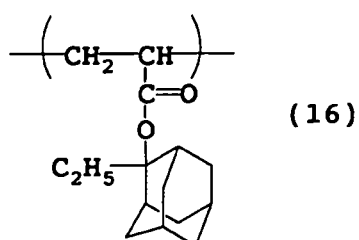
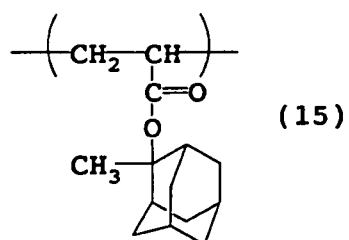
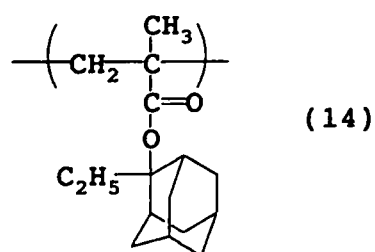
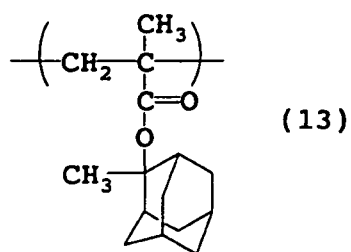
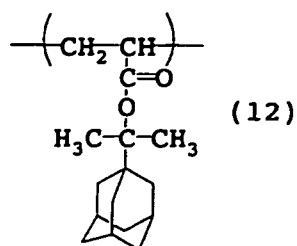
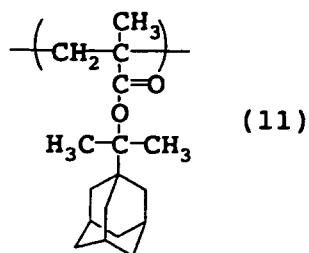
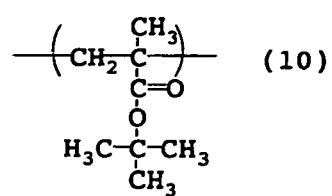
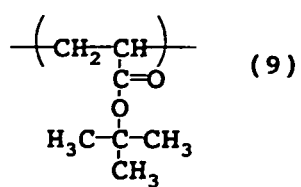
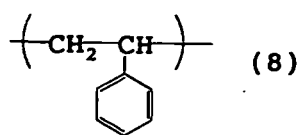
若樹脂中除了含有具有酸不安定基的結構單元以外，另含有具有酸安定基的其他結構單元時，以該樹脂所有結構單元為基準，這些結構單元的總和較佳係介於 20 至 90 莫耳%的範圍。

在 KrF 微影蝕刻法的情況中，即使在使用衍生自例如對-羥基苯乙烯及間-羥基苯乙烯等羥基苯乙烯的結構單元當作該樹脂成分之一時，也可獲得具有充分透明度的光阻組成物。為了獲得此類共聚合樹脂，可使對應的丙烯酸或甲基丙烯酸酯單體與乙醯氧基苯乙烯及苯乙烯進行自由基聚合，然後將衍生自乙醯氧基苯乙烯的結構單元中的乙醯氧基以酸進行脫乙醯化。

該衍生自羥基苯乙烯的結構單元之特定例子包括下列式(6)及(7)所示的結構單元。



在 KrF 微影蝕刻法的情況，該樹脂較佳為除了至少一選自上述式(6)及(7)所示的結構單元之結構單元以外，另含有至少一選自上述式(4)所示的結構單元及下列式(8)至(20)所示的結構單元之結構單元。

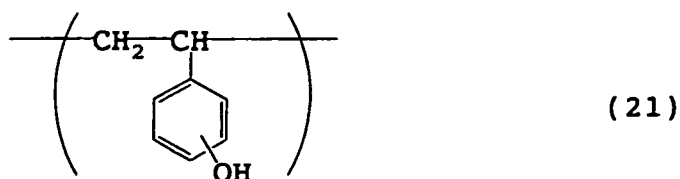


適用於該 KrF 微影蝕刻法的樹脂之特定例子包括含有式(6)、(8)及(9)所示結構單元之樹脂，含有式(6)、(7)及(9)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)、(8)及(10)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)、(7)及(10)所示的結構單元之樹脂含有式(6)及(11)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)及(12)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)及(13)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)及(14)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)及(15)所示的結構單元之樹脂含有式(6)及(16)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)、(8)及(13)所示的結構單元之樹脂，含有式(6)、(7)及(13)所示的結構單元之樹脂，含有式(4)、(6)及(17)所示的結構單元之樹脂，含有式(4)、(6)及(18)所示的結構單元之樹脂，含有式(4)、(6)及(19)所示的結構單元之樹脂及含有式(4)、(6)及(20)所示的結構單元之樹脂。

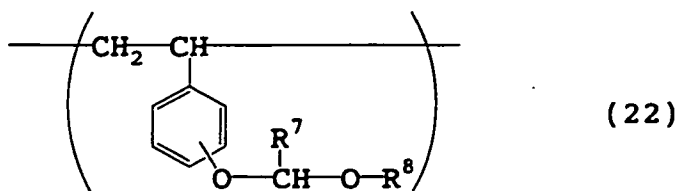
在 KrF 微影蝕刻中，就耐乾式蝕刻的觀點而言，光阻成分的樹脂較佳為含有具有 2-烷基-2-金剛烷基或 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基的結構單元之樹脂。

在 KrF 微影蝕刻中，也可使用除了含有衍生自羥基苯乙烯之結構單元之外另含有衍生自羥基苯乙烯且其一部分羥基係經酸不安定基保護之結構單元的樹脂。該酸不安定基的例子包括如上所述者。

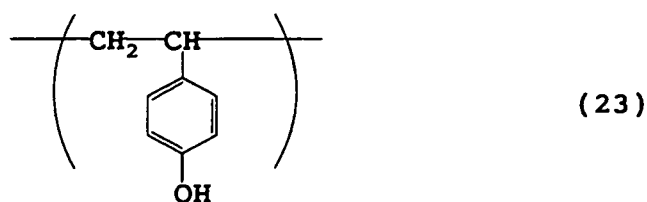
該除了含有衍生自羥基苯乙烯之結構單元以外另含有衍生自羥基苯乙烯且其一部分羥基係經酸不安定基保護之結構單元的樹脂，較佳為含有下式(21)所示的結構單元：



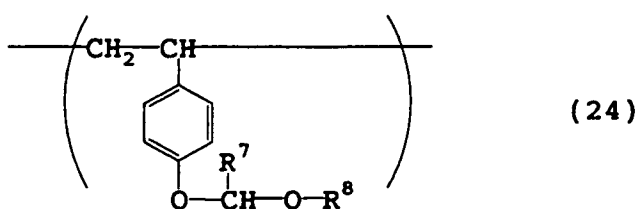
及下式(22)所示的結構單元的樹脂：



其中  $\text{R}^7$  表示 C1 至 C4 烷基而且  $\text{R}^8$  表示 C1 至 C6 烷基或 C5 至 C7 環烷基，或  $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  相互鍵結而形成伸丙基或伸丁基；更佳之樹脂為含有下式(23)所示的結構單元：



及下式(24)所示的結構單元：



其中  $\text{R}^7$  及  $\text{R}^8$  與上述定義相同。

該 C1 至 C4 烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、異丙基及正丁基，較佳為乙基及丙基。該 C1 至 C6 烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、正戊基及正己基，較佳為乙基及正丙基。該 C5 至 C7 環烷基的例子包括環戊基、環己基及環庚基，較佳為環己基。

用於此組成物的樹脂可藉由使對應之一或多種單體進

行聚合反應而製造。該樹脂也可使對應之一或多種單體進行寡聚合，接著使所獲得的寡聚物進行聚合而製造。

該聚合反應通常在自由基起始劑存在下進行。

該自由基起始劑並無限定，其例子包括偶氮化合物，例如 2, 2'-偶氮雙異丁腈、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1, 1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯及 2, 2'-偶氮雙(2-羥甲基丙腈)；有機氮過氧化物，例如過氧化月桂醯、第三丁基過氧化氫、過氧化二苯甲醯、過氧苯甲酸第三丁酯、異丙苯過氧化氫、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二正丙酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化戊酸第三丁酯及 3, 5, 5-三甲基己醯基過氧化物；及無機過氧化物，例如過氧二硫酸鉀、過氧二硫酸銨及過氧化氫。當中，較佳為偶氮化合物，更佳為 2, 2'-偶氮雙異丁腈、2, 2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、1, 1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)及 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯，最佳為 2, 2'-偶氮雙異丁腈及 2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)。

這些自由基起始劑可單獨或以其二或更多種類的混合物之形式使用。當使用其二或更多種類的混合物時，混合比例並無特別的限定。

以所有單體或寡聚物之莫耳量為基準，該自由基起始劑的量較佳為 1 至 20 莫耳%。

該聚合溫度通常為 0 至 150°C，較佳為 40 至 100°C。



該聚合反應通常在溶劑存在下進行而且較佳為使用足以溶解該單體、該自由基起始劑及所獲得的樹脂之溶劑。其例子包括烴溶劑，例如甲苯；醚溶劑，例如 1,4-二噁烷及四氫呋喃；酮溶劑，例如甲基異丁基酮；醇溶劑，例如異丙醇；環狀酯溶劑，例如  $\gamma$ -丁內酯；二醇醚酯溶劑，例如丙二醇單甲基醚醋酸酯；及丙烯酸系酯溶劑，例如乳酸乙酯。這些溶劑可單獨使用亦可使用其混合物。

該溶劑的量並無限定，實際上，相對於 1 份之所有單體或寡聚物，該溶劑之量為 1 至 5 重量份。

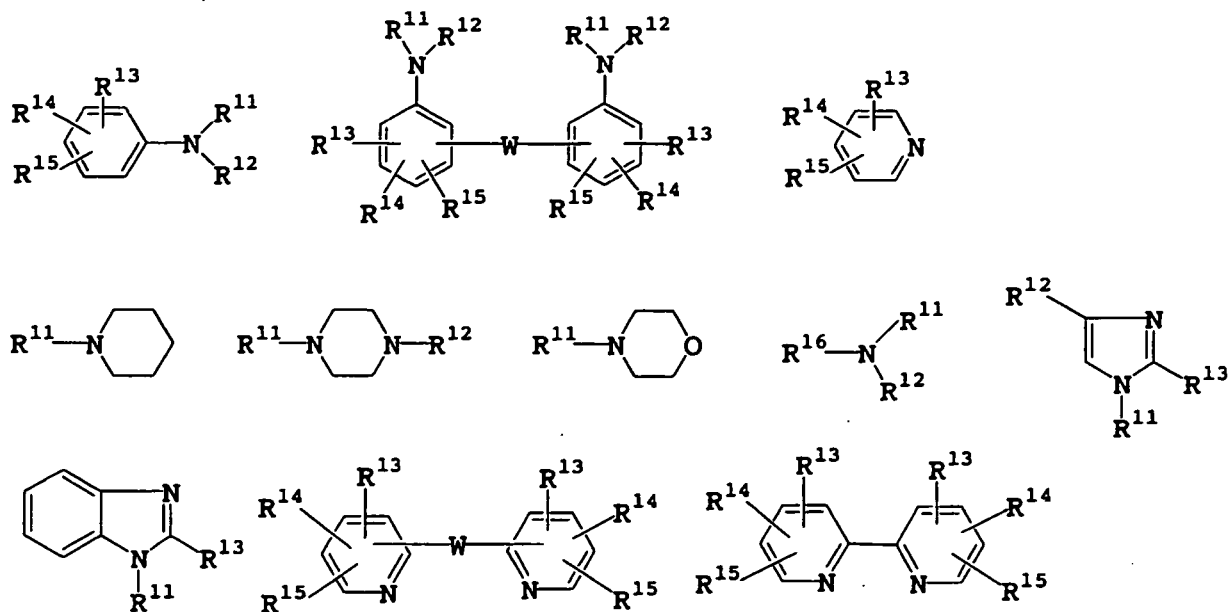
若以具有烯烴雙鍵及脂肪族不飽和二羧酸酐的脂環族化合物作為單體，慮及其等有不易聚合的趨勢而以過量使用為佳。

該聚合反應完成之後，可經由例如添加無法溶解或難以溶解此樹脂的溶劑至獲得的反應混合物並且過濾沈澱的樹脂而分離出所製成的樹脂。必要時，分離出來的樹脂例如可利用適當的溶劑清洗。

以該樹脂成分及鹽(I)的總量為基準，光阻組成物較佳包括 80 至 99.9 重量%樹脂成分及 0.1 至 20 重量%鹽(I)。

在此光阻組成物中，因後段曝光延遲而發生之酸去活化所引起的性能衰退，可經由添加有機鹼化合物，特別是含氮有機鹼化合物當作驟冷劑而消除。

該含氮有機鹼化合物的特定例子包括下列化學式所示的胺化合物：



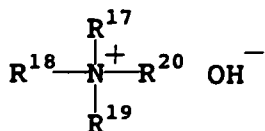
其中  $R^{11}$  及  $R^{12}$  獨立地表示氫原子、烷基、環烷基或芳基，而且該烷基、環烷基及芳基可經至少一選自羥基、可經 C1 至 C4 烷基取代的胺基及可經 C1 至 C6 烷氧基取代的 C1 至 C6 烷氧基之基團予以取代，

$R^{13}$  及  $R^{14}$  獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或烷氧基，而且該烷基、環烷基、芳基及烷氧基可經至少一選自羥基、可經 C1 至 C4 烷基取代的胺基及 C1 至 C6 烷氧基之基團予以取代，或  $R^{13}$  及  $R^{14}$  與彼等所鍵結的碳原子鍵結在一起形成芳香族環，

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

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

W 表示 -CO-、-NH-、-S-、-S-S-、至少一亞甲基可用 -O- 替代的伸烷基，或至少一亞甲基可用 -O- 替代的伸烯基，以及下式所示的氫氧化四級銨：



其中  $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$  及  $\text{R}^{20}$  獨立地表示烷基、環烷基或芳基，而且該烷基、環烷基及芳基可經至少一選自羥基、可利用 C1 至 C4 烷基取代的胺基及 C1 至 C6 烷氧基之基團予以取代。

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$  及  $\text{R}^{20}$  中的烷基較佳具有約 1 至 10 個碳原子，更佳具有 1 至 6 個碳原子。

可經 C1 至 C4 烷基取代的胺基之例子包括胺基、甲基胺基、乙基胺基、正丁基胺基、二甲基胺基及二乙基胺基。可經 C1 至 C6 烷氧基取代的 C1 至 C6 烷氧基之例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基及 2-甲氧基乙氧基。

可經至少一選自羥基、可經 C1 至 C4 烷基取代的胺基，及可經 C1 至 C6 烷氧基取代的 C1 至 C6 烷氧基之基團取代的烷基之特定例子包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基、正癸基、2-(2-甲氧基乙氧基)乙基、2-羥乙基、2-羥丙基、2-胺乙基、4-胺丁基及 6-胺己基。

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$  及  $\text{R}^{20}$  中的環烷基較佳具有約 5 至 10 個碳原子。可經至少一選自羥基、

可經 C1 至 C4 烷基取代的胺基及 C1 至 C6 烷氧基之基團取代的環烷基之特定例子包括環戊基、環己基、環庚基及環辛基。

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  及  $R^{20}$  中的芳基較佳具有約 6 至 10 個碳原子。可經至少一選自羥基、可經 C1 至 C4 烷基取代的胺基及 C1 至 C6 烷氧基之基團取代的芳基之特定例子包括苯基及萘基。

$R^{13}$ 、 $R^{14}$  及  $R^{15}$  中的烷氧基較佳具有約 1 至 6 個碳原子，而且其特定例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基及正己氧基。

W 中的伸烷基及伸烯基較佳具有 2 至 6 個碳原子。該伸烷基的特定例子包括伸乙基、伸丙基、伸丁基、亞甲基二氧基及伸乙基-1,2-二氧基，該伸烯基的特定例子包括乙烯-1,2-二基、1-丙烯-1,3-二基及 2-丁烯-1,4-二基。

該胺化化合物的特定例子包括正己基胺、正庚基胺、正辛基胺、正壬基胺、正癸基胺、苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、1-萘基胺、2-萘基胺、伸乙基二胺、伸丁基二胺、伸己基二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、N-甲基苯胺、六氫吡啶、二苯基胺、三乙基胺、三甲基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、甲基二丁基胺、甲基二

戊基胺、甲基二己基胺、甲基二環己基胺、甲基二庚基胺、甲基二辛基胺、甲基二壬基胺、甲基二癸基胺、乙基二丁基胺、乙基二戊基胺、乙基二己基胺、乙基二庚基胺、乙基二辛基胺、乙基二壬基胺、乙基二癸基胺、二環己基甲基胺、參[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-二異丙基苯胺、咪唑、苯并咪唑、吡啶、4-甲基吡啶、4-甲基咪唑、聯吡啶、2,2'-二吡啶基胺、二-2-吡啶基酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-雙(2-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶氧基)乙烷、4,4'-二吡啶基硫、4,4'-二吡啶基二硫化物、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二皮考胺(dipicolylamine)、3,3'-二皮考胺。

該氫氧化四級銨的例子包括氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四己基銨、氫氧化四辛基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化(3-三氟甲基苯基)三甲基銨及氫氧化(2-羥乙基)三甲基銨(所謂的「膽鹼」)。

如 JP 11-52575 A1 中揭示之具有六氫吡啶骨架的受阻胺化合物也可作為驟冷劑。

在形成具有較高解析度的圖案時，較佳係以該氫氧化四級銨當作驟冷劑。

使用鹼化合物作為驟冷劑時，以該樹脂成分及鹽(I)的總量為基準，該光阻組成物較佳包括 0.01 至 1 重量%的鹼化合物。

該光阻組成物視需要可含有小量的不同添加物，例如

敏化劑、溶液抑制劑、其他聚合物、表面活性劑、安定劑及染料，只要不妨礙本發明的效果即可。

該光阻組成物通常係呈上述成分溶於溶劑中的光阻液態組成物之形式，而該光阻液態組成物係藉由例如旋塗等的傳統方法施於例如矽晶圓等基材。所用的溶劑係足以溶解上述成分，具有適當的乾燥速率，而且在該溶劑蒸發之後得到均勻且平滑的塗層者。一般用於此技藝中的溶劑都可使用。

該溶劑的例子包括二醇醚酯類，例如乙基溶纖劑醋酸酯、甲基溶纖劑醋酸酯及丙二醇單甲醚醋酸酯；丙烯酸酯類，例如乳酸乙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯及丙酮酸乙酯等；酮類，例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮及環己酮；及環狀酯，例如 $\gamma$ -丁內酯。這些溶劑可各自單獨使用，也可混合其二或更多種使用。

對施於該基材上並然後加以乾燥的光阻膜進行曝光以形成圖案，再經熱處理以促進去封阻反應，之後利用鹼顯影劑顯影。所用的鹼顯影劑可為此技藝中使用的各種鹼性水溶液之任一者。大體上，經常都使用氫氧化四甲銨或氫氧化(2-羥乙基)三甲基銨(俗稱「膽鹼」)的水溶液。

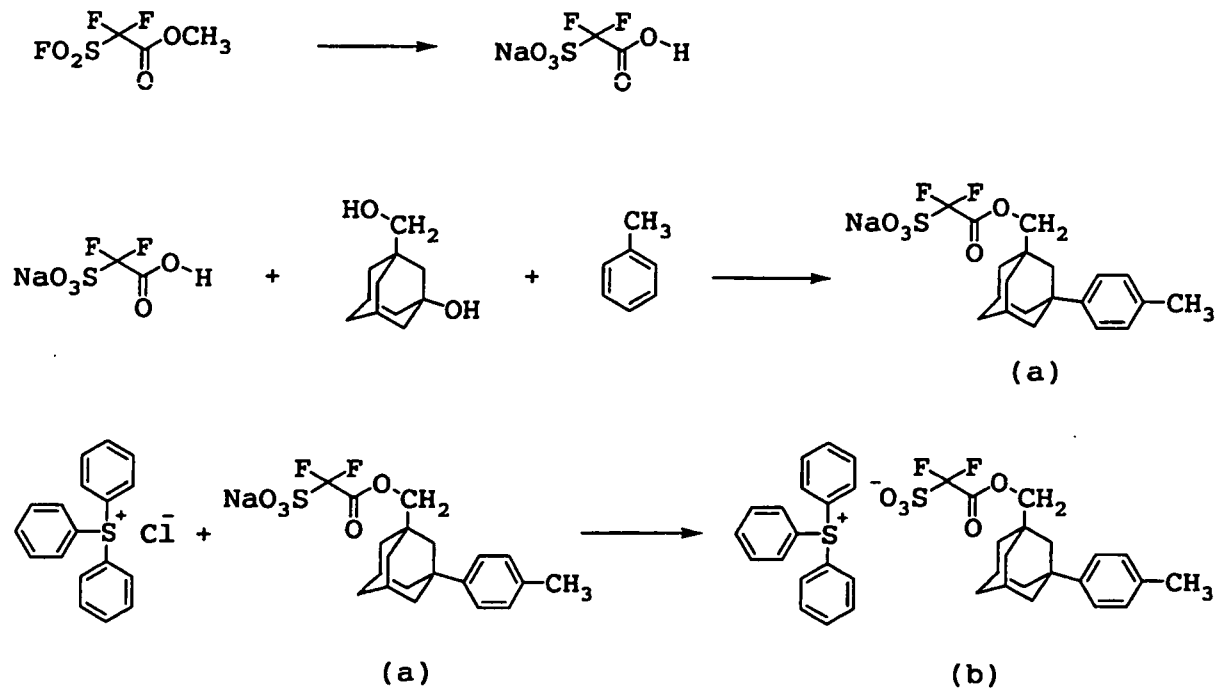
在此揭示的具體例應解釋成所有形態的例子而且沒有侷限性。吾人所欲之本發明的範圍非由以上的說明決定而係由後附的申請專利範圍決定，並且包括申請專利範圍的等效意義及範圍內的所有變化。

本發明將經由實施例的方式更明確地加以說明，該等

實施例不得解釋成限制本發明的範圍。下列實施例及比較實施例中使用以表示任何成分含量及任何材料的量之「%」及「份」皆係以重量為基準，除非另行指明。下列實施例中任何材料之重量平均分子量均為藉由凝膠滲透層析 [HLC-8120GPC 型，管柱(總共三管柱)：TOSOH 公司製造的 TSKgel Multipore HXL-M，溶劑：四氫呋喃] 得到的值，其係使用苯乙烯當作標準參照材料。

所獲得鹽之結構係藉由 NMR (GX-270 型，或 EX-270 型，JEOL 有限公司製造) 及質譜儀 (液相層析儀：1100 型，AGILENT TECHNOLOGIES 有限公司製造，質譜儀：LC/MSD 型或 LCD/MSD TOF 型，AGILENT TECHNOLOGIES 有限公司製造) 測定。

### 鹽合成實施例 1



(1) 將 25000 份的 30% 氫氧化鈉水溶液逐滴地加入置於冰浴中且含 1000 份二氟(氟磺鹽基)醋酸甲酯與 15000 份離子

交換水之混合物中。所得的混合物在 100°C 迴流 3 小時後冷卻之。以 7754 份的濃鹽酸中和該混合物。濃縮所得的混合物並且以所獲得的殘餘物與 6000 份乙腈混合。攪拌並且過濾所得的混合物。濃縮所獲得的濾液並且濾取所得的殘餘物。濃縮所獲得的濾液並將所獲得的殘餘物與 200 份乙腈混合。攪拌所得的混合物並且過濾，乾燥所得的固體而獲得 605 份二氟磺基醋酸的鈉鹽(純度：97.6%)。

(2) 混合 100 份的甲苯、10.0 份二氟磺基醋酸的鈉鹽(純度：97.6%)、8.98 份的(3-羥基-1-金剛烷基)甲醇及 0.3 份的三氟甲基磺酸二苯基銨。加熱所獲得的混合物並且迴流 36 小時。冷卻該混合物，然後濃縮。對所得的殘餘物，添加 287 份的乙腈，而且攪拌所獲得的混合物並且過濾。濃縮所獲得的濾液。對所獲得的濃縮液，添加 141 份的第三丁基甲基醚，攪拌並且過濾所獲得的混合物而獲得固體。乾燥所得的固體而獲得 16.7 份呈白綠色固體狀之上述式(a)所示的鹽。

(3) 以 6.0 份上述(2)中得到的式(a)所示的鹽與 90 份的氯仿混合。對所得的混合物，添加 34.72 份的氯化三苯基銻水溶液(濃度：14.2%)並且攪拌所得的混合物過夜。分離此混合物而獲得水層及有機層。重複利用離子交換水清洗獲得的有機層直到所得水層中和為止。對該有機層，添加 1.6 份活性碳並將所得的混合物混合並且過濾。濃縮所獲得的濾液。混合所獲得的濃縮液及 35 份醋酸乙酯並且過濾所得的混合物而獲得固體。乾燥所得的固體而獲得 5.4 份呈白



色固體狀之上述式(b)所示的鹽，將其稱為 B1。

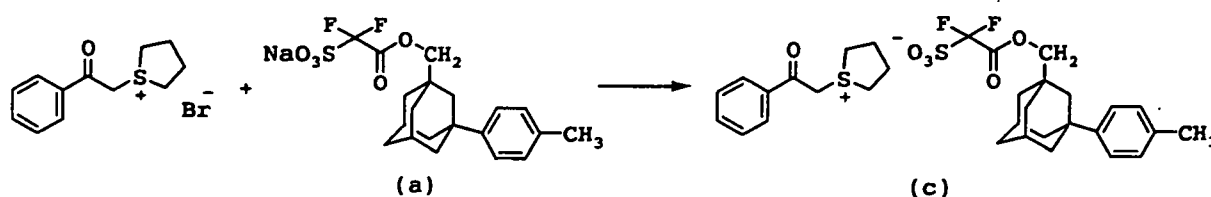
$^1\text{H-NMR}$  (二甲基亞砜- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷):

$\delta$  (ppm) 1.53-1.80 (m, 12H), 2.10 (s, 2H), 2.24 (s, 3H), 3.90 (s, 2H),  
7.08 (d, 2H,  $J=8.10$  Hz), 7.21 (d, 2H,  $J=8.37$  Hz), 7.74-7.89 (m, 15H)

MS (ESI(+)) 圖譜):  $M^+$  263.0 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$ )

MS (ESI(-)) 圖譜):  $M^-$  413.2 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^{2-} = 413.12$ )

## 鹽合成實施例 2



以 2.2 份溴化 1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎊加至含 3.0 份式(a)所示的鹽、9 份的氯仿及 8 份的離子交換水之混合物中。在室溫下攪拌所得的混合物過夜。將 6 份氯仿加至該反應混合物而且重複利用離子交換水清洗直到所得水層中和為止。將 0.5 份活性碳加至所獲得的有機層然後攪拌。過濾該混合物並且濃縮所獲得的濾液。對所獲得的殘餘物，添加 18 份第三丁基甲基醚並攪拌所得的混合物而且靜置。經由傾倒而從該混合物移除上澄液並獲得殘餘物。對該殘餘物，添加 18 份正庚烷並攪拌所得的混合物而且靜置。經由傾倒而從該混合物移除上澄液並獲得 2.5 份呈橙色油狀之上述式(c)所示的鹽，將其稱為 B2。

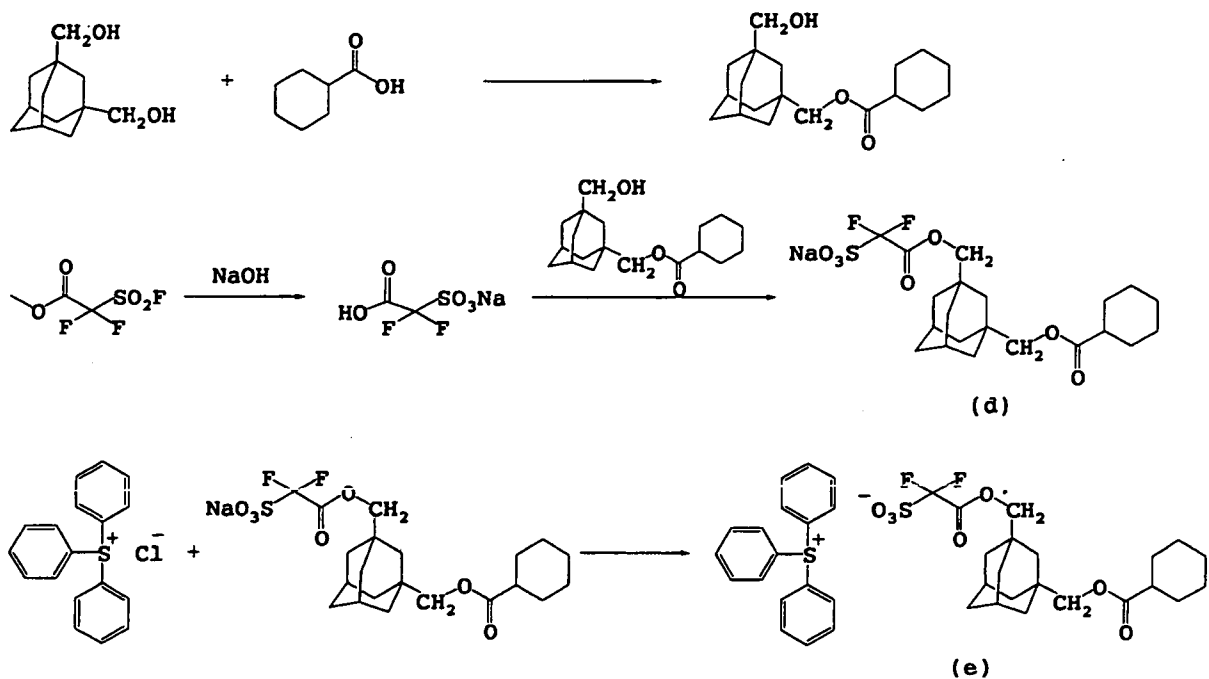
$^1\text{H-NMR}$  (二甲基亞砜- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷):

$\delta$  (ppm) 1.54-1.80 (m, 12H), 2.10-2.28 (m, 9H), 3.47-3.61 (m, 4H), 3.98 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 7.08 (d, 2H,  $J=8.10$  Hz), 7.21 (d, 2H,  $J=8.37$  Hz), 7.62 (t, 2H,  $J=7.3$  Hz), 7.76 (t, 1H,  $J=7.3$  Hz), 8.00 (dd, 2H,  $J=1.4$  Hz, 7.3 Hz)

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

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

### 鹽合成實施例 3



(1) 使用吸管將 2 滴硫酸加至含 1.9 份的環己烷羧酸、5.8 份的 1,3-金剛烷二甲醇及 116 份的甲苯之混合物中。所得混合物加熱迴流 8 小時。將該反應混合物與 100 份的 1N 氫氧化鈉水溶液混合，然後重複利用離子交換水清洗所得的混合物直到獲得的水層中和為止。所獲得的有機層與 50 份的 1N 氫氧化鈉水溶液混合，然後重複利用離子交換水清洗所得的混合物直到獲得的水層中和為止。濃縮所獲得的

有機層。利用管柱層析法純化所獲得的濃縮液而獲得 3.7 份環己烷羧酸[3-(羥甲基)-1-金剛烷基]甲酯。

(2) 將 230 份的 30% 氫氧化鈉水溶液逐滴地加入置於冰浴中且含 100 份的二氟(氟磺醯基)醋酸甲酯與 250 份的離子交換水之混合物中。所得的混合物在 100°C 下加熱迴流 2.5 小時。冷卻之後，以 88 份的濃鹽酸中和該反應混合物。濃縮所得的溶液而獲得 158.4 份二氟磺基醋酸的鈉鹽(其係含無機鹽，純度：65.1%)。

(3) 將 2.3 份的對-甲苯磺酸加至含 63 份的二氯乙烷、3.6 份二氟磺基醋酸的鈉鹽(純度：65.1%)及 3.7 份的環己烷羧酸[3-(羥甲基)-1-金剛烷基]甲酯之混合物，加熱所獲得的混合物並且迴流 6 小時。濃縮該反應混合物以移除二氯乙烷並且將 100 份的乙腈加至所獲得的殘餘物。攪拌並且過濾所獲得的混合物。濃縮所獲得的濾液而獲得 4.9 份上述式(d)所示的鹽。

(4) 將 4.9 份上述(3)中得到的式(d)所示的鹽溶於 49 份的乙腈中。於所得溶液中加入混合 3.0 份的氯化三苯基銻及 30 份的離子交換水所獲得的溶液。攪拌所得的混合物 15 小時。濃縮該混合物並且利用 50 份氯仿萃取殘餘物兩次。混合所得的有機層並以離子交換水清洗直到所得水層中和為止。濃縮所獲得的有機層。所得的殘餘物與 50 份第三丁基甲基醚混合。攪拌所得的混合物，然後進行傾倒而獲得 3.2 份呈淡黃色油狀之上述式(e)所示的鹽，將其稱為 B3。

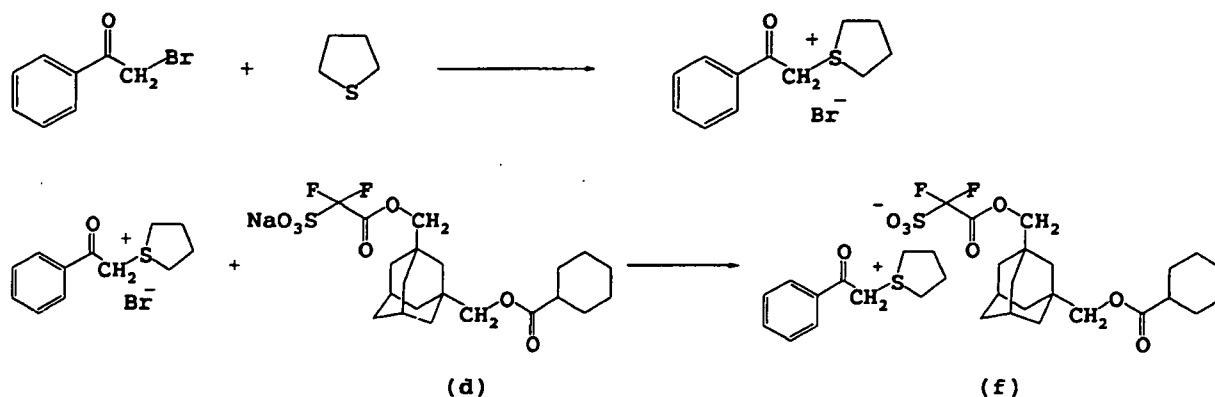
$^1\text{H-NMR}$  (二甲基亞砜- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷):

$\delta$  (ppm) 1.21-1.67 (m, 20H), 1.81-1.85 (m, 2H), 2.02 (br, 2H), 2.27-2.37 (m, 1H), 3.64 (s, 2H), 3.86 (s, 2H), 7.75-7.90 (m, 15H)

MS (ESI(+)) 圖譜):  $M^+$  263.0 ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$ )

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

#### 鹽合成實施例 4



(1) 將 150 份的 2-溴苯乙酮溶於 375 份的丙酮中並且逐滴將 66.5 份的四氫噻吩加至所獲得的溶液中。在室溫下攪拌所得的混合物 24 小時，濾取白色沈澱物並清洗及乾燥而獲得 207.9 份呈白色晶體狀的溴化 1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎊。

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

$\delta$  (ppm) 2.13-2.36 (m, 4H), 3.50-3.67 (m, 4H), 5.41 (s, 2H), 7.63 (t, 2H), 7.78 (t, 1H), 8.02 (d, 2H)

(2) 將 3.6 份式(d)所示的鹽，其係以與上述鹽合成實施例 3(3)所說明的方法類似方式合成者，溶於 18 份的乙腈中。對所獲得的溶液，添加經由混合 2.1 份的上述(1)所獲得的溴化 1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎊與 11 份的離子交

換水所獲得的溶液。攪拌所得的混合物 15 小時並且濃縮。利用 50 份氯仿萃取殘餘物兩次。混合所得的有機層並以離子交換水重複清洗所獲得的有機層直到所得水層中和為止。濃縮所獲得的有機層並將所得的濃縮液與 50 份第三丁基甲基醚混合。攪拌並且過濾所得的混合物而獲得固體，並且在減壓條件之下乾燥所得的固體而獲得 4.0 份呈白色固體狀之上述式(f)所示的鹽，將其稱為 B4。

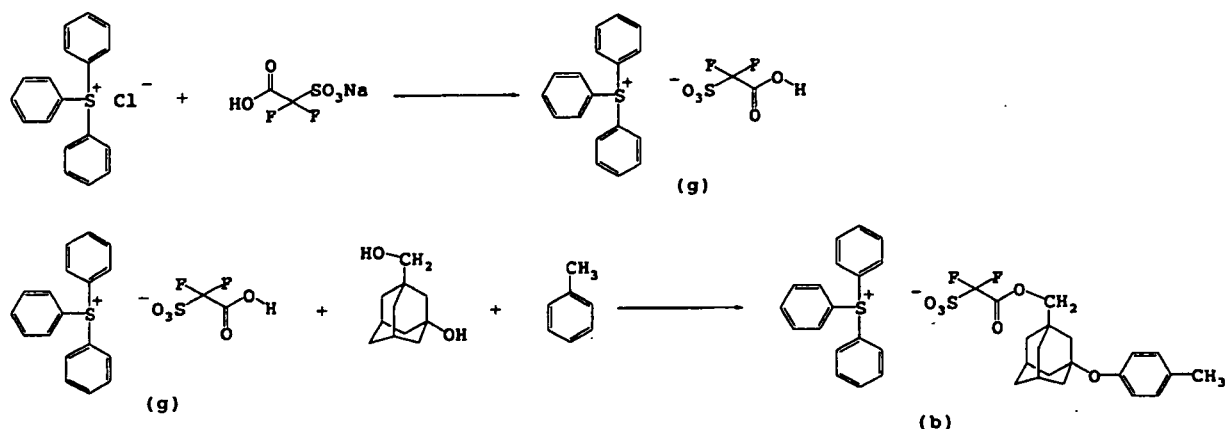
$^1\text{H-NMR}$  (二甲基亞砜- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷):

$\delta$  (ppm) 1.22-1.67 (m, 20H), 1.81-1.85 (m, 2H), 2.02 (br, 2H), 2.16-2.37 (m, 5H), 3.46-3.62 (m, 4H), 3.64 (s, 2H), 5.31 (s, 2H), 7.63 (t, 2H), 7.78 (t, 1H), 8.01 (d, 2H)

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

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

### 鹽合成實施例 5



(1) 將 300.0 份的 18% 二氟磺基醋酸鈉鹽水溶液加至 573.7 份的 14.2% 氯化三苯基硫水溶液並且在  $25^\circ\text{C}$  下攪拌所得的混合物 20 小時。過濾白色沈澱物，以 100 份的離子交換水清洗而且乾燥而獲得 88.4 份上述式(g)所示的鹽。

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

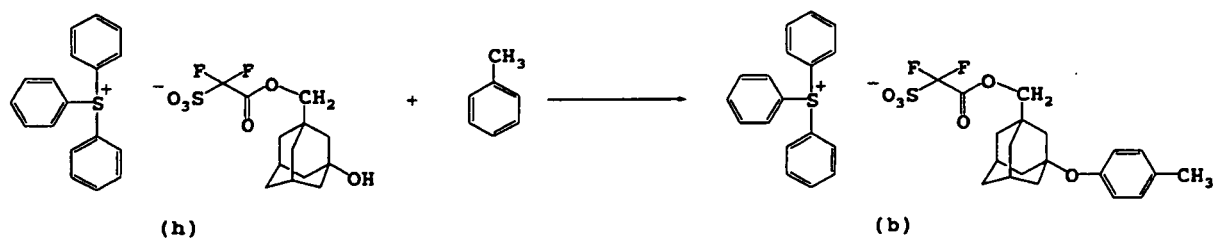
$\delta$  (ppm) 7.77-7.88 (m, 15H), 13.90 (br, 1H)

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

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

(2) 混合 5.0 份式 (g) 所示的鹽、2.1 份的 (3-羥基-1-金剛烷基) 甲醇、50 份的甲苯及 0.3 份的濃硫酸。所得的混合物加熱並迴流 22 小時。冷卻該混合物，然後濃縮。對所得的殘餘物，添加 90 份的氯仿，重複以離子交換水清洗所得的溶液直到所得水層中和為止。濃縮所獲得的有機層而且以所得的殘餘物與 49 份的醋酸乙酯混合。攪拌並且過濾所得的混合物而獲得固體。乾燥所得的固體而獲得 5.4 份呈上述式 (b) 所示的鹽。所獲得的鹽之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜與上述鹽合成實施例 1 所獲得鹽之圖譜相同。

### 鹽合成實施例 6

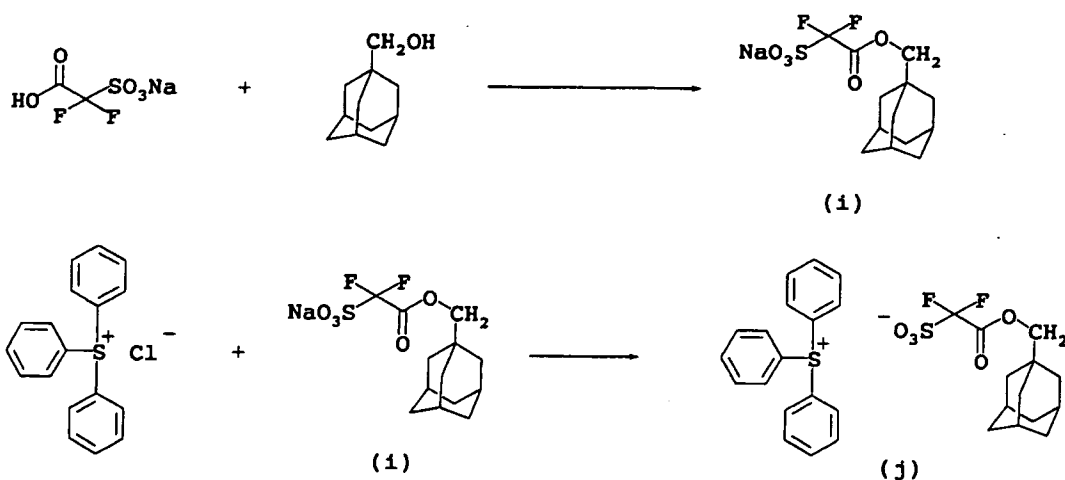


(1) 混合 50 份上述式 (h) 所示的鹽，其係以與 JP 2006-257078 A1 所說明的方法類似方式合成者、250 份的甲苯及 2.4 份的濃硫酸。所得的混合物加熱迴流 7 小時。冷卻該混合物，然後濃縮。對所得的殘餘物，添加 326 份的氯仿，而且重複以離子交換水清洗所得的溶液直到所得水層中和為止。所獲得的有機層與 4.5 份的活性碳混合。攪拌並且

過濾所獲得的混合物。濃縮所獲得的濾液並且將所得的殘餘物與 260 份的醋酸乙酯混合。攪拌並且過濾所獲得的混合物而獲得固體。乾燥所得的固體而獲得 39.3 份上述式 (b) 所示的鹽。

所獲得的鹽之  $^1\text{H-NMR}$  圖譜與上述鹽合成實施例 1 所獲得的鹽者相同。

### 鹽合成比較例 1



(1) 將 24.0 份的對-甲苯磺酸加至含 39.4 份的二氟磺基醋酸的鈉鹽(純度:63.5%)、21.0 份的 1-金剛烷基甲醇及 200 份的二氯乙烷之混合物，將所獲得的混合物加熱迴流 7 小時。濃縮該反應混合物以移除二氯乙烷並且將 250 份的第三丁基甲基醚加至所獲得的殘餘物。攪拌並且過濾所獲得的混合物而獲得固體。對此固體，添加 250 份的乙腈並攪拌且過濾所獲得的混合物。濃縮所獲得的濾液而獲得 32.8 份上述式 (i) 所示的鹽。

(2) 將 32.8 份上述 (1) 得到的鹽溶於 100 份的離子交換水中。對所獲得的溶液，添加含 28.3 份的氯化三苯基銻及

140 份甲醇的混合物並攪拌 15 小時。濃縮所得的混合物。以 200 份氯仿萃取所得濃縮液兩次。混合所得的有機層並且重複以離子交換水清洗直到所得水層中和為止。濃縮所獲得的有機層。對此濃縮液，添加 300 份的第三丁基甲基醚並攪拌之。過濾所得的混合物並且乾燥所得的固體而獲得 39.7 份呈白色固體狀之上述式(j)所示的鹽，將其稱為 C1。

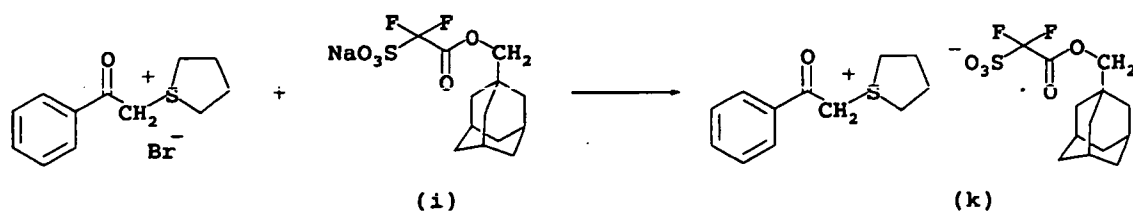
$^1\text{H-NMR}$  (二甲基亞砜- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷):

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

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

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

### 鹽合成比較例 2



(1) 將 99.5 份上述式(i)所示的鹽溶於 298 份乙腈中。對所獲得的溶液，添加 79.4 份的溴化 1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎊及 159 份的離子交換水並且攪拌所得的混合物 15 小時。濃縮該混合物並且利用 500 份氯仿來萃取殘餘物兩次。混合所得的有機層而且重複以離子交換水清洗直到所得水層中和為止。濃縮所獲得的有機層並將所得的殘留物與 250 份第三丁基甲基醚混合。攪拌並且過濾所得的混合物而獲得呈白色固體狀之上述式(k)所示的鹽，將其



稱為 C3。

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

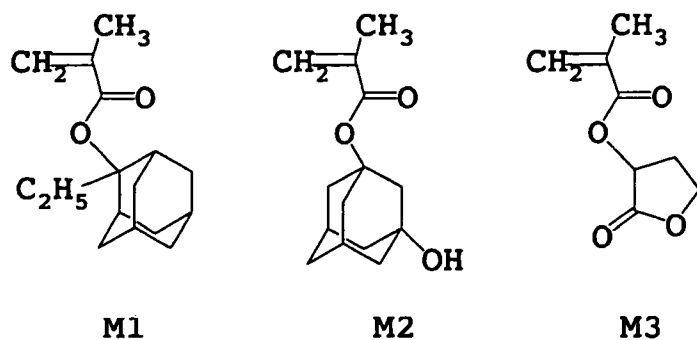
$\delta$  (ppm) 1.50 (d, 6H), 1.62 (dd, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.13-2.32 (m, 4H), 3.45-3.63 (m, 4H), 3.80 (s, 2H), 5.30 (s, 2H), 7.62 (t, 2H), 7.76 (t, 1H), 8.00 (d, 2H)

MS (ESI(+)) 圖譜):  $M^+$  207.0 ( $C_{12}H_{15}OS^+ = 207.08$ )

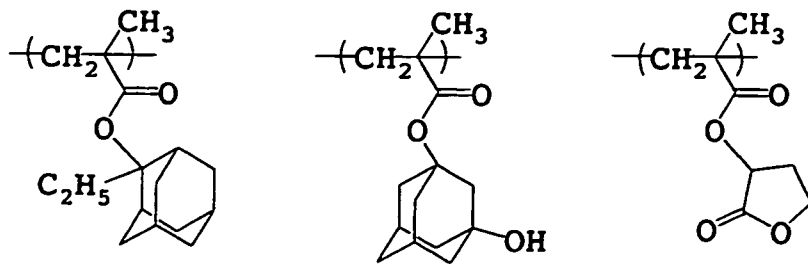
MS (ESI(-)) 圖譜):  $M^-$  323.0 ( $C_{13}H_{17}F_2O_5S^- = 323.08$ )

### 樹脂合成實施例 1

用於本樹脂合成實施例的單體為下列單體 M1、M2 及 M3。

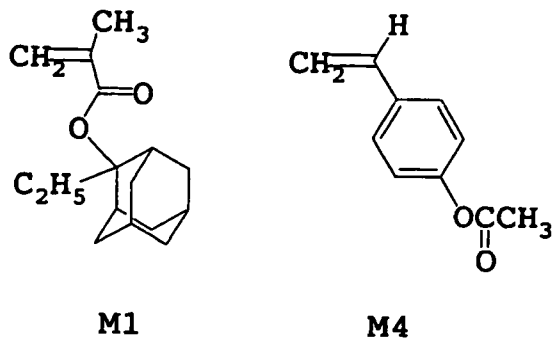


將單體 M1、單體 M2 及單體 M3 溶於所用全部單體量(單體莫耳比; 單體 M1: 單體 M2: 單體 M3=5: 2.5: 2.5)2 倍量的甲基異丁基酮中。以所有單體莫耳量為基準, 對此溶液添加 2 莫耳%比例之起始劑 2, 2'-偶氮雙異丁腈, 並且在  $80^\circ\text{C}$  下加熱所得的混合物約 8 小時。將該反應溶液倒入大量的庚烷中以引起沈澱。分離沈澱物並且利用大量庚烷清洗以純化。結果, 獲得重量平均分子量約 9, 200 之共聚物。此共聚物具有下列結構單元。將此稱為樹脂 R1。



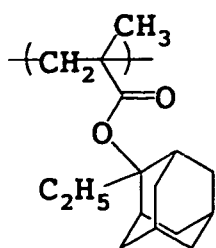
## 樹脂合成實施例 2

用於本樹脂合成實施例的單體為下列單體 M1 及 M4。

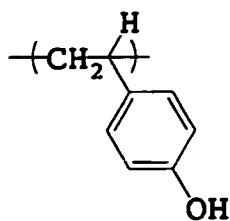


混合 96.9 份的單體 M1、147.6 份的單體 M4 及 331 份的甲基異丁基酮，並且在 80°C 下加熱所得的混合物。對此混合物，歷經 10 分鐘逐滴添加經由混合 13.5 份的 2,2'-偶氮(2-甲基丙酸)二甲酯與 36.0 份的甲基異丁基酮所獲得的溶液。在 80°C 下加熱所得的混合物 15 小時。將該反應溶液倒入含 5000 份甲醇及 625 份水之混合溶液中，並且過濾而獲得沈澱物。將該沈澱物與 489 份的甲醇混合並且將 25.4 份的 4-二甲基氨基吡啶加至其中。在 62°C 下加熱所得的混合物 15 小時。將 37.5 份的冰醋酸加至該混合物並攪拌 30 分鐘。將該反應溶液倒入大量的水中以引起沈澱。經由過濾分離沈澱物，利用水清洗並且在減壓條件之下乾燥。結果，獲得具有約 8,200 的重量平均分子量及  $M_w$  (重量平均分子量)/ $M_n$  (數量平均分子量) 為 1.68 之共聚

物。此共聚物具有下列式(1)及(m)所示的結構單元。經由 $^{13}\text{C}$ -NMR分析確認該式(1)所示的結構單元的含量為30%，該式(m)所示的結構單元的含量為70%。將此稱為樹脂R2。



(1)



(m)

### 樹脂合成實施例 3

根據樹脂合成實施例 2 所說明的相同方式，獲得具有上述式(1)及(m)所示的結構單元之共聚物，但係使用 64.6 份的單體 M1 代替 96.9 份的單體 M1，且使用 168.7 份的單體 M2 代替 147.6 份的單體 M4。所獲得之共聚物具有約 8,600 的重量平均分子量及  $M_w$ (重量平均分子量)/ $M_n$ (數量平均分子量)為 1.65。經由 $^{13}\text{C}$ -NMR分析確認該式(1)所示的結構單元的含量為 20%，該式(m)所示的結構單元的含量為 80%。將此稱為樹脂 R3。

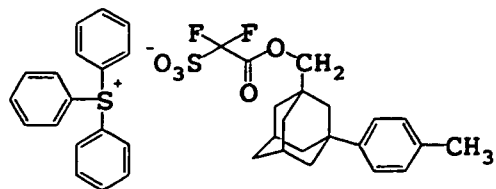
### 實施例 1 及比較例 1

<樹脂>

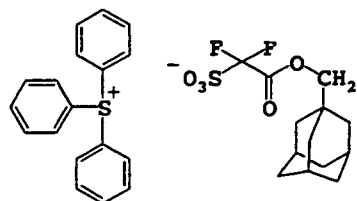
樹脂 R1

<酸產生劑>

酸產生劑 B1：



酸產生劑 C1：



<驟冷劑>

驟冷劑 Q1：2,6-二異丙基苯胺

<溶劑>

溶劑 Y1：	丙二醇單甲醚醋酸酯	51.5 份
	2-庚酮	35.0 份
	$\gamma$ -丁內酯	3.5 份

混合下列成分而得到溶液，並且進一步經由具有 0.2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 孔徑之氟樹脂濾器過濾該溶液，以製備光阻液。

樹脂(在表 1 中說明其種類及量)

酸產生劑(在表 1 中說明其種類及量)

驟冷劑(在表 1 中說明其種類及量)

溶劑(在表 1 中說明其種類及量)

表 1

實施例 編號	樹脂 (種類/量(份))	酸產生劑 (種類/量(份))	驟冷劑 (種類/量(份))	溶劑
實施例 1	R1/10	B1/0.3	Q1/0.0325	Y1
比較例 1	R1/10	C1/0.26	Q1/0.0325	Y1

將各矽晶圓以「ARC-29A-8」進行塗佈，該「ARC-29A-8」係可自 Nissan Chemical Industries 有限公司購得的有機抗反射塗佈組成物，然後在 205°C 及 60 秒的條件之下烘烤，而形成 780 埃(Å)厚的有機抗反射塗層。將如以上製備的各光阻液旋塗在該抗反射塗層上使得所得的膜的厚度在乾燥之後變成 0.25 微米。在施塗各光阻液之後，使此經塗佈個別光阻液的矽晶圓各自在 125°C 溫度下的直接加熱板上預烘烤 60 秒。使用 ArF 激光步進器(由 Nikon 有限公司製造的「NSR ArF」，NA=0.55，2/3 Annular)，對已形成個別光阻膜的各晶圓進行線與間距圖案(line and space pattern)曝光，同時逐步改變曝光量。

曝光之後，在 125°C 溫度的加熱板上對各晶圓進行曝光後烘烤 60 秒，接著利用 2.38% 的氫氧化四甲基銨水溶液進行漿打顯影(paddle development)60 秒。

利用掃描式電子顯微鏡觀察顯影之後於該有機抗反射塗佈基材上顯影出來的各暗場圖案(dark field pattern)，其結果顯示於表 2。如本文所用的術語「暗場圖案」意指透過包含鉻層(遮光層)製成的外框及從該外框向內延伸而於鉻層上形成的線性玻璃面(透光部分)之光罩(reticle)進行曝光並顯影而獲得的圖案。由此，該暗場圖案係在曝光及顯影之後，於線及間距圖案周圍的光阻層保留下來。

解析度：係以在有效靈敏度的曝光量下，能得到被線圖案分開的間距圖案之間距圖案的最小尺寸表示。該值越

小，解析度越高。在此，有效靈敏度係以經由 0.13 微米線與間距圖案光罩的曝光並顯影之後，該線圖案(遮光層)與該間距圖案(透光部分)變成 1:1 的曝光量表示。

表 2

實施例編號	解析度(微米)
實施例 1	0.12
比較例 1	0.13

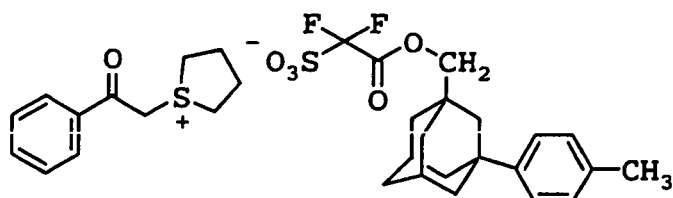
### 實施例 2 至 3 及比較例 2 至 3

<樹脂>

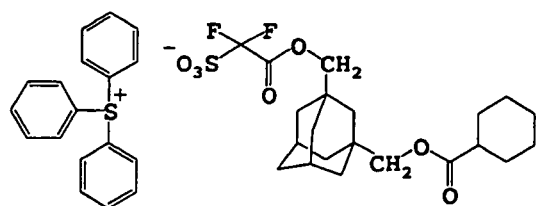
樹脂 R1

<酸產生劑>

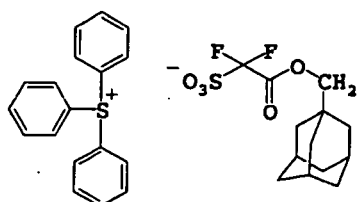
酸產生劑 B2 :



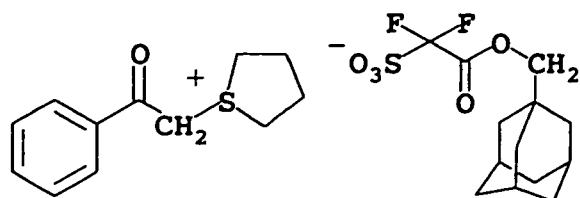
酸產生劑 B3 :



酸產生劑 C1 :



酸產生劑 C3 :



<驟冷劑>

驟冷劑 Q1 : 2,6-二異丙基苯胺

<溶劑>

溶劑 Y1 : 丙二醇單甲醚醋酸酯	51.5 份
2-庚酮	35.0 份
$\gamma$ -丁內酯	3.5 份

混合下列成分而得到溶液，並且進一步經由具有 0.2 微米孔徑之氟樹脂濾器過濾該溶液，以製備光阻液。

樹脂(在表 3 中說明其種類及量)

酸產生劑(在表 3 中說明其種類及量)

驟冷劑(在表 3 中說明其種類及量)

溶劑(在表 3 中說明其種類及量)

表 3

實施例 編號	樹脂 (種類/量(份))	酸產生劑 (種類/量(份))	驟冷劑 (種類/量(份))	溶劑	PB (°C)	PEB (°C)
實施例 2	R1/10	B2/0.46	Q1/0.007	Y1	100	110
比較例 2	R1/10	C3/0.39	Q1/0.007	Y1	100	115
實施例 3	R1/10	B3/0.32	Q1/0.0325	Y1	120	120
比較例 3	R1/10	C2/0.26	Q1/0.0325	Y1	120	120

將各矽晶圓以「ARC-29A-8」進行塗佈，該「ARC-29A-8」係可自 Nissan Chemical Industries 有限公司購得的有機

抗反射塗佈組成物，然後在 205°C 及 60 秒的條件之下烘烤，而形成 780 埃厚的有機抗反射塗層。將如以上製備的各光阻液旋塗在該抗反射塗層上使得所得的膜的厚度在乾燥之後變成 0.15 微米。在施塗各光阻液之後，使此經塗佈個別光阻液的矽晶圓各自在表 3 的「PB」欄所示的溫度下在非接觸式加熱板 (proximity hotplate) 上預烘烤 60 秒。使用 ArF 激光步進器 (由 CANON 股份有限公司製造的「FPA-5000AS3」，NA=0.75，2/3 Annular)，對如上述已形成個別光阻膜的各晶圓進行線與間距圖案曝光，同時逐步改變曝光量。

曝光之後，在表 3 中「PEB」欄所示溫度的加熱板上對各晶圓進行曝光後烘烤 60 秒，接著利用 2.38% 的氫氧化四甲基銨水溶液進行漿打顯影 15 秒。

利用掃描式電子顯微鏡觀察顯影之後該有機抗反射塗佈基材上顯影出來的各暗場圖案，將其結果顯示於表 4 中。

有效靈敏度 (ES)：係以 100 奈米 (nm) 線及間距圖案的線寬正好為 100 奈米時的曝光量表示。

解析度：係以在有效靈敏度的曝光量下能得到被線圖案分開的間距圖案之間距圖案的最小尺寸表示。該值越小，解析度越高。



表 4

實施例編號	解析度(微米)
實施例 2	0.090
比較例 2	0.095
實施例 3	0.090
比較例 3	0.105

實施例 4 及比較例 4

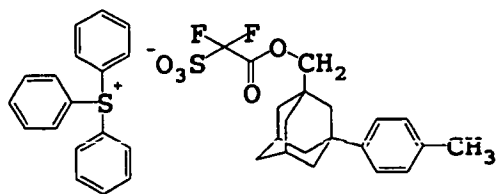
<樹脂>

樹脂 R2

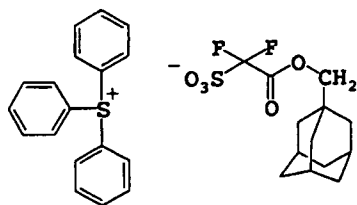
樹脂 R3

<酸產生劑>

酸產生劑 B1 :



酸產生劑 C1 :



<驟冷劑>

驟冷劑 Q1 : 2,6-二異丙基苯胺

<溶劑>

溶劑 Y2 : 丙二醇單甲醚醋酸酯

74.1 份

混合下列成分而得到溶液，並且進一步經由具有 0.2 微米孔徑之氟樹脂濾器過濾該溶液，以製備光阻液。

樹脂(在表 5 中說明其種類及量)

酸產生劑(在表 5 中說明其種類及量)

驟冷劑(在表 5 中說明其種類及量)

溶劑(在表 5 中說明其種類及量)

表 5

實施例 編號	樹脂 (種類/量(份))	酸產生劑 (種類/量(份))	驟冷劑 (種類/量(份))	溶劑
實施例 4	R2/6 R3/4	B1/0.33	Q1/0.0222	Y2
比較例 4	R2/6 R3/4	C1/0.33	Q1/0.0222	Y2

將各矽晶圓以「DUV-42P」進行塗佈，該「DUV-42P」係可自 Nissan Chemical Industries 有限公司購得的有機抗反射塗佈組成物，然後在 205°C 及 60 秒的條件之下烘烤，而形成 600 埃厚的有機抗反射塗層。將如以上製備的各光阻液旋塗在該抗反射塗層上使得所得的膜的厚度在乾燥之後變成 0.42 微米。在施塗各光阻液之後，使此經塗佈個別光阻液的矽晶圓各自在 110°C 溫度下的直接加熱板上預烘烤 60 秒。使用 ArF 激光步進器(由 Nikon 有限公司製造的「NSR-2205EX12B」，NA=0.55，2/3 Annular)，對已形成個別光阻膜的各晶圓進行線與間距圖案曝光，同時逐步改變曝光量。

曝光之後，在 110°C 溫度的加熱板上對各晶圓進行曝

光後烘烤 60 秒，接著利用 2.38% 的氫氧化四甲基銨水溶液進行漿打顯影 60 秒。

利用掃描式電子顯微鏡觀察顯影之後該有機抗反射塗佈基材上顯影出來的各暗場圖案，將其結果顯示於表 6 中。如本文所用的術語「暗場圖案」意指透過包含鉻層（遮光層）製成的外框及從該外框向內延伸而於鉻層上形成的線性玻璃面（透光部分）之光罩進行曝光並顯影而獲得的圖案。由此，該暗場圖案係在曝光及顯影之後，該線及間距圖案周圍的光阻層保留下來。

解析度：係以在有效靈敏度的曝光量下能得到被線圖案分開的間距圖案之間距圖案的最小尺寸表示。該值越小，解析度越高。在此，有效靈敏度係以經由 0.20 微米線與間距圖案光罩的曝光並顯影之後，該線圖案（遮光層）與該間距圖案（透光部分）變成 1：1 的曝光量表示。

表 6

實施例編號	解析度(微米)
實施例 4	0.15
比較例 4	0.16

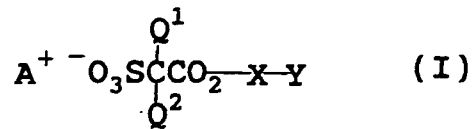
式(I)所示的鹽適用於能提供化學放大型正型光阻組成物作為酸產生劑，該化學放大型光阻組成物能得到具有較高解析度及優異圖案外形的圖案，而且此光阻組成物尤其適合用於 ArF 激光雷射微影蝕刻術、KrF 激光雷射微影蝕刻術及 ArF 浸漬微影蝕刻術。

99 年 7 月 15 日修(更)正本

公告本

## 十、申請專利範圍：

1. 一種下式(I)所示之鹽：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

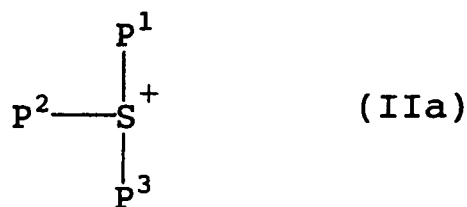
Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，而且 A<sup>+</sup> 表示有機相對離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中 Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或三氟甲基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該有機相對離子係至少一選自下列各式所示的陽離子：

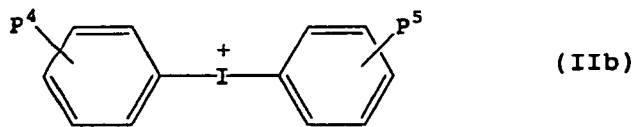
式(IIa)所示的陽離子：



其中 P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup> 及 P<sup>3</sup> 各自獨立地表示 C1 至 C30 烷基，該烷基可經至少一選自羥基、C3 至 C12 環狀烴基及 C1 至 C12

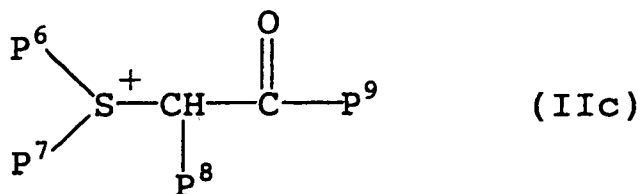
烷氧基之基予以取代，或 C3 至 C30 環狀烴基，該環狀烴基可經至少一選自羥基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代；

式 (IIb) 所示的陽離子：

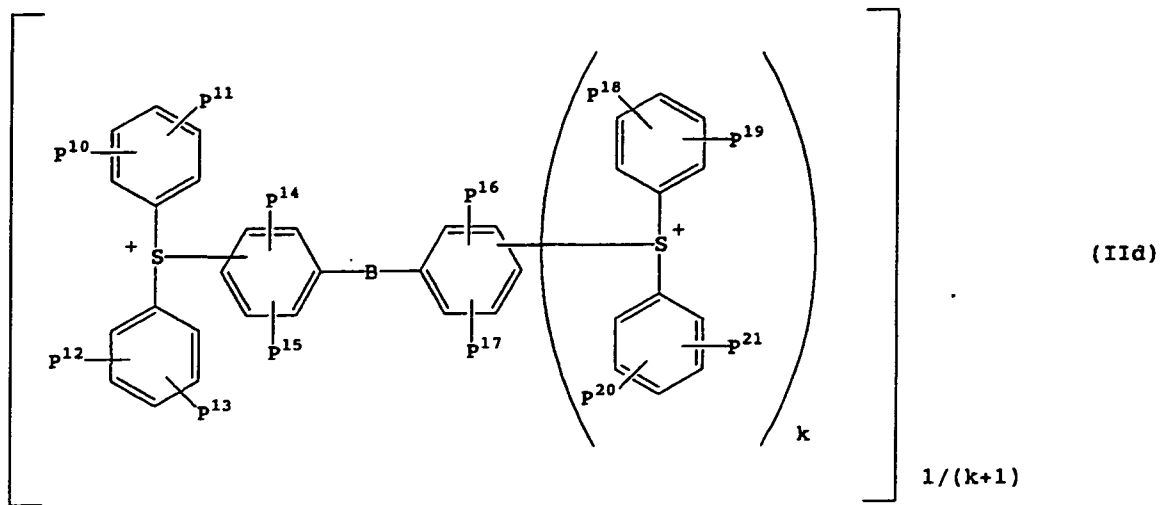


其中 P<sup>4</sup> 及 P<sup>5</sup> 各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基；

式 (IIc) 所示的陽離子：

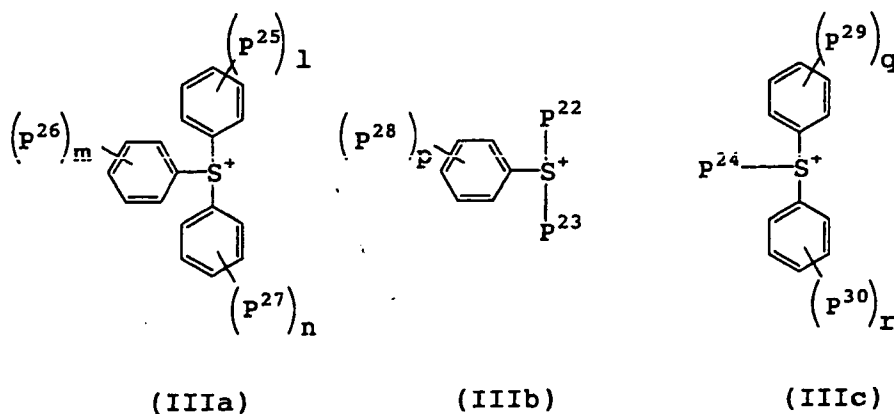


其中 P<sup>6</sup> 及 P<sup>7</sup> 各自獨立地表示 C1 至 C12 烷基或 C3 至 C12 環烷基，或 P<sup>6</sup> 與 P<sup>7</sup> 係鍵結形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的 S<sup>+</sup> 一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -CO-、-O- 或 -S- 替代，P<sup>8</sup> 表示氫原子，P<sup>9</sup> 表示 C1 至 C12 烷基、C3 至 C12 環烷基或可經取代的芳香族基，或 P<sup>8</sup> 與 P<sup>9</sup> 係鍵結形成二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的 -CHCO- 一起形成 2-酮基環烷基，而且該二價非環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -CO-、-O- 或 -S- 替代，及式 (IId) 所示的陽離子：



其中  $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$  及  $P^{21}$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基，B 表示硫或氧原子且 k 表示 0 或 1。

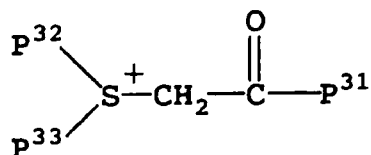
4. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該有機相對離子係下式 (IIIa)、(IIIb) 或 (IIIc) 所示的陽離子：



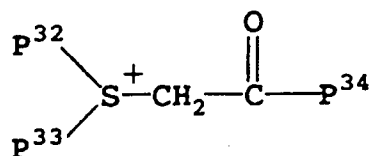
其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  及  $P^{24}$  各自獨立地表示 C1 至 C20 烷基或除了苯基以外之 C3 至 C30 環狀烴基，其中該 C1 至 C20 烷基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基予以取代且其中該 C3 至 C12 環狀烴基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基予以取代； $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$  及  $P^{30}$  各自

獨立地表示羥基、C1 至 C12 烷基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基，及 l、m、n、p、q 及 r 各自獨立地表示 0 至 5 的整數。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該有機相對離子係下式(IIIId)或(IIIe)所示的陽離子：



(IIIId)



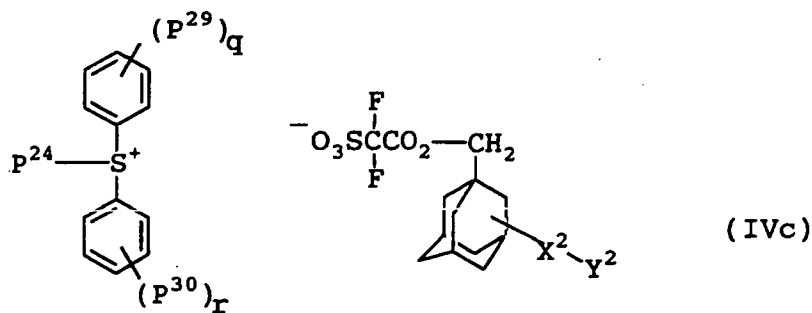
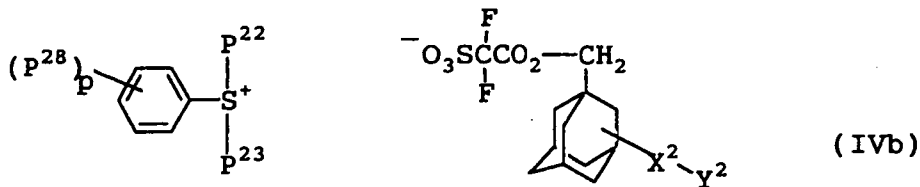
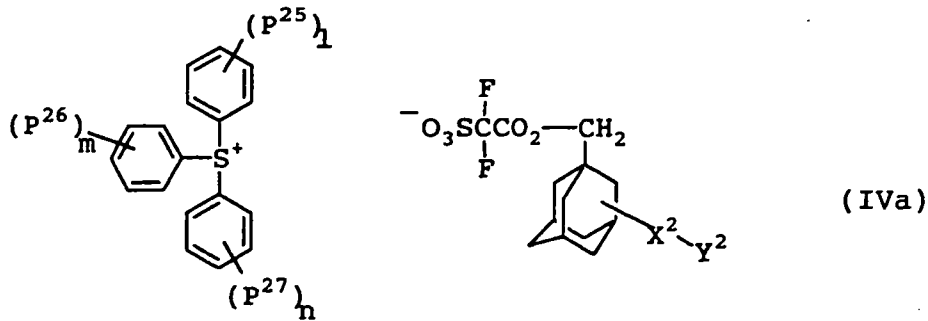
(IIIe)

其中 P<sup>31</sup> 表示可被取代的芳香族基，P<sup>32</sup> 及 P<sup>33</sup> 係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的 S<sup>+</sup> 一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -CO-、-O- 或 -S- 替代，及 P<sup>34</sup> 表示 C1 至 C12 烷基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該 C3 至 C30 二價脂環族烴基含有環戊烷、環己烷、金剛烷或降冰片烷環，彼等可經至少一選自 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基者予以取代，而且該二價脂環族烴基中的至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -CO- 或 -O- 替代。
7. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該 C3 至 C30 環狀烴基含有至少一選自環戊烷、環己烷、苯、萘、蒽、菲及萸環之環，且該等環可經至少一選自 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥

基及氰基之基予以取代，而且該環狀烴基中的至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$  或  $-O-$  替代。

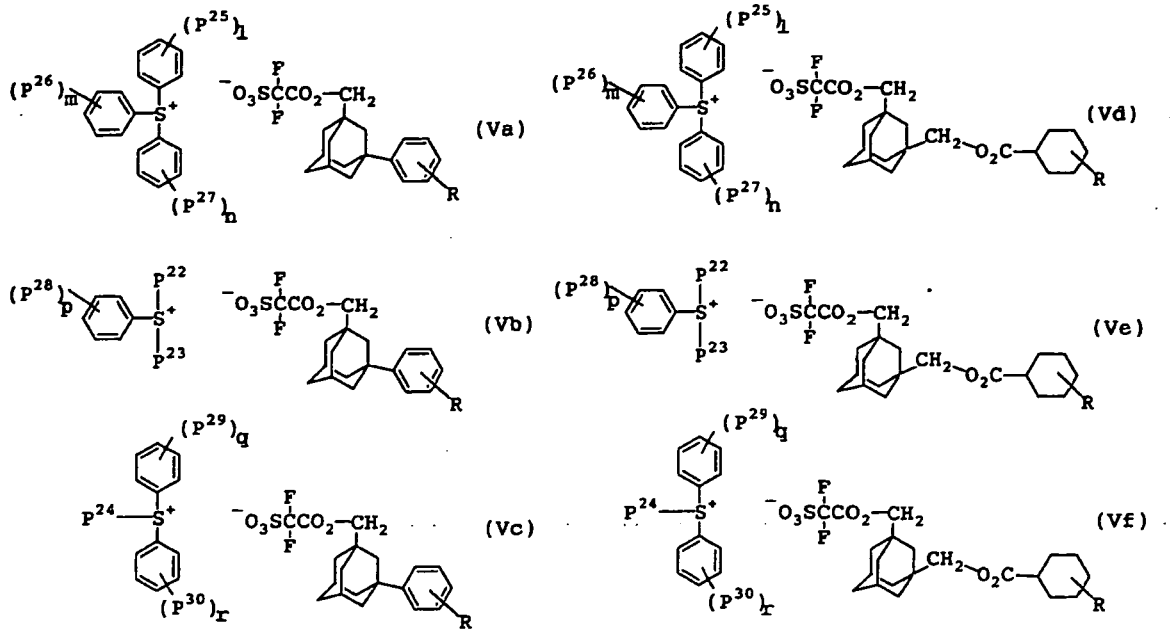
8. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該式 (I) 所示的鹽為下式 (IVa)、(IVb) 或 (IVc) 所示者：



其中 P<sup>22</sup>、P<sup>23</sup>、P<sup>24</sup>、P<sup>25</sup>、P<sup>26</sup>、P<sup>27</sup>、P<sup>28</sup>、P<sup>29</sup>、P<sup>30</sup>、l、m、n、p、q 及 r 與申請專利範圍第 4 項中所定義者相同，Y<sup>2</sup> 表示環戊基、環己基、苯基、萘基、蔥基、菲基或蒽基，彼等可經至少一選自 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基之基予以取代，X<sup>2</sup> 表示單鍵或 C1 至 C6 二價烴基而且該 C1 至 C6 二價烴基中的至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$  或  $-O-$  替代。

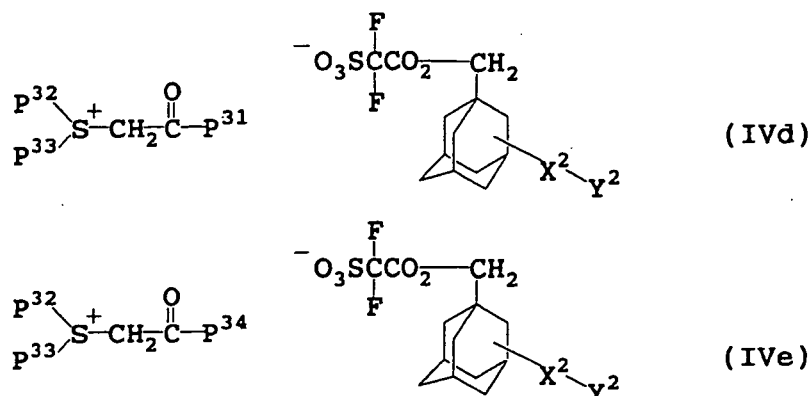


9. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該鹽為下式 (Va)、(Vb)、(Vc)、(Ve) 或 (Vf) 所示者：



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 、 $P^{24}$ 、 $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$ 、 $P^{30}$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$  及  $r$  與申請專利範圍第 4 項中所定義者相同， $R$  表示 C1 至 C6 烷基、C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基或氰基。

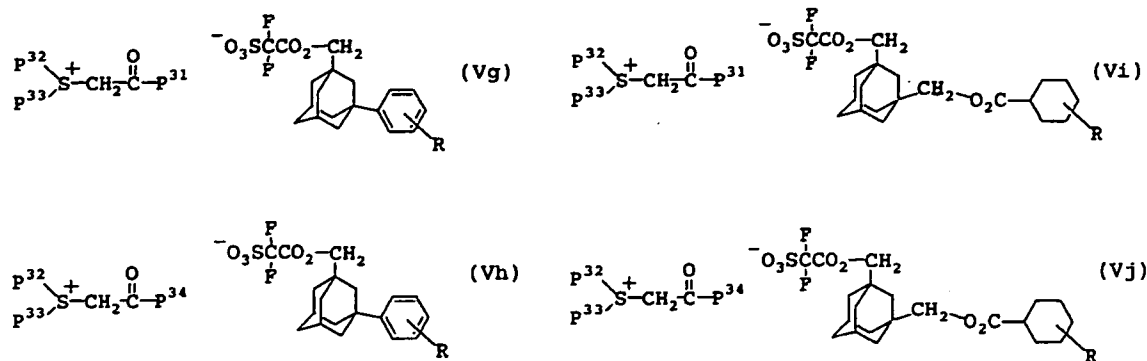
10. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該式 (I) 所示的鹽為下式 (IVd) 或 (IVe) 所示者：



其中  $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$  及  $P^{34}$  與申請專利範圍第 5 項中所定義者相同， $X^2$  及  $Y^2$  與申請專利範圍第 8 項中所定義者

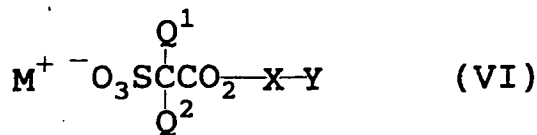
相同。

11. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該鹽為下式 (Vg)、(Vh)、(Vi) 或 (Vj) 所示者：



其中  $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$  及  $P^{34}$  與申請專利範圍第 5 項中所定義者相同，R 與申請專利範圍第 9 項中所定義者相同。

12. 一種下式 (VI) 所示之鹽：

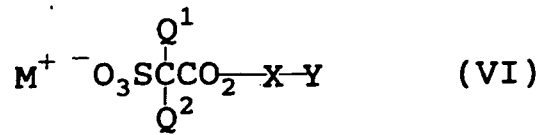


其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-O-$  或  $-CO-$  予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羧烷基、羧基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-O-$  或  $-CO-$  予以替代，

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，而且  $M^+$  表示鋰、鈉、鉀或銀。

13. 一種下式 (VI) 所示鹽之製造方法：

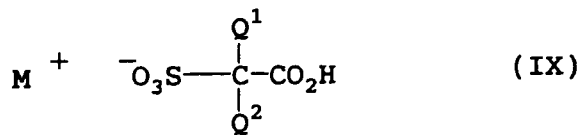


其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

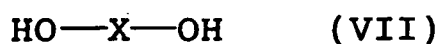
Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，M<sup>+</sup> 表示鋰、鈉、鉀或銀，

該方法包含使下式 (IX) 所示的化合物：



其中 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> 及 M 與上述定義相同，與下式 (VII) 所示的化合物：

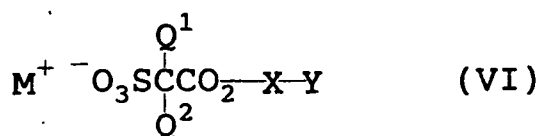


其中 X 與上述定義相同，及下式 (VIII) 所示的化合物進行反應：



其中 Y 與上述定義相同。

14. 一種下式 (VI) 所示鹽之製造方法：



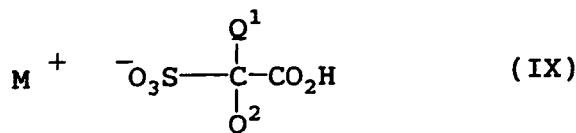
其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

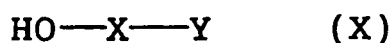
Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，

M<sup>+</sup> 表示鋰、鈉、鉀或銀；

該方法包含使下式 (IX) 所示的化合物：

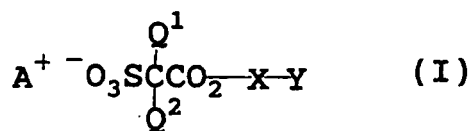


其中 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> 及 M 與上述定義相同，與下式 (X) 所示的化合物進行反應：



其中 X 及 Y 與上述定義相同。

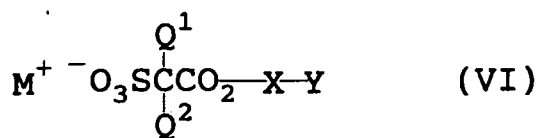
15. 一種下式 (I) 所示鹽之製造方法：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

Q<sup>1</sup> 及 Q<sup>2</sup> 各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，A<sup>+</sup> 表示有機相對離子；該方法包含使下式 (VI) 所示的鹽：

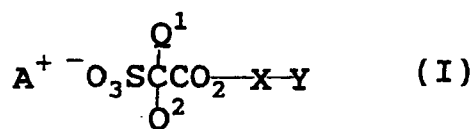


其中 X 及 Y 與上述定義相同，M<sup>+</sup> 表示鋰、鈉、鉀或銀，與下式 (XI) 所示的化合物進行反應：



其中 A<sup>+</sup> 與上述定義相同，Z 表示氟、氯、溴、碘、BF<sub>4</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub> 或 ClO<sub>4</sub>。

16. 一種下式 (I) 所示鹽之製造方法：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個 -CH<sub>2</sub>- 可用 -O- 或 -CO- 予以替代，

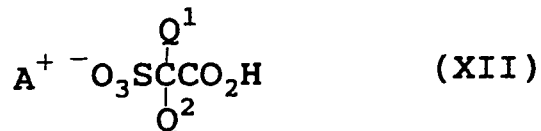
Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一

個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

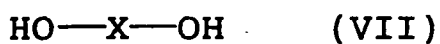
$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，

$A^+$  表示有機相對離子；該方法包含使下式 (XII) 所示的

鹽：



其中  $Q^1$ 、 $Q^2$  及  $A^+$  與上述定義相同，與下式 (VII) 所示的化合物：

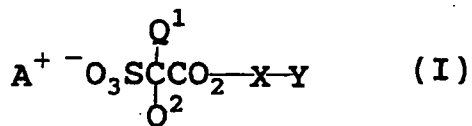


其中 X 與上述定義相同，及下式 (VIII) 所示的化合物進行反應：



其中 Y 與上述定義相同。

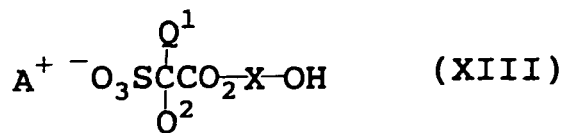
17. 一種下式 (I) 所示鹽之製造方法：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基，而且  $A^+$  表示有機相對離子；該方法包含使下式 (XIII) 所示的鹽：

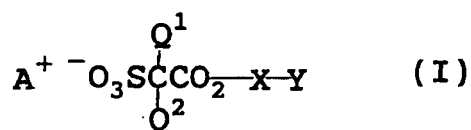


其中  $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $A^+$  及 X 與上述定義相同，與下式 (VIII) 所示的化合物進行反應：



其中 Y 與上述定義相同。

18. 一種化學放大型正型光阻組成物，其係包含下式 (I) 所示的鹽及樹脂：



其中 X 表示含有至少一個二價脂環族烴基的 C3 至 C30 二價基團，而且該 C3 至 C30 二價基團中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

Y 表示可經至少一選自 C1 至 C6 烷氧基、C1 至 C4 全氟烷基、C1 至 C6 羥烷基、羥基及氰基的基團取代的 C3 至 C30 環狀烴基，而且 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一個  $-\text{CH}_2-$  可用  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  予以替代，

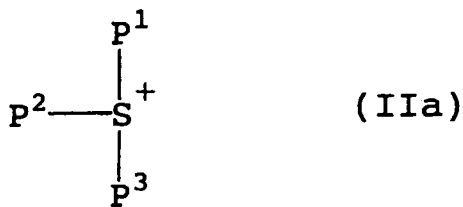
$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或 C1 至 C6 全氟烷基， $A^+$  表示有機相對離子；而該樹脂含有具酸不安定基的結構單元且本身不溶或難溶於鹼水溶液但是經由酸的作

用即可溶於鹼水溶液。

19. 如申請專利範圍第 18 項之化學放大型正型光阻組成物，其中  $Q^1$  與  $Q^2$  各自獨立地表示氟原子或三氟甲基。

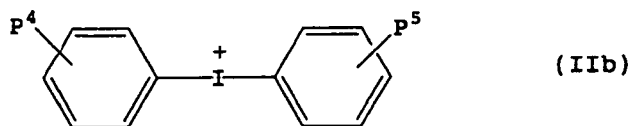
20. 如申請專利範圍第 18 項之化學放大型正型光阻組成物，其中該有機相對離子為至少一選自下列式所示的陽離子：

式 (IIa) 所示的陽離子：



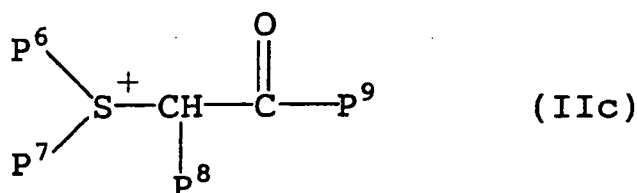
其中  $P^1$ 、 $P^2$  及  $P^3$  各自獨立地表示 C1 至 C30 烷基，該烷基可經至少一選自羥基、C3 至 C12 環狀烴基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代，或 C3 至 C30 環狀烴基，該環狀烴基可經至少一選自羥基及 C1 至 C12 烷氧基之基予以取代；

式 (IIb) 所示的陽離子：



其中  $P^4$  及  $P^5$  各自獨立地表示氫原子、羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基；

式 (IIc) 所示的陽離子：

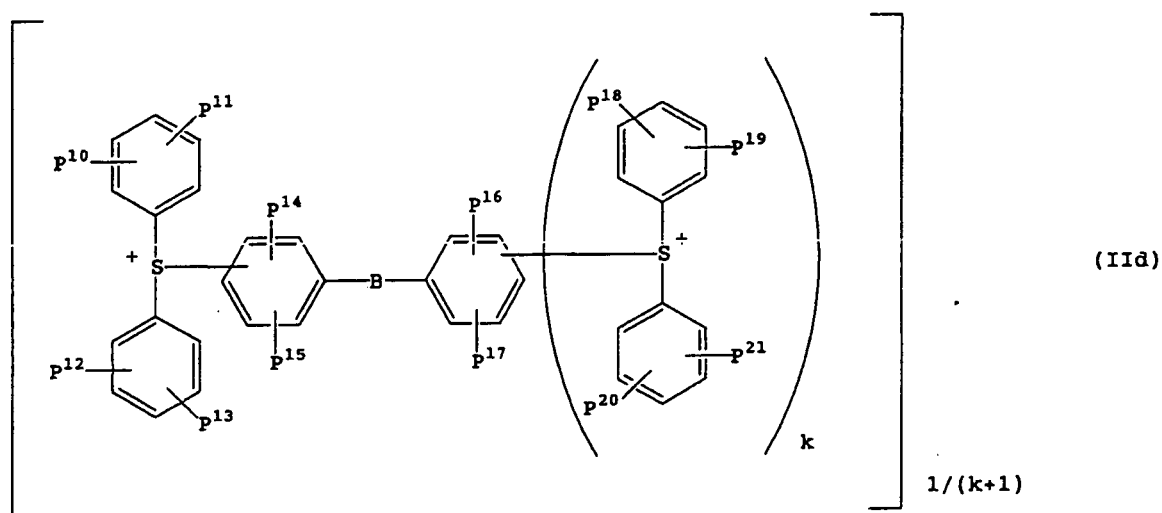




其中  $P^6$  及  $P^7$  各自獨立地表示 C1 至 C12 烷基或 C3 至 C12 環烷基，或  $P^6$  與  $P^7$  係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $S^+$  一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代，

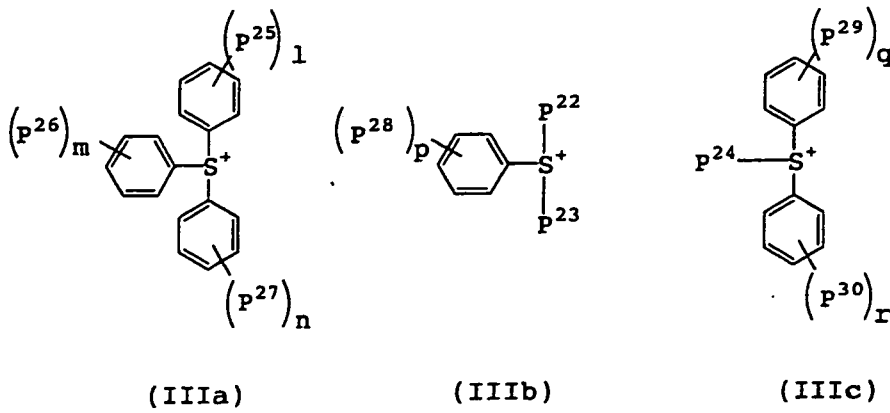
$P^8$  表示氫原子， $P^9$  表示 C1 至 C12 烷基、C3 至 C12 環烷基或可經取代的芳香族基，或  $P^8$  與  $P^9$  係鍵結而形成二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與相鄰的  $-CHCO-$  一起形成 2-酮基環烷基，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代；及

式 (IIId) 所示的陽離子：



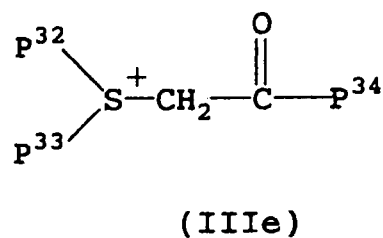
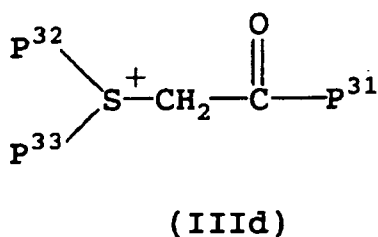
其中  $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$  及  $P^{21}$  各自獨立地表示氫原子、烴基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基，B 表示硫或氧原子，k 表示 0 或 1。

21. 如申請專利範圍第 18 項之化學放大型正型光阻組成物，其中該有機相對離子係下式 (IIIa)、(IIIb) 或 (IIIc) 所示的陽離子：



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  及  $P^{24}$  各自獨立地表示 C1 至 C20 烷基或除了苯基以外之 C3 至 C30 環狀烴基，該 C1 至 C20 烷基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基予以取代而且其中該 C3 至 C30 環狀烴基中之至少一氫原子可經羥基、C1 至 C12 烷基或 C1 至 C12 烷氧基予以取代； $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 、 $P^{27}$ 、 $P^{28}$ 、 $P^{29}$  及  $P^{30}$  各自獨立地表示羥基、C1 至 C12 烷基、C1 至 C12 烷氧基或 C3 至 C12 環狀烴基， $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$  及  $r$  各自獨立地表示 0 至 5 的整數。

22. 如申請專利範圍第 18 項之化學放大型正型光阻組成物，其中該有機相對離子係下式(IIIId)或(IIIe)所示的陽離子：



其中  $P^{31}$  表示可被取代的芳香族基， $P^{32}$  及  $P^{33}$  係鍵結而形成 C3 至 C12 二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與

相鄰的  $S^+$  一起形成環，而且該二價非環狀烴基中之至少一個  $-CH_2-$  可用  $-CO-$ 、 $-O-$  或  $-S-$  替代， $P^{34}$  表示 C1 至 C12 烷基。

23. 如申請專利範圍第 18 項之化學放大型正型光阻組成物，其中，該樹脂含有衍生自具有大而酸不安定基之單體的結構單元。
24. 如申請專利範圍第 18 項之化學放大型正型光阻組成物，其中，該樹脂含有衍生自羥基苯乙烯之結構單元。
25. 如申請專利範圍第 24 項之化學放大型正型光阻組成物，其中，該樹脂除含有衍生自羥基苯乙烯之結構單元之外亦含有衍生自羥基苯乙烯且其中一部分羥基經酸不安定基保護之結構單元。
26. 如申請專利範圍第 18 項之化學放大型正型光阻組成物，其中該化學放大型正型光阻組成物復包含鹼性化合物。