

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610126701.5

G03F 7/004 (2006.01)  
C07D 207/40 (2006.01)  
C07D 209/70 (2006.01)  
C07D 211/88 (2006.01)  
C07D 221/14 (2006.01)  
C07D 491/18 (2006.01)

[43] 公开日 2007年2月21日

[11] 公开号 CN 1916760A

[22] 申请日 2002.6.28

[21] 申请号 200610126701.5

分案原申请号 02160643.9

[30] 优先权

[32] 2001.6.29 [33] JP [31] 200154/2001

[32] 2001.12.5 [33] JP [31] 371311/2001

[32] 2002.3.22 [33] JP [31] 081235/2002

[71] 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 江幡敏 米田英司 永井智树

舍人达也 王 勇 岩泽晴生

西村幸生

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 陈 昕

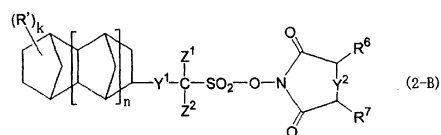
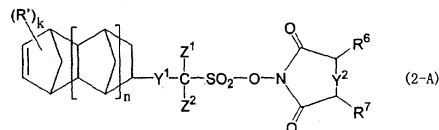
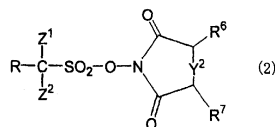
权利要求书 2 页 说明书 107 页 附图 15 页

[54] 发明名称

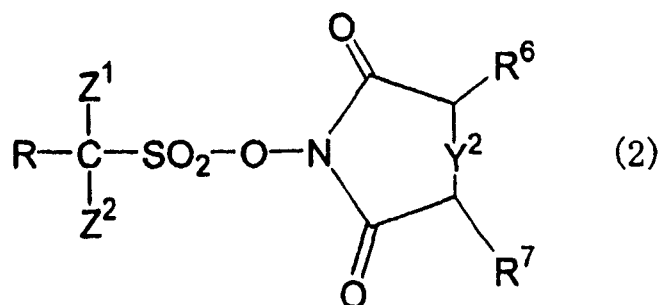
酸发生剂、磺酸、磺酸衍生物及辐射敏感树脂  
组合物

[57] 摘要

提供了一种含有下式(2)、(2-A)或(2-B)的结构的新的光致酸发生剂,其中各基团如说明书所定义。当用于化学放大辐射敏感树脂组合物时,光致酸发生剂表现出高透明度、较高的可燃性,和没有生物累积,产生的酸表现出高酸性、高沸点、在树脂涂层中适度的扩散长度以及对掩模图形密度的低依赖性。



1、酸发生剂，其为下式(2)的N-磺酰氧基酰亚胺化合物，



其中

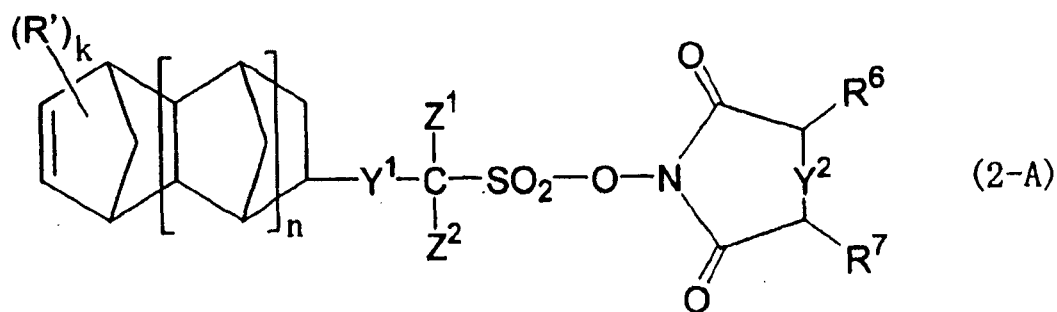
R表示具有小于或等于50重量%的氟含量的一价有机基团、硝基、氰基或氢原子，

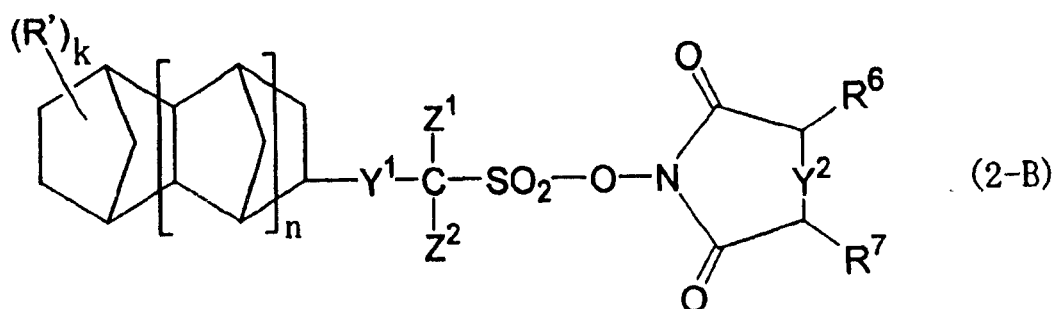
Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>各自是氟原子或直链或支链有1-10个碳原子的全氟烷基，

R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>各自表示氢原子或取代的或未取代的一价有机基团，或R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>可与R<sup>6</sup>或R<sup>7</sup>相连的碳原子一起成环，

Y<sup>2</sup>是单键、双键或二价有机基团。

2、酸发生剂，其为下式(2-A)或(2-B)的N-磺酰氧基酰亚胺化合物，





其中

$Z^1$ 和 $Z^2$ 各自是氟原子或直链或支链有1-10个碳原子的全氟烷基,

$Y^1$ 表示单键或二价基团,

$R'$ 表示一价或二价取代基,

$k$ 表示大于等于0的整数,

$n$ 表示0-5的整数,

$R^6$ 和 $R^7$ 各自表示氢原子或取代的或未取代的一价有机基团, 或 $R^6$ 和 $R^7$ 可与 $R^6$ 或 $R^7$ 相连的碳原子一起成环,

$Y^2$ 是单键、双键或二价有机基团。

## 酸发生剂、磺酸、磺酸衍生物及辐射敏感树脂组合物

本申请是同名中国专利申请 02160643.9 号的分案申请，原案申请日 2002 年 6 月 28 日。

### 发明领域

本发明涉及一种酸发生剂、磺酸、磺酸衍生物和辐射敏感树脂。本发明尤其涉及适用于辐射敏感树脂组合物的光致酸发生剂，该组合物作为化学放大抗蚀剂用于使用多种类型辐照的微加工，所述的辐射是例如深紫外线，诸如 KrF 受激准分子激光、ArF 受激准分子激光、F<sub>2</sub> 受激准分子激光，或 EUV (极远紫外光 extreme ultraviolet)，X-射线，诸如同步辐射，或带电粒子射线，诸如电子束；还涉及由所述酸发生剂生成的磺酸、用作合成所述产酸剂的原料或中间体的磺酸衍生物、以及含有所述酸发生剂的正性或负性辐射敏感树脂组合物。

### 背景技术

在以集成电路元件的加工为代表的微加工领域中，为了达到更高的集成度，需要能够以 0.20 $\mu$ m 或更小的线宽进行微加工的光刻技术。

常规的光刻方法使用近紫外光射线，诸如 i-线射线。本领域已知用近紫外光射线进行线宽在亚四分之一微米级的微加工非常困难。

因此，已经研究了使用更短波长的射线能够进行线宽 0.20 $\mu$ m 或更小的微加工。作为波长更短的射线，可列出以汞灯和受激准分子激光器的线状光谱代表的深紫外光射线、X-射线、电子束等。其中，KrF 受激准分子激光(波长: 248nm)、ArF 受激准分子激光(波长: 193nm)和 F<sub>2</sub> 受激准分子激光(波长: 157nm)、EUV (波长: 13nm) 和电子束引人注目。

作为适合与更短波长射线的辐射敏感树脂组合物，已经提出了多种组合物，其使用了在具有酸可分裂的官能团的成分和借助辐射产生酸的光致酸发生剂之间的化学放大作用(下文称为“曝光”)。这类组合物在下文称为化学放大辐射敏感组合物。

作为化学放大辐射敏感组合物，日本专利公开 No. 27660/1990 公开了一种组合物，其包括含有羧酸的叔丁酯基团或苯酚的叔丁基碳酸酯基团的聚合物和光致酸生产剂。该组合物利用聚合物在曝光生成的酸的作用下释放出叔丁酯基团

或叔丁基碳酸酯基团、形成酸性基团诸如羧基或酚羟基的作用，在抗蚀剂涂层上形成易溶于碱性显影剂的曝光区。

用于化学放大辐射敏感树脂的光致酸发生剂所要求的特征是对射线极好的透明性、高量子产率并且能够生成强酸性、高沸点的酸，以及在抗蚀剂涂层中适当的扩散长度（以下称为“扩散长度”）。

为了确保高酸性、高沸点和适当的扩散长度，在离子光致酸发生剂中阴离子的结构和在含有磺酰基结构或磺酸酯结构的非离子光致酸发生剂中的磺酰基部分的结构非常重要。例如，当光致酸发生剂具有三氟甲基磺酰基结构时，虽然产生了确保光刻胶的足够图形分辨率的足够强的酸，但是存在高掩模依赖性的缺点，这是由于生成的酸沸点低和扩散长度长。当光致酸发生剂具有带有大有机基团的磺酰基结构，诸如 10-樟脑磺酰基结构时，虽然由于生成的酸沸点高和扩散长度短，掩模依赖性低，但是由于酸性低，作为光刻胶的图形分辨率不足。

另外，近几年已经注意到了具有全氟烷基磺酰基结构的光致酸发生剂，诸如全氟正辛烷磺酸（PFOS），这是由于足够酸性、酸的沸点以及扩散长度。

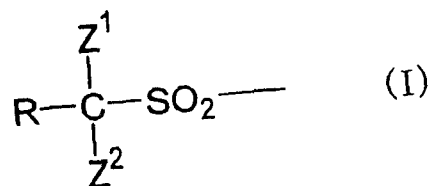
但是，从环保角度看这些具有 PFOS-型全氟烷基磺酰基结构的光致酸发生剂，它们具有低可燃性，并且它们的生物累积性也令人怀疑。U. S. Environmental Protection Agency（美国环保署）发布的题为“Perfluorooctyl Sulfonates; Proposed Significant New Use Rule”报告提出了对这些化合物应用的控制。因此，在微加工领域，希望开发一种功能极好且没有这些缺点的成分作为光致酸发生剂。

本发明的目的是提供一种新的光致酸发生剂，当用作对辐照或热敏感的光致酸发生剂时，其表现出对深紫外线——诸如 KrF 受激准分子激光、ArF 受激准分子激光、F<sub>2</sub> 受激准分子激光——或 EUV 和电子束高度透明，表现出较高的可燃性并且没有生物积累性，并且产生的酸表现出高酸性、高沸点、在抗蚀剂涂层中适度的短的扩散长度以及对掩模图形密度的低依赖性；提供一种该光致酸发生剂生成的磺酸；提供用作合成该光致酸发生剂的原料或中间体的磺酸衍生物；以及提供含有该光致酸发生剂的正性或负性辐射敏感树脂组合物。

#### 发明概述

首先，本发明提供一种酸发生剂（下文称为“酸发生剂（I）”），其为含有下

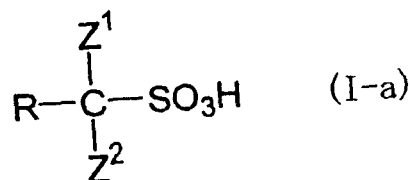
式 (I) 所示结构的化合物 (下文称为 “结构 (I)”),



其中

R 表示具有小于或等于 50% 的氟含量的一价有机基团、硝基、氰基或氢原子,  
Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 各自是氟原子或直链或支链有 1-10 个碳原子的全氟烷基。

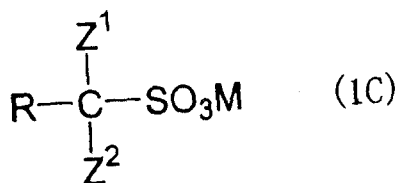
第二, 本发明提供一种下式 (I-a) 表示的磺酸 (下文称为 “磺酸 (I-a)”),



其中

R 表示具有小于或等于 50% 的氟含量的一价有机基团、硝基、氰基或氢原子,  
Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 各自是氟原子或直链或支链有 1-10 个碳原子的全氟烷基。

第三, 本发明提供一种下式 (1C) 表示的磺酸盐 (下文称为 “磺酸盐 (1C)”),

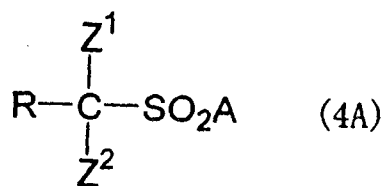


其中

R 表示具有小于或等于 50% 的氟含量的一价有机基团、硝基、氰基或氢原子,  
Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 各自是氟原子或直链或支链有 1-10 个碳原子的全氟烷基,

M 是 Na、K 或 Li。

第四, 本发明提供一种下式 (4A) 表示的磺酰卤化合物 (下文称为 “磺酰卤化合物 (4A)”),



其中

R表示具有小于或等于50%的氟含量的一价有机基团、硝基、氰基或氢原子，  
Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>各自是氟原子或直链或支链有1-10个碳原子的全氟烷基，  
A表示卤原子。

第五，本发明提供一种正性辐射敏感数值组合物，其含有：(a)酸发生剂(I)和(b)碱可溶性或碱低可溶性树脂，其含有酸可裂解的基团，当酸可裂解基团解离时，所述的树脂变得可溶于碱。

第六，本发明提供一种负性辐射敏感树脂组合物，其含有：(a)酸发生剂(I)；(b)碱可溶性树脂；和(c)碱溶解性控制剂。

第七，本发明提供一种负性辐射敏感树脂组合物，其含有：(A)酸发生剂(I)、(b)碱可溶性树脂，和(c)在酸存在下交联碱可溶性树脂的化合物。

本发明的其它目的、性质和益处将通过下面的描述变得更为明确。

#### 附图说明

附图1表示酸发生剂(A-1)的<sup>1</sup>H-NMR分析结果。

附图2表示酸发生剂(A-1)的阳离子部分的质谱分析结果。

附图3表示酸发生剂(A-1)的阴离子部分质谱分析的结果。

附图4表示酸发生剂(A-2)的<sup>1</sup>H-NMR分析结果。

附图5表示酸发生剂(A-2)的阳离子部分的质谱分析结果。

附图6表示酸发生剂(A-2)的阴离子部分质谱分析的结果。

附图7表示酸发生剂(A-3)的<sup>1</sup>H-NMR分析结果。

附图8表示酸发生剂(A-3)的阳离子部分的质谱分析结果。

附图9表示酸发生剂(A-3)的阴离子部分质谱分析的结果。

附图10表示酸发生剂(A-4)的<sup>1</sup>H-NMR分析结果。

附图11表示酸发生剂(A-5)的<sup>1</sup>H-NMR分析结果。

附图12表示酸发生剂(A-5)的阳离子部分的质谱分析结果。

附图 13 表示酸发生剂 (A-5) 的阴离子部分质谱分析的结果。

附图 14 表示酸发生剂 (A-6) 的阳离子部分的质谱分析结果。

附图 15 表示酸发生剂 (A-6) 的阴离子部分质谱分析的结果。

### 发明详述和优选的实施方案

现通过实施方案的方式更详细地说明本发明。

#### 酸发生剂 (I)

酸发生剂 (I) 是在进行曝光或加热时产生磺酸 (I-a) 的成分。

由于在结构 (I) 中在磺酰基的 $\alpha$ -位存在含氟的强拉电子基, 酸发生剂 (I) 可产生强酸性的酸, 诸如磺酸等。另外, 生成的酸由于沸点高而在光刻过程期间难于升华, 并且在抗蚀剂涂层中具有适当短的酸扩散长度。此外, 由于在产生的酸中氟的含量低于全氟磺酸中氟的量, 可燃性相当高并且在人体内的蓄积很低。

对于式 (I) 中的 R, 具有小于或等于 50% 的氟含量的一价有机基团的例子是  $-R^{11}$ 、 $-\text{CO}-R^{11}$ 、 $-\text{COO}-R^{11}$ 、 $-\text{CON}(R^{11})(R^{12})$ 、 $-\text{S}-R^{11}$ 、 $-\text{SO}-R^{11}$ 、 $-\text{SO}_2-R^{11}$  等 (其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自表示取代的或未取代的直链、支链或环状的有 1-30 个碳原子的一价烷基、取代的或未取代的有 6-30 个碳原子的芳基、取代的或未取代的有 4-30 个碳原子的杂环有机基团)。

对于  $R^{11}$  和  $R^{12}$ , 取代的或未取代的直链、支链或环状的有 1-30 个碳原子的一价烷基的例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基、正辛基、异辛基、2-乙基己基、正十二烷基、环丙基、环戊基、环己基、有降冰片烯结构的基团、有降冰片烷结构的基团、有三环癸烷结构的基团、有四环十二烷结构的基团等。

作为上述烷基的取代基的例子, 可以是芳基、烯基、含有诸如卤素、氧、氮、硫、磷、硅等杂原子的有机基团。

作为被上述取代基取代的直链、支链或环状的有 1-30 个碳原子的一价烷基的例子是苄基、甲氧基甲基、甲硫基甲基、乙氧基甲基、苯氧基甲基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、乙酰基甲基、氟代甲基、三氟甲基、氯甲基、三氯甲基、2-氟丙基、三氟乙酰基甲基、三氯乙酰基甲基、五氟苯甲酰基甲基、氨基甲基、环己基氨基甲基、二苯基膦基甲基、三甲基甲硅烷甲基、2-苯基乙基、3-苯基丙基和 2-氨基乙基。



对于 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ ，未取代的有6-30个碳原子的芳基的例子可以是苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、1-菲基等。

对于 $R^{11}$ 和 $R^{12}$ ，有4-30个碳原子的一价杂环有机基团可以是咪喃基、噻吩基、吡喃基、吡咯基、噻噁基、吡唑基、异噻唑基、异噁唑基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等。

上述芳基和一价杂环有机基团的取代基的例子可以是烷基、含诸如卤素、氧、氮、硫、磷、硅等杂原子有机基团。

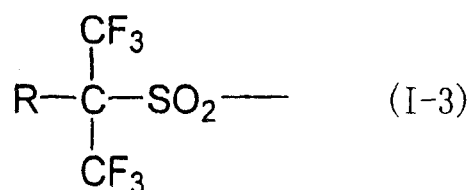
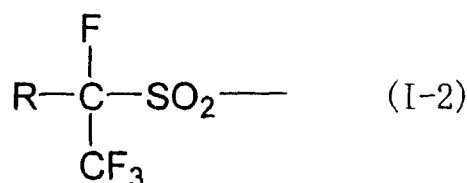
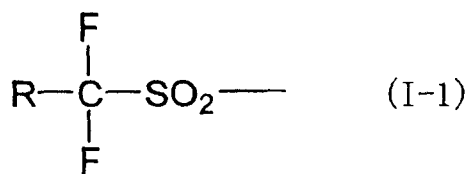
取代的有6-30个碳原子的芳基的例子可以是邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对甲氧基苯基、2,4,6-三甲基苯基、邻异丙苯基、2,3-二甲苯基、对氟苯基、对三氟甲基苯基、对溴苯基、对氯苯基、对碘苯基等。

取代的有4-30个碳原子的一价杂环有机基团的例子可以是2-溴咪喃基、3-甲氧基噻吩基等。

作为式(I)中的基团R，可以是烃基，诸如甲基、乙基、正丁基、环己基、苯基、1-萘基和具有降冰片烯、降冰片烷、三环癸烷结构或四环十二烷结构的基团；和基团 $-S-R^{11}$ 、 $-SO-R^{11}$ 和 $-SO_2-R^{11}$ ，其中 $R^{11}$ 是烃基，诸如甲基、乙基、正丁基、环己基或苯基；特别优选具有降冰片烯、降冰片烷或四环十二烷结构的基团。

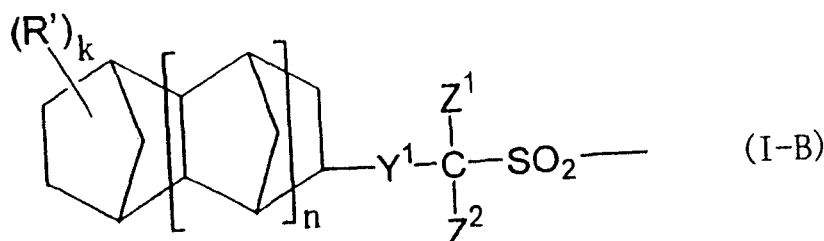
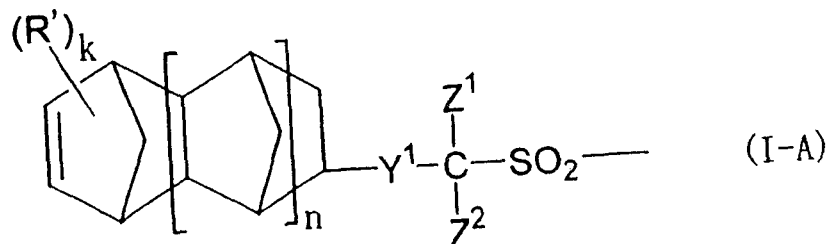
对于式(I)中 $Z^1$ 和 $Z^2$ ，1-10个碳原子的全氟烷基的例子可以是，三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基、九氟正丁基等。

优选的(I)结构是下述式(I-1)、(I-2)和(I-3)，特别优选(I-1)和(I-3)。



其中 R 定义如式 (I)。

其它优选的 (I) 结构是下式 (I-A) 和 (I-B)。



其中  $Z^1$  和  $Z^2$  定义如式 (I),  $Y^1$  表示单键或二价基团,  $R'$  表示一价取代基,  $k$  是大于或等于 0 的整数,  $n$  是 0-5 的整数。

作为  $Y^1$  二价基团的例子, 可以是 -O-、-S-、羰基、亚磺酰基、磺酰基、亚甲基、1, 1-亚乙基、1, 2-亚乙基、亚丙基、1-甲基亚丙基、1-乙基亚丙基、三亚甲基、二氟亚甲基、四氟-1, 2-亚乙基、1, 2-亚苯基、1, 3-亚苯基、1, 4-亚苯基等。

在这些二价基团中, 优选羰基、亚甲基、二氟亚甲基和四氟-1, 2-亚乙基。

对于  $R'$  表示的一价或二价取代基的例子可以是氧代基 (=O)、羟基、羧基、甲酰基、直链或支链具有 1-10 个碳原子的烷基、直链或支链有 1-10 个碳原子的亚乙烯基、有 1-12 个碳原子的一价环状有机基团、有 6-20 个碳原子的芳基、直链或支链有 1-10 个碳原子的烷氧基、有 6-20 个碳原子的芳氧基、直链或支链有 2-10 个碳原子的烷基羰基、有 7-20 个碳原子的芳基羰基、直链或支链有 1-10 个碳原子的烷氧基羰基、有 7-20 个碳原子的芳氧基羰基等。

直链或支链有 1-10 个碳原子的烷基的例子可以是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等。

直链或支链有 1-10 个碳原子的亚乙烯基的例子可以是卡宾基、1, 1-亚乙烯基、亚丙烯基、1-甲基亚丙烯基、1-乙基亚丙烯基等。

有1-12个碳原子的一价环状有机基团的例子是环戊基、环己基、金刚烷基、降冰片基、冰片基等。

有6-20个碳原子的芳基的例子是苯基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对羟基苯基、1-萘基、1-蒽基、苄基等。

直链或支链有1-10个碳原子的烷氧基的例子是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基等。

有6-20个碳原子的芳氧基的例子是苯氧基、对羟基苯氧基、邻甲苯基氧基、间甲苯基氧基、对甲苯基氧基等。

直链或支链有2-10个碳原子的烷基羰基的例子是甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、异丙基羰基、正丁基羰基、叔丁基羰基等。

有7-20个碳原子的芳基羰基的例子是苯基羰基、苄基羰基等。

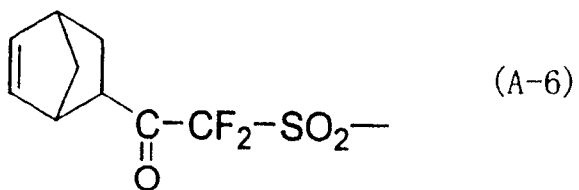
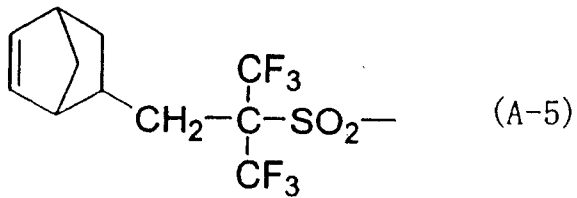
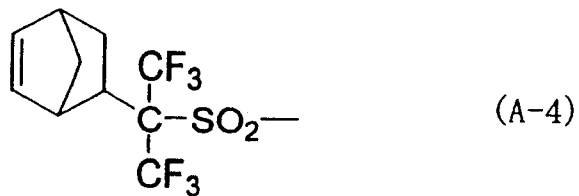
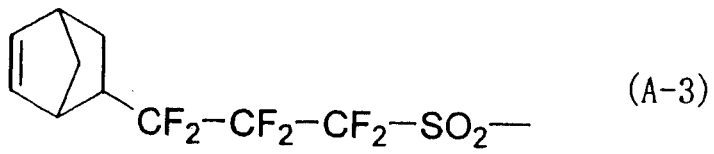
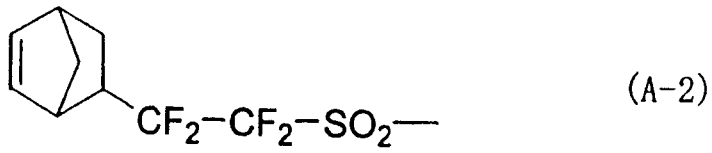
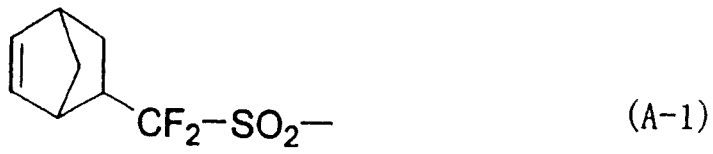
直链或支链有2-10个碳原子的烷氧基羰基的例子是甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

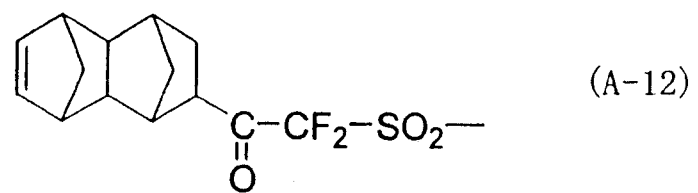
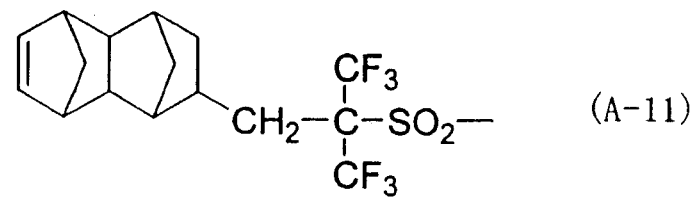
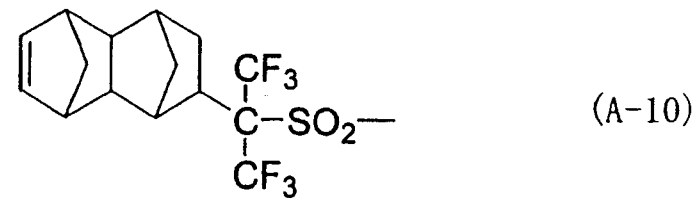
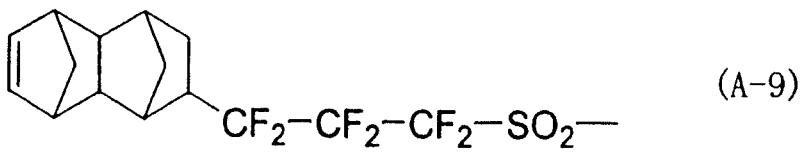
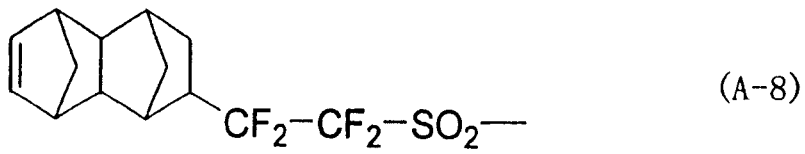
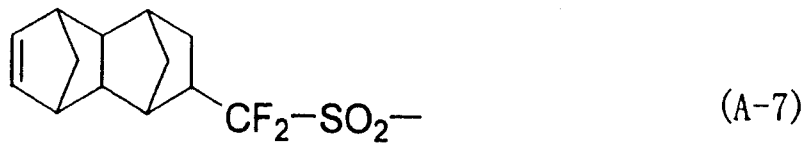
有7-20个碳原子的芳氧基羰基的例子是苯氧基羰基、苄氧基羰基等。这些取代基可具有任何取代基，例如一个或多个上述取代基。

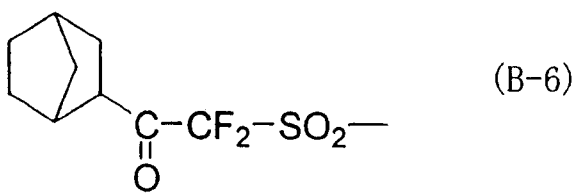
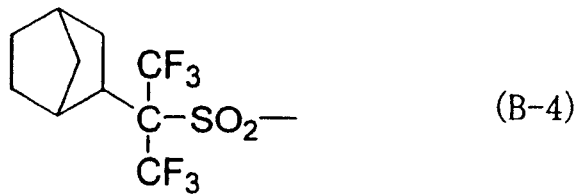
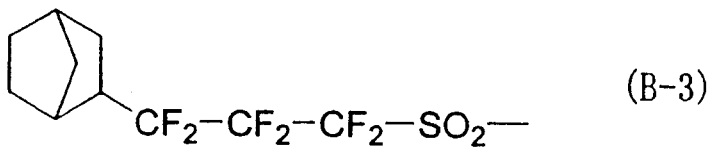
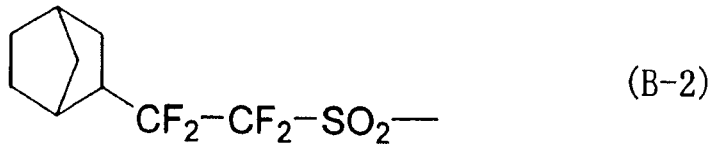
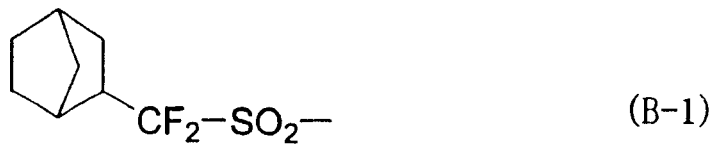
在式(I-A)和(I-B)中，R'可与任何碳原子键连形成降冰片烯环或降冰片烷环。如果存在两个或更多R'基，其可以相同或不同。

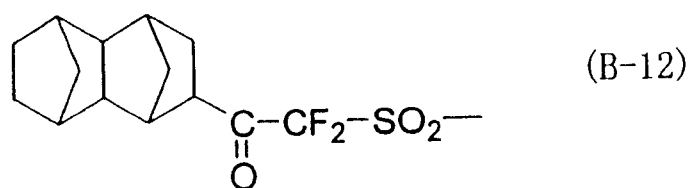
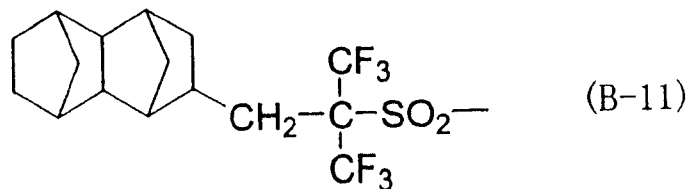
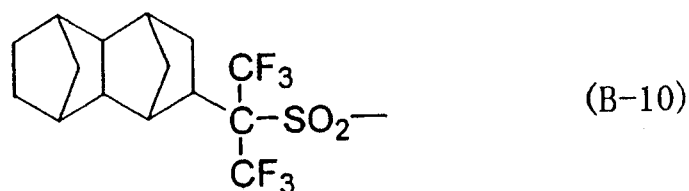
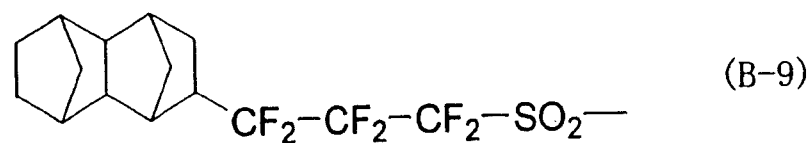
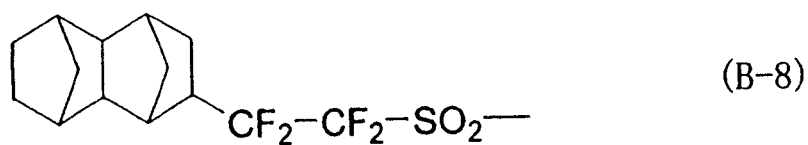
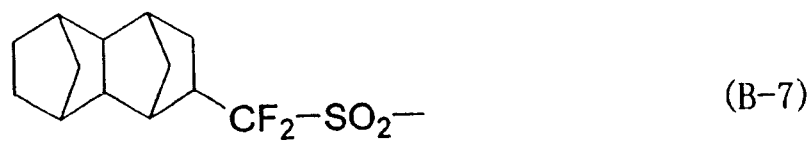
在式(I-A)和(I-B)中，Y<sup>1</sup>优选是单键、亚甲基或羰基，k优选是0，n优选是0或1。

式(I-A)和(I-B)优选结构的例子是下述(A-1)-(A-12)、(B-1)-(B-12)。

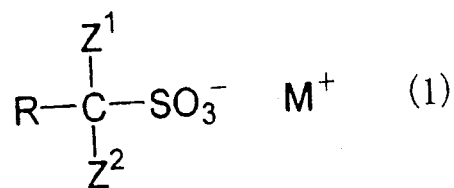








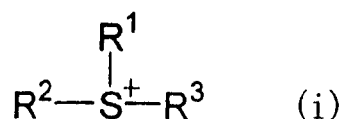
作为酸发生剂(I)的离子化合物可以是下述式(1)的磺酸盐化合物(下文称为“磺酸盐化合物(1)”)。磺酸盐化合物(1)是其中结构(I)的磺酰基与氧阴离子结合形成磺酸根阴离子的化合物。



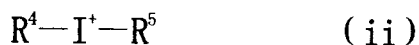
在式(1)中,  $R$ 、 $Z^1$ 和 $Z^2$ 与式(I)中的定义相同,  $M'$ 是一价铯阳离子。

$M'$ 一价铯阳离子的例子可以是O、S、Se、N、P、As、Sb、Cl、Br、I等。这些铯阳离子中, 优选S和I。

在式(1)中,  $M'$ 表示的一价铯阳离子的例子是下式(i)和(ii):



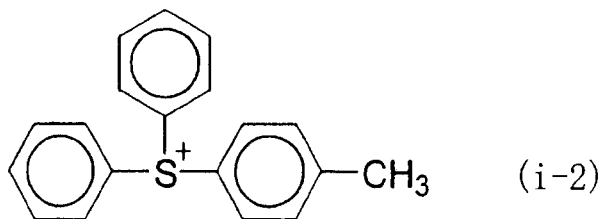
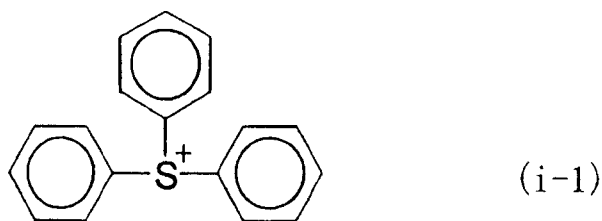
其中 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 各自表示取代的或未取代的直链或支链有1-20个碳原子的烷基、取代的或未取代的有6-20个碳原子的芳基, 或 $R^1$ 、 $R^2$ 和 $R^3$ 的两个或多个与式中的硫原子一起成环, 和



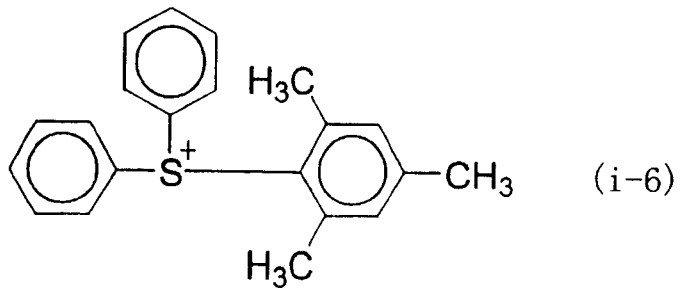
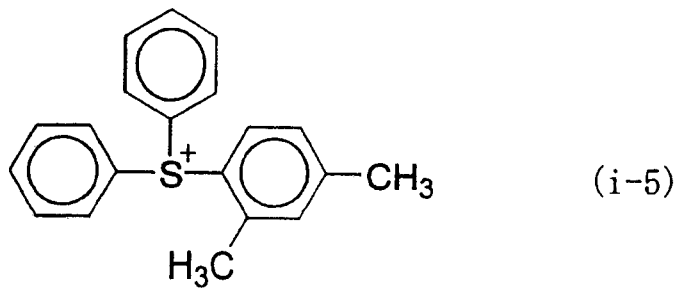
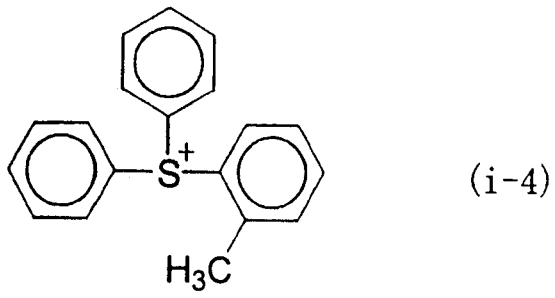
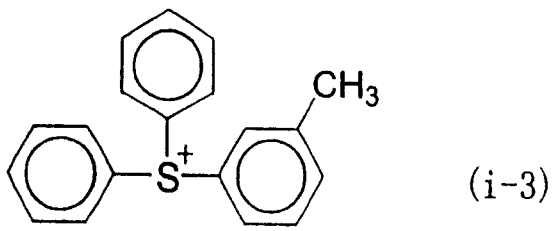
其中 $R^4$ 和 $R^5$ 各自表示取代的或未取代的直链或支链有1-20个碳原子的烷基、取代的或未取代的有6-20个碳原子的芳基, 或 $R^4$ 和 $R^5$ 与式中的碘原子一起成环。

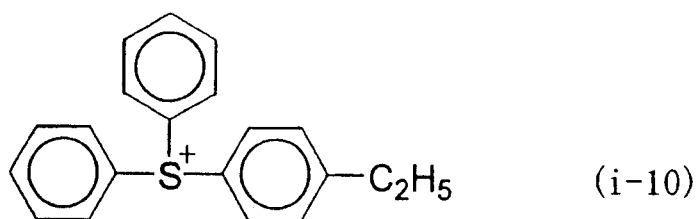
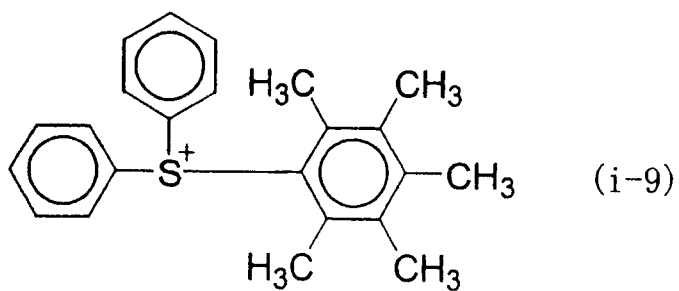
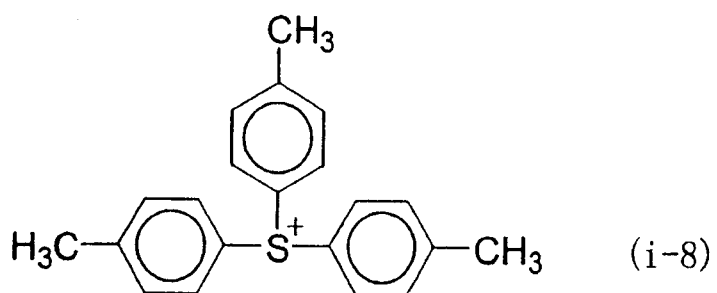
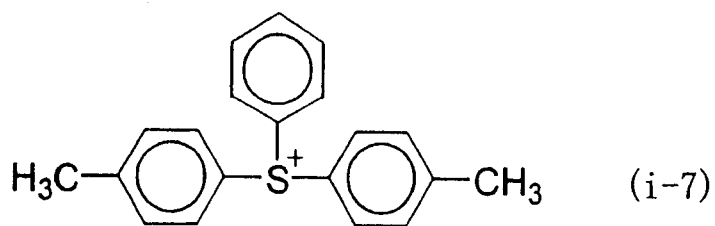
$M'$ 的一价铯阳离子可以通过已知方法制备, 例如“J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science* 62, 49, 1984”中所述的方法。

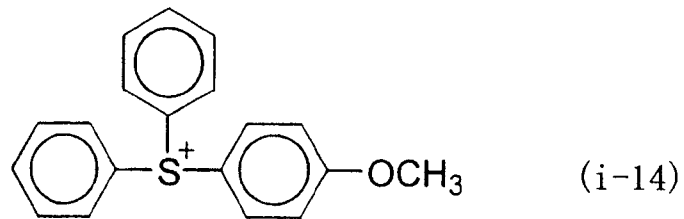
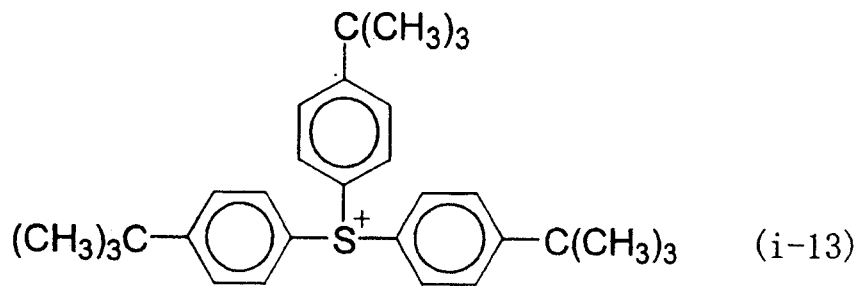
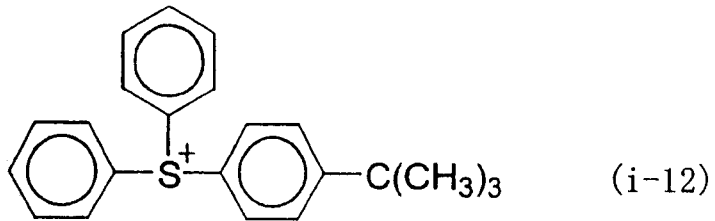
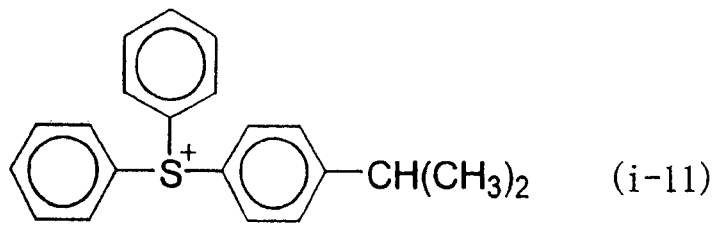
作为优选的一价铯阳离子的例子, 是下式(i-1) - (i-64)表示的铯阳离子和下式(ii-1) - (ii-39)所示的碘铯阳离子。

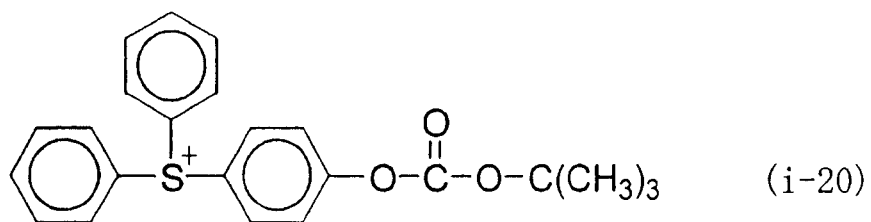
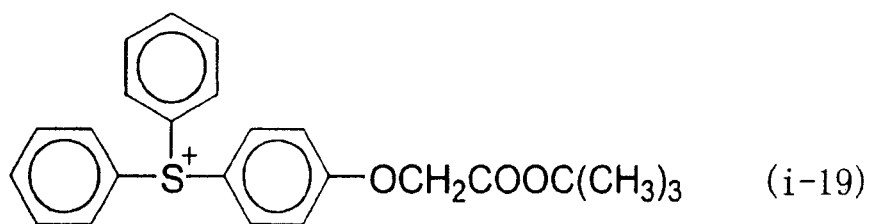
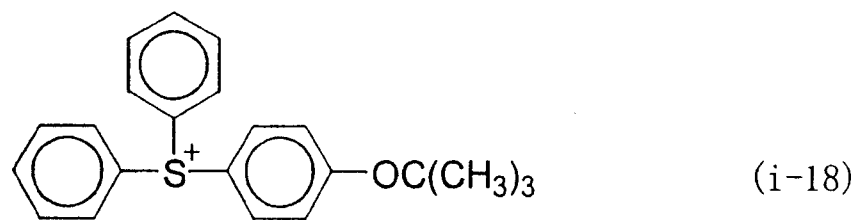
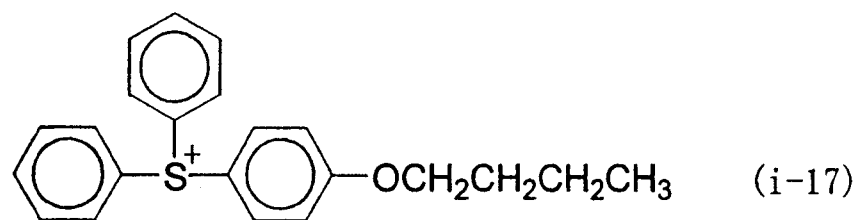
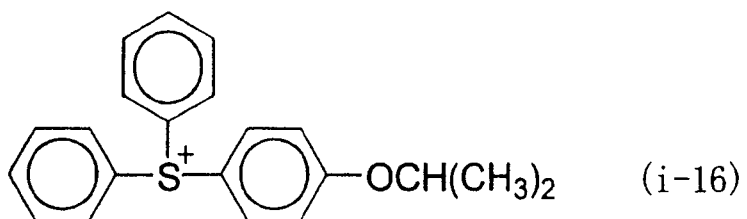
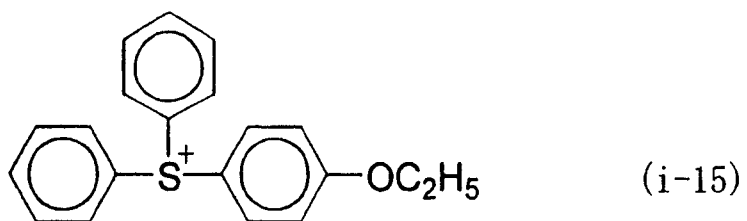


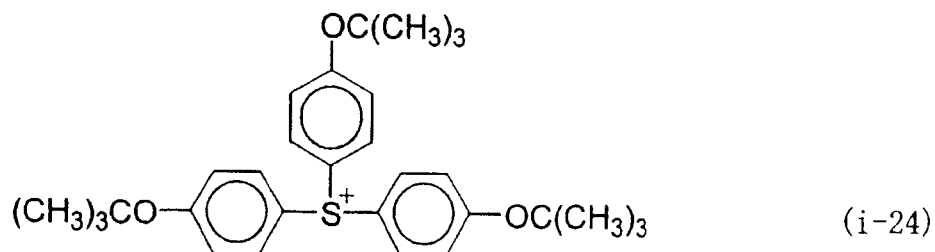
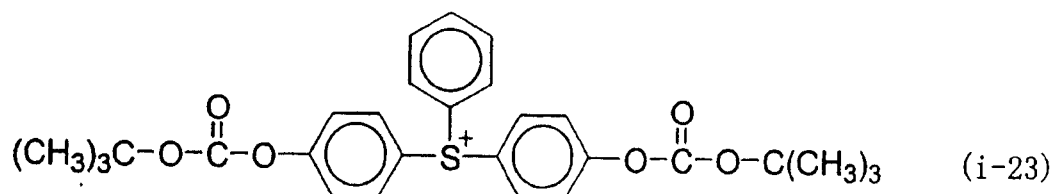
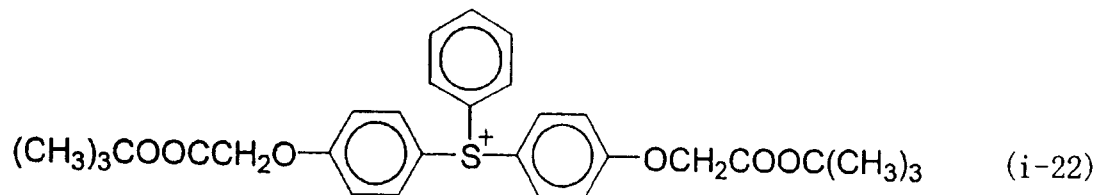
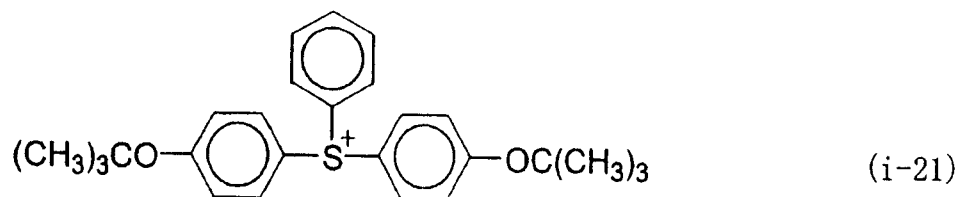


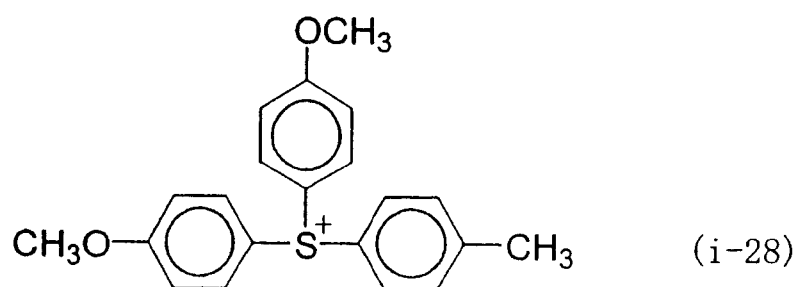
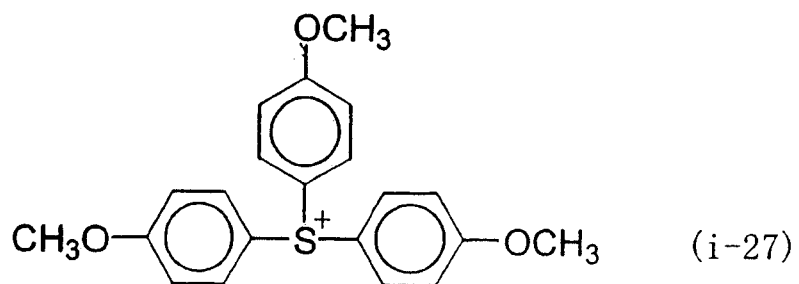
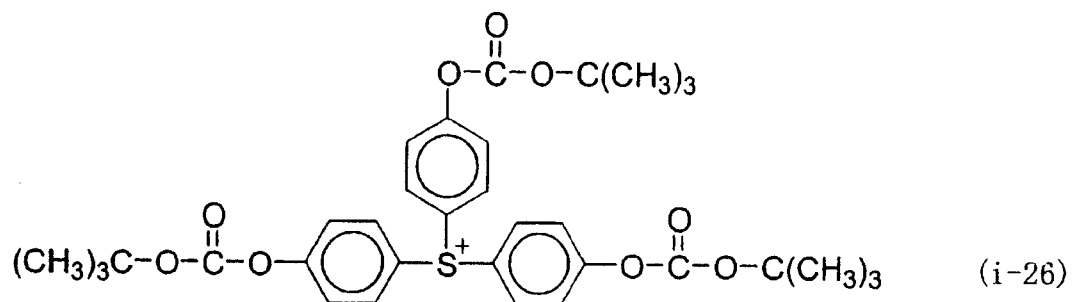
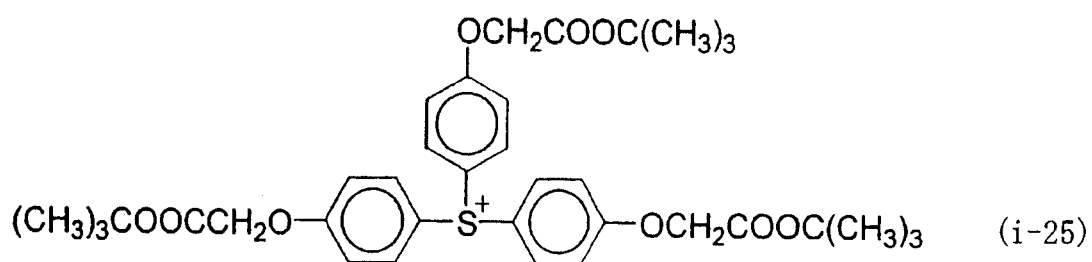


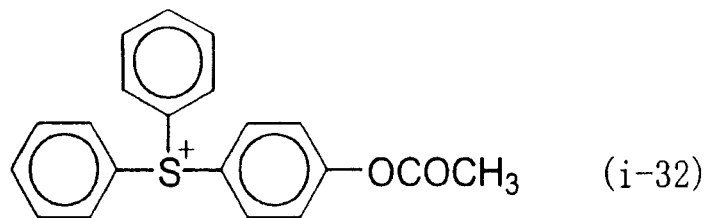
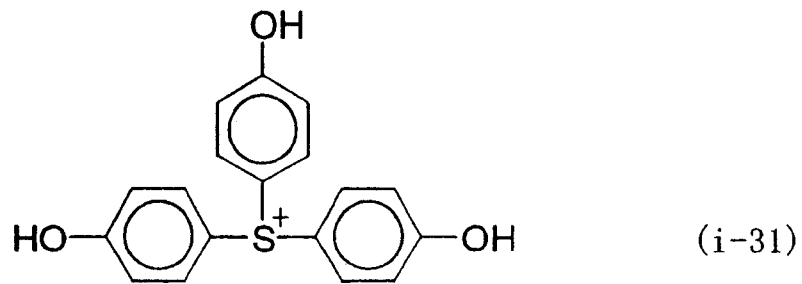
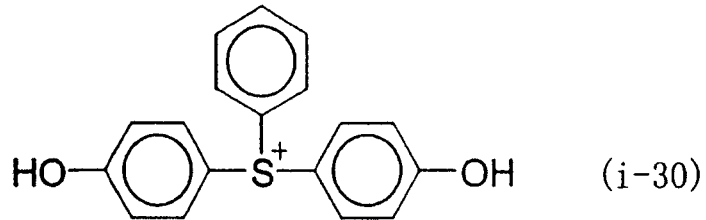
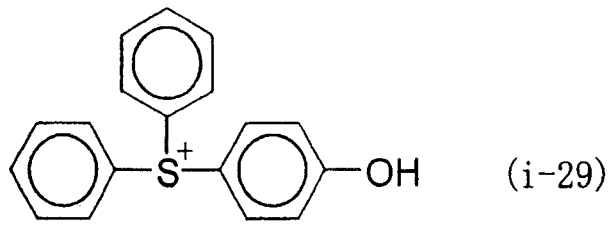


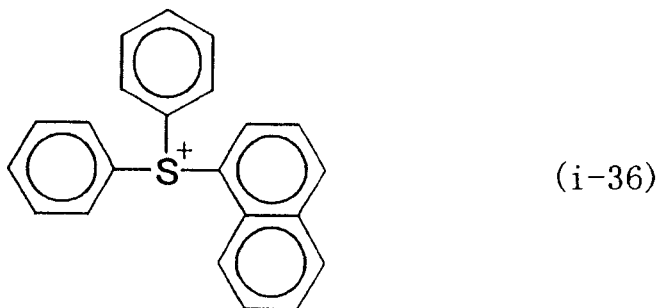
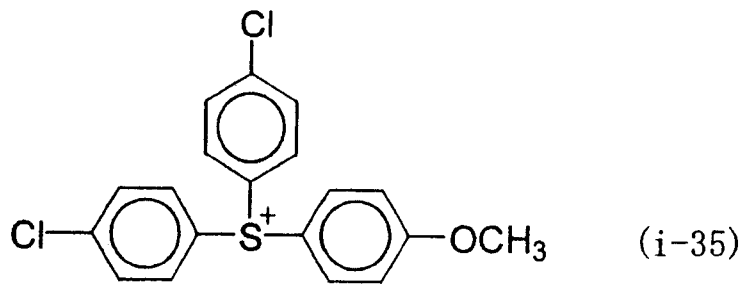
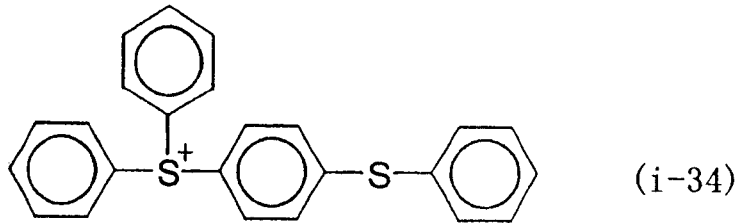
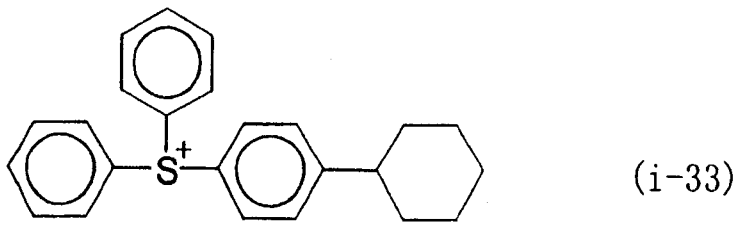




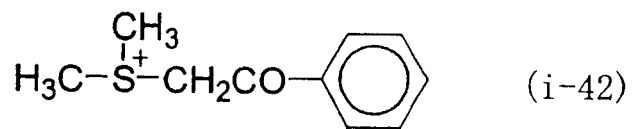
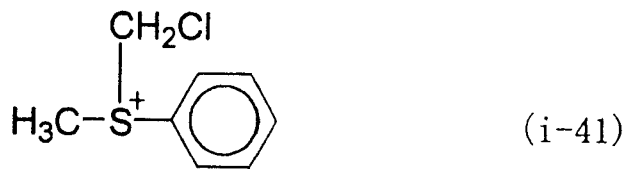
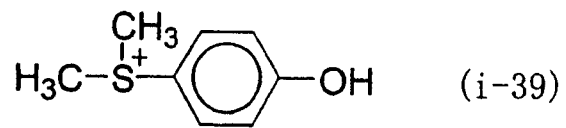
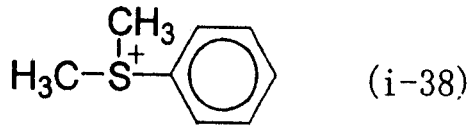
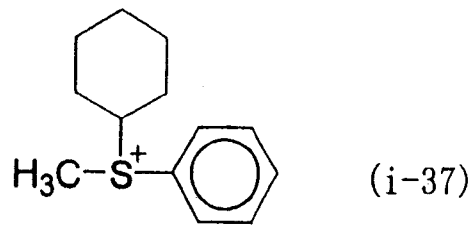


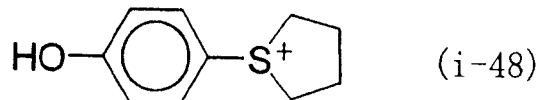
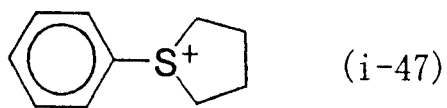
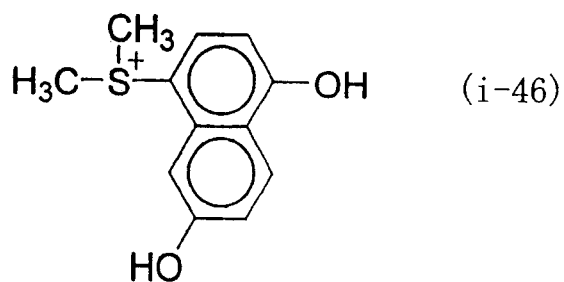
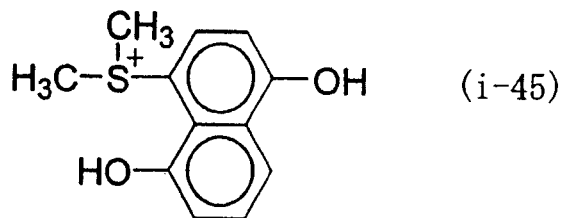
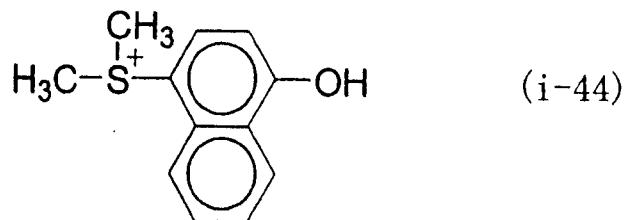
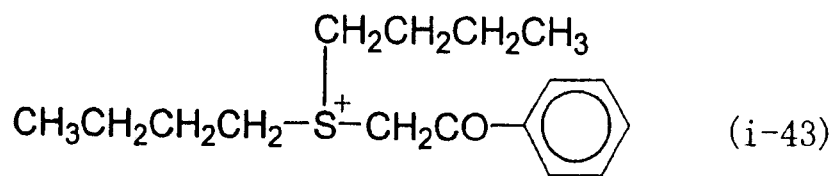


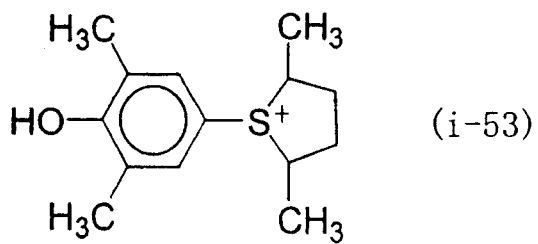
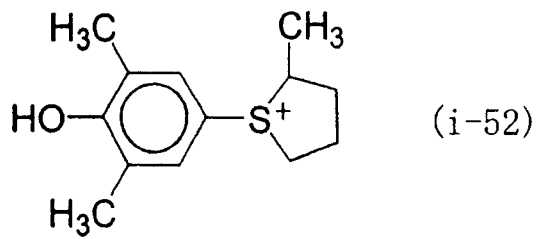
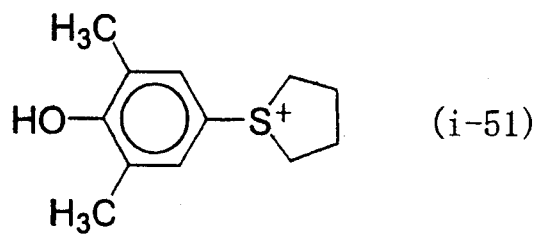
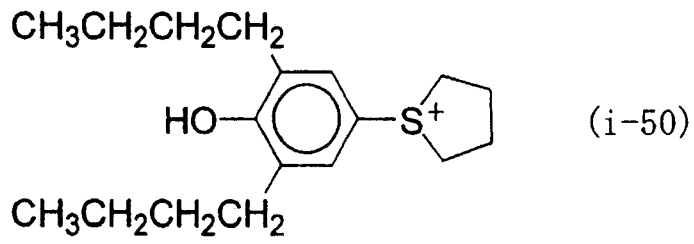
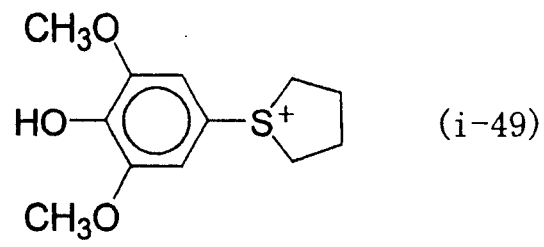


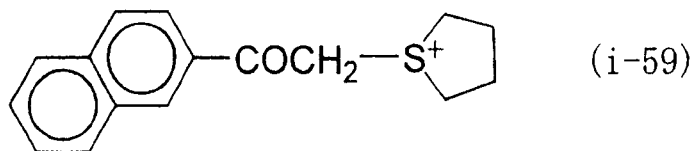
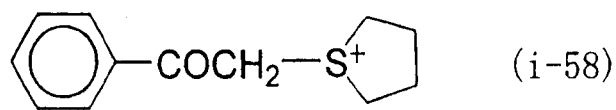
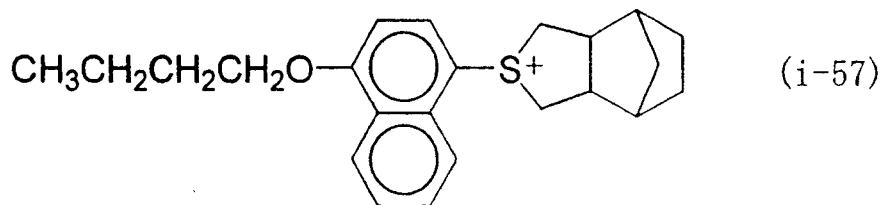
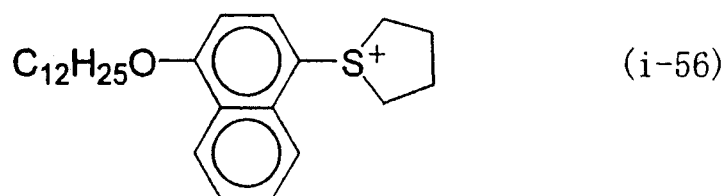
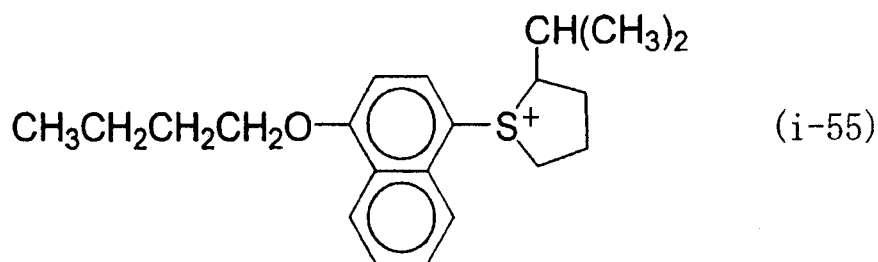
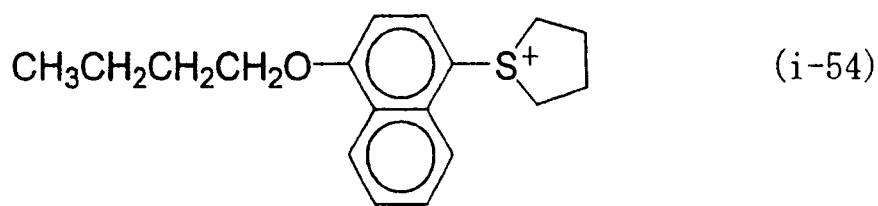


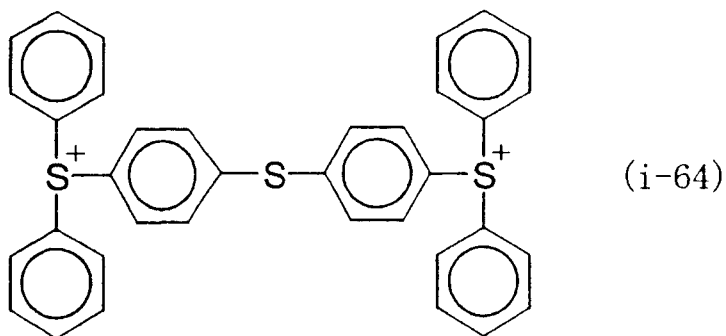
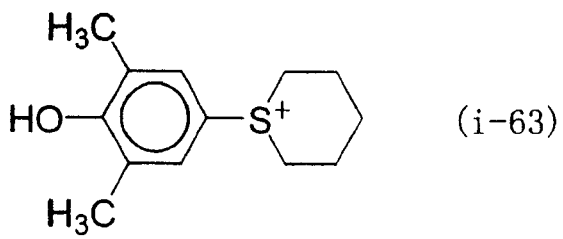
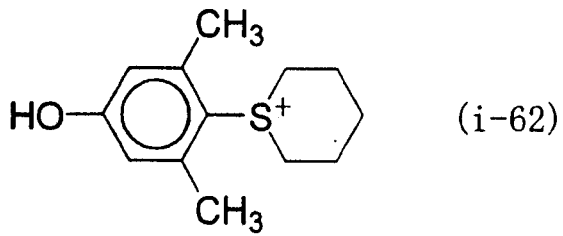
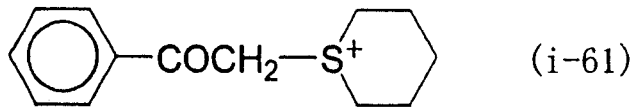
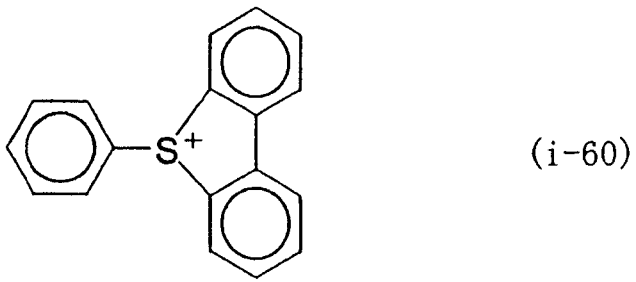


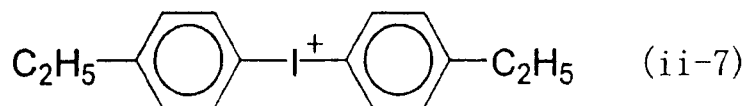
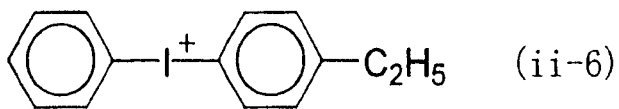
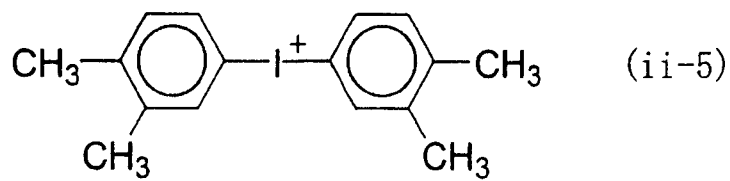
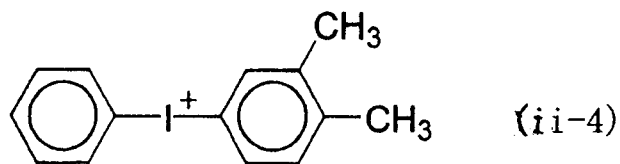
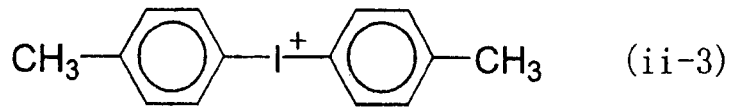
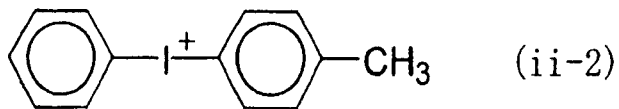
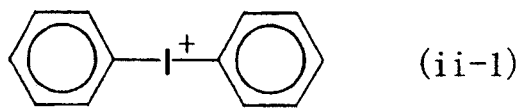


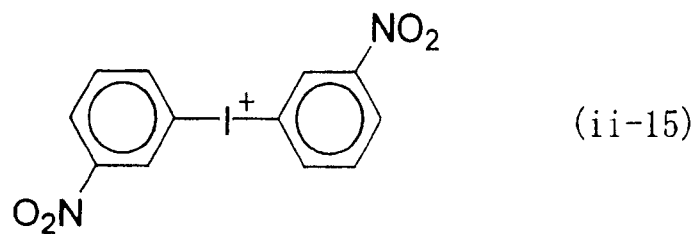
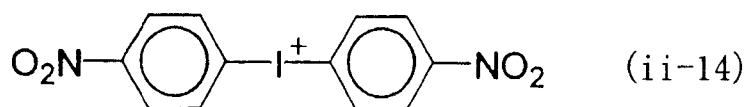
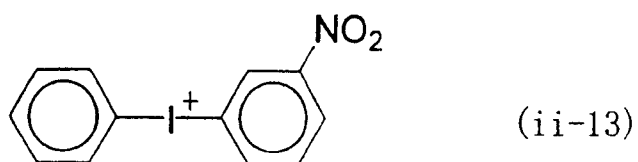
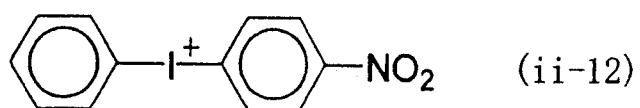
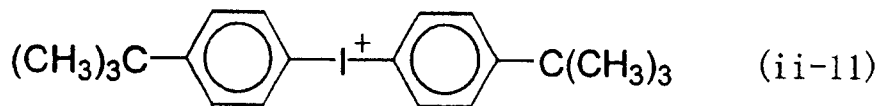
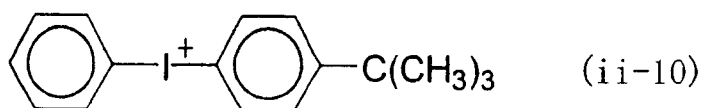
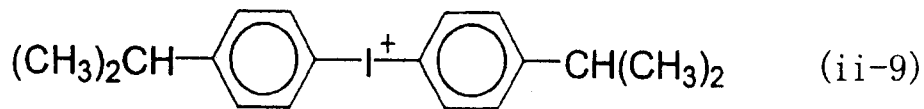
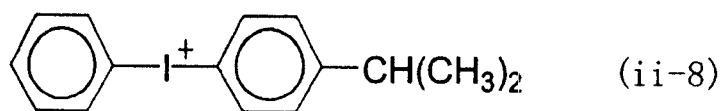


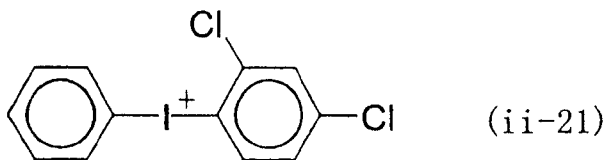
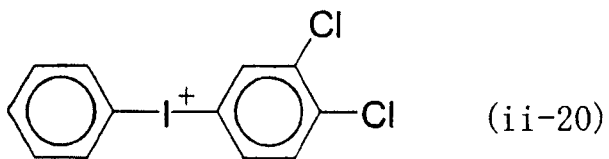
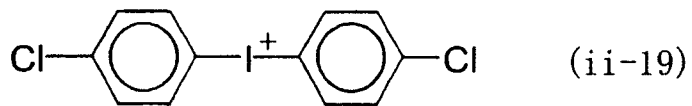
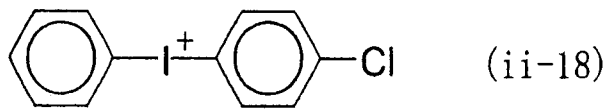
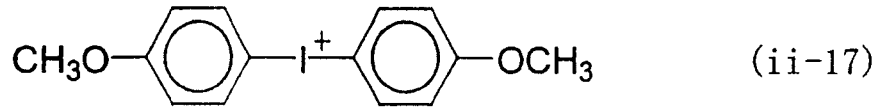
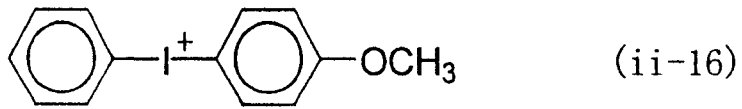




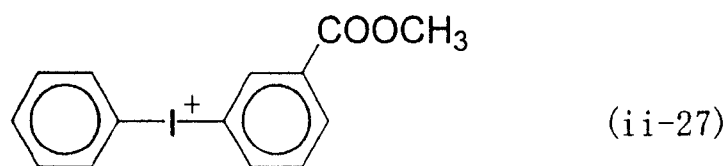
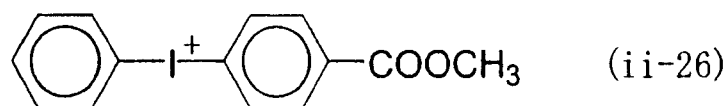
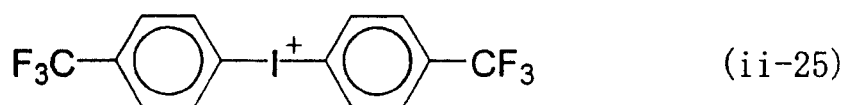
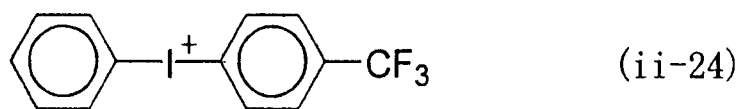
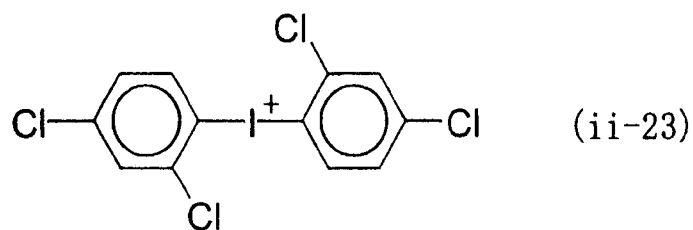
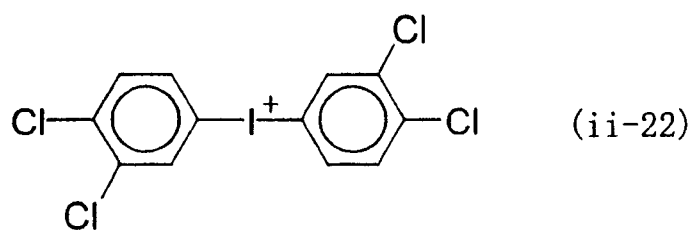


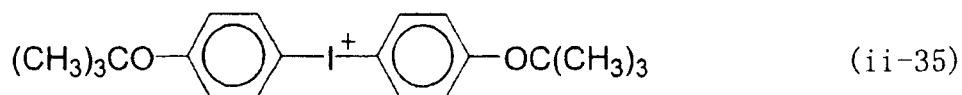
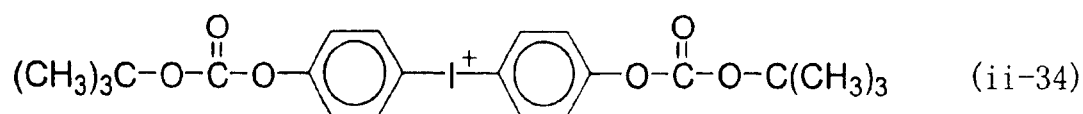
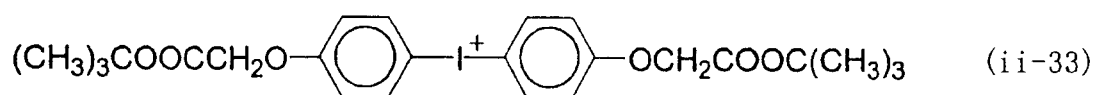
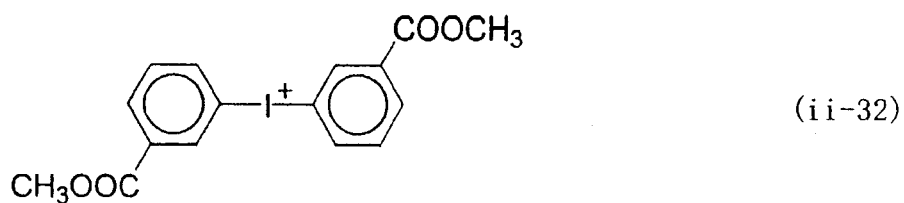
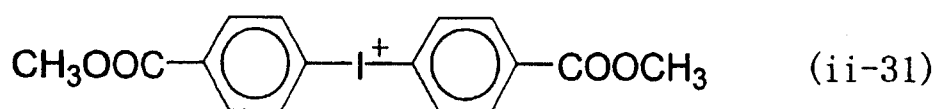
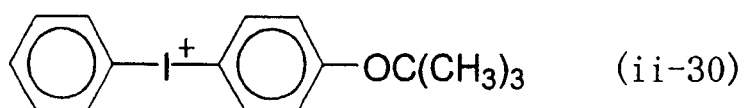
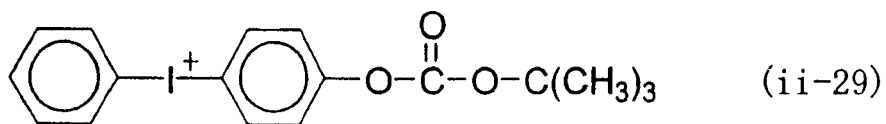
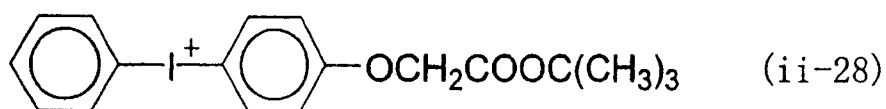


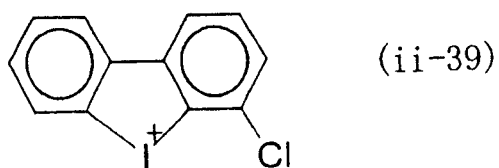
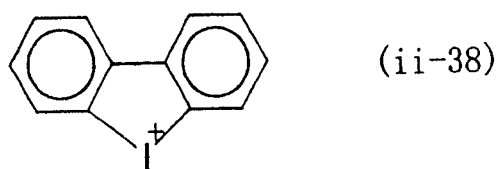
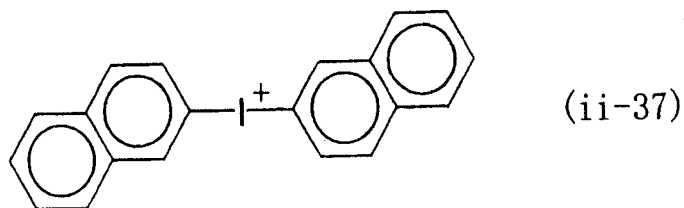
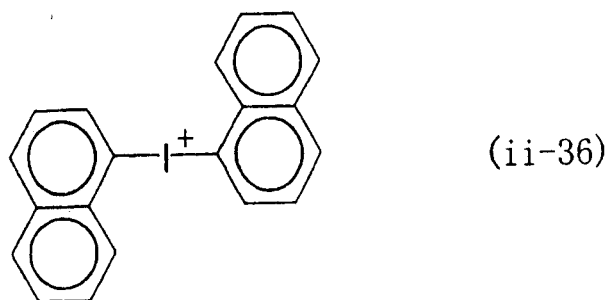






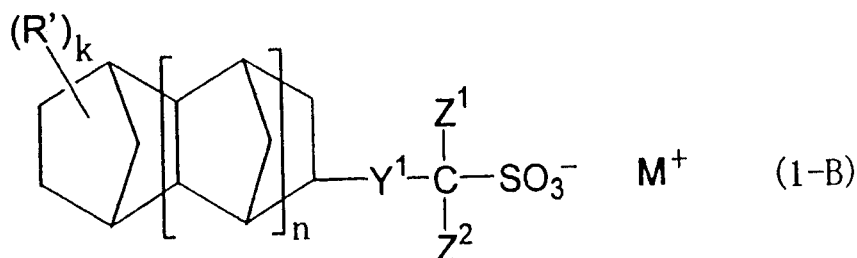
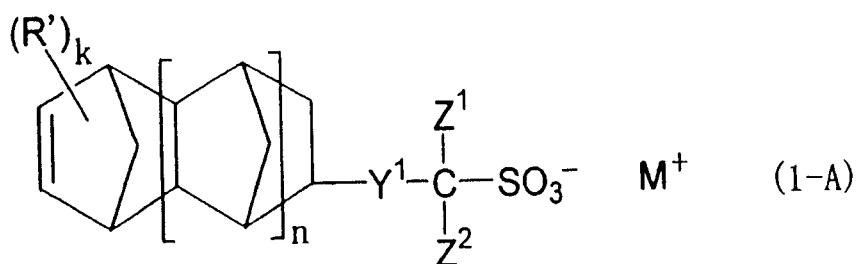






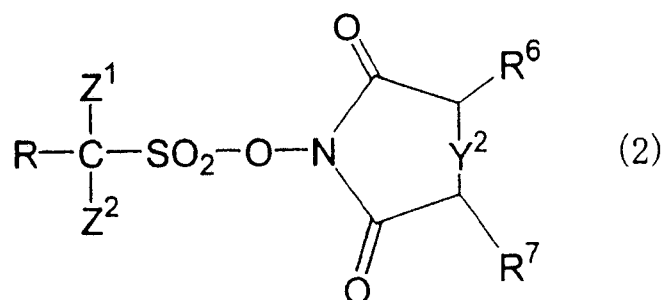
这些一价铯阳离子中，优选式 (i-1)、(i-2)、(i-6)、(i-8)、(i-13)、(i-19)、(i-25)、(i-27)、(i-29)、(i-51) 和 (i-54) 表示的铯阳离子，以及式 (ii-1) 和 (ii-11) 表示的碘铯阳离子。

优选的铯磺酸盐化合物 (1) 的例子是下式 (1-A) 或 (1-B)。



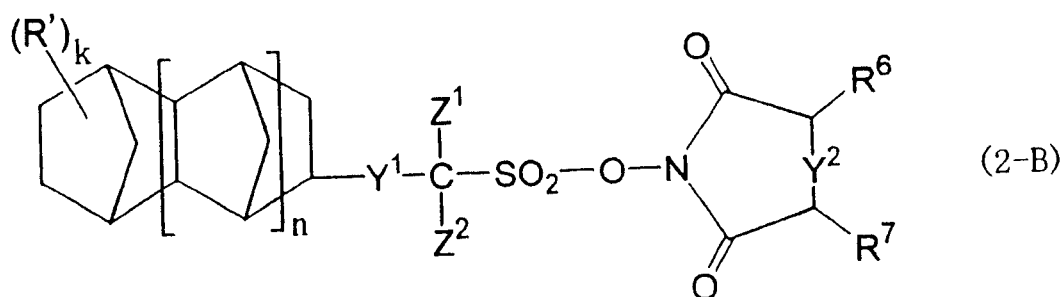
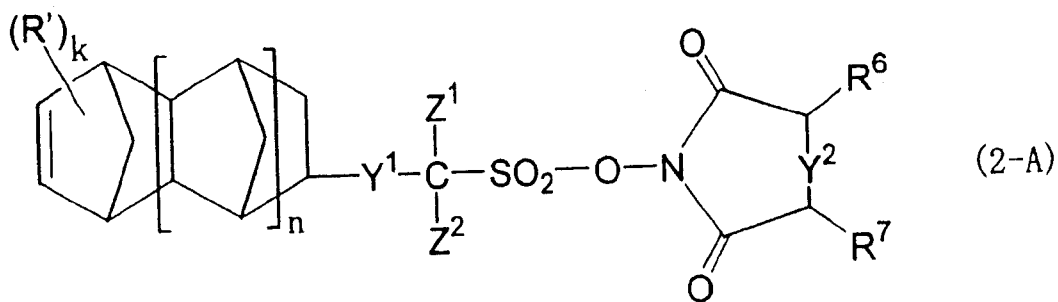
其中  $Z^1$  和  $Z^2$  定义如式 (I),  $Y^1$ 、 $R'$ 、 $k$  和  $n$  定义如式 (I-A) 和 (I-B),  $M^+$  定义如式 (1)。

对于酸发生剂 (I), 非离子化合物可以是下式 (2) 的 N-磺酰氧酰亚胺 (下文称为“N-磺酰氧酰亚胺化合物 (2)”)。



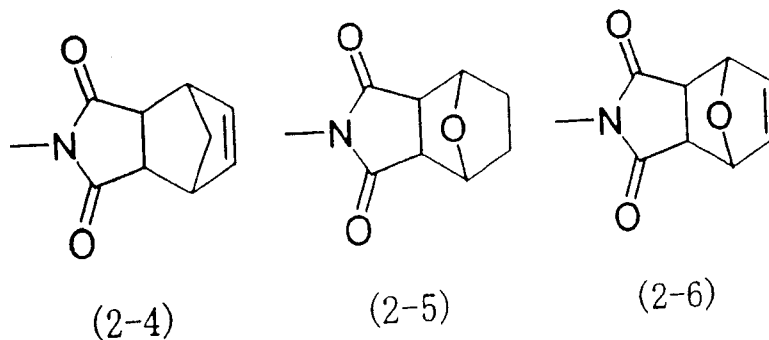
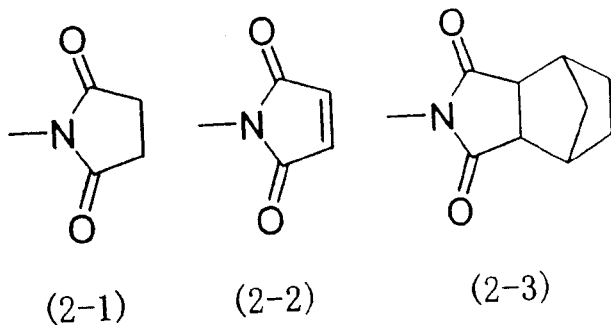
其中  $R$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$  定义如式 (I),  $R^6$  和  $R^7$  各自表示氢原子或取代的或未取代的一价有机基团, 或  $R^6$  和  $R^7$  可与  $R^6$  或  $R^7$  相连的碳原子一起形成环,  $Y^2$  是单键、双键或二价有机基团。

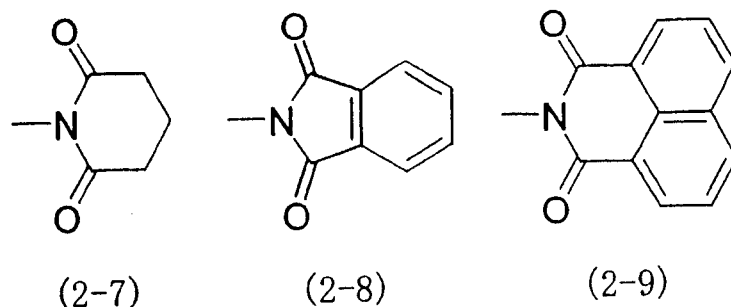
优选的 N-磺酰氧基酰亚胺化合物 (2) 的例子可以是下式 (2-A) 或 (2-B) 化合物。



其中  $Z^1$  和  $Z^2$  定义如式 (I),  $Y^1$ 、 $R^1$ 、 $k$  和  $n$  定义如式 (I-A) 和 (I-B),  $R^6$ 、 $R^7$  和  $Y^2$  定义如式 (2)。

优选与式 (2)、(2-A) 或 (2-B) 的磺酰氧基 ( $SO_2-O$ ) 结合的酰亚氨基的例子是下式 (2-1) 至 (2-9)。



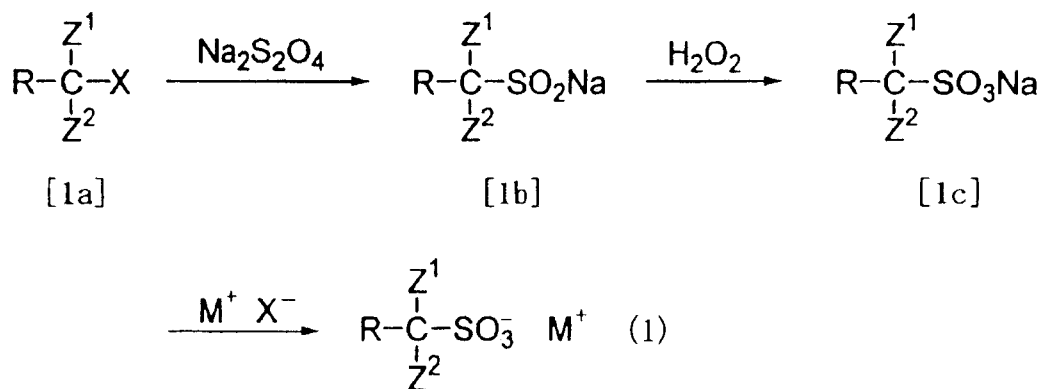


这些酰亚氨基中，式(2-1)、(2-4)、(2-8)或(2-9)基团是优选的。现详细描述合成镱磺酸盐化合物(1)的方法。

镱磺酸盐化合物(1)可使用已知方法制备，诸如 D.D. Des Marteau (Inorganic Chemistry, Vol. 32, 5007, 1993) 的方法或 J. V. Crivello (Advances in Polymer Science 62, 49, 1984) 的方法。

如下述反应式(1)所示，镱磺酸盐化合物(1)尤其可通过下述步骤制备：前体(1a)与连二亚硫酸钠在无机碱存在下反应生成亚磺酸盐(1b)，用诸如过氧化氢等的氧化剂氧化亚磺酸盐(1b)生成磺酸盐(1c)，然后使用反荷离子交换前体M<sup>+</sup>X<sup>-</sup>进行离子交换反应。

反应式(1)



其中X是可离去的一价基团，X<sup>-</sup>是一价阴离子。

前体(1a)的可离去一价基团X的例子除了诸如氯、溴和碘的卤原子外，可以是甲磺酸根、对甲苯磺酸根等，优选溴和碘原子。

在前体(1a)和连二亚硫酸钠的反应中，连二亚硫酸钠对前体(1a)的摩尔比通常为0.01-100，优选1.0-10。

在反应中使用的无机碱的例子可以是碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾等，优选碳酸氢钠和碳酸氢钾。

无机碱对连二亚硫酸钠的摩尔比通常为 1.0-10.0，优选 2.0-4.0。

该反应优选在有机溶剂和水的混合溶剂中进行。作为有机溶剂，具有与水高互溶性的溶剂是优选的例子，诸如低级醇、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、二甲亚砜等，更优选 N,N-二甲基乙酰胺、乙腈和二甲亚砜，特别优选乙腈。

对于 100 重量份有机溶剂和水的总量，有机溶剂的用量通常为 5-100 重量份，优选 10-100 重量份，特别优选 20-90 重量份。

反应进行的温度通常为 40-200℃，优选 60-120℃，反应时间通常为 0.5-72 小时，优选 2-24 小时。如果采用的反应温度高于有机溶剂或水的沸点，使用加压容器，诸如高压釜。

作为在亚磺酸盐 (1b) 的氧化反应中使用的氧化剂，除了过氧化氢，还可以是间氯过苯甲酸、叔丁基过氧化物、过硫酸钾、高锰酸钾、过硼酸钠、碘酸钠、铬酸、重铬酸钠、卤素、碘苯二氯化物、碘苯二乙酸盐、氧化钶 (VII)、氧化钇 (VII)、次氯酸钠、亚氯酸钠、氧气、臭氧等，优选过氧化氢、间氯过苯甲酸和叔丁基过氧化物。

氧化剂对亚磺酸盐 (1b) 的摩尔比通常为 1.0-10.0，优选 1.5-4.0。

另外，过渡金属催化剂可与上述氧化剂一起使用。

过渡金属催化剂的例子可以是钨酸二钠、氯化铁 (III)、氯化钇 (III) 和氧化钷 (IV)，优选钨酸二钠。

过渡金属催化剂对亚磺酸盐 (1b) 的摩尔比通常为 0.001-2.0，优选 0.01-1.0，特别优选 0.03-0.5。

另外，除了上述氧化剂和过渡金属催化剂，可使用缓冲剂控制反应溶液的 pH。

缓冲剂的例子可以是磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾等。缓冲剂对亚磺酸盐 (1b) 的摩尔比通常为 0.01-2.0，优选 0.03-1.0，特别优选 0.05-0.5。

该反应通常在反应溶剂中进行。作为反应溶剂，优选的例子可以是水；有机溶剂，诸如低级醇、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、

二甲亚砜、乙酸、三氟乙酸等,更优选甲醇、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈和二甲亚砜,特别优选甲醇。

对于100重量份亚磺酸盐(Ib),反应溶剂的用量通常为5-100重量份,优选10-100重量份,特别优选20-50重量份。如果需要,上述有机溶剂可与水一起使用。在这种情况下,有机溶剂的用量通常为5-100重量份,优选10-100重量份,特别优选20-90重量份。

反应进行的温度通常为0-100℃,优选5-60℃,特别优选5-40℃,反应时间通常为0.5-72小时,优选2-24小时。

对于磺酸盐(1c)的离子交换反应,可使用已知方法,例如在“J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science* 62, 49, 1984”中描述的方法。

诸如离子交换色谱法的方法可在上述离子交换反应中使用。

在反应式(1)中,X<sup>-</sup>一价阴离子的例子可以是F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、高氯酸根、硫酸氢根、磷酸二氢根、四氯化硼酸根、脂族磺酸根、芳族磺酸根、三氟甲磺酸根、氟磺酸根、六氟磷酸根、六氟锑酸根等,优选Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、硫酸氢根、四氯化硼酸根和脂族磺酸根,特别优选Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>和硫酸氢根。反荷离子交换前体对磺酸盐(1c)的摩尔比通常为0.1-10.0,优选0.3-4.0,特别优选0.7-2.0。

该反应通常在反应溶剂中进行。作为反应溶剂,优选的例子是水;有机溶剂,诸如低级醇、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、二甲亚砜等,更优选水、甲醇、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈和二甲亚砜,特别优选水。

对于100重量份反荷离子交换前体,反应溶剂的用量通常为5-100重量份,优选10-100重量份,特别优选20-50重量份。如果需要,水可以和有机溶剂一起使用。在这种情况下,对于每100重量份有机溶剂和水的总量,有机溶剂的用量通常为5-100重量份,优选10-100重量份,特别优选20-90重量份。

反应进行的温度通常为0-80℃,优选5-30℃,反应时间通常为10分钟-6小时,优选30分钟-2小时。

用这种方法得到的磺酸盐化合物(1)也可以用有机溶剂萃取提纯。

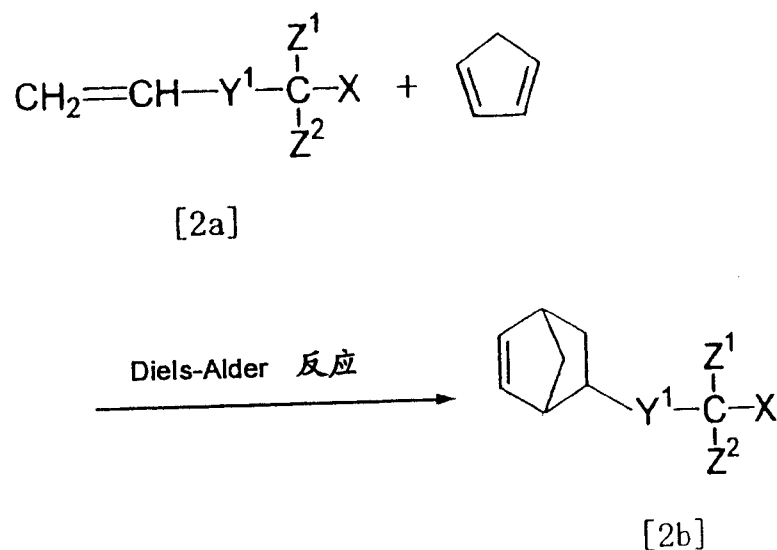
作为提纯使用的有机溶剂,优选不与水混溶的溶剂。例子包括酯类,诸如乙酸乙酯和乙酸正丁酯;醚类,诸如乙醚;以及卤代烷类,诸如二氯甲烷和氯仿。

根据反应式(1),由降冰片烯衍生物(2b)或降冰片烯衍生物(3b)反应得到式(1-A)所示的磺酸盐化合物(1),降冰片烯衍生物(2b)根据下述反



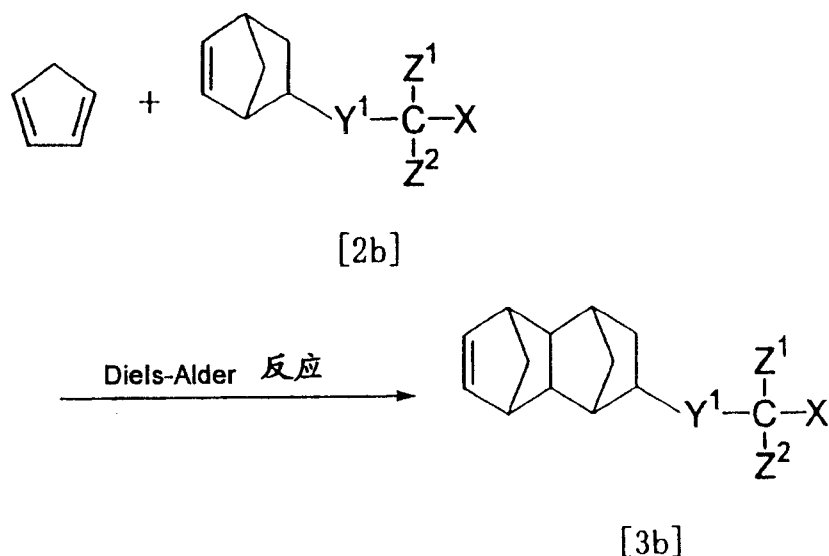
应式(2)由乙烯衍生物(2a)和环戊二烯化合物通过Diels-Alder反应得到;降冰片烯衍生物(3b)由环戊二烯化合物和反应式(3)得到的降冰片烯衍生物(2b)通过Diels-Alder反应得到。通过重复进行反应式(3)所示的过程合成多环降冰片烯衍生物,然后进行上述反应,可制备具有三个或更多降冰片烯或降冰片烷环的磺酸盐化合物(1)。

反应式(2)



在反应式(2)中,  $Z^1$  和  $Z^2$  定义如式(I),  $Y^1$  定义如式(I-A)和(I-B),  $X$  定义如反应式(1)。

## 反应式 (3)



在反应式 (3) 中,  $Z^1$  和  $Z^2$  定义如式 (I),  $Y^1$  定义如式 (I-A) 和 (I-B), X 定义如反应式 (1).

现更详细地描述反应式(2)和(3). 对于反应式(2)和(3)中的 Diels-Alder 反应, 可使用已知方法, 诸如在“Comprehensive Organic Synthesis, B. M. Trost & I. Fleming, Pergamon Press, New York, 1991, Vol. V, pp 315”中描述的方法.

当进行 Diels-Alder 反应时, 乙烯衍生物 (2a) 对环戊二烯化合物的摩尔比和环戊二烯化合物对降冰片烯衍生物 (2b) 的摩尔比通常为 0.01-100, 优选 0.1-10.

在反应可在没有溶剂或有诸如甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、1,2-二氯乙烷等反应溶剂存在下进行.

反应通常在 20-250℃、优选 80-180℃ 进行通常 0.5-24 小时, 优选 4-12 小时. 如果采用的反应温度高于反应原料或反应溶剂的沸点, 使用诸如高压釜的压力容器.

通过将降冰片烯衍生物 (例如通过反应式 (2) 或 (3) 所示的方法得到的降冰片烯衍生物 (2b) 或 (3b)) 在反应溶剂中在氢化催化剂存在下与氢气接触可生成下式 (1-B) 所示的磺酸盐化合物 (1).

氢化催化剂的例子可以是过渡金属催化剂, 诸如阮内镍、钨-炭、氧化钨 (IV)、钨-炭、钨-氧化铝、钨-炭、三(三苯基膦)氯化钨 (I) 等.

过渡金属催化剂对每种降冰片烯衍生物的重量比通常为 0.001-1, 优选 0.01-0.2.

氢化反应期间氢气的压力通常为 1-120atm, 优选 1-100atm, 特别优选 1-50atm.

该反应通常在反应溶剂中进行。反应溶剂的例子, 可以是诸如甲醇、乙醇、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、1, 2-二氯乙烷等的有机溶剂。

反应溶剂对每种降冰片烯衍生物的重量比通常为 1-100, 优选 5-100, 特别优选 10-80.

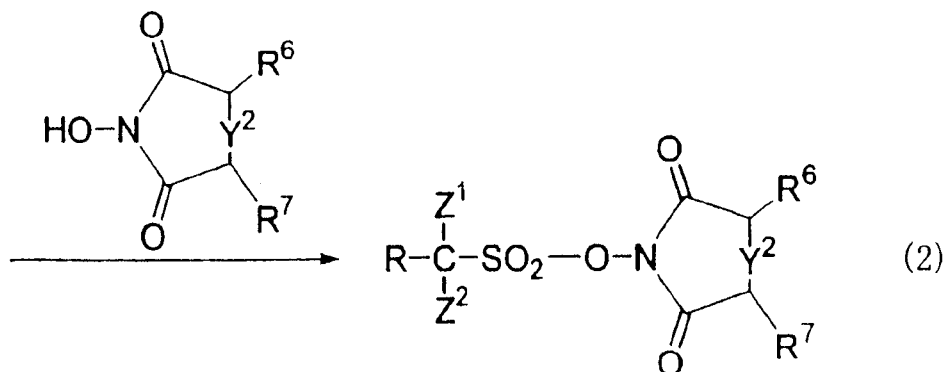
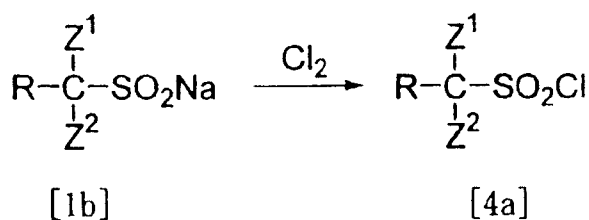
反应通常在 20-200℃、优选 20-150℃、特别优选 20-100℃ 的温度进行通常 0.5-24 小时, 优选 4-12 小时。如果采用的反应温度高于反应原料或反应溶剂的沸点, 或者如果氢气压力超过 1atm, 使用诸如高压釜的压力容器。

然后, 具体描述 N-磺酰氧基酰亚胺化合物 (2) 的制备方法。

N-磺酰氧基酰亚胺化合物 (2) 通过例如使用反应式 (1) 中所示的亚磺酸盐 (1b) 或磺酸盐 (1c) 制备。

特别地, 如下述反应式 (4) 所示, 用诸如氯气的卤化剂将亚磺酸盐 (1b) 转化为磺酰卤化合物 (4A), 诸如磺酰氯 (4a)。磺酰卤化合物 (4A) 与 N-羟基酰亚胺化合物在反应溶剂中在碱催化剂存在下反应生成 N-磺酰氧基酰亚胺化合物 (2)。

反应式 (4)



对于亚磺酸盐(1b)和氯化剂的反应,可使用已知的方法,诸如在“D. D. DesMarteau, Inorganic Chemistry, Vol. 32, 5007, 1993”中描述的方法或下文在合成实施例中所述的方法。

可将使氯气鼓泡进入反应溶液的方法用于该反应。

通常,在反应中相对于亚磺酸盐(1b)的量,氯化剂的大大过量。

该反应通常在反应溶剂中进行。作为反应溶剂,优选的例子是水;有机溶剂,诸如四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、二甲亚砜等,更优选水、甲醇、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈和二甲亚砜,特别优选水。

对于100重量份亚硫酸盐(1b),反应溶剂的用量通常为5-100重量份,优选10-100重量份,特别优选20-50重量份。如果需要,上述有机溶剂可与水一起使用。在这种情况下,对于每100重量份水和有机溶剂的总量,有机溶剂的用量通常为5-100重量份,优选10-100重量份,特别优选20-90重量份。

反应进行的温度通常为0-100℃,优选5-60℃,特别优选5-40℃,反应时间通常为5分钟-12小时,优选10分钟-5小时。

在磺酰氯(4a)和N-羟基酰亚胺化合物的反应中,N-羟基酰亚胺化合物对磺酰氯(4a)的摩尔比通常为0.1-10.0,优选0.3-5.0,特别优选0.5-2.0。

该反应通常在反应溶剂中进行。作为反应溶剂,优选的例子是乙腈、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二甲亚砜、二氯甲烷、二溴甲烷和氯仿,特别优选乙腈、四氢呋喃和二氯甲烷。

对于100重量份磺酰氯(4a),反应溶剂的用量通常为5-100重量份,优选10-100重量份,特别优选20-50重量份。

作为碱催化剂,优选的例子是三乙胺、吡啶、N,N-二异丙基乙基胺、2,6-二甲基吡啶、N,N-二乙基苯胺、4-二甲基氨基吡啶和二氮杂双环十一碳烯,特别优选三乙胺和4-二甲基氨基吡啶。

碱催化剂对磺酰氯(4a)的摩尔比通常为1.0-10.0,优选1.5-0.5,特别优选1.5-3.0。

反应进行的温度通常为0-80℃,优选5-30℃,反应时间通常为5分钟-6小时,优选10分钟-2小时。

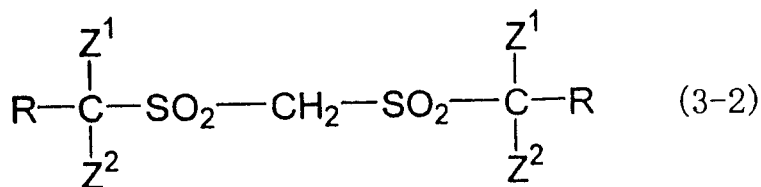
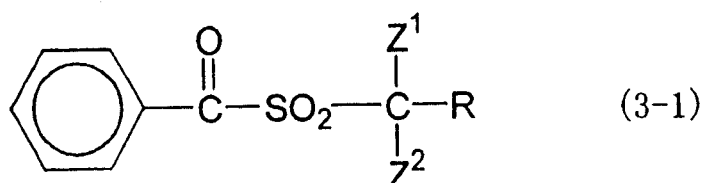
式(2-A)或(2-B)的N-磺酰氧基酰亚胺化合物(2)的制备可通过使用在前所述的相关于制备式(1-A)或(1-B)的磺酸盐化合物(1)的方法,用反应式(1)所示的过程,从诸如降冰片烯衍生物(2b)或(3b)的降冰片烯衍生物或其氢化衍生物制备亚磺酸盐(1b),然后进行反应式(4)所示的过程。

另外,除了磺酸盐化合物(1)和N-磺酰氧基酰亚胺化合物(2)以外的酸发生剂(I)的例子是砒化合物、磺酸酯化合物、二磺酰基重氮甲烷化合物、二磺酰基甲烷化合物、磺酰肼化合物、磺酰肼化合物等。

现描述这些化合物。

作为砒化合物的例子是 $\beta$ -酮砒、 $\beta$ -磺酰基砒和这些化合物的 $\alpha$ -重氮化合物。

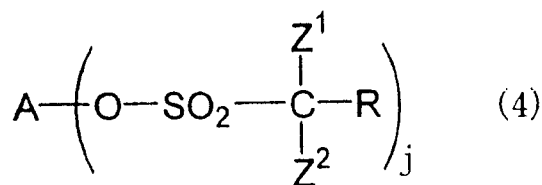
砒化合物的特定例子包括下式(3-1)和(3-2)化合物:



其中R、 $Z^1$ 和 $Z^2$ 定义如式(I),在式(3-2)中两组R、 $Z^1$ 和 $Z^2$ 可以相同或不同。

磺酸酯化合物的例子是磺酸烷基酯、磺酸卤代烷基酯、磺酸芳基酯和磺酸亚氨基盐。

磺酸酯的特定例子包括下式(4)化合物:

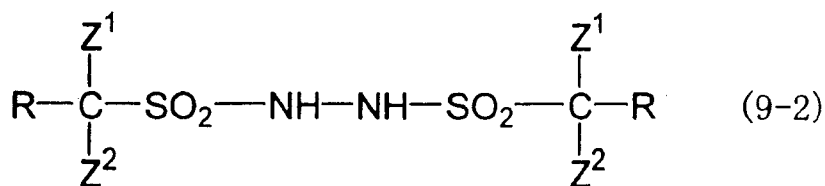
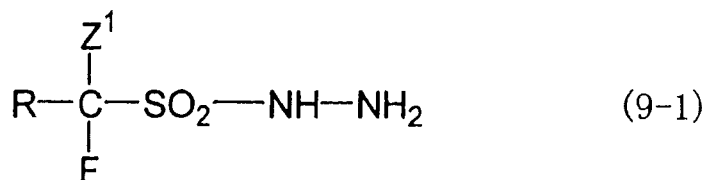


其中R、 $Z^1$ 和 $Z^2$ 定义如式(I),当存在两组或多组R、 $Z^1$ 和 $Z^2$ 时,这些组可以相同或不同;A表示从1,2,3-三羟基苯、 $\alpha$ -羟甲基苯偶姻等产生的j-价有机残基;j是1-3的整数。



其中R、Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>定义如式(I)，式(8-2)中两组R、Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>可以相同或不同；R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>各自表示一价有机基团。

磺酰肼化合物的例子是下式(9-1)或(9-2)化合物：



其中R、Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>定义如式(I)，式(9-2)中两组R、Z<sup>1</sup>和Z<sup>2</sup>可以相同或不同。

### 正性辐射敏感树脂组合物

本发明的正性辐射敏感树脂组合物或者是包括：(i) (a)酸发生剂(I)和(b)含酸可裂解基团的树脂，该树脂不溶或微溶于碱并在酸可裂解基团离去时变得可溶于碱(下文称为“含酸可裂解基团的树脂”)的组合物(下文称“正性辐射敏感树脂组合物(i)”)的组合物；或者是包括：(ii) (a)酸发生剂(I)、(c)碱溶性树脂和(d)碱溶性控制剂的组合物(下文称“正性辐射敏感树脂组合物(ii)”)的组合物。

作为在这些正性辐射敏感树脂组合物中使用的酸发生剂(I)，具有热稳定性和化学稳定性的酸发生剂是优选的。

现描述本发明的正性辐射敏感树脂组合物(i)和正性辐射敏感树脂组合物(ii)。

在正性辐射敏感树脂组合物(i)和正性辐射敏感树脂组合物(ii)中，酸发生剂(I)可单独使用或两种或多种结合使用。

在正性辐射敏感树脂组合物(i)和正性辐射敏感树脂组合物(ii)中酸发生剂(I)的用量根据酸发生剂(I)的类型或任选使用的其它酸发生剂变化。对于100重量份含酸可裂解基团的树脂或碱溶性树脂，该用量通常为0.1-20重量份，优选0.1-15重量份，特别优选0.2-12重量份。如果酸发生剂的用量小于0.1重量份，则难于实现本发明的要达到的效果；如果用量大于20重量份，辐射的

透明度、图形形状和耐热性有降低的趋势。

### 含酸可裂解基团的树脂

作为用于正性辐射敏感树脂组合物(i)的含酸可裂解基团的树脂,可以是本身不溶或微溶于碱并在酸可裂解基团离去时变得可溶于碱的树脂,其通过在含有一个或多个含氧官能基团——诸如酚羟基、醇羟基或羧基——的树脂中用在酸存在下可离去的一个或多个酸可裂解基团取代含氧官能基团中的氢原子得到。

正性辐射敏感树脂组合物包括含有酸可裂解基团的树脂,将该组合物形成的抗蚀剂涂层显影形成抗蚀图形,在相同的碱显影条件下,当仅由含酸可裂解基团的树脂制成的抗蚀剂涂层显影时,如果显影后保留了抗蚀涂层起始膜厚度的50%或更大,则在本发明中含酸可裂解基团的树脂的性质被称为“不溶或微溶于碱”。

在含酸可裂解基团的树脂中,酸可裂解基团的例子可以是取代的甲基、1-取代的乙基、1-取代的正丙基、1-支化的烷基、甲硅烷基、甲锗烷基、烷氧基羰基、酰基、环状酸可裂解基等。

作为取代的甲基的例子可以是甲氧基甲基、甲硫基甲基、乙氧基甲基、乙硫基甲基、甲氧基乙氧基甲基、苄氧基甲基、苄硫基甲基、苯甲酰甲基、4-溴苯甲酰甲基、4-甲氧基苯甲酰甲基、4-甲硫基苯甲酰甲基、 $\alpha$ -甲基苯甲酰甲基、环丙基甲基、苄基、二苯基甲基、三苯基甲基、金刚烷基甲基、4-溴苄基、4-硝基苄基、4-甲氧基苄基、4-甲硫基苄基、4-乙氧基苄基、4-乙硫基苄基、胡椒基、甲氧基羰基甲基、乙氧基羰基甲基、正丙氧基羰基甲基、异丙氧基羰基甲基、正丁氧基羰基甲基、叔丁氧基羰基甲基等。

作为1-取代的乙基的例子可以是1-甲氧基乙基、1-甲硫基乙基、1,1-二甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-乙硫基乙基、1,1-二甲氧基乙基、1-苯氧基乙基、1-苯硫基乙基、1,1-二苯氧基乙基、1-苄氧基乙基、1-苄硫基乙基、1-环丙基氧基乙基、1-环己基氧基乙基、1-苯基乙基、1,1-二苯基乙基、1-甲氧基羰基乙基、1-乙氧基羰基乙基、1-正丙氧基羰基乙基、1-异丙氧基羰基乙基、1-正丁氧基羰基乙基、1-叔丁氧基羰基乙基、1-环己基氧基羰基乙基等。

作为1-取代的正丙基的例子可以是1-甲氧基正丙基、1-乙氧基正丙基



等。

作为1-支化的烷基的例子可以是异丙基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基等。

作为甲硅烷基的例子可以是三甲基甲硅烷基、乙基二甲基甲硅烷基、甲基二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、异丙基二甲基甲硅烷基、甲基二异丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、甲基二叔丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、苯基二甲基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。

作为甲锍烷基的例子可以是三甲基甲锍烷基、乙基二甲基甲锍烷基、甲基二乙基甲锍烷基、三乙基甲锍烷基、异丙基二甲基甲锍烷基、甲基二异丙基甲锍烷基、三异丙基甲锍烷基、叔丁基二甲基甲锍烷基、甲基二叔丁基甲锍烷基、三叔丁基甲锍烷基、苯基二甲基甲锍烷基、甲基二苯基甲锍烷基、三苯基甲锍烷基等。

作为烷氧基羰基的例子可以是甲氧基羰基、乙氧基羰基、异丙氧基羰基、叔丁氧基羰基等。

作为酰基的例子可以是乙酰基、丙酰基、丁酰基、庚酰基、己酰基、戊酰基、新戊酰基、异戊酰基、月桂酰基、肉豆蔻酰基、棕榈酰基、硬脂酰基、草酰基、丙二酰基、丁二酰基、戊二酰基、己二酰基、胡椒酰基(piperoyl)、辛二酰基、壬二酰基、癸二酰基、丙烯酰基、丙炔酰基、甲基丙烯酰基、巴豆酰基、油酰基、马来酰基、富马酰基、中康酰基、龙脑酰基、苯甲酰基、邻苯二甲酰基、间苯二甲酰基、对苯二甲酰基、萘甲酰基、甲苯甲酰基、 $\alpha$ -苯丙酰基、苯基丙烯酰基、肉桂酰基、糠酰基、噻吩甲酰基、烟酰基、异烟酰基、对甲苯磺酰基、甲磺酰基等。

环状酸可裂解基的例子可以是环丙基、环戊基、环己基、4-叔丁基环己基、4-甲氧基环己基、环己烯基、降冰片烷基、异冰片基、三环癸基、金刚烷基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、四氢噻喃基、四氢噻吩基、3-溴四氢吡喃基、4-甲氧基四氢吡喃基、4-甲氧基四氢噻喃基、3-环丁砜基、甲基金刚烷基、乙基金刚烷基、甲基三环癸基、乙基三环癸基、甲基环戊基、乙基环戊基、甲基环己基、乙基环己基和 $-C(R^{10})_3$ 基(其中 $R^{10}$ 独立地表示直链或支链有1-4个碳原子的烷基,或取代的或未取代的有4-20个碳原子的一价脂环族烃基,条件

是至少一个  $R^{10}$  基是取代的或未取代的有 4-20 个碳原子的一价脂环族烃基；或任意两个  $R^{10}$  基团与这两个  $R^{10}$  基键联的碳原子一起结合形成取代的或未取代的有 4-20 个碳原子的二价脂环族烃基，其余的  $R^{10}$  是直链或支链的有 1-4 个碳原子的烷基或取代的或未取代的有 4-20 个碳原子的一价脂环族烃基。

这些酸可裂解基团中，优选苜基、叔丁氧基羰基甲基、1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基、1-环己基氧基乙基、1-乙氧基正丙基、叔丁基、1,1-二甲基丙基、三甲基甲硅烷基、叔丁氧基羰基、4-叔丁基环己基、异冰片基、三环癸基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、四氢噻喃基、四氢噻吩基、甲基金刚烷基、乙基金刚烷基、甲基三环癸基、乙基三环癸基、甲基环戊基、乙基环戊基、甲基环己基、乙基环己基、 $-C(R^{10})_3$  基等。

$-C(R^{10})_3$  基特定的例子可以是

- 1- (2-降冰片烷基) -1- 甲基乙基、
- 1- (5-羟基-2-降冰片烷基) -1- 甲基乙基、
- 1- (3-四环癸烷基) -1- 甲基乙基、
- 1- (8-羟基-2-四氢环癸烷基) -1- 甲基乙基、
- 1- (1-金刚烷基) -1- 甲基乙基、
- 1- (3-羟基-1-金刚烷基) -1- 甲基乙基、
- 2- 甲基-2-降冰片烷基、
- 2- 甲基-5-羟基-2-降冰片烷基、
- 3- 甲基-3-四环癸基、
- 3- 甲基-8-羟基-3-四环癸基、
- 2- 甲基-2-金刚烷基、
- 2- 甲基-7-羟基-2-金刚烷基等。

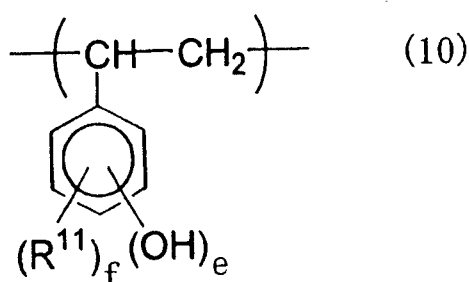
引入含酸可裂解基团的树脂中的酸可裂解基的量（在含酸可裂解基的树脂中，在含氧官能团和酸可裂解官能团中的酸可裂解基团的总量）优选是 10-100%，更优选 15-100%，尽管该用量根据酸可裂解基团的类型和引入酸可裂解基团的碱溶性树脂的类型变化。

通过凝胶渗透色谱法确定的含酸可裂解基团的树脂 (A) 的聚苯乙烯基准重均分子量（下文称为“ $M_w$ ”）优选为 1000-500000，更优选 1000-300000，特别优选 3000-300000。

通过凝胶渗透色谱法确定的含酸可裂解基团的树脂的  $M_w$  与聚苯乙烯基准数均分子量（下文称为“ $M_n$ ”）之比（ $M_w/M_n$ ）通常是 1-10，优选 1-5。

这些含酸可裂解基团的树脂可单独使用或两种或多种结合使用。

作为用于使用 KrF 受激准分子激光的正性辐射敏感树脂组合物(i)的适合的含酸可裂解基团的树脂优选是不溶于或微溶于碱的树脂，其包括一个或多个下式(10)的重复单元和一个或多个含酸可裂解基团的重复单元（该树脂在下文称为“树脂(B1)”）。树脂(B1)还适用于使用 ArF 受激准分子激光、 $F_2$  受激准分子激光、电子束等的正性辐射敏感树脂组合物。



其中  $R^{11}$  表示氢原子或一价有机基团， $e$  和  $f$  是 1-3 的整数，满足式  $(e+f) \leq 5$ 。

作为式(10)重复单元的例子可以是分裂化合物的可聚合不饱和键得到的单元，这些化合物是诸如 4-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、2-羟基苯乙烯、4-羟基- $\alpha$ -甲基苯乙烯、3-甲基-4-羟基苯乙烯、2-甲基-4-羟基苯乙烯、2-甲基-3-羟基苯乙烯、4-甲基-3-羟基苯乙烯、5-甲基-3-羟基苯乙烯、3,4-二羟基苯乙烯和 2,4,6-三羟基苯乙烯。

这些重复单元中，优选裂解 4-羟基苯乙烯、3-羟基苯乙烯、2-羟基苯乙烯或 4-羟基- $\alpha$ -甲基苯乙烯的可聚合不饱和键得到的单元。

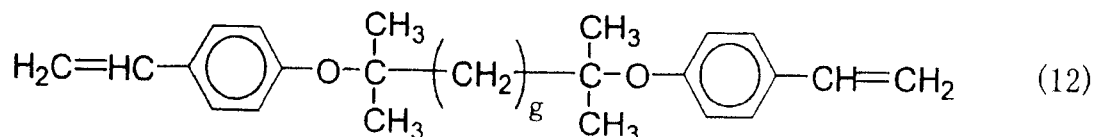
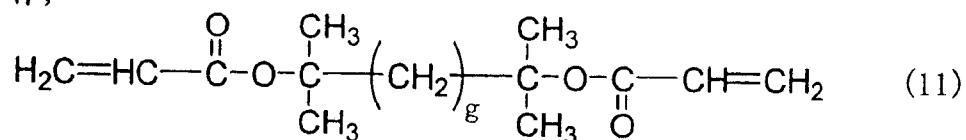
作为具有上述酸可裂解基团的重复单元，可以是有一或多类酸官能基——诸如酚羟基和羧基——的重复单元，其中优选式(10)所示的重复单元或裂解(甲基)丙烯酸的可聚合不饱和键得到的重复单元，其中酚羟基或羧基的氢原子被上述酸可裂解基团取代。特别优选的基团是裂解下述化合物的可聚合不饱和键得到的重复单元：

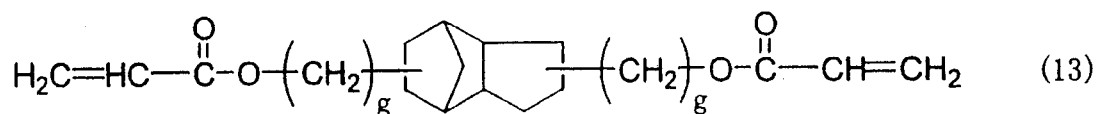
- 4-叔丁氧基苯乙烯、
- 4-叔丁氧基羰基氧基苯乙烯、
- 4-叔丁氧基羰基甲氧基苯乙烯、

4-四氢呋喃基氧基苯乙烯、  
 4-四氢吡喃基氧基苯乙烯、  
 2-乙氧基乙氧基苯乙烯、  
 2-环戊基氧基乙氧基苯乙烯、  
 2-环己基氧基乙氧基苯乙烯、  
 (甲基)丙烯酸叔丁酯、  
 (甲基)丙烯酸甲基金刚烷酯、  
 (甲基)丙烯酸乙基金刚烷酯、  
 (甲基)丙烯酸甲基环戊酯、  
 (甲基)丙烯酸乙基环戊酯、  
 (甲基)丙烯酸甲基环己酯、  
 (甲基)丙烯酸乙基环己酯等。

树脂(B1)可包括一个或多个除了上述重复单元以外的重复单元(下文称为“其它重复单元(b1)”)。

其它重复单元(b1)的例子可以是裂解下述化合物的可聚合不饱和键得到的单元: 乙烯基芳族化合物, 诸如苯乙烯类, 例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-甲氧基苯乙烯、3-甲氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯和4-(2-叔丁氧基羰基乙氧基)苯乙烯; (甲基)丙烯酸酯类, 诸如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸(2-乙基己基)酯、(甲基)丙烯酸(2-羟基乙基)酯、(甲基)丙烯酸(2-羟基丙基)酯、(甲基)丙烯酸(3-羟基丙基)酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯和下述式(11)-(13)单体;





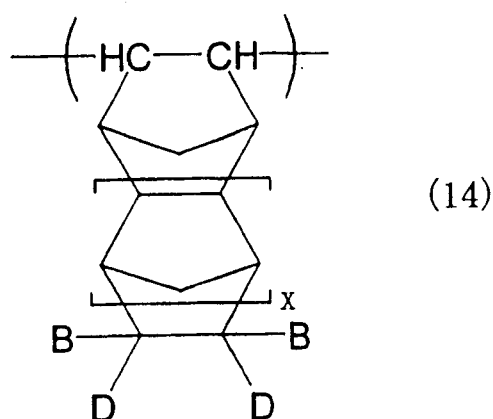
其中  $g$  是 1-6 的整数;

不饱和羧酸, 诸如 (甲基) 丙烯酸、巴豆酸、马来酸、富马酸和肉桂酸; 不饱和羧酸的羧基烷基酯, 诸如 (甲基) 丙烯酸 (2-羧基乙基) 酯、(甲基) 丙烯酸 (2-羧基丙基) 酯和 (甲基) 丙烯酸 (3-羧基丙基) 酯; 不饱和的腈(nitril) 化合物, 诸如 (甲基) 丙烯腈、 $\alpha$ -氯丙烯腈、巴豆腈、马来腈和富马腈; 不饱和的酰胺化合物, 诸如 (甲基) 丙烯酰胺、N,N-二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、巴豆酰胺、马来酰胺和富马酰胺; 不饱和的酰亚胺化合物, 诸如马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺和 N-环己基马来酰亚胺; 和其它含氮的乙烯基化合物, 诸如 N-乙烯基- $\epsilon$ -己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基咪唑和 4-乙烯基咪唑。

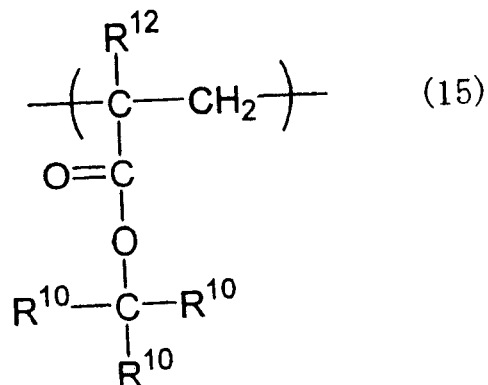
这些其它重复单元 (b1) 中, 优选裂解下述化合物的可聚合不饱和键得到的单元:  $\alpha$ -甲基苯乙烯、4-(2-叔丁氧基羰基乙氧基) 苯乙烯、式 (11) 单体或式 (12) 单体。

对于使用 KrF 受激准分子激光的正性辐射敏感树脂组合物 (i), 作为其它含酸可裂解基团的树脂, 其中甲酚可溶酚醛环氧树脂的酚羟基的氢原子被酸可裂解基团代替的树脂可适用。对于该树脂, 优选的酸可裂解基团的例子可以是乙氧基乙基、叔丁基、叔丁氧基羰基、叔丁氧基羰基甲基等。

对于使用 ArF 受激准分子激光的正性辐射敏感树脂组合物 (i), 作为适合的含酸可裂解基团的树脂, 不溶或微溶于碱、包括一个或多个下式 (14) 重复单元和 / 或一个或多个下式 (15) 重复单元的树脂是优选的 (该树脂在下文称为“树脂 (B2)”)。树脂 (B2) 还适用于使用 KrF 受激准分子激光、ArF 受激准分子激光、F<sub>2</sub> 受激准分子激光、电子束等的正性辐射敏感树脂组合物 (i)。



其中B独立地表示氢原子或酸可裂解基团,至少一个B是酸可裂解基团,D独立地表示氢原子或直链或支链的有1-4个碳原子的一价烷基,x是0-2的整数。



其中 $R^{12}$ 表示氢原子、甲基、羟烷基或全氟烷基, $R^{10}$ 独立地表示直链或支链有1-4个碳原子的烷基或取代的或未取代的有4-20个碳原子的一价脂环族烃基,或任意两个 $R^{10}$ 结合形成取代的或未取代的有4-20个碳原子的二价脂环族烃基,其余的 $R^{10}$ 是取代的或未取代的直链或支链有1-4个碳原子的烷基或取代的或未取代的有4-20个碳原子的一价脂族烃基。

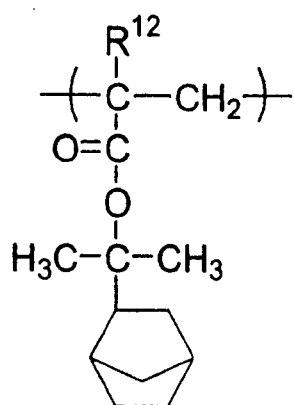
式(14)优选的重复单元是裂解下述单体的可聚合不饱和键得到的具有降冰片烯骨架的单元,这些单体例如是:

- 5-叔丁氧基羰基二环[2.2.1]庚-2-烯,
- 5-(4-叔丁基环己基氧基)羰基二环[2.2.1]庚-2-烯,
- 5-(1-乙氧基乙氧基)羰基二环[2.2.1]庚-2-烯,
- 5-(1-环己基氧基乙氧基)羰基二环[2.2.1]庚-2-烯,
- 5-叔丁氧基羰基甲氧基羰基二环[2.2.1]庚-2-烯,
- 5-四氢呋喃基氧基羰基二环[2.2.1]庚-2-烯,

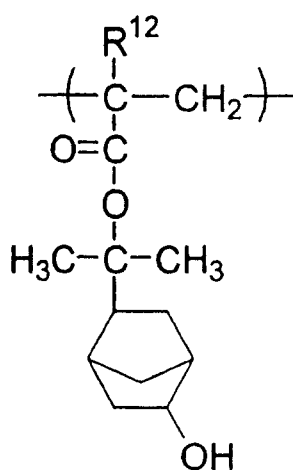
- 5-四氢吡喃基氧基羰基二环[2.2.1]庚-2-烯,  
 8-叔丁氧基羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,  
 8-(4-叔丁基环己基氧基)羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,  
 8-(1-乙氧基乙氧基)羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,  
 8-(1-环己基氧基乙氧基)羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,  
 8-叔丁氧基羰基甲氧基羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,  
 8-四氢吡喃基氧基羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯和  
 8-四氢吡喃基氧基羰基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯。

优选的式(15)重复单元的例子包括裂解下述化合物的可聚合不饱和键得到的单元:

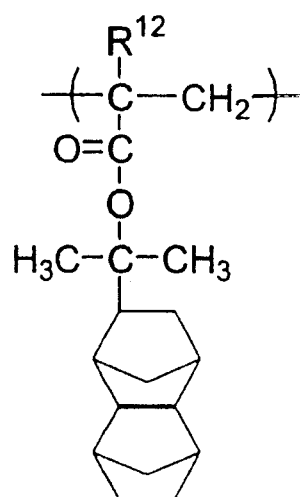
- (甲基)丙烯酸叔丁酯,  
 (甲基)丙烯酸(2-甲基-2-金刚烷基)酯,  
 (甲基)丙烯酸(2-乙基-2-金刚烷基)酯,  
 (甲基)丙烯酸(2-甲基环戊基)酯,  
 (甲基)丙烯酸(2-乙基环戊基)酯,  
 (甲基)丙烯酸(2-甲基环己基)酯,  
 (甲基)丙烯酸(2-乙基环己基)酯,  
 和下式(15-1)-(15-12)的单元。



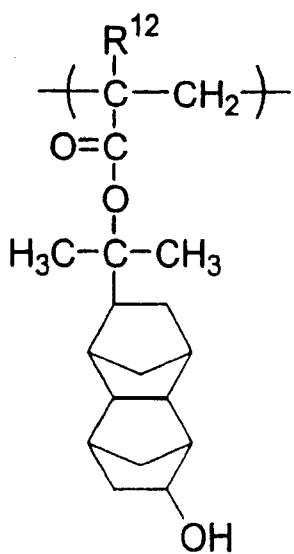
(15-1)



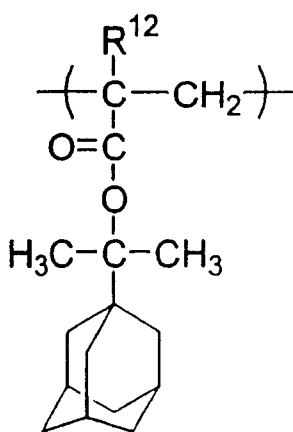
(15-2)



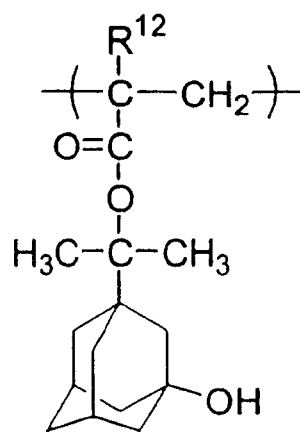
(15-3)



(15-4)

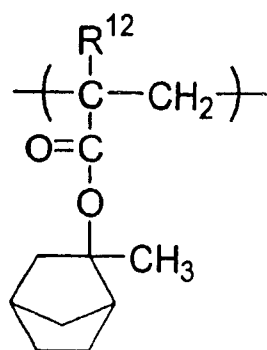


(15-5)

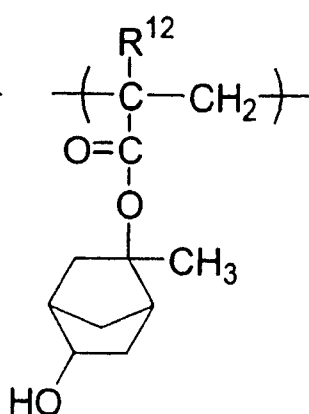


(15-6)

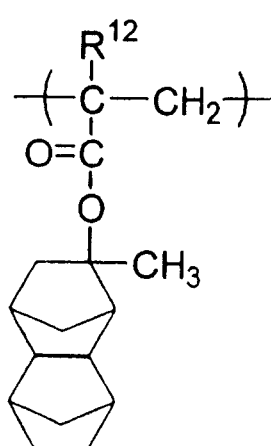




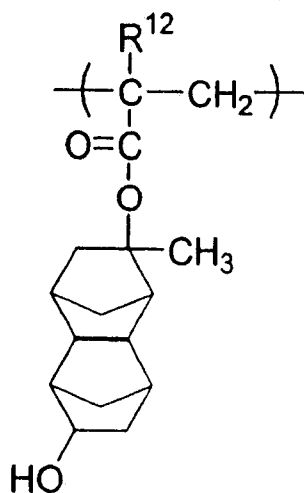
(15-7)



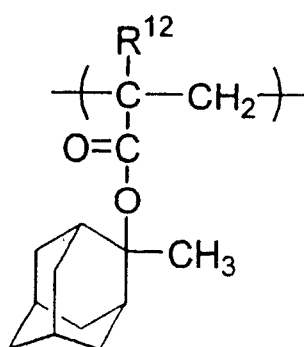
(15-8)



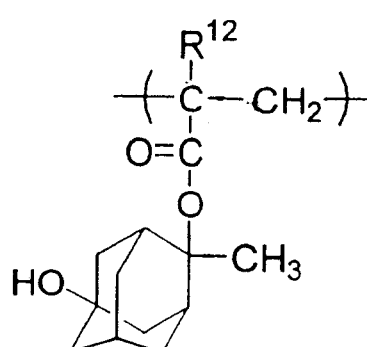
(15-9)



(15-10)



(15-11)



(15-12)

树脂(B2)可包括一种或多种除了上述重复单元之外的重复单元(下文称为“其它重复单元(b2)”)。

作为其它重复单元(b2),可以是裂解下述具有降冰片烯骨架的单体的可聚合不饱和键得到的单元,这些单体例如是:

降冰片烯(二环[2.2.1]庚-2-烯),

5-甲基二环[2.2.1]庚-2-烯,

5-乙基二环[2.2.1]庚-2-烯,

5-羟基二环[2.2.1]庚-2-烯,

5-氟二环[2.2.1]庚-2-烯,

四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,

8-甲基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,

8-乙基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,

8-羟基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯,

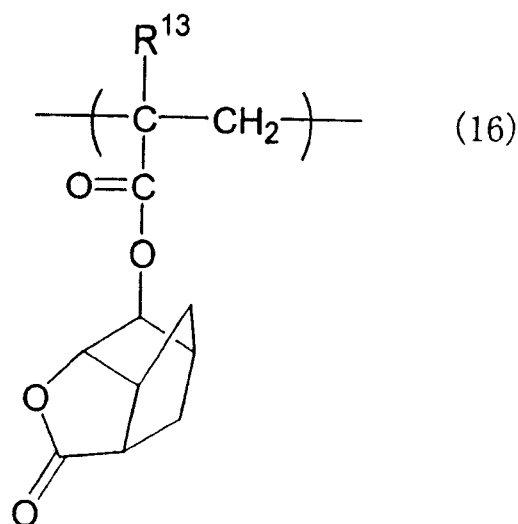
8-氟四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯;

不饱和羧酸酐, 诸如马来酸酐和衣康酸酐;

上文对于树脂(B1)作为其它重复单元(b1)的例子所给出的(甲基)丙烯酸酯;

(甲基)丙烯酸(3-羟基-1-金刚烷基)酯,

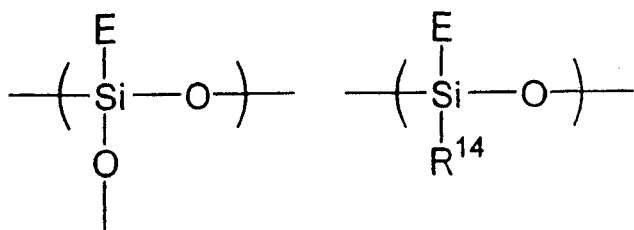
下式(16)所示的(甲基)丙烯酸酯:



其中 R<sup>13</sup> 表示氢原子或甲基; 等等。

当树脂(B2)具有上述式(14)的重复单元时, 衍生自马来酸酐的重复单元优选作为其它重复单元(b2)。

对于使用 F<sub>2</sub> 受激准分子激光的正性辐射敏感树脂组合物(i), 作为适合的含有酸可裂解基团的树脂, 可以是聚硅氧烷, 不溶于或微溶于碱。包括一个或多个下式(17)结构单元和/或一个或多个下式(18)结构单元(该树脂在下文称为“树脂(B3)”)。树脂(B3)优选含有式(17)结构单元。树脂(B3)还适用于使用 KrF 受激准分子激光、ArF 受激准分子激光、电子束等的正性辐射敏感树脂组合物(i)。



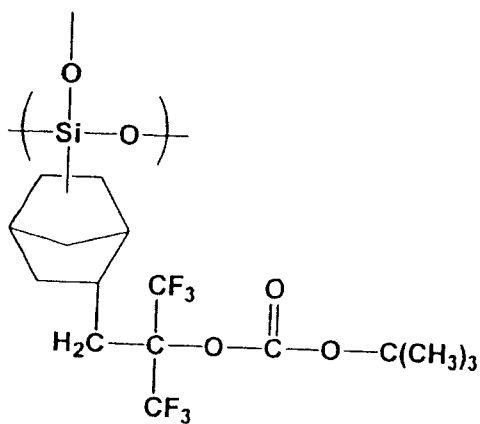
(17)

(18)

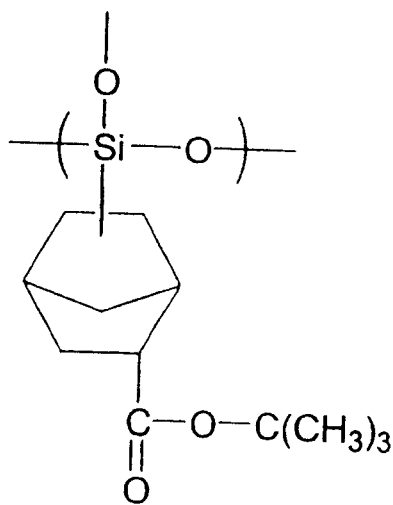
其中 E 独立地表示含一价有机基团的酸可裂解基团, R<sup>14</sup> 表示取代的或未取代的直链、支链或环状有 1-20 个碳原子的一价烃基。

作为式 (17) 和 (18) 中基团 E 的优选例子, 可以是具有酸可裂解基团的脂环烃基 (诸如环烷基、降冰片基、三环癸基、四环癸基和金刚烷基)、具有酸可裂解基团的卤代芳族烃基等。

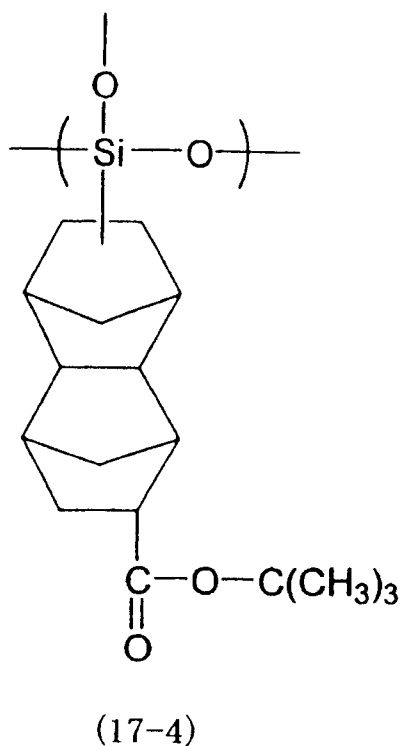
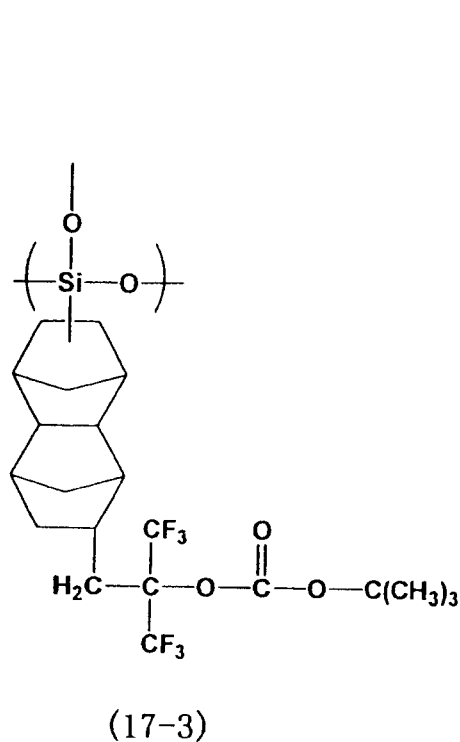
对于树脂 (B3), 作为式 (17) 结构单元的特别优选的例子, 可以是下式 (17-1) 至 (17-4) 的结构单元。



(17-1)

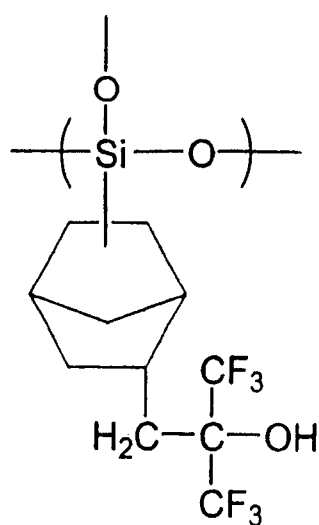


(17-2)

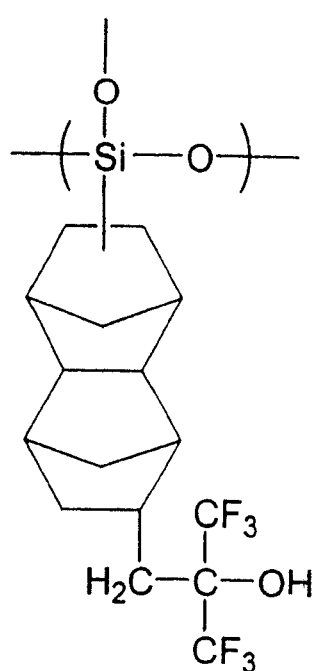


树脂(B3)可包括一种或多种除了上述结构单元之外的结构单元(下文称为“其它结构单元(b3)”)。

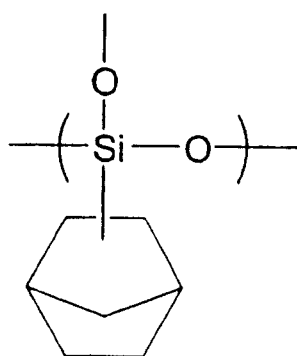
作为优选的其它结构单元(b3), 可以是水解和缩合烷基烷氧基硅烷——诸如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷等——得到的结构单元; 下式(18-1) - (18-4)所示的结构单元。



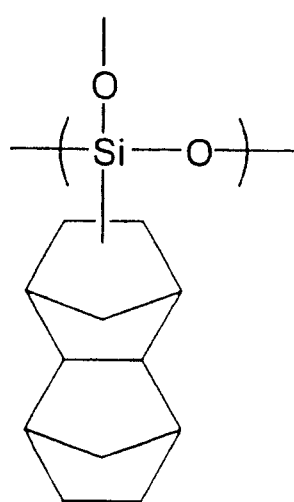
(18-1)



(18-2)



(18-3)



(18-4)

树脂(B3)可通过具有和酸可裂解基团在一起的一价有机基团的硅烷化合物(共)缩聚合生成,或通过将酸可裂解基团和/或具有酸可裂解基团的一价有机基团引入预先制备的有机聚硅氧烷中生成。

在具有和酸可裂解基团在一起的一价有机基团的硅烷化合物的(共)缩聚中,优选使用酸性催化剂作为催化剂,特别优选在酸性催化剂存在下通过缩聚进行

硅烷化合物的反应, 并且加入碱催化剂继续进行反应。

作为酸性催化剂的例子, 可以是无机酸, 诸如盐酸、硫酸、硝酸、硼酸、磷酸、四氯化钛、氯化锌和氯化铝; 有机酸, 诸如甲酸、乙酸、正丙酸、丁酸、戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、马来酸、富马酸、己二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、乙酐、马来酐、柠檬酸、苯磺酸、对甲苯磺酸和甲磺酸。

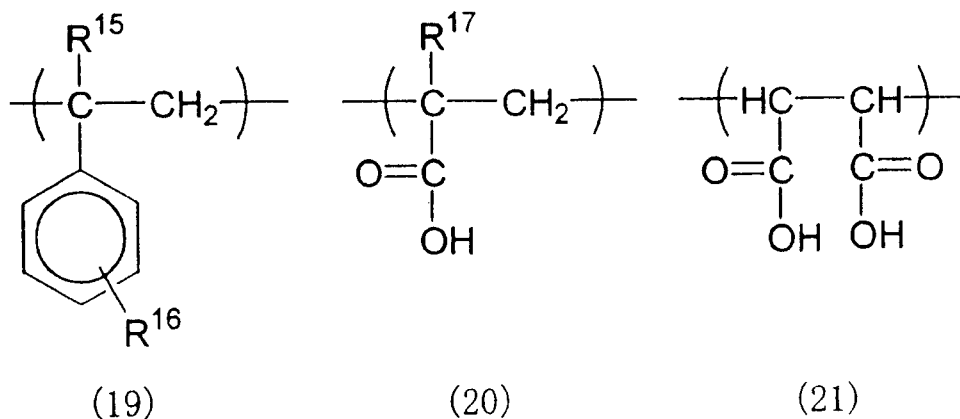
这些酸性催化剂中, 特别优选盐酸、硫酸、乙酸、草酸、丙二酸、马来酸、富马酸、乙酐和马来酐。

作为上述碱催化剂的例子, 可以是无机碱, 诸如氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠和碳酸钾; 有机碱, 诸如三乙胺、三正丙胺、三正丁胺和吡啶。

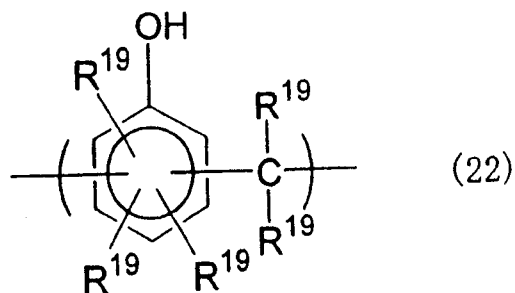
### 碱溶性树脂

在正性辐射敏感树脂组合物(ii)中使用的碱溶性树脂是具有一个或多个官能团的树脂, 所述的官能团表现出对碱显影溶液的亲和性, 例如含氧官能团, 诸如酚羟基、醇羟基, 或羧基。

作为这类碱溶性树脂的例子, 可以是有一个或多个下式(19)至(21)重复单元的加成聚合树脂和具有一个或多个下式(22)重复单元的缩聚树脂。



其中  $\text{R}^{15}$  和  $\text{R}^{17}$  各自表示氢原子或甲基,  $\text{R}^{16}$  表示羟基、羧基、 $-\text{R}^{18}\text{COOH}$ 、 $-\text{OR}^{18}\text{COOH}$ 、 $-\text{OCOR}^{18}\text{COOH}$  或  $-\text{COOR}^{18}\text{COOH}$  ( $\text{R}^{18}$  各自表示基团  $-(\text{CH}_2)_h-$ , 其中  $h$  是 1-4 的整数)。



其中  $\text{R}^{19}$  各自表示氢原子或直链或支链有 1-4 个碳原子的烷基。

在碱溶性树脂是加聚树脂的情况下，这类树脂可以仅由式 (19) - (21) 的重复单元形成，或进一步在树脂在碱显影剂中可溶的情况下，含有一个或多个其它重复单元（下文称为“其它重复单元 (c1)”）。

作为其它重复单元 (c1) 的例子，可以是树脂 (B1) 的其它重复单元 (b1) 等。

在碱溶性树脂是缩合树脂的情况下，这类树脂可仅由式 (22) 的重复单元形成，或进一步在树脂在碱显影剂中可溶的情况下，含有一个或多个其它重复单元（下文称为“其它重复单元 (c2)”）。

尽管在碱溶性树脂中式 (19) - (22) 重复单元的含量不能在属类上规定并且根据其它重复单元 (c1) 或其它重复单元 (c2) 的种类改变，但是该含量优选为 10-100mol%，更优选 20-100mol%。

在树脂具有含碳-碳不饱和键的重复单元，诸如式 (19) - (22) 的重复单元的情况下，此时碱溶性树脂可使用氢化物。在该情况下，氢化度通常为小于等于在式 (19)、(22) 重复单元和其它类似的重复单元中碳-碳不饱和键总量的 70%、优选小于等于 50%、更优选小于等于 40%。如果氢化度大于 70%，可能会降低碱显影剂对碱溶性树脂的显影性。

作为在正性辐射敏感树脂组合物 (ii) 中的碱溶性树脂，特别优选含有聚(4-羟基苯乙烯)、4-羟基苯乙烯/4-羟基- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物、4-羟基苯乙烯/苯乙烯共聚物等作为主成分的树脂。

尽管碱溶性树脂的  $M_w$  根据所希望的正性辐射敏感树脂组合物 (ii) 的性质改变，优选的范围是 1000-150000，更优选 3000-100000。

这些碱溶性树脂可单独使用或两种或多种结合使用。

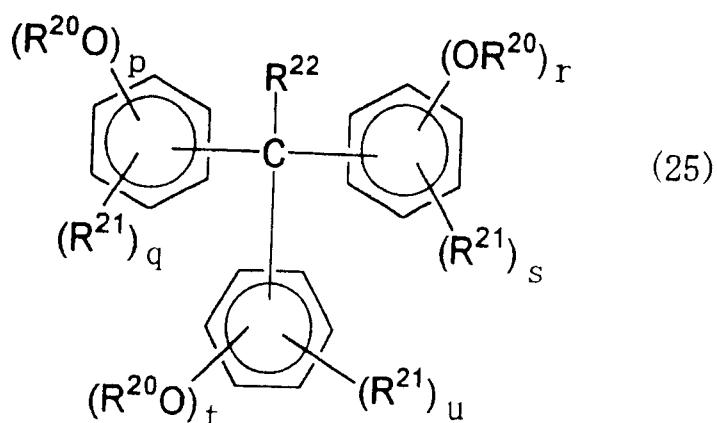
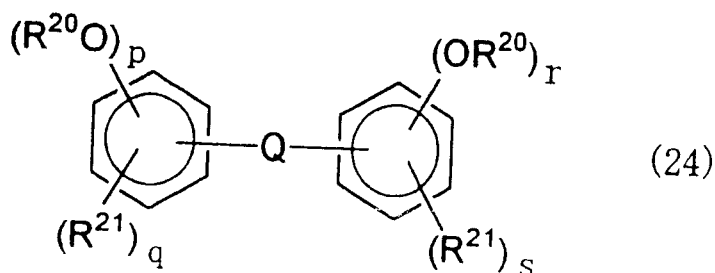
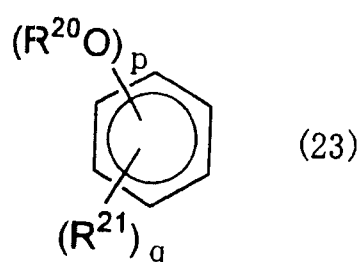
#### 碱溶解性控制剂

作为在正性辐射敏感树脂组合物 (ii) 中的碱溶解性控制剂，可以是其中在

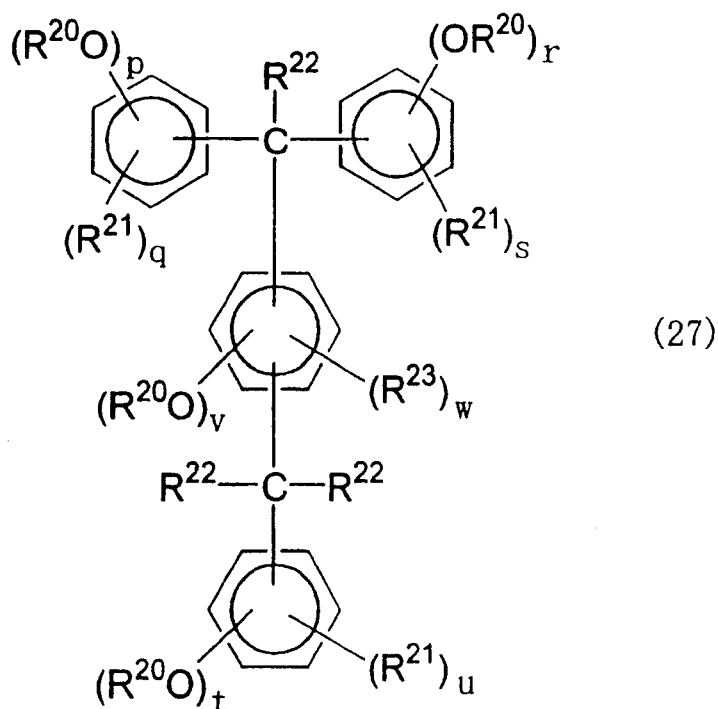
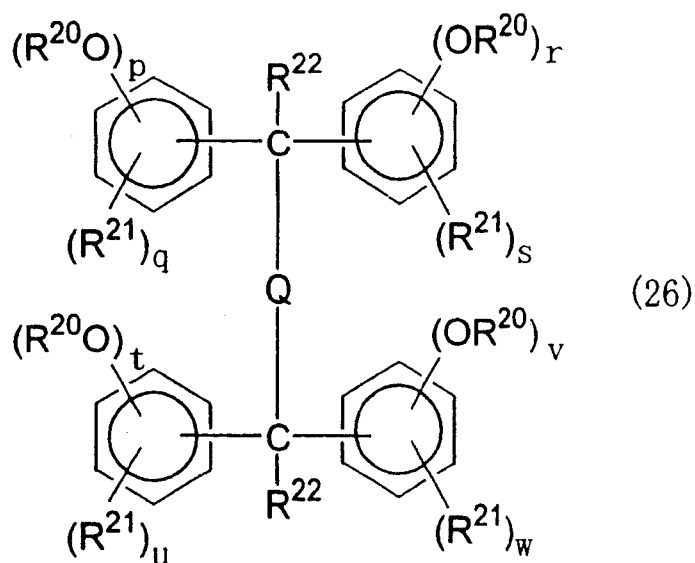
酸性官能基——诸如酚羟基和羧基——中的氢原子被酸可裂解基团或叔丁氧基羰基甲基代替的化合物。

作为酸可裂解的基团，可以在含酸性可裂解基团的树脂中所描述的相同的酸可裂解基团，诸如取代的甲基、1-取代的乙基、1-取代的正丙基、1-支化的烷基、甲硅烷基、甲锗烷基、烷氧基羰基、酰基、环状酸可裂解基等。

碱溶解性控制剂可以是低分子量化合物或高分子量化合物。作为低分子量化合物的例子可以是下式(23) - (27)化合物:







其中  $R^{20}$  分别代表酸可裂解基团或叔丁氧羰基甲基,  $R^{21}$  分别代表直链或支链烷基、苯基或具有 1-4 个碳原子的 1-萘基,  $R^{22}$  分别代表氢原子、具有 1-4 个碳原子的直链或支链烷基或苯基,  $Q$  代表单键,  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{23})(R^{24})-$  (其中  $R^{23}$  和  $R^{24}$  分别代表氢原子、具有 1-6 个碳原子的直链或支链烷基、具有 2-11 个碳原子的直链或支链酰基、苯基或 1-萘基), 或取代或

未取代的亚苯基, p、q、r、s、t、u、v 和 w 代表 0 或更大的整数, 前提是式 (23) 中  $5 \cong p \cong 1$ 、式 (24) 中  $10 \cong (p+r) \cong 1$ 、式 (25) 中  $15 \cong (p+r+t) \cong 1$ 、式 (26) 中  $20 \cong (p+r+t+v) \cong 1$ 、式 (27) 中  $19 \cong (p+r+t+v) \cong 1$ ; 甾族化合物(胆汁酸类), 例如胆酸、脱氧胆酸和石胆酸; 含脂环或芳环的化合物, 例如金刚烷碳酸或金刚烷二碳酸, 其中碳酸化合物中羧基上的氢原子被上述的酸可裂解基团或叔丁氧基羰基甲基置换, 等等。

作为高分子量的碱溶性控制剂, 例如, 可以使用含上述酸可裂解基团的树脂。

甾族化合物(胆汁酸类), 例如胆酸、脱氧胆酸和石胆酸, 含脂环或芳环的化合物, 例如金刚烷碳酸或金刚烷二碳酸(其中碳酸化合物的羧基上的氢原子被上述的酸可裂解基团或叔丁氧基羰基甲基置换)等可以作为优选的碱溶性控制剂, 用于正性辐射敏感树脂组合物(ii)。

这些碱溶性控制试剂可以单独使用或两种或更多混合使用。

### 负性辐射敏感树脂组合物

本发明中的负性辐射敏感树脂组合物(以下称为“负性辐射敏感树脂组合物(iii)”)包括: (A) 酸发生剂(I)、(C) 碱溶性树脂和(E) 在酸存在下交联碱溶性树脂的化合物(以下称为“交联剂(E)”)。

作为在负性辐射敏感树脂组合物(iii)中使用的酸发生剂(I), 优选具有热和化学稳定性的酸发生剂。

下面将描述本发明的负性辐射敏感树脂组合物(iii)。

### 碱溶性树脂

正性辐射敏感树脂组合物(ii)中给出的树脂可以作为负性辐射敏感树脂组合物(iii)中碱溶性树脂的例子。

作为负性辐射敏感树脂组合物(iii)中的碱溶性树脂, 优选含聚(4-羟基苯乙烯)、4-羟基苯乙烯/4-羟基- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物、4-羟基苯乙烯/苯乙烯共聚物等作为主要组分的树脂。

虽然碱溶性树脂的分子量根据负性辐射敏感树脂组合物(iii)所需的特性变化, 优选范围在 1, 000-150, 000, 更优选在范围 3, 000-100, 000 之间。

这些碱溶性树脂可以单独使用或两种或多种混合使用。

### 交联剂(E)

显示与碱溶性树脂交联反应性的含一个或多个官能团(以下称为“可交联的

官能团”)的化合物可以作为用于负性辐射敏感树脂组合物(iii)的交联剂(E)的例子。

作为可交联官能团的例子,可以给出的有缩水甘油醚基、缩水甘油酯基、缩水甘油基氨基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、苯甲氧基甲基、乙酰氧基甲基、苯甲酰氧基甲基(benzoiloxy 甲基)、甲酰基、乙酰基、乙烯基、异丙烯基、(二甲基氨基)甲基、(二乙基氨基)甲基、(二羟甲基氨基)甲基、(二羟乙基氨基)甲基、吗啉代甲基等。

作为交联剂(E)的例子,可以给出的有双酚 A 环氧化合物、双酚 F 环氧化合物、双酚 S 环氧化合物、可熔可溶酚醛树脂环氧化合物、可溶酚醛树脂环氧化合物、聚(羟基苯乙烯)环氧化合物、含羟甲基的三聚氰胺化合物、含羟甲基的苯胍胺化合物、含羟甲基的脲化合物、含羟甲基的酚化合物、含烷氧基烷基的三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基的苯胍胺化合物、含烷氧基烷基的脲化合物、含烷氧基烷基的酚化合物、含羧甲基的三聚氰胺树脂、含羧甲基的苯胍胺树脂、含羧甲基的脲树脂、含羧甲基的酚树脂、含羧甲基的三聚氰胺化合物、含羧甲基的苯胍胺化合物、含羧甲基的脲化合物、含羧甲基的酚化合物等。

在交联剂(E)中,优选含羟甲基的酚化合物、含甲氧基甲基的三聚氰胺化合物、含甲氧基甲基的酚化合物、含甲氧基甲基的甘脲化合物、含甲氧基甲基的脲化合物、含乙酰氧基甲基的酚化合物,特别优选的化合物是含甲氧基甲基的三聚氰胺化合物(例如,六甲氧基甲基三聚氰胺)、含甲氧基甲基的甘脲化合物、含甲氧基甲基的脲化合物等。含甲氧基甲基的三聚氰胺化合物可以通过购买商标名为 CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(Mitsui Cyanamid Co.,Ltd 生产)的产品得到,含甲氧基甲基的甘脲化合物可以通过购买商标名为 CYMEL 1174(Mitsui Cyanamid Co.,Ltd 生产)的产品得到;含甲氧基甲基的脲化合物可以通过购买商标名为 MX290(Sanwa Chemical Co., Ltd 公司生产)的产品得到,等等。

通过用上述的可交联官能团置换碱溶性树脂中含氧官能团的氢原子的而具有交联剂特性的树脂也适合作为交联剂(E)使用。虽然特定的百分比可以依据引入的可交联官能团以及引入可交联官能团的碱溶性树脂的类型而变化,但引入的可交联官能团的量通常是碱溶性树脂中总含氧官能团的 5-60 摩尔%,优选 10-50 摩尔%,更优选 15-40 摩尔%。可交联官能团的数量少于 5%会降低剩余

涂层的比例并趋向于使图形弯曲和增大。如果数量超过60摩尔%，曝光区域的可显影性趋于降低。

含甲氧基甲基的化合物，例如二甲氧基甲基脲和四甲氧基甲基甘脲优选作为负性辐射敏感树脂组合物(iii)的交联剂(E)。

交联剂(E)可以单独使用或两种或多种混合使用。

### 其它酸发生剂

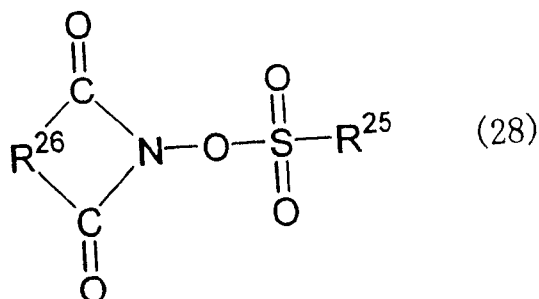
根据需要，正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)和负性辐射敏感树脂组合物(iii)可以含有除酸发生剂(I)外的其它酸发生剂(以下称为“其它酸发生剂”)。

其它酸发生剂的例子可以是磺酰亚胺(sulfonimide)化合物、镨盐化合物、砷化合物、磺酸盐化合物、二磺酰基重氮甲烷化合物、二磺酰基甲烷化合物、磺酸肟化合物、磺酸肼化合物等。

这些其它酸发生剂的例子如下：

#### <磺酰亚胺化合物>

作为磺酰亚胺化合物的例子，可以给出下式(28)的化合物：



其中R<sup>25</sup>是一价有机基团，和R<sup>26</sup>是二价有机基团。

磺酰亚胺化合物的特别例子包括：

N-(三氟甲烷磺酰基氧基)琥珀酰亚胺、

N-(三氟甲基磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺、

N-(三氟甲基磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺、

N-(三氟甲基磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、

N-(三氟甲基磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺、

N-(三氟甲基磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺、

N-(三氟甲基磺酰基氧基)萘酰亚胺、

N-(10-樟脑磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(10-樟脑磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,  
N-(10-樟脑磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(10-樟脑磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(10-樟脑磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(10-樟脑磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(10-樟脑磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-(正辛磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(正辛磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,  
N-(正辛磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(正辛磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(正辛磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(正辛磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(正辛磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-(对甲苯磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(对甲苯磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,  
N-(对甲苯磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(对甲苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(对甲苯磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(对甲苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(对甲苯磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,  
N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(2-三氟甲基苯磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,

N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(4-三氟甲基苯磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-(全氟苯磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(全氟苯磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,  
N-(全氟苯磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(全氟苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(全氟苯磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(全氟苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(全氟苯磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-(1-萘磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(1-萘磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,  
N-(1-萘磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(1-萘磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(1-萘磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(1-萘磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(1-萘磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-(苯磺酰基氧基)琥珀酰亚胺,  
N-(苯磺酰基氧基)邻苯二甲酰亚胺,  
N-(苯磺酰基氧基)二苯基马来酰亚胺,  
N-(苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(苯磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(苯磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二甲酰亚胺,  
N-(苯磺酰基氧基)萘酰亚胺,  
N-[(5-甲基-5-甲氧基羰基二环[2.2.1]庚-2-基)磺酰基氧基]琥珀酰亚胺,  
N-[(5-甲基-5-甲氧基羰基二环[2.2.1]庚-2-基)磺酰基氧基]二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酰亚胺等。

<镉盐化合物>

作为镱盐化合物的例子, 可以给出碘镱盐、铊盐(包括噻吩镱盐)、镧盐、重氮盐、铵盐和吡啶镱盐。

镱盐的特殊例子包括:

双(4-叔丁基苯基)碘镱三氟甲磺酸盐  
双(4-叔丁基苯基)碘镱苄磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱正十二烷基苯磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱对甲苯磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱苯磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱 10-樟脑磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱正辛磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
双(4-叔丁基苯基)碘镱全氟苯磺酸盐,  
二苯基碘镱三氟甲磺酸盐,  
二苯基碘镱苄磺酸盐,  
二苯基碘镱正十二烷基苯磺酸盐,  
二苯基碘镱对甲苯磺酸盐,  
二苯基碘镱苯磺酸盐,  
二苯基碘镱 10-樟脑磺酸盐,  
二苯基碘镱正辛磺酸盐,  
二苯基碘镱 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
二苯基碘镱 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
二苯基碘镱全氟苯磺酸盐,  
二(对甲苯基)碘镱三氟甲磺酸盐,  
二(对甲苯基)碘镱苄磺酸盐,  
二(对甲苯基)碘镱正十二烷基苯磺酸盐,  
二(对甲苯基)碘镱对甲苯磺酸盐,  
二(对甲苯基)碘镱苯磺酸盐,  
二(对甲苯基)碘镱 10-樟脑磺酸盐,  
二(对甲苯基)碘镱正辛磺酸盐,

二(对甲苯基) 碘铊 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(对甲苯基) 碘铊 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(对甲苯基) 碘铊全氟苯磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 三氟甲基苯磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 苊磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 正十二烷基苯磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 对甲苯磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 苯磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 10-樟脑磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 正辛磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(3,4-二甲基苯基) 碘铊全氟苯磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 三氟甲磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 苊磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 正十二烷基苯磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 对甲苯磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 苯磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 10-樟脑磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 正辛磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-硝基苯基·苯基碘铊 全氟苯磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘铊 三氟甲磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘铊 苊磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘铊 正十二烷基苯磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘铊对甲苯磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘铊 苯磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘铊 10-樟脑磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘铊 正辛磺酸盐,



二(3-硝基苯基) 碘鎓 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘鎓 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(3-硝基苯基) 碘鎓 全氟苯磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 三氟甲磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 苊磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 正十二烷基苯磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 对甲苯磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 苯磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 10-樟脑磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 正辛磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-甲氧基苯基·苯基碘鎓 全氟苯磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 三氟甲磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 苊磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 正十二烷基苯磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 对甲苯磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 苯磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 10-樟脑磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 正辛磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(4-氯苯基) 碘鎓 全氟苯磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 三氟甲磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 苊磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 正十二烷基苯磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 对甲苯磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 苯磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 10-樟脑磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 正辛磺酸盐,

二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(4-三氟甲基苯基) 碘鎓全氟苯磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 三氟甲磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 三氟甲磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓九氟正丁磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓全氟-正辛磺酸盐.  
二(1-萘基) 碘鎓 芘磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 正十二烷基苯磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 对甲苯磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 苯磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 10-樟脑磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 正辛磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
二(1-萘基) 碘鎓 全氟苯磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 三氟甲磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 芘磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 正十二烷基苯磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 对甲苯磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 苯磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 10-樟脑磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓正辛磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
亚联苯基碘鎓 全氟苯磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 三氟甲磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 芘磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 正十二烷基苯磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 对甲苯磺酸盐,

2-氯亚联苯基碘鎓 苯磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 10-樟脑磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 正辛磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
2-氯亚联苯基碘鎓 全氟苯磺酸盐,  
三苯基铊 三氟甲磺酸盐,  
三苯基铊 苊磺酸盐,  
三苯基铊 正十二烷基苯磺酸盐,  
三苯基铊 对甲苯磺酸盐,  
三苯基铊 苯磺酸盐,  
三苯基铊 10-樟脑磺酸盐,  
三苯基铊 正辛磺酸盐,  
三苯基铊 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
三苯基铊 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
三苯基铊 六氟锑酸盐,  
三苯基铊 萘磺酸盐,  
三苯基铊 全氟苯磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊三氟甲磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊 苊磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊正十二烷基苯磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊对甲苯磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊 苯磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊 10-樟脑磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊 正辛磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-叔丁基苯基·二苯基铊全氟苯磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铊三氟甲磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铊 苊磺酸盐,

4-叔丁氧基苯基·二苯基铈正十二烷基苯磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铈对甲苯磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铈 苯磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铈 10-樟脑磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铈 正辛磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铈 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铈 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-叔丁氧基苯基·二苯基铈全氟苯磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈三氟甲磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈 苊磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈正十二烷基苯磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈 对甲苯磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈 苯磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈 10-樟脑磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈正辛磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
4-羟基苯基·二苯基铈全氟苯磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 三氟甲磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 苊磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 正十二烷基苯磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 对甲苯磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 苯磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 10-樟脑磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 正辛磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 2-三氟甲基苯磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈 4-三氟甲基苯磺酸盐,  
三(4-甲氧基苯基) 铈全氟苯磺酸盐,  
二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈三氟甲磺酸盐,  
二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈 苊磺酸盐,

二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈正十二烷基苯磺酸盐,  
 二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈对甲苯磺酸盐,  
 二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈苯磺酸盐,  
 二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈10-樟脑磺酸盐,  
 二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈正辛磺酸盐,  
 二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈2-三氟甲基苯磺酸盐,  
 二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈4-三氟甲基苯磺酸盐,  
 二(4-甲氧基苯基)·对甲苯基铈全氟苯磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈三氟甲磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈苊磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈正十二烷基苯磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈对甲苯磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈苯磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈10-樟脑磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈正辛磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈2-三氟甲基苯磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈4-三氟甲基苯磺酸盐,  
 苯基·亚联苯基铈全氟苯磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈三氟甲磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈苊磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈正十二烷基苯磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈对甲苯磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈苯磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈10-樟脑磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈正辛磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈2-三氟甲基苯磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈4-三氟甲基苯磺酸盐,  
 (4-苯基硫基苯基)·二苯基铈全氟苯磺酸盐,  
 4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(三氟甲磺酸盐),  
 4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(苊磺酸盐),

- 4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(正十二烷基苯磺酸盐),  
4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(对甲苯磺酸盐),  
4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(苯磺酸盐),  
4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(10-樟脑磺酸盐),  
4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(正辛磺酸盐),  
4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(2-三氟甲基苯磺酸盐),  
4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(4-三氟甲基苯磺酸盐),  
4,4'-双(二苯基铈基苯基)硫醚二(全氟苯磺酸盐),  
1-苯基四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-羟基苯基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-正丁氧基苯基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-羟基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-乙氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-甲氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-乙氧基甲氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-[4-(1-甲氧基乙氧基)萘-1-基]四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-[4-(2-甲氧基乙氧基)萘-1-基]四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-[4-(2-甲氧基乙氧基)萘-1-基]四氢噻吩鎓九氟-正丁烷磺酸盐,  
1-[4-(2-甲氧基乙氧基)萘-1-基]四氢噻吩鎓全氟-正辛磺酸盐,  
1-(4-甲氧基羰基氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-乙氧基羰基氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-正丙氧基羰基氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-异丙氧基羰基氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-正丁氧基羰基氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-叔丁氧基羰基氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(4-苄基氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-(2-萘-1-基-2-氧乙基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,

1-[4-(2-四氢呋喃基氧基)萘-1-基]四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐,  
1-[4-(2-四氢吡喃基氧基)萘-1-基]四氢噻吩鎓 三氟甲磺酸盐等。

#### <砒化合物>

作为砒化合物的例子,可以给出的有这些化合物中的 b-酮砒、b-磺酰基砒和 a-重氮砒化合物。

作为砒化合物的特殊例子,可以给出的有苯甲酰甲基苯基砒、苯基苯甲酰甲基砒、双(苯基磺酰基)甲烷和 4-三苯甲酰甲基砒。

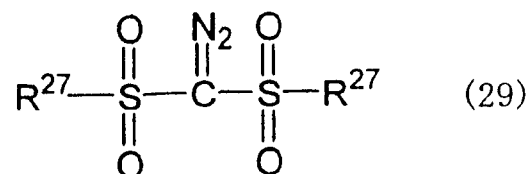
#### <磺酸酯化合物>

作为磺酸酯化合物的例子,可以给出的有烷基磺酸酯、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯和亚氨基磺酸盐。

作为磺酸盐化合物的特殊例子,可以给出的有甲苯磺酸苯偶姻、焦棓酚甲烷三磺酸酯、硝基苄基-9,10-二乙氧基蒽-2-磺酸酯、a-羟甲基苯偶姻甲苯磺酸酯、a-羟甲基苯偶姻三氟甲烷磺酸酯、a-羟甲基苯偶姻正辛烷磺酸酯、a-羟甲基苯偶姻十二烷基磺酸酯等。

#### <二磺酰基重氮甲烷化合物>

作为二磺酰基重氮甲烷化合物的例子,可以给出的有下式(29)所示的化合物等:



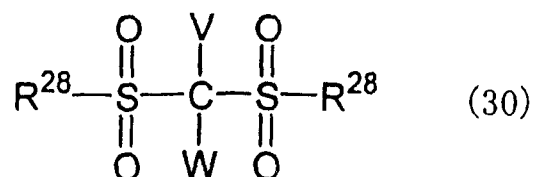
其中  $\text{R}^{27}$  分别代表一价基团,例如烷基、芳基、卤代烷基和卤代芳基。

作为二磺酰基重氮甲烷化合物的特殊例子,可以给出的有

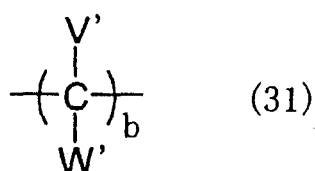
双(三氟甲基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷、甲基磺酰基 对甲苯磺酰基重氮甲烷、双(4-叔丁基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(4-氯苯磺酰基)重氮甲烷、(环己基磺酰基)(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、(环己基磺酰基)(1,1-二甲基乙基磺酰基)重氮甲烷、双(1,1-二甲基乙基磺酰基)重氮甲烷、双(1-甲基乙基磺酰基)重氮甲烷、双(3,3-二甲基-1,5-二氧杂螺[5.5]十二烷-8-磺酰基)重氮甲烷、双(1,4-二氧杂螺[4.5]癸烷-7-磺酰基)重氮甲烷等。

### <二磺酰基甲烷化合物>

作为二磺酰基甲烷化合物的例子，可以给出是下式(30)所示的化合物等：



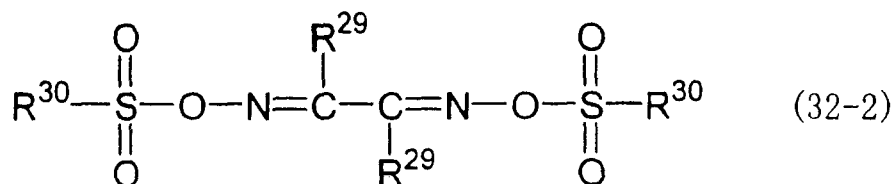
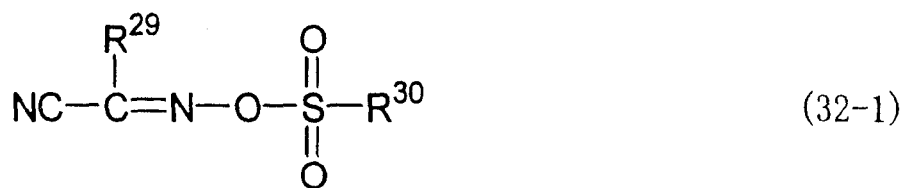
其中  $\text{R}^{28}$  分别代表直链或支链的一价脂族烃基、环烷基、芳基、芳烷基或含杂原子的其它一价有机基团，V 和 W 分别代表芳基、氢原子、直链或支链的一价脂族烃基、或含杂原子的其它一价有机基团，前提条件是 V 和 W 中的至少一个代表芳基，或 V 和 W 键合形成含有至少一个不饱和键的单环或多环，或 V 和 W 键合形成下式(31)所示基团：



其中  $\text{V}'$  和  $\text{W}'$  分别代表氢原子、卤原子、烷基、环烷基、芳基或芳烷基，或分别与相同或不同的碳原子键合的  $\text{V}'$  和  $\text{W}'$  键合形成单环碳结构，且 b 是从 2 到 10 的整数。

### <磺酰肼化合物>

作为磺酰肼化合物的例子，可以给出的是下式(32-1)或(32-2)的化合物：



其中  $\text{R}^{29}$  和  $\text{R}^{30}$  分别代表一价有机基团，且当存在两个  $\text{R}^{29}$  和  $\text{R}^{30}$  基团时，所述基团可以是相同的或不同的。



作为式(32-1)和(32-2)中  $R^{29}$  的特殊例子, 可以给出的是甲基、乙基、正丙基、苯基、甲苯磺酰基等。

作为式(32-1)和(32-2)中  $R^{30}$  的特殊例子, 可以给出的是苯基、甲苯磺酰基、萘基等。

#### <磺酸肼化合物>

作为磺酸肼化合物的例子, 可以给出的是双(苯)磺酰基肼、双(对甲苯)磺酰基肼、双(三氟甲烷)磺酰基肼、双(九氟正丁烷)磺酰基肼、双(正丙烷)磺酰基肼、苯磺酰基肼、对甲苯磺酰基肼、三氟甲烷磺酰基肼、九氟正丁烷磺酰基肼、正丙烷磺酰基肼、三氟甲烷磺酰基对甲苯磺酰基肼等。

在这些其它酸发生剂中, 优选的是二(叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐、10-樟脑磺酸二(叔丁基)酯、三苯基脲三氟甲烷磺酸盐、三苯基脲 10-樟脑磺酸盐、N-(三氟甲基磺酰基氧基)-7-氧杂二环[2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二甲酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰基氧基)琥珀酰亚胺等。

这些酸发生剂可以单独使用或两种或多种混合使用。

在辐射敏感的树脂组合物(i)-(iii)中, 以酸发生剂(I)和其它酸发生剂的总量为 100% 计, 其它酸发生剂的使用比例优选 90% 重量或更低, 更优选 80% 重量或更低。

尽管在正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)和负性辐射敏感树脂组合物(iii)中的组分比例可根据抗蚀剂所需的特性而变化, 但优选的比例如下。

对正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)而言, 以含酸可裂解基团的树脂或碱溶性树脂的重量为 100 份计, 酸发生剂(I)的加入量优选 0.01-70 重量份, 更优选 0.1-50 重量份, 特别优选 0.5-20 重量份。酸发生剂(I)的量低于 0.01 重量份将减弱灵敏度和分辨率。如果超过 70 重量份, 对抗蚀涂层特性和图形趋向于负面影响。

对正性辐射敏感树脂组合物(ii)而言, 以碱溶性树脂的重量为 100 份计, 碱溶性控制剂的加入量优选 5-150 重量份, 更优选 5-100 重量份, 特别优选 5-50 重量份。碱溶性控制剂的量低于 5 重量份会降低剩余涂层的比例并导致图形趋向于增大。如果用量超过 150 重量份, 涂覆表面会发生粗糙并且涂覆表面的强度降低。

对负性辐射敏感树脂组合物(iii)而言,以碱溶性树脂为100重量份计,酸发生剂(I)的加入量优选0.01-70重量份,更优选0.1-50重量份,特别优选0.5-20重量份。酸发生剂(I)的量低于0.01重量份会削弱灵敏度和分辨率。如果超过70重量份,对抗蚀涂层特性和图形趋向于负面影响。

以碱溶性树脂为100重量份计,交联剂(E)的加入量优选5-95重量份,更优选15-85重量份,特别优选20-75重量份。交联剂(E)的量低于5重量份会降低剩余涂层的比例并趋向于使图形弯曲和增大。如果超过95重量份,曝光区域的可显影性会降低。

### 其它组分

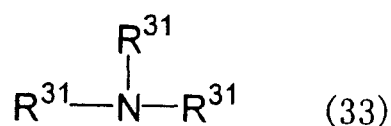
#### <酸扩散控制剂>

优选向正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)和负性辐射敏感树脂组合物(iii)中加入酸扩散控制剂。酸扩散控制剂控制在抗蚀涂层中酸发生剂曝光产生的酸的扩散,以阻止在未曝光区域中的不利的化学反应。

酸扩散控制剂的加入改善了组合物的储存稳定性和作为抗蚀剂的分辨率。此外,酸扩散控制剂的加入防止了由曝光到曝光后热处理的曝光后延迟(PED)的改变而导致的抗蚀图形的线宽的变化,并借此可以得到有显著的操作稳定性的组合物。

作为酸扩散控制剂,优选在曝光或加热形成抗蚀图形的过程中,其碱度没有改变的含氮有机化合物。

下式(33)所示的化合物(以下称为“含氮化合物( $\alpha$ )”)可作为含氮有机化合物的例子,



其中 $\text{R}^{31}$ 分别代表氢原子、未取代或被例如羟基的官能团取代的烷基、芳基、或芳烷基。

可以给出在分子中具有两个氮原子的二氨基化合物(以下称为“含氮化合物( $\beta$ )”)、在分子中具有三个或更多氮原子的二氨基聚合物(以下称为“含氮化合物( $\gamma$ )”)、含酰胺基的化合物、脲化合物以及含氮的杂环化合物。

含氮化合物( $\alpha$ )的例子包括单烷基胺,例如正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬

胺和正癸胺；二烷基胺，例如二正丁胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺和二正癸胺；三烷基胺，例如三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺和三正癸胺；以及芳胺，例如苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、二苯胺、三苯胺和1-萘胺。

含氮化合物( $\beta$ )的例子包括：1,2-乙二胺、N,N,N',N' - 四甲基乙二胺、N,N,N',N' - 四(2-羟基丙基)乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4' - 二氨基二苯甲烷、4,4' - 二氨基二苯醚、4,4' - 二氨基二苯酮、4,4' - 二氨基二苯胺、2,2' - 双(4-氨基苯基)丙烷、2-(3-氨基苯基) - 2-(4-氨基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基) - 2-(3-羟基苯基)丙烷、2-(4-氨基苯基) - 2-(4-羟基苯基)丙烷、1,4-双[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯和1,3-双[1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基]苯。

含氮化合物( $\gamma$ )的例子包括：聚乙烯亚胺、聚烯丙基胺、二甲氨基乙基丙烯酰胺的多聚体和类似的基团。

含酰胺基团化合物的例子包括：甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酰胺、苯甲酰胺、吡咯烷酮和N-甲基吡咯烷酮。

脲化合物的例子包括：尿素、甲基脲、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲、1,1,3,3-四甲基脲、1,3-二苯基脲和三丁基硫脲。

含氮原子杂环化合物的例子包括：咪唑类，例如咪唑、4-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯并咪唑和2-苯基苯并咪唑；吡啶类，例如吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、烟碱、烟酸、烟酰胺、喹啉、8-羟基喹啉和吡啶；吡嗪、吡唑、哒嗪、喹啉、嘌呤、吡咯烷、哌啶、吗啉、4-甲基吗啉、哌嗪、1,4-二甲基哌嗪、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、菲咯啉等。

有酸可裂解基团的含氮化合物也可以作为含氮有机化合物使用。

作为有酸可裂解基团的含氮化合物的例子，可以给出的有：N-(叔丁氧基羰基)哌啶、N-(叔丁氧基羰基)咪唑、N-(叔丁氧基羰基)苯并咪唑、N-(叔丁氧基羰基)-2-苯基苯并咪唑、N-(叔丁氧基羰基)二辛胺、N-(叔丁氧基羰基)二乙醇胺、N-(叔丁氧基羰基)二环己胺、N-(叔丁氧基羰基)二苯胺等。

在这些含氮有机化合物中, 优选含氮化合物( $\alpha$ )、含氮化合物( $\beta$ )、含氮杂环化合物和有酸可裂解基团的含氮化合物等。

酸扩散控制剂可以单独使用或两种或多种混合使用。

以含酸可裂解基团树脂或碱溶性树脂为 100 重量份计, 酸扩散控制剂的加入量一般是 15 重量份或更少, 优选 0.001-10 重量份, 更优选 0.005-5 重量份。如果酸扩散控制剂的重量超过 15 重量份, 作为抗蚀剂的敏感度和曝光区域的可显影性趋于降低。如果数量低于 0.001 重量份, 依赖于操作条件, 作为抗蚀剂图形形状或空间精确性会降低。

#### <碱溶性树脂>

碱溶性树脂(以下称为“碱溶性树脂(C)”)可以任选加入正性辐射敏感树脂组合物(i)中。

作为碱溶性树脂(C)的例子, 可以给出的有聚(4-羟基苯乙烯)、部分氢化的聚(4-羟基苯乙烯)、聚(3-羟基苯乙烯)、部分氢化的聚(3-羟基苯乙烯)、4-羟基苯乙烯/3-羟基苯乙烯共聚物、4-羟基苯乙烯/苯乙烯共聚物、可熔可溶酚醛树脂、聚乙烯醇、聚丙烯酸等。

碱溶性树脂(C)的分子量是 1, 000-1, 000, 000, 优选 2, 000-100, 000。

这些碱溶性树脂(C)可以单独使用或者两种或多种混合使用。

以含酸可裂解基团树脂为 100 重量份计, 碱溶性树脂(C)的加入量优选 30 重量份或更少。

#### <表面活性剂>

可以在正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)和负性辐射敏感树脂组合物(iii)中加入具有改善组合物适应性和浪纹及作为抗蚀剂的可显影性的作用的表面活性剂。

这种表面活性剂的例子包括聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油烯醚、聚氧乙烯正辛基苯酚醚、聚氧乙烯正壬基苯酚醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯; 以及市场购得的产品, 例如 FTOP EF301、EF303、EF352(TOHKEM PRODUCTS CORPORATION 制造)、MEGAFAC F171、F173(大日本油墨制造)、Fluorad FC430、FC431(Sumitomo 3M Ltd. 制造)、Asahi Guard AG710、Surflon S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(Asahi Glass Co., Ltd 制造)、KP341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd 制造)和 Polyflow No. 75,

No. 95 (Kyoisha Chemical Co., Ltd 制造)。

表面活性剂可以单独使用或者两种或多种混合使用。

以含酸可裂解基团树脂或碱溶性树脂为 100 重量份计, 表面活性剂的加入量优选 2 重量份或更少。

#### <光敏剂>

在正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)和负性辐射敏感树脂组合物(iii)中可以加入光敏剂。

作为光敏剂的例子, 可以给出的有卞唑、二苯酮、玫瑰红、蒽类等。

这些光敏剂可以单独使用或者两种或多种联合使用。以含酸可裂解基团树脂或碱溶性树脂为 100 重量份计, 光敏剂的加入量优选 50 重量份或更少。

#### <其它添加剂>

另外, 可以加入染料和/或颜料使曝光区域的潜象显象并在曝光过程中减少晕光效果。可以加入粘合助剂以提高对基板的粘附。

可以加入例如 4-羟基-4'-甲基查耳酮的晕光抑制剂、构成改良剂、储存稳定剂、防沫剂等作为其它的添加剂。

#### 溶剂

正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)和负性辐射敏感树脂组合物(iii)作为组合物溶液使用。所述组合物溶液是通过将组合物均匀溶于溶剂中, 使总的固体浓度为 0.1-50wt%, 优选 1-40wt%, 并用孔直径约为 0.2mm 的过滤器过滤溶液而制备的。

用于制备组合物溶液的溶剂的例子包括: 乙二醇单烷基醚乙酸酯类, 例如乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单正丙基醚乙酸酯和乙二醇单正丁基醚乙酸酯; 丙二醇单烷基醚, 例如丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单正丙基醚和丙二醇单正丁基醚; 丙二醇二烷基醚, 例如丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、丙二醇二正丙基醚和丙二醇二正丁基醚; 丙二醇单烷基醚乙酸酯, 例如丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单正丙基醚乙酸酯和丙二醇单正丁基醚乙酸酯; 乳酸酯, 例如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯和乳酸异丙酯; 脂族羧酸酯类, 例如甲酸正戊酯、甲酸异戊酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸异丙酯、丙酸正丁酯和丙酸异丁酯; 其它酯类, 例

如羟基乙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基乙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基乙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基丙酸丁酯、3-甲基-3-甲氧基丁酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、丙酮酸甲酯和丙酮酸乙酯；芳烃，例如甲苯和二甲苯；酮类，例如甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮和环己酮；酰胺类，例如N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮；和内酯类，例如 $\gamma$ -丁内酯等。

这些溶剂可以单独使用或者两种或多种混合使用。

### 抗蚀图形的形成

抗蚀图形是由正性辐射敏感树脂组合物(i)、正性辐射敏感树脂组合物(ii)和负性辐射敏感树脂组合物(iii)形成的，采用适当的施用方法，例如旋涂、浇注涂覆和辊涂，通过将上述制备的组合物溶液施用到基片——例如硅晶片或被铝覆盖的晶片——上形成抗蚀涂层。然后任选将抗蚀涂层在约70-160℃的温度下预烘烤(以下称为“PB”)并通过预定的掩模图形暴露在光线下。此处使用的射线的例子，可以给出的有深紫外线，例如紫外线、KrF准分子激光(波长: 248nm)、ArF准分子激光(波长: 193nm)、F<sub>2</sub>准分子激光(波长: 157nm)、或EUV(极远紫外线，波长13nm)；带电粒子射线，例如电子束；和X-射线，例如同步加速器射线等，并优选深紫外线和电子束。曝光条件，例如曝光量可依据辐射敏感树脂组合物的组成、添加剂的类型等适当地决定。

在本发明中，优选在70-160℃的温度下进行曝光后烘烤(以下称为“PEB”)30秒钟或更长时间，以高精度连续形成微小的抗蚀图形。如果PEB的加热温度低于70℃，敏感性会根据基片的类型而波动。

所需抗蚀图形可以通过使用碱性显影剂，在10-50℃下将抗蚀剂显影10-200秒、优选在15-30℃下显影15-100秒，更优选在20-25℃显影15-90秒而得到。

作为碱性显影剂，可以是碱——例如碱金属氢氧化物、氨水、单-、二-、或三烷基胺、单-、二-、或三链烷醇胺、杂环胺、氢氧化四烷基铵、胆碱、1,8-二氮杂二环[5.4.0]-7-十一碳烯或1,5-二氮杂二环[4.3.0]-5-壬烯——溶解制备的浓度为1-10wt%、优选1-5wt%、特别优选1-3wt%的碱性水溶液。

此外，可将适量的水溶性有机溶剂，例如甲醇和乙醇或表面活性剂加入含有

上述碱性水溶液的显影剂中。

当形成抗蚀图形时，可以在抗蚀涂层上提供保护膜，以防止存在于环境中的碱性杂质等的负面影响。还可以在较低层或较高层上提供抗反射膜。

### 实施例

通过实施例更详细地描述本发明。但这些实施例并不构成对本发明的限制。

在实施例中，除非另有说明，份和%是指重量份和wt%。

### 酸发生剂(I)的合成

#### 合成实施例1

在高压釜中装入 108.5g 二环戊二烯和 322.4g 1-溴-1,1,2,2-四氟-3-丁烯。然后在高压釜中加入作为聚合抑制剂的溶于 5ml 甲苯中的 0.3g 4-甲氧基苯酚并将混合物在 170℃ 搅拌 5 小时。通过在 85℃ 和 25mmHg 减压下蒸馏纯化反应产物，得到 326g 清澈的液体 1-溴-1,1,2,2-四氟-2-(降冰片-5-烯-2-基)乙烷(以下称为“化合物(1-a)”)。

接着，将溶于 1 升乙酸乙酯中的 62g 化合物(1-a)的溶液加入到 2 升茄形烧瓶中。在加入 12g 含 5% 铈的氧化铝后，混合物在氢气氛围中剧烈搅拌 3 小时。然后，反应溶液在减压下通过覆盖有硅藻土的玻璃滤器过滤。在减压下浓缩滤液并在减压下蒸馏纯化浓缩物，得到 56g 清澈的液体 1-溴-1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷(以下称为“化合物(1-b)”)。

将 70g 连二亚硫酸钠和 52g 碳酸氢钠溶于 300ml 水中的溶液装入完全被氮气置换的 2 升三颈烧瓶中。然后，在室温下经 1 小时滴加 300ml 溶于乙腈中的 55g 化合物(1-b)，溶液在 75℃ 反应 2 小时。在减压下蒸发乙腈后，加入 350mg 钨酸钠二水合物和 5.0g 磷酸氢二钠。在室温下滴加 30% 的过氧化氢水溶液 5.6ml 并同时小心维持反应溶液的 pH。在减压下蒸馏溶液除去水，残余物用甲醇萃取并在减压下蒸馏除去甲醇，由此得到 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸钠 35g(以下称为“化合物(1-c)”)。

接着，将 80g 1-正丁氧基萘和 212g 五氧化磷-甲磺酸混合物加入到 5 升的茄形烧瓶中并在室温搅拌混合物 15 分钟。然后在 0℃ 向混合物中滴加 47g 四亚甲基亚砷并将混合物搅拌 20 分钟，然后将混合物的温度逐渐增加到室温。混合物再搅拌 1 小时。将混合物再冷却到 0℃。在加入 2 升水并用 25% 氨水将 pH 调节到 7.0 后，混合物在室温下搅拌 1 小时。在加入溶于 150ml 水中的 116g 化合

物(1-c)后,混合物在室温下再搅拌1小时。用二氯甲烷萃取反应溶液并用水清洗萃取物。在减压下蒸发二氯甲烷且残余物用硅胶柱纯化(二氯甲烷:甲醇=20:1)。通过使用二氯甲烷/正己烷再沉淀得到1,4-丁烯-(1-正丁氧基萘-4-基)铯1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐76g。

对该化合物的<sup>1</sup>H-NMR分析结果示于图1。对阳离子部分和阴离子部分的质谱分析结果分别示于图2和图3。

该化合物称为“酸发生剂(A-1)”。

根据下面的条件进行酸发生剂(A-1)和以下酸发生剂(A-2)到(A-6)的质谱分析:

装置: JMS-AX505W 质谱仪(JEOL, Ltd. 制造)

发射电流: 5mA(使用Xe气)

加速电压: 3.0kV

ION MULTI:1.3

电离方法: 快原子轰击(FAB)

检测离子: 阳离子(+)

测量质量范围: 20-1500m/z

扫描: 30秒

分辨率: 1500

基质: 3-硝基苯甲醇

### 合成实施例2

在2升的茄形烧瓶中装入溶解于500ml水中的20g氯化三苯基铯。在室温下滴加含20g化合物(1-d)的500ml水溶液并将混合物搅拌30分钟。用乙酸乙酯萃取反应溶液并将有机层用水洗两次。通过在减压下蒸馏浓缩溶液得到16g清澈的高粘度油状的三苯基铯1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐。对该化合物的<sup>1</sup>H-NMR分析结果示于图4。对阳离子部分和阴离子部分的质量分析结果分别示于图5和图6。

该化合物称为“酸发生剂(A-2)”。

### 合成实施例3

在2升的茄形烧瓶中装入溶解于1升水中的20g二苯基碘铯氯化物。在室温滴加含20g化合物(1-c)的500ml水溶液且混合物搅拌15分钟。沉淀的晶体用



玻璃滤器过滤,充分地用水清洗,在减压下干燥得到 12g 二苯基碘鎓 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐。

对该化合物的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果示于图 7。对阳离子部分和阴离子部分的质量分析结果分别示于图 8 和图 9。

该化合物称为“酸发生剂(A-3)”。

#### 合成实施例 4

将 70g 连二亚硫酸钠和 52g 碳酸氢钠溶于 300ml 水中的溶液装入完全被氯气置换的 2 升三颈烧瓶中。然后,在室温下经一小时滴加 300ml 溶于乙腈中的 55g 化合物(1-b),溶液在 75℃ 反应 2 小时。减压下蒸发乙腈后,反应溶液用乙酸乙酯萃取。有机层用饱和盐水清洗并用无水硫酸镁干燥。在减压下蒸发乙酸乙酯,得到 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸钠 35g(以下称为“化合物(1-d)”)。

接着,将溶于 250ml 水的 80g 化合物(1-d)溶液加入到 2 升的茄形烧瓶中。在室温下搅拌的同时溶液用过量的氯气鼓泡超过 15 分钟。收集烧瓶底部的油状物质并用二氯甲烷萃取。用碳酸氢钠水溶液清洗有机层并用无水硫酸镁干燥。减压下蒸发二氯甲烷得到 68g 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酰氯(以下称为“化合物(4-a)”)。

接着,在将 22g N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺加入 30g 化合物(4-a)溶于 150g 四氢呋喃的溶液中后,向混合物中滴加 29g 三乙胺。在室温下搅拌反应溶液 10 分钟后,滴加水,得到白色晶体的反应产物。在过滤后,晶体溶于二氯甲烷中并用碳酸氢钠水溶液、草酸水溶液和水连续清洗溶液。在用无水硫酸镁干燥溶液后,减压蒸发二氯甲烷,得到 N-(1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙基磺酰基氧基)-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺 35g。

图 10 显示该化合物的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果。

该化合物称为“酸发生剂(A-4)”。

#### 合成实施例 5

在高压釜中装入 108.5g 二环戊二烯和 322.4g 1-溴-1,1,2,2-四氟-3-丁烯。然后在高压釜中加入溶于 5ml 甲苯中的 0.3g 4-甲氧基苯酚作为聚合抑制剂并将混合物在 170℃ 搅拌 5 小时。通过在 85℃ 和 0.1mmHg 减压下蒸馏纯化反应产物得到 226 g 清澈的液体 1-溴-1,1,2,2-四氟-2-(四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>])十二-3-

烯-8-基)乙烷(以下称为“化合物(5-a)”)。

接着,将溶于1.5升乙酸乙酯中的93g化合物(5-a)的溶液加入到3升茄形烧瓶中。在加入18g含5%铈的氧化铝后,混合物在氢气氛围中剧烈搅拌3小时。然后,反应溶液在减压下通过覆盖有硅藻土的玻璃滤器过滤。减压下浓缩滤液并在减压下蒸馏纯化浓缩物,得到85g清澈的液体1-溴-1,1,2,2-四氟-2-(四[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>])十二烷-8-基)乙烷(以下称为“化合物(5-b)”)。

将10.2g连二亚硫酸钠和7.4g碳酸氢钠溶于170ml水中的溶液装入到完全被氮气置换的2升三颈烧瓶中。然后,在室温下经一小时滴加溶于750ml乙腈中的10g化合物(5-b),溶液在100℃反应7小时。在沉淀乙腈后,将水溶液过滤并在减压下将滤液浓缩。残余物用甲醇萃取并在减压下蒸馏除去甲醇,由此得到10.2g 1,1,2,2-四氟-2-(四[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>])十二烷-8-基)乙烷亚磺酸钠(以下称为“化合物(5-c)”)。

接着,在500ml三颈烧瓶中加入溶于75ml水中的9g化合物(5-c)。然后加入50mg钨酸钠二水合物和1.2g磷酸氢二钠。在室温下滴加3ml 30%过氧化氢水溶液并同时小心维持反应溶液的pH。混合物在60℃反应1小时,加入100ml水并将混合物冷却至室温。然后,在室温下滴加溶于250ml水中的10g氯化三苯基铈并将反应溶液搅拌1小时。接着,用乙酸乙酯萃取反应溶液并用水将有机层清洗三次。在减压下除去乙酸乙酯,残余物用硅胶柱纯化(二氯甲烷:甲醇=8:1)得到1g三苯基铈1,1,2,2-四氟-2-(四[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>])十二烷-8-基)乙烷磺酸盐。

对该化合物的<sup>1</sup>H-NMR分析结果示于图11。对阳离子部分和阴离子部分的质量分析结果分别示于图12和图13。

该化合物称为“酸发生剂(A-5)”。

#### 合成实施例6

在2升的茄形烧瓶中装入溶解于500ml水中的25.2g碳酸氢钠溶液。在室温下搅拌溶液的同时滴加19.2g 2-(氟磺酰基)二氟甲基乙酸酯。混合物在室温下再搅拌2小时,然后在减压下蒸发水。得到的固体在室温下真空干燥过夜,用200ml甲醇萃取纯化,并在室温下真空干燥,得到0.34g甲氧基羰基二氟甲烷磺酸钠(以下称为“化合物(6-a)”)。

接着,将溶于5ml水中的0.478g三苯基氯化铈加入到溶于15ml水中的0.34g

化合物(6-a)中。混合溶液用 20ml 乙酸乙酯萃取两次。有机层用 20ml 水清洗并用无水硫酸钠干燥。减压下蒸发除去乙酸乙酯且残余物在真空下干燥，得到 0.25g 高粘度的油状三苯基铯甲氧基羰基二氟甲烷磺酸盐。

对该化合物阳离子部分和阴离子部分的质量分析结果分别示于图 14 和 15。

该化合物称为“酸发生剂(A-6)”。

#### 合成实施例 7

在 2 升的茄形烧瓶中装入溶解于 500ml 水中的 20g 1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)四氢噻吩鎓甲烷磺酸盐溶液。在室温下滴加含 20g 化合物(1-c)的 500ml 水溶液并将混合物搅拌 15 分钟。通过玻璃滤器过滤沉淀的晶体并溶于二氯甲烷中。将溶液滴加到己烷中得到白色沉淀。将得到的沉淀再用玻璃滤器过滤并收集。将收集的固体溶于丙酮中并将溶液滴加到水中得到白色沉淀。将得到的沉淀再用玻璃滤器过滤、收集、在减压下干燥，得到 16g 1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)四氢噻吩鎓 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐。

图 16 显示该化合物的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果。

该化合物称为“酸发生剂(A-7)”。

#### 合成实施例 8

在 2 升的茄形烧瓶中装入溶于 1000ml 甲醇/水(70/30)混合溶剂中的 20g 化合物(1-c)。在室温下搅拌溶液的同时，滴加溶于 1 升甲醇中的 36g 双(4-叔丁基苯基)碘鎓硫酸氢盐。然后，混合物在室温下再搅拌 1 小时并放置 1 天。反应溶液中的有机物质用二氯甲烷萃取。有机层用水清洗并用无水硫酸镁干燥。产物溶于二氯甲烷中并将溶液滴加到己烷中，得到白色晶体。将晶体通过玻璃滤器过滤并在减压下干燥，得到 18g 双(4-叔丁基苯基)碘鎓 1,1,2,2-四氟-2-(降冰片烷-2-基)乙烷磺酸盐。

图 17 显示了该化合物的  $^1\text{H-NMR}$  分析结果。

该化合物称为“酸发生剂(A-8)”。

#### 含酸可裂解基团的树脂的合成

##### 合成实施例 9

将 101g 4-乙酰氧基苯乙烯、5g 苯乙烯、42g 4-叔丁氧基苯乙烯、6g 偶氮二异丁腈(AIBN)和 1g 叔十二烷基硫醇溶于 160g 丙二醇单甲基醚中。混合物在氮气气氛中于 70℃ 聚合 16 小时。在聚合后，将反应溶液滴加到大量正己烷中凝

结并纯化得到的树脂。

在向树脂中加入 150g 丙二醇单甲基醚后,加入 300g 甲醇、80g 三乙胺和 15g 水。混合物于沸点下回流的同时水解 8 小时。反应后,减压下蒸发溶剂和三乙胺。得到的树脂溶于丙酮中并将溶液滴加到大量的水中凝结成树脂。将得到的白色粉末过滤并在减压下于 50℃ 干燥过夜。

树脂的  $M_w$  和  $M_w/M_n$  分别是 16, 000 和 1.7。 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析的结果证实 4-羟基苯乙烯、苯乙烯和 4-叔丁氧基苯乙烯的共聚物的共聚摩尔比是 72: 5: 23。

该树脂称为“树脂(B-1)”。

在以下条件下,使用 GPC 柱(Tosoh Corp., 制造, G2000HXLx2、G3000HXLx1、G4000HXLx1)通过凝胶渗透色谱法测量树脂(B-1)和以下的树脂(B-2)到树脂(B-13)的  $M_w$  和  $M_w/M_n$ 。流速: 1.0ml/分钟,洗脱液: 四氢呋喃,柱温度: 40℃,标准参照物: 单分散性的聚苯乙烯。

#### 合成实施例 10

将 100g 4-乙酰氧基苯乙烯、25g 丙烯酸叔丁基酯、18g 苯乙烯、6g AIBN 和 1g 叔十二烷基硫醇溶于 230g 丙二醇单甲基醚中。混合物在氮气气氛中于 70℃ 聚合 16 小时。在聚合后,将反应溶液滴加到大量正己烷中凝结,并纯化得到的树脂。

在将 150g 丙二醇单甲基醚加入到树脂中后,加入 300g 甲醇、80g 三乙胺和 15g 水。混合物于沸点下回流的同时水解 8 小时。在反应后,减压下蒸发溶剂和三乙胺。将得到的树脂溶于丙酮中,并将溶液滴加到大量的水中凝结成树脂。将得到的白色粉末过滤并于 50℃ 下减压干燥过夜。

树脂的  $M_w$  和  $M_w/M_n$  分别是 11, 500 和 1.6。 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析的结果证实 4-羟基苯乙烯、丙烯酸叔丁基酯和苯乙烯的共聚物的共聚摩尔比是 61: 19: 20。

该树脂称为“树脂(B-2)”。

#### 合成实施例 11

使用正丁基锂为催化剂,在 500ml 四氢呋喃中于 -78℃ 将 176g 4-叔丁氧基苯乙烯阴离子聚合。在聚合后,得到的树脂溶液在甲醇中凝结,得到 150g 白色的聚(4-叔丁氧基苯乙烯)。

将 150g 聚(4-叔丁氧基苯乙烯)溶于 600g 二氧六环中。在加入稀盐酸后,混合物在 70℃ 水解 2 小时。将反应产物滴加到大量的水中,因此引起树脂凝结。

重复在丙酮中溶解得到的树脂和滴加到大量的水中以凝结树脂的步骤。将得到的白色粉末过滤并在 50℃ 下减压干燥过夜。

树脂的  $M_w$  和  $M_w/M_n$  分别是 10,400 和 1.10。 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析的结果证实在聚(4-叔丁氧基苯乙烯)中只有部分叔丁基具有水解的结构且 4-叔丁氧基苯乙烯和 4-羟基苯乙烯的摩尔比是 68:32。

该树脂称为“树脂(B-3)”。

#### 合成实施例 12

将 25g 4-羟基苯乙烯和 4-叔丁氧基苯乙烯的共聚物(共聚摩尔比, 90:10)溶于 100g 乙酸正丁酯中。将氮气鼓泡通过溶液 30 分钟。在加入 3.3g 乙基乙烯基醚和 1g 作为催化剂的对甲苯磺酸吡啶盐后, 混合物在室温反应 12 小时。反应溶液滴加到 1% 氨水中凝结成树脂。将树脂过滤并在 50℃ 下真空干燥过夜。

树脂的  $M_w$  和  $M_w/M_n$  分别是 13,000 和 1.01。 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析的结果发现树脂具有以下结构: 其中聚(4-羟基苯乙烯)的酚羟基中有 23 摩尔%的氢原子被乙氧基乙基取代, 还有 10 摩尔%被叔丁基取代。

该树脂称为“树脂(B-4)”。

#### 合成实施例 13

将 5g 降冰片烯、11g 马来酐、11g 8-羟基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯和 23g 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯溶于 50g 四氢呋喃中得到均相溶液。在注入氮气 30 分钟后, 加入 3g AIBN。混合物加热到 65℃ 并在此温度下搅拌 6 小时。在聚合后, 反应溶液冷却到室温并用 50g 四氢呋喃稀释。将稀释的溶液倾入 1000ml 正己烷中。通过过滤收集沉淀的白色粉末并干燥得到树脂。

该树脂是  $M_w$  为 6,100 的共聚物, 降冰片烯: 马来酐: 8-羟基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二-3-烯: 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯的共聚比 = 15:35:20:30。

该树脂称为“树脂(B-5)”。

#### 合成实施例 14

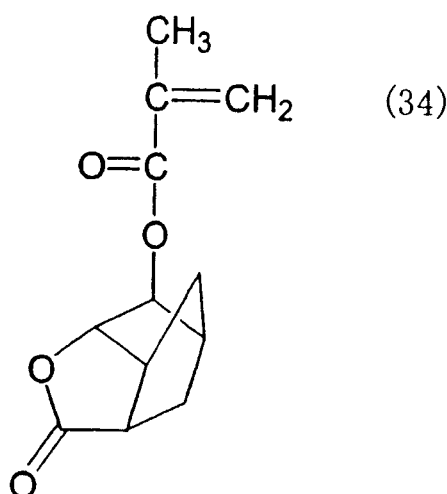
将 46.31g 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯和 53.69g 以下化合物(34)溶于 200g 2-丁酮中得到均相溶液, 然后加入 4.04g 作为引发剂的偶氮二异戊酸甲酯, 得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过装有 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时

使温度增加到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴入上述单体溶液，混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃或更低并倾入 2000g 甲醇中。通过过滤收集产生的白色沉淀，与 400g 甲醇混合，并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃干燥 17 小时，得到树脂。

该树脂是 Mw 为 12, 200 的共聚物，甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯和式 (34) 的化合物的共聚比 = 40.6: 59.4。

该树脂称为“树脂(B-6)”。



### 合成实施例 15

将 40.90g 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、15.47g 甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和 43.64g 式 (34) 的化合物溶于 200g 2-丁酮中，得到均相溶液，然后加入 4.02g 偶氮二异戊酸甲酯，得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过装有 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时温度升高到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴加上述单体溶液，并将混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃或更低并倾入 2000g 甲醇中。通过过滤收集产生的白色沉淀，与 400g 甲醇混合并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃干燥 17 小时得到树脂。

该树脂是 Mw 为 9, 200 的共聚物，甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和式 (34) 的化合物的共聚比 = 36.2: 15.2:48.6。

该树脂称为“树脂(B-7)”。

### 合成实施例 16

将 50.55g 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、25.49g 甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和 23.97g 式(34)的化合物溶于 200g 2-丁酮中, 得到均相溶液, 然后加入 3.97g 偶氮二异戊酸甲酯, 得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过装有 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时使温度增加到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴入上述单体溶液, 并将混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃或更低并倾入 2000g 甲醇中。过滤收集产生的白色沉淀, 与 400g 甲醇混合并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃干燥 17 小时得到树脂。

该树脂是 Mw 为 9,800 的共聚物, 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和式(34)的化合物的共聚比 = 45.2: 25.6:29.2。

该树脂称为“树脂(B-8)”。

#### 合成实施例 17

将 46.17g 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、5.179g 甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和 48.65g 式(34)的化合物溶于 200g 2-丁酮中, 得到均相溶液, 然后加入 4.03g 偶氮二异戊酸甲酯得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过含 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时使温度增加到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴入上述单体溶液, 混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃或更低并倾入 2000g 甲醇中。过滤收集产生的白色沉淀, 与 400g 甲醇混合, 并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃干燥 17 小时得到树脂。

该树脂是 Mw 为 9,400 的共聚物, 甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和式(34)的化合物的共聚比 = 39.2: 5.4:55.4。

该树脂称为“树脂(B-9)”。

#### 合成实施例 18

将 47.76g 甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯和 52.24g 式(34)的化合物溶于 200g 2-丁酮中得到均相溶液, 然后加入 3.93g 偶氮二异戊酸甲酯, 得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过含 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时使温度增加到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴入上述单体溶液, 混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃或更低并倾入 2000g 甲醇中。过滤收集产生的白色

沉淀、与 400g 甲醇混合并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃ 干燥 17 小时得到树脂。

该树脂是  $M_w$  为 11, 600 的共聚物, 甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯和式 (34) 的化合物的共聚比 = 39.8:60.2。

该树脂称为“树脂(B-10)”。

#### 合成实施例 19

将 41.95g 甲基丙烯酸 1-乙基环己基酯和 58.05g 式 (34) 的化合物溶于 200g 2-丁酮中得到均相溶液, 然后加入 4.37g 偶氮二异戊酸甲酯, 得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过含 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时使温度增加到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴入上述单体溶液, 混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃ 或更低并倾入 2000g 甲醇中。过滤收集产生的白色沉淀、与 400g 甲醇混合, 并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃ 干燥 17 小时得到树脂。

该树脂是  $M_w$  为 13, 400 的共聚物, 甲基丙烯酸 1-乙基环己基酯和式 (34) 的化合物的共聚比 = 42.1:57.9。

该树脂称为“树脂(B-11)”。

#### 合成实施例 20

将 52.00g 甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、24.74g 甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和 23.26g 式 (34) 的化合物溶于 200g 2-丁酮中, 得到均相溶液, 然后加入 3.85g 偶氮二异戊酸甲酯, 得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过含 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时使温度增加到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴入上述单体溶液, 混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃ 或更低并倾入 2000g 甲醇中。过滤收集产生的白色沉淀, 与 400g 甲醇混合, 并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃ 干燥 17 小时得到树脂。

该树脂是  $M_w$  为 8, 700 的共聚物, 甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和式 (34) 的化合物的共聚比 = 44.4:25.3: 30.3。

该树脂称为“树脂(B-12)”。

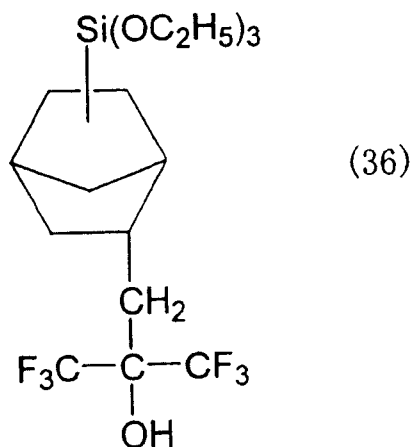
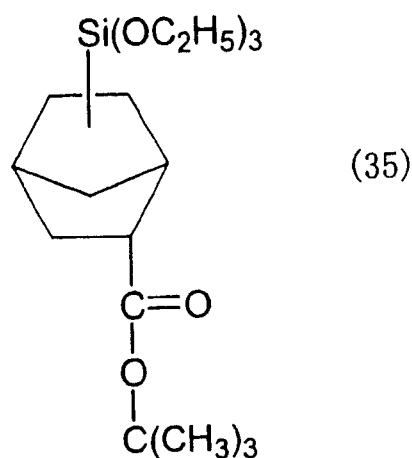
#### 合成实施例 21



将 1.52g 式(35)的硅烷化合物、1.57g 式(36)的硅烷化合物、1.91g 甲基三乙氧基硅烷、15g 4-甲基-2-戊酮和 1.31g 1.75%的草酸水溶液加入三颈烧瓶中。混合物在搅拌下于 80℃ 反应 6 小时，然后用冰冷却以终止反应。将反应混合物倾入分离漏斗中以除去水层。用离子交换水清洗有机层直至反应溶液变成中性。减压下蒸发有机层得到树脂。

树脂的 Mw 是 2,500。

该树脂称为“树脂(B-13)”。



### 合成实施例 22

在搅拌的同时将 7g 碳酸二叔丁酯加入溶于 50g 二氧六环中的 12g 聚(4-羟基

苯乙烯)和 5g 三乙胺的溶液中。混合物在室温下搅拌 6 小时。然后加入草酸中和三乙胺。将反应溶液滴入大量的水中以凝结树脂。凝结的树脂用净化水清洗数次。然后过滤树脂并在减压下 50℃干燥过夜。

这种树脂的 Mw 和 Mw/Mn 分别是 9,200 和 1.8。<sup>13</sup>C-NMR 的结果显示树脂具有以下结构: 其中在聚(4-羟基苯乙烯)的酚羟基上的氢原子有 30 摩尔%被叔丁氧基羰基取代。

该树脂称为“树脂(B-14)”。

#### 合成实施例 23

将 41.15g 甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、5.19g 甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和 53.66g 式(34)的化合物溶于 200g 2-丁酮中,得到均相溶液,然后加入 4.04g 偶氮二异戊酸甲酯,得到单体溶液。

将氮气鼓泡通过含 100g 2-丁酮的 1 升三颈烧瓶 30 分钟。在搅拌的同时使温度增加到 80℃。以 10ml / 5 分钟的速度滴入上述单体溶液,混合物聚合 5 小时。将反应溶液冷却到 30℃或更低并倾入 2000g 甲醇中。过滤收集产生的白色沉淀,与 400g 甲醇混合并清洗两次。过滤白色沉淀并在 50℃干燥 17 小时得到树脂。

该树脂是 Mw 为 9,800 的共聚物,甲基丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯和式(34)的化合物的共聚比 = 35.8:5.1: 59.1。

该树脂称为“树脂(B-15)”。

#### 辐射敏感树脂组合物

##### 实施例 1-19 和对比实施例 1

将表 1 中的组分混合制备成均相溶液。将溶液用孔径为 0.2 μm 的膜过滤器过滤,得到组合物溶液。将溶液组合物旋转涂覆在硅片上。随后在表 2 所条件下进行 PB,形成表 2 所示厚度的抗蚀涂层。

作为在实施例中的辐射线源有: Nikon Corporation 制造的步进式光刻机 NSR 2205 EX 12B(数值孔径: 0.55)用作 KrF 准分子激光器(在表 2 中用“KrF”表示); Nikon Corporation 制造的 ArF 准分子激光器曝光装置(数值孔径: 0.55)用作 ArF 准分子激光器(在表 2 中用“ArF”表示); Ultratech Stepper, Inc 制造的 F<sub>2</sub> 准分子激光器曝光装置(数值孔径: 0.60)用作 F<sub>2</sub> 准分子激光器(在表 2 中用“F<sub>2</sub>”表示); Hitachi, Ltd 制造的直接记录的电子束光刻机 HL-700(一种加速电

压可以提高到 30KeV 到 50KeV 范围的装置) 用作电子束。在按照表 2 的条件进行曝光后, 根据表 2 的条件进行 PEB。

使用 2.38wt% 氢氧化四甲基铵水溶液, 通过菜法, 在 23℃ 显影抗蚀图形 1 分钟。然后用纯化水清洗抗蚀涂层并干燥, 形成抗蚀图形。各抗蚀剂的评价结果见表 3 所示。

#### 实施例 20-23

将表 4 中的组分混合制备成均相溶液。将溶液用孔径为 0.2 μm 的膜过滤器过滤, 得到组合物溶液。将溶液组分旋涂在硅片上。随后在表 5 所示条件下进行 PB, 形成表 5 所示厚度的抗蚀涂层。

通过使用步进式光刻机 NSR 2205 EX 12B (Nikon Corp., 制造, 数值孔径: 0.55), 用 KrF 准分子激光器曝光抗蚀涂层并在表 5 所示条件下烘烤 (PEB)。

使用 2.38wt% 氢氧化四甲基铵水溶液, 通过菜法在 23℃ 显影抗蚀图形 1 分钟。然后用纯化水清洗抗蚀涂层并干燥形成抗蚀图形。各抗蚀剂的评价结果见表 6 所示。

实施例 1-23 和对比实施例 1 中抗蚀剂的评价如下进行。

#### 灵敏度

灵敏度的评价是建立在最佳曝光剂量上的, 所述最佳曝光剂量是当将硅片基片上形成的抗蚀涂层曝光、随后立即 PEB、碱性显影、水洗和干燥时, 能够形成线宽为 0.22 μm 的 1:1 线和间隔图形 (1L1S) 的剂量。在使用 ArF 准分子激光器的实施例中, 使用的最佳剂量能够形成具有 1:1 线宽的 0.16 μm 线-和-间隔图形 (1L1S)。

#### 分辨率

用最佳曝光剂量分辨的最小线和间隔 (1L1S) 尺寸作为分辨率。

#### 掩模图形依赖性

使用最佳剂量曝光下, 对于 0.22 μm 1L10S 图形 (0.22 μm 线/2.2 μm 间隔), 提供具有线宽超过设定线宽 70% 的线图形的抗蚀涂层被认为“好”, 否则抗蚀涂层被认为“差”。当在最佳剂量下使用 ArF 曝光装置时, 对于 0.16 μm 1L10S 图形 (0.16 μm 线/1.6 μm 空间) 提供具有线宽超过设定线宽 70% 的线图形的抗蚀涂层被认为“好”, 否则抗蚀涂层被认为“差”。

#### 掩模图形的保真度

0.22  $\mu\text{m}$  1L5S 图形(0.22  $\mu\text{m}$  线/1.1  $\mu\text{m}$  间隔)的线宽与使用最佳剂量曝光产生的设计的宽度(0.22  $\mu\text{m}$ )之间的差值作为掩模图形的保真度。

#### 实施例 23-34 和对比实施例 2

评价具有表 7 中所示组分的各组合溶液。评价结果见表 9 所示。

如下进行实施例 23-24 和对比实施例 2 的抗蚀剂的评价。

#### 辐射透射比

通过旋涂,将组合溶液施用于石英片并在加热板上在 130 $^{\circ}\text{C}$  烘烤 60 秒,得到厚度为 0.34  $\mu\text{m}$  的抗蚀涂层。从 193nm 的波长下的吸收计算抗蚀涂层的辐射透射比,并作为在深 UV 射线区域透明度的标准。

#### 灵敏度

通过旋涂,将溶液组合物施用于表面覆盖了厚度为 820 $\text{\AA}$  的 ARC 膜(Brewer Science Corp. 制造)的硅晶片(ARC25)上,并在表 8 所示条件下在加热板上后烘烤,得到厚度为 0.34  $\mu\text{m}$  的抗蚀涂层。使用 ArF 准分子激光器曝光装置(Nikon Corp., 制造,透镜数值孔径: 0.55)通过掩模图形暴露在辐射中。在按照表 8 所示的条件进行 PEB 后,在 2.38wt% 氢氧化四甲基铵水溶液中,于 25 $^{\circ}\text{C}$  显影抗蚀涂层 80 秒、水洗并干燥,形成正性抗蚀图形。取能够形成具有 1:1 线宽的 0.16  $\mu\text{m}$  线-和-间隔图形(1L1S)的最佳剂量作为灵敏度。

#### 分辨率

取最佳曝光剂量分辨的最小线和间隔(1L1S)尺寸为分辨率。

#### 图形外观

使用扫描电子显微镜测量线宽为 0.16  $\mu\text{m}$  线-和-间隔图形(1L1S)的垂直交叉截面的较低一侧和较高一侧的尺寸。图形的形状满足式“ $0.85 \leq L_a/L_b \leq 1$ ”,并且直且不带有扩展外缘的,评价为“好”。

#### 不良显影

采用以下方法,使用 KLA2112 或 KLA2351 缺陷检测装置(KLA-Tencor Corporation 生产)评价不良显影。

按照以下方式制备用于疵点检测的晶片。将溶液组合物应用于表面覆盖了厚度为 820 $\text{\AA}$  的 ARC 膜(Brewer Science Corp. 制造)的硅晶片(ARC25)上,得到 0.30  $\mu\text{m}$  的干厚度。在 130 $^{\circ}\text{C}$  下后烘干该硅晶片 90 秒。使用全域曝光机(Nikon Corp. 生产;在使用 KrF 准分子激光器时 S203B,当使用 ArF 准分子激光器时 S306C)

将晶片的整个表面曝光为 5mm ×5mm 的空白区。在于 130℃ 进行 PEB90 秒后，在 2.38wt% 氢氧化四甲基铵水溶液中，于 25℃ 显影抗蚀涂层 80 秒、水洗并干燥，形成检测晶片。

接着，使用 KLA2112 或 KLA2351 缺陷检测装置 (KLA-Tencor Corporation 生产) 在曝光区域内检测晶片上 0.15 μm 或更大的曝光斑点的个数。在排列模式下通过观察检测由叠加象素和基准成象所导致的差值而得到的不良组群和非组群的总数。表 1 和 9 所列的其它酸发生剂、碱溶性树脂、酸扩散控制剂、交联剂、其它添加剂和溶剂如下。

#### 其它酸发生剂

a-1: N-(三氟甲基磺酰基氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二甲酰亚胺

a-2: 三氟甲磺酸三苯基铯盐

a-3: 双(环己基磺酰基)重氮甲烷

a-4: 九氟-正丁磺酸 1-(4-正丁氧基苯-1-基)四氢噻吩铯盐

#### 碱溶性树脂

C-1: 4-羟基苯乙烯/苯乙烯共聚物(共聚比: 78: 22, Mw = 3100, Mw/Mn = 1.13; VSP3020 (Nippon Soda Co., Ltd.) <0)

#### 酸扩散控制剂

D-1: 三正辛胺

D-2: 三乙醇胺

D-3: 2-苯基苯并咪唑

D-4: 2, 6-二甲基氨基吡啶

D-5: N-叔丁氧基羰基-2-苯基苯并咪唑

#### 交联剂

E-1: N, N, N, N-四(甲氧基甲基)甘脲

#### 其它添加剂

F-1: 去氧胆酸叔丁基酯

F-2: 去氧胆酸叔丁氧基羰基甲基酯

F-3: 石胆酸叔丁氧基羰基甲基酯

#### 溶剂

G-1: 乳酸乙酯

- 
- G-2: 3-乙氧基丙酸乙酯
  - G-3: 丙二醇单甲醚乙酸酯
  - G-4: 2-庚酮
  - G-5: 环己酮
  - G-6:  $\gamma$ -丁内酯

表 1

括号中的单位: 重量份

	酸发生剂	树脂	酸扩散控制剂	交联剂	其它添加剂	溶剂
实施例 1	A-1(3)	B-1(100)	D-3(0.1)	-	-	G-1(800)
实施例 2	A-2(3)	B-1(100)	D-2(0.1)	-	-	G-1(800)
实施例 3	A-3(3)	B-1(100)	D-4(0.3)	-	-	G-1(800)
实施例 4	A-4(3)	B-1(100)	D-3(0.1)	-	-	G-1(800)
实施例 5	A-3(1) a-1(6)	B-1(100)	D-5(0.2)	-	-	G-1(400) G-3(400)
实施例 6	A-3(2)	B-2(100)	D-2(0.1)	-	-	G-1(400) G-2(400)
实施例 7	A-3(2)	B-3(100)	D-3(0.1)	-	-	G-1(400) G-3(400)
实施例 8	A-2(2)	B-4(100)	D-1(0.1)	-	-	G-1(400) G-3(400)
实施例 9	A-1(2)	B-5(90)	D-3(0.1)	-	F-1(10)	G-4(700) G-5(300)
实施例 10	A-1(5)	B-6(92)	D-3(0.4)	-	F-2(8)	G-3(700) G-6(50)
实施例 11	A-2(2)	B-13(100)	D-3(0.1)	-	-	G-3(1200)
实施例 12	A-2(3)	B-1(100)	D-3(0.1)	-	-	G-1(800)
实施例 13	A-2(3)	C-1(97) B-4(3)	D-1(0.1)	E-1(7)	-	G-1(550) G-2(550)
实施例 14	A-1(4) A-2(1)	B-7(90) B-11(10)	D-3(0.4)	-	-	G-4(250) G-6(550)
实施例 15	A-1(4) A-5(1)	B-7(90) B-11(10)	D-3(0.3)	-	-	G-4(250) G-6(550)
实施例 16	A-1(5)	B-8(60) B-10(40)	D-3(0.4)	-	-	G-4(800)
实施例 17	A-1(5)	B-9(100)	D-3(0.4)	-	-	G-4(800)
实施例 18	A-1(4) A-2(1)	B-12(100)	D-3(0.4)	-	-	G-4(800)
实施例 19	A-1(4) A-5(1)	B-12(100)	D-3(0.3)	-	-	G-4(800)
对比实施例 1	a-1(3)	B-1(100)	D-3(0.1)	-	-	G-1(400) G-3(400)

表 2

	厚度 (Å)	PB		辐射	PEB	
		温度 (℃)	时间 (秒)		温度 (℃)	时间 (秒)
实施例 1	5,000	120	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 2	5,000	120	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 3	5,000	120	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 4	5,000	120	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 5	5,000	120	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 6	5,000	140	90	KrF 受激准分子激光	140	90
实施例 7	5,000	130	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 8	5,000	100	90	KrF 受激准分子激光	100	90
实施例 9	3,000	140	90	KrF 受激准分子激光	140	90
实施例 10	3,300	130	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 11	1,000	130	90	KrF 受激准分子激光	110	90
实施例 12	3,000	120	90	电子束	130	90
实施例 13	5,000	90	90	KrF 受激准分子激光	110	90
实施例 14	3,300	130	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 15	3,300	130	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 16	3,300	130	90	KrF 受激准分子激光	110	90
实施例 17	3,300	130	90	KrF 受激准分子激光	130	90
实施例 18	3,300	130	90	KrF 受激准分子激光	110	90
实施例 19	3,300	130	90	KrF 受激准分子激光	110	90
对比实施例 1	5,000	120	90	KrF 受激准分子激光	130	90



表 3

	分辨率	灵敏度	掩模图形相关性
实施例 1	0.21 $\mu\text{m}$	360 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 2	0.21 $\mu\text{m}$	320 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 3	0.20 $\mu\text{m}$	300 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 4	0.20 $\mu\text{m}$	350 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 5	0.20 $\mu\text{m}$	320 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 6	0.21 $\mu\text{m}$	390 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 7	0.21 $\mu\text{m}$	360 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 8	0.20 $\mu\text{m}$	380 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 9	0.17 $\mu\text{m}$	800 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 10	0.15 $\mu\text{m}$	300 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 11	0.17 $\mu\text{m}$	200 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 12	0.16 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{c}$	好
实施例 13	0.20 $\mu\text{m}$	260 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 14	0.15 $\mu\text{m}$	260 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 15	0.15 $\mu\text{m}$	280 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 16	0.15 $\mu\text{m}$	320 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 17	0.15 $\mu\text{m}$	280 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 18	0.15 $\mu\text{m}$	240 $\text{J}/\text{m}^2$	好
实施例 19	0.15 $\mu\text{m}$	270 $\text{J}/\text{m}^2$	好
对比实施例 1	0.21 $\mu\text{m}$	320 $\text{J}/\text{m}^2$	差

表 4

括号中单位: 重量份

	酸发生剂	树脂	酸扩散控制剂	溶剂
实施例 20	A-6(2)	B-1(100)	D-3(0.2)	G-1(400)
	a-1(6)			G-3(400)
实施例 21	A-6(2)	B-2(100)	D-3(0.2)	G-1(400)
	a-1(6)			G-3(400)
实施例 22	A-6(2)	B-14(100)	D-3(0.2)	G-1(400)
	a-1(6)			G-3(400)
实施例 23	A-6(2)	B-4(100)	D-2(0.2)	G-1(400)
	a-3(6)			G-3(400)

表 5

	厚度 (Å)	PB		辐射	PEB	
		温度 (℃)	时间 (秒)		温度 (℃)	时间 (秒)
实施例 20	5,000	120	90	KrF 准分子激光器	130	90
实施例 21	5,000	120	90	KrF 准分子激光器	130	90
实施例 22	5,000	90	90	KrF 准分子激光器	100	90
实施例 23	5,000	100	90	KrF 准分子激光器	100	90

表 6

	分辨率	灵敏度	掩模图形精确度
实施例 20	0.18 μm	310 J/m <sup>2</sup>	10
实施例 21	0.20 μm	330 J/m <sup>2</sup>	12
实施例 22	0.20 μm	290 J/m <sup>2</sup>	8
实施例 23	0.18 μm	300 J/m <sup>2</sup>	4

表 7

括号中单位: 重量份

	酸发生剂	树脂	酸扩散控制剂	其它添加剂	溶剂
实施例 24	A-8(5)	B-8(92)	D-3(0.10)	F-2(8)	G-3(700)
实施例 25	A-8(5)	B-8(92)	D-3(0.10)	F-2(8)	G-3(700)
实施例 26	A-2(5)	B-8(92)	D-3(0.30)	F-3(8)	G-3(700)
实施例 27	A-1(5)	B-8(92)	D-3(0.30)	F-3(8)	G-3(700)
实施例 28	A-1(5)	B-8(92)	D-3(0.30)	F-2(8)	G-3(700)
实施例 29	A-7(5)	B-8(92)	D-3(0.15)	F-2(8)	G-3(700)
实施例 30	A-4(5)	B-8(92)	D-5(0.43)	F-2(8)	G-3(700)
实施例 31	A-1(5.5)	B-7(65.8) B-15(28.2)	D-5(0.43)	F-2(6)	G-4(500) G-5(200)
实施例 32	A-1(5.5)	B-7(65.8) B-15(28.2)	D-5(0.43)	F-2(6)	G-4(500) G-5(200)
实施例 33	A-1(5.5)	B-7(28.2) B-15(65.8)	D-5(0.43)	F-2(6)	G-3(470) G-4(200) G-5(30)
实施例 34	A-1(5.5)	B-7(28.2) B-15(65.8)	D-5(0.43)	F-2(6)	G-3(470) G-4(200) G-5(30)
对比实施例 2	a-4(5)	B-8(92)	D-3(0.30)	F-2(8)	G-3(700)

表 8

	抗蚀涂层 ( $\mu\text{m}$ )	底物	PB		PEB	
			温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	时间 (秒)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	时间 (秒)
实施例 24	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 25	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 26	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 27	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 28	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 29	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 30	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 31	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 32	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 33	0.34	ARC25	130	90	130	90
实施例 34	0.34	ARC25	130	90	130	90
对比实施 例 2	0.34	ARC25	130	90	130	90

表 9

	辐射透光度 (%)	灵敏度 (J/m <sup>2</sup> )	分辨率 (μm)	图形形状	曝光斑点		
					量	曝光机	斑点检测装置
实施例 24	71	238	0.13	好	0	S203B	KLA2115
实施例 25	71	238	0.13	好	0	S306C	KLA2351
实施例 26	69	232	0.13	好	12	S203B	KLA2115
实施例 27	70	229	0.13	好	0	S203B	KLA2115
实施例 28	70	229	0.13	好	0	S306C	KLA2351
实施例 29	72	249	0.13	好	4	S203B	KLA2115
实施例 30	70	283	0.13	好	1	S203B	KLA2115
实施例 31	71	252	0.13	好	0	S203B	KLA2115
实施例 32	71	252	0.13	好	0	S306C	KLA2351
实施例 33	70	254	0.13	好	0	S203B	KLA2115
实施例 34	70	254	0.13	好	0	S306C	KLA2351
对比实施例 2	70	224	0.13	好	526	S203B	KLA2115

本发明的酸发生剂(I)显示出相当高的燃烧稳定性并且不会生物累积,并且产生的酸显示了高酸度和高沸点。酸发生剂对深紫外线,例如 KrF 受激准分子激光、ArF 受激准分子激光、F<sub>2</sub>受激准分子激光或 EUV,以及电子束显示出高透光度,产生的磺酸(I-a)即可作为响应上述辐射的光致酸发生剂,也可作为响应热的热敏酸发生剂。酸发生剂特别适合在用于化学放大抗蚀剂的辐射敏感树脂组合物中用作光酸发生剂。

本发明的磺酸(I-a)用作形成抗反射膜的组分,所述抗反射膜位于形成抗蚀图形的过程中提供的较高或较低层上。本发明的磺酸酯(1C)和磺酰卤化合物(4A)用作合成酸发生剂(I)的反应中间原料。此外,磺酸(I-a)、磺酸酯(1C)和磺酰卤化合物(4A)用作合成磺酸衍生物的原料。

含有酸发生剂(I)的本发明的辐射敏感树脂组合物响应例如 KrF 受激准分子激光、ArF 受激准分子激光、F<sub>2</sub>受激准分子激光或 EUV,以及电子束的深紫外线,对辐射高度敏感、在抗蚀涂层中具有适中的短扩散长度、分辨率好、对于掩模图形密度的依赖性低,并能够适用于以集成电路为代表的预期越来越微型化的微制造领域。

显然,在上述教导下可能存在很多本发明的改型和变型。应当理解为,在权利要求保护的范围内,本发明可以超出此处具体描述而实践。

图1

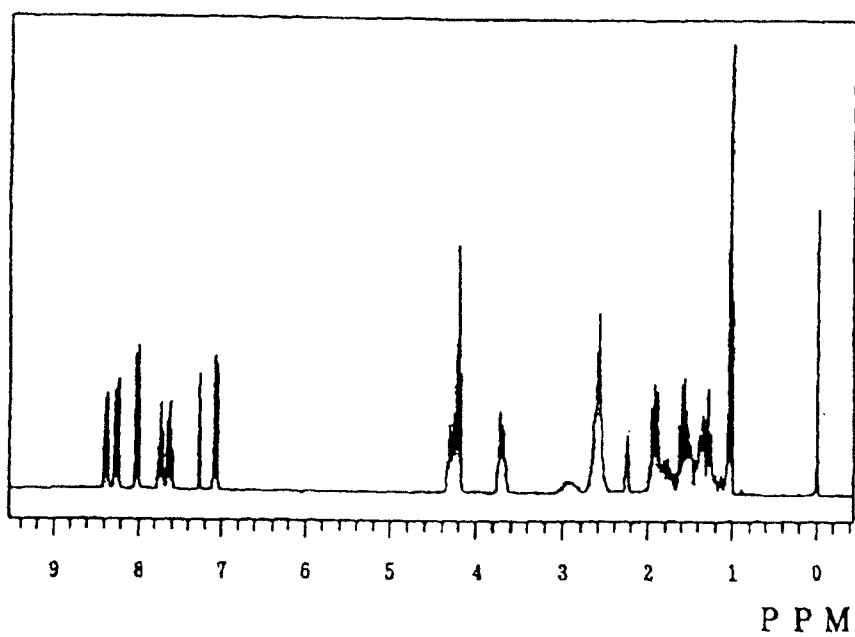


图2

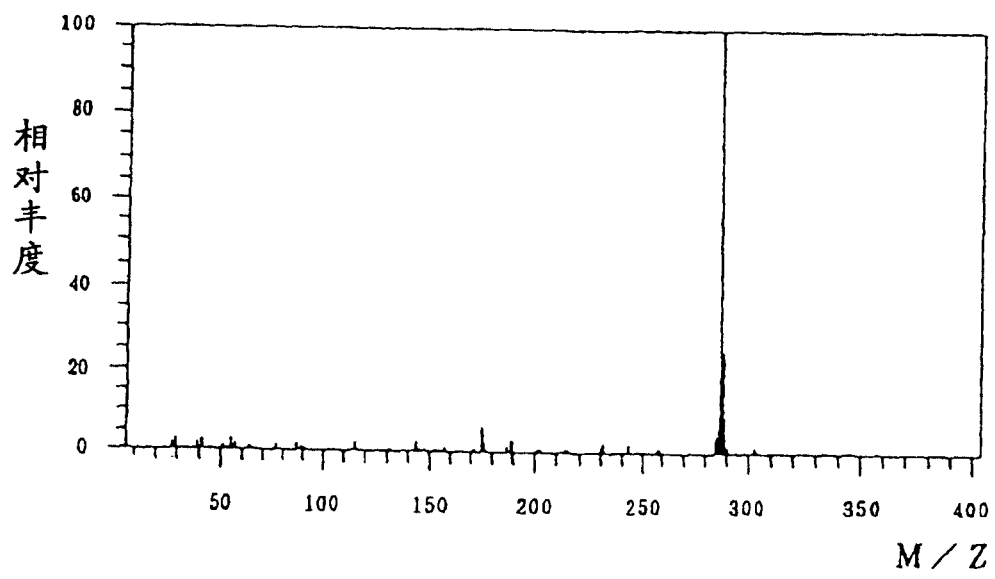




图3

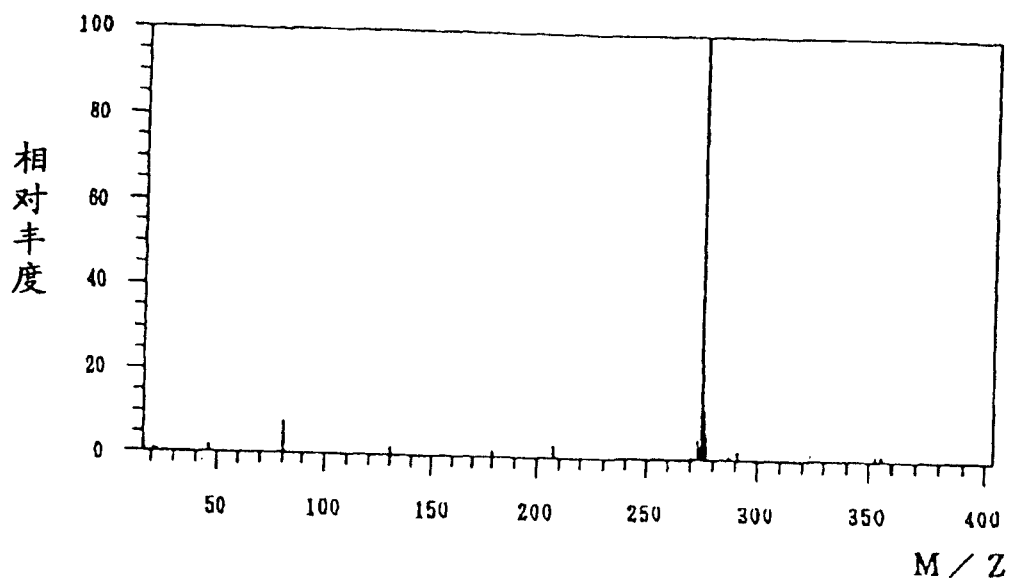


图 4

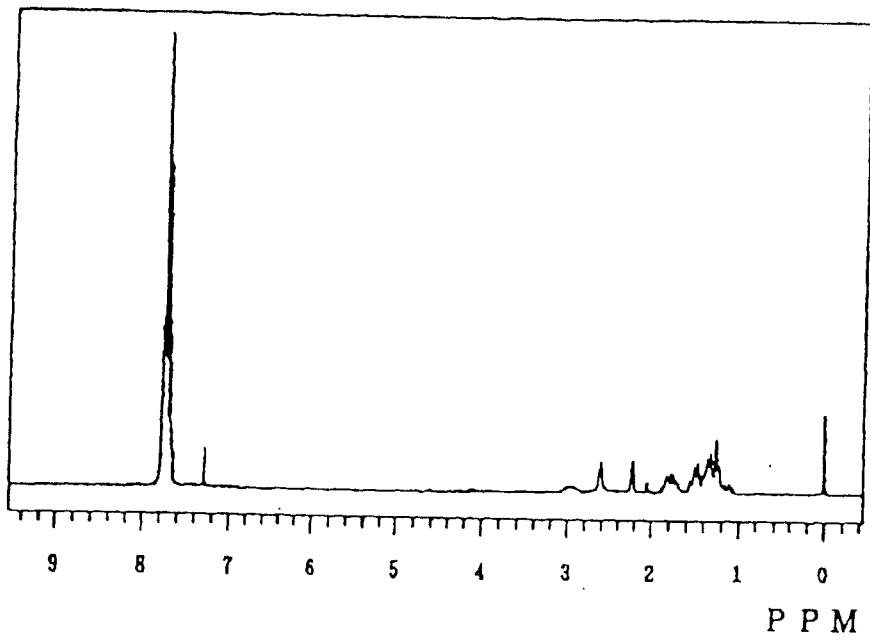


图5

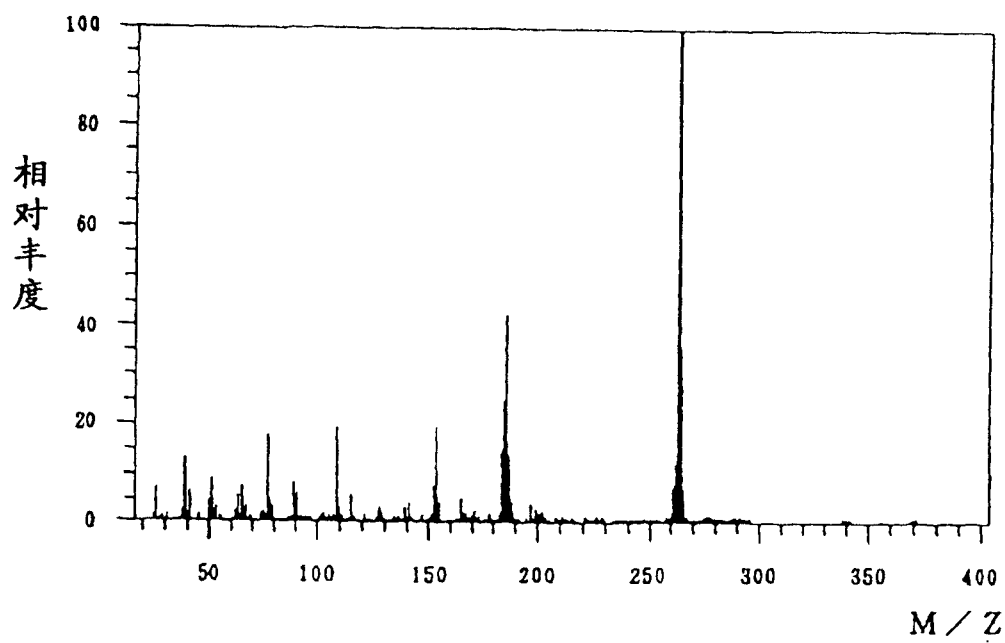


图6

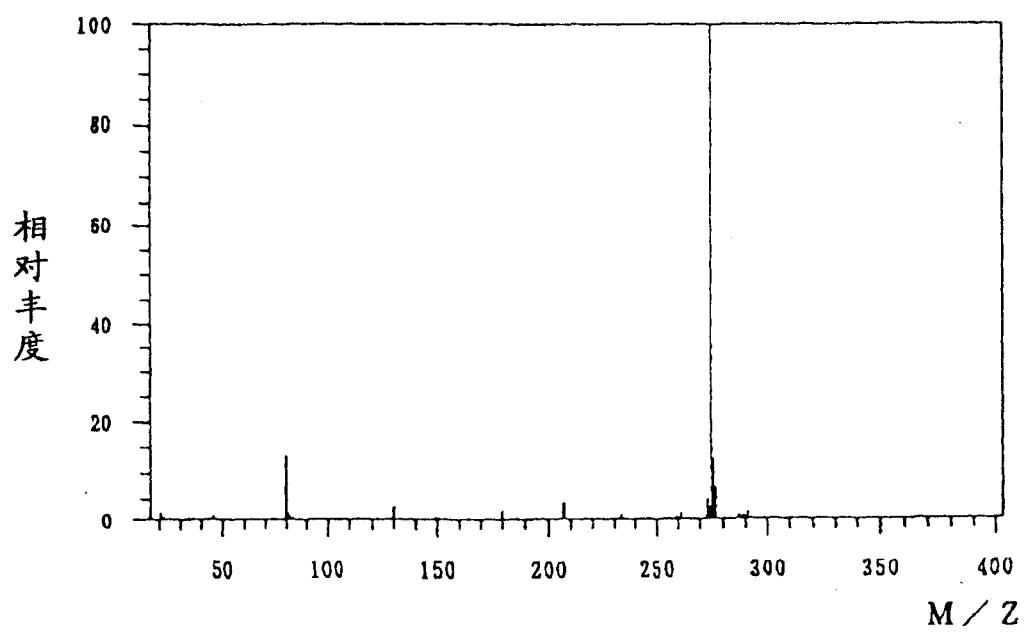


图7

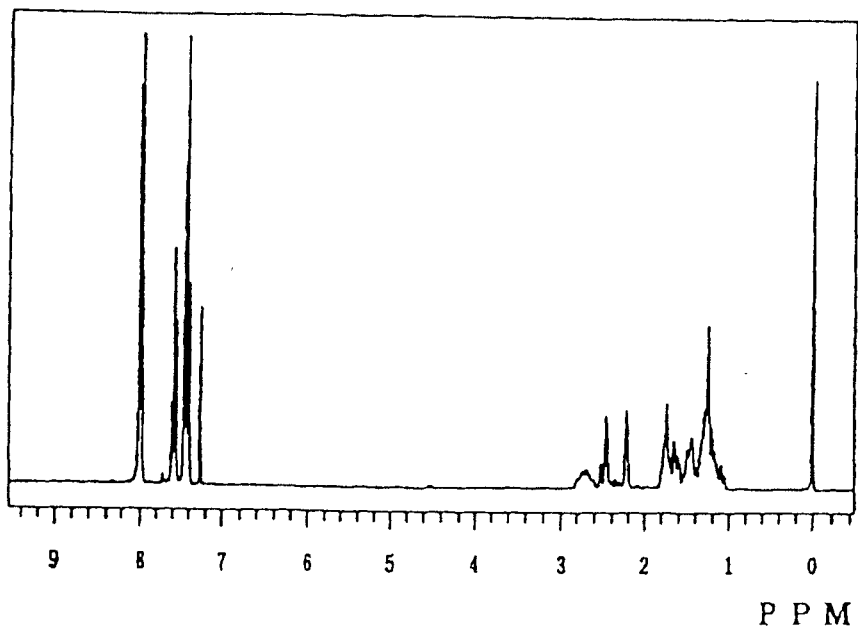


图 8

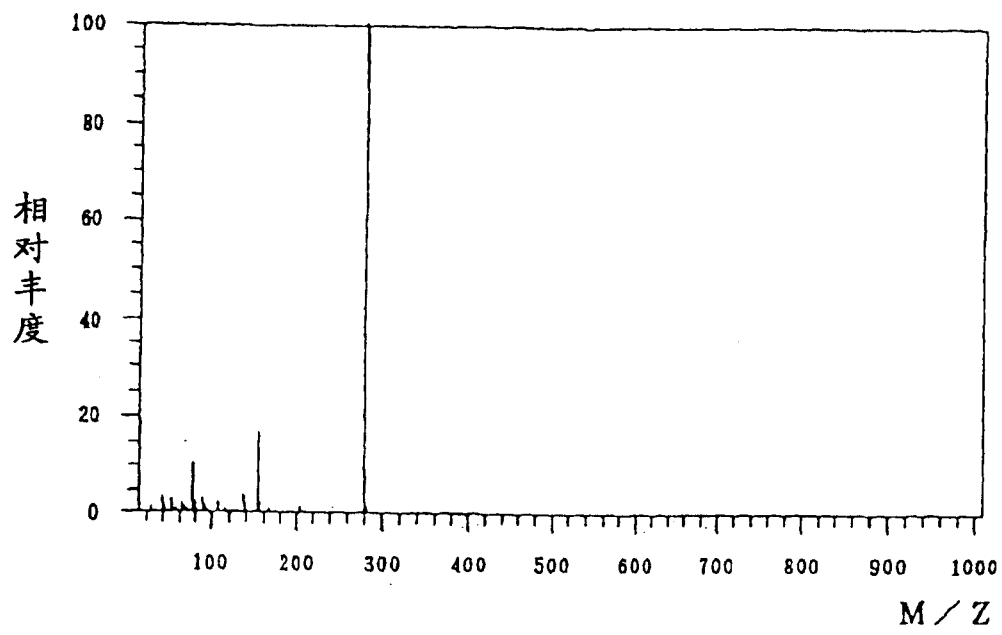


图9

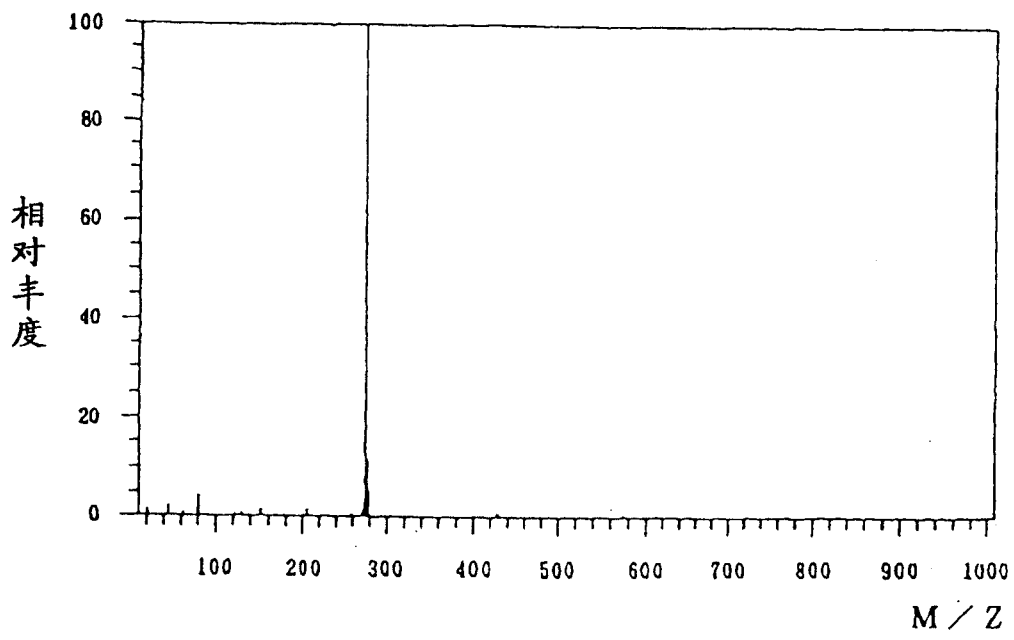


图10

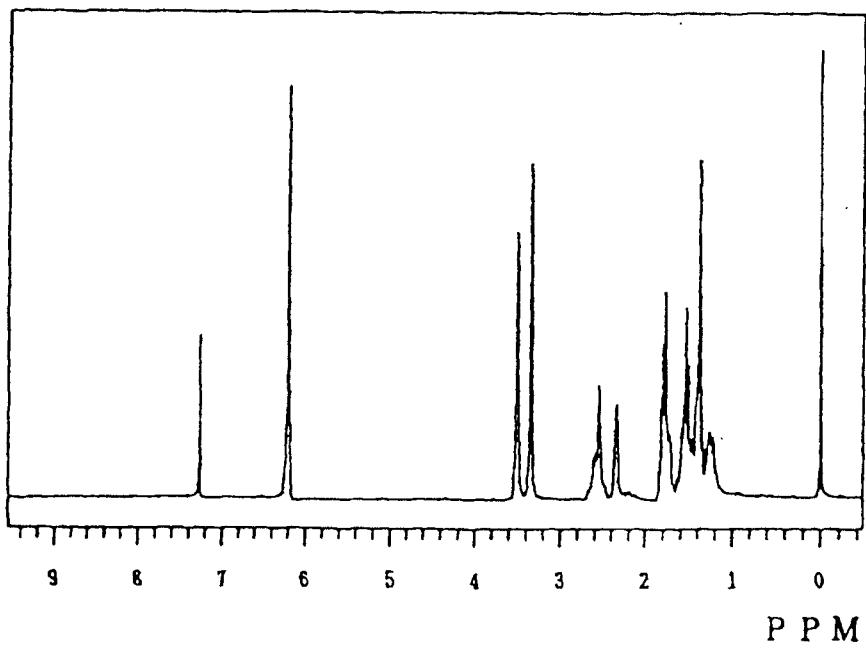




图 11

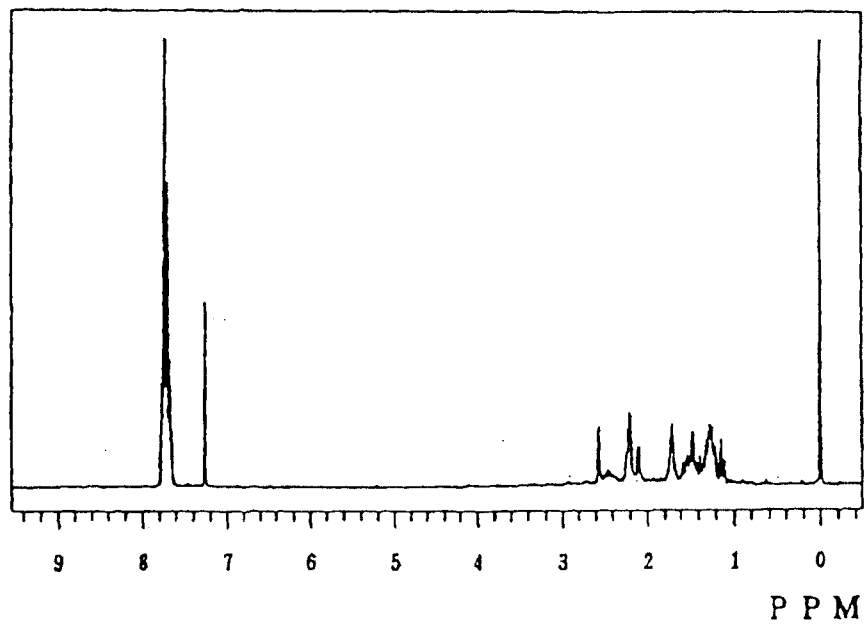


图 12

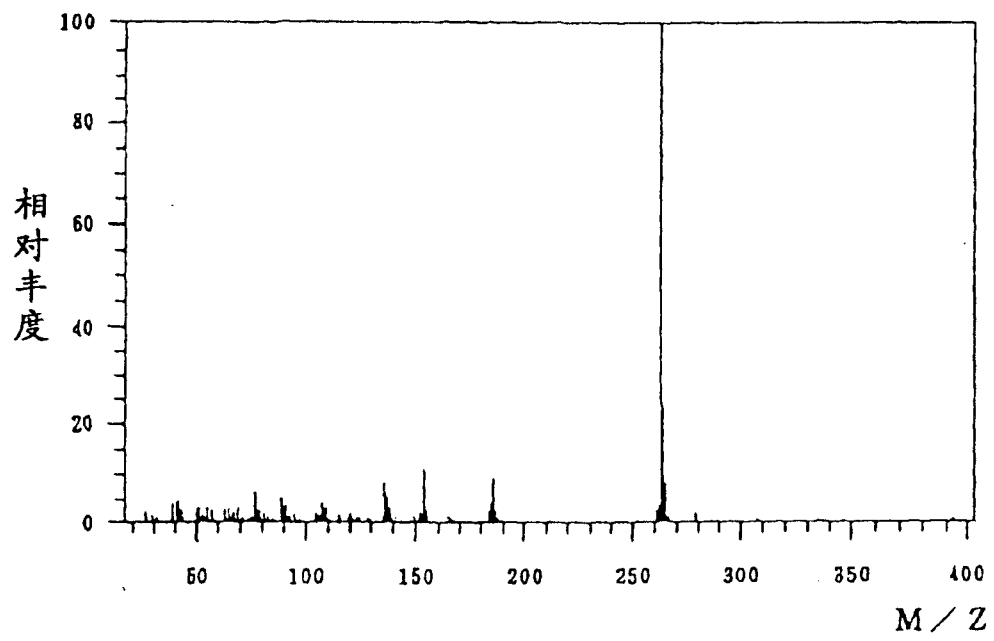


图13

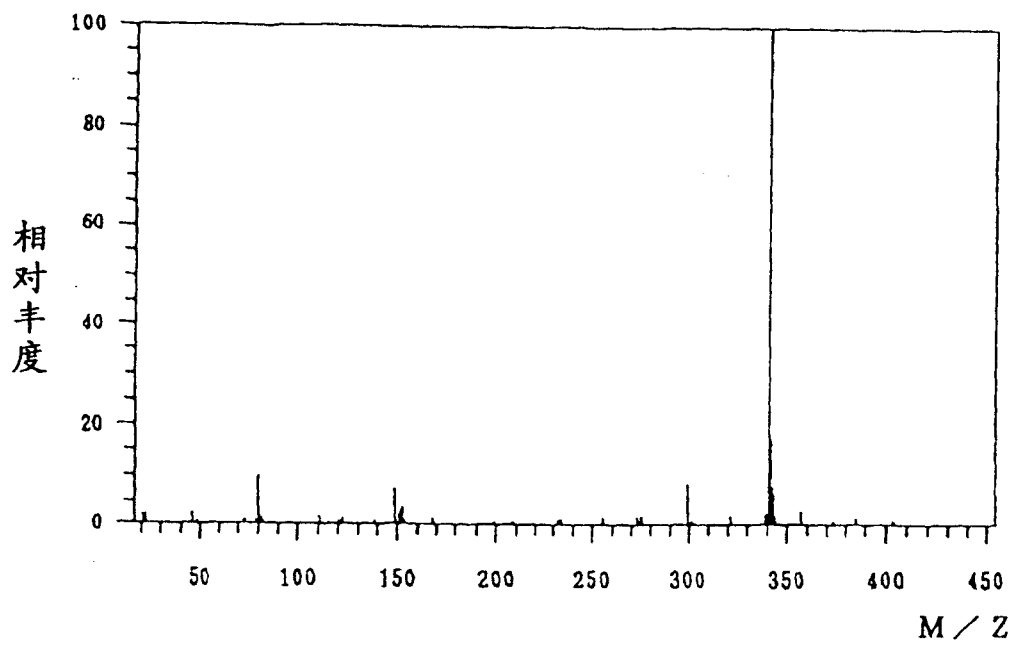


图14

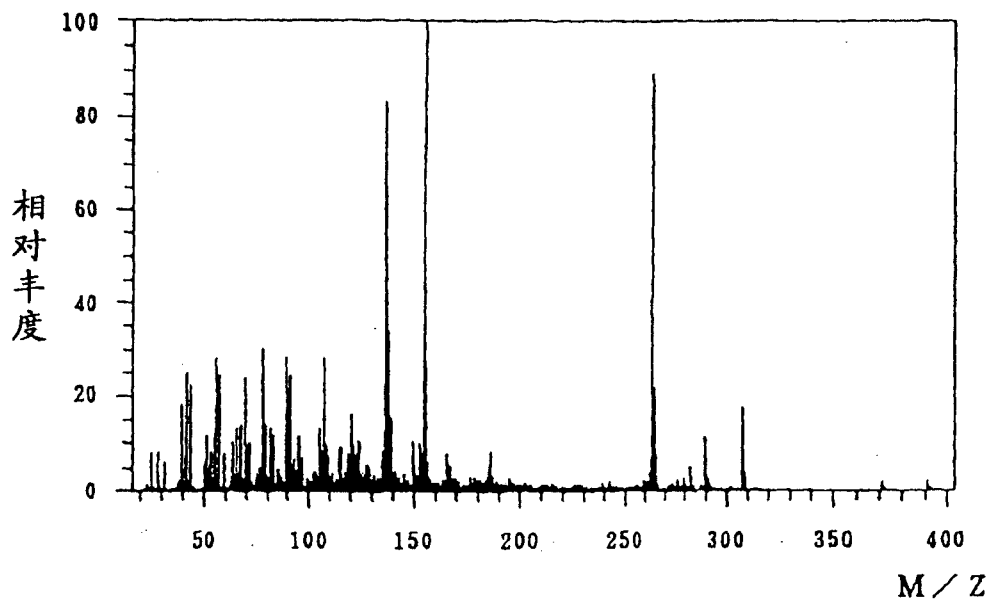


图 15

