

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610172455.7

[51] Int. Cl.

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

[43] 公开日 2007年7月4日

[11] 公开号 CN 1991585A

[22] 申请日 2006.12.25

[21] 申请号 200610172455.7

[30] 优先权

[32] 2005.12.27 [33] JP [31] 2005-374256

[71] 申请人 住友化学株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 山口训史 吉田勋 原田由香子

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 柳春琦

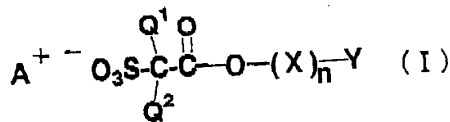
权利要求书 14 页 说明书 42 页

[54] 发明名称

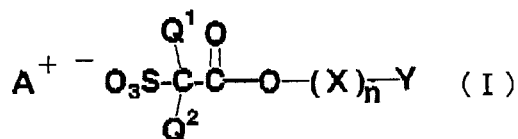
适合于酸生成剂的盐和含有该盐的化学放大型抗蚀剂组合物

[57] 摘要

本发明提供式(I)的盐,其中X表示亚烷基或取代的亚烷基;Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基;A<sup>+</sup>表示有机抗衡离子;并且n表示0或1。本发明还提供一种化学放大型抗蚀剂组合物,其包含所述式(I)的盐和树脂,所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元,并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液,但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。



1. 一种式(I)的盐:



其中X表示亚烷基或取代的亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代；Y表示含有至少一个芳族环并且含有5至30个碳原子的烃环基团，其中烃环上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代，并且其中烃环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代；Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基；A<sup>+</sup>表示有机抗衡离子；并且n为0或1。

2. 根据权利要求1所述的盐，其中每个Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>是氟原子或三氟甲基。

3. 根据权利要求1所述的盐，其中n为1，且X为含有1至6个碳原子的亚烷基或含有1至6个碳原子的取代亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代。

4. 根据权利要求1所述的盐，其中n为0。

5. 根据权利要求3所述的盐，其中X为-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-。

6. 根据权利要求1所述的盐，其中Y是含有5至20个碳原子的芳族环基

团，其中芳族环中的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

7. 根据权利要求1所述的盐，其中Y是苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基，其中环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

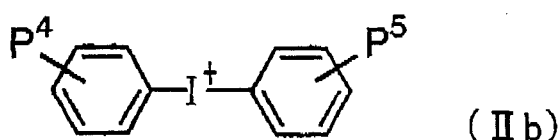
8. 根据权利要求1所述的盐，其中A<sup>+</sup>是选自式(IIe)、式(IIb)、式(IIc)和式(IIId)中的至少一种阳离子；

式(IIe)的阳离子：



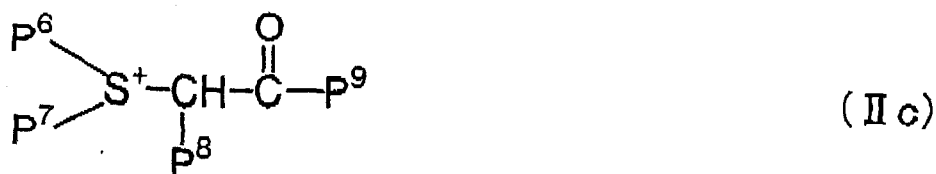
其中P<sup>25</sup>、P<sup>26</sup>和P<sup>27</sup>各自独立地表示含有1至30个碳原子的烷基或者含有3至30个碳原子的环烷基，其中所述烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代，并且其中所述环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代；

式(IIb)的阳离子：



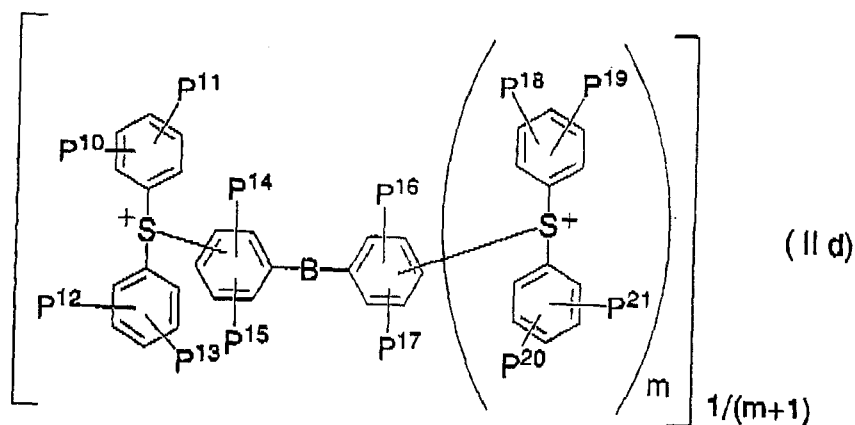
其中P<sup>4</sup>和P<sup>5</sup>各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基；

式(IIc)的阳离子：



其中P<sup>6</sup>和P<sup>7</sup>各自独立地表示含有1至12个碳原子的烷基或者含有3至12个碳原子的环烷基，或者P<sup>6</sup>和P<sup>7</sup>结合形成含有3至12个碳原子的二价无环烃基，该二价无环烃基与相邻的S<sup>+</sup>一起形成环，并且所述二价无环烃基中的至少一个-CH<sub>2</sub>-任选被-CO-、-O-或-S-取代，P<sup>8</sup>表示氢，P<sup>9</sup>表示任选取代的含有1至12个碳原子的烷基、含有3至12个碳原子的烷环基或者芳环基，或者P<sup>8</sup>和P<sup>9</sup>结合形成二价无环烃基，该二价无环烃基与相邻的-CHCO-一起形成2-氧代环烷基，并且所述二价无环烃基中的至少一个-CH<sub>2</sub>-任选被-CO-、-O-或-S-取代；和

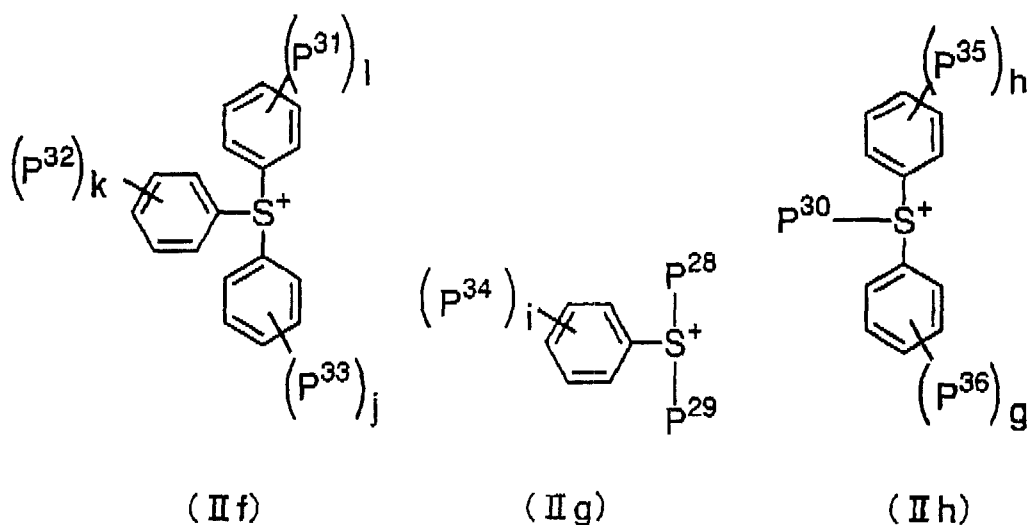
式(II d)的阳离子：



其中P<sup>10</sup>、P<sup>11</sup>、P<sup>12</sup>、P<sup>13</sup>、P<sup>14</sup>、P<sup>15</sup>、P<sup>16</sup>、P<sup>17</sup>、P<sup>18</sup>、P<sup>19</sup>、P<sup>20</sup>和P<sup>21</sup>各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或含有1至12个碳原子的烷氧基，B表示硫原子或氧原子，并且m表示0或1。

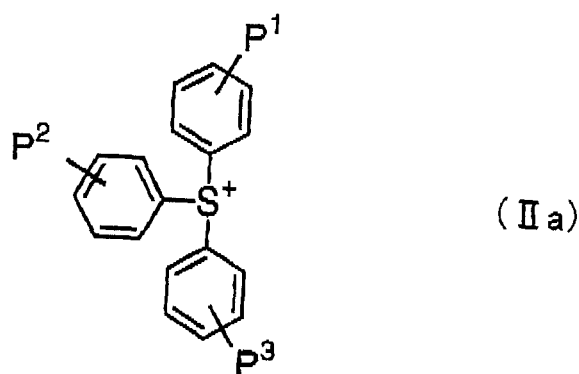
9. 根据权利要求8所述的盐，其中式(IIe)的阳离子是式(II f)、(II g)或(II h)

的阳离子:



其中P<sup>28</sup>、P<sup>29</sup>和P<sup>30</sup>各自独立地表示含有1至20个碳原子的烷基或者含有3至30个碳原子的除苯基外的环烷基，其中所述烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代，并且其中所述环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代；并且P<sup>31</sup>、P<sup>32</sup>、P<sup>33</sup>、P<sup>34</sup>、P<sup>35</sup>和P<sup>36</sup>各自独立地表示羟基、含有1至12个碳原子的烷基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基，并且l、k、j、i、h和g各自独立地表示0至5的整数。

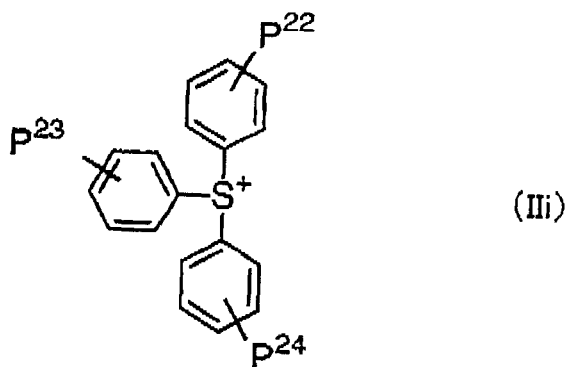
10. 根据权利要求8所述的盐，其中式(IIe)的阳离子是式(IIa)的阳离子:



其中P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>和P<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基

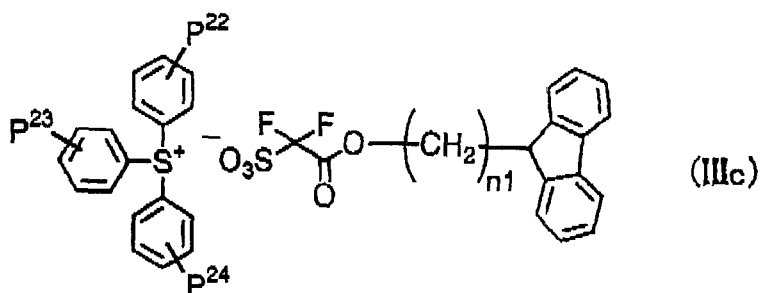
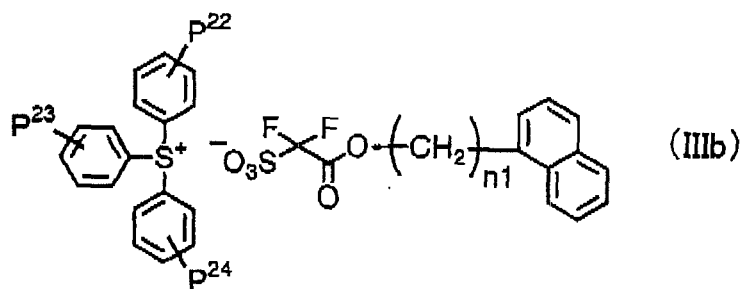
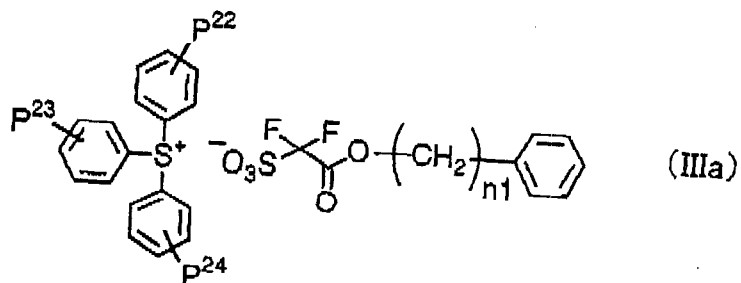
或者含有1至12个碳原子的烷氧基。

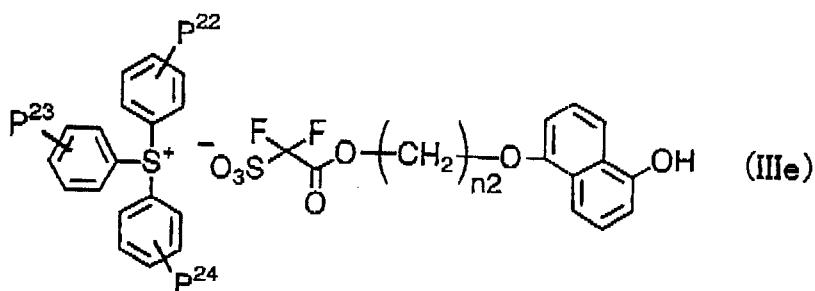
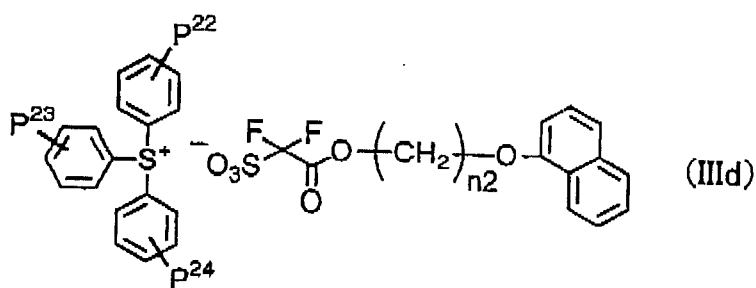
11. 根据权利要求10所述的盐，其中式(IIa)的阳离子是式(IIIi)的阳离子：



其中P<sup>22</sup>、P<sup>23</sup>和P<sup>24</sup>各自独立地表示氢原子或者含有1至4个碳原子的烷基。

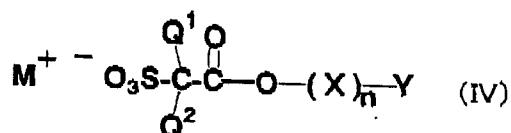
12. 根据权利要求1所述的盐，其中所述的盐是式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(III d)或(IIIe)的盐：





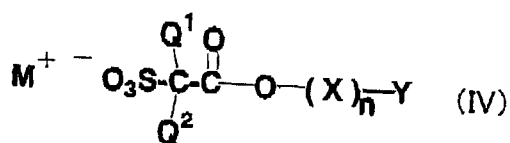
其中 $n_1$ 表示0至6的整数， $n_2$ 表示1至6的整数，并且 $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 和 $P^{24}$ 具有如上所定义的共同含义。

13. 一种式(IV)的盐，



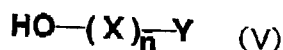
其中X表示亚烷基或取代的亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代；Y表示含有至少一个芳族环并且含有5至30个碳原子的烃环基团，其中烃环上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代，并且其中烃环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代；Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基；M表示Li、Na、K或Ag；并且n为0或1。

14. 一种制备式(IV)的盐的方法，



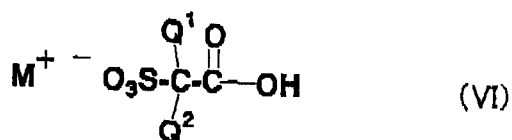
其中X表示亚烷基或取代的亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代；Y表示含有至少一个芳族环并且含有5至30个碳原子的烃环基团，其中烃环上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代，并且其中烃环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代；Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基；M表示Li、Na、K或Ag；并且n为0或1，

该方法包括将式(V)的醇：



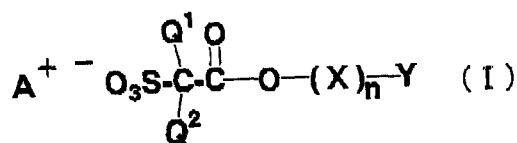
其中X、Y和n具有如上定义的不同含义，

用式(VI)的羧酸酯化，



其中M和Q具有如上定义的不同含义。

15. 一种制备式(I)的盐的方法，

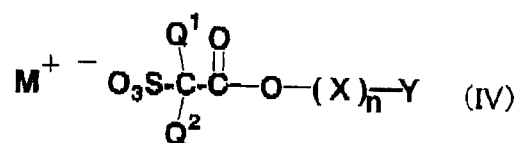


其中X表示亚烷基或取代的亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-



之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代；Y表示含有至少一个芳族环并且含有5至30个碳原子的烃环基团，其中烃环上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代，并且其中烃环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代；Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基；A<sup>+</sup>表示有机抗衡离子；并且n为0或1，

该方法包括将式(IV)的盐：



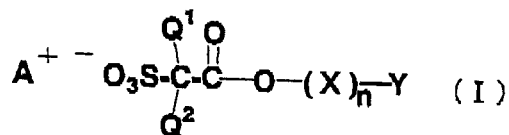
其中M表示Li、Na、K或Ag；并且X、Y、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>和n具有如上定义的同含义，

与式(VII)的化合物反应，



其中Z表示F、Cl、Br、I、BF<sub>4</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>或ClO<sub>4</sub>，并且A<sup>+</sup>具有如上定义的同含义。

16. 一种化学放大型抗蚀剂组合物，其包含式(I)的盐



其中X表示亚烷基或取代的亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代；Y表示含有至少一个芳族环并且含有5至30个碳原子的烃环基团，其中烃环上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代，并且其中烃环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1

至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代； $Q^1$ 和 $Q^2$ 各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基； $A^+$ 表示有机抗衡离子；并且n为0或1，和

树脂，所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

17. 根据权利要求16所述的组合物，其中每个 $Q^1$ 和 $Q^2$ 是氟原子或三氟甲基。

18. 根据权利要求16所述的组合物，其中所述树脂包含衍生自含有大体积的并且酸-不稳定的基团的单体的结构单元。

19. 根据权利要求18所述的组合物，其中所述的大体积的并且酸-不稳定的基团是2-烷基-2-金刚烷基或1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基。

20. 根据权利要求18所述的组合物，其中含有大体积的并且酸-不稳定的基团的单体是(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 $\alpha$ -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯。

21. 根据权利要求16所述的组合物，其中所述的组合物还包含碱性化合物。

22. 根据权利要求16所述的组合物，其中n为1，且X为含有1至6个碳原子的亚烷基或含有1至6个碳原子的取代亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代。

23. 根据权利要求16所述的组合物，其中n为0。

24. 根据权利要求16所述的组合物，其中X为-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-。

25. 根据权利要求16所述的组合物，其中Y是含有5至20个碳原子的芳族环基团，其中芳族环中的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

26. 根据权利要求16所述的组合物，其中Y是苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基，其中环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

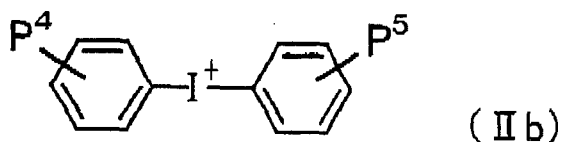
27. 根据权利要求16所述的组合物，其中A<sup>+</sup>是选自式(IIe)、式(IIb)、式(IIc)和式(II d)中的至少一种阳离子；

式(IIe)的阳离子：



其中P<sup>25</sup>、P<sup>26</sup>和P<sup>27</sup>各自独立地表示含有1至30个碳原子的烷基或者含有3至30个碳原子的环烷基，其中所述烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代，并且其中所述环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代；

式(IIb)的阳离子：



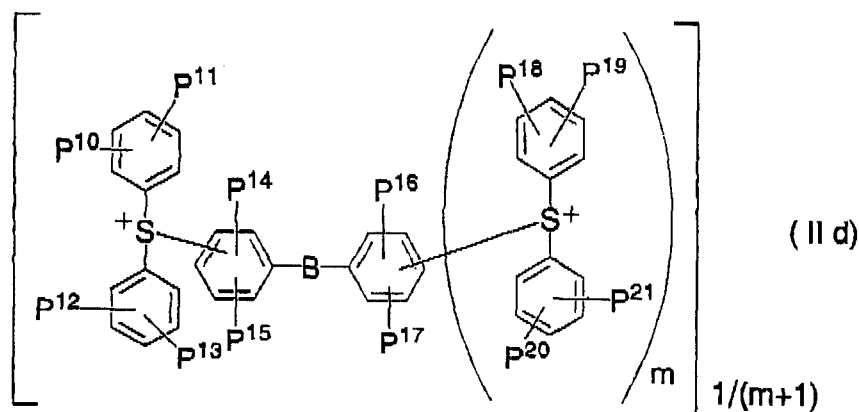
其中P<sup>4</sup>和P<sup>5</sup>各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基；

式(IIc)的阳离子：



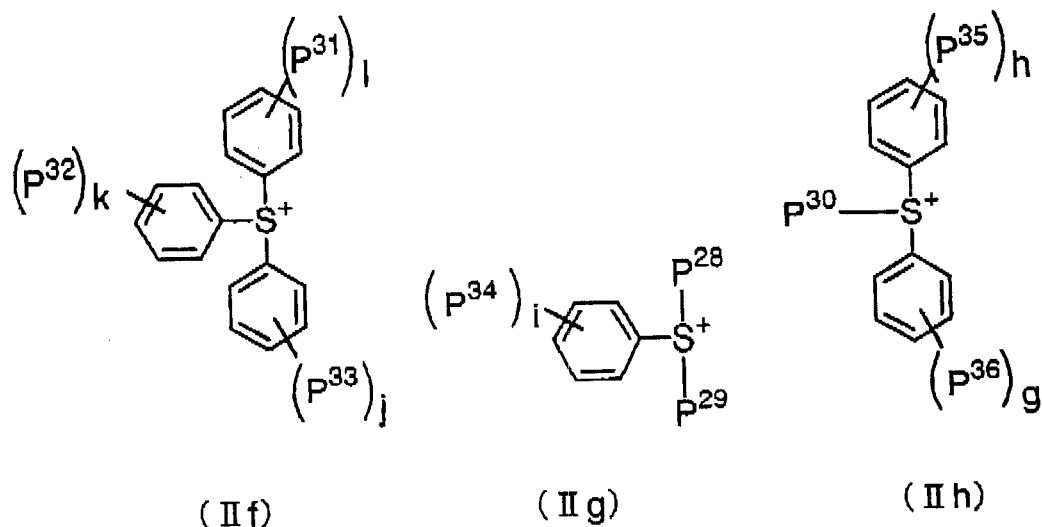
其中P<sup>6</sup>和P<sup>7</sup>各自独立地表示含有1至12个碳原子的烷基或者含有3至12个碳原子的环烷基，或者P<sup>6</sup>和P<sup>7</sup>结合形成含有3至12个碳原子的二价无环烃基，该二价无环烃基与相邻的S<sup>+</sup>一起形成环，并且所述二价无环烃基中的至少一个-CH<sub>2</sub>-任选被-CO-、-O-或-S-取代，P<sup>8</sup>表示氢，P<sup>9</sup>表示任选取代的含有1至12个碳原子的烷基、含有3至12个碳原子的烷环基或者芳环基，或者P<sup>8</sup>和P<sup>9</sup>结合形成二价无环烃基，该二价无环烃基与相邻的-CHCO-一起形成2-氧代环烷基，并且所述二价无环烃基中的至少一个-CH<sub>2</sub>-任选被-CO-、-O-或-S-取代；和

式(II d)的阳离子：



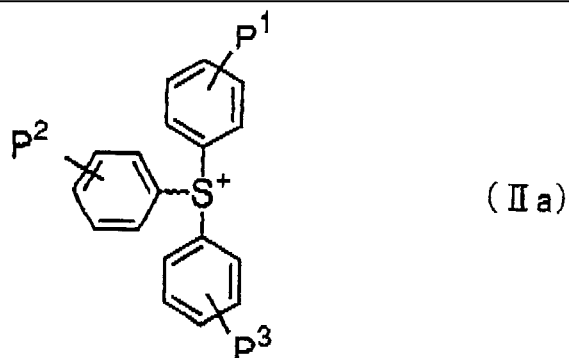
其中 $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$ 和 $P^{21}$ 各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或含有1至12个碳原子的烷氧基，B表示硫原子或氧原子，并且m表示0或1。

28. 根据权利要求27所述的组合物，其中式(IIe)的阳离子是式(IIf)、(IIg)或(IIh)的阳离子：



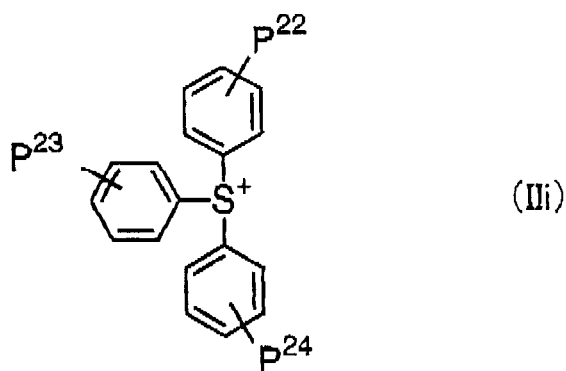
其中 $P^{28}$ 、 $P^{29}$ 和 $P^{30}$ 各自独立地表示含有1至20个碳原子的烷基或者含有3至30个碳原子的除苯基外的环烷基，其中所述烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代，并且其中所述环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代；并且 $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $P^{35}$ 和 $P^{36}$ 各自独立地表示羟基、含有1至12个碳原子的烷基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基，并且l、k、j、i、h和g各自独立地表示0至5的整数。

29. 根据权利要求27所述的组合物，其中式(IIe)的阳离子是式(IIa)的阳离子：



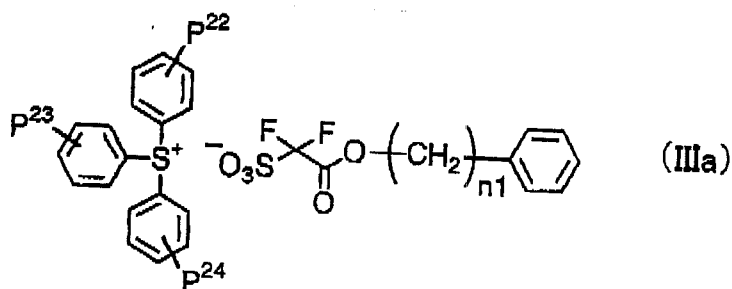
其中P<sup>1</sup>、P<sup>2</sup>和P<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基。

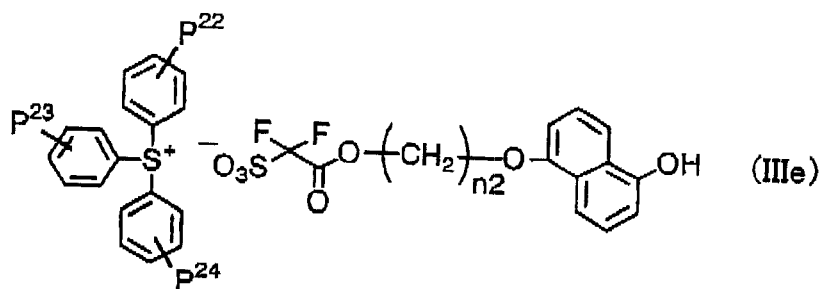
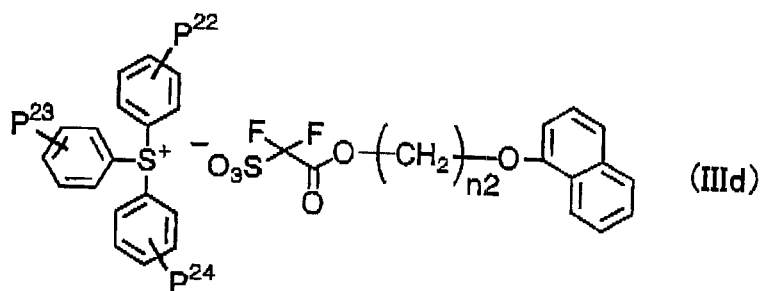
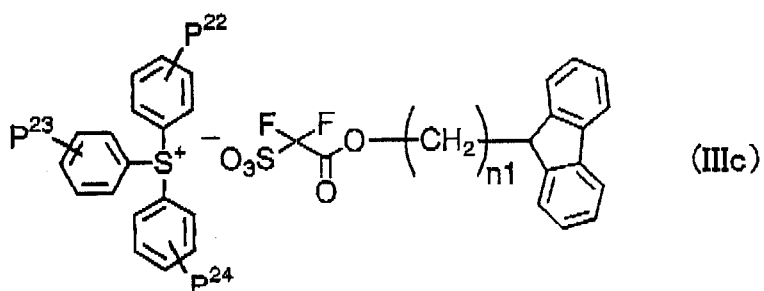
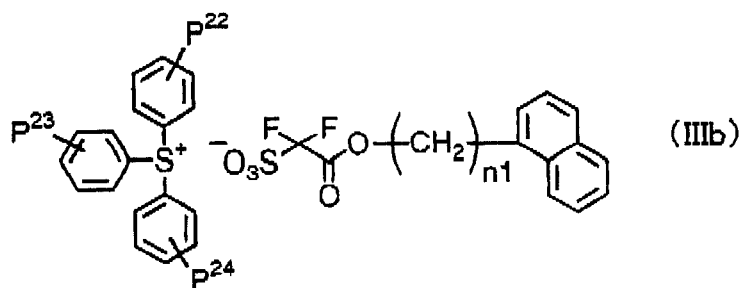
30. 根据权利要求29所述的组合物，其中式(IIa)的阳离子是式(IIi)的阳离子：



其中P<sup>22</sup>、P<sup>23</sup>和P<sup>24</sup>各自独立地表示氢原子或者含有1至4个碳原子的烷基。

31. 根据权利要求30所述的组合物，其中所述的盐是式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)或(IIIe)的盐：





其中 $n_1$ 表示0至6的整数， $n_2$ 表示1至6的整数，并且 $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 和 $P^{24}$ 具有如上所定义的含义。

## 适合于酸生成剂的盐和含有该盐的化学放大型抗蚀剂组合物

### 技术领域

本发明涉及一种适合于酸生成剂的盐，该酸生成剂用于在半导体精细加工中使用的化学放大型抗蚀剂，还涉及一种含有该盐的化学放大型抗蚀剂组合物。

### 背景技术

用于采用光刻法的半导体微型制造的化学放大型抗蚀剂组合物含有酸生成剂，该酸生成剂包含通过辐照产生酸的化合物。

在半导体微型制造中，适宜的是形成具有高分辨率的图案，并且期望有产生这样的图案的化学放大型抗蚀剂组合物。

最近，提出了一种化学放大型抗蚀剂组合物，该化学放大型抗蚀剂组合物含有三苯铈1-金刚烷甲氧基羰基二氟甲磺酸盐、对-甲苯基二苯基铈全氟辛烷磺酸盐等(例如JP 2004-4561-A)，以及提供产生具有更高分辨率的图案的化学放大型抗蚀剂组合物的盐。

### 发明内容

本发明的目的是提供适合于酸生成剂的盐及该盐的制备方法，该酸生成剂能够提供产生具有更高分辨率的图案的化学放大型抗蚀剂组合物。

本发明的另一个目的是提供该盐的合成中间体，并且提供制备该合成中间体或盐的方法。

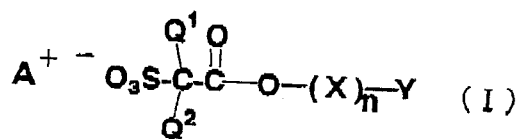
本发明的再一个目的是提供一种含有该盐的化学放大型抗蚀剂组合物。

本发明的这些和其它目的将由以下的描述变得显而易见。

本发明涉及以下方面：

<1> 一种式(I)的盐：





其中X表示亚烷基或取代的亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代；Y表示含有至少一个芳族环并且含有5至30个碳原子的烃环基团，其中烃环上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代，并且其中烃环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代；Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基；A<sup>+</sup>表示有机抗衡离子；并且n为0或1。以下，式(I)的盐也可以称作盐(I)。

<2> 根据<1>所述的盐，其中每个Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>是氟原子或三氟甲基。

<3> 根据<1>或<2>所述的盐，其中n为1，且X为含有1至6个碳原子的亚烷基或含有1至6个碳原子的取代亚烷基，其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代。

<4> 根据<1>或<2>所述的盐，其中n为0。

<5> 根据<1>至<3>中任何一项所述的盐，其中X为-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-。

<6> 根据<1>至<5>中任何一项所述的盐，其中Y是含有5至20个碳原子的芳族环基团，其中芳族环中的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

<7> 根据<1>至<5>中任何一项所述的盐，其中Y是苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基，其中环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

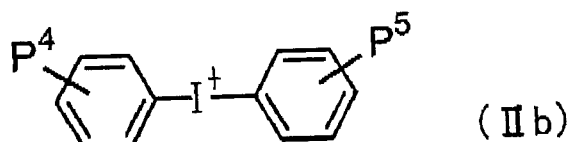
<8> 根据<1>至<7>中任何一项所述的盐，其中A<sup>+</sup>是选自式(IIe)、式(IIb)、式(IIc)和式(II d)中的至少一种阳离子；

式(IIe)的阳离子:



其中P<sup>25</sup>、P<sup>26</sup>和P<sup>27</sup>各自独立地表示含有1至30个碳原子的烷基或者含有3至30个碳原子的环烷基, 其中所述烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代, 并且其中所述环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代;

式(IIb)的阳离子:



其中P<sup>4</sup>和P<sup>5</sup>各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基;

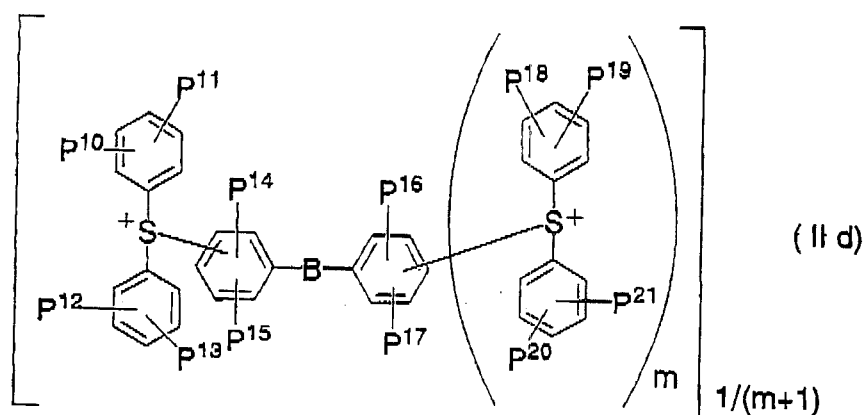
式(IIc)的阳离子:



其中P<sup>6</sup>和P<sup>7</sup>各自独立地表示含有1至12个碳原子的烷基或者含有3至12个碳原子的环烷基, 或者P<sup>6</sup>和P<sup>7</sup>结合形成含有3至12个碳原子的二价无环烷基, 该二价无环烷基与相邻的S<sup>+</sup>一起形成环, 并且所述二价无环烷基中的至少一个-CH<sub>2</sub>-任选被-CO-、-O-或-S-取代, P<sup>8</sup>表示氢, P<sup>9</sup>表示任选取代的含有1至12个碳原子的烷基、含有3至12个碳原子的烷环基或者芳环基, 或者P<sup>8</sup>和P<sup>9</sup>结合形成二价无环烷基, 该二价无环烷基与相邻的-CHCO-一起形成2-

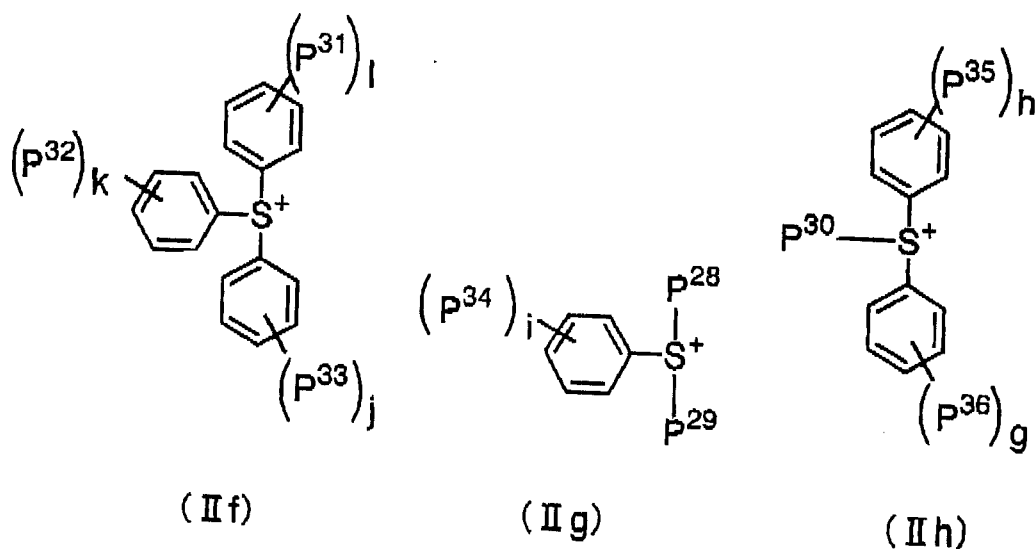
氧代环烷基，并且所述二价无环烃基中的至少一个-CH<sub>2</sub>-任选被-CO-、-O-或-S-取代；和

式(II d)的阳离子：



其中P<sup>10</sup>、P<sup>11</sup>、P<sup>12</sup>、P<sup>13</sup>、P<sup>14</sup>、P<sup>15</sup>、P<sup>16</sup>、P<sup>17</sup>、P<sup>18</sup>、P<sup>19</sup>、P<sup>20</sup>和P<sup>21</sup>各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或含有1至12个碳原子的烷氧基，B表示硫原子或氧原子，并且m表示0或1。

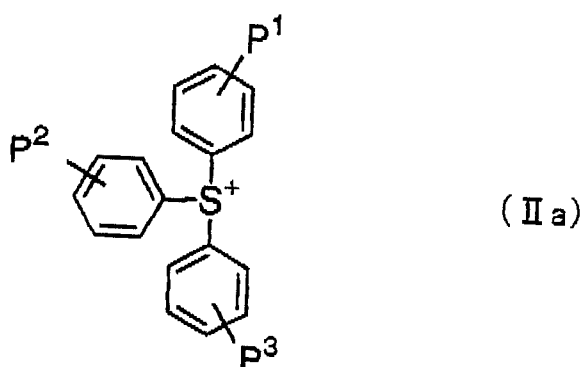
<9> 根据<8>所述的盐，其中式(IIe)的阳离子是式(II f)、(II g)或(II h)的阳离子：



其中P<sup>28</sup>、P<sup>29</sup>和P<sup>30</sup>各自独立地表示含有1至20个碳原子的烷基或者含有3至

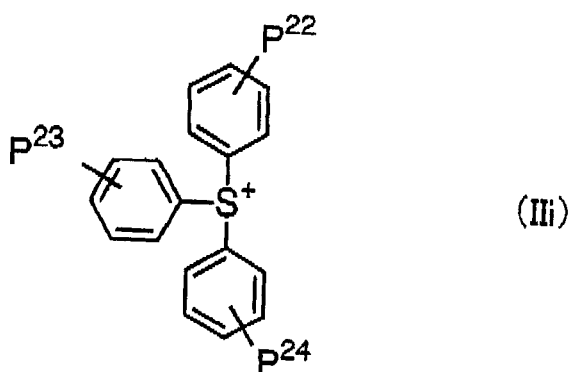
30个碳原子的除苯基外的环烷基，其中所述烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代，并且其中所述环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代；并且 $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $P^{35}$ 和 $P^{36}$ 各自独立地表示羟基、含有1至12个碳原子的烷基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基，并且 $l$ 、 $k$ 、 $j$ 、 $i$ 、 $h$ 和 $g$ 各自独立地表示0至5的整数。

<10> 根据<8>所述的盐，其中式(IIe)的阳离子是式(IIa)的阳离子：



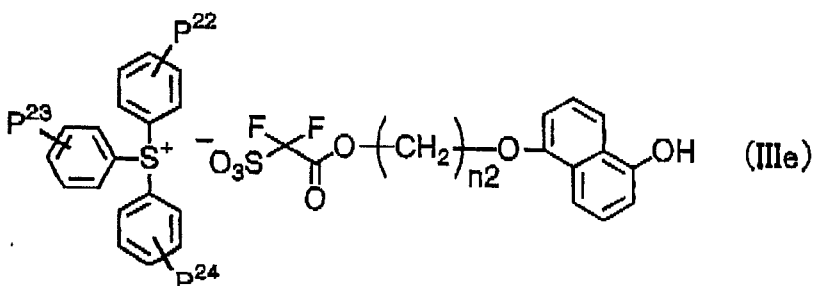
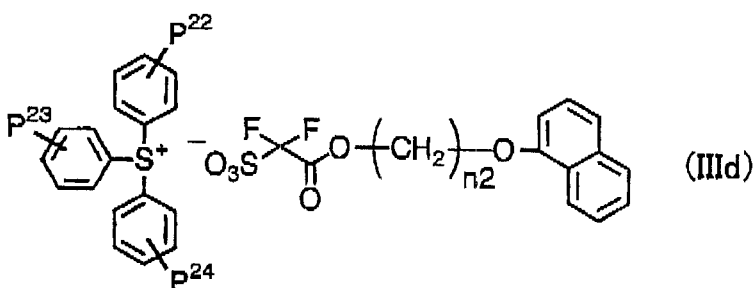
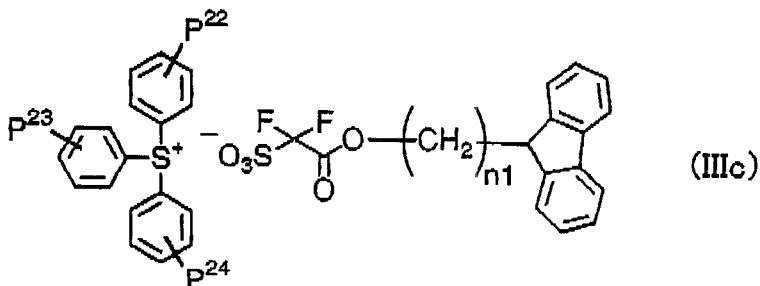
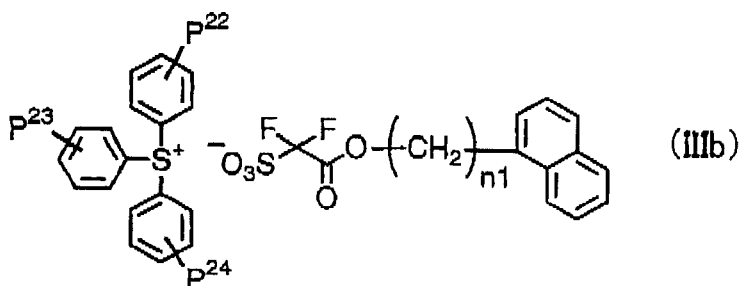
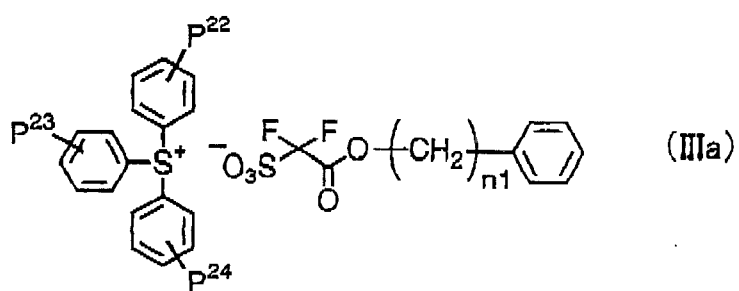
其中 $P^1$ 、 $P^2$ 和 $P^3$ 各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基。

<11> 根据<10>所述的盐，其中式(IIa)的阳离子是式(IIIi)的阳离子：



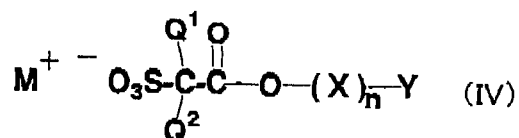
其中 $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 和 $P^{24}$ 各自独立地表示氢原子或者含有1至4个碳原子的烷基。

<12> 根据<1>至<8>所述的盐，其中所述的盐是式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(III d)或(IIIe)的盐：



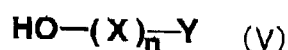
其中 $n_1$ 表示0至6的整数， $n_2$ 表示1至6的整数，并且 $P^{22}$ 、 $P^{23}$ 和 $P^{24}$ 具有如上所定义的含义。

<13> 一种式(IV)的盐，

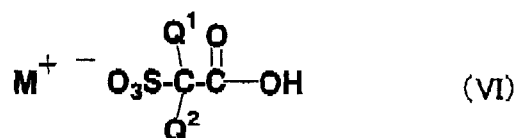


其中M表示Li、Na、K或Ag；并且X、Y、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>和n具有如上所定义的含义。

<14> 一种制备式(IV)的盐的方法，  
该方法包括将式(V)的醇：



其中X、Y和n具有如上定义的含义，  
用式(VI)的羧酸酯化，



其中M和Q具有如上定义的含义。

<15> 一种制备盐(I)的方法，  
该方法包括将式(IV)的盐与式(VII)的化合物反应，



其中Z表示F、Cl、Br、I、BF<sub>4</sub>、AsF<sub>6</sub>、SbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>或ClO<sub>4</sub>，并且A<sup>+</sup>具有如上定义的含义。

<16> 一种化学放大型抗蚀剂组合物，其包含盐(I)和树脂，所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且所述树脂本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

<17> 根据<16>所述的组合物，其中每个Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>是氟原子或三氟甲基。

<18> 根据<16>或<17>所述的组合物，其中所述树脂包含衍生自含有大体积的并且酸-不稳定的基团的单体的结构单元。

<19> 根据<18>所述的组合物，其中所述的大体积的并且酸-不稳定的基团是2-烷基-2-金刚烷基或1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基。

<20> 根据<18>所述的组合物,其中含有大体积的并且酸-不稳定的基团的单体是(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 $\alpha$ -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯。

<21> 根据<16>至<20>中任何一项所述的组合物,其中所述的组合物还包含碱性化合物。

<22> 根据<16>至<21>中任何一项所述的组合物,其中n为1,且X为含有1至6个碳原子的亚烷基或含有1至6个碳原子的取代亚烷基,其中除了连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-之外的-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代。

<23> 根据<16>至<21>中任何一项所述的组合物,其中n为0。

<24> 根据<16>至<22>中任何一项所述的组合物,其中X为-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-。

<25> 根据<16>至<24>中任何一项所述的组合物,其中Y是含有5至20个碳原子的芳族环基团,其中芳族环中的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

<26> 根据<16>至<25>中任何一项所述的组合物,其中Y是苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基,其中环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

<27> 根据<16>至<26>中任何一项所述的组合物,其中A<sup>+</sup>是选自式(IIe)、式(IIb)、式(IIc)和式(II d)中的至少一种阳离子。

<28> 根据<27>所述的组合物,其中式(IIe)的阳离子是式(II f)、(II g)或(II h)的阳离子。

<29> 根据<27>所述的组合物,其中式(IIe)的阳离子是式(II a)的阳离子。

<30> 根据<29>所述的组合物,其中式(II a)的阳离子是式(II i)的阳离子。

<31> 根据<16>至<27>中任何一项所述的组合物,其中所述的盐是式(III a)、(III b)、(III c)、(III d)或(III e)的盐。

### 具体实施方式

本发明提供盐(I)。

式(I)、(IV)和(V)中的X表示亚烷基或取代的亚烷基，其中-CH<sub>2</sub>-被-S-或-O-取代。但是，连接到相邻的-COO-的-CH<sub>2</sub>-不能被取代。亚烷基或取代的亚烷基通常含有1至6个碳原子。X的实例包括：-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-S-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-和-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-，并且优选-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-和-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-。

Y可以直接连接到式(I)和(VI)中的-COO-上，或者连接到没有X的式(V)中的-OH上，这是n表示0的情况。

式(I)、(IV)和(V)中的Y表示含有至少一个芳族环并且含有5至30个碳原子的烃环基团。烃环基团上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代。烃环基团上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。芳族环的实例包括苯环、萘环、蒽环和菲环。Y可以是含有5至30个碳原子的芳族环基团，其中芳族环上的一个或多个-CH<sub>2</sub>-任选被-O-或-CO-取代，并且其中芳族环中的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4

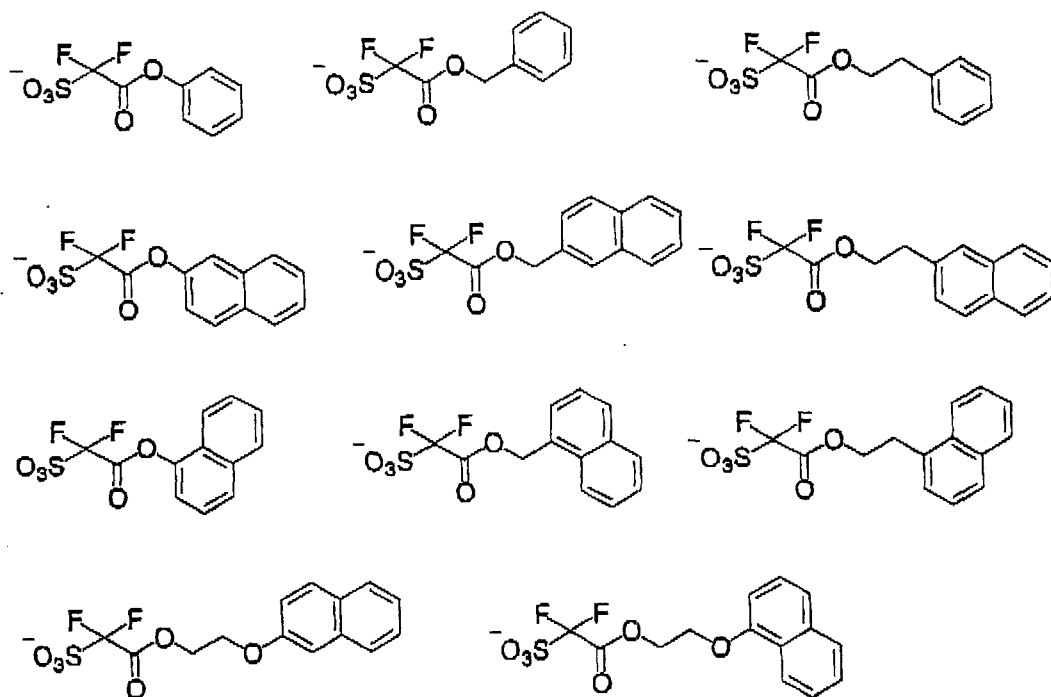


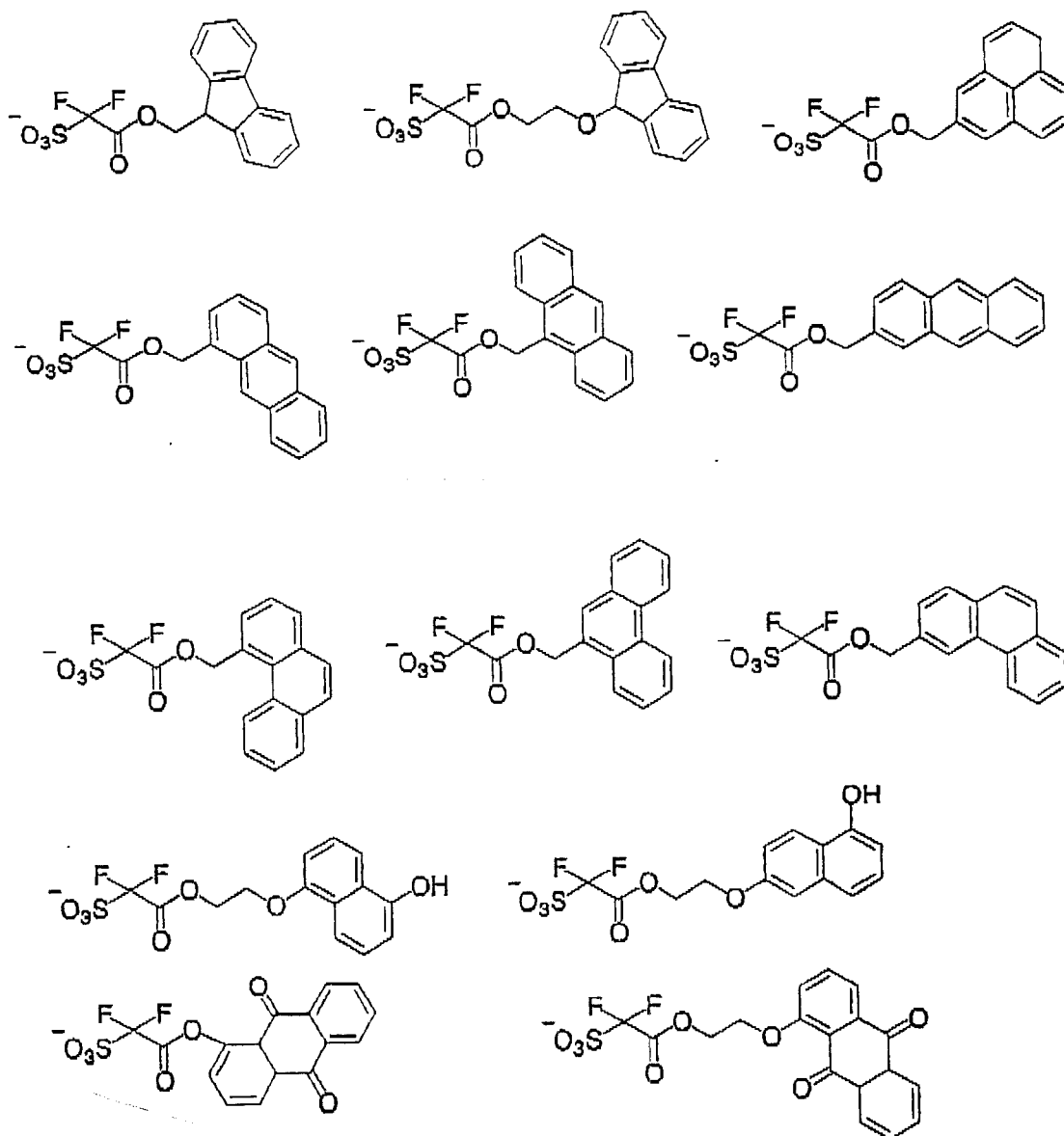
个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。

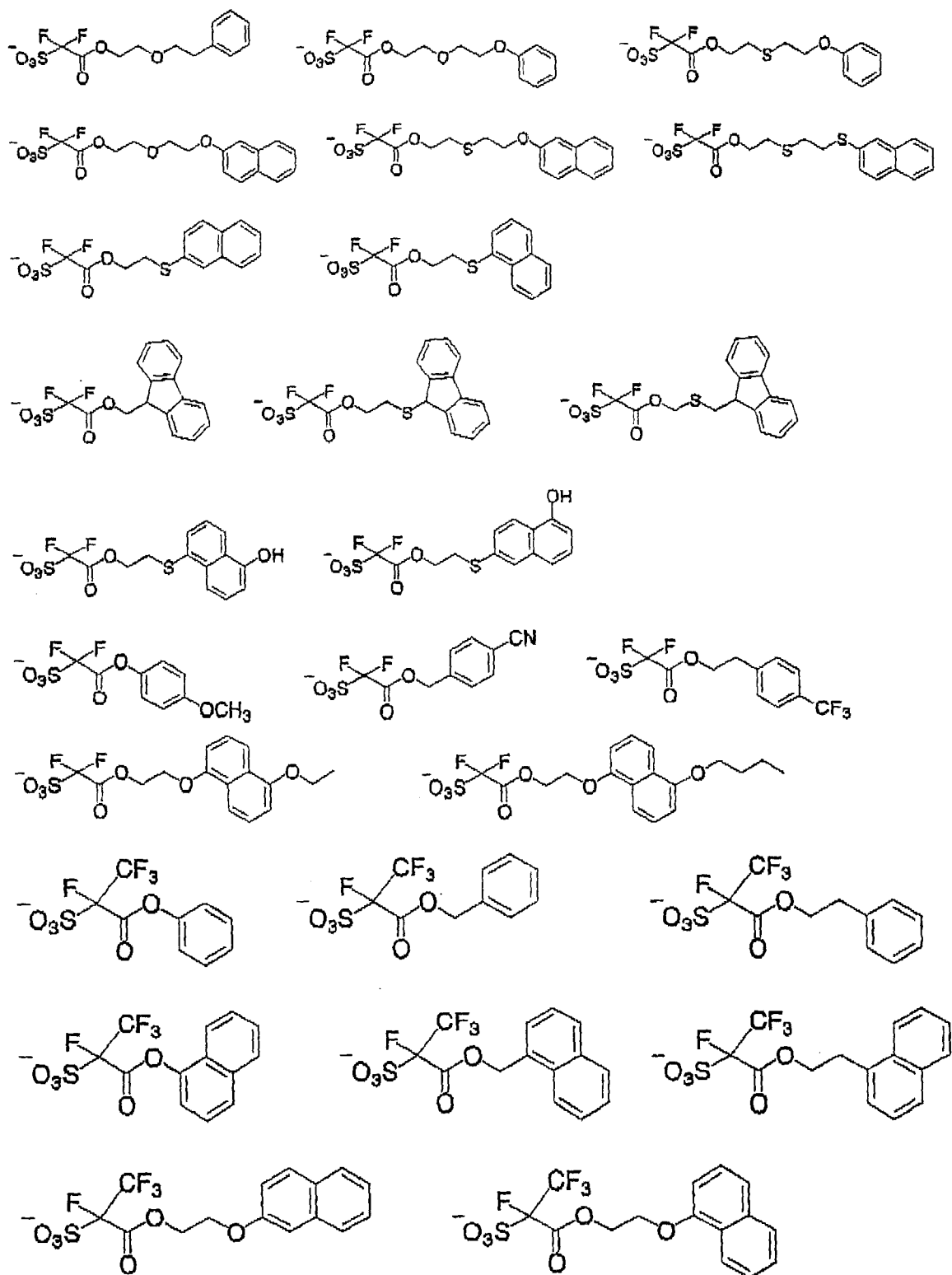
Y的实例包括苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基，其中环上的一个或多个氢原子任选被含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的烷氧基、含有1至4个碳原子的全氟烷基、含有1至6个碳原子的羟基烷基、羟基或氰基取代。其具体实例包括：苯基、1-萘基、2-萘基、5-羟基-1-萘基、5-羟基-2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、5-非那烯基(phenalenyl)、9-芴基和1-蒽醌基。

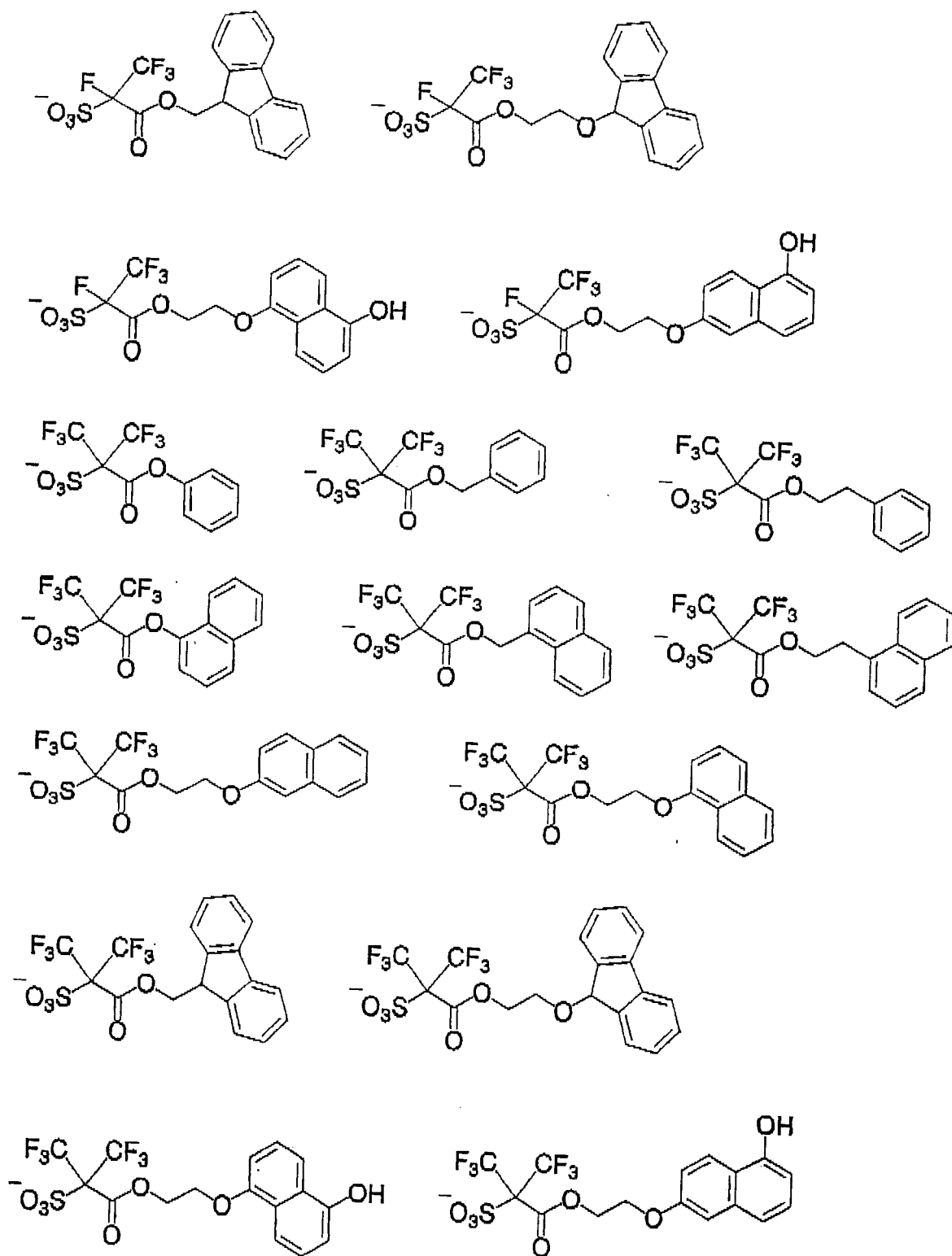
Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>各自独立地表示氟原子或者含有1至6个碳原子的全氟烷基，如三氟甲基，五氟乙基，七氟丙基，九氟丁基等。作为Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>，优选氟原子和三氟甲基。

盐(I)的阴离子部分的具体实例包括以下：









式(I)和(VII)中的 $A^+$ 表示有机抗衡离子。其实例包括式(IIe)、(IIb)、(IIc)和(IIId)的阳离子。

式(IIe)的阳离子中， $P^{25}$ 、 $P^{26}$ 和 $P^{27}$ 各自独立地表示含有1至30个碳原子的烷基或者含有3至30个碳原子的环烷基。式(IIe)的烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代，并且式(IIe)的环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代。

式(IIe)中的烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基等，并且烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧基等。环烷基的实例包括环戊基、环己基、金刚烷基、双环己基、苯基、萘基、苄基、联苯基等。

式(IIe)的阳离子中，优选式(IIIf)、(IIIg)或(IIH)的阳离子。在式(IIIf)、(IIIg)或(IIH)的阳离子中， $P^{28}$ 、 $P^{29}$ 和 $P^{30}$ 各自独立地表示含有1至20个碳原子的烷基或者含有3至30个碳原子的除苯基外的环烷基。式(IIIf)、(IIIg)和(IIH)中的烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基取代。式(IIIf)、(IIIg)和(IIH)中的环烷基中的一个或多个氢原子任选被羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基取代。烷基、烷氧基和环烷基的实例包括与上述式(IIe)提及的基团相同的基团。

$P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $P^{35}$ 和 $P^{36}$ 各自独立地表示羟基、含有1至12个碳原子的烷基、含有1至12个碳原子的烷氧基或者含有3至12个碳原子的环烷基，并且l、k、j、i、h和g各自独立地表示0至5的整数。烷基、烷氧基和环烷基的实例包括与上述式(IIe)提及的基团相同的基团。

式(IIe)的阳离子中，更优选式(IIA)的阳离子。式(IIA)的阳离子中， $P^1$ 、 $P^2$ 和 $P^3$ 各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基。

式(IIA)中的烷基和烷氧基的实例包括与上述式(IIe)提及的基团相同的基团。

式(IIA)的阳离子中，因为容易制备而优选上述式(IIi)的阳离子。

式(IIb)的阳离子中,  $P^4$ 和 $P^5$ 各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或者含有1至12个碳原子的烷氧基。烷基和烷氧基的实例包括与上述式(IIe)中所提及的基团相同的基团。

式(IIc)的阳离子中,  $P^6$ 和 $P^7$ 各自独立地表示含有1至12个碳原子的烷基或者含有3至12个碳原子的环烷基, 或者 $P^6$ 和 $P^7$ 结合形成含有3至12个碳原子的二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 $S^+$ 一起形成环, 并且所述二价无环烃基中的至少一个 $-CH_2-$ 可以被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代。

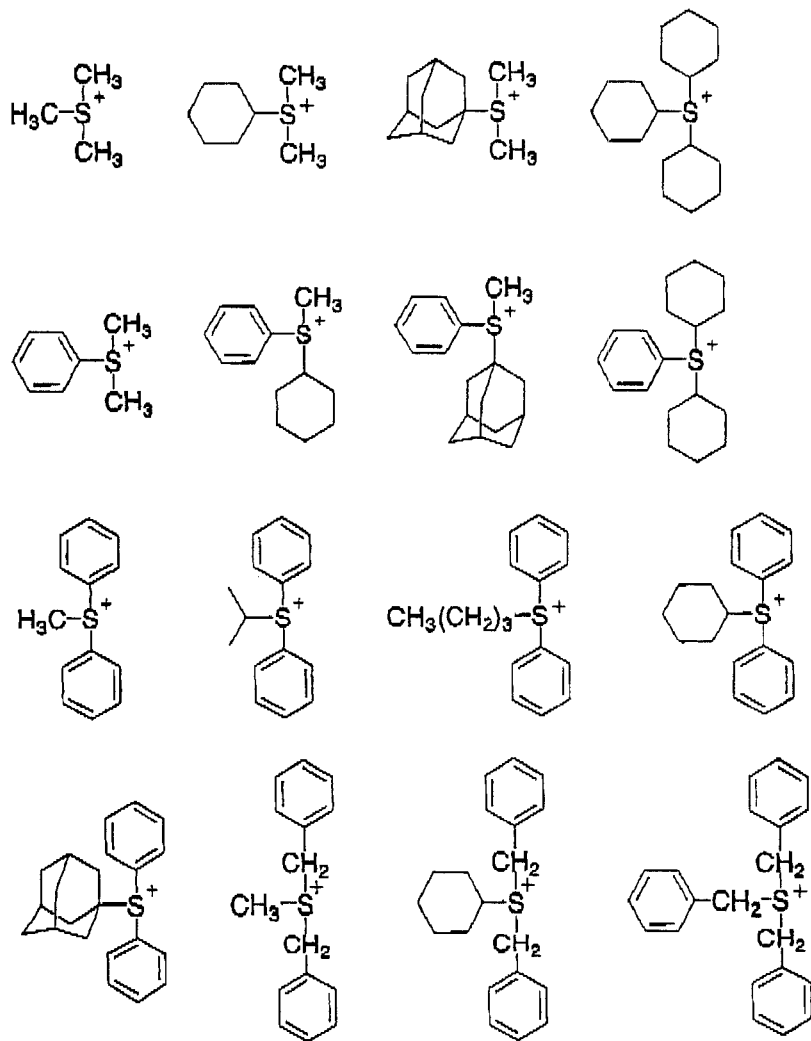
$P^8$ 表示氢,  $P^9$ 表示任选取代的含有1至12个碳原子的烷基、含有3至12个碳原子的烷环基或者芳环基, 或者 $P^8$ 和 $P^9$ 结合形成二价无环烃基, 该二价无环烃基与相邻的 $-CHCO-$ 一起形成2-氧代环烷基, 并且所述二价无环烃基中的一个或多个 $-CH_2-$ 任选被 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代。

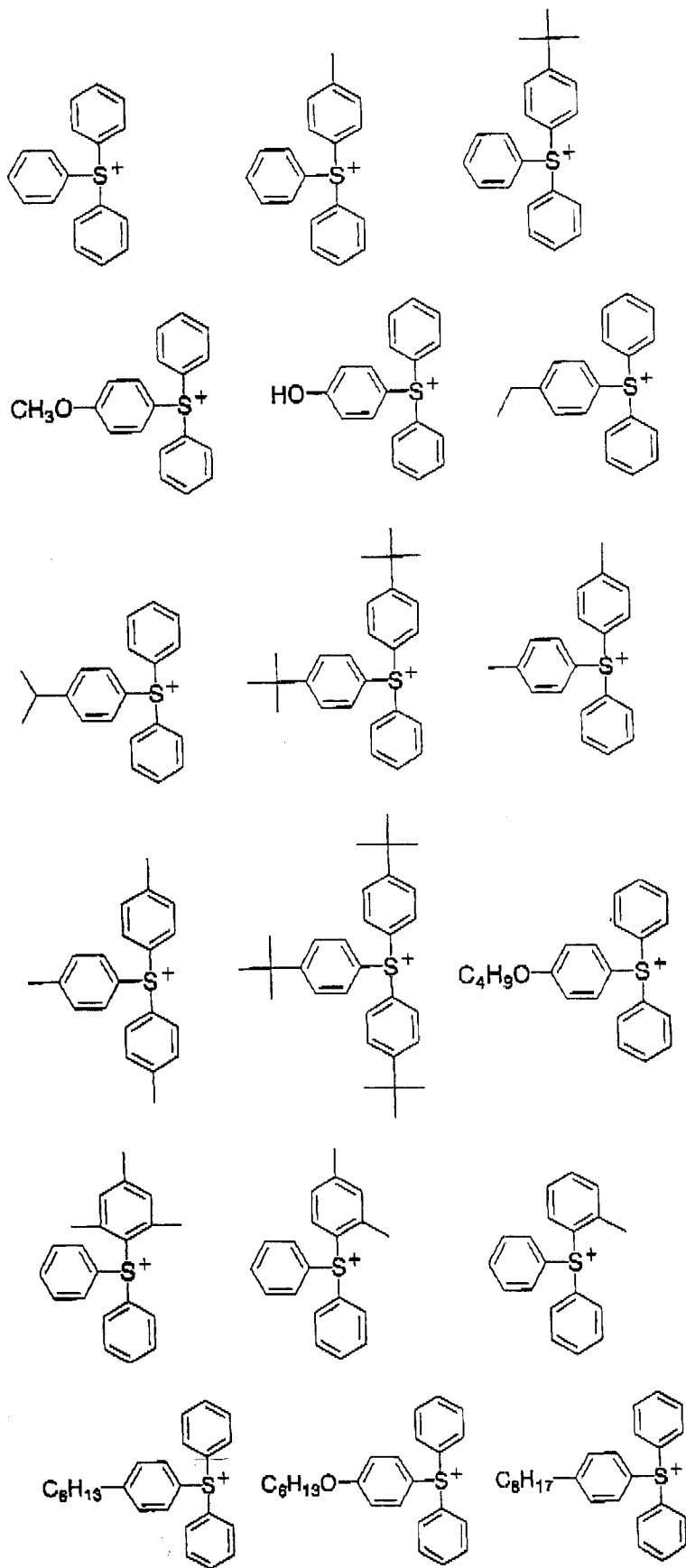
在 $P^6$ 、 $P^7$ 和 $P^9$ 中, 烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基等, 环烷基的具体实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环癸基等。通过结合 $P^6$ 和 $P^7$ 形成的含有3至12个碳原子的二价无环烃基的具体实例包括三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基等, 由相邻的 $S^+$ 与 $P^6$ 和 $P^7$ 的二价无环烃基形成的环状基团的具体实例包括五亚甲基磺基(sulfonio)、四亚甲基磺基、氧双亚乙基磺基等。 $P^9$ 中, 芳环基的具体实例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。通过 $P^8$ 和 $P^9$ 结合形成的二价无环烃基的具体实例包括亚甲基、亚乙基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基等, 通过 $P^8$ 和 $P^9$ 与相邻的 $-CHCO-$ 一起结合形成的2-氧代环烷基的具体实例包括2-氧代环己基、2-氧代环戊基等。

式(IIId)的阳离子中,  $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$ 和 $P^{21}$ 各自独立地表示氢原子、羟基、含有1至12个碳原子的烷基或含有1至12个碳原子的烷氧基, B表示硫原子或氧原子, 并且m表示0或1。烷基和烷氧基的实例包括与上述式(IIe)中所提及的基团相同的基团。

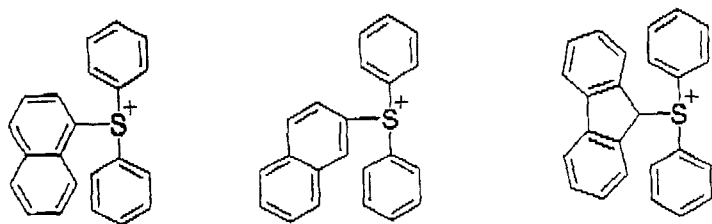
至于 $A^+$ , 优选选自式(IIIf)、(IIIg)、(IIH)、(IIb)、(IIc)和(IIId)阳离子中的至少一种阳离子, 并且还优选选自式(IIa)、(IIb)、(IIc)和(IIId)阳离子中的至少一种阳离子。至于 $A^+$ , 更优选式(IIi)的阳离子。

式(IIe)的阳离子的具体实例包括以下:

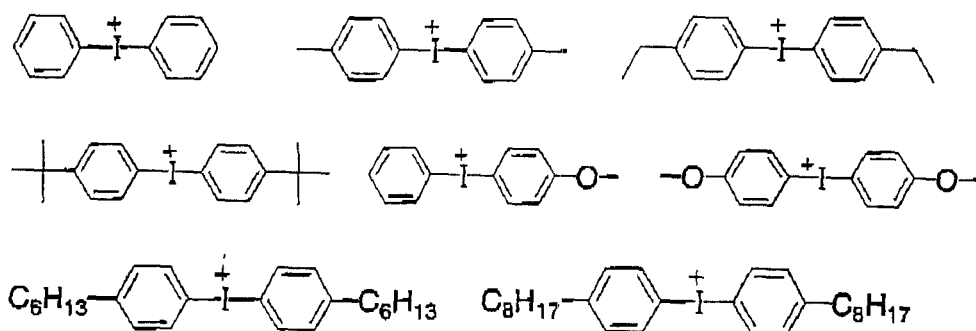




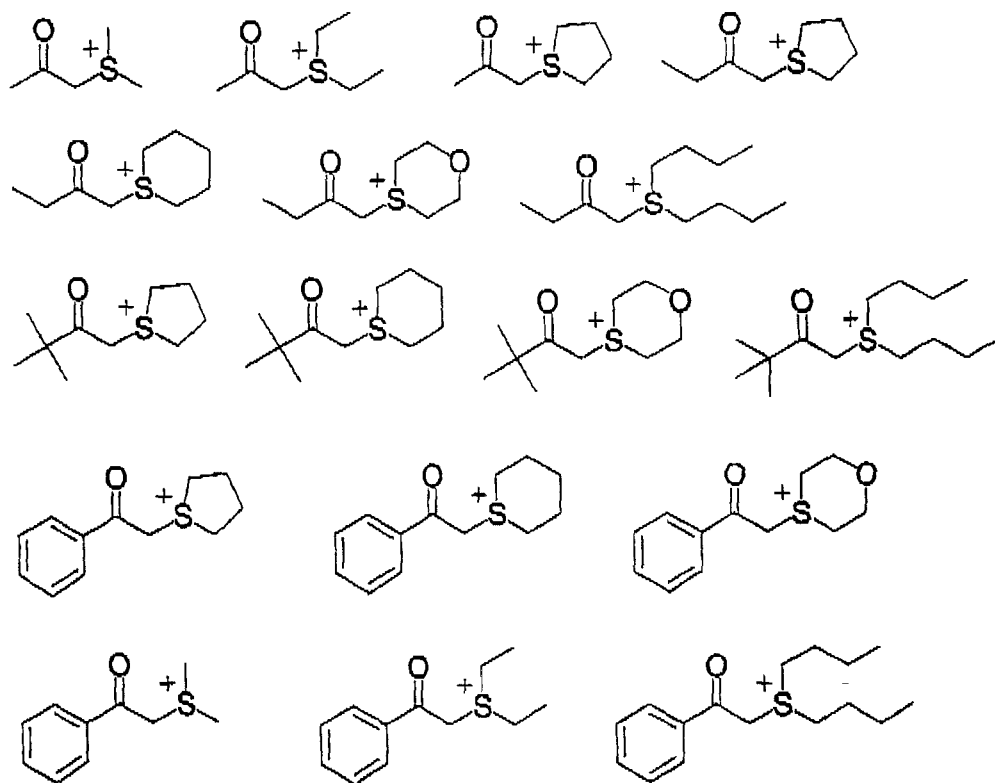


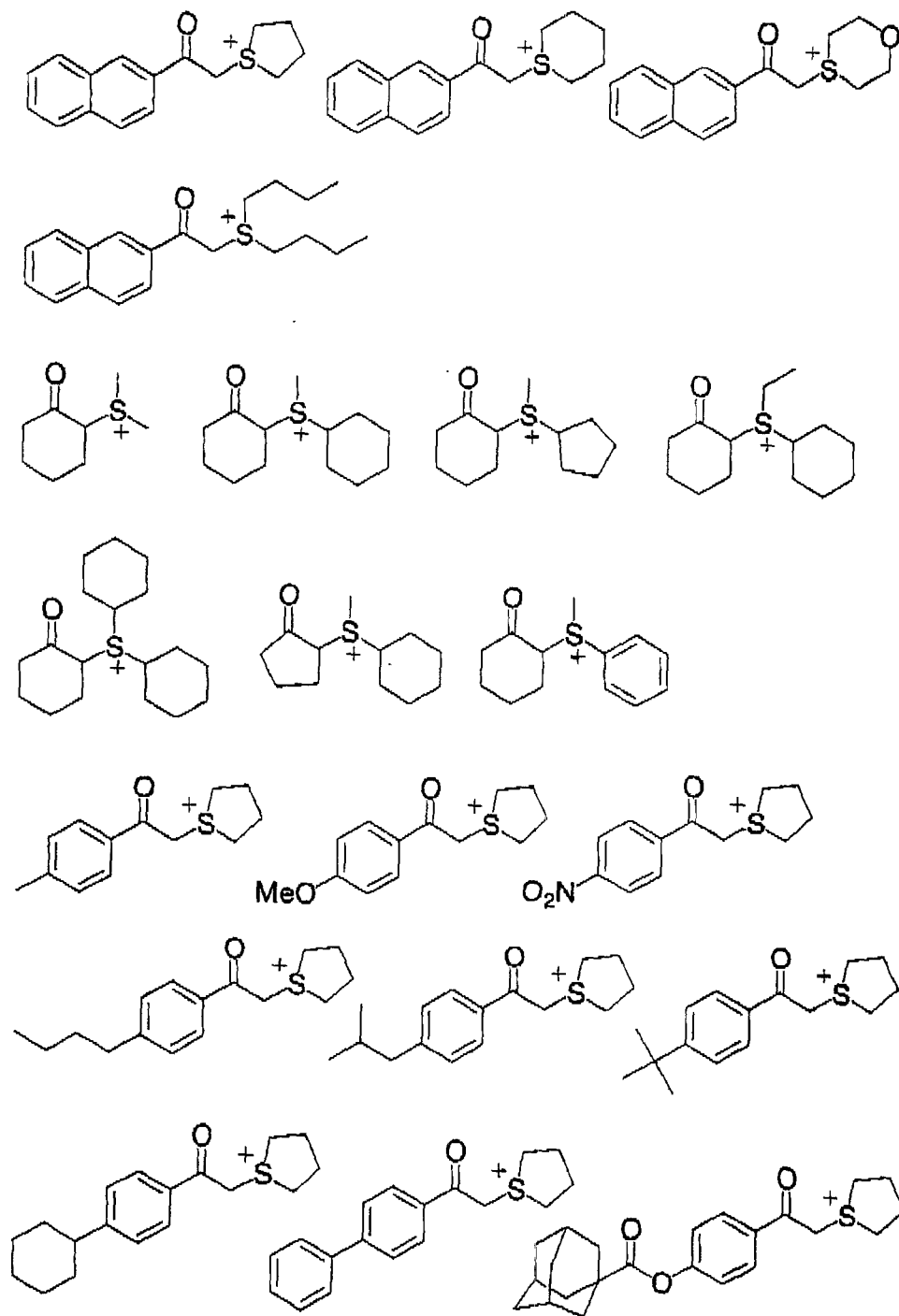


式(IIb)的具体实例包括以下:

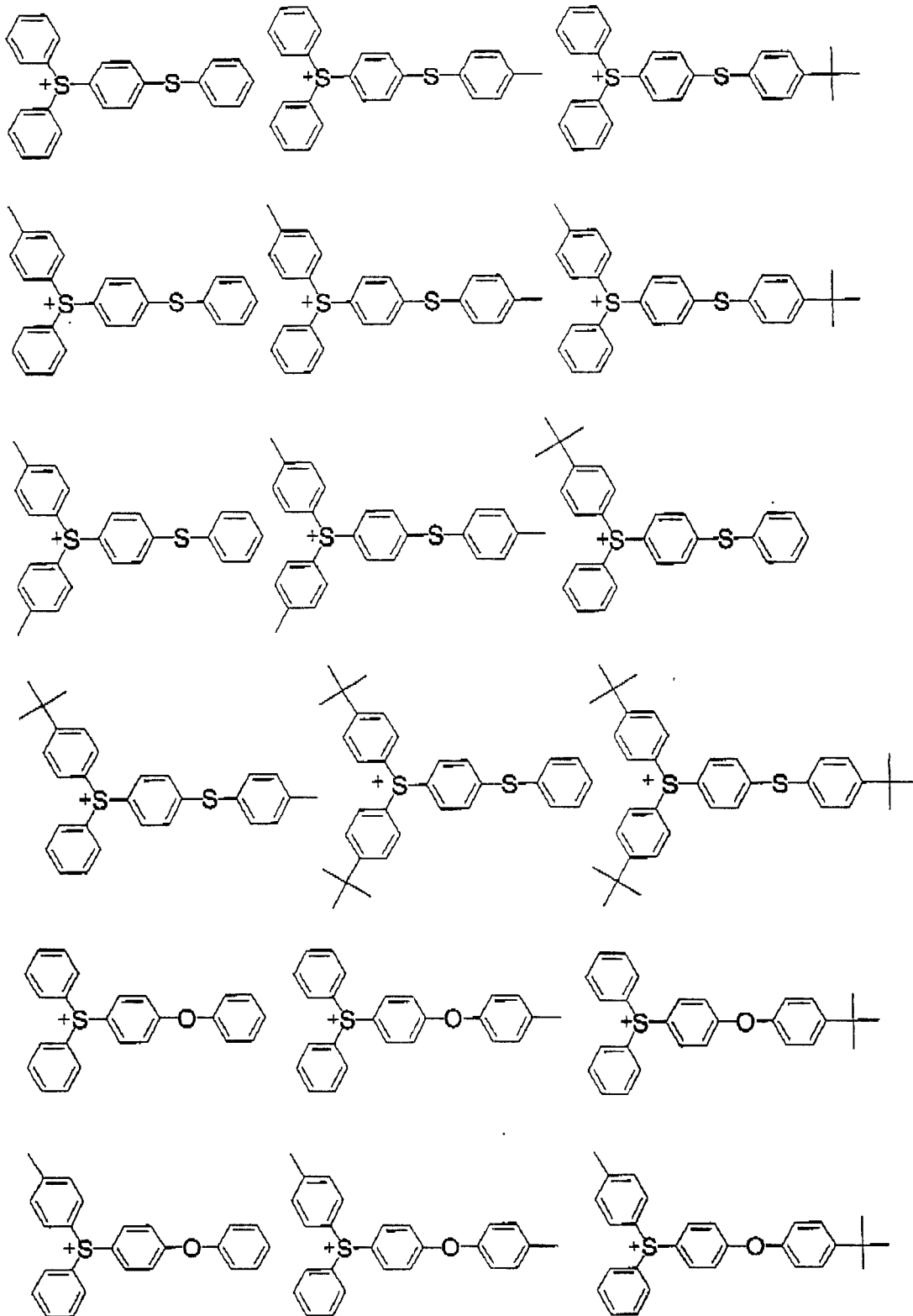


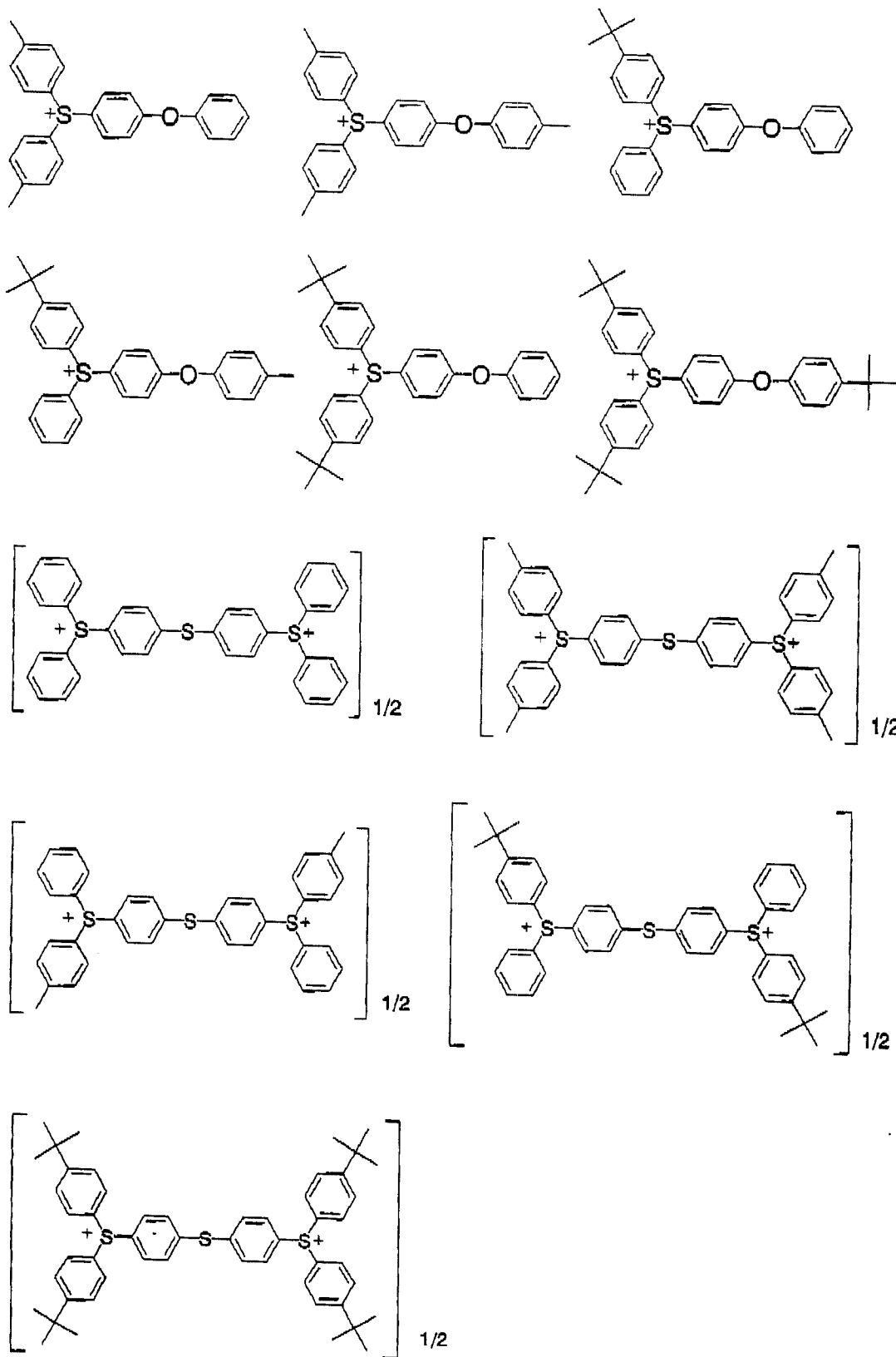
式(IIc)的具体实例包括以下:

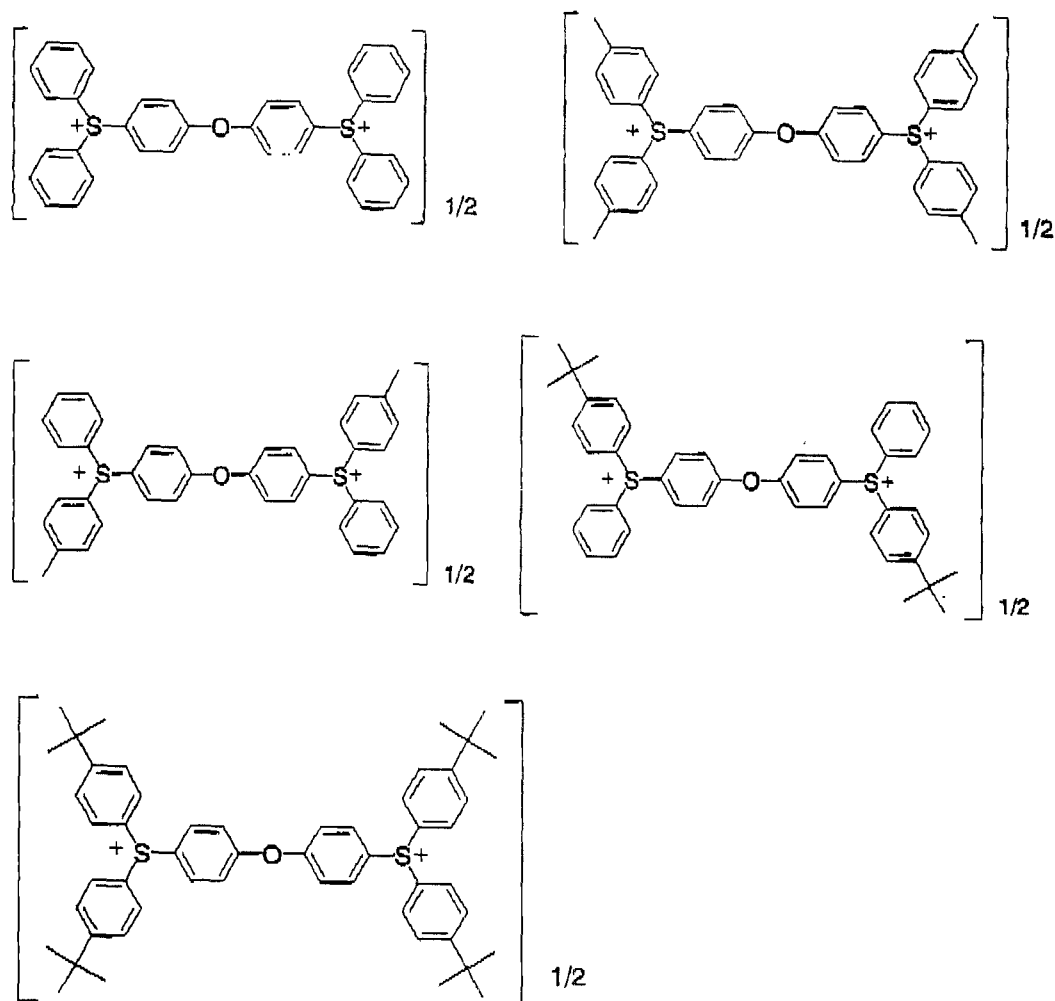




式(IIId)的阳离子的具体实例包括以下:







作为盐(I)，为了提供产生具有更高分辨率的图案的化学放大型抗蚀剂组合物，优选式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)、(IIId)和(IIIe)的盐。

制备盐(I)的方法的实例包括这样一种方法，该方法包括将式(IV)的盐和式(VII)的化合物在惰性溶剂如乙腈、水、甲醇、氯仿和二氯甲烷中，在0至150℃，优选0至100℃的温度进行反应。

式(VII)化合物的量通常为0.5至2 mol / 1 mol 式(IV)的盐。当得到的盐(I)是晶体形式时，可以进行重结晶而得到它，或者当其为油形式时，可以用溶剂萃取并且浓缩而得到它。

制备式(IV)的盐的方法的实例包括将式(V)的醇与式(VI)的羧酸反应的方法。

酯化反应通常可以用以下方法进行：在非质子溶剂如二氯乙烷、甲苯、乙基苯、一氯苯、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺等中，在20至200℃、优选50至150℃下混合材料。在酯化反应中，通常加入酸催化剂或脱水剂，并且酸催化剂的实例包括有机酸如对甲苯磺酸，无机酸如硫酸等。脱水剂的实例包括1,1'-碳酰二咪唑、N,N'-二环己基碳二亚胺等。

酯化可以优选在脱水条件下进行，例如，采用迪安-斯塔克方法，因为反应时间趋向于缩短。

式(VI)羧酸的量通常为0.2至3 mol，优选0.5至2 mol/1 mol式(V)的醇。酸催化剂的量可以是催化量或者相当于溶剂的量，通常为0.001至5 mol/1 mol式(V)的醇。脱水剂的量通常为0.2至5 mol、优选0.5至3 mol/1 mol式(V)的醇。

本发明的化学放大型抗蚀剂组合物包含盐(I)和树脂，所述树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且其本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是通过酸的作用变得可溶于碱性水溶液。

盐(I)通常用作酸生成剂，通过辐照盐(I)生成的酸催化性地作用于树脂中的酸-不稳定基团，使酸-不稳定基团解离，并且树脂变得可溶于碱性水溶液。这样的组合物适合于化学放大型阳图型抗蚀剂组合物。

用于本发明组合物的树脂包含具有酸-不稳定基团的结构单元，并且其本身不溶于或难溶于碱性水溶液，但是酸-不稳定基团被酸解离。解离后的树脂含有羧酸残基，因此树脂变得可溶于碱性水溶液。

在本说明书中，“-COOR”可以描述为“含有羧酸酯的结构”，也可以简称为“酯基”。具体地，“-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>”可以描述为“含有羧酸叔丁酯的结构”，或者简称为“叔丁基酯基”。

酸-不稳定基团的实例包括：具有羧酸酯的结构，如其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的烷基酯基，和其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基等；其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的内酯环基；等。

“季碳原子”是指“与四个不同于氢原子的取代基结合的碳原子”。

酸-不稳定基团的实例包括：其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的烷基酯基，如叔丁酯基；缩醛型酯基，如甲氧基甲酯基、乙氧基甲酯基、

1-乙氧基乙酯基、1-异丁氧基乙酯基、1-异丙氧基乙酯基、1-乙氧基丙氧基酯基、1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙酯基、1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙酯基、1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙酯基、四氢-2-呋喃酯和四氢-2-吡喃酯基；其中与氧原子相邻的碳原子是季碳原子的脂环族酯基，如异冰片酯基、1-烷基环烷基酯基、2-烷基-2-金刚烷基酯基、1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯基，等。

包含酯基的结构实例包括(甲基)丙烯酸酯结构、降冰片烯羧酸酯结构、三环癸烯羧酸酯结构、四环癸烯羧酸酯结构等。上述金刚烷基中的至少一个氢原子可以被羟基取代。

本发明组合物中使用的树脂可以通过含有酸-不稳定基团和烯属双键的一种或多种单体的加聚反应而获得。

这些单体中，优选使用含有大体积基团如脂环基(例如2-烷基-2-金刚烷基和1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基)的基团，作为通过酸的作用而解离的基团，因为当这些基团用于本发明的组合物时，得到优异的分辨率。

这种含有大体积基团的单体的实例包括(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯等。

特别地，当使用(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或 $\alpha$ -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯作为用于本发明组合物中树脂组分的单体时，倾向于获得具有优异分辨率的抗蚀剂组合物。这样的(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯和 $\alpha$ -氯丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯的典型实例包括：丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、丙烯酸-2-正丁基-2-金刚烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯等。特别是当将(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯或(甲基)丙烯酸-2-异丙基-2-金刚烷基酯用于本发明的组合物时，倾向于获得具有优异灵敏度和耐热性的组合物。本发明中，如果需要，可以将两种或更多种的具有通过酸的作用而解离的基团的单体一起使用。

(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯通常可以通过将2-烷基-2-金刚醇或其金属盐与丙烯酰卤或甲基丙烯酰卤反应而制备。

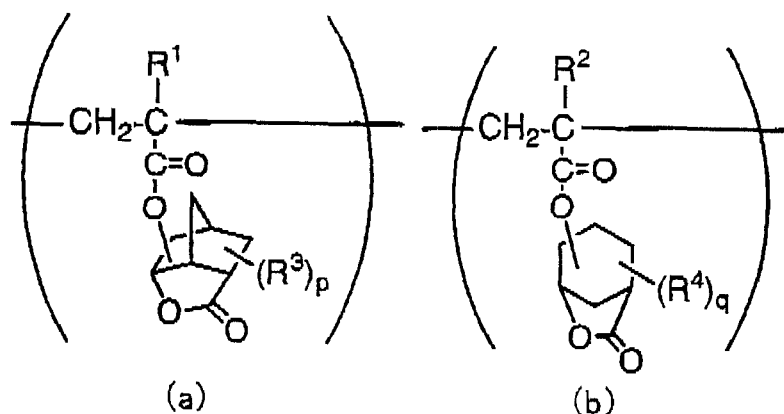
用于本发明的树脂除了上述具有酸-不稳定基团的结构单元外，还可以含有其它衍生自酸-稳定单体的结构单元。此处，“衍生自酸-稳定单体的结构单元”是指“不被盐(I)产生的酸所解离的结构单元”。

可以含有的这样的其它结构单元的实例包括：衍生自含有游离羧基的单体如丙烯酸和甲基丙烯酸的结构单元，衍生自脂肪族不饱和二元羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐的结构单元，衍生自2-降冰片烯的结构单元，衍生自(甲基)丙烯腈的结构单元，衍生自其中与氧原子相邻的碳原子是仲碳原子或叔碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元，衍生自(甲基)丙烯酸-1-金刚烷基酯的结构单元，衍生自苯乙烯类如对-或间-羟基苯乙烯的结构单元，衍生自具有任选被烷基取代的内酯环的(甲基)丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯的结构单元，等。此处，尽管与氧原子相邻的碳原子是季碳原子，但是1-金刚烷基酯基是酸-稳定基团，并且1-金刚烷基酯基上的至少一个氢原子可以被羟基取代。

衍生自酸-稳定单体的结构单元的具体实例包括：衍生自(甲基)丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元，衍生自(甲基)丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元，衍生自 $\alpha$ -(甲基)丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯的结构单元，衍生自 $\beta$ -(甲基)丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯的结构单元，下式(a)的结构单元，衍生自下式(b)的结构单元，衍生自含有烯属双键的脂环族化合物的结构单元如下式(c)的结构单元，衍生自脂肪族不饱和二元羧酸酐的结构单元如式(d)的结构单元，式(e)的结构单元等。

特别是，从抗蚀剂与基材的粘附性和抗蚀剂的分辨率考虑，在本发明组合物的树脂中，除了含有酸-不稳定基团的结构单元外，还含有至少一种选自以下结构单元中的结构单元：衍生自对-羟基苯乙烯的结构单元，衍生自间-羟基苯乙烯的结构单元，衍生自(甲基)丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯的结构单元，衍生自(甲基)丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯的结构单元，下式(a)的结构单元和下式(b)的结构单元。



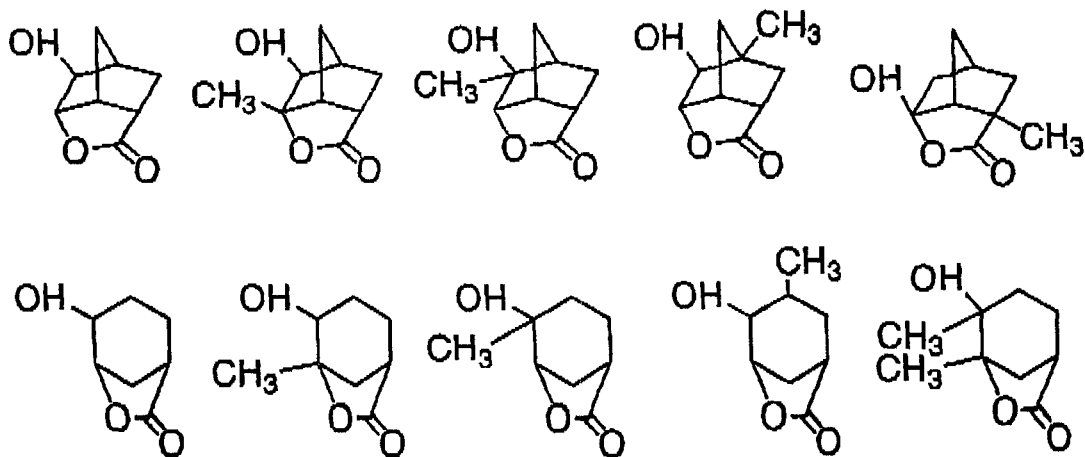


式(a)和(b)中,  $R^1$ 和 $R^2$ 各自独立地表示氢原子、甲基或三氟甲基, 并且 $R^3$ 和 $R^4$ 各自独立地表示甲基、三氟甲基或卤原子,  $p$ 和 $q$ 各自独立地表示0至3的整数。当 $p$ 表示2或3时, 每个 $R^3$ 可以相同或不同, 而当 $q$ 表示2或3时, 每个 $R^4$ 可以相同或不同。

(甲基)丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯和(甲基)丙烯酸-3,5-二羟基-1-金刚烷基酯可以通过, 例如相应的羟基金刚烷与(甲基)丙烯酸或其酰卤反应而制备, 并且它们也可商购。

此外, 具有任选被烷基取代的内酯环的(甲基)丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯可以通过将相应的 $\alpha$ -或 $\beta$ -溴- $\gamma$ -丁内酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应, 或者将相应的 $\alpha$ -或 $\beta$ -羟基- $\gamma$ -丁内酯与丙烯酰卤或甲基丙烯酰卤反应而制备。

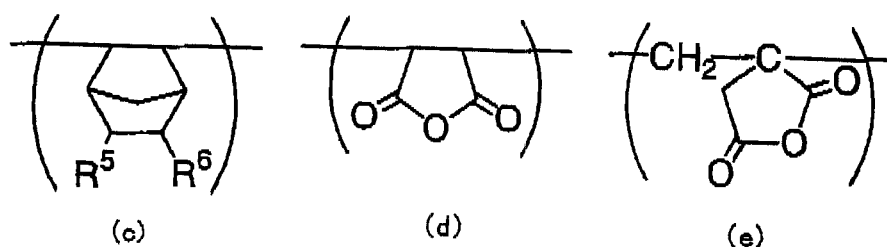
作为产生式(a)和(b)的结构单元的单体而具体列出的是, 例如, 下面所述的含有羟基的脂环族内酯的(甲基)丙烯酸酯, 它们的混合物, 等。这些酯可以通过, 例如将相应的含有羟基的脂环族内酯与(甲基)丙烯酸反应而制备, 并且其制备方法描述于例如JP 2000-26446-A中。



具有任选被烷基取代的内酯环的(甲基)丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯的实例包括 $\alpha$ -丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯,  $\alpha$ -甲基丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯,  $\alpha$ -丙烯酰氧基- $\beta,\beta$ -二甲基- $\gamma$ -丁内酯,  $\alpha$ -甲基丙烯酰氧基- $\beta,\beta$ -二甲基- $\gamma$ -丁内酯,  $\alpha$ -丙烯酰氧基- $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯,  $\alpha$ -甲基丙烯酰氧基- $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯,  $\beta$ -丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯,  $\beta$ -甲基丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯,  $\beta$ -甲基丙烯酰氧基- $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯等。

在KrF光刻法的情况下, 即使使用衍生自羟基苯乙烯如对-和间-羟基苯乙烯的结构单元作为树脂组分中的一种, 也可以获得具有足够透明度的抗蚀剂组合物。为了获得这样的共聚树脂, 可以将相应的(甲基)丙烯酸酯单体与乙酰氧基苯乙烯和苯乙烯进行自由基聚合, 然后可以用酸将衍生自乙酰氧基苯乙烯的结构单元中的乙酰氧基去乙酰化。

含有衍生自2-降冰片烯的结构单元的树脂具有坚固的结构, 因为脂环基直接出现在其主链中, 并且具有优异的耐干蚀刻性。衍生自2-降冰片烯的结构单元可以通过自由基聚合引入到主链中, 所述的自由基聚合例如, 除了使用相应的2-降冰片烯外, 还使用脂肪族不饱和二元羧酸酐如马来酸酐和衣康酸酐一起进行自由基聚合。衍生自2-降冰片烯的结构单元是通过其双键的打开而形成的, 并且可以用式(c)表示。衍生自马来酸酐的结构单元和衍生自衣康酸酐的结构单元, 这些衍生自脂肪族不饱和二元羧酸酐的结构单元是通过打开它们的双键而形成的, 并且可以分别用式(d)和式(e)表示。



此处, 式(c)中的 $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地表示氢、含有1至3个碳原子的烷基、含有1至3个碳原子的羟基烷基、羧基、氰基或-COOU基, 其中U表示醇残基, 或者 $R^5$ 和 $R^6$ 可以一起结合形成由-C(=O)OC(=O)-表示的羧酸酐残基。

$R^5$ 和 $R^6$ 中, 烷基的实例包括甲基、乙基、丙基和异丙基, 羟基烷基的

具体实例包括羟甲基、2-羟基乙基等。

R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>中，-COOU基是由羧基形成的酯，并且作为与U对应的醇残基列出的有，例如，任选取代的含有约1至8个碳原子的烷基、2-oxooxolan-3-或-4-基等；作为烷基上的取代基列出的有羟基、脂环烃残基等。

用于产生由式(c)表示的结构单元的单体的具体实例可以包括以下：

- 2-降冰片烯，
- 2-羟基-5-降冰片烯，
- 5-降冰片烯-2-羧酸，
- 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯，
- 5-降冰片烯-2-羧酸-2-羟基乙酯，
- 5-降冰片烯-2-甲醇，
- 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐，等。

当-COOU的U是酸-不稳定基团时，式(c)的结构单元是含有酸-不稳定基团的结构单元，尽管其含有降冰片烯结构。产生含有酸-不稳定基团的结构单元的单体的实例包括：5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯，5-降冰片烯-2-羧酸-1-环己基-1-甲基乙酯，5-降冰片烯-2-羧酸-1-甲基环己酯，5-降冰片烯-2-羧酸-2-甲基-2-金刚烷基酯，5-降冰片烯-2-羧酸-2-乙基-2-金刚烷基酯，5-降冰片烯-2-羧酸-1-(4-甲基环己基)-1-甲基乙酯，5-降冰片烯-2-羧酸-1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙酯，5-降冰片烯-2-羧酸-1-甲基-1-(4-氧代环己基)乙酯，5-降冰片烯-2-羧酸-1-(1-金刚烷基)-1-甲基乙酯，等。

优选在用于本发明组合物的树脂中，含有具有酸-不稳定基团的结构单元在所有树脂结构单元中的含量比率为10至80摩尔%，尽管该比率根据形成图案的曝光的辐照种类、酸-不稳定基团的种类等而变化。

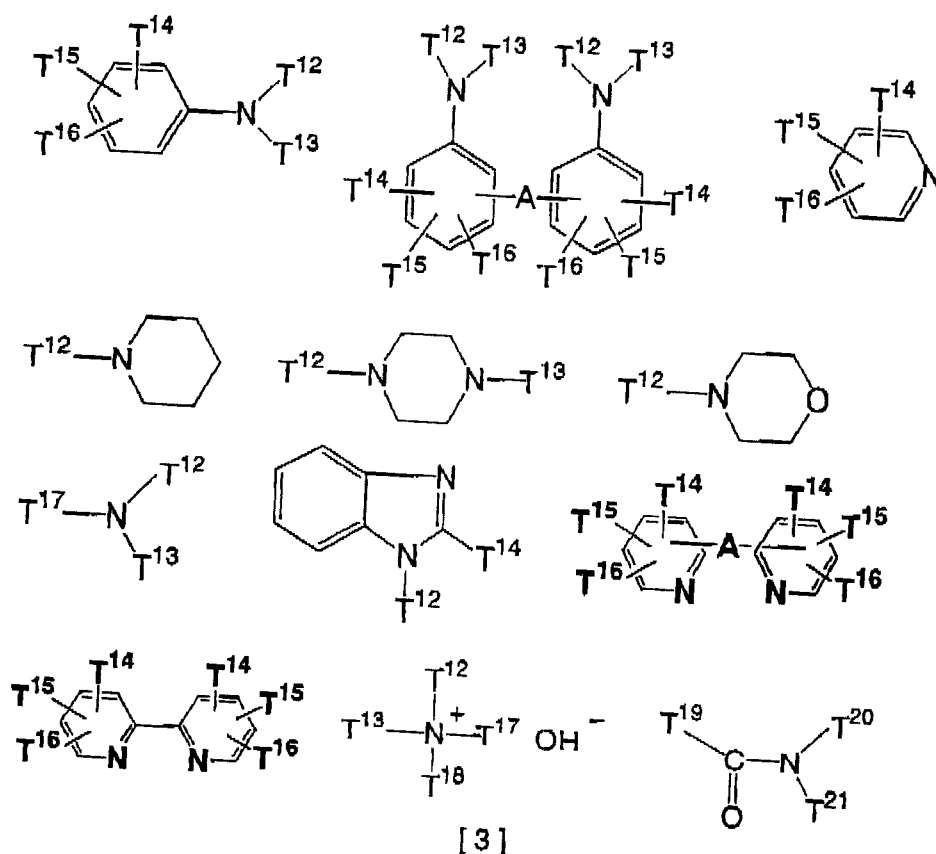
特别地，当将衍生自(甲基)丙烯酸-2-烷基-2-金刚烷基酯或(甲基)丙烯酸-1-(1-金刚烷基)-1-烷基烷基酯的结构单元用作酸-不稳定基团时，所述结构单元在所有树脂结构单元中的比率为15摩尔%或更高时，在抗蚀剂的耐干蚀刻性方面是有利的。

当除了含有酸-不稳定基团的结构单元外，还包含含有酸-稳定基团的其它结构单元时，优选这些结构单元的总和基于所有树脂结构单元在20至90摩尔%的范围内。

当使用含有烯属双键的脂环族化合物和脂肪族不饱和二元羧酸酐作为共聚单体时，考虑到这些单体不容易聚合的趋势，优选过量使用这些单体。

在本发明的组合物中，通过加入碱性化合物，特别是碱性含氮有机化合物，例如胺类，作为猝灭剂，可以减小由酸的去活化造成的性能恶化，所述酸的去活化是由于后曝光延迟而发生的。

这样的碱性含氮有机化合物的具体实例包括以下各式表示的化合物：



上述式中，T<sup>12</sup>和T<sup>13</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基或芳基。烷基优选含有约1至6个碳原子，环烷基优选含有约5至10个碳原子，芳基

优选含有约6至10个碳原子。此外，烷基、环烷基或芳基上的至少一个氢原子可以各自独立地被羟基、氨基或含有1至6个碳原子的烷氧基取代。氨基上的至少一个氢原子可以各自独立地被含有1至4个碳原子的烷基取代。

T<sup>14</sup>、T<sup>15</sup>和T<sup>16</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基或烷氧基。烷基优选含有约1至6个碳原子，环烷基优选含有约5至10个碳原子，芳基优选含有约6至10个碳原子，并且烷氧基优选含有约1至6个碳原子。此外，烷基、环烷基、芳基或烷氧基上的至少一个氢原子可以各自独立地被羟基、氨基或含有1至6个碳原子的烷氧基取代。氨基上的至少一个氢原子可以被含有1至4个碳原子的烷基取代。

T<sup>17</sup>表示烷基或环烷基。烷基优选含有约1至6个碳原子，环烷基优选含有约5至10个碳原子。此外，烷基或环烷基上的至少一个氢原子可以各自独立地被羟基、氨基或含有1至6个碳原子的烷氧基取代。氨基上的至少一个氢原子可以被含有1至4个碳原子的烷基取代。

上述式中，T<sup>18</sup>表示烷基、环烷基或芳基。烷基优选含有约1至6个碳原子，环烷基优选含有约5至10个碳原子，芳基优选含有约6至10个碳原子。此外，烷基、环烷基或芳基上的至少一个氢原子可以各自独立地被羟基、氨基或含有1至6个碳原子的烷氧基取代。氨基上的至少一个氢原子可以各自独立地被含有1至4个碳原子的烷基取代。

但是，上述式[3]表示的化合物中的T<sup>12</sup>和T<sup>13</sup>均不是氢原子。

A表示亚烷基、羰基、亚氨基、硫醚基或二硫基。亚烷基优选含有约2至6个碳原子。

而且，在T<sup>12</sup>至T<sup>18</sup>中，关于可以是直链或支链的那些，任何一种都可以是允许的。

T<sup>19</sup>、T<sup>20</sup>和T<sup>21</sup>各自独立地表示氢原子、含有1至6个碳原子的烷基、含有1至6个碳原子的氨基烷基、含有1至6个碳原子的羟烷基或者含有6至20个碳原子的取代或未取代的芳基，或者T<sup>19</sup>和T<sup>20</sup>结合形成亚烷基，该亚烷基和相邻的-CO-N-一起形成内酰胺环。

这样的化合物的实例包括己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、苯胺、2-、3-或4-甲基苯胺、1,2-乙二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-3,3'-

二乙基二苯基甲烷、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、N-甲基苯胺、哌啶、二苯胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二环己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二环己基甲胺、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三异丙醇胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-异丙基苯胺、吡啶、4-甲基吡啶、联吡啶、2,2'-二吡啶胺、二-2-吡啶酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)乙烷、1,2-双(2-吡啶基)乙烯、1,2-双(4-吡啶基)乙烯、4,4'-二吡啶硫醚、4,4'-二吡啶二硫醚、1,2-双(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二皮考胺、3,3'-二皮考胺、氢氧化四甲铵、氢氧化四异丙铵、氢氧化四丁铵、氢氧化四正己铵、氢氧化四正辛铵、氢氧化苯基三甲铵、氢氧化3-三氟甲基苯基三甲铵、氢氧化(2-羟乙基)三甲铵(所谓的“胆碱”)、N-甲基吡咯烷酮，等。

此外，可以使用JP-A-H11-52575中公开的具有哌啶骨架的受阻胺化合物作为猝灭剂。

优选本发明的组合物含有：基于树脂组分和盐(I)的总量，约80至99.9重量%的树脂组分和0.1至20重量%的盐(I)。

当使用碱性化合物作为猝灭剂时，基于100重量份的树脂组分和盐(I)的总量，优选碱性化合物的含量为约0.01至5重量份，并且更优选该含量为约0.01至1重量份。

如果需要，本发明的组合物可以含有少量的各种添加剂，如敏化剂、溶解抑制剂、其它聚合物、表面活性剂、稳定剂、染料等，只要不妨碍本发明的效果即可。

本发明的组合物通常是抗蚀剂液体组合物形式的，其中将上述成分溶解在溶剂中，并且采用常规的方法如旋涂法将抗蚀剂液体组合物涂覆在基材如硅晶片上。此处使用的溶剂足以溶解上述成分，具有合适的干燥速度，在溶剂蒸发后得到均匀的和光滑的涂层，因此，可以使用本领域中通常使用的溶剂。本发明中，总固体含量是指除溶剂外的总含量。

其实例包括二元醇醚酯类，如乙基溶纤剂乙酸酯，甲基溶纤剂乙酸酯

和丙二醇一甲醚乙酸酯；二元醇醚类，如丙二醇一甲醚，二(乙二醇)二甲醚；酯类，如乳酸乙酯，乳酸丁酯，乳酸戊酯和丙酮酸乙酯等；酮类，如丙酮，甲基异丁基酮，2-庚酮和环己酮；环酯类，如 $\gamma$ -丁内酯，等。这些溶剂可以各自单独使用，或者两种或更多种组合使用。

将涂覆在基材上然后干燥的抗蚀剂膜进行曝光以形成图案，然后进行热处理以易于去封闭反应，其后用碱性显影剂显影。此处使用的碱性显影剂可以是本领域中使用的各种碱性水溶液中的任何一种，通常，经常使用氢氧化四甲铵或氢氧化(2-羟乙基)三甲铵(通常称作“胆碱”)的水溶液。

应当理解，此处公开的实施方案在所有方面都是实施例而不是限制性的。意图在于，本发明的范围不是由上面的说明书确定的，而是由后附权利要求确定的，并且包括权利要求的等价含义和范围的所有变体。

将通过实施例更具体地描述本发明，但这些实施例不应理解为对本发明范围的限制。用以表示以下实施例和比较例中使用的任何组分的含量和任何材料的量的“%”和“份”都是基于重量的，除非另外具体指明。以下实施例中使用的任何材料的重均分子量是通过凝胶渗透色谱[HLC-8120 GPC型，柱子(三根柱子)：TSKgel Multipore HXL-M，溶剂：四氢呋喃，由TOSOH CORPORATION制造]，使用苯乙烯作为标准参考物而测得的值。化合物的结构是通过NMR (GX-270型或EX-270型，由JEOL LTD制造)和质谱(液相色谱：1100型，由Agilent制造，质谱：LC/MSD型或LCD/MSD TOF型，由Agilent制造)测定的。

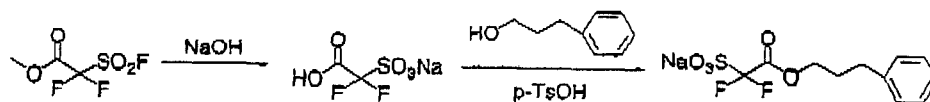
## 实施例1

### (三苯磺(3-苯基-1-丙氧羰基)二氟甲磺酸盐的合成)

(1) 将230份30%的氢氧化钠水溶液滴加到在冰浴中的100份二氟(氟磺酰基)乙酸甲酯和250份离子交换水的混合物中。将加入的混合物在100°C加热并且回流2.5小时。冷却后，将冷却的混合物用88份浓盐酸中和并且浓缩，得到158.4份二氟磺基乙酸钠(含无机盐，纯度：65.1%)。

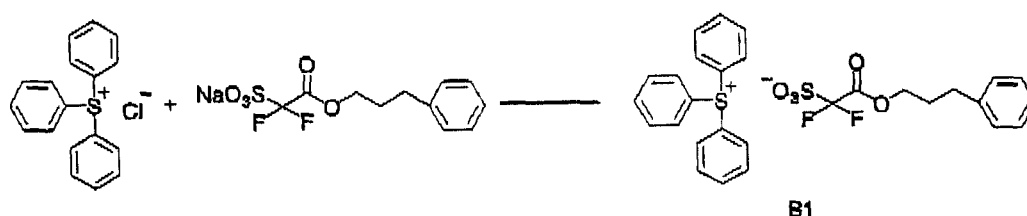
(2) 将5.0份二氟磺基乙酸钠(纯度：65.1%)、4.48份3-苯基-1-丙醇和100份甲苯装入容器中，向其中加入3.26份对甲苯磺酸(p-TsOH)，并且将混合物回流12小时。在浓缩混合物以除去甲苯后，向其中加入67份正庚烷且搅

拌加入的混合物以洗涤，并且通过过滤得到固体。将由过滤得到的固体与44份乙酸乙酯一起加入，并且搅拌和过滤混合物。将滤液浓缩，得到3.81份二氟磺基乙酸-3-苯基-1-丙酯的钠盐。



$^1\text{H-NMR}$  (二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta$ (ppm) 1.85-1.96(m, 2H); 2.67(t, 2H,  $J=7.9\text{Hz}$ ); 4.20(t, 2H,  $J=6.3\text{Hz}$ ); 7.15-7.31(m, 5H)

(3) 将3.61份上述(2)中获得的二氟磺基乙酸-3-苯基-1-丙酯的钠盐溶解在18份离子交换水和18份乙腈中。向溶液中加入3.58份氯化三苯砵、18份离子交换水和18份乙腈的溶液。将加入的混合物搅拌过夜。在搅拌后，浓缩得到的混合物，然后用102份氯仿萃取浓缩物。将有机层用离子交换水洗涤。将洗涤的有机层浓缩。用64份叔丁基甲基醚洗涤浓缩物，并且将上层，洗涤的溶剂，滗析并且除去。将剩余的下层浓缩，得到5.68份橙色油形式的三苯砵(3-苯基-1-丙氧羰基)二氟甲磺酸盐，称作酸生成剂B1。



$^1\text{H-NMR}$ 数据 (二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta$ (ppm) 1.85-1.95(m, 2H); 2.67(t, 2H,  $J=8.1\text{Hz}$ ); 4.19(t, 2H,  $J=6.5\text{Hz}$ ); 7.14-7.30(m, 5H); 7.75-7.90(m, 15H)

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

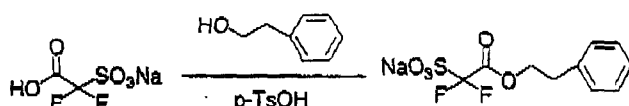
MS(ESI(-))谱:  $M- 293.0$  ( $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 293.03$ )

## 实施例2

(三苯砵(2-苯基乙氧羰基)二氟甲磺酸盐的合成)

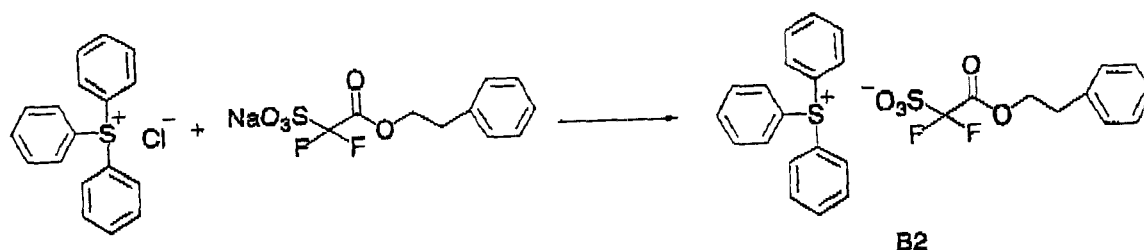


(4) 将5.0份二氟磺基乙酸钠(纯度: 65.1%)、4.01份2-苯基乙醇和100份甲苯装入容器中, 向其中加入3.26份对甲苯磺酸(p-TsOH), 并且将混合物回流6小时。在浓缩混合物以除去甲苯后, 向其中加入73份正庚烷且搅拌加入的混合物以洗涤, 并且通过过滤得到固体。将由过滤得到的固体与50份乙酸乙酯一起加入, 并且搅拌和过滤混合物。将滤液浓缩, 得到3.60份二氟磺基乙酸-2-苯基乙酯的钠盐。



$^1\text{H-NMR}$ 数据 (二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta(\text{ppm})$  2.93(t, 2H,  $J=6.9\text{Hz}$ ); 4.40(t, 2H,  $J=6.9\text{Hz}$ ); 7.19-7.34(m, 5H)

(5) 将3.36份上述(4)中获得的二氟磺基乙酸-2-苯基乙酯的钠盐溶解在17份离子交换水和17份乙腈中。向溶液中加入3.49份氯化三苯砷、17份离子交换水和17份乙腈的溶液。将加入的混合物搅拌过夜。在搅拌后, 浓缩得到的混合物, 然后用91份氯仿萃取浓缩物。将有机层用离子交换水洗涤。将洗涤的有机层浓缩。用54份叔丁基甲基醚洗涤浓缩物, 并且将上层, 洗涤的溶剂, 滗析并且除去。将剩余的下层浓缩, 得到4.90份橙色油形式的三苯砷(2-苯基乙氧羰基)二氟甲磺酸盐, 称作酸生成剂B2。



$^1\text{H-NMR}$ 数据 (二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta(\text{ppm})$  2.93(t, 2H,  $J=7.1\text{Hz}$ ); 4.39(t, 2H,  $J=6.9\text{Hz}$ ); 7.19-7.33(m, 5H); 7.75-7.90(m, 15H)

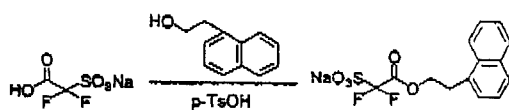
MS(ESI(+))谱:  $M+ 263.0$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$ )

MS(ESI(-))谱:  $M- 279.0$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 279.01$ )

### 实施例3

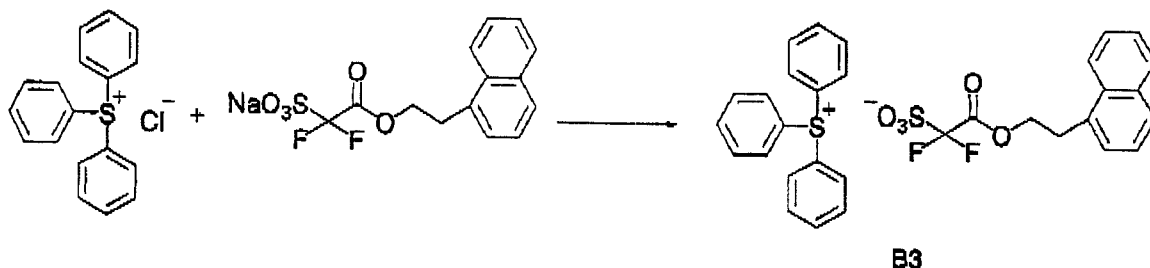
#### (三苯砷(2-(萘-1-基)乙氧羰基)二氟甲磺酸盐的合成)

(6) 将4.0份二氟磺基乙酸钠(纯度: 65.1%)、4.53份2-萘乙醇和100份甲苯装入容器中, 向其中加入2.60份对甲苯磺酸(p-TsOH), 并且将混合物回流24小时。在浓缩混合物以除去甲苯后, 向其中加入60份甲基叔丁基醚且搅拌加入的混合物以洗涤, 并且通过过滤得到固体。将由过滤得到的固体与43份乙酸乙酯一起加入, 并且搅拌和过滤混合物。将滤液浓缩, 得到2.12份二氟磺基乙酸-2-(萘-1-基)乙酯的钠盐。



$^1\text{H-NMR}$ 数据(二甲亚砷- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta$ (ppm) 3.42(t, 2H,  $J=7.1\text{Hz}$ ); 4.52(t, 2H,  $J=7.1\text{Hz}$ ); 7.42-7.61(m, 4H); 7.81-7.84(m, 1H); 7.91(d, 1H,  $J=9.1\text{Hz}$ ); 8.14(d, 1H,  $J=7.9\text{Hz}$ )

(7) 将2.04份上述(6)中获得的二氟磺基乙酸-2-(萘-1-基)乙酯的钠盐溶解在10份离子交换水和10份乙腈中。向溶液中加入1.82份氯化三苯砷、9份离子交换水和9份乙腈的溶液。将加入的混合物搅拌过夜。在搅拌后, 浓缩得到的混合物, 然后用91份氯仿萃取浓缩物。将有机层用离子交换水洗涤。将洗涤的有机层浓缩。用35份叔丁基甲基醚洗涤浓缩物, 并且将上层, 洗涤的溶剂, 滗析并且除去。将剩余的下层浓缩, 得到2.97份橙色油形式的三苯砷(2-萘基乙氧羰基)二氟甲磺酸盐, 称作酸生成剂B3。



$^1\text{H-NMR}$ 数据(二甲亚砷- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta$ (ppm) 3.41(t, 2H,  $J=7.3\text{Hz}$ ); 4.51(t, 2H,  $J=7.3\text{Hz}$ ); 7.41-7.61(m, 4H); 7.75-7.96(m, 17H); 8.13(d,

1H, J=7.9Hz)

MS(ESI(+))谱: M+ 263.0 ( $C_{18}H_{15}S^+ = 263.09$ )

MS(ESI(-))谱: M- 329.0 ( $C_{14}H_{11}F_2O_5S^- = 329.03$ )

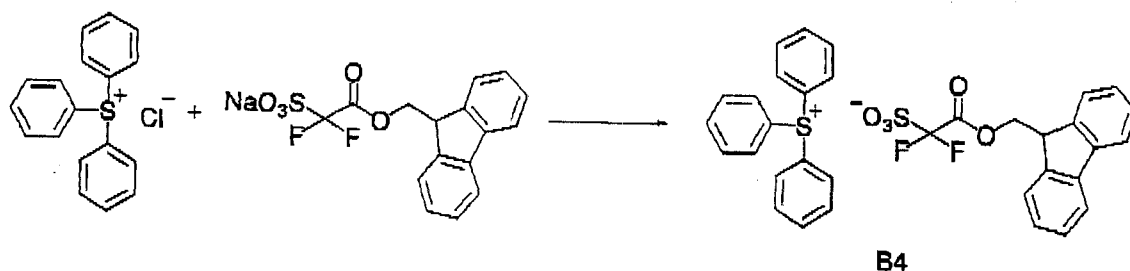
#### 实施例4

##### (三苯铯((9H-芴-9-基)甲氧羰基)二氟甲磺酸盐的合成)

(8) 将3.5份二氟磺基乙酸钠(纯度: 65.1%)、4.51份9-芴甲醇和70份二氯乙烷装入容器中, 向其中加入2.28份对甲苯磺酸(p-TsOH), 并且将混合物回流4.5小时, 再向其中加入70份甲苯, 并且将加入的混合物回流22小时。在浓缩混合物以除去二氯甲烷和甲苯后, 向其中加入48份甲基叔丁基醚且搅拌加入的混合物以洗涤, 并且通过过滤得到固体。将由过滤得到的固体与43份乙酸乙酯一起加入, 并且搅拌和过滤混合物。将滤液浓缩, 得到2.04份二氟磺基乙酸-(9H-芴-9-基)甲酯的钠盐。

$^1H$ -NMR数据(二甲亚砜- $d_6$ , 内标: 四甲基硅烷): d(ppm) 4.29(t, 1H, J=7.6Hz); 4.46(s, 1H); 4.48(s, 1H); 7.33(t, 2H, J=7.3Hz); 7.44(t, 2H, J=7.6Hz); 7.82(d, 1H, J=7.3Hz); 7.90(d, 2H, J=7.3Hz)

(9) 将2.01份上述(8)中获得的二氟磺基乙酸-(9H-芴-9-基)甲酯的钠盐溶解在10份离子交换水和10份乙腈中。向溶液中加入1.68份氯化三苯铯、8份离子交换水和8份乙腈的溶液。将加入的混合物搅拌过夜。在搅拌后, 浓缩得到的混合物, 然后用54份氯仿萃取浓缩物。将有机层用离子交换水洗涤。将洗涤的有机层浓缩。用37份叔丁基甲基醚洗涤浓缩物, 并且将上层, 洗涤的溶剂, 滗析并且除去。将剩余的下层浓缩, 得到2.78份橙色油形式的三苯铯((9H-芴-9-基)甲氧羰基)二氟甲磺酸盐, 称作酸生成剂B4。



$^1\text{H-NMR}$ 数据(二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta(\text{ppm})$  4.29(t, 1H,  $J=7.8\text{Hz}$ ); 4.45(s, 1H); 4.48(s, 1H); 7.32(t, 2H,  $J=7.4\text{Hz}$ ); 7.43(t, 2H,  $J=7.4\text{Hz}$ ); 7.75-7.92(m, 19H)

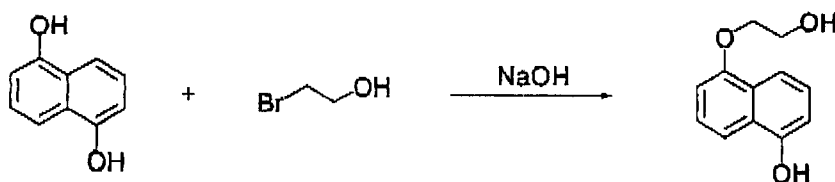
MS(ESI(+))谱:  $M+ 263.0$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$ )

MS(ESI(-))谱:  $M- 353.0$  ( $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 353.03$ )

### 实施例5

(三苯铈(1-(5-羟基萘基)氧基乙氧羰基)二氟甲磺酸盐的合成)

(10) 将25份1,5-二羟基萘和250份离子交换水加入到容器中, 向其中加入12.5份氢氧化钠和125份离子交换水的溶液, 并且将混合物搅拌30分钟。搅拌后, 用1小时滴加25.4份2-溴乙醇, 并且将加入的混合物搅拌15小时。搅拌后, 将搅拌的混合物与浓盐酸一起加入, 使其pH变为1。向其中加入250份乙酸乙酯以萃取。混合物进行相分离, 并且用离子交换水洗涤有机层。将洗涤的有机层浓缩, 并且浓缩物由硅胶柱色谱纯化, 得到14.5份5-(2-羟基乙氧基)萘-1-醇。

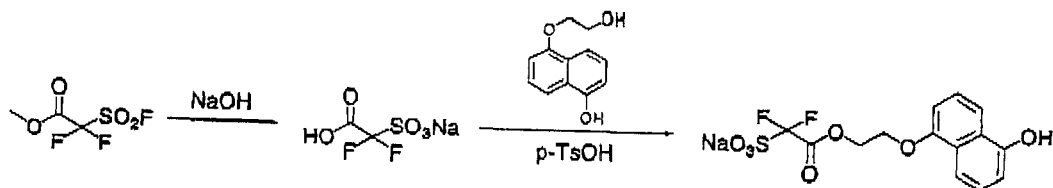


$^1\text{H-NMR}$ 数据 (二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta(\text{ppm})$  3.85(q, 2H); 4.13(t, 2H); 4.95(t, 1H); 6.90(t, 2H); 7.29(dt, 2H); 7.69(d, 2H); 10.00(s, 2H)

(11) 将1145份30%的氢氧化钠水溶液滴加到在冰浴中的500份二氟(氟磺酰基)乙酸甲酯和750份离子交换水的混合物中。将加入的混合物在 $100^\circ\text{C}$ 加热并且回流2.5小时。冷却后, 将冷却的混合物用88份浓盐酸中和并且浓缩, 得到802.8份二氟磺基乙酸钠(含无机盐, 纯度: 64.2%)。

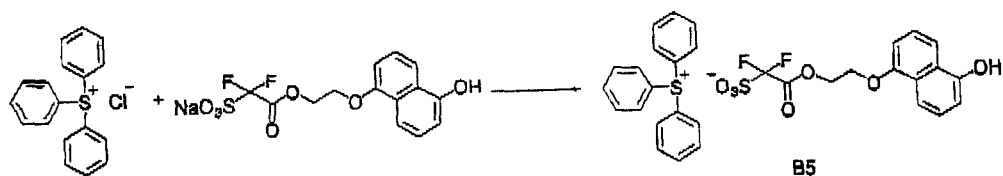
(12) 将20.0份在上面(2)中得到的二氟磺基乙酸钠(纯度: 64.2%)、6.62份5-(2-羟基乙氧基)萘-1-醇和190份二氯乙烷装入容器中, 向其中加入12.33份对甲苯磺酸(p-TsOH), 并且将混合物回流12小时。在浓缩混合物以除去二氯甲烷后, 向其中加入200份乙腈, 并且将加入的混合物搅拌和过滤两

次。将滤液浓缩，并且将浓缩物由硅胶柱色谱纯化，得到4.50份二氟磺基乙酸-1-(5-羟基萘基)氧基乙酯的钠盐。



$^1\text{H-NMR}$ 数据(二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta$ (ppm) 4.37(t, 2H); 4.70(t, 2H); 6.89(d, 1H); 6.96(d, 1H); 7.30(dt, 2H); 7.59(d, 1H); 7.72(d, 1H)

(13) 将4.50份上述(12)中获得的二氟磺基乙酸-1-(5-羟基萘基)氧基乙酯的钠盐溶解在45份乙腈中。向溶液中，加入3.50份氯化三苯铈和35.0份离子交换水的溶液。将加入的混合物搅拌15小时。在搅拌后，浓缩得到的混合物，然后用100份氯仿萃取浓缩物。将有机层用离子交换水洗涤。将洗涤的有机层浓缩。将浓缩物用5份乙腈和100份离子交换水洗涤，然后用100份乙腈洗涤，过滤固体，得到1.72份白色固体形式的三苯铈(1-(5-羟基萘基)氧基乙氧羰基)二氟甲磺酸盐，称作酸生成剂B5。



$^1\text{H-NMR}$ 数据(二甲亚砜- $\text{d}_6$ , 内标: 四甲基硅烷):  $\delta$ (ppm) 4.36(t, 2H); 4.69(t, 2H); 6.88(d, 1H); 6.96(d, 1H); 7.29(dt, 2H); 7.58(d, 1H); 7.71(d, 1H); 7.75-7.90(m, 15H); 10.04(s, 1H)

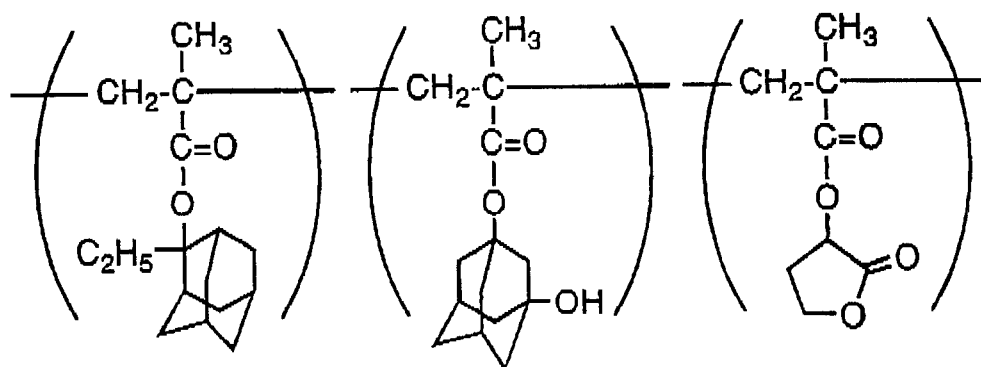
MS(ESI(+))谱:  $\text{M}^+ 263.0$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263.09$ )

MS(ESI(-))谱:  $\text{M}^- 361.0$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_7\text{S}^- = 361.02$ )

#### 树脂合成实施例1 (树脂A1的合成)

将甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯和 $\alpha$ -甲基丙烯酰氧基- $\gamma$ -丁内酯以5:2.5:2.5的摩尔比(20.0份:9.5份:7.3份)

装料，并且加入以基于所有单体为2倍重量的甲基异丁基酮，制备溶液。向溶液中加入偶氮双异丁腈作为引发剂，其比率基于所有单体的摩尔量为2摩尔%，并且将混合物在80℃加热约8小时。然后，将反应溶液倒入大量的庚烷中以引起沉淀，重复该操作3次进行纯化。结果，得到重均分子量为约9200的共聚物。该共聚物称作树脂A1。



#### 实施例1至5和比较例1

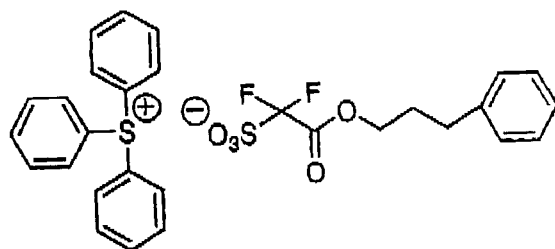
将如下组分混合并且溶解，而且通过孔径为0.2μm的氟树脂过滤器过滤，制备抗蚀剂液体。

<树脂>

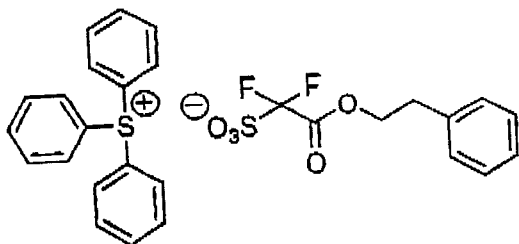
树脂A1: 10份

<酸生成剂>

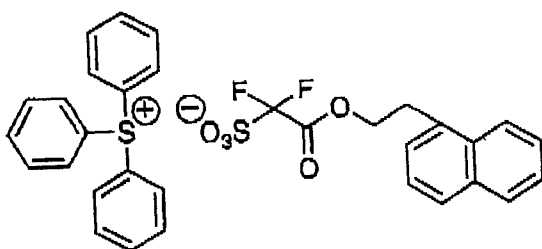
酸生成剂B1: 0.241份



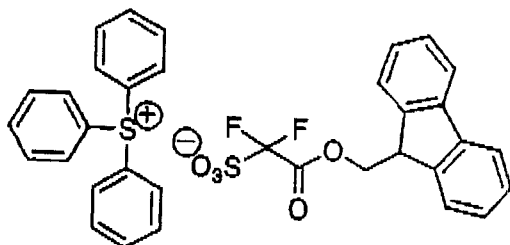
酸生成剂B2: 0.235份



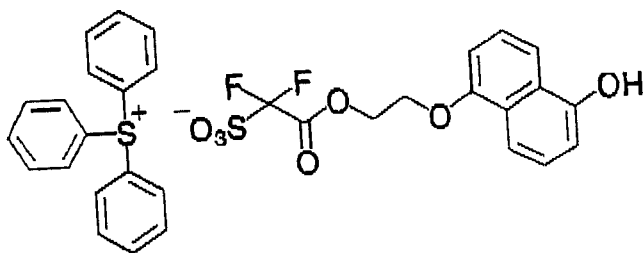
酸生成剂B3: 0.257份



酸生成剂B4: 0.267份



酸生成剂B5: 0.270份



酸生成剂C1

三苯铈全氟丁磺酸盐: 0.244份

<猝灭剂>

猝灭剂Q1: 2,6-二异丙基苯胺 0.0325份

<溶剂>

溶剂Y1: 丙二醇一甲醚乙酸酯	80.0份
丙二醇一甲醚	20.0份
$\gamma$ -丁内酯	3.0份

将每个硅晶片涂布“ARC-29A-8”，一种获自Brewer Co.的有机抗反射涂料组合物，然后在205℃、60秒的条件下烘焙，以形成780Å厚的有机抗反射涂层。将如上制备的每种抗蚀剂液体旋涂在抗反射涂层上，使得到的膜在干燥后的厚度为0.25 $\mu$ m。将如此涂有各自抗蚀剂液体的硅晶片各自在直接电热板上于130℃的温度预烘焙60秒。使用ArF受激准分子分档器(由Nikon Corporation制造的“NSR ArF”，NA=0.55, 2/3环形)，在曝光量逐步变化的情况下，对每个如此形成的具有各自抗蚀剂膜的晶片进行线和空间图案曝光。

曝光后，将每个晶片在电热板上于130℃的温度进行曝光后烘焙60秒，然后用2.38重量%的氢氧化四甲铵水溶液进行踏板显影(paddle development) 60秒。

用扫描电子显微镜观察在有机抗反射涂层基材上显影的亮场图案，其结果示于表1中。此处使用的术语“亮场图案”是指通过标线进行曝光和显影而获得的图案，所述的标线包含由玻璃层(透光层)制成的外框和形成在玻璃表面(透光部分)的在外框内部延伸的线性铬层(遮光层)。因此，亮场图案是这样的图案，使得在曝光和显影后，围绕线和空间图案的抗蚀剂层被除去。

有效灵敏度(ES):

有效灵敏度表示为在通过0.13 $\mu$ m的线和空间图案掩模曝光并且显影



后，线图案(遮光层)和空间图案(透光层)变为1:1的曝光量。

分辨率：

分辨率表示为这样的空间图案的最小尺寸，其在有效灵敏度的曝光量下得到由线图案分开的空间图案。

表1

编号	酸生成剂	分辨率 ( $\mu\text{m}$ )	ES ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
实施例1	B1	0.12	20.0
实施例2	B2	0.12	20.0
实施例3	B3	0.12	27.5
实施例4	B4	0.12	27.5
实施例5	B5	0.12	32.5
比较例1	C1	0.13	22.5

盐(I)适合用于提供产生具有优异分辨率的图案的化学放大型抗蚀剂组合物的酸生成剂，并且本发明的抗蚀剂组合物特别适合于ArF受激准分子激光光刻法、KrF受激准分子激光光刻法和ArF浸渍光刻法所用的化学放大型抗蚀剂组合物。