

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 95131302

※申請日期： 95.8.25

※IPC 分類： G03F 7/039, 7/028,

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 381/12

適用於酸產生劑之鹽及含有該鹽之化學放大光阻組成物

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

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友化學股份有限公司

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中文/英文) 米倉弘昌 / YONEKURA, HIROMASA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區新川二丁目 27 番 1 號

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

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 原田由香子 / HARADA, YUKAKO

2. 吉田勳 / YOSHIDA, ISAO

3. 高田佳幸 / TAKATA, YOSHIYUKI

國籍：(中文/英文)

1. 至 3. 日本國 / JAPAN

#### 四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2005年10月28日；特願2005-314037（主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

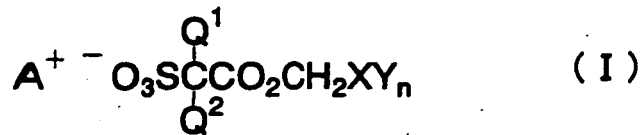
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明提供一種式(I)鹽：

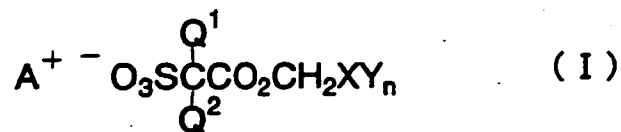


其中 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子，含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基，其中該烴中的 -CH<sub>2</sub>- 可經 -O- 所取代且 X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氟基所取代；Q<sup>1</sup> 或 Q<sup>2</sup> 各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基；A<sup>+</sup> 表示有機抗衡離子；Y 表示羥基、氟基或甲氧基；且 n 為 1 或 2。

本發明也提供包含式(I)鹽的化學放大光阻組成物。

## 六、英文發明摘要：

The present invention provides a salt of the formula (I):



wherein X represents divalent or trivalent residue of acyclic hydrocarbon having 1 to 30 carbon atoms or divalent or trivalent residue of hydrocarbon having 3 to 30 carbon atoms which contains monocyclic or bicyclic ring, wherein  $-\text{CH}_2-$  in the hydrocarbon may be substituted with  $-\text{O}-$  and one or more hydrogen atom in X is optionally substituted with alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, perfluoroalkyl group having 1 to 4 carbon atoms, hydroxyalkyl group having 1 to 6 carbon atoms, hydroxyl group or cyano group;  $\text{Q}^1$  and  $\text{Q}^2$  each independently represent fluorine atom or perfluoroalkyl group having 1 to 6 carbon atoms;  $\text{A}^+$  represents organic counter ion; Y represents hydroxyl group, cyano group or methoxy group; and n shows 1 or 2.

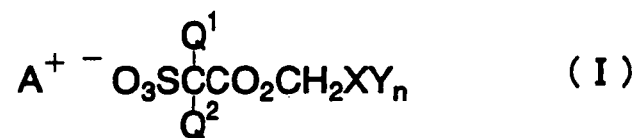
The present invention also provides a chemically amplified resist composition comprising the salt of the formula (I).

七、指定代表圖： 無

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種適合作為用在半導體微細加工中的化學放大型光阻所用酸產生劑之鹽，及含有該鹽之化學放大型光阻組成物。

### 【先前技術】

在採用微影製程(lithography)的半導體微製造中所用的化學放大型光阻組成物含有包含可經由照射而產生酸的化合物之酸產生劑。

於半導體微製造中，有需要形成具有高解析度的圖案，且預料化學放大型光阻組成物可給出此種圖案。

最近，有提出包含 1-金剛烷基甲氧基羰基二氟甲烷磺酸三苯基銻，全氟辛烷磺酸對-甲苯基二苯基銻等之化學放大型光阻組成物(例如 JP2004-4561-A)，以及一種鹽，其可提供能給出具有較高解析度的圖案之化學放大型光阻組成物。

### 【發明內容】

本發明的目標為提供一種適合用於能提供給出具有較佳解析度的圖案之化學放大型光阻組成物中的酸產生劑之鹽以及一種製造該鹽的方法。

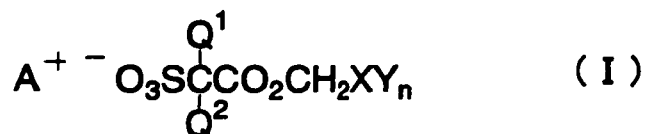
本發明另一目標為提供該鹽所用的合成中間產物以及提供一種製造該合成中間產物或該鹽的方法。

本發明又另一目標為提供包含該鹽的化學放大型光阻組成物。

本發明的此等和其他目標可從下面的說明部份獲得明白。

本發明係關於下面所列：

<1> 一種式(I)之鹽：



其中 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子，含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基，其中該烴中的 -CH<sub>2</sub>- 可經 -O- 所取代且 X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氟基所取代；Q<sup>1</sup> 或 Q<sup>2</sup> 各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基；A<sup>+</sup> 表示有機抗衡離子；Y 表示羥基、氟基或甲氧基；且 n 為 1 或 2。

後文中，式(I)鹽也稱為鹽(I)。

<2> 根據<1>之鹽，其中該 X 為具有 1 至 30 個碳原子的烷之二價或三價殘基，或具有 3 至 30 個碳原子的單環狀烴或雙環狀烴之二價或三價殘基，其中該烷中的 -CH<sub>2</sub>- 可經 -O- 所取代且 X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氟基所取代。

<3> 根據<2>之鹽，其中該 X 中的單環狀烴或雙環狀烴之二價或三價殘基為單環烷或雙環烷之二價或三價殘基。

<4> 根據<1>至<3>中任一項之鹽，其中 A<sup>+</sup> 為至少一種選自

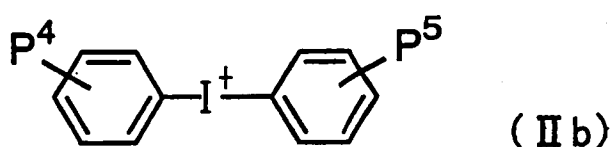
式(IIe)、式(IIb)、式(IIc)和式(IIId)所組成的群組中之陽離子。

一種式(IIe)的陽離子



其中  $\text{P}^{25}$ 、 $\text{P}^{26}$  和  $\text{P}^{27}$  各自表示具有 1 至 30 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的環狀烴基，其中烷基中的一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且其中該環狀烴基中的一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代；

一種式(IIb)的陽離子



其中  $\text{P}^4$  和  $\text{P}^5$  各自表示氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基；

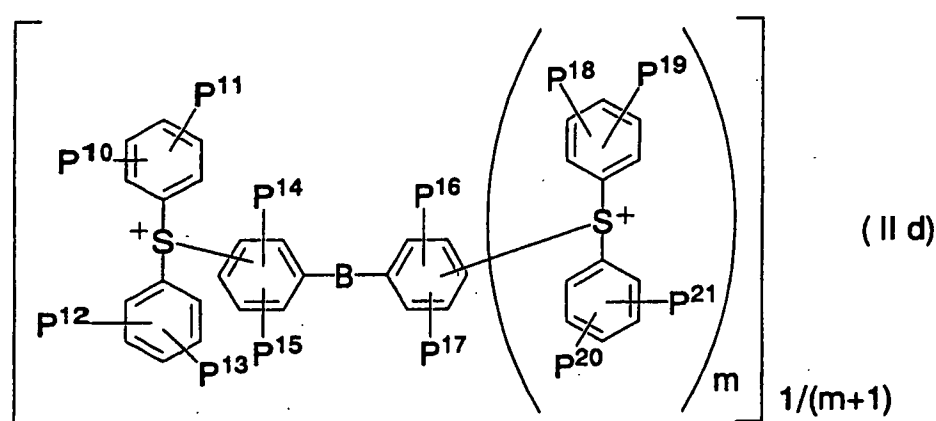
一種式(IIc)的陽離子：



其中  $\text{P}^6$  和  $\text{P}^7$  各自表示具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有

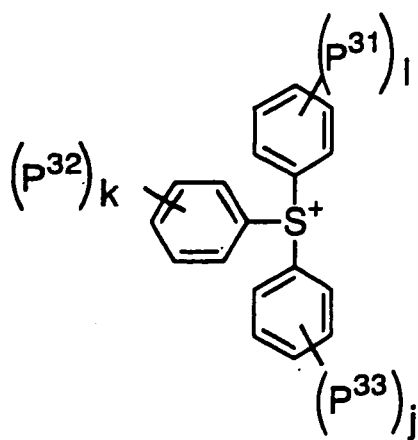


3 至 12 個碳原子的環烷基，或者  $P^6$  和  $P^7$  鍵結形成具有 3 至 12 個碳原子的二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與毗鄰的  $S^+$  一起形成環，且該二價非環狀烴基中的一個或多個  $-CH_2-$  係視需要地經  $-CO-$ 、 $-O-$ 、或  $-S-$  所取代， $P^8$  表示氫， $P^9$  表示具有 1 至 12 個碳原子的烷基、具有 3 至 12 個碳原子的環烷基，或經視需要取代的芳族環基，或者  $P^8$  和  $P^9$  鍵結形成二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與毗鄰的  $-CHCO-$  一起形成 2-酮基環烷基，且該二價非環狀烴基中的一個或多個  $-CH_2-$  係視需要地經  $-CO-$ 、 $-O-$ 、或  $-S-$  所取代；一種式 (II d) 的陽離子

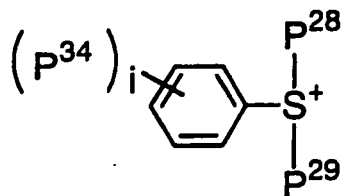


其中  $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$  和  $P^{21}$  各自表示氫原子，羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基，B 表示硫原子或氧原子，且  $m$  表示 0 或 1。

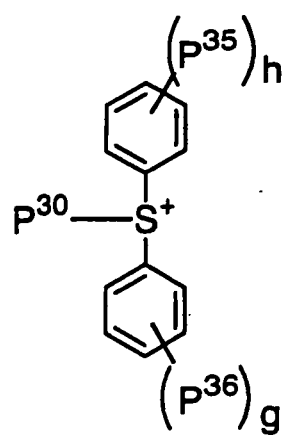
<5> 根據 <4> 之鹽，其中該式 (II e) 陽離子為具有式 (II f)、(II g) 或 (II h) 之陽離子：



(II f)



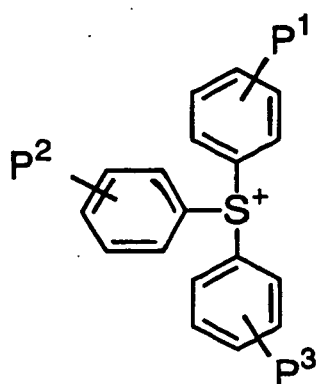
(II g)



(II h)

其中  $P^{28}$ 、 $P^{29}$  和  $P^{30}$  各自表示具有 1 至 20 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的除了苯基以外之環狀烴基，其中烷基中的一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且其中該環狀烴基中的一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代；且  $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $P^{35}$  和  $P^{36}$  各自表示羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基，且 1、 $k$ 、 $j$ 、 $i$ 、 $h$  和  $g$  各自表示 0 至 5 之整數。

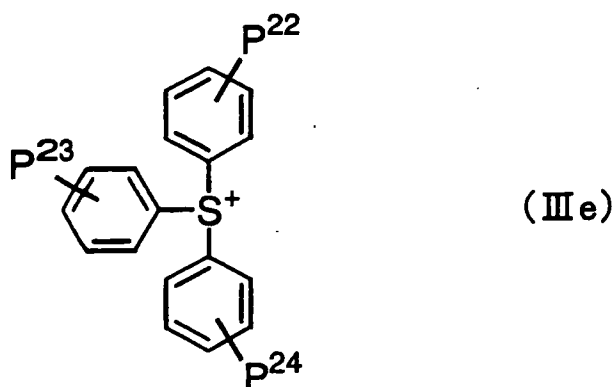
<6> 根據<4>之鹽，其中該式(IIe)陽離子為具有式(IIa)之陽離子：



(II a)

其中  $P^1$ 、 $P^2$  和  $P^3$  各自表示氫原子，羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基。

<7> 根據<6>之鹽，其中該式(IIIa)陽離子為具有式(IIIe)之陽離子：

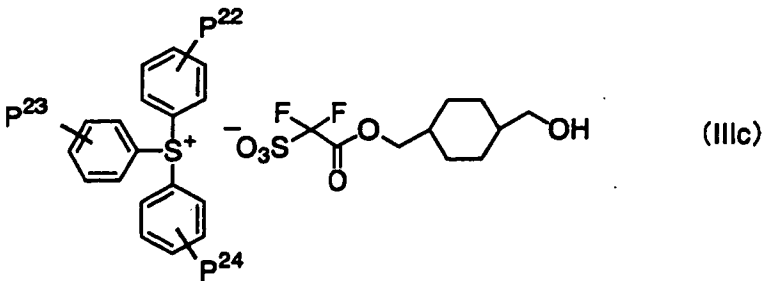
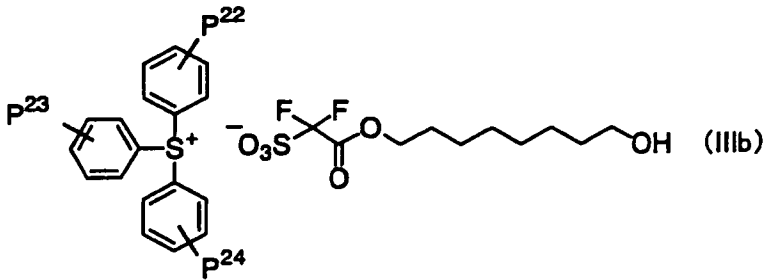
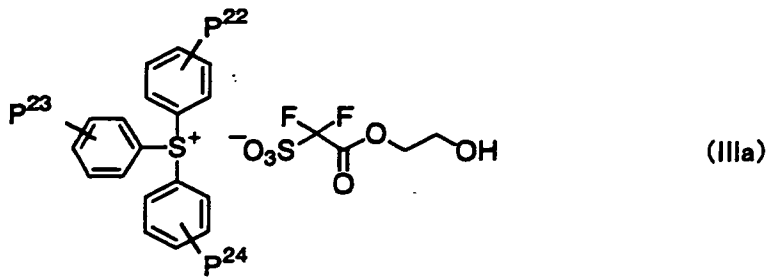


其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  和  $P^{24}$  各自表示氫原子或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

<8> 根據<1>至<7>中任一項之鹽，其中  $Q^1$  或  $Q^2$  各自為氟原子或三氟甲基。

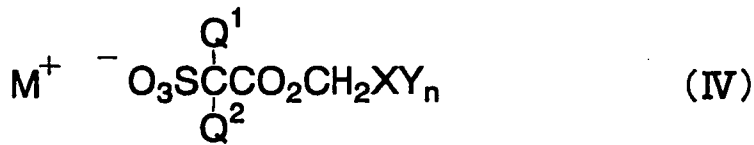
<9> 根據<2>至<8>中任一項之鹽，其中 X 為具有 1 至 30 個碳原子的烷之二價或三價殘基，具有 3 至 10 個碳原子的環烷之二價或三價殘基或原冰片烷之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氟基所取代； $Q^1$  或  $Q^2$  兩者皆為氟原子；Y 為羥基；且 n 為 1。

<10> 根據<1>之鹽，其中該鹽為具有式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)中之一者



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  和  $P^{24}$  具有上面所定義的相同意義。

<11> 一種式<IV>酯化合物



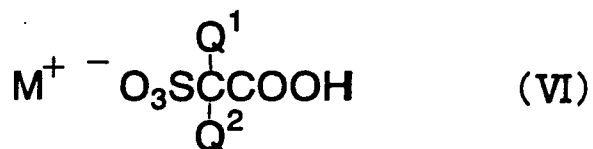
其中 M 表示 Li、Na、K 或 Ag； $Q^1$ 、 $Q^2$ 、Y、和 n 具有上面所定義的相同意義。

<12> 根據<11>之酯化合物，其中  $Q^1$  或  $Q^2$  各自為氟原子或三氟甲基。

<13> 一種製造式<IV>酯化合物之方法，其包括令式(V)醇化合物

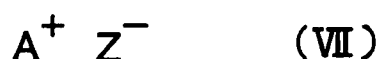


其中 X、Y 和 n 具有上面所定義的相同意義  
與式(VI)羧酸化合物反應



其中 M、Q<sup>1</sup>、和 Q<sup>2</sup> 具有上面所定義的相同意義。

<14> 一種製造鹽(I)之方法，其包括令式(IV)酯化合物與式(VII)化合物反應



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>，且 A<sup>+</sup> 具有上面所定義的相同意義。

<15> 一種化學放大型光阻組成物，其包括

鹽(I)和一包含具有酸-不穩定性基的結構單位之樹脂，該樹脂本身不溶於或很少溶於鹼性水溶液中，但是經由酸的作用下變成可溶於鹼性水溶液中。

<16> 根據<15>之組成物，其中 Q<sup>1</sup> 或 Q<sup>2</sup> 各自為氟原子或三氟甲基。

<17> 根據<15>或<16>之組成物，其中該樹脂包含衍生自具有龐大且酸不穩定性基的單體之結構單位。

<18> 根據<17>之組成物，其中該龐大且酸不穩定性基為 2-烷基-2-金剛烷基或 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基。

<19> 根據<17>之組成物，其中該具有龐大且酸-不穩定性

基的單體為(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯或 $\alpha$ -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯。

<20> 根據<15>至<19>中任一項之組成物，其中該組成物進一步包括一鹼性化合物。

<21> 根據<15>至<20>中任一項之組成物，其中 X 為具有 1 至 30 碳原子的烷之二價或三價殘基，或具有 3 至 30 個碳原子的單環狀烴或雙環狀環烴之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氟基所取代。

<22> 根據<21>之組成物，其中在該 X 中的單環狀烴或雙環狀環烴之二價或三價殘基為單環烷或雙環烷之二價或三價殘基。

<23> 根據<15>至<22>中任一項之組成物，其中  $\text{A}^+$  為至少一種選自式 (Ile)、式 (Iib)、式 (Iic) 和式 (Iid) 所組成的群組中之陽離子。

<24> 根據<23>之組成物，其中該式 (Ile) 陽離子為式 (Iif)、(Iig) 或式 (Iih) 陽離子。

<25> 根據<23>之組成物，其中該式 (Ile) 陽離子為式 (Iia) 陽離子。

• <26> 根據<25>之組成物，其中該式(IIa)陽離子為式(IIIe)陽離子。

<27> 根據<21>之組成物，其中 X 為具有 1 至 30 碳原子的烷之二價或三價殘基，具有 3 至 10 個碳原子的環烷之二價或三價殘基或原冰片烷之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代； $Q^1$  或  $Q^2$  兩者皆為氟原子；Y 為羥基；且 n 為 1。

<28> 根據<15>至<20>中任一項之組成物，其中該鹽為具有式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)中之一者。

#### 較佳具體實例之說明

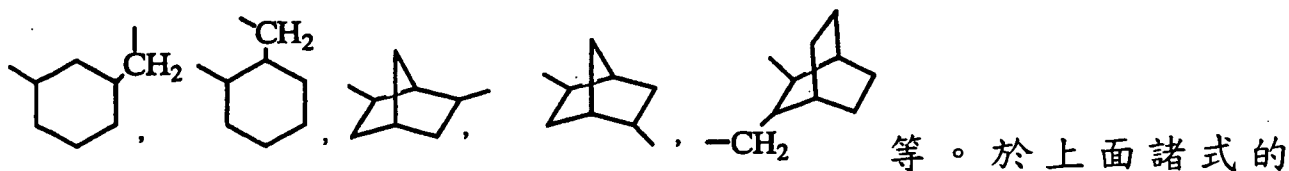
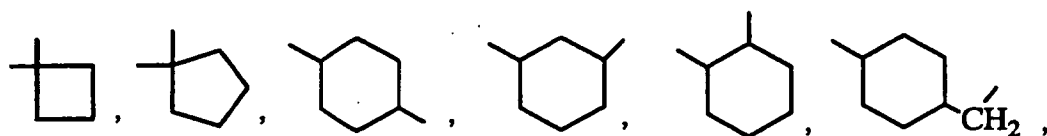
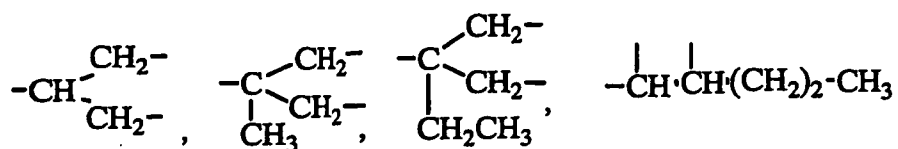
本發明提供鹽(I)。

在式(I)、(IV)和(V)中的 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子，含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基。該烴中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代。X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代。

較佳者，X 為具有 1 至 30 個碳原子的烷之二價或三價殘基，或具有 3 至 30 個碳原子的單環狀烴或雙環狀環烴之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷

氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代。該烷可為直鏈型或支鏈型者。有關該單環狀烴，較佳者為單環烷，且該單環烷也簡稱為環烷。有關該雙環狀烴，較佳者為雙環烷。

X 的例子包括  $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-$ 、



每一式中，具有開放端的線段顯示一鍵，該鍵係從毗鄰碳原子延伸出且不表示明要鍵結的基而是應該鍵結到式

(I)、(IV)或(V)中的  $-\text{CH}_2-$  或 Y。

於 X 中，更佳者為具有 1 至 30 碳原子的烷之二價或三價殘基，具有 3 至 30 個碳原子的環烷之二價或三價殘基或原冰片烷之二價或三價殘基。該烷或環烷中的  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  所取代且該烷、環烷以及原冰片烷中的一個或多個氫原子視需要經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥

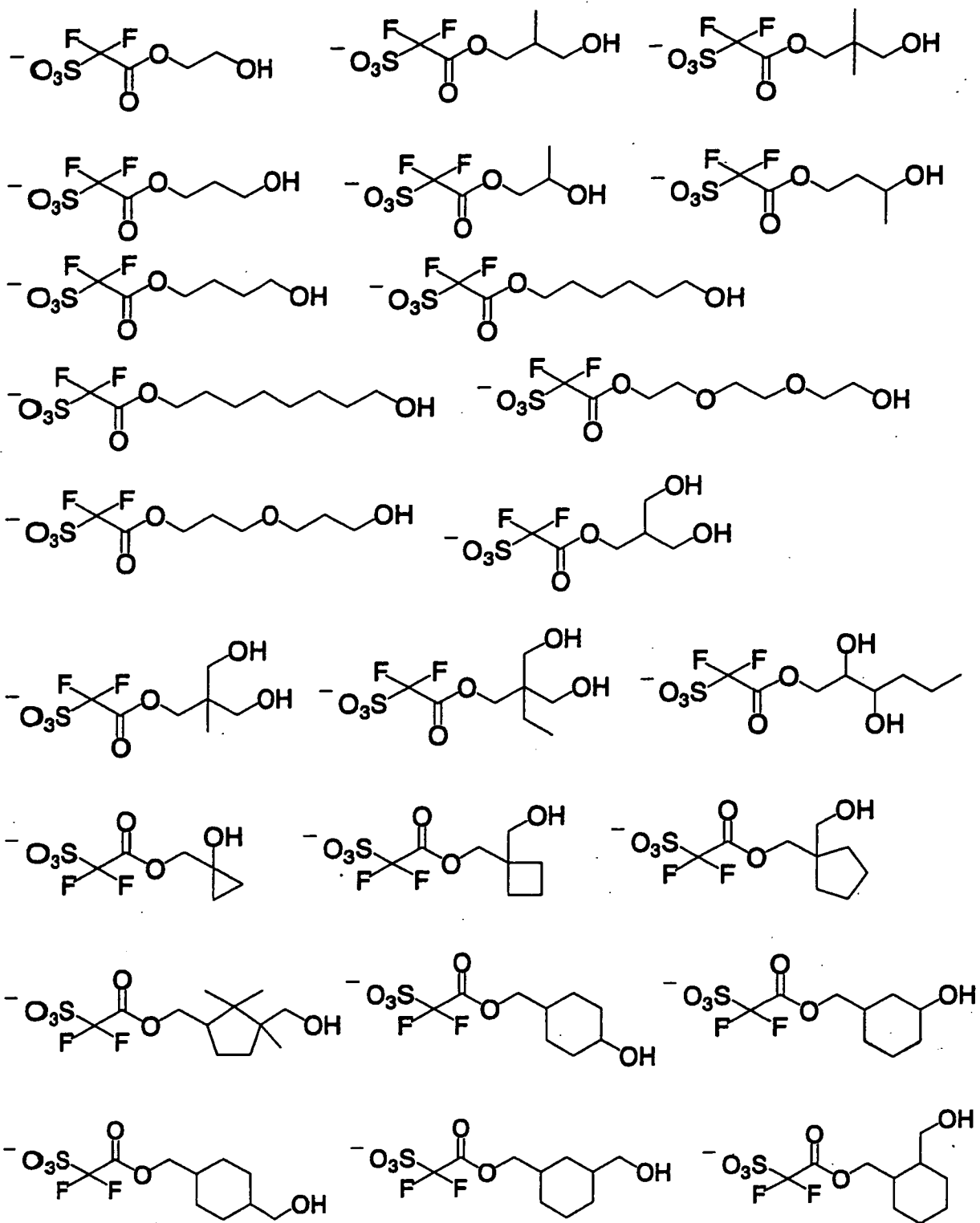


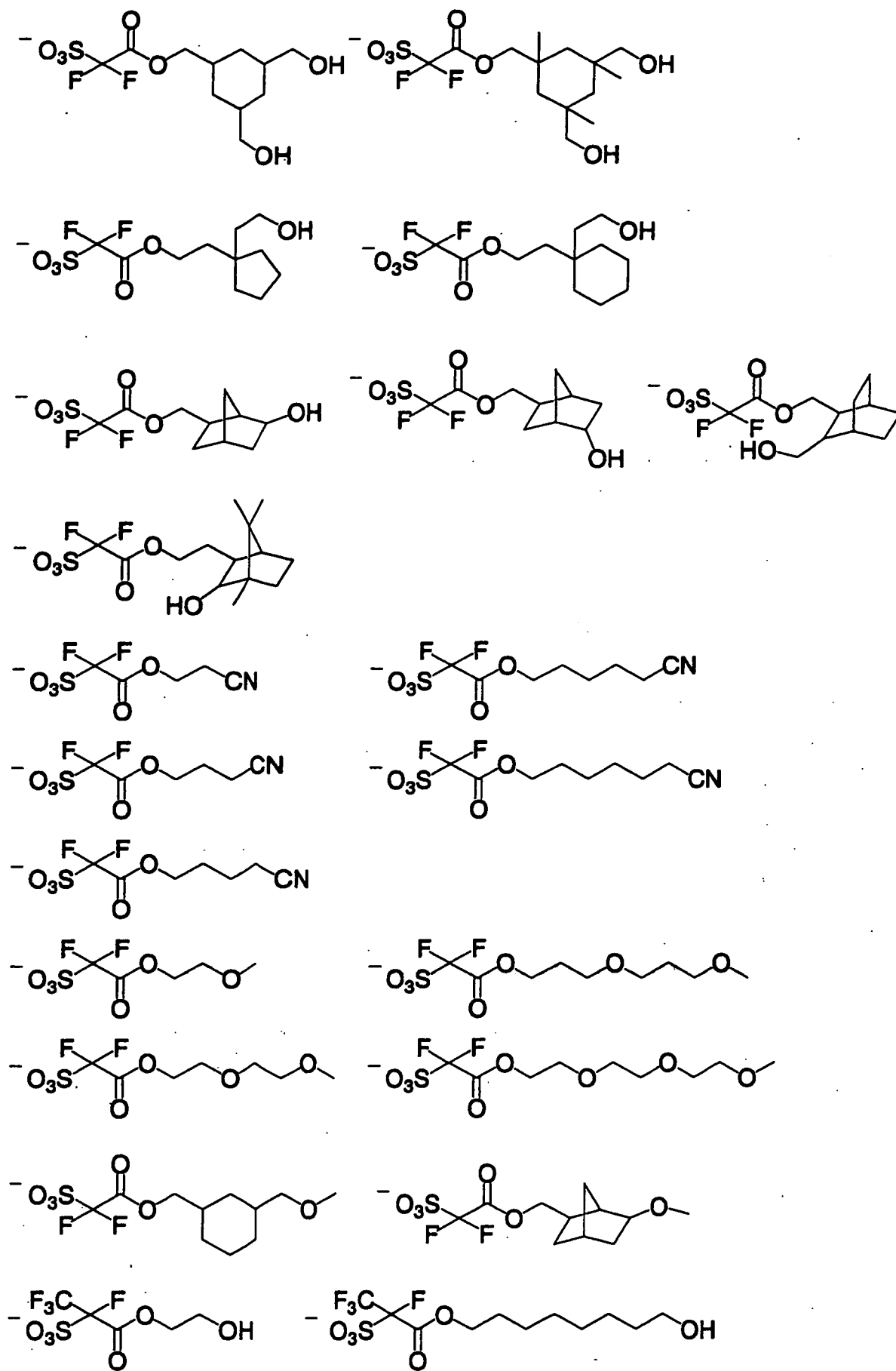
- 基或氰基所取代。該環烷較佳地具有 3 至 10 碳原子。

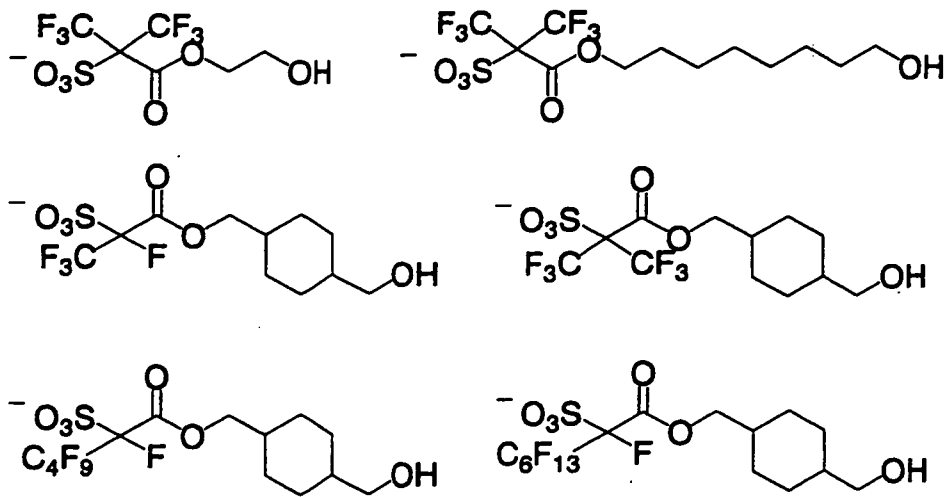
Y 表示羥基、氰基或甲氧基；且 n，Y 的數目，為 1 或 2。當 n 為 1 之時，X 為二價基，且當 n 為 2 之時，X 為三價基。較佳者為 Y 為羥基且 n 為 1。

$Q^1$  和  $Q^2$  各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基諸如三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基、十三氟己基等。有關  $Q^1$  和  $Q^2$ ，較佳者為氟原子和三氟甲基。

鹽 (I) 所含陰離子的特定例子包括下面所列者：







在式(I)和(VII)中的  $A^+$  表示有機抗衡離子。其例子包括式(IIe)、(IIb)、(IIc)和(IIId)之陽離子。

於式(IIe)陽離子中， $P^{25}$ 、 $P^{26}$  和  $P^{27}$  各自表示具有 1 至 30 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的環狀烴基。式(IIe)中的烷基所含一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且式(IIe)中的環狀烴基所含的一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代。

式(IIe)中的烷基之例子包括甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基等，且烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧基等。環狀烴基的例子包括環戊基、環己基、金剛烷基、雙環己基、苯基、萘基、蒽基、聯苯基等。

於式(IIe)陽離子中，較佳者為具有式(IIIf)、(IIIg)或(IIHh)之陽離子。於式(IIIf)、(IIIg)或(IIHh)陽離子中，

$P^{28}$ 、 $P^{29}$  和  $P^{30}$  各自表示具有 1 至 20 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的除了苯基以外之環狀烴基。於式 (II f)、(II g) 或 (II h) 中的烷基所含的一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代。於式 (II f)、(II g) 或 (II h) 中的環狀烴基所含的一個或多個氫原子視需要經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代。烷基、烷氧基、和環狀烴基的例子包括在上面式 (II e) 中所提及的相同基。

$P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $P^{35}$  和  $P^{36}$  各自表示羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基，且  $l$ 、 $k$ 、 $j$ 、 $i$ 、 $h$  和  $g$  各自表示 0 至 5 之整數。烷基、烷氧基、和環狀烴基的例子包括在上面式 (II e) 中所提及的相同基。

於式 (II e) 陽離子中，更佳者為具有式 (II a) 者。於式 (II a) 陽離子中， $P^1$ 、 $P^2$  和  $P^3$  各自表示氫原子，羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基。

於式 (II a) 中的烷基和烷氧基之例子包括在上面式 (II e) 中所提及的相同基。

於式 (II a) 陽離子中，較佳者為具有式 (III e) 者，因其容易製造之故。

於式 (II b) 陽離子中， $P^4$  和  $P^5$  各自表示氫原子，羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基。烷基和烷氧基之例子包括在上面式 (II e) 中所提及的

相同基。

於式(IIc)陽離子中， $P^6$ 和 $P^7$ 各自表示具有1至12個碳原子的烷基或具有1至12個碳原子的烷氧基，或者 $P^6$ 和 $P^7$ 鍵結形成具有3至12個碳原子的二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與毗鄰的 $S^+$ 一起形成環，且該二價非環狀烴基中的至少一個 $-CH_2-$ 可經 $-CO-$ 、 $-O-$ 、或 $-S-$ 所取代。

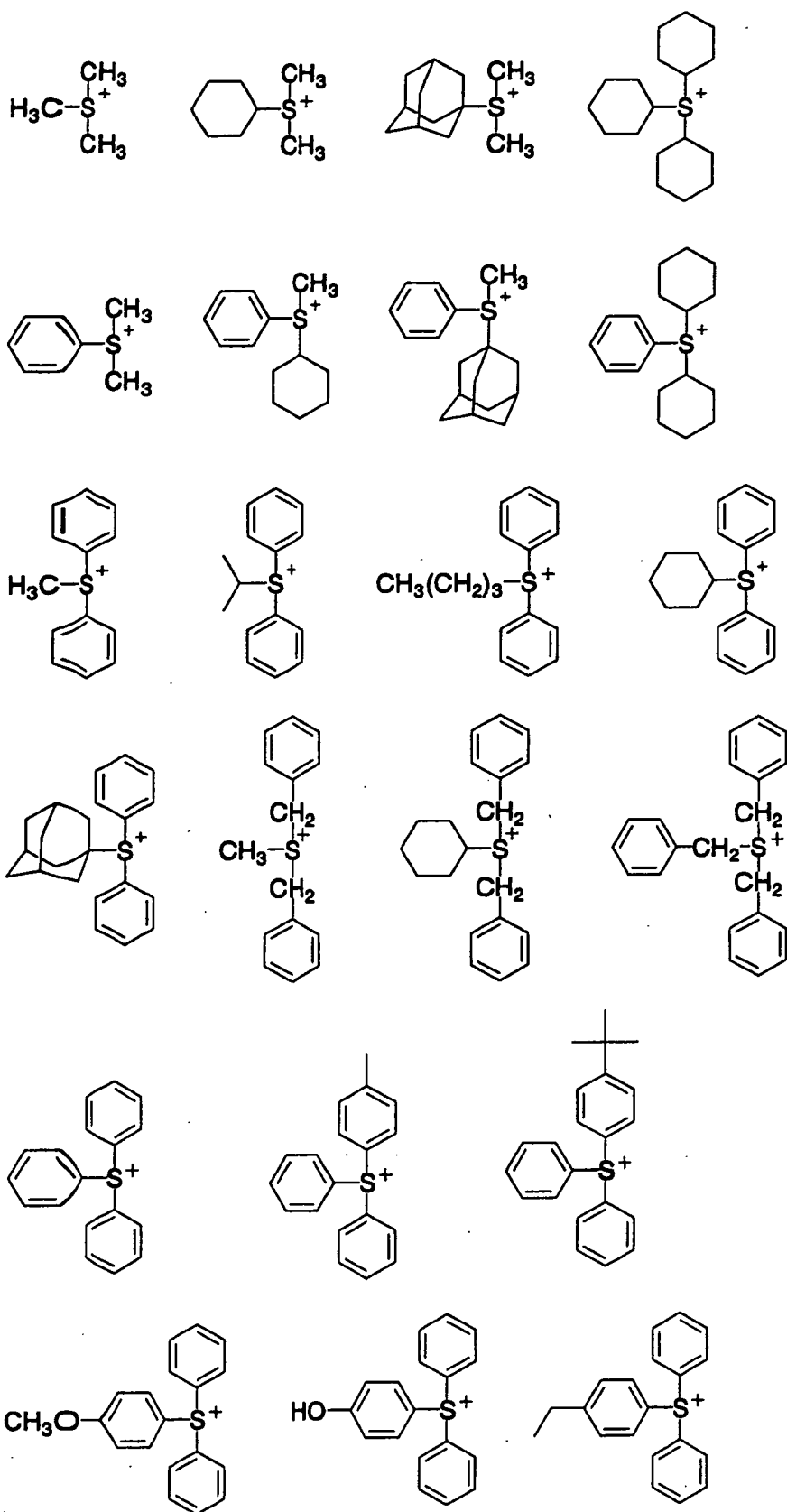
$P^8$ 表示氫， $P^9$ 表示具有1至12個碳原子的烷基、具有3至12個碳原子的環烷基，或經視需要取代的芳族環基，或者 $P^8$ 和 $P^9$ 鍵結形成二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基與毗鄰的 $-CHCO-$ 一起形成2-酮基環烷基，且該二價非環狀烴基中的一個或多個 $-CH_2-$ 係視需要地經 $-CO-$ 、 $-O-$ 、或 $-S-$ 取代。

於 $P^6$ 、 $P^7$ 和 $P^9$ 中，烷基之特定例子包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基等，且環烷基的特定例子包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基等。經由 $P^6$ 和 $P^7$ 鍵結所形成的具有3至12個碳原子之二價非環狀烴基的特定例子包括三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基等，且經由毗鄰 $S^+$ 與該 $P^6$ 和 $P^7$ 二價非環狀烴基鍵結形成的環基之特定例子包括五亞甲基磺酸基、四亞甲基磺酸基、氧基雙伸乙基磺酸基等。於 $P^9$ 中，芳族環基的特定例子包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。經由鍵結 $P^8$ 和 $P^9$ 形成的二價非環狀烴基之特定例子包括亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基等；且經由 $P^8$ 和 $P^9$ 與毗鄰 $-CHCO-$ 一起鍵結形成的2-酮基環烷基之

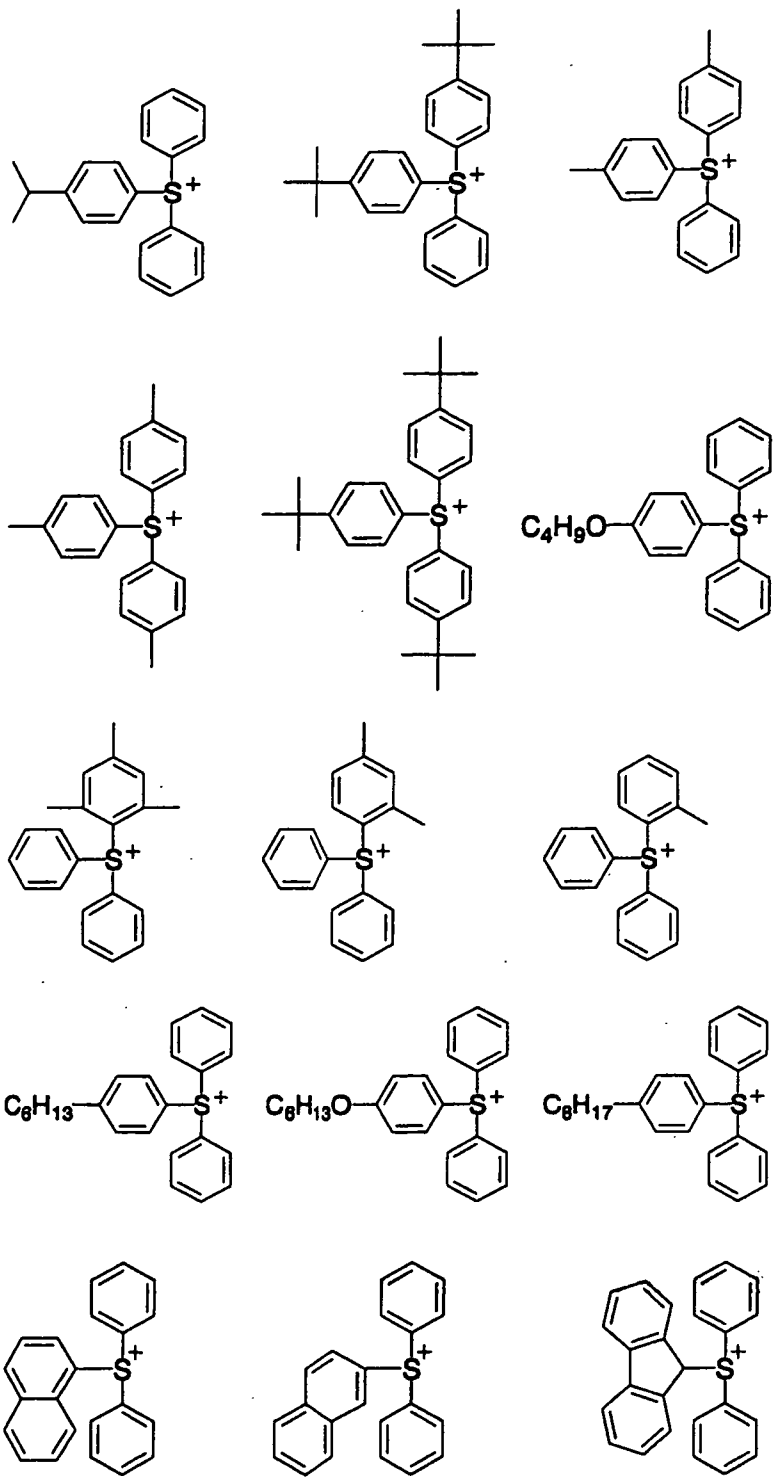
特定例子包括 2-酮基環己基、2-酮基環戊基等。

於式 (IId) 陽離子中， $P^{10}$ 、 $P^{11}$ 、 $P^{12}$ 、 $P^{13}$ 、 $P^{14}$ 、 $P^{15}$ 、 $P^{16}$ 、 $P^{17}$ 、 $P^{18}$ 、 $P^{19}$ 、 $P^{20}$  和  $P^{21}$  各自表示氫原子，羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基。B 表示硫原子或氧原子，且  $m$  表示 0 或 1。烷基和烷氧基之例子包括在上面式 (Ile) 中所提及的相同基。

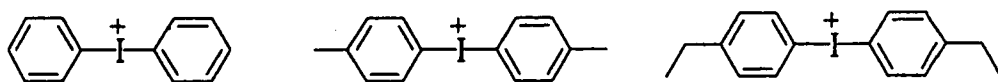
式 (Ile) 陽離子之特定例子包括下列者：

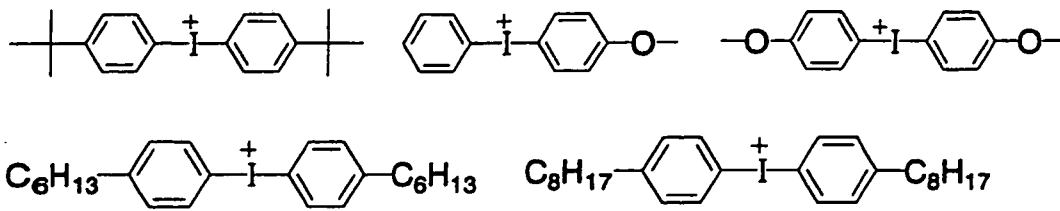




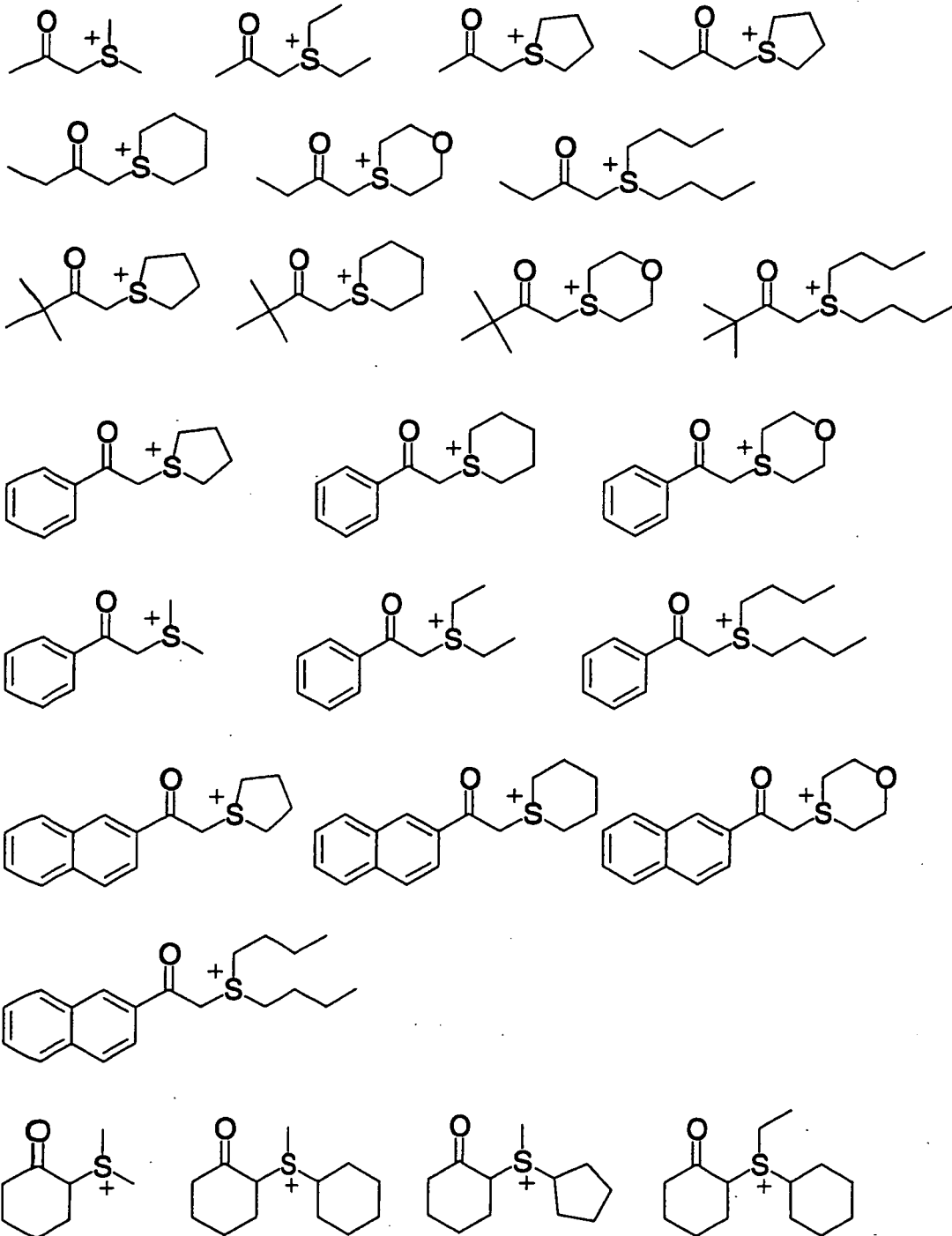


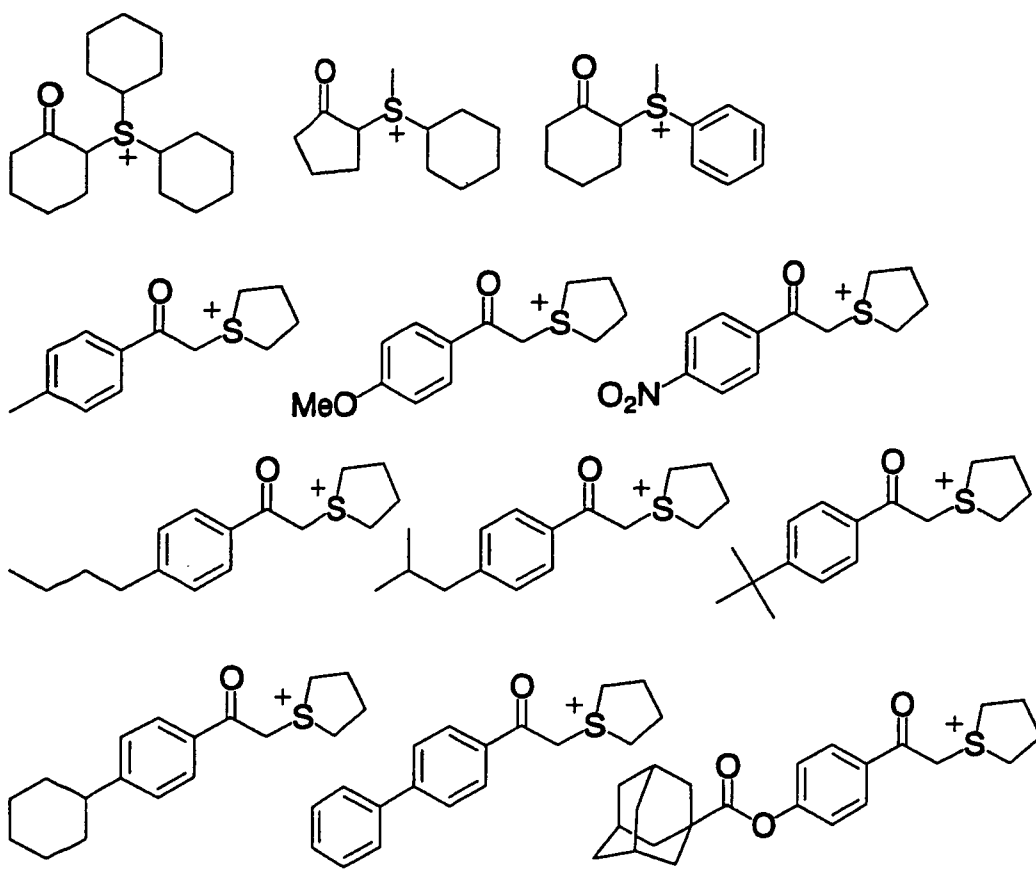
式(I Ib)之特定例子包括下列者：



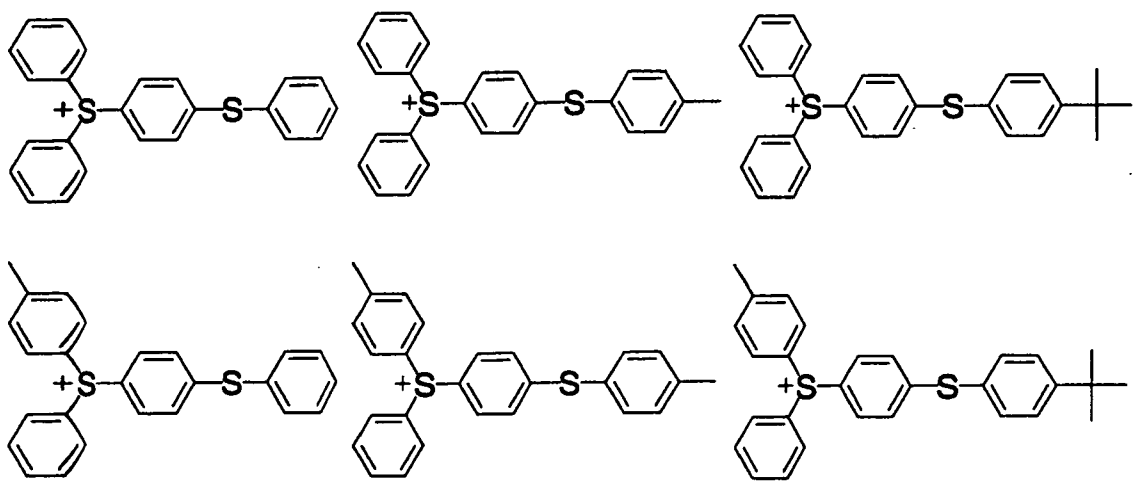


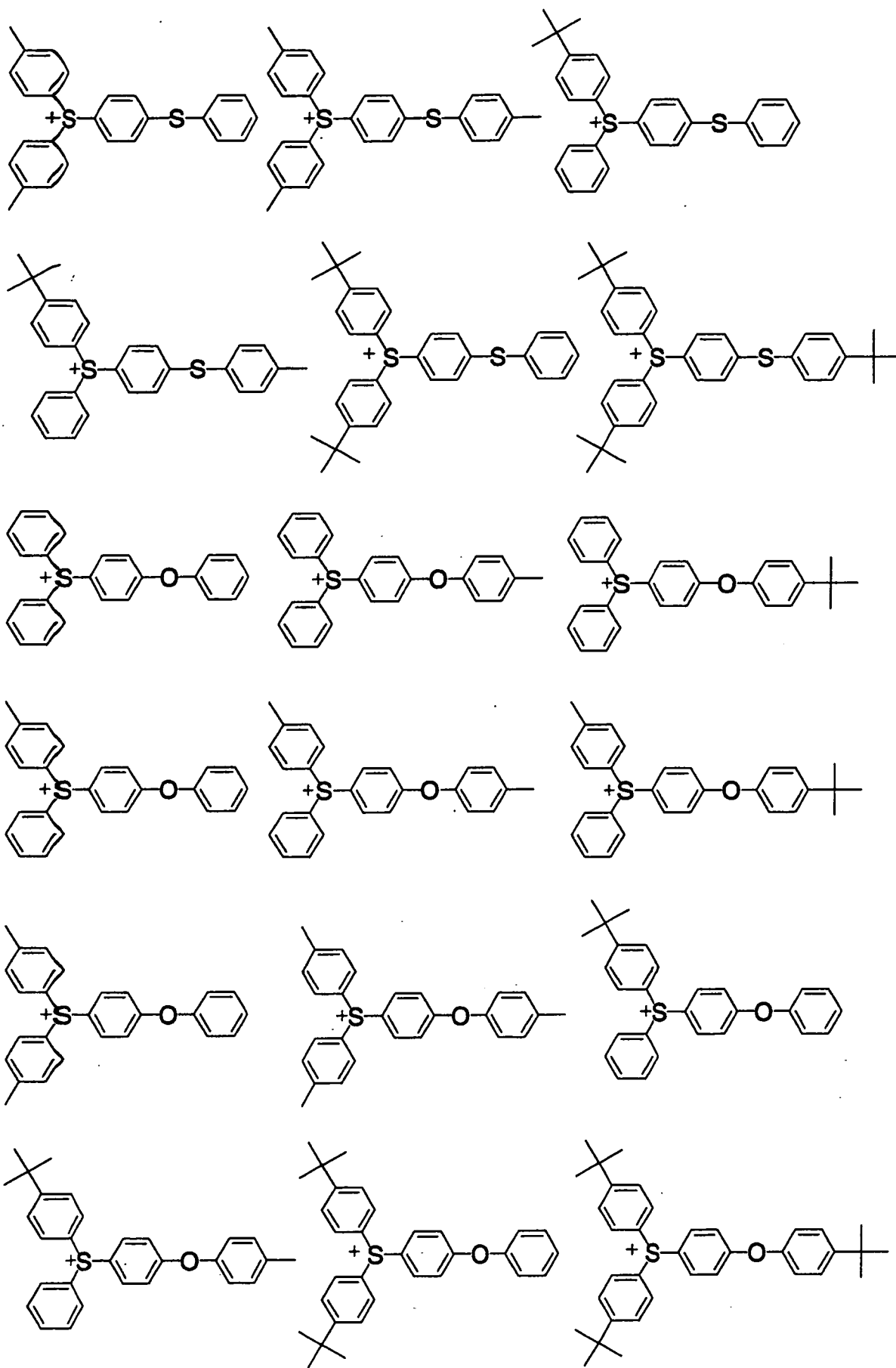
式 (IIc) 之特定例子包括下列者：

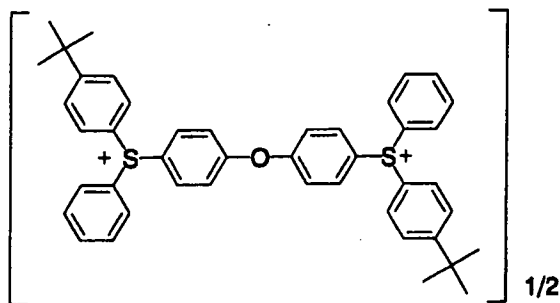
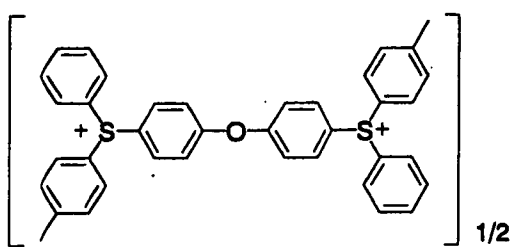
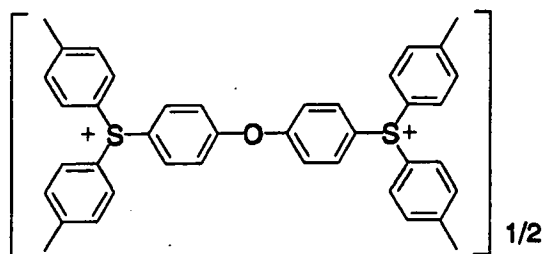
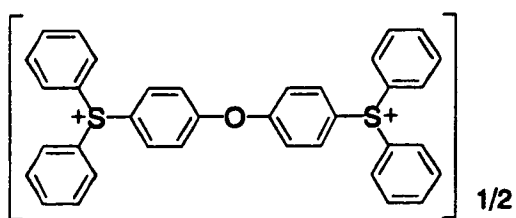
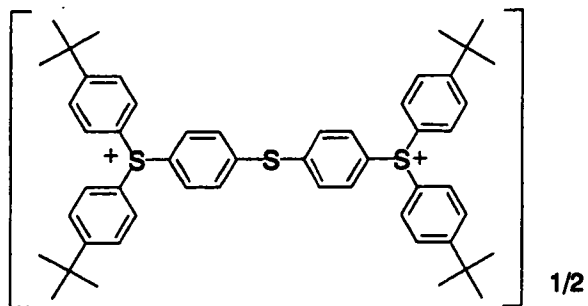
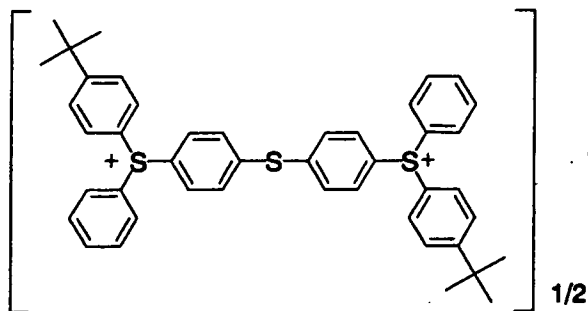
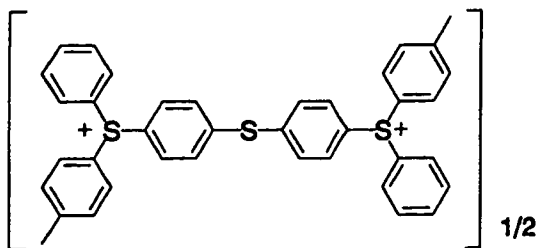
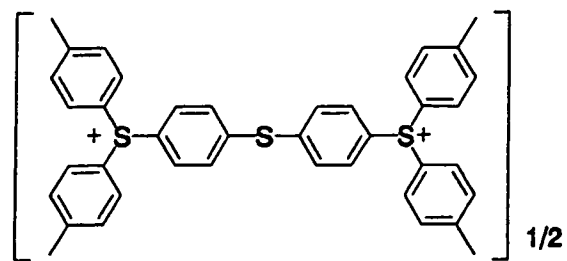
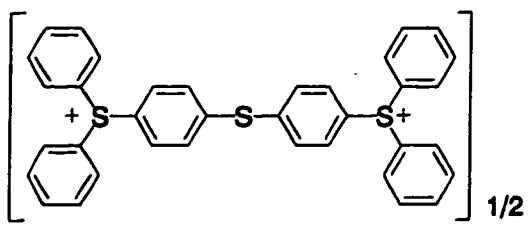


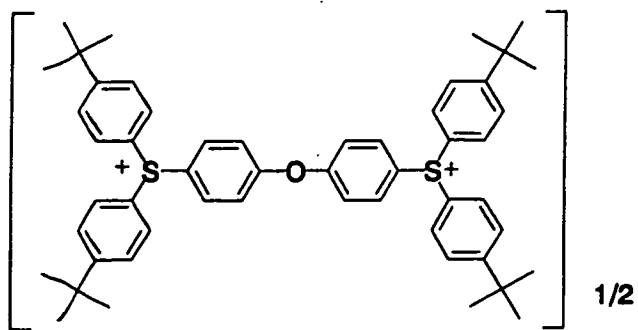


式(IIId)陽離子之特定例子包括下列者：

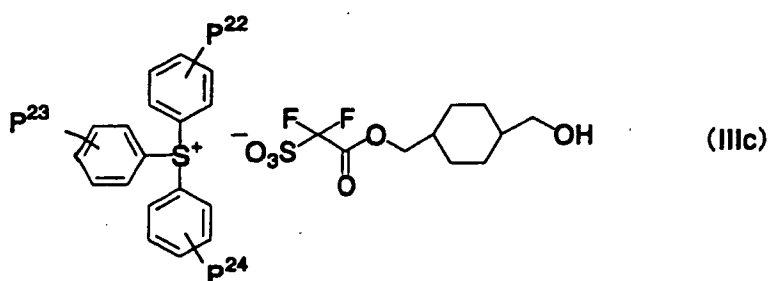
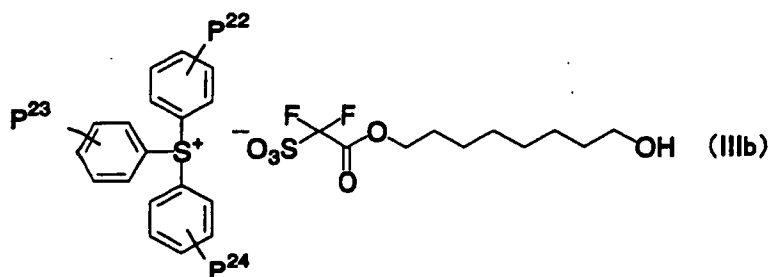
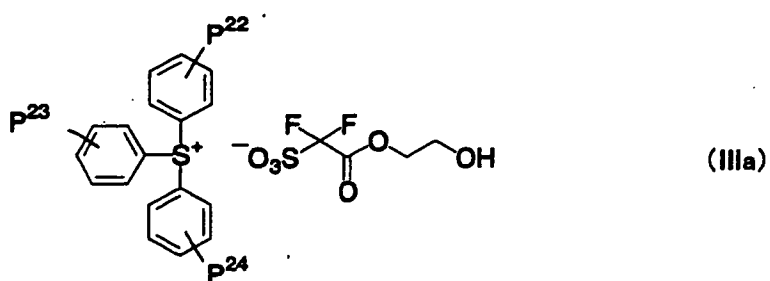








有關鹽(I)，對於提供顯示優良解析度的化學放大光阻組成物而言較佳者為具有式(IIIa)、(IIIb)和(IIIc)的鹽。



$P^{22}$ 、 $P^{23}$  和  $P^{24}$  具有上面所定義的相同意義。

製造鹽(I)的方法之例子包括一種令式(IV)酯類與式(VII)鎘鹽，在惰性溶劑例如乙腈、水、甲醇、氯仿和二氯甲烷之內，於約 0 至 150°C，較佳者 0 至 100°C 的溫度下反應之方法。

式(VII)鎘鹽的用量通常為每 1 莫耳式(IV)酯類中含 0.5 至 2 莫耳。所得鹽(I)，於其為晶體形式時可經由再結晶，或其為油狀形式之時，可經由溶劑萃取且濃縮，而離析出。

製造式(IV)酯所用的方法之例子包括一種令式(V)醇化合物與式(VI)羧酸化合物反應之方法。

該酯化反應通常可以經由將諸種物質在非質子性溶劑例如二氯甲烷、甲苯、乙苯、一氯苯、乙腈、N,N 二甲基甲醯胺等中，於 20 至 200°C，較佳者 50 至 150°C 下混合而進行。於該酯化反應之中，常加入酸催化劑或脫水劑，且酸催化劑的例子包括有機酸類例如對-甲苯磺酸，無機酸類例如硫酸等。脫水劑的例子包括 1,1'-羰基二咪唑、N,N'-二環己基碳化二醯亞胺等。

該酯化較佳者為在脫水下進行，例如，以 Dean-Stark 法進行，其反應時間將可為之縮短。

式(VI)羧酸化合物的用量通常為每 1 莫耳式(V)醇化合物中含 0.2 至 3 莫耳，較佳者為 0.5 至 2 莫耳。酸催化劑的用量可為催化用量或相當於溶劑的當量 (equivalent)，且通常為每 1 莫耳的式(V)醇化合物中含 0.001 至 5 莫耳。脫水劑的用量通常為每 1 莫耳式(V)醇化合物中含 0.2 至 5 莫耳，較佳者為 0.5 至 3 莫耳。

本發明化學放大型光阻組成物包括鹽(I)和包含具有酸-不穩定性基的結構單位之樹脂，該樹脂本身不溶於或很少溶於鹼性水溶液中但是經由酸的作用下可變成可溶於鹼

性水溶液中。

鹽(I)常用為酸產生劑，且經由照射鹽(I)所產生的酸可對樹脂中的酸-不穩定性基具有催化性作用，可切斷該酸-不穩定性基，而使樹脂變成可溶於鹼性水溶液內。此種組成物適合用於化學放大之正型光阻組成物。

用於本發明組成物中的樹脂包含具有酸-不穩定性基的結構單位且樹脂本身不溶於或很少溶於鹼性水溶液但是酸-不穩定性基可被酸切斷。於切斷後的樹脂包含羧酸殘基且其結果會使樹脂變成可溶於鹼性水溶液中。

於本說明書中，“-COOR”可以描述為具有羧酸的酯之結構”，且可以簡稱為“酯基”。特定言之，

“-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>”可以描述為“具有羧酸的第三丁基酯之結構”，或簡稱為“第三丁基酯基”。

酸-不穩定性基的例子包括具有羧酸的酯的結構例如烷基酯基者，其中毗鄰氧原子的碳原子為第四級碳原子；與脂環族酯基，其中毗鄰氧原子的碳原子為第四級碳原子；等；內酯環基，其中毗鄰氧原子的碳原子為第四級碳原子；等。

“第四級碳原子”意指“連接到四個除了氫原子以外的取代基之碳原子”。

酸-不穩定性基的例子包括烷基酯基，其中毗鄰氧原子的碳原子為第四級碳原子，例如第三丁基酯基；乙縮醛型酯基例如甲氧基甲基酯基、乙氧基甲基酯基、1-乙氧基乙基酯基、1-異丁氧基乙基酯基、1-異丙氧基乙基酯基、1-



乙氧基丙氧基酯基、1-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯基、1-(2-乙醯氧基乙氧基)乙基酯基、1-[2-(1-金剛烷氧基)乙氧基]乙基酯基、1-[2-(1-金剛烷羰氧基)乙氧基]乙基酯基、四氫-2-呋喃基酯基和四氫-2-吡喃基酯基；脂環酯基，其中毗鄰氧原子的碳原子為第四級碳原子，例如異冰片基酯基，1-烷基環烷基酯基，2-烷基-2-金剛烷基酯基，1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯基，等。

包括酯基的結構之例子包括(甲基)丙烯酸酯結構、原冰片烯羧酸酯結構、三環癸烯羧酸酯結構、四環癸烯羧酸酯結構、等。在上述金剛烷基中至少一個氫原子可為羥基所取代。

供本發明組成物所用的樹脂可經由具有酸-不穩定性基和烯烴雙鍵的單體之加成聚合而得到。

於該等單體中，較佳者為使用具有龐大基者例如脂環族基(例如 2-烷基-2-金剛烷基和 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基)，作為被酸的作用所解離的基，因為彼等在用於本發明之中時可獲得優良的解析度之故。

此等含有龐大基的單體之例子包括(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯等。

特別者，在使用(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯

或  $\alpha$ -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯作為本發明組成物中的樹脂成分所用單體之時，可以易於得到具有優良解析度的光阻組成物。此等(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯和  $\alpha$ -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯的典型例子包括丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯、丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯、丙烯酸 2-正丁基-2-金剛烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯等。在特別是使用(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯或甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷基酯於本發明組成物中之時，較易於獲得具有優良敏感度和耐熱性之組成物。於本發明中，於需要時，可以將兩種或更多種具有可由酸的作用解離的基之單體一起使用。

(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯通常可以經由將 2-烷基-2-金剛烷醇或其金屬鹽與丙烯酸鹵化物或甲基丙烯酸鹵化物反應而製造成。

本發明組成物所用的樹脂中，除了上面所提及的具有酸-不穩定性基的結構單位之外，也可以包含從酸-穩定性單體衍生的其他結構單位。於本文中，“從酸-穩定性單體衍生的結構單位”意指“不會被鹽(I)產生的酸予以解離的結構單位”。

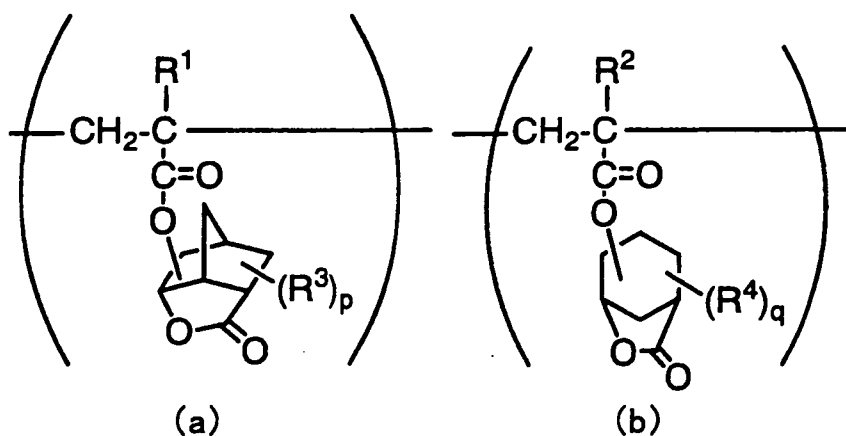
可以包含的此等其他結構單位之例子包括從具有游離羧酸基的單體例如丙烯酸和甲基丙烯酸所衍生的結構單位，從脂族不飽和二羧酸酐例如順丁烯二酸酐和分解烏頭

酸酐所衍生的結構單位，從 2-原冰片烯所衍生的結構單位，從(甲基)丙烯酸所衍生的結構單位，從其中毗鄰氧原子的碳原子為第二級或第三級碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯所衍生的結構單位，從(甲基)丙烯酸 1-金剛烷基酯所衍生的結構單位，從苯乙烯類例如對-或間-羥基苯乙烯所衍生的結構單位，從具有視需要經烷基取代的內酯環之(甲基)丙烯酸醯氧基- $\gamma$ -丁內酯所衍生的結構單位，等。於本文中，1-金剛烷基酯基為一種酸-穩定性基，雖則其毗鄰氧原子的碳原子為一個第四級碳原子，且在 1-金剛烷基酯上面有至少一個氫原子可被羥基所取代。

從酸-穩定性單體衍生的結構單位之特定例子包括從(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷基酯衍生的結構單位、從(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷基酯衍生的結構單位、從 $\alpha$ -(甲基)丙烯酸醯氧基- $\gamma$ -丁內酯衍生的結構單位、從 $\beta$ -(甲基)丙烯酸醯氧基- $\gamma$ -丁內酯衍生的結構單位、具有下面式(a)的結構單位、從下面式(b)衍生的結構單位，從具有烯烴雙鍵的脂環族化合物衍生的結構單位例如具有下面式(c)的結構單位，從脂族不飽和二羧酸酐衍生的結構單位例如具有下面式(d)的結構單位，具有式(e)的結構單位，等。

特別者，從阻劑對基材的黏著性和阻劑的解析度之觀點來看，除了具有酸-不穩定性基的結構單位之外，在本發明組成物中的樹脂內，較佳者也進一步包含至少一種從下列所組成的群組中選出的結構單位：從對-羥基苯乙烯衍生

的結構單位、從間-羥基苯乙烯衍生的結構單位、從(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷基酯衍生的結構單位、從(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷基酯衍生的結構單位、具有下面式(a)的結構單位和具有下面式(b)的結構單位。

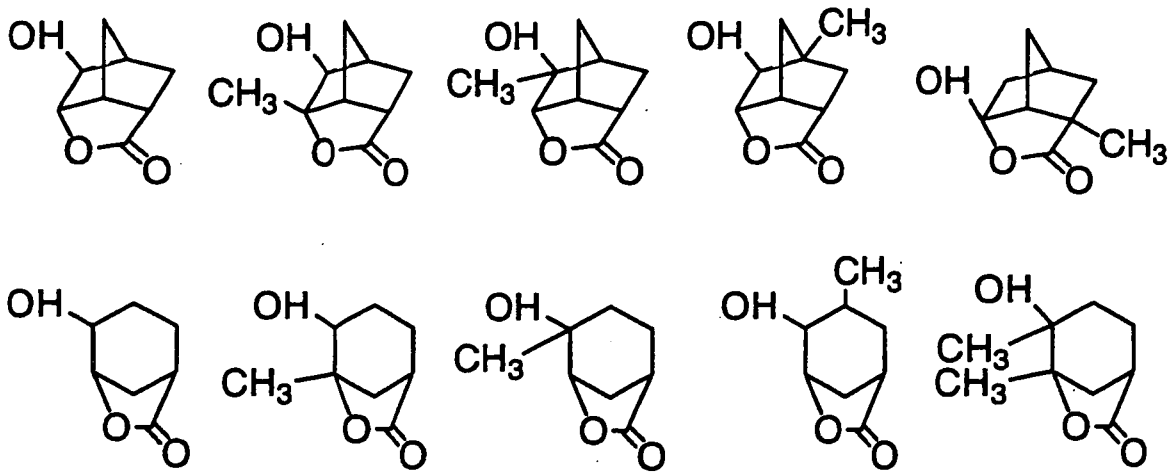


於式(a)和(b)中， $R^1$ 和 $R^2$ 各自表示氫原子、甲基或三氟甲基且 $R^3$ 和 $R^4$ 各自表示甲基、三氟甲基或鹵素原子，且 $p$ 和 $q$ 各自表示0至3的整數。當 $p$ 表示2或3之時，各 $R^3$ 可為相同或不相同者且當 $q$ 表示2或3之時，各 $R^4$ 可為相同或不相同者。

(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷基酯和(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷基酯可以經由，例如，對應的羥基金剛烷與(甲基)丙烯酸或其酸鹵化物反應而製成，且彼等也都是可在商業上取得者。

再者，具有視需要經烷基取代的內酯環之(甲基)丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯可以經由用對應的 $\alpha$ -或 $\beta$ -溴- $\gamma$ -丁內酯與丙烯酸或甲基丙烯酸反應而製造成，或經由用對應的 $\alpha$ -或 $\beta$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯與丙烯酸鹵化物或甲基丙烯酸鹵化物反應而製造成。

有關要給出具有式(a)和(b)的結構單位之單體，可特別列出者為，例如，下面所述具有羥基的脂環族內酯之(甲基)丙烯酸酯，與彼等的混合物，等。此等酯可以經由，例如，使用對應的具有羥基的脂環族內酯與(甲基)丙烯酸反應而製成，且彼等的製造方法經載於，例如，JP2000-26446-A 之中。

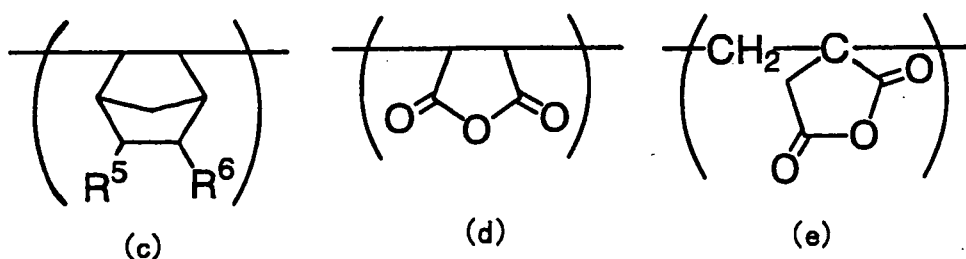


具有視需要經烷基取代的內酯環之(甲基)丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯的例子包括  $\alpha$ -丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -丙烯醯氧基- $\beta, \beta$ -二甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -甲基丙烯醯氧基- $\beta, \beta$ -二甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -丙烯醯氧基- $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -甲基丙烯醯氧基- $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -甲基丙烯醯氧基- $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯等。

於 KrF 微影術的情況中，即使在使用衍生自羥基苯乙烯例如對-和間-羥基苯乙烯的結構單位作為樹脂成分之一的情況中，也可以得到具有足夠的透明度之之光阻組成

物。為了獲得此種共聚樹脂，可以將相應的(甲基)丙烯酸酯單體與乙醯氧基苯乙烯和苯乙烯予以自由基聚合，且然後可以使用酸將衍生自乙醯氧基苯乙烯的結構單位中之乙醯氧基作去乙醯基化。

含有衍生自 2-原冰片烯的結構單位之樹脂顯示出堅強結構，係因為脂環族基係直接存在於其主鏈上之故，且顯示出優良的耐乾蝕刻性質。衍生自 2-原冰片烯的結構單位可以經由，例如，除了對應的 2-原冰片烯之外，使用脂族不飽和二羧酸酐例如順丁烯二酸酐和分解烏頭酸酐一起經過自由基聚合而導到主鏈之中。衍生自 2-原冰片烯的結構單位係經由將其雙鍵打開而形成的，且可以用式(c)表示之。衍生自順丁烯二酸酐的結構單位和衍生自分解烏頭酸酐的結構單位都是衍生自脂族不飽和二羧酸酐的結構單位且係經由將彼等的雙鍵打開而形成的，且可以分別由式(d)和式(e)表示之。



此處，式(c)中的  $R^5$  和  $R^6$  各自表示氫、具有 1 至 3 個碳原子的烷基、具有 1 至 3 個碳原子的羥基烷基、羧基、氰基或  $-COOU$  基其中 U 表示醇殘基，或者  $R^5$  和  $R^6$  可以一起鍵結形成由  $-C(=O)OC(=O)-$  所表示的羧酸酐殘基。

於  $R^5$  和  $R^6$  中，烷基的例子包括甲基、乙基、丙基和異

- 丙基，且羥基烷基的特定例子包括羥基甲基、2-羥基乙基等。

於  $R^5$  和  $R^6$  中， $-COOU$  基係從羧基形成的酯，且有關對應於  $U$  的醇殘基，可列出者為例如具有約 1 至 8 個碳原子的經視需要取代之烷基，2-側氧基四氫呋喃-3-或-4-基，等，且有關在烷基上面的取代基，可列出者為羥基、脂環族烴殘基等。

給出式(c)所表示結構單位所用的單體之特定例子可包括下列：

2-原冰片烯，

2-羥基-5-原冰片烯，

5-原冰片烯-2-羧酸，

5-原冰片烯-2-羧酸甲酯，

5-原冰片烯-2-羧酸 2-羥基乙基酯，

5-原冰片烯-2-甲醇，

5-原冰片烯-2,3-二羧酸酐，等。

當  $-COOU$  中的  $U$  為酸-不穩定性基之時，式(c)結構單位即使具有原冰片烯結構，也仍為一種具有酸-不穩定性基的結構單位。可以給出具有酸-不穩定性基的結構單位的單體之例子包括 5-原冰片烯-2-羧酸第三丁基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-環己基-1-甲基乙基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-甲基環己基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-甲基-2-金剛烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-乙基-2-金剛烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙基酯、5-原冰片烯

- 2-羧酸 1-(4-羥基環己基)-1-甲基乙基酯、5-原冰片烯
- 2-羧酸 1-甲基-1-(4-酮基環己基)乙基酯、5-原冰片烯
- 2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙基酯、等。

用於本發發明中的樹脂較佳者包含在該樹脂的全部結構單位中通常為 10 至 80 莫耳%的比例之具有酸-不穩定性基的結構單位，不過該比例會依圖案形成用的曝光所用的輻射之類別、酸-不穩定性基的種類、等而變異。

在使用特別是衍生自(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯或(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯的結構單位作為酸-不穩定性基之時，有利於該光阻的乾蝕刻抗性者為該結構單位的比例為在該樹脂的全部結構單位中之 15 莫耳%或更大者。

在除了具有酸-不穩定性基的結構單位之外，也含有具有酸-穩定性基的其他結構單位之時，此等結構單位的總合較佳者係在以該樹脂的全部結構單位為基準之 20 至 90 莫耳%的範圍之內。

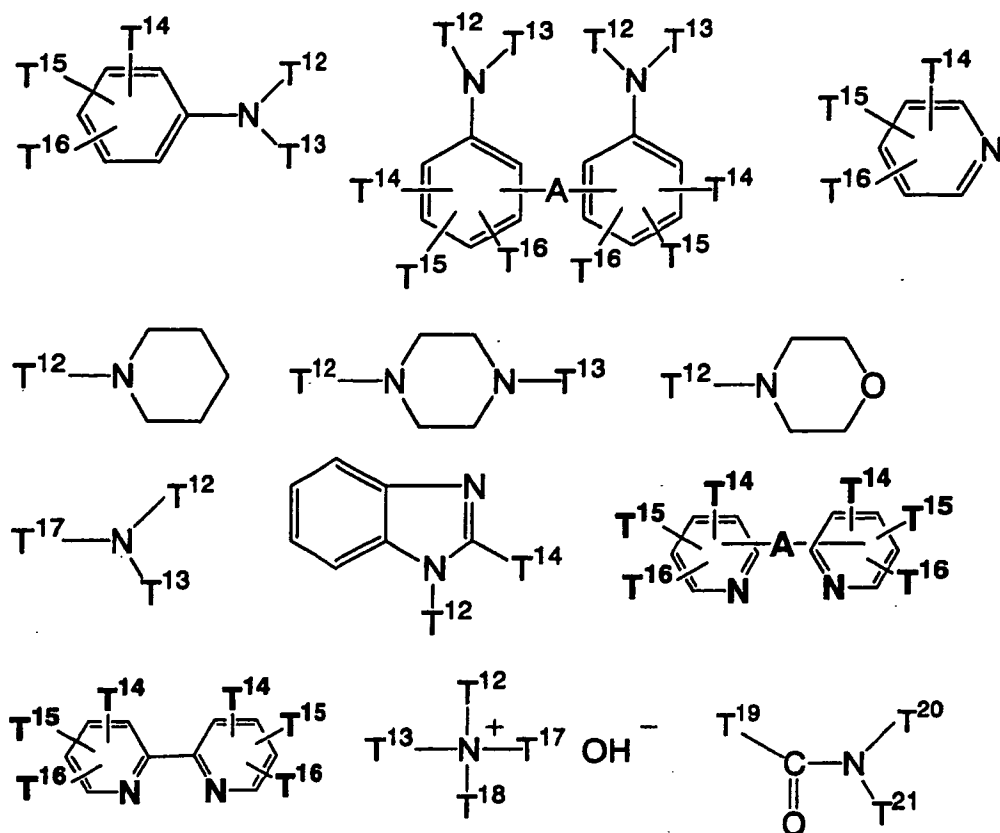
在使用具有烯烴雙鍵的脂環族化合物和脂族不飽和二羧酸酐作為共聚合單體之時，從此等化合物不容易聚合的傾向來看，較佳者為以過量來使用彼等。

於本發明組成物之中，因後-曝光延遲所發生的酸被抑活化所引起的性能惡化可以經由添加鹼性化合物，特別是鹼性含氮有機化合物，例如胺類，作為驟止劑(quencher)，予以減輕。

此等鹼性含氮有機化合物的特定例子包括由下列式子



所表示者：



[3]

於諸式中，T<sup>12</sup>和T<sup>13</sup>各自表示氫原子、烷基、環烷基或芳基。該烷基較佳者具有約1至6個碳原子、該環烷基較佳地具有約5至10個碳原子、且該芳基較佳者具有約6至10個碳原子。更進一步者，在該烷基、環烷基或芳基上的至少一個氫原子可各自經羥基、胺基，或具有1至6個碳原子的烷氧基所取代。在胺基上的至少一個氫原子可各自經具有1至4個碳原子的烷基所取代。

T<sup>14</sup>、T<sup>15</sup>和T<sup>16</sup>各自表示氫原子、烷基、環烷基、芳基或烷氧基。該烷基較佳者具有約1至6個碳原子、該環烷基較佳地具有約5至10個碳原子、該芳基較佳者具有約6至10個碳原子，且該烷氧基較佳者具有約1至6個碳原子。更進一步者，在該烷基、環烷基、芳基或烷氧基上的

至少一個氫原子可各自經羥基、胺基，或具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代。在胺基上的至少一個氫原子可經具有 1 至 4 個碳原子的烷基所取代。

$T^{17}$  表示烷基或環烷基。該烷基較佳者具有約 1 至 6 個碳原子、且該環烷基較佳地具有約 5 至 10 個碳原子。更進一步者，在該烷基或環烷基上的至少一個氫原子可各自經羥基、胺基，或具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代。在胺基上的至少一個氫原子可經具有 1 至 4 個碳原子的烷基所取代。

於諸式中， $T^{18}$  表示烷基、環烷基或芳基。該烷基較佳者具有約 1 至 6 個碳原子、該環烷基較佳地具有約 5 至 10 個碳原子、且該芳基較佳者具有約 6 至 10 個碳原子。更進一步者，在該烷基、環烷基或芳基上的至少一個氫原子可各自經羥基、胺基，或具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基所取代。在胺基上的至少一個氫原子可各自經具有 1 至 4 個碳原子的烷基所取代。

無論如何，在上面式 [3] 所表示的化合物中， $T^{12}$  和  $T^{13}$  沒有一個是氫原子。

A 表示伸烷基、羰基、亞胺基、硫醚基、或二硫醚基。該伸烷基較佳地具有約 2 至 6 個碳原子。

再者，於  $T^{12}$ - $T^{18}$  之中，有關可為直鏈型或支鏈型的彼等而言，此等之中任一者都可允許。

$T^{19}$ 、 $T^{20}$  和  $T^{21}$  各自表示氫原子、具有 1 至 6 個碳原子的烷基、具有 1 至 6 個碳原子的胺基烷基、具有 1 至 6 個

- 碳原子的羥基烷基、或經取代或未經取代的具有 6 至 20 個碳原子的芳基，或 T<sup>19</sup> 和 T<sup>20</sup> 鍵結形成伸烷基，該伸烷基與毗鄰的 -CO-N- 一起形成一內醯胺環。

該等化合物的例子包括己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、苯胺、2-、3-或 4-甲基苯胺、伸乙二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二壬基胺、二癸基胺、N-甲基苯胺、六氫吡啶、二苯基胺、三乙基胺、三甲基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、三壬基胺、三癸基胺、甲基二丁基胺、甲基二戊基胺、甲基二己基胺、甲基二環己基胺、甲基二庚基胺、甲基二辛基胺、甲基二壬基胺、甲基二癸基胺、乙基二丁基胺、乙基二戊基胺、乙基二己基胺、乙基二庚基胺、乙基二辛基胺、乙基二壬基胺、乙基二癸基胺、二環己基甲基胺、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺、N,N-二甲基苯胺、2,6-二異丙基苯胺、吡啶、4-甲基吡啶、聯吡啶、2,2'-二吡啶基胺、二-2-二吡啶基酮、1,2-雙(2-吡啶基)乙烷、1,2-雙(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-雙(2-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、4,4'-二吡啶基硫醚、4,4'-二吡啶基二硫醚、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二-吡啶甲基胺、3,3'-二-吡啶甲基胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四異丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化四正

己基銨、氫氧化四正辛基銨、氫氧化苯基三甲基銨、氫氧化 3-三氟甲基苯基三甲基銨、氫氧化(2-羥基乙基)三甲基銨(所謂的“膽鹼”)、N-甲基吡咯烷酮，等。

更進一步者，可以使用如在 JP-A-H11-52575 中所揭示的具有六氫吡啶骨架之阻胺化合物作為驟止劑。

較佳者，本發明組成物包含具有以樹脂成分和鹽(I)的總量為基準為約 80 至 99.9 重量%的量之樹脂成分以及具有 0.1 至 20 重量的量之鹽(I)。

於使用鹼性化合物作為驟止劑之時，該鹼性化合物的含量較佳者為約佔每 100 重量份的樹脂成分和鹽(I)的總合之 0.01 重量份至 1 重量份。

於需要時，本發明組成物可包含少量的各種添加劑例如敏化劑、溶液壓制劑、別的聚合物、界面活性劑、安定劑、染料等，只要不妨礙本發明的效用即可。

本發明組成物通常為光阻液體組成物形式，於其中前面所提及的各種成分係溶解在溶劑之內，且該光阻液體組成物係經由使用習用程序例如旋塗而施加在基板例如矽晶圓之上。於此所使用的溶劑為足以溶解前面所提及的各種成分，具有充分的乾燥速率，且在溶劑蒸發掉之後給出均勻且平滑的塗層者且，因此，於技藝中通常用到的溶劑都可以使用。於本發明中，總固體含量係指不包括溶劑的總含量。

溶劑的例子包括二醇醚酯類例如乙基溶纖素乙酸酯、甲基溶纖素乙酸酯和丙二醇一甲基醚乙酸酯；二醇醚類例

- 如丙二醇一甲基醚、二(乙二醇)二甲基醚；酯類例如乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸戊酯和丙酮酸乙酯等；酮類例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮和環己酮；環狀酯類例如 $\gamma$ -丁內酯、等。此等溶劑可以單獨使用或以二或多種的組合使用。

對經施加在基板上面且接著乾燥後的光阻膜施以曝光以形成圖案，然後施以熱處理以幫助去封端反應 (deblocking reaction)，且於其後使用鹼性顯像劑予以顯像。此處所用的鹼性顯像劑可為技藝中使用的多種鹼性水溶液中之任何一者，且通常，常使用氫氧化四甲基銨或氫氧化(2-羥基乙基)三甲基銨(常稱為“膽鹼”)之水溶液。

必須解釋者，此處所揭示的諸具體實例於所有方面中都是範例而已且絕不具限制性。本發明範圍理應不受上面的說明部份所界定，而是由後附申請專利範圍所界定，且包括對申請專利範圍具有等效的意義和範圍之所有變異。

### 【實施方式】

至此要以實施例更特定地說明本發明，彼等實施例不可視為用以限制本發明的範圍。於下面的實施例和比較實施例中用來表示所用的任何成份的含量和任何物質的量所用的“%”和“份數”，除非有另外的特別表示明，否則都是以重量為基準。於下面的實施例中所用任何物質的重量平均分子量為以凝膠透過層析術[HLC-8120GPC Type，管柱(三管柱)：TSKgel Multipore HXL-M，溶劑：四氫呋喃，為TOSOH CORPORATION所製]使用聚苯乙烯為標準參考物質

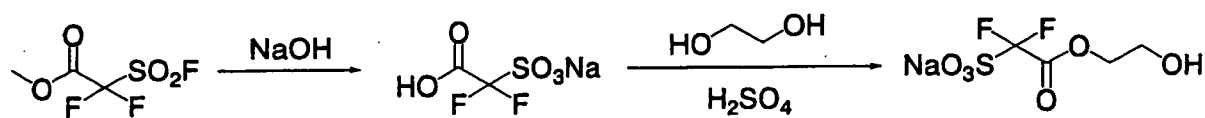
- 所測得之值。化合物的構造係以 NMR (GX-270 Type, 或 EX-270 Type, 為 JEOL LTD 所製) 與質譜測定法 (液體層析術: 1100 Type, 為 Hewlett Packard 所製; 質譜測定法: LC/MSD Type 或 LC/MSD TOF Type, 為 Hewlett Packard 所製) 予以測定。

### 實施例 1

((2-羥基乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸 三苯基鎂之合成)

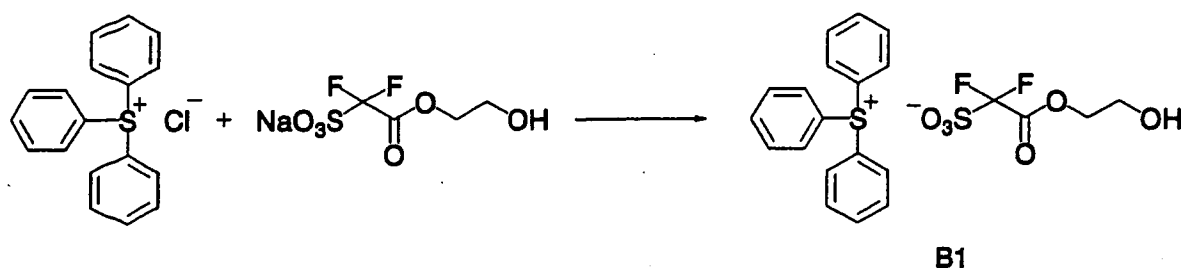
(1) 將 230 份的 30% 氫氧化鈉水溶液加到在冰浴中含有 100 份二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯和 250 份離子交換水的混合物之內。將添加過的混合物加熱且於 100°C 下回流 3 小時。於冷卻之後, 將冷卻過的混合物使用 88 份的濃鹽酸予以中和, 再將其濃縮而得 165.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉 (包含無機鹽, 純度: 62.5%)。

(2) 於一容器內給入 8.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉 (純度: 62.5%), 1.57 份的乙二醇和 60 份的二氯乙烷、於其中加入 1.24 份硫酸, 並且將混合物回流 4 小時。於將所得混合物濃縮去除二氯乙烷之後, 於其中加入 100 份的乙酸乙酯, 且攪拌經添加的混合物。將攪拌後的混合物過濾且濃縮而得 9.25 份的二氟磺酸基乙酸 2-羥基乙基酯之鈉鹽。



二氟磺酸基乙酸 2-羥基乙基酯鈉鹽的  $^1\text{H-NMR}$  數據 (二甲亞砜- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷): d (ppm) 3.60 (d, 2H); 4.22 (t, 2H); 4.82 (br, 1H)

(3) 將 9.25 份在 (2) 所得的二氟磺酸基乙酸 2-羥基乙基酯鈉鹽溶解到 92.5 份的乙腈中。於其中加入 11.4 份的氯化三苯基銻和 57 份的離子交換水。在攪拌 15 小時之後，將攪拌過的混合物濃縮且先用 100 份接著用 50 份的氯仿萃取。將有機層混合並使用離子交換水萃洗。將所得有機層濃縮。將濃縮物用 50 份的第三丁基甲基醚和 50 份的乙酸乙酯予以萃洗且將各溶劑傾析出且而得 5.54 份呈白色固體形式的 (2-羥基乙氧基羰基) 二氟甲烷磺酸 三苯基銻，將其稱為酸產生劑 B1。



酸產生劑 B1 的  $^1\text{H-NMR}$  數據 (二甲亞砜- $d_6$ ，內標準：四甲基矽烷)：d (ppm) 3.58 (q, 2H)；4.20 (t, 2H)；4.78 (t, 1H)；7.74-7.89 (m, 15H)。

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

MS (ESI(-)) 譜)：M-219.0 ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^- = 218.98$ )

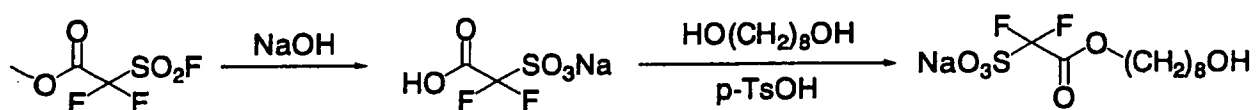
## 實施例 2

((8-羥基辛氧基羰基) 二氟甲烷磺酸 三苯基銻之合成)

(1) 將 424 份的 30% 氫氧化鈉水溶液加到在冰浴中含有 500 份二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯和 750 份離子交換水的混合物之內。將添加過的混合物加熱且於  $100^\circ\text{C}$  下回流 2.5 小時。於冷卻之後，將冷卻過的混合物使用 440 份的濃鹽酸予以

中和，再將其濃縮而得 802.82 份的二氟磺酸基乙酸鈉(包含無機鹽，純度：64.2%)。

(2) 於一容器內給入 5.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉(純度：64.2%)，2.32 份的 1,8-辛二醇和 60 份的二氯乙烷、於其中加入 3.02 份的對-甲苯磺酸(p-TsOH)，並且將混合物回流 4.5 小時。於將所得混合物濃縮去除二氯乙烷之後，於其中加入 100 份的第三丁基甲基醚，且萃洗，然後將溶劑傾析出。將萃洗過的混合物濃縮。於其中加入 100 份的乙腈，且攪拌經添加的混合物。將攪拌後的混合物過濾且濃縮而得 2.82 份的二氟磺酸基乙酸 8-羥基辛基酯之鈉鹽(包含二酯化合物，純度：41.2%)。

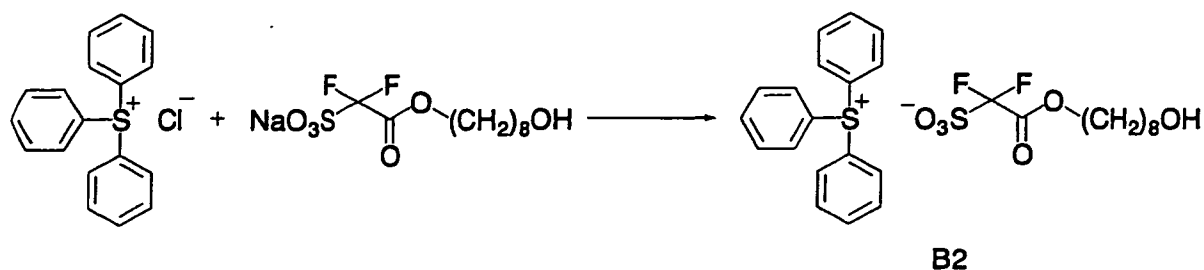


二氟磺酸基乙酸 8-羥基辛基酯鈉鹽的  $^1\text{H-NMR}$  數據(二甲亞砜- $d_6$ ，內標準：四甲基矽烷)：d (ppm) 1.26-1.43 (m, 10H)；1.56-1.65 (m, 2H)；3.37 (t, 2H)；4.19 (t, 2H)

(3) 將 2.82 份在(2)所得的二氟磺酸基乙酸 8-羥基辛基酯鈉鹽溶解到 28.2 份的乙腈中。於其中加入 3.19 份的氯化三苯基銻和 31.9 份的離子交換水。在攪拌 15 小時之後，將攪拌過的混合物濃縮且先用 50 份的氯仿萃取兩次。將有機層混合且使用離子交換水萃洗。將所得有機層濃縮。將濃縮物用 30 份的第三丁基甲基醚予以萃洗且將溶劑傾析出。然後將萃洗過的濃縮物先用 50 份接著用 200 份的乙酸乙酯予以萃取。將有機層混合且濃縮而得 0.73 份呈無色液



體形式的(8-羥基辛氧基羰基)二氟甲烷磺酸三苯基鎰，將其稱為酸產生劑 B2。



酸產生劑 B2 的  $^1\text{H-NMR}$  數據(二甲亞砜- $\text{d}_6$ ，內標準：四甲基矽烷)：d (ppm) 1.26-1.42 (m, 10H)；1.54-1.64 (m, 2H)；3.38 (t, 2H)；4.18 (t, 2H)；4.31 (t, 1H)；7.75-7.90 (m, 15H)。

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

MS (ESI(-)) 譜)：M-303.2 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^- = 303.07$ )

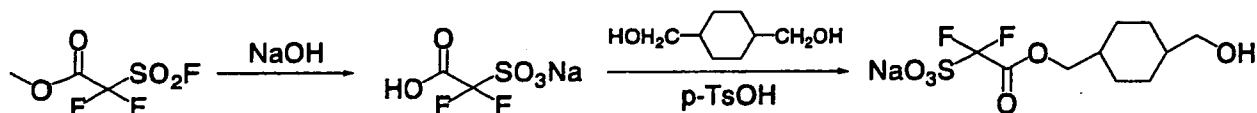
### 實施例 3

((4-羥基甲基環己基)甲氧基羰基)二氟甲烷磺酸三苯基鎰之合成)

(1) 將 230 份的 30% 氫氧化鈉水溶液加到在冰浴中含有 100 份二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯和 250 份離子交換水的混合物之內。將添加過的混合物加熱且於  $100^\circ\text{C}$  下回流 3 小時。於冷卻之後，將冷卻過的混合物使用 88 份的濃鹽酸予以中和且濃縮而得 165.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉(包含無機鹽，純度：62.5%)。

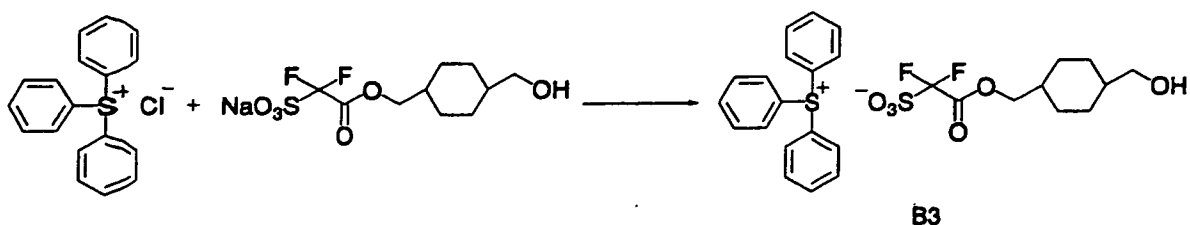
(2) 於一容器內給入 5.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉(純度：62.5%)，2.28 份的 1,4-環己烷二甲醇和 60 份的二氯乙烷，於其中加入 3.00 份的對-甲苯磺酸(p-TsOH)，並且將混合

物回流 0.6 小時。於將所得混合物濃縮去除二氯乙烷之後，於其中加入 100 份的乙腈，且攪拌該混合物。將攪拌後的混合物過濾且濃縮而得 6.78 份的二氟磺酸基乙酸 4-羥基甲基環己基甲酯之鈉鹽（包含 1,4-環己烷二甲醇和二酯）。



二氟磺酸基乙酸 4-羥基甲基環己基甲酯鈉鹽的  $^1\text{H-NMR}$  數據（二甲亞砷- $d_6$ ，內標準：四甲基矽烷）： $\delta$  (ppm) 0.76-1.01 (m, 4H)；1.27 (br, 1H)；1.57 (br, 1H)；1.73 (d, 4H)；3.20 (t, 2H)；4.03 (d, 2H)；4.70 (br, 1H)

(3) 將 6.78 份在 (2) 所得的二氟磺酸基乙酸 4-羥基甲基環己基甲酯鈉鹽溶解到 67.8 份的乙腈中。於該溶液中加入 6.25 份的氯化三苯基銻和 62.5 份的離子交換水。在攪拌 15 小時之後，將攪拌過的混合物濃縮且於其中加入 250 份的氯仿。過濾添加過的混合物以去除不溶解的物質。將有機層用離子交換水萃洗。將所得有機層濃縮。將濃縮物用 30 份的第三丁基甲基醚予以萃洗且將溶劑傾析出。然後於其中加入 10 份乙腈且過濾添加過的混合物以去除不溶解的物質。將該添加和過濾再重複兩次。將過濾過的溶液濃縮物而得 1.81 份呈無色液體形式的（（4-羥基甲基環己基）甲氧基羰基）二氟甲烷磺酸 三苯基銻，將其稱為酸產生劑 B3。



酸產生劑 B3 的  $^1\text{H-NMR}$  數據 (二甲亞砜- $\text{d}_6$ , 內標準: 四甲基矽烷): d (ppm) 0.77-1.03 (m, 4H); 1.28 (br, 1H); 1.57 (br, 1H); 1.73 (d, 4H); 3.19 (t, 2H); 4.02 (d, 2H); 4.35 (t, 1H); 7.75-7.90 (m, 15H)。

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

MS (ESI(-)) 譜:  $M-301.0$  ( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^- = 301.06$ )

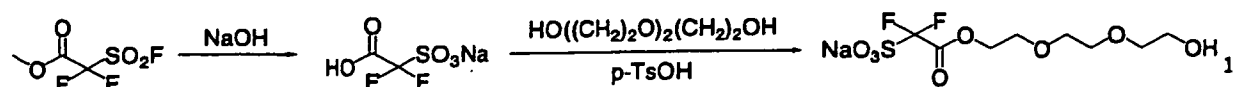
#### 實施例 4

((2-(2-(2-羥基乙氧基)乙氧基)乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸三苯基銻之合成)

(1) 將 424 份的 30% 氫氧化鈉水溶液加到在冰浴中含有 500 份二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯和 750 份離子交換水的混合物之內。將添加過的混合物加熱且於  $100^\circ\text{C}$  下回流 2.5 小時。於冷卻之後, 將冷卻過的混合物使用 440 份的濃鹽酸予以中和且濃縮而得 802.82 份的二氟磺酸基乙酸鈉(包含無機鹽, 純度: 64.2%)。

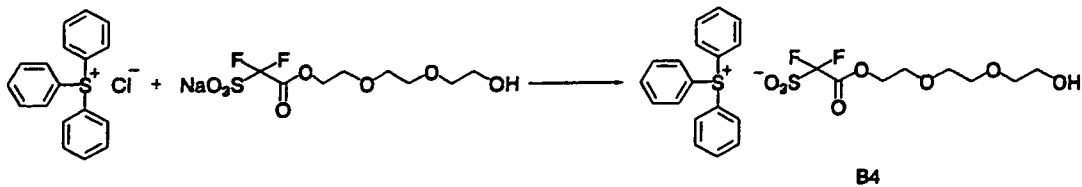
(2) 於一容器內給入 5.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉(純度: 64.2%), 2.43 份的三乙二醇和 60 份的二氯乙烷、於其中加入 3.08 份的對-甲苯磺酸(p-TsOH), 並且將混合物回流 12 小時。於將該混合物濃縮去除二氯乙烷之後, 於其中加入 100 份的第三丁基甲基醚, 且萃洗。然後將溶劑傾析出且過濾出剩餘物。於其中加入 100 份乙腈且攪拌添加後的

混合物。將攪拌過的混合物過濾且濃縮而得 5.06 份的二氟磺酸基乙酸 2-(2-(2-羥基乙氧基)乙氧基)乙酯之鈉鹽(包含三乙二醇和二酯化合物)。



二氟磺酸基乙酸 2-(2-(2-羥基乙氧基)乙氧基)乙酯鈉鹽的  $^1\text{H-NMR}$  數據(二甲亞砷- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷):  $\delta$  (ppm) 3.38-3.40 (m, 2H); 3.46-3.54 (m, 6H); 3.62-3.65 (m, 2H); 4.28-4.32 (m, 2H); 4.56 (br, 1H)

(3) 將 5.06 份在(2)所得的二氟磺酸基乙酸 2-(2-(2-羥基乙氧基)乙氧基)乙酯鈉鹽溶解到 50.6 份的乙腈中。於該溶液中加入 6.87 份的氯化三苯基銻和 34.3 份的離子交換水。在攪拌 15 小時之後, 將攪拌過的混合物濃縮且先用 100 份接著用 50 份的氯仿萃取。將有機層混合且用離子交換水萃洗。將所得有機層濃縮。將濃縮物用各為 20 份的第三丁基甲基醚和 20 份的乙酸乙酯予以萃洗且將各溶劑傾析出。然將萃洗過的濃縮物用 200 份的乙酸乙酯萃取兩次, 用由 5 份的乙腈和 200 份的乙酸乙酯所組成的混合溶劑萃取及用由 10 份的乙腈和 200 份的乙酸乙酯所組成的混合溶劑萃取而得 0.91 份呈無色液體形式的(2-(2-(2-羥基乙氧基)乙氧基)乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸 三苯基銻, 將其稱為酸產生劑 B4。



酸產生劑 B4 的  $^1\text{H-NMR}$  數據 (二甲亞砜- $\text{d}_6$ , 內標準: 四甲基矽烷): d (ppm) 3.39-3.43 (m, 2H); 3.45-3.58 (m, 6H); 3.63-3.66 (m, 2H); 4.29-4.33 (m, 2H); 4.57 (t, 1H); 7.75-7.90 (m, 15H)。

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

MS (ESI(-)) 譜:  $M-307.0$  ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{F}_2\text{O}_8\text{S}^- = 307.03$ )

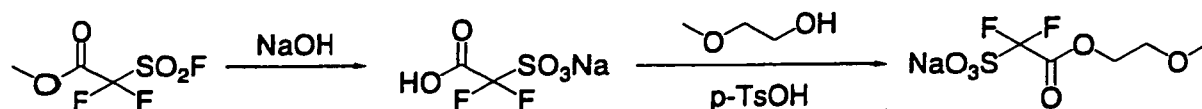
### 實施例 5

((2-甲氧基乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸 三苯基銻之合成)

(1) 將 424 份的 30% 氫氧化鈉水溶液加到在冰浴中含有 500 份二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯和 750 份離子交換水的混合物之內。將添加過的混合物加熱且於  $100^\circ\text{C}$  下回流 2.5 小時。於冷卻之後, 將冷卻過的混合物使用 440 份的濃鹽酸予以中和且濃縮而得 802.82 份的二氟磺酸基乙酸鈉 (包含無機鹽, 純度: 64.2%)。

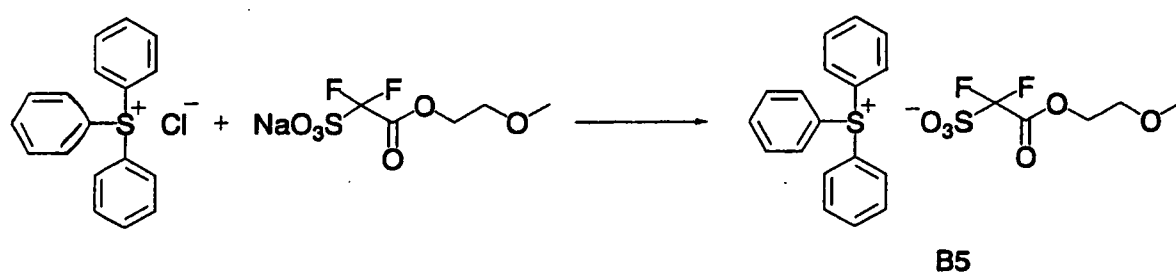
(2) 於一容器內給入 5.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉 (純度: 64.2%), 1.23 份的 2-甲氧基甲醇和 60 份的二氯乙烷、於其中加入 3.08 份的對-甲苯磺酸 (p-TsOH), 並且將混合物回流 10 小時。於將該混合物濃縮去除二氯乙烷之後, 於其中加入 100 份的第三丁基甲基醚, 且萃洗。然後將溶劑傾析出且過濾出剩餘物。於其中加入 100 份乙腈且攪拌添加後的混合物。將攪拌過的混合物過濾且濃縮而得 1.01 份的

二氟磺酸基乙酸 2-甲氧基乙基酯之鈉鹽。



二氟磺酸基乙酸 2-甲氧基乙基酯鈉鹽的  $^1\text{H-NMR}$  數據(二甲亞砷- $\text{d}_6$ , 內標準: 四甲基矽烷): d (ppm) 3.27 (s, 3H); 3.54-3.58 (m, 2H); 4.30-4.35 (m, 2H)

(3) 將 1.01 份在(2)所得的二氟磺酸基乙酸 2-甲氧基乙基酯鈉鹽溶解到 10.1 份的乙腈中。於該溶液中加入 1.18 份的氯化三苯基銻和 5.9 份的離子交換水。在攪拌 15 小時之後, 將攪拌過的混合物濃縮。將濃縮物用 50 份的氯仿萃取兩次。將有機層混合物且用離子交換水萃洗。將萃洗過的有機層濃縮。將濃縮物用 20 份的第三丁基甲基醚予以萃洗且將溶劑傾析出而得 0.84 份呈白色固體形式的(2-甲氧基乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸三苯基銻, 將其稱為酸產生劑 B5。



酸產生劑 B5 的  $^1\text{H-NMR}$  數據(二甲亞砷- $\text{d}_6$ , 內標準: 四甲基矽烷): d (ppm) 3.27 (s, 3H); 3.54-3.57 (m, 2H); 4.29-4.35 (m, 2H); 7.75-7.90 (m, 15H)。

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

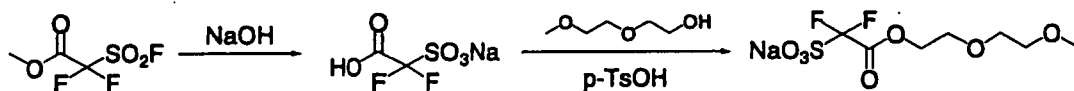
MS (ESI(-)) 譜:  $M-233.0$  ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^- = 232.99$ )

## 實施例 6

((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸 三苯基鎂之合成)

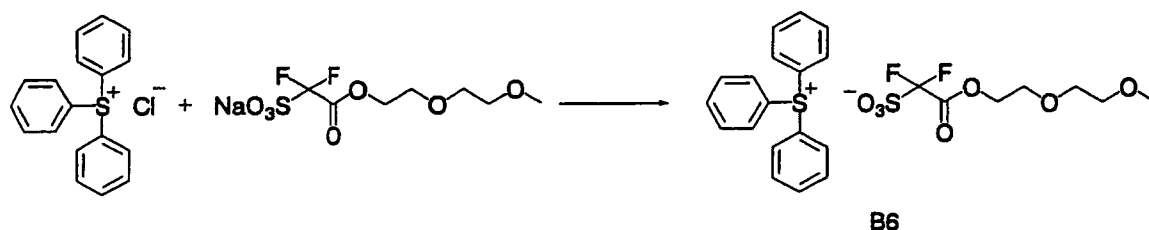
(1) 將 424 份的 30% 氫氧化鈉水溶液加到在冰浴中含有 500 份二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯和 750 份離子交換水的混合物之內。將添加過的混合物加熱且於 100°C 下回流 2.5 小時。於冷卻之後，將冷卻過的混合物使用 440 份的濃鹽酸予以中和且濃縮而得 802.82 份的二氟磺酸基乙酸鈉(包含無機鹽，純度：64.2%)。

(2) 於一容器內給入 5.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉(純度：64.2%)，1.95 份的 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇和 60 份的二氯乙烷、於其中加入 3.08 份的對-甲苯磺酸(p-TsOH)，並且將混合物回流 12 小時。於將該混合物濃縮去除二氯乙烷之後，於其中加入 100 份的第三丁基甲基醚，且萃洗。然後將溶劑傾析出且過濾出剩餘物。於其中加入 100 份乙腈且攪拌添加後的混合物。將攪拌過的混合物過濾且濃縮而得 2.82 份的二氟磺酸基乙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯之鈉鹽。



二氟磺酸基乙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯鈉鹽的  $^1\text{H-NMR}$  數據(二甲亞砜- $d_6$ ，內標準：四甲基矽烷)：d (ppm) 3.24 (s, 3H)；3.41-3.45 (m, 2H)；3.54-3.57 (m, 2H)；3.62-3.66 (m, 2H)；4.29-4.33 (m, 2H)

(3) 將 2.82 份在 (2) 所得的二氟磺酸基乙酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯鈉鹽溶解到 28.2 份的乙腈中。於該溶液中加入 2.81 份的氯化三苯基銻和 14.0 份的離子交換水。在攪拌 15 小時之後，將攪拌過的混合物濃縮。將濃縮物先用 100 份接著用 50 份的氯仿萃取。將有機層混合且用離子交換水萃洗。將萃洗過的有機層濃縮。將濃縮物用 20 份的第三丁基甲基醚予以萃洗且將溶劑傾析出而得 3.47 份呈無色液體形式的 (2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸三苯基銻，將其稱為酸產生劑 B6。



酸產生劑 B6 的  $^1\text{H-NMR}$  數據 (二甲亞砜- $d_6$ ，內標準：四甲基矽烷)：d (ppm) 3.23 (s, 2H)；3.41-3.44 (m, 2H)；3.53-3.57 (m, 2H)；3.62-3.66 (m, 2H)；4.29-4.32 (m, 2H)；7.76-7.91 (m, 15H)。

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

MS (ESI(-)) 譜)：M-277.0 ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{F}_2\text{O}_7\text{S}^- = 277.02$ )

### 實施例 7

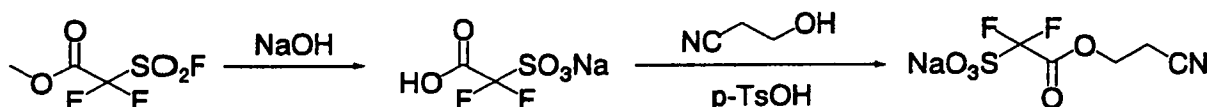
((2-氟基乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸 三苯基銻之合成)

(1) 將 424 份的 30% 氫氧化鈉水溶液加到在冰浴中含有 500 份二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯和 750 份離子交換水的混合物之內。將添加過的混合物加熱且於  $100^\circ\text{C}$  下回流 2.5 小時。於冷卻之後，將冷卻過的混合物使用 440 份的濃鹽酸予以



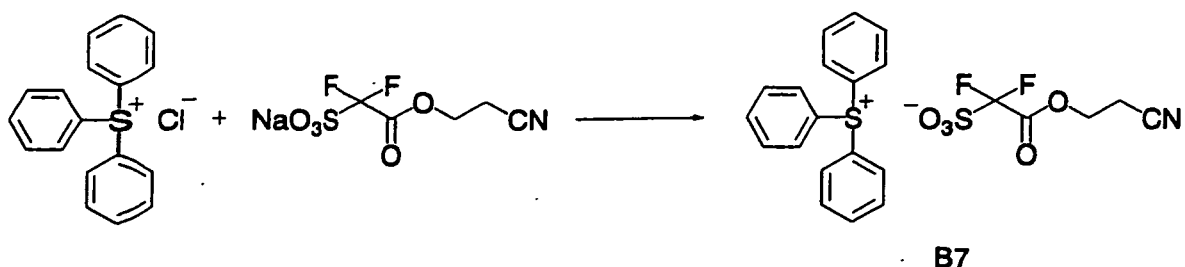
中和且濃縮而得 802.82 份的二氟磺酸基乙酸鈉(包含無機鹽，純度：64.2%)。

(2) 於一容器內給入 5.0 份的二氟磺酸基乙酸鈉(純度：64.2%)，1.15 份的 2-氰基乙醇和 60 份的二氯乙烷、於其中加入 3.08 份的對-甲苯磺酸(p-TsOH)，並且將混合物回流 10 小時。於將該混合物濃縮去除二氯乙烷之後，於其中加入 100 份的第三丁基甲基醚，且萃洗。然後將溶劑傾析出且過濾出剩餘物。於其中加入 100 份乙腈且攪拌添加後的混合物。將攪拌過的混合物過濾且濃縮而得 2.40 份的二氟磺酸基乙酸 2-氰基乙酯之鈉鹽。



二氟磺酸基乙酸 2-氰基乙酯鈉鹽的  $^1\text{H-NMR}$  數據(二甲亞砜- $d_6$ ，內標準：四甲基矽烷)：d (ppm) 2.94 (t, 2H)；4.41 (t, 2H)

(3) 將 2.40 份在(2)所得的二氟磺酸基乙酸 2-氰基乙酯鈉鹽溶解到 24.0 份的乙腈中。於該溶液中加入 2.82 份的氯化三苯基銻和 14.11 份的離子交換水。在攪拌 15 小時之後，將攪拌過的混合物濃縮。將濃縮物先用 50 份的氯仿萃取兩次。將有機層混合且用離子交換水萃洗。將萃洗過的有機層濃縮。將濃縮物用 20 份的第三丁基甲基醚予以萃洗且將溶劑傾析出而得 0.71 份呈無色液體形式的(2-氰基乙氧基羰基)二氟甲烷磺酸三苯基銻，將其稱為酸產生劑 B7。



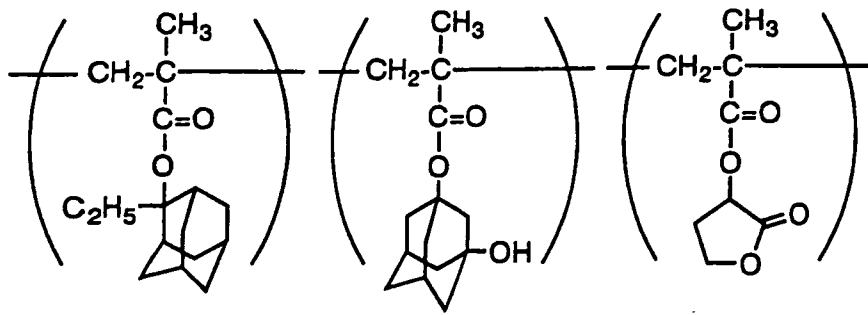
酸產生劑 B7 的  $^1\text{H-NMR}$  數據 (二甲亞砜- $d_6$ , 內標準: 四甲基矽烷):  $\delta$  (ppm) 2.94 (t, 2H); 4.41 (t, 2H); 7.75-7.90 (m, 15H)。

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

MS (ESI(-)) 譜:  $M-228.0$  ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_2\text{NO}_5\text{S}^- = 227.98$ )

樹脂合成實施例 1 (樹脂 A1 之合成)

將甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷基酯、甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷基酯和  $\alpha$ -甲基丙烯酸 醞氧基- $\gamma$ -丁內酯以 5:2.5:2.5 的莫耳比例 (20.0 份:9.5 份:7.3 份) 給入, 且加入以所有單體為基準兩倍重量的甲基異丁基酮以製備溶液。於該溶液中加入以所有單體的莫耳量為基準為 2 莫耳% 比例之偶氮二異丁腈作為起始劑, 且在  $80^\circ\text{C}$  下加熱該混合物約 8 小時。然後, 將反應溶液倒在大量的庚烷中以引起沉澱, 且將此操作重複三次以進行純化。其結果, 得到具有約 9,200 的重量平均分子量之共聚物。將此稱為樹脂 A1。



### 實施例 1 至 2 和比較實施例 1

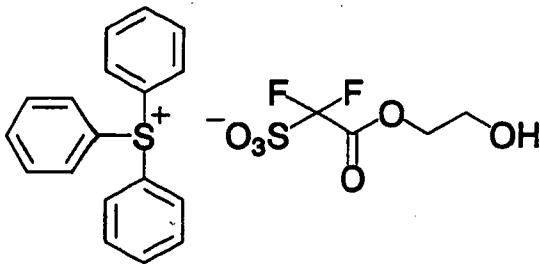
將下列成分混合且溶解，接著，透過具有 0.2 微米細孔直徑的氟樹脂過濾器予以過濾以製備阻劑液體。

#### <樹脂>

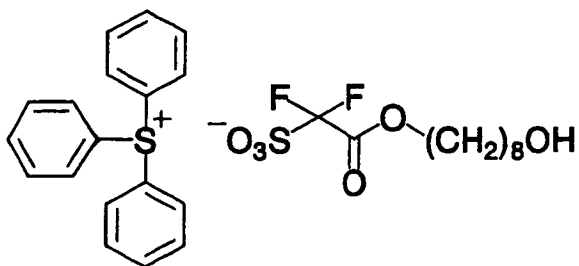
樹脂 A1：10 份

#### <酸產生劑>

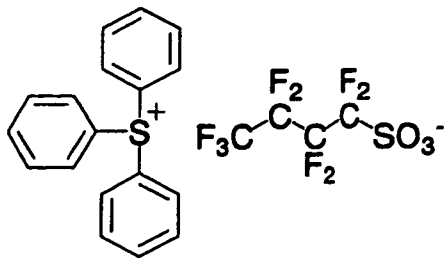
酸產生劑 B1：0.21 份



酸產生劑 B2：0.25 份



酸產生劑 C1：0.25 份



<驟止劑>

驟止劑 Q1：2,6-二異丙基苯胺 0.0325 份

<溶劑>

溶劑 Y1：丙二醇一甲基醚乙酸酯	80.0 份
丙二醇一甲基醚	20.0 份
$\gamma$ -丁內酯	3.0 份

使用可得自 Brewer Co. 的有機抗反射塗佈組成物，

“ARC-29A-8” 分別塗覆多個矽晶圓，然後在 215°C 條件下烘烤 60 秒鐘以形成 780Å-厚度的有機抗反射塗層。將上面所製備的多種阻劑液體分別旋塗在該抗反射塗層之上使得在乾燥之後所得膜厚度變成 0.25 微米。經使用個別阻劑液體如此塗覆過的矽晶圓在直接電熱板上於 130°C 的溫度下預烘烤 60 秒鐘。使用 ArF 準分子步進曝光器 (excimer stepper) (“NSR ArF”，為 Nikon Corporation 所製，NA = 0.55，2/3 Annular) 對經使用個別阻劑膜如此形成的各晶圓施以線條和間隔圖案曝光，其中將曝光量逐步變異。

於曝光之後，對每一晶圓在電熱板上於 130°C 的溫度實施曝光後之烘烤 60 秒鐘，然後使用 2.38 重量%的氫氧化四甲銨水溶液進行漿式顯像 60 秒鐘。

使用掃描電子顯微鏡觀察在有機抗反射塗覆基材上顯

- 像出的每一明場圖案(bright field pattern)，其結果經顯示於表 1 之中。術語“明場圖案”，用在本文中之時，意指透過包含鉻層所製外框(遮光層)和在該外框內部伸展的玻璃表面(透光部分)上形成的線條狀鉻層(遮光層)之標線片進行曝光和顯像所得圖案。如此，該明場圖案為使得，在曝光和顯像之後，包圍線條和間隔圖案的阻劑層被移除而對應於外框的阻劑層保留在移除掉阻劑層的區域之外邊之上。

有效敏感度：

此係經表示為在透過 0.13 微米線條和間隔圖案罩曝光和顯像之後，線條圖案(遮光層)與間隔圖案(透光層)變成 1:1 時之曝光量。

解析度：

此細表示為在有效敏感度的曝光量之下，可以使間隔圖案被線條圖案劃分開之最小間隔圖案尺寸。

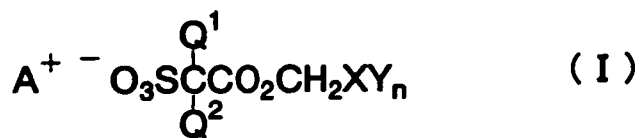
表 1

編號	酸產生劑	有效敏感度	解析度(微米)
實施例 1	B1	27.5	0.12
實施例 2	B2	30.0	0.12
比較實施例 1	C1	25.0	0.13

鹽(I)適合作為化學放大型正型光阻組成物所用酸產生劑。本發明組成物提供具有優良解析度的光阻圖案且特別適合用於 ArF 準分子雷射微影術、KrF 準分子雷射微影術和 ArF 濕浸式微影術。

## 十、申請專利範圍：

1. 一種下式(I)之鹽：



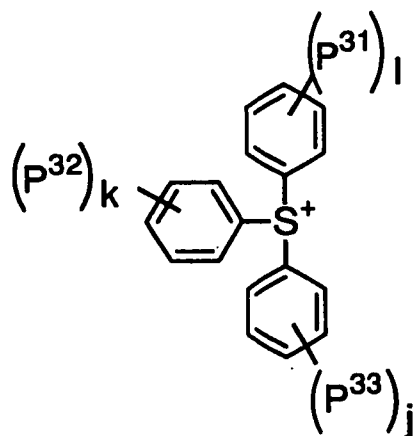
其中 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子之含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基，其中該烴中的  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代； $\text{Q}^1$  或  $\text{Q}^2$  各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基； $\text{A}^+$  表示下式(IIe)的陽離子



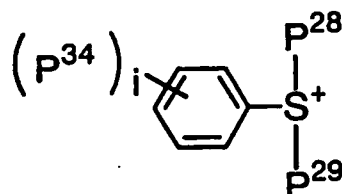
其中  $\text{P}^{25}$ 、 $\text{P}^{26}$  和  $\text{P}^{27}$  各自表示具有 1 至 30 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的環狀烴基，其中烷基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且其中該環狀烴基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代；

Y 表示羥基、氰基或甲氧基；且 n 為 1 或 2。

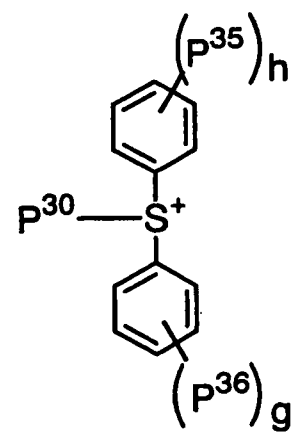
2. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中 X 為具有 1 至 30 個碳原子的烷之二價或三價殘基，或具有 3 至 30 個碳原子的單環狀烴或雙環狀烴之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-\text{CH}_2-$  可經  $-\text{O}-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氟基所取代。
3. 如申請專利範圍第 2 項之鹽，其中該 X 中的單環狀烴或雙環狀烴之二價或三價殘基為單環烷或雙環烷之二價或三價殘基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該式 (IIe) 的陽離子為式 (II f)、(II g) 或 (II h) 的陽離子：



(II f)



(II g)

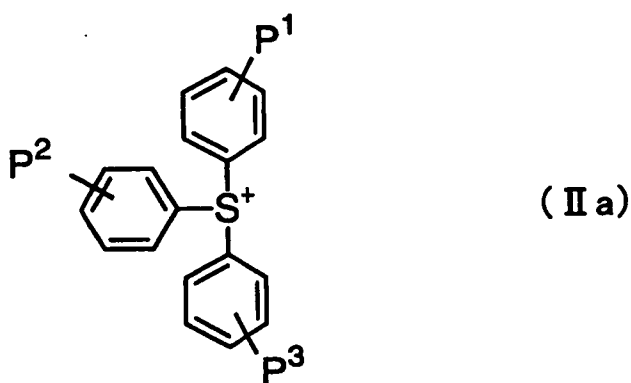


(II h)

其中  $\text{P}^{28}$ 、 $\text{P}^{29}$  和  $\text{P}^{30}$  各自表示具有 1 至 20 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的除了苯基以外之環狀烴基，其中烷基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且其中該環狀烴基中的一個或多個氫原

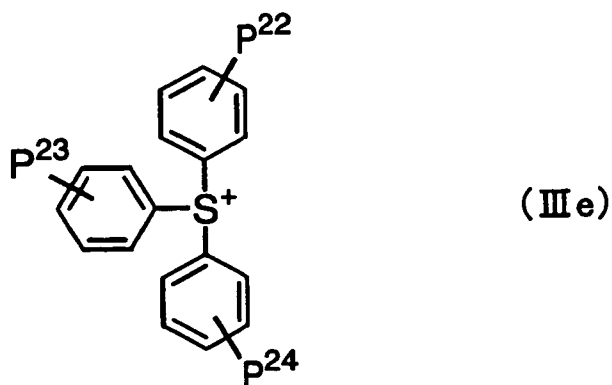
子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代；且  $P^{31}$ 、 $P^{32}$ 、 $P^{33}$ 、 $P^{34}$ 、 $P^{35}$  和  $P^{36}$  各自表示羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基，且  $l$ 、 $k$ 、 $j$ 、 $i$ 、 $h$  和  $g$  各自表示 0 至 5 之整數。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該式(IIe)的陽離子為式(IIa)的陽離子：



其中  $P^1$ 、 $P^2$  和  $P^3$  各自表示氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基。

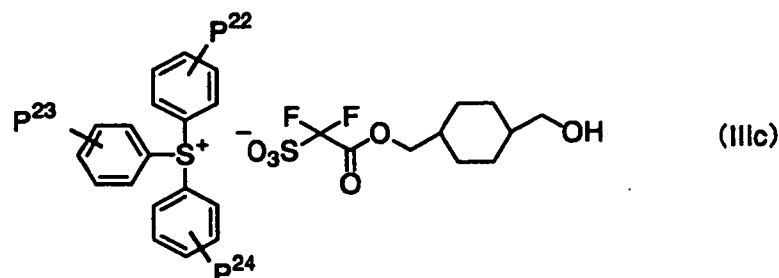
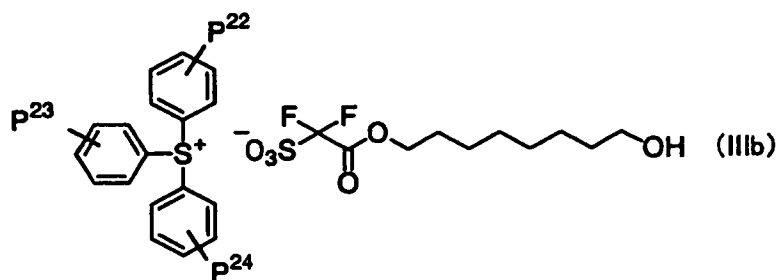
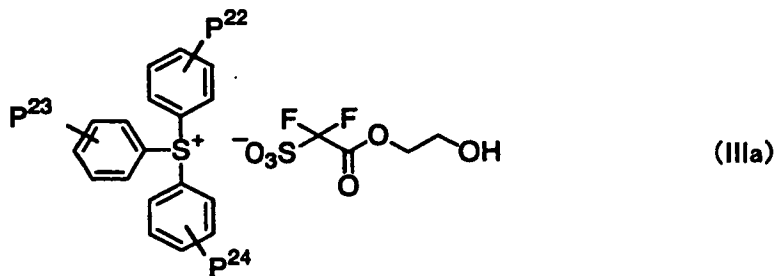
6. 如申請專利範圍第 5 項之鹽，其中該式(IIa)的陽離子為式(IIIe)的陽離子：



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  和  $P^{24}$  各自表示氫原子或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

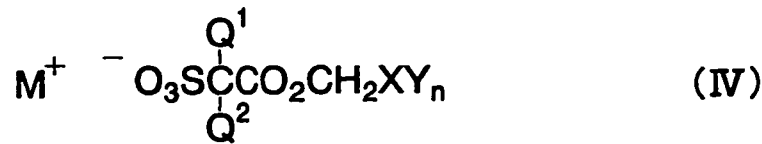


7. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中  $Q^1$  或  $Q^2$  各自為氟原子或三氟甲基。
8. 如申請專利範圍第 2 項之鹽，其中 X 為具有 1 至 30 個碳原子的烷之二價或三價殘基，具有 3 至 10 個碳原子的環烷之二價或三價殘基或原冰片烷之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代； $Q^1$  或  $Q^2$  兩者皆為氟原子；Y 為羥基；且 n 為 1。
9. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該鹽為式 (IIIa)、(IIIb) 或 (IIIc) 之一者



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  和  $P^{24}$  具有申請專利範圍第 7 項所定義的相同意義。

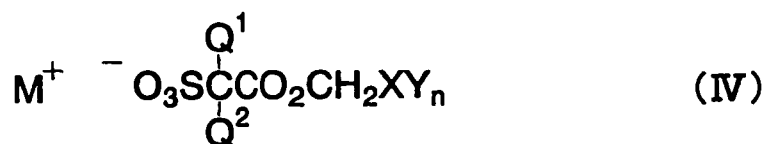
10. 一種下式 (IV) 之酯化合物



其中 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子之含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基，其中該烴中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代； $Q^1$  或  $Q^2$  各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基；Y 表示羥基、氰基或甲氧基；n 為 1 或 2；且 M 表示 Li、Na、K 或 Ag。

11. 如申請專利範圍第 10 項之酯化合物，其中  $Q^1$  或  $Q^2$  各自為氟原子或三氟甲基。

12. 一種製造下式 (IV) 之酯化合物之方法，



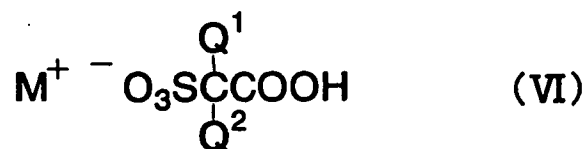
其中 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子之含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基，其中該烴中的  $-CH_2-$  可

經-O-所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代；Q<sup>1</sup> 或 Q<sup>2</sup> 各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基；Y 表示羥基、氰基或甲氧基；n 為 1 或 2；且 M 表示 Li、Na、K 或 Ag；

該方法包括令式(V)之醇化合物

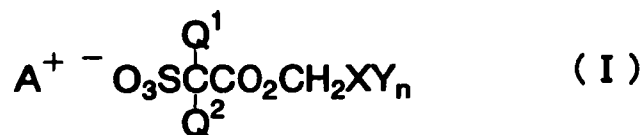


其中 X、Y 和 n 具有上面所定義的相同意義  
與式(VI)之羧酸化合物反應



其中 M、Q<sup>1</sup>、和 Q<sup>2</sup> 具有上面所定義的相同意義。

13. 一種製造下式(I)之鹽之方法，



其中 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子之含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基，其中該烴中的-CH<sub>2</sub>-可經-O-所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取

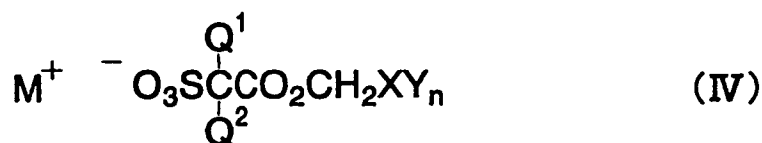
代； $Q^1$  或  $Q^2$  各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基； $A^+$  表示下式 (Ile) 的陽離子



其中  $P^{25}$ 、 $P^{26}$  和  $P^{27}$  各自表示具有 1 至 30 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的環狀烴基，其中烷基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且其中該環狀烴基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代；

$Y$  表示羥基、氟基或甲氧基； $n$  為 1 或 2；

該方法包括令式 (IV) 之酯化合物



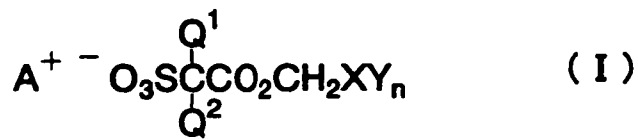
其中  $M$  表示  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$  或  $Ag$ ；且  $X$ 、 $Y$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$  和  $n$  具有上面所定義的相同意義；

與式 (VII) 化合物反應



其中  $Z$  表示  $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 、 $BF_4$ 、 $AsF_6$ 、 $SbF_6$ 、 $PF_6$ 、或  $ClO_4$ ，且  $A^+$  具有上面所定義的相同意義。

14. 一種化學放大型光阻組成物，其包括  
下式(I)之鹽



其中 X 表示具有 1 至 30 個碳原子的非環狀烴之二價或三價殘基或具有 3 至 30 個碳原子之含有單環狀環或雙環狀環的烴之二價或三價殘基，其中該烴中的 -CH<sub>2</sub>- 可經 -O- 所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代；Q<sup>1</sup> 或 Q<sup>2</sup> 各自表示氟原子或具有 1 至 6 個碳原子的全氟烷基；A<sup>+</sup> 表示

下式(IIe)的陽離子



其中 P<sup>25</sup>、P<sup>26</sup> 和 P<sup>27</sup> 各自表示具有 1 至 30 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的環狀烴基，其中烷基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且其中該環狀烴基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代；

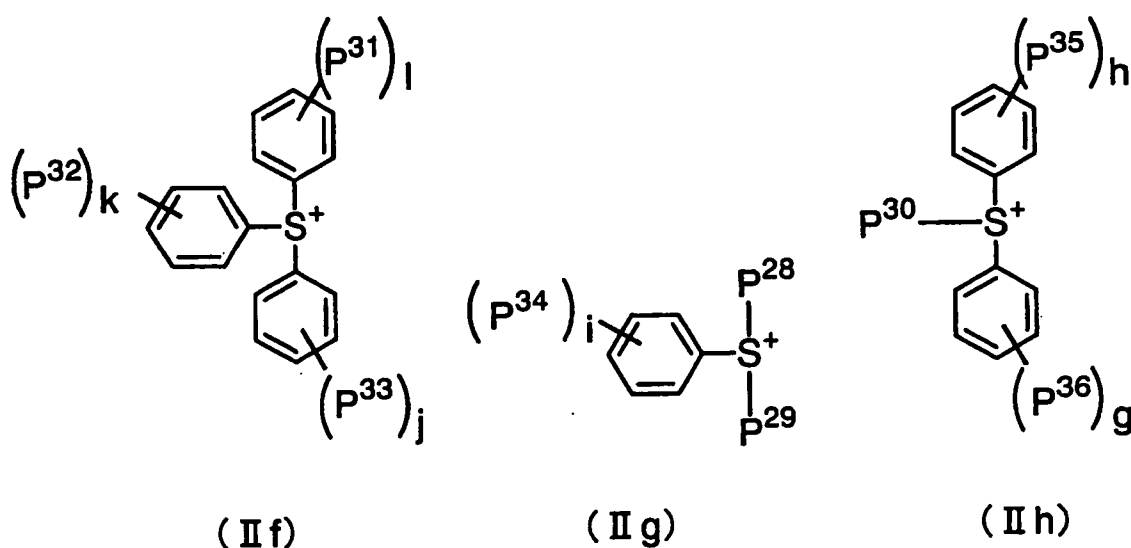
Y 表示羥基、氰基或甲氧基；n 為 1 或 2；和

包含具有酸-不穩定性基的結構單位之樹脂，該樹脂本身不溶於或很少溶於鹼性水溶液中，但是經由酸的作用下變成可溶於鹼性水溶液中。

15. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中  $Q^1$  或  $Q^2$  各自為氟原子或三氟甲基。
16. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該樹脂包含衍生自具有龐大且酸不穩定性基的單體之結構單位。
17. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該龐大且酸不穩定性基為 2-烷基-2-金剛烷基或 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基。
18. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該具有龐大且酸-不穩定性基的單體為(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯、(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷基酯、5-原冰片烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯、 $\alpha$ -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷基酯或  $\alpha$ -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯。
19. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該組成物進一步包括鹼性化合物。
20. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中 X 為具有 1 至 30 個碳原子的烷之二價或三價殘基，或具有 3 至 30 個碳原子的單環狀烴或雙環狀環烴之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具有 1 至 4

個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的羥基烷基、羥基或氰基所取代。

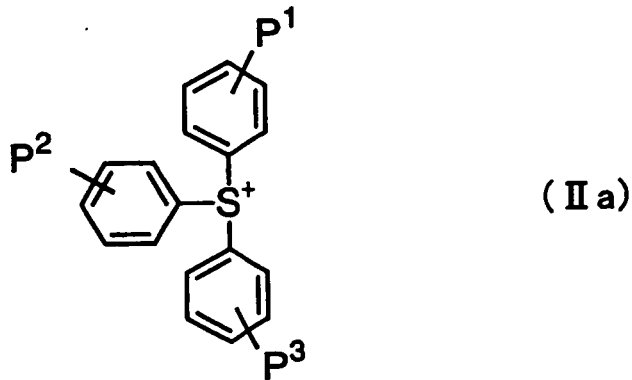
21. 如申請專利範圍第 20 項之組成物，其中在該 X 中的單環狀烴或雙環狀環烴之二價或三價殘基為單環烷或雙環烷之二價或三價殘基。
22. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該式 (IIe) 的陽離子為式 (II f)、(II g) 或式 (II h) 的陽離子：



其中 P<sup>28</sup>、P<sup>29</sup> 和 P<sup>30</sup> 各自表示具有 1 至 20 個碳原子的烷基或具有 3 至 30 個碳原子的除了苯基以外之環狀烴基，其中烷基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基、或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基所取代且其中該環狀烴基中的一個或多個氫原子可經羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基所取代；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> 各自表示羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基、具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基或具有 3 至 12 個碳原子的環狀烴基，且 l、k、j、i、h 和 g 各自表示 0 至 5

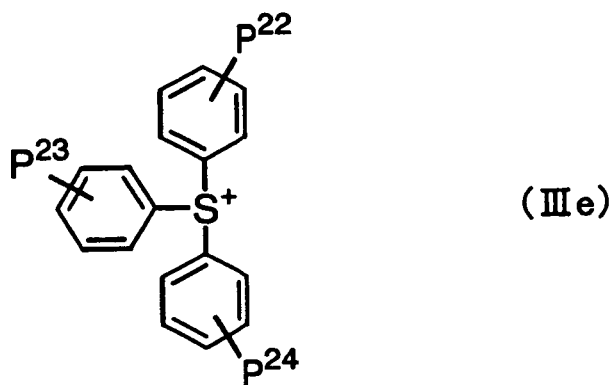
之整數。

23. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該式 (IIe) 的陽離子為下式 (IIa) 的陽離子：



其中  $P^1$ 、 $P^2$  和  $P^3$  各自表示氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子的烷基或具有 1 至 12 個碳原子的烷氧基。

24. 如申請專利範圍第 23 項之組成物，其中該式 (IIa) 的陽離子為下式 (IIIe) 的陽離子：



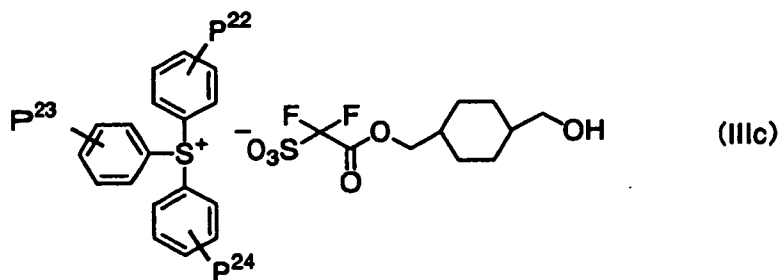
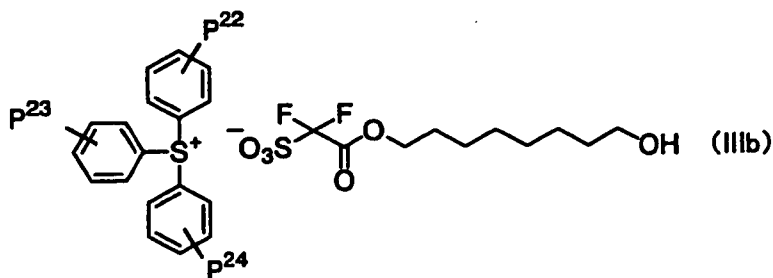
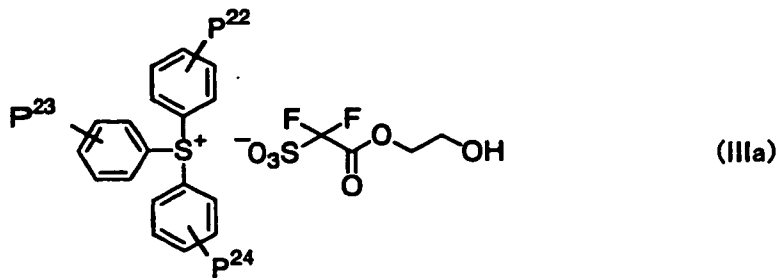
其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  和  $P^{24}$  各自表示氫原子或具有 1 至 4 個碳原子的烷基。

25. 如申請專利範圍第 20 項之組成物，其中 X 為具有 1 至 30 個碳原子的烷之二價或三價殘基、具有 3 至 10 個碳原子的環烷之二價或三價殘基或原冰片烷之二價或三價殘基，其中該烷中的  $-CH_2-$  可經  $-O-$  所取代且 X 中的一個或多個氫原子可經具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基、具



有 1 至 4 個碳原子的全氟烷基、具有 1 至 6 個碳原子的  
羥基烷基、羥基或氰基所取代； $Q^1$  或  $Q^2$  兩者皆為氟原  
子； $Y$  為羥基；且  $n$  為 1。

26. 如申請專利範圍第 14 項之組成物，其中該鹽為式  
(IIIa)、(IIIb) 或 (IIIc) 之一者：



其中  $P^{22}$ 、 $P^{23}$  和  $P^{24}$  具有申請專利範圍第 24 項所定義的  
相同意義。