

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

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： 95179485

603F7/031, (2003.10.16)

※申請日期： 95.10.16

※IPC 分類： G07C 381/12, (2003.10.16)

一、發明名稱：(中文/英文)

603F7/031, (2003.10.16)

適用為酸產生劑之鹽以及包含該鹽之化學增幅型阻劑組成物

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)(簽章) 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. 山口訓史 / YAMAGUCHI, SATOSHI

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 2005-314036 (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】

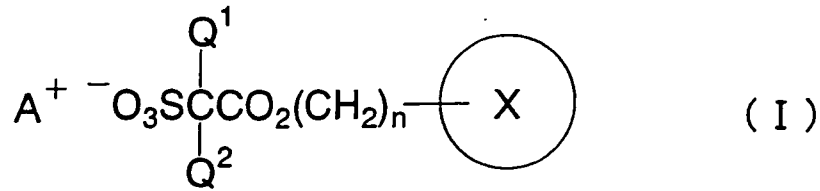
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

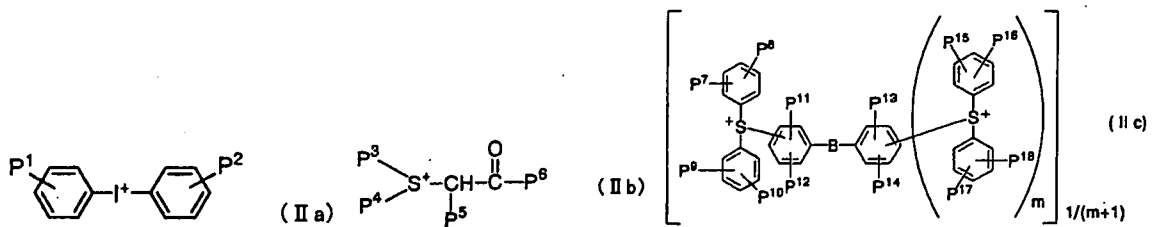
所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種式(I)之鹽類：



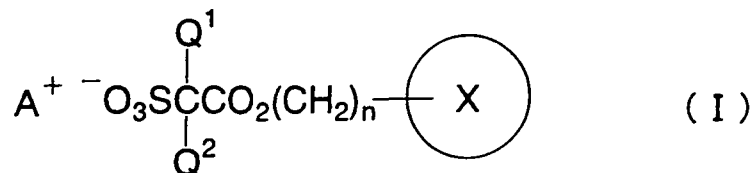
其中，環 X 代表具有三環或以上且具有 10 至 30 個碳原子之多環狀烴基，以及環 X 中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氟基所取代；Q¹ 及 Q² 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基；n 表示 1 至 12 之整數；以及 A⁺ 代表選自下式(IIa)、(IIb)及(IIc)陽離子所組成之陽離子：



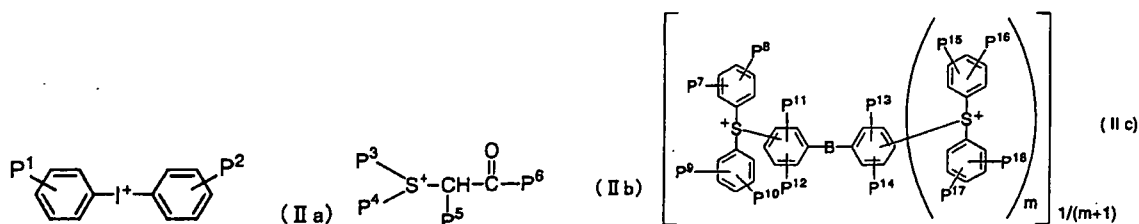
本發明亦提供包含式(I)之鹽類之化學增幅型阻劑組成物。

六、英文發明摘要：

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



wherein ring X represents polycyclic hydrocarbon group having tricycle or more and having 10 to 30 carbon atoms, and one or more hydrogen atom in the ring X is optionally substituted with alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, perfluoroalkyl group having 1 to 4 carbon atoms or cyano group; Q¹ and Q² each independently represent fluorine atom or perfluoroalkyl group having 1 to 6 carbon atoms; n shows an integer of 1 to 12; and A⁺ represents a cation selected from the group consisting of a cation of the following formulae (IIa), (IIb) and (IIc):



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

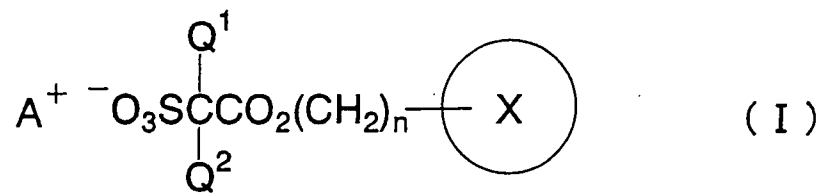
七、指定代表圖：

(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：

本案無圖式

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用於酸產生劑之鹽，該酸產生劑係用於半導體微製程所使用之化學增幅型阻劑，以及關於包含該鹽之化學增幅型阻劑組成物。

【先前技術】

採用微影加工之半導體微製程中所使用之化學增幅型阻劑組成物包含酸產生劑，該酸產生劑包括可藉由照射而產生酸之化合物。

於半導體微製程中，需要形成具有經改善之線緣粗糙度(line edge roughness)之圖案以及極佳之圖案形狀，並且期望化學增幅型阻劑組成物可提供此等圖案。後文中「線緣粗糙度」可簡寫為「LER」。

近年來，已提出含有三苯基銻 1-金剛烷甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽、對-甲苯基二苯基銻全氟辛烷磺酸鹽等之化學增幅型阻劑組成物(例如，日本專利 JP2004-4561-A)，以及使具有經改善之線緣粗糙度以及極佳之圖案形狀之化學增幅型阻劑組成物產生鹽。

【發明內容】

本發明之目的為提供一種適用於酸產生劑之鹽，該鹽能夠提供可使圖案具有經改善之線緣粗糙度以及極佳之圖案形狀之化學增幅型阻劑組成物。

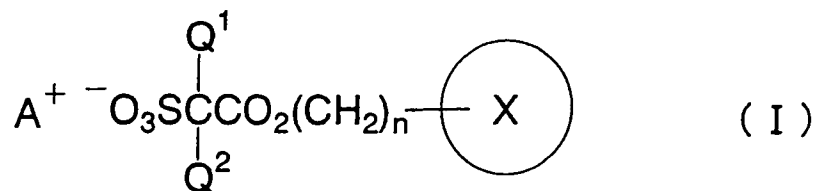
本發明之另一目的為提供該鹽之合成中間物以及提供製造該合成中間物或該鹽類之方法。

本發明之又另一目的為提供含有該鹽類之化學增幅型阻劑組成物。

本發明之此等及其他目的可由下列說明而明瞭。

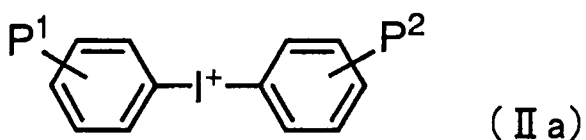
本發明係關於下列事項：

<1>一種式(I)之鹽：



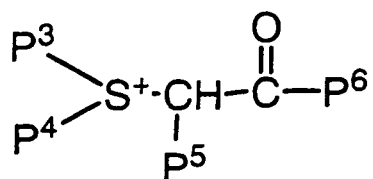
其中，環 X 代表具有三環或以上且具有 10 至 30 個碳原子之多環狀烴基，以及環 X 中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氟基所取代； Q^1 及 Q^2 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基； n 表示 1 至 12 之整數；以及 A^+ 代表選自下式(IIa)、(IIb)及(IIc)陽離子所組成之陽離子：

式(IIa)陽離子：



其中 P^1 及 P^2 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基，

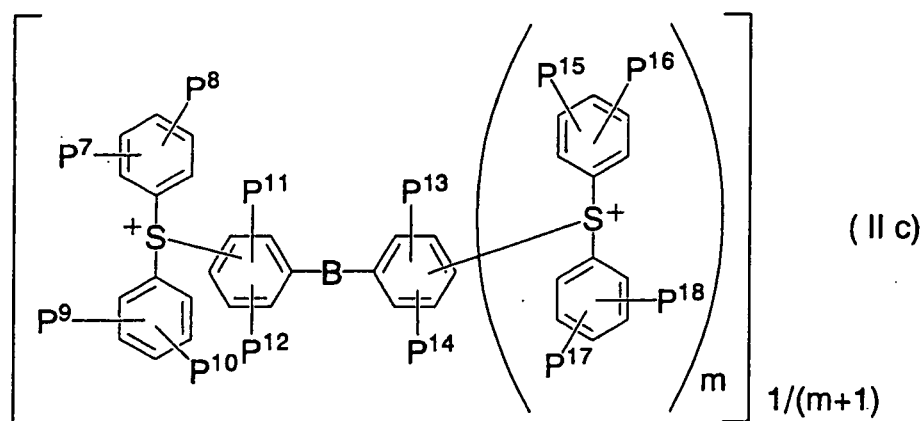
式(IIb)陽離子：



(II b).

其中 P³ 及 P⁴ 各獨立地代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 3 至 12 個碳原子之環烷基，或 P³ 與 P⁴ 結合形成具有 3 至 12 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之 S⁺ 一起形成環，以及二價非環狀烴基中之一個或多個 -CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代，P⁵ 代表氫原子，P⁶ 代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基，或者 P⁵ 與 P⁶ 結合形成二價非環狀烴基，其與相鄰之 -CHCO- 一起形成 2-酮基環烷基，以及二價非環狀烴基中之一個或多個 -CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代，

式(IIc)陽離子：



其中 P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷ 及 P¹⁸ 各獨立地代表氫原子、烴基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基，B 代表硫原子或氧原子，以及 m 表示 0 或 1。

後文中，式(I)之鹽亦可稱為鹽(I)。

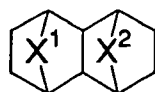
<2>根據<1>之鹽，其中各 Q^1 及 Q^2 係獨立地為氟原子或三氟甲基。

<3>根據<1>或<2>之鹽，其中環 X 為具有 10 至 20 個碳原子之三環狀、四環狀、五環狀或六環狀烴基。

<4>根據<1>至<3>項中任一項之鹽，其中環 X 為式(IIIa)或(IIIb)所示之化合物之單價殘基：



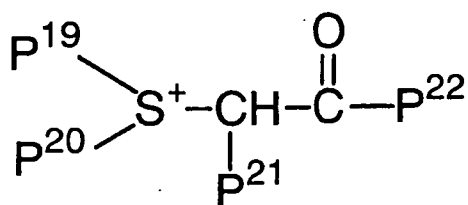
(IIIa)



(IIIb)

其中 X^1 代表 (a) 伸烷基或 (b) 氧原子， X^2 代表 (a) 伸烷基、(b) 氧原子或 (c) 無鍵結以及各側之氫原子，以及式(IIIa)及(IIIb)中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氟基所取代。

<5>根據<1>至<4>項中任一項之鹽，其中 A^+ 為式(II d)陽離子

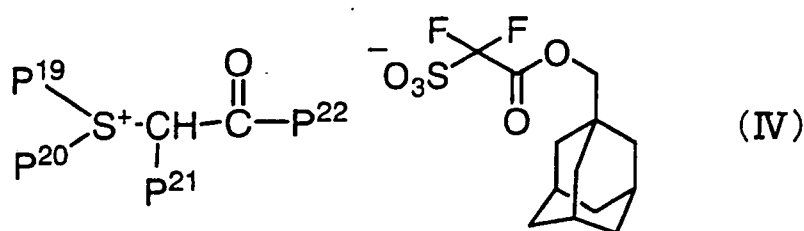


(II d)

其中 P^{19} 及 P^{20} 各獨立地代表具有 1 至 6 個碳原子之烷基或具有 3 至 6 個碳原子之環烷基，或 P^{19} 與 P^{20} 結合形成具有 3 至 6 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之 S^+ 一起形

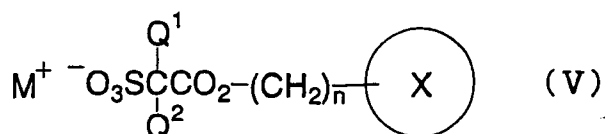
成環，以及二價非環狀烴基中之一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 係視需要經 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代， P^{21} 代表氫原子， P^{22} 代表具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 3 至 6 個碳原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基，或者 P^{21} 與 P^{22} 結合形成二價非環狀烴基其與相鄰之 $-\text{CHCO}-$ 一起形成 2-酮基環烷基，以及二價非環狀烴基中之一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 係視需要經 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代。

<6> 根據 <1> 之鹽，其中該鹽為式 (IV) 中之一者



其中 P^{19} 、 P^{20} 、 P^{21} 及 P^{22} 具有如上述界定之相同意義。

<7> 一種式 (V) 之酯化合物

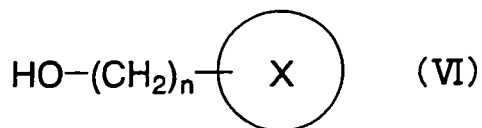


其中 X 代表具有三環或以上且具有 10 至 30 個碳原子之多環狀烴基，以及環 X 中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氟基所取代； Q^1 及 Q^2 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基；n 表示 1 或 2；以及 M 代表 Li、Na、K 或 Ag。

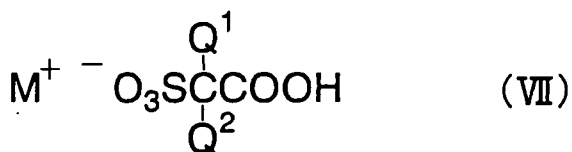
<8> 根據 <7> 之酯化合物，其中 Q^1 及 Q^2 各獨立地代表氟原

子或三氟甲基。

<9>一種製造式(V)之酯化合物之方法，其包括將式(VI)之醇化合物與式(VII)之羧酸化合物反應



[其中環 X 及 n 具有如上述界定之相同意義]，



[其中 M、Q¹ 及 Q² 具有如上述界定之相同意義]。

<10>一種製造鹽(I)之方法，其包括將式(V)酯化合物與式(VIII)之化合物反應



其中 Z 代表 F、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆ 或 ClO₄，以及 A⁺ 具有如上述界定之相同意義。

<11>一種化學增幅型阻劑組成物，包括

鹽(I)以及樹脂，該樹脂包含具有酸-不穩定基之結構單元且其本身為不溶或難溶於鹼性水溶液但藉由酸之作用後變得可溶於鹼性水溶液。

<12>根據<11>之組成物，其中該樹脂包含衍生自具有巨大且酸-不穩定基團之單體之結構單元。

<13>根據<12>之組成物，其中該巨大且酸-不穩定基團為 2-烷基-2-金剛烷基或 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基。

<14>根據<12>之組成物，其中該具有巨大且酸-不穩定基團之單體為(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、5-降萜烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或 α -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯。

<15>根據<11>之組成物，其中該組成物復包括鹼性化合物。

<16>根據<11>至<15>項中任一項之組成物，其中 Q^1 及 Q^2 各獨立地為氟原子或三氟甲基。

<17>根據<11>至<16>項中任一項之組成物，其中環 X 為具有 10 至 20 個碳原子之三環狀、四環狀、五環狀或六環狀烴基。

<18>根據<11>至<17>項中任一項之組成物，其中環 X 為式 (IIIa) 或 (IIIb) 所示之化合物之單價殘基。

<19>根據<11>至<18>項中任一項之組成物，其中 A^+ 為式 (IIId) 陽離子。

<20>根據<11>至<15>項中任一項之組成物，其中該鹽為式 (IV) 中之一者。

【實施方式】

本發明係提供鹽 (I)。

式 (I)、(V) 及 (VI) 中之環 X 代表具有三環或以上之多環狀烴基且該多環狀烴基具有 6 至 30 個，較佳為 10 至 30 個碳原子。環 X 中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1

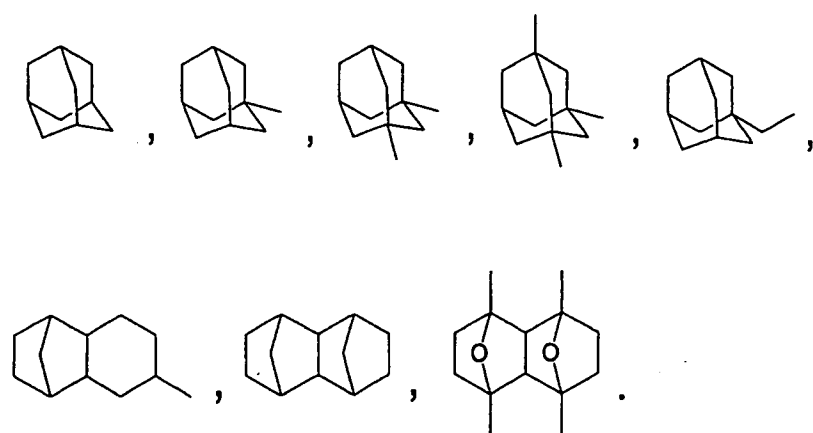
至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氟基所取代。

該環 X 較佳為具有 10 至 20 個碳原子之三環狀烴基、四環狀烴基、五環狀烴基或六環狀烴基。該三環狀烴基、四環狀烴基、五環狀烴基或六環狀烴基中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氟基所取代。

環 X 之更佳之實例包含式(IIIa)或(IIIb)所示之化合物之單價殘基。

X^1 代表 (a) 伸烷基例如亞甲基及伸乙基或 (b) 氧原子 (-O-)。 X^2 代表 (a) 伸烷基例如亞甲基及伸乙基、(b) 氧原子 (-O-) 或 (c) 無鍵結以及氫原子位於各側。

式(IIIa)或(IIIb)之化合物之特定實例包含下列：



「n」為 1 至 6，以及較佳為 1 至 2。

Q^1 及 Q^2 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基例如三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基、十三氟己基等。至於 Q^1 及 Q^2 ，以氟原

離子。

式(IIa)陽離子中， P^1 及 P^2 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基。式(IIa)中烷基之實例包含甲基、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，以及烷氧基之實例包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧基等。

式(IIb)陽離子中， P^3 及 P^4 各獨立地代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 3 至 12 個碳原子之環烷基，或者 P^3 與 P^4 結合形成具有 3 至 12 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之 S^+ 一起形成環，以及二價非環狀烴基中之一個或多個 $-CH_2-$ 可經 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代。

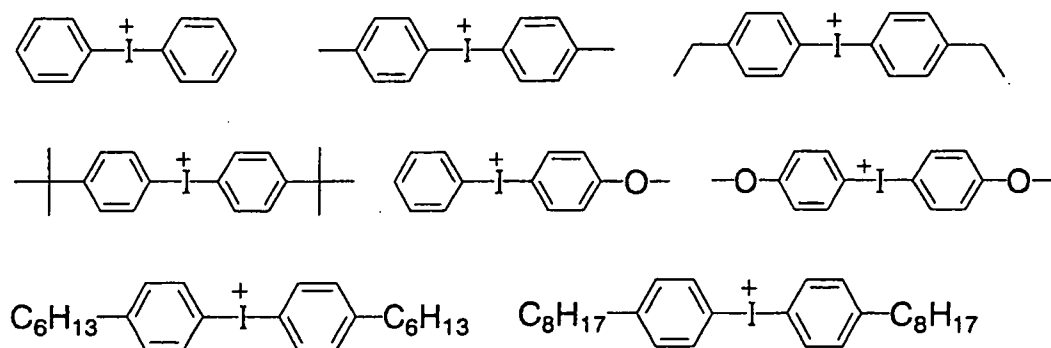
P^5 代表氫原子， P^6 代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基，或者 P^5 與 P^6 結合形成二價非環狀烴基，其與相鄰之 $-CHCO-$ 一起形成 2-酮基環烷基，以及二價非環狀烴基中之一個或多個 $-CH_2-$ 係視需要經 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代。

於 P^3 、 P^4 及 P^5 中，烷基之特定實例包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三-丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基等，以及環烷基之特定實例包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基等。由 P^3 與 P^4 結合形成之具有 3 至 12 個碳原子之二價非環狀烴基之特定實例包含三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基等，以及由相鄰之 S^+ 與

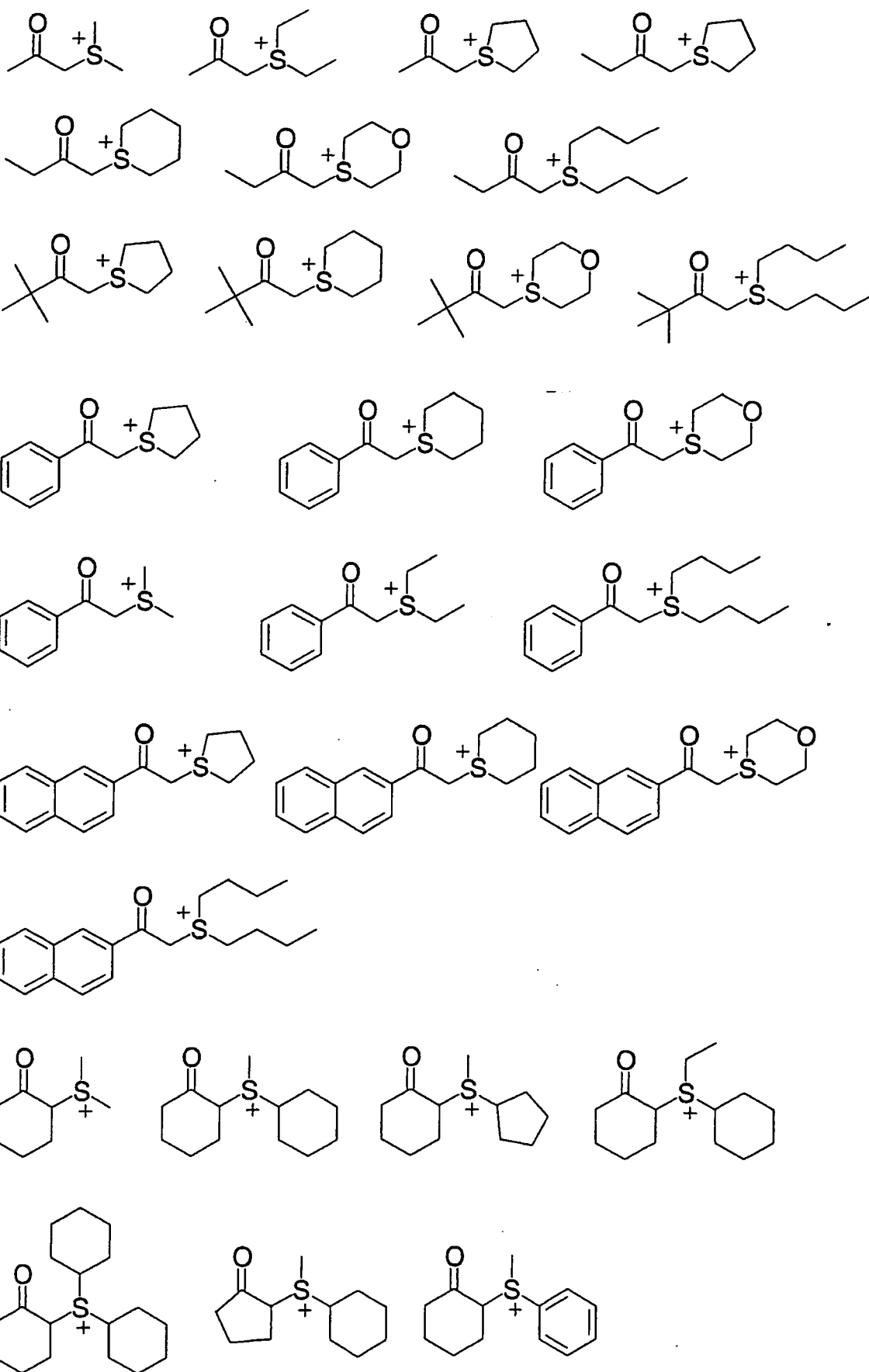
由 P^3 與 P^4 結合形成之二價非環狀烴基之環基之特定實例包含五亞甲基二氫硫基(pentamethylenesulfonio)、四亞甲基二氫硫基、氧基雙伸乙基二氫硫基等。於 P^6 中，芳香族環基之特定實例包含苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。由 P^5 與 P^6 結合形成之二價非環狀烴基之特定實例包含亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基等，以及由結合 P^5 與 P^6 與相鄰之 $-CHCO-$ 一起形成之 2-酮基環烷基之特定實例包含 2-酮基環己基、2-酮基環戊基等。

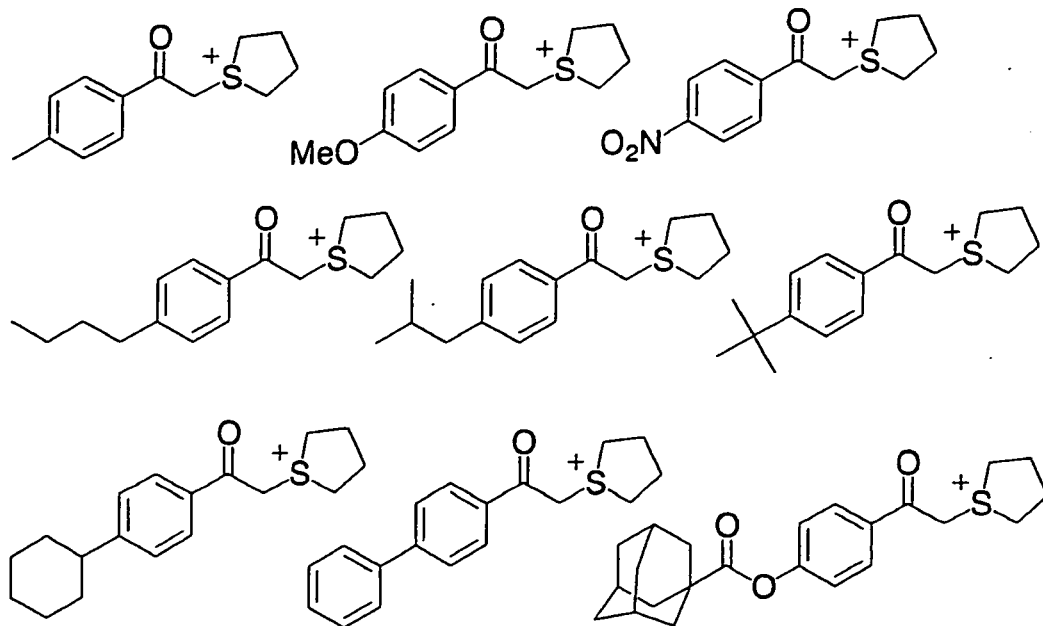
式(IIc)陽離子中， P^7 、 P^8 、 P^9 、 P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} 、 P^{16} 、 P^{17} 及 P^{18} 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基，B 代表硫原子或氧原子，以及 m 代表 0 或 1。烷基及烷氧基之實例與上述式(IIa)之陽離子中所提及者相同。

式(IIa)陽離子之特定實例包含下列：

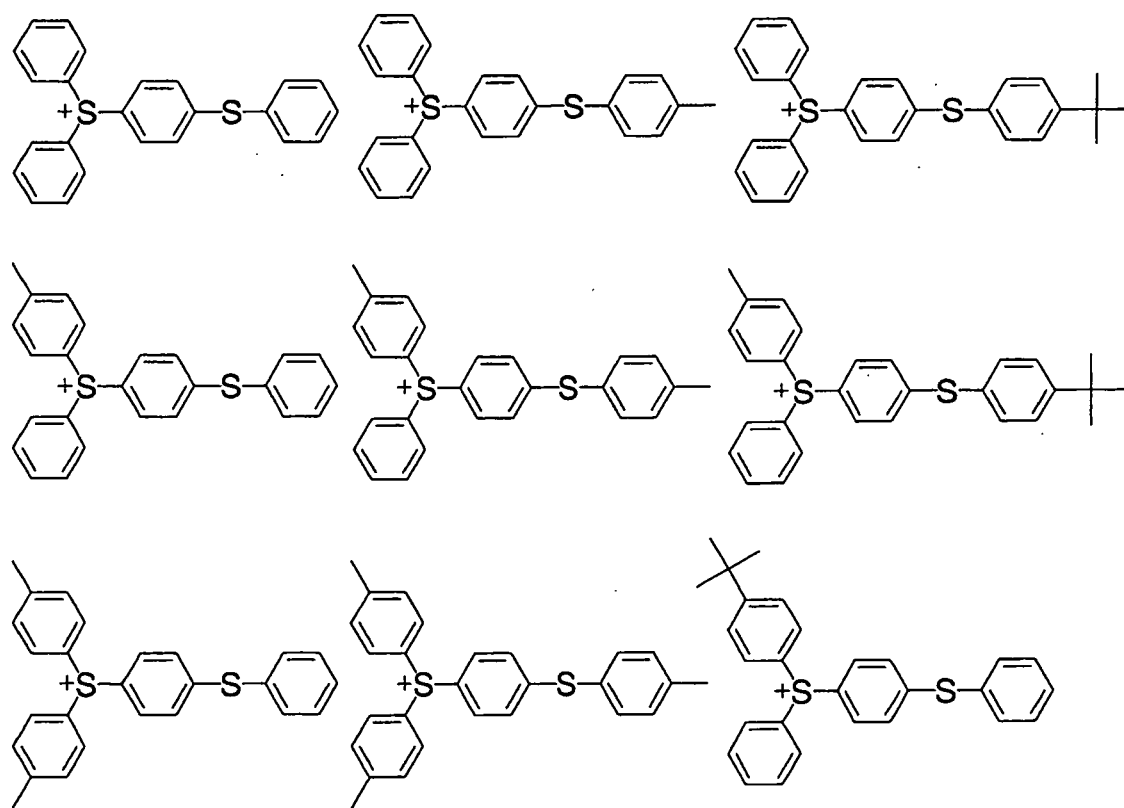


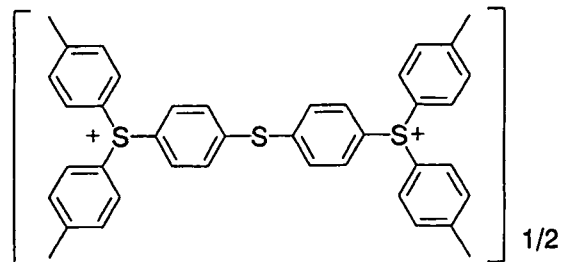
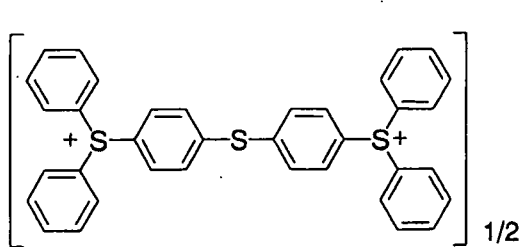
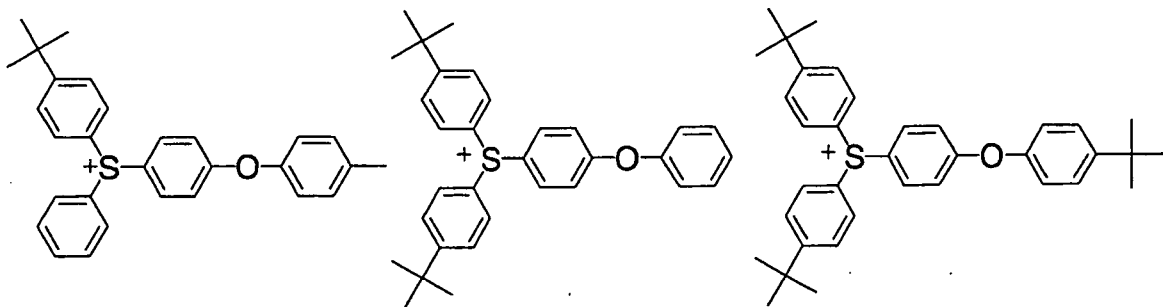
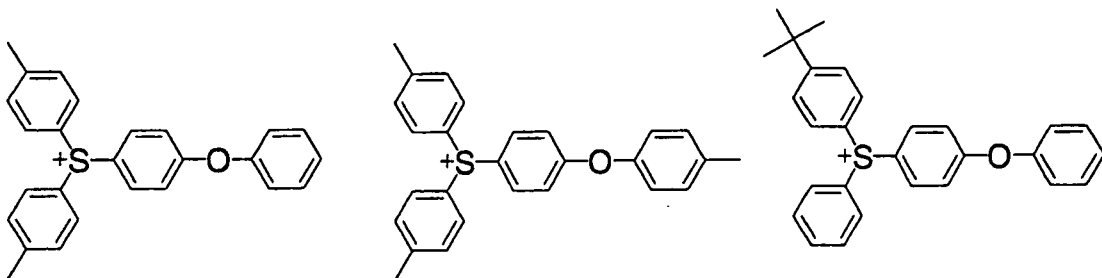
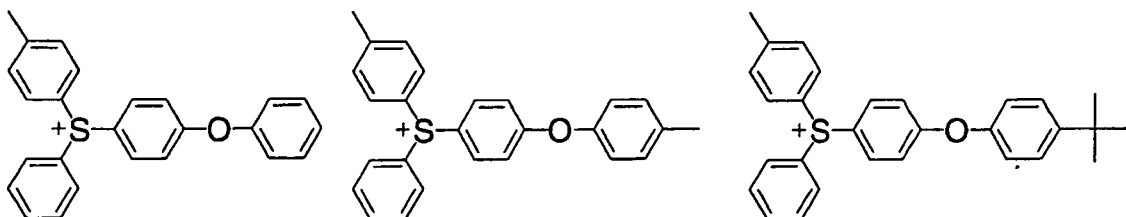
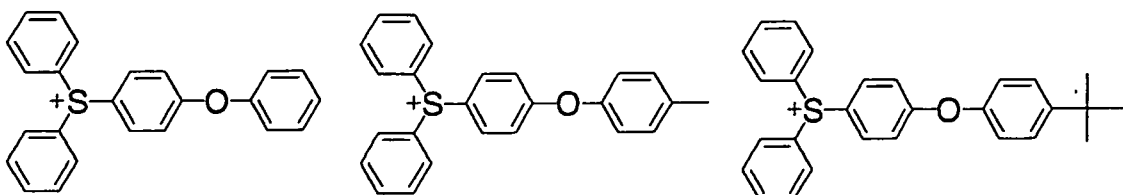
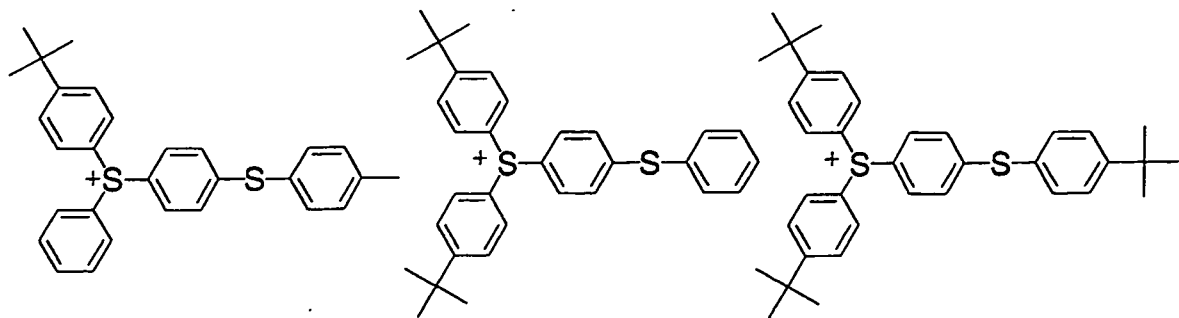
式(IIb)陽離子之特定實例包含下列：

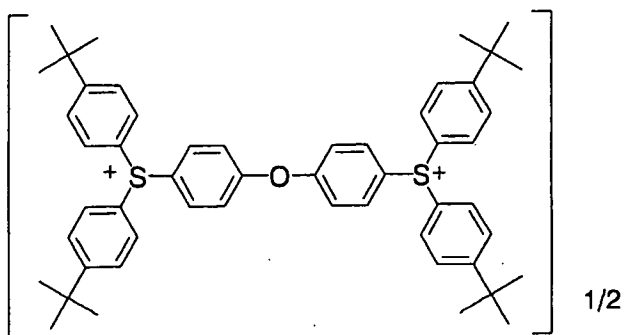
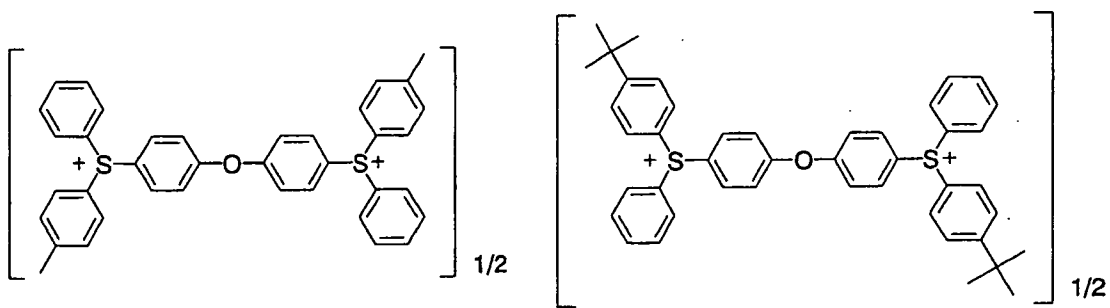
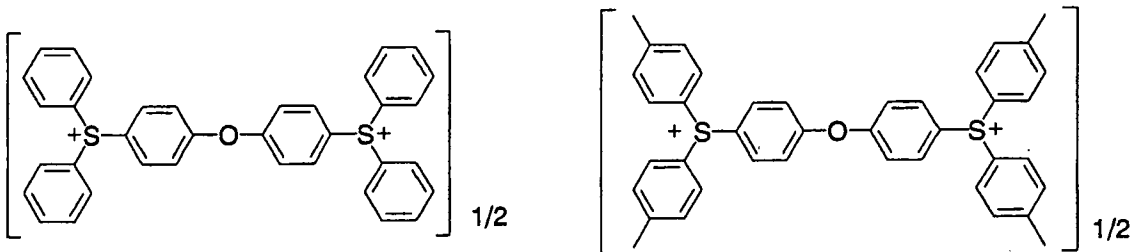
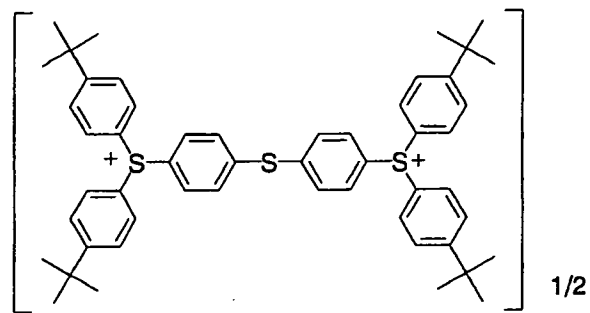
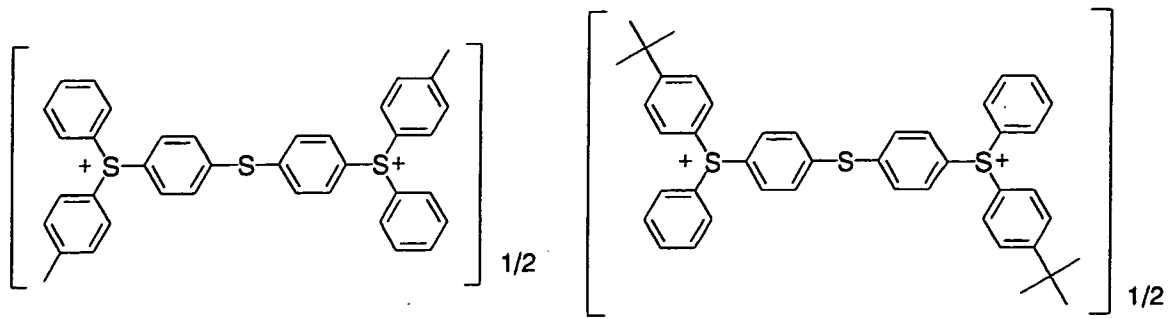




式(IIc)陽離子之特定實例包含下列：







至於鹽(I)，在提供可使圖案具有更佳經改善之線緣粗糙度以及更為極佳之圖案形狀之化學增幅型阻劑組成物方面，以式(IV)之鹽為佳。

鹽(I)之生產方法之實例包含下述方法：包括於 0 至 150 °C，較佳為 0 至 100 °C 之溫度下將式(V)之酯類與式(VIII)之鎘鹽於惰性溶劑(例如乙腈、水、甲醇、氯仿及二氯甲烷)中反應。

式(VIII)之鎘鹽之用量通常為每 1 莫耳之式(V)之酯類使用 0.5 至 2 莫耳。當所得之鹽(I)為結晶形可由再結晶獲得或當其為油狀形可由溶劑萃取及濃縮獲得。

式(V)之酯類之生產方法的實例包含使式(VI)醇化合物與式(VII)羧酸化合物反應之方法。

酯化反應一般係於 20 至 200 °C，較佳為 50 至 150 °C 下藉由將物質混合於非質子溶劑(例如二氯乙烷、甲苯、乙基苯、單氯苯、乙腈、N,N-二甲基甲醯胺等)中進行。酯化反應中，通常會添加酸催化劑或脫水劑，而酸催化劑之實例包含有機酸類例如對-甲苯磺酸、無機酸類例如硫酸等。脫水劑之實例包含 1,1'-羰基二咪唑、N,N'-二環己基碳二亞胺等。

該酯化反應較佳係於脫水下進行，例如，藉由汀及史塔克法(Dean and Stark method)以縮短反應時間。

式(VII)羧酸化合物之用量通常為每 1 莫耳之式(VI)醇化合物使用 0.2 至 3 莫耳，較佳為 0.5 至 2 莫耳。酸催化劑之用量可為催化量或等於溶劑之用量，以及通常為每 1

莫耳之式(VI)醇化合物使用 0.001 至 5 莫耳。脫水劑之用量通常為每 1 莫耳之式(VI)醇化合物使用 0.2 至 5 莫耳，較佳為 0.5 至 3 莫耳。

本發明之化學增幅型阻劑組成物包括鹽(I)及樹脂，該樹脂包含具有酸-不穩定基之結構單元以及其本身為不溶或難溶於鹼性水溶液但藉由酸之作用後變得可溶於鹼性水溶液。

鹽(I)通常係作為酸產生劑，鹽(I)經照射後所產生之酸可催化性地作用於樹脂中之酸-不穩定基，斷裂該酸-不穩定基，而使該樹脂變得可溶於鹼性水溶液。此組成物適合為化學增幅型正阻劑組成物。

本發明之組成物中所使用之樹脂包含具有酸-不穩定基之結構單元以及其本身為不溶或難溶於鹼性水溶液，但該酸-不穩定基可藉由酸予以斷裂。經斷裂後之樹脂含有羧酸殘基，結果該樹脂變得可溶於鹼性水溶液。

本說明書中，「-COOR」係經形容為「具有羧酸酯之結構」，以及亦可簡稱為「酯基」。具體地，「-COOC(CH₃)₃」可形容為「具有羧酸之第三-丁基酯之結構」，或簡稱為「第三-丁基酯基」。

酸-不穩定基之實例包含具有羧酸酯之結構例如烷基酯基其中與氧原子相鄰之碳原子為四級碳原子，以及脂環族酯基其中與氧原子相鄰之碳原子為四級碳原子等，內酯環基其中與氧原子相鄰之碳原子為四級碳原子等。

「四級碳原子」係指「與四個氫以外之取代基相連之

碳原子」。

酸-不穩定基之實例包含烷基酯基其中與氧原子相鄰之碳原子為四級碳原子例如第三-丁基酯；縮醛型酯基例如甲氧甲基酯基、乙氧甲基酯基、1-乙氧乙基酯基、1-異丁氧基乙基酯基、1-異丙氧基乙基酯基、1-乙氧基丙基酯基、1-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯、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-金剛烷羧氧基)乙氧基]乙基酯基、四氫-2-咪喃基酯基以及四氫-2-吡喃基酯基；脂環族酯基其中與氧原子相鄰之碳原子為四級碳原子，例如異苜基酯基、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。

含有酯基之結構的實例包含(甲基)丙烯酸結構之酯、降苜烯羧酸結構之酯、三環癸烯羧酸結構、四環癸烯羧酸結構等之酯。上述金剛烷基中之至少一個氫原子可經羥基取代。

本發明之組成物中所使用之樹脂可藉由具有酸-不穩定基及烯烴雙鍵之單體加成聚合作用而得。

該單體中，較佳係使用具有巨大基團(例如脂環族基(例如 2-烷基-2-金剛烷基以及 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基))者作為藉由酸之作用而解離之基團，因此當其用於本發明之組成物中時可得到極佳之解析度。

此等含有巨大基團之單體之實例包含(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基酯、5-降苜烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷酯、5-降苜烯-2-羧

酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、 α -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯等。

尤其當以 (甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯作為本發明組成物之樹脂成分之單體時，可得到具有極佳之解析度之阻劑組成物。此等(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯及 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯之典型的實例包含丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-正-丁基-2-金剛烷酯、 α -氯丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、 α -氯丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯等。尤其當甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯或甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯係用於本發明組成物中時，可得到具有極佳之敏感性及耐熱性之組成物。本發明中，若需要可一起使用二種或多種具有由酸之作用而解離之基團之單體。

通常(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯可藉由將 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產生。

本發明組成物中所使用之樹脂除了上述具有酸-不穩定基團之結構單元外，亦包含其他衍生自酸-穩定之單體之結構單元。本文中，「衍生自酸-穩定之單體之結構單元」係指「無法由鹽(I)所產生之酸予以解離之結構單元」。

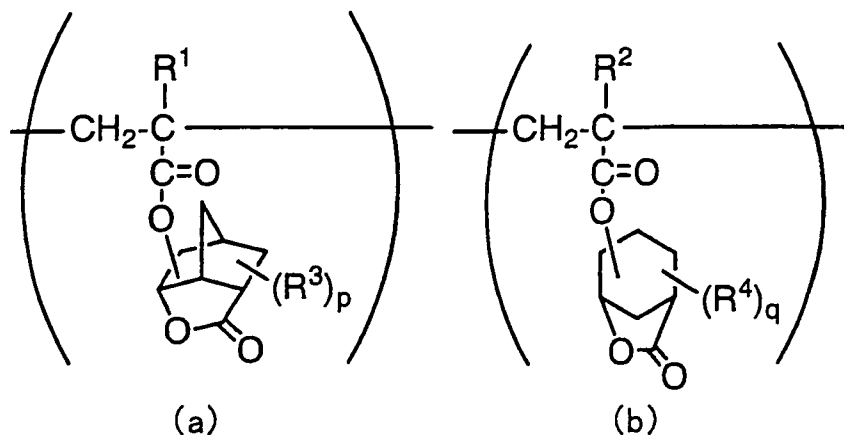
此等可包含的其他結構單元之實例包含衍生自具有游離羧基(例如丙烯酸及甲基丙烯酸)之單體之結構單元，衍

生自脂肪族不飽和二羧酸酐類(例如順丁烯二酸酐以及伊康酸酐)之結構單元，衍生自 2-降萜烯之結構單元，衍生自(甲基)丙烯腈之結構單元，衍生自(甲基)丙烯酸烷酯之結構單元其中與氧原子相鄰之碳原子為二或三級碳原子，衍生自 1-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯之結構單元，衍生自苯乙烯(例如對-或間-羥基苯乙烯)之結構單元，衍生自具有視需要經烷基取代之內酯環之(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元等。本文中，1-金剛烷基酯基為酸-穩定之基團儘管該與氧原子相鄰之碳原子為四級碳原子，以及 1-金剛烷基酯基中之至少一個氫原子可經羥基取代。

衍生自酸-穩定單體之結構單元之特定實例包含衍生自(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元、衍生自 α -(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元、衍生自 β -(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯之結構單元、下式(a)之結構單元、衍生自下式(b)之結構單元、衍生自具有烯烴雙鍵之脂環族化合物之結構單元例如下式(c)之結構單元、衍生自脂肪族不飽和二羧酸酐之結構單元例如下式(d)之結構單元、式(e)之結構單元等。

尤其，由阻劑對基材之黏著性以及阻劑之解析度之觀點，本發明組成物中之樹脂中，除了具有酸-不穩定基之結構單元外，較佳為可進一步含有至少一種結構單元其係選自衍生自對-羥基苯乙烯之結構單元、衍生自間-羥基苯乙烯之結構單元、衍生自(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯之

結構單元、衍生自(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯之結構單元、下式(a)之結構單元以及下式(b)之結構單元所組成群者。



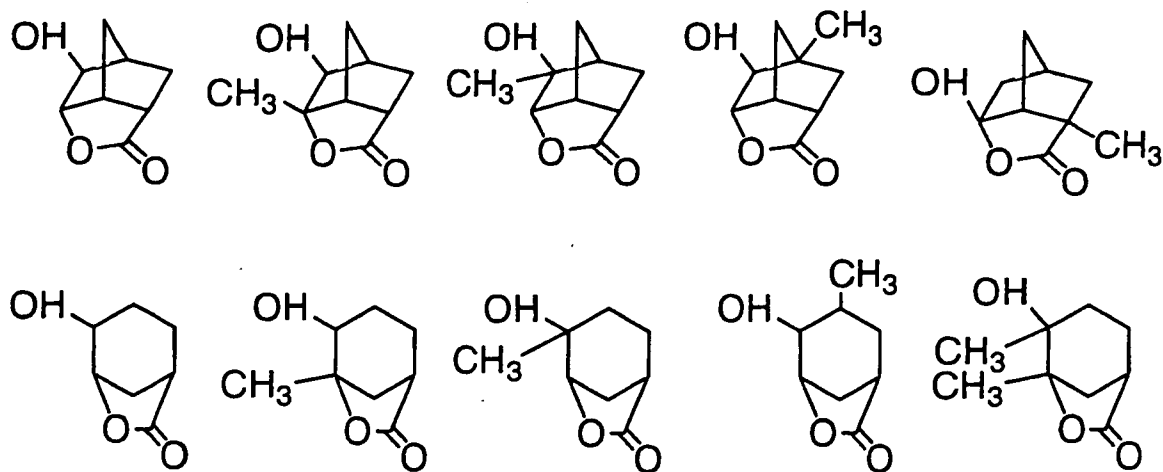
式(a)及(b)中， R^1 及 R^2 各獨立地代表氫原子、甲基或三氟甲基以及 R^3 及 R^4 各獨立地代表甲基、三氟甲基或鹵原子，以及 p 及 q 各獨立地代表0至3之整數。當 p 代表2或3時，各個 R^3 可相同或不同以及當 q 代表2或3時，各個 R^4 可相同或不同。

(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯及(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基-1-金剛烷酯可藉由，例如，將相對應之羥基金剛烷與(甲基)丙烯酸或其酸鹵化物反應而產生，以及其亦可自市面上購得。

再者，具有視需要經烷基取代之內酯環之(甲基)丙烯酸 醯氧基- γ -丁內酯可藉由將相對應之 α -或 β -溴- γ -丁內酯與丙烯酸或甲基丙烯酸反應，或將相對應之 α -或 β -羥基- γ -丁內酯與丙烯酸鹵化物或甲基丙烯酸鹵化物反應而產生。

至於可產生式(a)及(b)之結構單元之單體，具體地列舉為，例如，具有下述羥基之脂環族內酯類之(甲基)丙烯酸

酯類，及其混合物等。此等酯類可藉由，例如，將相對應之具有羥基之脂環族內酯與(甲基)丙烯酸類反應而產生，以及其製造方法係詳述於，例如，日本專利 JP2000-26446-A。

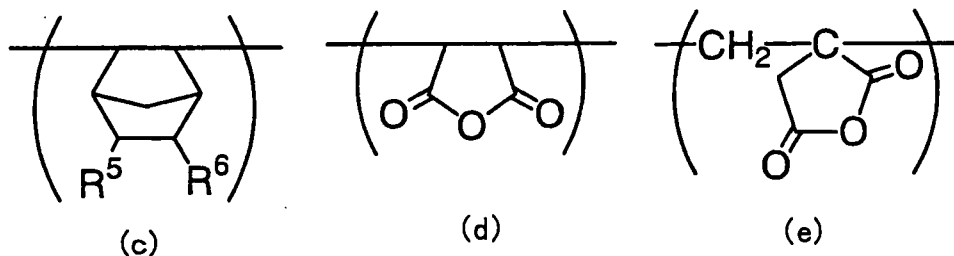


具有視需要經烷基取代之內酯環之(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯之實例包含 α -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 α -丙烯醯氧基- β,β -二甲基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- β,β -二甲基- γ -丁內酯、 α -丙烯醯氧基- α -甲基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯醯氧基- α -甲基- γ -丁內酯、 β -丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 β -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯、 β -甲基丙烯醯氧基- α -甲基- γ -丁內酯等。

於 KrF 微影技術之例中，即使於使用衍生自例如對-及間-羥基苯乙烯之羥基苯乙烯之結構單元作為一種樹脂成分之例中，可得到具有足夠透明度之阻劑組成物。為了得到此等共聚合樹脂類，可將相對應之(甲基)丙烯酸酯單體與乙醯氧基苯乙烯及苯乙烯進行自由基-聚合，然後以酸將衍生自乙醯氧基苯乙烯之結構單元中之乙醯氧基去乙醯

化。

含有衍生自 2-降萜烯之結構單元之樹脂表現堅固結構乃係因為脂環族基係直接存在於其主鏈且表現極佳之乾蝕刻抗性。衍生自 2-降萜烯之結構單元可藉自由基聚合作用，例如，除了相對應之 2-降萜烯外，使用脂肪族不飽和二羧酸酐類(例如順丁烯二酸酐以及伊康酸酐一起)而導入主鏈中。衍生自 2-降萜烯之結構單元係藉由開啟其雙鍵而形成，且可由式(c)表示，衍生自順丁烯二酸酐之結構單元及衍生自伊康酸酐之結構單元，彼等為衍生自脂肪族不飽和二羧酸酐類之結構單元，係由開啟彼等之雙鍵而形成，且可分別由式(d)及式(e)表示。



此處，式(c)中之 R^5 及 R^6 各獨立地代表氫、具有 1 至 3 個碳原子之烷基，具有 1 至 3 個碳原子之羥烷基，羧基、氰基或 $-COOU$ 基團其中 U 代表醇殘基，或者 R^5 及 R^6 可結合在一起形成 $-C(=O)OC(=O)-$ 所示之羧酸酐殘基。

R^5 及 R^6 中，烷基之實例包含甲基、乙基、丙基及異丙基，羥烷基之特定實例包含羥甲基、2-羥乙基等。

R^5 及 R^6 中， $-COOU$ 基團為由羧基形成之酯，以及至於相對於 U 之醇殘基，例如，可列舉視需要經取代之具有 1 至 8 個碳原子之烷基、2-酮基氧雜環戊烷-3-或-4-基等，

以及烷基上之取代基可列舉如羥基、脂環族烴殘基等。

製得式(c)所示之結構單元之單體之特定實例包含下列：

- 2-降萜烯，
- 2-羥基-5-降萜烯，
- 5-降萜烯-2-羧酸，
- 5-降萜烯-2-羧酸甲酯，
- 5-降萜烯-2-羧酸 2-羥乙酯，
- 5-降萜烯-2-甲醇，
- 5-降萜烯-2,3-二羧酸酐等。

當-COOU 中之 U 為酸-不穩定基時，即使具有降萜烯結構式(c)之結構單元仍為具有酸-不穩定基之結構單元。製得具有酸-不穩定基之結構單元之單體的實例包含 5-降萜烯-2-羧酸第三-丁酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-環己基-1-甲基乙酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-甲基環己酯、5-降萜烯-2-羧酸 2-甲基-2-金剛烷酯、5-降萜烯-2-羧酸 2-乙基-2-金剛烷酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-(4-羥環己基)-1-甲基乙酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-甲基-1-(4-酮基環己基)乙酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯等。

本發明組成物中所使用之樹脂較佳係含有具有酸-不穩定基之結構單元於該樹脂之所有結構單元中通常為 10 至 80 莫耳%之比例，儘管該比例係根據使圖案曝光之放射線種類、酸-不穩定基之種類等而異。

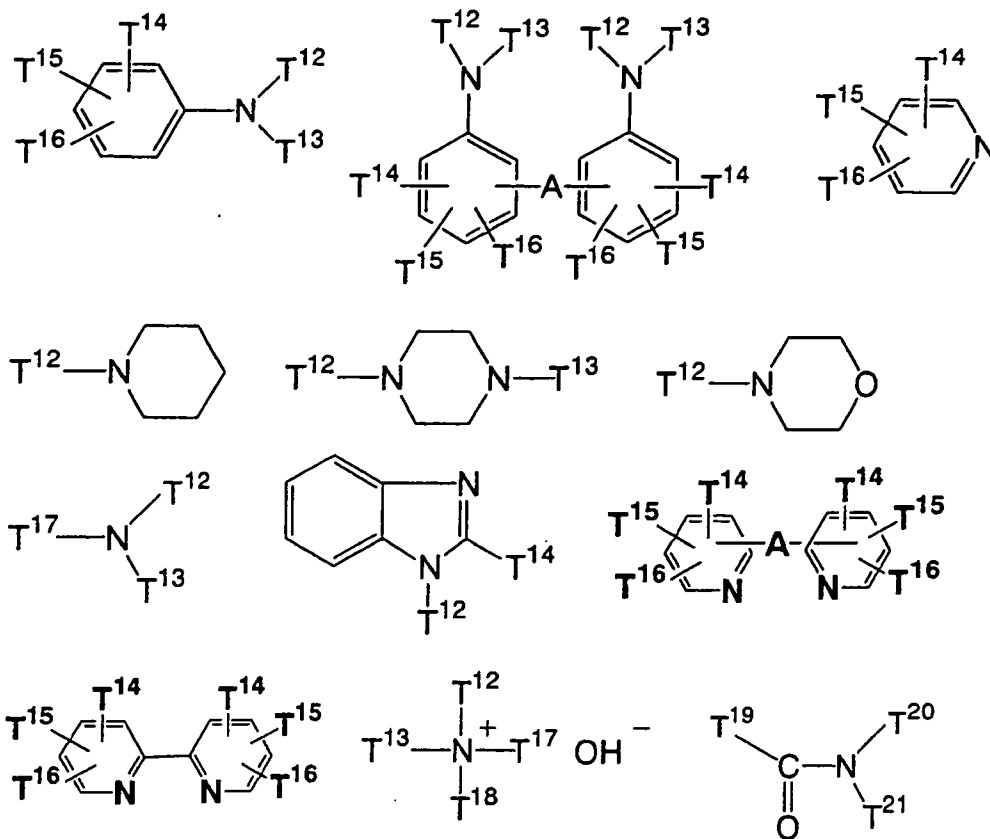
當該尤其係衍生自 (甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯或(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯之結構單元作為酸-不穩定基時，於該樹脂之所有結構單元中該結構單元之比例為 15 莫耳%或以上時，其有利於該阻劑之乾-蝕刻抗性。

當除了具有酸-不穩定基之結構單元外，尚含有其他具有酸-穩定基之結構單元之時，基於該樹脂之所有結構單元，此等結構單元之總和較佳係於 20 至 90 莫耳%之範圍內。

當使用具有烯烴雙鍵之脂環族化合物及脂肪族不飽和二羧酸酐作為共聚合作用之單體時，於此等傾向不易聚合之觀點，較佳係過量使用。

本發明組成物中，因後曝光延遲造成酸失活進而造成之表現劣化可藉由添加鹼性化合物，尤其係鹼性含氮-有機化合物，例如胺作為終止劑(quencher)而減輕該劣化作用。

此等鹼性含氮有機化合物之特定實例包含下式所示者：



[3]

式中， T^{12} 及 T^{13} 各獨立地代表氫原子、烷基、環烷基或芳基。該烷基較佳具有約 1 至 6 個碳原子，該環烷基較佳具有約 5 至 10 個碳原子，以及該芳基較佳具有約 6 至 10 個碳原子。再者，該烷基、環烷基或芳基上之至少一個氫原子可各獨立地經羥基、胺基、或具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基取代。該胺基上之至少一個氫原子可各獨立地經具有 1 至 4 個碳原子之烷基取代。

T^{14} 、 T^{15} 及 T^{16} 各獨立地代表氫原子、烷基、環烷基、芳基或烷氧基。該烷基較佳具有約 1 至 6 個碳原子，該環烷基較佳具有約 5 至 10 個碳原子，該芳基較佳具有約 6 至 10 個碳原子，以及該烷氧基較佳具有約 1 至 6 個碳原子。再者，該烷基、環烷基、芳基或烷氧基上之至少一個

氫原子可各獨立地經羥基、胺基、或具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基取代。該胺基上之至少一個氫原子可經具有 1 至 4 個碳原子之烷基取代。

T^{17} 代表烷基或環烷基。該烷基較佳具有約 1 至 6 個碳原子，以及該環烷基較佳具有約 5 至 10 個碳原子。再者，該烷基或環烷基上之至少一個氫原子可各獨立地經羥基、胺基、或具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基取代。該胺基上之至少一個氫原子可經具有 1 至 4 個碳原子之烷基取代。

式中， T^{18} 代表烷基、環烷基或芳基。該烷基較佳具有約 1 至 6 個碳原子，該環烷基較佳具有約 5 至 10 個碳原子，以及該芳基較佳具有約 6 至 10 個碳原子。再者，該烷基、環烷基或芳基上之至少一個氫原子可各獨立地經羥基、胺基、或具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基取代。該胺基上之至少一個氫原子可各獨立地經具有 1 至 4 個碳原子之烷基取代。

然而，由上式 [3] 代表之化合物中的 T^{12} 及 T^{13} 皆非為氫原子。

A 代表伸烷基、羰基、亞胺基、硫基或二硫基。該伸烷基較佳具有約 2 至 6 個碳原子。

此外， T^{12} 至 T^{18} 中，關於其為直-鏈或支鏈，皆可允許。

T^{19} 、 T^{20} 及 T^{21} 各獨立地代表氫原子、具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之胺烷基、具有 1 至 6 個碳原子之羥烷基或者經取代或未經取代之具有 6 至 20

個碳原子之芳基，或 T^{19} 與 T^{20} 結合形成伸烷基，其與相鄰之 $-\text{CO}-\text{N}-$ 一起形成內醯胺環。

此等化合物之實例包含己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、苯胺、2-、3-、或 4-甲基苯胺、乙二胺、四亞甲二胺、六亞甲二胺、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-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、六氫吡啶、二苯基胺、三乙胺、三甲胺、三丙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、三辛胺、三壬胺、三癸胺、甲基二丁胺、甲基二戊胺、甲基二己胺、甲基二環己胺、甲基二庚胺、甲基二辛胺、甲基二壬胺、甲基二癸胺、乙基二丁胺、乙基二戊胺、乙基二己胺、乙基二庚胺、乙基二辛胺、乙基二壬胺、乙基二癸胺、二環己基甲基胺、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-異丙基苯胺、吡啶、4-甲基吡啶、聯吡啶(bipyridine)、2,2'-二吡啶基胺、二-2-吡啶基酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-雙(2-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、4,4'-二吡啶基硫、4,4'-二吡啶基二硫、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、2,2'-二(甲基吡啶基)胺(dipicolylamine)、3,3'-二(甲基吡啶基)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(亦稱為「膽鹼」)、N-甲基吡咯烷酮等。

再者，可使用如日本專利 JP-A-H11-52575 所揭示之具有六氫吡啶架構之受阻胺化合物(hindered amine compound)作為終止劑。

以樹脂成分與鹽(I)之總量為基準，本發明之組成物較佳含有約 80 至 99.9 重量%之樹脂成分以及 0.1 至 20 重量%之鹽(I)。

當使用鹼性化合物作為終止劑時，以樹脂成分與鹽(I)之總和為 100 重量份為基準，該鹼性化合物之含量較佳為約 0.01 至 5 重量份，更佳為約 0.01 至 1 重量份。

本發明之組成物若需要可包含各種少量之添加物，例如敏化劑、溶解抑制劑、其他聚合物、界面活性劑、安定劑、染料等，只要其不會妨礙本發明之作用。

本發明之組成物通常係呈阻劑液體組成物之形式，其係將前述成分溶解於溶劑中，以及藉由例如旋塗之習知方法將該光阻液組成物施用至例如矽晶圓之基板上。本文中使用的溶劑足以溶解前述成分，並具有適當之乾燥速度，以及於溶劑蒸發後可得到均勻且平滑之塗層，因此，可使用此技藝中常用之溶劑。本發明中，總固體含量表示除了溶劑以外之總含量。

其實例包含二醇醚酯類例如乙二醇乙基醚醋酸酯、乙二醇甲基醚醋酸酯以及丙二醇單甲基醚醋酸酯；二醇醚類例如丙二醇單甲基醚、二(乙二醇)二甲基醚；酯類例如乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸戊酯以及丙酮酸乙酯等；酮類例

如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮以及環己酮；環狀酯類例如 γ -丁內酯等。此等溶劑可單獨使用或以兩種或多種組合使用。

將施用至基板上且經乾燥之阻劑膜進行曝光以圖案化，然後以熱處理促進去封阻反應，之後以鹼性顯影劑顯影。本文中所使用之鹼性顯影劑可為此技藝中使用之各種任何鹼性水溶液，一般經常係使用氫氧化四甲基銨或氫氧化(2-羥基乙基)三甲基銨(一般稱為「膽鹼」)之水溶液。

應了解本文於所有觀點中所揭示之具體實施例係作為範例而非用於限制本發明。本發明之範圍並非由上述說明所決定而係由隨附之申請專利範圍決定，且包含與申請專利範圍所界定者具有等同意義及範圍之所有變化。

本發明將更具體地藉由下列實施例予以說明，該等實施例並非用於限制本發明之範圍。「%」及「份」係代表下列實施例及比較例中所使用之任何成分之含量以及任何材料之用量，除非另行特定說明，係以重量為基準。下列實施例中所使用之任何材料之重量-平均分子量係由凝膠滲透層析法[HLC-8120GPC Type，管柱(三個管柱)：TSKgel Multipore HXL-M，溶劑：四氫呋喃，由 TOSOH CORPORATION 製造]利用苯乙烯作為標準參考物所得之值。化合物之結構係由 NMR (GX-2700 Type，或 EX-270 Type，由 JEOLLTD 製造)以及質譜(液體層析：1000 Type，由 Agilent 製造，質譜：LC/MS Type 或 LCD/MSD TOF Type，由 Agilent 製造)所決定。

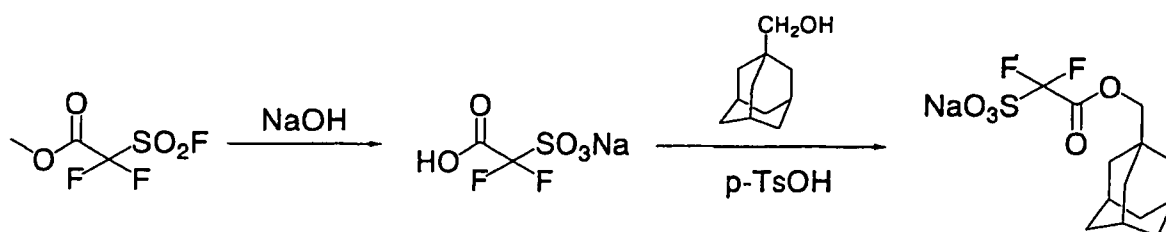
[實施例]

實施例 1

(1-(3,3-二甲基-2-酮基丁基)四氫噻吩鎗 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

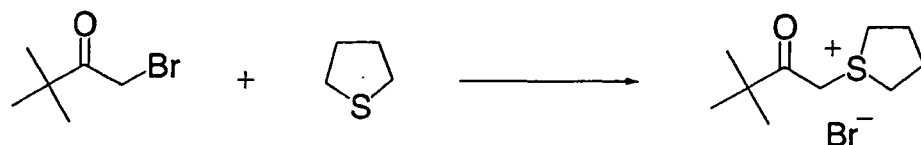
(1)於冰浴中將 460 份之 30% 氫氧化鈉水溶液滴加至 200 份之二氟(氟磺醯基)乙酸甲酯與 300 份之離子-交換水之混合物中。將該經添加之混合物加熱且回流於 100°C 2.5 小時。冷卻後，將冷卻之混合物以 175 份之濃鹽酸中和以及予以濃縮製得 328.19 份之二氟磺基乙酸鈉(含無機鹽，純度 62.8%)。

(2)於容器中裝入 123.3 份之二氟磺基乙酸鈉(純度 62.8%)、65.7 份之 1-金剛烷甲醇及 600 份之二氯乙烷，於其中加入 75.1 份之對-甲苯磺酸(p-TsOH)，以及將該混合物回流 12 小時。將該混合物濃縮以排除二氯乙烷後，加入 400 份之乙腈進行洗滌，以及藉由過濾排除該洗滌溶劑。於經由過濾所得之固體中加入 400 份之乙腈且攪拌該混合物及過濾。再重複一次添加乙腈、攪拌及過濾。濃縮該濾液製得 99.5 份之 1-金剛烷基甲氧羰基二氟磺基乙酸鈉之鈉鹽。



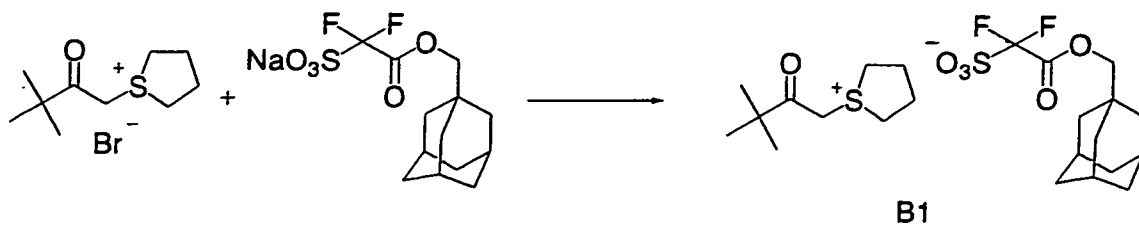
¹H-NMR 數據(二甲亞砜-d₆，內標準物：四甲矽烷): d(ppm)
1.51 (d, 6H); 1.62 (dd, 6H); 1.92 (s, 3H); 3.80 (s, 2H)

(3)將 70.2 份之四氫噻吩溶於 750 份之丙酮，以及於其中滴加 150 份之 1-溴-3,3-二甲基-2-丁酮。將該混合物於室溫攪拌 24 小時後，將過濾所得之白色固體，以丙酮洗滌以及乾燥製得 161.3 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(3,3-二甲基-2-酮基丁基)四氫噻吩鎊



¹H-NMR 數據(二甲亞砷-d₆, 內標準物: 四甲矽烷): d(ppm)
1.14 (s, 9H); 2.08-2.30 (m, 4H); 3.37-3.58 (m, 4H); 5.03 (s, 2H)

(4)將得自上述(2)之 5.0 份之 1-金剛烷基甲基二氟磺基乙酸之鈉鹽溶於 50 份之離子-交換水。於該溶液中加入含有 3.86 份之得自上述(3)之溴化 1-(3,3-二甲基-2-酮基丁基)四氫噻吩鎊與 19.3 份之離子-交換水之溶液，然後於其中再加入 50 份之乙腈俾製造完全溶解之溶液。攪拌 15 小時後，將該經攪拌之混合物濃縮且以 100 份之氯仿萃取兩次。將有機層混合且以離子-交換水洗滌。濃縮所得之有機層。於該濃縮物中加入 100 份之第三-丁基甲基醚，以及攪拌該混合物，予以過濾及於減壓下乾燥製得 4.93 份之呈白色晶體形式之 1-(3,3-二甲基-2-酮基丁基)四氫噻吩鎊 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽，將其稱為酸產生劑 B1。



酸產生劑 B1 之 $^1\text{H-NMR}$ 數據 (二甲亞砜- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): d(ppm)

1.15 (s, 9H); 1.52 (d, 6H); 1.63 (dd, 6H); 1.93 (s, 3H);
2.01-2.30 (m, 4H); 3.28-3.56 (m, 4H); 3.82 (s, 2H); 4.85 (s, 2H)

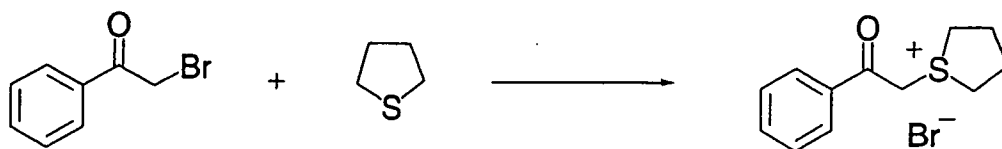
MS (ESI(+))光譜): $\text{M}^+ 187.2$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OS}^+ = 187.12$)

MS (ESI(-))光譜): $\text{M}^- 323.0$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

實施例 2

(1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎊 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

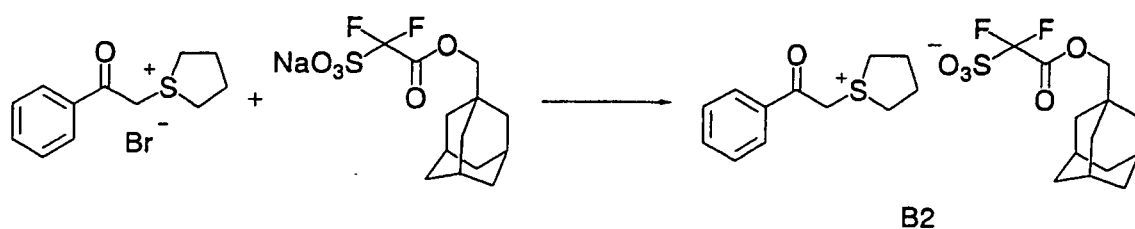
(1)將 150 份之 2-溴苯乙酮溶於 375 份之丙酮，以及於其中滴加 66.5 份之四氫噻吩。將該混合物於室溫攪拌 24 小時後，濾出所得之白色固體，以丙酮洗滌然後乾燥製得 207.9 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎊



$^1\text{H-NMR}$ 數據 (二甲亞砜- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): d(ppm)
2.13-2.36 (m, 4H); 3.50-3.67 (m, 4H); 5.41 (s, 2H); 7.63 (t,

2H) ; 7.78 (t, 1H) ; 8.02 (d, 2H)

(2) 將 99.5 份之得自實施例 1 (2) 之 1-金剛烷基甲基二氟磺基乙酸之鈉鹽溶於 298 份之乙腈。於該溶液中加入含有 79.5 份之得自上述(1)之溴化 1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎘與 159 份之離子-交換水之溶液。攪拌 15 小時後，濃縮該經攪拌之混合物且以 500 份之氯仿萃取兩次。將有機層混合且以離子-交換水洗滌。濃縮所得之有機層。於該濃縮物中加入 250 份之第三-丁基甲基醚，以及攪拌該混合物，予以過濾及於減壓下乾燥製得 116.9 份之呈白色晶體形式之 1-(2-酮基-2-苯基乙基)四氫噻吩鎘 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽，將其稱為酸產生劑 B2。



酸產生劑 B2 之 $^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砜- d_6 ，內標準物：四甲矽烷)：d(ppm)

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

MS (ESI(+))光譜)：M+ 207.0 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OS}^+ = 207.08$)

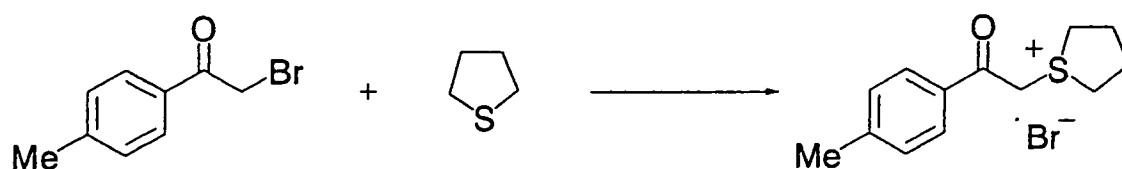
MS (ESI(-))光譜)：M- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

實施例 3

(1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎘 1-金剛烷基甲

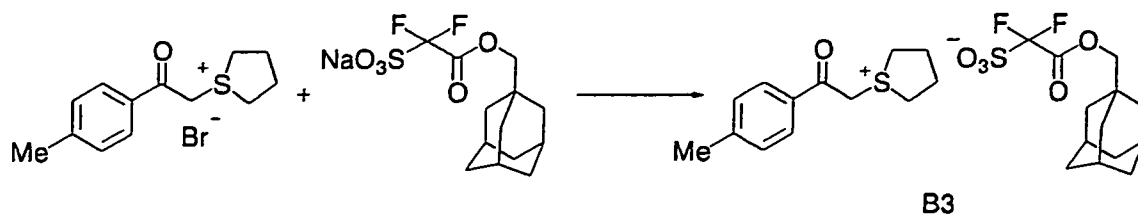
氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

(1)將 50 份之 2-溴 4'-甲基苯乙酮溶於 150 份之丙酮，然後於其中滴加 21 份之四氫噻吩。於室溫攪拌 24 小時後，將過濾出所得之白色固體，以丙酮洗滌然後乾燥製得 65 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎊



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砷- d_6 ，內標準物：四甲矽烷): d(ppm)
 2.18-2.30 (m, 4H); 2.42 (s, 3H); 3.48-3.62 (m, 4H); 5.32 (s, 2H); 7.44 (d, 2H, $J=8.1\text{Hz}$); 7.91 (d, 2H, $J=8.2\text{Hz}$)

(2)將 3.05 份之得自實施例 1 (2)之 1-金剛烷基甲基二氟磺基乙酸之鈉鹽溶於 15.3 份之乙腈。於該溶液中加入含有 2.61 份之得自上述(1)之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎊之溶液。攪拌 15 小時後，濃縮該混合物，且以 50 份之氯仿萃取兩次。將有機層混合且以離子-交換水洗滌。濃縮該經洗滌之有機層。於該濃縮物中加入 30 份之第三-丁基甲基醚，予以過濾及於減壓下乾燥製得 3.44 份之呈白色晶體形式之 1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎊 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽，將其稱為酸產生劑 B3。



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砜- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): d(ppm)
 1.51 (d, 6H); 1.63 (dd, 6H); 1.93 (s, 3H); 2.13-2.30 (m, 4H); 2.42 (s, 3H); 3.45-3.64 (m, 4H); 3.81 (s, 2H); 5.28 (s, 2H); 7.43 (d, 2H); 7.91 (d, 2H)

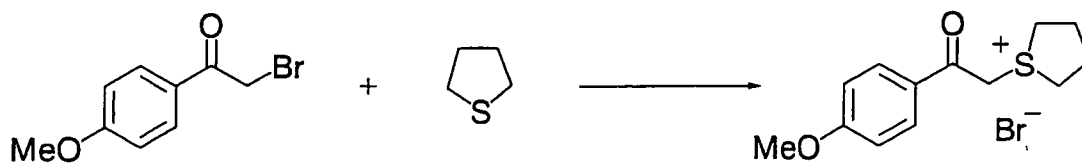
MS (ESI(+))光譜: M^+ 221.2 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{OS}^+=221.10$)

MS (ESI(-))光譜: M^- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-=323.08$)

實施例 4

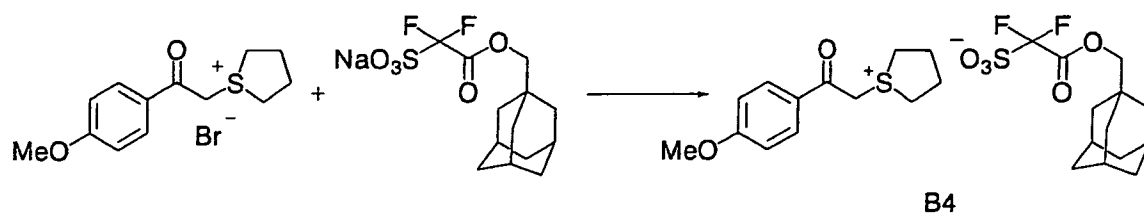
(1-(2-酮基-2-(4'-甲氧基苯基乙基))四氫噻吩鎊 1-金剛烷基
 甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

(1)使用與實施例 3(1)相同之方法進行反應及後處理, 惟使用 50 份之 2-溴-4'-甲氧基苯乙酮取代 50 份之 2-溴-4'-甲基苯乙酮以及四氫噻吩之使用量為以 19 份取代 21 份。可得 63 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲氧基苯基乙基))四氫噻吩鎊



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砜- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): d(ppm)
 2.14-2.34 (m, 4H); 3.48-3.65 (m, 4H); 3.89 (s, 3H); 5.39 (s, 2H); 7.15 (d, 2H, $J=8.9\text{Hz}$); 8.00 (d, 2H, $J=8.9\text{Hz}$)

(2)使用與實施例 3(2)相同之方法進行反應及後處理，惟使用 2.61 份之得自上述(1)之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲氧基苯基乙基))四氫噻吩鎗取代 2.61 份之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎗。可得 3.44 份之呈白色晶體形式之 1-(2-酮基-2-(4'-甲氧基苯基乙基))四氫噻吩鎗 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽，將其稱為酸產生劑 B4。



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砷- d_6 ，內標準物：四甲矽烷): d(ppm)
 1.52 (d, 6H); 1.63 (dd, 6H); 1.93 (s, 3H); 2.12-2.30 (m, 4H); 3.43-3.60 (m, 4H); 3.81 (s, 2H); 3.88 (s, 3H); 5.26 (s, 2H); 7.15 (d, 2H); 7.98 (d, 2H)

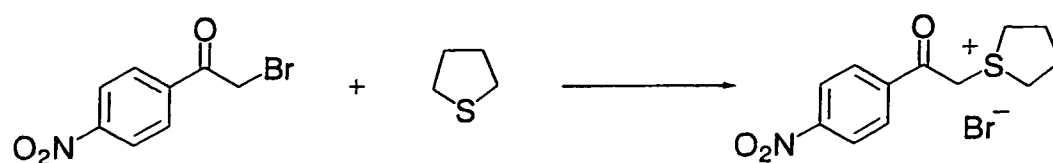
MS (ESI(+))光譜): M^+ 237.2 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{S}^+ = 237.09$)

MS (ESI(-))光譜): M^- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

實施例 5

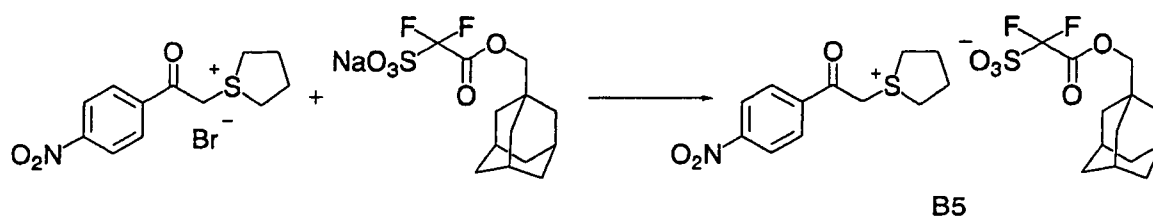
(1-(2-酮基-2-(4'-硝基苯基乙基))四氫噻吩鎗 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

(1)使用與實施例 3(1)相同之方法進行反應及後處理，惟使用 50 份之 2-溴-4'-硝基苯乙酮取代 50 份之 2-溴-4'-甲基苯乙酮以及四氫噻吩之使用量為以 18 份取代 21 份。可得 66 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-硝基苯基乙基))四氫噻吩鎗



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砷- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): δ (ppm)
 2.21-2.29 (m, 4H); 3.59-3.63 (m, 4H); 5.41 (s, 2H); 8.24 (d, 2H, $J=8.9\text{Hz}$); 8.45 (d, 2H, $J=8.9\text{Hz}$)

(2)使用與實施例 3(2)相同之方法進行反應及後處理, 惟使用含有 2.88 份之得自上述(1)之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-硝基苯基乙基))四氫噻吩鎊與 14.4 份之離子-交換水之溶液取代含有 2.61 份之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎊與 13.1 份之離子-交換水之溶液。可得 4.26 份之呈白色晶體形式之 1-(2-酮基-2-(4'-硝基苯基乙基))四氫噻吩鎊 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽, 將其稱為酸產生劑 B5。



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砷- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): δ (ppm)
 1.52 (d, 6H); 1.63 (dd, 6H); 1.93 (s, 3H); 2.18-2.31 (m, 4H); 3.50-3.66 (m, 4H); 3.81 (s, 2H); 5.34 (s, 2H); 8.22 (d, 2H); 8.45 (d, 2H)

MS (ESI(+))光譜): $M+ 252.0$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{S}^+=252.07$)

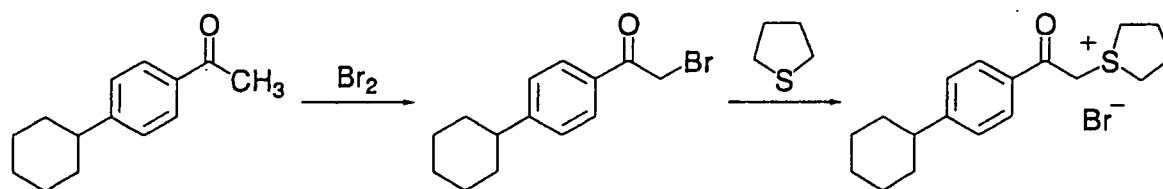
MS (ESI(-))光譜): $M- 323.0$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-=323.08$)

實施例 6

(1-(2-酮基-2-(4'-環己基苯基乙基))四氫噻吩鎘 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

(1)將 50 份之 4'-環己基苯乙酮溶於 250 份之氯仿。冷卻至 0°C 後，於其中滴加 40 份之溴。反應後，將該混合物以 5% NaHSO₃ 水溶液、2% K₂CO₃ 水溶液及水洗滌，將所得之有機層濃縮製得 60 份之 2-溴-4'-環己基苯乙酮。

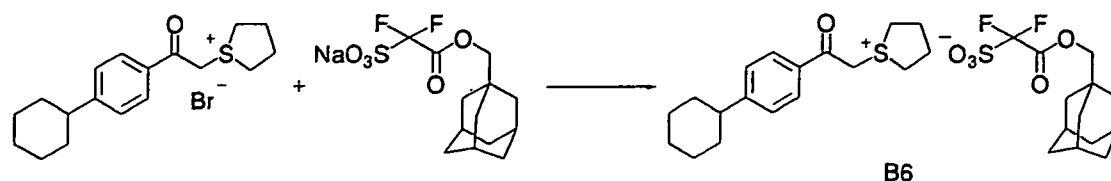
(2)將 53 份之 2-溴-4'-環己基苯乙酮溶於 265 份之氯仿，然後於其中滴加 17 份之四氫噻吩。於室溫攪拌 24 小時後，濾出所得之白色固體，以溶劑洗滌以及乾燥製得 44 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-環己基苯基乙基))四氫噻吩鎘



¹H-NMR 數據(二甲亞砜-d₆, 內標準物: 四甲矽烷): d(ppm)
 1.22-1.52 (m, 5H); 1.70-1.81 (m, 5H); 2.16-2.31 (m, 4H);
 2.60-2.67 (m, 1H); 3.50-3.63 (m, 4H); 5.39 (s, 2H); 7.47 (d,
 2H, J=8.3Hz); 7.94 (d, 2H, J=8.4Hz)

(3)使用與實施例 3(2)相同之方法進行反應及後處理，惟使用含有 3.15 份之得自上述(2)之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-環己基苯基乙基))四氫噻吩鎘與 15.7 份之離子-交換水之溶液取代含有 2.61 份之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎘與 13.1 份之離子-交換水之溶液。可得 4.63 份之

呈白色晶體形式之 1-(2-酮基-2-(4'-環己基苯基乙基))四氫噻吩鎊 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽，將其稱為酸產生劑 B6。



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砜- d_6 ，內標準物：四甲矽烷)：d(ppm)
 1.22-1.48 (m, 5H)；1.52 (d, 6H)；1.63 (dd, 6H)；1.77-1.81 (m, 5H)；1.93 (s, 3H)；2.18-2.27 (m, 4H)；2.59-2.67 (m, 1H)；3.44-3.63 (m, 4H)；3.81 (s, 2H)；5.28 (s, 2H)；7.48 (d, 2H)；7.92 (d, 2H)

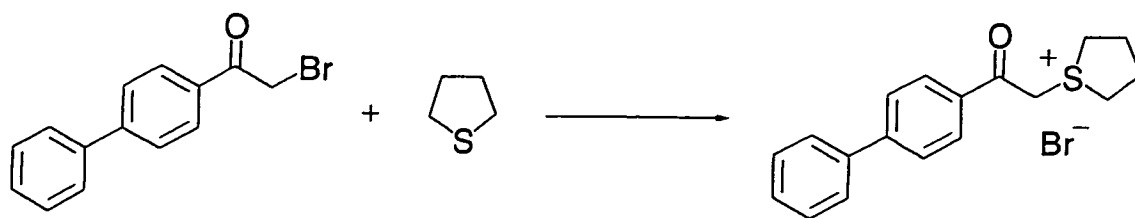
MS (ESI(+))光譜)：M+ 289.2 ($\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{OS}^+=289.16$)

MS (ESI(-))光譜)：M- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-=323.08$)

實施例 7

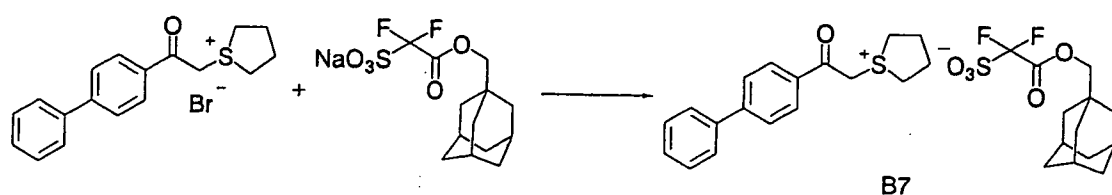
(1-(2-酮基-2-(4'-苯基苯基乙基))四氫噻吩鎊 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

(1)使用與實施例 3(1)相同之方法進行反應及後處理，惟使用 50 份之 2-溴-4'-苯基苯乙酮取代 50 份之 2-溴-4'-甲基苯乙酮，使用 150 份之丙酮及 200 份之乙腈取代 150 份之丙酮，以及四氫噻吩之用量為以 16 份取代 21 份。可得 58 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-苯基苯基乙基))四氫噻吩鎊



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砜- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): δ (ppm)
 2.15-2.33 (m, 4H); 3.52-3.65 (m, 4H); 5.40 (s, 2H);
 7.44-7.57 (m, 3H); 7.81 (dd, 2H, $J=8.4, 1.5\text{Hz}$); 7.95 (d, 2H,
 $J=8.4\text{Hz}$); 8.10 (d, 2H, $J=8.4\text{Hz}$)

(2)使用與實施例 3(2)相同之方法進行反應及後處理, 惟使用含有 3.15 份之得自上述(1)之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-苯基苯基乙基))四氫噻吩鎊與 15.7 份之離子-交換水之溶液取代含有 2.61 份之溴化 1-(2-酮基-2-(4'-甲基苯基乙基))四氫噻吩鎊與 13.1 份之離子-交換水之溶液。可得 4.63 份之呈白色晶體形式之 1-(2-酮基-2-(4'-苯基苯基乙基))四氫噻吩鎊 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽, 將其稱為酸產生劑 B7。



$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砜- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): δ (ppm)
 1.51 (d, 6H); 1.63 (dd, 6H); 1.92 (s, 3H); 2.20-2.30 (m,
 4H); 3.48-3.66 (m, 4H); 3.81 (s, 2H); 5.35 (s, 2H); 7.44-7.57
 (m, 3H); 7.80 (d, 2H); 7.95 (d, 2H); 8.09 (d, 2H)

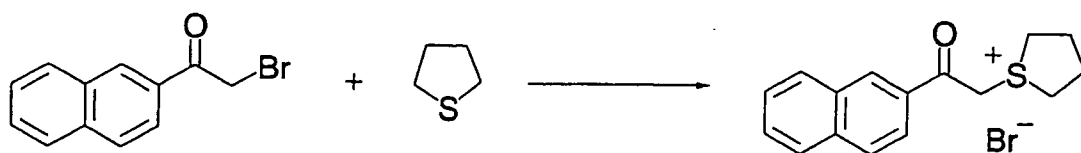
MS (ESI(+))光譜): M^+ 283.2 ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{OS}^+=283.12$)

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

實施例 8

(1-(2-酮基-2-萘基乙基)四氫噻吩鎘 1-金剛烷基甲氧羰基二氟甲烷磺酸鹽之合成)

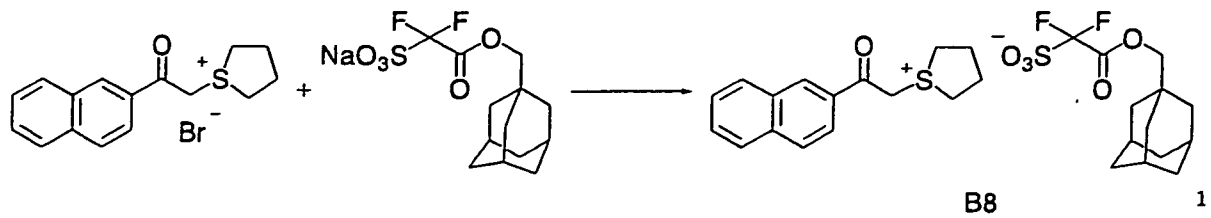
(1)使用與實施例 3(1)相同之方法進行反應及後處理，惟使用 75 份之 2-溴乙醯基萘取代 50 份之 2-溴-4'-甲基苯乙酮，丙酮及四氫噻吩之用量分別以 375 份及 27 份取代 150 份及 21 份。可得 92 份之呈白色晶體形式之溴化 1-(2-酮基-2-萘基乙基)四氫噻吩鎘



1H -NMR 數據(二甲亞砜- d_6 ，內標準物：四甲矽烷) : d(ppm)
 2.20-2.37 (m, 4H) ; 3.55-3.71 (m, 4H) ; 5.57 (s, 2H) ;
 7.67-7.79 (m, 2H) ; 8.00-8.18 (m, 4H) ; 8.79 (s, 1H)

(2)將 5.00 份之得自上述實施例 1(2)之 1-金剛烷基甲基二氟乙酸之鈉鹽溶於 50.0 份之乙腈。於該溶液中加入含有 4.71 份之得自上述(1)之溴化 1-(2-酮基-2-萘基乙基)四氫噻吩鎘與 23.6 份之離子-交換水之溶液。攪拌 15 小時後，濃縮該混合物，第一次以 100 份之氯仿萃取以及第二次以 50 份之氯仿萃取。混合該有機層且以離子-交換水洗滌。濃縮該經洗滌之有機層。於濃縮物中加入 50 份之第三-丁基甲基醚，予以過濾及於減壓下乾燥製得 6.09 份之呈白色晶體形式之 1-(2-酮基-2-萘基乙基)四氫噻吩鎘 1-金剛烷基甲氧

羰基二氟甲烷磺酸鹽，將其稱為酸產生劑 B8。



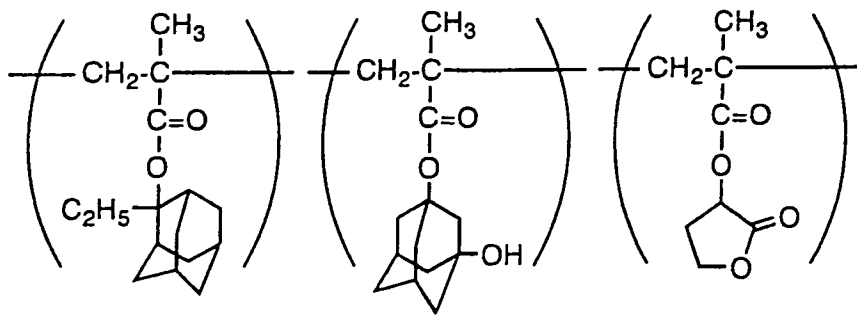
$^1\text{H-NMR}$ 數據(二甲亞砜- d_6 , 內標準物: 四甲矽烷): δ (ppm)
 1.51 (d, 6H); 1.63 (dd, 6H); 1.93 (s, 3H); 2.22-2.31 (m, 4H); 3.53-3.66 (m, 4H); 3.81 (s, 2H); 5.46 (s, 2H); 7.67-7.79 (m, 2H); 7.99-8.17 (m, 4H); 8.73 (s, 1H)

MS (ESI(+))光譜): M^+ 257.0 ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{OS}^+ = 257.10$)

MS (ESI(-))光譜): M^- 323.0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323.08$)

樹脂合成實施例 1 (合成樹脂 A1)

以 5 : 2.5 : 2.5 (20.0 份 : 9.5 份 : 7.3 份) 之莫耳比例入
 甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 3-羥基-1-金
 剛烷酯及 α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯，以及加入以所有單
 體為基準之兩倍重量之甲基異丁基酮，以製備溶液。於該
 溶液中加入以所有單體莫耳量為基準之 2 莫耳% 之偶氮二
 異丁腈以作為起始劑，以及將該混合物於 80°C 加熱約 8 小
 時。然後，將該反應溶液倒入至大量之庚烷中以造成沉澱，
 且將此操作重複三次進行純化。結果得到重量-平均分子量
 為約 9200 之共聚物。此稱為樹脂 A1。



實施例 1 至 2 及比較例 1

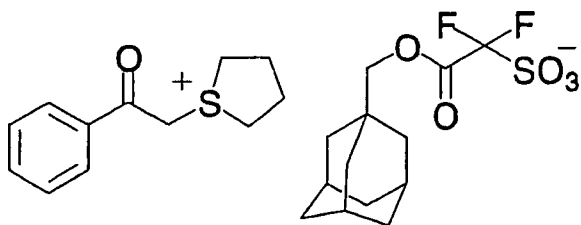
將下列成分混合及溶解，再者，經過具有孔洞直徑為 0.2 μm 之氟樹脂過濾器過濾，俾製備阻劑液。

<樹脂>

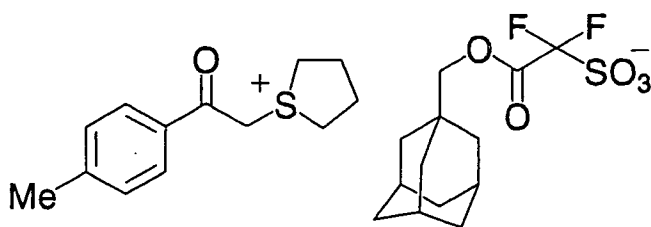
樹脂 A1：10 份

<酸產生劑>

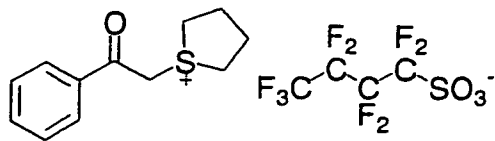
酸產生劑 B2：0.69 份



酸產生劑 B3：0.709 份



酸產生劑 C1：0.659 份



<淬滅劑>

淬滅劑 Q1：2,6-二異丙基苯胺 0.0325 份

<溶劑>

溶劑 Y1：	丙二醇單甲基醚醋酸酯	80.0 份
	2-庚酮	20.0 份
	γ -丁內酯	3.0 份

將各矽晶圓以「ARC-29A-8」塗覆，該「ARC-29A-8」係一種有機抗-反射塗層組成物，購自 Brewer Co.，然後於 215°C 之條件下烘烤 60 秒，形成 780Å-厚之有機抗-反射塗層。將依上述製備之阻劑液旋塗於該抗-反射塗層上使所得之薄膜於乾燥後之厚度為 0.25 μm 。將經個別阻劑液塗覆之各矽晶圓直接於熱板上於 115°C 預烤 60 秒。利用 ArF 準分子步進機(Nicon 公司製造之「NSR ArF」，NA=0.55 2/3 環)，使具有個別阻劑薄膜之各晶圓進行線及空白圖案之曝光，曝光量逐步改變。

曝光後將各晶圓於熱板上以 115°C 進行後-曝光烘烤 60 秒，然後以 2.38 重量%之氫氧化四甲基銨水溶液進行漿式顯影 60 秒。

於顯影後以掃描式電子顯微鏡觀察該有機抗-反射塗層基板上經顯影之各個暗視野圖案(dark field pattern)，其結果顯示於表 1。本文所使用之「暗視野圖案」一詞係指

藉由標線進行曝光及顯影所得之圖案，該標線包括鉻基層表面(光屏蔽層部分)以及形成於鉻表面且彼此排列之線型玻璃層(光穿透部分)。因此，該暗視野圖案係於曝光及顯影後殘留於基板上之線及空白圖案周圍之阻劑層。

有效敏感度(ES)：

其係表示為經由 $0.13 \mu\text{m}$ 之線及空白圖案光罩之曝光及顯影後使該線圖案(光屏蔽層)及空白圖案(光穿透層)成為 1:1 之曝光量。

解析度：

其係以空白圖案之最小尺寸表示，其使空白圖案於有效敏感度之曝光量下經由線圖案分割。

輪廓 T/B：

其係由 $0.13 \mu\text{m}$ 之線及空白圖案之線部份之上側長度(稱為 T)及底側長度(稱為 B)之比例表示。該比例愈接近 1，光阻圖案之輪廓愈佳。

線緣粗糙度(LER)：

當線緣粗糙度良好時，將其評價標示為「○」。

當線緣粗糙度一般時，將其評價標示為「△」。

當線緣粗糙度不良時，將其評價標示為「×」。

表 1

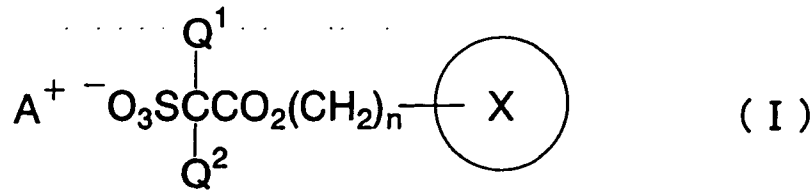
編號	酸產生劑	解析度(μm)	輪廓 T/B	ES (mJ/cm^2)	LER
實施例 1	B2	0.12	1.00	32.5	○
實施例 2	B3	0.13	1.00	37.5	○
比較例 1	C1	0.13	0.84	25.0	△

鹽(I)適合作為提供可使圖案具有經改善之線緣粗糙度以及極佳圖案形狀之化學增幅型阻劑組成物之酸產生劑且本發明之阻劑組成物特別適合作為該可提供化學增幅型阻劑組成物之酸產生劑，俾使用於 ArF 準分子雷射微影技術、KrF 準分子雷射微影技術及 ArF 浸潤式微影技術。

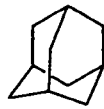
公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種式(I)之鹽：



其中，環 X 為式(IIIa)或(IIIb)所示化合物之單價殘基：



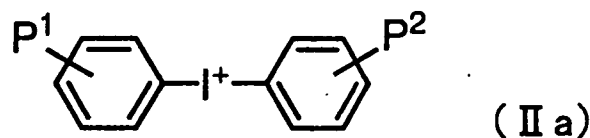
(IIIa)



(IIIb)

其中 X^1 代表(a)伸烷基或(b)氧原子， X^2 代表(a)伸烷基、(b)氧原子或(c)無鍵結以及各側之氫原子，以及式(IIIa)及(IIIb)中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氫基所取代； Q^1 及 Q^2 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基； n 表示 1 至 12 之整數；以及 A^+ 代表選自下式(IIa)、(IIb)及(IIc)陽離子所成組群之陽離子：

式(IIa)陽離子：



(IIa)

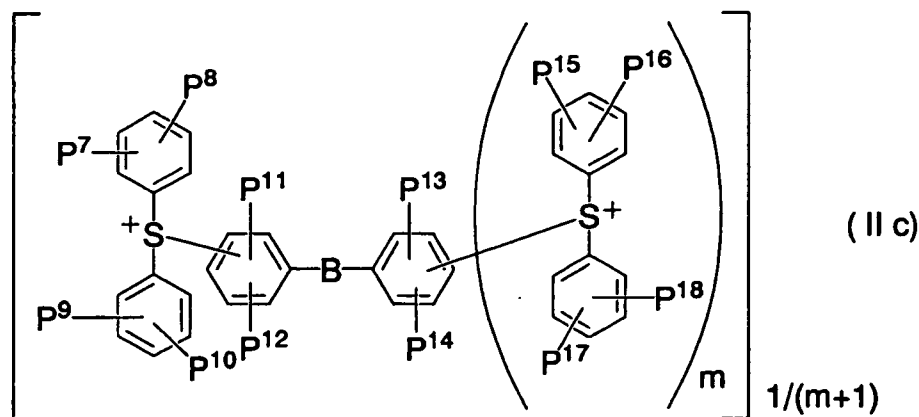
其中 P^1 及 P^2 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基；

式(IIb)陽離子：



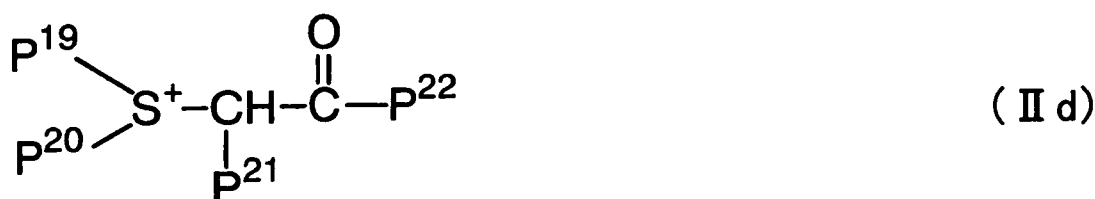
其中 P³ 及 P⁴ 各獨立地代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 3 至 12 個碳原子之環烷基；或 P³ 與 P⁴ 結合形成具有 3 至 12 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之 S⁺ 一起形成環，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 -CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代；P⁵ 代表氫原子；P⁶ 代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基；或者 P⁵ 與 P⁶ 結合形成二價非環狀烴基，其與相鄰之 -CHCO- 一起形成 2-酮基環烷基，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 -CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代；

式 (IIc) 陽離子：



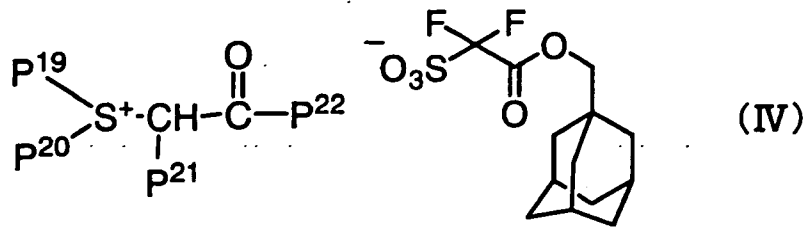
其中 P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷ 及 P¹⁸ 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基，B 代表硫原子或氧原子，以及 m 表示 0 或 1。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中 A^+ 代表選自式 (IIa) 及 (IIb) 陽離子所成組群之陽離子。
3. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中各 Q^1 及 Q^2 係獨立地為氟原子或三氟甲基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中環 X 為具有 10 至 20 個碳原子之三環狀、四環狀、五環狀或六環狀烴基。
5. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中 A^+ 為式 (II d) 陽離子



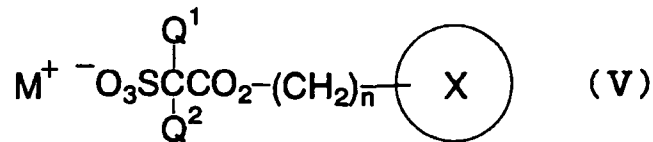
其中 P^{19} 及 P^{20} 各獨立地代表具有 1 至 6 個碳原子之烷基或具有 3 至 6 個碳原子之環烷基；或 P^{19} 與 P^{20} 結合形成具有 3 至 6 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之 S^+ 一起形成環，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 係視需要經 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代； P^{21} 代表氫原子； P^{22} 代表具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 3 至 6 個碳原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基；或者 P^{21} 與 P^{22} 結合形成二價非環狀烴基，其與相鄰之 $-\text{CHCO}-$ 一起形成 2-酮基環烷基，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 $-\text{CH}_2-$ 係視需要經 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{S}-$ 取代。

6. 如申請專利範圍第 1 項之鹽，其中該鹽為式 (IV) 之其中一者



其中 P¹⁹、P²⁰、P²¹ 及 P²² 具有如上述所界定之相同意義。

7. 一種式(V)酯化合物



其中 X 為式(IIIa)或(IIIb)所示化合物之單價殘基：



(IIIa)

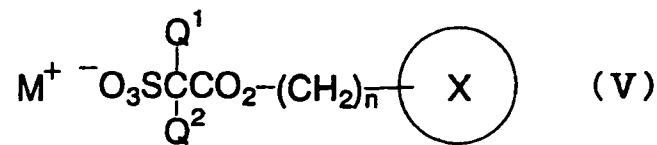


(IIIb)

其中 X¹ 代表 (a) 伸烷基或 (b) 氧原子，X² 代表 (a) 伸烷基、(b) 氧原子或 (c) 無鍵結以及各側之氫原子，以及式(IIIa)及(IIIb)中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氰基所取代；Q¹ 及 Q² 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基；n 表示 1 或 2；以及 M 代表 Li、Na、K 或 Ag。

8. 如申請專利範圍第 7 項之酯化合物，其中 Q¹ 及 Q² 各獨立地代表氟原子或三氟甲基。

9. 一種式(V)酯化合物之製造方法，



其中 X 為式 (IIIa) 或 (IIIb) 所示化合物之單價殘基：



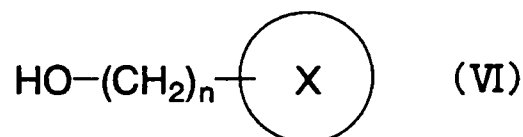
(IIIa)



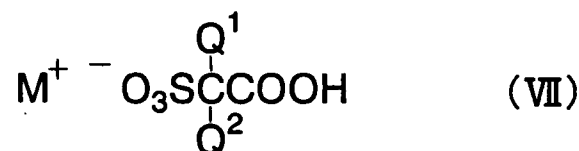
(IIIb)

其中 X^1 代表 (a) 伸烷基或 (b) 氧原子， X^2 代表 (a) 伸烷基、(b) 氧原子或 (c) 無鍵結以及各側之氫原子，以及式 (IIIa) 及 (IIIb) 中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氫基所取代； Q^1 及 Q^2 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基； n 表示 1 或 2；以及 M 代表 Li、Na、K 或 Ag；

該方法包括將式 (VI) 醇化合物與式 (VII) 羧酸化合物反應

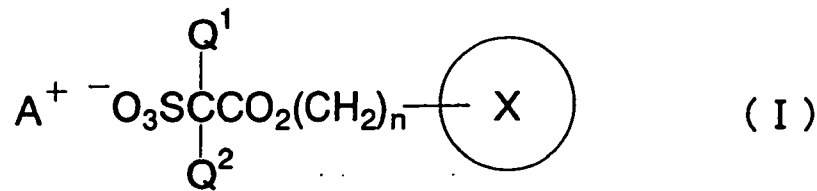


[其中環 X 及 n 具有如上述所界定之相同意義]，

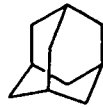


[其中 M 、 Q^1 及 Q^2 具有如上述所界定之相同意義]。

10. 一種式 (I) 鹽之製造方法，



其中，環 X 為式 (IIIa) 或 (IIIb) 所示化合物之單價殘基：



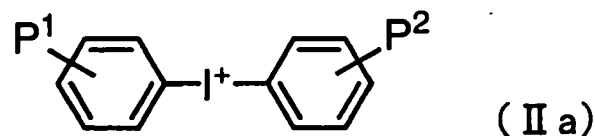
(IIIa)



(IIIb)

其中 X^1 代表 (a) 伸烷基或 (b) 氧原子， X^2 代表 (a) 伸烷基、(b) 氧原子或 (c) 無鍵結以及各側之氫原子，以及式 (IIIa) 及 (IIIb) 中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氟基所取代； Q^1 及 Q^2 各獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基；以及 A^+ 代表選自下式 (IIa)、(IIb) 及 (IIc) 陽離子所成組群之陽離子：

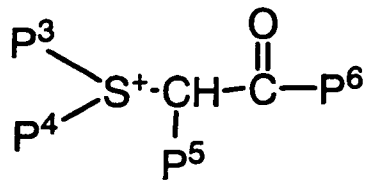
式 (IIa) 陽離子：



(IIa)

其中 P^1 及 P^2 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基；

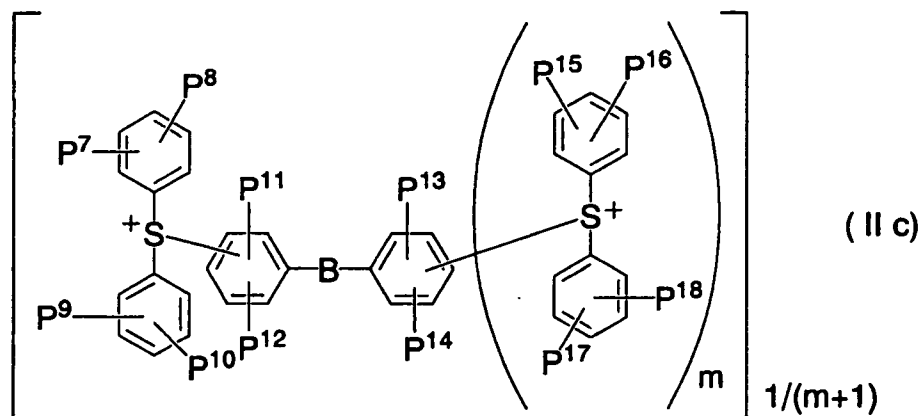
式 (IIb) 陽離子：



(IIb)

其中 P³ 及 P⁴ 各獨立地代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 3 至 12 個碳原子之環烷基；或 P³ 與 P⁴ 結合形成具有 3 至 12 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之 S⁺ 一起形成環，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 -CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代；P⁵ 代表氫原子；P⁶ 代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 3 至 12 個碳原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基；或者 P⁵ 與 P⁶ 結合形成二價非環狀烴基，其與相鄰之 -CHCO- 一起形成 2-酮基環烷基，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 -CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代；

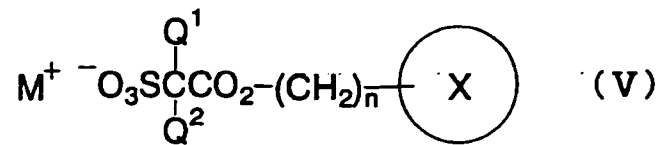
式 (IIc) 陽離子：



(IIc)

其中 P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴、P¹⁵、P¹⁶、P¹⁷ 及 P¹⁸ 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基，B 代表硫原子或氧原子，以及 m 表示 0 或 1；

該方法包括將式(V)酯化合物



其中 M 代表 Li、Na、K 或 Ag，以及環 X、Q¹、Q² 及 n 具有如上述所界定之相同意義，

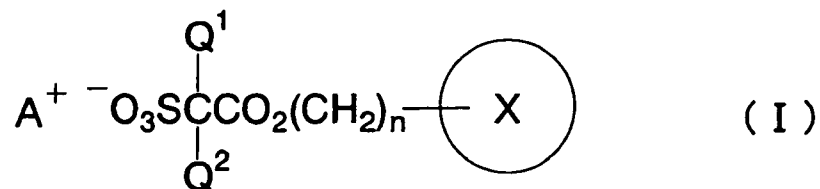
與式(VIII)化合物反應



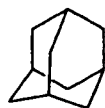
其中 Z 代表 F、Cl、Br、I、BF₄、AsF₆、SbF₆、PF₆ 或 ClO₄，以及 A⁺ 具有如上述所界定之相同意義。

11. 一種化學增幅型阻劑組成物，包括

式(I)鹽：



其中，環 X 為式(IIIa)或(IIIb)所示化合物之單價殘基：



(IIIa)

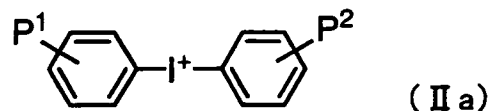


(IIIb)

其中 X¹ 代表(a)伸烷基或(b)氧原子，X² 代表(a)伸烷基、(b)氧原子或(c)無鍵結以及各側之氫原子，以及式(IIIa)及(IIIb)中之一個或多個氫原子係視需要經具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 1 至 6 個碳原子之烷氧基、具有 1 至 4 個碳原子之全氟烷基或氰基所取代；Q¹ 及 Q² 各

獨立地代表氟原子或具有 1 至 6 個碳原子之全氟烷基；
n 表示 1 至 12 之整數；以及 A⁺ 代表選自下式 (IIa)、(IIb)
及 (IIc) 陽離子所成組群之陽離子：

式 (IIa) 陽離子：



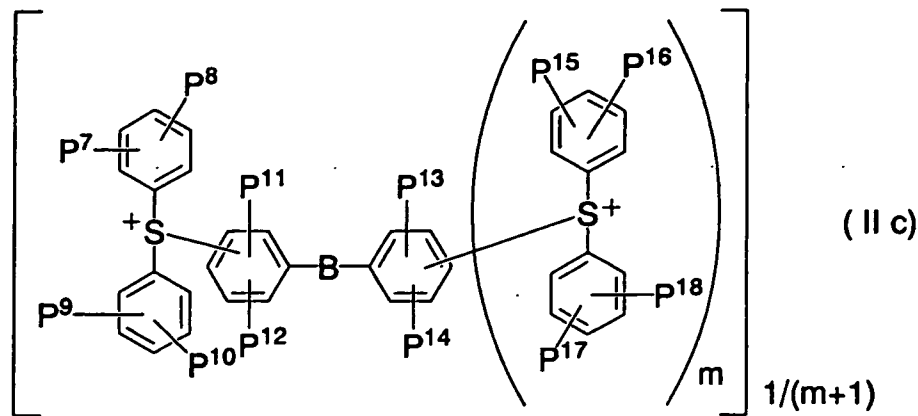
其中 P¹ 及 P² 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12
個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基；

式 (IIb) 陽離子：



其中 P³ 及 P⁴ 各獨立地代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基
或具有 3 至 12 個碳原子之環烷基；或 P³ 與 P⁴ 結合形成
具有 3 至 12 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之
S⁺ 一起形成環，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個
-CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代；P⁵ 代表氫原子；
P⁶ 代表具有 1 至 12 個碳原子之烷基、具有 3 至 12 個碳
原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基；或者 P⁵
與 P⁶ 結合形成二價非環狀烴基，其與相鄰之 -CHCO- 一
起形成 2-酮基環烷基，以及該二價非環狀烴基中之一個
或多個 -CH₂- 係視需要經 -CO-、-O- 或 -S- 取代；

式 (IIc) 陽離子：



其中 P^7 、 P^8 、 P^9 、 P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} 、 P^{13} 、 P^{14} 、 P^{15} 、 P^{16} 、 P^{17} 及 P^{18} 各獨立地代表氫原子、羥基、具有 1 至 12 個碳原子之烷基或具有 1 至 12 個碳原子之烷氧基，B 代表硫原子或氧原子，以及 m 表示 0 或 1，

以及

包含具有酸-不穩定基之結構單元之樹脂且該樹脂本身不溶或難溶於鹼性水溶液但藉由酸作用後變得可溶於鹼性水溶液。

12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中該樹脂包含衍生自具有巨大且酸-不穩定基團之單體之結構單元。
13. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中該巨大且酸-不穩定基團為 2-烷基-2-金剛烷基或 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷基。
14. 如申請專利範圍第 12 項之組成物，其中該具有巨大且酸-不穩定基團之單體為(甲基)丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、5-降萜烯-2-羧酸 2-烷基-2-金剛烷酯、5-降萜烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯、 α -氯丙烯酸 2-烷基-2-金剛烷

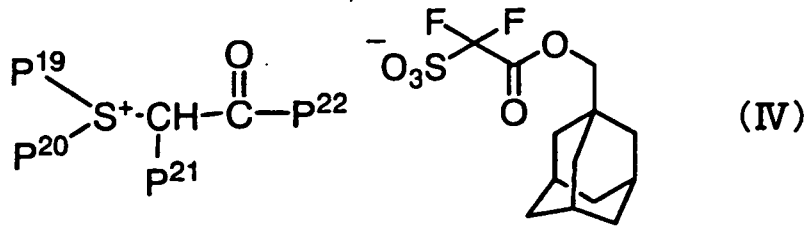
酯或 α -氯丙烯酸 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷酯。

15. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中該組成物復包括鹼性化合物。
16. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中 Q^1 及 Q^2 各獨立地為氟原子或三氟甲基。
17. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中環 X 為具有 10 至 20 個碳原子之三環狀、四環狀、五環狀或六環狀烴基。
18. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中 A^+ 為式 (II d) 陽離子



其中 P^{19} 及 P^{20} 各獨立地代表具有 1 至 6 個碳原子之烷基或具有 3 至 6 個碳原子之環烷基；或 P^{19} 與 P^{20} 結合形成具有 3 至 6 個碳原子之二價非環狀烴基，其與相鄰之 S^+ 一起形成環，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 $-CH_2-$ 係視需要經 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代； P^{21} 代表氫原子； P^{22} 代表具有 1 至 6 個碳原子之烷基、具有 3 至 6 個碳原子之環烷基或視需要經取代之芳香族環基；或者 P^{21} 與 P^{22} 結合形成二價非環狀烴基，其與相鄰之 $-CHCO-$ 一起形成 2-酮基環烷基，以及該二價非環狀烴基中之一個或多個 $-CH_2-$ 係視需要經 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 取代。

19. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中該鹽為式 (IV) 之其中一者



其中 P¹⁹、P²⁰、P²¹ 及 P²² 具有如上述所界定之相同意義。