



- (21) 申請案號：099134253 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 07 日
- (51) Int. Cl. : C08F220/18 (2006.01) G03F7/004 (2006.01)  
C08K5/42 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)
- (30) 優先權：2009/10/15 日本 2009-238052
- (71) 申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本
- (72) 發明人：增山達郎 MASUYAMA, TATSURO (JP)；橋本和彥 HASHIMOTO, KAZUHIKO  
(JP)；重松淳二 SHIGEMATSU, JUNJI (JP)
- (74) 代理人：陳長文
- (56) 參考文獻：  
CN 101353319A US 6120974
- 審查人員：韓薰蘭
- 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 122 頁

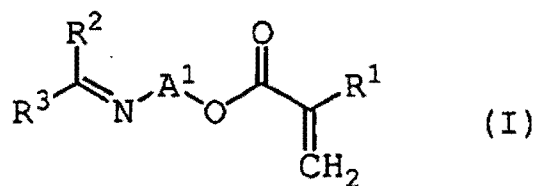
## (54) 名稱

光阻組合物

PHOTORESIST COMPOSITION

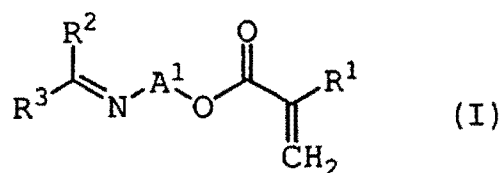
## (57) 摘要

本發明提供一種光阻組合物，其包含：聚合物，其包含衍生自由式(I)代表之化合物之結構單元，



其中  $\text{R}^1$  代表氫原子或甲基， $\text{R}^2$  代表可具有一或多個取代基之 C6-C12 芳香族烴基， $\text{R}^3$  代表氟基或可具有一或多個取代基且可含有一或多個雜原子之 C1-C12 烴基， $\text{A}^1$  代表單鍵、 $-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}-\text{O}-*$  或  $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-\text{CO}-\text{(CH}_2)_i-\text{CO}-\text{O}-*$ ，其中  $g$ 、 $h$  及  $i$  各自獨立地代表 1 至 6 之整數且 \* 代表至氮原子之結合位置；樹脂，其具有酸不穩定基團且不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液；及酸產生劑。

The present invention provides a photoresist composition comprising a polymer comprising a structural unit derived from a compound represented by the formula (I) :



wherein R<sup>1</sup> represents a hydrogen atom or a methyl group, R<sup>2</sup> represents a C6-C12 aromatic hydrocarbon group which can have one or more substituents, R<sup>3</sup> represents a cyano group or a C1-C12 hydrocarbon group which can have one or more substituents and which can contain one or more heteroatoms, A<sup>1</sup> represents a single bond,  $-(\text{CH}_2)_g\text{-CO-O-}^*$  or  $-(\text{CH}_2)_h\text{-O-CO-}(\text{CH}_2)_i\text{-CO-O-}^*$  wherein g, h and i each independently represent an integer of 1 to 6 and \* represents a binding position to the nitrogen atom, a resin having an acid-labile group and being insoluble or poorly soluble in an aqueous alkali solution but becoming soluble in an aqueous alkali solution by the action of an acid, and an acid generator.

## 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：99134253

C08F 220/18 (2006.01)

※申請日：99.10.7

※IPC 分類：G03F 7/304 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 5/42 (2006.01)

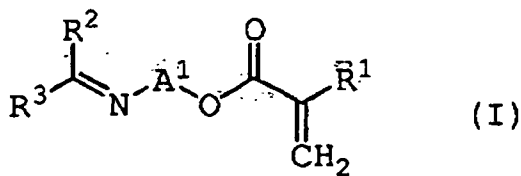
光阻組合物

H01L 21/627 (2006.01)

PHOTORESIST COMPOSITION

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種光阻組合物，其包含：聚合物，其包含衍生自由式(I)代表之化合物之結構單元，



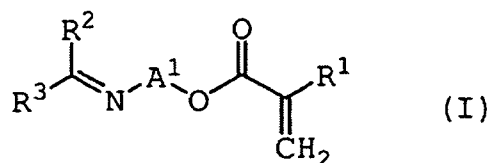
其中R<sup>1</sup>代表氫原子或甲基，R<sup>2</sup>代表可具有一或多個取代基之C6-C12芳香族烴基，R<sup>3</sup>代表氰基或可具有一或多個取代基且可含有一或多個雜原子之C1-C12烴基，A<sup>1</sup>代表單鍵、-(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-CO-O-\*或-(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-CO-O-\*，其中g、h及i各自獨立地代表1至6之整數且\*代表至氮原子之結合位置；

樹脂，其具有酸不穩定基團且不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液；及

酸產生劑。

## 三、英文發明摘要：

The present invention provides a photoresist composition comprising a polymer comprising a structural unit derived from a compound represented by the formula (I):



wherein  $\text{R}^1$  represents a hydrogen atom or a methyl group,  $\text{R}^2$  represents a C6-C12 aromatic hydrocarbon group which can have one or more substituents,  $\text{R}^3$  represents a cyano group or a C1-C12 hydrocarbon group which can have one or more substituents and which can contain one or more heteroatoms,  $\text{A}^1$  represents a single bond,  $-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}-\text{O}-*$  or  $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_i-\text{CO}-\text{O}-*$  wherein  $g$ ,  $h$  and  $i$  each independently represent an integer of 1 to 6 and  $*$  represents a binding position to the nitrogen atom,

a resin having an acid-labile group and being insoluble or poorly soluble in an aqueous alkali solution but becoming soluble in an aqueous alkali solution by the action of an acid, and an acid generator.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於光阻組合物。

### 【先前技術】

光阻組合物用於利用微影製程之半導體微製造。

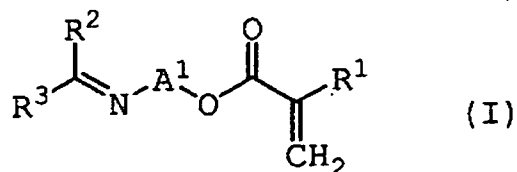
US 2008/0166660 A1揭示光阻組合物，其包含：樹脂，其具有衍生自甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛烷基酯之結構單元、衍生自甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷基酯之結構單元、衍生自甲基丙烯酸2-(5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]壬-2-基氧基)-2-側氧基乙基酯之結構單元及衍生自 $\alpha$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯之結構單元；酸產生劑，其包含4-側氧基金剛烷-1-基氧基羰基(二氟)甲烷磺酸三苯基鎂；包含2,6-二異丙基苯胺之鹼性化合物；及溶劑。

### 【發明內容】

本發明將提供光阻組合物。

本發明係關於下列：

<1>一種光阻組合物，其包含：聚合物，其包含衍生自由式(I)代表之化合物之結構單元：



其中R<sup>1</sup>代表氫原子或甲基，R<sup>2</sup>代表可具有一或多個取代基之C6-C12芳香族烴基，R<sup>3</sup>代表氫基或可具有一或多個取代基且可含有一或多個雜原子之C1-C12烴基，A<sup>1</sup>代表單

鍵、 $-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}-\text{O}-*$  或  $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-*$ ，其中  $g$ 、 $h$  及  $i$  各自獨立地代表 1 至 6 之整數且  $*$  代表至氮原子之結合位置；

樹脂，其具有酸不穩定基團且不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液；及酸產生劑；

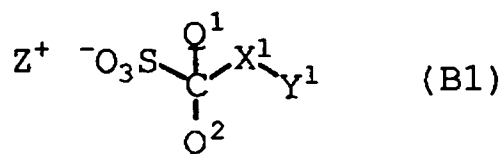
<2>如<1>之光阻組合物，其中  $\text{R}^2$  係苯基；

<3>如<1>或<2>之光阻組合物，其中該樹脂包含衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元及至少一種選自由下列組成之群的結構單元：衍生自具有含羥基之金剛烷基之丙烯酸酯單體的結構單元、衍生自具有含羥基之金剛烷基之甲基丙烯酸酯單體的結構單元、衍生自具有內酯環之丙烯酸酯單體之結構單元及衍生自具有內酯環之甲基丙烯酸酯單體之結構單元；

<4>如<1>、<2>或<3>之光阻組合物，其中該樹脂包含藉由使至少一種具有含羥基之金剛烷基之(甲基)丙烯酸酯單體聚合所獲得之共聚物；

<5>如<1>至<4>中任一項之光阻組合物，其中該樹脂包含藉由使至少一種具有內酯環之(甲基)丙烯酸酯單體聚合所獲得之共聚物；

<6>如<1>至<5>中任一項之光阻組合物，其中該酸產生劑係由式(B1)代表之鹽：



其中 $Q^1$ 及 $Q^2$ 各自獨立地代表氟原子或C1-C6全氟烷基， $X^1$ 代表單鍵或C1-C17二價飽和烴基，該二價飽和烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 替代，

$Y^1$ 代表可具有一或多個取代基之C1-C36脂肪族烴基、可具有一或多個取代基之C3-C36飽和環狀烴基或可具有一或多個取代基之C6-C36芳香族烴基，且該脂肪族烴基及該飽和環狀烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 替代，且 $Z^+$ 代表有機抗衡陽離子；

<7>一種製造光阻圖案之方法，其包含下列步驟(1)至(5)：

(1)將如<1>至<6>中任一項之光阻組合物施加至基板上之步驟，

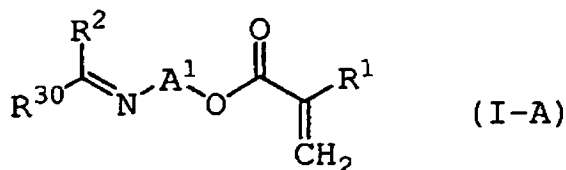
(2)藉由實施乾燥以形成光阻膜之步驟，

(3)將該光阻膜曝露於輻射之步驟，

(4)烘烤該經曝光光阻膜之步驟，及

(5)用鹼性顯影劑對該經烘烤光阻膜實施顯影、藉此形成光阻圖案之步驟；

<8>一種化合物，其由式(I-A)代表：

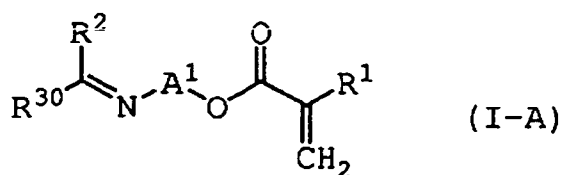


其中 $R^1$ 代表氫原子或甲基， $R^2$ 代表可具有一或多個取代基之C6-C12芳香族烴基， $R^{30}$ 代表C1-C4氟化烷基， $A^1$ 代表單鍵、 $-(CH_2)_g-CO-O-^*$ 或 $-(CH_2)_h-O-CO-(CH_2)_i-CO-O-^*$ ，其中



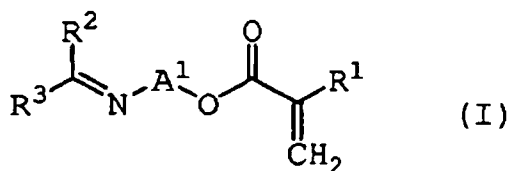
g、h及i各自獨立地代表1至6之整數且\*代表至氮原子之結合位置；

<9>一種聚合物，其包含衍生自由式(I-A)代表之化合物之結構單元：



其中R<sup>1</sup>代表氫原子或甲基，R<sup>2</sup>代表可具有一或多個取代基之C6-C12芳香族烴基，R<sup>30</sup>代表C1-C4氟化烷基，A<sup>1</sup>代表單鍵、-(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-CO-O-\*或-(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-CO-O-\*，其中g、h及i各自獨立地代表1至6之整數且\*代表至氮原子之結合位置；

<10>一種光阻組合物，其包含：共聚物，其包含衍生自由式(I)代表之化合物之結構單元；



其中R<sup>1</sup>代表氫原子或甲基，R<sup>2</sup>代表可具有一或多個取代基之C6-C12芳香族烴基，R<sup>3</sup>代表氰基或可具有一或多個取代基且可含有一或多個雜原子之C1-C12烴基，A<sup>1</sup>代表單鍵、-(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>-CO-O-\*或-(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-CO-O-\*，其中g、h及i各自獨立地代表1至6之整數且\*代表至氮原子之結合位置；及結構單元，其具有酸不穩定基團且不溶或難溶

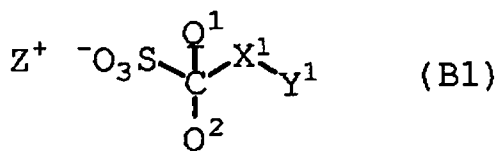
於鹼性水溶液，但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液；及

酸產生劑；

<11>如<10>之光阻組合物，其中R<sup>2</sup>係苯基；

<12>如<10>或<11>之光阻組合物，其中該共聚物另外包含至少一種選自由下列組成之群的結構單元：衍生自具有含羥基之金剛烷基之丙烯酸酯單體的結構單元、衍生自具有含羥基之金剛烷基之甲基丙烯酸酯單體的結構單元、衍生自具有內酯環之丙烯酸酯單體之結構單元及衍生自具有內酯環之甲基丙烯酸酯單體之結構單元；

<13>如<10>至<12>中任一項之光阻組合物，其中該酸產生劑係由式(B1)代表之鹽：



其中Q<sup>1</sup>及Q<sup>2</sup>各自獨立地代表氟原子或C1-C6全氟烷基，X<sup>1</sup>代表單鍵或C1-C17二價飽和烴基，該二價飽和烴基中之一或多個-CH<sub>2</sub>-可由-O-或-CO-替代，

Y<sup>1</sup>代表可具有一或多個取代基之C1-C36脂肪族烴基、可具有一或多個取代基之C3-C36飽和環狀烴基或可具有一或多個取代基之C6-C36芳香族烴基，且該脂肪族烴基及該飽和環狀烴基中之一或多個-CH<sub>2</sub>-可由-O-或-CO-替代，且Z<sup>+</sup>代表有機抗衡陽離子；

<14>一種製造光阻圖案之方法，其包含下列步驟(1)至

(5)：

(1)將如 <10>至 <13> 中任一項之光阻組合物施加至基板上之步驟，

(2)藉由實施乾燥以形成光阻膜之步驟，

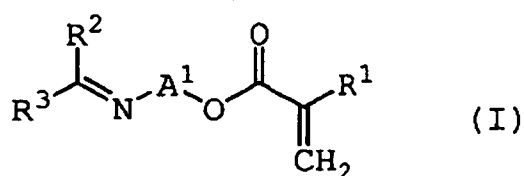
(3)將該光阻膜曝露於輻射之步驟，

(4)烘烤該經曝光光阻膜之步驟，及

(5)用鹼性顯影劑對該經烘烤光阻膜實施顯影、藉此形成光阻圖案之步驟。

### 【實施方式】

本發明第一光阻組合物包含光阻組合物，其包含：聚合物，其包含衍生自由式(I)代表之化合物之結構單元：



(下文簡稱為化合物(I))；

樹脂(下文簡稱為樹脂(A))，其具有酸不穩定基團且不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液；及

酸產生劑。

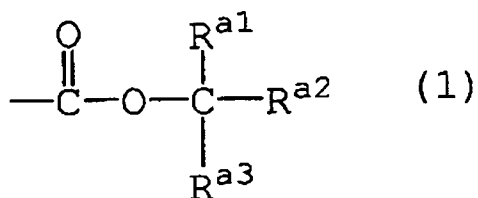
首先，將闡釋樹脂(A)。

樹脂(A)不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液。樹脂(A)具有衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元，且可藉由使一或多種具有酸不穩

定基團之單體聚合來製造。

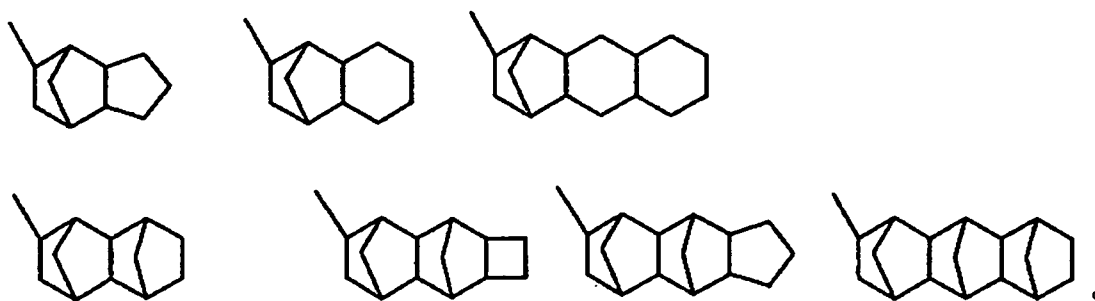
在本說明書中，「酸不穩定基團」意指能夠藉助酸的作用而消除之基團。

酸不穩定基團之實例包括由式(1)代表之基團：

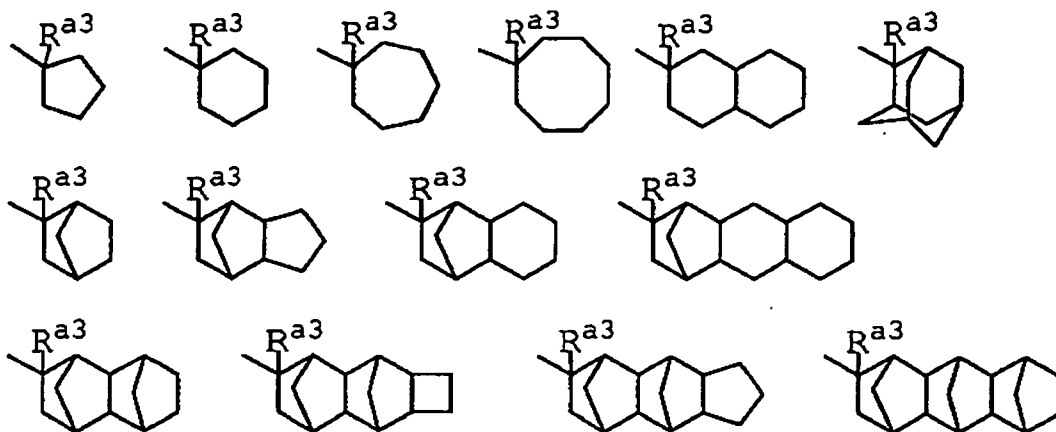


其中 $\text{R}^{\text{a}1}$ 、 $\text{R}^{\text{a}2}$ 及 $\text{R}^{\text{a}3}$ 各自獨立地代表脂肪族烴基或飽和環狀烴基，或 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及 $\text{R}^{\text{a}2}$ 連同 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及 $\text{R}^{\text{a}2}$ 所鍵結之碳原子一起可相互鍵結以形成環。

脂肪族烴基之實例包括C1-C8烷基。C1-C8烷基之具體實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、戊基、己基、庚基及辛基。飽和環狀烴基可為單環或多環，且較佳具有3個至20個碳原子。飽和環狀烴基之實例包括單環脂環族烴基，例如C3-C20環烷基(例如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基及環辛基)；及多環脂環族烴基，例如十氫萘基、金剛烷基、降莖基、甲基降莖基、及下列：



由  $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  相互鍵結所形成的環之實例包括下列基團且該環較佳具有 5 個至 20 個碳原子。



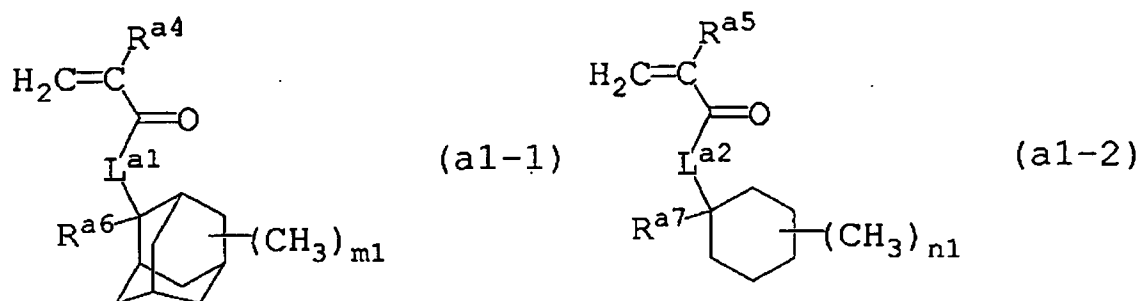
其中  $R^{a3}$  與上文定義相同。

較佳為  $R^{a1}$ 、 $R^{a2}$  及  $R^{a3}$  各自獨立地代表 C1-C8 烷基 (例如第三丁基) 之由式 (1) 代表之基團； $R^{a1}$  與  $R^{a2}$  相互鍵結以形成金剛烷基環且  $R^{a3}$  為 C1-C8 烷基 (例如 2-烷基-2-金剛烷基) 之由式 (1) 代表之基團；及  $R^{a1}$  及  $R^{a2}$  為 C1-C8 烷基且  $R^{a3}$  為金剛烷基之由式 (1) 代表之基團，例如 1-(1-金剛烷基)-1-烷基烷氧基羰基。

具有酸不穩定基團之單體較佳為側鏈中具有酸不穩定基團之丙烯酸酯單體或側鏈中具有酸不穩定基團之甲基丙烯酸酯單體。在本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯單體」意指具有由  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$  或  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$  所代表結構之單體，且「丙烯酸酯單體」意指具有由  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$  所代表結構之單體，且「甲基丙烯酸酯單體」意指具有由  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$  所代表結構之單體。

具有酸不穩定基團之單體的較佳實例包括具有 C5-C20 飽

和環狀烴基之(甲基)丙烯酸酯單體。就具有C5-C20飽和環狀烴基之(甲基)丙烯酸酯單體而言，較佳者為由式(a1-1)及(a1-2)代表之單體，



其中 $\text{R}^{\text{a}4}$ 及 $\text{R}^{\text{a}5}$ 各自獨立地代表氫原子或甲基， $\text{R}^{\text{a}6}$ 及 $\text{R}^{\text{a}7}$ 各自獨立地代表C1-C8脂肪族烴基或C3-C10飽和環狀烴基， $\text{L}^{\text{a}1}$ 及 $\text{L}^{\text{a}2}$ 各自獨立地代表\*-O-或\*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub>-CO-O-，其中\*代表至-CO-之結合位置，且k1代表1至7之整數，m1代表0至14之整數且n1代表0至10之整數。

脂肪族烴基較佳具有1個至6個碳原子，且飽和環狀烴基較佳具有3個至8個碳原子且更佳3個至6個碳原子。

脂肪族烴基之實例包括C1-C8烷基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、2,2-二甲基乙基、1-甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-丙基丁基、戊基、1-甲基戊基、己基、1,4-二甲基己基、庚基、1-甲基庚基及辛基。飽和環狀烴基之實例包括環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基、甲基環庚基、降莖基及甲基降莖基。

$\text{L}^{\text{a}1}$ 較佳地為\*-O-或\*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f1</sub>-CO-O-，其中\*代表至-CO-之結合位置，且f1代表1至4之整數，且更佳為\*-O-

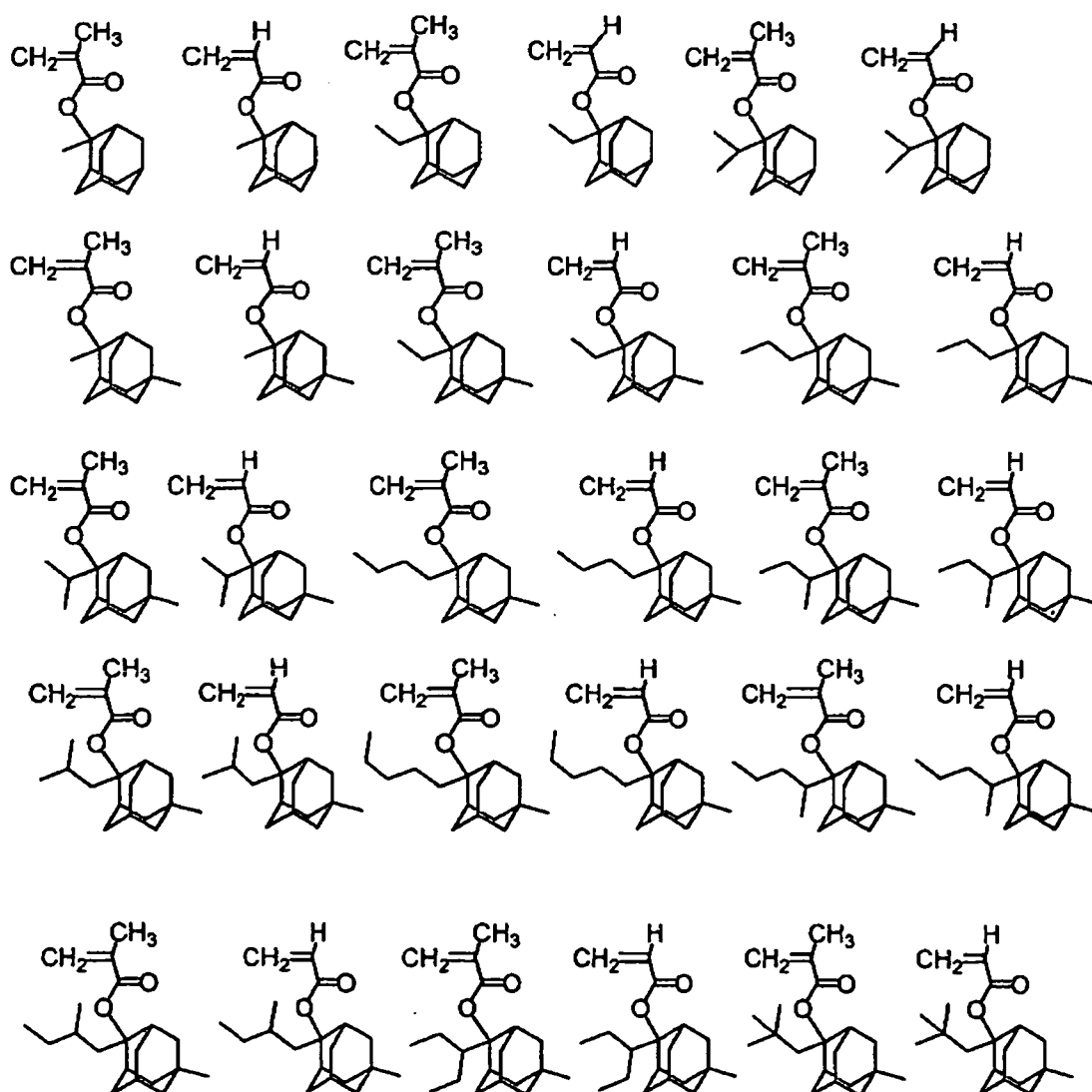
或  $*-O-CH_2-CO-O-$ ，且尤佳為  $*-O-$ 。L<sup>a2</sup> 較佳為  $*-O-$  或  $*-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ ，其中 \* 代表至  $-CO-$  之結合位置，且 f1 與上文所定義相同，且更佳為  $*-O-$  或  $*-O-CH_2-CO-O-$ ，且尤佳為  $*-O-$ 。

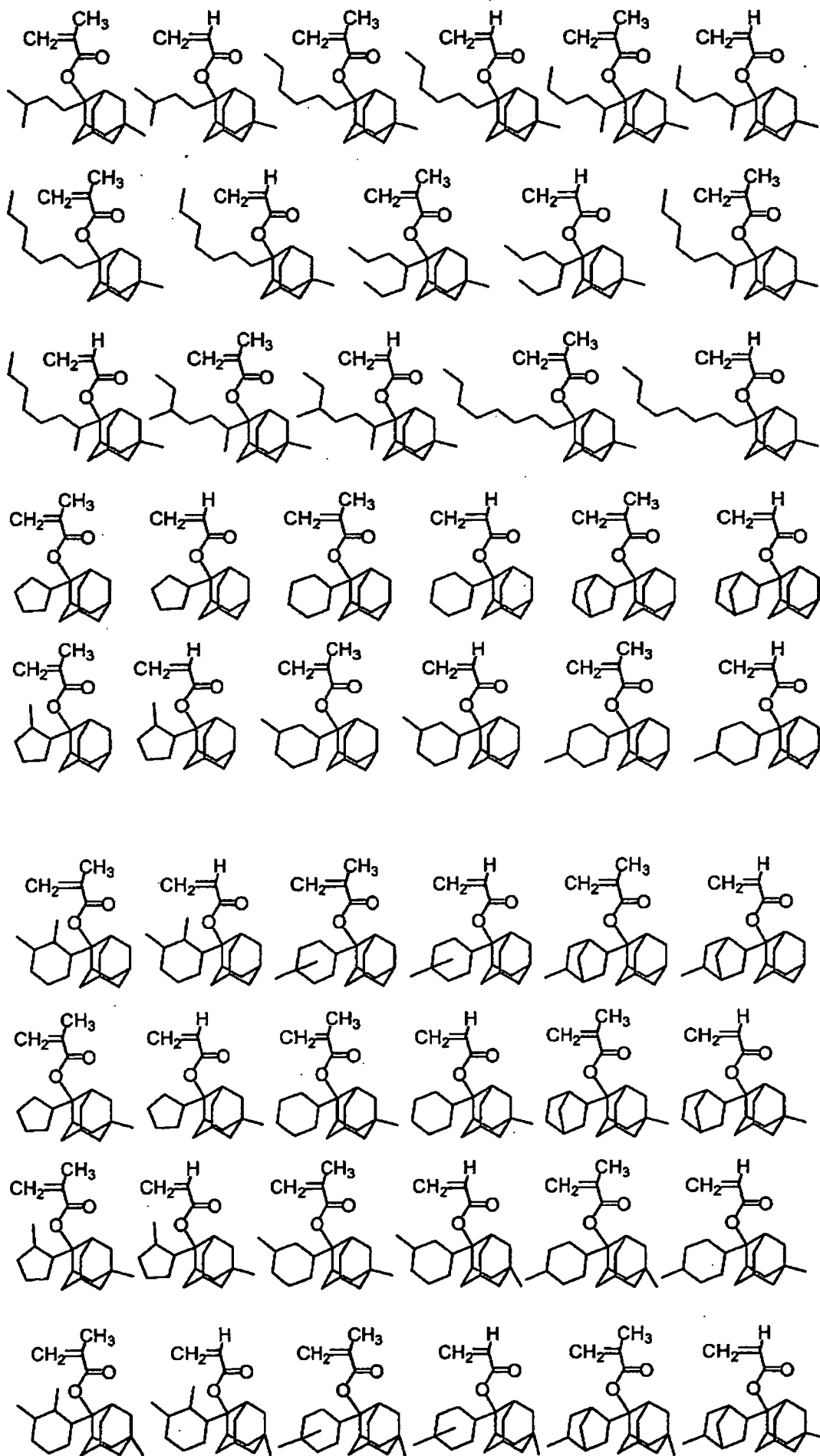
在式(a1-1)中，m1較佳為0至3之整數，且更佳為0或1。

在式(a1-2)中，n1較佳為0至3之整數，且更佳為0或1。

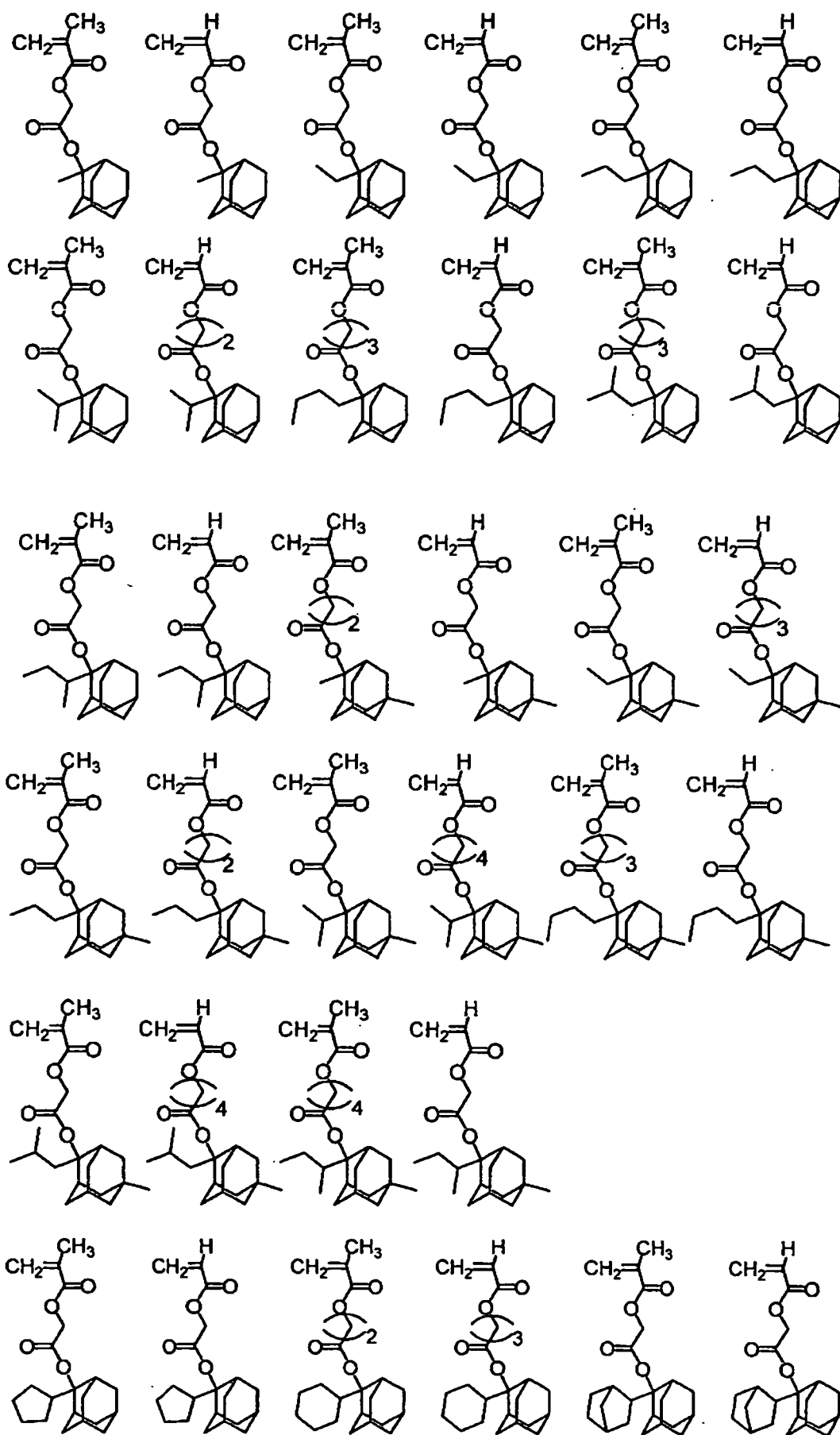
尤其當光阻組合物含有衍生自具有龐大結構(例如飽和環狀烴基)之單體的樹脂時，易於獲得具有極佳解析度之光阻組合物。

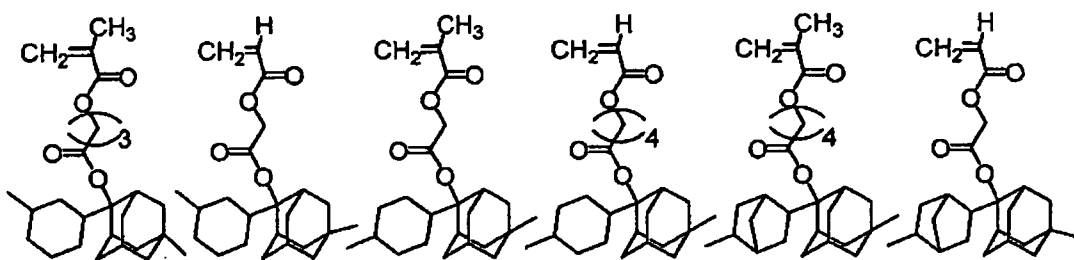
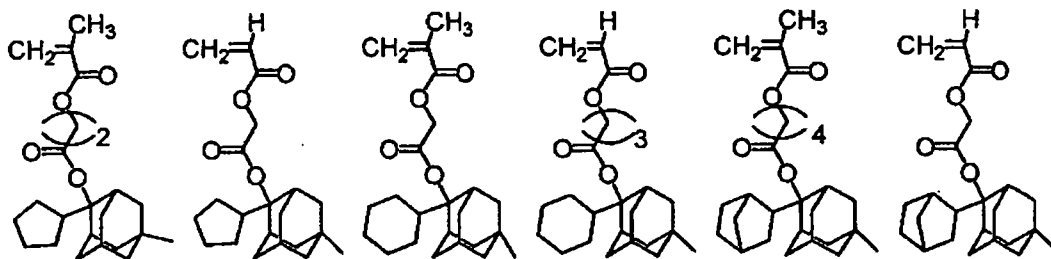
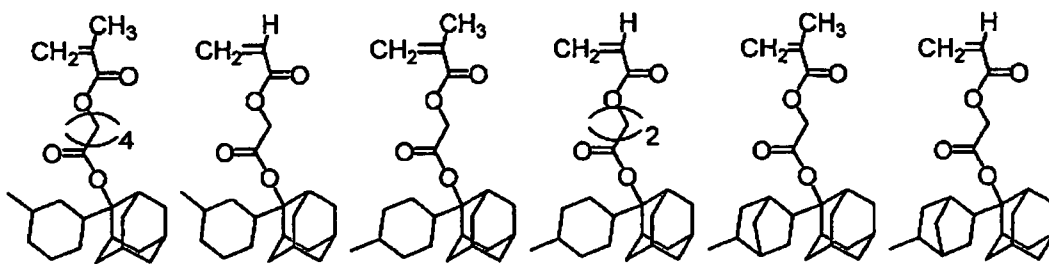
由式(a1-1)代表之單體之實例包括下列。





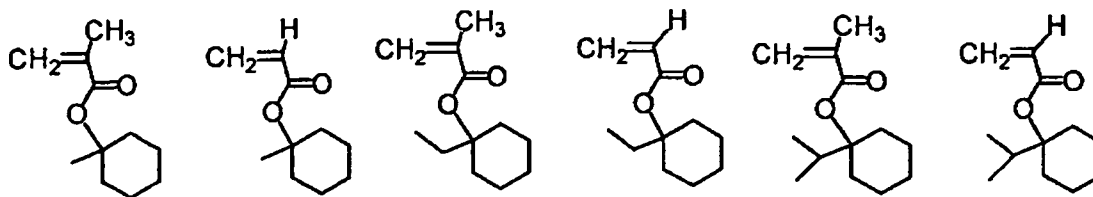






其中，較佳者為丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯、丙烯酸2-乙基-2-金剛烷基酯、甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛烷基酯、丙烯酸2-異丙基-2-金剛烷基酯及甲基丙烯酸2-異丙基-2-金剛烷基酯，且更佳者為甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯、甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛烷基酯及甲基丙烯酸2-異丙基-2-金剛烷基酯。

由式(a1-2)代表之單體之實例包括下列。

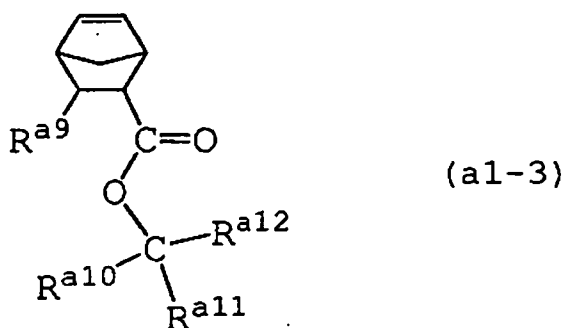


其中，較佳者為丙烯酸1-乙基-1-環己基酯及甲基丙烯酸

1-乙基-1-環己基酯，且更佳者為甲基丙烯酸1-乙基-1-環己基酯。

樹脂(A)中衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之100莫耳%計通常為10莫耳%至95莫耳%，較佳為15莫耳%至90莫耳%，且更佳為20莫耳%至85莫耳%。

具有酸不穩定基團之單體之其他實例包括由式(a1-3)代表之單體：



其中 $R^{a9}$ 代表氫原子、可具有一個或多個取代基之C1-C3脂肪族烴基、羧基、氰基或 $-COOR^{a13}$ 基團，其中 $R^{a13}$ 代表C1-C8脂肪族烴基或C3-C8飽和環狀烴基，且C1-C8脂肪族烴基及C3-C8飽和環狀烴基可具有一個或多個羥基，且C1-C8脂肪族烴基及C3-C8飽和環狀烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 替代， $R^{a10}$ 、 $R^{a11}$ 及 $R^{a12}$ 各自獨立地代表C1-C12脂肪族烴基或C3-C12飽和環狀烴基，且 $R^{a10}$ 及 $R^{a11}$ 連同 $R^{a10}$ 及 $R^{a11}$ 所鍵結之碳原子可相互鍵結以形成環，且C1-C12脂肪族烴基及C3-C12飽和環狀烴基可具有一個或多個羥基，且C1-C12脂肪族烴基及C3-C12飽和環狀烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 替代。

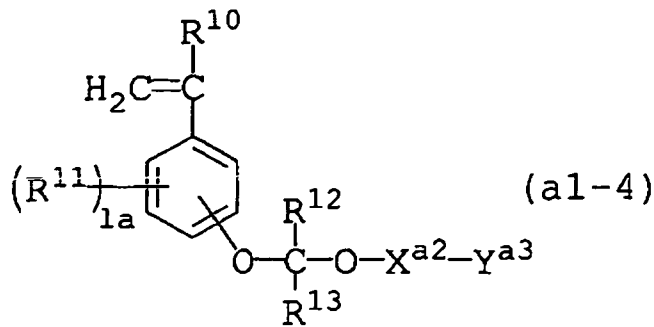
取代基之實例包括羥基。可具有一個或多個取代基之C1-C3脂肪族烴基之實例包括甲基、乙基、丙基、羥基甲基及2-羥基乙基。R<sup>a13</sup>之實例包括甲基、乙基、丙基、2-側氧基-四氫呋喃-3-基及2-側氧基-四氫呋喃-4-基。R<sup>a10</sup>、R<sup>a11</sup>及R<sup>a12</sup>之實例包括甲基、乙基、環己基、甲基環己基、羥基環己基、側氧基環己基及金剛烷基，且R<sup>a10</sup>及R<sup>a11</sup>連同R<sup>a10</sup>及R<sup>a11</sup>所鍵結之碳原子相互鍵結所形成之環的實例包括環己烷環及金剛烷環。

由式(a1-3)代表之單體之實例包括5-降莖烯-2-甲酸第三丁基酯、5-降莖烯-2-甲酸1-環己基-1-甲基乙基酯、5-降莖烯-2-甲酸1-甲基環己基酯、5-降莖烯-2-甲酸2-甲基-2-金剛烷基酯、5-降莖烯-2-甲酸2-乙基-2-金剛烷基酯、5-降莖烯-2-甲酸1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙基酯、5-降莖烯-2-甲酸1-(4-羥基環己基)-1-甲基乙基酯、5-降莖烯-2-甲酸1-甲基-1-(4-側氧基環己基)乙基酯、及5-降莖烯-2-甲酸1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙基酯。

當樹脂(A)具有衍生自由式(a1-3)代表之單體之結構單元時，易於獲得具有極佳解析度及較高抗幹蝕刻性之光阻組合物。

當樹脂(A)含有衍生自由式(a1-3)代表之單體之結構單元時，衍生自由式(a1-3)代表之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為10莫耳%至95莫耳%，且較佳為15莫耳%至90莫耳%，且更佳為20莫耳%至85莫耳%。

具有酸不穩定基團之單體之其他實例包括由式(a1-4)代表之單體：



其中 $R^{10}$ 代表氫原子、鹵素原子、C1-C6烷基或C1-C6鹵代烷基， $R^{11}$ 在每次出現時獨立地為鹵素原子、羥基、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C2-C4醯基、C2-C4醯氧基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基， $1a$ 代表0至4之整數， $R^{12}$ 及 $R^{13}$ 各自獨立地代表氫原子或C1-C12烴基， $X^{a2}$ 代表單鍵或C1-C17二價飽和烴基，該二價飽和烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-N(R^c)-$ 替代，其中 $R^c$ 代表氫原子或C1-C6烷基，且其可具有一或多個取代基，且 $Y^{a3}$ 代表C1-C12脂肪族烴基、C3-C18飽和環狀烴基或C6-C18芳香族烴基，且C1-C12脂肪族烴基、C2-C18飽和環狀烴基及C6-C18芳香族烴基可具有一個或多個取代基。

鹵素原子之實例包括氟原子。

C1-C6烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基及己基，且較佳為C1-C4烷基，且更佳為C1-C2烷基且尤佳為甲基。

C1-C6鹵代烷基之實例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟異丙基、九氟丁基、九氟第二丁基、九氟第三

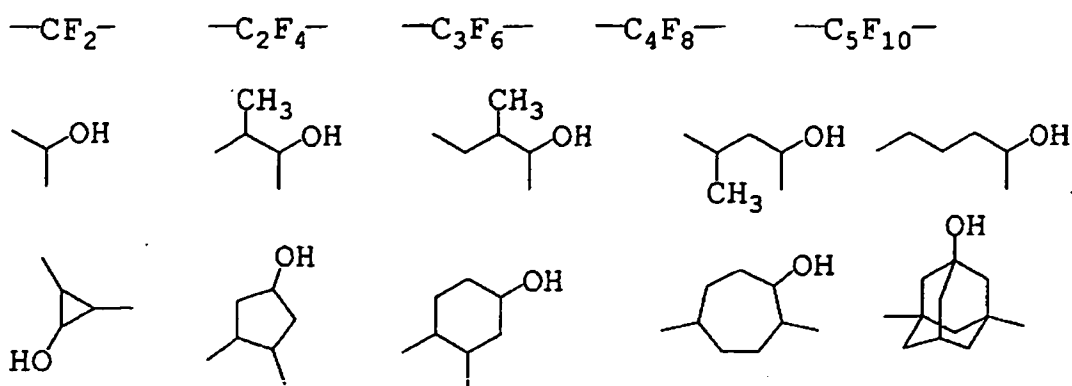
丁基、全氟戊基及全氟己基。

C1-C6烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基及己氧基，且較佳為C1-C4烷氧基，且更佳為C1-C2烷氧基，且尤佳為甲氧基。

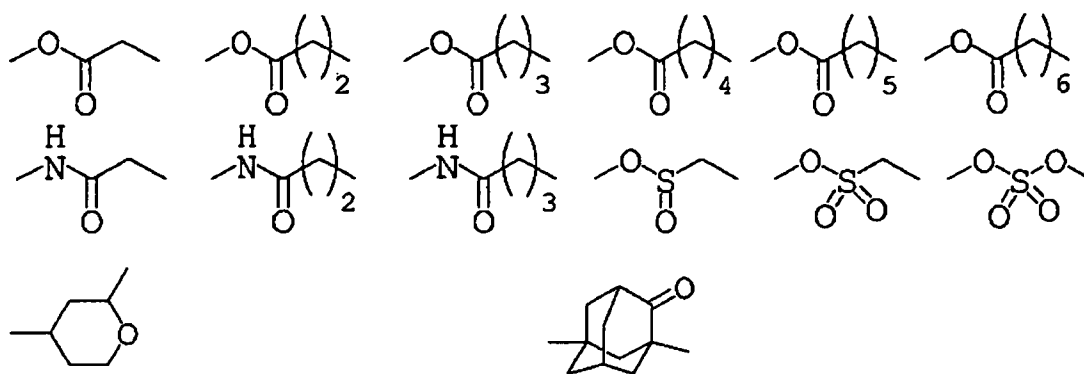
C2-C4醯基之實例包括乙醯基、丙醯基及丁醯基，且C2-C4醯氧基之實例包括乙醯氧基、丙醯氧基及丁醯氧基。

C1-C12烴基之實例包括C1-C12脂肪族烴基，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基；及C3-C12飽和環狀烴基，例如環己基、金剛烷基、2-烷基-2-金剛烷基、1-(1-金剛烷基)-1-烷基及異降莖基。

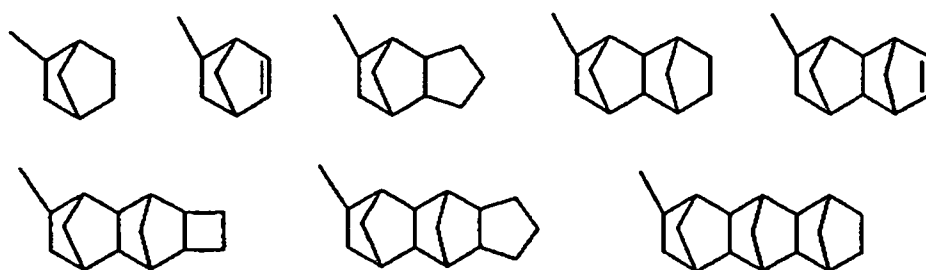
C1-C17二價飽和烴基之實例包括C1-C17烷二基，例如亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基及十七烷-1,17-二基及環己烷1,4-二基。C1-C17二價飽和烴基之取代基之實例包括鹵素原子(例如氟原子)及羥基。經取代C1-C17二價飽和烴基之實例包括下列。



一或多個  $-\text{CH}_2-$  由  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  或  $-\text{N}(\text{R}^c)-$  替代之 C1-C17 二價飽和烴基之實例包括下列。

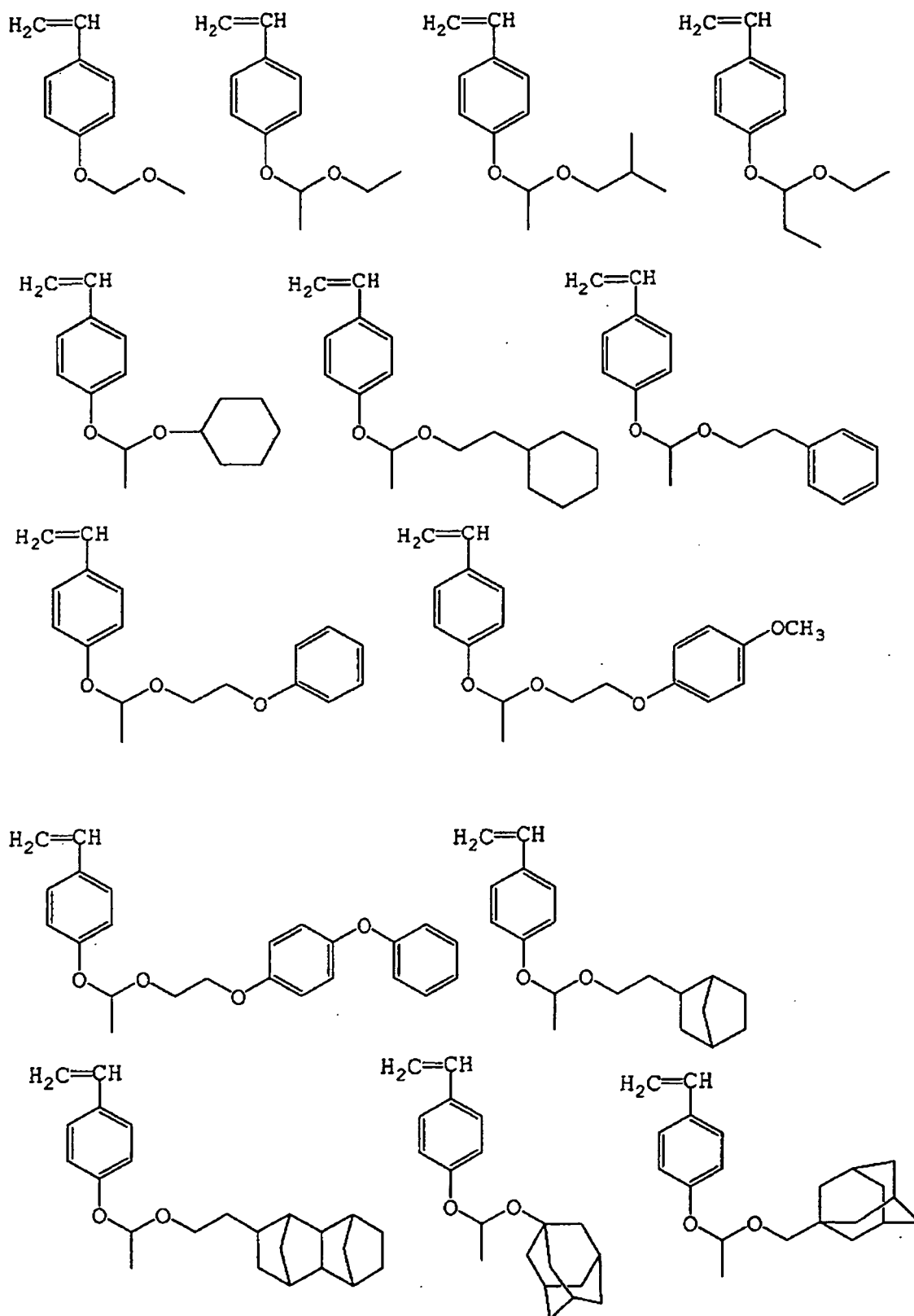


C1-C12 脂肪族烴基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基。C3-C18 飽和環狀烴基之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、降莖基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、異降莖基及下列基團。

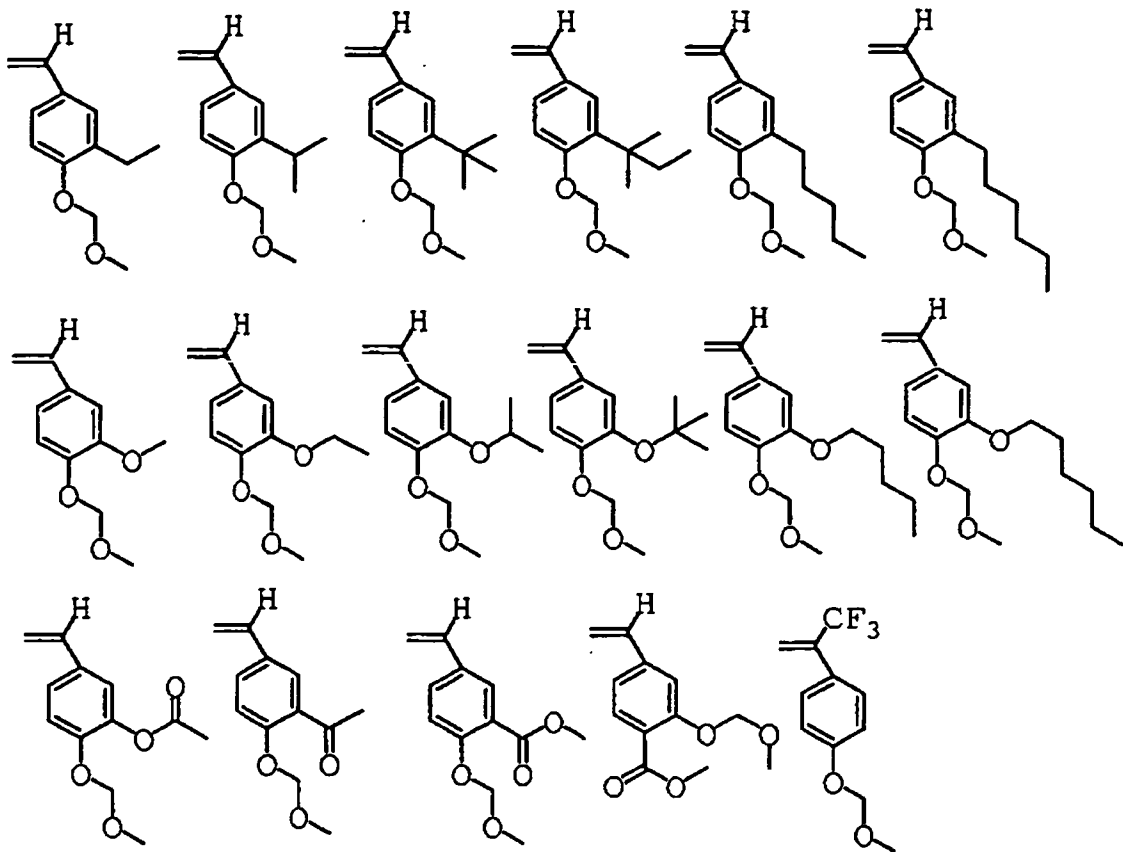


C6-C18芳香族烴基之實例包括苯基、萘基、蒽基、對甲基苯基、對第三丁基苯基及對金剛烷基苯基。

由式(a1-4)代表之單體之實例包括下列。







當樹脂(A)含有衍生自由式(a1-4)代表之單體之結構單元時，衍生自由式(a1-4)代表之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為10莫耳%至95莫耳%，且較佳為15莫耳%至90莫耳%，且更佳為20莫耳%至85莫耳%。

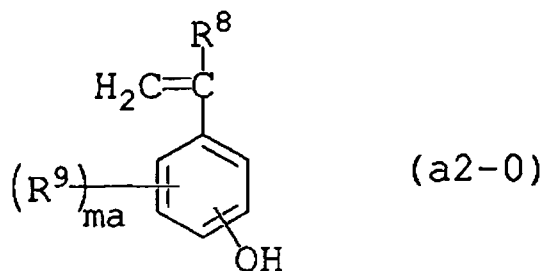
樹脂(A)可具有兩種或更多種衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元。

樹脂(A)較佳含有衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元及衍生自不含酸不穩定基團之單體之結構單元。樹脂(A)可具有兩種或更多種衍生自不含酸不穩定基團之單體之結構單元。當樹脂(A)含有衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元及衍生自不含酸不穩定基團之單體之結

構單元時，衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為10莫耳%至80莫耳%且較佳為20莫耳%至60莫耳%。出於光阻組合物之抗幹蝕刻性方面考慮，在衍生自不含酸不穩定基團之單體之結構單元中衍生自具有金剛烷基之單體(尤其由式(a1-1)代表之單體)之結構單元的含量較佳為15莫耳%或更多。

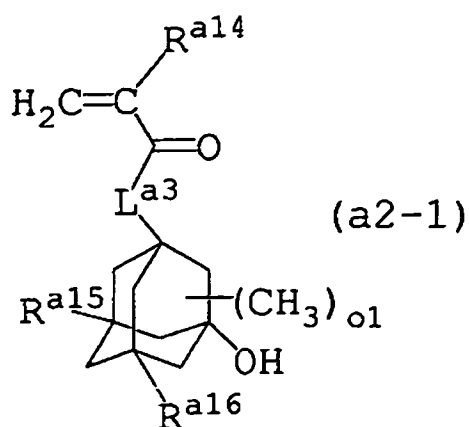
不含酸不穩定基團之單體較佳含有一個或多個羥基或內酯環。當樹脂(A)含有衍生自不含酸不穩定基團且具有一個或多個羥基或內酯環之單體之結構單元時，易於獲得具有良好的解析度及光阻對基板之黏著性的光阻組合物。

不含酸不穩定基團且具有一個或多個羥基之單體之實例包括由式(a2-0)代表之單體：



其中 $R^8$ 代表氫原子、鹵素原子、C1-C6烷基或C1-C6鹵代烷基， $R^9$ 在每次出現時獨立地為鹵素原子、羥基、C1-C6烷基、C1-C6烷氧基、C2-C4醯基、C2-C4醯氧基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基，ma代表0至4之整數，及

由式(a2-1)代表之單體：



其中 $R^{a14}$ 代表氫原子或甲基， $R^{a15}$ 及 $R^{a16}$ 各自獨立地代表氫原子、甲基或羥基， $L^{a3}$ 代表\*-O-或\*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k2</sub>-CO-O-，其中\*代表至-CO-之結合位置，且k2代表1至7之整數，且o1代表0至10之整數。

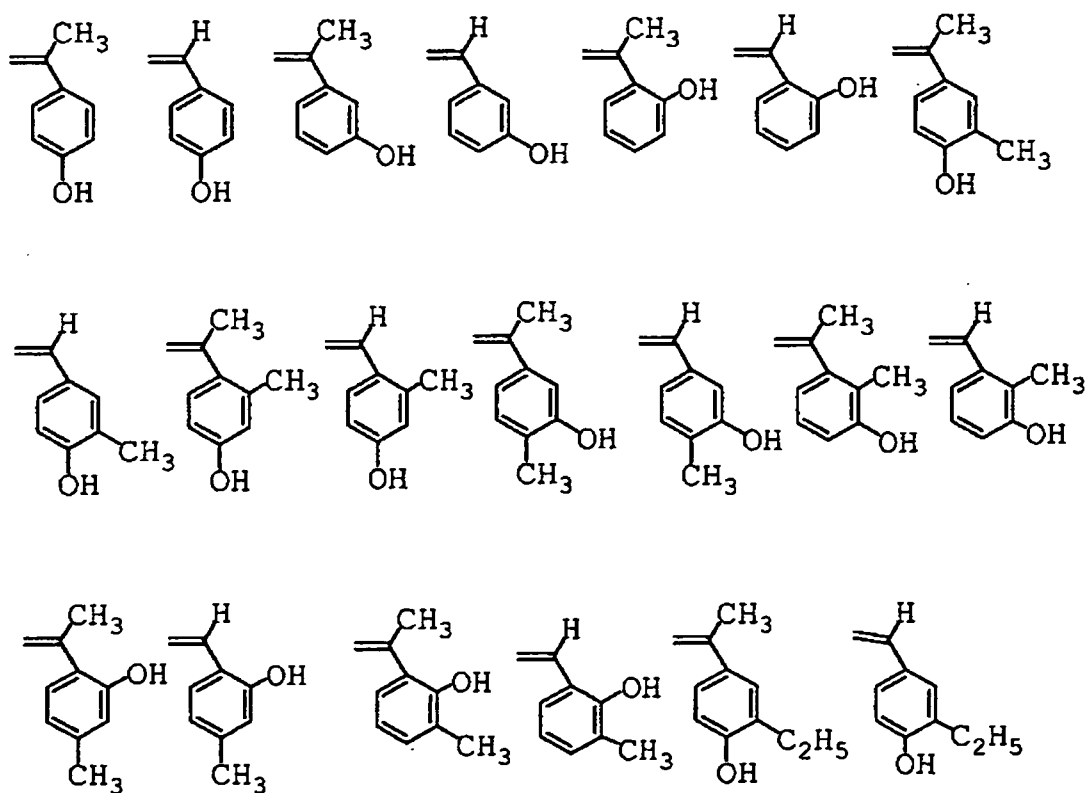
當KrF準分子雷射(波長：248 nm)微影系統或高能量雷射(例如電子束及超紫外光)用作曝光系統時，含有衍生自由式(a2-0)代表之單體之結構單元的樹脂較佳，但當ArF準分子雷射(波長：193 nm)用作曝光系統時，含有衍生自由式(a2-1)代表之單體之結構單元的樹脂較佳。

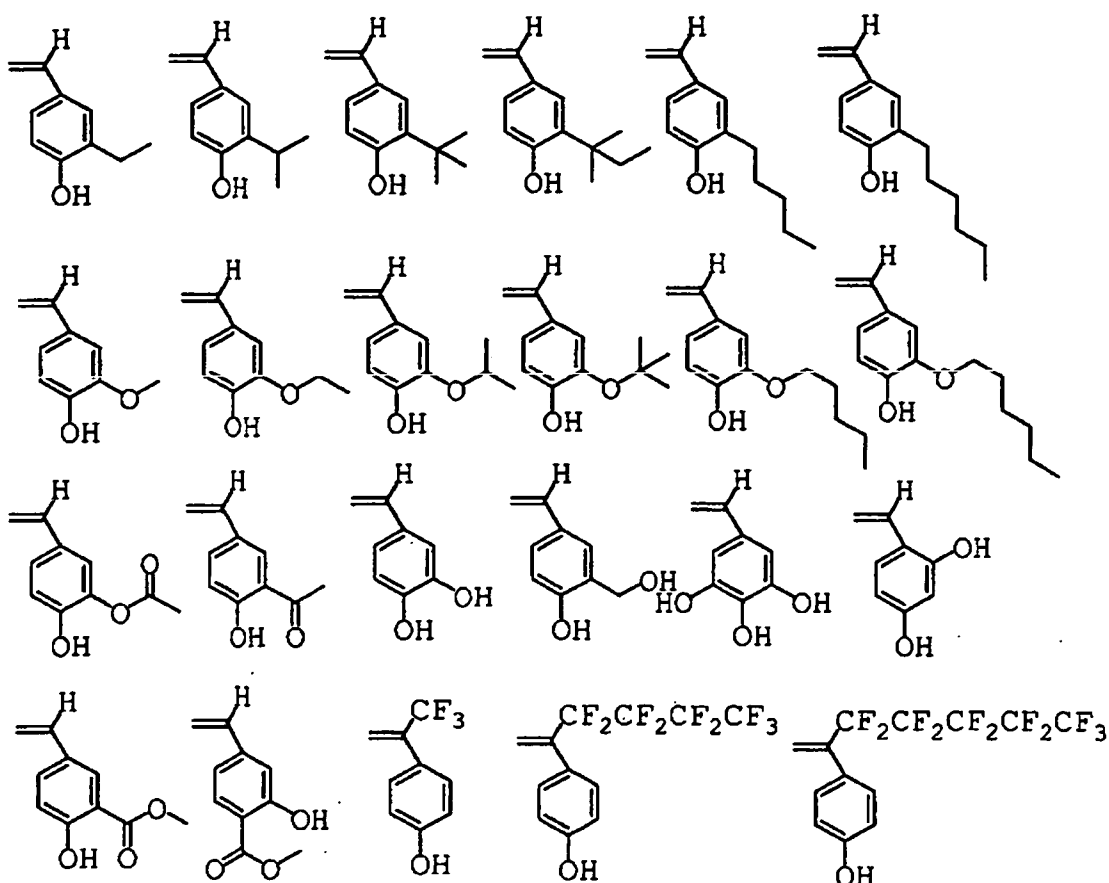
在式(a2-0)中，鹵素原子之實例包括氟原子，C1-C6烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基及己基，且較佳為C1-C4烷基，且更佳為C1-C2烷基，且尤佳為甲基。C1-C6鹵代烷基之實例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟異丙基、九氟丁基、九氟第二丁基、九氟第三丁基、全氟戊基及全氟己基。C1-C6烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基及己氧基，且較佳為C1-C4烷氧基，且

更佳為 C1-C2 烷氧基，且尤佳為甲氧基。C2-C4 醯基之實例包括乙醯基、丙醯基及丁醯基，且 C2-C4 醯氧基之實例包括乙醯氧基、丙醯氧基及丁醯氧基。在式(a2-0)中，ma 較佳為 0、1 或 2，且更佳為 0 或 1，且尤佳為 0。

含有衍生自由式(a2-0)代表之單體之結構單元及衍生自具有酸產生劑之化合物之結構單元的樹脂可藉由(例如)以下方式來製造：使具有酸產生劑之化合物與藉由用乙醯基對由式(a2-0)代表之單體之羥基實施保護所獲得的單體聚合，隨後用鹼對所獲得之聚合物實施脫乙醯化。

由式(a2-0)代表之單體之實例包括下列。





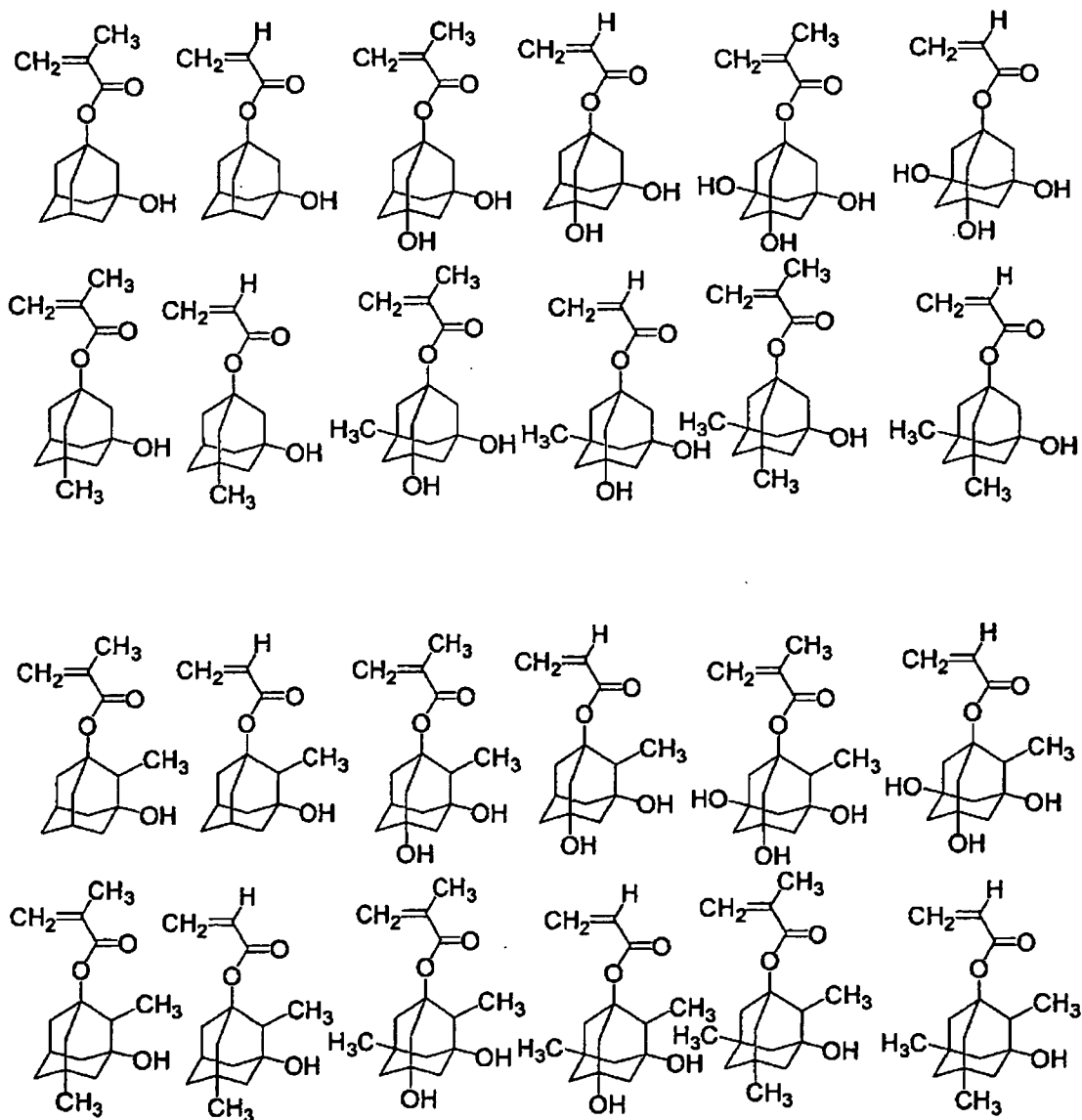
其中，較佳者為4-羥基苯乙烯及4-羥基- $\alpha$ -甲基苯乙烯。

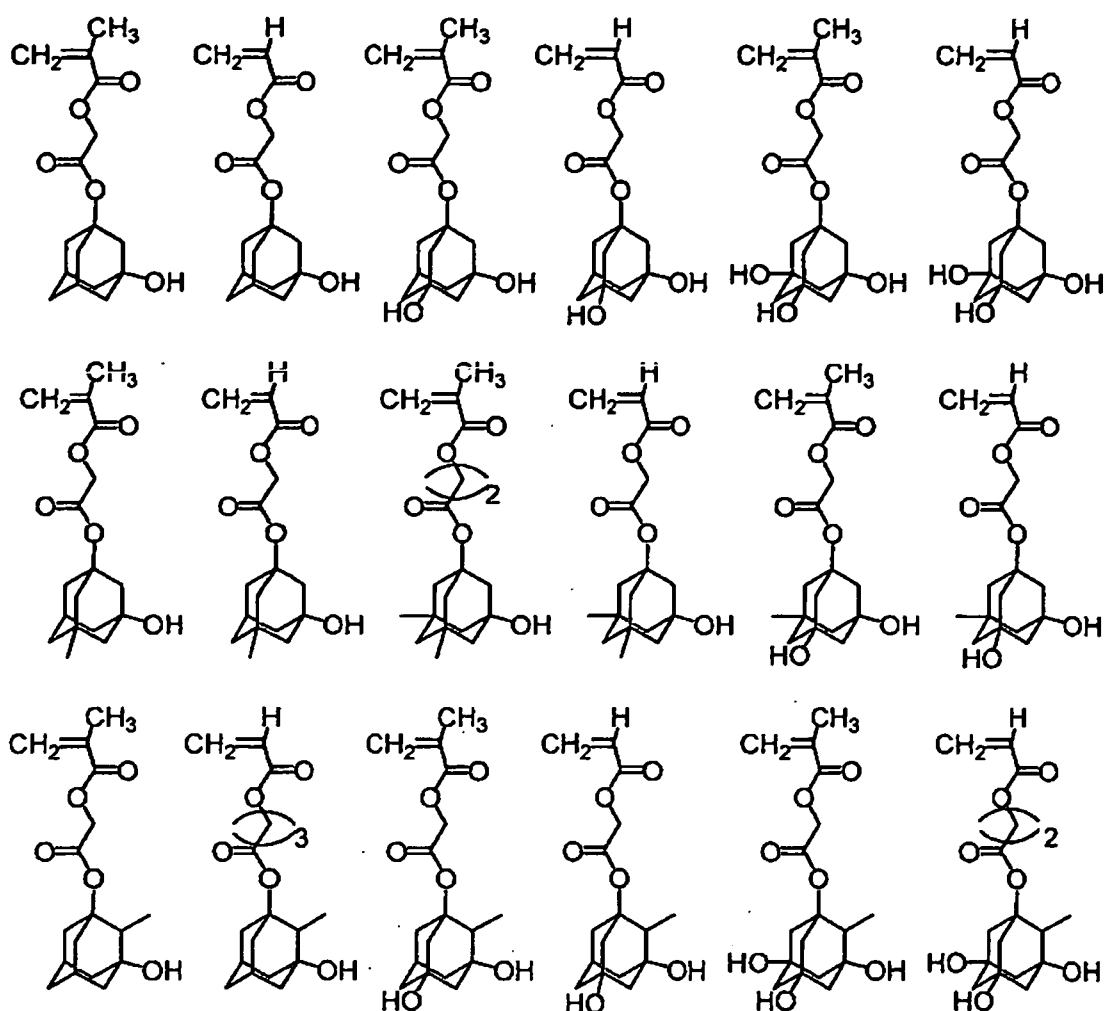
當樹脂(A)含有衍生自由式(a2-0)代表之單體之結構單元時，衍生自由式(a2-0)代表之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為5莫耳%至90莫耳%，且較佳為10莫耳%至85莫耳%，且更佳為15莫耳%至80莫耳%。

在式(a2-1)中， $R^{a14}$ 較佳為甲基， $R^{a15}$ 較佳為氫原子， $R^{a16}$ 較佳為氫原子或羥基， $L^{a3}$ 較佳為\*-O-或\*-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f2</sub>-CO-O-，其中\*代表至-CO-之結合位置，且f2代表1至4之整數，且更佳為\*-O-，且o1較佳為0、1、2或3，且更佳為0或1。

由式(a2-1)代表之單體之實例包括下列，且較佳為丙烯酸3-羥基-1-金剛烷基酯、甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷基

酯、丙烯酸3,5-二羥基-1-金剛烷基酯、甲基丙烯酸3,5-二羥基-1-金剛烷基酯、丙烯酸1-(3,5-二羥基-1-金剛烷基氧基羰基)甲基酯及甲基丙烯酸1-(3,5-二羥基-1-金剛烷基氧基羰基)甲基酯，且更佳為甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷基酯及甲基丙烯酸3-二羥基-1-金剛烷基酯。

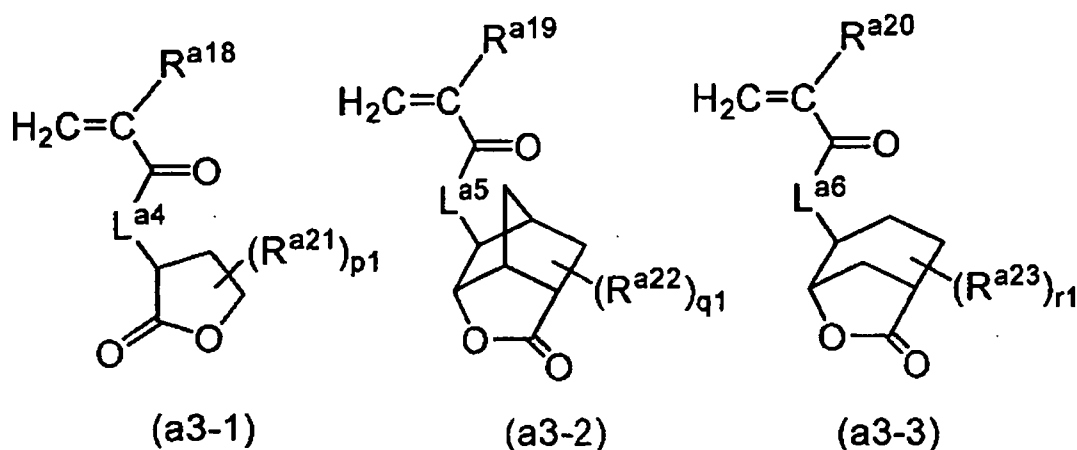




當樹脂(A)含有衍生自由式(a2-1)代表之單體之結構單元時，衍生自由式(a2-1)代表之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為5莫耳%至50莫耳%，且較佳為10莫耳%至45莫耳%，且更佳為15莫耳%至40莫耳%。

不含酸不穩定基團但具有內酯環之單體之內酯環之實例包括單環內酯環(例如 $\beta$ -丙內酯環、 $\gamma$ -丁內酯環及 $\gamma$ -戊內酯環)、及由單環內酯環與另一環形成的稠環。其中，較佳者為 $\gamma$ -丁內酯環及由 $\gamma$ -丁內酯環與另一環形成的稠合內酯環。

不含酸不穩定基團但具有內酯環之單體之較佳實例包括由式(a3-1)、(a3-2)及(a3-3)代表之單體：

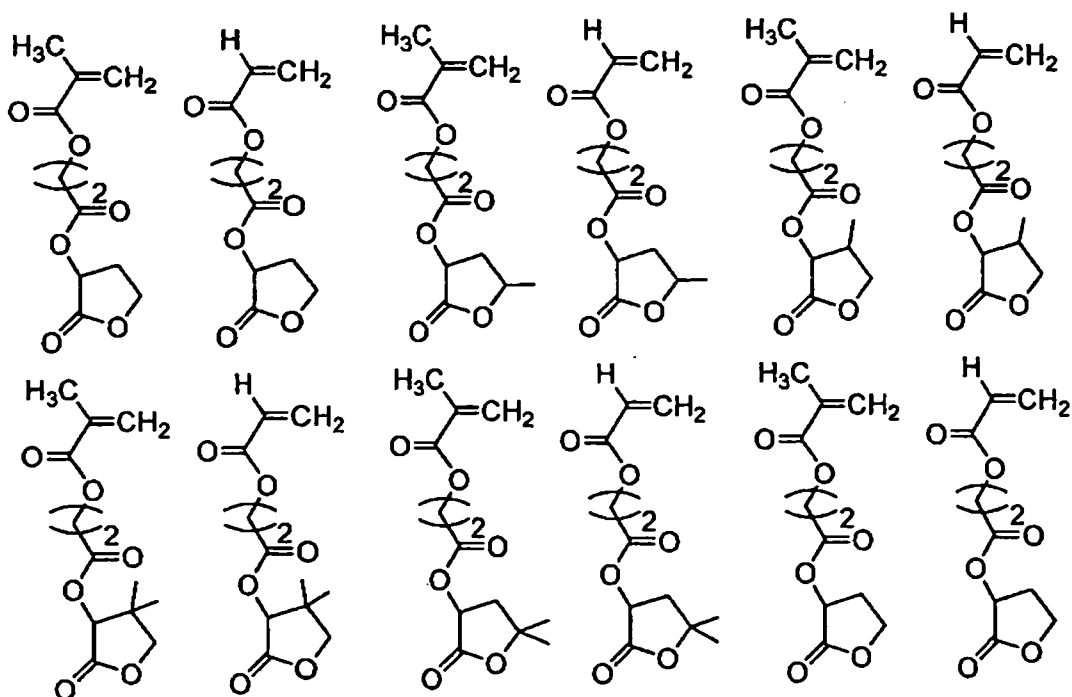
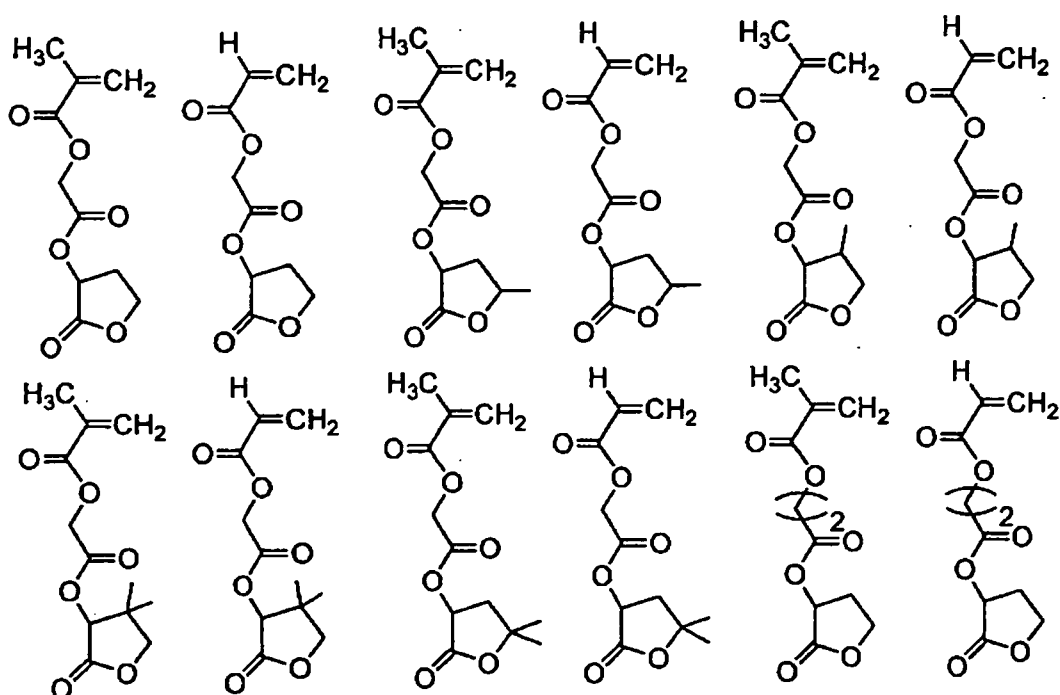
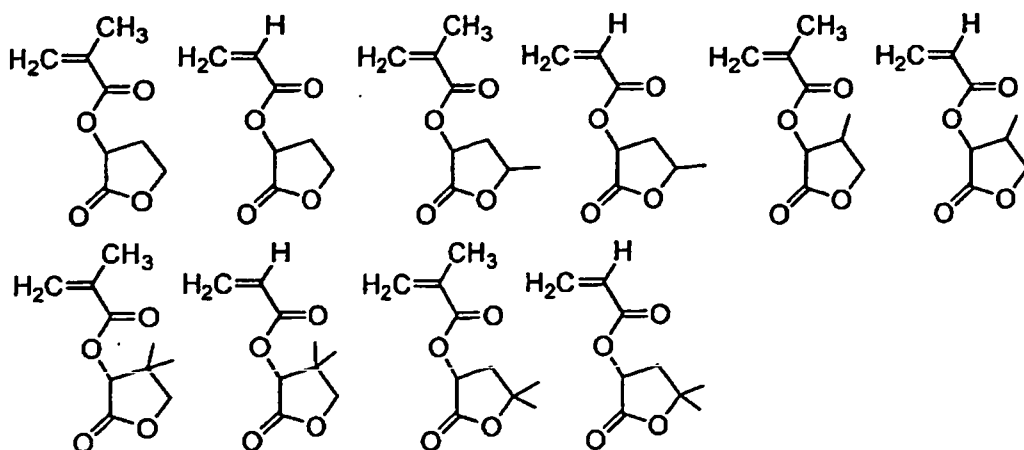


其中 $L^{a4}$ 、 $L^{a5}$ 及 $L^{a6}$ 各自獨立地代表 $^*-O-$ 或 $^*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ，其中 $*$ 代表至 $-CO-$ 之結合位置且 $k3$ 代表1至7之整數， $R^{a18}$ 、 $R^{a19}$ 及 $R^{a20}$ 各自獨立地代表氫原子或甲基， $R^{a21}$ 代表C1-C4脂肪族烴基， $R^{a22}$ 及 $R^{a23}$ 在每次出現時獨立地為羧基、氰基或C1-C4脂肪族烴基，且 $p1$ 代表0至5之整數， $q1$ 及 $r1$ 各自獨立地代表0至3之整數。

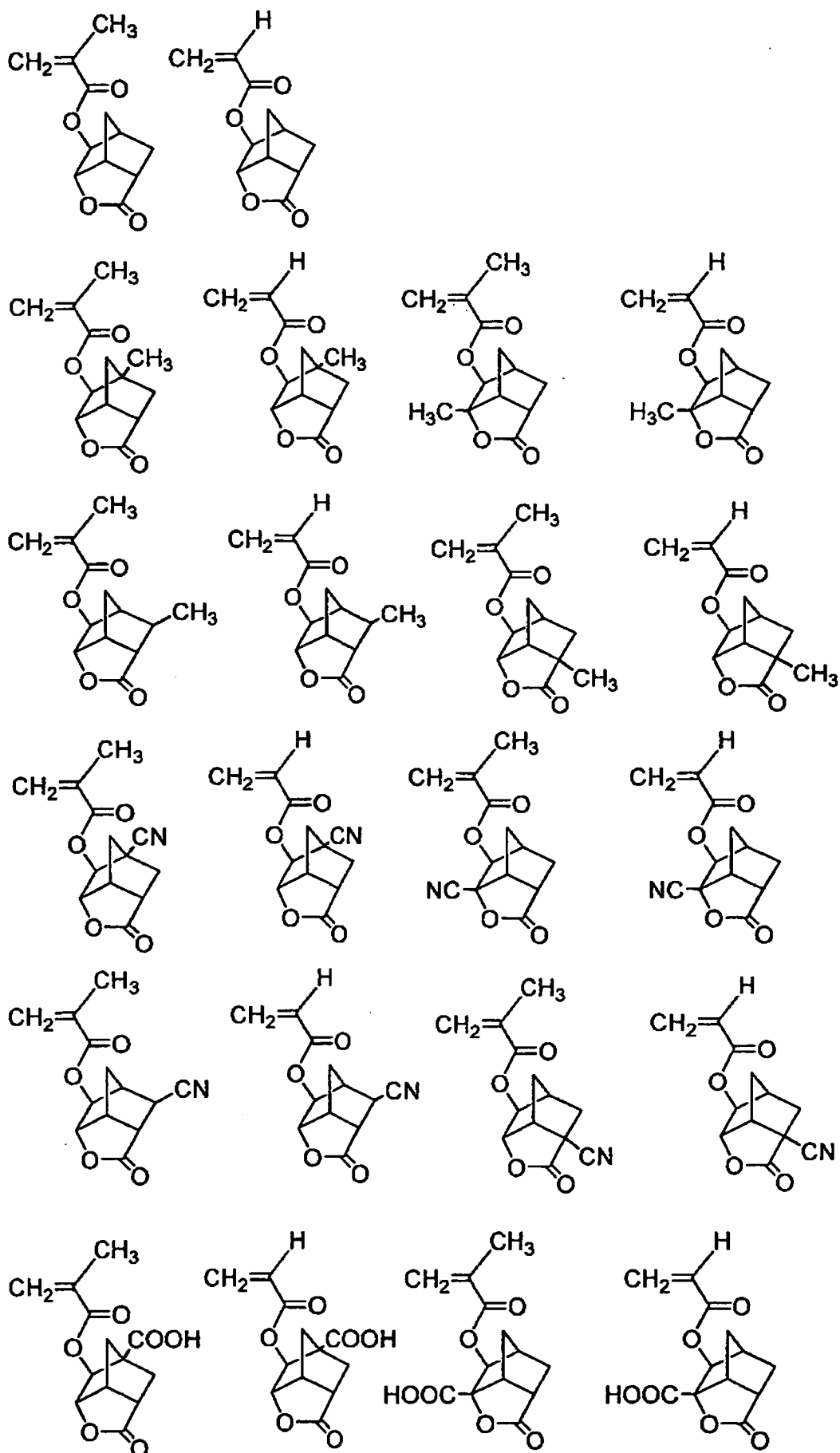
較佳地， $L^{a4}$ 、 $L^{a5}$ 及 $L^{a6}$ 各自獨立地代表 $^*-O-$ 或 $^*-O-(CH_2)_{d1}-CO-O-$ ，其中 $*$ 代表至 $-CO-$ 之結合位置且 $d1$ 代表1至4之整數，且更佳地， $L^{a4}$ 、 $L^{a5}$ 及 $L^{a6}$ 為 $^*-O-$ 。 $R^{a18}$ 、 $R^{a19}$ 及 $R^{a20}$ 較佳為甲基。 $R^{a21}$ 較佳為甲基。較佳地， $R^{a22}$ 及 $R^{a23}$ 在每次出現時獨立地為羧基、氰基或甲基。較佳地， $p1$ 係0至2之整數，且更佳地， $p1$ 係0或1。較佳地， $q1$ 及 $r1$ 各自獨立地代表0至2之整數，且更佳地， $q1$ 及 $r1$ 各自獨立地代表0或1。

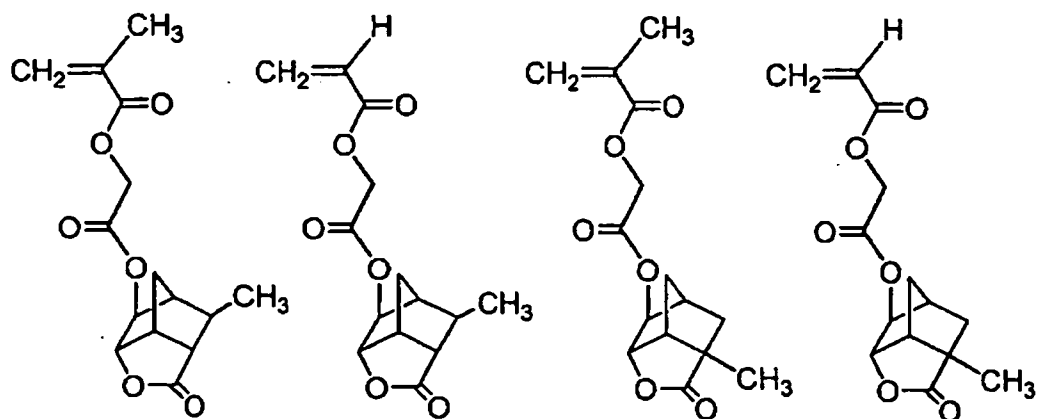
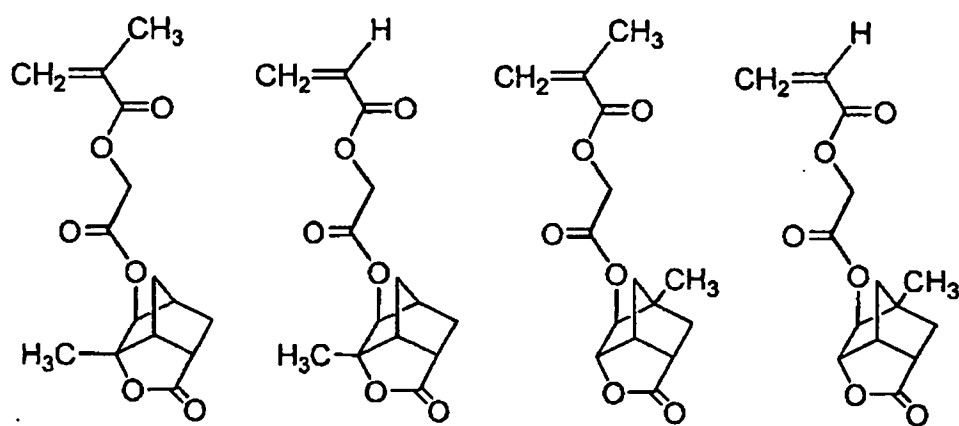
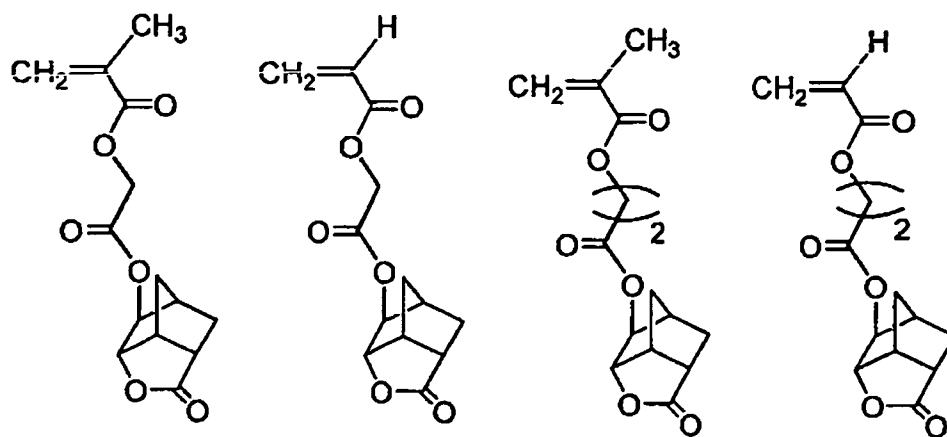
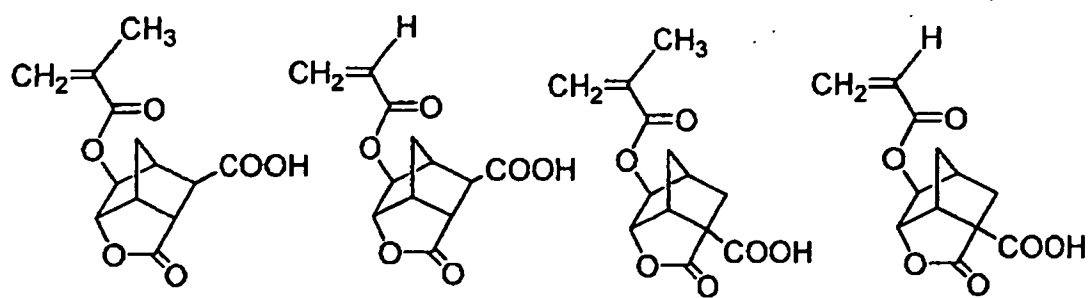
由式(a3-1)代表之單體之實例包括下列。

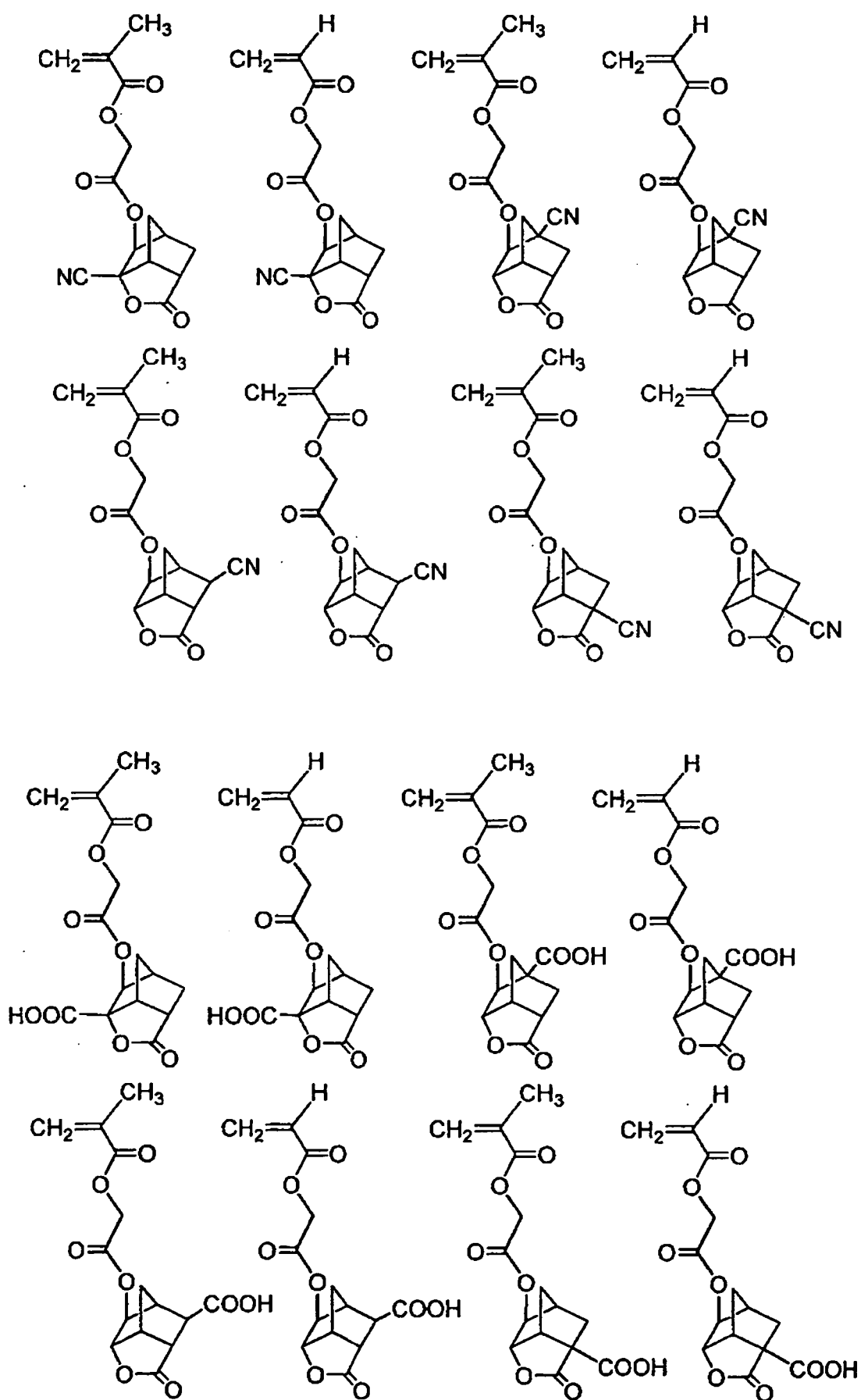




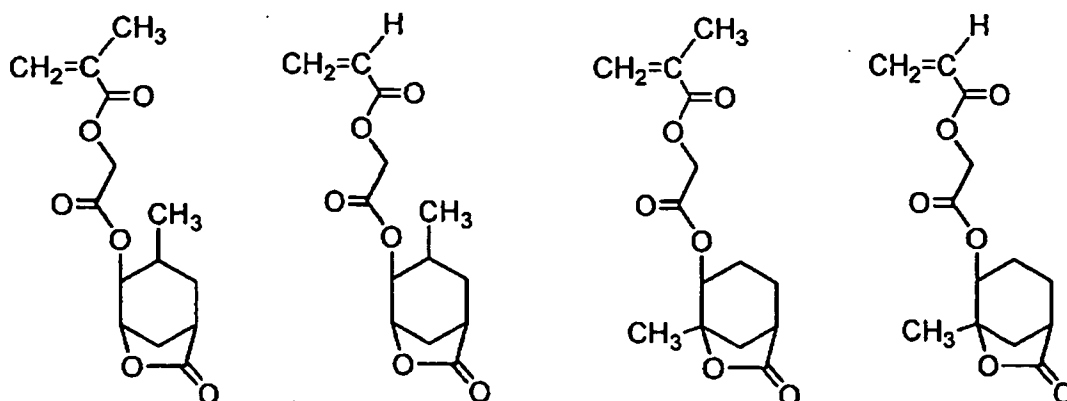
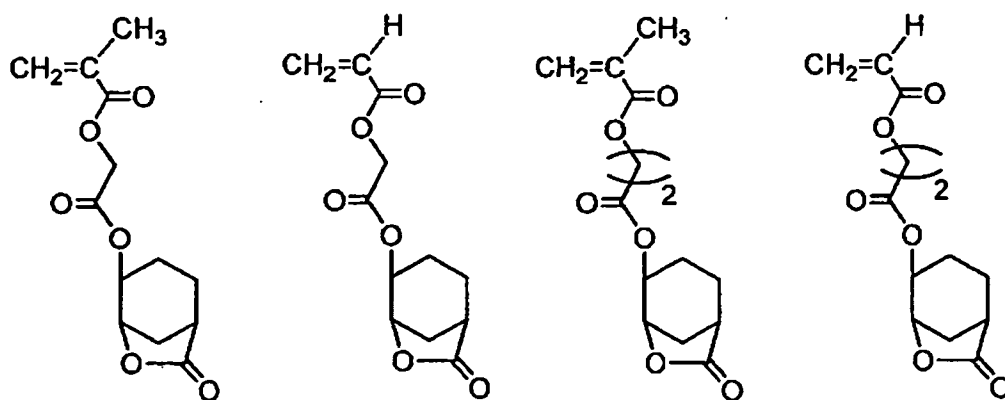
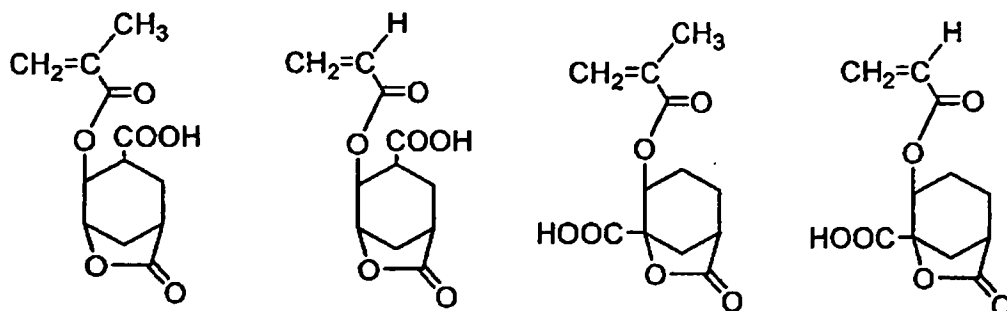
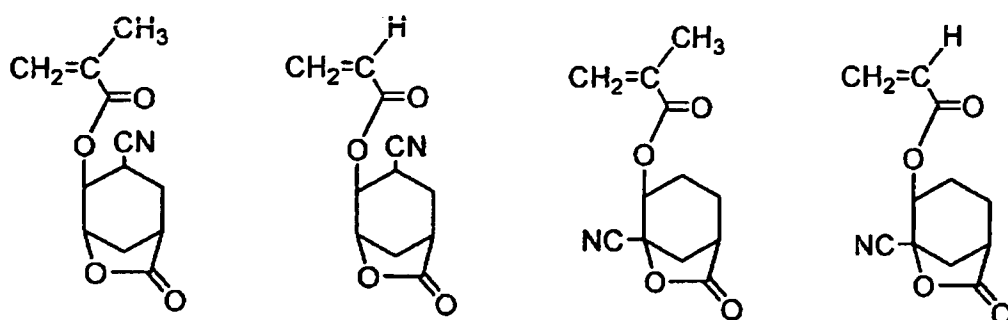
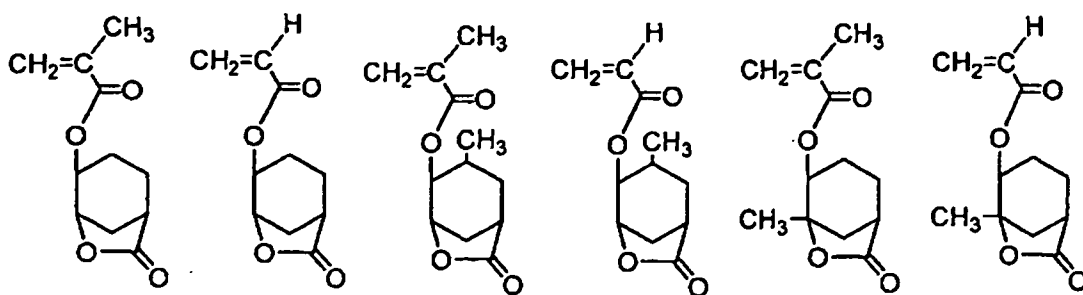
由式(a3-2)代表之單體之實例包括下列。

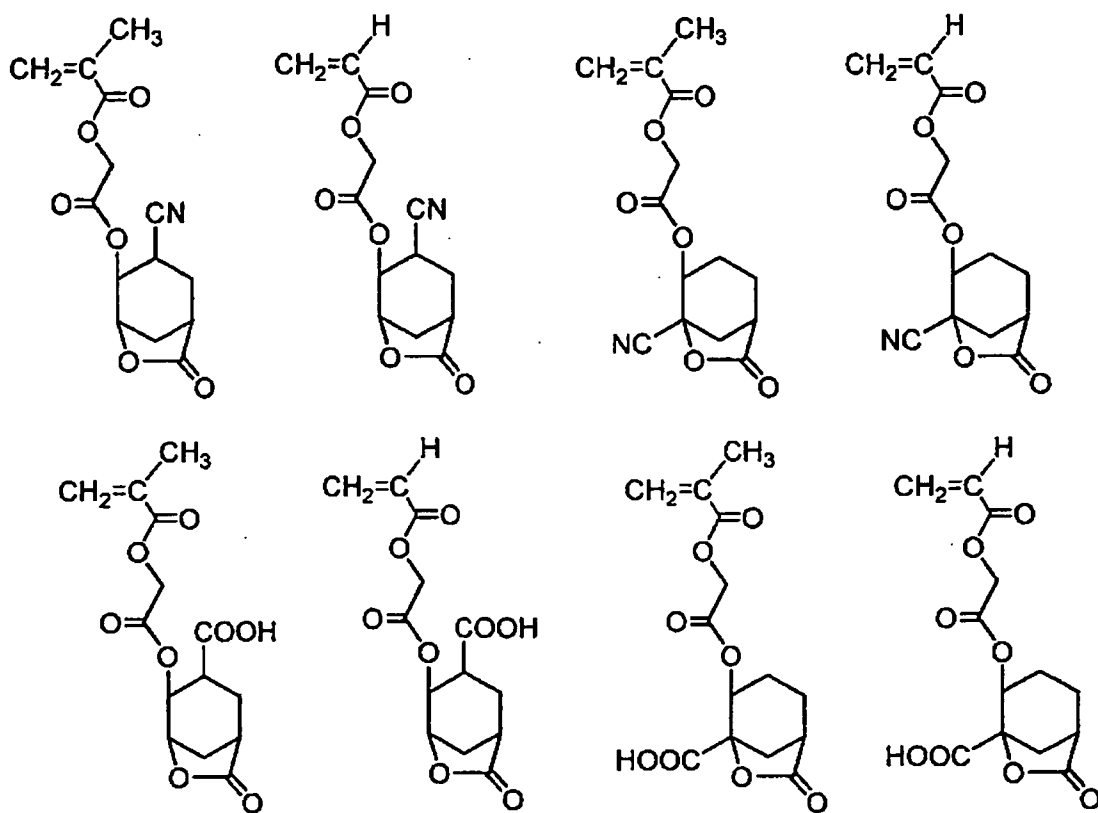






由式(a3-3)代表之單體之實例包括下列。



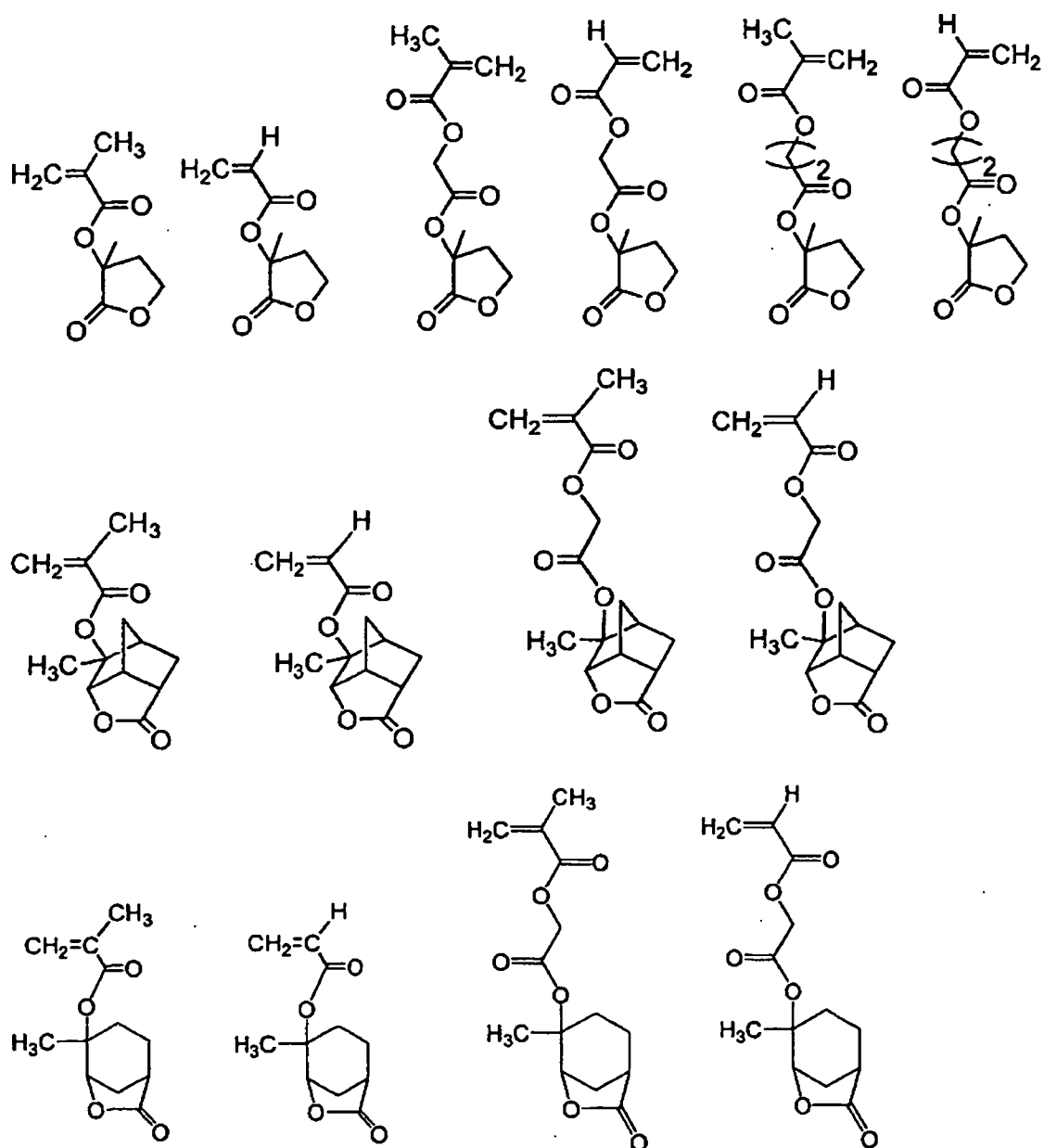


其中，較佳者為丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬-2-基酯、甲基丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬-2-基酯、丙烯酸 四氫-2-側氧基-3-呋喃基酯、甲基丙烯酸 四氫-2-側氧基-3-呋喃基酯、丙烯酸 2-(5-側氧基-4-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬-2-基氧基)-2-側氧基乙基酯及甲基丙烯酸 2-(5-側氧基-4-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬-2-基氧基)-2-側氧基乙基酯，且更佳者為甲基丙烯酸 5-側氧基-4-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬-2-基酯、甲基丙烯酸 四氫-2-側氧基-3-呋喃基酯及甲基丙烯酸 2-(5-側氧基-4-氧雜三環 [4.2.1.0<sup>3,7</sup>] 壬-2-基氧基)-2-側氧基乙基酯。

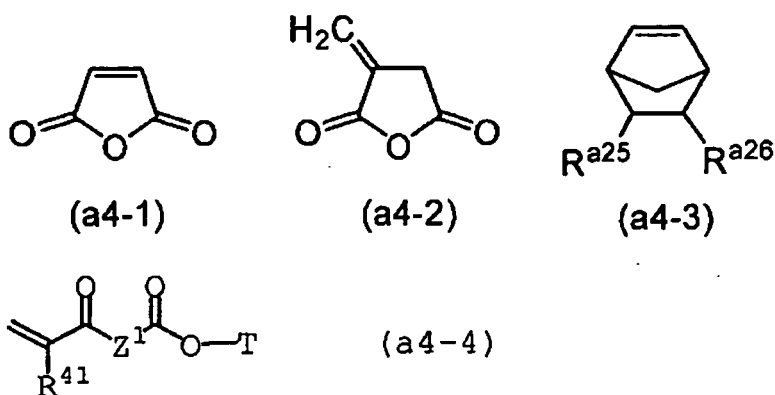
當樹脂(A)含有衍生自不含酸不穩定基團且具有內酯環之單體之結構單元時，其含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為 5 莫耳% 至 50 莫耳%，且較佳為 10 莫耳% 至

45莫耳%，且更佳為15莫耳%至40莫耳%。

樹脂(A)可含有衍生自具有含有內酯環之酸不穩定基團之單體之結構單元。具有含有內酯環之酸不穩定基團之單體之實例包括下列。



不含酸不穩定基團之其他單體之實例包括由式(a4-1)、(a4-2)、(a4-3)及(a4-4)代表之單體：



其中 $R^{a25}$ 及 $R^{a26}$ 各自獨立地代表氫原子、可具有一或多個取代基之C1-C3脂肪族烴基、羧基、氰基或 $-COOR^{a27}$ ，其中 $R^{a27}$ 代表C1-C36脂肪族烴基或C3-C36飽和環狀烴基，且C1-C36脂肪族烴基及C3-C36飽和環狀烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 替代，條件係與 $R^{a27}$ 之 $-COO-$ 之 $-O-$ 鍵結之碳原子不為三級碳原子，或使 $R^{a25}$ 與 $R^{a26}$ 一起鍵結以形成由 $-C(=O)OC(=O)-$ 代表之羧酸酐殘基，T代表含有 $-SO_2-$ 作為骨架之雜環基，該雜環基中所含一或多個氫原子可由鹵素原子、羥基、C1-C12烷基、C1-C12烷氧基、C6-C12芳基、C7-C13芳烷基或C2-C4醯基替代，且該雜環基中所含一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-CO-$ 或 $-O$ 替代， $R^{41}$ 代表氫原子或甲基且 $Z^1$ 代表二價C1-C17飽和烴基，且該飽和烴基中所含一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O$ 或 $-CO-$ 替代。

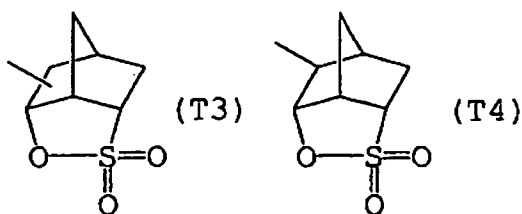
C1-C3脂肪族烴基之實例包括羥基。可具有一個或多個取代基之C1-C3脂肪族烴基之實例包括C1-C3烷基(例如甲基、乙基及丙基)及C1-C3羥基烷基(例如羥基甲基及2-羥基乙基)。由 $R^{a27}$ 代表之C1-C36脂肪族烴基較佳為C1-C8脂肪族烴基，且更佳為C1-C6脂肪族烴基。由 $R^{a27}$ 代表之



C3-C36飽和環狀烴基較佳為C4-C36飽和環狀烴基，且更佳為C4-C12飽和環狀烴基。R<sup>a27</sup>之實例包括甲基、乙基、丙基、2-側氧基-四氫呋喃-3-基及2-側氧基-四氫呋喃-4-基。

由式(a4-3)代表之單體之實例包括2-降莖烯、2-羥基-5-降莖烯、5-降莖烯-2-甲酸、5-降莖烯-2-甲酸甲基酯、5-降莖烯-2-甲酸2-羥基乙基酯、5-降莖烯-2-甲醇及5-降莖烯-2,3-二羧酸酐。

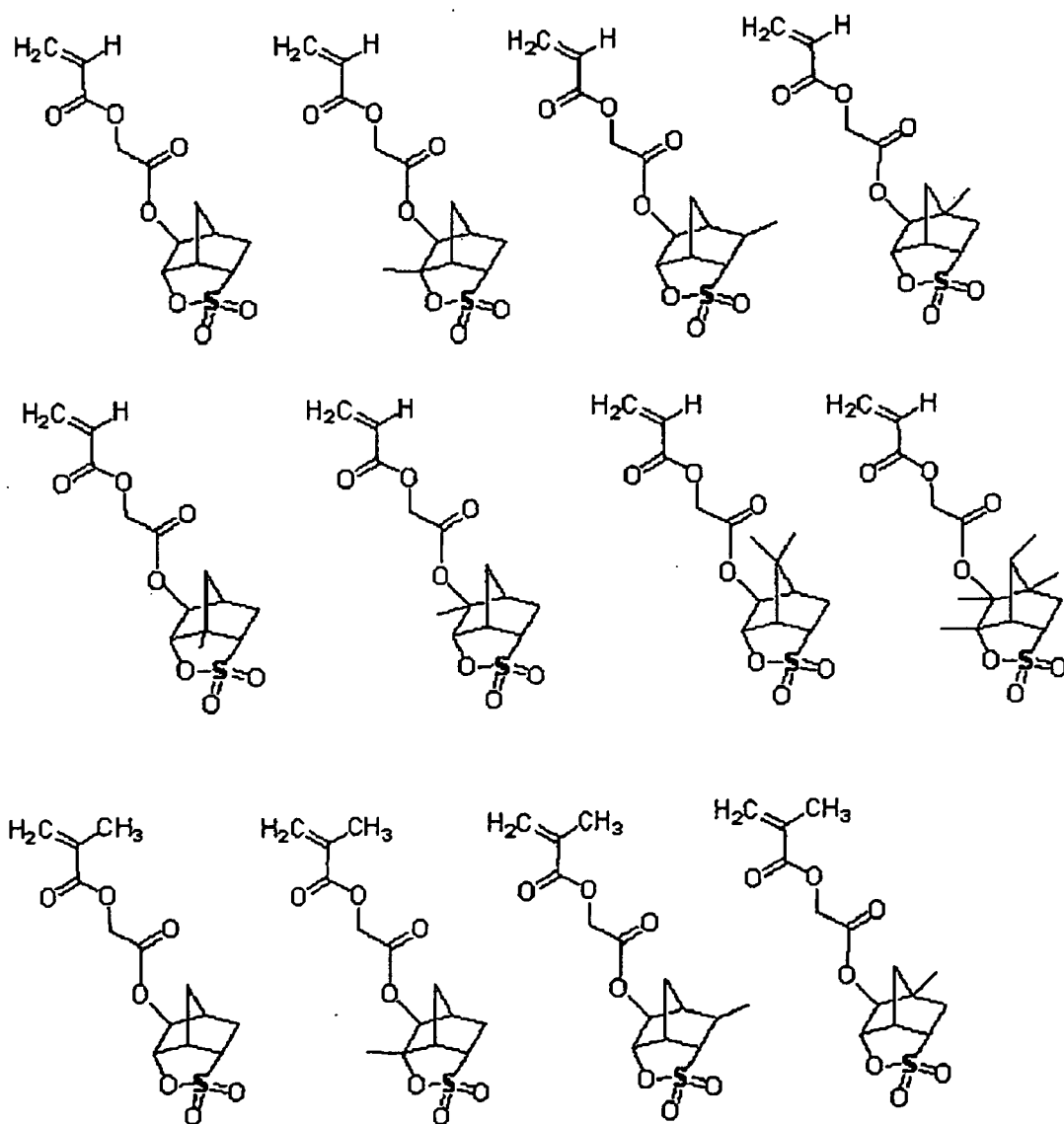
在式(a4-4)中，Z<sup>1</sup>較佳為伸烷基，其中一或多個-CH<sub>2</sub>-由-O-或-CO替代。Z<sup>1</sup>之實例包括-O-X<sup>11</sup>-、-X<sup>11</sup>-O-、-X<sup>11</sup>-CO-O-、-X<sup>11</sup>-O-CO-及-X<sup>11</sup>-O-X<sup>12</sup>-，較佳為-O-X<sup>11</sup>-、-X<sup>11</sup>-O-及-X<sup>11</sup>-CO-O-，且更佳為-O-X<sup>11</sup>-。其中，-O-CH<sub>2</sub>-係Z<sup>1</sup>之再更佳者。X<sup>11</sup>及X<sup>12</sup>各自獨立地代表單鍵或C1-C6伸烷基，條件係構成該等基團(其中伸烷基中所含一或多個-CH<sub>2</sub>-由-CO-或-O-替代)之主鏈適宜地具有1個至17個原子、較佳1個至11個原子且更佳1個至5個原子。芳烷基之實例包括苄基及苯乙基。芳基之實例包括苯基、萘基、蔥基、對甲基苯基、對第三丁基苯基及對金剛烷基苯基。在式(a4-4)中，T較佳為具有降莖烷骨架之基團。T較佳為由式(T3)代表之基團，且更佳為由式(T4)代表之基團。

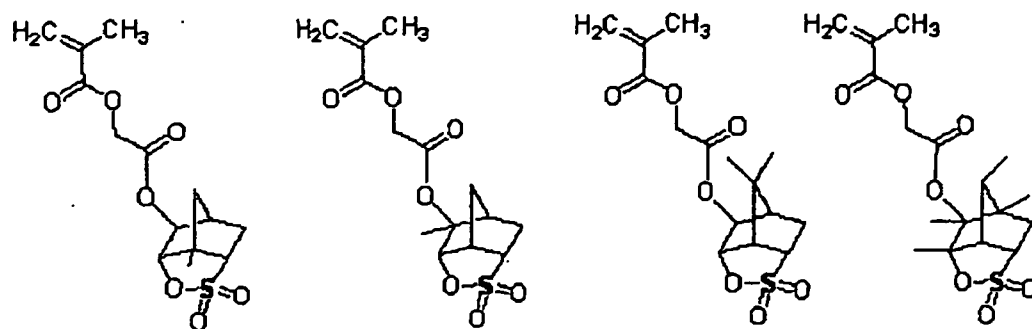


其中環中所含一或多個氫原子可由鹵素原子、羥基、C1-C12烷基、C1-C12烷氧基、C6-C12芳基、C7-C13芳烷基或C2-C4醯基替代，且環中所含一或多個-CH<sub>2</sub>-可由-CO-或-O-替代。

C1-C12烷基、C1-C12烷氧基、C6-C12芳基、C7-C13芳烷基及C2-C4醯基之實例分別包括與上文所述相同者。

由式(a4-4)代表之單體之實例包括下列。





衍生自由式(a4-1)、(a4-2)或(a4-3)代表之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為0莫耳%至10莫耳%。

當樹脂(A)含有衍生自由式(a4-4)代表之單體之結構單元時，衍生自由式(a4-4)代表之單體之結構單元的含量以樹脂(A)所有結構單元之總莫耳計通常為5莫耳%至50莫耳%，且較佳為10莫耳%至45莫耳%，且更佳為15莫耳%至40莫耳%。

較佳之樹脂(A)係含有衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元、及衍生自具有一個或多個羥基之單體及/或具有內酯環之單體之結構單元的樹脂。具有酸不穩定基團之單體較佳為由式(a1-1)代表之單體或由式(a1-2)代表之單體，且更佳為由式(a1-1)代表之單體。具有一個或多個羥基之單體較佳為由式(a2-1)代表之單體，且具有內酯環之單體較佳為由式(a3-1)或(a3-2)代表之單體。

樹脂(A)可根據已知聚合方法(例如自由基聚合)來製造。

樹脂(A)通常具有2,500或更大的重量平均分子量，且較佳3,000或更大的重量平均分子量。樹脂(A)通常具有50,000或更小的重量平均分子量，且較佳具有30,000或更

小的重量平均分子量。重量平均分子量可用凝膠滲透層析儀來量測。

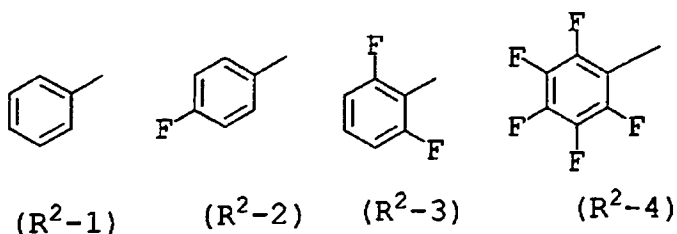
樹脂(A)在本發明第一光阻組合物中之含量以100重量%固體組份計較佳為80重量%或更多。在本說明書中，「固體組份」意指在光阻組合物中除溶劑外的組份。

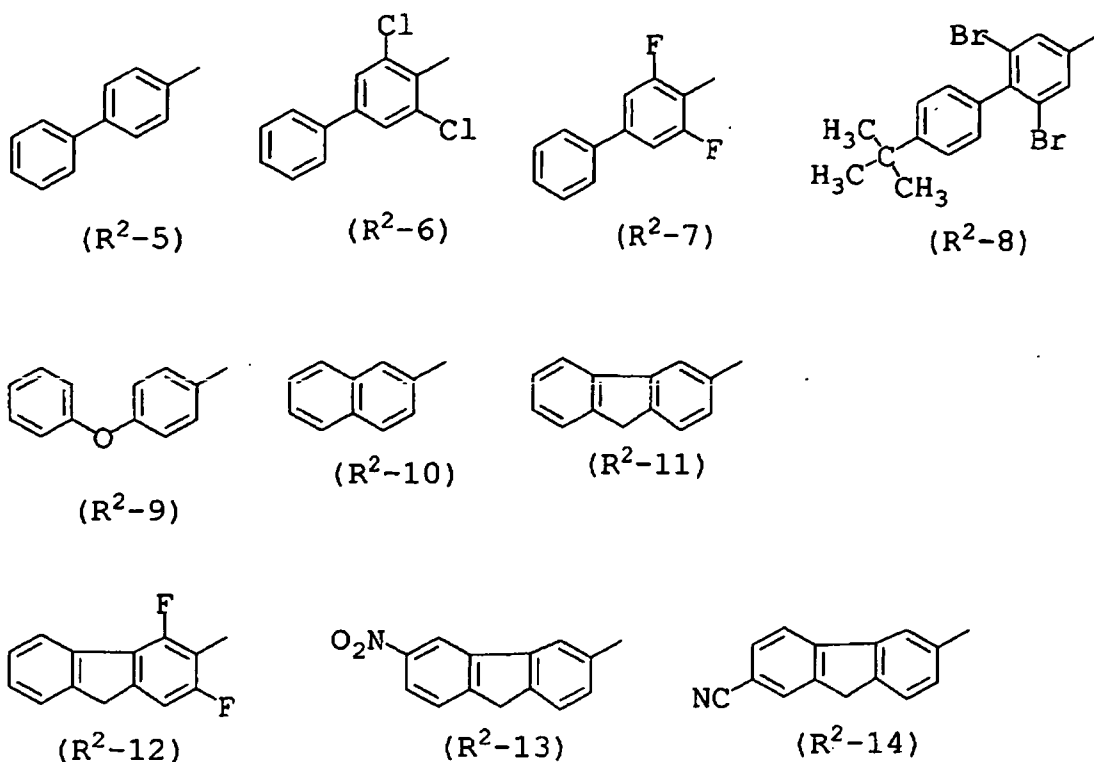
接下來，將闡釋化合物(I)。

在式(I)中， $R^1$ 代表氫原子或甲基， $R^2$ 代表可具有一或多個取代基之C6-C12芳香族烴基， $R^3$ 代表氰基或可具有一或多個取代基且可含有一或多個雜原子之C1-C12烴基， $A^1$ 代表單鍵、 $-(CH_2)_g-CO-O-*$ 或 $-(CH_2)_h-O-CO-(CH_2)_i-CO-O-*$ ，其中g、h及i各自獨立地代表1至6之整數且\*代表至氮原子之結合位置。

C6-C12芳香族烴基之實例包括苯基、萸基、萘基及蒽基。芳香族烴基之取代基之實例包括C1-C4烷基(例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基)、鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子)、苯基、硝基、氰基、羥基、苯氧基及經烷基取代之苯基(例如第三丁基苯基)。

$R^2$ 之具體實例包括下列。

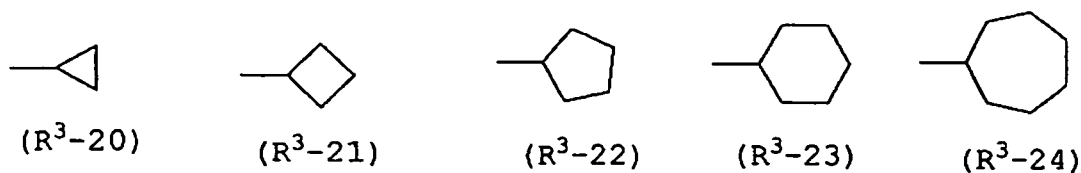


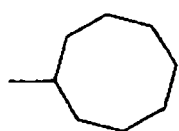
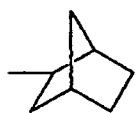
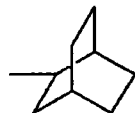
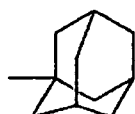
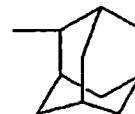


R<sup>2</sup>較佳為苯基。

C1-C12烴基之實例包括C1-C12脂肪族烴基、C3-C12飽和環狀烴基及C6-C12芳香族烴基。其中，較佳者為C1-C12脂肪族烴基。C1-C12脂肪族烴基之實例包括C1-C12直鏈脂肪族烴基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基)及C3-C12具支鏈脂肪族烴基(例如異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、甲基戊基、乙基戊基、甲基己基、乙基己基、丙基己基及第三辛基)。異丙基、第二丁基、第三丁基及乙基己基為具支鏈脂肪族烴基之較佳者。

C3-C12飽和環狀烴基之實例包括下列。



(R<sup>3</sup>-25)(R<sup>3</sup>-26)(R<sup>3</sup>-27)(R<sup>3</sup>-28)(R<sup>3</sup>-29)

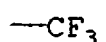
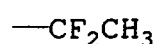
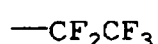
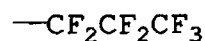
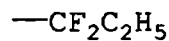
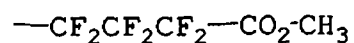
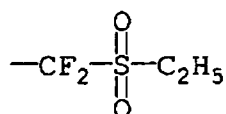
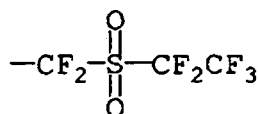
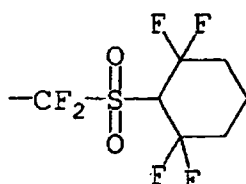
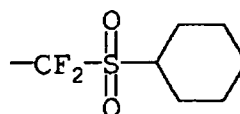
C6-C12芳香族烴基之實例包括與上文所述相同者。

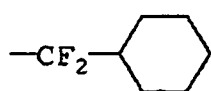
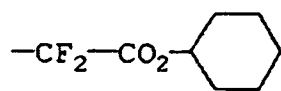
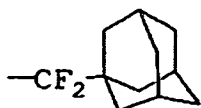
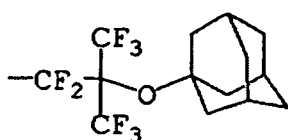
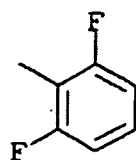
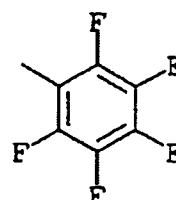
C1-C12烴基之取代基之實例包括鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子及碘原子)、硝基、氰基及羥基，且鹵素原子較佳。

R<sup>3</sup>較佳為氰基、C1-C12脂肪族烴基或C1-C12鹵代脂肪族烴基。

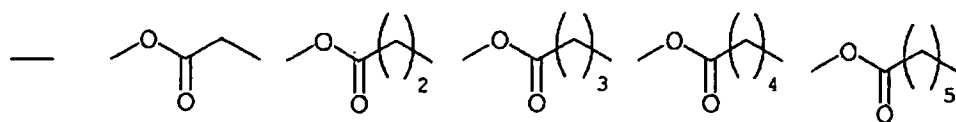
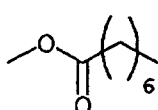
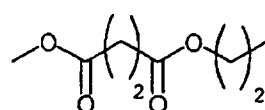
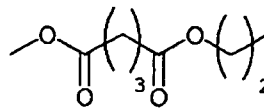
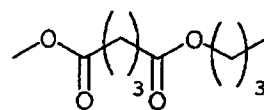
C1-C12烴基可含有一或多個雜原子，例如氧原子及硫原子，且可含有-SO<sub>2</sub>-或-CO<sub>2</sub>-作為連接基團。

R<sup>3</sup>之實例包括下列。

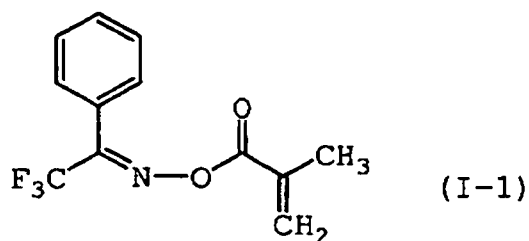
(R<sup>3</sup>-1)(R<sup>3</sup>-2)(R<sup>3</sup>-3)(R<sup>3</sup>-4)(R<sup>3</sup>-5)(R<sup>3</sup>-6)(R<sup>3</sup>-7)(R<sup>3</sup>-8)(R<sup>3</sup>-9)(R<sup>3</sup>-10)(R<sup>3</sup>-11)(R<sup>3</sup>-12)

(R<sup>3</sup>-13)(R<sup>3</sup>-14)(R<sup>3</sup>-15)(R<sup>3</sup>-16)(R<sup>3</sup>-17)(R<sup>3</sup>-18)

A<sup>1</sup>之實例包括下列，且在下列中，(A<sup>1</sup>-1)意指單鍵。

(A<sup>1</sup>-1)(A<sup>1</sup>-2)(A<sup>1</sup>-3)(A<sup>1</sup>-4)(A<sup>1</sup>-5)(A<sup>1</sup>-6)(A<sup>1</sup>-7)(A<sup>1</sup>-8)(A<sup>1</sup>-9)(A<sup>1</sup>-10)

化合物(I)之具體實例包括表1至3中所展示之下列化合物(I-1)至化合物(I-80)。舉例而言，表1中之化合物(I-1)係由下式代表之化合物：



(I-1)

表 1

化合物(I)	A <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
I-1	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1
I-2	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -3
I-3	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -5
I-4	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -13
I-5	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -17
I-6	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -18
I-7	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -22
I-8	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -23
I-9	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -28
I-10	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -29
I-11	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -3	R <sup>3</sup> -4
I-12	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -3	R <sup>3</sup> -5
I-13	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -4	R <sup>3</sup> -6
I-14	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -4	R <sup>3</sup> -7
I-15	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -8
I-16	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -9
I-17	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -10
I-18	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -11
I-19	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -12
I-20	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -14
I-21	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -15
I-22	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -16
I-23	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -7	R <sup>3</sup> -17
I-24	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -8	R <sup>3</sup> -17
I-25	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -9	R <sup>3</sup> -17
I-26	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -10	R <sup>3</sup> -1
I-27	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -10	R <sup>3</sup> -2
I-28	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -10	R <sup>3</sup> -3
I-29	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -1
I-30	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -2



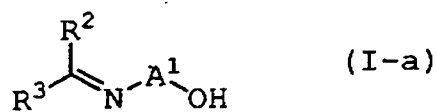
表 2

化合物(I)	A <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
I-31	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -3
I-32	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -12
I-33	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -13
I-34	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -14
I-35	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -12	R <sup>3</sup> -14
I-36	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -13	R <sup>3</sup> -14
I-37	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -14	R <sup>3</sup> -14
I-38	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1
I-39	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -13
I-40	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -2
I-41	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1
I-42	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -2
I-43	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -3
I-44	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -13
I-45	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -17
I-46	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -18
I-47	A <sup>1</sup> -2	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -3	R <sup>3</sup> -4
I-48	A <sup>1</sup> -3	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -3	R <sup>3</sup> -5
I-49	A <sup>1</sup> -3	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -4	R <sup>3</sup> -6
I-50	A <sup>1</sup> -3	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -4	R <sup>3</sup> -7
I-51	A <sup>1</sup> -4	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -8
I-52	A <sup>1</sup> -4	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -9
I-53	A <sup>1</sup> -4	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -10
I-54	A <sup>1</sup> -5	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -11
I-55	A <sup>1</sup> -5	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -12
I-56	A <sup>1</sup> -5	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -14
I-57	A <sup>1</sup> -6	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -15
I-58	A <sup>1</sup> -6	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -16
I-59	A <sup>1</sup> -6	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -7	R <sup>3</sup> -17
I-60	A <sup>1</sup> -7	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -8	R <sup>3</sup> -17

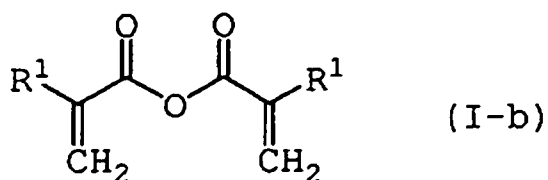
表 3

化合物(I)	A <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
I-61	A <sup>1</sup> -7	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -9	R <sup>3</sup> -17
I-62	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -10	R <sup>3</sup> -1
I-63	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -10	R <sup>3</sup> -2
I-64	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -10	R <sup>3</sup> -3
I-65	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -1
I-66	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -2
I-67	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -3
I-68	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -12
I-69	A <sup>1</sup> -1	H	R <sup>2</sup> -11	R <sup>3</sup> -13
I-70	A <sup>1</sup> -1	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -6
I-71	A <sup>1</sup> -8	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1
I-72	A <sup>1</sup> -8	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -6
I-73	A <sup>1</sup> -8	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -2	R <sup>3</sup> -1
I-74	A <sup>1</sup> -8	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -10	R <sup>3</sup> -1
I-75	A <sup>1</sup> -9	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1
I-76	A <sup>1</sup> -9	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -6
I-77	A <sup>1</sup> -9	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -4	R <sup>3</sup> -1
I-78	A <sup>1</sup> -10	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1
I-79	A <sup>1</sup> -10	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -6
I-80	A <sup>1</sup> -10	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -3	R <sup>3</sup> -1

化合物(I)可藉由(例如)使由式(I-a)代表之化合物：



(其中R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及A<sup>1</sup>與上文所定義相同)與由式(I-b)代表之化合物：



(其中 R<sup>1</sup> 與上文所定義相同) 反應來製造。

包含衍生自化合物 (I) 之結構單元之聚合物 (下文簡稱為聚合物 (II)) 可藉由 (例如) 以下方式來製造：在起始劑存在下在惰性溶劑 (例如 1,4-二噁烷、四氫呋喃、乙腈及二氯甲烷) 中使化合物 (I) 聚合或使化合物 (I) 與其他單體聚合以獲得含有聚合物 (II) 之混合物，之後將所得混合物與極性溶劑 (例如水及甲醇) 或非極性溶劑 (例如己烷及庚烷) 混合以產生沉澱且隨後分離沉澱聚合物 (II)。起始劑之實例包括 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) 及過氧化苯甲醯。聚合溫度通常為室溫至 100°C，且較佳為 60°C 至 80°C。

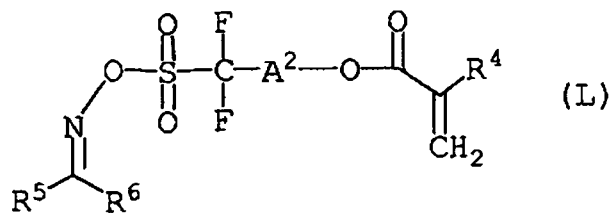
聚合物 (II) 中衍生自化合物 (I) 之結構單元的含量以聚合物 (II) 所有結構單元之 100 莫耳% 計通常為 1 莫耳% 至 100 莫耳%、較佳 10 莫耳% 至 100 莫耳% 且更佳 20 莫耳% 至 100 莫耳%。

聚合物 (II) 可為化合物 (I) 之均聚物，且可為化合物 (I) 與至少一種具有不同於化合物 (I) 之結構之單體的共聚物。

當聚合物 (II) 係化合物 (I) 與至少一種具有不同於化合物 (I) 之結構之單體的共聚物時，衍生自該 (等) 具有不同於化合物 (I) 之結構之單體之結構單元的含量以聚合物 (II) 所有結構單元之 100 莫耳% 計通常為 1 莫耳% 至 95 莫耳%、較佳

10莫耳%至90莫耳%且更佳20莫耳%至80莫耳%。

具有不同於化合物(I)之結構之單體的實例包括用於製備上述樹脂(A)之單體及由式(L)代表之單體：



其中 $R^4$ 代表氫原子或甲基， $R^5$ 代表可具有一或多個取代基之C6-C12芳香族烴基， $R^6$ 代表可具有一或多個取代基且可含有一或多個雜原子之C1-C12烴基， $A^2$ 代表單鍵、 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{e-*}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{e-*}$ 或 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{e-*}$ ，其中 $e$ 代表1至8之整數且 $*$ 代表至 $-\text{CF}_2-$ 之結合位置。

$R^5$ 之實例包括與 $R^2$ 中所述相同者且 $R^6$ 之實例包括與 $R^3$ 中所述相同者。

由式(L)代表之單體之實例包括表4中所展示之下列化合物(L1)至(L20)。在表4中，「 $A^2-1$ 」意指 $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{e-*}$ ，「 $A^2-2$ 」意指 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{e-*}$ 且「 $A^2-3$ 」意指 $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{e-*}$ 。

表 4

由式(L)代表之單體	$R^4$	$R^5$	$R^6$	$A^2$	$e$
L1	$\text{CH}_3$	$R^2-1$	$R^3-1$	$A^2-1$	2
L2	$\text{CH}_3$	$R^2-1$	$R^3-2$	$A^2-1$	2
L3	$\text{CH}_3$	$R^2-1$	$R^3-3$	$A^2-1$	2
L4	$\text{CH}_3$	$R^2-1$	$R^3-13$	$A^2-1$	2
L5	$\text{CH}_3$	$R^2-1$	$R^3-17$	$A^2-1$	2
L6	H	$R^2-1$	$R^3-18$	$A^2-1$	2

L7	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -22	A <sup>2</sup> -1	2
L8	H	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -23	A <sup>2</sup> -1	2
L9	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -28	A <sup>2</sup> -2	3
L10	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1	A <sup>2</sup> -2	4
L11	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -3	R <sup>3</sup> -4	A <sup>2</sup> -1	4
L12	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -3	R <sup>3</sup> -5	A <sup>2</sup> -1	4
L13	H	R <sup>2</sup> -4	R <sup>3</sup> -6	A <sup>2</sup> -3	5
L14	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -4	R <sup>3</sup> -7	A <sup>2</sup> -3	5
L15	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -1	R <sup>3</sup> -1	A <sup>2</sup> -1	5
L16	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -9	A <sup>2</sup> -1	6
L17	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -10	A <sup>2</sup> -1	7
L18	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -5	R <sup>3</sup> -11	A <sup>2</sup> -1	8
L19	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -12	A <sup>2</sup> -1	8
L20	CH <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> -6	R <sup>3</sup> -14	A <sup>2</sup> -1	8

其中，較佳者為單體(L1)。

當聚合物(II)含有衍生自由式(L)代表之單體之結構單元時，其含量以聚合物(II)所有結構單元之100莫耳%計通常為1莫耳%至99莫耳%、較佳10莫耳%至90莫耳%且更佳50莫耳%至80莫耳%。

在具有不同於化合物(I)之結構之單體中，較佳者為單體(L1)及 $\alpha$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯。

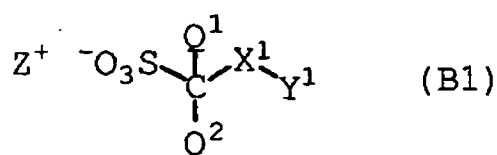
本發明第一光阻組合物可含有兩種或更多種聚合物(II)。聚合物(II)之含量以固體組份之量計通常為0.1重量%至5重量%。

本發明第一光阻組合物含有一或多種酸產生劑，且較佳為光致酸產生劑。

酸產生劑係如下之物質：藉由對該物質本身或對含有該

物質之光阻組合物施加輻射(例如光、電子束或諸如此類)而分解以產生酸。由酸產生劑產生的酸作用於樹脂(A)，使得存在於樹脂(A)中之酸不穩定基團解離。

酸產生劑之實例包括非離子型酸產生劑、離子型酸產生劑及其組合。較佳為離子型酸產生劑。非離子型酸產生劑之實例包括有機鹵素化合物、碲化合物(例如二碲、酮碲及磺醯基重氮甲烷)、磺酸酯化合物(例如2-硝基苄基磺酸酯、芳香族磺酸酯、肟磺酸酯、N-磺醯基氧基醯亞胺、磺醯基氧基酮及DNQ 4-磺酸酯)。離子型酸產生劑之實例包括具有無機陰離子(例如 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 及 $\text{SbF}_6^-$ )之酸產生劑、及具有有機陰離子(例如磺酸根陰離子及雙磺醯基亞胺基陰離子)之酸產生劑，且較佳為具有磺酸根陰離子之酸產生劑。酸產生劑之較佳實例包括由式(B1)代表之鹽：



其中 $\text{Q}^1$ 及 $\text{Q}^2$ 各自獨立地代表氟原子或C1-C6全氟烷基， $\text{X}^1$ 代表單鍵或C1-C17二價飽和烴基，該二價飽和烴基中之一或多個 $-\text{CH}_2-$ 可由 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 替代，

$\text{Y}^1$ 代表可具有一或多個取代基之C1-C36脂肪族烴基、可具有一或多個取代基之C3-C36飽和環狀烴基或可具有一或多個取代基之C6-C36芳香族烴基，且該脂肪族烴基及該飽和環狀烴基中之一或多個 $-\text{CH}_2-$ 可由 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 替代，且 $\text{Z}^+$

代表有機抗衡陽離子。

C1-C6全氟烷基之實例包括三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基及十三氟己基，且較佳為三氟甲基。Q<sup>1</sup>及Q<sup>2</sup>較佳各自獨立地代表氟原子或三氟甲基，且Q<sup>1</sup>及Q<sup>2</sup>更佳為氟原子。

C1-C17二價飽和烴基之實例包括C1-C17直鏈伸烷基，例如亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、丙烷-1,2-二基、丁烷-1,4-二基、丁烷-1,3-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基及十七烷-1,17-二基；C1-C17具支鏈伸烷基，例如1-甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,3-伸丙基、2-甲基-1,2-伸丙基、1-甲基-1,4-伸丁基及2-甲基-1,4-伸丁基，

二價飽和單環烴基，例如伸環烷基，例如1,3-伸環丁基、1,3-伸環戊基、1,4-伸環己基、及1,5-伸環辛基，及

二價飽和多環烴基，例如1,4-伸降莖基、2,5-伸降莖基、1,5-伸金剛烷基及2,6-伸金剛烷基。

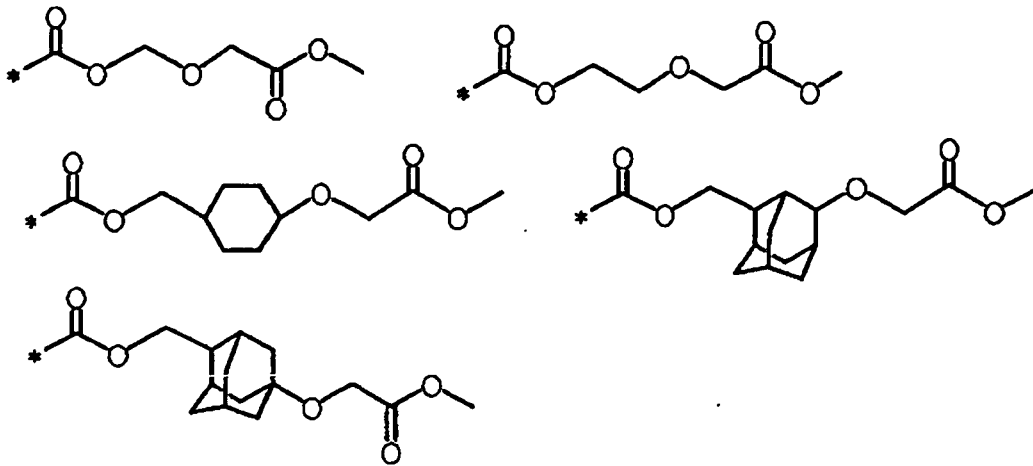
C1-C17二價飽和烴基可具有一個或多個取代基，且取代基之實例包括鹵素原子、羥基、羧基、C6-C18芳香族基團、C7-C21芳烷基(例如苜基、苜乙基、苜丙基、三苜甲基、萘甲基及萘乙基)、C2-C4醯基及縮水甘油基氧基。

一個或多個亞甲基由-O-或-CO-替代之C1-C17飽和烴基之實例包括\*-CO-O-L<sup>b2</sup>-、\*-CO-O-L<sup>b4</sup>-CO-O-L<sup>b3</sup>-、\*-L<sup>b5</sup>-O-CO-

、 $^*-\text{L}^{b7}-\text{O}-\text{L}^{b6}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b8}-\text{O}-$ 及 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b10}-\text{O}-\text{L}^{b9}-\text{CO}-\text{O}-$ ，其中 $\text{L}^{b2}$ 代表單鍵或C1-C15烷二基， $\text{L}^{b3}$ 代表單鍵或C1-C12烷二基， $\text{L}^{b4}$ 代表單鍵或C1-C13烷二基，條件係 $\text{L}^{b3}$ 與 $\text{L}^{b4}$ 之總碳數為1個至13個， $\text{L}^{b5}$ 代表C1-C15烷二基， $\text{L}^{b6}$ 代表C1-C15烷二基， $\text{L}^{b7}$ 代表C1-C15烷二基，條件係 $\text{L}^{b6}$ 與 $\text{L}^{b7}$ 之總碳數為1個至16個， $\text{L}^{b8}$ 代表C1-C14烷二基， $\text{L}^{b9}$ 代表C1-C11烷二基， $\text{L}^{b10}$ 代表C1-C11烷二基，條件係 $\text{L}^{b9}$ 與 $\text{L}^{b10}$ 之總碳數為1個至12個，且 $^*$ 代表至 $-\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-$ 之結合位置。其中，較佳者為 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b2}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b4}-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b3}-$ 、 $^*-\text{L}^{b5}-\text{O}-\text{CO}-$ 及 $^*-\text{L}^{b7}-\text{O}-\text{L}^{b6}-$ ，且更佳者為 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b2}-$ 及 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b4}-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b3}-$ ，且甚至更佳者為 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b2}-$ ，且尤佳者為 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b2}-$ ，其中 $\text{L}^{b2}$ 係單鍵或 $-\text{CH}_2-$ 。

$^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b2}-$ 之實例包括 $^*-\text{CO}-\text{O}-$ 及 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。  
 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b4}-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b3}-$ 之實例包括 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-$ 及 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-\text{O}-$ 。  
 $^*-\text{L}^{b5}-\text{O}-\text{CO}-$ 之實例包括 $^*-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $^*-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $^*-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $^*-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $^*-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-$ 及 $^*-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{CO}-$ 。  
 $^*-\text{L}^{b7}-\text{O}-\text{L}^{b6}-$ 之實例包括 $^*-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。  
 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b8}-\text{O}-$ 之實例包括 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$ 、 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ 及 $^*-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$ 。  
 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{b10}-\text{O}-\text{L}^{b9}-\text{CO}-\text{O}-$ 之實例包括下列。



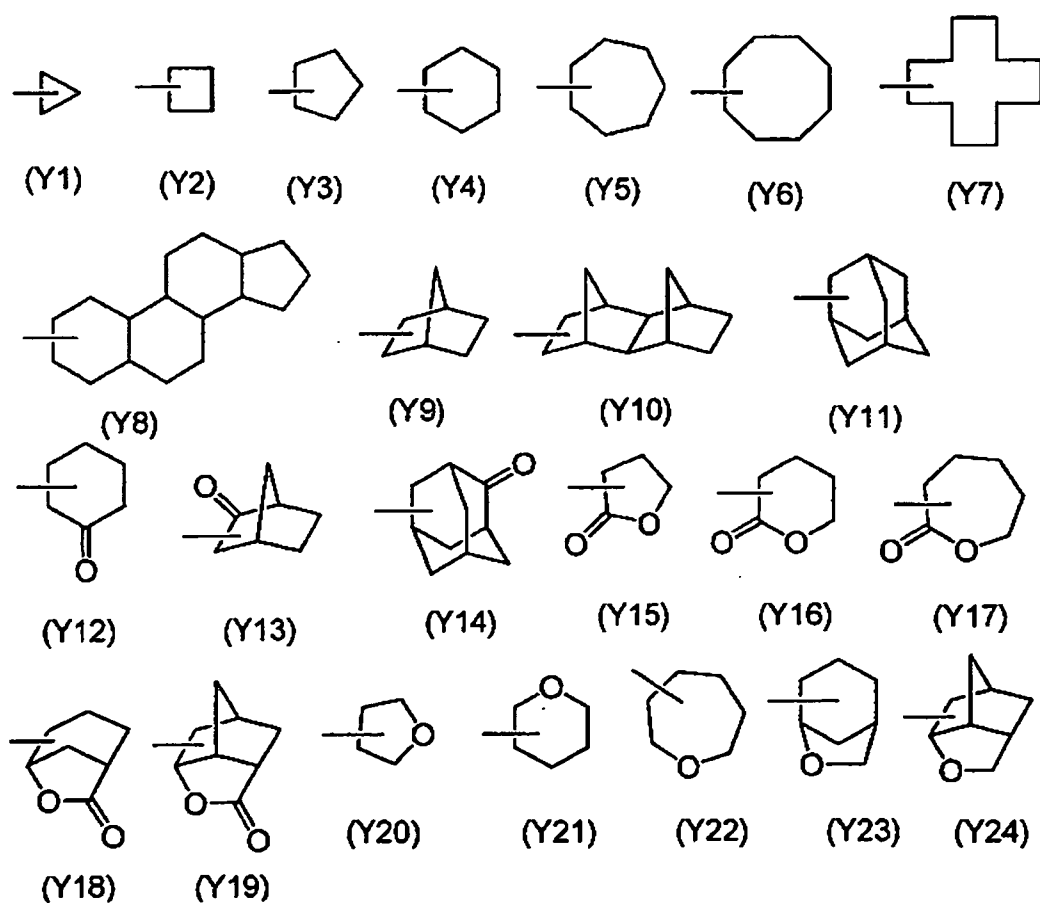


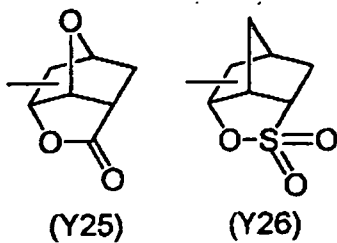
飽和烴基可具有一個或多個取代基，且取代基之實例包括鹵素原子、羥基、羧基、C6-C18芳香族烴基、C7-C21芳烷基(例如苜基、苜乙基、苜丙基、三苜甲基、萘甲基及萘乙基)、C2-C4醯基及縮水甘油基氧基。

$Y^1$ 中取代基之實例包括鹵素原子、羥基、側氧基、縮水甘油基氧基、C2-C4醯基、C1-C12烷氧基、C2-C7烷氧基羰基、C1-C12脂肪族烴基、含有羥基之C1-C12脂肪族烴基、C3-C16飽和環狀烴基、C6-C18芳香族烴基、C7-C21芳烷基及 $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}-$ ，其中 $R^{b1}$ 代表C1-C16脂肪族烴基、C3-C16-飽和環狀烴基或C6-C18芳香族烴基且 $j2$ 代表0至4之整數。鹵素原子之實例包括氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。醯基之實例包括乙醯基及丙醯基，且烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基及丁氧基。烷氧基羰基之實例包括甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、異丙氧基羰基及丁氧基羰基。脂肪族烴基之實例包括與上文所述相同者。含羥基之脂肪族烴基之實例包括羥基甲基。C3-C16飽和環狀烴基之實例包括與上文所述

相同者，且芳香族烴基之實例包括苯基、萘基、蔥基、對甲基苯基、對第三丁基苯基及對金剛烷基苯基。芳烷基之實例包括苄基、苯乙基、苯丙基、三苯甲基、萘基甲基及萘基乙基。

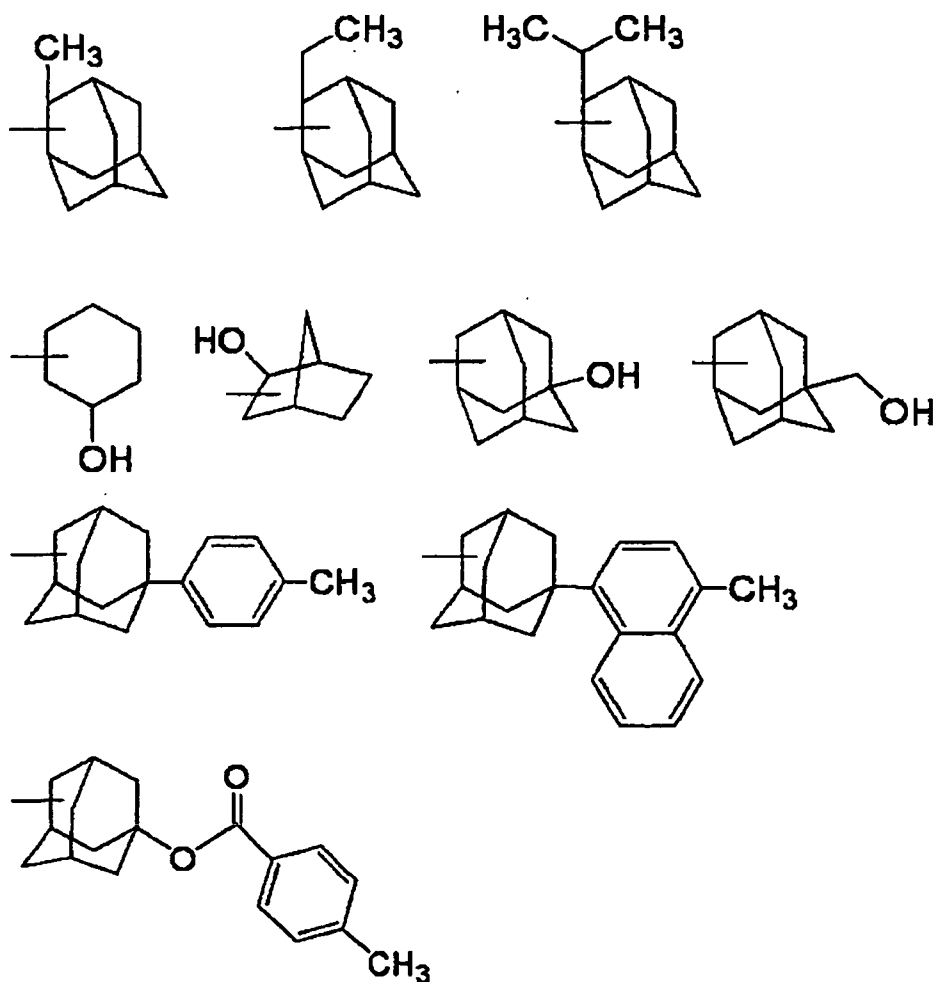
由Y代表之C1-C18脂肪族烴基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、-1-甲基戊基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基，且較佳為C1-C6烷基。由Y<sup>1</sup>代表之C3-C18飽和環狀烴基之實例包括由式(Y1)至(Y26)代表之基團：





其中，較佳者為由式(Y1)至(Y19)代表之基團，且更佳者為由式(Y11)、(Y14)、(Y15)及(Y19)代表之基團。尤佳為由式(Y11)及(Y14)代表之基團。

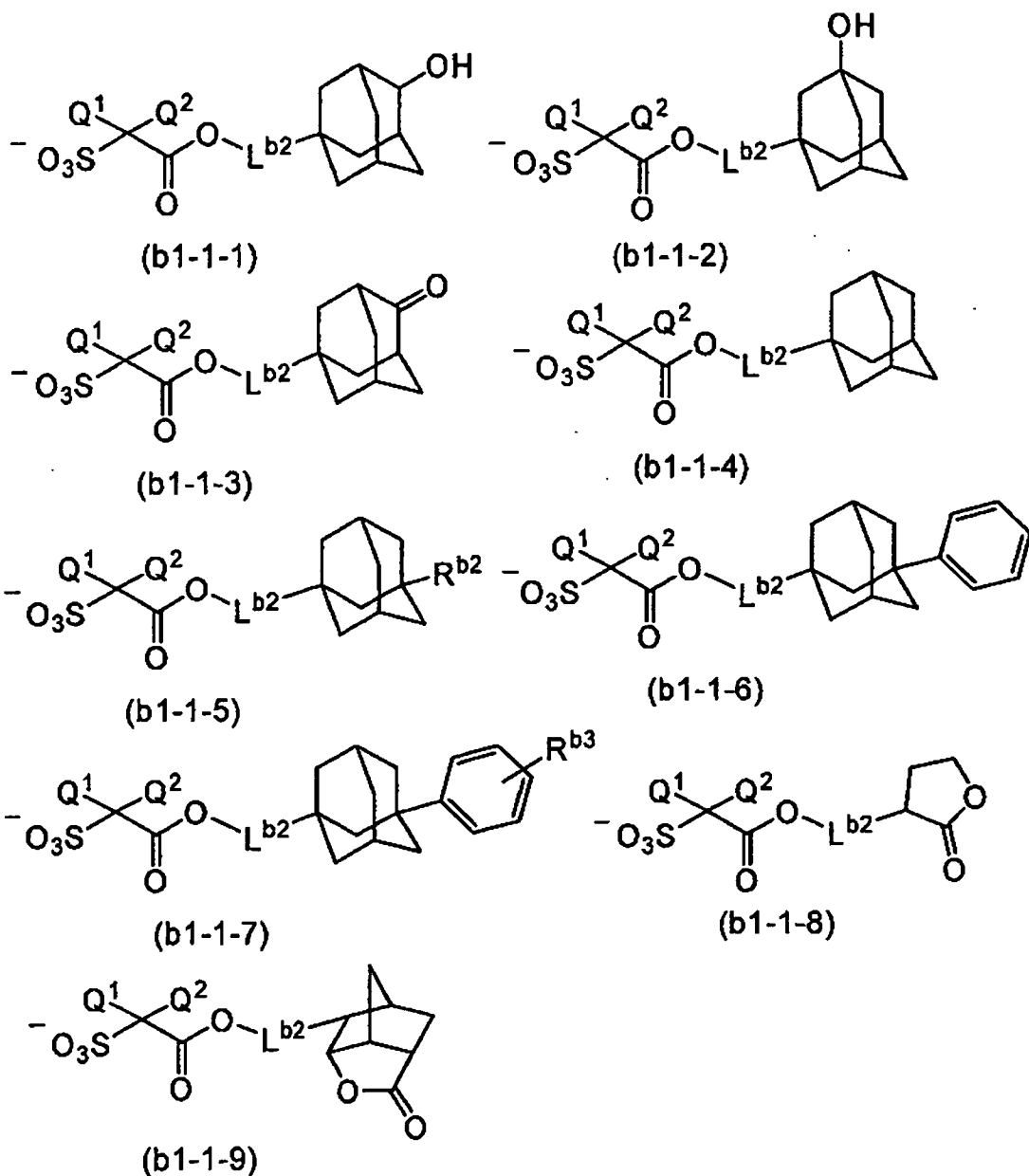
具有一個或多個取代基之 $Y^1$ 之實例包括下列：



$Y^1$ 較佳為可具有一個或多個取代基之金剛烷基，且更佳為金剛烷基或側氧基金剛烷基。

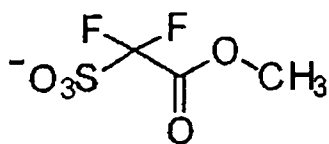
在由式(B1)代表之酸產生劑之磺酸根陰離子中，較佳者

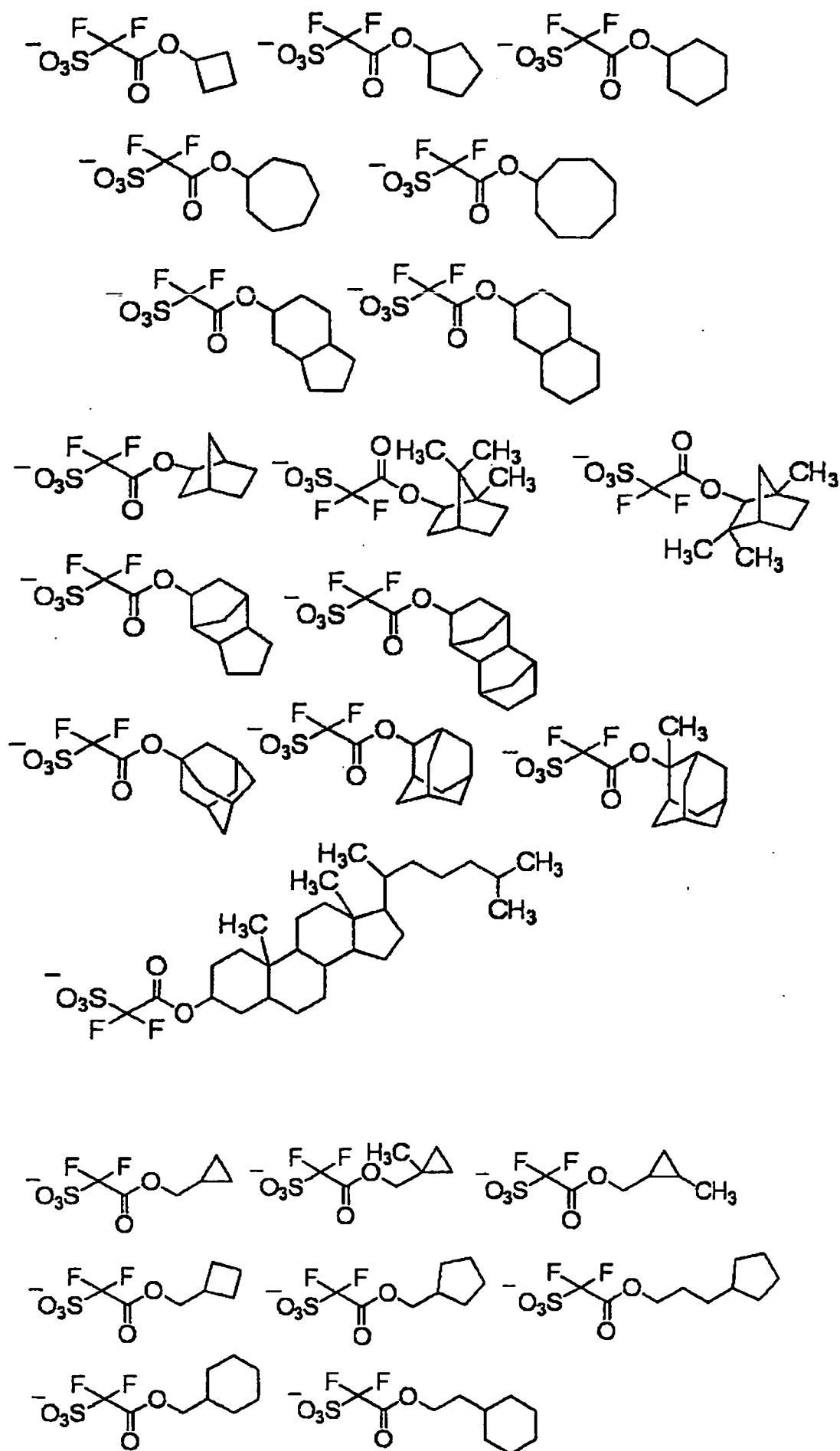
為具有由 $^*-\text{CO}-\text{O}-\text{L}^{\text{b}2}$ -代表之基團之磺酸根陰離子，且更佳者為由式(b1-1-1)至(b1-1-9)代表之陰離子。

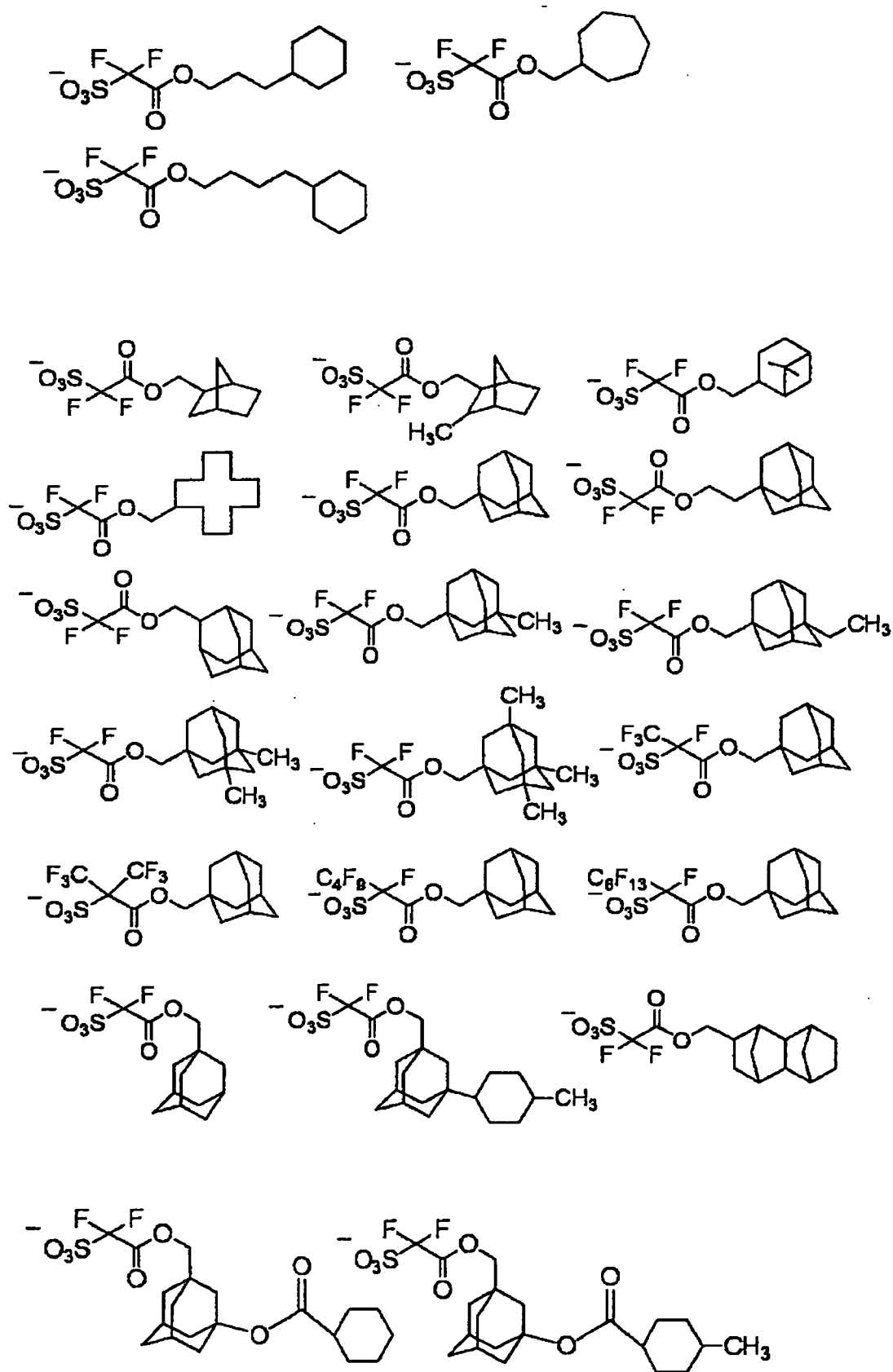


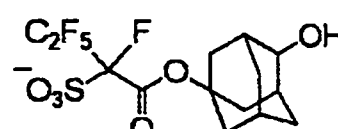
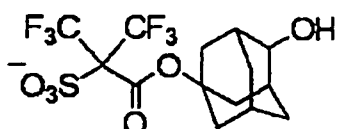
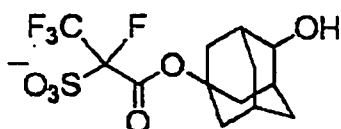
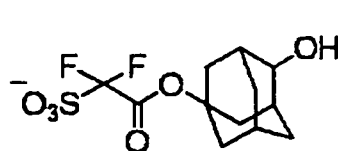
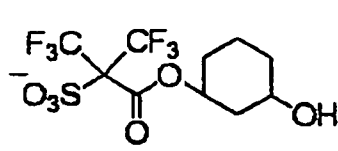
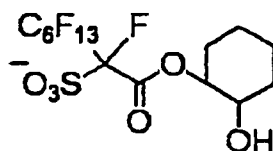
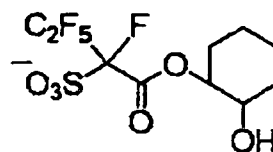
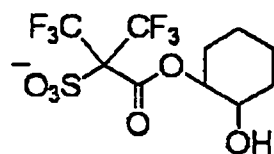
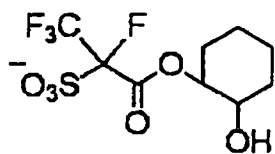
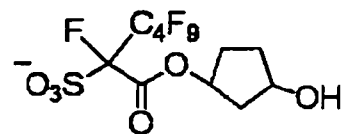
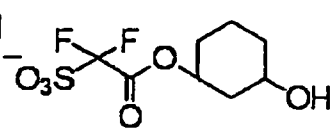
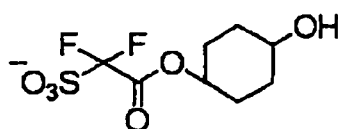
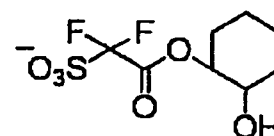
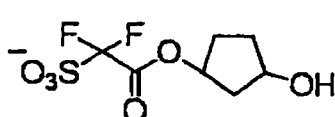
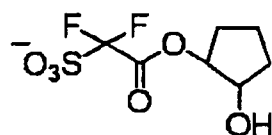
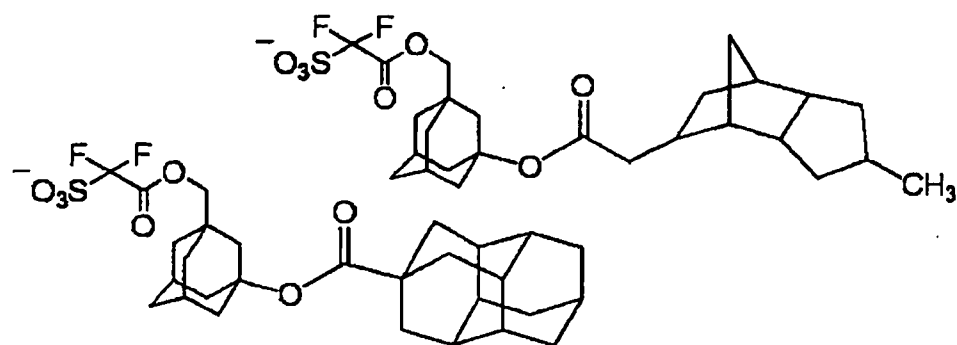
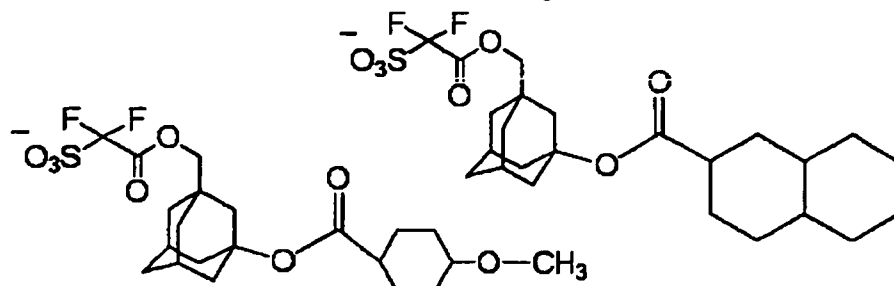
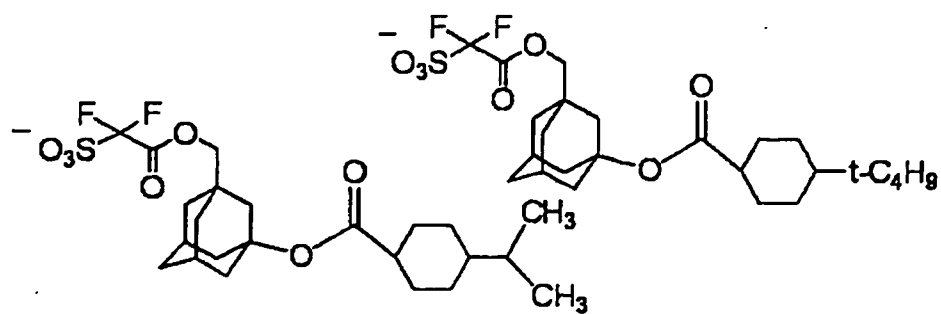
其中 $Q^1$ 、 $Q^2$ 及 $L^{\text{b}2}$ 與上文所定義相同，且 $R^{\text{b}2}$ 及 $R^{\text{b}3}$ 各自獨立地代表C1-C4脂肪族烴基，較佳為甲基。

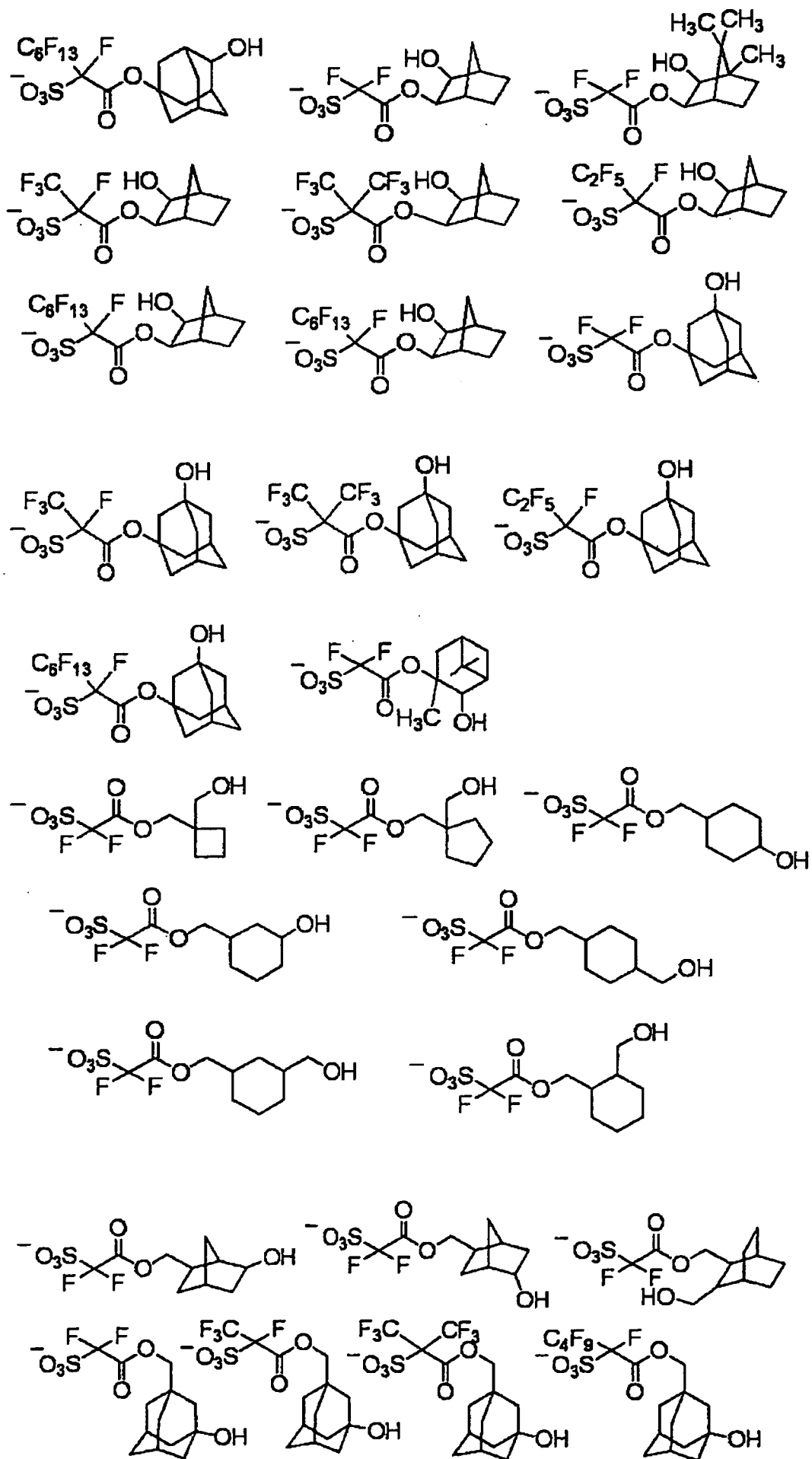
磺酸根陰離子之具體實例包括下列。



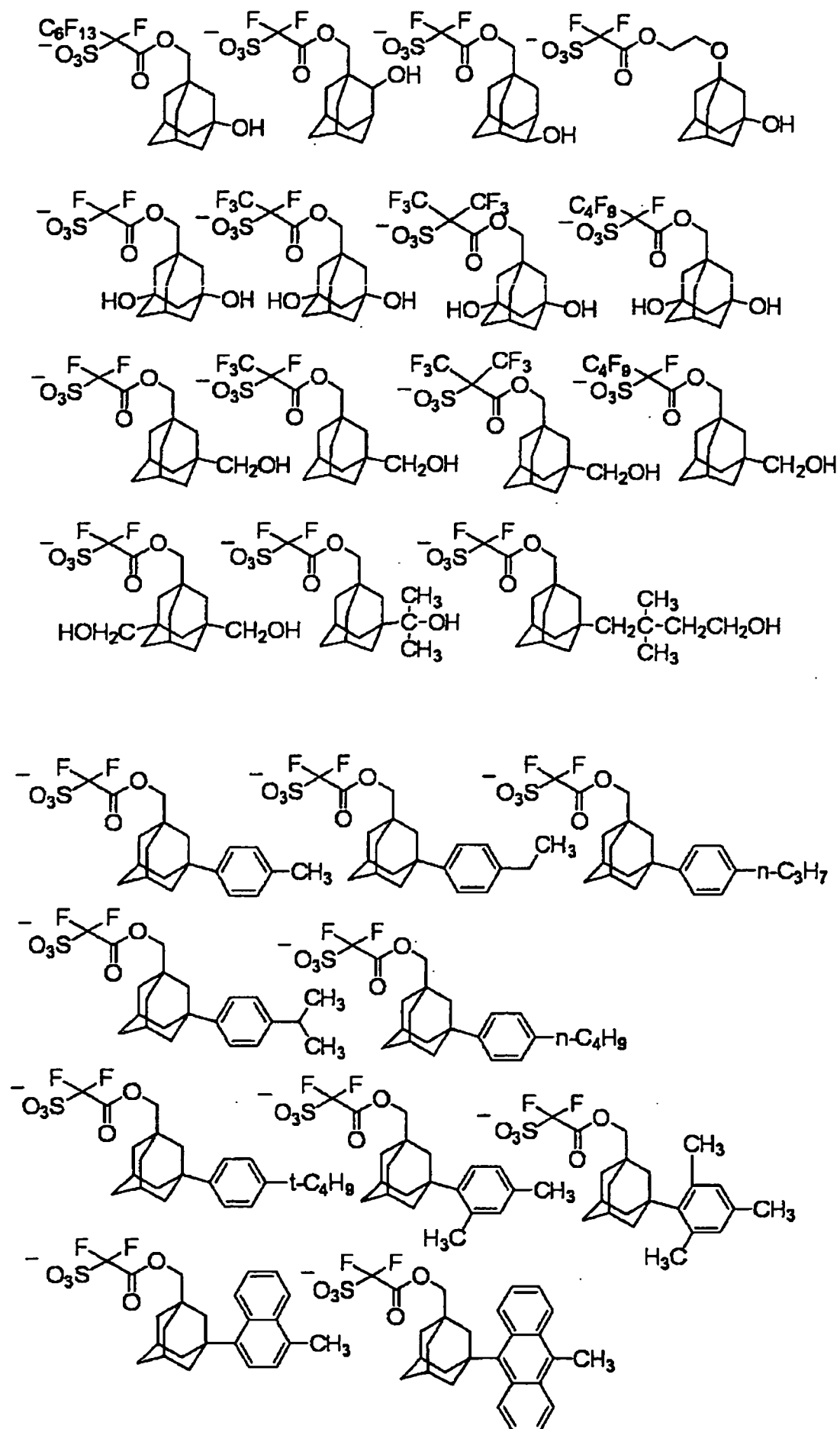


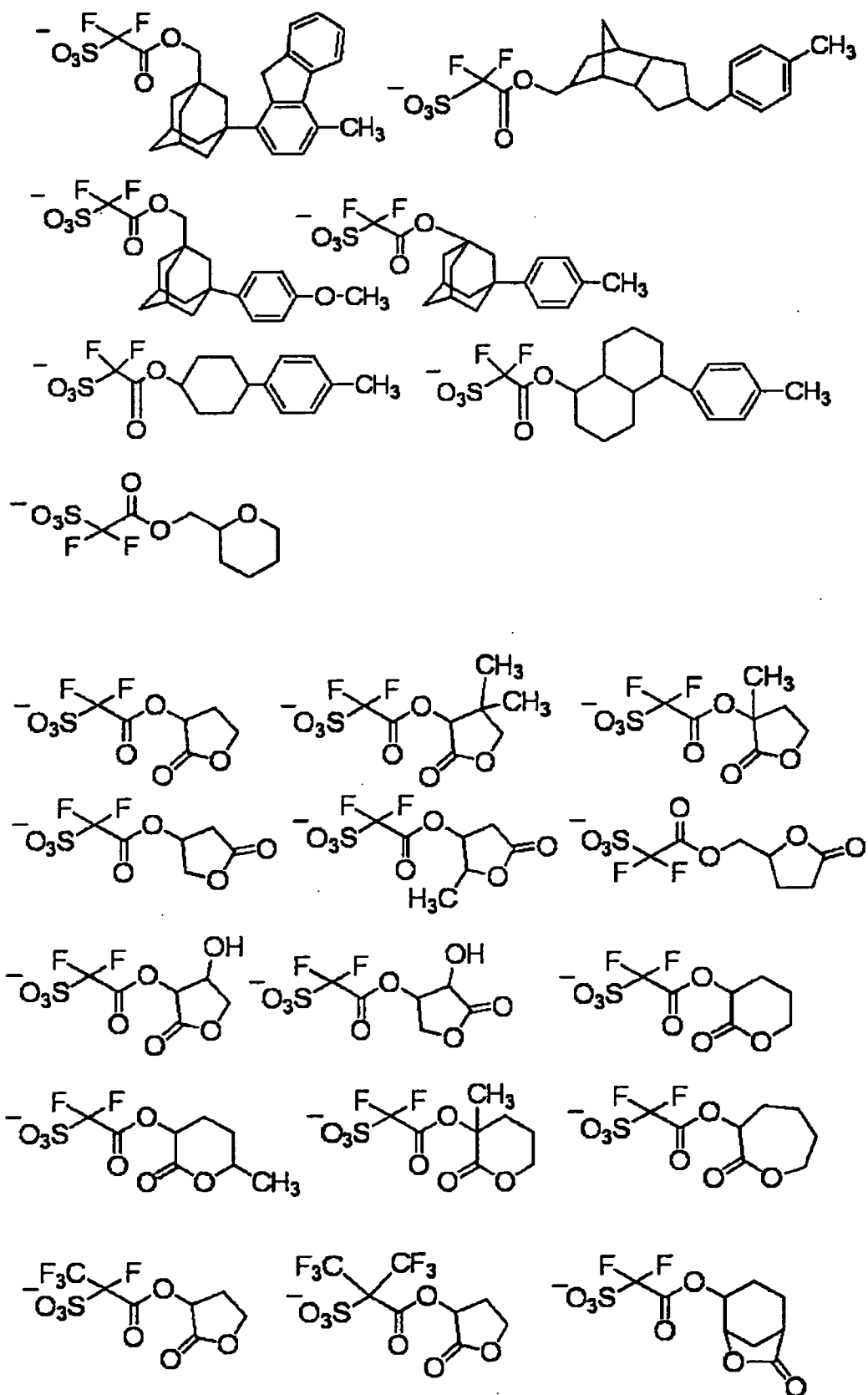


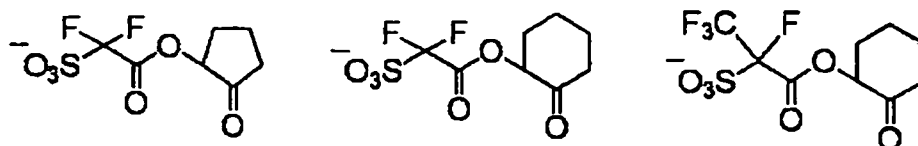
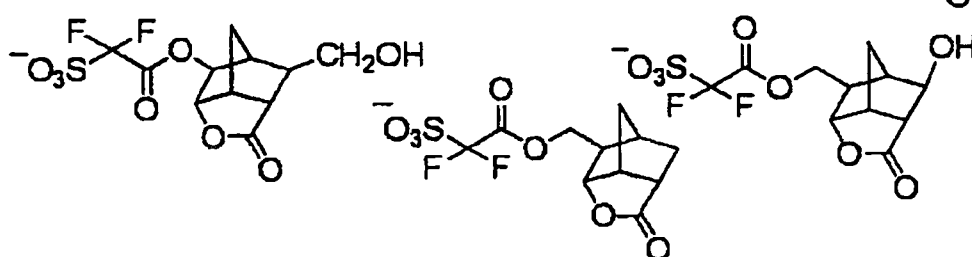
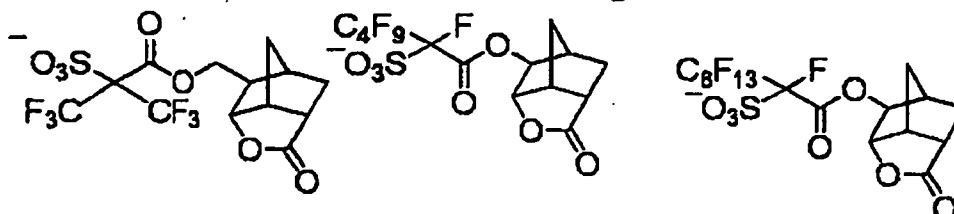
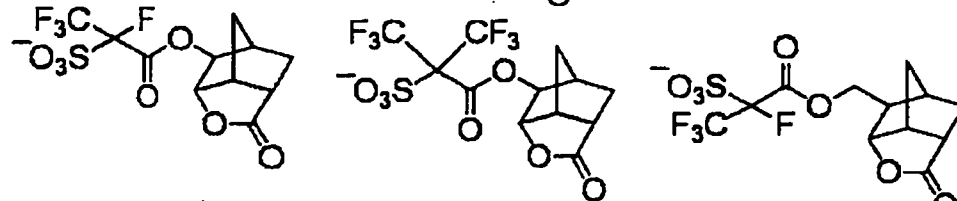
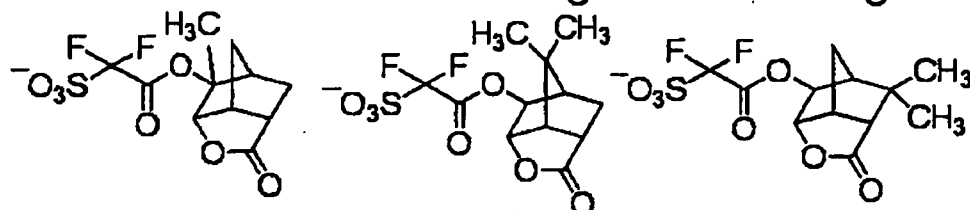
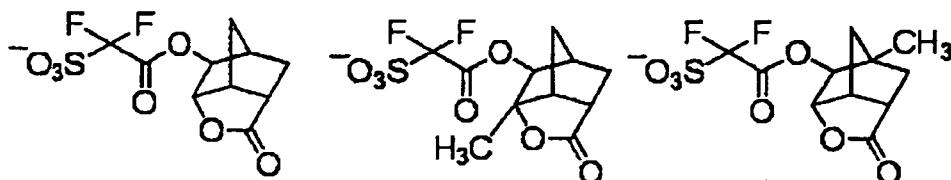
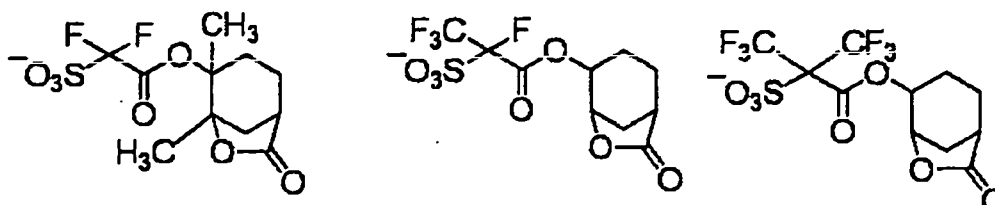
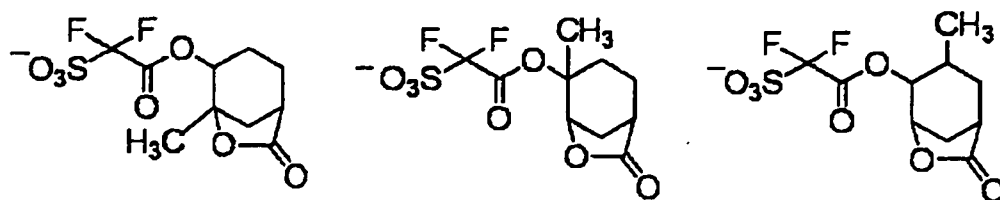


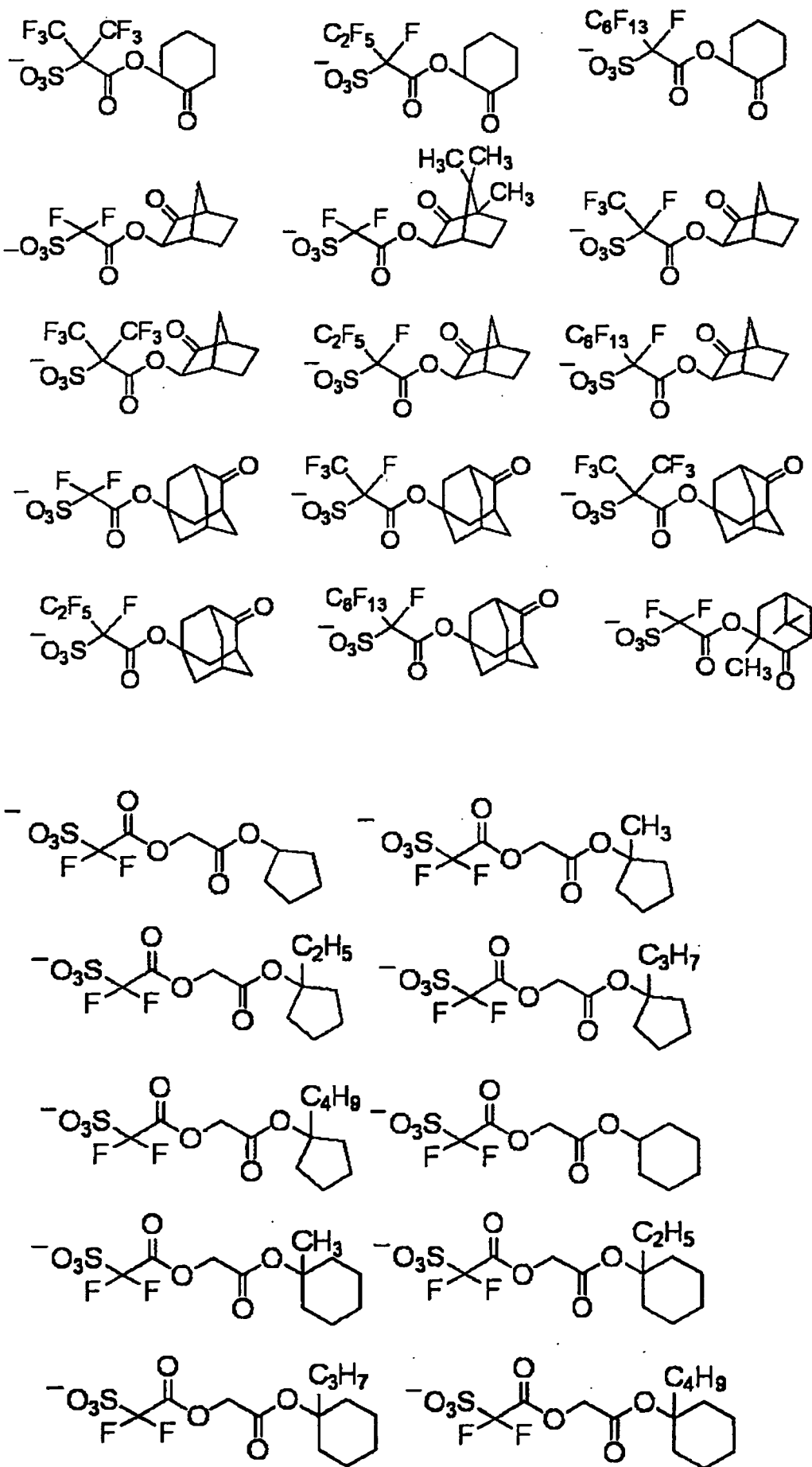


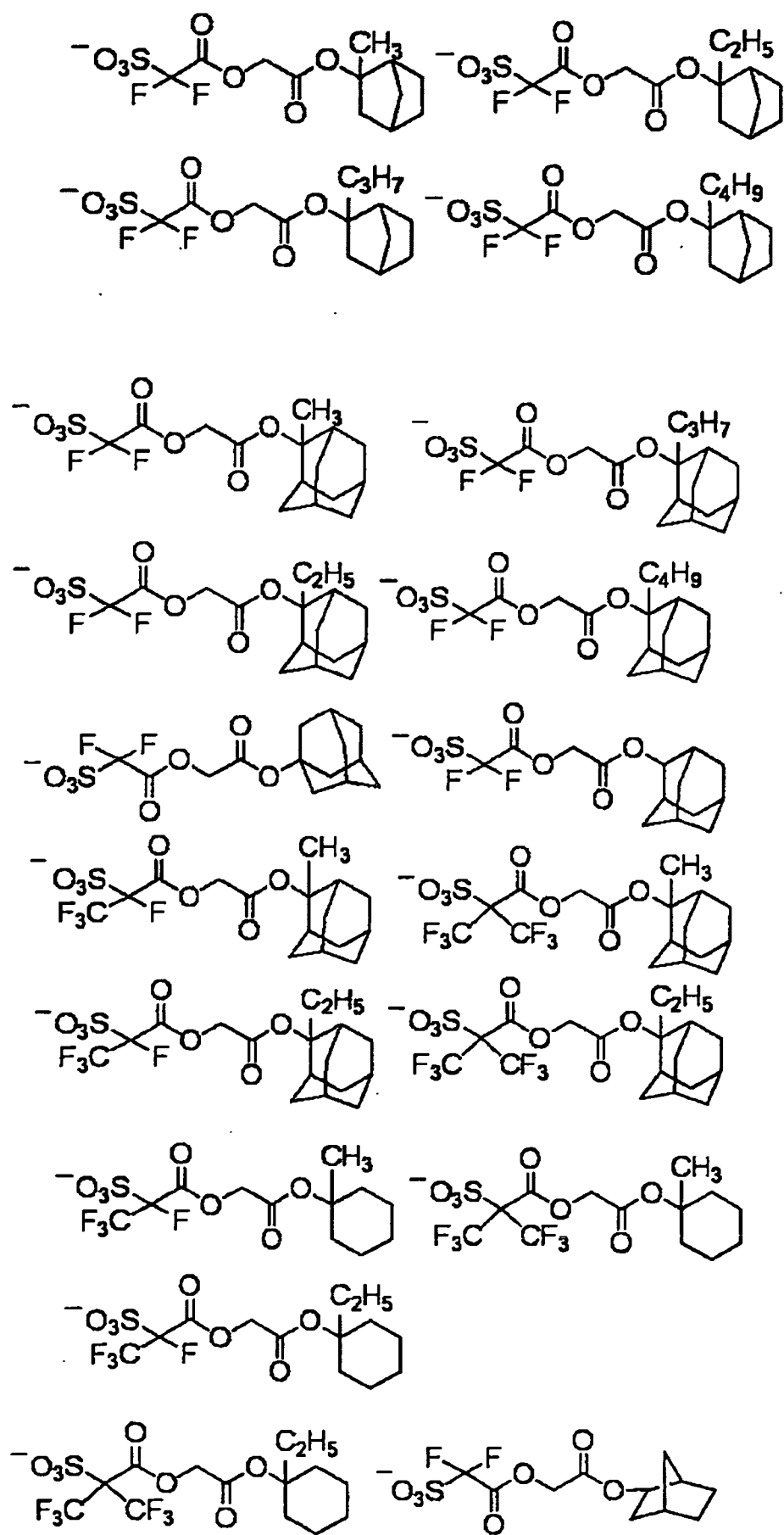


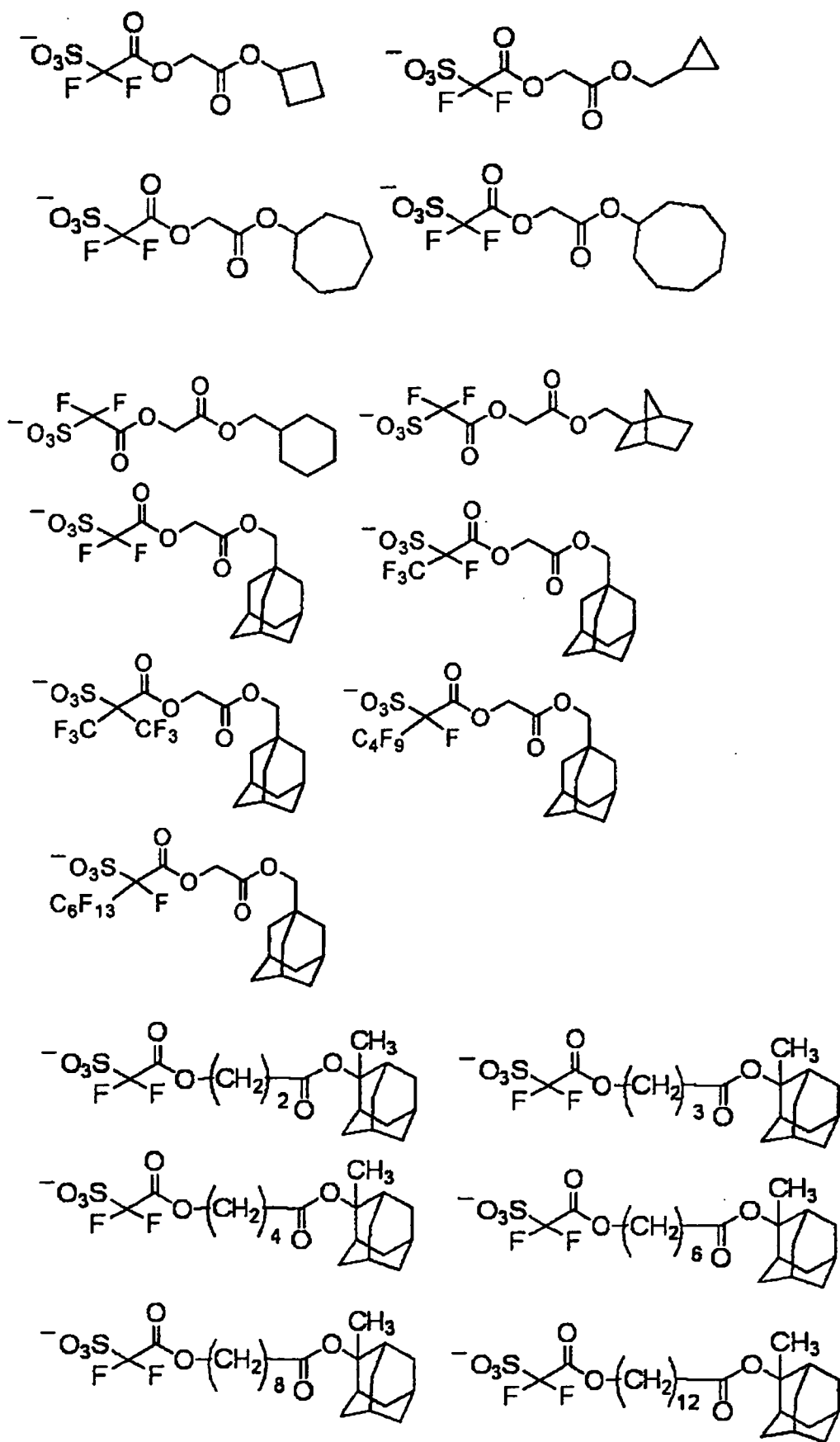


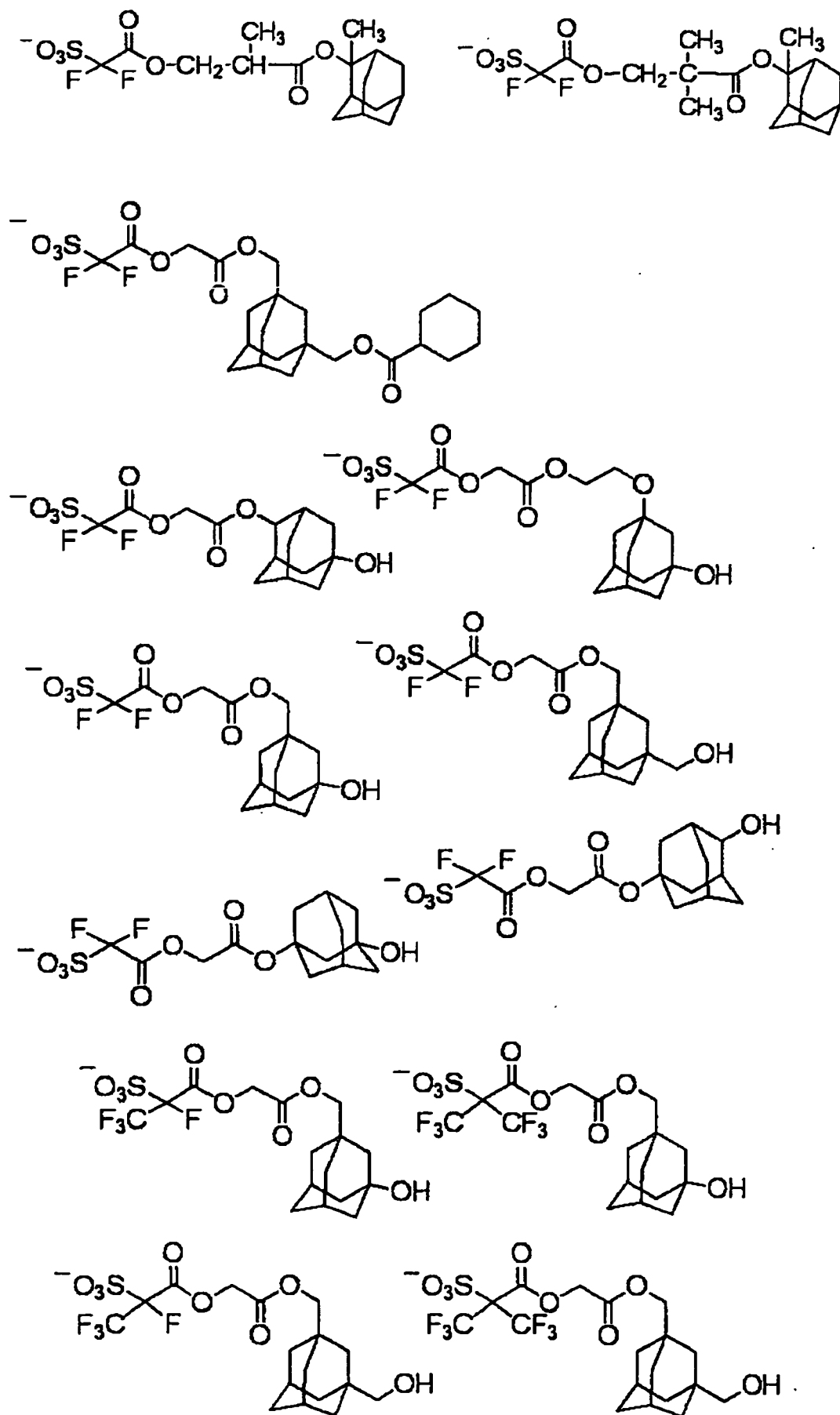


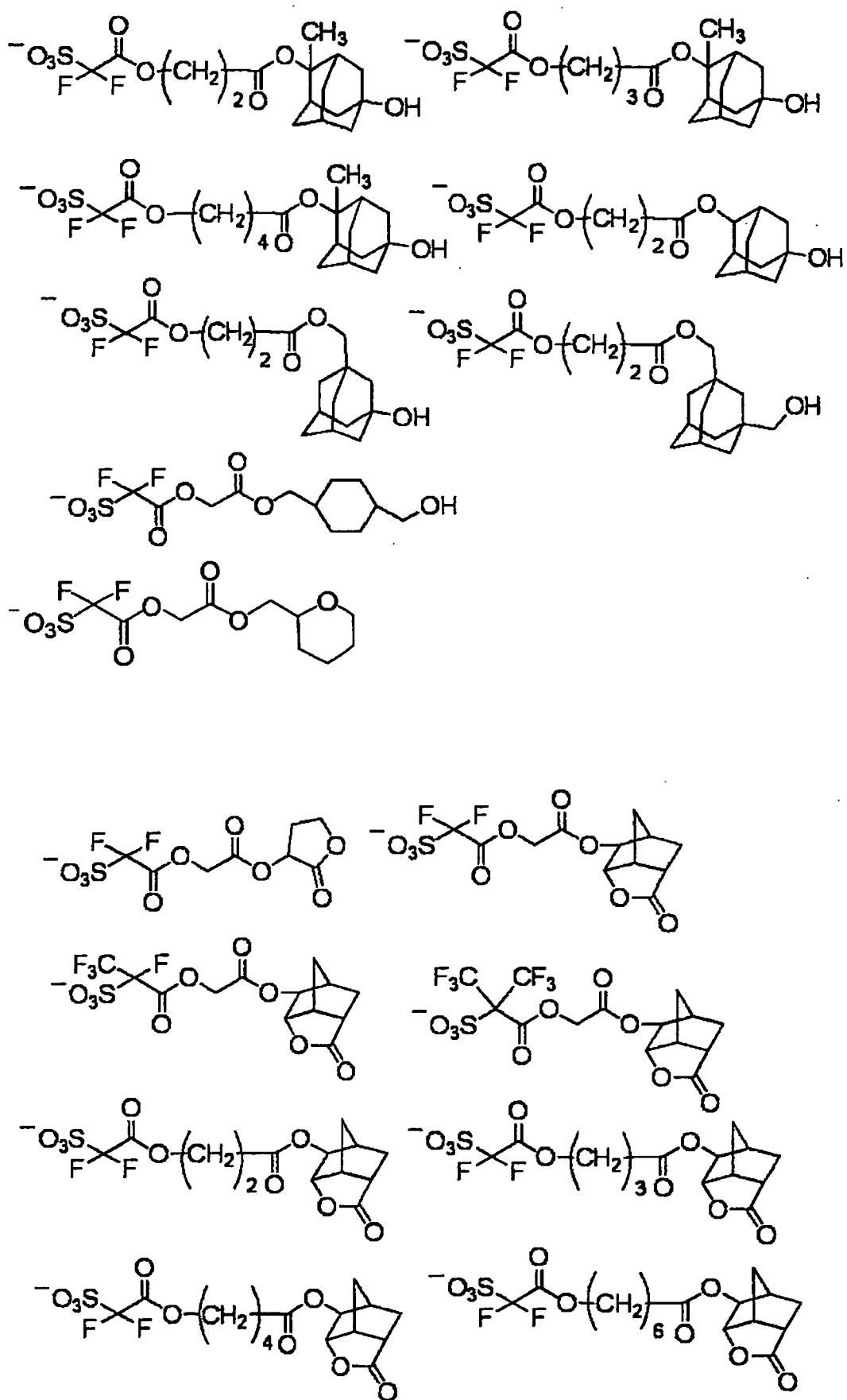






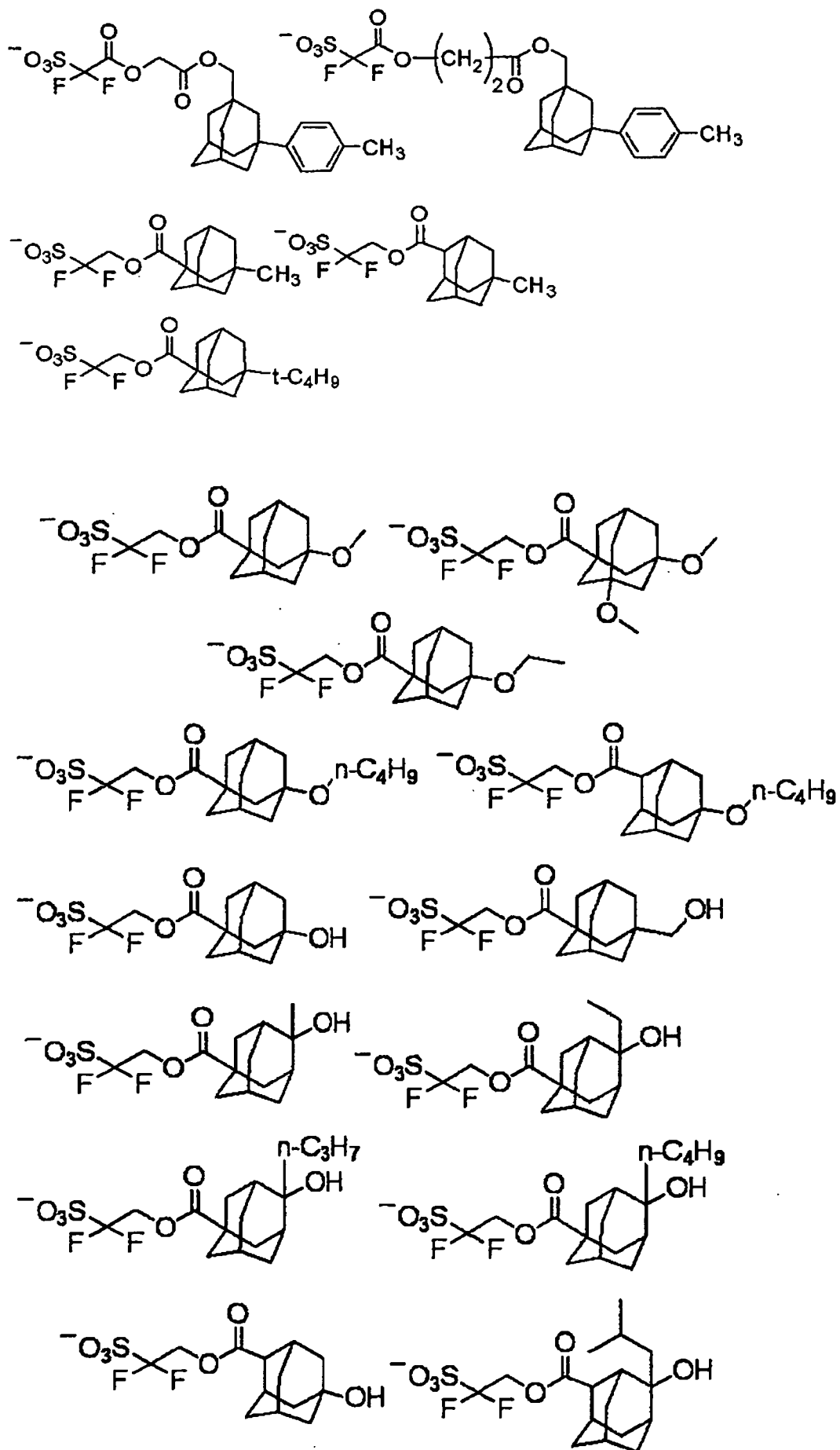


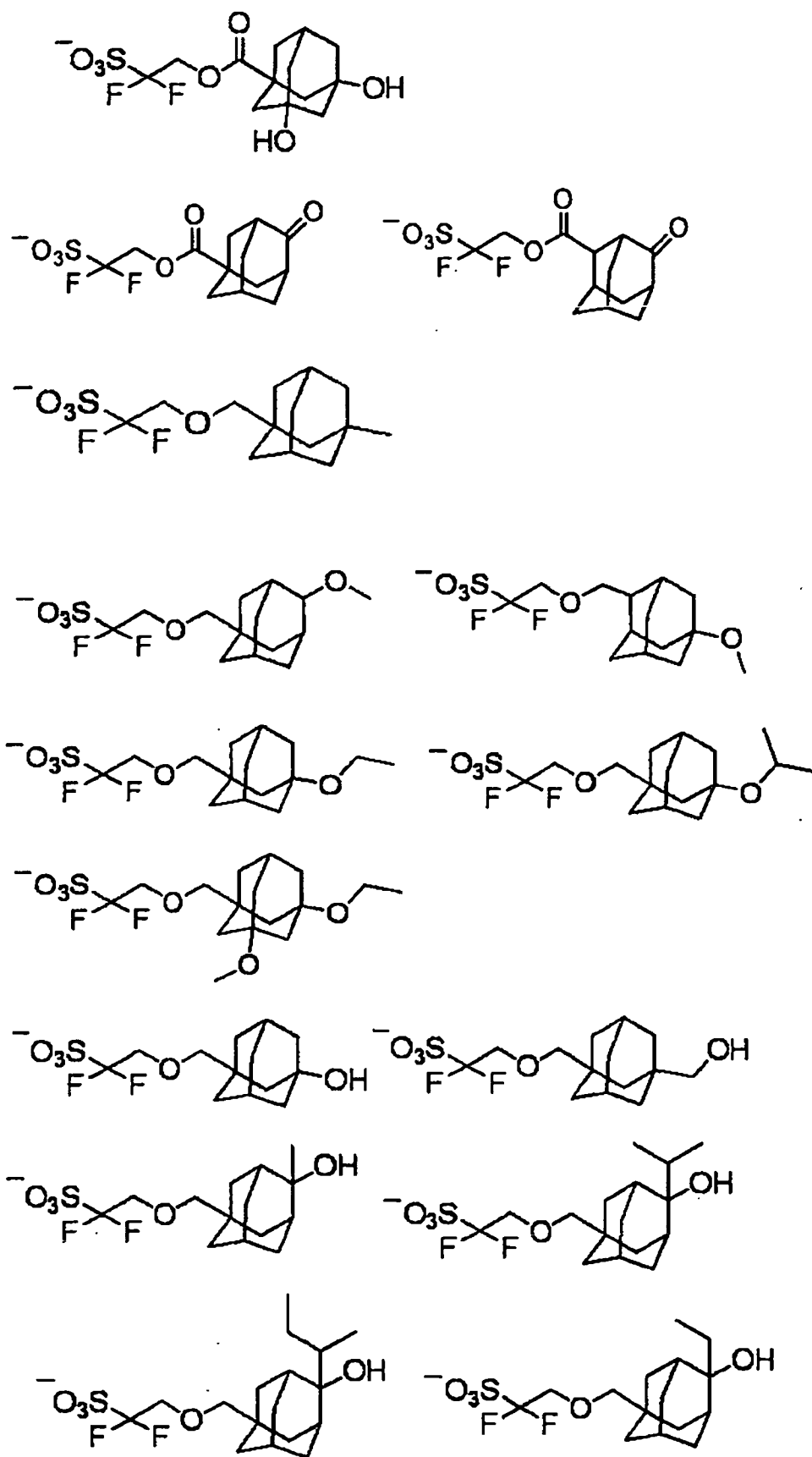


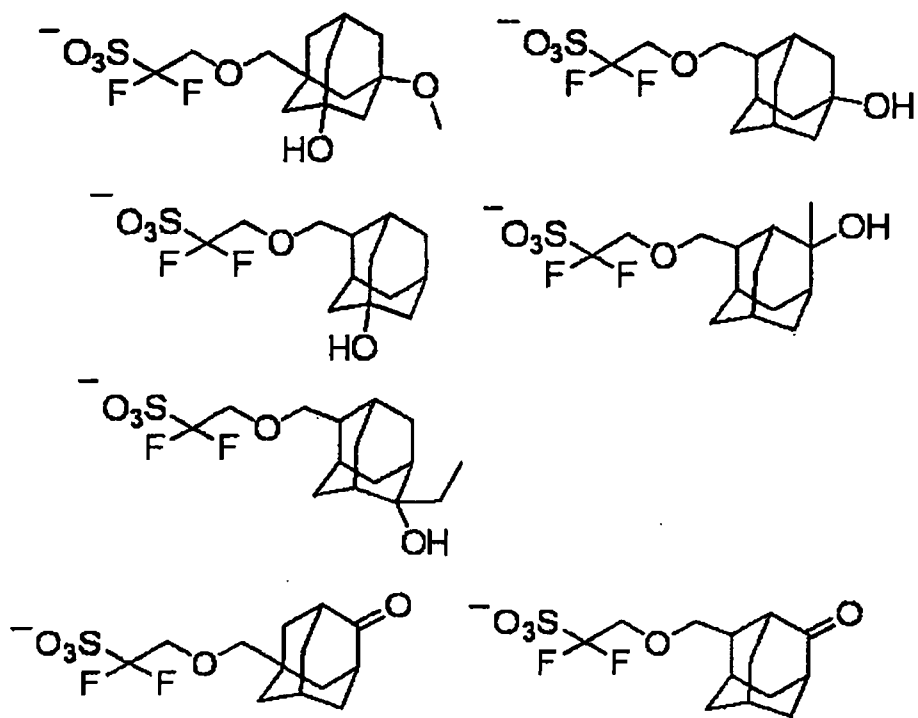




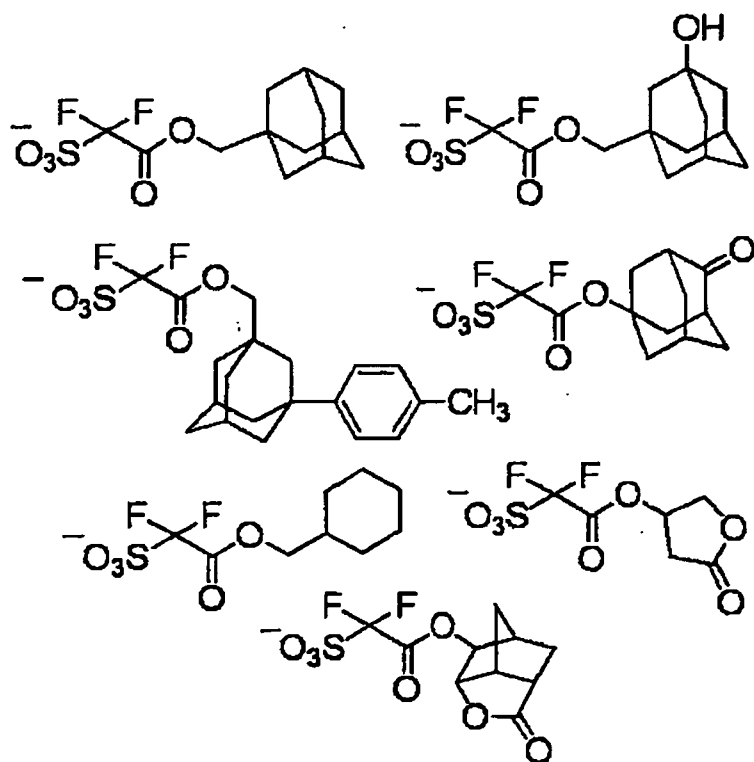








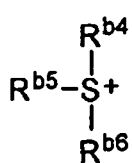
其中，較佳者為下列磺酸根陰離子。



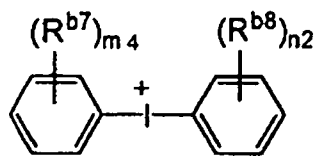
由  $Z^+$  代表之陽離子部分之實例包括鎊陽離子，例如鎊陽

離子、碘鎬陽離子、銨陽離子、苯并噻唑鎬陽離子及鎘陽離子，且較佳為鎘陽離子及碘鎬陽離子，且更佳為芳基鎘陽離子。

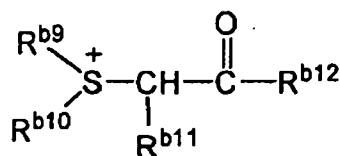
由  $Z^+$  代表之陽離子部分之較佳實例包括由式 (b2-1) 至 (b2-4) 代表之陽離子：



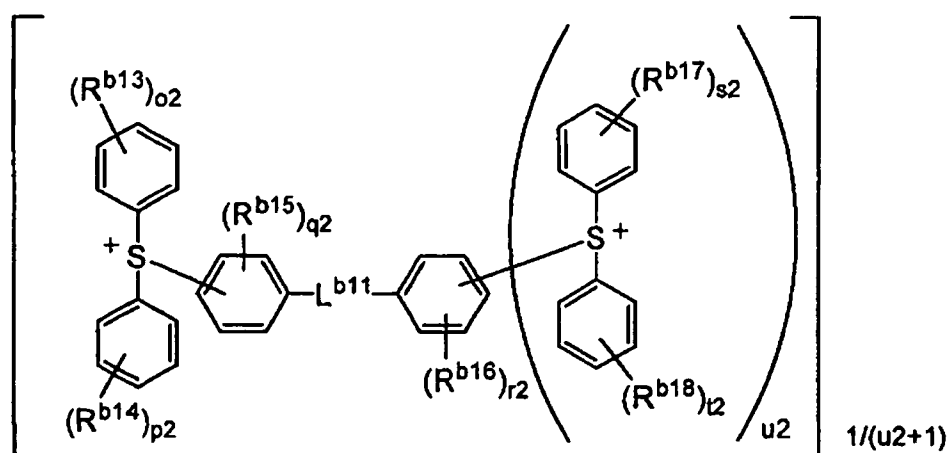
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



(b2-4)

其中  $R^{b4}$ 、 $R^{b5}$  及  $R^{b6}$  各自獨立地代表 C1-C30 脂肪族烴基，其可具有一個或多個選自由羥基、C1-C12 烷氧基及 C6-C18 芳香族烴基組成之群之取代基；C3-C36 飽和環狀烴基，其可具有一個或多個選自由鹵素原子、C2-C4 醯基及縮水甘油基氧基組成之群之取代基；或 C6-C18 芳香族烴基，其可具有一個或多個選自由鹵素原子、羥基、C1-C36 脂肪族烴基、C3-C36 飽和環狀烴基或 C1-C12 烷氧基組成之群之取代基，

$R^{b7}$ 及 $R^{b8}$ 在每次出現時獨立地為羥基、C1-C12脂肪族烴基或C1-C12烷氧基， $m4$ 及 $n2$ 獨立地代表0至5之整數，

$R^{b9}$ 及 $R^{b10}$ 各自獨立地代表C1-C36脂肪族烴基或C3-C36飽和環狀烴基，或使 $R^{b9}$ 與 $R^{b10}$ 鍵結以形成C2-C11二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基連同毗鄰 $S^+$ 一起形成環，且該二價非環狀烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代，

及

$R^{b11}$ 代表氫原子、C1-C36脂肪族烴基、C3-C36飽和環狀烴基或C6-C18芳香族烴基， $R^{b12}$ 代表C1-C12脂肪族烴基、C6-C18飽和環狀烴基或C6-C18芳香族烴基且該芳香族烴基可具有一個或多個選自由C1-C12脂肪族烴基、C1-C12烷氧基、C3-C18飽和環狀烴基及C2-C13醯氧基組成之群之取代基，或使 $R^{b11}$ 及 $R^{b12}$ 彼此鍵結以形成C1-C10二價非環狀烴基，該二價非環狀烴基連同毗鄰 $-CHCO-$ 一起形成2-側氧基環烷基，且該二價非環狀烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-CO-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 替代，且

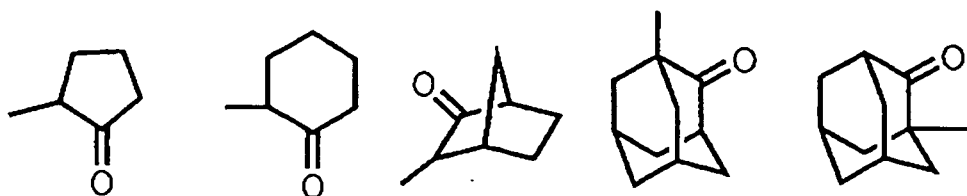
$R^{b13}$ 、 $R^{b14}$ 、 $R^{b15}$ 、 $R^{b16}$ 、 $R^{b17}$ 及 $R^{b18}$ 各自獨立地代表羥基、C1-C12脂肪族烴基或C1-C12烷氧基， $L^{b11}$ 代表 $-S-$ 或 $-O-$ 且 $o2$ 、 $p2$ 、 $s2$ 及 $t2$ 各自獨立地代表0至5之整數， $q2$ 及 $r2$ 各自獨立地代表0至4之整數，且 $u2$ 代表0或1。

由 $R^{b9}$ 至 $R^{b11}$ 代表之脂肪族烴基較佳具有1個至12個碳原子。由 $R^{b9}$ 至 $R^{b11}$ 代表之飽和環狀烴基較佳具有3個至18個碳原子且更佳4個至12個碳原子。

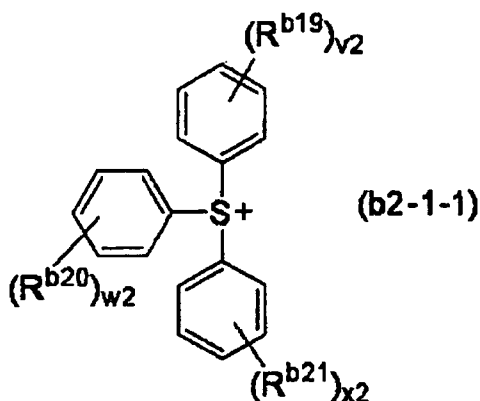
脂肪族烴基、飽和環狀烴基及芳香族烴基之實例包括與上文所述相同者。脂肪族烴基之較佳實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基及2-乙基己基。飽和環狀烴基之較佳實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基、2-烷基-2-金剛烷基、1-(1-金剛烷基)-1-烷基及異降莖基。芳香族基團之較佳實例包括苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-環己基苯基、4-甲氧基苯基、聯苯基及萘基。具有芳香族烴基之脂肪族烴基之實例包括苜基。烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷基氧基及十二烷基氧基。

$R^{b9}$ 與 $R^{b10}$ 鍵結所形成之C3-C12二價非環狀烴基之實例包括三亞甲基、四亞甲基及五亞甲基。毗鄰 $S^+$ 與二價非環狀烴基一起形成之環基團之實例包括四氫噻吩-1-鎗環(四氫噻吩鎗環)、四氫噻喃-1-鎗環及1,4-氧雜四氫噻喃-4-鎗環。較佳為AC3-C7二價非環狀烴基。

$R^{b11}$ 與 $R^{b12}$ 鍵結所形成之C1-C10二價非環狀烴基之實例包括亞甲基、伸乙基、三亞甲基、四亞甲基及五亞甲基且環基團之實例包括下列。

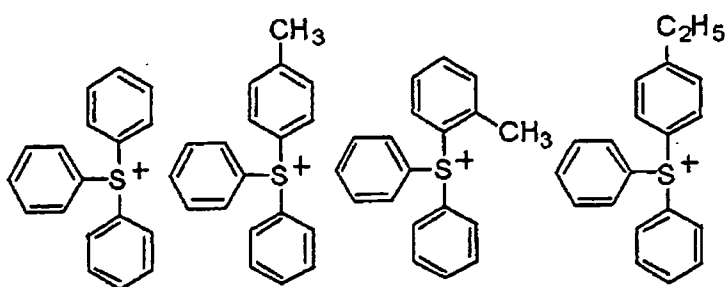


在上述陽離子中，較佳者為由式(b2-1)代表之陽離子，且更佳者為由式(b2-1-1)代表之陽離子，且尤佳者為三苯基鎰陽離子。

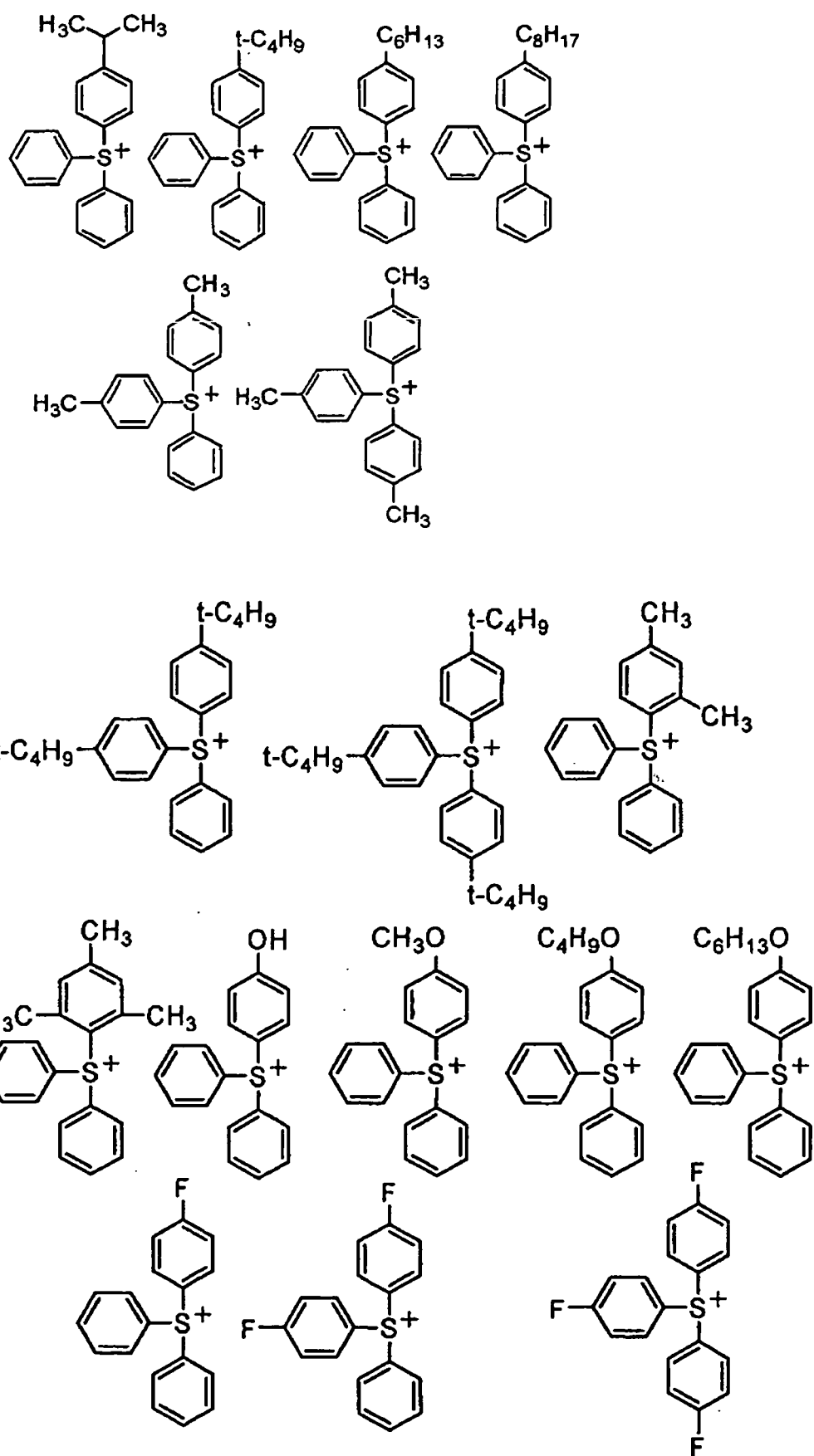


其中 $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$ 及 $R^{b21}$ 在每次出現時獨立地為羥基、C1-C36脂肪族烴基、C3-C36飽和環狀烴基或C1-C12烷氧基，且脂肪族烴基中之一或多個氫原子可由羥基、C1-C12烷氧基或C6-C18芳香族烴基替代，飽和環狀烴基之一個或多個氫原子可由鹵素原子、C2-C4醯基或縮水甘油基氧基替代，且 $v2$ 、 $w2$ 及 $x2$ 各自獨立地代表0至5之整數。脂肪族烴基較佳具有1個至12個碳原子，且飽和環狀烴基較佳具有4個至36個碳原子，且較佳地， $v2$ 、 $w2$ 及 $x2$ 各自獨立地代表0或1。較佳地， $R^{b19}$ 、 $R^{b20}$ 及 $R^{b21}$ 獨立地為鹵素原子(較佳氟原子)、羥基、C1-C12烷基或C1-C12烷氧基。

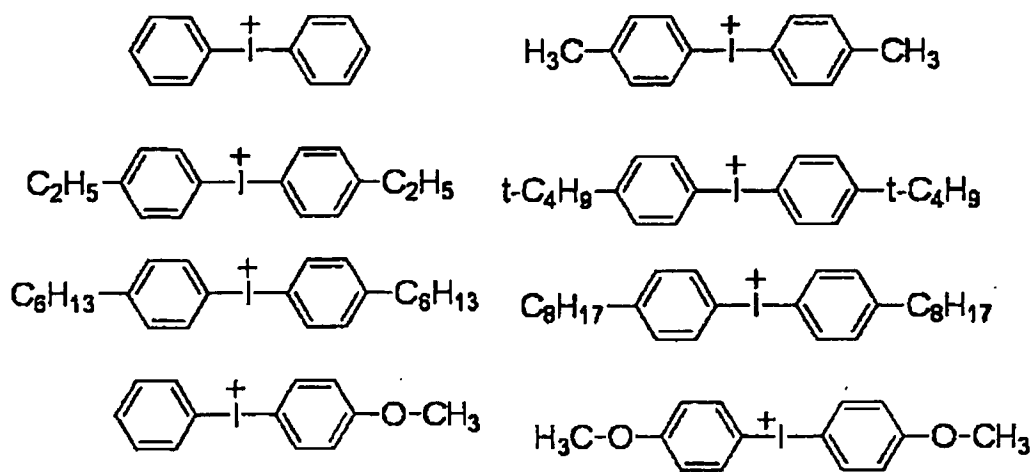
由式(b2-1)代表之陽離子之實例包括下列。



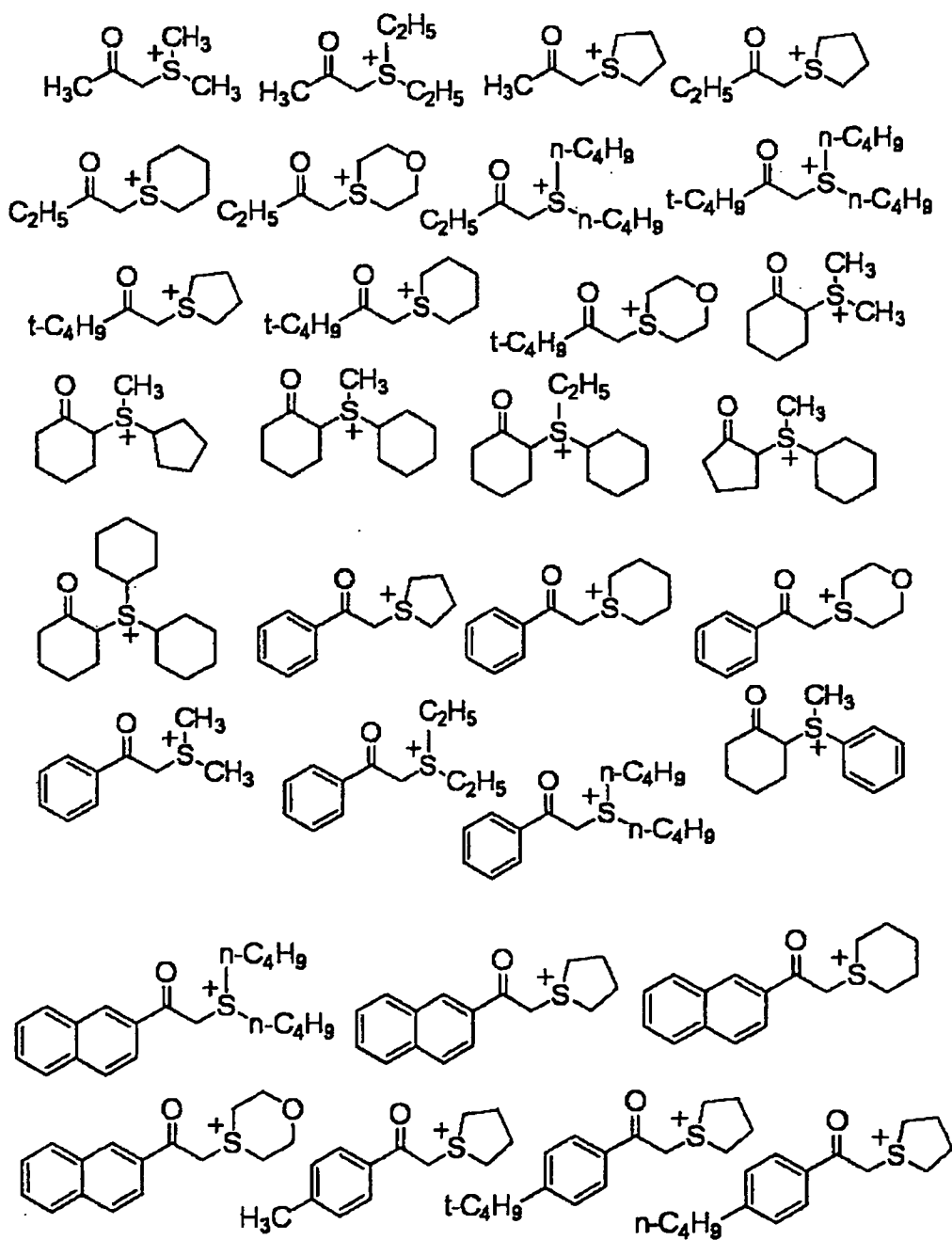


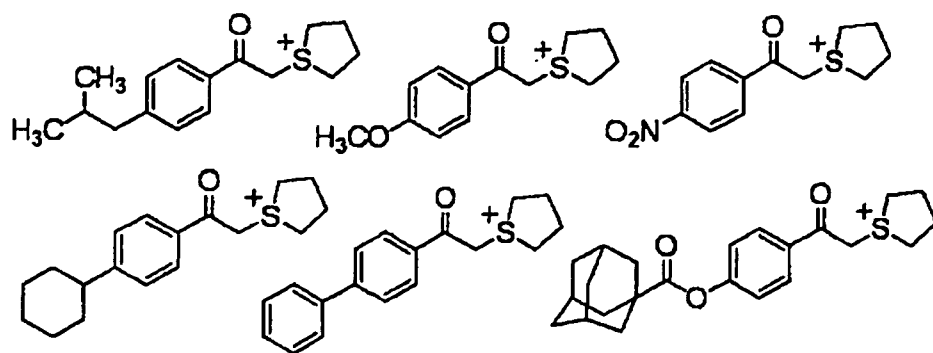


由式(b2-2)代表之陽離子之實例包括下列。

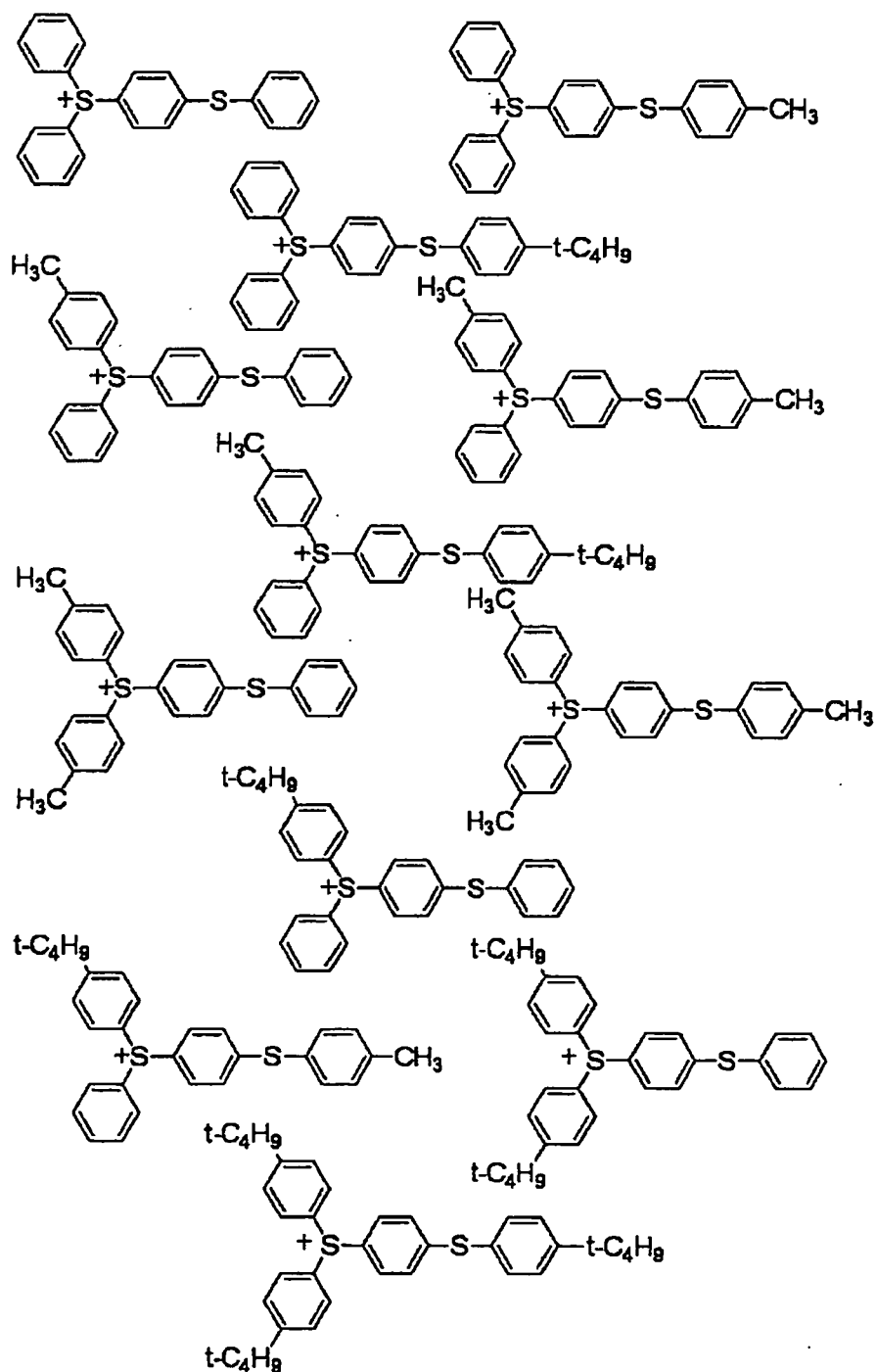


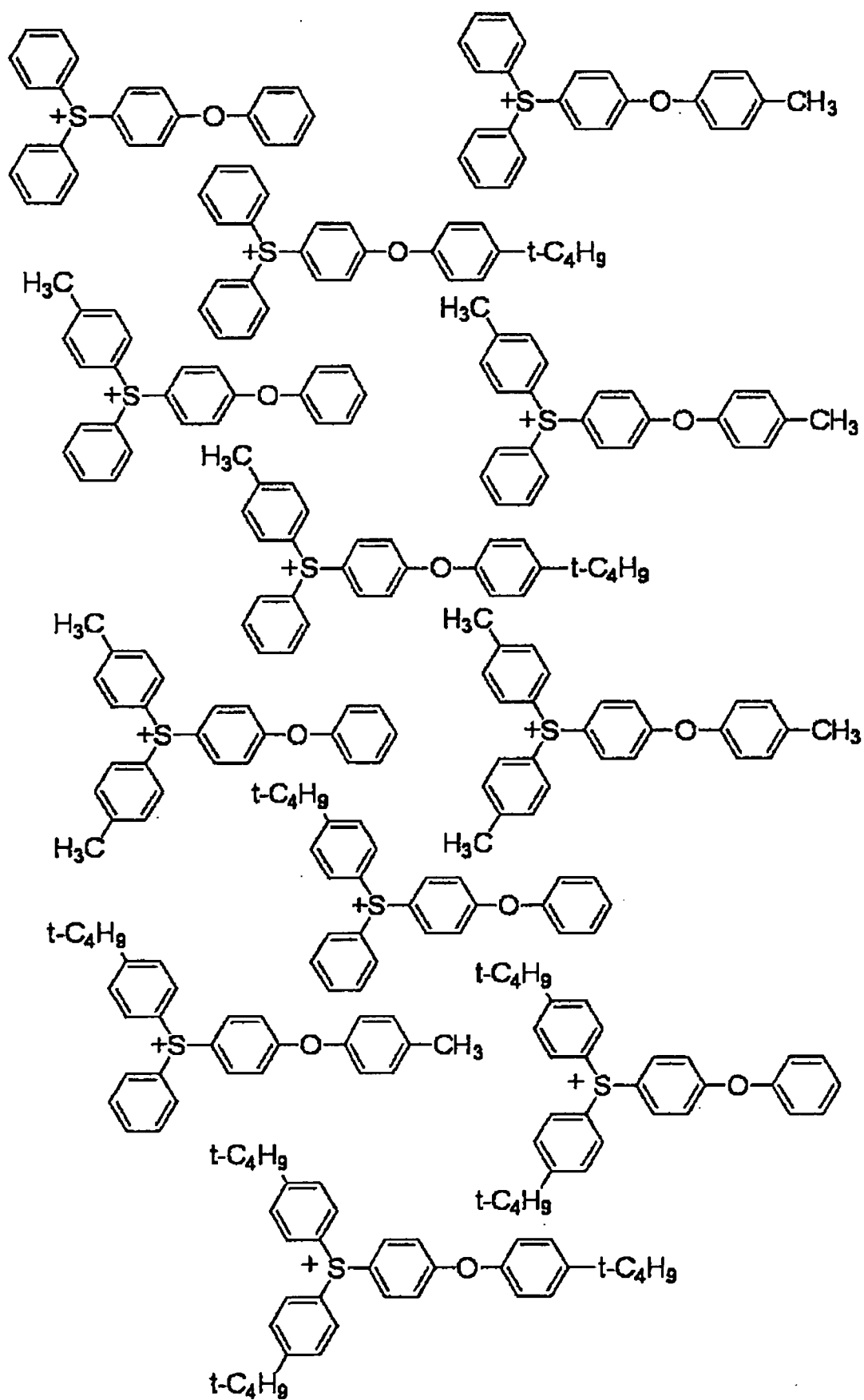
由式(b2-3)代表之陽離子之實例包括下列。

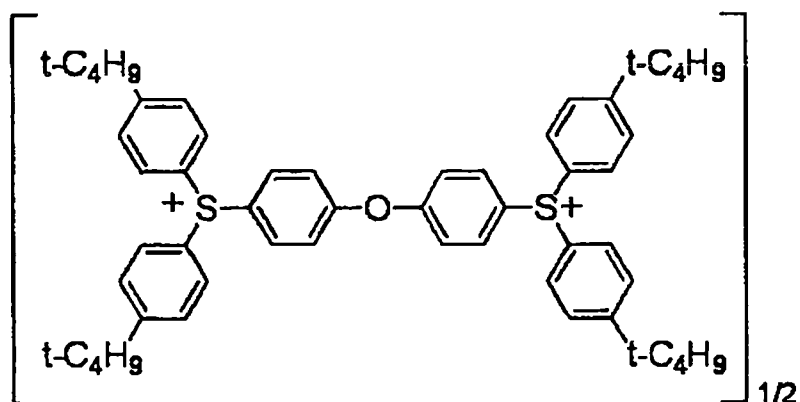
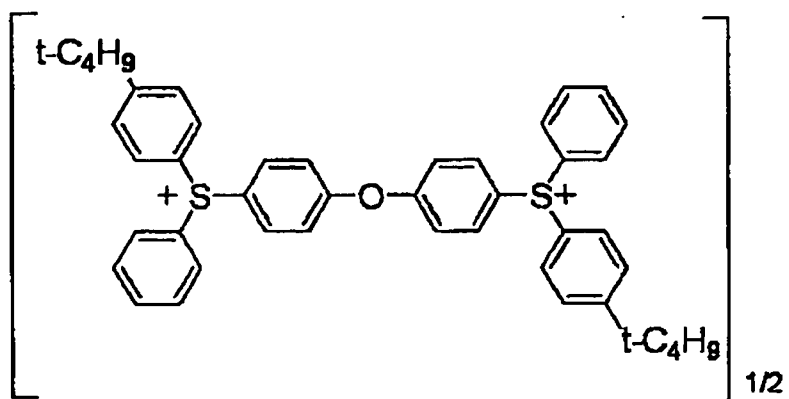
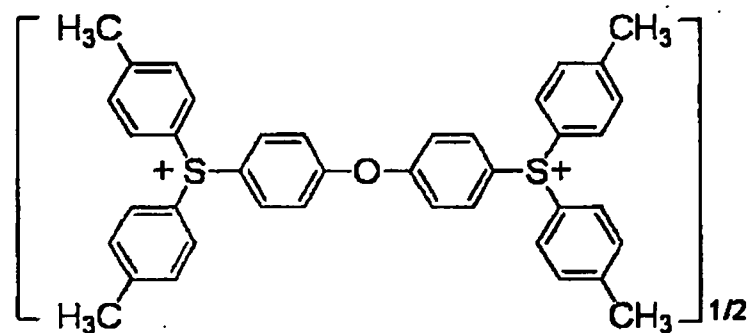
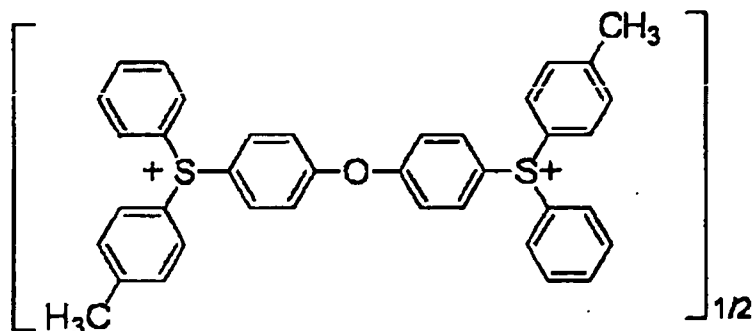
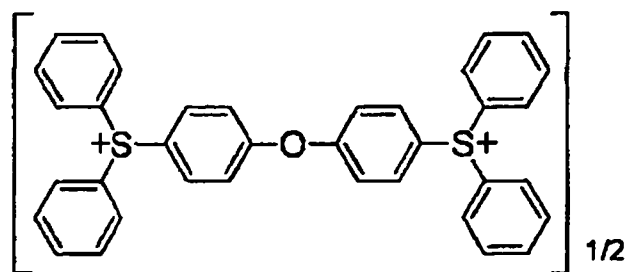


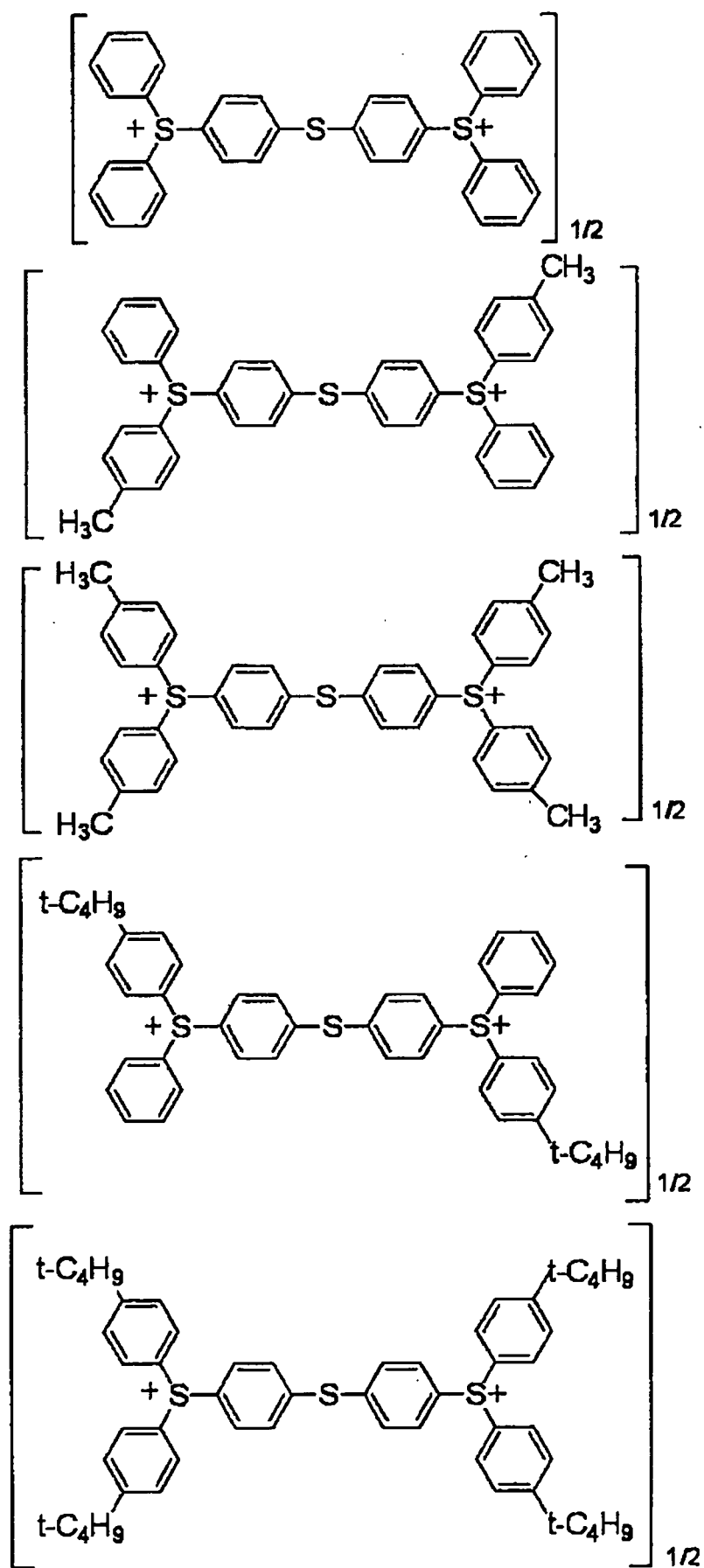


由式(b2-4)代表之陽離子之實例包括下列。



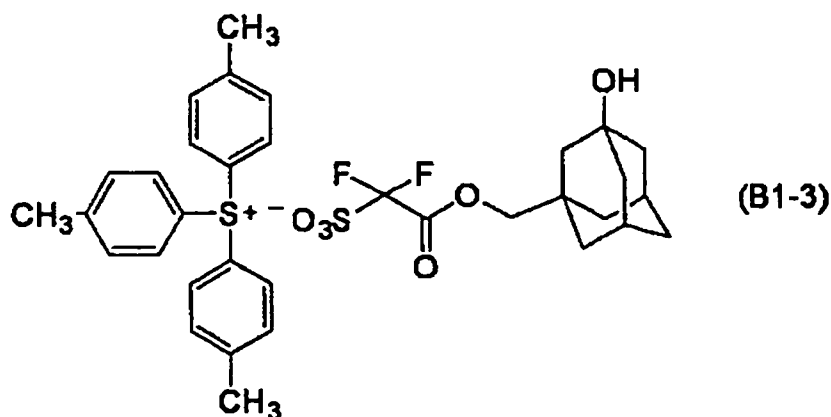
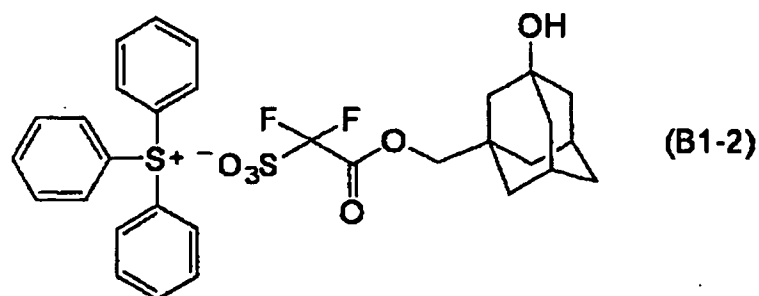
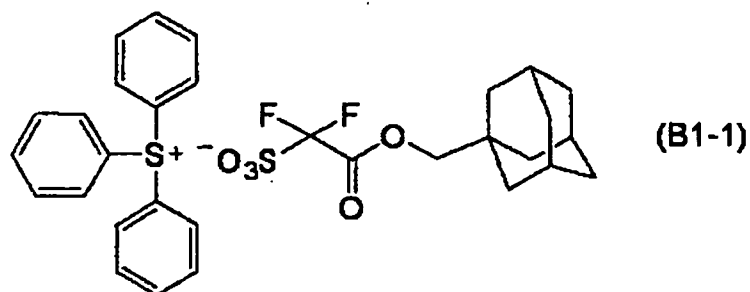


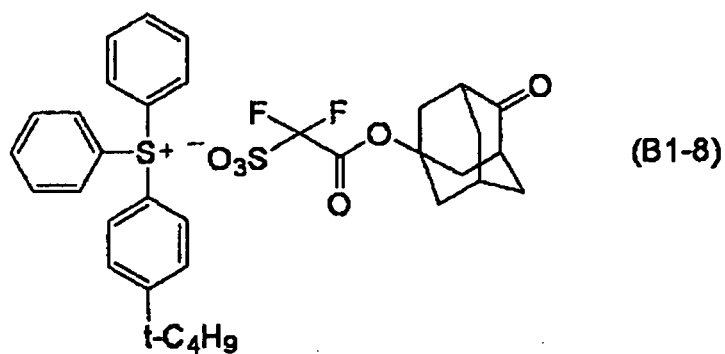
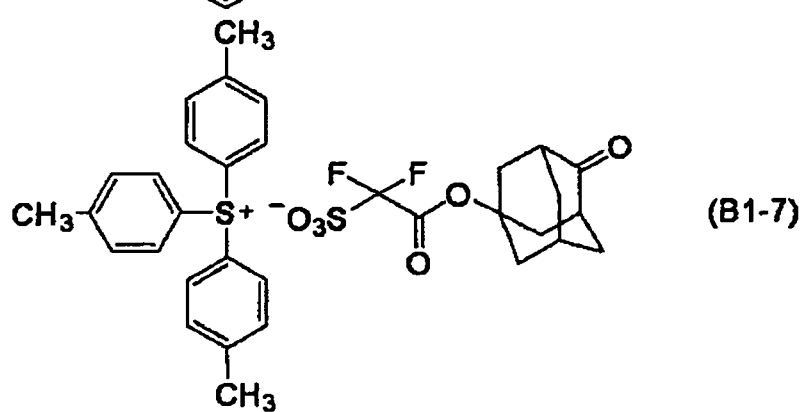
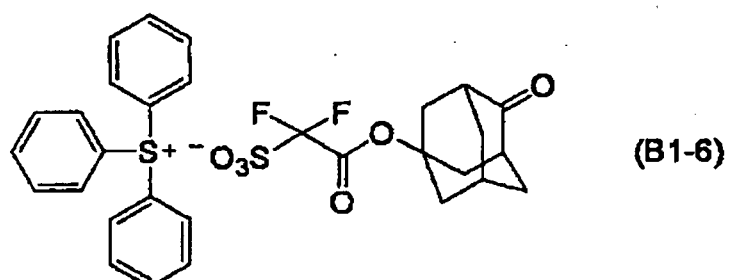
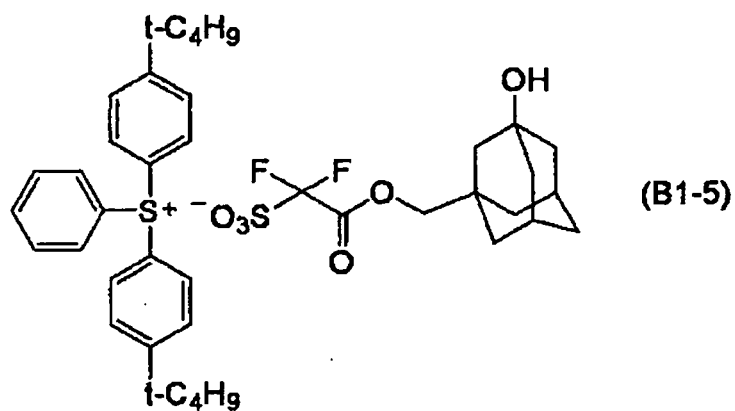
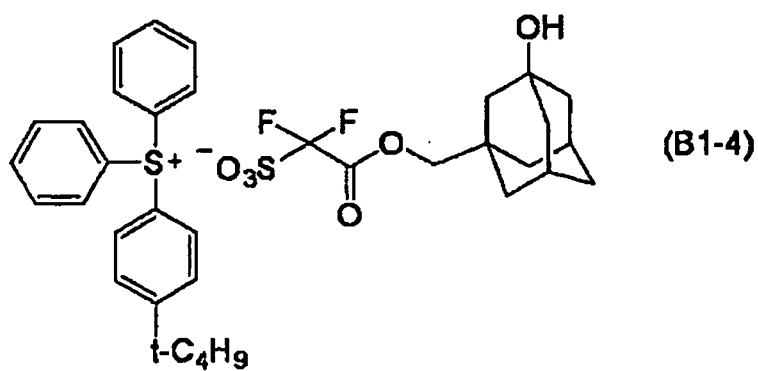




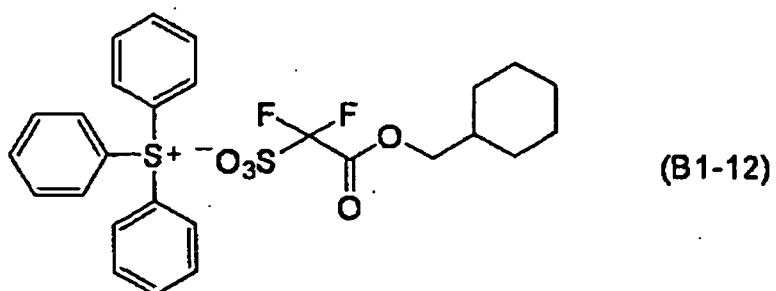
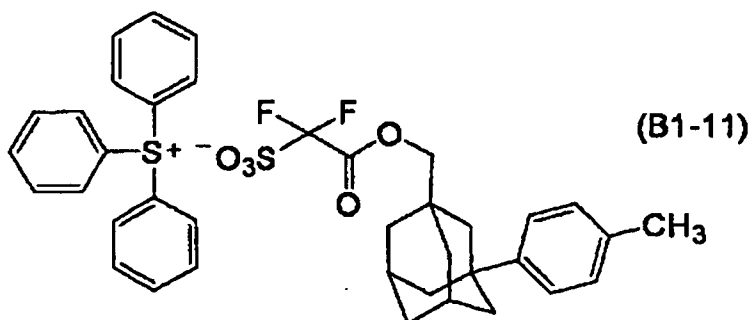
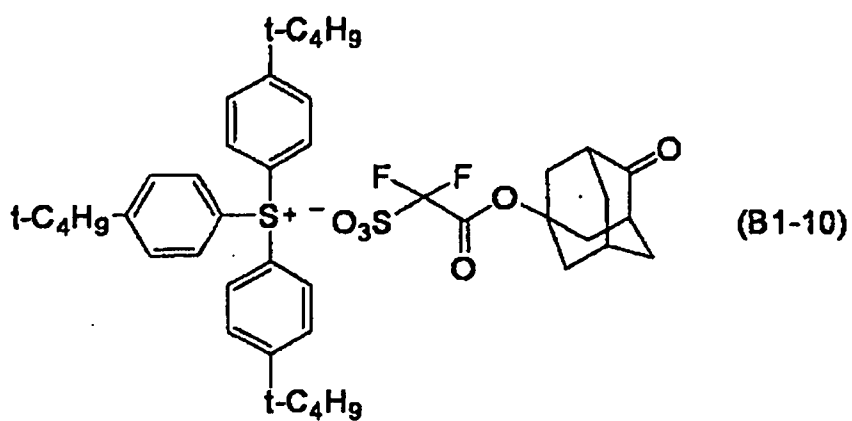
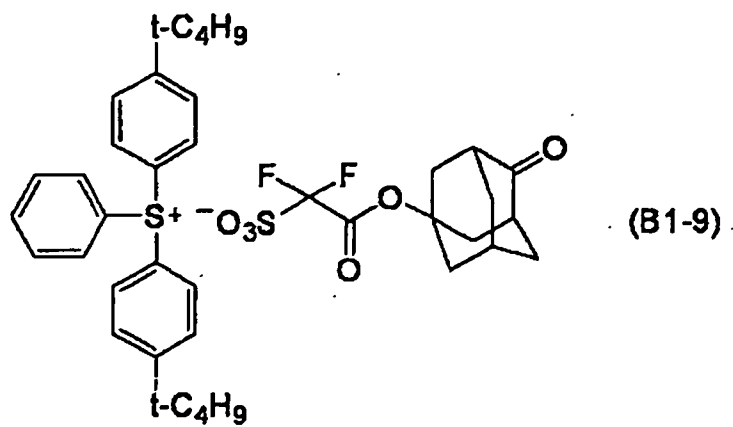
由式(B1)代表之鹽之實例包括陰離子部分為上述陰離子部分中任一者且陽離子部分為上述陽離子部分中任一者的鹽。鹽之較佳實例包括由式(b1-1-1)至(b1-1-9)代表之陰離子中任一者與由式(b2-1-1)代表之陽離子的組合、及由式(b1-1-3)至(b1-1-5)代表之陰離子中任一者與由式(b2-3)代表之陽離子的組合。

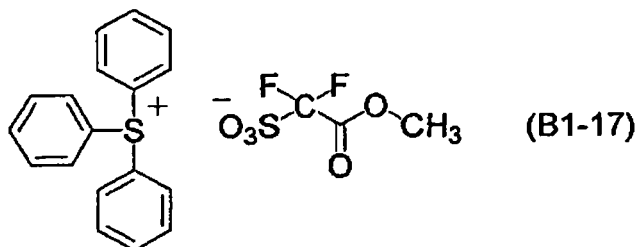
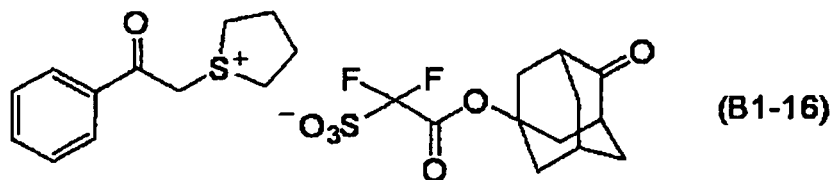
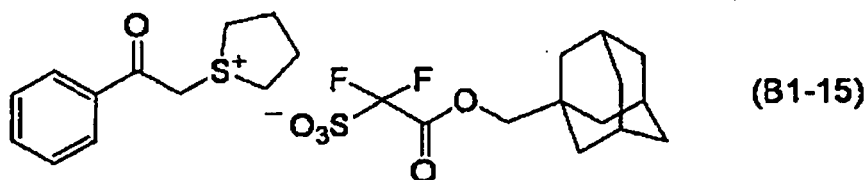
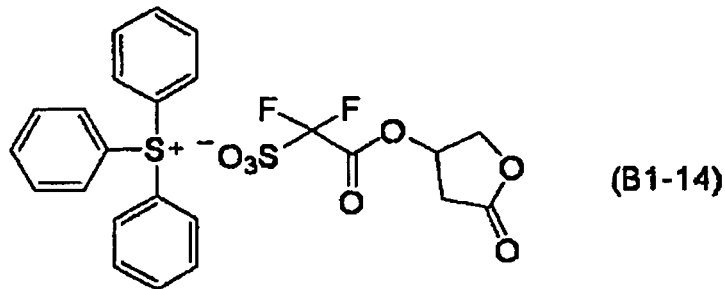
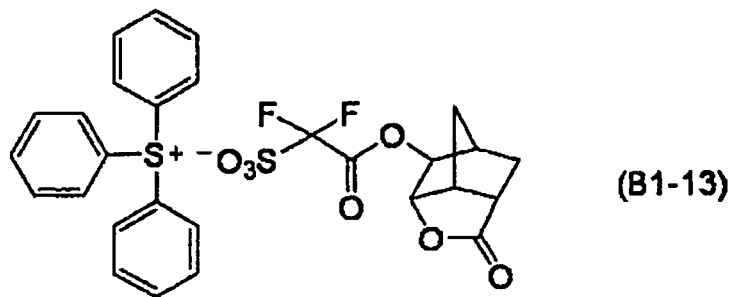
較佳為由式(B1-1)至(B1-17)代表之鹽，且更佳為由式(B1-1)、(B1-2)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)及(B1-14)代表之鹽。











可將兩種或更多種酸產生劑組合使用。

酸產生劑之含量較佳為1重量份數或更多/100重量份數樹脂(A)且更佳為3重量份數或更多/100重量份數樹脂(A)。  
酸產生劑之含量較佳為20重量份數或更少/100重量份數樹脂(A)且更佳為15重量份數或更少/100重量份數樹脂(A)。

接下來，將闡釋本發明第二光阻組合物。

第二光阻組合物包含共聚物(其包含衍生自化合物(I)之結構單元及具有酸不穩定基團且不溶或難溶於鹼性水溶液但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液之結構單元)(下文簡稱共聚物(III))，及

酸產生劑。

化合物(I)之實例包括與上文所述相同者。

具有酸不穩定基團之結構單元之實例包括與上文所述相同者，且衍生自由式(al-1)或(al-2)代表之單體的結構單元較佳。

具有酸不穩定基團之結構單元之含量以共聚物(III)所有結構單元之100莫耳%計通常為10莫耳%至80莫耳%，且較佳為20莫耳%至60莫耳%。衍生自化合物(I)之結構單元之含量以共聚物(III)所有結構單元之100莫耳%計通常為20莫耳%至90莫耳%，且較佳為40莫耳%至80莫耳%。

除含有衍生自化合物(I)之結構單元及具有酸不穩定基團之結構單元以外，共聚物(III)較佳亦含有衍生自不含酸不穩定基團且具有一或多個羥基或內酯環之單體的結構單元。當共聚物(III)含有衍生自不含酸不穩定基團且具有一或多個羥基或內酯環之單體的結構單元時，其含量以除具有酸不穩定基團之結構單元以外之結構單元之總和的100莫耳%計通常為1莫耳%至60莫耳%，且較佳為1莫耳%至40莫耳%且更佳為1莫耳%至20莫耳%。

不含酸不穩定基團且具有一或多個羥基或內酯環之單體之實例包括與上文所述相同者。

共聚物(III)可根據已知聚合方法(例如自由基聚合)來製造。

本發明第二光阻組合物可含有兩種或更多種共聚物(III)。

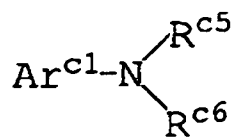
共聚物(III)通常具有2,500或更大的重量平均分子量，且較佳3,000或更大的重量平均分子量。樹脂(A)通常具有50,000或更小的重量平均分子量，且較佳具有30,000或更小的重量平均分子量。重量平均分子量可用凝膠滲透層析儀來量測。

酸產生劑之實例包括與上文所述相同者。

酸產生劑之含量較佳為1重量份數或更多/100重量份數共聚物(III)且更佳為3重量份數或更多/100重量份數共聚物(III)。酸產生劑之含量較佳為20重量份數或更少/100重量份數共聚物(III)且更佳為15重量份數或更少/100重量份數共聚物(III)。

本發明之第一及第二光阻組合物可含有鹼性化合物作為淬滅劑。

鹼性化合物較佳為鹼性含氮有機化合物，且其實例包括胺化合物(例如脂肪族胺及芳香族胺)及銨鹽。脂肪族胺之實例包括一級胺、二級胺及三級胺。芳香族胺之實例包括其中之芳香族環具有一個或多個胺基之芳香族胺(例如苯胺)及雜芳香族胺(例如吡啶)。其較佳實例包括由式(C2)代表之芳香族胺：

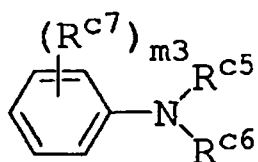


(C2)

其中  $\text{Ar}^{\text{c}1}$  代表芳香族烴基，且  $\text{R}^{\text{c}5}$  及  $\text{R}^{\text{c}6}$  各自獨立地代表氫原子、脂肪族烴基、飽和環狀烴基或芳香族烴基，且脂肪族烴基、飽和環狀烴基及芳香族烴基可具有一個或多個選自由下列組成之群之取代基：羥基、胺基、具有一個或兩個 C1-C4 烷基之胺基及 C1-C6 烷氧基。

脂肪族烴基較佳為烷基且飽和環狀烴基較佳為環烷基。脂肪族烴基較佳具有 1 個至 6 個碳原子。飽和環狀烴基較佳具有 5 個至 10 個碳原子。芳香族烴基較佳具有 6 個至 10 個碳原子。

作為由式 (C2) 代表之芳香族胺，較佳係由式 (C2-1) 代表之胺：



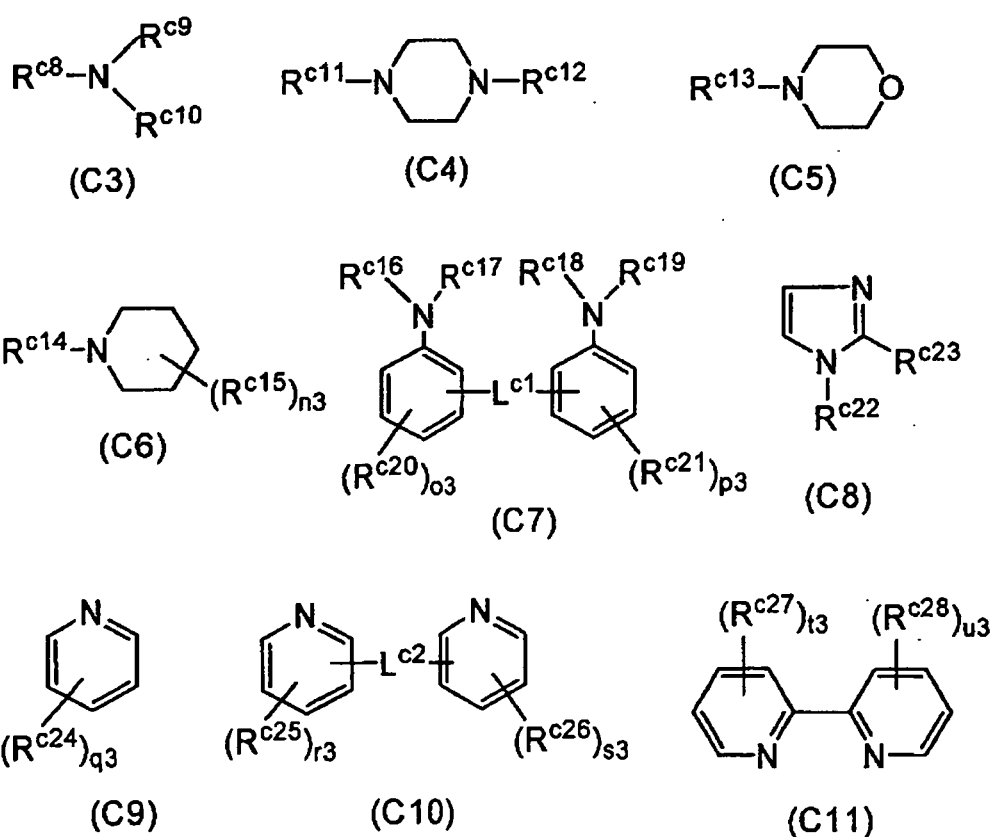
(C2-1)

其中  $\text{R}^{\text{c}5}$  及  $\text{R}^{\text{c}6}$  與上文所定義相同，且  $\text{R}^{\text{c}7}$  在每次出現時獨立地為脂肪族烴基、烷氧基、飽和環狀烴基或芳香族烴基，且脂肪族烴基、烷氧基、飽和環狀烴基及芳香族烴基可具有一個或多個選自由下列組成之群之取代基：羥基、胺基、具有一個或兩個 C1-C4 烷基之胺基及 C1-C6 烷氧基，且  $m3$  代表 0 至 3 之整數。脂肪族烴基較佳為烷基且飽和環狀

烴基較佳為環烷基。脂肪族烴基較佳具有1個至6個碳原子。飽和環狀烴基較佳具有5個至10個碳原子。芳香族烴基較佳具有6個至10個碳原子。烷氧基較佳具有1個至6個碳原子。

由式(C2)代表之芳香族胺之實例包括1-萘基胺、2-萘基胺、苯胺、二異丙基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺及二苯基胺，且其中，較佳者為二異丙基苯胺且更佳者為2,6-二異丙基苯胺。

鹼性化合物之其他實例包括由式(C3)至(C11)代表之胺：



其中 $R^{c8}$ 、 $R^{c20}$ 、 $R^{c21}$ 、及 $R^{c23}$ 至 $R^{c28}$ 各自獨立地代表脂肪族烴基、烷氧基、飽和環狀烴基或芳香族烴基，且脂肪族烴

基、烷氧基、飽和環狀烴基及芳香族烴基可具有一個或多個選自由下列組成之群之取代基：羥基、胺基、具有一個或兩個C1-C4烷基之胺基及C1-C6烷氧基，

$R^{c9}$ 、 $R^{c10}$ 、 $R^{c11}$ 至 $R^{c14}$ 、 $R^{c16}$ 至 $R^{c19}$ 、及 $R^{c22}$ 各自獨立地代表氫原子、脂肪族烴基、飽和環狀烴基或芳香族烴基，且脂肪族烴基、飽和環狀烴基及芳香族烴基可具有一個或多個選自由下列組成之群之取代基：羥基、胺基、具有一個或兩個C1-C4烷基之胺基及C1-C6烷氧基，

$R^{c15}$ 在每次出現時獨立地為脂肪族烴基、飽和環狀烴基或烷醯基， $L^{c1}$ 及 $L^{c2}$ 各自獨立地代表二價脂肪族烴基、-CO-、-C(=NH)-、-C(=NR<sup>c3</sup>)-、-S-、-S-S-或其組合且 $R^{c3}$ 代表C1-C4烷基，o3至u3各自獨立地代表0至3之整數且n3代表0至8之整數。

脂肪族烴基較佳具有1個至6個碳原子，且飽和環狀烴基較佳具有3個至6個碳原子，且烷醯基較佳具有2個至6個碳原子，且二價脂肪族烴基較佳具有1個至6個碳原子。二價脂肪族烴基較佳為伸烷基。

由式(C3)代表之胺之實例包括己基胺、庚基胺、辛基胺、壬基胺、癸基胺、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、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、叁[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺、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'-二甲基二苯基甲烷及4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷。

由式(C4)代表之胺之實例包括六氫吡嗪。由式(C5)代表之胺之實例包括嗎啉。由式(C6)代表之胺之實例包括六氫吡啶及如JP 11-52575 A中所述具有六氫吡啶骨架之受阻胺化合物。由式(C7)代表之胺之實例包括2,2'-亞甲基雙苯胺。由式(C8)代表之胺之實例包括咪唑及4-甲基咪唑。由式(C9)代表之胺之實例包括吡啶及4-甲基吡啶。由式(C10)代表之胺之實例包括二-2-吡啶基酮、1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-雙(2-吡啶基)乙烯、1,2-雙(4-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶基氧基)乙烷、4,4'-二吡啶基硫、4,4'-二吡啶二硫、2,2'-二吡啶胺及2,2'-(二甲基吡啶)胺。由式(C11)代表之胺之實例包括聯吡啶。

當使用鹼性化合物時，光阻組合物以固體組份之總和計較佳包括0.01重量%至1重量%鹼性化合物。

本發明之第一及第二光阻組合物通常含有一個或多種溶劑。溶劑之實例包括二醇醚酯，例如乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇甲醚乙酸酯及丙二醇單甲基醚乙酸酯；二醇醚，例如丙二醇單甲基醚；非環狀酯，例如乳酸乙基酯、乙酸丁



基酯、乙酸戊基酯及丙酮酸乙基酯；酮，例如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮及環己酮；及環狀酯，例如 $\gamma$ -丁內酯。

溶劑的量以本發明光阻組合物之總量計通常為90重量%或更多，較佳為92重量%或更佳為94重量%或更多。溶劑的量以本發明光阻組合物之總量計通常為99.9重量%或更少且較佳為99重量%或更少。

只要不妨礙本發明之效果，本發明之第一及第二光阻組合物可含有(若需要)少量的各種添加劑，例如感光劑、溶解抑制劑、其他聚合物、表面活性劑、穩定劑及染料。

本發明之第一及第二光阻組合物用於化學放大型光阻組合物。

光阻圖案可藉由下列步驟(1)至(5)來製造：

- (1)將本發明之第一及第二光阻組合物施加至基板之步驟，
- (2)藉由實施乾燥以形成光阻膜之步驟，
- (3)將該光阻膜曝露於輻射之步驟，
- (4)烘烤該經曝光光阻膜之步驟，及
- (5)用鹼性顯影劑對該經烘烤光阻膜實施顯影、藉此形成光阻圖案之步驟。

通常使用慣用裝置(例如旋塗儀)將光阻組合物施加至基板上。在施加前較佳用孔徑為0.2  $\mu\text{m}$ 之篩檢程式對光阻組合物進行過濾。基板之實例包括上面形成有感測器、電路、電晶體或諸如此類之矽晶圓或石英晶圓。

通常使用加熱裝置(例如熱板或減壓器)來形成光阻膜，

且加熱溫度通常為50°C至200°C，且操作壓力通常為1 Pa至 $1.0 \times 10^5$  Pa。

使用曝光系統將所獲得之光阻膜曝露於輻射。通常藉助具有對應於預期光阻圖案之圖案之遮罩實施曝光。曝光源之實例包括在UV區域中輻射雷射光之光源，例如KrF準分子雷射(波長：248 nm)、ArF準分子雷射(波長：193 nm)及F<sub>2</sub>雷射(波長：157 nm)；及藉由使來自固體雷射光源(例如YAG或半導體雷射)之雷射光之波長發生轉化以在遠UV區域或真空UV區域中輻射諧波雷射光的光源。

經曝光光阻膜之烘烤溫度通常為50°C至200°C，且較佳為70°C至150°C。

經烘烤光阻膜之顯影通常係使用顯影裝置來實施。所用鹼性顯影劑可為業內所用各種鹼性水溶液中之任一者。一般而言，四甲基氫氧化銨或(2-羥基乙基)三甲基氫氧化銨(俗稱「膽鹼」)之水溶液較為常用。顯影後，較佳用超純水洗滌所形成光阻圖案，且較佳去除光阻圖案及基板上殘留的水。

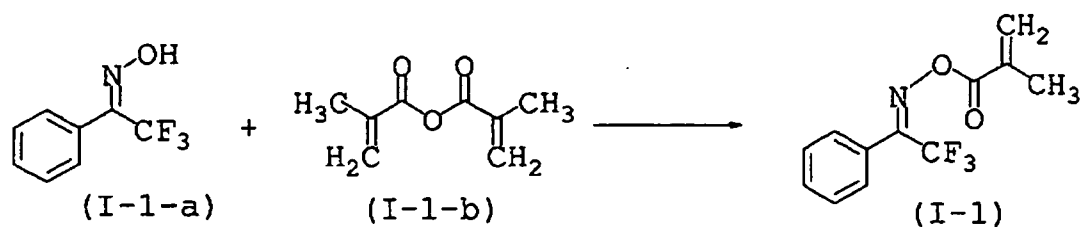
本發明光阻組合物提供展示良好線寬粗糙度(LWR)之光阻圖案，且因此，本發明光阻組合物適於ArF準分子雷射微影、KrF準分子雷射微影、ArF浸潤式微影、EUV(超紫外光)微影、EUV浸潤式微影及EB(電子束)微影。此外，本發明光阻組合物可尤其用於ArF浸潤式微影、EUV微影及EB微影。此外，本發明光阻組合物亦可用於雙成像。

實例

將藉助實例更具體地闡述本發明，該等實例不應視為限制本發明之範疇。

除非另有明確說明，否則用於代表下列實例及比較實例中所用任一組份含量及任一材料量的「%」及「份數」皆係以重量計。下列實例中所用任一材料之重量平均分子量皆係使用標準聚苯乙烯作為標準參照材料藉由凝膠滲透層析儀 [HLC-8120GPC 型，管柱 (三個管柱)：TSKgel Multipore HXL-M(由TOSOH公司製造)，溶劑：四氫呋喃] 所發現之值。化合物結構係藉由NMR(GX-270型或EX-270型，由JEOL有限公司製造)及質譜儀(液相層析儀：1100型，由AGILENT TECHNOLOGIES有限公司製造，質譜儀：LC/MSD型或LC/MSD TOF型，由AGILENT TECHNOLOGIES有限公司製造)來測定。

#### 合成實例 1



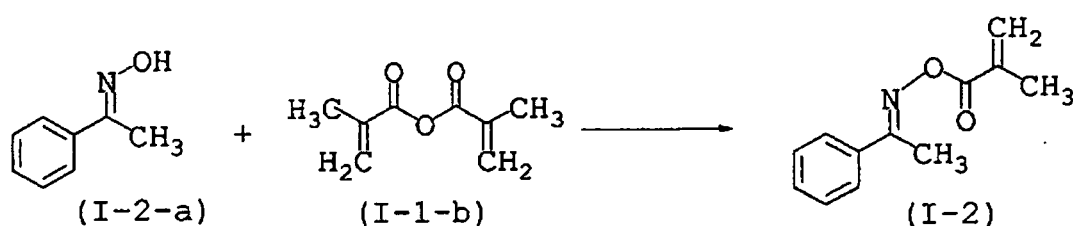
向藉由將 50.0 份由式 (I-1-a) 代表之化合物與 250 份四氫呋喃混合所製得溶液中添加 29.4 份 N-甲基吡咯啉及 48.9 份由式 (I-1-b) 代表之化合物。在室溫下將所得混合物攪拌 3 小時。向所得混合物中添加 63 份 5% 鹽酸及 200 份離子交換水，且隨後用 500 份乙酸乙酯萃取所得混合物。將所得有機層與 146 份 10% 碳酸鉀水溶液混合，且將所得混合物攪

拌過夜，之後去除水層。用離子交換水洗滌所得有機層且隨後在減壓下濃縮，獲得66.2份由式(I-1)代表之化合物。所得化合物稱為單體(I-1)。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砜- $d_6$ ) :  $\delta$  (ppm) 7.66-7.52 (5H, m), 5.85-5.82 (1H, m), 5.80-5.76 (1H, m), 1.81-1.76 (3H, m)

MS(ESI(+))光譜) :  $[\text{M}+\text{Na}]^+=280.1$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NO}_2=257.1$ )

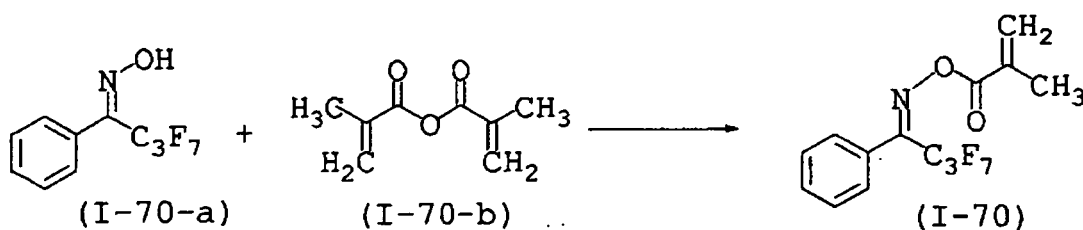
### 合成實例 2



由式(I-2)代表之化合物係根據與合成實例1相同之方式來獲得，只是使用由式(I-2-a)代表之化合物替代由式(I-1-a)代表之化合物。所得化合物稱為單體(I-2)。

MS(ESI (+))光譜) :  $[\text{M}+\text{Na}]^+=226.1$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2=203.1$ )

### 合成實例 3



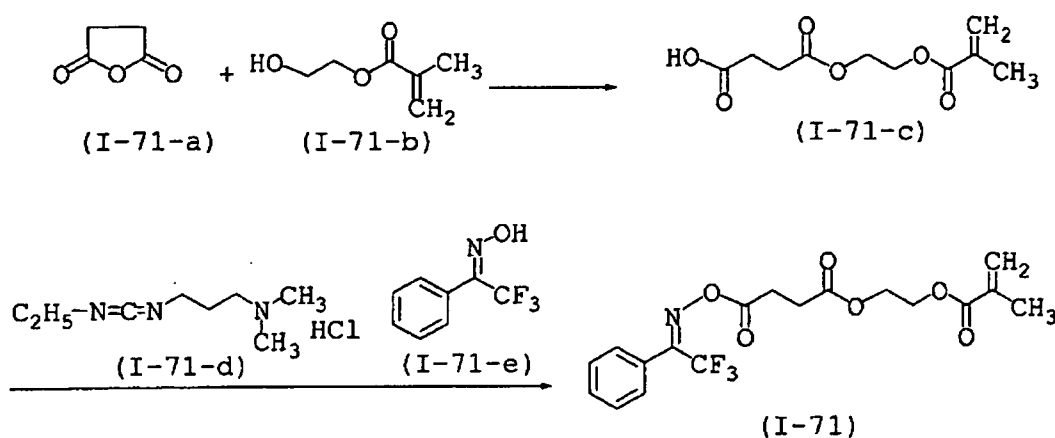
向藉由將42.3份由式(I-70-a)代表之化合物與170份乙酸乙酯混合所製得溶液中添加13.7份N-甲基吡咯啉及24.8份由式(I-70-b)代表之化合物。在室溫下將所得混合物攪拌3小時。向所得混合物中添加35份5%鹽酸及135份離子交換

水，且隨後用330份乙酸乙酯萃取所得混合物。將所得有機層與111份10%碳酸鉀水溶液混合，且將所得混合物攪拌過夜，之後去除水層。用離子交換水洗滌所得有機層且隨後在減壓下濃縮，獲得52.3份由式(I-70)代表之化合物。所得化合物稱為單體(I-70)。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砜- $d_6$ ) :  $\delta$  (ppm) 7.65-7.51 (5H, m), 5.75-5.82 (2H, m), 3.05 (3H, s)

MS(ESI(+))光譜) :  $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 357.1$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{NO}_2 = 357.1$ )

#### 合成實例4



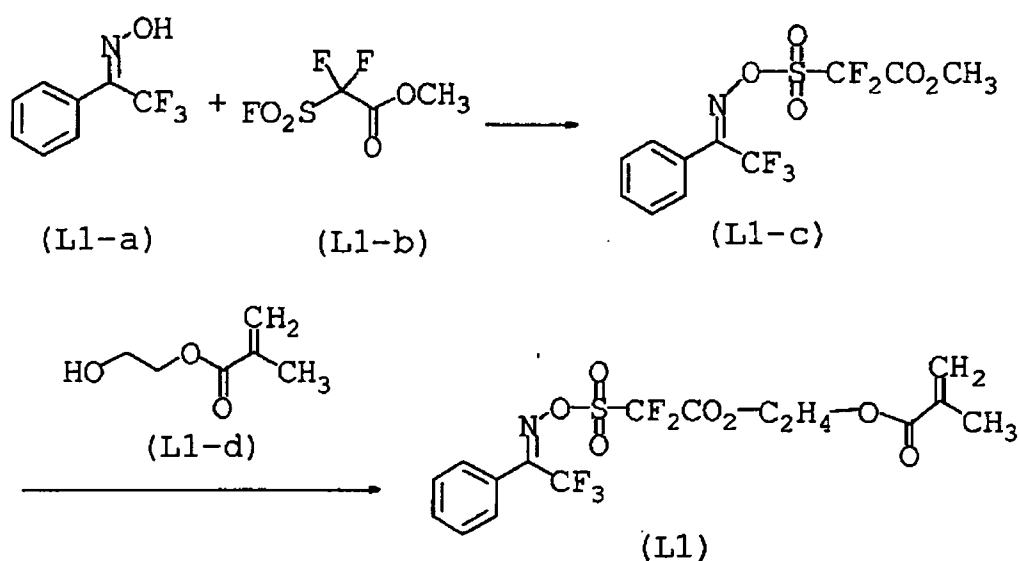
向藉由將5.0份由式(I-71-a)代表之化合物與35份四氫呋喃混合所製得溶液中添加4.67份N-甲基吡咯啉及4.62份由式(I-71-b)代表之化合物。在室溫下將所得混合物攪拌18小時。向所得混合物中添加5.72份由式(I-71-d)代表之化合物及7.27份由式(I-71-e)代表之化合物。在室溫下將所得混合物攪拌3小時。向所得混合物中添加87份飽和氯化銨水溶液，且隨後用175份乙酸乙酯萃取所得混合物。用離子交換水洗滌所得有機層且隨後在減壓下濃縮。利用矽膠層析(溶劑：乙酸乙酯/庚烷=7/1)純化所得殘餘物，獲得12.3

份由式(I-71)代表之化合物。所得化合物稱為單體(I-71)。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 7.65-7.55 (5H, m), 6.02 (1H, s), 5.7.1-5.52 (1H, m), 4.38-4.21 (4H, m), 2.73-2.68 (2H, m), 2.61-2.51 (2H, m), 1.86 (3H, s)

MS(ESI (+)光譜):  $[\text{M}+\text{Na}]^+=424.1$  ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{NO}_6=401.1$ )

合成實例5



向藉由將20份由式(L1-a)代表之化合物與30份N,N-二甲基甲醯胺混合所製得溶液中添加9份2,6-二甲基吡啶及16份由式(L1-b)代表之化合物。在室溫下將所得混合物攪拌17小時。向所得混合物中添加飽和氯化銨水溶液，且隨後用乙酸乙酯萃取所得混合物。用離子交換水洗滌所得有機層且隨後在減壓下濃縮。利用矽膠層析純化所得殘餘物，獲得30份由式(L1-c)代表之化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (二甲基亞砷- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 7.74-7.60 (5H, m), 3.98 (3H, s)

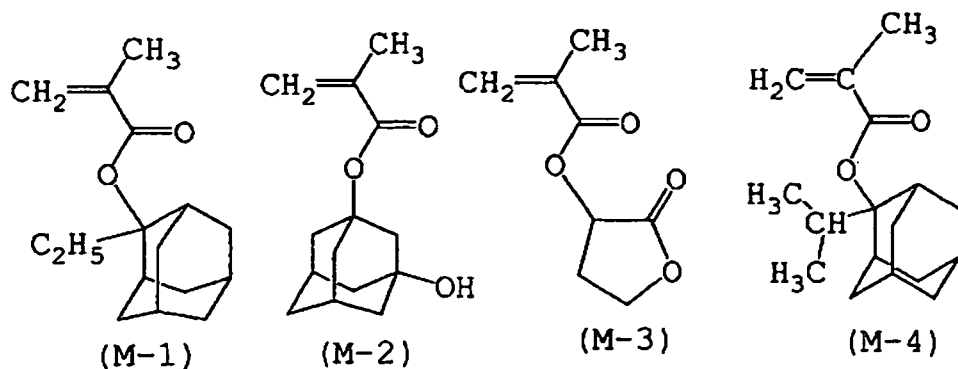
$^{19}\text{F}$ -NMR(二甲基亞砜- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) -99.50, -62.25

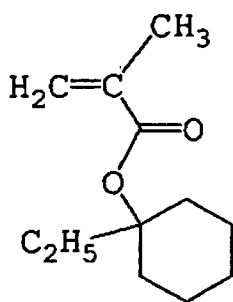
向藉由將30份由式(L1-c)代表之化合物與150份氯仿混合所製得溶液中添加12.15份由式(L1-d)代表之化合物、0.04份對苯二酚單甲醚及1.27份三異丙醇鈦。將所得混合物在回流下攪拌23小時。將所得混合物冷卻至室溫，並向其中添加12份矽膠。將所得混合物攪拌30分鐘且隨後進行過濾。將所得濾液在減壓下濃縮，且將所得殘餘物與庚烷及離子交換水混合以進行萃取。用離子交換水所得有機層洗滌3次且隨後在減壓下濃縮，獲得25.5份由式(L1)代表之化合物。所得化合物稱為單體(L1)。

$^1\text{H}$ -NMR(二甲基亞砜- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 7.74-7.59 (5H, m), 6.03 (1H, s), 5.67-5.66 (1H, m), 4.72-4.69 (2H, m), 4.41-4.38 (2H, m), 1.85 (3H, s)

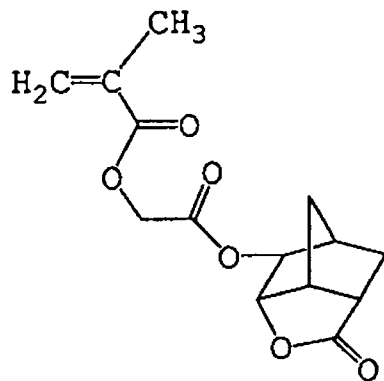
$^{19}\text{F}$ -NMR(二甲基亞砜- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) -99.65, -62.33

在樹脂合成實例中，除上文中所製備單體外，亦使用由下列代表之單體(M-1)、單體(M-2)、單體(M-3)、單體(M-4)、單體(M-5)、單體(M-6)及單體(M-8)。

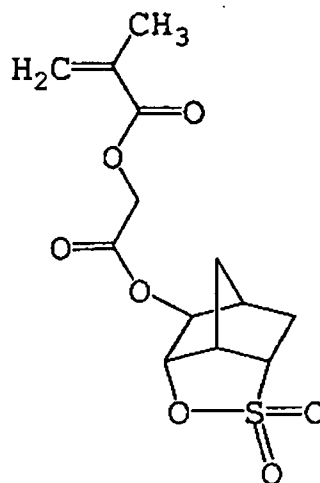




(M-5)



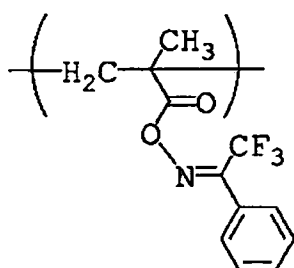
(M-6)



(M-8)

### 樹脂合成實例 1

向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加 2.9 份 1,4-二噁烷。在將其加熱至高達 72°C 後，經 2 小時向其中逐滴添加藉由將 9.8 份單體 (I-1)、0.09 份 2,2'-偶氮雙異丁腈、0.42 份 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及 11.7 份 1,4-二噁烷混合所製得溶液。在 72°C 下將所得混合物攪拌 5 小時。將所得混合物用 10.7 份 1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入 127 份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得 30 份含有由以下代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



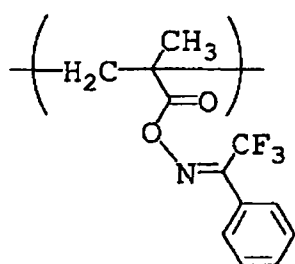
該聚合物之重量平均分子量 (Mw) 為  $1.4 \times 10^4$  且分散度 (Mw/Mn) 為 2.2。溶液中固體組份之含量為 33%。該聚合物



稱為聚合物(II-1)。

### 樹脂合成實例2

向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加2.9份1,4-二噁烷。在將其加熱至高達72°C後，經2小時向其中逐滴添加藉由將9.8份單體(I-1)、0.06份2,2'-偶氮雙異丁腈、0.28份2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及11.7份1,4-二噁烷混合所製得溶液。在72°C下將所得混合物攪拌5小時。將所得混合物用10.7份1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入127份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得28份含有由以下代表之結構單元組成之聚合物的溶液：

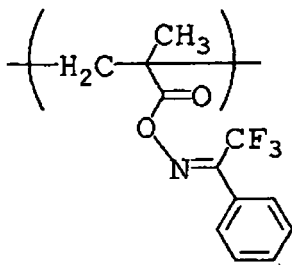


該聚合物之重量平均分子量(Mw)為 $2.3 \times 10^4$ 且分散度(Mw/Mn)為3.0。溶液中固體組份之含量為34%。該聚合物稱為聚合物(II-2)。

### 樹脂合成實例3

向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加2.9份1,4-二噁烷。在將其加熱至高達72°C後，經2小時向其中逐滴添加藉由將9.8份單體(I-1)、0.15份2,2'-偶氮雙異丁腈、0.71份2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及11.7份1,4-

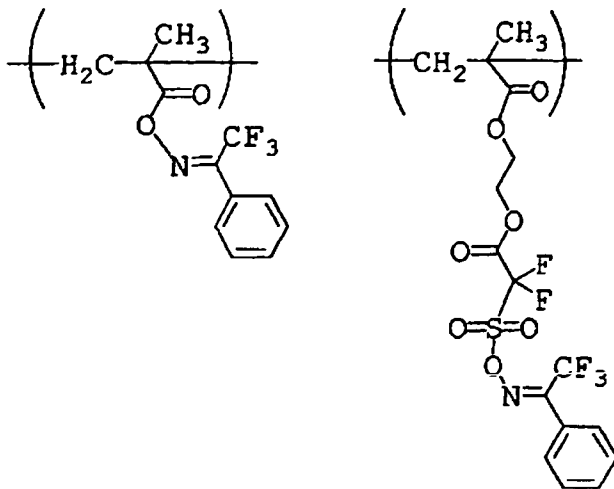
二噁烷混合所製得溶液。在72°C下將所得混合物攪拌5小時。將所得混合物用10.7份1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入127份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得30份含有由以下代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



該聚合物之重量平均分子量(Mw)為 $9.1 \times 10^3$ 且分散度(Mw/Mn)為2.2。溶液中固體組份之含量為32%。該聚合物稱為聚合物(II-3)。

#### 樹脂合成實例4

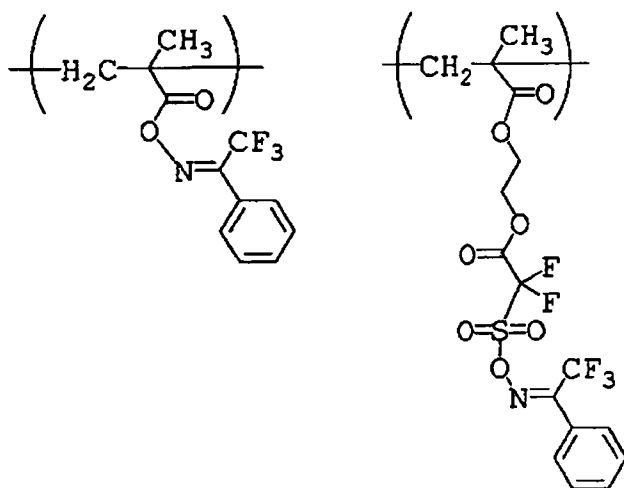
向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加3.7份1,4-二噁烷。在將其加熱至高達72°C後，經2小時向其中逐滴添加藉由將7.7份單體(I-1)、4.6份單體(L1)、0.20份2,2'-偶氮雙異丁腈、0.89份2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及14.8份1,4-二噁烷混合所製得溶液。在72°C下將所得混合物攪拌5小時。將所得混合物用13.5份1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入160份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得30份含有由下列代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



該聚合物之重量平均分子量 (Mw) 為  $7.9 \times 10^3$  且分散度 (Mw/Mn) 為 1.8。溶液中固體組份之含量為 34%。該聚合物稱為聚合物 (II-4)。

#### 樹脂合成實例 5

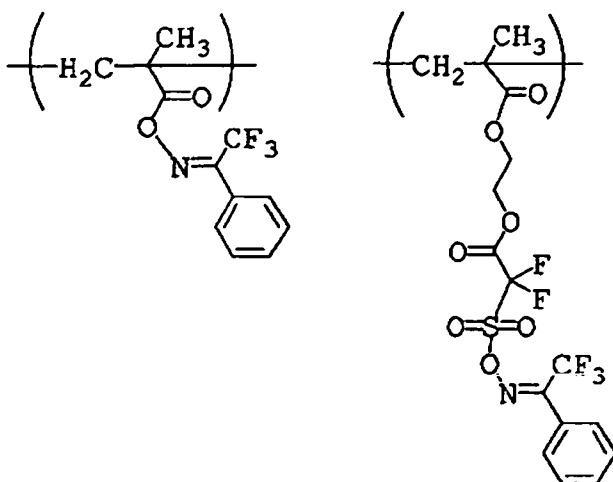
向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加 4.3 份 1,4-二噁烷。在將其加熱至高達  $72^\circ\text{C}$  後，經 2 小時向其中逐滴添加藉由將 5.1 份單體 (I-1)、9.2 份單體 (L1)、0.20 份 2,2'-偶氮雙異丁腈、0.89 份 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及 17.2 份 1,4-二噁烷混合所製得溶液。在  $72^\circ\text{C}$  下將所得混合物攪拌 5 小時。將所得混合物用 15.8 份 1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入 186 份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得 30 份含有由下列代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



該聚合物之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 為  $8.7 \times 10^3$  且分散度 ( $M_w/M_n$ ) 為 1.8。溶液中固體組份之含量為 42%。該聚合物稱為聚合物 (II-5)。

#### 樹脂合成實例 6

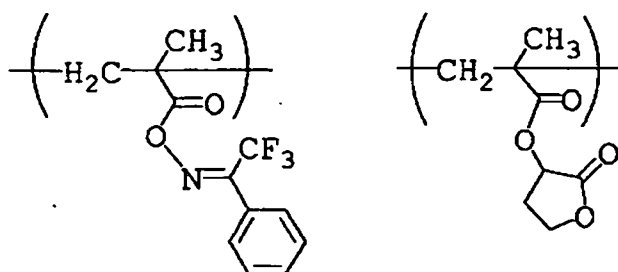
向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加 4.3 份 1,4-二噁烷。在將其加熱至高達  $72^\circ\text{C}$  後，經 2 小時向其中逐滴添加藉由將 2.3 份單體 (I-1)、12.1 份單體 (L1)、0.17 份 2,2'-偶氮雙異丁腈、0.78 份 2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及 17.2 份 1,4-二噁烷混合所製得溶液。在  $72^\circ\text{C}$  下將所得混合物攪拌 5 小時。將所得混合物用 15.7 份 1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入 186 份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得 30 份含有由下列代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



該聚合物之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 為  $9.5 \times 10^3$  且分散度 ( $M_w/M_n$ ) 為 1.8。溶液中固體組份之含量為 43%。該聚合物稱為聚合物 (II-6)。

#### 樹脂合成實例 7

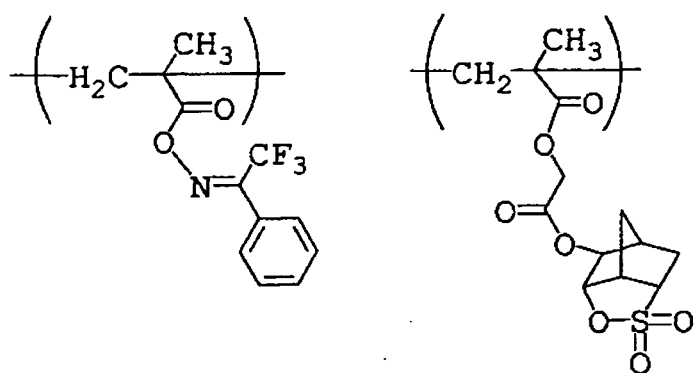
向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加 3.9 份 1,4-二噁烷。在將其加熱至高達  $72^\circ\text{C}$  後，經 2 小時向其中逐滴添加藉由將 7.7 份單體 (I-1)、5.1 份單體 (M-3)、0.30 份 2,2'-偶氮雙異丁腈、1.34 份 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及 15.4 份 1,4-二噁烷混合所製得溶液。在  $72^\circ\text{C}$  下將所得混合物攪拌 5 小時。將所得混合物用 13.5 份 1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入 167 份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得 30 份含有由下列代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



該聚合物之重量平均分子量(Mw)為  $6.5 \times 10^3$  且分散度(Mw/Mn)為 2.4。溶液中固體組份之含量為 34%。該聚合物稱為聚合物(II-7)。

#### 樹脂合成實例 8

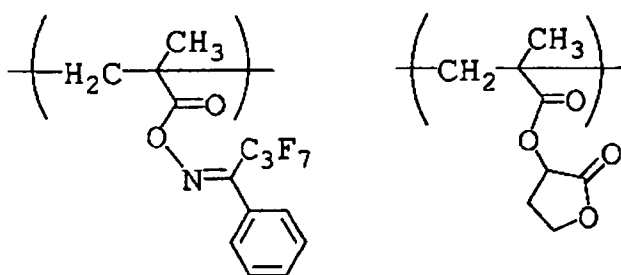
向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加 3.4 份 1,4-二噁烷。在將其加熱至高達  $75^\circ\text{C}$  後，經 2 小時向其中逐滴添加藉由將 5.1 份單體(I-1)、6.3 份單體(M-8)、0.20 份 2,2'-偶氮雙異丁腈、0.89 份 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及 13.8 份 1,4-二噁烷混合所製得溶液。在  $75^\circ\text{C}$  下將所得混合物攪拌 5 小時。將所得混合物用 13.5 份 1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入 149 份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得 30 份含有由下列代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



該聚合物之重量平均分子量(Mw)為  $7.1 \times 10^3$  且分散度(Mw/Mn)為 1.9。溶液中固體組份之含量為 34%。該聚合物稱為聚合物(II-8)。

#### 樹脂合成實例 9

向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加4.8份1,4-二噁烷。在將其加熱至高達72°C後，經2小時向其中逐滴添加藉由將10.7份單體(I-70)、5.1份單體(M-3)、0.30份2,2'-偶氮雙異丁腈、1.34份2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及19.0份1,4-二噁烷混合所製得溶液。在72°C下將所得混合物攪拌5小時。將所得混合物用16.6份1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入206份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得35份含有由下列代表之結構單元組成之聚合物的溶液：

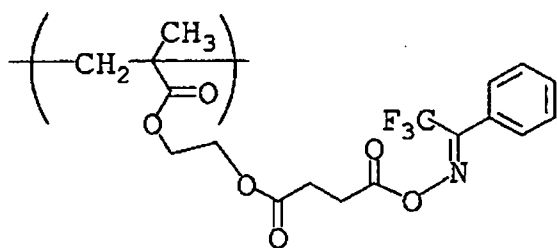


該聚合物之重量平均分子量(Mw)為 $7.0 \times 10^3$ 且分散度(Mw/Mn)為2.4。溶液中固體組份之含量為35%。該聚合物稱為聚合物(II-9)。

#### 樹脂合成實例10

向裝配有攪拌器、溫度計及回流冷凝器之四頸燒瓶中添加1.9份1,4-二噁烷。在將其加熱至72°C後，經2小時向其中逐滴添加藉由將6.4份單體(I-1)、0.04份2,2'-偶氮雙異丁腈、0.18份2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及7.7份1,4-二噁烷混合所製備溶液。在72°C下將所得混合物攪拌5小時。將

所得混合物用 7.1 份 1,4-二噁烷稀釋且隨後，將所得混合物倒入 83 份庚烷中以產生沉澱。分離出沉澱且將其溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯中。將所得溶液濃縮以獲得 20 份含有由下列代表之結構單元組成之聚合物的溶液：



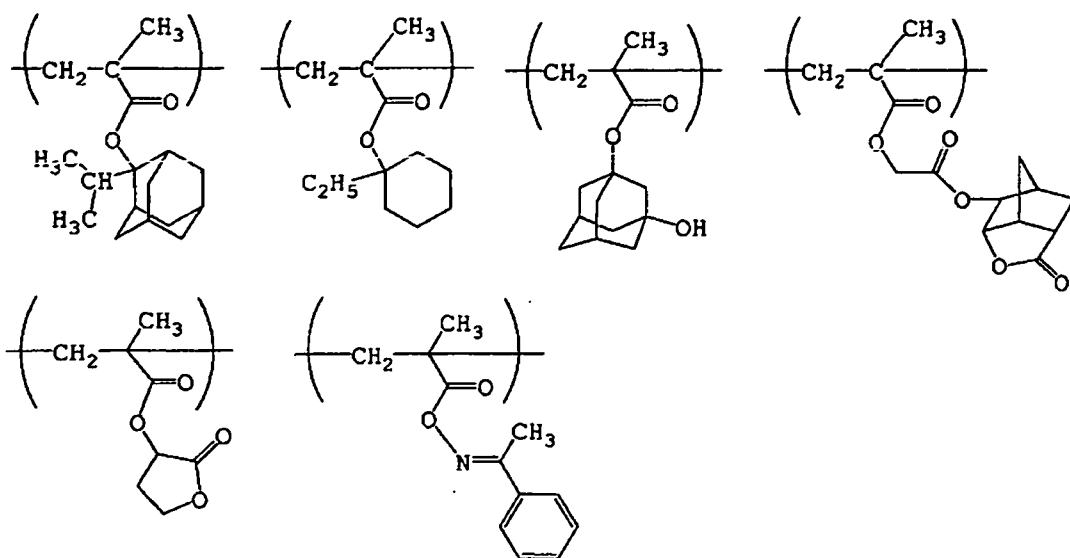
該聚合物之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 為  $3.8 \times 10^4$  且分散度 ( $M_w/M_n$ ) 為 3.2。溶液中固體組份之含量為 25%。該聚合物稱為聚合物 (II-10)。

#### 樹脂合成實例 11

以 45/5/10/20/15/5 (單體 (M-4)/單體 (M-5)/單體 (M-2)/單體 (M-6)/單體 (M-3)/單體 (I-2)) 之莫耳比率將單體 (M-4)、單體 (M-5)、單體 (M-2)、單體 (M-6)、單體 (M-3) 及單體 (I-2) 混合，且添加為所有單體總份數 1.5 倍份數之量的 1,4-二噁烷以製備混合物。向該混合物中添加以所有單體莫耳量計為 1.05 莫耳% 之比率的 2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑及以所有單體莫耳量計為 3.15 莫耳% 之比率的 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且在  $73^\circ\text{C}$  下將所得混合物加熱約 5 小時。將所得反應混合物倒入大量的甲醇與水 (甲醇/水 = 4/1) 之混合物中以產生沉澱。分離出沉澱且隨後用甲醇洗滌 3 次。將沉澱在減壓下乾燥，獲得重量平均分子量為約



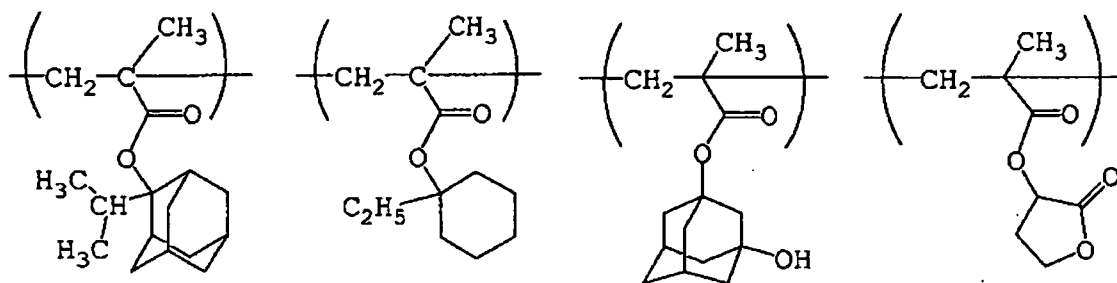
$8.4 \times 10^3$  之共聚物，且產率為 73%。該共聚物具有下列結構單元。其稱為共聚物 (III-1)。



#### 樹脂合成實例 12

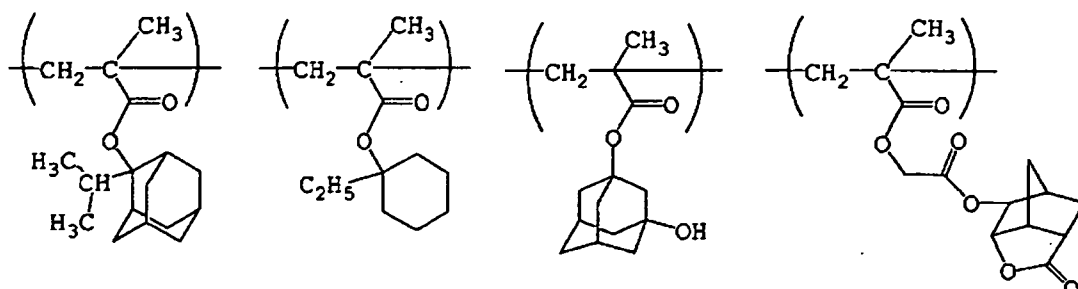
以 35/10/11/44 (單體 (M-4)/單體 (M-5)/單體 (M-2)/單體 (M-3)) 之莫耳比率將單體 (M-4)、單體 (M-5)、單體 (M-2) 及單體 (M-3) 混合，且添加為所有單體總份數 1.5 倍份數之量的 1,4-二噁烷以製備混合物。向該混合物中添加以所有單體莫耳量計為 1 莫耳% 之比率的 2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑及以所有單體莫耳量計為 3 莫耳% 之比率的 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且在 73°C 下將所得混合物加熱約 5 小時。將所得反應混合物倒入大量的甲醇與水(甲醇/水=4/1)之混合物中以產生沉澱。分離出沉澱且隨後重複以下作業 3 次以進行純化：其中將沉澱與甲醇及水之大量混合物混合，之後分離出沉澱。由此，獲得重量平均分子量為約 7,800 之樹脂，且產率為 76%。該樹脂具有下列結

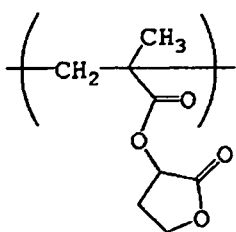
構單元。其稱為樹脂 A1。



### 樹脂合成實例 13

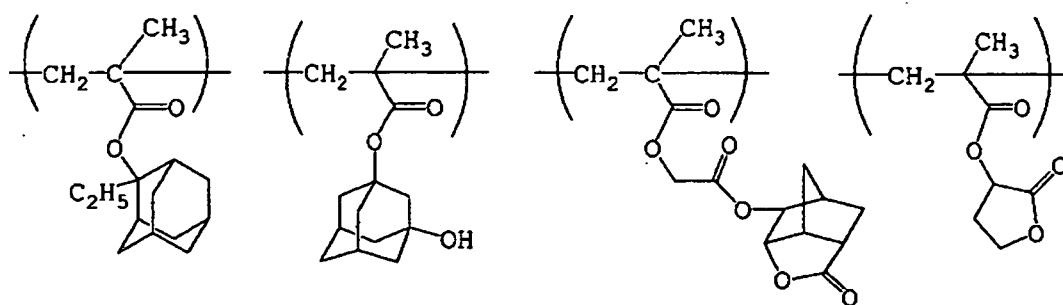
以 28/14/6/21/31(單體 (M-4)/單體 (M-5)/單體 (M-2)/單體 (M-6)/單體 (M-3)) 之莫耳比率將單體 (M-4)、單體 (M-5)、單體 (M-2)、單體 (M-6) 及單體 (M-3) 混合，且添加為所有單體總份數 1.5 倍份數之量的 1,4-二噁烷以製備混合物。向該混合物中添加以所有單體莫耳量計為 1 莫耳% 之比率的 2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑及以所有單體莫耳量計為 3 莫耳% 之比率的 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且在 73°C 下將所得混合物加熱約 5 小時。將所得反應混合物倒入大量的甲醇與水(甲醇/水=4/1)之混合物中以產生沉澱。分離出沉澱且隨後重複以下作業 3 次以進行純化：其中將沉澱與甲醇及水之大量混合物混合，之後分離出沉澱。由此，獲得重量平均分子量為約  $8.9 \times 10^3$  之樹脂，且產率為 72%。該樹脂具有下列結構單元。其稱為樹脂 A2。





## 樹脂合成實例 14

向燒瓶中添加 15.00 份單體 (M-1)、4.89 份單體 (M-2)、11.12 份單體 (M-6) 及 8.81 份單體 (M-3) (莫耳比率：35/12/23/30 (單體 (M-1)/單體 (M-2)/單體 (M-6)/單體 (M-3))，且向其中添加所有單體總份數 1.5 倍份數之量的 1,4-二噁烷以製備溶液。向該溶液中添加以所有單體莫耳量計為 1 莫耳%之比率的 2,2'-偶氮雙異丁腈作為起始劑及以所有單體莫耳量計為 3 莫耳%之比率的 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，且在 77°C 下將所得混合物加熱約 5 小時。將所得反應混合物倒入大量的甲醇與水之混合物中以產生沉澱。分離出沉澱且隨後重複以下作業 3 次以進行純化：其中將沉澱與甲醇及水之大量混合物混合，之後分離出沉澱。由此，獲得重量平均分子量為約  $8.1 \times 10^3$  之樹脂，且產率為 78%。該樹脂具有下列結構單元。其稱為樹脂 A3。



實例 1 至 11 及參照實例 1

## &lt;樹脂&gt;

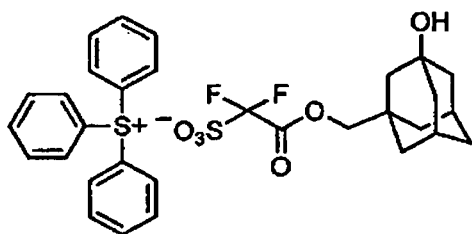
樹脂 A1、A2、A3

聚合物 (II-1)、(II-3)、(II-5)、(II-6)、(II-7)、(II-8)、  
(II-9)、(II-10)

共聚物 (III-1)

## &lt;酸產生劑&gt;

B1 :



## &lt;淬滅劑&gt;

C1 : 2,6-二異丙基苯胺

## &lt;溶劑&gt;

S1 : 丙二醇單甲基醚乙酸酯	220份
丙二醇單甲基醚	20份
2-庚酮	20份
γ-丁內酯	3.5份

將下列組份混合並溶解，進一步藉助孔徑為0.2 μm之含  
氟樹脂篩檢程式過濾，以製備光阻組合物。

樹脂(種類及量闡述於表5中)

酸產生劑(種類及量闡述於表5中)

淬滅劑(種類及量闡述於表5中)

溶劑S1

表 5

實例編號	樹脂 (種類/量 (份數))	酸產生劑 (種類/量 (份數))	淬滅劑 (種類/量 (份數))	PB (°C)	PEB (°C)
實例1	A1/10 (II-1)/0.1	BI/2.2	C1/0.03	100	80
實例2	A2/10 (II-1)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例3	A2/10 (II-6)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例4	A2/10 (II-7)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例5	A2/10 (II-8)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例6	A3/10 (II-6)/0.1	BI/0.51	C1/0.065	100	105
實例7	A2/10 (II-3)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例8	A2/10 (II-5)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例9	A2/10 (II-9)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例10	A2/10 (II-10)/0.1	BI/1.2	C1/0.095	100	85
實例11	(III-1)/10	BI/1.2	-	100	85
參照實例1	A3/10	BI/0.51	C1/0.065	100	105

將直徑為12英吋之各矽晶圓用「ARC-29」(其為購自Nissan Chemical Industries有限公司之有機抗反射塗層組合物)塗佈，且然後在下述條件下烘烤：205°C，60秒，以形成780 Å厚的有機抗反射塗層。將如上製得之各光阻組合物旋塗於該抗反射塗層上，以使乾燥後所得膜之厚度變為75 nm。在平直熱板(direct hotplate)上在表5「PB」欄中所示溫度下對經相應光阻組合物如此塗佈之各矽晶圓實施預烘烤，且持續60秒。使用ArF準分子步進機(由ASML製造之「XT-1900Gi」，NA=1.35，3/4環形，X-Y偏轉)對利用

相應光阻膜如此形成之各晶圓實施線與間隔圖案浸潤式曝光，同時逐步改變曝光品質。

曝光後，在熱板上在表5「PEB」欄中所示溫度下對各晶圓實施曝光後烘烤，且持續60秒並且然後用2.38%的四甲基氫氧化銨水溶液實施漿式顯影，且持續60秒。

顯影後，利用掃描電子顯微鏡觀測於有機抗反射塗層基板上顯影之各個線與間隔圖案，其結果展示於表6中。

有效感光度(ES)：其表示為在藉助50 nm線與間隔圖案遮罩曝光及顯影後線圖案與間隔圖案變為1:1的曝光量。

線寬粗糙度(LWR)：用掃描電子顯微鏡觀測光阻圖案。量測在ES曝光量下線與間隔圖案之線寬並根據量測結果計算其 $3\sigma$ 值並示於表6中。 $3\sigma$ 值係顯示線寬變化之指標，且 $3\sigma$ 值越小，LWR越佳。

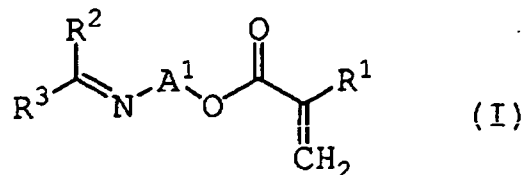
表 6

實例編號	LWR
實例1	6.0
實例2	6.0
實例3	5.6
實例4	6.0
實例5	5.8
實例6	8.2
實例7	6.0
實例8	5.8
實例9	6.0
實例10	6.0
實例11	5.9
參照實例1	9.1

本發明光阻組合物提供具有良好線寬粗糙度之良好光阻圖案。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種光阻組合物，其包含：聚合物，其包含衍生自由式 (I) 代表之化合物之結構單元：



其中  $\text{R}^1$  代表氫原子或甲基， $\text{R}^2$  代表可具有一或多個取代基之 C6-C12 芳香族烴基， $\text{R}^3$  代表氰基或可具有一或多個取代基且可含有一或多個雜原子之 C1-C12 烴基， $\text{A}^1$  代表單鍵、 $-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}-\text{O}-*$  或  $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-*$ ，其中  $g$ 、 $h$  及  $i$  各自獨立地代表 1 至 6 之整數且  $*$  代表至氮原子之結合位置；

樹脂，其具有酸不穩定基團且不溶或難溶於鹼性水溶液，但藉助酸的作用變得可溶於鹼性水溶液；及

酸產生劑，

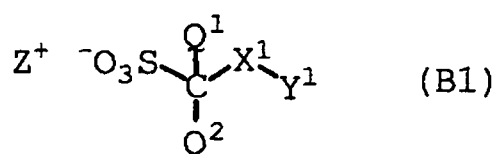
其中上述聚合物之含量以固體組份之量計為 0.1 重量% 至 5 重量%。

2. 如請求項 1 之光阻組合物，其中  $\text{R}^2$  係苯基。
3. 如請求項 1 之光阻組合物，其中該樹脂包含衍生自具有酸不穩定基團之單體之結構單元及至少一種選自由下列組成之群的結構單元：衍生自具有含羥基金剛烷基之丙烯酸酯單體之結構單元、衍生自具有含羥基金剛烷基之甲基丙烯酸酯單體之結構單元、衍生自具有內酯環之丙烯酸酯單體之結構單元及衍生自具有內酯環之甲基丙烯



酸酯單體之結構單元。

4. 如請求項1之光阻組合物，其中該樹脂包含藉由使至少一種具有含羥基金剛烷基之(甲基)丙烯酸酯單體聚合所獲得之共聚物。
5. 如請求項1之光阻組合物，其中該樹脂包含藉由使至少一種具有內酯環之(甲基)丙烯酸酯單體聚合所獲得之共聚物。
6. 如請求項1之光阻組合物，其中該酸產生劑係由式(B1)代表之鹽：



其中 $Q^1$ 及 $Q^2$ 各自獨立地代表氟原子或C1-C6全氟烷基， $X^1$ 代表單鍵或C1-C17二價飽和烴基，該二價飽和烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 替代，

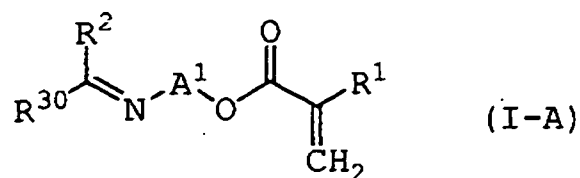
$Y^1$ 代表可具有一或多個取代基之C1-C36脂肪族烴基、可具有一或多個取代基之C3-C36飽和環狀烴基或可具有一或多個取代基之C6-C36芳香族烴基，且該脂肪族烴基及該飽和環狀烴基中之一或多個 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 替代，且 $Z^+$ 代表有機抗衡陽離子。

7. 一種製造光阻圖案之方法，其包含下列步驟(1)至(5)：
  - (1)將如請求項1之光阻組合物施加至基板上之步驟，
  - (2)藉由實施乾燥以形成光阻膜之步驟，
  - (3)將該光阻膜曝露於輻射之步驟，

(4) 烘烤該經曝光光阻膜之步驟，及

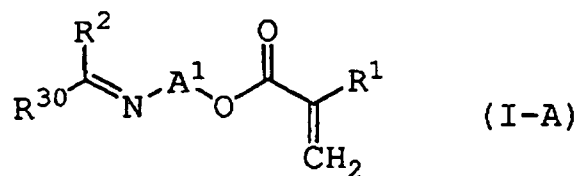
(5) 用鹼性顯影劑對該經烘烤光阻膜實施顯影，藉此形成光阻圖案之步驟。

8. 一種由式(I-A)代表之化合物，



其中  $\text{R}^1$  代表氫原子或甲基， $\text{R}^2$  代表可具有一或多個取代基之 C6-C12 芳香族烴基， $\text{R}^{30}$  代表 C1-C4 氟化烷基， $\text{A}^1$  代表單鍵、 $-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}-\text{O}-*$  或  $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_i-\text{CO}-\text{O}-*$ ，其中  $g$ 、 $h$  及  $i$  各自獨立地代表 1 至 6 之整數且  $*$  代表至氮原子之結合位置。

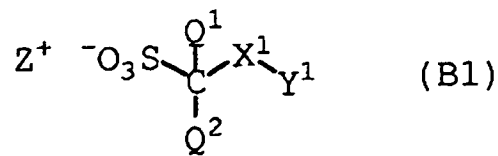
9. 一種聚合物，其包含衍生自由式(I-A)代表之化合物的結構單元：



其中  $\text{R}^1$  代表氫原子或甲基， $\text{R}^2$  代表可具有一或多個取代基之 C6-C12 芳香族烴基， $\text{R}^{30}$  代表 C1-C4 氟化烷基， $\text{A}^1$  代表單鍵、 $-(\text{CH}_2)_g-\text{CO}-\text{O}-*$  或  $-(\text{CH}_2)_h-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_i-\text{CO}-\text{O}-*$ ，其中  $g$ 、 $h$  及  $i$  各自獨立地代表 1 至 6 之整數且  $*$  代表至氮原子之結合位置。

10. 一種光阻組合物，其包含：共聚物，其包含衍生自由式





其中  $Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地代表氟原子或 C1-C6 全氟烷基， $X^1$  代表單鍵或 C1-C17 二價飽和烴基，該二價飽和烴基中之一或多個  $-\text{CH}_2-$  可由  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  替代， $Y^1$  代表可具有一或多個取代基之 C1-C36 脂肪族烴基、可具有一或多個取代基之 C3-C36 飽和環狀烴基或可具有一或多個取代基之 C6-C36 芳香族烴基，且該脂肪族烴基及該飽和環狀烴基中之一或多個  $-\text{CH}_2-$  可由  $-\text{O}-$  或  $-\text{CO}-$  替代，且  $Z^+$  代表有機抗衡陽離子。

14. 一種製造光阻圖案之方法，其包含下列步驟(1)至(5)：

- (1) 將如請求項 10 之光阻組合物施加至基板上之步驟，
- (2) 藉由實施乾燥以形成光阻膜之步驟，
- (3) 將該光阻膜曝露於輻射之步驟，
- (4) 烘烤該經曝光光阻膜之步驟，及

(5) 用鹼性顯影劑對該經烘烤光阻膜實施顯影，藉此形成光阻圖案之步驟。