



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I521302 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：100130865

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)

C08F20/18 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/30 日本

2010-191868

2010/11/24 日本

2010-260921

2011/02/25 日本

2011-039451

2011/05/13 日本

2011-107973

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：增山達郎 MASUYAMA, TATSURO (JP)；山本敏 YAMAMOTO, SATOSHI (JP)；市川幸司 ICHIKAWA, KOJI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2006-171667A

JP 2006-243264A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 194 頁

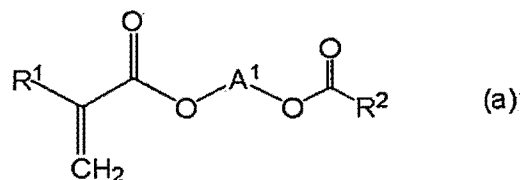
(54)名稱

阻劑組成物及阻劑圖案的產生方法

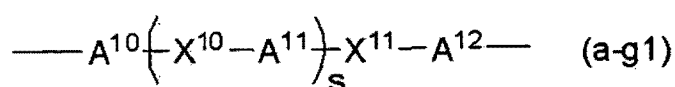
RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN

(57)摘要

本發明提供一種阻劑組成物，係含有：具有衍生自式(a)所示化合物之結構單元之樹脂；以及酸產生劑。

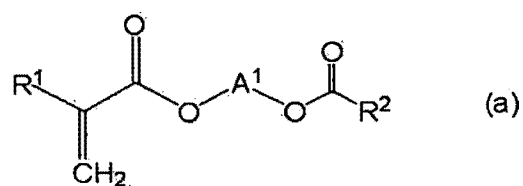


其中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 表示視需要取代的 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基； A^1 表示視需要取代的 C_1 至 C_6 烷二基或式(a-g1)所示基；

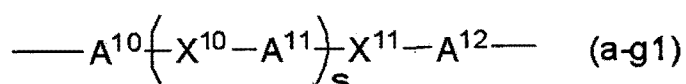


其中， s 表示 0 或 1； A^{10} 以及 A^{12} 獨立地表示視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基； A^{11} 表示單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基； X^{10} 以及 X^{11} 獨立地表示氧原子、羰基、羧基或羧基；但， A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 以及 X^{11} 之碳原子總數為 6 或 6 以下。

A resist composition contains; a resin having a structural unit derived from a compound represented by the formula (a); and an acid generator.

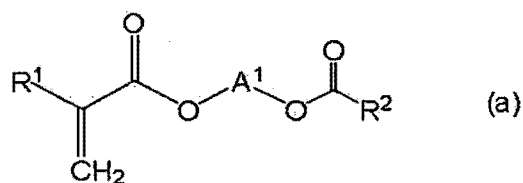


wherein R^1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R^2 represents an optionally substituted C_1 to C_{18} aliphatic hydrocarbon group; A^1 represents an optionally substituted C_1 to C_6 alkanediyl group or a group represented by the formula (a-g1);



wherein s represents 0 or 1; A^{10} and A^{12} independently represent an optionally substituted C_1 to C_5 aliphatic hydrocarbon group; A^{11} represents a single bond or an optionally substituted C_1 to C_5 aliphatic hydrocarbon group; X^{10} and X^{11} independently represents an oxygen atom, a carbonyl group, a carbonyloxy group or an oxycarbonyl group; provided that a total number of the carbon atom of A^{10} , A^{11} , A^{12} , X^{10} and X^{11} is 6 or less.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100130865

※ 申請日：100. 8. 29

※IPC 分類：

G03F7/00 (2006.01)

G03F7/08 (2006.01)

H11C1/00 (2006.01)

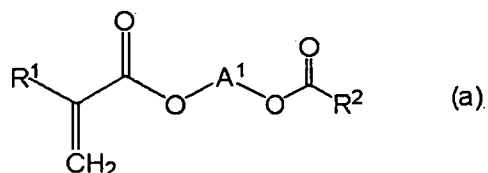
一、發明名稱：(中文/英文)

阻劑組成物及阻劑圖案的產生方法

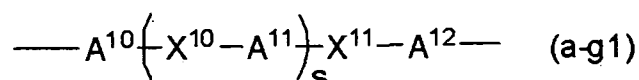
RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING RESIST
PATTERN

二、中文發明摘要：

本發明提供一種阻劑組成物，係含有：具有衍生自式
(a)所示化合物之結構單元之樹脂；以及酸產生劑。



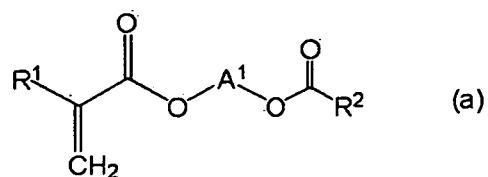
其中， R^1 表示氫原子或甲基； R^2 表示視需要取代的 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基； A^1 表示視需要取代的 C_1 至 C_6 烷二基或式 (a-g1) 所示基；



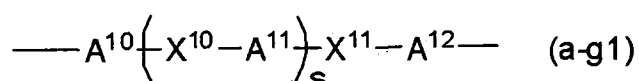
其中， s 表示 0 或 1； A^{10} 以及 A^{12} 獨立地表示視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基； A^{11} 表示單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基； X^{10} 以及 X^{11} 獨立地表示氧原子、羰基、羧基或氧羰基；但， A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 以及 X^{11} 之碳原子總數為 6 或 6 以下。

三、英文發明摘要：

A resist composition contains; a resin having a structural unit derived from a compound represented by the formula (a); and an acid generator.



wherein R^1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R^2 represents an optionally substituted C_1 to C_{18} aliphatic hydrocarbon group; A^1 represents an optionally substituted C_1 to C_6 alkanediyl group or a group represented by the formula (a-g1);



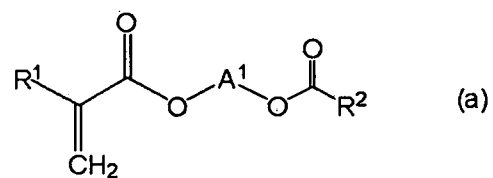
wherein s represents 0 or 1; A^{10} and A^{12} independently represent an optionally substituted C_1 to C_5 aliphatic hydrocarbon group; A^{11} represents a single bond or an optionally substituted C_1 to C_5 aliphatic hydrocarbon group; X^{10} and X^{11} independently represents an oxygen atom, a carbonyl group, a carbonyloxy group or an oxycarbonyl group; provided that a total number of the carbon atom of A^{10} , A^{11} , A^{12} , X^{10} and X^{11} is 6 or less.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：本案無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



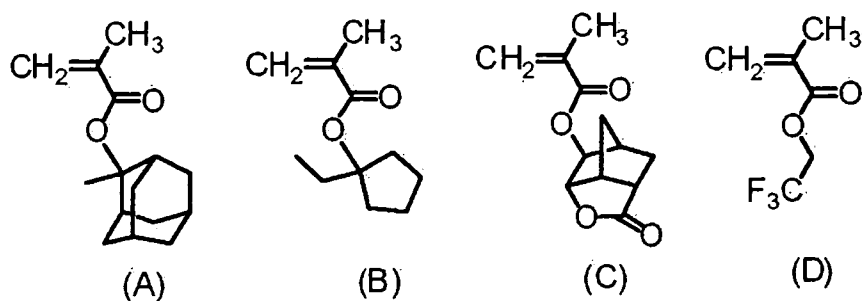
六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種阻劑組成物以及阻劑圖案的產生方法。

【先前技術】

在過去已活躍地研究各種光微影技術以短波長光(例如 ArF 準分子雷射(波長 193 nm))為曝光光源作為半導體微加工。於專利文件 WO 2007/116664 手冊中描述一種用於此種光微影技術之阻劑組成物係含有：將式(A)所示化合物、式(B)所示化合物以及式(C)所示化合物加以聚合之聚合物；將式(B)所示化合物以及式(D)所示化合物加以聚合之聚合物；作為酸產生劑之對-環己基苯基二苯基鎢全氟丁烷磺酸鹽；以及溶劑。



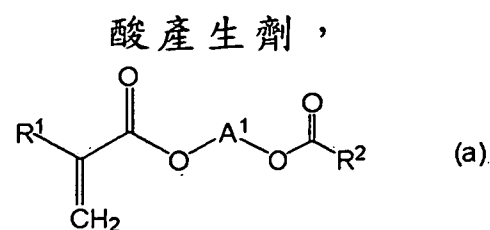
然而，以此習知阻劑組成物，在製造阻劑圖案時之聚焦界限(DOF)、所獲得之阻劑圖案的光罩誤差因子(MEF)可能無法令人滿意，以及由阻劑組成物製造之阻劑圖案之缺陷數量可能顯著增加。

【發明內容】

本發明係提供下列之發明。

<1> 一種阻劑組成物，係含有：

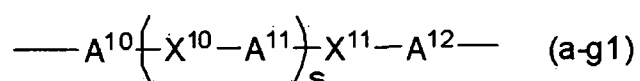
樹脂，其具有衍生自式(a)所示化合物之結構單元；以及



其中， R^1 表示氫原子或甲基；

R^2 表示視需要取代的 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基；

A^1 表示視需要取代的 C_1 至 C_6 烷二基(alkanediyl group)或式(a-g1)所示基；



其中， s 表示 0 或 1；

A^{10} 以及 A^{12} 獨立地表示視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；

A^{11} 表示單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；

X^{10} 以及 X^{11} 獨立地表示氧原子、羰基、羧基或氧羰基；

但， A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 以及 X^{11} 之碳原子總數為 6 或 6 以下。

<2> 如<1>所述之阻劑組成物，其中，復含有溶劑。

<3> 一種阻劑圖案的製造方法，係具有下列步驟：

(1)將<1>所述之阻劑組成物施用至基板；

(2)將施用之組成物予以乾燥以形成組成物層；

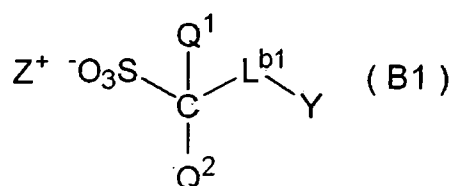
(3)使用曝光裝置將組成物層曝光；

(4)將曝光後的組成物層加熱；以及

(5)使用顯影裝置將經加熱的組成物層顯影。

並且，本發明亦提供下列發明等。

<4> 如<1>或<2>所述之阻劑組成物，其中，酸產生劑為式(B1)所示鹽。



其中， Q^1 以及 Q^2 獨立地表示氟原子或 C_1 至 C_6 全氟烷基；

L^{b1} 表示視需要取代的 C_1 至 C_{17} 二價脂肪族烴基，以及脂肪族烴基所含之 $-\text{CH}_2-$ 可以 $-0-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換；

Y 表示視需要取代的 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基以及脂肪族烴基所含之 $-\text{CH}_2-$ 可以 $-0-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 置換；以及

Z^+ 表示有機陽離子。

<5> 如<1>、<2>或<4>所述之阻劑組成物，其中，化合物(a)之 A^1 為 C_1 至 C_6 烷二基。

<6> 如<1>、<2>、<4>及<5>中任一項所述之阻劑組成物，其中，化合物(a)之 A^1 為伸乙基。

<7> 如<1>、<2>、<4>至<6>中任一項所述之阻劑組成物，其中，化合物(a)之 R^2 為具有鹵原子之脂肪族烴基。

<8> 如<1>、<2>、<4>至<6>中任一項所述之阻劑組成物，其中，化合物(a)之 R^2 為 C_1 至 C_3 全氟烷基。

<9> 如<1>、<2>、<4>至<7>中任一項所述之阻劑組成物，其中，化合物(a)之 R^2 為式(a-g2)所示基。



其中， A^{13} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

X^{12} 表示羰氧基或氧羰基；

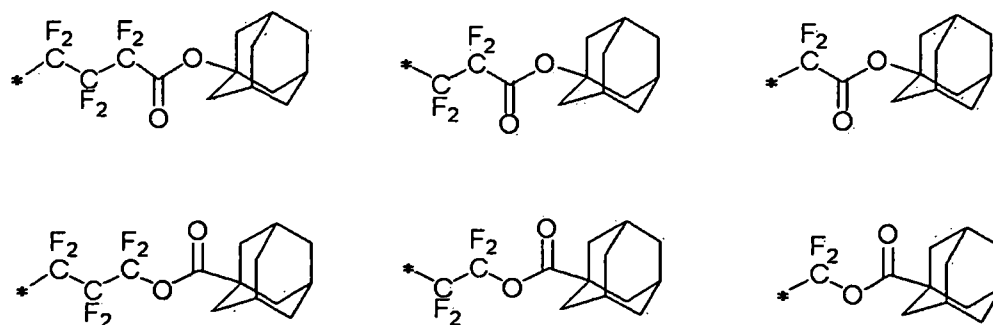
A^{14} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

但， A^{13} 、 A^{14} 以及 X^{12} 之碳原子總數為 18 或 18 以下。

<10> 如<9>所述之阻劑組成物，其中，在式(a-g2)中 A^{13} 為具有鹵原子之脂肪族烴基或 A^{14} 為具有鹵原子之脂肪族烴基。

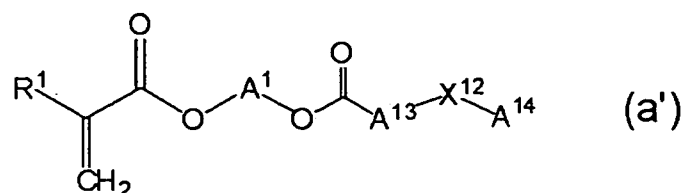
<11> 如<9>或<10>所述之阻劑組成物，其中，在式(a-g2)中 A^{14} 為視需要具有鹵原子之脂環烴基。

<12> 如<1>、<2>、<4>至<11>中任一項所述之阻劑組成物，其中，化合物(a)之 R^2 係如下列之基；



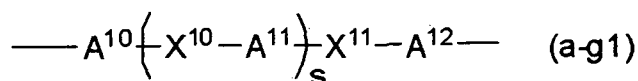
<13> 如<1>、<2>、<4>至<12>中任一項所述之阻劑組成物，其中，Y 為視需要取代的 C_1 至 C_{18} 脂環烴基。

<14> 一種式(a')所示化合物，



其中， R^1 表示氫原子或甲基；

A^1 表示視需要取代的 C_1 至 C_6 烷二基或式(a-g1)所示基



其中，s 表示 0 或 1；

A^{10} 及 A^{12} 獨立地表示視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；

A^{11} 表示單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；

X^{10} 及 X^{11} 獨立地表示氧原子、羰基、羧基或氧羰基；

但， A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 以及 X^{11} 之碳原子總數為 6 或 6 以下；

A^{13} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

X^{12} 表示羧基或氧羰基；

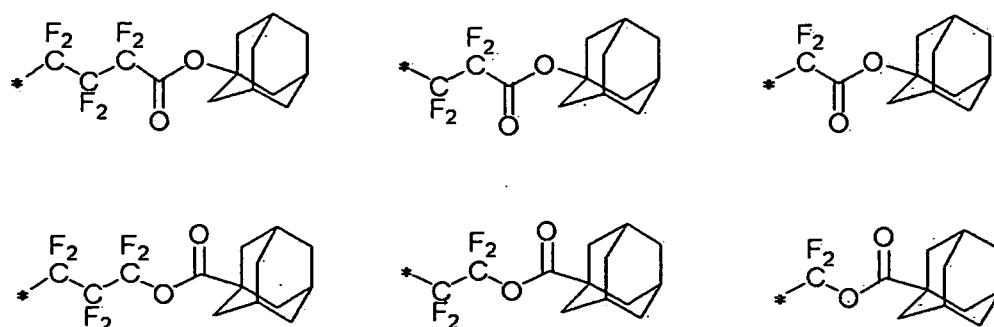
A^{14} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

但， A^{13} 及 A^{14} 之碳原子總數為 17 或 17 以下。

<15> 如<14>所述之化合物，其中，在式(a')中 A^{13} 為具有鹵原子之脂肪族烴基。

<16> 如<14>或<15>所述之化合物，其中，在式(a')中 A^{14} 為視需要具有鹵原子之脂環烴基。

<17> 如<14>所述之化合物，其中，式(a')中由式 $*-A^{13}-X^{12}-A^{14}$ 所表示之結構係如下列之基(*表示鍵結至羰基之鍵)；



<18> 一種樹脂，具有衍生自如<14>至<17>所述化合物

之結構單元。

根據本發明之阻劑組成物，在製造阻劑圖案時，可製造具有極佳 DOF(寬 DOF)以及極佳 MEF 之阻劑圖案，以及在該圖案中具有較少的缺陷。

【實施方式】

<阻劑組成物>

本發明之阻劑組成物係含有：

樹脂(於下文可稱為“樹脂(A)”)，以及

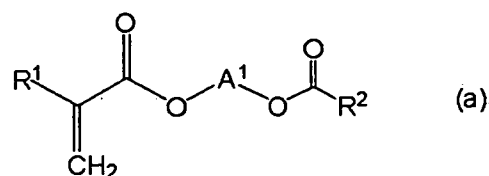
酸產生劑(於下文可稱為“酸產生劑(B)”)。

再者，必要時阻劑組成物可含有溶劑以及添加物，諸如在此技術領域中視為淬滅劑之鹼性化合物。

<樹脂(A)>

樹脂(A)具有衍生自式(a)所示化合物(於下文可稱為“化合物(a)”)之結構單元。

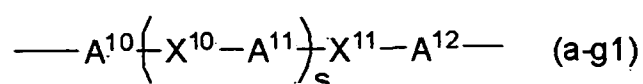
<化合物(a)>



其中， R^1 表示氫原子或甲基；

R^2 表示視需要取代的 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基；

A^1 表示視需要取代的 C_1 至 C_6 烷二基或式(a-g1)所示基(於下文可稱為“(a-g1)基”)；



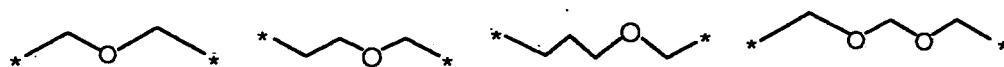
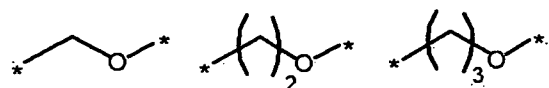
其中，s 表示 0 或 1；

A^{10} 及 A^{12} 獨立地表示視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；
 A^{11} 表示單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；
 X^{10} 及 X^{11} 獨立地表示氧原子、羰基、羧基或氧羰基；
 但， A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 及 X^{11} 之碳原子總數為 6 或 6 以下。

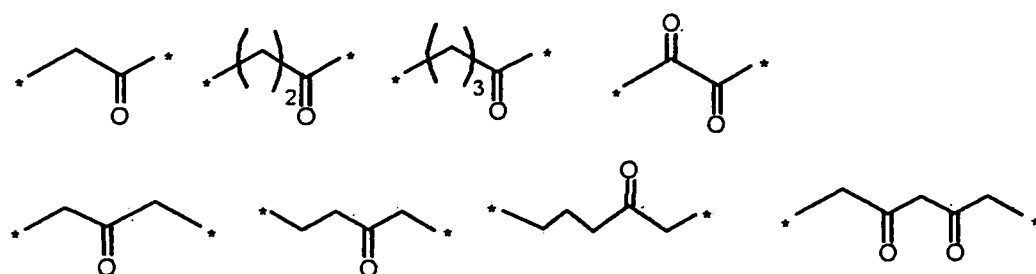
A^1 之烷二基可為直鏈或分支鏈烷二基。烷二基之實例，包括直鏈烷二基諸如亞甲基、伸乙基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、戊烷-1, 5-二基、戊烷-1, 4-二基、己烷-1, 6-二基以及己烷-1, 5-二基；分支鏈烷二基諸如 1-甲基-1, 3-伸丙基、2-甲基-1, 3-伸丙基、2-甲基-1, 2-伸丙基、1-甲基-1, 4-伸丁基以及 2-甲基-1, 4-伸丁基。

烷二基之取代基之實例，包括羥基以及 C_1 至 C_6 烷氧基。

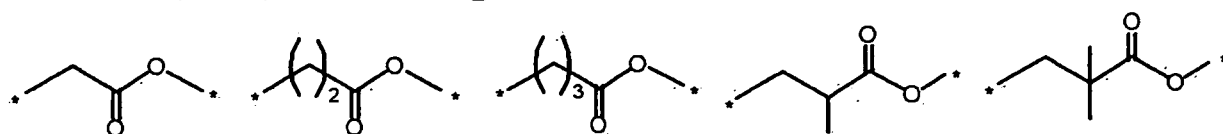
含有氧原子之(a-gl)基之實例，包括下示者。在如下之式中，此基係以對應式(a)之兩側的方式表示，亦即，該基之左側鍵結至 R^1 側的 -O- 以及該基之右側鍵結至 R^2 側的 -O-，* 表示鍵結。



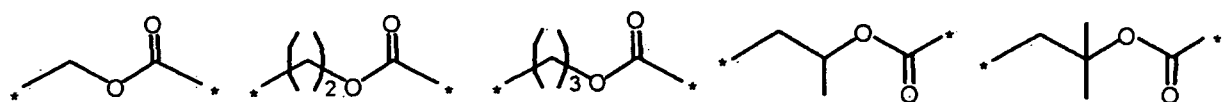
含有羰基之(a-gl)基之實例，包括下示者。



含有羰氧基之(a-gl)基之實例，包括下示者。



含有氧羰基之(a-gl)基之實例，包括下示者。

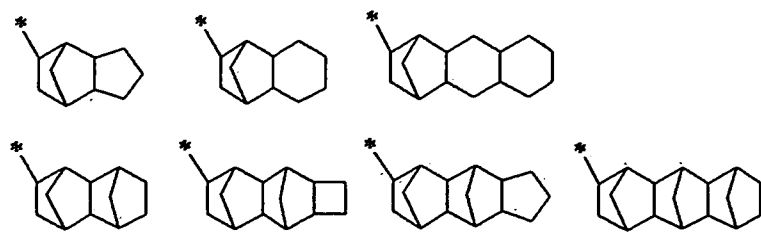


此等之中， A^1 較佳為烷二基，更佳為無取代的烷二基，又更佳為 C_1 至 C_4 烷二基，以及最佳為伸乙基。

R^2 之脂肪族烴基可包括碳-碳雙鍵，然而以飽和脂肪族烴基為佳。 R^2 之飽和脂肪族烴基可為直鏈或分支鏈烷基、脂環烴基，以及此等之組合之基。

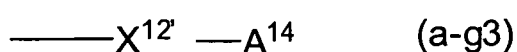
烷基之實例，包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基以及辛基。

脂環烴基之實例，包括單環烴基，即環烷基諸如環戊基、環己基、甲基環己基、二甲基環己基、環庚基以及環辛基；以及多環烴基諸如十氫萘基(decahydronaphtyl)、金剛烷基、降莖基(即雙環[2.2.1]己基)，甲基降莖基以及如下列基。



R^2 可為經取代或無取代的脂肪族烴基，並且以經取代的脂肪族烴基為佳。

R^2 之取代基之實例較佳係包括鹵原子或式(a-g3)所示基(於下文可稱為“(a-g3)基”)。



其中， $X^{12'}$ 表示氧原子、羰基、羧基或氧羰基；

A^{14} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基。

R^2 之具有鹵原子之脂肪族烴基之實例，包括經鹵原子取代的烷基以及經鹵原子取代的脂環烴基(較佳為經鹵原子取代的環烷基)。

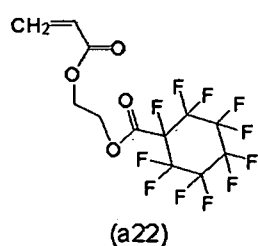
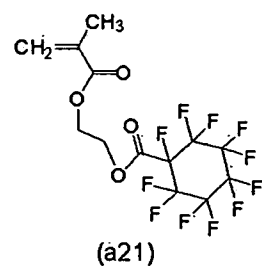
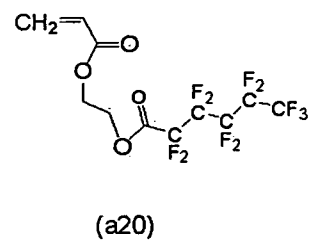
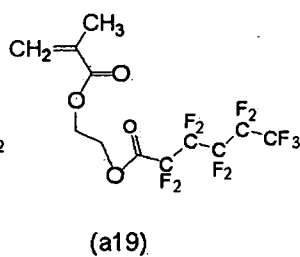
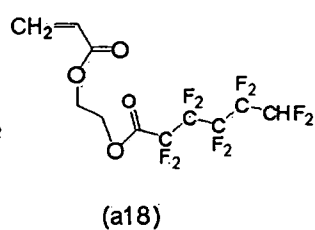
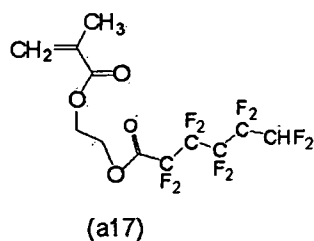
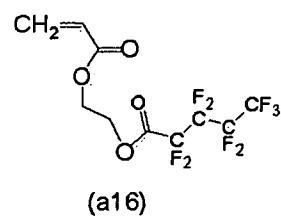
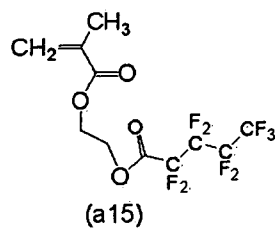
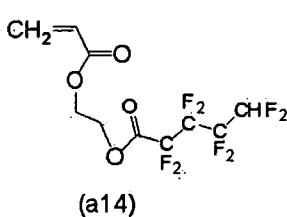
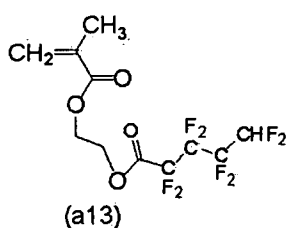
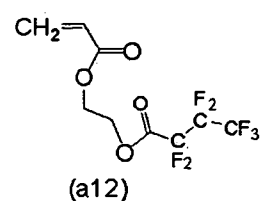
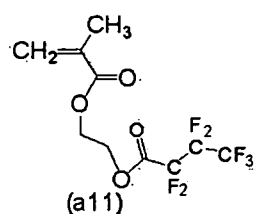
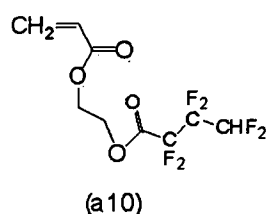
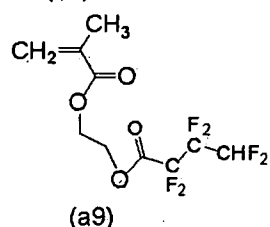
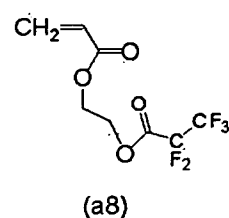
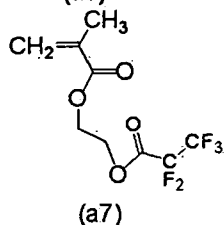
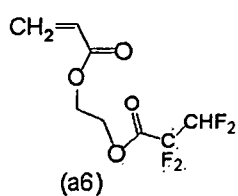
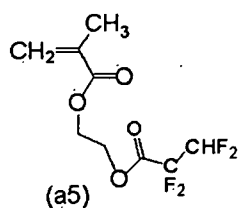
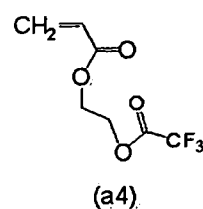
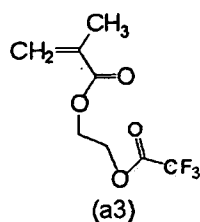
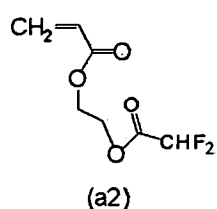
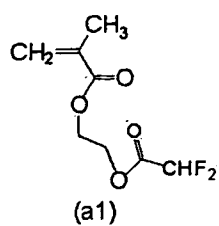
鹵原子之實例，包括氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子。此等之中，以氟原子為較佳。

全氟烷基係構成烷基之所有氫原子被鹵原子所取代，以及全氟環烷基係構成環烷基之所有氫原子被鹵原子所取代，以當 R^2 中之脂肪族烴基具有鹵原子為佳。此等之中，以全氟烷基為佳，以 C_1 至 C_6 全氟烷基為較佳，以 C_1 至 C_3 全氟烷基為更佳。

全氟烷基之實例，包括三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟庚基以及全氟辛基。

X^{12} 較佳為羰氧基或氧羰基。

化合物(a)中 R^2 為經氟原子取代之脂肪族烴基以及 A^1 為伸乙基之實例，包括下列式(a1)至式(a22)所示化合物。



化合物(a)中 R^2 為對應式(a3)、(a4)、(a7)、(a8)、(a11)、(a12)、(a15)、(a16)、(a19)、(a20)、(a21)及(a22)

所示化合物之全氟烷基或全氟環烷基。

當 R^2 之脂肪族烴基經(a-g3)基取代，(a-g3)基之數目可為 1 以上。在任何情況下，經(a-g3)基取代之 R^2 之碳原子總數較佳為 15 或 15 以下，以 12 或 12 以下為更佳。因此，以 R^2 經一個(a-g3)基取代為佳。

因此， R^2 較佳為下列式(a-g2)所示基(於下文可稱為“(a-g2)基”)。



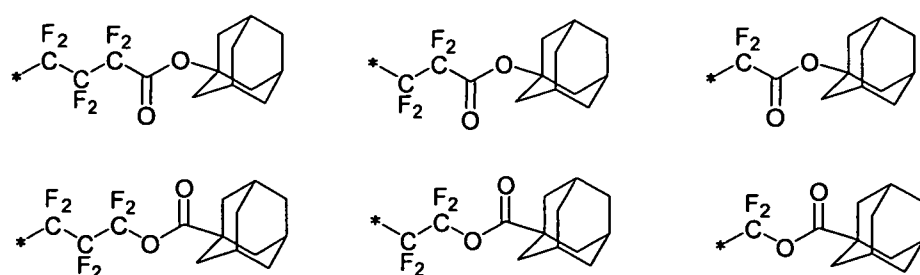
其中， A^{13} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

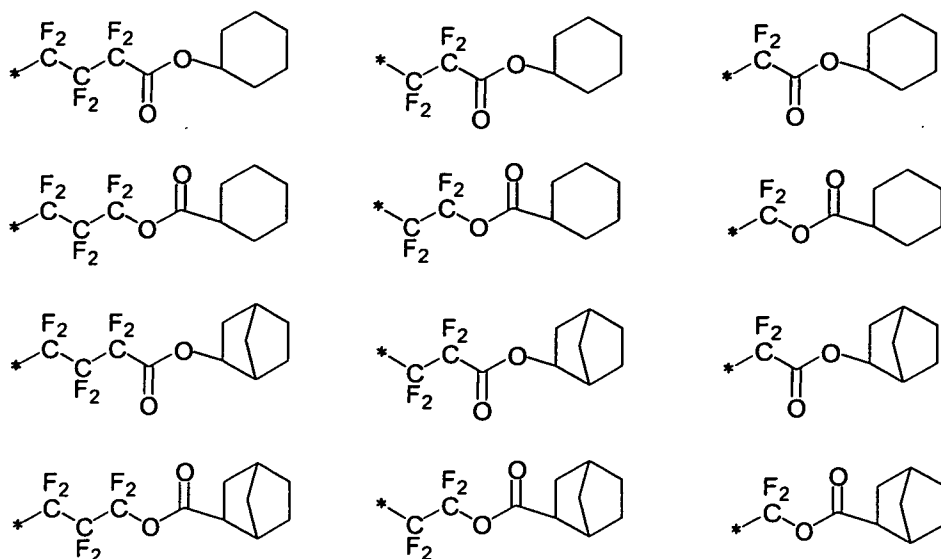
X^{12} 表示羰氧基或氧羰基；

A^{14} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

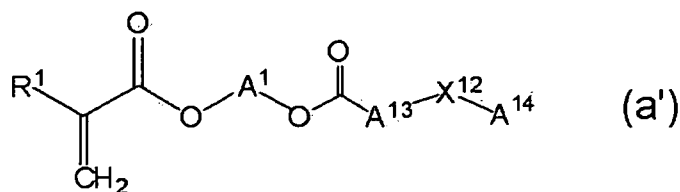
但， A^{13} 、 A^{14} 及 X^{12} 之碳原子總數為 18 或 18 以下。

(a-g2)基較佳之實例，包括下列之基。*表示鍵結至羰基之鍵。





化合物(a)中 R^2 為以一個(a-g3)基取代之脂肪族烴基，亦即 R^2 為(a-g2)基，係由式(a')所示，於下文可稱為“化合物(a')”。



其中， A^{13} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

X^{12} 表示羰氧基或氧羰基；

A^{14} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

但， A^{13} 及 A^{14} 之碳原子總數為 17 或 17 以下；

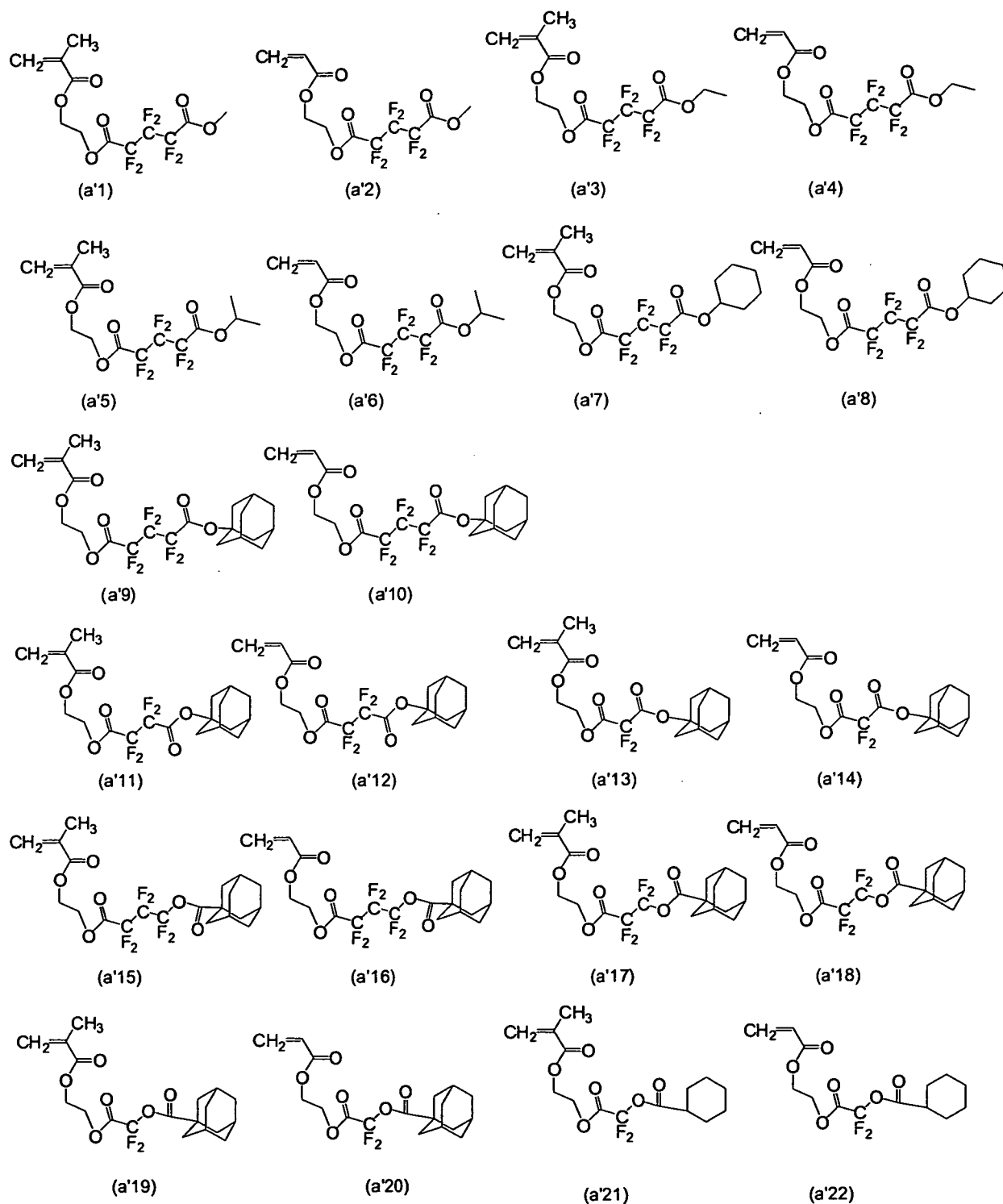
A^1 及 R^1 係與上述相同定義。

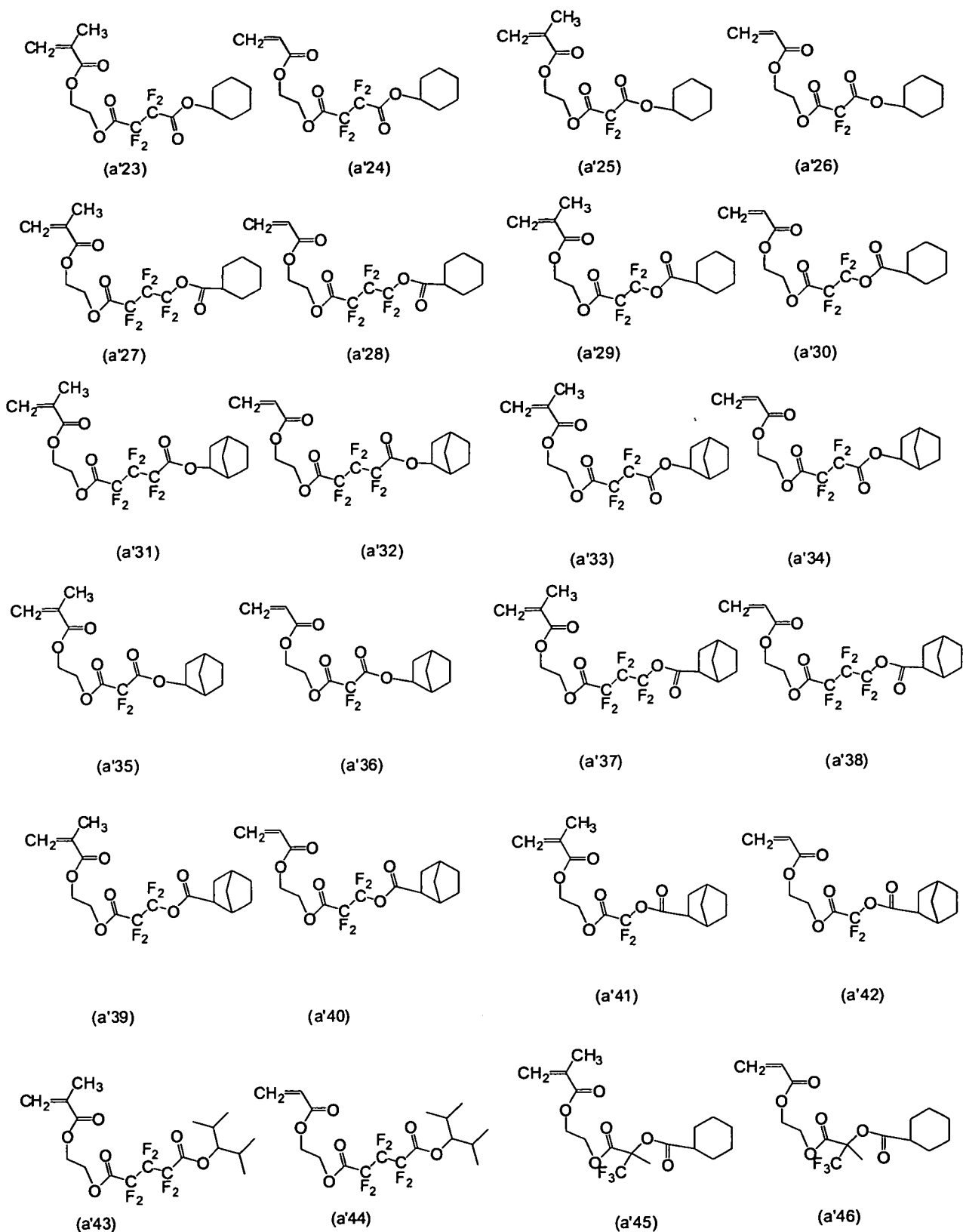
對於製造本發明阻劑組成物之樹脂(A)，化合物(a')係有效及新穎之製造材料。因此，本發明包括根據化合物(a')之發明。

在化合物(a')中， A^{13} 及 A^{14} 皆可為具有鹵原子之基，然而僅以其中之一基為具有鹵原子之脂肪族烴基為佳。此等

之中，較佳為僅 A^{13} 為具有鹵原子之基，特別是以 A^{13} 為具有氟原子之烷二基為佳，以及更佳為 A^{13} 為全氟烷二基。

化合物(a')中 R^2 為全氟烷二基以及 A^1 為伸乙基之實例，包括以下式(a'1)至式(a'46)所示化合物。





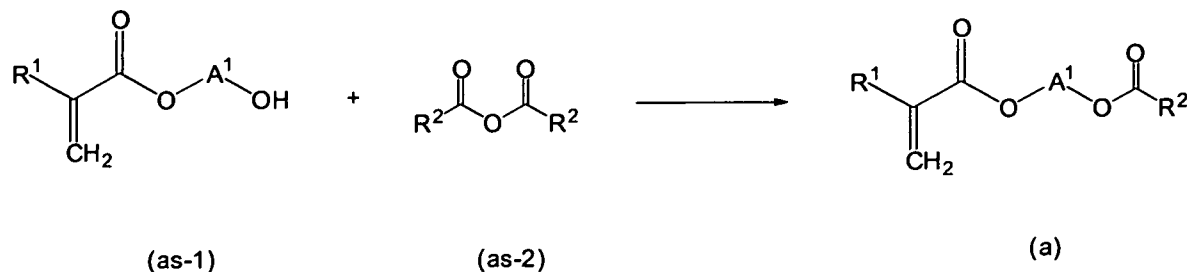
此等之中，以式(a' 7)至式(a' 42)所示化合物為佳。

A^{13} 及 A^{14} 之總碳原子數可選自 17 或 17 以下， A^{13} 之碳原子數較佳為 1 至 6，以及 1 至 3 為更佳， A^{14} 之碳原子數

較佳為 4 至 15，以及 5 至 12 為更佳。此等之中， A^{14} 較佳為 C_6 至 C_{12} 脂環烴基，以及更佳為環己基或金剛烷基。

化合物(a)可由下述(1)至(3)之方法製造。

(1) 式(a)所示化合物可由將式(as-1)所示化合物與式(as-2)所示化合物在鹼催化劑的存在下反應而獲得。



其中， R^1 、 R^2 及 A^1 具有與上述相同定義。

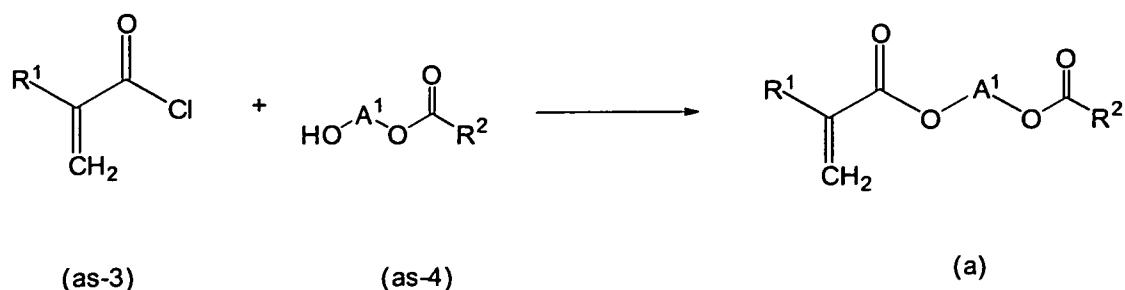
此反應通常在溶劑中進行。鹼性催化劑之實例較佳為包括吡啶。溶劑之實例較佳為包括四氫呋喃。

作為式(as-1)所示化合物，可使用市售商品或根據已知方法所製造的產物。

已知方法例如將(甲基)丙烯酸或衍生物(例如(甲基)丙烯酸鹽)以適當的二醇($\text{HO}-\text{A}^1-\text{OH}$)縮合之方法。市售商品之實例，包括甲基丙烯酸羥乙酯，以及甲基丙烯酸羥丁酯。

作為式(as-2)所示化合物，可使用對應 R^2 之種類將羧酸轉化成酸酐之化合物。市售商品之實例，包括七氟異丁酸酐(heptafluoroisobutyric anhydride)。

(2) 化合物(a)可藉由下列方案所描述之方法而製造。

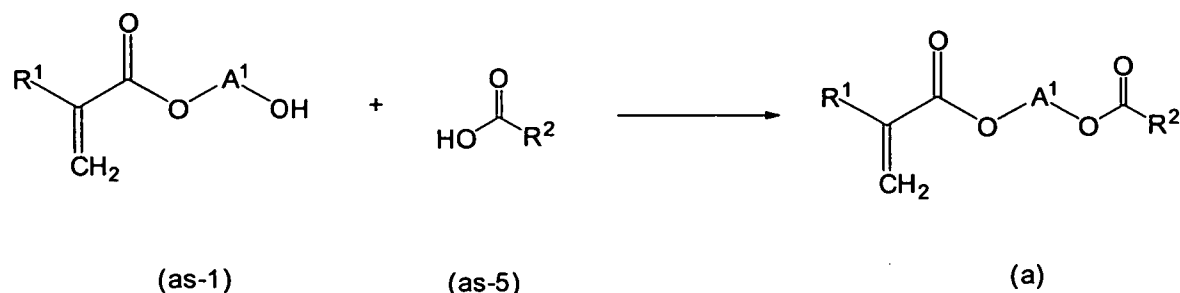


式(a)所示化合物可藉由將式(as-3)所示化合物與式(as-4)所示化合物在溶劑存在或不存在下進行反應而獲得。可允許脫氧劑(例如，碳酸鈉)共存於此反應。溶劑之實例較佳為包括四氫呋喃、甲基異丁基酮以及甲苯。

式(as-3)所示化合物為(甲基)醯氯類((meth)acryl chloride)，且其係市售商品。或者，可使用其中氯原子係經以溴原子或碘原子置換之式(as-3)所示之化合物而非式(as-3)所示化合物。其中氯原子經以溴原子或碘原子置換之式(as-3)所示化合物可藉由將(甲基)丙烯酸與溴化劑或碘化劑反應而製造。

式(as-4)所示化合物可藉由對應 R^2 之種類將羧酸(例如， $\text{R}^2\text{-COOH}$)或衍生物(例如， $\text{R}^2\text{-COCl}$)以適當的二醇($\text{HO-A}^1\text{-OH}$)縮合而獲得。

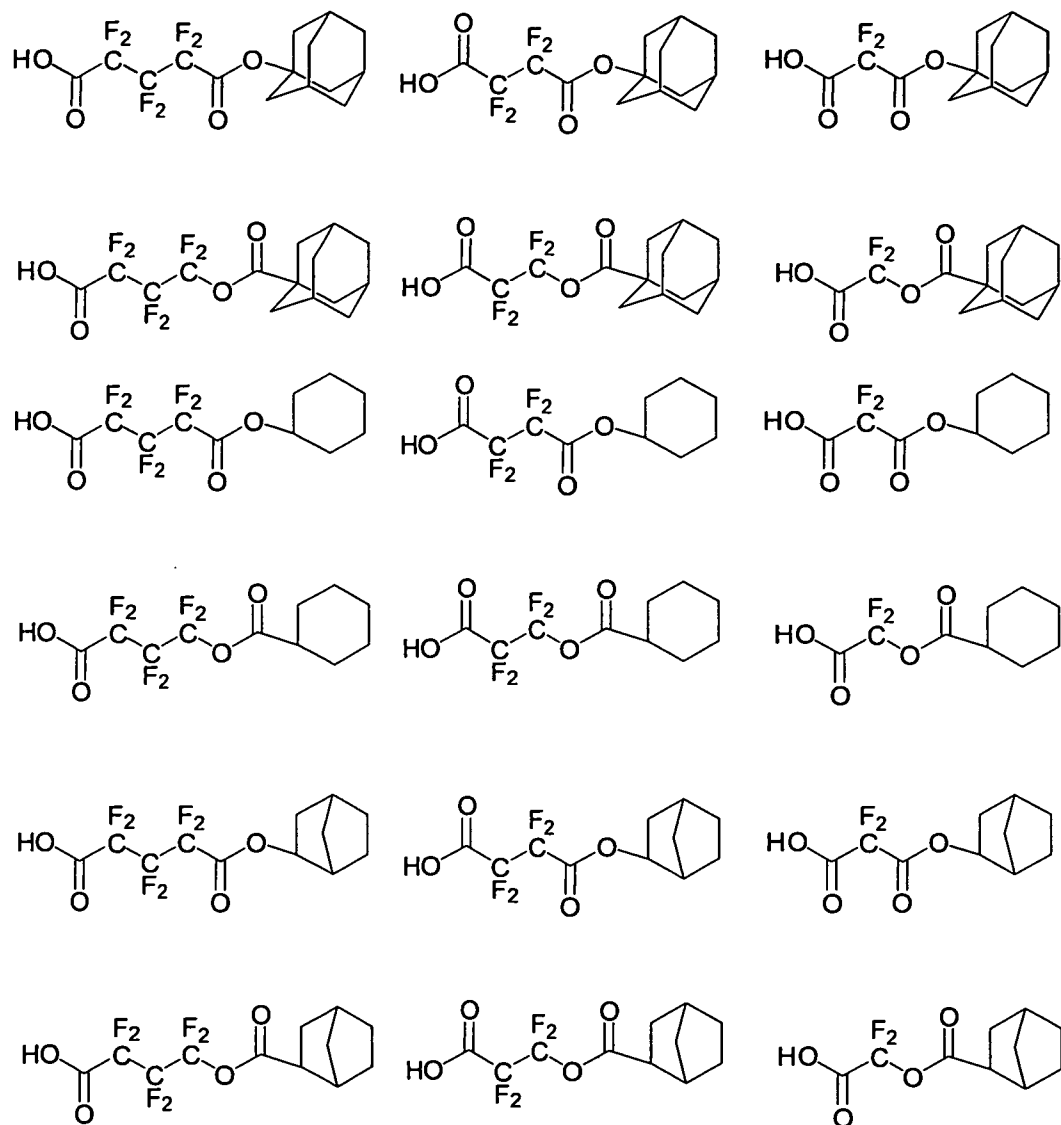
(3) 化合物(a)可藉由下列方案所描述之方法而製造。



該式(a)所示化合物可藉由將式(as-1)所示化合物與式(as-5)所示化合物反應而獲得。

式(as-1)所示化合物之實例，包括與上述定義相同者。

式(as-5)所示羧酸可藉由對應 R^2 之種類並根據已知方法而製造。當製造式(a')所示化合物時，可使用下列化合物。



式(as-1)所示化合物與式(as-5)所示羧酸之反應通常在溶劑中進行。溶劑之實例較佳為包括四氫呋喃以及甲苯。可允許已知的酯化劑(例如，酸催化劑以及碳二亞胺(carbodiimide)催化劑)共存於此反應。

以構成樹脂(A)之全部結構單元(100 莫耳%)計，衍生

自樹脂(A)中化合物(a)之結構單元之比例通常為 1 至 100 莫耳%，較佳為 5 至 95 莫耳%，以及更佳為 10 至 90 莫耳%。

為了使衍生自樹脂(A)中化合物(a)之結構單元之比例在上述範圍中，可相對於製造樹脂(A)時所使用單體之總量，調整化合物(a)之使用量(以下皆需對應比例之調整)。製造樹脂(A)時，化合物(a)可以單一化合物或以兩種或兩種以上化合物之混合物使用。

本發明之阻劑組成物較佳為可藉由樹脂與酸產生劑(B)之協同作用(synergetic effect)形成阻劑圖案之阻劑組成物。因此，樹脂(A)較佳為在鹼性水溶液中不溶或難溶，以及可藉由酸之作用而轉化成溶解於鹼性水溶液之樹脂。具有此性質以及具有衍生自化合物(a)之結構單元之此類樹脂於下文可稱為“樹脂(AA)”。

在此，“藉由酸之作用而轉化成溶解於鹼性水溶液之樹脂”意指與酸接觸前之樹脂不溶或難溶於鹼性水溶液，在與酸接觸後變得溶於鹼性水溶液。

因此，樹脂(AA)含有其中至少一部份由保護基保護之親水性基，該保護基可藉由酸之作用而去保護，以及較佳為所有親水性基皆由保護基所保護。此等保護基可藉由酸之作用而去保護，而樹脂(AA)將轉換成可在鹼性水溶液中溶解的樹脂。以下，該由保護基所保護之親水性基可稱為“酸不穩定基”。酸不穩定基之實例，包括羥基以及羧基，以羧基為佳。亦即，“酸不穩定基”係與酸接觸而切斷去除基(亦即保護基)以及產生具有親水性基諸如羧基或羥基

之基。樹脂(AA)可藉由將化合物(a)與具有酸不穩定基之單體聚合而製造。

在本發明之阻劑組成物中，樹脂(A)本身可能未必具有上述性質。此等具有衍生自化合物(a)之結構單元但不具有該等性質之樹脂，於下文可稱為“樹脂(AB)”。

藉由在阻劑組成物中含有樹脂(AA)以及/或樹脂(AB)，當形成阻劑圖案時，此組成物產生極佳的光罩誤差因子(MEF)以及寬聚焦界限(DOF)，以及可由阻劑組成物可形成具有較少缺陷的阻劑圖案。

樹脂(A)較佳為具有衍生自以下單體或已知單體之結構單元。

在本說明書中，除了特別說明者以外，任何以下所列示之基可套用至任一具有相似基之化學式中，相似基有視需要選擇之碳原子數目。有特別說明者除外，若一基可為直鏈及分支鏈及/或環狀結構，所有結構可包括於一基中以及可同時存在。若有立體異構型態時，包括所有立體異構型態。根據鍵結位置以及鍵結形式，每一基可為一價，或二價以上之基。

烴基包括脂肪族烴基以及芳香基。脂肪族烴基包括鏈狀脂肪族烴基、脂環烴基以及此等之組合。脂肪族烴基可包括碳-碳雙鍵，然而，以飽和脂肪族烴基為佳。

一價鏈狀脂肪族烴基之實例，包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二基、十六基、十五基、十六烷基(hexyldecyl)、十七基以及十八基。該

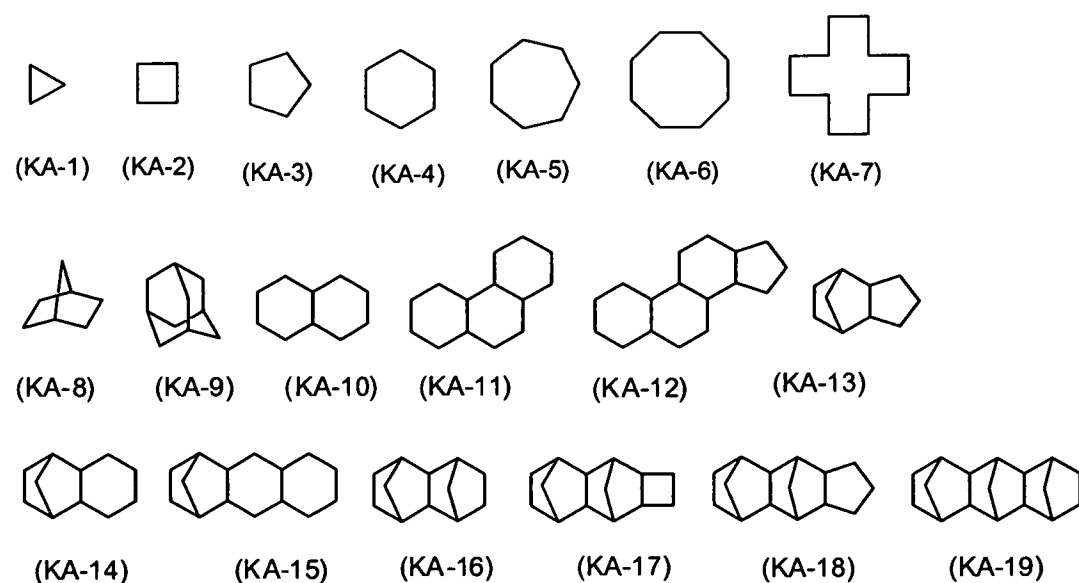
脂肪族烴基可為直鏈或分支鏈脂肪族烴基之任一者。

二價鏈狀脂肪族烴基之實例，包括自上述一價鏈狀脂肪族烴基移除一氫原子之基。

環脂族烴基可為單環或多環脂族烴基之任一者。環脂族烴基於下文可稱為“脂環烴基”。

一價脂環烴基之實例，包括自脂環烴移除一氫原子之基。二價脂環烴基之實例，包括自脂環族烴基二個氫原子之基。

脂環烴之實例代表性地包括下列環烴。



芳香族烴基之實例典型地包括芳香基諸如苯基、萘基、蒽基、聯苯基、菲基以及蒾基。

該脂肪族烴基以及該芳香族烴基可經取代基取代。

該脂肪族烴基之取代基之典型實例包括鹵原子、烷氧基、烷硫基、醯基、芳香基、芳烷基以及芳氧基。

該芳香族烴基之取代基之典型實例包括鹵原子、烷氧基、烷硫基、醯基、烷基以及芳氧基。

鹵原子之實例，包括氟原子、氯原子、溴原子以及碘原子。

該烷氧基之實例，包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基以及十二烷氧基。該烷氧基可為直鏈或分支鏈烷氧基之任一者。

烷硫基之實例，包括其烷氧基中之氧原子由硫原子取代之基。

鹽基之實例，包括結合羰基至烷基之基，諸如乙鹽基、丙鹽基、丁鹽基、戊鹽基、己基羰基、庚基羰基、辛基羰基、癸基羰基以及十二基羰基；以及結合羰基至芳基之基。鹽基中之烷基可為直鏈或分支鏈烷基之任一者。

芳氧基之實例，包括結合氧原子至芳基之基。

芳烷基之實例，包括苯甲基、苯乙基、苯丙基、萘甲基以及萘乙基。

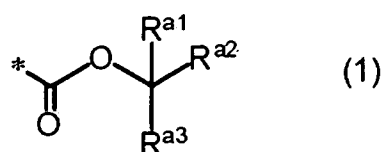
芳基以及烷基之實例，包括與上述相同定義者。

“(甲基)丙烯酸單體”意指至少一單體具有“ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ ”或“ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ ”結構，“(甲基)丙烯酸酯”以及“(甲基)丙烯酸”分別意指“至少一丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”以及“至少一丙烯酸或甲基丙烯酸”。

<單體(a1)>

具有酸不穩定基之單體於下文可稱為“單體(a1)”。當親水性基為羧基時，酸不穩定基之實例，包括其中羧基(亦即 $-\text{COOH}$)之氫原子以有機基置換並且有機基中鍵結至羧基之 $-\text{O}-$ 之原子為三級碳原子之基。

在此等酸不穩定基之中，其較佳例包括下列式(1)所示基。以下，式(1)所示基可稱為“酸不穩定基(1)”。

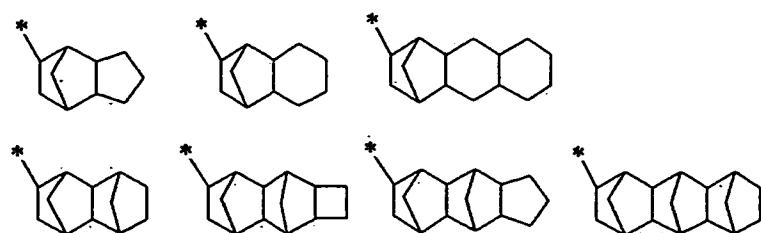


其中， $\text{R}^{\text{a}1}$ 至 $\text{R}^{\text{a}3}$ 獨立地表示 C_1 至 C_8 脂肪族烴基或 $\text{R}^{\text{a}1}$ 以及 $\text{R}^{\text{a}2}$ 可藉由鍵結至 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及 $\text{R}^{\text{a}2}$ 之碳原子互相結合以形成 C_3 至 C_{20} 環，包含於脂肪族烴基或該環之至少一 $-\text{CH}_2-$ 可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換，*表示鍵結。

$\text{R}^{\text{a}1}$ 至 $\text{R}^{\text{a}3}$ 之脂肪族烴基之實例，包括烷基以及脂環烴基。

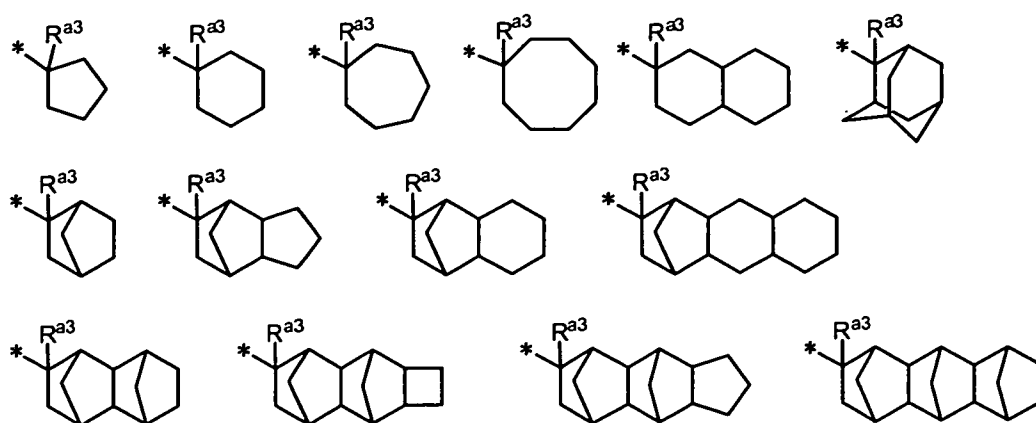
烷基之實例，包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、異丁基、正戊基、異戊基、第三戊基、新戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、正己基、1-甲基戊基、1,2-二甲基丙基，以及1-乙基丙基。此等之中，該烷基較佳為具有1至8個碳原子。

脂環族烴基之實例，包括單環或多環飽和烴基諸如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基；以及多環烴基諸如十氫萘基、金剛烷基、降莖基(亦即，雙環[2.2.1]己基)，及甲基降莖基以及如下列之基。



當 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及 $\text{R}^{\text{a}2}$ 互相結合形成環， $-\text{C}(\text{R}^{\text{a}1})(\text{R}^{\text{a}2})(\text{R}^{\text{a}3})$ 基之實

例，包括下列之基。



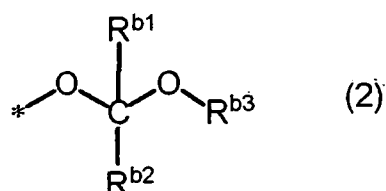
該環較佳為具有 3 至 12 個碳原子。

酸不穩定基之具體例包括例如 1,1-二烷基烷氧基羰基 (式(1)中， R^{a1} 至 R^{a3} 為烷基之基，較佳為第三丁氧基羰基)，

2-烷基金剛烷-2-基氧基羰基 (式(1)中， R^{a1} 、 R^{a2} 及碳原子形成金剛烷基，以及 R^{a3} 為烷基)，以及

1-(金剛石 (adamantine)-1-基)-1-烷基烷氧基羰基 (在式(1)中， R^{a1} 及 R^{a2} 為烷基，以及 R^{a3} 為金剛烷基)。

當親水性基為羥基時，酸不穩定基之實例，包括羥基之氫原子以有機基置換之基並導致具有縮醛結構。在此等酸不穩定基之中，其較佳例包括如下式(2)所示基。以下，式(2)所示基可稱為“酸不穩定基(2)”。



其中，可分別為 R^{b1} 以及 R^{b2} 獨立地表示氫原子或 C_1 至 C_{12} 烴基， R^{b3} 表示 C_1 至 C_{20} 烴基，或 R^{b2} 及 R^{b3} 可由鍵結至 R^{b2} 及 R^{b3} 之碳原子以及氧原子互相結合以形成 C_3 至 C_{20} 環。包含於烴基及環之一個以上 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 置換，

* 表示鍵結。

R^{b1} 至 R^{b3} 之烴基包括脂肪族烴基以及芳香族烴基之任一者。

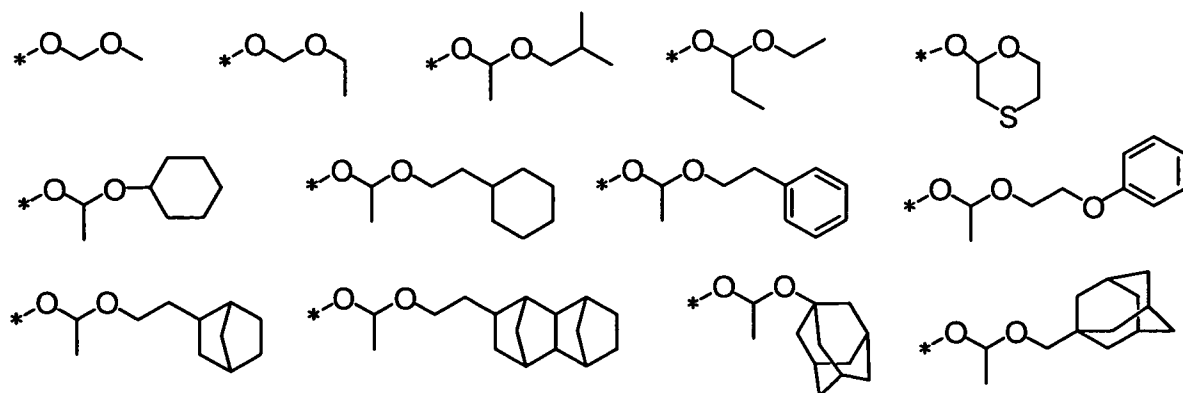
脂肪族烴基之實例，包括上述相同之實例。

芳香族烴基之實例，包括芳香基諸如苯基、萘基、對-甲基苯基、對-第三丁基苯基、對-金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基 (cumenyl)、2,4,6-三甲苯基 (mesityl)、聯苯基、蒽基、菲基、2,6-二乙基苯基以及 2-甲基-6-乙基苯基。

由 R^{b2} 及 R^{b3} 鍵結而形成之環之實例，包括與由 R^{a1} 以及 R^{a2} 鍵結而形成之環相同者。

至少 R^{b1} 及 R^{b2} 其中之一較佳為氫原子。

酸不穩定基(2)之具體例包括下列之基。

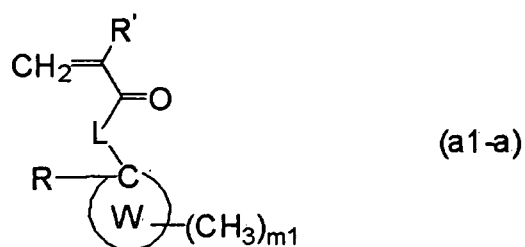


具有酸不穩定基(a1)之單體較佳為具有酸不穩定基以及碳-碳雙鍵之單體，例如具有酸不穩定基(1)及/或酸不穩定基(2)以及碳-碳雙鍵之單體，以及較佳為具有酸不穩定基之(甲基)丙烯酸單體，例如具有酸不穩定基(1)之(甲基)丙烯酸單體。

在此等具有酸不穩定基(1)之(甲基)丙烯酸單體之

中，其較佳為含有具有 C_5 至 C_{20} 脂環烴基之酸不穩定基之單體。當所使用之樹脂(AA)係由聚合具有巨大結構諸如脂環族烴基之單體而獲得，在製造阻劑圖案時，有獲得具由極佳解析度的阻劑組成物之傾向。

當(甲基)丙烯酸單體含有具有脂環族烴基之酸不穩定基時，其實例包括式(a1-a)所示單體(於下文可稱為“單體(a1-1)”)。



其中， R' 表示氫原子或甲基；

L 表示 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ ， $k1$ 表示整數 1 至 7，

$*$ 表示鍵結至羰基($-CO-$)之鍵；

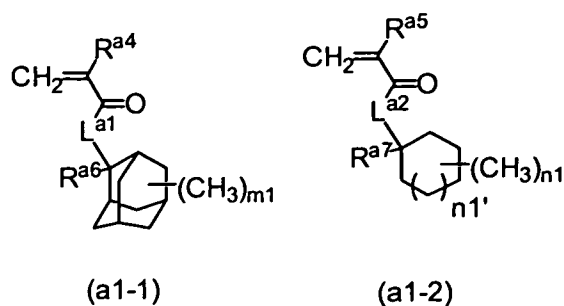
環 W 表示 C_5 至 C_{20} 脂環烴基；

R 表示 C_1 至 C_{10} 脂肪族烴基；以及

$m1$ 表示整數 0 至 14。

在式(a1-a)中，脂環族烴基較佳為 C_5 至 C_{12} 單環以及多環烴基，以及更佳為 C_5 至 C_{10} 脂環烴基。

在此等含有具有脂環族烴基之酸不穩定基(1)之(甲基)丙烯酸單體之中，較佳為具有式(a1-1)所示金剛烷基之單體(於下文可稱為“單體(a1-1)”)以及具有式(a1-2)所示環烷基之單體(於下文可稱為“單體(a1-2)”)。此等可以單一化合物或以兩種以上化合物之混合物使用。



其中， L^{a1} 以及 L^{a2} 獨立地表示 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ ， $k1$ 表示整數 1 至 7，*表示鍵結至羰基($-CO-$)之鍵；

R^{a4} 以及 R^{a5} 獨立地表示氫原子或甲基；

R^{a6} 以及 R^{a7} 獨立地表示 C_1 至 C_{10} 脂肪族烴基；以及

$m1$ 表示整數 0 至 14；

$n1$ 表示整數 0 至 10；以及

$n1'$ 表示整數 0 至 3。

在式(a1-1)以及式(a1-2)中， L^{a1} 及 L^{a2} 較佳為 $-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k1'}-CO-O-$ ，在此， $k1'$ 表示整數 1 至 4，更佳為 $-O-$ 或 $*-O-CH_2-CO-O-$ ，以及又更佳為 $-O-$ 。

R^{a4} 及 R^{a5} 較佳為甲基。

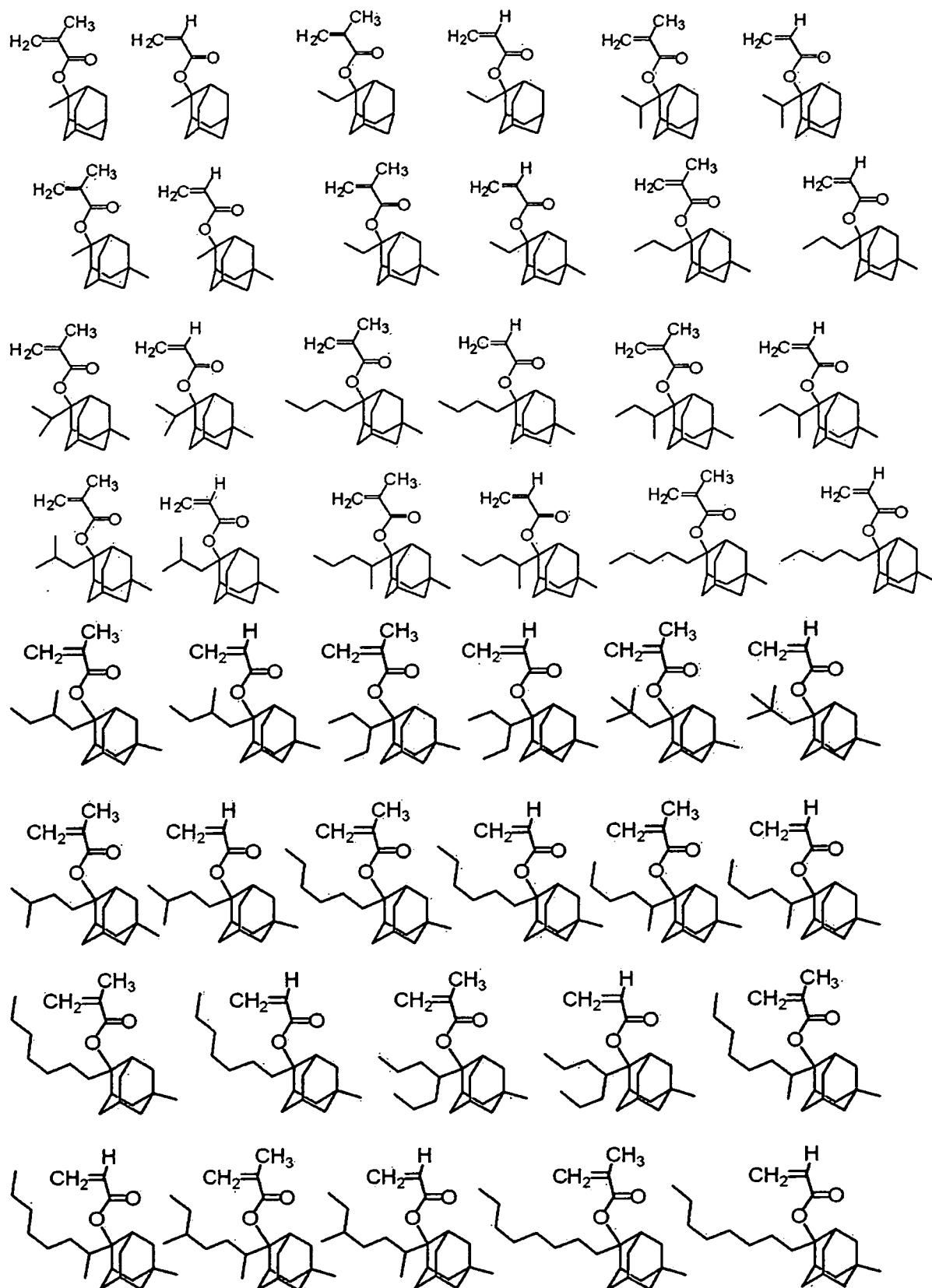
R^{a6} 以及 R^{a7} 之脂肪族烴基以獨立為 C_1 至 C_8 烷基或 C_3 至 C_{10} 脂環烴基為佳，以 C_1 至 C_8 烷基或 C_3 至 C_8 脂環烴基為較佳，以及以 C_1 至 C_6 烷基或 C_3 至 C_6 脂環烴基為更佳。

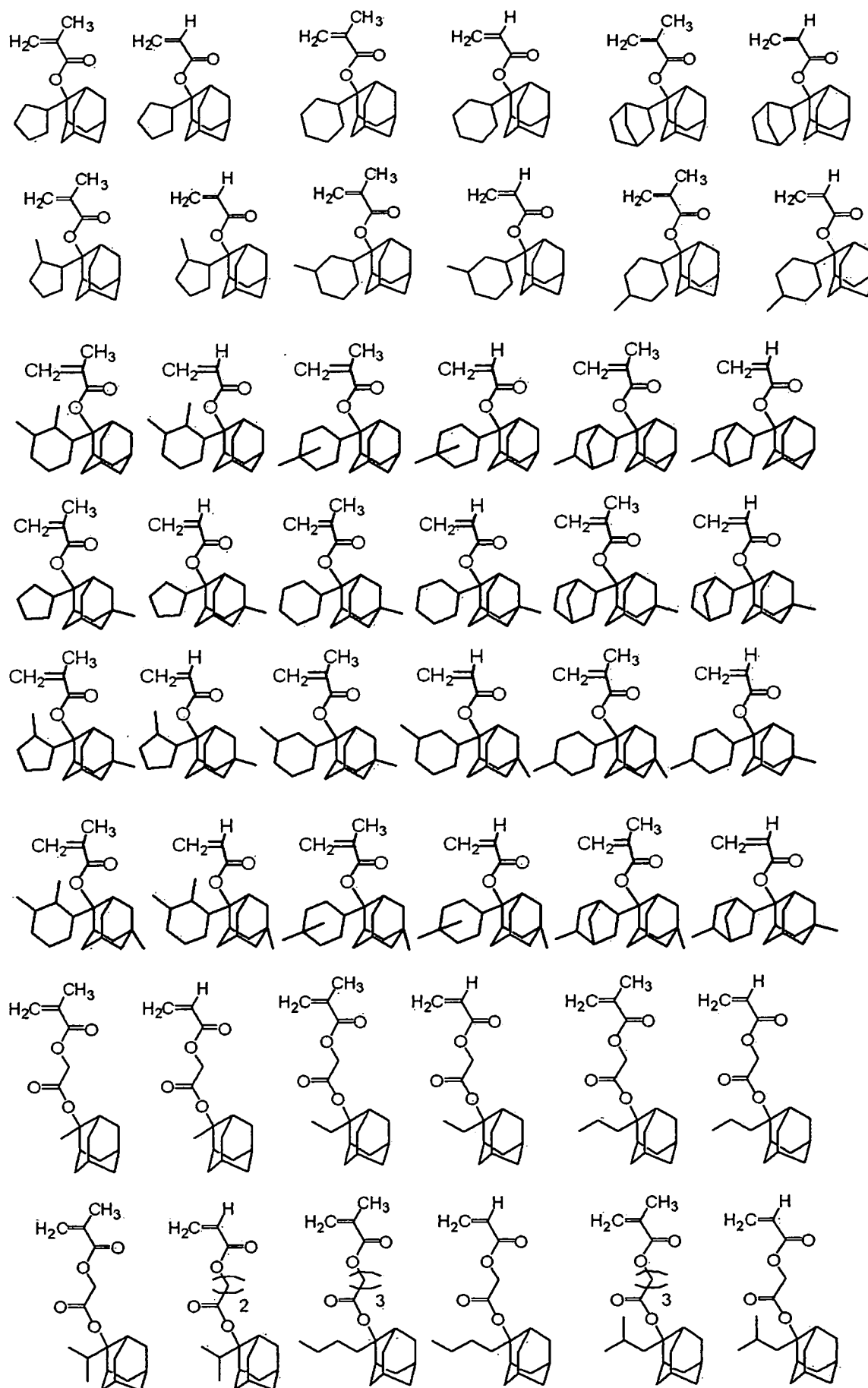
$m1$ 較佳為整數 0 至 3，以及更佳為 0 或 1。

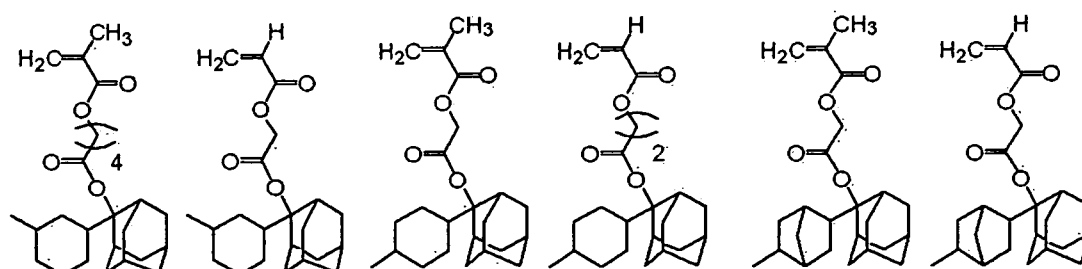
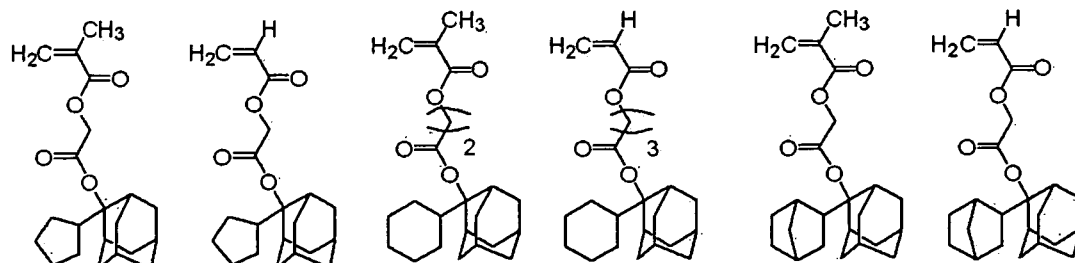
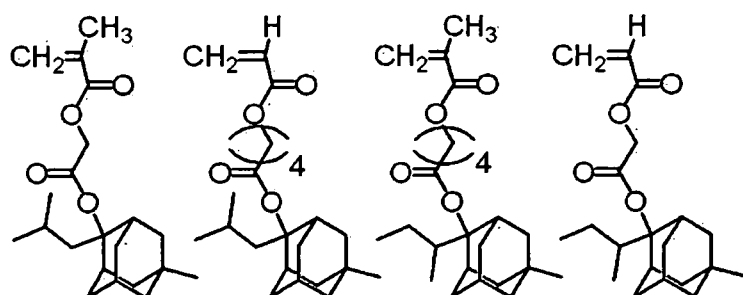
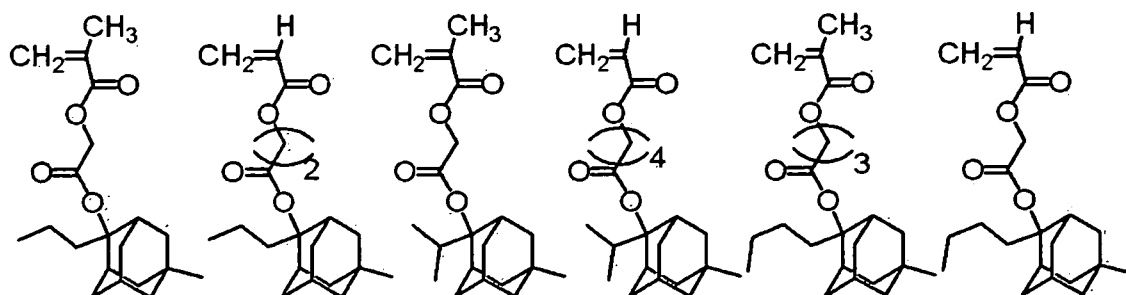
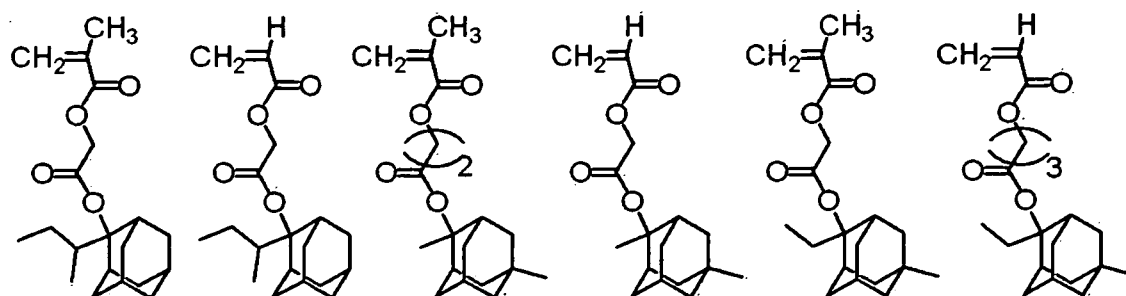
$n1$ 較佳為整數 0 至 3，以及更佳為 0 或 1。

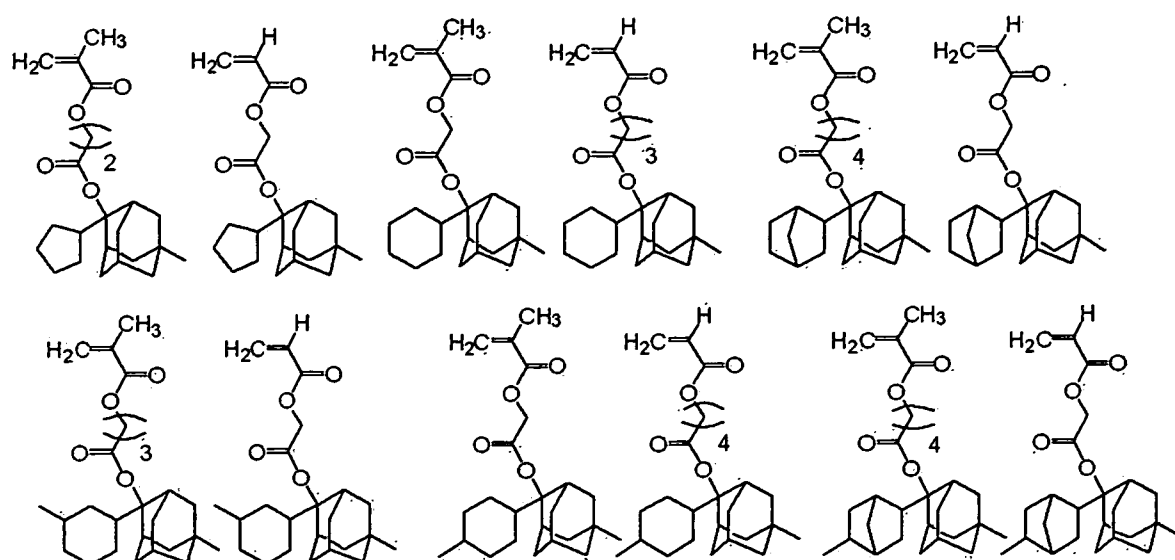
$n1'$ 較佳為 0 或 1，以及更佳為 1。

單體(a1-1)之實例，包括下列之基。



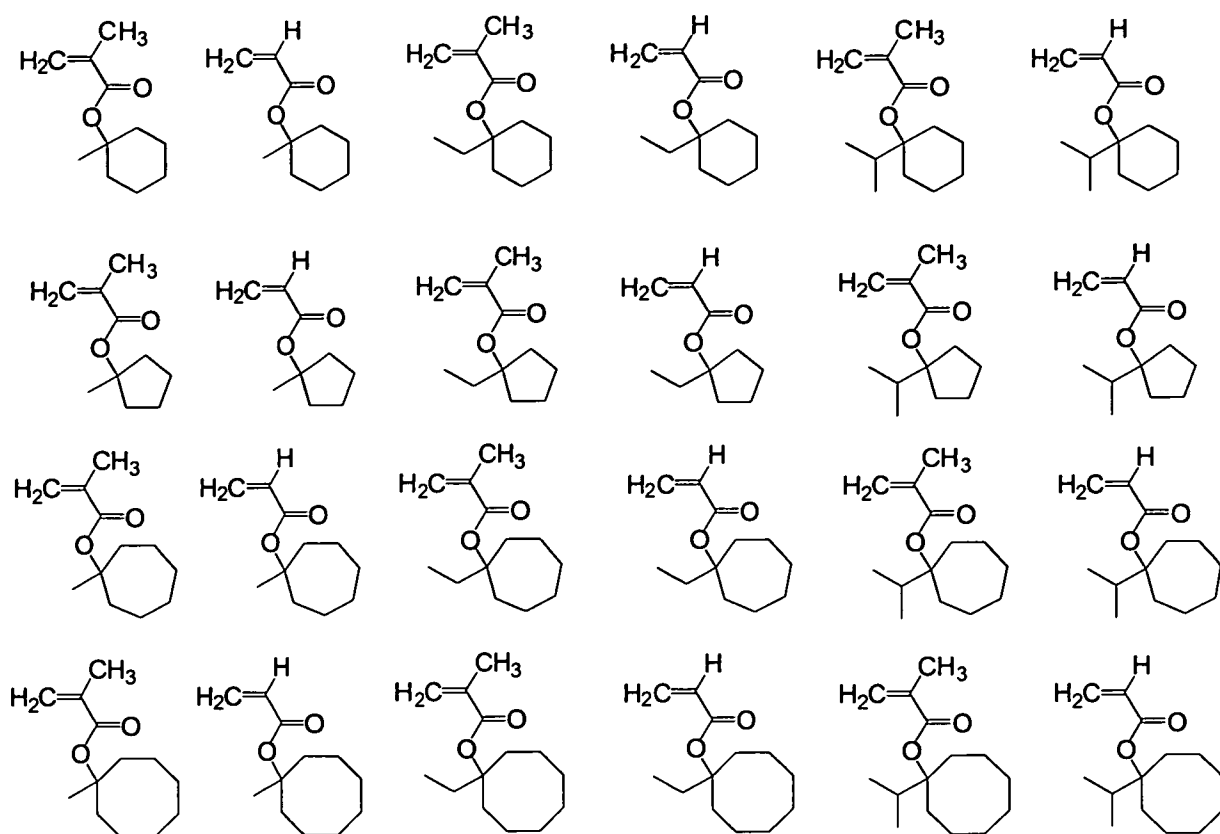






此等之中，作為單體(a1-1)，較佳為(甲基)丙烯酸 2-甲基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基金剛烷-2-基酯以及(甲基)丙烯酸 2-異丙基金剛烷-2-基酯，以及更佳為甲基丙烯酸 2-甲基金剛烷-2-基酯、甲基丙烯酸 2-乙基金剛烷-2-基酯以及甲基丙烯酸 2-異丙基金剛烷-2-基酯為較佳。

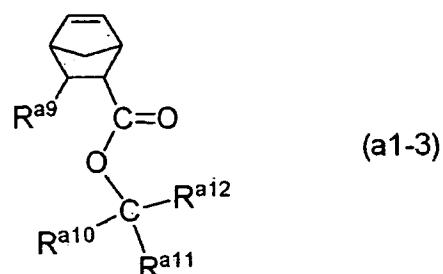
單體(a1-2)之實例，包括下列之基。



此等之中，作為單體(a1-2)，較佳為(甲基)丙烯酸 1-乙基環己烷-1-基酯，更佳為甲基丙烯酸 1-乙基環己烷-1-基酯。

當樹脂(AA)含有衍生自單體(a1-1)及/或單體(a1-2)之結構單元，以樹脂(AA)之全部結構單元計，其總比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，以及更佳為 20 至 85 莫耳%。

具有酸不穩定基(1)以及碳-碳雙鍵之單體包括式(a1-3)所示具有降莖烯環之單體。此等單體於下文可稱為“單體(a1-3)”。



其中， R^{a9} 表示氫原子、視需要具有羥基之 C_1 至 C_3 烷基、羧基、氰基或 $-COOR^{a13}$ ，

R^{a13} 表示 C_1 至 C_{20} 脂肪族烴基，其中所含之一個或一個以上氫原子可由羥基置換，其中所含之一個或一個以上 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換；

R^{a10} 至 R^{a12} 獨立地表示 C_1 至 C_{20} 脂肪族烴基、或 R^{a10} 及 R^{a11} 可互相結合以形成環，其中所含之一個或一個以上氫原子可由羥基或類似者置換，其中所含之一個或一個以上 $-CH_2-$ 可由 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換。

R^{a9} 之具有羥基之烷基之實例，包括羥甲基，以及 2-羥乙基。

R^{a9} 之 $-COOR^{a13}$ 基之實例，包括羧基鍵結至烷氧基之基，諸如甲氧基羧基、乙氧基羧基。

R^{a10} 至 R^{a12} 之脂肪族烴基之實例，包括甲基、乙基、環己基、甲基環己基、羥環己基、側氧基環己基以及金剛烷基。

由 R^{a10} 、 R^{a11} 以及鍵結至此等之碳原子所形成之環之之實例，包括脂肪族烴基諸如環己基以及金剛烷基。

R^{a13} 之實例，包括甲基、乙基、丙基、2-側氧基-氧雜環戊烷(oxolane)-3-基以及 2-側氧基-氧雜環戊烷-4-基。
 R^{13} 較佳為 C_1 至 C_8 烷基或 C_3 至 C_{20} 脂環烴基。

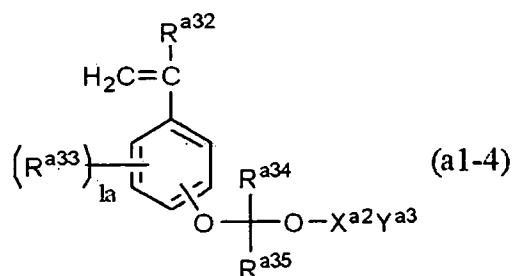
具有降莖烯環(a1-3)之單體之實例，包括，例如 5-降莖烯-2-羧酸第三丁酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-環己基-1-甲基乙酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-甲基環己酯、5-降莖烯-2-羧

酸 2-甲基-2-金剛烷-2-基酯、5-降莖烯-2-羧酸 2-乙基-2-金剛烷-2-基酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-(4-甲基環己基)-1-甲基乙酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-(4-羥環己基)-1-甲基乙酯、5-降莖烯-2-羧酸 1-甲基-(4-側氧基環己基)-1-乙酯，以及 5-降莖烯-2-羧酸 1-(1-金剛烷-1-基)-1-甲基乙酯。

具有衍生自單體(a1-3)之結構單元之樹脂，由於其具有巨大結構，因此可改善所獲得阻劑組成物之解析度，以及由於在樹脂(AA)之主鏈上結合有固定的降莖烯環，亦可改善所獲得之阻劑組成物的乾蝕刻偏差(dry-etching tolerance)。

當樹脂(A)含有衍生自式(a1-3)所示單體之結構單元，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，以及更佳為 20 至 85 莫耳%。

具有酸不穩定(2)基以及碳-碳雙鍵之單體(a1)之實例，包括式(a1-4)所示單體。此等單體於下文可稱為“單體(a1-4)”。



其中， R^{a32} 表示氫原子、鹵原子或視需要具有鹵原子之 C_1 至 C_6 烷基；

R^{a33} 於每次出現時獨立地表示鹵原子、羥基、 C_1 至 C_6

烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_2 至 C_4 醯基、 C_2 至 C_4 醯氧基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基；

$1a$ 表示整數 0 至 4；

R^{a34} 以及 R^{a35} 獨立地表示氫原子或 C_1 至 C_{12} 烴基；

X^{a2} 表示單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_{17} 二價脂肪族烴基，其中所含之氫原子可經鹵原子、羥基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_2 至 C_4 醯基以及 C_2 至 C_4 醯氧基取代，以及其中所含之一個或一個以上 $-CH_2-$ 可經 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-N(R^c)-$ 置換， R^c 表示氫原子或 C_1 至 C_6 烷基；

Y^{a3} 表示 C_1 至 C_{18} 烴基，其中所含之氫原子可經鹵原子、羥基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_2 至 C_4 醯基，以及 C_2 至 C_4 醯氧基取代。

R^{a32} 中視需要具有鹵原子之烷基之實例，包括三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基、全氟己基、三氟甲基、三溴甲基以及三碘甲基。

烷基、烷氧基以及類似者之實例，包括與上述實例相同。

醯基之實例，包括乙醯基、丙醯基以及丁醯基。

醯氧基之實例，包括乙醯氧基、丙醯氧基以及丁醯氧基。

在式(a1-4)中， R^{a32} 以及 R^{a33} 之烷基較佳為 C_1 至 C_4 烷基，更佳為 C_1 至 C_2 烷基，以及又更佳為甲基。

R^{a33} 之烷氧較佳 C_1 至 C_4 烷氧基，更佳為 C_1 至 C_2 烷氧基，

以及又更佳為甲氧基。

R^{a34} 及 R^{a35} 之烴基之實例，包括脂肪族烴基、脂環烴基以及芳香族烴基之任一者。

脂肪族基之較佳實例包括異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基以及 2-乙基己基。

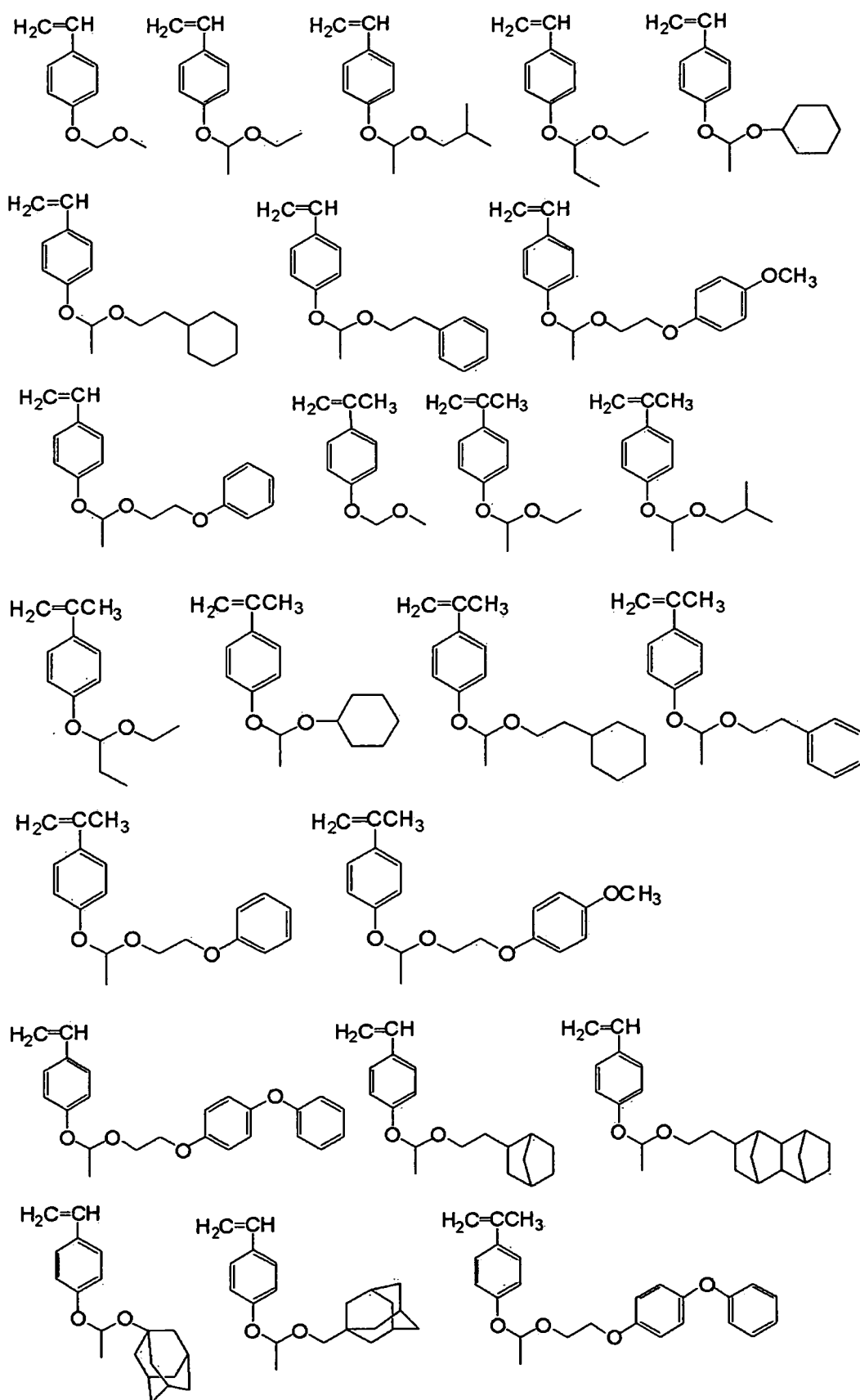
脂環族烴基之較佳實例包括單環或多環飽和烴基諸如環己基、金剛烷基、2-烷基-金剛烷-2-基、1-(1-金剛烷-1-基)-1-烷基、烷屬烴-1-基以及異莰基。

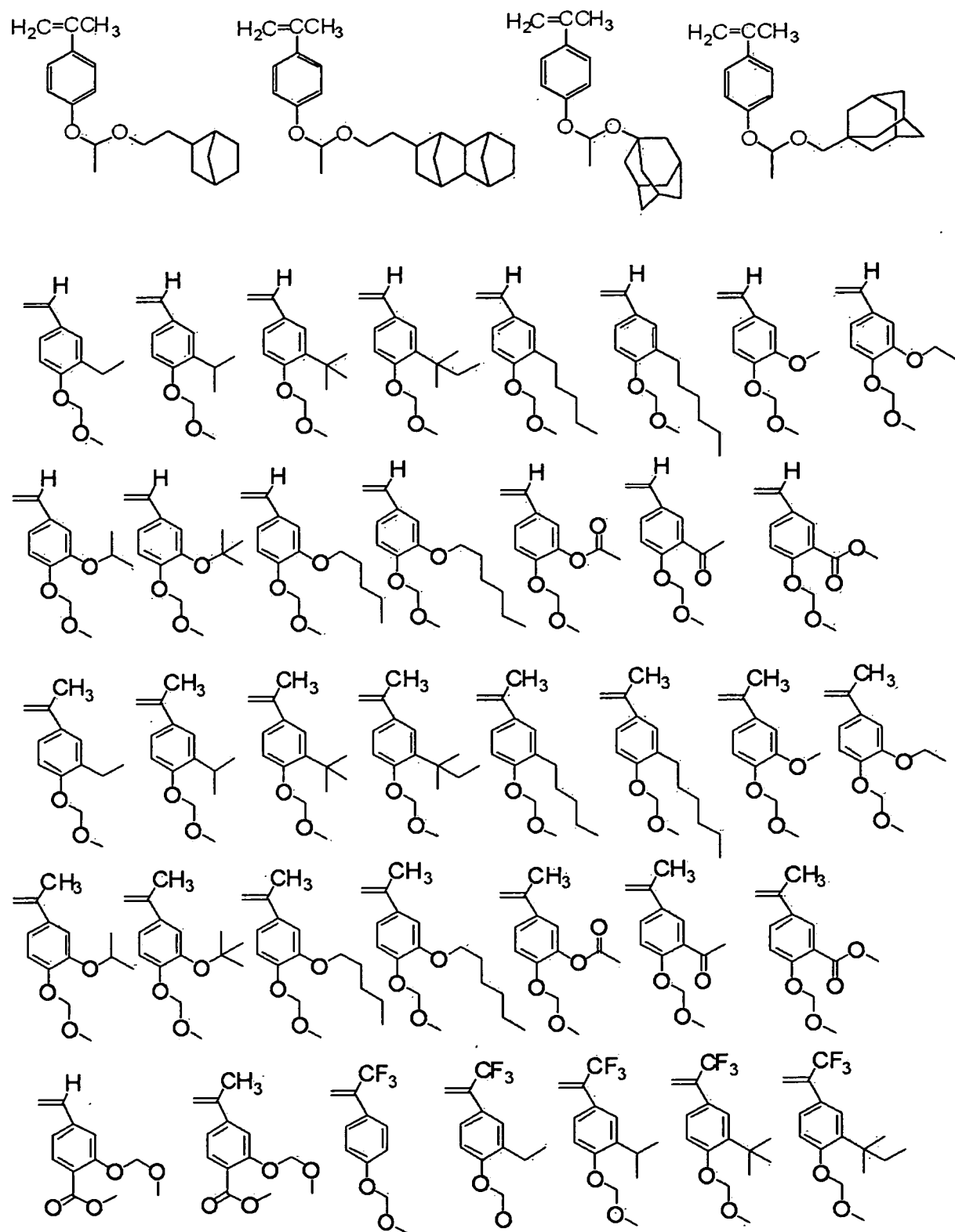
芳香族烴基之較佳實例包括苯基、萘基、苯甲醯亞胺酸(anthranil)、對-甲基苯基、對-第三丁基苯基、對-金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、2,4,6-三甲苯基、聯苯基、蒽基、菲基、2,6-二乙基苯基以及 2-甲基-6-乙基苯基。

Y^{a3} 之烴基較佳為 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基、 C_3 至 C_{18} 脂環烴基以及 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基。

於 X^{a2} 以及 Y^{a3} 中可視需要取代之取代基之較佳實例包括羥基。

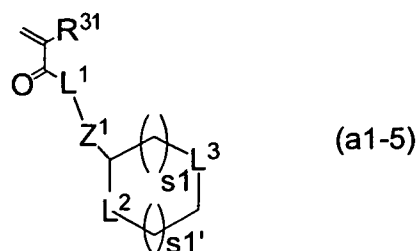
式(a1-4)所示單體之實例，包括下列單體。





當樹脂(AA)含有衍生自式(a1-4)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 85 莫耳%。

具有酸不穩定基(2)以及碳-碳雙鍵之單體之實例，包括式(a1-5)所示單體。此等單體於下文可稱為“單體(a1-5)”。



其中， R^{31} 表示氫原子、鹵原子或視需要具有鹵原子之 C_1 至 C_6 烷基；

L^1 至 L^3 獨立地表示 $*-O-$ 、 $*-S-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$ ， $k1$ 表示整數 1 至 7， $*$ 表示鍵結至羰基($-CO-$)之鍵；

$s1$ 表示整數 1 至 4；

$s1'$ 表示整數 0 至 4；

Z^1 表示單鍵或 C_1 至 C_6 烷二基，以及烷二基所含之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換。

式(a1-5)中， R^{31} 較佳為氫原子、甲基或三氟甲基；

L^1 較佳為 $-O-$ ；

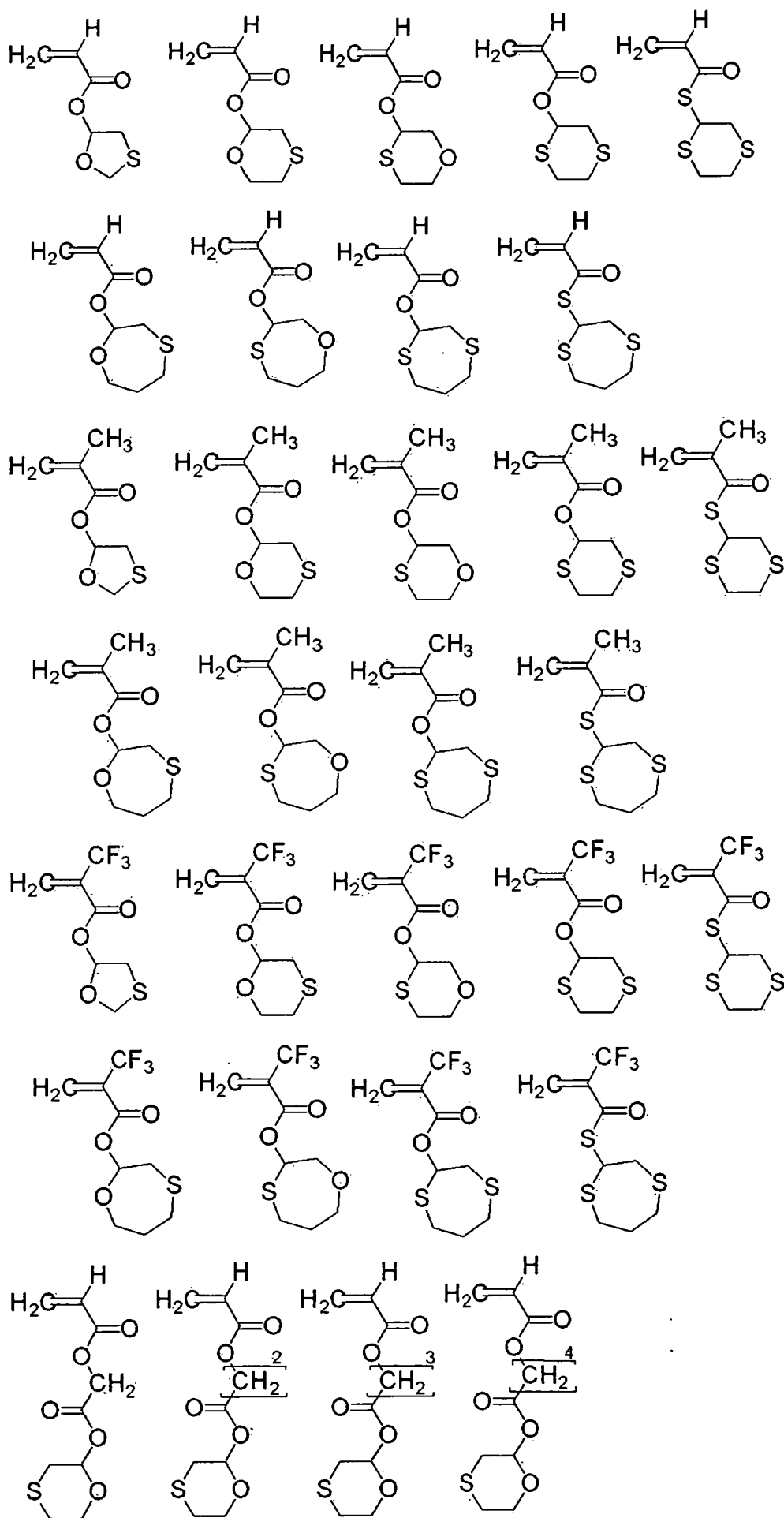
L^2 以及 L^3 較佳獨立為 $*-O-$ 或 $*-S-$ ，以及更佳為其中一者為 $-O-$ 且另一者為 $-S-$ ；

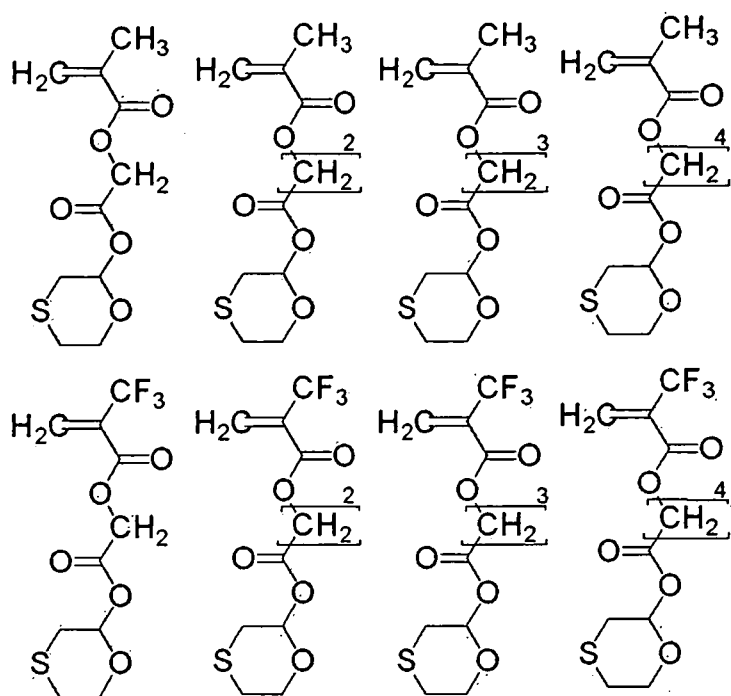
$s1$ 較佳為 1；

$s1'$ 較佳為整數 0 至 2；

Z^1 較佳為單鍵或 $-CH_2-CO-O-$ 。

該(a1-5)式所示化合物之實例，包括下列化合物。

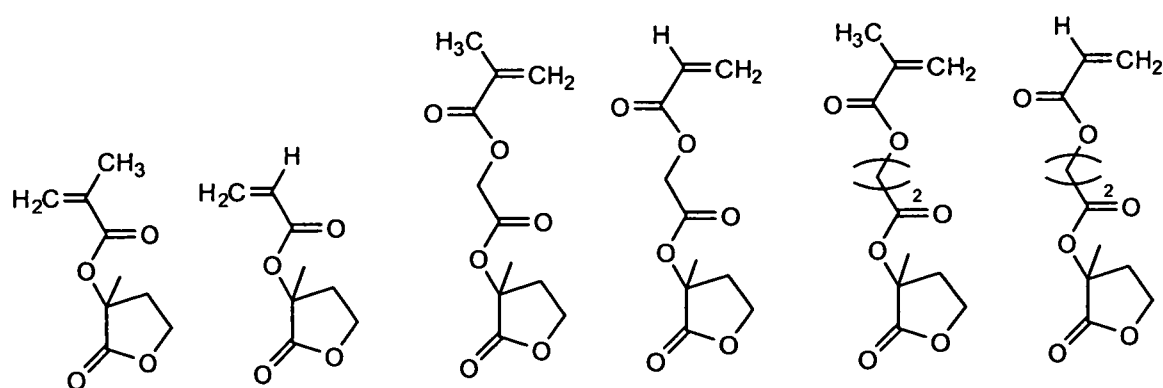


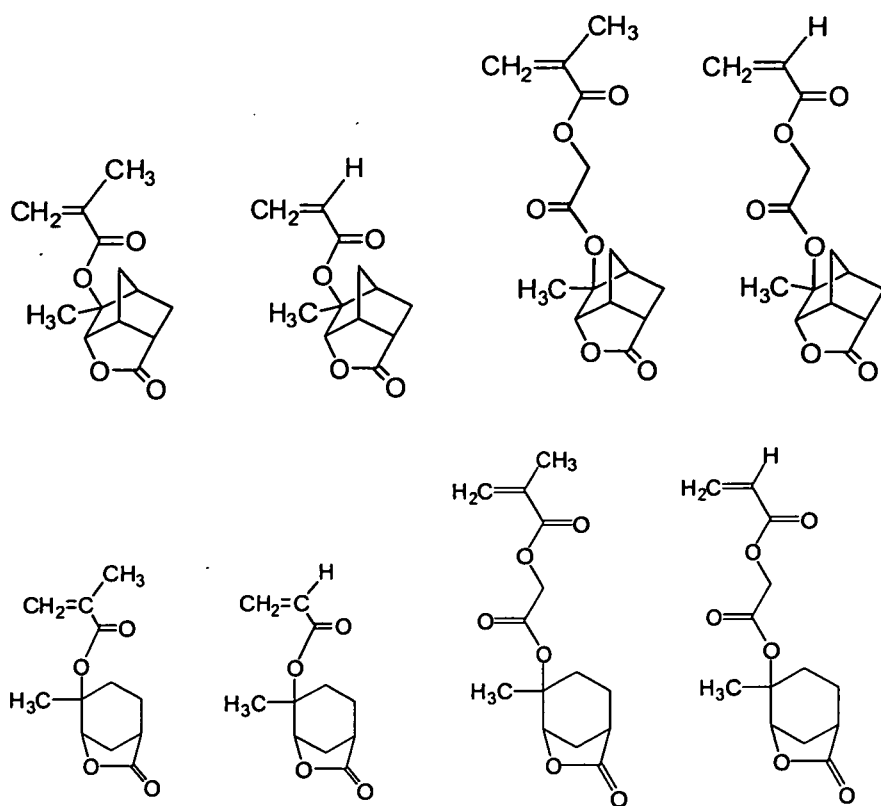


當樹脂(AA)含有衍生自式(a1-5)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，以及更佳為 20 至 85 莫耳%。

再者，具有酸不穩定基(1)以及碳-碳雙鍵之單體(a1)可使用於樹脂(AA)。

此等其他單體之具體例包括下列單體。





當樹脂(AA)含有衍生自其他酸不穩定單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其總比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 15 至 90 莫耳%，以及更佳為 20 至 85 莫耳%。

〈酸穩定單體〉

樹脂(AA)較佳為化合物(a)、具有酸不穩定基(a1)之單體以及不具有酸不穩定基之單體(於下文可稱為“酸穩定單體”)之共聚物。

樹脂(AB)較佳為化合物(a)以及酸穩定單體之共聚物。

酸穩定單體可以單一化合物或以兩種或兩種以上化合物之混合物使用。

當樹脂(AA)以酸穩定單體製造時，可根據酸不穩定單體(a1)的量而調整酸穩定單體之比例。例如，[酸不穩定單

體(a1)]：[酸穩定單體]之比值較佳為 10 至 80 莫耳%：90 至 20 莫耳%，以及更佳為 20 至 60 莫耳%：80 至 40 莫耳%。

當具有金剛烷基之單體用於作為單體(a1)時，以具有酸不穩定基(a1)之單體計，具有金剛烷基之單體之比例(特別是，具有酸不穩定基(a1-1)之單體)較佳為 15 莫耳%或 15 莫耳%以上。當具有金剛烷基之單體的莫耳比在此範圍內增加，則所產生的阻劑之乾蝕刻偏差獲得改善。當將酸不穩定單體以及酸穩定單體之比例最大化時，化合物(a)可作為酸穩定單體計。

作為酸穩定單體，較佳為具有羥基或內酯環之單體。當使用其中含有衍生自具有羥基之酸穩定單體之結構單元(以下，此等酸穩定單體可稱為“酸穩定單體(a2)”)或具有內酯環之酸穩定單體(以下，此等酸穩定單體可稱為“酸穩定單體(a3)”)之樹脂時，有改善阻劑對於基板之之附著力以及阻劑之解析度的傾向。

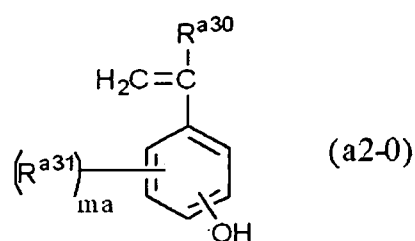
<酸穩定單體(a2)>

酸穩定單體(a2)較佳為根據製造阻劑圖案時的曝光光源的種類而選擇。

亦即，當 KrF 激發雷射微影(248nm)，或高能量照射諸如電子束或 EUV 光用於阻劑組成物時，較佳為使用具有酚系羥基(a2-0)之酸穩定單體諸如羥基苯乙烯(hydroxystyrenes)作為具有羥基之酸穩定單體(a2)。當使用 ArF 激發雷射微影(193nm)，亦即短波長激發雷射微影時，較佳為使用具有式(a2-1)所示羥基金剛烷基之酸穩定

單體(a2)作為具有羥基之酸穩定單體(a2)。具有羥基之酸穩定單體(a2)可為單一化合物或兩種或兩種以上化合物之混合物使用。

具有酚系羥基之酸穩定單體(a2)之實例，包括式(a2-0)所示苯乙烯單體(以下，該單體可稱為“酸穩定單體(a2-0)”)諸如對-或間-羥基苯乙烯。



其中， R^{a30} 表示氫原子、鹵原子或視需要具有鹵原子之 C_1 至 C_6 烷基；

R^{a31} 於每次出現時獨立地表示鹵原子、羥基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_2 至 C_4 醯基、 C_2 至 C_4 醯氧基、丙烯醯基或甲基丙烯醯基；

ma 表示整數 0 至 4。

在式(a2-0)中， R^{a30} 之具有鹵原子之烷基之實例，包括與上述式(a1-4)中 R^{a32} 相同的實例。

R^{a30} 及 R^{a31} 之烷基較佳為 C_1 至 C_4 烷基，更佳為 C_1 至 C_2 烷基，以及又更佳為甲基。

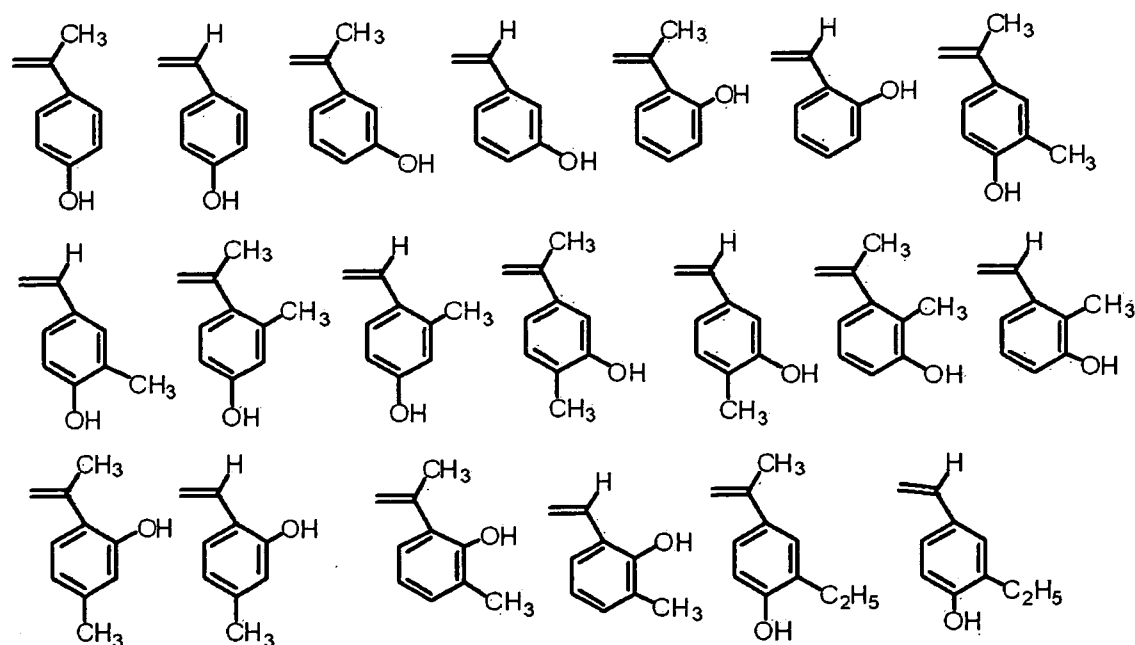
R^{a31} 之烷氧基較佳為 C_1 至 C_4 烷氧基，更佳為 C_1 至 C_2 烷氧基，以及又更佳為甲氧基。

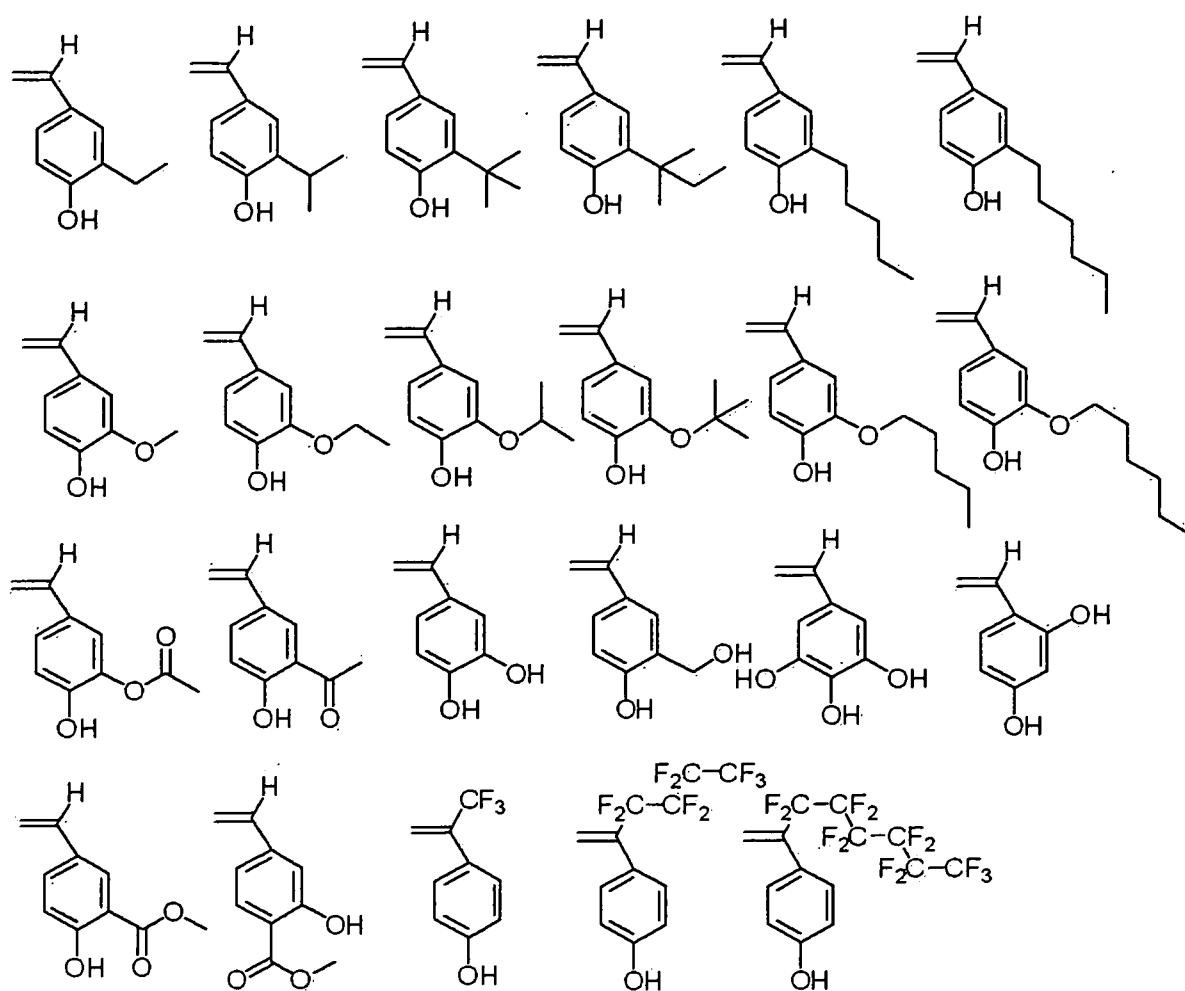
ma 較佳為 0、1 或 2，更佳為 0 或 1，以及又更佳為 0。

當使用酸穩定單體(a2-0)製造樹脂(A)時，可使用經以

保護基保護酚系羥基之單體。此等保護基可為藉由與酸或鹼接觸而去保護之基。由於以保護基保護的酚系羥基透過與酸或鹼接觸而去保護，該酸穩定單體(a2-0)可容易地獲得。然而，由於該樹脂(AA)具有衍生自具有如上述酸不穩定基(a1)之單體之結構單元，當對於該經以保護基保護之酚系羥基進行去保護時，較佳為將該酚系羥基置於與鹼接觸，如此一來該酸不穩定基不至於嚴重受損。可由鹼而去保護之保護基之實例，包括乙醯基。鹼之實例，包括 4-二甲基胺基吡(4-dimethylaminopyriline)以及三乙胺。

該酸穩定單體(a2-0)之具體例包括下列單體。



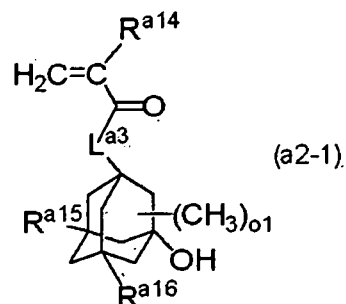


此等之中，較佳為 4-羥基苯乙烯以及 4-羥基- α -甲基苯乙烯。此等 4-羥基苯乙烯以及 4-羥基- α -甲基苯乙烯，能以適當的保護基保護其酚系羥基。

當樹脂(AA)含有衍生自式(a2-0)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 5 至 95 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更佳為 15 至 80 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a2-0)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元計，其比例通常為 5 至 95 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更佳為 15 至 80 莫耳%。

具有羥基金剛烷基之酸穩定單體之實例，包括式(a2-1)所示單體(以下，單體可稱為“酸穩定單體(a2-1)”)。



其中， L^{a3} 表示 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ ， $k2$ 表示整數 1 至 7， $*$ 表示鍵結至羰基($-CO-$)之鍵；

R^{a14} 表示氫原子或甲基；

R^{a15} 以及 R^{a16} 獨立地表示氫原子、甲基或羥基；

$o1$ 表示整數 0 至 10。

在式(a2-1)中， L^{a3} 較佳為 $*-O-$ 、 $*-O-(CH_2)_{k2'}-CO-O-$ ，在此， $k2'$ 表示整數 1 至 4，以及較佳為 $*-O-$ ；

R^{a14} 較佳為甲基。

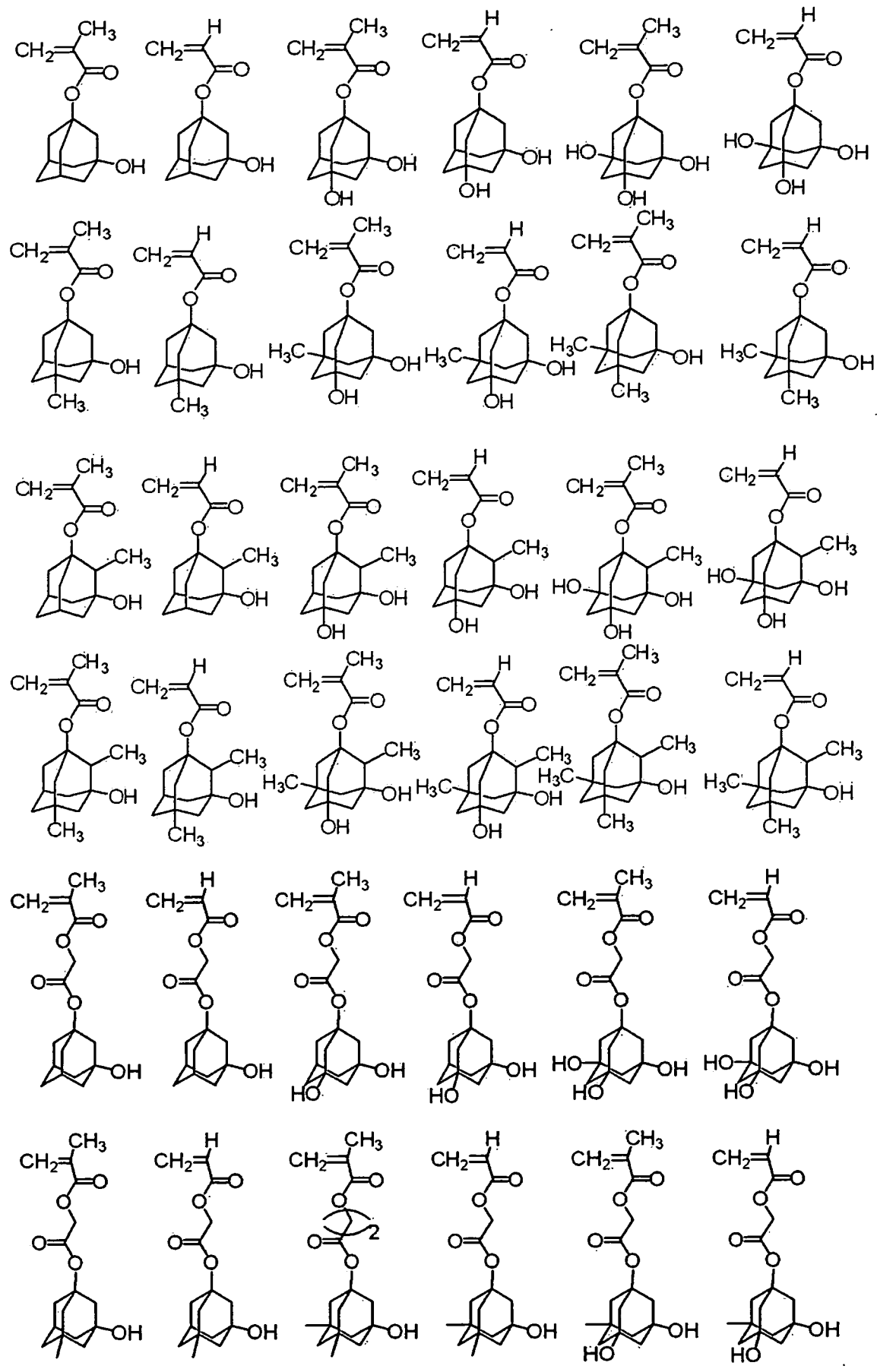
R^{a15} 較佳為氫原子。

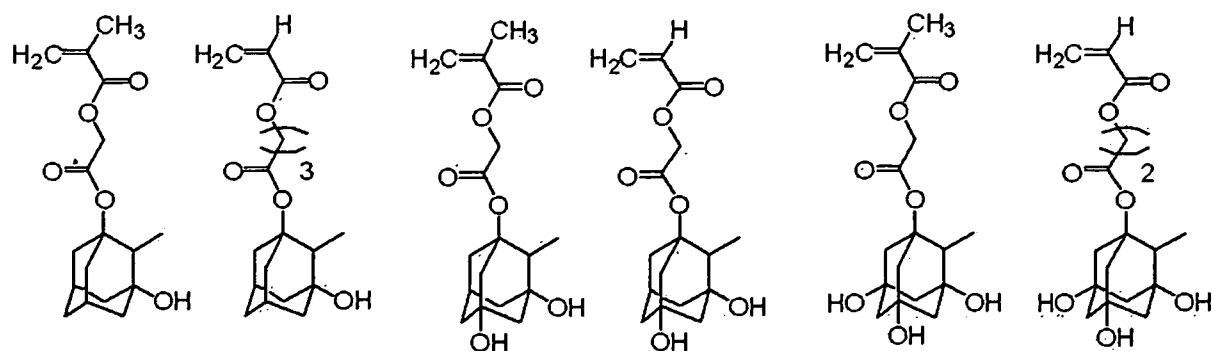
R^{a16} 較佳為氫原子或羥基。

$o1$ 較佳為整數 0 至 3，以及更佳為整數 0 或 1。

具有羥基金剛烷基之酸穩定單體(a2-1)之實例，包括下列單體。此等之中，以(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基金剛烷-1-基酯及甲基(甲基)丙烯酸 1-(3,5-二羥基金剛烷-1-基氧基羰基)酯為佳，以及以(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷-1-基酯及(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基金剛烷-1-基酯為較佳，並且以(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷-1-基酯及甲基丙烯酸 3,5-二羥基金剛烷

-1-基酯為更佳。





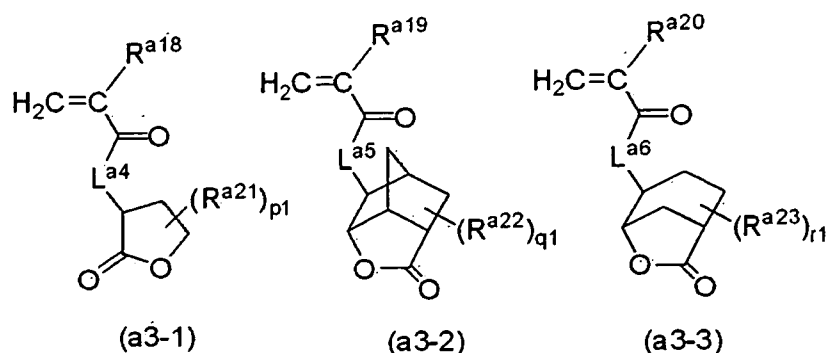
當樹脂(AA)含有衍生自式(a2-1)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 3 至 45 莫耳%，較佳為 5 至 40 莫耳%，以及更佳為 5 至 35 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a2-1)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元計，其比例通常為 3 至 45 莫耳%，較佳為 5 至 40 莫耳%，以及更佳為 5 至 35 莫耳%。

<酸穩定單體(a3)>

包含於酸穩定單體(a3)之內酯環可為單環化合物，諸如 β -丙內酯環、 γ -丁內酯、 δ -戊內酯或單環的內酯環與其他環之縮合環。此等之中，較佳為 γ -丁內酯以及 γ -丁內酯與其他環之縮合環。

具有內酯環之酸穩定單體(a3)之實例，包括式(a3-1)、式(a3-2)或式(a3-3)之任一者所示單體。此單體可以單一化合物或以兩種或兩種以上化合物之混合物使用。



其中， L^{a4} 至 L^{a6} 獨立地表示 $*-O-$ 或 $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ， $k3$ 表示整數 1 至 7， $*$ 表示鍵結至羰基之鍵；

R^{a18} 至 R^{a20} 獨立地表示氫原子或甲基；

R^{a21} 表示 C_1 至 C_4 烷基；

R^{a22} 以及 R^{a23} 獨立地表示羧基、氰基或 C_1 至 C_4 烷基；

$p1$ 表示整數 0 至 5；

$q1$ 以及 $r1$ 獨立地表示整數 0 至 3。

在式 (a3-1) 至 (a3-3) 中， L^{a4} 至 L^{a6} 以獨立為 $*-O-$ 、 $*-O-(CH_2)_{k3'}-CO-O-$ 為佳，在此， $k3'$ 表示整數 1 至 4，以及更佳為 $*-O-$ 。

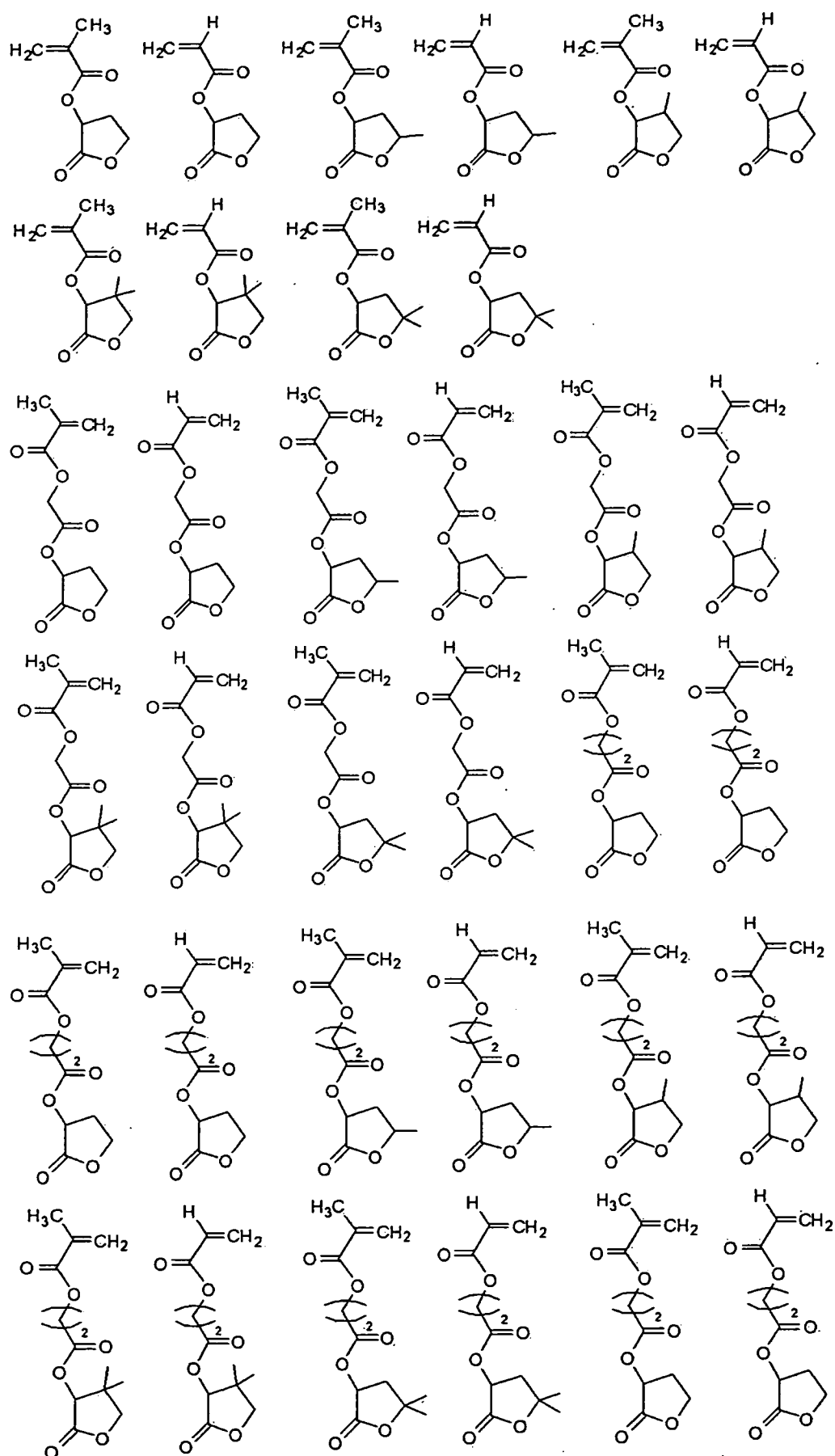
R^{a18} 至 R^{a20} 較佳為甲基。

R^{a21} 較佳為甲基。

R^{a22} 以及 R^{a23} 以獨立為羧基、氰基或甲基為佳。

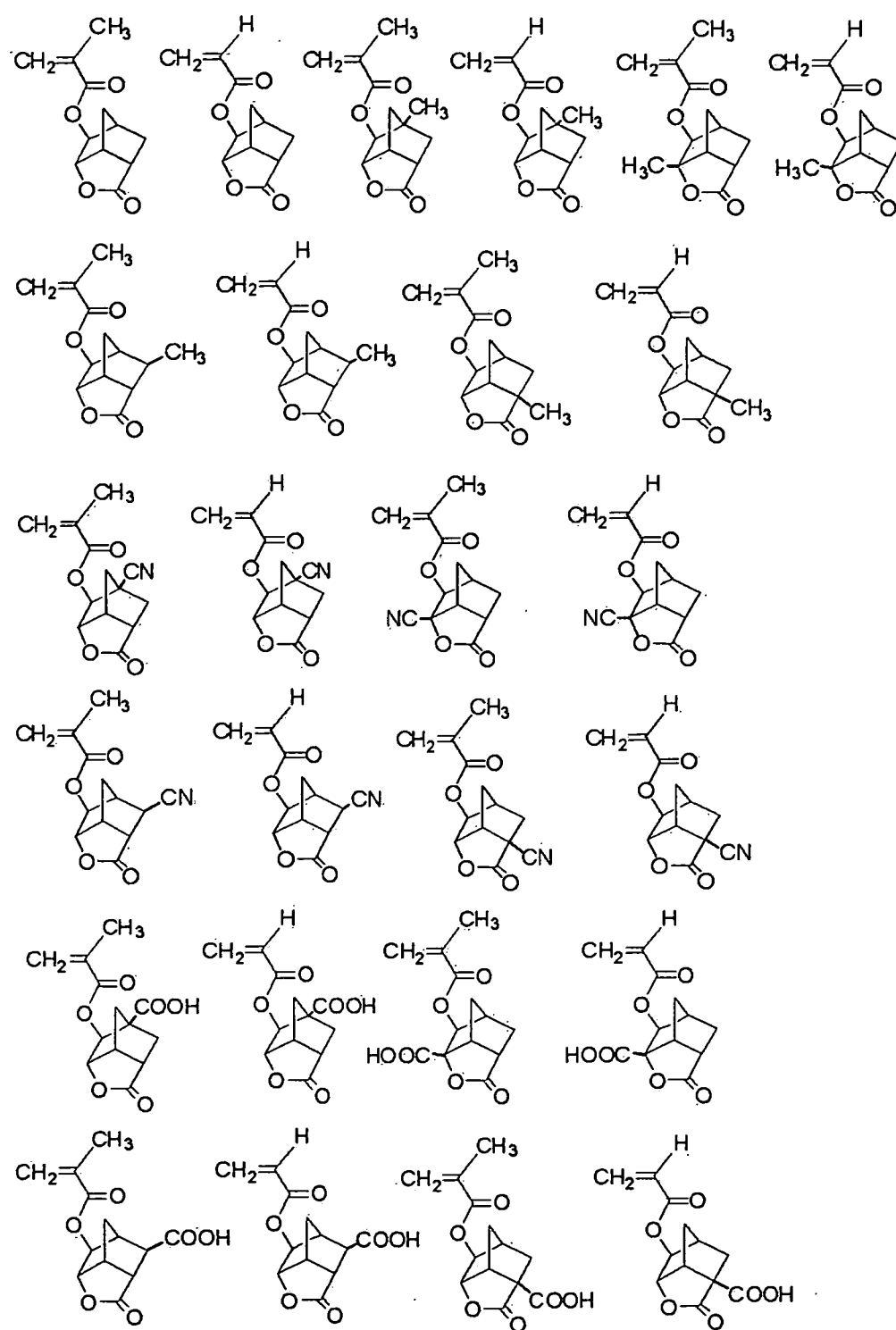
$p1$ 、 $q1$ 以及 $r1$ 以獨立為整數 0 至 2 為佳，以及更佳為 0 或 1。

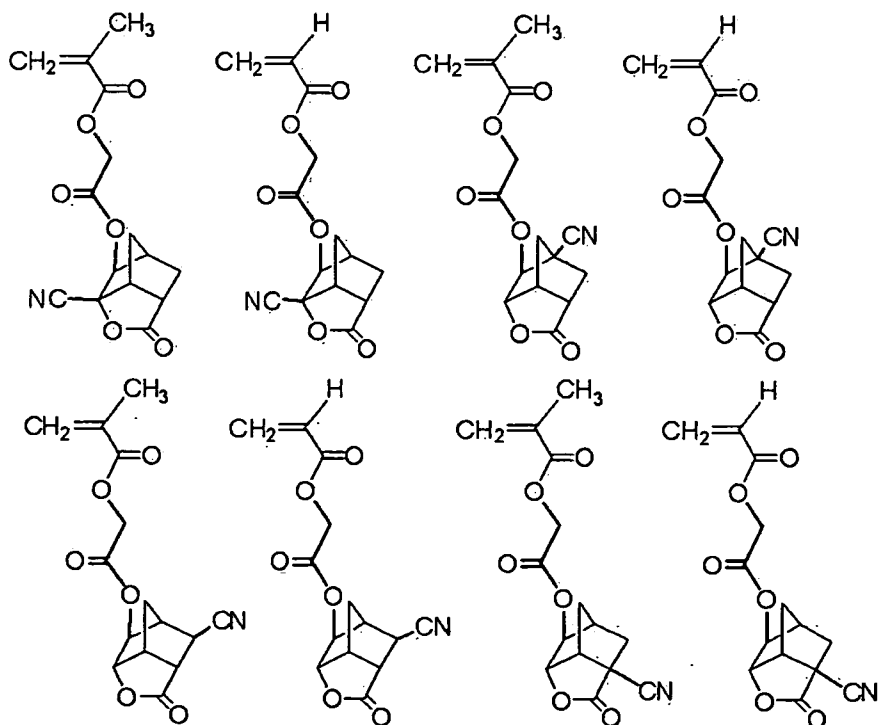
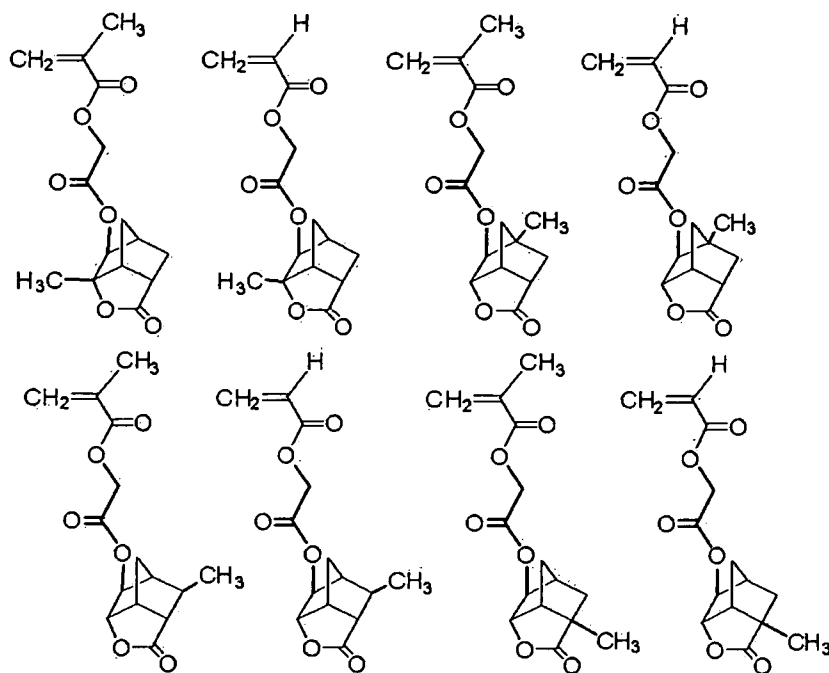
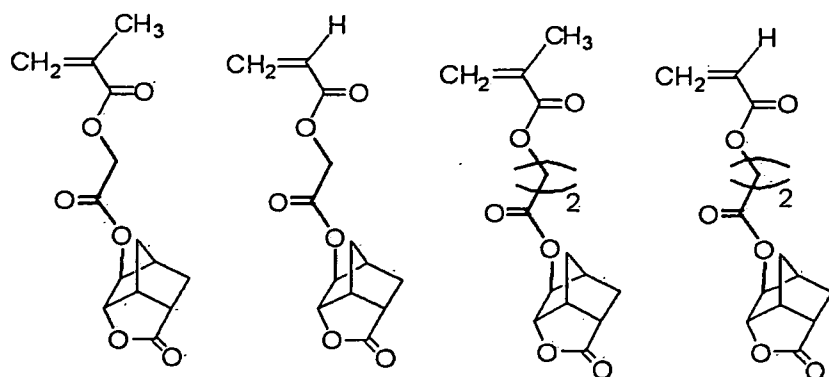
具有 γ -丁內酯環之酸穩定單體 (a3-1) 之實例，包括下列單體。

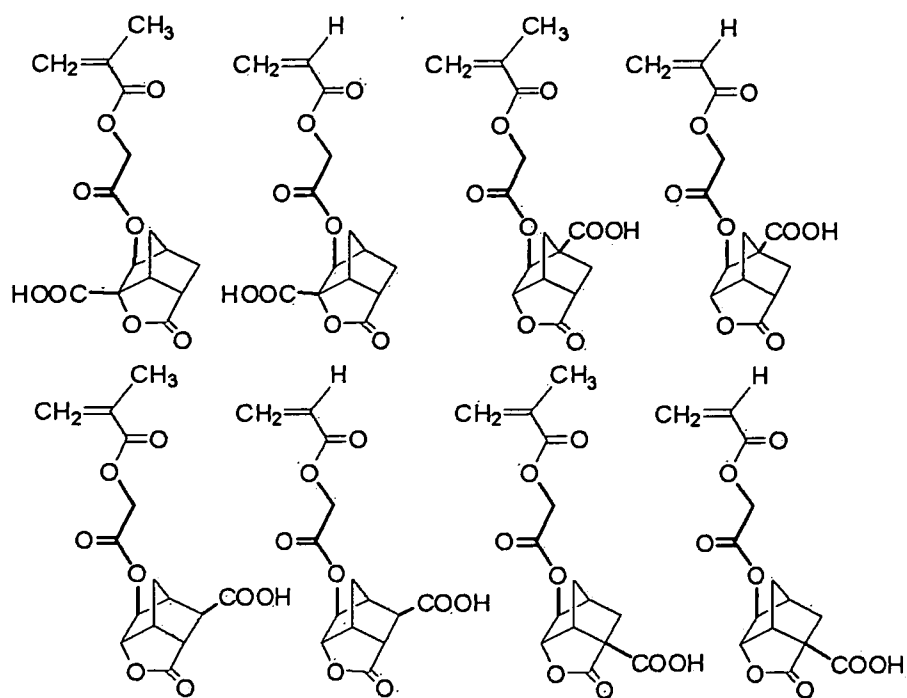


具有 γ -丁內酯環與式所示降莢烯環之酸穩定單體

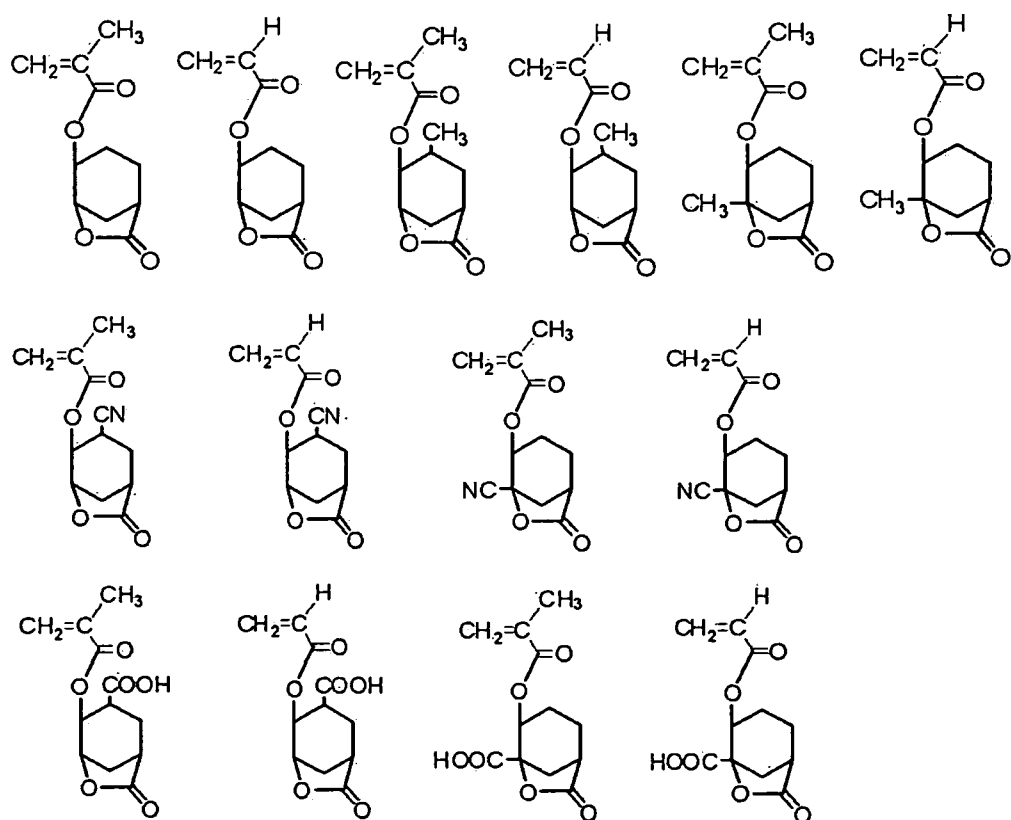
(a3-2)之實例，包括下列單體。

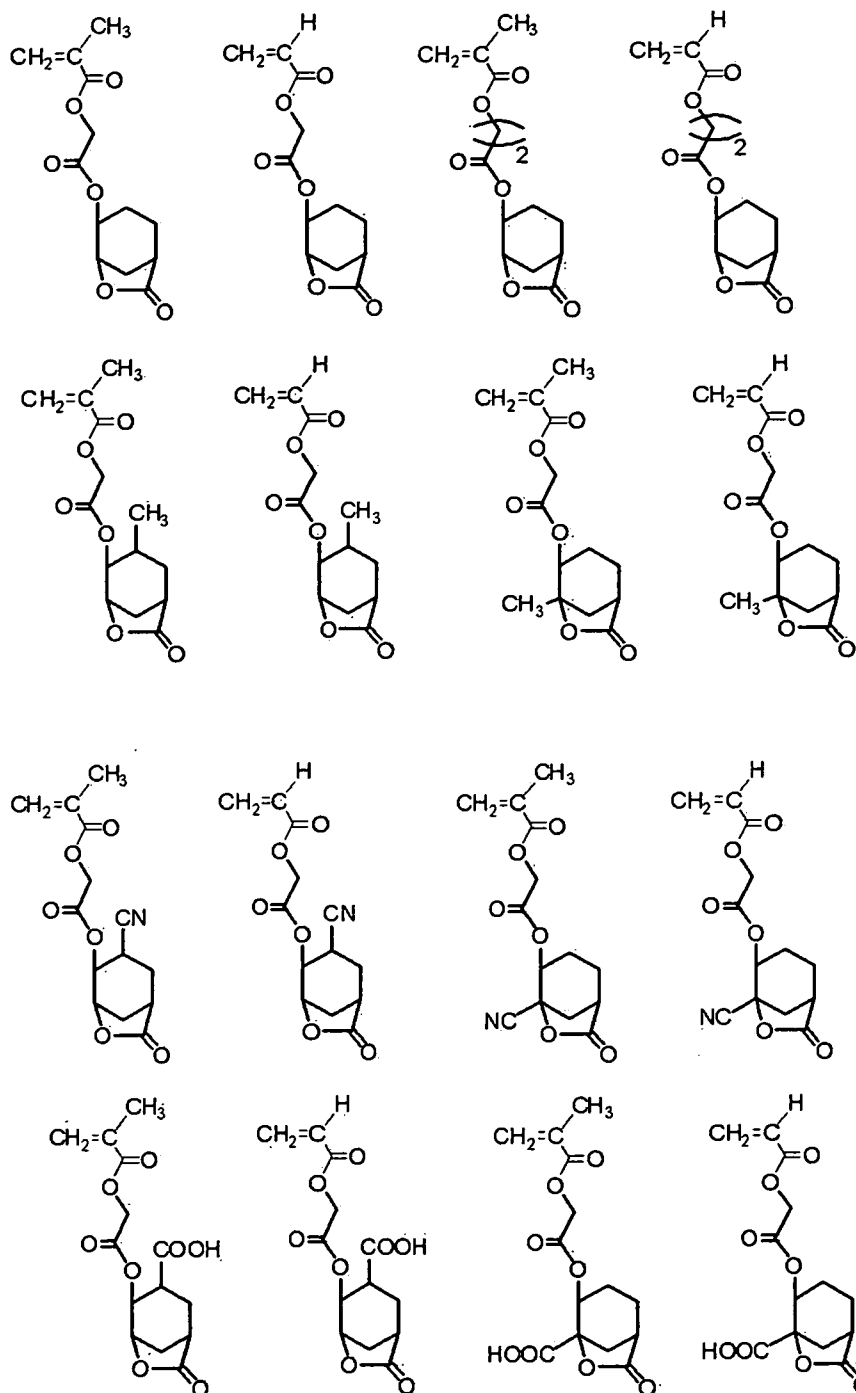






具有 γ -丁內酯環與式所示環己烷環之縮合環之酸穩定單體(a3-3)之實例，包括下列單體。





在此等具有內酯環(a3)之酸穩定單體之中，較佳為(甲基)丙烯酸(5-側氧基-4-氧雜三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷-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^{3,7}]壬烷-2-基氧基)-2-側氧基乙基酯，以及更佳為(甲基)丙烯酸酯化合物。

當樹脂(AA)含有衍生自式(a3-1)所示單體之結構單元

時，衍生自式(a3-2)所示單體之結構單元及/或衍生自式(a3-3)所示單體之結構單元，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為分別為 5 至 50 莫耳%，較佳為 10 至 40 莫耳%，以及更佳為 15 至 40 莫耳%。

當樹脂(AA)含有衍生自具有內酯環之酸穩定單體(a3)之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其總比例較佳為 5 至 60 莫耳%，以及更佳為 15 至 55 莫耳%。

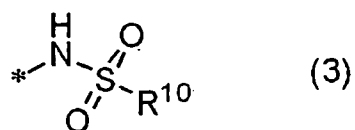
當樹脂(AB)含有衍生自式(a3-1)所示酸穩定單體之結構單元、衍生自式(a3-2)所示單體之結構單元及/或衍生自式(a3-3)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元計，其比例通常分別為 5 至 50 莫耳%，較佳為 10 至 40 莫耳%，以及更佳為 15 至 40 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自具有內酯環之酸穩定單體(a3)之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元計，其總比例較佳為 5 至 60 莫耳%，以及更佳為 15 至 55 莫耳%。

<酸穩定單體(a4)>

酸穩定單體(a4)以及酸穩定單體(a5)可用於製造樹脂(AA)。

該酸穩定單體(a4)具有以下式(3)所示基。



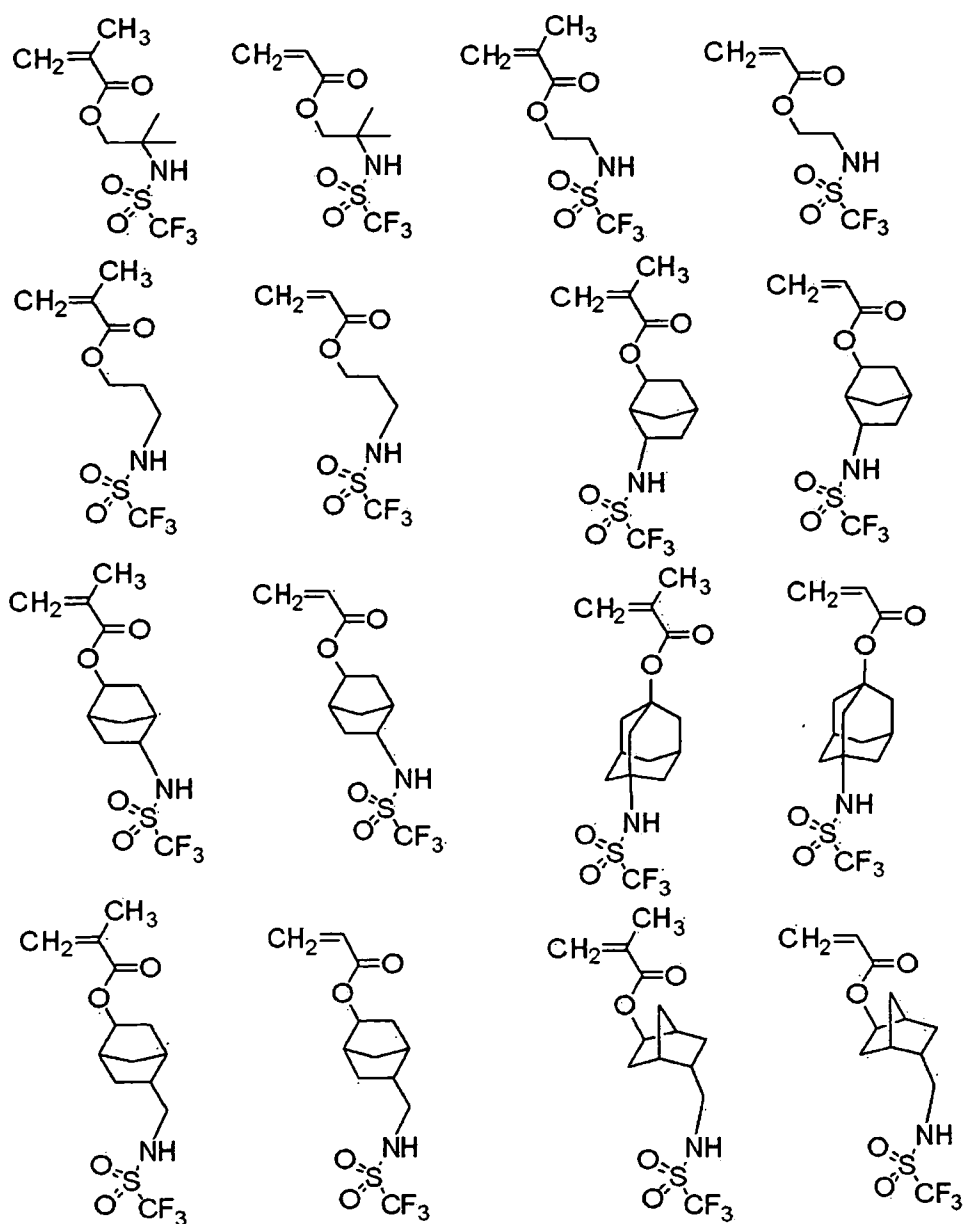
其中， R^{10} 表示 C_1 至 C_6 含氟烷基(fluorinated alkyl)。

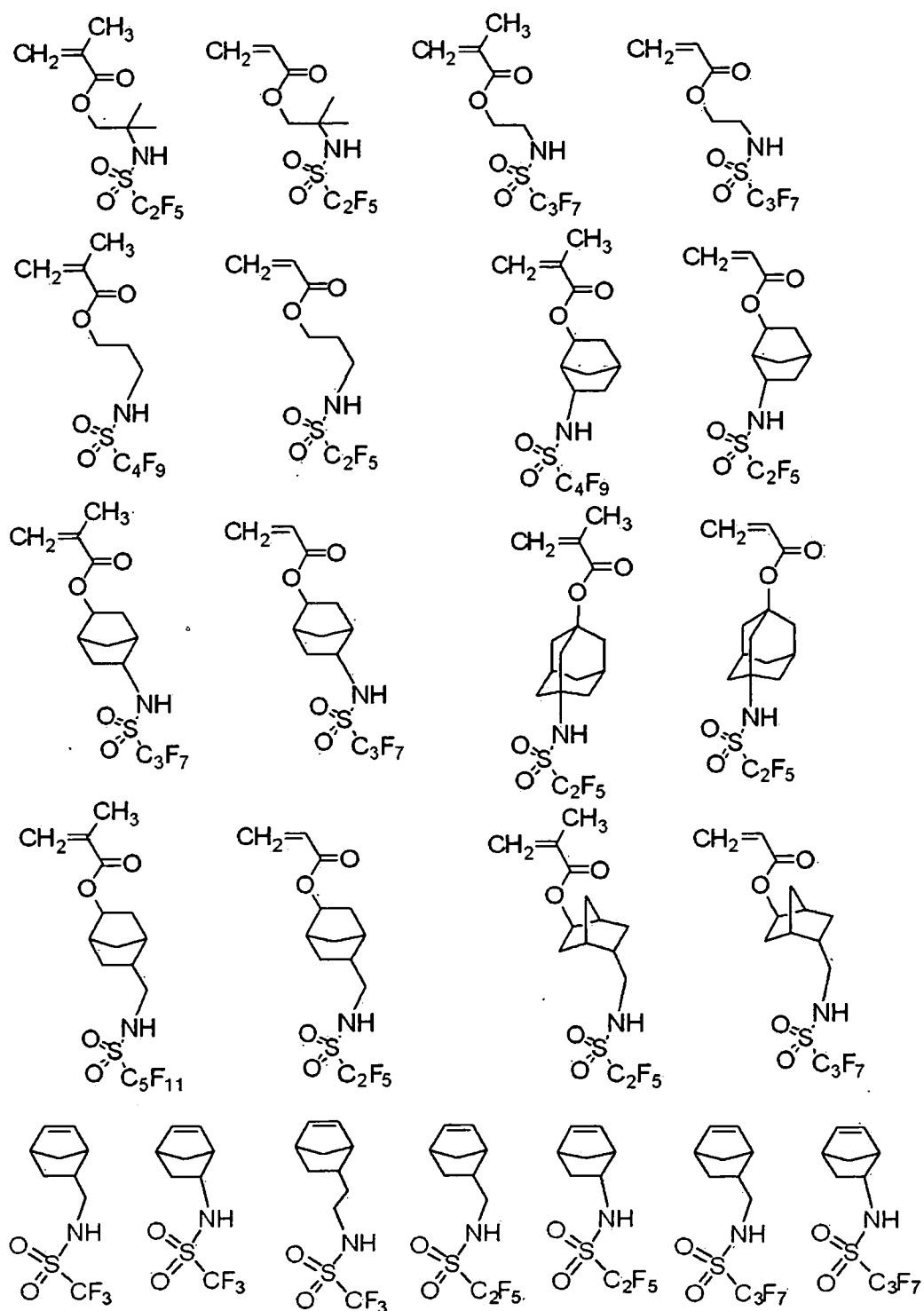
R^{10} 中含氟烷基之實例，包括二氟甲基、三氟甲基、1,1-二氟乙基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、

1, 1, 2, 2-四氟丙基、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丙基、全氟乙基甲基、1-(三氟甲基)-1, 2, 2, 2-四(三氟乙基)、全氟丙基、1, 1, 2, 2-四氟丁基、1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丁基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟丁基、全氟丁基、1, 1-雙(三氟)甲基-2, 2, 2-三氟乙基、2-(全氟丙基)乙基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-八氟戊基、全氟戊基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-十氟戊基、1, 1-雙(三氟甲基)-2, 2, 3, 3, 3-五氟丙基、2-(全氟丁基)乙基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-十氟己基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-十二氟己基、全氟戊基甲基以及全氟己基。

R^{10} 之含氟烷基較佳具有 1 至 4 個碳原子，較佳為三氟甲基、全氟乙基以及全氟丙基，以及更佳為三氟甲基。

具有式(a4)所示基之酸穩定單體(a4)之具體例包括下列單體。





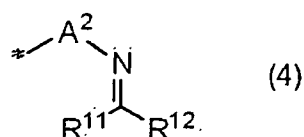
當樹脂(AA)含有衍生自式(a4)所示酸穩定性單體之結構單元時，以樹脂(AA)之全部結構單元(100 莫耳%)計，其比例通常為 1 至 30 莫耳%，較佳為 3 至 25 莫耳%，以及更佳為 5 至 20 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a4)所示酸穩定性單體之結

構單元時，以樹脂(AB)之全部結構單元(100 莫耳%)計，其比例通常為 5 至 90 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更佳為 20 至 70 莫耳%。

<酸穩定單體(a5)>

該酸穩定單體(a5)具有式(4)所示基。



其中， R^{11} 表示視需要取代的 C_6 至 C_{12} 芳香族烴基；

R^{12} 表示視需要取代的 C_1 至 C_{12} 烴基，該烴基可含有雜原子；

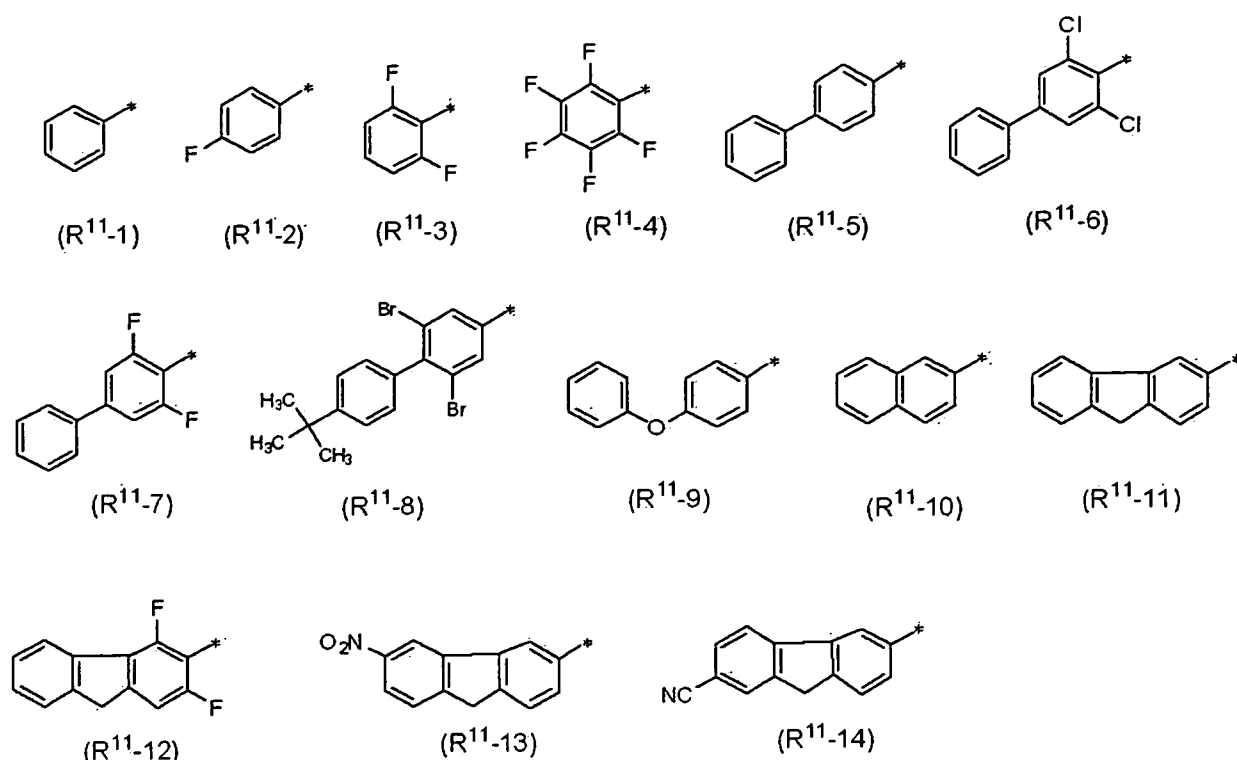
A^2 表示單鍵、 $-(CH_2)_{m10}-SO_2-O-*$ 或 $-(CH_2)_{m10}-CO-O-*$ ， $[-(CH_2)_{m10}-]$ 所含之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 $-SO_2-$ 置換， $[-(CH_2)_{m10}-]$ 所含之氫原子可經氟原子置換；

$m10$ 表示整數 1 至 12。

R^{11} 之芳香族烴基之實例，包括芳香基諸如苯基、萘基、對-甲基苯基、對-第三丁基苯基、對-金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、2,4,6-三甲苯基、聯苯基、蔥基、菲基、2,6-二乙基苯基以及 2-甲基-6-乙基苯基。

芳香族烴基所含之氫原子可經 C_1 至 C_4 烷基、鹵原子、苯基、硝基、氰基、羥基、苯氧基以及第三丁基苯基置換。

R^{11} 之較佳基之具體例包括下列基。 $*$ 表示鍵結至碳原子之鍵。



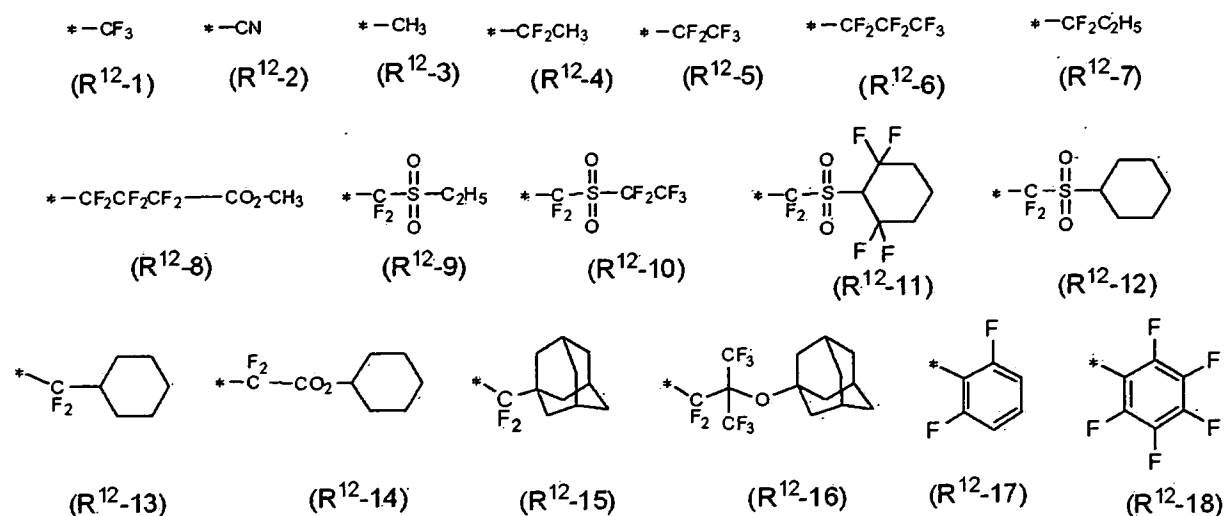
R¹² 之烴基可為直鏈脂肪族烴基、脂環烴基以及芳香族烴基之任一者。

脂肪族烴基之典型例為烷基，以及烷基之實例，包括與上述相同之基。

脂環族烴基之實例包括與上述相同之實例。

當 R¹² 為脂肪族烴基或脂環烴基，此等可包括雜原子。雜原子之實例包括鹵原子、硫原子、氧原子以及氮原子，以及可包括結合基之型態諸如磺醯基以及羰基。

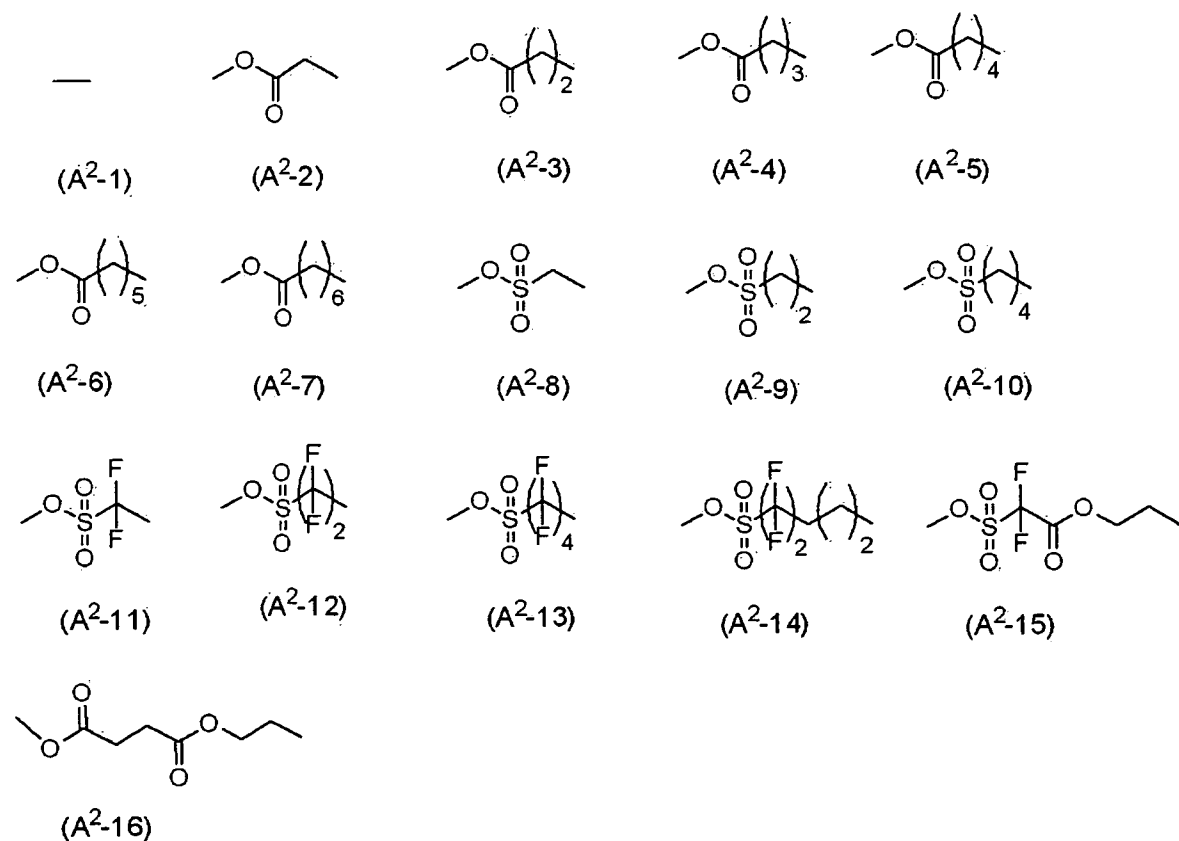
含有雜原子之 R¹² 之具體例包括下列基。



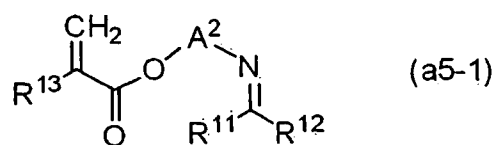
當 R¹² 為芳香族烴基，其具體例包括作為 R¹¹ 之相同實

例。

A² 之具體例包括下列基。



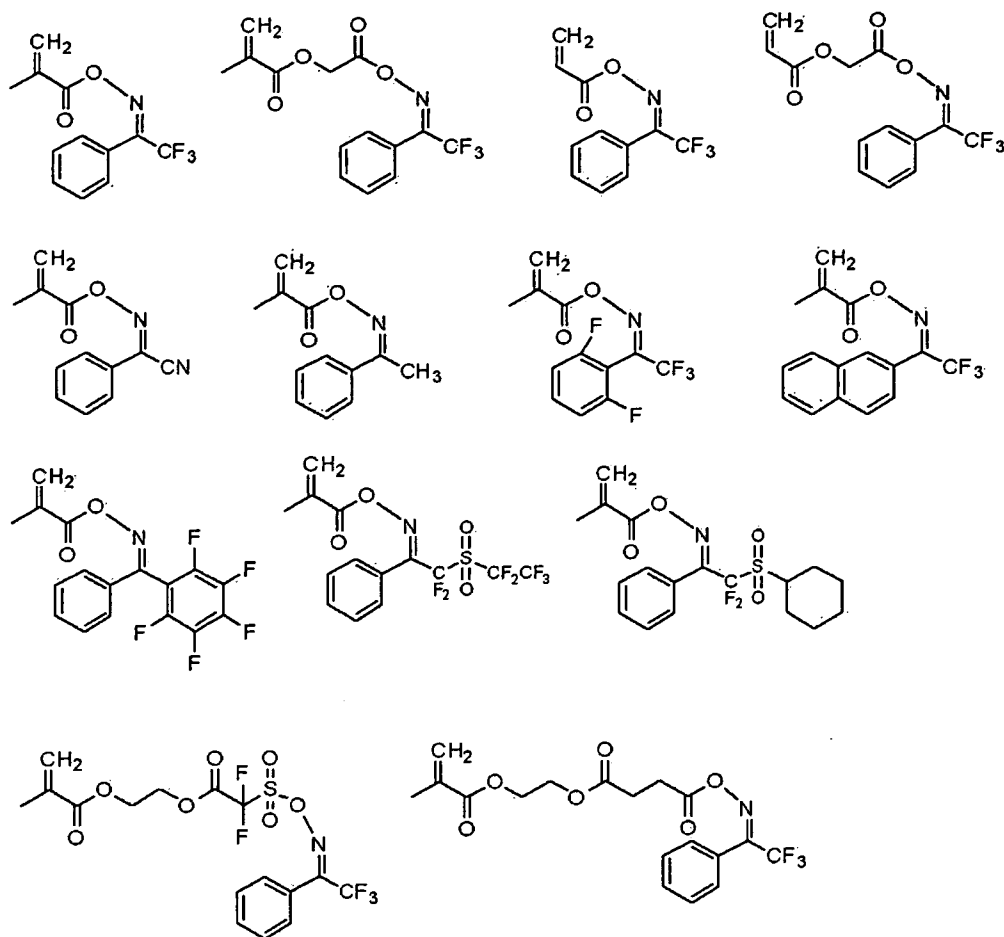
含有式(4)所示基之酸穩定單體(a5)包括式(a5-1)所示酸穩定單體。



其中， R^{13} 表示氫原子或甲基；

R^{11} 、 R^{12} 以及 A^2 與上述相同定義。

該酸穩定單體(a5-1)之具體例包括下列單體。

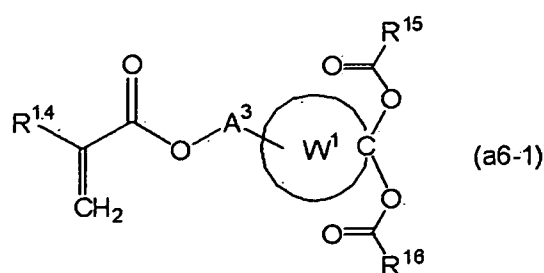


當樹脂(AA)含有衍生自式(a5-1)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 1 至 30 莫耳%，較佳為 3 至 25 莫耳%，以及更佳為 5 至 20 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a5-1)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元(100 莫耳%)計，其比例通常為 5 至 90 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更佳為 20 至 70 莫耳%。

<酸穩定單體(a6)>

該酸穩定單體(a6)為式(a6-1)所示單體。



其中，環 W^1 表示 C_3 至 C_{36} 脂環烴基；

A^3 表示單鍵或 C_1 至 C_{17} 二價脂肪族烴基，以及脂肪族烴基所含之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換，但是，鍵結至 $-O-$ 的原子為碳原子；

R^{14} 表示視需要具有鹵原子之 C_1 至 C_6 烷基、氫原子或鹵原子；

R^{15} 以及 R^{16} 獨立地表示視需要具有鹵原子之 C_1 至 C_6 烷基。

環 W^1 之脂環族烴基包括單環或多環烴基，較佳為 C_5 至 C_{18} 脂環烴基，以及更佳為 C_6 至 C_{12} 脂環烴基。其實例包括式(KA-1)至式(KA-19)所示環。亦即，式(a6-1)中之下列所示基，



係其中一鍵結至構成式(KA-1)至式(KA-19)所示環之任一原子之氫原子，以鍵結至 A^3 之鍵置換，以及其他兩個鍵結至構成環之其他原子之氫原子分別以鍵結至 $-O-CO-R^{15}$ 以及鍵結至 $-O-CO-R^{16}$ 置換之基。

環 W^1 之實例較佳包括環己烷環、金剛烷環、降莢烯環

以及降莖烷環。

A^3 之二價脂肪族烴基之實例，包括：

直鏈烷二基諸如亞甲基、伸乙基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、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、十七烷-1, 17-二基、乙烷-1, 1-二基、丙烷-1, 1-二基以及丙烷-2, 2-二基；

分支鏈烷二基諸如其中直鏈烷二基連結至 C_1 至 C_4 烷基（諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基以及第三丁基）之側鏈之基，例如丁烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、戊烷-1, 4-二基、2-甲基丁烷-1, 4-二基；

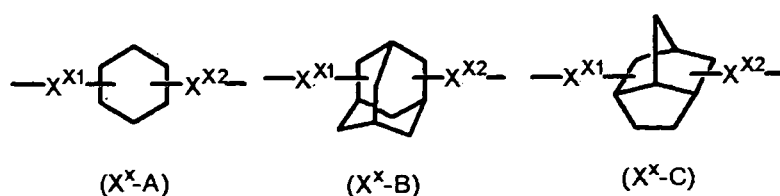
單-脂環烴基諸如環丁烷-1, 3-二基、環戊烷-1, 3-二基、環己烷-1, 2-二基、1-甲基己烷-1, 2-二基、環己烷-1, 4-二基、環辛烷-1, 2-二基、環辛烷-1, 5-二基；

多-脂環烴基諸如降莖烷-2, 3-二基、降莖烷-1, 4-二基、降莖烷-2, 5-二基、金剛烷-1, 5-二基以及金剛烷-2, 6-二基；以及

兩個或兩個以上基之組合。

A^3 之脂肪族烴基可具有取代基。

烷二基以及脂環族烴基之組合的實例包括下列之基。



其中， X^1 以及 X^2 獨立地表示 C_1 至 C_6 烷二基或單鍵，但各別地， X^1 以及 X^2 皆不為單鍵，以及該基之之碳原子總數為 17 或 17 以下。

A^3 中脂肪族烴基所含之 $-CH_2-$ 由 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換之實例，例如包括與式(a)中(a-g1)基之相同實例。

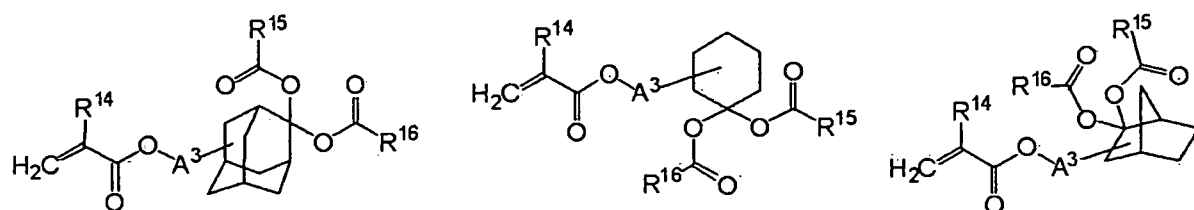
A^3 較佳為單鍵或式 $^*-(CH_2)_{s1}-CO-O-$ 所示基， $s1$ 表示整數 1 至 6， $*$ 表示鍵結，以及更佳為單鍵或 $^*-CH_2-CO-O-$ 。

R^{14} 較佳為氫原子或甲基。

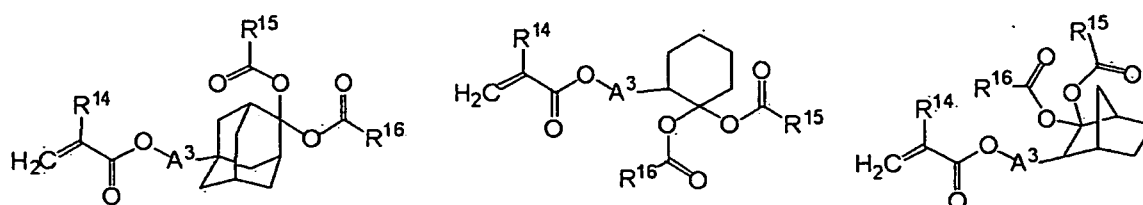
R^{14} 至 R^{16} 之鹵原子較佳為氟原子。

具有鹵原子之烷基之實例包括三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基以及全氟己基。此等之中，以三氟甲基、全氟乙基以及全氟丙基為佳。

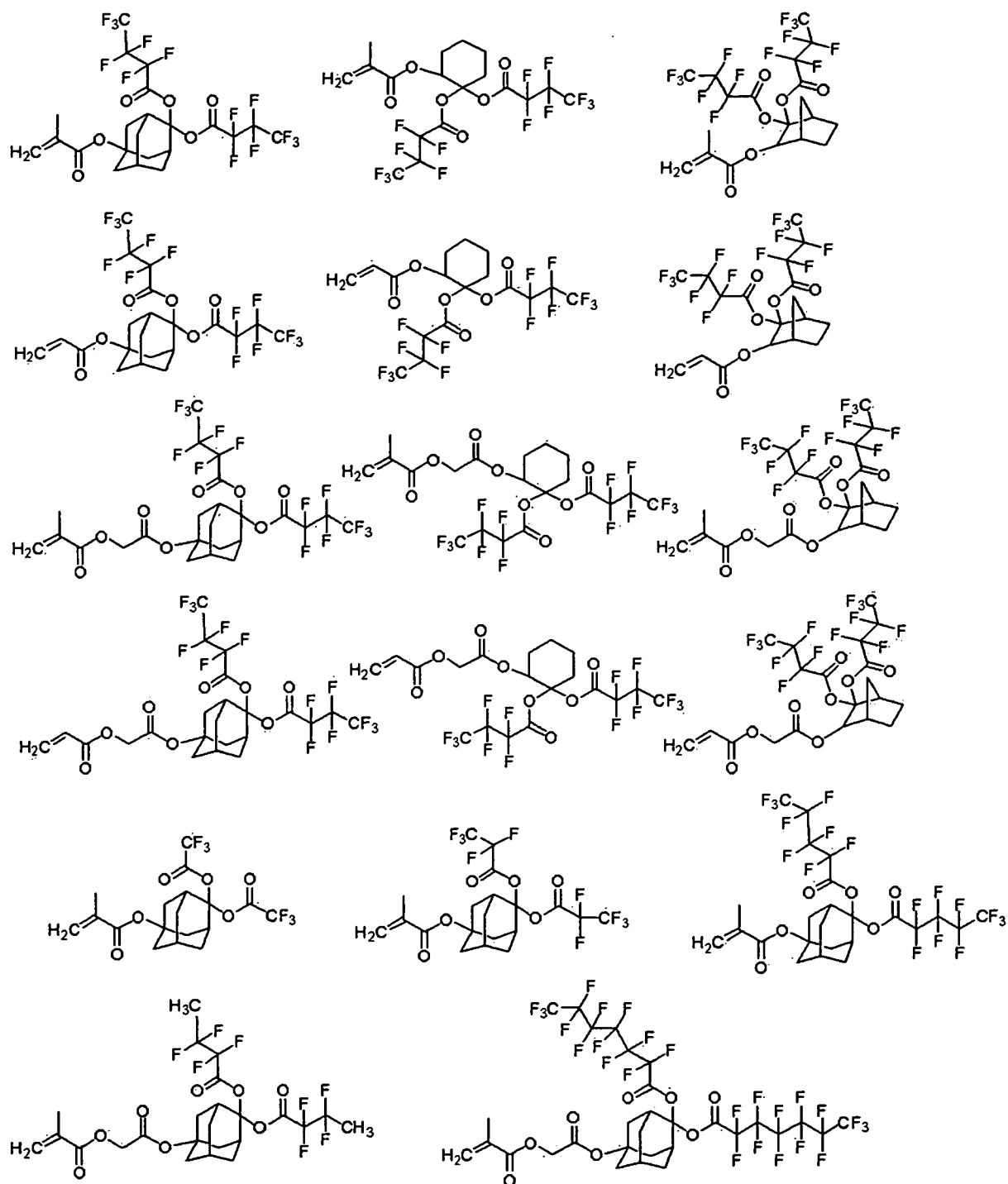
酸穩定單體(a6-1)之實例包括下列酸穩定單體。 R^{14} 至 R^{16} 以及 A^3 與上述相同定義。



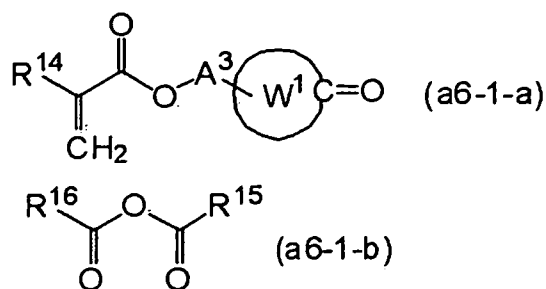
此等之中，較佳為下式所示酸穩定單體。



該酸穩定單體(a6-1)之具體例包括下列酸穩定單體。



較佳之酸穩定單體(a6-1)可藉由將式(a6-1-a)所示化合物與式(a6-1-b)所示化合物反應而製造。



其中， R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 A^3 以及 W^1 具有與上述相同之定義。

式(a6-1-a)所示典型化合物為 JP2002-226436-A 中所述之 1-甲基丙烯鹽基氧基-4-側氧基金剛烷。

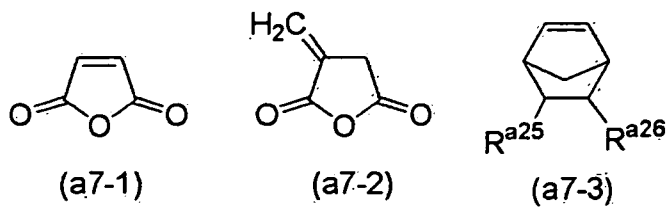
該(a6-1-b)式所示化合物之實例，包括五氟丙酸酐、七氟丁酸酐以及三氟丁酸酐。此反應較佳在所使用之該(a6-1-b)式所示化合物之沸點附近進行。

當樹脂(AA)含有衍生自式(a6)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 1 至 30 莫耳%，較佳為 3 至 25 莫耳%，以及更佳為 5 至 20 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a6)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元計，其比例通常為 5 至 90 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更佳為 20 至 70 莫耳%。

<酸穩定單體(a7)>

上述以外之酸穩定單體之實例，例如包括式(a7-1)所示馬來酸酐、式(a7-2)所示伊康酸酐或具有式(a7-3)所示降莖烯環之酸穩定單體。



其中， R^{a25} 以及 R^{a26} 獨立地表示氫原子、視需要具有羥基之 C_1 至 C_3 烷基、氰基、羧基或 $-COOR^{a27}$ ，或 R^{a25} 以及 R^{a26} 可彼此鍵結以形成 $-CO-O-CO-$ ， R^{a27} 表示 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基，脂肪族烴基所含之一個或一個以上 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 或 $-CO-$ 置換，但是，排除其中 $-COOR^{a27}$ 為酸不穩定基之基，亦即， R^{a27} 不包括該三級碳原子鍵結至 $-O-$ 之基。

R^{a25} 以及 R^{a26} 之視需要具有羥基之烷基之實例包括例如甲基、乙基、丙基、羥甲基以及 2-羥基乙基。

R^{a27} 中之脂肪族烴基具有較佳為 C_1 至 C_8 烷基以及 C_4 至 C_{18} 脂環烴基，以及更佳為 C_1 至 C_6 烷基以及 C_4 至 C_{12} 脂環烴基，以及又更佳為甲基、乙基、丙基、2-側氧基-氧雜環戊烷(oxolane)-3-基以及 2-側氧基-氧雜環戊烷-4-基。

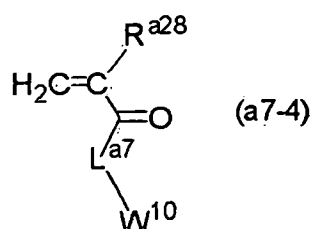
具有降莢烯環(a7-3)之酸穩定單體之具體例包括 2-降莢烯、2-羥基-5-降莢烯、5-降莢烯-2-羧酸、5-降莢烯-2-羧酸甲酯、5-降莢烯-2-羧酸 2-羥基-1-乙酯、5-降莢烯-2-甲醇以及 5-降莢烯-2,3-二羧酸酐。

當樹脂(AA)含有衍生自式(a7-1)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，式(a7-2)所示單體及/或式(a7-3)所示單體，其總比例通常為 2 至 40 莫耳%，較佳為 3 至 30 莫耳%，以及更佳為 5 至 20 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a7-1)所示單體、式(a7-2)

所示單體及/或式(a7-3)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元計，其總比例通常為 5 至 70 莫耳%，較佳為 10 至 60 莫耳%，以及更佳為 20 至 50 莫耳%。

再者，上述以外之酸穩定單體之實例，包括具有式(a7-4)所示磺內酯環(sultone ring)之單體。

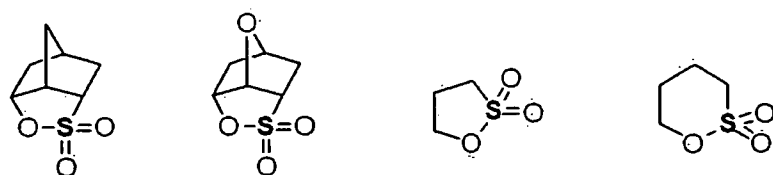


其中， L^{a7} 表示氧原子或 $*-T-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ ， $k2$ 表示整數 1 至 7， T 表示氧原子或 NH ， $*$ 表示鍵結至羰基之單鍵；

R^{a28} 表示氫原子或甲基；

W^{10} 表示具有視需要取代的磺內酯環之基。

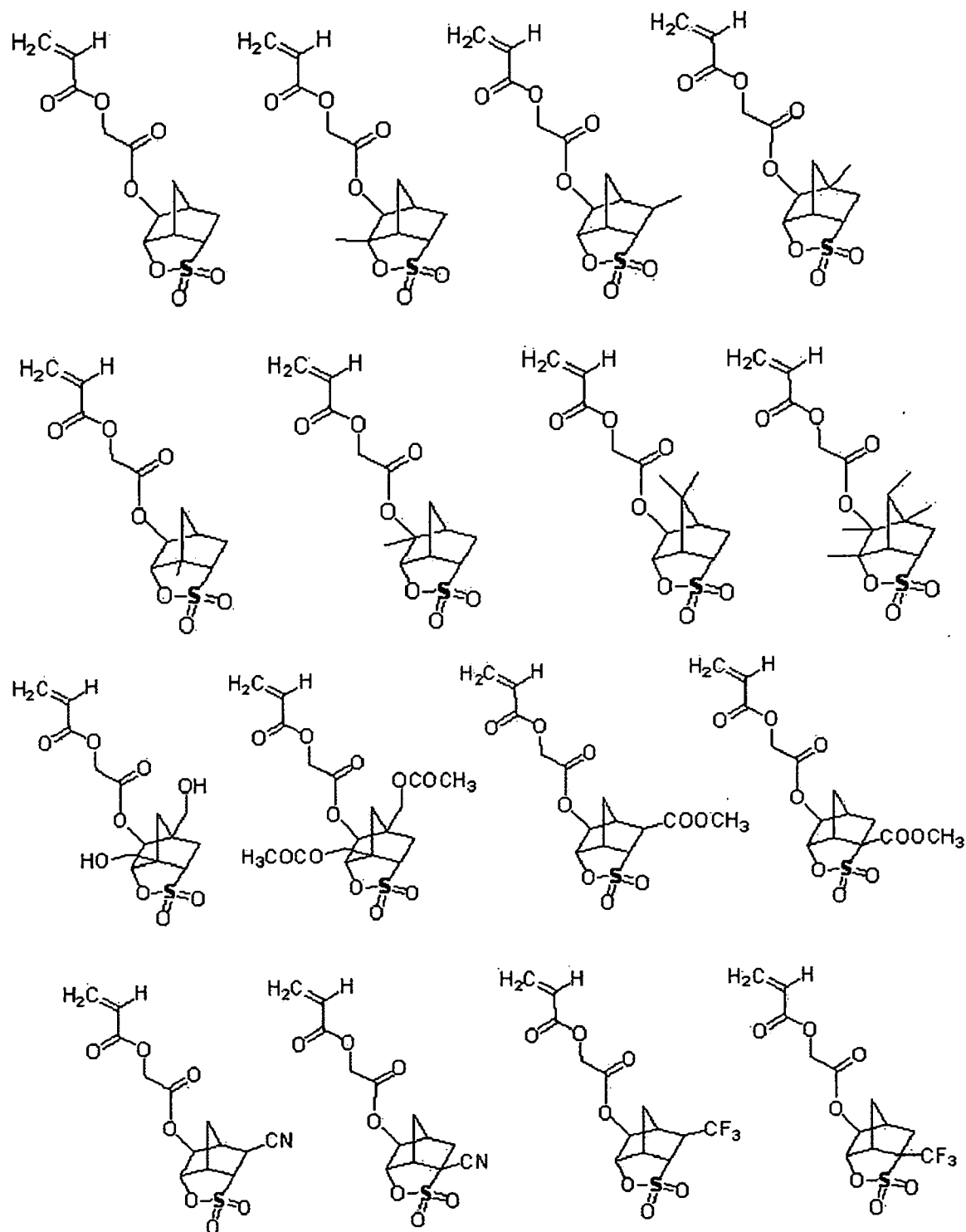
該磺內酯環係其中兩個相鄰的亞甲基分別以氧原子以及磺醯基置換之環，以及其實例包括下列之環。磺內酯環基係其中下列磺內酯環所含之氫原子由一鍵所置換，該鍵相當於式(a7-4)中鍵結至 L^{a7} 之鍵。

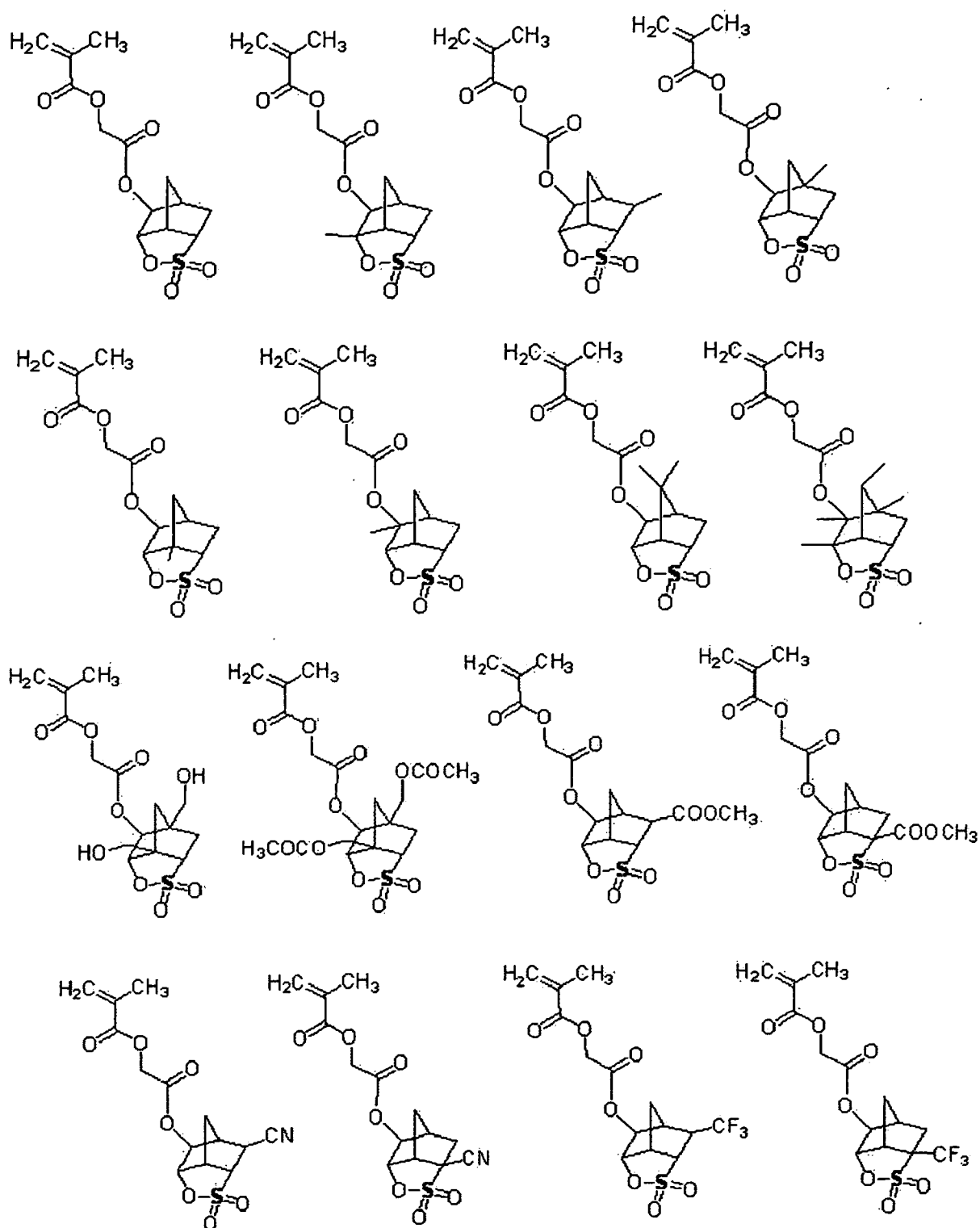


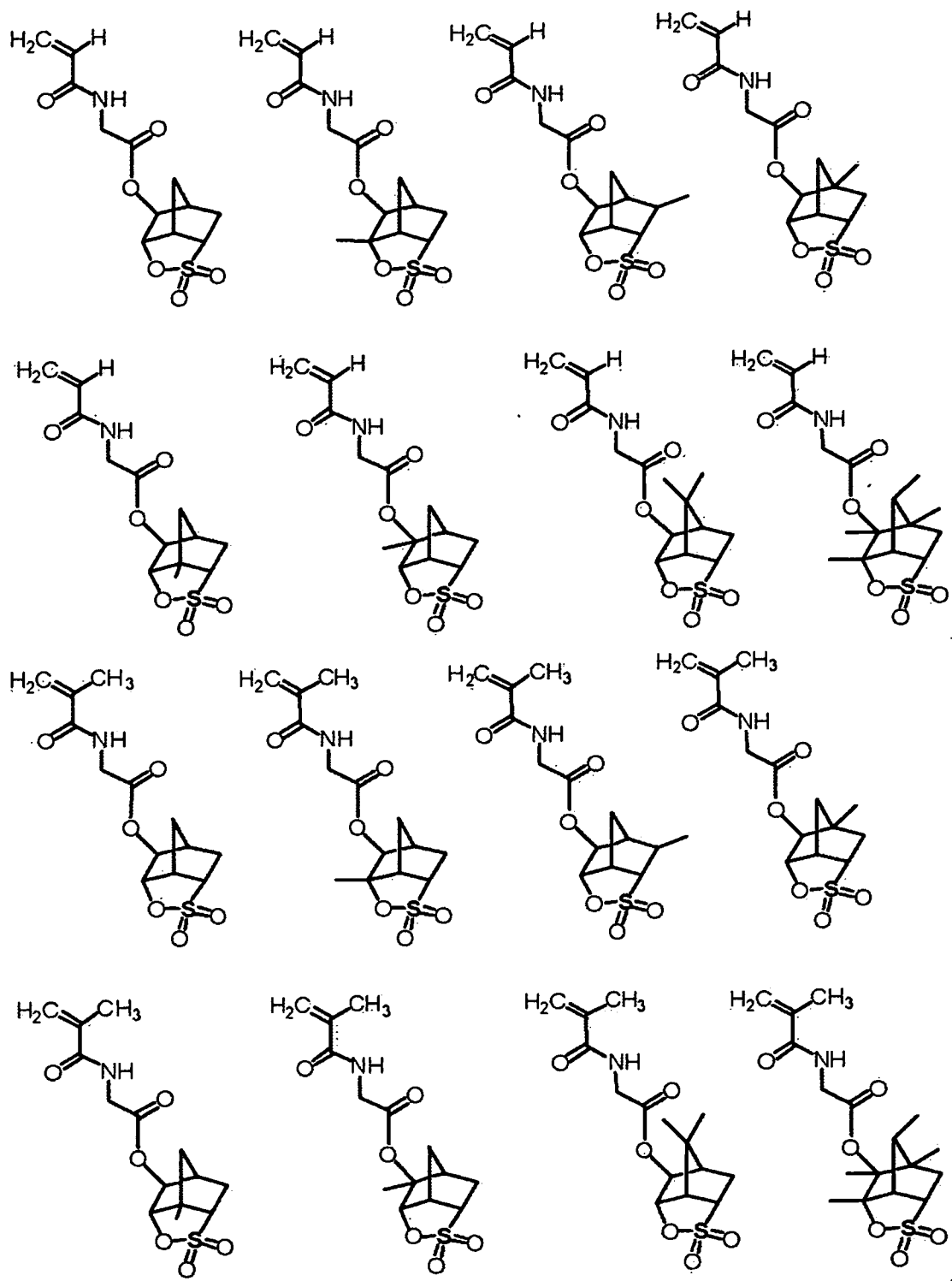
具有視需要取代的磺內酯環之基，意指已經由磺內酯環所含之鍵所置換的氫原子之外的氫原子由取代基(氫原子以外之一價基)置換之基，以及其實例包括羥基、氰基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 含氟烷基、 C_1 至 C_6 羥基烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_1 至 C_7 烷氧基羰基、 C_1 至 C_7 醯基以及 C_1 至 C_8 醯氧

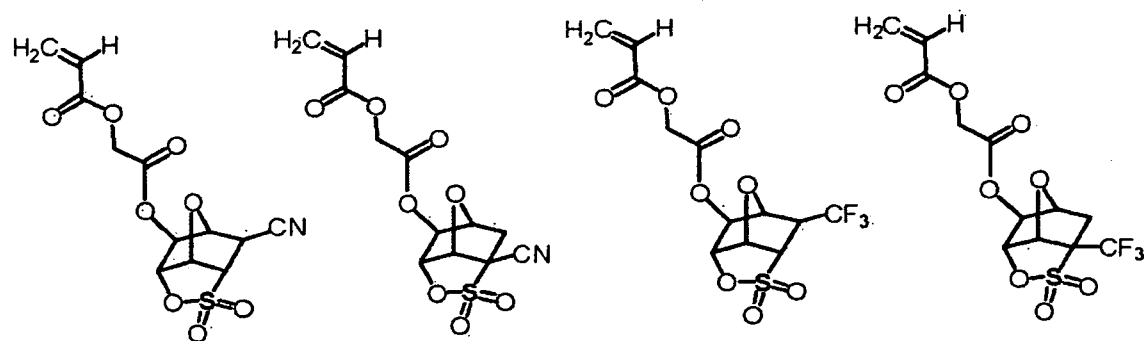
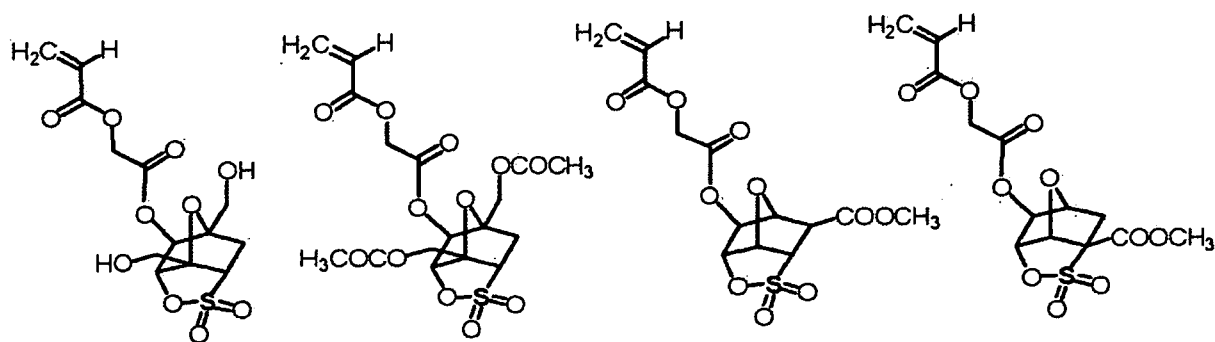
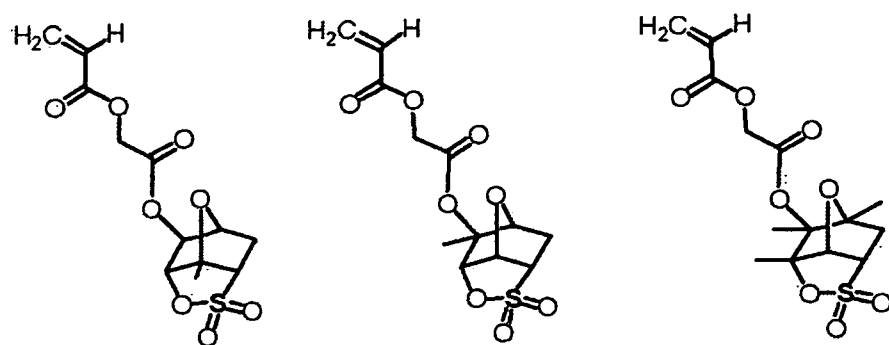
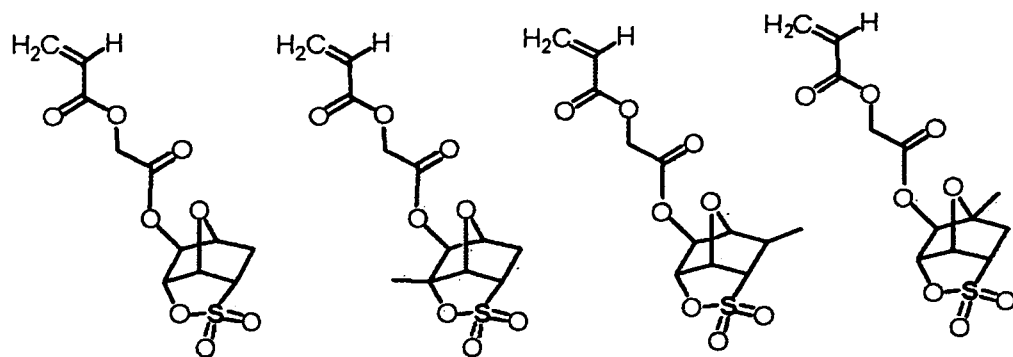
基。

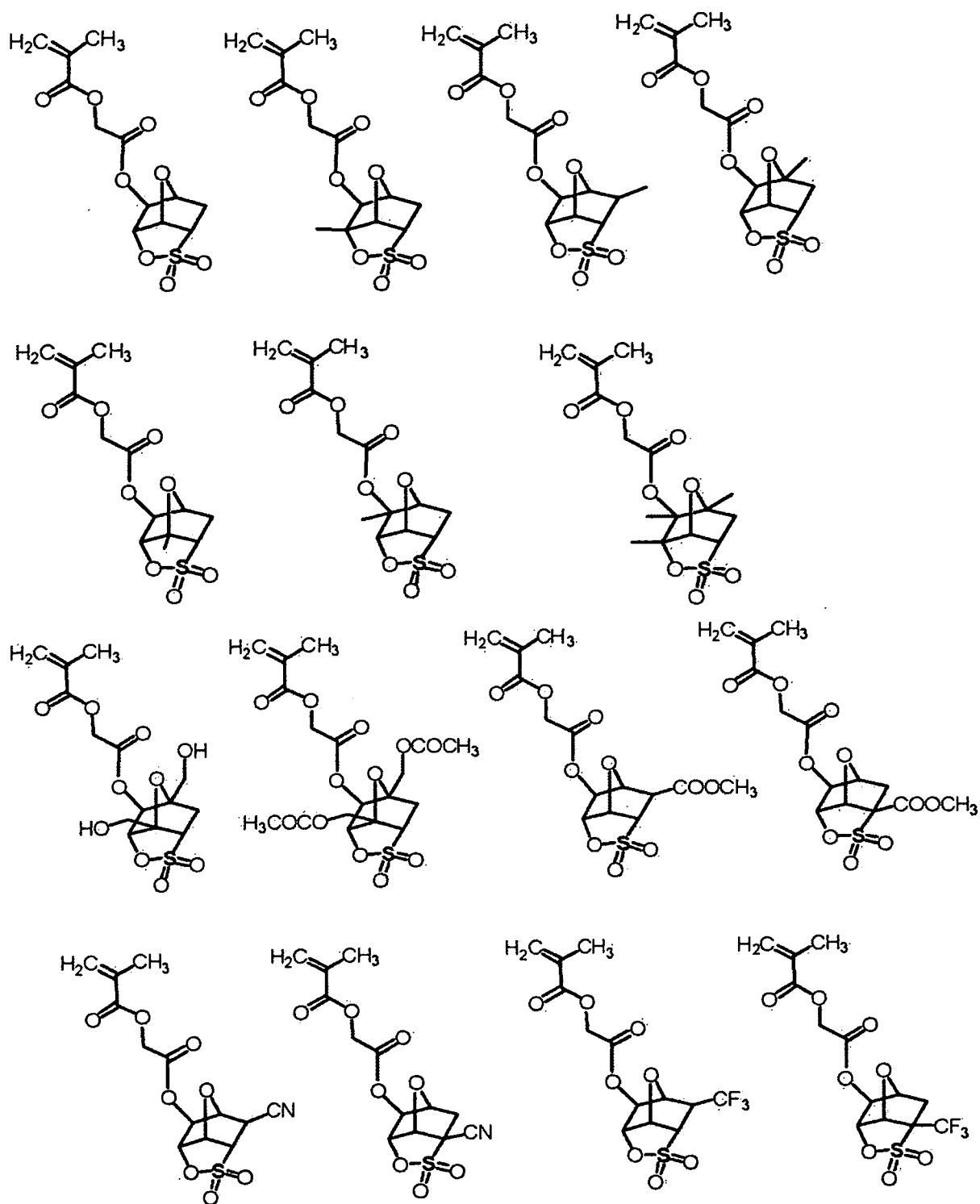
具有磺內酯環之酸穩定單體(a7-4)之具體例包括下列單體。

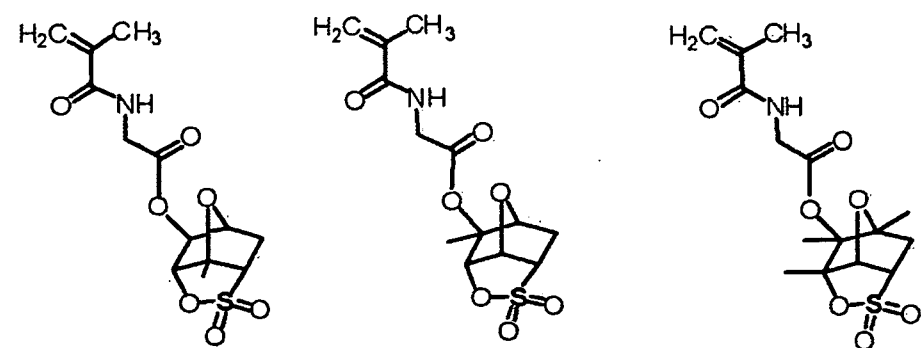
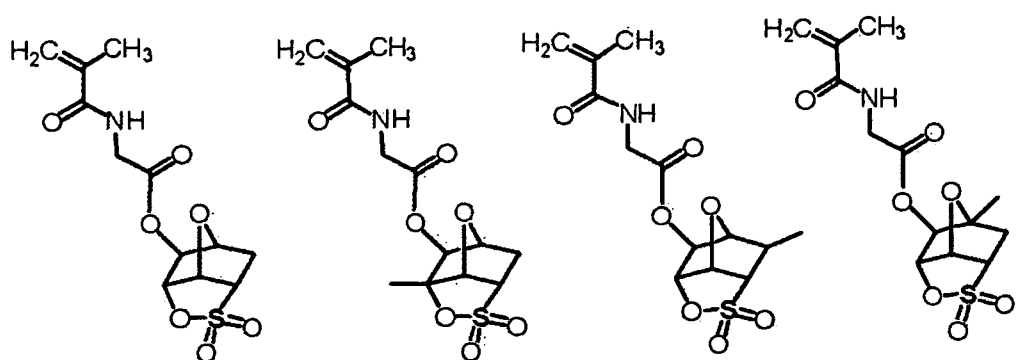
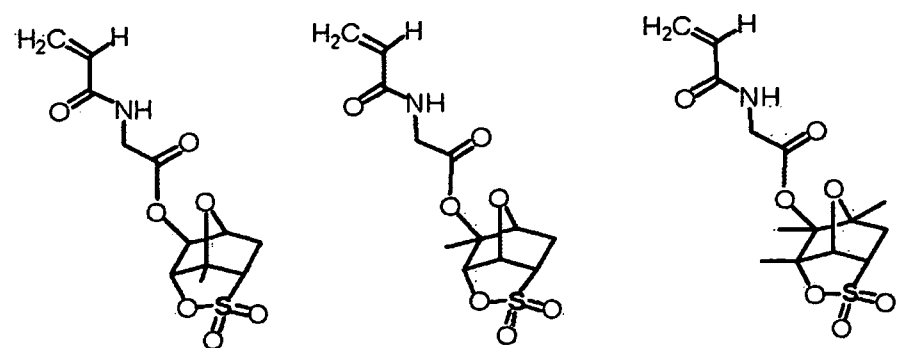
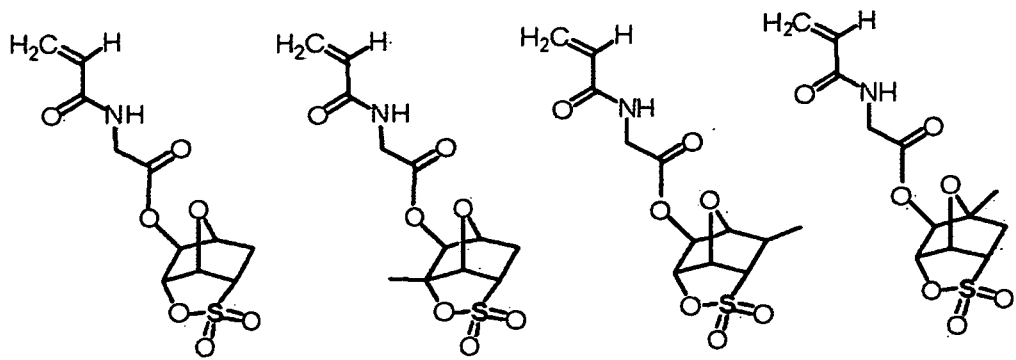


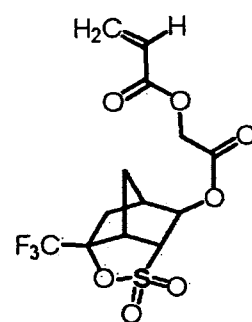
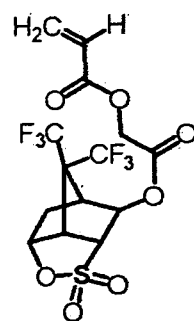
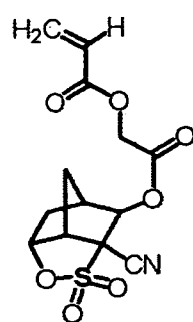
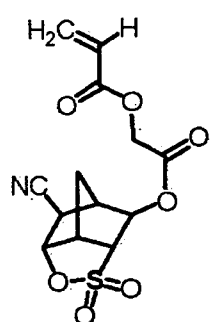
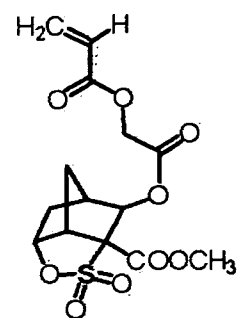
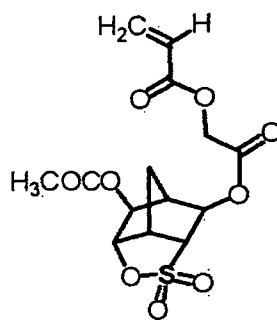
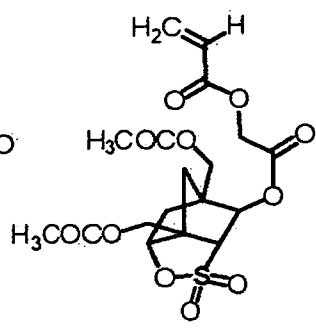
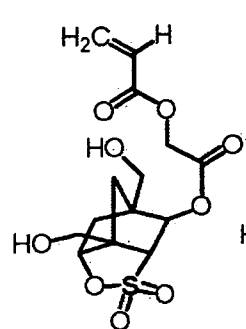
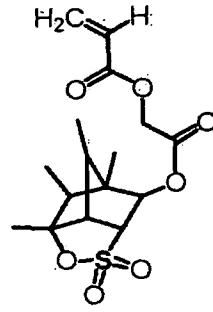
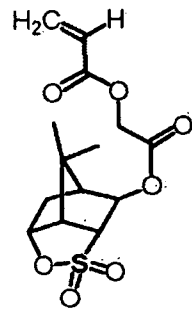
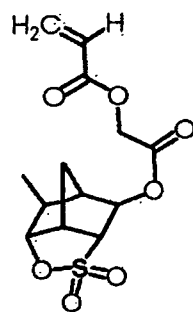
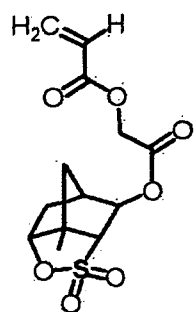
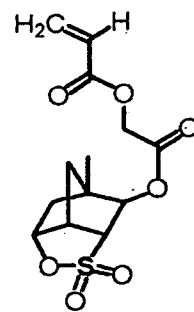
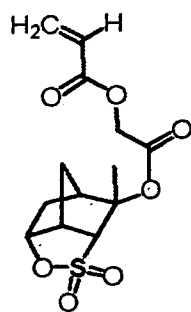
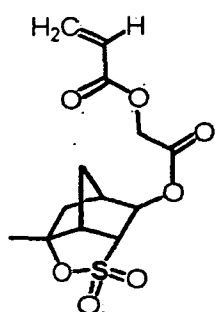
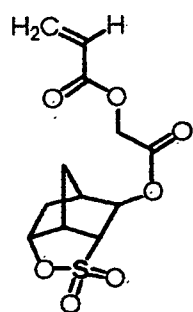


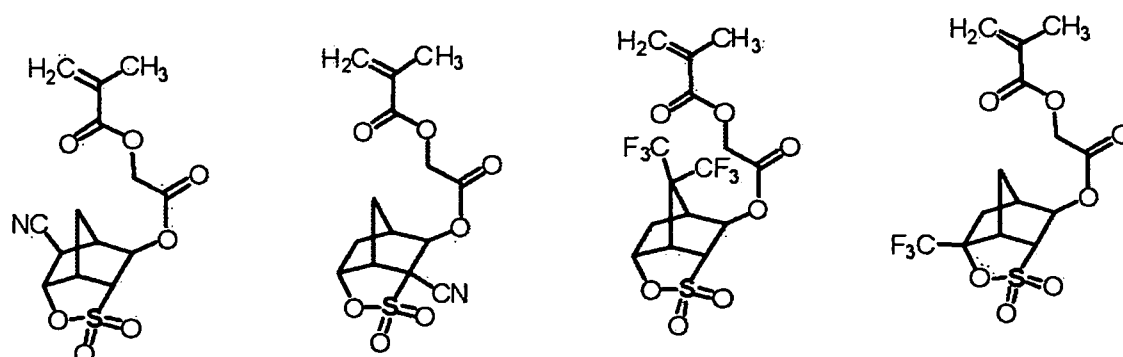
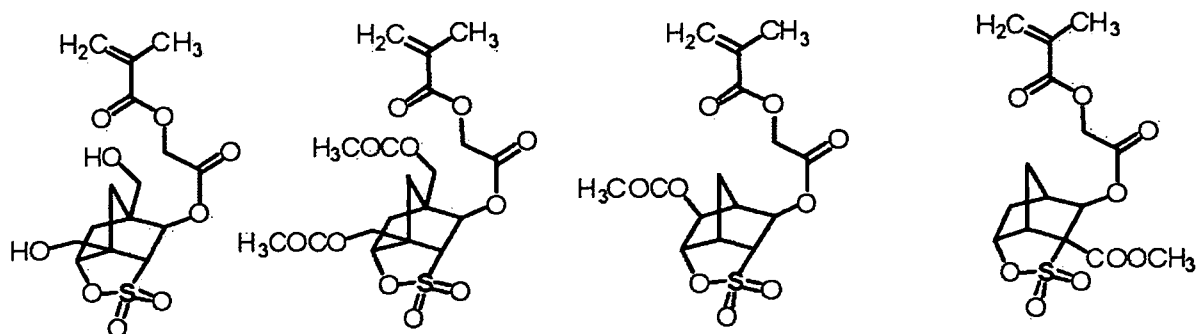
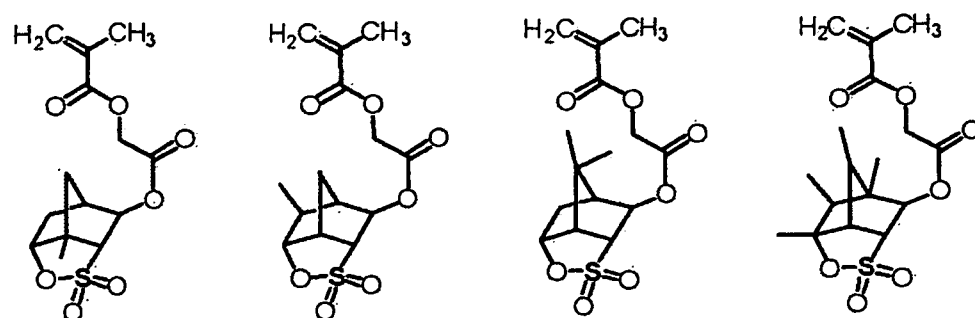
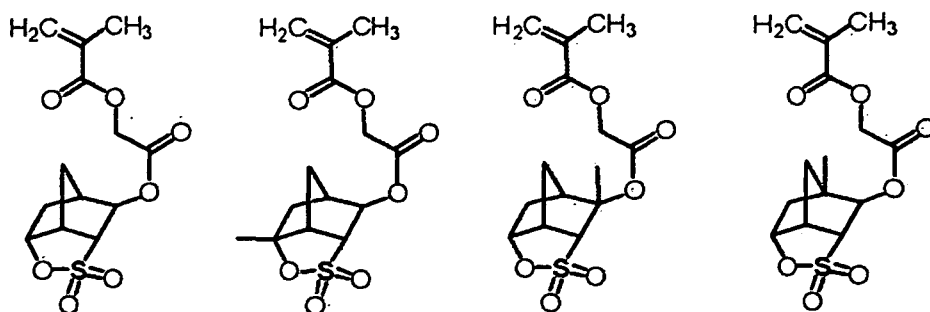


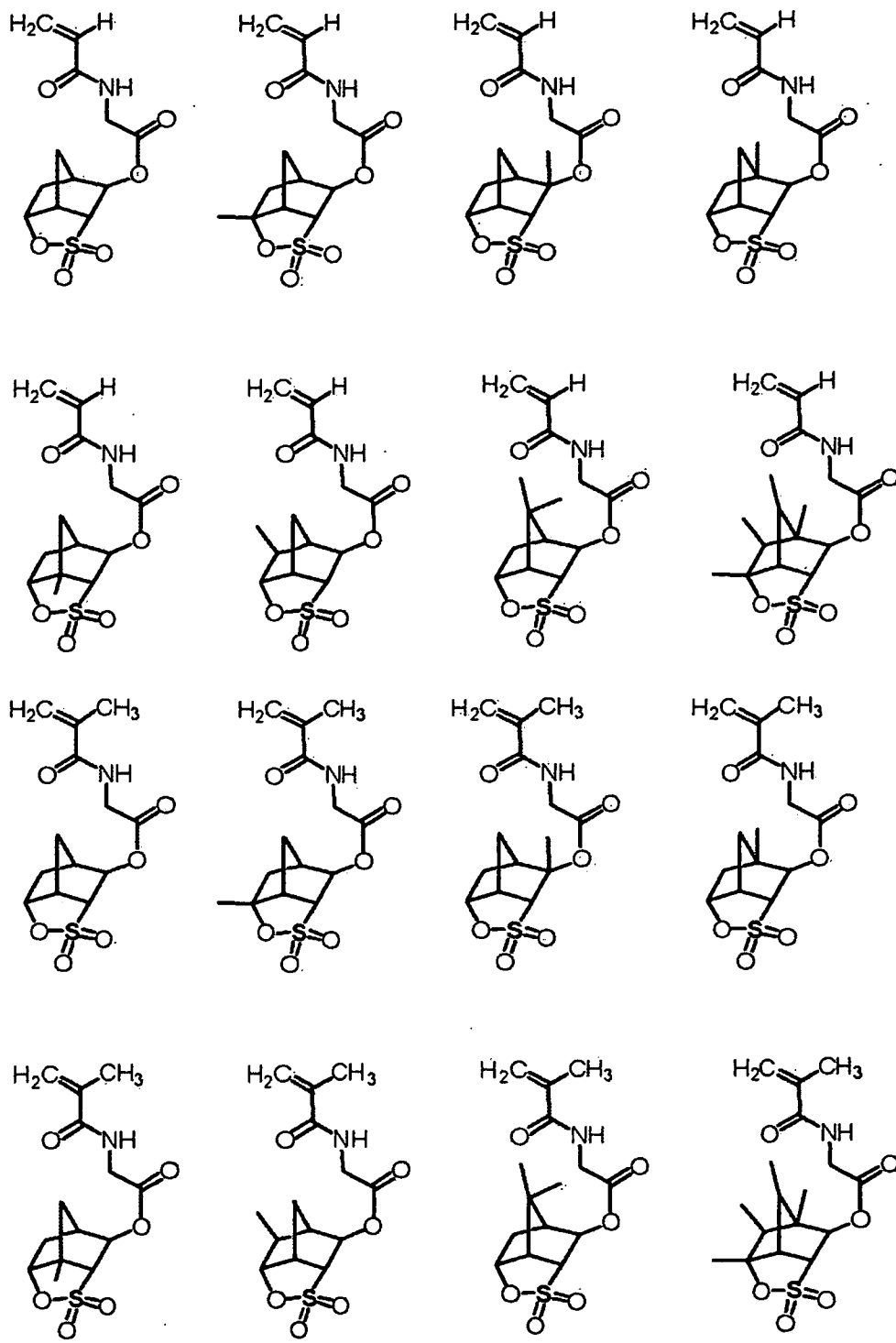


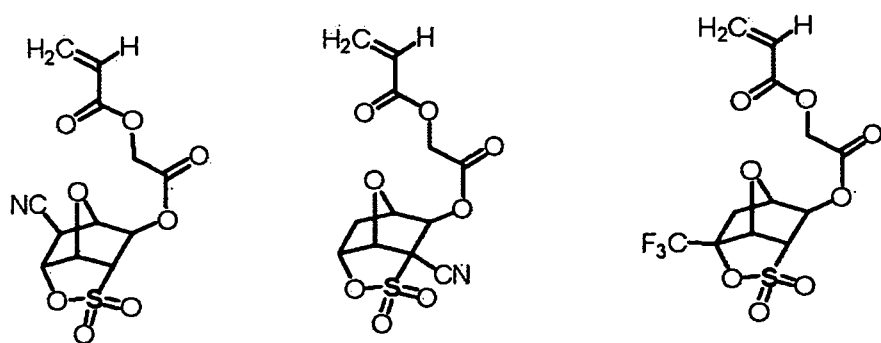
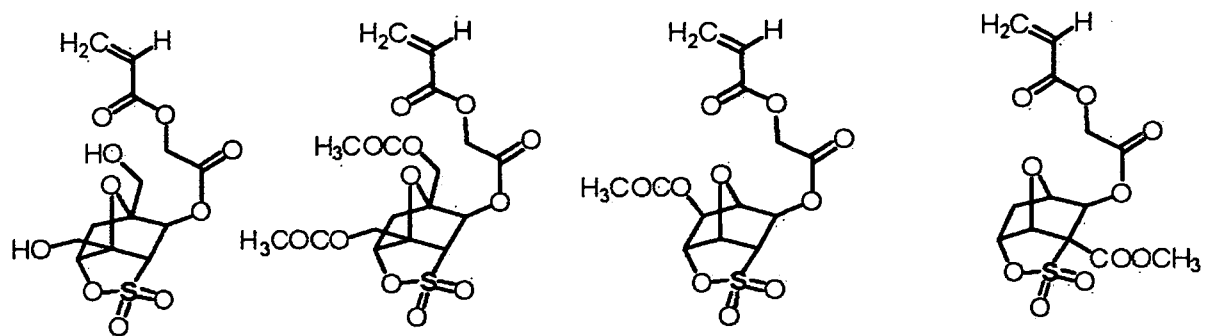
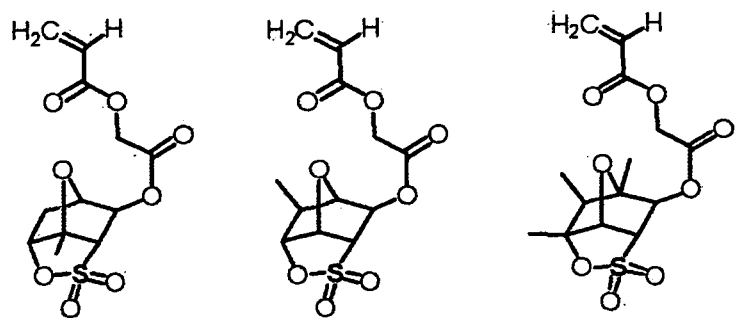
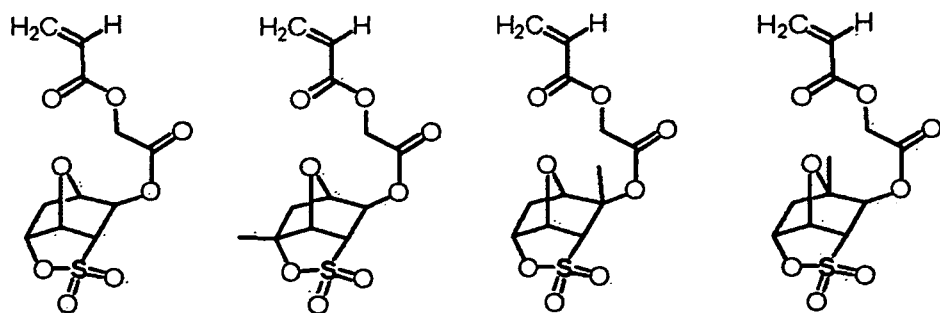


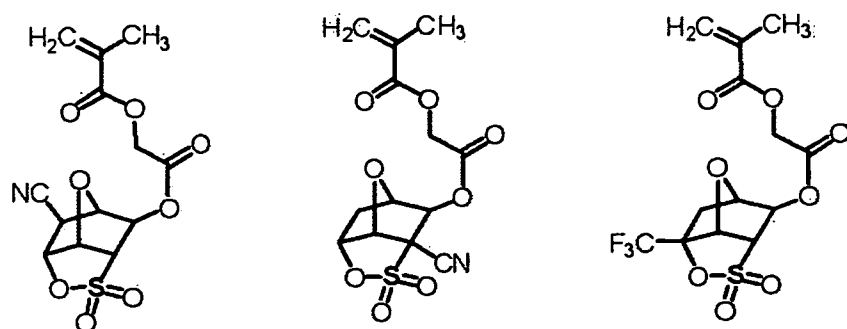
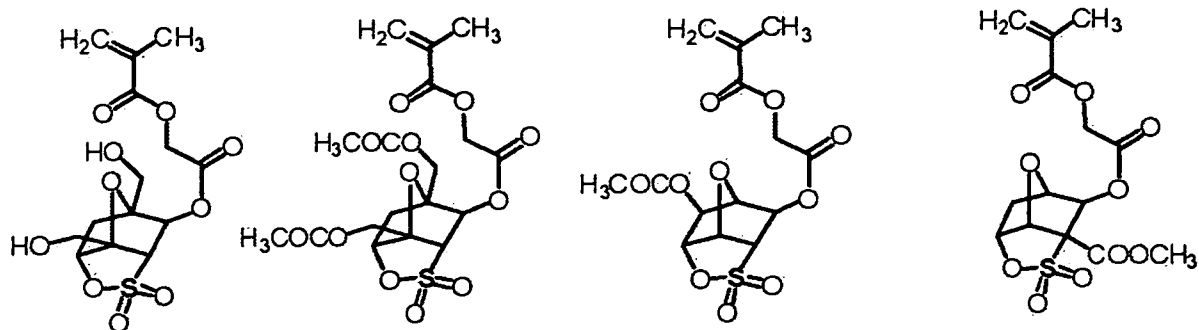
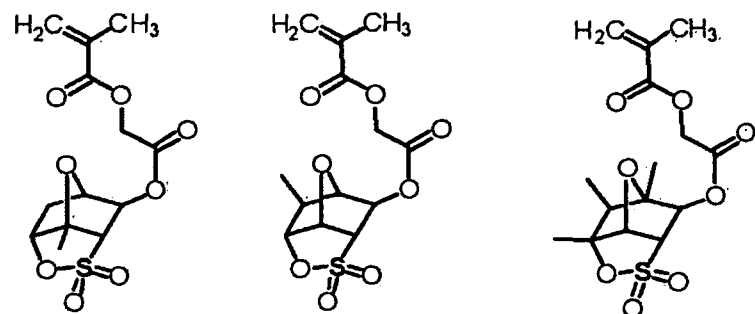
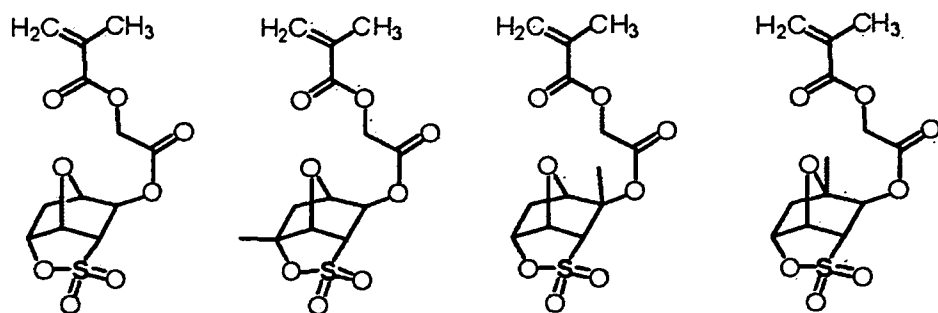


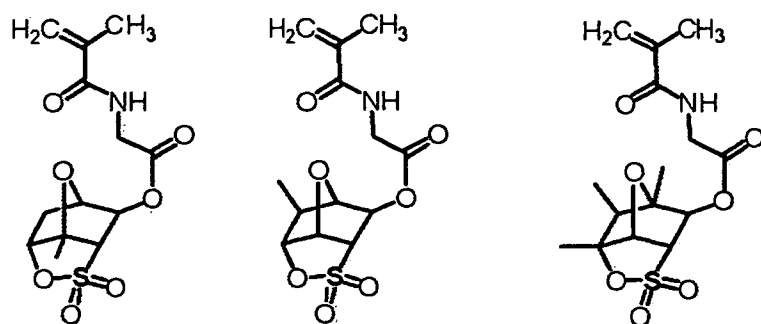
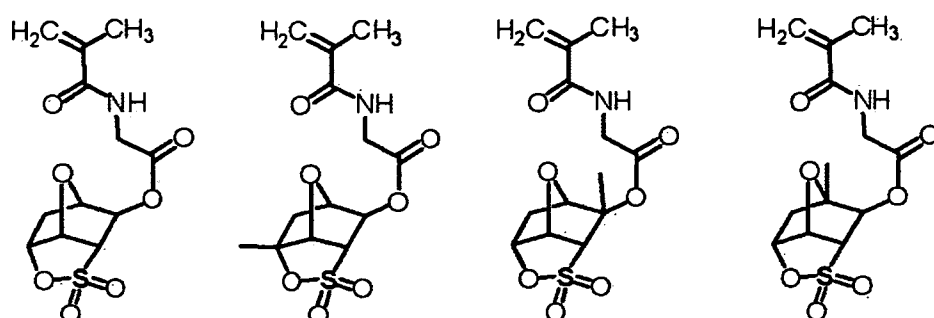
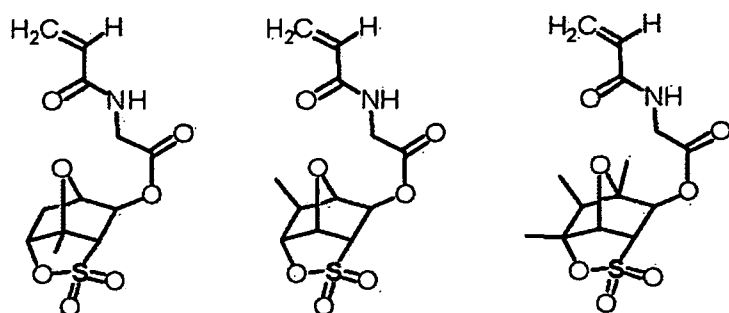
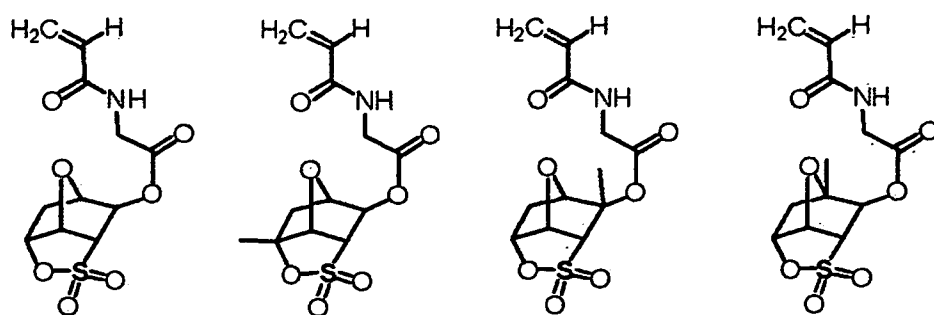












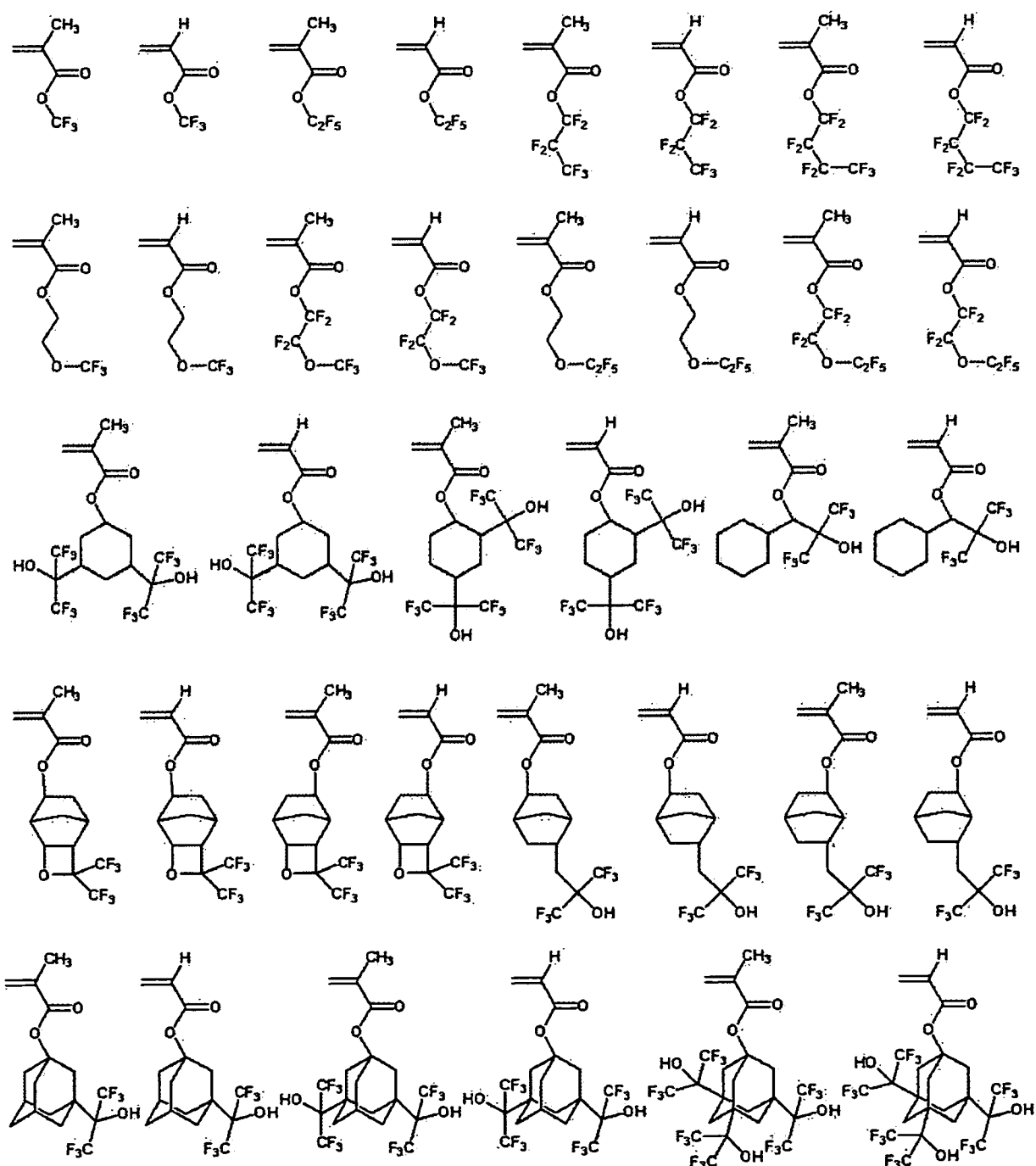
當樹脂(AA)含有衍生自式(a7-4)所示酸穩定單體(a7)之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元(100 莫耳%)計，其比例通常為 2 至 40 莫耳%，較佳為 3 至 35 莫耳%，以及更佳為 5 至 30 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a7-4)所示酸穩定單體(a7)

之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元計，其比例通常為 5 至 90 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更佳為 20 至 70 莫耳%。

<酸穩定單體(a8)>

如下列含有氟原子之酸穩定單體(a8)係用於製造樹脂(A)。



此等之中，較佳為具有單-或多-脂環烴基之(甲基)丙烯酸 5-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-[三氟甲基]丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸 6-(3,3,3-三氟-2-羥基-2-[三氟甲基]丙基)雙環[2.2.1]庚-2-基酯、4,4-雙(三氟甲基)-3-氧雜三環[4.2.1.0^{2,5}]壬基。

當樹脂(AA)含有衍生自式(a8)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AA)之全部結構單元計，其比例通常為 1 至 20 莫耳%，較佳為 2 至 15 莫耳%，以及更佳為 3 至 10 莫耳%。

當樹脂(AB)含有衍生自式(a8)所示單體之結構單元時，以構成樹脂(AB)之全部結構單元(100 莫耳%)計，其比例通常為 5 至 90 莫耳%，較佳為 10 至 80 莫耳%，以及更佳為 20 至 70 莫耳%。

<製造樹脂>

樹脂(AA)可為至少聚合有化合物(a)與單體(a1)，以及必要時有酸穩定單體之共聚物，以及較佳為聚合有化合物(a)、單體(a1)以及酸穩定單體(a2)及/或酸穩定單體(a3)之共聚物。

在製造樹脂(AA)時，所使用之單體(a1)較佳為具有金剛烷基之單體(a1-1)以及具有環烷基之單體(a1-2)其中至少一者，以及更佳為具有金剛烷基之單體(a1-1)。

該酸穩定單體較佳為具有羥基金剛烷基之單體(a2-1)以及酸穩定單體(a3)。具有內酯環之單體(a3)較佳為具有 γ -丁內酯環之單體(a3-1)以及具有 γ -丁內酯環與降莖烯

環之縮合環之單體(a3-2)其中至少一者。

樹脂(AA)可藉由已知的聚合反應方法製造，舉例而言，自由基聚合反應方法。該單體可以單一化合物或以兩種或兩種以上化合物之混合物使用。

當樹脂(AA)含有衍生自單體(a1)之結構單元時，以樹脂(AA)之全部結構單元(100 莫耳%)計，其總比例通常為 10 至 95 莫耳%，較佳為 20 至 80 莫耳%。

樹脂(AA)之重量平均分子量較佳為 2500 以上(更佳為 3000 以上，以及又更佳為 3500 以上)，以及 50,000 以下(更佳為 30,000 以下，以及又更佳為 10,000 以下)。該重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析使用聚苯乙烯作為標準產物所決定之值。該分析之詳細的條件係描述於實施例。

樹脂(AB)可為僅具有衍生自化合物(a)之結構單元之酸穩定樹脂，或是具有衍生自化合物(a)之結構單元以及衍生自酸穩定單體(較佳為至少一酸穩定單體選自酸-穩定單體(a2)至(a8))之結構單元之酸穩定樹脂。此等之中，較佳之酸穩定樹脂為具有衍生自化合物(a)之結構單元，以及衍生自酸穩定單體(a5)之結構單元以及衍生自酸穩定單體(a6)之結構單元其中至少一者。

本發明之阻劑組成物除了樹脂(AA)之外還可能含有樹脂(AB)，或是含有樹脂(AB)以替代樹脂(AA)。當除了樹脂(AA)之外還添加樹脂(AB)時，以 100 重量份之樹脂(AA)計，樹脂(AB)之含量通常為 0.1 至 20 重量份。

樹脂(AB)可藉由已知的聚合反應方法製造，舉例而

言，自由基聚合反應方法。當製造樹脂(AB)時，單體可以單一化合物或以兩種或兩種以上化合物之混合物使用。

樹脂(AB)之重量平均分子量較佳為 8000 以上(更佳為 10000 以上，以及又更佳為 11000 以上)，以及 80,000 以下(更佳為 60,000 以下，以及又更佳為 50,000 以下)。

<樹脂(X)>

當本發明之阻劑組成物含有樹脂(AB)以替代樹脂(AA)時，阻劑組成物較佳為進一步包括樹脂其具有衍生自含有酸不穩定基之單體之結構單元，亦即，具有上述性質之該樹脂。此等樹脂係不含衍生自化合物(a)之結構單元但卻具有上述性質之樹脂，以下，此等樹脂可稱為“樹脂(X)”，如下所述。

當本發明之阻劑組成物除了樹脂(AB)之外還含有樹脂(X)時，樹脂(AB)之含量，以 100 重量份之樹脂(X)計，例如為 0.1 至 20 重量份。

樹脂(X)可與樹脂(AA)組合使用。

當本發明之阻劑組成物含有樹脂(AA)以及樹脂(X)時，樹脂(AA)：(X)之重量比可為 1：100 至 99.9：0.1。

樹脂(X)較佳為至少聚合有單體(a1)以及酸-穩定單體(a2)及/或酸穩定單體(a3)之共聚物。

在樹脂(X)製造時，使用之單體(a1)較佳為具有該金剛烷基之單體(a1-1)以及具有該環烷基之單體(a1-2)其中至少一者，以及更佳為具有金剛烷基之單體(a1-1)。

該酸穩定單體(a2)較佳為具有該羥基金剛烷基之單體

(a2-1)，以及該具有內酯環之酸穩定單體(a3)較佳為具有 γ -丁內酯環之單體(a3-1)以及具有 γ -丁內酯環與降莢烯環之縮合環之單體(a3-2)其中至少一者。

樹脂(X)亦可藉由已知的聚合反應方法而製造，舉例而言，自由基聚合反應方法。該單體可以單一化合物或以兩種或兩種以上化合物之混合物。

當製造樹脂(X)時，上述單體之比例可為與上述相同之範圍，或可為考慮到樹脂性質之任意範圍。特別是，所使用之單體(a1)：單體(a2)以及/或(a3)之莫耳比可為 10：90 至 95：5。

樹脂(X)之重量平均分子量較佳為 2,500 以上(更佳為 3,000 以上，以及又更佳為 3,500 以上)，以及 50,000 以下(更佳為 30,000 以下，以及又更佳為 10,000 以下)。

<酸產生劑(B)>

將酸產生劑(B)分類成非離子性或離子性酸產生劑。本發明之阻劑組成物可使用兩類酸產生劑。

非離子性酸產生劑之實例，包括有機鹵素化合物；磺酸酯類諸如 2-硝基苄酯、芳香族磺酸酯、肟磺酸酯(oxime sulfonate)、N-磺醯基氧基醯亞胺(N-sulfonyl oxyimide)、磺醯基氧基酮(sulfonyl oxyketone)以及重氮萘醌 4-磺酸鹽(diazo naphthoquinone 4-sulfonate)；砜類諸如二砜、酮砜(ketosulfone)以及砜重氮甲烷(sulfone diazomethane)。

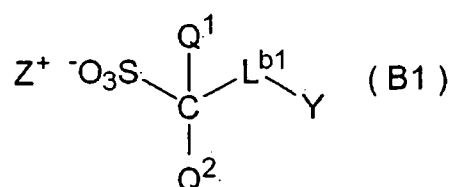
離子酸產生劑之實例，包括含有鎗陽離子(onium

cation)(諸如重氮(diazonium)鹽類、磷(phosphonium)鹽類、鎢(sulfonium)鹽類、碘(iodonium)鹽類)之鎢鹽類。

鎢鹽類之陰離子的實例，包括磺酸(sulfonate)陰離子、磺醯基醯亞胺(sulfonylimide)陰離子以及甲基磺醯基(sulfonylmethyde)陰離子。

關於酸產生劑(B)，可使用於 JP S63-26653-A、JP S55-164824-A、JP S62-69263-A、JP S63-146038-A、JP S63-163452-A、JP S62-153853-A、JP S63-146029-A、US3, 779, 778-B、US3, 849, 137-B、DE3, 914, 407-B 以及 EP-126, 712-A 中所記載之藉由輻射產生酸的化合物。

含氟之酸產生劑係較佳之酸產生劑(B)，並且以式(B1)所示磺酸鹽為更佳，以下，此等酸產生劑可稱為“酸產生劑(B1)”，如下所述。在酸產生劑(B1)中，正電性 Z^+ 於下文可稱為“有機陽離子”，以及負電性者係將該有機陽離子自化合物移除者，可稱為“磺酸陰離子”。



其中， Q^1 以及 Q^2 獨立地表示氟原子或 C_1 至 C_6 全氟烷基；

L^{b1} 表示視需要取代的 C_1 至 C_{17} 二價脂肪族烴基，以及脂肪族烴基所含之 $-\text{CH}_2-$ 可經 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換；

Y 表示視需要取代的 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基，以及脂肪族烴基所含之 $-\text{CH}_2-$ 可經 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 或 $-\text{SO}_2-$ 置換；以及

Z^+ 表示有機陽離子。

Q^1 以及 Q^2 之全氟烷基之實例包括三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟異丙基、全氟丁基、全氟第二丁基、全氟第三丁基、全氟戊基以及全氟己基。

此等之中， Q^1 以及 Q^2 獨立較佳為三氟甲基或氟原子，以及更佳為皆為氟原子。

L^{b1} 之二價脂肪族烴基之實例包括：

直鏈烷二基諸如亞甲基、伸乙基、丙烷-1, 3-二基、丙烷-1, 2-二基、丁烷-1, 4-二基、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、十七烷-1, 17-二基、乙烷-1, 1-二基、丙烷-1, 1-二基以及丙烷-2, 2-二基；

分支鏈烷二基諸如其中直鏈烷二基鍵結至 C_1 至 C_4 烷基（諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基以及第三丁基）之側鏈之基，例如丁烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 3-二基、2-甲基丙烷-1, 2-二基、戊烷-1, 4-二基、2-甲基丁烷-1, 4-二基；

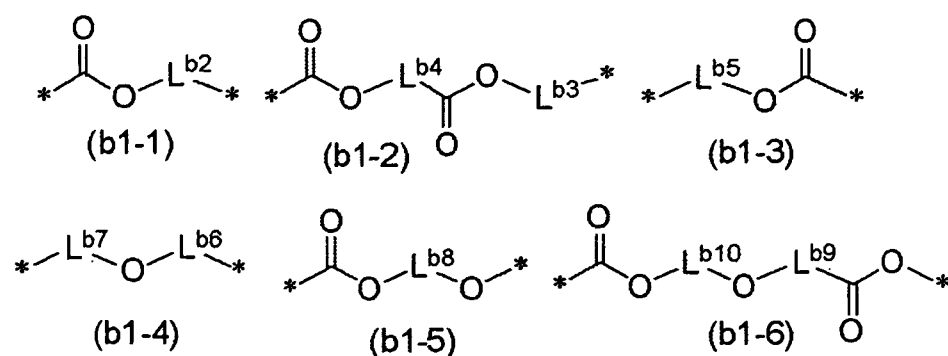
單-脂環烴基諸如環丁烷-1, 3-二基、環戊烷-1, 3-二基、環己烷-1, 2-二基、1-甲基己烷-1, 2-二基、環己烷-1, 4-二基、環辛烷-1, 2-二基、環辛烷-1, 5-二基；

多-脂環烴基諸如降莢烷-2, 3-二基、降莢烷-1, 4-二基、降莢烷-2, 5-二基、金剛烷-1, 5-二基以及金剛烷-2, 6-二基；以及

兩種或兩種以上基之組合。

其中脂肪族烴基所含之 $-\text{CH}_2-$ 由 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CO}-$ 置換之 $\text{L}^{\text{b}1}$ 之脂肪族烴基之實例，包括例如式(b1-1)至式(b1-6)所示基。此等中，以式(b1-1)至式(b1-4)所示基為佳，並且以式(b1-1)或式(b1-2)所示基為較佳。

在式(b1-1)至式(b1-6)之中，該基表示為與式(B1)之兩側對應，亦即，該基之左側鍵結至 $\text{C}(\text{Q}^1)(\text{Q}^2)-$ 以及該基之右側鍵結至 $-\text{Y}$ (式(b1-1)至式(b1-6)之實例係與上述相同)。*表示鍵結。



其中， $\text{L}^{\text{b}2}$ 表示單鍵或 C_1 至 C_{15} 二價脂肪族烴基，該脂肪族烴基較佳為飽和脂肪族烴基；

$\text{L}^{\text{b}3}$ 表示單鍵或 C_1 至 C_{12} 二價脂肪族烴基，該脂肪族烴基較佳為飽和脂肪族烴基；

$\text{L}^{\text{b}4}$ 表示 C_1 至 C_{13} 二價脂肪族烴基，該脂肪族烴基較佳為飽和脂肪族烴基，在 $\text{L}^{\text{b}3}$ 以及 $\text{L}^{\text{b}4}$ 中之碳原子總數最多為13；

$\text{L}^{\text{b}5}$ 表示 C_1 至 C_{15} 二價飽和烴基；

$\text{L}^{\text{b}6}$ 以及 $\text{L}^{\text{b}7}$ 獨立地表示 C_1 至 C_{15} 二價脂肪族烴基，該脂肪族烴基較佳為飽和脂肪族烴基，在 $\text{L}^{\text{b}6}$ 以及 $\text{L}^{\text{b}7}$ 中之碳原

子總數最多為 16；

L^{b8} 表示 C_1 至 C_{14} 二價脂肪族烴基，該脂肪族烴基較佳為飽和脂肪族烴基；

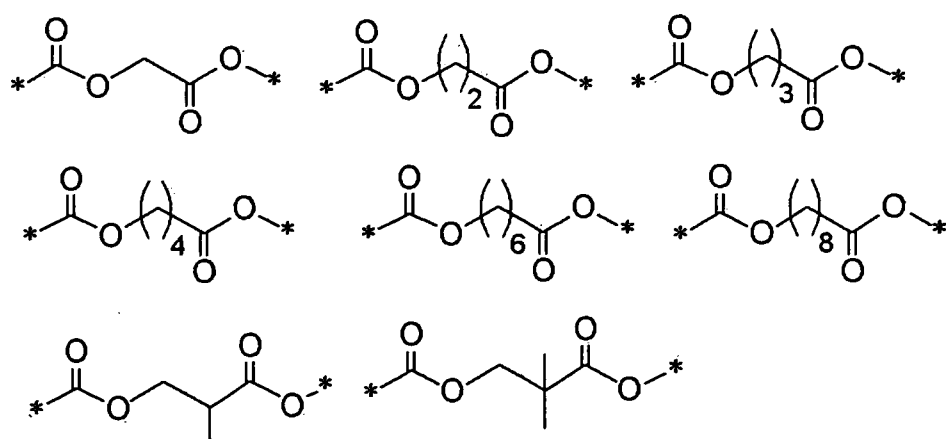
L^{b9} 以及 L^{b10} 獨立地表示 C_1 至 C_{11} 二價脂肪族烴基，該脂肪族烴基較佳為飽和脂肪族烴基，在 L^{b9} 以及 L^{b10} 中之碳原子總數最多為 12。

此等之中，以式(b1-1)所示二價基為佳，並且以式(b1-1)所示二價基其中 L^{b2} 表示單鍵或 $-CH_2-$ 為較佳。

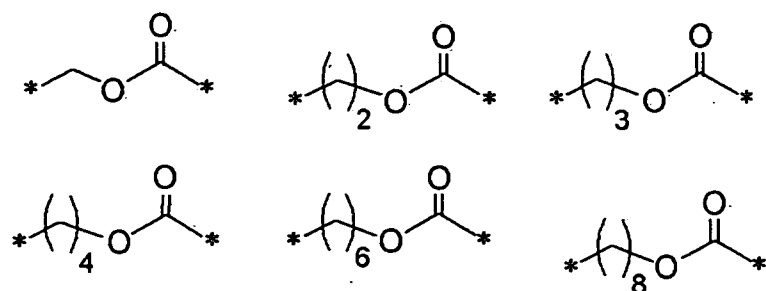
式(b1-1)所示二價基之具體例包括下列之基。



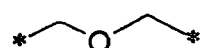
式(b1-2)所示二價基之具體例包括下列之基。



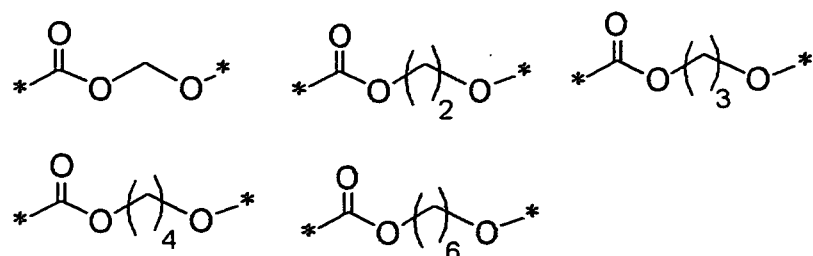
式(b1-3)所示二價基之具體例包括下列之基。



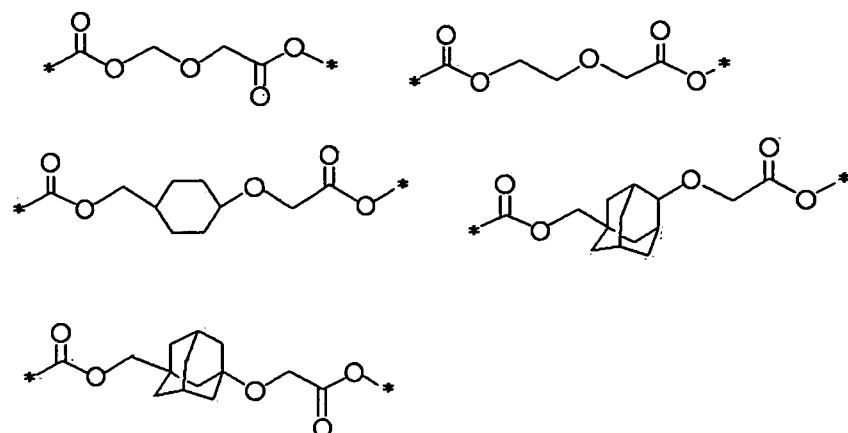
式(b1-4)所示二價基之具體例包括下列之基。



式(b1-5)所示二價基之具體例包括下列之基。



式(b1-6)所示二價基之具體例包括下列之基。



L^{a1} 之脂肪族烴基可能具有取代基。

其取代基之實例包括鹵原子、羥基、羧基、 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基、 C_7 至 C_{21} 芳烷基、 C_2 至 C_4 醯基以及環氧丙基氧基 (glycidylloxy)。

芳香族烴基之實例包括苯基、萘基、對-甲基苯基、對-第三丁基苯基、對-金剛烷基苯基、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、2,4,6-三甲苯基、聯苯基、蒽基、菲基、2,6-二乙基苯基以及 2-甲基-6-乙基苯基。

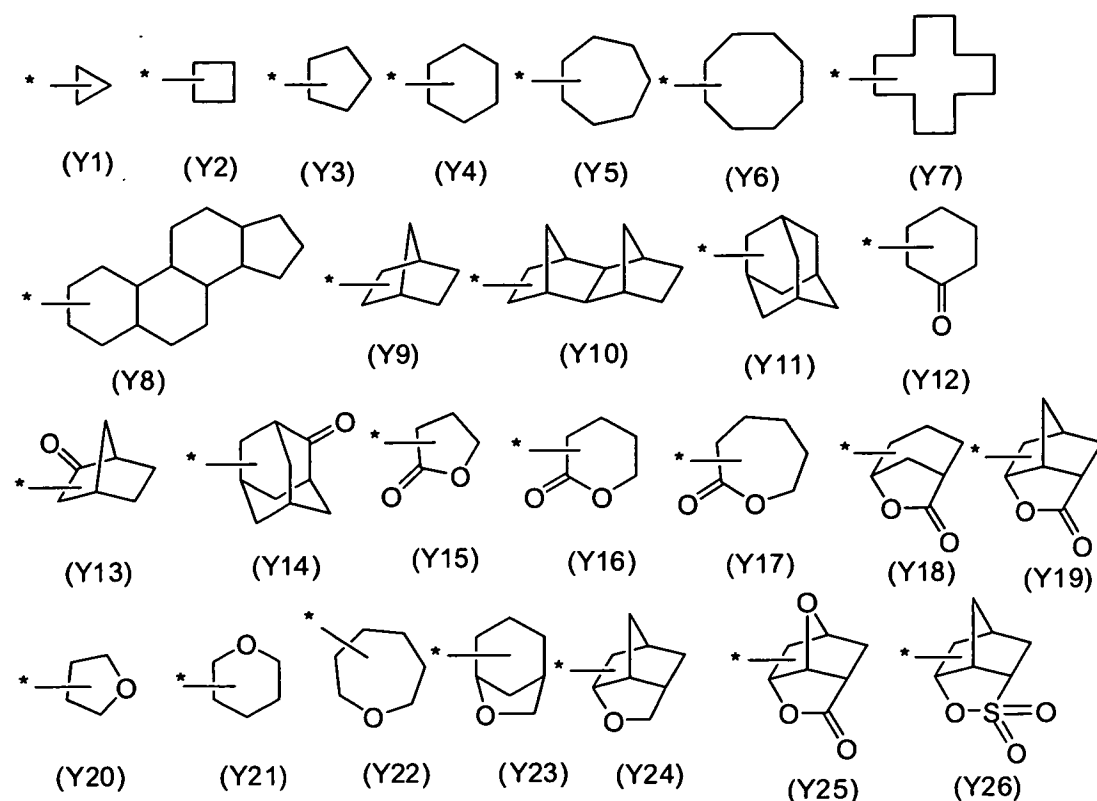
芳烷基之實例包括苯甲基、苯乙基、苯丙基、三苯甲基 (trityl)、萘甲基以及萘乙基。

醯基之實例，包括乙醯基、丙醯基以及丁醯基。

Y 之脂肪族烴基較佳為烷基以及脂環烴基或此等組合之基。

烷基之實例，包括甲基、乙基、丙基、丁基、庚基以及己基。烷基較佳為 C_1 至 C_6 烷基。

脂環族烴基之實例，包括如上述之式(Y1)至式(Y11)所示基。脂環族烴基較佳為 C_3 至 C_{12} 脂環烴基。



其中脂肪族烴基所含之 $-CH_2-$ 由 $-O-$ 、 $-CO-$ 或 SO_2- 置換之 Y 的實例包括，例如：

環醚基(一個或兩個 $-CH_2-$ 由一個或兩個 $-O-$ 置換之基)、

環酮基(一個或兩個 $-CH_2-$ 由一個或兩個 $-CO-$ 置換之基)、

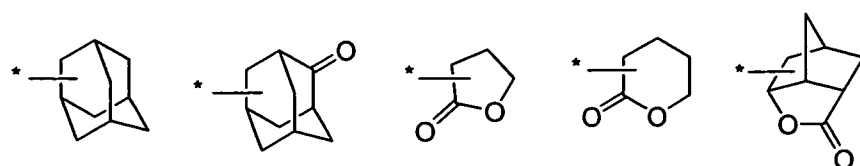
磺內酯環基(將相鄰的兩個 $-CH_2-$ 如同在式(a7-4)中所述分別由 $-O-$ 以及 $-SO_2-$ 置換之基)或

內酯環基(將相鄰的兩個 $-CH_2-$ 分別由 $-O-$ 以及 $-CO-$ 置

換之基)。

其實例包括如上述之式(Y12)至式(Y26)所示基。

此等之中，Y之脂肪族烴基較佳為式(Y1)至式(Y19)所示基，更佳為下列之基。

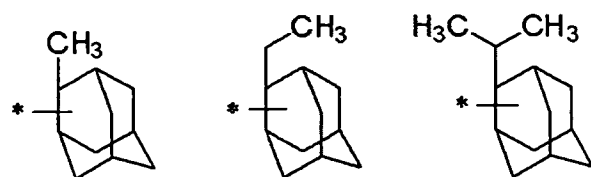


Y之取代基之實例包括鹵原子(氟原子之外的)、羥基、 C_1 至 C_{12} 烷氧基、 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基、 C_7 至 C_{21} 芳烷基、 C_2 至 C_4 醯基、環氧丙基氧基或 $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 基，其中， R^{b1} 表示 C_1 至 C_{16} 烴基， $j2$ 表示整數0至4。芳香族烴基以及芳烷基可進一步具有取代基，諸如 C_1 至 C_6 烷基、鹵原子或羥基。

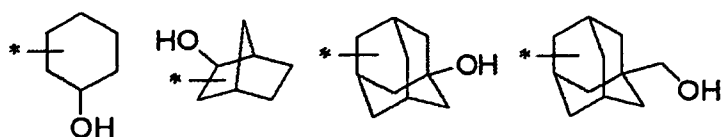
該烷氧基之實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基以及十二烷氧基。

R^{b1} 之烴基之實例包括 C_1 至 C_{16} 鏈狀脂肪族烴基、 C_3 至 C_{16} 脂環烴基以及 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基。

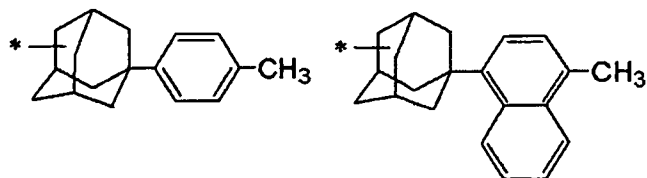
具有含烷基之脂環烴基之Y之實例包括下列之基。



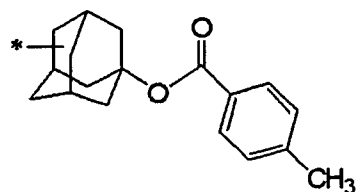
具有羥基或含羥基之脂環烴基之Y之實例包括下列之基。



具有含芳香族烴基之脂環烴基之 Y 之實例包括下列之基。

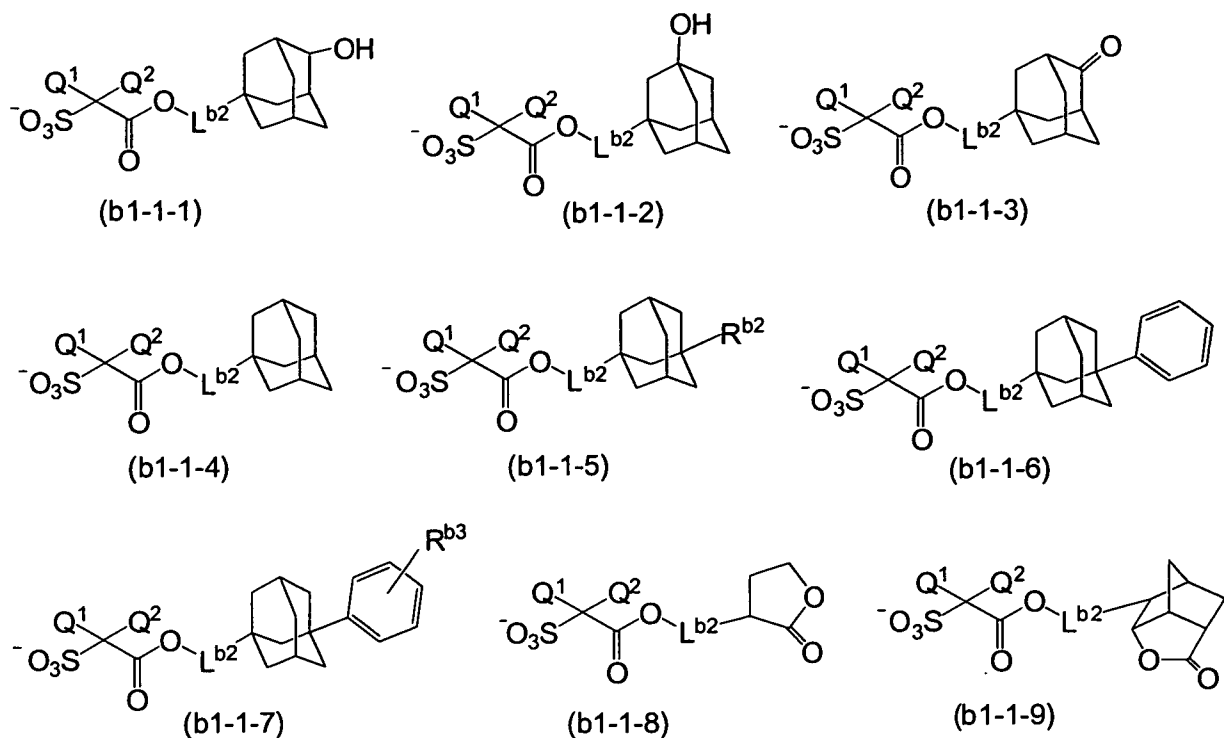


具有含 $-(CH_2)_{j2}-O-CO-R^{b1}$ 基之脂環烴基之 Y 的實例包括下列之基。



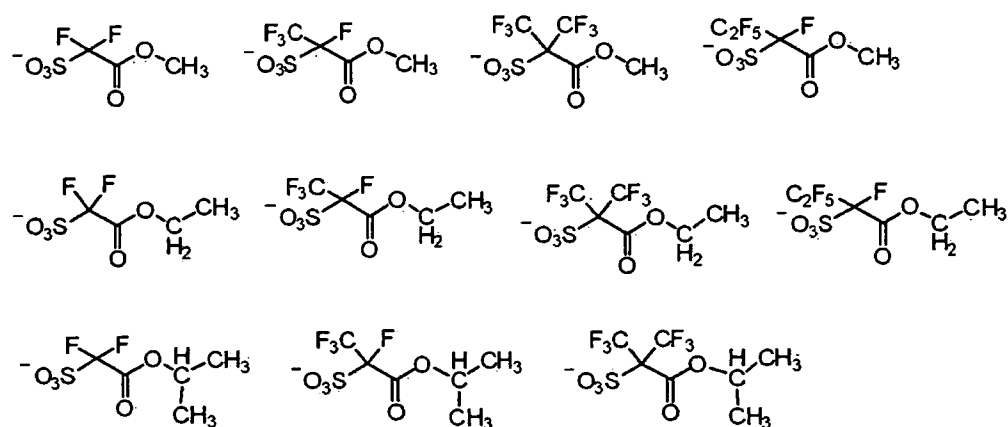
Y 較佳為可視需要經(例如烴基)取代金剛烷基，並且更佳為金剛烷基以及烴基金剛烷基。

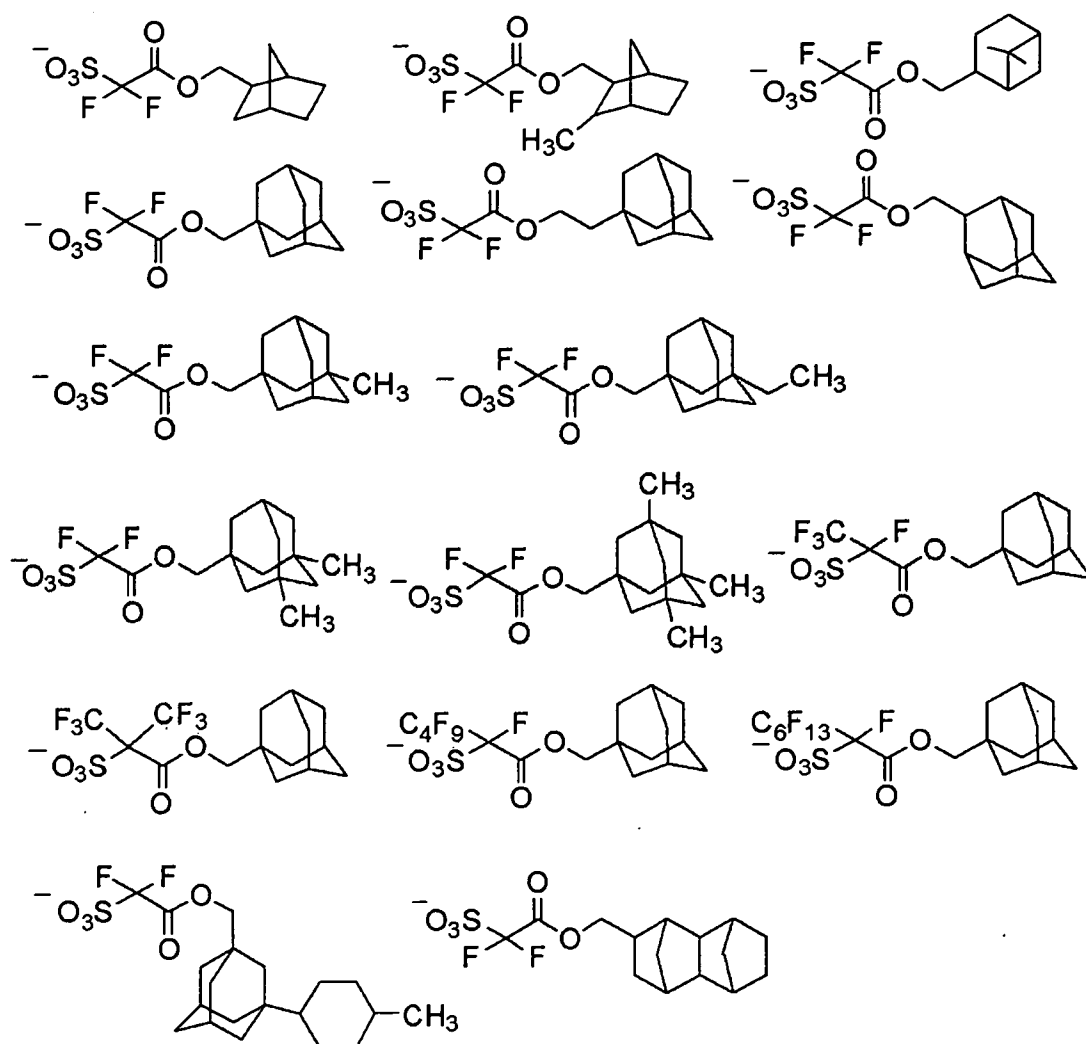
該磺酸陰離子較佳為式(b1-1)所示二價基，以及更佳為式(b1-1-1)至式(b1-1-9)所示基。



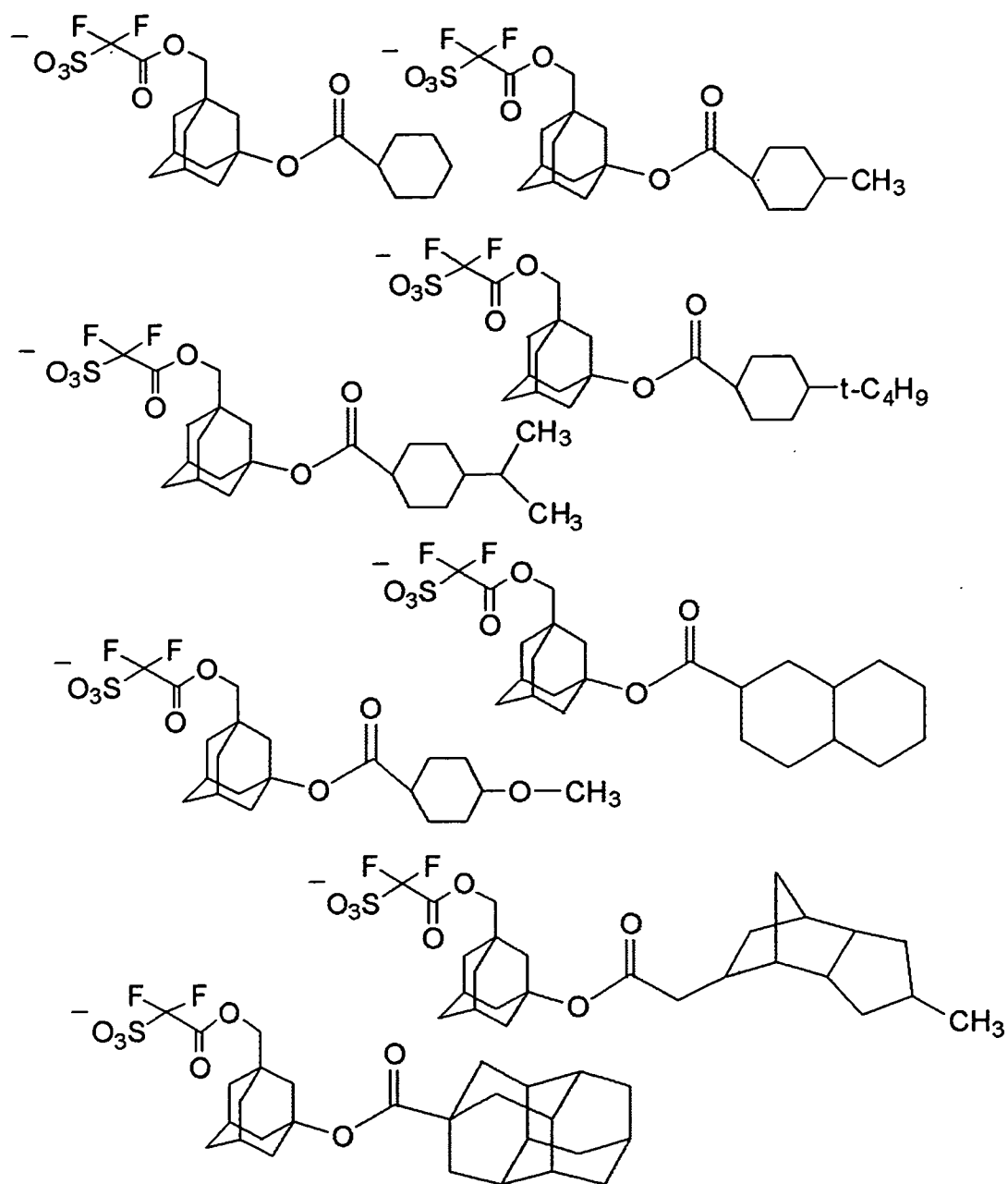
在式(b1-1-1)至式(b1-1-9)中， Q^1 、 Q^2 以及 L^{b2} 表示與上述之定義相同者(較佳為 Q^1 以及 Q^2 皆為氟原子，以及較佳為式(b1-1)所示基作為 L^{b2})。 R^{b2} 以及 R^{b3} 獨立地表示 C_1 至 C_4 脂肪族烴基或羥基(較佳為甲基或羥基)。

具有鏈狀脂肪族烴基或無取代之脂環烴作為 Y ，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

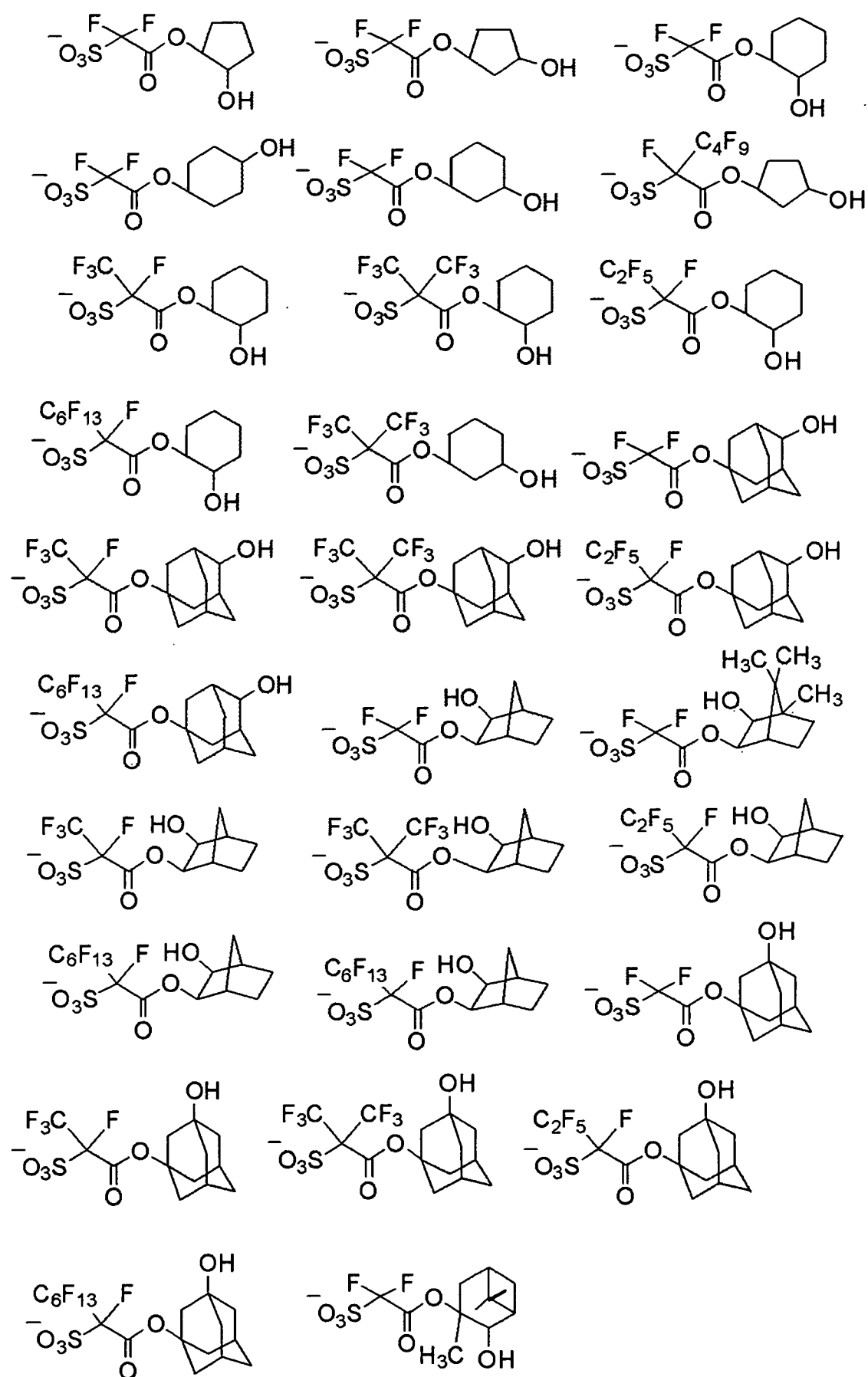


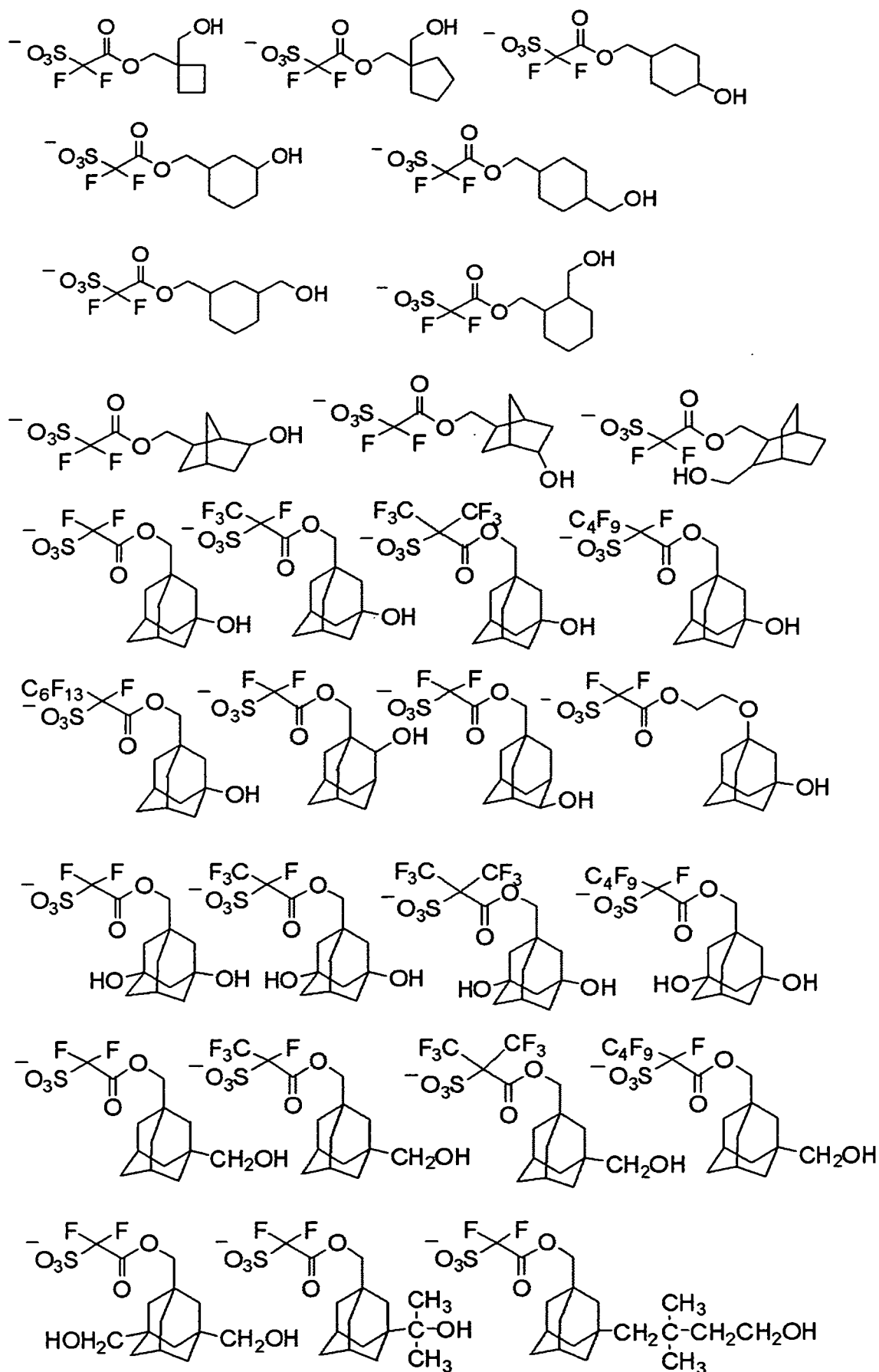


具有經 $-(\text{CH}_2)_{j2}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{\text{b1}}$ 基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



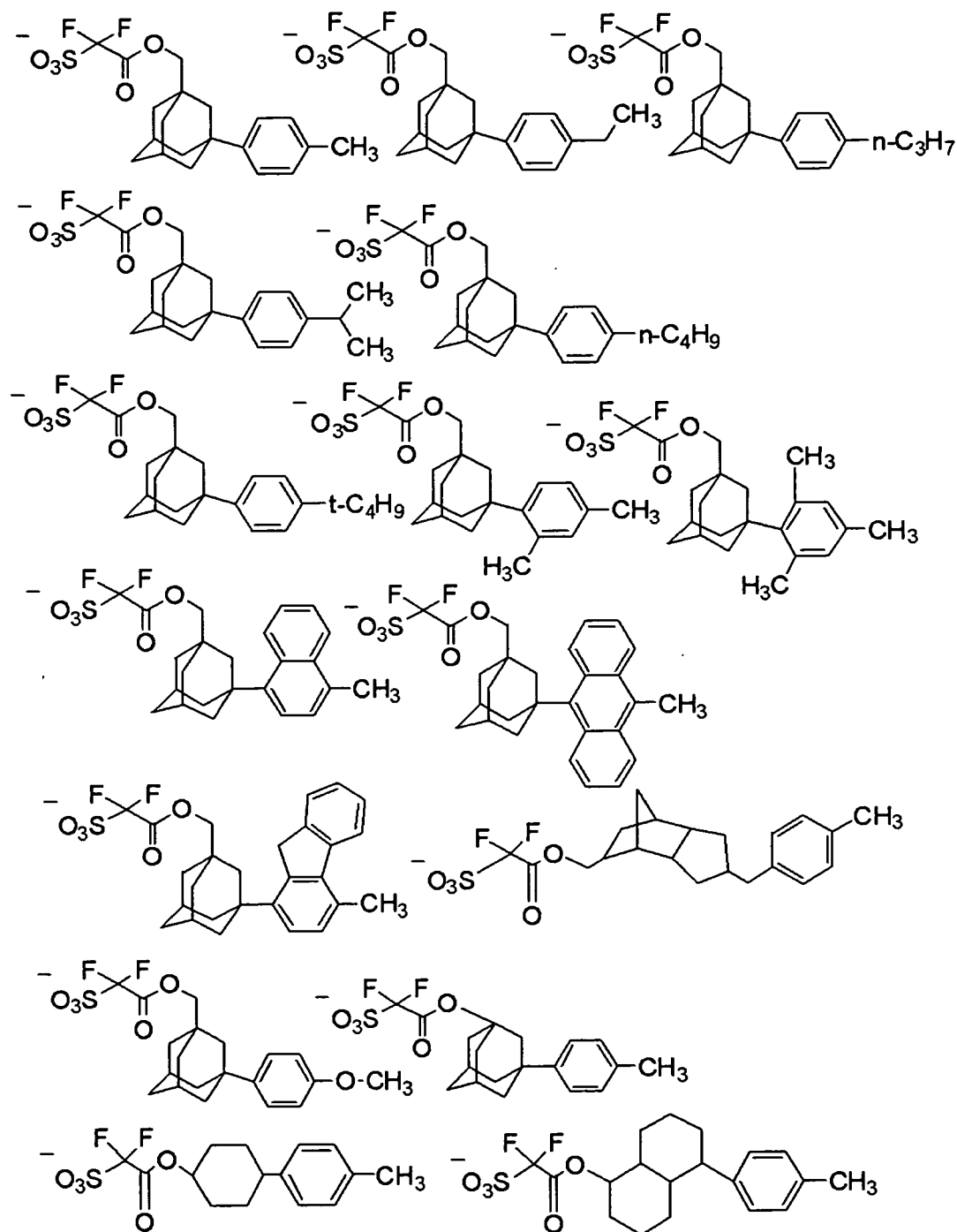
具有經羥基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{al} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



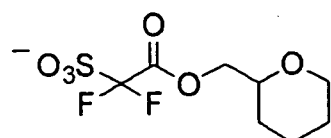


具有經芳香族烴基或芳烷基取代之脂肪族烴基作為

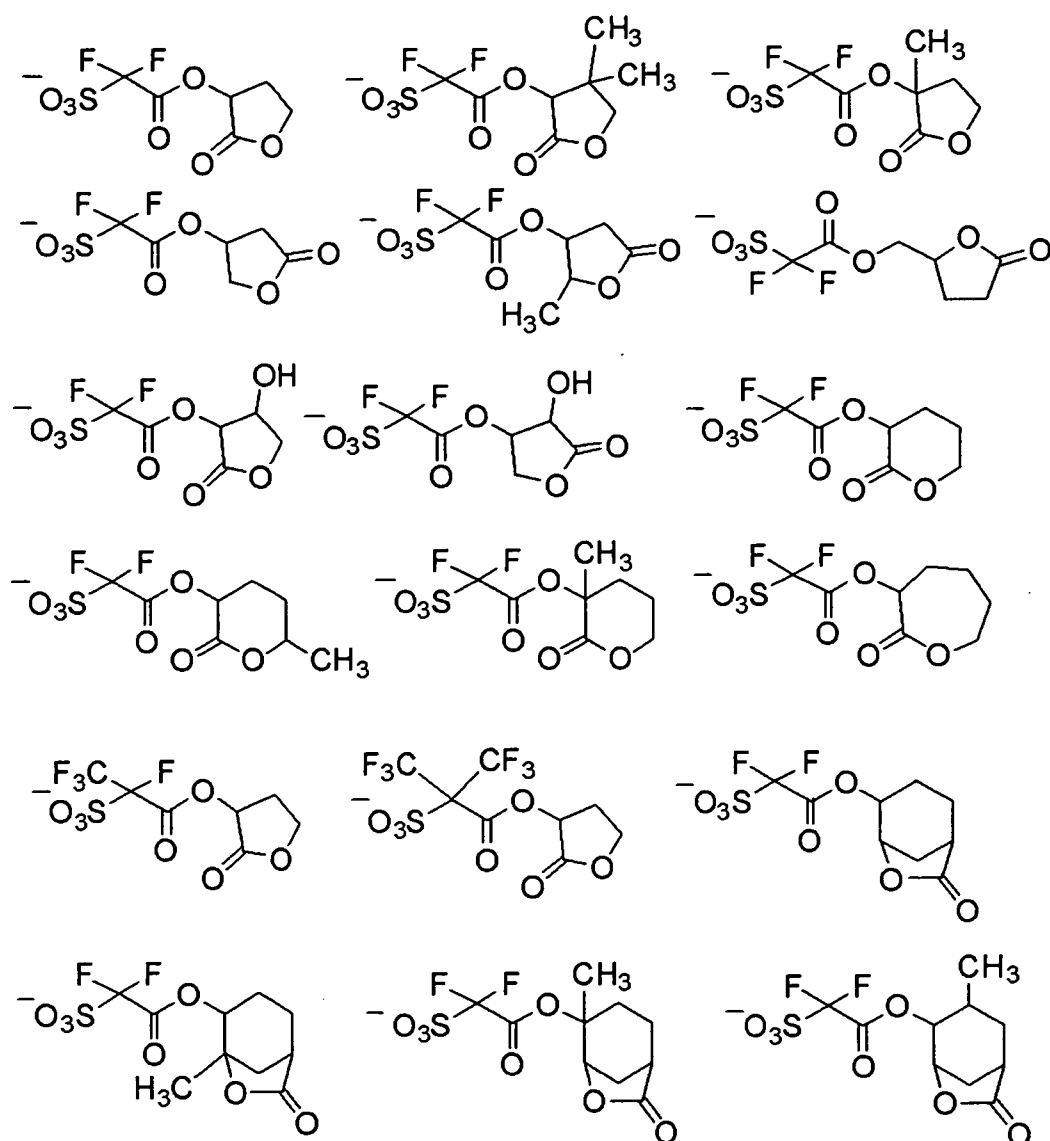
Y，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

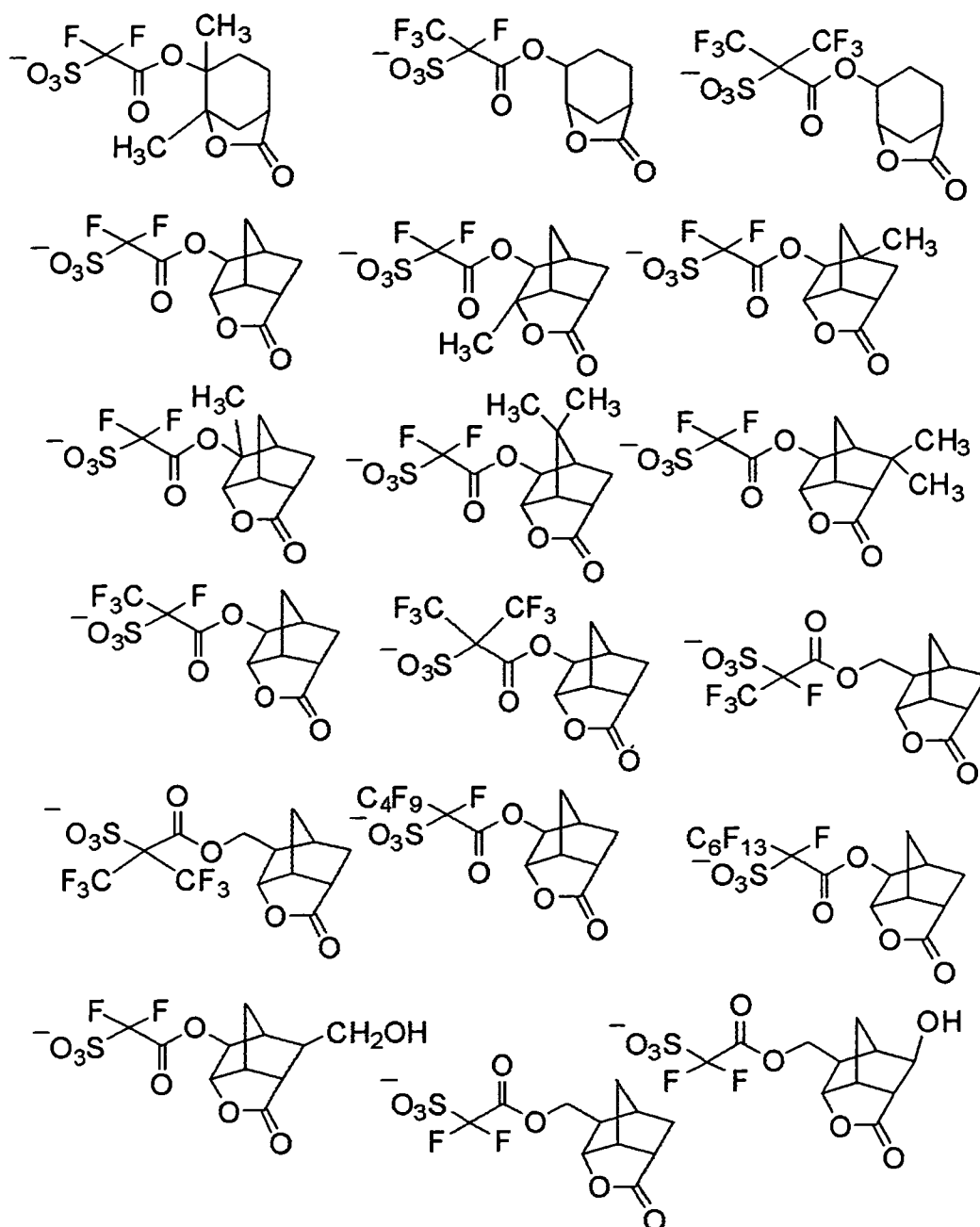


具有環醚基作為 Y，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

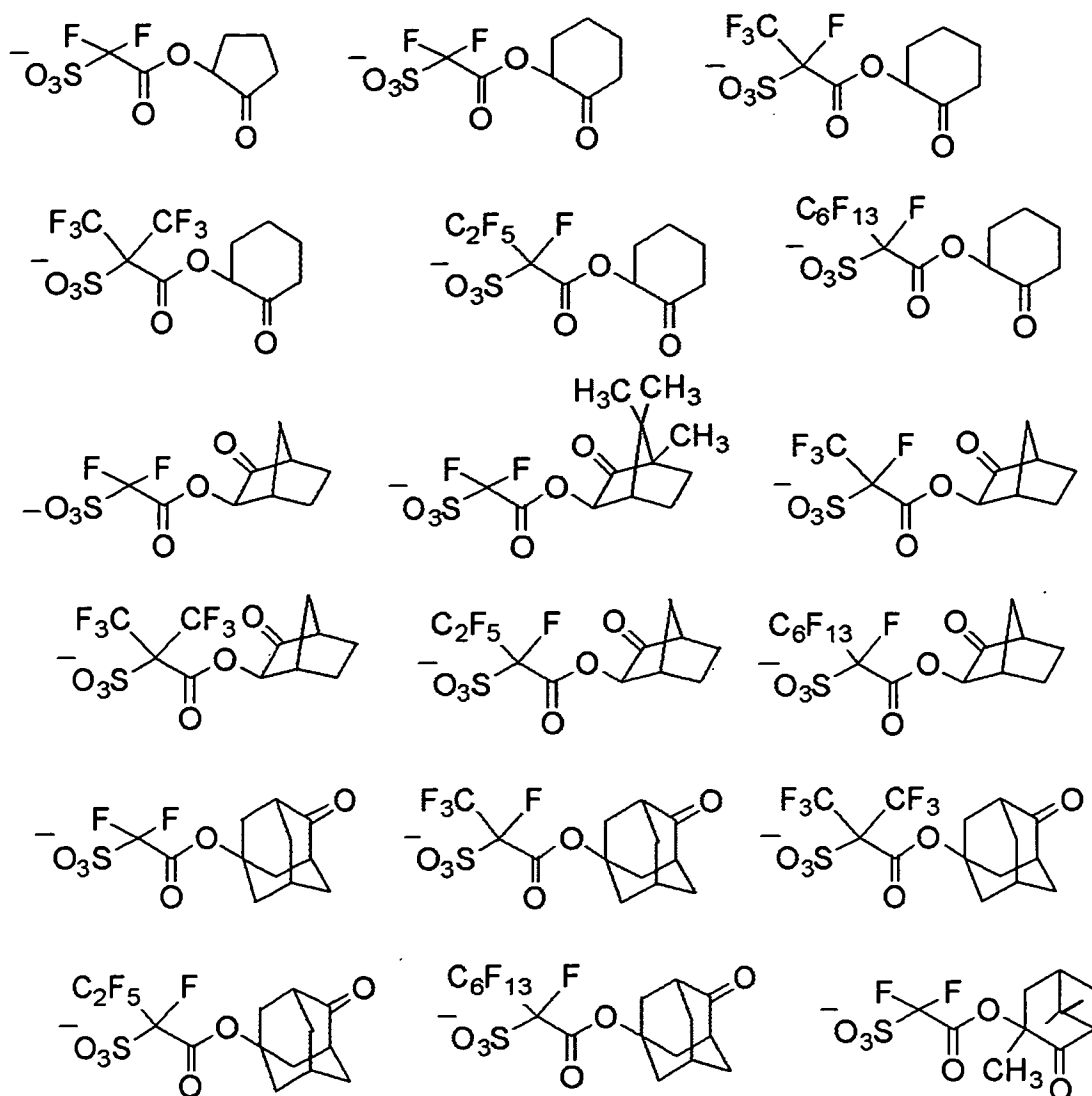


具有內酯環作為 Y，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1}之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

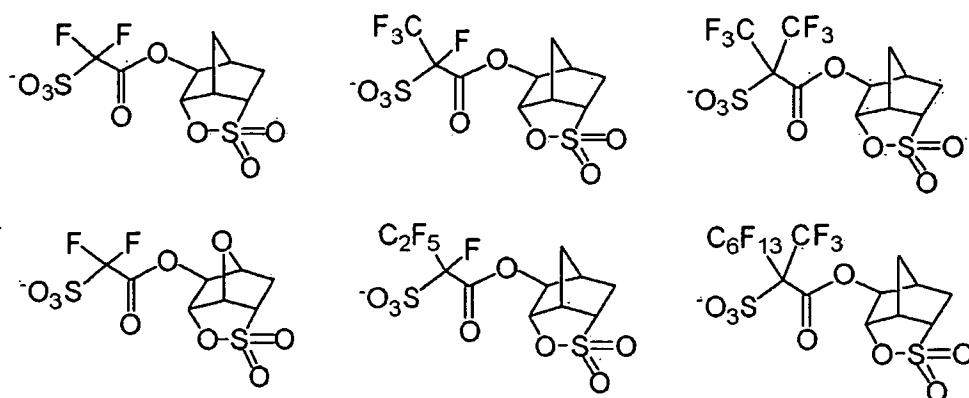




具有環酮基作為 Y，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1}之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

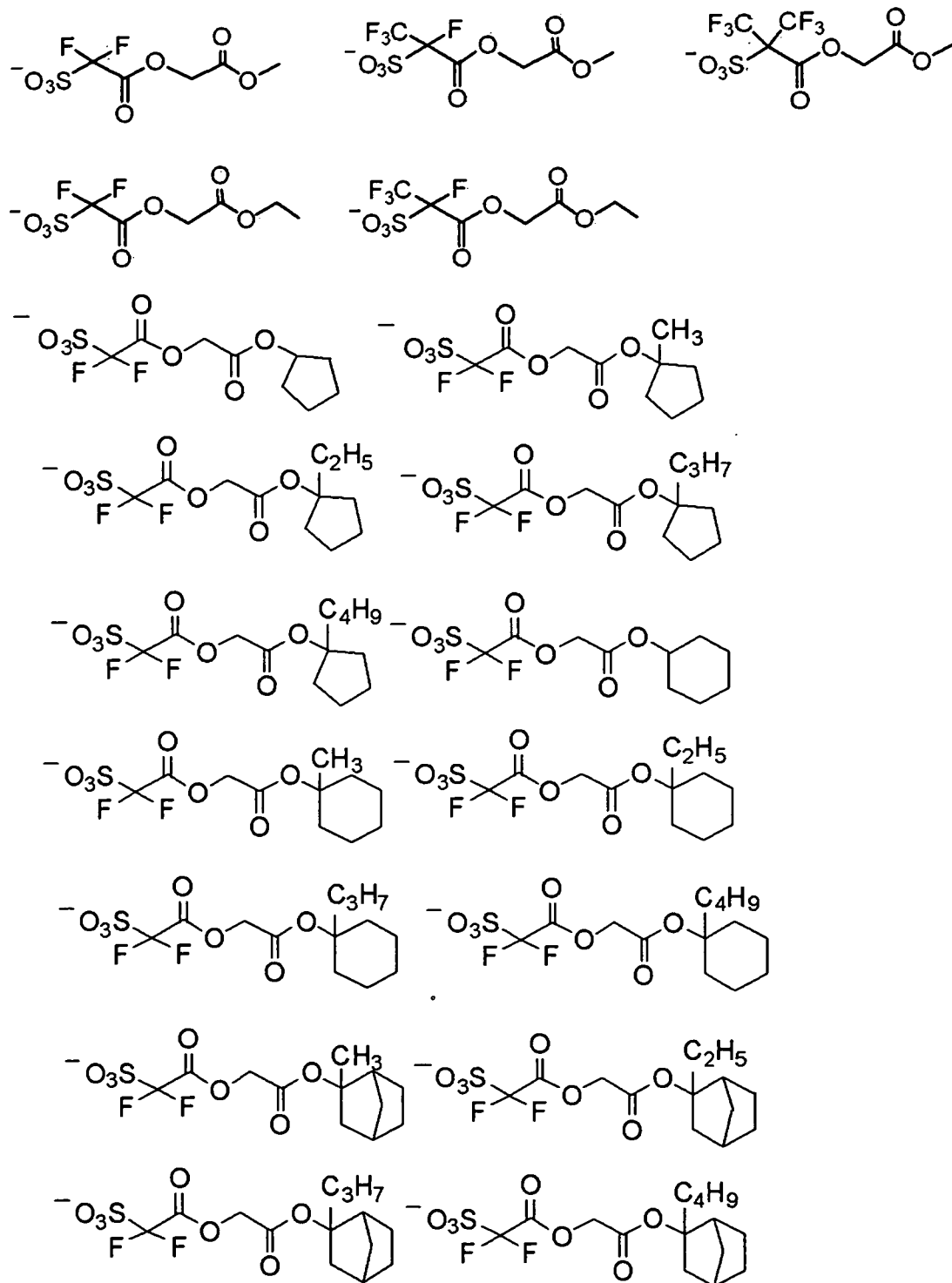


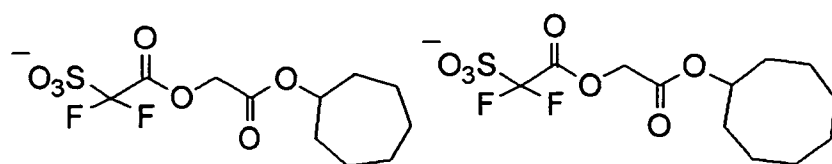
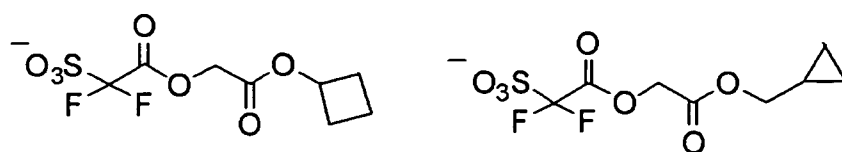
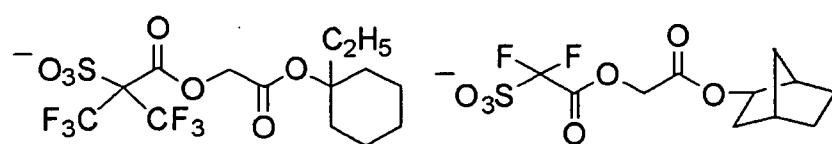
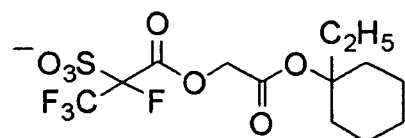
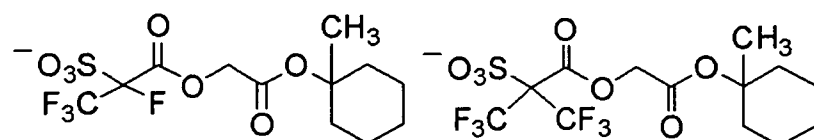
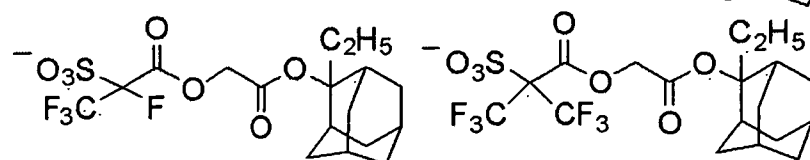
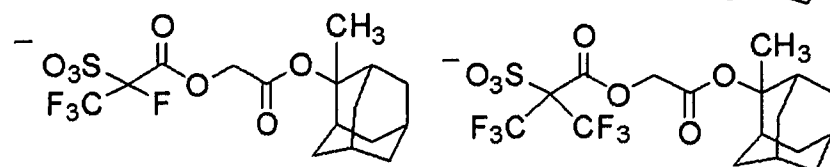
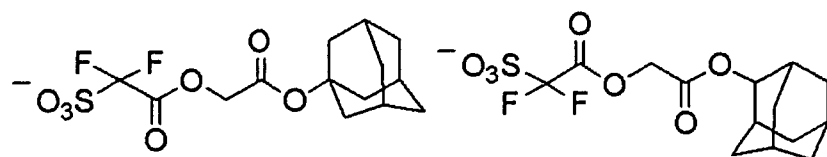
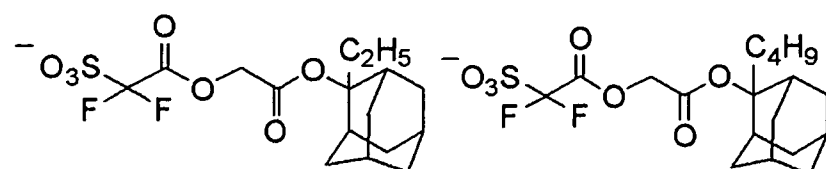
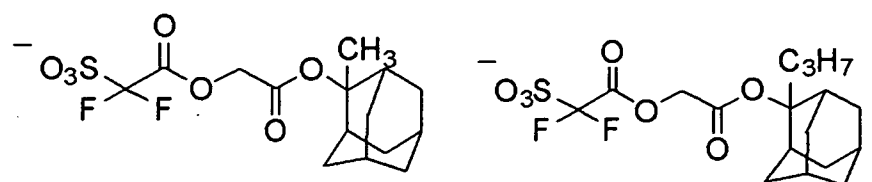
具有磺內酯環基作為 Y，以及式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

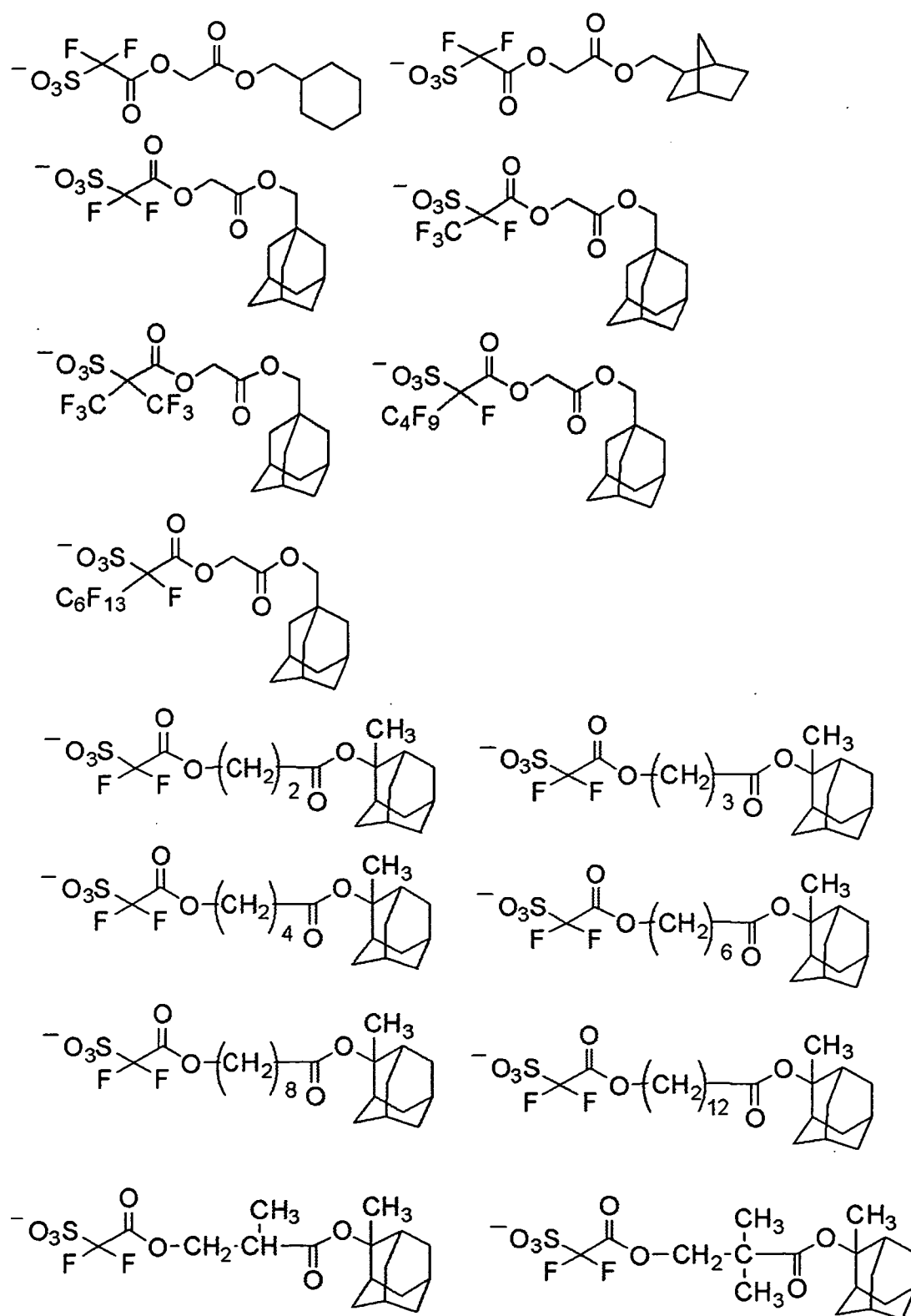


具有鏈狀脂肪族烴基或無取代之脂環烴作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下

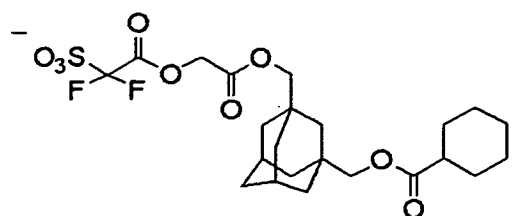
列陰離子。



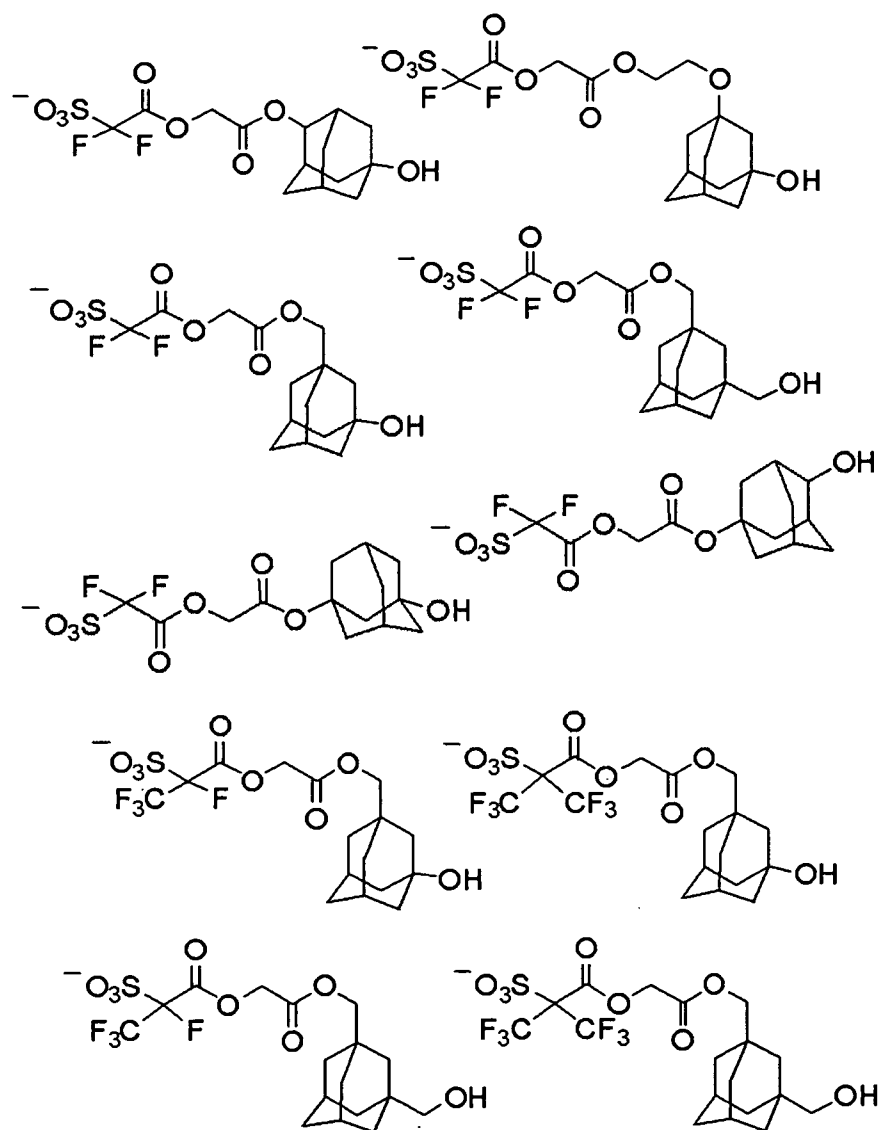


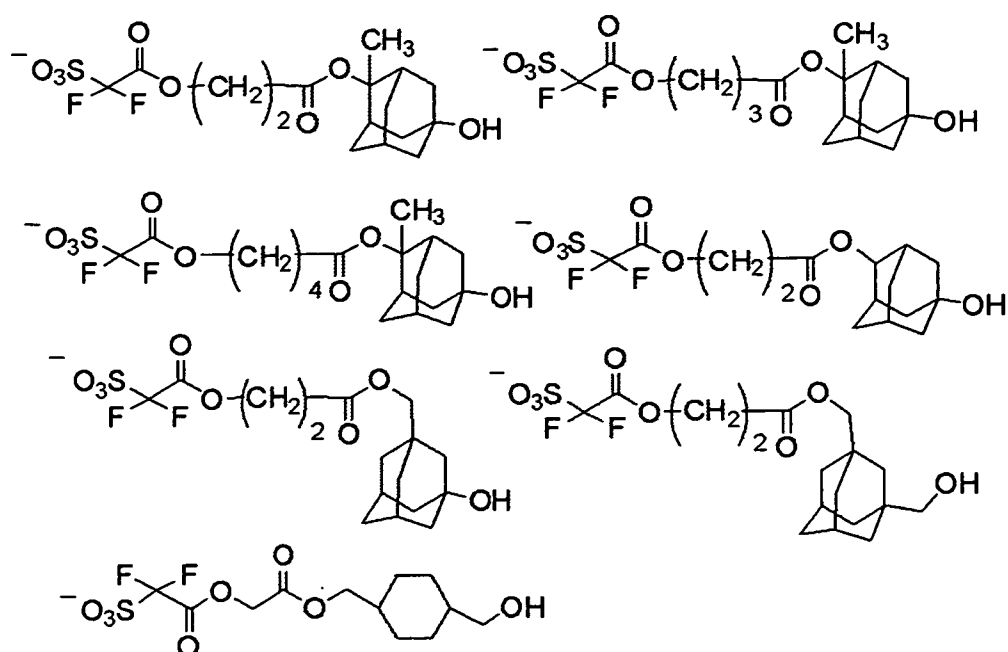


具有經 $-(CH_2)_{j2}-CO-O-R^{b1}$ 基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

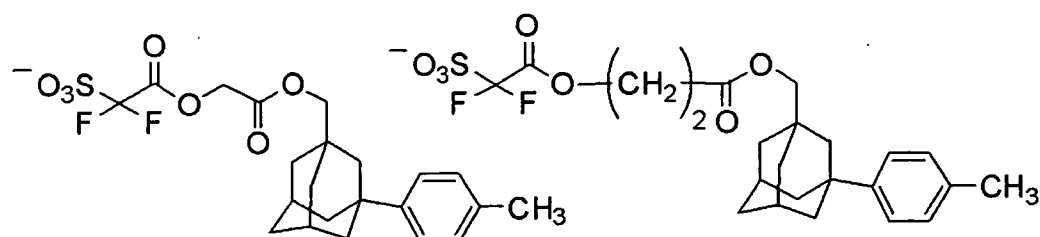


具有經羥基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。

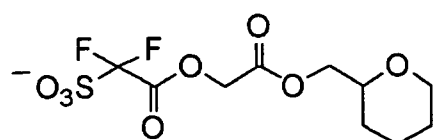




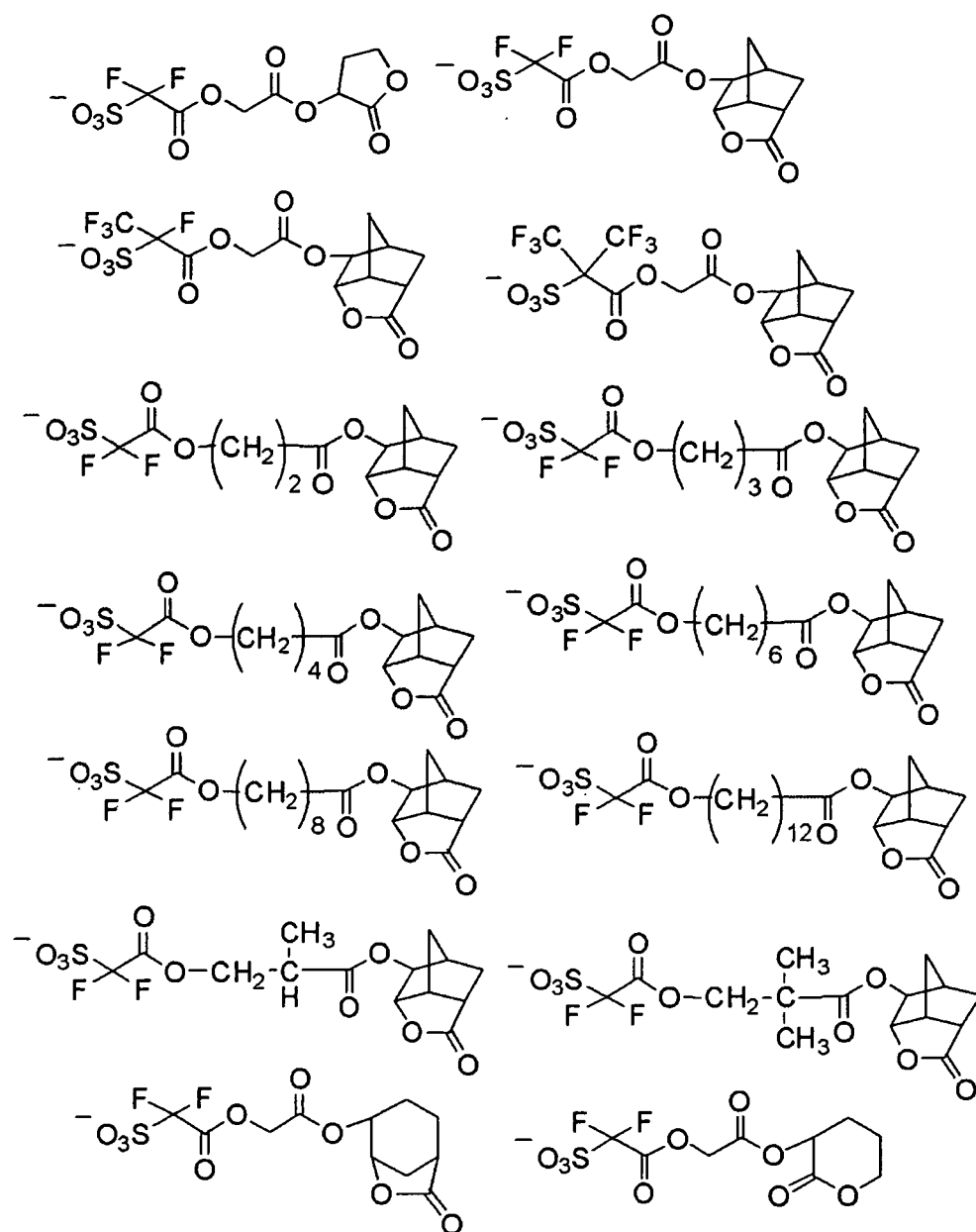
具有經芳香族烴基或芳烷基取代之脂肪族烴基作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



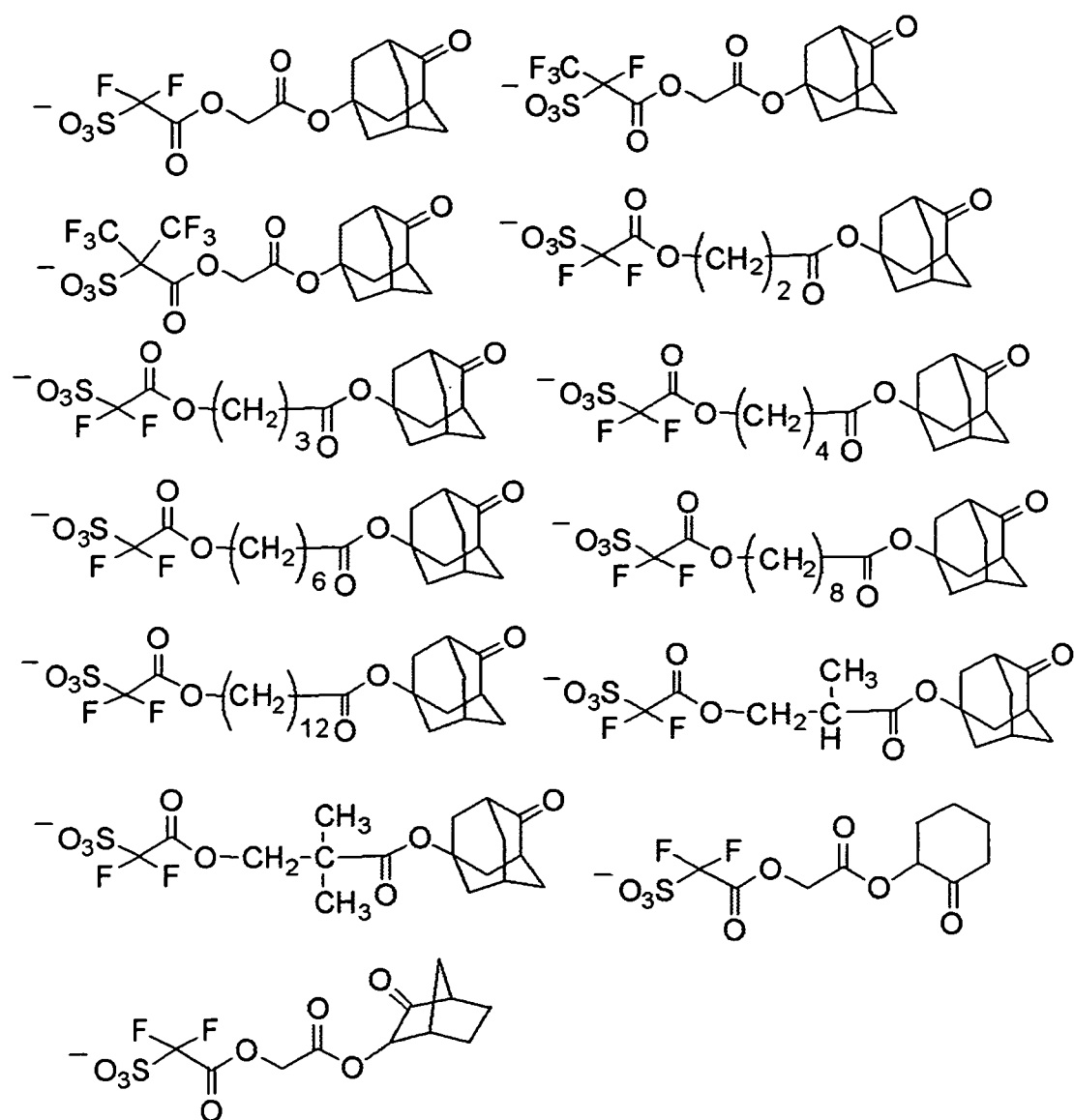
具有環醚基作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



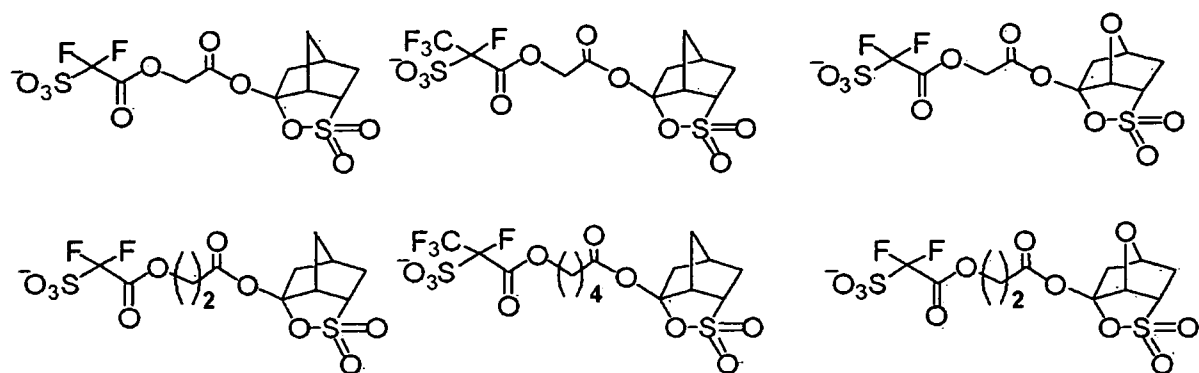
具有內酯環作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



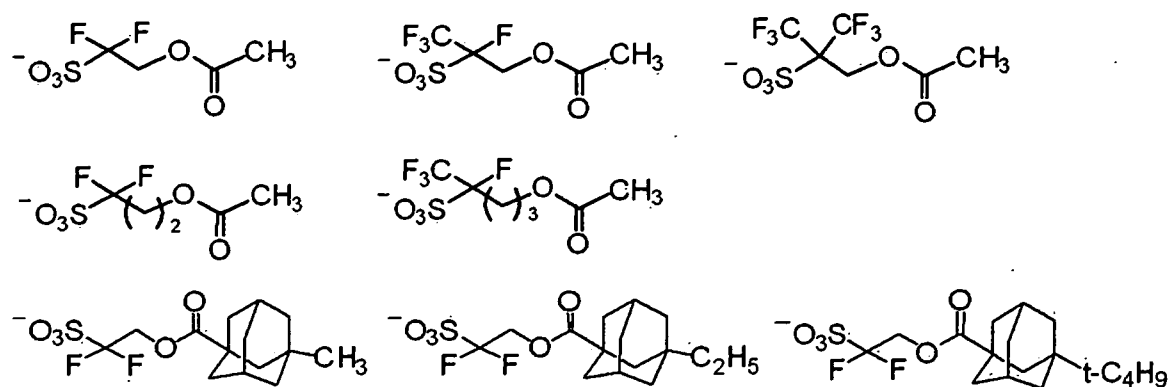
具有環酮基作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{al} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



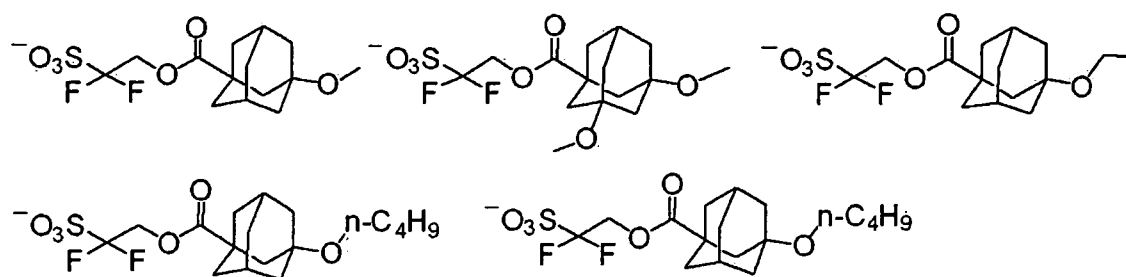
具有磺內酯環基作為 Y，以及式(b1-2)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



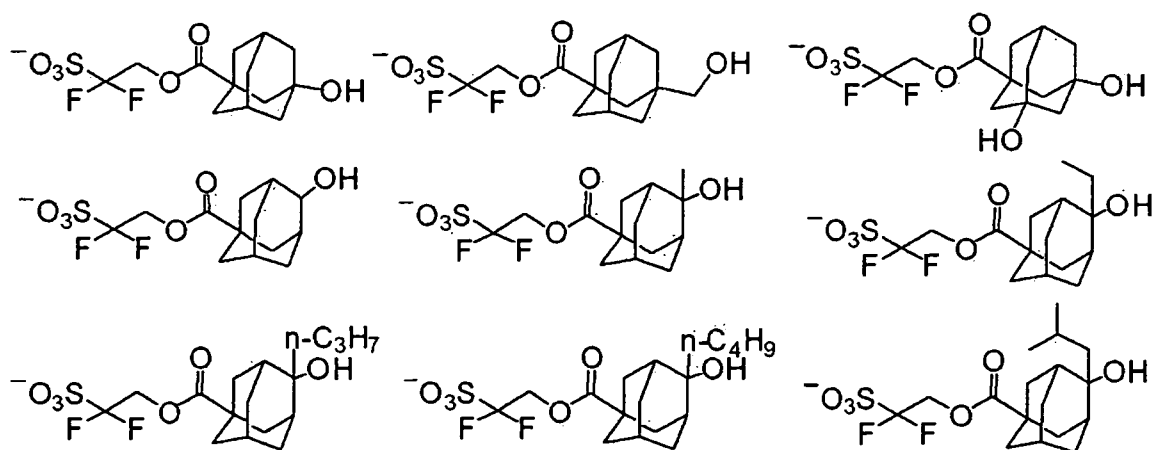
具有鏈狀脂肪族烴基作為 Y，以及式(b1-3)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



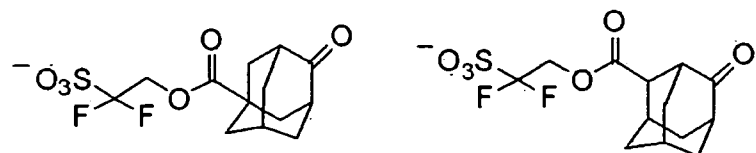
具有經烷氧基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-3)所示二價基作為 L^{al} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



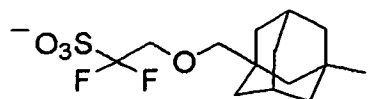
具有經羥基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-3)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



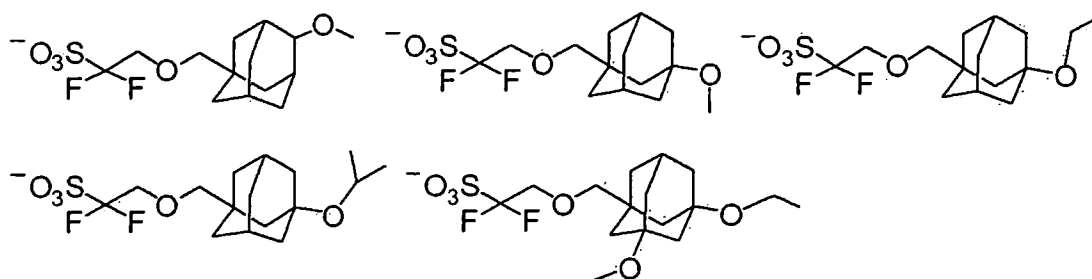
具有環酮基作為 Y，以及式(b1-3)所示二價基作為 L^{al}之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



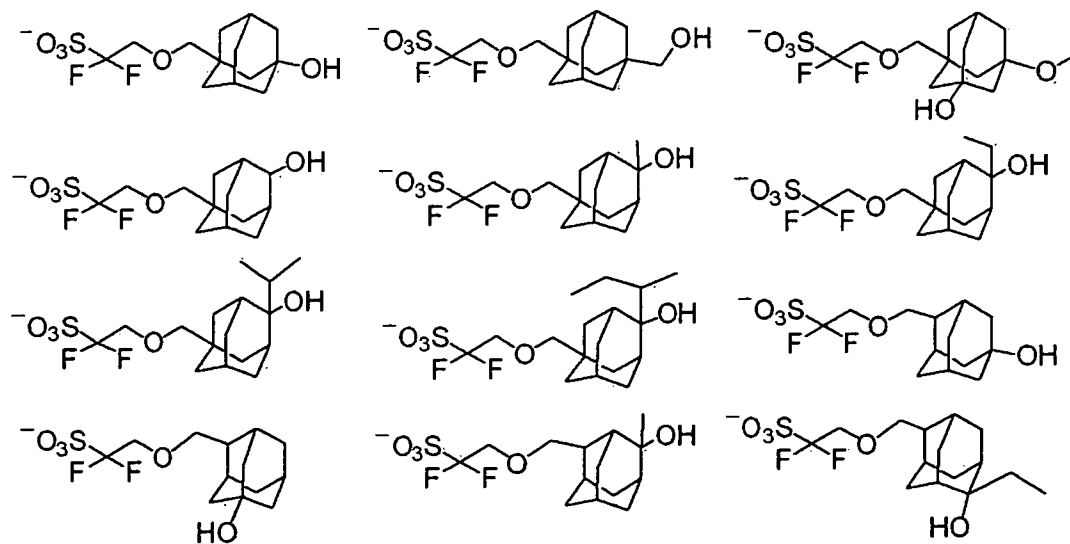
具有鏈狀脂肪族烴基作為 Y，以及式(b1-4)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



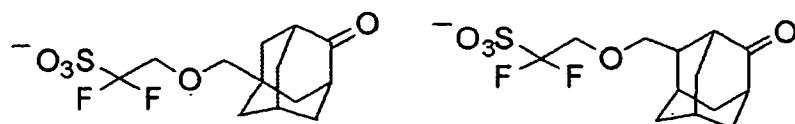
具有經烷氧基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-4)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



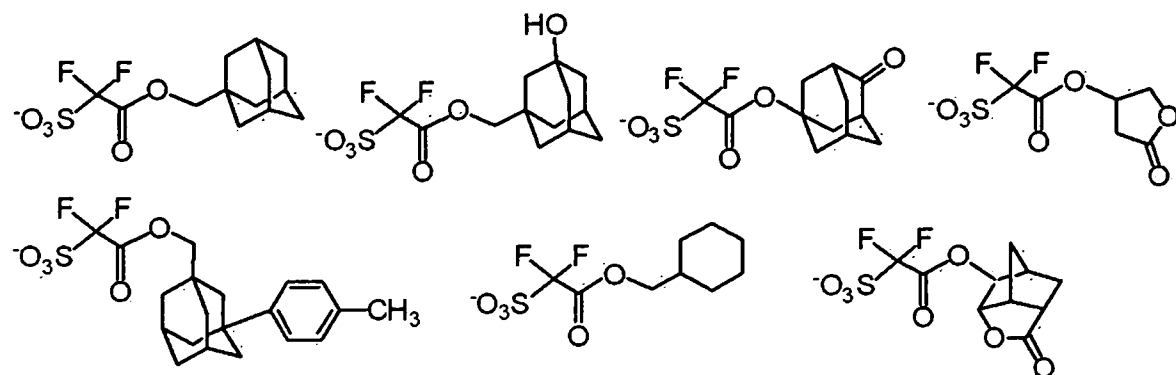
具有經羥基取代之脂環烴基作為 Y，以及式(b1-4)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



具有環酮基作為 Y，以及式(b1-4)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子之實例，包括下列陰離子。



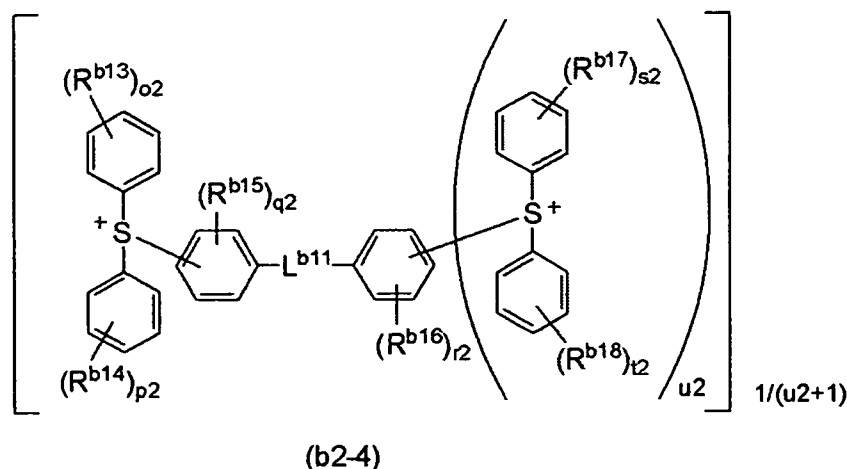
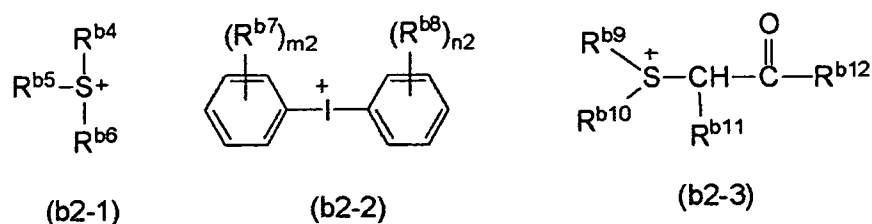
此等之中，以含有式(b1-1)所示二價基作為 L^{a1} 之磺酸陰離子為佳。較佳磺酸陰離子之具體例包括下列陰離子。



特別是，以其中 Y 為視需要取代的 C_3 至 C_{18} 脂環烴基之磺酸陰離子為更佳。

酸產生劑(B)之陽離子之實例，包括鎢陽離子，例如鎢陽離子、鋇陽離子、鉍陽離子、苯并噻唑鎢(benzothiazolium)陽離子以及鎢陽離子。此等之中，以鎢陽離子以及鋇陽離子為佳，以及以式(b2-1)至式(b2-4)任一者所示有機陽離子為更佳。

式(B1)之 Z^+ 較佳為式(b2-1)至式(b2-4)所示任一者。



其中， R^{b4} 至 R^{b6} 獨立地表示 C_1 至 C_{30} 烴基，其包括 C_1 至 C_{30} 烷基、 C_3 至 C_{18} 脂環烴基或 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基，該烷基可經羥基、 C_1 至 C_{12} 烷氧基或 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基取代，該脂環族烴基可經鹵原子、 C_2 至 C_4 醯基以及環氧丙基氧基取代，該芳香族烴基可經鹵原子、羥基、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_3 至 C_{18} 脂環烴基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基取代；

R^{b7} 以及 R^{b8} 於每次出現時獨立地表示羥基、 C_1 至 C_{12} 烷基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基；

$m2$ 以及 $n2$ 獨立地表示整數 0 至 5；

R^{b9} 以及 R^{b10} 獨立地表示 C_1 至 C_{18} 烷基或 C_3 至 C_{18} 脂環烴基；

R^{b11} 表示氫原子、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_3 至 C_{18} 脂環烴基或 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基；

R^{b12} 表示 C_1 至 C_{18} 烴基，其包括 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_3 至 C_{18} 脂環烴基或 C_6 至 C_{18} 芳香族烴基，該芳香族烴基可經 C_1 至 C_{12} 烷基、 C_1 至 C_{12} 烷氧基、 C_3 至 C_{18} 脂環烴基或烷基羰氧基取代；

R^{b9} 以及 R^{b10} 可鍵結形成含硫之 C_3 至 C_{12} 環(較佳為 C_3 至 C_7 環)，以及該環所含之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 置換；

R^{b11} 以及 R^{b12} 可鍵結形成含 $-CH-CO-$ 之 C_3 至 C_{12} 環(較佳為 C_4 至 C_7 環)，以及該環所含之 $-CH_2-$ 可經 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CO-$ 置換；

R^{b13} 至 R^{b18} 於每次出現時獨立地表示羥基、 C_1 至 C_{12} 烷基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基；

L^{b11} 表示 -S- 或 -O-；

$o2$ 、 $p2$ 、 $s2$ 以及 $t2$ 獨立地表示整數 0 至 5；

$q2$ 或 $r2$ 獨立地表示整數 0 至 4；

$u2$ 表示整數 0 至 1。

烷基、脂環族烴基、芳香族烴基、烷氧基、鹵原子以及鹽基之實例，包括與上述定義相同者。

R^{b12} 之烷基羰氧基之實例，包括甲基羰氧基、乙基羰氧基、正丙基羰氧基、異丙基羰氧基、正丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、戊基羰氧基、己基羰氧基、辛基羰氧基以及 2-乙基己基羰氧基。

較佳烷基之實例，包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基以及 2-乙基己基，特別是 R^{b9} 至 R^{b11} 之烷基較佳為 C_1 至 C_{12} 烷基。

較佳脂環族烴基之實例，包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環癸基、2-烷基金剛烷-2-基、1-(金剛烷-1-基)烷屬烴-1-基以及異莰基，特別是 R^{b9} 至 R^{b11} 之脂環族烴基較佳為 C_3 至 C_{18} 脂環族烴基以及更佳為 C_4 至 C_{12} 脂環族烴基。

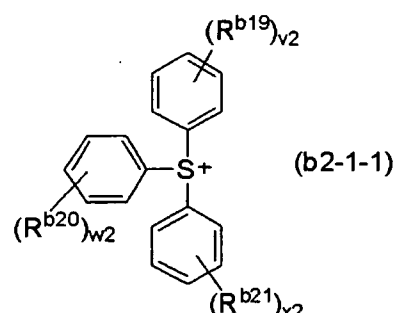
較佳芳香族烴基之實例，包括苯基、4-甲氧基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-環己基苯基、4-甲氧基苯基、聯苯基以及萘基。

經烷基取代之芳香基之實例，典型地表示為芳烷基諸如苯甲基、苯乙基、苯丙基、三苯甲基、萘甲基以及萘乙基。

藉由 R^{b9} 以及 R^{b10} 彼此鍵結所形成之環之實例，包括四氫硫雜環戊-1-鎗環(thiolane-1-ium ring)(四氫噻吩鎗環)、硫雜環己烷(thian)-1-鎗環以及 1,4-氧雜硫雜環己烷(oxathian)-4-鎗環。

藉由 R^{b11} 以及 R^{b12} 彼此鍵結所形成之環之實例，包括側氧基環庚烷環、側氧基環己烷環、側氧基降莖烷環以及側氧基金剛烷環。

在式(b2-1)至式(b2-4)所示陽離子之中，以式(b2-1)所示陽離子為佳，以及以三苯基鎗陽離子(在式(b2-1-1)中， $v2=w2=x2=0$)以及三甲苯基鎗陽離子(在式(b2-1-1)中， $v2=w2=x2=1$ ，且 R^{b19} 、 R^{b20} 及 R^{b21} 為甲基)為更佳。



其中， R^{b19} 至 R^{b21} 於每次出現時獨立地表示鹵原子、羥基、 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基；

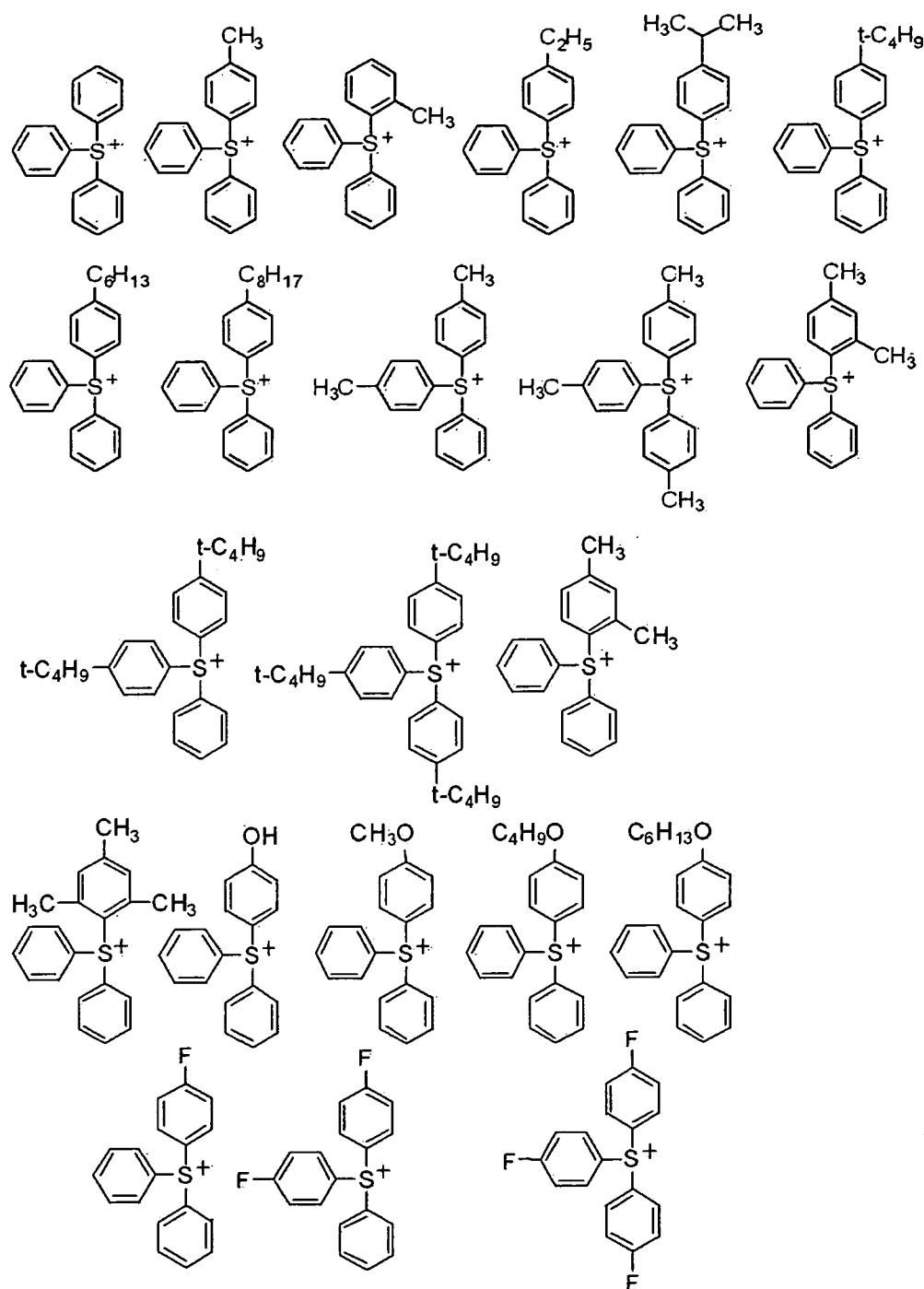
$v2$ 至 $x2$ 獨立地表示整數 0 至 5。

該脂肪族烴基較佳為 C_1 至 C_{12} 烷基或 C_4 至 C_{18} 脂環烴基。

在式(b2-1-1)中， R^{b19} 至 R^{b21} 獨立地表示較佳為鹵原子(以及更佳為氟原子)、羥基、 C_1 至 C_{12} 烷基或 C_1 至 C_{12} 烷氧基；以及

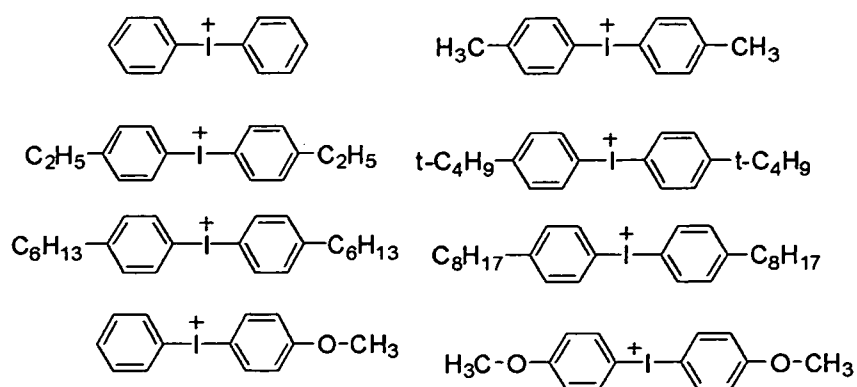
$v2$ 至 $x2$ 獨立地表示較佳為 0 或 1。

式(b2-1-1)陽離子之具體例，包括下列陽離子。

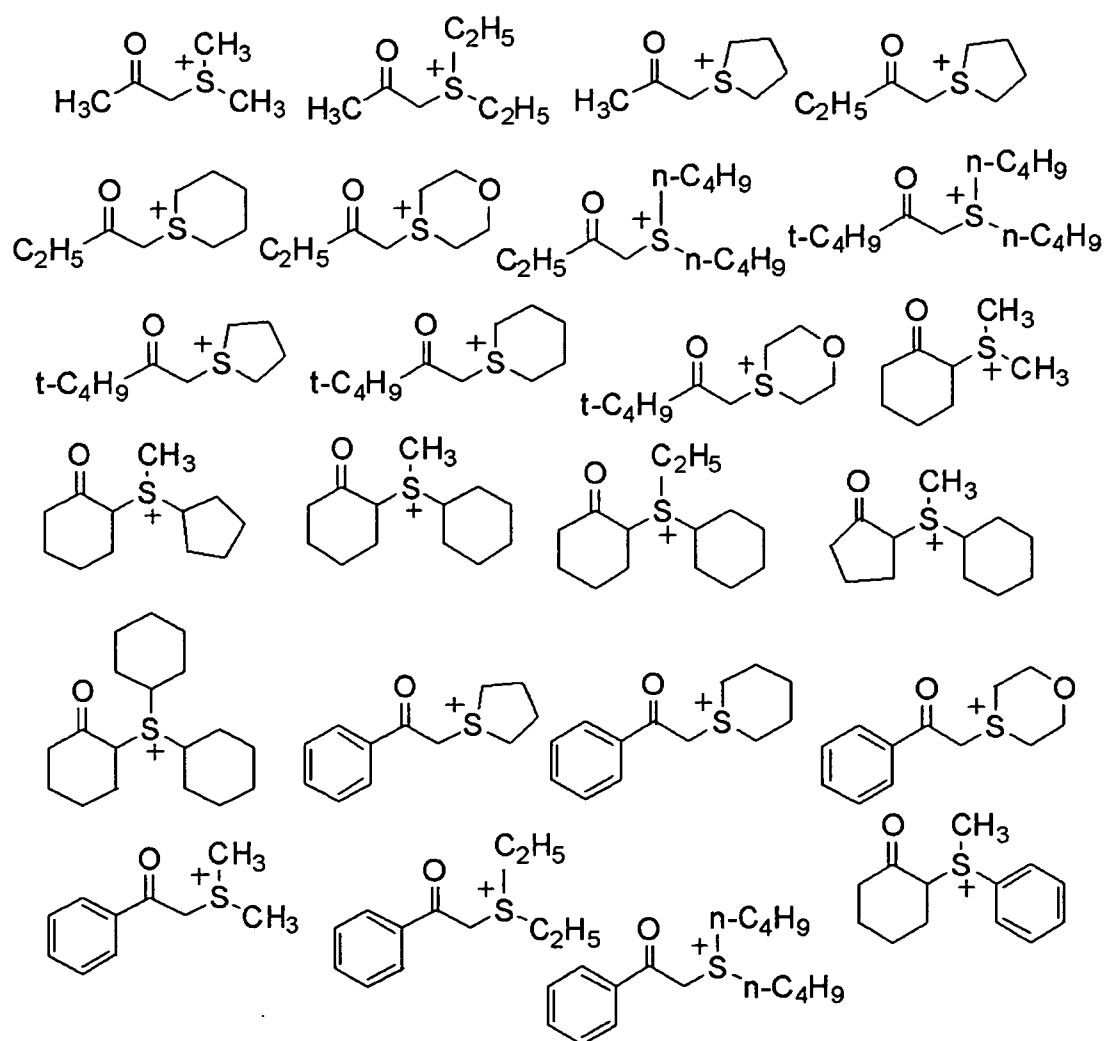


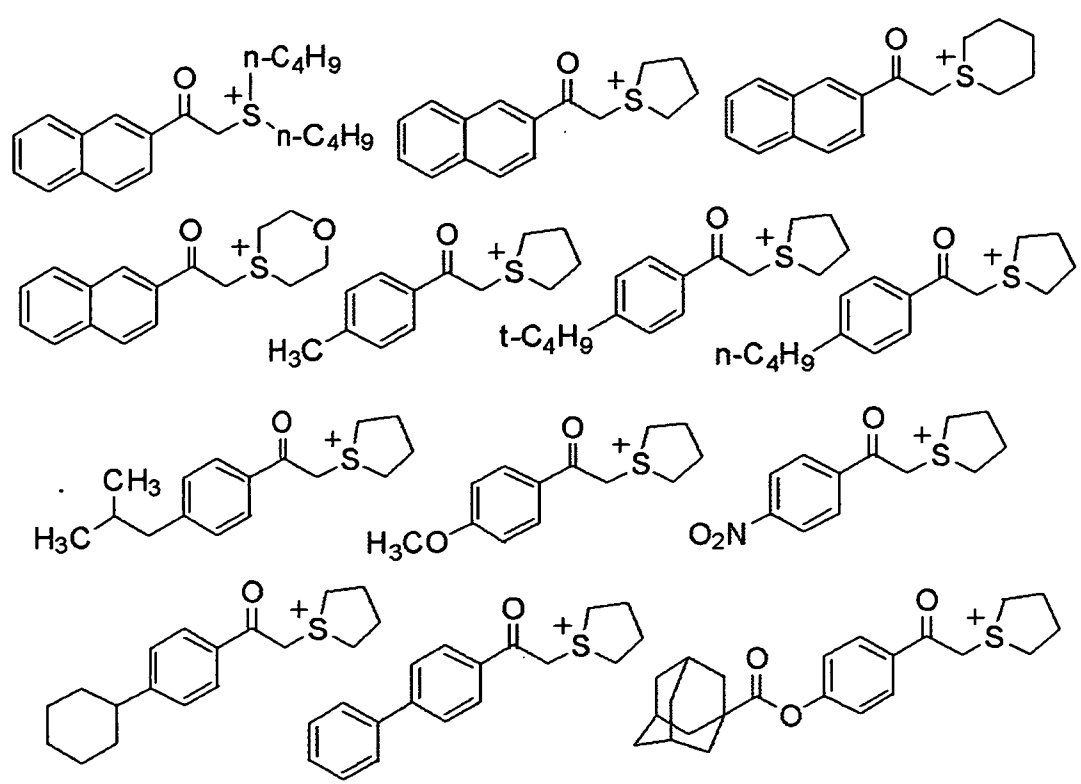
阻劑組成物包括具有此等有機陽離子之酸產生劑(B1)時，在製造阻劑圖案時，可造成良好的聚焦界限。

式(b2-2)陽離子之具體例，包括下列陽離子。

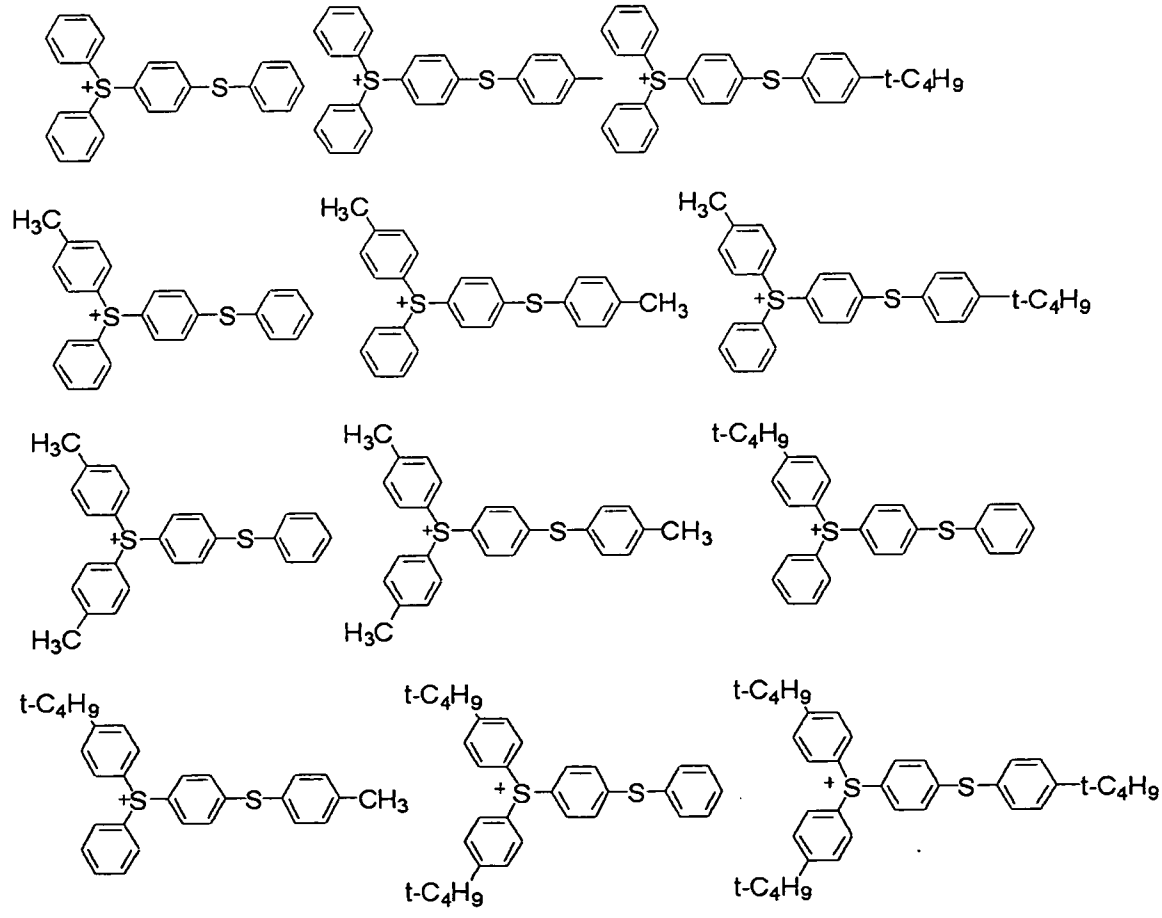


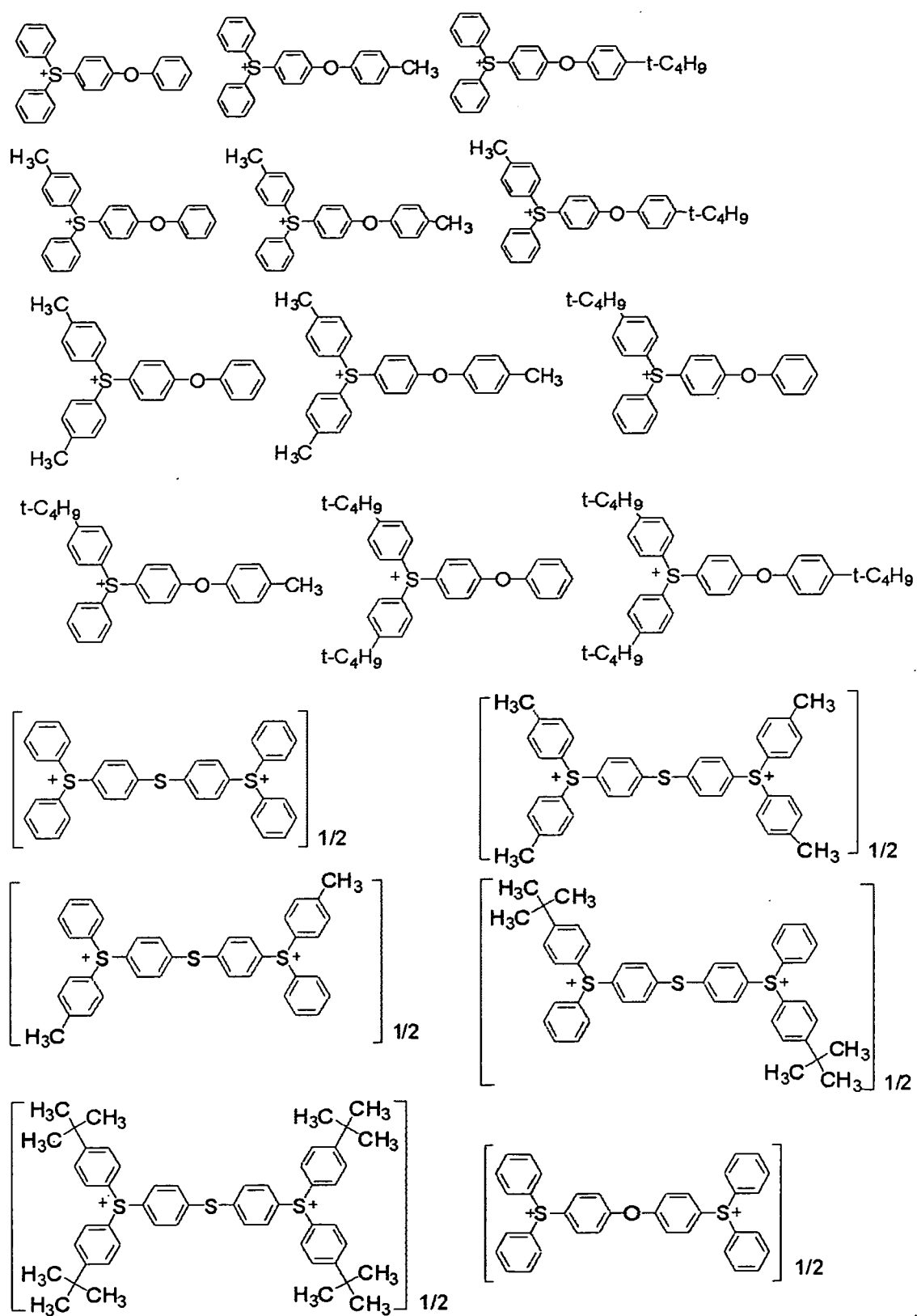
式(b2-3)陽離子之具體例，包括下列陽離子。

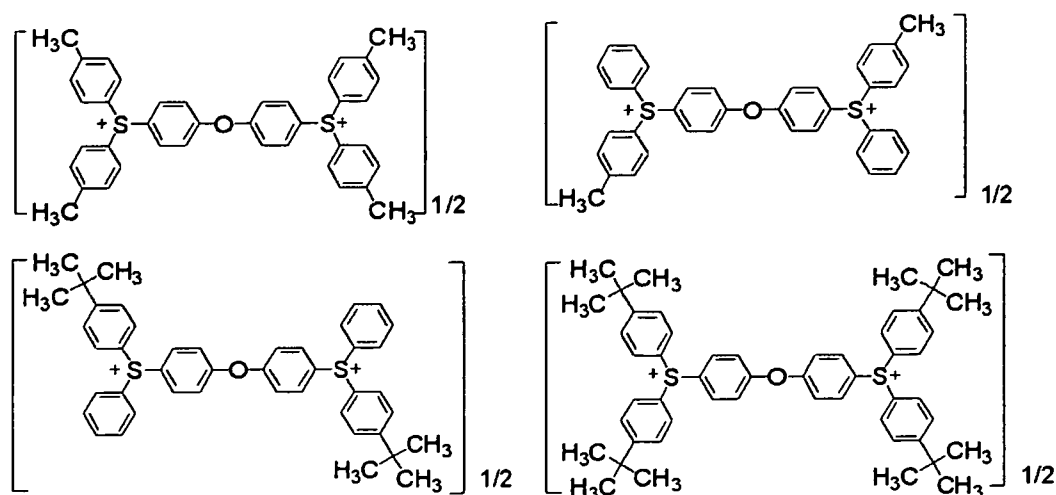




式(b2-4)陽離子之具體例，包括下列陽離子。



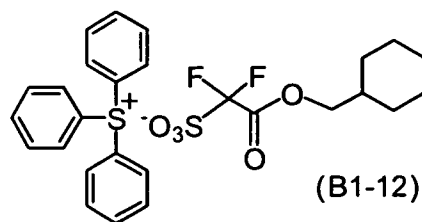
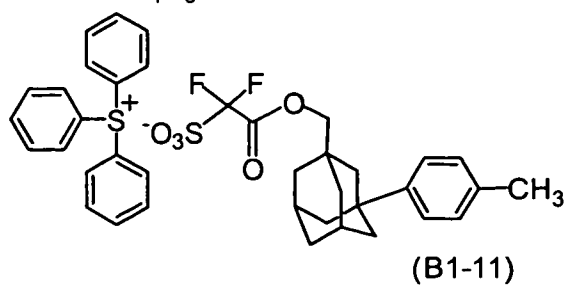
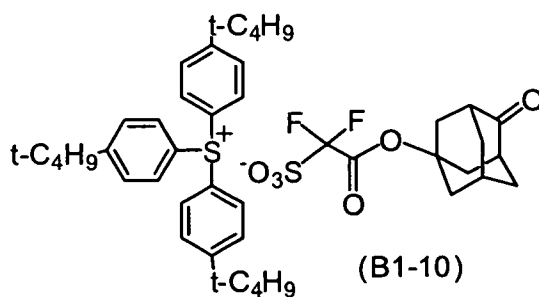
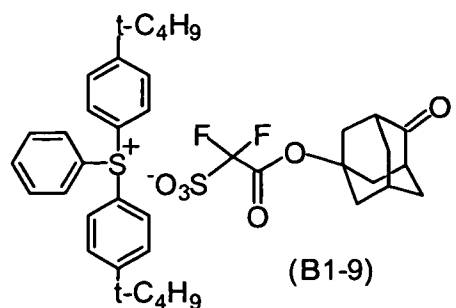
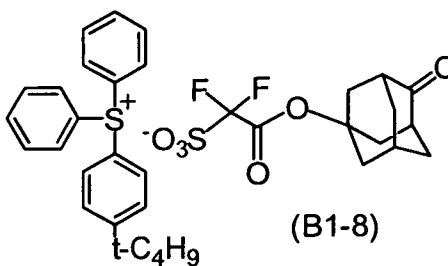
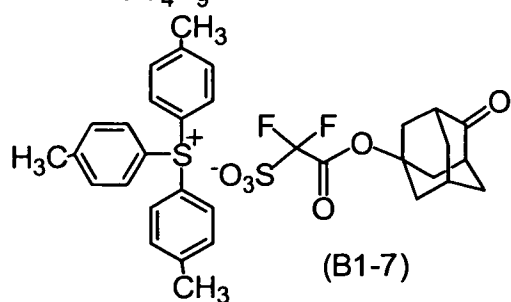
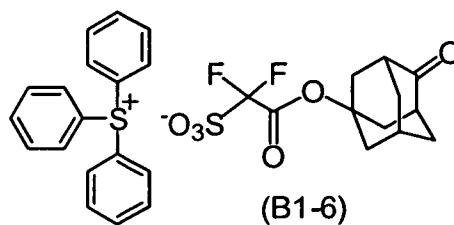
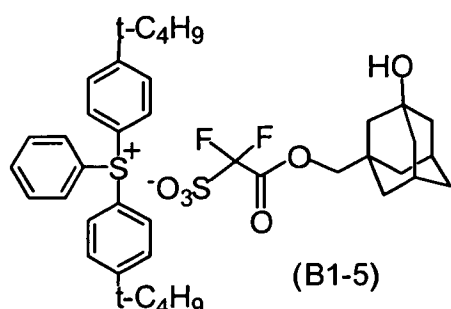
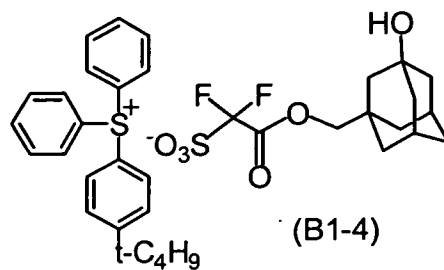
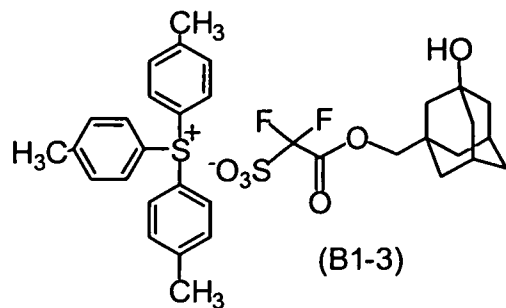
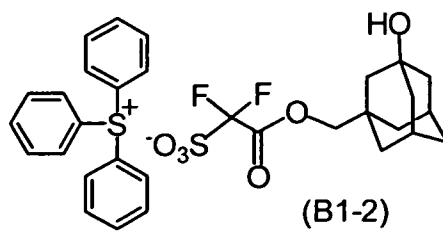
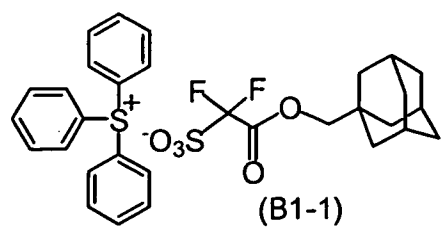


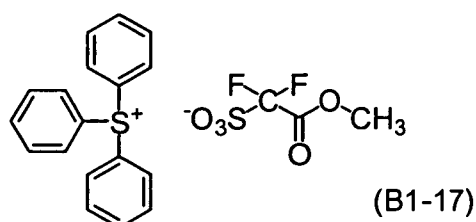
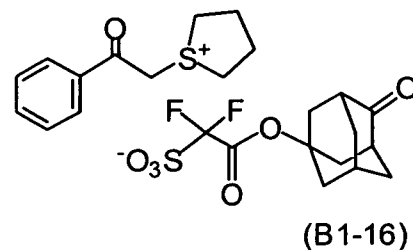
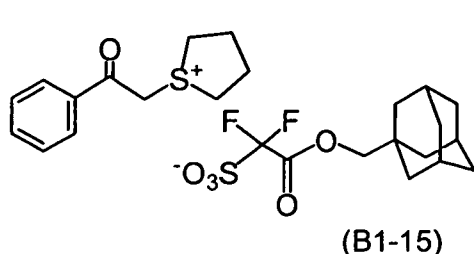
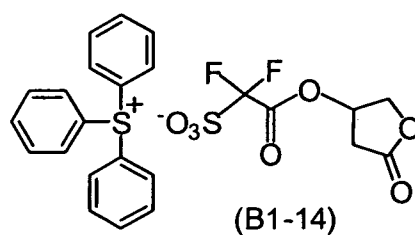
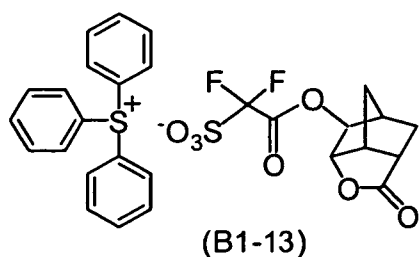


酸產生劑(B1)為上述之磺酸陰離子與有機陽離子之組合的化合物。

上述磺酸陰離子以及有機陽離子可視需要而組合，以式(b1-1-1)至式(b1-1-9)所示陰離子與式(b2-1-1)所示陽離子之任一組合，以及式(b1-1-3)至式(b1-1-5)所示陰離子與式(b2-3)所示陽離子之任一組合為佳。

較佳酸產生劑(B1)為式(B1-1)至式(B1-17)所示鹽。此等之中，以其中含有三苯基鎢陽離子或三甲苯基鎢陽離子之式(B1-1)、(B1-2)、(B1-3)、(B1-6)、(B1-11)、(B1-12)、(B1-13)以及(B1-14)為佳，以及以式(B1-1)、(B1-2)、(B1-3)、(B1-11)以及(B1-12)為更佳。



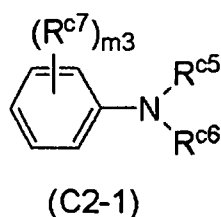
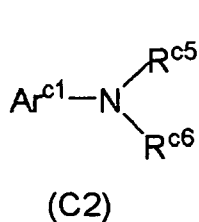


<鹼性化合物(於下文可稱為“鹼性化合物(C)”>

本發明之阻劑組成物可含有鹼性化合物(C)。該鹼性化合物(C)係具有將酸產生劑所產生之酸淬滅的性質之化合物，以及稱為“淬滅劑”。

作為該鹼性化合物(C)，以含氮之鹼性化合物(例如：胺以及氫氧化銨)為佳。該胺可為脂族胺或芳香胺。該脂族胺包括一級胺、二級胺以及三級胺其中任一者。該芳香胺包括其中胺基鍵結至芳香環之胺諸如苯胺，以及雜芳胺諸如吡啶。

較佳鹼性化合物(C)包括式(C2)所示芳香胺，尤其是式(C2-1)所示芳香胺。



其中， $\text{Ar}^{\text{c}1}$ 表示芳香族烴基；

$\text{R}^{\text{c}5}$ 以及 $\text{R}^{\text{c}6}$ 獨立地表示氫原子、脂肪族烴基(較佳為 C_1 至 C_6 鏈狀脂肪族烴基(即烷基)或 C_5 至 C_{10} 脂環烴基(即環烷基))或芳香族烴基，該脂肪族烴基、脂環族烴基以及芳香族烴基中所含之氫原子可經羥基、胺基或 C_1 至 C_6 烷氧基置換，該胺基中所含之氫原子可經 C_1 至 C_4 烷基置換；

$\text{R}^{\text{c}7}$ 於每次出現時獨立地表示鏈狀脂肪族烴基(較佳為 C_1 至 C_6 烷基)、 C_1 至 C_6 烷氧基、脂環烴基(較佳為 C_5 至 C_{10} 脂環烴基，以及更佳為 C_5 至 C_{10} 環烷基)或芳香族烴基(較佳為 C_6 至 C_{10} 芳香族烴基)，該脂肪族烴基、烷氧基、脂環族烴基以及芳香族烴基中所含之氫原子可經羥基、胺基或 C_1 至 C_6 烷氧基置換，該胺基中所含之氫原子可經 C_1 至 C_4 烷基置換；

$m3$ 表示整數 0 至 3。

該脂肪族烴基較佳為具有 C_1 至 C_6 ，

該脂環族烴基較佳為具有 C_5 至 C_{10} ，

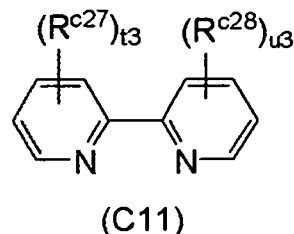
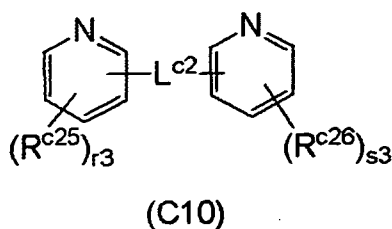
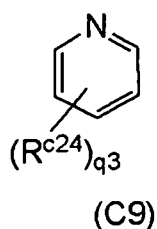
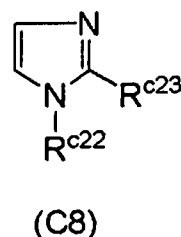
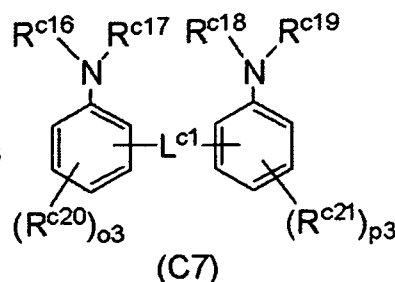
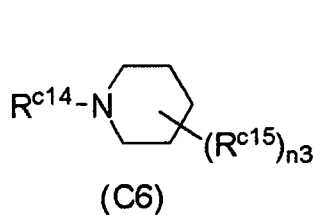
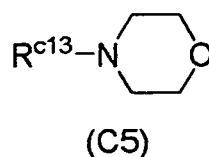
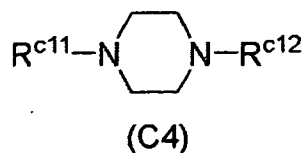
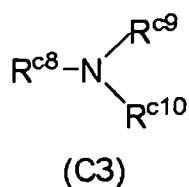
該芳香族烴基較佳為具有 C_6 至 C_{10} ；以及

該烷氧基較佳為具有 C_1 至 C_6 。

式(C2)所示芳香胺之具體例包括 1-萘胺以及 2-萘胺。

式(C2-1)所示苯胺之具體例包括苯胺、二異丙基苯胺、2-、3-或 4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺，以及二苯基胺。

再者，鹼性化合物(C)之實例包括式(C3)至式(C11)所示化合物；



其中， R^{c8} 、 R^{c20} 、 R^{c21} 、 R^{c23} 、 R^{c24} 、 R^{c25} 、 R^{c26} 、 R^{c27} 以及 R^{c28} 獨立地表示如同在 R^{c7} 中所記載之任何基；

R^{c9} 至 R^{c14} 、 R^{c16} 至 R^{c19} 以及 R^{c22} 獨立地表示如同在 R^{c5} 以及 R^{c6} 中所記載之任何基；

R^{c15} 於每次出現時獨立地表示脂肪族烴基、脂環烴基或烷醯基(alkanoyl)；

$n3$ 表示整數 0 至 8；

$o3$ 至 $u3$ 獨立地表示整數 0 至 3；

L^{c1} 以及 L^{c2} 獨立地表示二價脂肪族烴基(較佳為 C_1 至 C_6 脂肪族烴基，以及更佳為 C_1 至 C_6 烷二基)、 $-CO-$ 、 $-C(=NH)-$ 、 $-C(=NR^{c3})-$ 、 $-S-$ 、 $-S-S-$ 或此等之組合；

R^{c3} 表示 C_1 至 C_4 烷基。

R^{c15} 之脂肪族烴基較佳為 C_1 至 C_6 脂肪族烴基，脂環族烴基較佳為 C_3 至 C_6 脂環烴基，以及烷醯基較佳為 C_2 至 C_6

烷鹽基。

烷鹽基之實例包括乙鹽基、2-甲基乙鹽基、2,2-二甲基乙鹽基、丙鹽基、丁鹽基、異丁鹽基、戊鹽基以及2,2-二甲基丙鹽基。

該式(C3)所示化合物之具體例，包括例如己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、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、二環己基甲胺、參[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺、三異丙醇胺、伸乙二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺，4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基二苯基甲烷以及4,4'-二胺基-3,3'-二乙基二苯基甲烷。

該(C4)式所示化合物之具體例，包括例如哌啶(piperazine)。

該(C5)式所示化合物之具體例，包括例如嗎啉(morpholine)。

該(C6)式所示化合物之具體例，包括例如哌啶(piperizine)、於 JP H11-52575-A 中所記載之具有哌啶骨架之受阻胺化合物。

該(C7)式所示化合物之具體例，包括例如 2,2'-亞甲

基雙苯胺。

該(C8)式所示化合物之具體例，包括例如咪唑以及4-甲基咪唑。

該(C9)式所示化合物之具體例，包括例如吡啶以及4-甲基吡啶。

該(C10)式所示化合物之具體例，包括例如：

1,2-二(2-吡啶基)乙烷、1,2-二(4-吡啶基)乙烷、1,2-二(2-吡啶基)乙烯、1,2-二(4-吡啶基)乙烯、1,3-二(4-吡啶基)丙烷、1,2-二(4-吡啶基氧基)乙烷、二(2-吡啶基)酮、4,4'-二吡啶基硫化物、4,4'-二吡啶基二硫化物、2,2'-二吡啶基胺以及2,2'-二氮甲基吡啶(dipicolylamine)。

該(C11)式所示化合物之具體例，包括例如聯吡啶(bipyridine)。

氫氧化銨之實例，包括四甲基氫氧化銨、四異丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、四己基氫氧化銨、四辛基氫氧化銨、苯基三甲基氫氧化銨、3-(三氟甲基)苯基三甲基氫氧化銨、四-正丁基水楊酸銨以及膽鹼。

此等之中，以二異丙基苯胺(尤其是2,6-二異丙基苯胺)作為本發明阻劑化合物中所含之鹼性化合物(C)為佳。

<溶劑(於下文可稱為“溶劑(D)”) >

本發明之阻劑組成物可包括溶劑(D)。從良好的塗佈性質之觀點，該溶劑(D)較佳為根據具有衍生自化合物(a)之結構單元之樹脂(A)(即，樹脂(AA)或樹脂(AB))的種類及量，以及酸產生劑之種類及量而選擇。

溶劑(D)之實例，包括二醇醚酯類諸如乙酸乙賽璐蘇、乙酸甲賽璐蘇以及丙二醇單甲基醚乙酸酯；醚類諸如二乙二醇二甲基醚；酯類諸如乳酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯以及丙酮酸乙酯；酮類諸如丙酮、甲基異丁基酮、2-庚酮以及環己酮；以及環酯類諸如 γ -丁內酯。此等溶劑可以單一溶劑或以兩種或兩種以上溶劑之混合物使用。

<其他成分(以下，可稱為“其他成分(F)”) >

阻劑組成物必要時可亦包括各種添加物。其他成分(F)之實例，包括敏化劑、溶解抑制劑、界面活性劑、安定劑以及染料。

<製備阻劑組成物>

本發明之阻劑組成物可藉由混合樹脂(A)(特別是樹脂(AA))以及酸產生劑(B)而製備，或藉由混合樹脂(A)(特別是樹脂(AA))、酸產生劑(B1)以及鹼性化合物(C)，以及必要時溶劑(D)及其他成分(F)而製備。混合之順序並無特別限制。混合可以任意順序進行。根據具有衍生自化合物(a)之結構單元之樹脂的種類，以及具有衍生自化合物(a)之結構單元之樹脂在溶劑(D)中之溶解度，混合之溫度在 10 至 40°C 之範圍可調整至適當的溫度。根據混合的溫度，混合之時間在 0.5 至 24 小時之範圍可調整至適當的時間。混合所使用的器具並無特別的限制。可採用攪拌混合。

在混合上述之成分後，本發明之阻劑組成物可藉由將該混合物通過具有約 0.01 至 0.2 μm 孔徑之過濾器過濾而製備。

若使用樹脂(AA)作為樹脂(A)時，以阻劑組成物之總固體比例計，本發明之阻劑組成物較佳為含有 80 重量%以上，以及 99 重量%以下之樹脂(A)。

若使用樹脂(AB)作為樹脂(A)時，以阻劑組成物之總固體比例計，本發明之阻劑組成物較佳為含有 0.1 重量%以上，以及 10 重量%以下之樹脂(A)。

在此說明書中，“阻劑組成物之固體比例”之用語係意指除了溶劑(D)之外的所有成分之全部比例。舉例而言，若溶劑(D)之比例為 90 重量%，阻劑組成物之固體比例為 10 重量%。

在本發明之阻劑組成物中，以 100 重量份之樹脂(A)計，酸產生劑(B)之比例較佳為 1 重量份或以上(以及更佳為 3 重量份或以上)，以及亦較佳為 30 重量份或以下(以及更佳為 25 重量份或以下)。

若使用樹脂(AB)以及樹脂(X)替代樹脂(AA)作為樹脂(A)，以 100 重量份之樹脂(X)計，酸產生劑(B)之比例較佳為 1 重量份或以上(以及更佳為 3 重量份或以上)，以及亦較佳為 30 重量份或以下(以及更佳為 25 重量份或以下)。

當阻劑組成物包括鹼性化合物(C)，以阻劑組成物之總固體比例計，其比例較佳為 0.01 至 1 重量%。

該溶劑之比例可根據樹脂(A)之種類而調整，以及可為 90 重量%或以上，較佳為 92 重量%或以上，以及更佳為 94 重量%或以上，以及又更佳為 99.9 重量%或以下，以及更佳為 99 重量%或以下。若阻劑組成物含有此範圍內之溶劑，

此種阻劑組成物較佳用以形成薄的阻劑膜，該阻劑膜可用於製造 30 至 300nm 厚之組成物層。

樹脂(A)、酸產生劑(B)、鹼性化合物(C)以及溶劑(D)之比例，可根據在製備本發明之阻劑組成物中所使用之各成分而調整，以及在製備本發明之阻劑組成物後，可藉由已知的分析方法諸如液相層析以及氣相層析而測量。

若本發明之阻劑組成物有使用其他成分(F)，其比例亦可根據其種類而調整。

<形成阻劑圖案之方法>

形成本發明之阻劑圖案之方法，包括下列步驟：

- (1) 將本發明之阻劑組成物於施用至基板；
- (2) 將施用之組成物予以乾燥以形成組成物層；
- (3) 使用曝光裝置將組成物層曝光；
- (4) 將曝光後的組成物層加熱，以及
- (5) 用顯影裝置將經加熱的組成物層顯影。

將阻劑組成物施用至基板通常可藉由使用阻劑應用裝置而施行，諸如在半導體微加工技術之領域已知的旋轉塗佈機。所施用之阻劑組成物層之厚度可藉由調控阻劑應用裝置之可變條件而調整。此等條件可依照預先實行的前置實驗而選擇。此基板可選自各種用於微加工之基板。該基板可能經過清洗，以及在施用阻劑組成物之前，可藉由使用市售可取得之抗反射組成物在基板上形成有機抗反射膜。

將施用之組成物層乾燥，例如可使用加熱裝置諸如加

熱板(所謂“預烤(prebake)”)、減壓裝置或此等之組合而施行。因此，溶劑自阻劑組成物蒸發，並且隨著溶劑移除而形成組成物層。加熱裝置或減壓裝置之條件可根據所使用之溶劑的種類而調整。在此例之溫度通常在 50 至 200°C 之範圍。此外，該壓力通常在 1 至 1.0×10^5 Pa 之範圍。

藉此所獲得之組成物層通常使用曝光裝置或液體浸潤曝光裝置而曝光。曝光通常藉由對應欲獲得之圖案的遮罩而施行。可使用各種類型的曝光光源，諸如以紫外光雷射諸如 KrF 激發雷射(波長：248nm)、ArF 激發雷射(波長：193nm)、F₂ 激發雷射(波長：157nm)照射，或是以來自固態雷射光源(YAG 或半導體雷射或類似者)之遠紫外光波長-轉換雷射光，或是真空紫外光同調雷射光或類似者照射。此外，曝光裝置可為放射出電子束或極紫外光(EUV)者。

組成物層可由曝光部分以及未曝光部分而形成，藉由透過遮罩而施行上述曝光。在曝光部分，酸是由阻劑組成物所含之酸產生劑在接收到曝光的能量而製造。因此，樹脂(AA)或樹脂(X)所含之酸不穩定基與酸反應而消除該保護基。結果，在組成物層中曝光部分之樹脂變得在鹼性水溶液可溶。另一方面，在未曝光部分，樹脂(AA)或樹脂(X)由於沒有曝光在鹼性水溶液中依然不溶或難溶。如此一來，組成物層在曝光部分以及組成物層在未曝光部分在鹼性溶液中的溶解度將會不同。

在曝光後，將組成物層進行加熱處理(所謂“後曝光烘烤”)以促進去保護反應。加熱反應可使用加熱裝置(諸如

加熱板)而進行。加熱溫度通常在 50 至 200°C 之範圍，較佳在 70 至 150°C 之範圍。

在加熱處理後將組成物層顯影，通常是以鹼性顯影溶液並且使用顯影裝置。顯影在此意指將組成物層在加熱處理後與鹼性溶液接觸。因此，組成物層之曝光部分藉由鹼性溶液溶解並移除，以及組成物層之未曝光部分依然在基板，藉以製造阻劑圖案。在此，作為鹼性顯影溶液，可使用此領域使用的各種類的水性鹼性溶液。實例包括四甲基氫氧化銨以及(2-羥基乙基)三甲基氫氧化銨(俗名：膽鹼)之水性溶液。

在顯影後，較佳為以超純水沖洗基板以及圖案，並且將任何殘餘在其上的水去除。

根據本發明之製造阻劑圖案之方法，能夠形成具有極佳 MEF 之阻劑圖案並且圖案具有較少缺陷。

<應用>

本發明之阻劑組成物作為阻劑組成物有用，該阻劑組成物用於激發雷射微影諸如以 ArF、KrF 或類似者，以及用於電子束(EB)曝光微影以及極紫外光(EUV)曝光微影，亦可用於液體浸潤曝光微影。

本發明之阻劑組成物可用於半導體微加工以及製造液晶、電路板之熱印刷頭以及類似者，以及更進一步可適於使用在廣泛範圍的應用之其他光蝕刻製程。

實施例

經由實施例將更具體描述本發明，實施例並非用以限

定本發明之範圍。

除非有具體指明者以外，表示實施例以及比較實施例中所使用之比例或量之所有百分比以及份，係以重量為基準。

化合物之結構係由質量分析證實(LC: Agilent 1100 型、MASS: Agilent LC/MSD 型或 LC/MSD TOF 型)。

重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析使用聚苯乙烯作為標準產物所測定之值。

管柱：TSKgel Multipore HXL-Mx3 連結+保護管柱 (Tosoh Co. Ltd.)

洗滌液：四氫呋喃

流速：1.0mL/分鐘

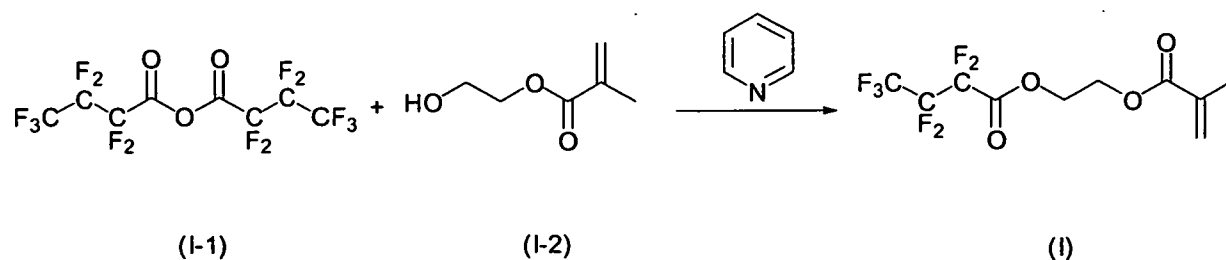
偵測裝置：RI 偵測儀

管柱溫度：40℃

注入量：100 μ L

用於計算重量分子量之標準材料：標準聚苯乙烯 (Tosoh Co., Ltd.)

合成實施例 1：合成化合物(I)

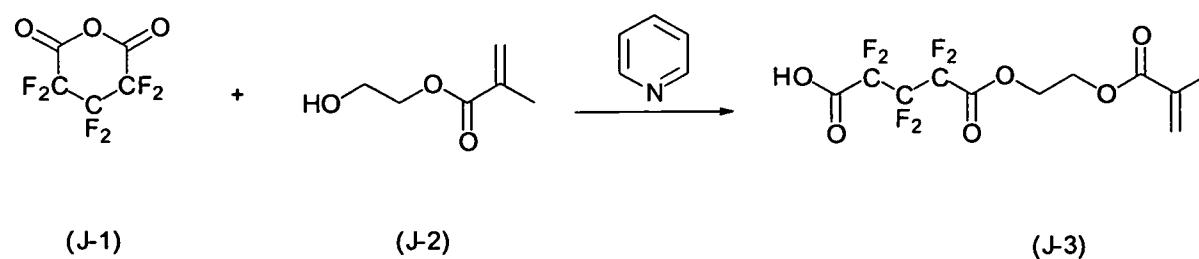


將 10.00 份之化合物(I-2)、40.00 份之四氫呋喃以及 7.29 份之吡啶置入反應器中，以及在 23℃ 攪拌 30 分鐘。

將所獲得之混合物冷卻至 0℃。一邊維持在相同溫度，一邊將 33.08 份之化合物(I-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 23℃，並且在相同溫度攪拌混合物 3 小時。將 361.51 份之乙酸乙酯以及 20.19 份之 5%鹽酸溶液加入至所獲得之反應物中，並且在 23℃攪拌 30 分鐘。接著，在靜置分層後，將所獲得之溶液分離以回收有機層。在有機層中加入 81.42 份之飽和碳酸氫鈉，並且將所獲得之溶液在 23℃攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著將其分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 90.38 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23℃攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，產生 23.40 份之化合物(I)。

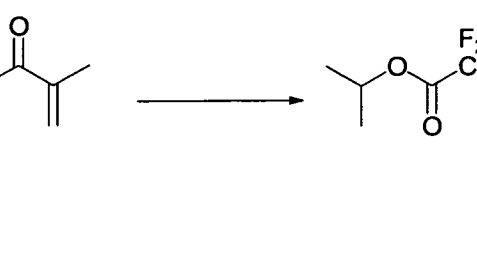
MS(質譜分析): 326.0(分子離子峰)

合成實施例 2: 合成化合物(J)



將 8.50 份之化合物(J-2)、34.00 份之四氫呋喃以及 6.20 份之吡啶置入反應器中，以及在 23℃攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0℃。一邊維持在相同溫度，一邊將 13.78 份之化合物(J-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 23℃，並且在相同溫度

將 249.91 份之乙酸
所獲得之反應物中，並
淨置分層後，將所獲得
之有機層中加入 62.62
之溶液在 23℃ 攪拌 30
回收有機層。在回收的有
以及將所獲得之溶液
接著將其分離，並以水
5 次。將所獲得之有機
管柱分餾(條件：由默克
之固定床，乙酸乙酯為
(J-3)。

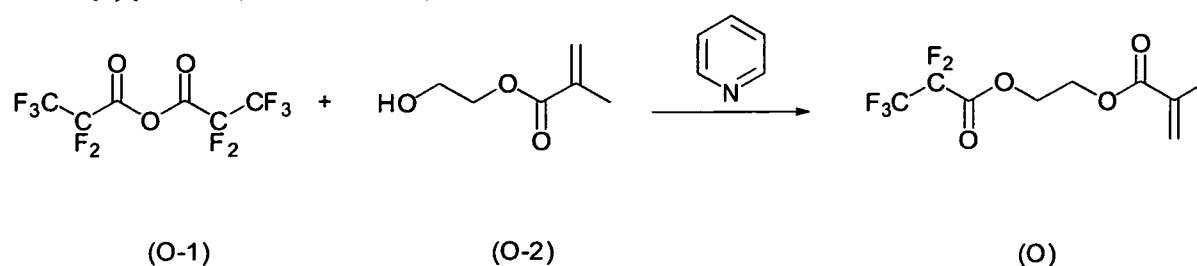


之化合物(J-3)、39.00
入反應器中，以及在 85
冷卻至 23°C。將 156.5
和碳酸氫鈉加入至所獲
液在 23°C 攪拌 30 分鐘
有機層。在回收的有機
及將所獲得之溶液在 2
將其分離，並以水清洗

清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定床，正庚烷/乙酸乙酯=1/1 為展開溶劑)，產生 11.64 份之化合物(J)。

MS(質譜分析)：394.1(分子離子峰)

合成實施例 3：合成化合物(O)

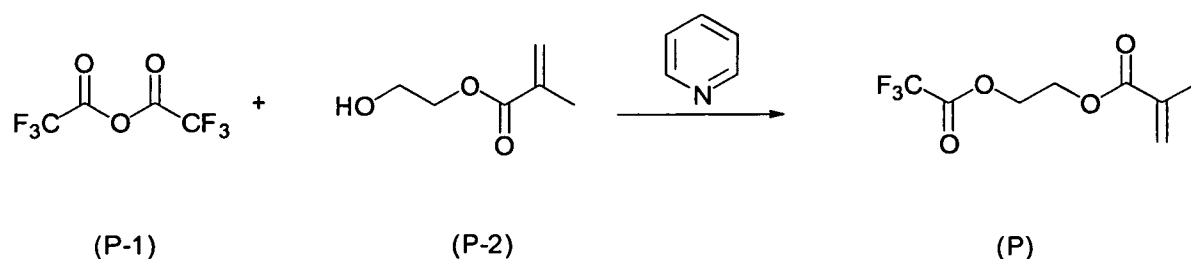


將 88.00 份之化合物(O-2)、616.00 份之甲基異丁基酮以及 60.98 份之吡啶一邊混合一邊在 23℃ 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0℃。一邊維持在相同溫度，一邊將 199.17 份之化合物(O-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 10℃，以及在相同溫度攪拌該混合物 1 小時。將所獲得之反應物加入至 1446.22 份之正庚烷以及 703.41 份之 2%之鹽酸溶液以獲得混合物，在 23℃ 攪拌該混合物 30 分鐘。將所獲得之溶液靜置分層，接著將其分離以回收有機層。在有機層中加入 337.64 份之 2%鹽酸溶液，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著將其分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 361.56 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著將其分離，並以水清洗有機層。在有機層中加入 443.92 份之 10%碳酸鉀水溶

液，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著將其分離以回收有機層。重複此操作 2 次。在回收的有機層中加入 361.56 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，藉以產生 163.65 份之化合物(O)。

MS(質譜分析): 276.0(分子離子峰)

合成實施例 4: 合成化合物(P)

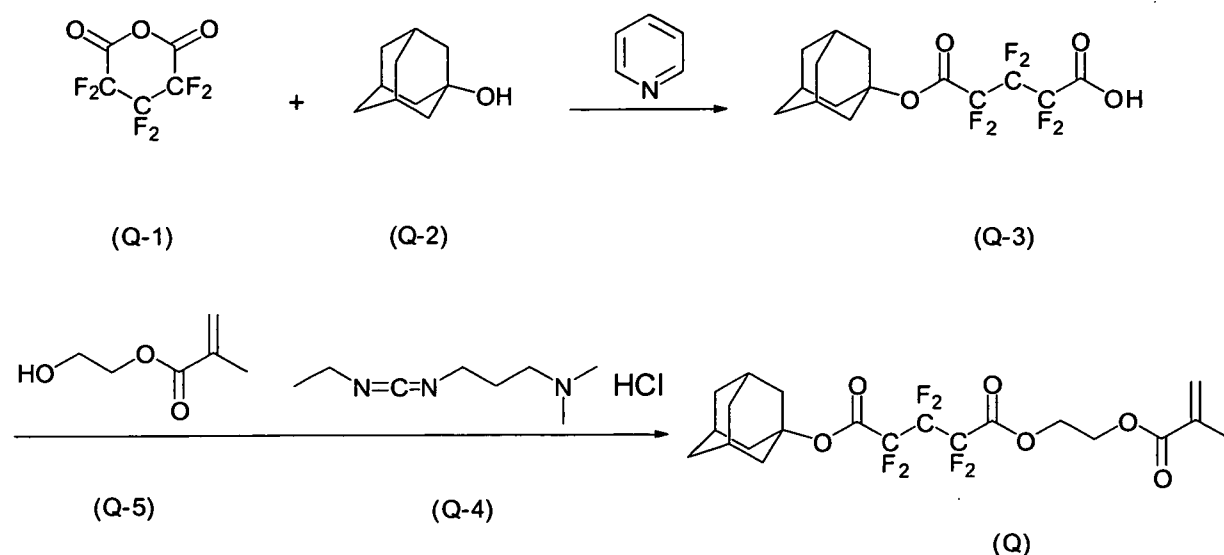


將 80.00 份之化合物(P-2)、560.00 份之甲基異丁基酮以及 58.35 份之吡啶一邊混合一邊在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。一邊維持在相同溫度，一邊將 135.57 份之化合物(P-1)歷時 1 小時加入至該混合物中，升高溫度至約 10°C，以及在相同溫度攪拌 1 小時。在所獲得之反應物中加入 2084.79 份之乙酸乙酯、323.10 份之 5%鹽酸溶液以及 521.20 份之離子交換水，在 23°C 攪拌該混合物 30 分鐘。將所獲得之溶液靜置分層，接著將其分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 521.20 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。在清洗後之有機層中加入 267.63 份之 10%碳酸鉀水溶液，以及將所獲

得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以清洗有機層。重複此清洗操作 2 次。在回收的有機層中加入 521.20 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複此水洗操作 4 次。將所獲得之有機層濃縮，產生 130.40 份之化合物(P)。

MS(質譜分析): 226.1(分子離子峰)

合成實施例 5: 合成化合物(Q)

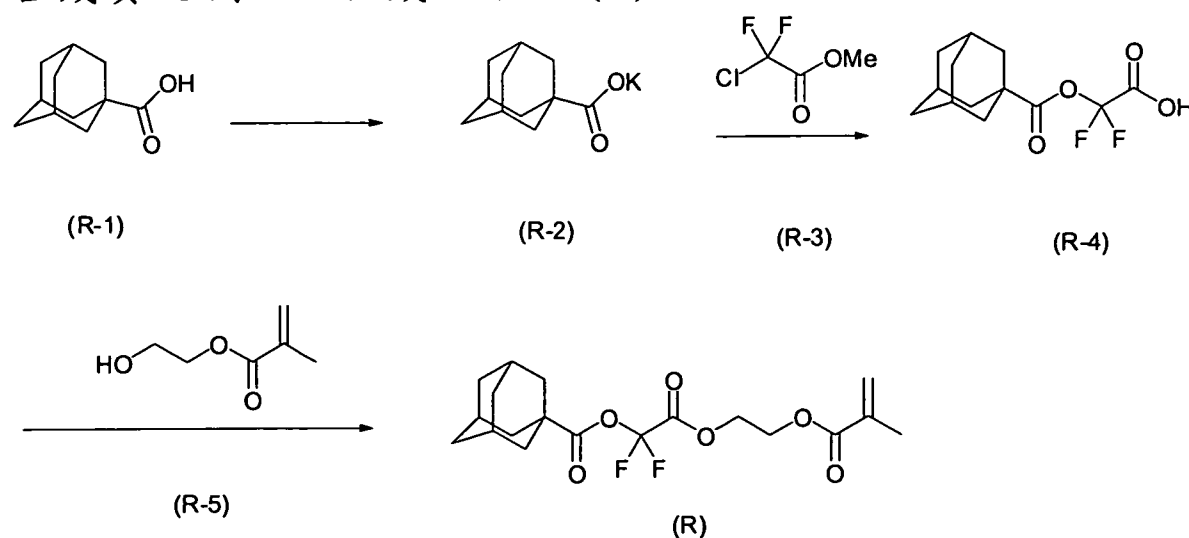


將 9.60 份之化合物(Q-2)、38.40 份之四氫呋喃以及 5.99 份之吡啶混合以及在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。一邊維持在相同溫度，一邊將 14.00 份之化合物(Q-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 10°C，以及在相同溫度攪拌 1 小時。在藉此所獲得之含有化合物(Q-3)之反應物中加入 14.51 份之化合物(Q-4)(1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽)以及 8.20 份之化合物(Q-5)，以及在 23°C 攪拌 3 小時。271.95 份之乙酸乙酯以及 16.57 份之 5%鹽酸溶液加

入至所獲得之反應物溶液中，以及在 23°C 攪拌 30 分鐘。接著，在靜置分層後，將所獲得之溶液分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 63.64 份之飽和碳酸氫鈉，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以清洗有機層。重複此清洗操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 67.99 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，在藉此所獲得之濃縮物中加入 107.71 份之乙酸乙酯，以及攪拌直到完全溶解。之後，將 646.26 份之正庚烷以液滴的形式加入其中。然後，將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，並且加以過濾後產生 15.11 份之化合物 (Q)。

MS(質譜分析)：486.2(分子離子峰)

合成實施例 6：合成化合物(R)



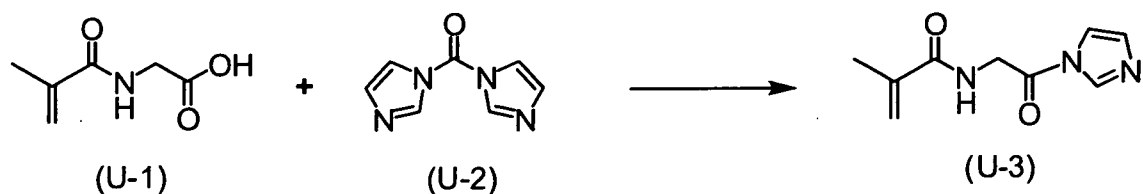
將 5.00 份之化合物(R-1)、20.00 份之二甲基甲醯胺以及 2.30 份之碳酸鉀混合以及在 40°C 攪拌 1 小時。在藉

此獲得之含有化合物(R-2)之反應混合物中加入 6.59 份之化合物(R-3)，以及將所獲得之混合物在 60°C 攪拌 10 小時。將藉此獲得之反應物溶液加入至 100.00 份之乙酸乙酯以及 24.30 份之 5%鹽酸溶液以獲得混合物，將反應物在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之溶液靜置分層，接著將其分離以回收有機層。在有機層中加入 50.00 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，產生 5.70 份之化合物(R-4)。

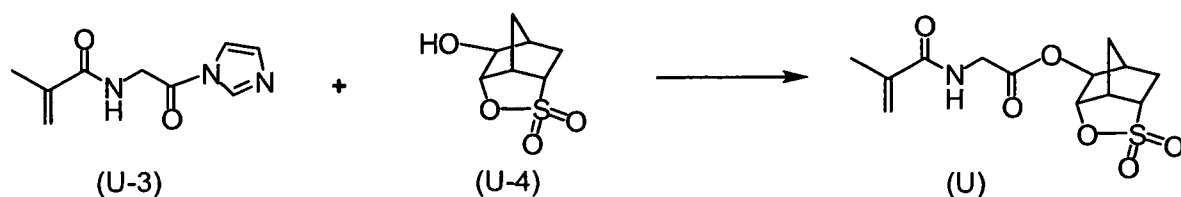
將 5.70 份之所獲得的化合物(R-4)、3.70 份之化合物(R-5)、36.47 份之甲苯以及 0.05 份之硫酸混合，以及在 115°C 將所獲得之反應物熱乾燥 6 小時。將所獲得之反應溶液冷卻，以及將 200.00 份之乙酸乙酯、125.00 份之離子交換水以及 3.00 份之碳酸氫鈉加入至其中，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 125.00 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定床，乙酸乙酯為展開溶劑)，產生 4.82 份之化合物(R)。

MS(質譜分析)：386.2(分子離子峰)

合成實施例 7：合成化合物(U)



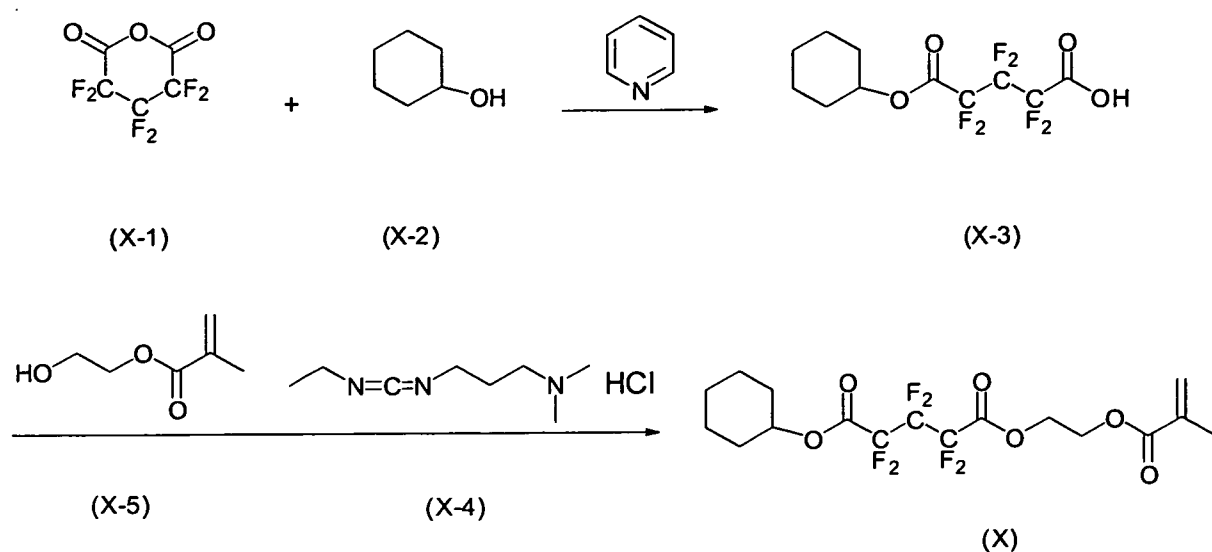
將 33.25 份之化合物(U-1)、23.93 份之二氯己基碳二亞胺以及 40.00 份之二氯甲烷置入反應器中並將其混合。將所獲得之混合物冷卻至 0°C，以及將 18.83 份之化合物(U-2)加入至其中。將該混合物在 0°C 攪拌 1 小時。將混合物之溫度接著升高至約 23°C，以及將該混合物攪拌 30 分鐘。將該混合物過濾以去除未溶解物質，以及將所獲得之濾液濃縮，產生 44.19 份之化合物(U-3)。



將 19.33 份之所獲得之化合物(U-3)、19.02 份之化合物(U-4)以及 200 份之乙腈置入反應器中，混合並且在 50 °C 攪拌 3 小時。將所獲得之混合物濃縮，以及將 300 份之三氯甲烷以及 150 份之離子交換水加入至其中。將所獲得之溶液分離以回收有機層。將回收之有機層以 150 份之離子交換水清洗，並且將其濃縮。將所獲得之濃縮物以管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定相，乙酸乙酯為展開溶劑)，產生 14.58 份之化合物(U)。

MS(質譜分析)：315.1(分子離子峰)

合成實施例 8：合成化合物(X)

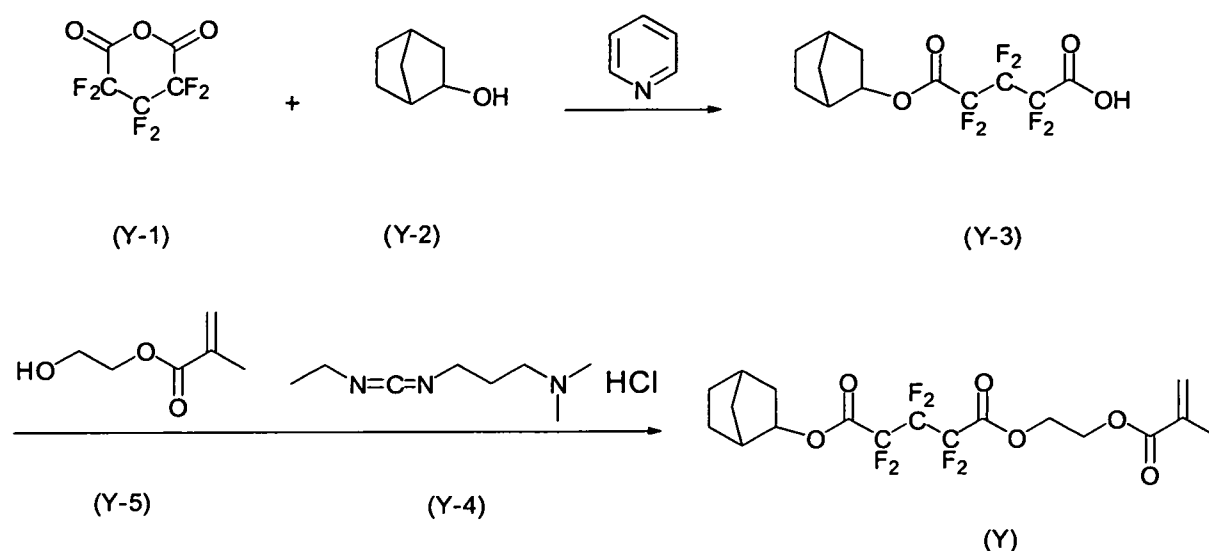


將 6.32 份之化合物(X-2)、30.00 份之四氫呋喃以及 5.99 份之吡啶一邊混合在 23℃ 一邊攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0℃。一邊維持在相同溫度，一邊將 14.00 份之化合物(X-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 10℃，並且將該混合在相同溫度物攪拌 1 小時。在藉此獲得之含有化合物(X-3)之反應物中加入 14.51 份之化合物(X-4)(1-(3-二甲基胺基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽)以及 8.20 份之化合物(X-5)，以及在 23℃ 攪拌 3 小時。將 270 份之乙酸乙酯以及 16.57 份之 5%鹽酸溶液加入至所獲得之反應物溶液中，並且在 23℃ 攪拌 30 分鐘。然後，在靜置分層後，將所獲得之溶液分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 65 份之飽和碳酸氫鈉，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以清洗有機層。重複此清洗操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 65 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所

獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定相，正庚烷/乙酸乙酯為展開溶劑)，產生 9.90 份之化合物(X)。

MS(質譜分析)：434.1(分子離子峰)

合成實施例 9：合成化合物(Y)

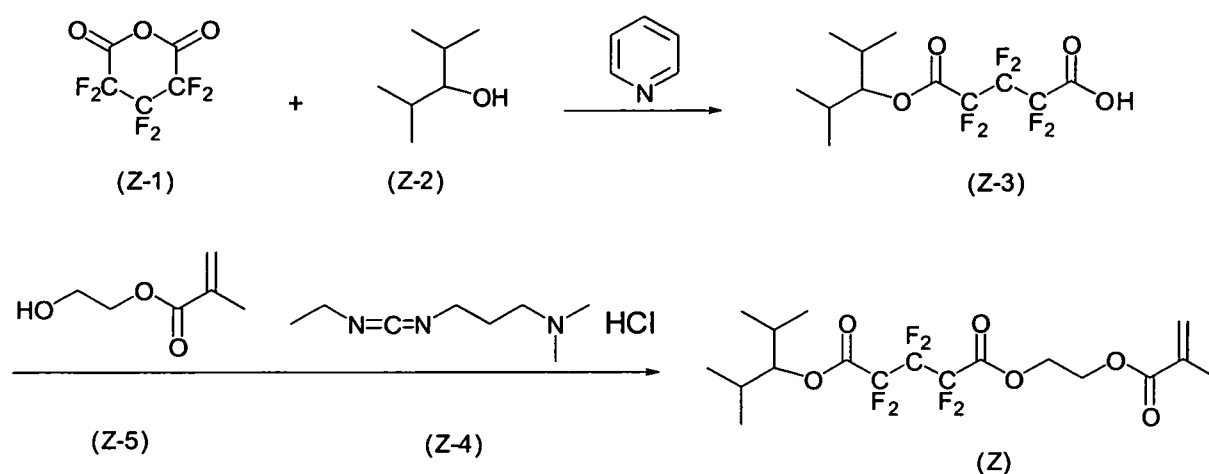


將 7.08 份之化合物(Y-2)、30.00 份之四氫呋喃以及 5.99 份之吡啶一邊混合在 23°C 一邊攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。一邊維持在相同溫度，一邊將 14.00 份之化合物(Y-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 10°C，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。在藉此獲得之含有化合物(Y-3)之反應物中加入 14.51 份之化合物(Y-4)(1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽)以及 8.20 份之化合物(Y-5)，並且在 23°C 攪拌 3 小時。將 270 份之乙酸乙酯以及 16.57 份之 5%鹽酸溶液加入至所獲得之反應物溶液中，並且在 23°C 攪拌 30 分鐘。接著，在靜置分層後，將所獲得之溶液分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 65 份之飽和碳酸

氫鈉，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著，將其分離以清洗有機層。重複此清洗操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 65 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以管柱分餾（條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定相，正庚烷/乙酸乙酯為展開溶劑），產生 10.24 份之化合物(Y)。

MS(質譜分析)：446.1(分子離子峰)

合成實施例 10：合成化合物(Z)

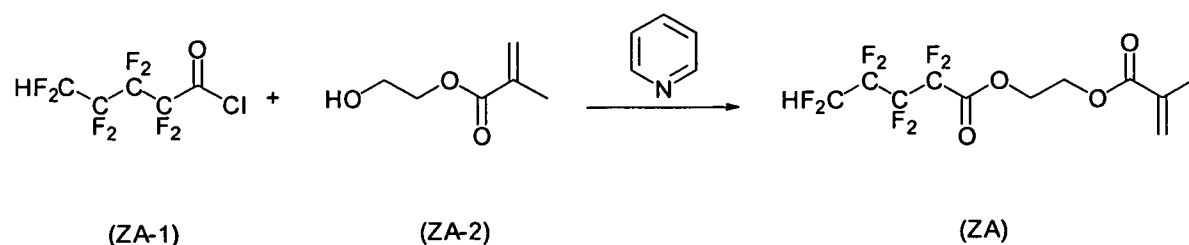


將 7.33 份之化合物(Z-2)、30.00 份之四氫呋喃以及 5.99 份之吡啶一邊混合一邊在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。一邊維持在相同溫度，一邊將 14.00 份之化合物(Z-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將該混合物之溫度升溫至約 10°C，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。在藉此獲得之含有化合物(Z-3)之反應物中加入 14.51 份之化合物(Z-4)(1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽)以及 8.20 份之化合物(Z-5)，以及在

23°C 攪拌 3 小時。270 份之乙酸乙酯以及 16.57 份之 5% 鹽酸溶液加入至所獲得之反應物溶液中，以及在 23°C 攪拌 30 分鐘。然後，在靜置分層後，將所獲得之溶液分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 65 份之飽和碳酸氫鈉，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著，將其分離以清洗有機層。重複該清洗操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 65 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定相，正庚烷/乙酸乙酯為展開溶劑)，產生 10.24 份之化合物(Z)。

MS(質譜分析)：450.2(分子離子峰)

合成實施例 11：合成化合物(ZA)

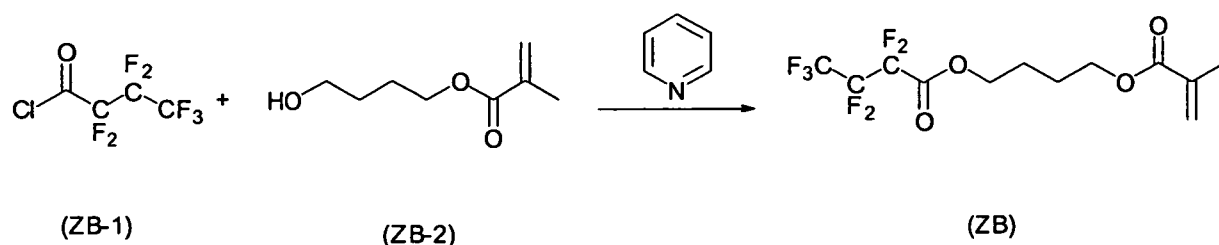


將 10.40 份之化合物(ZA-2)、72.80 份之甲基異丁基酮以及 7.21 份之吡啶一邊混合一邊在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。一邊維持在相同溫度，一邊將 20.08 份之化合物(ZA-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 10°C，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。將藉此獲得之反應物加入至

220.97 份之正庚烷、99.76 份之 2%鹽酸溶液中以獲得混合物，將該混合物在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之溶液靜置分層，接著，將其分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 39.90 份之 5%鹽酸溶液，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層，接著，將其分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 55.34 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。在清洗後之有機層中加入 73.45 份之 10%碳酸鉀水溶液，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著，將其分離以清洗有機層。重複此操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 110.68 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複此水洗操作 4 次。將所獲得之有機層濃縮，產生 22.02 份之化合物(ZA)。

MS(質譜分析)：358.1(分子離子峰)

合成實施例 12：合成化合物(ZB)

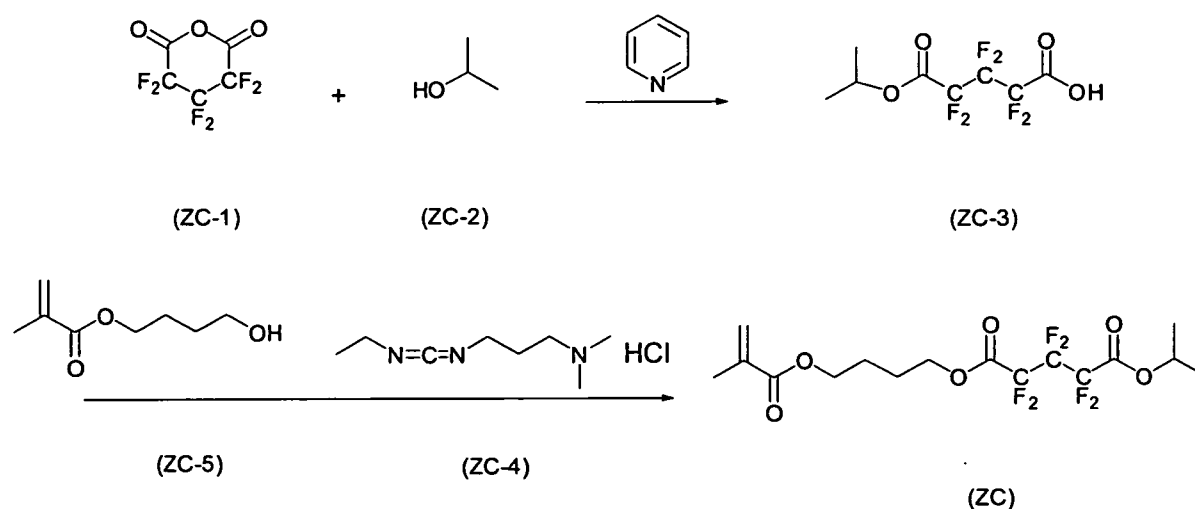


將 30.00 份之化合物(ZB-2)、210.00 份之甲基異丁基酮以及 18.00 份之吡啶一邊混合一邊在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0°C。一邊維持在相同溫度，一

邊將 48.50 份之化合物(ZB-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 5°C，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。將藉此獲得之反應物加入至 630 份之乙酸乙酯、99.68 份之 5%鹽酸溶液以及 126 份之離子交換水中以獲得混合物，將該混合物在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲得之溶液靜置分層，接著將其分離並回收有機層。在回收的有機層中加入 86.50 份之 10%碳酸鉀水溶液，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以清洗有機層。重複此操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 157.50 份之離子交換水。以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，產生 27.61 份之化合物(ZB)。

MS(質譜分析): 354.1(分子離子峰)

合成實施例 13: 合成化合物(ZC)

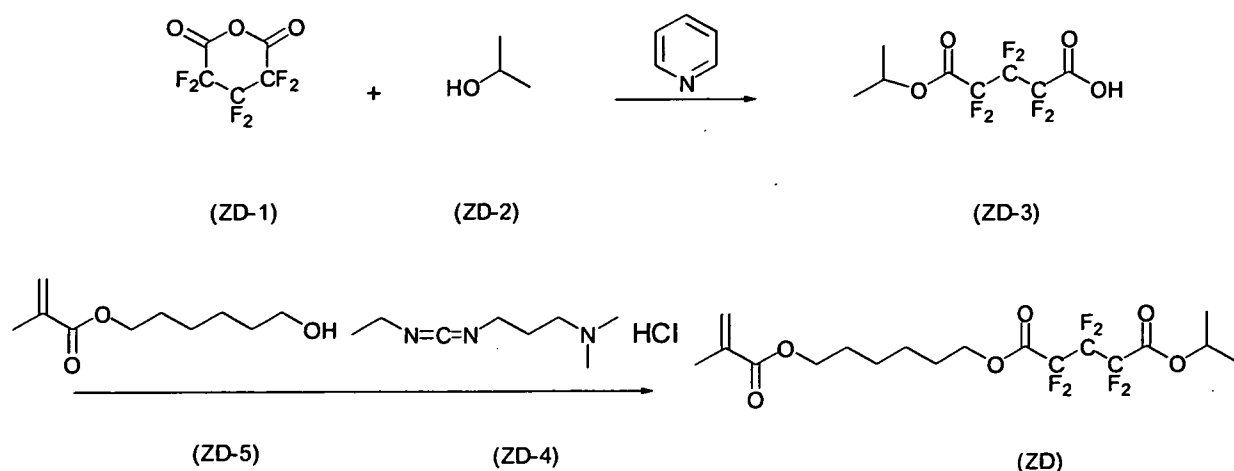


將 3.79 份之化合物(ZC-2)、20.00 份之四氫呋喃以及 5.99 份之吡啶一邊混合一邊在 23°C 攪拌 30 分鐘。將所獲

得之混合物冷卻至 0℃。一邊維持在相同溫度，一邊將 14.00 份之化合物(ZC-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 10℃，以及在相同溫度攪拌 1 小時。在藉此獲得之含有化合物(ZC-3)之反應物中加入 14.51 份之化合物(ZC-4)(1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽)以及 9.97 份之化合物(ZC-5)，以及在 23℃攪拌 3 小時。將 250 份之乙酸乙酯以及 16.57 份之 5%之鹽酸溶液加入至所獲得之反應物溶液中，以及在 23℃攪拌 30 分鐘。然後，在靜置分層後，將所獲得之溶液分離以回收有機層。在回收的有機層中加入 65 份之飽和碳酸氫鈉，以及將所獲得之溶液在 23℃攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以清洗有機層。重複此清洗操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 100 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23℃攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定相，正庚烷/乙酸乙酯為展開溶劑)，產生 11.60 份之化合物(ZC)。

MS(質譜分析)：422.1(分子離子峰)

合成實施例 14：合成化合物(ZD)

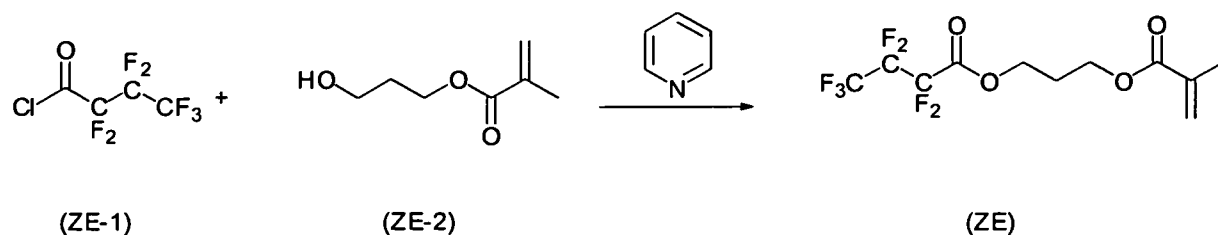


將 3.79 份之化合物(ZD-2)、20.00 份之四氫呋喃以及 5.99 份之吡啶一邊混合一邊在 23℃ 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0℃。一邊維持在相同溫度，一邊將 14.00 份之化合物(ZD-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 10℃，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。在藉此獲得之含有化合物(ZD-3)之反應物中加入 14.51 份之化合物(ZD-4)(1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亞胺鹽酸鹽)以及 11.74 份之化合物(ZD-5)，以及在 23℃ 攪拌 3 小時。將 300 份之乙酸乙酯以及 16.57 份之 5%鹽酸溶液加入至所獲得之反應物溶液中，以及在 23℃ 攪拌 30 分鐘。將所獲得之溶液靜置分層，接著將其分離並回收有機層。在回收的有機層中加入 65 份之飽和碳酸氫鈉，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著，將其分離以清洗有機層。重複此清洗操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 100 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以

管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定相，正庚烷/乙酸乙酯為展開溶劑)，產生 15.49 份之化合物(ZD)。

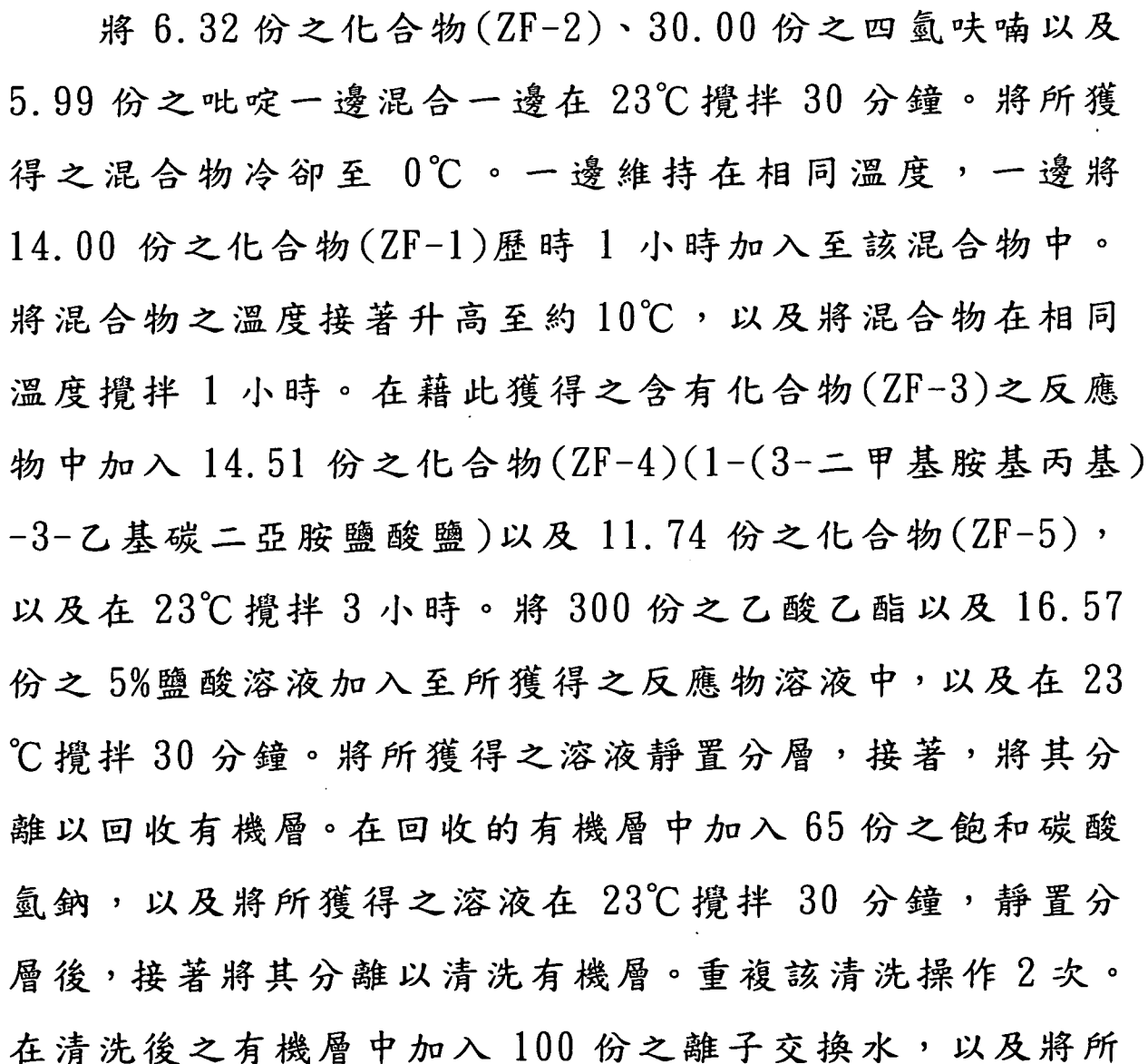
MS(質譜分析)：450.2(分子離子峰)

合成實施例 15：合成化合物(ZE)



將 27.34 份之化合物(ZE-2)、190.00 份之甲基異丁基酮以及 18.00 份之吡啶一邊混合一邊在 23℃ 攪拌 30 分鐘。將所獲得之混合物冷卻至 0℃。一邊維持在相同溫度，一邊將 48.50 份之化合物(ZE-1)歷時 1 小時加入至該混合物中。將混合物之溫度接著升高至約 5℃，以及將該混合物在相同溫度攪拌 1 小時。將藉此獲得之反應物加入至 570 份之乙酸乙酯、99.68 份之 5%鹽酸溶液以及 126 份之離子交換水中以獲得混合物，將混合物在 23℃ 攪拌 30 分鐘。將所獲得之溶液靜置分層，接著將其分離以回收有機層。在有機層中加入 86.50 份之 10%碳酸鉀水溶液，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以清洗有機層。重複該清洗操作 2 次。在回收的有機層中加入 157 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23℃ 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃

合成實施例 16：合成化合物(ZF)

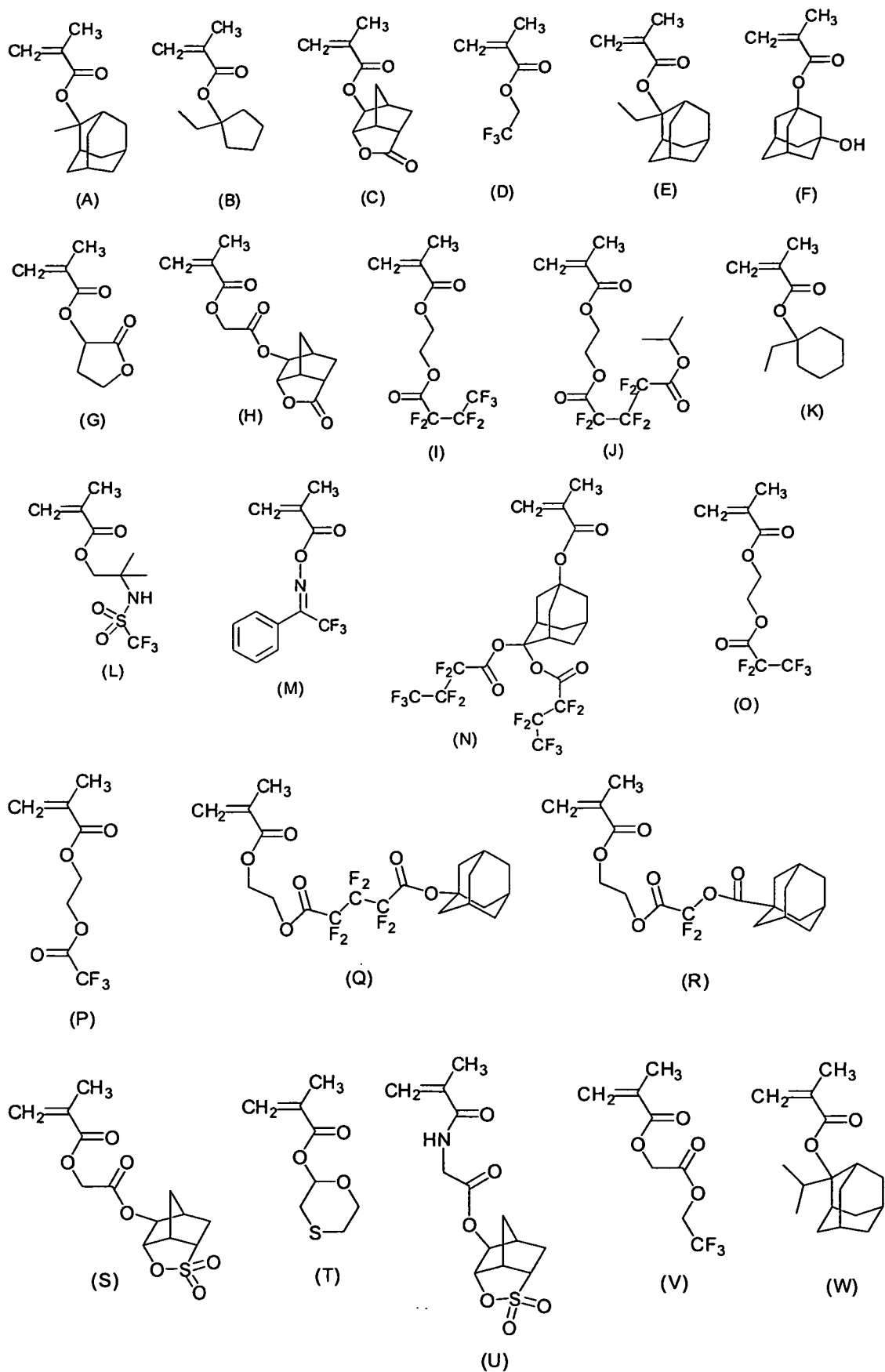


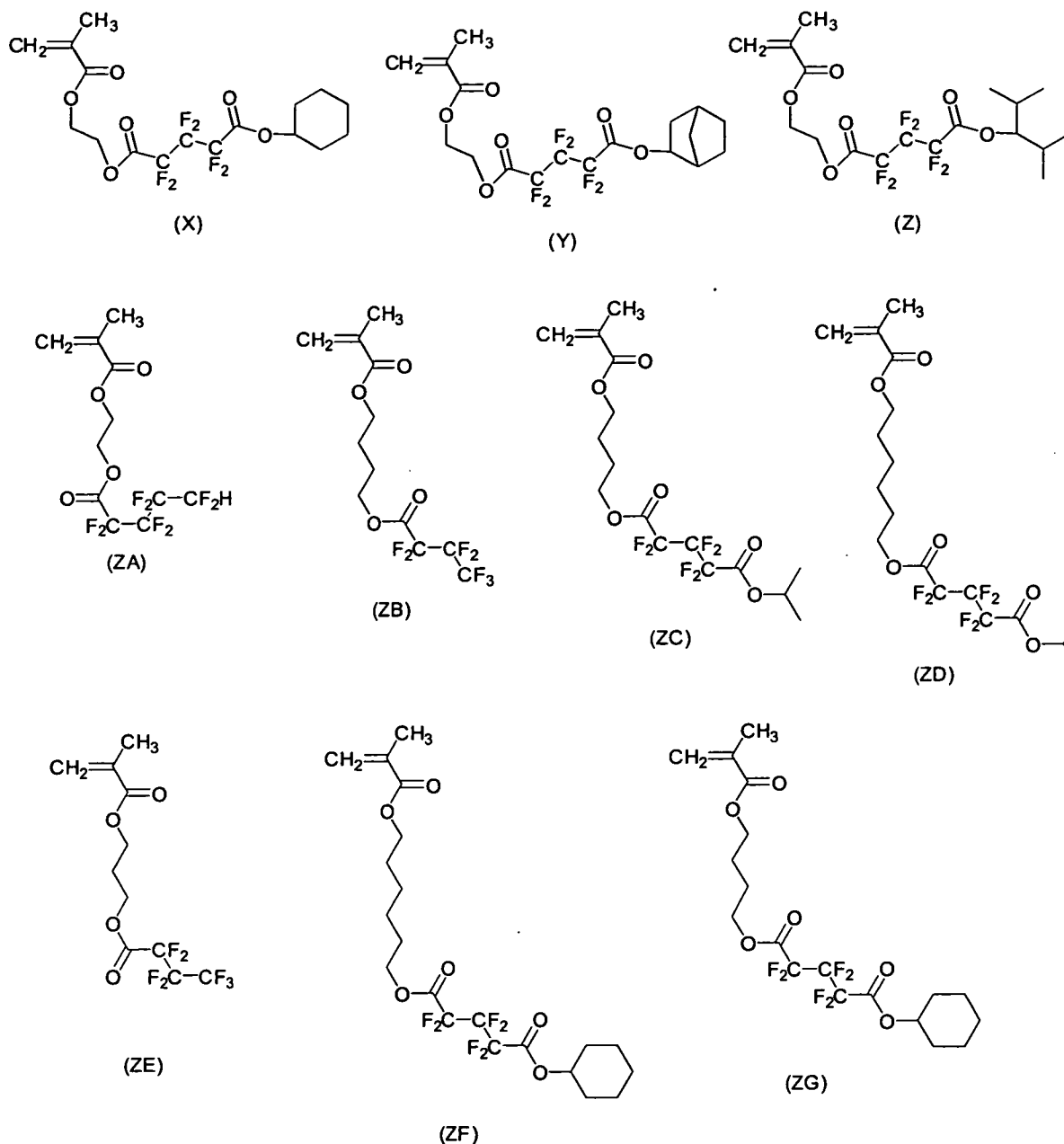
著，將其分離並回收有機層。在回收的有機層中加入 65 份之飽和碳酸氫鈉，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離以清洗有機層。重複該清洗操作 2 次。在清洗後之有機層中加入 100 份之離子交換水，以及將所獲得之溶液在 23°C 攪拌 30 分鐘，靜置分層後，接著將其分離，並以水清洗有機層。重複以水清洗的操作 5 次。將所獲得之有機層濃縮，然後將所獲得之濃縮物以管柱分餾(條件：由默克製造之矽膠 60 至 200 網目之固定相，正庚烷/乙酸乙酯為展開溶劑)，產生 19.85 份之化合物(ZG)。

MS(質譜分析)：462.2(分子離子峰)

樹脂之合成實施例

該用於合成樹脂之單體係如下列所示者。



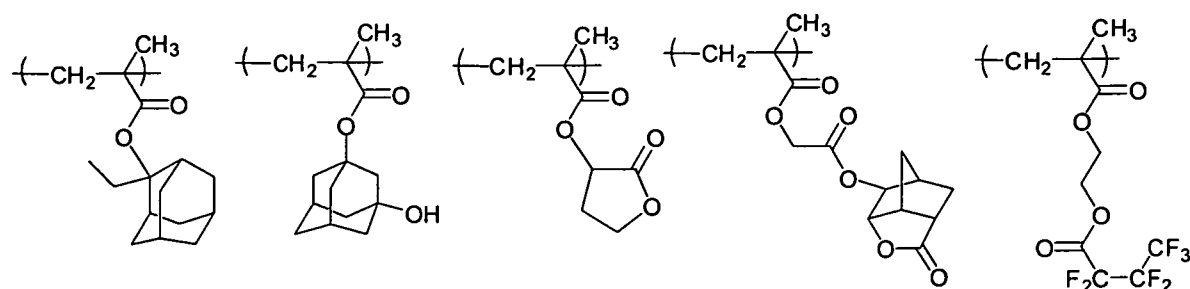


此等單體稱為“單體(A)”至“單體(Z)”以及“單體(ZA)”至“單體(ZG)”。

合成實施例 18：合成樹脂 A1

將單體(E)、單體(F)、單體(G)、單體(H)以及單體(I)以莫耳比為單體(E)：單體(F)：單體(G)：單體(H)：單體(I)=40：10：17：30：3 混合，以及將二噁烷以相當於單體總重量 1.5 倍量之加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為

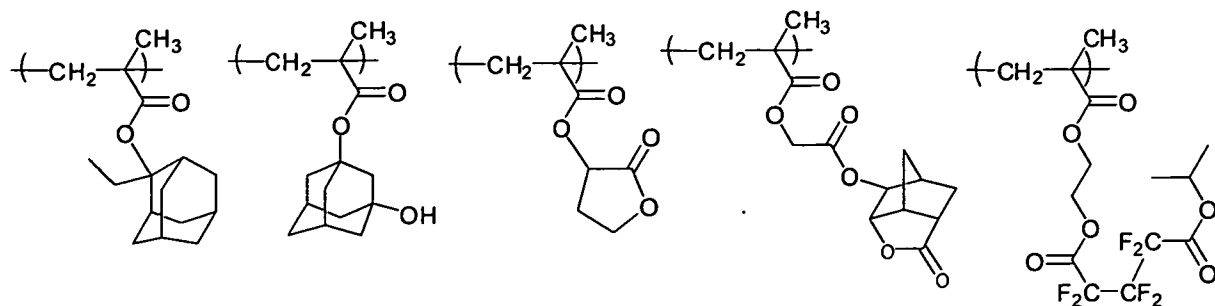
起始劑分別以 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噶烷中以獲得溶液，以及將溶液倒入至甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 60% 具有重量平均分子量約為 7700 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A1。



合成實施例 19：合成樹脂 A2

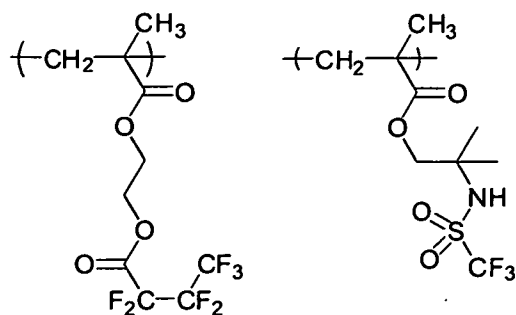
將單體(E)、單體(F)、單體(G)、單體(H)以及單體(J)以莫耳比為單體(E)：單體(F)：單體(G)：單體(H)：單體(J)=38：10：17：30：5 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噶烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑分別以 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噶烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入

至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 59% 具有重量平均分子量約為 8000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A2。



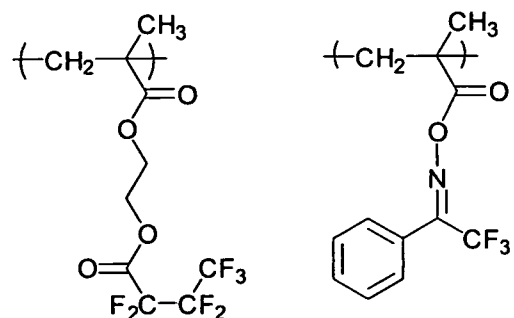
合成實施例 20：合成樹脂 A3

將單體 (I) 以及單體 (L) 以莫耳比為單體 (I)：單體 (L)=50：50 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中，以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 68% 具有重量平均分子量約為 16000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A3。



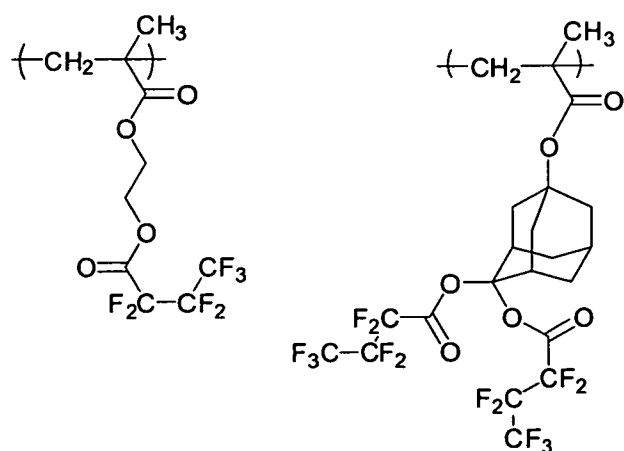
合成實施例 21：合成樹脂 A4

將單體(I)以及單體(M)以莫耳比為單體(I)：單體(M)=50：50 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 68% 具有重量平均分子量約為 17000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A4。



合成實施例 22：合成樹脂 A5

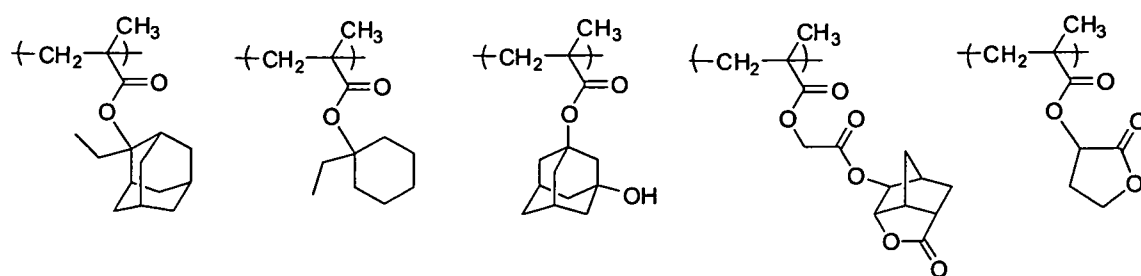
將單體(I)以及單體(N)以莫耳比為單體(I)：單體(N)=80：20 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 62% 具有重量平均分子量約為 17000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A5。



合成實施例 23：合成樹脂 A6

將單體(E)、單體(K)、單體(F)、單體(H)以及單體(G)以莫耳比為單體(E)：單體(K)：單體(F)：單體(H)：單體(G)=32：7：8：10：43 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的

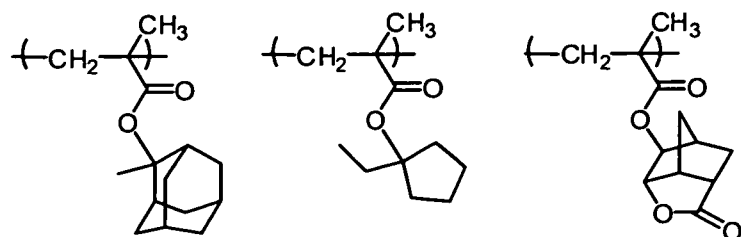
量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 73°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將溶液倒入至甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 78% 具有重量平均分子量約為 8900 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A6。



合成實施例 24：合成樹脂 A7

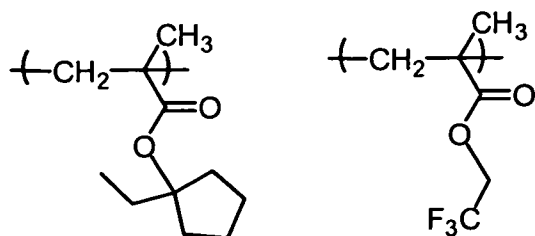
將單體(A)、單體(B)以及單體(C)以莫耳比為單體(A)：單體(B)：單體(C)=36：34：30 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1.5 莫耳%以及 4.5 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75 °C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶

液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 48% 具有重量平均分子量約為 5000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A7。



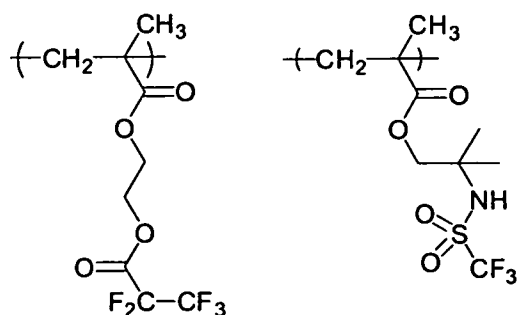
合成實施例 25：合成樹脂 A8

將單體 (B) 以及單體 (D) 以莫耳比為單體 (B)：單體 (D)=70：30 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 58 % 具有重量平均分子量約為 6700 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為特定樹脂 A8。



合成實施例 26：合成樹脂 A9

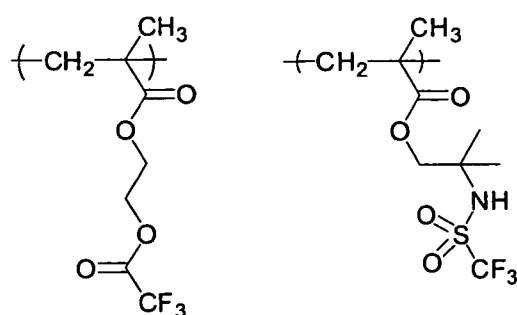
將單體(O)以及單體(L)以莫耳比為單體(O)：單體(L)=70：30 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，因此產生收率 78%具有重量平均分子量約為 15000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A9。



合成實施例 27：合成樹脂 A10

將單體(P)以及單體(L)以莫耳比為單體(P)：單體

(L)=80:20 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 82% 具有重量平均分子量約為 16000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A10。



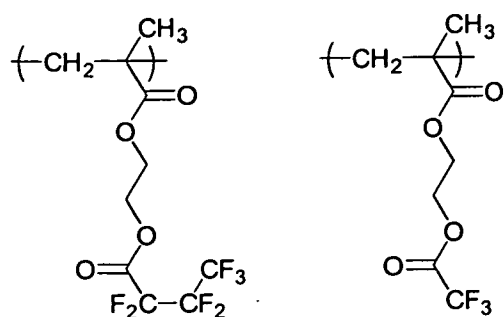
合成實施例 28：合成樹脂 A11

使用單體(0)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入大量的甲醇及離子交換水的混合物中以

CC1(C)C(=O)OCCOC(=O)C(F)(F)F

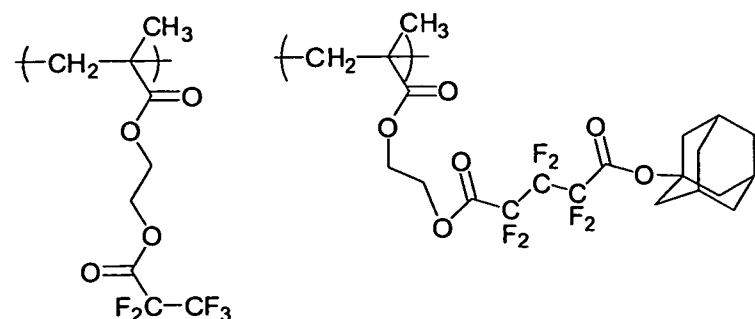
5

下式單體之結構單元，稱為樹脂 A12。

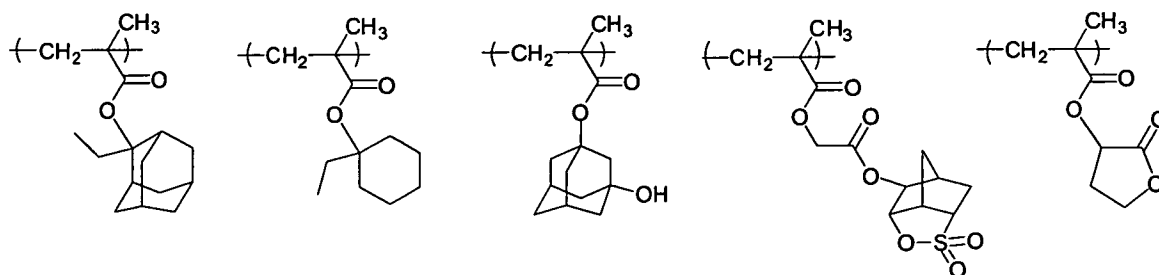


合成實施例 30：合成樹脂 A13

將單體(O)以及單體(Q)以莫耳比為單體(O)：單體(Q)=90：10加以混合，以及將相當於單體總重量1.5倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為0.7莫耳%以及2.1莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在75°C加熱5小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟2次，產生收率82%具有重量平均分子量約為17000之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂A13。



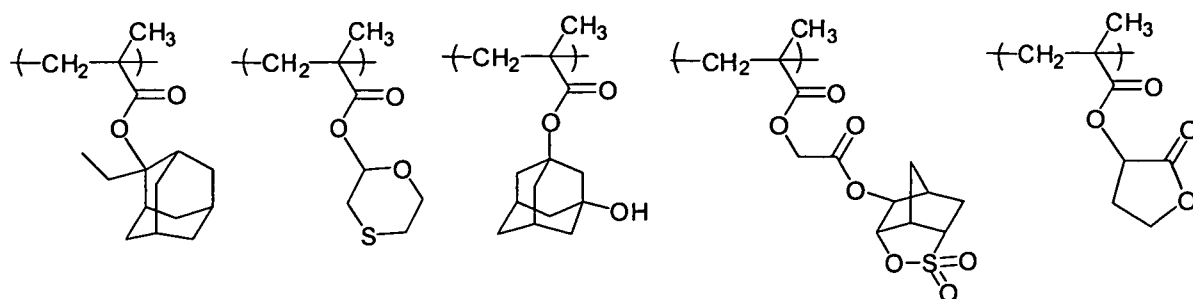
量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 70°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁中烷以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 80 % 具有重量平均分子量約為 9000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A15。



合成實施例 33：合成樹脂 A16

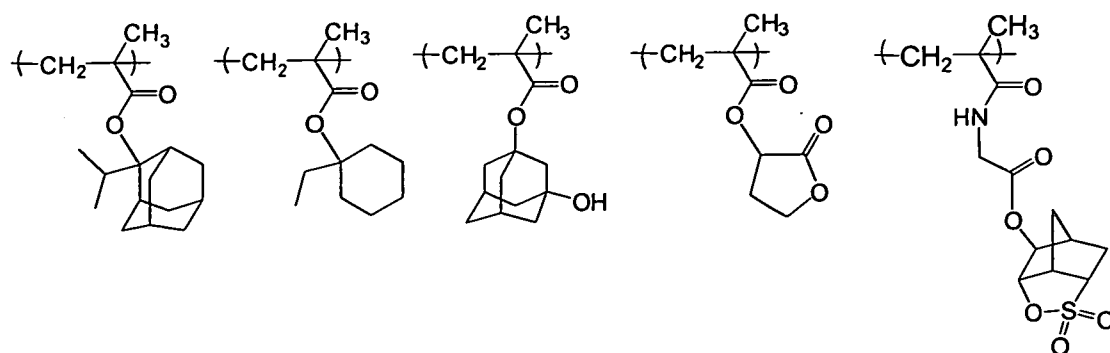
將單體(E)、單體(T)、單體(F)、單體(S)以及單體(G)以莫耳比為單體(E)：單體(T)：單體(F)：單體(S)：單體(G)=32：7：8：10：43 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，作為起始劑以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 70°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得

之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 76 % 具有重量平均分子量約為 8700 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A16。



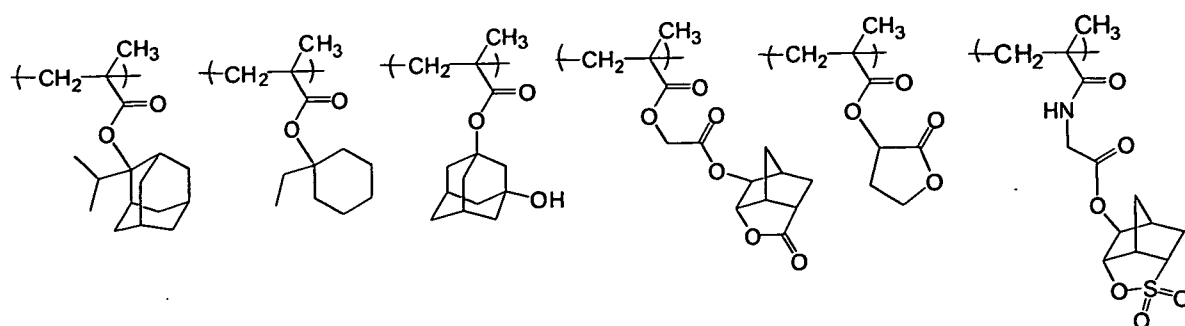
合成實施例 34：合成樹脂 A17

將單體(W)、單體(K)、單體(F)、單體(G)以及單體(U)以莫耳比為單體(W)：單體(K)：單體(F)：單體(G)：單體(U)=35：10：6：37：12 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 65 % 具有重量平均分子量約為 7200 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A17。



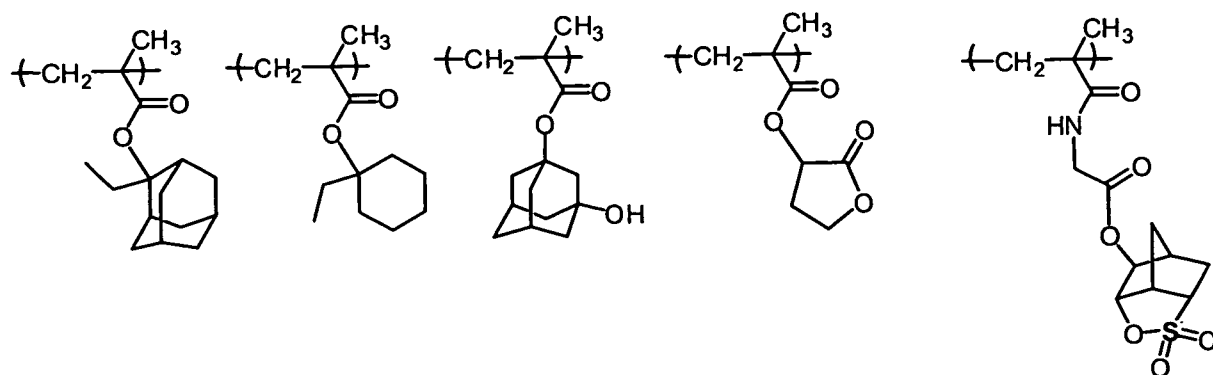
合成實施例 35：合成樹脂 A18

將單體(W)、單體(K)、單體(F)、單體(H)、單體(G)以及單體(U)以莫耳比為單體(W)：單體(K)：單體(F)：單體(H)：單體(G)：單體(U)=35：10：8：12：23：12 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 66% 具有重量平均分子量約為 7400 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A18。



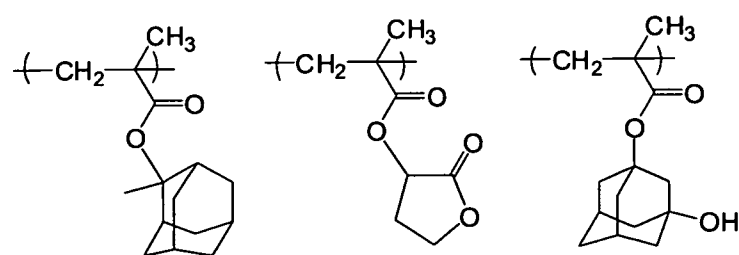
合成實施例 36：合成樹脂 A19

將單體(E)、單體(K)、單體(F)、單體(G)以及單體(U)以莫耳比為單體(E)：單體(K)：單體(F)：單體(G)：單體(U)=32：7：8：43：10 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他二噁烷的中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 78 %具有重量平均分子量約為 7500 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A19。



合成實施例 37：合成樹脂 A20

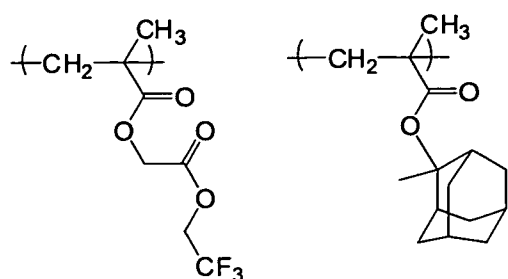
將單體(A)、單體(G)以及單體(F)以莫耳比為單體(A)：單體(G)：單體(F)=35：45：20 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1.5 莫耳%以及 4.5 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75 °C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 75%具有重量平均分子量約為 7000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A20。



合成實施例 38：合成樹脂 A21

將單體(V)以及單體(A)以莫耳比為單體(V)：單體(A)=80：20 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.5 莫耳%以及 1.5 莫耳%的量加入至所獲得的溶液

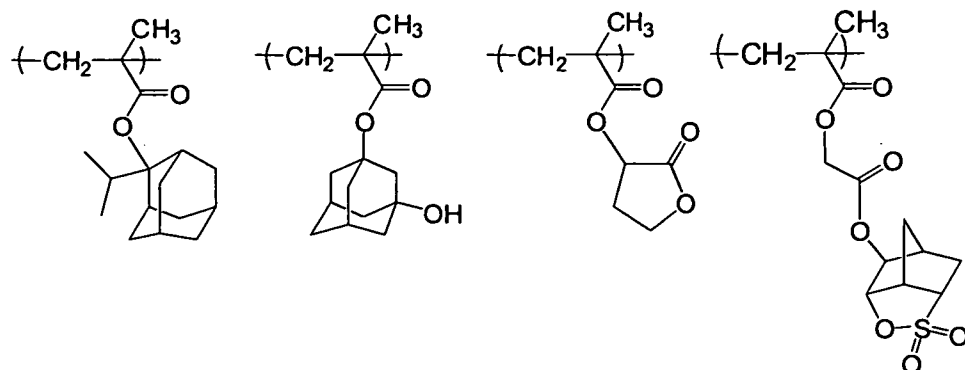
中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，因此產生收率 70% 具有重量平均分子量約為 28000 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A21。



合成實施例 39：合成樹脂 A22

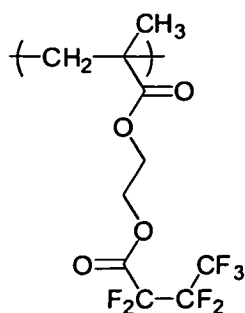
將單體(W)、單體(F)、單體(G)以及單體(S)以莫耳比為單體(W)：單體(F)：單體(G)：單體(S)=51.7：7.8：23.3：17.2 加以混合，以及將相當於單體總重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以全部單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 1 莫耳%以及 3 莫耳%的量加入其中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2

次，因此產生收率 64 % 具有重量平均分子量約為 7700 之共聚物。此共聚物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A22。



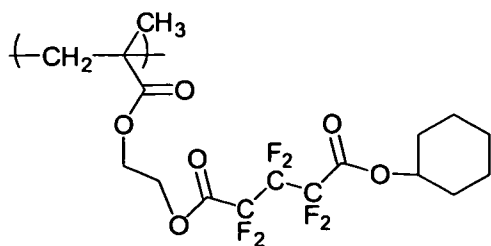
合成實施例 40：合成樹脂 A23

使用單體 (I)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 83 % 具有重量平均分子量約為 19000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A23。



合成實施例 41：合成樹脂 A24

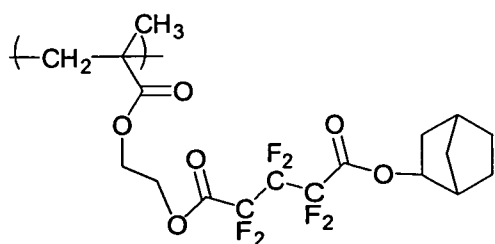
使用單體(X)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 85% 具有重量平均分子量約為 20000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A24。



合成實施例 42：合成樹脂 A25

使用單體(Y)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈

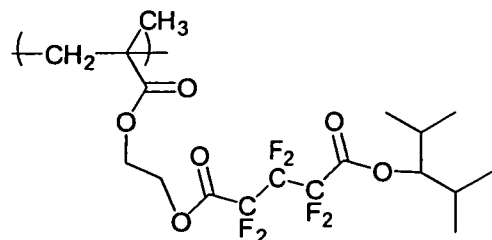
以及偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至其中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 83%具有重量平均分子量約為 19000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為指定樹脂 A25。



合成實施例 43：合成樹脂 A26

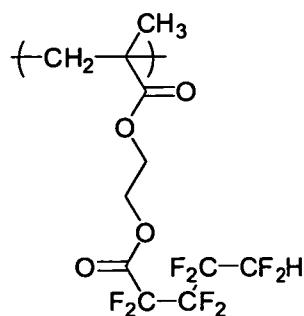
使用單體(Z)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)作為起始劑以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至其中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步

驟 2 次，產生收率 81%具有重量平均分子量約為 21000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A26。



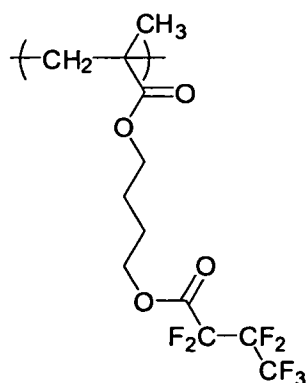
合成實施例 44：合成樹脂 A27

使用單體(ZA)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，因此產生收率 78% 具有重量平均分子量約為 18000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A27。



合成實施例 45：合成樹脂 A28

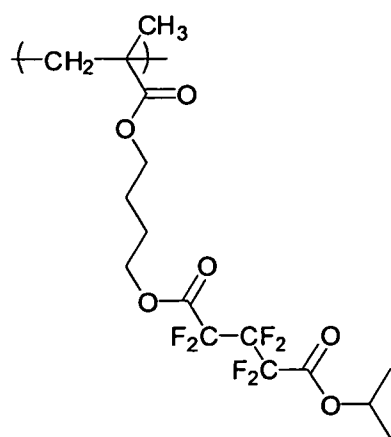
使用單體(ZB)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，因此產生收率 73%具有重量平均分子量約為 19000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A28。



合成實施例 46：合成樹脂 A29

使用單體(ZC)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反

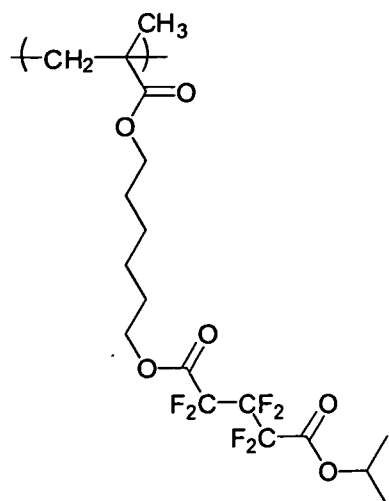
應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 71 % 具有重量平均分子量約為 16000 之聚合物。T 此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A29。



合成實施例 47：合成樹脂 A30

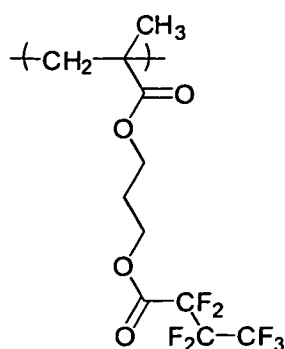
使用單體(ZD)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 69% 具有重量平均分子量

約為 16000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A30。



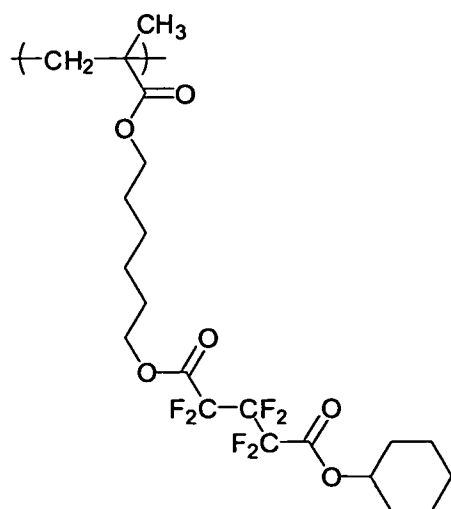
合成實施例 48：合成樹脂 A31

使用單體(ZE)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應混合物倒入至大量的甲醇及水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將該溶液倒入至甲醇及水的混合物中，以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，產生收率 76%具有重量平均分子量約為 18000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A31。



合成實施例 49：合成樹脂 A32

使用單體(ZF)，以及將相當於單體重量 1.5 倍量之二噁烷加入其中以獲得溶液。以單體的量計，將偶氮雙異丁腈以及偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)作為起始劑，以分別為 0.7 莫耳%以及 2.1 莫耳%的量加入至所獲得的溶液中，以及將所產生的混合物在 75°C 加熱 5 小時。之後，將所獲得之反應後的混合物倒入至大量的甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。將藉此所得之樹脂溶解於其他的二噁烷中以獲得溶液，以及將溶液倒入至甲醇及離子交換水的混合物中以使樹脂沈澱。將所得之樹脂過濾。重複最後兩句所描述的步驟 2 次，因此產生收率 70% 具有重量平均分子量約為 17000 之聚合物。此聚合物其具有衍生自下式單體之結構單元，稱為樹脂 A32。





•

•

[表 1]

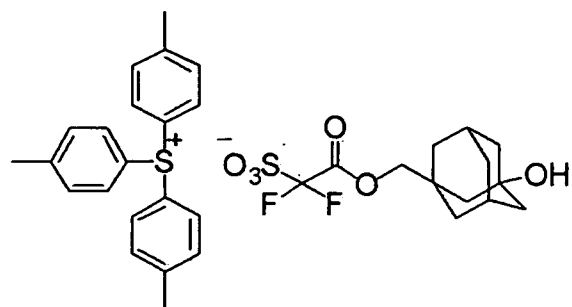
	樹脂 (份)	酸產生劑 (份)	鹼性化合物 (份)	PB/PEB (°C/°C)
實施例 1	A1=10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 2	A2=10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 3	A3/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 4	A4/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 5	A5/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 6	A5/A7=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	115/110
實施例 7	A3/A6=0.2/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 8	A3/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 9	A9/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 10	A10/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 11	A11/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 12	A12/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 13	A13/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 14	A14/A6=0.1/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 15	A11/A6=0.3/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 16	A11/A6=0.5/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 17	A11/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 18	A11/A15=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 19	A11/A16=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 20	A11/A17=0.7/10	B1=1.10	C1=0.07	95/85
實施例 21	A11/A18=0.7/10	B1=1.10	C1=0.07	95/85
實施例 22	A11/A19=0.7/10	B1=1.10	C1=0.07	110/105
實施例 23	A11/A19=0.7/10	B3/B4=1.0/0.1	C1=0.07	110/105
實施例 24	A23/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 25	A24/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 26	A25/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 27	A26/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 28	A27/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 29	A28/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 30	A29/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 31	A30/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 32	A31/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 33	A32/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
實施例 34	A33/A6=0.7/10	B1=1.00	C1=0.07	110/105
比較實施例 1	A8/A7=0.3/10	B2=1.00	C1=0.07	115/110
比較實施例 2	A21/A20=0.3/10	B3/B4=1.0/0.1	C1=0.07	110/105
比較實施例 3	A22=10	B5=1.10	C1=0.07	95/85

<樹脂>

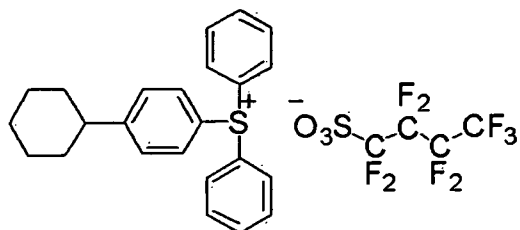
A1 至 A33：由合成實施例所製備之樹脂 A1 至樹脂 A33

<酸產生劑>

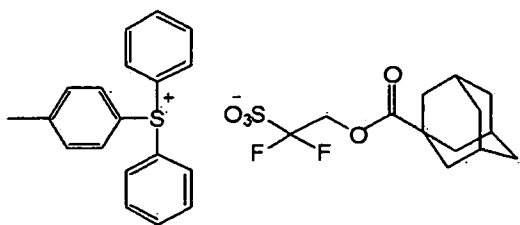
酸產生劑 B1：



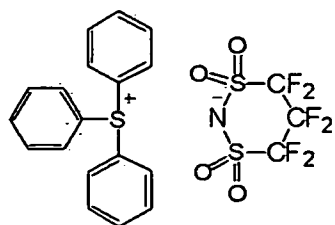
酸產生劑 B2：



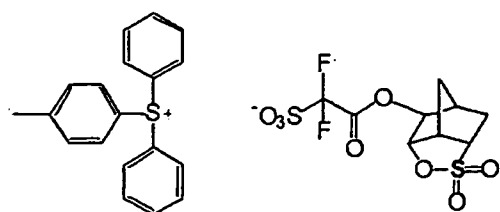
酸產生劑 B3：



酸產生劑 B4：



酸產生劑 B5：



<淬滅劑>

C1：2,6-二異丙基苯胺，

<溶劑>

丙二醇單甲基醚乙酸酯	265.0 份
丙二醇單甲基醚	20.0 份
2-庚酮	20.0 份
γ -丁內酯	3.5 份

(評估缺陷)

藉由旋轉塗佈將上述之阻劑組成物施用至各個 12-英寸之矽晶圓，在乾燥後產生的膜的厚度成為 150nm。

將所獲得之晶圓在直接加熱板以表 1 中“PB”欄所示的溫度預烤 60 秒，以獲得組成物層。

使用顯影裝置(ACT-12, Tokyo electron Co. Ltd.)將藉此所獲得具有製造的組成物層之晶圓以水輕輕沖洗 60 秒。

之後，使用缺陷偵測裝置(KLA-2360, KLA-Tencor Co. Ltd.)計數缺陷的數目。

於表 2 顯示其結果。

(製造阻劑圖案 1)

將有機抗反射膜的組成物(“ARC-29”，Nissan Chemical Co. Ltd. 製造)塗佈於矽晶圓並且在 205℃ 烘烤

60 秒以在各矽晶圓上形成厚度 78nm 之有機抗反射膜。

接著，藉由旋轉塗佈將上述阻劑組成物施用於其上，使所產生之組成物層的厚度在乾燥後成為 85nm。

將所獲得之晶圓在直接加熱板上以表 1 中“PB”欄所示的溫度預烤 60 秒以形成組成物層。

使用遮罩圖案(孔距：100 nm，孔直徑：70 nm)使接觸孔圖案曝光，使用用於浸潤微影(“XT：1900Gi” by ASML Ltd.：NA=1.35, 3/42 annularX-Y polarization)之 ArF 激發雷射步進器，藉由逐步改變曝光量，藉此在晶圓形成組成物層。使用超純水作為浸潤的媒介。

在曝光後，以表 1 中“PEB”欄所示的溫度進行 60 秒的後曝光烘烤。

然後，以 2.38 重量%之四甲基氫氧化銨水溶液進行 60 秒的槳式顯影(paddle derelopment)以獲得阻劑圖案。(評估光罩誤差因子(MEF))

使用遮罩形成的阻劑圖案，其中線圖案的遮罩尺寸分別為 48nm、50nm 以及 52nm。遮罩的間距寬度為 100nm。將曝光量設定為藉由使用線及間距圖案為 1：1(線圖案之遮罩尺寸：50nm，間距寬度：100nm)而形成線圖案 50 nm 寬之程度。

將所獲得的結果以所設定的遮罩尺寸作為橫軸，以及使用遮罩所形成之線圖案的線寬作為縱軸而製成圖表，並且將由各圖表所獲得之迴歸線的斜率作為 MEF。

其結果表示於表 2。

[表 2]

	缺陷	MEF
實施例 1	580	2.32
實施例 2	1800	2.48
實施例 3	320	2.18
實施例 4	480	2.35
實施例 5	280	2.24
實施例 6	720	2.74
實施例 7	360	2.08
實施例 8	380	2.06
實施例 9	390	2.04
實施例 10	400	2.08
實施例 11	380	2.06
實施例 12	350	2.08
實施例 13	180	2.09
實施例 14	240	2.12
實施例 15	340	2.08
實施例 16	310	2.12
實施例 17	220	2.07
實施例 18	140	2.02
實施例 19	190	2.05
實施例 20	240	2.32
實施例 21	210	2.24
實施例 22	220	2.18
實施例 23	320	2.89
實施例 24	180	2.08
實施例 25	160	2.07
實施例 26	130	2.09
實施例 27	260	2.16
實施例 28	170	2.12
實施例 29	170	2.09
實施例 30	160	2.12
實施例 31	160	2.13
實施例 32	160	2.10
實施例 33	130	2.14
實施例 34	140	2.09
比較實施例 1	12500	3.45

本發明之阻劑組成物(實施例 1 至 34) 可作為製造具有較少缺陷的阻劑圖案使用，以及當製造阻劑圖案時，其有可能達到極佳的 MEF。

同時，藉由比較實施例 1，當製造阻劑圖案時，所獲得之阻劑圖案有大量的缺陷及不佳的 MEF。

(評估聚焦界限(DOF))

各阻劑圖案係根據阻劑組成物使用遮罩圖案(孔間距：100nm，孔直徑：70nm)而製造。在圖案中可達成 55nm 孔直徑之曝光量係定義為有效靈敏度。

指標(DOF)係在阻劑圖案之孔直徑維持在 55nm±5% (52.5 至 57.5nm)之聚焦範圍時量測，其中阻劑圖案係依據有效靈敏度並一邊逐步調整聚焦而形成。

結果表示於表 3。

[表 3]

	DOF	缺陷
實施例 20	0.20	240
實施例 21	0.22	210
實施例 22	0.20	220
實施例 23	0.18	320
比較實施例 2	0.06	720
比較實施例 3	0.17	7200

根據本發明之阻劑組成物，在製造阻劑圖案時，可製造具有良好 DOF(寬 DOF)及 MEF 之阻劑圖案，以及具有較少缺陷的圖案。因此，本發明之阻劑組成物可用於半導體微加工。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

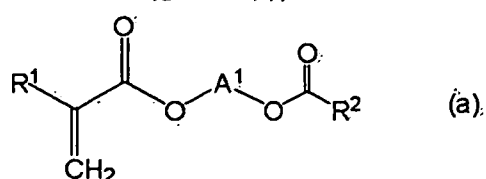
無。

七、申請專利範圍：

1. 一種阻劑組成物，係含有：

樹脂，係具有衍生自式(a)所示化合物之結構單元；以及

酸產生劑，



其中， R^1 表示氫原子或甲基；

R^2 表示具有鹵原子之 C_1 至 C_{18} 脂肪族烴基或式(a-g2)所示基；



其中， A^{13} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

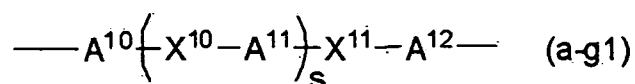
X^{12} 表示羰氧基或氧羰基；

A^{14} 表示視需要具有鹵原子之 C_3 至 C_{17} 脂肪族烴基；

但， A^{13} 、 A^{14} 以及 X^{12} 之碳原子總數為 17 或 17 以下；

A^{13} 及 A^{14} 其中之一或兩者具有鹵原子；

A^1 表示視需要取代的 C_1 至 C_6 烷二基或(a-g1)式所示基；



其中，s 表示 0 或 1；

A^{10} 以及 A^{12} 獨立地表示視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；

A^{11} 表示單鍵或視需要取代的 C_1 至 C_5 脂肪族烴基；

X^{10} 以及 X^{11} 獨立地表示氧原子、羰基、羧基或氧羰基；

但， A^{10} 、 A^{11} 、 A^{12} 、 X^{10} 及 X^{11} 之碳原子總數為 6 或 6 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物，其中，復含有溶劑。
3. 一種阻劑圖案的製造方法，係具有下列步驟：

(1) 將申請專利範圍第 1 項所述之阻劑組成物施用至基板；

(2) 將施用之組成物予以乾燥以形成組成物層；

(3) 使用曝光裝置將組成物層曝光；

(4) 將曝光後的組成物層加熱；以及

(5) 使用顯影裝置將經加熱的組成物層顯影。