



(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 I464140 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：099143183

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 10 日

(51) Int. Cl. : C07C309/06 (2006.01)

C07C309/12 (2006.01)

C07C69/753 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2009/12/10 美國

61/285,516

(71) 申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)

美國

(72) 發明人：阿葵德 恩媚德 AQAD, EMAD (IL) ; 李銘啟 LI, MINGQI (CN) ; 瑪緹亞 喬瑟夫 MATTIA, JOSEPH (US)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

US 2007/0122750A1

US 2008/0318156A1

US 2009/0246694A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 22 頁

(54) 名稱

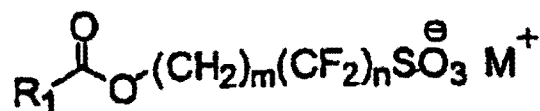
膽酸鹽光酸產生劑及含該光酸產生劑之光阻

CHOLATE PHOTOACID GENERATORS AND PHOTORESISTS COMPRISING SAME

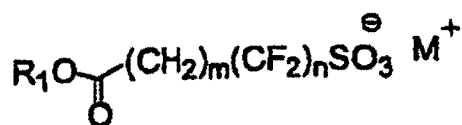
(57) 摘要

本發明提供包括膽酸鹽部分之新穎光酸產生劑化合物(“PAG”)及含有該 PAG 化合物之光阻組成物。

New photoacid generator compounds (“PAGs”) are provided that comprise a cholate moiety and photoresist compositions that comprise such PAG compounds.



(I)



(II)

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： 99143183

C07C 301/06 (2006.01)

※申請日： 99.12.10

※IPC 分類：

C07C 309/12 (2006.01)

C07C 69/753 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

膽酸鹽光酸產生劑及含該光酸產生劑之光阻

CHOLATE PHOTOACID GENERATORS AND PHOTORESISTS
COMPRISING SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供包括膽酸鹽部分之新穎光酸產生劑化合物(“PAG”)及含有該 PAG 化合物之光阻組成物。

三、英文發明摘要：

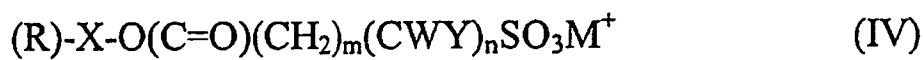
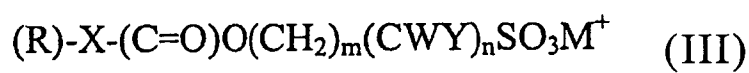
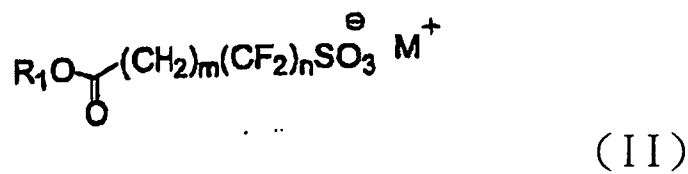
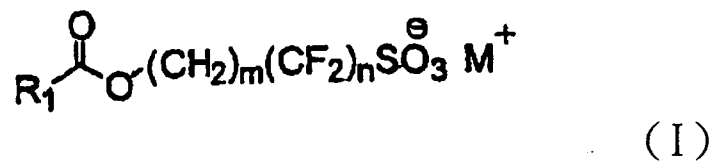
New photoacid generator compounds (“PAGs”) are provided that comprise a cholate moiety and photoresist compositions that comprise such PAG compounds.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

本發明係關於包括膽酸鹽部分(cholate moiety)之新穎光酸產生劑化合物(“PAG”)及含有該 PAG 化合物之光阻組成物。

【先前技術】

光阻(後文中有稱為阻劑之情形)係用於將影像轉移至基材上之感光膜。光阻可形成負型或正型影像。將光阻塗覆於基材上之後，通過圖案化光罩將塗層曝露於例如紫外光之活化能量源，而於該光阻塗層中形成潛像(latent image)。該光罩具有對活化輻射透明且可透射之區域，該區域定義出欲予轉移至其下方基材之影像。

習知之光阻可提供具有足以用於許多既有的商業應用方面之解析度及尺寸的特徵。然而在許多其他應用方面，卻需要能提供低於微米(submicron)尺寸之高解析影像的新穎光阻。

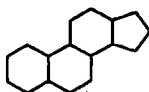
為了改變光阻組成物之組成以改善其功能特性的表現已做出各種嘗試。其中，業已提出多種用於光阻組成物之光活性化化合物。請參閱例如，美國專利第 6,664,022 號、第 6,849,374 號及美國專利申請案公開第 2009/0061358 號。

【發明內容】

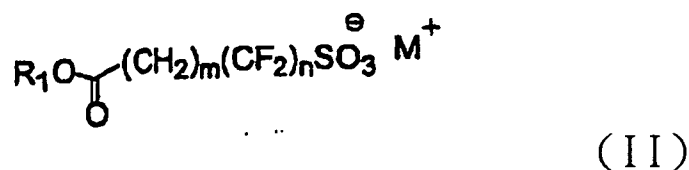
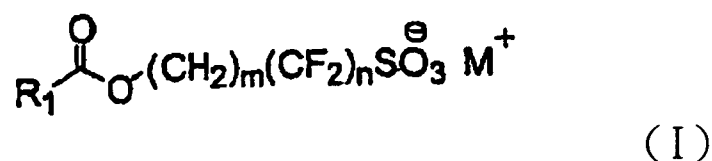
於一態樣中，我們現提供新穎之光酸產生劑化合物(PAG)，其包括膽酸鹽部分以用於正作用(positive-acting)

或負作用(negative-acting)之光阻組成物。該 PAG 較佳為離子性化合物，特別是鎊(sulfonium)化合物。於鎊化合物的例子中，較佳地，該膽酸鹽基團為 PAG 之陰離子成分的部分。舉例而言，於較佳的態樣中，該膽酸鹽基團為氟化磺酸鹽陰離子化合物的部分，特別是其中該陰離子化合物包括如下所述之延伸的飽和連結基(extended saturated linker group)。

本發明所引用之術語“膽酸鹽(cholate)”係包含類固醇結構(steroid structure)，通常包含具有類固醇結構之 C₂₀₋₅₀ 烴基。類固醇結構為習知且可適當地含有如下列通式所表示之稠合有三個 6 員環與一個 5 員環的結構。



本發明之特佳 PAG 可包含下式(I)及式(II)之化合物：



於(I)及(II)各式中：

M⁺係表示有機鎊鹽，於特別的態樣中，M⁺為三取代之鎊陽離子或雙取代之鎊鎊(iodonium)陽離子；

R₁為類固醇結構；

m 為 0 至 10 的整數且較佳為正整數，至少例如為 1、2、3 或 4；

n 為正整數，適當地為 1、2、3 或 4，更典型為 1 或 2。
 M^+ 較佳為光活性。

如上所述，於較佳的具體實施例中，本發明之 PAG 包括磺酸陰離子成分，其中該磺酸陰離子成分具有至少四個不飽和非環狀原子被插入在 (i) 磺酸部分 (SO_3^-) 及 (ii) (a) 非飽和部分 (例如：苯基或其他碳環系芳基)、酮基 (羰基)、酯基等或 (b) 脂環族基例如環己基等之間。例示性的陰離子成分可包括具下式者： $\text{R}(\text{CH}_2)_n(\text{CF}_2)_m\text{SO}_3^-$ ，其中 n 及 m 的總和至少為 4 且 R 為除飽和非環狀基以外者 (例如： R 可為酯基、苯基、環己基等)。

我們發現於典型光阻溶劑中 (例如：乳酸乙酯或丙二醇甲醚醋酸酯等)，此種飽和鏈可提供 PAG 化合物之顯著提升的溶解度。

較佳地，本發明之 PAG 係用於正作用或負作用之化學增幅型光阻中，亦即，負作用阻劑組成物係進行光酸促進交聯反應以使得阻劑塗層之經曝光區域比未曝光區域更難溶於顯影劑中；以及正作用阻劑組成物係進行一種或多種組成物成分之酸不穩定基的光酸促進去保護反應以使得阻劑塗層之經曝光區域比未曝光區域更可溶於水性顯影劑中。含有共價連結至酯之羧基氧的三級非環烷基碳或三級脂環族碳的酯基通常為本發明之光阻中所使用之樹脂的較佳光酸不穩定基。縮醛基亦為適當的光酸不穩定基。

本發明之光阻的較佳成像波長係包括低於 300 奈米 (nm) 波長如 248 nm，以及低於 200 nm 波長如 193 nm 以及 EUV。

本發明之特佳光阻含有有效成像量之一種或多種的 PAG(如本文所揭示)及選自下列組群之樹脂：

1) 含有酸不穩定基之酚系樹脂(phenolic resin)，其能提供特別適用於在 248 nm 成像之化學增幅型正阻劑。特佳之此類樹脂係包括：i) 含有乙烯基酚及丙烯酸烷基酯之聚合單元的聚合物，其中經聚合之丙烯酸烷基酯單元能於光酸之存在下進行去封阻(deblocking)反應。能進行光酸誘導之去封阻反應的例示性丙烯酸烷基酯係包括丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、以及其他能進行光酸誘導反應之丙烯酸非環狀烷基酯及丙烯酸脂環族酯，如藉由引用併入本文之美國專利案第 6,042,997 號及第 5,492,793 號中所揭示之聚合物；ii) 含有下述聚合單元之聚合物：乙烯基酚、不含羥基或羧基之環取代基之視需要經取代之乙烯基苯(如苯乙烯)、以及丙烯酸烷基酯(如上揭聚合物 i) 所揭示之該等去封阻基)，如藉由引用併入本文之美國專利案第 6,042,997 號所揭示之聚合物；以及 iii) 含有包含能與光酸反應之縮醛或縮酮部分的重複單元、以及視需要可含有芳香族重複單元如(苯基或酚系基)之聚合物；

2) 能提供特別適用於在低於 200 nm 之波長如 193 nm 成像之化學增幅型正阻劑的實質上或完全不含苯基或其他

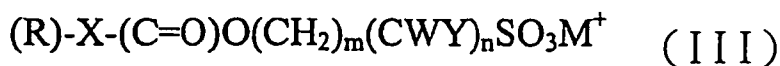
芳香族基之樹脂。特佳之此類樹脂係包括：i) 含有非芳香族環狀烯烴(環內雙鍵)(如視需要經取代之降莖烯)之聚合單元的聚合物，如於藉由引用併入本文之美國專利案第 5,843,624 號中所揭示之聚合物；ii) 含有丙烯酸烷基酯單元如丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸甲基金剛烷基酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷基酯、以及其他丙烯酸非環狀烷基酯及脂環族酯的聚合物，該聚合物已經於藉由引用併入本文之美國專利案第 6,057,083 號中揭示之。

本發明之阻劑亦可包括不同 PAG 的混合物，典型為 2 或 3 種不同 PAG 的混合物，更典型為總共由 2 種不同 PAG 所組成的混合物。

本發明亦提供用於形成本發明之光阻之浮雕影像 (relief image) 的方法，包括用於形成低於 1/4 微米或更低尺寸(例如低於 0.2 或低於 0.1 微米尺寸)之高解析圖案化光阻影像(例如具有基本上垂直側壁的圖案線)的方法。

本發明更提供包含基板之製物件(article)，該基板例如上方塗覆有本發明之光阻及浮雕影像之微電子晶圓或平面顯示器基板。本發明之其他態樣係揭示如下。

除上述式(I)及式(II)之化合物之外，本發明較佳的 PAG 係包括下式(III)之化合物：



其中，R 係類固醇結構；

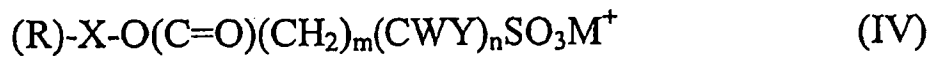
X 係連結基(linker)，例如化學鍵、C₁₋₁₀ 碳鏈或雜鏈(例

如 N、O 或 S)等；

W 及 Y 每次出現時分別獨立為氫或氟，惟其中直接鄰接 SO_3^- 之碳基團較佳具有至少一個氟原子且更佳具有至少兩個氟原子(亦即 $-\text{CF}_2-$)；

m、n 及 M^+ 與上式(I)及(II)中所定義者相同。

本發明另外較佳之 PAG 係包括具下式(IV)之化合物：



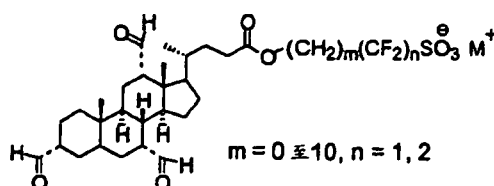
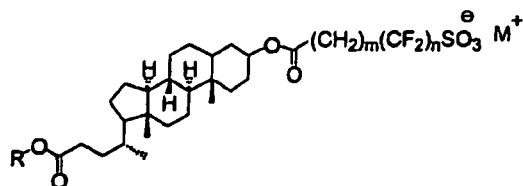
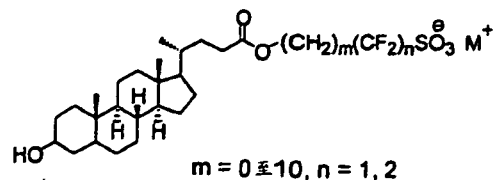
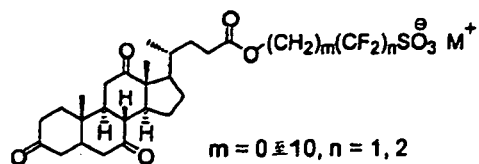
其中，R 係類固醇結構；

X 係連結基，例如化學鍵、 C_{1-10} 碳鏈或雜鏈(例如 N、O 或 S)等；

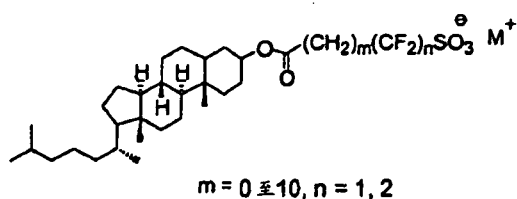
W 及 Y 每次出現時分別獨立為氫或氟，但其中直接鄰接 SO_3^- 之碳基團較佳具有至少一個氟原子且更佳具有至少兩個氟原子(亦即 $-\text{CF}_2-$)；

m、n 及 M^+ 與上式(I)及(II)中所定義者相同。

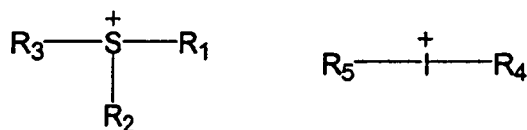
本發明之 PAG 通常包含下列者(於下列結構中， M^+ 與上式(I)及(II)中所定義者相同，且 R、m 及 n 基團係直接定義於所指定之化合物下方)。



R = 單成分支之脂族烷基鏈
 $m = 0 \text{ 至 } 10, n = 1, 2$



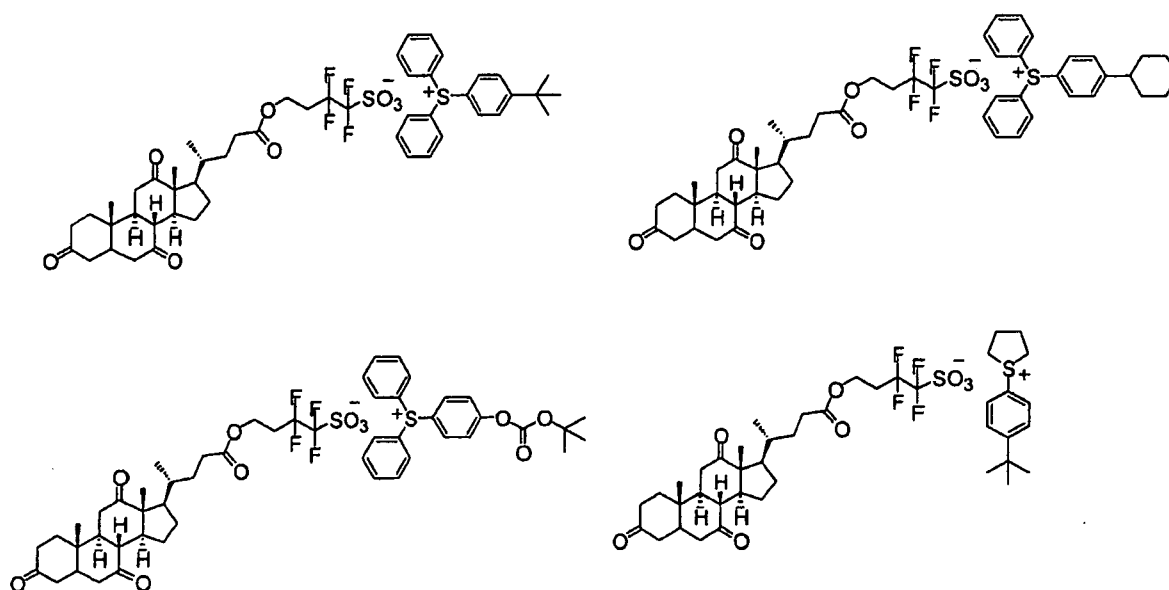
本發明通常較佳之 PAG(包含上述式中之 M^+ 基團)之鎊鹽包括銻及銨鎊鹽光酸產生劑，如於歐洲申請案公開第 0708 368 A1 號中所揭示者。該等鹽包括如下式所示者：



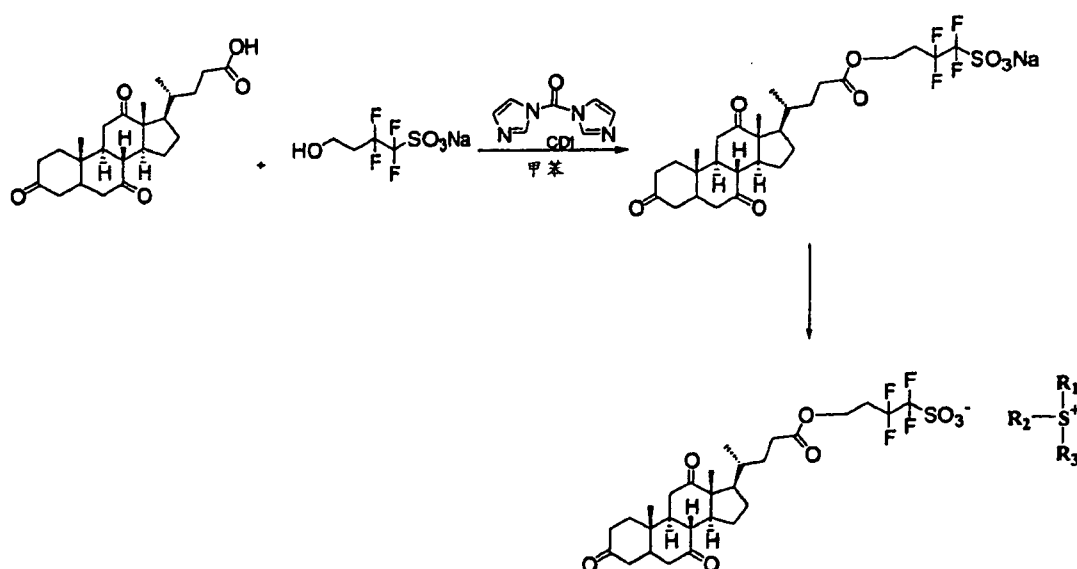
其中， R_1 至 R_5 係個別獨立為視需要經取代之 C_{1-16} 烷基、或經取代或未經取代之碳環系芳基(如芳基、萘基等)；或 R_1 、 R_2 及 R_3 之任兩者或多者可鍵聯在一起以形成具有硫環(例如：含有硫原子之 5、6 或 7 員環)之環。碳環系芳基之較佳實例包含 C_{6-14} 單環芳基或 C_{6-14} 縮合環芳基。該芳基上之取代基的較佳實例包含烷基、鹵烷基、環烷基、芳基、烷氧基、硝基、羧基、烷氧羰基、羥基、硫醇基及鹵素原子。

【實施方式】

本發明之具體較佳的 PAG 包括下列化合物：



下列反應圖示 1 例示用以合成本發明之 PAG 之合適的方法。



DHC-TFBS PAG 之合成

如上述，本發明 PAG 之各種取代基可視需要經取代。經取代之部分係適當地於一個或多個可用位置經下述取代基取代，例如鹵素(例如 F、Cl、Br 及/或 I)、硝基、氰基、磺酸基(sulfono)、烷基(包含 C₁₋₁₆ 烷基，以 C₁₋₈ 烷基為較

佳)、鹵烷基(例如氟烷基, 例如三氟甲基; 及全鹵烷基, 例如全氟 C₁₋₄ 烷基)、烷氧基(包含具有一個或多個氧鍵之 C₁₋₁₆ 烷氧基, 以 C₁₋₈ 烷氧基為較佳)、烯基(包含 C₂₋₁₂ 烯基, 以 C₂₋₈ 烯基為較佳)、炔基(包含 C₂₋₁₂ 炔基, 以 C₂₋₈ 炔基為較佳)、芳基(例如苯基或萘基)及經取代之芳基(例如經鹵基、烷氧基、烯基、炔基及/或烷基取代之芳基, 該等取代基較佳具有上述對應基之碳原子數)。較佳經取代之芳基包含經取代之苯基、萸基及萘基。

本文所用之名詞烷基、烯基及炔基除非另行修飾, 否則係指環狀基及非環狀基, 而環狀基當然包括至少三個碳環成員。本發明化合物之烯基及炔基具有一個或多個不飽和鍵, 通常為 1 至約 3 或 4 個不飽和鍵。同時, 雖然通常以直鏈狀或分支狀的非環狀基為更佳, 但本文所用之名詞烯基及炔基係指環狀基及非環狀基兩者。本發明 PAG 化合物之烷氧基具有一個或多個氧鍵, 典型為 1 至約 5 或 6 個氧鍵。本發明 PAG 化合物之烷硫基具有一個或多個硫醚鍵, 通常為 1 至約 5 或 6 個硫醚鍵。本發明 PAG 化合物之烷基亞磺基具有一個或多個亞磺基(SO), 通常為 1 至約 5 或 6 個亞磺基。本發明 PAG 化合物之烷基磺基具有一個或多個磺基(SO₂), 通常為 1 至約 5 或 6 個磺基。本發明 PAG 化合物之較佳的烷基胺基包括彼等具有一個或多個一級胺基、二級胺基及/或三級胺基之基團, 較佳為 1 至約 3 或 4 個胺基。合適之烷羰基具有一個或多個羰基, 通常為 1 至約 4 或 5 個羰基。烷氧基、硫烷基、亞磺

醯基、烷基磺醯基、烷醯基及其他基團可適當地為直鏈狀或分支狀。本文所用之碳環系芳基係指非雜芳香族基，該非雜芳香族基係具有 1 至 3 個分開或稠合之環及 6 至約 18 個碳環成員，包含例如苯基、萘基、聯苯基、茈基及菲基等。通常以苯基及萘基為較佳。適合之雜芳香族基或雜芳基具有 1 至 3 個環，各環具有 3 至 8 個環成員及 1 至約 3 個雜原子(N、O 或 S)。特別適合之雜芳香族基或雜芳基包含例如香豆基、喹啉基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、咪喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并咪喃基及苯并噻唑基。

如上述，本發明 PAG 係有用於作為光阻組成物(包含正作用及負作用之化學放大型阻劑組成物)中的輻射敏感性成分。

本發明光阻典型地包括樹脂黏合劑及上述本發明之光活性成分。該樹脂黏合劑較佳具有官能基，該等官能基可賦予該光阻組成物於鹼性水溶液中之顯影能力。例如，以包括極性官能基(例如羥基及羧酸根(carboxylate))之樹脂黏合劑為較佳。較佳為光阻組成物中之樹脂黏合劑的用量係足以使該光阻於鹼性水溶液中顯影的量。

本發明之光酸產生劑化合物較佳係用於化學增幅型正作用阻劑中。若干該等光阻組成物已揭示於美國專利第 4,968,581、4,883,740、4,810,613 及 4,491,628 號及加拿大專利申請案第 2,001,384 號，茲予引用，以作為化學增幅型正作用阻劑的製備及其用途之參考。根據本發明，

該等習知阻劑組成物係以本發明光活性成分取代作為輻射敏感性成分而加以修改。

本發明 PAG 較佳係與含有一個或多個光酸不穩定基以及實質上、本質上或完全地不含苯基或其他芳香族基之聚合物一起使用。該等光阻組成物尤適用於以低於 200 奈米輻射(例如 193 奈米輻射)成像。

舉例而言，較佳之聚合物含有少於約 5 莫耳%之芳香族基，更佳為少於約 1 或 2 莫耳%之芳香族基，又更佳為少於約 0.1、0.02、0.04 及 0.08 莫耳%之芳香族基，及復更佳為少於約 0.01 莫耳%之芳香族基。特佳之聚合物係完全不含芳香族基。芳香族基可高度吸收低於 200 奈米輻射，因此不適合將該等聚合物用於以該短波長輻射成像之光阻中。

實質上或完全地不含芳香族基且可與本發明 PAG 一起調配而形成低於 200 奈米成像之光阻的適合聚合物已揭示於希普列公司(Shipley Company)之歐洲申請案 EP930542A1。

實質上或完全地不含芳香族基之適合聚合物宜含有丙烯酸酯單元(例如光酸不穩定丙烯酸酯單元)，如可藉由丙烯酸甲基金剛烷酯、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯、丙烯酸乙基苄酯及甲基丙烯酸乙基苄酯等之聚合反應而形成；稠合之非芳族脂環基，如可藉由降莖烯化合物或其他具有內環碳-碳雙鍵之脂環族化合物之聚合反應而形成；酸酐等，如可藉由馬來酸酐之聚合反應而形成；等。

本發明較佳之負作用組成物包括暴露於酸時可固化、

交聯或硬化之材料、及本發明之光活性化合物的混合物。

特佳之負作用組成物包括樹脂黏合劑例如酚系樹脂、交聯劑成分及本發明之光活性成分。該等組成物及其用途已揭示於歐洲專利申請案 0164248 及 0232972 及 Thackeray 等人之美國專利案第 5,128,232 號。用作為樹脂黏合劑成分之較佳酚系樹脂包含酚醛樹脂(novolak)及聚(乙烯基酚)類，例如上述者。較佳之交聯劑包含胺系材料，胺系材料包含三聚氰胺、乙炔脲(glycoluril)、苯胍吡(benzoguanamine)系材料及脲系材料。三聚氰胺-甲醛樹脂通常為最佳。該等交聯劑為市售可得者，例如 American Cyanamid 以商品名 Cymel 300、301 及 303 出售之三聚氰胺樹脂。American Cyanamid 以商品名 Cymel 1170、1171 及 1172 出售之乙炔脲樹脂，以商品名 Beetle 60、65 及 80 出售之脲系樹脂，以及以商品名 Cymel 1123 及 1125 出售之苯胍吡樹脂。

本發明之光阻亦可含有其他材料。舉例而言，其他視需要之添加劑包括光化及對比染料、抗條紋劑(anti-striation agent)、塑化劑、加速劑及敏化劑等。除了填料及染料可以相對大濃度(例如，為阻劑乾燥成分之總重量的約 5 至 30 重量%)存在外，該視需要之添加劑通常將以較小濃度存在於光阻組成物中。

本發明之阻劑之視需要的添加劑較佳為添加鹼(added base)，特別是可增強經顯影之阻劑浮雕影像的解析度之氫氧化四丁基銨(TBAH)。該添加鹼係適宜地以相對

小量使用，如相對於 PAG 為約 1 至 10 重量%，更佳為 1 至約 5 重量%。其他適當之鹼性添加劑係包括磺酸銨鹽如對甲苯磺酸哌啶鎘鹽及對甲苯磺酸二環己基銨；烷基胺如三丙胺及十二烷基胺；芳基胺如二苯胺、三苯胺、胺基酚、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷等。

本發明之阻劑的該樹脂黏合劑成分典型係以足以用例如鹼性水溶液將該阻劑之經曝光塗層顯影的量使用。更特定言之，樹脂黏合劑將適宜地佔該阻劑總固體之 50 至約 90 重量%。該光活性成分應以足以於該阻劑之塗層中產生潛像之量存在。更具體而言，該光活性成分將適宜地以阻劑之總固體的約 1 至 40 重量%的量存在。典型地，對於化學增幅型阻劑而言，較少量之該光活性成分將係適宜者。

本發明光阻通常係以下述已知步驟製備，惟光阻配方中之習知光活性化合物係以本發明之 PAG 取代。例如，本發明阻劑係藉由將該光阻的成分溶解於適合之溶劑中而製備成塗覆組成物，該等溶劑例如二醇醚(例如 2-甲氧基乙基醚(二甘二甲醚)、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚)；乳酸酯類(例如乳酸乙酯、乳酸甲酯，以乳酸乙酯為較佳)；丙酸酯類(特別是丙酸甲酯及丙酸乙酯)；賽路蘇酯，如醋酸甲賽路蘇；；芳香族烴(例如甲苯或二甲苯)；或酮(例如甲基乙基酮、環己酮及 2-庚酮)。典型地，光阻之固體含量係於該光阻組成物之總重量的 5 至 35 重量%間變化。

本發明光阻可依已知步驟使用。雖然本發明光阻可呈乾膜施加，但其較佳係呈液態塗覆組成物而施加至基材

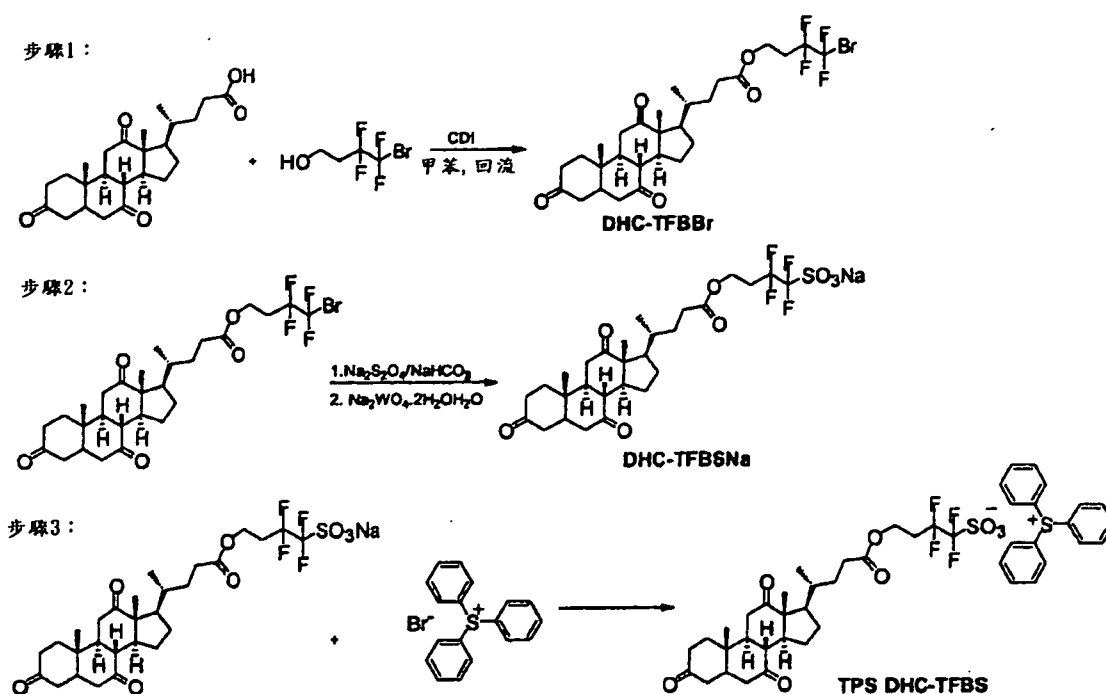
上，藉加熱乾燥去除溶劑，較佳加熱至塗層不沾黏為止，通過光罩於活化輻射下曝光，視需要經曝光後烘烤而產生或加強光阻塗層之曝光區與未曝光區之間的溶解度差異，然後較佳以水性鹼性顯影劑顯影而形成浮雕影像。其上塗覆有本發明光阻且經適當加工處理之基材可為任何用於與光阻有關之製程的基材例如微電子晶圓。舉例而言，該基材可為矽、二氧化矽或鋁-氧化鋁微電子晶圓。亦可使用砷化鎵、陶瓷、石英或銅基材。用於液晶顯示器及其他平板顯示器應用中之基材亦可適用，例如玻璃基材及塗覆有銦錫氧化物之基材等。液態塗覆阻劑組成物可利用任何標準方法(例如旋塗、浸塗或輥塗)予以施加。曝光能量須足以有效活化該輻射敏感系統的光活性成分，以於阻劑塗層產生圖案化之影像。適當曝光能量通常為約 1 至 300 毫焦耳/平方公分。如上述，較佳之曝光波長包含低於 200 奈米，例如 193 奈米。適當曝光後烘烤溫度為約 50°C 或更高，更特別為約 50°C 至 140°C。對於酸硬化負作用阻劑，需要時可於約 100°C 至 150°C 之溫度下進行顯影後烘烤數分鐘或更長的時間，以進一步固化顯影後所形成的浮雕影像。於顯影及任何顯影後固化之後，可對基材因顯影而裸露之表面作選擇性加工處理，例如根據業界習知步驟對無光阻的基材區域進行化學蝕刻或鍍覆。適合之蝕刻劑包含氫氟酸蝕刻液及電漿氣體蝕刻劑例如氧電漿蝕刻。

下述之非限制性實施例係用以說明本發明。

實施例 1：TPS DHC TFBS 之合成

下述方案 B 係說明 TBPTMS 30H-Ad TFBS 合成的三個步驟。詳細合成方法之各步驟概述如下。

方案 B



步驟 1：DHC-TFBBr 之合成

於氮氣流動下，將 120 克 (298.12 mmol) 之去氫膽酸、50.7 克之 1,1'-羰基二咪唑 (CDI) 及 1800 毫升之甲苯加入 3 公升的燒瓶中，並將混合物於室溫下放置 2 至 3 小時。接著，將混合物加熱至回流，然後以 5 分鐘時間加入 70.4 克之 4-溴-3,3,4,4-四氟-丁烷-1-醇 (312.9 毫莫耳)。之後，將混合物加熱整夜使得該混合物逐漸變成琥珀色溶液。該反應冷卻至 25°C 後，將混合物傾入分離漏斗中，然後以水 (10×800 毫升) 洗滌直到混合物的 pH 值等於去離子 (DI) 水的 pH 值為止。對頂部 (琥珀色) 甲苯層添加硫酸鎂 (MgSO₄) 及 15 克之活性碳。該混合物攪拌 2 小時後進行過

濾。過濾液(甲苯)於減壓下去除後產生白色固體。所得固體於 70°C 下真空乾燥 18 小時後，殘留 136 克之產物(75% 產率)。此 DHC-TFBBr 產物係使用於步驟 2 中。

步驟 2：DHC-TFBSNa 之合成。

將步驟 1 所得之 DHC-TFBBr 產物(136 克)與 3 公升燒瓶中之 78 克之硫代硫酸鈉、56.8 克之碳酸氫鈉、1300 毫升之乙腈以及 650 毫升之去離子水組合，且所得混合物於 60°C 攪拌 16 小時。該混合物冷卻至室溫後，收集乙腈層並置入 2 公升的燒瓶中，且藉著移除約 50% 之該乙腈溶液而共沸去除水。接著，去除任何沉澱出來的鹽類並將過濾液傾入 10 公升的甲基第三丁基醚中，然後過濾該混合物溶液以收集其固體並予以乾燥。之後，將所得之 138.5 克的亞磺酸鹽加入至 750 毫升之乙腈以及 350 毫升之去離子水的混合物中。向該混合物添加 150 毫克之 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 38.2 克之 30 重量%的過氧化氫，並於室溫下將該溶液攪拌 2 至 3 小時。於常規工作後，得到呈無色固體之 DHC-TFBSNa 產物，其產率為 100 克(71%)。此產物係使用於步驟 3 中。

步驟 3：TPS DHC-TFBS 之合成。

將由 111 g 的 DHC TFBSNa、60.50 g 的三苯基銻溴化物之 750 ml 二氯甲烷溶液與 100 ml 去離子構成之混合物於室溫攪拌 18 小時。接著，將溶液層分離並以 10x500 毫升之去離子水洗滌底部之有機層。然後使用硫酸鎂乾燥二氯甲烷溶液，使得二氯甲烷溶液之體積降低 40%。再將該二氯甲烷溶液緩慢加入 10 公升的甲基第三丁基醚中。之

後，收集並乾燥固體，留下 139 克的 TPS DHC-TFBS。隨後將該產物於 500 毫升之 MTBE 中回流整夜，然後予以收集並乾燥而留下 131 克之分析上為純之產物。

實施例 2：光阻之製備及微影製程

藉由混合下列量與成分來製備本發明之光阻，其中，使用量係以阻劑組成物之總重為基準的重量百分比來表示。

阻劑組成物	使用量(重量%)
樹脂黏合劑	15
光酸產生劑	4
乳酸乙酯	81

該樹脂黏合劑為甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯/甲基丙烯酸 β -羥基- γ -丁內酯/甲基丙烯酸氰基降冰片烯酯之三元共聚物。該光酸產生劑為上述實施例 1 所製備之 TPS DHC-TFBS 化合物。該樹脂及 PAG 成分係於乳酸乙酯中混合。

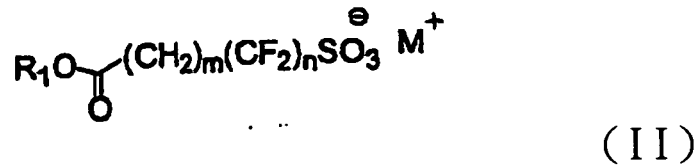
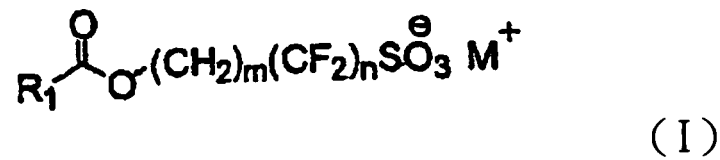
將上述配製好的阻劑組成物旋塗於已氣相塗底(vapor primed)有 HMDS 的 4 吋矽晶圓上，並以 90°C 之真空加熱板軟烤 60 秒。接著，通過光罩於 193 奈米曝光該阻劑塗層。然後將該已曝光之阻劑層於 110°C 下進行曝光後烘烤。接下來，使用 0.26N 氫氧化四甲基銨水溶液處理該已塗覆之晶圓，以顯影該已成像的阻劑層。

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

七、申請專利範圍：

1. 一種光酸產生劑化合物，其係選自下式(I)及(II)者：



其中，於(I)及(II)各式中：

M⁺係表示有機鎊基；

R₁為類固醇結構；

m為0至10的整數；

n為1至4之正整數；以及

該n及m的總和至少為4。

2. 一種化學式(III)所表示之光酸產生劑化合物：



其中，R為類固醇結構；

X係選自化學鍵、C₁₋₁₀碳鏈或雜鏈之連結基；

W及Y每次出現時各自獨立為氫或氟；

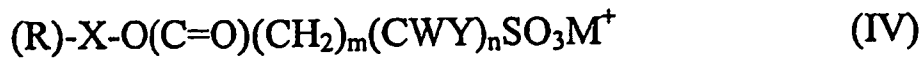
M⁺係表示有機鎊基；

m為0至10的整數；

n為1至4之正整數；以及

該n及m的總和至少為4。

3. 一種化學式(IV)所表示之光酸產生劑化合物：



其中，R 為類固醇結構；

X 係選自化學鍵、C₁₋₁₀ 碳鏈或雜鏈之連結基；

W 及 Y 每次出現時各自獨立為氫或氟；

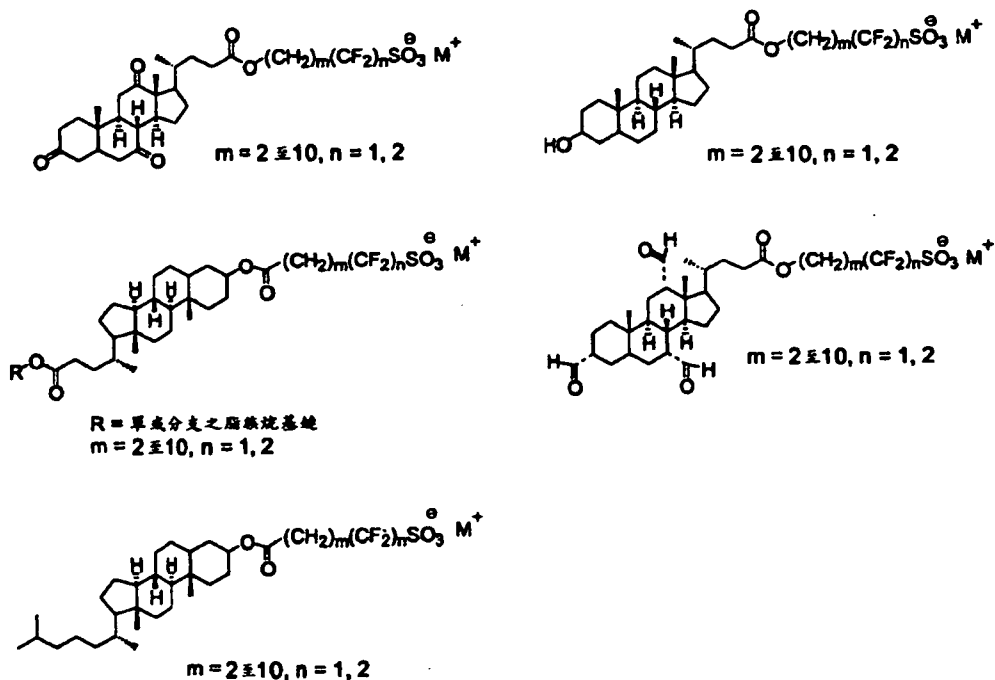
M⁺ 係表示有機鎰基；

m 為 0 至 10 的整數；

n 為 1 至 4 之正整數；以及

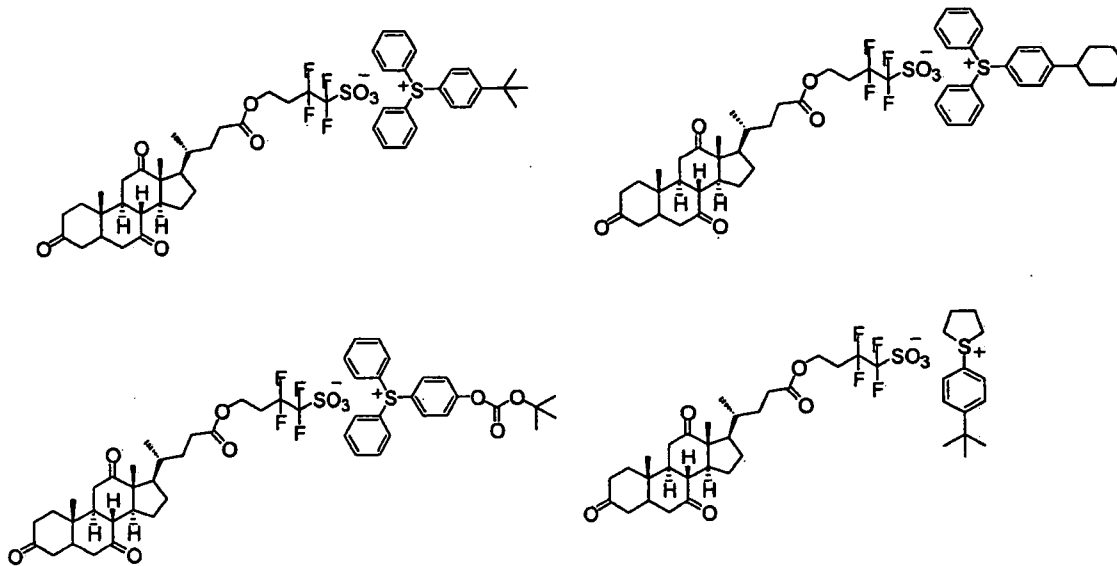
該 n 及 m 的總和至少為 4。

4. 一種選自下列者之光酸產生劑化合物：



其中，於各結構中，M⁺ 係表示有機鎰基，且該 n 及 m 的總和至少為 4，且 R、m 及 n 基團係直接定義於各結構下方。

5. 一種選自下列者之光酸產生劑化合物：



6. 一種光阻組成物，係包含樹脂成分以及申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之光酸產生劑化合物。
7. 一種形成光阻浮雕影像之方法，係包括：
- (a) 將申請專利範圍第 6 項所述之光阻組成物的塗層施加至基板上；以及
- (b) 將該光阻塗層曝光至圖案化活化輻射並使該曝光之光阻層顯影，以提供浮雕影像。