



(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 I619699 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：105140692

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : C07C381/12 (2006.01)

C07C255/31 (2006.01)

C07C255/24 (2006.01)

C07F13/00 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2015/12/31 美國

62/273,521

(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：威廉斯 威廉 I I I WILLIAMS, WILLIAM, III (US)；阿克德 伊馬德 AQAD, EMAD (US)；卡麥隆 詹姆士 F CAMERON, JAMES F. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 200632551A

CN 101930173B

CN 102207678B

CN 102279520A

CN 102344400B

CN 102629074B

US 8124803B2

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 36 頁

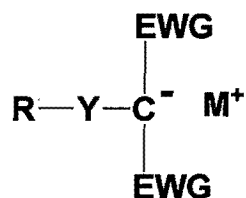
(54)名稱

光酸產生劑

PHOTOACID GENERATOR

(57)摘要

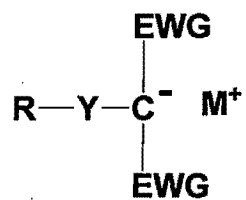
一種具有式(I)的光酸產生劑化合物：



(I)

其中，EWG、Y、R 及 M⁺與說明書中所描述相同。

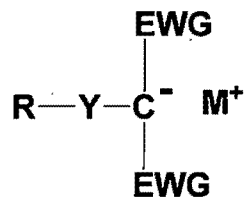
A photoacid generator compound having Formula (I):



(I)

wherein, EWG, Y, R, and M^+ are the same as described in the specification.

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)

【發明名稱】(中文/英文)

光酸產生劑

PHOTOACID GENERATOR

【技術領域】

【0001】 本發明係關於含有甲基化物的光酸產生劑 (PAG) 化合物。

【先前技術】

【0002】 已知光阻劑可提供分辨率及尺寸足以用於許多現有商業應用的特徵。然而，對於許多其他應用，需要可提供亞微米級尺寸高分辨率圖像的新光阻劑。

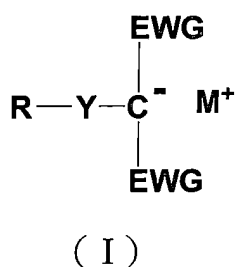
【0003】 已經進行各種嘗試來改變光阻劑組合物的構成以改良功能特性的效能。除其他之外，已經報導適用於光阻劑組合物中的多種光敏性化合物。參見例如美國專利第 7,304,175 號及美國專利申請公開案第 2007/0027336 號。確切而言，酸擴散可控且與聚合物的互溶性得到改良的經調整的光酸產生劑 (PAG) 為極重要的以滿足因高分辨率微影而升高的抗蝕劑材料的挑戰。舉例而言，若 PAG 未均勻分佈在抗蝕劑膜內，則在成像的光阻劑膜中可能產生諸如 T 型頂、底腳形成及凹口的某些缺陷。據相信，PAG 陰離子的結構藉由影響光酸產生劑與其他光阻劑組分的相互作用而在光阻劑的總體效能方面發揮關鍵作用。此等相互作用轉而對光生酸的擴散特徵具有顯著作用。PAG 結構及尺寸大大影響光阻劑膜中 PAG 的均勻分佈。

【0004】 在本領域中，已廣泛研究離子光酸產生劑化合物 (PAG)，其含有氟化烷基磺酸鹽基團。在光化學分解後，此等 PAG 產生格外強的磺酸 (超酸)。已揭示替代性有機陰離子，諸如經吸電子基團取代的鹽亞胺陰離子或甲基化物陰離子的製造。參見例如美國專利第 5,874,616 號、第 5,273,840 號及第 5,554,664 號。確切而言，已使用具有式 $(R_fSO_2)_2N^-$ 或 $(R_fSO_2)_3C^-$ (其中 R_f 為氟化烷基鏈) 的有機陰離子作為 PAG 抗衡陰離子。舉例而言，高度氟化鹽亞胺或甲基化物陰離子的銻鹽或碘鹽用作 193 nm 抗蝕劑調配物中的 PAG 組分(參見例如 M. Padmanaban 等人, SPIE, 2003, 第 5039 卷, 第 723 頁)。然而，上述甲基化物陰離子的高氟含量歸因於其有限生物可分解性而產生非所需的環境影響。另外，疏水性氟化鏈賦予低表面能，其可經由光阻劑膜的深度導致 PAG 的不均勻分佈。隨後 PAG 非均勻分佈可能嚴重影響微影成像結果。已嘗試在光阻劑組合物中實現使用無氟 PAG。參見例如美國專利第 7,655,379 號及美國專利申請公開案第 2009/0176175 號、第 2009/0181319 號及第 2009/0181320 號。然而，此等嘗試並未解決關鍵的 PAG 結構特徵及物理特性。確切而言，所製備的 PAG 陰離子不具有縮短在微影處理期間酸擴散長度所必需的結構特徵，諸如易於與其他光阻劑組分非鍵合相互作用的龐大基團或官能團的摻入。另外，此等 PAG 陰離子包含稠合芳族或雜芳族基團，其 1) 特徵在於在深紫外輻射下的較強吸收及 2) 使得 PAG 難溶於典型的調配物溶劑中，尤其諸如丙二醇單甲基醚 (PGME) 或丙二醇單甲基乙酸酯 (PGMEA) 的極性溶劑中。

【0005】 因此，仍需要不含磺酸全氟烷基酯的 PAG 陰離子，其具有某些結構、化學及物理特徵以限制光酸擴散率，提供與其他光阻劑組分的較佳互溶性且在光分解後產生超酸。

【發明內容】

【0006】 一個實施例提供具有式 (I) 的光酸產生劑化合物：



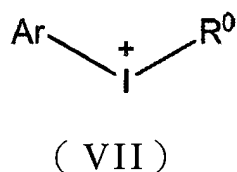
其中：

EWG 為吸電子基團；

Y 為單鍵或連接基團；

R 為氫、直鏈或分支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、直鏈或分支鏈 C₂₋₂₀ 烯基、單環或多環 C₃₋₂₀ 環烷基、單環或多環 C₃₋₂₀ 環烯基、單環或多環 C₃₋₂₀ 雜環烷基、單環或多環 C₃₋₂₀ 雜環烯基、單環或多環 C₆₋₂₀ 芳基、單環或多環 C₁₋₂₀ 雜芳基，除了氫以外，其中的每一個均為經取代或未經取代的；且

M⁺為具有式 (VII) 的有機銦陽離子或有機碘陽離子：



其中，

R⁰ 為 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 氟烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₃₋₂₀ 氟環烷基、C₂₋₂₀ 烯基、C₂₋₂₀ 氟烯基、C₆₋₃₀ 芳基、C₆₋₃₀ 氟芳基、C₁₋₃₀

雜芳基、 C_{7-30} 芳烷基、 C_{7-30} 氟芳烷基、 C_{2-30} 雜芳烷基或 C_{2-30} 氟雜芳烷基，其中的每一個均為經取代或未經取代的，且

Ar 為 C_{6-30} 經取代之芳族有機基團，

其中 Ar 視情況連接至 R^0 。

【0007】 另一個實施例提供酸敏性聚合物，其為光酸產生劑化合物的聚合產物。

【0008】 另一個實施例提供包含酸敏性聚合物、溶劑及光酸產生劑化合物的光阻劑組合物。

【0009】 另一個實施例提供包含酸敏性聚合物及溶劑的光阻劑組合物。

【0010】 另一個實施例提供一種形成電子裝置的方法，其包含：(a) 將一層光阻劑組合物塗覆在基板上；(b) 逐圖案地將所述光阻劑組合物層曝光於活化輻射；及 (c) 使所曝光的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋圖像。

【實施方式】

【0011】 現將詳細參考例示性實施例，所述實施例的實例在附圖中說明，其中相同的參考數字始終指代相同的元件。就此而言，本例示性實施例可具有不同形式且不應被解釋為限於本文中所闡述的描述。因此，例示性實施例僅藉由參考圖式在下文中進行描述以闡釋本發明概念的各方面。如本文所使用，術語「及/或」包含相關聯的所列項目中的一個或多個的任何及所有組合。諸如「中的至少一者」等表述當在元件清單之前時修飾元件的整個清單而不為修飾清單的個別元件。

【0012】 應理解，當元件稱為在另一元件「上」時，其可

直接與其他元件接觸或中間元件可存在於其之間。相比之下，當元件被稱為「直接在」另一元件「上」時，不存在插入元件。

【0013】 應理解，雖然本文中可使用術語第一、第二、第三等來描述各種元件、組件、區域、層及/或部分，但此等元件、組件、區域、層及/或部分不應受此等術語限制。此等術語僅用以區分一個元件、組件、區域、層或部分與另一個元件、組件、區域、層或部分。因此，在不脫離本發明實施例的教示內容的情況下，下文所論述的第一元件、組件、區域、層或部分可稱為第二元件、組件、區域、層或部分。

【0014】 本文所使用的術語僅出於描述特定實施例的目的，且並不意圖為限制性的。如本文所使用，單數形式「一」及「所述」意圖亦包含複數形式，除非上下文另外清楚地指示。

【0015】 將進一步理解，術語「包括 (comprises/comprising)」或「包含 (includes/including)」在用於本說明書中時指定所述特徵、區域、整數、步驟、操作、元件及/或組件的存在，但為並不排除一個或多個其他特徵、區域、整數、步驟、操作、元件、組件及/或其群組的存在或添加。

【0016】 除非另外定義，否則本文中所使用的所有術語（包含技術及科技術語）具有本發明所屬領域的技術人員通常所理解相同的意義。將進一步理解，術語（諸如在常用詞典中所定義的彼等術語）應解釋為具有與其在相關技術及本發明的上下文中的含義一致的含義，且除非本文中明確地定

義，否則將不會以理想化或過分正式意義進行解釋。

【0017】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「烷基」係指衍生自具有指定碳原子數目且具有至少一種價態的直鏈或分支鏈飽和脂族烴的基團。

【0018】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「氟烷基」係指至少一個氫原子經氟原子置換的烷基。

【0019】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「烷氧基」係指「烷基-O-」，其中術語「烷基」具有與上文所描述相同的意義。

【0020】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「氟烷氧基」係指至少一個氫原子經氟原子置換的烷氧基。

【0021】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「烯基」係指衍生自具有指定碳原子數目且具有至少一種價態的直鏈或分支鏈不飽和脂族烴的基團。

【0022】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「伸氟烷基」係指至少一個氫原子經氟原子置換的伸烷基。

【0023】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「環烷基」係指具有一個或多個飽和環（其中所有環成員為碳）的單價基團。

【0024】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「氟環烷基」係指至少一個氫原子經氟原子置換的環烷基。

【0025】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「雜環烷基」係指具有至少兩種不同元素原子作為其環成員（其中一個為碳）的單價飽和環基。

【0026】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「雜

環烷基」係指具有至少兩種不同元素原子作為其環成員（其中一個為碳）的單價不飽和環基。

【0027】 如本文所使用，當未另外提供定義時，單獨或呈組合形式使用的術語「芳基」係指含有至少一個環且具有指定碳原子數目的芳族烴。術語「芳基」可解釋為包含具有稠合到至少一個環烷基環的芳族環的基團。

【0028】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「氟芳基」係指至少一個氫原子經氟原子置換的芳基。

【0029】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「芳烷基」係指共價連接至與化合物連接的烷基的經取代或未經取代之芳基，其中術語「芳基」及「烷基」具有與上文所描述相同的意義。

【0030】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「氟芳烷基」係指至少一個氫原子經氟原子置換的芳烷基。

【0031】 如本文所使用，當未另外提供定義時，單獨或呈組合形式使用的術語「雜芳基」係指含有至少一個環（其具有至少兩種不同元素原子作為其環成員，其中一個為碳）且具有指定碳原子數目的芳族烴。

【0032】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「氟雜芳基」係指至少一個氫原子經氟原子置換的氟雜芳基。

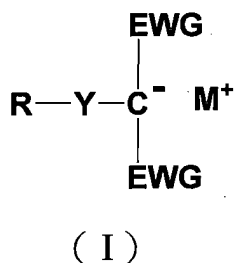
【0033】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「經取代」意謂包含至少一個取代基，諸如鹵素（F、Cl、Br、I）、經基、胺基、巯基、羧基、羧酸酯、酯（包含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及內酯）、醯胺、腈、硫基、二硫基、硝基、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀環烷基（包含金剛烷基）、C₁₋₂₀烯基（包含降冰片

烯基)、C₁₋₂₀ 烷氧基、C₂₋₂₀ 烯氧基 (包含乙烯基醚)、C₆₋₃₀ 芳基、C₆₋₃₀ 芳氧基、C₇₋₃₀ 烷基芳基或 C₇₋₃₀ 烷基芳氧基。

【0034】 當含有指定數目碳原子的基團經前述段落中所列的基團中的任一個取代時，所得「經取代之」基團中的碳原子數目定義為初始 (未經取代之) 基團中所含有的碳原子及取代基中所含有的碳原子 (若存在) 的總及。舉例而言，當術語「經取代之 C₁-C₂₀ 烷基」係指經 C₆-C₃₀ 芳基取代的 C₁-C₂₀ 烷基時，所得經芳基取代的烷基中的碳原子總數為 C₇-C₅₀。

【0035】 如本文所使用，當未另外提供定義時，術語「混合物」係指構成摻合物或混合物的成分的任何組合，而不考慮物理形式。

【0036】 本文揭示具有式 (I) 的光酸產生劑化合物：



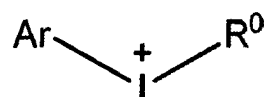
【0037】 在式 (I) 中，EWG 可為吸電子基團，所述基團藉由共振效應、誘導效應、超共軛效應或其組合從朝向自身的相鄰原子抽取電子密度。EWG 可為弱吸電子基團，諸如鹵素；中度吸電子基團，諸如醛 (-CHO)、酮 (-COR)、羧酸 (-CO₂H)、酯 (-CO₂R) 或醯胺 (-CONH₂)；或強鈍化基團，諸如三鹵化物 (-CF₃、CCl₃)、氰基 (-CN)、磺 (-SO₂R)、磺酸酯 (-SO₃H) 或硝基 (-NO₂)。舉例而言，EWG 可為吸電子基團，其選自 -CN、-NO₂、-C(=O)R²¹、-C(=O)OR²² 及 -SO₂R²³，

其中 R^{21} 、 R^{22} 或 R^{23} 各自獨立地為 C_{1-30} 脂族有機基團、 C_{6-30} 芳族有機基團或 C_{1-30} 雜芳族有機基團。在一個實施例中，EWG 可為氰基。

【0038】 在式 (I) 中，Y 可為連接基團 R 與陰離子中心的連接基團。Y 可為單鍵或連接基團。連接基團可包含碳，且可視情況包含一個或多個雜原子。在一個實例中，Y 可為單鍵、 C_{1-30} 連接基團、醚基、羰基、酯基、碳酸酯基、胺基、鹽胺基、脲基、硫酸酯基、砒基、亞砒基、N-氧化物基團、磺酸酯基、磺鹽胺基團或前述中的至少兩個的組合。在另一個實例中，Y 可為視情況包含含有 O、S、N、F 的雜原子或前述雜原子中的至少一種的組合的 C_{1-30} 連接基團。在再一實例中，Y 可為單鍵、 $-C(R^{30})_2-$ 、 $-N(R^{31})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或其組合，其中每個 R^{30} 及 R^{31} 獨立地為氫或 C_{1-6} 烷基。

【0039】 在式 (I) 中，R 可為氫、直鏈或分支鏈 C_{1-20} 烷基、直鏈或分支鏈 C_{2-20} 烯基、單環或多環 C_{3-20} 環烷基、單環或多環 C_{3-20} 環烯基、單環或多環 C_{3-20} 雜環烷基、單環或多環 C_{3-20} 雜環烯基、單環或多環 C_{6-20} 芳基或單環或多環 C_{1-20} 雜芳基，除了氫以外，其中的每一個均可為經取代或未經取代的。在一個實施例中，R 可為龐大烴基，諸如經取代或未經取代之多環 C_{3-20} 環烷基。

【0040】 在式 (I) 中， M^+ 可為有機陽離子，例如具有式 (VII) 的有機銦陽離子或有機碘陽離子：



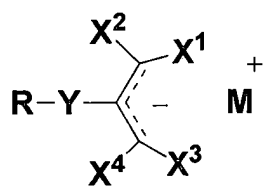
(VII)

【0041】 在式 (VII) 中， R^0 可為 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{3-20} 氟環烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 氟烯基、 C_{6-30} 芳基、 C_{6-30} 氟芳基、 C_{1-30} 雜芳基、 C_{7-30} 芳烷基、 C_{7-30} 氟芳烷基、 C_{2-30} 雜芳烷基或 C_{2-30} 氟雜芳烷基，其中的每一個均為經取代或未經取代的，且

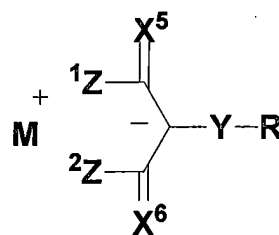
Ar 為 C_{6-30} 經取代之芳族有機基團，

其中 Ar 視情況連接至 R^0 。

【0042】 在一個實施例中，光酸產生劑化合物可由式 (II) 及 (III) 表示：

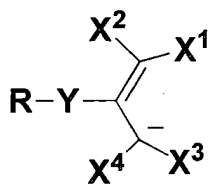


(II)

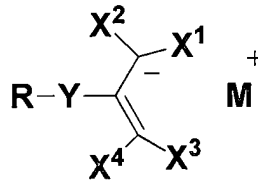
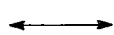


(III)

【0043】 式 (II) 可由以下共振式 (IIa) 及 (IIb) 表示：



(IIa)



(IIb)

【0044】 儘管不希望受理論束縛，但應理解，式 (II) 的陰離子中的負電荷藉由雙鍵穩定且分別在帶有基團 X^1 、 X^2 與 X^3 、 X^4 的碳原子之間離域。

【0045】 在式 (II) 中， X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 可各自獨立地為選自 -F、-CN、-NO₂、-C(=O)R²⁴、-C(=O)OR²⁵、-SO₂R²⁶ 及 CR_f 的吸電子基團，其中 R²⁴、R²⁵ 及 R²⁶ 可各自獨立地為 C_{1-30}

脂族有機基團、 C_{6-30} 芳族有機基團或 C_{1-30} 雜芳族有機基團，且 R_f 可為 C_1-C_{30} 氟烷基。

【0046】 在式 (II) 中， R 可為氫、直鏈或分支鏈 C_{1-20} 烷基、直鏈或分支鏈 C_{2-20} 烯基、單環或多環 C_{3-20} 環烷基、單環或多環 C_{3-20} 環烯基、單環或多環 C_{3-20} 雜環烷基、單環或多環 C_{3-20} 雜環烯基、單環或多環 C_{6-20} 芳基或單環或多環 C_{1-20} 雜芳基，除了氫以外，其中的每一個均可為經取代或未經取代的。在一個實施例中， R 可為龐大烴基，諸如經取代或未經取代之多環 C_{3-20} 環烷基，其可含有或可不含有稠合環狀環。當多環 C_{3-20} 環烷基含有稠合環狀環時，多環 C_{3-20} 環烷基可衍生自籠狀烴，諸如金剛烷。因此，在一個實施例中， R^1 可為經取代或未經取代之金剛烷基，例如羥基金剛烷基。

【0047】 在另一個實施例中， R 可為可聚合基團，諸如 C_{2-20} 烯基。當連接基團 Y 包含氧基羰基 $-C(=O)O-$ 時，光酸產生劑可含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分。

【0048】 在式 (II) 中， Y 可為連接基團 R 與陰離子中心的連接基團。 Y 可為單鍵或連接基團。連接基團可包含碳，且可視情況包含一個或多個雜原子。在一個實例中， Y 可為單鍵、 C_{1-30} 連接基團、醚基、羰基、酯基、碳酸酯基、胺基、醯胺基、脲基、硫酸酯基、磺基、亞磺基、 N -氧化物基團、磺酸酯基、磺醯胺基團或前述中的至少兩個的組合。在另一個實例中， Y 可為視情況包含含有 O 、 S 、 N 、 F 的雜原子或前述雜原子中的至少一種的組合的 C_{1-30} 連接基團。在再一實例中， Y 可為單鍵、 $-C(R^{30})_2-$ 、 $-N(R^{31})-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 或其組合，其中每個 R^{30} 及 R^{31} 獨立地為氫或 C_{1-6} 烷

基。

【0049】 每個「 $\equiv$ 」表示部分雙鍵。

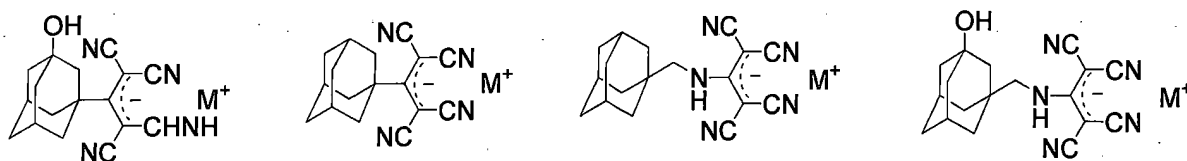
【0050】 具有式 (I) 的光酸產生劑可具有以下結構：



其中 L 為有機取代基且 M^+ 為有機陽離子。

【0051】 具有式 (I) 的光酸產生劑可不包含鹵素原子。

【0052】 下文展示具有式 (II) 的 PAG 的特定實例：

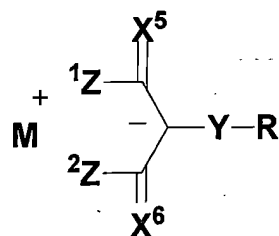


【0053】 本發明的光酸產生劑可共價結合至聚合物，其中所述聚合物含有一個或多個酸敏性結構單元。因此，一個實施例提供酸敏性聚合物，其為光酸產生劑化合物的聚合產物。對於離子酸產生劑，陽離子或陰離子組分可共價連接至聚合物。替代性地，陽離子及陰離子組分均可共價結合至聚合物。

【0054】 舉例而言，光酸產生劑陰離子組分可包含可聚合基團（諸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚），其可與預先形成的聚合物或其他單體反應以提供聚合物結合的酸產生劑。例示性可聚合光酸產生劑陰離子組分包含以下結構：



【0055】 在另一個實施例中，光酸產生劑可由式 (III) 表示：



(III)

【0056】 在式 (III) 中， X^5 及 X^6 可各自獨立地為氧原子或選自 $\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $\text{C}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{C}(\text{COR}^{27})_2$ 、 $\text{C}(\text{CO}_2\text{R}^{28})_2$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{R}^{29})_2$ 及 $\text{C}(\text{R}_f)_2$ 二價基團的拉電子基團，其中 R_f 為 C_1 - C_{30} 氟烷基。

【0057】 Y 、 R 及 M 可與上述式 (I) 中相同。

【0058】 Z^1 及 Z^2 可各自獨立地為氫、直鏈或分支鏈 C_{1-50} 烷基、單環或多環 C_{3-50} 環烷基、單環或多環 C_{3-50} 雜環烷基、單環或多環 C_{6-50} 芳基、單環或多環 C_{5-20} 雜芳基或其組合。基團 Z^1 及 Z^2 可視情況彼此連接形成環。

【0059】 在式 (III) 中，

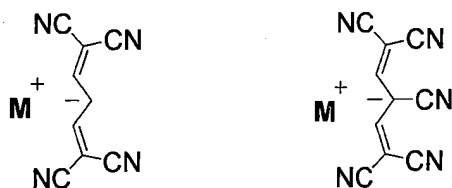
X^5 及 X^6 可各自為 $\text{C}(\text{CN})_2$ ；

R 可為氫；且

Y 可為單鍵。

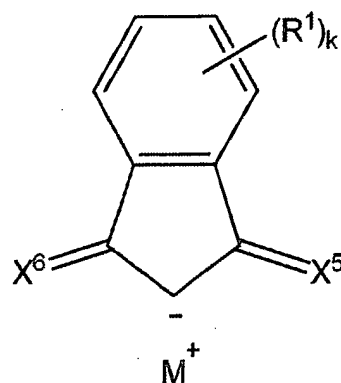
【0060】 R 、 Z^1 及 Z^2 中的至少一個可包含可聚合基團，諸如 C_{2-20} 烯基。當連接基團 Y 包含氧基羰基- $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ -時，光酸產生劑可含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分。

【0061】 由式 (III) 表示的光酸產生劑的實例可包含以下化合物：



【0062】 在式 (III) 中，當 R 為氫時， Y 為單鍵， Z^1 及

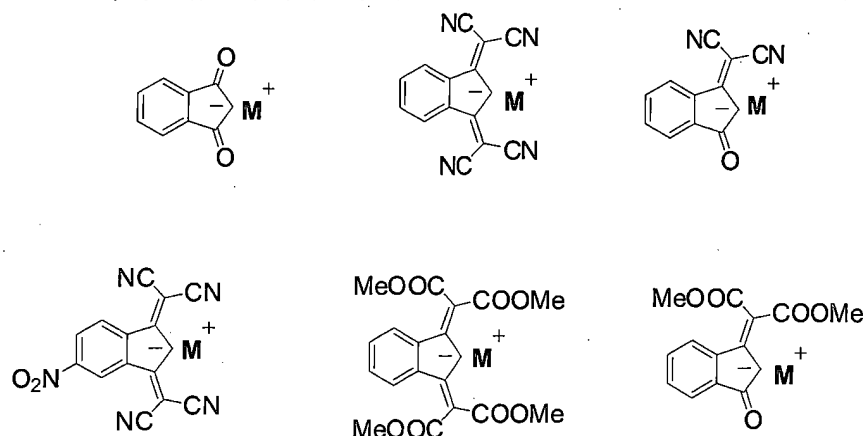
Z^2 連接在一起形成 C_{5-20} 單環或多環脂族或芳族基團，具有式 (III) 的光酸產生劑可由式 (IV) 表示：



(IV)

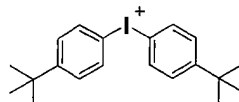
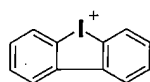
【0063】 在式 (IV) 中， X^5 及 X^6 可與式 (III) 中相同且 R^1 可為鹵素；吸電子基團，諸如硝基、氰基、磺醯基或氟原子、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基、 C_{3-10} 氟環烷氧基；或吸電子基團，其選自 NO_2 、 CN 、 $C(R_f)_3$ 或 CO_2R ，其中 R_f 為 C_1-C_{30} 氟烷基；且 k 可為 0、1、2、3 或 4 的整數。

【0064】 下文展示由式 (IV) 表示的光酸產生劑的實例：

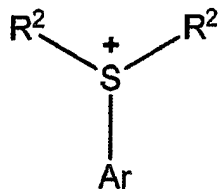


【0065】 式 (I)、(II)、(III) 及 (IV) 均包含陽離子 M^+ ，其可為有機陽離子。舉例而言， M^+ 可為具有式 (VII) 的有機鎢陽離子或有機碘陽離子。

【0066】 有機碘陽離子的特定實例可為：



【0067】 在一個實施例中， M^+ 可為具有式 (V) 的有機鎢陽離子：



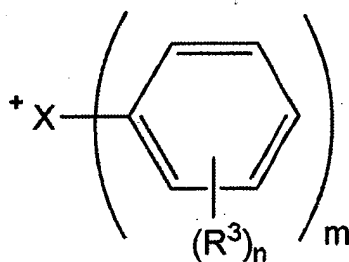
(V)

其中，每個 R^2 獨立地為 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{3-20} 氟環烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 氟烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 氟芳基、 C_{1-20} 雜芳基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 氟芳烷基、 C_{2-20} 雜芳烷基或 C_{2-20} 氟雜芳烷基，其中的每一個均為經取代或未經取代的，

其中每個 R^2 為單獨的或經由單鍵或連接基團連接至另一基團 R^2 以形成環，且

Ar 為經取代或未經取代之 C_{6-30} 芳族有機基團。

【0068】 在另一個實施例中， M^+ 可為具有式 (VI) 的有機陽離子：



(VI)

其中

X 為 I 或 S ；

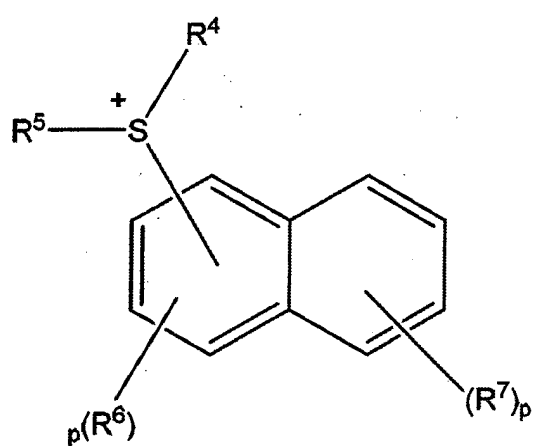
每個 R^3 獨立地為鹵素、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷

基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基或 C_{3-10} 氟環烷氧基；

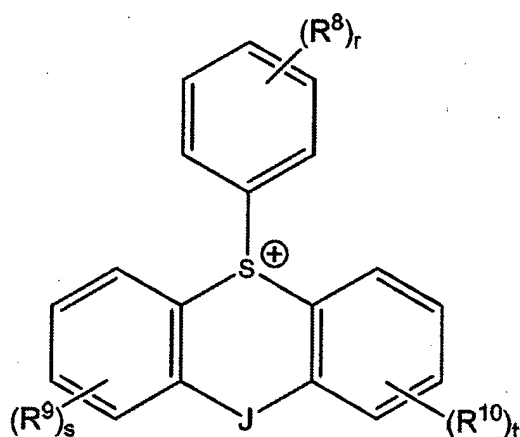
每個 n 為 0、1、2、3、4 及 5 的整數，限制條件為當 X 為 I 時，至少一個 n 不為 0；且

m 為 2 或 3 的整數，限制條件為當 X 為 I 時， m 為 2，且在 X 為 S 的情況下， m 為 3。在此實施例中，碘陽離子需要至少一個取代基存在於芳族環處。

【0069】 在另一實施例中， M^+ 可為具有式 (VII) 或 (VIII) 的有機陽離子：



(VII)



(VIII)

其中

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自獨立地為鹵素、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基或 C_{3-10} 氟環烷氧基，除了鹵素、 $-CN$ 及 $-OH$ 以外，其中的每一個均可為經取代或未經取代的；

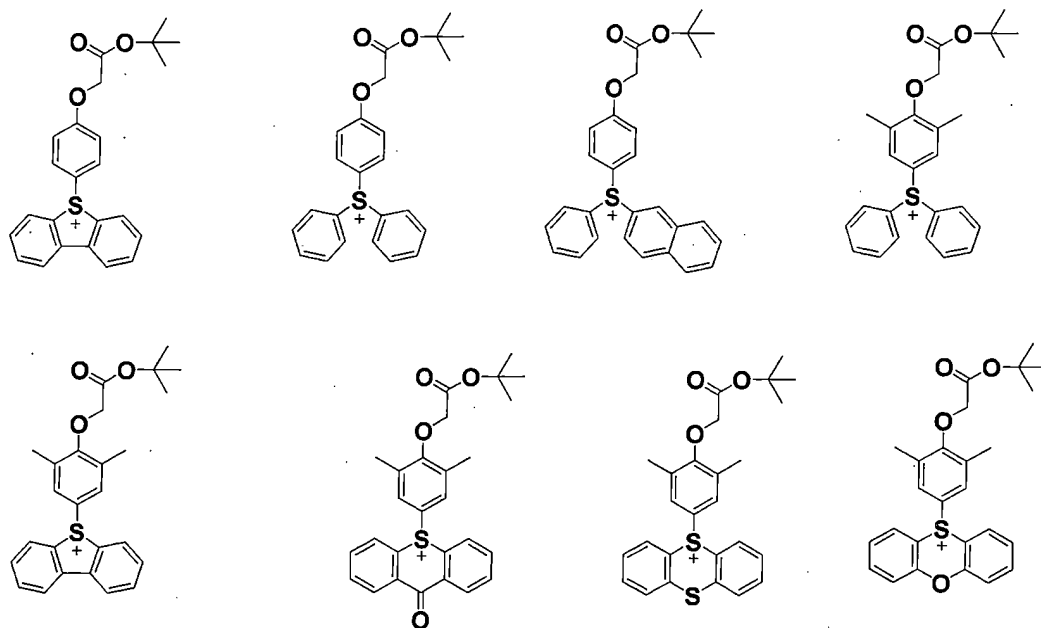
J 為單鍵或選自 S、O 及 $C=O$ 的連接基團，

p 各自獨立地為 0、1、2、3 或 4 的整數；

r 為 0、1、2、3、4 及 5 的整數，且

s 及 t 各自獨立地為 0、1、2、3 及 4 的整數。

【0070】 式 (VI) 中的 R^3 、式 (VII) 中的 R^6 及 R^7 及式 (VIII) 中的 R^8 、 R^9 及 R^{10} 可視情況包括酸可裂解基團，例如 C_{6-10} 烷氧基羰基伸烷基氧基。 C_{6-10} 烷氧基羰基伸烷基氧基的一個實例為第三丁基氧基羰基甲氧基如以下化合物中所示：



【0071】 本發明概念提供包含新甲基化物類型陰離子的光酸產生劑。不同於經三個吸電子全氟磺醯基取代的已知甲基化物陰離子，本發明的甲基化物包含一個或多個吸電子取代基及至少一個官能取代基。官能取代基經設計以賦予已知甲基化物結構中不存在的特定結構及物理特徵。舉例而言，新設計允許用 193 奈米 (nm) 透明且龐大的環脂族基團取代甲基化物陰離子，如金剛烷基 (adamantanyl/adamantyl) 或經取代之金剛烷基 (例如羥基金剛烷基)。在 PAG 陰離子中摻入龐大的環脂族基團增強對應的 PAG 與 193 nm 類型聚合物基質的互溶性且導致在微影處理期間的較慢擴散。本發明概念允許用可聚合基團使甲基化物陰離子官能化。值得注意地，在本領域中的已知甲基化物陰離子限於 $(R_fSO_2)_3C^-$ 拉電子取代

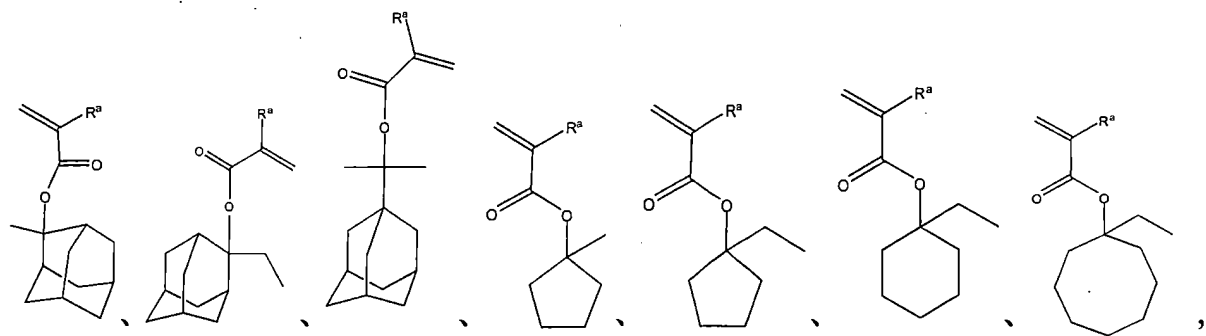
基（其中 R_f 為氟烷基）。本發明概念允許用廣泛範圍的吸電子，包含無氟吸電子基團的取代。

【0072】 歸因於光酸官能團與其他光阻劑組分的較強非鍵合相互作用，預期所產生的光酸在微影處理期間具有較高擴散活化能。舉例而言，拉電子氟基的氮原子傾向於與存在於光阻劑基質上的多種氫鍵供體基團發生氫鍵合。

【0073】 光酸產生劑可用共聚物及溶劑調配或與其組合以形成光阻劑組合物。在組合為聚合物結合光酸產生劑的情況下，適當官能化的光酸產生劑可與一個或多個單體共聚以形成共聚物，或光酸產生劑可接枝到共聚物上。

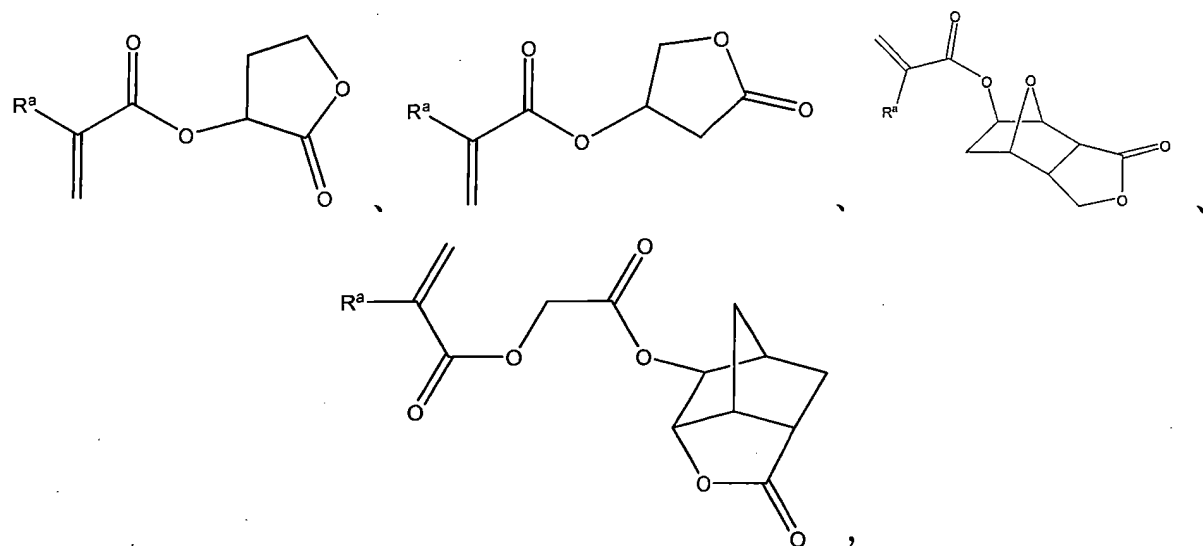
【0074】 適用於形成與本文所揭示的光酸產生劑組合的光阻劑的共聚物可包含酸可脫保護（酸敏性）單體、鹼可溶性單體、溶解速率改變單體及耐蝕刻單體。任何此類單體或單體組合適用於形成例如 193 nm 光阻劑聚合物。在一個實施例中，可使用單體組合，其包含具有酸可脫保護鹼可溶性基團的(甲基)丙烯酸酯單體、具有內酯官能基的(甲基)丙烯酸酯單體、具有鹼可溶性基團的(甲基)丙烯酸酯單體或包含前述單體中的至少一種的組合。亦可包含其他單體，諸如用於改良黏附性、耐蝕刻性等的(甲基)丙烯酸酯單體。

【0075】 可使用適用於形成 193 nm 光阻劑聚合物的任何酸可脫保護單體。例示性酸可脫保護單體包含（但不限於）：



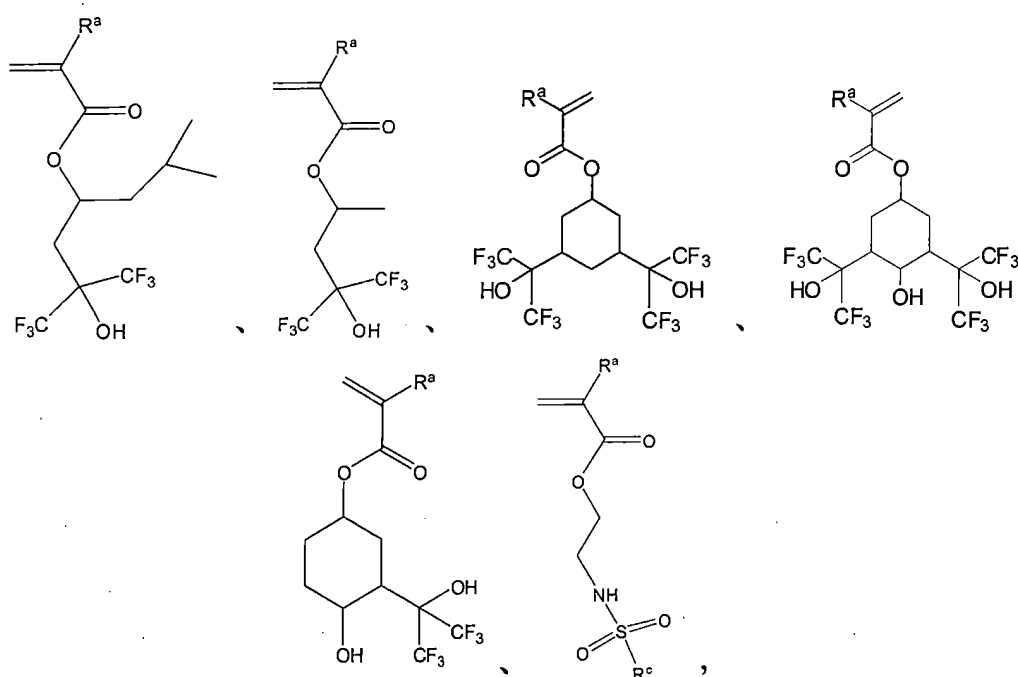
或包括至少一種前述單體的組合，其中 R^a 為 H、F、CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。

【0076】 可使用適用於形成 193 nm 光阻劑聚合物的任何含有內酯的單體。例示性含有內酯的單體包含（但不限於）：



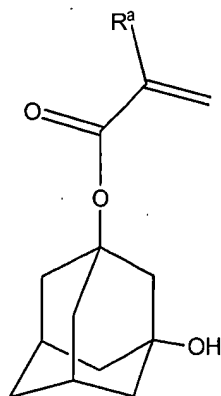
或包含至少一種前述單體的組合，其中 R^a 為 H、F、CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。

【0077】 可使用適用於形成 193 nm 光阻劑聚合物的任何鹼可溶性單體。例示性額外鹼可溶性(甲基)丙烯酸酯單體包含（但不限於）：



或包含至少一種前述單體的組合，其中 R^a 為 H、F、CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基，且 R^c 為 C_{1-4} 全氟烷基。

【0078】 在具有或不具有用於改良黏附性的官能團的情況下，聚合物亦可包含其他單體，包含用於增強耐蝕刻性的籠狀結構化單體。例示性黏附性改良單體可包含：



或包括前述及至少一種額外單體的組合，其中 R^a 為 H、 C_{1-6} 烷基或 CF_3 。

【0079】 光酸產生劑可以混雜形式、藉由共聚合或此兩者與共聚物組合以形成光阻劑。光阻劑可視情況進一步包含第二酸敏感性聚合物及/或光酸產生劑、用以調節感光速度及/或酸

擴散的胺或醯胺添加劑、溶劑及界面活性劑。

【0080】 第二酸敏性聚合物可為適合用於在 193 nm 處調配光阻劑的任何聚合物。此類酸敏性聚合物可包含：包含酸敏性基團及含有內酯的基團的酸敏性聚合物，其中在曝露於酸時酸敏性基團的脫除保護基釋放鹼可溶性基團。酸敏性聚合物可為聚合物結合的光酸產生劑（PBP），其中光酸產生劑重複單元為陰離子或陽離子。

【0081】 光阻劑組合物可進一步包含胺或醯胺化合物，在本文中被稱作淬滅劑。淬滅劑可更概括地包含例如為氫氧化物、羧酸酯、胺、亞胺及醯胺的化合物。在一個實施例中，適用的淬滅劑為胺、醯胺或包括前述中的至少一種的組合。舉例而言，此類淬滅劑可包含 C₁₋₃₀ 有機胺、亞胺或醯胺，或可為強鹼的 C₁₋₃₀ 四級銨鹽（例如，氫氧化物或醇鹽）或弱鹼（例如，羧酸鹽）。例示性淬滅劑可包含胺，諸如特羅格爾鹼（Troger's base）；受阻胺，諸如二氮雜雙環十一烯（DBU）或二氮雜二環壬烯（DBN）；N 保護胺，諸如 N-第三丁基羰基-1,1-雙(羥基甲基)-2-羥乙胺（TBOC-TRIS）；或離子淬滅劑，包含烷基四級銨鹽，諸如氫氧化四丁銨（TBAH）或乳酸四丁銨。

【0082】 光阻劑的其他組分可包含溶劑及界面活性劑。

【0083】 一般適用於溶解、分配及塗佈組分的溶劑可包含苯甲醚；醇，包含乳酸乙酯、2-羥基丁酸甲酯（HBM）、1-甲氧基-2-丙醇（亦稱為丙二醇甲基醚，PGME）及 1-乙氧基-2-丙醇；酯，包含乙酸正丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯（亦稱為丙二醇甲醚乙酸酯，PGMEA）、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸酯及 γ -丁內酯；酮，包含環己酮及 2-庚酮，及包

括前述溶劑中的至少一種的組合。

【0084】 界面活性劑可包含氟化及非氟化界面活性劑，且可例如為非離子的。例示性氟化非離子界面活性劑可包含全氟 C_4 界面活性劑，諸如可自 3M 公司購得的 FC-4430 及 FC-4432 界面活性劑；及氟二醇，諸如來自歐諾法 (Omnova) 的 POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656 及 PF-6520 氟界面活性劑。

【0085】 光酸產生劑可按固體的總重量計 0.01 至 20 重量百分比 (wt%)，例如 0.1 至 15 wt% 的量存在於光阻劑中。在使用聚合物結合的光酸產生劑的情況下，作為對應單體的聚合物結合的光酸產生劑以相同量存在。按固體的總重量計，共聚物可 50 至 99 wt%，例如 55 至 95 wt%，在另一個實例中 60 至 90 wt% 且在再一實例中 65 至 90 wt% 的量存在。應理解，在光阻劑中的組分的此情形下使用的術語「聚合物」可僅意謂本文所揭示的共聚物或聚合物與適用於光阻劑中的另一聚合物的組合。按固體的總重量計，界面活性劑可 0.01 至 5 wt%，例如 0.1 至 4 wt%，且在另一個實例中 0.2 至 3 wt% 的量包含在內。淬滅劑可按固體總重量計相對較少量，例如 0.03 至 5 wt% 包含在內。按固體的總重量計，諸如用於浸沒式微影應用的嵌入障壁層 (EBL) 材料的其他添加劑可小於或等於 30 wt%，例如小於或等於 20%，或在另一個實例中小於或等於 10% 的量包含在內。按固體及溶劑的總重量計，光阻劑組合物的總固體含量可為 0.5 至 50 wt%，例如 1 至 45 wt%，且在另一個實例中，2 至 40 wt%，且在又一個實例中 5 至 35 wt%。應理解，除了溶劑，固體可包含共聚物、光酸產生劑、

淬滅劑、界面活性劑及任何視情況選用的添加劑。

【0086】 本文所揭示的光阻劑組合物可用於形成包括光阻劑組合物的膜，其中基板上的膜構成經塗佈基板。此類經塗佈基板可包含：(a) 在其表面上具有一個或多個待圖案化的層的基板；及 (b) 在所述一個或多個待圖案化的層上方的一層光阻劑組合物。舉例而言，可使用波長小於 248 nm 且尤其為 193 nm 的紫外輻射進行圖案化。可圖案化膜因此包含式 (I) 的光酸產生劑。

● 【0087】 一種形成電子裝置的方法因此包含：(a) 將一層光阻劑組合物塗覆在基板上；(b) 逐圖案地將所述光阻劑組合物層曝光於活化輻射；及 (c) 使所曝光的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋圖像。舉例而言，輻射為 193 nm 或 248 nm 輻射。

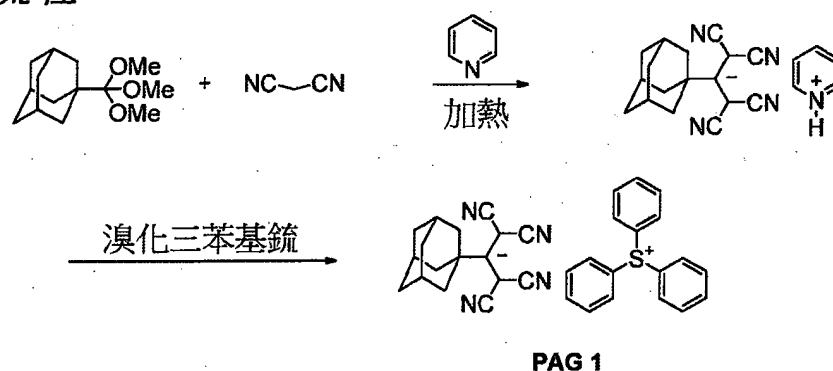
● 【0088】 基板可為任何尺寸及形狀，且可例如為適用於微影的彼等基板，諸如矽、二氧化矽、絕緣體上矽 (silicon-on-insulator, SOI)、應變矽、砷化鎵；經塗佈基板，包含用氮化矽、氮氧化矽、氮化鈦、氮化鉭塗佈的彼等基板；超薄柵極氧化物，諸如二氧化鉛；金屬或經金屬塗佈的基板，包含用鈦、鉭、銅、鋁、鎢、其合金塗佈的彼等基板；及其組合。舉例而言，本文中的基板表面包含待圖案化的臨界尺寸層，包含例如一個或多個柵極層或基板上用於半導體製造的其他臨界尺寸層。此類基板可例如包含矽、SOI、應變矽及其他此類基板材料，形成為具有例如 200 mm、300 mm 或更大直徑的尺寸或適用於晶圓製造生產的其他尺寸的圓形晶圓。

【0089】 本發明概念藉由以下實例進一步說明。除下文提供程序外，本文所使用的所有化合物及試劑可商購。

實例

實例 1：根據合成流程 1 中所概述的合成流程製備光酸產生劑 PAG 1。

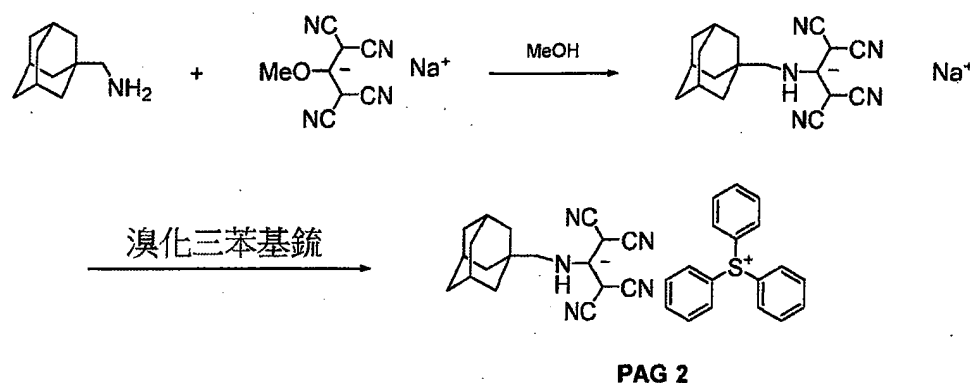
合成流程 1



【0090】 在回流下加熱丙二腈（10.00 克（g）、151 毫莫耳（mmol））、1-(三甲氧基甲基)金剛烷（18.19 g，76 mmol）及吡啶（5.99 g，76 mmol）的溶液 20 分鐘（min）。使反應混合物冷卻至室溫。在攪動下，向反應混合物中裝入二氯甲烷（200 毫升（mL））、溴化三苯基鎢（23.38 g，68 mmol）及去離子水（100 mL）。在室溫下攪拌混合物 16 小時。分離有機相且用三個 100 mL 體積的去離子水洗滌。在真空下移除溶劑產生 2-金剛烷基-1,1,3,3-四氰基丙烯基三苯基鎢（PAG 1）（36.70 g，100%產率）。

實例 2：根據合成流程 2 中所概述的合成流程製備光酸產生劑 PAG-2。

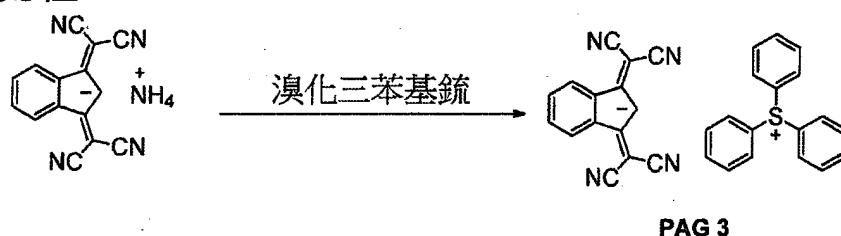
合成流程 2



【0091】 起始材料 2-甲氧基-1,1,3,3-四氰基丙烯酸化物的合成描述於《美國化學學會雜誌 (J. Am. Chem. Soc.)》**1958**, 80, 2795 中。使 2-甲氧基-1,1,3,3-四氰基丙烯酸化鈉 (10.00 g, 51.5 mmol) 溶解於甲醇 (100 mL) 中且向其中添加金剛烷基甲基胺 (8.51 g, 51.5 mmol)。在回流下加熱反應混合物兩小時且冷卻至環境溫度。在真空下移除溶劑。向殘餘固體溴化三苯基鎂 (15.91 g, 46.4 mmol) 中添加二氯甲烷 (150 mL) 及去離子水 (75 mL)。攪拌混合物 16 小時。分離有機相且用三個 75 mL 體積的去離子水洗滌。在真空下移除溶劑，得到 2-金剛烷基甲基胺基-1,1,3,3-四氰基丙烯酸化三苯基鎂 (PAG 2) (26.34 g, 100%產率)。

● **實例 3：**藉由流程 3 中所概述的合成流程製備光酸產生劑 PAG 3。

合成流程 3

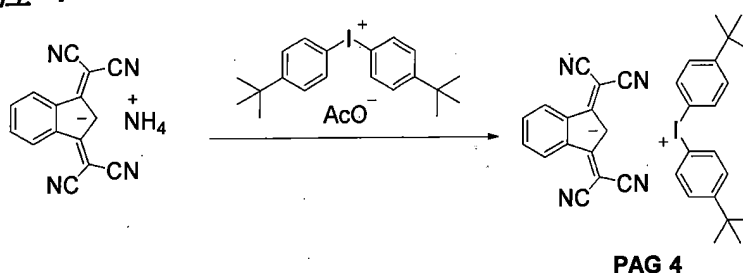


【0092】 根據文獻程序(《有機化學雜誌 (J. Org. Chem.)》, **2013**, 78(3), 1014) 製備起始物質 1,3-雙(二氰基亞甲基)-2,3-二氫-1H-茚-2-化銨且將其與含等莫耳量的溴化三苯基鎂的水

/二氯甲烷 1/1 體積的混合物混合。攪拌混合物 16 小時。分離有機相且用去離子水洗滌三次。在真空下移除溶劑，得到 PAG 3。

實例 4：藉由流程 4 中所概述的合成流程製備光酸產生劑 PAG 4。

合成流程 4



【0093】 根據文獻程序（《有機化學雜誌》，2013，78(3), 1014)製備起始物質 1,3-雙(二氰基亞甲基)-2,3-二氫-1*H*-茚-2-化銨且將其與含等莫耳量的二-(4-第三丁基苯基)碘乙酸酯的水/二氯甲烷 1/1 體積的混合物混合。攪拌混合物 16 小時。分離有機相且用去離子水洗滌三次。在真空下移除溶劑，得到 PAG 4。

實例 5：微影評估

【0094】 根據以下程序對光酸產生劑進行微影評估。光阻劑使用表 1 中所示的組分及比例進行調配。在所有實例中使用商購光阻劑聚合物 A2。聚合物 A2 為摻入下文所示的單體 M1、M2、M3、M4 及 M5 的五聚合物，其中對於總共 100 莫耳百分比的單體，M1/M2/M3/M4/M5 的莫耳百分比為 20/20/30/20/10。聚合物的分子量 (M_w) 為 8,000 克/莫耳 (g/mol)。PAG、鹼(第三丁氧基羰基-4-羥基吡啶，TBOC-4HP)及可購自歐諾法的表面調平劑(界面活性劑)PF 656 以按 100%

固體含量計的重量百分比為單位，餘下固體為聚合物。此等調配物中所用的溶劑為 PGMEA (S1) 及 HBM (S2)。兩個實例中的固體的最終含量為 4 重量百分比 (wt%)。最終調配物中溶劑的重量比 S1:S2 為 1:1。比較實例及實例 A、B 及 C 的光阻劑調配物組成顯示於以下表 1 中：

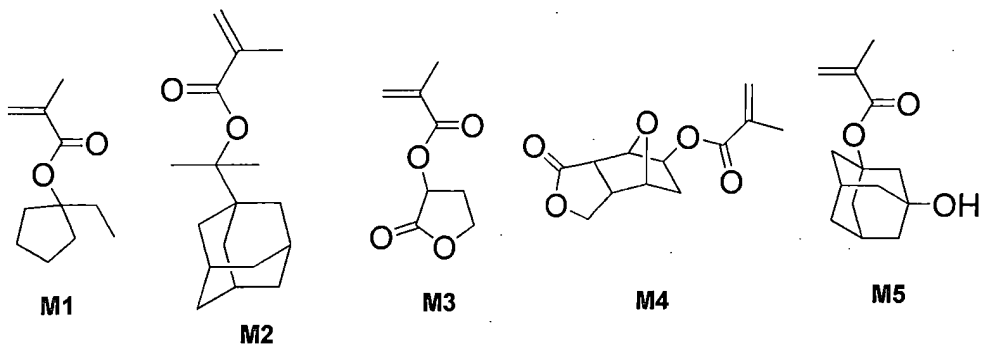


表 1

樣品	PAG	PAG (wt%)	鹼 (wt%)	SLA (wt%)
比較實例	全氟丁烷-磺酸三苯基銻	9.56	1.03	0.1
實例 A	PAG 1	9.18	1.03	0.1
實例 B	PAG 2	9.68	1.03	0.1
實例 C	PAG 3	8.56	1.03	0.1

【0095】 如下對上文光阻劑進行微影加工。將光阻劑旋塗到具有 84 nm 有機抗反射塗層 (AR™77, 陶氏電子材料 (Dow Electronic Materials)) 的 200 毫米 (mm) 矽晶圓上且在 110℃ 下烘烤 60 秒，以形成厚度為 100 nm 的抗蝕劑膜。使用 ArF 曝光設備 ASML-1100 (由 ASML 製造)、NA (數值孔徑) = 0.75 在外部/內部 σ 為 0.89/0.64 且焦點偏移/步長為 0.10/0.05 的環形照明下，用 ArF 準分子激光 (193 nm) 經由以線寬 90 nm 且節距 180 nm 的線與空間圖案 (L/S 圖案) 為目標的遮罩圖案使光阻劑曝光。在 100℃ 下對晶圓進行曝光後烘烤 (PEB) 60 秒，繼而用 0.26 正常 (N) 水性氫氧化四甲基銨 (TMAH) 顯影劑

顯影，且隨後水洗。

【0096】 在每個實例中，形成線寬 90 nm 且間距 180 nm 的 L/S 圖案。藉由使用日立（Hitachi）9380 CD-SEM 處理由自上而下掃描電子顯微術（SEM）捕獲的圖像測定遮罩誤差因子（MEF）及曝光寬容度（EL），日立 9380 CD-SEM 在 800 伏特（V）的加速電壓、8.0 微微安（pA）的探針電流下操作，使用 200 Kx 放大率。曝光寬容度（EL）被定義為由尺寸能量歸一化的印刷目標直徑 $\pm 10\%$ 的曝光能量差異。遮罩誤差因子（MEF）被定義為所分辨抗蝕劑圖案上 CD 變化與遮罩圖案上相對尺寸變化的比率。

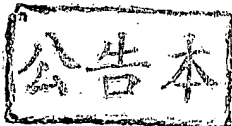
【0097】 上述光阻劑調配物的微影評估結果顯示，分別利用 PAG 1、PAG 2 及 PAG 3 的實例 B、C 及 D 顯示更大曝光寬容度的改良的微影效能及改良的遮罩誤差因子。

【0098】 儘管已結合目前視為實用的例示性實施例的內容來描述本發明，但應理解本發明不限於所揭示的實施例，正相反，本發明意圖涵蓋包含在所附申請專利範圍的精神及範疇內的各種修改及等效安排。

【符號說明】

【0099】

無



發明摘要

※ 申請案號：105140692

※ 申請日：105.12.8

※IPC 分類：

C07C^{38/2}(2006.01)
C07C^{255/1}(2006.01)
C07C^{255/4}(2006.01)
C07F^{13/00}(2006.01)
G03F^{7/39}(2006.01)
G03F^{7/26}(2006.01)
H01L^{21/027}(2006.01)

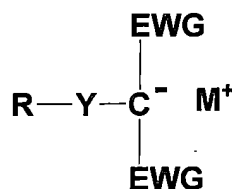
【發明名稱】(中文/英文)

光酸產生劑

PHOTOACID GENERATOR

【中文】

一種具有式 (I) 的光酸產生劑化合物：

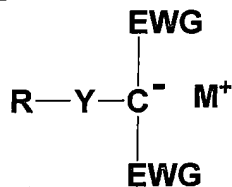


(I)

其中，EWG、Y、R 及 M⁺與說明書中所描述相同。

【英文】

A photoacid generator compound having Formula (I):



(I)

wherein, EWG, Y, R, and M⁺ are the same as described in the specification.

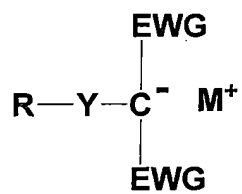
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

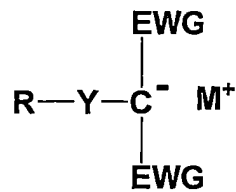
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種具有式(I)的光酸產生劑化合物，



(I)

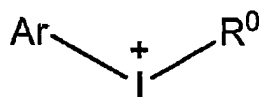
其中：

EWG 為吸電子基團；

Y 為單鍵或連接基團；

R 為氫、直鏈或分支鏈 C₁₋₂₀ 烷基、直鏈或分支鏈 C₂₋₂₀ 烯基、單環或多環 C₃₋₂₀ 環烷基、單環或多環 C₃₋₂₀ 環烯基、單環或多環 C₃₋₂₀ 雜環烷基、單環或多環 C₃₋₂₀ 雜環烯基、單環或多環 C₆₋₂₀ 芳基或單環或多環 C₁₋₂₀ 雜芳基，除了氫以外，其中的每一個均為經取代或未經取代的；且

M⁺為具有式(VII)的有機銦陽離子或有機碘陽離子：



(VII)

其中，

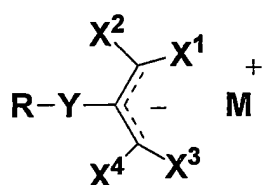
R⁰ 為 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 氟烷基、C₃₋₂₀ 環烷基、C₃₋₂₀ 氟環烷基、C₂₋₂₀ 烯基、C₂₋₂₀ 氟烯基、C₆₋₃₀ 芳基、C₆₋₃₀ 氟芳基、C₁₋₃₀ 雜芳基、C₇₋₃₀ 芳烷基、C₇₋₃₀ 氟芳烷基、C₂₋₃₀ 雜芳烷基或 C₂₋₃₀ 氟雜芳烷基，其中的每一個均為經取代或未

經取代的，且

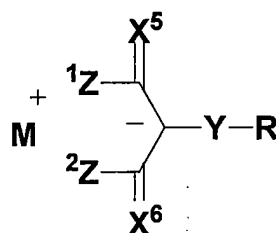
Ar 為 C_{6-30} 經取代之芳族有機基團，

其中 Ar 視情況連接至 R^0 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的光酸產生劑化合物，其具有式(II)或(III)：



(II)



(III)

其中：

X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 各自獨立地為吸電子基團；

X^5 及 X^6 各自獨立地為選自 $C(CN)_2$ 、 $C(NO_2)_2$ 、 $C(COR^{27})_2$ 、 $C(CO_2R^{28})_2$ 、 $C(SO_2R^{29})_2$ 及 $C(R_f)_2$ 的拉電子基團，其中 R_f 為 C_1 - C_{30} 氟烷基；

Z^1 及 Z^2 各自獨立地為氫、直鏈或分支鏈 C_{1-50} 烷基、單環或多環 C_{3-50} 環烷基、單環或多環 C_{3-50} 雜環烷基、單環或多環 C_{6-50} 芳基、單環或多環 C_{5-20} 雜芳基或其組合，其中基團 Z^1 及 Z^2 視情況彼此連接形成環；

Y、R 及 M^+ 與申請專利範圍第 1 項中相同；且

每個「====」表示部分雙鍵。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的光酸產生劑化合物，其中在式(III)中：

該吸電子基團為 CN；

R 為多環 C_{3-20} 環烷基；

Y 為單鍵、 $-\text{C}(\text{R}^{30})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{31})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 或其組合，其中每個 R^{30} 及 R^{31} 獨立地為氫或 C_{1-6} 烷基；
且

M^+ 與申請專利範圍第 1 項中相同。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述的光酸產生劑化合物，其中在式(III)中：

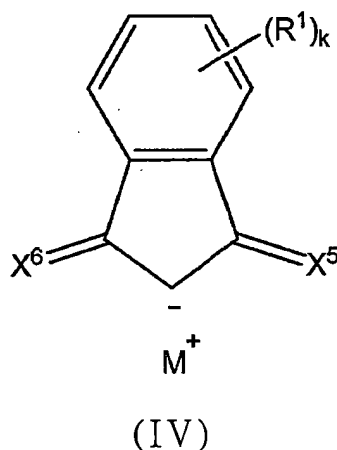
X^5 及 X^6 各自為 $\text{C}(\text{CN})_2$ ；

R 為氫；

Y 為單鍵；且

Z^1 及 Z^2 與申請專利範圍第 2 項中相同，及 M^+ 與申請專利範圍第 1 項中相同。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的光酸產生劑化合物，其具有式(IV)：



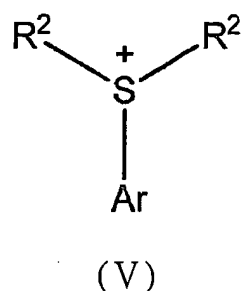
其中，

X^5 、 X^6 及 M^+ 與申請專利範圍第 2 項中相同；

R^1 為鹵素、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基、 C_{3-10} 氟環烷氧基或選自 NO_2 、 CN 、 $\text{C}(\text{RF})_3$ 或 CO_2R 的吸

電子基團，其中 R_f 為 C_1 - C_{30} 氟烷基；且
 k 為 0、1、2、3 或 4 的整數。

6. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的光酸產生劑化合物，其中所述有機鎵陽離子具有式 (V)：



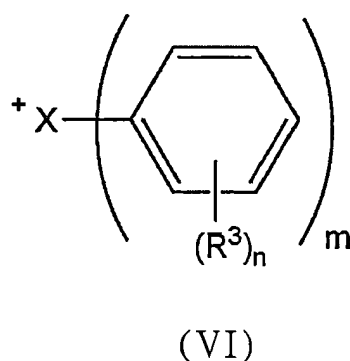
其中，

每個 R^2 獨立地為 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 氟烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{3-20} 氟環烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{2-20} 氟烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 氟芳基、 C_{1-20} 雜芳基、 C_{7-20} 芳烷基、 C_{7-20} 氟芳烷基、 C_{2-20} 雜芳烷基或 C_{2-20} 氟雜芳烷基，其中的每一個均為經取代或未經取代的，

其中每個 R^2 為單獨的或經由單鍵或連接基團連接至另一基團 R^2 ，且

Ar 為經取代或未經取代之 C_{6-30} 芳族有機基團。

7. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的化合物，其中 M^+ 為具有式 (VI) 的有機陽離子：



其中

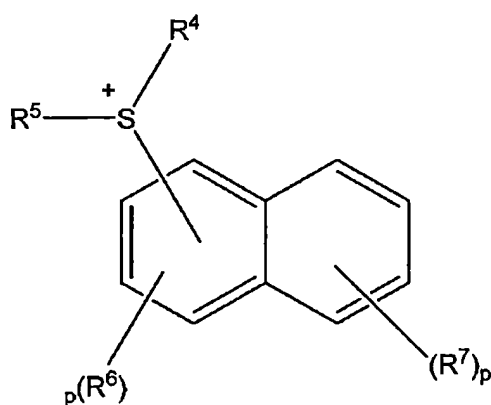
X 為 I 或 S；

每個 R^3 獨立地為鹵素、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基、 C_{3-10} 氟環烷氧基或 C_{6-10} 烷氧基羰基伸烷基氧基；

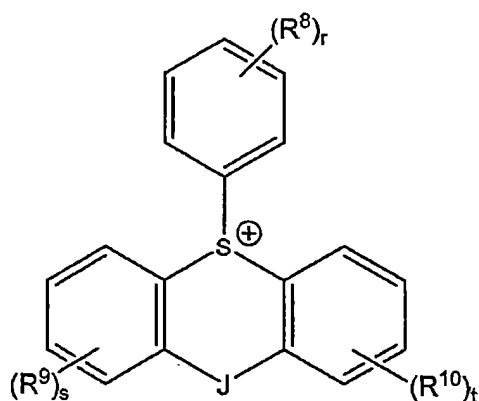
每個 n 為 0、1、2、3、4 及 5 的整數，限制條件為當 X 為 I 時，至少一個 n 不為 0；且

m 為 2 或 3 的整數，限制條件為當 X 為 I 時， m 為 2，且在 X 為 S 的情況下， m 為 3。

8. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的化合物，其中 M^+ 為具有式 (VII) 或 (VIII) 的有機陽離子：



(VII)



(VIII)

其中

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自獨立地為鹵素、-CN、-OH、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{3-10} 環烷基、 C_{3-10} 氟環烷基、 C_{3-10} 環烷氧基或 C_{3-10} 氟環烷氧基，除了鹵素、-CN 及 -OH 以外，其中的

每一個均為經取代或未經取代的；

J 為單鍵或選自 S、O 及 C=O 的连接基團，

p 各自獨立地為 0、1、2、3 或 4 的整數；

r 為 0、1、2、3、4 及 5 的整數，且

s 及 t 各自獨立地為 0、1、2、3 及 4 的整數。

9. 一種酸敏性聚合物，其為如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的光酸產生劑化合物的聚合產物。

10. 一種光阻劑組合物，其包括：

酸敏性聚合物，

溶劑，及

如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的光酸產生劑化合物。

11. 一種光阻劑組合物，其包括：

如申請專利範圍第 9 項所述的酸敏性聚合物，及

溶劑。

12. 一種形成電子裝置的方法，其包括：(a)將一層如申請專利範圍第 10 項及第 11 項中任一項所述的光阻劑組合物塗覆在基板上；(b)逐圖案地將所述光阻劑組合物層曝光於活化輻射；及(c)使所曝光的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋圖像。