

申請日期	91.4.8.
案 號	91106973
類 別	603H/004, C07C 209/10 (2006101)

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利 說明 書

一、發明名稱	中 文	使用於光阻組成物之光酸產生劑
	英 文	PHOTOACID GENERATORS FOR USE IN PHOTORESIST COMPOSITIONS
二、發明人	姓 名	(1)勞倫斯·費利亞Lawrence Ferreira (2)安德魯 J. 布拉凱尼Andrew Joseph Blakeney (3)格列高里 D. 史帕吉安諾Gregory Dominic Spaziano (4)歐格尼安·迪莫夫Ognian Dimov (5)J. 湯姆斯·哥卡布J. Thomas Kocab (6)約翰 P. 哈特費爾德John P. Hatfield
	國 籍	(1)~(3)(5)(6)美國USA (4)保加利亞Bulgaria
三、申請人	住、居所	(1)美國麻州福爾河市胡桃街598號 598 Walnut Street, Fall River, MA 02720, USA (2)美國麻州西康市河岸巷30號 30 Brookside Court, Seekonk, MA 02771, USA (3)美國羅德島州普洛維頓斯·校閱街88號 88 Parade Street Providence, RI 02909, USA (4)美國羅德島州克蘭斯敦市斯普雷蓋依街56號 56 Sprague Avenue, Cranston, RI 02910, USA (5)美國羅德島州懷俄明市卡諾布巷20號 20 Canob Lane, Wyoming, RI 02898, USA (6)美國羅德島州荷普谷市春天街139號 139 Spring Street, Hope Valley, RI 02832, USA
	姓 名 (名稱)	美商·亞契專業化學公司 Arch Specialty Chemicals, Inc.
三、申請人	國 籍	美國USA
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州諾渥克·莫理特501號 501 Merritt 7, P.O.Box 4500, Norwalk, Connecticut 06856-4500, USA
三、申請人	代 表 人 姓 名	莎拉 A. 歐康諾 Sarah A. O'Connor

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

美 2001,04,5 60/281,652

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製



## 五、發明說明 ( 1 )

### 發明範圍

本發明係關於一種新型的光酸產生劑化合物(“PAGs”)及包含此化合物的光阻組成物。特別地，本發明係關於一種新穎種類的光酸產生劑，其能產生具有連接至醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。此醚連結將該分子的氟化烷基部分連接至其它不同的取代基。

### 發明背景

光阻為一種光敏感的組成物，其會在曝露至光後於組成物中產生化學變化。這些變化可使用顯影劑(典型地水性的鹼溶液)顯現出在曝光及未曝光的區域間之化學差異。當使用具有透射及反射區域的圖案之遮罩時，此化學差異可產生浮雕影像。所產生的影像可在印刻製程中轉換至下層製造電子裝置用之基材上或至其它材料上。

於最近幾年中，先進的光阻包含一種感光性酸產生劑(PAG)(一種聚合物基質)及有時一些添加劑。可抑制聚合物溶解在顯影劑的酸敏感基團存在於添加劑中或在聚合物上。在曝光後，產生自PAG的酸會催化移除可抑制溶解在顯影劑的酸敏感基團。一個酸質子可在許多不同的位置處催化反應，所以此技術為稱為“化學增益”，這些型式的光阻可例如在美國 6,120,977、美國 6,136,504、美國 6,013,416、美國 5,985,522、美國 5,693,453及美國 4,491,628 中發現。

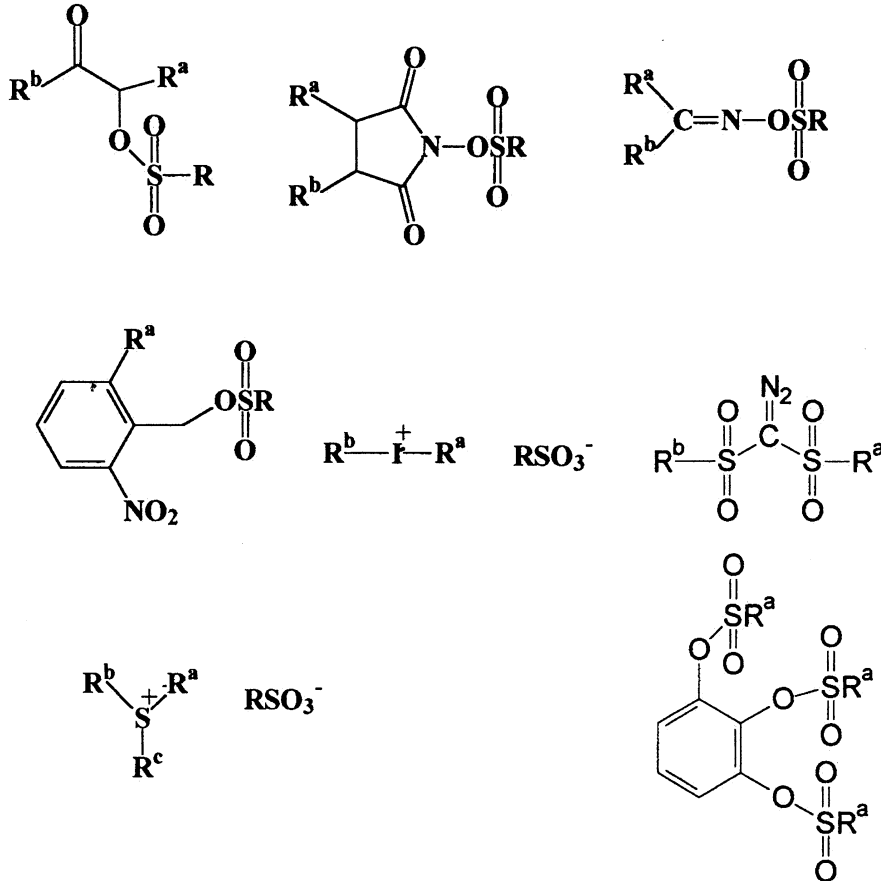
不同種類之PAGs已使用在酸催化光聚合物系統。特別喜歡的為會產生磺酸的那些。數種型式之PAGs已說明可在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ( 2 )

照射後產生磺酸。下列顯示某些種類的實例。特別喜歡的  
有下式的那些PAGs：



其中R為一種全氟烷基，因為全氟烷基磺酸類的強酸性及其它因素。特別佳的為全氟辛烷磺酸，因為低擴散長度。但是，最近，EPA已提高某些長鏈全氟化的磺酸鹽類(viz.，全氟辛烷磺酸鹽)對健康及環境衝擊的關係。較短的全氟烷基鏈磺酸類不會影響到健康及性能關係的組合。當全氟烷基鏈變成較短時，相信擴散長度會增加。三氟酸(triflic acid)(R=CF<sub>3</sub>)已顯示出會在某些製程條件下揮發，此會獲得差的結果。此外，長時間保存能力及其它可用度，較短鏈的全氟化磺酸鹽類亦為問題，由於環境及健康的問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

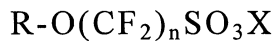
訂

## 五、發明說明 ( 3 )

想要的磺酸類為酸性(即, pKa)及擴散長度可比較至較大的全氟化的磺酸類, 但是沒有沉重氟化的烷基鏈直接地連接至磺酸部分。

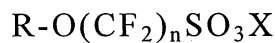
發明概述

一種光酸化合物, 其具有下列的一般結構:



其中n為在約1至4間的整數; R選自於由下列所組成之群: 經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸或縮水甘油基; 及X選自於由下列所組成之群: 有機陽離子及共價鍵結的有機基團。

一種光阻組成物, 其包含: (a)一聚合物; 及(b)一具有下列一般結構的光酸化合物:



其中n為在約1至4間的整數; R選自於由下列所組成之群: 經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、及經取代或未經取代之部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸或縮水甘油基; 及X選自於由下列所組成之群: 有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

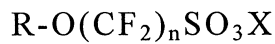
訂

錄

## 五、發明說明 ( 4 )

陽離子及共價鍵結的有機基團。選擇性地，光阻組成物亦可包括至少一種選自於由下列所組成之添加劑：表面活性劑類、鹼類、染料類、塑化劑類及溶解抑制劑類。

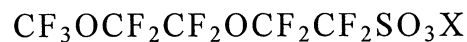
一種製造積體電路之方法，其包含：將一光阻組成物沈積在基材上，其中該光阻組成物包含：(a)一聚合物；及(b)一具有下列一般結構的光酸化合物：



其中n為在約1至4間的整數；R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、及經取代或未經取代之部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸或縮水甘油基；及X選自於由下列所組成之群：有機陽離子及共價鍵結的有機基團；

及照射該光阻組成物，因此產生一具有連接至酯連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

本發明亦關於具有下列一般結構的光酸化合物：



其中X選自於由下列所組成之群：有機陽離子及共價鍵結的有機基團。

較佳具體實施例的詳細說明

本發明係關於一種新穎種類的光酸產生劑，其會在照射之後產生一具有連接至醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

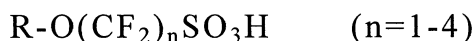
訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

烷基磺酸含；及包含其之光阻。此型式的光酸產生劑已發現在化學增益的光阻系統中 useful。包含這些新穎的PAGs之光阻已顯示出具有優秀的解析度、聚焦深度及更垂直的輪廓。

具有連接至醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸可產生自本發明的PAGs，其可由下列一般結構說明：



R可為經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、經取代或未經取代的部分氟化之烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸或縮水甘油基。

合適的磺酸類(或該些酸的鹽類)實例包括(但是非為限制)：

1,1,2,2-四氟-2-(三氟甲氧基)-乙烷磺酸；

1,1,2,2-四氟-2-(1,1,2,2-四氟-2-碘乙氧基)-乙烷磺酸；

(8-氯-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛基)氧基]二

氟甲基磺酸；1,1,2,2,3,3-六氟-3-[(三氟乙烯基)氧基]-1-丙

烷磺酸陰離子；1,1,2,2-四氟-2-[(十七氟辛基)氧基]-乙烷磺

酸；2,2'-[(二氟亞甲基)雙(氧基)]雙[1,1,2,2-四氟-乙烷磺

酸；2-[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟-6-亞磺醯己基)氧

基]-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸；2-(4-乙烯基苯氧基)-1,1,2,2-四

氟乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-(1,1,2,2,3,4,4,4-八氟-3-乙烷磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

酸；乙烷磺酸，1,1,2,2-四氟-2-(1,2,2-三氟-1-甲基-2-[1,2,2-三氟-1-甲基-2-(五氟乙氧基)乙氧基]乙氧基)-乙烷磺酸；1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十九氟-10-(1,1,2,2-四氟-2-磺乙氧基)-1-癸烷磺酸；4-(4-氟-1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁氧基)-1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1-丁烷磺酸；3-[1-[二氟[(三氟乙基)氧基]甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2,3,3-六氟-1-丙烷磺酸；1,1,2,2,3,3-六氟-3-[1,1,2,2,3,3-六氟]-3-[1,1,2,2,3,3-六氟-3-[三氟乙基]氧基]丙氧基)丙氧基]-1-丙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙氧基]-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-(九氟丁氧基)-乙烷磺酸；5-(1,1,2,2-四氟-2-磺乙氧基)-1,3-苯二羧酸-1,3-二甲基酯；2-[1-[二氟[1,2,2,3,3-五氟-1-(1,1,2,2-四氟丙基)丁氧基]甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2,3,3-六氟-3-[(三氟乙基)氧基]丙氧基]-乙烷磺酸；2,2'-[(1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,4-丁烷二基)雙(氧基)]雙[1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；2-(2,2-二氟-1,1,2-三氟乙氧基)-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；2-氟-(1,1,2,2-四氟-2-2-磺乙氧基)-丙二酸；1,1,2,2-四氟-2-[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟-8-碘辛基)氧基]-乙烷磺酸；2-[1-[(1,2-二氟-1,2,2-三氟乙氧基)二氟甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；2,2'-氧基雙1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；2-(氟二氟甲氧基)-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；2,2'-[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,19,19,20,20,21,21,22,22,23,23,24,24,25,25,26,26-三十二氟-1,26-二十六烷二基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 7 )

雙(氧基)]雙[1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸]; 1,1,2,2-四氟-2-(2-丙  
 烯基氧基)乙烷磺酸鹽; 2-[1-[二氟(1,2,2,2-四氟乙氧基)甲  
 基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸;  
 1,1,2,2,3,3-六氟-3-[1,2,2-三氟-2-[(三氟乙烯基)氧基]乙氧  
 基-1-丙烷磺酸; 1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2-四  
 氟-2-(五氟乙氧基)乙氧基]乙氧基]-乙烷磺酸; 1,1,2,2-四氟  
 -2-[1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2-四氟-2-[(三氟乙烯基)氧基]乙  
 氧基]乙氧基]-乙烷磺酸; 1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2-四氟  
 -2-[1,1,2,2-四氟-2-(五氟乙氧基)乙氧基]乙氧基]-乙烷磺  
 酸; 1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2-四氟-2-[(三  
 氟乙烯基)氧基]乙氧基]乙氧基]-乙烷磺酸; 1,1,2,2-四氟  
 -2-(2,2,3,3,3-五氟丙氧基)-乙烷磺酸; 2-[1-[[2-(4-氟基苯氧  
 基)-1,2,2-三氟乙氧基]二氟甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧  
 基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸; 2-[1-[二氟(三氟甲氧基)甲  
 基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸; 2-(1,2-二  
 氟-1,2,2-三氟乙氧基)-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸; 1,1,2,2-四氟  
 -2-(噁呋基甲氧基)-乙烷磺酸, 鋰鹽; 2-[1-[二氟[1,2,3,3,3-  
 五氟-1-丙烯基]氧基]甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四  
 氟-乙烷磺酸鹽; 1,1,2,2-四氟-2-(三氟甲氧基)-乙烷磺酸;  
 1,1,2,2-四氟-2-[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟-19-  
 羥基十九烷基)氧基]-乙烷磺酸; 2-(2-溴-1,1,2,2-四氟乙氧  
 基)-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸; 1,1,2,2-四氟-2-(1,1,2,2,3,3,  
 4,4-八氟丁氧基)-乙烷磺酸; 2-[2-(1-溴-1,2,2,2-四氟乙氧  
 基)-1,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 8 )

酸；1,1,2,2-四氟-2-[(1,1,2,2-四氟-3-丁烯基)氧基]-乙烷磺  
 酸；[1-[二氟[(三氟乙烯基)氧基]甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]  
 二氟甲基磺酸；1,1,2,2-四氟-2-(五氟乙氧基)-乙烷磺酸；  
 2,2'-[亞甲基(氧基)]雙[1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2-四  
 氟-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-4-碘丁氧基)-乙烷磺酸；  
 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17, 18,18,19,19-十六氟  
 -19-(1,1,2,2-四氟-2-磺乙氧基)-十九烷酸；1,1,2,2-四氟  
 -2-[(1,1,2,2-四氟-4-碘辛基)氧基]-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟  
 -2-2[1,1,2,2-四氟-2-[(三氟乙烯基)氧基]乙氧基]-乙烷磺  
 酸；2-[1-[[1-[[2,2,3,3,3-五氟-1-(五氟乙基)-1-(三氟甲基)  
 丙基]甲基]-1,1,2,2-四氟乙氧基]二氟甲基]-1,1,2,2-四氟乙  
 氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,3,3,3-  
 六氟-2-[(三氟乙烯基)氧基]丙氧基]-乙烷磺酸；2-[(8-氟  
 -1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十六氟辛基)]氧基]-1,1,2,2-  
 四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2,3,3-六氟-3-(五氟乙氧基)-1-丙烷磺  
 酸；1,1,2,2-四氟-2-(1,1,2,2-四氟乙氧基)-乙烷磺酸；2-(4-  
 溴苯氧基)-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-[(十三氟  
 己基)氧基]-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-八氟  
 -4-亞磺醯丁氧基)-乙烷磺酸；12,12,13,13,14,14,15,15,  
 16,16,17,17,18,18,19,19-十六氟-10-碘-19-(1,1,2,2-四氟-2-  
 磺乙氧基)-十九烷酸；1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2,3,3,3-六氟  
 -2-(五氟乙氧基)丙氧基]乙烷磺酸；2-[1-[[1-[二氟[(三氟乙  
 烯基)氧基]甲基]-1,1,2,2-四氟乙氧基]二氟甲基]-1,1,2,2-四  
 氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-[2-(2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 9 )

丙烯基氧基)乙氧基]-乙烷磺酸；1,1,2,2,3,3-六氟-3-[(三氟  
 乙烯基)氧基]-1-丙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-(1,1,2,2-四氟乙  
 氧基)-乙烷磺酸；2-[1-[二氟[1,2,2,3,3,3-六氟-1-(五氟乙基)  
 丙氧基]甲基]-1,1,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺  
 酸；二氟(1,1,2,2-四氟-2-磺乙氧基)-醋酸；5-[1,1,2,2-四氟  
 -2-[1,1,2,3,3,3-六氟-2-(1,1,2,2-四氟-2-磺乙氧基)丙氧基]  
 乙氧基]-1,3-苯二羧酸]1,3-二甲基酯；二氟(五氟乙氧基)-  
 甲基磺酸；2-[(6-氟-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟己基)氧  
 基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；溴醋酸12,12,13,13,14,14,15,15,  
 16,16,17,17,18,18, 19,19-十六氟-19-(1,1,2,2-四氟-2-磺乙  
 氧基)十九烷基酯；2-[1-[二氟(五氟乙氧基)甲基]-1,1,2,2-  
 四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；2,3,3,3-四氟  
 -2-[1,1,2,3,3,3-六氟-2-[1,1,2,3,3,3-六氟-2-(1,1,2,2-四氟-2-  
 磺乙氧基)丙氧基]丙氧基]-丙酸；1,1,2,2-四氟  
 -2-[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7, 8,8-十六氟十四烷基)氧基]-  
 乙烷磺酸；2-(2-氟-1,1,2,2-四氟乙氧基)-1,1,2,2-四氟-乙烷  
 磺酸；2-[1-[1-[二氟(五氟乙氧基)甲基]-1,1,2,2-四氟乙氧  
 基]二氟甲基]-1,1,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺  
 酸；1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,3,3,3-六氟-2-[1,1,2,3,3,3-六氟  
 -2-(五氟乙氧基)丙氧基]丙氧基]-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟  
 -2-(1,1,2,2-四氟-2-亞磺醯乙氧基)-乙烷磺酸；  
 2-[(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二氟-6-碘己基)氧基]-1,1,2,2-  
 四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-4-(1,1,2,2-四氟-2-磺  
 乙氧基)-1-丁烷磺酸；2-[(6-溴-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 10 )

氟己基)氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-[(1,1,2,2-四氟-4-碘壬基)氧基]-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-[1,1,2,2-四氟-2-(五氟乙氧基)乙氧基]-乙烷磺酸；1,1,2,2-四氟-2-(2,2,2-三氟乙氧基)-乙烷磺酸；及2-[1-[二氟[(三氟乙烯基)氧基]甲基]-1,1,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-乙烷磺酸。

從具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸而製得的本發明之PAG實例可為下列的A或B。

(A)R-O(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Y<sup>+</sup> 其中(n=1-4)及R如先前所定義

其中Y為任何有機陽離子，其在將該鹽曝露至輻射(特別是約248奈米或193奈米之輻射)後會產生一游離態之經氟取代的磺酸；或

(B)R-O(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>-Z 其中(n=1-4)及R如先前所定義

其中Z為任何共價鍵結的有機基團，其在曝露至輻射(特別是約193奈米或248奈米之輻射)後會產生游離態經氟取代的磺酸。

Y較佳地一種鎘陽離子，特別是銻或銣陽離子。Z較佳地為選自於經取代或未經取代的硝基苄基、酚、α-醯基酮、烷基、環烷基、芳烷基肟、經取代的磺醯基疊氮甲基或醯亞胺基團之有機基團。

某些實例包括下列(但是非為限制)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

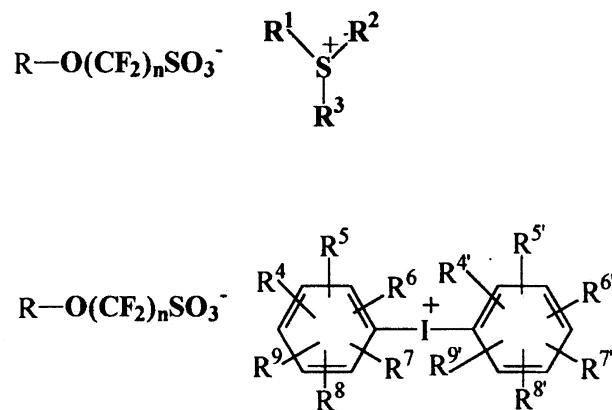
裝

訂

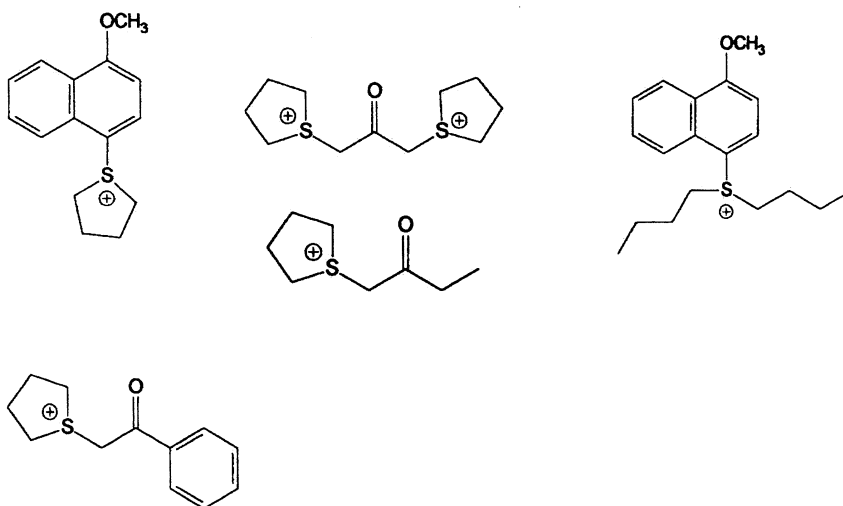
線

## 五、發明說明 ( 11 )

鎬鹽類：



其中 $R^1-R^3$ 可各別地選自於經取代或未經取代的芳基或烷基； $R^4、R^5、R^6、R^7、R^8、R^4'、R^5'、R^6'、R^7'$ 及 $R^8'$ 可各別地選自於分枝、線性或環狀烷基，分枝、線性或環狀烷氧基，鹵素，氫， $OCO_2G$ ， $OCH_2CO_2G$ 或 $OG$ ，其中 $G$ =酸敏感的基團，諸如三級丁基；及 $R$ 及 $n$ 如先前所定義。其它合適的鎬陽離子包括：



該些鎬鹽的合成方法可在 Proc. SPIE, 3333, pp.735-746(1998), 有機化學期刊 (Journal of Organic

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

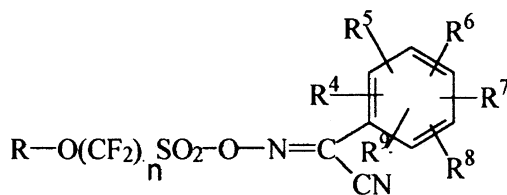
Chemistry), 55, 4222(1990)及其中的參考物中發現, 且其以參考方式併入本文。

二芳基鎂鹽類可製備藉由在-5至5°C下於濃硫酸中將適當經取代的芳基化合物與於63%醋酸酐的混合物中之碘酸鉀反應, 因此製造硫酸氫二芳基鎂。氯化二芳基鎂可藉由將硫酸氫二芳基鎂與氯化銨反應而製造。氯化二芳基鎂與具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸鹽之陰離子交換可產生想要的PAG。

三芳基鎂鹽類可藉由在-5至5°C下之適當經取代的芳基亞風與在50-60°C的芳香族化合物在依通(Eaton's)試劑(在甲基磺酸中7.7%的五氧化磷)中反應而製備。將該反應混合物加入至蒸餾水, 且將水溶液之pH藉由加入氫氧化四甲基銨調整至pH8。該水溶液包含想要的甲磺酸三芳基鎂。該含甲磺酸三芳基鎂的水溶液與具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸鹽的陰離子交換可產生想要的PAG。

再者, 三芳基鎂鹽類亦可藉由二芳基鎂鹽與二芳基硫醚及芳基硫醇之銅-催化的縮合反應而製備, 如描述在文獻(J. Org. Chem., 43,3055(1978), Synth. Commun., 9(3), 151(1979))中, 其以參考之方式併於本文。

膦磺酸酯類:



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

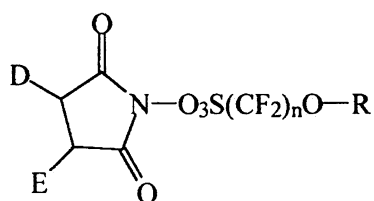
線

## 五、發明說明 ( 13 )

其中R、n及R<sup>4</sup>至R<sup>8</sup>如先前所定義。

脞磺酸酯的合成方法可在美國5,800,964及其中的參考物中發現，其以參考之方式併於本文。經氟基取代的N-羥基脞與具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺醯基鹵化物，於有機胺或其它合適的鹼存在下，在約40°C下於有機溶劑(諸如四氫呋喃、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮)中進行反應。在室溫攪拌該反應溶液20小時。所產生的脞磺酸鹽可藉由將該反應混合物加入水中，再藉由加入氫氧化鈉將該溶液pH調整至14而分離。分離有機層且丟棄。水層則以氫氯酸酸化，接著以二乙基醚萃取。醚可藉由蒸發而移除且所產生的固體藉由從甲苯再結晶而純化。

## N-羥基脞亞胺磺酸酯類



其中D及E各自獨立地為H、經取代或未經取代的芳基或一起組成一經取代或未經取代的雙環或三環脂環族的環系統(例如環己烯或降冰片基)；R及n如先前所定義。

N-羥基脞亞胺磺酸鹽類之合成方法可在美國5,965,748及其中的參考中發現，其以參考之方式併於本文。N-羥基脞亞胺與具有連接至醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺醯基鹵化物則在極性溶劑中於鹼觸媒存在下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

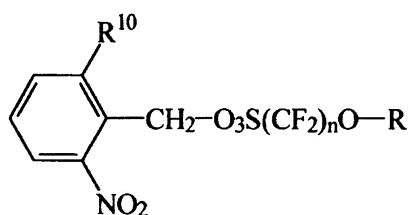
訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

進行反應。極性溶劑的實例包括一種或多種親水性溶劑，諸如丙酮、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁茂烷、二甲基甲醯胺、乙腈、 $\gamma$ -丁內酯及二甲基亞風；一種或多種疏水性溶劑，諸如二氯甲烷及氯仿；及水則包含去離子水和蒸餾水。在此反應中使用的鹼觸媒之實例包括脂肪族胺類，諸如三乙胺；環胺類，諸如吡啶；及無機鹼，諸如碳酸氫鈉、碳酸鈉或碳酸鉀。反應通常可在20-50°C的溫度範圍中進行。

## 硝基苄基酯類



其中 $R^{10}$ 為吸電子取代基，諸如鹵素、 $CF_3$ 或硝基；及R及n如先前所定義。

硝基苄基酯類之合成方法可在美國5,344,742及其中的參考物中發現，其以參考之方式併於本文。苄醇與具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺醯基鹵化物，於有機胺或其它合適的鹼存在下，在惰性大氣氛(諸如氮或氬)中於約0°C的有機溶劑(諸如丙酮或二甲基甲醯胺)中進行反應。逐滴加入鹼。在鹼完全加入之後，攪拌該反應溶液，從0°C至室溫直到反應完成。所產生的硝基苄基酯藉由熟知的技術分離及純化，諸如過濾接著再結晶。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

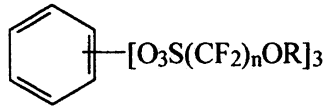
裝

訂

線

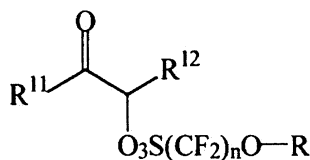
## 五、發明說明 ( 15 )

## 酚類的磺酸酯類



其中R及n如先前所定義。

酚類的磺酸酯類之合成方法可在輻射硬化期刊 (Journal of Radiation Curing) pp2-5 (1980) 及其中的參考物中發現，其以參考之方式併於本文。聚羥基芳香族化合物與具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺醯基鹵化物，在約0°C下，於有機胺(典型地為吡啶，同樣地，其對反應來說亦作為溶劑的功能)存在下進行反應。將聚羥基芳香族化合物溶解在吡啶中。冷卻該溶液，然後加入磺基鹵化物。將該反應混合物保持在0°C下24小時。所產生的吡啶鎊鹽酸鹽藉由過濾移出，且加入蒸餾水至該過濾物。將該混合物保持在0°C下過夜。所產生的固體藉由過濾收集，以水清洗及乾燥。該產物可進一步藉由再結晶從合適的有機溶劑中純化。

 $\alpha$ -磺醯基氧基酮類

其中R及n如先前所定義，及R<sup>11</sup>或R<sup>12</sup>為經取代或未經取代的烷基或芳基。

$\alpha$ -磺-醯基氧基酮類之合成方法可在EP 1041442及其中的參考物中發現，其以參考之方式併於本文。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

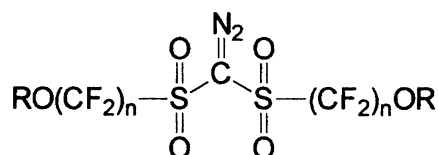
訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

硫酮與合適的鹵烷在約15°C的硝基甲烷中進行反應2小時。將硝基甲烷與具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸之銀鹽的溶液逐滴加入，接著在相同溫度下攪拌該混合物18小時。然後，過濾掉鹵化銀析出物，且將濾出液濃縮至約原始體積的2%。將該濃縮的溶液加入二乙基醚。過濾出所產生的析出物，以二乙基醚清洗及乾燥。

## 雙磺醯基疊氮甲烷類



其中R及n如先前所定義。每個R可相同或不同。

雙磺醯基疊氮甲烷類的合成方法可在美國5,350,660及其中的參考物中發現，其以參考之方式併於本文。

將具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基硫醇加入至氫氧化鉀的乙醇溶液。然後，將二氯甲烷加入至此混合物，且在45-55°C下攪拌反應6小時。以乙醇稀釋該反應混合物。然後，將鎢酸鈉加入至該反應混合物。在45-50°C下將30%的過氧化氫逐滴加入至此溶液。將此混合物攪拌反應4小時。以水稀釋該混合物。過濾該析出物且從乙醇中再結晶以產生想要的雙磺醯基甲烷。

將該雙磺醯基甲烷溶解在60%含氫氧化鈉的乙醇水溶液中。然後在5-10°C下，逐滴加入對-甲苯磺醯基疊氮化物的乙醇溶液，在室溫攪拌反應7小時。過濾所產生的析出物，從乙腈中再結晶以獲得想要的雙磺醯基疊氮甲烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

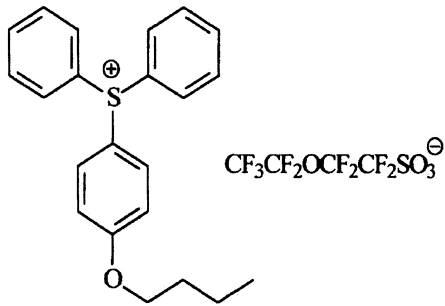
裝

訂

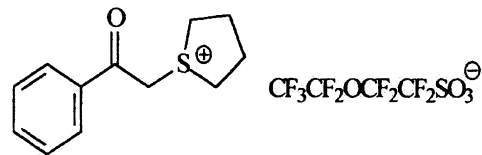
線

五、發明說明 ( 17 )

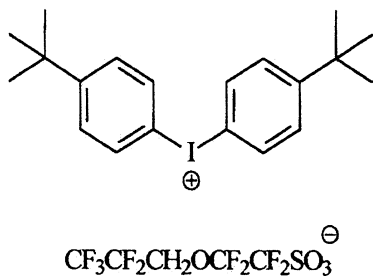
本發明之PAGs的特定實例包括(但是非為限制)下列所顯示的那些。



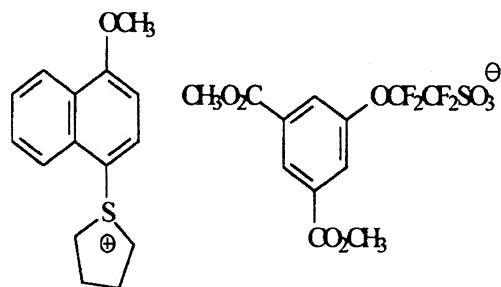
第1圖



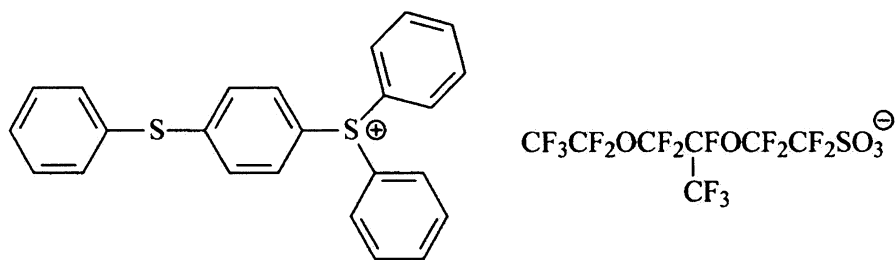
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

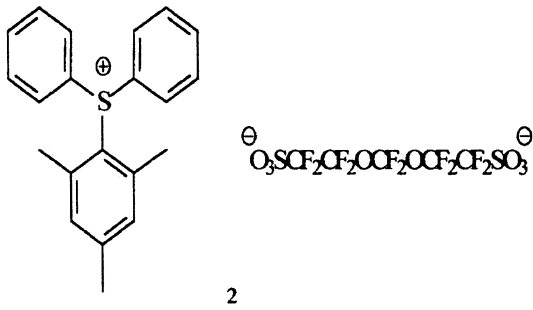
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

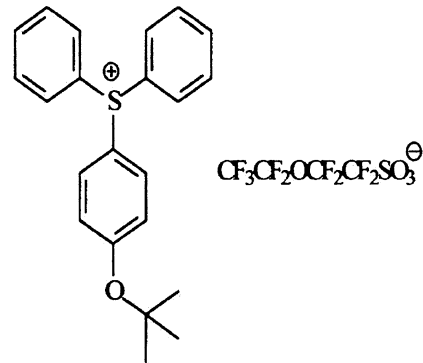
訂

線

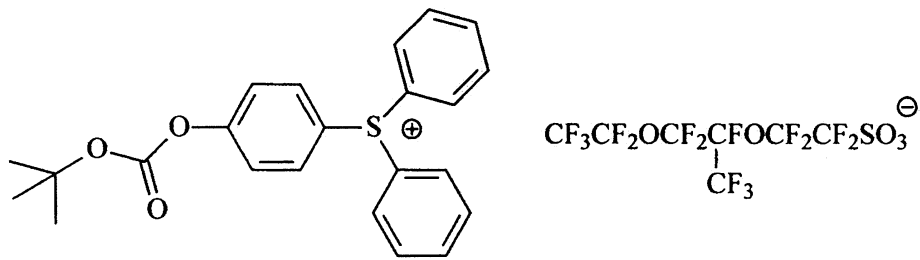
五、發明說明 ( 18 )



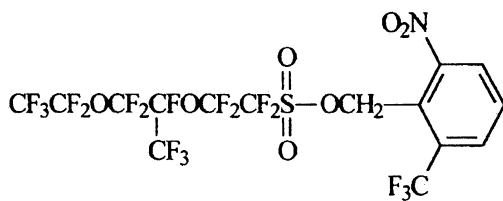
第6圖



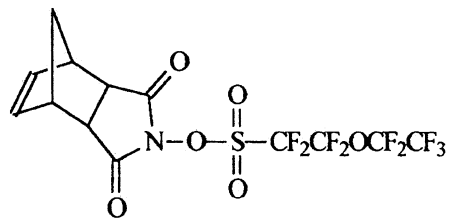
第7圖



第8圖



第9圖



第10圖

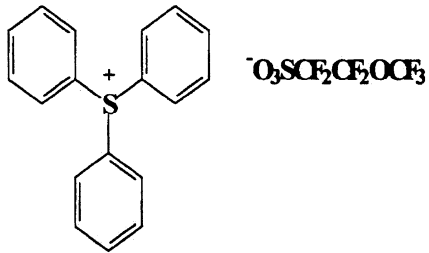
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

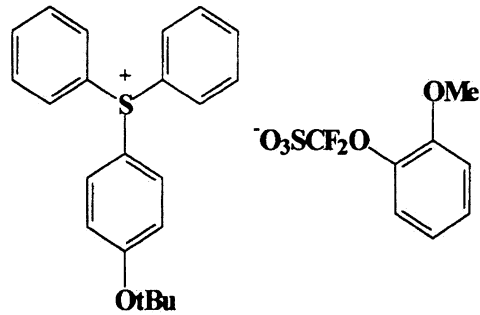
訂

線

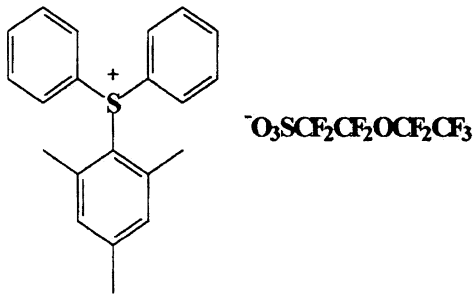
五、發明說明 ( 19 )



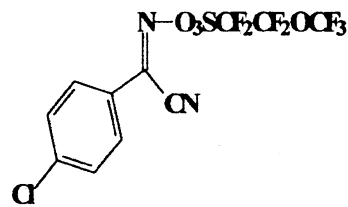
第11圖



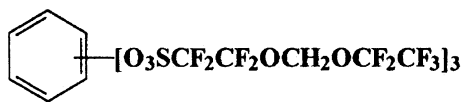
第12圖



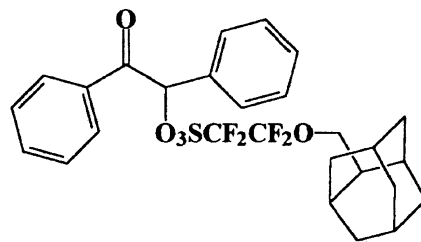
第13圖



第14圖



第15圖



第16圖

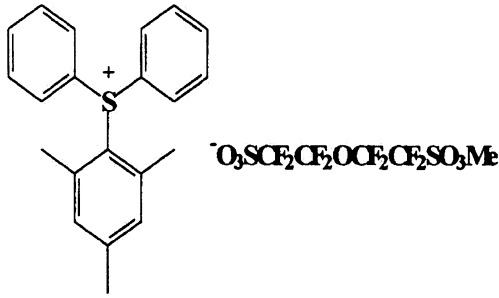
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

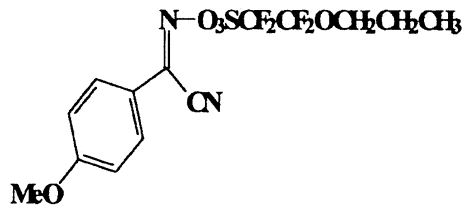
訂

線

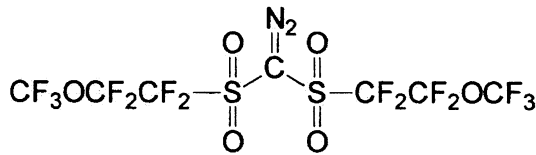
五、發明說明 ( 20 )



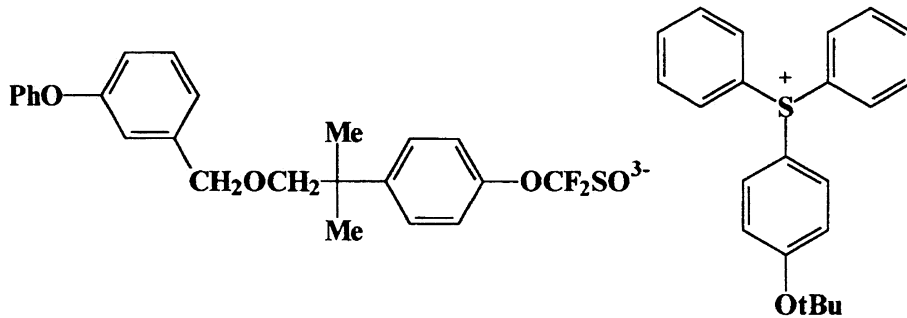
第17圖



第18圖



第19圖



第20圖

本發明的另一個觀點為在感光性組成物中使用這些 PAGs。典型地，這些組成物將包含一本發明之PAG及一聚合物，及一可選擇的添加劑(其包含至少一種由酸敏感的基團保護之可溶於鹼的基團之組分)。這些感光性組成物可包含其它添加劑，諸如鹼、染料、表面活性劑及其類似物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

該光酸產生劑可單獨地使用或與一種或多種其它的光酸產生劑組合著使用。在光酸產生劑混合物中每種光酸產生劑的百分比在總光酸產生劑混合物之約10%至約90%間。較佳的光酸產生劑混合物包含約2或3種不同的光酸產生劑。此混合物可為相同或不同的種類。較佳的混合物種類之實例包括根據本發明之PAGs與本發明的其它PAGs, 與鎢鹽、雙磺醯基疊氮甲烷化合物類、醯亞胺磺酸鹽類或銨鹽類。

其它可與本發明之PAGs混合的光酸產生劑之特定實例包括(但是非為限制): 全氟辛烷磺酸三苯基鎢、全氟丁烷磺酸三苯基鎢、全氟辛烷磺酸甲基苯基二苯基鎢、全氟辛烷磺酸甲基苯基二苯基鎢、全氟丁烷磺酸4-正丁氧基苯基二苯基鎢、全氟丁烷磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎢、苯磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎢、2,4,6-三異丙基苯磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎢、4-癸烷基苯磺酸苯基硫苯基二苯基鎢、全氟辛烷磺酸三(-三級丁基苯基)鎢、全氟丁烷磺酸三(-三級丁基苯基)鎢、2,4,6-三異丙基苯磺酸三(-三級丁基苯基)鎢、苯磺酸三(-三級丁基苯基)鎢及全氟辛烷磺酸苯基硫苯基二苯基鎢。

合適使用作為本發明之共-PAGs的銨鹽之實例包括(但是非為限制)全氟丁烷磺酸二苯基銨、全氟丁烷磺酸雙-(三級丁基苯基)銨、全氟辛烷磺酸雙-(三級丁基苯基)銨、全氟辛烷磺酸二苯基銨、苯磺酸雙-(三級丁基苯基)銨、2,4,6-三異丙基苯磺酸雙-(三級丁基苯基)銨及4-甲氧基苯磺酸二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 22 )

苯基鎰。

合適使用作為根據本發明之共-PAGs的光酸產生劑之進一步實例有雙(對-甲苯磺醯基)疊氮甲烷、甲基磺醯基對-甲苯磺醯基疊氮甲烷、1-環己基磺醯基-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)疊氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)疊氮甲烷、雙(1-甲基乙基磺醯基)疊氮甲烷、雙(環己基磺醯基)疊氮甲烷、1-對-甲苯磺醯基-1-環己基羰基疊氮甲烷、2-甲基-2-(對-甲苯磺醯基)丙醯苯、2-甲烷-磺醯基-2-甲基-(4-甲基硫代丙醯苯、2,4-甲基-2-(對-甲苯-磺醯基)戊-3-酮、1-疊氮-1-甲基磺醯基-4-苯基-2-丁酮、2-(環己基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷、1-環己基磺醯基-1-環己基羰基疊氮甲烷、1-疊氮-1-環己基磺醯基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-疊氮-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)-3,3-二甲基-2-丁酮、1-乙醯基-1-(1-甲基乙基磺醯基)疊氮甲烷、1-疊氮-1-(對-甲苯磺醯基)-3,3-二甲基-2-丁酮、1-疊氮-1-苯磺醯基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-疊氮-1-(對-甲苯磺醯基)-3-甲基-2-丁酮、2-疊氮-2-(對-甲苯磺醯基)醋酸環己酯、2-疊氮-2-苯磺醯基醋酸三級丁酯、2-疊氮-2-甲烷磺醯基醋酸異丙酯、2-疊氮-2-苯磺醯基醋酸環己酯、2-疊氮-2-(對-甲苯磺醯基)醋酸三級丁酯、對-甲苯磺酸2-硝基苄酯、對-甲苯磺酸2,6-二硝基苄酯及對-三氟-甲基苯-磺酸2,4-二硝基苄酯。

該感光性組成物包括可溶於鹼的基團，其藉由在光阻聚合物上或在溶解抑制劑上的酸敏感基團保護。當光酸產生時，其催化一去保護反應以露出可溶於鹼的基團。這些

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

先前受保護之可溶於鹼的基團現在變成可溶於鹼的基團。起始聚合物必需可溶於鹼的或，若其包含經保護的可溶於鹼之基團，在去保護之後可溶於鹼。合適可溶於鹼的部分包括酚類、羧酸類、亞胺類、羥基醯亞胺類、磺醯胺類、氟化的醇類及其類似物。酸敏感部分的實例包括(但是非為限制)OC(=O)OtBu、tBu、乙縮醛、CH<sub>2</sub>C(=O)OtBu及1-經取代的環脂類。經保護的可溶於鹼之部分的實例包括三級丁基酯類、 $\alpha$ -烷氧基酯類、1,1-二取代的酯類及烷氧基烷氧基苯乙烯類。

合適的光阻聚合物實例包括(但是非為限制)在美國6,120,977、美國6,136,504、美國6,013,416、美國5,985,522、美國5,693,453、美國4,491,628、WO 00/25178、WO 00/67072、JP 3-042618、JA 2000-275845、JA 2000-137327、JA 09-73173及美國5,843,624中描述之樹脂，其以參考之方式併於本文。可使用一種或多種光阻樹脂的混合物。典型地使用標準合成方法來製得不同型式合適的聚合物。合適於標準程序的程序或參考物(例如，自由基聚合反應)可在所引用的專利申請中發現。

合適特定的聚合物實例包括顯示在下列的那些，但是非為限制。

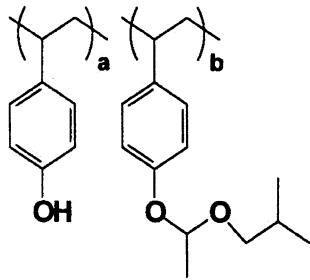
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

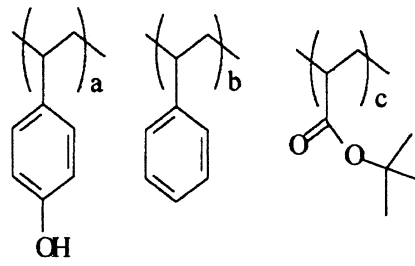
訂

線

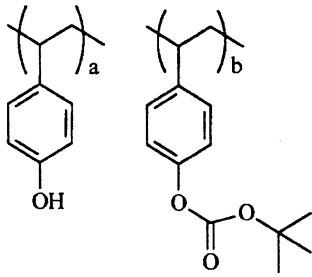
五、發明說明 ( 24 )



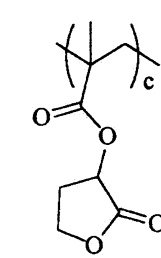
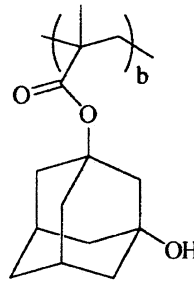
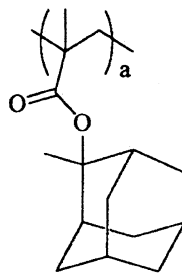
P1



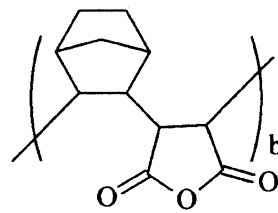
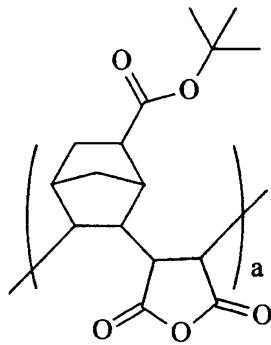
P2



P3



P4



P5

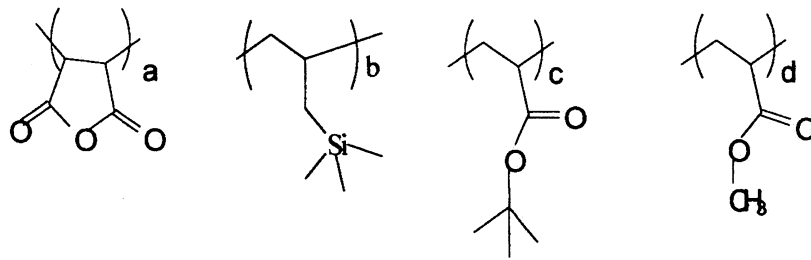
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

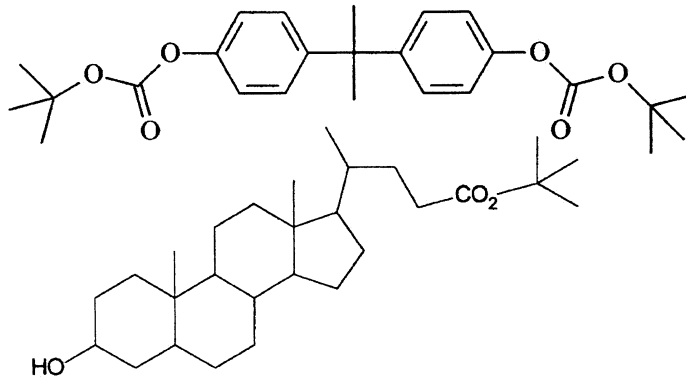
線

五、發明說明 ( 25 )



P6

合適的溶解抑制劑化合物類為在技藝中熟知的約3000MW或較少之化合物，其包括由酸敏感部分保護的可溶於鹼之基團。這些溶解抑制劑可藉由單體性或寡聚性本質。較佳的溶解抑制劑將具有羰基(例如，在碳酸酯類或酯類的那些)。合適的溶解抑制劑包括(但是非為限制)在下列顯示的那些。



在其它具體實施例中，可加入鹼添加劑至該光阻組成物。鹼添加劑的目的為清除由光化輻射照射前存在於光阻中之質子。該鹼可保護該酸不穩定的基團受不想要的酸之攻擊及斷裂，因此增加光阻的性能及穩定性。鹼在組成物中的百分比應該明顯地低於光酸產生劑，因為不想要該鹼會干擾該酸不穩定的基團在光阻組成物受照射後之斷裂。該些鹼化合物的較佳範圍(當存在時)光酸產生劑化合物的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 26 )

約3%至50重量%。合適的鹼添加劑實例有2-甲基咪唑、(2,6-二異丁基苯基)胺、三異丙胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四丁基銨、三(甲氧基ethoxyetb)胺(TMEA)、乳酸四丁基銨(TBAL)、4-二甲基胺吡啶、4,4'-二胺基二苯基醚、2,4,5-三苯基咪唑(TPI)、1,8-疊氮雙環[5.4.0]十一-7-烯(DBU)及1,5-疊氮雙環[4.3.0]壬-5-烯(DBN)。

光阻組成物可進一步包含習知的添加劑，諸如附著促進劑、表面活性劑、染料及塑化劑。

可將染料加入至該光阻以增加組成物對光化輻射波長的吸收。染料必需不會抑制該組成物且必需能抵擋製程條件(包括任何的熱處理)。合適的染料實例有芴酮衍生物類、蔥衍生物類或吡喃酮衍生物。其它合適用於光阻組成物的特定染料描述在美國專利案號5,593,812，其以參考之方式併於本文。

為了製得本發明之感光性組成物，將一種或多種本發明合適的聚合物及PAGs與任何添加劑一起溶解在塗佈溶劑中。在光阻的固體部分中，PAG之濃度(即，非溶劑部分)範圍從約0.5%至約15%。較佳的濃度範圍從約1%至約6%。在光阻的固體部分中，聚合物的濃度範圍從約99%至約60%。

光阻組成物的溶劑之選擇及其濃度主要地依摻入該酸不穩定的聚合物中之官能基型式、光酸產生劑及塗佈方法而定。該溶劑應為惰性，且全部的組分可溶解在光阻中，並不會與組分進行任何化學反應，同時在塗佈後在乾燥上可再移除。合適於該光阻組成物的溶劑可包括酮類、醚類

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 27 )

及酯類，諸如甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、環戊酮、環己酮、醋酸2-甲氧基-1-丙烯酸酯、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、醋酸2-乙氧基乙酯、醋酸1-甲氧基-2-丙酯、醋酸1,2-二甲氧基乙烷乙酯、醋酸乙二醇乙醚酯、醋酸丙二醇單乙基醚酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,4-二噁烷、乙二醇單異丙基醚、二甘醇單乙基醚、二甘醇單甲基醚、二甘醇二甲基醚及其類似物。

該光阻組成物可利用熟知的塗佈方法均勻地塗佈至基材。例如，該塗層可利用旋轉塗佈法、浸泡法、刮刀塗佈法、積層法、擦拭法、噴灑法及逆向輥塗佈法來塗佈。塗層厚度的範圍通常涵蓋約0.1至大於約10微米的值。在塗佈操作後，通常藉由乾燥移除溶劑。該乾燥步驟典型地為稱為“軟烘烤”的加熱步驟，其中該光阻及基材加熱至約50°C至約150°C的溫度約數秒至數分鐘；較佳地約5秒至約30分鐘，依厚度、加熱元件及光阻的末端使用而定。

該光阻組成物在電子工業上合適使用於一數量不同的用途。例如，其可使用作為電鍍光阻、電漿蝕刻光阻、焊接光阻、製造印刷板用之光阻、化學研磨用之光阻或製造積體電路用之光阻。此外，可依塗敷的基材之塗佈及製程條件而不同。

對浮雕結構的製造來說，以光阻組成物塗敷的基材影像似地曝光。名稱“影像似地”曝光包括二者透過具預定圖案的光罩曝光，藉由電腦控制的雷射束(其在經塗敷的基材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 28 )

之表面上移動)曝光，藉由電腦控制的電子束曝光，及藉由X-射線或UV射線設備透過同位的遮罩而曝光。

可使用的輻射來源為全部的來源(該光酸產生劑對此放射的輻射敏感)。其實例包括高壓汞燈、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、電子束及X-射線來源。

上述描述之用來製造浮雕結構的製程較佳地包括(作為進一步的製程度量法)在曝光及以顯影劑處理間加熱該塗層。隨著此加熱處理的輔助(熟知為“後曝光烘烤”)，在聚合物樹脂中酸不穩定的基團與藉由曝光而產生的酸間之反應可實際上完全地達成。此後曝光烘烤的時期及溫度可在寬廣的限制中變化，且基本地依聚合物樹脂的官能基、酸產生劑的型式及這二種組分的濃度而定。此曝光的光阻典型地接受約50°C至150°C的溫度數秒至數分鐘。較佳的後曝光烘烤為在約80°C至約130°C下約5秒至約300秒。

在影像似的曝光及該材料的任何加熱處理後，將光阻的曝光區域藉由在顯影劑中溶解而移除。特別的顯影劑之選擇依光阻型式而定；特別是依聚合物樹脂或產生的光分解產物之本質。該顯影劑可包括已加入有機溶劑或其混合物的鹼性水溶液。特別佳的顯影劑類為鹼性金屬水溶液。這些包括，例如，鹼金屬矽酸鹽類、磷酸鹽類、氫氧化物類及碳酸鹽類之水溶液，但是特別地為氫氧化四烷基銨類及更佳地為氫氧化四甲基銨(TMAH)。若必要時，亦可加入相當小量的潤溼劑及/或有機溶劑至這些溶液。

在顯影步驟之後，攜帶該光阻塗層的基材通常會接受

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 29 )

至少一個進一步的處理步驟，其會改變不由光阻塗層覆蓋的區域之基材。典型地，此可為植入摻雜物、在基材上沈積另一種材料或蝕刻該基材。此通常接著使用合適的剝除方法將光阻塗層從基材移除。

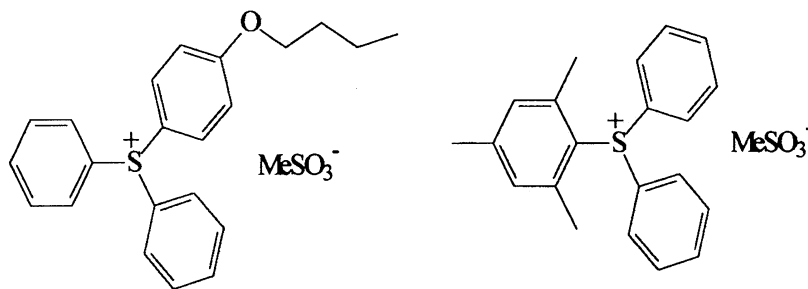
下列實例闡明本發明。

### 合成程序

#### PAG合成實例1

##### 甲磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎢之合成

在配備著迴流凝結器的500毫升圓底燒瓶中，結合正丁基苯基醚(40.4克，0.269莫耳)、二苯基亞風(48克，0.237莫耳)及依通試劑(在甲基磺酸中7.7%的 $P_2O_5$ )(154克)。發生放熱反應。將該反應混合物維持在50-55°C下攪拌5小時。然後，將該反應混合物加入至去離子水(1200毫升)。攪拌該混合物30分鐘。該混合物以甲苯(2×300毫升)萃取二次，藉由加入25%的氫氧化四甲基銨水溶液(573克)將下部水層的pH調整至8-8.5。



#### PAG合成實例2

##### 甲磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎢之合成

在配備著迴流凝結器的1L圓底燒瓶中，結合1,3,5-三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

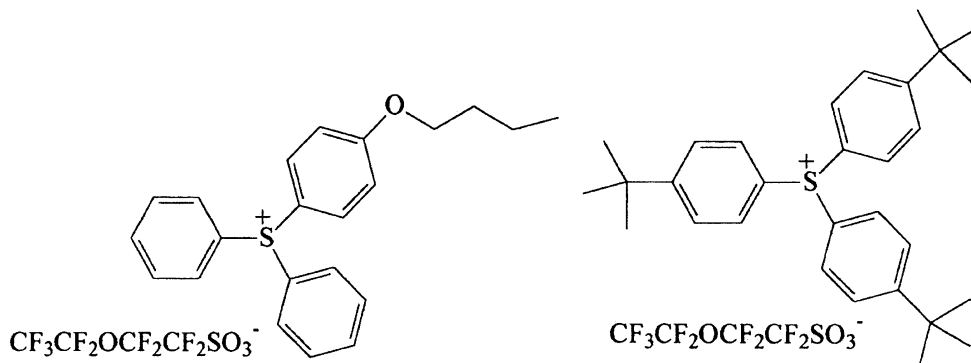
## 五、發明說明 ( 30 )

甲基苯(40克, 0.333莫耳)、二苯基亞風(67.3克, 0.333莫耳)及依通試劑(160克)。發生放熱反應。將該反應混合物維持在50-55°C下攪拌5小時。然後, 將該反應混合物加入至去離子水(800毫升)。攪拌此混合物30分鐘。該混合物以甲苯(2×250毫升)萃取二次。藉由加入25%的氫氧化四甲基銨水溶液(889.6克)將下部水層的pH調整至8-8.5。

PAG合成實例3全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基銦之合成 (PAG 1)

於21克的水及6.5克(0.02莫耳)的全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸溶液中, 加入2.5克33%的氫氧化鈉水溶液。然後加入261克4%的甲磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基銦水溶液(從PAG合成實例1)。立即地形成白色懸浮液。然後將150毫升的氯仿加入至此懸浮液。攪拌所得的混合物16小時。

移出下層的氯仿溶液。該氯仿層以75毫升的去離子水部分清洗六次。然後, 該氯仿層在硫酸鎂上乾燥。硫酸鎂藉由過濾而移除, 在旋轉蒸發器上將氯仿從濾出液中移除, 可獲得13克黏的黃色油。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 31 )

PAG合成實例4全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸三(4-三級丁基苯基)鎂之合成

於54克包含2.04克(6.03毫莫耳)的PFEE-鈉鹽之水溶液(如在PAG合成實例3中製備)中，加入在60克的醋酸乙酯中2.08克(4.02毫莫耳)的四氟硼酸三-(三級丁基苯基)鎂(托優夠謝(Toyo Gosei))。攪拌所得的混合物24小時。移除下部水層，醋酸乙酯層(上部)以30毫升的去離子水部分清洗四次。然後將醋酸乙酯層在硫酸鎂上乾燥。硫酸鎂藉由過濾移除。在旋轉蒸發器上將醋酸乙酯從濾出液中移除，可獲得2.5克的白色固體。<sup>19</sup>F NMR光譜包括下列共振帶： $\delta$ -83.1(t, 2F)、-87.7(s, 3F)、-89.3(t, 2F)、-118.9(s, 2F)。<sup>1</sup>H NMR包括： $\delta$ 1.4(s, 27H)、7.8(AB四峰, 12H)。

PAG合成實例5磺酸全氟-4,7-二喏庚基-1-鈉之合成

在配備著迴流凝結器及氣體注入口的50毫升圓底燒瓶中，將1-溴-全氟-2,5,8-三氧壬烷( $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{Br}$ ) (2.8克, 6.3毫莫耳)與亞硫酸鈉(0.83克, 6.5毫莫耳)之混合物溶解在20毫升50:50的乙腈/水混合物。將該混合物加熱至70°C。一旦迴流開始且到達壓力平衡，在氣體注入口上放置一橡膠隔板。藉由GC使用FID偵測器監視起始材料的消失。在65小時之後，觀察到無起始材料。過濾該反應混合物以移除溴化鈉。真空汽提該殘餘的反應混合物。可回收一白色固體。<sup>19</sup>F光譜包括下列共振帶 $\delta$ -55.5(t, 3F)、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 32 )

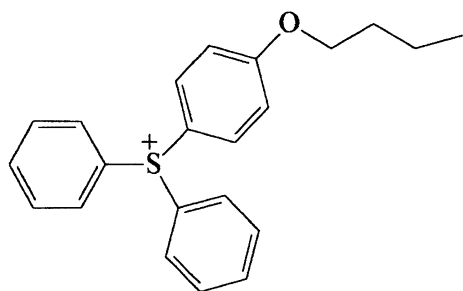
-78.2(t, 2F)、-88,8(t,2F)、-91.1(q, 2F)、-124.4(s, 2F)。

光譜資料說明經由  $\text{CF}_2\text{-OCF}_2\text{Br}$  鍵結斷裂形成  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ，而非藉由斷裂  $\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{-Br}$  鍵結形成預計的  $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{SO}_3^-$  產物。

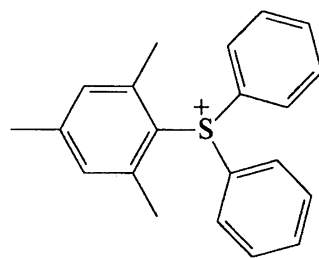
PAG合成實例6

全氟-4,7-二喹庚基-1-磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎰之合成

將磺酸全氟-4,7-二喹庚基-1-鈉(2.35克, 5.8毫莫耳)(PAG合成實例5之產物)的水溶液(17.35克)及甲磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎰(2.5克, 5.8毫莫耳)(PAG合成實例1產物)之水溶液(17.5克), 在250毫升的圓底燒瓶中結合, 立即形成乳狀析出物。將50毫升的氯仿加入至該懸浮液。攪拌所得的混合物24小時。移出上層。氯仿層以20毫升的DI水部分清洗四次。然後在硫酸鎂上乾燥該氯仿層。藉由過濾移除硫酸鎂。在旋轉蒸發器上從濾出液移除氯仿, 可獲得2.2克黏的油。 $^1\text{H}$  NMR光譜包括下列共振帶 $\delta$ 1.0(t, 3H)、1.5(六峰, 2H)、1.8(五峰, 2H)、4.2(t, 2H)、7.4(d, 2H)、7.9(多峰, 12H)。 $^{19}\text{F}$  NMR包括的共振帶有： $\delta$ -55.6(t, 3F)、-77.0(t, 2F)、-88.5(t, 2F)、-91.1(q, 2F)、-123.4(s, 2F)。



$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$



$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 33 )

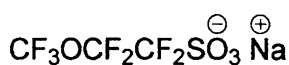
PAG合成實例7

全氟-4,7-二喹庚基-1-磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎂之合成

磺酸全氟-4,7-二喹庚基-1-鈉(PAG合成實例5之產物)(410毫克)的水溶液(2.5毫升)及甲磺酸2,4,6-三甲基苯基鎂(320毫克)(PAG合成實例2之產物)的水溶液(2.0毫升),在1.5毫升的圓底燒瓶中結合。立即地形成乳狀析出物。攪拌所得的混合物24小時。該溶液變成透明含小量的油。汽提該混合物直到觀察到白色晶狀材料。將該材料轉移至50毫升的圓底燒瓶。將20毫升液份的氯仿及1.5毫升液份的水加入至燒瓶。去除水。以額外的水完成清洗。該有機層在硫酸鎂上乾燥,然後過濾。回收玻璃似的材料(0.16克)。<sup>1</sup>H NMR光譜包括下列共振帶 $\delta$ 2.2(s, 6H)、2.3(s, 3H)、7.3(s, 2H)、7.8(多峰, 10H)。<sup>19</sup>F NMR包括於共振帶有: $\delta$ -55.6(t, 3F)、-77.0(t, 2F)、-88.5(t, 2F)、-91.1(q, 2F)。

PAG合成實例8

磺酸全氟-4-氧丁基-1-鈉之合成



在配備著迴流凝結器及氣體注入口的250毫升圓底燒瓶中,將1-溴-全氟-2,5-二喹己烷( $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{Br}$ )(9.0克, 27.2毫莫耳)及亞硫酸鈉(3.86克, 30.6毫莫耳)的混合物溶解在100毫升50:50的乙腈/水混合物中。將該混合物加熱至70°C。一旦迴流開始及到達壓力平衡,在氣體注入口上放置一橡膠隔板。藉由GC使用FID偵測器監視起始材料的消失。在137小時之後,觀察到並無起始材料。過濾該反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

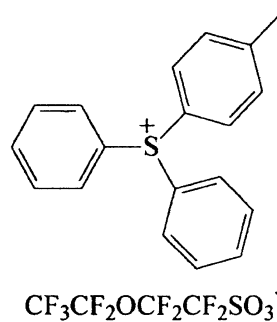
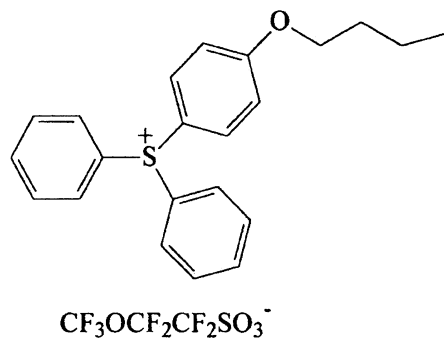
線

## 五、發明說明 ( 34 )

應混合物以移除溴化鈉。真空汽提該殘餘的反應混合物。回收一白色固體(6.9克)。 $^{19}\text{F}$ 光譜包括下列共振帶 $\delta$ -55.7(t, 3F)、-80.2(q, 2F)、-124.5(s, 2F)。光譜資料說明經由斷裂 $\text{CF}_2\text{-OCF}_2\text{Br}$ 鍵結形成 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ，而非藉由斷裂 $\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{-Br}$ 鍵結形成預計的 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{SO}_3^-$ 。

PAG合成實例9全氟-4-氧丁基-1-磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎊之合成

磺酸全氟-4-氧丁基-1-鈉(PAG合成實例8之產物)(1.7克, 5.8毫莫耳)水溶液(16.70克)及甲磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎊(合成實例1之產物)(2.5克, 5.8毫莫耳)水溶液(17.5克), 在250毫升的圓底燒瓶中結合。立即地形成乳狀析出物。將50毫升的氯仿加入至懸浮液。攪拌所得的混合物24小時。移出上層。氯仿層以20毫升的DI水部分清洗四次。然後, 該氯仿層在硫酸鎂上乾燥。硫酸鎂藉由過濾移除。在旋轉蒸發器上將氯仿從濾出液中移除, 可獲得2.2克黏的油。 $^1\text{H}$  NMR光譜包括下列共振帶 $\delta$ 1.0(t, 3H)、1.5(六峰, 2H)、1.8(五峰, 2H)、4.2(t, 2H)、7.4(d, 2H)、7.9(多峰, 12H)。 $^{19}\text{F}$  NMR包括的共振帶有:  $\delta$ 8-55.1(t, 3F)、-79.4(q, 2F)、-123.4(s, 2F)。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

### PAG合成實例10

#### 全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸甲基苯基二苯基鎂之合成

於43克的水中包含2.28克(6.75毫莫耳)之PFEE-鈉鹽(如在PAG合成實例3中製備)的溶液中，加入在10毫升醋酸乙酯中2.73克(6.75毫莫耳)的碘化甲基苯基二苯基鎂(托優夠謝)。攪拌所得的混合物18小時。移除下部水層。醋酸乙酯層(上部)以30毫升的去離子水部分清洗四次。該醋酸乙酯層然後在硫酸鎂上乾燥，硫酸鎂藉由過濾移除。在旋轉蒸發器上將醋酸乙酯從濾出液中移除，可獲得2.9克黏的油。<sup>19</sup>F NMR光譜包括下列共振帶： $\delta$ -83.2(t, 2F)、-87.9(s, 3F)、-89.4(t, 2F)、-119.1(s, 2F)。<sup>1</sup>H NMR包括的共振帶有： $\delta$ 2.5(s, 3H)、7.7(d, 2H)、7.9(多峰, 2H)。

#### 比較的PAG合成實例1

#### 全氟辛烷磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎂之合成(PAG22)

於260克的水及14.22克(0.023莫耳)的全氟辛烷磺酸四乙基銨(亞得富(Aldrich))之溶液中，加入200克在PAG合成實例2中製備的甲磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎂。立即地形成白色懸浮液。然後將250毫升氯仿加入至此懸浮液。攪拌所得的混合物16小時。移出下層的氯仿溶液。氯仿層以100毫升的去離子水部分清洗六次。氯仿層然後在硫酸鎂上乾燥。硫酸鎂藉由過濾移除。在旋轉蒸發器上將氯仿從濾出液中移除，可獲得17克的PAG22。

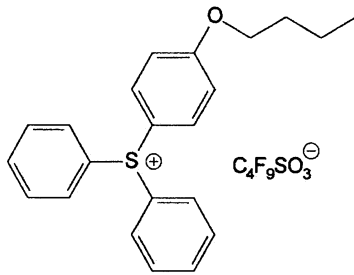
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

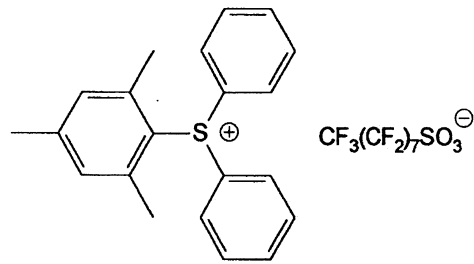
訂

線

## 五、發明說明 ( 36 )



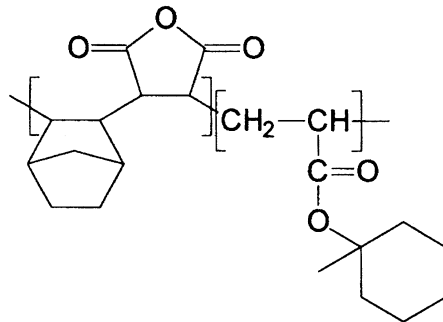
第21圖



第22圖

比較的PAG合成實例2全氟丁烷磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎂之合成(PAG21)

於200克的水及13.5克(0.0399莫耳)的全氟丁烷-1-磺酸鉀之溶液中，加入522克4%的甲磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎂水溶液(在PAG合成實例1中製備)。立即地形成白色懸浮液，然後將200毫升氯仿加入至此懸浮液。攪拌所得的混合物16小時。移出下層的氯仿溶液。氯仿層以200毫升的去離子水部分清洗六次。氯仿層然後在硫酸鎂上乾燥。硫酸鎂藉由過濾移除。在旋轉蒸發器上將氯仿從濾出液中移除，可獲得19.3克的白色固體。

聚合物合成實例1聚(1-甲基環己基丙烯酸鹽-共-降冰片烯-共-馬來酸酐)之合成

將降冰片烯(13.3克，0.141莫耳)、丙烯酸1-甲基環己

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

酯(20.37克, 0.121莫耳)、馬來酸酐(13.8克, 0.141莫耳)及THF(35毫升), 充入配備著上部機械攪拌器及迴流凝結器的3-頸燒瓶。將該聚合混合物在全部的時間下保持於氮氣中。將該混合物加熱至最高95°C 2小時, 冷卻至67°C(油浴溫度)及加入過氧化月桂醯基(1.6克)。在67°C下進行聚合反應48小時。然後, 該混合物以100毫升的THF稀釋且析出至1升的甲基-三級丁基醚/己烷混合物(50/50)。過濾該聚合物, 將其溶解在150毫升之THF中, 且再次析出至1升之甲基-三級丁基醚/己烷混合物(50/50)。過濾該聚合物, 將其溶解在150毫升之THF中, 第三次析出至1升之甲基-三級丁基醚/己烷混合物(50/50)。將產物在55°C的真空烘箱中乾燥過夜。產率: 33.5克(67%)。甲基環己基含量=33%(莫耳), 藉由TGA。MW=25495, 多分散性=3.30。

聚合物合成實例2

4-[1-(2-環己基乙氧基)-乙氧基]苯乙烯-共-4-[1-(三級丁氧基)-乙氧基]苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯-共-4-三級丁基苯乙烯共聚物之製備

250毫升的圓底三頸燒瓶配備著一溫度探針、磁性攪拌棒及封閉的真空接合器。將134.9克的丙二醇單甲基醚醋酸酯(PGMEA)充入燒瓶。將30.0克粉末化的聚(羥基苯乙烯-共-三級丁基苯乙烯)(93:7)(MW12780; PD1.9)加入至攪拌的溶劑。攪拌該混合物30分鐘以形成均相的溶液。將該混合物加熱至60°C, 且對該溶液施加真空以蒸餾48.92克的溶劑。將溶液在氮大氣氛下冷卻至室溫。將4.15克的三級丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

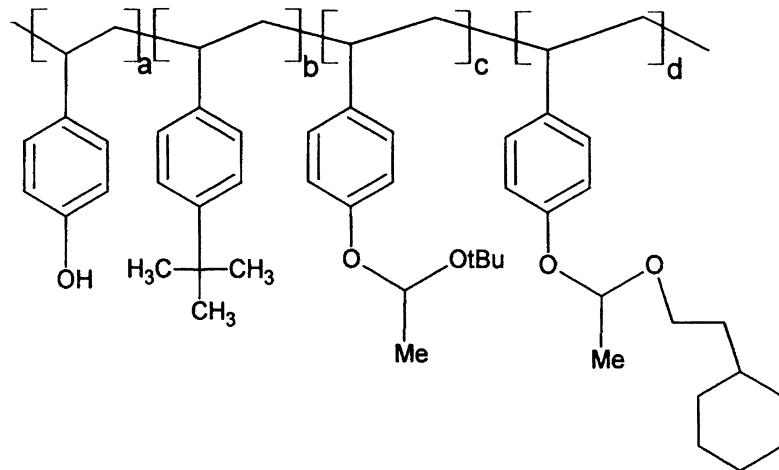
裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 38 )

基乙烯基醚及4.69克的2-環己基乙醇加入至該均相的溶液。加入0.30克1%的對-甲苯磺酸(由溶解1克的酸在99克的PGMEA中而製備)。在簡短、溫和的放熱之後，在23°C下攪拌該溶液4小時。將3.77克在PGMEA中的1%三乙胺溶液加入至該反應混合物以中止酸。攪拌該反應混合物另外的30分鐘。將該聚合物溶液轉移至500毫升的分液漏斗，且以115克的丙酮、46克的己烷及46克的去離子水處理。搖晃該混合物約30秒至1分鐘，且讓其分離成二層。丟棄下部水層。上部有機層接受二次以上的洗滌。在第二次洗滌時，使用23克的丙酮、7克的PGMEA及23克的去離子水，且在第三洗滌時，使用17克的丙酮、7克的PGMEA及23克的去離子水。將上部有機層轉移至500毫升配備著溫度探針測、磁性攪拌棒及真空蒸餾配件的圓底三頸燒瓶。將該燒瓶放置在加熱罩中。於大氣下蒸餾而移除丙酮及己烷。在66°C下藉由共沸真空蒸餾移除水及某些PGMEA，直到蒸餾燒瓶的固體含量約30.17%。分析資料可在表中發現。聚合物結構提供在下列(a=0.76；b=0.07；c=0.04；d=0.13)。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 39 )

### 配方實例1

對100克的光阻溶液(總9重量%固體)來說,將8.57克根據在美國6,165,682中描述的程序所製備之聚合物P6、0.42克的全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎂(PAG1)及0.012克的化合物DBU(1,8-二吡雙環十一-7-烯,化合物B1)結合,且溶解在91克的丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)。滾動該混合物直到該些組分溶解。將該溶液過濾經由0.1微米的鐵弗龍過濾器。

### 比較的配方實例1

對100克的光阻溶液(總9重量%固體)來說,將8.57克根據在美國6,165,682中描述的程序所製備之聚合物P6、0.41克的光酸產生劑PAG21及0.011克的化合物DBU結合,且溶解在91克的丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)中。滾動該混合物直到組分溶解。將該溶液過濾經由0.1微米的鐵弗龍過濾器。

### 比較的配方實例2

對100克的光阻溶液(總9重量%固體)來說,將8.47克根據在美國6,165,682中描述的程序所製備之聚合物P6、0.52克的光酸產生劑PAG22及0.014克的化合物DBU結合,且溶解在91克的丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)中。滾動該混合物直到組分溶解。將該溶液過濾經由0.1微米鐵弗龍過濾器。

### 光刻實例1

將矽晶圓旋轉塗佈上一種熱可硬化的底塗層,在205°C下後施加烘烤70秒,可獲得500奈米厚的薄膜。該底塗層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 40 )

為一種酚共聚物，其可在酸觸媒下藉由六甲氧基馬來胺而交聯，如描述在1999年3月12日所主張的美國申請案號09/268,430，現在為美國6323287，其以參考之方式併於本文。

將配方實例1及比較的配方實例1及2旋轉塗佈在該底塗層上，且在135°C下後施加烘烤60秒，可獲得一235奈米厚的薄膜。然後，將該經塗佈的晶圓使用0.6NA ISI 微步繼器(Micromstepper)輸出光(從193奈米的準分子雷射)而曝光。在125°C下將該晶圓後曝光烘烤60秒，且在0.262N的氫氧化四甲基銨(其包含一表面活性劑)中顯影60秒。將該晶圓以去離子水沖洗並旋轉乾燥。利用掃描式電子顯微鏡分析影像。

結果

	E <sub>0</sub>	E1 : 1 (0.13微米 稠密線圖案)	解析度	聚焦深度 (0.13微米 稠密線圖案)
配方實例1	6.4 毫焦耳/平方公分	20.5 毫焦耳/平方公分	0.12微米	0.5微米
比較的配方 實例1	5.6 毫焦耳/平方公分	17 毫焦耳/平方公分	0.12微米	0.4微米
比較的配方 實例2	9.2 毫焦耳/平方公分	30 毫焦耳/平方公分	0.115微米	0.5微米

本發明之配方實例1產生比比比較的配方實例1較快的光速度(photospeed)及較好的DOF。對環境不利的比較配方實例2來說，本發明之配方實例1具有可比較的結果。本發明之配方實例1亦具有改善的(較少傾斜)邊壁角度(與比較的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 41 )

配方實例1及2比較)。

### 配方實例-2

一種由從合成實例2(1.163克)來的聚合物、MWP-240[4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯37:63,瓦寇化學(Wako Chemical)的產品](0.952克)、雙(三級丁基磺醯基)疊氮甲烷(瓦寇化學)(0.124克)、全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎂(0.079克)(從PAG合成實例3來的PAG1)、DBU(0.006克)、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺(0.001克)、安替比林(0.003克),PGMEA(16.5克)及西爾衛特(Silwet)L-7210(0.002克)組成的配方,混合在黃褐色瓶中且攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 配方實例3

一種由從合成實例2(1.180克)來的聚合物、MWP-240[4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯37:63,瓦寇化學之產品](0.9653克)、雙(三級丁基磺醯基)疊氮甲烷(0.132克)、全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸三(4-三級丁基苯基)鎂(從PAG合成實例4)(0.110克)、DBU(0.007克)、三[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]胺(0.001克)、安替比林(0.003克)、PGMEA(17.6克)及西爾衛特L-7210(0.002克)組成的配方,混合在黃褐色瓶中且攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 光刻實例2

將布魯爾科學(Brewer Science)的DUV42P BARC使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 42 )

作為矽晶圓的底塗層，利用旋轉塗佈法在上部未加工的Si晶圓上製備一 $620\text{\AA}$ 的BARC塗層並在 $200^{\circ}\text{C}$ 下烘烤60秒。利用旋轉塗佈法在BARC上部製備一 $3250\text{\AA}$  配方實例2及3二者的光阻薄膜，且在 $130^{\circ}\text{C}$ 下預曝光烘烤90秒。該光阻在具環狀照明(西格瑪(Sigma)：0.8/0.5)的佳能(Canon) EX6( $\text{NA}=0.65$ )KrF 248奈米曝光系統中，使用具線間隔圖案的二元遮罩曝光。然後，將該薄膜在 $110^{\circ}\text{C}$ 下後曝光烘烤90秒，並在0.26-N的氫氧化四甲基銨膠泥中顯影約60秒，以去離子水沖洗及旋轉乾燥。配方實例2在60毫焦耳/平方公分下曝光可解析出具約0.80微米DOF之0.130微米的線/間隔圖案(1：1間距)。配方實例3在66毫焦耳/平方公分下曝光可解析出具約0.80微米DOF之0.130微米的線/間隔圖案(1：1間距)。

### 配方實例4

一種由從聚合物合成實例1(2.019克)來的聚合物、全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎢(從PAG合成實例3來的PAG1)(0.075克)、TPI(2,4,5-三苯基咪唑)(0.004克)、PGMEA(12.9克)及西爾衛特L-7210(0.001克)組成的配方，混合在黃褐色瓶中並攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 光刻實例3

將布魯爾科學的DUV42 BARC使用作為矽晶圓的底塗層。利用旋轉塗佈法在上部未加工的Si晶圓上製備一 $550\text{\AA}$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 43 )

的BARC塗層並在200°C下烘烤60秒。利用旋轉塗佈法在BARC上部製備一4050Å配方實例4的光阻薄膜，且在140°C下預曝光烘烤90秒。該光阻在具環狀照明(西格瑪(Sigma)0.8/0.5)的佳能EX6(NA=0.65)KrF 248奈米曝光系統中，使用具線間隔圖案的二元遮罩曝光。然後，將該薄膜在140°C下後曝光烘烤90秒並在0.26-N的氫氧化四甲基銨膠泥中顯影約60秒，以去離子水沖洗及旋轉乾燥。配方實例4在36毫焦耳/平方公分的曝光下可解析出具約0.70微米DOF之0.140微米的線/間隔圖案(1:1間距)。

### 配方實例5

一種由聚合物P6(根據在美國6,165,682中描述的程序而製備)(1.47克)、全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸三(4-三級丁基苯基)鎂(0.144克)、DBU(0.011克)及PGMEA(16.38克)組成的配方，混合在黃褐色瓶中並攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 比較的配方實例3

一種由聚合物P6(根據在美國6,165,682中描述的程序而製備)(1442.3克)、九氟丁烷磺酸三(4-三級丁基苯基)鎂(托優夠謝)(138.6克)、DBU(10.68克)、PGMEA(16179克)組成的配方，在5加侖的HDPE桶中混合且攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾兩次經過0.1微米的聚丙烯過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 光刻實例4

利用旋轉塗佈法在5000Å底塗層(如在2002年3月7日

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 44 )

所主張的共申請中美國申請案號( )之實例5中所描述而製備，基於美國暫時專利申請案號60/275,528)上部製備一2350Å配方實例5及比較的配方實例3二者之光阻薄膜，且在125°C下預曝光烘烤1.5分鐘。該光阻在具環狀照明(西格瑪(Sigma)：0.8/0.5)的佳能EX6(NA=0.65)KrF 248奈米曝光系統中，使用具有交替的線間隔圖案之二元遮罩曝光。然後，將該薄膜在115°C下後曝光烘烤90秒，並在7秒噴灑後於0.26-N的氫氧化四甲基水性膠泥銨中顯影58秒，以去離子水沖洗及旋轉乾燥。配方實例5在39.25毫焦耳/平方公分的曝光下可解析出具約0.8微米DOF之0.14微米的線/間隔圖案(1：1間距)。比較的配方實例3在35毫焦耳/平方公分的曝光下可解析出具約0.8微米DOF的0.14微米之線/間隔圖案(1：1間距)。配方實例5顯示出改善的DOF輪廓(與比較的配方實例3比較)。

### 配方實例6

一種由聚合物P6(根據在美國6,165,682中描述的程序製備)(8.01克)、全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸甲基苯基二苯基鎂(在PAG合成實例10中製備的PAG)(0.644克)、DBU(0.050克)及PGMEA(111.3克)組成的配方，混合在黃褐色瓶中並攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 比較的配方實例4

一種由聚合物P6(根據在美國6,165,682中描述的程序製備)(7.81克)、全氟辛烷磺酸甲基苯基二苯基鎂(0.841

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 45 )

克)、DBU(0.050克)、PGMEA(111.3克)組成的配方，混合在黃褐色瓶中且攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 光刻實例5

利用旋轉塗佈法在5000Å的底塗層(製備如描述在美國申請數目09/268,430歸檔3月12日,1999,現在美國6323287,其以參考之方式併於本文)上部製備一1700Å配方實例6及比較的配方實例4二者的光阻薄膜,且在125°C下預曝光烘烤1分鐘。然後將該塗佈的晶圓使用ISI微步繼器(0.6NA,環狀照明[西格瑪(Sigma):0.8/0.6])從ArF 193奈米的準分子雷射輸出光而曝光。使用二元接觸孔洞遮罩。將該有圖案的晶圓在115°C下後曝光烘烤60秒,且在0.262N的水性氫氧化四甲基銨中顯影60秒。以去離子水沖洗該晶圓及旋轉乾燥。利用掃描式電子顯微鏡分析影像。配方實例6在52.5毫焦耳/平方公分的曝光下可解析出0.135微米的接觸孔洞(1:1間距)。比較的配方實例4亦可在54.5毫焦耳/平方公分的曝光下解析出0.135微米的接觸孔洞(1:1間距)。

### 配方實例7

一種由從合成實例2來的聚合物(1.163克)、MWP-240[4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯37:63,瓦寇化學之產品](0.952克)、雙(三級丁基磺醯基)疊氮甲烷(瓦寇化學)(0.124克)、全氟-4,7-二喹庚基-1-磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎂(0.079克)(從PAG合成實例6)、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 46 )

DBU(0.006克)、三[2-(2甲氧基乙氧基)乙基]胺(0.001克)、安替比林(0.003克)、PGMEA(16.5克)及西爾衛特L-7210(0.002克)組成的配方，混合在黃褐色瓶中且攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

配方實例8

一種由從合成實例2來的聚合物(1.163克)、MWP-240[4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯37:63, 瓦寇化學之產品](0.952克)、雙(三級丁基磺醯基)疊氮甲烷(瓦寇化學)(0.124克)、全氟-4,7-二喹庚基-1-磺酸2,4,6-三甲基苯基二苯基鎂(0.079克)(從PAG合成實例7)、DBU(0.006克)、三[2-(2甲氧基乙氧基)乙基]胺(0.001克)、安替比林(0.003克)、PGMEA(16.5克)及西爾衛特L-7210(0.002克)組成的配方，混合在黃褐色瓶中並攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

配方實例9

一種由從合成實例2來的聚合物(1.163克)、MWP-240[4-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯-共-4-羥基苯乙烯37:63, 瓦寇化學之產品](0.952克)、雙(三級丁基磺醯基)疊氮甲烷(瓦寇化學)(0.124克)、全氟-4-氧丁基-1-磺酸4-(1-丁氧基苯基)二苯基鎂(0.079克)(從PAG合成實例9)、DBU(0.006克)、三[2-(2甲氧基乙氧基)乙基]胺(0.001克)、安替比林(0.003克)、PGMEA(16.5克)及西爾衛特

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 47 )

L-7210(0.002克)組成的配方，混合在黃褐色瓶中且攪拌直到獲得均相的溶液。將該溶液過濾經過0.2微米的過濾器至乾淨的黃褐色瓶子。

### 光刻實例6

將布魯爾科學的DUV42 BARC使用作為矽晶圓的底塗層。利用旋轉塗佈法在上部未加工的Si晶圓上製備一6000Å的BARC塗層，且在200°C下烘烤60秒。利用旋轉塗佈法在BARC上部製備一3500Å配方實例7-9的光阻薄膜，並在130°C下預曝光烘烤90秒。該光阻在具環狀照明(西格瑪：0.8/0.5)的佳能EX6(NA=0.65)KrF 248奈米曝光系統中，使用具線間隔圖案的二元遮罩曝光。然後，將該薄膜在110°C下後曝光烘烤90秒並在0.26-N的氫氧化四甲基銨膠泥中顯影約60秒，以去離子水沖洗且旋轉乾燥。配方實例7在48毫焦耳/平方公分的曝光下可解析出具約1.0微米DOF的0.150微米之線/間隔圖案(1：1間距)。配方實例8在65毫焦耳/平方公分的曝光下可解析出具約0.40微米DOF的0.160微米之線/間隔圖案(1：1間距)。配方實例9在36毫焦耳/平方公分的曝光下可解析出具約0.90微米DOF的0.150微米之線/間隔圖案(1：1間距)。

### 配方實例10

對15克的光阻溶液(總13重量%固體)來說，將1.89克的聚合物P5(其利用如在日本公開公報JA-10-254139中描述的程序製備，其以參考方式併入本文)、0.58克的PAG2、0.004克的TMEA及0.001克的淬滅劑B5結合，且溶解在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 48 )

13.05克的丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)。滾動該混合物直到組分溶解，且將該溶液過濾經過0.1微米的鐵弗龍過濾器。

### 配方實例11

對15克的光阻溶液(總2.2重量%固體)來說，將2.85克的聚合物P4(其利用如在美國5,635,332中描述的程序製備)及0.15克的PAG2結合，並溶解在12克的環己酮中。滾動該混合物直到組分溶解，且將該溶液過濾經過0.1微米的鐵弗龍過濾器。

### 配方實例12

對61克的光阻溶液(總18重量%固體)來說，將10克的聚合物P4(其利用如在歐洲專利申請EP1 041 442 A1中描述的程序製備)、0.5克的PAG2、0.5克的PAG4及0.015克的(2,6-二異丁基苯基)胺結合，並溶解在由47.5克之丙二醇甲基醚醋酸酯及2.5克之 $\gamma$ -丁內酯組成的混合物中。滾動該混合物直到組分溶解，且將該溶液過濾經過0.1微米的鐵弗龍過濾器。

### 光刻實例7

將配方實例10-12的光阻旋轉塗敷在原始的矽晶圓上，且在120°C下後塗佈烘烤60秒，可獲得235奈米厚的薄膜。然後將該塗佈的晶圓使用0.6NA ISI 微步繼器輸出193奈米的ArF雷射光而曝光。將該晶圓在125°C下後曝光烘烤60秒，在0.262N的氫氧化四甲基銨(其包含一表面活性劑)中顯影60秒。以去離子水沖洗該晶圓及旋轉乾燥。利用掃描式電子顯微鏡分析影像。配方實例10-12可產生優良的影

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 49 )

像，且具好的光速度、解析度和接近垂直且平順的邊壁。

### 配方實例 13

對30克的光阻溶液(總16重量%固體)來說，將4.604克的聚合物P2(其利用如在美國5,861,231中描述的程序製備)、0.186克的PAG3及0.014克的TBAL結合，且溶解在25.197克的乳酸乙酯中。滾動該混合物直到組分溶解，並將該溶液過濾經過0.1微米的鐵弗龍過濾器。

### 配方實例 14

對36.05克的光阻溶液(總18重量%固體)來說，將4.5克的聚合物P1(其利用如在EP 1024406A1中描述的程序製備)、1.5克的聚合物P3、0.3克的PAG19、0.05克的PAG11及0.1克的TMEA結合，且將其溶解在28.7克的丙二醇甲基醚中。滾動該混合物直到組分溶解，將該溶液過濾經過0.1微米的鐵弗龍過濾器。

### 光刻實例 8

利用旋轉塗佈法在原始的矽晶圓上部製備一2350Å配方實例13及14二者的光阻薄膜，且在125°C下預曝光烘烤1.5分鐘。該光阻在具環狀照明(西格瑪：0.8/0.5)的佳能EX6(NA=0.65)KrF 248奈米曝光系統中，使用具有交替的線間隔圖案之二元遮罩而曝光。然後將該薄膜在115°C下後曝光烘烤90秒，並在在7秒噴灑後於0.26-N的氫氧化四甲基銨水性膠泥中顯影58秒，以去離子水沖洗及旋轉乾燥。配方實例13及14可產生優良的影像，且具好的光速度、解析度和接近垂直及平順的邊壁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

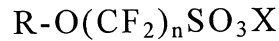
裝

訂

線

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：使用於光阻組成物之光酸產生劑)

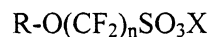
一種光酸化合物，其具有下列的一般結構：



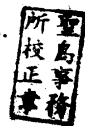
其中n為在約1至4間的整數；R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸或縮水甘油基；及X選自於由下列所組成之群：有機陽離子及共價鍵結的有機基團。

## 英文發明摘要(發明之名稱：PHOTOACID GENERATORS FOR USE IN PHOTORESIST COMPOSITIONS)

A photoacid compound having the following general structure:



wherein n is an integer between about 1 to 4; R is selected from the group consisting of: substituted or unsubstituted C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> linear or branched alkyl or alkenyl, substituted or unsubstituted aralkyl, substituted or unsubstituted aryl, substituted or unsubstituted bicycloalkyl, substituted or unsubstituted tricycloalkyl, hydrogen, alkyl sulfonic acid, substituted or unsubstituted perfluoroalkyl, and substituted or unsubstituted partially fluorinated alkyl, halofluoroalkyl, perfluoroalkylsulfonic, or glycidyl; and X is selected from the group consisting of: organic cations and covalently bonded organic radicals.



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

1275905本  
1993年12月30日

A8  
E8  
C8  
D8

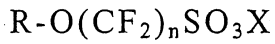
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 六、申請專利範圍

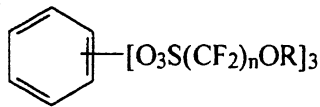
第91106973號專利申請案 申請專利範圍修正本 93.12.30

1. 一種光酸化合物，其係具有下列通式：



其中n為在約1至4間的整數；R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為F((CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間，及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基；及X係為共價鍵結的有機基團，該共價鍵結的有機基團係為選自於由聚羥基酚磺酸酯類及α-磺醯基氧基酮類所組成之群。

2. 如申請專利範圍第1項之光酸化合物，其中該聚羥基酚磺酸酯類係具有下列通式：



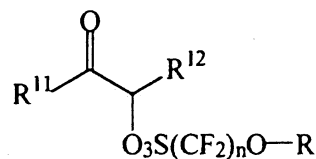
其中n為在約1至4間的整數；及R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為F((CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>，其中p係於約1

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 六、申請專利範圍

至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間，及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸，及縮水甘油基。

3. 如申請專利範圍第1項之光酸化合物，其中該 $\alpha$ -磺醯基氧基酮具有下列通式：

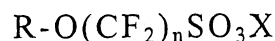


其中n為在約1至4間的整數；及R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為 $\text{F}((\text{CF}_2)_p\text{O})_m(\text{CF}_2)_q$ ，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間、及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基；及 $\text{R}^{11}$ 及 $\text{R}^{12}$ 為經取代或未經取代的烷基或芳基。

4. 一種光阻組成物，其包含：

一聚合物，及

一光酸化合物，其具有下列通式：



其中n為在約1至4間的整數；R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 線性或分枝的烷基或烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

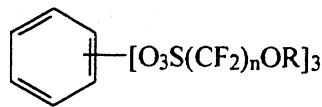
裝

訂

## 六、申請專利範圍

基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為 $F((CF_2)_pO)_m(CF_2)_q-$ ，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間、及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基；及X係為共價鍵結的有機基團，該共價鍵結的有機基團係為選自於由聚羥基酚磺酸酯類及 $\alpha$ -磺醯基氧基酮類所組成之群。

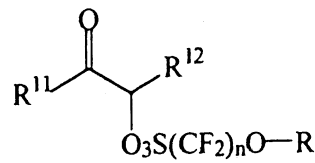
5. 如申請專利範圍第4項之光阻組成物，其中該光酸化合物係為具有下列通式之化合物：



其中n為在約1至4間的整數；及R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的 $C_1$ - $C_{12}$ 線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為 $F((CF_2)_pO)_m(CF_2)_q-$ ，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間，及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸，及縮水甘油基。

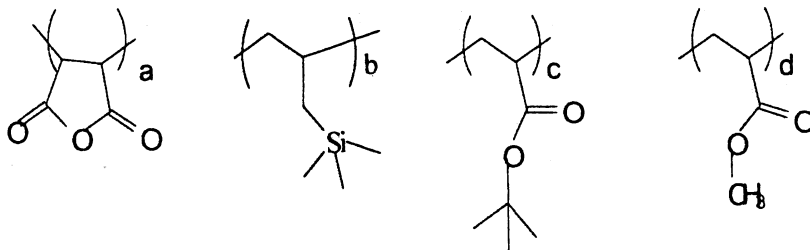
6. 如申請專利範圍第4項之光阻組成物，其中該光酸化合物係為具有下列通式的 $\alpha$ -磺醯基氧基酮：

六、申請專利範圍



其中n為在約1至4間的整數；及R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為F((CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間、及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基；及R<sup>11</sup>及R<sup>12</sup>為經取代或未經取代的烷基或芳基。

7. 如申請專利範圍第4項之光阻組成物，其中該聚合物係為具有鹼性可溶性基團之含矽聚合物，該鹼性可溶性基團係由一酸性敏感基團所保護。
8. 如申請專利範圍第7項之光阻組成物，其中該聚合物係具有下列單元



於該聚合物中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

## 六、申請專利範圍

9. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第4項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

10. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第5項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

11. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第6項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

12. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第7項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

13. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第8項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

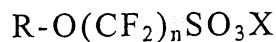
## 六、申請專利範圍

短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

## 14. 一種光阻組成物，其包含：

一聚合物，其係為具有鹼性可溶性基團之含矽聚合物，該鹼性可溶性基團係由一酸性敏感基團所保護；及

一光酸化合物，其具有下列通式：



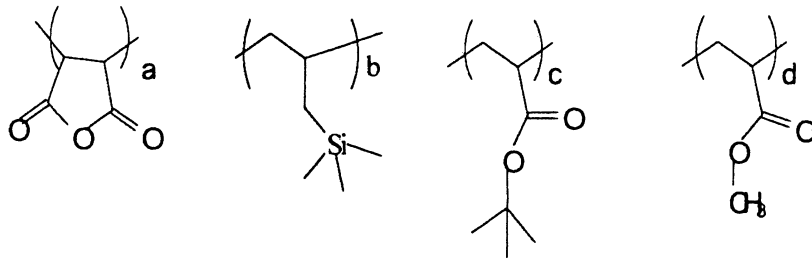
其中n為在約1至4間的整數；R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為F((CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間、及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基；及X係選自於由下列所組成之群：鎂陽離子、除了三甲基銻陽離子之外的銻陽離子及為共價鍵結的有機基團，該共價鍵結的有機基團係為選自於由肟磺酸鹽類、N-羥基醯亞胺磺酸鹽類、經取代或未經取代的硝基苄基酯類、聚羥基酚磺酸酯類及α-磺醯基氧基酮類所組成之群。

## 15. 如申請專利範圍第14項之光阻組成物，其中該含矽聚合物係具有下列單元

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

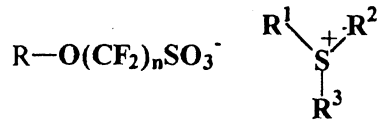
裝  
訂

六、申請專利範圍

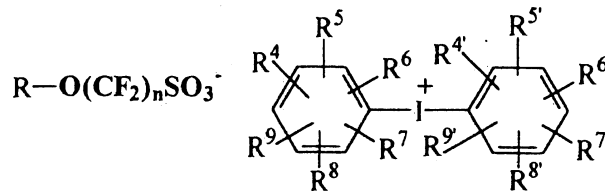


於該聚合物中。

16. 如申請專利範圍第14項之光阻組成物，其中該光酸化合物係為一化合物，其中該鎢陽離子選自於由下列所組成之群：



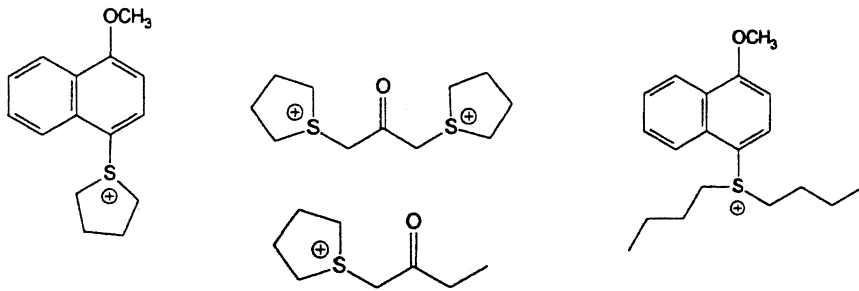
其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>並非同時為甲基，



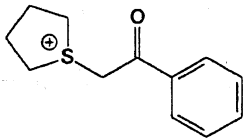
其中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>各別地選自於經取代或未經取代的芳基及烷基；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>4'</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>、R<sup>7'</sup>及R<sup>8'</sup>各別地選自於由下列所組成之群：分枝、線性或環狀烷基、分枝，線性或環狀烷氧基，鹵素，氫，OCO<sub>2</sub>G，OCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>G及OG，其中G為一種酸性敏感基團。

17. 如申請專利範圍第3項之光阻組合物，其中在該光酸化合物中，該鎢陽離子選自於由下列所組成之群：

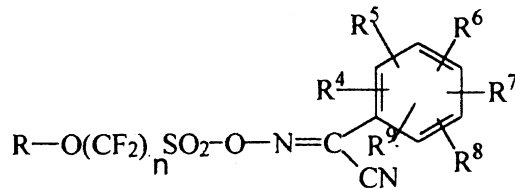
六、申請專利範圍



及



18. 如申請專利範圍第17項之光阻組成物，其中於該光酸化化合物中，該肱磺酸鹽係具有下列通式：



其中n為在約1至4間的整數；R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為F((CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間、及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基；及R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及R<sup>8</sup>各別地選自於由下列所組成之群：分枝、線性或環狀烷基，分枝、

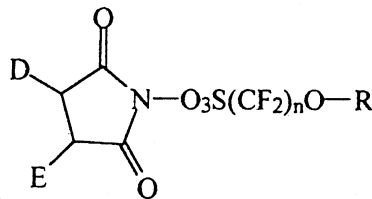
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 六、申請專利範圍

線性或環狀烷氧基，鹵素，氫， $\text{OCO}_2\text{G}$ ， $\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{G}$ 及  
 $\text{OG}$ ，其中G為一種酸性敏感基團。

19. 如申請專利範圍第8項之光阻組成物，其中於該光酸化  
 合物中，該N-羥基醯亞胺磺酸鹽係具有下列通式：



其中D及E各自獨立地為H、經取代或未經取代的芳基或  
 一起組成成一經取代或未經取代的雙環或三環脂環族  
 的環系統；n為在約1至4間的整數；及R選自於由下列  
 所組成之群：經取代或未經取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 線性或分枝的  
 烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未  
 經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代  
 或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經  
 取代的全氟烷基、通式為 $\text{F}((\text{CF}_2)_p\text{O})_m(\text{CF}_2)_q$ ，其中p係  
 於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之  
 間、及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷  
 基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基。

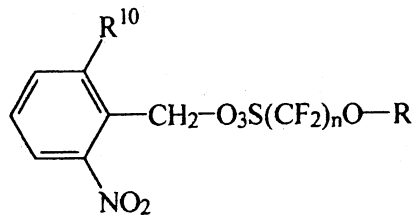
20. 如申請專利範圍第14項之光阻組成物，其中於該光酸化  
 合物中，該硝基苄基酯類係具有下列通式：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

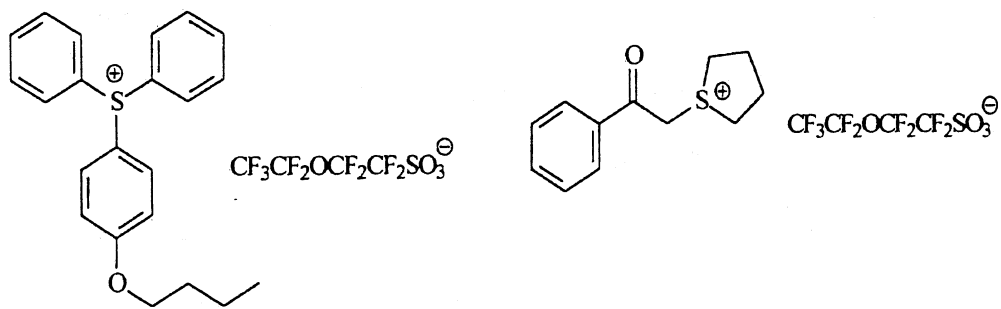
訂

六、申請專利範圍

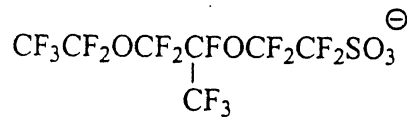
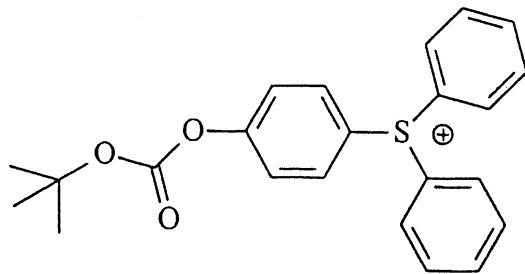
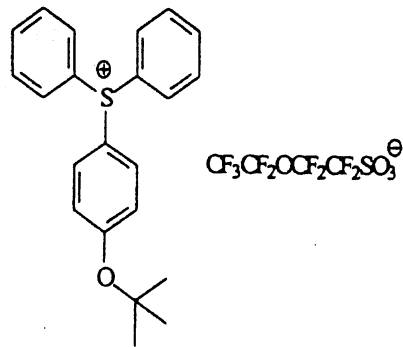
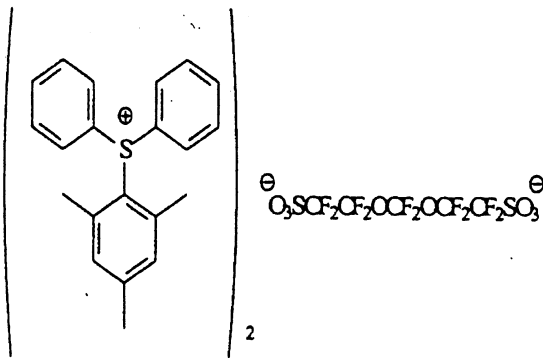
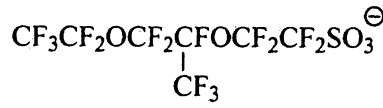
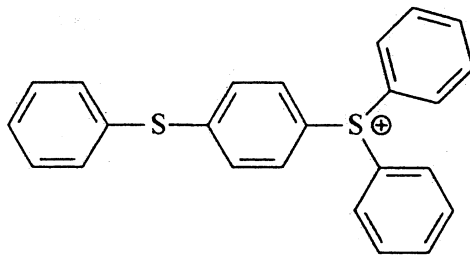
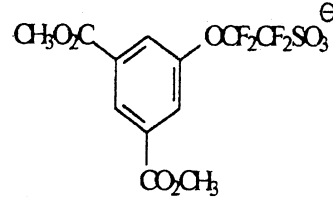
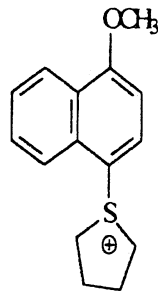
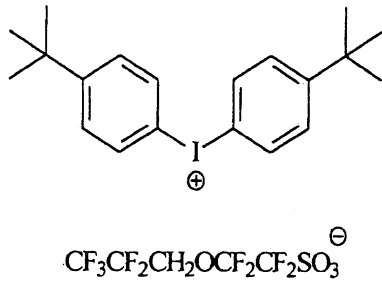


其中R<sup>10</sup>為一吸電子取代基；n為在約1至4間的整數；及R選自於由下列所組成之群：經取代或未經取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>線性或分枝的烷基或烯基、經取代或未經取代的芳烷基、經取代或未經取代的芳基、經取代或未經取代的雙環烷基、經取代或未經取代的三環烷基、氫、烷基磺酸、經取代或未經取代的全氟烷基、通式為F((CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>，其中p係於約1至4之間，m係於約0至3之間，而q係於約1至4之間、及經取代或未經取代的部分氟化的烷基、鹵氟烷基、全氟烷基磺酸及縮水甘油基。

21. 如申請專利範圍第14項之光阻組成物，其中該光阻組成物係選自於下列所組成之群：



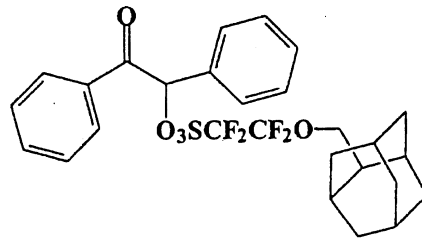
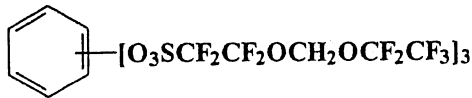
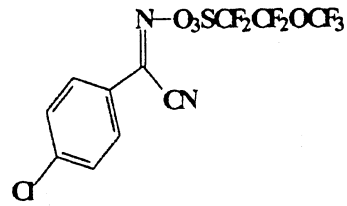
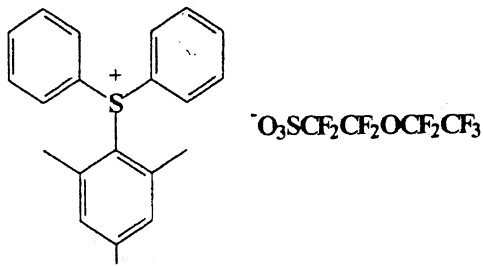
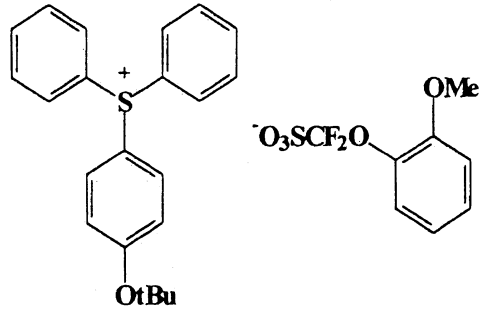
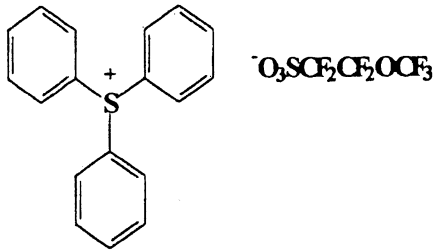
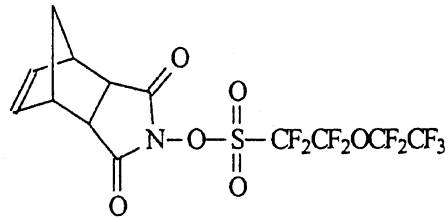
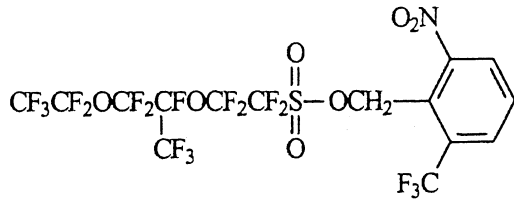
六、申請專利範圍



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

六、申請專利範圍

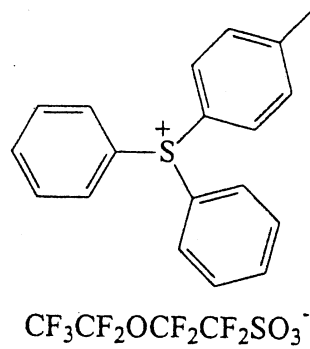
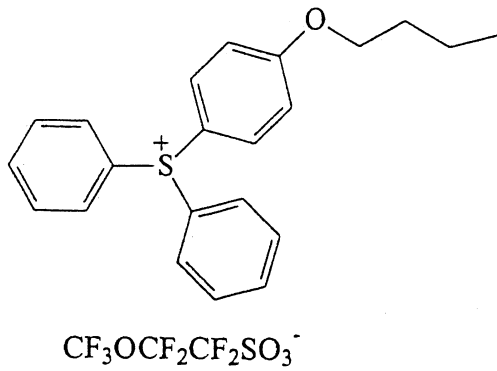
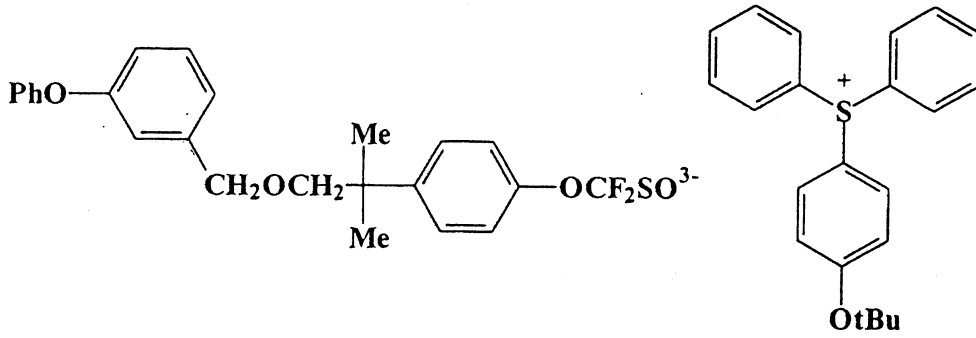
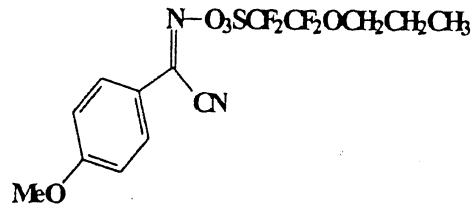
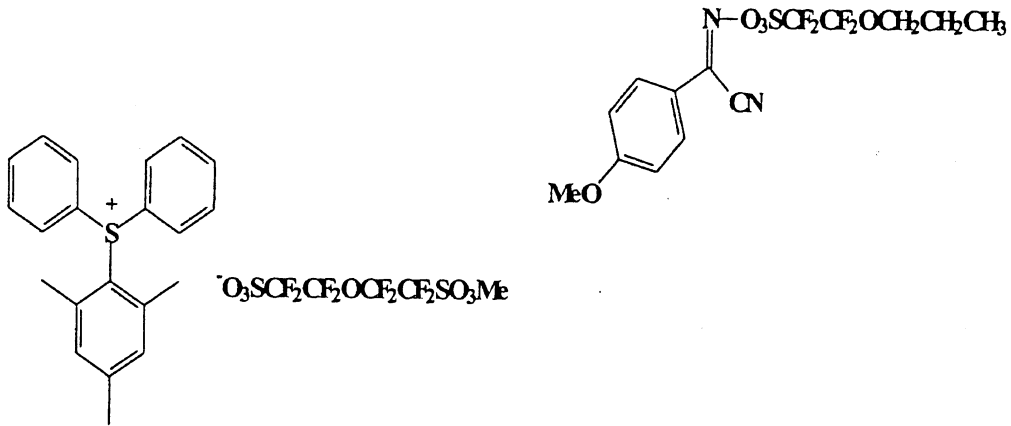


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

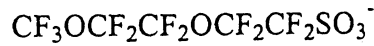
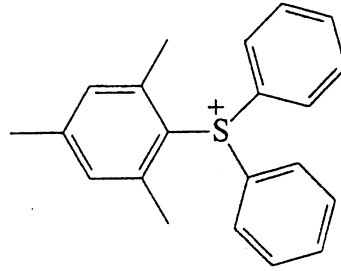
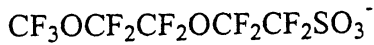
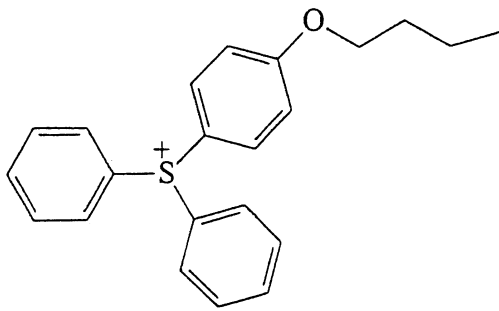
六、申請專利範圍



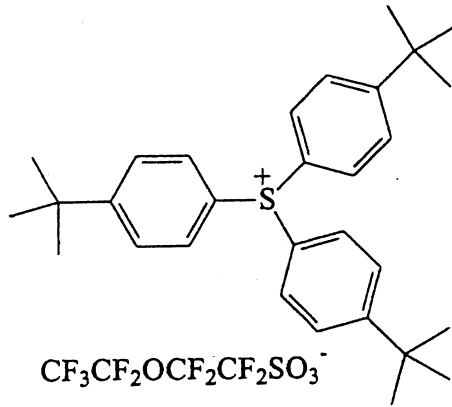
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

六、申請專利範圍



及



22. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第14項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

23. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第15項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

24. 一種製造積體電路之方法，其包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

## 六、申請專利範圍

在一基材上沈積如申請專利範圍第16項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

## 25. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第17項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

## 26. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第18項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

## 27. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第19項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

## 28. 一種製造積體電路之方法，其包含：

在一基材上沈積如申請專利範圍第20項之光阻組成物，以及

照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂

六、申請專利範圍

29. 一種製造積體電路之方法，其包含：

    在一基材上沈積如申請專利範圍第21項之光阻組成物，以及

    照射該光阻組成物，因此產生一具有連接醚連結的短全氟烷基鏈之氟化的烷基磺酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂