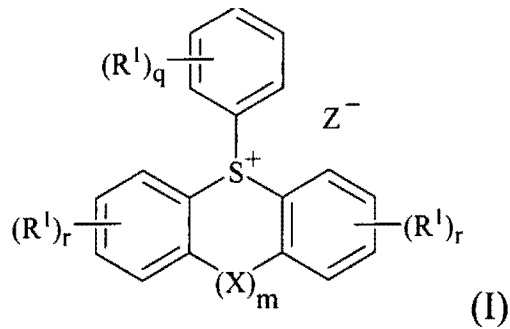


其中 q 、 r 、 R^1 、 m 、 X 及 Z^- 是如本文中所定義。所述聚合物適用作光阻劑組合物的組分，所述光阻劑組合物進一步包含在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化的第二聚合物。

A polymer includes repeat units, most of which are photoacid-generating repeat units. Each of the photoacid-generating repeat units includes photoacid-generating functionality and base-solubility-enhancing functionality. Each of the photoacid-generating repeat units comprises an anion and a photoacid-generating cation that collectively have structure (I)



wherein q , r , R^1 , m , X , and Z^- are defined herein. The polymer is useful as a component of a photoresist composition that further includes a second polymer that exhibits a change in solubility in an alkali developer under action of acid.

指定代表圖：

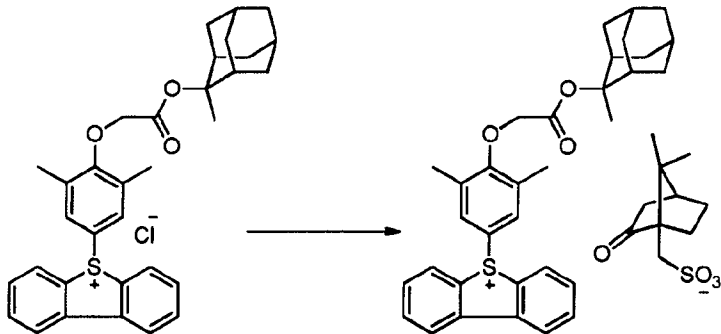


圖1

發明摘要

C08F12/30(2006.01)
 C08F20/38(2006.01)
 G03F7/004(2006.01)
 G03F7/039(2006.01)
 G03F7/20(2006.01)
 G03F7/32(2006.01)
 G03F7/38(2006.01)
 H01L21/027(2006.01)

公告本

※ 申請案號：104/32896

※ 申請日：104.10.6.

※IPC 分類：

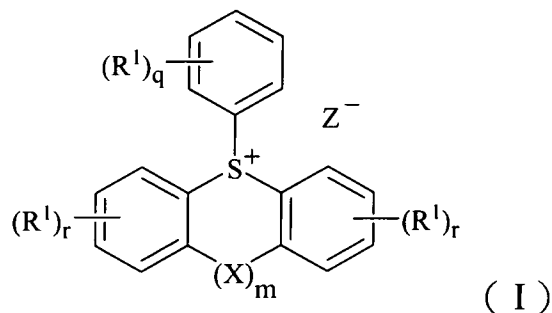
【發明名稱】(中文/英文)

包括具有光酸產生官能基及鹼溶解度增強官能基的重複單元的聚合物及相關光阻劑組合物及電子裝置形成方法

POLYMER COMPRISING REPEAT UNITS WITH PHOTOACID-GENERATING FUNCTIONALITY AND BASE-SOLUBILITY-ENHANCING FUNCTIONALITY, AND ASSOCIATED PHOTORESIST COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE-FORMING METHOD

【中文】

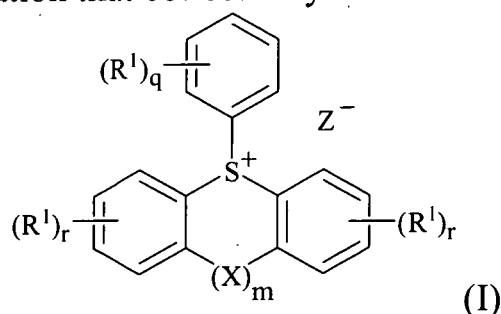
聚合物包含重複單元，所述重複單元中的大部分是光酸產生重複單元。所述光酸產生重複單元中的每一個包含光酸產生官能基及鹼溶解度增強官能基。所述光酸產生重複單元中的每一個包括陰離子及光酸產生陽離子，所述陰離子及所述光酸產生陽離子全體地具有結構 (I)



其中 q 、 r 、 R^1 、 m 、 X 及 Z^- 是如本文中所定義。所述聚合物適用作光阻劑組合物的組分，所述光阻劑組合物進一步包含在酸的作用下在鹼性顯影劑中展現溶解度的變化的第二聚合物。

【英文】

A polymer includes repeat units, most of which are photoacid-generating repeat units. Each of the photoacid-generating repeat units includes photoacid-generating functionality and base-solubility-enhancing functionality. Each of the photoacid-generating repeat units comprises an anion and a photoacid-generating cation that collectively have structure (I)



wherein q , r , R^1 , m , X , and Z^- are defined herein. The polymer is useful as a component of a photoresist composition that further includes a second polymer that exhibits a change in solubility in an alkali developer under action of acid.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【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】：

【無】

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)

包括具有光酸產生官能基及鹼溶解度增強官能基的重複單元的聚合物及相關光阻劑組合物及電子裝置形成方法
POLYMER COMPRISING REPEAT UNITS WITH PHOTOACID-GENERATING FUNCTIONALITY AND BASE-SOLUBILITY-ENHANCING FUNCTIONALITY, AND ASSOCIATED PHOTORESIST COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE-FORMING METHOD

【技術領域】

【0001】 本發明是關於適用作光阻劑組合物的組分的光酸產生聚合物。

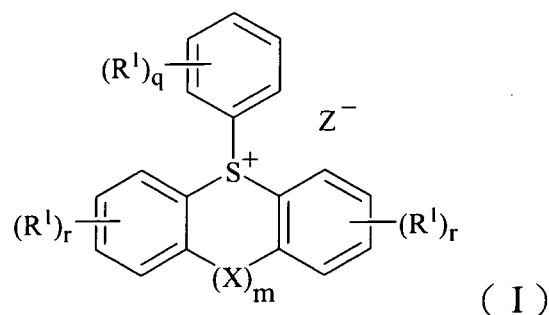
【先前技術】

【0002】 隨著積體電路的特徵尺寸持續縮減，下一代微影方法致力於適應迫切的需求以延長莫耳定律 (Moore's Law)。長久以來已認識到，增加的光酸產生劑 (PAG) 非均勻性及酸擴散具有有限的光阻劑解析度、惡化的線寬粗糙度 (LWR) (參見例如 Nakamura 等人, Proc. SPIE 2013, 8682, 86821H-1)、有限的曝光寬容度以及通常劣化的用於化學增強抗蝕劑的光微影效能。在過去，已實施聚合物結合的 PAG (PBP) 系統以增加 PAG 均勻性及控制酸擴散 (參見例如，Oh 等人, Proc. SPIE

2008, 7140 714031, 第 1-9 頁；及 Aoi 等人的美國專利第 5,945,250 B2 號)。最近，已展示出，基體中的 PAG 的濃度增加進一步增強微影效能，尤其當與 PBP 系統組合時(Thackeray 等人的美國專利申請公開案第 US 2014/0080062 A1 號)。儘管有此等進展，仍然需要提供降低的臨界尺寸均勻性、降低的清除能量劑量及增加的對比度斜率中的一個或多個的光阻劑組合物。

【發明內容】

【0003】 一個實施例是一種聚合物，其包括以全部重複單元的 100 莫耳%計 50 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元；其中所述光酸產生重複單元中的每一個包括陰離子、光酸產生陽離子及鹼溶解度增強官能基；其中所述陰離子或所述光酸產生陽離子是聚合物結合的；其中所述鹼溶解度增強官能基選自由以下各者組成之群：第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯、磺內酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α,β -氟化酯、聚伸烷基二醇、 α -氟化醇及其組合；且其中所述陰離子及所述光酸產生陽離子的組合具有結構 (I)



其中 q 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0、1、2、3、

4 或 5；r 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為 0、1、2、3 或 4；R¹ 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為鹵素、未經取代或經取代的 C₁₋₄₀ 烴基或未經取代或經取代的 C₁₋₄₀ 伸烴基；m 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0 或 1；X 在每一光酸產生重複單元中獨立地為單鍵、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(R²)₂-、-C(R²)(OH)-、-C(=O)O-、-C(=O)N(R²)-、-C(=O)C(=O)-、-S(=O)-或-S(=O)₂-，其中 R² 在每次出現時獨立地為氫或 C₁₋₁₂ 烴基；且 Z 是游離或單價單陰離子。

【0004】 另一個實施例是一種光阻劑組合物，其包括所述聚合物及溶劑。

【0005】 另一個實施例是一種形成電子裝置的方法，其包括：(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暴露於活化輻射中；及 (c) 使暴露的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋影像。

【0006】 下文詳細描述此等及其他實施例。

【圖式簡單說明】

【0007】

圖 1 是製備((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊之合成流程。

圖 2 是製備 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯之合成流

程。

圖 3 是製備 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯之合成流程。

圖 4 是製備碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 5 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 6 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎘之合成流程。

圖 7 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 8 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

圖 9 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻

吩鎘的均聚物之合成流程。

圖 10 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的均聚物之合成流程。

圖 11 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的均聚物之合成流程。

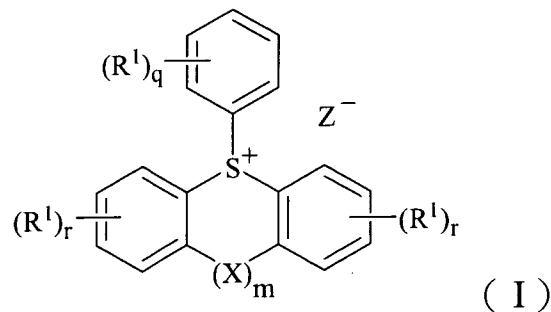
圖 12 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的共聚物之合成流程。

圖 13 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的共聚物之合成流程。

【實施方式】

【0008】 本發明人已確定，光阻劑組合物的光微影效能可以藉由結合包含大部分的光酸產生重複單元的聚合物來改進，其中所述光酸產生重複單元中的每一個包括光酸產生官能基及鹼溶解度增強官能基。光微影效能的改進可以體現為降低的臨界尺寸均勻性、降低的清除能量劑量及增加的對比度斜率中的一個或多個。

【0009】 因此，一個實施例是一種聚合物，其包括以全部重複單元的 100 莫耳%計 50 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元；其中所述光酸產生重複單元中的每一個包括陰離子、光酸產生陽離子及鹼溶解度增強官能基；其中所述陰離子或所述光酸產生陽離子是聚合物結合的；其中所述鹼溶解度增強官能基選自由以下各者組成之群：第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯、磺內酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α,β -氟化酯、聚伸烷基二醇、 α -氟化醇及其組合；且其中所述陰離子及所述光酸產生陽離子的組合具有結構 (I)

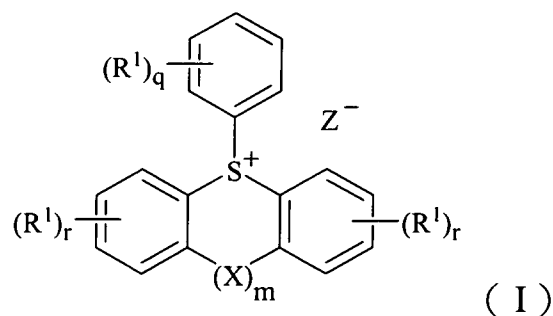


其中 q 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0、1、2、3、4 或 5； r 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為 0、1、2、3 或 4； R^1 在每一光酸產生重複單元中在每次出現

時獨立地為鹵素、未經取代或經取代的 C_{1-40} 烴基或未經取代或經取代的 C_{1-40} 伸烴基； m 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0 或 1； X 在每一光酸產生重複單元中獨立地為單鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(R^2)(OH)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)N(R^2)-$ 、 $-C(=O)C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ ，其中 R^2 在每次出現時獨立地為氫或 C_{1-12} 烴基；且 Z 是游離或單價單陰離子。

【0010】 在 50 至 100 莫耳%的範圍內，光酸產生重複單元的含量可以是 60 至 100 莫耳%，具體而言 70 至 100 莫耳%，更具體而言 80 至 100 莫耳%，甚至更具體而言 90 至 100 莫耳%，再更具體而言 95 至 100 莫耳%。如本文所用，術語「重複單元」是指作為可聚合單體的殘基的二價單元。相反地，「重複單元」並不包含單價基團，如來源於聚合引發劑的端基。

【0011】 光酸產生重複單元中的每一個包括陰離子、光酸產生陽離子及鹼溶解度增強官能基。陰離子及光酸產生陽離子的組合具有結構 (I)



其中 q 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0、1、2、3、4 或 5； r 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為 0、1、2、3 或 4； R^1 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為鹵素、未經取代或經取代的 C_{1-40} 烴基或未經取代

或經取代的 C_{1-40} 伸烴基； m 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0 或 1； X 在每一光酸產生重複單元中獨立地為單鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(R^2)(OH)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)N(R^2)-$ 、 $-C(=O)C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ ，其中 R^2 在每次出現時獨立地為氫或 C_{1-12} 烴基；且 Z^- 是游離或單價單陰離子。如本文所用，術語「烴基」無論單獨地還是作為另一術語的前綴、後綴或片段使用是指僅含有碳及氫的殘基，除非其特定地被鑑別為「經取代的烴基」。烴基殘基可以是脂族或芳族、直鏈、環狀、雙環、支鏈、飽和或不飽和的。其亦可含有脂族、芳族、直鏈、環狀、雙環、支鏈、飽和及不飽和烴部分的組合。當烴基殘基被描述為經取代時，其可含有除碳及氫之外的雜原子。

【0012】 當光酸產生陽離子是聚合物結合的時，則光酸產生陽離子是單價的且 Z^- 是游離單陰離子。相反地，當 Z^- 是聚合物結合的時，則光酸產生陽離子是游離陽離子，且 Z^- 是單價單陰離子。

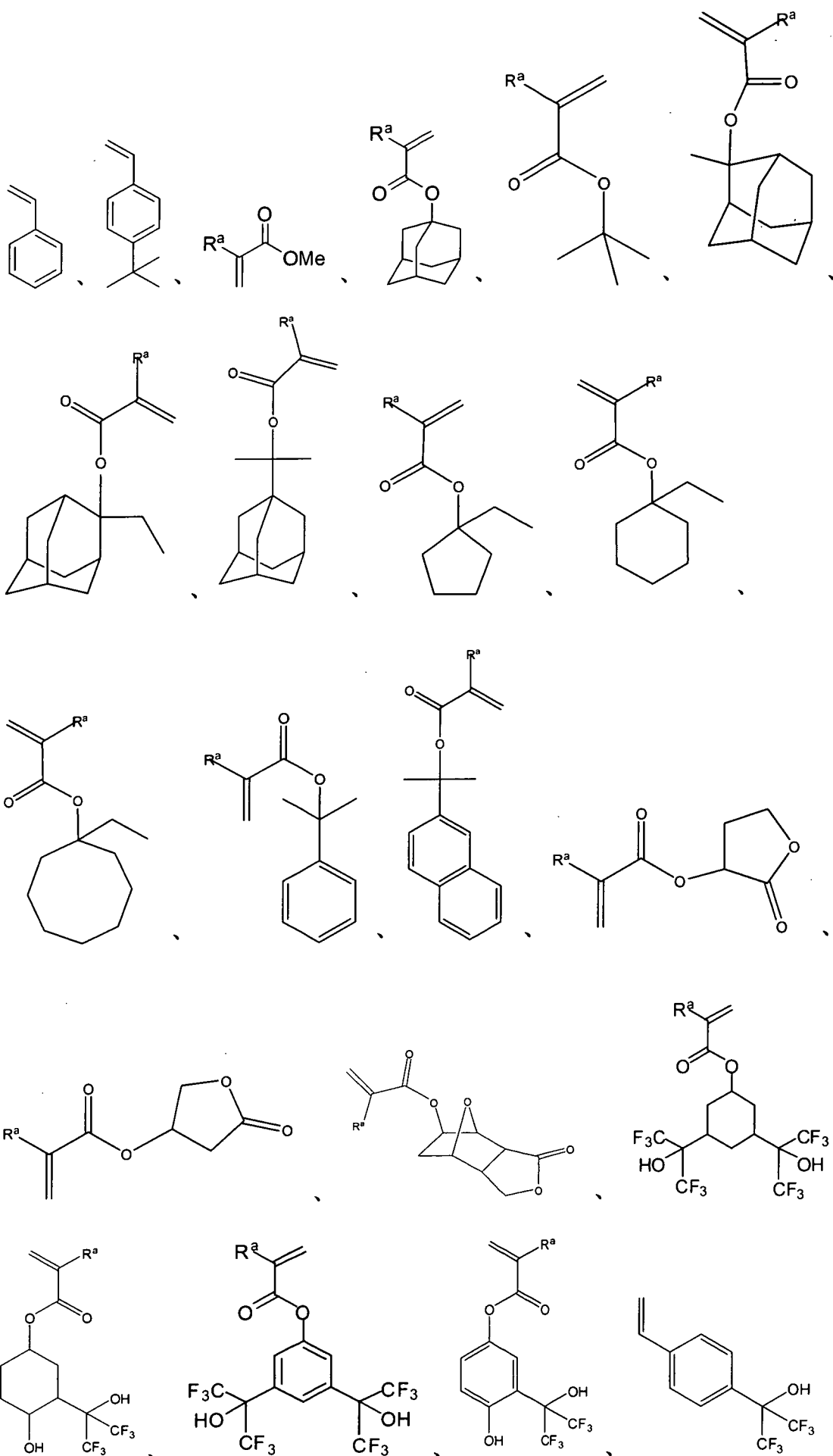
【0013】 陰離子 Z^- 可包括磺酸根 ($-SO_3^-$)、胺基磺酸根 (sulfonamidate) (磺醯胺的陰離子； $-S(O)_2N^-R^3$ ，其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烴基) 或亞胺基磺酸根 (sulfonimidate) (磺醯亞胺的陰離子； $-S(O)_2N^-S(O)_2R^3$ ，其中 R^3 是 H 或未經取代或經取代的 C_{1-12} 烴基)。

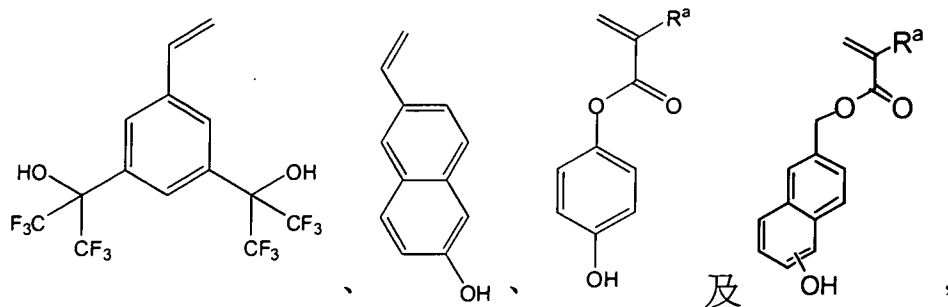
【0014】 除了光酸產生官能基之外，每一光酸產生重複單元包括鹼溶解度增強官能基。鹼溶解度增強官能基包含鹼可溶的官能基 (例如聚伸烷基二醇、 α -氟化醇)；在酸催化的脫

除保護基之後鹼可溶的官能基（例如第三酯、縮醛、縮酮、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C₆₋₄₀ 芳基取代的第二羧酸酯）及在鹼催化的脫除保護基之後鹼可溶的官能基（例如氟化酯、內酯、磺內酯）。鹼溶解度增強官能基的實例包含第三羧酸酯、其中二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C₆₋₄₀ 芳基取代的第二羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯、磺內酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 $\alpha;\beta$ -氟化酯、聚伸烷基二醇、 α -氟化醇及其組合。在一些實施例中，鹼溶解度增強官能基是第三羧酸酯、縮醛、縮酮、內酯或其組合。在一些實施例中，鹼溶解度增強官能基是第三羧酸酯、內酯或其組合。鹼溶解度增強官能基可以存在於陰離子或光酸產生陽離子中。在一些實施例中，鹼溶解度增強官能基存在於光酸產生陽離子中。

【0015】 在聚合物的一些實施例中，光酸產生重複單元衍生自單一單體。可替代地，光酸產生重複單元可以衍生自至少兩種不同單體。

【0016】 聚合物包括以全部重複單元的 100 莫耳%計 50 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元。當聚合物包括小於 100 莫耳%的光酸產生重複單元時，其他重複單元可包括或不包括光酸產生官能基，且其可包括或不包括鹼溶解度增強官能基。所述其他重複單元可以自其衍生單體的實例是

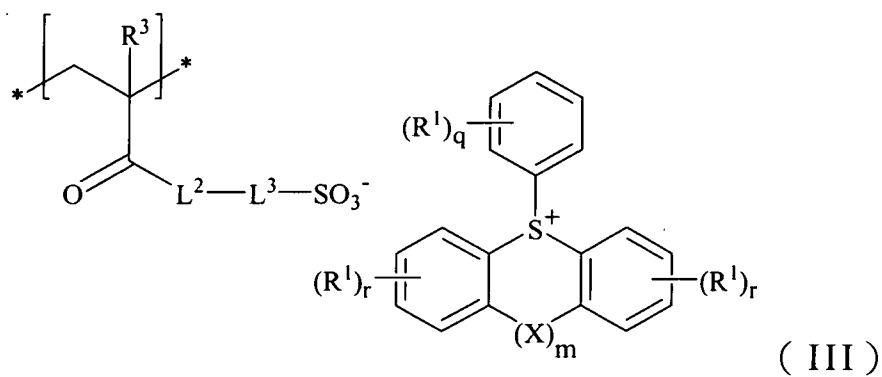
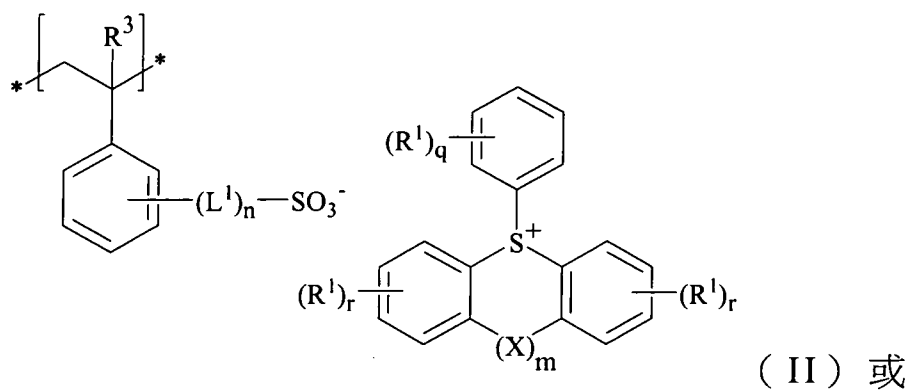




其中 R^a 在每次出現時獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。

【0017】 在一些實施例中，聚合物具有 2,500 至 10,000 道爾頓 (dalton)、具體而言 3,000 至 7,000 道爾頓的重量平均分子量。

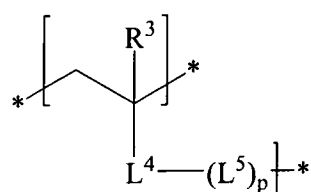
【0018】 在一些實施例中，光酸產生官能基包括聚合物結合的陰離子及非聚合物結合的陽離子。舉例而言，在一些實施例中，光酸產生重複單元中的每一個獨立地具有結構



其中 R^3 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 H、F、

-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基； n 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 0 或 1； L^1 及 L^3 在所述重複單元中的每一個中各自獨立地是未經取代或經取代的 C_{1-20} 伸烴基，其中所述經取代的 C_{1-20} 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 -O-、-S-、-NR⁴、-PR⁴-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-OC(O)O-、-N(R⁴)C(O)-、-C(O)N(R⁴)-、-OC(O)N(R⁴)-、-N(R⁴)C(O)O-、-S(O)-、-S(O)₂-、-N(R⁴)S(O)₂-、-S(O)₂N(R⁴)-、-OS(O)₂- 或 -S(O)₂O-，其中 R⁴ 是 H 或 C_{1-12} 烴基； L^2 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 -O-、-C(O)- 或 -N(R⁵)-，其中 R⁵ 是 H 或 C_{1-12} 烴基；且 q 、 r 、 R^1 、 m 及 X 是對於結構 (I) 所定義的。

【0019】 在其他實施例中，光酸產生官能基包括聚合物結合的陽離子及非聚合物結合的陰離子。舉例而言，在一些實施例中，在所述光酸產生重複單元中的每一個中出現一次的 R^1 存在於結構 (II) 或 (II) 中（即，出現一次的 R^1 與非零次出現的 q 或 r 相關），其將所述光酸產生陽離子共價連接至所述聚合物，且具有結構



其中 R^3 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基； L^4 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、1,4-伸苯基、-C(O)O-、-C(O)C(O)- 或 -C(O)N(R⁵)-，其中 R⁵ 是 H 或 C_{1-12} 烴基； p 在所

述重複單元中的每一個中獨立地為 0 或 1；且 L^5 在所述重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的 C_{1-20} 伸烴基，其中所述經取代的 C_{1-20} 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4$ 、 $-PR^4$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-N(R^4)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R^4)-$ 、 $-OC(O)N(R^4)-$ 、 $-N(R^4)C(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^4)S(O)_2-$ 、 $-S(O)_2N(R^4)-$ 、 $-OS(O)_2-$ 或 $-S(O)_2O-$ ，其中 R^4 是 H 或 C_{1-12} 烴基。

● **【0020】** 在一個具體實施例中，聚合物包括 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊的均聚物；1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊的均聚物；1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊的均聚物；1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)

氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的共聚物；1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的共聚物；或其組合。

【0021】 另一個實施例是一種光阻劑組合物，其包括所述聚合物及溶劑。上文在聚合物的情形下所述的變化中的任一個亦應用於包括所述聚合物的光阻劑組合物。適合的溶劑包含茴香醚；酯，包含乳酸乙酯、2-羥基丁酸甲酯 (HBM)、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)、丙酸甲氧基乙酯、丙酸乙氧基乙酯及 γ -丁內酯；醇，包含 1-甲氧基-2-丙醇 (亦稱為丙二醇甲醚，PGME) 及 1-乙氧基-2-丙醇；酮，包含環己酮及 2-庚酮；及其組合。

【0022】 另一個實施例是一種形成電子裝置的方法，其包括：(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暴露於活化輻射中；及 (c) 使暴露的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋影像。

【0023】 藉由以下實例進一步說明本發明。

實例 1

【0024】 圖 1 是製備((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-

甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘之合成流程。

【0025】 ((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘。將((1S,4S)-7,7-二甲基-2-側氧基雙環[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸 5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘氯化物 (19.4 g, 35.6 mmol) 及樟腦磺酸鈉 (9.52 g, 37.4 mmol) 溶解於二氯甲烷 (200 mL) 及水 (200 mL) 中，且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，且有機相用水 (6×150 mL) 洗滌且濃縮。將粗固體溶解於最少的二氯甲烷中，沈澱至甲基第三丁基醚 (500 mL) 中，過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (19.0 g, 72%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.33 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (dt, J = 8.4, 0.9 Hz, 2H), 7.76 (dt, J = 8.1, 0.9 Hz, 2H), 7.32 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 2.86 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.72 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.35 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 2.22 (s, 6H), 2.13-2.28 (m, 2H), 1.44-1.97 (m, 26H), 1.26 (d, J = 9 Hz, 1H)。

【0026】 圖 2 是製備 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯之合成流程。

【0027】 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯。在 0°C 下在劇烈攪拌下將含氫氧化鈉 (62 g, 1.55 mol) 的水 (350 mL) 小心地一次性添加至含 2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇 (110 g, 912

mmol) 的四氫呋喃 (350 mL) 中且攪拌 5 分鐘。接著，經 10 分鐘添加含甲苯磺醯氯 (209 g, 1.09 mol) 的四氫呋喃 (350 mL)，溫熱至室溫且攪拌 4 小時。反應混合物用水 (350 mL) 稀釋且用甲基第三丁基醚 (2×700 mL) 萃取。合併的有機層用 1 M 氫氧化鈉水溶液 (2×500 mL)、水 (3×500 mL) 洗滌，經磺酸鈉乾燥且濃縮，得到呈透明油狀物的標題化合物 (221 g, 88%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 7.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.14-4.19 (m, 2H), 3.63-3.68 (m, 2H), 3.49-3.53 (m, 2H), 3.39-3.44 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.47 (s, 3H)。

實例 3

【0028】 圖 3 是製備 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯之合成流程。

【0029】 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯。將二甲基甲醯胺 (200 mL) 在氮氣下添加至氫化鈉 (18 g 作為 60 重量%於油狀物中, 450 mmol) 中。接著，逐滴添加含 2,6-二甲基苯酚 (50 g, 409 mmol) 的二甲基甲醯胺 (100 mL) 且加熱至 50°C，其中逐滴添加含 4-甲苯磺酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯 (113 g, 413 mmol) 的二甲基甲醯胺 (200 mL) 且攪拌隔夜。反應混合物用甲基第三丁基醚 (1 L) 稀釋且用水 (1 L) 洗滌。水層用甲基第三丁基醚 (500 mL) 反萃取且合併的有機物用 1 M 氫氧化鉀 (3×300 mL)、鹽酸 (1 重量%，2×500 mL)、水 (2×500 mL)、鹽水 (1×250 mL) 洗滌，經硫酸鈉乾

燥且濃縮，得到呈透明油狀物的標題化合物（90.5 g，90%）。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 6.99 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.88 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 3.90-3.94 (m, 2H), 3.75-3.80 (m, 2H), 3.64-3.68 (m, 2H), 3.50-3.54 (m, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.26 (s, 6H)。

實例 4

【0030】 圖 4 是製備碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎊之合成流程。

【0031】 碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎊。在 0°C 下將伊頓試劑 (Eaton's Reagent) (60 mL) 添加至二苯并噻吩氧化物 (20.0 g, 0.1 mol) 及 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯 (24.7 g, 0.11 mol) 於二氯甲烷 (60 mL) 中的溶液中，溫熱至室溫且攪拌隔夜。將反應混合物冷卻至 0°C 且藉由添加水 (300 mL) 來緩慢淬滅且用甲基第三丁基醚 (2×250 mL) 洗滌。丟棄有機層，且將含碘化鈉 (30 g, 0.200 mmol) 的水 (100 mL) 在劇烈攪拌下添加至水層中。將沈澱過濾且用大量的水洗滌，懸浮於最少的丙酮中，在室溫下攪拌 1 小時且過濾，得到呈灰白色固體狀的標題化合物 (30.2 g, 57%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.33 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.96 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 3.94 (vis t, J = 5.5 Hz, 2H), 3.67 (vis t, J = 5.0 Hz, 2H), 3.55 (vis t, 6.0 Hz, 2H), 3.42 (vis t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.21 (s, 3H),

2.20 (s, 6H)。

實例 5

【0032】 圖 5 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊之合成流程。

【0033】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊。將碘化 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎊 (13.0 g, 24.3 mmol) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸三乙銨 (8.22 g, 24.8 mmol) 溶解於二氯甲烷 (150 mL) 及水 (150 mL) 中且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，且有機層用水 (8×150 mL) 洗滌且在減壓下濃縮，得到呈白色吸濕固體狀的標題化合物 (15.1 g, 97%)，其儲存在惰性氮氣氛圍下。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.00 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.80 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.13-6.16 (m, 1H), 5.67-5.69 (m, 1H), 4.77 t, J = 15.5 Hz, 2H), 4.02-4.05 (m, 2H), 3.73-3.77 (m, 2H), 3.58-3.62 (m, 2H), 3.44-3.49 (m, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.26 (s, 6H), 1.13 (s, 3H)。

實例 6

【0034】 圖 6 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金

剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊之合成流程。

【0035】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊。將氯化 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊 (37.8 g, 47.4 mmol) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎊 (18.9 g, 49.8 mmol) 溶解於 DCM (250 mL) 及水 (250 mL) 中，且在 25°C 下攪拌隔夜。分離各層，水相用二氯甲烷 (100 mL) 萃取，合併的有機層用水 (8×200 mL) 洗滌且在減壓下濃縮，得到呈灰白色固體狀的標題化合物 (36.0 g, 77%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: (8.52-8.56 (m, 2H), 8.37 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.99-8.06 (m, 2H), 7.78-7.85 (m, 3H), 7.63 (dd, J = 9, 1.5 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 9 Hz, 1H), 6.16-6.19 (m, 1H), 5.64-6.69 (m, 1H), 5.62 (s, 2h), 4.72-4.79 (m, 2H), 4.50-4.65 (m, 2H), 4.42-4.47 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.99-3.07 (m, 1H), 2.63-2.70 (m, 1H), 2.10-2.30 (m, 4H), (1.42-2.09 (m, 31H)。

實例 7

【0036】 圖 7 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷

-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊之合成流程。

【0037】 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊。將氯化 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊 (40.0 g, 50.2 mmol) 及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎊 (23.0 g, 52.6 mmol) 溶解於二氯甲烷 (300 mL) 及水 (300 mL) 中且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，有機相用水 (7×250 mL) 洗滌且濃縮，得到呈白色固體狀的標題化合物 (43.4 g, 83%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.97 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.75 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 9.0, 2.4 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.12-6.17 (m, 1H), 5.76-5.82 (m, 1H), 4.87 (s, 2H), 4.63 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.59 (s, 2H), 4.35 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.92-3.10 (m, 2H), 2.56-2.68 (m, 1H), 1.35-2.25 (m, 36H)。

實例 8

【0038】 圖 8 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸

5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗之合成流程。

【0039】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗。將氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗 (40.0 g, 59.2 mmol) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎗 (23.6 g, 62.2 mmol) 溶解於二氯甲烷 (300 mL) 及水 (300 mL) 中且在室溫下攪拌隔夜。分離各層，有機相用水 (7×250 mL) 洗滌，濃縮至一半體積且沈澱至甲基第三丁基醚 (1.5 L) 中。將沈澱過濾，用甲基第三丁基醚 (2×500 mL) 洗滌且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (39.1 g, 76%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.53 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (dt, J = 7.8, 2.7 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.38 (dd, J = 9.0, 2.1 Hz, 1H), 7.23 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.12 (vis s, 1H), 5.77 (vis s, 1H), 4.64 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 4.25 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 4.05-4.21 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.36-3.51 (m, 2H), 2.14-2.20 (m, 1H), 1.38-2.04 (m, 17H)。

實例 9

【0040】 一般而言，聚合物分子量藉由整合引發劑端基及 PAG 單元中的一個碳自在以 2 秒的弛豫延遲操作的 Varian 300 兆赫茲 NMR 光譜儀上獲得的 ^{13}C NMR 光譜測定。

【0041】 圖 9 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊的均聚物之合成流程。

【0042】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊的均聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎊 (10.0 g, 10.2 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 15.0 g) 中。將引發劑 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腓) (1.00 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 1.00 g) 中。經 4 小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 80°C 的燒瓶中，接著添加引發劑追蹤劑。將反應混合物攪拌 2 小時，冷卻至室溫，用甲醇 (17 g) 稀釋且沈澱至二異丙醚 (800 g) 中。將聚合物過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (8.00 g, 80%，重量平均分子量 3,972)。

實例 10

【0043】 圖 10 是製備 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的均聚物之合成流程。

【0044】 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的均聚物。將 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘 (1.00 g, 0.953 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 1.50 g) 中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (0.150 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 0.150 g) 中。將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 75°C 的燒瓶中且攪拌 8 h。將反應混合物冷卻至室溫，用丙酮 (0.900 g) 稀釋且自丙酮/二異丙醚 (1:1 25.0 g) 中沈澱為黏性固體，傾析，再溶解在丙酮 (2.40 g) 及甲醇 (0.500 g) 中且沈澱至二異丙醚 (20×反應體積) 中。將聚合物過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (0.550 g, 55%，重量平均分子量 3,000 道爾頓)。

實例 11

【0045】 圖 11 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的均聚物之合成流程。

【0046】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗的均聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗 (15.0 g, 17.3 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 60.0 g) 中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (2.25 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 2.25 g) 中。經 4 小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 90°C 的燒瓶中。將反應混合物冷卻至室溫，用四氫呋喃 (10×反應體積) 及丙酮 (5×反應體積) 稀釋且沈澱至二異丙醚 (2000 g) 中。將聚合物過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物 (7.96 g, 53%, 重量平均分子量 3,476 道爾頓)。

實例 12

【0047】 圖 12 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎗及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧

基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的共聚物之合成流程。

【0048】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘的共聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘 (3.00 g, 8.25 mmol) 及 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯醯氧基)乙醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘 (7.00 g, 6.67 mmol) 溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯 (3/7 v/v, 15.0 g) 中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈) (1.50 g) 溶解於乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v, 1.50 g) 中。經 4 小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 75°C 的燒瓶中。將反應混合物冷卻至室溫，自甲醇/二異丙醚 (1:1, 20×反應體積) 沈澱為黏性固體，再溶解至丙酮 (20.0 mL) 及甲醇 (0.300 g) 中，且自二異丙醚/甲醇 (19:1 v/v, 2000 mL) 中再沈澱，過濾且乾

燥，得到呈白色固體狀的標題化合物（6.00 g，60%，重量平均分子量 2,500 道爾頓）。

實例 13

【0049】 圖 13 是製備 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊的共聚物之合成流程。

【0050】 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊的共聚物。將 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊（4.50 g，12.4 mmol）及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基-1-(2-側氧基四氫呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊（10.5 g，12.1 mmol）溶解於乳酸乙酯/ γ -丁內酯（3/7 v/v，60.0 g）中。將 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腓)（2.25 g）溶解於乙腈/四氫呋喃（2/1 v/v，2.25 g）中。經 4

小時將單體及引發劑溶液逐滴添加至預加熱至 75°C 的燒瓶中。將反應混合物冷卻至室溫，用四氫呋喃（5×反應體積）及丙酮（5×反應體積）稀釋，自二異丙醚（20×反應體積）沈澱，過濾且乾燥，得到呈白色固體狀的標題化合物（11.0 g，73%，重量平均分子量 2,700 道爾頓）。

實例 14

【0051】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯（0.39 g）、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯（0.33 g）、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯（0.57 g）及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘（0.31 g）溶解在 12.81 g 乳酸乙酯/ γ -丁內酯（7/3 v/v）中來製成底部溶液。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯（185.54 g，0.967 mol）、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯（204.27 g，1.26 mol）、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯（127.98 g，0.29 mol）及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘（81.5 g，0.132 mol）溶解在 606 g 乳酸乙酯: γ -丁內酯（30/70 v/v）中來製備進料溶液。藉由將 65.96 g 引發劑（2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)）溶解在 66 g 乙腈/四氫呋喃（2/1 v/v）中來製備引發劑溶液。在裝有水冷凝器及監測燒瓶中反應的溫度計的 2 L 3 頸圓底燒瓶中進行聚合。使用頂置式攪拌器攪

拌內含物。反應器裝有底部溶液，並且將內含物加熱至 75°C。使用注射泵經 4 小時時間段將進料溶液及引發劑溶液進料至反應器中。隨後再攪拌內含物 2 小時，在此之後使用對苯二酚 (2.0 g) 使反應淬滅。將內含物冷卻至室溫，且自 10× (重量) 二異丙醚/甲醇 95/5 (w/w) 中沈澱出兩次。所獲得的聚合物在每一沈澱步驟之後在 50°C 下在真空中乾燥 24 小時，得到重量平均分子量為 5,200 道爾頓、分散度為 1.5 且對應的單體的單體組成為 36.0 莫耳%、47.5 莫耳%、11.0 莫耳%及 5.5 莫耳%的 500 g 聚合物。

實例 15

【0052】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物 (PDBT-F2 聚合物實例)。重複實例 14 的方法，除了使用等莫耳的 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘代替 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘。所獲得的聚合物的重量平均分子量為 6,300 道爾頓，分散度為 1.4，且對應的單體含量為 36.5 莫耳%、47.5 莫耳%、12.0 莫耳%及 5 莫耳%。

實例 16

【0053】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物 (TBPPDBTS-F2)。重複實例 14 的方法，除了使用等莫耳的 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(第三丁基)苯

基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎊代替 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎊。所獲得的聚合物的重量平均分子量為 5,200 道爾頓，分散度為 1.6，且對應的單體含量為 34 莫耳%、51 莫耳%、9 莫耳%及 6 莫耳%。

實例 17

【0054】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物。重複實例 14 的方法，除了使用等莫耳量的實例 9 的單體代替 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸 5-(4-(2-(1-乙基環戊氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎊。所獲得的聚合物的重量平均分子量為 5,200 道爾頓，分散度為 1.5，且對應的單體含量為 38 莫耳%、46 莫耳%、10 莫耳%及 6 莫耳%。

實例 18

【0055】 製備具有酸產生劑單元的四元共聚物。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯(0.53 g)、甲基丙烯酸(1S,3R,8S)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.3.1.1^{3,8}]十一烷-1-酯(0.44 g)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯(0.78 g)及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸苯基二苯并噻吩鎊(0.42 g)溶解在 20.0 g 乳酸乙酯/ γ 丁內酯(7/3 v/v)中來製得底部溶液。藉由將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-酯(7.50 g)、甲基丙烯酸(1S,3R,8S)-5-側氧基-4-氧雜三環[4.3.1.1^{3,8}]十一烷

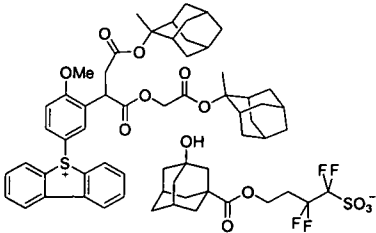
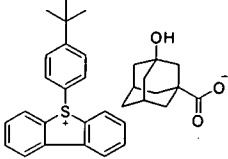
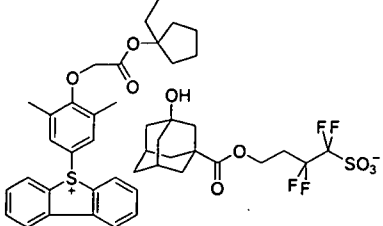
-1-酯 (12.23 g)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙-2-基)環己酯 (4.97 g) 及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙磺酸苯基二苯并噻吩鎊 (1.12 g) 溶解在 26.0 g 乳酸乙酯:γ-丁內酯 (3/7 v/v) 中來製備進料溶液。藉由將 2.59 g 引發劑 (2,2'-偶氮雙(2.4-二甲基戊腈)) 溶解在 2.59 g 乙腈/四氫呋喃 (2/1 v/v) 中來製備引發劑溶液。在裝有水冷凝器及監測燒瓶中反應的溫度計的 200 mL 3 頸圓底燒瓶中進行聚合。使用頂置式攪拌器攪拌內含物。反應器裝有底部溶液，並且將內含物加熱至 75°C。使用注射泵經 4 小時時間段將進料溶液及引發劑溶液進料至反應器中。隨後再攪拌內含物 2 小時，在此之後使用對苯二酚 (0.200 g) 使反應淬滅。將內含物冷卻至室溫，且自 10× (重量) 二異丙醚/甲醇 95/5 (w/w) 中沈澱出兩次。所獲得的聚合物在每一沈澱步驟之後在 50°C 下在真空中乾燥 24 小時，得到重量平均分子量為 5,000 道爾頓、分散度為 1.5 且對應的單體含量為 36 莫耳%、47 莫耳%、12 莫耳%及 5 莫耳%的 26 公克聚合物。

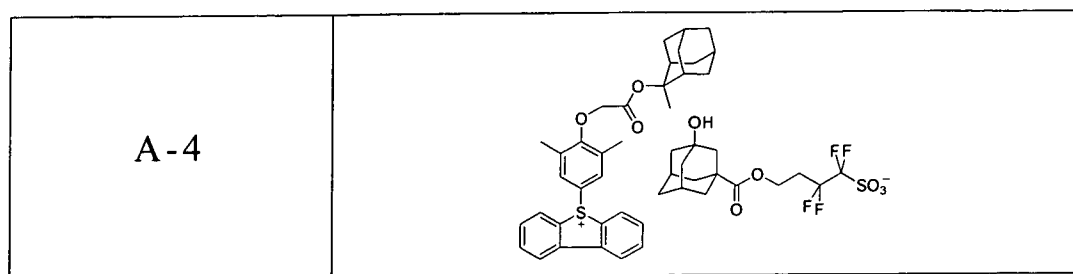
實例 19

【0056】 光阻劑組合物的製備及處理。用於製備光阻劑組合物的非聚合光酸產生劑及光可破壞淬滅劑 (統稱為「添加劑」) 概述在表 1 中。光阻劑組合物概述在表 2 中。實例 19 正型光阻劑組合物藉由將以下各者組合來製備：組分 1，5.33 g 10 重量%的實例 17 聚合物於乳酸乙酯中的溶液；組分 2，10.373 g 2 重量%添加劑 A-1 於乳酸乙酯中的溶液；組分 3，

0.320 g 0.5 重量%的四(2-羥丙基)乙二胺於乳酸乙酯中的溶液；組分 4，0.356 g 的 2 重量%添加劑 A-2 於乳酸乙酯中的溶液；組分 5，0.107 g 0.5 重量%氟化界面活性劑 (Omnova PF656) 於乳酸乙酯中的溶液；組分 6，4.737 g 乳酸乙酯；及組分 7，8.775 g 2-羥基異丁酸甲酯。使經調配的抗蝕劑藉由 0.01 微米 (μm) 聚四氟乙烯 (PTFE) 過濾器。將由此製備的抗蝕劑旋塗至矽晶圓上，軟烘烤以去除載體溶劑，並且經由光遮罩而暴露於 EUV 輻射中。隨後將成像的抗蝕劑層在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 60 秒，並且隨後用鹼性組合物水溶液顯影。

表 1.

添加劑	結構
A-1	
A-2	
A-3	



【0057】 對於以下表 2，組分 1-7 對應於在實例 19 中的描述。方括號中的組分量以單元公克表示。

表 2

實例	組分 1(聚合物)	組分 2 (PAG)	組分 3 (淬滅劑)	組分 4 (PDQ)	組分 5 (界面活性劑)	組分 6 (溶劑)	組分 7 (溶劑)
19 (C)	實例 17 [5.33]	A-1 [10.37]	[0.320]	A-2 [0.356]	[0.107]	[4.737]	[8.775]
20 (C)	實例 16 [9.378]	A-1 [14.79]	[0.563]	A-2 [0.626]	[0.188]	[9.826]	[14.63]
21 (C)	實例 18 [8.229]	--	[0.247]	--	[0.165]	[26.61]	[14.75]
22 (C)	實例 14 [55.43]	A-3 [94.24]	[13.31]	--	[1.109]	[48.17]	[87.75]
23 (I)	實例 9 [0.987]*	--	[2.467]	--	[0.197]	[24.64]	[11.70]
24 (I)	實例 10 [0.205]*	--	[0.513]	--	[0.041]	[4.903]	[2.388]

25 (I)	實例 11 [0.247]*	--	[0.617]	--	[0.049]	[6.162]	[2.925]
26 (I)	實例 12 [0.247]*	--	[0.617]	--	[0.049]	[6.162]	[2.925]
27 (I)	實例 11 [15.64]**	--	[0.704]	實例 1 [4.543]***	[0.235]	[21.25]	[17.64]
28 (I)	實例 12 [15.64]	--	[0.938]	實例 1 [6.057]***	[0.313]	[33.54]	[23.52]
29 (I)	實例 13 [15.64]	--	[0.938]	實例 1 [6.057]***	[0.313]	[33.54]	[23.52]
30 (C)	實例 16 [7.867]	A-4 [9.745]	[0.472]	實例 1 [0.762]***	[0.157]	[9.296]	[11.70]
31 (C)	實例 15 [15.92]	--	[0.478]	--	[0.318]	[25.76]	[17.52]

*以固體形式添加。

**以 7.50 重量%乳酸乙酯溶液形式添加。

***以 0.5 重量%乳酸乙酯形式添加。

【0058】 臨界尺寸均勻性. 臨界尺寸均勻性 (CDU) 計算為對於十個視野 (Fields of View, FOV) 測量每一 FOV 的 36 個接觸孔的 3 個 σ (三個標準差), 所有測量在 1:1 半間距下的 30 nm 接觸孔解析度的最佳暴露/最佳焦點處進行。每一數據點已經相對標準 EUV 光阻劑預歸一化, 所述標準 EUV 光阻劑在每一微影槽中運行以消除變化性及噪音。表 3 中呈現的

結果展示出最低(最佳)CDU 值由本發明實例 23 光阻劑展現。在表 3 中，實例 23 的 CDU 歸一化為 1，並且用「◇」標示。相對於所述實例表現差 0-5%的比較實例用「●」標示；相對於所述實例表現差 5%-15%的比較實例用「■」標示；並且相對於所述實例表現差 >15%的比較實例用「□」標示。在表 3 中，「聚 PAG」是指包括 50 至 100 莫耳%光酸產生重複單元的聚合物，「聚合物結合的 PAG」是指包括量小於 50 莫耳%的光酸產生重複單元的聚合物，且「游離 PAG」是指非聚合物結合的光酸產生劑。

表 3

實例	PAG 類型	相對 CDU
實例 23	聚 PAG	◇
比較實例 19	聚合物結合的 PAG + 游離 PAG	□
比較實例 31	聚合物結合的 PAG	□
比較實例 22	聚合物結合的 PAG + 游離 PAG	□
比較實例 20	聚合物結合的 PAG + 游離 PAG	■

【0059】 清除劑量。 清除的極紫外線 (EUV) 劑量測量為在 5%剩餘膜厚度下的劑量。數據在日本石版印刷技術 (Litho Tech Japan, LTJ) EVUES-9000 工具上或在 Albany MET 工具上在奧爾巴尼紐約州立大學 (the State University of New York, Albany) 的奈米尺寸科學及技術學會 (the College of Nanoscale Science and Technology) 收集。處理條件是在 110°C 下軟烘烤

90 秒，在 100°C 下曝光後烘烤 60 秒，且在室溫下在 0.26 N 氫氧化四甲基銨顯影劑中顯影 30 秒。

【0060】 清除劑量結果概述在表 4 中。本發明實例的 23-26 的清除劑量值歸一化至比較實例 21 的 1.00 的值。低於 1.00 的值代表清除能量劑量的期望的減小。結果展示出，本發明的光阻劑組合物 23-26 展現相對於實例 21 比較清除能量劑量實質上降低。結果與以下假設一致：自聚合物結合的 PAG (聚合物結合的 PAG+添加劑 PAG) 進展至聚 PAG 將產生歸因於 PAG 密度及均勻性的敏感性增加。

表 4

實例	PAG 類型	歸一化的 E_0
比較實例 21	聚合物結合的 PAG	1.00
實例 23	聚 PAG	0.69
實例 24	聚 PAG	0.64
實例 25	聚 PAG	0.61
實例 26	聚 PAG	0.54

【0061】 在表 5 中，本發明實例 27-29 歸一化至比較實例 31 的 1.00 的值。低於 1.00 的值代表清除能量劑量的期望的減小。結果展示出，本發明的光阻劑組合物 27-29 展現相對於實例 31 比較清除能量劑量降低。結果再次與以下假設一致：自聚合物結合的 PAG 進展至聚 PAG 將產生歸因於 PAG 密度及均勻性的敏感性增加。

表 5

實例	PAG 類型	歸一化的 E_0
比較實例 31	聚合物結合的 PAG	1.00
實例 27	聚 PAG	0.83
實例 28	聚 PAG	0.69
實例 29	聚 PAG	0.97

【0062】 對比度斜率. EUV 對比度斜率測量為在正型顯影期間在 95%與 5%膜厚度之間對比度曲線的斜率。數據在日本石版印刷技術 (LTJ) EVUES-9000 工具上或在 Albany MET 工具上在奧爾巴尼紐約州立大學的奈米尺寸科學及技術學會) 收集。處理條件是在 110°C 下軟烘烤 90 秒, 在 100°C 下曝光後烘烤 60 秒, 且在室溫下在 0.26 N 氫氧化四甲基銨顯影劑中顯影 30 秒。在表 6 中, 比較實例 30 的對比度斜率歸一化為 1.00, 並且用「◇」標示。相對於比較實例勝過 10%-20% 的本發明實例用「■」標示; 且相對於比較實例勝過 >20% 的本發明實例用「□」標示。結果展示出, 對於對比度斜率特性, 本發明的實例 27 勝過比較實例 30 至少 10%, 且本發明實例 28 及 29 勝過比較實例 30 至少 20%。

表 6

實例	PAG 類型	相對對比度斜率
比較實例 30	聚合物結合的 PAG + 游離 PAG	◇
實例 27	聚 PAG	■
實例 28	聚 PAG	□
實例 29	聚 PAG	□

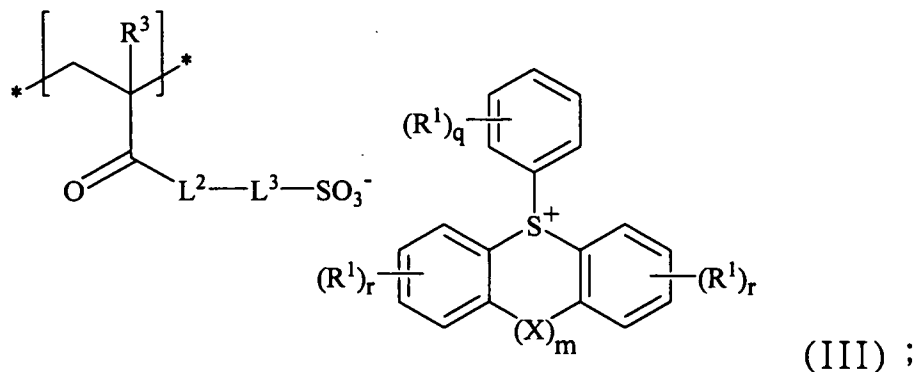
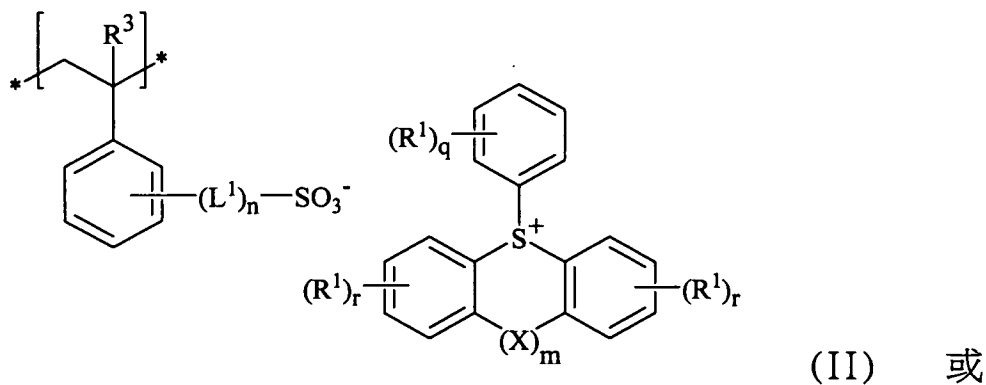
【0063】 在表 7 中，比較實例 19 的對比度斜率歸一化為 1，並且用「◇」標示。勝過比較實例 >20% 的本發明實例用「□」標示。結果展示出，對於對比度斜率特性，本發明實例 23-26 勝過比較實例 21 至少 20%。結果與以下假設一致：自聚合物結合的 PAG 進展至聚 PAG 將產生更大(更負性)對比度斜率。

表 7

實例	PAG 類型	相對對比度斜率
比較實例 21	聚合物結合的 PAG	◇
實例 23	聚 PAG	□
實例 24	聚 PAG	□
實例 25	聚 PAG	□
實例 26	聚 PAG	□

申請專利範圍

1. 一種聚合物，其包括以全部重複單元的 100 莫耳%計 60 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元；其中所述光酸產生重複單元中的每一個包括陰離子、光酸產生陽離子及鹼溶解度增強官能基；其中所述陰離子或所述光酸產生陽離子是聚合物結合的；其中所述鹼溶解度增強官能基選自由以下各者組成之群：第三羧酸酯基、第二羧酸酯基、縮醛基、縮酮基、內酯基、磺內酯基、 α -氟化酯基、 β -氟化酯基、 α, β -氟化酯基、聚伸烷基二醇基、 α -氟化醇基及其組合，其中所述第二羧酸酯基之二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代；且其中各所述光酸產生重複單元獨立地具有結構



其中

q 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0、1、2、3、4 或 5；

r 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為 0、1、2、3 或 4；

R¹ 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為鹵素、未經取代或經取代的 C₁₋₄₀ 烴基或未經取代或經取代的 C₁₋₄₀ 伸烴基；

m 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0 或 1；

X 在每一光酸產生重複單元中獨立地為單鍵、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(R²)₂-、-C(R²)(OH)-、-C(=O)O-、-C(=O)N(R²)-、-C(=O)C(=O)-、-S(=O)-或-S(=O)₂-，其中 R² 在每次出現時獨立地為氫或 C₁₋₁₂ 烴基；

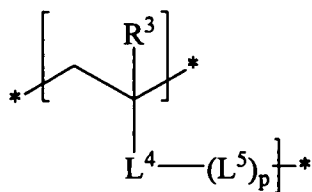
R³ 在所述重複單元中的每一個獨立地為 H、F、-CN、C₁₋₁₀ 烷基或 C₁₋₁₀ 氟烷基；

n 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 0 或 1；

L¹ 及 L³ 在所述重複單元中的每一個各自獨立地是未經取代或經取代的 C₁₋₂₀ 伸烴基，其中所述經取代的 C₁₋₂₀ 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 -O-、-S-、-NR⁴、-PR⁴、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-OC(O)O-、-N(R⁴)C(O)-、-C(O)N(R⁴)-、-OC(O)N(R⁴)-、-N(R⁴)C(O)O-、-S(O)-、-S(O)₂-、-N(R⁴)S(O)₂-、-S(O)₂N(R⁴)-、-OS(O)₂- 或 -S(O)₂O-，其中 R⁴ 是 H 或 C₁₋₁₂ 烴基；且

L² 在所述重複單元中的每一個獨立地為 -O-、-C(O)-或

- N(R⁵)-，其中 R⁵ 是 H 或 C₁₋₁₂ 烴基。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的聚合物，其包括 95 至 100 莫耳%的所述光酸產生重複單元。
 3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的聚合物，其中所述光酸產生重複單元衍生自單一單體。
 4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的聚合物，其中所述光酸產生重複單元衍生自至少兩種不同單體。
 5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的聚合物，其中所述鹼溶解度增強官能基是第三羧酸酯基、縮醛基、縮酮基、內酯基或其組合。
 6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的聚合物，其中所述鹼溶解度增強官能基是第三羧酸酯基、內酯基或其組合。
 7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的聚合物，其中所述光酸產生陽離子包括所述鹼溶解度增強官能基。
 8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的聚合物，其中在所述光酸產生重複單元中的每一個中出現一次的 R¹ 存在，其將所述光酸產生陽離子共價連接至所述聚合物，且具有結構



其中

R³ 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 H、F、-CN、

C₁₋₁₀ 烷基或 C₁₋₁₀ 氟烷基；

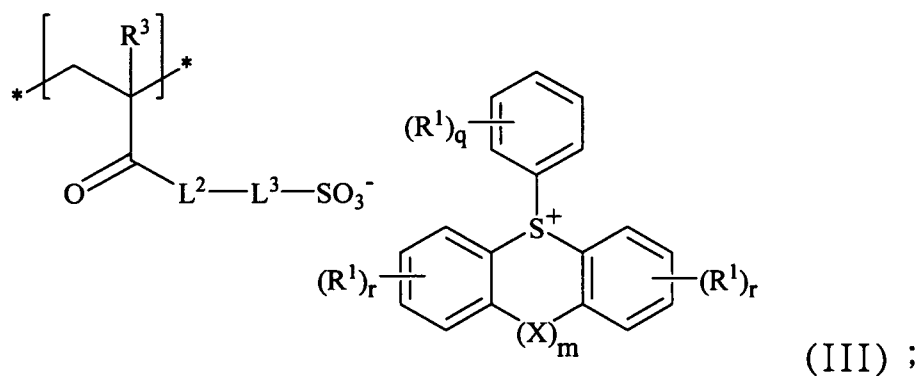
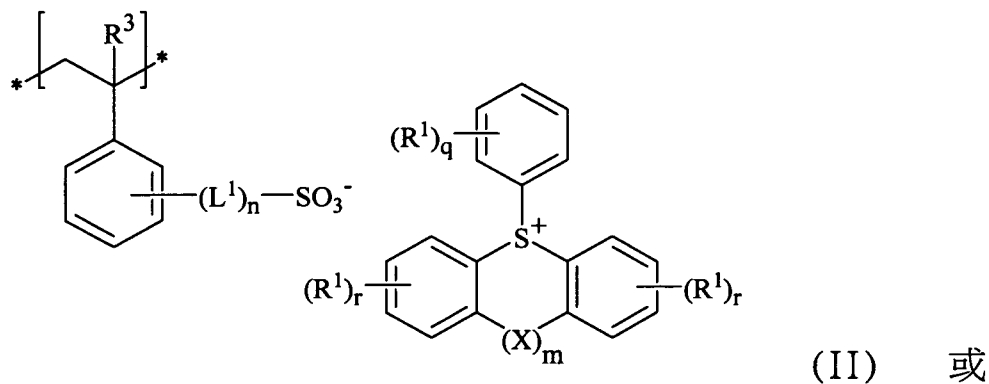
L⁴ 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 1,2-伸苯基、1,3-伸苯基、1,4-伸苯基、-C(O)O-、-C(O)C(O)-或 -C(O)N(R⁵)-，其中 R⁵ 是 H 或 C₁₋₁₂ 烴基；

p 在所述重複單元中的每一個中獨立地為 0 或 1；且

L⁵ 在所述重複單元中的每一個中獨立地為未經取代或經取代的 C₁₋₂₀ 伸烴基，其中所述經取代的 C₁₋₂₀ 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 -O-、-S-、-NR⁴、-PR⁴-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-OC(O)O-、-N(R⁴)C(O)-、-C(O)N(R⁴)-、-OC(O)N(R⁴)-、-N(R⁴)C(O)O-、-S(O)-、-S(O)₂-、-N(R⁴)S(O)₂-、-S(O)₂N(R⁴)-、-OS(O)₂- 或 -S(O)₂O-，其中 R⁴ 是 H 或 C₁₋₁₂ 烴基。

9. 一種光阻劑組合物，其包括如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的聚合物及溶劑。
10. 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 9 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暴露於活化輻射中；及
 - (c) 使所述暴露的光阻劑組合物層顯影以提供抗蝕劑凸紋影像。
11. 一種聚合物，其包括以全部重複單元的 100 莫耳%計 50 至 100 莫耳%的光酸產生重複單元；其中所述光酸產生

重複單元中的每一個包括陰離子、光酸產生陽離子及鹼溶解度增強官能基；其中所述陰離子或所述光酸產生陽離子是聚合物結合的；其中所述鹼溶解度增強官能基選自由以下各者組成之群：第三羧酸酯基、第二羧酸酯基、縮醛基、縮酮基、內酯基、磺內酯基、 α -氟化酯基、 β -氟化酯基、 α, β -氟化酯基、聚伸烷基二醇基、 α -氟化醇基及其組合，其中所述第二羧酸酯基之二級碳經至少一個未經取代或經取代的 C_{6-40} 芳基取代；且其中各所述光酸產生重複單元獨立地具有結構



其中

q 在每一光酸產生重複單元中獨立地為 0、1、2、3、4 或 5；

r 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為

0、1、2、3 或 4；

R^1 在每一光酸產生重複單元中在每次出現時獨立地為鹵素、未經取代或經取代的 C_{1-40} 烴基或未經取代或經取代的 C_{1-40} 伸烴基；

m 在每一光酸產生重複單元中為 1；

X 在每一光酸產生重複單元中獨立地為單鍵、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(R^2)(OH)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)N(R^2)-$ 、 $-C(=O)C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 或 $-S(=O)_2-$ ，其中 R^2 在每次出現時獨立地為氫或 C_{1-12} 烴基；

R^3 在所述重複單元中的每一個獨立地為 H、F、 $-CN$ 、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基；

n 在所述重複單元中的每一個獨立地為 0 或 1；

L^1 及 L^3 在所述重複單元中的每一個各自獨立地是未經取代或經取代的 C_{1-20} 伸烴基，其中所述經取代的 C_{1-20} 伸烴基可以視情況包括一個或多個鏈中含二價雜原子的基團，所述鏈中含二價雜原子的基團為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4$ 、 $-PR^4-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-N(R^4)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R^4)-$ 、 $-OC(O)N(R^4)-$ 、 $-N(R^4)C(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^4)S(O)_2-$ 、 $-S(O)_2N(R^4)-$ 、 $-OS(O)_2-$ 或 $-S(O)_2O-$ ，其中 R^4 是 H 或 C_{1-12} 烴基；且

L^2 在所述重複單元中的每一個獨立地為 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 或 $-N(R^5)-$ ，其中 R^5 是 H 或 C_{1-12} 烴基。

圖式

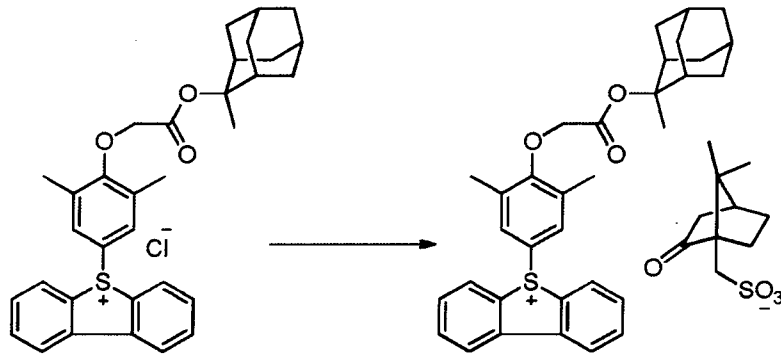


圖1



圖2

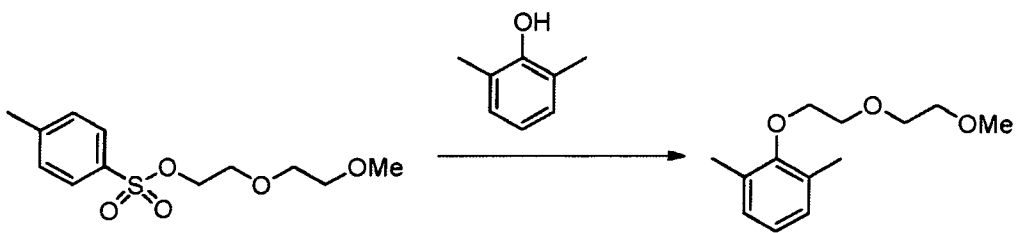


圖3

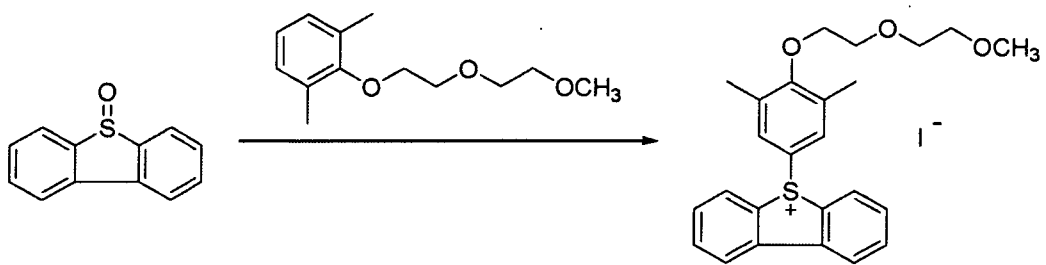


圖4

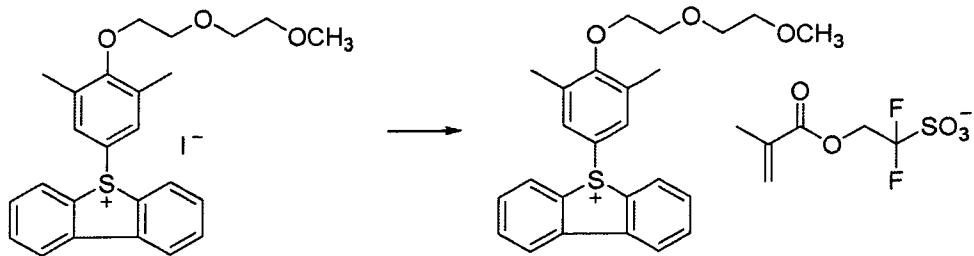


圖5

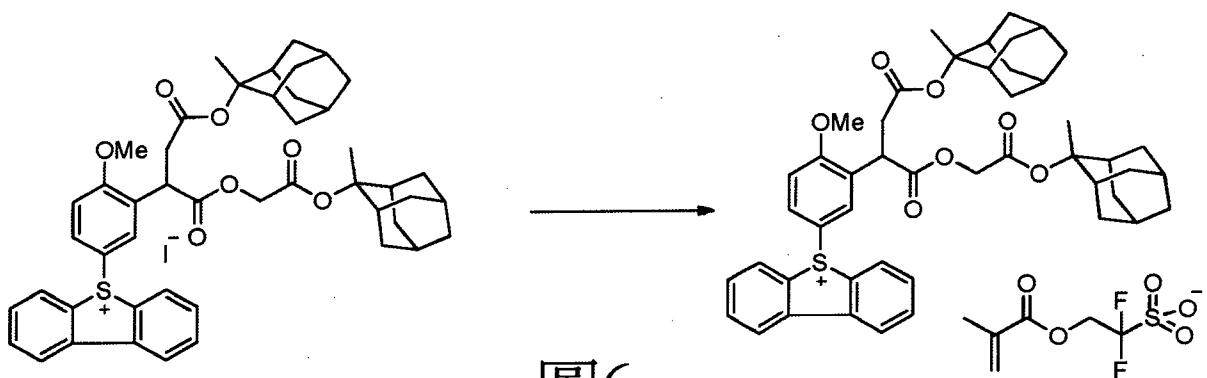


圖6

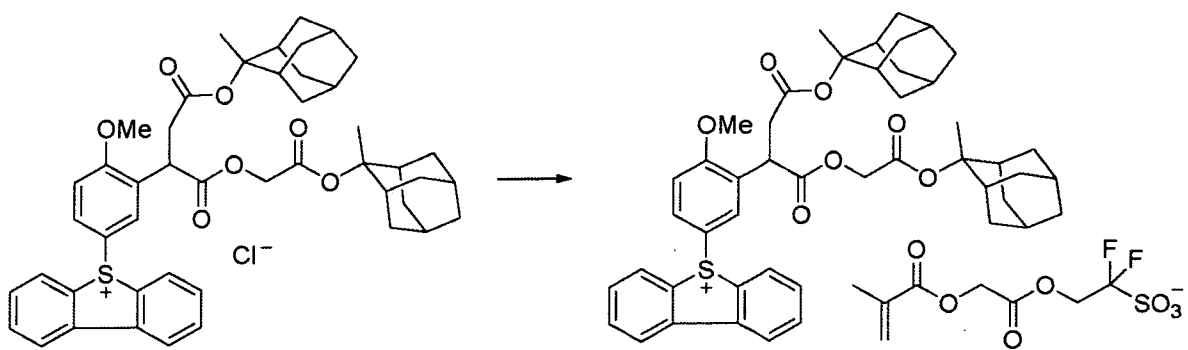


圖7

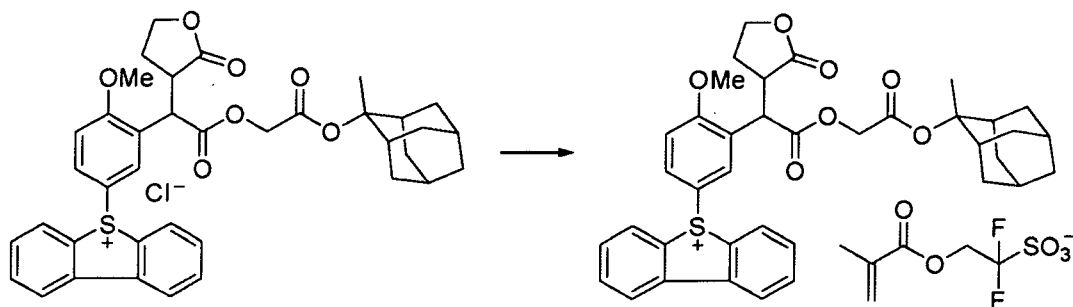


圖8

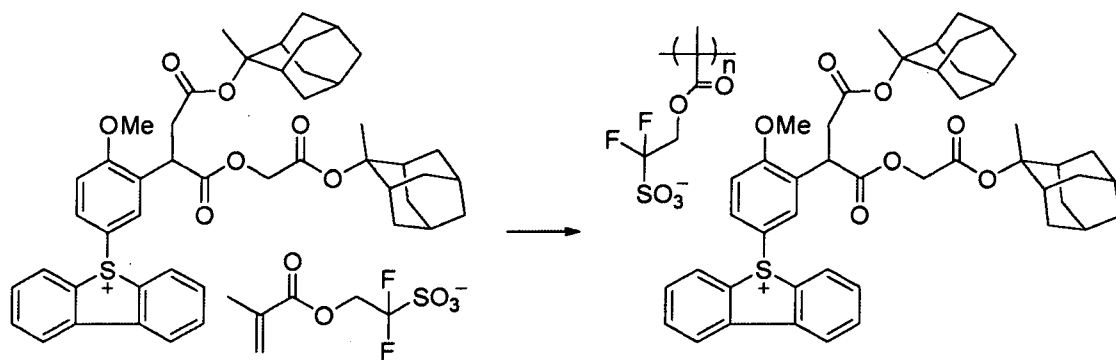


圖9

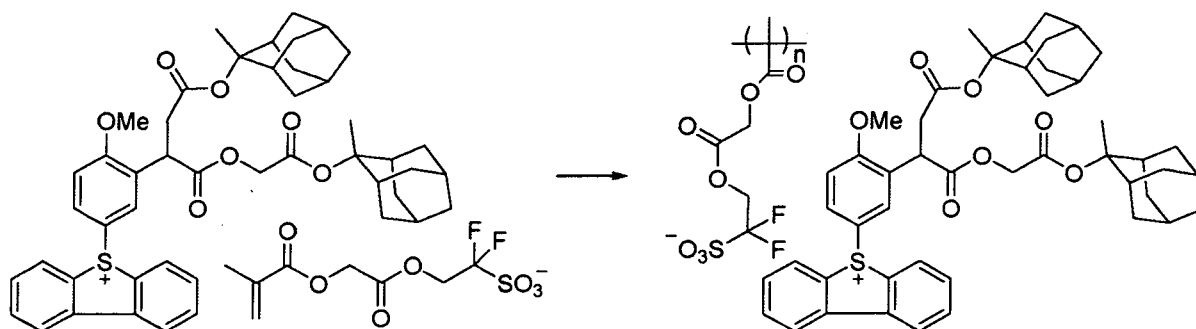


圖10

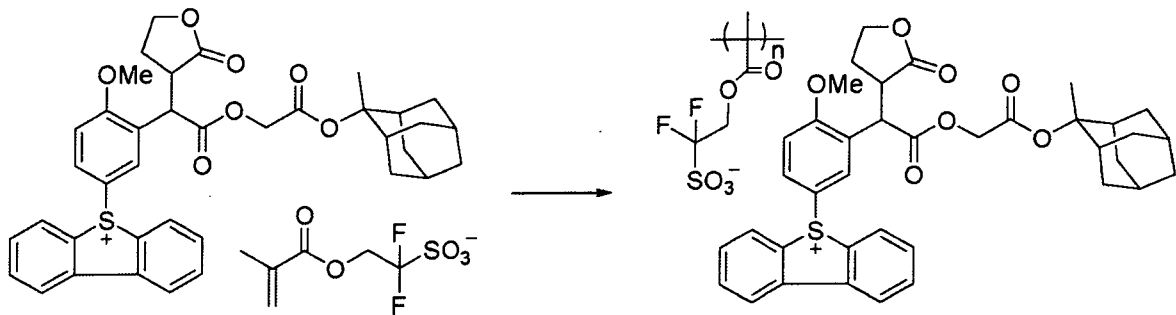


圖11

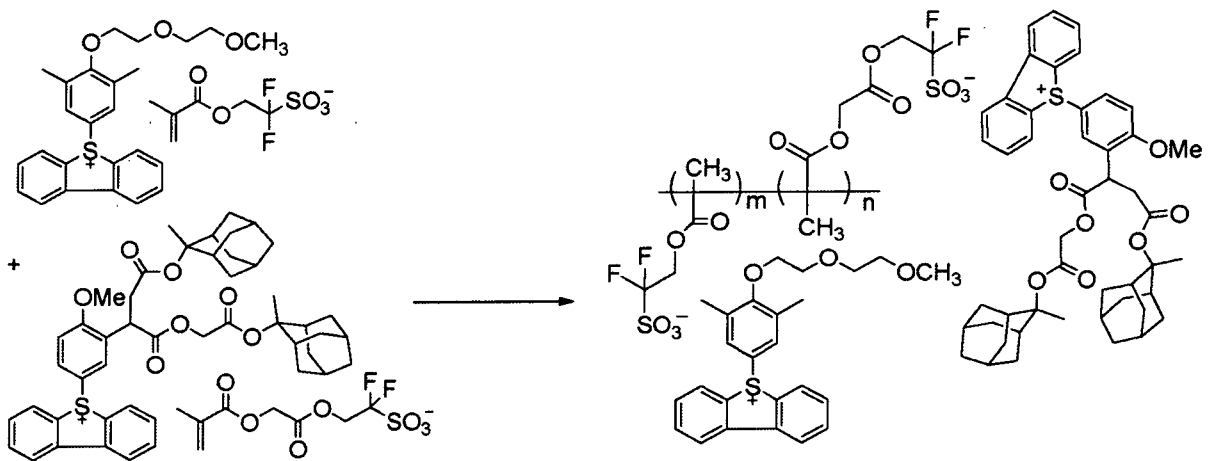


圖12

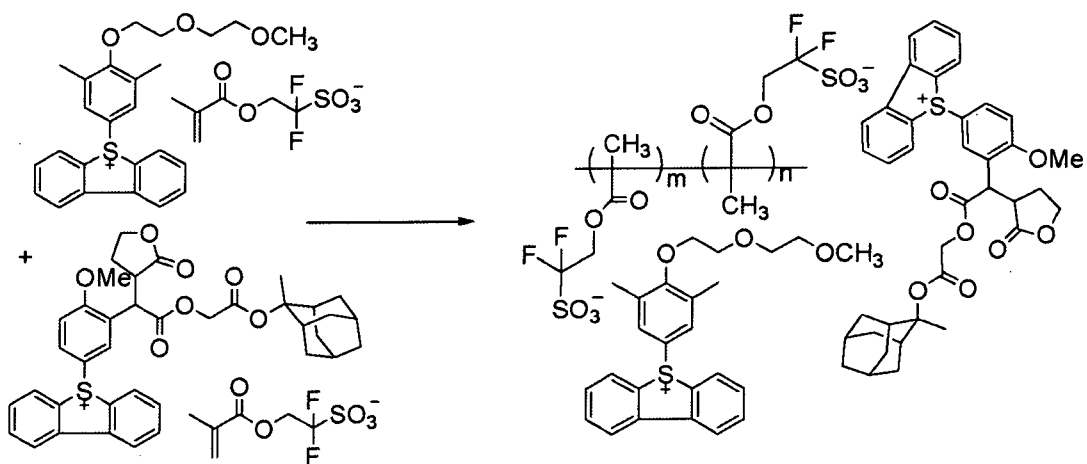


圖13