I498675

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I498675 B**

**(45)公告日： 中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日**

(21)申請案號：102133125 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 09 月 13 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/004 (2006.01)* *C07C381/12 (2006.01)*
*H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2012/09/15 美國 61/701,614

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

(72)發明人：拉貝美 保羅 J LABEAUME, PAUL J. (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2002-69110A US 2007/0148592A1

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

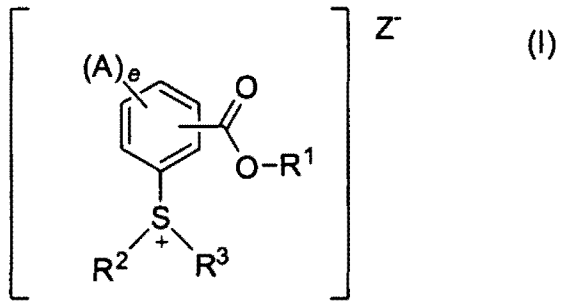
酸產生劑化合物及含該化合物之光阻劑

ACID GENERATOR COMPOUNDS AND PHOTORESISTS COMPRISING SAME

(57)摘要

提供酸產生劑化合物，其特別適用作為光阻劑組成物成分。在一較佳之態樣，提供環狀銃鹽及包括此種化合物之光阻劑組成物。在另一較佳之態樣，提供酸產生劑化合物，其包括一個或多個共價連接之酸不穩定部分，特別是含酯之酸不穩定部分。

Acid generator compounds are provided that are particularly useful as a photoresist composition component. In one preferred aspect, cyclic sulfonium salt and photoresist compositions that comprise such compounds are provided. In another preferred aspect, acid generator compounds re provided that comprise one or more covalently linked acid-labile moieties, particularly ester-containing acid-labile moieties.




(I)

I498675

公告本

# 發明摘要

※ 申請案號：102133125

※ 申請日：102.9.13

※IPC 分類：G03F7/004 (2006.01)
C07C381/12 (2006.01)
H01L21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

酸產生劑化合物及含該化合物之光阻劑

ACID GENERATOR COMPOUNDS AND PHOTORESISTS COMPRISING SAME

【中文】

提供酸產生劑化合物，其特別適用作爲光阻劑組成物成分。在一較佳之態樣，提供環狀銃鹽及包括此種化合物之光阻劑組成物。在另一較佳之態樣，提供酸產生劑化合物，其包括一個或多個共價連接之酸不穩定部分，特別是含酯之酸不穩定部分。

【英文】

Acid generator compounds are provided that are particularly useful as a photoresist composition component. In one preferred aspect, cyclic sulfonium salt and photoresist compositions that comprise such compounds are provided. In another preferred aspect, acid generator compounds re provided that comprise one or more covalently linked acid-labile moieties, particularly ester-containing acid-labile moieties.

本書公

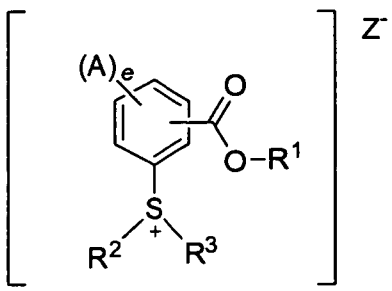
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（　　）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：




(I)

# 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)

酸產生劑化合物及含該化合物之光阻劑

ACID GENERATOR COMPOUNDS AND PHOTORESISTS COMPRISING SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於新的酸產生劑化合物。在一較佳之態樣，提供環狀銃鹽及包括此種化合物之光阻劑組成物。在另一較佳之態樣，提供酸產生劑化合物，其包括一個或多個共價連接之酸不穩定部分，特別是含酯之酸不穩定部分。

【先前技術】

【0002】光阻劑係用來轉移影像至基板上之光敏薄膜。彼等形成負影像或正影像。塗布光阻劑於基板上後，透過有圖案之光罩將該塗層曝光於活化能量來源(諸如紫外光)，使該光阻劑塗層中形成潛像。光罩具有對活化輻射不透明或透明之區域，該區域定義出欲轉移至底層基板之影像。經由顯影阻劑塗層中之潛像而提供浮雕影像。

【0003】習知之光阻劑可提供具有足夠用於許多現有商業應用之解析度及尺寸之特點。然而於許多其他應用上，仍存在能提供高解析度之次微米尺寸影像之新光阻劑之需要。

【0004】曾做過各種改變光阻劑組成物構成之嘗試以改善功能特性之性能。在其他方面，曾報告使用於光阻劑組成物之多種光活性化合物。請參見 US 20070224540；EP1906241 及 JP4369375B。

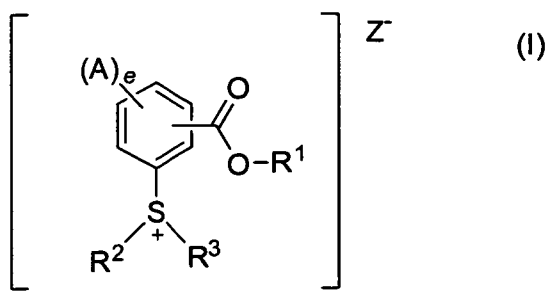
亦曾採用極紫外光及電子束成像技術。請參見 U.S. Pat. 7,459,260。EUV 利用短波長輻射，一般在 1 nm 至 40 nm 間，通常採用 13.5 nm 輻射。

【0005】EUV 光阻劑之發展持續成爲實現 EUV 微影(EUVL)技術之具挑戰性的問題。所需者爲發展可提供高解析度之良好特點之材料，包含低線寬粗糙度(LWR)，以及給予晶片產出率之充分敏感度。

【發明內容】

【0006】現在我們發現特別適用作爲光阻劑組成物成分之新的酸產生劑化合物。在較佳之態樣，本發明之酸產生劑化合物及光阻劑特別適用於 EUV 成像。

【0007】在第一態樣，提供相應於下列式(I)之酸產生劑化合物：




(I)

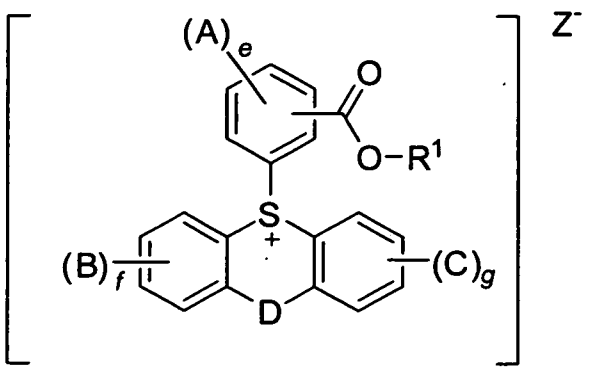
其中，$R^1$爲提供酸不穩定部分之非氫取代基；

A 爲氫或非氫取代基；*e* 爲 0 至 4 之整數；

$R^2$及 $R^3$爲相同或不同之非氫取代基，且 $R^2$及 $R^3$可一起形成芳香環或非芳香環；以及 Z 爲相對陰離子。在某些態樣，式(I)排除其中 $R^2$及 $R^3$各爲未經取代之苯基；$-(C=O)OR^1$爲對位取代基；$R^1$爲第三丁基或$-C(CH_3)_2(C_6H_5)$，以及 *e* 爲 0 的兩種化合物。

【0008】另一態樣，提供相應於下列式(II)之酸產生劑化合

物：



(II)

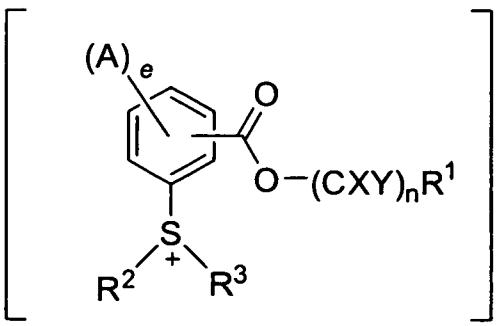
其中，$R^1$為提供酸不穩定部分之非氫取代基；

A、B及C各自獨立為氫或非氫取代基；

D為單鍵、>C=O、>S(O)、$>S(O)_2$、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)-C(=O)-、-O-、CHOH、$CH_2$或S；

*e*、*f*及*g*各獨立為0至4之整數；以及$Z^-$為相對陰離子。

【0009】在進一步之態樣，提供相應於下列式(III)之酸產生劑化合物：



(III)

其中，$R^1$為提供酸不穩定部分之非氫取代基；

X及Y獨立為氫或非氫取代基；

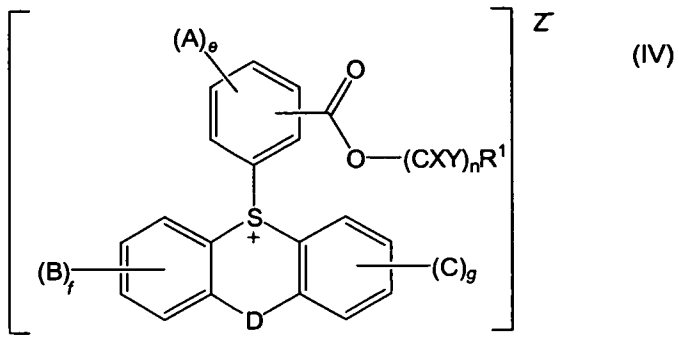
A為氫或非氫取代基；

$R^2$及$R^3$為相同或不同之非氫取代基，且$R^2$及$R^3$可一起形成芳香或非芳香環；

n為正整數；*e*為0至4之整數；以及

$Z^-$為相對陰離子。

【0010】在更進一步之態樣，提供相應於下列式(IV)之酸產生劑化合物：



(IV)

其中，$R^1$為提供酸不穩定部分之非氫取代基；

X 及 Y 獨立為氫或非氫取代基；

A、B 及 C 各獨立為氫或非氫取代基；

D 為單鍵、>C=O、>S(O)、>S(O)$_2$、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)-C(=O)-、-O-、-CHOH-、-CH$_2$-或-S-；

n 為正整數；*e*、*f* 及 *g* 為相同或不同的 0 至 4 之整數；以及 $Z^-$為相對陰離子。

【0011】在某些較佳之態樣，上述式中，$R^1$可包括酯部分(包含酸不穩定酯部分)。例如，例示性之較佳 $R^1$基團包含第三丁基，或更佳地，$R^1$ 提供包含另一酯連結之另一酸不穩定基(諸如其中 $R^1$ 為-(CH$_2$)n(C=O)O-ALG)，其中，在式(I)及(II)之情況下，n 為正整數，且在式(III)及(IV)之情況下，n 為整數(諸如 0 至 12 之整數)，以及在各式(I)至(IV)中，n 較佳為 8、6、4 或更低，且 ALG 為產生酸不穩定部分之基團(如，提供連結於酯之四級碳原子)，諸如 ALG 為第三丁基或連結用四級碳之環系(諸如 1-乙基環戊基或甲基金剛烷基)。

【0012】式(II)及(IV)中，D 較佳可為單鍵(提供 5-員環)、>C=O

或-$CH_2$-。

【0013】上述各式(I)及(III)中，$R^2$及 $R^3$合適地爲相同或不同及合適地可爲視需要經取代之環狀或非環狀基團，諸如視需要經取代之 $C_{1-20}$烷基、$C_{1-20}$烷氧基；或視需要經取代之環基，諸如視需要經取代之 $C_{5-30}$環烷基(例如環己基、金剛烷基)；視需要經取代之碳環芳基諸如苯基、萘基、蒽基；或視需要經取代且具有 1 至 3 個 N、O 或 S 成員之雜芳香環。在某些實施例中，$R^2$及 $R^3$之一者或兩者爲視需要經取代之苯基，包含其中 $R^2$及 $R^3$之一者或兩者各爲未經取代之苯基。

【0014】在更進一步之態樣，提供包括-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓之陽離子成分之酸產生劑化合物。

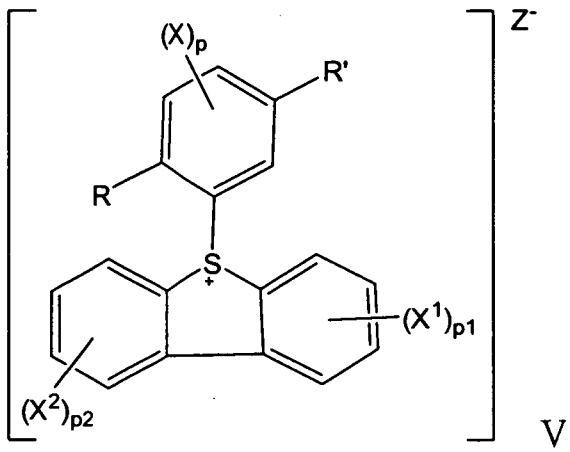
【0015】另一態樣，提供選自於由下列各者所組成之群組之酸產生劑化合物：

(i)5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽；

(ii)5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽；以及

(iii)5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 4-((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊并[a]菲-17-基)戊醯基氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽。

【0016】在更進一步之態樣，提供相應於下列式(V)之酸產生劑化合物：



V

其中，

Z 爲相對陰離子；

R 及 R '爲相同或不同之非氫取代基；

各個 X、$X^1$ 及 $X^2$ 爲相同或不同且各爲氫或非氫取代基；

p 爲 0(在 X 爲氫之情況下)、1、2、3 或 4；以及

$p^1$ 及 $p^2$ 各自獨立爲 0 (在 $X^1$ 及 $X^2$ 基團分別爲氫之情況下)、1、2、3 或 4。

【0017】在某些較佳實施例中，式(V)之一個或多個 R、R'、X、$X^1$ 及 $X^2$ 爲酸不穩定基。合適之酸不穩定基可爲多種部分，包含酸不穩定酯類及縮醛類，諸如視需要經取代之乙基環戊基酯、甲基金剛烷基酯、乙基金剛烷基酯、第三丁酯、苯酯、萘酯及其他。在某些較佳之態樣，式(V)之化合物含有 1 或 2 個共價連接之酸不穩定基。

【0018】本發明化合物(包含上述式(I)至(V)之任一化合物)中，陰離子 Z 合適地可爲無機或有機基團。合適之無機基團包含如鹵素，諸如 $I^-$ 及 $Br^-$。合適之有機化合物可包含芳香族及非芳香

族基團，包含含苯基陰離子及脂族陰離子，諸如可合適地含有一個或多個酸不穩定基(-$COO^-$、$SO_3^-$)之 $C_{1-30}$ 烷基等。較佳之有機陰離子具有一個或多個拉電子基，諸如氟。本發明酸產生劑化合物之特佳的相對陰離子(諸如上述式 I 及 II 之 Z)包含具有 1 至 20 個碳原子及一個或多個氟原子之陰離子。特佳之陰離子(諸如上述式 I 及 II 之 Z)爲氟化磺酸，如具有 1 至 20 個碳原子及一個或較佳爲多個氟原子，諸如 1 至 12 個氟原子，特別是在-$SO_3^-$部分之碳原子 $\alpha$ 及 $\beta$ 上有氟取代之磺酸。

【0019】在某些較佳之態樣，本發明酸產生劑可共價連接至聚合物。此種聚合物可合適地利用作爲光阻劑組成物之成分。該聚合物包括共價連接之酸產生劑化合物以外，亦可包括之酸不穩定基。在此態樣，本發明離子性酸產生劑之陰離子成分而非陽離子成分可合適地共價連接至聚合物，或該酸產生劑之陽離子成分而非陰離子成分可共價連接至聚合物，或該酸產生劑之各個陰離子及陽離子成分可共價連接至聚合物。

【0020】在較佳之態樣，酸產生劑化合物可包括有共價結合酸不穩定基之陽離子成分，其中，該酸不穩定基之裂解產物包括相當大體積之部分，如碳脂環(全部爲碳環原子之非芳香環)、雜脂環(有一個或多個 N、O 或 S 環原子之非芳香環)、芳香基團，諸如視需要經取代之苯基、萘基及蒽。例如，此酸不穩定基較佳爲包括視需要經取代之環戊基、環己基、環庚基、環辛基、金剛烷基、苯基、萘基或在單環或多環結構中具有 5 至 20 個或更多環原子之其他基團。

【0021】不受理論所約束，咸信，使用此種大體積部分之酸

不穩定基可加強包括酸產生劑化合物之光阻劑的微影性能，包含提供加強之對比度(相對於不包含此種大體積部分之可比較系統)。

【0022】特佳之本發明光阻劑可包括有效成像量之一種或多種本文所揭露之酸產生劑化合物及合適之聚合物成分。本發明之光阻劑亦可包括不同之酸產生劑化合物之混合物，典型爲 2 或 3 種不同酸產生劑化合物之混合物，更典型爲總共由 2 種不同酸產生劑化合物所組成之混合物。

【0023】亦提供形成本發明光阻劑組成物之浮雕影像(包含次-50 nm 或次-20 nm 尺寸之圖案線)之方法。亦提供具有本發明光阻劑組成物塗布於其上之基板(諸如微電子晶片)。

**【圖式簡單說明】**

無

**【實施方式】**

【0024】如本文所稱，酸產生劑化合物可在曝光於活化輻射(諸如 EUV 輻射、電子束輻射)或其他輻射源(諸如 193 nm 波長輻射)時產生酸。如本文所稱之酸產生劑化合物亦可稱爲光酸產生劑化合物。

*酸產生劑化合物*

【0025】如以上所討論，較佳之酸產生劑化合物包含如上述定義之式(I)、(II)、(III)、(IV)及(V)者。

【0026】上述式(I)、(II)、(III)、(IV)及(V)中，合適之非氫取代基(包含如式(I)至(IV)中之取代基 A、B 及 C)可爲如鹵基(F、Cl、Br 或 I)；氰基、硝基、羥基、視需要經取代之 C1-20 烷基、視需

要經取代之 C1-20 烷氧基，諸如視需要經取代之烷基(如，視需要經取代之 C1-10 烷基)、視需要經取代之較佳具有 2 至約 20 個碳原子之烯基或炔基，諸如烯丙基；視需要經取代之較佳具有 1 至約 20 個碳原子之酮；視需要經取代之較佳具有 1 至約 20 個碳原子之烷基硫基；視需要經取代之較佳具有 1 至約 20 個碳原子之烷基亞磺醯基；視需要經取代較佳具有 1 至約 20 個碳原子之烷基磺醯基；視需要經取代之較佳具有 1 至約 20 個碳原子之羧基(其包含諸如-COOR' 之基團，其中，R' 爲 H 或 C1-8 烷基，該基團包含實質上與光酸無反應性之酯類)；視需要經取代之烷芳基，諸如視需要經取代之苯甲基、視需要經取代之碳環芳基，諸如視需要經取代之苯基、萘基、蒽基，或視需要經取代之雜脂環基或雜芳香基，諸如吡啶基、呋喃基、吡咯、噻吩、呋喃、咪唑、吡唑、噁唑、異噁唑、噻唑、異噻唑、三唑、呋咱、噁二唑、噻二唑、二噻唑、四唑、哌喃、噻喃、二吩、噁吩、噻吩、二氧噁吩(dioxine)、二噻烷(dithine)及三吩及含有一個或多個此種部分之多芳香基團。

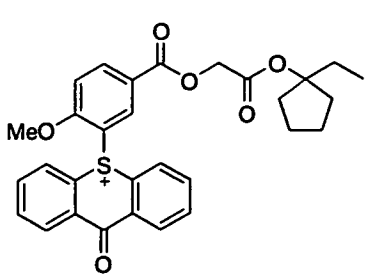
【0027】上述式之酸產生劑化合物可在可用之位置合適地經一個或多個酸不穩定基取代。例如，式(I)至(IV)中之一個或多個取代基 A、B 及 C 可爲酸不穩定基。合適之酸不穩定基可爲多種部分，包含酸不穩定酯類及縮醛類，諸如視需要經取代之乙基環戊基酯、甲基金剛烷基酯、乙基金剛烷基酯、第三丁酯、苯酯、萘酯及其他。在某些較佳之態樣，本發明酸產生劑化合物含有 1 或 2 個共價連接之酸不穩定基。如本文所稱，酸不穩定部分或基團(包含酸不穩定酯類及縮醛類)在典型微影過程期間(包含任何輻射曝 光後之熱暴露)所產生之酸(來自光阻劑中之酸產生劑化合

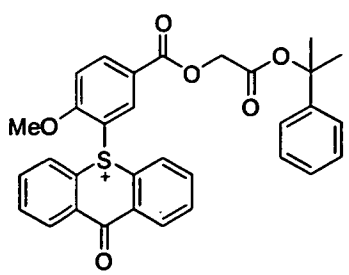
物)的存在下進行反應。如本文所稱之酸不穩定基亦可稱爲光酸不穩定基。

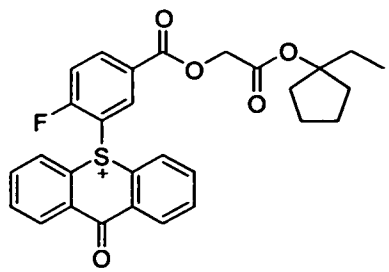
【0028】如以上所討論，在某些態樣，上述式(I)排除其中 $R^2$ 及 $R^3$ 各爲未經取代之苯基；-(C=O)$OR^1$ 爲對位取代基；$R^1$ 爲第三丁基或-$C(CH_3)_2(C_6H_5)$，以及 *e* 爲 0 之兩種化合物。在某些態樣，式(I)亦排除其中 $R^2$ 及 $R^3$ 各自未經取代之苯基，-(C=O)$OR^1$ 爲對位取代基及 *e* 爲 0 之化合物。在某些另外之態樣，式(I)亦排除其中 $R^2$ 及 $R^3$ 各自苯基及 *e* 爲 0 之化合物。在某些進一步之態樣，式(I)亦排除其中 $R^2$ 及 $R^3$ 各爲苯基及 *e* 爲 0 或爲正整數之化合物。

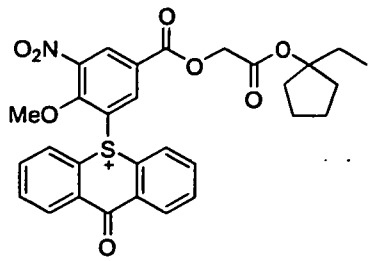
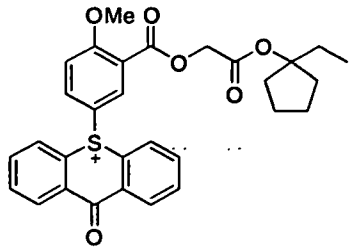
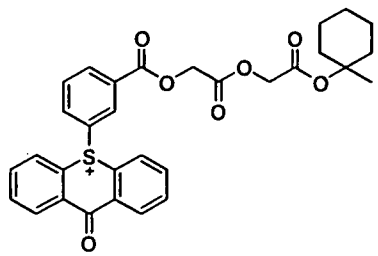
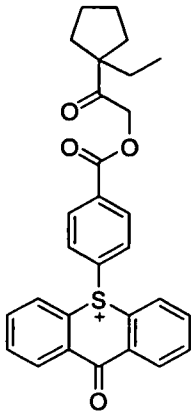
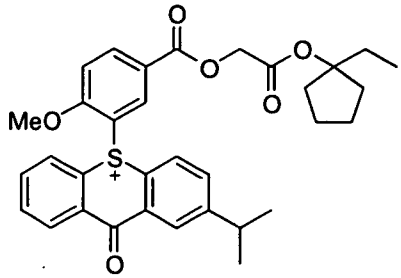
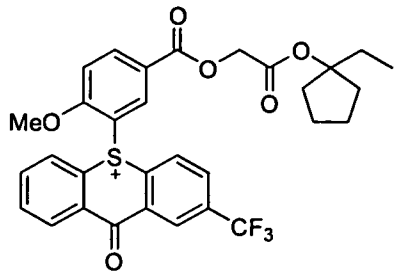
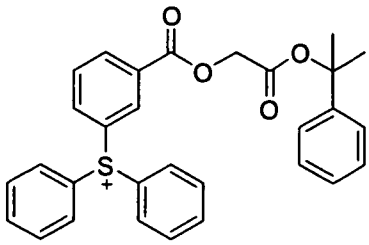
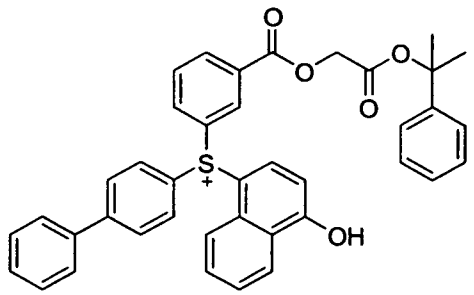
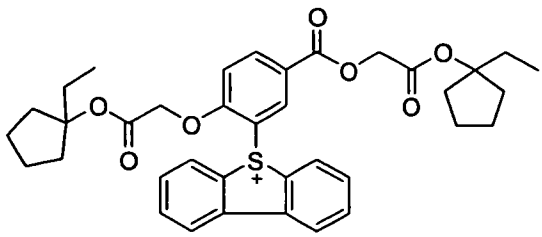
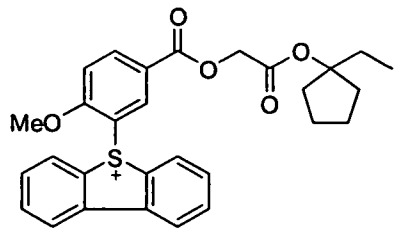
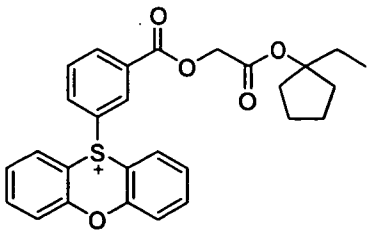
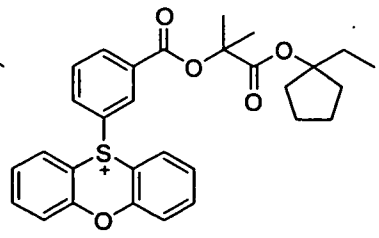
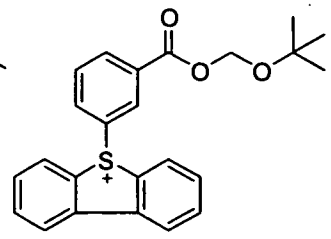
【0029】如所討論者，酸產生劑化合物及其他材料之各種部分可視需要經取代。“經取代”之取代基可在一個或多個可用之位置經取代，典型爲 1、2 或 3 個位置經一個或多個合適之基團取代，諸如例如鹵素(特別是 F、Cl 或 Br)；氰基；硝基；$C_{1-8}$ 烷基；$C_{1-8}$ 烷氧基；$C_{1-8}$ 烷基硫基；$C_{1-8}$ 烷基磺醯基；$C_{2-8}$ 烯基； $C_{2-8}$ 炔基；羥基；硝基；烷醯基，諸如 $C_{1-6}$ 烷醯基(如醯基)；鹵烷基，特別是 $C_{1-8}$ 鹵烷基(諸如 $CF_3$)；-CONHR、-CONRR'，其中，R 及 R'爲視需要經取代之 $C_{1-8}$ 烷基；-COOH、COC、>C=O 等。

【0030】具體上較佳之酸產生劑化合物包含具有一個或多個下列陽離子成分者：



【0031】本發明酸產生劑化合物可易製備。例示性之較佳合成法列於以下實施例中。如此，例如，可將二苯并噻吩氧化物官能化而提供銃鹽，諸如合適地在伊頓試劑存在下與經取代的苯基試劑反應。如需要可將所形成之銃鹽進一步官能化，諸如提供 1

個或多個共價連接之酸不穩定基。

*光阻劑組成物*

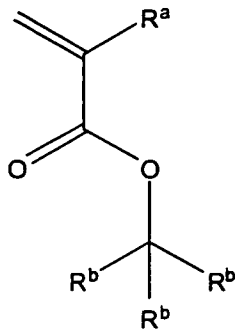
【0032】如以上所討論，如本文所揭露之酸產生劑化合物適用作爲光阻劑組成物中之輻射敏感性成分，該光阻劑組成物包含正作用及負作用化學性放大阻劑組成物兩者。

【0033】本發明光阻劑典型包括聚合物及一種或多種如本文所揭露之酸產生劑化合物。該聚合物較佳爲具有給予光阻劑組成物鹼性水溶液可顯影性的官能基。例如，較佳爲包括極性官能基(諸如羥基或羧酸根)之聚合物，或在微影過程中可釋放此種極性部分之酸不穩定基。該聚合物較佳爲在光阻劑組成物中使用足夠的量而使該光阻劑可用鹼性水溶液顯影。

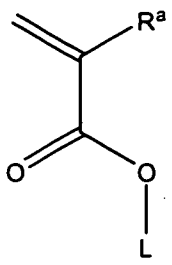
【0034】本發明酸產生劑化合物亦適合與包括含芳香基之重複單位之聚合物一起使用，該芳香基諸如視需要經取代之苯基(包含酚)、視需要經取代之萘基及視需要經取代之蒽。含有視需要經取代之苯基(包含酚)之聚合物特別適合於許多阻劑系統，包含用EUV及電子束輻射成像者。就正作用阻劑而言，該聚合物亦較佳爲含有一個或多個包括酸不穩定基之重複單位。例如，在聚合物含有視需要經取代之苯基或其他芳香基之情況下，聚合物可包括含有一個或多個酸不穩定部分之重複單位，諸如經由聚合丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物之單體與酸不穩定酯(如，丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)而形成之聚合物。此種單體可與一個或多個包括芳香基(諸如視需要苯基，如苯乙烯或乙烯基酚單體)之其他單體共聚。

【0035】使用於形成此種聚合物之單體較佳爲包含：具有下

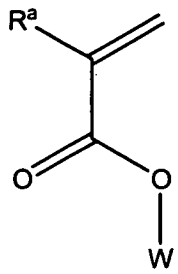
列式(V)之酸可去保護性單體、式(VI)之含內酯單體、用來調整鹼性顯影劑中之溶解率之式(VII)之鹼可溶性單體及式(VIII)之光酸產生單體，或包括至少一種上述單體之組合：



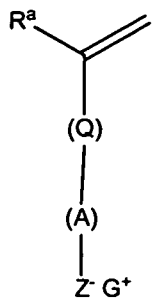

(V)




(VI)



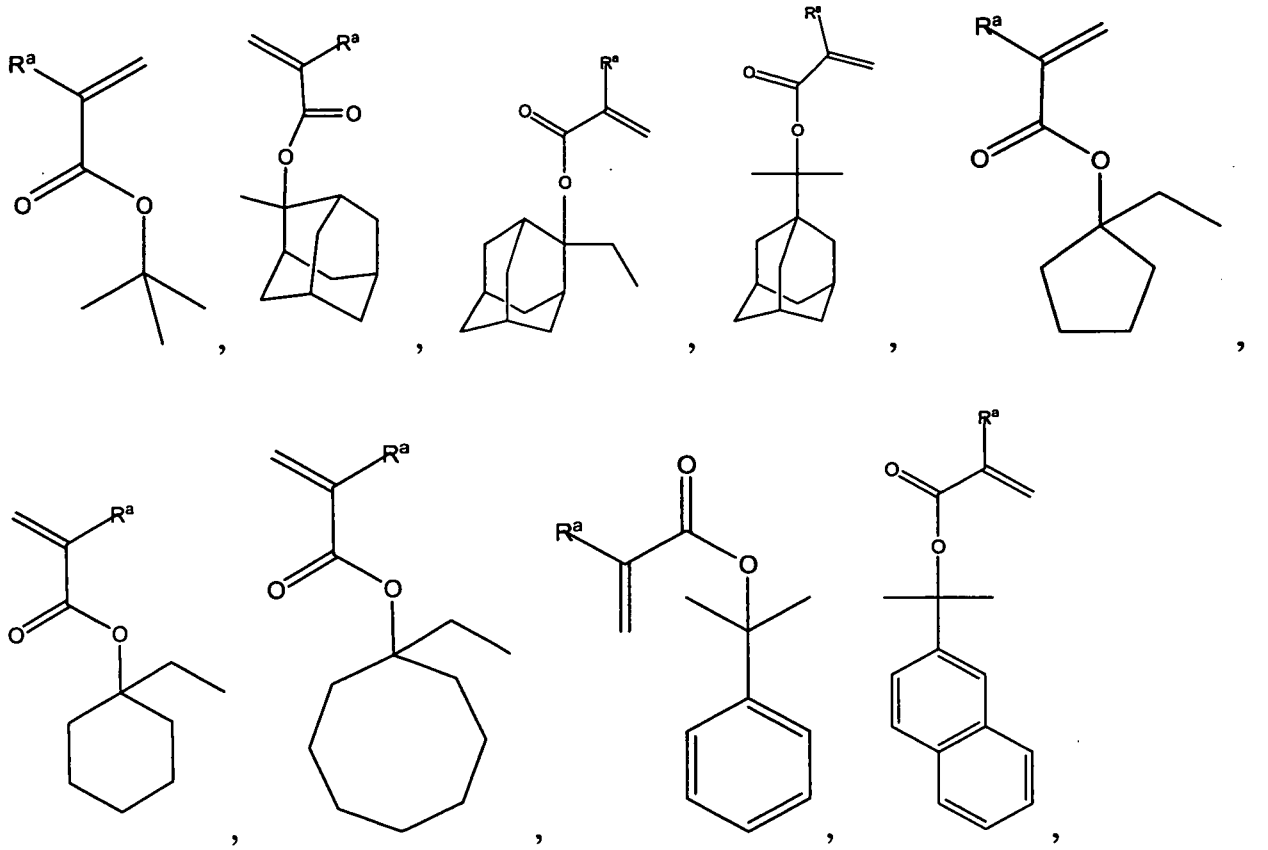

(VII)




(VIII)

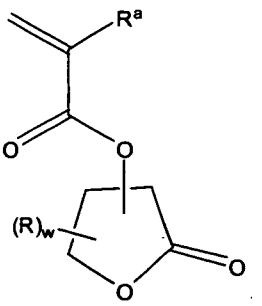
其中，各個 $R^a$ 獨立爲 H、F、-CN、$C_{1-10}$ 烷基或 $C_{1-10}$ 氟烷基。於式(V)之酸可去保護性單體中，$R^b$ 獨立爲 $C_{1-20}$ 烷基、$C_{3-20}$ 環烷基、$C_{6-20}$ 芳基或 $C_{7-20}$ 芳烷基，且各個 $R^b$ 爲分離或至少一個 $R^b$ 鍵結至鄰接之 $R^b$ 而形成環狀結構。於式(VI)之含內酯單體中，L 爲單環、多環或稠合多環之 $C_{4-20}$ 含內酯基團。於式(VII)之鹼可溶性單體中，W 爲鹵化或非鹵化且芳香族或非芳香族之具有少於或等於 12 之 pKa 之含羥基之 $C_{2-50}$ 有機基。於式(VIII)之光酸產生單體中，Q 爲含酯或非含酯及氟化或非氟化，且爲 $C_{1-20}$ 烷基、$C_{3-20}$ 環烷基、$C_{6-20}$ 芳基或 $C_{7-20}$ 芳烷基，A 爲含酯或非含酯及氟化或非氟化，且爲 $C_{1-20}$ 烷基、$C_{3-20}$ 環烷基、$C_{6-20}$ 芳基或 $C_{7-20}$ 芳烷基，$Z^-$ 爲包括羧酸鹽、磺酸鹽之陰離子部分、磺醯胺之陰離子或磺醯亞胺之陰離子，以及 $G^+$ 爲銃或鎓陽離子。

【0036】例示性之酸可去保護性單體包含但未限於：



或包括至少一種上述者之組合，其中，$R^a$ 爲 H、F、-CN、$C_{1-6}$ 烷基或 $C_{1-6}$ 氟烷基。

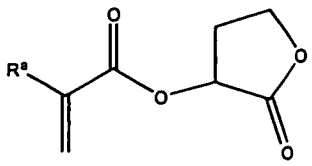
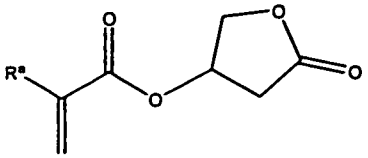
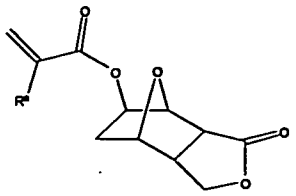
【0037】合適之內酯單體可爲下列式(IX)者：



(IX)

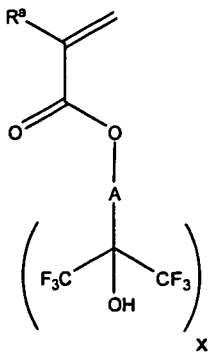
其中，$R^a$ 爲 H、F、-CN、$C_{1-6}$ 烷基或 $C_{1-6}$ 氟烷基，R 爲 $C_{1-10}$ 烷基、環烷基或雜環烷基，以及 w 爲 0 至 5 之整數。於式(IX)中，R 係直接連接內酯環或共同連接內酯環及/或一個或多個 R 基團，而酯部分係直接或透過 R 間接連接內酯環。

【0038】例示性之含內酯單體包含：


，

，

，

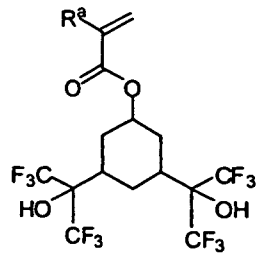
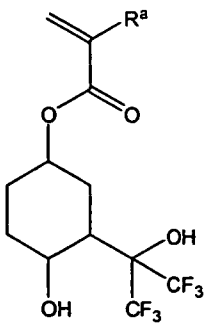
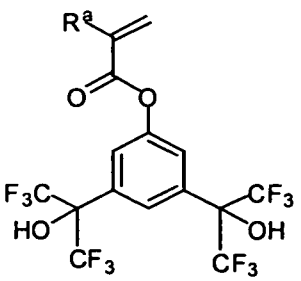
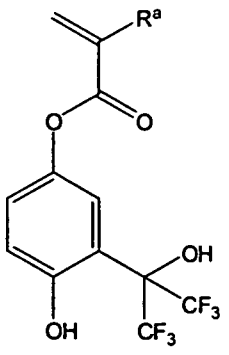
或包括至少一種上述單體之組合，其中，$R^a$為 H、F、-CN、$C_{1-10}$烷基或 $C_{1-10}$氟烷基。

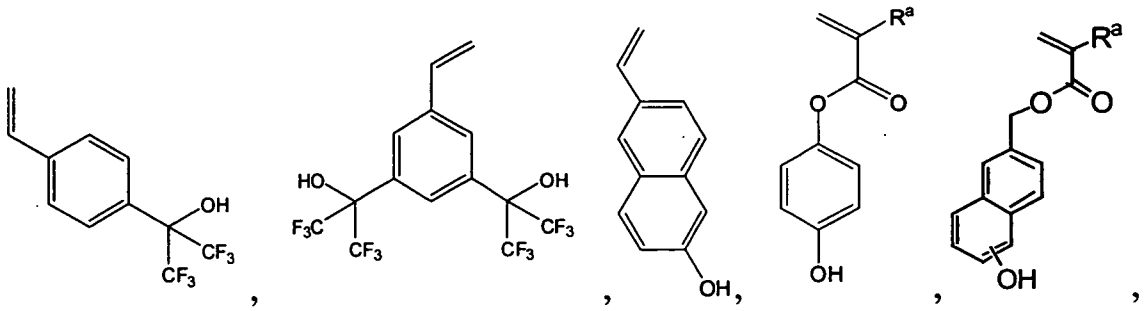
【0039】合適之鹼可溶單體可為下列式(X)者：


(X)

其中，各個 $R^a$獨立為 H、F、-CN、$C_{1-10}$烷基或 $C_{1-10}$氟烷基，A 為含羥基或非含羥基之含酯或非含酯且氟化或非氟化之 $C_{1-20}$伸烷基、$C_{3-20}$伸環烷基、$C_{6-20}$伸芳基或 $C_{7-20}$伸芳烷基，以及 x 為 0 至 4 之整數，其中，當 x 為 0 時，A 為含羥基 $C_{6-20}$伸芳基。

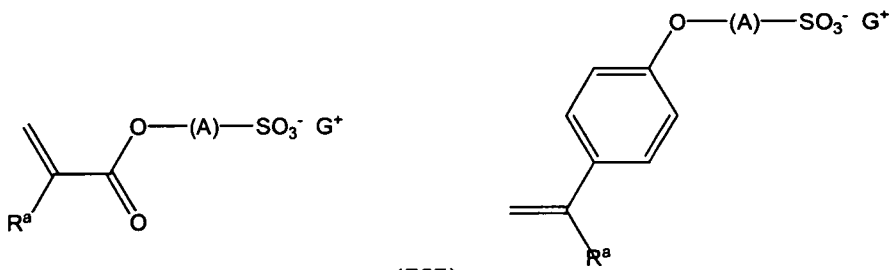
【0040】例示性之鹼可溶單體包含具有下列結構者：


，

，

，

，



或包括至少一種上述者之組合，其中，$R^a$為 H、F、-CN、$C_{1-6}$烷基或 $C_{1-6}$氟烷基。

【0041】較佳之光酸產生單體包含式(XI)或(XII)者：

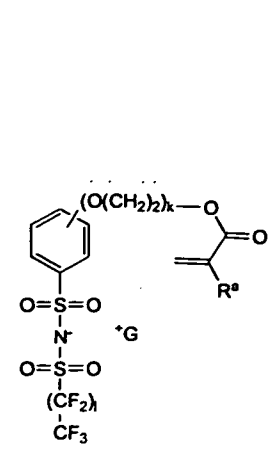
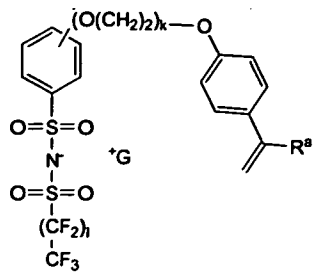
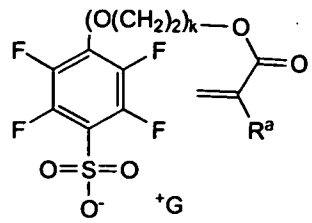
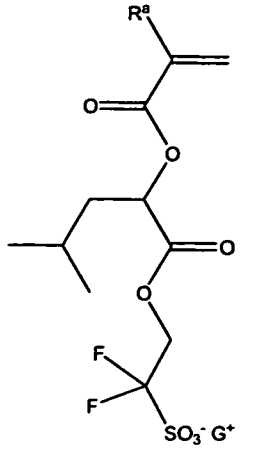
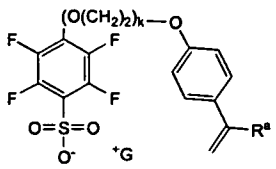
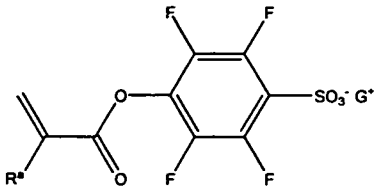
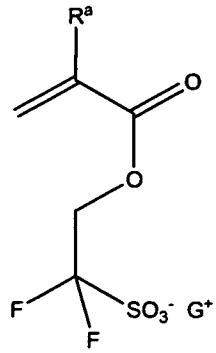
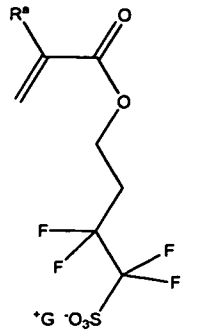
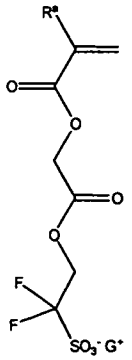


(XI)　　(XII)

其中，各個 $R^a$獨立為 H、F、-CN、$C_{1-6}$烷基或 $C_{1-6}$氟烷基，A 為氟取代之 $C_{1-30}$伸烷基、氟取代之 $C_{3-30}$伸環烷基、氟取代之 $C_{6-30}$伸芳基或氟取代之 $C_{7-30}$伸烷基-伸芳基，以及 $G^+$為銃或鎓陽離子。

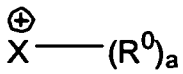
【0042】較佳地，於式(XI)及(XII)中，A 為 $-[(C(R^1)_2)_x-C(=O)O]_b-C((R^2)_2)_y(CF_2)_z-$ 基團或為 o-、m-或 p-取代之 $-C_6F_4-$ 基團，其中，各個 $R^1$及 $R^2$各自獨立為 H、F、-CN、$C_{1-6}$氟烷基或 $C_{1-6}$烷基，b 為 0 或 1，x 為 1 至 10 之整數，y 及 z 獨立為 0 至 10 之整數，且 y + z 之總和至少為 1。

【0043】例示性之較佳光酸產生單體包含：


,

,

,

,

,

,

,

,

,

或包括至少一種上述者之組合，其中，各個 $R^a$ 獨立爲 H、F、-CN、$C_{1-6}$ 烷基或 $C_{1-6}$ 氟烷基，k 合適地爲 0 至 5 之整數；以及 $G^+$ 爲銃或鎓陽離子。

【0044】較佳之光酸產生單體可包含銃或鎓陽離子。較佳地，於式(IV)中，$G^+$ 爲式(XIII)：

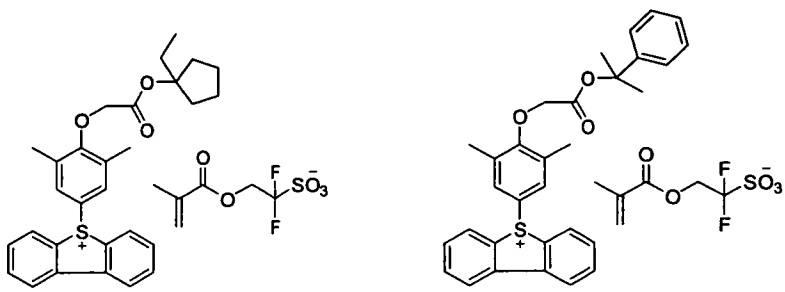


(XIII)

其中，X 爲 S 或 I，各個 $R^0$ 爲鹵化或非鹵化且獨立爲 $C_{1-30}$ 烷

基、多環或單環 $C_{3-30}$ 環烷基、多環或單環 $C_{4-30}$ 芳基，或包括至少一種上述者之組合，其中，當 X 爲 S 時，$R^0$ 基團之一爲視需要經由單鍵連接一個鄰接之 $R^0$ 基團；以及 a 爲 2 或 3，其中，當 X 爲 I 時，a 爲 2，或當 X 爲 S 時，a 爲 3。

【0045】例示性之酸產生單體包含具有下列式者：



其中，$R^a$ 爲 H、F、-CN、$C_{1-6}$ 烷基或 $C_{1-6}$ 氟烷基。

【0046】歐洲專利申請案第 0829766A2 號(有縮醛及縮酮聚合物之聚合物)及歐洲專利申請案第 EP0783136A2 號(包含單位 1)苯乙烯；2)羥基苯乙烯；以及 3)酸不穩定基(特別是丙烯酸烷基酯之不穩定基)之三元聚合物及其他共聚物)曾揭露使用於本發明正作用化學性放大光阻劑中具有酸不穩定去封阻基團之具體上合適之聚合物。

【0047】使用於本發明光阻劑之聚合物可合適地在分子量及多分散性上有廣泛之變化。合適之聚合物包含具有 $M_w$ 約 1,000 至約 50,000 者，更典型爲約 2,000 至約 30,000 者，其分子量分佈約 3 或更低，更典型爲分子量分佈約 2 或更低。

【0048】較佳之本發明負作用組成物包括暴露於酸時會固化、交聯或硬化之材料與本發明光活性成分之混合物。較佳之負作用組成物包括聚合物黏結劑(諸如酚類或非芳香聚合物)、交聯劑成分及本發明光活性成分。Thackeray et al. 曾於歐洲專利申請

案第 0164248 號及美國專利第 5,128,232 號中揭露此種組成物及其用途。使用作爲聚合物黏結劑成分之較佳酚類聚合物包含酚醛類及聚(乙烯基酚)類，諸如以上所討論者。較佳之交聯劑包含胺系材料(包括三聚氰胺、乙炔脲)、苯并胍胺系材料及尿素系材料。三聚氰胺-甲醛聚合物通常特別合適。此種交聯劑(如三聚氰胺聚合物、乙炔脲聚合物、尿素系聚合物及苯并胍胺聚合物)可爲商購，諸如 Cytec 以商品名爲 Cymel 301、303、1170、1171、1172、1123 及 1125 及 Beetle 60、65 及 80 所販售者。

【0049】本發明光阻劑亦可含有其他材料。例如，其他視需要之添加物，包含光化及對比染料、抗條紋劑、塑化劑、加速劑、敏化劑、光可破壞鹼等。此種視需要之添加物典型爲以少量之濃度存在於光阻劑組成物中。

【0050】內含鹼性材料(較佳爲光可分解之陽離子之羧酸鹽或磺酸鹽)提供中和酸(來自酸可分解基團)的機制，以及限制光產生之酸的擴散，因而提供改善之光阻劑對比度。

【0051】光可破壞鹼包含光可分解之陽離子，且較佳爲亦適用於製備酸產生劑化合物者，該陽離子與弱酸(pKa >2)之陰離子配對，諸如，舉例而言，$C_{1-20}$ 羧酸。例示性之此種羧酸包含甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、琥珀酸、環己基羧酸、苯甲酸、水楊酸及其他此種羧酸類。

【0052】或者，或另外地，其他添加物可包含非光可破壞鹼之淬滅劑，諸如，舉例而言，基於氫氧化物、羧酸鹽、胺類、亞胺類及醯胺類者。較佳地，此種淬滅劑包含 $C_{1-30}$ 有機胺類、亞胺類或醯胺類，或可爲強鹼(如，氫氧化物或烷氧化物)或弱鹼(如，

羧酸鹽)之 $C_{1-30}$ 四級銨鹽。例示性之淬滅劑包含胺類，諸如三丙胺、十二胺、1,1',1''-氮基三丙-2-醇、 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇；芳基胺類，諸如二苯胺、三苯胺、胺基酚及 2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、Troger 鹼、受阻胺，諸如二氮雜雙環十一烯(DBU)或二氮雜雙環壬烯(DBN)，或包含四級烷基銨鹽(諸如四丁基氫氧化銨(TBAH)或四丁基乳酸銨)之離子性淬滅劑。

【0053】表面活性劑，包含氟化或非氟化表面之表面活活性劑，且較佳爲非離子性。例示性之氟化非離子性表面活性劑包含全氟 $C_4$ 表面活性劑，諸如 FC-4430 及 FC-4432 表面活性劑，可購自 3M Corporation；以及氟二醇類(fluorodiols)，諸如 Omnova 之 POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656 及 PF-6520 氟表面活性劑。

【0054】光阻劑進一步包含一般適合用於溶解、分配及塗覆光阻劑中所使用之成分之溶劑。例示性之溶劑包含苯甲醚、醇類，包含乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇及 1-乙氧基-2-丙醇，酯類，包含乙酸正丁酯、乙酸-1-甲氧基-2-丙基酯、丙酸甲氧基乙氧基酯、丙酸乙氧基乙氧基酯，酮類，包含環己酮及 2-庚酮，以及包括至少一種上述溶劑之組合。

【0055】此種光阻劑可包含以固體總重量爲基準，含量爲 50 至 99 wt%之共聚物，具體爲 55 至 95 wt%，更具體爲 60 至 90 wt%，再更具體爲 65 至 90。該光可破壞鹼以固體總重量爲基準，可以 0.01 至 5 wt%之含量存在於光阻劑中，具體爲 0.1 至 4 wt%，再更具體爲 0.2 至 3 wt%。可包含以固體總重量爲基準，含量爲 0.01 至 5 wt%之表面活性劑，具體爲 0.1 至 4 wt%，再更具體爲 0.2 至

3 wt%。可包含相對少量之淬滅劑例如，以固體總重量爲基準之0.03 至 5 wt%。可包含以固體總重量爲基準，少於或等於 30 wt%之其他添加物，具體爲少於或等於 20%，或更具體爲少於或等於10%。以固體與溶劑之總重量爲基準，光阻劑組成物之總固體含量可爲 0.5 至 50 wt%，具體爲 1 至 45 wt%，更具體爲 2 至 40 wt%，再更具體爲 5 至 30 wt%。該酸產生劑化合物須以足夠使潛像能產生於該阻劑塗層中的量存在。更具體地，一種或多種該酸產生劑化合物合適地以阻劑總固體爲基準之約 1 至 50 重量百分之量存在。應瞭解固體係包含排除溶劑後之共聚物、光可破壞鹼、淬滅劑、表面活性劑、任何添加之 PAG 及視需要之添加物。

【0056】可自該含酸產生劑化合物之光阻劑形成經塗布基板，該光阻劑必須以足夠使潛像能產生於該阻劑及酸產生劑化合物塗層的量存在。此種經塗布基板包含：(a)於其表面上具有一層或多層待圖案化層之基板；以及(b) 於該一層或多層待圖案化層上之包含該酸產生劑化合物之光阻劑組成物層。用於 EUV 或電子束成像，光阻劑可合適地具有相對高含量之酸產生劑化合物，如，其中一種或多種酸產生劑化合物包括該阻劑總固體之 5 至 10 至約 65 重量百分。典型地，較少量之該光活性成分適合用於化學性放大光阻劑。

【0057】除了用一種或多種本發明酸產生劑化合物取代使用於調配此種光阻劑之先前的光活性化合物外，一般遵循習知之程序製備本發明光阻劑。可依照習知程序使用本發明光阻劑。

【0058】基板可爲任何尺寸或形狀，且較佳爲適用於光微影技術者，諸如矽、二氧化矽、絕緣層矽(S OI)、應變矽、砷化鎵、

包含經氮化矽、氮氧化矽、氮化鈦、氮化鉭、超薄閘氧化物(諸如氧化鉿)塗布之塗布基板、金屬或包含經鈦、鉭、銅、鋁、鎢、其合金塗布之金屬塗布基板，以及其組合。較佳地，本文基板表面包含待圖案化之臨界尺寸層其包含，例如，用於半導體製造之基板上之一層或多層閘級層或其他臨界尺寸層。此種基板較佳可包含矽、SOI、應變矽及其他此類基板材料，形成具有諸如，舉例而言，直徑爲 20 cm、30 cm 或更大之圓形晶片尺寸，或其他適用於晶片製造生產之尺寸。

【0059】另外，形成電子裝置之方法包含(a) 將包含光阻劑組成物之層施用於基板表面；(b)將該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射；以及(c) 顯影經曝光之該光阻劑組成物層而提供光阻浮雕影像。

【0060】可經由任何合適之方法完成施用，包含旋塗、噴塗、浸塗、刮刀塗布等。該光阻劑層之施用較佳係經由使用塗布軌道旋塗溶劑中的光阻劑而完成，其中，該光阻劑係分配於旋轉之晶片上。分配期間，該晶片可以達 4,000 rpm 之速率旋轉，較佳爲約 500 至 3,000 rpm，且更佳爲 1,000 至 2,500 rpm。該塗布之晶片係經旋轉而去除溶劑，並於加熱板上烘烤而去除膜殘留之溶劑及自由體積而使其密度均勻。

【0061】接著使用曝光器具(諸如步進器)進行圖案式曝光，其中，該膜係透過經圖案化光罩照射從而圖案式曝光。該方法較佳係使用在能有高解析度之波長產生活化輻射(包含極紫外光(EUV)或電子束輻射)之高級曝光器具。應瞭解使用活化輻射之曝光會在曝光區域破壞 PAG 並產生酸及破壞副產物，該酸進而造成

聚合物中之化學變化(去封阻酸敏基而產生鹼可溶性基，或者，在曝光區域催化交聯反應)。此種曝光器具之解析度可小於 30 nm。

【0062】接著經由合適之顯影劑處理該曝光層而達成經曝光之光阻層之顯影，該顯影劑能夠選擇性地移除該膜之曝光部分(該光阻劑爲正型之情況)或移除該膜之未曝光部分(該光阻劑可交聯於曝光區域之情況，即，負型)。基於具有酸敏(去保護性)基之聚合物，較佳地，該光阻劑爲正型，而該顯影劑較佳爲無金屬離子之四烷基氫氧化銨溶液，諸如，舉例而言，水性 0.26 N 四甲基氫氧化銨。經由顯影而形成圖案。

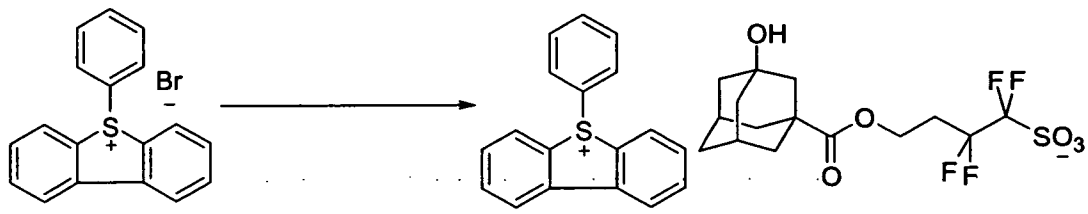
【0063】此外，以正型光阻劑而言，可經由用於負型顯影之合適的非極性溶劑處理而選擇性地移除未曝光區域。正型光阻劑之負型顯影之合適程序請參見 U.S. 2011/0294069。典型的用於負型顯影之非極性溶劑爲有機顯影劑，諸如選自酮類、酯類、烴類及其混合物之溶劑，如，丙酮、2-己酮、乙酸甲酯、乙酸丁酯及四氫呋喃。

【0064】當使用於一種或多種此類圖案形成之製程時，該光阻劑可使用於製造電子及光電裝置，諸如記憶體裝置、(CPU 的)處理器晶片、顯示晶片及其他此類裝置。

[實施例]

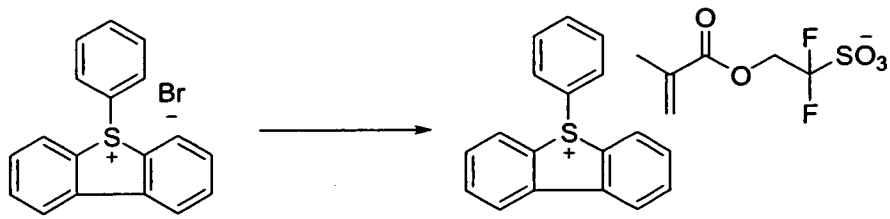
【0065】實施例 1 至 18 酸產生劑化合物之合成

【0066】實施例 1：5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽之合成



將 5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(28.0 g, 82.04 mmol)及 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉鹽(35.68 g, 83.7 mmol)溶於二氯甲烷(500 mL)及水(500 mL)中，並於室溫攪拌 16 h。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x300 mL)洗滌水相。用水(4x 500 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 350 mL)共沸而去除殘留之水分，獲得呈白色固體之標題化合物(54.00 g, 99%)。$^1$H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 8.55 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.41 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.02 (dt, J = 7.5, 0.5 Hz, 2H), 7.77-7.84 (m, 5H), 7.67 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 4.31 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.63 (s, 1OH), 2.71 (tt, J = 14, 6.5 Hz, 2H), 1.52-1.80 (m, 12H)。

【0067】實施例 2：5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽之合成



將 5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(80.0 g, 234 mmol)與三乙基銨 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽(78.5 g, 238 mmol)溶於 $H_2O$(750 mL)及二氯甲烷(750 mL)中，並於室溫攪拌 18 h。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 500 mL)洗滌水相。用水(3x 1L)洗滌合併之有機層，並於真空中濃縮而獲得呈白色固體之標題化合物(109 g, 95%)。$^1$H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 8.56 (dd, J = 7.5,

1 Hz, 2H), 8.42 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.05 (dt, J = 8 Hz, 1 Hz, 2H), 7.77-7.87 (m, 5H), 7.69 (dt, J = 8, 1 Hz, 2H), 6.14-6.16 (m, 1H), 5.66-5.69 (m, 1H), 4.75 (dd, J = 15, 15 Hz, 2 H), 1.93-1.94 (m, 3 H)。

【0068】實施例 3：2-溴乙酸 1-乙基環戊酯之合成




於 0℃，$N_2$氛圍下，將吡啶(67.5 g, 0.854 mol)逐滴加入乙基環丙醇(75.0 g, 675 mmol)之無水二氯甲烷溶液(750 mL)中，並攪拌 5 分鐘。逐滴添加溴乙醯溴(172 g, 74.4 mL, 854 mmol)之二氯甲烷溶液(75 mL)並將該溶液於 0℃ 攪拌 20h。濾掉溴化吡啶，用二氯甲烷(2x 300 mL)洗滌並丟棄固體溴化吡啶。用水(4x750mL)洗滌合併之有機層，並於真空中濃縮。經由矽膠急速管柱層析法(用 TEA 中和，庚烷：乙酸乙酯爲 1：0 至 99：1)純化粗製油。濃縮後，過濾該油而獲得呈淡橘色油之標題化合物(130 g, 84%)。NMR (500 MHz, $(CD_3)_2SO$) $\delta$：3.93 (s, 2H), 2.07-2.14 (m, 2H), 2.00 (q, J = 7 Hz, 2H), 1.59-1.77 (m, 4H), 0.89 (t, J = 7 Hz, 3H)。

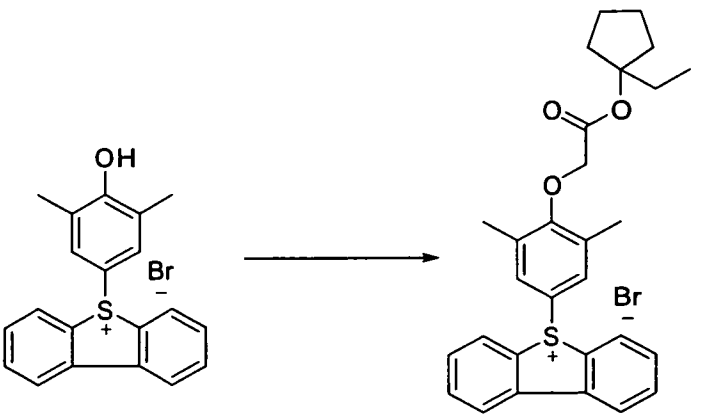
【0069】實施例 4：5-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴之合成




於 0℃將伊頓試劑(Eaton’ s reagent, 100 mL)逐滴加入二苯并噻吩氧化物(15.0 g, 74.9 mmol)及 2,6-二甲基酚(9.15 g, 74.9 mmol)

之二氯甲烷溶液(200 mL)中。將該反應加熱至室溫並攪拌 4h，然後冷卻至 0℃並維持反應溫度低於 20℃下緩慢添加水(200 mL)進行淬火。用乙酸乙酯(3x 100 mL)萃取水相並於激烈攪拌下將溴化鉀(17.9 g, 0.150 mmol)之水溶液(50 mL)加入水層中。將漿狀物於室溫攪拌 1 h，過濾並用水(3x 200 mL)、MTBE(3x 200 mL)洗滌，於真空中乾燥殘留物而獲得呈灰白色固體之標題化合物(10.1 g, 35%)。$^1$H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 9.77 (brs, 1OH), 8.52 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.27 (8.1 Hz, 2H), 7.95 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.74 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.20 (s, 2H), 2.12 (s, 6H)。

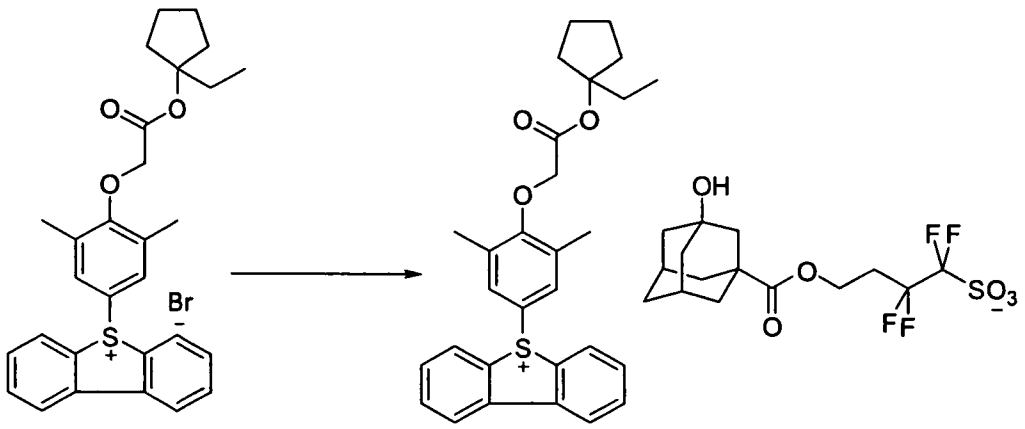
【0070】實施例 5：5-(4-(2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴之合成




於 0℃，$N_2$氛圍下，將 2-溴乙酸 1-乙基環戊酯(4.03 g, 17.1 mmol, 1.1 eq)逐滴加入 5-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(6.00 g, 15.6 mmol)及碳酸銫(10.15 g, 31.1 mmol, 2 eq)之二甲基甲醯胺溶液(150 mL)中。將該溶液緩慢加溫至室溫並攪拌 16h。用水(400 mL)及二氯甲烷(400 mL)稀釋該反應混合物。分離有機層並用二氯甲烷(4x 150 mL)萃取水層。用水(2x 300 mL)萃取合併之有機層，乾燥($Na_2SO_4$)並濃縮至剩餘 DMF(~100 mL)。於激烈攪拌下

將此非黏稠溶液緩慢倒到 MTBE(700 mL)上。過濾沉澱物，用 MTBE(3x 200 mL)洗滌，並於真空中乾燥殘留物而獲得呈白色固體之標題化合物(7.92 g, 94%)。$^1$H NMR (500 MHz, d-DMSO) $\delta$: 8.51 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.32 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.96 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.75 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 4.51 (s, 2H), 2.21 (s, 6H), 1.93 -2.03 (m, 2H), 1.92 (q, J = 7 Hz, 2H), 1.49-1.69 (m, 6H), 0.79 (t, J = 7 Hz, 3H)。

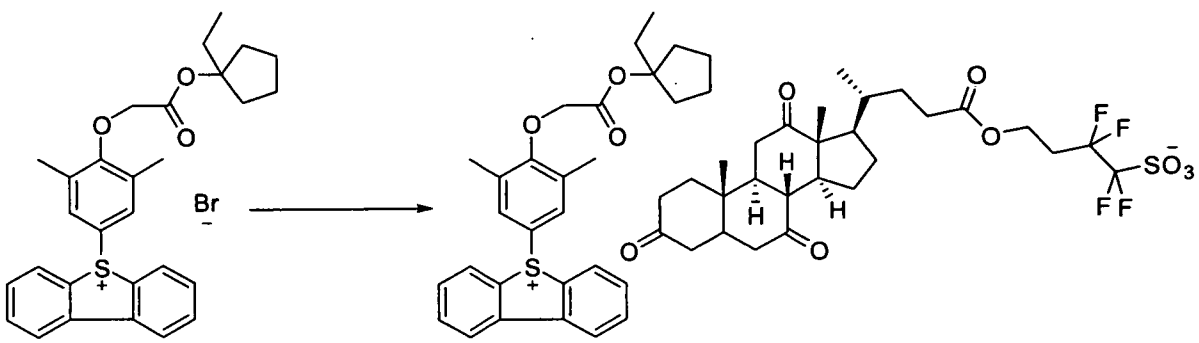
【0071】實施例 6：5-(4-(2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽之合成




將 5-(4-(2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(2.00 g, 3.71 mmol)及 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(1.61 g, 3.78 mmol)溶於二氯甲烷(100 mL)及水(100 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 100 mL)洗滌水相。用水(4x 200 mL)洗滌合併之有機層，於真空濃縮中並經由與乙腈(2x 200 mL)共沸而去除殘留之水分，獲得提供呈白色固體之標題化合物(2.90 g,91%)。$^1$H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$: 8.52 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 8.5 Hz,

2H), 8.01 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.08 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 4.55 (s, 2H), 4.32 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.60 (brs, OH), 2.72 (tt, J = 14, 6.5 Hz, 2H), 2.29 (s, 6H), 2.12-2.20 (m, 2H), 2.00 (q, J = 7 Hz, 2H), 1.50-1.82 (m, 12H), 0.84 (t, J = 7 Hz, 3H)。

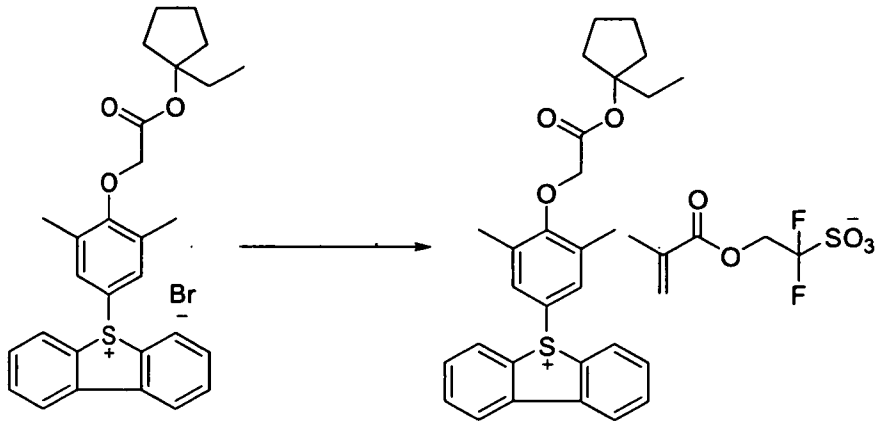
【0072】實施例 7：5-(4-(2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 4-((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊并[a]菲-17-基)戊醯基氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽之合成




將 5-(4-(2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(4.20 g, 7.79 mmol)及 4-((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊并[a]菲-17-基)戊醯基氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(4.78 g, 7.56 mmol)溶於二氯甲烷(225 mL)及水(225 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 250 mL)洗滌水相。用水(4x 250 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 250 mL)共沸而去除殘留之水分，獲得呈白色固體之標題化合物(6.48 g, 80%)。$^1$H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$：8.53 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.04 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.85 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 4.57 (s, 2H), 4.32 (t, J = 7 Hz, 2H),

3.06-3.17 (m, 3H), 2.95 (t, J = 12.5 Hz, 1H), 2.66-2.83 (m, 3H), 2.2-2.54 (m, 8H), 1.57-2.14 (m, 13H), 1.48 (s, 3H), 1.25-1.41 (m, 7H), 1.90-1.12 (m, 6H), 0.82-0.89 (m, 9H)。

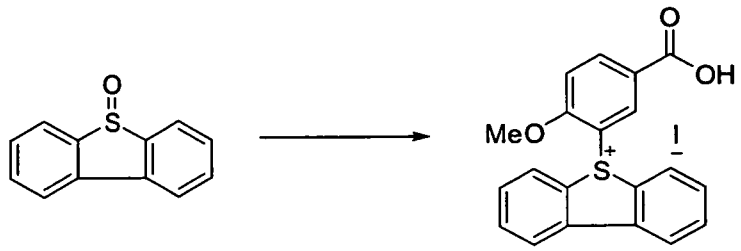
【0073】實施例 8：5-(4-(2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽之合成




將 5-(4-(2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(20.0 g, 37.1 mmol)及三乙基銨 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽(1.1 eq, 40.8 mmol, 13.5 g)溶於二氯甲烷(250 mL)及水(250 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 250 mL)洗滌水相。用水(4x 250 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 250 mL)共沸而去除殘留之水分，獲得呈白色固體之標題化合物(23.8 g, 93%)。$^1$H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$：8.53 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.36 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.04 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.83 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.51 (目視 s, 2H), 6.14-6.16 (m, 2H), 5.66-5.69 (m, 2H), 4.75 (dd, J = 15.6, 15.6 Hz, 2H), 4.57 (s, 2H), 2.30 (s, 6H), 2.03-2.11 (m, 2H), 2.02 (q, J - 7.8 Hz, 2H), 1.93-1.95 (m, 3H), 1.55-1.6 (m, 6H), 0.84 (t, J =

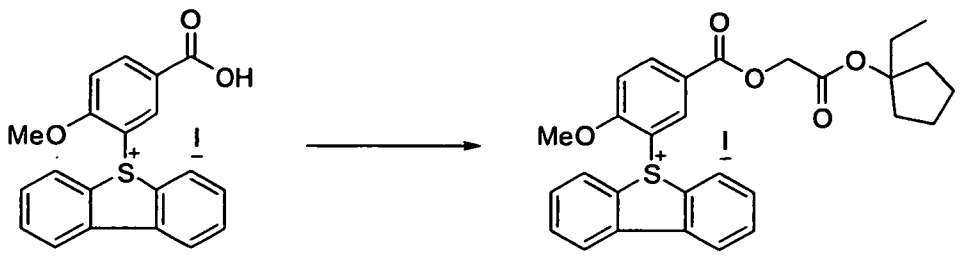
7.5 Hz, 3H)。

【0074】實施例 9：5-(5-羧基-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓碘之合成



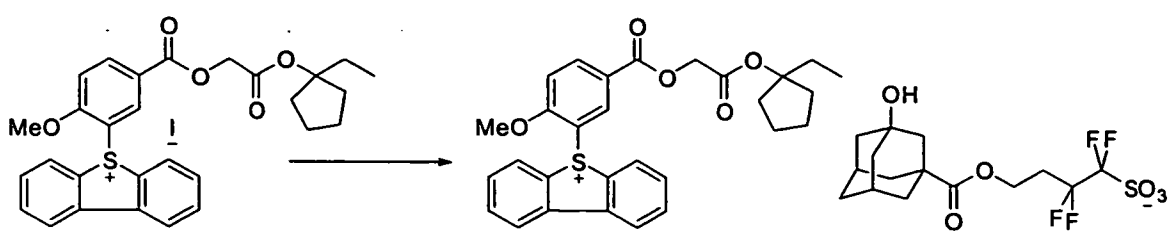
將二苯并噻吩氧化物(57g, 285 mmol)及 4-甲氧基苯甲酸(47.7 g, 314 mmol, 1.1 eq)懸浮於二氯甲烷(400 mL)中並冷卻至 0℃，同時逐滴添加 Eaton 試劑(285 mL)。將該溶液自冰移開並於室溫攪拌過夜。將反應混合物冷卻回 0℃並以緩慢添加水(800 mL)，隨後添加乙酸乙酯(500 mL)來淬火。濾掉沉澱物並將各層分離。用乙酸乙酯(2x 500 mL)萃取水層，並用水(500 mL)洗滌合併之有機層。將碘化鈉(341.6 g, 2.28 mol, 4 eq)之水溶液(500 mL)緩慢倒到合併之水層上。緩慢添加額外的水直至黏稠油之沉澱停止。將粗製油用丙酮再結晶而獲得呈白色固體之標題化合物(72.0 g, 55%)。 $^1$H NMR (300 MHz, (d-DMSO) $\delta$：12.0-13.0 (brs, 1H), 8.54 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.21 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 7.99 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.79 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.44 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 4.08 (s, 3H)。

【0075】實施例 10：5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓碘之合成



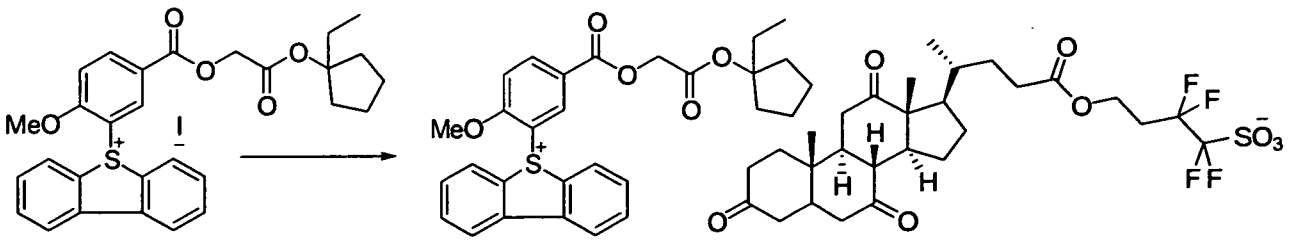
將 5-(5-羧基-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓碘 (40.7 g, 88.0 mmol)及碳酸銫(39.1 g, 0.120 mol, 1.5 eq)懸浮於二甲基甲醯胺(500 mL)中並冷卻至 0℃，同時逐滴添加 2-溴乙酸 1-乙基環戊酯(22.8 g, 96.8 mmol, 1.1 eq)。將該反應自冰移開，並攪拌 4h，用水(1L)稀釋並用二氯甲烷(4x 500 mL)萃取。丟棄水層。用水(3x 500 mL)洗滌合併之有機層，再用二氯甲烷(2x 400 mL)萃取合併之水性萃取液。將合併之有機層濃縮降至殘留二甲基甲醯胺，緩慢倒到MTBE(1.75 L)上並激烈攪拌而形成沉澱，經過濾及用 MTBE(2x 500 mL)洗滌而獲得呈白色固體之標題化合物(52.9 g, 97%)。 $^1$H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 8.52-8.59 (m, 4H), 8.38 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 8.05 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.85 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 4.75 (s, 2H), 4.12 (s, 3H), 2.02-2.12 (m, 2H), 1.97 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 1.55-1.70 (m, 6H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H)。

【0076】實施例 11：5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽



將 5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓碘(10.0 g, 16.2 mmol)及 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(7.26 g, 17.0 mmol, 1.05 eq)溶於二氯甲烷(200 mL)及水(200 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 250 mL)洗滌水相。用水(3x 250 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 100 mL)共沸而去除殘留之水分，獲得呈白色固體之標題化合物(13.3 g, 92%)。$^1$H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 8.56 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.44 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.40 (dd, J = 9, 2 Hz, 1H), 8.06 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.99 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.86 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 9 Hz, 1H), 4.76 (s, 2H), 4.31 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.10 (s, 3H), 3.56 (s, 1H), 2.69 (tt, J = 18.5, 7 Hz, 2H), 2.01-2.07 (m, 2H), 1.97 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 1.55-1.81 (m, 18H), 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 3H)。

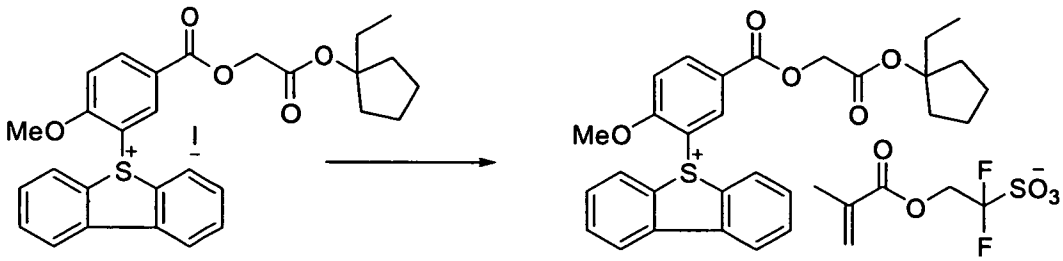
【0077】實施例 12：5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 4-((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊并[a]菲-17-基)戊醯基氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽之合成




將 5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓碘(5.00 g, 8.80 mmol)及 4-((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊并[a]菲-17-基)戊醯基氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉

(5.84 g, 9.24 mmol)溶於二氯甲烷(250 mL)及水(250 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 250 mL)洗滌水相。用水(4x 250 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 250 mL)共沸而去除殘留之水分獲得呈白色固體之標題化合物(8.10 g, 84%)。$^1$H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 8.56 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.44 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.40 (dd, J = 8, 2Hz, 1H), 8.06 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.99 (vis s, 1H), 7.86 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.75 (s, 2H), 4.31 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.10 (s, 3H), 3.06-3.17 (m, 2H), 2.94 (t, J = 13 Hz, 1H), 2.64-2.82 (m, 4H), 2.20-2.52 (m, 7H), 1.73-2.10 (m, 14H), 1.55-1.69 (m, 7H), 1.48 (s, 3H), 1.28-1.39 (m, 5H), 1.11 (s, 3H), 0.83-0.89 (m, 6H)。

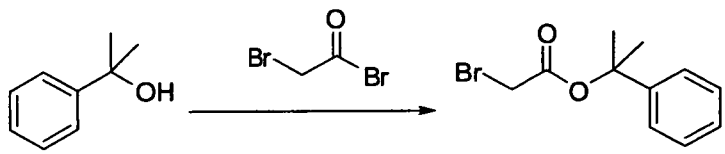
【0078】實施例 13：5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽




將 5-(5-((2-(1-乙基環戊基氧基)-2-側氧基乙氧基)羰基)-2-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓碘(10.0 g, 16.2 mmol)及三乙基銨 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽(5.64 g, 17.0 mmol, 1.05 eq)溶於二氯甲烷(200 mL)及水(200 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 250 mL)洗滌水相。用水(3x 250 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 100

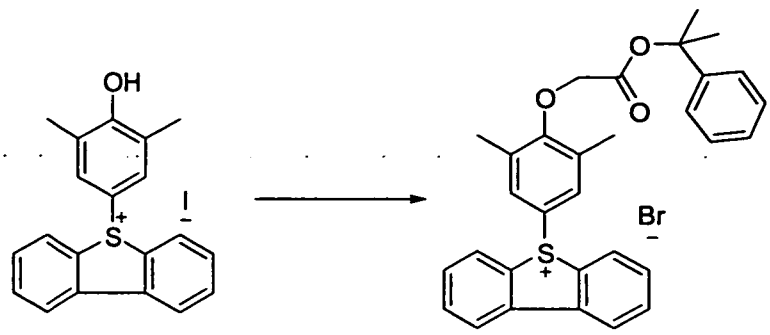
mL)共沸，獲得呈白色吸濕性固體之標題化合物(10.1 g, 86%)。$^1$H NMR (300 MHz, (d-DMSO) $\delta$ : 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.27 (dd, J = 8.1, 2.1 Hz, 1H), 7.98 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.78 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.09-6.13 (m, 1H), 5.76-5.79 (m, 1H), 4.74 (s, 2H), 4.62 (dd, J = 15.6, 15.6 Hz, 2H), 4.05 (s, 3H), 1.83-1.98 (m, 7H), 1.45-1.65 (m, 6H), 0.79 (t, J = 6.6 Hz, 3H)。

【0079】實施例 14：2-溴乙酸 2-苯基丙-2-基酯



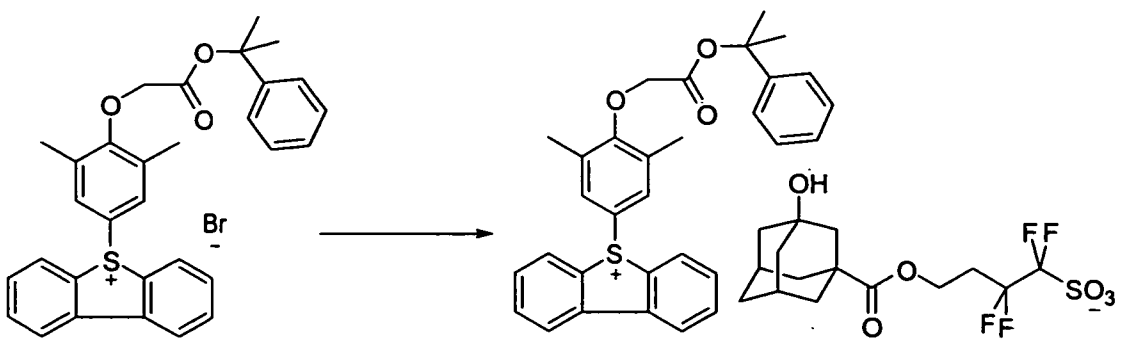

於 0℃ 將吡啶(3.84 mL, 47.7 mmol)，隨後爲溴乙醯溴(4.16 mL, 47.7 mmol)加入 2-苯基丙-2-醇(5.00 g, 36.7 mmol)之二氯甲烷溶液(100 mL)中，加熱至室溫並攪拌過夜。用水(3x 100 mL)、飽和碳酸氫鈉水溶液(3x 100 mL)、水(2x 100 mL)洗滌該反應混合物，乾燥($Na_2SO_4$)並濃縮。經由矽膠急速管柱層析法(用 TEA 中和，庚烷)純化粗製殘留物而獲得呈無色油之標題化合物(2.8 g (非優化), 30%)。$^1$H NMR (300 MHz, ($(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 7.44 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.34 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.25 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 4.01 (s, 2H), 1.78 (s, 6H)。

【0080】實施例 15：5-(3,5-二甲基-4-(2-側氧基-2-(2-苯基丙-2-基氧基)乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴



於 0℃將 2-溴乙酸 2-苯基丙-2-基酯(1.96 g, 7.63 mmol)加入 5-(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓碘(3.00 g, 6.94 mmol)及碳酸銫(2.94 g, 9.02 mmol)之 DMF 溶液(40 mL)中，加熱至室溫並攪拌過夜。用水(200 mL)稀釋反應混合物並用 DCM(3x 200 mL)洗滌。用水(3x 300 mL)洗滌有機層，濃縮並倒到 MTBE 上。過濾沉澱物並乾燥而獲得呈白色固體之標題化合物(3.80 g, 97%)。$^1$H NMR (300 MHz, ((CD$_3$)$_2$SO) $\delta$ : 8.52 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.33 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.96 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.5 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.20-7.39 (m, 5H), 4.61 (s, 2H), 2.19 (s, 6H), 1.71 (s, 6H)。

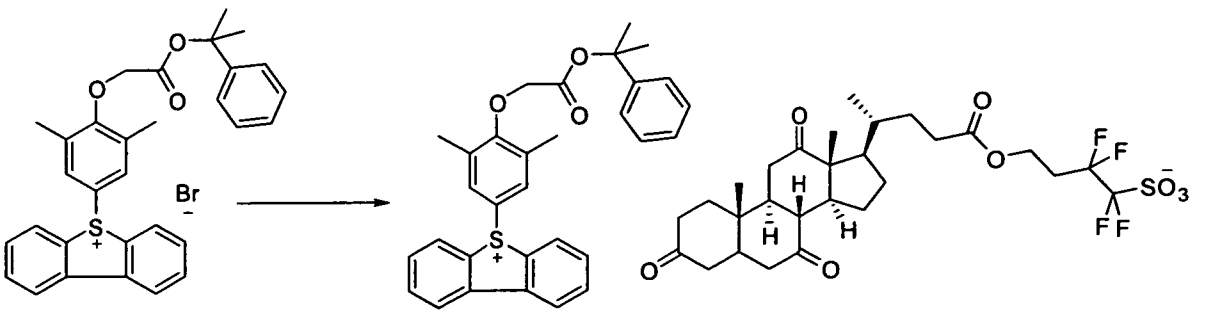
【0081】實施例 16：5-(3,5-二甲基-4-(2-側氧基-2-(2-苯基丙-2-基氧基)乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽



將 5-(3,5-二甲基-4-(2-側氧基-2-(2-苯基丙-2-基氧基)乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(1.8 g, 3.21 mmol)及 3-羥基金剛烷-

乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(1.44 g, 3.37 mmol)溶於二氯甲烷(100 mL)及水(100 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 100 mL)洗滌水相。用水(6x 200 mL)洗滌合併之有機層並於真空中濃縮，獲得呈白色固體之標題化合物(2.44 g, 86%)。$^1$H NMR (500 MHz, ((CD$_3$)$_2$SO) $\delta$ : 8.53 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.03 (t, J = 7 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.40 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.31 (dt, J = 8, 0.5 Hz, 2H), 7.24 (dt, J = 7.5, 1 Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.31 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.80-2.82 (m, 2H), 2.65 (tt, J = 14, 6.5 Hz, 2H), 2.29 (s, 6H), 1.72-1.81 (m, 10H), 1.65-1.67 (m, 4H), 1.56-1.59 (m, 2H)。

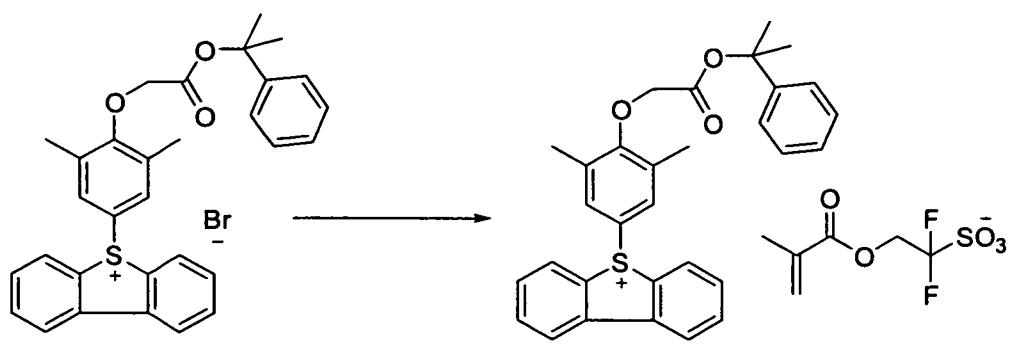
【0082】實施例 17：5-(3,5-二甲基-4-(2-側氧基-2-(2-苯基丙-2-基氧基)乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 4-((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊并[a]菲-17-基)戊醯基氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鹽之合成




將 5-(3,5-二甲基-4-(2-側氧基-2-(2-苯基丙-2-基氧基)乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(1.8 g, 3.21 mmol)及 4-((4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊并[a]菲-17-基)戊醯基氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(2.13 g, 3.37 mmol)溶於二氯甲烷(50 mL)及水(50 mL)中並於室溫

攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 50 mL)洗滌水相。用水(4x 100 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 100 mL)共沸而去除殘留之水分，獲得呈白色固體之標題化合物(2.77 g, 79%)。$^1$H NMR (500 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 8.53 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.35 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.04 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.83 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.50 (s, 2H), 7.40 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.31 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.24 (t, J = 8 Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.32 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.05-3.17 (m, 2H), 2.94 (t, J = 12.5 Hz, 1H), 2.64-2.82 (m, 5H), 2.21-2.53 (m, 12H), 1.72-2.10 (m, 17H), 1.56-1.65 (m, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.28-1.38 (m, 5H), 1.10 (s, 3H), 0.83-0.87 (m, 3H)。

【0083】實施例 18：5-(3,5-二甲基-4-(2-側氧基-2-(2-苯基丙-2-基氧基)乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽之合成




將 5-(3,5-二甲基-4-(2-側氧基-2-(2-苯基丙-2-基氧基)乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓溴(7.00 g, 12.5 mmol)及三乙基銨 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸鹽(4.21 g, 12.7 mmol)溶於二氯甲烷(100 mL)及水(100 mL)中並於室溫攪拌過夜。分離二氯甲烷層並用二氯甲烷(3x 100 mL)洗滌水相。用水(4x 100 mL)洗滌合併之有機層，於真空中濃縮並經由與乙腈(2x 100 mL)共沸而去除殘

留之水分，獲得呈白色固體之標題化合物(7.07 g, 80%)。$^1$H NMR (300 MHz, $(CD_3)_2CO$) $\delta$ : 8.53 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.03 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.82 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.52 (s, 2H), 7.40 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.32 (t, J = 8.1 Hz, 2H), 7.26 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 6.12-6.19 (m, 1H), 5.68-5.71 (m, 1H), 4.76 (t, J = 15.6 Hz, 2H), 4.66 (s, 2H), 2.28 (s, 6H), 1.94 (s, 3H), 1.77 (s, 6H)。

【0084】實施例 19：用酸產生劑單位製備聚合物

將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-基酯(0.39g)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯(0.33g)、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(0.57g)及實施例 8 之單體(0.31g)溶解於 12.81g 乙腈/四氫呋喃(2/1 v/v)而製造後隨溶液(heel solution)。將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-基酯(185.54g, 0.967mol)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯(204.27, 1.26mol)、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(127.98g, 0.29mol)及實施例 8 之單體(81.5g, 0.132mol)溶解於 606g 乳酸乙酯：$\gamma$-丁內酯(30/70 v/v)中而製備進料溶液。將 65.96g 起始劑(V-65)溶解於 66 g 乙腈/四氫呋喃(2/1 v/v)而製備起始溶液。在配置有水冷凝器及用以偵側瓶中反應之溫度計的 2L 之 3 頸圓底燒瓶中進行聚合反應。使用頂置式攪拌器攪拌內容物。將後隨溶液裝入反應器中並將內容物加熱至 75℃。使用注射式幫浦以 4 小時期間將進料溶液及起始溶液進料至反應器中。隨後將內容物再攪拌 2 小時，由此，使用氫醌(2.0g)將該反應淬火。將內容物冷卻至室溫並以 10x(以重量計)IPE/MeOH 95/5(w/w)兩次沉澱。每次沉澱步驟後於 50℃將所得聚合物真空乾燥 24 小時而產生 500g 聚合物。

【0085】實施例 20：再用酸產生劑單位製備聚合物

使用實施例 2 之單體代替實施例 8 之單體，除此之外使用與實施例 19 相同之製程製備聚合物。

【0086】實施例 21：再用酸產生劑單位製備聚合物

使用實施例 13 之單體代替實施例 8 之單體，除此之外使用與實施例 19 相同之製程製備聚合物。

【0087】實施例 22：不用酸產生劑單位製備聚合物

將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-基酯(1.94g)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯(1.7g)、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(2.81g)溶解於 72g 乳酸乙酯：γ-丁內酯(30/70 v/v)而製造後隨溶液。將甲基丙烯酸 2-苯基丙-2-基酯(33.08g)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯(35.97)、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(23.91g)溶解於 94 g 乳酸乙酯：γ-丁內酯(30/70 v/v)而製備進料溶液。將 11g 起始劑(V-65)溶解於 11 g 乙腈/四氫呋喃(2/1 v/v) 而製備起始溶液。在配置有水冷凝器及用以偵側瓶中反應之溫度計的 2L 之 3 頸圓底燒瓶中進行聚合反應。使用頂置式攪拌器攪拌內容物。將後隨溶液裝入反應器中並將內容物加熱至 75℃。使用注射式幫浦以 4 小時期間將進料溶液及起始溶液進料至反應器中。隨後將內容物攪拌 2 小時，由此，使用氫醌(1.0g)將該反應淬火。將內容物冷卻至室溫並用 10x(以重量計) IPE/MeOH 95/5 (w/w)兩次沉澱。每次沉澱步驟後於 50℃將所得聚合物真空乾燥 24 小時而產生 100g 聚合物。

【0088】實施例 23：光阻劑組成物之製備及製程

將 21.088g 實施例 20 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、

18.979g 上述實施例 1 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、1.898g 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.422g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、47.342 g 乳酸乙酯及 29.250g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0089】實施例 24：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 24.038g 實施例 19 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、40.865g 上述實施例 6 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、5.288g 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.481g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、21.302 g 乳酸乙酯及 38.025g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0090】實施例 25：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 6.997g 實施例 19 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、11.889g 上述實施例 6 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、9.232g 1,1',1''-氮基三丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.140g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.041g 乳酸乙酯及 11.705g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經

調配之阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃ 烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0091】實施例 26：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 4.757g 實施例 19 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、10.021g 上述實施例 7 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、6.279g 1,1',1''-氮基三丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.095g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.060g 乳酸乙酯及 8.788g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之光阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃ 烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0092】實施例 27：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 8.012g 實施例 19 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、9.690g 上述實施例 11 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、0.833g 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.160g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、9.604g 乳酸乙酯及 11.700g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃ 烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0093】實施例 28：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 4.815g 實施例 21 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、13.002g 上述實施例 11 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、1.589g 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.096g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、1.732g 乳酸乙酯及 8.775g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之光阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像阻劑層於 110℃ 烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0094】實施例 29：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 5.198g 實施例 19 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、11.173g 上述實施例 17 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、1.247g 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.104g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、3.503g 乳酸乙酯及 8.775g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃ 烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0095】實施例 30：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 4.938g 實施例 19 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、0.148g 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.099g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙

酯溶液、15.964g 乳酸乙酯及 8.852g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之光阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0096】實施例 31：光阻劑組成物之另一製備及製程

將 19.979g 實施例 22 之聚合物之 10 wt%乳酸乙酯溶液、42.755g 上述實施例 6 之酸產生劑化合物之 2wt%乳酸乙酯溶液、3.996g 1,1',1'',1'''-(乙烷-1,2-二基雙(氮烷三基))四丙-2-醇之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、0.400g 氟化表面活性劑(Omnova PF656)之 0.5wt%乳酸乙酯溶液、21.233g 乳酸乙酯及 36.638g 2-羥基異丁酸甲酯組合而製備正型光阻劑組成物。將經調配之光阻劑通過 0.01 μm PTFE 過濾器。接著將所製備之阻劑旋塗於矽晶片上，經軟烤而除去載體溶劑並透過光罩曝光於 EUV 輻射。然後將經成像之阻劑層於 110℃烘烤 60 秒再用鹼性組成物水溶液顯影。

【0097】實施例 32：LWR 分析

以線寬粗糙度(LWR)評估以上所提出之光阻劑組成物之經顯影之浮雕影像，下列表 1 提供其結果。LWR 值係經由上而下掃描電子顯微鏡(SEM)測定，使用 Hitachi 9380 CD-SEM，操作於加速電壓 800 伏(V)，探針電流 8.0 皮安(PA)，使用 1.0 數碼變焦之 200 Kx 倍率，訊框數目設在 64。以步距 40 nm 測量 2μm 線長之 LWR，並以所測區域之平均 LWR 報告之。

【0098】 表 1：

| 實施例#之光阻劑組成物 | LWR (nm) |
|---|---|
| 實施例 23 (比較) | 5.8 |
| 實施例 24 | 3.4 |
| 實施例 25 | 5.3 |
| 實施例 26 | 4.2 |
| 實施例 27 | 4.2 |
| 實施例 28 | 4.7 |
| 實施例 29 | 5.2 |
| 實施例 30 | 5.7 |
| 實施例 31 | 4.5 |

【符號說明】

無

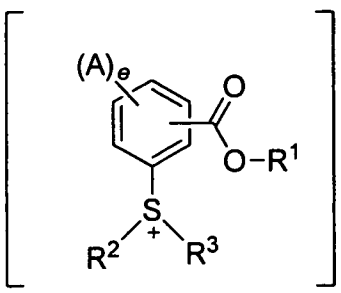
第 102133125 號專利申請案
103 年 12 月 27 日修正替換頁

# 申請專利範圍

1. 一種光阻劑組成物，包括：

(i) 聚合物；以及

(ii) 相應於下列式(I)之酸產生劑：



(I)

其中，$R^1$ 爲提供酸不穩定酯或縮醛之非氫取代基；

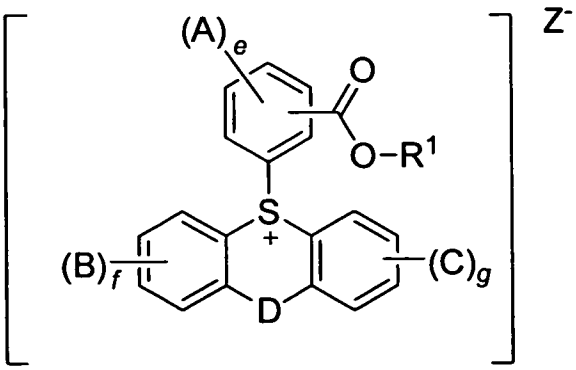
A 爲氫或非氫取代基；*e* 爲 0 至 4 之整數；

$R^2$ 及 $R^3$ 爲相同或不同之非氫取代基，且 $R^2$ 及 $R^3$ 可一起形成芳香環或非芳香環；以及

Z 爲相對陰離子；

限制條件爲，當 $R^2$ 及 $R^3$ 各爲未經取代之苯基，$-(C=O)OR^1$ 爲對位取代基，且 $R^1$ 爲第三丁基或 $-C(CH_3)_2(C_6H_5)$ 時，則 e 不爲 0。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光阻劑組成物，其中，該酸產生劑相應於下列式(II)：



(II)

其中，$R^1$ 爲提供酸不穩定酯或縮醛之非氫取代基；

A、B 及 C 各獨立爲氫或非氫取代基；

第 102133125 號專利申請案
103 年 12 月 27 日修正替換頁

D 爲單鍵、>C=O、>S(O)、>$S(O)_2$、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)-C(=O)-、－O-、CHOH、$CH_2$或 S；

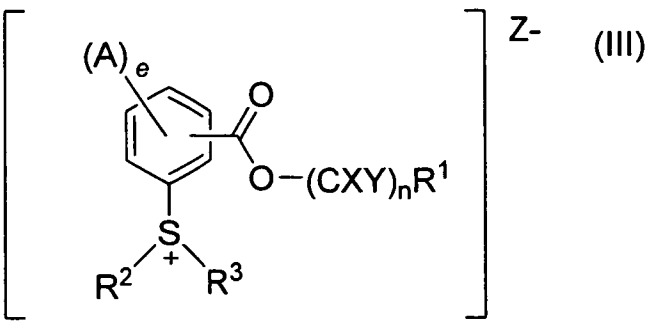
*e*、*f*及 *g* 各獨立爲 0 至 4 之整數；以及

$Z^-$爲相對陰離子。

3. 一種光阻劑組成物，包括：

(i) 聚合物；以及

(ii) 相應於下列式(III)之酸產生劑：




(III)

其中，$R^1$爲提供酸不穩定酯或縮醛之非氫取代基；

X 及 Y 獨立爲氫或非氫取代基；

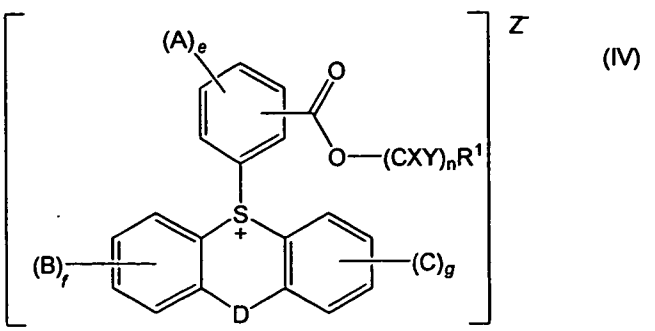
A 爲氫或非氫取代基；

$R^2$及 $R^3$爲相同或不同之非氫取代基，且 $R^2$及 $R^3$可一起形成芳香環或非芳香環；

n 爲正整數；*e* 爲 0 至 4 之整數；以及

$Z^-$爲相對陰離子。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之光阻劑組成物，其中，該酸產生劑相應於下列式(IV)：




(IV)

其中，$R^1$ 爲提供酸不穩定酯或縮醛之非氫取代基；

X 及 Y 獨立爲氫或非氫取代基；

A、B 及 C 各獨立爲氫或非氫取代基；

D 爲單鍵、>C=O、>S(O)、>$S(O)_2$、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-C(=O)-C(=O)-、－O-、-CH(OH)-、-$CH_2$-或-S-；

n 爲正整數；*e*、*f* 及 *g* 爲相同或不同的 0 至 4 之整數；以及

$Z^-$ 爲相對陰離子。

5. 如申請專利範圍第 2 或第 4 項所述之光阻劑組成物，其中，D 爲單鍵。

6. 如申請專利範圍第 1 或第 3 項所述之光阻劑組成物，其中，$R^1$ 包括酯連結。

7. 如申請專利範圍第 1 或第 3 項所述之光阻劑組成物，其中，該酸產生劑係共價鍵結於該聚合物。

8. 一種提供光阻浮雕影像之方法，包括：

a) 將如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述之光阻劑組成物之塗布層施用於基板上；以及

b) 曝光該光阻劑組成物層於活化輻射並顯影該經曝光之光阻劑組成物塗布層。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，該光阻劑組成物層係曝光於 EUV 或電子束輻射。

10. 一種如申請專利範圍第 1 項至第 7 項之任一項所述之酸產生劑。