



(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 I506013 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：100149500

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 29 日

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

C07C309/06 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/31 美國

61/429,009

(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

陶氏全球科技責任有限公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)

美國

(72)發明人：賽克瑞 詹姆斯 W THACKERAY, JAMES W. (US)；克雷 蘇珍 M COLEY, SUZANNE M. (US)；傑恩 夫佩爾 JAIN, VIPUL (IN)；歐蓋伊 歐迪 ONGAYI, OWENDI (KE)；卡麥隆 詹姆斯 F CAMERON, JAMES F. (GB)；拉貝梅 保羅 J LABEAUME, PAUL J. (US)；馬科爾 阿瑪德 E MADKOUR, AHMAD E. (EG)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

US 2009/0269696A1

WO 2010/026973A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 50 頁

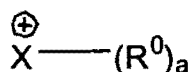
(54)名稱

可聚合之光酸產生劑

POLYMERIZABLE PHOTOACID GENERATORS

(57)摘要

一種具有式(I)之化合物：Q-O-(A)-Z⁻G⁺ (I)其中，Q 為經鹵化或非經鹵化之含 C₂₋₃₀ 烯烴之基，A 為經氟取代之 C₁₋₃₀ 伸烷基、經氟取代之 C₃₋₃₀ 伸環烷基、經氟取代之 C₆₋₃₀ 伸芳基、或經氟取代之 C₇₋₃₀ 伸烷基-伸芳基，Z 為包括磺酸根、磺醯胺根、或磺醯亞胺根之陰離子性基，以及 G⁺ 具有式(II)：



(II)

其中，X 為 S 或 I，各 R⁰ 係經鹵化或非經鹵化，且係獨立為 C₁₋₃₀ 烷基；多環或單環之 C₃₋₃₀ 環烷基；多環或單環之 C₄₋₃₀ 芳基；或彼等之組合；其中，當 X 為 S 時，該 R⁰ 基之一者係視需要經由單鍵附接至一個相鄰 R⁰ 基，以及 a 為 2 或 3，其中，當 X 為 I 時，a 為 2，或當 X 為 S 時，a 為 3。本發明揭露一種共聚物、光阻劑、經塗佈之基材以及圖案化之方法。

A compound has formula (I): Q-O-(A)-Z⁻G⁺ (I) wherein Q is a halogenated or non-halogenated, C₂₋₃₀ olefin-containing group, A is a fluorine-substituted C₁₋₃₀ alkylene group, a fluorine-substituted

C₃₋₃₀ cycloalkylene group, a fluorine-substituted C₆₋₃₀ arylene group, or a fluorine-substituted C₇₋₃₀ alkylene-arylene group, Z is an anionic group comprising sulfonate, sulfonamide, or sulfonimide, and G⁺ has formula (II):



wherein X is S or I, each R⁰ is halogenated or non-halogenated and is independently C₁₋₃₀ alkyl group; a polycyclic or monocyclic C₃₋₃₀ cycloalkyl group; a polycyclic or monocyclic C₄₋₃₀ aryl group; or a combination of these, wherein when X is S, one of the R⁰ groups is optionally attached to one adjacent R⁰ group by a single bond, and a is 2 or 3, wherein when X is I, a is 2, or when X is S, a is 3. A copolymer, a photoresist, a coated substrate and method of patterning are disclosed.

六、發明說明：

相關申請案

本申請案為於 2010 年 12 月 31 日申請之美國臨時申請案第 61/429,009 號之非臨時申請案，該臨時申請案係以其整體內容併入本案參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明揭露一種可聚合至光阻劑聚合物中之新穎光酸產生劑化合物，以及包含該可聚合之光酸產生劑之光阻劑組成物。

【先前技術】

當暴露在紫外光區域光譜(亦即 $< 300\text{nm}$)之輻射時會分解並產生酸之化學化合物(亦稱為光酸產生劑)係微電子應用所用之化學增幅型光阻劑中供聚合物之"化學增幅"去保護或交聯之基礎。然而，該材料之裂解產物之逸氣(outgassing)會覆蓋並腐蝕用於該光阻劑之曝光工具的光學器件，其中，該光學器件可能離欲曝光之光阻劑僅數毫米。

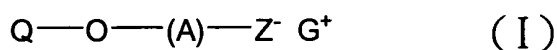
雖藉由例如清潔光學器件及/或包含犧牲型阻障層或過濾器及使用折射光學器件之用以限定逸氣的損害效應之措施已用於前一代微影工具(在 248 nm 及 193 nm 下操作)，然工業潮流朝在小於 45 nm 之越來越小的線寬增加解析度，以及發展在顯著短波長(例如在 13.5 nm 之極紫外光(EUV))操作並使用最先進的反射光學器件之新工具，卻可能不與該對策相容。因此，關注於逸氣之控制應於光阻劑

中之組成層級。另外，在 EUV 波長使用之先進光阻劑需要控制線寬粗糙度，其與該光阻劑之組份的可擴散性 (diffusability) 有關。

歐洲專利第 2 026 616A2 號揭露一種光酸產生劑，其當與具有乙烯基-醚衍生之保護基之酚聚合物共用時具有有用逸氣特徵。該光酸產生劑是基於銻陽離子，該銻陽離子具有連接至該銻中心之芳基，較佳併入至少一個羥基，以及以各芳基共同連接至該銻中心之二芳基。雖揭露於此引用文獻中之光酸產生劑顯示與例如以三苯基銻陽離子為基礎之光酸產生劑相比改善的逸氣，實施例 (特別是實施例 1 及 9) 顯示使用這些光酸產生劑所得之改善逸氣可能亦抵損線寬粗糙度。

【發明內容】

先前技術之上述及其他缺陷可為具有式 (I) 之化合物所克服：



其中，Q 為經鹵化或非經鹵化之含 C₂₋₃₀ 烯烴之基，A 為經氟取代之 C₁₋₃₀ 伸烷基、經氟取代之 C₃₋₃₀ 伸環烷基、經氟取代之 C₆₋₃₀ 伸芳基、或經氟取代之 C₇₋₃₀ 伸烷基-伸芳基，Z 為包括磺酸根 (sulfonate)、磺醯胺根 (sulfonamide)、或磺醯亞胺根 (sulfonimide) 之陰離子性基，以及 G⁺ 具有式 (II)：



其中，X 為 S 或 I，各 R⁰ 係經鹵化或非經鹵化，且獨立為

C_{1-30} 烷基；多環或單環之 C_{3-30} 環烷基；多環或單環之 C_{4-30} 芳基；或包括上述至少一者之組合，其中，當 X 為 S 時，該 R^0 基之一者係視需要經由單鍵附接至一個相鄰 R^0 基，以及 a 為 2 或 3，其中，當 X 為 I 時，a 為 2，或當 X 為 S 時，a 為 3。

一種包括上述化合物之共聚物。

一種包括上述共聚物之光阻劑組成物。

一種經塗佈之基材，包括於其表面上具有一層或多層待圖案化層之基材；以及於該一層或多層待圖案化層上之上述光阻劑組成物之層。

又，一種形成電子裝置之方法，包括將上述光阻劑組成物之層塗覆於基材上；使該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射；以及使該曝光後之光阻劑組成物層顯影，以提供阻劑浮雕影像。

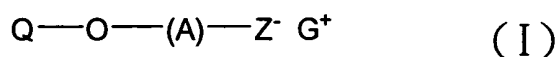
【實施方式】

本發明揭露新穎可聚合之光酸產生劑(本文稱為 PAG)，當其曝光於光化輻射時具有低逸氣性質，且特別是，當用在暴露於先進微影技術所用之輻射(例如電子束、x-射線、以及具有 13.5nm 波長之極紫外光(EUV))之光阻劑組成物中時。該光酸產生劑為鎰陽離子之鹽類，其對這些光化輻射具有高敏感度，且透過烯烴酯可聚合之基團附接至加成聚合光阻劑聚合物之骨架。在相似之光阻劑組成物、曝光及加工條件下，與具有例如二苯基鎰或三苯基鎰陽離子之傳統的 PAG 相比，這些本案 PAG 之裂解產物係降低。

本文所用之"鎬(onium)"意為鎬或鎬陽離子。又，本文所用之"經取代"意為包含例如鹵素(亦即，F、Cl、Br、I)、羥基、胺基、硫醇基、羧基、羧酸酯(carboxylate)、鹽胺、腈、硫醇基、硫化物(sulfide)、二硫化物(disulfide)、硝基、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基、C₆₋₁₀芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₇₋₁₀烷基芳基、C₇₋₁₀烷基芳氧基，或包括上述至少其中一者之組合之取代基。咸了解，除非另行指明或者該取代將顯著地負面影響所得結構之所欲性質，否則關於本文之式所揭露之任何基團或結構可經如是取代。又，本文所用"(甲基)丙烯酸酯"意指丙烯酸酯或是甲基丙烯酸酯，且除非另行指明，否則沒有限定是上述者之任一者。

該 PAG 具有陽離子-陰離子結構，其中，該陰離子為氟化之磺酸、磺鹽胺、或磺鹽亞胺之共軛鹼，且進一步包含可聚合之基團。該陽離子為經芳基取代之鎬(亦即，雙取代之鎬或三取代之鎬)陽離子，其中，該取代基芳基係分開存在或附接至於例如含有該鎬之雜環結構中之一個或多個相鄰芳基，或呈稠合芳香環系統的一部分。

聚合物-鍵結之(polymer-bound)光酸產生劑具有式(I)：



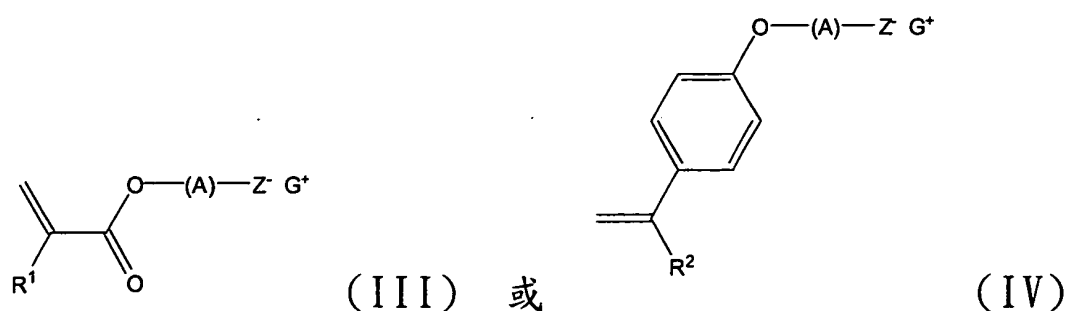
其中，在式(I)中，Q為經鹵化或非經鹵化之含C₂₋₃₀烯烴之基。較佳地，Q包含可聚合之烯烴，或能夠與羥基反應形成縮醛或縮酮結構之基團。又，在式(I)中，A為連接基(linking group)，包含經氟取代之C₁₋₃₀伸烷基、經氟取

代之 C_{3-30} 伸環烷基、經氟取代之 C_{6-30} 伸芳基、或經氟取代之 C_{7-30} 伸烷基-伸芳基。G 為光可分解的陽離子。

連接基 A 可為任何替聚合物-鍵結之 PAG 提供合適平臺及官能性之連接基。較佳地，A 為鄰位(o-)、間位(m-)或對位(p-)經取代之 $-C_6F_4-$ 基；鄰位、間位或對位經取代之 $-C_6H_4-$ 基；鄰位、間位或對位經取代之 $-(O(CH_2)_2)_k-C_6F_4-$ 基，其中，k 為 1 至 10 的整數；鄰位、間位或對位經取代之 $-C_6H_4-$ 基；或 $-[(C(R^3)_2)_x C(=O)O]_b - C((R^4)_2)_y (CF_2)_z -$ 基，其中， R^3 及 R^4 各獨立為 H、F、 C_{1-6} 氟烷基、或 C_{1-6} 烷基，b 為 0 或 1，x 為 1 至 10 的整數，y 及 z 獨立為 0 至 10 的整數，以及 y+z 的總和為至少 1。

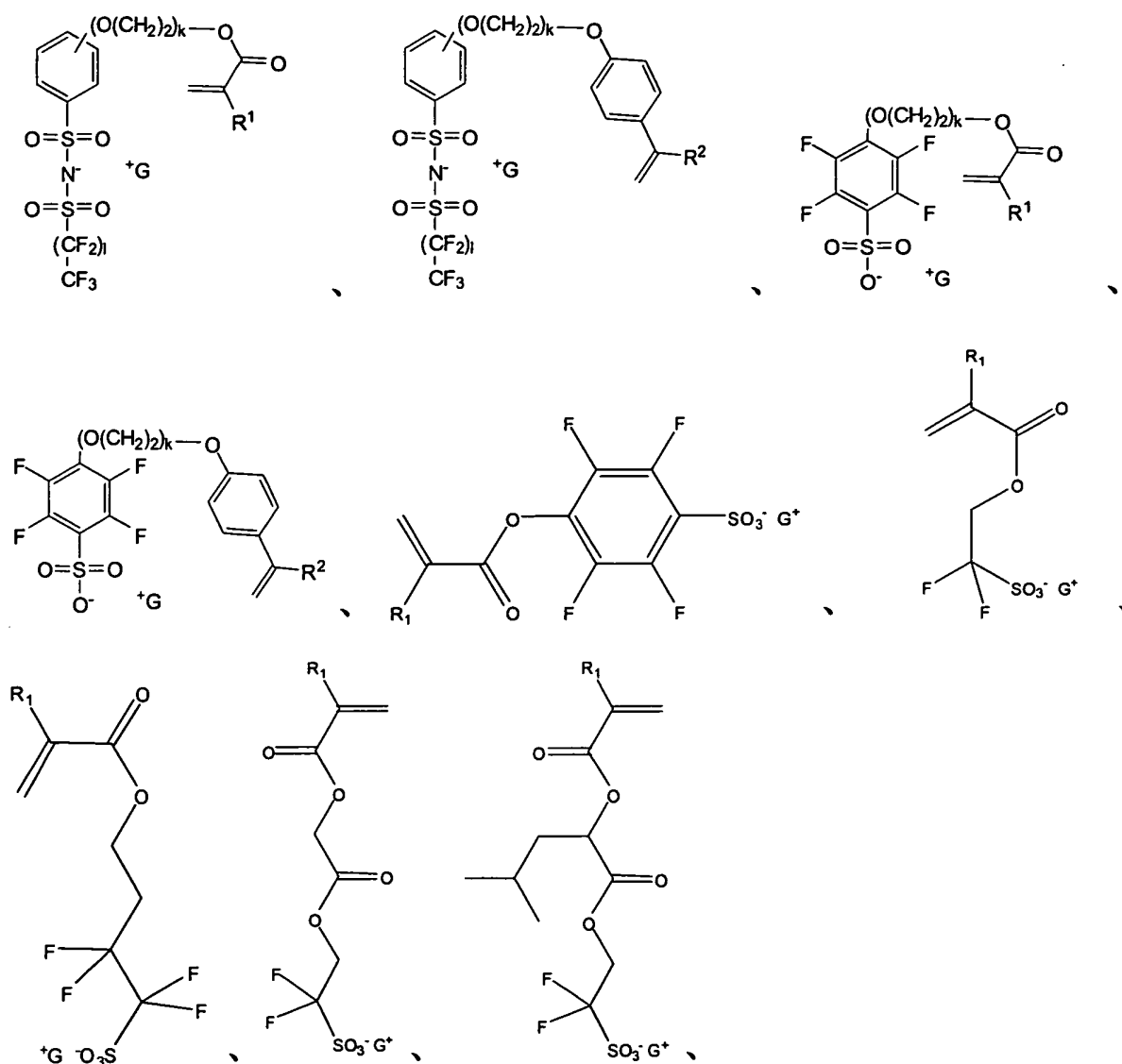
又，在聚合物-鍵結之 PAG 中，Z 為包含磺酸根 $(-SO_3^-)$ 、磺鹽胺之陰離子 $(-SO_2(N^-)R')$ ，其中， R' 為 C_{1-10} 烷基或 C_{6-20} 芳基)、或磺鹽亞胺之陰離子的陰離子性基。當 Z 為磺鹽亞胺，該磺鹽亞胺可為具有通式結構 $A-SO_2-(N^-)-SO_2-Y$ (其中，A 係如上述，且 Y 為直鏈或分支鏈之 C_{1-10} 氟烷基)之不對稱磺鹽亞胺。較佳地，Y 基團為 C_{1-4} 全氟烷基，且係衍生自相應之全氟化烷磺酸，例如三氟甲磺酸或全氟丁磺酸。

Q 可為自由基式可聚合基團，例如乙烯基羰基或乙烯基芳香基。聚合物-鍵結之 PAG 可為式(III)或(IV)者：



其中， R^1 及 R^2 各獨立為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。
 又，在式(III)及(IV)中，A 為經氟取代之 C_{1-30} 伸烷基、經
 氟取代之 C_{3-30} 伸環烷基、經氟取代之 C_{6-30} 伸芳基、或經氟
 取代之 C_{7-30} 伸烷基-伸芳基，以及 G 為式(II)之陽離子。

例示性式(I)之聚合物-鍵結之 PAG 包含：



或包括上述至少一者之組合，其中， R^1 及 R^2 各獨立為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基， k 為 0 至 4 的整數， l 為 0 至 3 的整數，以及 G 為式(II)之陽離子。

G^+ 可為式(II)之經芳基取代之鎗陽離子：

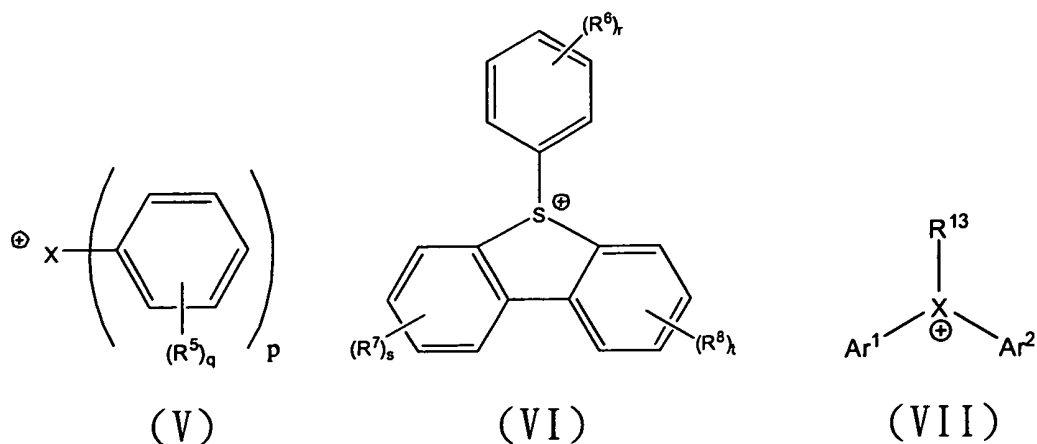


其中，在式(II)中，X 為鎢雜原子，且較佳為 S 或 I。各 R^0 為經鹵化或非經鹵化，且皆附接至 X，且係獨立為 C_{1-30} 烷基，多環或單環之 C_{3-30} 環烷基、多環或單環之 C_{6-30} 芳基，或包括上述至少一者之組合。

視需要地，當 X 為 S，於式(II)G 中之一個 R^0 基團可透過單鍵附接至一個相鄰 R^0 基團。例如，皆附接至鎢雜原子中心的兩個相鄰苯基可進一步經由單鍵以相對於該苯基與該鎢雜原子間之連接點為鄰位(或間位、或對位、或當其中一個芳基為苯基，而相鄰芳基係不同者，例如萘基、蒽基等時，獨立透過不同附接點)之方式互相附接。此方式於此例中，可獲得鄰位-經二取代之聯苯稠合五員環，其中，該聯苯共同附接至鎢雜原子。

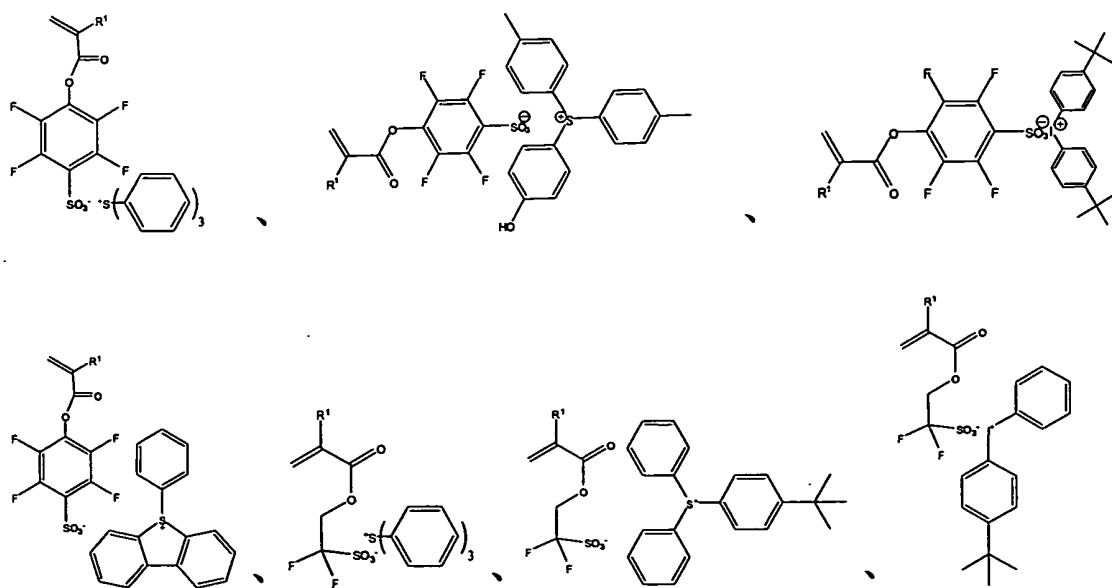
又，在式(II)中，a 為 2 或 3，其中，當 X 為 I，a 為 2，或當 X 為 S，a 為 3。咸了解，如上述， R^0 基團的數目係指獨立之 R^0 基團或附接至 X 之一半 R^0 基團(於其中兩個 R^0 基團皆互相附接且附接至 X 之情況)。

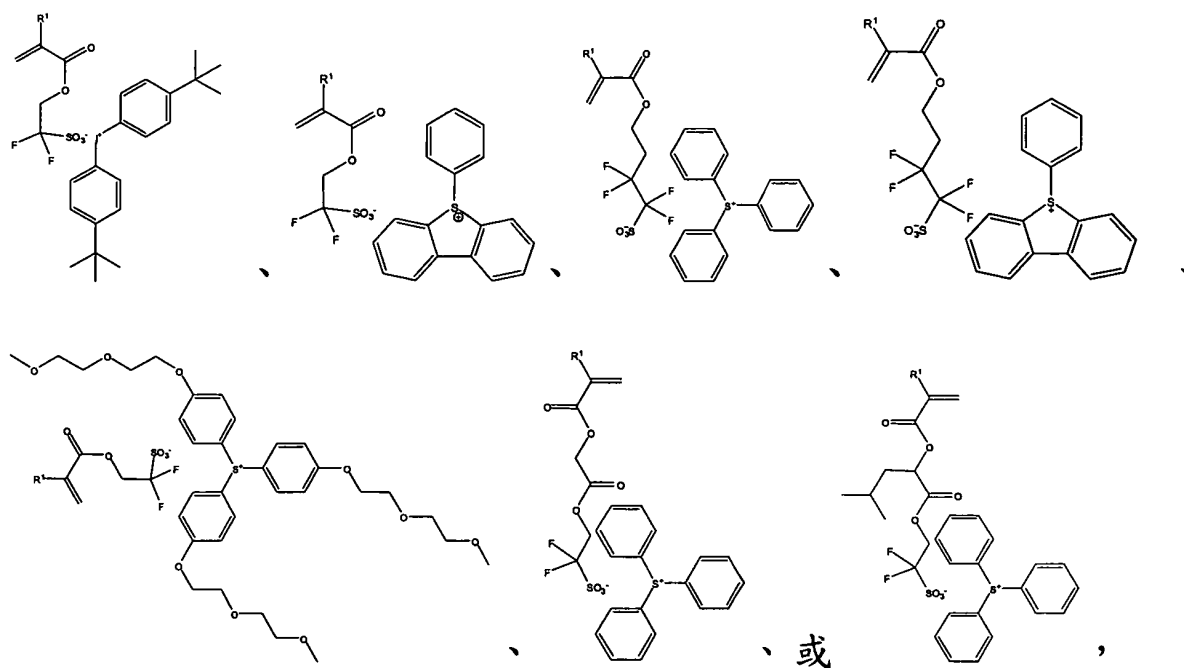
較佳地，G 具有式(V)、(VI)、或(VII)：



其中，X 為 I 或 S； R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 各獨立為羥基、腈基、鹵素、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{6-20} 芳基、 C_{6-20} 氟芳基、 C_{6-20} 芳氧基、或 C_{6-20} 氟芳氧基； Ar^1 及 Ar^2 獨立為 C_{10-30} 稠合或單鍵鍵結之多環芳基； R^{13} 為孤對電子(X 為 I 時)或 C_{6-20} 芳基(X 為 S 時)；以及 p 為 2 或 3 的整數，其中，當 X 為 I，p 為 2，當 X 為 S，p 為 3；q 及 r 各獨立為 0 至 5 的整數；以及 s 及 t 各獨立為 0 至 4 的整數。

通式(I)之例示性聚合物-鍵結之 PAG 包含：





其中， R^1 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

本文揭露之 PAG 較佳有用於 EUV 微影之光阻劑，且較之其他波長之輻射，當暴露於 EUV 輻射時可所欲地具有比吸收率及分解特徵。例如，EUV 輻射源，除了 EUV 區域中的發射光譜(約 12 至 14 nm，典型所用發射為 13.4 至 13.5 nm)外，可發射更長波長(對此波長光酸產生劑可能為敏感性)，例如在 248nm 及/或 193 nm(這也是 DUV 及 193nm 微影所用之 KrF 及 ArF 準分子雷射發射帶)。相較於這些其他發射譜線(本領域稱之為"帶外"(OOB)發射波長)，本文揭露之 PAG 對 EUV 的敏感性高，亦即，在 EUV 波長之 PAG 的感光速度(photospeed)低於(亦即快於)典型用於更長波長(248 或 193nm)之 PAG 的感光速度，例如三苯基鎢(TPS)PAG 或二-(第三丁基苯基)鎢 PAG。本文揭露之 PAG 可較佳具有對 248 或 193 nm 輻之 OOB 敏感性，以使用該 PAG 所製之光阻劑在 EUV 曝光條件對 248 或 193nm(E_{0-EUV}/E_{0-248} 或 E_{0-EUV}/E_{0-193})曝光

條件之完全曝光所需能量(dose-to-clear)(E_0 , 以 mJ/cm^2 表示)的比率表示為少於或等於 2.0, 具體為少於或等於 1.5, 具體為少於或等於 1.3, 更具體為少於或等於 1.1, 且又更具體為少於或等於 1.0。

PAG 可經由用於製備銻或銻 PAG 之適合的一般方法而製得。本文揭露之銻光酸產生劑可經由多種不同方法之任一者而製得。例如, 雙-芳基銻鹽可藉由使經給電子基(electron donating group)(諸如烷基、烯烴基、羥基、醚基)取代之 C_{6-30} 芳基; 其它芳香基例如經給電子基取代之苯基(例如苯氧基); 及其他相似基團, 與銻鹽例如碘化鉀(KIO_3) 在強酸/脫水條件(例如, 硫酸及乙酸酐)下進行單純縮合作而提供經雙-芳基取代之銻鹽前體。其他有用於以較高產率製造對稱及不對稱之經取代之銻鹽前體的方法包括使芳基碘化物在過硼酸鈉(NaBO_3)與乙酸存在下進行氧化作用, 及以與具有給電子基之第二芳基碘化物, 以柯塞爾氏試劑(Koser's Reagen)(芳基羥基甲苯磺酸銻, 亦即 $\text{Ar-I}(\text{OH})(\text{OTs})$)進行縮合作用。

銻光酸產生劑一般可經由, 例如, 在用於促進該亞磺醯基與該芳基或烷基化合物進行縮合作用以產生陽離子之適合的脫水劑或路易士酸(例如, 硫酸或伊頓試劑(Eaton's reagent))之存在下, 組合亞磺醯基二芳基化合物(亦即, 從 C_{6-30} 芳基(較佳為經上述之給電子基取代者)所製得之二芳基亞磺)與另一種基團例如 C_{6-30} 芳基或 C_{1-30} 烷基之化合物, 較佳具有給電子基者而製得。咸瞭解, 亞

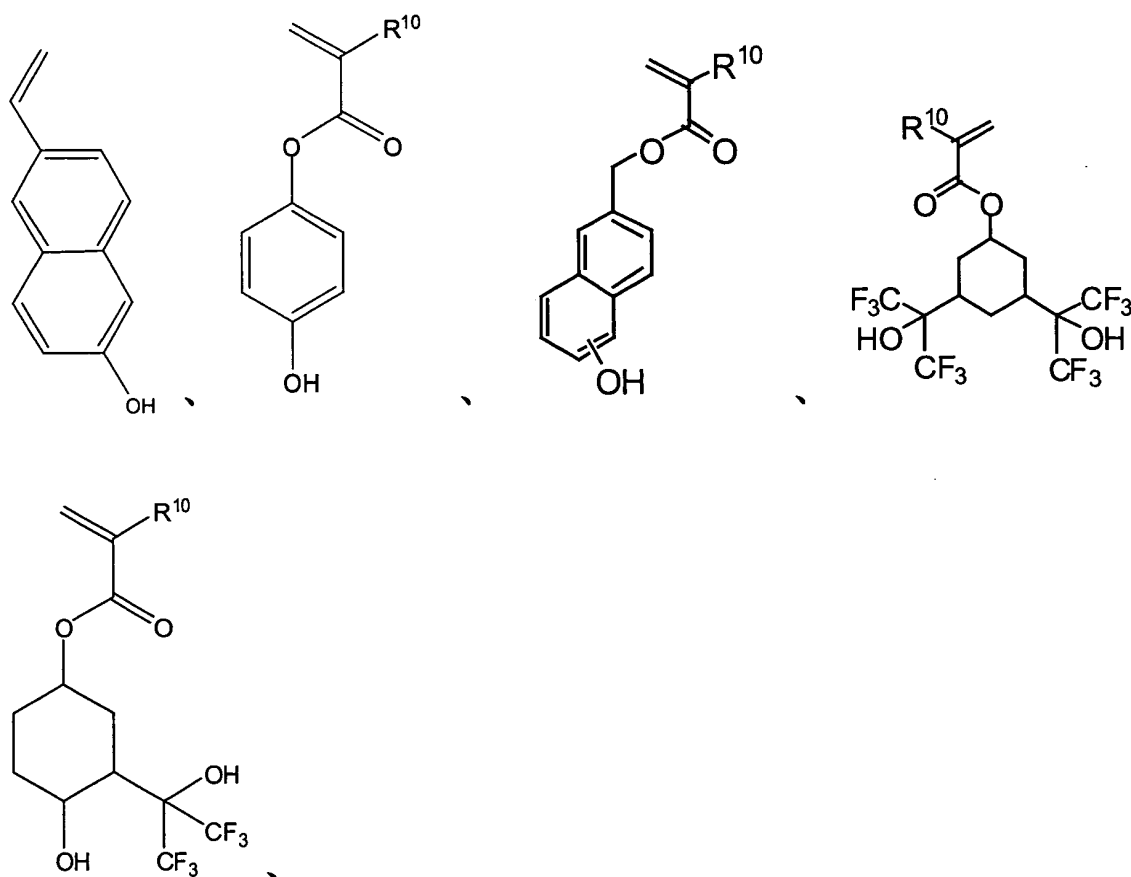
磺醯基二芳基化合物之縮合作用亦可為與取代基之分子內縮合作用。

經由任何這些方法所製得之鋇鹽或銻鹽可進一步使用適當酸或酸之鹽、醯亞胺、或醯胺進行置換(metathesis)陰離子交換，以提供具所欲陰離子(例如，通式 $Q-O-(A)-Z$ ，如所述式(I)之陰離子)之對應鋇鹽或銻鹽。較佳地，用於該置換之陰離子為磺酸或其鹽、或磺醯胺或磺醯亞胺之鹽。

上文揭露之聚合物-鍵結之 PAG 化合物係有用於製備共聚物。共聚物較佳可包含為適用於光阻劑中之任何共聚物，且並無限制；例如，適用於製備光阻劑之聚合物可包含用於在 DUV(248nm)及 193nm 曝光之化學增幅型正或負調光阻劑。然而，更佳地，共聚物為一種適用於製備供以上文討論之先進微影之光化輻射(例如 x-射線、電子束或 EUV)成像之光阻劑。咸了解，用於本文之共聚物可為單獨共聚物、多於一種共聚物、或一種或多種共聚物與有用於光阻劑之另一種或多種聚合物之組合。

較佳的共聚物可包含兩種或更多種聚合單元之組合，各係賦予該共聚物不同性質。較佳地，共聚物包含從聚合物-鍵結之 PAG 化合物形成之第一聚合單元、包括酸敏感官能基之第二聚合單元、及包括極性基(為鹼可溶官能基)之第三聚合單元。

除了該上述包括聚合物-鍵結之 PAG 化合物之第一聚合單元外，該第二聚合單元可從具有酸敏感性官能基之 C_{10-30} 酸敏感性烯烴酯單體形成。酸敏感基可為環狀烷基、



或包括上述至少其中一者之組合，其中， R^{10} 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。較佳地例示性單體包含其中上述結構中之 R^{10} 為 H 或 $-CH_3$ 基(亦即，(甲基)丙烯酸酯基)者。

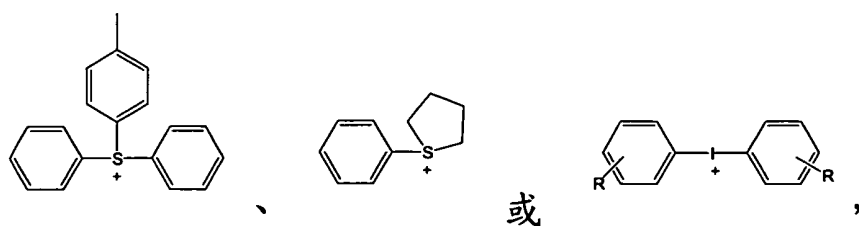
咸了解，含有上述界定之第一及第二聚合單元之單體的所有共聚物係涵蓋於本文揭露之光酸產生劑。咸了解，額外單體單元可進一步包含在聚合物中，例如彼等衍生自 C_{8-20} 乙烯基芳香基如苯乙烯、4-羥基苯乙烯等； C_{7-20} 環狀烯烴，包含降莖烯及經取代之降莖烯，於 C_{4-20} 烯烴酸酐如順丁烯二酸酐、依康酸酐、檸康酐等；其他 C_{10-30} (甲基)丙烯酸酯單體，包含彼等具有內酯官能基例如 α -(γ -丁內酯)(甲基)丙烯酸酯、及包括上述至少其中一者之組合。

光阻劑組成物包含具有上述聚合物-鍵結之 PAG 之共

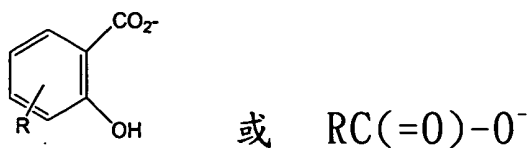
聚物。除了 PAG 化合物及聚合物外，光阻劑亦可包含例如添加劑，包含例如光可破壞鹼(photo-destroyable base)及界面活性劑。其它添加劑，例如溶解率抑制劑、敏化劑、額外的 PAG 等，亦可包含在內。光阻劑成分係溶解於分散及塗佈用溶劑中。

光阻劑可包含光可破壞鹼。包含鹼材料(較佳為光可分解陽離子之羧酸酯鹽)提供了中和來自酸可分解基之酸，並限制光產生之酸的擴散之機制，而藉此提供光阻劑中改善之對比。

光可破壞鹼包含光可分解陽離子，且較佳亦有用於製備 PAG 之與弱酸($pK_a > 2$)(例如 C_{1-20} 羧酸)之陰離子配對者。例示性羧酸包含甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、琥珀酸、環己基羧酸、苯甲酸、柳酸及其他羧酸。光可破壞鹼包含下列結構之陽離子/陰離子對，且該陽離子為三苯基銻或下列之一者：



其中，R 獨立為 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{6-20} 烷基芳基，且該陰離子為



其中，R 獨立為 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基、 C_{6-20} 芳基、或 C_{6-20} 烷基芳基。其他光可破壞鹼包含以非離子性光可分解

發色基團(例如, 2-硝基苄基及安息香基團)為主之彼等鹼。例示性光鹼產生劑為鄰-硝基苄基胺甲酸酯。

或者或此外, 其他添加劑可包含非光可破壞鹼之淬滅劑(quencher), 例如以氫氧化物、羧酸酯、胺、亞胺及醯胺為主者。較佳地, 該淬滅劑包含 C_{1-30} 有機胺、亞胺、或醯胺、或可為強鹼(例如, 氫氧化物或烷氧化物)或弱鹼(例如, 羧酸酯)之 C_{1-30} 四級銨鹽。例示性淬滅劑包含胺例如朝格爾氏鹼(Troger's base)、受阻胺(hindered amine)例如二氮雜雙環十一烯(diazabicycloundecene, DBU)或二氮雜雙環壬烯(diazabicyclononene, DBM), 離子性淬滅劑包含四級烷基銨鹽例如四丁基氫氧化銨(TBAH)或四丁基乳酸銨。

界面活性劑包含氟化及非氟化之界面活性劑, 且較佳為非離子性。例示性氟化之非離子性界面活性劑包含全氟 C_4 界面活性劑, 例如 FC-4430 及 FC-4432 界面活性劑, 可購自 3M 公司; 以及氟二醇例如 POLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656、及 PF-6520 氟化界面活性劑(購自 Omnova)。

光阻劑進一步包含溶劑, 其一般係適用於溶解、分散及塗佈用於光阻劑之成分。例示性溶劑包含苯甲醚、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, 包含正丁基乙酸酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸酯、酮類, 包含環己酮及 2-庚酮; 及包括上述溶劑之至少一者之組合。

本文揭露之光阻劑組成物, 以固體之總重量計, 可包

含 50 至 99 重量%，具體 55 至 95 重量%，更具體 60 至 90 重量%，且又更具體 65 至 90 重量%之量之共聚物。咸瞭解，用於本文光阻劑中之成分"共聚物"可僅為本文揭露之共聚物，或該共聚物與有用於光阻劑中之另一種聚合物之組合。以固體之總重量計，光可破壞鹼可以 0.01 至 5 重量%、具體 0.1 至 4 重量%，且又更具體 0.2 至 3 重量%之量之光阻劑存在。以固體之總重量計，界面活性劑可能佔 0.01 至 5 重量%，具體 0.1 至 4 重量%，且又更具體 0.2 至 3 重量%之量。以固體之總重量計，淬滅劑可能佔例如，從 0.03 至 5 重量%之相對小之量。以固體之總重量計，其他添加劑可能佔少於或等於 30 重量%，具體少於或等於 20%，或更具體少於或等於 10%之量。以固體及溶劑之總重量計，用於光阻劑組成物之總固體含量可為 0.5 至 50 重量%，具體 1 至 45 重量%，更具體 2 至 40 重量%，且更具體 5 至 35 重量%。咸了解，排除溶劑，該固體包含共聚物、光可破壞鹼、淬滅劑、界面活性劑、任何添加之 PAG、及任何視需要添加劑。

包含本文揭露之聚合物-鍵結之 PAG 之光阻劑可用於提供在濃度上較之從包括比較光阻劑層(包含除了沒有聚合物-鍵結之 PAG 外其他都相同之聚合物，以及包含非聚合物-鍵結之光酸產生劑，例如三苯基銻全氟丁烷磺酸鹽)所獲得者低之揮發性降解產物。當在相同條件曝光於 EUV 輻射時，該聚合物-鍵結之 PAG 光阻劑之揮發性降解產物之量(經由如殘留氣體分析(RGA)或薄膜收縮方法決定)低於比

較光阻劑所具者。

經塗佈之基材可從含有聚合物-鍵結之 PAG 之光阻劑形成。該經塗佈之基材包含：(a)於其表面上具有一層或多層待圖案化層之基材；以及(b)於該一層或多層待圖案化層上之包括該聚合物-鍵結之 PAG 之光阻劑組成物層。

基材可為任何尺寸及形狀，且較佳為有用於光微影術者，例如矽、二氧化矽、絕緣層上矽(silicon-on-insulator, SOI)、應變矽(strained silicon)、砷化鎵、包含經氮化矽塗佈之經塗佈基材、氮氧化矽、氮化鈦、氮化鉭、超薄柵極氧化物例如二氧化鈣、金屬或經金屬塗佈之基材，包含經鈦、鉭、銅、鋁、鎢、其合金及其組合塗佈之彼等基材。較佳地，本文基材之表面包含待圖案化之關鍵尺寸(critical dimension)層，例如包含在半導體製造用之基材上之一層或多層柵極水平層，或其他關鍵尺寸層。該基材較佳可包含矽、SOI、應變矽、及其他該類基材材料，形成如具有例如 20 公分(cm)、30cm、或更大直徑、或晶圓加工生產有用之其他尺寸之尺寸的環形晶圓。

再者，形成電子裝置之方法包含(a)將包含聚合物-鍵結之 PAG 之光阻劑組成物層塗覆於基材之表面；(b)使該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射；以及(c)使該經曝光之光阻劑組成物層顯影，以提供阻劑浮雕影像。

可藉由任何合適方法進行塗覆，包括旋塗、噴塗、浸塗、刮刀塗法(doctor blading)等。塗覆光阻劑層較佳係藉由使用塗佈軌道將於溶劑中之光阻劑旋塗來完成，其

中，該光阻劑係於分注至旋轉晶圓上。分注期間，晶圓可於高達 4,000rpm，較佳從約 500 至 3,000rpm，且更佳 1,000 至 2,500rpm 之速度旋轉。經塗佈之晶圓係旋轉以移除溶劑，並於加熱板上烘烤以自膜移除殘留溶劑及自由體積而使該晶圓均勻緻密。

然後使用曝光工具例如步進機進行圖案式曝光，其中，透過圖案遮罩輻射膜並藉此經圖案式曝光。該方法較佳使用先進曝光工具，其於有高解析波長(包含極紫外光(EUV)或電子束輻射)下產生活化輻射。咸了解，使用活化輻射之曝光使 PAG 於曝光區域分解並產生酸及分解副產物，且該酸接著影響聚合物中的化學變化(去封阻酸敏感基團以產生鹼可溶基，或在曝光區域中催化交聯反應)。該曝光工具的解析可小於 30nm。

接著，該經曝光之光阻劑層之顯影係藉由以能選擇性移除膜之經曝光部份(其中，該光阻劑為正調)或移除膜之未曝光部份(其中，該光阻劑在曝光區為可交聯的，亦即為負調光阻劑)的合適顯影劑處理該經曝光之層而完成。較佳地，基於具有酸敏感性(可去保護)基團之聚合物，該光阻劑為正調，且該顯影劑較佳為無金屬離子氫氧化四烷基銨溶液，例如 0.26N 的四甲基氫氧化銨水溶液。藉由顯影而形成圖案。

當用於一種或多種該圖案形成過程，光阻劑可用於製造電子裝置及光電裝置例如記憶體裝置、微處理機晶片(CPU 的晶片)、圖形晶片(graphics chip)及其他裝置。

本發明進一步藉由下列實施例說明。除了下文有提供程序者外，本文使用之所有化合物及試劑皆為市售可得。比較 PAG1 係從 Central Glass 公司購得。

在具有 OMNI-PROBE 之 INOVA 500NMR 光譜儀(對質子在 500 MHz 操作)或 GEMINI 300 NMR 光譜儀(對氟在 282 MHz 操作)藉由核磁共振(NMR)質譜法進行結構特徵化，各該光譜儀購自 Varian。聚合物組成物係藉由在 125 MHz 下使用 NOE 抑制技術(亦即，Cr(乙醯丙酮)₃ 及脈波延遲>5 秒)之定量 ¹³C NMR 而決定。重量分子量(Mw)及多分散性(PD)係藉由凝膠滲透層析術(GPC)使用 1mg/ml 的樣本濃度及具有以聚苯乙烯標準品校正過之普遍校正曲線之可交聯苯乙烯-二乙烯基苯管柱，以含有 0.02 重量%之 LiNO₃ 的四氫呋喃在 1ml/分鐘之流速下洗提而測定。

三苯基銻-2, 3, 5, 6-四氟-4-(甲基丙烯醯氧基)苯 磺酸鹽(比較 PAG 2)之合成。將 4-羥基-2, 3, 5, 6-四氟苯磺酸鈉(50g, 0.1865mol)懸浮於 400mL 的三氟乙酸中。加入甲基丙烯酸(40g, 0.4646mol)且混合物在油浴中加熱至 70 °C。將 75mL 的三氟乙酸酐一次全部加入，且混合物在 70 °C 攪拌 2 小時。冷卻反應混合物，加入少量氫醌結晶(約 12.5mg)以抑制聚合，並在減壓下移除溶劑。將因此獲得之粗產物糊溶解於約 125mL 的丙酮，緩慢倒進庚烷中。過濾收集沉澱物，風乾一夜，且不需進一步純化即用於下一步驟。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆, δ ppm): 6.5 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 2.1 (s, 3H). ¹⁹F NMR (300 MHz, 丙酮-*d*₆,

δ ppm): -156 (s, 2F), -140.5 (s, 2F).

於 2, 3, 5, 6-四氟-4-(甲基丙烯醯氧基)苯磺酸鈉 (52.0g, 0.1516mol) 及溴化三苯基銻 (42.50g, 0.1238 mol) 之混合物加入 300mL 的蒸餾去離子水及 300mL 的 CH_2Cl_2 。反應混合物在室溫攪拌過週末。停止攪拌並單離有機層及以 1% 氫氧化銨水溶液 (175mL) 清洗兩次，以蒸餾去離子水 (250mL) 清洗五次，以硫酸鈉乾燥並過濾。加入少量氫醌結晶 (約 12.5mg) 且溶劑在減壓下徹底蒸餾以產生淡黃色油之產物。將該產物溶解於 50 重量%之乙腈以供進一步使用。 ^1H NMR (500 MHz, 丙酮- d_6 , δ ppm): 7.8 (m, 15H), 6.5 (s, 1H), 6.1 (s, 1H), 2.1 (s, 3H). ^{19}F NMR (300 MHz, 丙酮- d_6 , δ ppm): -157 (s, 2F), -140 (s, 2F).

(第三丁基苯基)(二苯基)銻-1, 1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-磺酸鹽 (PAG 1) 之合成。將三乙銨-1, 1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-磺酸鹽 (5.00g, 15.1mmol) 及溴化(第三丁基苯基)(二苯基)銻 (6.00g, 15.0mmol)，及 30mL 的二氯甲烷及 30mL 的去離子水加入 100mL 的圓底燒瓶。劇烈攪拌混合物過夜。停止攪拌並混合物分成兩透明層；有機層以 30mL 之 0.1% 鹽酸水溶液清洗一次及以 30mL 的去離子水清洗四次。加入氫醌 (1mg) 及藉由旋轉蒸發移除二氯甲烷以產生無色、黏性油之產物 (7.2g, 87% 產率)。將該油溶解於 40 重量%之乙腈以供進一步使用。 ^1H NMR (500 MHz, 丙酮- d_6) δ 7.9 (m, 14H), 6.1 (s, 1H), 5.7 (s, 1H), 4.7 (m, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.3 (s, 9H). ^{19}F NMR

(300 MHz, 丙酮- d_6) δ -115.7 (s, 2F).

(第三丁基苯基)(苯基)銹-1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-磺酸鹽(PAG 2)之合成。將三乙銹-1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-磺酸鹽(5.00g, 15.1mmol)及(第三丁基苯基)(苯基)銹乙酸鹽(5.98g, 15.1mmol)及30mL之二氯甲烷及30mL之蒸餾去離子水加入100mL之圓底燒瓶。劇烈攪拌混合物過夜，停止後混合物分成兩透明層；有機層以30mL之1%(w/w)鹽酸水溶液清洗一次及以30mL之去離子水清洗四次。加入氫醌(1 mg)及藉由旋轉蒸發器移除二氯甲烷以產生無色、黏性油之產物(7.6g, 89%產率)。將該油溶解於50重量%之乙腈。 ^1H NMR (500 MHz, 丙酮- d_6) δ 8.4 (d, 2H), 8.3 (d, 2H), 7.7 (t, 1H), 7.6 (m, 4H), 6.2 (s, 1H), 5.7 (s, 1H), 4.7 (m, 2H), 1.9 (s, 3H), 1.3 (s, 9H). ^{19}F NMR (300 MHz, 丙酮- d_6) δ -115.4 (s, 2F).

二(第三丁基苯基)銹-2,3,5,6,-四氟-1-(甲基丙烯醯氧基)苯-4-磺酸鹽(PAG 3)之合成。將4-羥基-2,3,5,6-四氟苯磺酸鈉(50g, 0.1865mol)懸浮於400mL之三氟乙酸。加入甲基丙烯酸(40g, 0.4646mol)且混合物在油浴中加熱至70°C。立即將75ml之三氟乙酸酐一次全部加入，且混合物在70°C攪拌2小時。使反應混合物冷卻至室溫。加入少量氫醌結晶(約12.5mg)，且溶劑在減壓下徹底蒸餾。將因此獲得之粗產物糊溶解於約125mL的丙酮並緩慢倒進庚烷中。過濾收集沉澱產物，風乾過夜，且不需進一步純

化以供使用。 ^{19}F NMR (300 MHz, 丙酮- d_6 , ppm): -164.40 (s, 2F), -142.4 (s, 2F). ^1H NMR (500 MHz, 丙酮- d_6 , ppm): 6.47 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 2.07 (s, 3H).

於 2, 3, 5, 6-四氟-4-(甲基丙烯醯氧基)苯磺酸鈉 (10.0g, 0.0297mol) 及二-(第三丁基苯基)銹乙酸鹽 (11.43g, 0.0253mol) 之混合物加入 60 mL 之蒸餾去離子水及 60mL 之 CH_2Cl_2 。反應混合物在室溫攪拌 16 小時。有機相以去離子水清洗五次，以硫酸鈉乾燥，並過濾。加入少量氫醌之結晶(約 12.5mg)並在減壓下移除溶劑以生產白色粉末之產物。 ^1H NMR (500 MHz, 丙酮- d_6 , ppm): 8.25 (d, 4H), 7.62 (d, 4H), 6.48 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 2.07 (s, 3H), 1.34(m, 18H) ^{19}F NMR (300 MHz, 丙酮- d_6 , ppm): -139.95 (s, 2F), -156.32 (s, 2F).

苯基二苯并噻吩鎢-1, 1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-磺酸鹽(PAG 4)之合成。將三乙銨-1, 1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-磺酸鹽(4.00g, 12.1mmol)及溴化苯基二苯并噻吩鎢(4.50g, 31.2mmol) 及 30mL 之二氯甲烷及 30mL 之蒸餾去離子水加入 100mL 之圓底燒瓶。劇烈攪拌混合物過夜。停止攪拌並混合物分成兩透明層；有機層以 30mL 之 1%鹽酸水溶液清洗兩次及以 30mL 之蒸餾去離子水清洗五次。加入氫醌(1 mg)及藉由旋轉蒸發器移除二氯甲烷以生產固體產物(3.9 g, 80%產率)。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.2 (m, 4H), 7.8 (t, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.6 (m, 3H), 7.5 (t, 2H), 6.2 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.9

(m, 2H), 1.9 (s, 3H). ^{19}F NMR (300 MHz, 丙酮- d_6) δ -115.8 (s, 2F).

三苯基銻-1,1,2,2-四氟-4-(甲基丙烯鹽氧基)丁烷-1-磺酸鹽(PAG5)之合成。4-羥基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉之合成。將 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁醇(19.92g, 88.54mmol)加入 NaHCO_3 (22.31g, 265.6mmol)及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (46.25g, 265.6mmol)之 60mL 之乙腈及 88mL 水之漿料中。混合物在不需攪拌於約 55°C 蠟浴加熱兩天。使溫度升溫至約 80°C 並攪拌混合物。加入額外的二硫亞磺酸鈉(17g)及碳酸氫鈉(15g)。使反應混合物冷卻至周圍溫度並加入額外的水(100mL)及乙腈(100mL)以使所有固體被溶解。分層。擱置水層，將額外的二硫亞磺酸鈉(30g)及碳酸鈉(38g)及約 100mL 水加入含有的乙腈層(200mL)。反應混合物在約 85°C 過夜加熱。使溶液冷卻、過濾、與該擱置之水層組合，及在旋轉蒸發器上移除揮發物。固體以約 200 mL 之乙醚清洗及在真空乾燥。

將上述製得之固體溶解於 25mL 之水，在冰浴中冷卻至 0°C 及在產生蒸氣下加入 50mL 之 50% H_2O_2 。使反應混合物攪拌整夜。加入額外的(20mL) H_2O_2 並持續攪拌。加入亞硫酸氫鈉直到無過氧化物殘留。過濾漿料及於旋轉蒸發器上移除揮發物以獲得白色固體。

4-羥基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸之合成。將得自上述包含有 4-羥基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉之固體以甲醇(100mL)萃取並過濾。將所得淡黃色溶液通過短管柱

(2.5cm 直徑)，其填有 7.5cm 之 Amberlite 120H 酸離子交換樹脂，以獲得淺棕色溶液。使用額外的甲醇沖洗任何殘留磺酸。在減壓下移除揮發物以獲得深棕色油。產率為 15.453g，77% 以起始 4-溴-3,3,4,4-四氟-1-丁醇為基準計。

3,3,4,4-四氟丁烷磺酸內酯之合成。將 4-羥基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸(6.78g, 30.0mmol)放置於藉 V 型管附接至欣維爾(Schlenk)管之 50 mL 圓底燒瓶。系統安置在真空下並將 Schlenk 管浸入液態氮。將含有磺酸之燒瓶浸入熱蠟浴並使溫度逐漸升至約 160°C。產物磺酸內酯及水逐漸蒸餾及在接收容器凍結。解凍後，形成兩層。下層磺酸內酯層係經吸量管(pipette)移除，以無水硫酸鎂乾燥及過濾以獲得無色液體之產物(3.85 g, 62%)。¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ : 4.7 (t, 2H), 2.7 (m, 2H). ¹⁹F NMR (300 MHz, CD₃CN) δ : -113.3 (m, 2F), -124.4 (s, 2F).

1,1,2,2-四氟-4-(甲基丙烯鹽氧基)丁烷-1-磺酸鉀之合成。將甲基丙烯酸(1.708g, 19.85mmol)緩慢加入氫化鉀(1.150g, 28.66mmol)之 40mL THF 中。攪拌過夜後，過濾反應混合物及在減壓下移除揮發物。將 3,3,4,4-四氟丁烷磺酸內酯(3.260g, 15.66mmol)、甲基丙烯酸(2.0mL)及少量氫醌之結晶加入甲基丙烯酸鉀且混合物在 75°C 加熱過夜。將丙酮(10mL)加入混合物。收集固體，以丙酮清洗，及在減壓下乾燥。固體以水萃取，過濾，且揮發物在減壓下移除以獲得白色結晶固體(4.10 g, 78.8%)。¹H NMR (300

MHz, D₂O) δ : 6.09 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 4.44 (t, 2H), 2.65 (m, 2H). ¹⁹F NMR (300 MHz, D₂O) δ : -112.3 (s, 2F), -117.1 (s, 2F).

三苯基銻 1, 1, 2, 2-四氟-4-(甲基丙烯醯氧基)丁烷-1-磺酸鹽之合成。將 1, 1, 2, 2-四氟-4-(甲基丙烯醯氧基)丁烷-1-磺酸鉀(2.00g, 6.02mmol)及溴化三苯基銻(2.25 g, 6.57mmol)及 15mL 之二氯甲烷及 15mL 之蒸餾去離子水加入 100mL 之圓底燒瓶。混合物劇烈攪拌 36 小時。停止攪拌並混合物分成兩透明層；有機層以 30mL 之 1% 氫氧化銨水溶液清洗兩次及以 30mL 之蒸餾去離子水清洗五次。加入氫醌(1mg)並藉由旋轉蒸發器移除二氯甲烷以生產無色、黏性油之產物(2.65g, 4.76mmol; 80%產率)。將該油溶解於乙腈(50 重量%)(3.9g)。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆) δ 8.0 (m, 15H), 6.1 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.4 (t, 2H), 3.8 (m, 2H), 1.9 (s, 3H). ¹⁹F NMR (300 MHz, 丙酮-*d*₆) δ -112.7 (s, 2F), -119.8 (s, 2F).

苯基二苯并噻吩鎢 1, 1, 2, 2-四氟-4-(甲基丙烯醯氧基)丁烷-1-磺酸鹽 (PAG 6) 之合成。將如上述合成之 1, 1, 2, 2-四氟-4-(甲基丙烯醯氧基)丁烷-1-磺酸鉀(1.91 g, 5.75mmol)及溴化苯基二苯并噻吩鎢(2.14g, 6.27mmol)及 15mL 之二氯甲烷及 15mL 之蒸餾去離子水加入 100mL 之圓底燒瓶。混合物劇烈攪拌過週末。停止攪拌並混合物分成兩透明層；有機層以 30mL 之 1% 氫氧化銨水溶液清洗兩次及以 30mL 之蒸餾去離子水清洗五次。加入氫醌(1mg)並

藉由旋轉蒸發器移除二氯甲烷以生產白色固體之產物 (2.41g, 4.35 mmol)。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆) δ 8.0 (m, 15H), 6.1 (s, 1H), 5.6 (s, 1H), 4.4 (t, 2H), 3.8 (m, 2H), 1.9 (s, 3H). ¹⁹F NMR (300 MHz, 丙酮-*d*₆) δ -112.7 (s, 2F), -119.8 (s, 2F).

參(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯基)鎢-1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽氧基)乙烷磺酸鹽(PAG7)之合成。4,4'-亞磺鹽基二酚之合成。將過氧化氫(30 重量%於 H₂O 中, 50 mL, 0.382mol)及三氟甲磺酸酐(32.4mL, 0.191mmol, 0.5 eq)於乙醇(350mL)之溶液以 4 小時滴加至 4,4'-二苯硫醚二酚(125g, 0.573mol, 1.5eq)於乙醇(1.25L)之溶液。完全添加後反應混合物在室溫攪拌 30 分鐘, 在真空中濃縮, 以乙酸乙酯(1L)稀釋及以水(600mL)清洗。水層以乙酸乙酯(3x 600mL)反萃取, 將組合之有機層乾燥(Na₂SO₄)及在真空中濃縮。粗製固體以甲基第三丁基醚(1 L)稀釋並攪拌過夜。沉澱物以甲基第三丁基醚(3x 500mL)清洗並風乾以獲得標題化合物(100.50g), 呈白色固體定量產率。¹H NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆) δ : 8.85-9.05 (brs, 2H), 7.50 (d, J 8.5 Hz, 4H), 6.95 (d, J 8.5 Hz, 4H).

(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯之合成。將酚(15.0g, 0.159mol)、碳酸鉀(26.4g, 0.191mol, 1.2eq)及四甲基乙二胺(0.92g, 7.95mmol, 0.05eq)溶解於 DMSO(100mL)並在室溫攪拌 30 分鐘。然後加入 1-溴-2-(2-甲氧基乙氧基)乙烷(30.56g, 0.166mol, 1.04eq), 溶液加熱 90°C 18 小時

並冷卻至室溫。反應混合物以乙酸乙酯(600mL)稀釋，以1M 氫氧化鉀(3x 300mL)清洗，乾燥(Na_2SO_4)及在真空中濃縮以獲得橘色油之標題化合物(16.50g, 52%)。 ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 7.27 (dt, $J = 8.5$ Hz, 1 Hz, 2H), 6.94 (dd, $J = 8$ Hz, 1 Hz, 2H), 6.92 (dt, $J = 8$ Hz, 1 Hz, 1H), 4.12 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 3.80 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 3.64 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 3.50 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 3.29 (s, 3H)。

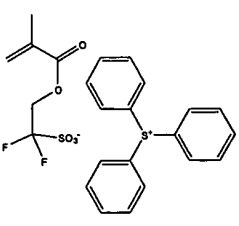
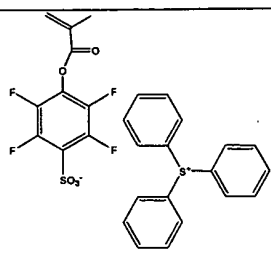
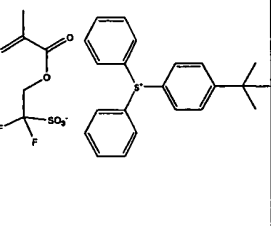
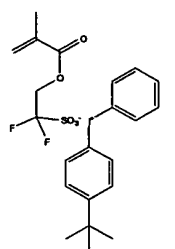
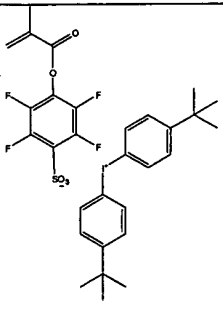
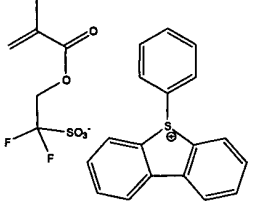
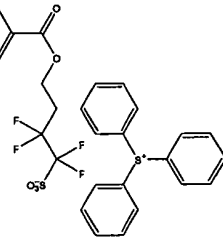
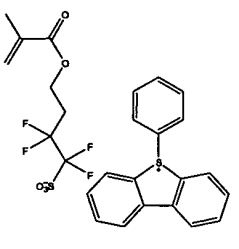
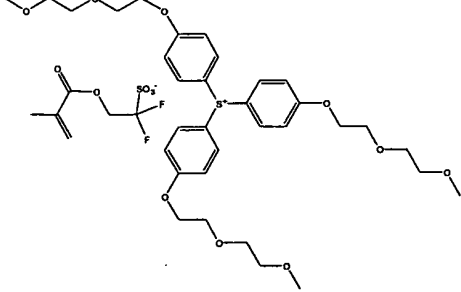
4, 4'-亞磺醯基雙((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯)之合成。將 4, 4'-亞磺醯基二酚(20.0g, 85.0mmol)、碳酸鉀(26.6g, 0.192mol, 2.26eq)及四甲基乙二胺(0.495g, 4.25mmol, 0.05eq)溶解於DMSO(100mL)中並在室溫攪拌30分鐘。然後加入 1-溴-2-(2-甲氧基乙氧基)乙烷(32.67g, 0.179mmol, 2.1eq)，使溶液加熱至 90°C 18 小時並冷卻至室溫。反應混合物以乙酸乙酯(600mL)稀釋，以水(5x 500mL)清洗，乾燥(Na_2SO_4)及在真空中濃縮以獲得橘色油之標題化合物(33.40g, 90%)。 ^1H NMR(500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 7.59 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.07 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 4.17 (t, $J = 4.5$ Hz, 4H), 3.80 (t, $J = 5$ Hz, 4H), 3.63 (t, $J = 4.5$ Hz, 4H), 3.48 (t, $J = 4.5$ Hz, 4H), 3.28 (s, 6H)。

以 2 小時滴加 Eaton 試劑(64mL)至 4, 4'-亞磺醯基雙((2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯)(16.09g, 36.7mmol)及(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯(7.20g, 36.7mmol, 1eq.)

於二氯甲烷(80mL)之溶液並在室溫攪拌過夜。反應混合物經緩慢添加水(500mL)淬滅及以乙酸乙酯(5x 500mL)萃取。將三乙銨-1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷磺酸鹽(14.59g, 44.04mmol, 1.2 eq.)加入水層二氯甲烷(500mL)且所得雙相混合物在室溫(縮寫 r. t.)攪拌過夜。混合物以水(200mL)稀釋，分層，水層以二氯甲烷(3x 300mL)萃取且組合之有機層在真空中濃縮。將粗製產物油溶解於二氯甲烷(800mL)，以水(5 x 500mL)濃縮，在真空中濃縮及與乙腈(2 x 300mL)共沸移除殘留水以獲得橘色油之標題化合物(26.39 g, 85%產率)。 ^1H NMR (500 MHz, 丙酮- d_6) δ 7.81 (d, J = 9 Hz, 4H), 7.35 (d, J = 9 Hz, 4H), 6.14-6.16 (m, 1H), 5.67-5.69 (m, 1H), 4.74 (dd, J = 15.5, 15 Hz, 2H), 4.30 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.85 (t, J = 5Hz, 4H), 3.65 (t, J = 5Hz, 4H), 3.49 (t, J = 4.5 Hz, 4H), 3.28 (s, 9H), 1.94 (m, 3H).

實施例使用之聚合物-鍵結之 PAG 係說明於表 1。

表 1

			
比較 PAG 1	比較 PAG 2	1	2
			
3	4	5	6
			
7			

比較聚合物實施例 1A(CPEX. 1A)。包括比較 PAG 1(CP1) 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-苯基-2-丙基酯(30.16g, 0.1469mol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(36.54g, 0.2147mol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(28.40g, 56.5mmol)、及三苯基鎢-1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯氧基)乙烷-1-磺酸鹽(比較 PAG

1, 16.69g, 33.9mmol)溶解於 184.14g 之乳酸乙酯/環己酮 (70/30 v/v)。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(11.24g, 45.2mmol)溶解於單體溶液。將少量溶劑(9.6g)導入於設定 75°C 油浴預加熱之容器，5 分鐘後，以 4 小時將單體溶液饋入容器。反應混合物額外加熱 3.5 小時。使反應溶液冷卻至室溫及沉澱於 2760g 攪拌之異丙基乙醚及甲醇(95:5 w/w)。所得聚合物藉由真空過濾單離並於 45°C 在真空烘箱乾燥 48 小時以生產 97g(%)之白色粉末之聚合物。將乾燥之聚合物(90g)溶解及再次沉澱於攪拌之異丙基醚及甲醇(95:5w/w)之混合物。所得再沉澱之聚合物再次藉由真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 79 g(88%)之白色粉末之聚合物。¹³C NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆)組成 30/46/14/9 莫耳%，Mw = 5,648; Mw/Mn = 1.58。

比較聚合物實施例 1B(CPEx. 1B)。包含比較 PAG 1 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-苯基-2-丙基酯(8.01g, 39.2mmol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(9.80g, 57.2 mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(7.54g, 15.1mmol)、及三苯基銻-1,1-二氟-2-(甲基丙烯酸鹽氧基)乙烷-1-磺酸鹽(比較 PAG 1, 4.45 g, 9.0mmol)溶解於 94.0g 之乙腈/THF(2/1 v/v)。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(1.5g, 6.0mmol)溶解於單體溶液。將少量溶劑(4.6g)導入預先設定在 67°C 油浴加熱之容器，5 分鐘後，以 2 小時將單體溶液饋入容器。使反應混合物額外加熱 2 小時。使反應溶液冷卻至室溫而於 959.5g

攪拌之異丙基醚及甲醇(90:10 w/w)中沉澱。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以產生 15.6g(53%)之白色粉末聚合物。將經乾燥之聚合物(11.8g)溶解並再次沉澱於攪拌之異丙基醚及甲醇(90:10 w/w)之混合物。將生成之再次沉澱聚合物再次經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以產生 10.1g(86%)之白色粉末聚合物。 ^{13}C NMR (500 MHz, 丙酮- d_6)組成 31/47/13/9 莫耳%, $M_w = 7,258$; $M_w/M_n = 1.59$ 。

比較聚合物實施例 2(CPEx. 2)。包含比較 PAG2 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯(27.54 g, 0.1175mol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(22.50g, 0.1322mol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(14.70g, 0.0294mol)、及三苯基銻-2,3,5,6-四氟-4-(甲基丙烯鹽氧基)苯磺酸鹽, 50 重量%於乙腈(比較 PAG 2, 16.95g, 0.0147mol)溶解於 211mL 之乙腈/THF(2/1 v/v)。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(3.65g, 0.0147mol)溶解於單體溶液。使約 5 至 10mL 之單體溶液導入預先設定在 67°C 油浴加熱之容器, 5 分鐘後, 以 2 小時將其他單體溶液饋入該容器。使反應混合物額外加熱 2 小時。使反應溶液冷卻至室溫而沉澱於 2.5g 之甲基-第三丁基醚。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 39.6g(54%)之白色粉末聚合物。 ^{13}C NMR (500 MHz, 丙酮- d_6)組成 37/45/10/8 莫耳%, $M_w = 8,360$; $M_w/M_n = 1.75$ 。

聚合物實施例 1(PEX. 1)。包含 PAG1 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯(6.86g, 29.3mmol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(5.60g, 3.29mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(3.66g, 7.3mmol)、及第三丁基苯基二苯基銻-1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽氧基)乙烷-1-磺酸鹽(PAG 1; 40 重量%溶液溶於乙腈, 5.02g, 3.70mmol)溶解於 54g 之乙腈/四氫呋喃(2:1(v/v))。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(0.91g, 3.70mmol)溶解於單體溶液。將少量(~5mL)單體溶液導入預先設定在 80°C 油浴加熱之容器, 5 分鐘後, 以 2 小時將剩餘單體溶液饋入該容器。使反應混合物額外的加熱 2 小時。使反應溶液冷卻至室溫及沉澱於 0.65 L 之攪動之甲基第三丁基醚。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 10.3g(55%)之白色粉末聚合物。 ^{13}C NMR (500 MHz, 丙酮- d_6)組成 37/48/9/6 莫耳%; $M_w = 8,365$, $M_w/M_n = 1.55$ 。

聚合物實施例 2(PEX. 2)。包含 PAG2 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷基酯(6.86g, 29.3mmol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(5.60g, 3.29mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(3.66g, 7.3mmol)、及第三丁基苯基苯基銻-1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽氧基)乙烷-1-磺酸鹽(PAG 2; 50 重量%溶液於乙腈中, 4.15g, 3.70mmol)溶解於 52g 之乙腈/四氫呋喃(2:1(v/v))。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(0.91g,

3.70mmol)溶解於單體溶液。將少量(~5 mL)單體溶液導入預先設定在 80°C 油浴加熱之容器，5 分鐘後，以 2 小時將剩餘單體溶液饋入該容器。使反應混合物額外加熱 2 小時。使反應溶液冷卻及沉澱於 0.65L 之攪動之甲基第三丁基醚。生成之聚合物經過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 7.6g(42%)之白色粉末聚合物。¹³C NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆)組成 34/47/10/9 莫耳%; Mw = 10,210, Mw/Mn = 1.59。

聚合物實施例 3(PEX. 3)。包含 PAG3 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸乙基環己基酯(6.0g, 0.0306mol)、 γ -丁內酯(7.6g, 0.0447mol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(6.07g, 0.0118mol)及二(第三丁基苯基)鎂-2,3,5,6,-四氟-1-(甲基丙烯醯氧基)苯-4-磺酸鹽(PAG 3, 4.98g, 0.0771mol)溶解於 68g 之 THF/乙腈(1/2 v/v)。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(1.17g, 0.0047mol)溶解於單體溶液。將少量聚合溶劑(~5g)導入預先設定在 80°C 油浴加熱之容器，5 分鐘後，以 2 小時將剩餘單體溶液饋入該容器。使反應混合物額外的加熱 2 小時。使反應溶液冷卻至室溫及沉澱於 1L 之攪動之甲基第三丁基醚及甲醇(95/5 v/v)。生成之白色粉末聚合物係經過濾單離及在 45°C 經真空乾燥 48 小時(產率 15.5g, 70%)。Mw = 15,100g/莫耳, Mw/Mn = 1.56。

聚合物實施例 4(PEX. 4)。包含 PAG4 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-苯基-2-丙基酯(6.02g, 29.40mmol)、

α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(7.34g, 42.90mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(5.66g, 11.30mmol)、及苯基二苯并噻吩鎢-1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽氧基)乙烷-1-磺酸鹽(PAG 4, 2.36g, 6.80mmol)溶解於 36.8g 之乳酸乙酯/環己酮/四氫呋喃(THF)(60:20:20(w/w))。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(2.24g, 9.00mmol)溶解於單體溶液。將少量(~5mL)單體溶液導入預先設定在 75°C 油浴加熱之容器, 5 分鐘後, 以 4 小時將剩餘單體溶液饋入該容器。使反應混合物額外加熱 3.5 小時。使反應溶液冷卻至室溫及沉澱於 560g 之攪動之異丙基醚及甲醇(95:5(w/w))。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 17g (76.3%)之白色粉末聚合物。使經乾燥之聚合物(14g)溶解成於 THF 中之 25 重量%固體及再次沉澱於攪動之異丙基醚及甲醇(95:5(w/w))之混合物。生成之再沉澱之聚合物再次經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 12g(86%)之白色粉末聚合物。¹³C NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆)組成 31/46/14/9 莫耳%, Mw = 4,381; Mw/Mn = 1.55。

聚合物實施例 5(PEX. 5)。包含 PAG5 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-苯基-2-丙基酯(3.32g, 16.25mmol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(4.40g, 23.75mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(3.13g, 6.25mmol)、及三苯基鎢-1,1,2,2-四氟-4-(甲基丙烯鹽氧基)丁烷-1-磺酸鹽(PAG 5; 50 重量%溶液於

乙腈中；4.17g, 3.75mmol)溶解於 16.8g 之乳酸乙酯/環己酮(70:30(v/v))。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(1.24g, 3.75mmol)溶解於單體溶液。將少量(~5mL)單體溶液導入預先設定在 80°C 油浴加熱之容器，5 分鐘後，以 4 小時將剩餘單體溶液饋入該容器。使反應混合物額外加熱 2 小時。使反應溶液冷卻至室溫及沉澱於 1L 攪動之甲基第三丁基醚及 2-丙醇(90:10(v/v))。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 7.3g(58%)之白色粉末聚合物。¹³C NMR(500 MHz, 丙酮-*d*₆)組成 32/50/10/8 莫耳%，M_w = 6,430；M_w/M_n = 1.52。

聚合物實施例 6(PEX. 6)。包含 PAG6 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-苯基-2-丙基酯(3.02g, 14.63mmol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(3.69g, 21.38mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(2.86g, 5.63mmol)、及苯基二苯并噻吩翁-1,1,2,2-四氟-4-(甲基丙烯鹽氧基)丁烷-1-磺酸鹽(PAG 6, 1.88g, 3.38mmol)溶解於 16.8g 之乳酸乙酯/環己酮(70:30(v/v))。將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(1.16g, 4.50mmol)溶解於單體溶液。將少量(~5mL)單體溶液導入預先設定在 75°C 油浴加熱之容器，5 分鐘後，以 4 小時將剩餘單體溶液饋入該容器。使反應混合物額外加熱 3.5 小時。使反應溶液冷卻至室溫及沉澱於 70mL 之攪動之異丙基醚及甲醇(95:5(w/w))。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 6.1g(53%)之白色粉末聚合物。

使經乾燥之聚合物(5 g)溶解成於 THF 中之 25 重量%固體及再次沉澱於攪動之異丙基醚及甲醇(95:5(w/w))之混合物。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 3.6 g (72%)之白色粉末聚合物。¹³C NMR (500 MHz, 丙酮-*d*₆)組成 28/20/12.5/9.5 莫耳%, Mw = 4,044; Mw/Mn = 1.74.

聚合物實施例 7(PEX. 7)。包含 PAG7 之聚合物之合成。將甲基丙烯酸 2-苯基-2-丙基酯(0.41 g, mmol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(0.34 g, mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(0.58 g, mmol)、及參(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯基)鈾-1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽氧基)乙烷磺酸鹽(PAG 8, 0.65 g, mmol)溶解於 14.2 g 之乳酸乙酯/環己酮(70:30 (v/v))及導入預先設定在 75°C 油浴加熱之容器。將甲基丙烯酸 2-苯基-2-丙基酯(4.64g, 24.5mmol)、 α -(γ -丁內酯)甲基丙烯酸酯(5.80g, 35.8mmol)、甲基丙烯酸 3,5-雙(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羥基丙烷-2-基)環己基酯(4.18g, 9.4mmol)、參(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)苯基)鈾-1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽氧基)乙烷磺酸鹽溶解於 50 重量% 於乙腈(PAG 7, 9.90g, 5.60mmol)中, 及將 2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(1.86g, 7.50mmol)溶解於 14.8g 之乳酸乙酯/環己酮(70:30(v/v))。以 4 小時將此溶液饋入反應容器。使反應混合物額外的加熱 3.5 小時。使反應溶液冷卻至室溫及沉澱於 370g 之攪動之異丙基醚及甲醇

(90:10(w/w))。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 8.0g(39%)之白色粉末聚合物。將經乾燥之聚合物(7.0g)溶解於 THF 中成 40 重量% 固體及再次沉澱於攪動之異丙基醚及甲醇(80:20(w/w))之混合物。生成之聚合物經真空過濾單離及於 45°C 真空烘箱乾燥 48 小時以生產 5.8g(83%)之白色粉末之聚合物。 ^{13}C NMR (500 MHz, 丙酮- d_6)組成 38/49/8/5 莫耳%。

光阻劑製備及加工。製備比較配方實施例 1A、1B、及 2 及配方實施例 1 至 7, 彼等分別為比較聚合物實施例 1A、1B、2 及聚合物實施例 1 至 7 之正調光阻劑組成物, 以獲得微影性能數據。

比較配方實施例 1A(CFEx. 1A)。正調光阻劑組成物係經由下述者製得: 組合 1.000g 之比較聚合物 1A、1.000g 之由四甲基氫氧化銨及 2-羥基苯甲酸形成之淬滅劑於乳酸乙酯(EL)之 1 重量%溶液、0.200g 之 Omnova PF656 界面活性劑於 EL 之 0.5 重量%溶液、26.100g 之 EL 溶劑及 11.700g 之環己酮溶劑(CH), 並過濾(0.2 μm)。

含有正調光阻劑組成物之比較配方實施例 1B 及 2(CFEx. 1B 及 2)與配方實施例 1 至 7(FEx. 1 至 7)係以相似方式製備, 具體替代用量於表 2。CFEx. 2、FEx. 1、及 FEx. 3 之光阻劑配方以 PGMEA 作為替代環己酮之溶劑。

表 2.

配方實施例	聚合物	於EL之聚合物溶液 (10 重量%)	於EL之淬滅劑溶液 (1 重量%)	Omnova PF 656(0.5 重量% 於EL)	Omnova PF 656(1 重量% 於EL)	EL	CH	PGMEA
CFEx 1A	1.000g		1.000g	0.200g		26.100g	11.700g	
CFEx 1B	0.880g		0.180g	0.170g		23.500g	10.230g	
CFEx 2	0.498		0.150g		0.050g	19.452g		4.851g
FEx 1	1.070g		0.200g	0.100g		27.102g		7.701g
FEx 2	1.000g		0.200g	0.100g		19.302g	19.401g	
FEx 3	2.760g		0.560g	0.280g		77.206g		19.163g
FEx 4	0.872g		0.175g	0.175g		23.200g	10.900g	
FEx 5	0.628g		0.139g	0.125g		16.800g	7.300g	
FEx 6	0.870g		0.200g	0.180g		23.700g	10.000g	
FEx 7		12.560g	0.254g		0.131g	16.841g	12.219g	

上述光阻劑配方 CFEx. 1A、1B 及 2，及 FEx1 至 7 之微影加工如下。光阻劑係使用 TEL ACT-8(Tokyo Electron)塗佈軌道或相似配備旋轉塗佈於具有有機抗反射塗層之 200mm 矽晶圓 (248nm 曝光 AR™ 9, Rohm and Haas Electronic Materials LLC 或 193nm 曝光 AR™ 19, Rohm and Haas Electronic Materials LLC, 或 EUV 用之有機底層) 並於 100 至 140°C 烘烤 60 秒或 90 秒，以形成約 60nm 厚之阻劑薄膜。所得光阻劑層透過開放式框架遮罩曝光於 KrF 準分子雷射輻射(248nm)、ArF 準分子雷射輻射(193nm)或 EUV 輻射(eMET, 13.5nm)，於 90 至 120°C 後曝光烘烤 60 秒及以 0.26 N 水性四甲基氫氧化銨顯影劑溶液顯影以形成正調光阻劑圖案。

表 3 記載上述光阻劑配方所得之 E_0 值。

表 3.

配方實施例	PAB °C/秒	PEB °C/秒	248 E ₀ mJ/cm ²	193 E ₀ mJ/cm ²	EUV E ₀ mJ/cm ²
CFEx 1A	100/60	90/60	10.4		4.9
CFEx 1B	100/60	90/60	4.2	1	3.0
CFEx 2	140/90	120/60	2.7		4.2
FEx 1	130/90	120/60		1.9	
FEx 2	130/90	120/60		4.7	
FEx 3	140/90	90/60	17		3.85
FEx 4	130/60	90/60	22	7.0	3.5
FEx 5	100/60	90/60	2.7		
FEx 6	130/60	90/60	18	5.0	
FEx 7	130/90	90/60	2.4	1.1	2.1

表 4 記載包含於聚合物-鍵結之 PAGs 中陽離子之分子量及估算的相對大小(基於 ChemDraw version 11 之體積測量特徵(可購自 CambridgeSoft Inc., 以 CH 替代 S⁺或以 CH₂替代 I⁺))。

表 4

PAG 實施例	鎗陽離子	鎗陽離子 MW (g/莫耳)	估算陽離子大小 (cm ³ /莫耳)
CPAG 1, 2; PAG 5	TPS	263.38	769.5
PAG 4, 6	PDBT	261.36	748.5
PAG 1	TBPDPS	319.48	982.5
PAG 2	TBPPI	337.22	760.5
PAG 3	DTBPI	393.32	973.5
PAG 7	MEEPS	617.28	1771.5

光阻劑樣品之逸氣。配方實施例 3、4 及 7 之光阻劑樣品係經由殘留氣體分析儀(RGA)，於 2.3 至 2.5 倍之 EUV

完全曝光所需能量(E_0)值分析。對晶圓之 EUV 輻射使用 $\sim 10\text{mm}^2$ 之光點大小及 $\sim 4\text{mW}/\text{cm}^2$ 之功率密度。於超高真空 ($\sim 1.5\text{E}^{-8}$ mbar) 下進行 RGA 測試。RGA 方法的進一步細節係與 Pollentier 等人在 *Proc. SPIE*, 2009, pp. 7271- 7246 及 *Proc. SPIE*, 2010, p. 7636 中所述者相似。

包含 E_0 數據及 RGA 結果之數據係記述為分子/每平方公分(分子/ cm^2)並顯示於表 5。

表 5

配方 實施例	聚合物 實施例	PAG	陽離子	E_0 (EUV)	RGA (分子/ cm^2)	相對 逸氣
CFEx1A	CPEx1A	CP1	TPS	4.9	7.90E+14	1
4	4	4	PDBT	3.5	5.20E+14	0.66
7	7	7	MEEPS	2.1	1.50E+14	0.19
CFEx2	CPEx2	CP2	TPS	4.2	5.60E+14	1
3	3	3	DTBPI	3.85	4.00E+14	0.71

如表 4 數據可見，聚合物實施例 4 之 PDBT PAG、及聚合物實施例 7 之 MEEPS PAG 及聚合物實施例 3 之 DTBPI PAG 比以三苯基鎢為主之比較 PAG1 及 2 顯示較低程度的逸氣。

決定對應於比較聚合物 1B (比較 PAG1)之比較配方實施例 1B、及對應於聚合物 4(PAG 4)及聚合物 6(PAG6)之配方實施例 4 及 6 之帶外照射性能，其結果顯示於表 6。

表 6.

配方 實施例	聚合物	PAG	E_0 , DUV(248 nm) mJ/cm^2	E_0 , 193(193 nm) mJ/cm^2	E_0 , EUV(13.4 nm) mJ/cm^2	$E_0\text{-EUV}/$ $E_0\text{-DUV}$	$E_0\text{-EUV}/$ $E_0\text{-193}$
CFEx. 1B	比較聚 合物 1B	CP1	4.2	1	3	0.7	3
FEx. 4	聚合物 實施例 4	4	17.4	7.0	4.0	0.2	0.6
FEx. 6	聚合物 實施例 6	6	18.0	5.0	3.6	0.2	0.7

如上表 6 所示，對這些配方實施例來說，各聚合物實施例 4 及 6(分別具有 PAG4 及 6)提供之 EUV 波長相較於 248nm(DUV)及 193nm(193)波長之 OOB 值較低(亦即，改善)。對應於比較聚合物 1B(比較 PAG1B)之比較配方實施例 1B，對於 E_{0-EUV}/E_{0-193} 呈現 3 之顯著高 OOB 比率。

本文揭露之所有數值範圍皆包含端點值，且該端點值獨立可互相加以組合。本文所用後綴 "或多種(s)" 係預期包括其所修飾的術語之單數及複數兩者，從而包括至少一個該術語。"視需要的" 或 "視需要地" 意指於其後述的事件或情況可能會發生或不會發生，且所述包含事件發生之例及事件未發生之例。本文所用 "組合" 係包括摻合物、混合物、合金、或反應產物。所有內容皆併入本文作為參考。除非是本文另有說明或與本文相悖，所用術語 "一種" ("a" 和 "an") 及相似用語於本文中(特別是後附申請專利範圍之內文)係意欲包括單數及複數兩者。再者，應進一步注意，本文術語 "第一"、"第二" 等不指示任何次序、數量、或重要性，而是用來將一元素與另一元素區分。

【圖式簡單說明】

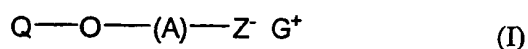
無

【主要元件符號說明】

無

三、英文發明摘要：

A compound has formula (I):



wherein Q is a halogenated or non-halogenated, C₂₋₃₀ olefin-containing group, A is a fluorine-substituted C₁₋₃₀ alkylene group, a fluorine-substituted C₃₋₃₀ cycloalkylene group, a fluorine-substituted C₆₋₃₀ arylene group, or a fluorine-substituted C₇₋₃₀ alkylene-arylene group, Z is an anionic group comprising sulfonate, sulfonamide, or sulfonimide, and G⁺ has formula (II):



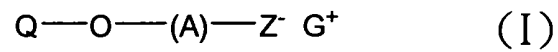
wherein X is S or I, each R⁰ is halogenated or non-halogenated and is independently C₁₋₃₀ alkyl group; a polycyclic or monocyclic C₃₋₃₀ cycloalkyl group; a polycyclic or monocyclic C₄₋₃₀ aryl group; or a combination of these, wherein when X is S, one of the R⁰ groups is optionally attached to one adjacent R⁰ group by a single bond, and a is 2 or 3, wherein when X is I, a is 2, or when X is S, a is 3. A copolymer, a photoresist, a coated substrate and method of patterning are disclosed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(本案無圖式)

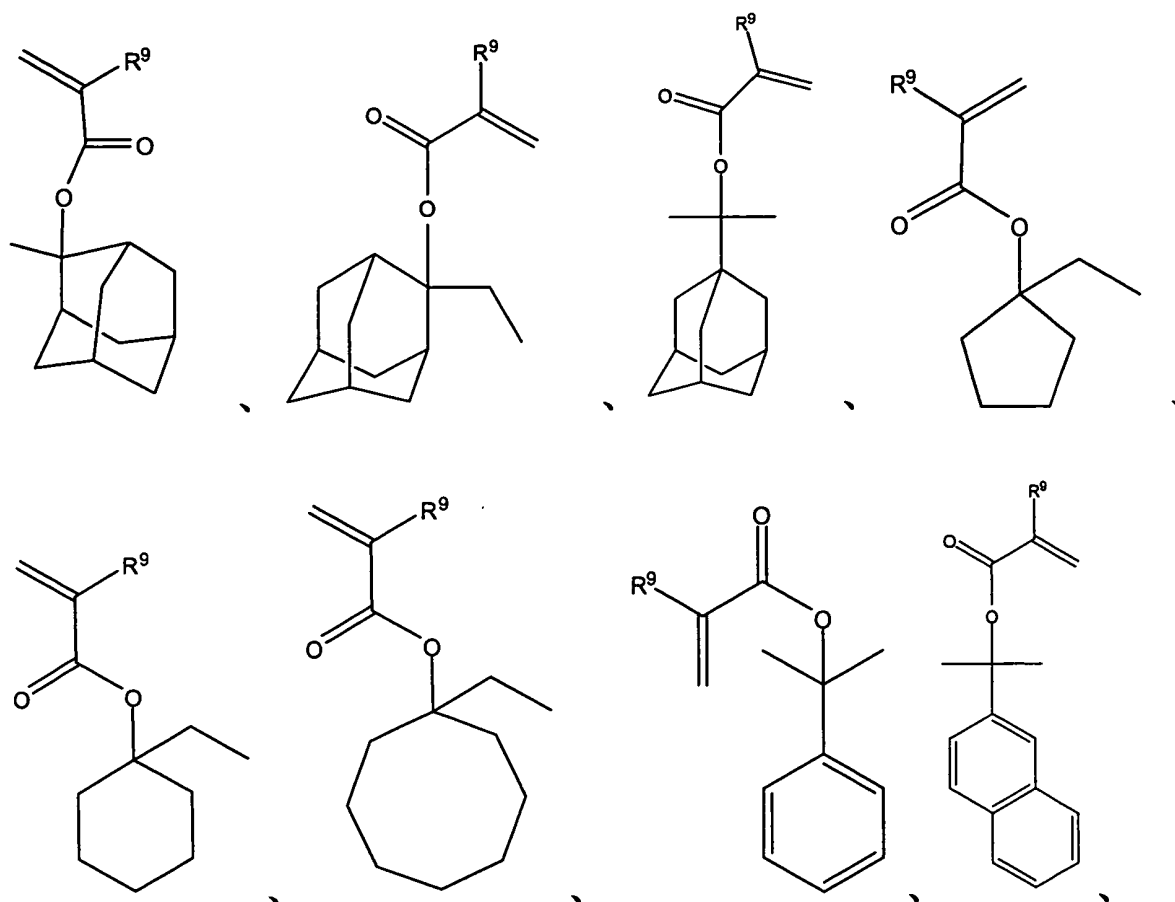
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



多環烷基、或芳香基，具有與烯烴酯附接之三級烷基中心。

第二聚合單元可從下式之化合物形成者：



或包括上述至少其中一者之組合，其中， R^9 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。較佳例示性單體包含其中上述結構中之 R^9 為 H 或 $-CH_3$ 基(亦即，(甲基)丙烯酸酯基)者。

第三聚合單元可從具有鹼可溶官能基之極性 C_{10-30} 鹼可溶單體形成。鹼可溶官能基可為具有六氟異丙醇基及視需要第二極性基(例如羥基)之環狀烷基或多環烷基之烯烴酯，或具有酚羥基或六氟異丙醇基作為鹼可溶官能基之乙烯基芳香或烯烴酯。

較佳地，第三聚合單元可從下式之鹼可溶單體形成者：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100149500

※申請日：100.12.29 ※IPC 分類：C07C 381/12, 309/06, G03F 7/004, 7/039

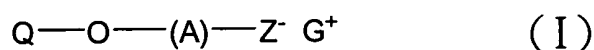
一、發明名稱：(中文/英文)

可聚合之光酸產生劑

POLYMERIZABLE PHOTOACID GENERATORS

二、中文發明摘要：

一種具有式(I)之化合物：



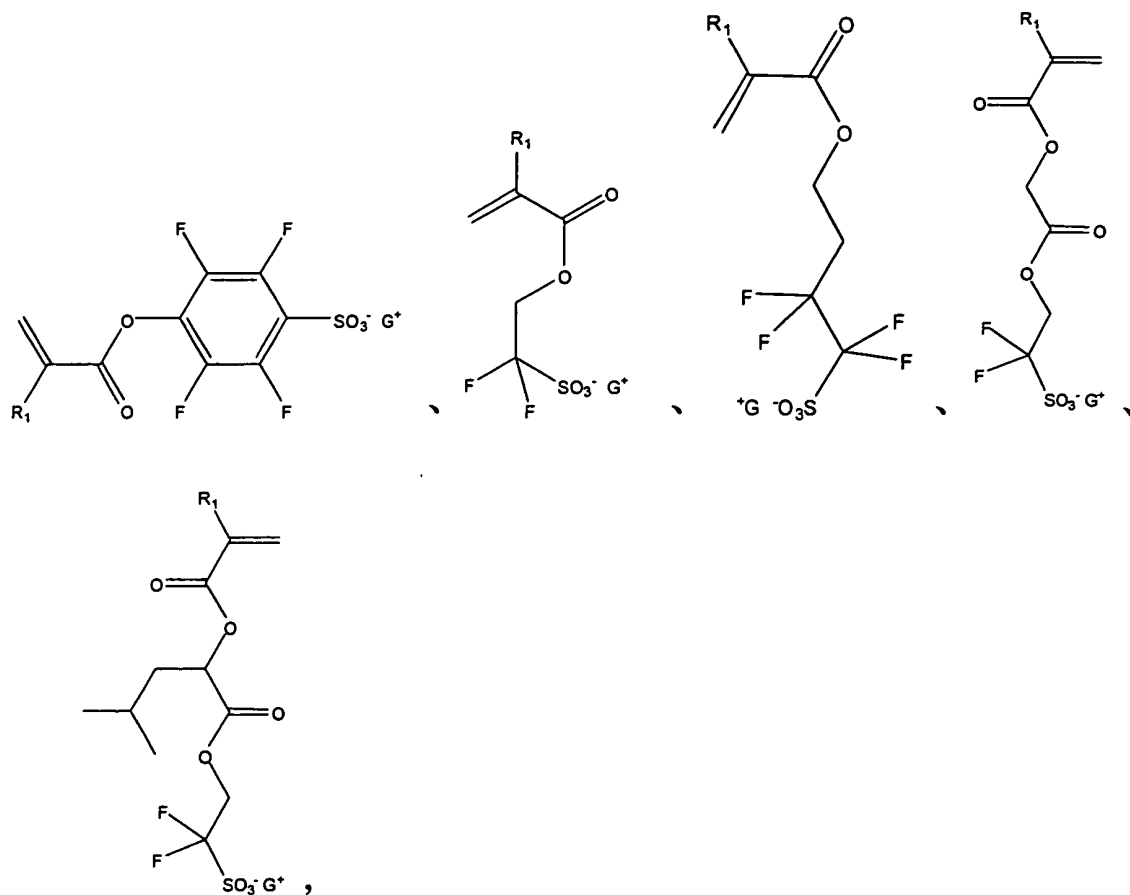
其中，Q 為經鹵化或非經鹵化之含 C₂₋₃₀ 烯烴之基，A 為經氟取代之 C₁₋₃₀ 伸烷基、經氟取代之 C₃₋₃₀ 伸環烷基、經氟取代之 C₆₋₃₀ 伸芳基、或經氟取代之 C₇₋₃₀ 伸烷基-伸芳基，Z 為包括磺酸根、磺鹽胺根、或磺鹽亞胺根之陰離子性基，以及 G⁺ 具有式(II)：



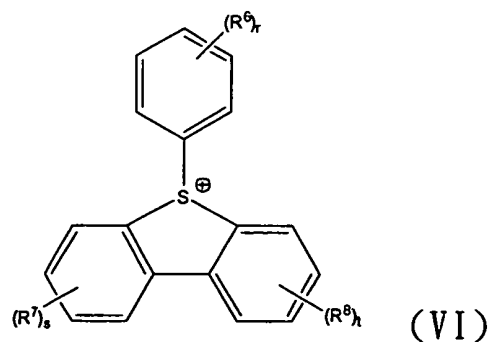
其中，X 為 S 或 I，各 R⁰ 係經鹵化或非經鹵化，且係獨立為 C₁₋₃₀ 烷基；多環或單環之 C₃₋₃₀ 環烷基；多環或單環之 C₄₋₃₀ 芳基；或彼等之組合；其中，當 X 為 S 時，該 R⁰ 基之一者係視需要經由單鍵附接至一個相鄰 R⁰ 基，以及 a 為 2 或 3，其中，當 X 為 I 時，a 為 2，或當 X 為 S 時，a 為 3。本發明揭露一種共聚物、光阻劑、經塗佈之基材以及圖案化之方法。

七、申請專利範圍：

1. 一種具有下列式之光酸產生劑，



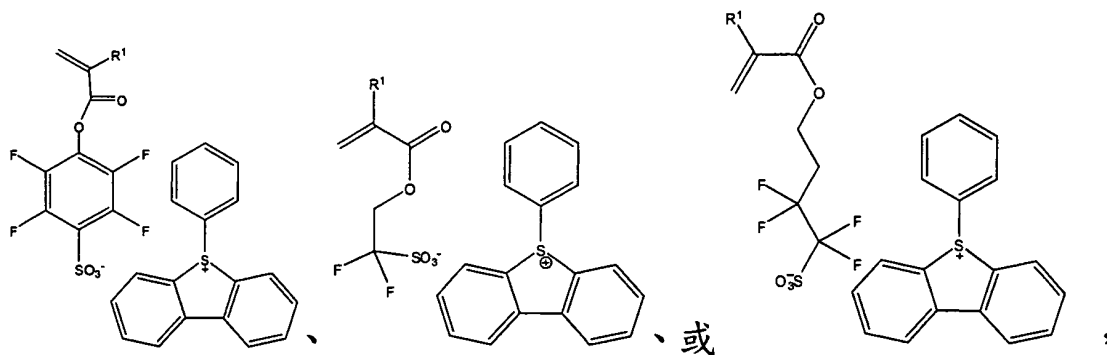
或包括上述至少一者之組合，其中，各 R^1 獨立為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基；以及 G^+ 具有式(VI)：



其中， R^6 、 R^7 、及 R^8 各獨立為羥基、腈基、鹵素、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 氟烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 氟烷氧基、 C_{6-20}

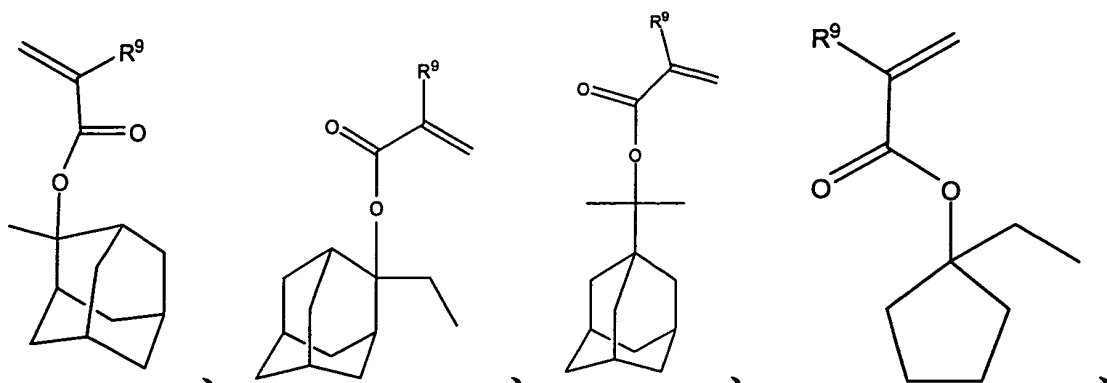
芳基、 C_{6-20} 氟芳基、 C_{6-20} 芳氧基、或 C_{6-20} 氟芳氧基， r 為 0 至 5 的整數，以及 s 及 t 各獨立為 0 至 4 的整數。

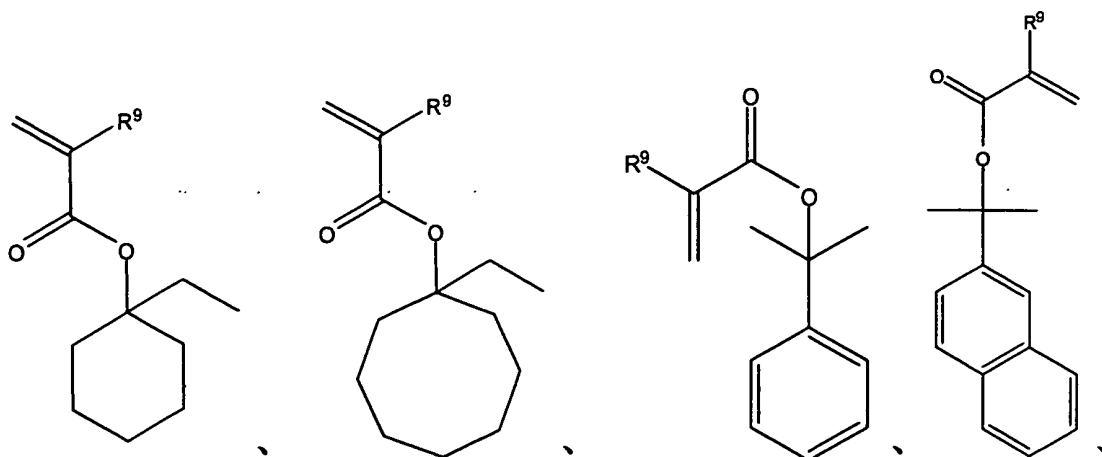
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光酸產生劑，係選自具有下列式之化合物：



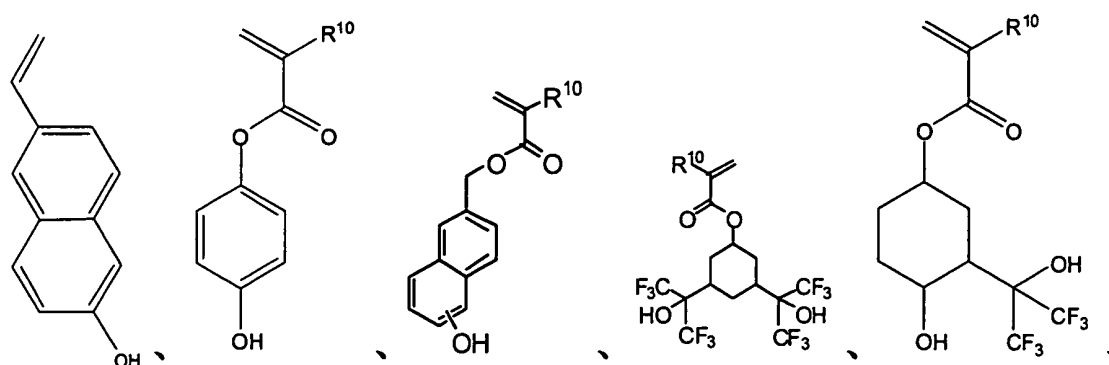
其中， R^1 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

3. 一種共聚物，包括自申請專利範圍第 1 項所述之光酸產生劑形成之第一聚合單元、包括酸敏感官能基之第二聚合單元、以及視需要之包括極性基之第三聚合單元。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之共聚物，其中，該第二聚合單元係自酸敏感單體所形成者，該酸敏感單體包括下列：





或包括上述至少一者之組合，其中， R^9 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基，且該第三聚合單元係從極性單體所形成者，該極性單體係選自下列：

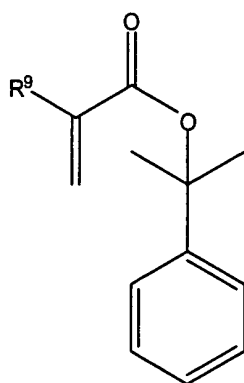


或包括上述至少一者之組合，其中， R^{10} 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

5. 一種光阻劑組成物，包括申請專利範圍第 3 項所述之共聚物。
6. 一種經塗佈之基材，包括：(a)於其表面上具有一層或多層待圖案化層之基材；以及(b)於該一層或多層待圖案化層上之申請專利範圍第 5 項所述之光阻劑組成物之層。
7. 一種形成電子裝置之方法，包括：(a)將申請專利範圍第 5 項所述之光阻劑組成物之層塗覆於基材上；(b)使

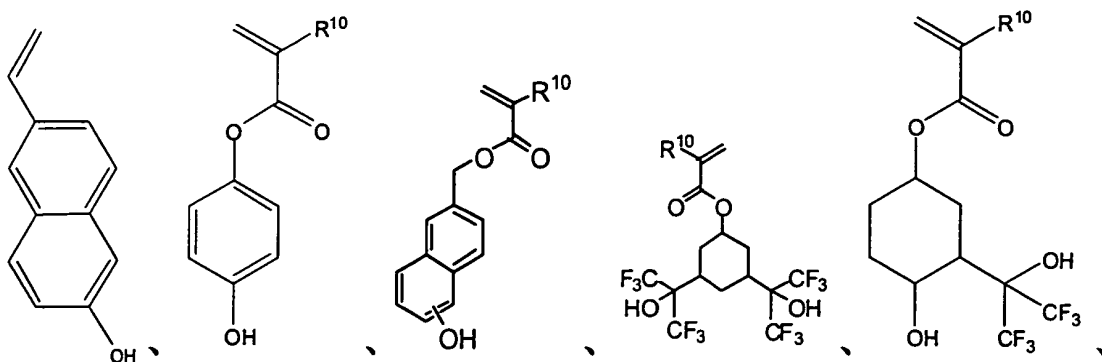
該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射；以及(c)使該曝光後之光阻劑組成物層顯影，以提供阻劑浮雕影像。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中，該輻射為極紫外線或電子束輻射。
9. 如申請專利範圍第 3 項所述之共聚物，其中，該第二聚合單元係從酸敏感單體所形成者，該酸敏感單體係包括以下者：



其中， R^9 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

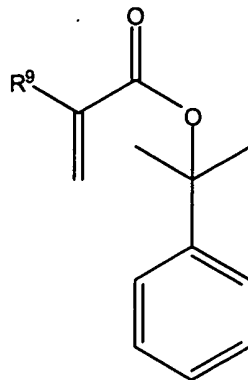
10. 如申請專利範圍第 3 項所述之共聚物，其中，該第三聚合單元係從極性單體所形成者，該極性單體係選自下列：



或包括上述至少一者之組合，其中， R^{10} 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

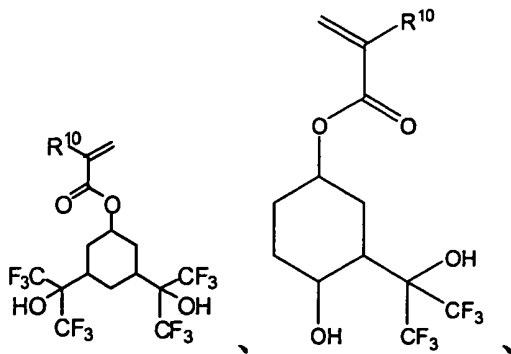
11. 如申請專利範圍第 4 項所述之共聚物，其中，該第二聚

合單元係從酸敏感單體所形成者，該酸敏感單體係包括以下者：



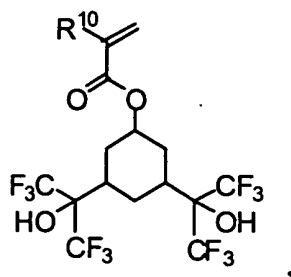
其中， R^9 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

12. 如申請專利範圍第 4 項所述之共聚物，其中，該第三聚合單元係從極性單體所形成者，該極性單體係選自下列：



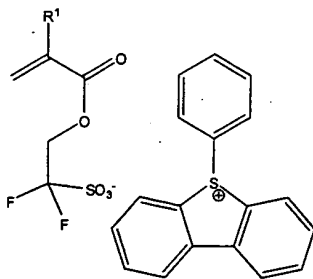
或包括上述至少一者之組合，其中， R^{10} 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之共聚物，其中，該第三聚合單元係從以下單體所形成者：



其中， R^9 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

14. 一種光阻劑組成物，包括自申請專利範圍第 2 項所述之光酸產生劑形成之第一聚合單元、包括酸敏感官能基之第二聚合單元、以及視需要之包括極性基之第三聚合單元。
15. 一種形成電子裝置之方法，包括：(a) 將申請專利範圍第 14 項所述之光阻劑組成物之層塗覆於基材上；(b) 使該光阻劑組成物層圖案式曝光於活化輻射；以及(c) 使該曝光後之光阻劑組成物層顯影，以提供阻劑浮雕影像。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之光酸產生劑，係具有下列式之化合物：



其中， R^1 為 H、F、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。