



(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 I671283 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103133462

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 26 日

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

G03F7/004 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2013/09/27 美國

14/040,587

(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 2004-361577A

US 2007/0148592A1

US 2010/0063232A1

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 71 頁

(54)名稱

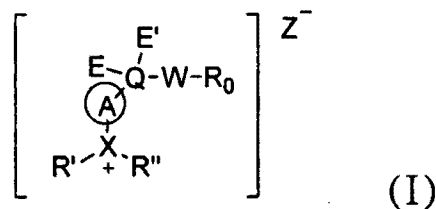
經取代之芳基鎔材料

(57)摘要

提供包含以至少一個二酯部分取代之碳環系基或雜芳香族基的酸產生劑。此等酸產生劑特別有用於用作為光阻組成物成分。

Acid generators comprising a carbocyclic or heteroaromatic group substituted with at least one diester moiety are provided. These acid generators are particularly useful as a photoresist composition component.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

經取代之芳基鎰材料

SUBSTITUTED ARYL ONIUM MATERIALS

【技術領域】

【0001】 於一個態樣中，本發明係有關於新穎鎰酸產生劑，其包含經取代之碳環系、芳基或雜芳香族基。

【先前技術】

【0002】 光阻為用以將影像轉印至基板的感光膜。光阻形成負像或正像。塗覆光阻於基板上之後，該塗覆層係通過圖案化光罩而曝光至活化能源諸如紫外光以在該光阻塗覆層形成潛像。該光罩具有對活化輻射為不透明及透明的區域，該等區域界定期望被轉印至在下方基板的影像。浮雕影像係藉該阻劑塗覆層中之該潛像圖案顯影所提供。

【0003】 已知光阻可提供具有針對許多既有商業用途為足夠的解析度及維度之特徵。然而針對許多其它用途而言，仍然需要有可提供次微米級維度的高度解析影像的新光阻。

【0004】 曾經多所嘗試變更光阻組成物之組成以改良功能性質之效能。此外，多種光活性化合物等曾經報告用於光阻組成物。參考 US 20070224540 及 EP 1906241。也參考 US 專利案 8318403 及 US 2012/0015299。也曾利用短

波長，諸如 193 奈米成像。也曾經採用極紫外光(EUV)及電子束成像技術。參考美國專利案第 7,459,260 號。EUV 利用短波長輻射，典型地為 1 奈米至 40 奈米，常採用 13.5 奈米輻射。

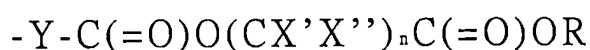
【0005】 EUV 光阻顯影仍然持續為 EUV 光刻術(EUVL)技術具現上具有挑戰性的議題。要求材料的顯影能夠提供高解析度精細特徵，包括低線寬粗度(LWR)，及夠高敏感度以提供足夠的晶圓通量。

【發明內容】

【0006】 發明人現已發現新穎酸產生劑及包含此等酸產生劑中之一或多者的光阻組成物。

【0007】 於一個態樣中，提供酸產生劑，其包含經取代之碳環系、芳基或雜芳香族基。

【0008】 特佳的酸產生劑可包含由下式結構表示之二酯部分(moiety)：



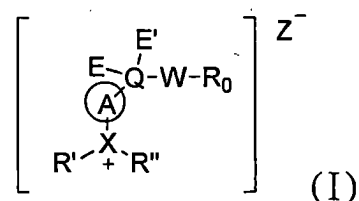
其中 Y 為包含一或多個碳原子之連接基(諸如經取代之伸烷基)，但限制條件為 Y 具有至少一個非氫取代基；

n 為正整數；

各個 X'及 X''獨立地為氫或非氫取代基；及

R 為非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基。

【0009】 於某些較佳態樣中，該酸產生劑包含式(I)結構：



其中，Z 為相對陰離子，諸如非親核陰離子(例如羧酸根、硫酸根、磺酸根、胺基磺酸根、或磺鹽胺或磺鹽亞胺之陰離子)；

X 為硫或碘；

R₀ 為氫或非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基；

R' 及 R'' 為相同的或相異的非氫取代基諸如，視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基，及視需要可形成環，但限制條件為若 X 為碘，則 R' 及 R'' 中之一者不存在；

W 為 -O-、-S-、SO、SO₂、>CO、-O(C=O)-、-(C=O)O-、-N(C=O)-、-C=ON-、或 -C(=O)O(CX'X'')_nC(=O)O-，其中，n 為正整數及各個 X' 及 X'' 獨立地為氫或非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經

取代之碳環系芳基、及視需要經取代之雜芳香族基；

A 為視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基(例如 C₆₋₁₄ 碳環系芳基或含 5 至 14 個原子，包括 1 至 4 個選自於 O、S、及 N 中之雜原子於該雜芳香族環系的視需要經取代之雜芳香族基)；

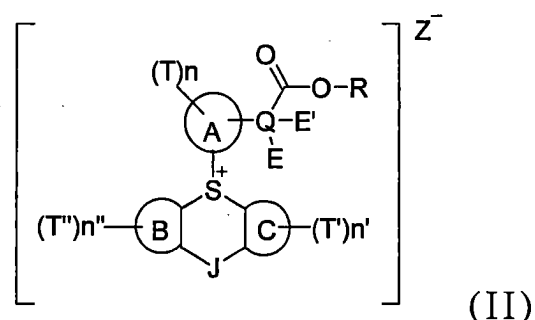
Q 為視需要經取代之 C₁-C₈ 伸烷基、視需要經取代之 C₁-C₈ 伸烯基、或視需要經取代之 C₁-C₈ 伸炔基；及

E 及 E' 各自獨立地為氫或非氫取代基，但 E 及 E' 中之至少一者為非氫取代基。

【0010】 於式(I)之某些特佳態樣中，W 為 -(C=O)O- 或 -C(=O)O(CX'X'')_nC(=O)O-。

【0011】 於式(I)之某些具體實施例中，X 為硫。

【0012】 於某些較佳態樣中，該酸產生劑包含式(II)結構：



其中，Z 為相對陰離子，諸如非親核陰離子(例如羧酸根、硫酸根、磺酸根、胺基磺酸根、或磺醯胺或磺醯亞胺之陰離子)；

R 為氫或非氫取代基；

各個 T、各個 T' 及各個 T'' 為相同或相異的非氫取代基，其中，T 與 T'' 或 T 與 T' 能夠接合以形成環；

n 為 0、1、2、3 或 4；

n' 及 n'' 各自獨立地為 0、1、2、3、4 或 5；

J 表示化學鍵，或能夠共價鍵聯 B 及 C 之基團；

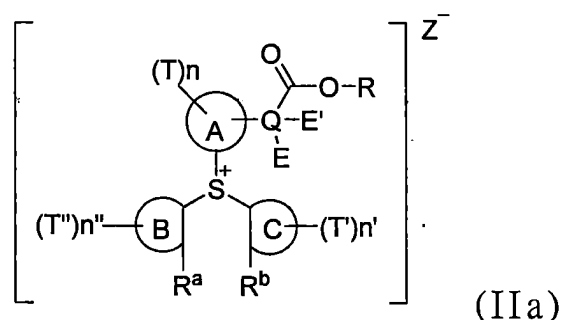
Q 為 C_1-C_8 飽和或不飽和伸烷基(其可視需要經取代)；

E 及 E' 各自獨立地為氫或非氫取代基，但 E 及 E' 中之至少一者非氫取代基；及

A 、 B 、及 C 各為相同或相異的碳環系芳基或雜芳香族基(例如 C_{6-14} 碳環系芳基或含 5 至 14 個原子，包括 1 至 4 個選自於 O 、 S 、及 N 中之雜原子於該雜芳香族環系的雜芳香族基)，其各自可視需要經取代。

【0013】 於某些較佳態樣中，本酸產生劑為鎘化合物，諸如鎘或銻材料，一般以銻酸產生劑為較佳。

【0014】 於某些較佳態樣中，該酸產生劑包含式(IIa)結構：



其中 Z 為相對陰離子；

R 為氫或非氫取代基；

各個 T 、各個 T' 及各個 T'' 為相同或相異的非氫取代基，其中， T 與 T'' 或 T 與 T' 能夠接合以形成環；

n 為 0、1、2、3 或 4；

n' 及 n'' 各自獨立地為 0、1、2、3、4 或 5；

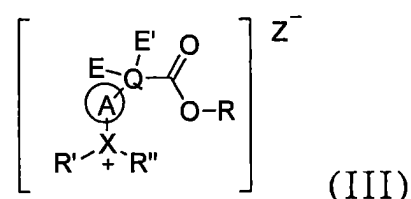
R^a 及 R^b 各自為 H，或 R^a 與 R^b 一起表示化學鍵或能夠共價鍵聯 B 及 C 之基團；

Q 為 C_1 - C_8 飽和或不飽和伸烷基；

E 及 E' 各自獨立地為氫或非氫取代基，但 E 及 E' 中之至少一者非氫取代基；及

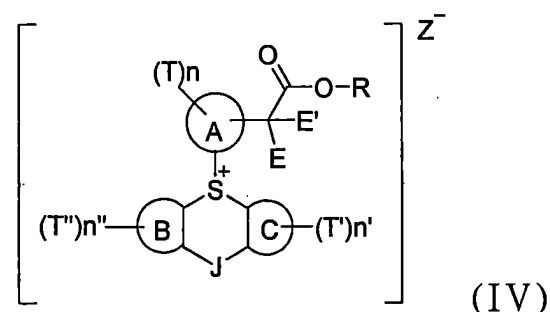
A、B、及 C 為相同或相異的碳環系芳基或雜芳香族基。

【0015】 特佳的酸產生劑包括下式(III)者：



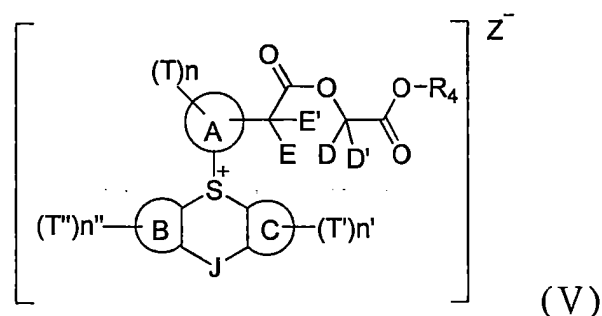
其中，E、E'、Q、A、X、R'、R''及 Z 係如針對式(I)所定義者，及 R 為氫或非氫取代基。

【0016】 進一步較佳的酸產生劑包括下式(IV)者：



其中，E、E'、T、T'、T''、J、n、n'、n''及 Z 係如針對式(II)所定義者；A、B 及 C 各自為相同或相異的碳環系芳基(例如 C_{6-14} 碳環系芳基)；及 R 為氫或非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基。

【0017】 又更佳的酸產生劑包括下式(V)者：



其中，E、E'、T、T'、T''、A、B、C、J、n、n'、n''及Z係如針對式(IV)所定義者，D及D'各自為氫或非氫取代基，包括氘，及R₄為酸不穩定基。

【0018】 本發明之較佳的酸產生劑及光阻特別有用於短波長成像，諸如 193 奈米及 EUV 成像。

【0019】 於較佳態樣中，提供光阻組成物包含(i)聚合物；(ii)如本文揭示的酸產生劑。

【0020】 於較佳態樣中，該等酸產生劑為酸不穩定性，及於含該酸產生劑之光阻塗覆層進行光刻術加工期間(曝光、曝光後烘烤)於酸之存在下反應。

【0021】 本發明之較佳光阻可包含成像有效量之一、二或更多種如本文揭示之酸產生劑化合物及適當的聚合物成分。

【0022】 也提出用以形成本發明之光阻組成物之浮雕影像(包括具有次次 50 奈米或次 20 奈米尺寸之圖案化線)之方法。也提供其上塗覆有本發明之光阻組成物之基板，諸如微電子晶圓。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

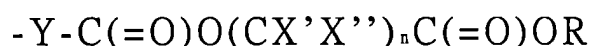
【0023】 如於本文述及，酸產生劑當曝光於活化輻射，諸如 EUV 輻射、電子束輻射、或其它輻射源諸如 193 奈米波長輻射時能夠產生酸。如本文描述之酸產生劑也可稱作為光酸產生劑化合物。

【0024】 酸產生劑

如前文討論，於較佳態樣中，提供包含至少一個二酯部分之離子性光酸產生劑，包括前述式(I)至(V)化合物。

【0025】 如本文使用，「二酯部分」一詞係指具有藉連接基所鍵聯的兩個酯部分之部分：

$-C(=O)O-L-C(=O)OR$ ，其中 L 為連接基。較佳的二酯可藉下式結構表示：



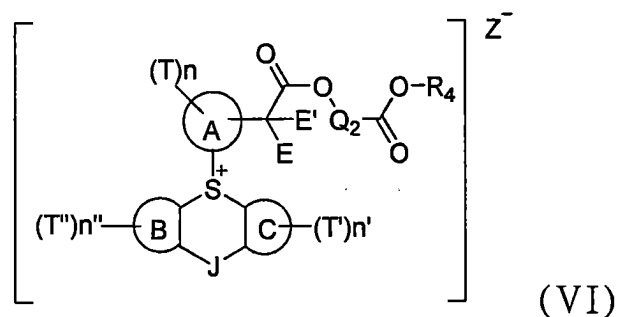
其中 Y 為包含一或多個碳原子之連接基(諸如經取代之伸烷基)，但限制條件為 Y 具有至少一個非氫取代基；

n 為正整數；

各個 X 及 X'獨立地為氫或非氫取代基；及

R 為非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基。

【0026】 包含至少一個二酯部分之額外離子性光酸產生劑包括下式(VI)表示之化合物：



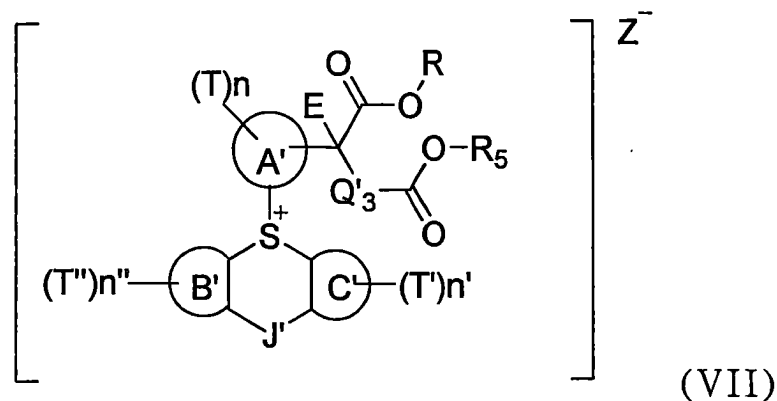
其中，

E、E'、T、T'、T''、A、B、C、J、n、n'、n''、R₄ 及 Z 係如針對式(V)所定義者，及

Q₂ 為 C₁-C₈ 伸烷基，其可為全飽和或部分飽和及可經羰基、氧、氮、硫，或羰基、氧、氮及硫之任一種組合取代；碳環系芳基或雜芳香族基(例如 C₆₋₁₄ 碳環系芳基或含 5 至 14 個原子，包括 1 至 4 個選自 O、S、及 N 之雜原子於該雜芳香環系之雜芳香族基)；或環烷基(例如 C₆₋₁₀ 環烷基)。

【0027】 於上式(IV)至(VI)中，J 適當地可為單鍵、視需要經取代之伸烷基、C=O、O、S、SO、SO₂、NH、或 NR(其中 R 為非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基)。J 連接基也可包含各種雜基團及部分，諸如醚、酯、鹽胺、碳酸酯、磺酸酯、磺、或磺鹽胺，例如 CH₂(C=O)-O-、CH₂(C=O)-OCH₂CH₂-、CH₂(C=O)-OCH₂CH₂O-、CH₂(C=O)-OCH₂-、CH₂(C=O)-OCH₂O-、-O-、-S-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-O-、-OCH₂-(C=O)O-或 -OCH₂C(=O)-。

【0028】 包含至少一個二酯部分之額外離子性光酸產生劑包括下式(VII)表示之化合物：



其中，

E、T、T'、T''、n、n'、n''、R 及 Z 係如針對式 (IV) 所定義者；

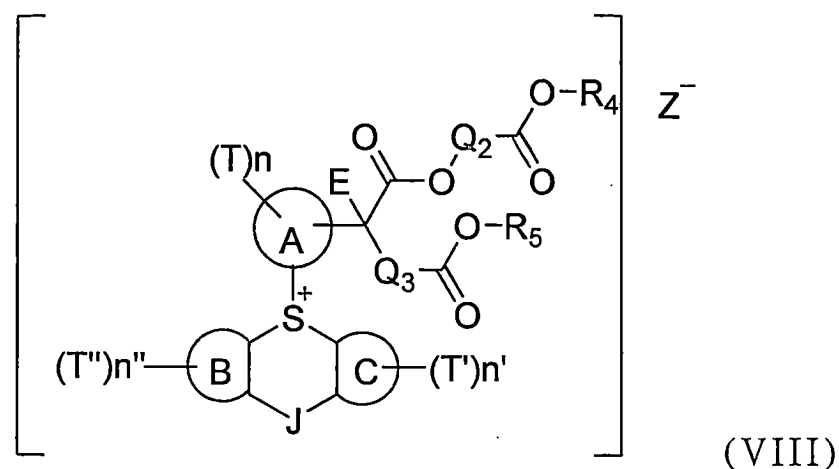
A'、B'、C'各自獨立地爲 C₆-C₃₆ 芳香族基、C₅-C₃₆ 多芳香族基、或 C₅-C₃₆ 共軛芳香族基；

J'表示無鍵結、單一化學鍵，或能夠共價鍵聯 B'及 C'之基團；

R₅ 爲氫或非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基；及

Q'₃ 爲 C₁-C₈ 伸烷基，其可爲全飽和或部分飽和及可經羰基、氧、氮、硫，或羰基、氧、氮及硫之任一種組合取代；C₁ 至 C₃₀ 脂肪族烴基、C₁ 至 C₃₀ 環狀烴基(例如 C₆-10 環烷基)、C₈ 至 C₃₀ 多環烴基、C₆ 至 C₃₀ 碳環系芳基或 C₅ 至 C₃₀ 雜芳香族基(例如 C₆-14 碳環系芳基或含 5 至 14 個原子，包括 1 至 4 個選自 O、S、及 N 之雜原子於該雜芳香環系之雜芳香族基)

【0029】 包含至少一個二酯部分之又更進一步離子性光酸產生劑包括下式(VIII)表示之化合物：



其中，

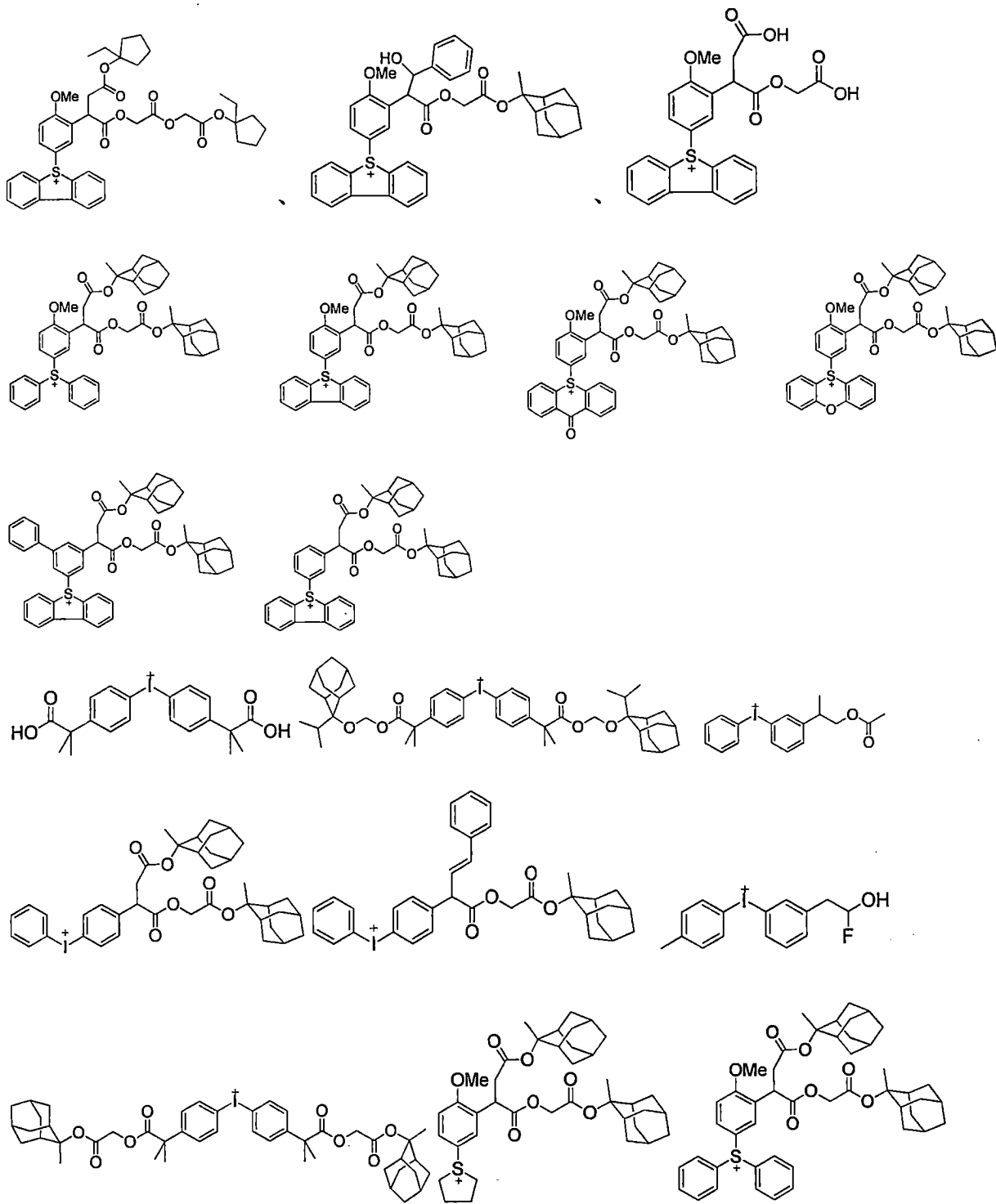
E、T、T'、T''、A、B、C、J、n、n'、n''、R 及 Z 係如針對式(IV)所定義者；

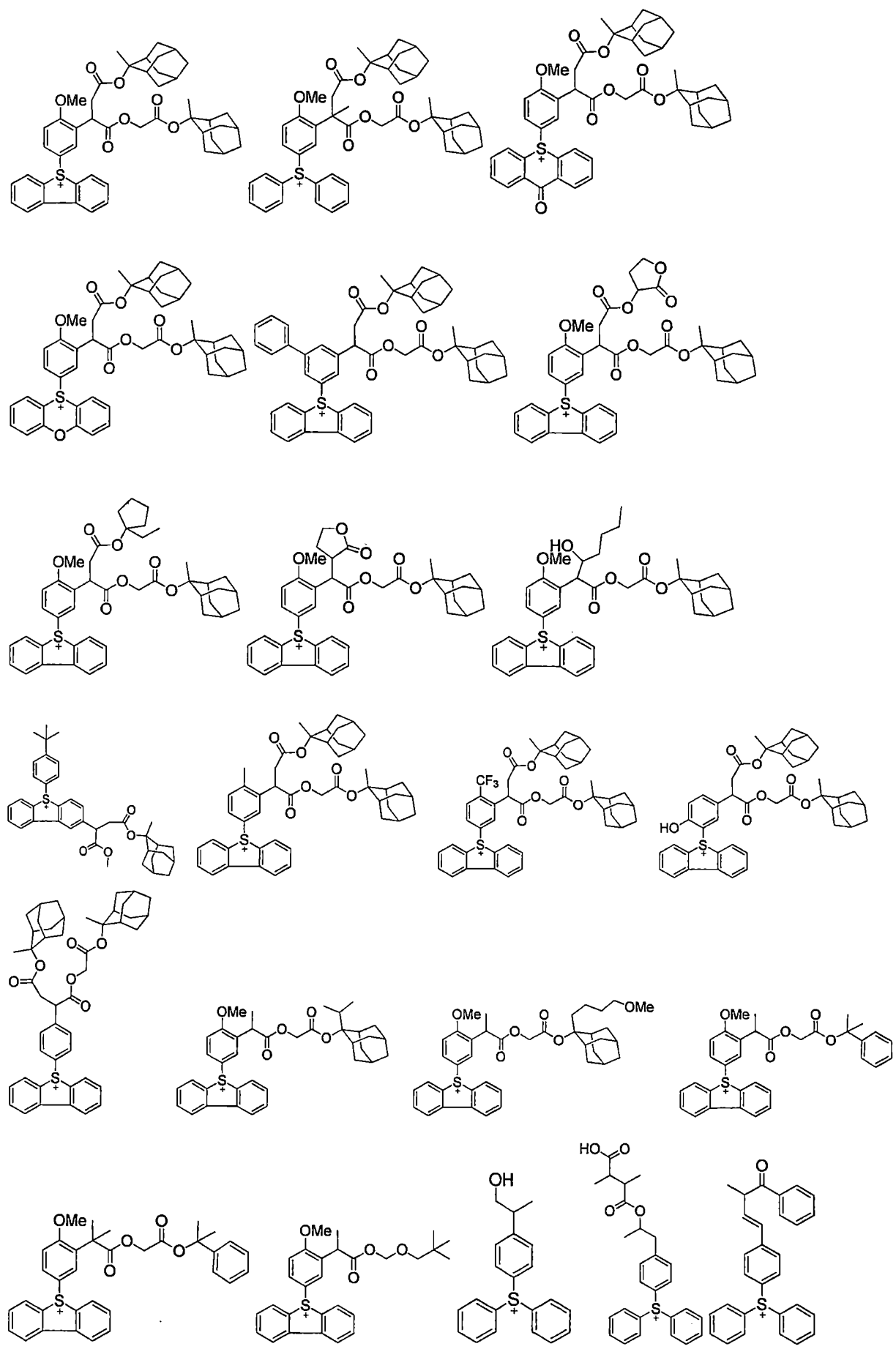
R₄ 及 R₅ 各自獨立地為氫或非氫取代基，諸如視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基或視需要經取代之雜芳香族基；及

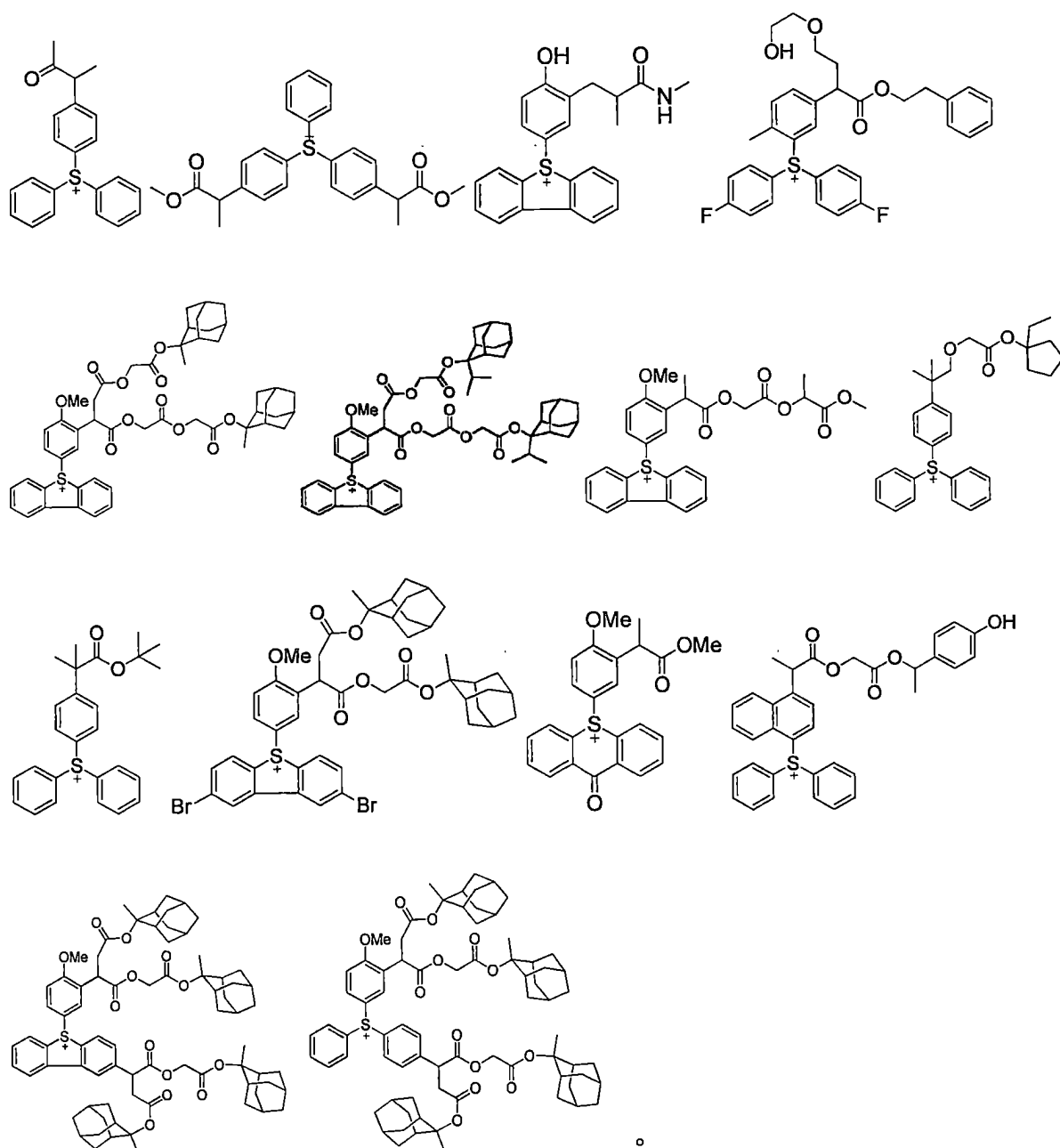
Q₂ 及 Q₃ 各自獨立地為 C₁-C₈ 伸烷基，其可為全飽和或部分飽和及可經羰基、氧、氮、硫，或羰基、氧、氮及硫之任一種組合取代；碳環系芳基或雜芳香族基(例如 C₆₋₁₄ 碳環系芳基或含 5 至 14 個原子，包括 1 至 4 個選自 O、S、及 N 之雜原子於該雜芳香環系之雜芳香族基)；或環烷基(例如 C₆₋₁₀ 環烷基)。

【0030】 於某些具體實施例中，相對陰離子 Z 為羧酸根或胺基磺酸根陰離子。於某些具體實施例中，相對陰離子 Z 含有可聚合部分。

【0031】 離子性光酸產生劑之特佳陽離子包括下列：

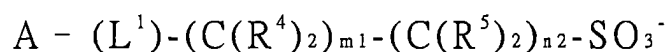






【0032】 本發明之離子性酸產生劑之較佳陰離子成分(上式中之 Z)包括其中陰離子電荷駐在磺酸根、羧酸根、碳原子、氮原子或硼原子者。Z 基之實施例可包含視需要經取代之烷基磺酸根及視需要經取代之碳環系芳基磺酸根。

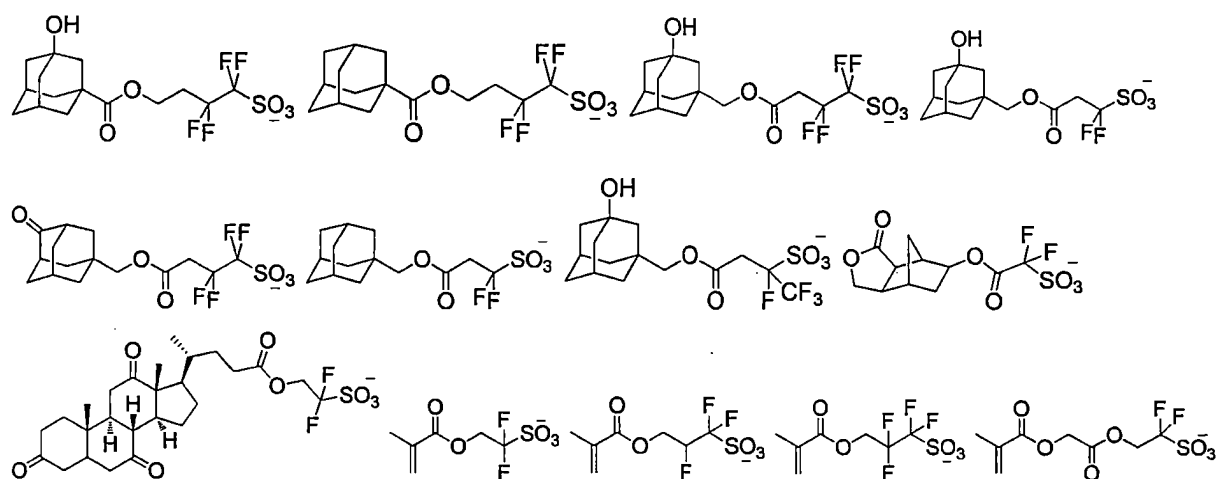
【0033】 本發明之離子性酸產生劑之較佳陰離子成分(上式中之 Z)包括下式：

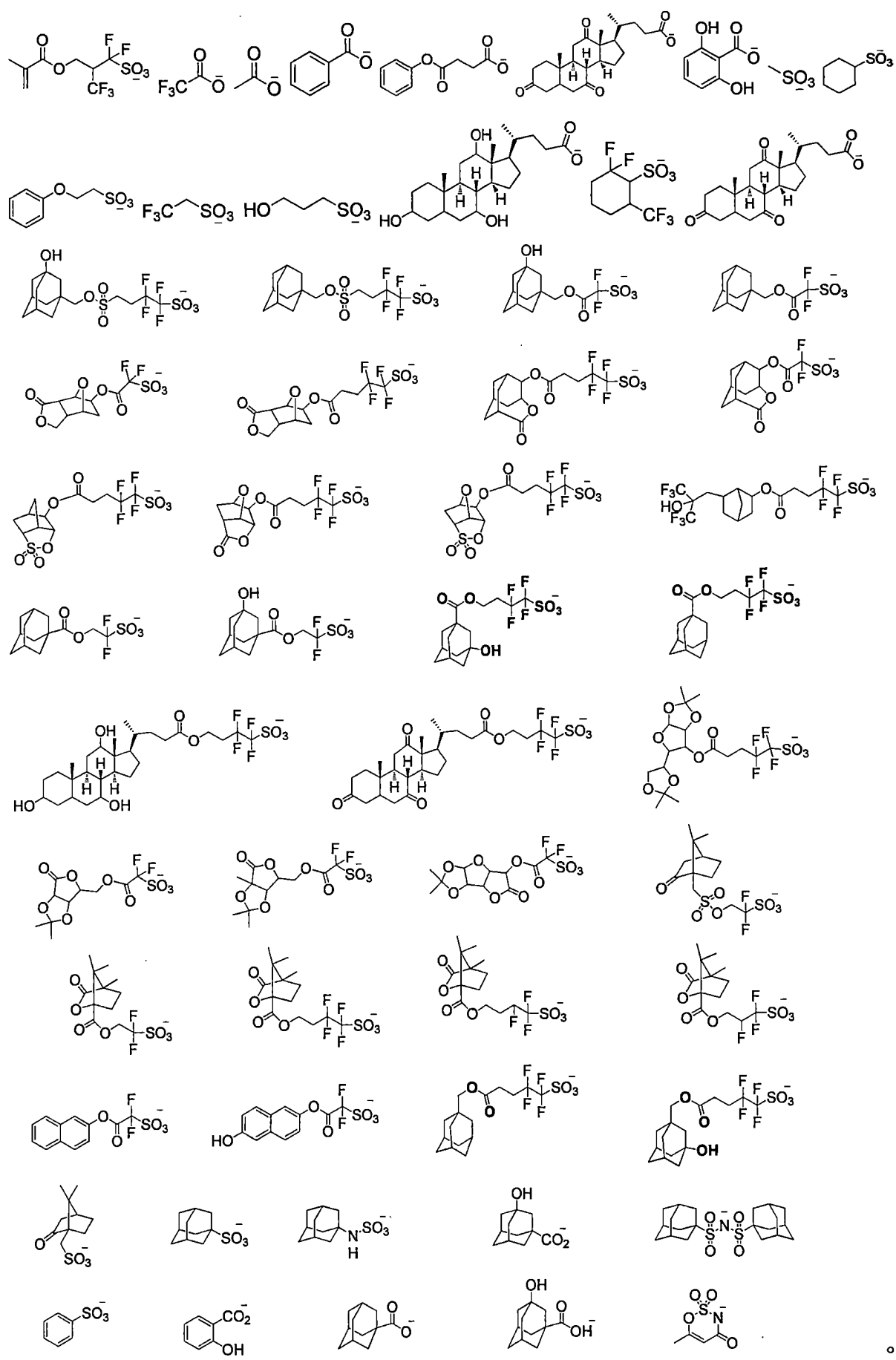


其中，A 為視需要包含 O、S、N、F、或包含前述中之至少一者的組合之經取代之或未經取代之單環系、多環系、或稠合多環系 C₃ 或更高級脂肪族基或芳香族基；或含有可聚合雙鍵或參鍵之 C₃ 或更高級之脂肪族基或脂環族基。較佳基團 A 包括多環系脂肪族基諸如經羥基、酯、內酯、乙醯基、酮基(ketyl)或此等基團之組合取代之金剛烷基、原冰片烯基、及伸環烷基。

【0034】 R⁴ 為 H、單鍵、或經取代之或未經取代之 C₁₋₃₀ 烷基，其中，當 R⁴ 為單鍵時，R⁴ 係共價鍵結至 A 之碳原子。各個 R⁵ 獨立為 H、F、或 C₁₋₄ 氟烷基，其中，至少一個 R⁵ 非為氫。L¹ 為包含 -O-、-S-、-C(=O)-、碳酸酯、羧酸酯、磺酸酯、硫酸酯、或磺醯胺基之連接基。又復，m₁ 為大於或等於 0 之整數，較佳為 0 至 10，及也較佳為 1 至 5；及 n₂ 為大於或等於 0 之整數，較佳為 1 至 10，及也較佳為 1 至 5。

【0035】 本發明之離子性酸產生劑之陰離子成分(上式中之 Z)之實施例包括下列：



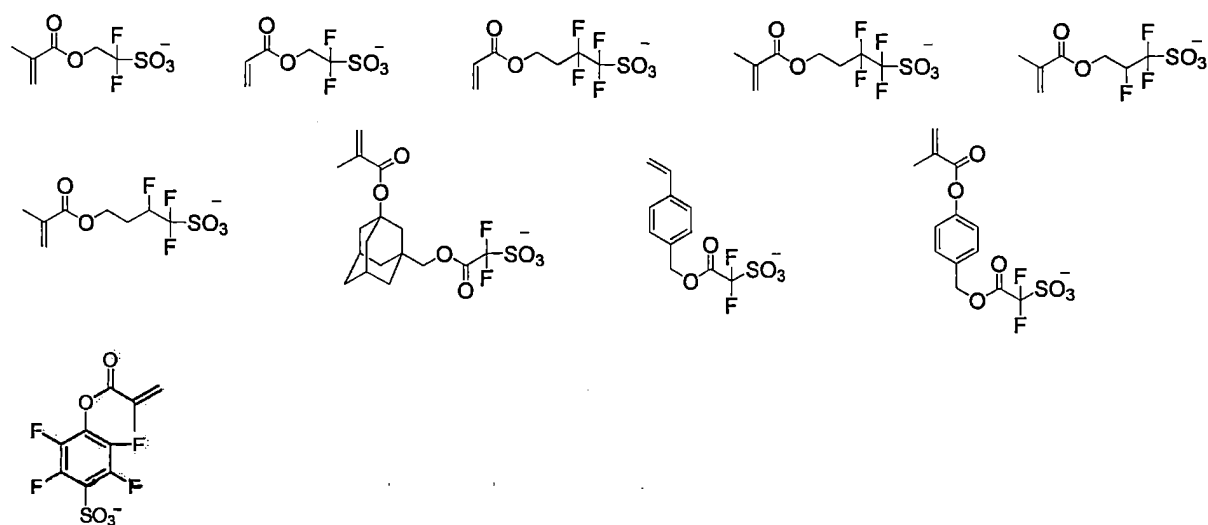


【0036】 如前述，本發明之酸產生劑可共價鍵結至

較大聚合物。於某些具體實施例中，樹脂或基質聚合物含有離子性光酸產生劑，該離子性光酸產生劑包含至少一個二酯部分，其中，該離子性光酸產生劑係藉陽離子或陰離子而結合至該樹脂或基質聚合物。

【0037】 至於離子性酸產生劑，適當地陽離子成分或陰離子成分係共價鍵結至較大聚合物，或陽離子成分與陰離子成分兩者皆共價鍵結至聚合物。

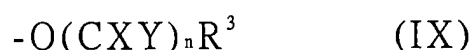
【0038】 舉例言之，陰離子成分可包含可聚合基(諸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚)，其可與預先形成的聚合物或其它單體反應以提供與聚合物結合的酸產生劑。可聚合陰離子成分之實施例包括下列結構式：



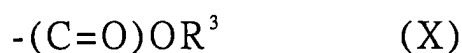
【0039】 如前文討論，本酸產生劑可為酸不穩定性，且於包含該酸產生劑之光阻之光刻術加工期間進行鍵結斷裂反應。如前文討論，酸產生劑二酯部分本身可為光酸不穩定性，且於包含該酸產生劑之光阻之光刻術加工期間反應。酸產生劑也可包含光酸不穩定性的其它取代基。如本文描述，酸不穩定性部分或基團(包括酸不穩定性酯及

酸不穩定性縮醛)於典型光刻術加工期間，包括任何後輻射曝光熱暴露期間，於所產生的酸(來自於阻劑中之酸產生劑化合物)之存在下進行反應。如本文描述之酸不穩定基也可稱作為光酸不穩定基。

【0040】 適當的酸產生劑之酸不穩定基可為多種部分，包括酸不穩定酯類及酸不穩定縮醛類，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、第三丁基酯、苯基酯、萘基酯、及其它。適當的酸產生劑之酸不穩定基也可包括下式(IX)之基團及下式(X)之酯光酸不穩定基：



其中，於式(IX)中，O係鍵結至式(I)中之R'、R''、A、Q、E、E'、W、或R₀中之任一者，更佳地係作為酯部分之一部分係作為E、E'、或W之一部分；X及Y獨立地為氫或非氫取代基，諸如鹵素(F、Cl、Br、I)、C₁₋₁₀烷基、C₁₋₁₀烷氧基；R³為非氫取代基，其提供酸不穩定部分諸如胺基甲酸酯基、酸不穩定酯基或酸不穩定縮醛基；及n為正整數諸如1至20中之任一者，更典型地n為1至10或1至4中之任一者。較佳R³基之實施例包括第三丁基，或更佳地進一步酯鍵聯諸如當R³為-(CH₂)_n(C=O)O-ALG，其中n為1至12之整數，較佳地n為1、2、3或4，及ALG為獲得酸不穩定部分之基團(例如提供四級碳鏈接至該酯)諸如第三丁基，或具有鍵聯四級碳之環系，諸如1-乙基環戊基或甲基金剛烷基；



其中，於式(X)中， R^3 為非氫取代基，其提供酸不穩定部分諸如胺基甲酸酯基、酸不穩定酯基或酸不穩定縮醛基。例如，較佳 R^3 基之實施例包括第三丁基，或更佳地進一步酯鍵聯諸如當 R^3 為 $-(\text{CH}_2)_n(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{ALG}$ ，其中 n 為1至12之整數，較佳地 n 為1、2、3或4，及ALG為獲得酸不穩定部分之基團(例如提供四級碳鏈接至該酯)，諸如第三丁基，或具有鍵聯四級碳之環系，諸如1-乙基環戊基或甲基金剛烷基。

【0041】 於某些態樣中，本發明之酸產生劑將不含有二酯部分以外之任何酸不穩定基。

【0042】 於上式中，適當的非氫取代基可為鹵(F、Cl、Br或I)；氘、氰基、硝基、羥基、視需要經取代之 C_{1-20} 烷基、視需要經取代之 C_{1-20} 烷氧基、諸如視需要經取代之烷基(例如視需要經取代之 C_{1-10} 烷基)、較佳地含有2至約20個碳原子之視需要經取代之烯基或炔基，諸如烯丙基；較佳含有1至約20個碳原子之視需要經取代之酮；較佳含有1至約20個碳原子之視需要經取代之烷基硫基；較佳含有1至約20個碳原子之視需要經取代之烷基亞磺基；較佳含有1至約20個碳原子之視需要經取代之烷基磺基；較佳含有1至約20個碳原子之視需要經取代之羧基(其包括基團諸如 $-\text{COOR}'$ ，其中 R' 為H或 C_{1-8} 烷基，包括與光酸為實質上不反應的酯類)；視需要經取代之烷芳基諸如視需要經取代之苄基，視需要經取代之 C_{6-14} 碳環系芳基諸如視

需要經取代之苯基、萘基、茚基，或含 5 至 14 個原子包括 1 至 4 個選自於 O、S、及 N 中之雜原子於該環系的視需要經取代之雜脂環族基或雜芳香族基，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、呋贊(furazan)、噁二唑、噻二唑、二噻唑、四唑、哌喃、硫哌喃、二吡、噁吡、噻吡、二噁英、二噻吡(dithine)、及三吡，及含有此等部分中之一或多者之多芳香族基。

【0043】 較佳本發明之酸產生劑可包含一或多個拉電子部分，其適當地可為例如鹵素諸如 Cl、Br 或 F，以 F 為較佳，C₁₋₂₀ 鹵烷基，以氟烷基為較佳，包括全氟烷基；氰基；硝基；C₁₋₂₀ 烷基磺醯基；-COOH；及>C=O。針對離子性酸產生劑，一或多個拉電子取代基可為在陽離子成分或陰離子成分上。

【0044】 如所討論，酸產生劑及其它材料之各種部分可視需要經取代。「經取代之」取代基可於一或多個可用位置，典型地 1、2、或 3 個位置由一或多個適當基團取代，諸如鹵素(特別為 F、Cl 或 Br)；氰基；硝基；C₁₋₈ 烷基；C₁₋₈ 烷氧基；C₁₋₈ 烷硫基；C₁₋₈ 烷基磺醯基；C₂₋₈ 烯基；C₂₋₈ 炔基；羥基；硝基；烷醯基諸如 C₁₋₆ 烷醯基例如乙醯基、鹵烷基特別 C₁₋₈ 鹵烷基諸如 CF₃；-CONHR、-CONRR'其中 R 及 R'為視需要經取代之 C₁₋₈ 烷基；-COOH、COC、>C=O；及其類似物。

【0045】 本發明之酸產生劑方便容易製備。較佳合

成實施例係陳述於後文實施例中。

【0046】 光阻組成物

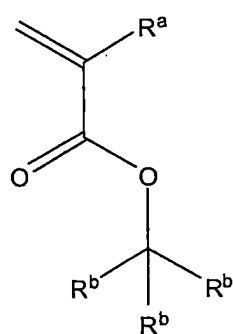
如前文討論，如本文揭示的酸產生劑於光阻組成物(包括正作用型及負作用型化學放大型阻劑組成物兩者)中作為輻射敏感成分為有用。本發明之酸產生劑可用作為下列者之一部分：結合陽離子或陰離子之基質樹脂或聚合物；或於基質樹脂或聚合物(其可含有或可不含有陽離子或陰離子結合之酸產生劑)存在下的離散經摻混之酸產生劑。

【0047】 本發明之光阻典型地包含聚合物及一或多個如本文揭示的酸產生劑。較佳地，該聚合物具有官能基，該官能基提供鹼水性顯影能力給該阻劑組成物。舉例言之，較佳者為包含極性官能基，諸如羥基或羧酸根之聚合物，或當光刻術加工時可釋出此等極性部分之酸不穩定基。較佳地，聚合物係以足夠使得阻劑於鹼性水溶液顯影之用量而用於阻劑組成物。

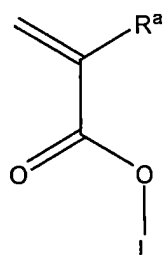
【0048】 酸產生劑也適用於包含含有芳香族基之重複單元之聚合物，該等芳香族基諸如視需要經取代之苯基包括酚、視需要經取代之萘基、及視需要經取代之蒽。含視需要經取代之苯基(包括酚)之聚合物係特別適用於許多阻劑系統，包括以 EUV 及電子束輻射成像者。針對正作用型阻劑，該聚合物較佳地含有包含酸不穩定基之一或多個重複單元。舉例言之，以含有視需要經取代之苯基或其它芳香族基之聚合物為例，聚合物可包含含有一或多個酸不穩定基之重複單元，諸如經由具有酸不穩定酯之丙烯酸酯

或甲基丙烯酸酯化合物(例如丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯)之單體聚合形成之聚合物。此等單體可與包含芳香族基諸如視需要地苯基之一或多個其它單體，例如苯乙烯或乙烯酚單體共聚合。

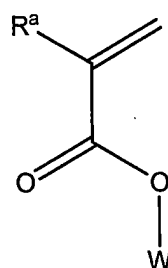
【0049】 用以形成此等聚合物之較佳單體包括：具有下式(XI)之可酸脫保護單體、下式(XII)之含內酯或含磺內酯之單體、用以調整於鹼性顯影劑中之溶解速率的下式(XIII)之鹼可溶性單體、及下式(XIV)之光酸產生性單體、或包含前述單體中之至少一者的組合：



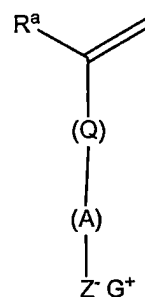
(XI)



(XII)



(XIII)

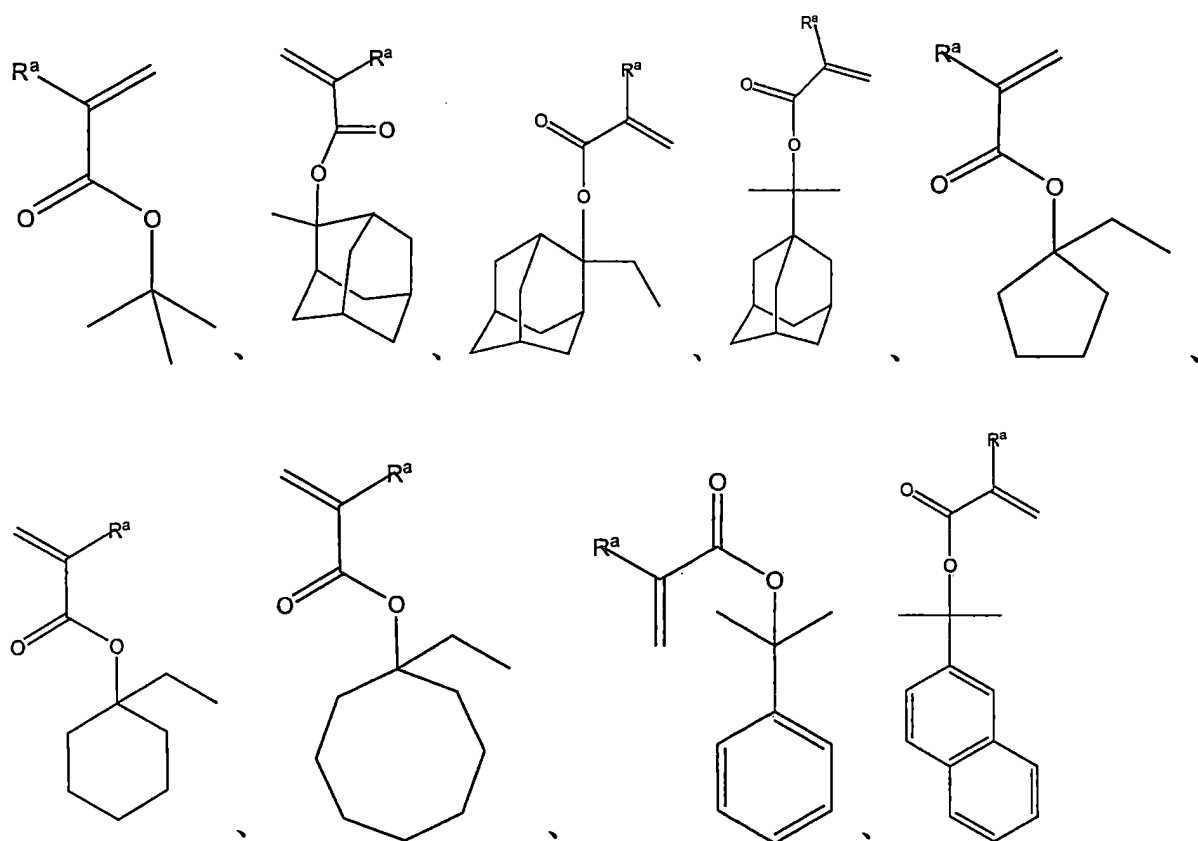


(XIV)

其中，各個 R^a 係獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。於式(XI)之該可酸脫保護單體中， R^b 係獨立地為 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{6-20} 芳基、或 C_{7-20} 芳烷基，及各個 R^b 為分開的或至少一個 R^b 係鍵結至相鄰 R^b 以形成環狀結構。於式(XII)之含內酯或含磺內酯之單體中，L 為單環系、多環系、或稠合多環系 C_{4-20} 含內酯或含磺內酯之基團。於式(XIII)之鹼溶性單體中，W 為具有小於或等於 12 之 pKa 的鹵化或非鹵化、芳香族或非芳香族基 C_{2-50} 含羥基有機

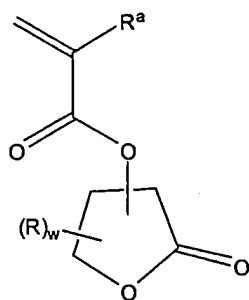
基。於式(XIV)之光酸產生性單體中，Q 為含酯或不含酯及氟化或非氟化，且為 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{6-20} 芳基、或 C_{7-20} 芳烷基；A 為含酯或不含酯及氟化或非氟化，且為 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 環烷基、 C_{6-20} 芳基、或 C_{7-20} 芳烷基；Z 為包含羧酸根、磺酸根之陰離子部分、磺醯胺之陰離子、或磺醯亞胺之陰離子；及 G^+ 為銻或銨陽離子。

【0050】 可酸脫保護單體之實施例包括但非僅限於：



或包含前述中之至少一者的組合，其中， R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

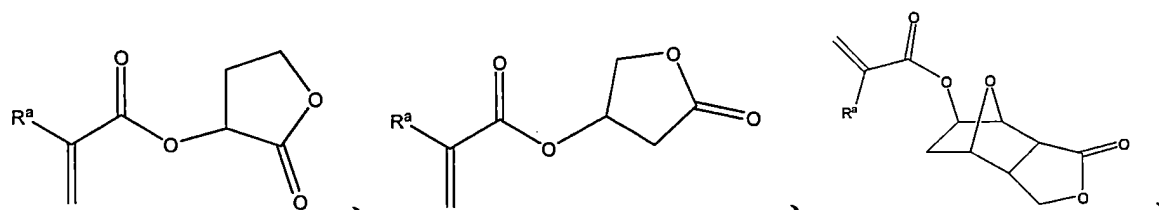
【0051】 適當內酯單體可為下式(XV)：



(XV)

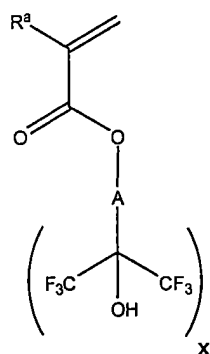
其中， R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基；R 為 C_{1-10} 烷基、環烷基、或雜環烷基；及 w 為 0 至 5 之整數。於式(XV)中，R 係直接附接至內酯環或共同附接至內酯環及/或一或多個 R 基；及酯部分係直接附接至內酯環或透過 R 間接附接。

【0052】 含內酯單體之實施例包括：



或包含前述單體中之至少一者的組合，其中， R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基。

【0053】 適當鹼溶性單體可為下式(XVI)：

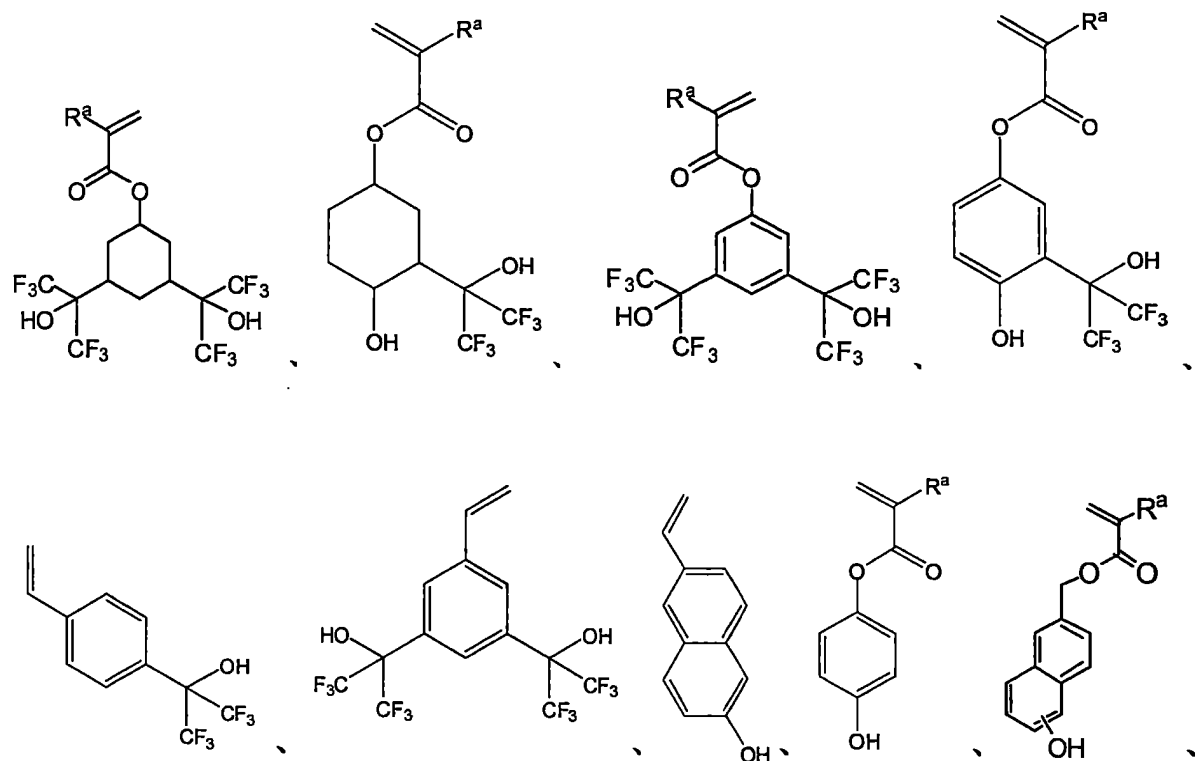


(XVI)

其中，各個 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-10} 烷基、或 C_{1-10} 氟烷基；A 為含羥基或不含羥基、含酯或不含酯、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}

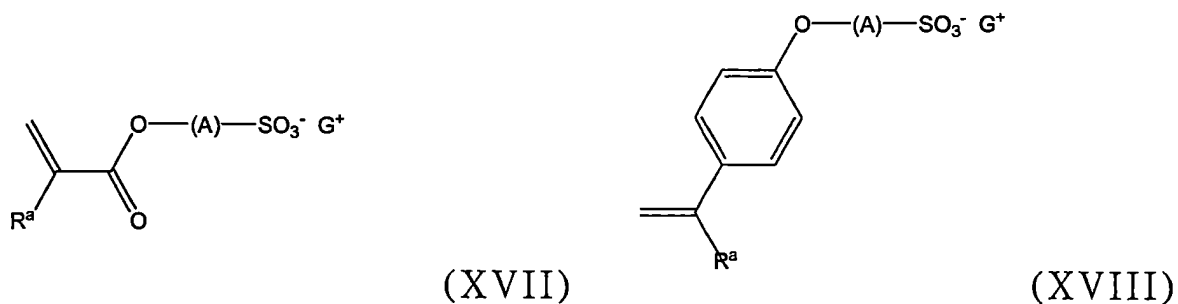
伸芳烷基，及 x 為 0 至 4 之整數，其中，當 x 為 0 時，A 為含羟基之 C_{6-20} 伸芳基。

【0054】 鹼溶性單體之實施例包括具有如下結構式：



或包含前述中之至少一者的組合，其中， R^a 為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基。

【0055】 較佳光酸產生性單體包括下式 (XVII) 或式 (XVIII) 單體：

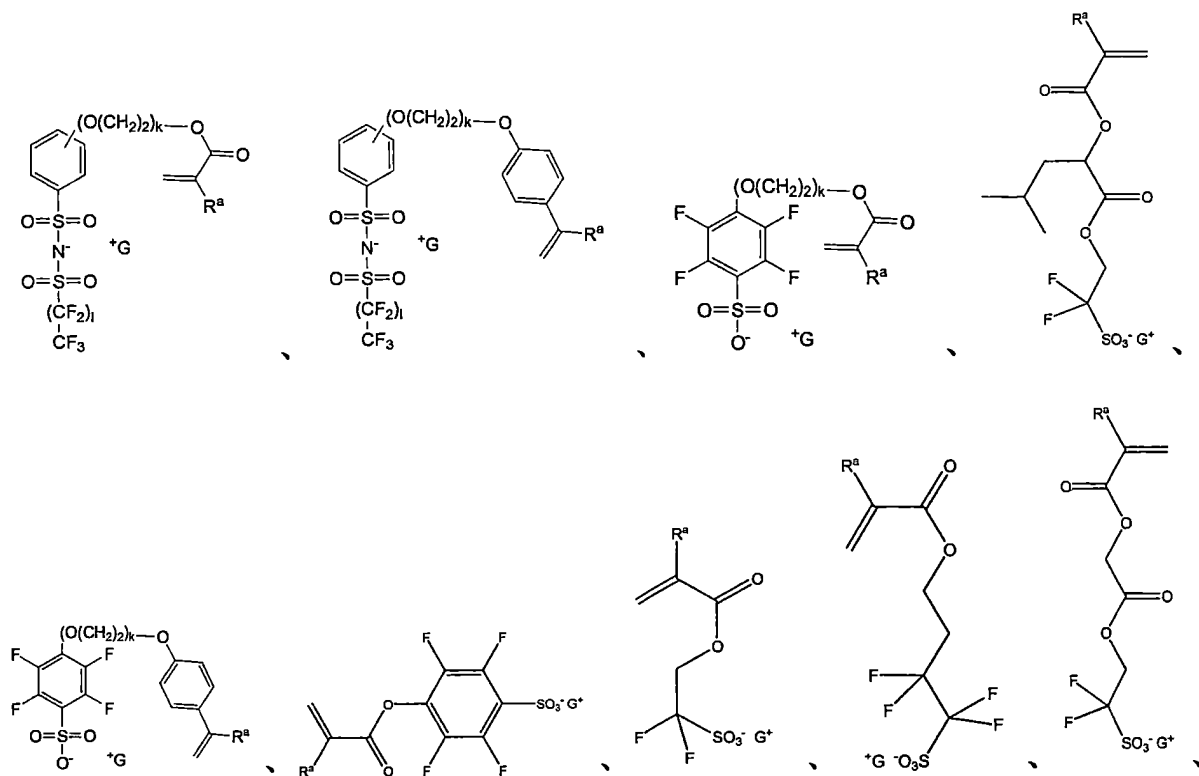


其中，各個 R^a 獨立地為 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基；A 為經氟取代之 C_{1-30} 伸烷基、經氟取代之 C_{3-30} 伸環

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；及 G^+ 為銻或鎂陽離子。

【0056】 較佳地，於式 (XVII) 及 (XVIII) 中，A 為 $-[(C(R^1)_2)_x C(=O)O]_b - C((R^2)_2)_y (CF_2)_z$ -基，或鄰-、間-、或對-經取代之 $-C_6F_4$ -基，其中各個 R^1 及 R^2 各自獨立地為 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 獨立地為 0 至 10 之整數，及 $y+z$ 之和至少為 1。

【0057】 較佳光酸產生性單體之實施例包括：



或包含前述中之至少一者的組合，其中各個 R^a 獨立地 H、F、-CN、 C_{1-6} 烷基、或 C_{1-6} 氟烷基；k 適當地為 0 至 5 之整數；及 G^+ 為銻或鎂陽離子。

【0058】 較佳的光酸產生性單體可包括銻或鎂陽離子。較佳地，於上式中，及 G^+ 為式 (XIX)：



96618

申請案第 EP0783136A2 號(三聚物及包括 1)苯乙烯；2)經基苯乙烯；及 3)酸不穩定基特別為丙烯酸烷酯酸不穩定基之單元的其它共聚物)。

【0061】 用於本發明之光阻的聚合物可在分子量及多分散性適當地廣泛變化。適當聚合物包括具有約 1,000 至約 50,000，更典型地約 2,000 至約 30,000 之 M_w ，具有約 3 或以下之分子量分布，更典型地為約 2 或以下之分子量分布。

【0062】 本發明之較佳負作用型組成物包含將於暴露至酸時固化、交聯或硬化之材料與如本文揭示之一、二、或更多光酸產生劑之混合物。較佳負作用型組成物包含聚合物黏結劑諸如酚系聚合物或非芳香族聚合物、交聯劑成分及本發明之光活性成分。此等組成物及其使用已經揭示於歐洲專利申請案第 0164248 號及核發給 Thackeray 等人的美國專利案第 5,128,232 號。用作為聚合物黏結劑成分之較佳酚系聚合物包括酚醛樹脂及聚(乙烯基酚)類，諸如前文討論者。較佳交聯劑包括以胺為主的材料，包括三聚氰胺、甘脲、以苯胍啉為主的材料及以脲為主的材料。三聚氰胺-甲醛聚合物通常特別適合。此等交聯劑為市售可得，例如三聚氰胺聚合物、甘脲聚合物、以脲為主的聚合物及苯胍啉聚合物，諸如由席德克(Cytec)以商品名席莫(Cymel) 301、303、1170、1171、1172、1123 及 1125 及比特爾(Beetle) 60、65 及 80 出售者。

【0063】 本發明之光阻也可含有其它材料。舉例言

之，其它視需要之添加劑包括光化染料及反差染料、抗條紋劑、塑化劑、速度提升劑及敏化劑。此等視需要之添加劑典型地將以小量濃度存在於光阻組成物內。

【0064】 或者或此外，其它添加劑可包括淬熄劑，其為非光可破壞性鹼，諸如以氫氧化物、羧酸鹽、胺、亞胺、及醯胺為主的非光可破壞性鹼。較佳地，此等淬熄劑包括 C_{1-30} 有機胺類、亞胺類、或醯胺類，或可為強鹼(例如氫氧化物或烷氧化物)或弱鹼(例如羧酸鹽)之 C_{1-30} 四級銨鹽。淬熄劑之實施例包括胺類諸如三丙基胺、十二烷基胺、參(2-羥基丙基)胺、或肆(2-羥基丙基)仲乙基二胺；芳基胺類諸如二苯基胺、三苯基胺、胺基酚、及 2-(4-胺基苯)-2-(4-羥基苯基)丙烷、朝格雷氏(Troger's)鹼、封阻胺諸如二氮雜雙環十一烯(DBU)或二氮雜雙環壬烯(DBN)；或離子性淬熄劑包括四級烷基銨鹽類，諸如氫氧化四丁基銨(TBAH)或乳酸四丁基銨。

【0065】 界面活性劑包括氟化及非氟化界面活性劑，且較佳為非離子性。氟化非離子性界面活性劑之實施例包括全氟 C_4 界面活性劑，諸如 FC-4430 及 FC-4432 界面活性劑，得自 3M 公司；及氟二醇類諸如波麗福克斯(POLYFOX) PF-636、PF-6320、PF-656、及 PF-6520 氟界面活性劑，得自奧姆諾華公司(Omnova)。

【0066】 光阻進一步包括通常適用以溶解、分配、及塗覆用於光阻之成分之溶劑。溶劑之實施例包括茴香醚；醇類包括乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇、及 1-乙氧基-2-

丙醇；酯類包括乙酸正丁酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸酯；酮類包括環己酮及 2-庚酮；及包含前述溶劑中之至少一者的組合。

【0067】 此等光阻可包括，以固體總重為基準計，50 至 99 wt%，特別 55 至 95 wt%，更特別 60 至 90 wt%，及又更特別 65 至 90 wt% 含量之聚合物。光可破壞性鹼以固體總重為基準計，可以 0.01 至 5 wt%，尤其 0.1 至 4 wt%，及又更特別 0.2 至 3 wt% 含量存在於光阻。光可破壞性鹼包括光可分解陽離子，及較佳地也可與弱 ($pK_a > 2$) 酸諸如 C_{1-20} 羧酸之陰離子配對而可用於製備光酸產生劑 (PAG) 者。此等羧酸之實施例包括甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、丁二酸、環己基羧酸、苯甲酸、水楊酸、及其它此等羧酸類。以固體總重為基準，界面活性劑之含量可為 0.01 至 5 wt%，尤其 0.1 至 4 wt%，及又更特別 0.2 至 3 wt%。淬熄劑可以相對小量含括，例如以固體總重為基準 0.03 至 5 wt%。以固體總重為基準，其它添加劑之含量可為小於或等於 50 wt%，特別是小於或等於 35 wt%，或更特別是小於或等於 25 wt%。以固體及溶劑總重為基準，該光阻組成物之總固體含量可為 0.5 至 50 wt%，特別是 1 至 45 wt%，更特別是 2 至 40 wt%，及又更特別是 5 至 30 wt%。酸產生劑須以足夠使得阻劑之塗覆層中生成潛像之含量存在。更明確言之，一或多個光酸產生劑適合以阻劑總固體之約 1 至 50 重量百分比之含量存在。須瞭解固體包括聚合物、淬熄劑、界面活性劑、及任何視需要之添加劑，溶劑除外。

【0068】 經塗覆之基板可從含有酸產生劑之光阻形成，該酸產生劑須以足夠使得阻劑及酸產生劑之塗覆層中生成潛像之含量存在。此種經塗覆之基板包括：(a)具有一或多層欲在其表面上圖案化之基板；及(b)在該等一或多層欲圖案化層上方之包括酸產生劑之光阻組成物。爲了用於 EUV 或電子束成像，光阻可適當地具有相對較高含量之酸產生劑化合物，例如其中一或多個酸產生劑占該阻劑總固體之 5 至 10 至約 65 重量百分比。典型地，較小量之光活性成分將適合用於化學放大型光阻。

【0069】 本發明之光阻一般係遵照已知程序製備，但例外爲一或多個本發明之酸產生劑化合物取代先前光活性化合物用在此等光阻之配方。本發明之光阻可依據已知程序使用。

【0070】 基板可爲任何尺寸及形狀，且較佳爲微影術有用者，諸如矽、二氧化矽、絕緣體上矽(SOI)、應變矽、砷化鎵、經塗覆基板(包括經氮化矽、氧氮化矽、氮化鈦、氮化鉭塗覆者)、超薄閘氧化物諸如氧化鉛、金屬、或經金屬塗覆之基板(包括經鈦、鉭、銅、鋁、鎢、其合金塗覆者)、及其組合。較佳地，本文基板之表面包括欲被圖案化之臨界維度層，包括例如一或多個閘級層或半導體製造用基板上的其它臨界維度層。此等基板可較佳地包括矽、SOI、應變矽、及其它此等基板材料，形成爲具有諸如 20 厘米(cm)、30 厘米、或更大直徑、或晶圓組裝生產上有用的其它尺寸之圓形晶圓。

【0071】 又復，一種形成電子裝置之方法包括(a)施用光阻組成物層於基板表面上；(b)圖案化曝光該光阻組成物層於活化輻射；及(c)顯影該已曝光之光阻組成物層以提供阻劑浮雕影像。

【0072】 施用可藉任何適當方法達成，包括旋塗法、噴塗法、浸塗法、刮刀塗法等。施用該光阻層較佳地係藉使用塗覆軌道旋塗於溶劑之光阻達成，於該塗覆軌道中光阻配送至旋轉中之晶圓上。於配送期間，晶圓可以高達 4,000 rpm 之轉速旋轉，較佳地約 500 至 3,000 rpm，及更佳地 1,000 至 2,500 rpm。已塗覆之晶圓經離心去除溶劑，及在熱板上烘烤以從膜去除殘餘溶劑及自由空間以使得膜均勻一致地緻密。

【0073】 然後使用曝光工具諸如步進器進行圖案化曝光，其中膜係通過圖案遮罩照光及藉此圖案化曝光。該方法較佳地使用先進曝光工具，於能夠有高解析度之波長下產生活化輻射，諸如極紫外光(EUV)或電子束輻射。須瞭解使用該活化輻射曝光分解曝光區的 PAG 及產生酸及分解副產物，及然後該酸影響該聚合物中之化學變化(脫封阻酸敏感基團以產生鹼溶性基，或者，催化曝光區內之交聯反應)。此種曝光工具之解析度可小於 30 奈米(nm)。

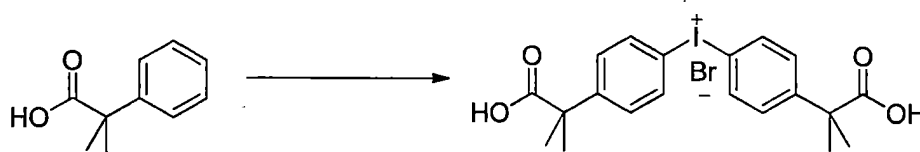
【0074】 然後顯影已曝光光阻層係藉使用適當顯影劑處理已曝光層達成，該顯影劑能夠選擇性地去除膜之已曝光部分(其中光阻為正調性)或去除膜之未曝光部分(其中光阻係在曝光區域為可交聯，亦即負調性)。較佳地，根

據具有酸敏感基(可脫保護基)之聚合物，光阻為正調性，及顯影劑較佳為不含金屬離子之氫氧化四烷基銨溶液，諸如水性 0.26 N 氫氧化四甲基銨。藉顯影而形成圖案。

【0075】 此外，用於正型阻劑，未經曝光區域可藉使用用於負調性顯影的適當非極性溶劑處理而選擇性地去除。參考 U.S. 2011/0294069 有關正型光阻之負調性顯影適當程序。針對負調性顯影之典型非極性溶劑為有機顯影劑，諸如選自酮類、酯類、烴類、及其混合物之溶劑，例如丙酮、2-己酮、乙酸甲酯、乙酸丁酯、及四氫呋喃。

【0076】 當用於一或多個此等圖案形成製程中，該光阻可用以製造電子裝置及光電子裝置，諸如記憶體裝置、處理器晶片(CPU)、繪圖晶片、及其它此等裝置。

【0077】 實施例 1：



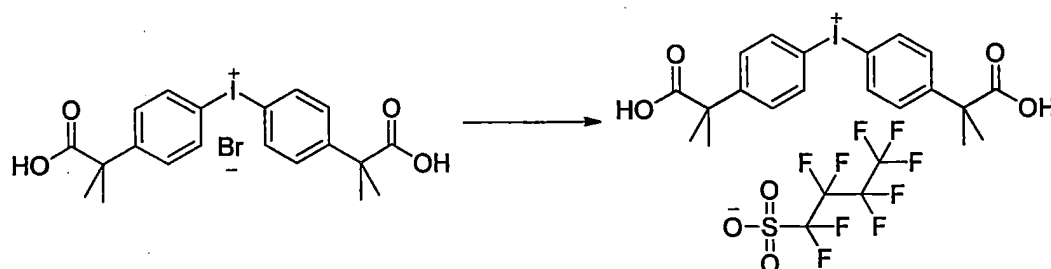
溴化雙(4-(2-羧基丙烷-2-基)苯基)鎂

2-甲基-2-苯基丙酸(10 克(g)，60.9 毫莫耳(mmol))懸浮於硫酸與乙酸之 1：1 混合物內(90 毫升(ml))及加熱至 55 °C，其中歷經 90 分鐘時間，分成數份徐緩添加 NaIO₄ (23.4 毫莫耳，5.00 克)，接著額外加熱 1 小時。反應混合物經冷卻，傾倒至冰水(1 升(L))上及以甲基第三丁基醚(MTBE)(3×350 毫升)萃取。將於水(100 毫升)中之 KBr(0.609 莫耳，70.4 克)添加至水層及以二氯甲烷(DCM)(3×300 毫升)萃取。合併之有機層經濃縮，且粗產物殘質以庚烷類、乙酸乙酯及丙

酮再結晶而獲得呈白色固體之標題化合物(5.27 克, 42%)。

^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 12.6 (brs, 2COOH), 8.16 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 1.43 (2, 12H).

【0078】 實施例 2:

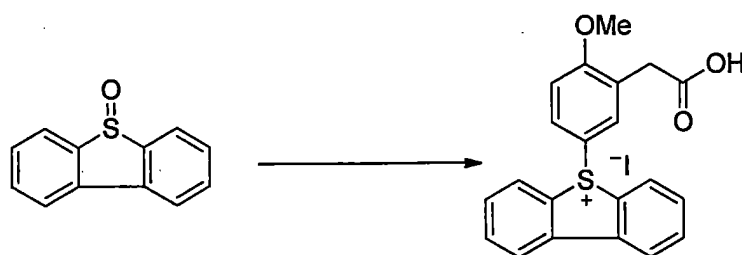


1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸雙(4-(2-羧基丙烷-2-基)苯基)鉀

溴化雙(4-(2-羧基丙烷-2-基)苯基)鉀(1.53 克, 2.87 毫莫耳)及 1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸鉀(3.16 毫莫耳, 1.07 克)溶解於 DCM(50 毫升)及水(50 毫升)及攪拌隔夜。分離各層, 水相以 DCM 萃取(2×100 毫升), 合併之有機相以水洗滌(2×100 毫升)及濃縮以獲得呈白色固體之標題化合物(1.25 克, 58%)。

^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 11.4 (brs, 2COOH), 8.34 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.64 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 1.57 (s, 12H).

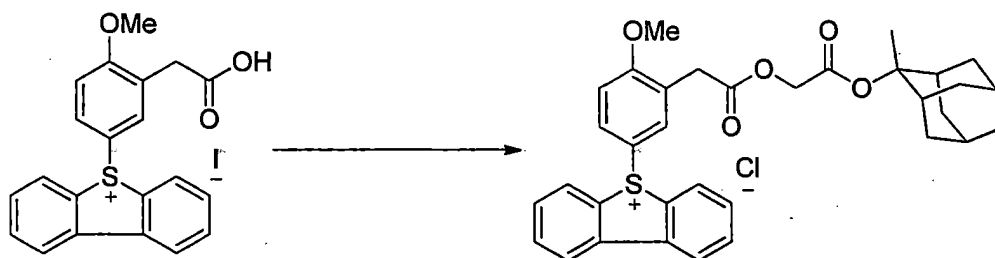
【0079】 實施例 3:



碘化 5-(3-(羧基甲基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎂

伊頓(Eaton)試劑(五氧化磷於甲烷磺酸之溶液)(400 毫升)添加至 2-甲氧基苯基乙酸(140 克, 0.843 莫耳)及氧化二苯并噻吩(160 克, 0.800 莫耳)於二氯甲烷(400 毫升)之溶液內, 於 25°C 攪拌 18 小時, 冷卻至 0°C 及小心地以水(1 升)淬熄。該水性混合物以 MTBE (3×500 毫升)洗滌及水相傾倒至水性碘化鈉(300 克於 3 升)上, 接著激烈攪拌 1 小時。沈澱物經過濾, 以水(3×1 升)、丙酮(1 升)及 MTBE(2×500 毫升)洗滌而獲得呈白色固體之標題化合物(360 克, 94%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO) δ : 12.30 (brs, COOH), 8.52 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.95 (t, J = 7 Hz, 2H), 7.75 (t, J = 8 Hz, 2H), 7.70 (dd, J = 9, 2 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 2Hz, 1H), 7.23 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.46 (s, 2H).

【0080】 實施例 4:

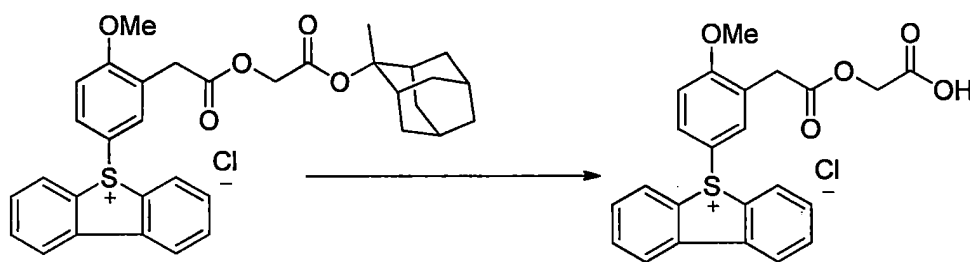


氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基乙基)苯基)-二苯并噻吩鎘

碘化 5-(3-(羧基甲基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎘(15.0 克, 31.5 毫莫耳)溶解於 DMF(100 毫升)內及以氮氣除氣 30 分鐘, 然後循序添加 2-氯乙酸 2-甲基金剛烷-2 基酯(7.49 克, 31.0 毫莫耳)及碳酸鉍(14.4 克, 44.1 毫莫耳), 及於 25°C 攪拌混合物 6 小時。該溶液以水(200 毫升)稀釋,

以 DCM(2×150 毫升)萃取，合併之有機層以水(5×150 毫升)洗滌及濃縮成爲黏稠油，該油傾倒至 MTBE(1 升)上及激烈攪拌 1 小時。沈澱物經過濾，以 MTBE(2×250 毫升)洗滌及乾燥而獲得呈白色固體之標題化合物(18.2 克，99%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ : 8.51 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.29 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.95 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.70-7.81 (m, 3H), 7.32 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.25 (dd, J = 7.5, 2.1 Hz, 1H), 4.56 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.65 (s, 2H), 2.10-2.19 (m, 2H), 1.61-1.95 (m, 11H), 1.52 (s, 3H), 1.39-1.50 (m, 2H).

【0081】 實施例 5：

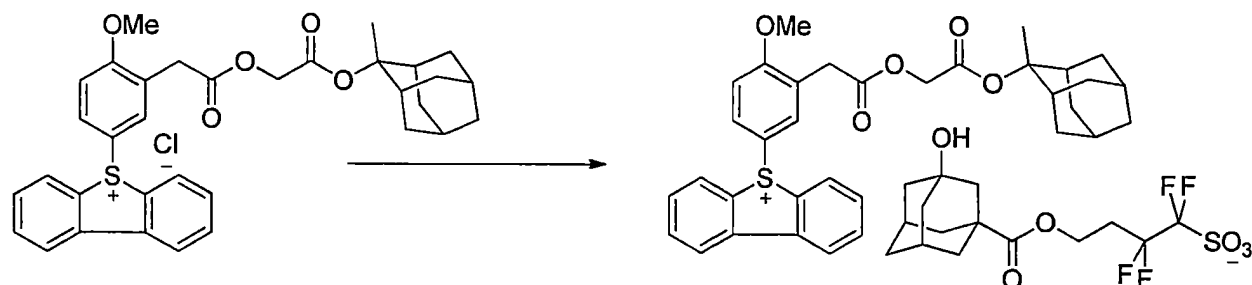


氯化 5-(3-(2-(羧基甲氧基)-2-側氧基乙基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎂

三氟甲磺酸(三氟甲烷磺酸)(0.5 毫升)添加至氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基乙基)苯基)-二苯并噻吩鎂(3.00 克，5.07 毫莫耳)於 DCM(50 毫升)之溶液內及於 25℃ 攪拌 48 小時。沈澱物經過濾，以 MTBE：丙酮(50 毫升)及 MTBE (2×100 毫升)洗滌，獲得呈白色固體之標題化合物(2.05 克，91%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ : 12.5 (brs, COOH), 8.52 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.29 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.95 (t, J = 7.5 Hz, 2H),

7.67-7.79 (m, 3H), 7.38 (vis s, 1H), 7.22 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.66 (s, 2H).

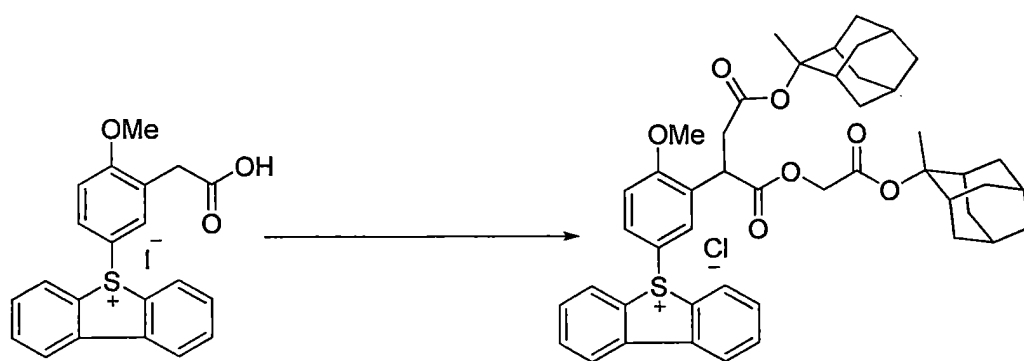
【0082】 實施例 6：



1,1,2,2-四氟-4-((3-羥基金剛烷-1-羰基)氧基)丁烷-1-磺酸
5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基
乙氧基)-2-側氧基乙基)苯基)-二苯并噻吩鎢

氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基乙基)苯基)-二苯并噻吩鎢 (6.75 克, 11.4 毫莫耳)及 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(11.4 毫莫耳, 4.87 克)溶解於 DCM (150 毫升)及水(150 毫升)及於 25°C 攪拌隔夜。分離各層, 水相以二氯甲烷(70 毫升)萃取, 合併之有機層以水(10×150 毫升)洗滌及於減壓下濃縮, 獲得呈白色固體之標題化合物(8.86 克, 81%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ : 8.53 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.36 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.02 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.85 (dd, J = 9, 2 Hz, 1H), 7.82 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 9 Hz, 1H), 4.58 (s, 2H), 4.34 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.70 (s, 2H), 3.58 (s, 1OH), 2.71 (tt, J = 18.5, 7 Hz, 2H), 2.14-2.28 (m, 4H), 1.87-2.40 (m, 5H), 1.50-1.83 (m, 23H).

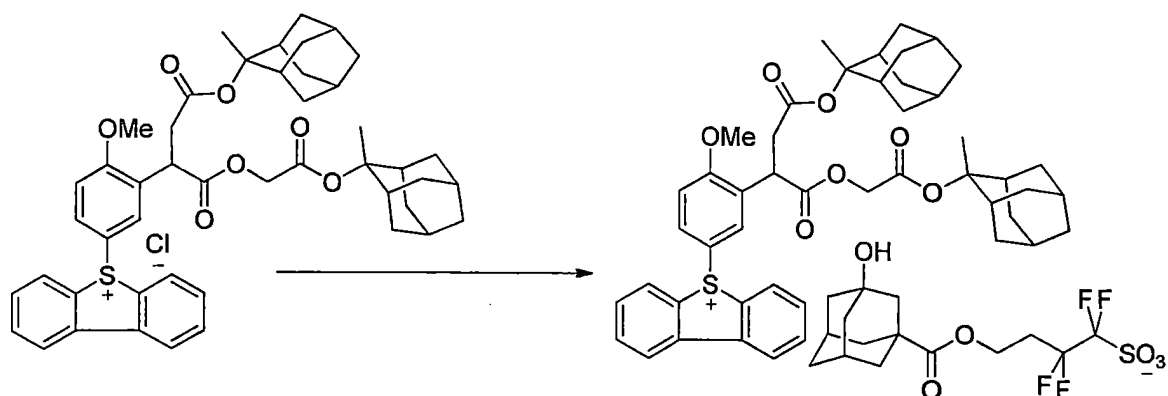
【0083】 實施例 7：



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)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢

碘化 5-(3-(羧基甲基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎢 (100 克，210 毫莫耳)溶解於 DMF(400 毫升)內，以氮氣除氣 30 分鐘及冷卻至 0℃ 接著循序添加 2-氯乙酸 2-甲基金剛烷-2-基酯(122 克，504 毫莫耳)，碘化鈉(63 克，420 毫莫耳)，及碳酸鉀(171 克，525 毫莫耳)。混合物徐緩溫熱至室溫，攪拌 48 小時及傾倒至冰水(1 升)上。該溶液以 DCM(3×300 毫升)萃取，合併之有機層經濃縮及以甲烷再結晶，接著透過矽膠急速管柱層析術(經中和之 TEA，洗提 DCM)純化而獲得呈白色固體之標題化合物(111 克，66%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ : 8.52-8.56 (m, 2H), 8.46 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.39 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.0-8.07 (m, 2H), 7.85 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7.77-7.84 (m, 2H), 7.67 (dd, J = 8.5, 2 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 9 Hz, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.55-4.65 (m, 2H), 4.40-4.45 (m, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.0-3.07 (m, 2H), 2.65-2.71 (m, 2H), 1.44-2.30 (m, 27H).

【0084】 實施例 8：

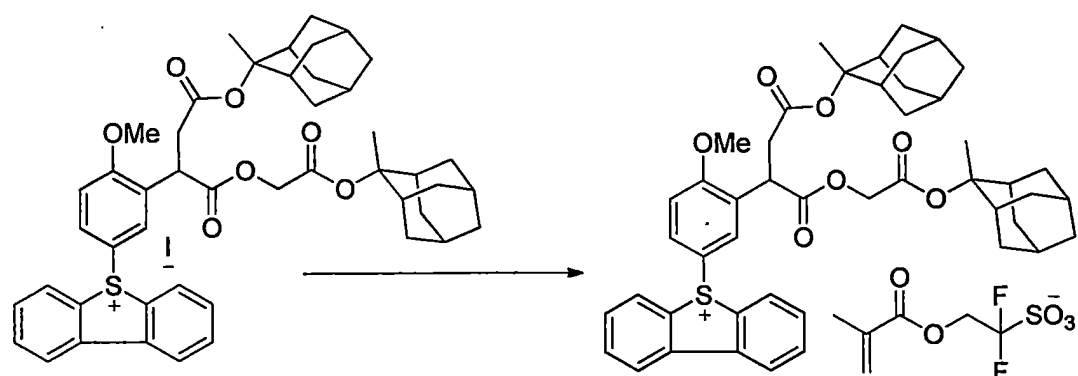


1,1,2,2-四氟-4-((3-羥基金剛烷-1-羰基)氧基)丁烷-1-磺酸
5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢

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)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢(25.0 克, 31.4 毫莫耳)及 3-羥基金剛烷-乙醯氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(13.5 克, 31.7 毫莫耳)溶解於 DCM(200 毫升)及水(200 毫升)內及於 25℃ 攪拌隔夜。分離各層, 水相以二氯甲烷(100 毫升)萃取, 合併之有機層以水(10×200 毫升)洗滌及於減壓下濃縮獲得呈白色固體之標題化合物(31.6 克, 86%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.56 (dd, J = 7.8, 2.1 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.30 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.00-8.10 (m, 2H), 7.76-7.88 (m, 3H), 7.60 (dd, J = 10, 2.7 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 10 Hz, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.53-4.69 (m, 2H), 4.45 (dd, J = 8.7, 6.6 Hz, 1H), 4.31 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.63 (s, 1OH), 2.98-3.08 (m, 1H), 2.61-2.79 (m, 3H), 1.40-2.23 (m,

48H).

【0085】 實施例 9：

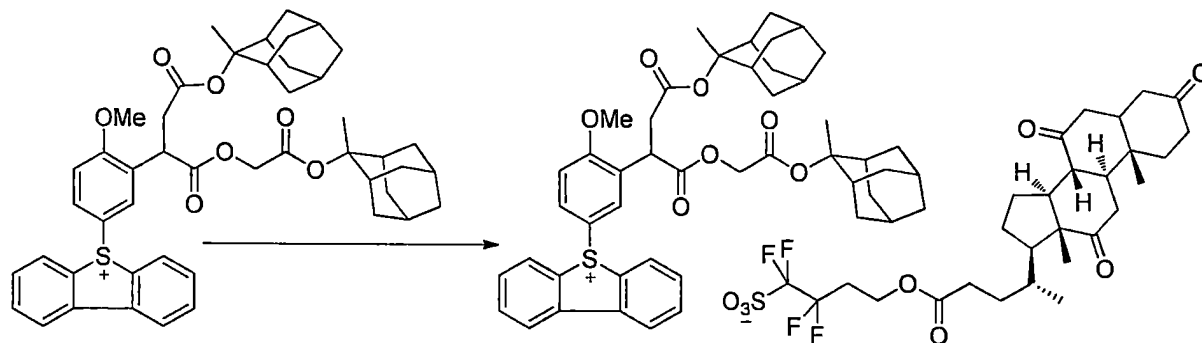


1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽基氧基)乙烷磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢

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)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢(37.8 克，47.4 毫莫耳)及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽基氧基)乙烷磺酸 N,N,N-三甲基-1-苯基甲銨(18.9 克，49.8 毫莫耳)溶解於 DCM (250 毫升)及水(250 毫升)內及於 25℃ 攪拌隔夜。分離各層，水相以二氯甲烷(100 毫升)萃取，合併之有機層以水(8×200 毫升)洗滌及於減壓下濃縮獲得呈灰白色固體之標題化合物(36.0 克，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).

【0086】 實施例 10：



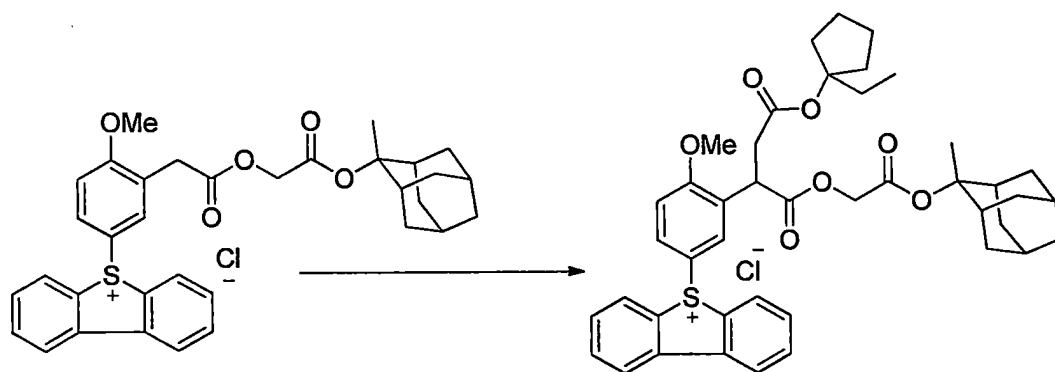
4-(((4R)-4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊烷并菲-17-基)戊醯基)氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸 5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎗

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)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎗(15.0 克, 18.8 毫莫耳)及 4-(((4R)-4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊烷并[a]菲-17-基)戊醯基)氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(12.1 克, 19.2 毫莫耳)溶解於 DCM (200 毫升)及水(200 毫升)內及於 25℃ 攪拌隔夜。分離各層, 水相以二氯甲烷(100 毫升)萃取, 合併之有機層以水(10×200 毫升)洗滌及於減壓下濃縮獲得呈白色固體之標題化合物(23.5 克, 91%)。

¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52-8.56 (m, 2H), 8.35 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.00-8.07 (m, 2H),

7.78-7.86 (m, 3H), 7.60 (dd, $J = 9, 2$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.54-4.67 (m, 2H), 4.5 (vis t, $J = 11$ Hz, 1H), 4.32 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.99-3.19 (m, 3H), 2.92 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 2.64-2.84 (m, 4H), 1.27-2.55 (m, 55H), 1.11 (s, 3H), 0.84 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H).

【0087】 實施例 11：

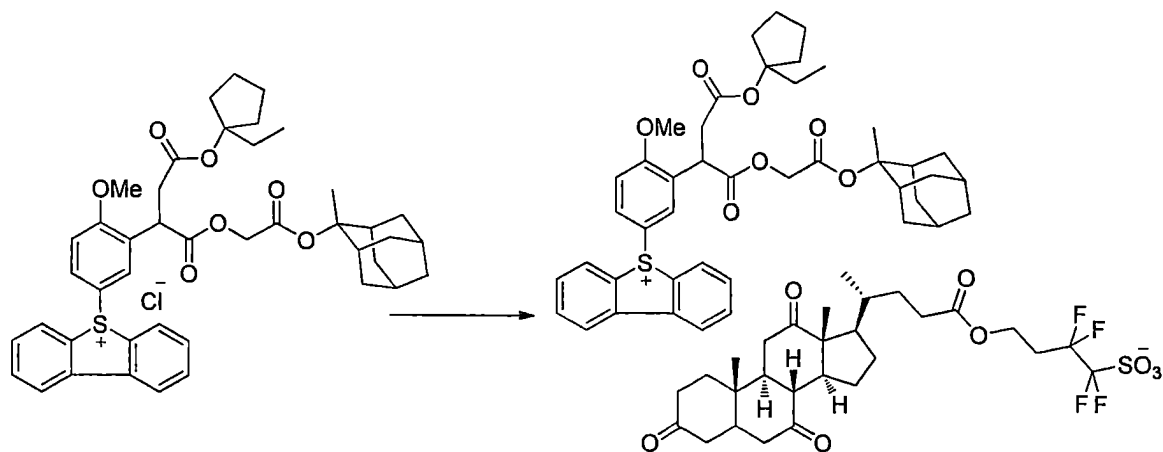


氯化 5-(3-(4-((1-乙基環戊基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎢

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)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢(6.00 克, 10.2 毫莫耳), 2-氯乙酸 1-乙基環戊基酯(2.12 克, 11.2 毫莫耳), 碘化鈉(1.52 克, 10.2 毫莫耳), 及碳酸鉍(4.95 克, 15.2 毫莫耳)溶解於 DMF (25 毫升)及於 25°C 攪拌 48 小時。反應混合物以水(100 毫升)淬熄, 以 DCM (3×100 毫升)萃取, 合併之有機層以水(4×100 毫升)洗滌及濃縮成黏稠油, 油沈澱入 MTBE (250 毫升)內。粗產物固體經過濾及透過矽膠急速管柱層析術(經中和之 TEA, 洗提 DCM)純化而獲得呈白色固

體之標題化合物(5.80 克, 77%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ : 8.50-8.58 (m, 3H), 8.42 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.98-8.07 (m, 2H), 7.88 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.76-7.86 (m, 2H), 7.67 (dd, J = 10, 2.1 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 10 Hz, 1H), 4.54-4.90 (m, 4H), 4.44 (dd, J = 8.7, 6 Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.81 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.94-3.04 (m, 1H), 2.61 (dd, J = 16.5, 5.8 Hz, 1H), 2.21-2.28 (m, 2H), 1.51-2.10 (m, 13 H), 1.46 (t, J = 6 Hz, 2H), 1.31 (s, 3H), 0.82-0.95 (m, 4H), 0.77 (t, J = 6 Hz, 3H).

【0088】 實施例 12 :

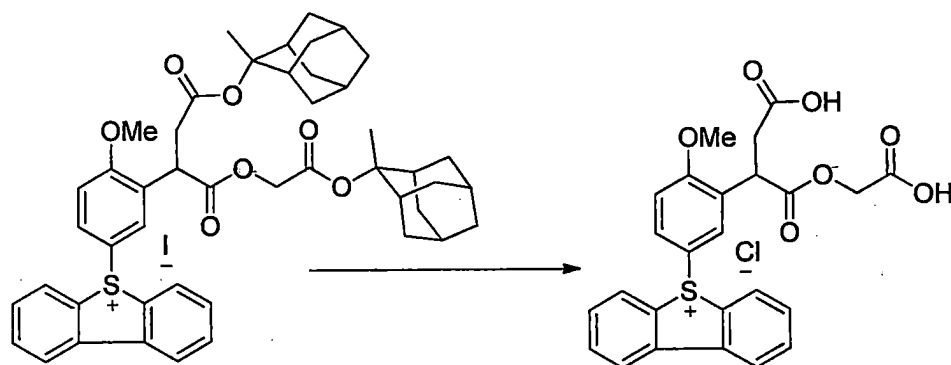


4-(((4R)-4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊烷并[a]菲-17-基)戊醯基)氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸
5-(3-(4-((1-乙基環戊基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩-5-鎢

氯化 5-(3-(4-((1-乙基環戊基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎢(2.50 克, 3.35 毫莫耳)及 4-(((4R)-4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊

烷并[a]菲-17-基)戊醯基)氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉 (2.23 克, 3.52 毫莫耳)溶解於 DCM (50 毫升)及水(50 毫升)內及於 25°C 攪拌隔夜。分離各層, 水相以二氯甲烷(50 毫升)萃取, 合併之有機層以水(7x75 毫升)洗滌及於減壓下濃縮獲得呈白色固體之標題化合物(3.47 克, 78%)。¹H NMR (300 MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.51-8.57 (m, 2H), 8.36 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.28 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.00-8.08 (m, 2H), 7.77-7.90 (m, 3H), 7.55 (dd, J = 8.7, 2.4 Hz, 1H), 7.31 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 4.52-4.70 (m, 2 H), 4.41-4.48 (m, 3H), 4.32 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 3.96 (s, 3H), 3.77 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.20-3.20 (m, 15 H), 1.23-2.15 (m, 41H), 1.11 (s, 3H), 0.82-0.95 (m, 3H), 0.77 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

【0089】 實施例 13:

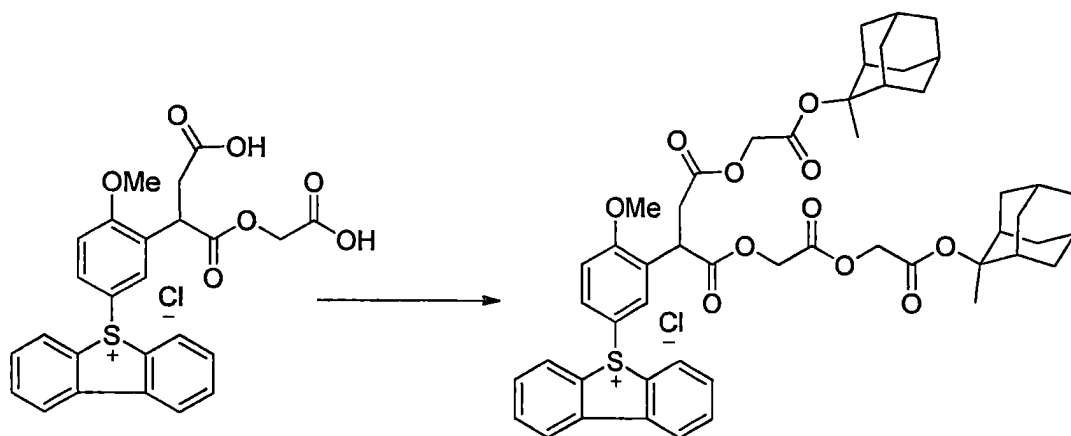


氯化 5-(3-(3-羧基-1-(羧基甲氧基)-1-側氧基丙烷-2-基)-4-甲氧基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢

三氟甲烷磺酸(0.5 毫升)添加至氯化 5-(3-(4-((1-乙基環戊基)氧基)-1-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎢 (7.00 克, 8.87 毫莫耳)於 DCM(50 毫升)之溶液內及於 25°C

攪拌隔夜。白色沈澱物經過濾出，以 DCM(2×20 毫升)及 MTBE(2×200 毫升)洗滌獲得呈白色固體之標題化合物(4.05 克，92%)。 ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ : 12.0-13.0 (brs, 2COOH), 8.48-8.52 (m, 2H), 8.31 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.92-7.97 (m, 2H), 7.70-7.77 (m, 3H), 7.12-7.24 (m, 2H), 4.54 (vis d, $J = 4$ Hz, 2H), 4.31-4.34 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.90 (dd, $J = 17, 9$ Hz, 1H), 2.52 (dd, $J = 15, 3.5$ Hz, 1H).

【0090】 實施例 14：

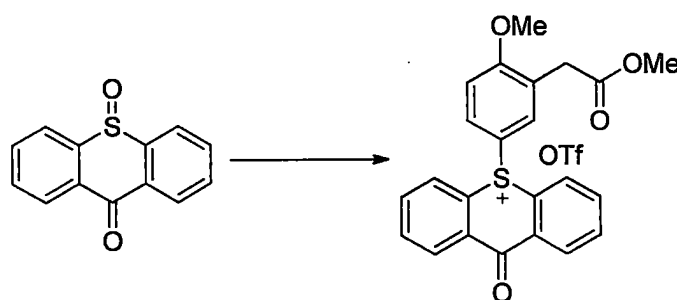


氯化 5-(4-甲氧基-3-(4-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側
氧基乙氧基)-1-(2-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基
乙氧基)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎢

氯化 5-(3-(3-羧基-1-(羧基甲氧基)-1-側氧基丙烷-2-基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎢(4.00 克, 8.00 毫莫耳), 2-氯乙酸 2-甲基金剛烷-2-基酯(4.07 克, 16.8 毫莫耳)、碘化鈉(2.4 克, 16.0 毫莫耳)及碳酸銫(6.51 克, 20 毫莫耳)溶解於 DMF(60 毫升)內及於 25℃ 激烈攪拌 48 小時。反應混合物以水(200 毫升)淬熄, 以 DCM (3×100 毫升)萃取。合併

之有機層以水(4×200 毫升)洗滌及濃縮成黏稠油，及以 MTBE (300 毫升)沈澱以提供固體殘質，其進一步透過矽膠急速管柱層析術(經中和之 TEA，洗提 DCM)純化而獲得呈灰白色固體之標題化合物(2.52 克，35%)。1H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ : 8.52-8.56 (m, 2H), 8.47 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.38 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.99-8.06 (m, 2H), 7.92 (d, J = 2 Hz, 1H), 7.77-7.85 (m, 2H), 7.62 (dd, J = 9, 2 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 9 Hz, 1H), 4.50-4.71 (m, 6H), 4.45-4.49 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.14-3.22 (m, 1H), 2.74-2.81 (m, 1H), 1.50-2.33 (m, 30H), 1.13 (s, 3H), 1.13 (s, 3H).

【0091】 實施例 15：

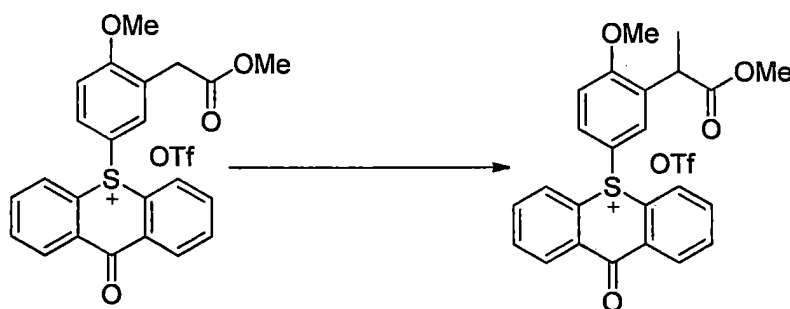


三氟甲烷磺酸 10-(4-甲氧基-3-(2-甲氧基-2-側氧基乙基)苯基)-9-側氧基-9,10-二氫硫雜蒽鎰

三氟甲烷磺酸(7.3 毫升，43.4 毫莫耳)於-78℃逐滴添加至氧化硫雜蒽酮(5.00 克，21.7 毫莫耳)及 2(2-甲氧基苯基)乙酸甲酯(4.31 克，23.9 毫莫耳)於 DCM (60 毫升)之溶液內及徐緩溫熱至 25℃隔夜。該反應混合物以水(100 毫升)淬熄，分離各層，及水相以水(4×100 毫升)洗滌及濃縮成粗產物固體。該粗產物固體溶解於最小量丙酮內，沈澱入 MTBE (1 升)，及過濾獲得呈白色固體之標題化合物(10.0 克，

85%)。 ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 8.66-8.69 (m, 2H), 8.19-8.22 (m, 3H), 8.10-8.13 (m, 4H), 7.91 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.61 (s, 2H), 3.57 (s, 3H).

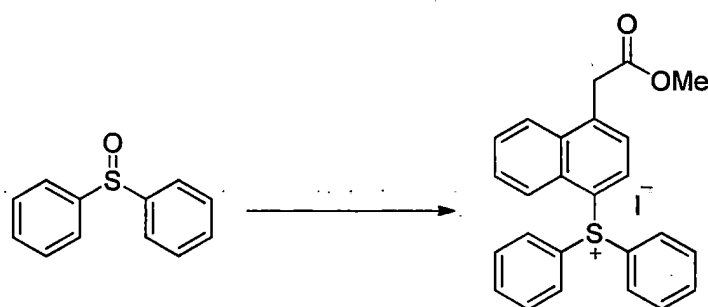
【0092】 實施例 16：



三氟甲烷磺酸 10-(4-甲氧基-3-(1-甲氧基-1-側氧基丙烷-2-基)苯基)-9-側氧基-9,10-二氫硫雜蒽鎰

三氟甲烷磺酸 10-(4-甲氧基-3-(2-甲氧基-2-側氧基乙基)苯基)-9-側氧基-9,10-二氫硫雜蒽鎰(3.00 克, 5.55 毫莫耳), 碘甲烷(3.9 克, 27.7 毫莫耳), 及碳酸鉍(3.6 克, 11.1 毫莫耳)溶解於 DMF (25 毫升)及於 25°C 攪拌 4 小時。反應混合物以水(100 毫升)稀釋及以 DCM(2×75 毫升)萃取。合併之有機層以水(4×100 毫升)洗滌及濃縮成黏稠油, 油以 MTBE (400 毫升)沈澱及過濾以獲得呈淺橘色固體之標題化合物(2.35 克, 64%)。 ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 8.62-8.66 (m, 2H), 8.29-8.33 (m, 2H), 8.06-8.12 (m, 5 H), 8.03 (d, $J = 2$, 1H), 7.34 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 3.99 (q, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 1.35 (d, $J = 7.5$ Hz, 3H).

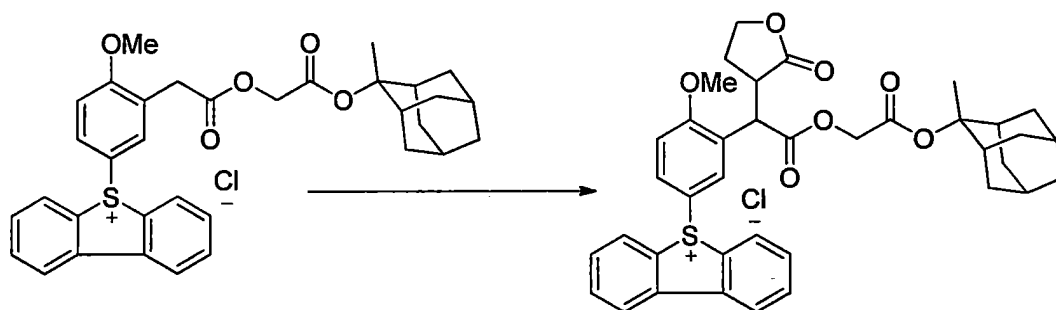
【0093】 實施例 17：



碘化(4-(2-甲氧基-2-側氧基乙基)萘-1-基)二苯基鎢

三氟甲烷磺酸酐(16.6 毫升, 0.099 毫莫耳)於 -78°C 逐滴添加至二苯基亞砷(10.0 克, 49.4 毫莫耳)及 2-(萘-1-基)乙酸甲酯(10.9 克, 54.5 毫莫耳)於 DCM (100 毫升)之溶液及攪拌 3 小時。該反應係藉徐緩添加水(50 毫升)及緩慢溫熱至室溫淬熄。分離各層及有機層以 2M 水性碘化鈉(10×100 毫升)及以水(3×100 毫升)洗滌, 然後濃縮成黏稠油, 該油以 MTBE (600 毫升)沈澱以獲得呈淺褐色吸濕性固體之標題化合物(18.7 克, 74%)。 ^1H NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 8.48-8.51 (m, 1H), 8.30-8.33 (m, 1H), 8.03-8.10 (m, 3H), 7.75-7.99 (m, 8H), 7.72 (d, $J = 8$ Hz, 1H). 4.39 (s, 2H), 3.68 (s, 3H).

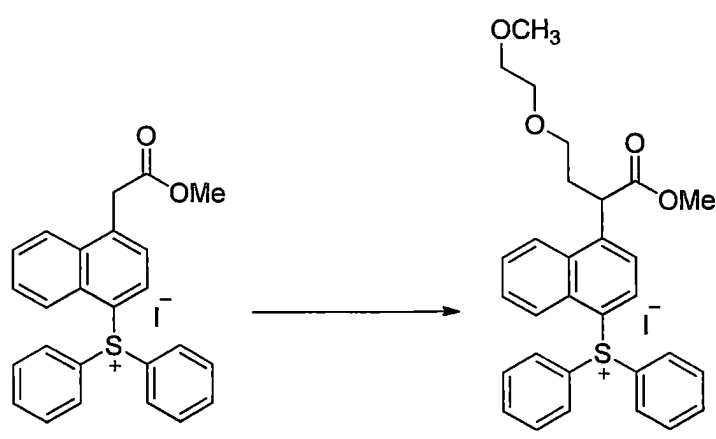
【0094】 實施例 18:



氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((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)-二苯并噻吩鎢

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)-1,4-二側氧基丁烷-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎗(6.00 克, 10.2 毫莫耳)、(R,S)-3-溴二氫呋喃-2(3H)-酮(1.84 克, 11.2 毫莫耳)、及碳酸鉍(4.95 克, 15.2 毫莫耳)溶解於 DMF(25 毫升)及於 25°C 攪拌 24 小時。反應混合物以水(100 毫升)稀釋及以 DCM(2×50 毫升)萃取。合併之有機層以水(4×75 毫升)洗滌及濃縮成黏稠油, 油沈澱入 MTBE (500 毫升)及過濾。粗產物固體透過矽膠急速管柱層析術純化而獲得呈褐色固體之非對映異構物混合物的標題化合物(5.54 克, 71%), 其可藉丙酮再結晶進一步純化以獲得呈白色固體之標題化合物(2.71 克, 35%)。¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂CO) δ : 8.43-8.52 (m, 2H), 8.32 (d, J = 8 Hz, 1H), 8.23 (dd, J = 19, 8 Hz, 1H), 7.92-7.96 (m, 2H), 7.71-7.74 (m, 2H), 7.65 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 7.24-7.39 (m, 1H), 7.18-7.23 (m, 1H), 5.57 (s, 2H), 4.49 (d, J = 5 Hz, 1H), 4.31 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 4.23 (d, J = 7 Hz, 1H), 4.07-4.15 (m, 2H), 3.81 (d, J = 13 Hz, 3H), 3.39-3.44 (m, 1H), 3.12-3.15 (m, 1), 1.32-2.27 (m, 17H).

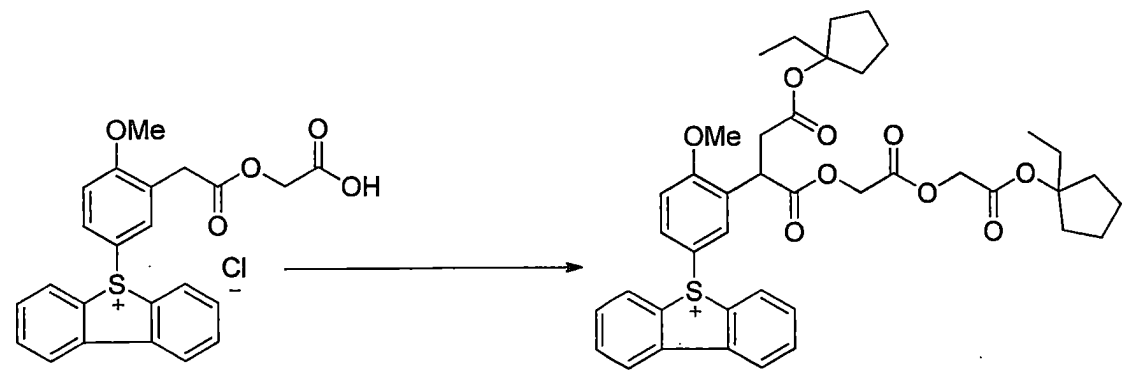
【0095】 實施例 19：



碘化(4-(1-甲氧基-4-(2-甲氧基乙氧基)-1-側氧基丁烷-2-基)萘-1-基)二苯基鎢

碘化(4-(2-甲氧基-2-側氧基乙基)萘-1-基)二苯基鎢(5.00 克，9.76 毫莫耳)、1-溴-2-(2-甲氧基乙氧基)乙烷(1.96 克，10.7 毫莫耳)、碘化鈉(2.93 克，19.5 毫莫耳)及碳酸鉀(6.34 克，19.5 毫莫耳)溶解於 DMF (40 毫升)及於 25℃ 攪拌 24 小時。反應混合物以水(100 毫升)淬熄，及以 DCM (2×75 毫升)萃取，合併之有機層以水(4×100 毫升)洗滌，濃縮成黏稠油，油以 MTBE (750 毫升)沈澱及過濾。粗產物混合物透過矽膠急速管柱層析術(經中和之 TEA，洗提 DCM)進一步純化而獲得呈白色固體之標題化合物。

【0096】 實施例 20：

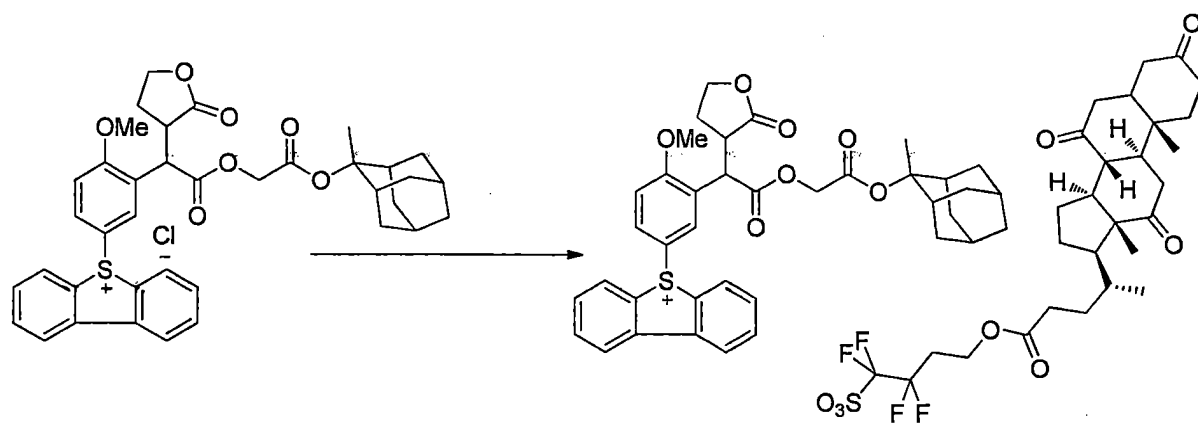


氯化 5-(3-(4-((1-乙基環戊基)氧基)-1-(2-(2-((1-乙基環戊基)

氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基乙氧基)-1,4-二側氧基丁
 烷-2-基)-4-甲氧基苯基)二苯并噻吩鎗

氯化 5-(3-(2-(羧基甲氧基)-2-側氧基乙基)-4-甲氧基苯
 基)-二苯并噻吩鎗(5.00 克, 11.8 毫莫耳)、2-氯乙酸 1-乙基
 環戊基酯(4.98 克, 26.0 毫莫耳)、碘化鈉(3.54 克, 23.6 毫
 莫耳), 及碳酸鉍(11.5 克, 35.4 毫莫耳)溶解於 DMF (50 毫
 升)及於 25℃ 攪拌 48 小時。反應混合物以水(100 毫升)淬
 熄, 及以 DCM(2×75 毫升)萃取, 合併之有機層以水(4×100
 毫升)洗滌, 濃縮成黏稠油, 油以 MTBE (750 毫升)沈澱及
 過濾。粗產物混合物透過矽膠急速管柱層析術(經中和之
 TEA, 洗提 DCM)進一步純化而獲得呈白色固體之標題化合
 物。

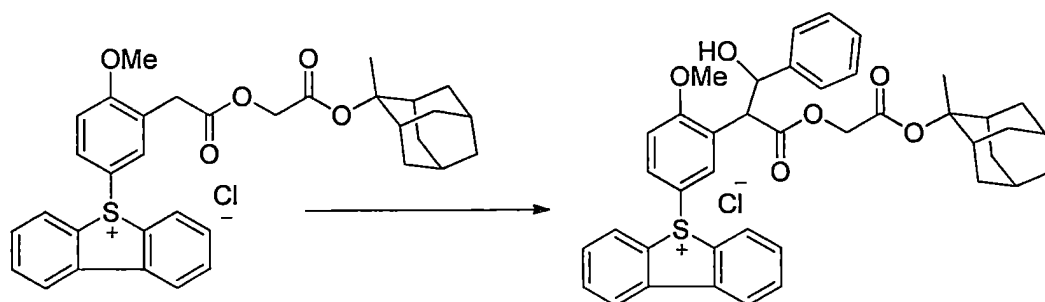
【0097】 實施例 21：



4-(((4R)-4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊
 烷并菲-17-基)戊醯基)氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸 5-(4-
 甲氧基-3-(2-(2-((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)-二苯
 并噻吩鎗

氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((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)-二苯并噻吩鎰(10 克, 14.8 毫莫耳)及 4-(((4R)-4-(10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊烷并菲-17-基)戊鹽基)氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸鈉(9.86 克, 15.6 毫莫耳)溶解於 DCM(250 毫升)及水(250 毫升)內及於 25℃ 攪拌隔夜。分離各層, 有機層以水(10×200 毫升)洗滌及於減壓下濃縮獲得呈白色固體之標題化合物。

【0098】 實施例 22:



氯化 5-(3-(1-羥基-3-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-3-側氧基-1-苯基丙烷-2-基)-4-甲氧基苯基)-二苯并噻吩鎰

戊醛(15.3 克, 17.8 毫莫耳)於 DMF(15 毫升)於 0℃ 徐緩添加至氯化 5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((2-甲基金剛烷-2-基)氧基)-2-側氧基乙氧基)-2-側氧基乙基)苯基)-二苯并噻吩鎰(10 克, 16.9 毫莫耳)及碳酸鉍(11.0 克, 33.8 毫莫耳)於 DMF(60 毫升)之攪拌溶液內。完全添加後, 反應混合物溫熱至 25℃ 及攪拌 18 小時。所得溶液以水(200 毫升)淬熄, 以 DCM(2×150 毫升)萃取, 合併之有機層以水(4×200 毫升)洗滌, 濃縮成黏稠油, 以 MTBE(1 升)沈澱及過濾。粗產物混合物

進一步透過矽膠急速管柱層析術(經中和之 TEA, 洗提 DCM) 純化而獲得呈白色固體之標題化合物。

【0099】 實施例 23：具有酸產生劑單元之聚合物之製備

尾料溶液之製備方式係藉將甲基丙烯酸 2-苯基丙烷-2-基酯(0.39 克)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯(0.33 克)、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(0.57 克)及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸 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]噻吩鎘(0.31 克)溶解於 12.81 克之乙腈/四氫呋喃(2/1 v/v)。進料溶液之製備方式係藉將甲基丙烯酸 2-苯基丙烷-2-基酯(185.54 克, 0.967 莫耳)、甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯(204.27 克, 1.26 莫耳)、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(127.98 克, 0.29 莫耳)、及 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸 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]噻吩鎘(81.5 克, 0.132 莫耳)溶解於 606 克之乳酸乙酯: γ -丁內酯(30/70 v/v)。起始劑溶液之製備方式係藉將 65.96 克之起始劑(V-65)溶解於 66 克之乙腈/四氫呋喃(2/1 v/v)。聚合係於裝配有水冷凝器及用以監視燒瓶中反應之溫度計的 2 升三頸圓底瓶內進行。內容物係使用頂置式攪拌器攪拌。該反應器內進給尾料溶液及該等內容物加熱至 75°C。進料溶液及起始劑溶液係使用注射泵歷經 4 小時時間週期饋進該反

應器內。然後該內容物又再攪拌 2 小時，藉此該反應使用氫醌(2.0 克)淬熄。內容物冷卻至室溫及從 10x(以重量計)IPE/MeOH 95/5 (w/w)中沈澱兩次。於各個沈澱步驟後，所得聚合物於真空 50°C 歷經 24 小時乾燥獲得 500 克聚合物。

【0100】 實施例 24：具有酸產生劑單元之聚合物之製備

實施例 23 所使用的相同製程用於聚合物之製備，但使用 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸 5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎘置換 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸 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]噻吩鎘。

【0101】 實施例 25：具有酸產生劑單元之聚合物之製備

實施例 23 所使用的相同製程用於聚合物之製備，但使用 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸 5-(4-(第三丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘置換 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸 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]噻吩鎘。

【0102】 實施例 26：具有酸產生劑單元之聚合物之製備

實施例 23 所使用的相同製程用於聚合物之製備，但使用實施例 9 之單體置換 1,1-二氟-2-(甲基丙烯醯基氧基)乙烷磺酸 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]噻吩鎘。

【0103】 實施例 27：具有酸產生劑單元之聚合物之製備(低 PPMA 作為 TBP-F2)

實施例 23 所使用的相同製程用於聚合物之製備，但使用 1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽基氧基)乙烷磺酸 5-(4-第三丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎘置換 1,1-二氟-2-(甲基丙烯鹽基氧基)乙烷磺酸 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]噻吩鎘，及使用減少 10 莫耳%之甲基丙烯酸 2-苯基丙烷-2-基酯，而少掉之量以甲基丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯置換。

【0104】 實施例 28：光阻組成物之進一步製備及加工

正調性光阻組成物之製備方式係經由組合下列成分：成分 1，7.952 克之 10 wt%得自實施例 10 之聚合物於乳酸乙酯之溶液；成分 2，9.289 克之 2 wt%酸產生劑 3-羥基金剛烷-乙鹽氧基-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸 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]噻吩鎘於乳酸乙酯之溶液；成分 3，0.932 克之 0.5 wt%肆(2-羥基丙基)仲乙基二胺於乳酸乙酯之溶液；成分 4，0.680 克之 2 wt% (1r,3s,5R,7S)-3-羥基金剛烷-1-羧酸、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-5-鎘鹽於乳酸乙酯之溶液；成分 5，0.159 克之 0.5 wt%氟化界面活性劑(奧姆諾華 PF656)於乳酸乙酯之溶液；成分 6，9.287 克之乳酸乙酯；及成分 7，

11.700 克之 2-羥基異丁酸甲酯。調配之阻劑通過 0.01 微米 PTFE 過濾器。如此製備之阻劑旋塗至矽晶圓上，軟烘烤以去除載劑溶劑，及通過光罩曝光至 EUV 輻射。然後已成像之阻劑層於 110°C 烘烤 60 秒及然後使用水性鹼性組成物顯影。

【0105】 實施例 29 至 41：光阻組成物

光阻組成物係根據實施例 28 製備及加工但使用依據表 1 之適當變化：

【0106】 表 1：光阻成分：

實施例：	成分 1	成分 2	成分 3	成分 4	成分 5	成分 6	成分 7
29	實施例 23 [55.432]	[94.235]	[13.304]		[1.109]	[48.170]	[87.750]
30	實施例 24 [10.322]	2-1 [10.071]	[0.614]	2-2 [0.619]	[0.206]	[13.543]	[14.625]
31	實施例 25 [9.378]	實施例 8 [14.794]	[0.563]	2-3 [0.626]	[0.188]	[10.386]	[14.065]
32	實施例 25 [9.389]	實施例 8 [14.811]	[0.563]	2-2 [0.558]	[0.188]	[9.866]	[14.625]
33	實施例 26 [5.333]	實施例 8 [10.373]	[0.320]	2-3 [0.356]	[0.107]	[4.737]	[8.775]
34	實施例 25 [5.371]	實施例 8 [10.175]	[0.322]	2-4 [0.359]	[0.107]	[4.887]	[8.775]
35	實施例 25 [6.425]	實施例 8 [4.819]	[0.385]	2-3 [0.429]	[0.128]	[9.039]	[8.775]
36	實施例 25 [7.482]	實施例 8 [11.802]	[0.449]	[0.640]	[0.150]	[7.778]	[11.700]
37	實施例 25 [7.201]	實施例 10 [13.369]	[0.432]	2-3 [0.481]	[0.144]	[6.673]	[11.700]
38	實施例 27 [7.506]	實施例 8 [11.841]	[0.360]	2-3 [0.501]	[0.150]	[7.942]	[11.700]
39	實施例 25 [7.275]	實施例 12 [12.993]	[0.437]	2-3 [0.486]	[0.246]	[6.964]	[11.700]
40	實施例 23 [7.238]	2-5 [13.231]	2-6 [2.171]		[0.145]	[14.675]	[12.539]
41	實施例 23 [6.439]	實施例 10 [17.415]	2-6 [1.429]		[0.129]	[9.888]	[14.700]

【0107】 於表 1 中，參考字符依據表 2 指示下列，括號[]中之數值指示依據實施例 28 添加的成分克數；或直接述及合成實施例，再度，括號[]中之數值指示依據實施例

28 添加的成分克數。當無參考字符號或相對應實施例時，該成分係與實施例 28 之相對應成分相同。全部試樣係依據實施例 28 加工。

【0108】 表 2：表 1 之關鍵字：

字符	名稱
2-1	1,1,2,2-四氟-4-(((1r,3s,5R,7S)-3-羥基金剛烷-1-羰基)氧基)丁烷-1-磺酸 5-(4-(第三丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢
2-2	(1r,3s,5R,7S)-3-羥基金剛烷-1-羧酸 5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢鹽
2-3	(1r,3s,5R,7S)-3-羥基金剛烷-1-羧酸 5-(4-(第三丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢鹽
2-4	(4R)-4-((8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-二甲基-3,7,12-三側氧基十六氫-1H-環戊烷并[a]菲-17-基)戊酸 5-(4-(第三丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢
2-5	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-環戊烷并[a]菲-17-基)戊醯基)氧基)-1,1,2,2-四氟丁烷-1-磺酸 5-(4-(第三丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎢
2-6	1,1',1''-氮基參(丙烷-2-醇)

【0109】 實施例 42：光刻術評估 針對以下各表，Esize、CDU、及 EL%全部皆係以下述方式評估：比較例經標準化至 1 及結果標示以「◇」；極佳度量值，表示相對於個別比較例至少 20%改良者標示以「△」；良好度量值，表示相對於個別比較例至少為 10%改良者標示以「□」；改良度量值，表示相對於個別比較例為 0%至 10%改良者標示以「■」；相似度量值，表示相對於個別比較例為<0%至-5%改良者標示以「●」；及表現不佳者標示以「○」。

E-size 及曝光幅值 % (EL%)係經由劑量及焦點(FEM)從臨界維度(CD)數據算出，10% CD 邊界限於 100 奈米焦深 (DoF)。CDU 為針對 10 FOV 計算得之 3Σ ，針對各個 FOV 測量 36 個 CH，全部皆係取自於最佳曝光/最佳焦點內部。

實施例	Esize (mJ)	CDU (nm)	CER (nm)	EL%
28 (比較)	◇	◇	◇	◇
31	●	△	○	■
32	■	△	○	○
33	○	△	●	■
34	○	□	●	△
35	□	■	■	○
36	●	△	●	■
37	○	■	●	○
38	○	△	●	○
39	■	■	●	●

【0110】 表 3：30 奈米 CH 數據。低於 1 之標準化數字指示針對 Esize、DCU 及 CER 優於比較例之改良。高於 1 之標準化數字指示針對 EL 優於比較例之改良。

實施例	Esize (mJ)	CDU (nm)	CER (nm)	EL %
29 (比較)	◇	◇	◇	◇
31	□	Δ	●	■
32	Δ	Δ	○	○
33	□	■	■	■
34	□	■	■	Δ
35	Δ	●	□	●
36	■	Δ	●	●
37	■	●	■	○
38	□	Δ	■	○
39	□	●	□	●

【0111】 表 4：30 奈米 CH 數據。低於 1 之標準化數字指示針對 Esize、DCU 及 CER 優於比較例之改良。高於 1 之標準化數字指示針對 EL 優於比較例之改良。

實施例	Esize (mJ)	CDU (nm)	CER (nm)	EL %
30 (比較)	◇	◇	◇	◇
31	○	Δ	○	■
32	■	Δ	○	●
33	○	■	○	■
34	○	■	○	Δ
35	Δ	●	■	●
36	○	Δ	○	●
37	○	●	●	●
38	○	Δ	●	●
39	■	●	●	●

【0112】 表 5：30 奈米 CH 數據。低於 1 之標準化數字指示針對 Esize、DCU 及 CER 優於比較例之改良。高於 1 之標準化數字指示針對 EL 優於比較例之改良。

實施例	26nm LS Esize (mJ)
39 (比較)	◇
29 (比較)	●
41	□

【0113】 表 6：20 奈米 LS 數據。低於 1 之標準化數字指示 Esize 之改良。

如於表 3 至表 6 中可知，包含本發明之光酸產生劑 (PAG) 的光阻顯示改良之光刻術效能。

【符號說明】

無。

I671283

發明摘要

※ 申請案號：103/33462

※ 申請日：103.9.26

※IPC 分類：

C27C 381/12 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

經取代之芳基鎰材料

SUBSTITUTED ARYL ONIUM MATERIALS

【中文】

提供包含以至少一個二酯部分取代之碳環系基或雜芳香族基的酸產生劑。此等酸產生劑特別有用於用作為光阻組成物成分。

【英文】

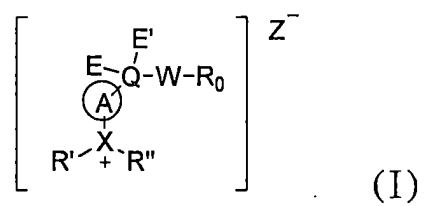
Acid generators comprising a carbocyclic or heteroaromatic group substituted with at least one diester moiety are provided. These acid generators are particularly useful as a photoresist composition component.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無圖式。

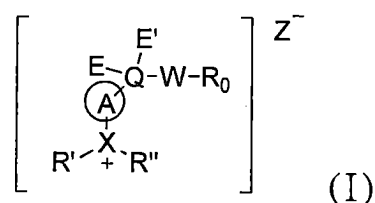
【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種光阻組成物，係包括包含式(I)結構之酸產生劑，



其中，Z 係選自於由羧酸根、胺基磺酸根、或非經氟化之磺酸根所組成之組群；

X 為硫或碘；

R₀ 為氫或非氫取代基；

R' 及 R'' 為相同的或相異的非氫取代基，及視需要可形成環，但限制條件為若 X 為碘，則 R' 及 R'' 中之一者不存在；

W 為 -C(=O)O(CX'X'')_nC(=O)O-，其中，n 為 1 或 2 及各個 X' 及 X'' 獨立地為氫或非氫取代基；

A 為 C₆₋₁₄ 碳環系芳基或含 5 至 14 個原子，包括 1 至 4 個選自於 O、S、及 N 中之雜原子於雜芳香族環系的視需要經取代之雜芳香族基；

Q 為視需要經取代之伸烷基、視需要經取代之伸烯基、或視需要經取代之伸炔基；

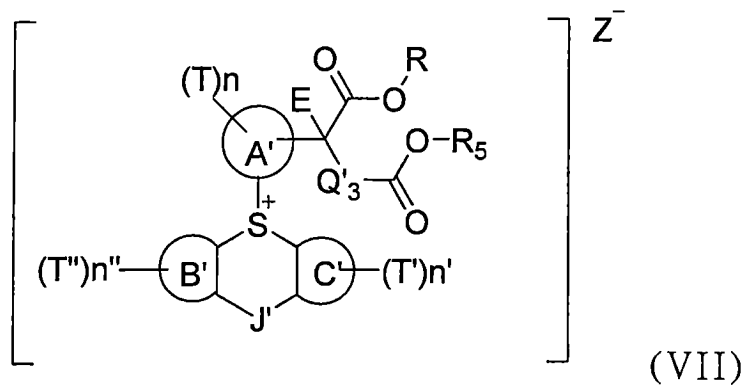
E 及 E' 各自獨立地為氫或非氫取代基，但 E 及 E' 中之至少一者為非氫取代基；

該非氫取代基係選自由視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳

基及視需要經取代之雜芳香族基所組成之群組；及

該取代基係選自由鹵素、氰基、硝基、 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{1-8} 烷硫基、 C_{1-8} 烷基磺醯基、 C_{2-8} 烯基、 C_{2-8} 炔基、羥基、硝基、 C_{1-6} 烷醯基、 C_{1-8} 鹵烷基、 $-CONHR$ 、 $-CONRR'$ ，其中 R 及 R' 為視需要經取代之 C_{1-8} 烷基、 $-COOH$ 、 COC 及 $>C=O$ 所組成群組。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物，其中，Z 含有可聚合部分。
3. 一種提供光阻浮雕影像之方法，係包含：
 - a) 施用如申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物之塗覆層至基板上；及
 - b) 將該光阻組成物層曝光至活化輻射及顯影該已曝光之光阻組成物塗覆層。
4. 一種提供光阻浮雕影像之方法，係包含：
 - a) 施用如申請專利範圍第 1 項所述之光阻組成物之塗覆層至基板上；及
 - b) 將該光阻組成物層曝光至活化輻射及顯影該已曝光之光阻組成物塗覆層。
5. 一種提供光阻浮雕影像之方法，係包含：
 - a) 施用如申請專利範圍第 2 項所述之光阻組成物之塗覆層至基板上；及
 - b) 將該光阻組成物層曝光至活化輻射及顯影該已曝光之光阻組成物塗覆層。
6. 一種包含式(VII)結構之酸產生劑：



其中，

Z 係選自於由羧酸根、胺基磺酸根、或非經氟化之磺酸根所組成之組群；

R 為氫或非氫取代基；

各個 T、各個 T' 及各個 T'' 為相同或相異的非氫取代基，其中，T 與 T'' 或 T 與 T' 能夠接合以形成環；

n 為 0、1、2、3 或 4；

n' 及 n'' 各自獨立地為 0、1、2、3、4 或 5；

E 為氫或非氫取代基；

A'、B'、C' 為苯基；

J' 表示無鍵結、單一化學鍵，或能夠共價鍵聯 B' 及 C' 之基團；

R₅ 為氫或非氫取代基；

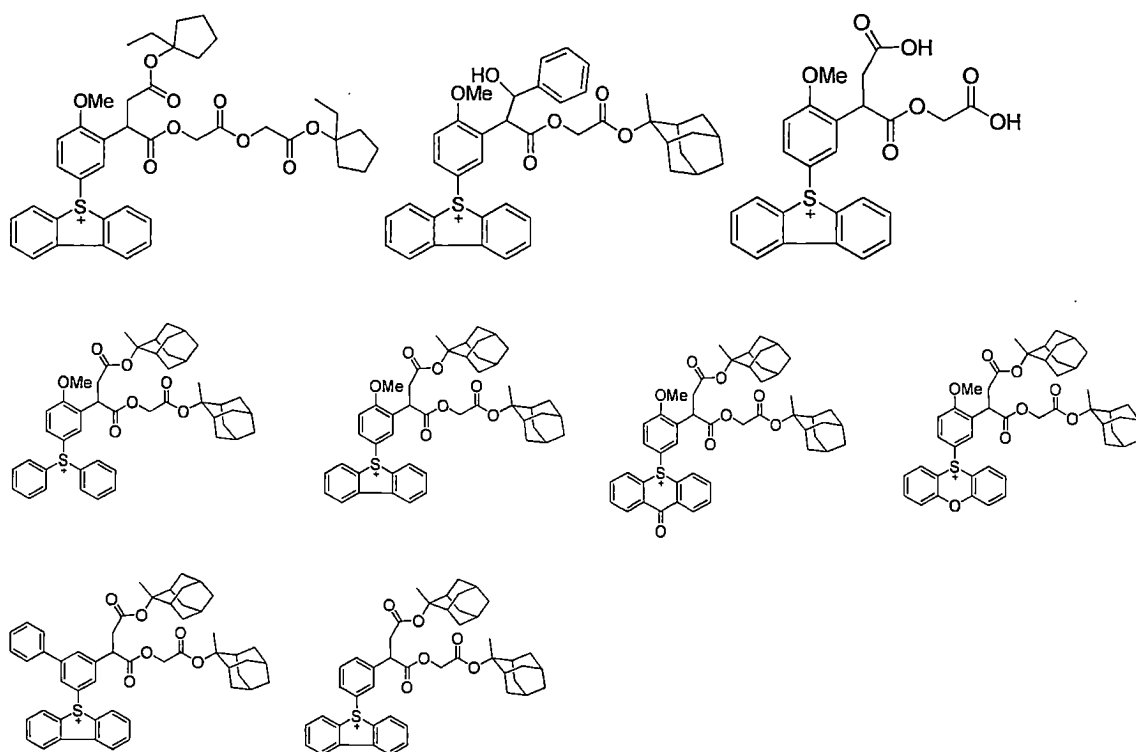
Q'₃ 為 C₁-C₈ 伸烷基；

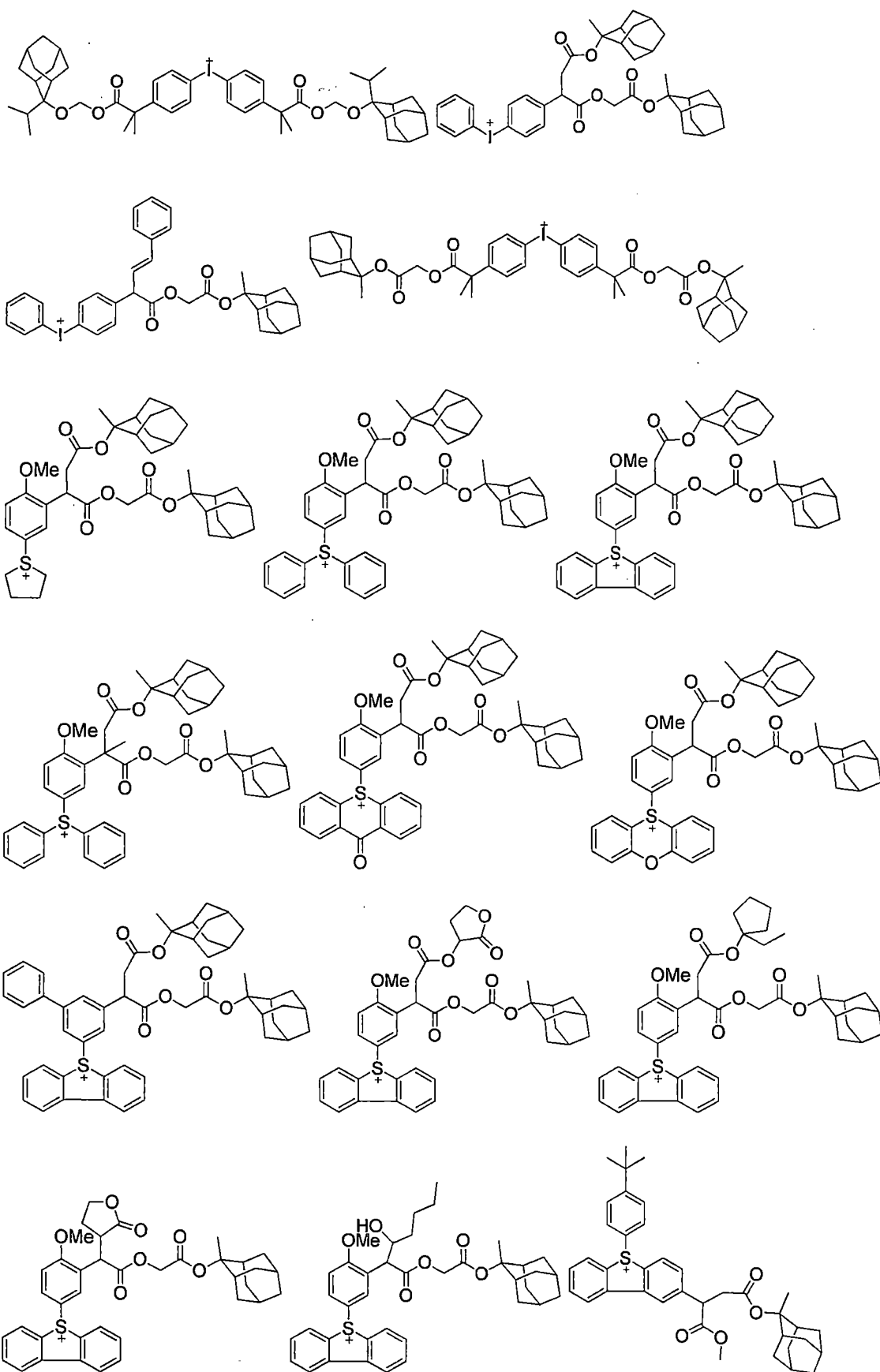
該非氫取代基係選自由視需要經取代之烷基、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之脂環族基、視需要經取代之雜脂環族基、視需要經取代之碳環系芳基及視需要經取代之雜芳香族基所組成之群組；及

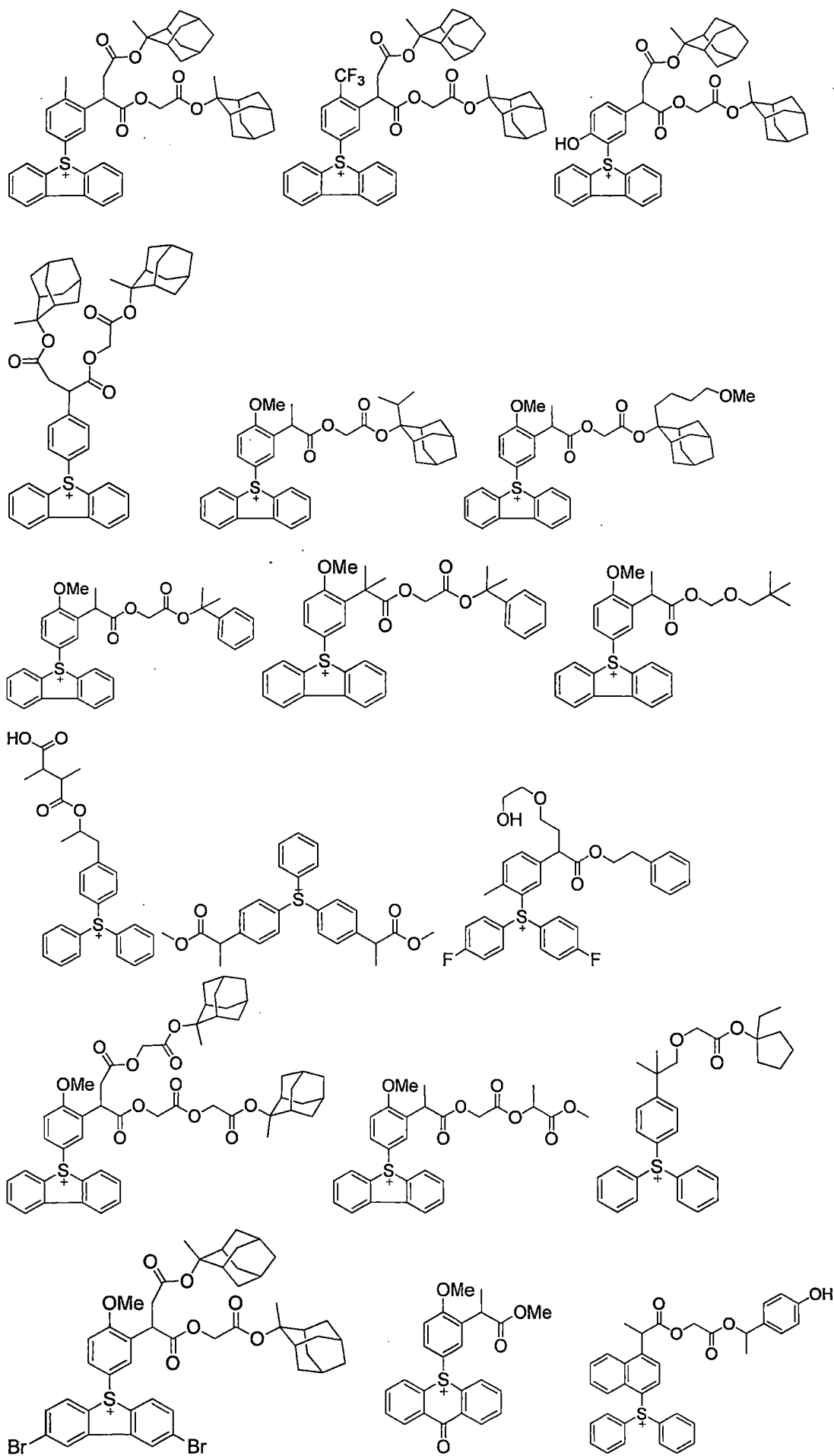
該取代基係選自由鹵素、氰基、硝基、C₁₋₈ 烷基、

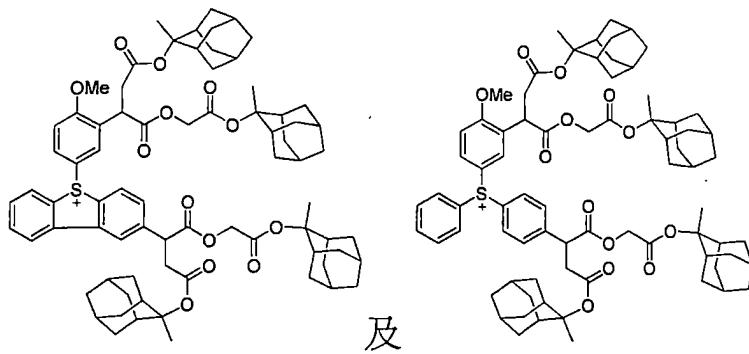
C₁₋₈ 烷氧基、C₁₋₈ 烷硫基、C₁₋₈ 烷基磺醯基、C₂₋₈ 烯基、C₂₋₈ 炔基、羥基、硝基、C₁₋₆ 烷醯基、C₁₋₈ 鹵烷基、-CONHR、-CONRR' 其中 R 及 R' 為視需要經取代之 C₁₋₈ 烷基；-COOH、COC 及 >C=O 所組成群組。

7. 一種光阻組成物，係包含如申請專利範圍第 6 項所述之酸產生劑。
8. 一種提供光阻浮雕影像之方法，係包含：
 - a) 施用如申請專利範圍第 7 項所述之光阻組成物之塗覆層至基板上；及
 - b) 將該光阻組成物層曝光至活化輻射及顯影該已曝光之光阻組成物塗覆層。
9. 一種包含選自於由下列所組成組群之結構的酸產生劑：









10. 一種光阻組成物，係包含如申請專利範圍第 9 項所述之酸產生劑。
11. 一種提供光阻浮雕影像之方法，係包含：
 - a) 施用如申請專利範圍第 10 項所述之光阻組成物之塗覆層至基板上；及
 - b) 將該光阻組成物層曝光至活化輻射及顯影該已曝光之光阻組成物塗覆層。