



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105504119 B

(45)授权公告日 2019.04.30

(21)申请号 201510650702.9

(51)Int.CI.

(22)申请日 2015.10.09

C08F 120/38(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08F 220/38(2006.01)

申请公布号 CN 105504119 A

C08F 220/18(2006.01)

(43)申请公布日 2016.04.20

C08F 220/32(2006.01)

(30)优先权数据

C08F 220/28(2006.01)

62/062343 2014.10.10 US

G03F 7/004(2006.01)

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限责任公司

G03F 7/039(2006.01)

地址 美国马萨诸塞州

G03F 7/11(2006.01)

(72)发明人 V·吉安 P·J·拉博姆

(56)对比文件

J·W·萨克莱 J·F·卡梅伦隆
S·M·科莱 A·M·科沃克
D·A·瓦莱里

CN 103676478 A, 2014.03.26, 说明书

[0045]-[0059], [0138]-[0140]段, 第[0175]段.

US 2010055608 A1, 2010.03.04,

审查员 曾春芳

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

权利要求书2页 说明书17页 附图4页

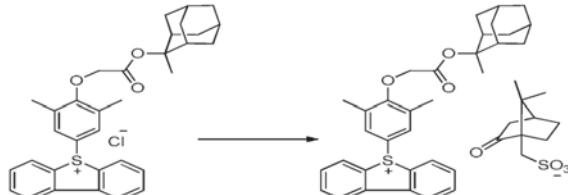
代理人 陈哲锋 胡嘉倩

(54)发明名称

包含具有光酸产生官能团和碱溶解度增强官能团的重复单元的聚合物和相关光致抗蚀剂组合物和电子装置形成方法

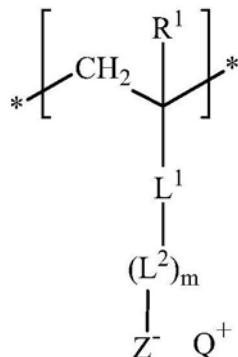
(57)摘要

聚合物包括重复单元，所述重复单元中的至少一半是光酸产生重复单元。所述光酸产生重复单元中的每一个包括光酸产生官能团和碱溶解度增强官能团。所述聚合物适用作光致抗蚀剂组合物的组分，所述光致抗蚀剂组合物进一步包括在酸的作用下在碱性显影剂中展现溶解度的变化的第二聚合物。



1. 一种聚合物, 其包含以全部重复单元的100摩尔%计50到100摩尔%的光酸产生重复单元, 其中所述光酸产生重复单元中的每一个包含 (a) 光酸产生官能团和 (b) 碱溶解度增强官能团, 所述碱溶解度增强官能团选自由以下各者组成的群组: 叔羧酸酯、其中仲碳经至少一个未被取代或被取代的C₆₋₄₀芳基取代的仲羧酸酯、缩醛、缩酮、内酯、磺内酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α, β -氟化酯、聚亚烷基二醇、 α -氟化醇和其组合,

其中所述光酸产生重复单元具有结构



其中

R¹在所述重复单元中的每一个中独立地为H、F、-CN、C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀氟烷基;

L¹在所述重复单元中的每一个中独立地为-0-、-C(0)-0-、未经取代的C₆₋₁₈亚芳基或被取代的C₆₋₁₈亚芳基;

m在所述重复单元中的每一个中独立地为0或1;

L²在所述重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的C₁₋₂₀亚烃基, 其中所述被取代的C₁₋₂₀亚烃基可以任选地包括一个或多个链中含二价杂原子的基团, 所述链中含二价杂原子的基团为-0-、-S-、-NR²、-PR²-、-C(0)-、-OC(0)O-、-N(R²)C(0)-、-C(0)N(R²)-、-OC(0)N(R²)-、-N(R²)C(0)O-、-S(0)-、-S(0)2-、-N(R²)S(0)2-、-S(0)2N(R²)-、-OS(0)2-或-S(0)2O-, 其中R²是H或C₁₋₁₂烃基;

Z⁻在所述重复单元中的每一个中独立地为-SO₃⁻；-S(0)2NR³, 其中R³是H或未被取代或被取代的C₁₋₁₂烃基; 或-S(0)2N⁻S(0)2R³, 其中R³是H或未被取代或被取代的C₁₋₁₂烃基; 且

Q⁺是光酸产生阳离子;

其中L¹、L²和Q⁺中的至少一个包含所述碱溶解度增强官能团。

2. 根据权利要求1所述的聚合物, 其包含95到100摩尔%的所述光酸产生重复单元。

3. 根据权利要求1或2所述的聚合物, 其中所述光酸产生重复单元衍生自单一单体。

4. 根据权利要求1或2所述的聚合物, 其中所述光酸产生重复单元衍生自至少两种不同单体。

5. 根据权利要求1或2所述的聚合物, 其中所述碱溶解度增强官能团是叔羧酸酯、缩醛、缩酮、内酯或其组合。

6. 根据权利要求1所述的聚合物, 其中

R¹在所述重复单元中的每一个中独立地为H或甲基;

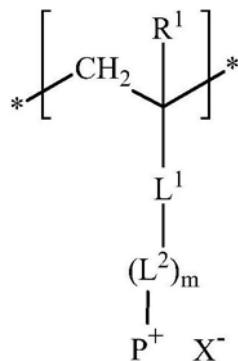
L¹在所述重复单元中的每一个中是-C(0)-0-;

m在所述重复单元中的每一个中是1;

Z⁻在所述重复单元中的每一个中是磺酸根(-SO₃⁻) ; 且

Q^+ 在所述重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的三(C₁₋₆₀烃基)硫鎓离子或未被取代或被取代的二(C₁₋₆₀烃基)碘鎓离子。

7. 一种聚合物,其包含以全部重复单元的100摩尔%计50到100摩尔%的光酸产生重复单元,其中所述光酸产生重复单元中的每一个包含(a)光酸产生官能团和(b)碱溶解度增强官能团,所述碱溶解度增强官能团选自由以下各者组成的群组:叔羧酸酯、其中仲碳经至少一个未被取代或被取代的C₆₋₄₀芳基取代的仲羧酸酯、缩醛、缩酮、内酯、磺内酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α, β -氟化酯、聚亚烷基二醇、 α -氟化醇和其组合,其中所述光酸产生重复单元具有结构



其中

R¹在所述重复单元中的每一个中独立地为H、F、-CN、C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀氟烷基;

L¹在所述重复单元中的每一个中独立地为-0-、-C(0)-0-、未经取代的C₆₋₁₈亚芳基或被取代的C₆₋₁₈亚芳基;

m在所述重复单元中的每一个中独立地为0或1;

L²在所述重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的C₁₋₂₀亚烃基,其中所述被取代的C₁₋₂₀亚烃基可以任选地包括一个或多个链中含二价杂原子的基团,所述链中含二价杂原子的基团为-0-、-S-、-NR²、-PR²-、-C(0)-、-OC(0)-、-C(0)O-、-OC(0)O-、-N(R²)C(0)-、-C(0)N(R²)-、-OC(0)N(R²)-、-N(R²)C(0)O-、-S(0)-、-S(0)2-、-N(R²)S(0)2-、-S(0)2N(R²)-、-OS(0)2-或-S(0)2O-,其中R²是H或C₁₋₁₂烃基;

P⁺在所述重复单元中的每一个中独立地为包含未被取代或被取代的三(C₁₋₆₀烃基)硫鎓离子或未被取代或被取代的二(C₁₋₆₀烃基)碘鎓离子的单价基团;且

X⁻是单价阴离子;

其中L¹、L²和Q⁺中的至少一个包含所述碱溶解度增强官能团。

8. 一种光致抗蚀剂组合物,其包含根据权利要求1到7中任一项所述的聚合物和溶剂。

9. 一种形成电子装置的方法,其包含:

- (a) 将一层根据权利要求8所述的光致抗蚀剂组合物涂覆在衬底上;
- (b) 逐图案地将所述光致抗蚀剂组合物层暴露于活化辐射中;和
- (c) 使暴露的光致抗蚀剂组合物层显影以提供抗蚀剂凸纹图像。

包含具有光酸产生官能团和碱溶解度增强官能团的重复单元的聚合物和相关光致抗蚀剂组合物和电子装置形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适用作光致抗蚀剂组合物的组分的光酸产生聚合物。

背景技术

[0002] 随着集成电路的特征尺寸持续缩减,下一代光刻方法致力于适应迫切的需求以延长摩尔定律 (Moore's Law)。长久以来已认识到,增加的光酸产生剂 (PAG) 非均匀性和酸扩散具有有限的光致抗蚀剂分辨率、恶化的线宽粗糙度 (LWR) (参见例如中村 (Nakamura) 等人,《国际光学工程学会会刊》(Proc. SPIE) 2013,8682,86821H-1)、有限的曝光宽容度以及通常劣化的用于化学增强抗蚀剂的光微影性能。在过去,已实施聚合物结合的PAG (PBP) 系统以增加PAG均匀性和控制酸扩散(参见例如,欧 (Oh) 等人,《国际光学工程学会会刊》2008, 7140 714031,第1-9页;和艾俄艾 (Aoai) 等人的美国专利第5,945,250 B2号)。最近,已展示出,基体中的PAG的浓度增加进一步增强光刻性能,尤其当与PBP系统组合时(萨克雷 (Thackeray) 等人的美国专利申请公开案第US 2014/0080062 A1号)。尽管有这些进展,仍然需要提供降低的临界尺寸均匀性、降低的清除能量剂量和增加的对比度斜率中的一个或多个的光致抗蚀剂组合物。

发明内容

[0003] 一个实施例是一种聚合物,其包含以全部重复单元的100摩尔%计50到100摩尔%的光酸产生重复单元,其中所述光酸产生重复单元中的每一个包含 (a) 光酸产生官能团和 (b) 碱溶解度增强官能团,所述碱溶解度增强官能团选自由以下各者组成的群组:叔羧酸酯、其中仲碳经至少一个未被取代或被取代的C₆₋₄₀芳基取代的仲羧酸酯、缩醛、缩酮、内酯、磺内酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α, β -氟化酯、聚亚烷基二醇、 α -氟化醇和其组合。

[0004] 另一个实施例是一种光致抗蚀剂组合物,其包含所述聚合物和溶剂。

[0005] 另一个实施例是一种形成电子装置的方法,其包含: (a) 将一层光致抗蚀剂组合物涂覆在衬底上; (b) 逐图案地将所述光致抗蚀剂组合物层暴露于活化辐射中; 和 (c) 使暴露的光致抗蚀剂组合物层显影以提供抗蚀剂凸纹图像。

[0006] 下文详细描述这些和其他实施例。

附图说明

[0007] 图1是制备 ((1S,4S)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基) 甲烷磺酸5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基) 氧基)-2-氧代乙氧基) 苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0008] 图2是制备4-甲苯磺酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯的合成流程。

[0009] 图3是制备2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯的合成流程。

[0010] 图4是制备碘化5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基) 二苯并噻

吩-5-鎓的合成流程。

[0011] 图5是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0012] 图6是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-(2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓的合成流程。

[0013] 图7是制备1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0014] 图8是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0015] 图9是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-(2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓的均聚物的合成流程。

[0016] 图10是制备1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物的合成流程。

[0017] 图11是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物的合成流程。

[0018] 图12是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的共聚物的合成流程。

[0019] 图13是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的共聚物的合成流程。

具体实施方式

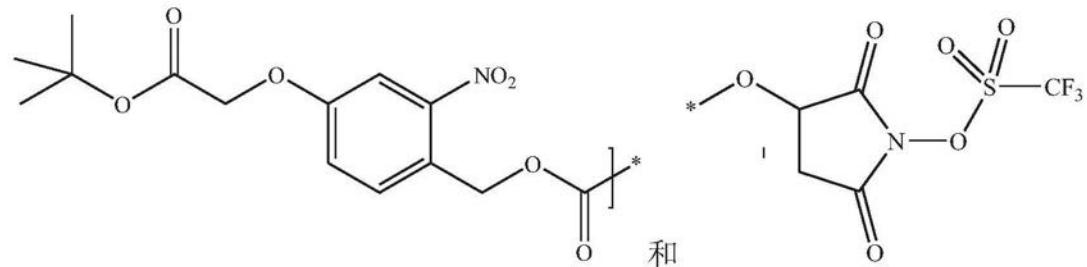
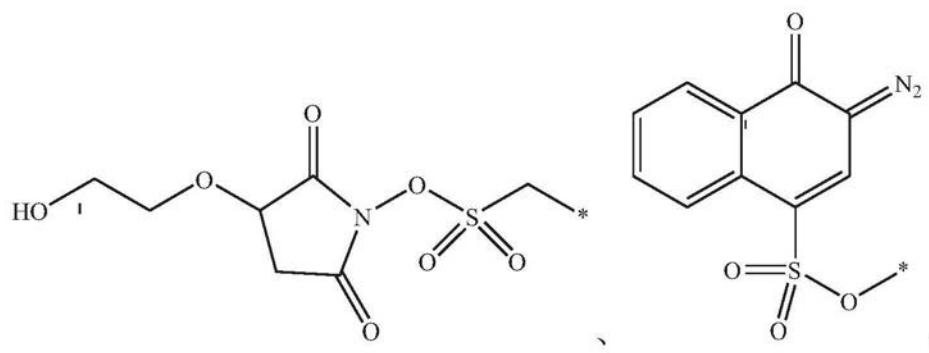
[0020] 本发明人已确定,光致抗蚀剂组合物的光微影性能可以通过结合包括大部分的光酸产生重复单元的聚合物来改进,其中所述光酸产生重复单元中的每一个包含光酸产生官能团和碱溶解度增强官能团。光微影性能的改进可以体现为降低的临界尺寸均匀性、降低的清除能量剂量和增加的对比度斜率中的一个或多个。

[0021] 因此,一个实施例是一种聚合物,其包含以全部重复单元的100摩尔%计50到100摩尔%的光酸产生重复单元,其中所述光酸产生重复单元中的每一个包含(a)光酸产生官能团和(b)碱溶解度增强官能团,所述碱溶解度增强官能团选自由以下各者组成的群组:叔羧酸酯、其中仲碳经至少一个未被取代或被取代的C₆-40芳基取代的仲羧酸酯、缩醛、缩酮、内酯、磺内酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α, β -氟化酯、聚亚烷基二醇、 α -氟化醇和其组合。当化学基团的特征为未被取代或被取代的时,其“被取代的”型式包括至少一个取代基,如卤素(即,F、Cl、Br、I)、羟基、氨基、硫醇、羧基、羧酸酯、酯(包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和内酯)、酰胺、腈、硫化物、二硫化物、硝基、C₁-18烷基(包括降冰片烷基和金刚烷基)、C₁-18烯基(包括降冰片烯基)、C₁-18烷氧基、C₂-18烯氧基(包括乙烯醚)、C₆-18芳基、C₆-18芳氧基、C₇-18烷基芳基或C₇-18烷基芳氧基。“氟化”应理解为意味着具有一个或多个并入到基团中的氟原子。举例来说,在指示C₁-18氟烷基的情况下,氟烷基可以包括一个或多个氟原子,例如单个氟原子、两个氟原子(例如在1,1-二氟乙基中)、三个氟原子(例如在2,2,2-三氟乙基中)或在碳每一自由价处包括氟原子(例如在全氟基团中,如-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇或-C₄F₉)。

[0022] 在一些实施例中,聚合物包含以全部重复单元的100摩尔%计60到100摩尔%光酸产生重复单元,具体地说70到100摩尔%光酸产生重复单元,更具体地说80到100摩尔%光酸产生重复单元,再更具体地说90到100摩尔%光酸产生重复单元,甚至更具体地说95到100摩尔%光酸产生重复单元。如本文所用,术语“重复单元”是指作为可聚合单体的残基的二价单元。相反地,“重复单元”并不包括单价基团,如来源于聚合引发剂的鎓基。

[0023] 光酸产生重复单元包括光酸产生官能团。光酸产生官能团在其并不包括阴离子或阳离子的意义上可以是化学中性的。化学中性光酸产生官能团的实例包括

[0024]



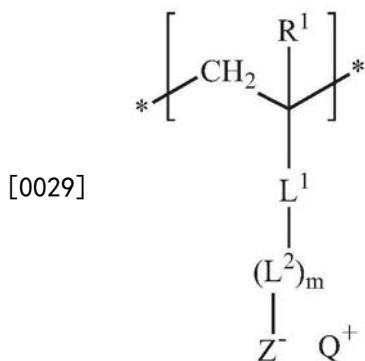
[0025] 尽管以上展示的实例是单价的,但光酸产生官能团还可为二价、三价或四价的,取决于光酸产生重复单元的结构。

[0026] 可替代地,光酸产生官能团可包含阳离子和阴离子。举例来说,阳离子可包含二烃基碘鎓基或三烃基硫鎓基。举例来说,阴离子可包含磺酸根(-SO₃⁻)、氨基磺酸根(sulfonamide) (磺酰胺的阴离子;-S(=O)₂N⁻R³,其中R³是H或未被取代或被取代的C₁-12烃

基)或亚氨基磺酸根(sulfonimidate)(磺酰亚胺的阴离子; $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, 其中 R^3 是 H 或未被取代或被取代的 C_{1-12} 烃基)。如本文所用, 术语“烃基”无论单独地还是作为另一术语的前缀、后缀或片段使用是指仅含有碳和氢的残基, 除非其特定地被鉴别为“被取代的烃基”。烃基残基可以是脂肪族或芳香族、直链、环状、双环、支链、饱和或不饱和的。其还可含有脂肪族、芳香族、直链、环状、双环、支链、饱和和不饱和烃部分的组合。当烃基残基被描述为被取代时, 其可含有除碳和氢之外的杂原子。

[0027] 除了光酸产生官能团之外, 每一光酸产生重复单元包含碱溶解度增强官能团。碱溶解度增强官能团包括碱可溶的官能团(例如聚亚烷基二醇、 α -氟化醇); 在酸催化的脱除保护基之后碱可溶的官能团(例如叔酯、缩醛、缩酮、其中仲碳经至少一个未被取代或被取代的 C_{6-40} 芳基取代的仲羧酸酯)和在碱催化的脱除保护基之后碱可溶的官能团(例如氟化酯、内酯、磺内酯)。碱溶解度增强官能团的实例包括叔羧酸酯、其中仲碳经至少一个未被取代或被取代的 C_{6-40} 芳基取代的仲羧酸酯、缩醛、缩酮、内酯、磺内酯、 α -氟化酯、 β -氟化酯、 α 、 β -氟化酯、聚亚烷基二醇、 α -氟化醇和其组合。在一些实施例中, 碱溶解度增强官能团是叔羧酸酯、缩醛、缩酮、内酯或其组合。在一些实施例中, 碱溶解度增强官能团存在于光酸产生阳离子中。

[0028] 在一些实施例中, 光酸产生重复单元包含聚合物结合的阴离子和非聚合物结合的阳离子。举例来说, 光酸产生重复单元可以具有结构

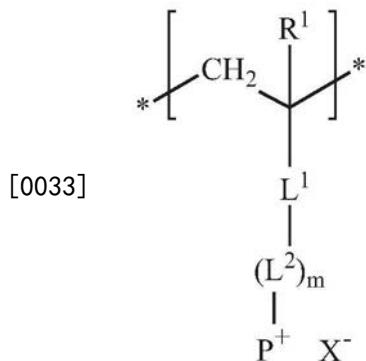


[0030] 其中 R^1 在所述重复单元中的每一个中独立地为 H、F、-CN、 C_{1-10} 烃基或 C_{1-10} 氟烷基; L^1 在所述重复单元中的每一个中独立地为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、未经取代的 C_{6-18} 亚芳基或被取代的 C_{6-18} 亚芳基; m 在所述重复单元中的每一个中独立地为 0 或 1; L^2 在所述重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的 C_{1-20} 亚烃基, 其中所述被取代的 C_{1-20} 亚烃基可以任选地包括一个或多个链中含二价杂原子的基团, 所述链中含二价杂原子的基团如 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{PR}^2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2-$ 或 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$, 其中 R^2 是 H 或 C_{1-12} 烃基; Z^- 在所述重复单元中的每一个中独立地为磺酸根($-\text{SO}_3^-$)、氨基磺酸根(磺酰胺的阴离子; $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{R}^3$, 其中 R^3 是 H 或未被取代或被取代的 C_{1-12} 烃基)或亚氨基磺酸根(磺酰亚胺的阴离子; $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$, 其中 R^3 是 H 或未被取代或被取代的 C_{1-12} 烃基); 且 Q^+ 是光酸产生阳离子; 其中 L^1 、 L^2 (当 m 是 1 时) 和 Q^+ 中的至少一个包含所述碱溶解度增强官能团。换句话说, 如果 m 是零, 那么 L^1 和 Q^+ 中的至少一个包含碱溶解度增强官能团, 且如果 m 是 1, 那么 L^1 、 L^2 和 Q^+ 中的至少一个包含碱溶解度增强官能团。

[0031] 在包含聚合物结合的阴离子和非聚合物结合的阳离子的光酸产生重复单元的具

体实施例中, R^1 在所述重复单元中的每一个中独立地为 H 或甲基; L^1 在所述重复单元中的每一个中是 $-C(0)-O-$; m 在所述重复单元中的每一个中是 1; L^2 在所述重复单元中的每一个中独立地为氟取代的 C_{2-20} 亚烃基, 其中所述氟取代的 C_{2-20} 亚烃基可以任选地包括一个或多个链中含二价杂原子的基团, 所述链中含二价杂原子的基团为 $-O-$ 、 $-OC(0)-$ 或 $-C(0)O-$; Z^- 在所述重复单元中的每一个中是磺酸根 ($-SO_3^-$); 且 Q^+ 在所述重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的三 (C_{1-60} 烃基) 硫鎓离子或未被取代或被取代的二 (C_{1-60} 烃基) 碘鎓离子。当 R^1 是 H 且 L^1 是 $-C(0)-O-$ 时, 则重复单元是丙烯酸酯。当 R^1 是甲基且 L^1 是 $-C(0)-O-$ 时, 则重复单元是甲基丙烯酸酯。

[0032] 在一些实施例中, 光酸产生官能团包含聚合物结合的阳离子和非聚合物结合的阴离子。举例来说, 光酸产生重复单元具有结构



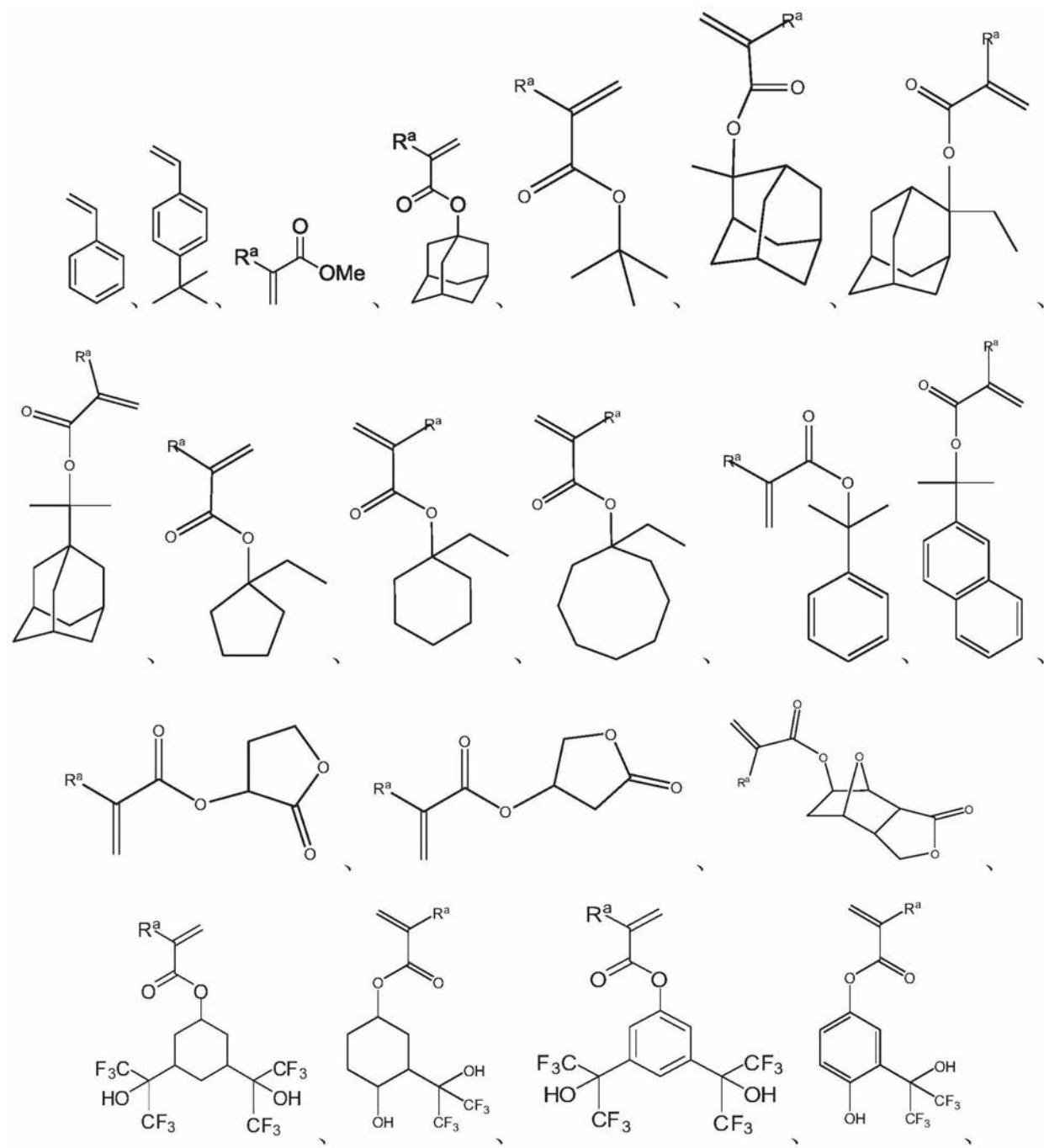
[0034] 其中 R^1 在所述重复单元中的每一个中独立地为 H、F、 $-CN$ 、 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基; L^1 在所述重复单元中的每一个中独立地为 $-O-$ 、 $-C(0)-O-$ 、未经取代的 C_{6-18} 亚芳基或被取代的 C_{6-18} 亚芳基; m 在所述重复单元中的每一个中独立地为 0 或 1; L^2 在所述重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的 C_{1-20} 亚烃基, 其中所述被取代的 C_{1-20} 亚烃基可以任选地包括一个或多个链中含二价杂原子的基团, 所述链中含二价杂原子的基团为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-PR^2-$ 、 $-C(0)-$ 、 $-OC(0)-$ 、 $-C(0)O-$ 、 $-OC(0)O-$ 、 $-N(R^2)C(0)-$ 、 $-C(0)N(R^2)-$ 、 $-OC(0)N(R^2)-$ 、 $-N(R^2)C(0)O-$ 、 $-S(0)2-$ 、 $-N(R^2)S(0)2-$ 、 $-S(0)2N(R^2)-$ 、 $-OS(0)2-$ 或 $-S(0)2O-$, 其中 R^2 是 H 或 C_{1-12} 烃基; P^+ 在所述重复单元中的每一个中独立地为包含未被取代或被取代的三 (C_{1-60} 烃基) 硫鎓离子或未被取代或被取代的二 (C_{1-60} 烃基) 碘鎓离子的单价基团; 且 X^- 是单价阴离子; 其中 L^1 、 L^2 (当 M 是 1 时) 和 Q^+ 中的至少一个包含所述碱溶解度增强官能团。

[0035] 在包含聚合物结合的阳离子和非聚合物结合的阴离子的光酸产生重复单元的具体实施例中, R^1 在所述重复单元中的每一个中独立地为 H 或甲基; L^1 在所述重复单元中的每一个中是 $-C(0)-O-$; P^+ 在所述重复单元中的每一个中独立地为包含未被取代或被取代的三 (C_{1-60} 烃基) 硫鎓离子的单价基团; 且 X^- 在所述重复单元中的每一个中包含磺酸根 ($-SO_3^-$)。当 R^1 是 H 且 L^1 是 $-C(0)-O-$ 时, 则重复单元是丙烯酸酯。当 R^1 是甲基且 L^1 是 $-C(0)-O-$ 时, 则重复单元是甲基丙烯酸酯。

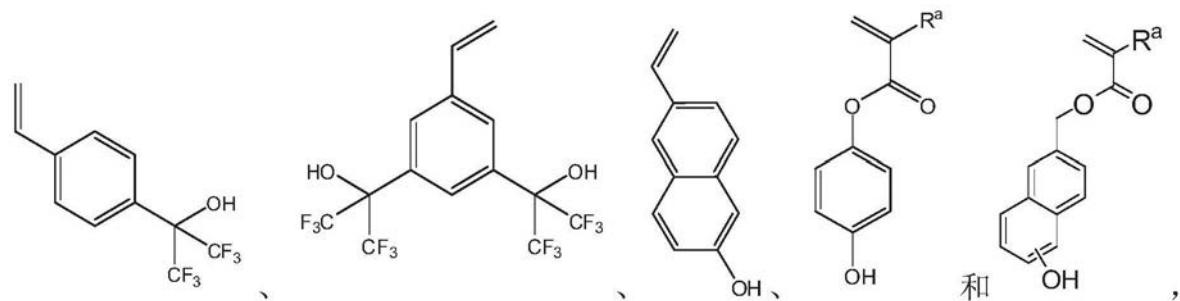
[0036] 在聚合物的一些实施例中, 光酸产生重复单元衍生自单一单体。可替代地, 光酸产生重复单元可以衍生自至少两种不同单体。

[0037] 聚合物包含以全部重复单元的 100 摩尔 % 计 50 到 100 摩尔 % 的光酸产生重复单元。当聚合物包含小于 100 摩尔 % 的光酸产生重复单元时, 其他重复单元可包含或不包含光酸产生官能团, 且其可包含或不包含碱溶解度增强官能团。所述其他重复单元可以自其衍生

单体的实例是
[0038]



[0039]



[0040] 其中R^a在每次出现时独立地为H、F、-CN、C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀氟烷基。

[0041] 在一些实施例中,聚合物具有2,500到10,000道尔顿(dalton)、具体地说3,000到7,000道尔顿的重量平均分子量。

[0042] 另一个实施例是一种光致抗蚀剂组合物,其包含所述聚合物和溶剂。上文在聚合物的情形下所述的变化中的任一个也应用于包含所述聚合物的光致抗蚀剂组合物。适合的溶剂包括茴香醚;酯,包括乳酸乙酯、2-羟基丁酸甲酯(HBM)、乙酸正丁酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯(也称为丙二醇甲醚乙酸酯,PGMEA)、丙酸甲氧基乙酯、丙酸乙氧基乙酯和γ-丁内酯;醇,包括1-甲氧基-2-丙醇(也称为丙二醇甲醚,PGME)和1-乙氧基-2丙醇;酮,包括环己酮和2-庚酮;和其组合。

[0043] 另一个实施例是一种形成电子装置的方法,其包含:(a)将一层光致抗蚀剂组合物涂覆在衬底上;(b)逐图案地将所述光致抗蚀剂组合物层暴露于活化辐射中;和(c)使暴露的光致抗蚀剂组合物层显影以提供抗蚀剂凸纹图像。

[0044] 通过以下实例进一步说明本发明。

[0045] 实例1

[0046] 图1是制备((1S,4S)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0047] ((1S,4S)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓.将((1S,4S)-7,7-二甲基-2-氧代双环[2.2.1]庚-1-基)甲烷磺酸5-(3,5-二甲基-4-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓氯化物(19.4g,35.6mmol)和樟脑磺酸钠(9.52g,37.4mmol)溶解于二氯甲烷(200mL)和水(200mL)中,且在室温下搅拌过夜。分离各层,且有机相用水(6×150mL)洗涤且浓缩。将粗固体溶解于最少的二氯甲烷中,沉淀到甲基叔丁基醚(500mL)中,过滤且干燥,得到呈白色固体状的标题化合物(19.0g,72%)。¹H NMR(500MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J=7.8Hz, 2H), 8.33 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.97 (dt, J=8.4, 0.9Hz, 2H), 7.76 (dt, J=8.1, 0.9Hz, 2H), 7.32 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 2.86 (d, J=17.7Hz, 1H), 2.72 (t, J=7.5Hz, 1H), 2.35 (d, J=17.7Hz, 1H), 2.22 (s, 6H), 2.13-2.28 (m, 2H), 1.44-1.97 (m, 26H), 1.26 (d, J=9Hz, 1H)。

[0048] 实例2

[0049] 图2是制备4-甲苯磺酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯的合成流程。

[0050] 4-甲苯磺酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯.在0℃下在剧烈搅拌下将含氢氧化钠(62g,1.55mol)的水(350mL)小心地一次性添加到含2-(2-甲氧基乙氧基)乙醇(110g,912mmol)的四氢呋喃(350mL)中且搅拌5分钟。接着,经10分钟添加含甲苯磺酰氯(209g,1.09mol)的四氢呋喃(350mL),温热到室温且搅拌4小时。反应混合物用水(350mL)稀释且用甲基叔丁基醚(2×700mL)萃取。合并的有机层用1M氢氧化钠水溶液(2×500mL)、水(3×500mL)洗涤,经磺酸钠干燥且浓缩,得到呈透明油状物的标题化合物(221g,88%)。¹H NMR(500MHz, (CD₃)₂CO) δ: 7.81 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.49 (d, J=8.0Hz, 2H), 4.14-4.19 (m, 2H), 3.63-3.68 (m, 2H), 3.49-3.53 (m, 2H), 3.39-3.44 (m, 2H), 3.26 (s, 3H), 3.47 (s, 3H)。

[0051] 实例3

[0052] 图3是制备2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯的合成流程。

[0053] 2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯.将二甲基甲酰胺(200mL)在氮气下添加到氢化钠(18g作为60重量%于油状物中,450mmol)中。接着,逐滴添加含2,6-二甲基苯酚(50g,409mmol)的二甲基甲酰胺(100mL)且加热到50℃,其中逐滴添加含4-甲苯磺酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(113g,413mmol)的二甲基甲酰胺(200mL)且搅拌过夜。反应混合物用甲基叔丁基醚(1L)稀释且用水(1L)洗涤。水层用甲基叔丁基醚(500mL)反萃取且合并的有机物用1M氢氧化钾(3×300mL)、盐酸(1重量%,2×500mL)、水(2×500mL)、盐水(1×250mL)洗涤,经硫酸钠干燥且浓缩,得到呈透明油状物的标题化合物(90.5g,90%)。¹H NMR (300MHz, (CD₃)₂CO) δ: 6.99 (d, J=7.8Hz, 2H), 6.88 (t, J=7.8Hz, 1H), 3.90–3.94 (m, 2H), 3.75–3.80 (m, 2H), 3.64–3.68 (m, 2H), 3.50–3.54 (m, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.26 (s, 6H)。

[0054] 实例4

[0055] 图4是制备碘化5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎓的合成流程。

[0056] 碘化5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎓.在0℃下将伊顿试剂(Eaton's Reagent) (60mL)添加到二苯并噻吩氧化物(20.0g,0.1mol)和2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-1,3-二甲苯(24.7g,0.11mol)于二氯甲烷(60mL)中的溶液中,温热到室温且搅拌过夜。将反应混合物冷却到0℃且通过添加水(300mL)来缓慢淬灭且用甲基叔丁基醚(2×250mL)洗涤。丢弃有机层,且将含碘化钠(30g,0.200mmol)的水(100mL)在剧烈搅拌下添加到水层中。将沉淀过滤且用大量的水洗涤,悬浮于最少的丙酮中,在室温下搅拌1小时且过滤,得到呈灰白色固体状的标题化合物(30.2g,57%)。¹H NMR (500MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.52 (d, J=8.0Hz, 2H), 8.33 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.96 (t, J=7.5Hz, 2H), 7.75 (d, J=7.5Hz, 2H), 7.31 (s, 2H), 3.94 (vis t, J=5.5Hz, 2H), 3.67 (vis t, J=5.0Hz, 2H), 3.55 (vis t, 6.0Hz, 2H), 3.42 (vis t, J=4.5Hz, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.20 (s, 6H)。

[0057] 实例5

[0058] 图5是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0059] 1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓.将碘化5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)二苯并噻吩-5-鎓(13.0g,24.3mmol)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸三乙铵(8.22g,24.8mmol)溶解于二氯甲烷(150mL)和水(150mL)中且在室温下搅拌过夜。分离各层,且有机层用水(8×150mL)洗涤且在减压下浓缩,得到呈白色吸湿固体状的标题化合物(15.1g,97%),其储存在惰性氮气气氛下。¹H NMR (500MHz, (CD₃)₂CO) δ: 8.52 (d, J=8.0Hz, 2H), 8.38 (d, J=8.5Hz, 2H), 8.00 (t, J=7.5Hz, 2H), 7.80 (t, J=8.0Hz, 2H), 7.51 (s, 2H), 6.13–6.16 (m, 1H), 5.67–5.69 (m, 1H), 4.77 t, J=15.5Hz, 2H), 4.02–4.05 (m, 2H), 3.73–3.77 (m, 2H), 3.58–3.62 (m, 2H), 3.44–3.49 (m, 2H), 3.25 (s, 3H), 2.26 (s, 6H), 1.13 (s, 3H)。

[0060] 实例6

[0061] 图6是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0062] 1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓.将氯化5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓(37.8g,47.4mmol)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎓(18.9g,49.8mmol)溶解于DCM(250mL)和水(250mL)中,且在25℃下搅拌过夜.分离各层,水相用二氯甲烷(100mL)萃取,合并的有机层用水(8×200mL)洗涤且在减压下浓缩,得到呈灰白色固体状的标题化合物(36.0g,77%).¹H NMR(500MHz,(CD₃)₂CO)δ:(8.52-8.56(m,2H),8.37(d,J=8Hz,1H),8.31(d,J=8.5Hz,1H),7.99-8.06(m,2H),7.78-7.85(m,3H),7.63(dd,J=9,1.5Hz,1H),7.31(d,J=9Hz,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,3H)).

[0063] 实例7

[0064] 图7是制备1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0065] 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓.将氯化5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓(40.0g,50.2mmol)和1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸N,N,N-三甲基-1-苯基甲胺鎓(23.0g,52.6mmol)溶解于二氯甲烷(300mL)和水(300mL)中且在室温下搅拌过夜.分离各层,有机相用水(7×250mL)洗涤且浓缩,得到呈白色固体状的标题化合物(43.4g,83%).¹H NMR(300MHz,(CD₃)₂SO)δ:8.52(d,J=7.8Hz,2H),8.31(d,J=8.1Hz,1H),8.26(d,J=8.1Hz,1H),7.97(t,J=7.8Hz,2H),7.75(t,J=7.8Hz,2H),7.71(d,J=2.4Hz,1H),7.35(dd,J=9.0,2.4Hz,1H),7.22(d,J=9.0Hz,1H),6.12-6.17(m,1H),5.76-5.82(m,1H),4.87(s,2H),4.63(t,J=15.6Hz,2H),4.59(s,2H),4.35(t,J=7.5Hz,1H),3.82(s,3H),2.92-3.10(m,2H),2.56-2.68(m,1H),1.35-2.25(m,36H).

[0066] 实例8

[0067] 图8是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的合成流程。

[0068] 1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓.将氯化5-(4-甲氧基-3-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓(40.0g,59.2mmol)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸N,N,N-

三甲基-1-苯基甲胺鎓 (23.6g, 62.2mmol) 溶解于二氯甲烷 (300mL) 和水 (300mL) 中且在室温下搅拌过夜。分离各层, 有机相用水 (7×250mL) 洗涤, 浓缩到一半体积且沉淀到甲基叔丁基醚 (1.5L) 中。将沉淀过滤, 用甲基叔丁基醚 (2×500mL) 洗涤且干燥, 得到呈白色固体状的标题化合物 (39.1g, 76%)。¹H NMR (300MHz, (CD₃)₂SO) δ: 8.53 (d, J=7.8Hz, 2H), 8.34 (d, J=8.1Hz, 2H), 8.27 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.97 (t, J=7.5Hz, 2H), 7.75 (dt, J=7.8, 2.7Hz, 1H), 7.68 (d, J=1.8Hz, 1H), 7.38 (dd, J=9.0, 2.1Hz, 1H), 7.23 (d, J=9.0Hz, 1H), 6.12 (vis s, 1H), 5.77 (vis s, 1H), 4.64 (t, J=15.6Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 4.25 (d, J=7.2Hz, 1H), 4.05-4.21 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.36-3.51 (m, 2H), 2.14-2.20 (m, 1H), 1.38-2.04 (m, 17H)。

[0069] 实例9

[0070] 一般来说, 聚合物分子量通过整合引发剂鎓基和PAG单元中的一个碳从在以2秒的弛豫延迟操作的Varian 300兆赫兹NMR光谱仪上获得的¹³C NMR光谱测定。

[0071] 图9是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓的均聚物的合成流程。

[0072] 1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓的均聚物. 将1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-二苯并噻吩鎓 (10.0g, 10.2mmol) 溶解于乳酸乙酯/γ-丁内酯 (3/7v/v, 15.0g) 中。将引发剂2,2'-偶氮双(2.4-二甲基戊腈) (1.00g) 溶解于乙腈/四氢呋喃 (2/1v/v, 1.00g) 中。经4小时将单体和引发剂溶液逐滴添加到预加热到80℃的烧瓶中, 接着添加引发剂追踪剂。将反应混合物搅拌2小时, 冷却到室温, 用甲醇 (17g) 稀释且沉淀到二异丙醚 (800g) 中。将聚合物过滤且干燥, 得到呈白色固体状的标题化合物 (8.00g, 80%, 重量平均分子量3,972)。

[0073] 实例10

[0074] 图10是制备1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物的合成流程。

[0075] 1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物. 将1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓 (1.00g, 0.953mmol) 溶解于乳酸乙酯/γ-丁内酯 (3/7v/v, 1.50g) 中。将2,2'-偶氮双(2.4-二甲基戊腈) (0.150g) 溶解于乙腈/四氢呋喃 (2/1v/v, 0.150g) 中。将单体和引发剂溶液逐滴添加到预加热到75℃的烧瓶中且搅拌8h。将反应混合物冷却到室温, 用丙酮 (0.900g) 稀释且从丙酮/二异丙醚 (1:125.0g) 中沉淀为粘性固体, 倾析, 再溶解在丙酮 (2.40g) 和甲醇 (0.500g) 中且沉淀到二异

丙醚(20×反应体积)中。将聚合物过滤且干燥,得到呈白色固体状的标题化合物(0.550g,55%,重量平均分子量3,000道尔顿)。

[0076] 实例11

[0077] 图11是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物的合成流程。

[0078] 1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物。将1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓(15.0g,17.3mmol)溶解于乳酸乙酯/γ-丁内酯(3/7v/v,60.0g)中。将2,2'-偶氮双(2.4-二甲基戊腈)(2.25g)溶解于乙腈/四氢呋喃(2/1v/v,2.25g)中。经4小时将单体和引发剂溶液逐滴添加到预加热到90℃的烧瓶中。将反应混合物冷却到室温,用四氢呋喃(10×反应体积)和丙酮(5×反应体积)稀释且沉淀到二异丙醚(2000g)中。将聚合物过滤且干燥,得到呈白色固体状的标题化合物(7.96g,53%,重量平均分子量3,476道尔顿)。

[0079] 实例12

[0080] 图12是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓和1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的共聚物的合成流程。

[0081] 1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓和1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的共聚物。将1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓(3.00g,8.25mmol)和1,1-二氟-2-(2-(甲基丙烯酰氧基)乙酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(4-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-1-(2-(((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓(7.00g,6.67mmol)溶解于乳酸乙酯/γ-丁内酯(3/7v/v,15.0g)中。将2,2'-偶氮双(2.4-二甲基戊腈)(1.50g)溶解于乙腈/四氢呋喃(2/1v/v,1.50g)中。经4小时将单体和引发剂溶液逐滴添加到预加热到75℃的烧瓶中。将反应混合物冷却到室温,从甲醇/二异丙醚(1:1,20×反应体积)沉淀为粘性固体,再溶解到丙酮(20.0mL)和甲醇(0.300g)中,且从二异丙醚/甲醇(19:1v/v,2000mL)中再沉淀,过滤且干燥,得到呈白色固体状的标题化合物(6.00g,60%,重量平均分子量2,500道尔顿)。

[0082] 实例13

[0083] 图13是制备1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙

氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的共聚物的合成流程。

[0084] 1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的共聚物.将1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓(4.50g,12.4mmol)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-甲氧基-3-(2-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基)氧基)-2-氧代乙氧基)-2-氧代-1-(2-氧代四氢呋喃-3-基)乙基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓(10.5g,12.1mmol)溶解于乳酸乙酯/γ-丁内酯(3/7v/v,60.0g)中。将2,2'-偶氮双(2.4-二甲基戊腈)(2.25g)溶解于乙腈/四氢呋喃(2/1v/v,2.25g)中。经4小时将单体和引发剂溶液逐滴添加到预加热到75℃的烧瓶中。将反应混合物冷却到室温,用四氢呋喃(5×反应体积)和丙酮(5×反应体积)稀释,从二异丙醚(20×反应体积)沉淀,过滤且干燥,得到呈白色固体状的标题化合物(11.0g,73%,重量平均分子量2,700道尔顿)。

[0085] 实例14

[0086] 制备具有酸产生剂单元的四元共聚物.通过将甲基丙烯酸2-苯基丙-2-酯(0.39g)、甲基丙烯酸2-氧代四氢呋喃-3-酯(0.33g)、甲基丙烯酸3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基丙-2-基)环己酯(0.57g)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(1-乙基环戊氧基)-2-氧代乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓(0.31g)溶解在12.81g乳酸乙酯/γ-丁内酯(7/3v/v)中来制成底部溶液。通过将甲基丙烯酸2-苯基丙-2-酯(185.54g,0.967mol)、甲基丙烯酸2-氧代四氢呋喃-3-酯(204.27g,1.26mol)、甲基丙烯酸3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基丙-2-基)环己酯(127.98g,0.29mol)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(1-乙基环戊氧基)-2-氧代乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓(81.5g,0.132mol)溶解在606g乳酸乙酯:γ-丁内酯(30/70v/v)中来制备进料溶液。通过将65.96g引发剂(2,2'-偶氮双(2.4-二甲基戊腈))溶解在66g乙腈/四氢呋喃(2/1v/v)中来制备引发剂溶液。在装有水冷凝器和监测烧瓶中反应的温度计的2L3颈圆底烧瓶中进行聚合。使用顶置式搅拌器搅拌内含物。反应器装有底部溶液,并且将内含物加热到75℃。使用注射泵经4小时时间段将进料溶液和引发剂溶液进料到反应器中。随后再搅拌内含物2小时,在此之后使用对苯二酚(2.0g)使反应淬灭。将内含物冷却到室温,且从10×(重量)二异丙醚/甲醇95/5(w/w)中沉淀出两次。所获得的聚合物在每一沉淀步骤之后在50℃下在真空中干燥24小时,得到重量平均分子量为5,200道尔顿、分散度为1.5且对应的单体的单体组成为36.0摩尔%、47.5摩尔%、11.0摩尔%和5.5摩尔%的500g聚合物。

[0087] 实例15

[0088] 制备具有酸产生剂单元的四元共聚物.重复实例14的方法,除了使用等摩尔的1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-苯基-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓代替1,1-二氟-2-(甲

基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(1-乙基环戊氧基)-2-氧代乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓。所获得的聚合物的重量平均分子量为6,300道尔顿,分散度为1.4,且对应的单体含量为36.5摩尔%、47.5摩尔%、12.0摩尔%和5摩尔%。

[0089] 实例16

[0090] 制备具有酸产生剂单元的四元共聚物.重复实例14的方法,除了使用等摩尔的1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(叔丁基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓代替1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(1-乙基环戊氧基)-2-氧代乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓。所获得的聚合物的重量平均分子量为5,200道尔顿,分散度为1.6,且对应的单体含量为34摩尔%、51摩尔%、9摩尔%和6摩尔%。

[0091] 实例17

[0092] 制备具有酸产生剂单元的四元共聚物.重复实例14的方法,除了使用等摩尔量的实例9的单体代替1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸5-(4-(2-(1-乙基环戊氧基)-2-氧代乙氧基)-3,5-二甲基苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩鎓。所获得的聚合物的重量平均分子量为5,200道尔顿,分散度为1.5,且对应的单体含量为38摩尔%、46摩尔%、10摩尔%和6摩尔%。

[0093] 实例18

[0094] 制备具有酸产生剂单元的四元共聚物.通过将甲基丙烯酸2-苯基丙-2-酯(0.53g)、甲基丙烯酸(1S,3R,8S)-5-氧代-4-氧杂三环[4.3.1.13,8]十一烷-1-酯(0.44g)、甲基丙烯酸3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基丙-2-基)环己酯(0.78g)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸苯基二苯并噻吩鎓(0.42g)溶解在20.0g乳酸乙酯/γ-丁内酯(7/3v/v)中来制得底部溶液。通过将甲基丙烯酸2-苯基丙-2-酯(7.50g)、甲基丙烯酸(1S,3R,8S)-5-氧代-4-氧杂三环[4.3.1.13,8]十一烷-1-酯(12.23g)、甲基丙烯酸3,5-双(1,1,1,3,3,3-六氟-2-羟基丙-2-基)环己酯(4.97g)和1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙磺酸苯基二苯并噻吩鎓(1.12g)溶解在26.0g乳酸乙酯:γ-丁内酯(3/7v/v)中来制备进料溶液。通过将2.59g引发剂(2,2'-偶氮双(2.4-二甲基戊腈))溶解在2.59g乙腈/四氢呋喃(2/1v/v)中来制备引发剂溶液。在装有水冷凝器和监测烧瓶中反应的温度计的200mL 3颈圆底烧瓶中进行聚合。使用顶置式搅拌器搅拌内含物。反应器装有底部溶液,并且将内含物加热到75℃。使用注射泵经4小时时间段将进料溶液和引发剂溶液进料到反应器中。随后再搅拌内含物2小时,在此之后使用对苯二酚(0.200g)使反应淬灭。将内含物冷却到室温,且从10×(重量)二异丙醚/甲醇95/5(w/w)中沉淀出两次。所获得的聚合物在每一沉淀步骤之后在50℃下在真空中干燥24小时,得到重量平均分子量为5,000道尔顿、分散度为1.5且对应的单体含量为36摩尔%、47摩尔%、12摩尔%和5摩尔%的26克聚合物。

[0095] 实例19

[0096] 光致抗蚀剂组合物的制备和处理.用于制备光致抗蚀剂组合物的非聚合光酸产生剂和光可破坏淬灭剂(统称为“添加剂”)概述在表1中。光致抗蚀剂组合物概述在表2中。实例19正型光致抗蚀剂组合物通过将以下各者组合来制备:组分1,5.33g 10重量%的实例17聚合物于乳酸乙酯中的溶液;组分2,10.373g 2重量%添加剂A-1于乳酸乙酯中的溶液;组分3,0.320g 0.5重量%的四(2-羟丙基)乙二胺于乳酸乙酯中的溶液;组分4,0.356g的2重量%添加剂A-2于乳酸乙酯中的溶液;组分5,0.107g 0.5重量%氟化表面活性剂(Omnova

PF656) 于乳酸乙酯中的溶液;组分6,4.737g乳酸乙酯;和组分7,8.775g 2-羟基异丁酸甲酯。使经调配的抗蚀剂通过0.01微米(μm)聚四氟乙烯(PTFE)过滤器。将由此制备的抗蚀剂旋涂到硅晶片上,软烘烤以去除载体溶剂,并且经由光掩模而暴露于EUV辐射中。随后将成像的抗蚀剂层在110℃下烘烤60秒,并且随后用碱性组合物水溶液显影。

[0097] 表1

添加剂	结构
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	

[0098]

[0099] 对于以下表2,组分1-7对应于在实例19中的描述。方括号中的组分量以单元克表示。

[0100] 表2

[0101]

实例	组分1(聚 合物)	组分2 (PAG)	组分3(淬 灭剂)	组分4 (PDQ)	组分5(表 面活性剂)	组分6 (溶剂)	组分7 (溶剂)
19 (C)	实例17 [5.33]	A-1 [10.37]	[0.320]	A-2 [0.356]	[0.107]	[4.737]	[8.775]
20 (C)	实例16 [9.378]	A-1 [14.79]	[0.563]	A-2 [0.626]	[0.188]	[9.826]	[14.63]

[0102]

21 (C)	实例 18 [8.229]	--	[0.247]	--	[0.165]	[26.61]	[14.75]
22 (C)	实例 14 [55.43]	A-3 [94.24]	[13.31]	--	[1.109]	[48.17]	[87.75]
23 (I)	实例 9 [0.987]*	--	[2.467]	--	[0.197]	[24.64]	[11.70]
24 (I)	实例 10 [0.205]*	--	[0.513]	--	[0.041]	[4.903]	[2.388]
25 (I)	实例 11 [0.247]*	--	[0.617]	--	[0.049]	[6.162]	[2.925]
26 (I)	实例 12 [0.247]*	--	[0.617]	--	[0.049]	[6.162]	[2.925]
27 (I)	实例 11 [15.64]**	--	[0.704]	实例 1 [4.543]* **	[0.235]	[21.25]	[17.64]
28 (I)	实例 12 [15.64]	--	[0.938]	实例 1 [6.057]* **	[0.313]	[33.54]	[23.52]
29 (I)	实例 13 [15.64]	--	[0.938]	实例 1 [6.057] ***	[0.313]	[33.54]	[23.52]
30 (C)	实例 16 [7.867]	A-4 [9.745]	[0.472]	实例 1 [0.762]* **	[0.157]	[9.296]	[11.70]
31 (C)	实例 15 [15.92]	--	[0.478]	--	[0.318]	[25.76]	[17.52]

[0103] *以固体形式添加。

[0104] **以7.50重量%乳酸乙酯溶液形式添加。

[0105] ***以0.5重量%乳酸乙酯形式添加。

[0106] 临界尺寸均匀性.临界尺寸均匀性(CDU)计算为对于十个视野(Fields of View, FOV)测量每一FOV的36个接触孔的3个 σ (三个标准差),所有测量在1:1半间距下的30nm接触孔分辨率的最佳暴露/最佳焦点处进行。每一数据点已经相对标准EUV光致抗蚀剂归一化,所述标准EUV光致抗蚀剂在每一光刻槽中运行以消除变化性和噪音。表3中呈现的结果展示出最低(最佳)CDU值由本发明实例23光致抗蚀剂展现。在表3中,实例23的CDU归一化为1,并且用“◇”标示。相对于所述实例表现差0-5%的比较实例用“●”标示;相对于所述实例表现差5%-15%的比较实例用“■”标示;并且相对于所述实例表现差>15%的比较实例用“□”标示。在表3中,“聚PAG”是指包含50到100摩尔%光酸产生重复单元的聚合物,“聚合物结合的PAG”是指包含量小于50摩尔%的光酸产生重复单元的聚合物,且“游离PAG”是指非聚合物结合的光酸产生剂。

[0107] 表3

[0108]

实例	PAG类型	相对CDU
实例23	聚PAG	◇

比较实例19	聚合物结合的PAG+游离PAG	<input type="checkbox"/>
比较实例31	聚合物结合的PAG	<input type="checkbox"/>
比较实例22	聚合物结合的PAG+游离PAG	<input type="checkbox"/>
比较实例20	聚合物结合的PAG+游离PAG	<input checked="" type="checkbox"/>

[0109] 清除剂量.清除的极紫外线(EUV)剂量测量为在5%剩余膜厚度下的剂量。数据在日本石版印刷技术(Litho Tech Japan,LTJ)EVUES-9000工具上或在Albany MET工具上在奥尔巴尼纽约州立大学(the State University of New York,Albany)的纳米尺寸科学和技术学会(the College of Nanoscale Science and Technology)收集。处理条件是在110°C下软烘烤90秒,在100°C下曝光后烘烤60秒,且在室温下在0.26N氢氧化四甲基铵显影剂中显影30秒。

[0110] 清除剂量结果概述在表4中。本发明实例的23-26的清除剂量值归一化到比较实例21的1.00的值。低于1.00的值代表清除能量剂量的理想的减小。结果展示出,本发明的光致抗蚀剂组合物23-26展现相对于实例21比较清除能量剂量实质上降低。结果与以下假设一致:从聚合物结合的PAG(聚合物结合的PAG+添加剂PAG)进展到聚PAG将产生归因于PAG密度和均匀性的敏感性增加。

[0111] 表4

[0112]

实例	PAG Type	归一化的E ₀
比较实例21	聚合物结合的PAG	1.00
实例23	聚PAG	0.69
实例24	聚PAG	0.64
实例25	聚PAG	0.61
实例26	聚PAG	0.54

[0113] 在表5中,本发明实例27-29归一化到比较实例31的1.00的值。低于1.00的值代表清除能量剂量的理想的减小。结果展示出,本发明的光致抗蚀剂组合物27-29展现相对于实例31比较清除能量剂量降低。结果再次与以下假设一致:从聚合物结合的PAG进展到聚PAG将产生归因于PAG密度和均匀性的敏感性增加。

[0114] 表5

[0115]

实例	PAG类型	归一化的E ₀
比较实例31	聚合物结合的PAG	1.00
实例27	聚PAG	0.83
实例28	聚PAG	0.69

[0116]

实例29	聚PAG	0.97
------	------	------

[0117] 对比度斜率.EUV对比度斜率测量为在正型显影期间在95%与5%膜厚度之间对比度曲线的斜率。数据在日本石版印刷技术(LTJ)EVUES-9000工具上或在Albany MET工具上在奥尔巴尼纽约州立大学的纳米尺寸科学和技术学会收集。处理条件是在110°C下软烘烤90秒,在100°C下曝光后烘烤60秒,且在室温下在0.26N氢氧化四甲基铵显影剂中显影30秒。

在表6中,比较实例30的对比度斜率归一化为1.00,并且用“◇”标示。相对于比较实例胜过10%-20%的本发明实例用“■”标示;且相对于比较实例胜过>20%的本发明实例用“□”标示。结果展示出,对于对比度斜率特性,本发明的实例27胜过比较实例30至少10%,且本发明实例28和29胜过比较实例30至少20%。

[0118] 表6

[0119]

实例	PAG类型	相对对比度斜率
比较实例30	聚合物结合的PAG+游离PAG	◇
实例27	聚PAG	■
实例28	聚PAG	□
实例29	聚PAG	□

[0120] 在表7中,比较实例19的对比度斜率归一化为1,并且用“◇”标示。胜过比较实例>20%的本发明实例用“□”标示。结果展示出,对于对比度斜率特性,本发明实例23-26胜过比较实例21至少20%。结果与以下假设一致:从聚合物结合的PAG进展到聚PAG将产生更大(更负性)对比度斜率。

[0121] 表7

[0122]

实例	PAG类型	相对对比度斜率
比较实例21	聚合物结合的PAG	◇
实例23	聚PAG	□
实例24	聚PAG	□
实例25	聚PAG	□
实例26	聚PAG	□

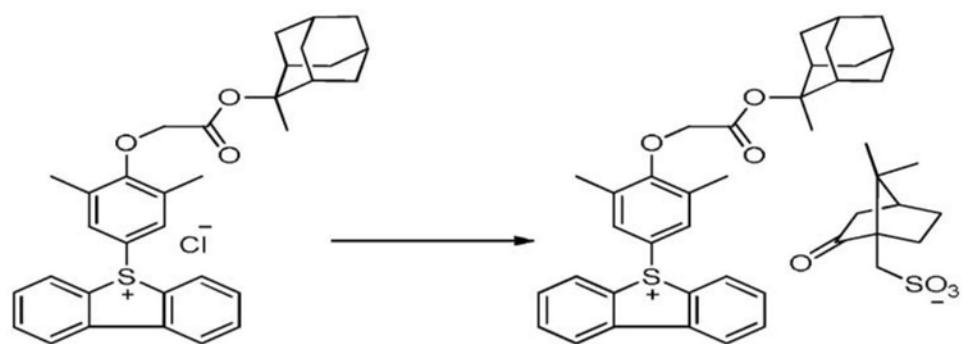


图1

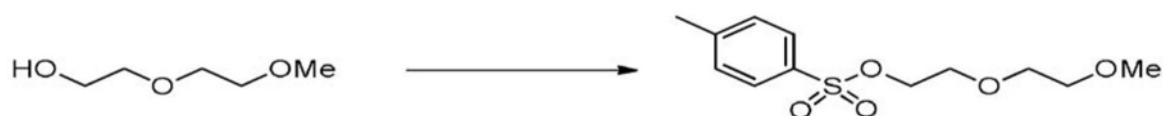


图2

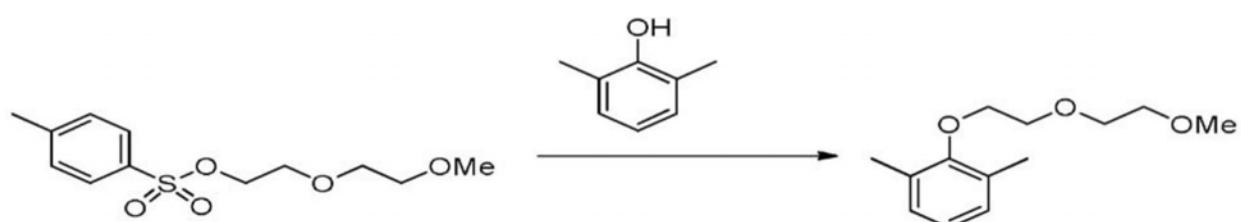


图3

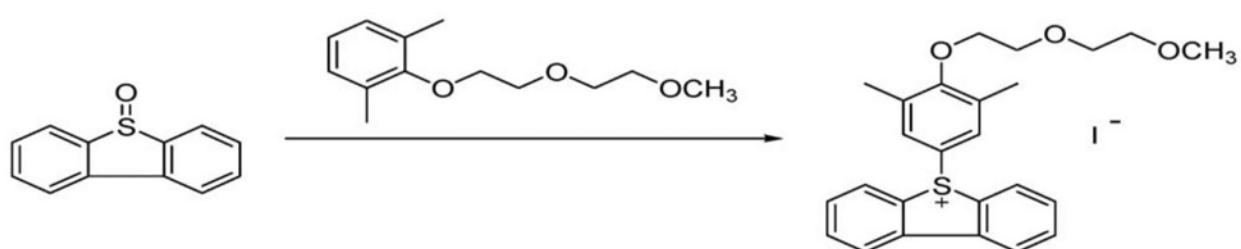


图4

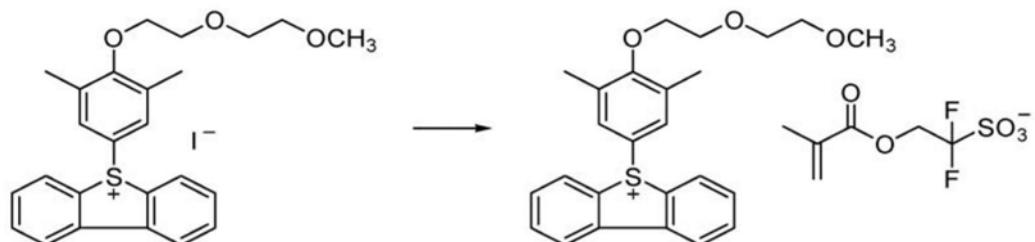


图5

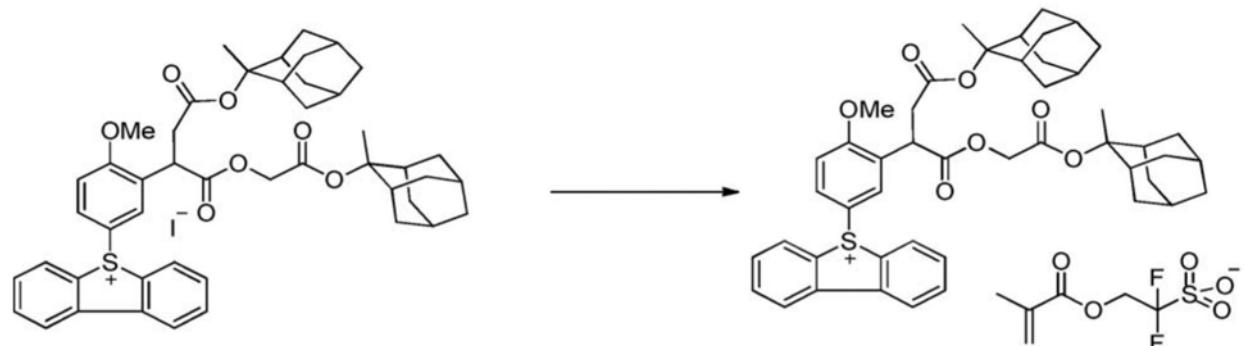


图6

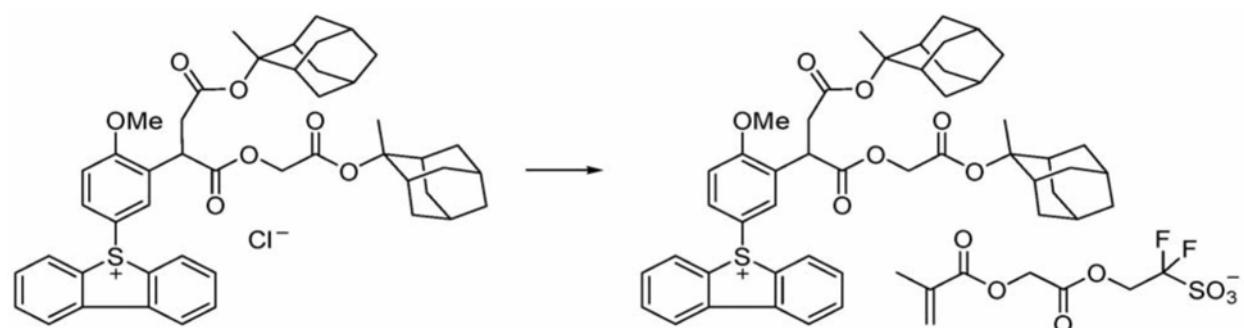


图7

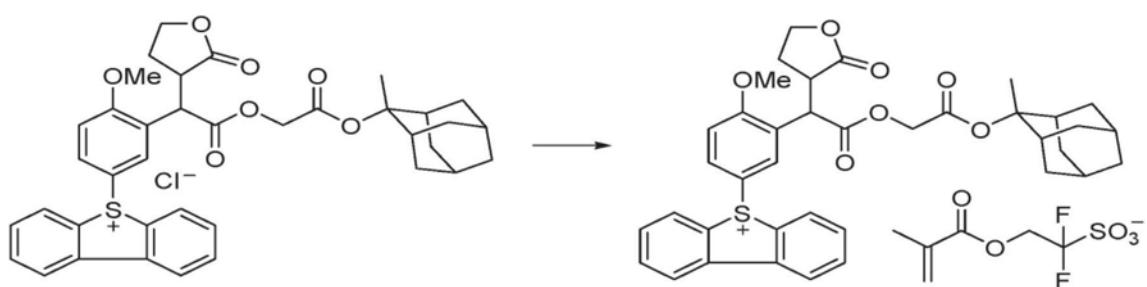


图8

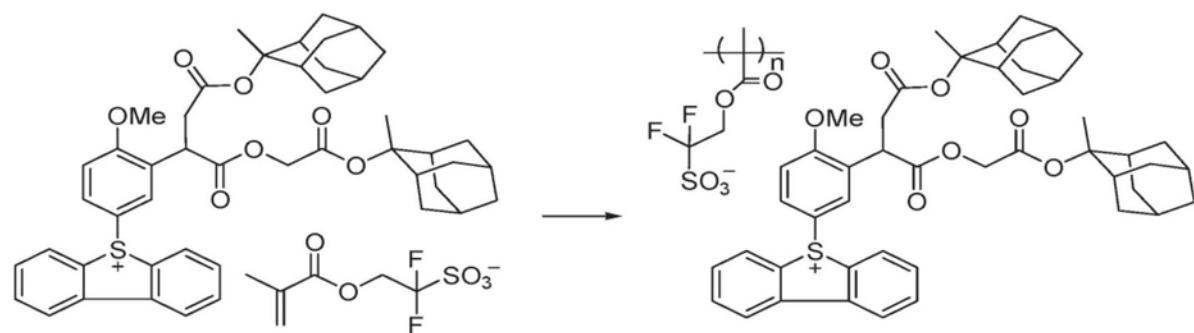


图9

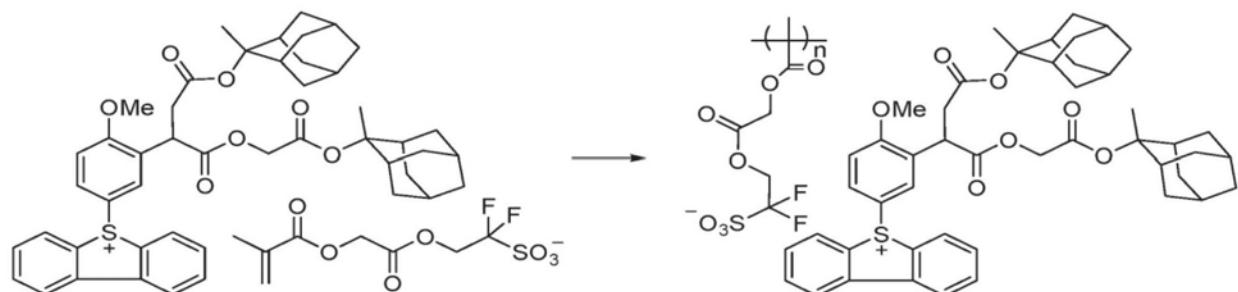


图10

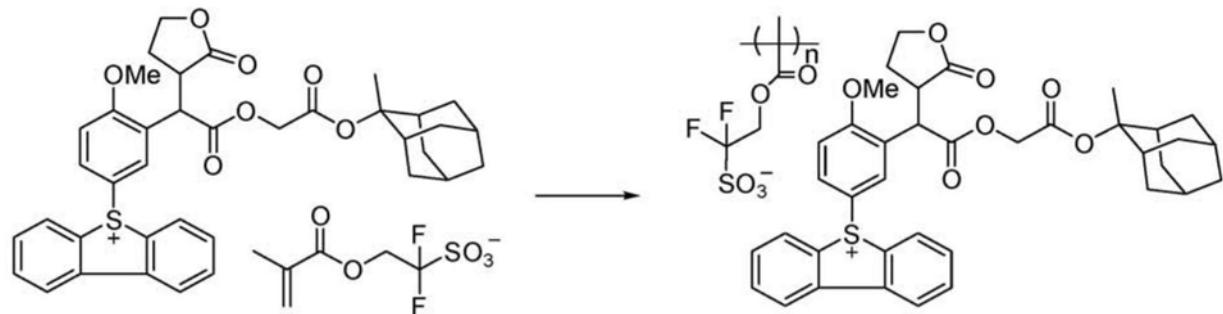


图11

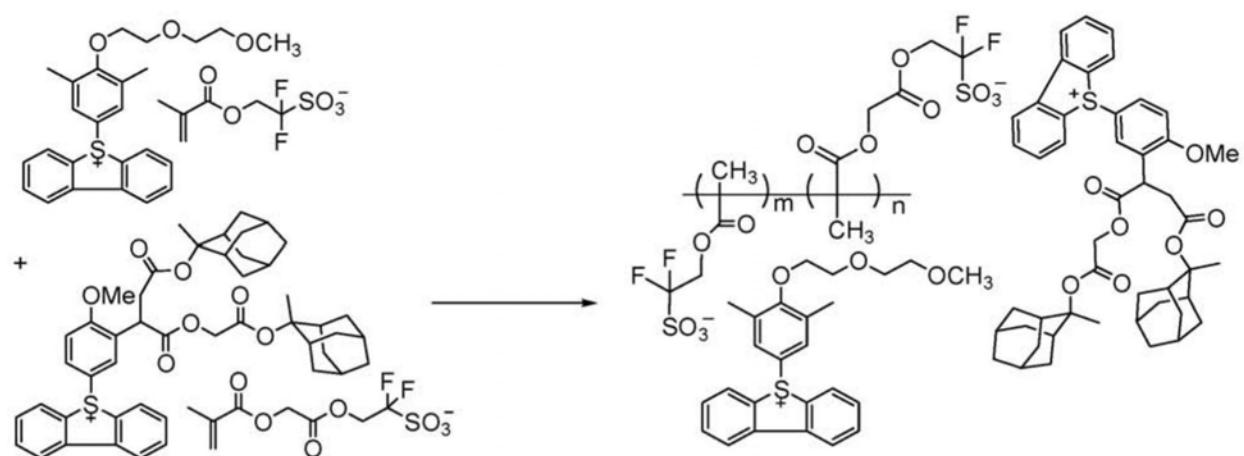


图12

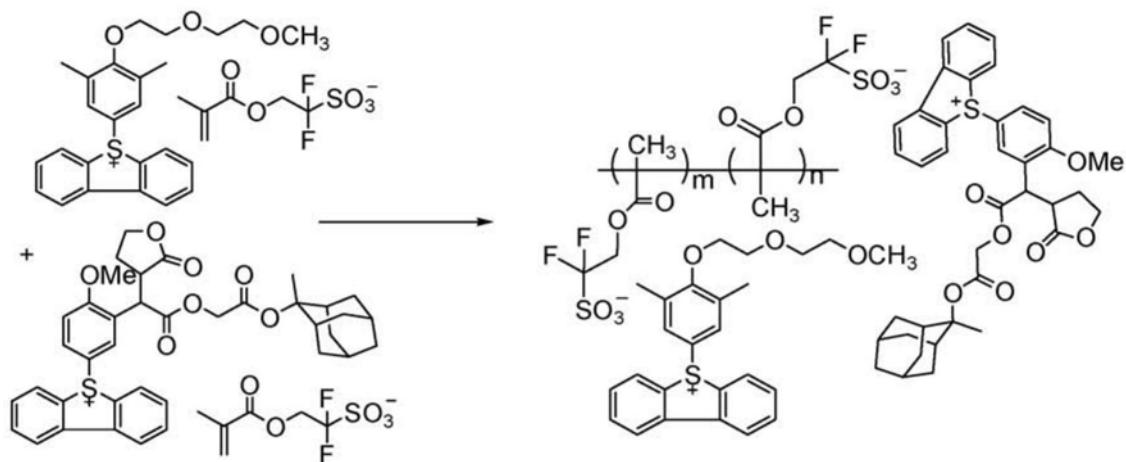


图13