

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 14/18

G03C 1/73



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819299.3

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675264A

[22] 申请日 2003.8.8 [21] 申请号 03819299.3

[30] 优先权

[32] 2002.8.9 [33] US [31] 60/402,350

[32] 2003.1.16 [33] US [31] 60/440,504

[86] 国际申请 PCT/US2003/025022 2003.8.8

[87] 国际公布 WO2004/014964 英 2004.2.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.16

[71] 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 A·E·费林 F·L·查特三世

V·A·佩特罗夫 B·E·斯马特

W·B·法纳姆

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

权利要求书 9 页 说明书 28 页

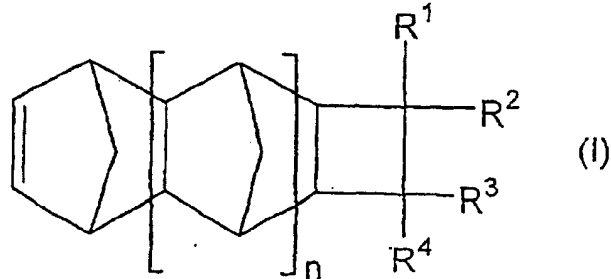
[54] 发明名称 用作光致抗蚀剂的具有带稠合 4 - 元碳环的多环基团的氟化聚合物和用于微石印术的方法

[57] 摘要

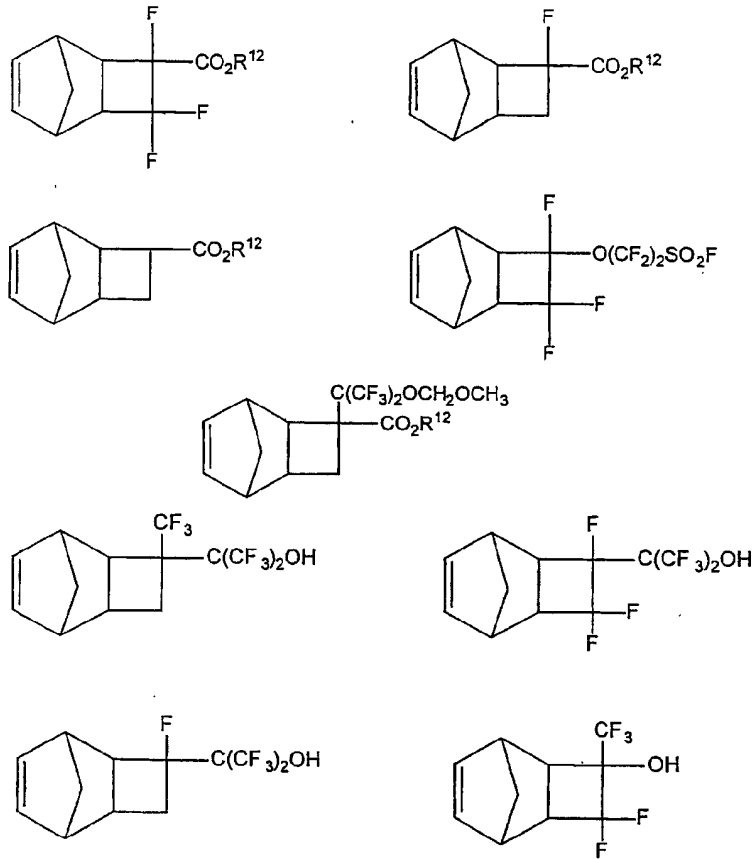
本发明提供了一种新颖的含氟共聚物，它包含至少一种氟烯烃，至少一种带有稠合 4 - 元碳环的多环烯不饱和单体，和任选的其它组分。聚合物可用作光成像组合物，特别是光致抗蚀剂组合物（阳图制版和/或阴图制版），在制备半导体器械中用于成像。聚合物特别可用于具有高 UV 透明度（特别是在短波长处，如 157 纳米处）的光致抗蚀剂组合物中，作为光致抗蚀剂组合物的基料树脂，并可潜在地用于其它使用方面。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚合物，它包含：  
 a) 从具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的烯不饱和化合物  
 5 中衍生出来的至少一种重复单元；和  
 (b) 从具有下式结构的烯不饱和的化合物中衍生出来的至少一种重复单元：



- 其中  $n$  是 0, 1 或 2；  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H,  $OR^5$ , 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的  
 10 有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基, Y,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或是  $OR^6Y$ ;  
 Y 是  $COZ$  或  $SO_2Z$ ;  
 $R^5$  是氢或酸不稳定性保护基团;  
 $R_f$  和  $R_f'$  是相同的或不同的 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或它们结合在一起形成  $(CF_2)_m$ , 其中  $m$  为 2-10;  
 15  $R^6$  是任选地被卤素或醚氧基取代的有 1-20 个碳原子的烯基;  
 Z 是 OH, 卤素或  $OR^7$ ; 和  
 $R^7$  是有 1-20 个碳原子的烷基, 条件是  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一种是 Y,  $OR^5$ ,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或  $OR^6Y$ , 和条件是若  $R^1$ (或  $R^3$ )是 OH, 则  $R^2$ (或  $R^4$ )不是 OH 或卤素。  
 20 2. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 其中具有结构 (I) 的化合物选自:



其中 R<sup>12</sup> 是 1-20 个碳原子的烷基。

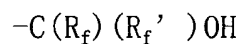
3. 根据权利要求 1 所述的聚合物，其中具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的至少一种烯不饱和化合物是包含 2-20 个碳原子的氟烯烃。

5 4. 根据权利要求 3 所述的聚合物，其中氟烯烃选自四氟乙烯；六氟丙烯；氯三氟乙烯；氟乙烯；1,1-二氟乙烯；全氟-(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)；全氟-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)；CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>t</sub>CF=CF<sub>2</sub>，其中 t 是 1 或 2；R<sub>f</sub>"OCF=CF<sub>2</sub>，其中 R<sub>f</sub>"是有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基。

5. 根据权利要求 4 所述的聚合物，其中氟烯烃是四氟乙烯。

10 6. 根据权利要求 1 所述的聚合物，它进一步包含含有氟醇基团或被保护的氟醇基团的单元。

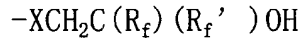
7. 根据权利要求 6 所述的聚合物，其中氟醇基团或被保护的氟醇基团衍生自含有具有下式结构的氟醇基团的至少一种烯不饱和化合物：



15 其中 R<sub>f</sub> 和 R<sub>f</sub>' 相同或不同，为有 1-10 个碳原子的氟代烷基，或两者结合在一起形成 (CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>，其中 m 是 2-10。

8. 根据权利要求 7 所述的聚合物, 其中  $R_f$  和  $R_f'$  是全氟烷基。

9. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 它进一步包含含有具有下式结构的氟醇基团的单元:

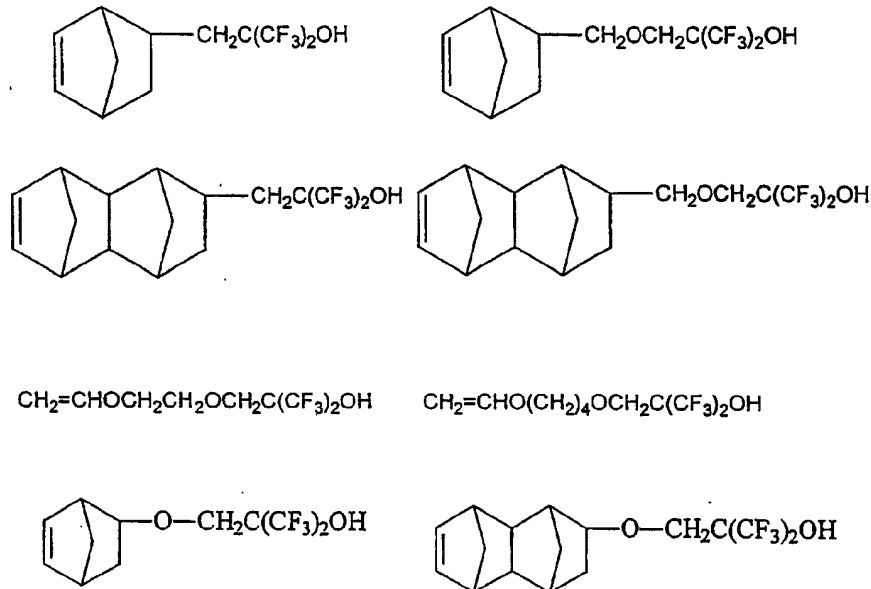


5 其中  $R_f$  和  $R_f'$  是相同或不同的, 为有 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或两者结合在一起形成  $(CF_2)_m$ , 其中  $m$  是 2-10;  $X$  是选自元素周期表的 VA 族和 VIA 族的元素。

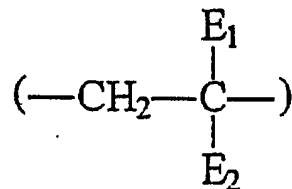
10. 根据权利要求 9 所述的聚合物, 其中  $X$  选自氧、硫、氮和磷。

11. 根据权利要求 10 所述的聚合物, 其中  $X$  是氧。

10 12. 根据权利要求 7 所述的聚合物, 其中氟醇基团或被保护的氟醇基团是衍生自选自下列的单体:



13. 根据权利要求 1 所述的聚合物, 它进一步包含至少一种含酸的结构单元或含被保护酸的结构单元:



15

其中  $E_1$  是 H 或  $C_1-C_{12}$  烷基;  $E_2$  是  $CO_2E_3$ , 或  $SO_3E$ , 或是其它酸性基团;  $E$  和  $E_3$  独立地选自 H、未取代的  $C_1-C_{12}$  烷基, 和被杂原子取代的  $C_1-C_{12}$  烷基。

14. 根据权利要求 13 所述的聚合物，其中杂原子选自氧，氮，硫，卤素和磷原子。

15. 根据权利要求 14 所述的聚合物，其中杂原子是氧，被杂原子取代的  $C_1 - C_{12}$  烷基进一步包括羟基。

5 16. 根据权利要求 13 所述的聚合物，其中含酸基团或被保护的含酸基团衍生自含羧酸的单体。

17. 根据权利要求 13 所述的聚合物，其中含酸基团或被保护的含酸基团衍生自选自丙烯酸叔丁酯；丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯；丙烯酸 2-甲基-2-降冰片酯和丙烯酸。

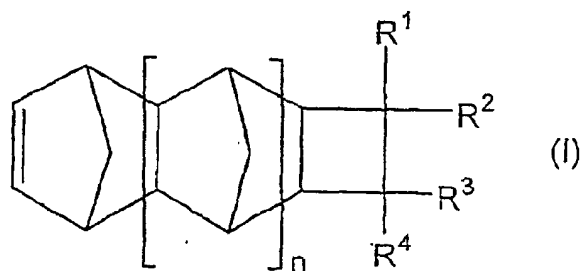
10 18. 根据权利要求 1 所述的聚合物，它进一步包括至少一种衍生自极性单体的基团。

19. 一种光致抗蚀剂组合物，包含：

(1) 含氟聚合物，所述的含氟聚合物包含：

15 (a) 从具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的烯不饱和化合物中衍生出来的至少一种重复单元；和

(b) 从具有下式结构的烯不饱和的化合物中衍生出来的至少一种重复单元：



其中  $n$  是 0, 1 或 2；

20  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H,  $OR^5$ , 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基, Y,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或是  $OR^6Y$ ;

Y 是  $COZ$  或  $SO_2Z$ ;

$R^5$  是氢或酸不稳定性保护基团；

$R_f$  和  $R_f'$  是相同的或不同的 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或它们结合在一起形成  $(CF_2)_m$ , 其中  $m$  为 2-10;

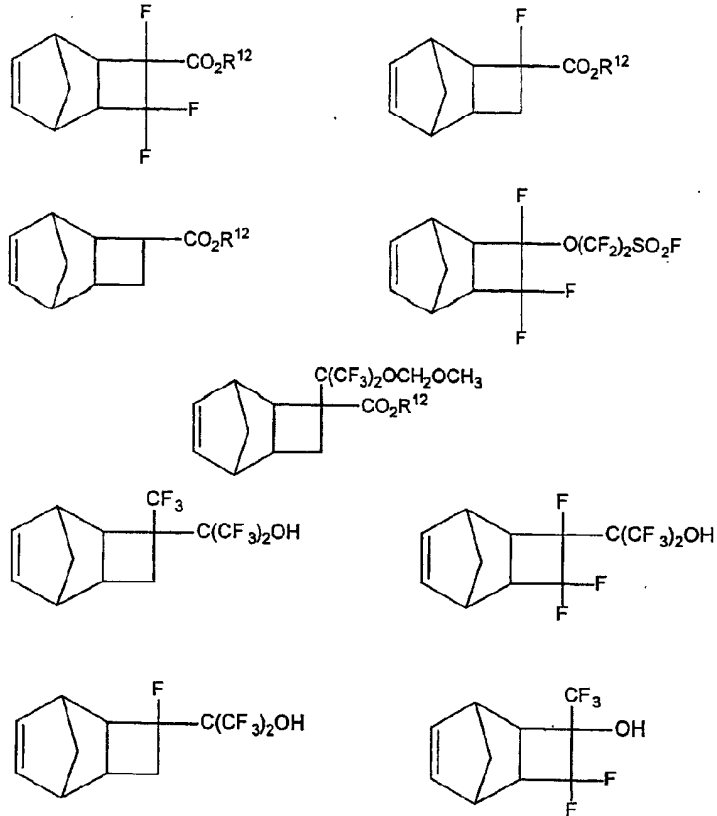
25  $R^6$  是任选地被卤素或醚氧基取代的有 1-20 个碳原子的烯基；

Z 是 OH, 卤素或  $OR^7$ ; 和

$R^7$  是有 1-20 个碳原子的烷基，条件是  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一种是 Y,  $OR^5$ ,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或  $OR^6Y$ , 和条件是若  $R^1$  (或  $R^3$ ) 是 OH, 则  $R^2$  (或  $R^4$ ) 不是 OH 或卤素; 和

(2) 光活性组分。

- 5 20. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中在含氟聚合物中具有结构 (I) 的单体选自:



其中  $R^{12}$  是 1-20 个碳原子的烷基。

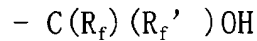
- 10 21. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中 (a) 是包含 2-20 个碳原子的氟烯烃。

22. 根据权利要求 21 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中氟烯烃选自四氟乙烯; 六氟丙烯; 氯三氟乙烯; 氟乙烯; 1,1-二氟乙烯; 全氟-(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯); 全氟-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环);  $CF_2=CF_0(CF_2)_tCF=CF_2$ , 其中 t 是 1 或 2;  $R_f''OCF=CF_2$ , 其中  $R_f''$  是有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基。

- 15 23. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中氟烯烃是四氟乙烯。

24. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物，其中含氟聚合物进一步包含含有氟醇基团或被保护的氟醇基团的单元。

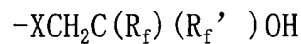
25. 根据权利要求 24 所述的光致抗蚀剂组合物，其中氟醇基团或被保护的氟醇基团衍生自含有具有下式结构的氟醇基团的至少一种烯不饱和化合物：  
5



其中  $R_f$  和  $R_f'$  相同或不同，为有 1-10 个碳原子的氟烷基，或两者结合在一起形成  $(CF_2)_m$ ，其中  $m$  是 2-10。

26. 根据权利要求 25 所述的光致抗蚀剂组合物，其中  $R_f$  和  $R_f'$  是全氟烷基。  
10

27. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物，其中含氟聚合物进一步包含具有下式结构的氟醇基团：

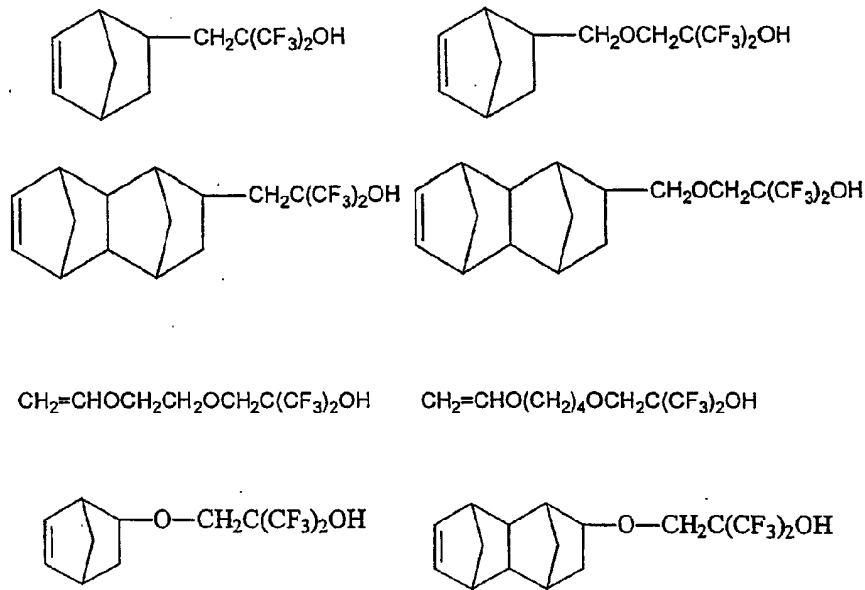


其中  $R_f$  和  $R_f'$  是相同或不同的，为有 1-10 个碳原子的氟代烷基，或两者结合在一起形成  $(CF_2)_m$ ，其中  $m$  是 2-10； $X$  是选自元素周期表的 VA 族和 VIA 族的元素。  
15

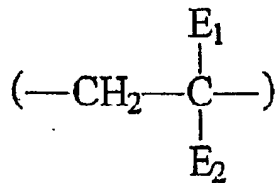
28. 根据权利要求 27 所述的光致抗蚀剂组合物，其中  $X$  选自氧、硫、氮和磷。

29. 根据权利要求 28 所述的光致抗蚀剂组合物，其中  $X$  是氧。

30. 根据权利要求 25 所述的光致抗蚀剂组合物，其中含氟醇基团或被保护的氟醇基团的单体是选自下列的单体：  
20



31. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中含氟聚合物进一步包含至少一种含酸的结构单元或含被保护酸的结构单元:



5      其中  $\text{E}_1$  是 H 或  $\text{C}_1\text{---C}_{12}$  烷基;  $\text{E}_2$  是  $\text{CO}_2\text{E}_3$ ,  $\text{SO}_3\text{E}$ , 或是其它酸性基团; E 和  $\text{E}_3$  独立地选自 H、未取代的  $\text{C}_1\text{---C}_{12}$  烷基, 和被杂原子取代的  $\text{C}_1\text{---C}_{12}$  烷基。

32. 根据权利要求 31 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中杂原子选自氧, 氮, 硫, 卤素和磷原子。

33. 根据权利要求 32 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中杂原子是氧, 被杂  
10 原子取代的  $\text{C}_1\text{---C}_{12}$  烷基进一步包括羟基。

34. 根据权利要求 31 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中含酸基团或被保护的含酸基团衍生自含羧酸的单体。

35. 根据权利要求 34 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中含酸基团或被保护的含酸基团选自丙烯酸叔丁酯; 丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯; 丙烯酸 2-甲基  
15 -2-降冰片酯和丙烯酸。

36. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中含氟聚合物进一步

包括至少一种衍生自极性单体的基团。

37. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物，其中光活性组分是光酸产生剂。

38. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物，它进一步包含溶解抑制  
5 剂。

39. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物，它进一步包含溶剂。

40. 根据权利要求 39 所述的光致抗蚀剂组合物，其中溶剂选自醚酯；酮；酯；二元醇醚；取代烃；芳烃；氟代溶剂和超临界  $\text{CO}_2$ 。

41. 根据权利要求 19 所述的光致抗蚀剂组合物，它进一步包含选自碱、  
10 表面活性剂、分辨率增强剂、粘合促进剂、残留物减少剂、涂覆助剂、增塑剂和玻璃化转变温度修饰剂的添加剂。

42. 一种涂覆基底，它包括：

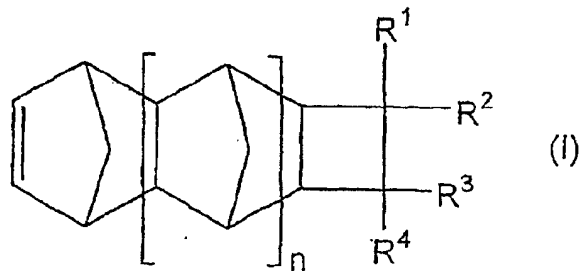
(1) 基底；和

(2) 光致抗蚀剂组合物，所述组合物包含：

15 (a) 含氟聚合物，所述的含氟聚合物包含衍生自下列的重复单元：

(i) 从具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的烯不饱和化合物中衍生出来的至少一种重复单元；和

(ii) 从具有下式结构的烯不饱和的化合物中衍生出来的至少一种重复单元：



20

其中  $n$  是 0, 1 或 2；

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H,  $\text{OR}^5$ , 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基, Y,  $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^5$ ,  $\text{R}^6\text{Y}$  或是  $\text{OR}^6\text{Y}$ ;

Y 是  $\text{COZ}$  或  $\text{SO}_2\text{Z}$ ;

25

$\text{R}^5$  是氢或酸不稳定性保护基团；

$\text{R}_f$  和  $\text{R}_f'$  是相同的或不同的 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或它们结合在一

起形成  $(CF_2)_m$ ，其中  $m$  为 2-10；

$R^6$  是任选地被卤素或醚氧基取代的有 1-20 个碳原子的烯基；

$Z$  是 OH，卤素或  $OR^7$ ；和

$R^7$  是有 1-20 个碳原子的烷基，条件是  $R^1$ ， $R^2$ ， $R^3$  和  $R^4$  中的至少一种是 Y，

5  $OR^5$ ， $C(R_f)(R_f')OR^5$ ， $R^6Y$  或  $OR^6Y$ ，和条件是若  $R^1$ (或  $R^3$ )是 OH，则  $R^2$ (或  $R^4$ )不是 OH 或卤素；和

(b) 光活性组分。

43. 根据权利要求 42 所述的涂覆基底，其中基底是微电子晶片。

44. 根据权利要求 43 所述的涂覆基底，其中微电子晶片包括选自硅、二  
10 氧化硅、氧氮化硅和氮化硅的材料。

45. 四环烷烃和苯甲酸氟烷酯化合物的反应产物。

用作光致抗蚀剂的具有带稠合 4-元碳环的多环基团的氟化聚合物和用于微石印术的方法

5

### 发明背景

本发明涉及包含至少一种氟烯烃、至少一种具有稠合 4-元环的多环烯不饱和单体和任选的其它组分的含氟聚合物。聚合物可用作光成像组合物，特别是光致抗蚀剂组合物（阳图制版和/或阴图制版），在制备半导体器械中用于成像。聚合物特别可用于具有高 UV 透明度（特别是在短波长处，如 157 纳米处）的光致抗蚀剂组合物中，作为光致抗蚀剂组合物的基料树脂，并可潜在地用于其它使用方面。

人们很需要能用于在 193 纳米或更低波长，特别是 157 纳米处不仅具有高的透明性，而且还有其它合适的关键性质，包括良好的等离子体抗蚀性和粘合性的抗蚀剂组合物。

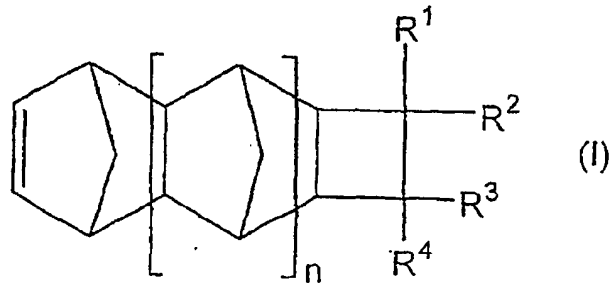
15

### 发明概述

第一方面，本发明提供了一种含氟聚合物，包括：

(a) 从具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的烯不饱和化合物中衍生出来的至少一种重复单元；和

20 (b) 从具有下式结构的烯不饱和的化合物中衍生出来的至少一种重复单元：



其中 n 是 0, 1 或 2；

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地是 H, OR<sup>5</sup>, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基, Y, C(R<sub>f</sub>)(R<sub>f</sub>')OR<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>Y 或是 OR<sup>6</sup>Y;

25 Y 是 COZ 或 SO<sub>2</sub>Z;

R<sup>5</sup> 是氢或酸不稳定性保护基团;

$R_f$  和  $R_f'$  是相同的或不同的 1-10 个碳原子的氟代烷基，或它们结合在一起形成  $(CF_2)_m$ ，其中  $m$  为 2-10；

$R^6$  是任选地被卤素或醚氧基取代的有 1-20 个碳原子的烯基；

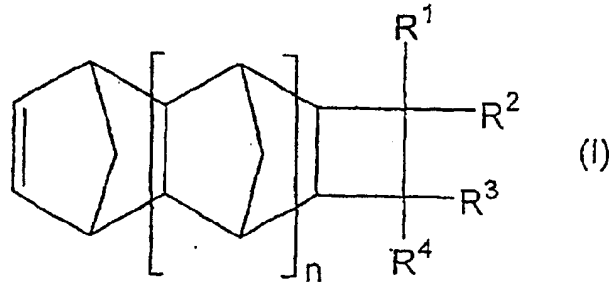
$Z$  是 OH，卤素或  $OR^7$ ；和

- 5  $R^7$  是有 1-20 个碳原子的烷基，条件是  $R^1$ ， $R^2$ ， $R^3$  和  $R^4$  中的至少一种是  $OR^5$ ， $Y$ ， $C(R_f)(R_f')OR^5$ ， $R^6Y$  或  $OR^6Y$ ，和条件是若  $R^1$  (或  $R^3$ ) 是 OH，则  $R^2$  (或  $R^4$ ) 不是 OH 或卤素。

第二方面，本发明提供了一种光致抗蚀剂组合物，它包括：(1) 含氟聚合物：所述的聚合物包含：

- 10 (a) 从具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的烯不饱和化合物中衍生出来的至少一种重复单元；和

(b) 从具有下式结构的烯不饱和的化合物中衍生出来的至少一种重复单元：



其中  $n$  是 0, 1 或 2；

- 15  $R^1$ ， $R^2$ ， $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H， $OR^5$ ，卤素，任选地被卤素或醚氧基所取代的有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基， $Y$ ， $C(R_f)(R_f')OR^5$ ， $R^6Y$  或是  $OR^6Y$ ；

$Y$  是  $COZ$  或  $SO_2Z$ ；

$R^5$  是氢或酸不稳定性保护基团；

- 20  $R_f$  和  $R_f'$  是相同的或不同的 1-10 个碳原子的氟代烷基，或它们结合在一起形成  $(CF_2)_m$ ，其中  $m$  为 2-10；

$R^6$  是任选地被卤素或醚氧基取代的有 1-20 个碳原子的烯基；

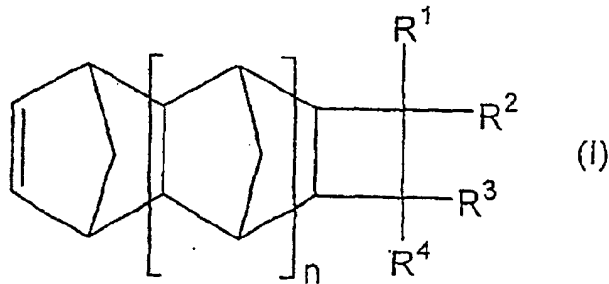
$Z$  是 OH，卤素或  $OR^7$ ；和

- 25  $R^7$  是有 1-20 个碳原子的烷基，条件是  $R^1$ ， $R^2$ ， $R^3$  和  $R^4$  中的至少一种是  $OR^5$ ， $Y$ ， $C(R_f)(R_f')OR^5$ ， $R^6Y$  或  $OR^6Y$ ，和条件是若  $R^1$  (或  $R^3$ ) 是 OH，则  $R^2$  (或  $R^4$ ) 不是 OH 或卤素。

(2) 光活性组分。

第三方面，本发明提供了涂覆基底，包括：

- (1) 基底；和
- (2) 光致抗蚀剂组合物，它包括：
  - (a) 含氟聚合物：所述的聚合物包含：
    - 5 (i) 从具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的烯不饱和化合物中衍生出来的至少一种重复单元；和
    - (ii) 从具有下式结构的烯不饱和的化合物中衍生出来的至少一种重复单元：



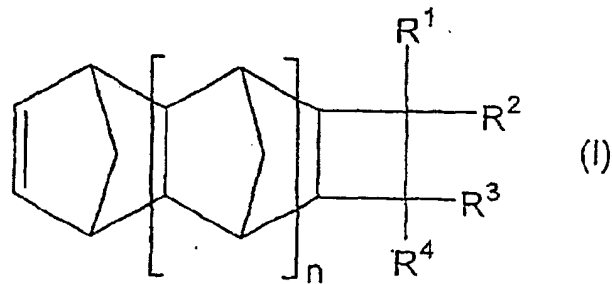
- 10 其中  $n$  是 0, 1 或 2；
- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H,  $OR^5$ , 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基, Y,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或是  $OR^6Y$ ；
- Y 是  $COZ$  或  $SO_2Z$ ；
- $R^5$  是氢或酸不稳定性保护基团；
- 15  $R_f$  和  $R_f'$  是相同的或不同的 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或它们结合在一起形成  $(CF_2)_m$ , 其中  $m$  为 2-10；
- $R^6$  是任选地被卤素或醚氧基取代的有 1-20 个碳原子的烯基；
- Z 是 OH, 卤素或  $OR^7$ ；和
- $R^7$  是有 1-20 个碳原子的烷基, 条件是  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一种是  $OR^5$ ,
- 20 Y,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或  $OR^6Y$ , 和条件是若  $R^1$  (或  $R^3$ ) 是 OH, 则  $R^2$  (或  $R^4$ ) 不是 OH 或卤素；和
- (c) 光活性组分。

### 发明详述

### 氟代(共)聚合物

- 25 本发明的含氟聚合物或共聚物包含至少一种从有氟原子共价连接到烯不饱和碳原子上的烯不饱和化合物中衍生出来的重复单元, 和至少一种从下式

结构的烯不饱和化合物中衍生出来的重复单元：



其中  $n$  是 0, 1 或 2；

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  独立地是 H,  $OR^5$ , 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的  
5 有 1-10 个碳原子的烷基或烷氧基, Y,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或是  $OR^6Y$ ;

Y 是  $COZ$  或  $SO_2Z$ ;

$R^5$  是氢或酸不稳定性保护基团;

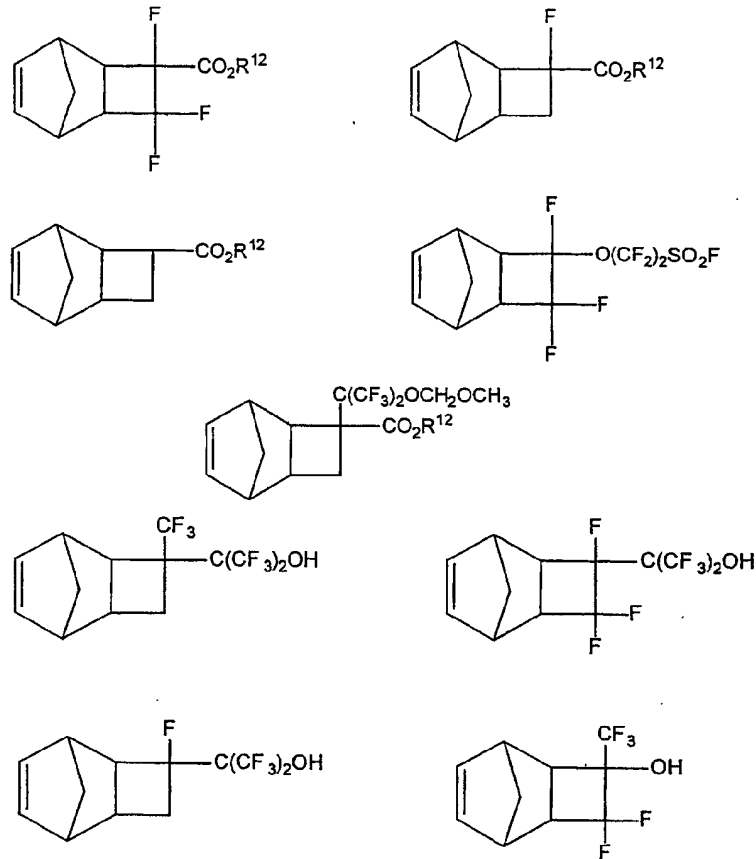
$R_f$  和  $R_f'$  是相同的或不同的 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或它们结合在一起  
10 起形成  $(CF_2)_m$ , 其中  $m$  为 2-10;

$R^6$  是任选地被卤素或醚氧基取代的有 1-20 个碳原子的烯基;

Z 是 OH, 卤素或  $OR^7$ ; 和

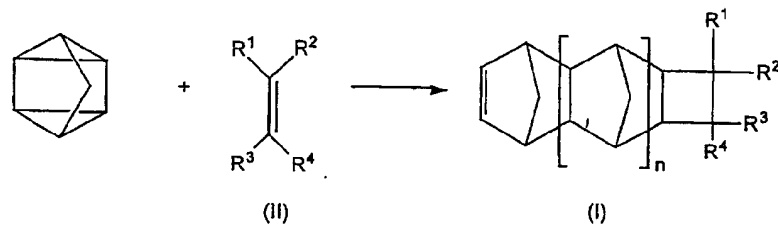
$R^7$  是有 1-20 个碳原子的烷基, 条件是  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和  $R^4$  中的至少一种是  $OR^5$ ,  
Y,  $C(R_f)(R_f')OR^5$ ,  $R^6Y$  或  $OR^6Y$ , 和条件是若  $R^1$ (或  $R^3$ )是 OH, 则  $R^2$ (或  $R^4$ )  
不是 OH 或卤素。

15 在本发明的范围内, 一些示例性、但非限制性的结构式 (I) 的代表性单  
体如下所示:



其中  $R^{12}$  是 1-20 个碳原子的烷基，典型的是能形成或重排成叔阳离子的 4-20 个碳原子的烷基，最典型的是叔丁基。

可这样制备式 (I) 化合物中  $n=0$  的化合物:如下所示,使结构 (II) 的  
5 不饱和化合物与四环烃(四环-[2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]庚烷)进行环加成反应。

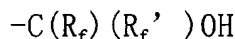


反应可在约  $0^{\circ}\text{C}$  到约  $200^{\circ}\text{C}$  下,更典型的是约  $30^{\circ}\text{C}$  到约  $150^{\circ}\text{C}$  下,在有或没有惰性溶剂,如二乙醚的存在下进行。对于在一种或多种反应试剂或溶剂的沸点以上的温度下进行的反应,典型的是使用封闭反应器,以避免挥发性  
10 成份损失。 $n$  值高(即  $n=1$  或  $2$ )的结构 (I) 化合物可如现有技术公知的那样通过使  $n=0$  的结构式 (I) 化合物与环戊二烯反应来制备得到。结构式 (I) 化合物也可从  $R_5$  是苯甲酸酯基团的中间体中形成。这类中间体可为四环烷烃和氟烷基苯甲酸酯(其特例为 1,1,3,3,3-五氟-2-丙基苯甲酸酯)的反应产

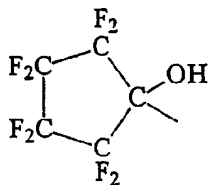
物。典型的是，当芳族中间体形成时，在聚合前通过水解除去芳基。

含氟共聚物也包含衍生自至少一种含有至少一种氟原子连接到烯不饱和碳上的烯不饱和化合物的重复单元。氟烯烃包含 2-20 个碳原子。代表性的氟烯烃包括，但不限于，四氟乙烯，六氟丙烯，氯三氟乙烯，1,1-二氟乙烯，5 氟乙烯，全氟代-(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)，全氟代-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)， $CF_2=CF(O)(CF_2)_tCF=CF_2$ ，其中 t 是 1 或 2， $R_f''OCF=CF_2$ ，其中  $R_f''$  是有 1-10 个碳原子的饱和氟烷基。优选的共聚单体是四氟乙烯。

本发明的共聚物可进一步包含一种或多种其它共聚单体。例如，本发明的共聚物也可包含氟醇基团。氟醇基团可衍生自含有具有下式结构的氟醇基团的烯不饱和化合物：

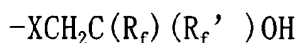


其中  $R_f$  和  $R_f'$  是相同或不同的有 1-10 个碳原子的氟代烷基，或两者结合在一起形成  $(CF_2)_m$ ，其中 m 是 2-10。短语“结合在一起”表示  $R_f$  和  $R_f'$  不是分开的、不连续的氟代烷基，而是它们形成了一个环结构，例如如下所示的 5-元环结构：



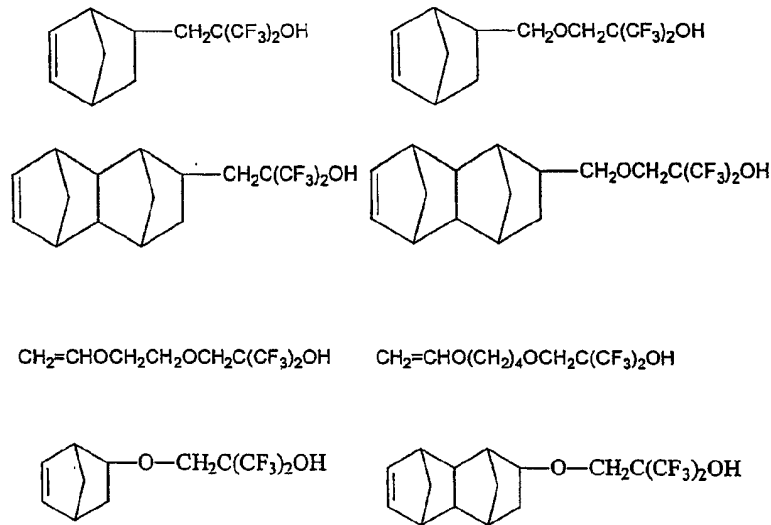
根据本发明的  $R_f$  和  $R_f'$  可为没有限制的部分氟代的烷基，但其氟化程度必须足使氟醇官能团的羟基（-OH）带有酸性，结果羟基上的质子可基本上在碱性介质（如氢氧化钠水溶液或四烷基氢氧化铵溶液）中除去。根据本发明优选的例子，在氟代醇官能团的氟代烷基中应有足够的氟取代基存在，结果使羟基的 pKa 值为  $5 < pKa < 11$ 。优选的是， $R_f$  和  $R_f'$  各自为 1-5 个碳原子的氟代烷基，最好是  $R_f$  和  $R_f'$  都是三氟甲基（ $CF_3$ ）。

氟化聚合物、光致抗蚀剂和本发明的方法可进一步包括含有具有下列结构的氟醇官能团的单体：

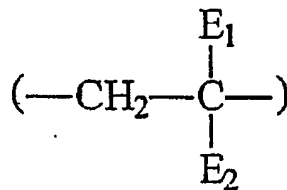


其中  $R_f$  和  $R_f'$  如上所述。X 是选自元素周期表（CAS 版本）的 VA 族和 VIA 族的元素，例如氧、硫、氮和磷。氧是优选的 X 基团。

下面给出本发明范围里的含有氟醇官能团的示例性但非限定性的代表性共聚单体：



共聚物可进一步包括至少一种含酸或被保护的含酸结构单元：



5

其中  $\text{E}_1$  是 H 或  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  烷基； $\text{E}_2$  是  $\text{CO}_2\text{E}_3$ ,  $\text{SO}_3\text{E}$ , 或其它酸性基团； $\text{E}$  和  $\text{E}_3$  独立地选自 H, 未取代  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  烷基, 杂原子取代的  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  烷基。合适的杂原子包括氧、氮、硫、卤素和磷原子。当杂原子是氧时, 取代基可为羟基, 如 2-羟基乙基丙烯酸酯, 或为醚基团, 如 2-甲氧基乙基丙烯酸酯。当杂原子是 N

10 时, 取代基可为氰基, 如 2-氰基乙基丙烯酸酯。烷基可含有 1-12 个碳原子, 优选的是 1-8 个碳原子。对于水性可加工性 (水性显影) 的优选的含酸聚合物, 特别是作为光致抗蚀剂组合物中的粘合剂, 可为含羧酸的共聚物。羧酸基团的水平典型的是通过使水性碱性显影剂中的显影良好所需的量最优化来决定。另外的单体可为丙烯酸酯。丙烯酸叔烷酯, 如丙烯酸叔丁酯和丙烯酸 2-

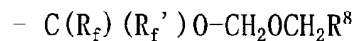
15 甲基-2-金刚烷酯和丙烯酸 2-甲基-2-降冰片 (norbornyl) 酯可作为酸不稳定性官能团用于成像 (如上所讨论的那样)。其它的丙烯酸酯类化合物, 如丙烯酸, 丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丙酯, 丙烯酸 2-羟乙酯, 丙烯酸 2-甲氧基乙酯, 丙烯酸 2-氰基乙酯, 丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸 2,2,2-三氟乙

酯可用来修饰聚合物的粘合性或溶解度，特别是对于用于光致抗蚀剂组合物的情况。在一个实施方案中，丙烯酸叔丁酯可插入聚合物中，这样引入了酸不稳定叔丁基酯基团。

5 极性单体，如乙酸乙烯酯也可并入共聚物中以帮助水性显影，或修饰聚合物性质。

聚合物的氟醇基团和/或其它酸基团可含有防止氟醇基团和/或其它酸基团（即被保护的基团）在其保护形式下显示出它们的酸性的保护基团。作为一个示例性例子，叔丁基是叔丁基酯中的保护基团，该保护基团保护了游离酸。在去保护中（将被保护的酸转化为游离酸），酯被转化为相应的酸。

10  $\alpha$ -烷氧基烷基醚基团是用于氟化醇基团中为了维持光致抗蚀剂组合物高度透明性的一个优选的保护基团。所得的被保护的氟化醇基团具有下列结构：



15 在该被保护的氟化醇中， $R_f$ 和 $R_f'$ 如上所述； $R^8$ 是氢或有1-10个碳原子的直链或支链烷基。能有效地作为被保护酸中的保护基团的 $\alpha$ -烷氧基烷基醚的示例性但非限定性的例子是甲氧基甲基醚（MOM）。具有该特定保护基团的被保护的氟化醇可通过使氯甲基甲基醚与氟化醇反应得到。

20 本发明的氟醇官能团（被保护的或未被保护的）可单独使用或与一种或多种其它酸基团，如羧酸官能团（未保护的）或羧酸官能团的叔丁基酯（保护的）组合使用。

在本发明中，具有被保护基团的组分常常（但不总是）是具有业已插入聚合物的被保护酸基团的重复单元。被保护酸基团常常存在于一种或多种可聚合形成本发明共聚物的共聚单体中。或者，在本发明中，可这样形成共聚物：使含酸的共聚单体共聚，然后所得的含酸共聚物中的酸官能团可部分或  
25 全部通过合适的手段转化成具有被保护酸基团的衍生物。

用于使含氟共聚物聚合的优选方法是游离基加成聚合。可在合适条件下使用任何合适的聚合反应引发剂，如二-(4-叔丁基环己基)过氧基-碳酸氢酯。聚合反应的压力范围为约50到约10,000psig，优选的是约200到约1,000psig。聚合温度范围为约30°C到约120°C，优选的是约40°C到约80°C。  
30 合适的溶剂包括1,1,2-三氯氟乙烷和非氯氟烃溶剂，如1,1,1,3,3-五氟丁烷。通过半分批合成来进一步增强聚合反应。在半分批合成中，部分单体混

合物被放在反应容器中，然后，在整个聚合反应中分批或连续地向容器中加入剩余的单体和引发剂。

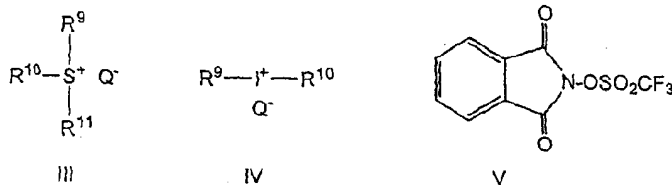
### 光致抗蚀剂显影

#### 通过 PAC 催化除去保护基团

#### 5 光活性组分 (PAC)

本发明的光致抗蚀剂组合物含有至少一种在显影过程中曝光于光化辐射时能产生酸或碱的光活性组分 (PAC)。若曝光于光化辐射时产生酸，PAC 被称为光酸产生剂 (PAG)，若曝光于光化辐射时产生碱，PAC 被称为光碱产生剂 (PBG)。

- 10 本发明合适的光酸产生剂包括，但不限于，1) 铊盐 (结构 III)，2) 碘铊盐 (结构 IV) 和 3) 异羟肟酸酯，如结构 V。



- 15 在结构 III 到 IV 中， $R^9$  到  $R^{11}$  各自是取代或未取代的  $C_6-C_{20}$  芳基，或是取代或未取代的  $C_7-C_{40}$  烷芳基或芳烷基。代表性的芳基包括，但不限于，苯基、萘基和蒽基。合适的杂原子取代基包括，但不限于，氧、氮、卤素或硫原子。当杂原子是氧时，取代基可含有羟基 ( $-OH$ ) 或  $C_1-C_{20}$  烷氧基 (如  $C_{10}H_{21}O$ )。结构 III-IV 中的阴离子  $Q^-$  可为，但不限于， $SbF_6^-$  (六氟铊酸盐)， $CF_3SO_3^-$  (三氟甲基磺酸盐 = triflate) 和  $C_4F_9SO_3^-$  (全氟丁基磺酸盐)。

#### 用于显影的官能度

- 20 为了用于光致抗蚀剂组合物，含氟共聚物应当具有足量的官能度使光致抗蚀剂可显影，以便在波长小于等于 365 纳米的紫外光辐射下产生可靠的图像。在一些优选的实施方案中，从上述的酸和/或被保护的酸基团中选择足够的官能度。据发现，这类酸或被保护的酸基团在曝光于充足的波长小于等于 365 纳米的紫外光辐射下，光致抗蚀剂的曝光部分溶于碱性溶液，而未曝光部分
- 25 不溶于碱性溶液。

为了显影，在含氟共聚物里的一个或多个基团应当含有一个或多个具有被保护的酸基团的组分，它可通过从光活性化合物 (PAC)、亲水酸或碱基团中光分解产生的酸或碱的催化中得到。

给定的被保护的酸基团是通常基于其酸不稳定性进行选择的基团，以致于当图像曝光后产生了光酸（photoacid）时，酸会使受保护酸基团催化去保护，形成在水性条件下显影必需的亲水酸基团。另外，含氟共聚物也可含有不被保护的酸官能团。

- 5 碱性显影剂的例子包括，但不限于，氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氢氧化铵溶液。特别是，碱性显影剂是这样的碱性水溶液，使整个水溶液含有0.262N 四甲基氢氧化铵（在 25°C、通常显影时间小于等于 120 秒）或 1%重量碳酸钠（在 30°C、通常显影时间小于等于 2 分钟）。

10 当可水性加工的光致抗蚀剂被涂覆或施加到基底上并成图像地曝光于 UV 光时，光致抗蚀剂组合物的显影会要求：粘合剂材料含有足够的酸基团（如羧酸基团）和/或在曝光下至少部分去保护的被保护酸基团，以使光致抗蚀剂（或其它光成像涂料组合物）在水性碱性显影剂中可加工处理。

在本发明的一个实施方案中，在光产生酸曝光时，具有一个或多个被保护酸基团的共聚物产生了作为亲水基团的羧酸。这类被保护酸基团包括，但  
15 不限于，A) 能形成或重排成叔阳离子的酯，B) 内酯，C) 缩醛酯，D)  $\beta$ -环酮酯，E)  $\alpha$ -环醚酯，和 F) MEEMA（甲氧基乙氧基乙基甲基丙烯酸酯）和由于邻位促进而容易水解的其它酯。A) 类的特定例子是叔丁酯、2-甲基-2-金刚烷酯和异冰片酯。B) 类的特定例子是  $\gamma$ -丁内酯-3-基， $\gamma$ -丁内酯-2-基，mavalonic 内酯（甲羟戊酸内酯），3-甲基- $\gamma$ -丁内酯-3-基，3-四氢呋喃  
20 基和 3-氧基环己基。C) 类特定的例子是 2-四氢吡喃基，2-四氢呋喃基和 2,3-亚丙基碳酸酯-1-基。C) 类另外的例子包括来自加成乙烯基醚的各种酯，如乙氧基乙基乙烯基醚，甲氧基乙氧基乙基乙烯基醚和乙酰氧基乙氧基乙基乙烯基醚的各种酯。

典型的酸基团是六氟异丙醇基团，如实施例所示，它通过使用含六氟异  
25 丙醇的单体来插入。六氟异丙醇基团的部分或全部可用，例如酸不稳定的烷氧基甲基醚或叔丁基碳酸酯进行保护。

在光产生的酸或碱曝光时得到醇作为亲水基团、含有被保护酸的组分例子包括，但不限于，叔丁氧基羰基（t-BOC）、叔丁基醚和 3-环己烯基醚。

30 对于阴图制版的光致抗蚀层，光致抗蚀层可被除去：在显影期间未曝光于 UV 辐射，但基本上不影响显影期间的曝光部分，可用一种临界液体或有机溶剂除去。

### 溶解抑制剂和添加剂

本发明中可使用各种溶解抑制剂。理想的是，对于远端 UV 抗蚀剂（如 193 纳米抗蚀剂）的溶解抑制剂（DI）应当可设计为/选择来满足多个材料需求，包括包含给定 DI 添加剂的抗蚀剂组合物的溶解抑制、等离子体抗蚀性和粘合行为。一些溶解抑制化合物也可作为抗蚀剂组合物中的增塑剂。

各种胆汁盐酯（即胆酸酯）特别可用作本发明组合物中的溶解抑制剂。胆汁盐酯已知是对于深度 UV 抗蚀膜是有效的溶解抑制剂，其开端工作参见 Reichmanis 等，1983 年（E. Reichmanis 等，“2-硝基苄基酯深度 UV 抗蚀膜的光敏剂上的取代基的作用”，J. Electrochem. Soc. 1983, 130, 1433-1437）胆汁盐酯作为特别吸引人的溶出抑制剂选择的理由包括它们能从天然来源得到，它们的脂族环碳含量高，它们在电磁波谱的深度和真空 UV 区域（这也是远端 UV 区域）里特别透明。典型的是，它们在 193 纳米下高度透明。此外，胆汁盐酯也是吸引人的溶出抑制剂选择，因为它们可以根据羟基取代和官能度情况设计成疏水到亲水相容性的范围。

适合用作本发明添加剂和/或溶解抑制剂的代表性胆汁酸和胆汁酸衍生物的例子包括，但不限于，胆酸、脱氧胆酸、石胆酸、脱氧胆酸叔丁酯、石胆酸叔丁酯和石胆酸叔丁基-3- $\alpha$ -乙酰基酯。

本发明不限于使用胆汁酸酯和相关的化合物作为溶解抑制剂。在本发明的一些应用中也可使用其它类型的溶解抑制剂，如各种重氮萘醌（DNQs）和重氮香豆素（DCs）。重氮萘醌和重氮香豆素一般适合于较高 UV 光波长（如 365 纳米，可能是 248 纳米）下成像的抗蚀剂组合物。这些溶解抑制剂一般对于 193 纳米或更低波长的 UV 光下成像的抗蚀剂组合物不是优选的，因为这些化合物在该 UV 区域会强烈吸收，且在这些低 UV 波长下对于大多数应用来说不够透明。

25 溶剂：

本发明的光致抗蚀剂象涂料组合物那样制备：将光致抗蚀剂组分溶于合适的溶剂，包括诸如丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-甲氧基乙酯和 3-乙氧基丙酸乙酯等的醚酯；诸如环己酮、2-庚酮和甲乙酮的酮类；诸如乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯和乙酸乙酯的酯类；诸如丙二醇单甲基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚和 2-甲氧基乙基醚（二甘醇二甲醚）的二元醇醚；诸如甲苯和氯苯的未取代和取代的芳烃类；和诸如 CFC-113

(1, 1, 2-三氯三氟甲烷, E. I. du Pont de Nemours and Company), 和 1, 2-双(1, 1, 2, 2-四氟乙氧基)乙烷的氟化溶剂。可加入高沸点的溶剂, 包括: 诸如二甲苯或其它未取代或取代的芳烃; 诸如苄乙醚和二己醚的醚类; 诸如二乙二醇单甲基醚和二乙二醇单乙基醚的二元醇醚类; 诸如丙酮基丙酮和异佛尔酮的酮类; 诸如 1-辛醇、1-壬醇和苄醇的醇类; 诸如乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的酯类; 和诸如  $\gamma$ -丁内酯和  $\delta$ -戊内酯的内酯类。或者, 超临界的  $\text{CO}_2$  可用作溶剂。这些溶剂可单独使用, 或两个或多个组合使用。典型的是, 光致抗蚀剂的固体含量占光致抗蚀剂组合物总重量的 5-50% 重量。

#### 10 其它组分

本发明组合物可含有任选的另外的组分。可加入的另外的组分例子包括, 但不限于, 碱、表面活性剂、分辨率增强剂、粘合促进剂、残留物减少剂、涂覆助剂、增塑剂和  $T_g$  (玻璃化转变温度) 改性剂。

#### 加工步骤

15 对于微石印术, 光致抗蚀剂组合物施加于合适的基底, 如典型地用于半导体工业的微电子晶片上, 然后通过蒸发除去溶剂。

#### 图像曝光

本发明的光致抗蚀剂组合物在电磁波谱的紫外区域, 特别是波长小于 365 纳米的区域是敏感的。本发明光致抗蚀剂组合物的图像曝光可在许多不同的 UV 20 波长下, 包括, 但不限于, 365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm, 和更低的波长下进行。图像曝光优选的是在 248 nm, 193 nm, 157 nm, 或更低的波长的紫外光下, 更好的是在 193 nm, 157 nm, 或更低波长, 最好是 157nm 或更低波长下进行。图像曝光可用激光或等同设备数字化进行, 或使用光掩模的非数字化进行。优选的是用激光的数字化成像。用于本发明组合物数字化成像的合适的 25 激光设备包括, 但不限于, 用 193 纳米的 UV 输出的氩-氟激发器的激光, 用 248 纳米处的 UV 输出的氩-氟激发器的激光, 或是用 157 纳米输出的氟( $\text{F}_2$ )激光。由于, 如上所讨论的那样, 使用较低波长的 UV 光进行图像曝光相应于较高的分辨率(较低的分辨限制), 使用较低波长(如 193 纳米或 157 纳米或更低)通常比使用较高波长(如 248 纳米或更高)的更好。特别是, 在 157 30 纳米处成像比 193 纳米处成像更优选。

本发明的光致抗蚀剂对于 365 纳米(1-线), 248 纳米(KrF 激光),

特别是 193 纳米 (ArF 激光) 和 157 纳米 (F<sub>2</sub> 激光) 的微石印术来说是有用的。这些光致抗蚀剂对于亚微米级特征尺寸的成像来说是至关重要的。

### 基底

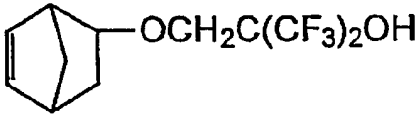
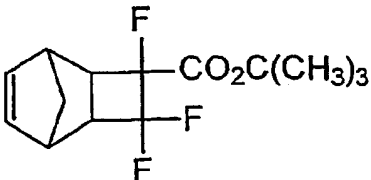
用于本发明的基底可为硅、二氧化硅、氧氮化硅、氮化硅或用于半导体制造的其它各种材料。在优选的实施方案中，基底可为微电子晶片。微电子晶片可从硅、二氧化硅、氧氮化硅、氮化硅中制备得到。

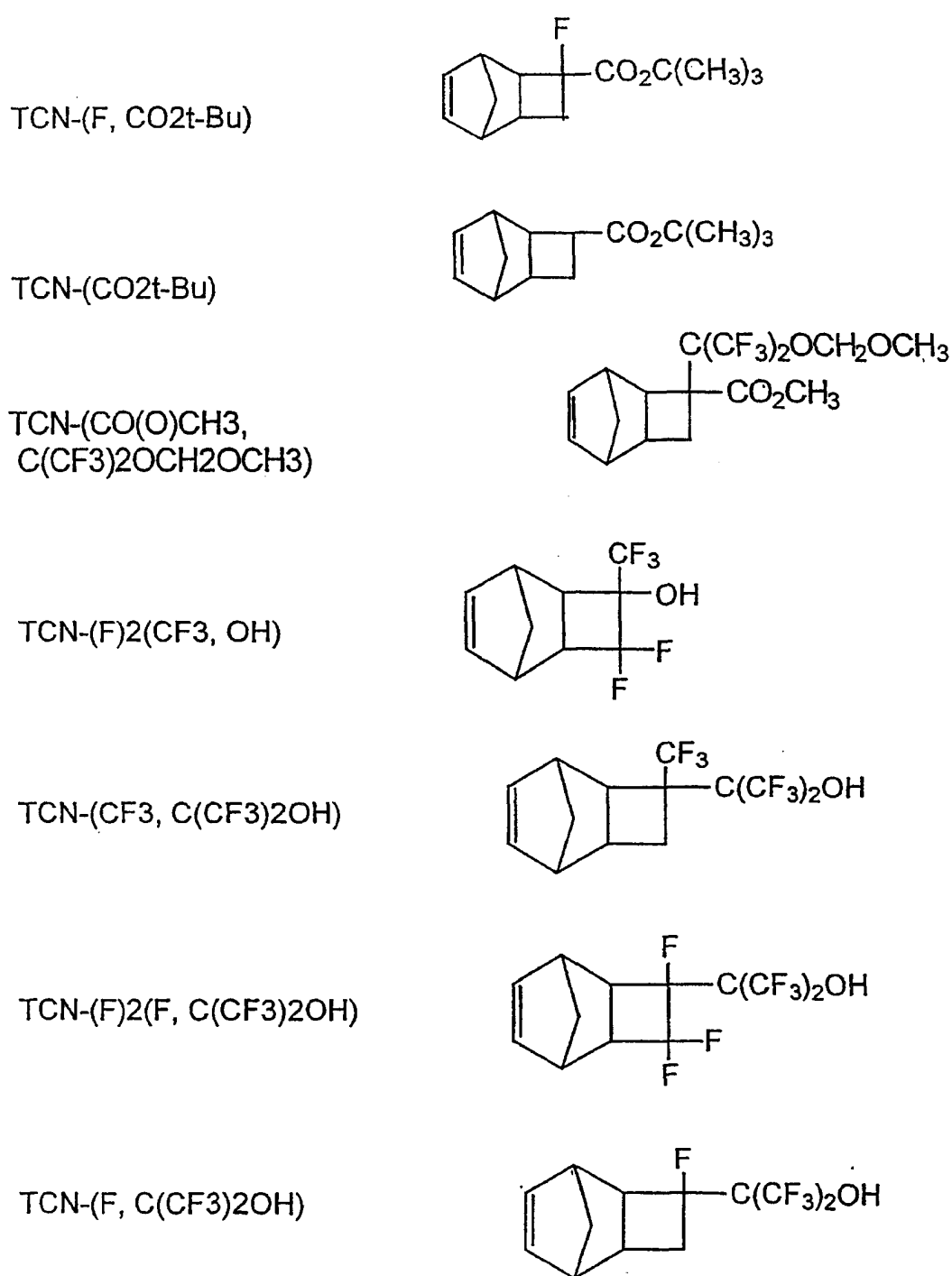
### 术语表

#### 分析/测量

bs	宽单峰
$\delta$	在给定溶剂中测得的 NMR 化学位移 $\tau$
g	克
NMR	核磁共振
<sup>1</sup> H NMR	质子 NMR
<sup>13</sup> C NMR	碳-13 NMR
<sup>19</sup> F NMR	氟-19 NMR
s	单峰
h	小时
sec.	秒
m	多峰
mL	毫升
mm	毫米
T <sub>g</sub>	玻璃化转变温度
M <sub>n</sub>	给定聚合物的数均分子量
M <sub>w</sub>	给定聚合物的重均分子量
$P = M_w/M_n$	给定聚合物的多分散度
吸收系数	$AC = A/b$ , 其中 A 为吸光度 = $\text{Log}_{10}(1/T)$ , b = 膜厚度 (微米), 其中 T = 如下定义的透射比
透射比	透射比 T = 由样品透过的辐射功率与照射在样品上的辐射功率之间的比率, 它们在特定的波长 $\lambda$ (如, nm) 下测定。
RT	室温

#### 化学品/单体

CFC-113	1, 1, 2-三氯氟乙烷 E. I. du Pont de Nemours and ompany, Wilmington, DE
DMF	二甲基甲酰胺
MAdA	丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯 OHKA America, Inc., Milpitas, CA
NB-F-OH	
Perkadox <sup>®</sup> 16 N	双-(4-叔丁基环己基)过氧基碳酸氢酯 Noury Chemical Corp. ; Burt, NY
Solkane <sup>®</sup> 365 mfc	1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷 Solvay Fluor, Hannover, Germany
t-BuAc	丙烯酸叔丁酯 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI
TCB	三氯苯 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
TCN-(F) <sub>2</sub> (F, <u>CO<sub>2</sub>t-Bu</u> )	



TFE

四氟乙烯

E. I. du Pont de Nemours and Company,  
Wilmington, DE

THF

四氢呋喃

Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

### 紫外光

极端 UV	范围在 10 纳米到 200 纳米的紫外光里的电磁波谱区域
远 UV	范围在 200-300 纳米的紫外光里的电磁波谱区域
UV	范围在 10-390 纳米的电磁波谱的紫外光区域
近 UV	范围在 300-390 纳米的紫外光里的电磁波谱区域

### 实施例

除非特别说明，所有的温度都是摄氏度，所有的质量单位为克，所有的百分数是重量百分数，除了聚合组合物外，它表示为组成单体重复单元的摩尔%。

玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 通过 DSC (差示扫描量热器) 测定，使用 20°C/分钟的加热速率，记录第二热的数据，所用的 DSC 设备是 TA Instruments (美国 DE, Wilmington) 制造的 DSC2910 型设备。

用  $\lambda$ -Physik Compex 102 激发器发射 157 纳米的激光，对 157 纳米成像敏感性进行评估。用装有 D2 光源的 McPherson 分光计进行真空紫外转变测定。样品以数种厚度旋转涂覆在  $\text{CaF}_2$  基底上，通过光谱分配大致除去基底产生的透射。

更具体的是，用于聚合物的所有吸收系数测定可用下列过程进行：

1. 首先在 BrewerCee (Rolla, MO) 生产的旋转涂覆仪/热板型 100CB 上的硅晶片上首先旋转涂覆样品。

a) 在不同的速度 (如，2000，3000，4000，6000 转/分钟) 旋转 2-4 种硅晶片，得到不同膜厚度，被涂覆的晶片然后在 120°C 下烘焙 30 分钟。在 Gaertner Scientific (伊利诺斯州芝加哥)，L116A 椭圆光度计 (400-1200 埃范围) 上测量经干燥的膜。然后从该数据中选择两个旋转速度来旋转  $\text{CaF}_2$  基底，供分光测定。

b) 选择两片  $\text{CaF}_2$  基底 (1" 直径  $\times$  0.80" 厚度)，各自作为参照数据在 McPherson Spectrometer (Chemsford, MA)，234/302 单色计，使用 632D 氙源，658 光增效器和 Keithley 485 皮可安培计进行运行。

c) 从硅晶片数据 a) 中选择两个速度 (如 2000 和 4000 转/分钟) 将样品材料旋转到  $\text{CaF}_2$  参照基底上，得到所需膜厚度。然后每个样品在 120°C 下烘焙 30 分钟，在 McPherson 分光计上收集样品光谱，然后通过参照的  $\text{CaF}_2$  纵列 (file) 分割样品纵列 (file)。

d) 然后调节所得的吸收纵列 (absorbance files) (CaF<sub>2</sub> 上的样品膜除以 CaF<sub>2</sub> 空白) 的膜厚度, 得到每微米吸收值 (abs/mic), 这用 GRAMS386 和 KALEIDAGRAPH 软件进行。

术语“澄清剂量”表示使光致抗蚀剂膜在曝光后进行显影的最小曝光能量密度 (如, 单位为 mJ/cm<sup>2</sup>)。

### 5 实施例 1

#### TCN-(CO<sub>2</sub>t-Bu) 的制备

通过使 100 毫升丙烯酸叔丁酯与 88 克四环烷烃在 90°C 下加热 96 小时来制备 TCN-(CO<sub>2</sub>t-Bu)。蒸馏粗制品 (159 克), 得到 27 克 (14%) TCN-(CO<sub>2</sub>t-Bu); 10 沸点: 79-83°C/1.3 mm。

### 实施例 2

#### TCN-(F)<sub>2</sub>(F, CO<sub>2</sub>-t-Bu) 的制备

在 Fischer/Porter 玻璃压力釜中加入四环烷烃 (15.1 克, 163 毫摩尔) 和磁性搅拌棒。将液体冷却到 -78°C, 抽空压力釜。使三氟丙烯酰氟化物 (19 g, 150 毫摩尔) 在气阱中浓缩, 并在真空下转移到压力釜中。让搅拌的内含物慢慢温热。使混合物在 45°C 下加热 36 小时。将混合物冷却到室温, 将少量低沸点材料在真空下转移到气阱 (gas trap) 中。粗制的加成酸氟化物用醚 (70 毫升) 处理, (在 N<sub>2</sub> 下) 通过套管加到带有温度计插孔、搅拌棒和加料口的三颈烧瓶中。让溶液冷却到 -20°C, 用叔丁醇钾 (17.7 克, 150 毫摩尔) 20 在醚 (130 毫升) /THF (40 毫升) 中的溶液分批处理, 加入期间 (40 分钟) 保持反应温度在 -15°C。使混合物慢慢温热到室温。反应混合物在冰中冷却, 然后加到醚 (400 毫升) 和冰水 (400 毫升) 的混合物中。水相的 pH 约 8; 有机相用盐水洗涤, 干燥 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>), 并汽提 (stripped)。Kugelrohr 蒸馏得到 35.6 克 (87%) 无色油状物, 沸点: 50-65°C。为了保证单体样品没有 25 更高沸点的残留物, 对其进行再蒸馏, 得到 35.0 克物质。

<sup>1</sup>H NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 5.73-5.62 (m, a=2.00), 3.35 (bd s, a=0.64), 2.81-2.72 (重叠 m, a=1.72), 2.42-2.28 (m, a=1.01), 2.12-2.06 (m) 和 2.50-1.99 (重叠 m, a=1.03), 1.69 (d, AB 类型的低磁场部分, J=9.8 Hz, a=0.63), 1.34 (s, a=3.55, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 少量异构体), 1.28 (s, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 大部分异构体) 和 1.25 (d, AB 类型的高磁场部分, 大部分异构体, 组合的 a=6.92), 30 1.15 (d, AB 类型的高磁场部分, 少量异构体, a=0.40)。

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 显示 2 AB 类型,  $-101.86$  (ddd,  $J=5.4, 14.2, 216, a=35.5$ , 少量异构体),  $-107.05$  (dddd,  $J=2.7, 6.0, 16.3, 218, a=62.9$ , 大部分异构体),  $-119.00$  处为高磁场分支 ( $J=2.7, 217, a=63.3$ ),  $-120.8$  ( $m's$  的 d,  $J=3.8, 216, a=36.3$ ),  $-160.67$  ( $m's$  的 d,  $J=2.2, 26.7, a=59.9$ ),  $-186.576$  (m,  $a=34.1$ ).

光谱与约 63/37 的立体异构体加合物的混合物一致。GC/MS 显示两个组分, 2/1 比, 它显示出极为相似的分裂类型, 且  $M^+$  为  $m/e=274$  和  $M-\text{CH}_3$  的离子与所需的叔丁基酯一致。

### 实施例 3

#### 10 TCN- (C (O) OCH<sub>3</sub>, C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) 的制备

使 29 克 (0.1 摩尔)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  [ $\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ] 和 11 毫升四环烷烃 (80% 纯度, 剩余部分是降冰片二烯) 在  $90-110^\circ\text{C}$  下回流 48 小时。蒸馏反应混合物, 得到 14 克 (47%) of  $\text{TCN- (C (O) OCH}_3, \text{C (CF}_3)_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3)$ , 沸点:  $120-122^\circ\text{C}/0.65\text{ mm}$ . IR :  $1738 (\text{C}=\text{O})\text{ cm}^{-1}$ .

#### 15 实施例 4

#### TCN- (F-CO<sub>2</sub>t-Bu) 的制备

使 30 克  $\text{CH}_2=\text{CFC}(\text{O})\text{F}$  (含有 35% DMF) (0.22 摩尔) 和 35 毫升四环烷烃在 100 毫升无水醚中的混合物在  $100^\circ\text{C}$  下保持 16 小时。对粗制的反应混合物进行分馏, 得到 25 克 (80% 纯度, 52% 得率) 环加合物, 沸点  $57-82^\circ\text{C}/20\text{ mm}$ . 将该物质溶于 50 毫升无水 DMF 中, 冷却到  $-20^\circ\text{C}$ , 在使内部温度保持在  $-20^\circ\text{C}$  到  $-15^\circ\text{C}$  的速率下慢慢加入 13 克无水叔丁醇钾在 100 毫升无水 DMF 中的溶液。使反应混合物温热到室温并搅拌过夜。反应混合物用 500 毫升水稀释, 用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1x 100 毫升和 1 x 50 毫升) 萃取。合并的有机层用 50 毫升盐酸在 500 毫升的水中的溶液洗涤 (3 x 150 毫升), 用  $\text{MgSO}_4$  干燥。真空除去溶剂, 蒸馏残留物, 得到 8.9 克馏分, 沸点  $85-94^\circ\text{C}/0.55\text{ mm}$  (80% 纯度  $\text{TCN- (F-CO}_2\text{t-Bu)}$ , 剩余部分是 DMF) 和 11.5 克  $\text{TCN- (F, CO}_2\text{t-Bu)}$  作为两个异构体的混合物 (比率 3:1); 沸点  $94-96^\circ\text{C}/0.55\text{ mm Hg}$ .

$^{19}\text{F}$  NMR:  $-145.16$  (m) 大部分;  $-170.54$  (m) 小部分。

### 实施例 5

#### 30 TFE, NB-F-OH 和 TCN- (F)<sub>2</sub>(F, CO<sub>2</sub>t-Bu) 聚合物的合成

向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 36.5 克 NB-F-OH, 32.9 克  $\text{TCN- (F)}_2$

(F, CO<sub>2</sub>t-Bu), 50 毫升 Solkane®365 mfc 和 2.55 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜, 在干冰中冷却, 用氮气吹扫, 抽空, 加入 45.5 克 TFE。然后使压力釜在 50°C 下搅拌 18 小时, 同时使内压力从 363 psi 降低到 336 psi。将压力釜冷却到室温, 抽空到 1 大气压。取出压力釜的内含物, 用另外的 Solkane®  
5 365 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量己烷中(30-35 毫升一份, 用 650 毫升己烷)。过滤沉淀物, 用己烷洗涤, 空气干燥数小时, 然后在氮气轻微吹扫下, 在 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 42.5 克白色聚合物; GPC 分析: Mn 3500, Mw 7200。 Tg 195 °C (DSC)。分析测定值: C, 46.10 ; H, 3.86 ; F, 39.14。 <sup>19</sup>F NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>)- 77.6 (6 F, 来自 NB-F-OH), -95 到  
10 -125 (4F 来自 TFE, 2F 来自 TCN-(F)<sub>2</sub>(F, CO<sub>2</sub>-t-Bu)), -160 和 -187 (1F 来自 TCN-(F)<sub>2</sub>(F, CO<sub>2</sub>-t-Bu))。

### 实施例 6

#### TFE, NB-F-OH 和 TCN-(CO<sub>2</sub>t-Bu) 聚合物的合成

向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 46.4 克 NB-F-OH, 26.4 克 TCN-(F)<sub>2</sub>(F, CO<sub>2</sub>t-Bu), 50 毫升 Solkane®365 mfc 和 2.55 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜, 在干冰中冷却, 用氮气吹扫, 抽空, 加入 52 克 TFE。然后使压力釜在 50°C 下搅拌 18 小时, 同时使内压力从 383 psi 降低到 363 psi。将压力釜冷却到室温, 抽空到 1 大气压。取出压力釜的内含物, 用另外的 Solkane®  
15 365 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量己烷中(30-35 毫升一份, 用 650 毫升己烷)。过滤沉淀物, 用己烷洗涤, 空气干燥数小时, 然后在氮气轻微吹扫下, 在 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 19.3 克白色聚合物; GPC 分析: Mn 4900, Mw 6700。 Tg 162°C (DSC)。分析测定值: C, 51.52 ; H, 4.72 ; F, 32.53。

### 实施例 7

#### TFE 和 TCN-(C(O)OCH<sub>3</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) 聚合物的制备

向 75 毫升不锈钢压力釜中加入 13.8 克 TCN-(CO (O) CH<sub>3</sub>, C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 25 毫升 Solkane®365 mfc 和 0.32 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜, 在干冰中冷却, 用氮气吹扫, 抽空, 加入 6 克 TFE。然后使压力釜在 50°C 下搅拌 18 小时, 同时使内压力从 193 psi 降低到 180 psi。将压力釜冷却到室温, 抽空到 1 大气压。取出压力釜的内含物, 用另外的 Solkane® 365  
30 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量己烷中(30-35 毫升一份, 用 650

毫升己烷)。过滤沉淀物，用己烷洗涤，空气干燥数小时，然后在氮气轻微吹扫下，在 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 1.3 克白色聚合物 A。GPC 分析：Mn 3100, Mw 5300。Tg 155°C (DSC)。分析测定值：C, 46.57 ; H, 3.96 ; F, 34.42.。

## 5 实施例 8

### TFE, NB-F-OH 和 TCN-(F, CO<sub>2</sub>t-Bu) 聚合物的合成

向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 40.6 克 NB-F-OH, 21.7 克 TCN-(F, CO<sub>2</sub>t-Bu), 50 毫升 Solkane®365 mfc 和 2.23 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜，在干冰中冷却，用氮气吹扫，抽空，加入 45.5 克 TFE。然后使压力釜在 50°C 下搅拌 18 小时，同时使内压力从 345 psi 降低到 304 psi。将压力釜冷却到室温，抽空到 1 大气压。取出压力釜的内含物，用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量己烷中 (30-35 毫升一份，用 650 毫升己烷)。过滤沉淀物，用己烷洗涤，空气干燥数小时，然后在氮气轻微吹扫下，在 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 23.6 克白色聚合物；GPC 分析：Mn 4700, Mw 10000。Tg 171°C (DSC)。分析测定值：C, 48.14 ; H, 4.34 ; F, 36.48。

<sup>19</sup>F NMR ( $\delta$ , CDCl<sub>3</sub>) - 75.7 (6F 来自 NB-F-OH), -95 到 -125 (4F 来自 TFE), -139 到 -143 和 -166 到 -169 (1 F 来自 TCN-(F, CO<sub>2</sub>tBu))。

## 实施例 9

20 制备下列溶液并磁搅拌过夜。

组分	Wt. (gm)
实施例 5 中的 TFE/NB-F-OH/TCN-(F) <sub>2</sub> (F, CO <sub>2</sub> t-Bu) 聚合物	2.964
2-庚酮	20.749
经过 0.45 $\mu$ mPTFE 注射过滤器的 6.82 %重量九氟丁基磺酸三苯基 钨(triphenylsulfonium nonaflate)溶于 2-庚酮的溶液	2.287

使用 Brewer Science Inc. 型号-100CB 组合旋转涂覆器/热板在 4 英寸直径的“P”型, < 100 > 定向的硅晶片上进行旋转涂覆。在 Litho Tech Japan Co. 抗蚀显影分析仪 (型号-790). 上进行显影。

25 通过沉积 6 毫升六甲基二硅氮烷 (HMDS) 底漆并在 5000 转/分钟下旋转 10 秒。然后沉积经 0.45  $\mu$  mPTFE 注射过滤器过滤后的约 2-3 毫升的上述溶液并在 2500 转/分钟下旋转 60 秒，在 120°C 下烘 60 秒。

将涂覆的晶片曝光于由经过来自 ORIEL 型号—82421 日光模拟器 (1000 瓦特) 通过 248 纳米干扰过滤器 (使约 30% 的 248 纳米处的能量通过) 的宽带 UV 光得到的光源进行 248 纳米成像。曝光时间是 30 秒, 提供  $45\text{mJ}/\text{cm}^2$  的未衰减剂量。通过使用在 18 个位置上中性光密度各不相同的掩模, 可得到很大范围 5 的曝光剂量。曝光后, 曝光晶片在  $125^\circ\text{C}$  下烘 60 秒。

晶片在四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液 (Shipley LDD-26W, 0.26N 溶液) 中显影 60 秒, 得到阳版图像。

### 实施例 10

#### 制备 $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OH})$

10 向 Fisher/Porter 玻璃压力釜中加入四环烷烃 (1.0 克, 10.9 毫摩尔) 和苯甲酸 1, 1, 3, 3, 3-五氟-2-丙烯酸酯 (2.52 克, 10 毫摩尔)。使密闭的压力釜在  $110^\circ\text{C}$  下加热 24 小时, 然后在  $120^\circ\text{C}$  下加热 9 天。冷却的混合物经 Kugelrohr 蒸馏, 得到 0.83 克起始物苯甲酸 1, 1, 3, 3, 3-五氟-2-丙烯酸酯和 1.63 克无色油状物, 沸点:  $98-100^\circ\text{C}/0.05\text{ mm}$ 。

15  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 显示:  $-67.93$  (d,  $J=11.4$ ,  $a=0.12$ ),  $-72.98$  (dd,  $J=16.9$ ,  $1.6$ ,  $a=0.13$ ), 两个 AB 类型:  $-99.0$  ( $J=214.7$ , 和  $6.0\text{ Hz}$ ,  $14.7\text{ Hz}$  的双峰偶合,  $a=0.042$ ),  $-118.81$  ( $J=215$ , 一些其它偶合,  $a=0.041$ ), 和  $-101.6$  ( $J=222$ , 带有双个的四重峰,  $J=6.0, 17.4$ ,  $a=0.044$ ),  $-114.82$  ( $J=221$ , 不可分辨的其它偶合,  $a=0.046$ )。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $8.10$  和  $8.02$  ( $\text{m}'\text{s}$ ,  $a=2.00$ , 20 邻位的  $\text{H}'\text{s}$ ),  $7.06$  (m) 和  $7.00$  到  $6.92$  (m, 混合的  $a=3.12$ ), 2 套乙烯基信号  $5.73$ ,  $5.68$ , 和  $5.62-5.56$  ( $a=2.03$ ),  $3.16$  和  $3.14$  (重叠的 bd 单峰,  $a=1.00$ , 桥头),  $2.75$  (bd s, 重叠 m,  $a=0.95$ ),  $2.66$  (bd s,  $a=0.52$ ),  $2.58-2.47$  (重叠  $\text{m}'\text{s}$ ,  $a=1.02$ ),  $2.27$  (m,  $a=0.54$ ), 2 套  $\text{CH}_2$  AB 类型,  $2.09$ ,  $1.15$  (d,  $J=10.1\text{ Hz}$ ), 和  $1.72$ ,  $1.00$  (d,  $J=9.7\text{ Hz}$ )。  $^1\text{H}$  和  $^{19}\text{F}$  NMR 数据与  $\text{TCN}-(\text{F})_2$  25 ( $\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ ), 四环烷烃和苯甲酸 1, 1, 3, 3, 3-五氟-2-丙烯酸酯的环加合物一致。

上述得到的  $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$  (1.63 克, 4.71 毫摩尔) 被加到氢氧化钾 (0.80 克, 12 毫摩尔) 在甲醇 (15 毫升) 和水 (10 毫升) 中的溶液里。使混合物在室温下快速搅拌 4.5 小时。加压除去大多数甲醇。加入水, 通过加入 30 盐酸将 pH 调节到大约 7.0。用二氯甲烷萃取产物 (2 x 20 毫升), 干燥萃取物并汽提, 得到 1.07 克几乎无色的油状物。  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $-74.02$  (d,  $J=$

7.1 Hz,  $a=2.77$ ),  $-79.25$  (dd,  $J=2.0, 14.7$ ), 两套 AB 类型,  $-103.05$  (ddd,  $J=6.5, 13.7, 213, a=0.93$ ),  $-105.34$  (dddq,  $J=218, 15.5, 4, 15, a=1.02$ ),  $-119.19$  (d,  $J=217.5, a=1.01$ ),  $-123.07$  (m's 的 d,  $J=213, a=0.93$ )。  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) :  $5.67$  (dd,  $J=3.3, 5.8$ ) 和  $5.54$  ( $J=3.3, 5.8$ , 异构体 A 的乙烯基信号),  $5.62$  (第 2 次序 AB 类型, 混合的乙烯基信号区 =  $2.00$ ),  $2.80$  (bd s,  $a=0.49$ )  $2.69$  (m) 和  $2.67$  (s, 混合的  $a=1.51$ ),  $2.46$  (bd s,  $a=0.50$ ),  $2.28$  (m,  $a=0.50$ ),  $2.16$  (m,  $a=0.55$ ),  $2.02$  到  $1.96$  (重叠 m,  $a=1.02$ ),  $1.93$  (bd s,  $a=0.51$ ),  $1.81$  (d,  $J=10, a=0.53$ ),  $1.71$  (重叠的 d's,  $J$  约为  $7.2, a=0.48$ ),  $1.11$  (d,  $J$  约为  $10$ ) 和  $1.08$  (d,  $J$  约为  $10$ , 混合的  $a=1.02$ )。它与含  $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OH})$  的外环几何学的两个异构体的近似于 50/50 混合物一致。

在标题单体的第二种制备方法中, 向 Fisher/Porter 玻璃压力釜中加入四环烷烃 (18.0 克, 195 毫摩尔) 和苯甲酸 1,1,3,3,3-五氟-2-丙烯酸酯 (32.86 克, 130.3 毫摩尔)。将密封的压力釜在  $125^\circ\text{C}$  下加热 144 小时。冷却反应混合物, 减压除去残留的  $\text{C}_7\text{H}_8$ 。Kugelrohr 蒸馏得到 13.5 克低沸点液体, 沸点:  $23-60^\circ\text{C}/0.05\text{ mm}$  (苯甲酸 1,1,3,3,3-五氟-2-丙烯酸酯初始加料量的 41%) 和 27.3 克无色油, 沸点:  $92-97^\circ\text{C}/0.03\text{ mm}$  (60.9% 的理论值)。  $^{19}\text{F}$  和  $^1\text{H NMR}$  光谱如上所述, 它们与  $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$  一致。

上述得到的  $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$  蒸馏样品 (27.3 克, 79.1 毫摩尔) 被加到氢氧化钾 (13.35 克, 203 毫摩尔) 在甲醇 (250 mL) 和水 (167 mL) 中的溶液里。使混合物在室温下快速搅拌 4.5 小时。减压除去大多数甲醇。加水 (150 毫升), 通过加入盐酸将 pH 调节到约 7.0。用二氯甲烷 (3 x 150 mL) 萃取产品, 干燥萃取物并汽提, 得到 20.7 克几乎无色的油。Kugelrohr 蒸馏得到 19.6 克 (约 100%) 无色油。沸点  $35-38^\circ\text{C}/0.05\text{ mm}$ 。上述记录的  $^{19}\text{F NMR}$  和  $^1\text{H NMR}$  与含  $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OH})$  的外环几何学的两个异构体的近似于 50/50 混合物一致。

### 实施例 11

#### $\text{TCN}-(\text{CF}_3, \text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH})$ 的制备

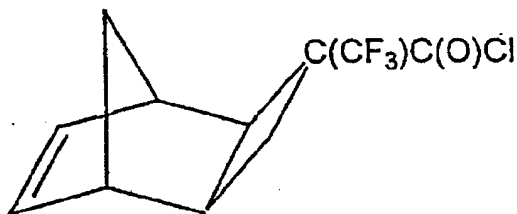
a) 制备  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  :

向放在装有蒸馏头的圆底烧瓶中 45 克邻苯二甲酰氯中加入 28 克  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (98%, Synquest Laboratories, Alachua, Florida, 美国佛罗

里达)。将反应混合物加热到 150°C, 同时蒸馏产物, 对其进行收集[28 克 (88%) 86-100°C 的馏分], 它们可用于下一步, 无需进一步纯化。

b)  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  与四环烷烃反应:

在 10-20°C 下向 22 克四环烷烃在 100 毫升无水醚中的溶液中加入 28 克  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ 。(反应是放热的)。使反应混合物在 25-35°C 下保持 12 小时。然后真空除去溶剂, 减压蒸馏残留物, 得到 36 克 (71%) 环加合物 A



**A**

沸点: 102-108°C/15 mmHg。测定值: C, 52.25 ; H, 3.89, F, 22.49。

c) 制备  $\text{TCN}-(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ :

10 向放在装有温度计, 加料漏斗和干冰冷凝器的 1 升烧瓶中的 65 克无水  $\text{CsF}$  和 100 mL 无水乙腈混合物中慢慢加入 A 在 200 毫升无水  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的溶液。使反应混合物在环境温度 (ambient temperature) 下搅拌 1 小时, 并冷却到 +10°C, 然后在 10-15°C 下慢慢加入 110 克三氟甲基三甲基甲硅烷 (Synquest Laboratories)。使反应混合物到达环境温度, 并搅拌 14 小时。在 15-20°C 下

15 向反应混合物中慢慢加入 400 毫升 10% 盐酸 (pH<1)。用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 100 mL) 萃取反应混合物, 合并的有机相用  $\text{MgSO}_4$  干燥, 然后真空除去溶剂。减压蒸馏残留物, 得到 30 克 (24%) 的馏分, 沸点: 74-75°C/0.75 mm Hg 的  $\text{TCN}-(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 。根据 NMR 数据, 该产物是两种异构体比例为 60:40 的混合物。 $^{19}\text{F}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ) 大部分: -61.27 (3F, m), -68.73 (3F, m), -71.21 (3F, m); 小

20 部分: -70.55 (3F, m), -71.35 (3F, m), -72.56 (3F, m)。测定值: C, 43.80 ; H, 3.20, F, 48.48。

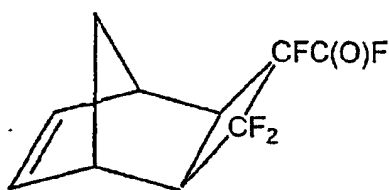
### 实施例 12

#### $\text{TCN}-(\text{F})_2\text{C}(\text{F})_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 的制备

制备四环烷烃和  $\text{CF}_2=\text{CFC}(\text{O})\text{F}$  的加合物:

25 向 Fischer/Porter 玻璃压力釜中加入四环烷烃 (15.1 克, 163 毫摩尔) 和搅拌棒。将液体冷却到 -78°C, 抽空压力釜。使三氟丙烯酰氟 (19 克, 150

毫摩尔)在气阱中浓缩,真空下转移到压力釜中。让搅拌的内含物慢慢温热,然后在 45°C 下保持 24 小时。将混合物冷却到室温,将来自反应器的少量低沸点材料在真空下转移到气阱中。剩余的反应物为特征化的环加合物 B,基于 NMR 分析评估的纯度约为 >95%。<sup>19</sup>F (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) +36.35 (a=59.3, COF), +29.22 (a=33.9, COF), AB 类型的低磁场部分在 -100.15 (a=36.8) 和 -105.35 (a=64.2) 处, AB 类型的高磁场部分,在 -118.6 (大部分) 和 -119.25 (小部分) 处, CF 在 -165.87 (a=50.9) 和 -188.0 (a=31.1) 处。



B

b) TCN-(F)<sub>2</sub>(F, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH) 的制备:

10 在 10-15°C 下向放在装有温度计,加料漏斗和干冰冷凝器的 500 毫升烧瓶中的 35 克无水 CsF 和 200 mL 无水 THF 混合物中慢慢加入 B 在 50 毫升无水 THF 中的溶液和 49 克三氟甲基三甲基甲硅烷 (Synquest)。使反应混合物在环境温度 (ambient temperature) 下搅拌 14 小时。在 15-20°C 下向反应混合物中慢慢加入 500 毫升 10% 盐酸 (pH<1)。用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL) 萃取反应混合物,

15 合并的有机相用 10% HCl 洗涤两次,用 MgSO<sub>4</sub> 干燥,然后真空除去溶剂。减压蒸馏残留物,得到 32 克 (60%) 的馏分,沸点: 46-48°C / 0.05 mm Hg 的 TCN-(F)<sub>2</sub>(F, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH)。根据 NMR 数据,该产物是两种异构体,比例为 65:35 的混合物。

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) 大部分: -73.38 (3F, m), -73.90 (3F, m), -102.82 (1F, dm; 217 Hz) ; -120.87 (1F, dqd; 217; 16.4 ; 6.6 Hz), -160.58 (1F, m); 小部分: -71.70 (3F, m), -72.56 (3F, m), -106.03 (1F, dm; 225.5 Hz), -117.53 (1F, dd; 225.5; 9.8Hz)。测定值: C, 41.43 ; H, 2.70。

### 实施例 13

#### 制备 TCN-(F, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH)

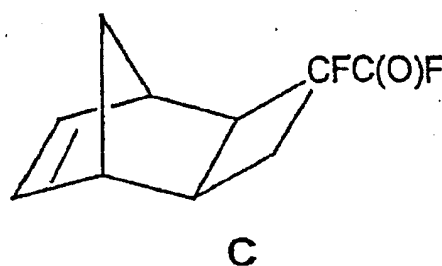
25 a) 制备 2-氟丙烯酰氟 (CH<sub>2</sub>=CFC(O)F):

向装有机械搅拌器、干冰冷凝器和热电偶的 3 升圆底烧瓶中加入无水 DMF (1.3 升)、氢醌 (6 克) 和锌 (130 克)。在  $N_2$  流和局部搅拌下向烧瓶中加入碘化钠 (160 克)。使混合物在室温下搅拌 15 分钟。(内部温度上升到  $29^\circ C$ 。) 向反应混合物中滴加四氟氧杂环丁烷 (130 克), 在  $35^\circ C$  下搅拌。加料在 1 小时里完成。在大部分时间里使内部温度保持在  $36-42^\circ C$ , 但在反应末的约 5 分钟里使反应温度增加到  $47^\circ C$ 。加料后使混合物在  $35-25^\circ C$  搅拌 3 小时。减压 ( $-5\text{mmHg}$ ) 蒸馏产品, 依次在干冰气阱和液氮气阱中收集。得到总计 79.5 克液体, 根据 NMR 分析, 它含有约 65% 产品, 30% DMF 和 5% 杂质。计算得率: 52%。

10 b) 制备四环烷烃与  $CH_2=CFC(O)F$  的加合物:

向 400 毫升振摇管中加入 79 克  $CH_2=CFC(O)F$  (它含有 30% DMF 和 0.6 克氢醌) 在 100 毫升无水醚中的冷溶液, 然后加入 65 克冷的四环烷烃 (90% 纯度, 10% 降冰片二烯和 MeOBu-t)。使反应器在  $110^\circ C$  下保持 16 小时。真空下从粗制品中除去溶剂和挥发物, 得到 111 克粗制的环加合物 C, 纯度 70%。剩余的是 DMF (约 15%) 和其它 (15%)。有两个异构体:  $^{19}F$  NMR-26.3 (d,  $J = 26$  Hz, 1F), -150.7 (四重峰,  $J = 26$  Hz, 1F); 其它异构体: -20.2 (d,  $J = 20$  Hz, 1F), -171.2 (qq,  $J = 19, 7$  Hz, 1F) ppm。

粗制品可用于下个步骤 (c) 而无需进一步纯化。



20 c) 制备 TCN-(F,  $C(CF_3)_2OH$ ):

在一干燥的盒子里, 向装有干冰冷凝器、热电偶、加料漏斗和磁性搅拌器的 500 毫升烧瓶中加入无水  $CsF$  (15 克, 0.1 摩尔) 和  $CH_3CN$  (150 毫升)。在 5 分钟里加入 111 克粗制的环加合物 C (来自步骤 b, 约 0.42 摩尔) 在  $CH_3CN$  (50 毫升) 中的溶液。使反应混合物在室温下搅拌 15 分钟, 然后冷却到  $5^\circ C$ 。在 1 小时 40 分钟里慢慢加入 120 克 (0.85 摩尔) 三氟甲基三甲基硅烷 (Synquest)。使反应混合物在 2 小时里温热到  $25^\circ C$ , 在  $25^\circ C$  下搅拌 16 小时。倾泻反应混合物液体, 固体用 50 毫升无水  $CH_3CN$  洗涤。合并的有机组分被加

到 500 毫升盐酸中。所得的混合物在室温下搅拌 45 分钟。混合物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 200 mL) 萃取, 合并的萃取液用 HCl (5%, 4 x 150 毫升) 洗涤, 用  $\text{MgSO}_4$  干燥。在旋转蒸发器上除去溶剂, 得到 155 克粗制品, 对其进行真空蒸馏, 得到馏分 1, 5 克 (沸点 < 42°C/0.05mmHg) 和馏分 2, 101.7 克, 沸点: 51-63°C/0.05mmHg (主要是 61-62°C/0.05 mmHg)。馏分 1 和馏分 2 都含有 TCN-(F, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH) 的三甲基甲硅烷基醚。它们在室温下用  $\text{Bu}_4\text{NF}$  (80 克) 在 THF (200 mL) 中的物质处理过夜。加入 HCl (5%, 300 mL), 分离出有机相。水相用醚 (2 X 200 mL) 萃取。醚萃取物与有机层合并, 用水 (3 X 100mL) 洗涤, 用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 浓缩得到液体。

10 减压蒸馏液体, 得到 TCN-(F, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 77 克, 沸点: 50-55°C /0.05mmHg。总得率 (从氧杂环丁烷到醇) 为 25%。产品是两个异构体的比为 1: 1 的混合物。

<sup>19</sup>F NMR-72.5 (dm, J = 147 Hz, 6F), -171.8 (m, 1F); 另一个异构体: -73.8 (dm, J = 363 Hz, 1F), -145.6 (m, 1F) ppm。

#### 15 实施例 14

##### 合成 TFE 和 TCN-(F)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>, OH) 的聚合物

向 200 mL 不锈钢压力釜中加入 28.8 克 TCN-(F)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>, OH), 40 mL Solkane® 365 mfc 和 1.02 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜, 在干冰中冷却, 用氮气吹扫, 抽空, 加入 20 克 TFE。然后在 50°C 下剧烈搅拌压力釜中的内含物达 18 小时, 同时将内压力从 220psi 降低到 199 psi。将压力釜冷却到室温, 抽空到 1 大气压。取出压力釜中的内含物, 用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量的己烷中 (30-35 mL 一份, 用 650 mL 的己烷)。过滤沉淀物, 用己烷洗涤, 空气干燥数小时, 然后在用轻微的氮气吹洗的 88-90°C 的真空烘箱中干燥过夜。分离出 9.97 克白色聚合物; GPC 分析: 25 Mn 5300, Mw 9300。T<sub>g</sub> 222°C (DSC)。<sup>19</sup>F NMR (δ, THF-d<sub>8</sub>) -73.5 和 -79.5 (CF<sub>3</sub>), -95 到 -125 (CF<sub>2</sub>)。

#### 实施例 15

##### TFE 和 TCN-(CF<sub>3</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH) 聚合物的合成

30 向 200 mL 不锈钢压力釜中加入 42.5 克 TCN-(CF<sub>3</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 50 mL Solkane® 365 mfc 和 1.08 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜, 在干冰中冷却, 用氮气吹扫, 抽空, 加入 22 克 TFE。然后在 50°C 下剧烈搅拌压力釜

中的内含物达 18 小时，同时将内压力从 219psi 降低到 211psi。将压力釜冷却到室温，抽空到 1 大气压。取出压力釜中的内含物，用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量的己烷中（30-35 mL 一份，用 650 mL 己烷）。过滤沉淀物，用己烷洗涤，空气干燥数小时，然后在用轻微的氮气吹洗的 88-90°C 的真空烘箱中干燥过夜。分离出 9.7 克白色聚合物。GPC 分析：Mn 4200, Mw 6200。Tg 209°C (DSC)。<sup>19</sup>F NMR ( $\delta$ , THF-d8) -60.9 和 -67.8 (CF<sub>3</sub>), -75.5 (C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), -95 到 -125 (CF<sub>2</sub>)。分析测定值：C, 41.87 ; H, 2.95 ; F, 49.76。

#### 实施例 16

#### 10 合成 TFE 和 TCN-(F)<sub>2</sub>(F, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH) 的聚合物

向 200 mL 不锈钢压力釜中加入 37.4 克 TCN-(F)<sub>2</sub>(F, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 50 mL Solkane® 365 mfc 和 1.0 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜，在干冰中冷却，用氮气吹扫，抽空，加入 20 克 TFE。然后在 50°C 下剧烈搅拌压力釜中的内含物达 18 小时，同时将内压力从 208 psi 降低到 181 psi。将压力釜冷却到室温，抽空到 1 大气压。取出压力釜中的内含物，用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量的己烷中（30-35 mL 一份，用 650 mL 的己烷）。过滤沉淀物，用己烷洗涤，空气干燥数小时，然后在用轻微的氮气吹洗的 88-90°C 的真空烘箱中干燥过夜。分离出 17.8 克白色聚合物。GPC 分析：Mn 4800, Mw 7400。Tg 228 °C (DSC)。<sup>19</sup>F NMR ( $\delta$ , THF-d8) -156 到 -160 和 -185 (CF), -70.6 和 -72.5 (C (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), -95 到 -125 (CF<sub>2</sub>)。分析测定值：C, 39.57 ; H, 2.47 ; F, 53.05。

#### 实施例 17

#### 25 合成 TFE 和 TCN-(F), C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH) 的聚合物

向 200 mL 不锈钢压力釜中加入 60.8 克 TCN-(F), C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 50 mL Solkane® 365 mfc 和 1.59 克 Perkadox® 16N 引发剂。关闭压力釜，在干冰中冷却，用氮气吹扫，抽空，加入 30 克 TFE。然后在 50°C 下剧烈搅拌压力釜中的内含物达 18 小时，同时将内压力从 257 psi 降低到 240 psi。将压力釜冷却到室温，抽空到 1 大气压。取出压力釜中的内含物，用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。合并的反应溶液和淋洗液被加到过量的己烷中（30-35 mL 一份，用 650 mL 的己烷）。过滤沉淀物，用己烷洗涤，空气干燥数小时，然后在用轻微的氮气吹洗的 88-90°C 的真空烘箱中干燥过夜。分离出 16.5 克白色聚合

---

物。GPC 分析: Mn 4700, Mw 9300。 Tg 205°C (DSC)。  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\delta$ , THF-d8) -167.8, -168.9, -140.7 和 -143.8 (环 CF), -71 到 -76 (C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), -95 到 -125 (CF<sub>2</sub>)。分析测定值: C, 44.647 : H, 3.13 : F, 44.82。