



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105511225 B

(45)授权公告日 2019.11.15

(21)申请号 201510649722.4

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

(22)申请日 2015.10.09

司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 樊云飞 陈哲锋

申请公布号 CN 105511225 A

(51)Int.Cl.

(43)申请公布日 2016.04.20

G03F 7/004(2006.01)

(30)优先权数据

G03F 7/00(2006.01)

62/062350 2014.10.10 US

审查员 樊凯利

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限责任公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 P·J·拉博姆 V·吉安

S·M·科利 J·W·萨克莱  
J·F·卡梅伦 A·M·郭  
D·A·瓦莱里

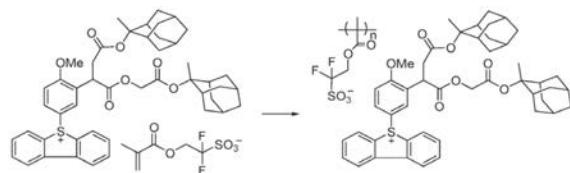
权利要求书4页 说明书20页 附图4页

(54)发明名称

光致抗蚀剂组合物和形成电子装置的相关方法

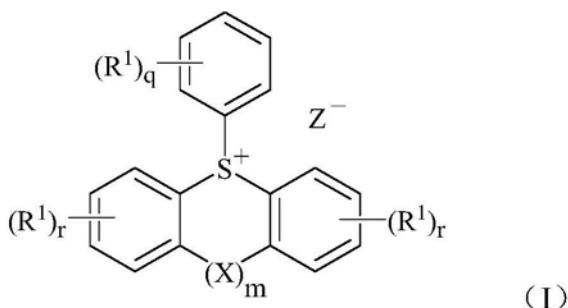
(57)摘要

本发明涉及一种光致抗蚀剂组合物和形成电子装置的相关方法。光致抗蚀剂组合物包括第一聚合物，其中至少一半的重复单元是光酸产生重复单元；和第二聚合物，其在酸的作用下在碱性显影剂中展现溶解度的变化。在所述第一聚合物中，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。



1.一种光致抗蚀剂组合物,其包含:

第一聚合物,其包含以全部重复单元的100摩尔%计60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阴离子、光酸产生阳离子和碱溶解度增强官能团;其中所述阴离子或所述光酸产生阳离子是聚合物结合的;其中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C<sub>6-40</sub>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;且其中所述光酸产生阳离子具有结构(I)



其中

q在每一光酸产生重复单元中独立地为0、1、2、3、4或5;

r在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为0、1、2、3或4;

R<sup>1</sup>在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为卤素、未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>烃基或未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>亚烃基;

m在每一光酸产生重复单元中独立地为0或1;

X在每一光酸产生重复单元中独立地为单键、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)(OH)-、-C(=O)O-、-C(=O)N(R<sup>2</sup>)-、-C(=O)C(=O)-、-S(=O)-或-S(=O)<sub>2</sub>-，其中R<sup>2</sup>在每次出现时独立地为氢或C<sub>1-12</sub>烃基;且

Z⁻是游离或单价单阴离子;和

第二聚合物,其在酸的作用下在碱性显影剂中展现溶解度的变化。

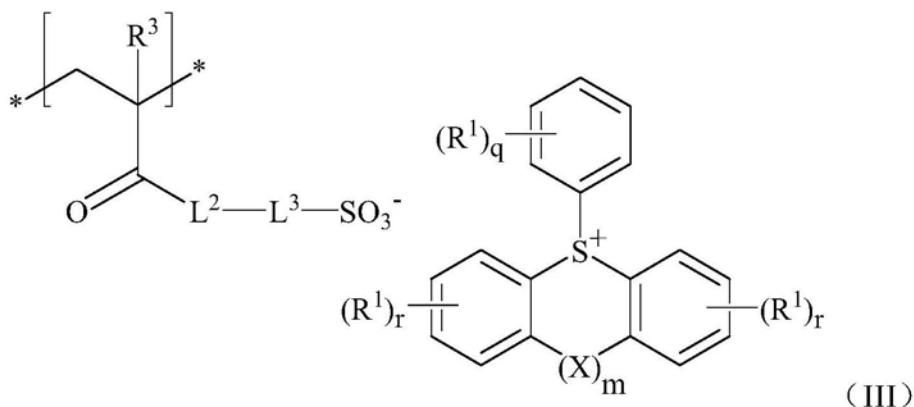
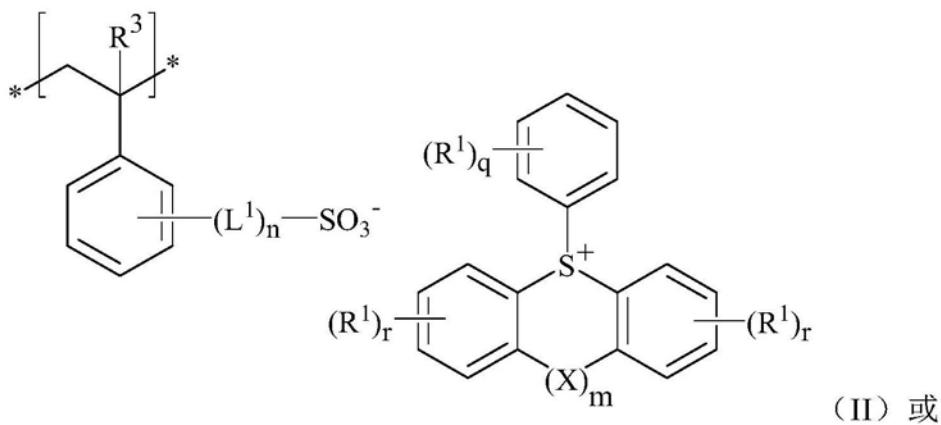
2.根据权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物,其中所述第一聚合物包含95到100摩尔%的所述光酸产生重复单元。

3.根据权利要求1所述的光致抗蚀剂组合物,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所述的光致抗蚀剂组合物,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所述的光致抗蚀剂组合物,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到5中任一项所述的光致抗蚀剂组合物,其中所述第一聚合物的所述光酸产生重复单元中的每一个独立地具有结构



其中

$R^3$ 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；

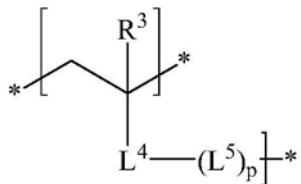
$n$ 在所述重复单元中的每一个中独立地为0或1；

$L^1$ 和 $L^3$ 在所述重复单元中的每一个中各自独立地是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含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-、-NR<sup>4</sup>-、-PR<sup>4</sup>-、-C(0)-、-OC(0)-、-C(0)O-、-OC(0)O-、-N(R<sup>4</sup>)C(0)-、-C(0)N(R<sup>4</sup>)-、-OC(0)N(R<sup>4</sup>)-、-N(R<sup>4</sup>)C(0)O-、-S(0)-、-S(0)2-、-N(R<sup>4</sup>)S(0)2-、-S(0)2N(R<sup>4</sup>)-、-OS(0)2-或-S(0)2O-，其中 $R^4$ 是H或 $C_{1-12}$ 烃基；

$L^2$ 在所述重复单元中的每一个中独立地为-0-、-C(0)-或-N(R<sup>5</sup>)-，其中 $R^5$ 是H或 $C_{1-12}$ 烃基；且

$q$ 、 $r$ 、 $R^1$ 、 $m$ 和 $X$ 是如权利要求1中所定义。

7. 根据权利要求1到5中任一项所述的光致抗蚀剂组合物，其中在所述光酸产生重复单元中的每一个中出现一次的 $R^1$ 存在，其将所述光酸产生阳离子共价连接到所述聚合物，且具有结构



其中

$R^3$ 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；

$L^4$ 在所述重复单元中的每一个中独立地为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、 $-C(0)O-$ 、 $-C(0)C(0)-$ 或 $-C(0)N(R^5)-$ ,其中 $R^5$ 是H或C<sub>1-12</sub>烃基;

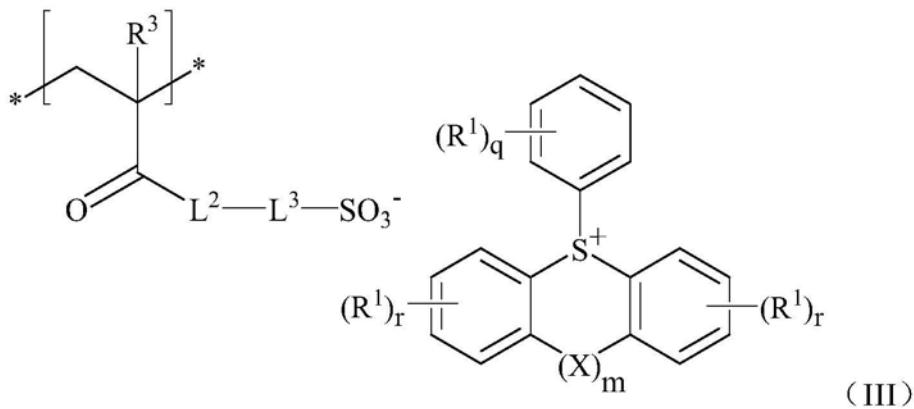
$p$ 在所述重复单元中的每一个中独立地为0或1;且

$L^5$ 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<sub>1-20</sub>亚烃基,其中所述被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基可以任选地包含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 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ 、 $-PR^4-$ 、 $-C(0)-$ 、 $-OC(0)-$ 、 $-C(0)O-$ 、 $-OC(0)O-$ 、 $-N(R^4)C(0)-$ 、 $-C(0)N(R^4)-$ 、 $-OC(0)N(R^4)-$ 、 $-N(R^4)C(0)O-$ 、 $-S(0)-$ 、 $-S(0)_2-$ 、 $-N(R^4)S(0)_2-$ 、 $-S(0)_2N(R^4)-$ 、 $-OS(0)_2-$ 或 $-S(0)_2O-$ ,其中 $R^4$ 是H或C<sub>1-12</sub>烃基。

8.根据权利要求1到5中任一项所述的光致抗蚀剂组合物,其中所述第一聚合物包含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-鎓的均聚物;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;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;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;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;或其组合。

9.根据权利要求1到5中任一项所述的光致抗蚀剂组合物,

其中所述第一聚合物的所述光酸产生重复单元中的每一个具有结构



其中

$R^3$ 在所述光酸产生重复单元中的每一个中独立地为氢或甲基;

$L^2$ 在所述光酸产生重复单元中的每一个中是 $-O-$ ;

$L^3$ 在所述光酸产生重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基，其中所述被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基可以任选地包含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-；且

q在所述光酸产生重复单元中的每一个中独立地为1、2或3；

r在所述光酸产生重复单元中的每一个中在每次出现时是零；

R<sup>1</sup>在所述光酸产生重复单元中的每一个中的至少一次出现包含叔羧酸酯、缩醛或缩酮；

m在所述光酸产生重复单元中的每一个中是1；且

X在所述光酸产生重复单元中的每一个中是单键；且

其中所述第二聚合物包含10到65摩尔%的酸不稳定重复单元、0到50重量%的碱不稳定重复单元、0到40摩尔%的碱可溶性重复单元和0到15摩尔%的光酸产生重复单元；且

其中所述光致抗蚀剂组合物包含以干重计

20到80重量%的所述第一聚合物，

10到60重量%的所述第二聚合物，和

0.5到10重量%的淬灭剂。

10.一种形成电子装置的方法，其包含：

(a) 将一层根据权利要求1到9中任一项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) 使所述暴露的光致抗蚀剂组合物层显影以提供抗蚀剂凸纹图像。

## 光致抗蚀剂组合物和形成电子装置的相关方法

### 技术领域

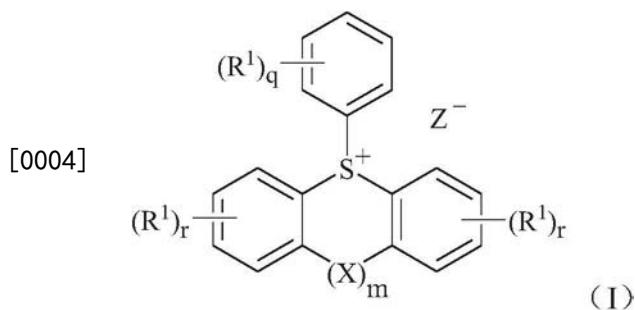
[0001] 本发明涉及一种光致抗蚀剂组合物，其包含光酸产生聚合物。

### 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US 2014/0080062 A1号)。尽管有这些进展，但仍然需要提供降低的临界尺寸均匀性、增加的接触孔曝光宽容度、增加的线-空间曝光宽容度和降低的线宽粗糙度中的一者或更多的光致抗蚀剂组合物。

### 发明内容

[0003] 一个实施例是一种光致抗蚀剂组合物，其包含：第一聚合物，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阴离子、光酸产生阳离子和碱溶解度增强官能团；其中所述阴离子或所述光酸产生阳离子是聚合物结合的；其中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C<sub>6-40</sub>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；且其中所述光酸产生阳离子具有结构(I)



[0005] 其中q在每一光酸产生重复单元中独立地为0、1、2、3、4或5；r在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为0、1、2、3或4；R<sup>1</sup>在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为卤素、未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>烃基或未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>亚烃基；m在每一光酸产生重复单元中独立地为0或1；X在每一光酸产生重复单元中独立地为单键、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)(OH)-、-C(=O)O-、-C(=O)N(R<sup>2</sup>)-、-C(=O)C(=O)-、-S(=O)-或-S(=O)<sub>2</sub>-，其中R<sup>2</sup>在每次出现时独立地为氢或C<sub>1-12</sub>烃基；且Z<sup>-</sup>是游离或单价单阴离子；和第

二聚合物，其在酸的作用下在碱性显影剂中展现溶解度的变化。

[0006] 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。

[0007] 下文详细描述这些和其他实施例。

## 附图说明

[0008] 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。

[0009] 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。

[0010] 图3是制备2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基-1,3-二甲苯的合成流程。

[0011] 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。

[0012] 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。

[0013] 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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-

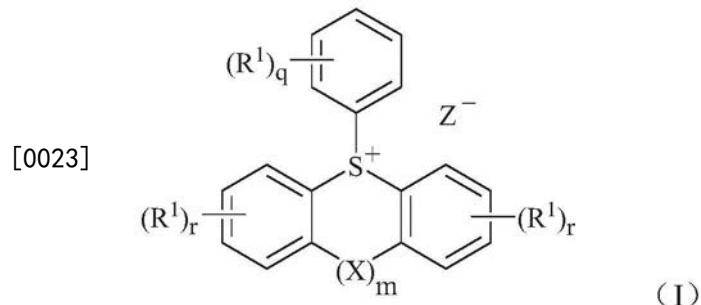
((1R,3S,5r,7r)-2-甲基金刚烷-2-基) 氧基)-2-氧代乙氧基)-1,4-二氧代丁-2-基) 苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的共聚物的合成流程。

[0020] 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-((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

[0021] 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其中至少50摩尔%的重复单元是光酸产生重复单元的第一聚合物和在酸的作用下在碱性显影剂中会展现溶解度的变化的第二聚合物来改进。在所述第一聚合物中,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。

[0022] 因此,一个实施例是一种光致抗蚀剂组合物,其包含:第一聚合物,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阴离子、光酸产生阳离子和碱溶解度增强官能团;其中所述阴离子或所述光酸产生阳离子是聚合物结合的;其中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C<sub>6-40</sub>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;且其中所述光酸产生阳离子具有结构(I)

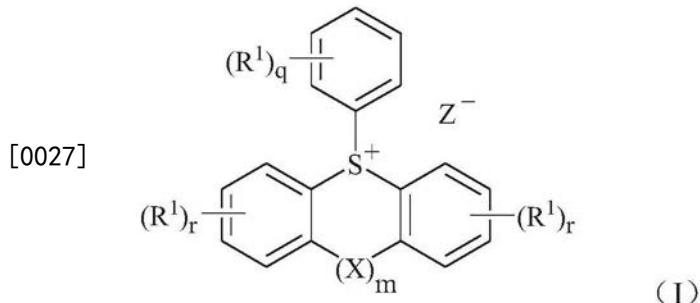


[0024] 其中q在每-光酸产生重复单元中独立地为0、1、2、3、4或5;r在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为0、1、2、3或4;R<sup>1</sup>在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为卤素、未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>烃基或未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>亚烃基;m在每一光酸产生重复单元中独立地为0或1;X在每一光酸产生重复单元中独立地为单键、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)(OH)-、-C(=O)O-、-C(=O)N(R<sup>2</sup>)-、-C(=O)C(=O)-、-S(=O)-或-S(=O)<sub>2</sub>-，其中R<sup>2</sup>在每次出现时独立地为氢或C<sub>1-12</sub>烃基；且Z<sup>-</sup>是游离或单价单阴离子；和第二聚合物,其在酸的作用下在碱性显影剂中展现溶解度的变化。

[0025] 在50到100摩尔%的范围内,第一聚合物中的光酸产生重复单元的含量可以是60到100摩尔%,具体地说70到100摩尔%,更具体地说80到100摩尔%,甚至更具体地说90到100摩尔%,再更具体地说95到100摩尔%。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端

基。

[0026] 第一聚合物的光酸产生重复单元中的每一个包含阴离子、光酸产生阳离子和碱溶解度增强官能团。阴离子和光酸产生阳离子的组合具有结构(I)



[0028] 其中q在每一光酸产生重复单元中独立地为0、1、2、3、4或5；r在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为0、1、2、3或4；R<sup>1</sup>在每一光酸产生重复单元中在每次出现时独立地为卤素、未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>烃基或未被取代或被取代的C<sub>1-40</sub>亚烃基；m在每一光酸产生重复单元中独立地为0或1；X在每一光酸产生重复单元中独立地为单键、-O-、-S-、-C(=O)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>2</sup>)(OH)-、-C(=O)O-、-C(=O)N(R<sup>2</sup>)-、-C(=O)C(=O)-、-S(=O)-或-S(=O)<sub>2</sub>-，其中R<sup>2</sup>在每次出现时独立地为氢或C<sub>1-12</sub>烃基；且Z<sup>-</sup>是游离或单价单阴离子。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。

[0029] 当光酸产生阳离子是聚合物结合的时，则光酸产生阳离子是单价的且Z<sup>-</sup>是游离单阴离子。相反地，当Z<sup>-</sup>是聚合物结合的时，则光酸产生阳离子是游离阳离子，且Z<sup>-</sup>是单价单阴离子。

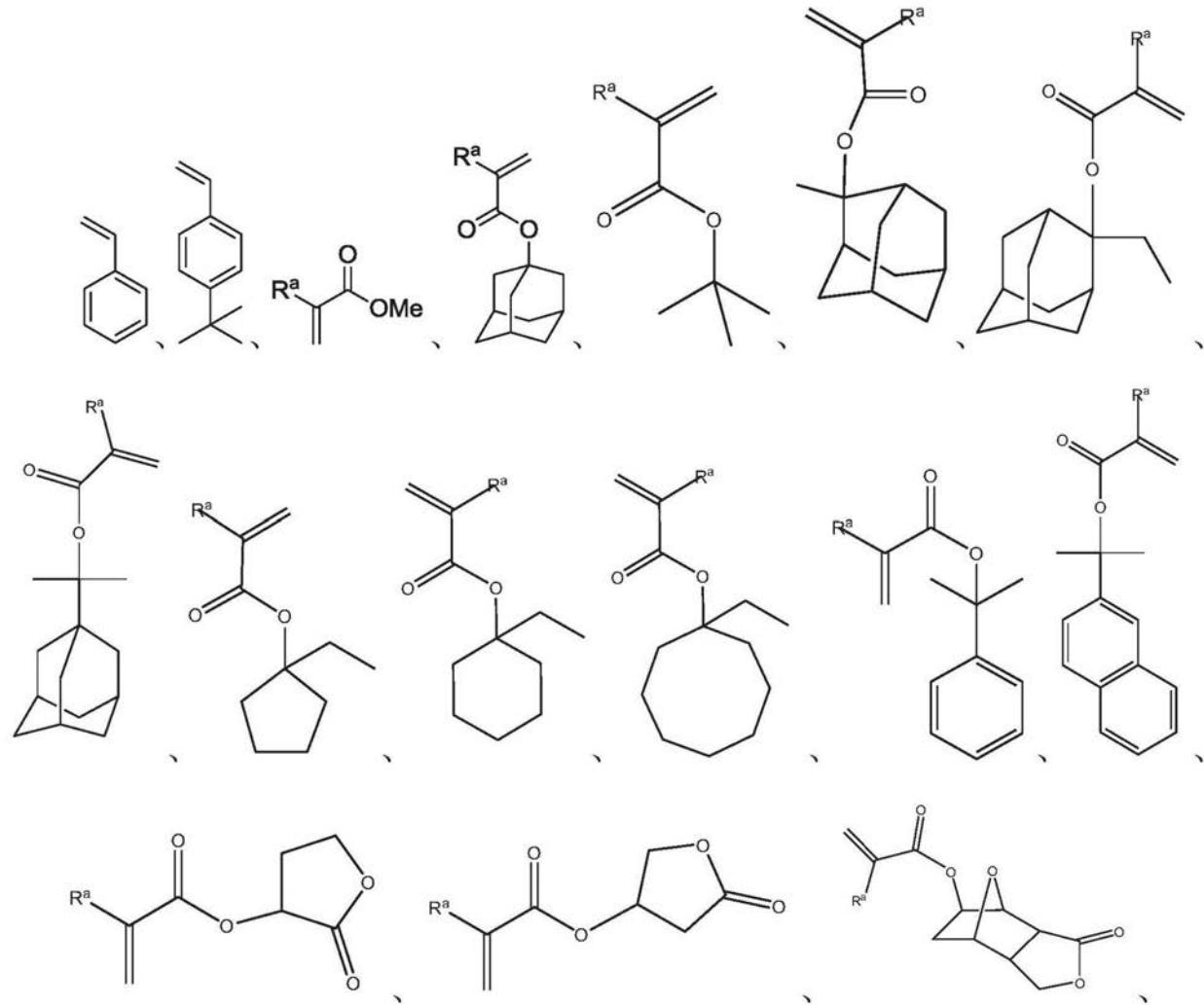
[0030] 阴离子Z<sup>-</sup>可包含磺酸根(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、氨基磺酸根(sulfonamidate)(磺酰胺的阴离子；-S(O)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>R<sup>3</sup>，其中R<sup>3</sup>是H或未被取代或被取代的C<sub>1-12</sub>烃基)或亚氨基磺酸根(sulfonimidate)(磺酰亚胺的阴离子；-S(O)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>S(O)<sub>2</sub>R<sup>3</sup>，其中R<sup>3</sup>是H或未被取代或被取代的C<sub>1-12</sub>烃基)。

[0031] 除了光酸产生官能团之外，第一聚合物的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<sub>6-40</sub>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<sub>6-40</sub>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是叔羧酸酯、内酯或其组合。碱溶解度增强官能团可以存在于阴离子或光酸产生阳离子中。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。

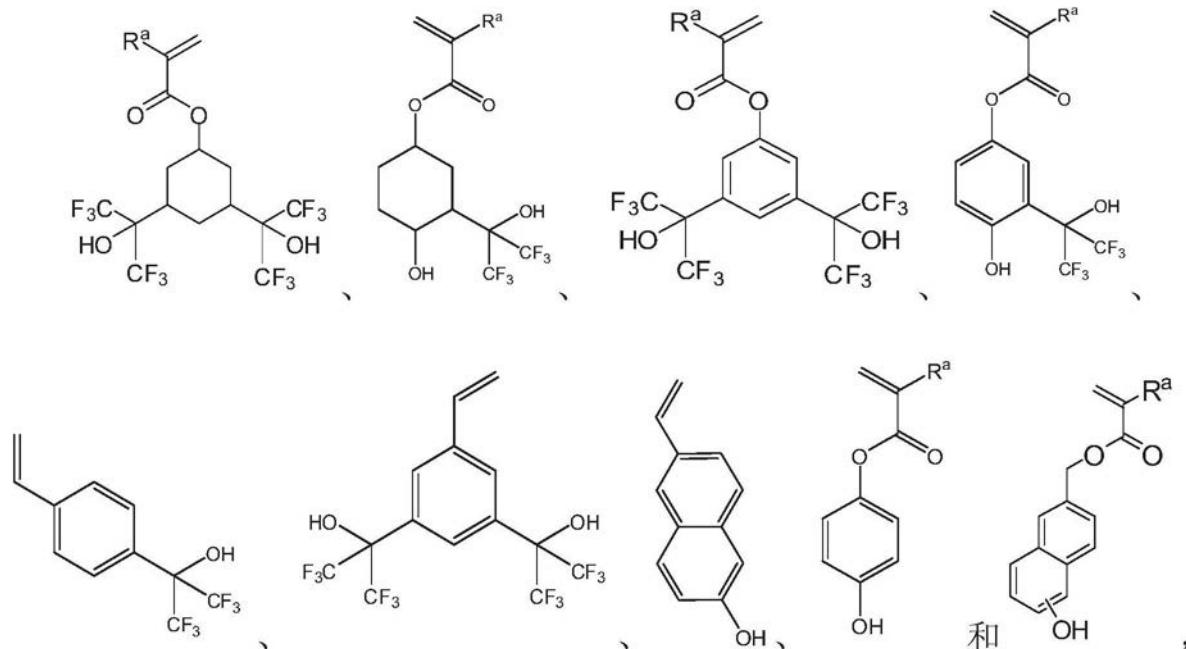
[0032] 在第一聚合物的一些实施例中，光酸产生重复单元衍生自单一单体。可替代地，光酸产生重复单元可以衍生自至少两种不同单体。

[0033] 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

[0034]

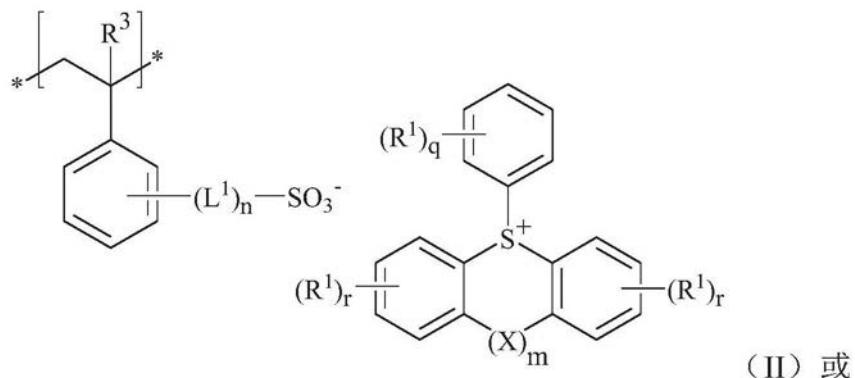


[0035]

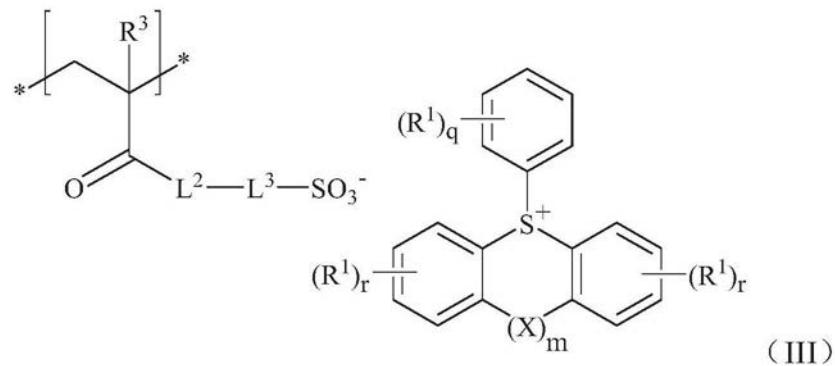
[0036] 其中R<sup>a</sup>在每次出现时独立地为H、F、-CN、C<sub>1-10</sub>烷基或C<sub>1-10</sub>氟烷基。

[0037] 在一些实施例中，第一聚合物具有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。

[0038] 在一些实施例中，第一聚合物的光酸产生官能团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，在一些实施例中，光酸产生重复单元中的每一个独立地具有结构

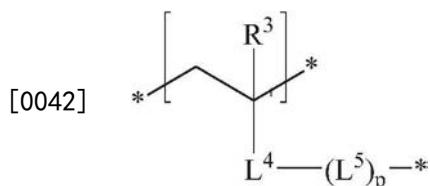


[0039]

[0040] 其中R<sup>3</sup>在所述重复单元中的每一个中独立地为H、F、-CN、C<sub>1-10</sub>烷基或C<sub>1-10</sub>氟烷基；n

在所述重复单元中的每一个中独立地为0或1;L<sup>1</sup>和L<sup>3</sup>在所述重复单元中的每一个中各自独立地是未被取代或被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基,其中所述被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基可以任选地包含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-、-NR<sup>4</sup>、-PR<sup>4</sup>-、-C(0)-、-OC(0)-、-C(0)O-、-OC(0)O-、-N(R<sup>4</sup>)C(0)-、-C(0)N(R<sup>4</sup>)-、-OC(0)N(R<sup>4</sup>)-、-N(R<sup>4</sup>)C(0)O-、-S(0)-、-S(0)<sub>2</sub>-、-N(R<sup>4</sup>)S(0)<sub>2</sub>-、-S(0)<sub>2</sub>N(R<sup>4</sup>)-、-OS(0)<sub>2</sub>-或-S(0)<sub>2</sub>O-,其中R<sup>4</sup>是H或C<sub>1-12</sub>烃基;L<sup>2</sup>在所述重复单元中的每一个中独立地为-0-、-C(0)-或-N(R<sup>5</sup>)-,其中R<sup>5</sup>是H或C<sub>1-12</sub>烃基;且q、r、R<sup>1</sup>、m和X是对于结构(I)所定义的。

[0041] 在其他实施例中,第一聚合物的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,在一些实施例中,在所述光酸产生重复单元中的每一个中出现一次的R<sup>1</sup>存在于结构(II)或(II')中(即,出现一次的R<sup>1</sup>与非零次出现的q或r相关),其将所述光酸产生阳离子共价连接到所述聚合物,且具有结构



[0043] 其中R<sup>3</sup>在所述重复单元中的每一个中独立地为H、F、-CN、C<sub>1-10</sub>烷基或C<sub>1-10</sub>氟烷基;L<sup>4</sup>在所述重复单元中的每一个中独立地为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、-C(0)O-、-C(0)C(0)-或-C(0)N(R<sup>5</sup>)-,其中R<sup>5</sup>是H或C<sub>1-12</sub>烃基;p在所述重复单元中的每一个中独立地为0或1;且L<sup>5</sup>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<sub>1-20</sub>亚烃基,其中所述被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基可以任选地包含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-、-NR<sup>4</sup>、-PR<sup>4</sup>-、-C(0)-、-OC(0)-、-C(0)O-、-OC(0)O-、-N(R<sup>4</sup>)C(0)-、-C(0)N(R<sup>4</sup>)-、-OC(0)N(R<sup>4</sup>)-、-N(R<sup>4</sup>)C(0)O-、-S(0)-、-S(0)<sub>2</sub>-、-N(R<sup>4</sup>)S(0)<sub>2</sub>-、-S(0)<sub>2</sub>N(R<sup>4</sup>)-、-OS(0)<sub>2</sub>-或-S(0)<sub>2</sub>O-,其中R<sup>4</sup>是H或C<sub>1-12</sub>烃基。

[0044] 在具体实施例中,第一聚合物包含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)-二苯并噻吩的均聚物;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;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)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物;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)-1,4-二氧代丁-2-基)苯基)-5H-二苯并[b,d]噻吩-5-鎓的均聚物;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-(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;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-((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;或其组合。

[0045] 除了第一聚合物之外,光致抗蚀剂组合物包含第二聚合物。第二聚合物在酸的作用下在碱性显影剂中展现溶解度的变化。碱性显影剂可以是例如0.26当量浓度TMAH水溶液。酸可以通过将光致抗蚀剂组合物中的光酸产生官能团暴露于活化辐射中来产生。光酸产生官能团可以在光酸产生重复单元中、在第二聚合物中或在非聚合物结合的光酸产生剂中。第二聚合物的溶解度的变化可以归因于光产生的酸与第二聚合物中的酸不稳定官能团的反应。举例来说,第二聚合物可包含叔羧酸酯、其中仲碳经至少一个未被取代或被取代的C<sub>6</sub>-40芳基取代的仲羧酸酯、缩醛、缩酮或其组合。第二聚合物的溶解度的进一步变化可以归因于离子化或第二聚合物官能团与碱性显影剂中的碱的反应。举例来说,第二聚合物中的叔羧酸酯可以与酸反应以形成羧酸和叔醇,且所述羧酸可以与碱反应以形成羧酸根阴离子。

[0046] 在具体实施例中,第二聚合物包含1到70摩尔%的酸不稳定重复单元、0到60摩尔%的碱不稳定重复单元、0到60摩尔%的碱可溶性重复单元和0到50摩尔%的光酸产生重复单元,其中第二聚合物中的酸不稳定重复单元、碱不稳定重复单元、碱可溶性重复单元和光酸产生重复单元的总和是100摩尔%。

[0047] 在更特定实施例中,第二聚合物包含10到65摩尔%的酸不稳定重复单元、0到50重量%的碱不稳定重复单元、0到40摩尔%的碱可溶性重复单元和1到15摩尔%、具体地说2到10摩尔%的光酸产生重复单元。

[0048] 除了第一聚合物和第二聚合物之外,光致抗蚀剂组合物任选地进一步包括光可破坏淬灭剂、调节感光速度和/或酸扩散的胺或酰胺添加剂、溶剂、表面活性剂或其组合。

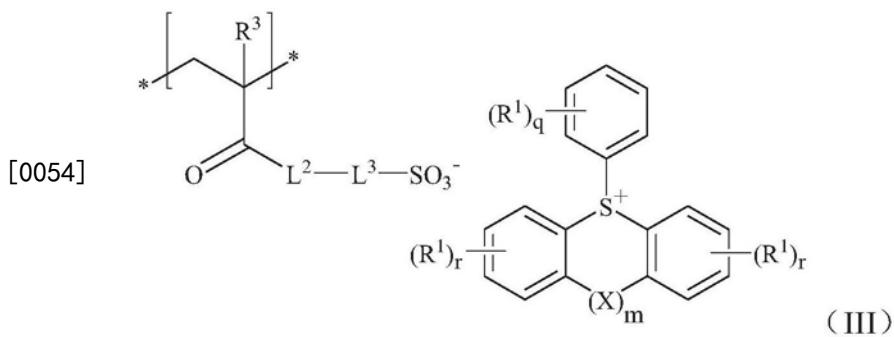
[0049] 光致抗蚀剂组合物可以包括胺或酰胺化合物。这些化合物有时被称为“淬灭剂”,但在化学上与光可破坏淬灭剂不同。胺或酰胺化合物包括C<sub>1</sub>-30有机胺、亚胺或酰胺或是强碱(例如氢氧化物或醇盐)或弱碱(例如羧酸盐)的C<sub>1</sub>-30季铵盐。例示性胺或酰胺化合物包括胺,如朝格尔碱(Troger's base);受阻胺,如二氮杂双环十一烯(DBU)和二氮杂二环壬烯(DBN);N保护的胺,如N-叔丁基羰基-1,1-双(羟甲基)-2-羟乙胺;和包括烷基季铵盐的离子化合物,如氢氧化四丁基铵(TBAH)和乳酸四丁基铵。

[0050] 光可破坏淬灭剂的实例包括氢氧化三苯基硫鎓、3-羟基金刚烷甲酸三苯基硫鎓、樟脑磺酸三苯基硫鎓和1-金刚烷甲酸叔丁基苯基二苯并噻吩鎓。

[0051] 通常适合于溶解、分配和涂布组分的溶剂包括茴香醚;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。

[0052] 表面活性剂包括氟化和非氟化的表面活性剂,且优选地是非离子的。例示性氟化非离子表面活性剂包括全氟C<sub>4</sub>表面活性剂,如可自3M公司(3M Corporation)购得的FC-4430和FC-4432表面活性剂;和氟二醇,如来自欧诺法(Omnova)的POLYFOX™PF-636、PF-6320、PF-656和PF-6520氟表面活性剂。

[0053] 在光致抗蚀剂组合物的一个极特定实施例中,第一聚合物的光酸产生重复单元中的每一个具有结构



[0055] 其中R<sup>3</sup>在所述光酸产生重复单元中的每一个中独立地为氢或甲基;L<sup>2</sup>在所述光酸产生重复单元中的每一个中是-O-;L<sup>3</sup>在所述光酸产生重复单元中的每一个中独立地为未被取代或被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基,其中被取代的C<sub>1-20</sub>亚烃基可以任选地包含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是-O-、-OC(0)-或-C(0)O-;且q在所述光酸产生重复单元中的每一个中独立地为1、2、3、4或5;r在所述光酸产生重复单元中的每一个中在每次出现时是零;R<sup>1</sup>在所述光酸产生重复单元中的每一个中的至少一次出现包含叔羧酸酯、缩醛或缩酮;m在所述光酸产生重复单元中的每一个中是1;且X在所述光酸产生重复单元中的每一个中是单键;且第二聚合物包含10到65摩尔%的酸不稳定重复单元、0到50重量%的碱不稳定重复单元、0到40摩尔%的碱可溶性重复单元和0到15摩尔%的光酸产生重复单元;且光致抗蚀剂组合物包含以干重计20到80重量%的第一聚合物、10到60重量%的第二聚合物和0.5到10重量%的淬灭剂。

[0056] 光致抗蚀剂组合物可以用于形成包含光致抗蚀剂的膜,其中衬底上的膜构成经涂布的衬底。此类经涂布的衬底包括:(a)在其表面上具有一个或多个待图案化的层的衬底;和(b)在所述一个或多个待图案化的层上方的一层光致抗蚀剂组合物。优选地,图案化使用波长小于248nm,并且确切地说,波长为193nm或13.4nm的紫外辐射来进行。一种形成电子装置的方法包括:(a)将一层光致抗蚀剂组合物涂覆在衬底上;(b)逐图案地将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。在一些实施例中,辐射是紫外线(UV)、极紫外线(EUV)或电子束(electron beam/e-beam)辐射。

[0057] 使图案显影可以通过正型显影(positive tone development,PTD)来实现,其中通过碱显影剂水溶液(如氢氧化四甲基铵(TMAH)水溶液)的作用来去除逐图案暴露的区。例示性正型显影剂是0.26当量浓度TMAH水溶液。可替代地,相同逐图案地暴露可以使用提供负型显影(negative tone development,NTD)的有机溶剂显影剂来显影,其中通过负型显影剂的作用来去除图案的未暴露区。用于负型显影的适用溶剂包括也适用于溶解、分配和涂布的那些溶剂。例示性负型显影剂溶剂包括丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、2-羟基异丁酸甲酯(HBM)、乙酸正丁酯、丙酸甲氧基乙酯、丙酸乙氧基乙酯和γ-丁内酯、环己酮、2-庚酮以及其组合。因此,一种制造图案的方法包括:用光化辐射逐图案地使光致抗蚀剂组合物层暴露,以及通过用碱性显影剂水溶液处理来使图案显影以形成正型凸纹图像或通过用有机溶剂显影剂处理以形成负型凸纹图像。

[0058] 衬底可以是任何尺寸和形状,并且优选地是适用于光刻的那些衬底,如硅、二氧化硅、绝缘体上硅(silicon-on-insulator,SOI)、应变硅、砷化镓;经涂布的衬底,包括用氮化

硅、氮氧化硅、氮化钛、氮化钽涂布的那些衬底；超薄栅氧化物，如二氧化铪；金属或经金属涂布的衬底，包括用钛、钽、铜、铝、钨、其合金涂布的那些衬底；以及其组合。本文中的衬底表面可以包括待图案化的临界尺寸层，包括例如衬底上的一个或多个栅级层或用于半导体制造的其他临界尺寸层。衬底可以形成为尺寸为例如直径200毫米、300毫米或更大或适用于晶片制造的其他尺寸的圆形晶片。

[0059] 通过以下非限制性实例进一步说明本发明。

[0060] 实例1

[0061] 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。

[0062] ((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%)。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) 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)。

[0063] 实例2

[0064] 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。

[0065] 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，经碘酸钠干燥且浓缩，得到呈透明油状物的标题化合物(221g, 88%)。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) 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)。

[0066] 实例3

[0067] 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。

[0068] 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%)。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) 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)。

#### [0069] 实例4

[0070] 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。

[0071] 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%)。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) 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)。

#### [0072] 实例5

[0073] 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。

[0074] 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。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) 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), 4.77t, 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)。

#### [0075] 实例6

[0076] 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。

[0077] 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%)。<sup>1</sup>H NMR (500MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) 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, 31H))。

#### [0078] 实例7

[0079] 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。

[0080] 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-(甲基丙烯酰氧基)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%)。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) 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)。

#### [0081] 实例8

[0082] 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。

[0083] 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%)。<sup>1</sup>H NMR (300MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) 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)。

[0084] 实例9

[0085] 一般来说,聚合物分子量通过整合引发剂端基和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<sup>13</sup>C NMR光谱测定。

[0086] 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)-二苯并噻吩的均聚物的合成流程。

[0087] 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(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3972)。

[0088] 实例10

[0089] 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。

[0090] 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)。

[0091] 实例11

[0092] 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。

[0093] 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. 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/ $\gamma$ -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)。

[0094] 实例12

[0095] 图12是制备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-(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。

[0096] 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-(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-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/ $\gamma$ -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, 2,000mL) 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)。

[0097] 实例13

[0098] 图13是制备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-鎓的共聚物的合成流程。

[0099] 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-(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/ $\gamma$ -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)。

#### [0100] 实例14

[0101] 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/ $\gamma$ -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: $\gamma$ -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)使反应猝灭。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。

#### [0102] 实例15

[0103] 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%。

#### [0104] 实例16

[0105] 制备具有酸产生剂单元的四元共聚物(TBPPDBTS-F2)。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%。

[0106] 实例17

[0107] 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-氧化乙氧基)-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%。

[0108] 实例18

[0109] 制备不具有酸产生剂单元的三元共聚物.通过将甲基丙烯酸2-苯基丙-2-酯(1.94g)、甲基丙烯酸2-氧化四氢呋喃-3-酯(1.7g)、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(2.81g)溶解在72g乳酸乙酯: $\gamma$ -丁内酯(30/70v/v)中来制成底部溶液。通过将甲基丙烯酸2-苯基丙-2-酯(33.08g)、甲基丙烯酸2-氧化四氢呋喃-3-酯(35.97g)、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(23.91g)溶解在94g乳酸乙酯: $\gamma$ -丁内酯(30/70v/v)中来制备进料溶液。通过将11g引发剂(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))溶解在11g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2L 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(1.0g)使反应淬灭。将内含物冷却到室温,且从10×(重量)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43摩尔%、46摩尔%和11摩尔%的100g聚合物。

[0110] 实例19

[0111] 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( $\mu$ m)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。

[0112] 表1

添加剂	结构
A-1	
A-2	
[0113]	
A-3	
A-4	
A-5	
[0114]	
A-6	
A-7	

[0115] 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。

[0116] 表2

[0117]

实例	组分 1 聚合物	组分 2 PAG/聚 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 [5.330]	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]
21 (C)	实例 15 [15.92]	--	[0.478]	--	[0.318]	[25.76]	[17.52]
22 (C)	实例 14 [55.4]	A-3 [94.24]	[13.30]	--	[1.109]	[48.17]	[87.75]
23 (C)	实例 18 [6.292]	A-4 [8.148]	[1.443]	--	[0.126]	[12.23]	[11.76]
24 (C)	实例 18 [7.283]	A-5 [13.31]	[0.954]*	--	[0.146]	[13.61]	[14.70]
25 (C)	实例 18 [6.458]	A-6 [17.47]	[0.846]*	--	[0.129]	[10.40]	[14.70]
26 (I)	实例 14 [8.850]	实例 9 [17.64]	[2.120]	--	[0.177]	[6.570]	[14.63]
27 (I)	实例 14 [5.272]	实例 9 [10.507]	[0.618]	A-7 [0.451]	[0.105]	[4.271]	[8.775]
28 (I)	实例 16 [5.700]	实例 9 [11.14]	[1.308]	--	[0.114]	[9.974]	[11.76]
29 (I)	实例 18 [5.700]	实例 9 [11.14]	[1.308]	--	[0.114]	[9.974]	[11.76]

[0118]

30 (C)	实例 16 [7.980]	--	[0.239]	--	[0.160]	[19.861]	[11.76]
-----------	------------------	----	---------	----	---------	----------	---------

[0119] \*三异丙醇胺

[0120] 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 $\sigma$ (三个标准差),所有测量在最佳暴露/最佳焦点处进行。每一数据点已经相对标准EUV光致抗蚀剂预归一化,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和4中呈现的结果展示出,最低(最佳)CDU值由具有包含50到100摩尔%光酸产生重复单元的聚合物的本发明的实例26和27光致抗蚀剂展现。这些本发明实例胜过聚合物具有小于50摩尔%光酸产生重复单元的具有或不具有非聚合物结合的光酸产生剂的比较实例。在表3和4中,实例26和27的CDU被归一化为1,且用“◇”标示。相对于所述实例表现差0-15%的比较实例用“●”标示;相对于所述实例表现差15-35%的比较实例用“■”标示;并且相对于所述实例表现差>35%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。

[0121] 表3

[0122]

实例	PAG类型	归一化的CDU
实例26	聚PAG+聚合物结合的PAG	◇
比较实例19	聚合物结合的PAG+游离PAG	■
比较实例20	聚合物结合的PAG+游离PAG	□
比较实例21	聚合物结合的PAG	□
比较实例22	聚合物结合的PAG+游离PAG	■

[0123] 表4

[0124]

实例	PAG类型	归一化的CDU
实例27	聚PAG+聚合物结合的PAG	◇
比较实例19	聚合物结合的PAG+游离PAG	●
比较实例20	聚合物结合的PAG+游离PAG	■
比较实例21	聚合物结合的PAG	■
比较实例22	聚合物结合的PAG+游离PAG	●

[0125] 接触孔曝光宽容度.曝光宽容度% (EL%) 值由临界尺寸 (CD) 数据通过剂量和聚焦 (FEM) 计算, 其中10% CD界限限制为针对在1:1半间距下的30nm接触孔的100nm聚焦深度 (DoF)。表5中呈现的结果展示出, 最大(最佳) 曝光宽容度由本发明实例26展现, 所述实例含有包含50到100摩尔% 光酸产生重复单元的聚合物与具有小于50摩尔% 光酸产生重复单元的聚合物的组合。本发明实例胜过具备具有小于50摩尔% 光酸产生重复单元的聚合物和非聚合物结合的光酸产生剂的比较实例。在表5中, 实例26的曝光宽容度被归一化为1, 且用“◇”指示。相对于所述实例表现差0-10% 的比较实例用“●”标示; 相对于所述实例表现差10-20% 的比较实例用“■”标示; 并且相对于所述实例表现差>20% 的比较实例用“□”标示。

[0126] 表5

[0127]

实例	PAG类型	归一化的CDU
实例26	聚PAG+聚合物结合的PAG	◇
比较实例19	聚合物结合的PAG+游离PAG	■
比较实例20	聚合物结合的PAG+游离PAG	□
比较实例22	聚合物结合的PAG+游离PAG	■

[0128] 线宽粗糙度.LWR值通过自上向下的扫描电子显微法 (SEM) 测定, 使用Hitachi 9380 CD-SEM, 在800伏 (V) 的加速电压、8.0皮安 (pA) 的探针电流下操作, 在1.0数码变焦下使用200Kx放大倍率, 且帧数设定为64。LWR在40nm的步长中经2μm线长测量, 且报导为所测量区域的平均LWR。表6中呈现的结果展示出最低(最佳) LWR值由本发明实例28和29展现。在表6中, 实例28和29的LWR展示出相较于比较实例显著的改进。LWR改进20-40% 用“■”标示; 且LWR改进>40% 用“□”标示。本发明实例28光致抗蚀剂含有呈包含50到100摩尔% 光酸产生重复单元的聚合物和包含50到100摩尔% 光酸产生重复单元的聚合物形式的光酸产生

剂。本发明实例29光致抗蚀剂组合物含有呈包含50到100摩尔%光酸产生重复单元的聚合物形式的光酸产生剂。比较实例30光致抗蚀剂组合物含有呈包含小于50摩尔%光酸产生重复单元的聚合物形式的光酸产生剂。比较实例23、24和25光致抗蚀剂组合物含有呈游离光酸产生剂形式的光酸产生剂。

[0129] 表6

[0130]

比较实例	在实例 28 下在 24 nm 下的 LWR 改进	在实例 29 下在 24 nm 下的 LWR 改进
30	□	□
23	■	■
24	□	□
25	□	□

[0131] 线和空间曝光宽容度.曝光宽容度% (EL%) 值由临界尺寸 (CD) 数据通过剂量和聚焦 (FEM) 计算, 其中10%CD界限限制为针对在1:1半间距下的25nm线和空间的100nm聚焦深度 (DoF)。表7中呈现的结果展示出最大(最佳) 曝光宽容度由本发明实例28展现。改进的性能用“◇”标记;类似性能用“●”标示;且较差性能用“▶”标记。

[0132] 表7

实例	PAG 类型	EL
实例 28	聚 PAG+聚合物结合的 PAG	◇
实例 29	聚 PAG	●
比较实例 23	游离 PAG	▶
比较实例 24	游离 PAG	▶
比较实例 25	游离 PAG	▶

[0133]

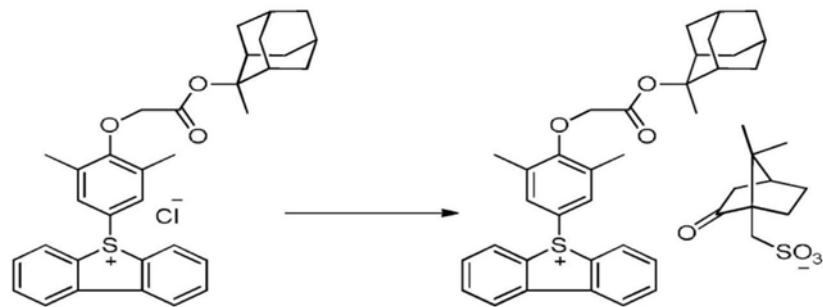


图1



图2

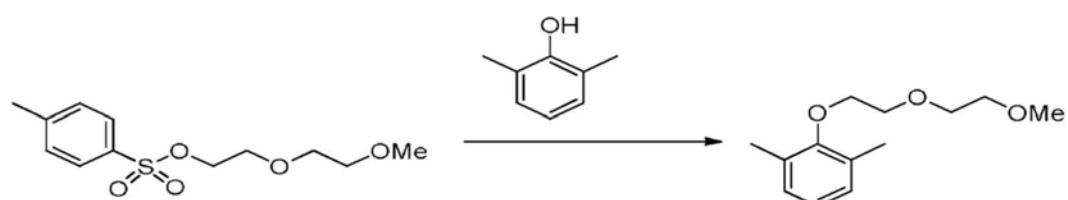


图3

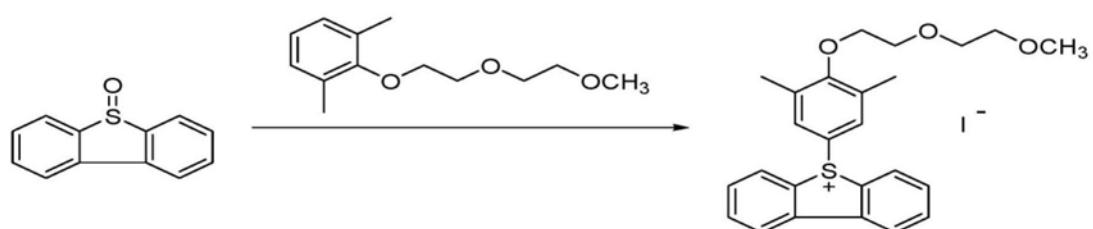


图4

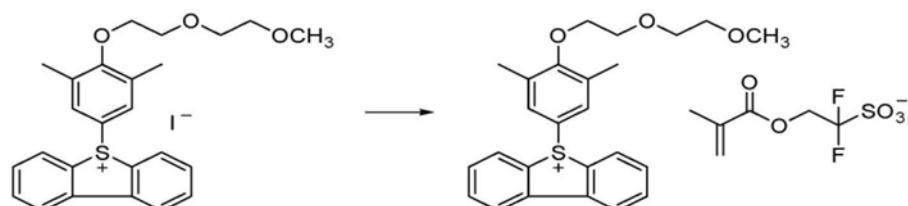


图5

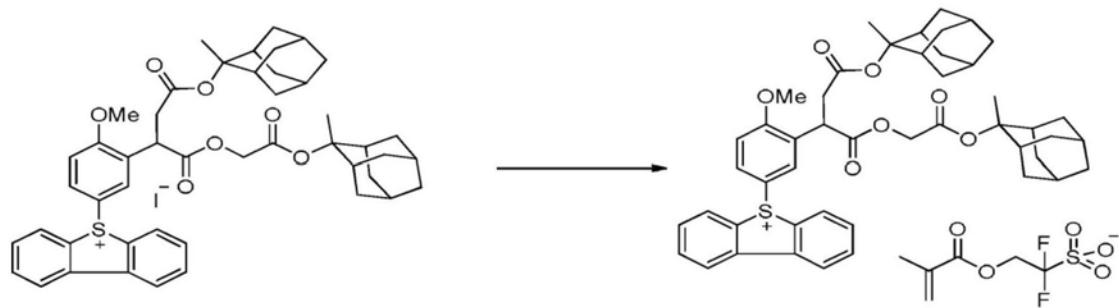


图6

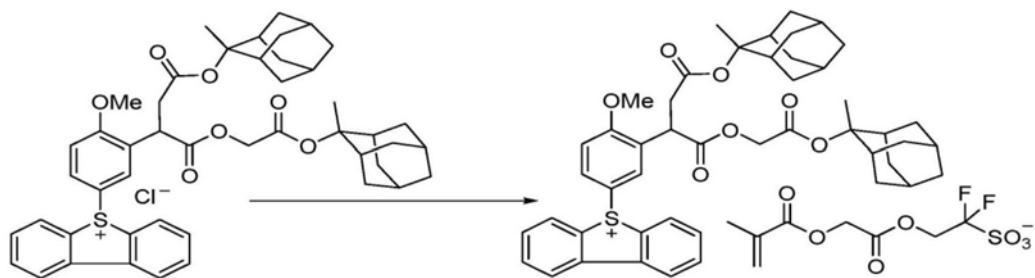


图7

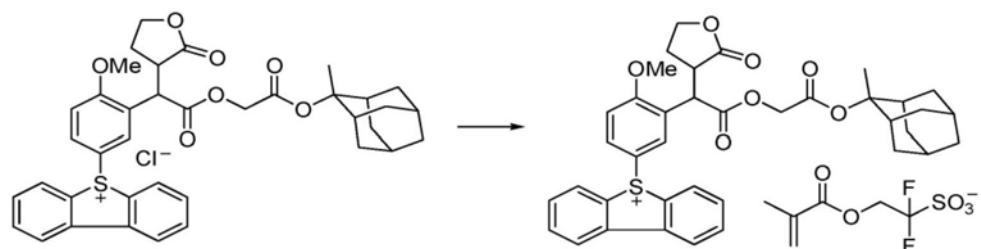


图8

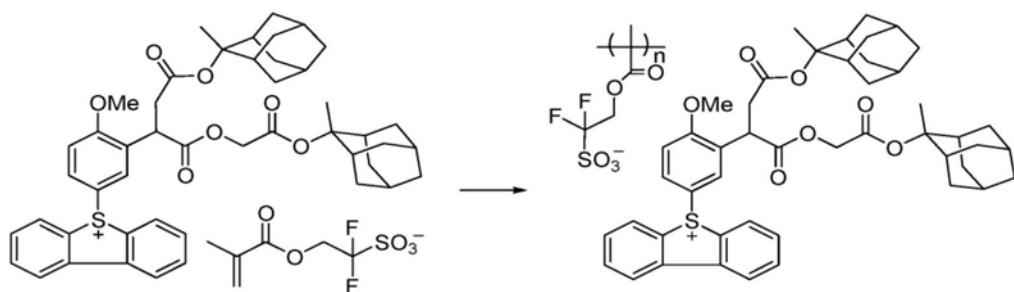


图9

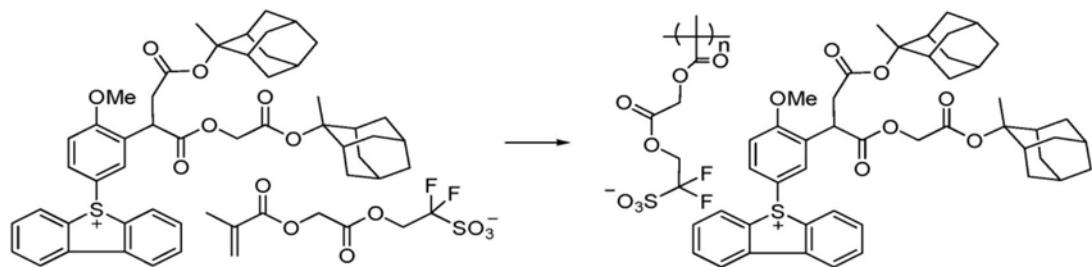


图10

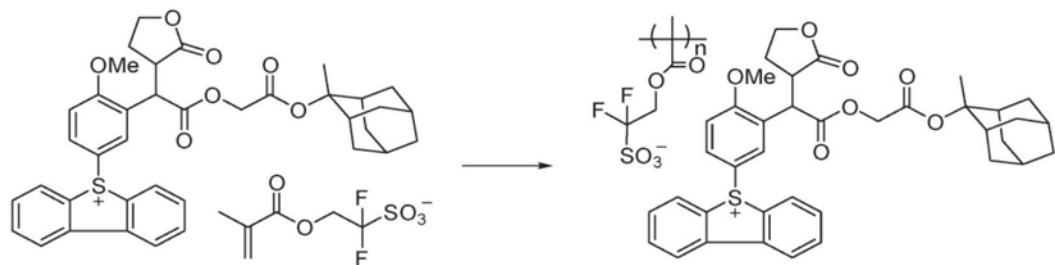


图11

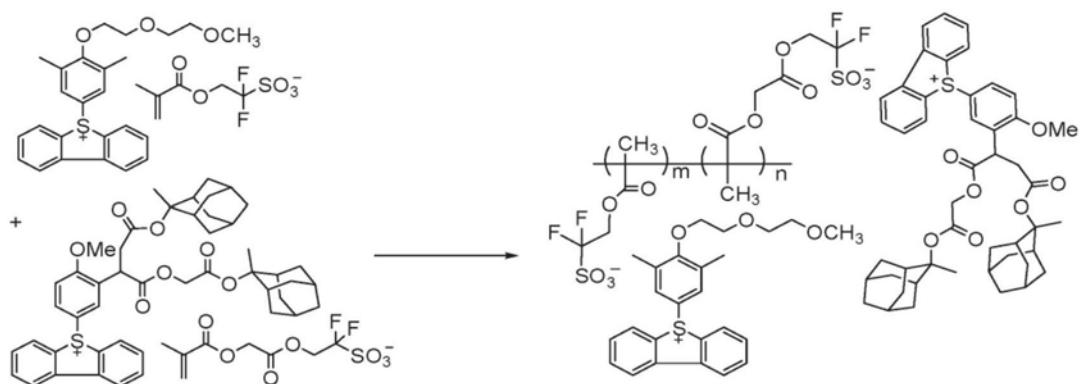


图12

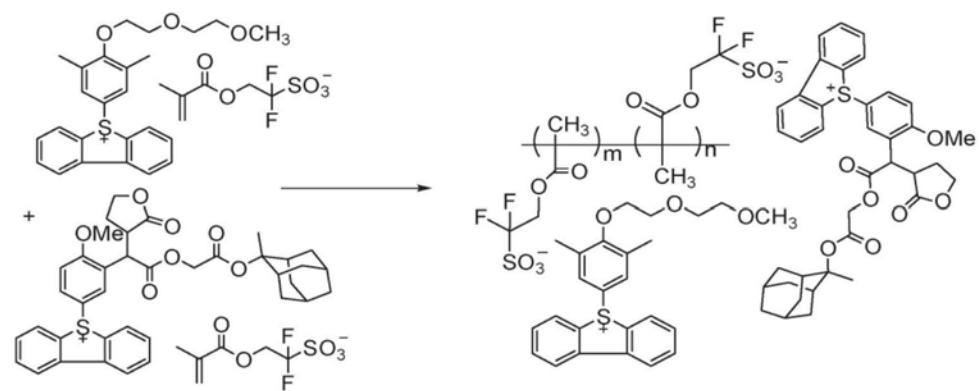


图13