

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D205/12

C07D305/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819298.5

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675179A

[22] 申请日 2003.8.8 [21] 申请号 03819298.5

[30] 优先权

[32] 2002.8.9 [33] US [31] 60/402,261

[86] 国际申请 PCT/US2003/025021 2003.8.8

[87] 国际公布 WO2004/014960 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 10 页 说明书 26 页

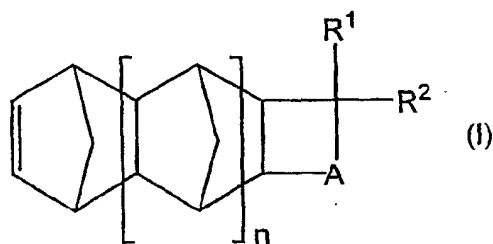
[54] 发明名称 用作光致抗蚀剂的具有稠合的 4 - 元杂环的多环基团的氟化单体, 氟化聚合物和用于微石印术的方法

[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, 至少一种带有稠合的 4 - 元杂环的多环烯不饱和单体, 和任选的其它组分。共聚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), 在制备半导体器件中用于成像。共聚物特别可用于在具有高 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. 一种烯不饱和化合物，它具有下式结构：



5 其中 n 是 0, 1 或 2;

A 是 O 或 NR^3 ;

R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基; C_6 - C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基; C_6 - C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ 或 C_2 - C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或被掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的部分;

15 Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

R^4 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 个碳原子氟代烷基, 或它们结合在一起形成 $(\text{CF}_2)_m$, 其中 m 为 2-10;

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基;

20 Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 或是 C_6 - C_{20} 芳基;

条件是 R^1 或 R^2 中的至少一个是氟或含有一个或多个氟原子。

2. 根据权利要求 1 所述的烯不饱和化合物, 其中 n 为 0, A 是氧。

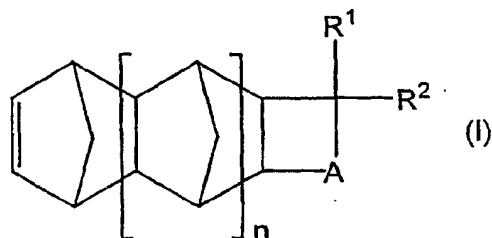
3. 根据权利要求 2 所述的烯不饱和化合物, 其中 R^1 和 R^2 是有 1-10 个碳原子的全氟烷基, 或它们结合在一起形成 $(\text{CF}_2)_m$, 其中 m 是 2-10。

4. 根据权利要求 2 所述的烯不饱和化合物, 其中 R^1 是 CF_3 , R^2 是 COOR^6 。

5. 一种共聚物, 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:



5 其中 n 是 0, 1 或 2;

A 是 O 或 NR^3 ;

R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ 或 C_2-C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分;

15 Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

R^4 是氢或酸不稳定性保护基团;

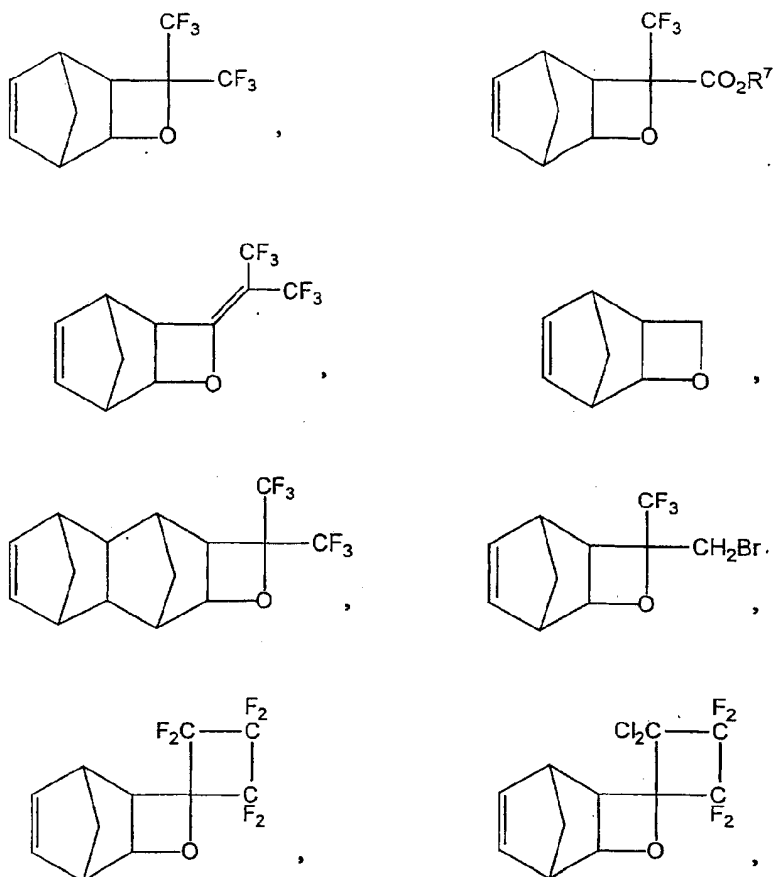
R_f 和 R_f' 是相同的或不同的 1-10 个碳原子氟代烷基, 或它们结合在一起形成 $(\text{CF}_2)_m$, 其中 m 为 2-10;

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 亚烷基;

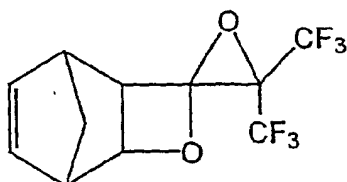
20 Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或是 C_6-C_{20} 芳基。

6. 根据权利要求 5 所述的共聚物, 其中 (b) 选自:



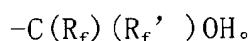
和



其中 R^7 是有 1-20 个碳原子的烷基。

- 5 7. 根据权利要求 5 所述的共聚物，其中 (a) 是包含 2-20 个碳原子的氟烯烃。
8. 根据权利要求 7 所述的共聚物，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。
- 10 9. 根据权利要求 7 所述的共聚物，其中氟烯烃是四氟乙烯。
10. 根据权利要求 5 所述的共聚物，它进一步包含氟醇基团或被保护的氟醇基团。

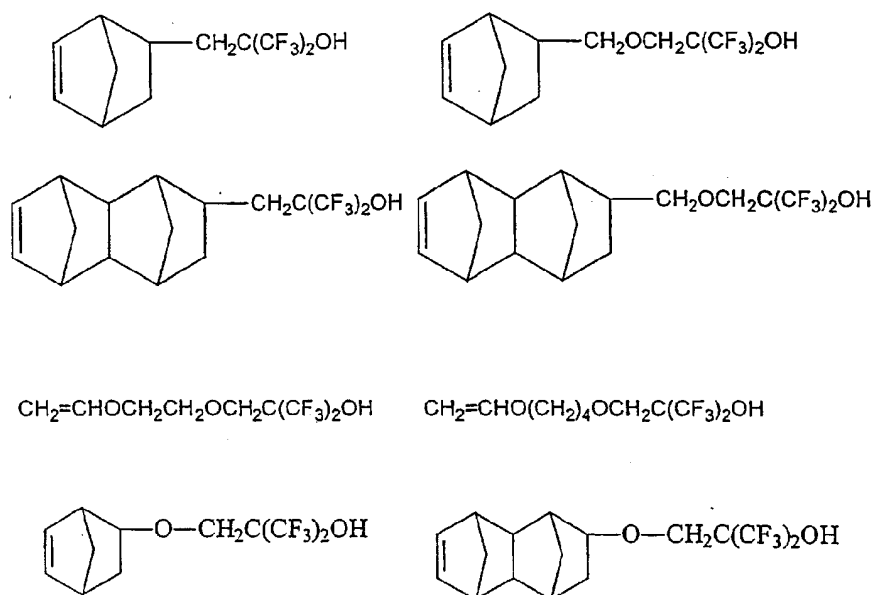
11. 根据权利要求 10 所述的共聚物, 其中氟醇基团或被保护的氟醇基团衍生自含有具有下式结构的氟醇基团的至少一种烯不饱和化合物:



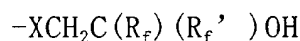
其中 R_f 和 R_f' 相同或不同, 为有 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或两者结合在一起形成 $(CF_2)_n$, 其中 n 是 2-10。

12. 根据权利要求 11 所述的共聚物, 其中 R_f 和 R_f' 是全氟烷基。

13. 根据权利要求 10 所述的共聚物, 其中氟醇基团或被保护的氟醇基团衍生自选自下列的单体:



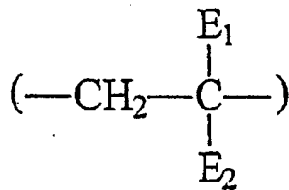
10 14. 根据权利要求 5 所述共聚物, 它进一步包括下式结构的氟醇基团:



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 15. 根据权利要求 14 所述的共聚物, 其中 X 选自氧、硫、氮和磷。

16. 根据权利要求 5 所述的共聚物, 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:



其中 E₁ 是 H 或 C₁-C₁₂ 烷基；E₂ 是 CO₂E₃, SO₃E, 或是其它酸性基团；E 和 E₃ 独立地选自 H、未取代的 C₁-C₁₂ 烷基, 和被杂原子取代的 C₁-C₁₂ 烷基。

17. 根据权利要求 16 所述的共聚物, 其中杂原子选自氧, 氮, 硫, 卤素
5 和磷原子。

18. 根据权利要求 17 所述的共聚物, 其中杂原子是氧, 取代基进一步含有羟基。

19. 根据权利要求 16 所述的共聚物, 其中含酸的或含被保护的含酸的结构单元包含羧酸基团。

10 20. 根据权利要求 16 所述的共聚物, 其中含酸的或含被保护的酸的结构单元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; 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 2,2,2-三氟乙酯的单体。

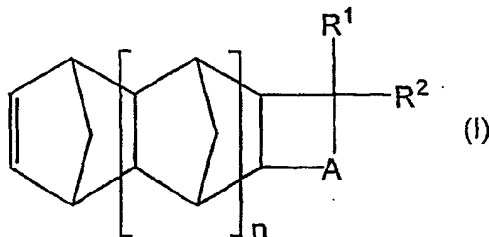
15 21. 根据权利要求 5 所述的共聚物, 它进一步包括至少一种极性单体。

22. 一种光致抗蚀剂组合物, 包含:

(a) 含氟共聚物, 所述的含氟代共聚物包括:

(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

20 (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:



其中 n 是 0, 1 或 2;

A 是 O 或 NR^3 ;

R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基; C_6 - C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

5 R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基; C_6 - C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ 或 C_2 - C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或被掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分;

10 Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

R^4 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 个碳原子氟代烷基, 或它们结合在一起形成 $(\text{CF}_2)_m$, 其中 m 为 2-10;

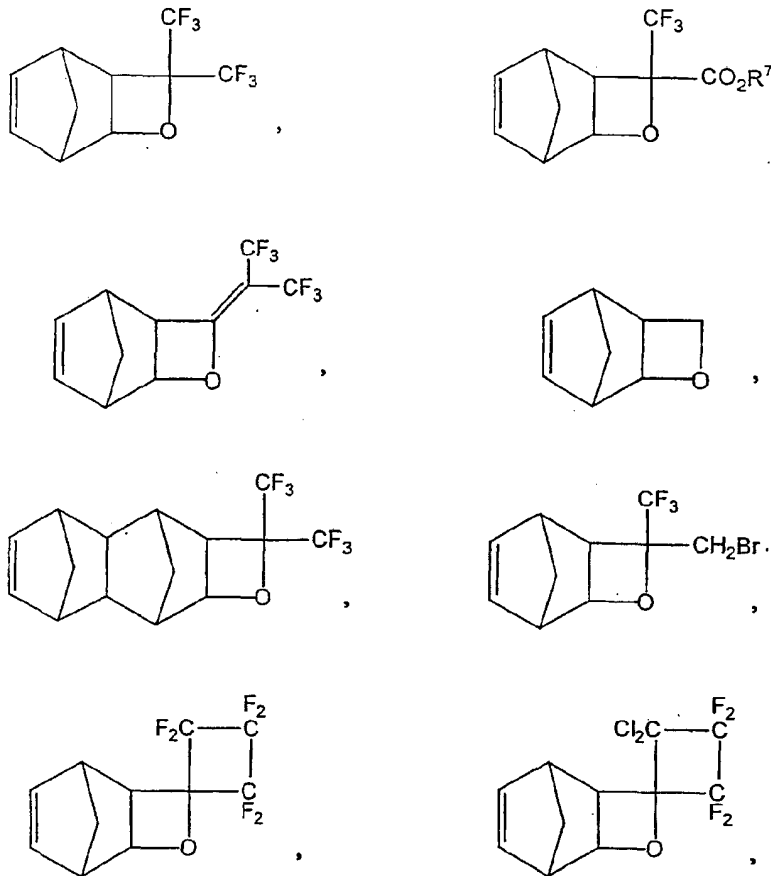
R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基;

15 Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

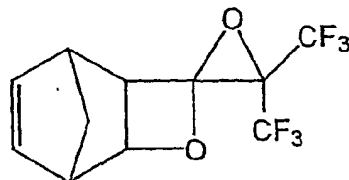
R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 或是 C_6 - C_{20} 芳基; 和

(b) 光活性组分。

23. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中 (ii) 选自:



和



其中 R⁷ 是有 1-20 个碳原子的烷基。

- 5 24. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物，其中 (i) 是包含 2-20 个碳原子的氟烯烃。
25. 根据权利要求 25 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)；
- 10 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ ，其中 t 是 1 或 2； $\text{R}_f''\text{OCF}=\text{CF}_2$ ，其中 R_f'' 是有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基。

26. 根据权利要求 25 所述的光致抗蚀剂组合物，其中氟烯烃是四氟乙烯。

27. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物，其中含氟共聚物进一步

包含氟醇基团或被保护的氟醇基团。

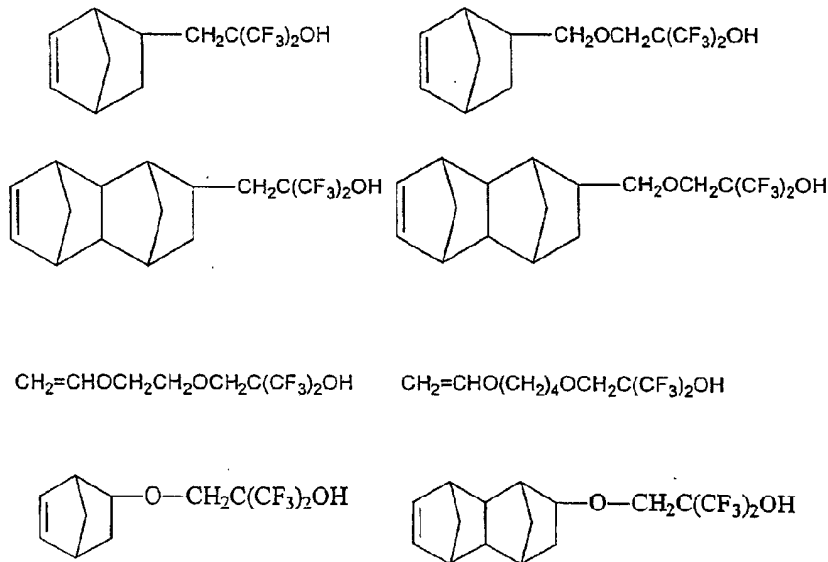
28. 根据权利要求 27 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中氟醇基团或被保护的氟醇基团衍生自含有具有下式结构的氟醇基团的至少一种烯不饱和化合物:



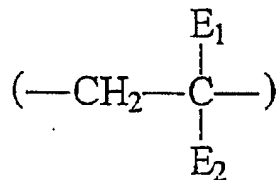
其中 R_f 和 R_f' 相同或不同, 为有 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或两者结合在一起形成 $(CF_2)_m$, 其中 m 是 2-10。

29. 根据权利要求 28 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中 R_f 和 R_f' 是全氟烷基。

10 30. 根据权利要求 28 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中氟醇基团衍生自选自下列的单体:



31. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中含氟共聚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:



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,

条件是如果杂原子是氧时，取代基含羟基。

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，取代基进一步含有羟基。

34. 根据权利要求 31 所述的光致抗蚀剂组合物，其中含酸的或含被保护的酸的结构单元包含羧酸基团。

35. 根据权利要求 34 所述的光致抗蚀剂组合物，其中含酸的或含被保护的酸的结构单元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；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 2,2,2-三氟乙酯的单体。

36. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物，其中含氟共聚物进一步包含至少一种极性单体。

37. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物，其中光活性组分是光酸生成剂。

38. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物，它进一步包含溶解抑制剂。

39. 根据权利要求 22 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；未取代或取代的烃；芳烃；氟代溶剂和超临界 CO₂。

41. 根据权利要求 22 所述的光致抗蚀剂组合物，它进一步包含至少一种选自碱、表面活性剂、分辨增强剂、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，包括：

(a) 基底；和

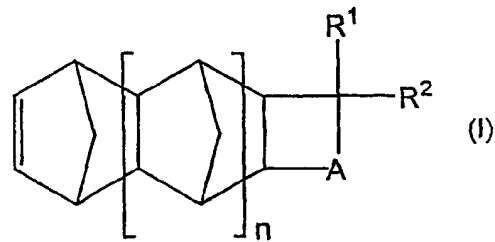
(b) 一种包含含氟共聚物的光致抗蚀剂组合物，包括

(i) 含氟共聚物，所述的含氟代共聚物包括：

(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

(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;

A 是 O 或 NR^3 ;

5 R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y ; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y ; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

10 R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2-C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或被掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分;

Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

R^4 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 个碳原子氟代烷基, 或它们结合在一起形成 $(CF_2)_m$, 其中 m 为 2-10;

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 亚烷基;

Z 是 OH , 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或是 C_6-C_{20} 芳基; 和

20 (ii) 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, 其中微电子晶片包含选自硅、二氧化硅、氧氮化硅和氮化硅的材料。

用作光致抗蚀剂的具有稠合的 4-元杂环的多环基团的氟化单体，氟化聚合物
和用于微石印术的方法

5

发明背景

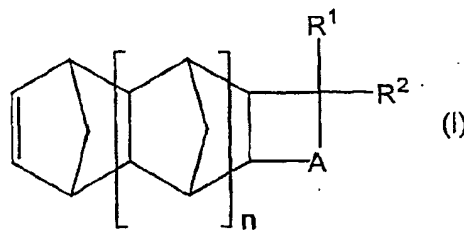
本发明涉及包含至少一种氟烯烃、至少一种具有稠合的 4-元杂环的多环烯不
饱和单体和任选的其它组分的含氟共聚物。该共聚物可用作光成像组合物，特别
是光致抗蚀剂组合物（阳图制版和/或阴图制版），在制备半导体器件中用于成像。

10 该共聚物特别可用于在具有高 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，在光致抗蚀剂组合物中用作基料树脂，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，特别是 157 纳米处，或更小的纳米的短波长
15 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。

发明概述

本发明提供了一种具有下式结构的烯不饱和环状化合物：



20 其中 n 是 0, 1 或 2;

A 是 O 或 NR³;

R¹ 和 R² 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C₁-C₁₀ 烷基或
烷氧基; C₆-C₂₀ 芳基; Y; C(R_f)(R_f')OR⁴; R⁵Y; OR⁵Y; 和

25 基; Y; C(R_f)(R_f')OR⁴; R⁵Y; OR⁵Y; 或

R¹ 和 R² 结合在一起形成 =C(R_f)(R_f') 或 C₂-C₉ 亚烷基, 任选地被卤素取
代, 或被掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分；

Y 是 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 是氢或酸不稳定性保护基团；

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

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 的亚烷基；

Z 是 OH，卤素， R^6 或 OR^6 ；和

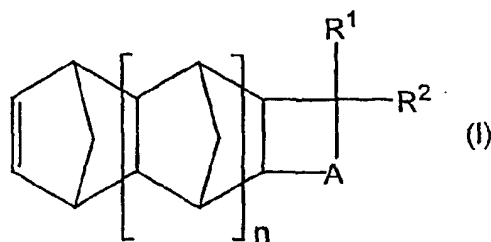
R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 烷基，或是 C_6-C_{20} 芳基；

- 10 条件是 R^1 或 R^2 中的至少一个是氟或含有一个或多个氟原子。

本发明也提供了一种聚合物，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

(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：



15

其中 n 是 0, 1 或 2；

A 是 O 或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 独立地是 H，卤素，任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基； C_6-C_{20} 芳基；Y； $C(R_f)(R_f')OR^4$ ； R^5Y ； OR^5Y ；和

- 20 R^3 是 H；任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基； C_6-C_{20} 芳基；Y； $C(R_f)(R_f')OR^4$ ； R^5Y ； OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2-C_9 亚烷基，任选地被卤素取代，或被掺入醚氧基；

或

- 25 R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分；

Y 是 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 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 个碳原子氟代烷基, 或它们结合在一起形成 $(CF_2)_m$, 其中 m 为 2-10;

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 亚烷基;

Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

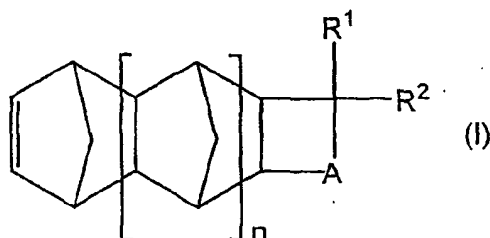
5 R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或是 C_6-C_{20} 芳基。

本发明也提供了一种光致抗蚀剂组合物, 包括:

(a) 含氟共聚物, 所述的含氟代共聚物包括:

(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

10 (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:



其中 n 是 0, 1 或 2;

A 是 O 或 NR^3 ;

15 R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

20 R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2-C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或被掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分;

Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

R^4 是氢或酸不稳定性保护基团;

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

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 亚烷基;

Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或是 C_6-C_{20} 芳基; 和

(b) 光活性组分。

本发明也提供了一种涂覆基底, 包括

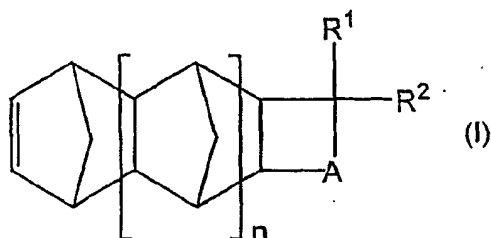
5 (a) 基底; 和

(b) 包含含氟共聚物的光致抗蚀剂组合物, 包括:

(i) 含氟共聚物, 所述的含氟代共聚物包括:

(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

10 (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;

A 是 O 或 NR^3 ;

15 R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

20 R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2-C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或被掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分;

Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

R^4 是氢或酸不稳定性保护基团;

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

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 亚烷基;

Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

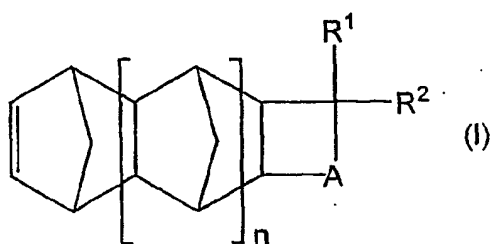
R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或是 C_6-C_{20} 芳基; 和

(ii) 光活性组分。

5 详述

氟代单体

本发明的氟代单体是一种具有下式结构的烯不饱和环状化合物:



其中 n 是 0, 1 或 2;

10 A 是 O 或 NR^3 ;

R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基; C_6-C_{20} 芳基; Y; $C(R_f)(R_f')OR^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

15 R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2-C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或被掺入醚氧基;

或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分;

Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

20 R^4 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 个碳原子氟代烷基, 或它们结合在一起形成 $(CF_2)_m$, 其中 m 为 2-10;

R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 亚烷基;

Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

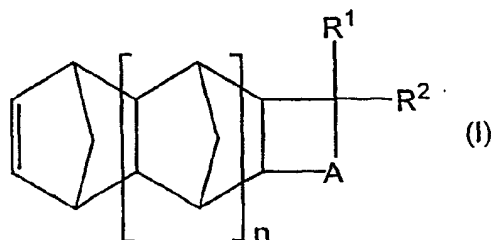
25 R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1-C_{20} 烷基, 或是 C_6-C_{20} 芳基;

条件是 R^1 或 R^2 中的至少一个是氟或含有一个或多个氟原子。

这些单体的一个用途是制备如下所述的共聚物。

氟代共聚物

本发明的含氟聚合物或共聚物包括至少一种从含有至少一个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（如下所讨论），和至少一种从下式结构（I）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;

A 是 O 或 NR^3 ;

R^1 和 R^2 独立地是 H, 卤素, 任选地被卤素或醚氧基所取代的 C_1 - C_{10} 烷基或
10 烷氧基; C_6 - C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 和

R^3 是 H; 任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基; C_6 - C_{20} 芳基; Y; $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$; R^5Y ; OR^5Y ; 或

R^1 和 R^2 结合在一起形成 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ 或 C_2 - C_9 亚烷基, 任选地被卤素取代, 或被掺入醚氧基;

15 或

R^2 和 R^3 一起成为双键的一部分;

Y 是 COZ 或 SO_2Z ;

R^4 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 个碳原子氟代烷基, 或它们结合在一起
20 形成 $(\text{CF}_2)_m$, 其中 m 为 2-10;

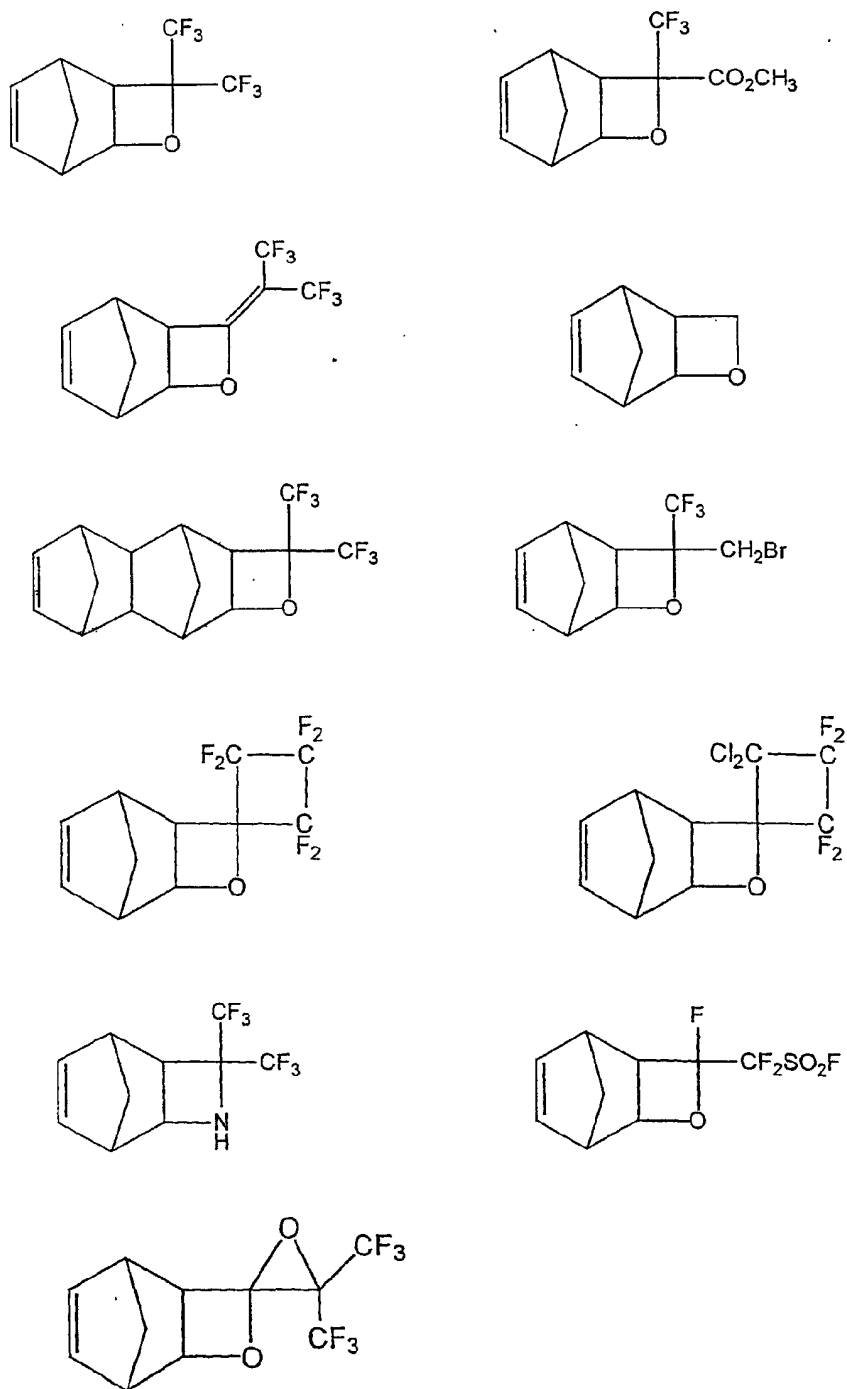
R^5 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{20} 亚烷基;

Z 是 OH, 卤素, R^6 或 OR^6 ; 和

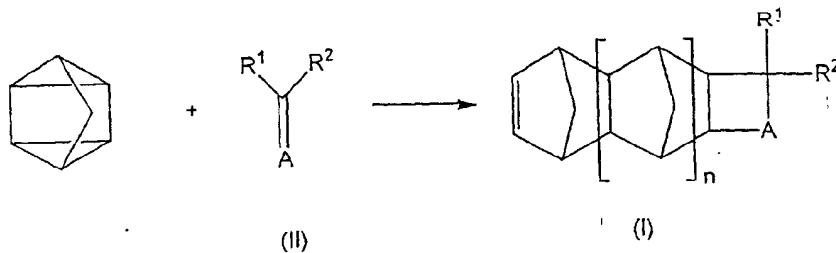
R^6 是任选地被卤素或醚氧基取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 或是 C_6 - C_{20} 芳基。

结构式 (I) 优选的化合物为那些, 其中 n 为 0, A 是氧, R^1 和 R^2 选自全
25 氟烷基和 CO_2R^6 , 其中 R^6 是 C_1 - C_{20} 烷基的化合物。

一些说明性但非限定的代表性结构式 (I) 单体如下, 它们在本发明的范围里:



可这样制备结构 (I) 化合物中 $n=0$ 的化合物:如下所示,使结构 (II) 5 的不饱和化合物与四环烷烃(四环[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]庚烷)进行热环加成反应。

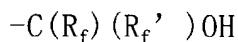


反应可在约 -50°C 到约 200°C 下，更典型的是约 0°C 到约 150°C 下在有或没有惰性溶剂，如二乙醚的存在下进行。对于在一种或多种反应试剂或溶剂的沸点以上温度进行的反应，典型的是使用封闭的反应器以避免挥发性成份损失。 $n=1$ 或 2 的结构(I)化合物可如现有技术公知的那样通过使 $n=0$ 的结构式(I)化合物与环戊二烯反应来制备得到。

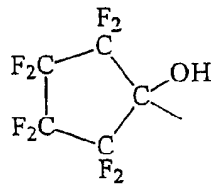
可这样制备结构式(I)化合物：使结构(II)化合物与双环[2.2.1]庚-2,5-二烯在UV照射下，任选地在与II相容的光敏化剂(例如苯乙酮)存在下进行反应。

含氟共聚物也包含衍生自至少一种含有至少一个氟原子连接到烯不饱和碳上的烯不饱和化合物(氟烯烃)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，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)， $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ ，其中 t 是1或2， $\text{R}_f''\text{OCF}=\text{CF}_2$ ，其中 R_f'' 是有1-10个碳原子的饱和氟烷基。优选的氟烯烃是四氟乙烯。

本发明的共聚物可进一步包含一种或多种衍生自其它共聚组分的其它重复单元。例如，本发明的共聚物也可包含氟醇基团。氟醇基团可衍生自至少一种含有具有下式结构的氟醇基团的烯不饱和化合物：



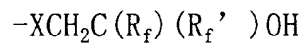
其中 R_f 和 R_f' 是相同或不同的有1-10个碳原子的氟代烷基，或两者结合在一起形成 $(\text{CF}_2)_m$ ，其中 m 是2-10。 R_f 和 R_f' 可为部分氟代或全氟代烷基(即全氟烷基)。短语“结合在一起”表示 R_f 和 R_f' 不是分开的、不连续的氟代烷基，而是它们形成了一个环结构，例如如下所示的5-元环结构：



根据本发明， 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以使氟代醇官能团的羟基（-OH）具有酸性，结果羟基部分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 5-11。优选的是， R_f 和 R_f' 各自为 1-5 个碳原子的全氟烷基，最好是 R_f 和 R_f' 都是三氟甲基（ CF_3 ）。

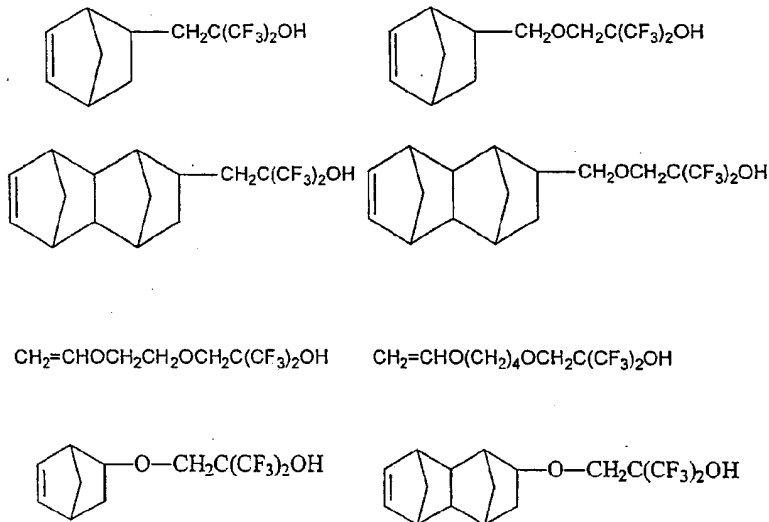
氟化共聚物、光致抗蚀剂和本发明的方法可进一步包括含有具有下列结构的氟醇官能团的单体：

10



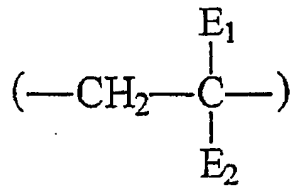
其中 R_f 和 R_f' 如上所述。X 是选自元素周期表（CAS 版本）的 VA 族和 VIA 族的元素，例如氧、硫、氮和磷。氧是优选的 X 基团。

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：



15

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：



其中 E₁ 是 H 或 C₁-C₁₂ 烷基；E₂ 是 CO₂E₃, SO₃E, 或其它酸性基团；E 和 E₃ 是 H, 或是未取代的或杂原子取代的 C₁-C₁₂ 烷基。合适的杂原子包括氧、氮、硫、卤素和磷。当杂原子是氧时, 取代基可含羟基。烷基可含有 1-12 个碳原子, 5 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-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, 如丙烯酸, 丙 10 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 15 丁基酯基团。

极性单体, 如乙酸乙烯酯也可掺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 20 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。在下述去保护中 (将被保护的酸转化为游离酸), 酯被转化为相应的酸。

α-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:



在该被保护的氟醇中, R_f 和 R_f' 如上所述; R⁸ 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 α-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。

5 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。

10 在本发明中, 具有被保护基团的组分常常 (但不是总是) 是具有业已插入聚合物的具有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全部通过合适的手段转化成具有被保护酸基团的衍生物。

15 用于使本发明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。聚合压范围为约 50-10,000psig, 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。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。

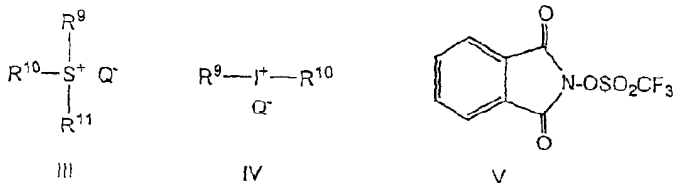
光致抗蚀剂显影

20 通过 PAC 催化除去保护基团

光活性组分 (PAC)

25 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)。

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



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, 一个或多个氧、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^- (六氟锑酸盐), $CF_3SO_3^-$ (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

为了用于光致抗蚀剂组合物, 含氟共聚物应当含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, 以致于当图像样曝光后产生了光酸 (photoacid) 时, 酸会催化去保护, 产生在水性条件下显影所必需的亲水酸基团。另外, 含氟共聚物也可含有不被保护的酸官能团。

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 $25^\circ C$ 、通常显影小于等于 2 分钟) 或 1% 重量碳酸钠 (在 $30^\circ C$ 、通常显影小于等于 2 分钟)。

当可水性的加工的光致抗蚀剂被涂覆或施加到基底上并图像样地曝光于 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被去保护的被保护的酸基团, 以使光致抗蚀剂 (或其它可光成像涂料组合物) 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, 在暴露于光产生酸时, 具有一个或多个被保护酸基团的共聚物产生作为亲水基团的羧酸。这类被保护酸基团包括, 但

不限于，A) 能形成或重排成叔阳离子的酯，B) 内酯的酯，C) 缩醛酯，D) β -环酮酯，E) α -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。

5 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。

在暴露于光产生的酸或碱时产生醇作为亲水基团的具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。

10 对于阴图制版的光致抗蚀层，未暴露于 UV 的光致抗蚀层部分在显影期间可被除去，但在用临界液体或有机溶剂的显影过程中，曝光部分基本上不受影响。

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，用于远端 UV 抗光蚀 (如 193 15 纳米抗光蚀) 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 添加剂的抗蚀组合物的溶解抑制、等离子抗蚀性和粘合行为。一些溶解抑制化合物也可作为抗蚀组合物中的增塑剂。

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 抗蚀是有效的溶解抑制剂，其开端工作参见 20 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，胆汁盐酯是吸引人的溶出抑制剂选择，还因为它们可以根据羟基取代和官能度 25 情况设计成疏水到亲水相容性的广范围。

适合用作本发明添加剂和/或溶解抑制剂的代表性胆酸和胆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、石胆酸叔丁酯和叔丁基-3- α 乙酰基石胆酸酯。

30 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。

5 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, 如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) 的多元醇醚; 诸如己烷、甲苯和氯苯的未取代和取代的烃和芳烃类; 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, 例如, 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 γ -丁内酯和 δ -戊内酯的内酯类。或者, 超临界的 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

10 含量占光致抗蚀剂组合物总重量的 5-50% 重量。

15 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。

25 加工步骤

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。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, 特别是波长小于或

30 等于 365 纳米的区域是敏感的。本发明光致抗蚀剂组合物的图像样曝光可在许多不同的 UV 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。图像样曝光优选的是在 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 或低波长下进行。图像样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 纳米处的输出的氟 (F₂) 激光。由于, 如上所讨论的那样, 使用较低波长的 UV 光进行图像样曝光相应于较高的分辨率 (较低的分辩极限), 使用较低波长 (如 193 纳米或 157 纳米或更高) 通常比使用较高波长 (如 248 纳米或更高) 的更好。特别是, 在 157 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 (I-线), 248 纳米 (KrF 激光), 特别是 193 纳米 (ArF 激光) 和 157 纳米 (F₂ 激光) 的微石印术来说是有用的。对于在 193 纳米和 157 纳米下呈现来说, 优选的是, 聚合物基本上没有芳基, 因为这些会大量吸收这些波长的光。这些光致抗蚀剂在亚微型范围中进行特征大小成像来说是关键的。

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中各种有用的其它材料。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。

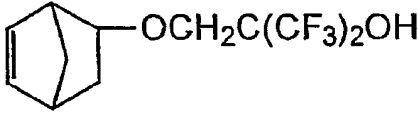
术语表

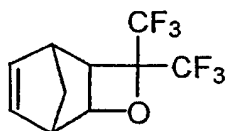
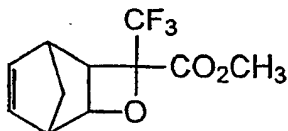
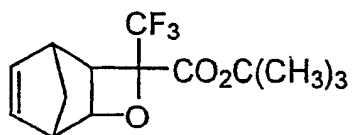
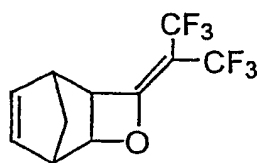
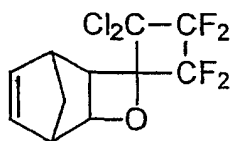
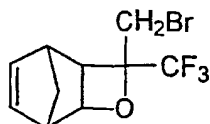
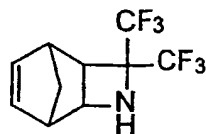
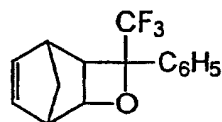
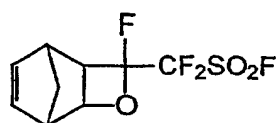
分析/测量

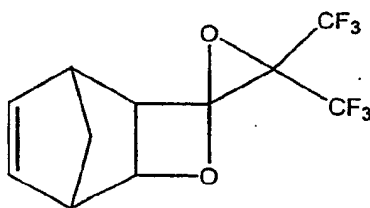
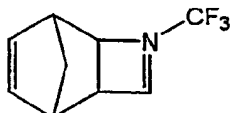
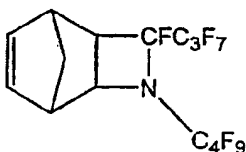
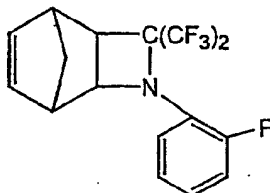
bs	宽单峰
δ	在给定溶剂中测得的 NMR 化学位移
g	克
h	小时
NMR	核磁共振
¹ H NMR	质子 NMR
¹³ C NMR	碳-13 NMR
¹⁹ F NMR	氟-19 NMR
s	单峰
sec.	秒

m	多峰
mL	毫升
mm	毫米
Tg	玻璃化转变温度
Mn	给定聚合物的数均分子量
Mw	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性
吸收系数	$AC = A/b$, 其中 A, 吸收 = $\text{Log}_{10}(1/T)$, b = 膜厚度 (微米), 其中 T = 如下定义的透射率
透射率	透射率 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 λ (如, nm) 下测定。
RT	室温

化学品/单体

CFC-113	1, 1, 2-三氯三氟乙烷 E. I. du Pont de Nemours and ompany, Wilmington, DE
MAdA	丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯 OHKA America, Inc., Milpitas, CA
NB-F-OH	
Perkadox [®] 16 N	双- (4-叔丁基环己基) 过氧基碳酸氢酯 Noury Chemical Corp. , Burt, NY
Solkane [®] 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

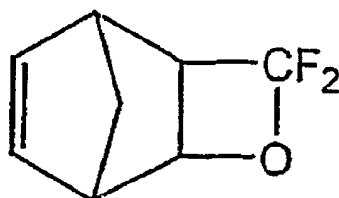
TCN-(O)(CF₃)₂TCN-(O)(CF₃, CO₂CH₃)TCN-(O)(CF₃, CO₂t-Bu)TCN-(O), (C(CF₃)₂)TCN-(O)(c-C₄F₄Cl₂)TCN-(O)(CF₃, CH₂Br)TCN-(NH)(CF₃)₂TCN-(O)(CF₃, Ph)TCN-(O)(F, CF₂SO₂F)

TCN-(O)(OC(CF₃)₂)TCN-(N)(CF₃)TCN-(N(C₄F₉))(F, C₃F₇)TCN-(N(2-F-C₆H₄))(CF₃, CF₃)

TFE

四氟乙烯

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

TCN-(O)(F₂)

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%。

四环烷烃使用 C. D. Smith 在 Organic Synthesis, 合订本第 6 卷, 961 页公开的过程, 由降冰片二烯的光化学异构化制备。在所有的实验中, 使用 85-95%纯度的四环烷烃(其余的是降冰片二烯)。用 V. A. Petrov, G. G. Belen'kii, L. S. German 1zv. AN USSR, 1985, 1934 页报道的合成方法通过使 $(C_4F_9)_3N$ 催化裂解来制备 $C_4F_9N=CFC_3F_7$ 。 $(CF_3)_2C=NH$ 用 W. J. Middleton, C. G. Krespan J. Org. Chem. 1965, v. 30, p. 1398 报道的合成制备得到。 $(CF_3)_2C=C=O$ 用 D. C. England 和 C. G. Krespan J. Am. Chem. Soc. 1965, v. 87, p. 4019 揭示的方法制备得到; 2,2-二氯 3,3,4,4-四氟环丁酮用 D. C. England, US 3129248 (转让给杜邦) (1964) 的方法制备得到。 $(CF_3)_2C=N-(2-F-C_6H_4)$ 根据 V. A. Petrov, D. D. Khasnis Israel J. Chem. 1999, v. 39, p. 147 描述的方法进行制备。

所有其它的起始物可市售购得, 它们无需进一步的纯化即可使用。

玻璃化转变温度 (T_g) 通过 DSC (差示扫描量热器) 测定, 使用 $20^\circ C$ /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。

用 λ -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 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. 在 BrewerCee (Rolla, MO), 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 $120^\circ C$ 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 CaF_2 基底, 供分光测定。

b) 选择两片 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 CaF_2 参照基底上, 得到所需膜厚度。然后每个在 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 CaF_2 纵列 (file) 分配样品纵列 (file)。

d) 然后调节所得的吸收纵列 (absorbance files) (CaF_2 上的样品膜除以空白 CaF_2) 的膜厚度, 得到每微米吸收值 (abs/mic), 这用 GRAMS386 和 KALEIDAGRAPH 软件进行。

10 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 mJ/cm^2)。

实施例 1

TCN-(O) $(\text{CF}_3)_2$ 的制备

向装有干冰冷凝器、温度计和入口管的 1 升烧瓶中加入 200 毫升无水乙醚、115 克四环烷烃 (基于 80% 纯度四环烷烃来计的 1 摩尔, 样品含 15% 醚和 5% 降冰片二烯)。向烧瓶中以使内部温度保持在 33°C 以下的速率 (约 2 小时) 引入 170 克气相的六氟丙酮 (1.02 摩尔)。使反应混合物在氛围温度下搅拌 12 小时, 真空除去溶剂, 真空蒸馏残留物 (260 克), 得到 234 克 (90.1%) TCN-(O) $(\text{CF}_3)_2$; 沸点: $66-67^\circ\text{C}/26 \text{ mm Hg}$ 。 ^{19}F NMR (CDCl_3): -69.12 (3F, q; 10.3 Hz), -78.63 (3F, q; 10.3 Hz) ppm; ^1H NMR: 1.60 (1H, d), 2.42 (1H, d), 2.60 (1H, d), 3.21 (2H, d), 4.75 (1H, d), 5.91 (1H, dd; 5.7, 3.0 Hz), 6.31 (1H, dd, 5.7; 3.4 Hz) ppm。测定值: C, 46.25; H, 3.04; F, 44.31%。

实施例 2

TCN-(O) $(\text{CF}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3)$ 的制备

25 除了向 25 克 80% 四环烷烃 (0.22 摩尔) 在 60 毫升无水乙醚中的物质中滴加入 26 克 (0.17 摩尔) $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 外, 用与制备 TCN-(O) $(\text{CF}_3)_2$ 相同的过程制备 TCN-(O) $(\text{CF}_3, \text{CO}_2\text{Me})$ 分离出 TCN-(O) $(\text{CF}_3, \text{CO}_2\text{Me})$, 30 克 (73%); 沸点: $119-121^\circ\text{C}/19 \text{ mm Hg}$, 为比率为 1: 2.3 的两种异构体的混合物。 ^{19}F NMR (CDCl_3): -80.00 (s, 大部分异构体), -69.20 (s, 小部分异构体); IR: 1754 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} 。测定值: C, 53.02; H, 4.61; F, 22.97%。

实施例 3

TCN-(O), (C(CF₃)₂)的制备

这样制备 TCN-(O), (C(CF₃)₂): 在 30-35°C 下向 32 克 (0.28 毫摩尔) 80% 四环烷烃在 200 毫升无水乙醚中的溶液中加入 53 克 (0.3 摩尔) 气相的 (CF₃)₂C=C=O。除去溶剂并真空蒸馏粗制品 (75 克), 分离得到 55 克 (73%) 的

5 TCN-(O), (C(CF₃)₂); 沸点: 98-99°C/19 mm。 ¹⁹F NMR (CDCl₃): -58.07 (3F, m), -53.15 (3F, m) ppm; ¹H NMR: 1.75 (1H, d), 1.85 (1H, d), 3.13 (1H, s), 3.29 (1H, s), 3.50 (1H, m), 4.96 (1H, d), 5.01 (1H, dd; 5.7, 3.5 Hz), 6.34 (1H, dd, 5.4; 2.7 Hz) ppm; IR: 1687 (C=C) cm⁻¹。测定值: C 48.60; H, 2.89; F, 42.63%。

10 实施例 4TCN-(O)(c-C₄F₄Cl₂)的制备

这样制备 TCN-(O)(c-C₄F₄Cl₂): 在 30-35°C 下向 11 克四环烷烃中慢慢加入 2,2-二氯 3,3,4,4-四氟环丁酮 (20 g, 0.094 摩尔)。使反应混合物激烈搅拌过夜, 粗制品 (30 克) 经真空蒸馏, 得到 23g (77%) TCN-(O)(c-C₄F₄Cl₂)

15 作为两种异构体的混合物 (比率为 77:33), 沸点: 83.5-84.5°C/0.06 mm。 ¹⁹F NMR (CDCl₃), 大部分: -116.9 (1 F, ddd; 201, 10, 2Hz), -120.4 (1F, dd; 201, 6Hz), -120.2 (2F, AB 类型, Jd=230 Hz); 小部分: -116.8 (1F, ddd; 115Hz), -119.1 (1F, dd; 115Hz), -121.55 (1F, ddd; 220; 9; 1 Hz); -126.6 (1 F, ddd; 220; 13; 9Hz) ppm。

20 实施例 5制备 TCN-(O)(CF₃, CH₂Br)

以制备 TCN-(O)(CF₃, CO₂Me) 的相同方法, 在 25-90°C 下使用 60 克 CF₃C(O)CH₂Br 和 40 克四环烷烃 (3 小时) 来制备该化合物。分离得到 74 克 (87%) TCN-(O)(CF₃, CH₂Br); 沸点: 65-66°C/0.07 mm, 为比率为 1:1.4 的两种异构体的混合物。 ¹⁹F NMR (CDCl₃): 大部分: -80.37 (s) ppm, 小部分: -69.88 (s) ppm。测定值: C, 41.85; H, 3.40; F, 19.99%。

25

实施例 6TCN-(NH)(CF₃)₀的制备

使 50 克 (0.3 摩尔) (CF₃)₂C=NH, 40 克四环烷烃 (80% 纯度, 0.35 摩尔) 在

30 100 毫升无水乙醚中的混合物在 100°C 下保持 2 小时。分馏粗制品, 得到 3 克 TCN-(NH)[(CF₃)₂], 为与 TCN(O)(CF₃)₂ 的混合物 (比率为 36:64), 沸点: 47-49

°C/40 mm Hg (两种异构体, 比率为 92: 8)。¹⁹F NMR(CDC1₃) : 大部分-70. 3 (3F, q ;11. 5Hz), - 77. 5 (3F, q; 11. 5 Hz) ppm; 小部分 (-72. 0 (3F, dq), - 77. 5 (3F) ppm。 ¹H NMR(CDC13) : 1. 5 (1H, d), 2. 3 (2H, m), 2. 6 (1H), 2. 8 (1H, s), 3. 0 (1H, s), 3. 8 (1H, t), 5. 9 (1H, dd), 6. 2 (1H, dd) ppm。

5 IR (KCI, 纯净的): 3357 (NH) cm⁻¹。 GC/MS: 258 (M⁺, C₁₀H₉F₆N⁺)。

实施例 7

制备 TCN-(O) (CF₃. Ph)

这样制备该化合物: 在 90-110°C 下使 17. 4 克 (0. 1 摩尔) CF₃C(O)C₆H₅ 和 12 毫升四环烷烃的混合物回流 18 小时, 然后真空蒸馏。分离得到 15. 1 克 (57%)

10 TCN-(O) (CF₃, Ph), 沸点: 82-83°C/0. 13 mm Hg, 为比率为 3 : 1 的两种异构体的混合物。 ¹⁹F NMR (CDC1₃), 大部分:-82. 16 (s); 小部分: -72. 45 (s) ppm; 测定值: C, 67. 69 ; H, 4. 83 ; F, 21. 31%。

实施例 8

制备 TCN-(O) (F, CF₂SO₂F)

15 在 20-30°C 下向 50 毫升四环烷烃中慢慢加入 (2 小时) FC(O)CF₂SO₂F (72 克, 0. 4 摩尔)。让反应混合物在环境温度下激烈搅拌 2 小时, 真空蒸馏, 得到 100 克 (92%) TCN-(O) (F, CF₂SO₂F), 沸点: 75-76°C/0. 7 mm Hg, 为比率是 66: 34 的两种异构体的混合物。 ¹⁹F NMR (CDC13), 大部分: 45. 14 (1 F, m), -111. 11 (1F, dt; 247; 3. 9Hz), -113. 46(1 F, dt; 246Hz), -119. 27(1

20 F, m); 小部分: 42. 94 (1 F, m), -96. 85 (1 F, t; 12. 3Hz), -104. 58 (1 F, dt; 246. 3 ; 5. 8), - 107. 56 (1F. dt; 246. 3 ; 4. 5 Hz) ppm。 IR (KCI, 纯净的): 1442cm⁻¹。测定值: C, 39. 54 ; H, 2. 96%。

实施例 9

合成 TFE, TCN-(O) (CF₃)₂ 的聚合物

25 向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 63. 2 克 TCN-(O) (CF₃)₂, 50 mL Solkane® 365 mfc 和 2. 2 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. 4 克 TFE。然后在 50°C 下搅拌其内含物达 18 小时, 同时将内压力从 340 psi 降低到 250 psi。取出压力釜内容物, 用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。成胶状的团块通过加入 70 毫升 THF 而溶解。将溶

30 液加到过量己烷中(30-35 mL 一份, 用 650 mL 己烷)。沉淀出的聚合物用己烷洗涤, 空气干燥数小时, 然后在带有轻微的氮气净化的 88-90°C 的真空烘箱里

干燥过夜。分离得到 52.0 克白色聚合物； GPC 分析：Mn 5900, Mw 14600。 Tg: 210°C (DSC)。分析测定值： C, 41. 21% ; H, 2. 22% ; F, 51. 13% ; ^{19}F NMR (δ , THF-d8) -64 (3 F 来自 TCN-(O) (CF₃)₂), -78 (3 F 来自 TCN-(O) (CF₃)₂), -95 到-125 (4F 来自 TFE)。

5 实施例 10

合成 TFE, TCN-(O) (C(CF₃)₂) 的聚合物

向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 54.0 克 TCN-(O) (C(CF₃)₂) , 50 mL Solkane® 365 mfc 和 1.6 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 下搅拌其内含物达 18 小时, 同时将内压力从 269 psi 降低到 190 psi。将压力釜冷却到室温, 抽空到 1 大气压。取出压力釜内容物, 用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。将该溶液加到过量己烷中(30-35 mL 一份, 用 650 mL 己烷)。沉淀出的聚合物用己烷洗涤, 空气干燥数小时, 然后在带有轻微的氮气净化的 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 44.8 克白色聚合物; GPC 分析: Mn 12400, Mw 22400。 Tg 236°C (DSC)。分析测定值: C, 43.06% ; H, 2.10% ; F, 48.91%。 ^{19}F NMR (δ , THF-d8) -57.5 (6 F 来自 TCN-(O) (C(CF₃)₂)), -95 到-125 (4F 来自 TFE)。

实施例 11

合成 TFE, TCN-(O) (CF₃, CO₂CH₃) 聚合物

向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 23. 克 TCN-(O) (CF₃, CO₂CH₃), 50 mL Solkane® 365 mfc 和 0.8 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 15 克 TFE。然后在 50°C 下搅拌其内含物达 18 小时。将压力釜冷却到室温, 抽空到 1 大气压。取出压力釜内容物, 用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。将该溶液加到过量己烷中(30-35 mL 一份, 用 650 mL 己烷)。沉淀出的聚合物用己烷洗涤, 空气干燥数小时, 然后在带有轻微的氮气净化的 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 12.6 克白色聚合物; GPC 分析: Mn 5000, Mw 9100。 Tg 109°C (DSC)。分析测定值: C, 50.00% ; H, 3.92% ; F, 32.05%。 ^{19}F NMR (δ , THF-d8) - (3F 来自 TCN-(O) (CF₃, CO₂CH₃)), -95 到-125(4F 来自 TFE)。

实施例 12

合成 TFE, TCN-(O) (F, CF₂SO₂F) 的聚合物

向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 54.4 克 TCN-(O) (F, CF₂SO₂F), 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 下搅拌其内含物达 18 小时。将压力釜冷却到室温，抽空到 1 大气压。取出压力釜内容物，用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。将该溶液加到过量己烷中 (30-35 mL 一份，5 用 650 mL 己烷)。沉淀出的聚合物用己烷洗涤，空气干燥数小时，然后在带有轻微的氮气净化的 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 41.0 克白色聚合物；GPC 分析：Mn 5600, Mw 13500。¹⁹F NMR (δ , THF-d8) + 40 到 45(SO₂F), -85 到 -125 (来自两种单体的剩余的氟)。分析测定值：C, 37.32% ; H, 239% ; F, 36.41%。

10 实施例 13

合成 TCN-(O)(OC(CF₃)₂)

向剧烈搅拌的次氯酸钠在水中的溶液 (通过在一 5°C 到 0°C 下将 25 克氯气加到 50 毫升 50 重量%氢氧化钠和 200 毫升水中制备得到) 中加入 0.5 克 (C₄H₉)₄NHSO₄, 然后在 0°C 下慢慢加入 (约 15 分钟里) 50 克 (0.185 摩尔) 15 TCN-(O)(OC(CF₃)₂) 在 100 毫升醚中的溶液 (如实施例 3 所述制备)。使反应混合物在 1 小时里温热到氛围温度，并搅拌 14 小时。分离出上层，水层用醚萃取 (100 毫升×1)，合并的有机组分用 MgSO₄ 干燥，在 20-25°C 下真空除去溶剂，得到 58 克粗制品，含约 20% 醚。残留物被保留在动态真空、氛围温度下达 40 分钟。分离得到 52 克 (计算得率 98%) 微黄色的 TCN-(O)(OC(CF₃)₂) 氧 20 化物，含有约 2% 醚。该物质可用于聚合，无需进一步纯化。在独立的实验中制备的 TCN-(O)(OC(CF₃)₂) 氧化物 (23.5 克，80% 纯度，剩余部分是醚) 被真空蒸馏，得到 18 克 (65% 分离得率) 纯的 TCN-(O)(OC(CF₃)₂) 氧化物，沸点：32-34 °C/0.1 mm。¹⁹F NMR (CDCl₃) : -68.1 (3F, q; 8Hz), -70.1 (3F, q; 8Hz) ppm。¹H NMR (CDCl₃) : 1.8 (1H, d; 10Hz), 2.0 (1 H, d; 10dz), 3.0 (1 H, s), 3.1 25 (1 H, d), 3.3 (1 H, s), 4.7 (1 H, dd; 5; 2Hz), 6.0 (1Hdd), 6.3 (1H, dd) ppm。IR (KCl, 液体膜) : 1681 (w), 1452 (s) cm⁻¹。分析测定值：C, 45.61 ; H, 2.77 ; F, 39.88%。C₁₁H₈F₆O₂。

实施例 14

合成 TFE, TCN-(O)(OC(CF₃)₂) 聚合物

30 向 200 毫升不锈钢压力釜中加入 16.1 克 TCN-(O)(OC(CF₃)₂), 50 mL Solkane® 365 mfc 和 0.57 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 12 克 TFE。然后在 50°C 下搅拌其内含物达 18 小时。将压力釜冷却到室温，抽空到 1 大气压。取出压力釜内容物，用另外的 Solkane® 365 mfc 淋洗。将该溶液加到过量己烷中 (30-35 mL 一份，用 650 mL 己烷)。沉淀出的聚合物用己烷洗涤，空气干燥数小时，然后在带有轻微的氮气净化的 88-90°C 的真空烘箱里干燥过夜。分离得到 12.5 克白色聚合物；GPC 分析：Mn 7700, Mw 13800。¹⁹F NMR (δ , THF-d8) -68.0 和 -70.2 (CF₃ 来自 TCN-(O)(OC(CF₃)₂), -95 到 -125 ppm (CF₂ 来自 TFE)。分析测定值：C, 37.32 ; H, 2.39 ; F, 36.41%。

实施例 15

10 制备 TCN-(N)(CF₃)

将 24 克 (0.25 摩尔) CF₃CN, 35 克四环烷烃 (95% 纯度) 加入 Hastelloy 反应器中，并在 100°C 下保持 12 小时，用短旋带精馏塔分馏粗制品，得到 38 克 (78%) TCN-(N)(CF₃)，沸点：54-55.2°C / 13 mm Hg。¹⁹F NMR (CDCl₃) : -73.8 (3F, d; 2 Hz) ppm ; ¹H NMR (CDCl₃) : 1.3 (1H, d; 10 Hz), 1.6 (1H, d; 10 Hz), 15 2.7 (1H, s), 3.0 (2H, d), 3.8 (1H, s), 6.2 (2H, m) ppm ; ¹³C NMR (纯净的) : 36.7, 39.8, 40.1, 47.2, 66.4, 118.4 (q, 276Hz), 134.5, 137.0, 180 (q, 38Hz) ppm; IR (KCl, 纯净的) : 2978 (s), 1615 (w), 1564 (w), 1460 (w) cm⁻¹。MS: 187 (M⁺, C₉H₈F₃N⁺), 186 (C₉H₇F₃N⁺)。

实施例 16

20 制备 TCN-(O)(F₂)

将 20 克 (0.3 摩尔) F₂C=O, 35 克四环烷烃 (95% 纯度) 和 100 毫升无水乙醚加入 Hastelloy 反应器中，并在 40°C 下保持 10 小时，真空除去溶剂，并真空蒸馏残留物 (47 克)，得到 11 克 (23%) TCN-(O)(F₂)，沸点：°C / 13 mm Hg, [96% 纯度，含 4% 的 3 个未识别出的化合物 (比率是 55: 39: 4), TCN-(O)(F₂) 的异构体 (GC/MS)]。¹⁹F NMR (CDCl₃) : -61.6 (1F, dd; 112; 5 Hz); -70.8 (1F, ddd; 112; 13; 4 Hz) ppm; ¹H NMR (CDCl₃) : 1.6 (1H, d; 10Hz), 2.1 (1H, d; 10Hz), 2.9 (1H, m), 2.9 (1H, d), 3.0 (1H, s), 3.2 (1H, s), 4.3 (1H, ddm; 13; 5; 2Hz), 6.0 (1H, dd; 6; 3 Hz), 6.3 (1H, dd; 6; 3 Hz) ppm; ¹³C NMR (纯净的) : 38.5 (d, 5Hz), 40.6 (dd; 4; 2Hz), 44.2 (d; 4Hz), 48.4 (dd, 26; 29Hz), 122.9 (dd, 284; 289 Hz), 25 132.6 (s), 139.0 (s) ppm。IR (KCl, 纯净的) : 1464 (m) cm⁻¹。GC/MS: 158 (M⁺, C₈H₈F₂O⁺)。

实施例 17TCN-(NC₄F₉)(F, C₃F₇)的制备

将 8.6 克 (0.02 摩尔) C₄F₉N=CFC₃F₇ 和 3 克四环烷烃 (95%纯度) 的混合物保持在 25°C 下的玻璃反应器中达 2 天。真空分馏粗制的反应混合物, 得到
5 6.4 克 (61%) TCN-(NC₄F₉)(F, C₃F₇), 沸点: 53-54°C/0.05 mm Hg, 为两种异构体 (比率是 88:12) 的混合物。测定值: C, 34.12; H, 1.51; F, 61.09, N, 2.69%。IR (KCl, 纯净的): 1467 (w) cm⁻¹。

实施例 18制备 TCN-(N(2-F-C₆H₄))(CF₃, CF₃)

10 将 2.6 克 (0.01 摩尔) (CF₃)₂C=N-(2-F-C₆H₄) 和 3 克四环烷烃 (85% 纯度) 的混合物保持在 90°C 的玻璃反应器中达 50 小时。使粗制反应混合物真空下分馏, 得到 0.5 克 (14%) TCN-(N(2-F-C₆H₄))(CF₃, CF₃), 沸点: 76-78°C/0.1 mm Hg, 为两种异构体的混合物 (比率为 98:2)。¹⁹F NMR(CDCl₃), 大部分: -64.2 (3F, m; 9Hz), -72.9 (3F, dq; 9; 4 Hz), -128.6 (1F, m) ppm; 小
15 部分: -64.2 (3F), -79.9 (3F), -133.9 (1F, m) ppm; ¹H NMR(CDCl₃), 大部分: 1.5 (1H, d), 2.4 (2H, m), 3.2 (2H, d), 4.3 (1H, m), 6.1 (1H, dd); 6.3 (1H, dd), 6.9 (2H, m), 7.0 (2H, m) ppm; 小部分: 1.6 (1H, d), 2.4 (2H, m), 3.2 (2H, d), 4.8 (1H, m), 6.1 (1H, dd); 6.3 (1H, dd), 6.9 (2H, m), 7.0 (2H, m) ppm; IR (KCl, 纯净的): 1506; 1456 cm⁻¹; C₁₆H₁₂F₇N。测定值:
20 C, 54.41; H, 3.34; F, 37.30, N, 4.18%。

本发明对实例性和优选的技术方案的描述并非用来限制本发明。可使用各种修饰、替换性的构思和等同物而不背离权利要求书的精神和范围。