



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103254346 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201310048009.5

(22)申请日 2013.02.06

(30)优先权数据

61/599,421 2012.02.15 US

(73)专利权人 罗门哈斯电子材料有限公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 O·昂格伊 J·W·撒克里

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 胡嘉倩

(51)Int.Cl.

C08F 220/10(2006.01)

C08F 220/22(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/00(2006.01)

(56)对比文件

W0 2012002519 A1,2012.01.05,第119页A-2,第122页表格4中实施例2.

US 6313245 B1,2001.11.06,第28栏表2,第10-12栏中单体(I)和单体(XI),.

US 2003134224 A1,2003.07.17,第51页P-47,第0289段.

JP 2002249520 A,2002.09.06,实施例1,实施例3,第0014段.

US 2005059256 A1,2005.03.17,全文.

US 7569326 B2,2009.08.04,全文.

US 2010310987 A1,2010.12.09,全文.

审查员 陈建超

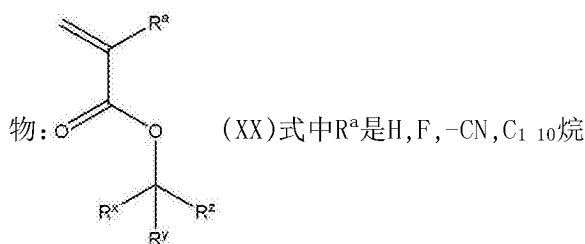
权利要求书3页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

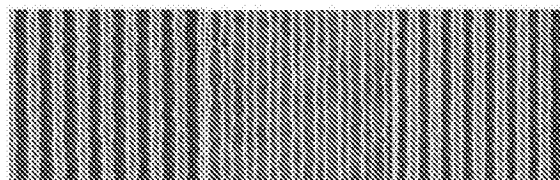
光敏共聚物,包含所述共聚物的光致抗蚀剂
以及由其形成的制品

(57)摘要

一种包含电子敏感的酸可脱保护单体如具有式(XX)的单体与共聚单体的聚合产物的共聚



基或C₁₋₁₀氟烷基;R^x和R^y各自独立地是取代或未取代的C₁₋₁₀烷基或C₃₋₁₀环烷基;R^z是取代或未取代的C₆₋₂₀含芳族基团或C₆₋₂₀含环脂族基团;其中R^x和R^y任选地一起形成环;R^x,R^y和R^z中的至少一个被卤代。还公开了一种包含所述共聚物的光致抗蚀剂和涂覆的基材,以及一种使用所述光致抗蚀剂制备电子器件的方法。

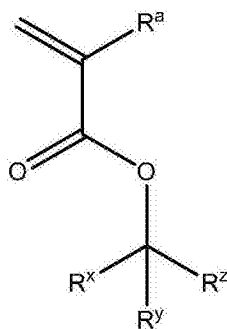


比较实施例

聚合物 A

聚合物 B

1. 一种共聚物,其是具有式(XX)的电子敏感的酸可脱保护单体和共聚单体的聚合物产物:



(XX)

其中 R^a 是H,F,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基;以及

其中

(1) R^x 和 R^y 各自独立地是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 环烷基, R^x 和 R^y 一起形成环;和 R^z 是(i)包含(a)取代或未取代的 C_{6-20} 含芳族基团,(b)与所述 C_{6-20} 含芳族基团连接的 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟环烷基,和(c)连接所述 C_{6-20} 含芳族基团和其上连接有取代基 R^x , R^y 和 R^z 的碳原子的 C_{1-10} 亚烷基或 C_{3-10} 亚环烷基的基团,或(ii)包含 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟环烷基的 C_{6-20} 含环脂族基团;

或者

(2) R^x 和 R^y 各自独立地是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 环烷基;

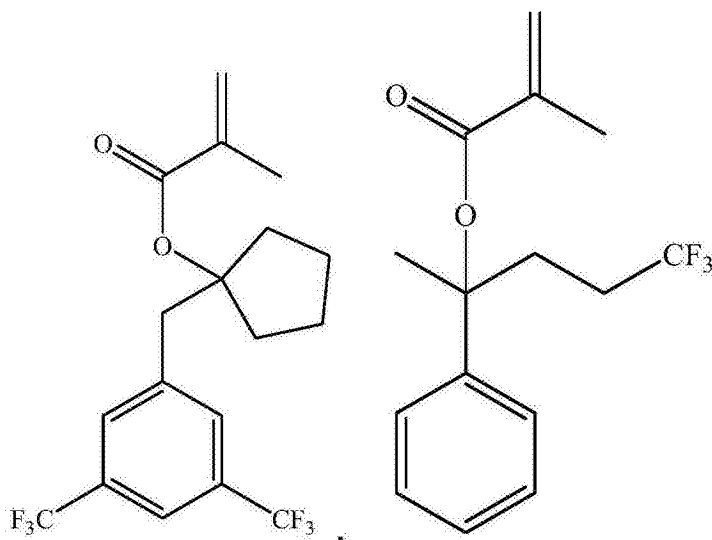
R^z 是取代或未取代的 C_{6-20} 含芳族基团或 C_{6-20} 含环脂族基团;和

其中 R^x 和 R^y 中的至少一种包含 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟环烷基和作为连接键的 C_{1-20} 亚烷基。

2. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于, R^x , R^y 和 R^z 中的至少一个包含 C_{1-6} 全氟烷基。

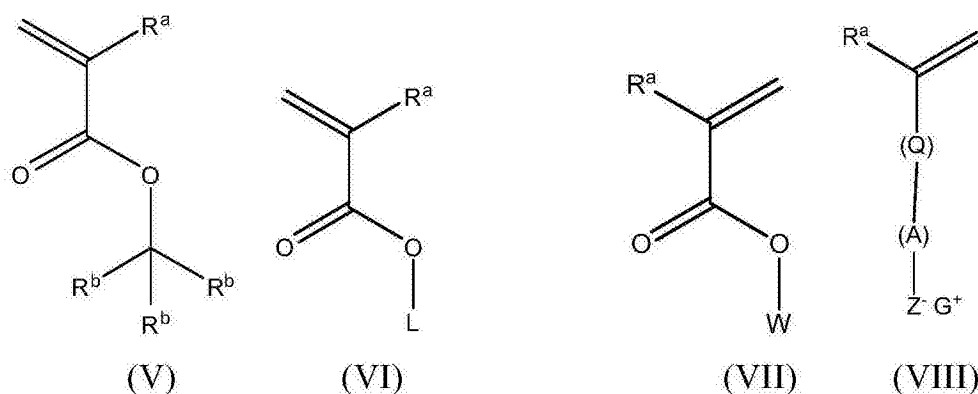
3. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于, R^z 是(i)包含(a)取代或未取代的 C_{6-20} 含芳族基团,(b)与所述 C_{6-20} 含芳族基团连接的 C_{1-6} 全氟烷基,和(c)连接所述 C_{6-20} 含芳族基团和其上连接有取代基 R^x , R^y 和 R^z 的碳原子的 C_{1-10} 亚烷基或 C_{3-10} 亚环烷基的基团。

4. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于,所述电子敏感的酸可脱保护单体包括以下单体或其组合:



5. 如权利要求1所述的共聚物,其特征在于,所述共聚单体包括以下单体中的至少一种:

具有式(V)的酸-可脱保护单体,式(VI)的含内酯单体,式(VII)的碱可溶性单体,式(VIII)的光致生酸单体,或包含至少一种上述单体的组合,



其中,

各 R^a 独立地是H,F,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基,

各 R^b 独立地是 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{7-20} 芳烷基,各 R^b 是分隔开的或者至少一个 R^b 与相邻的 R^b 键合形成环状结构,

L是单环、多环或稠合多环的 C_{4-20} 含内酯基团,

W是卤代或非卤代的、芳族或非芳族 C_{2-50} 含羟基有机基团,其 pK_a 小于或等于12,

Q是含酯或不含酯的氟代或非氟代 C_{1-20} 亚烷基、 C_{3-20} 环亚烷基、 C_{6-20} 亚芳基或 C_{7-20} 亚芳烷基,

A是含酯或不含酯的氟代或非氟代 C_{1-20} 亚烷基、 C_{3-20} 环亚烷基、 C_{6-20} 亚芳基或 C_{7-20} 亚芳烷基,

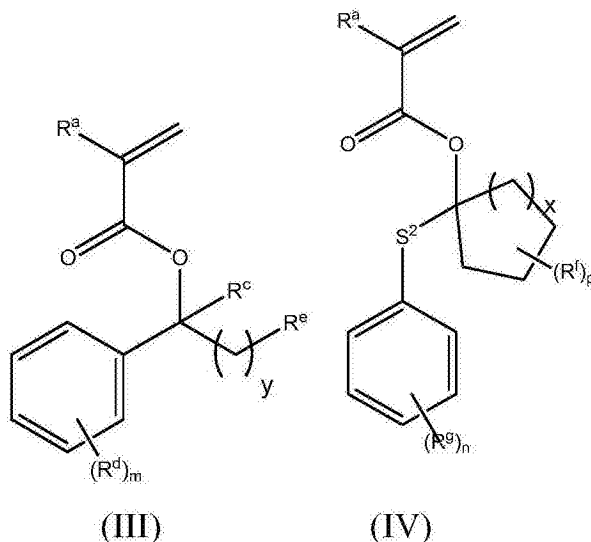
Z⁻是包括磺酸盐、磺酰胺阴离子或磺酸亚酰胺阴离子的阴离子部分,以及

G^+ 是铊阳离子或碘鎓阳离子。

6. 如权利要求5所述的共聚物,其特征在于,所述共聚单体包括式(VIII)的光致生酸单体。

7. 一种共聚物,其是具有式(III)或(IV)的电子敏感的酸可脱保护单体和共聚单体的

聚合物产物:



其中 R^a 各自独立地是H,F,-CN, CH_3 或 CF_3 ,

R^c 是 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 环烷基,

R^d , R^e , R^f 和 R^g 独立地是 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟环烷基,

S^2 是亚烷基或亚环烷基,

x 是1-20的整数, y 是1-20的整数,

m 是0-5的整数, n 是1-5的整数,以及

p 是从0到 $2x+6$ 的整数。

8. 一种包含如权利要求1-7所述的共聚物的光致抗蚀剂组合物。

9. 如权利要求8所述的光致抗蚀剂组合物,所述光致抗蚀剂组合物还包含光致生酸剂。

10. 一种形成电子器件的方法,其包括:(a)在基材上施加如权利要求8所述的光致抗蚀剂组合物层;(b)以图案化方式将所述光致抗蚀剂组合物层曝光于活化辐照;(c)对曝光的光致抗蚀剂组合物层进行显影,以提供抗蚀剂浮雕图像;和(d)将所述抗蚀剂浮雕图像蚀刻到下方基材中。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述辐照是远紫外辐照或电子束辐照。

光敏共聚物,包含所述共聚物的光致抗蚀剂以及由其形成的制品

背景技术

[0001] 本发明公开了一种新的光敏共聚物,包含所述共聚物的光致抗蚀剂和一种由所述光致抗蚀剂制作图案的方法。

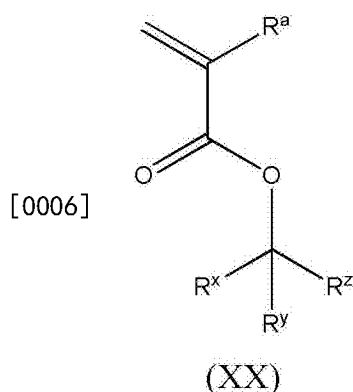
[0002] EUV(远紫外)光致抗蚀剂开发一直是EUVL(EUV光刻)技术实施中具有挑战性的问题。需要开发的材料不仅要具有高分辨率(即22nm的半节距分辨特征)和小于1.8nm的低线宽糙度(linewidth roughness)(LWR),还需要足够敏感以得到高晶片产量(即10-15mJ/cm²)。

[0003] 对于EUV光致抗蚀剂材料和聚合物设计而言,一个极重要的考虑因素是EUV吸收。广泛用于EUV平台的聚合物通过高能量(13.4nm)光进行离子化并释放高能量电子。所述高能量电子通过还原性电子转移被光致生酸剂捕获,并使PAG活化以产生酸。

[0004] EUV敏感度也可以通过感光速度进行测定,可以通过改变抗蚀剂中光致生酸剂(PAG)的浓度和/或效率,优化聚合物主链上的酸不稳定保护基团的数量,设计聚合物保护基团或减少碱猝灭剂的量来增加EUV敏感度。Sasaki等(“用于LER和敏感度改进的部分氟代EUV-抗蚀剂聚合物的开发(Development of partially fluorinated EUV-resist polymers for LER and sensitivity improvement)”T.Sasaki,O.Yokokoji,T.Watanabe和H.Kinoshita,Proc.SPIE V.6923,692347,(2008))公开了向聚合物中引入卤素原子能提高EUV体系中的酸产率和抗蚀剂敏感度,原因是卤素是高吸收EUV的元素,使得吸收系数增加。这种额外的吸收有利于有效利用EUV光刻技术中的入射能。

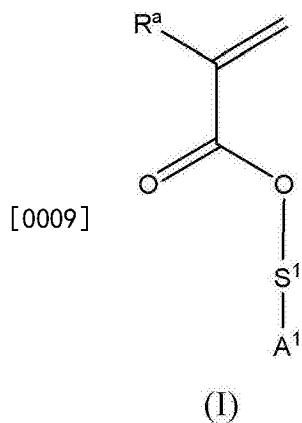
发明内容

[0005] 现有技术的上述或其它缺陷可以通过一种共聚物来克服,所述共聚物包含具有式(XX)的电子敏感的酸可脱保护单体和共聚单体的聚合产物:



[0007] 式中R^a是H,F,-CN,C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀氟烷基;R^x和R^y各自独立地是取代或未取代的C₁₋₁₀烷基或C₃₋₁₀环烷基;R^z是取代或未取代的C₆₋₂₀含芳族基团或C₆₋₂₀含环脂族基团;其中R^x和R^y任选地一起形成环;R^x,R^y和R^z中的至少一个被卤代。

[0008] 本发明的另一个实施方式是包含具有式(I)的电子敏感单体和共聚单体的聚合产物的共聚物:



[0010] 式中各 R^a 独立地是H,F,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基, S^1 是环状或非环状、芳族或非芳族 C_{3-20} 叔基团, A^1 是取代或未取代的氟代 C_{6-20} 含芳族基团、氟代 C_{6-20} 含环脂族基团或包含至少一种上述基团的组合。

[0011] 一种包含所述共聚物的光致抗蚀剂,所述光致抗蚀剂还可以包含光致生酸剂化合物。

[0012] 这种涂覆的基材包括:(a)基材,在其表面上包括将被图案化的一个层或多个层;和(b)光致抗蚀剂组合物层,其位于所述将被图案化的一个层或多个层上。

[0013] 一种形成电子器件的方法,其包括:(a)在基材上施加光致抗蚀剂组合物层;(b)以图案化方式将所述光致抗蚀剂组合物层暴露于活化辐照;(c)对暴露的光致抗蚀剂组合物层进行显影,以提供抗蚀剂浮雕图像;和(d)将所述抗蚀剂浮雕图像蚀刻到下方基材中。

[0014] 附图简要说明

[0015] 结合以下附图,根据下述详细描述,本发明的上述和其他目的、特征和优点显而易见:

[0016] 图1显示在使用偶极照明(dipole illumination)的EUV曝光条件下28nm线条和间隔(1:1节距)的扫描电镜(SEM)比较。

[0017] 图2和3显示使用假相位掩模(pseudo Phase Shift Mask)的俯视SEM图,显示35nm膜厚度的示例性EUV共聚物的曝光剂量依赖性(dependency)(图2)和焦距依赖性(图3)。

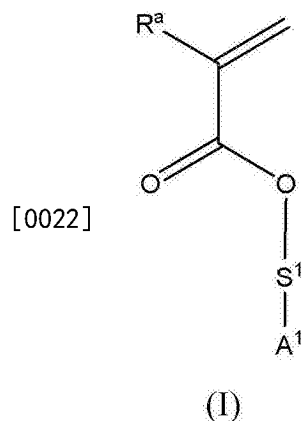
[0018] 发明详述

[0019] 本发明公开了一种包含酸可脱保护的电子敏感基团的新型共聚物,所述基团基于可自由基聚合的(甲基)丙烯酸酯型单体。所述酸可脱保护的电子敏感单体具有叔烷基间隔基(spacer)结构,所述结构能在酸存在的情况下容易地脱除对所述基团的保护,所述酸可脱保护的电子敏感单体包含具有卤代EUV生色团(例如氟基团)的侧接芳环,或者所述间隔基本身包含卤代生色团,或者同时包括两种情况。所述共聚物还包含基于鎇阳离子的光致生酸单体、酸可脱保护单体、碱可溶性单体和含内酯单体。所述共聚物具有改进的LWR和提高了的分辨率,所述分辨率能达到小于22nm的特征尺寸。

[0020] 在本文中“鎇”表示碘鎇或铊阳离子。同样在本文中,“取代的”表示包括取代基,例如卤素(即F,Cl,Br,I)、羟基、氨基、巯基(thiol)、羧基、羧酸酯、酰胺、腈、硫基、硫化物基团(sulfide)、二硫化物基团(disulfide)、硝基、 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{6-10} 芳基、 C_{6-10} 芳氧基、 C_{7-10} 烷基芳基、 C_{7-10} 烷基芳氧基或包含至少一种上述基团的组合。应理解本文公开的式

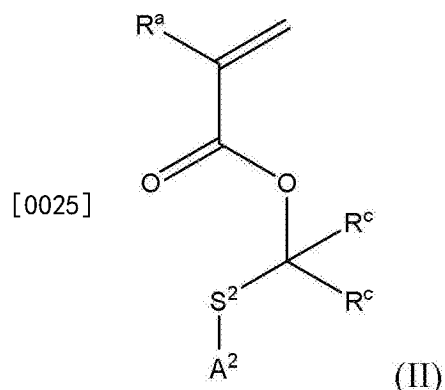
中任意基团或结构可以被这样取代,除非另有说明或者这种取代对所得结构的所需性质有明显的不利影响。同样,在本文中“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,不限于其中的一种,除非另有说明。此外,“氟代”表示使得一个或多个氟原子与所述特征结合,例如,涉及 C_{1-10} 氟烷基时,所述基团包括单独的氟原子、二氟亚甲基、三氟甲基、这些基团的组合,或者是全氟基团(例如 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 等)。在本文中“全氟代”表示所述基团中超过70%,优选超过80%,更优选超过90%,更优选超过95%的所有可用的非结构价键(valency)具有氟原子。

[0021] 在一些实施方式中,所述共聚物包含具有式(I)的电子敏感单体和共聚单体的聚合产物:



[0023] 式中各 R^a 独立地是H,F,-CN,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基, S^1 是环状或非环状的、芳族或非芳族 C_{3-20} 叔基团(即,其中叔碳原子与相邻的酯氧原子结合的 C_{3-20} 基团), A^1 是取代或未取代的氟代 C_{6-20} 含芳族基团、氟代 C_{6-20} 含环脂族基团或包含至少一种上述基团的组合。示例性的这种芳族基团包括苯基、萘基、苄基、联苯基,示例性的环脂族基团包括简单环烷基如环戊基和环己基,或多环脂族基团如降冰片烯基(norbornenyl)和金刚烷基。优选地, A^1 是取代或未取代的氟代 C_{6-20} 含芳族基团。

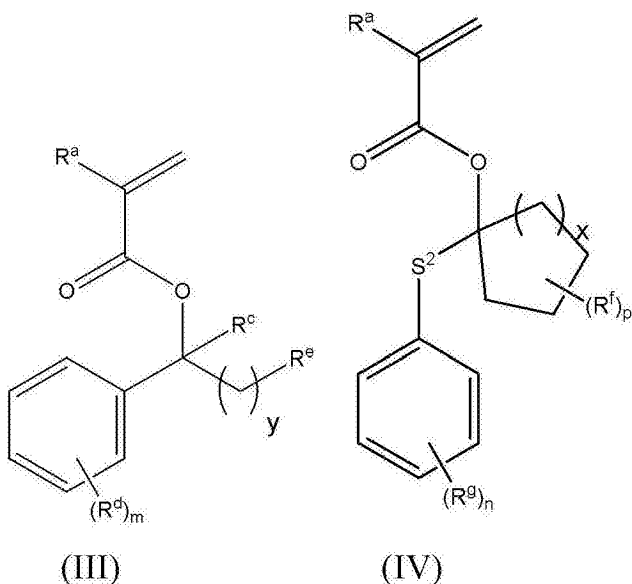
[0024] 在一些实施方式中,所述电子敏感单体具有式(II):



[0026] 式中 R^a 是H,F,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基,各 R^c 独立地是 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 环烷基, S^2 是单键、 C_{1-10} 亚烷基或 C_{3-10} 环亚烷基, A^2 是 C_{6-10} 芳基或 C_{7-10} 芳烷基,其中 A^2 是氟代的或被 C_{1-4} 氟烷基取代。

[0027] 在一些实施方式中,所述电子敏感单体具有式(III)或(IV):

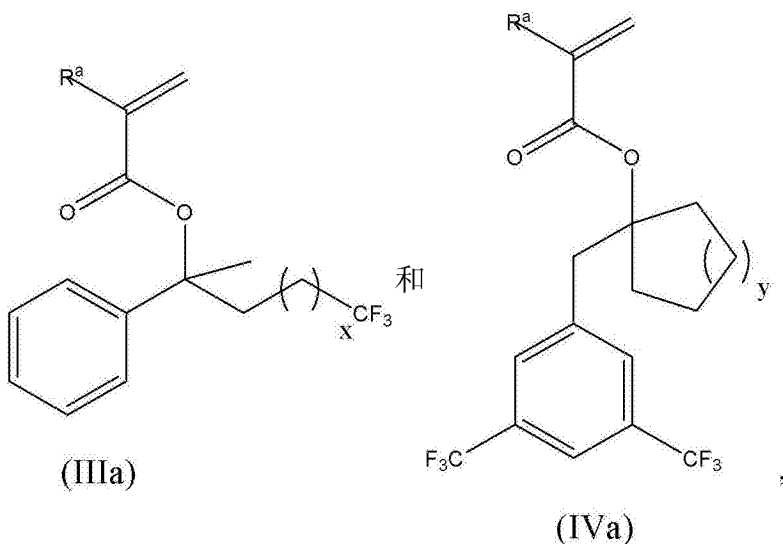
[0028]



[0029] 式中各 R^a 独立地是H,F,-CN, CH_3 或 CF_3 , R^c 是 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 环烷基, R^d , R^e , R^f 和 R^g 独立地是 C_{1-6} 全氟烷基或 C_{3-6} 全氟环烷基, S^2 是单键、 C_{1-10} 亚烷基或 C_{3-10} 环亚烷基, x 是1-20的整数, y 是1-20的整数, m 是0-5的整数, n 是1-5的整数, p 是0至 $2x+6$ 的整数。

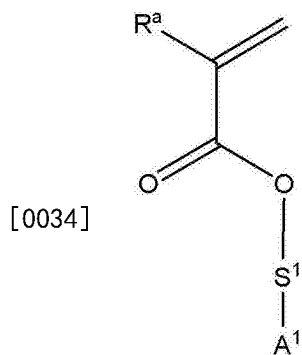
[0030] 示例性的电子敏感单体包括具有下式(IIIa)和(IVa)的单体:

[0031]



[0032] 式中各 R^a 是H,F,-CN, CH_3 或 CF_3 , x 是0-19的整数, y 是1-20的整数。

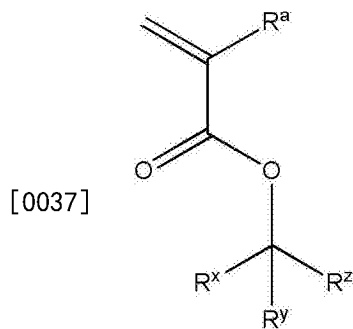
[0033] 本发明的另一个实施方式是具有式(XIV)的电子敏感的酸可脱保护单体和共聚单体的共聚物:



(XIV)

[0035] 式中 R^a 独立地是H,F,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基, S^1 是环状或非环状的、芳族或非芳族的、卤代或非卤代的 C_{3-20} 叔基团; A^1 是取代或未取代的卤代或非卤代的 C_{6-20} 含芳族基团、卤代或非卤代的 C_{6-20} 含环脂族基团或包含至少一种上述基团的组合;其中 S^1 和 A^1 中的至少一个被卤代。

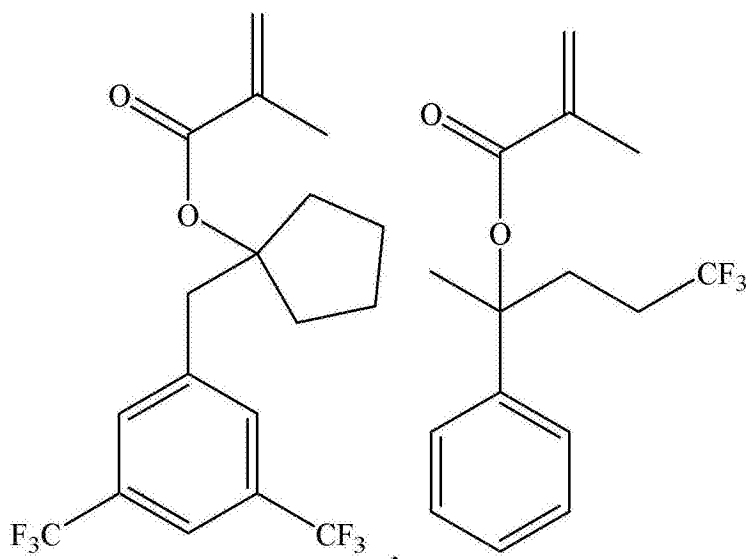
[0036] 在一些实施方式中,所述共聚物包含具有式(XX)的电子敏感的酸可脱保护单体和共聚单体的聚合产物:



(XX)

[0038] 式中 R^a 是H,F,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基; R^x 和 R^y 各自独立地是取代或未取代的 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 环烷基; R^z 是取代或未取代的 C_{6-20} 含芳族基团或 C_{6-20} 含环脂族基团;其中 R^x 和 R^y 任选地一起形成环; R^x , R^y 和 R^z 中的至少一个被卤代。在一些实施方式中, R^x , R^y 和 R^z 中的至少一个被氟代。在一些实施方式中, R^z 是取代或未取代的 C_{6-20} 含芳族基团。在一些实施方式中,所述电子敏感的酸可脱保护单体包括

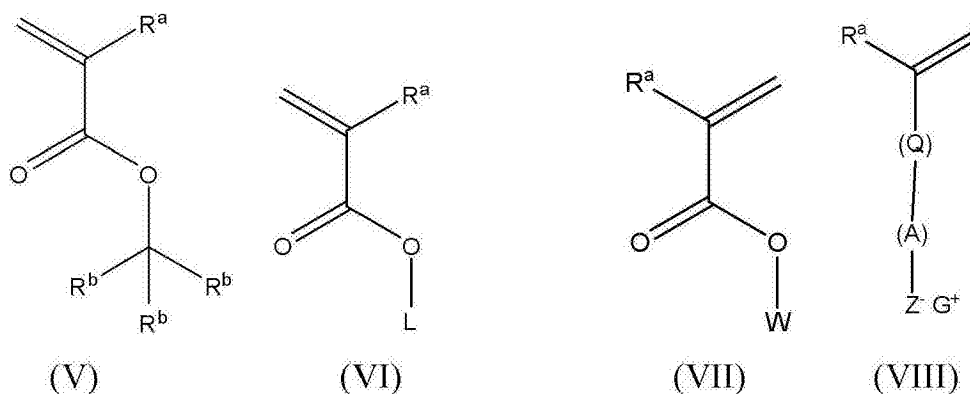
[0039]



[0040] 或其组合。

[0041] 在一些实施方式中,用来形成所述共聚物的共聚单体包括至少一种以下单体:具有式(V)的酸-可脱保护单体,式(VI)的含内酯单体,用于调节在碱性显影剂中溶解速率的式(VII)的碱可溶性单体,式(VIII)的光致生酸单体,或包含至少一种以下单体的组合:

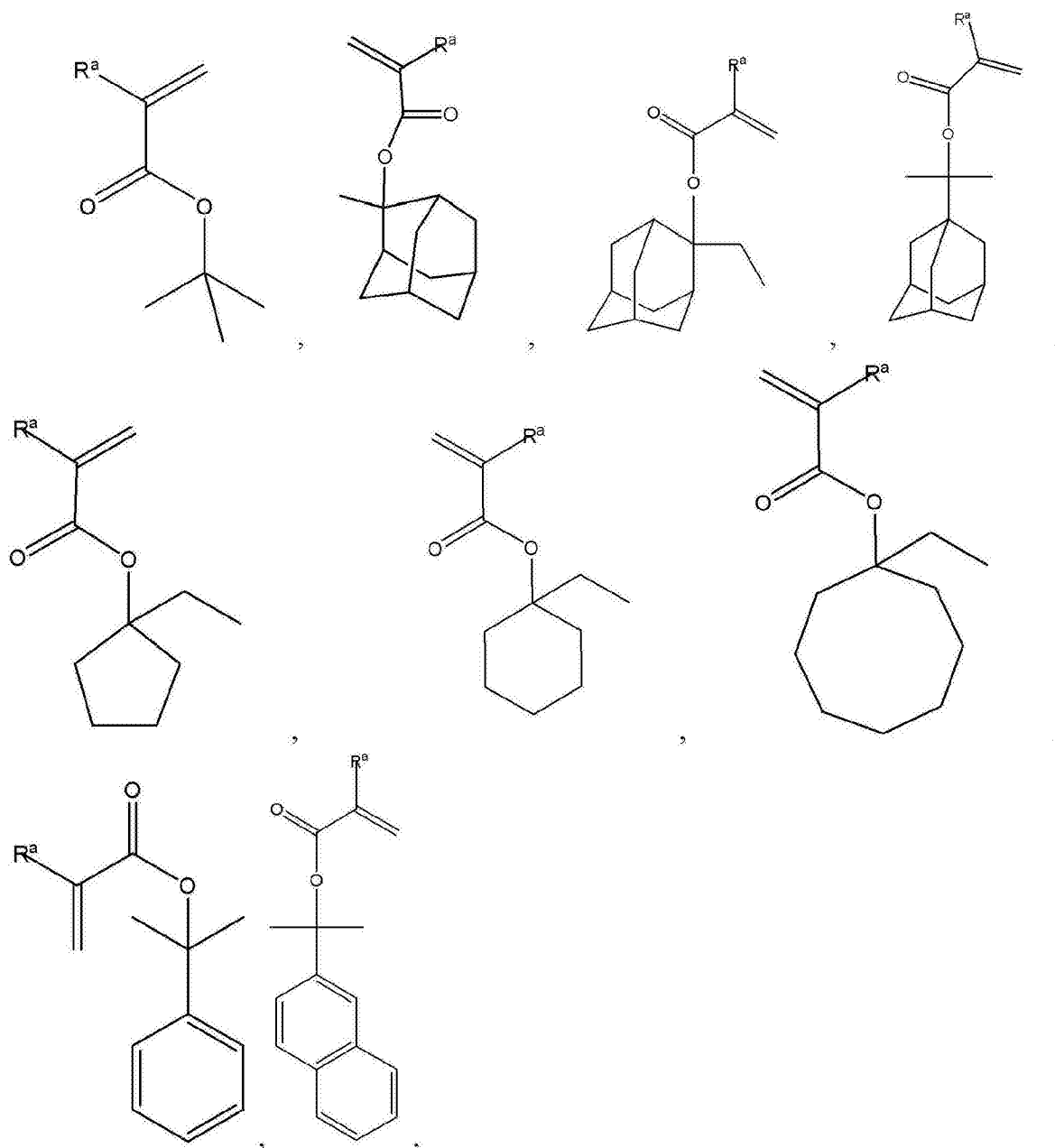
[0042]



[0043] 其中各 R^a 独立地是H,F,-CN, C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 氟烷基。在式(V)的酸-可脱保护单体中,各 R^b 独立地是 C_{1-20} 烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基或 C_{7-20} 芳烷基,各 R^b 是分隔开的或者全少一个 R^b 与相邻的 R^b 键合形成环状结构。在式(VI)的含内酯单体中,L是单环、多环或稠合的多环 C_{4-20} 含内酯基团。在式(VII)的碱可溶性单体中,W是卤代或非卤代的、芳族或非芳族 C_{2-50} 含羟基有机基团,其 pK_a 小于或等于12。在式(VIII)的光致生酸单体中,Q是含酯或不含酯的氟代或非氟代的 C_{1-20} 亚烷基、 C_{3-20} 环亚烷基、 C_{6-20} 亚芳基或 C_{7-20} 亚芳烷基,A是含酯或不含酯的氟代或非氟代的 C_{1-20} 亚烷基、 C_{3-20} 环亚烷基、 C_{6-20} 亚芳基或 C_{7-20} 亚芳烷基,Z是包含磺酸盐的阴离子部分、磺酰胺阴离子或磺酰亚胺阴离子, G^+ 是铯阳离子或碘鎓阳离子。

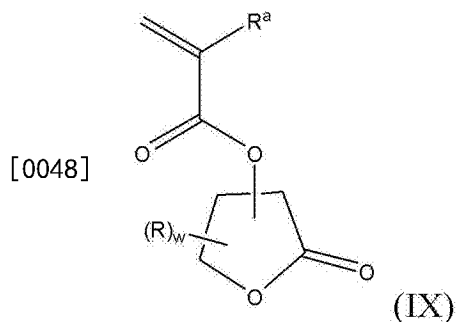
[0044] 所述酸可脱保护单体是与所述电子敏感单体不同的任一种酸-可脱保护单体。示例性的酸-可脱保护单体包括但不限于:

[0045]



[0046] 或包括至少一种上述单体的组合,其中R^a是H,F,-CN,C₁₋₆烷基或C₁₋₆氟烷基。

[0047] 所述内酯单体优选地具有式(IX):

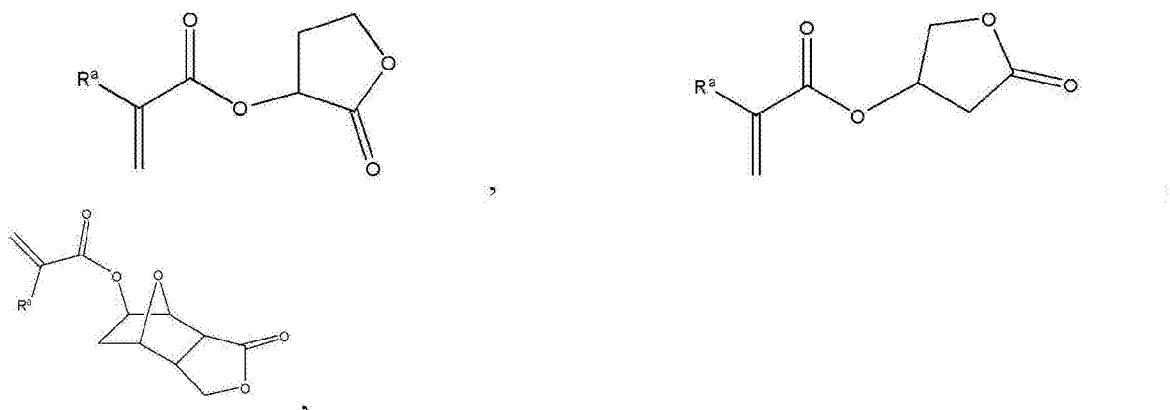


[0049] 式中R^a是H,F,-CN,C₁₋₆烷基或C₁₋₆氟烷基,R是C₁₋₁₀烷基、环烷基或杂环烷基,w是0-6的整数。在式(IX)中,R直接与内酯环相连,或者同时与内酯环和/或一个或多个其它R基团

相连,酯片段直接与所述内酯环相连,或者通过R间接与所述内酯环相连。

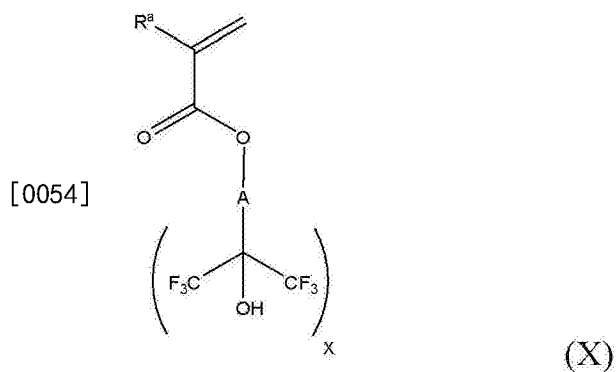
[0050] 示例性的含内酯单体包括但不限于:

[0051]



[0052] 或包括至少一种上述单体的组合,其中R^a是H,F,-CN,C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀氟代烷基。

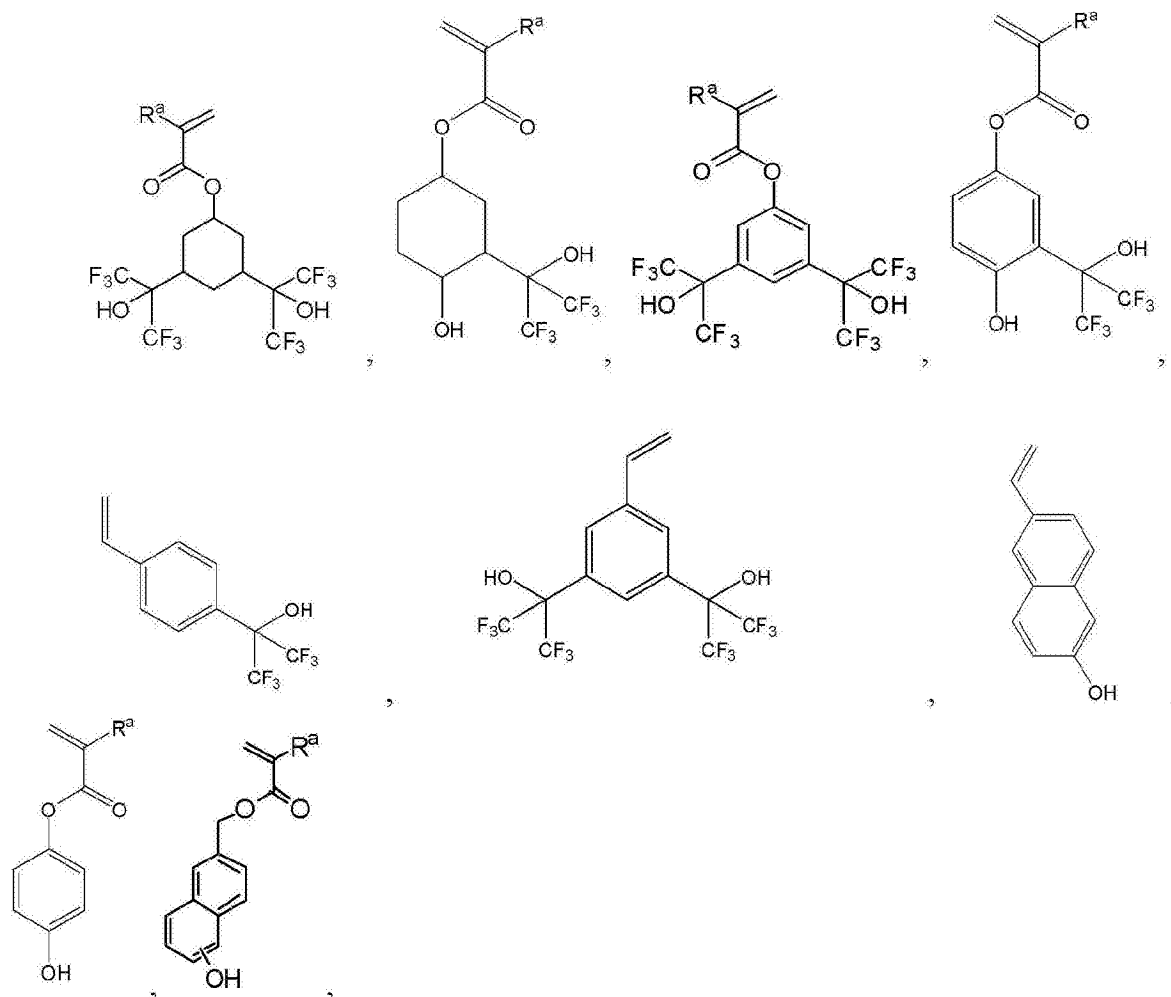
[0053] 所述碱可溶性单体优选地具有式(X):



[0055] 式中R^a是H,F,-CN,C₁₋₁₀烷基或C₁₋₁₀氟烷基;A是含羟基或不含羟基、含酯或不含酯的氟代或非氟代C₁₋₂₀亚烷基、C₃₋₂₀环亚烷基、C₆₋₂₀亚芳基或C₇₋₂₀亚芳烷基,或A是含羟基的C₆₋₂₀芳基;x是0-4的整数,其中当x是0时,A是含羟基的C₆₋₂₀芳基。

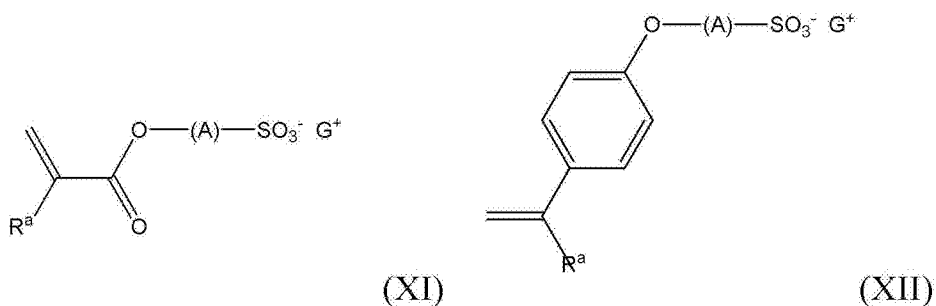
[0056] 示例性的碱可溶性单体包括具有以下结构的单体,但不限于此:

[0057]

[0058] 或包括至少一种上述结构的组合,其中 R^a 是H,F,-CN, C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基。

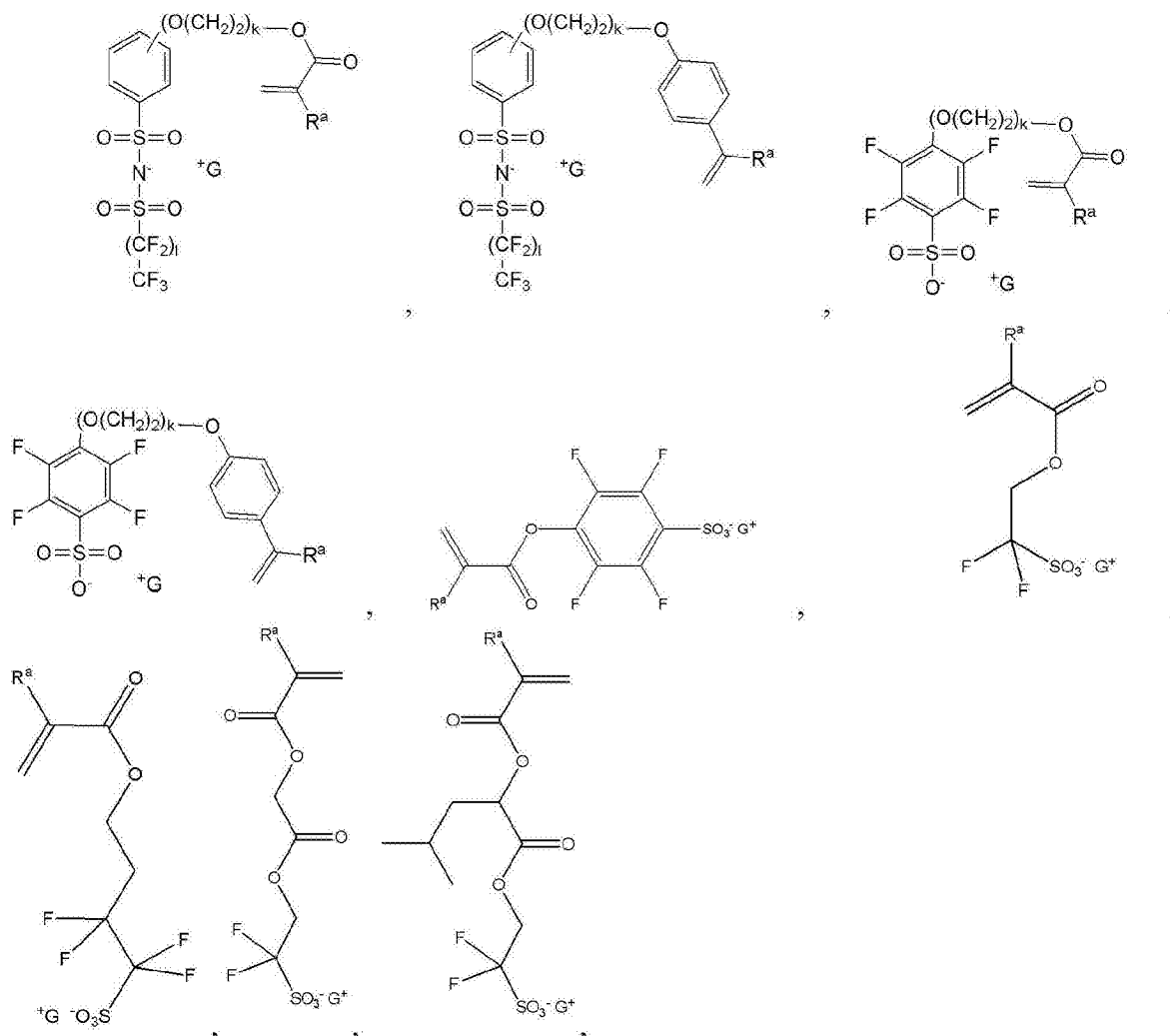
[0059] 在一些实施方式中,所述共聚单体包括具有式(XI)或(XII)的光致生酸单体:

[0060]

[0061] 式中,各 R^a 独立地是H,F,-CN, C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基,A是氟取代的 C_{1-30} 亚烷基、氟取代的 C_{3-30} 环亚烷基、氟取代的 C_{6-30} 亚芳基或氟取代的 C_{7-30} 亚芳烷基, G^+ 是铯阳离子或碘鎓阳离子。[0062] 优选地,在式(XI)和(XII)中,A是 $-(C(R^1)_2)_x C(=O)O]_b-(C(R^2)_2)_y (CF_2)_z$ -基,或邻位-、间位-或对位-取代的 $-C_6F_4$ -基,具中各 R^1 和 R^2 各自独立地是H,F,-CN, C_{1-6} 氟烷基或 C_{1-6} 烷基,b是0或1,x是1-10的整数,y和z独立地是0-10 的整数,y+z的和至少为1。

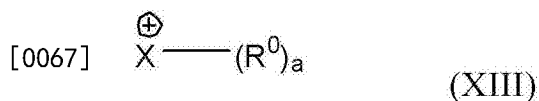
[0063] 示例性的光致生酸单体包括:

[0064]



[0065] 或包括至少一种上述单体的组合,其中各 R^a 独立地是H,F,-CN, C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基, G^+ 是铯阳离子或碘鎓阳离子。

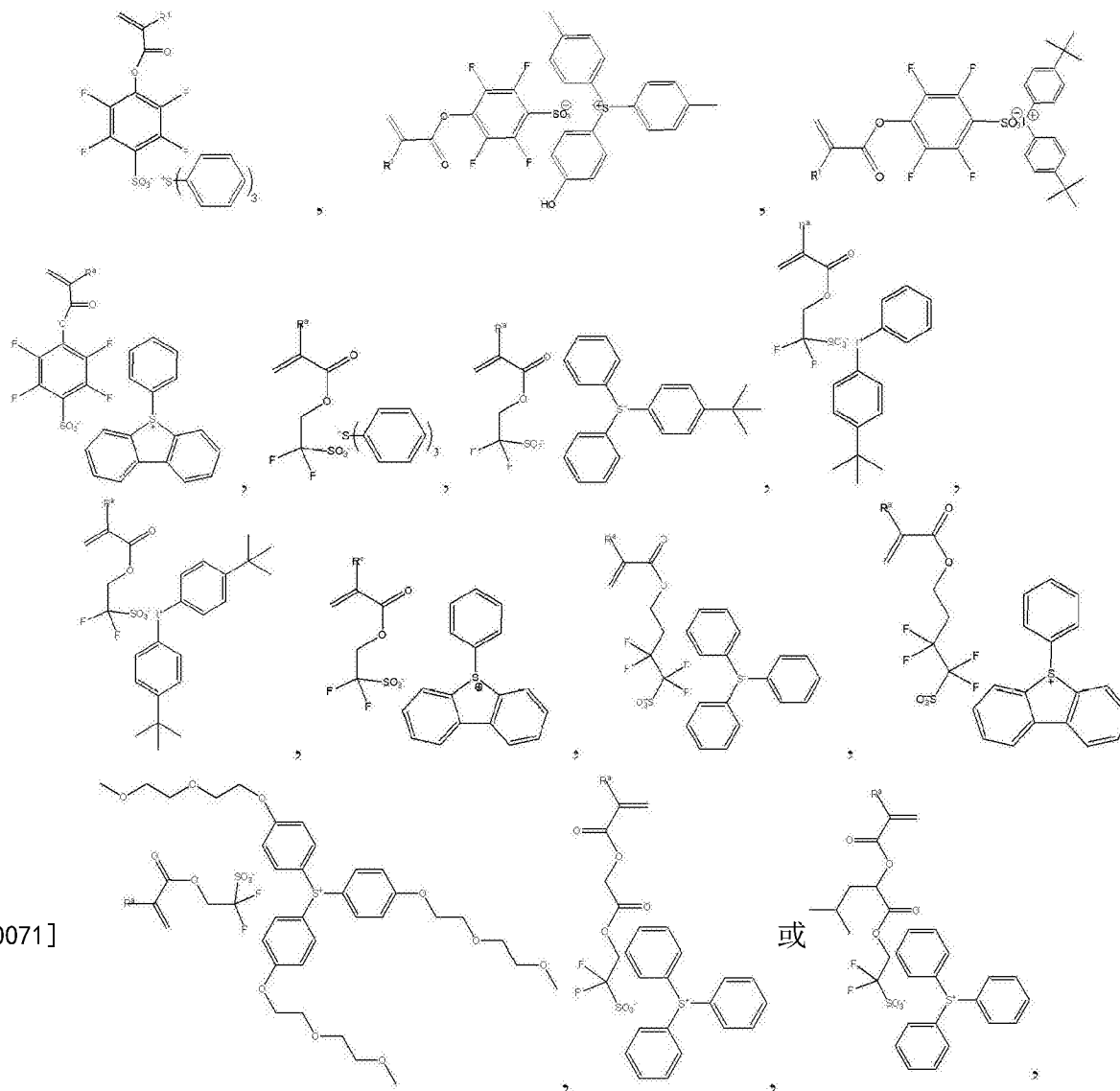
[0066] 所述光致生酸单体包括铯阳离子或碘鎓阳离子。优选地,在式(IV)中, G^+ 具有式(XIII):



[0068] 式中X是S或I,各 R^0 是卤代或非卤代的,各 R^0 独立地是 C_{1-30} 烷基、多环或单环 C_{3-30} 环烷基、多环或单环 C_{4-30} 芳基,或包含至少一种上述基团的组合,其中当X是S时,一个 R^0 基团任选地通过单键与一个相邻的 R^0 基团相连,当X是I时,a是2,或者当X是S时,a是3。

[0069] 示例性的光致生酸单体包括但不限于具有下式的单体:

[0070]

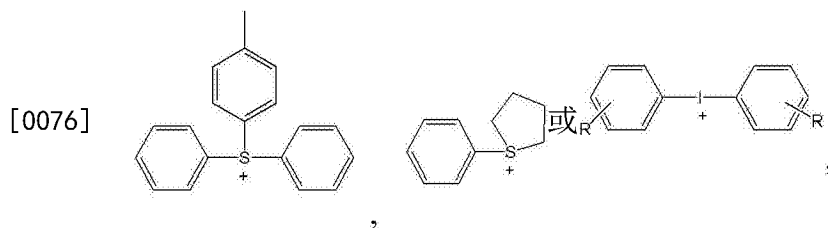


[0072] 其中 R^a 是H,F,-CN, C_{1-6} 烷基或 C_{1-6} 氟烷基。

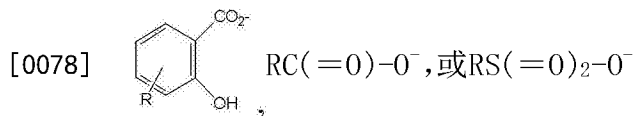
[0073] 所述共聚物用于制备光致抗蚀剂。作为替代或除了所述光致生酸单体之外,所述光致抗蚀剂可以包括非单体型PAG化合物、任选地额外的聚合物、添加剂,所述添加剂包括例如光可破坏的碱和表面活性剂。还可以包括其它添加剂,如溶解速率抑制剂、感光剂、额外的PAG等。所述光致抗蚀剂组分溶解在溶剂中用于分配和涂覆。

[0074] 所述光致抗蚀剂可以包含光可破坏的碱。包含的碱性材料优选光可分解的阳离子的羧酸盐,其提供中和来自酸可分解基团的酸的机制,限制光致酸的扩散,从而在光致抗蚀剂中提供改进的对比度。

[0075] 光可破坏的碱包含光可分解的阳离子,优选还能用于制备PAG的光可分解的阳离子,所述光可分解的阳离子与有机酸例如 C_{1-20} 羧酸或磺酸的阴离子配对。示例性的这种羧酸包括甲酸、乙酸、丙酸、酒石酸、琥珀酸、环己基羧酸、苯甲酸、水杨酸和其它诸如此类的羧酸。示例性的磺酸包括甲磺酸、甲苯磺酸、环己烷磺酸、樟脑磺酸或其它诸如此类的磺酸。光可破坏的碱包括具有以下结构的阳离子/阴离子对,所述阳离子是三苯基铈或以下阳离子中的一种:



[0077] 其中R独立地是H、C₁₋₂₀烷基、C₆₋₂₀芳基或C₆₋₂₀烷基芳基,所述阴离子是



[0079] 其中R独立地是H、C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀烷氧基、C₃₋₂₀环烷基、C₃₋₂₀环烷氧基、C₆₋₂₀芳基或C₆₋₂₀烷基芳基。其它光可破坏的碱包括基于非离子型光分解的生色团例如2-硝基苄基和苯偶姻基团的光可破坏的碱。示例性的光致生碱剂是邻-硝基苄基氨基甲酸酯。

[0080] 作为替代或附加方式,其它添加剂可以包括猝灭剂,所述猝灭剂是非-光可破坏的碱,例如那些基于氢氧化物、羧酸盐、胺、亚胺和酰胺的非-光可破坏的碱。优选地,这种猝灭剂包括C₁₋₃₀有机胺、亚胺或酰胺,或者可以是强碱(例如氢氧化物或烷氧化物)或弱碱(例如羧酸盐)的C₁₋₃₀季铵盐。示例性的猝灭剂包括胺如Trogers碱;位阻胺,如二氮杂双环十一碳烯(DBU)或二氮杂双环壬烯(DBN);或者离子型猝灭剂,包括烷基季铵盐,如氢氧化四丁基铵(TBAH)或乳酸四丁基铵。

[0081] 表面活性剂包括氟化表面活性剂和非氟化表面活性剂,优选非离子型表面活性剂。示例性的氟化非离子型表面活性剂包括全氟C₄表面活性剂,如FC-4430和FC-4432表面活性剂,可购自3M公司;和氟代二醇,如购自奥姆文公司(Omnova)的POLYFOX PF-636, PF-6320, PF-656和PF-6520氟化表面活性剂。

[0082] 所述光致抗蚀剂还包含通常适于溶解、分配和包覆在光致抗蚀剂中使用的组分的溶剂。示例性的溶剂包括苯甲醚;醇类,包括乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丙醇和1-乙氧基-2-丙醇;酯类,包括乙酸正丁酯、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、甲氧基乙氧基丙酸酯、乙氧基乙氧基丙酸酯;酮类,包括环己酮和2-庚酮;以及包括至少一种上述溶剂的组合。

[0083] 本文公开的光致抗蚀剂组合物包括的共聚物的量以固体的总重量为基准,可以是50-99重量%,优选55-95重量%,更优选60-90重量%,更优选65-90重量%。应理解本文中光致抗蚀剂组分中使用的“共聚物”可以仅表示本文公开的共聚物,或者是所述共聚物与可用于光致抗蚀剂的另一聚合物的组合。所述光致抗蚀剂中存在的光可破坏的碱的量以固体的总重量为基准,可以为0.01-5重量%,优选0.1-4重量%,更优选0.2-3重量%。包含的表面活性剂的量以固体的总重量为基准,可以为0.01-5重量%,优选0.1-4重量%,更优选0.2-3重量%。可以包含的猝灭剂的量相对较少,例如以固体的总重量为基准,为0.03-5重量%。可以包含的其它添加剂的量以固体的总重量为基准,小于或等于30重量%,优选小于或等于20重量%,或更优选小于或等于10重量%。以固体和溶剂的总重量为基准计,所述光致抗蚀剂组合物中总的固体含量可以是0.5-50重量%,优选1-45重量%,更优选2-40重量%,更优选5-35重量%。应理解所述固体包括共聚物、光可破坏的碱、猝灭剂、表面活性剂、任意添加的PAG和任意任选的添加剂,不包括溶剂。

[0084] 可以由包含与聚合物结合的PAG的光致抗蚀剂形成涂覆的基材。这种涂覆的基材

包括:(a)基材,在其表面上包括将被图案化的一个层或多个层;和(b)光致抗蚀剂组合物层,其包含与聚合物结合的PAG并位于所述将被图案化的一个层或多个层上。

[0085] 基材可以具有任意尺寸和形状,优选那些可用于光刻技术的基材,如硅、二氧化硅、绝缘体上硅(SOI)、应变硅、砷化镓;涂覆的基材,包括涂覆有氮化硅、氧氮化硅、氮化钛、氮化钽的基材;超薄栅氧化物,如氧化钪;金属或金属涂覆基材,包括涂覆有钛、钽、铜、铝、钨及其合金的基材;以及它们的组合。优选地,本文中基材的表面包括要被图案化的临界尺寸层,包括例如在用于半导体制造的基材上的一层或多层门级层或其它临界尺寸层。这种基材优选可以包括硅、SOI、应变硅和其它基材材料,形成具有例如直径20cm,30cm或更大的尺寸或者具有可用于晶片制作生产的其它尺寸的圆形晶片。

[0086] 此外,一种形成电子器件的方法,其包括:(a)在基材表面上施加光致抗蚀剂组合物层;(b)以图案化方式将所述光致抗蚀剂组合物层暴露于活化辐照;(c)对暴露的光致抗蚀剂组合物层进行显影,以提供抗蚀剂浮雕图像。所述方法还包括(d)将所述抗蚀剂浮雕图像蚀刻到下方基材中。

[0087] 可以采用任何合适的方法完成施加,所述方法包括旋涂、喷涂、浸渍涂覆、刮刀刮涂等。所述光致抗蚀剂层的施加优选通过使用涂覆轨(coating track)旋涂溶剂中的光致抗蚀剂来完成,在所述涂覆轨中所述光致抗蚀剂分配在旋转晶片上。在分配过程中,所述晶片可以高达4,000rpm的速度旋转,所述速度优选500-3,000rpm,更优选1,000-2,500rpm。使所述涂覆的晶片旋转以去除溶剂,在热板上烘烤,从而从膜中去除残留溶剂和自由体积以使其均匀致密。

[0088] 然后使用曝光工具如分步曝光机(stepper)以图案化方式进行曝光,在所述分步曝光机中,所述膜通过图案掩模进行照射,从而以图案化方式曝光。所述方法优选使用高级曝光工具,所述高级曝光工具在具有高分辨率的波长处产生活化辐射,包括远紫外(EUV)辐射或电子束辐射。应理解采用活化辐射的曝光使得曝光区域中的PAG分解,产生酸和分解副产物,所述酸又影响聚合物中的化学变化(对所述酸敏感基团予以解封闭,以生成碱可溶性基团,或者催化曝光区域中的交联反应)。这种曝光工具的分辨率可以小于30nm。

[0089] 然后通过合适的显影剂处理曝光层来完成对已曝光的光致抗蚀剂层的显影,所述显影剂能选择性地去除所述膜的已曝光部分(其中所述光致抗蚀剂是正性(positive tone))或者去除所述膜的未曝光部分(其中所述光致抗蚀剂在曝光区域中是可交联的,即负性)。在一些实施方式中,所述光致抗蚀剂是基于含酸敏感(可脱保护的)基团的正性抗蚀剂,所述显影剂优选是不含金属离子的氢氧化四烷基铵溶液,例如0.26N的氢氧化四甲基铵水溶液。或者,可以使用合适的有机溶剂显影剂进行负性显影(NTD)。NTD导致光致抗蚀剂层中未曝光区域被去除,由于那些区域的极性逆转,留下已曝光区域。合适的NTD显影剂包括例如选自丙酮、酯、醚、烃及其混合物的溶剂。其它合适的溶剂包括那些在光致抗蚀剂组合物中使用的溶剂。在一些实施方式中,所述显影剂是2-庚酮或乙酸丁酯如乙酸正丁酯。无论所述显影是正性还是负性,通过显影形成图案。

[0090] 在一种或多种形成图案的方法中使用光致抗蚀剂时,所述光致抗蚀剂可以用来制造电子器件和光电子器件,如储存器、处理器芯片(CPU)、制图芯片和其它类似器件。

[0091] 下面的实施例进一步说明了本发明。本文使用的所有化合物和试剂除了以下提供制备步骤的之外都是市售的。

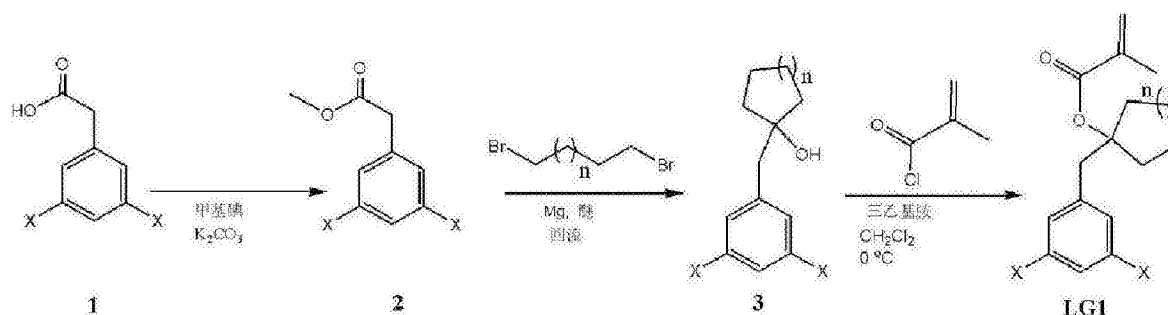
[0092] 在均购自瓦里安公司(Varian)的具有OMNI-PROBE的INOVA500NMR波谱仪(对质子在500MHz进行操作)或GEMINI 300NMR波谱仪(对于氟在282 MHz进行操作)通过核磁共振(NMR)测定法进行结构表征。使用NOE抑制技术(即Cr(乙酰丙酮酸)₃和大于5秒的脉冲延迟)通过定量¹³C NMR在125MHz确定聚合物组成。分子量(Mw)和多分散度(PD)通过凝胶渗透色谱法(GPC)确定,使用1mg/ml的样品浓度和采用通用校准曲线的交联苯乙烯-二乙烯基苯柱,用聚苯乙烯标准样品校准并用四氢呋喃以1毫升/分钟的速率洗脱。

[0093] 根据以下方法制备两种不同的离去基团单体(电子敏感单体LG1和LG2)。

[0094] 如方案1所示,离去基团1(LG1)按照如下方法制备。

[0095] 方案1

[0096]



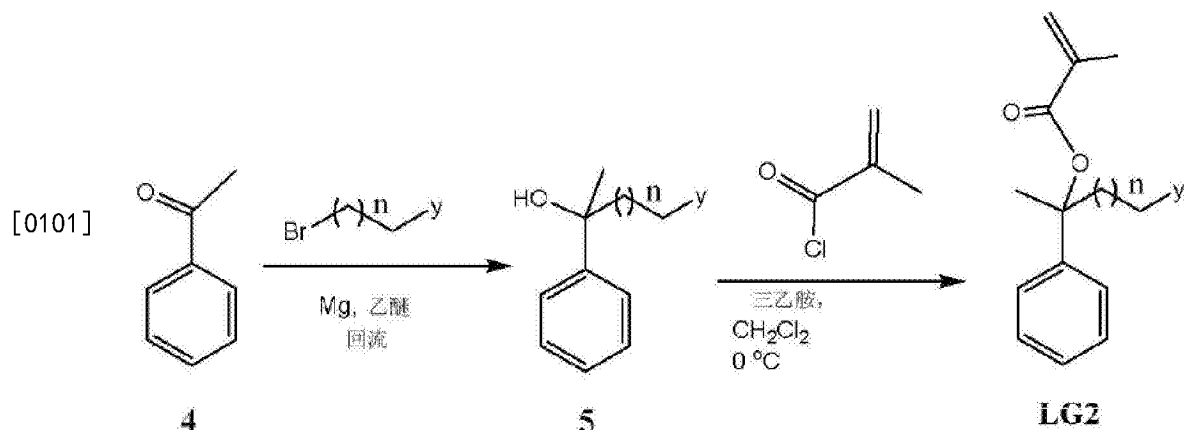
[0097] 合成甲基丙烯酸1-(3,5-二(三氟甲基)苄基)环戊酯(方案1中n=1,X=CF₃)在经烘箱干燥的装配有磁力搅拌子的300mL三颈圆底烧瓶中,将25g 2-(3,5-二(三氟甲基)苄基)乙酸(1,X是CF₃)和13.97g碳酸钾(K₂CO₃)悬浮在100mL二噁烷中,在室温下搅拌混合物1小时,形成厚的浆料。使用滴液漏斗在数小时内将溶解在10mL二噁烷中的12.91g甲基碘缓慢加入反应混合物,将反应再进行12小时回流过夜,直至通过TLC分析(1:99甲醇/氯仿)确认反应完成。反应通过将混合物缓慢倒入400mL 0.01%的盐酸(HCl)溶液中来终止,用300mL乙酸乙酯提取,用水和盐水清洗至为pH中性。然后将乙酸乙酯提取物用硫酸钠干燥,过滤并在旋转蒸发仪中浓缩,得到产量为26g(约99%)的固体2-(3,5-二(三氟甲基)苄基)乙酸甲酯(2)。该产物无需进一步纯化即可使用。¹H NMR(500MHz,丙酮-d₆): δ 7.99(s,1H),7.93(s,2H),3.97(s,2H),3.67(s,3H)。

[0098] 向装配有磁力搅拌子的500mL圆底烧瓶中加入20g金属镁和100mL四氢呋喃,用氮气吹扫1小时。通过滴液漏斗在室温下将34mL1,4-二溴丁烷缓慢加入反应器,在该温度下搅拌直至泡腾现象停止,确认形成格林试剂(Grignard)。然后在1小时的时间里将溶解在四氢呋喃(THF)中的45g2-(3,5-二(三氟甲基)苄基)乙酸甲酯(2)缓慢加入该格林试剂中,完成后在室温下搅拌4小时。反应通过将混合物缓慢倒入1000mL饱和的氯化铵溶液中来终止,用1000mL乙酸乙酯提取,用水和盐水清洗至为pH中性。然后用硫酸钠干燥乙酸乙酯提取液,过滤并在旋转蒸发仪中浓缩,得到43g产率约95%的1-(3,5-二(三氟甲基)苄基)环戊醇,为琥珀色油状物,无需进一步纯化即可使用。¹H NMR(500MHz,丙酮-d₆): δ 7.93(s,1H),7.83(s,2H),3.61(宽峰,s,1H,OH),3.06(s,3H),1.80-1.42(m,8H)。

[0099] 将溶解在100mL二氯甲烷中的43g 1-(3,5-二(三氟甲基)苄基)环戊醇和16.7g三乙胺缓慢加入装配有磁力搅拌子的烧瓶中,将100mL二氯甲烷中的14.93mL甲基丙烯酰氯冷却至0℃。得到的混合物缓慢加热至室温,在该温度下搅拌12小时。通过薄层色谱确认反应

完成之后,将混合物倒入400mL去离子水中来终止,进一步在二氯甲烷中提取。然后用硫酸钠干燥二氯甲烷提取液,过滤并在旋转蒸发仪中浓缩,得到34g产率约65%的甲基丙烯酸1-(3,5-二(三氟甲基)苄基)环戊酯,为琥珀色油状物。将油状物通过硅胶柱进一步提纯,用60/40的己烷/二氯甲烷混合物洗脱,得到纯产物30g甲基丙烯酸1-(3,5-二(三氟甲基)苄基)环戊酯(LG1)。¹H NMR(500MHz,丙酮-d₆): δ 7.97(s,1H),7.76(s,2H),5.99(s,1H,乙烯基),5.6(s,1H,乙烯基),3.56(s,2H),2.23-1.70(m,8H),1.80(s,3H)。

[0100] 如方案2所示,离去基团2(LG2)(其中n=1且y是CF₃)制备如下。



[0102] 在经过烘箱干燥的装配有磁力搅拌子的500mL三颈圆底烧瓶中,向200mL0.50M的(3,3,3-三氟丙基)溴化镁的四氢呋喃溶液中加入12.06g苯乙酮(4),在室温下将混合物搅拌4小时。该反应通过将混合物缓慢倒入400mL饱和的氯化铵溶液中来终止,用400mL乙酸乙酯提取,用水和盐水清洗至为pH中性。然后用硫酸钠干燥乙酸乙酯提取液,过滤并在旋转蒸发仪中浓缩,得到21g产率约96%的5,5,5-三氟-2-苯基戊烷-2-醇(5),为琥珀色油状物,无需进一步纯化即可使用。¹H NMR(500MHz,丙酮-d₆): δ 7.50(s,3H),7.23(s,2H),4.30(s,1H,OH),2.41-2.20(m,1H),2.18-1.81(m,2H),1.79-1.63(m,1H),1.56(s,3H)。

[0103] 将溶解在40mL二氯甲烷中的21g5,5,5-三氟-2-苯基戊烷-2-醇(5)和11.6g三乙胺缓慢加入装配有磁力搅拌子的烧瓶中,将100mL二氯甲烷中的11mL甲基丙烯酰氯冷却至0℃。得到的混合物缓慢加热至室温,在该温度下搅拌12小时。通过薄层色谱确认反应完成之后,将混合物倒入400mL去离子水中来终止,进一步在二氯甲烷中提取。然后用硫酸钠干燥二氯甲烷提取液,过滤并在真空中浓缩,得到20g产率约72%的甲基丙烯酸5,5,5-三氟-2-苯基戊烷-2-酯(LG2),为琥珀色油状物。该油状物通过硅胶柱进一步提纯,用70:30的己烷/二氯甲烷洗脱,得到19g纯产物。¹H NMR(500MHz,丙酮-d₆): δ 7.32(s,3H),7.24(s,2H),6.11(s,1H,乙烯基),5.6(s,1H,乙烯基),2.45-2.05(m/m,5H),1.92(s,3H),1.87(s,3H)。

[0104] 比较聚合物实施例

[0105] 制备三种独立的尾料、进料和引发剂溶液。通过将1.93g甲基丙烯酸2-苯基-2-丙酯(PPMA)、1.68g α (γ -丁内酯)甲基丙烯酸酯(α -GBLMA)、2.84g甲基丙烯酸3,5-二(1,1,1,3,3,3-六氟-2-醇)环己酯(DiHFA)、1.63g苯基二苯并噻吩鎓(dibenzothiophenium)-1,1-二氟-2-(甲基丙烯酰氧基)乙烷-1-磺酸盐(PDBT-F₂)溶解在66.58g乳酸乙酯/ γ 丁内酯(70:30v/v)中制备尾料溶液(heel solution)。通过将30.06g PPMA、33.11g α -GBLMA、20.81g DiHFA、9.0g PDBT-F₂溶解在131g乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中制备进料溶液。通过将10.6g VAZO V-65溶解在22g乙腈/四氢呋喃(THF;1:2v/v)中制备引发剂溶液。

[0106] 向装配有水冷凝器的500mL三颈圆底烧瓶中加入尾料溶液,将内容物加热至75℃。达到平衡温度之后,使用两条独立的进料线在4小时内以恒定速率向反应器中加入进料溶液和引发剂溶液。在75℃下再搅拌内容物2小时。在反应进程中分别用GPC和HPLC分析等份物料以确定Mw和单体消耗量。

[0107] 向反应器中加入所有溶液之后,向反应器中加入0.05g抑制剂(氢醌),将内容物冷却至室温。在10体积的二异丙基醚/甲醇(95:5v/v)中进行沉淀。在真空中干燥最终聚合物过夜。

[0108] 实施例1(聚合物A)制备三种独立的尾料、进料和引发剂溶液。通过将3.42g甲基丙烯酸1-(3,5-二(三氟甲基)苄基)环戊酯、1.68g α -GBLMA、2.84g DiHFA、1.63g PDBT-F₂溶解在66.58g乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中制备尾料溶液。通过将39.33g甲基丙烯酸1-(3,5-二(三氟甲基)苄基)环戊酯、33.11g α -GBLMA、20.81g DiHFA、9.0g PDBT-F₂溶解在131g乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中制备进料溶液。通过将10.6g(0.04mol)V-65溶解在22g乙腈/四氢呋喃(1:2v/v)中制备引发剂溶液。

[0109] 向装配有水冷凝器的500mL三颈圆底烧瓶中加入尾料溶液,将内容物加热至75℃。达到平衡温度之后,使用两条独立的进料线在4小时内以恒定速率向反应器中加入进料溶液和引发剂溶液。在75℃下再搅拌内容物2小时。在反应进程中从反应器中取出几份等份物料,分别用GPC和HPLC进行分析,测定Mw和单体消耗量。

[0110] 向反应器中加入所有溶液之后,向反应器中加入0.05g抑制剂(氢醌),将内容物冷却至室温。在10体积的二异丙基醚/甲醇(95:5v/v)中进行沉淀。在真空中干燥最终聚合物过夜。

[0111] 实施例2(聚合物B)制备三种独立的尾料、进料和引发剂溶液。通过将2.57g甲基丙烯酸5,5,5-三氟-2-苯基戊烷-2-酯、1.68g(0.009mol) α -GBLMA、2.84g DiHFA、1.63g PDBT-F₂溶解在66.58g乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中制备尾料溶液。通过将29.55g LG2、33.11g α -GBLMA、20.81g DiHFA、9.0gPDBT-F₂溶解在131g乳酸乙酯/GBL(70:30v/v)中制备进料溶液。通过将10.6gV-65溶解在22g乙腈/THF(1:2v/v)中制备引发剂溶液。

[0112] 向装配有水冷凝器的500mL三颈圆底烧瓶中加入尾料溶液,将内容物加热至75℃。达到平衡温度之后,使用两条独立的进料线在4小时内以恒定速率向反应器中加入进料溶液和引发剂溶液。在75℃下再搅拌内容物2小时。在反应进程中从反应器中取出几份等份物料,分别用GPC和HPLC进行分析,测定Mw和单体消耗量。

[0113] 向反应器中加入所有溶液之后,向反应器中加入0.05g抑制剂(氢醌),将内容物冷却至室温。在10体积的二异丙基醚/甲醇(95:5v/v)中进行沉淀。在真空中干燥最终聚合物过夜。

[0114] 表1示出经评价的聚合物的物理性质。使用文献中估计的材料密度(1.2g/cm³)计算各化学组成的40nm膜厚度的透射率。

[0115] 表1

[0116]	聚合物	Mw (g/mol)	PDI (Mw/Mn)	T _d (°C)	T _g (°C)	在 40nm 处 计算的 %T
	比较 实施例	6252	1.63	150	115	80
[0117]	聚 合 物 A	6700	1.62	200	103	75
	聚合物B	6595	1.64	180	100	78

[0118] 然后在KrF和EUV曝光条件下配制并评价上述聚合物。

[0119] 光致抗蚀剂的制备和加工通过以混合物形式将如上制备的4.95g聚合物、0.1g5重量%的Omnova PF656表面活性剂的乳酸乙酯溶液、1.0g1重量%的碱性添加剂(Troger碱)溶液、37.91g异丁酸羟甲酯溶剂(HBM)和156g乳酸乙酯溶剂合并制备正性光致抗蚀剂组合物。

[0120] 使抗蚀剂溶液通过0.01μm PTFE过滤器。将抗蚀剂配制物旋转浇注(spincast)在涂覆有25nm下层的200mm Si晶片上至抗蚀剂厚度为60nm(AR™19, 罗门哈斯电子材料有限公司(Rohm and Haas Electronic Materials LLC))。将该膜在130℃退火90秒,并暴露于EUV光源(NA=0.30;四重(Quad);0.22σ/0.68σ),同时使用开放框阵列(open frame array)以获得对比曲线和通过包含暗视场线条/间距图形的二元掩模。在100℃烘烤经过曝光的晶片60秒,然后用0.26N氢氧化四甲基铵溶液显影60秒。

[0121] 表2概括给出聚合物A和B以及比较聚合物的光刻性质。聚合物B的分辨率极限17nm与聚合物A相比低得多,聚合物B与比较实施例和聚合物A相比明显降低了分辨率极限和LWR,表现出独特的改进。

[0122] 表2

[0123]	聚合物	分辨率极限 (nm)	LWR (nm)	敏感度 (EUV E ₀)	敏感度 (KrF E ₀)
	比较实施例	22	6.4	4 2× 碱	25 2× 碱
	聚合物A	24	7.5	6.2 1×碱	60 1×碱
	聚合物B	17	4.0	6.8 2×碱	37 2×碱

[0124] 图2示出比较实施例、聚合物A和聚合物B在EUV曝光(偶极照明)条件下28nm1:1线条/间隔的并排比较。与比较实施例或聚合物A(采用单体LG1)相比,含聚合物B(采用单体LG2)的光致抗蚀剂具有较低程度的LWR。从表2可以看出,28nm hp线条/间距的俯视SEM图显

示与比较实施例和聚合物A的 LWR分别为6.4和7.5相比,聚合物B具有LWR为4.0的最佳性能。

[0125] 但是,如表2所示,未观察到敏感度的明显改进。敏感度未改进是与常规聚合物A上的离去基团相比,该两种新的离去基团的脱保护效率较低的结果。采用¹H NMR通过将各种单体溶解在50/50二噁烷-d₆/D₂O混合物中来测试三种离去基团的酸催化脱保护速率。搅拌混合物以形成透明无色溶液,加载至5mmNMR管,使用之前储存在-40℃的冷藏室中。在室温和60℃条件下通过向单体的二噁烷-d₆/D₂O溶液中加入等摩尔量的甲磺酸来监测离去基团脱保护速率。将Varian400-MR NMR波谱仪的探针加热至60℃,在NMR管中向该单体溶液中加入甲磺酸,并将样品加载至波谱仪。为了满足(cater)仪器锁定样品所需的时间,从样品加载至仪器开始总计5分钟之后停止收集数据。根据表示甲基丙烯酸形成的乙烯基峰的出现来定量确定脱保护量。

[0126] 表3概括示出离去基团的脱保护动力学研究。如表3所示,与所评价的其它离去基团(需要加热以使脱保护发生)相比,常规聚合物A的离去基团的脱保护效率最高,这是由于有证据证明其在室温下10%的离去基团脱保护。

[0127] 表3

[0128]	离去基团	23 °C	60 °C
	比较实施例	10%脱保护	45%脱保护
	离去基团1	0%脱保护	10%脱保护
	离去基团2	0%脱保护	28%脱保护

[0129] 据认为,改进的图案崩塌边缘(collapse margin)是由于添加的生色团的结构使得疏水性增加导致的(同样通过较低的T_g证明),使得与常规聚合物A相比,酸较慢地扩散通过曝光区域。

[0130] 图2和3示出在35nm膜厚处采用相移掩蔽(EUV曝光)时聚合物B的剂量依赖性(图2)和焦距依赖性(图3)的俯视SEM图。如图所示,聚合物B具有宽曝光宽容度(在14.5mJ/cm²曝光剂量时特征尺寸为22nm至13nm)以及在14.5mJ/cm²和相同特征尺寸下的宽焦距宽容度(focus latitude)。

[0131] 本文公开的所有范围包括端点,端点可以独立地彼此组合。本文使用的后缀“(s)”表示包括修饰术语的单数和复数,因此包括至少一个该术语。“任选的”或“任选地”表示随后描述的事件或情形可能发生,也可能不发生,而且该描述包括事件或情形发生的实例和事件或情形不发生的实例。本文中,“组合”包括 掺混物、混合物、合金或反应产物。

[0132] 描述本发明的内容时使用的术语“一个”、“一种”、“该”等类似表达(尤其在权利要求书的内容中)应解释为涵盖单数和复数,除非另有说明或者清楚指出相反。此外,应注意本文中术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要程度,仅用来将一种元素与另一种进行区分。

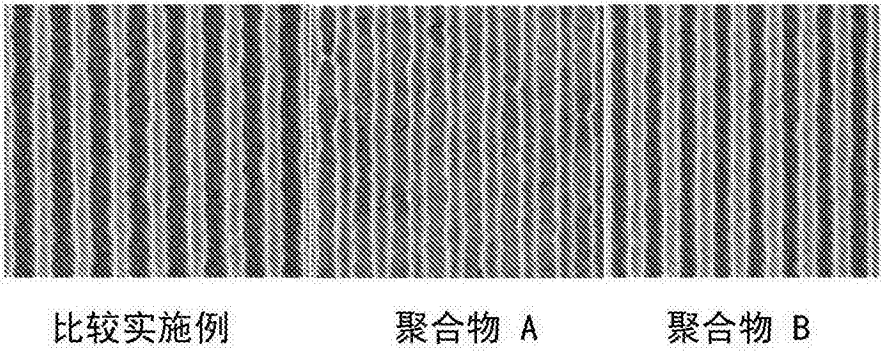


图1

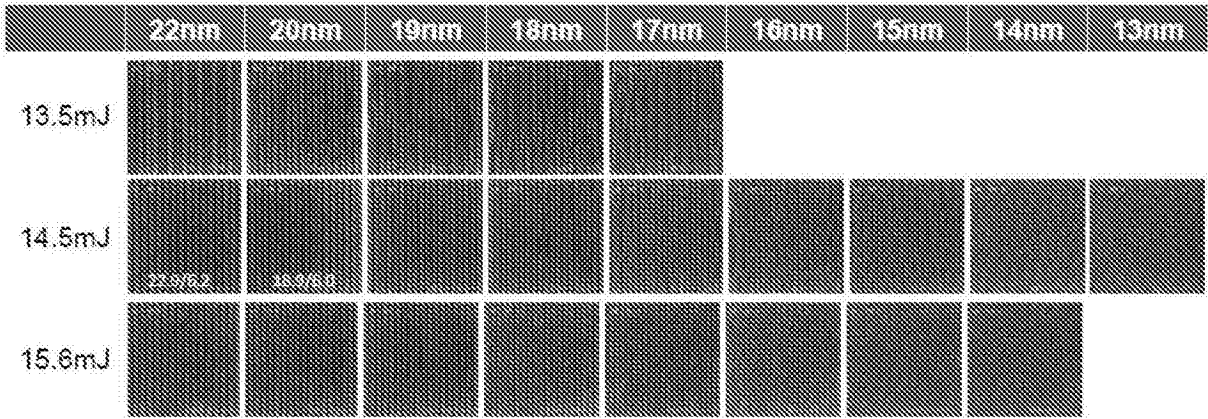


图2

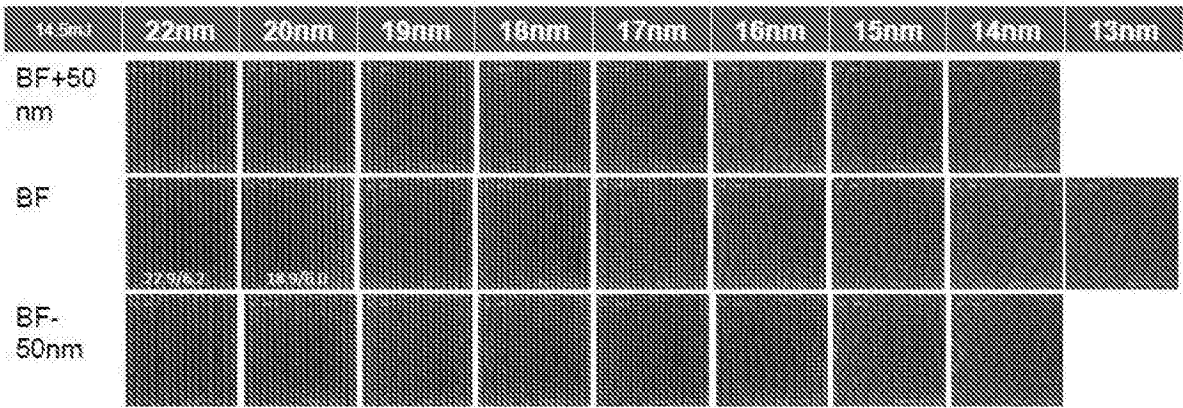


图3