

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F232/08
G03F 7/039
G03F 7/004



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02807763.6

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1215099C

[22] 申请日 2002.3.27 [21] 申请号 02807763.6
[30] 优先权
[32] 2001. 3.30 [33] US [31] 60/280,269
[86] 国际申请 PCT/US2002/009799 2002.3.27
[87] 国际公布 WO2002/079287 英 2002.10.10
[85] 进入国家阶段日期 2003.9.30
[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
[72] 发明人 A·E·费林 F·L·沙德特三世
审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郇 红 马崇德

权利要求书 3 页 说明书 24 页

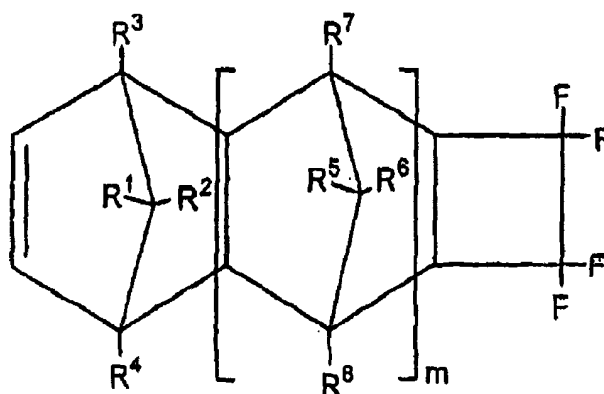
[54] 发明名称 用于微型平板印刷术的多环含氟聚合物及光刻胶

[57] 摘要

公开了用于极远、远和近紫外微型平板印刷术的多环含氟聚合物和光刻胶及相关方法。多环含氟聚合物衍生自包含降冰片二烯与氟代烯烃的多环反应产物的重复单元。聚合物还包含衍生自一种或多种其它单体的重复单元，其它单体为例如氟代烯烃，特别是四氟乙烯，氟代醇或丙烯酸酯。

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

1. 一种含氟聚合物，它包括衍生自至少一种结构 1 的烯键式不饱和和多环化合物的重复单元：



1

5

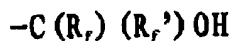
其中：

R^1 - R^8 各自代表氢原子； m 为 0，

和

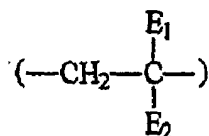
10 一个衍生自氟代烯烃的重复单元，其中氟代烯烃为四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)、全氟-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)、 $CF_2=CF_0(CF_2)_tCF=CF_2$ ，其中 t 为 1 或 2，或 $R_fOCF=CF_2$ ，其中 R_f 为含有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基基团。

15 2. 权利要求 1 的含氟聚合物，进一步包括一个氟代醇基团，该氟代醇基团衍生自至少一种含有具有下列结构的氟代醇基团的烯键式不饱和化合物：



20 其中 R_f 和 R_f' 为相同或不同的含有 1-10 个碳原子的氟代烷基基团或者共同构成 $(CF_2)_n$ ，其中 n 为 2-10，这些氟代烷基基团被指定为 R_f 和 R_f' ，它们可以是部分氟化的烷基基团或完全氟化的烷基基团。

3. 权利要求 1 的含氟聚合物, 进一步包括一种具有下列结构的含酸单体:

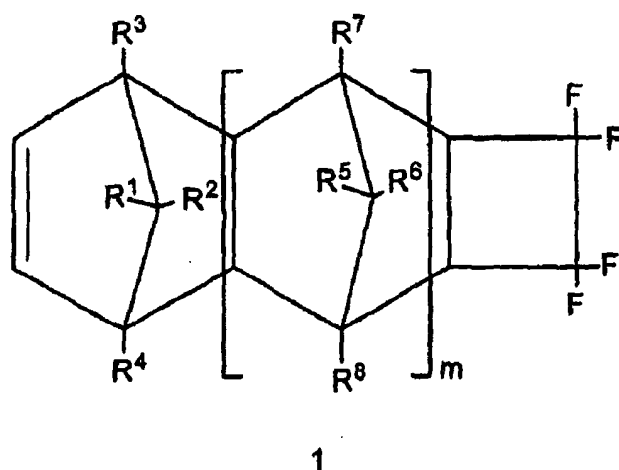


- 5 其中 E_1 为 H 或 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基; E_2 为 CO_2E_3 , SO_3E 或其它酸性基团; 并且 E 和 E_3 为 H 或 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基, 是未取代的或杂原子取代的。

4. 一种光刻胶, 包括

(I) 一种含氟聚合物, 它包括衍生自至少一种结构 1 的烯键式不饱和和多环化合物的重复单元:

10

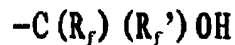


其中:

$\text{R}^1\text{--R}^8$ 各自代表氢原子;

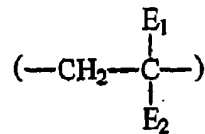
m 为 0,

- 15 一种氟代烯烃, 其中氟代烯烃为四氟乙烯、氯三氟乙烯、六氟丙烯、三氟乙烯、偏二氟乙烯、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 为 1 或 2, 或 $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$, 其中 R_f 为含有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基基团,
- 20 一个氟代醇基团, 该氟代醇基团衍生自至少一种含有具有下列结构的氟代醇基团的烯键式不饱和化合物:



其中 R_f 和 R_f' 为相同或不同的含有 1- 10 个碳原子的氟代烷基基团或者共同构成 $(CF_2)_n$, 其中 n 为 2-10, 这些氟代烷基基团被指定为 R_f 和 R_f' , 它们可以是部分氟化的烷基基团或完全氟化的烷基基团, 和

一种具有下列结构的含酸单体:



10

其中 E_1 为 H 或 C_1-C_{12} 烷基; E_2 为 CO_2E_3 , SO_3E 或其它酸性基团; 并且 E 和 E_3 为 H 或 C_1-C_{12} 烷基, 是未取代的或杂原子取代的, 和

(II) 光活性组分.

15 5. 权利要求 4 的光刻胶, 进一步包括一种溶剂和一种溶解抑制剂, 而且其中光活性组分为光酸产生剂。

用于微型平板印刷术的多环含氟聚合物及光刻胶

相关申请

- 5 在此引入临时申请 60/280,269 的全部内容作为参考。

发明背景

1. 发明领域

10 本发明涉及光成像且特别是用于半导体器件制造中成像的光刻胶（正性的和/或负性的）的应用。本发明还涉及在刻胶（抗蚀剂）及许多其它潜在应用领域用作基体树脂的新型含氟聚合物组合物。

2. 相关技术描述

15 聚合物产品被用作成像及感光系统且特别是光成像系统的组分，如《微型平板印刷术导引》第2版，L. F. Thompson, C. G. Willson 和 M. J. Bowden, 美国化学会, Washington, DC, 1994, 所述。在这种系统中，紫外 (UV) 光或其它电磁辐射撞击含有光活性组分的材料引起该材料中的物理或化学变化。由此产生有用或潜在的图像，可被冲

20 洗成用于半导体器件制造的有用图像。虽然聚合物产品本身可以是光活性的，但一般光敏组合物除了聚合物产品外还包括一种或多种光活性组分。暴露在电磁辐射（例如 UV 光）中时，光活性组分起到改变光敏组合物的流变学状态、溶解性、表面特性、折射率、颜色、电磁特性或其它这类物理或化学特性的作用，如在上述 Thompson 等的出版物中所述。

25 为了反映出半导体器件中亚微水平上的非常细小的特征，需要远或极远紫外 (UV) 区的电磁辐射。一般利用正性刻胶进行半导体制造。在 365 nm (1-线) UV 区使用线型酚醛树脂聚合物和重氮萘醌作为溶解抑制剂的平板印刷术是目前建立的分辨力极限约为 0.35-0.30 微米的芯片技术。在 248 nm 远 UV 区使用对羟基苯乙烯聚合物的平板印刷术是已知的并且分辨力极限为 0.35-0.18 微米。因为随着波长缩短，使较低的分辨力极限进一步降低（即对于 193 nm 成像，分辨力极限为

30 0.18-0.12 微米），对在更短波长的未来光平板印刷术存在着强大的推动力。使用 193 nm 曝光波长（由氟氩 (ArF) 激元激光器得到）的光平板印刷术是使用 0.18 和 0.13 μm 设计规则的未来微电子制造业的领先

候选技术。使用 157 nm 曝光波长(使用 F_2 激光源获得)的光平板印刷术可用于使用 0.100 μm 或更短设计规则的未来微电子制造业。在 193 nm 和更短波长的传统近 UV 和远 UV 有机光刻胶的不透明性排除了其在这些波长的单层方案中的应用可能性。

- 5 一些适于在 193 nm 成像的刻胶组合物是已知的。例如, 包括环烯烃马来酸酐交替共聚物的光刻胶组合物已显示可用于在 193 nm 处半导体的成像(见 F. M. Houlihan 等, *Macromolecules*, 30, 第 6517-6534 页(1997); T. Wallow 等, *SPIE*, Vol. 2724, 第 355-364 页; 和 F. M. Houlihan 等, *Journal of Photopolymer Science and*
10 *Technology*, 10, No. 3, 第 511-520 页(1997))。几种出版物关注的是 193 nm 处的刻胶(即 U. Okoroanyanwu 等, *SPIE*, Vol. 3049, 第 92-103 页; R. Allen 等, *SPIE*, Vol. 2724, 第 334-343 页; 和 *Semiconductor International*, 1997 年 9 月, 第 74-80 页)。包括官能化降冰片烯加成聚合物和/或其 ROMP (开环易位聚合) 聚合物的组合物已经公开
15 (例如 B. F. Goodrich 的 PCT WO 97/33198 (9/12/97))。降冰片二烯的均聚物和其马来酸酐共聚物及它们在 193 nm 平板印刷术方面的应用已经公开(J. Niu 和 J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, No. 5, (1998), 第 667-670 页)。

- 氟代烯烃单体和某些环状不饱和单体的共聚物在美国专利
20 5,177,166 和 5,229,473 中有述, 但它们未公开这些共聚物在任何光敏组合物方面的应用。

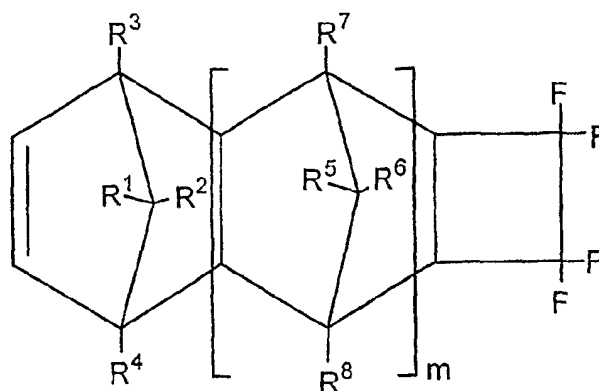
- 既是环状又含氟的某些单体的均聚物和共聚物及其作为光范畴含氟聚合物薄膜中组分的应用见日本公开特许公报平 9(1997)-43856。这篇文献中并未谈到包括多环共聚单体的均聚物或共聚物作为光刻胶
25 组分。另外, 也没有谈到这篇日本公开特许公报中公开的组合物可以用于在波长小于 180 nm 的远紫外区进行成像的光刻胶。

美国专利 5,655,627 公开了一种通过用甲基丙烯酸五氟丙基酯-甲基丙烯酸叔丁酯在溶剂中的共聚物刻胶溶液涂覆硅晶片, 然后在 193 nm 曝光并用二氧化碳临界流体显影来产生底片影调刻胶图像的方法。

- 30 需要可用于 193 nm 或更短波长, 特别是 157 nm 的刻胶组合物, 它们在这些短波长不仅具有高透明性而且具有其它适宜的关键性能, 包括良好的抗等离子刻蚀性和粘合性。

发明概述

本发明涉及一种含氟聚合物，它包括衍生自至少一种结构 1 的烯键式不饱和多环化合物的重复单元：



1

其中：

R^1 – R^8 相同或不同并且各自代表氢原子、卤原子、羧基基团、含有 1-20 个碳原子的烃基团或含有 1-20 个碳原子和至少一个氧、硫或氮原子的取代烃基团；并且

10 m 为 0、1 或 2。

在另一个实施方案中，本发明涉及一种聚合物，它包括二环-[2.2.1]-1,5-庚二烯和氟代烯烃，优选四氟乙烯和氯三氟乙烯的聚合产物。

15 在另一个实施方案中，本发明涉及一种光刻胶组合物，它包括结构 1 的含氟聚合物和一种光活性组分。

在另一个实施方案中，本发明涉及一种通过使用本发明的光刻胶组合物在基材上制造光刻胶图像的方法。

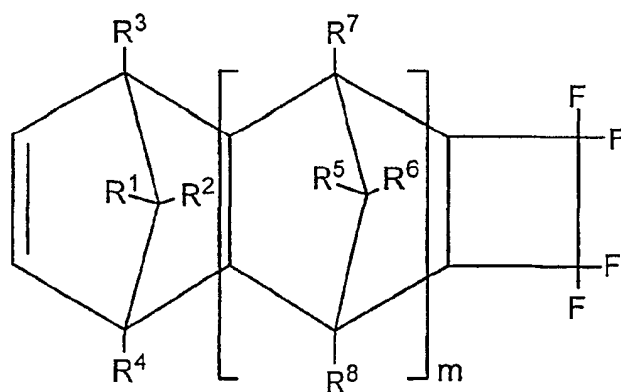
在另一个实施方案中，本发明涉及一种基材上涂覆了光刻胶组合物的制品。

20

优选实施方案详述

含氟聚合物

含氟聚合物包括衍生自至少一种结构 1 的烯键式不饱和多环化合物的重复单元：

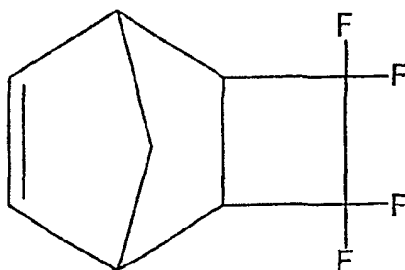


1

其中:

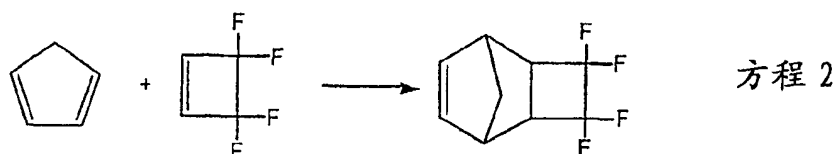
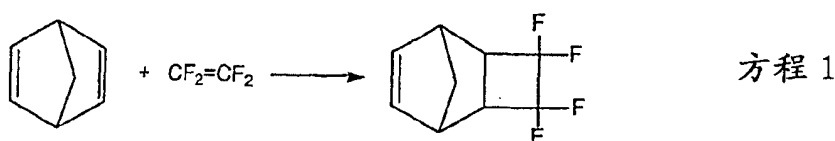
R^1-R^8 相同或不同并且各自代表氢原子、卤原子、羧基基团、含有
 5 1-20 个碳原子的烃基团或含有 1-20 个碳原子和一个或多个杂原子的
 杂原子取代烃基团。 m 值为 0、1 或 2。烃基团可以是直链或支链的，
 链烷烃或链烯烃的，脂环族或芳族的。适宜的杂原子包括氧、氮或硫。
 包含氧作杂原子的烃基团的实例为含有 1-约 20 个碳原子，优选 3-约
 14 个碳原子的羧酸烷基酯基团，或含有 1-约 20 个碳原子的烷氧基基
 10 团。当烃基团为羧酸烷基酯基团时，它可以是羧酸仲或叔烷基酯基团，
 这是优选的，因为这种羧酸烷基酯比羧酸伯烷基酯基团更易断裂。为
 了较短波长处的透明性限制芳族取代基的含量是有用的。一般说，聚
 合物不含芳族基团。

一个代表性的优选烯键式不饱和多环化合物为 3,3,4,4-四氟三环
 15 [4.2.1.0^{2,5}]-7-壬烯 (NB-TEF)，具有下列结构式



NB-TEF

结构 1 的烯键式不饱和多环化合物可通过本领域已知的方法制备。在一个方法中，降冰片二烯或适当挑选的衍生物与氟代烯烃反应，如 Brasen (美国专利 2,928,865 (1960)) 公开且如方程 1 (见下) 所示。在另一个方法中，环戊二烯或适当挑选的衍生物可与 3,3,4,4-四氟环丁烯反应，如 Shozda 和 Putnam (Journal of Organic Chemistry, Vol 27, 第 1557-1561 页 (1962)) 公开且如方程 2 (见下) 所示。



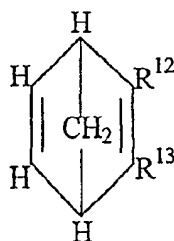
在结构 1 的化合物中存在至少一个多环共聚单体 (即一个含有至少两个环的共聚单体，例如降冰片烯) 是重要的，三个主要原因如下：1) 多环单体具有较高的碳氢比 (C:H)，这样得到的基体聚合物包含这些多环单体的重复单元，一般具有良好的抗等离子刻蚀性；2) 含有衍生自多环单体 (优选可在聚合时完全饱和) 的重复单元的聚合物一般具有良好的透明特性；3) 由多环单体制备的聚合物通常具有较高的玻璃化转变温度，可以改进加工期间的尺寸稳定性。含有衍生自具有高 C:H 比的多环共聚单体的重复单元的聚合物具有较低的 Ohnishi 值 (O.N.)，其中：

$$O.N. = N / (N_c - N_o)$$

N 为聚合物重复单元中原子数， N_c 为聚合物重复单元中碳原子数，而 N_o 为聚合物重复单元中氧原子数。Ohnishi 等发现的一个经验规律 (J. Electrochem. Soc., Solid-State Sci. Technol., 130, 143 (1983)) 揭示聚合物的反应性离子刻蚀 (RIE) 速率与 Ohnishi 值 (O.N.) 呈线性关系。例如，聚降冰片烯具有式 $(C_7H_{10})_n$ 且 $O.N. = 17/7 = 2.42$ 。主要包

括含碳和氢多环部分及较少含氧官能团的聚合物将具有较低的 O.N. 值并且根据 Ohnishi 经验规律具有相应较低(大致以线性方式)的 RIE 速率。

可用于形成结构 1 化合物的适宜多环化合物为二环-[2.2.1]-2,5-庚二烯, 如美国专利 2,928,865 所述种类, 在此引入作为参考。可以使用的优选环状化合物为具有下列结构的二环-[2.2.1]-2,5-庚二烯:

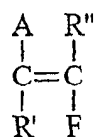


其中 R¹² 和 R¹³ 为氢、含有不超过 6 个碳原子的烷基基团或羧基基团或可水解到那里的基团。可水解 R¹ 和 R² 基团的例子为氰基、乙氧基羰基和二甲基氨基甲酰基。

可用于形成结构 1 化合物的适宜氟代烯烃如美国专利 2,928,865 所述, 在此引入作为参考。

例如, 更一般而言, 可以使用含有至少一个烯键式不饱和化合物的氟代烯烃, 所述化合物含有至少一个与烯键式不饱和碳原子共价相连的氟原子。氟代烯烃可包含 2-约 20 个碳原子并且优选烯烃的不饱和位置在末端位置。在一个实施方案中, 烯键的末端基碳与至少一个氟原子相连并且烯键的剩余碳原子一方面以单键与氢原子、氟、氯或溴原子、或不超过约 10 个碳原子的 ω-氢全氟烷基基团、或不超过约 10 个碳原子的全氟烷基基团相连, 而另一方面以单键与氢原子、氟、氯或溴原子、烷基基团、ω-氢全氟烷基基团、全氟烷基基团或含有至少一个氟、氯或溴原子和烷基的卤代烷基基团、含有 1-约 10 个碳原子的氟代烷基或卤代烷基基团相连。

更具体而言, 氟代烯烃可以具有下列结构:



其中 A 为氟、氯或溴原子、或含有 1-约 10 个碳原子的 ω-氢全氟烷基基团、或含有 1-约 10 个碳原子的全氟烷基基团或含有 1-约 10 个碳原子的全氟烷氧基基团；R' 和 R'' 各自为相同或不同的 A、氢、含有 1-约 10 个碳原子的烷基基团或含有至少一个氟、氯或溴原子和 1-10 个碳原子的卤代烷基基团或者 R' 和 R'' 共同形成环结构。

氟代烯烃的具体实例包括但不限于四氟乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯、偏二氟乙烯、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)、 $\text{CF}_2=\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ ，其中 t 为 1 或 2，及 $\text{R}_f\text{OCF}_2=\text{CF}_2$ ，其中 R_f 为含有 1-约 10 个碳原子的饱和氟代烷基基团。优选的氟代烯烃为四氟乙烯。

已经发现结构 1 的化合物通过聚合方法形成聚合物。如聚合物领域技术人员所熟知，烯键式不饱和化合物进行自由基聚合得到具有衍生自烯键式不饱和化合物的重复单元的聚合物。自由基聚合方法可用于制备衍生自结构 1 的聚合物，后者可任选包含至少一种已知可进行自由基聚合的其它单体。因此例如自由基聚合可用于制备包含结构 1 及另一种重复单元的聚合物，所述另一种重复单元衍生自至少一种含有至少一个与烯键式不饱和碳原子共价相连的氟原子的烯键式不饱和化合物。只含有衍生自全环共聚单体的重复单元并且完全不含衍生自含有一个或多个与烯键式不饱和碳原子相连的氟原子的共聚单体的重复单元的含氟共聚物可以通过乙烯基-加聚和开环易位聚合 (ROMP) 制备。使用镍和钨催化剂的乙烯基-加聚方法公开于下列文献中：

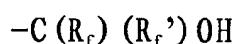
1) Okoroanyanwu U.; Shimokawa, T.; Byers, J. D.; Willson, C. G. J. Mol. Catal. A: Chemical 1998, 133, 93; 2) 转让给 B. F. Goodrich 的 PCT WO 97/33198 (9/12/97); 3) Reinmuth, A.; Mathew, J. P.; Melia, J.; Risse, W. Macromol. Rapid Commun. 1996, 17, 173; 和 4) Breunig, S.; Risse, W. Macromol. Chem. 1992, 193, 2915。开环易位聚合方法公开于上述的文献 1) 和 2)，使用钨和铱催化剂；和 5) Schwab, P.;

Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 100;
及 6) Schwab, P.; France, M.B.; Ziller, J.W.; Grubbs, R.H. Angew.
Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 2039.

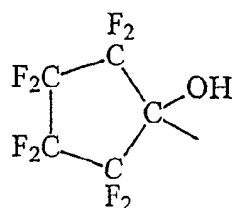
5 优选聚合反应进行形成大于两个重复单元的大分子。优选本发明
聚合物的分子量(Mn)大于 2,000, 优选大于 4,000。

衍生自结构 1 化合物的聚合物可进一步包括一个衍生自氟代烯烃
的重复单元。适宜的氟代烯烃包括上述用于制备结构 1 化合物者。当
氟代烯烃为四氟乙烯时, 所得聚合物用于光刻胶组合物时可具有高玻
璃化转变温度及 157nm 处的低吸收。

10 本发明聚合物可进一步包含一个氟代醇基团。氟代醇基团可衍生
自至少一种含有具有下列结构的氟代醇基团的烯键式不饱和化合物:



15 其中 R_f 和 R_f' 为相同或不同的含有 1-约 10 个碳原子的氟代烷基基
团或者共同构成 $(CF_2)_n$, 其中 n 为 2-10。这些氟代烷基基团被指定为
 R_f 和 R_f' , 它们可以是部分氟化的烷基基团或完全氟化的烷基基团(即
全氟烷基基团)。广而言之, R_f 和 R_f' 为相同或不同的含有 1-约 10 个
碳原子的氟代烷基基团或者共同构成 $(CF_2)_n$, 其中 n 为 2-10。在最后
20 一句话中, 术语“共同构成”表明 R_f 和 R_f' 不是分离的、个别的氟化
烷基基团, 而是共同形成环结构, 如下面 5-元环情况中所示:

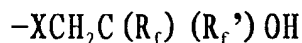


25 按照本发明 R_f 和 R_f' 可以不受限制地为部分氟化烷基基团, 但必
须存在足够的氟化度以赋予氟代醇官能团的羟基(-OH)酸性, 使得羟
基质子在碱性介质, 如氢氧化钠水溶液或氢氧化四烷基铵水溶液中被
基本除去。在本发明的优选情况下, 将有足够的氟取代基存在于氟代
醇官能团的氟化烷基基团中以使羟基基团具有如下 pKa 值: $5 < pKa < 11$ 。

优选 R_f 和 R_f' 独立地为含有 1-5 个碳原子的全氟烷基基团并且最优选 R_f 和 R_f' 均为三氟甲基 (CF_3)。

当本发明的含氟聚合物包含氟代醇时, 氟代醇基团可具有下列结构:

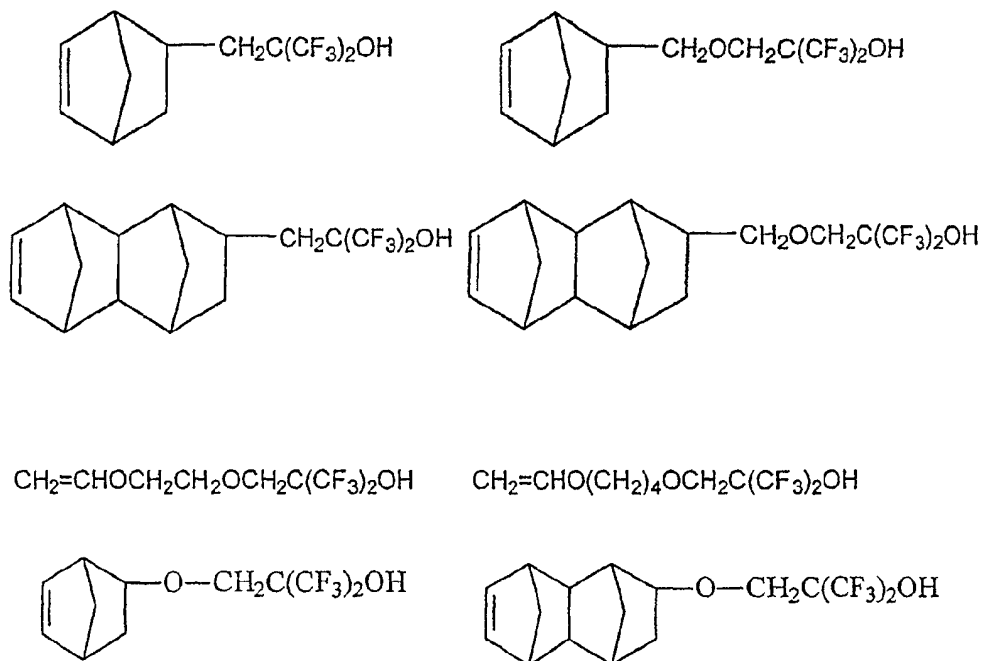
5



其中 R_f 和 R_f' 如上述, X 为元素周期表 (CAS 版) VA 和 VIA 族元素, 例如氧、硫、氮和磷。氧为优选 X 基团。

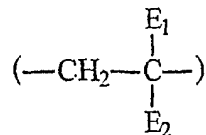
10

下面列出一些含有氟代醇官能团且属于本发明范围内的代表性共聚单体的说明性而非限制性实例:



聚合物可进一步包括至少一种下列结构单元的含酸单体:

15



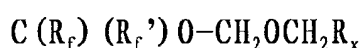
其中 E_1 为 H 或 C_1 - C_{12} 烷基; E_2 为 CO_2E_3 , SO_3E 或其它酸性基团; 并

且 E 和 E₃ 为 H 或 C₁-C₁₂ 烷基, 后者为未取代的或杂原子取代的。适宜的杂原子为氧、氮、硫、卤素或磷原子。当杂原子为氧时, 取代基可包含一个羟基基团。烷基基团可包含 1-约 12 个, 且优选 1-约 8 个碳原子。优选酸性基团为羧酸。优选的其它单体为丙烯酸酯。丙烯酸叔烷基酯如丙烯酸叔丁酯和 2-甲基-2-金刚烷基丙烯酸酯可提供上面讨论的成像所需酸敏感官能团。其它丙烯酸酯, 如丙烯酸和丙烯酸甲酯可用来改进聚合物的粘合性或溶解性。在一个实施方案中可将丙烯酸叔丁酯引入到聚合物中, 它引入了酸敏性叔丁酯基团。对于给定组成而言, 可用于聚合物中的羧酸基团水平取决于所优化的在碱性显影水溶液中进行良好显影所需用量。

另外的极性单体如乙酸乙烯酯也可引入到聚合物中, 以助于水溶液显影或另外改进聚合物性能。

聚合物的氟代醇基团和/或其它酸性基团可包含一个保护基团, 它保护氟代醇基团和/或其它酸性基团(即被保护基团)在这种被保护状态下不显示其酸性。作为一个说明性实例, 叔丁基基团是叔丁酯中的保护基团并且这个保护基团可保护游离酸。在进行解保护(将被保护酸转化为游离酸)时, 酯被转化为相应的酸。

α -烷氧基烷基醚基团是用于氟代醇基团的一种优选保护基团, 可使光刻胶组合物保持高度透明性。所得被保护氟代醇基团具有下列结构:



在这个被保护的氟代醇中, R_f 和 R_f' 如上所述; R_x 为氢或含有 1-10 个碳原子的线性或支化烷基基团。在被保护酸基团中作为有效保护基团的 α -烷氧基烷基醚基团的说明性但非限制性实例为甲氧基甲基醚(MOM)。带有该特殊保护基团的被保护氟代醇可通过使氯甲基甲基醚与氟代醇反应而获得。

上述任何一种其它单体可用于本发明的聚合物中。例如, 此处所述的氟代醇官能团(被保护或解保护)可单独使用或者可与一种或多种其它酸性基团, 如羧酸官能团(解保护的)或羧酸叔丁酯官能团(被保护的)结合使用。

在本发明中，含有被保护基团的组分经常但不总是为引入到组合
物基体聚合物树脂中的带有被保护酸性基团的重复单元。

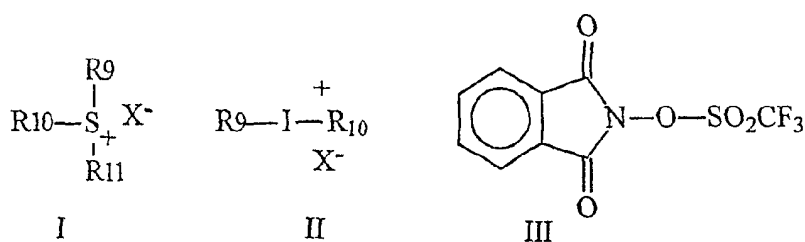
通常被保护的酸性基团存在于一种或多种可聚合形成本发明聚合
物的共聚单体中。或者，在本发明中，聚合物可以这样形成：用含酸
5 的共聚单体聚合，然后可通过适当方法将所得含酸聚合物中的酸性官
能团部分地或全部地转化为带有被保护酸性基团的衍生物。

光刻胶显影

已经发现本发明的含氟聚合物在光刻胶组合物中是有用的。

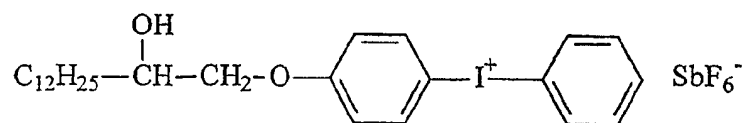
本发明的光刻胶组合物包括至少一种在显影过程期间曝光于光化
10 辐照之下时可产生酸或碱的光活性组分(PAC)。如果曝光于光化辐照
之下产生酸，PAC 被称作光酸产生剂(photoacid generator, PAG)。
如果曝光于光化辐照之下产生碱，PAC 被称作光碱产生剂(photobase
generator, PBG)。

适于本发明的光酸产生剂包括但不限于 1) 鎢盐(结构 I)，2) 碘鎢
15 盐(结构 II)，和 3) 异羟肟酸酯，如结构 III。



在结构 II-IV 中， R_9 - R_{11} 独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基或者
取代或未取代的 C_7 - C_{40} 烷基芳基或芳基烷基。代表性芳基包括但不限
20 于苯基、萘基、蒽和碘鎢。适宜的杂原子取代基包括但不限于一个或
多个氧原子、氮原子、卤素或硫原子。当杂原子为氧时取代基可包含
羟基(-OH)和 C_1 - C_{20} 烷氧基(例如 $C_{10}H_{21}O$)。在结构 III-IV 中阴离子 X^-
可以是，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)。

25 具有特殊用途的碘鎢光酸产生剂具有下列结构：



显影官能团

为了在光刻胶组合物中使用，含氟聚合物应该包含可使光刻胶显影的足够官能团以产生浮雕影像，然后影像曝光于波长 ≤ 365 nm 的紫外辐照下。在一些优选的实施方案中，足量的官能团选自上述的酸和/或被保护的酸性基团。已经发现这些酸或被保护酸性基团使曝光于波长 ≤ 365 nm 的充足紫外辐照时光刻胶的曝光部分溶解于碱性溶液中而未曝光部分不溶于碱性溶液中。

10 为了显影，含氟聚合物中的一个或多个基团应该包含一种或多种含有被保护酸性基团的组分，所述被保护酸性基团通过由光活性化合物(PAC)光解产生的酸或碱的催化作用得到亲水的酸或碱基团。

特定的被保护酸性基团通常基于这样的考虑来选择：它是酸不稳定性的，因此当影像曝光产生光酸时，酸会催化解保护过程并催化产生在水溶液条件下显影所必需的亲水的酸基团。此外，含氟聚合物也可包含未被保护的酸官能团。

碱性显影剂的实例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。具体而言碱性显影剂为含水碱性液体，如含有 0.262 N 氢氧化四甲铵(25℃下显影通常小于或等于 120 秒)或 1 wt% 碳酸钠(30℃下显影通常小于或等于 2 分钟)的全水溶液。

25 当将含水可加工光刻胶涂覆或以另外方式施用到基材上并进行紫外影像曝光时，光刻胶组合物的显影要求基料应该包含足够的酸性基团(例如羧酸基团)和/或被保护酸性基团，它们在曝光时至少部分解保护以使光刻胶(或其它可光成像的涂覆组合物)在含水碱性显影剂中可加工。

在本发明的一个实施方案中，聚合物含有一个或多个被保护基团，聚合物在曝光时将作为亲水基团的羧酸转化为光生酸。这种被保护酸性基团包括但不限于 A) 能够形成或重排为三级阳离子的酯，B) 内酯酯，C) 缩醛酯，D) β -环酮酯，E) α -环醚酯，和 F) MEEMA(甲基丙烯酸

甲氧基乙氧基乙基酯)及其它由于邻位协助作用而易于水解的酯。种类 A 的一些具体实例为叔丁基酯、2-甲基-2-金刚烷基酯、及异冰片酯。种类 B 的一些具体实例为 3- γ -丁内酯基、2- γ -丁内酯基、mavalonic 内酯、3-甲基-3- γ -丁内酯基、3-四氢呋喃基、和 3-氧代环己基。种类 C 的一些具体实例为 2-四氢吡喃基、2-四氢呋喃基、和 2,3-亚丙基-1-碳酸酯基。种类 C 的其它实例包括来自乙烯基醚加成的各种酯, 例如乙氧基乙基乙烯基醚、甲氧基乙氧基乙基乙烯基醚、和乙酰氧基乙氧基乙基乙烯基醚。

特别优选的酸性基团为可通过使用含有六氟异丙醇的单体引入的六氟异丙醇基团。部分或全部六氟异丙醇基团可被保护为例如酸不稳定性烷氧基甲基醚或叔丁基碳酸酯。

含有被保护酸性基团的组分实例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, 上述被保护酸基团在暴露于光生酸或碱中时产生作为亲水基团的醇。

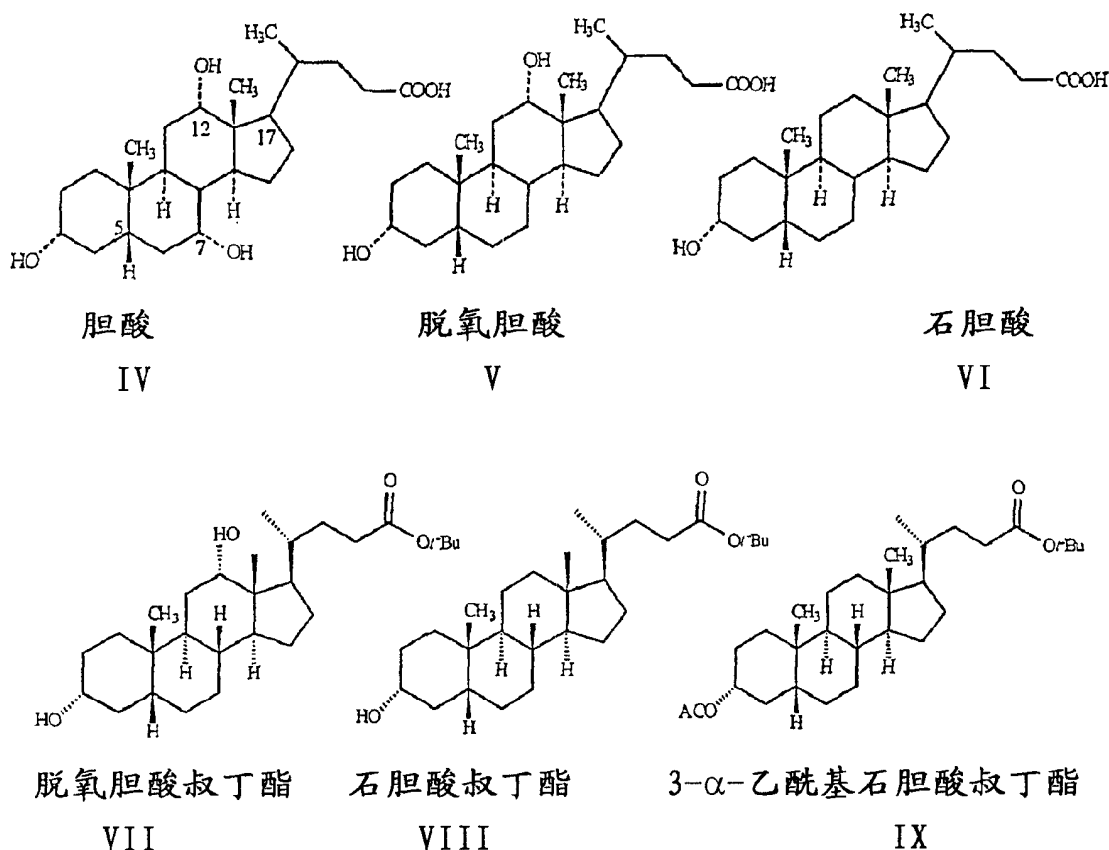
在负性光刻胶层的情况中, 在显影期间, 使用临界流体或有机溶剂, 将未曝光于紫外辐射的光刻胶层部分除去, 而在显影期间, 曝光的部分基本不受影响。

溶解抑制剂和添加剂

在本发明的光刻胶组合物中可以使用各种溶解抑制剂。理想地说, 用于远和极紫外区刻胶(例如 193 nm 刻胶)的溶解抑制剂(DIs)应该设计为/选择成能够满足多种材料需要: 包括溶解抑制性、抗等离子刻蚀性、和包含给定 DI 添加剂的刻胶组合物的粘结行为。有些溶解抑制化合物在刻胶组合物中还可用作增塑剂。

许多胆汁盐酯(即胆酸盐酯)在本发明组合物中可特别用作 DIs。已知胆汁盐酯是深紫外刻胶的有效溶解抑制剂, 该工作是 Reichmanis 等在 1983 年开始的(E. Reichmanis 等, “取代基对 2-硝基苄基酯深紫外刻胶光敏性的影响”, J. Electrochem. Soc. 1983, 130, 1433-1437.) 胆汁盐酯作为特别诱人的 DIs 选择的几个原因包括其从自然来源的易得性、其具有高脂环碳含量、而且特别是其在电磁波频谱的深和真空紫外区(本质上也就是远和极远紫外区)是透明的(例如它们在 193 nm 是高度透明的)。另外, 胆汁盐酯还因为可以根据羟基取代和官能化程度而设计为具有大范围疏水亲水相容性也是诱人的 DI 选择。

适于用作本发明添加剂和/或溶解抑制剂的代表性胆汁酸和胆汁酸衍生物包括但不限于下列所述者：胆酸(IV)、脱氧胆酸(V)、石胆酸(VI)、脱氧胆酸叔丁基酯(VII)、石胆酸叔丁基酯(VIII)、和 3- α -乙酰基石胆酸叔丁基酯(IX)。包括化合物 VII-IX 的胆汁酸酯是本发明优选的溶解抑制剂。



本发明并不限于使用胆汁酸酯及相关化合物作为溶解抑制剂。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)，可在本发明的某些应用中使用。重氮萘醌和重氮香豆素一般适用于为较高波长紫外光(例如 365 nm 及或许 248 nm)成像设计的刻胶组合物。这些溶解抑制剂在为 193 nm 或更低波长紫外光成像设计的刻胶组合物中一般不是优选的，因为这些化合物在该紫外区吸收强烈，并且对于多数在这些低紫外波长区的应用通常不够透明。

溶剂：

本发明的光刻胶可用诸如氯苯、甲乙酮、环己酮或丙二醇甲醚乙

酸酯溶剂配制。溶剂可以为氯苯和甲乙酮或丙二醇甲醚乙酸酯和环己酮。

其它组分

本发明的光刻胶组合物可包括任选的其它组分。可以添加的其它组分的实例包括但不限于碱、表面活性剂、分辨力增强剂、增粘剂、残余物减薄液(residue reducers)、涂布助剂、增塑剂、和 Tg(玻璃化转变温度)改性剂。

加工步骤

为了进行微型平板印刷术，将本发明的光刻胶组合物施涂在适当的基材如半导体工业中常用的微电子晶片上。实例包括但不限于硅晶片。随后将溶剂干燥。

成像曝光

本发明的光刻胶组合物在电磁波频谱的紫外区域且特别是波长 ≤ 365 nm 的区域是敏感的。本发明的光刻胶组合物的影像曝光可以在许多不同的紫外波长区域进行，所述波长包括但不限于 365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm 和更低波长。影像曝光优选在 248 nm, 193 nm, 157 nm 或更低波长的紫外区进行；更优选在 193 nm, 157 nm 或更低波长的紫外区进行；并且更加优选在 157 nm 或更低波长的紫外区进行。影像曝光可用激光器或等同设备进行数字化曝光或者使用光掩膜进行非数字化曝光。优选使用激光器的数字化成像。用于本发明组合物数字化成像的适宜激光器设备包括但不限于在 193 nm 进行紫外输出的氩-氟激光元激光器、在 248 nm 进行紫外输出的氩-氟激光元激光器和在 157 nm 输出的氟(F2)激光器。如上所述，因为使用较低波长紫外光进行影像曝光对应较高的分辨力(更低的分辨力极限)，所以使用较低波长(例如 193 nm 或 157 nm 或更低)比使用较高波长(例如 248 nm 或更高)更为优选。具体而言，基于此原因在 157 nm 成像比在 193 nm 成像更为优选。

本发明光刻胶可用于 365 nm (I-线)，248 nm (KrF 激光器)，特别是 193 nm (ArF 激光器)和 157 nm (F2 激光器)微型平板印刷术。这些光刻胶在供在亚-0.1 微米范围进行特征尺寸成像之用方面是至关重要的。

术语表

化合物/单体

CFC-113	1, 1, 2-三氯三氟乙烷
DMF	二甲基甲酰胺
TFE	四氟乙烯 (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)
NB	降冰片烯=二环[2.2.1]-2-庚烯 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
NB-TFE	3, 3, 4, 4-四氟-三环[4.2.1.0 ^{2,5}]-7-壬烯, CAS#3802-76-4
THF	四氢呋喃 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
Perkadox [®] 16N	二(4-叔丁基环己基)过碳酸氢酯 (peroxydicarbonate) Noury Chemical Corp., Burt, NY
HFIBO	六氟异丁烯过氧化物
TBA	丙烯酸叔丁酯

常规

极远 UV	10 nm-200 nm 的紫外电磁波频谱区域
远 UV	200 nm-300 nm 的紫外电磁波频谱区域
UV	10 nm-390 nm 的紫外电磁波频谱区域
近 UV	300 nm-390 nm 的紫外电磁波频谱区域
M_n	给定聚合物的数均分子量
M_w	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 为吸光度, $=\text{Log}_{10}(1/T)$ 和 b=膜的厚度, 单位为微米, 其中 T=下面定义的透光率。
透光率	透光率, T=透过样品的辐射功率与入射到样品上的辐射功率比并且是在特定波长 μ 下测定的
Tg	玻璃化转变温度

实施例

所有的温度均为摄氏温度，所有的质量计量均以克为单位，和所有的百分比均为重量百分比，但聚合物组成的为摩尔百分比。

- 5 玻璃化转变温度(T_g)是通过 DSC(差示扫描式量热法)以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热速率测定的，记录的是第二次加热的数据。所用 DSC 装置为由 TA Instruments, Wilmington, DE 制造的 DSC2910 型仪器。

实施例

- 10 对比例 1A: TFE/降冰片烯共聚物:

向 400 mL 不锈钢压力容器中加入溶解在 120 mL CFC-113 中的 33 g (0.35 mol) 降冰片烯的溶液。加入 Perkadox[®] 16 N (1.20 g)。将容器封闭、用氮气吹扫、冷却、抽真空并加入 40 g (0.40 mol) TFE。振荡下将容器加热至 50°C 并保持 18 hr，内压由 200 psi 下降至 167 psi。
15 将容器冷却、放气并使用额外的 CFC-113 回收液体物料进行漂洗。通过沉淀 CFC-113 溶液将聚合物分离到过量的甲醇中。过滤白色固体并在约 65°C 于真空烘箱中干燥过夜。分离得到 29.7 g (41%) 白色聚合物；GPC (MEK) M_w 10000, M_n 2900, M_w/M_n 3.57。分析得：C, 54.60; H, 5.05; F, 31.21。由 C% 计算聚合物组成，含 52 mol% TFE 和 48 mol%
20 降冰片烯。

对比例 1B: TFE/降冰片烯共聚物:

- 通过对比例 1A 的步骤制备另一个 TFE/降冰片烯共聚物样品，使用 47 g (0.5 mol) 降冰片烯、120 mL CFC-113、1.6 g Perkadox[®] 16 N
25 和 50 g (0.50 mol) TFE，聚合反应在 40°C 进行 18 hr。分离得到 19.7 g (20%) 白色聚合物；GPC (MEK) M_w 10600, M_n 3700, M_w/M_n 2.89 特性粘度 0.0195 (MEK)。分析得：C, 58.33; H, 5.63; F, 33.13。由 C% 计算聚合物组成，含 46 mol% TFE 和 54 mol% 降冰片烯。由 DSC 测定的玻璃化转变温度为 152°C 并且其在 157 nm 处的吸光度为 $1.3\ \mu\text{m}^{-1}$ ，
30 证明与下面实施例 1 的聚合物相比，该共聚物具有较低的玻璃化转变温度和较差的透明度。

制备下面实施例中使用的 NB-TFE 单体:

通过与 U. S. 2,928,865 实施例 1 所述基本相同的步骤使四氟乙
烯(1 当量)和降冰片二烯(1.25 当量)在密封的金属压力容器中于 180
℃反应 8 小时制备 NB-TFE 单体。通过旋带蒸馏纯化产物得到三环共
5 聚单体的纯馏分(45mmHg 下沸点为 67℃)。

实施例 1: 由单体 TFE 和 NB-TFE 合成聚合物:

向 200 mL 不锈钢压力容器中加入 46.1 g NB-TFE、75 mL 1,1,2-
三氯三氟乙烷和 1.0 g Perkadox[®] 16 N 引发剂。将容器封闭、在干
10 冰中冷却、抽真空并加入 36 g 四氟乙烯(TFE)。然后,在 50℃搅拌容
器中物料 18 hr。将容器冷却至室温并放气至 1 个大气压。使用额外
的 1,1,2-三氯三氟乙烷从容器中排出半透明凝胶状溶液进行漂洗。让
该物料进行空气干燥。将聚合物溶解在四氢呋喃中并沉淀到过量的甲
醇中。于 85℃真空烘箱中干燥该固体得到 18.0 g 白色聚合物;GPC(MEK)
15 Mn 9400, Mw 13100; Mw/Mn 1.40; Tg 228℃(DSC)。分析得: C, 46.26;
H, 2.90; F, 49.80。¹⁹F NMR-95 至-122(多重峰, 4F 来自 TFE 而 2F
来自 NB-TFE), -124.4(dd, 2F 来自 NB-F-OH)。对谱线进行积分, 计
算聚合物组成, 含 53% TFE 和 47%NB-TFE。对厚度为 88.4 nm 和 102.9
nm 的旋转铸造膜测量的 157 nm 处的吸光度为 0.69 μm⁻¹。

20

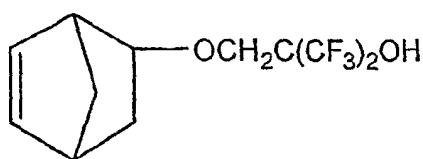
实施例 2: 由单体 TFE、降冰片烯和 NB-TFE 合成聚合物:

根据实施例 1 的步骤,使用 11.3 g 降冰片烯、23.0 g NB-TFE、
75 mL 1,1,2-三氯三氟乙烷、1.0 g Perkadox[®] 16 N 和 36 g TFE。
将聚合得到的清澈溶液加入到过量甲醇中。将沉淀的聚合物溶解在四
25 氢呋喃中并通过将所得溶液加到过量甲醇中进行沉淀。干燥后,得到
21.2 g 白色聚合物;GPC(MEK) Mn 6000, Mw 10500; Mw/Mn 1.73; Tg
166℃(DSC)。分析得: C, 53.07; H, 4.48; F, 41.80。¹⁹F NMR-95 至
-122(多重峰, 4F 来自 TFE 而 2F 来自 NB-TFE), -124.4(dd, 2F 来自
NB-F-OH)。对谱线进行积分, 聚合物中 TFE 与 NB-TFE 的比例为 74:26。

30

实施例 3: 由单体 TFE、NB-F-OH 和 NB-TFE 合成聚合物:

使用下列步骤制备单体 NB-F-OH:



NB-F-OH

用氮气吹扫装有机机械搅拌器、加料漏斗和氮气进气管的干燥圆底烧瓶并加入 19.7 g (0.78 mol) 95% 的氢氧化钠和 500 mL 无水 DMF。将
 5 搅拌过的混合物冷却到 5℃ 并滴加 80.1 g (0.728 mol) 外-5-降冰片烯-2-醇使温度保持在 15℃ 以下。将所得混合物搅拌 1 hr。在室温滴加 HFIBO (131 g, 0.728 mol) (根据 2001 年 11 月 11 日出版的 PCT Int. Appl. WO 00/66575 A2 的实施例 1 步骤所述制备)。将所得混合物在室温搅拌过夜。加入甲醇 (40 mL) 并在减压下于旋转蒸发器中除去大部分
 10 DMF。用 200 mL 水处理残液并加入冰醋酸直至 pH 为约 8.0。用 3×150 mL 乙醚提取含水混合物。用 3×150 mL 水和 150 mL 盐水洗合并的乙醚提取液，用无水硫酸钠干燥并在旋转蒸发器上浓缩得到油状物。在 0.15-0.20 托和 30-60℃ 罐温下进行库格尔若 (Kugelrohr) 蒸馏得到 190.1 g (90%) 产物。¹H NMR (δ, CD₂Cl₂) 1.10-1.30 (m, 1H), 1.50 (d, 1H), 1.55-1.65 (m, 1H), 1.70 (s, 1H), 1.75 (d, 1H), 2.70 (s, 1H),
 15 2.85 (s, 1H), 3.90 (d, 1H), 5.95 (s, 1H), 6.25 (s, 1H)。对以同样方式制备的另一个样品进行元素分析。C₁₁H₁₂F₆O₂ 计算值: C, 45.53; H, 4.17; F, 39.28。实验值: C, 44.98; H, 4.22; F, 38.25。

20 实施例 4: 由单体 TFE、NB-F-OH 和 NB-TFE 合成聚合物:

根据实施例 1 的步骤进行, 使用 52.3 g NB-F-OH、11.5 g NB-TFE、75 mL 1,1,2-三氯三氟乙烷、1.0 g Perkadox[®] 16 N 和 36 g TFE。将聚合得到的清澈溶液加入到过量己烷中。将沉淀的聚合物在真空烘箱中干燥得到 12.0 g 白色聚合物; GPC (MEK) Mn 4800, Mw 6900; Mw/Mn
 25 1.45; Tg 149℃ (DSC)。分析得: C, 42.10; H, 3.42; F, 45.22。¹⁹F NMR -75.6 (s, 6F 来自 NB-F-OH), -95 至 -122 (多重峰, 4F 来自 TFE 而 2F 来自 NB-TFE), -124.4 (dd, 2F 来自 NB-TFE)。对谱线进行积分, 计算聚合物组成, 含 45% TFE、47% NB-F-OH 和 8% NB-TFE。对厚度为

291.2 nm 和 235.1 nm 的旋转铸造膜测量的 157 nm 处的吸光度为 $0.84 \mu\text{m}^{-1}$ 。

实施例 5: 由单体 TFE、NB-F-OH、NB-TFE 和丙烯酸叔丁酯合成聚合物:

5 根据实施例 1 的步骤进行, 使用 40.0 g NB-F-OH、5.8 g NB-TFE、1.54 g 丙烯酸叔丁酯、75 mL 1,1,2-三氯三氟乙烷、0.6 g Perkadox[®] 16 N 和 42 g TFE。将聚合得到的清澈溶液加入到过量己烷中。将沉淀的聚合物在真空烘箱中干燥得到 12.0 g 白色聚合物; GPC(MEK) Mn 6200, Mw 9500; Mw/Mn 1.53; Tg 146°C (DSC)。分析得: C, 44.36; H, 4.00; F, 40.16。¹⁹F NMR-75.6 (s, 6F 来自 NB-F-OH), -95 至 -122 (多重峰, 4F 来自 TFE 而 2F 来自 NB-TFE), -124.4 (dd, 2F 来自 NB-F-OH)。分析其 ¹³C NMR 谱, 计算聚合物组成, 含 41% TFE、39%NB-F-OH、5% NB-TFE 和 16% 丙烯酸叔丁酯。对厚度为 101.9 nm 和 88.7 nm 的旋转铸造膜测量的 157 nm 处的吸光度为 $1.73 \mu\text{m}^{-1}$ 。

15

实施例 6: 由单体 TFE、NB-F-OH、NB-F-O-MOM 和 NB-TFE 合成聚合物:

根据实施例 1 的步骤进行, 使用 34.8 g NB-F-OH、30.1 g NB-F-O-MOM (被甲氧基甲基醚保护的 NB-F-OH, 通过在碱存在下使 NB-F-OH 与氯甲基甲基醚反应制备)、5.8 g NB-TFE、75 mL 1,1,2-三氯三氟乙烷、1.0 g Perkadox[®] 16 N 和 36 g TFE。将聚合得到的清澈溶液加入到过量己烷中。将沉淀的聚合物在真空烘箱中干燥得到 10.4 g 白色聚合物; GPC(MEK) Mn 5100, Mw 6900; Mw/Mn 1.35; Tg 121°C (DSC)。分析得: C, 41.91; H, 3.50; F, 41.86。¹⁹F NMR-75.6 (s, 6F 来自 NB-F-OH), -73.8 (s, 6F 来自 NB-F-O-MOM), -95 至 -122 (多重峰, 4F 来自 TFE 而 2F 来自 NB-TFE), -124.4 (dd, 2F 来自 NB-F-OH)。对其 ¹³C NMR 谱进行积分, 计算聚合物组成, 含 49% TFE、26%NB-F-OH、19%NB-F-O-MOM 和 6%NB-TFE。对厚度为 100.2 nm 和 87.2 nm 的旋转铸造膜测量的 157 nm 处的吸光度为 $1.11 \mu\text{m}^{-1}$ 。

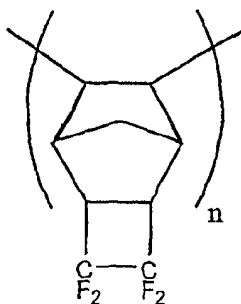
25

30

实施例 7: 由单体 NB-TFE 合成均聚物:

在氮气下, 将 $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$ (0.338 g, 0.862 mmol) 和 AgSbF₆ (0.596 g, 17.2 mmol) 溶解在 20 mL 氯苯中。将所得混合物在室温搅

拌 40 分钟, 在此期间 AgCl 从反应混合物中沉淀出来。过滤反应混合物, 并将滤液加入到溶解在 100 mL 氯苯中的 NB-TFE (16.56 g, 86.2 mmol) 溶液中。将所得溶液在室温搅拌 6 天, 随后通过在己烷 (500 mL) 中沉淀分离聚 (NB-TFE), 然后过滤并在真空下干燥。聚 (NB-TFE) 的产量 = 6.4 g。光谱数据与下面所述的乙烯基加成聚合物的一致:



氟 NMR 显示了两个比例为 1:1 的多重峰: ^{19}F NMR (丙酮- d_6)-111.9 (多重)、-125.3 (多重)。GPC: $M_n = 9340$; $M_w = 24425$; $M_w/M_n = 2.62$ 。制备 5 wt % 的 2-庚酮溶液以供旋涂, 对薄膜样品进行旋涂, 测定在 157 nm 处的吸光系数给出如下结果: 在 157 nm 下吸光系数 = $2.63\mu\text{m}^{-1}$ 。测量的聚 (NB-TFE) 在 157 nm 的吸光系数比所报道的聚降冰片烯本身的吸光系数小好几个数量级: 对于聚降冰片烯, 在 157 nm 下吸光系数 = $6.1\mu\text{m}^{-1}$ [见 R. R. Kunz, T. M. Bloomstein, D. E. Hardy, R. B. Goodman, D. K. Downs, 和 J. E. Curtin, “157-nm 刻胶设计展望”, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3678 (Pt. 1, Advances in Resist Technology and Processing (刻胶技术和加工进展) XVI), 13-23 页, 1999]。

实施例 8: 使用聚 (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/丙烯酸叔丁酯) 成像:
制备下列配方并在磁力搅拌下过夜:

组 分	Wt. (gm)
实施例 5 制备的聚 (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA) (41/39/5/16, 由 ^{13}C NMR 分析)	0.483
2-庚酮	4.268
溶解在 2-庚酮中的 6.82%(wt) 的三苯基铈 nonaflate 溶液, 经 0.45 μm PTFE 注射器 过滤器过滤	0.249

使用 Brewer Science Inc. 的 100CB 型组合旋涂机/热板, 在直径为 4 in. 的 “P” 型<100>取向硅晶片上进行旋涂。显影在 Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer (790 型) 上进行。

晶片是通过沉积 5 mL 六甲基二硅氮烷 (HMDS) 底漆并以 5000 rpm 旋转 10 秒制备的。随后将 1-3 mL 经过 0.45 μm PTFE 注射器过滤器过滤的上述溶液沉积并以 3000 rpm 旋转 60 秒, 并且在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 60 秒。

248 nm 成像是通过将涂覆晶片曝光于如下获得的光照而完成的:
由 ORIEL 82421 型太阳模拟器 (1000 W) 产生的宽带紫外光经过 248 nm 干扰滤光片, 在 248 nm 通过约 30% 的能量。曝光时间为 180 秒, 提供无衰减剂量 123 mJ/cm^2 。通过使用带有 18 个不同中性光学密度位置的蒙板, 可以产生各种曝光剂量。曝光后将已曝光晶片在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 120 秒。晶片在氢氧化四甲铵 (TMAH) 水溶液 (OHKA NMD-3, 2.38% TMAH 水溶液) 中显影 60 秒, 得到正像图案, 定透剂量为约 26 mJ/cm^2 。

实施例 9: 使用聚 (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/丙烯酸叔丁酯) 成像:
制备下列配方并在磁力搅拌下过夜:

组 分	Wt. (gm)
实施例 5 制备的聚 (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA) (41/39/5/16, 由 ^{13}C NMR 分析)	0.433
2-庚酮	4.268
石胆酸叔丁酯	0.050
溶解在 2-庚酮中的 6.82%(wt) 的三苯基铈 nonaflate 溶液, 经 0.45 μm PTFE 注射器 过滤器过滤	0.249

加工按实施例 8 进行。得到正像图案, 定透剂量为约 10 mJ/cm²。

- 5 实施例 10: 使用聚 (TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE) 成像:
制备下列配方并在磁力搅拌下过夜:

组 分	Wt. (gm)
实施例 6 制备的聚 (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-O-MOM) (49/26/6/19, 由 ^{13}C NMR 分析)	0.483
2-庚酮	4.268
溶解在 2-庚酮中的 6.82%(wt) 的三苯 基铈 nonaflate 溶液, 经 0.45 μm PTFE 注射器过滤器过滤	0.249

- 10 加工按实施例 8 进行, 但曝光时间为 30 秒, 提供的无衰减剂量
为 20.5 mJ/cm², 并且曝光后烘烤温度为 100℃。得到正像图案, 显示
部分定透的剂量为约 4.3 mJ/cm²。

实施例 11: 使用聚 (TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE) 成像:
制备下列配方并在磁力搅拌下过夜:

组 分	Wt. (gm)
实施例 6 制备的聚 (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-OMOM) (49/26/6/19, 由 ^{13}C NMR 分析)	0.408
2-庚酮	4.268
石胆酸叔丁酯	0.075
溶解在 2-庚酮中的 6.82%(wt) 的三苯 基钨 nonaflate 溶液, 经 0.45 μm PTFE 注射器过滤器过滤	0.249

加工按实施例 8 进行。得到正像图案, 定透剂量为约 34 mJ/cm²。