

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93128730

※ 申請日期：93. 9. 22

※IPC 分類：

G03F1/00

一、發明名稱：(中文/英文)

顯微蝕刻之低多分散性光可成像丙烯酸聚合物，光阻及方法

LOW-POLYDISPERSITY PHOTOIMAGEABLE ACRYLIC POLYMERS,
PHOTORESISTS AND PROCESSES FOR MICROLITHOGRAPHY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.威廉 柏朗 法藍漢

FARNHAM, WILLIAM BROWN

2.邁可 弗瑞德

FRYD, MICHAEL

3.法蘭克 雷納德 史古特三世

SCHADT, FRANK LEONARD III

國 籍：(中文/英文)

1.-3.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年09月22日；60/505,038

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於光成像及光阻組合物之低多分散性丙烯酸聚合物，及關於使用這些組合物之光成像方法。本發明之低多分散度聚合物係使用受控自由基聚合(CRP)技術(例如，RAFT(可逆加成斷片鏈轉移)聚合反應)製成。

【先前技術】

聚合物產物可作為影像及感光系統(特別為感光系統)之組份。在此種系統中，紫外線(UV)或其它電磁輻射照射到含光活性組份之材質，在該材質內誘發物理或化學變化。因此產生有用的影像或潛像，其可經加工處理，製成可用於半導體器件製造之有用影像。

就以次微米程度存在於半導體器件之影像特徵而言，需要遠或極遠紫外線(UV)之電磁輻射。以248奈米曝光之光石版印刷術目前在商業上使用，且目前將193奈米曝光用於使用0.13微米及更低之設計規定之微電子產物製造。使用157奈米曝光之光石版印刷術可能需要0.07微米或較低之設計規定。

亦對於研發可預先控制以製備具有明確需要的結構及分子量之聚合物之聚合方法愈來愈有興趣。達成此種結果之方法之一為藉由"活性聚合反應"之方法。與藉由習知聚合方法比較，於合成具有預先可清楚定義之結構及分子量與窄分散性之聚合物期間，此種方法可提供高度控制性。

已揭示自丙烯酸、苯乙烯及挑選之其它乙烯基單體製備

低多分散性聚合物之RAFT (可逆加成斷片鏈轉移)聚合法 (WO 98/01478、WO 99/31144及EP 0 910,587)。這些自RAFT衍生之聚合物之應用領域包括影像及電子產品(例如，光阻)。

T.-Y Lee 等人在 (Advances in Resist Technology and Processing XX, Theodore H. Fedynyshyn, Editor, Proceedings of SPIE、Vol. 5039 (2003)、pp 548-557)中已揭示使用RAFT方法製備丙烯酸酯三元共聚物之步驟。

仍然需要於157-248奈米處具高透明性之光阻及可製備具愈來愈小之特徵大小之電子元件之良好方法。

【發明內容】

本發明係提供一種低多分散性丙烯酸聚合物，其含有：

- a. 衍生自選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之群組之丙烯酸單體之重複單位；及
- b. 選自氟醇、經保護之氟醇及經保護之酸基之官能基，其中該經保護酸基之保護基團含有至少5個碳原子。

本發明第二方面亦提供光阻，其含有：

- a. 光活性組份；及
- b. 含有至少一種重複單元之低多分散性聚合物，該至少一種重複單元係衍生自選自以下之群組之丙烯酸單體：丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

本發明第三方面係提供一種形成覆膜基材之方法，其包括：

- 1. 以含以下組份之混合物塗覆基材：

a. 含重複單元之低多分散性聚合物，該重複單元係衍生自選自以下之群組之丙烯酸單體：丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；

b. 光活性組份；及

c. 溶劑；並

2. 蒸發溶劑。

本發明第四方面係提供一種在基材上形成光阻之方法，其包括

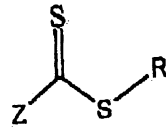
a. 在基材上形成光阻層，其中該光阻含有本發明之低多分散性共聚物、及光活性組份；

b. 順影像曝露光阻層至光化輻射下以形成影像區及非影像區；且

c. 將具有影像區及非影像區之已曝光光阻層顯像以在該基材上形成光阻影像。

本發明亦提供藉由本發明之塗覆及影像方法製備之覆膜及/或成像基材。

本發明亦提供一種製備低多分散性聚合物之方法，其包括於自由基源及鏈轉移劑存在下，聚合含第一丙烯酸單體(其含有選自以下之群組之官能基：氟醇、經保護之氟醇及經保護之酸基，其中該經保護之酸基之保護基含有至少5個碳原子)及一或多種其它丙烯酸單體之單體混合物以製備丙烯酸共聚物，其中鏈轉移劑之轉移常數在自0.1至500範圍內，且該鏈轉移劑具有以下結構：



其中：

R=烷基、烯基、芳基、芳烷基、經取代烷基、經取代芳基、碳環或雜環、烷硫基、烷氧基、或二烷基胺基；且Z=H、烷基、芳基、芳烷基、經取代烷基、經取代芳基、碳環或雜環、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳氧氧基羰基、羧基、鹽氧基、胺甲鹽基、氰基、二烷基-或二芳基-膦基、或二烷基-或二芳基-次膦基。

本發明亦係關於藉由本發明之聚合法製成之聚合物。

【實施方式】

就本發明而言，低多分散性聚合物為其多分散性明顯低於藉由習知自由基聚合法所製成聚合物之聚合物。在習知自由基聚合法中，於低單體轉化率(亦即，0.1%至10%轉化率)時，一般而言，所形成聚合物之低分散性在1.5-2.0範圍內，且於較高轉化率(亦即，10-100%轉化率)時，多分散性實質上較高(在2-10範圍內)。較佳為於轉換率大於10%時，多分散性在1.05至2.0範圍內之聚合物；更佳為於高轉換率時，多分散性在1.05至1.3之聚合物。

本發明聚合系統之一項優點為藉由控制反應化學計量及單體轉化成聚合物之轉化率，該方法可以以多種單體及反應條件製備具有預定分子量及窄分子量分佈之聚合物。

丙烯酸單體

該低多分散性共聚物尚含有衍生自丙烯酸單體

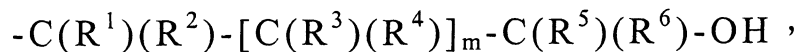
($\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$) 之重複單元。

當該丙烯酸單體為 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ 時， R''' 為 C_1 - C_{25} 烷基，其可視需要經由一或多個羥基、鹵素、醚氧、酯或酮羰基取代。 R''' 較佳含有 1 至 20 個碳原子。較佳烷基 (R''') 為具有酸不穩定性之烷基。酸不穩定烷基之實例包括(但不限於)含有 5 或更多個碳原子之第三烷基，例如，2-甲基-2-金剛烷基。

當該丙烯酸單體為 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 時， R' 為 H、F、具有 1 至 5 個碳原子之烷基，或具有 1 至 5 個碳原子之氟烷基。 R'' 為 C_1 - C_{20} 無環脂肪基；或環系 C_5 - C_{50} 或多環 C_7 - C_{50} 烷基，其可視需要含有至少一種羥基官能基或式 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 官能基。 R' 較佳為具有 1 至 5 個碳原子之烷基。下文提供一些適合的單體實例。

當該丙烯酸單體為 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 時，較佳具體實例為當 R'' 為含 5 至 50 個碳原子(較佳為 5 至 30 個碳原子)之多環基，且其可視需要具有至少一種羥基取代基。 R'' 亦可視需要經由 1 或多個鹵素、醚氧、酯或酮羰基取代。較佳多環丙烯酸單體包括甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}''$ ，其中 R'' 為 3-羥基-1-金剛烷基)、甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、2,3-NBFOHMA、及 5-甲基丙烯醯氧基-2,6-原冰片烷碳化內酯。 R'' 可以是酸不穩定基團。較佳環狀丙烯系單體包括甲基丙烯酸 γ -丁內酯(兼具 α -及 β -異構物)。 R'' 可具有一或多種氟取代基。

或者， R'' 可以是下式官能基：



其中

$m=0$ 、1、2、3、4或5；

R^1 及 R^2 獨立為 C_1 - C_6 烷基、或經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基、或

R^1 及 R^2 可一起合併以形成3-至8-員環，其可視需要經醚氧取代，其限制條件為與 R^1 及 R^2 連接之碳並非位於橋頭位置；

R^3 及 R^4 獨立為H、 C_1 - C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基，或

R^3 與 R^4 可一起合併以形成3-至8-員環，其可視需要經醚氧取代；

R^5 及 R^6 獨立為H、 C_1 - C_6 烷基、經醚氧取代之 C_1 - C_6 烷基，或

R^5 及 R^6 可一起合併以形成3-至8-員環，其可視需要經醚氧取代；或

R^1 及 R^5 可以與 $-[C(R^3)(R^4)]_m-$ 一起合併以形成4-至8-員環，其限制條件為與 R^1 及 R^2 連接之碳並非位於橋頭位置。

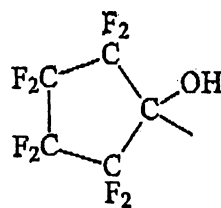
PinMAc(2-甲基-2-丙烯酸、2-羥基-1,1,2-三甲基丙基酯)及其丙烯酸酯類似物(PinAc)為較佳無環丙烯酸單體。

適用於本發明之丙烯酸及甲基丙烯酸單體包括(但不限於): (甲基)丙烯酸2-甲基-2-金剛烷酯; 2-乙基-2-金剛烷基-(甲基)丙烯酸酯; 2-丙基-2-金剛烷基-(甲基)丙烯酸酯; 2-(1-金剛烷基)-2-丙基-(甲基)丙烯酸酯; α -(γ -丁內酯)-(甲基)丙烯酸酯; β -(γ -丁內酯)-(甲基)丙烯酸酯; 3-羥基-1-金剛烷基-(甲基)丙烯酸酯; 8-甲基三環[5.2.1]癸-8-基-(甲基)丙烯酸酯; 8-乙基三環[5.2.1]癸-8-基-(甲基)丙烯酸酯; 2-(4-甲氧基丁基)-2-金剛烷基-(甲基)丙烯酸酯; 火落酸內酯-(甲

基)丙烯酸酯；PinAc；PinMAc；4-羥基-1-甲基環己基-(甲基)丙烯酸酯；1-甲基環戊基-(甲基)丙烯酸酯；1-乙基環戊基-(甲基)丙烯酸酯；3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(2-甲基丙烯醯基)-雙環[2.2.1]庚烷；3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(丙烯醯基)-雙環[2.2.1]庚烷；及5-(甲基)丙烯醯氧基-2,6-原冰片烷碳化內酯。

官能基

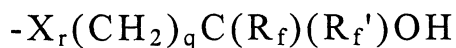
本發明聚合物可包括衍生自丙烯酸單體之重複單位，其中該丙烯酸單體含有衍生自氟醇官能基之官能基。此種官能基含有氟烷基(其指定為 R_f 及 R_f')，其可以是部分或全部氟化烷基。 R_f 及 R_f' 為具有自1至10個碳原子之相同或不同氟化烷基或可一起合併為 $(CF_2)_n$ ，其中 n 為2至10。該名詞"可一起合併"係表示 R_f 及 R_f' 並非不同之個別氟化烷基，而是一起可形成如下述5-員環之環結構：



R_f 及 R_f' 必需充份氟化才能使對應氟醇官能基之羥基(-OH)具酸性，因此可以在鹼性介質(例如，氫氧化鈉或四烷基氫氧化銨水溶液)大量移除羥基質子。較佳在氟醇官能基內有足夠的氟，才能使羥基具有5-11之pKa值。 R_f 及 R_f' 較佳獨立為具有1至5個碳原子之全氟烷基，最佳為三氟甲基(CF₃)。可藉由最佳化在含水鹼性顯像劑中良好顯像所需之用量以

決定氟醇基數。

更明確地說，該低多分散度聚合物含有衍生自含氟醇官能基之丙烯酸單體之重複單元，該氟醇官能基具有以下結構：



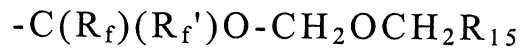
其中 R_f 及 R_f' 為具有 1 至 10 個碳原子之相同或不同氟烷基，或可一起合併為 $(\text{CF}_2)_n$ ； n 為自 2 至 10 整數； X 係選自由 S、O、N、及 P 所組成之群組； $q=0$ 且 $r=0$ ；或 $q=1$ 且 $r=0$ 或 1。較佳為 $r=0$ 。當 $r=1$ 時， X 較佳為 O(氧)。

藉由 PAC 催化作用移除之保護基團

除了(或取代)氟醇基外，本發明光阻組合物之共聚物可含有一或多種具有經保護酸性氟化醇基(例如， $-\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}_a$ ，其中 R_a 並非 H)或其它酸基(其藉由與自光活性化合物(PACs)光解產生之酸或鹼反應，可產生親水基團)之組份。特定經保護氟化醇基含有保護基團，其可保護氟化醇基免於顯示其酸性，然而卻可以呈其經保護型式。特定經保護酸基之選擇通常係根據其酸不穩定性，所以當一旦順影像曝光產生酸時，其可催化該經保護酸性氟化醇基之脫除保護作用並產生於水性條件下顯像所需之親水酸基。

為了在光阻組合物中維持高度透明性， α -烷氧基烷基醚基(亦即， $\text{R}_a = \text{CH}_2\text{OR}_b$ ， $\text{R}_b = \text{C}_1\text{-C}_{11}$ 烷基)為氟醇基之較佳保護基團。可作為保護基團之一項 α -烷氧基烷基醚基非限定實例為甲氧基甲基醚(MOM)。可藉由氣甲基甲基醚與氟醇

之反應得到具有此種特定保護基團之經保護氟醇。更特佳之經保護氟醇基具有下述結構：



其中， R_f 及 $R_{f'}$ 為具有自1至10個碳原子之相同或不同氟烷基或其可一起合併為 $(CF_2)_n$ ，其中 n 為2至10； R_{15} 為H，具有1至10個碳原子之直鏈烷基、或具有3至10個碳原子之分支鏈烷基。

亦可以使用自氟化醇及第三脂肪醇形成之碳酸酯作為經保護酸性氟化醇基。

本發明共聚物亦可含有其它經保護酸基，其一旦曝露於酸可產生酸基。此種經保護酸基之實例包括(但不限於)：A)可形成(或再重組成)含有5或更多個碳原子之第三陽離子之烷基酯、或經取代之烷基酯；B)內酯之酯類；C)縮醛酯類；D) β -環酮酯類；E) α -環醚酯類；及F)很容易由於非交移輔助而水解之酯類，例如，MEEMA(甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯)。

種類A)中的一些特定實例為2-甲基-2-金剛烷基酯、及異冰片酯。

在本發明中，官能基(例如，氟醇、經保護之氟醇或經保護之酸基)通常可存在於至少一種可經聚合以形成本發明特定聚合物基礎樹脂之單體內。或者，可藉由下述方法形成聚合物基礎樹脂：含酸單體進行聚合反應，接著可藉由適當方法將所形成含酸聚合物中之酸官能性部分或全部轉化成具有經保護酸基之衍生物。

RAFT聚合法

我們頃發現一種新穎的自由基聚合法及自其製成之新穎聚合物。該方法係關於於自由基源及至少一種主要含硫之特定鏈轉移劑(CTAs)(其係經選擇以提供活性特性)之存在下聚合單體混合物。藉由使用這些CTAs，可得到具有受控分子量及低多分散性之聚合物。

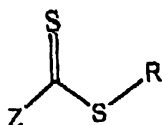
適用於本發明之主要含硫之CTAs之鏈轉移常數在自0.1至5000範圍內，較佳在自1至2000範圍內，且更佳在自10至500範圍內。若該CTA之鏈轉移常數超過上述範圍之上限，則實質上不會發生聚合反應，若其跌至下限以下，則不可能製備具有低多分散性之聚合物。

"鏈轉移常數"意指鏈轉移速率常數對單體及CTA之零轉換率時之增長速率常數之比。若鏈轉移藉由加成碎片發生，則該鏈轉移率之速率常數(k_{tr})之定義如下：

$$k_{tr} = k_{add} \times \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

其中 k_{add} 為該CTA之加成速率常數，而 k_{-add} 及 k_{β} 為分別在逆向及順向之碎片速率常數。

適合之鏈轉移劑具有以下通式：



其中：

R=烷基、烯基，芳基，經取代烷基、經取代芳基、芳烷基、

碳環或雜環、烷硫基、或二烷基胺基；且Z=H、烷基、芳基、芳烷基，經取代烷基、經取代芳基、碳環或雜環、烷硫基、經取代烷硫基、芳硫基、經取代芳硫基、烷氧羰基、芳基氧羰基、羧基、鹽氧基、胺甲鹽基、氰基、二烷基-或二芳基-膦基、或二烷基-或二芳基-次膦基。

適合之CTAs實例之製法揭示在US 6,512,081、WO 98/01478、WO 99/31144、EP 0 825,247及EP 0 910,587中，這些專利皆以引用的方式併於本文中。適合之CTAs包括二硫酯、硫羰基硫化合物、(1,2-苯二羧基鹽亞胺基)碳二硫酸苄酯、1-吡咯碳-二硫酸2-氰基丙-2-基酯、1-吡咯碳二碳酸2-氰基丁-2-基酯、1-咪唑碳-二硫酸苄酯、黃酸酯衍生物，例如，S-(1-苯基乙基)黃酸O-乙酯、S-(2-乙氧基羰基丙-2-基)黃酸O-乙酯、及S-(2-氰基異丙基)黃酸O-乙酯。較佳CTAs包括二硫酯及三硫碳酸酯，特別為三硫碳酸S-氰基甲基-S-十二烷基酯及4-氰基-4-(十二烷基烷硫基硫羰基)烷硫基戊酸。通常，R必須可產生安定性與該生長聚合物基團相等之基團。因此，就丙烯酸酯及乙烯化合物而言，R可以是第一或較佳為第二烷基，其限制條件為可經CN、CO₂H、CO₂R或苯基取代。就甲基丙烯酸酯而言，較佳為具有第三脫離基之CTAs。這些CTAs含有至少一種第四碳-硫鍵，例如，其中R為-C(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂H之CTAs。

適用於本發明之自由基源包括此脫離等可提供自由基之化合物，其添加至單體時可產生增長基團。增長基團為已添加一或多種單體單元之基團，且其可添加其它單體單元。

自由基起始劑之使用量應該經挑選可保持該自由基濃度於低的程度。自由基起始劑對RAFT鏈轉移劑之莫耳比應該為約0.05-10，較佳為0.1-2，且最佳為0.2-1。

應該注意可藉由RAFT鏈轉移劑對單體之莫耳比以測定該共聚物之分子量。原則上，各聚合物鏈具有RAFT端基，因此該RAFT分子數可測定聚合物鏈數及其分子量。

起始基團源可以是能產生自由基之任何適合方法，其所得到的自由基一旦添加至單體時可產生增長基團。其包括下述來源，例如，適合化合物(群)(例如，過氧化物、過氧化酯、氫過氧化物、過硫酸鹽、過硼酸鹽、或偶氮化合物)之熱引發均勻切斷作用、自單體自發性產生、氧化還原起始系統、光化學起始系統或高能輻射(例如、電子束、 α -或 γ -輻射)。於各反應條件下所挑選之起始系統可以使該起始劑或起始自由基與鏈轉移劑於實驗條件下不會產生大量的逆相互作用。在反應介質或單體混合物中，該起始劑亦應該具有必要的溶解性。

適於本發明方法之自由基源實例包括偶氮化合物及過氧化物，例如：2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-氰基-2-丁烷)、二甲基2,2'-偶氮雙(異丁酸甲酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊烷-1-醇)、1,1'-偶氮雙(環己烷碳腈)、2-(第三-丁基偶氮基)-2-氰基丙烷、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(1,1)-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-羥乙基]丙醯胺、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙-(N,N'-

二亞甲基異丁脒)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)乙基]丙醯胺)、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物、2,2'-偶氮雙(2,2,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、過氧化醋酸第三-丁酯、過氧化苯甲酸第三-丁酯、過氧化辛酸第三-丁酯、過氧化新癸酸第三-丁酯、過氧化異丁酸第三-丁酯、過氧化三甲基酯酸第三-戊酯、過氧化三甲基醋酸第三-丁酯、過氧化二碳酸二-異丙酯、過氧化二碳酸二環己酯、過氧化二異丙苯、過氧化二苯甲醯、過氧化二月桂醯、過氧化二硫酸鉀、過氧化二硫酸銨、連二次亞硝酸二-第三-丁酯、二-第三-丁基過氧化物或連二次亞硝酸二異丙苯。

所挑選之光化學起始劑系統於聚合條件下在反介質或單體混合物中具有必要溶解性，且具有產生自由基之適合量子產率。實例包括安息香衍生物、二苯甲酮、醯基膦氧化物、及光氧化還原系統。

所挑選之氧化還原系統於聚合條件下在反應介質或單體混合物中具有必要溶解性，且具有產生自由基之適合速率。這些起始系統可包括氧化劑(過氧化二硫酸鉀、過氧化氫、第三-丁基過氧化氫)及還原劑(鐵(II)、鈦(III)、硫代亞硫酸鉀、亞硫酸氫鉀)之組合。

其它適合之起始系統描述在最近的教科書中。見，例如，Moad and Solomon "The Chemistry of Free Radical Polymerization", Pergamon, London, 1995, pp 53-95。

該單體混合物之單體或共單體包括一或多種丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

應該瞭解若必要，亦可在進行本發明聚合法期間藉由受控性添加CTA以製備具有廣闊，卻又具受控性之多分散性或多模式分子量分佈之聚合物。

可以使用本發明以窄化聚合反應中所形成聚合物之多分散性，否則該聚合反應會產生具廣闊或很廣闊多分散性之聚合物。在此種情況下，較佳多分散性為小於在無CTA存在下所形成聚合物之多分散性。

可藉由一或多種下述方法控制藉由本發明方法製成之聚合物之分子量及多分散性：

所挑選聚合條件可以將自起始劑衍生之自由基所形成之鏈數減至與可得到令人可接受之聚合速率一致之程度。藉由自由基-自由基反應終止聚合反應之方法可產生不含活性基團之鏈，因此不能被再活化。自由基-自由基終止反應之速度與自由基濃度之平方成正比。而且，在合成嵌段、星形或分支鏈聚合物時，自起始劑衍生之自由基所形成之鏈構成最終產物之結構上不同之聚合物雜質。因此，這些反應條件需要小心選擇起始劑濃度及，若必要，該起始劑進料之速率。

亦較佳選擇該聚合介質之其它組份(例如，溶劑，表面活化劑、添加劑、及起始劑)以致使其向增長基團轉移之轉移常數低。鏈轉移至這些種類會形成不含活性基團之鏈。

通例，在選擇窄多分散性聚合物之聚合條件時，應該選

擇可以使於無CTA時所形成聚合物之分子量至少為有CTA存在下所形成聚合物之分子量的兩倍之起始劑(群)濃度及其它反應條件[溶劑(群)(可能有)、反應溫度、反應壓力、表面活化劑(可能有)、其它添加劑]。在聚合反應中，若僅藉由不均齊化進行自由基-自由基終止作用，其等同於所選擇之起始劑濃度可以使於聚合反應期間所形成起始自由基之總莫耳數為CTA總莫耳數之 10^{-6} 倍至1.0倍範圍內。

因此，藉由改變CTA總莫耳數對添加至聚合介質之自由基起始劑總莫耳數之比，可控制所形成聚合物之多分散性。因此，藉由降低前述比，可得到較低多分散性之聚合物，且藉由增加該比，可得到較高多分散性之聚合物。

遵照這些附帶條件，可以於習知自由基聚合反應之一般條件下進行根據本發明之聚合法。最好於30°C至120°C範圍內，較佳於60°C至100°C範圍內之反應溫度下進行使用本發明CTAs之聚合反應。

可以以分批、半分批、連續、或進料模式在乳液、溶液或懸浮液中進行本發明之方法。可藉由本發明方法在其它習知程序中使用CTAs以製備窄多分散性聚合物。就最低之多分散性聚合物而言，係在進行聚合反應前添加CTA。例如，當以分批模式在溶液中進行時，一般而言，反應器裝填CTA及單體或介質及單體。然後添加所要用量之起始劑至混合物內，並以得到所要轉化率及分子量所規定之時間加熱該混合物。

就乳液或懸浮液聚合反應而言，該聚合介質通常主要為

水，且可含有習知安定劑、分散劑及其它添加劑。

就溶液聚合反應而言，該聚合介質可以選自多種介質以配合欲使用之單體(群)。適合之聚合介質包括芳香烴，例如，石油腦或二甲苯；氟碳，例如，1,1,1,3,3-五氟丁烷；酮，例如，甲基戊基酮、甲基異丁基酮、甲基乙基酮及丙酮；酯，例如，醋酸乙酯、醋酸丁酯及醋酸己酯；及乙二醇醚酯，例如，丙二醇單甲基醚醋酸酯。

如文中已描述，使用進料聚合條件可以使用具較低轉移常數之CTAs並可合成使用分批聚合法並不能輕易得到之聚合物。若以原料系統進行聚合反應，則進行該反應之步驟如下。將所挑選聚合介質、CTA及視需要選用之部分單體混合物裝入反應器內。將剩下的單體混合物置於不同的容器內。使自由基起始劑溶解或懸浮在另一個不同容器之聚合介質內。使反應器之介質經加熱，並攪拌，同時藉由，例如，注射泵或其它抽運裝置導入單體混合物+介質及起始劑+介質。主要藉由溶液量、所要單體/CTA/起始劑比及聚合速率測定進料速率及持續時間。當完成進料時，可再持續加熱一段時間。連續添加不同單體可得到嵌段或梯度共聚物。

較佳CTAs為二硫酯及三硫碳酸酯，例如，三硫代碳酸S-氰基甲基-S-十二烷酯及4-氰基-4-(十二烷基烷硫基硫代羧基)烷硫基戊酸。聚合壓力之範圍可以自0至約10,000 psig，較佳自約0至約1,000 psig。

本發明方法之一項優點為藉由連續添加不同單體至反應

混合物，可製備具有低多分散性及所要分子量之嵌段聚合物。

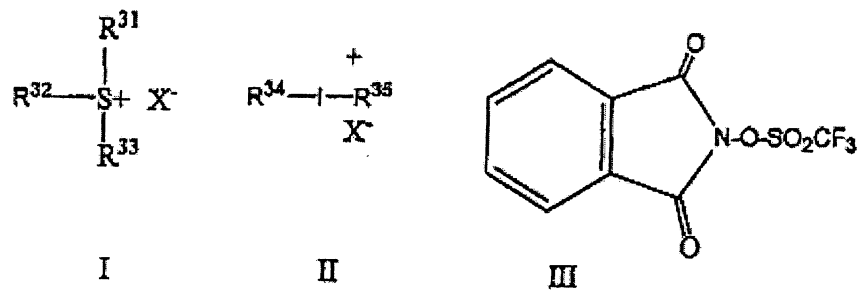
完成聚合後，可藉由汽提除去介質及未經反應之單體(群)或藉由經非溶劑沉澱以離析該聚合物。或者，若必要可以使用該聚合物溶液/乳液本身於其應用方面。

可以於各種反應條件下使用本發明方法以製備具有低多分散性之聚合物。藉由改變單體加成速率或藉由改變各單體添加至聚合介質之順序，可使用本發明方法以製備結構上不同之聚合物，其範圍自無規卻組成上均勻之聚合物至嵌段及多嵌段與梯度聚合物。藉由選擇所要官能性質，可輕易製備具特定末端官能性之末端官能基聚合物。

光活性組份(PAC)

可使用本發明共聚物以製備光阻，其步驟為合併該共聚物與至少一種光活性組份(其係為一旦曝露於光化輻射下可產生酸或鹼)。若曝露於光化輻射下產生酸，則PAC稱為光酸產生劑(PAG)。若曝露於光化輻射下產生鹼，則PAC稱為光鹼產生劑(PBG)。幾種適合之光酸產生劑揭示在WO 00/66575中。

適於本發明之光酸產生劑包括(但不限於) 1)鎂鹽(結構III)、2)鋇鹽(結構IV)、及3)異羧酸酯，例如，結構III。



在結構 I -II 中， R^{31} - R^{35} 為獨立經取代或未經取代之芳基或經取代或未經取代之 C_7 - C_{20} 烷基芳基或芳烷基。芳基之實例包括(但不限於)苯基及萘基。適合之取代基包括(但不限於)羥基(-OH)及 C_1 - C_{20} 烷氧基(例如， $-OC_{10}H_{21}$)。結構 I -II 中之陰離子 X^- 可以是(但不限於) SbF_6^- (六氟銻酸根)、 $CF_3SO_3^-$ (三氟甲基磺酸根=三氟甲烷磺酸根)、及 $C_4F_9SO_3^-$ (全氟丁基磺酸根)。

溶解抑制劑及添加劑

可添加各種溶解抑制劑至衍生自本發明共聚物之光阻中。最佳應該設計/選擇遠及極遠 UV 光阻(例如，193 奈米光阻)之溶解抑制劑(DIs)以滿足多種材質需求，其包括溶解抑制作用、電漿蝕刻抗性、及含特定 DI 添加劑之光阻組合物之黏著性。某些溶解抑制化合物亦可作為光阻組合物之增塑劑。幾種適合之溶解抑制劑揭示在 WO 00/66575 中。

正性及負性光阻

根據聚合物中所選用之組份，是否含有視需要選用之溶解抑制劑及交聯劑、及顯像劑之選用(用於顯像之溶劑)，本發明光阻可以是正性光阻或負性光阻。在正性光阻中，在影像區或輻射照射區中，該光阻聚合物在用於顯像之溶劑中更具可溶性及/或可分散性，然而在負性光阻中，在影像

或輻射照射區中，該光阻聚合物具較低可溶性及/或可分散性。在本發明一項較佳具體實施例中，輻射照射會藉由上述光活性組份產生酸或鹼。該酸或鹼可催化自存在於聚合物中之氟醇及視需要選用之其它經保護酸基移除保護基團之步驟。

在水性鹼(例如，四甲基氫氧化銨)中顯像會形成正影像，而在有機溶劑或臨界流體(具中等至低極性)中顯像會形成負性系統，其中仍可保有已曝光區，而未曝光區被移除。較佳為正性光阻。可使用各種不同交聯劑作為本發明負性模式中之必要或視需要選用之光活性組份(群)。(在由於交聯作用而不溶於顯像劑溶液之具體實施例中需要交聯劑，但是在由於已曝光區所形成之極性基團不溶於有機溶劑或具有中等/低極性之臨界流體，所以不溶於顯像劑溶液之較佳具體實施例中，可視需要選用交聯劑。適合之交聯劑包括(但不限於)各種雙疊氮化物，例如，4,4'-二疊氮基二苯基硫及3,3'-二疊氮基二苯基。含交聯劑(群)之負性抗蝕劑組合物較佳亦含有適合官能性(例如，不飽和C=C鍵)，其可以與一旦曝露於UV下所產生之反應性種類(例如，氮賓(nitrenes))反應以製備不可溶於，不會分散於顯像劑溶液、或在顯像劑溶液中實質上不會膨脹之交聯聚合物，因此可以使該組合物具負性特徵。

其它組份

本發明光阻劑可含有額外視需要選用之組份。視需要選用之組份實例包括(但不限於)解像力增強劑、黏著性促進

劑、殘基減少劑、塗覆佐劑、增塑劑、及Tg(玻璃態化溫度)修飾劑。

成像步驟

順影像曝光

在電磁波譜之些紫外線區域(特別為波長 ≤ 365 奈米之區域)內，本發明光阻劑組合物具靈敏性。可以以許多不同的UV波長(其包括365奈米、248奈米、193奈米、157奈米、及較低波長，但不限於此)完成本發明該抗蝕劑組合物之順影像曝光。較佳以248奈米、193奈米、157奈米、或較低波長之紫外線進行順影像曝光，且最佳以193奈米、157奈米、或較低波長之紫外線進行。可以使用雷射或同等裝置以數位方式進行像影像曝光或使用光罩之非數位方式進行。亦可以使用雷射光及光罩。較佳為使用雷射之數位影像。適於本發明組合物之數位影像之雷射裝置包括(但不限於)具UV輸出端於193奈米處之氬-氟激元雷射、具UV輸出端於248奈米處之氬-氟激元雷射、及具有UV輸出端於157奈米處之氟(F2)雷射。由於用於順影像曝光之較低波長紫外線代表較高解像力(較低解像限制)，所以一般而言，較低波長(例如，193奈米或157奈米或較低)之使用優於較高波長(例如，248奈米或更高)之使用。

顯像

本發明光阻組合物中之共聚物必需含有充份的官能性質才能在順影像曝光於紫外線後顯像。該官能性質較佳為酸或經保護酸，因此可使用鹼性顯像劑(例如，氫氧化鈉溶

液、氫氧化鉀溶液、烷基氫氧化銨或氫氧化銨溶液)進行水性顯像。

當塗佈或塗敷水性可加工光阻至基材並順影像曝光於紫外線時，光阻組合物之顯像可能要求結合劑材質含有足夠酸基(例如，氟醇基)及/或經保護酸基，其一旦曝光時可至少部份脫除保護基團以使光阻(或其它感光塗料組合物)可以在含水鹼性顯像劑中進行加工。就正性光阻而言，於顯像期間可以一部分一部分地移除已曝光於UV輻射下，但在未曝光區中實質上不受影響之光阻層。一般而言，正性光阻之顯像步驟包括於25°C下藉由含水鹼性系統(例如，含0.262 N四甲基氫氧化銨之水溶液)處理2分鐘或更短。就負性光阻而言，於顯像期間可以一部分一部分地移除未曝光於UV輻射，但是在已曝光區中實質上不受影響之光阻層。一般而言，負性光阻之顯像步驟包括經臨界流體或有機溶劑處理。

如文中使用，臨界流體為可經加熱至接近或高於其臨界溫度之溫度並壓縮至接近或高於其臨界壓力之壓力之物質。在本發明中之臨界流體之溫度為在該流體臨界溫度以下高於15°C之溫度，其壓力為在該流體臨界以下高於5大氣壓之壓力。二氧化碳可作為本發明之臨界流體。各種有機溶劑亦可作為本發明之顯影劑。這些包括(但不限於)鹵化溶劑及非鹵化溶劑。較佳為鹵化溶劑，且更佳為氟化溶劑。臨界流體可含有一或多種化學化合物。

基材

本發明所使用之基材實例可以是矽、氧化矽、氮化矽、氮化矽、或用於半導體製造之各種其它材質。

實例

化學品/單體

2, 3-NBFOHMA	3-(2, 2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(2-甲基丙烯醯基)-雙環[2, 2.1]庚烷
HADMA	甲基丙烯酸羥基金剛烷酯 Idemitsu Chemical USA Southfield, MI
PGMEA	丙二醇甲基醚醋酸酯 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
PinMAc	2-丙烯酸，2-羥基-1,1,2-三甲基丙基酯 [CAS註冊號97325-36-5]
THF	四氫呋喃 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
Vazo [®] 88	1,1'-偶氮雙(環己烷碳腈) [CAS註冊號2094-98-6] E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE
V601	2,2'-偶氮雙(異丁酸甲酯) Waco Chemicals USA Richmond, VA

實例 1

外-2-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-3-羥基-雙環[2.2.1]庚烷及外-2-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-外-3-羥基-雙環[2.2.1]庚烷之製法。連續添加法，其可得到二醇類之非對映異構性混合物。

將原樟腦(22.0克，200毫莫耳)及第三-丁基甲基醚(50毫升)裝入備熱井、高架攪拌器、隔片及N₂入口管之3頸燒瓶。使該溶液冷卻至-15℃，藉由套管經六氟丁烯環氧化物(41克，228毫莫耳)處理，然後經雙(三甲基甲矽烷基)胺化鋰

(36.8克，220毫莫耳)之2/1第三-丁基甲基醚/庚烷溶液一滴滴處理，其速率可控制溫度於 -15°C 。於 -15°C 下攪拌該混合物，費時15分鐘，然後使其溫熱至 0°C ，並攪拌40分鐘。進一步使混合物溫熱至室溫，然後由於發生放熱，溫度上升至 28.5°C 。反應返回至室溫後再攪拌混合物1.75小時。直接經由硼氫化鋰處理以還原所形成半縮酮之鋰鹽，其還原步驟如下。

使上述反應混合物冷卻至約 0°C ，並經硼氫化鋰(1.45克，66.7毫莫耳)之THF(10毫升)溶液一滴滴處理。於 0°C 下攪拌混合物，費時30小時，然後使其緩慢溫熱至室溫，並於環境溫度下攪拌16小時。使混合物冷卻至 0°C ，經水(5毫升)一滴滴處理，然後經100毫升2N HCl一滴滴處理。使混合物溫熱至室溫，然後藉由添加更多HCl將pH調整至約5。分離有機層，在 Na_2SO_4 、 MgSO_4 上乾燥，並經汽提以得到69克粗油。

進行Kugelrohr蒸餾得到49.1克產物，在介於 80°C 與 105°C 間之溫度及0.05毫米汞柱壓力下收集該產物。 ^{19}F NMR分析顯示二醇類之異構性混合物(異構物比=75/25)及約95%純度； ^1H NMR分析特徵信號於3.8 (m, $a=0.7$)，3.28至3.2 (m, $a=5.3$)。使用漸進冷卻法冷卻至 -10°C 並偶爾攪拌，自熱己烷(約75毫升)晶化蒸餾物質以得到第一產物41.5克。 ^{19}F NMR (C_6D_6): 兩組肆重峰， -74.83 及 -79.10 ($J=9.8$; $a=32.3$)，與 -76.79 及 -78.73 ($J=9.8$; $a=100$)。 ^1H NMR: 7.02 (s, $a=0.24$)， 5.35 (s, $a=0.76$)， 3.22 (m) 及 3.17 (d, $J=6.6$ Hz, 複合

$a=1.00$ ；這兩個信號之比為75/25)，2.1至0.52 (數列m's，複合 $a=12.6$)；於3.22及3.17之信號被認定為 CHOH ，下游單峰被認定為氟醇OH基。

實例2

外-3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(2-甲基丙烯鹽基)-雙環[2.2.1]庚烷及外-3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-外-2-(2-甲基丙烯鹽基)雙環[2.2.1]庚烷之製法

使外-2-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-3-羥基-雙環[2.2.1]庚烷(11.68克，40.0毫莫耳)之第三-丁基甲基醚(40毫升)溶液冷卻至 -15°C ，並經第三-丁氧基鉀(9.42克，80毫莫耳)之四氫呋喃(50毫升)溶液一滴滴處理，同時維持溫度在 -10°C 以下。於 -15°C 下攪拌混合物10分鐘，然後藉由注射器經甲基丙烯酸酐(6.78克，44毫莫耳)一滴滴處理。於 -15°C 下攪拌混合物，費時一小時，然後溫熱至 0°C ，費時3小時。藉由一滴滴添加20毫升2N HCl以中止反應。將下層之pH調整至約6-7，然後分離各層。使有機層經第三-丁基甲基醚稀釋，經碳酸氫鈉洗滌兩次以移除甲基丙烯酸，然後經蒸餾水洗滌。乾燥有機層，且添加甲氧基酚(30毫克)及吩噻吡(50毫克)。使用80/20己烷/第三-丁基甲基醚汽提溶劑以得到15克粗產物，使其通過中性礬土柱(4"x3/4")。蒸發前250毫升溶離劑，得到11.1克無色液體。添加吩噻吡(50毫克)作為安定劑。進行Kugelrohr蒸餾，得到9.54克，沸點 $73^{\circ}\text{--}78^{\circ}\text{C}/0.03$ 毫米。GC顯示兩種組份，8.18及8.26 min，面積比=30/70，其與 ^{19}F NMR分析(C_6D_6)很一致，該 ^{19}F NMR分析(C_6D_6)結

果：兩種異構物，大部分具有相等強度、肆重峰於-75.26及-78.80(70%)，少部分具有肆重峰於-76.86及-78.66(30%)。純度 > 98%。

^1H NMR (C_6D_6)顯示其光譜與兩種異構物(30/70)一致。其中較小的乙烯基信號於5.98及5.15 (m)，主要的乙烯基信號於5.93及5.08 (m)，主要的OH信號於5.25，較少的OH信號於4.80，較少的CHO信號於4.45(未解析 m's 之 d, $J=7.3$)，主要的CHO信號於3.85(假-參重峰)，其它多重峰約2.25至0.70。

實例 3

雙環[2.2.1]庚-2-酮烯醇鹽與六氟丁烯環氧化合物之當場烷
化反應：形成環狀半縮酮

將原樟腦(14.9克，135毫莫耳)及第三-丁基甲基醚(35毫升)裝入配備熱井、高架攪拌器、隔片、及氮氣壓入口管之3頸燒瓶內。使該溶液冷卻至-15°C，並藉由套管添加HFIBO(28克，154毫莫耳)。以雙(三甲基甲矽烷基)胺化鋰(24.8克，148.5毫莫耳)之2/1第三甲基醚/庚烷溶液一滴滴處理所形成溶液，其速率可控制溫度於-15°C下。於-15°C下攪拌混合物，費時15分鐘，然後使其溫熱至0°C，並攪拌40分鐘。使混合物溫熱至室溫，並攪拌2小時。使反應混合物冷卻，並藉由先後添加水(5毫升)及75毫升2N HCl以中止反應。添加額外HCl以將pH降至約3.5。分離各層，並使有機層乾燥(Na_2SO_4 、 MgSO_4)、過濾、汽提。添加少量己烷，並於真空下蒸發以得到34.31克(87.5%)白色固體。 ^{19}F NMR顯示 A_3B_3

圖案於-75.62，-75.82 (約90%)及另一 A_3X_3 組於-76.6，-79.0 (約10%)。咸信較小組之信號係由於開環、或酮型式所致。自己烷(60毫升；已投種，然後冷卻)再晶化，得到27.3克(70%)白色固體，熔點=75-82°C。單一結晶X-射線結構分析證明在該雙環框架之向外面上形成新的碳-碳鍵。

實例4

外-2-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-3-羥基-雙環[2.2.1]

庚烷之製法

原樟腦/HFIBO加合物(質子化型式)之雙(2-甲氧基乙氧基)鋁氫化鈉還原作用

在本實例中使用自如上述實例3所述之雙環[2.2.1]庚-2-酮及六氟丁烯環氧化合物製成之環狀半縮酮。使環狀半縮酮(21.8克，75.3毫莫耳)之第三-丁基甲基醚(150毫升)溶液冷卻至0°C，並以40分鐘時間經雙(2-甲氧基乙氧基)鋁氫化鈉之甲苯(65%溶液，24.6克)溶液一滴滴處理。很容易產生氣體。於0°C下攪拌所形成混合物，費時0.5小時，然後溫熱至室溫，並攪拌2小時。藉由添加水(7.5毫升)及120毫升3N HCl以中止該冷卻反應混合物。分離各層，並經第三-丁基甲基醚(80毫升)萃取水性層一次。以飽和氯化鈉洗滌含有機層，乾燥並汽提以得到23.4克固體。進行Kugelrohr蒸餾，得到21.56克(98%)白色固體，(準點74-89°C / 0.06毫米)。

^{19}F NMR (C_6D_6)顯示產物肆重峰於-76.78及-78.72；亦含有少量起始質(-75.6及-75.8)。經估計，立體選擇性為99%。

實例 5

2, 3-NBFOHMA/PinMAC之共聚物

將分支鏈三硫代碳酸酯 RAFT 藥劑、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (FW=403.66；464毫克=1.15毫莫耳)、丙二醇甲基醚醋酸酯(20毫升)、如上述實例2所述方法製成之非對映異構物單體混合物、PinMac (FW=186；wt=1.64克，8.82毫莫耳)、及 Vazo[®]88 (38毫克，0.15毫莫耳)裝入配備回流冷凝器及氮氣入口管(其具有用以使開始前之反應混合物脫氣之真空應接器)、熱井、及攪拌棒之3頸燒瓶內。在冰中使反應混合物冷卻，並施加幾次真空/氮氣填充循環至該系統內。以0.5小時之時間間隔使溫度上升至90℃。維持溫度於90℃下，費時23小時。

使反應溶液冷卻至室溫，並以快速攪拌一滴滴添加至己烷(350毫升)中。藉由過濾收集沉澱聚合物。使產物風乾，然後在真空烘箱內乾燥(60℃， N_2 滌氣，18小時)以得到9.91克(88.6%)。

^1H NMR (THF- d_8): 6.9至6.1 (bd單峰，最大值於6.7及6.4；複合 $a=1.00$ ；約30/70比)、4.7至4.15 (bd m， $a=1.02$)、2.7至0.85 (bd m's，藉由溶液波峰遮蔽整體；肇 CH_3 基之信號於1.55及1.25)。 ^{19}F NMR (THF- d_8): 相等強度bd單峰於-78.40及-80.21。

最終產物之大小排斥層析法(THF，RI檢測器、聚苯乙烯標準物)分析得到 $M_n=6520$ ， $M_w=7690$ 及 $M_w/M_n=1.18$ 。

TGA (N_2 ，於80℃下使試樣再乾燥後): 於201℃下損失

10%。

實例 6

製備以下溶液，並以磁力攪拌一夜。

組份	Wt(克)
2,3-NBFOHMA/PinMAC 聚合物 (實例5)	2.352
2-庚酮	16.064
四丁基乳酸銨之2-庚酮溶液，其 製法如下：	
使2.5克水性四丁基氫氧化銨 (40%，Aldrich)溶解在97.5克 乳酸乙酯(Aldrich)中。其中使 8.5克該溶液溶解在8.5克2-庚 酮中。	0.88
三苯基九氟甲烷磺酸銻溶解於 2-庚酮(其已經過0.45微米PTFE 注射過濾器過濾)中之6.82重量 %溶液。	0.704

該晶圓之製法為使用 YES-3 蒸氣底塗層烘箱塗敷 HMDS (六甲基二矽氮烷)底塗層。使用 100% HMDS 黏著性促進劑 (得自 Arch Chemical Co.)。於 150-300°C 下操控烘箱，費時 160 秒以得到底塗層。

使用 Brewer Science Inc. 之 Model-100CB 組合式旋塗機 / 熱板，在 4 吋直徑 Type "P"，< 100 > 定向，矽晶圓上旋塗該試樣。為了製備該塗層，經由 0.45 微米 PTFE 注射濾器過濾後，沉積 2 毫升上述溶液，並以 2500 rpm 旋轉 60 秒，然後於 150°C 下烘乾 60 秒。

藉由使已覆膜晶圓曝露於使寬頻帶紫外線自 ORIEL Model-82421 Solar Simulator (1000 瓦) 經過 248 奈米干擾濾波器 (其於 248 奈米可通過約 30% 該能量) 所得到之光線下完

成於248奈米之影像。曝光時間為30秒，其可得到45 mJ/cm²之未衰減劑量。藉由使用具有18個不同中性光密度位置之光罩，可產生多種曝光劑量。曝光後，於150℃下將已曝光晶圓烘乾60秒。

在Litho Tech Japan Co.之Resist Development Analyzer (Model 790)上進行顯像。在水性四甲基氫氧化銨(TMAH)溶液(Shipley LDD-026W，2.38% TMAH溶液)中使晶圓顯像，費時60秒。

本試驗產生具有約9.7 mJ/cm²清除劑量之正影像。

實例7

樟腦/HFIBO加合物之製法

藉由套管將原樟腦(74.5克，0.675莫耳)、第三-丁基甲基醚(175毫升)、六氟-2-丁烯環氧化合物(140克，0.77莫耳)裝入配備熱井、高架攪拌器、隔片及N₂入口管之3頸燒瓶內，並冷卻至-15℃。以雙(三甲基甲矽烷基)胺化鋰(124克，0.743莫耳)之第三-丁基甲基醚(350毫升)溶液一滴滴處理該混合物，其速率可控制溫度於-15℃下。先後於-15℃下攪拌混合物，費時30分鐘，0℃下攪拌40分鐘、及室溫下攪拌1小時。使反應混合物冷卻至0℃，藉由添加水(5毫升)及4N HCl (200毫升)中止反應。添加額外HCl以將水性層之pH降至約3.5。分離各層，並以鹽水溶液洗滌有機相，乾燥(Na₂SO₄、MgSO₄)、過濾，並汽提以得到176.5克(90%)白色固體。

¹⁹F顯示A₃B₃於-75.62、-75.82(約90%)及另一A₃X₃組於

-76.6、-79.0(約10%)。感信較少之信號組係由於開環或酮型式所致。

己烷(300毫升;已投種,0℃)再晶化,得到152.1克(78%)白色固體。使濾出物進一步經處理以得到第二產物(11.9克稍低純度之產物)。

實例 8

外-2-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-3-羥基-雙環[2.2.1]

庚烷之製法

使原樟腦/HFIBO加合物(146.3克, 0.505莫耳)之第三-丁基甲基醚(1000毫升)溶液冷卻至-5℃, 並經雙(2-甲氧基乙氧基)鋁氫化鈉(112.2克, 0.56莫耳)之甲苯溶液一滴滴處理, 控制溫度於-5至0℃下。於0℃下攪拌該混合物, 費時2小時, 然後溫熱至室溫, 並攪拌2小時。冷卻混合物, 並藉由緩慢添加水(25毫升; 產生H₂)及700毫升3N HCl以中止反應。分離各層, 並以第三-丁基甲基醚(500毫升)萃取水性相一次。以飽和氯化鈉溶液洗滌化合有機層, 乾燥並汽提以得到白色固體, 145.3克(經估計, 產率為95%)。

添加己烷(約300毫升), 並於高溫下溶解產物。晶化作用(室溫)得到產物1, 129.3克, 熔點=77-80℃。¹⁹F NMR (C₆D₆)顯示高異構性純度, 其根據於約-75及-79之殘留信號, 估計為99.8%。

實例 9

藉由酯交換製備外-3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(2-甲基丙烯醯基)-雙環[2.2.1]庚烷之方法

以吩噻吡(15毫克)及2-乙基-己氧化鈦(0.85克, 1.5毫莫耳)處理外-2-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-3-羥基-雙環[2.2.1]庚烷(14.6克, 50毫莫耳)及甲基丙烯酸甲酯(50毫升, 0.50莫耳)之溶液。將蒸餾機頭裝在反應容器內以便移除甲醇/甲酸酸烯酸甲酯共沸液。於100°C-110°C下在油浴中加熱該混合物。經5小時時間後, 並移除低沸點餾份(7克), ^{19}F NMR分析顯示>95%之起始二醇轉換率, 並產生含約95%信號強度之單一主要產物。

添加己烷以沉澱少量聚合物。過濾後收集液相, 並以額外己烷洗滌固體。蒸發化合濾出液以得到17.41克已晶化之殘留物。該固體經冷(-20°C)己烷洗滌兩次, 然後自己烷再晶化以得到具有非常良好小面之結晶, 10.48克(產物1), 熔點46-47°C。藉由將得自產物1之己傾析液體冷卻至較低溫度(約-50°C)以得到第二產物, 2.50克, 其純度為95%。 ^{19}F NMR分析(產物1, C_6D_6): 相等強度肆重峰於-75.39及-78.92(純度>99.5%)。 ^1H NMR(產物1, C_6D_6): 5.93(未解析m, $a=0.99$, 乙烯基), 5.23(s, $a=0.99$, OH), 5.07(肆重峰之d, $a=1.00$, 乙烯基), 3.84(m, $a=1.00$), 2.22(AB圖案之下游部分, $J_{\text{AB}}=15.6\text{ Hz}$, $a=100$), 2.01(m, $a=0.99$), 1.92(dd, $J=15.6$, 6.08, $a=1.00$), 1.85(m, $a=1.00$), 1.72至1.63(m)及1.58(s, $a=5.04$), 1.36至1.25(m, $a=1.01$), 1.17至1.02(m, $a=2.01$), 0.86及0.82(具額外偶合性之AB圖案, $a=2.08$)。

實例10

2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac之三聚物

將三硫代碳酸酯 RAFT 藥劑 $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ (0.259 克, 0.619 毫莫耳); 由 2,3-NBFOHMA (2.10 克, 5.83 毫莫耳)、甲基丙烯酸甲基金剛烷酯 (MAMA, 2.47 克, 10.5 毫莫耳)、及 PinMac (0.10 克, 0.54 毫莫耳) 所組成之單體填充物; 甲基乙基酮 (10 毫升); 及 Vazo[®]88 (45 毫克, 0.19 毫莫耳) 裝入配備回流冷凝器及氮氣入口管 (其具有可以在開始前使反應混合物脫氣之真空應接器)、熱井、及攪拌棒之 3 頸燒瓶內。使反應器充填氮, 並再進行兩次抽空/填充循環。以 1.0 小時時間間隔使溫度線性增至 83.4°C。然後以 3 小時間隔使用 2,3-NBFOHMA (8.38 克, 23.3 毫莫耳) 及 PinMac (0.38 克, 2.04 毫莫耳) 之甲基乙基酮 (15 毫升) 使單體進料溶液開始反應。維持該反應於 83.4-81.6°C 下, 費時 19 小時。

添加該冷卻反應混合物至庚烷 (400 毫升) 內以得到 10.70 克固體聚合物。於烘箱乾燥後使用 THF/庚烷進行第二次沉澱以得到 9.58 克。SEC 分析顯示 $M_w=14,600$, $M_n=11,900$, $M_w/M_n=1.23$ 。¹³C NMR 顯示: 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac=75.4/18.4/6.2。MDSC 顯示 T_g 為 161.5°C。

實例 11

2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA 之三聚物

將三硫代碳酸酯 RAFT 藥劑 $C_{12}H_{25}SC(S)SC(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2CH_3$ (0.920 克, 2.20 毫莫耳); 由 2,3-NBFOHMA (2.16 克, 6.0 毫莫耳)、MAMA (8.25 克, 35.2 毫莫耳)、HADMA (1.42 克, 6.0 毫莫耳)、甲基乙基酮 (10 毫升)、及 V601 (164 毫克,

0.7毫莫耳)所組成之單體填充物裝入配備回流冷凝器及氮氣入口管(其具有可以在開始前使反應混合物脫氣之真空應接器)、熱井、及攪拌棒之3頸燒瓶內。以氮沖洗反應器，並再進行兩次抽空/充填循環。以1.0小時時間間隔使溫度上升至67℃。以3小時時間間隔將由2,3-NBFOHMA (8.64克)、MAMA (2.06克)、HADMA (5.67克)及甲基乙基酮(22毫升)所組成之單體溶液餵入。維持該反應於67℃下，費時22.3小時。每隔一段時間取出整份試樣以測定殘留單體含量及聚合物組成與分佈。

試樣#	實耗時間	殘留單體比 N/M/H	單體轉化率 N/M/H (%)	所計算之聚 合物組成(累 積性)	累積性單 體進料 N/M/H
11-0	t=0	12.7/74.6/12.7			
11-1	1.0小時	NA	NA	NA	14/38.1/14
11-2	2.0小時	26.5/44.9/28.6	9.0/17.2/1.7	21.0/74.9/4.0	22/41/22
11-3	3.5小時	29.9/39.6/30.4	13.1/21.6/11.7	23.2/56.2/20.6	30/44/30
11-4	5.0小時	29.9/41.4/28.7	37.0/40.7/39.7	27.1/43.8/29.1	30/44/30
11-5	22.3小時	24.8/60.2/14.9	97.5/95.9/98.5	29.0/41.8/29.3	30/44/30

NA=未取得

使混合物冷卻，經18毫升甲基乙基酮稀釋，並添加至庚烷(1000毫升)。使所形成固體溶解在THF (40毫升)內，並沉澱在庚烷(1000毫升)內。過濾、乾燥、並真空烘箱乾燥(56℃，N₂進料)48小時，得到24.85克固體(85%)。

合併¹³C NMR及¹H NMR分析顯示2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA/MAA之平均組成=30%/36%/30%/4%。SEC分析顯示M_w=11,800，M_n=8,770，M_w/M_n=1.35。

UV分析 (THF, 1.00克/升)顯示 $A_{311.5}=0.752$ 。

MDSC：弱 T_g 為 168°C 。

TGA：於約 170°C 下重量損失開始。

實例 12

2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA之三聚物

將三硫代碳酸酯 RAFT 藥劑 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SC}(\text{S})\text{SC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ (0.920 克, 2.20 毫莫耳)；由 2,3-NBFOHMA (10.80 克, 30 毫莫耳)、MAMA (9.84 克, 42 毫莫耳)、及 HADMA (7.09 克, 30 毫莫耳) 所組成之單體混合物；甲基乙基酮 (32 毫升)；及 V601 (164 毫克, 0.7 毫莫耳)；及 NaHCO_3 (0.145 克) 裝入配備回流冷凝器及氮氣入口管(其具有可以在開始前使反應混合物脫氣之真空應接器)、熱井、及攪拌棒之 3 頸燒瓶內。使反應器充滿氮，並再進行兩次抽空/充填循環。以 1.0 小時時間間隔將溫度增加(分段式，但是大致上呈線性斜波)至 67°C 。將反應維持於 67°C 下，費時 20 小時。隨著時間取出整份試樣。

試樣 #	實耗時間	殘留單體比 N/M/H	單體轉化率 N/M/H	所計算聚合物 組成(累積性)
12-1	2.0 小時	29.7/43.7/26.6	45.1/42.4/50.7	29.0/38.3/32.7
12-2	3.0 小時	29.8/45.5/24.7	64.5/61.3/70.6	29.2/38.9/31.9
12-3	5.0 小時	28.8/51.8/19.5	85.7/81.6/90.3	29.5/39.4/31.1
12-4	20.0 小時	22.8/64.7/12.4	96.3/92.5/98.0	29.7/40.0/30.2

以 50 毫升 MEK 稀釋反應混合物，並於 N_2 壓力下經由 5 微米膜過濾。在庚烷 (1000 毫升) 中沉澱，得到均勻固體，使其過濾，並風乾以得到 23.5 克固體。真空乾燥得到 23.2 克。 ^1H

NMR顯示沒有可偵測量之單體及沒有甲基丙烯酸官能基。

MDSC：T_g約178℃。

SEC分析：

試樣	M _w	M _n	多分散性
12-1	6,540	5,320	1.23
12-2	8,260	6,910	1.20
12-3	9,990	8,260	1.21
12-4	11,000	9,200	1.20
沉澱物	11,000	9,230	1.19

UV分析：THF，1.00克/升；A_{311.5}=0.724。

¹³NMR分析顯示 2,3-NBFOHMA/MAMA/HADMA=28.8/39.5/31.6。

實例 13

2, 3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA四聚物

將三硫代碳酸酯 RAFT 藥劑 C₁₂H₂₅SC(S)SC(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂CH₃ (0.748 克，1.79 毫莫耳)；由 2,3-NBFOHMA (10.24 克，28.46 毫莫耳)、MAMA (2.86 克，12.2 毫莫耳)、PinMac (2.27 克，12.2 毫莫耳)及 HADMA (6.72 克，28.46 毫莫耳)所組成之單體填充物；甲基乙基酮(26 毫升)；V601 (133 毫克，0.57 毫莫耳)；及 NaHCO₃ (0.118 克)裝入配備回流冷凝器及氮氣入口管(其具有可以在開始前使反應混合物脫氣之真空應接器)、熱井、及攪拌棒之 3 頸燒瓶內。使反應器充滿氮，並再進行兩次抽空/充填循環。以 1.0 小時時間間隔將溫度增加至 67℃。將反應維持於 67℃ 下，費時 21.4 小時。隨著時間取出整份試樣以分析殘留單體含量及聚合

物組成。

試樣#	實耗時間	殘留單體比 N/M/P/H	單體轉化率 N/M/P/H	所計算聚合物組成(累積性)
13-1	1.0小時	35.2/15.0/14.5/35.3	5.1/5.7/8.2/4.8	32.3/15.5/22.1/30.1
13-2	2.0小時	36.4/16.0/15.1/32.4	38.8/37.2/40.7/45.5	32.9/13.6/14.9/38.6
13-3	3.0小時	38.6/17.4/15.9/28.2	75.3/74.1/76.3/81.9	33.9/14.3/14.8/37.0
13-4	5.0小時	40.3/21.2/16.7/21.8	93.1/91.6/93.4/96.3	34.6/14.6/14.9/35.8
13-5	21.4 小時	27.6/43.9/18.3/10.1	99.4/97.8/99.1/99.8	35.1/14.7/15.0/35.2

以45毫升MEK稀釋混合法，經由玻璃纖維紙過濾，並在庚烷(1400毫升)中沉澱以得到均勻固體，使其過濾，並風乾以得到22.67克固體。使產物經烘箱乾燥兩天(56°C /經N₂滌洗之真空)以得到20.98克(91.9%理論產率)。¹H NMR顯示沒有可偵測量之單體，沒有甲基丙烯酸。

MDSC：T_g約175°C

SEC分析：

試樣#	M _w	M _n	多分散性
13-1	3,250	2,480	1.31
13-2	6,320	5,060	1.25
13-3	9,250	7,830	1.18
13-4	10,800	9,250	1.17
13-5	11,500	9,830	1.17
沉澱物	11,600	9,840	1.18

UV分析：THF，1.00克/升；A_{311.0}=0.656。

¹³C NMR 與 2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA=37.3/13.6/12.4/36.7一致。

五、中文發明摘要：

本發明係關於用於光成像及光阻組合物之低多分散性丙烯酸聚合物，及關於使用這些組合物之光成像方法。本發明之低多分散度聚合物係使用受控自由基聚合(CRP)技術(例如，RAFT(可逆加成斷片鏈轉移)聚合反應)製成。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種低多分散性丙烯酸聚合物，其含有：
 - a. 衍生自選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之群組之丙烯酸單體之重複單位；及
 - b. 選自氟醇、經保護之氟醇及經保護之酸基之官能基，其中該經保護酸基之保護基團含有至少5個碳原子。
2. 如請求項1之低多分散性丙烯酸共聚物，其中該丙烯酸單體為 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ ；且

R' 為 H、F、具有1至5個碳原子之烷基、或具有1至5個碳原子之氟烷基；而

R'' 為 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 無環脂肪基；環系 $\text{C}_5\text{-C}_{50}$ 或多環 $\text{C}_7\text{-C}_{50}$ 烷基，其可視需要含有至少一種羥基官能基，或式：
 $-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_m-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-\text{OH}$ 官能基，其中 $m=0、1、2、3、4$ 或 5 ；

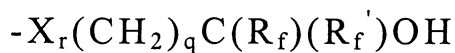
R^1 及 R^2 獨立為 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；經一個醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^1 及 R^2 可一起合併以形成3-至8-員環，其可視需要經一個醚氧取代，其限制條件為與 R^1 及 R^2 連接之碳並非位於橋頭位置；

R^3 及 R^4 獨立為 H、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；經一個醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^3 及 R^4 可一起合併以形成3-至8-員環，其可視需要經一個醚氧取代；

R^5 及 R^6 獨立為 H、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；經一個醚氧取代之 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基；或 R^5 及 R^6 可一起合併以形成3-至8-員環，其可視需要經一個醚氧取代；或

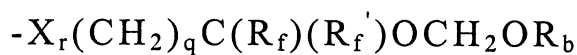
R^1 及 R^5 可以與 $-[C(R^3)(R^4)]_m-$ 一起合併以形成 4-至 8-員環，其限制條件為與 R^1 及 R^2 連接之碳並非位於橋頭位置。

3. 如請求項 1 之低多分散性丙烯酸共聚物，其中該丙烯酸單體為 $CH_2=C(CH_2OH)CO_2R''$ ，且 R'' 為 C_1 - C_{25} 烷基或可經由一或多個羥基、鹵素、醚氧、酯或酮羰基取代之 C_1 - C_{25} 烷基。
4. 如請求項 1 之低多分散性丙烯酸聚合物，其中該丙烯酸單體係選自以下所組成之群組：PinMAc(2-甲基-2-丙烯酸、2-羥基-1,1,2-三甲基丙基酯)；PinAc；2-甲基-2-金剛烷(甲基)丙烯酸酯；2-乙基-2-金剛烷-(甲基)丙烯酸酯；2-丙基-2-金剛烷基-(甲基)丙烯酸酯；2-(1-金剛烷基)-2-丙基-(甲基)丙烯酸酯； α -(γ -丁內酯)-(甲基)丙烯酸酯； β -(γ -丁內酯)-(甲基)丙烯酸酯；3-羥基-1-金剛烷基-(甲基)丙烯酸酯；8-甲基三環[5.2.1]癸-8-基-(甲基)丙烯酸酯；8-乙基三環[5.2.1]癸-8-基-(甲基)丙烯酸酯；2-(4-甲氧基丁基)-2-金剛烷-(甲基)丙烯酸酯；火落酸內酯-(甲基)丙烯酸酯；PinAc；PinMAc；4-羥基-1-甲基環己基-(甲基)丙烯酸酯；1-甲基環戊基-(甲基)丙烯酸酯；1-乙基環戊基-(甲基)丙烯酸酯；3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(2-甲基丙烯醯基)-雙環[2.2.1]庚烷；3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(丙烯醯基)-雙環[2.2.1]庚烷；及 5-(甲基)丙烯醯氧基-2,6-原冰片烷碳內酯。
5. 如請求項 1 之低多分散性聚合物，其中該官能基為具有以下結構之氟醇官能基：



其中 R_f 及 R_f' 為具有自 1 至 10 個碳原子之相同或不同氟烷基，或可一起合併為 $(\text{CF}_2)_n$ ； n 為自 2 至 10 整數； X 係選自由 S 、 O 、 N 、及 P 所組成之群組，且
 $q=0$ 而 $r=0$ ；或 $q=1$ 而 $r=0$ 或 1。

6. 如請求項 1 之低多分散性聚合物，其中該官能基為具有以下結構之經保護氟醇



其中 R_f 及 R_f' 為具有自 1 至 10 個碳原子之相同或不同氟烷基，或可一起合併為 $(\text{CF}_2)_n$ ； n 為自 2 至 10 整數； X 係選自由 S 、 O 、 N 、及 P 所組成之群組；
 $q=0$ 而 $r=0$ ；或 $q=1$ 而 $r=0$ 或 1；且
 R_b 為 C_1 - C_{11} 烷基。

7. 一種光阻，其含有：

a. 低多分散性聚合物，其含有：

- i 衍生自丙烯酸單體之重複單元，其中該丙烯酸單體係選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯所組成之群組；及
- ii 自以下之群組之官能基：氟醇、經保護之氟醇及經保護之酸基，其中該經保護酸基之保護基團含有至少 5 個碳原子；及

b. 光活性組份。

8. 如請求項 7 之光阻，其中該丙烯酸單體為 $\text{CH}_2=\text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ 且

R' 為 H 、 F 、具有 1 至 5 個碳原子之烷基、或具有 1 至 5 個

碳原子之氟烷基；

R'' 為 C_1-C_{20} 無環脂肪基；環系 C_5-C_{50} 或多環 C_7-C_{50} 烷基，其可視需要含有至少一種羥基官能基，或式：
 $-C(R^1)(R^2)-[C(R^3)(R^4)]_m-C(R^5)(R^6)-OH$ 官能基，其中
 $m=0、1、2、3、4$ 或 5 ；

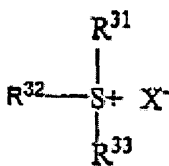
R^1 及 R^2 獨立為 C_1-C_6 烷基；經一個醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^1 及 R^2 可一起合併以形成 3-至 8-員環，其可視需要經一個醚氧取代，其限制條件為與 R^1 及 R^2 連接之碳並非位於橋頭位置；

R^3 及 R^4 獨立為 $H、C_1-C_6$ 烷基；經一個醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^3 及 R^4 可一起合併以形成 3-至 8-員環，其可視需要經一個醚氧取代；

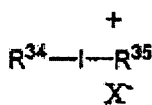
R^5 及 R^6 獨立為 $H、C_1-C_6$ 烷基；經一個醚氧取代之 C_1-C_6 烷基；或 R^5 及 R^6 可一起合併以形成 3-至 8-員環，其可視需要經一個醚氧取代；或

R^1 及 R^5 可以與 $-[C(R^3)(R^4)]_m-$ 一起合併以形成 4-至 8-員環，其限制條件為與 R^1 及 R^2 連接之碳並非位於橋頭位置。

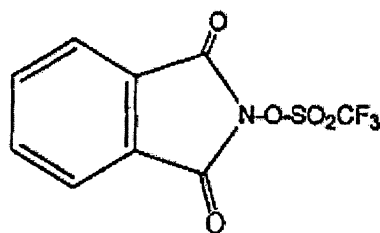
9. 如請求項 8 之光阻，其中該活性組份係選自以下所組成之群組：結構 I 鎢鹽、結構 II 銣硫及結構 III 異羥肟酸



I



II



III

其中 R^{31} - R^{35} 獨立為經取代或未經取代芳基或經取代或未經取代 C_7 - C_{20} 烷基芳基或芳烷基；且

X^- 為 SbF_6^- (六氟銻酸根)、 $CF_3FO_3^-$ (三氟甲基磺酸根=三氟甲烷磺酸根)、或 $C_4F_9SO_3^-$ (五氟丁基磺酸根)。

10. 如請求項 9 之光阻，其進一步含有溶劑。

11. 一種形成覆膜基材之方法，其包括：

a. 以含有以下組份之混合物塗覆基材：

i 如請求項 1 之低多分散性聚合物；

ii 光活性組份；及

iii 溶劑；及

b. 蒸發溶劑。

12. 一種藉由如請求項 11 之方法所製成之覆膜基材。

13. 一種在基材上形成光阻影像之方法，其包括：

a. 以含以下組份之混合物塗覆基材：

i. 如請求項 1 之低多分散性聚合物；

ii 光活性組份；及

iii 溶劑；及

b. 發溶劑以在基材上形成光阻層；

c. 將光阻層順影像曝露於光化輻射下以形成影像化及非影像化區；並

d. 使具有影像化及非影像化區之已曝光光阻層顯像以形成影像化基材。

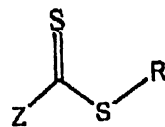
14. 一種藉由如請求項 13 之方法所製成之影像化基材。

15. 一種製備低多分散性聚合物之方法，其包括於自由基源

及鏈轉移劑存在下，聚合含有一或多種選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯群組之丙烯酸單體之單體混合物以製備丙烯酸聚合物，其中：

至少一種單體含有選自以下所組成之群組之官能基：氟醇、經保護之氟醇及經保護之酸基，且該經保護酸基之保護基團含有至少5個碳原子；

鏈轉移劑之轉移常數在自0.1至500範圍內，且該鏈轉移劑具有以下結構：



其中：

R=烷基、烯基、芳基、芳烷基、經取代之烷基、經取代之芳基、碳環或雜環、烷硫基、烷氧基、或二烷基胺基；且

Z=H、烷基、芳基、芳烷基、經取代之烷基、經取代之芳基、碳環或雜環、烷硫基、芳硫基、烷氧羰基、芳基氧羰基、羧基、鹼氧基、胺甲鹼基、氰基、二烷基-或二芳基-膦基、或二烷基-或二芳基-次膦基。

16. 一種藉由如請求項15之方法製成之聚合物，其中該聚合物之 $M_w/M_n < 1.4$ 。

17. 如請求項15之方法，其中該聚合反應係於酸清除劑存在下進行。

18. 如請求項17之方法，其中該酸清除劑為鹼。

19. 如請求項15之方法，其中該聚合反應係於約60℃至約100℃之溫度下進行。
20. 如請求項15之方法，其中該鏈轉移劑為三硫代碳酸酯。
21. 一種組合物，其含有2-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-3-羥基-雙環[2.2.1]庚烷。
22. 一種組合物，其含有3-(2,2-雙(三氟甲基)-2-羥乙基)-內-2-(2-甲基丙烯醯基)-雙環[2.2.1]庚烷。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)