

發明專利說明書

200408665

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92123054

※申請日期：92年08月21日

※IPC分類：

C08J 5/18

壹、發明名稱：

(中) 紫外光透過性含氟聚合物及由該聚合物所形成之薄膜 (p e l l i c l e)

(外) 紫外光透過性含フッ素重合体および該重合体からなるペリクル

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭硝子股份有限公司

(英) 旭硝子株式会社

代表人：(中) 1. 石津進也

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 松倉郁生

(英) 松倉郁生

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地旭硝子株式會社內

(英)

2. 姓名：(中) 岡本秀一

(英) 岡本秀一

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地旭硝子株式會社內

(英)

3. 姓名：(中) 室谷英介

(英) 室谷英介

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地旭硝子株式會社內

(英)

4.姓名：(中) 大春一也
(英) 大春一也

地址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地旭硝子株式會社內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/08/21 ; 2002-240759 有主張優先權

4.姓名：(中) 大春一也
(英) 大春一也

地址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地旭硝子株式會社內

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/08/21 ; 2002-240759 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於，新穎含氟單體及以該含氟單體為主成分，於紫外線範圍具透明性之含氟聚合物所形成之薄膜之膜及其粘著劑。並係有關使用該薄膜之曝光處理方法。

【先前技術】

主鏈有飽和環構造之含氟聚合物，已知具有非晶性，係透明含氟聚合物。該透明含氟聚合物已用作透明被覆材料、光學材料等（日本專利特開平3-39963號公報及特開平3-67262號公報）。並知主鏈含氫，實質上線狀之含氟聚合物（特開2001-330943號公報）、含全氟-1,3-二噁茂等之聚合物（國際公開第2001/37044號小冊）於紫外範圍有高透明性，這些材料亦應用作薄膜材料等。

薄膜乃指半導體裝置或液晶顯示板的製程之一，光微影中，用以防止異物落於光罩、標線（這些以下稱作遮罩）上，曝光時成為圖型缺陷，裝置於遮罩之圖型上的保護膜。通常係以粘著劑固定於框體（Frame）之透明薄膜，具有在遮罩上距遮罩面特定距離而設置之構造。

使用這些的半導體裝置、液晶顯示板之製造領域中，隨配線、配線間隔之微細化，於光微影所用之光源波長亦快速短波長化。近年來，為作最小圖型尺寸0.3微米以下的配線加工，已有KrF準分子雷射之導入，其振盪波長為248奈米，因習知硝基纖維素系膜材料的耐久性不足，已

(2)

可見有特開平3-39963號公報等的以非晶性全氟聚合物用作膜材料之揭示。

【發明內容】

近年來微影術中已有最小圖型尺寸0.2微米以下的配線加工之必要，用於該等加工之波長200奈米以下的雷射，有波長193奈米之氟化氫準分子雷射（下稱ArF準分子雷射）、波長157奈米的氟氣準分子雷射（下稱F₂準分子雷射）等的使用之探討。

但因這些雷射的雷射光能量非常高，特開平3-339963號公報之非晶性全氟聚合物不具充分耐久性。例如，該文獻記載之全氟聚合物（旭硝子公司製商品名CYTOP），對170奈米以下之光，透光性、耐久性急遽下降。因此，該全氟聚合物對波長157奈米之F₂準分子雷射光的透過性顯著降低。而對170奈米以上之光透明性雖佳，膜強度未必充分，有難以取用之問題。

足以應付F₂準分子雷射光的薄膜之膜，有特開2001-330943號公報之線狀含氟聚合物，國際公開第2001/37044號小冊等的以偏二氟乙烯等為主成分之共聚物。但這些含氟聚合物雖於157奈米具透明性，耐久性卻不足。

而粘著薄膜之膜與框體之粘著劑，因雷射光之雜散光、反射光而有相同的劣化問題，故高耐久性粘著劑之開發受到期待。

(3)

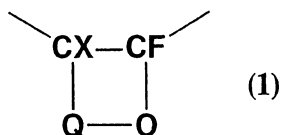
本發明人等發現，含特定重複單元之聚合物對200奈米以下，較佳者為180奈米以下之雷射光（此等雷射光以下總稱為短波長光。）具有高透過性及耐久性，並且在短波長光範圍之透明性及耐久性優。並發現，以該聚合體用作薄膜之膜及／或薄膜之膜的粘著劑，即可提供最適薄膜，作為ArF準分子雷射光用薄膜或比ArF準分子雷射波長更短之波長180奈米以下的光之曝光處理用薄膜，具體而言，以波長157奈米之F₂準分子雷射光作曝光處理用之薄膜。

亦即本發明提供以下。

< 1 > 薄膜之膜介以粘著劑粘著於框體而成，波長200奈米以下光之曝光處理用薄膜，其特徵為：該薄膜之膜及／或該粘著劑係由含下式（1）之重複單元的聚合物形成。

其中Q示直鏈構造之碳原子數1至3之多氟脂烯基，或選自該多氟脂烯基中之氫原子及氟原子之一以上原子，經可含醚式氧原子之多氟烷基所成之一價取代基取代之基。該一價之取代基有二以上存在時，該一價取代基亦可二者共同形成可含醚式氧原子之多氟脂烯基所成的二價取代基。

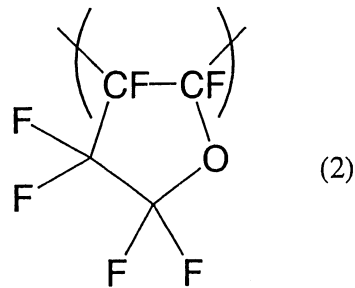
X示氫原子、氟原子、或可含醚式氧原子之碳原子數1至3之多氟烷基。



(4)

< 2 > 如 < 1 > 之薄膜，其中 Q 係直鏈構造之碳原子數 1 至 3 的全氟脂烯基，或該全氟脂烯基中的氟原子之一以上，經可含醚式氧原子之全氟烷基所成之一價取代基取代之基，而 X 係氫原子、氟原子、或可含醚式氧原子之碳原子數 1 至 3 之多氟烷基。

< 3 > 如 < 1 > 之薄膜，其中式 (1) 之重複單元係下式 (2) 之重複單元。



< 4 > 如 < 1 >、< 2 > 或 < 3 > 之薄膜，其中之膜係由必須有式 (1) 之重複單元，且不具官能基之聚合物形成。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一之薄膜，其中粘著劑係由必須有式 (1) 之重複單元，並具官能基之聚合物形成。

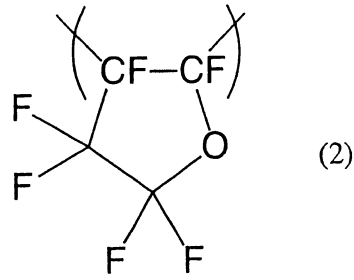
< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一之薄膜，其中含下式 (1) 之重複單元之聚合物不具 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 構造。

< 7 > 光微影中使用波長 200 奈米以下之光的曝光處理方法，其特徵為：使用如 < 1 > 至 < 6 > 中任一之薄膜。

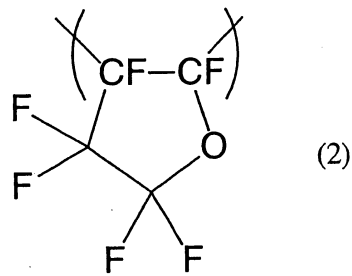
< 8 > 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-二氫咪喃。

< 9 > 必須有下式 (2) 之聚合單元的聚合物。

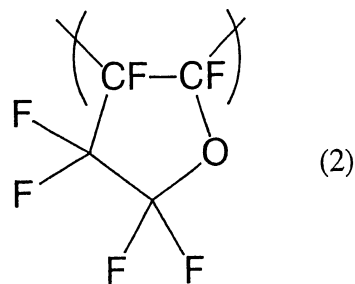
(5)



< 10 > 下式 (2) 之聚合單元所成分子量 500 至 1,000,000 之聚合物，或由式 (2) 之聚合單元及其它可聚合之單體的聚合單元一種以上所成分子量 500 至 1,000,000 之聚合物，其特徵為：含其它可聚合單體之聚合單元時，該聚合物中該式 (2) 聚合單元之比率係 0.01 質量 % 以上不及 100 質量 % 。



< 11 > 必須有下式 (2) 之聚合單元的聚合物之製造方法，其特徵為：單獨聚合 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-四氫呋喃，或以 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-二氫呋喃與其它聚合單體一種以上共聚。



【實施方式】

根據本發明，係以含氟原子之特定聚合物用作薄膜之

(6)

膜及/或其粘著劑。並提供可用於短波長光微影之薄膜。本發明之使用特定聚合物的薄膜之膜具良好透明性及對光之耐久性。並且,使用特定聚合物的本發明之粘著劑,具優良粘著性及耐久性。因此,以本發明之薄膜用於製造半導體元件時之光微影過程,即可於高良率製造半導體元件。

又根據本發明,可提供能利用於薄膜之製造等的新穎化合物 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-二氫呋喃, 及得自該 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-二氫呋喃之新穎共聚物。

本發明中之聚合物係具有式(1)之環構造重複單元之聚合物(下稱聚合物(1))。本說明書中,具氫原子之基的氫原子之一或二以上經氟化之基稱為多氟基,該氫原子全由氟原子取代之基稱為全氟基。

式(1)之Q中,直鏈構造之碳原子數1至3之多氟脂烯基,係指 $-(CH_2)_k-$ (R示1至3之整數。)基的氫原子之一或二以上經氟原子取代之基。

Q係選自多氟脂烯基中之氫原子及氟原子之一以上原子,經可含醚式氧原子之多氟烷基所成之一價取代基取代之基時,該一價取代基之碳原子數以1至3為佳。

又,該一價取代基存在有二以上時,該一價取代基亦可二者共同形成可含醚式氧原子之多氟脂烯基所成之二價取代基。例如,一價取代基存在有三以上時,該一價取代基可有其二形成可含醚式氧原子之多氟脂烯基,其餘的一價取代基係上述可含醚式氧原子之多氟烷基。

(7)

該一價取代基之碳原子數以1至3為佳。該二價取代基之碳原子數以3至5為佳。取代基係含醚式氧原子之基時醚式氧原子以一個為佳，一價取代基以多氟烷氧基為佳，二價取代基以全氟（脂烯基氧基脂烯基）為佳。

該取代基以高度氟化之基為佳，該氟原子數占結合於碳原子之氫原子及氟原子的合計數比率以80%以上為佳，100%時即為全氟化基，從聚合物（1）的安定性之觀點而言係屬較佳。例如，一價取代基以可含醚式氧原子之全氟烷基為佳，三氟甲基為尤佳。二價取代基以可含醚式氧原子之全氟脂烯基為佳，全氟脂烯基尤佳，全氟二亞甲基或全氟三亞甲基尤佳。

該取代基係成為環狀構造之側鏈的基。一價取代基之個數無特殊限制，以1至4為佳，1或2尤佳。二價取代基之個數係1。

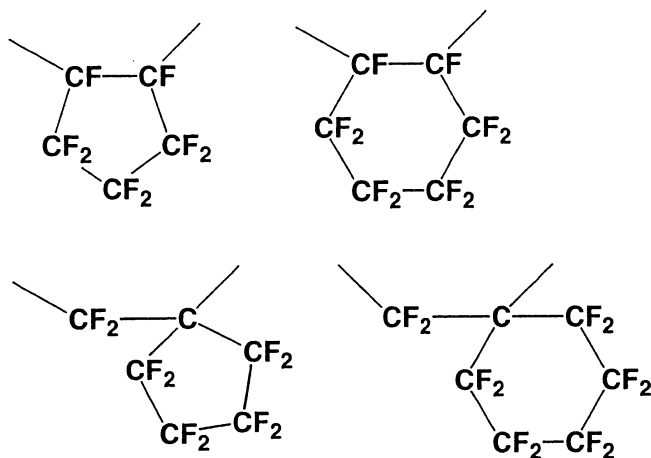
Q係以直鏈構造之碳原子數1至3的全氟脂烯基，或該全氟脂烯基中氟原子之一以上經可含醚式氧原子之全氟烷基所成之一價取代基取代之基為佳，該一價取代基以上述之基為佳。

一價取代基之結合位置以Q末端之碳原子為佳，尤以結合於與Q所結合之醚式氧原子相鄰之碳原子為佳。此時具機械強度，可得堅硬之聚合物（1）。其理由係，側鏈結合於與醚式氧原子相鄰之碳原子，聚合物之機械強度即可提高，而側鏈可多少賦予聚合物柔軟性，故可防聚合物過硬變脆。

(8)

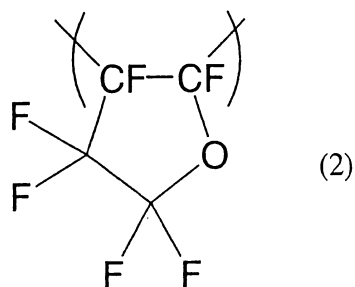
Q之具體例如下。惟該Q係以如 $-CX-Q-O-$ 表之。

$-(CF_2)_2-$ 、 $-CF_2CF(OCF_3)-$ 、 $CF(CF_3)CF_2-$
 $-CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF(OCF_3)CF(OCF_3)-$ 、
 $-CF_2C(CF_3)_2-$ 、 $-CF(CF_3)CF(CF_3)-$ 、
 $CF(OCF_3)C(OCF_3)(CF_3)-$ 、 $-C(OCF_3)(CF_3)CF(OCF_3)-$ 、
 $-C(OCF_3)_2CF(CF_3)-$ 。



式(1)中之X示氫原子、氟原子、或可含醚式氧原子之碳原子數1至3之多氟烷基，以氫原子、氟原子、或可含醚式氧原子之碳原子數1至3之全氟烷基為佳，因後敘之聚合反應的聚合性高，X以氫原子或氟原子為佳，基於薄膜對光之耐久性的觀點，以氟原子為佳。

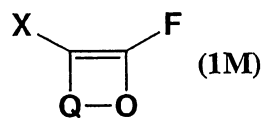
式(1)之重複單元，以X係氟原子，Q係不具取代基之基為佳，Q係 $-(CF_2)_k-$ (其中k係1至3之整數，以2或3為佳)尤佳，k為2之下式(2)重複單元為特佳。



(9)

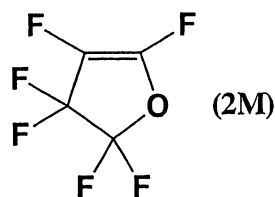
本發明中之聚合物可係僅由式(1)重複單元所成，亦可係具式(1)重複單元及該重複單元以外之重複單元(下稱其它重複單元。)一種以上的聚合物。又該聚合物之分子量以500至 1×10^6 為佳，500至 2×10^5 尤佳，500至 1×10^5 特佳。

該聚合物通常以僅聚合下式(1M)之聚合性單體(下稱單體(1M)。)得式(1)重複單元所成之聚合物的方法，單體(1M)與能與該單體(1M)聚合之聚合性單體(下稱其它單體(3M)。)共聚之方法，或經後敘之聚合後作化學轉化之方法而得為佳。



式中X及Q同上，較佳樣態亦同。

單體(1M)係以下式(2M)之單體(下稱單體(2M)。)為佳。單體(2M)經聚合之重複單元，即成為上述式(2)之重複單元。

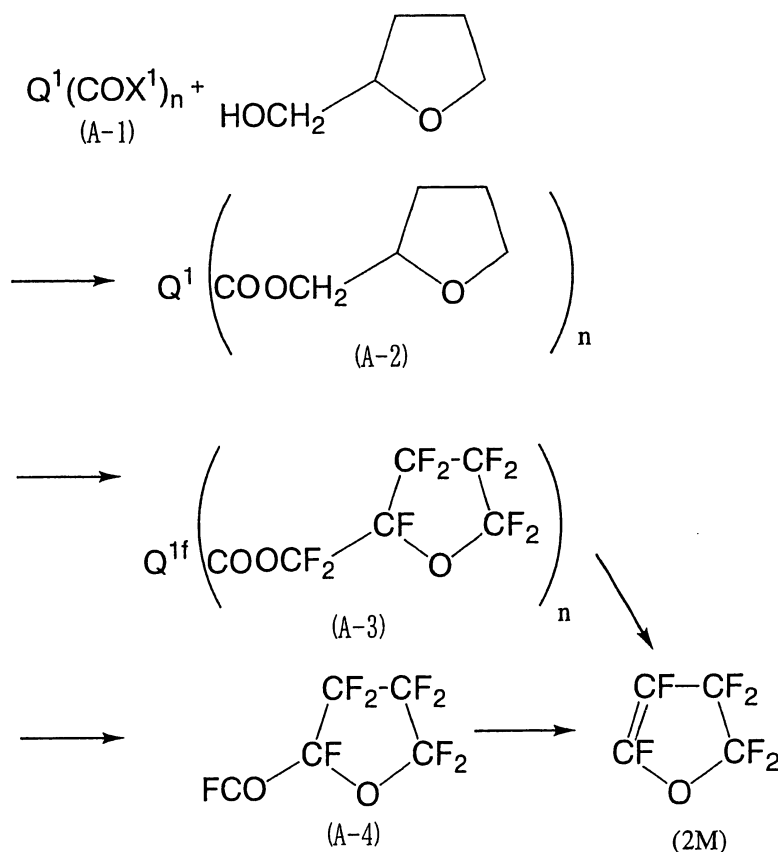


單體(1M)可依本申請人之已知方法(WO 00/56694號、WO 02/4397號等)合成。其中較佳單體(2M)之典型製造方法如下。

單體(2M)(2,2,3,3,4,5-六氟-2,3-二氫呋喃)可經，工業上可廉價取得之四氫呋喃甲醇，以具

(10)

有含氟基 (Q^1) 及 $-COX^1$ (X^1 示氟原子或氯原子。) 基之化合物反應，形成部份氟化酯，該部份氟化酯中之 C-H 構造以液相氟化等氟化反應氟化取代成 C-F，再將該酯熱解，或使該酯之酯結合分解後熱解而製造。該製造方法之典型例如以下一般式。其中 X^1 同上示氟原子或氯原子， Q^1 示 n 價含氟有機基， Q^{1f} 示全氟化 n 價有機基， n 表結合於 Q^1 或 Q^{1f} 之基的個數，係 1 以上之整數。



亦即有例如，化合物 (A-1) 與 2-四氫呋喃甲醇反應得化合物 (A-2)，該化合物 (A-2) 經全氟化得化合物 (A-3)，再將該化合物 (A-3) 熱解得式 (2M) 之化合物；或該化合物 (A-3) 之酯結合於分解後得化合物 (A-4) 後，熱解該化合物 (A-4) 得單體 (2M) 之方法。上述反應中各反應步驟之條件、反應時之操作方

(11)

法等，可依 WO 00/56694 號、WO 02/4397 號等之條件、方法。Q¹ 及 Q^{1f} 係以相同為佳，X¹ 係以氟原子為佳，n 以 1 至 4 之整數（尤以 1 或 2）為佳。

經上述製造方法得之化合物（2M）（即 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-二氫呋喃）係新穎化合物。該化合物用作聚合性單體製成聚合物，可作種種用途。例如，可利用於薄膜之製造。並可利用作低反射加工材料、耐藥物性被覆材料、拒水拒油材料、光纖之芯及鞘材料、導光板材料、電子零件用材料、膜材等。

本發明中之聚合物係由單體（1M）與其它單體（3M）共聚而得時，其它單體（3M）之種類、共聚比例隨意。而聚合物含二種以上之單體單元時，單體排列可係嵌段、接枝或隨機狀，係嵌段、接枝狀時，因同一單體之鏈變長有降低對光之耐久性的可能，以隨機狀為佳。

聚合物中基於單體（1M）之重複單元（1）之比率，以占總重複單元的 1 至 100 莫耳 % 為佳，5 至 80 莫耳 % 尤佳，10 至 70 莫耳 % 特佳。但使用含式（1）重複單元之聚合物於後敘之粘著劑時，該重複單元比率可為較低，1 莫耳 % 以下即可。

其它單體（3M）可係含或不含氟原子之單體，可用含氟單體、烴系單體、及此外之單體。其它單體（3M）以聚合後不形成 -CH₂CH₂- 鏈構造之單體為佳，以選自下述單體（3M-1）、下述單體（3M-2）及下述單體（3M-3）之一種以上單體為佳。

(12)

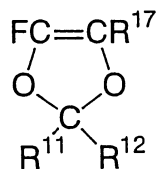
單體 (3M-1) 係如 $\text{CHR}^1 - \text{CR}^2\text{R}^3$ (其中 R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立，表氫原子、鹵素原子、或一價之含氟飽和有機基， R^1 、 R^2 及 R^3 不可同時為氫原子。) 之單體，以碳原子數 2 至 3 之含氟烯烴為佳。

單體 (3M-1) 之具體例有氟乙烯、1,2-二氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯等含氟烯烴類。其中以偏二氟乙烯、氟乙烯、三氟乙烯為特佳。

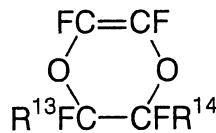
單體 (3M-2) 係如 $\text{CFR}^4 = \text{CR}^5\text{R}^6$ (其中 R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立，表氟原子或一價含氟飽和有機基。或選自 R^4 、 R^5 及 R^6 之二基共同形成二價含氟有機基，而其餘一基表氟原子或一價含氟飽和有機基。) 之單體。

單體 (3M-2) 係以 R^4 、 R^5 及 R^6 乃後者之定義 (即選自 R^4 、 R^5 及 R^6 二基共同形成二價含氟有機基 (較佳者為二價含氟飽和有機基)，而其餘一基表氟原子或一價含氟飽和有機基) 的單體 (下稱單體 (3M-20)) 為佳。

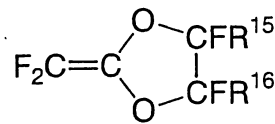
單體 (3M-20) 係有氟原子並有環狀構造之單體。單體 (3M-20) 有下式 (3M-21) 之單體、下式 (3M-22) 之單體及下式 (3M-23) 之單體等。



(3M-21)



(3M-22)



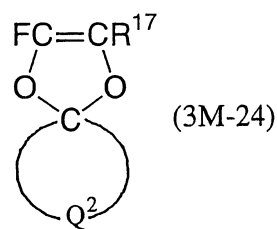
(3M-23)

其中 R^{11} 至 R^{17} 各自獨立，表氟原子或一價含氟飽和有機基。 R^{11} 及 R^{12} 亦可共同形成二價含氟有機基。 R^{11} 至 R^{17} 各係一價含氟飽和有機基時，以全氟烷基或全氟烷氧基為

(13)

佳，尤以碳原子數 1 至 2 之該基為佳。

單體 (3M-20) 以 R^{11} 及 R^{12} 係三氟甲基之單體 (即，全氟 (2, 2-二甲基-1, 3-二噁茂))， R^{11} 及 R^{12} 共同形成二價含氟有機基之下式 (3M-24) 的單體， R^{15} 及 R^{16} 係三氟甲基之單體 (即，全氟 (2-亞甲基-4-甲基-1, 3-二氧戊環)) 為佳。



式 (3M-24) 中 R^{17} 示氟原子或氫原子， Q^2 示直鏈並含二以上雜原子 (較佳者為醚式氧原子) 之含氟脂烯基，或該基經含氟烷基取代之基。

單體 (3M-20) 以外之單體 (3M-2) 有四氟乙烯、六氟丙烯等全氟烯烴類；全氟 (甲基乙烯醚)、全氟 (丙基乙烯醚) 等全氟 (烷基乙烯醚) 類。

單體 (3M-3) 係指如式 $CR^7R^8 = CR^9 - Q^3 - CR^{10} = CF_2$ (其中 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自獨立，表氫原子、氟原子、或一價含氟有機基， Q^3 示二價含氟有機基。) 之單體。

R^7 、 R^8 及 R^9 以各自獨立，係氫原子或氟原子為佳，尤以 R^7 及 R^8 之至少其一係氟原子時 R^9 係氟原子為佳， R^7 及 R^8 同為氫原子時 R^9 以係氫原子或氟原子為佳。 R^{10} 以氟原子、三氟甲基或五氟乙基為佳，氟原子為尤佳。

Q^3 係以可含醚式氧原子之碳原子數 1 至 10 之全氟脂烯基為佳，直鏈或分枝構造者為佳。

(14)

Q^3 係不含醚式氧原子之碳原子數 1 至 10 之全氟脂烯基時碳原子數以 2 至 6 為佳。

Q^3 係有醚式氧原子之全氟脂烯基時，醚式氧原子可有 1 個或 2 個以上。醚式氧原子可係結合於全氟脂烯基末端之一或二者，亦可插入存在於碳－碳鍵間。

Q^3 係有醚式氧原子之全氟脂烯基時， Q^3 之長度（在此長度指自 CR^9 至 CR^{10} 之最小原子數。）以 2 至 4 原子為佳，尤以 2 至 3 原子為佳。該長度係以，碳原子及氧原子各個所成之 2 原子，碳原子 2 個及氧原子 1 個所成之 3 原子，及碳原子 1 個及氧原子 2 個所成之 3 原子為佳。

Q^3 之較佳者為，選自與 R^{10} 所結合之碳原子結合之末端有醚式氧原子的碳原子數 1 至 3 之全氟脂烯基、兩末端有醚式氧原子之碳原子數 1 或 2 之全氟脂烯基、及不具醚式氧原子之碳原子數 1 至 4 的全氟脂烯基之基，或該選出基之氟原子的 1 個以上經碳原子數 1 至 3 之全氟烷基（較佳者為三氟甲基）取代之基。

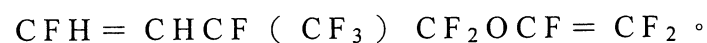
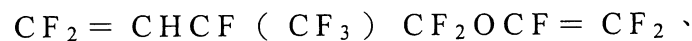
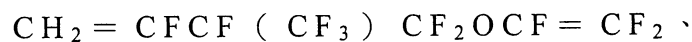
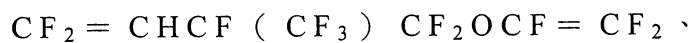
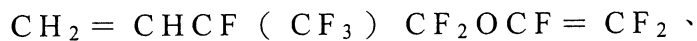
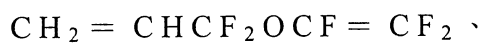
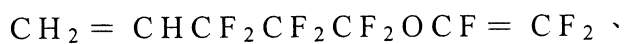
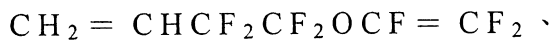
Q^3 更以與 R^{10} 所結合之碳原子結合之末端有醚式氧原子的碳原子數 1 或 2 之全氟脂烯基，或這些基中氟原子 1 個以上經碳原子數 1 至 3 之全氟烷基（較佳者為三氟甲基）取代之基為尤佳。

單體（ $3M-3$ ）有，如 $CH_2 = CH - Q^{3f} - O - CF = CF_2$ 之單體及如 $CF_2 = CH - Q^{3f} - O - CF = CF_2$ （其中 Q^{3f} 示碳原子數 1 至 3 之全氟脂烯基，以碳原子數 1 或 2 之該基為佳。）之單體。 Q^{3f} 以碳原子數 1 至 3 之直鏈全氟脂烯基，或該直

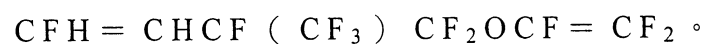
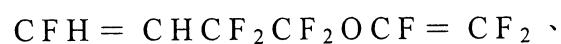
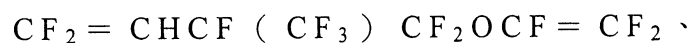
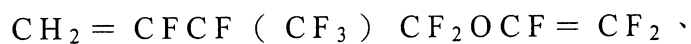
(15)

鏈全氟脂烯基之氟原子 1 至 3 個經碳原子數 1 至 3 的全氟烷基取代之分枝全氟脂烯基為佳，後者之基中以氟原子的 1 或 2 個經三氟甲基取代之基為佳。

單體 (3M-3) 之具體例如下。



其中單體 (3M-3) 之尤佳者如下。

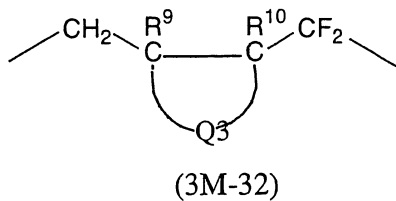
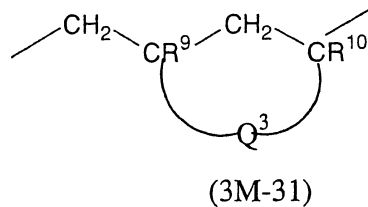
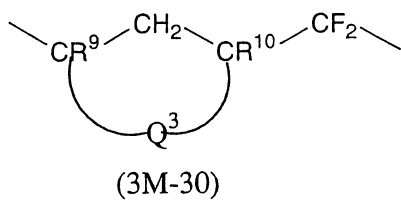


單體 (3M-3) 更以 $\text{CF}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} =$

(16)

CF₂為特佳。

聚合單體(3M-3)後之重複單元構造可如下式(3M-30)、下式(3M-31)或下式(3M-32)。



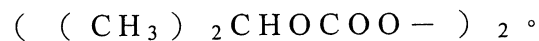
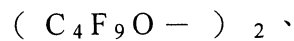
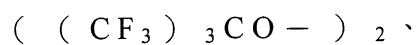
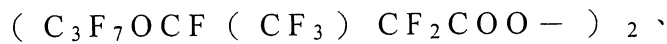
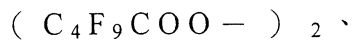
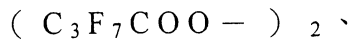
本發明中之聚合物(1)以單體(1M)與單體(3M-1)之共聚物或單體(1M)與單體(3M-3)之共聚物為佳。

本發明中之聚合物(1)以聚合反應得時之方法無特殊限制，可採用塊狀聚合、懸浮聚合、溶液聚合等方法。為抑制因異常聚合、急遽發熱所致單體分解，聚合反應以於水、有機溶劑等溶劑中施行為佳。溶劑可用已知聚合溶劑，為提升所得聚合物對光之耐久性，以選用不含氯原子之有機溶劑為佳。

聚合反應使用聚合起始劑為之時，若欲免於聚合物末端等形成來自聚合起始劑之鏈-CH-鏈，聚合起始劑以使用全氟化合物所成之聚合起始劑為佳，以用全氟烷基部份之碳原子數少(較佳者為碳原子數1至3)之化合物所成之聚合起始劑，或有聚醚部份之化合物所成之聚合起始劑等為佳。

(17)

聚合啓始劑有下述化合物。下式中碳原子數3以上之全氟烷基之構造可係直鏈或分枝構造。



聚合反應之溫度以 -10°C 至 $+150^\circ\text{C}$ 爲佳， 0°C 至 120°C 尤佳。聚合溫度若過高則有其它單體於同一分子內聚合，生成多含形成之鏈狀構造的聚合物之虞。聚合溫度若過低則聚合物(1)之收率有極度下降之虞。聚合反應之壓力可係減壓、大氣壓及加壓之任一，通常以大氣壓至2百萬帕(表壓，以下壓力除非特作說明皆指表壓。)左右爲佳，尤以大氣壓至1百萬帕爲佳。

聚合反應生成之聚合體(1)亦可於必要時以氟處理等之方法作末端基轉化。以該處理，可對聚合中生成之不佳末端基、不飽和部份以氟加成等作轉化，可轉化爲耐久性更優之聚合物。例如有於 250°C 以下之氟氣接觸聚合物，較佳者爲於 200°C 以下以氟氣接觸聚合物等之處理方法。以氟作處理，可使聚合物於固體狀態與氟氣接觸，亦可於溶液狀態與氟氣接觸。作該處理，即可例如，將聚合物末端生成之 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等末端基，轉化爲 $-\text{CF}_3$ 及 $-\text{CF}_2\text{H}$

(18)

等之基。

本發明中聚合物(1)須有式(1)之重複單元，亦即，主鏈須具飽和環構造。由於該飽和環構造，本發明中之聚合物(1)可係非晶質，成為高透明度聚合物。又因該環構造，可斷裂成於聚合物鏈形成為長串電子共軛。故本發明之聚合物(1)在波長200奈米以下之短波長光範圍亦係透明。

又，本發明之聚合物(1)對短波長之光具高耐久性。出現該性質之理由雖未必明確，但應係主鏈的飽和環構造之應變小，吸收光時亦不易引起主鏈斷裂之故。

本發明中，薄膜之膜係介以粘著劑粘著於框體，成為波長200奈米以下之光的曝光處理用薄膜，該聚合物(1)係用於薄膜之膜及／或粘著劑。亦即，根據本發明，光微影中，使用波長200奈米以下之光的環光處理方法，可用本發明之薄膜施行。本發明之薄膜可防止，波長200奈米以下之光，尤以準分子雷射光的曝光處理中所使用之光罩及標線上有塵埃附著而良率下降。本發明之薄膜可用於任何曝光處理，但以用於半導體裝置或液晶顯示板製程中光微影之曝光處理為佳。尤其對KrF準分子雷射光(波長248奈米)、ArF雷射光(波長193奈米)具高度耐久性。

本發明之薄膜係由薄膜之膜及框體形成，薄膜之膜係介以粘著劑粘著於框體。形成框體之材料，若能支承薄膜之膜即無特殊限制，基於強度則以金屬材料為佳，對曝光

(19)

處理所用之 200 奈米以下的短波長光具耐抗性之金屬材料均可採用無特殊限制。形成框體之材料有鋁、18-8 不銹鋼、鎳、合成石英、氟化鈣或氟化鋇等。其中該材料基於耐環境性、強度及比重，以鋁或合成石英為佳。

本發明中係以聚合物（1）用作上述薄膜之膜及／或粘著劑。

其中薄膜之膜係以經聚合物（1）溶液之製膜所製造為佳。溶劑若有氟原子，可溶解本發明之聚合物（1）即無特殊限制，以選用聚合物之溶解度高者為佳，尤以含氟有機溶劑為佳。

含氟有機溶劑之具體例有以下。

全氟苯、五氟苯、1,3-雙（三氟甲基）苯等多氟芳族化合物。全氟三丁胺、全氟三丙胺等多氟三烷基胺化合物。全氟十氫萘、全氟環己烷等多氟環烷化合物。全氟（2-丁基四氫呋喃）等多氟環醚化合物。

全氟辛烷、全氟癸烷、1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、2H,3H-全氟戊烷、1H-全氟己烷等多氟烷類。甲基全氟異丙醚、甲基全氟丁醚、甲基（全氟己基甲基）醚、甲基全氟辛醚、乙基全氟丁醚等多氟醚類。

以聚合物（1）之溶液製造薄膜之膜的方法，可採用由溶液成膜的已知方法，以使用藉輥塗法、澆鑄法、浸沾法、旋塗法、水上澆鑄法、模塗法及LB法等方法於基材上形成聚合物薄膜之方法為佳。其中薄膜之膜因膜厚有嚴格要求，以採用旋塗法為尤佳。基材以矽晶圓、石英玻璃

(20)

等表面平坦者為佳。薄膜之膜其厚度通常以0.01至50微米為佳。

又，將薄膜之膜粘著於框體之粘著劑，係以用含式(1)的重複單元之聚合物為佳，尤以含式(1)之重複單元並具有官能基之聚合物為佳。特佳者為，必須有式(1)之重複單元及單體(3M-1)聚合後之單元且有官能基之共聚物，必須有式(1)之重複單位及單體(3M-2)聚合後之單元且有官能基之共聚物，或必須有式(1)之重複單元及單體(3M-3)聚合後之重複單元且有官能基之共聚物。又，粘著性聚合物未必有高透明度之要求，故粘著性聚合物中式(1)之重複單元比率不必高。例如，式(1)之重複單元占聚合物中所有重複單元之比率可係不及1莫耳%，較佳者為0.0001莫耳%以上不及1莫耳%。

又，本發明之聚合物(1)在用作薄膜之框與膜的粘著劑時，以用導入有可有效提升粘著性之官能基的粘著性聚合物為佳。而薄膜之膜用的本發明之聚合物(1)，基於透光性，係以不具官能基之聚合物為佳。

粘著性聚合物有官能基時，官能基係選自對框體、薄膜之膜具粘著性者，以選自羧基、磺酸基、烷氧基羰基、醯氧基、脂烯基、水解性矽烷基、羥基、馬來醯亞胺基、胺基、氰基及異氰酸酯基之一種以上為佳。官能基係以對框體材料鋁等金屬類具良好粘著性，其效果可在相對低溫顯現，且保存安定性高之羧基為尤佳。

粘著性聚合物含官能基時，官能基濃度以聚合物每克

(21)

0.001至1毫莫耳為佳。官能基濃度在1毫莫耳以下時，官能基所具短波長光之吸收性，有礙於粘著劑的耐久性之可能性較低。

導入官能基之粘著性聚合物可用已知方法合成（參照例如特開平4-189880號公報、特開平4-226177號公報、特開平6-220232號公報）。

導入官能基之方法有，（方法1）聚合單體（1M）或聚合單體（1M）及其它單體（3M）後，以來自聚合起始劑、鏈轉移劑等之聚合物末端基利用作官能基之方法，（方法2）共聚單體（1M）、其它單體（3M）及含官能基之聚合物的方法，及（方法3）方法2中，取代官能基而導入可轉化為官能基之基，再於聚合後轉化該基為官能基之方法等。其中，因操作容易，以採用方法1為佳。

導入羧基之方法，具體例有以具烷氧基羰基之單體共聚，然後藉水解反應將共聚物中之烷氧基羰基轉化為羧基之方法（方法3之例），製備末端有烷氧基羰基之聚合物，加以水解之方法（方法1之例）。

上述以外亦可採用，作聚合物之高溫處理使聚合物之側鏈或末端氧化分解，於聚合物中導入羧基之方法等。

粘著劑亦可用，有式（1）之重複單元的聚合物以外之聚合物。該聚合物無特殊限制，有特開2001-330943號公報、WO 2001/37044號所述之化合物。具體例有，丙烯／偏二氟乙烯／四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯／六氟丙烯共聚物等主鏈無飽和脂環構造之聚合物，以偏二氟乙烯

(22)

爲主成分之共聚物等。這些聚合物係以經方法1等方法導入官能基者爲佳。

又，本發明中爲提升該粘著性聚合物之粘著性，亦可連同粘著性聚合物使用矽烷系、環氧系、鈦系、鋁系等偶合劑。又，使用含官能基之粘著性聚合物時，以該聚合物薄塗於框體上，於其表面塗布不具官能基的本發明之含氟聚合物以作粘著，可牢固粘著薄膜之膜。

本發明中具有式(1)之重複單元的聚合物係新穎聚合物。該聚合物亦可用於薄膜以外之用途。該聚合物係共聚物時，用在薄膜以外之用途時，式(1)之重複單元以外重複單元之比率，以0.01質量%以上，不及100質量%爲佳。

比方說，由於本發明之新穎聚合物可具低介電常數，能利用作半導體元件之保護膜。而該聚合物可具低吸水性，故能爲半導體元件阻絕水分。亦即，本發明之聚合物可利用作層間絕緣膜（例如半導體元件用、液晶顯示體用、多層配線板用等）、緩衝塗膜、鈍化膜、 α 線遮蔽膜、元件封裝材料、各種半導體用粘著材料（例如LOC用、晶片結合用等）、高密度構裝基板用層間絕緣膜、高頻元件（例如RF電路元件、GaAs元件、InP元件等）防濕膜、保護膜。

本發明之聚合物可單獨用作膜，或與聚醯亞胺等樹脂層合成膜使用。該膜可用作電路基板用膜，亦可用於薄膜電容器。

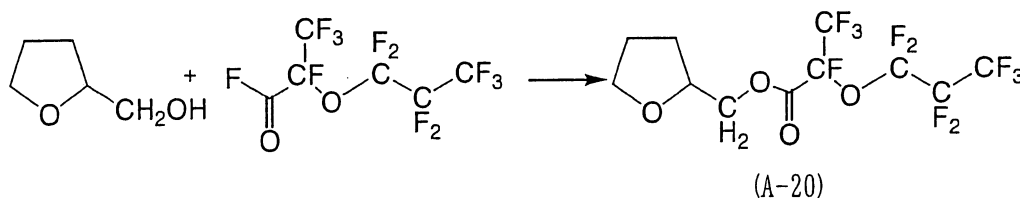
(23)

(實施例)

以下舉實施例具體說明本發明，惟本發明不限於該等實施例。GPC法中Mw示重均分子量，Mn示數均分子量。實施例中凝膠滲透層析法略作GPC法。GPC測定係依特開2000-74892之方法。具體而言，移動相係用CF₂ClCF₂CFHCl與(CF₃)₂CHOH之混合液(體積比99:1)，串聯二根POLYMER LABORATORIES公司製之PLgel 5 μm MIXED-C(內徑7.5毫米，長30公分)作為分析管柱。測定分子量用之標準試樣係用分子量分布(Mw/Mn)不及1.17之分子量1,000至2,000,000的聚甲基丙烯酸甲酯10種(POLYMER LABORATORIES公司製)，作出校正曲線。以流動相流量1.0毫升/分鐘，管柱溫度37℃，偵測器用蒸發光散射偵測器，求出聚甲基丙烯酸甲酯換算之分子量。

〔例1〕單體(1M)之製造例

(例1-1)酯化反應



2-四氫呋喃甲醇(20克)及(CH₃CH₂)₃N(21.8克)饋入燒瓶內，於冰浴中攪拌。保持燒瓶內溫於10℃以下，一面以1小時滴入FCOCF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃(71.5克)。滴完後再於25℃攪拌2小時。其次保持燒瓶內溫於15℃

(24)

以下，加水（50毫升）得分離為二層之反應液。

將該反應液分液，下層以水（50毫升）清洗2次，以硫酸鎂乾燥後過濾得粗液。減壓蒸餾得目標酯化物（66.3克），係88至89℃ / 2.7千帕（絕對壓力）之餾分。GC純度達98%。經NMR分析確認化合物（A-20）之生成。

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (300, 4MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm)

:

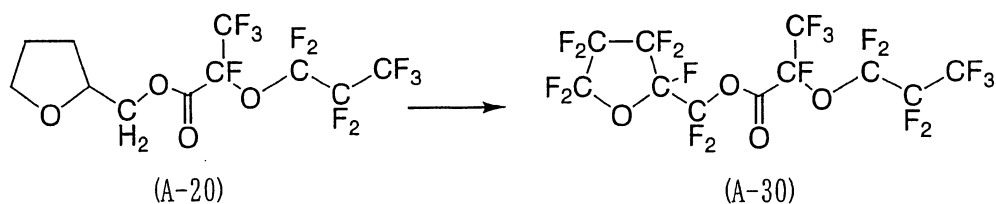
1.60 ~ 1.73 (m, 1H), 1.86 ~ 2.10 (m, 3H), 3.76 ~ 3.91 (m, 2H), 4.14 ~ 4.22 (m, 1H), 4.28 ~ 4.47 (m, 2H)。

$^{19}\text{F} - \text{NMR}$ (282.7MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm)

:

- 79.9 (1F), - 81.3 (3F), - 82.1 (3F),
- 86.4 (1F), - 129.5 (2F), - 131.5 (1F)。

(例1-2) 氟化反應



於500毫升之鎳製高壓釜饋入1, 1, 2-三氟-1, 2, 2-三氟乙烷（以下略作R-113。）（313克）攪拌並保持於25℃。於高壓釜之氣體出口串設有保持於20℃之冷卻器，NaF粒料充填層及保持於-10℃之冷卻器。而為將保持於-10℃之冷卻器的凝集液送返高壓釜，設有液體回送管

(25)

線。以氮氣吹入 1.0 小時後，以經氮氣稀釋為 20% 之氟氣，於流量 8.08 公升 / 小時吹入 1 小時。其次以氟氣於同流量吹入，一面以 4.7 小時注入酯化得之化合物 (A-20) (5.01 克) 溶解於 R-113 (100 克) 之溶液。

再以氟氣於同流量吹入，一面注入 9 毫升之苯濃度為 0.01 克 / 毫升的 R-113 溶液一面自 25°C 升溫至 40°C，關閉高壓釜的苯注入口，再關閉高壓釜之出口閥，壓力達 0.20 百萬帕時關閉高壓釜之氟氣入口閥，繼續攪拌 0.4 小時。其次解壓成常壓，保持反應器內溫於 40°C，一面注入上述苯溶液 6 毫升，關閉高壓釜之苯注入口，再關閉高壓釜之出口閥，壓力達 0.20 百萬帕時關閉高壓釜之氟氣入口閥，繼續攪拌 0.4 小時。重複相同操作三次。苯之注入總量係 0.33 克，R-113 之注入總量為 33 毫升。再以氮氣吹入 1.0 小時。目標物以 ^{19}F -NMR 定量，結果確認化合物 (A-30) 之生成，收率 64%。

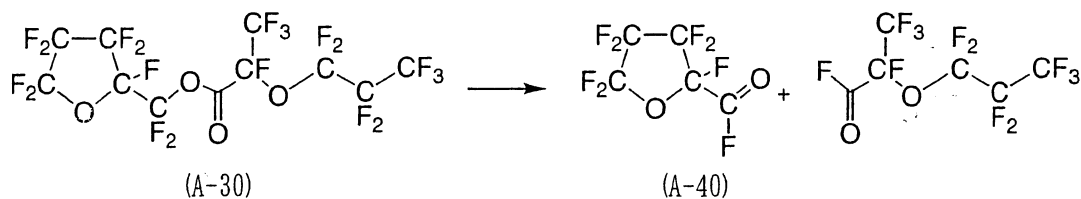
^{19}F -NMR (376.0 MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm)

:

- 80.3 (1F), - 81.9 (3F), - 82.1 (3F),
- 83.5 ~ - 84.8 (2F), - 85.5 ~ - 88.0 (3F), - 126.5
(1F), - 127.4 (1F), - 128.1 (1F), - 130.2 (2F)
(1F), - 130.4 (1F), - 132.2 (1F), - 135.8 (1F)。

(26)

(例 1-3) 全氟酯熱解反應



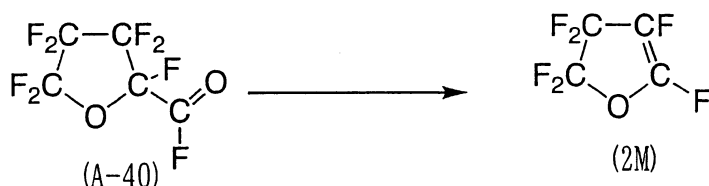
氟化得之化合物 (A-30) (2.1克) 連同 NaF 粉末 (0.02克) 饋入燒瓶，激烈攪拌下一面於 140°C 之油浴中加熱 10 小時。燒瓶上部設有溫度調節於 -10°C 之回流器。冷卻後回收液態樣本 (2.0克)，加以精餾回數化合物 (A-40) (0.8克)。化合物 (A-40) 之構造係經 ^{19}F -NMR 確認。

^{19}F -NMR (376.0MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ (ppm)

:

26.6 ~ 26.3 (1F), -82.6 ~ -83.9 (2F), -117.9 ~ -118.3 (1F), -125.7 ~ -127.0 (2F), -128.9 ~ -129.9 (1F), -134.4 ~ -135.3 (1F)。

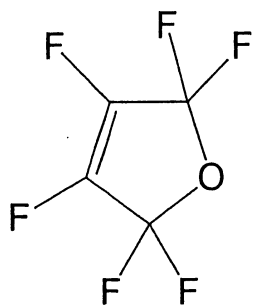
(例 1-4) 2, 3, 4, 4, 5, 5-六氟-2, 3-二氫咪喃合成反應



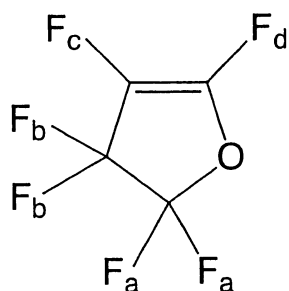
於內徑 5.2 公分之管狀反應管中充填鈉玻璃珠 (800 毫升，商標：岳南 #150)，加熱至 390°C。自反應器下部以 2.7 莫耳 / 小時之流量通入氮氣成流動床狀態，例 1-3 之方法得之化合物 (A-40) 以 91 克 / 小時 (0.37 莫耳 / 小

(27)

時) 連同氮氣通入進行反應。來自反應器出口之反應粗氣以乾冰冷卻捕集器，及其後所接之液態氮冷卻捕集器回收。原料 662 克 (2.7 莫耳) 反應後僅以氮氣供給 1 小時，將所有殘留於反應器中之反應成分氣體加以捕集。氮氣捕集器於反應完後緩慢升溫至乾冰冷卻溫度，所有於該溫度氣化之成分全予清除後作為捕集氣體回收。乾冰冷卻捕集器及液態氮冷卻捕集器回收之粗產物合併可回收 450 克之粗液。該回收液以 GC 分析，結合含原料 10 莫耳%，化合物 (2M) 70%，下式之異構物 10%。



回收之粗液於加壓下 (0.5 百萬帕) 蒸餾純化，分離化合物 (M2) 經 ^{19}F -NMR、GC-質譜 (EI 偵測) 分析確認具以下構造。



^{19}F -NMR (282.7 MHz, CDCl_3 , CFCl_3) δ ppm:

(-92.60 ppm, bs, 2F, F_a), (-113.95 ppm, dd, 2F, $J_{b-c} = 11$ Hz, $J_{b-d} = 11$ Hz, F_b), (-202.03 ppm, dt, 1F, $J_{c-d} = 20$ Hz, $J_{c-b} = 11$ Hz, F_c)

(28)

) , (- 107.90 ppm , dt , 1F , Jd - c = 20 Hz , Jd - b = 11 Hz , Fd) 。

Mass (EI法) m / z : 178 (M⁺) , 159 , 131 , 128 , 112 , 109 , 100 , 93 , 81 , 69 , 62 , 50 , 47 (Calculated Exact mass of C₄F₆O : 177.99) 。

[例 2] 聚合物 B 之製造例

全氟 (2 - 丁基四氫呋喃) (20 克) 及聚合啓始劑全氟 (二 - (三級丁基) 化過氧) (40 毫克) 饋入內容積 100 毫升之不銹鋼製高壓釜 , 系內以氮氣取代。然後將高壓釜以乾冰 · 乙醇浴冷卻至 - 78 °C , 饋入例 1 - 4 得之化合物 (2M) (12.0 克) 。然後系內以氮氣加壓至 0.5 百萬帕 , 於 100 °C 聚合 6 小時。結果得聚合物 (下稱聚合物 B) (0.6 克) 。聚合物 B 之 ¹⁹F - NMR 測定結果確認 , 結合於構成不飽和鍵之碳原子的氟原子之尖峰已完全消失 , 並保持有呋喃環構造。

GPC 法的聚合物 B 之 Mw 為 1350 。聚合物 B 於室溫係堅硬透明之玻璃狀聚合物。以差示掃描熱量分析法 (DSC 法) 測定 T_g , 結果為 70 °C 。

[例 3] 聚合物 C 及粘著劑 D 之製造例

全氟 (2 - 丁基四氫呋喃) (20 克) 及聚合啓始劑 ((CH₃)₂CHOCOO)₂ 15.4 毫克饋入內容積 100 毫升之不銹鋼製高壓釜 , 系內以氮氣取代。然後高壓釜於乾冰 · 乙醇

(29)

浴冷卻至 -78°C ，饋入例 1-4 得之 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-二氫呋喃 (5.0 克) 及偏二氟乙烯 (0.54 克)。然後系內以氮氣加壓至 0.2 百萬帕，於 40°C 聚合 24 小時，再於 50°C 聚合 20 小時。結果得聚合物 (下稱聚合物 C) 2.5 克)。以 ^{19}F -NMR 測定聚合物 C，結果化合物 (2M) 之聚合單元占聚合物中所有聚合單位之比率為 46 莫耳%，偏二氟乙烯聚合單元之比率為 54 莫耳%。並確認聚合物 C 之 ^{19}F -NMR 圖譜中，結合於構成不飽和鍵之碳原子的氟原子之尖峰已完全消失，並保持有呋喃環構造。

GPC 法的聚合物 C 之 M_w 為 75,000。聚合物 C 係室溫下堅硬透明之玻璃狀聚合物。氮中之熱重分析測定的聚合物之 10% 減重溫度為 443°C 。以 DSC 法測定之 T_g 為 80°C 。

其次將聚合物納入熱風烘箱中，氧之導入下於 300°C 處理 2 小時。然後將所得聚合物浸泡於純水中，以 100°C 處理 24 小時回收聚合物，於真空下 100°C 乾燥 24 小時。所得聚合物 (下稱聚合物 D) 作 IR 光譜測定，確認有相當於羧酸之尖峰。以下，以本聚合物為粘著劑 D。

[例 4] 聚合物 E 之製造例

全氟 (2-丁基四氫呋喃) (5 克)、 $\text{CF}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF} = \text{CF}_2$ (以下略作 5M 單體。)(8.7 克) 及聚合起始劑全氟 (二 (三級丁基) 化過氧) (60 毫克) 饋入高壓釜 (不銹鋼製，內容積 100 毫升)，系內以氮氣取代後，以乾冰·乙醇浴將高壓釜冷卻至 -78°C 。將例 1-4 得

(30)

之化合物 (2M) (6.5克) 饋入高壓釜。然後系內以氮氣加壓至0.2百萬帕，於95℃、20小時再於100℃、48小時聚合。結果得聚合物 (下稱聚合物E) (6.3克)。聚合物E之¹⁹F-NMR測定結果係，化合物(2M)之聚合單元占聚合物E所有聚合單元之比率為25莫耳%，5M單體之聚合單元的比率為75莫耳%。並確認該聚合物E之¹⁹F-NMR圖譜中，結合於構成不飽和鍵之碳原子的氟原子之尖峰已完全消失，且保持有味喃環之構造。

聚合物E之GPC法的M_w為22,000。聚合物E於室溫係堅硬、透明玻璃狀聚合物。又，以DSC法測定之結果，T_g為90℃。

[例5(比較例)] 聚合物F及粘著劑F之製造例

1, 1, 2, 4, 4, 5, 5-七氟-3-氧雜-1, 6-庚二烯20克及1H-全氟己烷40克饋入內容積200毫升之耐壓玻璃製高壓釜。加入聚合起始劑雙(七氟丁基)化過氧20毫克，系內以氮取代後，於40℃聚合10小時。結果得主鏈有脂環構造之含氟聚合物(下稱聚合物F)15克。

聚合物F在1, 3-雙(三氟甲基)苯中於30℃之固有粘度〔η〕為0.96公合/克。聚合物F之玻璃轉移點為90℃，係室溫下堅硬、透明之玻璃狀聚合物，折射率低如1.36。而以同上方法得之聚合物F在空氣中於320℃熱處理3小時後浸泡於水中以作改質。改質聚合物F經IR光譜測定確認有羧基之尖峰，其量為0.004毫莫耳/克。以下稱該

(31)

改質聚合物 F 為粘著劑 F。

〔例 6〕薄膜之製作及評估

（例 6-1）使用聚合物 E 之膜的合成例

於例 4 合成之聚合物 E（2 克）及全氟三丁胺（18 克）饋入玻璃高壓釜中於 40℃ 攪拌 24 小時。結果得無色透明無混濁之均勻溶液。以該溶液旋塗於拋光石英基板上。旋塗條件為，轉數 500 rpm、10 秒，然後 700 rpm、20 秒。更於 80℃、1 小時再於 180℃、1 小時作加熱處理加以乾燥，於石英基板上均勻形成透明的聚合物 E 之膜。

（例 6-2）以聚合物用於粘著劑及薄膜之膜的薄膜製作例

例 3 得之粘著劑 D（2 克）及 1, 3-雙（三氟甲基）苯（38 克）同例 6-1 作處理，得均勻溶液作為粘著劑 E。於鋁製框體的薄膜之膜的粘著面塗布以粘著劑 E，於室溫乾燥 2 小時。然後將鋁製框體置於 120℃ 之熱板上加熱 10 分鐘，使鋁製框體之框粘著面接觸例 6-1 得之形成於石英基板的聚合物 E 膜面，重疊壓合。再於 120℃ 保持 10 分鐘完成粘著。其次，自石英基板逐一剝離鋁製框體的聚合物 E 膜。結果得聚合物 E 形成的膜厚約 1 微米之均勻獨立膜以粘著劑 E 粘著於鋁製框體之薄膜。該聚合物 E 形成之膜的 157 奈米光之透過率為 40% 以上。

（例 6-3（比較例））以聚合物 F 用於粘著劑及薄膜之膜

(32)

的薄膜製作例

例 5 得之聚合物 F (7 克) 及 1, 3 - 雙 (三 氟 甲 基) 苯 (93 克) 如同例 6 - 1 作處理, 得均勻溶液, 以之為粘著劑 F。以同上例 6 - 2 之方法塗佈該粘著劑 F 於鋁製框體。

另用例 5 得之聚合物 F, 以如同例 6 - 1 之方法, 於石英基板上形成均勻、透明之聚合物 F 膜。

其次以如同例 6 - 2 之方法, 將鋁製框體於形成在石英基板表面之聚合物 F 膜面壓合、粘著、剝離。結果得聚合物 F 形成之膜厚約 1 微米的均勻、獨立膜以粘著劑 F 粘著於鋁製框體之薄膜。該聚合物 F 形成之膜的 157 奈米光之透過率在 50% 以上。

(例 6 - 4 (實施例、比較例)) 薄膜之耐久性評估例

使用例 6 - 2 得之聚合物 E 的薄膜, 及使用例 6 - 2 得之聚合物 F 的薄膜, 用 157 奈米振盪之 F_2 準分子雷射光以 0.05 毫焦耳 / 脈衝之強度於 200 赫作週期性照射試驗。結果, 使用聚合物 E 之薄膜, 60 萬脈衝以上膜之透過率仍幾無下降, 呈極佳之耐抗性。又, 薄膜之膜仍以粘著劑牢固粘著於框體, 確認耐久性良好。

而使用聚合物 F 之薄膜, 因於 4 萬脈衝左右膜之透過率已下降, 可見耐久性差。並見薄膜之膜自框體剝離, 耐久性差。

[例 7] 聚合物 A 之製造例

(33)

全氟（3-丁烯乙炔醚）（15克）、離子交換水（150克）及聚合啓始劑（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO}$ ）₂，90毫克）饋入內容積200毫升之耐壓玻璃製高壓釜。釜內作氮取代3次後，導入化合物（2M）（15克），以氮加壓至0.4百萬帕，於40℃懸浮聚合22小時。結果得聚合物A（16克）。聚合物A於全氟（2-丁基四氫呋喃）中30℃之固有粘度 $[\eta]$ 為0.40。聚合物A之玻璃轉移點（T_g）為128℃，係室溫下堅硬、透明之玻璃狀聚合物。10%熱分解溫度為460℃，折射率1.33。聚合物A的¹⁹F-NMR圖譜中可確認結合於構成不飽和鍵之碳原子的氟原子之尖峰已完全消失，並保持有呋喃環之構造。

< 產業上之利用可能性 >

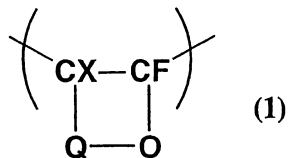
根據本發明可提供，以含氟原子之特定聚合物用作薄膜之膜及／或其粘著劑之新穎薄膜。該薄膜具有可用於短波長光微影之優點。並可提供，具良好透明性及對光之優良耐久性的薄膜之膜。又可提供，具優良粘著性及耐久性之薄膜之膜用的粘著劑。根據以上之本發明，可提供製造半導體元件的光微影過程中，能以高良率製造半導體元件之曝光處理方法。

伍、中文發明摘要

發明名稱：紫外光透過性含氟聚合物及由該聚合物所形成之薄膜(pellicle)

本發明之目的在提供，對短波長之光的透過性及耐久性優，可用於使用 KrF 準分子雷射等之光微影的薄膜。

薄膜之膜係介以粘著劑粘著於框體而成，係以波長 200 奈米以下之光的曝光處理用之薄膜，該膜及／或該粘著劑係由含下式 (1) 之重複單元的聚合物所成 (其中，Q 示直鏈構造之碳原子數 1 至 3 之多氟脂烯基等，或多氟脂烯基中選自其氫原子及氟原子之一以上原子，該亦可含醚式氧原子之多氟烷基取代基。X 示氫原子、氟原子或亦可含醚式氧原子之碳原子數 1 至 3 之多氟烷基。)



陸、英文發明摘要

發明名稱：

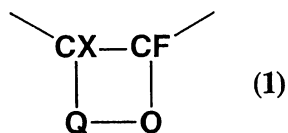
(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種薄膜，係薄膜之膜介以粘著劑粘著於框體而成，波長200奈米以下的光之曝光處理用薄膜，其特徵為：該薄膜之膜及／或該粘著劑係由含下式（1）之重複單元之聚合物形成；

其中Q示直鏈構造之碳原子數1至3之多氟脂烯基，或該多氟脂烯基中選自其氫原子及氟原子之一以上原子，經可含醚式氧原子之多氟烷基所成之一價取代基取代之基；且該一價取代基存在有二以上時，該一價取代基亦可其二共同形成，可含醚式氧原子之多氟脂烯基所成之二價取代基；

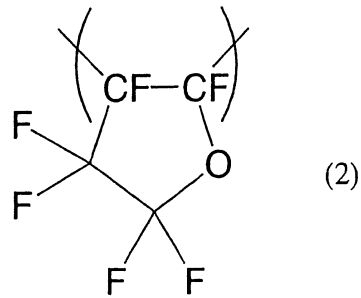
X示氫原子、氟原子或可含醚式氧原子之碳原子數1至3之多氟烷基



2. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中Q係直鏈構造之碳原子數1至3之全氟脂烯基，或該全氟脂烯基中氟原子之一以上，經可含醚式氧原子之全氟烷基所成之一價取代基取代之基；X係氫原子、氟原子或可含醚式氧原子之碳原子數1至3之多氟烷基。

3. 如申請專利範圍第1項之薄膜，其中式（1）之重複單元，係下式（2）之重複單元

(2)



4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之薄膜，其中薄膜之膜係由必須有式 (1) 之重複單元，且不具官能基之聚合物形成。

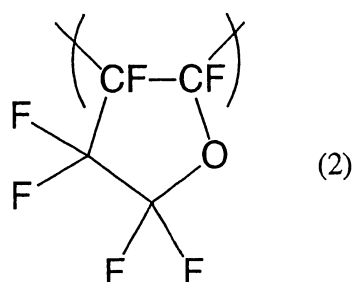
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之薄膜，其中粘著劑係由必須有式 (1) 之重複單元，並具有官能基之聚合物形成。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之薄膜，其中含下式 (1) 之重複單元之聚合物，係不具 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 構造之聚合物。

7. 一種曝光處理方法，係光微影中使用波長 200 奈米以下光之曝光處理方法，其特徵為：使用如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之薄膜。

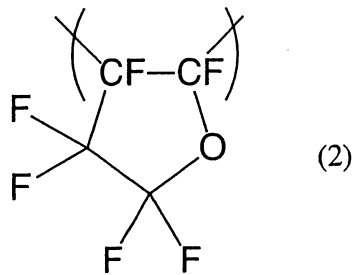
8. 2, 2, 3, 3, 4, 5-六氟-2, 3-二氫呋喃。

9. 一種聚合物，其特徵為：必須有下式 (2) 之聚合單元

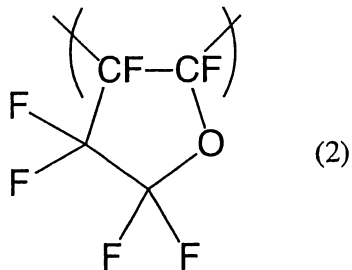


(3)

10. 一種聚合物，係下式(2)之聚合單元所成而分子量500至1,000,000之聚合物，或式(2)之聚合單元及其它可聚合之單體之聚合單元一種以上所成而分子量500至1,000,000之聚合物，其特徵為：含其它可聚合單體之聚合單元時，該聚合物中該式(2)聚合單元之比率係0.01質量%以上不及100質量%



11. 一種必須有下式(2)之聚合單元的聚合物之製造方法，其特徵為：將2,2,3,3,4,5-六氟-2,3-二氫呋喃單獨聚合，或使2,2,3,3,4,5-六氟-2,3-二氫呋喃與其它可聚合單體一種以上共聚



柒、(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無