

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536171
(P2004-536171A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.Cl.⁷
C08J 7/00
C09J 127/12
G02B 1/04
G03F 1/14
H01L 21/027

F 1
C08J 7/00 304
C09J 127/12 CEW
C02B 1/04
GO3F 1/14
GO3F 1/14 J

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 83 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-589879 (P2002-589879)
(86) (22) 出願日 平成14年5月14日 (2002.5.14)
(85) 翻訳文提出日 平成15年11月11日 (2003.11.11)
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/018392
(87) 國際公開番号 WO2002/093261
(87) 國際公開日 平成14年11月21日 (2002.11.21)
(31) 優先権主張番号 60/290,708
(32) 優先日 平成13年5月14日 (2001.5.14)
(33) 優先権主張国 米国(US)

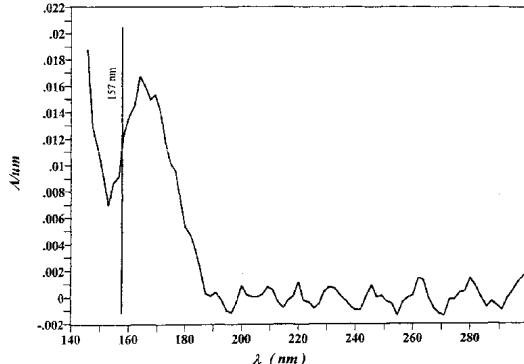
(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(71) 出願人 503413950
フレンチ、ロジヤー・ハーカエイル
アメリカ合衆国デラウェア州 19803 ウ
イルミントン・アセンスロード 1516

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紫外線及び真空紫外線の透明性を必要とする適用での部分フッ素化ポリマーの使用

(57) 【要約】

約150ナノメートル～260ナノメートルの波長の紫
外線に対して実質的に透明である部分フッ素化ポリマー
が開示される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1. 供給源に 150 ナノメートル ~ 260 ナノメートルの波長範囲の電磁放射線を放射させる工程と、

ターゲット表面を前記電磁放射線の少なくとも一部分の通路に、前記ターゲット表面の少なくとも一部分がそれによって照明されるように配置する工程と、

前記ターゲット表面と前記供給源との間の前記電磁放射線の少なくとも一部分の通路に、
150 ~ 260 nm の波長で ≤ 1 の吸光度 / マイクロメータ、及び $< 1 \text{ J/g}$ の融解熱を
示すフルオロポリマーを含む造形物品を挿入する工程であって、前記フルオロポリマーが
、A 群から選択されたホモポリマーまたは B、C、及び D 群からのコポリマーである、工
程とを含む方法であって、

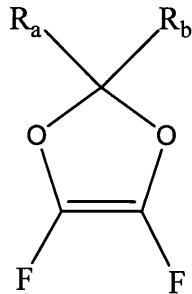
A 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_3)$ のホモポリマーからなり、

B 群が、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ から誘導されたモノマー単位 $> 25 \text{ モル\%}$ を、フッ化ビニリ
デンから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $C_n F_{2n-y+1} H_y$ を有する直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基（水素
の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エー
テル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の
少なくとも 1 個が過フッ素化される）であり、

C 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、またはそれらの混合物から誘導され
たモノマー単位 $> 10 \text{ モル\%}$ を、1,3-ペルフルオロジオキソールから誘導されたモノマ
ー単位とともに含むコポリマーからなり、

式中、 R_f が、式 $C_n F_{2n-y+1} H_y$ 基を有する直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル基（水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭
素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任
意の酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される）であり、前記 1,3-ペ
ルフルオロジオキソールが構造：

【化 1】



30

を有し、式中、 R_a 及び R_b が独立して、F、または、任意にエーテル酸素によって置換
された、直鎖状 - $C_n F_{2n-y+1}$ (式中、 $n = 1 \sim 5$) であり、

D 群が、式：

【化 2】



40

によって表されるモノマーから誘導されたモノマー単位 $40 \sim 60 \text{ モル\%}$ を、フッ化ビニ
リデン及びまたはフッ化ビニルから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーから
なり、式中、G 及び Q が独立して F (両方が F ではない)、H、 R_f 、または - OR_f で
あり、 R_f が、式 $C_n F_{2n-y+1} H_y$ を有する直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_5$ フルオ
ロアルキル基（水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に
結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸

50

素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) である方法。

1 a . 前記造形物品が、写真平版に使用するためのペリクルフィルムである、上記 1 に記載の方法。

1 b . 前記供給源が、 157 nm の電磁放射線を放射するレーザーである、上記 1 に記載の方法。

1 c . 前記ターゲット表面が感光性ポリマーを含む、上記 1 に記載の方法。

1 d . 前記造形物品がレンズであり、前記フルオロポリマーがその表面の上に配置されたコーティングである、上記 1 に記載の方法。

1 e . 前記フルオロポリマーが接着剤組成物の成分である、上記 1 に記載の方法。

1 f . 前記造形物品が、前記フルオロポリマーから形成されたレンズである、上記 1 に記載の方法。 10

1 g . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 1 に記載の方法。

1 h . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 1 に記載の方法。

1 i . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CF}_2 = \text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 1 に記載の方法。

1 j . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CF}_2 = \text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ と 4 , 5 - ジフルオロ - 2 , 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 1 , 3 - ジオキソールとのコポリマーである、上記 1 に記載の方法。 20

1 k . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CF}_2 = \text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_3$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 1 に記載の方法。

1 l . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CF}_2 = \text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ と 4 , 5 - ジフルオロ - 2 , 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 1 , 3 - ジオキソールとのコポリマーである、上記 1 に記載の方法。

1 m . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CH}_2 = \text{FC}\text{CF}_3$ のホモポリマーである、上記 1 に記載の方法。

1 n . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CH}_2 = \text{FC}\text{CF}_3$ と 4 , 5 - ジフルオロ - 2 , 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 1 , 3 - ジオキソールとのコポリマーである、上記 1 に記載の方法。 30

【請求項 2】

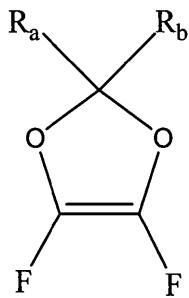
1 . 150 ~ 260 ナノメートルの波長範囲の電磁放射線の作動可能供給源と、 150 ~ 260 nm の波長で ≤ 1 の吸光度 / ミクロン、及び $< 1 \text{ J/g}$ の融解熱を示すフルオロポリマーを含む造形物品とを含む装置であって、前記フルオロポリマーが、 A 群から選択されたホモポリマーまたは B 、 C 、及び D 群から選択されたコポリマーであり、

A 群が、 $\text{CH}_2 = \text{FC}\text{CF}_3$ のホモポリマーからなり、

B 群が、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ から誘導されたモノマー単位 > 25 モル % を、フッ化ビニリデンから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $C_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C 1 ~ C 6 フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、 2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) であり、 40

C 群が、 $\text{CH}_2 = \text{FC}\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、またはそれらの混合物から誘導されたモノマー単位 > 10 モル % を、 1 , 3 ペルフルオロジオキソールから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $C_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C 1 ~ C 6 フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、 2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) であり、前記 1 , 3 - ペルフルオロジオキソールが構造：

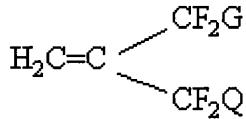
【化3】



10

を有し、式中、 R_a 及び R_b が独立して、F、または、任意にエーテル酸素によって置換された、直鎖状 - $C_n F_{2n+1}$ (式中、 $n = 1 \sim 5$) であり、
D 群が、式：

【化4】



によって表されるモノマーから誘導されたモノマー単位 40 ~ 60 モル% を、フッ化ビニリデン及びまたはフッ化ビニルから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、G 及び Q が独立して F (両方が F ではない)、H、 R_f 、または - $O R_f$ であり、 R_f が、式 $C_n F_{2n-y+1} H_y$ を有する直鎖状または分枝状 C1 ~ C5 フルオロアルキル基 (水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) であり、
前記造形物品が、前記供給源が作動される時に前記供給源から放出された光の光路内にあるように配置される装置。

2 a . 前記作動可能光源が、157 nm の電磁放射線を放射するレーザーである、上記 2 に記載の装置。

30

2 b . ターゲット表面を更に含む、上記 2 に記載の装置。

2 c . 前記ターゲット表面が感光性ポリマーを含む、上記 2 b に記載の装置。

2 d . 前記造形物品がレンズであり、前記フルオロポリマーがその表面の上に配置されたコーティングである、上記 2 に記載の装置。

2 e . 前記フルオロポリマーが接着剤組成物の成分である、上記 2 に記載の装置。

2 f . 前記造形物品が、前記フルオロポリマーから形成されたレンズである、上記 2 に記載の装置。

2 g . 前記造形物品が、写真平版に使用するためのペリカルフィルムである、上記 2 に記載の装置。

2 h . 前記フルオロポリマーが、 $CH_2 = C(CF_3)CF_2OCH(CF_3)_2$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 2 に記載の装置。

2 i . 前記フルオロポリマーが、 $CH_2 = C(CF_3)CF_2OCF(CF_3)_2$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 2 に記載の装置。

2 j . 前記フルオロポリマーが、 $CF_2 = CHOCF_2CF_2H$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 2 に記載の装置。

2 k . 前記フルオロポリマーが、 $CF_2 = CHOCF_2CF_2H$ と 4,5-ジフルオロ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソールとのコポリマーである、上記 2 に記載の装置。

2 l . 前記フルオロポリマーが、 $CF_2 = CHOCF_2CF_3$ とフッ化ビニリデンとのコポリマーである、上記 2 に記載の装置。

40

50

2 m . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ と $4,5\text{-ジフルオロ}-2,2\text{-ビス(トリフルオロメチル)}-1,3\text{-ジオキソール}$ とのコポリマーである上記 2 に記載の装置。

2 n . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CH}_2 = \text{FCF}_3$ のホモポリマーである、上記 2 に記載の装置。

2 o . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CH}_2 = \text{FCF}_3$ と $4,5\text{-ジフルオロ}-2,2\text{-ビス(トリフルオロメチル)}-1,3\text{-ジオキソール}$ とのコポリマーである、上記 2 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、高い透明性を示す部分フッ素化ポリマーを利用する、150 ~ 260 ナノメートル (nm) の範囲、特に 157 nm、193 nm、及び 248 nm の光の透過方法及び関連装置を提供する。

【背景技術】

【0002】

半導体産業は、1兆ドル規模のエレクトロニクス産業の基礎である。半導体産業は、ムーアの法則の要求を満たし続け、それによって集積回路の密度は、主に、光学リソグラフィの、シリコン上により小さい形をプリントする能力の絶え間ない改善のために、18カ月ごとに2倍になる。そして次に、これは、一部は、徐々により短い波長での実際の使用に對して十分な透明性を示す材料を特定することに依存する。例えば、写真平版において、回路パターンがフォトマスクで示され、光ステッパーを用いてシリコンウエハ上のフォトレジスト層上にマスクパターンを投射する。最近の商用規模の写真平版は、248 nm で行われる。193 nm の光のリソグラフィが、ちょうど今、製造段階に入ったところである。現在、取り組まれているのは、157 nm の写真平版である。エレクトロニクス及び関連の適用の写真平版方法の一般的な考察は、(非特許文献 1) に見出される。

【0003】

ポリマーは、多数の領域でリソグラフィの重要な役割を果たす。1つは、何れの粒子汚染物質をもフォトマスクの物体平面に近づけないためにマスクパターンの上に配置され、それによって、リソグラフの画像形成の欠陥のないことを確実にするポリマーペリクルである。ペリクルは、典型的には厚さ 0.8 マイクロメータの、独立ポリマー膜であり、それは、典型的には 5 インチの正方形のフレーム上に取付けられる。ペリクルフィルムは、効率的な画像形成のためにリソグラフ波長で高い透明性または光の透過性を有しなくてはならず、光ステッパーの長時間の照明によって暗くなったり破裂してはならない。代表的な商用の方法は、薄いフィルムの干渉効果と共に光の吸収の非常に低いポリマーの開発によって > 99 % の透過性を有する薄膜を利用する。エレクトロニクス産業は、0.1 mJ / cm²、または 7.5 kJ / cm² の放射線量の 7500 万回のレーザーパルスの暴露寿命にわたって 98 % より大きい透明性を必要とする。

【0004】

98 % のペリクル透過性が、フィルム厚さ 1 マイクロメータ当たり約 0.01 の吸光度 A に相当する。吸光度は式 1 で定義され、式中、マイクロメータの逆数の単位の吸光度 A (μm^{-1}) が、基板の透過性 $T_{\text{基板}}$ を基板上のポリマーフィルム試料からなる試料の透過性 $T_{\text{試料}}$ で割った比の 10 を底とする対数を、マイクロメータ単位のポリマーフィルムの厚さ t で割った値として定義される。

【0005】

【数 1】

$$A_{\text{フィルム}}(\mu\text{m}^{-1}) = A / \text{um} = \frac{\log_{10} [T_{\text{機材}} / T_{\text{試料}}]}{t_{\text{フィルム}}}$$

【0006】

20

30

40

50

特定のペルフルオロポリマーが、主に 200 nm より高い波長で光ガイド、反射防止コーティング及び層、ペリクル、及びグルーなどの光学適用に有用であると本技術分野において示された。

【0007】

三井化学株式会社の 1998 年 8 月 20 日の（特許文献 1）には、140 ~ 200 nm の紫外線の波長において 0.1 ~ 1.0 の吸光度 / マイクロメータを有する薄膜として、シリコサン主鎖を有するシリコンポリマーと任意に組み合わせて、過フッ素化ポリマーを使用することが開示されている。

【0008】

三井化学株式会社の 1998 年 5 月 28 日の（特許文献 2）は、主に - (CF₂ - CXR) からなる (X がハロゲンであり、R が -Cl または -CF₃ である) 低分子量の耐光分解性ポリマー接着剤の、248 nm での使用を特許請求する。ポリ(ペルフルオロブテニルビニルエーテル)、ポリ[(テトラフルオロエチレン / ペルフルオロ - (2,2-ジメチル - 1,3-ジオキソール)]、ポリ(テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / フッ化ビニリデン)、ポリ(ヘキサフルオロプロピレン / フッ化ビニリデン)、またはポリ(クロロトリルフルオロエチレン / フッ化ビニリデン)などの高分子量ポリマーが耐クリープ性を改善するための微量成分として開示されている。ポリ(クロロトリフルオロエチレン)だけが例示された。

【0009】

信越化学工業株式会社の 1995 年 11 月 10 日の（特許文献 3）は、より大きい強度のために「サイトップ」(Cyttop) CTXS (ポリ(CF₂ = CFOCF₂CF₂CF = CF₂)) を「テフロン」(Teflon) ((登録商標)) AF 1600 と組み合わせる二重層ペリクルを特許請求している。

【0010】

1994 年 2 月 15 日、信越化学工業株式会社の（特許文献 4）には、親水性にされた、従ってプラズマ処理によって帯電防止性にされたときにペリクルとしてテトラフルオロエチレンと 5 員環の環状ペルフルオロエーテルモノマーとのコポリマーを使用を使用することが特許請求されている。

【0011】

1991 年 3 月 13 日、デュポンの（特許文献 5）は、190 ~ 820 nm の波長でペリクルとして 1.24 ~ 1.41 の屈折率を有する非晶質フルオロポリマーを特許請求している。ペルフルオロ(2,2-ジメチル - 1,3-ジオキソール)と、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、(ペルフルオロアルキル)エチレン、及びペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)とのコポリマーが説明されている。

【0012】

1989 年 9 月 26 日、バンドー化学株式会社の（特許文献 6）は、フッ化ビニリデン(VF₂)、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン(TFE / HFP)、エチレン / テトラフルオロエチレン(E / TFE)、TFE / CF₂ = CFORf、TFE / HFP / CF₂ = CFORf、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、E / CTFE、CTFE / VF₂ 及びフッ化ビニル(VF)の(コ)ポリマーを用いる、280 ~ 360 nm で有用なペリクルを特許請求している。

【0013】

1984 年 3 月 21 日、三井東圧化学株式会社の（特許文献 7）は、200 ~ 400 nm の良好な透明性を有するようなポリ(フッ化ビニリデン)の延伸フィルム(stretch ed film)の使用について記載している。

【0014】

フレンチらの、（特許文献 8）には、ペルフルオロ - 2,2-ジメチル - 1,3-ジオキソールまたは CX₂ = CY₂ (式中、X が -F または -CF₃ であり、Y が H である) の非晶質ビニルホモポリマー、またはペルフルオロ - 2,2-ジメチル - 1,3-ジオキソ

10

20

30

40

50

ール及び $CX_2 = CY_2$ の非晶質ビニルコポリマーを含む、140～186nmの波長において吸光度/ミクロロン(A/マイクロメータ) < 1を示す真空紫外線(VUV)透明材料が開示されている。

【0015】

フレンチらの(特許文献9)には、 $CX_2 = CY_2$ (式中、Xが-Fまたは-CF₃であり、YがHである)と、0～25モル%の1種以上のモノマーCR_aR_b=CR_cR_d(前記CR_aR_b=CR_cR_dがコポリマーにほぼ不規則に入る場合)、または40～60モル%の1種以上のモノマーCR_aR_b=CR_cR_d(前記CR_aR_b=CR_cR_dがコポリマーにほぼ交互に入る場合)との非晶質ビニルコポリマーを含む、式中、R_a、R_b、及びR_cの各々が、HまたはFから独立して選択され、R_dが、-F、-CF₃、-O 10 R_f(R_fがC_nF_{2n+1}であり、n=1～3である)、-OH(R_c=Hのとき)、及びCL(R_a、R_b、及びR_c=Fのとき)からなる群から選択される、187～260nmの波長において吸光度/ミクロロン(A/マイクロメータ) < 1を示す紫外線透明材料が開示されている。

【0016】

信越化学工業株式会社の(特許文献10)には、158nmでペリクルとして使用するために>70%のペルフルオロジメチルジオキソール及び0～30モル%のテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、及びヘキサフルオロプロピレンを含有するコポリマーが開示されている。

【0017】

信越化学工業株式会社の(特許文献11)には、157nmでペリクルとして使用するための、2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソールなどのペルフルオロアルコキシ置換ジオキソールを>20%含有する、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ジフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、及びヘキサフルオロプロピレンなどのフッ素含有ラジカル重合性モノマーとのコポリマーが開示されている。

【0018】

旭硝子株式会社の(特許文献12)には、鎖の炭素の一部がフッ素及び不特定のフッ素含有基で置換されている、炭素原子からなるポリマー鎖を有するフッ素含有ポリマーが開示されている。強吸収性または高結晶性であり、随伴する光散乱が大きいために、157nmでの適用に使用するのに不適当な多数のポリマーが、前記開示内容に包含されている。ペリクルは、かなり高い透明性がなければ機能不能であるが、それにも拘わらず、記載した前記請求の範囲は、100%不透明な材料を含めることができ、かかる適用のための高度に有用なポリマーと全く役に立たないポリマーの候補とを互いに区別することができる何れの方法をも教示することができない。

【0019】

上記の参考文献に説明されたフルオロポリマーの多くが、結晶度のために著しく曇ってみえ、このため、高い光透過性及び精密回路パターンの投影を必要とする適用に不適当である。ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン/エチレン)、市販のポリ(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)組成物、及びポリ(エチレン/クロロトリフルオロエチレン)は、すべてかかる結晶性であり、光学的に曇った材料である。このため、もっと最近の参考文献は、「サイトップ」(Cyttop)(登録商標)及び「テフロン」(Teflon)(登録商標)AFなどの非晶質ペルフルオロポリマーが、少なくとも193nmまでの著しい光学透明度、溶解度、及び結晶度の完全な欠如を組み合わせるので、それらを対象としている。

【0020】

選択された炭化水素及びフルオロカーボン化合物の吸収の最大値を表1に示す。炭化水素H(C_{H₂})_nHについては、n=1～8のデータが、B.A.ロムボス(B.A.Lombos)ら著、Chem.Phys.Lett., 1967年, 42に説明されている。フルオロカーボン(CF₂)_nFについては、n=3～6のデータが、(非特許文献2 50

)に説明されているが、n = 172 のデータが、(非特許文献3)に説明されている。

【0021】

【表1】

表1

炭化水素及びフルオロカーボンの紫外線の吸収極大の比較

	吸収極大の波長	
	C_nH_{2n+2}	C_nF_{2n+2}
n = 1	143 nm & 128 nm	
n = 2	158 nm & 132 nm	
n = 3	159 nm & 140 nm	119 nm
n = 4	160 nm & 141 nm	126 nm
n = 5	161 nm & 142 nm	135 nm
n = 6	162 nm & 143 nm	142 nm
n = 7	163 nm & 143 nm	
n = 8	163 nm & 142 nm	
n = 172		161 nm

10

20

30

40

【0022】

表から見ることができるように、炭化水素及びフルオロカーボンの両方について鎖長が増大するとき、紫外線の吸収極大がより長い波長に移動する。ペルフルオロカーボン鎖($C F_2$)_nがn = 6(142 nm)とn = 172(161 nm)との間のどこかで、157 nmで吸収するのに対し、炭化水素鎖($C H_2$)_nが恐らく早くもn = 2で、157 nmで吸収する。しかし、許容可能な透明性を提供する鎖長が($C H_2$)₁または($C F_2$)₆に制限される限り、157 nm及びある程度より長い波長において完全に透明なポリマーは、周知の技術によって不可能に思われる。これと一致して、(非特許文献4)は、例えば、ポリ(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)のいろいろな組成物が、147 nmにおいて強い吸収と光化学劣化を示すと報告する。同様にこの発明者は、1:1ポリ(ヘキサフルオロプロピレン:テトラフルオロエチレン)が157 nmにおいて高吸収性であることを見出した。

【0023】

ポリマーの1ミクロン当たりの吸光度が、そのポリマーから作製された無支持ペリクルフィルムの平均の透過性を決定する。何れかの特定のポリマーについて、ペリクルの透過性は、より薄いペリクルフィルムの厚さを使用することによって、増大されうる。ペリクルフィルムは十分な機械的強度及び結合性を有しなくてはならないので、ペリクルの透過性を増大させるこの方法は、限定された範囲の実用性を有する。これらの機械的要件は、相対的に高いガラス転移温度T_g及び0.6ミクロン以上のポリマーフィルム厚さを有するポリマーの使用を提起する。

【0024】

【特許文献1】

WO 98 36324号明細書

【特許文献2】

WO 98 22851号明細書

【特許文献3】

日本特許第07295207号明細書

50

【特許文献4】

米国特許第5286567号明細書

【特許文献5】

欧州特許第416528号明細書

【特許文献6】

日本特許第01241557号明細書

【特許文献7】

日本特許第59048766号明細書

【特許文献8】

WO 0137044号明細書

【特許文献9】

WO 0137043号明細書

【特許文献10】

特開2000-305255A号明細書

【特許文献11】

特開2000-338650号明細書

【特許文献12】

米国特許公開第20010024701号明細書

【非特許文献1】

L. F. トンプソン (L. F. Thompson)、C. G. ウィルソン (C. G. Wilson)、及びM. J. ボウデン (M. J. Bowden) 編、「マイクロリソグラフィ序論 (Introduction to Microolithography)」、第2版、アメリカ化学学会、ワシントンDC、1994

【非特許文献2】

G. ベランガーニ (G. Belanger) ら著、Chem. Phys. Letters, 3, 649 (1969年)

【非特許文献3】

K. セキ (K. Seki) ら著、Phys. Scripta, 41, 167 (1990年)

【非特許文献4】

V. N. バシレツ (V. N. Vasilets) ら著、J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 36, 2215 (1998年)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0025】

この発明は、供給源に150ナノメートル～260ナノメートルの波長範囲の電磁放射線を放射させる工程と、

ターゲット表面を前記電磁放射線の少なくとも一部分の通路に、前記ターゲット表面の少なくとも一部分がそれによって照明されるように配置する工程と、

前記ターゲット表面と前記供給源との間の前記電磁放射線の少なくとも一部分の通路に、150～260 nmの波長で ≤ 1 の吸光度/マイクロメータ、及び $< 1 \text{ J/g}$ の融解熱を示すフルオロポリマーを含む造形物品を挿入する工程であって、前記フルオロポリマーが、A群から選択されたホモポリマーまたはB、C、及びD群からのコポリマーである、工程とを含む方法を提供し、

A群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF} \text{CF}_3$ のホモポリマーからなり、

B群が、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ から誘導されたモノマー単位 $> 25 \text{ モル\%}$ を、フッ化ビニリデンから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $C_n \text{F}_{2n-y+1} \text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状C1～C6フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、2個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の1個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の

10

20

30

40

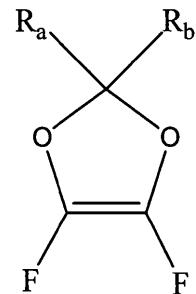
50

少なくとも 1 個が過フッ素化される) であり、

C 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF} \text{C} \text{F}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、またはそれらの混合物から誘導されたモノマー単位 > 10 モル%を、1, 3 ペルフルオロジオキソールから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $\text{C}_n \text{F}_{2n-y+1} \text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C 1 ~ C 6 フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) であり、前記 1, 3 - ペルフルオロジオキソールが構造:

【0026】

【化 1】



10

20

【0027】

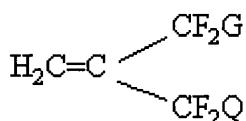
を有し、式中、 R_a 及び R_b が独立して、F、または、任意にエーテル酸素によって置換された、直鎖状 - $\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$ (式中、 $n = 1 \sim 5$) であり、

【0028】

D 群が、式:

【0029】

【化 2】



30

【0030】

によって表されるモノマーから誘導されたモノマー単位 40 ~ 60 モル%を、フッ化ビニリデン及びまたはフッ化ビニルから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 G 及び Q が独立して F (両方が F ではない)、H、 R_f 、または - OR_f であり、 R_f が、式 $\text{C}_n \text{F}_{2n-y+1} \text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C 1 ~ C 5 フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) である。

【0031】

本発明において更に、150 ~ 260 ナノメートルの波長範囲の電磁放射線の作動可能供給源と、150 ~ 260 nm の波長で ≤ 1 の吸光度 / マイクロメータ、及び $< 1 \text{ J/g}$ の融解熱を示すフルオロポリマーを含む造形物品とを含む装置が提供され、フルオロポリマーが、A 群から選択されたホモポリマーまたは B、C、及び D 群から選択されたコポリマーであり、

A 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF} \text{C} \text{F}_3$ のホモポリマーからなり、

B 群が、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ から誘導されたモノマー単位 > 25 モル%を、フッ化ビニリデンから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $\text{C}_n \text{F}_{2n-y+1} \text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C 1 ~ C 6 フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エー

40

50

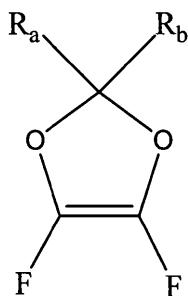
テル酸素が炭素の1個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも1個が過フッ素化される)であり、

C群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF} \text{C} \text{F}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CH} \text{O} \text{R}_f$ 、またはそれらの混合物から誘導されたモノマー単位 > 10 モル% を、1, 3ペルフルオロジオキソールから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $\text{C}_n \text{F}_{2n-y+1} \text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C1 ~ C6 フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、2個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の1個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも1個が過フッ素化される)であり、前記 1, 3 - ペルフルオロジオキソールが構造:

【0032】

10

【化3】



20

【0033】

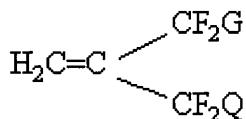
を有し、式中、 R_a 及び R_b が独立して、F、または、任意にエーテル酸素によって置換された、直鎖状 - $\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$ (式中、 $n = 1 \sim 5$) であり、

【0034】

D群が、式:

【0035】

【化4】



30

【0036】

によって表されるモノマーから誘導されたモノマー単位 40 ~ 60 モル% を、フッ化ビニリデン及びまたはフッ化ビニルから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、G 及び Q が独立して F (両方が F ではない)、H、 R_f 、または - $\text{O} \text{R}_f$ であり、 R_f が、式 $\text{C}_n \text{F}_{2n-y+1} \text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C1 ~ C5 フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、2個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の1個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも1個が過フッ素化される)であり、

40

前記造形物品が、前記供給源が作動される時に前記供給源から放出された光の光路内にあるように配置される。

【0037】

この発明は更に、本明細書に記載した紫外線透明材料を含むペリクル、反射防止コーティング、光学透明グルー、光ガイド、及びレジストを提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明の方法は、150 nm ~ 260 nm の範囲の電磁放射線を使用して表面を照明することにすべて関連する、いろいろな実施態様を有する。本発明の方法の好ましい実施態様において、前記方法は、上に記載した及び引用した参考文献に記載されたようにエレクト

50

口ニクスの回路素子の製造のための写真平版プロセスの領域で適用される。他の実施態様において、前記方法は、真空紫外線分光分析法に、または顕微鏡検査法において適用されてもよい。前記方法の新規性は、150 nm - 260 nmの波長領域の電磁放射線を透過するために有用であることがこれまで知られていないポリマー材料を使用することにあるので、本方法の要素が適用される限り、可能性があるの実施態様の数に制限はない。

【0039】

本発明の方法において、電磁放射線源には、例えば、ランプ（水銀または水銀・キセノンランプ、ジュウテリウムランプまたは、シールドタイプまたは流動ガastypeのどちらかの他のガス放電ランプなど）、172 nmの放射線を生じるようなエキシマーランプまたは他のランプ）、レーザー（KrFガスからの248 nmの電磁放射線、ArFガスからの193 nmの放射線、F2ガスからの157 nmの放射線、または放射が紫外線、可視線または赤外線であるレーザーの非線形光プロセスなどによって変換された、上の周波数を生じるエキシマーガス放電レーザーなど）、少なくとも2000度ケルビンの温度での黒体光源などがある。黒体光源の実施例は、レーザープラズマ光源であり、そこにおいて強力なレーザーによって金属、セラミックまたはガスターgeット上に小さい寸法に集束させられ、プラズマが例えばサマリウムレーザープラズマ光源におけるように形成され、それによって250,000度ケルビンのオーダーの黒体温度が達成され、赤外線からX線領域までの黒体放射を生み出すことができる。150 nm ~ 260 nmの波長範囲の放射線を放射するLPLS光源が、R.H.フレンチ（R.H. French）著、「分散分析を用いる、レーザー・プラズマ情報源の温度VUVスペクトロフォトメータ（Laser-Plasma Sourced, Temperature Dependent VUV Spectrophotometer Using Dispersive Analysis）」、Physica Scripta, 41, 4, 404-8, (1990年)により詳細に記載されている。好ましい実施態様において、供給源は、157 nm、193 nm、または248 nmで、最も好ましくは、157 nmで放射するエキシマーガス放電レーザーである。

【0040】

供給源から放射された光の少なくとも一部が、その少なくとも一部が入射光によって照明されるターゲット表面に向けられる。好ましい実施態様において、ターゲット表面は、放射線の入射に応答して光誘起化学反応を経る感光性ポリマー表面でなければならない。クラリアント（Clariant）は、おそらく、エッチ安定性のための環状構造及び塩基水溶液の溶解度（aqueous base solubility）のために保護フルオロアルコール基を導入するハイドロフルオロカーボンポリマーである名称AZ EXP FX 1000Pの、157 nmのフルオロポリマーレジストを紹介している。

【0041】

半導体デバイスの製造プロセスにおいて、非常に微細な形が基板上に、典型的にはシリコンウエハ上にエッチされる。前記形は、シリコンウエハに適用されたフォトレジスト上に、画像の通りに衝突させられる電磁放射線によって基板上に形成される。電磁放射線に露光されるフォトレジスト組成物の領域が、化学的及び/または物理的に変化して、半導体デバイス製造のために画像に加工され得る潜像を形成する。ポジ型として機能するフォトレジスト組成物は概して、半導体デバイスの製造のために利用される。

【0042】

フォトレジスト組成物は典型的には、スピンドルコーティングによってシリコンウエハに適用される。シリコンウエハは、付加的な加工工程においてそれに適用されたいろいろな他の層を有してもよい。本技術分野に周知であるようなかかる付加的な層の実施例には、典型的には、二酸化ケイ素または窒化ケイ素の硬いマスク層、及び反射防止層などがあるがそれらに制限されない。典型的にはレジスト層の厚さは、パターンをシリコンウエハに転写するのに用いられた乾燥化学エッチプロセスに耐えるのに十分な厚さである。

【0043】

フォトレジストは典型的には、ポリマー及び少なくとも1つの光活性成分からなる。フォ

10

20

30

40

50

トレジストは、ポジ型として機能するか、またはネガ型として機能することができる。ポジ型として機能するフォトレジストが好ましい。これらのフォトレジストは任意に、本技術分野で一般に使用されているような溶解抑制剤及び／または他の付加的な成分を含むことができる。付加的な成分の実施例には、分解促進剤、接着性促進剤、残留物低減剤（residue reducers）、コーティング助剤、可塑剤、及び T_g （ガラス転移温度）調節剤などがあるがそれらに制限はない。

【0044】

フォトレジスト組成物のためのいろいろなポリマー製品が、「マイクロリソグラフィ序論（Introduction to Micro lithography）」、L. F. トンプソン（L. F. Thompson）、C. G. ウィルソン（C. G. Wilson）著、第2版、アメリカ化学会、ワシントンDC、1994年、に記載されている。10

【0045】

フォトレジスト組成物は概して、光活性であってもよいフィルム形成用ポリマーと、1つ以上の光活性成分を含有する感光性組成物とを含む。電磁放射線（例えば、紫外光）に露光した時に、光活性成分は、フォトレジスト組成物のレオロジー状態、溶解度、表面特性、屈折率、色、光学特性または他のかかる物理的または化学特性を変化させるように作用する。

【0046】

より短い波長がより高い解像度に相当する。20

【0047】

画像の通りの露光

本発明のプロセスに使用するために適したフォトレジスト組成物は、電磁スペクトルの紫外領域において、特に<365 nmの波長に感受性である。この発明のレジスト組成物の画像の通りの露光は、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm、及びより低い波長を含めるがそれらに制限されない多くの異なった紫外線の波長において行われてもよい。画像の通りの露光は好ましくは、248 nm、193 nm、157 nm、またはより低い波長の紫外線で行われ、より好ましくはそれは、193 nm、157 nm、またはより低い波長の紫外線で行われ、最も好ましくは、それは157 nmまたはより低い波長の紫外線で行われる。画像の通りの露光は、レーザーまたは同等のデバイスでデジタルに、またはフォトマスクの使用によって非デジタルに行われてもよい。この発明の組成物の画像形成用に適したレーザーデバイスには、193 nmの紫外線の出力を有するアルゴン-フッ素エキシマーレーザー、248 nmの紫外線の出力を有するクリプトン-フッ素エキシマーレーザー、及び157 nmの出力を有するフッ素(F2)レーザー、などがあるがそれらに制限はない。これらのエキシマーレーザーをデジタル画像形成のために用いることができるが、それらは、光ステッパーにおいてフォトマスクを用いる非デジタル画像形成の基礎でもある。248 nmの光ステッパーは、ランプまたはKrFエキシマーレーザー光源を使用することができ、193 nm及び157 nmでは光源はエキシマーレーザー、193 nm = ArF及び157 nm = F2エキシマーレーザーである。上に記載したように、画像の通りの露光のためにより低い波長の紫外光を使用することは、より高い解像度に相当し、より低い波長（例えば、193 nm、または157 nm以下）の使用が概して、より高い波長の使用（例えば、248 nm以上）よりも好ましい。3040

【0048】

現像

本発明に使用するために適したポリマーを、ポジ型のレジストとして調合することができ、そこにおいて、紫外光に露光された領域は、塩基水溶液（aqueous base）で選択的に洗浄されるように十分に酸性になる。水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、または水酸化テトラメチルアンモニウム溶液などの塩基性現像液を用いる水性現像が可能であるように、十分な酸性度が、酸または保護酸（それは、脱保護が露光の間に行われ、現像に備える十分な遊離酸をもたらすならば、露光する前に100%保護された形50

であってもよい)によってコポリマーに与えられる。この発明において、使用時に水性加工性(水性現像)であるために与えられたコポリマーは典型的には、(露光後に)少なくとも1個の遊離カルボン酸基及び/またはフルオロアルコール基を含有するカルボン酸含有及び/またはフルオロアルコール含有コポリマーである。酸基(例えば、遊離カルボン酸またはフルオロアルコール基)のレベルは、アルカリ性水性現像液中の十分な現像のために必要とされる量を最適にすることによって、所与の組成物について決定される。

【0049】

水性加工性フォトレジストがコートされるかまたは他の方法で基板に適用され、画像の通りに紫外光に露光されるとき、フォトレジストのコポリマーは、紫外線に露光される時に露光フォトレジストが塩基性溶液中で現像可能になるように、十分な保護酸基及び/または無保護酸基を有しなくてはならない。ポジ型として機能するフォトレジスト層の場合、フォトレジスト層は、0.262Nの水酸化テトラメチルアンモニウム(通常120秒以下、25°での現像による)または1重量%の炭酸ナトリウム(通常2分以下、30°の温度での現像による)を含有する完全水溶液などの水性アルカリ液によって、紫外線放射線に露光される部分が現像中に除去され、現像中に非露光部分が実質的に変化させられない。ネガ型として機能するフォトレジスト層の場合、フォトレジスト層は、紫外線放射線に露光されない部分が現像中に除去されるが、超臨界流体または有機溶剤のどちらを用いても現像中に露光部分が実質的に変化させられない。

【0050】

ハロゲン化溶剤が好ましいが、フッ素化溶剤がより好ましい。

【0051】

更に別の実施態様において、ターゲット表面は、時間ベースの、波長ベースの、または空間的に分解された光通信システムに用いられた光学的、電気-光学的、または電子検出器の信号または画像受信器におけるように入射放射に応答して電子的、光学的、または化学的信号を生じる光センサーであってもよい。これらの場合、ターゲット表面に入射する電磁放射線、その時間変化、空間的变化及び/またはその波長(スペクトル)変化を用いて符号化し、次に、それを検出器において復号化することができる。別の実施態様において、ターゲット表面は、光からエネルギーに変換するために用いられるタイプの電気-光受容体であってもよい。別の実施態様において、ターゲット表面は、150~260nmの波長範囲で顕微鏡試験を受ける試料であってもよい。更に別の実施態様において、ターゲット表面は、光学画像形成ディスプレイとして用いた画像形成システムにおけるような本発明の方法で使用された150~260nmの放射線の入射した時に発光させられる発光表面であってもよい。別の実施態様において、ターゲット表面は、150nm~260nmの波長範囲のレーザー融蝕、レーザートリミングレーザー融解、レーザーマーキングを受ける試料であってもよい。

【0052】

本発明の方法によって、以下に記載したような透明な、非晶質フルオロポリマーを含む造形物品が、光源とターゲットとの間に挿入される。本発明の方法の1つの実施態様において、本発明のフルオロポリマーは接着剤中で使用される。前記方法の別の実施態様において、前記材料は、より光吸收性の材料による光の混入を低減するために、システム内の異なった材料の照射下でのガス放出を防ぐコーティングまたは要素として使用される。別の実施態様において、接着剤状の材料が、システム内でそれらが更に移動及び堆積するのを避けるための、コーティングまたは要素として、または粒子汚染物質を捕捉及び固定化するために用いられる。別の実施態様において、フルオロポリマーは、非光学要素(光学計測器内の支持構造体など)、光学要素(鏡、レンズ、ビームスプリッター、調整エタロン(tuned etalon)、検出器、ペリクルなど)上のコーティングとして使用される。更に別の実施態様において、フルオロポリマーそれ自体が、レンズまたは他の光学要素(鏡、レンズ、ビームスプリッター、調整エタロン、検出器、ペリクルなど)または非光学成分(光学計測器内の支持構造体など)などの造形物品である。最も好ましい実施態様において、フルオロポリマーは、フレーム上に取り付けられたペリクル、独立膜の

10

20

30

40

50

形状であってもよく（金属、ガラス、ポリマーまたは他の材料であってもよい）、それは、150 nm ~ 260 nmの波長領域で行われた写真平版に使用されたフォトマスクの表面に（接着剤によってまたは磁気などの他の方法を用いて）結合される。より好ましくは、写真平版のプロセスは、157 nm、193 nm、または248 nmの放射線を放射するレーザーを使用する。最も好ましくは、写真平版のプロセスは、157 nmの放射線を放射するレーザーを使用する。

【0053】

本発明の装置において、本発明の方法において使用するのに適していると上に言及したタイプの作動可能光源が使用される。「作動可能」(activeable)の意味は、光源は、通常は、「オン」または「オフ」であり得るが、「オフ」の状態では、通常の手段によってオンにされ得ることである。この光源はまた、異なった波長のランプまたは多数のレーザーを用いて多数の波長（光通信の波長分割多重方式(wavelength division multiplexing)で用いられるように）を有してもよい。装置が用いられないかまたは出荷されられている時のように、必要な場合に「オフ」の状態にできる光源は、本発明の装置に包含される。しかしながら、本発明の光源を、例えば、本発明の方法におけるように、それを使用するのが望ましい時に、作動させることができる、すなわち、「オン」にことができる。「オン」または作動させられるとき、光源は、150 nm - 260 nmの波長範囲の電磁放射線を放射する。本発明の装置に使用するのに適した光源には、ランプ（水銀または水銀-キセノンランプ、ジュウテリウムランプまたは、シールドタイプまたは流動ガastypeのどちらかの他のガス放電ランプなど）、172 nmの放射線を生じるようなエキシマーランプまたは他のランプ）、レーザー（KrFガスからの248 nmの電磁放射線、ArFガスからの193 nmの放射線、F2ガスからの157 nmの放射線、または放射が紫外線、可視線または赤外線であるレーザーの非線形光学プロセスなどによって変換された、上の周波数を生じるエキシマーガス放電レーザーなど）、少なくとも2000度ケルビンの温度の黒体光源などがあり、かかる黒体光源の実施例は、レーザープラズマ光源であり、そこにおいて強力なレーザーによって金属、セラミックまたはガスターゲット上に小さい寸法に集束させられ、プラズマが例えばサマリウムレーザープラズマ光源におけるように形成され、それによって250,000度ケルビンのオーダーの黒体温度が達成され、赤外線からX線領域までの黒体放射を生み出すことができる）、それは、150 nm ~ 260 nmの波長範囲の放射線を放射する。好ましい実施態様において、供給源は、157 nm、193 nm、または248 nm、最も好ましくは、157 nmにおいて放射するエキシマーガス放電レーザーである。

【0054】

本発明の装置において、以下に記載したように、本発明のフルオロポリマーを含む造形物品が更に使用される。本発明の装置において、供給源が作動または「オンにされる」とき、造形物品は、供給源から放射された電磁放射線の通路内にあるように配置される。本発明の装置の1つの実施態様において、造形物品は接着剤中で本発明のフルオロポリマーを使用する。別の実施態様において、フルオロポリマーは光学または非光学要素上のコーティングとして使用される。更に別の実施態様において、フルオロポリマーそれ自体が、レンズまたは他の光学成分などの造形物品に形成される。最も好ましい実施態様において、フルオロポリマーはペリクルの形状であり、フレーム上に取り付けられる典型的には厚さ0.6 ~ 1ミクロンの保護フィルムの形状であり、それは次いで、150 nm ~ 260 nmの波長範囲で行われる写真平版のプロセスに使用されるフォトマスクの表面に付着される。

【0055】

当業者は、本発明の装置のために考査された有用な方法は、特定の種類のターゲット表面を必ず含むと理解しているが、本発明の装置はターゲット表面を包含する必要がない。例えば、本発明の装置は、光源と、いろいろな位置のいろいろなターゲット表面の上で用いることができる一組の光学成分のを有する携帯可能または運送可能な光学照射システムと

10

20

30

40

50

して使用されてもよい。

【0056】

ペリクルフィルムの厚さを、ペリクルが、所望のリソグラフィ波長においてスペクトルの透過性の最大値を有する薄フィルムの干渉を示すように最適にすることができる。適切に調整されたエタロンペリクルフィルムのスペクトルの透過性の最大値は、ペリクルフィルムのスペクトル反射率が最小を示すところに存在する。

【0057】

本発明の実施に適したポリマーは、非常に低い吸光度 / ミクロン、少なくとも < 1、好ましくは < 0.5、より好ましくは < 0.1、最も好ましくは < 0.01 を示す。隣接した光学要素の屈折率を整合させる屈折率の値を更に示すポリマーは、反射防止の屈折率整合材料及び光学的に透明な屈折率整合接着剤としての重要な用途があり、光学要素と周囲（例えは 1 の屈折率を有する）または異なった屈折率の第 2 の隣接した要素のどちらかとの屈折率の間の、屈折率の中間値を示すポリマーは、反射防止コーティングとしての重要な適用があり、1.8 より小さい、または好ましくは 1.6 より小さいか、またはより好ましくは 1.45 より小さい屈折率の低い値を有するポリマーが、多層反射防止コーティングとして非常に重要な適用がある。かかるポリマーを用いて、相対的に高い屈折率の透明基板の表面から反射された光を低減させることができる。反射光のこの減少は、それに伴い、透明な基板材料を通して透過された光の増大につながる。

【0058】

本発明の実施に適したポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。適したホモポリマーは、A 群から選択される。適したコポリマーは、B、C、及び D 群から選択され、

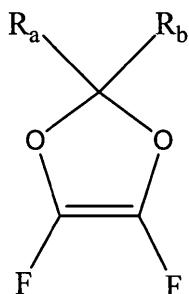
A 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_3)$ のホモポリマーからなり、

B 群が、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ から誘導されたモノマー単位 > 25 モル % を、フッ化ビニリデンから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C1 ~ C6 フルオロアルキル基（水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される）であり、

C 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、またはそれらの混合物から誘導されたモノマー単位 > 10 モル % を、1,3-ペルフルオロジオキソールから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 R_f が、式 $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ を有する直鎖状または分枝状 C1 ~ C6 フルオロアルキル基（水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が前記炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した前記炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される）であり、前記 1,3-ペルフルオロジオキソールが構造：

【0059】

【化 5】



【0060】

を有し、式中、 R_a 及び R_b が独立して、F、または、任意にエーテル酸素によって置換

10

20

30

40

50

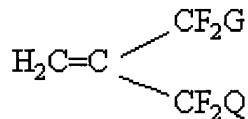
された、直鎖状 - C_n F_{2n+1} (式中、n = 1 ~ 5) であり、

【0061】

D群が、式：

【0062】

【化6】



【0063】

によって表されるモノマーから誘導されたモノマー単位 40 ~ 60 モル%を、フッ化ビニリデン及びまたはフッ化ビニルから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、G 及び Q が独立して F (両方が F ではない)、H、R_f、または -OR_f であり、R_f が、式 C_n F_{2n-y+1} H_y を有する直鎖状または分枝状 C₁ ~ C₅ フルオロアルキル基 (水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) である。

【0064】

本発明の実施に適したポリマーは、真空紫外線の範囲で用いるための、レンズ及びビームスプリッター鏡及びエタロンなど、透過及び反射光学要素の製造に有用である。

【0065】

本発明に適したポリマーはまた、色収差を低減するように設計された複合レンズの要素として用いられてもよい。現在、CaF₂ 及びおそらくヒドロキシルを含まないシリカだけが、透過集束要素 (transmissive focussing elements) において用いるために 157 nm で十分な透明性を有すると見なされる。異なった屈折率及び分散の第 2 の材料を用いることによって、色消しレンズを作製することができることもまた一般に周知である (例えば、R. キングスレイク (R. Kingslake) 著、アカデミックプレス社、1978 年、Lens Design Fundamentals、77 ページを参照のこと)。このように、CaF₂ と共にこれらの材料の 1 つを用いることによって、色消しレンズをこれ及びこの出願において記載された他の似た材料から作ることができると思われる。

【0066】

ポリマーが重要な役割を果たす別の領域は、光学潜像を記録する感光性フォトトレジストとしてである。フォトトレジストの場合、光学画像形成の間に生み出され、次いで、現像されたポリマーに所望のレジスト画像を生じさせる、明瞭な縦の側壁を有する、光学潜像のレジスト層の全厚を光が透過しなくてはならない。157 nm でのレジストとして用いられるとき、レジストの厚さが約 2000 に制限される場合にはポリマーは、フィルム厚さ 1マイクロメータにつき A < ~ 2 - 3 のかなり高い吸収係数を有することができる。

【0067】

本明細書中で用いた用語、非晶質フルオロポリマーは、示差走査熱量測定によって分析される時に融点を示さないフルオロポリマーを意味する。融点がないことは、1 ジュール / グラムより大きい溶融に伴う熱事象 (melting associated thermal event) がないことを意味する。

【0068】

透明なポリマーに対する前駆物質としてのモノマーの記載は、それが単独重合するか、または何れかの他の記載したモノマーとのコポリマーを形成することを意味することを意図するものではない。ヘキサフルオロイソブチレンは例えば、通常の条件下で有用なホモポリマーを形成したり、またはテトラフルオロエチレンと共に重合したりしない。これらの材料は 150 ~ 260 nm で使用するために特許請求されているが、それらはまた、最高 800 nm まで、より長い波長においてすぐれた透明なポリマーを作製し、同様に、更によ

10

20

30

40

50

り短い波長でのいくつかの適用のために適していることがある。

【0069】

$R_1 R_2 C = CH_2$ モノマーの合成は、本技術分野には周知である。 $R_1 = CF_3$ 、 $R_2 = C_2 F_5$ が、2 - トリフルオロメチル - 3 - クロロ - 4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 2 - プテニル p - トルエンスルホネートを KF で処理することによって調製されている（日本特許出願JP 95 - 235253号）。 $R_1 = R_2 = CF_2 H$ が、 $(HCF_2)_2 C(OH)Me$ を SF_4 で処理することによって調製されている（米国特許第3655786号）。 $R_1 = CF_3$ 、 $R_2 = CF_2 H$ 及び $R_1 = R_2 = CF_2 Cl$ が、相応するフルオロアルコール $R_1 C(OH)Me R_2$ を PCl_5 と反応させることによって調製されている（ドイツ特許第1945614号）。 $R_1 R_2 C = CH_2$ はまた、 $(CF_3)_2 CMeCO$ 10 F を金属ハロゲン化物と一緒に加熱するなどのヘキサフルオロイソブチレンのために開発された方法によって（日本特許出願JP 93 - 312470号）、 $(CF_3)_2 CHCOOMe$ を $HCHO$ とアミンの存在下で反応させることによって（日本特許出願JP 86 - 52298号）、ヘキサフルオロアセトンを無水酢酸と高温で反応させることによって（米国特許第3,894,097号、米国、アライドコードレーション（Allied Corp. USA））、 $(CF_3)_2 C(OH)_2$ を無水酢酸と高温で反応させることによって（ドイツ特許出願第84 - 3425907号）、及び $(CF_3)_2 CHCH_2OH$ を塩基と反応させることによって（S.ミサキ（S. Misaki）、S.タカマツ（S. Takamatsu），J. Fluorine Chem., 24(4), 531 - 3 (1984年)）調製されてもよい。本発明の1つの実施態様において、 $CF_2 = CHOR_f$ 20 f とフッ化ビニリデン（VF2）及びペルフルオロ - 1 , 3 - ジオキソールとのコポリマーが使用され、式中、 R_f が、直鎖状または分枝状 $C_1 \sim C_6 C_n F_{2n-y+1} H_y$ 基（水素の数がフッ素の数以下であり、2個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が前記炭素の1個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した前記炭素の少なくとも1個が過フッ素化される）である。VF2の含有量が結晶度を導入するほど（約75%より多いVF2）高くないかまたはPDD含有量が低溶解度に移行するほど（約90%より多いPDD）高くない限り、前記モノマーが任意の比で存在することができる。

【0070】

フッ化ビニリデン、PDD、及び2 , 3 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパン - 1 などのモノマーが、高純度モノマーとして、または市販のポリマーに混合された市販品である。多数の置換ペルフルオロ - 1 , 3 - ジオキソールが、J.シェイルズ（J. Sheils）編、Modern Fluoropolymers, John Wiley and Sons, イギリス、ウエストサセックス（West Sussex, England）、1997年、400ページに記載されている。モノマー $CF_2 = CHORA$ （式中、RAが、H、F、及び他の元素で置換された直鎖状または分枝状 $C_2 \sim C_20$ 炭素基である）が、2 - ハロ - 2 , 2 - ジフルオロエチルアルコールをフッ素化オレフィンとアルカリまたはアルカリ土類水酸化物の存在下で反応させ、その後に、脱ハロゲン化水素を必要とする一般的合成方法と共に、米国特許第6,300,526 B1号に記載されている。モノマー $CF_2 = CHOCF_2CF_2H$ を調製するために、 $C_1CF_2CH_2OH$ と KOH とを反応させ、 $C_1CF_2CH_2OCH_2CF_2CF_2H$ 付加物を生じ、次いでそれを塩基及び熱によって脱塩酸処理した。 $CF_3OCH = CF_2$ が、 $CF_3OCH = CF_2$ がポール D. シューマン（Paul D. Schuman）著、Sci. Tech. Aerospace Rept. 1966年、4(6)、N66-15770に記載されている。ナバリーニ（Navarrini）ら著、J. Fluorine Chem., 95, 27 (1999)と共にEP 0683 181 A1号において、より高次の同族体 $R_f OCH = CF_2$ （式中、 R_f がペルフルオロアルキル基である）が、ハイポフルオライト / 脱ハロゲン化水素の化学的性質を組み合わせることによって得られるのがよい。 $R_f OCH = CF_2$ を調製する別の方法が、ハイポフルオライトによる調製及び作業の難しさ、エステルの形成、SF4によるフッ素化、及び 脱ハロゲン化水素を避けるためにここで 40 50

開発された。

【0071】

2,3,3,3-テトラフルオロプロペン-1ホモポリマー(D.ブラウン(D. Brown)、L.ウォール(L.Wall)著、Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1971年、12、1、302-304ページ)及び2,3,3,3-テトラフルオロプロペンが、いろいろな他のフルオロカーボン及び炭化水素モノマーと共に重合すると報告されている(米国特許第5637663号、JP 09288915 A2 19971104号)。

【0072】

モノマーのCH₂=C(CF₃)CF₂OR系の出発原料は、ヘキサフルオロイソブチレンフルオロサルフェート、CH₂=C(CF₃)CF₂OSO₂Fである。ヘキサフルオロイソブチレンフルオロサルフェートを調製するために、B(OOC₂H₅)₃触媒の存在下でヘキサフルオロイソブチレンを三酸化硫黄と反応させる。次に、アルコキシドアニオンRO-を用いてヘキサフルオロイソブチレンフルオロサルフェート中のフルオロサルフェート基を置換し、所望のCH₂=C(CF₃)CF₂ORモノマーを生じる。この化学反応を、アルコキシドアニオンの形成を助けると共にヘキサフルオロイソブチレンフルオロサルフェートを溶解する乾燥した、アプロティック溶剤中で行うことができる。可能な溶剤には、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラメチレンスルホン、及びアセトニトリルなどがあるが、ジエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。反応温度は、-50~100の範囲である。好ましい反応温度は、-25~+25、好ましくは、-15~-5である。炭化水素、フルオロハイドロカーボン、またはフルオロカーボンアルコキシドをフルオロサルフェート基の置換のために用いることができるが、Rが、式C_nF_{2n-y+1}H_yを有する直鎖状または分枝状C₁~C₆フルオロアルキル基(水素の数がフッ素の数以下であり、2個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の1個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも1個が過フッ素化される)である。

【0073】

上記のモノマーから製造したポリマーを、次のように調製することができる。ポリマーの合成は、フルオロオレフィン重合に周知の非水または水性エマルジョン技術の何れによって行われてもよい。非水系重合において、オートクレーブは非常にしばしば、溶剤、開始剤、及びモノマーを入れられる。溶剤は典型的には、成長ラジカル鎖を妨げない流体である。これは、純モノマー、二酸化炭素などの圧縮ガス、またはより一般的には、「ヴァートレル」(VertrelTM)XF(CF₃CFHCFHCF₂CF₃)、「ソルカン」(SolkaneTM)365mfc(CF₃CH₂CF₂CH₃)、「フレオン」(FreonTM)113(CF₂ClCCl₂F)、ペルフルオロオクタン、または「フルオリナート」(FluorinertTM)FC-75などの流体を含有することができる。ジアシルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ペルオキシエステル、過炭酸塩、アゾ化合物、NF₃の他、適切な開始温度が約0から300まで変化する高度に立体的に妨げられたペルフルオロ化合物など、非常に多様なラジカル供給源が、フルオロオレフィン重合を開始することができる。本発明において、好ましい開始剤は、DPまたはペルフルオロプロピオニルペルオキシドなどのペルフルオロジアシルペルオキシドである。DPの場合、重合を、10~50、より好ましくは20~35で行うことができる。フッ化ビニリデンなどの気体モノマーの場合、典型的には十分なモノマーを添加して、作業温度において50~1000psiの内圧を生じる。これらのポリマーはまた、界面活性剤の存在下で過硫酸カリウムまたは「ヴァゾ」(VazoTM)56WSP[2,2'-[2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド]などの開始剤を用いて水性乳化重合によって調製することができる。しかし、おそらく汚染界面活性剤及び末端基の導入が、高い紫外線透明性のために望ましくない乳化重合を起こすことがある。ここで調製される特定のポリマーの場合、CH₂=C(CF₃)CF₂ORが交互に並ぶことを促し、VF₂がより多くなると結晶性(cryst)

10

20

30

40

50

allinity) につながるので VF₂ 含有量が - 75 モル% 以下であるのがよいことがあるため、最終ポリマー中の CH₂=C(CF₃)CF₂OR 含有量は約 40 ~ 60 モル% であるのがよい。

【実施例】

【0074】

本明細書中に使用した略語：

HFI B ヘキサフルオロイソブチレン

PDD 4,5-ジフルオロ-2,2-ビス(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソール

DSC 示差走査熱量測定

10

H-Galde n (H-Galden) (登録商標) ZT 85 オーシモント (Ausimont) の (登録商標) 、 HCF₂O(CF₂O)_n(CF₂CF₂O)_mCF₂H
DP：構造 CF₃CF₂CF₂O CF(CF₃)(C=O)OO(C=O)CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃ のヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマーベルオキシド
「ノヴェック」 (Novec)TM HFE-7500、3M の製品

CF₃CF(CF₃)CF(OC₂H₅)CF₂CF₂CF₃

「ヴァートレル」 (Vertrel) (登録商標) XF、デュポン (DuPont) の製品 CF₃CFHCFCF₂CF₃

HFI B フルオロサルフェート： CH₂=C(CF₃)CF₂OSO₂F または 3,3-ジヒドロ-2-トリフルオロメチルペルフルオロアリルフルオロサルフェート

20

【0075】

R.H.フレンチ (R.H.French)、R.C.ウエーランド (R.C.Whe land)、D.J.ジョーンズ (D.J.Jones)、J.N.ヒルフィカー (J.N.Hilfiker)、R.A.シノウイキ (R.A.Snowicki)、F.C.ツムステグ (F.C.Zumsteg)、J.フェルドマン (J.Feldman)、A.E.ファイアリング (A.E.Feirling) 著、「157 nm のリソグラフィのためのフルオロポリマー、VUV 吸光度及び機能偏光法測定からの光学的性質 (Fluoropolymers for 157 nm Lithography: Optical Properties from VUV Absorbance and Ellipsometry Measurements)」、Optical Microolithography XIII, SPIE Vol. 4000, C.J.プログラー (J.Progler) 編、1491-1502 (2000 年) に記載されているように本技術分野の標準的方法を用いて CaF₂ 基板上にスピニ被覆されたポリマーフィルムについて、吸光度 / ミクロンを測定した。各々の CaF₂ 基板の VUV 透過性を、ポリマーフィルムのスピニコーティングの前に測定した。次いで、その特定の CaF₂ 基板上のポリマーフィルムの VUV 透過性は、ネプラスカ州、リンカーンの J.A.ウーラム社 (J.A.Woolam Co., Inc.) によって製造された、透過性の測定を行うことができる VUV-Vase モデル VU-302 の分光機能偏光計を用いて測定された。フィルムの厚さを、「フィルメトリクス」 (Filmetrics) (カリフォルニア州、サンディエゴのフィルメトリクス社、モデル F20 薄フィルム測定システムを用いて求めた)。式 1 を用いて、スペクトルの透過性及びフィルム厚さを用いて、ポリマーの吸光度 / ミクロンの値を、145 nm ~ 157、193、及び 248 nm など、より長い波長まで計算した。

30

【0076】

光学的性質 (屈折率、「n」及び吸光係数、「k」) を、1.5 ~ 8.67 eV のエネルギー範囲に相当する、143 ~ 800 nm の波長範囲にわたって 3 つの入射角において、可変角分光機能偏光法 (VASE) から求めた。ポリマーフィルムを、シリコン基板にスピニコートした。VASE 機能偏光計は、米国、68508、ネプラスカ州、リンカーン、645 M 通り、スウェイト 102 の J.A.ウーラム社 (J.A.Woolam Company, 645 M Street, Suite 102, Lincoln,

40

50

N E 6 8 5 0 8 U S A) によって製造された。光学定数を、基板上のフィルムの光学モデルを用いて、同時にこれらのデータに当てはめた。O . S . ヘブンズ (O . S . Heavens) 著、「薄いソリッドフィルムの光学的性質 (Optical Properties of Thin Solid Films) 」、55 - 62 ページ、Dover , NY , 1991 年、を概して参照のこと。

【 0 0 7 7 】

実施例 1

ポリ [(C H ₂ = C (C F ₃) C F ₂ O C H (C F ₃) ₂ / C H ₂ = C F ₂] 1
A . 1 , 1 , 5 - トリヒドロ - 2 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) - 4 - オキソ - ペルフルオロ - 1 - ヘキセン、 C H ₂ = C (C F ₃) C F ₂ O C H (C F ₃) ₂ モノマーの調製 10

100 ml のフラスコに、ドライボックス中のトリプチルアミン (15 g) 、ジグライム (15 ml) 、及びヘキサフルオロイソプロパノール (13.7 g) を入れた。H F I B フルオロサルフェート (20.0 g) を、 3 ~ 12 で滴下した。得られた混合物を 2 時間、室温で攪拌した。混合物を新たに蒸留して液体を生じ、次に、それをスピンドル蒸留して、 b p 92 ~ 3 、 83 % の収量で、 21.1 g の生成物をもたらした。(より少ない純度の留分を計算しなかった) 19 F N M R (C D C 13) - 65.3 (t , J = 7 Hz , 3 F) , - 70.8 (m , 2 F) , - 74.0 (q , J = 5 Hz , 6 F) ppm . 1 H N M R (C D C 13) 4.99 (七重項 , J = 5 Hz , 1 H) , 6.37 (m , 2 H) ppm . 13 C N M R (C D C 13) 69.4 (七重項 , t , J = 35 , 4 Hz) , 118.8 (t , J = 269 Hz) , 120.2 (q , J = 28 3 Hz) , 120.6 (六重項 , J = 5 Hz) , 130.9 (六重項 , J = 35 Hz) ppm .

【 0 0 7 8 】

B . C H ₂ = C (C F ₃) C F ₂ O C H (C F ₃) ₂ と C H ₂ = C F ₂ との共重合 < - 20 に冷却された 75 ml ステンレススチールオートクレーブに C H ₂ = C (C F ₃) C F ₂ O C H (C F ₃) ₂ モノマーを 11.6 g 、 C F ₃ C H ₂ C F ₂ C H ₃ 溶剤を 10 ml 、 C F ₃ C F H C F H C F ₂ C F ₃ 中の約 0.17 M の D P 10 ml を入れた。オートクレーブを冷却し、排気し、フッ化ビニリデン ~ 2 g を更に入れた。オートクレーブを一晩、室温で振とうした。得られた曇った流体を、窒素下で、次いでポンプ真空下で、及び最後に 66 時間、 75 の真空オープン内で乾燥させ、白色のポリマー 12.9 g を生じた。ヘキサフルオロベンゼンのフッ素 N M R は、 53.4 モル % のフッ化ビニリデン及び 46.6 モル % の C H ₂ = C (C F ₃) C F ₂ O C H (C F ₃) ₂ となった。 25 のヘキサフルオロベンゼンのインヘレント粘度は、 0.116 d L / g であった。小さな試料を D S C 測定用に精製するために、ポリマー 0.5 g を「 H ガルデン」 (H Galden) Z T 85 溶剤 [H C F ₂ O (C F ₂ O) m (C F ₂ C F ₂ O) n C F ₂ H] 3 g 中に溶解し、 0.45 ミクロンの P T F E シリンジフィルター (Whatman Autovial (登録商標)) を用いて濾過して曇りを除去し、過剰な溶剤を蒸発させて除き、 16 時間、 75 の真空オープン内で乾燥させた。 T g はその時 47 であった (10 / 分、 N ₂ 、セカンドヒート) 。 30

【 0 0 7 9 】

C . 溶液の調製

「 H ガルデン」 (H GaldenTM) Z T 85 溶剤 18 g でポリマー 2 g をローリングすることによって曇った溶液が調製された。曇りを除去するために、最初に、 0.45 μ ガラスファイバー ミクロ纖維シリンジフィルター (Whatman AutovialTM) 中のクロマトグラフのシリカ床を通して濾過し、 15000 rpm で遠心分離機にかけ、最後に 0.2 μ の P T F E シリンジフィルター (Gelman Acrodisc C R) を通して再び濾過した。ガラススライド上のこの溶液 0.1192 g を蒸発させることにより、 0.0085 g の重さの透明なフィルムを生じた (固形分約 7 wt % の溶液) 。 40

【0080】

D. 光学的特性解析 溶液のスピニング

このように調製したポリマー溶液を、最初の10秒間の蒸気均衡化の時間の後に、 CaF_2 及びシリコン基板上に、800 rpmのスピンドル速度の密閉蒸気カансピナー内でスピントレード、引き続いて、2分間120°で適用後ベークを実施し、VUV吸光度の測定のために9200オングストロームの厚さ、楕円偏光法の測定のために3523オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、VUV吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムのVUVの楕円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。

【0081】

光学的結果

このように調製されたポリマーフィルムのマイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図1に示す。確認された157 nmの吸光度/マイクロメータは0.011/マイクロメータであった。確認された193 nmの吸光度/マイクロメータは-0.002/マイクロメータであった。確認された248 nmの吸光度/マイクロメータは-0.002/マイクロメータであった。

【0082】

ポリマー1の屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図2に示す。確認された157 nmの屈折率は1.45である。確認された193 nmの屈折率は1.40である。248 nmの屈折率は1.37である。

【0083】

実施例2

ポリ[$(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2 / \text{CH}_2 = \text{CF}_2]$] 2
1,1-ジヒドロ-2,5-ビス(トリフルオロメチル)-4-オキソ-ペルフルオロヘキセ-1-エン、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ モノマーの調製
250 mlのフラスコに、ドライボックス内でKF(12 g)及びジグライム(55 ml)を入れた。ヘキサフルオロアセトン(40.5 g)を、ドライアイス冷却器を介して混合物に添加した。固体は完全に溶解された。HFIBフルオロサルフェート(49 g)を滴下した。得られた混合物を3時間、室温で攪拌した。混合物を新たに蒸留して液体を生じ、次に、それをスピンドル蒸留して、bp 84-86°、55%の収量で、36.3 gの生成物をもたらした。(より少ない純度の留分を計算しなかった) 19F NMR(CDC13) -65.3(t, J=8 Hz, 3F), -66.6(m, 2F), -81.0(m, 6F), -146.4(t, J=23 Hz, 1F) ppm. 1H NMR(CDC13) 6.39(m) ppm. 13C NMR(CDC13) 101.5(d & 七重項, J=269, 38 Hz), 117.7(qd, J=258, 32 Hz), 118.6(t, J=274 Hz), 127.4(m), 131.2(m) ppm.

【0084】

B. $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ と $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ との共重合
<-20°に冷却された110 mlステンレススチールオートクレーブに、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ モノマーを26 g、 $\text{CF}_3\text{CFHCFCFHC}_2\text{CF}_3$ 溶剤を25 ml、及び $\text{CF}_3\text{CFHCFCFHC}_2\text{CF}_3$ 中の約0.17 MのDP 10 mlを入れた。オートクレーブを冷却し、排気し、フッ化ビニリデン~5 gを更に充填した。オートクレーブを一晩、室温で振とうした。得られた曇った流体を、窒素下で、次いでポンプ真空下で、及び最後に88時間、75°の真空オーブン内で乾燥させ、白色のポリマー26.7 gを生じた。ヘキサフルオロベンゼン中で実施されたフッ素NMRは、51モル%の $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ 及び49モル%の $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ となった。

【0085】

DSC、10°/分、 N_2 、セカンドヒート TgもTmも見つけられなかった。インヘ

10

20

30

40

50

レント粘度、ヘキサフルオロベンゼン、25 : 0.083

【0086】

C. 溶液の調製

「Hガルデン」(H Galde^N^M) ZT 85溶剤18gでポリマー2gをローリングし、0.45μのガラスファイバーミクロ纖維シリンジフィルター(Whatman Autovial^N^M)に通すことによって透明な、無色の溶液が調製された。

【0087】

D. 光学特性解析

溶液のスピニング

このように調製したポリマー溶液を、CaF₂及びシリコン基板上に、従来の大気スピナーニー内で吸光度の試料については90rpm、楕円偏光法の試料については500rpmのスピンドル速度で30秒間、スピンドルを回す、引き続いて、2分間120°で適用後ベークを実施し、VUV吸光度の測定のために10800オングストロームの厚さ、楕円偏光法の測定のために3757オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、CaF₂の上のフィルムのVUV吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムのVUVの楕円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。

【0088】

光学的結果：

このように調製されたポリマーフィルムのマイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図2に示す。確認された157nmの吸光度/マイクロメータは0.0275/マイクロメータであった。確認された193nmの吸光度/マイクロメータは0.0045/マイクロメータであった。確認された248nmの吸光度/マイクロメータは0.0008/マイクロメータであった。

【0089】

ポリマー2の屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図4に示す。確認された157nmの屈折率は1.44である。確認された193nmの屈折率は1.39である。248nmの屈折率は1.37である。

【0090】

実施例3

ポリ(CF₂=CHOCF₂CF₂H/CH₂=CF₂) 3

A. 1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2-ジフルオロビニルエーテル、CF₂=CHOCF₂CF₂Hモノマーの調製

a/1,1,2,2-テトラフルオロエチル2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルエーテルの調製

2-クロロ-2,2-ジフルオロエタノール(22.0g)、t-ブタノール(45ml)、KOH(10.0g)及びTFE(25g)の混合物を、オートクレーブ内で8時間、室温で振とうした。反応混合物の底層を単離し、水(40ml)で洗浄して未精製生成物、1,1,2,2-テトラフルオロエチル2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルエーテル、29.5g、収量72%を生じた。この生成物をそれ以上の精製をせずに次の工程のために用いた。

【0091】

b/1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2-ジフルオロビニルエーテルの調製

1,1,2,2-テトラフルオロエチル2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルエーテル(29.0g)、KOH(10.0g)、及びDMSO(5ml)の混合物を加熱し、スピンドル蒸留装置で還流した。生成物を蒸留して、1,1,2,2-テトラフルオロエチル2,2-ジフルオロビニルエーテルを9.6g、bp 38°、収量40%を生じた。

【0092】

19F NMR(CDC13) -92.3(s, 2F), -92.7(d d t, J = 50

5.7, 1.4, 3 Hz, 1 F), -110.5 (dd, J = 5.4, 3 Hz, 1 F), -137.4 (dt, J = 5.2, 5 Hz, 2 F) ppm. ^{13}C NMR (CDC13) 98.9 (dd, J = 6.1, 16 Hz), 107.2 (tt, J = 2.52, 4.0 Hz), 116.3 (tt, J = 2.73, 4.0 Hz), 157.0 (dd, J = 2.93, 2.81 Hz) ppm. ^1H NMR (CDC13) 5.84 (tt, J = 5.2, 3 Hz, 1 H), 6.10 (dd, J = 1.3, 4 Hz, 1 H) ppm.

【0093】

B. $\text{CH}_2 = \text{CHO} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{H}$ と $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ との共重合

<-20 に冷却された 75 ml ステンレススチールオートクレーブに、 $\text{CF}_2 = \text{CHO} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{H}$ モノマーを 9.4 g、 $\text{CF}_3 \text{CFHCFCF}_2 \text{CF}_3$ 溶剤を 10 ml、 及び $\text{CF}_3 \text{CFHCFCF}_2 \text{CF}_3$ 中の約 0.17 M の DP 10 ml を入れた。オートクレーブを冷却し、排気し、フッ化ビニリデン約 4 g を更に入れた。オートクレーブを一晩、室温で振とうした。得られた曇った流体を、窒素下で、次いでポンプ真空下で、及び最後に 23 時間、77 の真空オープン内で乾燥させ、粘着性のガム 4.6 g を生じた。

【0094】

($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$)₃ ($\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6\text{O}$)₂ についての計算値： 30.45% の C 1.83% の H

実測値： 30.65% の C 1.41% の H
DSC、10 / 分、N₂、セカンドヒート Tg @ -11
インヘント粘度、アセトン、25 : 0.122

【0095】

C. 溶液の調製

2-ヘプタノン溶剤 10 g でポリマー 2.5 g をローリングし、0.45 μ のガラスファイバーミクロ纖維シリングフィルター (Whatman AutovialTM) に通すことによって透明な、無色の溶液が調製された。

【0096】

D. 光学特性解析 溶液のスピニング

このように調製したポリマー溶液を、CaF₂ 及びシリコン基板上に、60 秒間、1000 rpm のスピンドル速度で従来の大気スピナー内でスピントロードし、引き続いで、2 分間 120 でベークを実施し、900 オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、VUV 吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムの VUV 楕円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。

【0097】

このように調製されたポリマーフィルムのマイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図 5 に示す。確認された 157 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.002 / マイクロメータであった。確認された 193 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.001 / マイクロメータであった。確認された 248 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.003 / マイクロメータであった。

【0098】

屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図 6 に示す。確認された 157 nm の屈折率は 1.48 である。確認された 193 nm の屈折率は 1.42 である。248 nm の屈折率は 1.39 である。

【0099】

実施例 4

ポリ($\text{CF}_2 = \text{CHO} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{H} / \text{PDD}$) 4

A. $\text{CF}_2 = \text{CHO} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{H}$ と PDD との共重合

磁気攪拌バーを保有する約 30 ml のガラス試料バイアルに、ゴム隔壁でキャップし、窒素でフラッシュし、ドライアイスで冷却した。次に、試料バイアルに、 $\text{CF}_2 = \text{CHO} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{H}$ モノマーを 5 g、PDD モノマーを 6.8 g、及び $\text{CF}_3 \text{CFHCFCF}_2$

10

20

30

40

50

CF_3 中の約 0.17 M の DP 6.8 g を注入した。窒素でもう 1 度バイアルをフラッシした後に、バイアルの内容物を、磁気攪拌によってゆっくりと室温まで昇温させた。翌朝までに反応混合物は曇っており、粘性であった。 $\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{CF}_3$ 中の約 0.17 M の DP を更に 1 m l 注入し、反応混合物を室温で更に 4 日間、攪拌した。バイアルの内容物をヘキサン約 125 m l 中に流し込み、沈殿物を真空濾過によって単離し、もろい白色の固体 8.6 g を生じた。

【0100】

($\text{C}_4\text{F}_6\text{OH}_2$)₁ ($\text{C}_5\text{F}_8\text{O}_2$)₂ の計算値： 25.17 % の C 0.30 % の H

実測値： 24.97 % の C 0.56 % の H

DSC、10 / 分、 N_2 、セカンドヒート Tg @ 25

インヘレント粘度、ヘキサフルオロベンゼン、25 : 0.126

【0101】

C. 溶液の調製

「ノヴェック」(NovecTM) HFE-7500 溶剤 10 g でポリマー 2.5 g をローリングし、0.45 μ のガラスファイバーミクロ纖維シリングフィルター(Whatman AutovialTM) に通すことによって透明な、無色の溶液が調製された。

【0102】

D. 光学特性解析

このように調製したポリマー溶液を、CaF₂ 及びシリコン基板上に、従来の大気スピナーレで吸光度の試料については 2000 rpm、橢円偏光法の試料については 800 rpm のスピン速度で 30 秒間、スピンコートし、引き続いて、2 分間 120° で適用後ベークを実施し、VUV 吸光度の測定のために 11200 オングストロームの厚さ、VUV 楕円偏光法の測定のために 6272 オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、CaF₂ の上のフィルムの VUV 吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムの VUV 楕円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。

【0103】

マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図 7 に示す。確認された 157 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.055 / マイクロメータであった。確認された 193 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.014 / マイクロメータであった。確認された 248 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.008 / マイクロメータであった。

【0104】

ポリマー 4 の屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ(λ)を図 8 に示す。確認された 157 nm の屈折率は 1.41 であった。確認された 193 nm の屈折率は 1.36 であった。248 nm の屈折率は 1.35 であった。

【0105】

実施例 5

ポリ($\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_3 / \text{CH}_2 = \text{CF}_2$) 5

A. ペルフルオロエチル 2,2-ジフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_3$ モノマーの調製

a) 2 クロロ-2,2-ジフルオロエチルトリフルオロアセテートの調製

2-クロロ-2,2-ジフルオロエタノール(132 g) 及び DMF(15 滴) の混合物を、250 m l のフラスコに入れた。トリフルオロアセチルクロリド(17 g) を、約 50° でドライアイス冷却器経由でフラスコに導入した。得られた混合物を 4 時間、還流した。前記混合物を蒸留して、前記アセテートを 234 g、bp 79~81°、97% の収量で生じた。¹⁹F NMR(CDC13) -62.8 (t, J = 8 Hz, 2 F), -75.2 (s, 3 F) ppm. ¹H NMR(CDC13) 4.79 (t, J = 9 Hz) ppm.

10

20

30

40

50

【0106】

b) ペルフルオロエチル2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルエーテルの調製
 2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルトリフルオロアセテート(20g)、HF(150g)、及びSF₄(60g)の混合物を、21時間、150まで加熱した。前記混合物を水(300ml)中に流し込んだ。底層を単離して未精製の生成物(16.1g)を収量73%で生じた。それは、NMR分析に基づいて、相対的に高純度であった。次いで未精製の生成物を、pH=8までNa₂CO₃で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥させ、蒸留し、生成物11g、bp 54-55、収量50%をもたらした。19F NMR(CDC13) -63.5(t t, J=9, 3Hz, 2F), -86.4(s, 3F), -91.2(s, 2F) ppm.

10

【0107】

c) ペルフルオロエチル2,2-ジフルオロビニルエーテルの調製
 ペルフルオロエチル2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルエーテル(69g)、KOH(30.0g)及びDMSO(15ml)の混合物を加熱し、スピンドル蒸留装置で還流した。生成物を蒸留してペルフルオロエチル2,2-2,2-ジフルオロビニルエーテルを43g、bp 15、収量85%を生じた。19F NMR(CDC13) -86.5(s, 3F), -91.8(dd, J=18, 4Hz, 1F), -92.1(s, 2F), -109.3(d, J=18Hz, 1F) ppm. 1H NMR(CDC13) 6.08(dd, J=13, 4Hz) ppm. 13C NMR(CDC13) 98.9(m), (ddt, J=62, 16, 5Hz), 116.2(qt, J=284, 45Hz), 114.3(tq, J=275, 42Hz), 156.3(d, J=295Hz) ppm.

20

【0108】

B. CF₂=CHOCF₂CF₃とCH₂=CF₂との共重合
 <-20に冷却された75mlステンレススチールオートクレーブに、CF₃CFHHCFCF₂CF₃溶剤を10ml、及びCF₃CFHCFHCF₂CF₃中の約0.17MのDP 5mlを入れた。オートクレーブを冷却し、排気し、CF₂=CHOCF₂CF₃を10g及びフッ化ビニリデン約4gを更に入れた。オートクレーブを一晩、室温で振とうした。得られた流体を、窒素下で、次いでポンプ真空下で、及び最後に4日間、77の真空オープン内で乾燥させ、粘着性のガム2.6gを生じた。

30

【0109】

(C₄F₇O₂)₁₀(C₂H₂F₂)₁₁の計算値：27.74%のC 1.20%のH

実測値：27.89%のC 0.91%のH
 DSC、10 /分、N₂、セカンドヒート Tg@-5。

【0110】

C. 溶液の調製
 「Hガルデン」(H GaldeTM) ZT 85溶剤9gでポリマー1gをローリングし、0.45μのガラスファイバーミクロ繊維シリنجフィルター(Whatman AutovialTM)に通し、曇りを除くことによって溶液が調製された。

40

【0111】

D. 光学特性解析
 このように調製したポリマー溶液を、CaF₂及びシリコン基板上に、従来の大気スピナ-内で吸光度の試料については1000rpm、橜円偏光法の試料については800rpmのスピン速度で30秒間、スピンコートし、引き続いて、2分間120で適用後ベークを実施し、VUV吸光度の測定のために10200オングストロームの厚さ、VUV橜円偏光法の測定のために5880オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、CaF₂の上のフィルムのVUV吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムのVUV橜円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。

50

【0112】

このように調製されたポリマー・フィルムのマイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()を図9に示す。確認された157 nmの吸光度/マイクロメータは0.034/マイクロメータであった。確認された193 nmの吸光度/マイクロメータは0.02/マイクロメータであった。確認された248 nmの吸光度/マイクロメータは0.01/マイクロメータであった。

【0113】

屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ()を図10に示す。確認された157 nmの屈折率は1.47であった。確認された193 nmの屈折率は1.40であった。248 nmの屈折率は1.38であった。

10

【0114】

実施例6

ポリ($\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3 / \text{PDD}$) 6
A. ペルフルオロブチル2,2-ジフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ モノマーの調製。

a) 2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルペルフルオロブチレートの調製
100 mlのフラスコに、2-クロロ-2,2-ジフルオロエタノール(49 g)及びDMF(10滴)を入れた。ペルフルオロブチリルクロリド(100 g)を、約50でフラスコに滴下した。得られた混合物を、更に3時間、50で加熱した。前記混合物は、生成物115 g、bp 128~130、収量88%を生じた。

20

【0115】

b) ペルフルオロブチル2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルエーテルの調製
2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルペルフルオロブチレート(90 g)、HF(500 g)、及びSF₄(150 g)の混合物を、オートクレープ内で40時間、110まで加熱した。水(500 ml)を、0の反応器に加えた。底層を単離し、MgSO₄で乾燥させ、蒸留して生成物71 g、bp 98、収量74%をもたらした。¹⁹F NMR(CDC13) -63.5(t, J=10, 3 Hz, 2 F), -81.6(t, J=10 Hz, 3 F), -86.2(s, 2 F), 126.6(m, 2 F), 127.1(m, 2 F) ppm.
¹H NMR(CDC13) 4.42(t, J=10 Hz) ppm.

30

【0116】

c) ペルフルオロブチル2,2-ジフルオロビニルエーテルの調製
ペルフルオロブチル2-クロロ-2,2-ジフルオロエチルエーテル(42.2 g)、KOH(50.0 g)及びDMSO(0.5 ml)の混合物を加熱して生成物をbp < 68で蒸留した。生成物を再蒸留してペルフルオロブチル2,2-ジフルオロビニルエーテルを30.8 g、bp 65、収量82%で生じた。¹⁹F NMR(CDC13) -81.5(t, J=10 Hz, 3 F), -86.8(s, 2 F), -91.0(dd, J=52, 13, 3 Hz, 1 F), -108.7(dd, J=52, 4 Hz, 1 F), -126.6(m, 2 F), -127.1(m, 2 F) ppm.
¹H NMR(CDC13) 6.14(dd, J=13, 4 Hz) ppm.

40

【0117】

B. $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ とPDDとの共重合
磁気攪拌バー及び $\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{CF}_3$ 5 mlを保有する約30 mlのガラス試料バイアルに、ゴム隔壁でキャップし、窒素でフラッシし、ドライアイスで冷却した。試料バイアルに、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ モノマーを6 g、PDDモノマーを4.88 g、及び $\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{CF}_3$ 中の約0.17 MのDP 1 mlを注入し、それぞれ添加した後にバイアルを窒素でページした。バイアルの内容物を、磁気攪拌によってゆっくりと室温まで昇温させた。翌朝までに反応混合物は濃いゲルであった。バイアルの内容物をヘキサン約125 ml中に流しこみ、塊の多い沈殿物がデカンテーションによって単離された。湿潤ポリマーを乾燥するために、窒素ページし、真空

50

ポンプ下に置き、最後に 80 の真空オーブン内で 24 時間、加熱した。これは、白い塊 6.15 g を生じた。フッ素 NMR は、77.5 モル% の PDD 及び 22.5 モル% の $\text{C}_2\text{F}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ であった。

【0118】

DSC、10 / 分、 N_2 、セカンドヒート T_g も T_m もいずれも見出されなかった。

【0119】

C. 溶液の調製

「ノヴェック」(NovecTM) HFE-7500 溶剤 9 g でポリマー 1 g をローリングし、0.45 μ のガラスファイバーミクロ纖維シリジンジフィルター (Whatman AutovialTM) に通すことによって透明な、無色の溶液が調製された。

10

【0120】

D. 光学特性解析

このように調製したポリマー溶液を、 CaF_2 及びシリコン基板上に、従来の大気スピナー内で 2000 rpm のスピン速度で 30 秒間、スピンコートし、引き続いて、2 分間 120 で適用後ベークを実施し、VUV 吸光度の測定のために 11700 オングストロームの厚さ、楕円偏光法の測定のために 11492 オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、 CaF_2 の上のフィルムの VUV 吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムの VUV の楕円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。

20

【0121】

このように調製されたポリマーフィルムのマイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ () を図 11 に示す。確認された 157 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.022 / マイクロメータであった。確認された 193 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.0015 / マイクロメータであった。確認された 248 nm の吸光度 / マイクロメータは -0.001 / マイクロメータであった。

【0122】

屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ () を図 12 に示す。確認された 157 nm の屈折率は 1.35 であった。確認された 193 nm の屈折率は 1.30 であった。248 nm の屈折率は 1.28 であった。

30

【0123】

実施例 7

ポリ ($\text{CH}_2 = \text{CF} \text{CF}_3$) 7

A. 2,3,3,3-テトラフルオロプロペン-1 の単独重合

<-20 に冷却された 75 ml オートクレーブに $\text{CF}_3\text{CFHCFCF}_2\text{CF}_3$ 溶剤中の約 0.17 M の DPP10 ml 及び 2,3,3,3-テトラフルオロプロペン-1 を 10 g 入れた。反応混合物を一晩、振とうした。得られた溶液を、窒素下で、次いでポンプ真空下で、及び最後に 45 時間、75 の真空オーブン内で蒸発させた。これは、ポリマー 1.77 g を生じた。

【0124】

DSC、10 / 分、 N_2 、セカンドヒート $T_g @ 39$

40

インヘント粘度、アセトン、25 0.029 dL/g

【0125】

B. 溶液調製

「H ガルデン」(H GaldeTM) ZT 85、10.53 g でポリマー 1.17 g をローリングし、0.45 μ のガラスファイバーミクロ纖維シリジンジフィルター (Whatman AutovialTM) に通すことによって溶液が調製された。

【0126】

C. 光学特性解析

ポリマー 7 の溶液を、 CaF_2 及びシリコン基板上に、従来の大気スピナー内で吸光度の試料については 2000 rpm、楕円偏光法の試料については 800 rpm のスピン速度

50

で30秒間、スピニコートし、引き続いて、2分間120で適用後ベークを実施し、VUV吸光度の測定のために7000オングストロームの厚さ、VUV橜円偏光法の測定のために909オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、CaF₂の上のフィルムのVUV吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムのVUV橜円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。

【0127】

光学的結果：

ポリマー7のマイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()を図13に示す。確認された157nmの吸光度/マイクロメータは0.005/マイクロメータであった。確認された193nmの吸光度/マイクロメータは0.007/マイクロメータであった。確認された248nmの吸光度/マイクロメータは0.01/マイクロメータであった。
10

【0128】

ポリマー7の屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ()を図14に示す。確認された157nmの屈折率は1.47である。確認された193nmの屈折率は1.42である。248nmの屈折率は1.38である。

【0129】

実施例8

ポリ(C H 2 = C F C F 3 / P D D) 8

A. 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン - 1とペルフルオロジメチルジオキソールとの共重合
20

<-20 に冷却された75mlオートクレーブにC F₃ C F H C F H C F₂ C F₃ 溶剤中の約0.17MのD P 5ml、ペルフルオロジメチルジオキソール12g、C F₃ C F H C F H C F₂ C F₃ (VertrelTM X F)、及び、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン - 1を11g、入れた。反応混合物を一晩、室温で振とうした。得られた溶液を、窒素下で蒸発させ、3日間、ポンプ真空下に置き、次いで、75 の真空オープン内で24時間、加熱することによって終了した。これは、白い塊3.29gを生じた。

【0130】

(C 3 H 2 F 4) 5 (C 5 F 8 O 2) 2 の計算値：28.37%のC
0.95%のH
30

実測値：28.27%のC 0.99%のH

インヘレント粘度、ヘキサフルオロベンゼン、25 0.042

【0131】

B. 溶液の調製(Whealand E101100-54)

「Hガルデン」(H GaldenTM) ZT 85溶剤10gでポリマー2.5gをローリングし、0.45μのガラスファイバーミクロ纖維シリングフィルター(Whatman AutovialTM)を通して濾過することによって溶液が調製された。

【0132】

D. 光学特性解析 溶液のスピニング

ポリマー8の溶液を、CaF₂及びシリコン基板上に、従来の大気スピナー内で吸光度の試料については2000rpm、橜円偏光法の試料については800rpmのスピニ速度で30秒間、スピニコートし、引き続いて、2分間120で適用後ベークを実施し、VUV吸光度の測定のために10200オングストロームの厚さ、橜円偏光法の測定のために3583オングストロームの厚さのポリマーフィルムを製造した。次に、CaF₂の上のフィルムのVUV吸光度の測定値を用いて、1マイクロメータ当たりの吸光度を求め、シリコン上のフィルムのVUV橜円偏光法の測定値を用いて、屈折率を求めた。
40

【0133】

光学的結果：

ポリマー8のマイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()を図15に示す。確認された157nmの吸光度/マイクロメータは0.006/マイ
50

クロメータである。確認された 193 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.004 / マイクロメータである。確認された 248 nm の吸光度 / マイクロメータは 0.0004 / マイクロメータである。

【0134】

ポリマー-8 の屈折率対ナノメートル単位の波長ラムダ()を図 16 に示す。確認された 157 nm の屈折率は 1.46 である。確認された 193 nm の屈折率は 1.41 である。248 nm の屈折率は 1.38 である。

【図面の簡単な説明】

【0135】

【図 1】実施例 1 のポリマー (ポリ [(CH₂ = C(CF₃)CF₂OCH(CF₃)₂ / CH₂ = CF₂]) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。10

【図 2】実施例 1 のポリマーについて、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 3】実施例 2 のポリマー (ポリ [(CH₂ = C(CF₃)CF₂OCAF(CF₃)₂ / CH₂ = CF₂]) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 4】実施例 2 のポリマー (ポリ [(CH₂ = C(CF₃)CF₂OCAF(CF₃)₂ / CH₂ = CF₂]) について、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。20

【図 5】実施例 3 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₂H / CH₂ = CF₂)) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 6】実施例 3 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₂H / CH₂ = CF₂)) について、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 7】実施例 4 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₂H / PDD)) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 8】実施例 4 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₂H / PDD)) について、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。30

【図 9】実施例 5 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₃ / CH₂ = CF₂)) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 10】実施例 5 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₃ / CH₂ = CF₂)) について、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 11】実施例 6 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₂CF₂CF₃ / PDD)) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 12】実施例 6 のポリマー (ポリ (CF₂ = CHOCAF₂CF₂CF₂CF₃ / PDD)) について、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する40。

【図 13】実施例 7 のポリマー (ポリ (CH₂ = CFCF₃)) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 14】実施例 7 のポリマー (ポリ (CH₂ = CFCF₃)) について、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 15】実施例 8 のポリマー (ポリ (CH₂ = CFCF₃ / PDD)) について、マイクロメータの逆数の単位の吸光度対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。

【図 16】実施例 8 のポリマー (ポリ (CH₂ = CFCF₃ / PDD)) について、屈折率 (n) 対ナノメートル単位の波長ラムダ()について記載する。50

【図2】

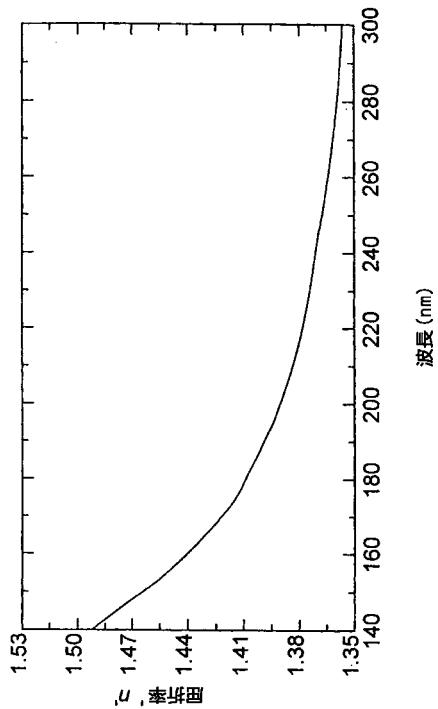


図2

【図4】

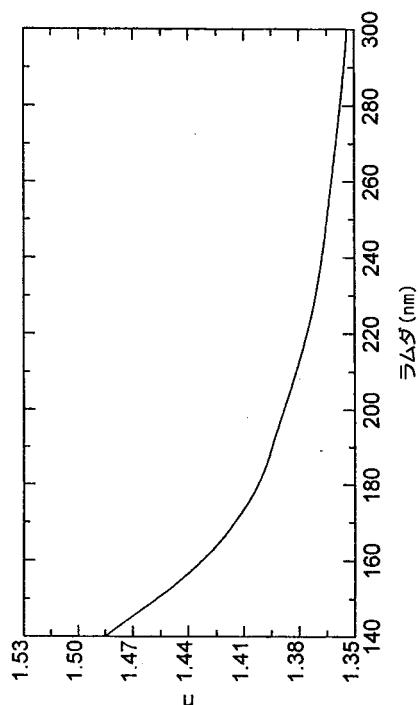


図4

【図6】

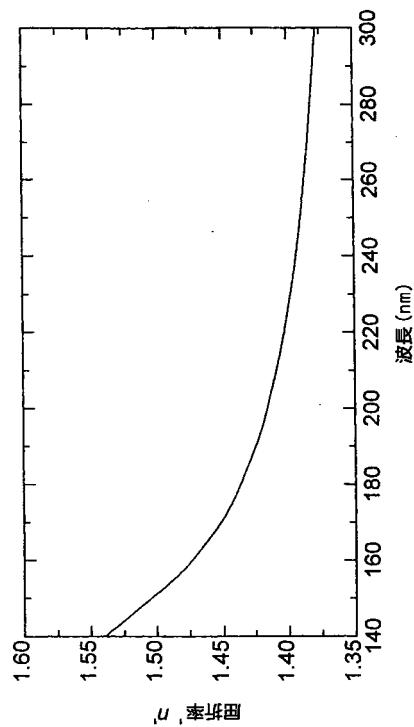


図6

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 November 2002 (21.11.2002)

PCT

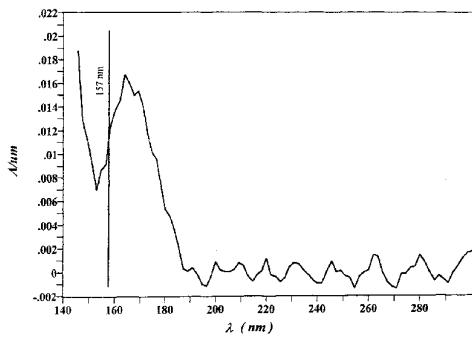
(10) International Publication Number
WO 02/093261 A1

- (51) International Patent Classification*: G03F 1/14, G02B 1/04
- (72) Inventor: and
(75) Inventor/Applicant (for US only): QIU, Weiming [US/US]; 303 Charleston Drive, Wilmington, DE 19808 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/18392
- (22) International Filing Date: 14 May 2002 (14.05.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/290,708 14 May 2001 (14.05.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Applicants and
(73) Inventors: FRENCH, Roger, Harquail [US/US]; 1516 Athens Road, Wilmington, DE 19803 (US). WHELAND, Robert, Clayton [US/US]; 510 Twaddell Mill Road, Wilmington, DE 19807 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, ML, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AL, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BH, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: USE OF PARTIALLY FLUORINATED POLYMERS IN APPLICATIONS REQUIRING TRANSPARENCY IN THE ULTRAVIOLET AND VACUUM ULTRAVIOLET

WO 02/093261 A1



(57) Abstract: Disclosed are partially fluorinated that are substantially transparent to ultraviolet radiation at wavelengths from approximately 150 nanometer to 260 nanometers.

WO 02/093261 A1

**Declarations under Rule 4.17:**

- as to the identity of the inventor (Rule 4.17(i)) for the following designations *AE, AG, AT, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PII, PL, PT, RO, RU, SD, SF, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KH, IS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG)*
as to applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations *AE, AG, AT, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PII, PL, PT, RO, RU, SD, SF, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG)*
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations *AE, AG, AT, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PII, PL, PT, RO, RU, SD, SF, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, MI, MR, NE, SN, TD, TG)*

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

TITLEUSE OF PARTIALLY FLUORINATED POLYMERS IN APPLICATIONS
REQUIRING TRANSPARENCY IN THE ULTRAVIOLET AND VACUUMULTRAVIOLET5 FIELD OF THE INVENTION

The present invention provides methods and associated apparatus for transmission of light in the range of 150 to 260 nanometers (nm), especially at 157nm, 193nm, and 248 nm, utilizing partially fluorinated polymers exhibiting high transparency.

10 TECHNICAL BACKGROUND OF THE INVENTION

The semiconductor industry is the foundation of the trillion dollar electronics industry. The semiconductor industry continues to meet the demands of Moore's law, whereby integrated circuit density doubles every 18 months, in large part because of continuous improvement of optical

15 lithography's ability to print smaller features on silicon. This in turn depends in part upon identifying materials which exhibit sufficient transparency for practical use at ever-shorter wavelengths. For example, in photolithography, a circuit pattern is represented in a photomask, and an optical stepper is used to project the mask pattern onto a photoresist

20 layer on a silicon wafer. Currently commercial scale photolithography is done at 248 nm. Lithography at 193 nm light is just entering early production. Current developmental efforts are directed to photolithography at 157 nm. A general discussion of photolithographic methods in electronics and related applications may be found in L. F. Thompson, C.

25 G. Willson, and M. J. Bowden, editors, *Introduction to Microlithography*, Second Edition, American Chemical Society, Washington, DC 1994

Polymers play a critical role in lithography in multiple areas: one is the polymer pellicle which is placed over the mask pattern to keep any particulate contaminants out of the photomask object plane, thereby ensuring that the lithographic imaging will be defect free. The pellicle is a free standing polymer membrane, typically 0.8 micrometers in thickness, which is mounted on a typically 5 inch square frame. The pellicle film must have high transparency or transmission of light at the lithographic wavelength for efficient image formation and must neither darken nor burst with prolonged illumination in the optical stepper. Typical commercial processes utilize pellicles with > 99% transmission through exploitation of polymers with very low optical absorption combined with thin film interference effects. The electronics industry requires greater than 98%

WO 02/093261

PCT/US02/18392

transparency over an exposure lifetime of 75 million laser pulses of 0.1 mJ/cm², or a radiation dose of 7.5 kJ/cm².

A pellicle transmission of 98% corresponds to an absorbance A of approximately 0.01 per micrometer of film thickness. The absorbance is defined in Equation 1, where the Absorbance A in units of inverse micrometers (μm^{-1}) is defined as the base 10 logarithm of the ratio of the substrate transmission, $T_{\text{substrate}}$, divided by the transmission of the sample, consisting of the polymer film sample on the substrate, T_{sample} , divided by the polymer film thickness, t, in micrometers.

10

Equation 1.

$$A_{\text{film}} (\mu\text{m}^{-1}) = A / \text{um} = \frac{\log_{10} [T_{\text{substrate}} / T_{\text{sample}}]}{t_{\text{film}}}$$

Certain perfluoropolymers have been identified in the art as useful for optical applications such as light guides, anti-reflective coatings and layers, pellicles, and glues mostly at wavelengths above 200 nm

15 WO 9836324, August 20, 1998, Mitsui Chemical Inc., discloses the use of perfluorinated polymers, optionally in combination with silicone polymers having siloxane backbones, as pellicle membranes having an absorbance/micrometer of 0.1 to 1.0 at UV wavelengths from 140 to

20 200 nm.

WO 9822851, May 28, 1998, Mitsui Chemicals, Inc., claims the use at 248 nm of low molecular weight photodegradation-resistant, polymeric adhesives consisting largely of -(CF₂-CXR) copolymers in which X is halogen and R is -Cl or -CF₃. Higher molecular weight polymers such as 25 poly(perfluorobutene vinyl ether), poly[(tetrafluoroethylene/perfluoro-(2,2-dimethyl-1,3-dioxole)], poly(tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene/vinylidene fluoride), poly(hexafluoropropylene/vinylidene fluoride), or poly(chlorotolyl fluoroethylene/vinylidene fluoride) are disclosed as minor components to 30 improve creep resistance. Only poly(chlorotrifluoroethylene) was exemplified.

Japanese Patent 07295207, November 10, 1995, Shinetsu Chem. Ind Co., claims double layer pellicles combining Cytop CTXS (poly(CF₂=CFOCF₂CF₂CF=CF₂)) with Teflon® AF 1600 for greater 35 strength.

US Patent 5286567, February 15, 1994, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., claims the use of copolymers of tetrafluoroethylene and five

WO 02/093261

PCT/US02/18392

membered cyclic perfluoroether monomers as pellicles once they have been made hydrophilic, and therefore antistatic, by plasma treatment.

European Patent 416528, March 13, 1991, DuPont, claims amorphous fluoropolymers having a refractive index of 1.24-1.41 as 5 pellicles at wavelengths of 190-820 nm. Copolymers of perfluoro(2,2-dimethyl-1,3-dioxole) with tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, vinylidene fluoride, hexafluoropropylene, trifluoroethylene, vinyl fluoride, (perfluoroalkyl)ethylenes, and perfluoro(alkyl vinyl ethers) are cited.

Japanese Patent 01241537, Bando Chemical Industries, Ltd., 10 September 26, 1989, claims pellicles usable at 280-360 nm using (co)polymers of vinylidene fluoride (VF₂), tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene (TFE/HFP), ethylene/tetrafluoroethylene (E/TFE), TFE/CF₂=CFORf, TFE/HFP/CF₂=CFORf, chlorotrifluoroethylene (CTFE), E/CTFE, 15 CTFE/VF₂ and vinyl fluoride (VF).

Japanese Patent 59048766, March 21, 1984, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., claims the use of a stretched film of poly(vinylidene fluoride) as having good transparency from 200 to 400 nm.

French et al, WO0137044, discloses vacuum ultraviolet (VUV) 20 transparent materials exhibiting an absorbance/micron (A/micrometer) ≤ 1 at wavelengths from 140-186 nm comprising amorphous vinyl homopolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole or CX₂=CY₂, where X is -F or -CF₃ and Y is H, or amorphous vinyl copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole and CX₂=CY₂.
25 French et al, WO0137043 discloses ultraviolet transparent materials exhibiting an absorbance/micron (A/micrometer) ≤ 1 at wavelengths from 187-260 nm comprising amorphous vinyl copolymers of CX₂=CY₂, wherein X is -F or -CF₃ and Y is H and 0 to 25 mole % of one or more monomers CR_aR_b=CR_cR_d where the CR_aR_b=CR_cR_d enters the 30 copolymer in approximately random fashion, or 40 to 60 mole % of one or more monomers CR_aR_b=CR_cR_d in the case where the CR_aR_b=CR_cR_d enters the copolymer in approximately alternating fashion where each of R_a, R_b, and R_c is selected independently from H or F and where R_d is selected from the group consisting of -F, -CF₃, -ORf where Rf is CnF_{2n+1} 35 with n = 1 to 3, -OH (when R_c = H), and Cl (when R_a, R_b, and R_c = F).
Japanese Patent Application Kokai Number P2000-305255A Shin-Etsu Chemical Company discloses copolymers containing >70% perfluorodimethyldioxole and 0-30 mole % tetrafluoroethylene,

WO 02/093261

PCT/US02/18392

- trifluoroethylene, difluoroethylene, vinylidene fluoride, and hexafluoropropylene for use as pellicles at 158 nm.
- Japanese Patent publication P2000-338650 AShin-Etsu Chemical Company discloses copolymers containing > 20% of
- 5 perfluoralkoxysubstituted dioxoles such as 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole with F-containing radically polymerizing monomers such as tetrafluoroethylene, trifluoroethylene, difluoroethylene, vinylidene fluoride, and hexafluoropropylene for use as pellicles at 157 nm.
- 10 US Patent publication 20010024701 from Asahi Glass Company discloses fluorine containing polymers having a polymer chain consisting of carbon atoms wherein some chain carbons are substituted with fluorine and unspecified fluorine-containing groups. Encompassed in the disclosure are numerous polymers which are unsuitable in practice for use
- 15 in applications at 157 nm because they are strongly absorbing or highly crystalline with concomitant high light scattering. Pellicles are inoperable without reasonably high transparency and yet the claims as written could include 100% opaque materials and fails to teach any method by which highly useful and completely useless polymer candidates for such
- 20 applications can be distinguished from one another.
- Many of the fluoropolymers cited in the references above are noticeably hazy to the eye because of crystallinity and are therefore unsuitable for applications requiring high light transmission and the projection of precision circuit patterns. Poly(vinylidene fluoride),
- 25 poly(chlorotrifluoroethylene), poly(tetrafluoroethylene/ethylene), commercially available poly(tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene) compositions, and poly(ethylene/chlorotrifluoroethylene) are all such crystalline, optically hazy materials. More recent references have thus been directed at amorphous perfluropolymers such as Cytop® and
- 30 Teflon® AF because they combine outstanding optical clarity down to at least 193 nm, solubility, and a complete lack of crystallinity.
- Absorption maxima for selected hydrocarbon and fluorocarbon compounds are shown in Table 1. For hydrocarbons H(CH₂)_nH the data for n= 1-8 is cited in B. A. Lombos et al. Chem. Phys. Lett., 1967, 42.
- 35 For fluorocarbons F(CF₂)_nF the n =3 - 6 data is cited in G. Belanger et. al., Chem. Phys. Letters, 3, 649(1969) while the datum for n=172 is cited in K. Seki et al, Phys. Scripta, 41, 167(1990).

WO 02/093261

PCT/US02/18392

TABLE 1
Comparison of UV Absorption Maxima for Hydrocarbons and
Fluorocarbons

	WAVELENGTH OF ABSORPTION MAXIMUM	
	C _n H _{2n+2}	C _n F _{2n+2}
n = 1	143 nm & 128 nm	
n = 2	158 nm & 132 nm	
n = 3	159 nm & 140 nm	119 nm
n = 4	160 nm & 141 nm	126 nm
n = 5	161 nm & 142 nm	135 nm
n = 6	162 nm & 143 nm	142 nm
n = 7	163 nm & 143 nm	
n = 8	163 nm & 142 nm	
n = 172		161 nm

- 5 As can be seen from the table, UV absorption maxima move to longer wavelengths as chain length increases for both hydrocarbons and fluorocarbons. Perfluorocarbon chains (CF₂)_n absorb at 157 nm somewhere between n = 6 (142 nm) and n = 172 (161 nm) while hydrocarbon chains (CH₂)_n absorb at 157 nm perhaps as early as n = 2.
- 10 But, as long as chain lengths offering acceptable transparency are limited to (CH₂)₁ or (CF₂)₆, perfectly transparent polymers at 157 nm and somewhat longer wavelengths would seem precluded according to the known art. Consistent with this, V. N. Vasilets, et al., *J. Poly. Sci, Part A, Poly. Chem.*, 36, 2215(1998) for example report that various compositions 15 of poly(tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene) show strong absorption and photochemical degradation at 147 nm. Similarly the inventors hereof have found that 1:1 poly(hexafluoropropylene:tetrafluoroethylene) is highly absorbing at 157 nm
- The absorbance per micron of a polymer will determine the average 20 transmission of an unsupported pellicle film made from that polymer. For any particular polymer, the pellicle transmission can be increased, through the use of a thinner pellicle film thickness. This approach to increasing the pellicle transmission has a limited range of utility, since the pellicle film must have sufficient mechanical strength and integrity. These mechanical 25 requirements suggest the use of polymer with relatively high glass transition temperature T_g and polymer film thicknesses of 0.6 microns or greater.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

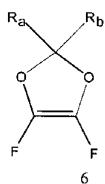
SUMMARY OF THE INVENTION

This invention provides a method comprising causing a source to emit electromagnetic radiation in the wavelength range from 150 nanometers to 260 nanometers; disposing a target surface in the path of at least a portion of said electromagnetic radiation in such a manner that at least a portion of said target surface will be thereby illuminated; and interposing in the path of at least a portion of said electromagnetic radiation between said target surface and said source a shaped article comprising a fluoropolymer exhibiting an absorbance/micrometer ≤ 1 at wavelengths in the range of 150 to 260 nm and a heat of fusion of < 1 J/g said fluoropolymer being a homopolymer selected from group A or copolymers from groups B, C, and D wherein

group A consists of the homopolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$

group B consists of copolymers comprising >25 mole % of monomer units derived from $\text{CF}_2=\text{CHOR}_f$ in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride wherein R_f is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated;

group C consists of copolymers comprising >10 mole % of monomer units derived from $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHOR}_f$, or a mixture thereof in combination with monomer unit derived from 1,3-perfluorodioxoles wherein R_f is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbon atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any oxygen is perfluorinated, and wherein said 1,3-perfluorodioxole has the structure

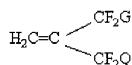


WO 02/093261

PCT/US02/18392

wherein R_a and R_b are independently F or linear -C_nF_{2n+1}, optionally substituted by ether oxygen, for which n = 1 to 5.

group D consists of copolymers comprising 40 to 60 mole % of monomer units derived from a monomer represented by the formula



5

in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride and/or vinyl fluoride wherein G and Q are independently F (but not both F), H, R_f, or -OR_f wherein R_f is a linear or branched C1 to C5 fluoroalkyl radical having the formula C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing that at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated.

- Further provided in the present invention is an apparatus
 15 comprising an activateable source of electromagnetic radiation in the wavelength range of 150-260 nanometers; and a shaped article comprising a fluoropolymer exhibiting an absorbance/micron ≤ 1 at wavelengths from 150 to 260 nm and a heat of fusion of < 1 J/g said fluoropolymer being a homopolymer selected from group A or copolymers
 20 from groups B, C, and D wherein

group A consists of the homopolymer of CH₂=CFCF₃

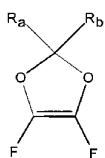
- group B consists of copolymers comprising >25 mole % of monomer units derived from CF₂=CHOR_f in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride wherein R_f is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated;
 25 group C consists of copolymers comprising >10 mole % of monomer units derived from CH₂=CFCF₃, CF₂=CHOR_f, or a mixture thereof in combination with monomer unit derived from 1,3 perfluorodioxoles wherein R_f is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens

WO 02/093261

PCT/US02/18392

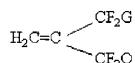
is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any oxygen is perfluorinated, and wherein said 1,3-perfluorodioxole has

5 the structure



wherein R_a and R_b are independently F or linear -C_nF_{2n+1}, optionally substituted with ether oxygen, for which n = 1 to 5.

10 group D consists of copolymers comprising 40 to 60 mole % of monomer units derived from a monomer represented by the formula



15 in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride and/or vinyl fluoride wherein G and Q are independently F (but not both F), H, R, or -OR_f wherein R_f is a linear or branched C1 to C5 fluoroalkyl radical having the formula C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing that at least one of the carbons
20 adjacent to any ether oxygen is perfluorinated;
said shaped article being disposed to lie within the optical path of light emitted from said source when said source is activated.

This invention further provides particles, anti-reflective coatings, optically clear glues, light guides and resists comprising the UV
25 transparent material described herein.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of Example 1 (Poly[(CH₂=C(CF₃)CF₂OCH(CF₃)₂/CH₂=CF₂]).

WO 02/093261

PCT/US02/18392

- Figure 2 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of Example 1.
- Figure 3 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of Example 2 (Poly[(CH₂=C(CF₃)CF₂OCF(CF₃)₂/CH₂=CF₂]).
- Figure 4 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 2 (Poly[(CH₂=C(CF₃)CF₂OCF(CF₃)₂/CH₂=CF₂]).
- Figure 5 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 3 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂H/CH₂=CF₂)).
- Figure 6 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers, for the polymer of example 3 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂H/CH₂=CF₂)).
- Figure 7 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 4 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂H/PDD)).
- Figure 8 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers, for the polymer of example 4 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂H/PDD)).
- Figure 9 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 5 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₃/CH₂=CF₂)).
- Figure 10 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 5 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₃/CH₂=CF₂)).
- Figure 11 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 6 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂CF₃/PDD)).
- Figure 12 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 6 (Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂CF₃/PDD)).
- Figure 13 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 7 (Poly(CH₂=CFCF₃)).
- Figure 14 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers,for the polymer of example 7 (Poly(CH₂=CFCF₃)).

WO 02/093261

PCT/US02/18392

Figure 15 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 8 (Poly(CH₂=CFCF₃/PDD)).

Figure 16 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers for the polymer of example 8 (Poly(CH₂=CFCF₃/PDD)).

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The method of the present invention has several embodiments, all related to the use of electromagnetic radiation in the range of 150nm to 260 nm for illuminating a surface. In a preferred embodiment of the method of the invention, the method is applied in the area of photolithographic processes for the fabrication of circuit elements in electronics as described hereinabove and in the references cited. In other embodiments, the method may be applied to vacuum ultraviolet spectroscopy, or in microscopy. Since the novelty of the method lies in the use of polymeric materials heretofore unknown to be useful for transmitting electromagnetic radiation in the wavelength region from 150 nm-260 nm in there is no limitation on the number of potential embodiments just so long as the elements of the present method are applied.

In the method of the invention, a source of electromagnetic radiation such as a lamp (such as a mercury or mercury-xenon lamp, a deuterium lamp or other gas discharge lamp of either the sealed or flowing gas type), an excimer lamp such as produces 172 nm radiation or other lamps, a laser (such as the excimer gas discharge lasers which produce 248 nm electromagnetic radiation from KrF gas, 193nm radiation from ArF gas or 157 nm from F2 gas, or frequency up converted as by non linear optical processes of laser whose emission in the ultraviolet, visible or infrared), a black body light source at a temperature of at least 2000 degrees Kelvin. An example of such a black body light source being a laser plasma light source where by a high powered laser is focused to a small size onto a metal, ceramic or gas target, and a plasma is formed as for example in the samarium laser plasma light source whereby a black body temperature on the order of 250,000 degrees Kelvin is achieved, and black body radiation from the infrared to the x-ray region can be produced. LPLS light sources which emits radiation in the wavelength range from 150 nm to 260 nm are discussed in greater detail in R. H. French, "Laser-Plasma Sourced, Temperature Dependent VUV Spectrophotometer Using

WO 02/093261

PCT/US02/18392

Dispersive Analysis", *Physica Scripta*, 41, 4, 404-8, (1990)). In a preferred embodiment, the source is an excimer gas discharge laser emitting at 157 nm, 193 nm, or 248 nm, most preferably, 157 nm.

- At least a portion of the light emitted from the source is directed to a target surface at least a portion of which will be illuminated by the incident light. In a preferred embodiment, the target surface is to be a photopolymer surface which undergoes light-induced chemical reaction in response the incidence of the radiation. Clariant has just introduced a 157 nm fluoropolymer resist under the name AZ EXP FX 1000P which is likely a hydrofluorocarbon polymer incorporating ring structures for etch stability and protected fluoroalcohol groups for aqueous base solubility.

- In the process for manufacturing semiconductor devices, very fine features are etched onto a substrate, typically a silicon wafer. The features are formed on the substrate by electromagnetic radiation which is impinged, imagewise, on a photoresist composition applied to the silicon wafer. Areas of the photoresist composition which are exposed to the electromagnetic radiation change chemically and/or physically to form a latent image which can be processed into an image for semiconductor device fabrication. Positive working photoresist compositions generally are utilized for semiconductor device manufacture.

- The photoresist composition typically is applied to the silicon wafer by spin coating. The silicon wafer may have various other layers applied to it in additional processing steps. Examples of such additional layers such as are known in the art include but are not limited to a hard mask layer, typically of silicon dioxide or silicon nitride, and an antireflective layer. Typically the thickness of the resist layer is sufficient to resist the dry chemical etch processes used in transferring a pattern to the silicon wafer.

- A photoresist is typically comprised of a polymer and at least one photoactive component. The photoresists can either be positive-working or negative-working. Positive-working photoresists are preferred. These photoresists can optionally comprise dissolution inhibitors and/or other additional components such as are commonly employed in the art. Examples of additional components include but are not limited to, resolution enhancers, adhesion promoters, residue reducers, coating aids, plasticizers, and T_g (glass transition temperature) modifiers

Various polymer products for photoresist compositions have been described in Introduction to Microlithography, Second Edition by L. F.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.

The photoresist composition generally comprises a film forming polymer which may be photoactive and a photosensitive composition that 5 contains one or more photoactive components. Upon exposure to electromagnetic radiation (e.g., UV light), the photoactive component acts to change the rheological state, solubility, surface characteristics, refractive index, color, optical characteristics or other such physical or chemical characteristics of the photoresist composition.

10 Shorter wavelengths correspond to higher resolution.

Imagewise Exposure

The photoresist compositions suitable for use in the process of the instant invention are sensitive in the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum and especially to those wavelengths ≤ 365 nm.

15 Imagewise exposure of the resist compositions of this invention can be done at many different UV wavelengths including, but not limited to, 365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm, and lower wavelengths. Imagewise exposure is preferably done with ultraviolet light of 248 nm, 193 nm, 157 nm, or lower wavelengths, more preferably it is done with ultraviolet 20 light of 193 nm, 157 nm, or lower wavelengths, and most preferably, it is done with ultraviolet light of 157 nm or lower wavelengths. Imagewise exposure can either be done digitally with a laser or equivalent device or non-digitally with use of a photomask. Suitable laser devices for imaging of the compositions of this invention include, but are not limited to, an 25 argon-fluorine excimer laser with UV output at 193 nm, a krypton-fluorine excimer laser with UV output at 248 nm, and a fluorine (F₂) laser with output at 157 nm. These excimer lasers could be used for digital imaging, but they are also the basis for non-digital imaging using photomasks in optical steppers. Optical steppers for 248 nm can use lamps or KrF 30 excimer laser light sources, and at 193 and 157nm the light source is an excimer laser, 193nm = ArF and 157nm = F₂ excimer laser. Since, as discussed supra, use of UV light of lower wavelength for imagewise exposure corresponds to higher resolution the use of a lower wavelength (e.g., 193 nm or 157 nm or lower) is generally preferred over use of a 35 higher wavelength (e.g., 248 nm or higher).

Development

The polymers suitable for use in the present invention can be formulated as a positive resist wherein the areas exposed to UV light

WO 02/093261

PCT/US02/18392

- become sufficiently acidic to be selectively washed out with aqueous base. Sufficient acidity is imparted to the copolymers by acid or protected acid (which can be 100% in protected form prior to exposure provided deprotection occurs during exposure to afford sufficient free acid to provide for development) such that aqueous development is possible using a basic developer such as sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, or tetramethylammonium hydroxide solution. In this invention, a given copolymer for aqueous processability (aqueous development) in use is typically a carboxylic acid-containing and/or fluorocalcohol-containing copolymer (after exposure) containing at least one free carboxylic acid group and/or fluorocalcohol group. The level of acid groups (e.g., free carboxylic acid or fluorocalcohol groups) is determined for a given composition by optimizing the amount needed for good development in aqueous alkaline developer.
- When an aqueous processible photoresist is coated or otherwise applied to a substrate and imagewise exposed to UV light, the copolymer of the photoresist must have sufficient protected acid groups and/or unprotected acid groups so that when exposed to UV the exposed photoresist will become developable in basic solution. In case of a positive-working photoresist layer, the photoresist layer will be removed during development in portions which are exposed to UV radiation but will be substantially unaffected in unexposed portions during development by aqueous alkaline liquids such as wholly aqueous solutions containing 0.262 N tetramethylammonium hydroxide (with development at 25°C usually for less than or equal to 120 seconds) or 1% sodium carbonate by weight (with development at a temperature of 30°C usually for less than 2 or equal to 2 minutes). In case of a negative-working photoresist layer, the photoresist layer will be removed during development in portions which are unexposed to UV radiation but will be substantially unaffected in exposed portions during development using either a supercritical fluid or an organic solvent.
- Halogenated solvents are preferred and fluorinated solvents are more preferred.
- In a further embodiment, the target surface may be an optical sensor which produces an electronic, optical, or chemical signal in response to the incidentradiation such as in the signal or image wise receiver in an optical, electro-optical or electronic detector used in time based,wavelength based or spatially resolved optical communications

WO 02/093261

PCT/US02/18392

systems. In these cases the electromagnetic radiation incident on the target surface, and its time variation, spatial variation and/or its wavelength (spectral) variations can be used to encode information which can then be decoded at the detector. In another embodiment, the target surface may be a electro-optical receptor of the type used for light to energy conversion. In another embodiment, the target surface may be a specimen undergoing microscopic examination in the wavelength range of 150-260 nm. In yet another embodiment, the target surface may be a luminescent surface caused to luminesce upon incidence of the 150-260 nm radiation employed in the method of the invention such as in a imaging system used as an optical imaging display. In another embodiment, the target surface may be a specimen undergoing materials processing, such as laser ablation, laser trimming laser melting, laser marking in the wavelength range from 150 nm to 260 nm.

According to the method of the invention, a shaped article comprising a transparent, amorphous fluoropolymer as hereinbelow described, is interposed between the light source and the target. In one embodiment of the method of the invention the fluoropolymer of the invention is employed in an adhesive. In another embodiment of the method, the material is employed as a coating or an element to prevent the outgassing under irradiation of dissimilar materials in the system so as to reduce optical contamination by more optically absorbing materials. In another embodiment the adhesive-like material is used as a coating or element or so as to capture and immobilize particulate contaminants, to avoid their further migration and deposition in the system. In another embodiment the fluoropolymer is employed as a coating on a non-optical element (such as a support structure in an optical instrument), an optical element (such as a mirror, a lens, a beam splitter, a tuned etalon, a detector, a pellicle,). In a further embodiment, the fluoropolymer is itself a shaped article such as a lens or other optical element (such as a mirror, a lens, a beam splitter, a tuned etalon, a detector, a pellicle,) or non optical component (such as a support structure in an optical instrument). In the most preferred embodiment the fluoropolymer is in the form of a pellicle, a free standing membrane mounted on a frame (which can be metallic, glass, polymer or other material) which is attached (adhesively or using other methods such as magnetism) to the surface of a photomask employed in a photolithographic process conducted in the wavelength region from 150 nm to 260 nm. More preferably, the photolithographic

WO 02/093261

PCT/US02/18392

process employs a laser emitting radiation at 157 nm, 193 nm, or 248 nm. Most preferably, the photolithographic process employs a laser emitting 157 nm radiation.

- In the apparatus of the invention is employed an activateable light source of the type described hereinabove as suitable for use in the method of the invention. By "activateable" is meant that the light source may be, in conventional terms, "on" or "off" but if in the "off" state may be turned on by conventional means. This light source may also have multiple wavelengths (as is used in wavelength division multiplexing in optical communications) through the use of lamps or multiple lasers of different wavelengths. Thus encompassed within the apparatus of the invention is a light source which may be "off" when so desired, as when the apparatus is not being used, or is being shipped. However, the light source of the invention can be activated -- that is, turned "on" -- when it is desired to use it as, for example, in the method of the present invention. When turned "on" or activated, the light source emits electromagnetic radiation in the wavelength range from 150nm-260nm. Light sources suitable for use in the apparatus of the invention include a lamp (such as a mercury or mercury-xenon lamp, a deuterium lamp or other gas discharge lamp of either the sealed or flowing gas type), an excimer lamp such as produces 172 nm radiation or other lamps), a laser (such as the excimer gas discharge lasers which produce 248 nm electromagnetic radiation from KrF gas, 193nm radiation from ArF gas or 157 nm from F2 gas, or frequency up converted as by non linear optical processes of laser whose emission in the ultraviolet, visible or infrared), a black body light source at a temperature of at least 2000 degrees Kelvin , an example of such a black body light source being a laser plasma light source where by a high powered laser is focused to a small size onto a metal, ceramic or gas target, and a plasma is formed as for example in the samarium laser plasma light source whereby a black body temperature on the order of 250,000 degrees Kelvin is achieved, and black body radiation from the infrared to the x-ray region can be produced) which emits radiation in the wavelength range from 150 nm to 260 nm. In a preferred embodiment, the source is a excimer gas discharge laser emitting at 157 nm, 193 nm, or 248 nm, most preferably, 157 nm.

Further employed in the apparatus of the invention is a shaped article comprising the fluoropolymer of the invention, hereinbelow described. In the apparatus of the invention, the shaped article is

WO 02/093261

PCT/US02/18392

disposed to lie within the path of electromagnetic radiation emitted from the source when the source is activated or "turned on." In one embodiment of the apparatus of the invention the shaped article employs the fluoropolymer of the invention in an adhesive. In another embodiment the fluoropolymer is employed as a coating on an optical or non-optical element. In a further embodiment, the fluoropolymer is itself formed into a shaped article such as a lens or other optical component. In the most preferred embodiment the fluoropolymer is in the form of a pellicle, a protective film typically 0.6 to 1 micron thick that is mounted on a frame 5 that is attached in turn to the surface of a photomask employed in a photolithographic process conducted in the wavelength region from 150 nm to 260 nm.

While one of skill in the art will appreciate that the method of use contemplated for the apparatus of the invention necessarily comprises a 15 target surface of some sort, the apparatus of the invention need not encompass a target surface. For example, the apparatus of the invention could be employed as a portable or transportable optical irradiation system with a light source and a set of optical components which could be used on a variety of target surfaces in several locations.

20 Pellicle film thickness can be optimized such that the pellicle will exhibit a thin film interference with a maximum in the transmission spectrum at the desired lithographic wavelength. The spectral transmission maximum of a properly tuned etalon pellicle film occurs where the spectral reflectance of the pellicle film exhibits a minimum.

25 Polymers suitable for the practice of the invention exhibit very low absorbance/micron, at least < 1, preferably <0.5, more preferably <0.1, and most preferably < 0.01. Those which further exhibit values of the index of refraction which match the index of adjacent optical elements have important uses antireflective index matching materials and optically 30 clear index matching adhesives, those which exhibit intermediate values of the index of refraction between those of an optical element and either the ambient (with an index of 1 for example) or a second adjacent element of a different index of refraction have important applications as anti-reflection coatings and those have a low value of the index of refractions below 1.8, 35 or preferably below 1.6 or more preferably below 1.45 have very important applications as multilayer anti-reflection coatings. Such polymers can be used to reduce the light reflected from the surface of a transparent substrate of a relatively higher index of refraction. This decrease in the

WO 02/093261

PCT/US02/18392

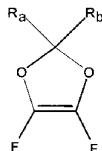
reflected light, leads to a concomitant increase in the light transmitted through the transparent substrate material.

The polymers suitable for the practice of the present invention may be homopolymers or copolymers. The suitable homopolymer is selected 5 from group A. Suitable copolymers are selected from groups B, C, and D wherein

group A consists of the homopolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$

group B consists of copolymers comprising >25 mole % of monomer units derived from $\text{CF}_2=\text{CHOR}_f$ in combination with monomer 10 units derived from vinylidene fluoride wherein R_f is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula $C_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least 15 one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated;

group C consists of copolymers comprising >10 mole % of monomer units derived from $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHOR}_f$, or a mixture thereof in combination with monomer unit derived from 1,3 20 perfluorodioxoles wherein R_f is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula $C_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any oxygen is perfluorinated, and wherein said 1,3-perfluorodioxole has 25 the structure

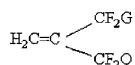


wherein R_a and R_b are independently F or linear $-C_n\text{F}_{2n+1}$, optionally substituted by ether oxygen, for which n = 1 to 5.

30 group D consists of copolymers comprising 40 to 60 mole % of monomer units derived from a monomer represented by the formula

WO 02/093261

PCT/US02/18392



in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride and or vinyl fluoride wherein G and Q are independently F (but not both F), H, R_f,
 5 or -OR_f wherein R_f is a linear or branched C1 to C5 fluoroalkyl radical having the formula C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing that at least one of the carbons
 10 adjacent to any ether oxygen is perfluorinated.

The polymers suitable for the practice of the present invention are useful in the manufacture of transmissive and reflective optical elements, such as lenses and beam splitters mirrors and etalons, for use in the vacuum UV region.

15 The polymers suitable for the present invention may also be used as elements in a compound lens designed to reduce chromatic aberrations. At present only CaF₂ and possibly hydroxyl free silica are viewed as having sufficient transparency at 157 nm to be used in transmissive focussing elements. It is also commonly known (e.g. see
 20 R. Kingslake, Academic Press, Inc., 1978, Lens Design Fundamentals, p. 77) that by using a second material of different refractive index and dispersion, an achromatic lens can be created. Thus, by using one of these materials in conjunction with CaF₂, it is expected that an achromatic lens can be constructed from this and other similar materials described in
 25 this application.

An additional area in which polymers play a critical role is as the photosensitive photoresist which captures the optical latent image. In the case of photoresists, light must penetrate the full thickness of the resist layer for a latent optical image, with well defined vertical side walls to be
 30 produced during optical imaging which then will produce the desired resist image in the developed polymer. When used as a resist at 157 nm, a polymer can have a considerably higher absorption coefficient of A < ~2-3 per micrometer of film thickness, if the resist thickness is limited to about 2000 Å.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

As used herein, the term amorphous fluoropolymer means a fluoropolymer that exhibits no melting point when analyzed by Differential Scanning Calorimetry. No melting point means no melting associated thermal event of greater than 1 Joule/gram.

- 5 Listing a monomer as a precursor to transparent polymers is not meant to imply that it will either homopolymerize or form a copolymer with any other listed monomer. Hexafluoroisobutylene for example, does not form useful homopolymer or copolymerize with tetrafluoroethylene under ordinary conditions. While these materials are being claimed for use at
- 10 150 to 260 nm, they also make excellent clear polymers at longer wavelengths, up to 800 nm, and may also be suitable for some applications at still shorter wavelengths.
- Syntheses of R₁R₂C=CH₂ monomers are well known in the art. R₁ = CF₃, R₂ = C₂F₅ has been made by treating 2-trifluoromethyl-3-chloro-
- 15 4,4,4-trifluoro-2-butyl p-toluenesulfonate with KF Ltd.).(Japanese Patent Application JP 95-235253). R₁ = R₂ = CF₂H has been made by treating (HCF₂)₂C(OH)Me with SF₄ (U.S. patent 3655786). R₁ = CF₃, R₂ = CF₂H and R₁ = R₂ = CF₂Cl have been made by reacting the corresponding fluoroalcohol R₁C(OH)MeR₂ with PCl₅ (German Patent 1945614).
- 20 R₁R₂C=CH₂ can also be made by methods developed for hexafluoroisobutylene such as heating (CF₃)₂CMeCOF with metal halides (Japanese Patent Application JP 93-312470), by reacting (CF₃)₂CHCOOMe with HCHO in the presence of amines (Japanese Patent Application JP 86-52298), by reacting hexafluoroacetone with
- 25 acetic anhydride at high temperatures (U.S. patent 3,894,097, Allied Corp. USA), by the reaction of (CF₃)₂C(OH)₂ with acetic anhydride at high temperatures (German Patent Application DE 84-3425907), and by the reaction of (CF₃)₂CHCH₂OH with base (S. Misaki, S. Takamatsu, J. Fluorine Chem., 24(4), 531-3 (1984). In one embodiment of the invention
- 30 are employed copolymers of CF₂=CHORf with vinylidene fluoride (VF₂) and perfluoro-1,3-dioxoles where Rf is defined as a linear or branched C₁ to C₆ C_nF_{2n-y+1}H_y group in which the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or
- 35 more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated. The monomers can be present in any ratio as long as the content of VF₂ is not so high as to introduce crystallinity

WO 02/093261

PCT/US02/18392

(more than about 75% VF2) or the PDD content so high as to make for low solubility (more than about 90% PDD).

- Monomers such as vinylidene fluoride, PDD, and 2,3,3,3-tetrafluoropropene-1 are items of commerce either as pure monomers or incorporated in commercial polymers. Numerous substituted perfluoro-1,3-dioxoles are described in J. Sheirs, editor, Modern Fluoropolymers, John Wiley and Sons, West Sussex, England, 1997, p. 400. Monomers CF2=CHRA where RA is a linear or branched C2 to C20 carbon group substituted with H, F, and other elements has been reported in US Patent 6,300,526B1, along with a general synthetic method that involves the reaction of a 2-halo-2,2-difluoroethyllic alcohol with a fluorinated olefin in the presence of an alkaline or alkaline earth hydroxide followed by dehydrohalogenation. The monomer CF2=CHOCF2CF2H was made by reacting TFE with ClCF2CH2OH and KOH to give the ClCF2CH2OCF2CF2H adduct which was then dehydrochlorinated with base and heat. CF3OCH=CF2 has been reported by Paul D. Schuman, *Sci. Tech. Aerospace Rept.* 1966, 4(6), N66-15770. Higher homologs RFOCH=CF2 in which Rf is a perfluoroalkyl group should be available by combining the hypofluorite/dehydrohalogenation chemistries in EP 0683 181 A1 with Navarrini, et al., *J. Fluorine Chem.*, 95, 27(1999). An alternative method of making RFOCH=CF2 was developed here to avoid the difficulties of making and working with hypofluorites: ester formation, fluorination with SF4, and dehydrohalogenation.
- 2,3,3,3-tetrafluoropropene-1 homopolymer has been reported (D. Brown, L. Wall, *Polym. Prepr.*, Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1971, 12, 1, pgs. 302-304) and 2,3,3,3-tetrafluoropropene has been reported to copolymerize with a variety of other fluorocarbon and hydrocarbon monomers (US 5637663, JP 09288915 A2 19971104).
- The starting material for the CH2=C(CF3)CF2OR family of monomers is hexafluoroisobutylene fluorosulfate, CH2=C(CF3)CF2OSO2F. Hexafluoroisobutylene fluorosulfate is made by the reaction of hexafluoroisobutylene with sulfur trioxide in the presence of B(OC2H5)3 catalyst. Alkoxide anions RO- can then be used to displace the fluorosulfate group in hexafluoroisobutylene fluorosulfate giving the desired CH2=C(CF3)CF2OR monomers. This chemistry can be run in dry, aprotic solvents that support alkoxide anion formation and that dissolve the hexafluoroisobutylene fluorosulfate. Possible solvents include diethylene glycol dimethyl ether, tetramethylene sulfone, and

WO 02/093261

PCT/US02/18392

- acetonitrile with diethyleneglycol dimethyl ether being preferred. Reaction temperatures range from -50°C to 100°C . A preferred reaction temperature is from -25 to +25°C, preferably from -15 to -5°C. While hydrocarbon, fluorohydrocarbon, or fluorocarbon alkoxides can be used
- 5 for the displacement of the fluorosulfate group, high UV transparency results when R is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula $C_nF_{2n-y+1}H_y$ wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or
- 10 more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated.
- Polymers produced from the above monomers may be prepared as follows. Polymer synthesis can be done by any of the nonaqueous or aqueous emulsion techniques well known to fluoroolefin polymerizations.
- 15 In nonaqueous polymerization, an autoclave is most frequently charged with solvent, initiator, and monomers. The solvent is typically a fluid that does not interfere with the growing radical chain: this can include neat monomer, compressed gases such as carbon dioxide, or more conventionally, fluids such as VerteTM XF (CF3CFHCFHCF2CF3),
- 20 SolkaneTM 365 mfc (CF3CH2CF2CH3), FreonTM 113 (CF2C1CCl2F), perfluorooctane, or FluorinertTM FC-75. A great variety of radical sources are known to initiate fluorolefin polymerizations including diaryl peroxides, dialkyl peroxides, hydroperoxides, peroxyesters, percarbonates, azo compounds, NF3, and highly sterically hindered perfluorocompounds for
- 25 which appropriate initiation temperatures vary from ~0 to 300°C. In the present invention preferred initiators are perfluorodiacylperoxides such as DP or perfluoropropionyl peroxide. In the case of DP, polymerizations can be run at 10 to 50°C, more preferably at 20 to 35°C. In the case of gaseous monomers such as vinylidene fluoride, typically enough monomer
- 30 is added to generate an internal pressure of 50 to 1000 psi at operating temperature. These polymers can also be made by aqueous emulsion polymerization using initiators such as potassium persulfate or VazoTM 56 WSP [2,2'-[2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride] in the presence of surfactant. But the introduction of possibly contaminating surfactants
- 35 and end groups can make emulsion polymerization undesirable for high UV transparency. In the case of the particular polymers being made here, the CH₂=C(CF₃)CF₂OR content in the final polymers should be about 40 to 60 mole % because CH₂=C(CF₃)CF₂OR prefers to alternate and VF2

WO 02/093261

PCT/US02/18392

content should be ~75 mole % or less since more VF2 leads to crystallinity.

EXAMPLES

Abbreviations employed herein include:

- 5 HFIB hexafluoroisobutylene
PDD 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole
DSC Differential scanning calorimetry
H-Galden® ZT 85 A trademark of Ausimont,
HCF₂O(CF₂O)_n(CF₂CF₂O)nCF₂H
10 DP: hexafluoropropyleneoxide dimer peroxide of structure
CF₃CF₂CF₂OCF(CF₃)(C=O)OO(C=O)CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃
Novec™ HFE-7500, a product of 3M,
CF₃CF(CF₃)CF(OC₂H₅)CF₂CF₂CF₃
15 Vertral® XF, a product of DuPont, CF₃CFHCFHCF₂CF₃
HFIB Fluorosulfate: CH₂=C(CF₃)CF₂OSO₂F or 3,3-dihydro-2-trifluoromethylperfluoroallyl fluorosulfate

The absorbance/micron of was measured for polymer films spin-coated on to CaF₂ substrates using standard methods in the art as described in R. H. French, R. C. Wheland, D. J. Jones, J. N. Hilfiker, R. A. Synowicki, F. C. Zumsteg, J. Feldman, A. E. Feiring, "Fluoropolymers for 157nm Lithography: Optical Properties from VUV Absorbance and Ellipsometry Measurements", Optical Microlithography XIII, SPIE Vol. 4000, edited by C. J. Progler, 1491-1502 (2000). The VUV transmission of each CaF₂ substrate was measured prior to the spin coating of the polymer film. Then the VUV transmission of the polymer film on that particular CaF₂ substrate was measured, using a VUV-Vase model VU-302 spectroscopic ellipsometer, which is capable of performing transmission measurements, made by J. A. Woollam Inc. (J.A. Woollam Co., Inc. Lincoln, NE. The film thickness was determined using a 25 Filmetrics (Filmetrics Inc., San Diego, CA model F20 thin film measurement system. Using Equation 1, the spectral transmission and the film thickness, the values of the absorbance/micron for the polymers were calculated from 145 nm to longer wavelengths, including at 157, 193, and 248 nm.
30 Optical properties (index of refraction, "n" and extinction coefficient, "k") are determined from variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) at three incident angles covering the wavelength range from 143-800 nm, corresponding to an energy range of 1.5-8.67 eV. The polymer films were
35

WO 02/093261

PCT/US02/18392

spin coated onto a silicon substrate. The VASE ellipsometer was manufactured by J. A. Woollam Company, 645 M Street, Suite 102, Lincoln, NE 68508 USA. Optical constants were fit to these data simultaneously, using an optical model of the film on the substrate. See generally, O. S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, pp. 55-62, Dover, NY, 1991.

Example 1

Poly[(CH₂=C(CF₃)CF₂OCH(CF₃)₂/CH₂=CF₂] 1

A. Preparation of 1,1,5-trihydro-2,5-bis(trifluoromethyl)-4-oxo-perfluoro-1-hexene, CH₂=C(CF₃)CF₂OCH(CF₃)₂ monomer

10 A 100 ml flask was charged with tributylamine (15 g), diglyme (15 ml), and hexafluoroisopropanol (13.7 g) in a dry box. HFIB fluorosulfate (20.0 g) was added dropwise at 3 - 12°C. The resulting mixture was stirred at room temperature for 2 hours. The mixture was fresh distilled to give a liquid, which was then spinning band distilled to afford 21.1 g product, bp 92 -3°C, yield 83 %. (Less pure fractions were not counted.) ¹⁹F NMR (CDCl₃) -65.3 (t, J = 7 Hz, 3F), -70.8 (m, 2F), -74.0 (q, J = 5 Hz, 6F) ppm. ¹H NMR (CDCl₃) 4.99 (septet, J = 5 Hz, 1H), 6.37 (m, 2H) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃) 69.4 (septet, t, J = 35, 4 Hz), 118.8 (t, J = 269 Hz), 120.2(q, J = 20 283 Hz), 120.6 (sextet, J = 5 Hz), 130.9 (sextet, J = 35 Hz) ppm.

B. CH₂=C(CF₃)CF₂OCH(CF₃)₂ copolymerization with CH₂=CF₂

A 75 ml stainless steel autoclave chilled to <-20°C was loaded with 11.6 g of CH₂=C(CF₃)CF₂OCH(CF₃)₂ monomer, 10 ml of CF₃CH₂CF₂CH₃ solvent, and 10 ml of ~0.17 M DP in CF₃CFHCFHCF₂CF₃. The autoclave 15 was chilled, evacuated and further loaded with ~2 g of vinylidene fluoride. The autoclave was shaken overnight at room temperature. The resulting hazy fluid was dried under nitrogen, then under pump vacuum, and finally for 66 hours in a 75°C vacuum oven, giving 12.9 g of white polymer. Fluorine NMR in hexafluorobenzene found 53.4 mole % vinylidene fluoride 20 and 46.6 mole % CH₂=C(CF₃)CF₂OCH(CF₃)₂. Inherent viscosity in hexafluorobenzene at 25°C was 0.116 dL/g. A small sample was purified for DSC measurements by dissolving 0.5 g of polymer in 3 g of H Galden ZT 85 solvent [HCF₂O(CF₂O)_m(CF₂CF₂O)_nCF₂H], filtering the haze off using a 0.45 micron PTFE syringe filter (Whatman Autovial®), evaporating 25 off excess solvent, and drying in a 75°C vacuum oven for 16 hours. The Tg was now 47°C (10°C/min, N₂, second heat).

C. Solution preparation

WO 02/093261

PCT/US02/18392

A hazy solution was made by rolling 2 g of polymer with 18 g of H Galden™ ZT 85 solvent. The haze was removed by filtering first through a bed of chromatographic silica in a 0.45 μ glass fiber microfiber syringe filter (Whatman Autovial™), centrifuging at 15000 rpm, and finally filtering again 5 through a 0.2 μ PTFE syringe filter (Gelman Acrodisc CR). Evaporation of 0.1192 g of this solution on a glass slide gave a clear film weighing 0.0085 g (solution ~7wt % in solids).

D. Optical characterization Spinning of solution:

The polymer solution so prepared was spin coated in an enclosed 10 vapor can spinner at spin speeds of 800 rpm for 30 seconds, after an initial 10 second vapor equilibration period onto CaF₂ and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 °C for 2 minutes to produce polymer films of 9200 angstroms thickness for VUV absorbance measurements and of 3523 angstroms thickness for VUV ellipsometry 15 measurements. VUV absorbance measurements were then used to determine the absorbance per micrometer and VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to determine the index of refraction.

Optical Results:

20 The absorbance in units of inverse micrometers for the polymer film so prepared versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 1. The 157 nm absorbance/micrometer determined was -0.011/micrometer. The 193 nm absorbance/micrometer determined was -0.002/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined was -25 0.002/micrometer.

The index of refraction for Polymer 1 versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 2. The 157 nm index of refraction determined is 1.45. The 193 nm index of refraction determined is 1.40. The 248 nm index of refraction is 1.37.

30 Example 2

Poly[(CH₂=C(CF₃)CF₂OCF(CF₃)₂/CH₂=CF₂] 2

Preparation of 1,1-dihydro-2,5-bis(trifluoromethyl)-4-oxo-perfluorohex-1-ene, CH₂=C(CF₃)CF₂OCF(CF₃)₂ monomer A 250 ml flask was charged with KF (12 g) and diglyme (55 ml) in a dry box.

35 Hexafluoroacetone (40.5 g) was added to the mixture via a dry-ice condenser. The solid was dissolved completely. The HFIB fluorosulfate (49 g) was added dropwise. The resulting mixture was stirred at room temperature for 3 hours. The mixture was fresh distilled to give a liquid,

WO 02/093261

PCT/US02/18392

which was then spinning band distilled to afford 36.3 g product, bp 84 - 86°C, yield 55%. (Less pure fractions were not counted.) 19F NMR (CDCl_3) -65.3 (t, $J = 8$ Hz, 3F), -66.6 (m, 2F), -81.0 (m, 6F), -146.4 (t, $J = 23$ Hz, 1F) ppm. 1H NMR (CDCl_3) 6.39 (m) ppm. 13C NMR (CDCl_3) 5

101.5 (d&septet, $J = 269, 38$ Hz), 117.7 (qd, $J = 258, 32$ Hz), 118.6 (t, $J = 274$ Hz), 127.4 (m), 131.2 (m) ppm.

B. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ copolymerization with $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ A 110 ml stainless steel autoclave chilled to <-20°C was loaded with 26 g of

10 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ monomer, 25 ml of $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ solvent, and 10 ml of ~0.17 M DP in $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$. The autoclave was chilled, evacuated and further loaded with ~5 g of vinylidene fluoride. The autoclave was shaken overnight at room temperature. The resulting viscous fluid was dried under nitrogen, then under pump vacuum, and finally for 88 hours in a 75°C vacuum oven, giving 26.7 g of white polymer.

15 Fluorine NMR run in hexafluorobenzene found 51 mole%

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ and 49 mole % $\text{CH}_2=\text{CF}_2$.

DSC, 10°C/min, N_2 , 2nd heat neither T_g nor T_m detected

Inherent Viscosity, hexafluorobenzene, 25°C: 0.083

C. Solution preparation

20 A clear, colorless solution was made by rolling 2 g of polymer with 18 g of H Galden™ ZT 85 solvent and passing through a 0.45μ glass fiber microfiber syringe filter (Whatman Autovial™).

D. Optical characterization

Spinning of solution:

25 The polymer solution so prepared was spin coated in a conventional atmosphere spinner at spin speeds of 90 rpm for the absorbance sample and 500 rpm for the ellipsometry sample for 30 seconds onto CaF₂ and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 C for 2 minutes to produce polymer films of 10800 angstroms

30 thickness for VUV absorbance measurements and of 3757 angstroms thickness for VUV ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films on CaF₂ were then used to determine the absorbance per micrometer and VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to determine the index of refraction.

35 Optical results:

WO 02/093261

PCT/US02/18392

The absorbance in units of inverse micrometers for the polymer film so prepared versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 2. The 157 nm absorbance/micrometer determined was 0.0275/micrometer. The 193 nm absorbance/micrometer determined was 5 0.0045/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined was 0.0008/micrometer.

The index of refraction for Polymer 2 versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 4. The 157 nm index of refraction determined is 1.44. The 193 nm index of refraction determined 10 is 1.39. The 248 nm index of refraction is 1.37.

Example 3

Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂H/CH₂=CF₂) 3

- A. Preparation of 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2-difluorovinyl ether, CF₂=CHOCF₂CF₂H monomer.
- 15 a/ Preparation of 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2-chloro-2,2-difluoroethyl ether
A mixture of 2-chloro-2,2-difluoroethanol (22.0 g), t-butanol (45ml), KOH (10.0 g) and TFE (25 g) was shaken at room temperature for 8 hours in a autoclave. The bottom layer of the reaction mixture was isolated 20 and washed with water (40 ml) to give a crude product, 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2-chloro-2,2-difluoroethyl ether, 29.5 g, yield 72%. This product was used for next step without further purification.
- b/ Preparation of 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2-difluorovinyl ether A mixture of 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2-chloro-2,2-difluoroethyl ether (29.0 g), 25 KOH (10.0 g), and DMSO (5 ml) was heated to reflux on a spinning band distillation apparatus. The product was distilled out to give 9.6 g of 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2-difluorovinyl ether, bp 38°C, yield 40%.
- 19F NMR (CDCl₃) -92.3 (s, 2F), -92.7 (ddt, J = 57, 14, 3 Hz, 1F), -110.5 (dd, J = 54, 3 Hz, 1F), -137.4 (dt, J = 52, 5 Hz, 2F) ppm. 13C NMR 30 (CDCl₃) 98.9 (dd, J = 61, 16 Hz), 107.2 (tt, J = 252, 40 Hz), 116.3 (tt, J = 273, 40 Hz), 157.0 (dd, J = 293, 281 Hz) ppm. 1H NMR (CDCl₃) 5.84 (tt, J = 52, 3 Hz, 1H), 6.10 (dd, J = 13, 4 Hz, 1H) ppm.
- B. CF₂=CHOCF₂CF₂H copolymerization with CH₂=CF₂ A 75 ml stainless steel autoclave chilled to <-20°C was loaded with 9.4 g of
- 35 CF₂=CHOCF₂CF₂H monomer, 10 ml of CF₃CFHCFHCF₂CF₃ solvent, and 5 ml of ~0.17 M DP in CF₃CFHCFHCF₂CF₃. The autoclave was chilled, evacuated and further loaded with ~4 g of vinylidene fluoride. The

WO 02/093261

PCT/US02/18392

autoclave was shaken overnight at room temperature. The resulting hazy fluid was dried under nitrogen, then under pump vacuum, and finally for 23 hours in a 77°C vacuum oven, giving 4.6 g of tacky gum.

Calc. for $(C_2H_2F_2)_3(C_4H_2F_6O)_2$: 30.45 % C 1.83 % H
5 Found: 30.65 % C 1.41 % H
DSC, 10°C/min, N₂, 2nd heat Tg @ -11°C
Inherent Viscosity, acetone, 25°C: 0.122

C. Solution preparation

A clear, colorless solution was made by rolling 2.5 g of polymer with
10 10 g of 2-heptanone solvent and passing through a 0.45μ glass fiber
microfiber syringe filter (Whatman AutoVial™).

D. Optical characterization Spinning of solution:

The polymer solution so prepared was spin coated in a conventional atmosphere spinner at spin speeds of 1000 rpm for 60
15 seconds onto CaF₂ and silicon substrates with a subsequent bake at 120 C for 2 minutes to produce polymer films of 900 angstroms thickness.
.VUV absorbance measurements were then used to determine the absorbance per micrometer and VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to determine the index of refraction.

20 The absorbance in units of inverse micrometers for the polymer film so prepared versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 5. The 157 nm absorbance/micrometer determined was – 0.002/micrometer. The 193 nm absorbance/micrometer determined was – 0.001/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined was

25 0.003/micrometer.
The index of refraction versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers was shown in Figure 6. The 157 nm index of refraction determined was 1.48. The 193 nm index of refraction determined was 1.42. The 248 nm index of refraction was 1.39.

30 Example 4

Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂H/PDD) 4

A. CF₂=CHOCF₂CF₂H copolymerization with PDD
A ~30 ml glass sample vial containing a magnetic stir bar was capped with a rubber septum, flushed with nitrogen, and chilled on dry ice.
35 The sample vial was then injected with 5 g of CF₂=CHOCF₂CF₂H monomer, 6.8 g of PDD monomer, and 1 ml of ~0.17 M DP in

WO 02/093261

PCT/US02/18392

CF₃CFHCFHCF₂CF₃. After flushing the vial once again with nitrogen, the contents of the vial were allowed to warm slowly to room temperature with magnetic stirring. By the next morning the reaction mixture was hazy and viscous. Another 1 ml of ~0.17 M DP in CF₃CFHCFHCF₂CF₃ was injected and the reaction mixture stirred another 4 days at room temperature. The contents of the vial were poured into ~125 ml of hexane and the precipitate isolated by vacuum filtration giving 8.6 g of crumbly white solid.

Calc. for (C₄F₉OH₂)₁(C₅F₈O₂)₂: 25.17 % C 0.30 % H
10 Found: 24.97 % C 0.56 % H
DSC, 10°C/min, N₂, 2nd heat Tg @ 25°C
Inherent Viscosity, hexafluorobenzene, 25°C: 0.126

C. Solution preparation

A clear, colorless solution was made by rolling 2.5 g of polymer with 15 10 g of Novec™ HFE-7500 solvent and passing through a 0.45μ glass fiber microfiber syringe filter (Whatman AutoVial™).
D. Optical characterization The polymer solution so prepared was spin coated in a conventional atmosphere spinner at spin speeds of 2000 rpm for the absorbance sample and 800 rpm for the ellipsometry sample for 30 20 seconds onto CaF₂ and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 C for 2 minutes to produce polymer films of 11200 angstroms thickness for VUV absorbance measurements and of 6272 angstroms thickness for VUV ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films on CaF₂ were then used to determine the 25 absorbance per micrometer and VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to determine the index of refraction.

The absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 7. The 157 nm absorbance/micrometer determined was 0.055/micrometer. The 193 nm 30 absorbance/micrometer determined was 0.014/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined was 0.008/micrometer.

The index of refraction for Polymer 4 versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 8. The 157 nm index of refraction determined was 1.41. The 193 nm index of refraction 35 determined was 1.36. The 248 nm index of refraction was 1.35.

Example 5
Poly(CF₂=CHOCF₂CF₃/CH₂=CF₂) 5

WO 02/093261

PCT/US02/18392

A. Preparation of perfluoroethyl 2,2-difluorovinyl ether, $\text{CF}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_3$ monomer.

a) Preparation of 2-chloro-2,2-difluoroethyl trifluoroacetate .

A mixture of 2-chloro-2,2-difluoroethanol (132 g) and DMF (15 drops) was charged to a 250 ml flask. Trifluoroacetyl chloride (17 g) was introduced to the flask via a dry ice condenser at about 50°C. The resulting mixture was refluxed for 4 hours. The mixture was distilled to give 234 g of the acetate, bp 79-81°C, yield 97%. 19F NMR (CDCl_3) -62.8 (t, $J = 8$ Hz, 2F), -75.2 (s, 3F) ppm. 1H NMR (CDCl_3) 4.79 (t, $J = 9$ Hz) ppm.

b) Preparation of perfluoroethyl 2-chloro-2,2-difluoroethyl ether .

A mixture of 2-chloro-2,2-difluoroethyl trifluoroacetate (20 g), HF (150 g), and SF_4 (60 g) was heated to 150°C for 21 hours. The mixture was poured into water (300 ml). The bottom layer was isolated to give crude product (16.1 g), yield 73%. It was relatively pure based on NMR analysis. Then the crude product was washed with Na_2CO_3 until pH = 8, dried over Na_2SO_4 , and distilled to afford the product, 11 g, bp 54-55°C, yield 50%. 19F NMR (CDCl_3) -63.5 (tt, $J = 9, 3$ Hz, 2F), -86.4 (s, 3F), -91.2 (s, 2F) ppm.

c) Preparation of Perfluoroethyl 2,2-difluorovinyl ether

A mixture of perfluoroethyl 2-chloro-2,2-difluoroethyl ether (69 g), KOH (30.0 g) and DMSO (15 ml) was heated to reflux on a spinning band distillation apparatus. The product was distilled out to give 43 g of perfluoroethyl 2,2-difluorovinyl ether, bp 15°C, yield 85 %. 19F NMR (CDCl_3) -86.5 (s, 3F), -91.8 (dd, $J = 18, 4$ Hz, 1F), -92.1 (s, 2F), -109.3 (d, $J = 18$ Hz, 1F) ppm. 1H NMR (CDCl_3) 6.08 (dd, $J = 13, 4$ Hz) ppm. 13C NMR (CDCl_3) 98.9 (m), (ddt, $J = 62, 16, 5$ Hz), 116.2 (qt, $J = 284, 45$ Hz), 114.3 (tq, $J = 275, 42$ Hz), 156.3 (d, $J 295$ Hz) ppm.

B. Copolymerization of $\text{CF}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_3$ with $\text{CH}_2=\text{CF}_2$

A 75 ml stainless steel autoclave chilled to <-20°C was loaded with 10 ml of $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ solvent and 5 ml of ~0.17 M DP in $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$. The autoclave was chilled, evacuated and further loaded with 10 g of $\text{CF}_2=\text{CHOCH}_2\text{CF}_3$ and ~4 g of vinylidene fluoride. The autoclave was shaken overnight at room temperature. The resulting fluid was dried under nitrogen, then under pump vacuum, and finally for 4 days in a 77°C vacuum oven, giving 2.6 g of tacky gum.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

Calc. for $(C_4F_7OH)_{10}(C_2H_2F_2)_{11}$: 27.74 % C 1.20 % H
 Found: 27.89 % C 0.91 % H
 DSC, 10°C/min, N₂, 2nd heat Tg @ -5°C

- C. Solution preparation A solution was made by rolling 1 g of polymer with 9 g of H Galden™ ZT 85 solvent and passing through a 0.45μ PTFE fiber microfiber syringe filter (Whatman AutoVial™) to remove haze.

D. Optical characterization

- The polymer solution so prepared was spin coated in a conventional atmosphere spinner at spin speeds of 1000 rpm for the absorbance sample and 800 rpm for the ellipsometry sample for 30 seconds onto CaF₂ and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 C for 2 minutes to produce polymer films of 10200 angstroms thickness for VUV absorbance measurements and of 5880 angstroms thickness for VUV ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films on CaF₂ were then used to determine the absorbance per micrometer and VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to determine the index of refraction.

The absorbance in units of inverse micrometers for the polymer film so prepared versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 9. The 157 nm absorbance/micrometer determined was 0.034/micrometer. The 193 nm absorbance/micrometer determined was 0.02/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined was 0.01/micrometer.

The index of refraction versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 10. The 157 nm index of refraction determined was 1.47. The 193 nm index of refraction determined was 1.40. The 248 nm index of refraction was 1.38.

Example 6

Poly(CF₂=CHOCF₂CF₂CF₃/PDD) 6

- A. Preparation of perfluorobutyl 2,2-difluorovinyl ether, CF₂=CHOCF₂CF₂CF₃ monomer.
 a) Preparation of 2-chloro-2,2-difluoroethyl perfluorobutyrate.
- A 100 ml flask was charged with 2-chloro-2,2-difluoroethanol (49 g) and DMF (10 drops). Perfluorobutyl chloride (100 g) was added to the flask dropwise at about 50°C. The resulting mixture was heated at 50°C

WO 02/093261

PCT/US02/18392

for another 3 hours. The mixture gave 115 g of product, bp 128-130°C, yield 88%.

b) Preparation of perfluorobutyl 2-chloro-2,2-difluoroethyl ether. A mixture of 2-chloro-2,2-difluoroethyl perfluorobutyrate (90 g), HF (500 g), 5 and SF₄ (150g) was heated to 110°C for 40 hours in an autoclave. Water (500ml) was added to the reactor at 0°C. The bottom layer was isolated and dried over MgSO₄, and distilled to afford the product, 71g, bp 98°C, yield 74%. ¹⁹F NMR (CDCl₃) -63.5 (tt, J = 10, 3 Hz, 2F), -81.6 (t, J = 10 Hz, 3F), -86.2 (s, 2F), 126.6 (m, 2F), 127.1 (m, 2F) ppm. ¹H NMR 10 (CDCl₃) 4.42 (t, J = 10 Hz) ppm.

c) Preparation of Perfluorobutyl 2,2-difluorovinyl ether.

A mixture of perfluorobutyl 2-chloro-2,2-difluoroethyl ether (42.2 g), KOH (50.0g) and DMSO (0.5 ml) was heated to distill the product bp <68°C. The product was redistilled to give 30.8 g of perfluorobutyl 2,2-difluorovinyl ether, bp 65°C, yield 82%. ¹⁹F NMR (CDCl₃) -81.5 (t, J = 10 Hz, 3F), -86.8 (s, 2F), -91.0 (ddt, J = 52, 13, 3 Hz, 1F), -108.7 (dd, J = 52, 4 Hz, 1F), -126.6 (m, 2F), -127.1 (m, 2F) ppm. ¹H NMR (CDCl₃) 6.14 (dd, J = 13, 4 Hz) ppm.

B. CF₂=CHOCF₂CF₂CF₂CF₃ copolymerization with PDD

20 A ~30 ml glass sample vial containing a magnetic stir bar and 5 ml of CF₃CFHCFHCF₂CF₃ was capped with a rubber septum, flushed with nitrogen, and chilled on dry ice. The sample vial was injected with 6 g of CF₂=CHOCF₂CF₂CF₂CF₃ monomer, 4.88 g of PDD monomer, and 1 ml of ~0.17 M DP in CF₃CFHCFHCF₂CF₃, purging the vial with nitrogen after 25 each addition. The contents of the vial were allowed to warm slowly to room temperature with magnetic stirring. By the next morning the reaction mixture was a thick gel. The contents of the vial were poured into ~125 ml of hexane and the lumpy precipitate isolated by decantation. The wet polymer was dried by nitrogen purging, putting under pump vacuum, and finally heating for 24 hours in a 80°C vacuum oven. This gave 6.15 g of white lumps. Fluorine NMR found 77.5 mole % PDD and 22.5 mole % CF₂=CHOCF₂CF₂CF₂CF₃.

DSC, 10°C/min, N₂, 2nd heat Neither T_g, nor T_m detected.

C. Solution preparation

35 A clear, colorless solution was made by rolling 1 g of polymer with 9 g of Novec™ HFE-7500 solvent for about 5 days and passing through a 0.45μ glass fiber microfiber syringe filter (Whatman Autovial™).

WO 02/093261

PCT/US02/18392

D. Optical characterization The polymer solution so prepared was spin coated in a conventional atmosphere spinner at spin speeds of 2000 rpm for 30 seconds onto CaF₂ and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 C for 2 minutes to produce polymer films of 11700 angstroms thickness for VUV absorbance measurements and of 11492 angstroms thickness for VUV ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films on CaF₂ were then used to determine the absorbance per micrometer and VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to determine the index of refraction.

The absorbance in units of inverse micrometers for the polymer film so prepared versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 11. The 157 nm absorbance/micrometer determined was 0.022/micrometer. The 193 nm absorbance/micrometer determined was 0.0015/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined was -0.001/micrometer.

The index of refraction versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 12. The 157 nm index of refraction determined was 1.35. The 193 nm index of refraction determined was 1.30. The 248 nm index of refraction was 1.28.

Example 7
Poly(CH₂=CFCF₃) 7

A. Homopolymerization of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene-1

A 75 ml autoclave chilled to < -20°C was loaded with 10 ml of ~0.17M DP in CF₃CFHCFHCF₂CF₃ solvent and 10 g of 2,3,3,3-tetrafluoropropene-1. The reaction mixture was shaken overnight. The resulting solution was evaporated down under nitrogen, then for 24 hours under pump vacuum, and finally for 45 hours in a 75°C vacuum oven. This gave 1.77 g of polymer.

30 DSC, 10°C/min, N₂, second heat Tg @ 39°C
Inherent viscosity, acetone, 25°C 0.029 dL/g

B. Solution Preparation

A solution was made by rolling 1.17 g of polymer with 10.53 g of H Galden ZT 85 and filtering through a 0.45 μ glass fiber microfiber syringe filter (Whatman Autovial™).

C. Optical Characterization

WO 02/093261

PCT/US02/18392

Solutions of Polymer 7 were spin coated in a conventional atmosphere spinner at spin speeds of 2000 rpm for the absorbance sample and 800 rpm for the ellipsometry sample for 30 seconds onto CaF₂ and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 C for 2 minutes to produce polymer films of 7000 angstroms thickness for VUV absorbance measurements and of 809 angstroms thickness for VUV ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films on CaF₂ were then used to determine absorbance per micrometer and VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to determine the index of refraction.

Optical results:

The absorbance in units of inverse micrometers for Polymer 7 versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 13. The 157 nm absorbance/micrometer determined is 0.005/micrometer. The 193 nm absorbance/micrometer determined is 0.007/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined is 0.01/micrometer.

The index of refraction for Polymer 7 versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in Figure 14. The 157 nm index of refraction determined is 1.47. The 193 nm index of refraction determined is 1.42. The 248 nm index of refraction is 1.38.

Example 8

Poly(CH₂=CFCF₃/PDD) 8

A. Copolymerization of 2,3,3,3-tetrafluoropropene-1 with perfluorodimethyldioxole

A 75 ml autoclave chilled to < -20°C was loaded with 5 ml of ~0.17 M DP in CF₃CFHCFHCF₂CF₃ solvent, 12 g of perfluorodimethyldioxole, 10 ml of CF₃CFHCFHCF₂CF₃ (Vertrel™ XF), and 11 g of 2,3,3,3-tetrafluoropropene-1. The reaction mixture was shaken overnight at room temperature. The resulting solution was evaporated down under nitrogen, put under pump vacuum for 3 days, and then finished by heating for 24 hours in a 75°C vacuum oven. This gave 3.29 g of white lumps.

Calc. for (C ₃ H ₂ F ₄) ₅ (C ₅ F ₈ O ₂) ₂ :	28.37 % C
0.95 % H	
35 Found:	28.27 % C
0.99 % H	
Inherent viscosity, hexafluorobenzene, 25°C	0.042

WO 02/093261

PCT/US02/18392

B. Solution preparation (Wheland E101100-54)

A solution was made by rolling 2.5 g of polymer with 10 g of H
Galden ZT 85 and filtering through a 0.45 micron glass microfiber syringe
filter (Whatman AutovialTM).

5 D. Optical characterization Spinning of solution:

Solutions of Polymer 8 were spin coated in a conventional
atmosphere spinner at spin speeds of 2000 rpm for the absorbance
sample and 800 rpm for the ellipsometry sample for 30 seconds onto CaF₂
and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 C for 2
10 minutes to produce polymer films of 10200 angstroms thickness for VUV
absorbance measurements and of 3583 angstroms thickness for VUV
ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films
on CaF₂ were then used to determine the absorbance per micrometer and
VUV ellipsometry measurements of the films on silicon were used to
15 determine the index of refraction.

Optical results:

The absorbance in units of inverse micrometers for Polymer 8
versus wavelength lambda (λ) in units of nanometers is shown in
Figure 15. The 157 nm absorbance/micrometer determined is
20 0.006/micrometer. The 193 nm absorbance/micrometer determined is
0.004/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined is -
0.0004/micrometer.

The index of refraction for Polymer 8 versus wavelength lambda (λ)
in units of nanometers is shown in Figure 16. The 157 nm index of
25 refraction determined is 1.46. The 193 nm index of refraction determined
is 1.41. The 248 nm index of refraction is 1.38.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

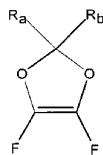
CLAIMS

What is claimed is:

1. A method comprising
causing a source to emit electromagnetic radiation in the wavelength
5 range from 150 nanometers to 260 nanometers;
disposing a target surface in the path of at least a portion of said
electromagnetic radiation in such a manner that at least a portion of said
target surface will be thereby illuminated; and,
interposing in the path of at least a portion of said electromagnetic
10 radiation between said target surface and said source a shaped article
comprising a fluoropolymer exhibiting an absorbance/micrometer ≤ 1 at
wavelengths from 150 to 260 nm and a heat of fusion of $< 1 \text{ J/g}$ said
fluoropolymer being a homopolymer selected from group A or copolymers
from groups B, C, and D wherein:
 - 15 group A consists of the homopolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$
group B consists of copolymers comprising >25 mole % of
monomer units derived from $\text{CF}_2=\text{CHOR}_1$ in combination with monomer
units derived from vinylidene fluoride wherein R_1 is a linear or branched C1
to C6 fluoroalkyl radical having the formula $C_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ wherein the
20 number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no
more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and
ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least
one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated;
group C consists of copolymers comprising >10 mole % of
25 monomer units derived from $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHOR}_1$, or a mixture
thereof in combination with monomer unit derived from 1,3
perfluorodioxoles wherein R_1 is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl
radical having the formula $C_n\text{F}_{2n}\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ group in which $y+1$ H_y wherein
the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines,
30 no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and
ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least
one of the carbons adjacent to any oxygen is perfluorinated, and wherein
said 1,3-perfluorodioxole has the structure

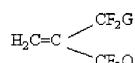
WO 02/093261

PCT/US02/18392



wherein R_a and R_b are independently F or linear -C_nF_{2n+1}, optionally substituted by ether oxygen, for which n = 1 to 5.

group D consists of copolymers comprising 40 to 60 mole % of
5 monomer units derived from a monomer represented by the formula



- in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride and or vinyl fluoride wherein G and Q are independently F (but not both F), H, R_i, or -OR_i wherein R_i is a linear or branched C1 to C5 fluoroalkyl radical
10 having the formula C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing that at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated.
15 1a. The method of Claim 1 wherein the shaped article is a pellicle film for use in photolithography.
1b. The method of Claim 1 wherein said source is a laser emitting 157 nm electromagnetic radiation.
1c. The method of Claim 1 wherein said target surface comprises a
20 photopolymer.
1d. The method of Claim 1 wherein said shaped article is a lens and said fluoropolymer is a coating disposed upon the surface thereof.
1e. The method of Claim 1 wherein said fluoropolymer is a component of an adhesive composition.
25 1f. The method of Claim 1 wherein said shaped article is a lens formed from said fluoropolymer .

WO 02/093261

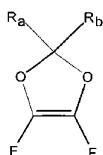
PCT/US02/18392

- 1g. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ with vinylidene fluoride.
- 1h. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ with vinylidene fluoride.
- 5 1i. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ with vinylidene fluoride.
- 1j. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ with 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole.
- 10 1k. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_3$ with vinylidene fluoride.
- 1l. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHO}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ with 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole.
- 15 1m. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a homopolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$.
- 1n. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ with 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole.
- 20 2. An apparatus comprising an activateable source of electromagnetic radiation in the wavelength range of 150-260 nanometers; and a shaped article comprising a fluoropolymer exhibiting an absorbance/micron ≤ 1 at wavelengths from 150 to 260 nm and a heat of fusion of < 1 J/g said fluoropolymer being a homopolymer selected from group A or copolymers
- 25 from groups B, C, and D wherein
 - group A consists of the homopolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$
 - group B consists of copolymers comprising >25 mole % of monomer units derived from $\text{CF}_2=\text{CHOR}_t$ in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride wherein R_t is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated;
 - 30 group C consists of copolymers comprising >10 mole % of monomer units derived from $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHOR}_t$, or a mixture thereof in combination with monomer unit derived from 1,3

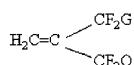
WO 02/093261

PCT/US02/18392

- perfluorodioxoles wherein R_f is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula C_nF_{2n}-C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbon atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing at least one of the carbons adjacent to any oxygen is perfluorinated, and wherein said 1,3-perfluorodioxole has the structure



- wherein R_a and R_b are independently F or linear -C_nF_{2n+1}, optionally substituted by ether oxygen, for which n = 1 to 5;
- group D consists of copolymers comprising 40 to 60 mole % of monomer units derived from a monomer represented by the formula



- within combination with monomer units derived from vinylidene fluoride and/or vinyl fluoride wherein G and Q are independently F (but not both F), H, R_f, or -OR_f wherein R_f is a linear or branched C1 to C5 fluoroalkyl radical having the formula C_nF_{2n-y+1}H_y wherein the number of hydrogens is less than or equal to the number of fluorines, no more than two adjacent carbon atoms are bonded to hydrogens and ether oxygen can replace one or more of the carbons providing that at least one of the carbons adjacent to any ether oxygen is perfluorinated;
- said shaped article being disposed to lie within the optical path of light emitted from said source when said source is activated.
- 2a. The apparatus of Claim 2 wherein said activateable light source is a laser emitting 157 nm electromagnetic radiation.
- 2b. The apparatus of Claim 2 further comprising a target surface.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

- 2c. The apparatus of Claim 2b wherein said target surface comprises a photopolymer.
- 2d. The apparatus of Claim 2 wherein said shaped article is a lens and said fluoropolymer is a coating disposed upon the surface thereof.
- 5 2e. The apparatus of Claim 2 wherein said fluoropolymer is a component of an adhesive composition.
- 2f. The apparatus of Claim 2 wherein said shaped article is a lens formed from said fluoropolymer .
- 10 2g. The apparatus of Claim 2 wherein the shaped article is a pellicle film for use in photolithography.
- 2h. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ with vinylidene fluoride.
- 2i. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$ with vinylidene fluoride.
- 15 2j. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ with vinylidene fluoride.
- 2k. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ with 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole.
- 20 2l. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_3$ with vinylidene fluoride.
- 2m. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ with 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole.
- 25 2n. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a homopolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$.
- 2o. The apparatus of Claim 2 wherein the fluoropolymer is a copolymer of $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ with 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

1/16

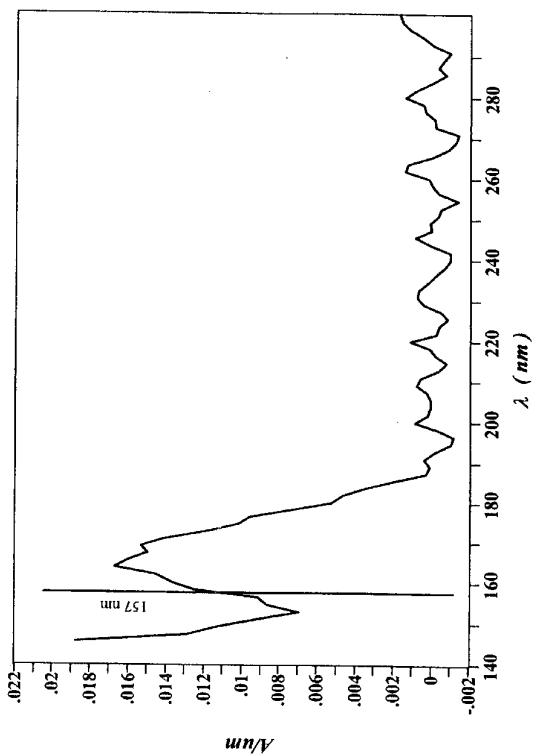


FIG. 1

WO 02/093261

PCT/US02/18392

2/16

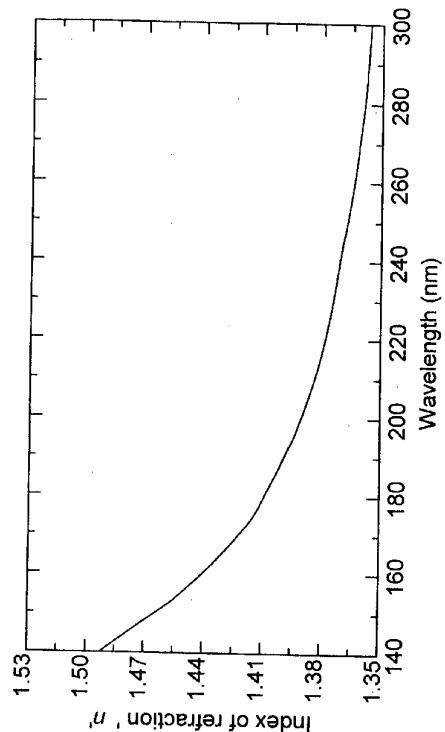


FIG. 2

WO 02/093261

PCT/US02/18392

3/16

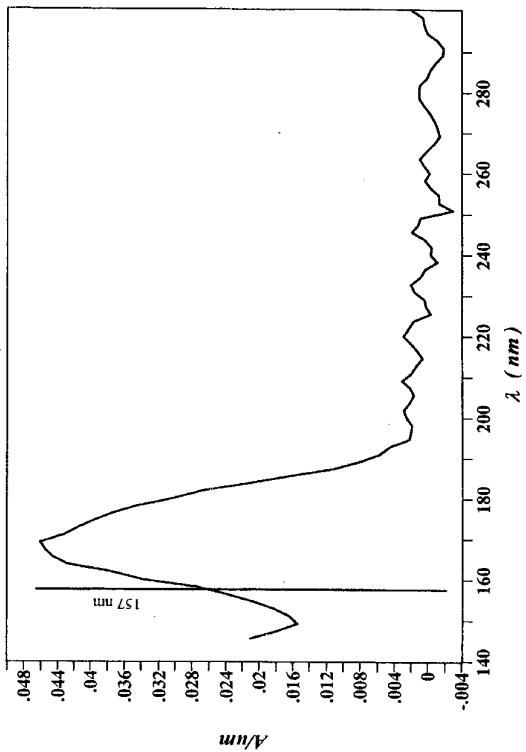


FIG. 3

WO 02/093261

PCT/US02/18392

4/16

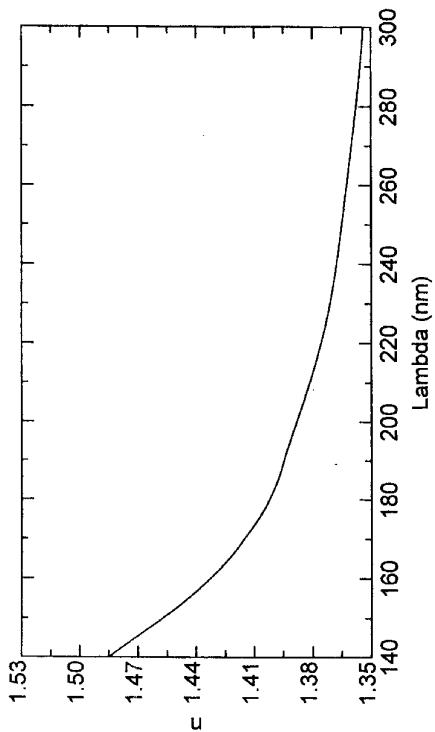


FIG. 4

WO 02/093261

PCT/US02/18392

5/16

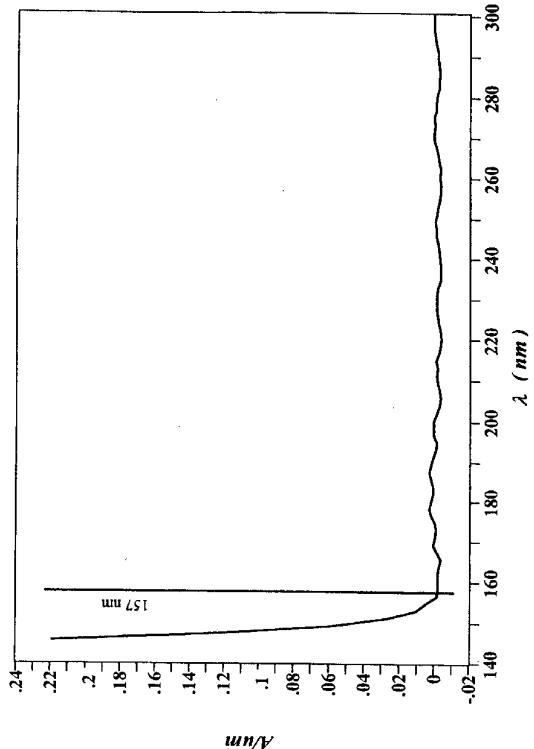


FIG. 5

WO 02/093261

PCT/US02/18392

6/16

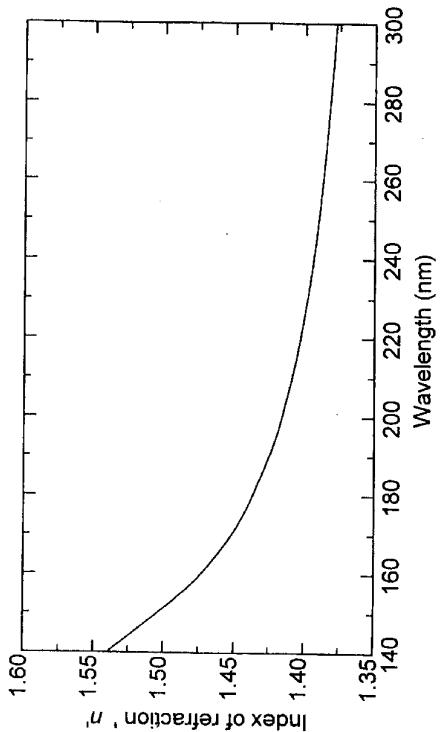


FIG. 6

WO 02/093261

PCT/US02/18392

PAGES 7/16 – 16/16

MISSING AT THE TIME OF PUBLICATION

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT						
<table border="1" style="width: 100px; margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr><td>I</td><td>nternational Application No</td></tr> <tr><td colspan="2">PCT/US 02/18392</td></tr> </table>			I	nternational Application No	PCT/US 02/18392	
I	nternational Application No					
PCT/US 02/18392						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F1/14 G02B1/04						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03F G02B						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
A	WO 01 11427 A (DUPONT PHOTOMASKS INC) 15 February 2001 (2001-02-15) page 9 -page 10 ---	1,2				
A	EP 0 416 517 A (DU PONT) 13 March 1991 (1991-03-13) claims ---	1,2				
A	EP 0 416 528 A (DU PONT) 13 March 1991 (1991-03-13) cited in the application claims ---	1,2 -/-				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.						
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed						
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report					
20 September 2002	01/10/2002					
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2290 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Heywood, C					

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/18392
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 151 (P-286), 13 July 1984 (1984-07-13) & JP 59 048766 A (MITSUI TOATSU KAGAKU KK), 21 March 1984 (1984-03-21) cited in the application abstract ----	1,2
P,A	WO 01 37043 A (FRENCH ROGER HARQUAIL ;ZUMSTEG FREDRICK CLAUS JR (US); DU PONT (US) 25 May 2001 (2001-05-25) cited in the application claims ----	1,2
P,A	WO 01 37044 A (FRENCH ROGER HARQUAIL ;ZUMSTEG FREDRICK CLAUS JR (US); DU PONT (US) 25 May 2001 (2001-05-25) cited in the application claims -----	1,2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No
 PCT/US 02/1832

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0111427	A	15-02-2001	US 6280885 B1 AU 6096100 A WO 0111427 A2 US 2001010882 A1 US 2001010883 A1	28-08-2001 05-03-2001 15-02-2001 02-08-2001 02-08-2001
EP 0416517	A	13-03-1991	AT 122477 T CA 2024617 A1 DE 69019268 D1 DE 69019268 T2 EP 0416517 A2 JP 2817884 B2 JP 3170901 A KR 9310220 B1	15-05-1995 07-03-1991 14-06-1995 09-11-1995 13-03-1991 30-10-1998 24-07-1991 15-10-1993
EP 0416528	A	13-03-1991	US 5061024 A AT 134049 T CA 2024618 A1 DE 69025245 D1 DE 69025245 T2 EP 0416528 A2 JP 1996435 C JP 3174450 A JP 7025905 B KR 9410594 B1	29-10-1991 15-02-1996 07-03-1991 21-03-1996 01-08-1996 13-03-1991 08-12-1995 29-07-1991 22-03-1995 24-10-1994
JP 59048766	A	21-03-1984	NONE	
WO 0137043	A	25-05-2001	EP 1238309 A1 EP 1238310 A1 WO 0137043 A1 WO 0137044 A1	11-09-2002 11-09-2002 25-05-2001 25-05-2001
WO 0137044	A	25-05-2001	EP 1238309 A1 EP 1238310 A1 WO 0137043 A1 WO 0137044 A1	11-09-2002 11-09-2002 25-05-2001 25-05-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
// C 0 8 L 27:12 H 0 1 L 21/30 5 0 2 P
C 0 8 L 27:12

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU, ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(71)出願人 503413961

ウエランド , ロバート・クレイトン

アメリカ合衆国デラウェア州 19807 ウイルミントン・トワデルミルロード 510

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(72)発明者 フレンチ , ロジャー・ハーケイル

アメリカ合衆国デラウェア州 19803 ウイルミントン・アセンスロード 1516

(72)発明者 ウエランド , ロバート・クレイトン

アメリカ合衆国デラウェア州 19807 ウイルミントン・トワデルミルロード 510

(72)発明者 キウ , ウエイミング

アメリカ合衆国デラウェア州 19808 ウイルミントン・チャールストンドライブ 303

F ターム(参考) 2H095 BA02 BC33

4F073 AA14 AA28 BA15 BB01 BB05 CA46 FA06
4J040 DC091 GA03 GA08 GA10 LA02 LA10 NA17 NA18 NA20