

(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.<sup>7</sup>

C08J 7/00

C09J 127/12

G02B 1/04

G03F 1/14

H01L 21/027

F I

C08J 7/00

304

C08J 7/00

CEW

C09J 127/12

G02B 1/04

G03F 1/14

J

テーマコード (参考)

2H095

4F073

4J040

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) 国際出願番号 PCT/US2002/018392

(87) 国際公開番号 W02002/093261

(87) 国際公開日 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、ウィルミ  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7

(71) 出願人 503413950

フレンチ、ロジャー・ハークエイル

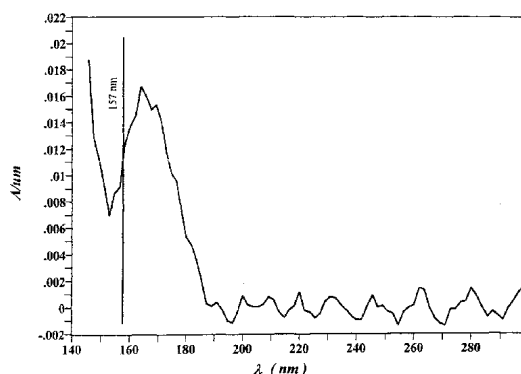
アメリカ合衆国デラウェア州19803ウ  
イルミントン・アセスロード1516

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  $\leq 1$  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、

10

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

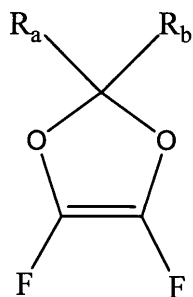
B 群が、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$  から誘導されたモノマー単位  $> 25$  モル%を、フッ化ビニリデンから誘導されたモノマー単位とともに含むコポリマーからなり、式中、 $R_f$  が、式  $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$  を有する直鎖状または分枝状  $\text{C}1 \sim \text{C}6$  フルオロアルキル基（水素の数がフッ素の数以下であり、2 個以下の隣接した炭素原子が水素に結合しており、エーテル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なく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

C 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、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、

20

式中、 $R_f$  が、式  $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$  基を有する直鎖状または分枝状  $\text{C}1 \sim \text{C}6$  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】

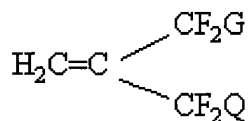


30

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 -  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ （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 40～60 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  $-\text{OR}_f$  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  $\text{C}1 \sim \text{C}5$  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、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  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、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  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、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_3$  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、 $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  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、 $\text{CH}_2 = \text{CF CF}_3$  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、 $\text{CH}_2 = \text{CF CF}_3$  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】

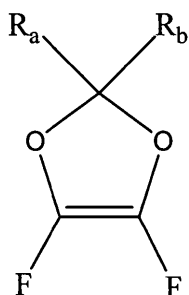
1 . 150 ~ 260 ナノメートルの波長範囲の電磁放射線の作動可能供給源と、150 ~ 260 nm の波長で  $\leq 1$  の吸光度 / ミクロン、及び  $< 1 \text{ J/g}$  の融解熱を示すフルオロポリマーを含む造形物品とを含む装置であって、前記フルオロポリマーが、A 群から選択されたホモポリマーまたは B、C、及び D 群から選択されたコポリマーであり、

A 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CF CF}_3$  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  $\text{C}1 \sim \text{C}6$  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、 $\text{CH}_2 = \text{CF CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、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  $\text{C}_n\text{F}_{2n-y} \sim \text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$  を有する直鎖状または分枝状  $\text{C}1 \sim \text{C}6$  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：

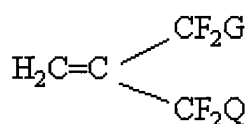
## 【化 3】



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 -  $OR_f$  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。

20

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クルフィルムである、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。

40

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。

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 - 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 n . 前記フルオロポリマーが、 $\text{CH}_2 = \text{CF CF}_3$  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、 $\text{CH}_2 = \text{CF CF}_3$  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 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、徐々ににより短い波長での実際の使用に 20 対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、リソグラフィ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マイクロメートルの、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ィ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、 $0.1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、または  $7.5 \text{ kJ} / \text{cm}^2$  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。

30

【0004】

98%のペリクル透過性が、フィルム厚さ1マイクロメートル当たり約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、マイクロメートルの逆数の単位の吸光度A ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) 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、マイクロメートル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。

40

【0005】

【数1】

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

【0006】

50

特定のペルフルオロポリマーが、主に200nmより高い波長で光ガイド、反射防止コーティング及び層、ベリクル、及びグラ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、140~200nm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、シロキ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-(CF<sub>2</sub>-CX<sub>2</sub>R)-からなる(Xがハロゲンであり、Rが-Clまたは-CF<sub>3</sub>である)低分子量の耐光分解性ポリマー接着剤の、248nm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」(Cytop)CTXS(ポリ(CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>))を「テフロン」(Teflon)((登録商標))AF1600と組み合わせる二重層ベ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ベ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、190~820nmの波長でベリクルとして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(VF<sub>2</sub>)、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/CF<sub>2</sub>=CFORf、TFE/HFP/CF<sub>2</sub>=CFORf、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、E/CTFE、CTFE/VF<sub>2</sub>及びフッ化ビニル(VF)の(コ)ポリマーを用いる、280~360nmで有用なベ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、200~400nm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(stretched 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CX<sub>2</sub>=CY<sub>2</sub>(式中、Xが-Fまたは-CF<sub>3</sub>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、 $140 \sim 186 \text{ nm}$  の波長において吸光度 / ミクロン (  $A / \text{マイクロメータ}$  )  $\leq 1$  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  $-CF_3$  であり、 $Y$  が  $H$  である ) と、 $0 \sim 25$  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  $40 \sim 60$  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、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OR_f$  (  $R_f$  が  $C_nF_{2n+1}$  であり、 $n = 1 \sim 3$  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、 $187 \sim 260 \text{ nm}$  の波長において吸光度 / ミクロン (  $A / \text{マイクロメータ}$  )  $< 1$  を示す紫外線透明材料が開示されている。

10

#### 【0016】

信越化学工業株式会社の ( 特許文献 10 ) には、 $158 \text{ nm}$  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  $0 \sim 30$  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、 $157 \text{ nm}$  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。

20

#### 【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、 $157 \text{ nm}$  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。

30

#### 【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」 (  $Cyt\ o\ p$  ) ( 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  $193 \text{ nm}$  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。

40

#### 【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  $H(CH_2)_nH$  については、 $n = 1 \sim 8$  のデータが、 $B. A. \text{ロムボス}$  (  $B. A. \text{Lombos}$  ) ら著、 $Chem, Phys. Lett.$ ,  $1967$  年,  $42$  に説明されている。フルオロカーボン  $(CF_2)_nF$  については、 $n = 3 \sim 6$  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

【0022】

表から見るように、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（ $C_nF_{2n+2}$ ）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（ $C_nH_{2n+2}$ ）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（ $C_nH_{2n+2}$ ）<sub>1</sub>または（ $C_nF_{2n+2}$ ）<sub>6</sub>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。

30

【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。これらの機械的要求条件は、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。

40

【0024】

【特許文献1】

WO9836324号明細書

【特許文献2】

WO9822851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5 2 8 6 5 6 7号明細書

## 【特許文献5】

欧州特許第4 1 6 5 2 8号明細書

## 【特許文献6】

日本特許第0 1 2 4 1 5 5 7号明細書

## 【特許文献7】

日本特許第5 9 0 4 8 7 6 6号明細書

## 【特許文献8】

W O 0 1 3 7 0 4 4号明細書

## 【特許文献9】

W O 0 1 3 7 0 4 3号明細書

## 【特許文献10】

特開2 0 0 0 - 3 0 5 2 5 5 A号明細書

## 【特許文献11】

特開2 0 0 0 - 3 3 8 6 5 0号明細書

## 【特許文献12】

米国特許公開第2 0 0 1 0 0 2 4 7 0 1号明細書

## 【非特許文献1】

L . F . トンプソン ( L . F . T h o m p s o n ) 、 C . G . ウィルソン ( C . G . W i l l s o n ) 、 及び M . J . ボウデン ( M . J . B o w d e n ) 編、「マイクロリソグラフィ序論 ( I n t r o d u c t i o n t o M i c r o l i t h o g r a p h y ) 」、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 ( G . B e l a n g e r ) ら著、C h e m . P h y s . L e t t e r s , 3 , 6 4 9 ( 1 9 6 9 年 )

## 【非特許文献3】

K . セキ ( K . S e k i ) ら著、P h y s . S c r i p t a , 4 1 , 1 6 7 ( 1 9 9 0 年 )

## 【非特許文献4】

V . N . バシレッツ ( V . N . V a s i l e t s ) ら著、J . P o l y . S c i , P a r t A , P o l y . C h e m . , 3 6 , 2 2 1 5 ( 1 9 9 8 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、150～260nmの波長で $\leq 1$ の吸光度/マイクロメータ、及び $< 1$  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、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$  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 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ 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

10

20

30

40

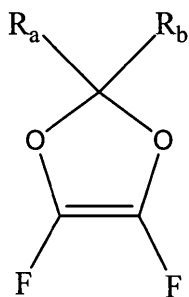
50

少なくとも 1 個が過フッ素化される) であり、

C 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、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】

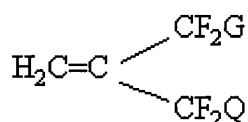
を有し、式中、 $R_a$  及び  $R_b$  が独立して、F、または、任意にエーテル酸素によって置換された、直鎖状 -  $\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$  (式中、 $n = 1 \sim 5$ ) であり、

【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 -  $\text{OR}_f$  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  $\leq 1$  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、

40

A 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$  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

50

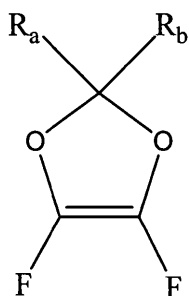
テル酸素が炭素の 1 個以上を置換することができ、任意のエーテル酸素に隣接した炭素の少なくとも 1 個が過フッ素化される) であり、

C 群が、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、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：

【0032】

10

【化 3】



20

【0033】

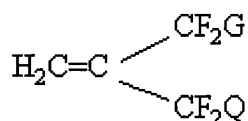
を有し、式中、 $R_a$  及び  $R_b$  が独立して、F、または、任意にエーテル酸素によって置換された、直鎖状 -  $\text{C}_n \text{F}_{2n+1}$  (式中、 $n = 1 \sim 5$ ) であり、

【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 -  $\text{OR}_f$  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。

40

【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

ロ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、150nm - 260nm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スタイプのどちらかの他のガス放電ランプなど）、172nmの放射線を生じるようなエキシマランプまたは他のランプ）、レーザー（KrFガスからの248nmの電磁放射線、ArFガスからの193nmの放射線、F2ガスからの157nm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。150nm ~ 260nm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、157nm、193nm、または248nmで、最も好ましくは、157nmで放射するエキシマガス放電レーザーである。

10

20

30

40

#### 【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 (Clarifiant) 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、157nm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

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されない。

#### 【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 Microlithography)」、L. F. トンプソン (L. F. Thompson)、C. G. ウィルソン (C. G. Willson)、及び M. J. ボウデン (M. J. Bowden) 著、第2版、アメリカ化学学会、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  $< 365 \text{ nm}$  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、 $365 \text{ nm}$ 、 $248 \text{ nm}$ 、 $193 \text{ nm}$ 、 $157 \text{ nm}$ 、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、 $248 \text{ nm}$ 、 $193 \text{ nm}$ 、 $157 \text{ nm}$ 、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、 $193 \text{ nm}$ 、 $157 \text{ nm}$ 、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  $157 \text{ nm}$  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、 $193 \text{ nm}$  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、 $248 \text{ nm}$  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  $157 \text{ nm}$  の出力を有するフッ素 ( $\text{F}_2$ ) レーザー、などがあるがそれらに制限されない。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。 $248 \text{ nm}$  の光ステッパーは、ランプまたは  $\text{KrF}$  エキシマーレーザー光源を使用することができ、 $193$  及び  $157 \text{ nm}$  では光源はエキシマーレーザー、 $193 \text{ nm} = \text{ArF}$  及び  $157 \text{ nm} = \text{F}_2$  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、 $193 \text{ nm}$ 、または  $157 \text{ nm}$  以下) の使用が概して、より高い波長の使用 (例えば、 $248 \text{ nm}$  以上) よりも好ましい。

30

40

#### 【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度の現像による)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ตอบสนอง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、より光吸収性の材料による光の混入を低減させるために、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

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、 $150\text{ nm} \sim 260\text{ nm}$ 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、 $157\text{ nm}$ 、 $193\text{ nm}$ 、または $248\text{ nm}$ 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、 $157\text{ nm}$ 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」(a c t i v a t e a b l e)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(w a v e l e n g t h d i v i s i o n m u l t i p l e x i n g)で用いられるように)を有してもよい。装置が用いられていないかまたは出荷さ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」にすることができる。「オン」または作動させられるとき、光源は、 $150\text{ nm} - 260\text{ nm}$ 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スタイプのどちらかの他のガス放電ランプなど）、 $172\text{ nm}$ の放射線を生じるようなエキシマランプまたは他のランプ）、レーザー（KrFガスからの $248\text{ nm}$ の電磁放射線、ArFガスからの $193\text{ nm}$ の放射線、F2ガスからの $157\text{ nm}$ 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、 $150\text{ nm} \sim 260\text{ nm}$ 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、 $157\text{ nm}$ 、 $193\text{ nm}$ 、または $248\text{ nm}$ 、最も好ましくは、 $157\text{ nm}$ において放射するエキシマ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ベ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 $0.6 \sim 1$ ミクロンの保護フィルムの形状であり、それは次いで、 $150\text{ nm} \sim 260\text{ nm}$ 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察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、非常に低い吸光度ノミクロン、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（例えば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、相対的により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、

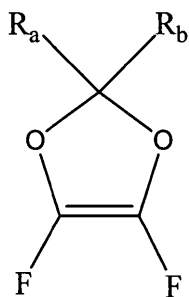
A群が、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$  のホモポリマーからなり、

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 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ 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、 $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHOR}_f$ 、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 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ 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



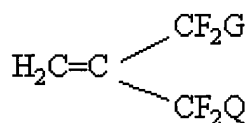
された、直鎖状 -  $C_n F_{2n+1}$  (式中、 $n = 1 \sim 5$ ) であり、

【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、色収差を低減させ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、 $CaF_2$  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、 $CaF_2$  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レジストとしてである。フォトレジストの場合、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 マイクロメートルにつき  $A < \sim 2 - 3$  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) がい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。 $R_1 = CF_3$ 、 $R_2 = C_2F_5$  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-ブテニル 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）。 $R_1 = R_2 = CF_2H$  が、 $(HCF_2)_2C(OH)Me$  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）。 $R_1 = CF_3$ 、 $R_2 = CF_2H$  及び  $R_1 = R_2 = CF_2Cl$  が、相応するフルオロアルコール  $R_1C(OH)MeR_2$  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、 $(CF_3)_2CMeCOF$  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）、 $(CF_3)_2CHCOOMe$  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実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、アライドコーポレーション (Allied Corp., USA)）、 $(CF_3)_2C(OH)_2$  を実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  $(CF_3)_2CHCH_2OH$  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、 $CF_2 = CHOR_f$  とフッ化ビニリデン ( $VF_2$ ) 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  $C_1 \sim C_6C_nF_{2n-y+1}H_y$  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。 $VF_2$  の含有量が結晶度を導入するほど（約 75% より多い  $VF_2$ ）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。

10

20

# 【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ペン-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. Sheirs) 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、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、 $ClCF_2CH_2OH$  と KOH とを反応させ、 $ClCF_2CH_2OCF_2CF_2H$  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  $RfOCH = CF_2$ （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。 $RfOCH = CF_2$  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、エステル形成、 $SF_4$  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

30

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重合すると報告されている (米国特許第 5637663 号、JP09288915 A2 19971104 号)。

【0072】

モノマーの  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OR}$  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、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$  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、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  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  $\text{RO}^-$  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  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OR}$  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、 $-50 \sim 100$  の範囲である。好ましい反応温度は、 $-25 \sim +25$ 、好ましくは、 $-15 \sim -5$  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  $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$  を有する直鎖状または分枝状  $\text{C}1 \sim \text{C}6$  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、「ヴァートル」( $\text{Vertrel}^{\text{TM}}$ )  $\text{XF}(\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3)$ 、「ソルカン」( $\text{Solkan}^{\text{TM}}$ )  $365 \text{ mfc}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3)$ 、「フレオン」( $\text{Freon}^{\text{TM}}$ )  $113(\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F})$ 、ペルフルオロオクタン、または「フルオリナート」( $\text{Fluorinert}^{\text{TM}}$ )  $\text{FC}-75$  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、 $\text{NF}_3$  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周知である。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、 $10 \sim 50$ 、より好ましくは  $20 \sim 35$  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  $50 \sim 1000 \text{ psi}$  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」( $\text{Vazo}^{\text{TM}}$ )  $56 \text{ WSP}[2, 2'] - [2, 2'] - \text{アゾビス}(2 - \text{アミジノプロパン})$  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、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OR}$  が交互に並ぶことを促し、 $\text{VF}_2$  がより多くなると結晶性 (cryst

allinity)につながるので $VF_2$ 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 $CH_2 = C(CF_3)CF_2OR$ 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

H - ガルデン(H - Gal den)(登録商標)ZT 85オーシモント(Ausimont)の(登録商標)、 $HCF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2H$

DP：構造 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)(C=O)OO(C=O)CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ のヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマーペルオキシド「ノヴェック」(Nov ec)<sup>T M</sup> HFE - 7500、3Mの製品

$CF_3CF(CF_3)CF(OC_2H_5)CF_2CF_2CF_3$

「ヴァートル」(Ver tre l)(登録商標)XF、デュポン(Du Pont)の製品  $CF_3CFHCFHCF_2CF_3$

HFI Bフルオロサルフェート： $CH_2 = C(CF_3)CF_2OSO_2F$ 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

##### 【0075】

R. H. フレンチ(R. H. French)、R. C. ウエーランド(R. C. Wheland)、D. J. ジョーンズ(D. J. Jones)、J. N. ヒルフィカー(J. N. Hilfiker)、R. A. シノウィキ(R. A. Synowicki)、F. C. ツムステグ(F. C. Zums teg)、J. フェルドマン(J. Feldman)、A. E. ファイアリング(A. E. Feiring)著、「157nmのリソグラフィのためのフルオロポリマー、VUV吸光度及び楕円偏光法測定からの光学的性質(Fluoropolymers for 157nm Lithography: Optical Properties from VUV Absorbance and Ellipsometry Measurements)」、Optical Microlithography XIII, SPIE Vol. 4000, C. J. プログラー(J. Progl er)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 $CaF_2$ 基板上にスピン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 $CaF_2$ 基板のVUV透過性を、ポリマーフィルムのスピンコーティングの前に測定した。次いで、その特定の $CaF_2$ 基板のポリマーフィルムのVUV透過性は、ネブラスカ州、リンカーンのJ. A. ウーラム社(J. A. ウーラム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の分光楕円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を用いて、ポリマーの吸光度/ミクロンの値を、145nm~157、193、及び248nmなど、より長い波長まで計算した。

##### 【0076】

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

10

20

30

40

50

NE 68508 USA) 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。

#### 【0077】

##### 実施例 1

ポリ [ (CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCH (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ] 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、CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCH (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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ブチルアミン (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。HFIB 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、室温で撹拌した。混合物を新たに蒸留して液体を生じ、次に、それをスピンバンド蒸留して、bp 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) <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) - 65.3 (t, J = 7 Hz, 3F), - 70.8 (m, 2F), - 74.0 (q, J = 5 Hz, 6F) ppm. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 4.99 (七重項, J = 5 Hz, 1H), 6.37 (m, 2H) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 69.4 (七重項, t, J = 35, 4 Hz), 118.8 (t, J = 269 Hz), 120.2 (q, J = 283 Hz), 120.6 (六重項, J = 5 Hz), 130.9 (六重項, J = 35 Hz) ppm. 20

#### 【0078】

B. CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCH (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> と CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> 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 CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCH (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> モノマーを 11.6 g、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 溶剤を 10 ml、CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 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 ~ 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 の真空オーブン内で乾燥させ、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 NMR は、53.4 モル % のフッ化ビニリデン及び 46.6 モル % の CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCH (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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 dL / g であった。小さな試料を DSC 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) ZT 85 溶剤 [HCF<sub>2</sub>O (CF<sub>2</sub>O) m (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O) n CF<sub>2</sub>H] 3 g 中に溶解し、0.45 ミクロンの PTFE 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 の真空オーブン内で乾燥させた。Tg はその時 47 であった (10 / 分、N<sub>2</sub>、セカンドヒート)。 40

#### 【0079】

##### C. 溶液の調製

「H ガルデン」(H Galden<sup>TM</sup>) ZT 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 μm ガラスファイバーマイクロ繊維シリンジフィルター (Whatman Autovial<sup>TM</sup>) 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 μm の PTFE シリンジフィルター (Gelman Acrodisc CR) 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)。

## 【0080】

## D. 光学的特性解析 溶液のスピンニング

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、 $\text{CaF}_2$ 及びシリコン基板上に、800rpmのスピン速度の密閉蒸気カンスピナー内でスピコートし、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】

## 光学的结果

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( )を図1に示す。確認された157nm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193nm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248nm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( )を図2に示す。確認された157nmの屈折率は1.45である。確認された193nmの屈折率は1.40である。248nmの屈折率は1.37である。

## 【0083】

## 実施例2

ポリ[ $(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2 / \text{CH}_2 = \text{CF}_2)$ ]<sub>2</sub>  
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  
250mlのフラスコに、ドライボックス内でKF(12g)及びジグライム(55ml)を入れた。ヘキサフルオロアセトン(40.5g)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。HFI Bフルオロサルフェート(49g)を滴下した。得られた混合物を3時間、室温で撹拌した。混合物を新たに蒸留して液体を生じ、次に、それをスピンド蒸留して、bp 84-86、55%の収量で、36.3g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) <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) -65.3 (t, J = 8 Hz, 3F), -66.6 (m, 2F), -81.0 (m, 6F), -146.4 (t, J = 23 Hz, 1F) ppm. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 6.39 (m) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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110ml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26g、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 溶剤を25ml、及び $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 中の約0.17MのDP10ml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~5g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26.7g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<sub>2</sub>、セカンドヒート TgもTmも見つけれなかった。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」(Halden<sup>TM</sup>) ZT 85 溶剤 18 g でポリマー 2 g をローリングし、0.45 μm のガラスファイバーマイクロ繊維シリンジフィルター(Whatman Autovial<sup>TM</sup>)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

##### 溶液のスピンニング

このように調製したポリマー溶液を、CaF<sub>2</sub> 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90 rpm、楕円偏光法の試料については500 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、CaF<sub>2</sub> 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】

##### 光学的结果:

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( )を図2に示す。確認された157 nm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193 nm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248 nm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( )を図4に示す。確認された157 nmの屈折率は1.44である。確認された193 nmの屈折率は1.39である。248 nmの屈折率は1.37である。

#### 【0090】

##### 実施例3

ポリ(CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

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、CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H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(22.0 g)、t-ブタノール(45 ml)、KOH(10.0 g)及びTFE(25 g)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(40 ml)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、29.5 g、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(29.0 g)、KOH(10.0 g)、及びDMSO(5 ml)の混合物を加熱し、スピンバンド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9.6 g、b.p. 38、収量40%を生じた。

#### 【0092】

<sup>19</sup>F NMR(CDC13) -92.3(s, 2F), -92.7(ddt, J =

57, 14, 3 Hz, 1 F), - 110.5 (dd, J = 54, 3 Hz, 1 F), - 137.4 (dt, J = 52, 5 Hz, 2 F) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 5.84 (tt, J = 52, 3 Hz, 1 H), 6.10 (dd, J = 13, 4 Hz, 1 H) ppm.

## 【0093】

B. CH<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>HとCH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub>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、CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Hモノマーを9.4 g、CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>溶剤を10 ml、及びCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>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晚、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 の真空オーブン内で乾燥させ、粘着性のガム4.6 gを生じた。

## 【0094】

(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O)<sub>2</sub>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、N<sub>2</sub>、セカンドヒート Tg @ - 11

インヘレント粘度、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 μmのガラスファイバーマイクロ繊維シリンジフィルター(Whatman Autovial<sup>TM</sup>)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 溶液のスピンニング

このように調製したポリマー溶液を、CaF<sub>2</sub>及びシリコン基板上に、60秒間、1000 rpmのスピン速度で従来の大気スピナー内でスピンコートし、引き続いて、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( )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( )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(CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H / PDD) 4

A. CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>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、CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Hモノマーを5 g、PDDモノマーを6.8 g、及びCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>



CF<sub>3</sub> 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ュ後に、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。CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 中の約 0.17 M の DP を更に 1 ml 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 ml 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】

(C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>OH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>(C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の計算値： 25.17% の C 0.30% の H

実測値： 24.97% の C 0.56% の H

10

DSC、10 / 分、N<sub>2</sub>、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」(Novel<sup>TM</sup>) 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繊維シリンジフィルター(Whatman Autovial<sup>TM</sup>)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、CaF<sub>2</sub> 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、CaF<sub>2</sub> の上のフィルムの VUV 吸光度の測定値を用いて、1 マイクロメートル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。

20

【0103】

マイクロメートル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 7 に示す。確認された 157 nm の吸光度 / マイクロメートルは 0.055 / マイクロメートルであった。確認された 193 nm の吸光度 / マイクロメートルは 0.014 / マイクロメートルであった。確認された 248 nm の吸光度 / マイクロメートルは 0.008 / マイクロメートルであった。

30

【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( )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(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) 5

40

A. ペルフルオロエチル 2, 2 - ジフルオロビニルエーテル、CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 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 ml 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 (CDCl<sub>3</sub>) - 62.8 (t, J = 8 Hz, 2F), - 75.2 (s, 3F) ppm. 1H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 4.79 (t, J = 9 Hz) ppm.

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 ( 20 g )、H F ( 150 g )、及び S F<sub>4</sub> ( 60 g ) の混合物を、21 時間、150 °C まで加熱した。前記混合物を水 ( 300 ml ) 中に流し込んだ。底層を単離して未精製の生成物 ( 16 . 1 g ) 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させ、蒸留し、生成物 11 g、bp 54 - 55 °C、収量 50 % をもたらした。<sup>19</sup>F NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) - 63 . 5 ( tt , J = 9 , 3 Hz , 2 F ) , - 86 . 4 ( s , 3 F ) , - 91 . 2 ( s , 2 F ) 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 ( 69 g )、KOH ( 30 . 0 g ) 及び DMSO ( 15 ml ) の混合物を加熱し、スピンバンド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 43 g、bp 15 °C、収量 85 % を生じた。<sup>19</sup>F NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) - 86 . 5 ( s , 3 F ) , - 91 . 8 ( dd , J = 18 , 4 Hz , 1 F ) , - 92 . 1 ( s , 2 F ) , - 109 . 3 ( d , J = 18 Hz , 1 F ) ppm . <sup>1</sup>H NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) 6 . 08 ( dd , J = 13 , 4 Hz ) ppm . <sup>13</sup>C NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) 98 . 9 ( m ) , ( dd t , J = 62 , 16 , 5 Hz ) , 116 . 2 ( q t , J = 284 , 45 Hz ) , 114 . 3 ( tq , J = 275 , 42 Hz ) , 156 . 3 ( d , J = 295 Hz ) ppm .

20

## 【0108】

B . CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> と CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> との共重合  
 < - 20 °C 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、CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 溶剤を 10 ml、及び CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 中の約 0 . 17 M の DP 5 ml を入れた。オートクレーブを冷却し、排気し、CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> を 10 g 及び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 °K の真空オーブン内で乾燥させ、粘着性のガム 2 . 6 g を生じた。

30

## 【0109】

( C<sub>4</sub>F<sub>7</sub>OH )<sub>10</sub> ( C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub> )<sub>11</sub> 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 °C / 分、N<sub>2</sub>、セカンドヒート T g @ - 5 °C .

## 【0110】

C . 溶液の調製  
 「H ガルデン」 ( H Gal den<sup>TM</sup> ) ZT 85 溶剤 9 g でポリマー 1 g をローリングし、0 . 45 μm のガラスファイバーミクロ繊維シリンジフィルター ( What man Autovial<sup>TM</sup> ) 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、CaF<sub>2</sub> 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 1000 rpm、楕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 °C 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 楕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、CaF<sub>2</sub> の上のフィルムの VUV 吸光度の測定値を用いて、1 マイクロメートル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。

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157nm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193nm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。

## 【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157nmの屈折率は1.47であった。確認された193nmの屈折率は1.40であった。248nmの屈折率は1.38であった。

10

## 【0114】

## 実施例6

ポリ(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/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、CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>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

100mlのフラスコに、2-クロロ-2, 2-ジフルオロエタノール(49g)及びDMF(10滴)を入れた。ペルフルオロブチリルクロリド(100g)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115g、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(90g)、HF(500g)、及びSF<sub>4</sub>(150g)の混合物を、オートクレーブ内で40時間、110℃まで加熱した。水(500ml)を、0℃の反応器に加えた。底層を単離し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させ、蒸留して生成物71g、bp 98℃、収量74%をもたらした。19F NMR(CDCl<sub>3</sub>) -63.5(t, J=10, 3Hz, 2F), -81.6(t, J=10Hz, 3F), -86.2(s, 2F), 126.6(m, 2F), 127.1(m, 2F) ppm. 1H NMR(CDCl<sub>3</sub>) 4.42(t, J=10Hz) 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(42.2g)、KOH(50.0g)及びDMSO(0.5ml)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30.8g、bp 65℃、収量82%で生じた。19F NMR(CDCl<sub>3</sub>) -81.5(t, J=10Hz, 3F), -86.8(s, 2F), -91.0(ddt, J=52, 13, 3Hz, 1F), -108.7(dd, J=52, 4Hz, 1F), -126.6(m, 2F), -127.1(m, 2F) ppm. 1H NMR(CDCl<sub>3</sub>) 6.14(dd, J=13, 4Hz) ppm.

40

## 【0117】

B. CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>とPDDとの共重合

磁気攪拌バー及びCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 5mlを保有する約30ml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。試料バイアルに、CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>モノマーを6g、PDDモノマーを4.88g、及びCF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>中の約0.17MのDP 1mlを注入し、それぞれ添加した後にバイアルを窒素でパージした。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125ml中に流し込み、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させるために、窒素パージし、真空

50

ポンプ下に置き、最後に 80 の真空オープン内で 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  $\text{CF}_2 = \text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  であった。

【0118】

DSC、10 /分、 $\text{N}_2$ 、セカンドヒート Tg も Tm 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」(Novel<sup>TM</sup>) HFE-7500 溶剤 9 g でポリマー 1 g をローリングし、0.45  $\mu$  のガラスファイバーマイクロ繊維シリンジフィルター(Whatman Autovial<sup>TM</sup>)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、 $\text{CaF}_2$  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、 $\text{CaF}_2$  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。

【0121】

20

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。

【0123】

30

実施例 7

ポリ( $\text{CH}_2 = \text{CFCH}_2\text{CF}_3$ ) 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 オートクレープに  $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$  溶剤中の約 0.17 M の DP 10 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 の真空オープン内で蒸発させた。これは、ポリマー 1.77 g を生じた。

【0124】

DSC、10 /分、 $\text{N}_2$ 、セカンドヒート Tg @ 39

40

インヘレント粘度、アセトン、25 0.029 dL / g

【0125】

B. 溶液調製

「H ガルデン」(H Galden<sup>TM</sup>) ZT 85、10.53 g でポリマー 1.17 g をローリングし、0.45  $\mu$  のガラスファイバーマイクロ繊維シリンジフィルター(Whatman Autovial<sup>TM</sup>)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、 $\text{CaF}_2$  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7000オングストロームの厚さ、VUV楕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、 $\text{CaF}_2$ 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楕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(CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/PDD) 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CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 溶剤中の約0.17MのDP5ml、ペルフルオロジメチルジオキソール12g、CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (Vertrel<sup>TM</sup> XF)、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<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>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 (Wheland E101100-54)

「Hガルデン」(Halden<sup>TM</sup>) ZT 85 溶剤10gでポリマー2.5gをローリングし、0.45μmのガラスファイバーマイクロ繊維シリンジフィルター(Whatman Autovial<sup>TM</sup>)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 溶液のスピンゲ

ポリマー8の溶液を、 $\text{CaF}_2$ 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2000rpm、楕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、楕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、 $\text{CaF}_2$ 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楕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 [ (CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCH (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ] 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 [ (CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCF (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ] 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 [ (CH<sub>2</sub> = C (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub> OCF (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ] 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> H / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ) 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> H / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ) 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> H / 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> H / 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ) 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> ) ) 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub> / 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 (CF<sub>2</sub> = CHOCF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub> / 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 (CH<sub>2</sub> = CFCF<sub>3</sub> ) ) 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 (CH<sub>2</sub> = CFCF<sub>3</sub> ) ) 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 (CH<sub>2</sub> = CFCF<sub>3</sub> / 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 (CH<sub>2</sub> = CFCF<sub>3</sub> / 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】

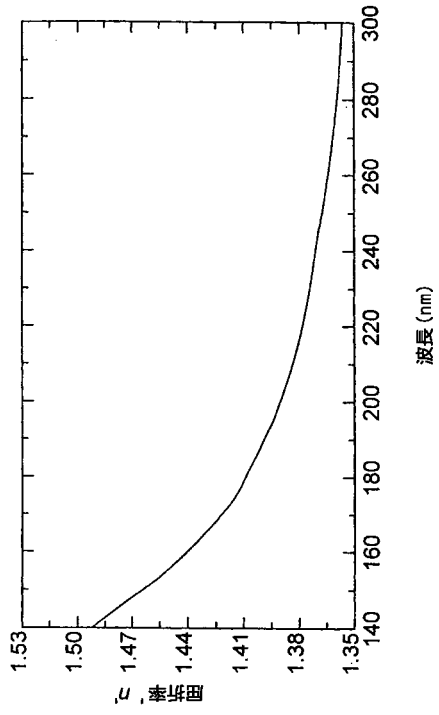


図 2

【図 4】

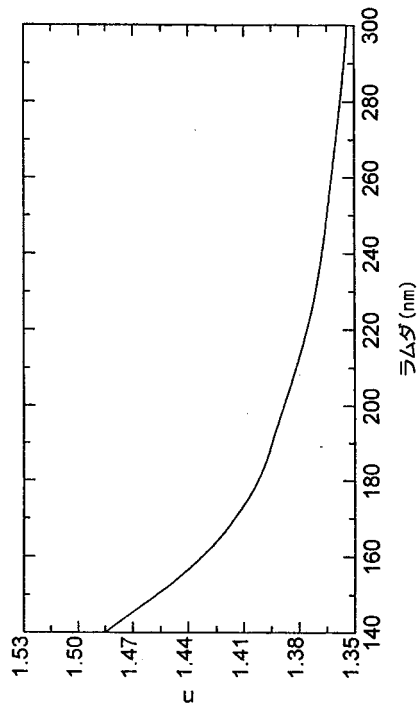


図 4

【図 6】

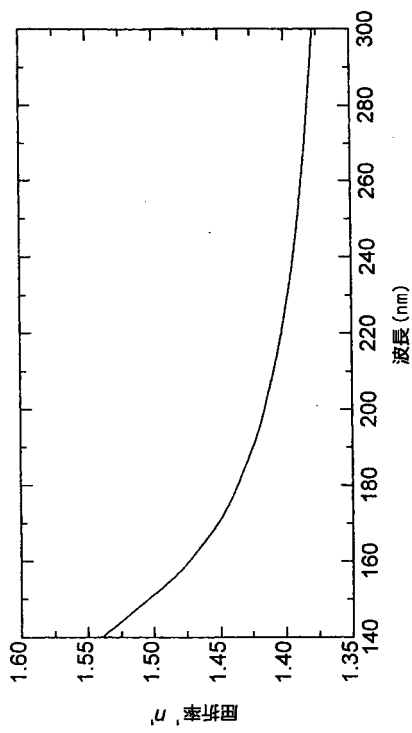


図 6

## 【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)

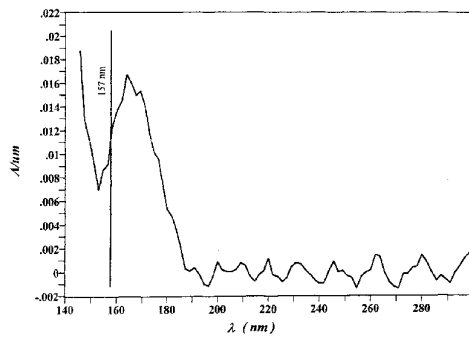
PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/093261 A1

- (51) International Patent Classification: G03F 1/14, G02B 1/04  
(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) 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).  
(73) Inventor: and  
(75) Inventor/Applicant (for US only): QIU, Weiming [US/US]; 303 Charleston Drive, Wilmington, DE 19808 (US).  
(74) Agent: SIEGELL, Barbara, C.; B.i. Du Pont De Nemours And Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (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, GL, GM, GR, GU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SK, SL, TJ, 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, 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, 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



(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



WO 02/093261 A1

**Declarations under Rule 4.17:**

— as to the identity of the inventor (Rule 4.17(ii)) for the following designations: 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, 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, PH, 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, NG, SN, TD, TG)

as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(iii)) for the following designations: 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, 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, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, 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, NG, SN, TD, TG)

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

**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 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 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. 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/cm<sup>2</sup>, or a radiation dose of 7.5 kJ/cm<sup>2</sup>.

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<sup>-1</sup>) is defined as the base 10 logarithm of the ratio of the substrate transmission, T<sub>substrate</sub>, divided by the transmission of the sample, consisting of the polymer film sample on the substrate, T<sub>sample</sub>, divided by the polymer film thickness, t, in micrometers.

Equation 1.

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

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

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 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 -(CF<sub>2</sub>-CXR) copolymers in which X is halogen and R is -Cl or -CF<sub>3</sub>. Higher molecular weight polymers such as poly(perfluorobutyl 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 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(CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF=CF<sub>2</sub>)) with Teflon® AF 1600 for greater 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 01241557, Bando Chemical Industries, Ltd.,

- 10 September 26, 1989, claims pellicles usable at 280-360 nm using (co)polymers of vinylidene fluoride (VF<sub>2</sub>), tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene (TFE/HFP), ethylene/tetrafluoroethylene (E/TFE), TFE/CF<sub>2</sub>=CFORf, TFE/HFP/CF<sub>2</sub>=CFORf, chlorotrifluoroethylene (CTFE), E/CTFE, 15 CTFE/VF<sub>2</sub> 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)  $\leq 1$  at wavelengths from 140-186 nm comprising amorphous vinyl homopolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole or CX<sub>2</sub>=CY<sub>2</sub>, where X is -F or -CF<sub>3</sub> and Y is H, or amorphous vinyl copolymers of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole and CX<sub>2</sub>=CY<sub>2</sub>.

- 25 French et al, WO0137043 discloses ultraviolet transparent materials exhibiting an absorbance/micron (A/micrometer)  $\leq 1$  at wavelengths from 187-260 nm comprising amorphous vinyl copolymers of CX<sub>2</sub>=CY<sub>2</sub>, wherein X is -F or -CF<sub>3</sub> and Y is H and 0 to 25 mole % of one or more monomers CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>=CR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> where the CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>=CR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> enters the 30 copolymer in approximately random fashion, or 40 to 60 mole % of one or more monomers CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>=CR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> in the case where the CR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>=CR<sub>c</sub>R<sub>d</sub> enters the copolymer in approximately alternating fashion where each of R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, and R<sub>c</sub> is selected independently from H or F and where R<sub>d</sub> is selected from the group consisting of -F, -CF<sub>3</sub>, -OR<sub>f</sub> where R<sub>f</sub> is C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub> 35 with n = 1 to 3, -OH (when R<sub>c</sub> = H), and Cl (when R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, and R<sub>c</sub> = 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 P2000-338650A Shin-Etsu Chemical Company discloses copolymers containing > 20% of

- 5 perfluoroalkoxy-substituted 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 perfluoropolymers 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  $H(CH_2)_nH$  the data for  $n = 1-8$  is cited in B. A. Lombos et al. Chem. Phys. Lett., 1967, 42.

35 For fluorocarbons  $F(CF_2)_nF$  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 <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	C <sub>n</sub> F <sub>2n+2</sub>
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 (CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> absorb at 157 nm somewhere between n = 6 (142 nm) and n = 172 (161 nm) while hydrocarbon chains (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> absorb at 157 nm perhaps as early as n = 2.
- 10 But, as long as chain lengths offering acceptable transparency are limited to (CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub> or (CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>, 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<sub>g</sub> and polymer film thicknesses of 0.6 microns or greater.

WO 02/093261

PCT/US02/18392

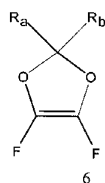
SUMMARY OF THE INVENTION

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  $\leq 1$  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

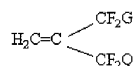


WO 02/093261

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 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  $\leq 1$  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 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  $C_nF_{2n-y+1}H_y$  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;

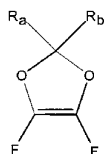
group C consists of copolymers comprising  $>10$  mole % of monomer units derived from  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CHOR}_f$ , or a mixture thereof in combination with monomer unit derived from 1,3 perfluorodioxoles wherein  $R_f$  is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula  $C_nF_{2n-y+1}H_y$  wherein the number of hydrogens



WO 02/093261

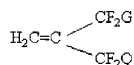
PCT/US02/18392

- 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 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.

- group D consists of copolymers comprising 40 to 60 mole % of 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,  $R_f$ , 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 ;
- 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 pellicles, anti-reflective coatings, optically clear glues, light guides and resists comprising the UV transparent material described herein.

#### Brief Description of the Drawings

Figure 1 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength  $\lambda$  in units of nanometers for the polymer of Example 1 (Poly[( $CH_2=C(CF_3)CF_2OCH(CF_3)_2/CH_2=CF_2$ ).

WO 02/093261

PCT/US02/18392

Figure 2 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of Example 1.

Figure 3 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of

5 Example 2 (Poly((CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)).

Figure 4 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of example 2 (Poly((CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)).

Figure 5 describes the absorbance in units of inverse micrometers  
10 versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of example 3 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)).

Figure 6 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers, for the polymer of example 3 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)).

Figure 7 describes the absorbance in units of inverse micrometers  
15 versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of example 4 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H/PDD)).

Figure 8 describes the index of refraction (n) versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers, for the polymer of example 4  
20 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H/PDD)).

Figure 9 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of  
example 5 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)).

Figure 10 describes the index of refraction (n) versus wavelength  
25 lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of example 5 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)).

Figure 11 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of  
example 6 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/PDD)).

Figure 12 describes the index of refraction (n) versus wavelength  
30 lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of example 6 (Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/PDD)).

Figure 13 describes the absorbance in units of inverse micrometers  
35 versus wavelength lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of example 7 (Poly(CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)).

Figure 14 describes the index of refraction (n) versus wavelength  
lambda ( $\lambda$ ) in units of nanometers for the polymer of example 7 (Poly(CH<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)).

WO 02/093261

PCT/US02/18392

Figure 15 describes the absorbance in units of inverse micrometers versus wavelength  $\lambda$  in units of nanometers for the polymer of example 8 (Poly(CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>/PDD)).

- Figure 16 describes the index of refraction (n) versus wavelength  $\lambda$  in units of nanometers for the polymer of example 8 (Poly(CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>/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 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 F<sub>2</sub> gas, or frequency up converted as by non linear optical processes of laser whose emission is 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 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.

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  $\leq 365$  nm. 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 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 argon-fluorine excimer laser with UV output at 193 nm, a krypton-fluorine excimer laser with UV output at 248 nm, and a fluorine (F<sub>2</sub>) 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 excimer laser light sources, and at 193 and 157nm the light source is an excimer laser, 193nm = ArF and 157nm = F<sub>2</sub> 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 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

- 5 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
- 10 fluoroalcohol-containing copolymer (after exposure) containing at least one free carboxylic acid group and/or fluoroalcohol group. The level of acid groups (e.g., free carboxylic acid or fluoroalcohol groups) is determined for a given composition by optimizing the amount needed for good development in aqueous alkaline developer.

- 15 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
- 20 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
- 25 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
- 30 exposed portions during development using either a supercritical fluid or an organic solvent.

Halogenated solvents are preferred and fluorinated solvents are more preferred.

- 35 In a further embodiment, the target surface may be an optical sensor which produces an electronic, optical, or chemical signal in response to the incident radiation 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
- 5 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
- 10 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,
- 15 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
- 20 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 adhesivelike material is used as a coating or element or so as to capture and immobilize particulate contaminants, to
- 25 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
- 30 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
- 35 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 is 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 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 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.

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.

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 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, 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.

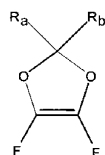
The polymers suitable for the practice of the present invention may be homopolymers or copolymers. The suitable homopolymer is selected

- 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 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 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

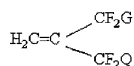


wherein  $R_a$  and  $R_b$  are independently F or linear  $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , optionally substituted by ether oxygen, for which  $n = 1$  to 5.

- 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<sub>f</sub>,  
 5 or -OR<sub>f</sub> wherein R<sub>f</sub> is a linear or branched C1 to C5 fluoroalkyl radical having the formula C<sub>n</sub>F<sub>2n-y+1</sub>H<sub>y</sub> 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 CaF<sub>2</sub> 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 CaF<sub>2</sub>, 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  $R_1R_2C=CH_2$  monomers are well known in the art.  $R_1 = CF_3$ ,  $R_2 = C_2F_5$  has been made by treating 2-trifluoromethyl-3-chloro-4,4,4-trifluoro-2-butenyl p-toluenesulfonate with KF Ltd. (Japanese Patent Application JP 95-235253).  $R_1 = R_2 = CF_2H$  has been made by treating  $(HCF_2)_2C(OH)Me$  with  $SF_4$  (U.S. patent 3655786).  $R_1 = CF_3$ ,  $R_2 = CF_2H$  and  $R_1 = R_2 = CF_2Cl$  have been made by reacting the corresponding fluoroalcohol  $R_1C(OH)MeR_2$  with  $PCl_5$  (German Patent 1945614). 20  $R_1R_2C=CH_2$  can also be made by methods developed for hexafluoroisobutylene such as heating  $(CF_3)_2CMeCOF$  with metal halides (Japanese Patent Application JP 93-312470), by reacting  $(CF_3)_2CHCOOMe$  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  $(CF_3)_2C(OH)_2$  with acetic anhydride at high temperatures (German Patent Application DE 84-3425907), and by the reaction of  $(CF_3)_2CHCH_2OH$  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  $CF_2=CHOR_f$  with vinylidene fluoride (VF2) and perfluoro-1,3-dioxoles where  $R_f$  is defined as a linear or branched  $C_1$  to  $C_6$   $C_nF_{2n-y+1}H_y$  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% VF<sub>2</sub>) 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 CF<sub>2</sub>=CHOR where RA is a linear or branched C<sub>2</sub> to C<sub>20</sub> 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-difluoroethyl alcohol with a fluorinated olefin in the presence of an alkaline or alkaline earth hydroxide followed by dehydrohalogenation. The monomer CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H was made by reacting TFE with ClCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH and KOH to give the ClCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H adduct which was then dehydrochlorinated with base and heat. CF<sub>3</sub>OCH=CF<sub>2</sub> has been reported by Paul D. Schuman, *Sci. Tech. Aerospace Rept.* 1966, 4(6), N66-15770. Higher homologs RfOCH=CF<sub>2</sub> 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=CF<sub>2</sub> was developed here to avoid the difficulties of making and working with hypofluorites: ester formation, fluorination with SF<sub>4</sub>, 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 CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OR family of monomers is hexafluoroisobutylene fluorosulfate, CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>F. Hexafluoroisobutylene fluorosulfate is made by the reaction of hexafluoroisobutylene with sulfur trioxide in the presence of B(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> catalyst. Alkoxide anions RO<sup>-</sup> can then be used to displace the fluorosulfate group in hexafluoroisobutylene fluorosulfate giving the desired CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OR 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  $-50^{\circ}\text{C}$  to  $100^{\circ}\text{C}$ . A preferred reaction temperature is from  $-25$  to  $+25^{\circ}\text{C}$ , preferably from  $-15$  to  $-5^{\circ}\text{C}$ . 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  $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y$ , 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
- 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 Vertrel<sup>TM</sup> XF ( $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ ),
- 20 Solkane<sup>TM</sup> 365 mfc ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ ), Freon<sup>TM</sup> 113 ( $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$ ), perfluorooctane, or Fluorinert<sup>TM</sup> FC-75. A great variety of radical sources are known to initiate fluoroolefin polymerizations including diacyl peroxides, dialkyl peroxides, hydroperoxides, peroxyesters, percarbonates, azo compounds,  $\text{NF}_3$ , and highly sterically hindered perfluorocompounds for
- 25 which appropriate initiation temperatures vary from  $-0$  to  $300^{\circ}\text{C}$ . In the 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  $50^{\circ}\text{C}$ , more preferably at  $20$  to  $35^{\circ}\text{C}$ . 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 Vazo<sup>TM</sup> 56 WSP [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  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OR}$  content in the final polymers should be about  $40$  to  $60$  mole % because  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OR}$  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,  
 $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{H}$   
 10 DP: hexafluoropropyleneoxide dimer peroxide of structure  
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OO}(\text{C}=\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   
 Novec™ HFE-7500, a product of 3M,  
 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$   
 Vertrel® XF, a product of DuPont,  $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$   
 15 HFIB Fluorosulfate:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$  or 3,3-dihydro-2-trifluoromethylperfluoroallyl fluorosulfate

The absorbance/micron of was measured for polymer films spin-coated on to CaF<sub>2</sub> 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. Proglar, 1491-1502 (2000). The VUV transmission of each CaF<sub>2</sub> substrate was measured prior to the spin coating of the polymer film. Then the VUV transmission of the polymer film on that particular CaF<sub>2</sub> 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 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.

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

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[(CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)] 1**

- A. Preparation of 1,1,5-trihydro-2,5-bis(trifluoromethyl)-4-oxo-perfluoro-1-hexene, CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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 (CDCl<sub>3</sub>) -65.3 (t, J = 7 Hz, 3F), -70.8 (m, 2F), -74.0 (q, J = 5 Hz, 6F) ppm. 1H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 4.99 (septet, J = 5 Hz, 1H), 6.37 (m, 2H) ppm. 13C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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. CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> copolymerization with CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>
- A 75 ml stainless steel autoclave chilled to <-20°C was loaded with 11.6 g of CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> monomer, 10 ml of CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> solvent, and 10 ml of ~0.17 M DP in CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. The autoclave was chilled, evacuated and further loaded with ~2 g of vinylidene fluoride. 25 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 and 46.6 mole % CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Inherent viscosity in 30 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 [HCF<sub>2</sub>O(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>H], filtering the haze off using a 0.45 micron PTFE syringe filter (Whatman Autovial®), evaporating off excess solvent, and drying in a 75°C vacuum oven for 16 hours. The 35 Tg was now 47°C (10°C/min, N<sub>2</sub>, 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 Halden™ 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 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 vapor can spinner at spin speeds of 800 rpm for 30 seconds, after an initial 10 second vapor equilibration period onto CaF<sub>2</sub> 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 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:

The absorbance in units of inverse micrometers for the polymer film so prepared versus wavelength 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 0.002/micrometer.

The index of refraction for Polymer 1 versus wavelength 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.

#### Example 2

##### **Poly[(CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>**

Preparation of 1,1-dihydro-2,5-bis(trifluoromethyl)-4-oxo-perfluorohex-1-ene, CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> monomer A 250 ml flask was charged with KF (12 g) and diglyme (55 ml) in a dry box.

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.) <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) -65.3 (t, J = 8 Hz, 3F), -66.6 (m, 2F), -81.0 (m, 6F), -146.4 (t, J = 23 Hz, 1F) ppm. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 6.39 (m) ppm. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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. CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> copolymerization with CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> A 110 ml stainless steel autoclave chilled to <-20°C was loaded with 26 g of CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> monomer, 25 ml of CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> solvent, and 10 ml of ~0.17 M DP in CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. 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. Fluorine NMR run in hexafluorobenzene found 51 mole% CH<sub>2</sub>=C(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 49 mole % CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>. DSC, 10°C/min, N<sub>2</sub>, 2nd heat neither T<sub>g</sub> nor T<sub>m</sub> detected Inherent Viscosity, hexafluorobenzene, 25°C: 0.083

#### C. Solution preparation

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:

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 CaF<sub>2</sub> and silicon substrates with a subsequent post apply bake at 120 C for 2 minutes to produce polymer films of 10800 angstroms thickness for VUV absorbance measurements and of 3757 angstroms thickness for VUV ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films on CaF<sub>2</sub> 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:

WO 02/093261

PCT/US02/18392

The absorbance in units of inverse micrometers for the polymer film so prepared versus wavelength  $\lambda$  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 0.0045/micrometer. The 248 nm absorbance/micrometer determined was 0.0008/micrometer.

The index of refraction for Polymer 2 versus wavelength  $\lambda$  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 is 1.39. The 248 nm index of refraction is 1.37.

## Example 3

**Poly(CF<sub>2</sub>=CHOCHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) 3**

A. Preparation of 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2-difluorovinyl ether, CF<sub>2</sub>=CHOCHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H 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 an autoclave. The bottom layer of the reaction mixture was isolated 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.

25 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), 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%.

30 <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) -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. <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 5.84 (tt, J = 52, 3 Hz, 1H), 6.10 (dd, J = 13, 4 Hz, 1H) ppm.

B. CF<sub>2</sub>=CHOCHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H copolymerization with CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> A 75 ml stainless steel autoclave chilled to <-20°C was loaded with 9.4 g of CF<sub>2</sub>=CHOCHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H monomer, 10 ml of CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> solvent, and 5 ml of ~0.17 M DP in CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. 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,  $N_2$ , 2nd heat Tg @ -11°C

Inherent Viscosity, acetone, 25°C: 0.122

#### C. Solution preparation

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

#### D. Optical characterization Spinning of solution:

15 The polymer solution so prepared was spin coated in a conventional atmosphere spinner at spin speeds of 1000 rpm for 60 seconds onto CaF<sub>2</sub> 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 ( $\lambda$ ) 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 ( $\lambda$ ) 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(CF<sub>2</sub>=CHO CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H/PDD) 4**

#### A. CF<sub>2</sub>=CHO CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H 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 CF<sub>2</sub>=CHO CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H monomer, 6.8 g of PDD monomer, and 1 ml of ~0.17 M DP in

WO 02/093261

PCT/US02/18392

CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>. 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 CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> was  
 5 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 (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>OH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>(C<sub>5</sub>F<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: 25.17 % C 0.30 % H  
 Found: 24.97 % C 0.56 % H  
 DSC, 10°C/min, N<sub>2</sub>, 2nd heat T<sub>g</sub> @ 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 CaF<sub>2</sub> 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  
 25 measurements of the films on CaF<sub>2</sub> 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 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(CF<sub>2</sub>=CHO CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) 5**

WO 02/093261

PCT/US02/18392

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

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

5 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%.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) -62.8 (t, J = 8 Hz, 2F), -75.2 (s, 3F) ppm.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 4.79 (t, J = 9 Hz) ppm.

10 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  $\text{SF}_6$  (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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  until pH = 8, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and distilled to afford the product, 11 g, bp 54-55°C, yield 50%.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) -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

20 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 %.  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) -86.5 (s, 3F), -91.8 (dd, J = 18, 4 Hz, 1F), -92.1 (s, 2F), -109.3 (d, J = 18 Hz, 1F) ppm.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 6.08 (dd, J = 13, 4 Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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  $\text{CF}_2=\text{CHO CF}_2\text{CF}_3$  with  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$

30 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  $\text{CF}_2=\text{CHO CF}_2\text{CF}_3$  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,  $N_2$ , 2nd heat Tg @ -5°C

- C. Solution preparation A solution was made by rolling 1 g of polymer with  
 5 9 g of H Golden™ 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  
 10 absorbance sample and 800 rpm for the ellipsometry sample for 30  
 seconds onto  $CaF_2$  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  
 15 measurements of the films on  $CaF_2$  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 ( $\lambda$ ) in units of nanometers is  
 20 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 ( $\lambda$ ) in units of  
 25 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( $CF_2=CHOCF_2CF_2CF_2CF_3$ /PDD) 6**

- 30 A. Preparation of perfluorobutyl 2,2-difluorovinyl ether,  
 $CF_2=CHOCF_2CF_2CF_2CF_3$  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  
 35 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), and SF<sub>4</sub> (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 MgSO<sub>4</sub>, and distilled to afford the product, 71g, bp 98°C, yield 74%. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) -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. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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%. <sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>) -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. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 6.14 (dd, J = 13, 4 Hz) ppm.

B. CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> copolymerization with PDD

A ~30 ml glass sample vial containing a magnetic stir bar and 5 ml of CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> was capped with a rubber septum, flushed with nitrogen, and chilled on dry ice. The sample vial was injected with 6 g of CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> monomer, 4.88 g of PDD monomer, and 1 ml of ~0.17 M DP in CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, purging the vial with nitrogen after 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 % CF<sub>2</sub>=CHOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>.

DSC, 10°C/min, N<sub>2</sub>, 2nd heat Neither T<sub>g</sub>, nor T<sub>m</sub> detected.

C. Solution preparation

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 CaF<sub>2</sub> 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 CaF<sub>2</sub> 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(CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>) 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 CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 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.

DSC, 10°C/min, N <sub>2</sub> , 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 Golden 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  $\text{CaF}_2$  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 909 angstroms thickness for VUV ellipsometry measurements. VUV absorbance measurements of the films on  $\text{CaF}_2$  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  $\lambda$  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  $\lambda$  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(CH<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>/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 CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> solvent, 12 g of perfluorodimethyldioxole, 10 ml of CF<sub>3</sub>CFHCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (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 <sub>3</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> :	28.37 % C
0.95 % H	
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 Autovial™).

## 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 CaF<sub>2</sub>  
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 CaF<sub>2</sub> 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 ( $\lambda$ ) 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 ( $\lambda$ )  
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

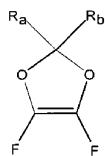
## CLAIMS

What is claimed is:

1. A method comprising causing a source to emit electromagnetic radiation in the wavelength 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  $\leq 1$  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 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  $\text{CF}_2=\text{CHOR}_i$  in combination with monomer units derived from vinylidene fluoride wherein  $R_i$  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
    - 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  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CHOR}_i$ , or a mixture thereof in combination with monomer unit derived from 1,3 perfluorodioxoles wherein  $R_i$  is a linear or branched C1 to C6 fluoroalkyl radical having the formula  $\text{C}_n\text{F}_{2n-\text{C}_n\text{F}_{2n-y+1}\text{H}_y}$  group in which  $y+1\text{H}_y$  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

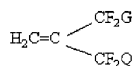
PCT/US02/18392



wherein R<sub>a</sub> and R<sub>b</sub> are independently F or linear -C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>, 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<sub>f</sub>, or -OR<sub>f</sub> wherein R<sub>f</sub> is a linear or branched C1 to C5 fluoroalkyl radical having the formula C<sub>n</sub>F<sub>2n-y+1</sub>H<sub>y</sub> 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.

- 10 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 photopolymer.
- 20 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

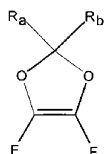
PCT/US02/18392

- 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  $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  with vinylidene fluoride.
- 1j. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of  $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  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  $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_3$  with vinylidene fluoride.
- 1l. The method of Claim 1 wherein the fluoropolymer is a copolymer of  $\text{CF}_2=\text{CHOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  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  $\leq 1$  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  $\text{CF}_2=\text{CHOR}_f$  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
- 30 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;
- 35 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

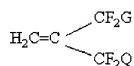
WO 02/093261

PCT/US02/18392

- perfluorodioxoles wherein  $R_i$  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 carbons atoms are bonded to hydrogens, and ether oxygen
- 5 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
- 10 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
- 15 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 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
- 20 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
- 25 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 .
- 2g. The apparatus of Claim 2 wherein the shaped article is a pellicle  
10 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.
- 30



WO 02/093261

PCT/US02/18392

1/16

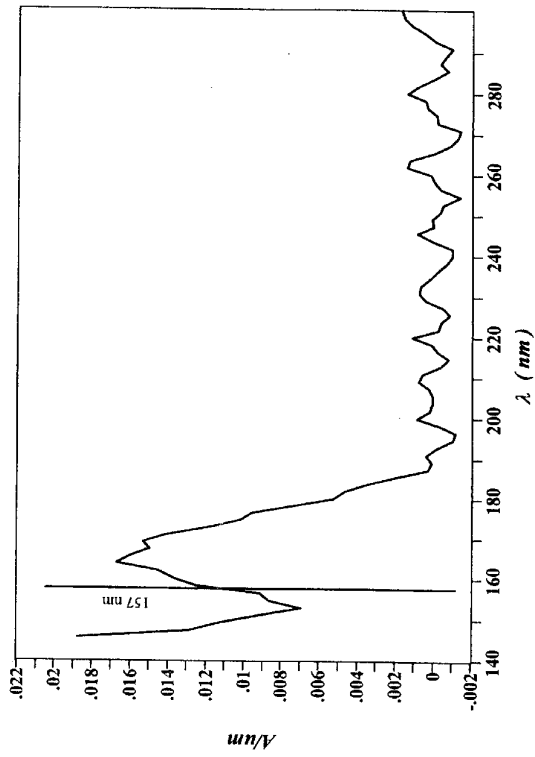


FIG. 1

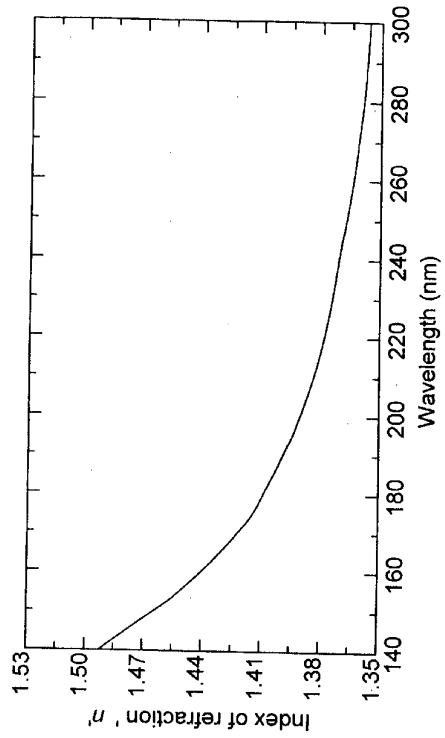


FIG. 2

WO 02/093261

PCT/US02/18392

3/16

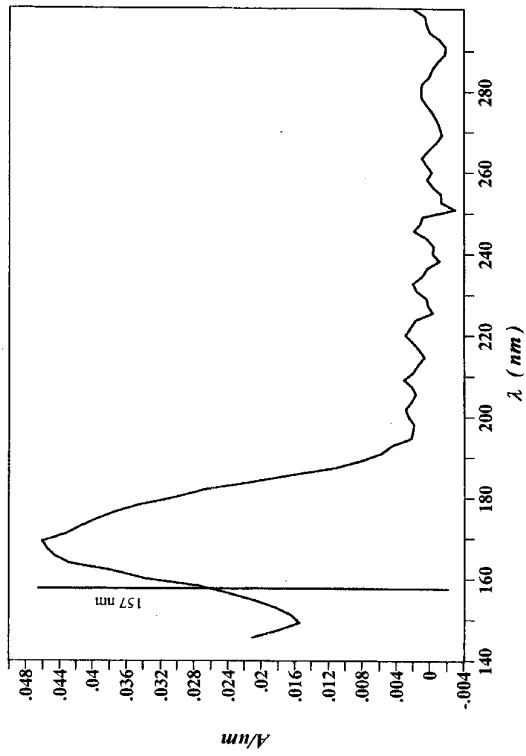


FIG. 3

WO 02/093261

PCT/US02/18392

4/16

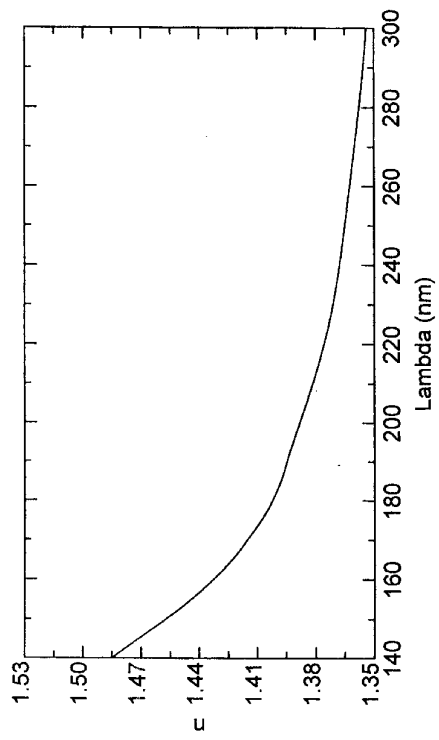


FIG. 4

WO 02/093261

PCT/US02/18392

5/16

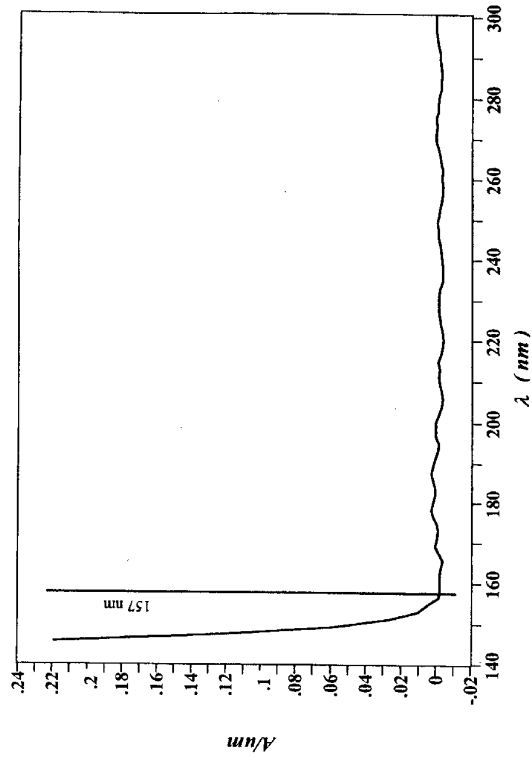


FIG. 5

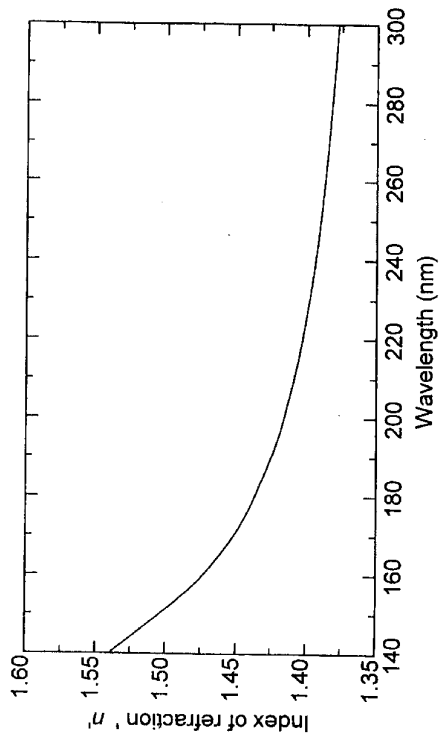


FIG. 6

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		International Application No. PCT/US 02/18392
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 G03F1/14 G02B1/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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 citation 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 *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 September 2002		Date of mailing of the international search report 01/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Patentlaan 2 NL - 2280 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)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 02/18392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0111427 A	15-02-2001	US 6280885 B1	28-08-2001
		AU 6096100 A	05-03-2001
		WO 0111427 A2	15-02-2001
		US 2001010882 A1	02-08-2001
		US 2001010883 A1	02-08-2001
EP 0416517 A	13-03-1991	AT 122477 T	15-05-1995
		CA 2024617 A1	07-03-1991
		DE 69019268 D1	14-06-1995
		DE 69019268 T2	09-11-1995
		EP 0416517 A2	13-03-1991
		JP 2817884 B2	30-10-1998
		JP 3170901 A	24-07-1991
		KR 9310220 B1	15-10-1993
EP 0416528 A	13-03-1991	US 5061024 A	29-10-1991
		AT 134049 T	15-02-1996
		CA 2024618 A1	07-03-1991
		DE 69025245 D1	21-03-1996
		DE 69025245 T2	01-08-1996
		EP 0416528 A2	13-03-1991
		JP 1996435 C	08-12-1995
		JP 3174450 A	29-07-1991
		JP 7025905 B	22-03-1995
		KR 9410594 B1	24-10-1994
JP 59048766	21-03-1984	NONE	
WO 0137043 A	25-05-2001	EP 1238309 A1	11-09-2002
		EP 1238310 A1	11-09-2002
		WO 0137043 A1	25-05-2001
		WO 0137044 A1	25-05-2001
WO 0137044 A	25-05-2001	EP 1238309 A1	11-09-2002
		EP 1238310 A1	11-09-2002
		WO 0137043 A1	25-05-2001
		WO 0137044 A1	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.<sup>7</sup> 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,LC,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 1 9 8 0 7 ウイルミントン・トワデルミルロード 5 1 0

(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・ハークエイル

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 3 ウイルミントン・アセスロード 1 5 1 6

(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 1 9 8 0 7 ウイルミントン・トワデルミルロード 5 1 0

(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 1 9 8 0 8 ウイルミントン・チャールストンドライブ 3 0 3

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