

發明專利說明書 200526717

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94100752

※ 申請日期：94.1.11

※IPC 分類：B01D

C08J 9/00

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F 7/00

自一液體去除微氣泡之方法

PROCESS FOR REMOVING MICROBUBBLES FROM A LIQUID

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商密科理股份有限公司
MYKROLIS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

彼得 W 瓦寇特
WALCOTT, PETER W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻州比勒瑞卡市康寇路129號
129 CONCORD ROAD BILLERICA, MA 01821, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 拉瑞 葉
YEN, LARRY
2. 傑 都費納
DUFFNER, JAY
3. 沙克沙沙 賴
LY, SAKSATHA

國 籍：(中文/英文)

- 1.-3.均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

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

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年01月27日；60/539,409

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種自液體去除微氣泡之方法。更特定言之，本發明係關於一種藉由過濾自液體去除微氣泡之方法。

【先前技術】

在光微影蝕刻術中使用頂部抗反射塗層(TARC)以削弱在光阻劑暴露於光圖案過程中從光阻劑/空氣界面反射的光子。相對於來自該TARC/光阻劑界面上的光子反射，該薄TARC/膜使從該TARC/空氣界面上反射的光子的相位改變了180°。此等光波破壞性地干涉，降低了來自此反射的能量，因而降低了穿過該光阻劑厚度的光強度變化。藉由使用一TARC膜可以改良線寬解析度，並且可以減少在該光阻劑側壁中之不期望的梯狀物。

在光阻劑沈積或軟烤之後將TARC分配到一旋轉晶圓上。該TARC流體係一種氟化表面活性劑、有時伴隨一有機聚合物的酸性水溶液製劑。該表面活性劑降低了該TARC流體的表面張力，使該塗層具有更好的均勻性，但會助長微氣泡缺陷的嚴重程度。包含直徑一般小於10微米的穩定氣泡的微氣泡係於TARC膜中造成缺陷的主要原因。在TARC溶液中的微氣泡導致在諸如沈積在一用於在電子元件上形成導電路徑之光阻膜上之TARC膜中的缺陷。

在液體中的表面活性劑在其氣/液界面上形成一環繞微氣泡的外層。該表面活性劑可藉由在該整體液體與該氣/液界面之間移動而改變該氣/液界面上的表面張力。可變的表

面張力允許微氣泡改變半徑，其阻止微氣泡在剪切應力與壓力波動下消癩。此外，該表面活性劑外層可作為一個阻擋氣體自該氣泡向其周圍液體進行質量傳遞的屏障，所以對該液體加壓不會導致氣體重新溶解到該周圍液體中。改變形狀的能力與降低的氣體溶解速率使得經表面活性劑穩定的微氣泡一旦在溶液中形成就會繼續存在。

氣泡與微氣泡之間的區別係基於尺寸。氣泡與微氣泡比其存在於其中的液體密度小，並且若經過特定的時間就會上升到該液體的表面。氣泡上升的速率取決於該液體的黏度與該氣泡的直徑。此現象藉由對水中之氣體應用史托克(Stoke's)定律來表示。表1給出了特定直徑的氣泡在水中的上升速度。一個1微米的氣泡從30厘米高的容器底部上升到頂部需要接近7天，而一個100微米的氣泡上升到該相同表面只需要55秒。

雖然氣泡可在數分鐘內上升到該液/氣界面，但微氣泡將在液體中繼續存在數小時或數天。此外，由於包覆在該等微氣泡上的表面活性劑產生的拉力，氣泡與微氣泡在含表面活性劑的TARC溶液中上升將比在相當黏度的純流體中花費更長的時間。

表1-根據史托克定律氣泡在20°C水中的上升速度

氣泡直徑	上升速度 厘米/秒
0.1微米	5.437E-07
1微米	5.437E-05

10微米	0.00544
100微米	0.544
1,000微米	54.37

當所溶解之氣體的溶解性降低時就會在液體中形成氣泡與微氣泡。壓力波動，諸如在流體抽吸過程中產生之壓力波動，能夠藉由多種不同的機制導致氣泡與微氣泡的形成。同質成核、異質成核及氣穴現象係文獻中提出的氣泡與微氣泡形成的機制。當氣體分子形成團簇並長大至一定尺寸時，同質成核導致微氣泡在整個液體中形成。當在液體中溶解的過飽和氣體突然變得不能溶解時，例如藉由壓力降低而變得不能溶解時，就會發生此現象。同質成核係罕見的，並且其非在TARC中氣泡與微氣泡形成的可能機制。異質成核被定義為在疏水性表面上發生的氣泡生長。當氣體在液體中的溶解性降低時，疏水性表面或微粒可作為氣泡與微氣泡形成之觸媒。第三種機制，即氣穴現象之特徵為：在成核點上氣泡與微氣泡的形成係藉由移動液體的壓力的突然降低而引起。異質成核與氣穴現象均係在TARC中氣泡與微氣泡形成的可能機制。

由於微氣泡具有非常小之上升速度，因此不可能藉由給予該微氣泡時間以上升到容器或室的頂部而將它們充分除去。同樣，由於氣體向液體的緩慢質量傳遞及此等微氣泡改變形狀的能力，所以經表面活性劑包覆之微氣泡在壓力下時可抵抗溶解。

因此，需要提供一種不依賴於微氣泡向液/氣界面移動而自液體，特別係含表面活性劑之液體，去除微氣泡的方法。此外，需要提供此種自該液體去除絕大多數微氣泡之方法。

【發明內容】

本發明係基於如下發現，即表面經含醯胺單體改質之多孔膜基板特別適合於過濾包括含表面活性劑之酸性TARC溶液之液體，以除去其中之微氣泡。較佳地可使用對藉由酸性液體溶液造成之降解具有抵抗力之多孔膜基板。已發現具有親水性改質表面之表面改質膜特別有益於自酸性溶液去除微氣泡，並且其在此等溶液中機械穩定。

本發明使用一種表面改質膜，其由一種平均孔徑為約0.01微米至約0.03微米之間、表面經醯胺基改質的多孔膜基板形成。該等醯胺基係來自可聚合、可交聯之含醯胺單體，其單獨包含N,N-亞甲基雙丙烯醯胺(MBAM)(交聯劑)或者包含混合有二甲基丙烯醯胺(DMAM)(單體)之N,N-亞甲基雙丙烯醯胺，其中MBAM/DMAM之重量比在約1:0至約1:4之間，較佳地在約1:1至約1:3之間。聚合MBAM的各個重複分子單元包含兩個醯胺基，而聚合DMAM的各個重複分子單元包含一個醯胺基。藉由改變MBAM/DMAM之重量比，可控制位於一聚合物主鏈上的醯胺基的濃度。因此，對於一特定的光阻劑組合物，可對膜的相對極性相互作用與非極性相互作用特徵進行控制並優化。將該MBAM/DMAM交聯劑/單體組合物與一聚合引發劑沈積在該基板多孔膜的表面上，隨後在該基板上使其原位聚合並交聯。結果，包

括該等孔表面的整個表面均被該交聯醯胺組合物改質，而形成一具有所要求之醯胺與亞甲基比率的多孔膜。

亦發現，即使當未經改質之多孔膜基板所具有之平均孔徑比本發明中所使用之表面改質多孔膜的平均孔徑小時，本發明之表面改質多孔膜組合物在從液體組合物，特別係一種包含聚合物諸如氟化聚合物以及表面活性劑諸如氟化表面活性劑的酸性水溶液中去除微氣泡方面比該未經改質的多孔膜基板更為有效。已經發現，對於酸性溶液引起的降解，此等表面改質膜與聚醯胺膜(例如耐綸66)相比更為穩定。

【實施方式】

一種使用本發明之表面改質多孔膜進行過濾的代表性TARC組合物包含一氟化表面活性劑、有時伴隨一有機聚合物的pH值在約2至3之間的酸性水溶液製劑。

依照本發明，將對藉由水溶液諸如TARC溶液引起之降解具有所要求之抵抗力之聚合多孔膜於其之整個表面上直接塗覆經聚合交聯的含醯胺單體組合物。藉由該交聯單體之接枝聚合及/或藉由其沈積作用將該單體沈積在該聚合多孔膜基板的表面上。該交聯單體在該聚合多孔膜基板上作為一直接塗層實現所要求之沈積，而不需要或不使用中間鍵接化學基團。

本文中所使用之術語"聚合多孔膜基板"意指包括由一或多種單體形成之聚合組合物。形成該多孔膜之代表性的合適聚合物包括聚烯烴類，諸如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊

烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯(UPE)(諸如彼等藉由以引用方式併入本文中的美國專利第4,778,601號與第4,828,772號之方法製備的聚合物及其類似物);聚苯乙烯或經取代之聚苯乙烯;氟化聚合物類,其包括聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯或其類似物;聚酯類,其包括聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯或其類似物;聚丙烯酸酯類;聚碳酸酯類;乙烯基聚合物類,諸如聚氯乙烯和聚丙烯腈。亦可使用共聚物,諸如丁二烯與苯乙烯之共聚物、氟化乙烯-丙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物或其類似物。一般地,該聚合多孔膜基板具有平均孔徑在約0.005至0.05微米之間,更通常地在約0.01至0.03微米之間。

必須使該可聚合單體藉由接枝及/或沈積作用聚合並交聯到該多孔膜上,從而使包括該等孔的內表面之多孔膜表面塗布上一交聯/接枝聚合物。該多孔膜的表面較佳地被全部塗布。因此,在第一步中,使用一溶劑組合物例如水與一有機溶劑之混合物清洗該多孔膜,其中該溶劑組合物不會使該多孔膜溶脹或溶解,並且可潤濕該等孔的表面。適合此目的之水-溶劑組合物包括甲醇/水、乙醇/水、丙酮/水、四氫呋喃/水或其類似物。此潤濕步驟之目的係保證隨後與該多孔膜接觸的交聯劑/單體組合物可潤濕該多孔膜的整個表面。當下文所述之試劑浴的自身可潤濕該多孔膜的整個表面時,此初步之潤濕步驟可以除去。當該試劑浴包含高濃度有機反應物,例如15重量%或更高時,此潤濕

受到影響。無論如何，所需要的是該整個多孔表面被潤濕以致該可聚合單體能潤濕該多孔膜的整個表面。

合適的可聚合交聯劑/單體組合物可單獨包括MBAM或者包括混合有DMAM之MBAM，其中MBAM/DMAM之重量比為約1:0至約1:4之間，較佳地為約1:1至約1:3之間。對於表面上包含醯胺功能化聚合物的微孔膜，其醯胺密度(AD)值可定義為： $AD = (\text{聚合物重複單元中具有或不具有取代基的醯胺數} / \text{聚合物重複單元的分子量})$ 。本發明之MBAM/DMAM重量比為1:0與1:4的表面改質膜的(AD)值分別為0.013與0.010。作為比較，由耐綸66聚合物製成的膜的(AD)值為0.009。

上文所提出之單體的合適引發劑與交聯劑在此項技術中已為吾人所熟知。該單體、聚合引發劑與交聯劑作為在與該三種反應物和該多孔膜相容之溶劑中之混合物與該多孔膜接觸，從而完成所要求之自由基聚合與交聯，而不形成顯著量的可緩慢萃取的副產物以及不形成有色產物。如果形成了易於萃取的副產物，則可藉由在該塗覆步驟之後在一合適之溶劑中實施清洗步驟而將其除去。

該可聚合單體、聚合引發劑與交聯劑所使用之特定溶劑將取決於所使用的特定反應物及取決於形成該多孔膜所使用的特定聚合物。所必須的是，該等反應物應溶解在該溶劑中並能夠在該溶劑體系中藉由自由基引發進行反應，並且該溶劑不侵蝕該多孔膜基板。因此，所使用之特定的溶劑體系將取決於所使用之反應物與多孔膜。代表性的合適

溶劑包括水或有機溶劑，諸如醇類、酯類、丙酮或與其相容之水性混合物。

一般地，該可聚合交聯劑/單體混合物存在之總濃度以該反應物溶液的重量計為約1%至約20%之間，較佳為約3%至約9%之間。該聚合引發劑存在之量以該可聚合交聯劑/單體混合物之總重量計為約0.25重量%至約2.5重量%之間，較佳為0.75重量%至1.75重量%之間。

任何用於引發自由基聚合的習知能源，諸如熱、紫外光、伽瑪輻射、電子束輻射或其類似能源均可使用。例如，當藉由熱引發自由基聚合時，將該反應物溶液與該多孔膜加熱到至少約60°C之溫度，以及至多溶液中發生不合需要之整體聚合或該溶劑開始沸騰之溫度。例如，當使用一水性溶劑體系時，合適之溫度一般在約80°C至約95°C之間，較佳為約88°C至約92°C之間。該聚合反應須實施一段時間以確保該多孔膜的整個暴露表面均被包覆上該沈積的聚合物組合物而不會堵塞該膜中的孔。合適的反應時間一般為約0.1至約30分鐘之間，較佳地為約1至約2分鐘之間。將該多孔膜浸入溶液中時反應可以實現。然而，此將導致該單體在整個溶液中的聚合。較佳的是，用該反應物溶液浸透該多孔膜並在該溶液外部實現反應，從而不浪費單體。因此，該反應可以分批地或連續地進行。當以連續方法操作時，用該反應物溶液浸透一片多孔膜，隨後將其傳送至一反應區，在該反應區其被暴露於能量下以實現該聚合反應。

本發明中使用之表面改質多孔膜的平均異丙醇(IPA)泡

點(或如在ASTM方法F316-80中所描述的平均IPA流動孔隙壓力)與Dev膜之比較如下: Optimizer Dev(目錄號CWUZ16EL1, Mykrolis公司)=50 psi, UPE(0.03微米)DMAM/MBAM 1:1 = 85 psi。本發明中使用之該等表面改質膜具有大於50 psi之IPA泡點。IPA泡點提供多孔膜藉由尺寸排除去除滯留微粒之能力的良好量度。

本發明有關自液體去除微氣泡之方法。本發明尤其有關藉由過濾自液體去除微氣泡之方法。

如下實例對本發明進行舉例說明而並不希望對其進行限制。

實例 1

選擇數種過濾膜用於基於對氣泡形成機制及經表面活性劑穩定的微氣泡行為的知識的研究。測試具有一定範圍之微粒滯留(從0.02微米至0.1微米)及表面能(疏水性或親水性)之膜候選者在TARC流體中降低微氣泡水平的能力。進行兩組試驗以確定滯留等級及表面能如何影響該液體中的微氣泡水平。

使用購自美國麻薩諸塞州Billerica市Mykrolis公司的IntelliGen® 2分配系統與購自美國新澤西州Somerville市Clariant公司的AZ Aquatar® TARC進行實驗室實驗。在該分配線上安裝有一台購自美國哥倫比亞州Boulder市Particle Measuring Systems (PMS)公司的Particle Measuring Systems Liquilaz® SO₂光學微粒計數器。該等過濾器塗有該TARC, 並且連續地進行該分配程序直到微粒計數達到穩定。

微粒計數結果顯示微氣泡水平隨著過濾介質滯留性能的增強而降低。微粒計數包括尺寸大於0.2微米的所有計數。除0.1微米的中空纖維UPE之外，所有被檢測的膜均為平板式褶狀膜。該資料顯示過濾介質之滯留效率對穩定狀態的微氣泡水平具有很大的影響。最低的微氣泡水平藉由0.02微米的UPE親水性膜提供。

該資料顯示藉由該光學微粒計數器檢測到之大多數"微粒"係氣泡而並非微粒，因為在對數-對數軸上所作的微粒分佈圖不為線性。用累積微粒計數對微粒尺寸作圖。當僅存在微粒時，在對數-對數軸上作圖時累積微粒計數資料形成一斜率為-2至-3.5的線性曲線。微粒計數資料顯示為一膝狀彎曲及/或一更低的斜率時，表明存在微氣泡。本實驗中採集的資料同時具有這兩種特徵。

建立一再循環試驗台以測量流體被停滯放置一段時間之後多種類型過濾介質下游的微氣泡水平。在"樣品過濾器"位置順次安裝一疏水性(低表面能)UPE過濾器(LHVD)及一親水性(高表面能)UPE(PCM)過濾器。該PCM表面使用MBAM:DMAM之重量比為1:0進行改質，且使用上述0.02微米UPE多孔膜基板製備。在該測試過濾器之下游安裝一台購自日本東京Rion有限公司的Rion KL-20光學微粒計數器(OPC)以檢測微氣泡。該泵一直運轉直到微粒計數達到穩定，在該計數點將泵關閉。兩小時後，重新啓動該泵並測量該過濾器下游的微粒計數。

氣泡形成的異質成核機制顯示疏水性材料可作為微氣泡形成的成核點。對於該疏水性過濾器，在流動恢復後微粒計數資料顯示一巨大的尖峰。對於該親水性過濾器此尖峰則大大減弱，並且微粒計數迅速降低至低水平。

0.02微米標稱的親水性UPE膜在穩定狀態下及流動中斷之後可提供最低的微氣泡水平。將該膜裝入該0.02微米IMPACT Plus PCM過濾器裝置中。

將所檢測的過濾器類型安裝在一半導體生產線上以設法減少頂部抗反射塗層膜中的缺陷。該實驗之目的係找出可提供最低缺陷水平的過濾器類型並確定降低的晶圓級缺陷與藉由光學微粒計數器所測量的較低的微氣泡水平是否相關。

將該等過濾器安裝在一使用AZ Aquatar TARC的RDS分配系統中。將該等過濾器安裝並進行底塗。使用一購自美國加利福尼亞州San Jose市KLA-Tencor公司的KLA-Tencor AIT 2分析塗覆有TARC的晶圓的缺陷。缺陷減少之趨勢顯示，過濾介質的滯留效率與表面能對晶圓級缺陷具有顯著的影響。在該IMPACT Plus裝置中的0.02微米PCM膜能夠令人滿意地降低該TARC膜中的缺陷水平。該過濾器之使用導致：與0.04微米耐綸膜相比缺陷減少57%；與0.1微米耐綸膜相比缺陷減少85%；與0.1微米中空纖維UPE(未經改質)相比缺陷減少88%。

在第二條半導體生產線中，將0.05微米之IMPACT Plus LHVD(未經改質的UPE)與0.02微米之IMPACT Plus PCM多

孔膜同時進行測試，其中後者為一種購自美國加利福尼亞州 Sunnyvale 市 Japanese Scientific Rubber 公司 (JSR)、帶有 NFC 540 TARC 的半導體晶圓處理設備。使用購自美國加利福尼亞州 San Jose 市 KLA-Tencor 公司的 KLA-Tencor SP1 測量晶圓級缺陷。結果證明該 0.02 微米之 IMPACT Plus PCM(經表面改質)在兩方面比 0.05 微米之 IMPACT LHVD 有所改良。該 PCM 過濾器使缺陷計數減少 50% 並且消除了缺陷水平中隨機尖峰的出現。表 2 包含得自本評估之資料。

表 2-藉由 SP1 測量的 TARC 膜中的晶圓級缺陷資料

過濾器名稱	平均缺陷水平	周期性尖峰
0.05 微米 IMPACT LHVD	60-70 缺陷/晶圓	250 缺陷/晶圓
0.02 微米 IMPACT Plus PCM	30-40 缺陷/晶圓	無

該資料顯示出選擇一種親水性、高滯留性過濾介質用於 TARC 過濾的重要性。該 0.02 微米 IMPACT Plus PCM 可提供最低的晶圓上的缺陷水平並且防止在頂部抗反射塗層中於缺陷水平中隨機尖峰的出現。

實例 2

藉由 Mykrolis 公司生產的疏水性微孔 UPE 膜(目錄號為 CWAY01)製備一種表面改質的 UPE 膜。該膜之標稱平均孔徑為 0.03 微米，平均厚度為 42 微米。

將該疏水性的0.03微米UPE膜展開並使其通過一膜表面處理，以連續使用防止空氣閉鎖在該孔隙中之異丙醇(IPA)以及隨後之20重量%己二醇與80重量%水溶液進行預潤濕。

該膜在該己二醇/水溶液中浸透後，再將其浸入包含0.3重量% Irgacure 2959 (Ciba Specialty Chemical AG)、10重量%丙酮、3.5重量% N,N-亞甲基雙丙烯醯胺及86.2重量%水的可聚合單體與交聯劑之混合物溶液中。將該經單體潤濕的膜夾在聚乙烯(PE)膜片之間，然後將該膜的兩側面暴露於UV燈 "Fusion H bulb type" 下，共用4盞UV燈，隨後用水沖洗、乾燥並捲繞在芯體上。

檢測所得膜的水潤濕性、水流速、平均異丙醇(IPA)泡點及膜厚度。結果為：水潤濕時間(秒)：0.1秒；水流速(毫升/分/平方厘米)在13.5 psi壓差及21°C下為1.2；厚度為42微米；平均IPA泡點(ASTM方法F316-80)為85 psi。

實例3

藉由使用一種包含4% MBAM、4% DMAM、10%丙酮與0.75% Irgacure的單體溶液重複實例2。所得之膜具有如下性質：

水潤濕時間(秒)：0.1秒；水流速(毫升/分/平方厘米)在13.5 psi壓差及21°C下為1.2；厚度為42微米；平均1 IPA泡點(ASTM方法F316-80)為86 psi。

實例4

本實例提供本發明之複合多孔膜與一種0.04微米多孔耐綸66膜及一種包含0.05微米UPE(Dev)之基板之複合膜的比較。

表 3

膜	單體:交聯劑 (重量比)	離子交換容量 (IEC) ^{***} 陽離子交換(奈 莫耳/平方厘米)	離子交換容量 (IEC) ^{***} 陰離子交換(奈 莫耳/平方厘米)
DEV	3:1	18.5	20.2
實例2	0:1	17.8	10.6
實例3	1:1	17.7	13.1
0.04微米耐綸66 Pall Corporation 目錄號 MCD 924UNDEJ	N/A	18.8	14.4

註：該陽離子與陰離子之交換容量(iec)藉由一滴定方法使用METTLER TOLEDO-DL58自動滴定器測量。分別使用氫氧化鈉與硝酸銀溶液作為試劑以確定該陽離子與陰離子的iec。

表 4

膜	在表面聚合物重複單元中的 煙X與醯胺-(CO-NR')-的比率	使用10重量%甲醇/水 溶液的膜潤濕時間
DEV	2.9:1	<1秒
實例2	2.5:1	<1秒
實例3	2.8:1	<1秒
0.04微米耐綸66	5.0:1	<1秒

X = -CH₂- 或 CHR- 或 -CH₃

R'H 或 CH₃

實例 5

本實例提供本發明之複合多孔膜與一種0.04微米多孔耐綸66膜及一種包含0.05微米 UPE(Dev)之基板之複合膜的比較。

表 5

膜	單體:交聯劑 (重量比)	離子交換容量 (IEC) *** 陽離子交換(奈莫耳/平方厘米)	離子交換容量 (IEC) *** 陰離子交換(奈莫耳/平方厘米)
DEV	3:1	18.5	20.2
實例2	0:1	17.8	10.6
實例3	1:1	17.7	13.1
0.04微米耐綸66 Pall Corporation 目錄號 MCD 924UNDEJ	N/A	18.8	14.4

註：該陽離子與陰離子交換容量(iec)藉由一滴定方法使用 METTLER TOLEDO- DL58自動滴定器測量。分別使用氫氧化鈉與硝酸銀溶液作為試劑以確定該陽離子與陰離子的 iec。

表 6

膜	在表面聚合物重複單元中的煙X與醯胺-(CO-NR')-的比率	使用10重量%甲醇/水溶液的膜潤濕時間
DEV	2.9:1	<1秒
實例2	2.5:1	<1秒
實例3	2.8:1	<1秒
0.04微米耐綸66	5.0:1	<1秒

X = -CH₂- 或 CHR- 或 -CH₃

R' H 或 CH₃

五、中文發明摘要：

本發明提供一種藉由利用複合多孔膜過濾自液體去除微氣泡之方法，其中該複合多孔膜係由一平均孔徑在約0.01至0.03微米之間的多孔聚合膜形成，在該多孔聚合膜上直接塗覆有一由視情況包含二甲基丙烯醯胺(DMAM)之N,N-亞甲基雙丙烯醯胺(MBAM)得到的交聯聚合物。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種物品，其包含：

一多孔膜，該膜之表面藉由沈積在該膜表面上的一或多種單體的聚合反應改質為親水性，該表面改質膜的相對極性相互作用與非極性相互作用特徵可自一與該改質膜相接觸的液體中去除微氣泡。

2. 如請求項1之物品，其中該等表面改質膜對於降解係機械穩定。

3. 如請求項1之物品，其中該膜的相對極性與非極性相互作用特徵係藉由在該改質表面中的醯胺基與亞甲基的濃度進行控制。

4. 如請求項1之物品，其中該改質膜被裝入一過濾裝置中。

5. 一種複合多孔膜，其包含：

一具有約0.005至約0.05微米之間的孔的聚合多孔膜基板，該基板之表面經醯胺基改質，該等醯胺基係來自一沈積在該多孔基板表面上並在該多孔基板表面上原位聚合之包含一或多種醯胺單體的可聚合組合物。

6. 如請求項5之複合多孔膜，其中該可聚合組合物包括N,N-甲基雙丙烯醯胺(MBAM)、二甲基丙烯醯胺(DMAM)或其MBAM/DMAM重量比在約1:0至約1:4之間的組合物。

7. 如請求項5之複合多孔膜，其中該可聚合組合物包括一引發劑。

8. 如請求項5之複合多孔膜，其中該基板為超高分子量聚乙烯。

9. 如請求項5之複合多孔膜，其中該基板為聚四氟乙烯。
10. 如請求項5之複合多孔膜，其具有大於50 psi之平均IPA泡點。
11. 如請求項5之複合多孔膜，其中醯胺與亞甲基之比率控制該膜的極性與非極性相互作用特徵。
12. 一種自液體中去除微氣泡之方法，其包含使用一由第一聚合物形成的平均孔徑在約0.01至0.03微米之間的複合多孔膜基板過濾該液體，該基板之全部表面上直接用交聯的第二聚合物進行塗覆，其中該第二聚合物係由藉由自由基引發劑及包含視情況混合有二甲基丙烯醯胺(DMAM)的N,N-亞甲基雙丙烯醯胺(MBAM)的單體組合物於原位聚合之單體所形成，該單體組合物在該基板上進行原位交聯，該複合多孔膜與該多孔膜基板具有本質上相同的多孔構造。
13. 如請求項12之方法，其中該第一聚合物為超高分子量聚乙烯。
14. 如請求項12之方法，其中該第一聚合物為聚四氟乙烯。
15. 如請求項12之方法，其中該液體為一酸性的頂部抗反射塗層。
16. 如請求項12之方法，其中該液體包含一表面活性劑。
17. 如請求項16之方法，其中該液體包含一氟聚合物。
18. 如請求項16之方法，其中該液體包含一氟聚合物及一表面活性劑。

19. 如請求項16之方法，其中該表面活性劑為一氟化表面活性劑。
20. 如請求項18之方法，其中該表面活性劑為一氟化表面活性劑。
21. 一種自液體中去除微氣泡之方法，其包含：使用一具有醯胺與亞甲基之比率的多孔膜過濾該液體，其中該比率可控制該膜的極性與非極性相互作用特徵。
22. 如請求項21之方法，其尚包含在一旋轉晶圓上分配該液體之步驟。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)