

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97132818

※申請日期：97年08月27日

※IPC分類：603F 7/039, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 正型光阻組成物

(英) Positive-type resist composition

270/22, (2006.01)

270/76, (2006.01)

603F 7/039, (2006.01)

H01L 21/027, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 中央硝子股份有限公司

(英) CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 皿澤 修一

(英) 1. SARASAWA, SHUICHI

地址：(中) 日本國山口縣宇部市大字沖宇部五二五三番地

(英) 5253, Oaza Okiube, Ube-shi, Yamaguchi-ken, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 磯野 芳美

(英) ISONO, YOSHIMI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 喬德瑞 強納森

(英) JODRY, JONATHAN JOACHIM

國籍：(中) 瑞士

(英) SWITZERLAND

3. 姓名：(中) 成塚 智

(英) NARIZUKA, SATORU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 山中 一廣

(英) YAMANAKA, KAZUHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/08/30 ; 2007-223744 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/08/30 ; 2007-223744 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎含氟聚合物化合物、使用該含氟聚合物化合物之正型光阻組成物、和藉由該含氟聚合物化合物形成圖案之方法。

【先前技術】

如果光阻圖案的剝落或凹陷發生，則不可能形成半導體積體電路的精細圖案。因此，在光阻膜和基材之間必需具有黏著性。

作為一種改良光阻膜和基材之間的黏著性之方法，有一提議為將親水性內酯環(例如，2-酮基形式之 γ -丁內酯或3-酮基形式之 γ -丁內酯)引入構成光阻之聚合物化合物中。此外，有一提議為將包含親水極性基之聚合單元例如羧基(日本專利申請公開案 2006-065071)或羥基引入聚合物中，作為改良光阻膜的黏著性之方法。

具六氟異丙醇基之聚合物(其包含羥基)可提供一種具有優異透明性和顯影性質及較佳光阻圖案之光阻組成物。然而，有其中不可能形成精細光阻圖案之問題，因為由於顯影溶液滲入光阻膜和基材之間的界面內而發生圖案凹陷。使用羧基之方法可改良鹼溶解度和對基材之黏著性。然而，因此，由於羧基的引入，聚合物的吸水性會變成太強。因此，膨脹傾向於在曝光之後在鹼顯影時發生，且在較精細的微影術中變成難以獲得穩定的圖案。此外，在增

加含羧基的聚合物中之羧基數目以加強其作用之情況中，鹼溶解度增加。然而，因此，膨脹傾向於在曝光之後在鹼顯影時發生，因為由於羧基的引入，聚合物的吸水性變成太強。此外，由於在顯影溶液滲入光阻膜和基材之間的界面內，傾向於發生圖案凹陷。此外，有提議一種具有包含羧基之單元和包含內酯環之單元二者的極性聚合物(日本專利申請公開案 2005-075859)。

因此，仍然沒有提供一種可抑制圖案本身的溶解、圖案之膨脹等、可在光阻膜和基材之間提供優異的黏著性、和可抑制圖案剝落、圖案凹陷等等的發生之光阻聚合物。

作為在 α -位置具有氟原子之羧酸化合物，已知的有 2-氟苯基乙酸和其酯(參見日本專利申請公開案 1-242551)和 2,2-二氟-3-羥基-3-苯基丙酸乙酯(參見 Tetrahedron Letters, 第 25 冊, 第 22 號, 第 2301-2302 頁, 1984)。

【發明內容】

發明概述

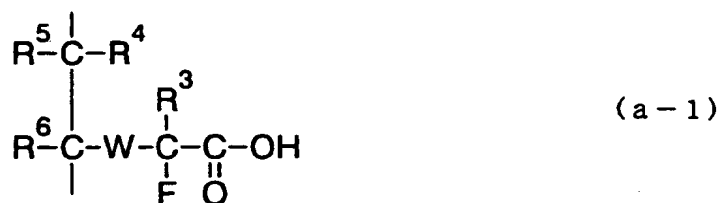
本發明的工作解決上述先前技藝問題。事實上，本發明之一目的為提供(a)一種組成光阻組成物之含氟聚合物化合物，該光阻組成物可用於藉由使用 300 奈米或更短之高能射線或電子束形成圖案、和可解決曝光之後由於鹼顯影的膨脹之問題、和由於顯影溶液滲進光阻膜和基材之間的界面而圖案剝落或圖案凹陷之問題；(b)一種使用含氟聚合物化合物之正型光阻組成物；(c)一種使用該組成物之精細

光阻圖案；和(d)一種有效率地形成該光阻圖案之方法。

本發明人已對含氟聚合物化合物進行研究，該含氟聚合物化合物構成可用於藉由使用 300 奈米或更短之高能射線或電子束而形成圖案的化學擴大正型光阻組成物，且該含氟聚合物化合物包含具有羧基的重複單元，用於改良形成圖案時之光阻膜的溶解度或膨脹及對基材之黏著性。因此，我們已經發現藉由將在羧基的 α -位置具有氟原子之重複單元引入含氟聚合物化合物，光阻膜溶解而沒有膨脹，且對基材之黏著性是優異的，因而不引起圖案之凹陷，且形成原先設計的圖案。

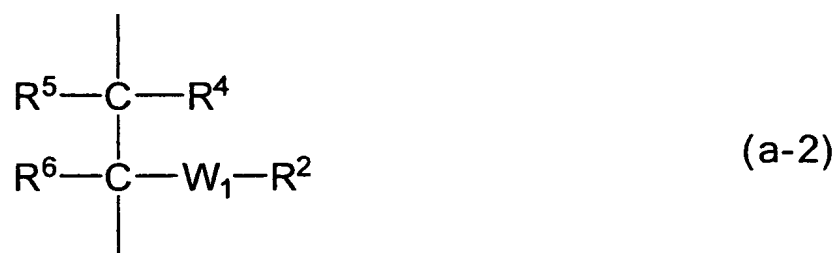
根據本發明，提供一種含氟聚合物化合物，其包含：

以式(a-1)表示之第一重複單元，



其中 R^3 表示氟原子或含氟烷基，W 表示二價連接基， R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立地表示氫原子、氟原子或單價有機基團，及 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W 中之至少二者可組合而形成環狀結構，及

以式(a-2)表示之第二重複單元，



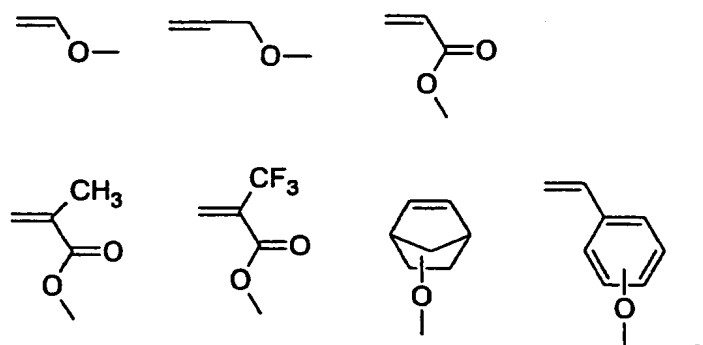
其中 R^2 表示酸不安定的保護基， W_1 表示二價連接基， R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立地表示氫原子、氟原子或單價有機基團，及 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W_1 中之至少二者可組合而形成環狀結構，

其中該含氟聚合物化合物具有 1,000 至 1,000,000 之重量平均分子量。

包含在式 (a-1) 中且以式 (9-1) 表示之部分的結構，

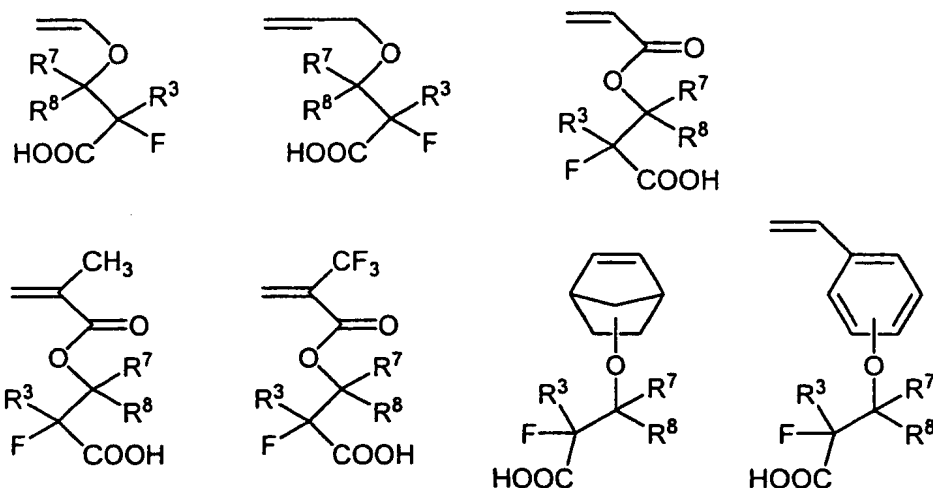


可具有藉由選自由下列基團所組成之群組的基團之可聚合雙鍵的裂解而獲得之結構，



在第一重複單元中，W 可表示二價連接基，而其係選自由單鍵、 $-(CR^7R^8)_n-$ （其中 n 表示 1-10 的整數， R^7 和 R^8 各自獨立地表示單價有機基團，及 R^7 和 R^8 可組合而形成一環）、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、二價脂環烴基、二價芳烴基、硫醚基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、和這些的組合所組成之群組。

第一重複單元可具有藉由選自由下列化合物所組成之群組的化合物之可聚合雙鍵的裂解而獲得之結構，



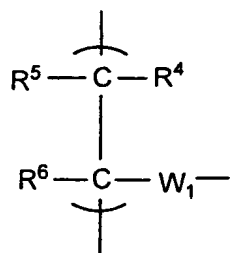
其中 R^3 表示氟原子或三氟甲基， R^7 表示氫原子或直鏈、支鏈或環烷基或氟烷基， R^8 表示直鏈、支鏈或環烷基或氟烷基，和 R^7 和 R^8 可組合而形成一環。

在上述七個式中， R^7 和 R^8 可各自獨立地表示 C_1-C_4 直鏈或支鏈烷基或氟烷基或 C_3-C_{10} 環烷基或氟烷基，或 R^7 和 R^8 鍵結在一起而形成 C_4-C_8 脂環烴基。

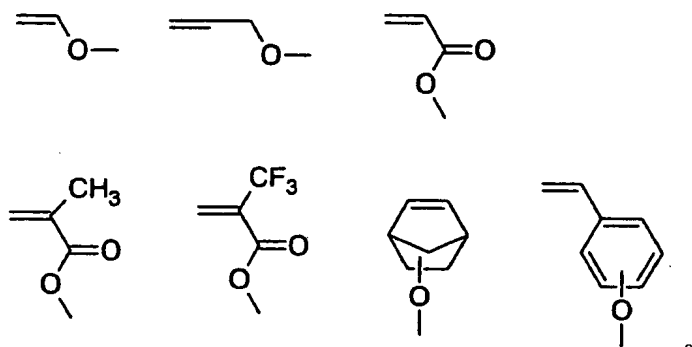
在上述七個式中， R^7 可表示氫原子或選自由甲基、乙基、丙基、丁基、環戊基、環己基、降莖基、金剛烷基、

三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1-(三氟甲基)乙基、和 3,3,3-三氟丙基所組成之群組的單價有機基團，及 R^8 可表示選自由甲基、乙基、丙基、丁基、環戊基、環己基、降莧基、金剛烷基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1-(三氟甲基)乙基、和 3,3,3-三氟丙基所組成之群組的單價有機基團。或者 R^7 和 R^8 可鍵結在一起而形成環戊基、環己基或環庚基。

包含在式 (a-2) 中且以下式表示之部分的結構，



可具有藉由選自由下列基團所組成之群組的基團之可聚合雙鍵的裂解而獲得之結構



在第二重複單元中， W_1 可表示二價連接基，而其係選自由單鍵、 $-(CR^7R^8)_n-$ (其中 n 表示 1-10 的整數， R^7 和 R^8 各自獨立地表示單價有機基團，及 R^7 和 R^8 可組合而形成一環)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、二價脂

環烴基、二價芳烴基、硫醚基、酯基、鹽胺基、磺鹽胺基、胺基甲酸酯基、脲基、和這些的組合所組成之群組。

在第二重複單元中， R^2 為選自由 $R^{11}-O-C(=O)-$ 、 $R^{11}-O-CH(R^{12})-$ 、 $CR^{13}R^{14}R^{15}-$ 、 $SiR^{13}R^{14}R^{15}-$ 、和 $R^{11}-C(=O)-$ 所組成之群組的單價有機基團，其中 R^{11} 表示烷基、脂環烴基、或芳基； R^{12} 表示氫原子、烷基、脂環烴基、烯基、芳烷基、烷氧基，或芳基； R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自獨立地表示烷基、脂環烴基、烯基、芳烷基、或芳基；及 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 中之至少二者可組合而形成一環。

含氟聚合物化合物可另外包含第三重複單元，而其係衍生自選自由丙烯酸酯類、含氟丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、含氟甲基丙烯酸酯類、苯乙烯化合物、含氟苯乙烯化合物、乙烯醚類、含氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚類、丙烯鹽胺類、甲基丙烯鹽胺類、乙烯酯類、烯丙酯類、烯烴類、含氟烯烴類、降莖烯化合物、含氟降莖烯化合物、二氧化硫、和乙烯基矽烷類所組成之群組的可聚合單體。

該第一重複單元的含量為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-70 莫耳%。

該第一和第二重複單元的含量分別為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-70 莫耳%和 0.1-99.9 莫耳%。

該第一、第二和第三重複單元的含量分別為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-70 莫

耳 %、0.1-99.9 莫耳 % 和 0-60 莫耳 %。

根據本發明，有提供一種正型光阻組成物，其包含含氟聚合物化合物；藉由曝光產酸之酸產生劑；及溶劑。

一種正型光阻組成物，其包含含氟聚合物化合物；藉由曝光而產生酸之酸產生劑；及溶劑。

根據本發明，有提供一種形成圖案之方法，其包含下列步驟：

(a) 將正型光阻組成物塗覆在基材上以形成光阻膜；

(b) 透過光罩將光阻膜曝光於具有波長 300 奈米或更短之高能射線或電子束；

(c) 加熱該經曝光之光阻膜；及

(d) 將經加熱之光阻膜顯影。

步驟(b)可藉由將光阻膜曝光於高能射線而進行，而該高能射線為近紫外線、真空紫外線、極短紫外線、或軟 X 射線。

根據本發明，有提供一種電子裝置，其包含藉由上述方法而形成之電路圖案。

詳細說明

在說明和申請專利範圍中，烷基定義為包含直鏈、支鏈和環烷基。環烷基定義為脂環基或脂環烴基之一部分。低級烷基和其他基團中之“低級”術語係指 1-4 之碳原子數。然而，對於環烷基之“低級”的術語係指具有 3-10 之碳原子數的環狀結構者，環烷基可具有低級烷基(例如，

甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、降莖基、和金剛烷基) 作為取代基。以下，當舉例具有異構物之化合物時，為了簡化，只揭示其典型名稱且結構，但其被定義為包括其全部異構物。

藉由本發明之含氟聚合物化合物可能製備一種正型光阻組成物，其對具有 300 奈米或更短波長之高能射線，例如近紫外線(例如，KrF 激生分子雷射(波長：248 奈米))、真空紫外線(例如，ArF 激生分子雷射(波長：193 奈米))、極短紫外線或軟 X 射線、或電子束敏感。因為本發明之光阻組成物提供顯影時沒有膨脹且沒有圖案凹陷之精細圖案，所以其極佳甚至可被使用於未來預期具有更細尺寸之積體電路裝置的製造中。

在下文中，本發明藉由該等體系詳細舉例說明。然而，本發明不被限制於該等體系。熟習該項技術者可根據下列體系合適地進行修正、改良或類似物而沒有脫離本發明的要點，且該等修正、改良或類似物係在本發明之範圍中。

含氟聚合物化合物

含氟聚合物化合物為一種樹脂，其可藉由酸之作用在鹼顯影溶液中增加溶解速度，及具有可藉由酸之作用而分解且變成鹼溶性的基團(酸分解基)。酸分解基之中，離去部分係指酸不安定的保護基。

將酸不安定的保護基引入含氟聚合物化合物(其構成

光阻組成物的主要成份)之目的為藉由提供酸不安定的保護基而提供正型光敏度，以在曝光於具有波長 300 奈米或更短之高能射線(例如，激生分子雷射之近紫外線或真空紫外線、極短紫外線、和軟 X 射線)或電子束之後，顯示光阻在鹼水溶液中之溶解度。可能藉由改變酸不安定的保護基之類型或酸不安定的保護基對穩定基(也就是，其基之端基不為後文稱為 R^2 之酸不安定的保護基)的比率而可能改變和調整聚合物端基的極性。因此，可能合適地調整在溶劑中的溶解度、在基材上之塗佈性、表面張力、酸產生劑之分散性、酸擴散率等等。分子中具有很多的氟原子之本發明含氟聚合物化合物可改良光阻膜對具有 300 奈米奈米或更短波長的光之透明性。反之，具有環狀結構者可提供具有例如抗蝕刻性和高玻璃轉移點的特性之光阻膜。因此，對於不同目的可能使用具有不同的聚合物化合物之分子結構。

如上所述，含氟聚合物化合物，除了第一和第二重複單元以外，可進一步包含第三重複單元。

第一重複單元經由以式(1)表示之含氟化合物(第一單體)的可聚合雙鍵之裂解而形成含氟聚合物化合物之骨架，



其中 R^1 表示包含可聚合雙鍵之基團，及 R^3 和 W 如式 (a-1) 中所定義。在本說明書中，可聚合雙鍵係指具有可聚合性之碳-碳雙鍵。第二重複單元透過具有可聚合雙鍵和酸不安定的保護基二者之第二單體的可聚合雙鍵之裂解形成含氟聚合物化合物之骨架。作為任意重複單元之第三重複單元可透過與第一和第二單體不同之單體的可聚合雙鍵之裂解而形成含氟聚合物化合物之骨架。

第一、第二和第三重複單元在含氟聚合物化合物中之相對量可合適地設定以調整光阻之抗乾式蝕刻性、光阻之鹼(標準)顯影溶液適合性、光阻對基材之黏著性、和其他一般光阻性質例如解析度、耐熱性和敏感度。

第一重複單元的含量可為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-70 莫耳%，較佳為 1-60 莫耳%，更佳為 5-40 莫耳%。第二重複單元的含量可為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-99.9 莫耳%，較佳為 1-90 莫耳%，更佳為 5-80 莫耳%。第三重複單元的含量可為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0-60 莫耳%，較佳為 1-50 莫耳%，更佳為 5-40 莫耳%。如果第一重複單元小於 0.1 莫耳%，顯影時會發生例如膨脹或圖案凹陷之問題。因此，不能形成精細圖案。如果其大於 70 莫耳%，在顯影時可能變成難以調整溶解度。

本發明之含氟聚合物化合物之藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 而測定的重量平均分子量。可為 1,000-1,000,000，

較佳為 2,000-500,000，如果其小於 1,000，光阻膜可能變成強度不足。如果其大於 1,000,000，在溶劑中之溶解度可能變成太低。因此，可能變成難以獲得平坦光阻膜。分散性 (M_w/M_n ，其中 M_w 表示重量平均分子量，和 M_n 表示數量平均分子量) 較佳為 1.01-5.00，更佳為 1.01-4.00，特佳為 1.01-3.00，最佳為 1.10-2.50。

不特別地限制聚合含氟化合物之方法，只要其為一般所用的方法。較佳的是使用自由基聚合作用或離子聚合作用。在一些情況中，可能使用配位陰離子聚合作用、活陰離子聚合作用、陽離子聚合作用、開環歧化聚合作用、伸乙烯聚合作用或乙烯基加成聚合作用。

自由基聚合作用可藉由已知聚合方法，例如總體聚合作用、溶液聚合作用、懸浮聚合作用或乳液聚合作用，在自由基聚合引發劑或自由基引發源存在下，利用批式、半連續或連續操作進行。

不特別地限制自由基聚合引發劑。其例子為偶氮化合物、過氧化合物和氧化還原化合物。特別地，較佳例子包括偶氮雙丁腈、過氧異丁酸第三丁酯、二-第三丁基過氧化物、異-丁醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、過琥珀酸、二桂醯基過氧化物、過氧二碳酸二正丙酯、單碳酸第三丁基酯過氧烯丙酯、過氧化苯甲醯基、過氧化氫、和過氧硫酸銨。

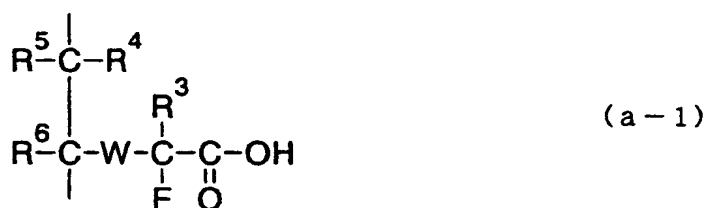
不特別地限制聚合反應中所用之反應容器。此外，聚合溶劑可使用於聚合反應中。作為聚合溶劑，不干擾自由

基聚合作用者為較佳。代表溶劑為酯溶劑，例如乙酸乙酯和乙酸正丁酯；酮溶劑，例如丙酮和甲基異丁基酮；烴溶劑，例如甲苯和環己烷；及醇溶劑，例如甲醇、異丙醇和乙二醇單甲醚。此外，也可能使用例如水、醚類、環醚類、氟烴類、和芳烴類之溶劑。這些溶劑可單獨使用或以至少二種類型之組合使用。此外，也可伴隨使用分子量調整劑例如硫醇。視自由基聚合引發劑或自由基聚合引發源而合適地改變聚合反應之反應溫度。一般，20-200℃為較佳。特別地，30-140℃為較佳。

藉由再沈澱、過濾、在減壓下加熱蒸餾、或類似物可能從所得含氟聚合物化合物之溶液或分散液除去有機溶劑或水。

第一重複單元

如上所述，第一重複單元係以式(a-1)表示。



其中 R^3 表示氟原子或含氟烷基， W 表示二價連接基， R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立地表示氫原子、氟原子或單價有機基團，及 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W 中之至少二者可組合而形成環狀結構，且其特徵在於經由可聚合雙鍵之裂解所形成之鏈骨架係經由二價連接基 W 鍵結至羧基(COOH)，及其

特徵在於此羧基經由 α -位置碳而鍵結至二價連接基 W，且此 α -位置碳與氟原子和氟原子或含氟烷基 R^3 鍵結。

雖然此含氟烷基不特別地限制，但其可具有 1-12，較佳為 1-3 之碳原子數。其例子包括三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、正-七氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、3,3,3-三氟丙基、和六氟異丙基。 R^3 更佳為氟原子或三氟甲基。

第一重複單元之二價連接基 W 可選自單鍵、 $-(CR^7R^8)_n-$ (其中 n 表示 1-10 的整數， R^7 和 R^8 各自獨立地表示單價有機基團，及 R^7 和 R^8 可組合而形成一環)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、二價脂環烴基、二價芳烴基、硫醚基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、和這些的組合。

二價脂環烴基可為一種藉由從脂環化合物(例如，降莖烷和金剛烷)除去二個氫原子而獲得之基。二價芳烴基可為一種藉由從芳族化合物(例如，苯)除去二個氫原子而獲得之基。

連接基 W 作為上述基團之組合可為 $-(CR^7R^8)_m-C(=O)-O-(CR^7R^8)_n-$ 或 $-(CR^7R^8)_m-O-(CR^7R^8)_n-$ ，其中 m 和 n 各自獨立地表示 0-10 的整數，m 較佳為 0，n 較佳為 1，及，當 R^7 和 R^8 各自有複數個數目時，他們可為相同或不同。

不特別地限制經取代的亞甲基 $-CR^7R^8-$ 之單價有機基團 R^7 或 R^8 。其可為氫原子、烴基、或選自烷基、脂環烴基、經取代之烷基、烷氧基、芳基、和縮合多環芳基之

C_1-C_{30} 單價有機基團。這些單價有機基團可具有氟原子、氧原子、硫原子、氮原子、及/或碳-碳雙鍵。基團 R^7 和 R^8 之各個 R^7 之間、各個 R^8 之間、及 R^7 和 R^8 之間彼此可為相同或不同。 R^7 和 R^8 可組合而形成一環。此環較佳為脂環烴基。

作為 R^7 或 R^8 之烷基可為具有 1-30 個，較佳為 1-12 個之碳數者。例如，可能列舉甲基、乙基、正-丙基、異-丙基、正-丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、第三丁基、正-戊基、異-戊基、1,1-二甲基丙基、1-甲基丁基、1,1-二甲基丁基、正-己基、正-庚基、異-己基、正-辛基、異-辛基、2-乙基己基、正-壬基、正-癸基、正-十一烷基、和正-十二烷基。這些之中，低級烷基為較佳。特佳者為甲基、乙基、正-丙基、和異-丙基。

作為 R^7 或 R^8 的經取代之烷基的例子包括其中烷基之至少一個氫原子已被 C_1-C_4 烷氧基、鹵素原子、醯基、醯氧基、氰基、羥基、羧基、烷氧羰基、硝基、或類似物置換者。其中烷基之至少一個氫原子已被氟原子置換之氟烷基為較佳。經取代之烷基的特定例子包括低級氟烷基例如三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、正-七氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、3,3,3-三氟丙基、和六氟異丙基。

作為 R^7 或 R^8 之烷氧基可為 C_1-C_4 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、和丁氧基。

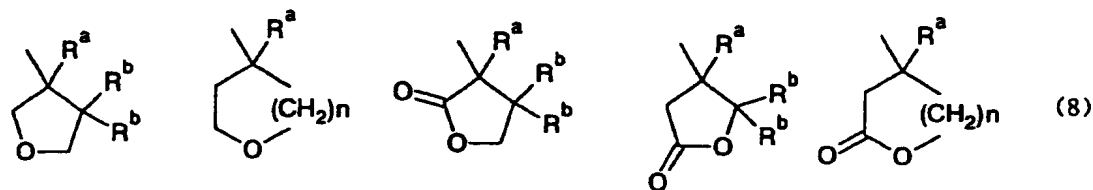
作為 R^7 或 R^8 之芳基可為 C_1-C_{30} 芳基。作為單環芳基，較佳的是使用具有 3-12，更佳為 3-6 之環碳數目者。

例子包括苯基、聯苯基、聯三苯基、鄰-甲苯基、間-甲苯基、對-甲苯基、對-羥基苯基、對-甲氧基苯基、苯基、鄰-茴香基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、2,6-二甲苯基、3,4-二甲苯基、3,5-二甲苯基、鄰-氟苯基、間-氟苯基、對-氟苯基、鄰-三氟甲基苯基、間-三氟甲基苯基、對-三氟甲基苯基、2,3-雙(三氟甲基)苯基、2,4-雙(三氟甲基)苯基、2,5-雙(三氟甲基)苯基、2,6-雙(三氟甲基)苯基、3,4-雙(三氟甲基)苯基、3,5-雙(三氟甲基)苯基、對-氯苯基、對-溴苯基、和對-碘苯基。

作為 R^7 或 R^8 之 C_1 - C_{30} 縮合多環芳基可為單價有機基團，例如茂蒽基(pentaleny)、茛基、蔡基、萸基、蒎蒽基(heptaleny)、伸聯苯基、茛萸基(indacenyl)、蒎烯蔡基、菲基、phenarenyl、菲基、蒎基、菲蒎基、蒎烯菲基(acephenanthrylenyl)、蒎蒎基(aceanthrylenyl)、聯伸三苯基、茛基、茛基、稠四苯基、茛基、茛基、五苯基、稠五苯基、四伸苯基、六苯基、六萸基(hexacenyl)、茛基(rubicenyl)、茛基(coronenyl)、三蔡基、七苯基、並七苯基(heptacenyl)、萸基(pyranthrenyl)、和茛基(ovaleny)。可能列舉其中這些基之至少一個氫原子已被氟原子或 C_1 - C_4 烷基或含氟烷基置換者為較佳。

作為 R^7 或 R^8 之具有 3-25 個之環原子數的單環或多環雜環基之例子包括吡啶基、呋喃基、噻吩基、吡喃基、吡咯基、噻蒎基、吡啶基、異噻啶基、異噻啶基、吡啶基、嘧啶基、pyridadiny、四氫吡喃基、四氫呋喃基、四氫硫

吡喃基、四氫硫呋喃基、3-四氫噻吩-1,1-二氧化物基，和其中至少一個環之氫原子被烷基、脂環烴基、芳基或雜環基置換之雜環基團。這些之中具有單環或多環醚環或內酯環者為較佳，例如下列，



其中 R^a 和 R^b 各自獨立地表示氫原子或 C_1-C_4 烷基，和 n 表示 2-4 的整數。

作為 R^7 和 R^8 ，簡單脂環烴基或由藉碳原子組合的簡單脂環烴基所形成之組合脂環烴基可具有單環或多環狀結構。明確地說，這些基可具有至少 3 之碳數的單環、二環、三環或四環結構。碳數較佳為 3-30，更佳為 3-25。這些脂環烴基可具有取代基。

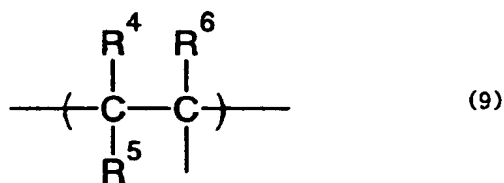
單環結構之脂環烴基具有較佳 3-12，更佳 3-7 之環碳數目。其較佳例子包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、環十二烷基、和 4-第三丁基環己基。多環結構之脂環烴基的例子包括該等具有 7-15 之環碳數者，例如金剛烷基、降金剛烷基 (noradamantyl)、十氫萘殘基、三環癸基、四環十二烷基、降蒎基、和雪松醇基。脂環烴基可為螺環，較佳為具有 3-6 之碳數。其較佳例子包括金剛烷基、十氫萘殘基、降蒎基、雪松醇基、環己基、環庚基、環辛基、環癸基、

環十二烷基、和三環癸基。這些有機基團之環碳或連接基之至少一個氫原子可獨立地被至少一個 C_1-C_{25} 烷基或經取代之烷基、羥基、烷氧基、羧基、烷氧羰基、或其中這些基之至少一個氫原子被至少一個氟原子或三氟甲基置換之基所置換。

烷基較佳為低級烷基，更佳為選自甲基、乙基、丙基、和異丙基之烷基。經取代之烷基可具有例如羥基、鹵素原子或烷氧基之取代基。烷氧基可為 C_1-C_4 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。烷氧羰基可為甲氧羰基、乙氧羰基、或異丙氧羰基。

明確地說，連接基 W 可為單鍵、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 、 $-C(=O)-O-CR^7R^8-$ 、或 $-C_6H_4-O-CR^7R^8-$ 。在此， R^7 和 R^8 各自較佳且獨立地為氫原子、氟原子、烷基、經取代之烷基、或脂環烴基。這些基之至少一個氫原子可被至少一個氟原子置換。這些例子之中，更佳者為 $-C(=O)-O-CR^7R^8-$ 或 $-C_6H_4-O-CR^7R^8-$ ，其中 R^7 和 R^8 各自獨立地為氫原子或低級烷基。

含氟聚合物化合物之結構係衍生自包含可聚合雙鍵的基團，如下式(9)所示：



其中 R^4 和 R^6 各自獨立地為氫原子、烷基或脂環烴基，和 R^5 表示氫原子、氟基、鹵素原子、或烷基。

此烷基可為具有 1-4 之碳原子數的經取代或未經取代之烷基。烷基的例子包括甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、異丁基、第二丁基、和第三丁基。烷基可具有例如 C_1 - C_4 烷氧基、鹵素原子、醯基、醯氧基、氟基、羥基、羧基、烷氧羰基、或硝基之取代基。

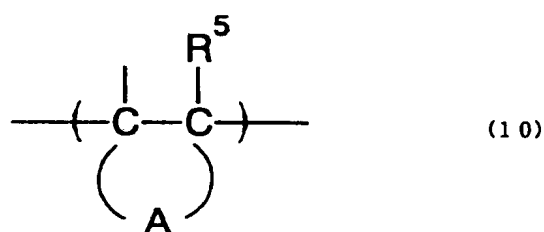
以(1)式表示之含氟化合物之包含可聚合雙鍵基 R^1 可為 (a) C_2 - C_{10} 烯基，例如乙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、和 4-甲基-1-戊烯基；(b) C_2 - C_{10} 含氟烯基，例如 1-氟乙烯基、1-三氟甲基乙烯基、全氟乙烯基、全氟烯丙基、3-三氟甲基-2-丙烯基、1-全氟丁烯基、1-全氟戊烯基、1-三氟甲基-1-丁烯基、2-三氟甲基-1-丁烯基、3-三氟甲基-1-丁烯基、和 4-三氟甲基-1-丁烯基；或(c) 具有取代基之 C_2 - C_{10} 烯基，而該取代基為經取代或未經取代之苯基，例如 1-苯基-1-丙烯基、2-苯基-1-丙烯基、3-苯基-1-丙烯基、1-苯基-1-丁烯基、3-苯基-1-丁烯基、和 4-苯基-1-丁烯基；或(d)具有取代基之 C_2 - C_{10} 烯基，而該取代基為脂環烴基、環醚基團、內酯基團、或脂環烴基，而其為降莖烯骨架、降莖烷骨架、異莖基骨架、三環癸烷骨架、四環十二烷骨架、金剛烷骨架、

或類似物。

作為 R^4 、 R^5 或 R^6 ，簡單脂環烴基或由藉碳原子組合的簡單脂環烴基形成之組合脂環烴基可具有單環或多環結構。明確地說，這些基可具有至少 5 的碳數之單環、二環、三環或四環結構。碳數較佳為 6-30，更佳為 7-25。這些脂環烴基可具有取代基。

R^4 、 R^5 或 R^6 之脂環烴基的例子可與連接基 W 之說明中的 R^7 或 R^8 之例子相同。

在含氟聚合物化合物的以式 (a-1) 表示之結構中， R^4 、 R^5 和 R^6 之二者可組合在一起，藉此形成下列以式 (10) 表示之示範的環結構，

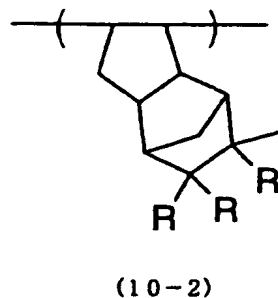
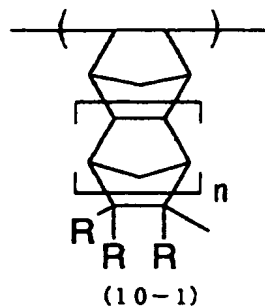


其中 R^5 表示氫原子、氰基、鹵素原子、或烷基；及 A 表示包含二個碳原子 C-C 組合在一起以形成脂環結構之基。

此脂環結構可具有 C_3 - C_{10} 單環或多環結構，例如環戊烷、環己烷、環庚烷、降莖烷，或其中這些結構之至少一個氫原子已被至少一個低級烷基或低級氟烷基置換之結構。

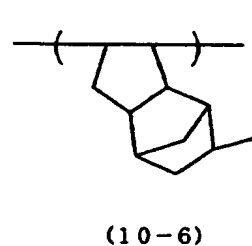
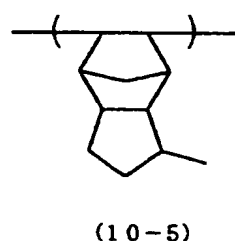
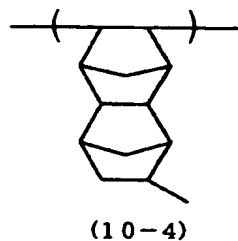
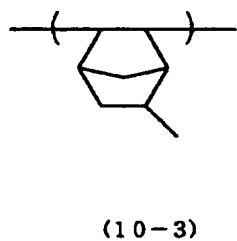
此外，含氟化合物之包含可聚合雙鍵的基 R^1 可具有

以下式(10-1)或(10-2)表示之結構或乙烯基苯基之結構，



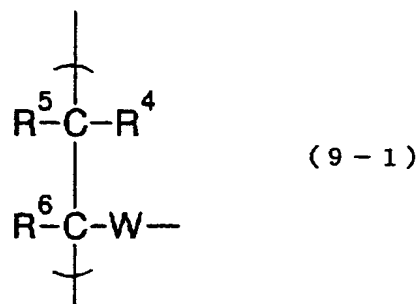
其中式(10-1)和(10-2)在雙鍵裂解之後以重複單元之形式顯示， R 各自獨立地表示氫原子、鹵素原子、或氰基，和 n 表示 1-4 的整數。

含氟化合物的包含可聚合雙鍵之基 R^1 較佳為以 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-$ 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})-$ 表示之結構，或以下式(10-3)至(10-6)之一表示的結構，

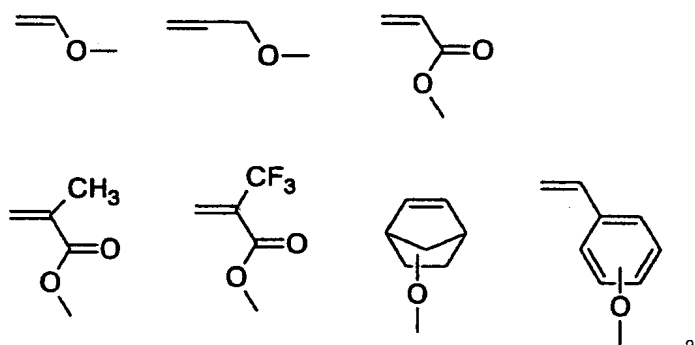


其中式(10-3)至(10-6)在雙鍵裂解之後以重複單元、或衍生自乙烯基苯基之基團顯示。這些之中， $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、和 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-$ 為更佳，且 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 亦為較佳的。式(10-3)至(10-6)之各結構為環或多環結構，而其係由以式(a-1)表示之第一重複單元中的 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W 中之至少二者組合而形成。

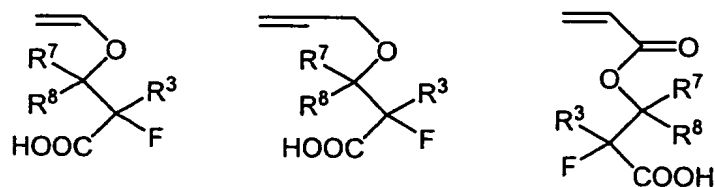
較佳者為包含在以式(a-1)表示之第一重複單元中之下列部份結構(9-1)

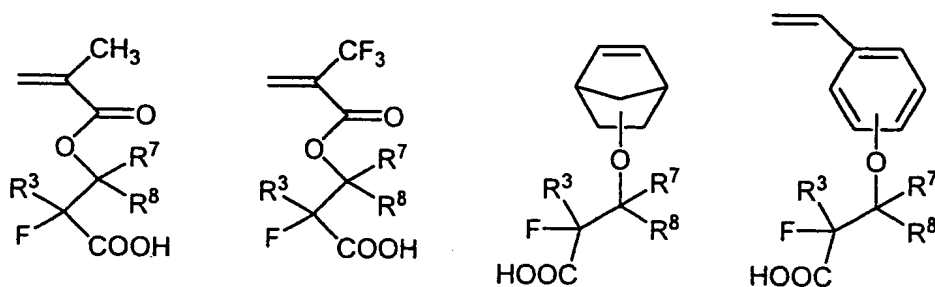


其中所有符號都如式(a-1)中所定義，具有藉由選自乙烯氧基、烯丙氧基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、 α ， α ， α -三氟丙烯醯氧基、降莖醯氧基、和乙烯基苯氧基之基的可聚合雙鍵的裂解而獲得之結構，其分別地顯示於下。



以式(1)表示之含氟不飽和羧酸可具有選自下列最佳示範式之式子，



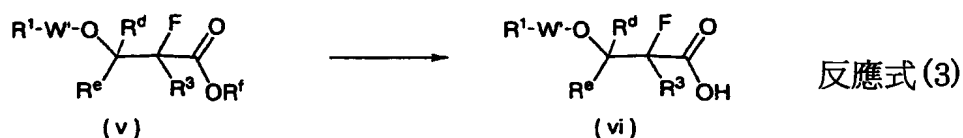
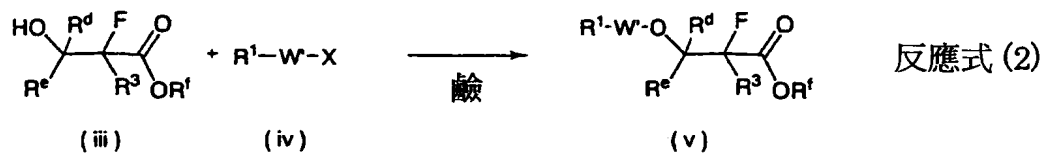
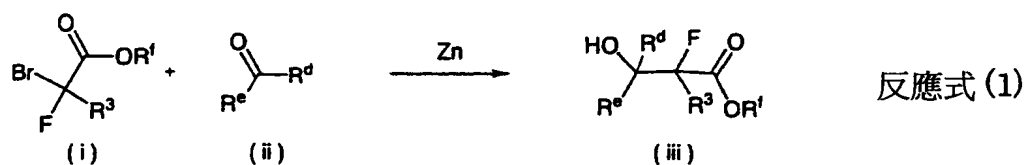


其中 R^3 表示氟原子或三氟甲基， R^7 表示氫原子或直鏈、支鏈或環烷基或氟烷基， R^8 表示直鏈、支鏈或環烷基或氟烷基，及 R^7 和 R^8 可組合而形成一環。

在上式中， R^3 特佳為氟原子。 R^7 和 R^8 之烷基或氟烷基較佳為低級烷基或低級氟烷基。較佳的是烷基為環烷基。較佳的是 R^7 表示氫原子。特佳的是 R^3 表示氟原子， R^7 表示氫原子或低級烷基，和 R^8 表示低級烷基。較佳的也是 R^3 表示氟原子，及 R^7 和 R^8 鍵結在一起而形成低級脂環烴基。

含氟聚合物化合物的以式(a-1)表示之第一重複單元係藉由以式(1)表示之含氟不飽和羧酸(單體)的可聚合雙鍵之裂解而產生二價基來形成。因此，上述“第一重複單元”之部分中有關於用於形成鏈骨架部分之可聚合雙鍵、包含可聚合雙鍵之基、各有機基團、連接基 W 等等的說明直接對應於含氟不飽和羧酸的說明，且因此在此不重複。

不特別地限制製備以式(1)表示之含氟不飽和羧酸的方法。例如，其可藉由一種以下列反應式[1]至[3]表示之方法製備，



其中 R^1 和 R^3 如式(1)中所定義； R^d 表示氫原子或單價有機基團，及 R^e 和 R^f 各自獨立地表示單價有機基團； X 表示鹵素原子、三氟甲磺酸酯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基磺酸酯基或芳磺酸酯基； W' 表示二價連接基；及 $\text{W}'\text{-O-CR}^d\text{R}^e$ 對應於式(1)中之 W 。

由於 R^d 和 R^e 各自對應於 R^7 或 R^8 ， R^d 和 R^e 之詳細說明與 R^7 和 R^8 之詳細說明相同。作為 R^d 、 R^e 或 R^f 之單價有機基團較佳為低級烷基或氟烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、環戊基、環己基、降莖基、金剛烷基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1-(三氟甲基)乙基、和 3,3,3-三氟丙基。更佳者為 R^d 和 R^e 鍵結在一起而形成環戊基、環己基、或環庚基。

上述以反應式[1]至[3]表示之方法係詳細描述如下。首先，如反應式[1]中所示，在 α -位置具有活性鹵素原子之含氟羧酸酯(i)與羰基化合物(ii)在 Zn 存在下在無水條件下反應(Reformatsky 反應)，藉此獲得羥基羧酸酯(iii)。然

後，如反應式[2]中所示，羥基羧酸酯(iii)在溶劑中與具有可聚合雙鍵之鹵素化合物(iv)在鹼存在下反應，藉此獲得不飽和羧酸酯(v)。然後，如反應式[3]中所示，將羧酸酯(v)水解成在 α -位置具有氟原子之不飽和羧酸(vi)。最後，所得不飽和羧酸(vi)在溶劑中與鹵素化合物(vii)在鹼存在下反應，藉此獲得含氟化合物(viii)。明顯地，如果“W'-O-CR^dR^e”被解釋為W，則式(vi)對應式(1)。

不特別地限制反應式[1]或[2]的反應中所使用之溶劑，只要其在反應中不具活性。其例子包括脂族烴類，例如戊烷、己烷和庚烷；芳烴類，例如苯、甲苯和二甲苯；腈類，例如乙腈、丙腈、苯基乙腈、異丁腈、和苯甲腈；酸醯胺類，例如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基甲醯胺、甲醯胺、和六甲基磷酸三醯胺；C₁-C₄低級醚類，例如四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷、二乙醚、1,2-環氧乙烷、1,4-二噁烷、二丁醚、第三丁基甲基醚；和經取代之四氫呋喃類。這些之中，二甲基甲醯胺和四氫呋喃為較佳。這些溶劑可組合使用。溶劑之量可為約1-100重量份，較佳為1-10重量份，相對於一重量份之起始原料。

較佳的是從欲使用於反應式[1]之反應中的溶劑除去儘可能多的水。此溶劑之水含量更佳為50ppm或更少。

較佳的也是從欲使用於反應式[2]之反應中的溶劑除去儘可能多的水。然而，不需要將水完全地從此溶劑除去。接近通常包含在工業上可得溶劑中之水含量的水含量在進

行反應中不是有問題的。因此，可使用該等溶劑而不除去水。

較佳的是藉由已知方法活化鋅以將鋅使用於反應式[1]之反應中。示範的方法包括一種使用藉由用鉀、鎂、鋰或類似物還原鋅鹽(例如，氯化鋅)獲得之金屬鋅的方法；一種藉由用鹽酸處理金屬鋅而活化金屬鋅的方法；一種藉由在乙酸中用銅鹽或銀鹽處理金屬鋅以將金屬鋅轉化成鋅和銅或銀之合金而活化鋅的方法；一種藉由超音波活化鋅的方法；一種藉由在醚中混合金屬鋅與氯三甲矽烷而活化鋅的方法；及一種藉由使金屬鋅與氯甲矽烷和銅化合物在非質子有機溶劑中接觸而活化鋅的方法。

鋅可具有任何形式，例如粉、顆粒、凝集體、多孔形式、切屑、或絲。進行反應式[1]的反應之反應溫度可為約-78至120℃。其反應時間為了方便可為10分鐘至20小時，雖然其視反應劑改變。其反應壓力可在常壓附近。它們的其他反應條件可與已知的類似反應相同。

反應式[2]之反應中所使用之鹼的例子包括有機鹼類，例如三甲胺、三乙胺、二異丙基乙胺、三-正-丙胺、三-正-丁胺、二甲基月桂胺、二甲胺基吡啶、N,N-二甲基苯胺、二甲基苯甲基-胺、1,8-二氮雜雙環[5,4,0]十一碳-7-烯、1,4-二氮雜雙環[2,2,2]辛烷、吡啶、2,4,6-三甲基吡啶、嘧啶、噻嗪、3,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、和3,4-二甲基吡啶。這些之其中，三乙胺、二異丙基乙胺、二甲胺基吡啶、1,8-二

氮雜雙環[5,4,0]十一碳-7-烯、吡啶、和 2,6-二甲基吡啶為較佳。

使用於反應式[2]之反應中的鹼之量為每莫耳被作用物使用 1 莫耳或更大，常較佳為 1-10 莫耳，特佳為 1-5 莫耳。

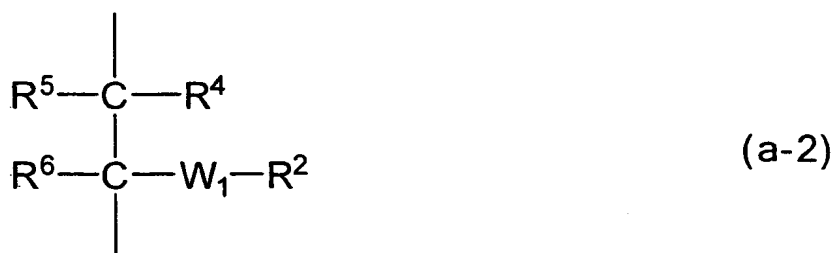
類似反應式[1]的反應，進行反應式[2]的反應之反應溫度可為約 -78 至 120℃。其反應時間為了方便可為 10 分鐘至 20 小時，雖然其視反應劑改變。其反應壓力可在常壓附近。它們的其他反應條件可與已知的類似反應相同。

反應式[3]之反應係藉由在鹼性物質(其可為上述有機鹼或無機鹼性物質(例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、和氫氧化鈣))存在下用水水解被作用物(v)而進行。

在反應式[1]至[3]之各反應之後可能進行純化操作(例如，洗滌、溶劑之分離、等等和乾燥)。

第二重複單元

不特別地限制以式(a-2)表示之第二重複單元，只要其為具有酸不安定的保護基 R^2 之重複單元，



其中 R^2 表示酸不安定的保護基， W_1 表示二價連接

基， R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立地表示氫原子、氟原子或單價有機基團，及 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W_1 中之至少二者可組合而形成環狀結構。其為一種藉由具有酸不安定的保護基 R^2 之單體的可聚合雙鍵之裂解而形成的重複單元。

關於可聚合雙鍵和從其衍生之結構，上述“第一重複單元”之部分中的說明直接對應於“第二重複單元”之部分，因而在此不重複。

第二重複單元之二價連接基 W_1 可為選自單鍵、 $-(CR^7R^8)_n-$ (其中 n 表示 1-10 的整數)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、二價脂環烴基、二價芳烴基、硫醚基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、和這些的組合。

當連接基 W_1 為上述基團之組合的形態時，其可為 $-(CR^7R^8)_m-C(=O)-O-(CR^7R^8)_n-$ 、 $-(CR^7R^8)_m-C(=O)-O-(CR^7R^8)_n-B-(CR^7R^8)_1$ 、 $-(CR^7R^8)_m-O-(CR^7R^8)_n-$ 、 $-(CR^7R^8)_m-O-(CR^7R^8)_n-B-(CR^7R^8)_1$ 、 $-(CR^7R^8)_n-B-(CR^7R^8)_1-C(=O)-O-(CR^7R^8)_m-$ 、或 $-(CR^7R^8)_n-B-(CR^7R^8)_1-O-(CR^7R^8)_m-$ ，其中 B 表示環狀基團，其為二價脂環烴基或二價芳烴基，且其係藉由從上述關於第一重複單元之連接基 W 的芳基或脂環烴基除去一個氫原子而獲得， l 、 m 和 n 各自獨立地表示 0-10 的整數， m 較佳為 0，和 l 和 n 各自較佳獨立地為 0 或 1。

經取代之亞甲基 $-CR^7R^8-$ 的單價有機基團 R^7 或 R^8 之說明對應於上述有關第一重複單元之連接基 W 所給予者且因此在此不重複。

明確地，連接基 W_1 可為單鍵、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-C_6H_4-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$ 、 $-C(=O)-O-B-$ （其中 B 表示環狀基）、 $-C(=O)-O-CR^7R^8-$ 、或 $-C_6H_4-O-CR^7R^8-$ 。在此， R^7 和 R^8 各自較佳且獨立地為氫原子、氟原子、烷基、經取代之烷基、或脂環烴基。這些基之至少一個氫原子可被至少一個氟原子置換。這些例子之中，更佳者為 $-C(=O)-O-CR^7R^8-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、和 $-C_6H_4-O-$ ，其中 R^7 和 R^8 各自獨立地為氫原子或低級烷基。

酸不安定的保護基 R^2 的例子包括 $R^{11}-O-C(=O)-$ 、 $R^{11}-O-CHR^{12}-$ 、 $CR^{13}R^{14}R^{15}-$ 、 $SiR^{13}R^{14}R^{15}-$ 、和 $R^{11}-C(=O)-$ 。這些之中， $R^{11}-O-C(=O)-$ 、 $R^{11}-O-CHR^{12}-$ 和 $CR^{13}R^{14}R^{15}-$ 的作用為化學放大型。因此，此三個基團特別適合用於製備欲使用於藉由曝光於高能射線形成圖案的方法中之光阻組成物。

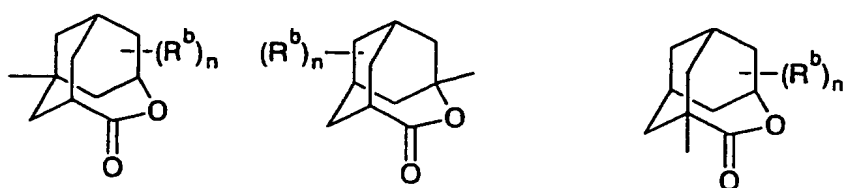
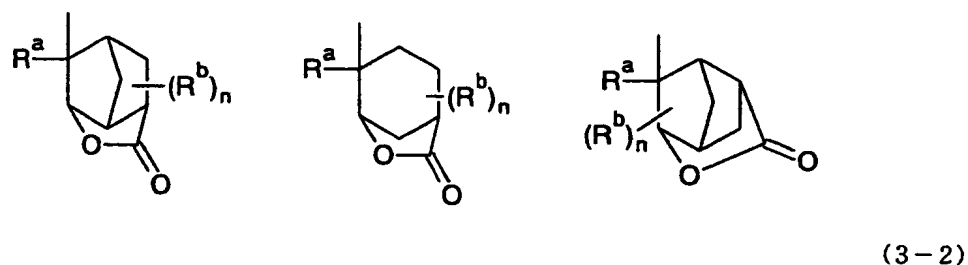
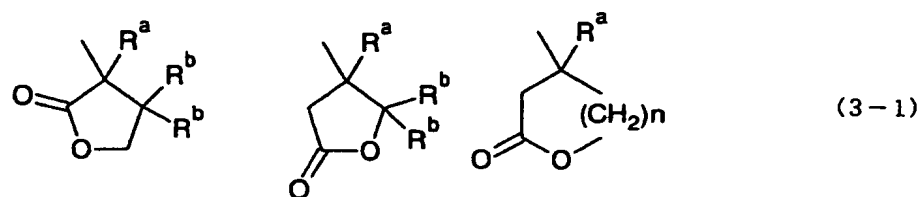
R^{11} 表示烷基、脂環烴基、或芳基。 R^{12} 表示氫原子、烷基、脂環烴基、烯基、芳烷基、烷氧基、或芳基。 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自獨立地表示烷基、脂環烴基、烯基、芳烷基，或芳基。 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 中之至少二個基團可組合而形成一環。

R^{11} 至 R^{15} 之烷基較佳為具有 1-4 之碳數者，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基、第二丁基、和第三丁基。脂環烴基因此可為具有 3-30 之碳數者，例如環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莖基、莖基、三環癸

基、二環戊烯基、降莖烷環氧基、薄荷基、異薄荷基、新薄荷基、四環十二烷基、和類固醇殘基。 R^{12} 至 R^{15} 之烯基較佳為具有 2-4 之碳數者，例如乙烯基、丙烯基、烯丙基、和丁烯基。 R^{11} 至 R^{15} 之芳基較佳為具有 6-14 之碳數者，例如苯基、二甲苯基、甲苯基、茴香基、萘基、和蒽基(anthracenyl)、和這些基可具有取代基。 R^{12} 至 R^{15} 之芳烷基可為具有 7-20 之碳數者，任意具有取代基。芳烷基的例子包括苯甲基、苯乙基、和茴香基。

有機基團 R^{11} 至 R^{15} 之任意取代基的例子包括羥基、鹵素原子(氟、氯、溴、和碘)、硝基、氰基，上述舉例說明的烷基和脂環烴基、烷氧基(例如，甲氧基、乙氧基、羥基乙氧基、丙氧基、羥基丙氧基、正-丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、和第三丁氧基)、烷氧羰基(例如，甲氧羰基和乙氧羰基)、芳烷基(例如，苯甲基、苯乙基、和茴香基)、醯基(例如，芳烷氧基、甲醯基、乙醯基、丁醯基、苯甲醯基、肉桂醯基(cinnamoyl)、和戊醯基)、醯氧基(例如，丁醯氧基)、上述舉例說明的烯基、烯氧基(例如，乙烯氧基、丙烯氧基、烯丙氧基、和丁烯氧基)、上述舉例說明的芳基、芳氧基(例如，苯氧基)、和芳氧羰基(例如，苯甲醯氧基)。

R^{11} 至 R^{15} 之任意取代基的另外例子包括以下式(3-1)和(3-2)表示之內酯基團，



其中 R^a 表示 C_1-C_4 烷基或全氟烷基。 R^b 各自獨立地表示氫原子、 C_1-C_4 烷基或全氟烷基、羥基、羧基、烷氧羰基或烷氧基，和 n 表示 1-4 的整數。

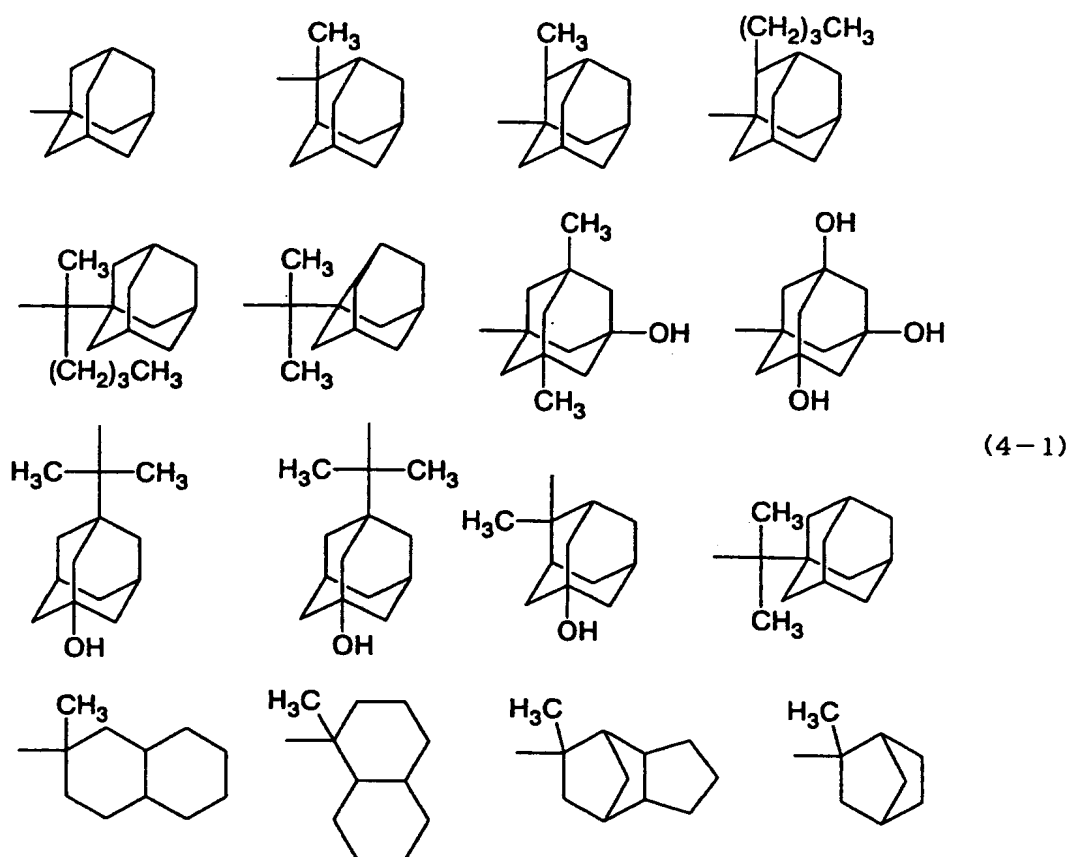
在下文中，顯示上述酸不安定的保護基 R^2 的特定例子。

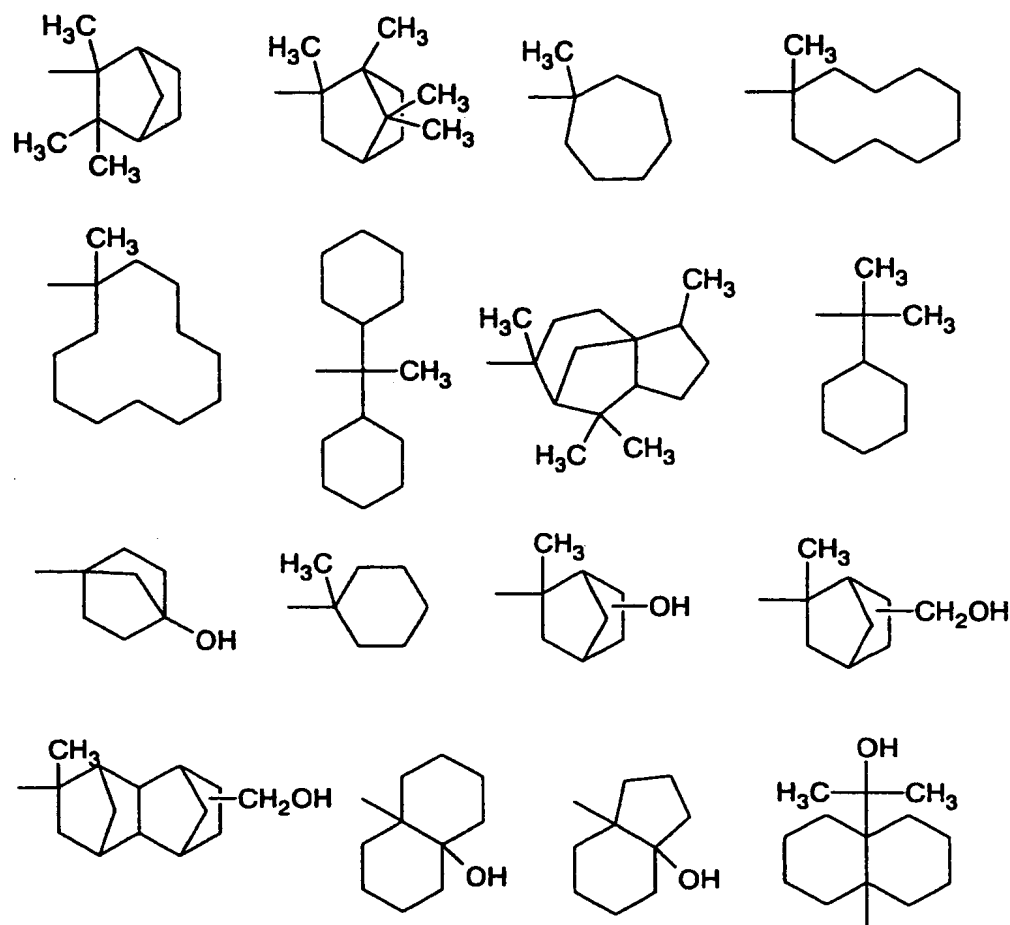
烷氧羰基 $R^{11}-O-C(=O)-$ 的例子包括第三丁氧羰基、第三戊氧羰基、甲氧羰基、乙氧羰基、異-丙氧羰基、環己氧羰基、異苄氧羰基、和金剛烷氧羰基。

縮醛基 $R^{11}-O-CH(R^{12})-$ 的例子包括甲氧基甲基、乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、1-環己氧基乙基、1-苯甲氧基乙基、1-苯乙氧基丙基、1-乙氧基丁基、1-環己氧基乙基、1-乙氧基異丁基、1-甲氧基乙氧基甲基、四氫吡喃基和四氫呋喃基。另外的例子包括藉由將乙烯醚類加至羥基而獲得之縮醛基。

三級烴基團 $\text{CR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}$ -的例子包括第三丁基、第三戊基、1-二甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二甲基丁基、1-乙基-1-甲基丁基、1,1-二乙基丙基、1,1-二甲基-1-苯基甲基、1-甲基-1-乙基-1-苯基甲基、1,1-二乙基-1-苯基甲基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-異苸基、1-甲基金剛烷基、1-乙基金剛烷基、1-異丙基金剛烷基、1-異丙基降苸基、和 1-異丙基-4-甲基環己基。

包含脂環烴基之酸不安定的保護基 R^2 的特定例子示於下文：





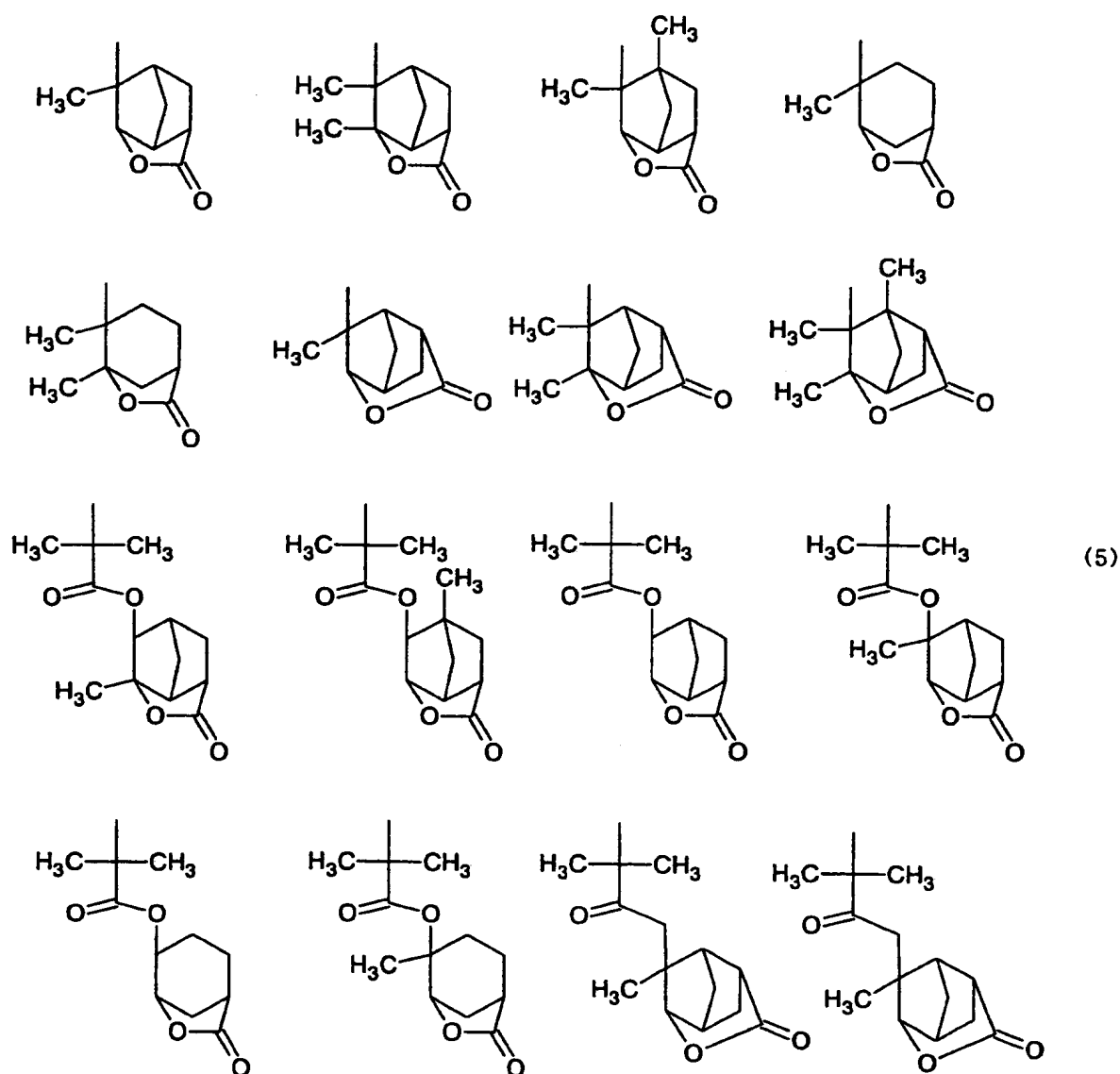
在式(4-1)和(4-2)中，甲基(CH₃)可獨立地被乙基置換。如上所述，環碳之至少一個可具有至少一個取代基。

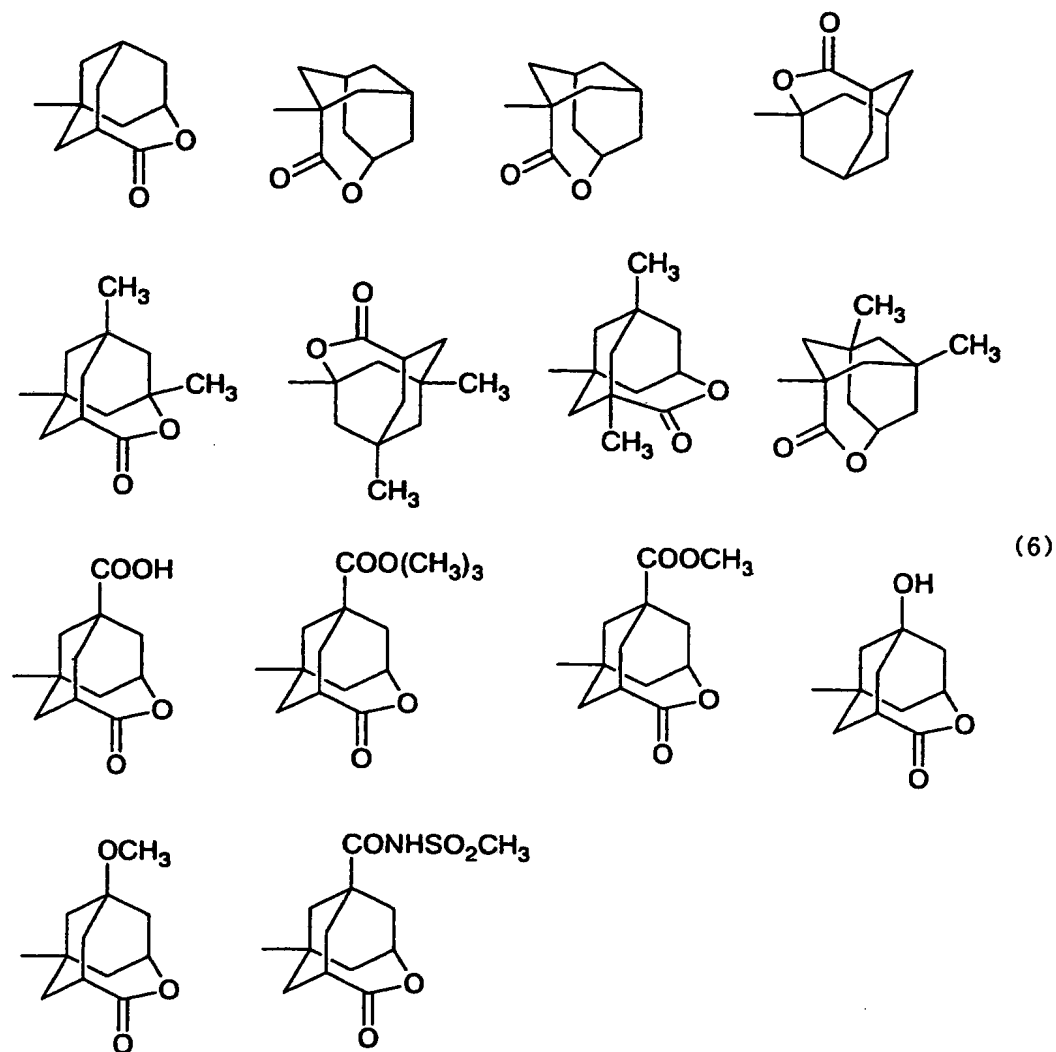
矽烷基 SiR¹³R¹⁴R¹⁵-的例子包括三甲矽烷基、乙基二甲矽烷基、甲基二乙矽烷基、三乙矽烷基、異-丙基二甲矽烷基、甲基二-異-丙矽烷基、三-異-丙矽烷基、第三丁基二甲矽烷基、甲基二-第三丁矽烷基、三-第三丁矽烷基、苯基二甲矽烷基、甲基二苯矽烷基、和三苯矽烷基。

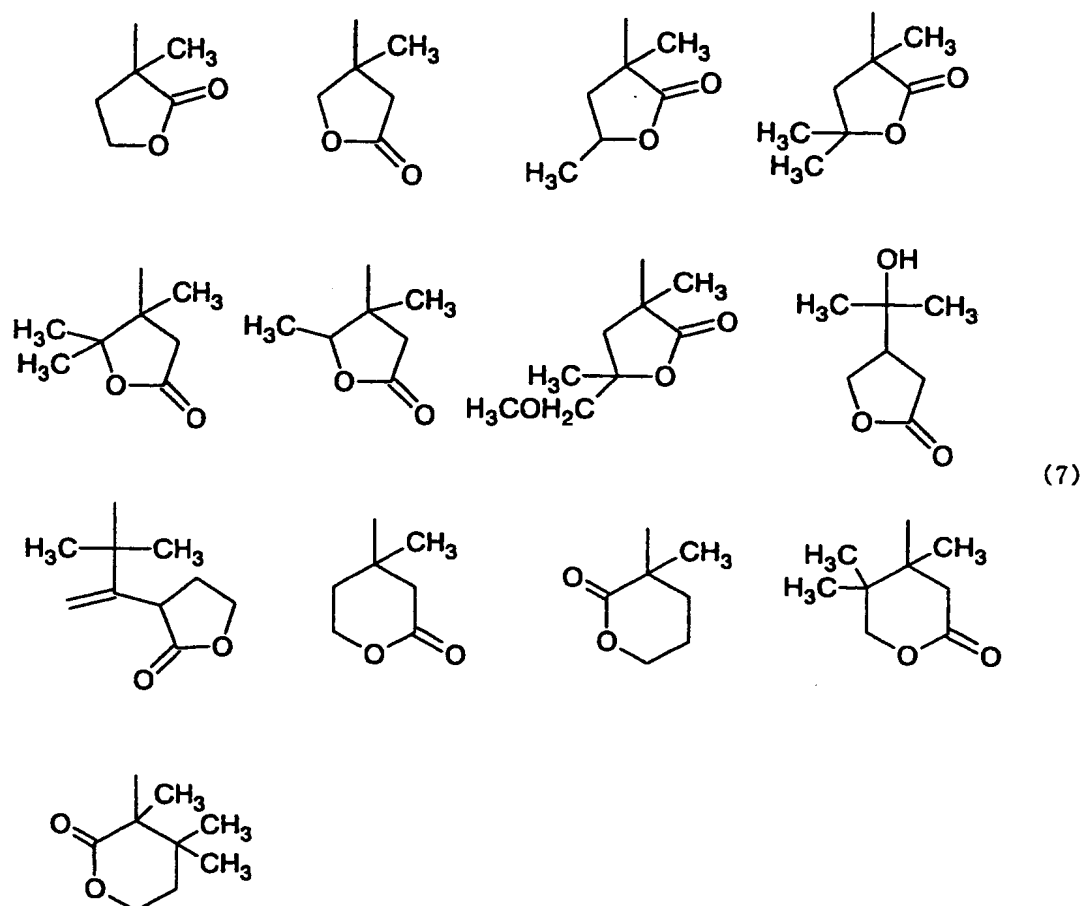
醯基 R¹¹-C(=O)的例子包括乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、特戊醯基、異戊醯基、月桂醯基、豆蔻醯基、棕櫚醯基、硬脂醯基、草醯基、丙二醯基、琥珀醯基、戊二醯基、己二醯基、胡椒醯基(piperoyl)、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯

基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、巴豆醯基、油醯基、馬來醯基、反丁烯二醯基、中康醯基、茨醯基、苯甲醯基、酞醯基、異酞醯基、對酞醯基、萘甲醯基、甲苯醯基、氫阿托醯基、阿托醯基、桂皮醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸鹼醯基、和異菸鹼醯基。此外，可能使用其中氟原子已經取代這些酸不安定的保護基之部份或全部氫原子者。

包含內酯環之酸不安定的保護基 R^2 例示於下式(5)、(6)和(7)。







在式(5)、(6)和(7)中，甲基(CH_3)可獨立地經乙基置換。

在使用 ArF 激生分子雷射作為曝光之光源的情形中，酸不安定的保護基 R^2 的較佳例子為三級烷基類(例如，第三丁基和第三戊基)、烷氧基乙基類(例如，1-乙氧基乙基、1-丁氧基乙基、1-異丁氧基乙基、和 1-環己氧基乙基)、和烷氧基甲基類(例如，甲氧基甲基和乙氧基甲基)，以及上述脂環烴基(例如，金剛烷基和異莰基)、包含脂環烴基之酸不安定的保護基(例如，1-甲基環戊烷、甲基金剛烷基、乙基金剛烷基、甲基異莰基和乙基異莰基)和內酯類。

第三重複單元

除了第一和第二重複單元之外，爲了調整光阻所需之抗乾式蝕刻性、標準顯影溶液適合性、對基材之黏著性、光阻外形、和一般特性(例如，解析、耐熱性和靈敏度)，含氟聚合物化合物可包含第三重複單元作爲不同的重複單元。

該等作爲第三重複單元之不同重複單元可爲該等對應於下文所述的單體者，但不被限制在該等單體。藉由包含該等重複單元，可能達成樹脂所需要品質，特別是(1)在塗料溶劑中之溶解度，(2)薄膜形成性質(玻璃轉移點)，(3)鹼顯影性質，(4)鹼顯影時薄膜減少(親水或疏水性質和鹼溶解基選擇)，(5)未曝光部分對基材的黏著，和(6)抗乾式蝕刻性的細調整。

作爲第三重複單元，含氟聚合物化合物可包含衍生自具有內酯基團之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯((甲基)丙烯酸酯)的重複單元或衍生自具有極性基之(甲基)丙烯酸酯的重複單元。在此情形中，其可包含 10-60%(較佳爲 20-50%)的衍生自包含內酯基團之單體的重複單元。此外，其可包含衍生自包含酸基之單體的重複單元，其與第一重複單元不同；這些重複單元之總數可於 1-50%，較佳爲 5-30%。此外，其可包含 1-70%(較佳爲 5-60%)的衍生自具有顯示沒有酸分解性質的基之(甲基)丙烯酸酯的重複單元。

在下文中，第三重複單元以其可聚合雙鍵裂解前之對

應的第三單體之形式描述。第三單體以式 R^1-W_1-Y 表示，其中 R^1 和 W_1 分別地如式(1)和(a-2)中所定義，和 Y 表示不含酸不安定的保護基之單價有機基團。在裂解和共聚合之前和之後，三種單體除了其可聚合雙鍵以外，結構上不改變。

第三單體的例子包括丙烯酸酯類、含氟丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、含氟甲基丙烯酸酯類、苯乙烯化合物、含氟苯乙烯化合物、乙烯醚類、含氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、乙烯酯類、烯丙酯類、烯烴類、含氟烯烴類、降莖烯化合物、含氟降莖烯化合物、二氧化硫、和乙烯基矽烷類。這些單體之至少一者可與分別地對應於第一和第二重複單元之第一和第二單體共聚合而合成含氟聚合物化合物。

上述丙烯酸酯類和甲基丙烯酸酯類之其酯部分不被特別地限制。它們的例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸之烷酯類，例如丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正-丙酯或甲基丙烯酸正-丙酯、丙烯酸異丙酯或甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸正-丁酯或甲基丙烯酸正-丁酯、丙烯酸異丁酯或甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯或甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸戊酯或甲基丙烯酸戊酯、丙烯酸正-己酯或甲基丙烯酸正-己酯、丙烯酸正-辛酯或甲基丙烯酸正-辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯或甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苯甲酯或甲基丙烯酸苯甲酯、丙烯酸氯苯甲酯或甲基丙烯酸氯苯甲酯、丙烯酸辛酯

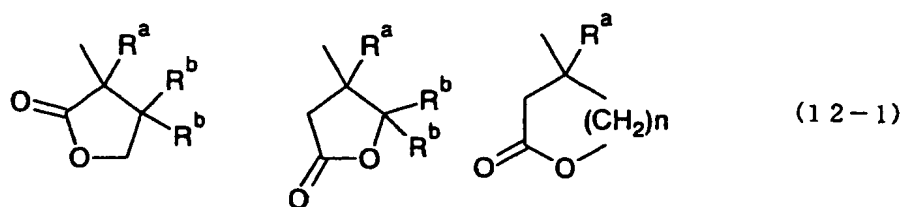
或甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-羥基乙酯或甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯或甲基丙烯酸 4-羥基丁酯、丙烯酸 5-羥基戊酯或甲基丙烯酸 5-羥基戊酯、丙烯酸 2,2-二甲基-3-羥丙酯或甲基丙烯酸 2,2-二甲基-3-羥丙酯、三羥甲基丙烷單丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、新戊四醇單丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸呋喃甲酯或甲基丙烯酸呋喃甲酯、丙烯酸四氫呋喃甲酯或甲基丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸月桂酯或甲基丙烯酸月桂酯、和丙烯酸 2-羥基丙酯或甲基丙烯酸 2-羥基丙酯；包含乙二醇、丙二醇或丁二醇基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；丙烯酸 3-酮基環己酯或甲基丙烯酸 3-酮基環己酯、丙烯酸金剛烷酯或甲基丙烯酸金剛烷酯、丙烯酸烷基金剛烷酯或甲基丙烯酸烷基金剛烷酯、丙烯酸環己酯或甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸三環癸酯或甲基丙烯酸三環癸酯，和包含環結構(例如，降莖烯環)之丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類；及包含如上述酯部分和在 α -位置具有三氟甲基或氰基之上述丙烯酸酯類。

含氟丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類在其酯部分包含氟且可在 α -位置具有氰基或三氟甲基。可能沒有特別限制地使用含氟丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類，其中上述丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類之酯部分的一部分已被氟化。換句話說，它們是在其酯部分具有含氟烷基或含氟環結構(例如，含氟苯環、含氟環戊烷環、含氟環己烷環、含氟環庚烷環、含氟降莖基、和含氟金剛烷基)的丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類，其中在它們的環碳中至少一個氫已被

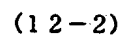
至少一個氟原子或含氟烷基(例如，三氟甲基)置換。此外，也可能使用在其酯部分具有含氟第三丁酯或包含六氟異丙醇基取代之環己基或降莖基環己基或的丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類。

此外，較佳共聚單體包括包含內酯基之丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或 α, α, α -三氟丙烯酸酯(α -三氟甲基丙烯酸酯)。此內酯基可為任何包含內酯結構之基。較佳為包含五至七-員內酯結構之基。較佳為藉由組合另一環結構與五至七-員內酯結構形成之具有環-稠合結構(例如，二環結構和螺結構)之基。藉由包含內酯環，所得光阻之線邊緣粗糙度和顯影缺點被改良。

上述內酯基可選自以下式(12-1)和(12-2)表示之結構，

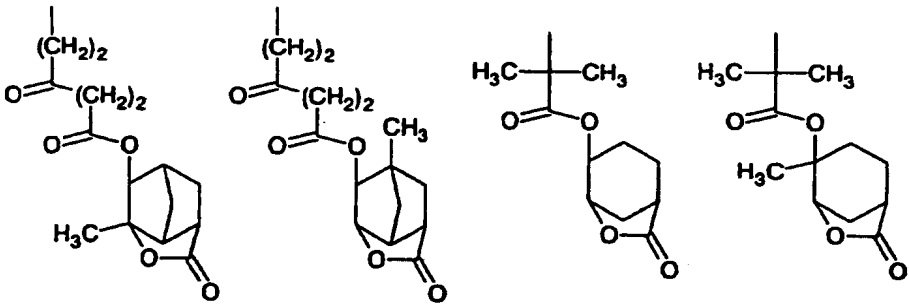
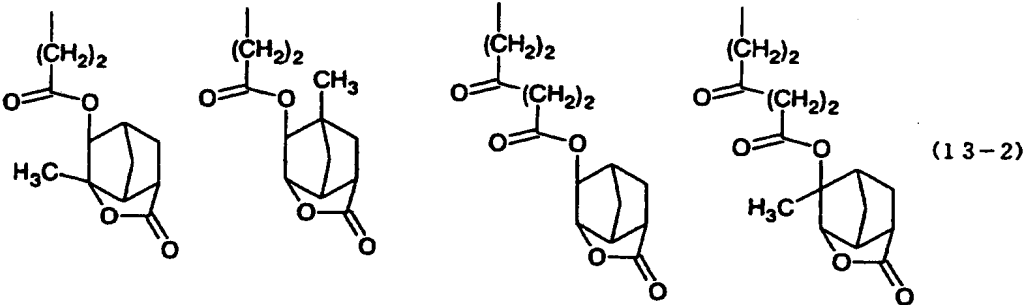
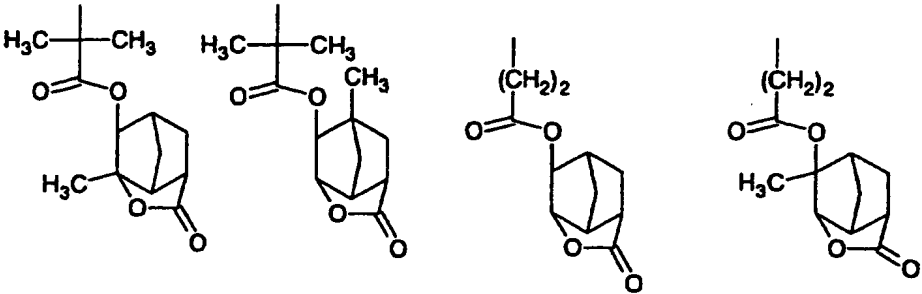


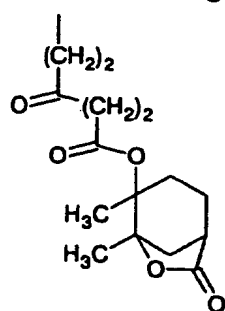
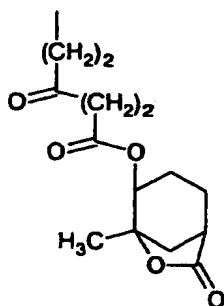
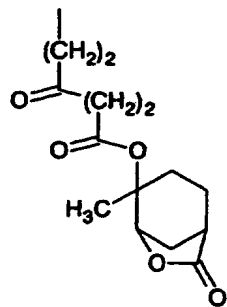
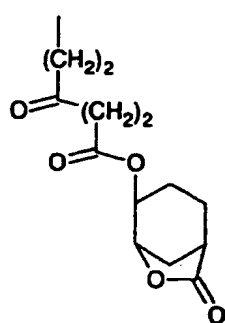
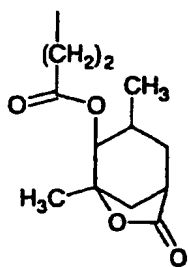
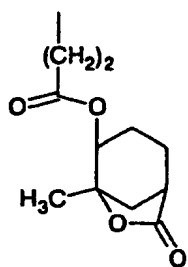
其中 R^a 表示 C_1-C_4 烷基或全氟烷基， R^b 各自獨立地表示氫原子、 C_1-C_4 烷基或全氟烷基、羥基、羧基、烷氧羰基、烷氧基或類似物，和 n 表示 1-4 的整數，



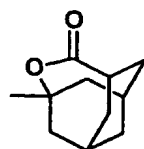
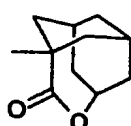
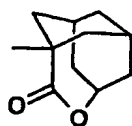
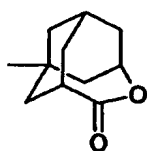
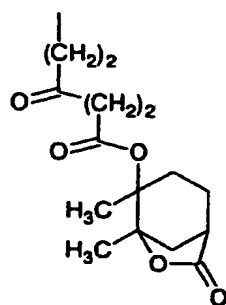
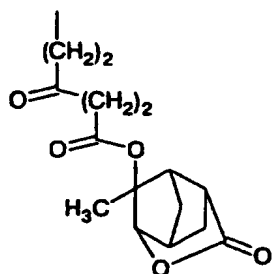
內酯基團的特定例子包括下式(13-1)至(13-6)。

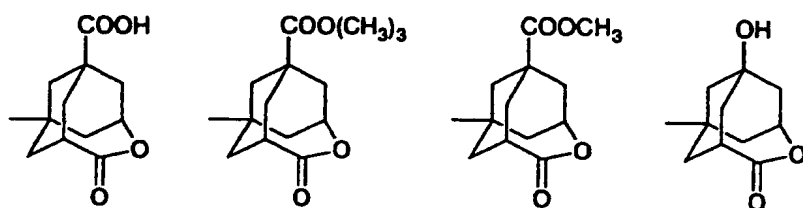
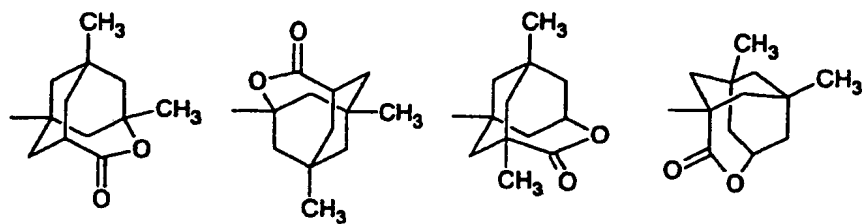




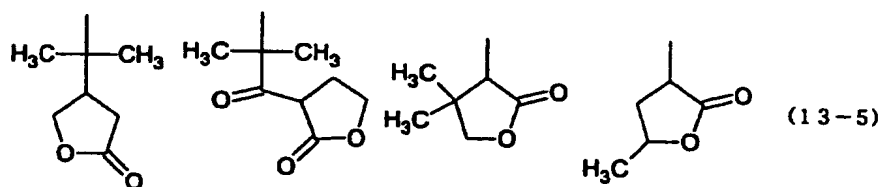
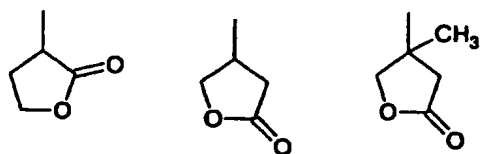
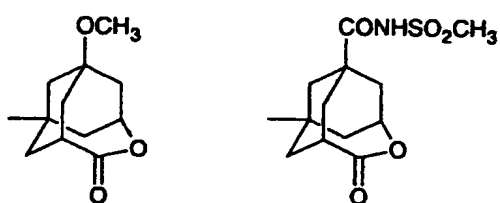


(13-3)

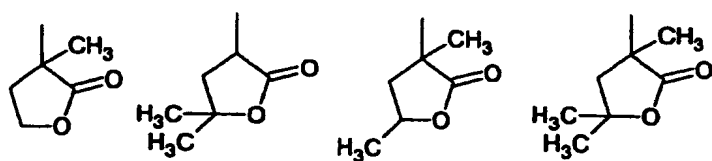


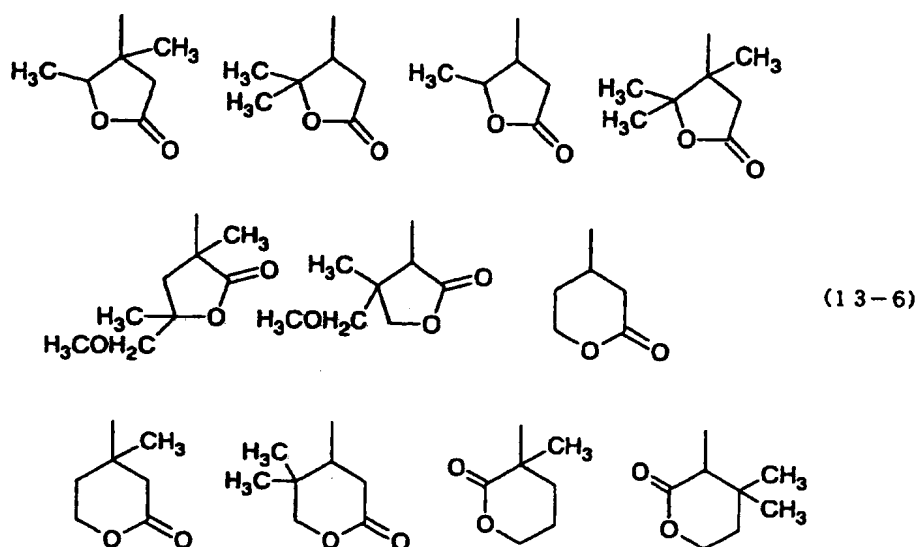


(13-4)



(13-5)





在式(13-1)至(13-6)中，甲基(CH₃)可獨立地被乙基置換。

作為共聚單體之乙烯醚類或烯丙醚類可為該等具有C₁-C₃₀烷基、氟烷基或脂環烴基作為取代基者。這些基較佳包含鹵素原子、羥基、胺基、芳基、烷基或脂環烴基作為取代基。乙烯醚類和烯丙醚類例示於下文。

烷基乙烯基醚之特定例子包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、第二丁基乙烯基醚、第三丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、癸基乙烯基醚、和十二烷基乙烯基醚。環狀乙烯基醚的例子包括環戊基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、降莖基乙烯基醚、金剛烷基乙烯基醚、和包含丁基內酯基之乙烯基醚。全氟烷基乙烯基醚的例子包括全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚、全氟異丙基乙烯基醚、全氟丁基乙烯基醚、全氟異丁基乙烯基醚、全氟第二丁基

乙 烯 基 醚、全 氟 第 三 丁 基 乙 烯 基 醚、全 氟 戊 基 乙 烯 基 醚、全 氟 己 基 乙 烯 基 醚、全 氟 辛 基 乙 烯 基 醚、和 全 氟 十 二 烷 基 乙 烯 基 醚。包 含 羥 基 之 乙 烯 基 醚 的 例 子 包 括 羥 基 甲 基 乙 烯 基 醚、2-羥 基 乙 基 乙 烯 基 醚、3-羥 基 丙 基 乙 烯 基 醚、4-羥 基 丁 基 乙 烯 基 醚、5-羥 基 戊 基 乙 烯 基 醚、6-羥 基 己 基 乙 烯 基 醚、二 乙 二 醇 單 乙 烯 基 醚、聚 乙 二 醇 單 乙 烯 基 醚、和 1,4-環 己 烷 二 甲 醇 乙 烯 基 醚。乙 烯 基 醚 的 另 外 特 定 例 子 包 括 乙 基 己 基 乙 烯 基 醚、甲 氧 乙 基 乙 烯 基 醚、乙 氧 乙 基 乙 烯 基 醚、氯 乙 基 乙 烯 基 醚、1-甲 基 -2,2-二 甲 基 丙 基 乙 烯 基 醚、2-乙 基 丁 基 乙 烯 基 醚、二 乙 二 醇 乙 烯 基 醚、二 甲 胺 基 乙 基 乙 烯 基 醚、二 乙 胺 基 乙 基 乙 烯 基 醚、丁 胺 基 乙 基 乙 烯 基 醚、苯 甲 基 乙 烯 基 醚、和 四 氫 呋 喃 甲 基 乙 烯 基 醚。

烯 丙 醚 類 的 特 定 例 子 包 括 甲 基 烯 丙 基 醚、乙 基 烯 丙 基 醚、丙 基 烯 丙 基 醚、丁 基 烯 丙 基 醚、苯 甲 基 烯 丙 基 醚、和 環 己 基 烯 丙 基 醚。包 含 羥 基 之 烯 丙 醚 類 的 例 子 包 括 烷 二 醇 單 烯 丙 基 醚 類，例 如 乙 二 醇 單 烯 丙 基 醚、丙 二 醇 單 烯 丙 基 醚、二 乙 二 醇 單 烯 丙 基 醚、聚 乙 二 醇 單 烯 丙 基 醚、和 羥 基 丁 基 烯 丙 基 醚；及 多 元 醇 類 之 烯 丙 醚 類，例 如 甘 油 單 烯 丙 基 醚。

另 外 的 例 子 包 括 包 含 環 氧 基 之 乙 烯 醚 類 和 烯 丙 醚 類，作 為 包 含 β -酮 酯 基 之 乙 烯 基 醚 或 烯 丙 基 醚，可 能 列 舉 乙 醯 乙 酸 烯 丙 酯。此 外，可 能 列 舉 具 有 可 水 解 基 之 包 含 矽 之 乙 烯 醚 類，例 如 三 甲 氧 矽 烷 基 乙 烯 基 醚。

烯 丙 酯 類 的 特 定 例 子 包 括 乙 酸 烯 丙 酯、己 酸 烯 丙 酯、

辛酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕櫚酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙醯乙酸烯丙酯、和乳酸烯丙酯。

乙烯酯類的特定例子包括丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、二乙基乙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、二氯乙酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、丁氧基乙酸乙烯酯、乙醯乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、 β -苯基丁酸乙烯酯、和環己基羧酸乙烯酯。

另外的例子包括伊康二烷酯類，例如伊康二甲酯、伊康二乙酯和伊康二丁酯；反丁烯二酸二烷酯類或反丁烯二酸單烷酯類，例如反丁烯二酸二丁酯；和乙烯基乙酸酯烷類，例如乙烯基乙酸乙酯。

烯烴類的特定例子包括乙烯、丙烯和環己烯。含氟烯烴類的例子包括氟乙烯、偏二氟乙烯、三氟乙烯、氯三氟乙烯、四氟乙烯、六氟丙烯、六氟異丁烯、和八氟環戊烯。

在本發明中可使用的苯乙烯化合物為一種其中乙烯基鍵結至芳環之化合物。其特定例子包括苯乙烯、間-或對-甲氧基苯乙烯、間-或對-乙氧基苯乙烯、間-或對-丙氧基苯乙烯、間-或對-異丙氧基苯乙烯、間-或對-丁氧基苯乙烯、間-或對-第三丁氧基苯乙烯、間-或對-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、間-或對-(1-乙氧基丙氧基)苯乙烯、間-或對-(1-異丁氧基乙氧基)苯乙烯、間-或對-(2-四氫吡喃氧基)苯乙烯、間-或對-第三丁氧羰氧基苯乙烯、間-或對-乙醯氧基苯乙烯、間-或對-丙醯氧基苯乙烯、間-或對-特戊醯氧

基苯乙烯、間-或對-苯甲醯氧基苯乙烯、間-或對-甲磺醯氧基苯乙烯、間-或對-苯磺醯氧基苯乙烯、和間-或對-甲磺醯氧基苯乙烯。這些苯乙烯化合物在其 α -位置可具有鹵素原子、烷基或含氟烷基。

在將苯乙烯化合物結構引進含氟聚合物化合物的情形中，例如，對-丁氧羰氧基苯乙烯係與含氟化合物共聚合，和然後丁氧羰基部分可轉化成羥基。

降莖烯化合物或含氟降莖烯化合物為具有單環或多環結構之降莖烯單體。在本發明中，較佳者為使用一種藉由不飽和化合物(例如，含氟烯烴類、烯丙醇、含氟烯丙醇類、丙烯酸、 α -氟丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯酯類、含氟乙烯酯類、和丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、含氟丙烯酸酯類和含氟甲基丙烯酸酯類，其舉例說明於上)和環戊二烯或環己二烯之間的 Diels Alder 加成反應而獲得之降莖烯化合物或含氟降莖烯化合物。

丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺的特定例子包括不飽和醯胺類，例如丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺，其中烷基為 C_1 - C_{10} 烷基(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、庚基、辛基、環己基、和羥基乙基)；N,N-二烷基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺，其中烷基為 C_1 - C_{10} 烷基(例如，甲基、乙基、丁基、異丁基、乙基己基、及環己基)；N-羥基乙基-N-甲基丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺；N-羥甲基丙烯醯胺；N-羥甲基甲基丙烯醯胺；和二丙酮丙烯醯胺。

其他共聚單體的另外例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基磺酸、順-丁烯二酸、反丁烯二酸、巴豆酸、伊康酸、順丁烯二醯亞胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、順丁烯二腈 (maleilonitrile)、包含烷氧矽烷基之乙烯基矽烷、和烯丙氧基乙醇。

爲了進行製備含氟聚合物化合物之聚合作用，較佳爲使用上文解釋之丙烯酸酯類、含氟丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、含氟甲基丙烯酸酯類、苯乙烯化合物、和含氟苯乙烯化合物中之至少一者。

不特別地限制其他共聚單體，只要他們可與第一和第二單體共聚合。爲了用 300 奈米或更短之高能射線曝光，它們較佳爲無多重鍵和芳環。

溶劑

作爲形成本發明含氟聚合物化合物之方法，可能使用一種將具有含氟聚合物化合物溶解在有機溶劑、將塗料溶液塗覆至基材、和乾燥該薄膜之方法。不特別地限制有機溶劑，只要含氟聚合物化合物溶解在其中。有機溶劑的例子包括 (a) 酮類，例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮、和 2-庚酮；(b) 多元醇類和其衍生物例如乙二醇、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇、和二丙二醇單乙酸酯之單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚或單苯醚；(c) 環醚類，例如二噁烷；(d) 酯類，例如乳酸甲酯、乳酸乙酯、

乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、和乙氧基丙酸乙酯；(d) 芳族溶劑，例如二甲苯和甲苯；(e) 含氟溶劑，例如氯氟碳、氯氟碳之替代品、全氟化合物、和六氟異丙基醇；(f) 用於改良塗佈性之萘烯-系列石油腦溶劑(高沸點弱溶劑)；及(g) 石蠟-系列溶劑。這些溶劑可單獨使用或以至少二種之混合物使用。

酸產生劑

不特別地限制使用於本發明光阻組成物之酸產生劑。可能選擇任何作為化學放大光阻的酸產生劑之溶劑者。該等酸產生劑的例子包括雙磺醯基重氮甲烷類、硝苯甲基衍生物、鎘鹽類、含鹵素之三吡化合物、含氰基之肟磺酸鹽化合物、和其他肟磺酸鹽化合物。這些光酸產生劑可單獨使用或以至少二種之混合物使用。其含量可正常可為 0.5-20 重量份，相對於 100 重量份之含氟聚合物化合物。如果其小於 0.5 重量份，影像形成性質會變得不夠。其大於 20 重量份，難以製備均勻塗料溶液，且其儲藏穩定性傾向於較低。

界面活性劑

較佳的是在本發明之光阻組成物中包含界面活性劑，較佳為至少一種含氟及/或含矽界面活性劑。該界面活性劑在使用 250 奈米或更短(特別是 220 奈米或更短)之曝光

光源時圖案線寬度非常窄之情形是特別地有效的，藉此製造具有良好靈敏度、良好解析、對基材的良好黏著性、和較少的顯影缺點之光阻圖案。

圖案形成方法

可使用習知光阻圖案形成方法作為一種使用本發明光阻材料之方法。即，首先用旋塗器將光阻材料之溶液塗覆至基材，例如矽晶片，接著乾燥以形成光敏層。藉由曝光裝置或類似物將此透過光罩圖案曝光於高能射線，接著加熱。然後，使用顯影溶液(例如鹼水溶液，例如 0.1-10 重量%氫氧化四甲銨水溶液)將此進行顯影處理。此形成方法使其可能獲得與光罩圖案一致的圖案。此外，根據需要，可能包含與光阻材料互溶之添加劑，例如，各種添加劑，例如另外的樹脂、淬滅劑、塑化劑、穩定劑、著色劑、界面活性劑、膠黏劑、調平劑、消泡劑、相容性增強劑、黏著性增強劑、和抗氧化劑。

不特別地限制本發明中所使用之高能射線。特別地，在進行精細處理之情形中，使用具有 300 奈米或更短波長之高能射線是有效的，例如近紫外線(波長：380-200 奈米)或 F₂ 激生分子雷射 ArF 激生分子雷射、KrF 激生分子雷射等等的真空或遠紫外線(波長：200-10 奈米)、同步輻射的極短紫外線(波長：10 奈米或更短)等等、或軟 X 射線。在本發明之圖案形成方法中，使用一種配備短波長(300 奈米或更短)高能射線或電子束產生源之曝光裝置是有效的。

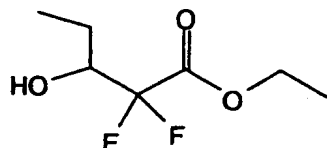
使用一種浸漬曝光裝置，藉由在部份光學路徑使用介質（例如，水和含氟溶劑），而使能以數值孔徑和有效波長進行更有效率的精細處理，其中所用的高能射線進入該介質時在部份光學路徑具有較少吸收。本發明光阻組成物使用在此裝置之情形中也為較佳。

【實施方式】

下列非限制例為本發明的說明。

實例 1

以下式表示之 2,2-二氟-3-羥基戊酸乙酯的合成



將 24.2 克 (370 毫莫耳，1.3 當量) 的活化的金屬鋅和 300 毫升的四氫呋喃 (THF) (脫水者) 進料至 500 毫升反應器，接著以逐滴方式加入溴-二氟乙酸乙酯 / THF 溶液，其係藉由將 51.47 克 (253.6 毫莫耳，1.0 當量) 的溴-二氟乙酸乙酯加至 80 毫升的 THF (脫水者) 製備。在滴入之後，在室溫下進行攪拌 20 分鐘，接著加入丙醛 / THF 溶液，其係藉由將 14.80 克 (254.8 毫莫耳，1.0 當量) 之丙醛加至 80 毫升的 THF (脫水者) 和然後在室溫下攪拌 30 分鐘而製備。然後，加入水和二異丙基醚，接著分離水層與有機層。用

稀鹽酸和水洗滌所得有機層，接著用硫酸鎂除去水，過濾，和蒸餾掉二異丙基醚，藉此獲得 41.2 克標的 2,2-二氟-3-羥基戊酸乙酯。產率為 89%。

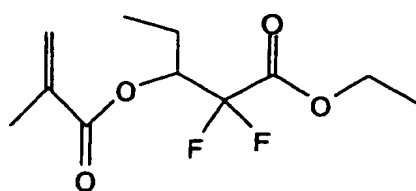
2,2-二氟-3-羥基戊酸乙酯的性質如下。

^1H NMR (CDCl_3) δ 4.31 (q, $J=7.1$ Hz, 2H; $\text{CH}_2\text{-O}$), 3.89 (m, 1H; CH-OH), 2.50 (br, 1H; OH), 1.71 (m, 1H), 1.52 (m, 1H), 1.32 (t, $J=7.1$ Hz, 3H; CH_3), 1.02 (t, $J=7.3$ Hz, 3H; CH_3)

^{19}F NMR (CDCl_3) δ -115.26 (d, $J=252$ Hz, 1F), -122.95 (d, $J=252$ Hz, 1F)

實例 2

以下式表示之甲基丙烯酸 1-乙氧羰基-1,1-二氟-2-丁酯的製備



將 1.50 克 (8.2 毫莫耳) 的 2,2-二氟-3-羥基戊酸乙酯、6.5 克的氯仿、10 毫克的由 Seiko 化學股份有限公司製造之抗氧化劑 NONFLEX MBP、1.03 克 (9.9 毫莫耳，1.2 當量) 的丙烯醯氯、和 1.25 克 (12.4 毫莫耳，1.5 當量) 的三乙胺進料至 25 毫升反應器，接著在 55°C 下攪拌 4 小時。然後，加 10 克的水，接著用氯仿萃取一次。用稀鹽酸和水

洗滌所得有機層，接著用硫酸鎂除去水。進行過濾之後，蒸餾掉氯仿，藉此獲得 2.06 克標的甲基丙烯酸 1-乙氧羰基-1,1-二氟-2-丁酯。純度為 66%，和產率為 66%。

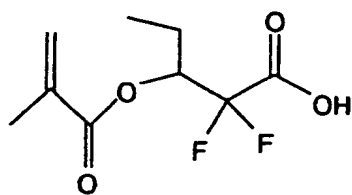
甲基丙烯酸 1-乙氧羰基-1,1-二氟-2-丁酯的性質如下。

^1H NMR (CDCl_3) δ 6.14 (s, 1H; 亞甲基), 5.62 (s, 1H; 亞甲基), 5.35 (m, 1H; CH-O), 4.27 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{-O}$), 1.93 (s, 3H; CH_3), 1.81 (m, 2H; CH_2), 1.28 (t, $J=7.2$ Hz, 3H; CH_3), 0.95 (t, $J=7.6$ Hz, 3H; CH_3)

^{19}F NMR (CDCl_3) δ -113.63 (d, $J=264$ Hz, 1F), -119.57 (d, $J=264$ Hz, 1F)

實例 3

以下式表示之甲基丙烯酸 1-羥基羰基-1,1-二氟-2-丁酯，甲基丙烯酸(1)的製備



將 1.00 克 (2.6 毫莫耳) 的甲基丙烯酸 1-乙氧羰基-1,1-二氟-2-丁酯 (純度：66%) 和 1.00 克的水進料至 25 毫升反應器，接著冷卻至 0°C ，以逐滴方式加入 1.06 克 (4.0 毫莫耳，1.5 當量) 的 15 重量 % 氫氧化鈉水溶液，和在室溫下攪拌 1 小時。用 10 克的二異丙基醚洗滌反應溶液。用

稀鹽酸洗滌所得水層，接著用二異丙基醚萃取二次，用硫酸鎂除去水，過濾，和然後蒸餾掉二異丙基醚，藉此獲得 0.19 克標的甲基丙烯酸(1)。據此，純度為 78%，和產率為 27%。

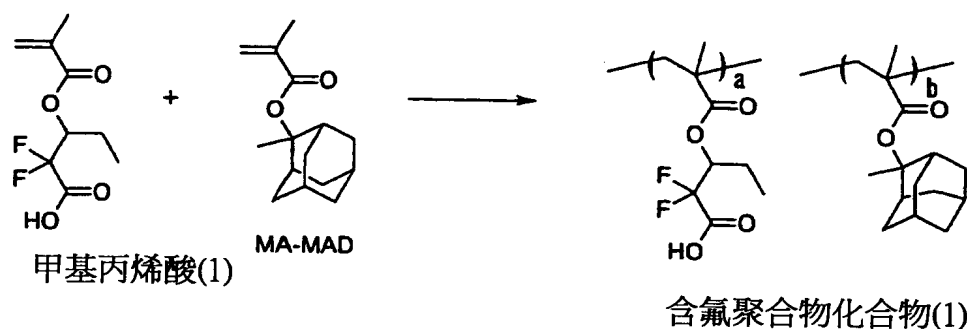
甲基丙烯酸(1)的性質如下。

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.24 (br, 1H; COOH), 6.16 (s, 1H; 亞甲基), 5.63 (s, 1H; 亞甲基), 5.39 (m, 1H; CH-O), 1.93 (s, 3H; CH_3), 1.85 (m, 2H; CH_2), 0.97 (t, $J=7.6$ Hz, 3H; CH_3)

^{19}F NMR (CDCl_3) δ -114.24 (d, $J=264$ Hz, 1F), -119.48 (d, $J=264$ Hz, 1F)

實例 4

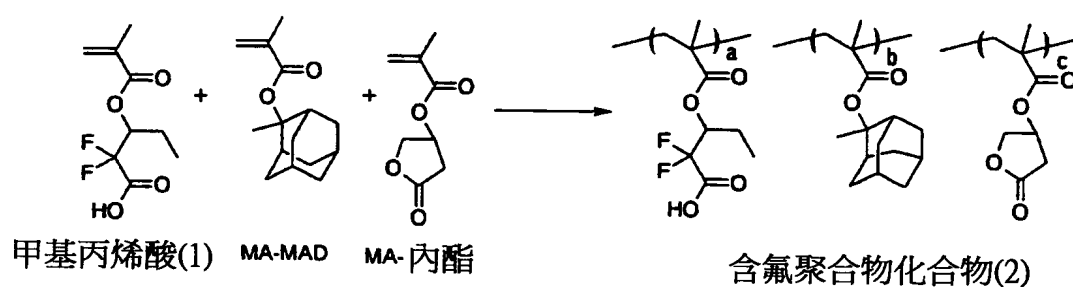
將 1.50 克的甲基丙烯酸(1)、3.70 克的甲基丙烯酸甲基金剛烷酯(由 DAICEL 化學工業有限公司製造之 MA-MAD)、0.11 克之偶氮雙異丁腈(AIBN)、和 15.0 毫升的甲基乙基酮進料至 100 毫升裝備回流冷凝器和攪拌器之圓底燒瓶，接著用氮更換燒瓶的內大氣。燒瓶在油浴中於 60°C 下加熱時，進行攪拌 18 小時以進行如下式顯示之反應。



反應之後，將其加至 60 毫升的正己烷中，接著攪拌。取出所得沈澱物，接著在 55℃ 下乾燥 18 小時，藉此獲得 3.65 克的白色固體之含氟聚合物化合物 (1)。產率為 71%。分子量係藉由凝膠滲透層析法 (GPC；標準物質：聚苯乙烯) 測定。結果顯示於表 1 中。

實例 5

類似於實例 4 的方法，藉由使用三種原料 (甲基丙烯酸 (1)、MA-MAD 和 MA-內酯 (由大阪有機化學工業有限公司 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD) 製造) 進行共聚合作用，藉此合成白色固體的含氟聚合物化合物 (2)，如下式中所顯示。

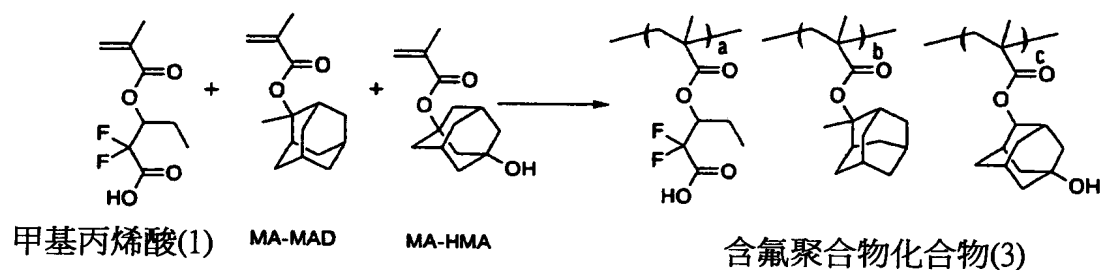


分子量係藉由 GPC 測定 (標準物質：聚苯乙烯)。含氟聚合物化合物 (2) 的組成莫耳比 (a/b/c) 係藉由 NMR 測定。結果顯示於表 1 中。

實例 6

類似於實例 4 的方法，藉由使用三種原料 (甲基丙烯酸

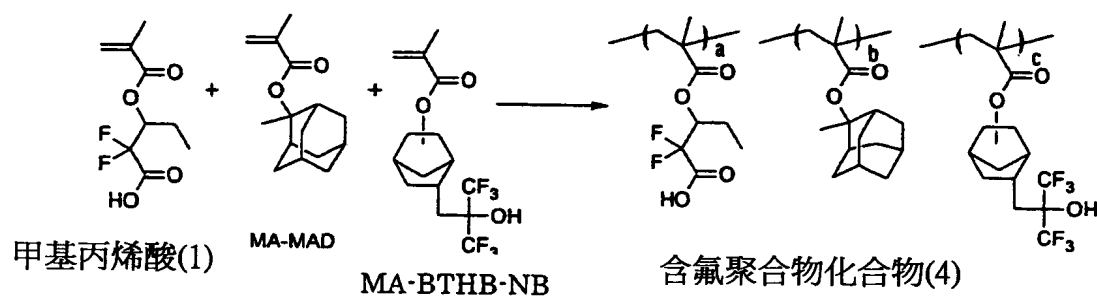
酸(1)、MA-MAD 和 甲基丙烯酸羥基金剛烷酯(由 DAICEL 化學工業有限公司)製造之 MA-HMA)進行共聚合作用，藉此合成白色固體之含氟聚合物化合物(3)，如下式中所顯示。



分子量係藉由 GPC 測定(標準物質：聚苯乙烯)。含氟聚合物化合物(3)的組成莫耳比(a/b/c)係藉由 NMR 測定。結果顯示於表 1 中。

實例 7

類似於實例 4 的方法，藉由使用三種原料(甲基丙烯酸(1)、MA-MAD 和 MA-BTHB-NB (根據日本專利申請案公開 2004-175740 之方法合成，其揭示合併於此以供參考)進行共聚合作用，藉此合成白色固體之含氟聚合物化合物(4)，如下式中所顯示。



分子量係藉由 GPC 測定(標準物質：聚苯乙烯)。含氟聚合物化合物(4)的組成莫耳比(a/b/c)係藉由 NMR 測定。結果顯示於表 1 中。

表 1

	聚合物	分子量 Mw (Mw/Mn)	共聚合比
實例 4	(1)	14,000 (2.39)	35/65 (a/b)
實例 5	(2)	15,800 (2.01)	33/47/20 (a/b/c)
實例 6	(3)	17,100 (1.96)	31/45/24 (a/b/c)
實例 7	(4)	13,900 (1.77)	30/49/21 (a/b/c)
比較例 1	(5)	14,400 (2.01)	37/63 (a/b)
比較例 2	(6)	17,300 (2.25)	35/46/19 (a/b/c)

實例 8

將含氟聚合物化合物(1)、(2)、(3)和(4)各自溶解在丙二醇甲醚乙酸酯中，和調整它們以具有 14%的固體物質含量。此外，將作為酸產生劑的由 Midori Kagaku 股份有限公司製造之三苯基銻三氟甲磺酸鹽(TPS105)以 5 重量份/100 重量份聚合物之方式溶解，藉此製備光阻組成物(R-1、R-2、R-3 和 R-4)。

然後，光阻組成物全部用 0.2 微米孔徑之薄膜過濾器過濾。然後，將各組成物藉由旋轉塗佈施用至矽晶片以獲得 250 奈米薄膜厚度之光阻膜。在 120℃ 下進行預烘烤之後，透過 130 奈米尺寸、1：1 線與間隙(130 奈米 1L/1S 圖案)之光罩於 193 奈米紫外線進行曝光。然後，在 120℃ 下進行後曝光烘烤。然後，在 22℃ 下使用 2.38 重量%氫

氧化四甲銨水溶液進行顯影 1 分鐘。結果，從各光阻組成物獲得高解析圖案。幾乎沒有發現對基材之黏著性的劣質缺點、薄膜形成之劣質缺點、顯影缺點和抗蝕刻性劣質缺點。

在最適佳曝光解析之 130 奈米 1L/1S 圖案係藉由微距掃描式電子顯微鏡 (CD-SEM)，日立高新技術公司 (Hitachi High-Technologies Corporation) 的 S9220 (商標名) 觀察。以光阻組成物 R-1 之圖案為基準的圖案評估結果示於表 2 中。

表 2

	聚合物	膨脹&圖案凹陷評估
實例 8 光阻組成物		
R-1	含氟聚合物化合物(1)	A
R-2	含氟聚合物化合物(2)	A
R-3	含氟聚合物化合物(3)	A
R-4	含氟聚合物化合物(4)	A
比較例 1	聚合物化合物(5)	C
比較例 2	聚合物化合物(6)	B

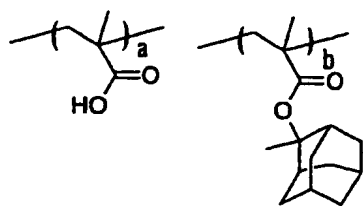
A：在圖案中觀察到沒有膨脹和沒有圖案凹陷。

B：在圖案中沒有觀察到膨脹，但觀察到圖案凹陷。

C：在圖案中觀察到膨脹和圖案凹陷。

比較例 1

類似於實例 4 的方法，藉由使用二種原料 (甲基丙烯酸和 MA-MAD) 進行共聚合作用，藉此合成以下式顯示之聚合物化合物 (5)。

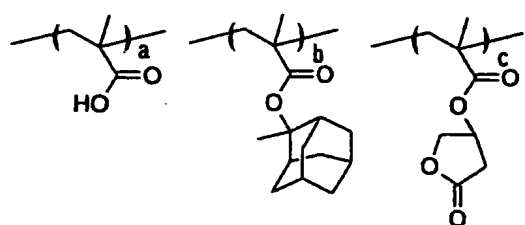


聚合物化合物(5)

然後，藉由與實例 8 相同的方法從聚合物化合物(5)製備光阻組成物和光阻圖案。評估之結果顯示於表 2 中。

比較例 2

類似於實例 4 的方法，藉由使用三種原料(甲基丙烯酸、MA-MAD 和 MA-內酯)進行共聚合作用，藉此合成以下式顯示之聚合物化合物(6)。



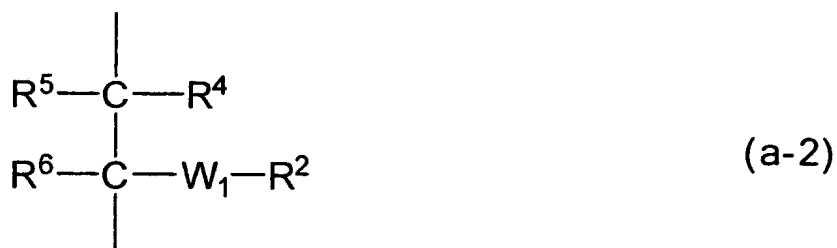
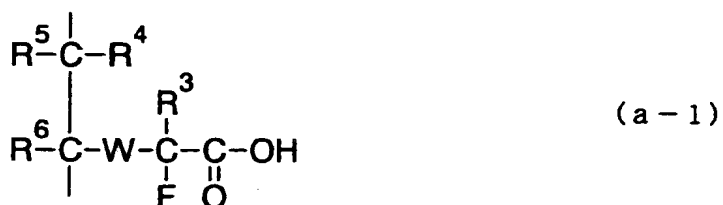
聚合物化合物(6)

然後，藉由與實例 8 相同的方法從聚合物(6)製備光阻組成物和光阻圖案。評估之結果顯示於表 2 中。

五、中文發明摘要

發明之名稱：正型光阻組成物

本發明揭示一種含氟聚合物化合物，其包含分別以式 (a-1) 和 (a-2) 表示之第一和第二重複單元，

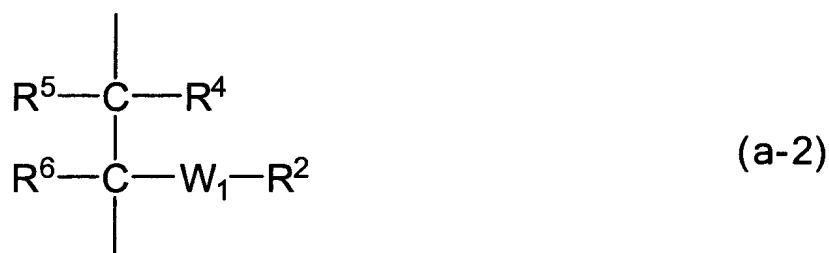
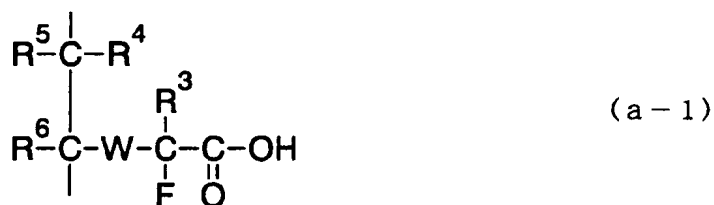


其中 R^3 表示氟原子或含氟烷基， W 和 W_1 各自獨立地表示二價連接基， R^2 表示酸不安定的保護基， R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立地表示氫原子、氟原子或單價有機基團，和 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W 或 W_1 中之至少二者可組合而形成式 (a-1) 或 (a-2) 中之環狀結構。此聚合物化合物具有 1,000 至 1,000,000 之重量平均分子量，且可提供一種能夠形成沒有膨脹且沒有圖案凹陷之圖案的光阻組成物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：POSITIVE-TYPE RESIST COMPOSITION

Disclosed is a fluorine-containing polymer compound containing first and second repeating units respectively represented by formulas (a-1) and (a-2),

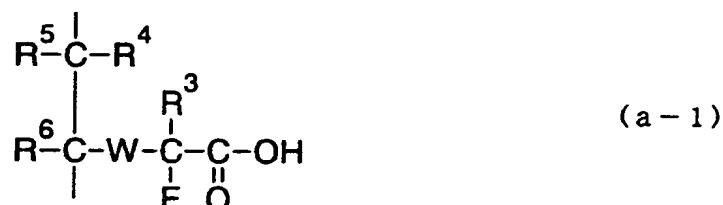


wherein R^3 represents a fluorine atom or fluorine-containing alkyl group, each of W and W_1 independently represents a bivalent linking group, R^2 represents an acid-labile protecting group, each of R^4 , R^5 and R^6 independently represents a hydrogen atom, fluorine atom or monovalent organic group, and at least two of R^4 , R^5 , R^6 and W or W_1 may be combined to form a cyclic structure in formula (a-1) or (a-2). This polymer compound has a weight-average molecular weight of 1,000 to 1,000,000 and can provide a resist composition capable of forming a pattern with no swelling and no pattern falling down.

十、申請專利範圍

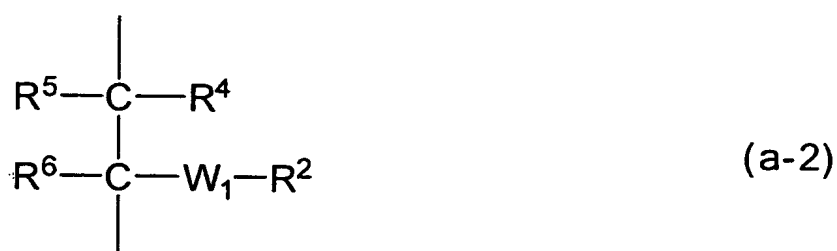
1. 一種含氟聚合物化合物，其包含：

以式 (a-1) 表示之第一重複單元，



其中 R^3 表示氟原子或含氟烷基， W 表示二價連接基， R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立地表示氫原子、氟原子或單價有機基團、和 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W 中之至少二者可組合而形成環狀結構，及

以式 (a-2) 表示之第二重複單元，



其中 R^2 表示酸不安定的保護基， W_1 表示二價連接基， R^4 、 R^5 和 R^6 各自獨立地表示氫原子、氟原子或單價有機基團，及 R^4 、 R^5 、 R^6 和 W_1 中之至少二者可組合而形成環狀結構，

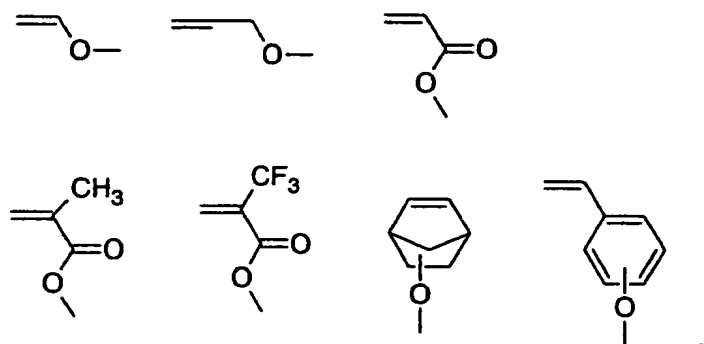
其中該含氟聚合物化合物具有 1,000 至 1,000,000 之重量平均分子量。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中第一重複單元之 R^3 為氟原子。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中在式 (a-1) 中且以式 (9-1) 表示之部分的結構，

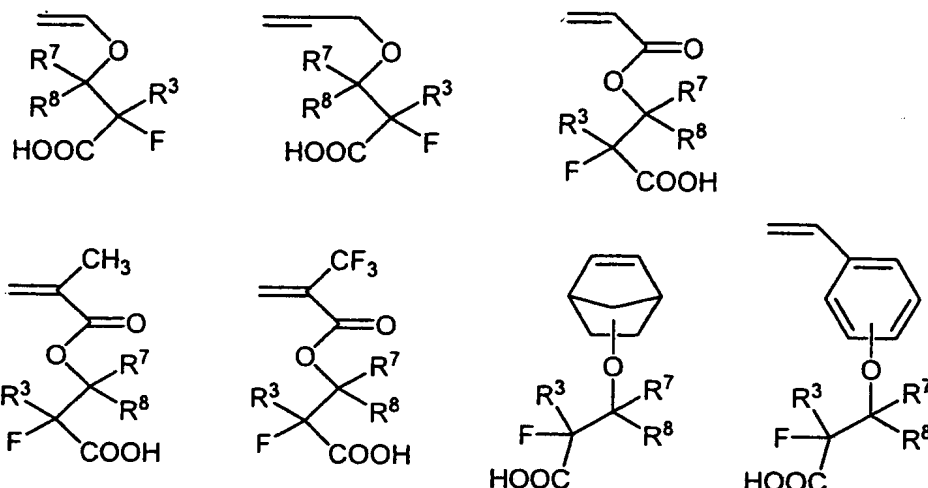


具有藉由選自由下列基團所組成之群組的可聚合雙鍵的裂解而獲得之結構，



4. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中第一重複單元之 W 表示二價連接基，而係選自由單鍵、 $-(CR^7R^8)_n-$ (其中 n 表示 1-10 的整數， R^7 和 R^8 各自獨立地表示單價有機基團，及 R^7 和 R^8 可組合而形成一環)、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、二價脂環烴基、二價芳烴基、硫醚基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、和這些的組合所組成之群組。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中該第一重複單元具有藉由選自由下列化合物所組成之群組的化合物之可聚合雙鍵的裂解而獲得之結構，



其中 R^3 表示氟原子或三氟甲基， R^7 表示氫原子或直鏈、支鏈或環烷基或氟烷基， R^8 表示直鏈、支鏈或環烷基或氟烷基，及 R^7 和 R^8 可組合而形成一環。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之含氟聚合物化合物，其中 R^7 和 R^8 各自獨立地表示 C_1 - C_4 直鏈或支鏈烷基或氟烷基或 C_3 - C_{10} 環烷基或氟烷基，或 R^7 和 R^8 鍵結在一起而形成 C_4 - C_8 脂環烴基。

7. 根據申請專利範圍第 5 項之含氟聚合物化合物，其中 R^7 表示氫原子或選自由甲基、乙基、丙基、丁基、環戊基、環己基、降莖基、金剛烷基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1-(三氟甲基)乙基、和 3,3,3-三氟丙基所組成之群組的單價有機基團，

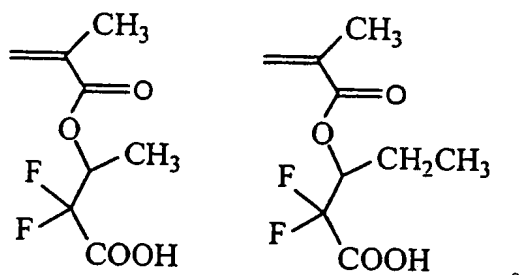
R^8 表示選自由甲基、乙基、丙基、丁基、環戊基、環

己基、降莖基、金剛烷基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1-(三氟甲基)乙基、和 3,3,3-三氟丙基所組成之群組的單價有機基團，或

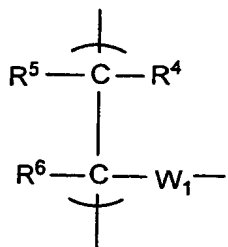
R^7 和 R^8 鍵結在一起而形成環戊基、環己基或環庚基。

8. 根據申請專利範圍第 5 項之含氟聚合物化合物，其中 R^3 表示氟原子。

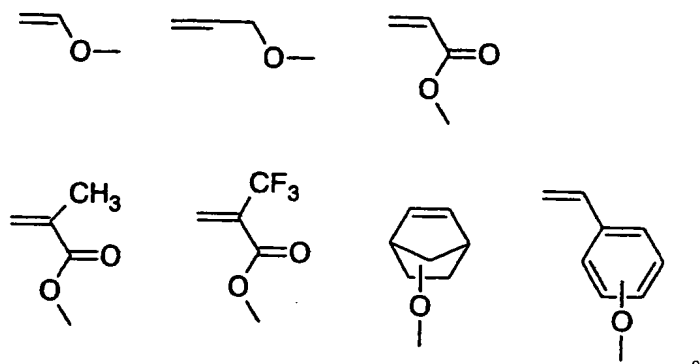
9. 根據申請專利範圍第 5 項之含氟聚合物化合物，其中該第一重複單元具有藉由以下式之一表示的含氟不飽和羧酸之可聚合雙鍵的裂解而獲得之結構，



10. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中包含在式 (a-2) 中且以下式表示之部分的結構，



具有藉由選自由下列基團所組成之群組的可聚合雙鍵之裂解獲得的結構



11. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中第二重複單元之 W_1 表示二價連接基，而其係選自由單鍵、 $-(CR^7R^8)_n-$ （其中 n 表示 1-10 的整數， R^7 和 R^8 各自獨立地表示單價有機基團，及 R^7 和 R^8 可組合而形成一環）、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、二價脂環烴基、二價芳烴基、硫醚基、酯基、醯胺基、磺醯胺基、胺基甲酸酯基、脲基、和這些的組合所組成之群組。

12. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中第二重複單元之 R^2 為選自由 $R^{11}-O-C(=O)-$ 、 $R^{11}-O-CH(R^{12})-$ 、 $CR^{13}R^{14}R^{15}-$ 、 $SiR^{13}R^{14}R^{15}-$ 、和 $R^{11}-C(=O)-$ 所組成之群組的單價有機基團，其中 R^{11} 表示烷基、脂環烴基、或芳基； R^{12} 表示氫原子、烷基、脂環烴基、烯基、芳烷基、烷氧基、或芳基； R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 各自獨立地表示烷基、脂環烴基、烯基、芳烷基、或芳基；及 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 中之至少二者可組合而形成一環。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其另外包含第三重複單元，而其係衍生自選自由丙烯酸酯類、含氟丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、含氟甲基丙烯酸酯類、苯乙烯化合物、含氟苯乙烯化合物、乙烯醚類、含

氟乙烯醚類、烯丙醚類、含氟烯丙醚類、丙烯醯胺類、甲基丙烯醯胺類、乙烯酯類、烯丙酯類、烯烴類、含氟烯烴類、降莖烯化合物、含氟降莖烯化合物、二氧化硫、和乙烯基矽烷類所組成之群組的可聚合單體。

14.根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中該第一重複單元的含量為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-70 莫耳%。

15.根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物，其中該第一和第二重複單元的含量分別為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-70 莫耳%和 0.1-99.9 莫耳%。

16.根據申請專利範圍第 13 項之含氟聚合物化合物，其中該第一、第二和第三重複單元的含量分別為包含在含氟聚合物化合物中之所有重複單元的總莫耳數之 0.1-70 莫耳%、0.1-99.9 莫耳%和 0-60 莫耳%。

17.一種正型光阻組成物，其包含：

根據申請專利範圍第 1 項之含氟聚合物化合物；

藉由曝光而產生酸之酸產生劑；及
溶劑。

18.一種形成圖案之方法，其包含下列步驟：

(a) 將根據申請專利範圍第 17 項之光阻組成物塗覆在基材上以形成光阻膜；

(b) 透過光罩將光阻膜曝光於具有波長 300nm 或更短之高能射線或電子束；

(c) 加熱該經曝光之光阻膜；及

(d) 將經加熱之光阻膜顯影。

19.根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中該步驟(b)係藉由將光阻膜曝光於高能射線而進行，而該高能射線為近紫外線、真空紫外線、極短紫外線、或軟 X 射線。

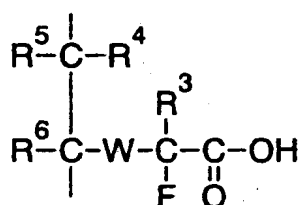
20.一種電子裝置，其包含藉由根據申請專利範圍第 18 項之方法而形成之電路圖案。

七、指定代表圖：

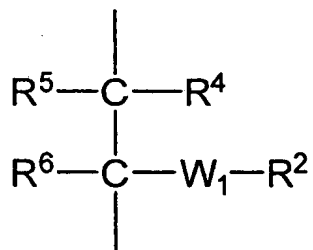
(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(a-1)、(a-2)



(a-1)



(a-2)