

發明專利說明書

200415153

(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：P2122001

※申請日期：P2-08-11

※IPC 分類：C08F214/18
E03F7/004

壹、發明名稱：(中文/英文)

用作光阻之具融合4員雜環多環基之氟化聚合物，及微影蝕刻之方法
FLUORINATED POLYMERS HAVING POLYCYCLIC GROUPS
WITH FUSED 4-MEMBERED HETEROCYCLIC RINGS, USEFUL AS
PHOTORESISTS, AND PROCESSES FOR MICROLITHOGRAPHY

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 安德魯 E. 費靈
ANDREW E. FEIRING
2. 飛亞徹斯拉夫 亞歷桑卓維奇 彼卓夫
VIACHESLAV ALEXANDROVICH PETROV
3. 法蘭克 L. 夏德 三世
FRANK L. SCHADT, III
4. 威廉 布朗 法漢
WILLIAM BROWN FARNHAM
5. 布魯斯 艾德蒙 史瑪特
BRUCE EDMUND SMART

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國德來懷州威明頓市巴克脊路7號
7 BUCKRIDGE DRIVE, WILMINGTON, DELAWARE 19807,
U.S.A.
2. 美國德來懷州赫金森市卡帕路2號
2 CAPPА COURT, HOCKESSIN, DELAWARE 19707, U.S.A.
3. 美國德來懷州威明頓市德來懷大道2407號
2407 DELAWARE AVENUE, WILMINGTON, DELAWARE
19806, U.S.A.
4. 美國德來懷州赫金森市霧莓路123號
123 DEWBERRY DRIVE, HOCKESSIN, DELAWARE 19707,
U.S.A.
5. 美國德來懷州威明頓市貝多芬路22號
22 BEETHOVEN DRIVE, WILMINGTON, DELAWARE 19807,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002年08月09日；60/402,261
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002年08月09日；60/402,261
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

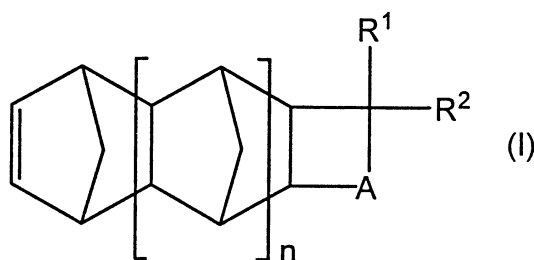
本發明係關於含氟共聚物，該共聚物包括至少一種經氟化烯烴、至少一種具稠合4-員雜環系環之多環乙烯性不飽和單體及選擇性其他單體。該共聚物用於光成像組合物，特別用於在製造半導體裝置中成像的光阻劑組合物(正作用及/或負作用)。該聚合物尤其用於具有高UV通透性(特別在短波長，例如，157奈米)之光阻劑組合物，該光阻劑組合物用作阻劑中的基礎樹脂，並潛在用於很多其他應用。

【先前技術】

關鍵需要用於193奈米且特別於157奈米或更低波長的光阻劑組合物，該光阻劑組合物不僅具有在此等短波長的高通透性，而且亦具有其他適合關鍵性能，包括優良抗電漿蝕刻性及接著性能。

【發明內容】

本發明提供一種以下結構之乙烯性不飽和環系化合物：



其中n為0、1或2；

A為O或NR³；

R¹和R²獨立為H、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的

C_1-C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、Y、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、Y、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2-C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為 2 至 10；

R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{20} 伸烷基；

Z 為 OH、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

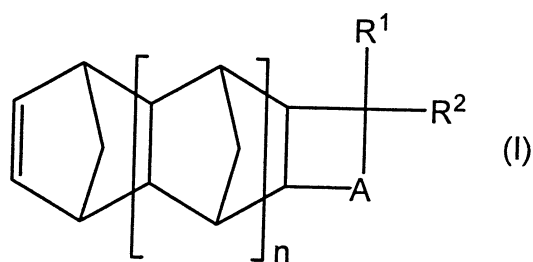
R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{20} 烷基；或 C_6-C_{20} 芳基；

且其限制條件為 R^1 或 R^2 之至少一者為氟或包含一或多個氟原子。

本發明亦提供一種聚合物，其包括：

(a) 至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有至少一個共價結合於一乙烯性不飽和碳原子之氟原子；及

(b) 至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有以下結構：



其中 n 為 0、1 或 2；

A 為 O 或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為 H 、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H 、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2 - C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為 2 至 10；

R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 伸烷基；

Z 為 OH 、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

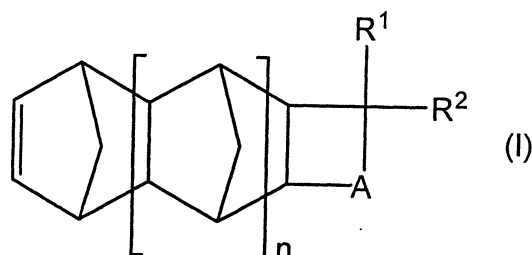
R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或 C_6 - C_{20} 芳基。

本發明亦提供一種光阻劑組合物，其包括：

(a) 一種含氟共聚物，其包括：

(i) 至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有至少一個共價結合於一乙烯性不飽和碳原子之氟原子；及

(ii) 至少一種衍生自乙烯性不飽和環系化合物之重複單位，該化合物具有以下結構：



其中 n 為 0、1 或 2；

A 為 O 或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為 H、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、Y、 $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、Y、 $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ ；或

R^1 和 R^2 一起結合成視需要由鹵素、 C_1 - C_5 烷基或 C_1 - C_5 氟烷基取代的 3-至 9-員碳環系或雜環系環；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 $R_{f'}$ 為1至10個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為2至10；

R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 伸烷基；

Z 為OH、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或 C_6 - C_{20} 芳基；及

(b)一種光活性組分。

本發明亦提供一種經塗覆基材，其包括：

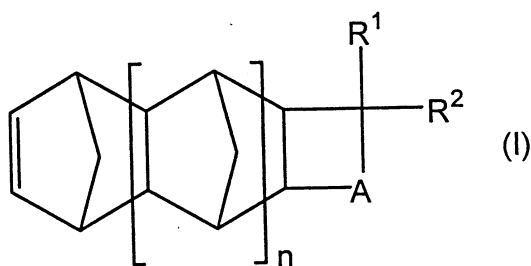
(a)一基材；及

(b)一種包括含氟共聚物之光阻劑組合物，該組合物包括：

(i)一種含氟共聚物，其包括：

(a')至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有至少一個共價結合於一乙烯性不飽和碳原子之氟原子；及

(b')至少一種衍生自乙烯性不飽和環系化合物之重複單位，該化合物具有以下結構：



其中 n 為0、1或2；

A 為O或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為H、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為H、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=C(R_f)(R_{f'})$ 或 C_2-C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y為COZ或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 $R_{f'}$ 為1至10個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中m為2至10；

R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{20} 伸烷基；

Z為OH、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

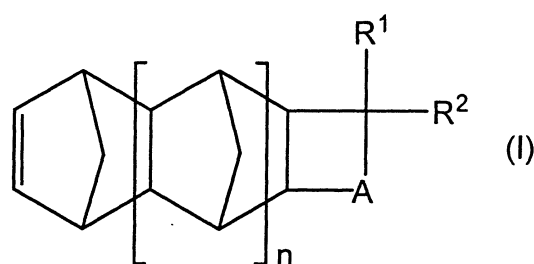
R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{20} 烷基；或 C_6-C_{20} 芳基；及

(ii)一種光活性組分。

【實施方式】

經氟化單體

本發明之經氟化單體為一種以下結構之乙烯性不飽和環系化合物：



其中 n 為 0、1 或 2；

A 為 O 或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為 H 、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H 、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2 - C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為 2 至 10；

R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 伸烷基；

Z 為 OH 、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

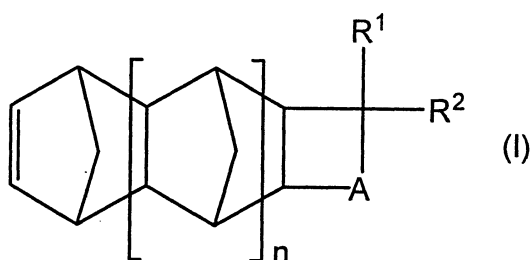
R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或 C_6 - C_{20} 芳基；

且其限制條件為 R^1 或 R^2 之至少一者為氟或包含一或多個氟原子。

此等單體的一種用途為製備下述共聚物。

經氟化共聚物

本發明之含氟共聚物包括至少一種衍生自至少一種乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有至少一個共價結合於一乙烯性不飽和碳原子之氟原子，及至少一種衍生自結構(I)之乙烯性不飽和化合物之重複單位：



其中 n 為 0、1 或 2；

A 為 O 或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為 H、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、Y、 $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、Y、 $\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OR}^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')$ 或 C_2 - C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結

合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為 2 至 10；

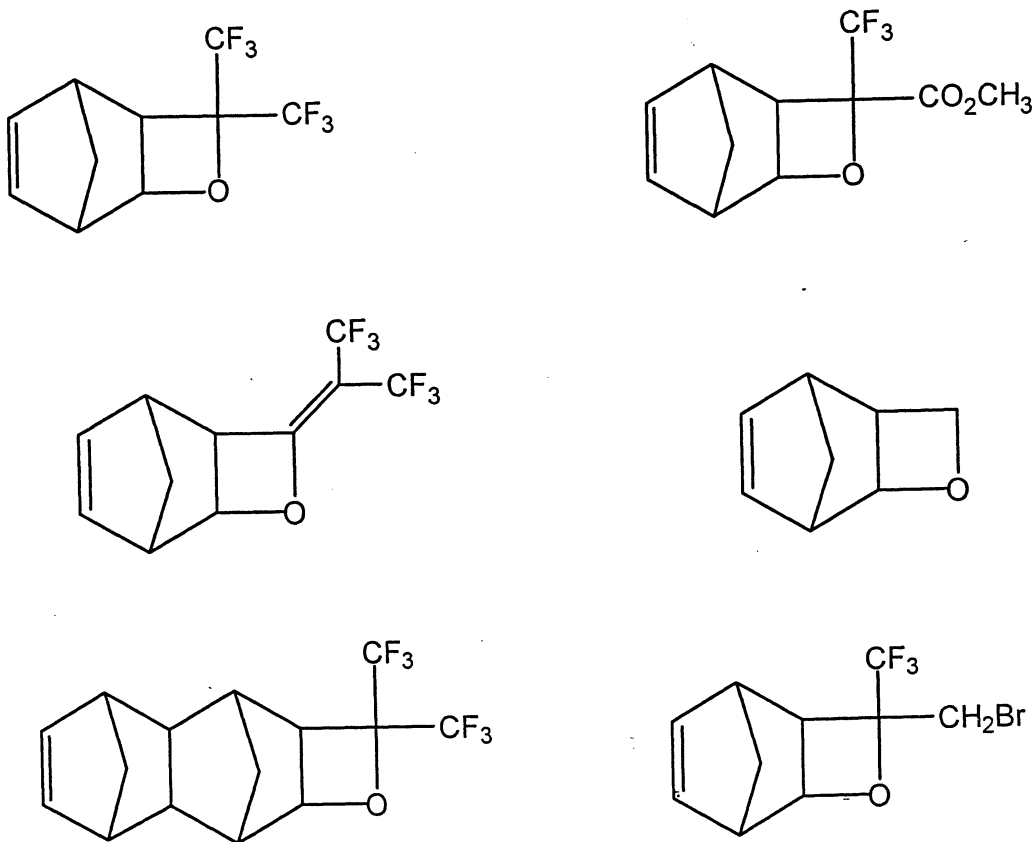
R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 伸烷基；

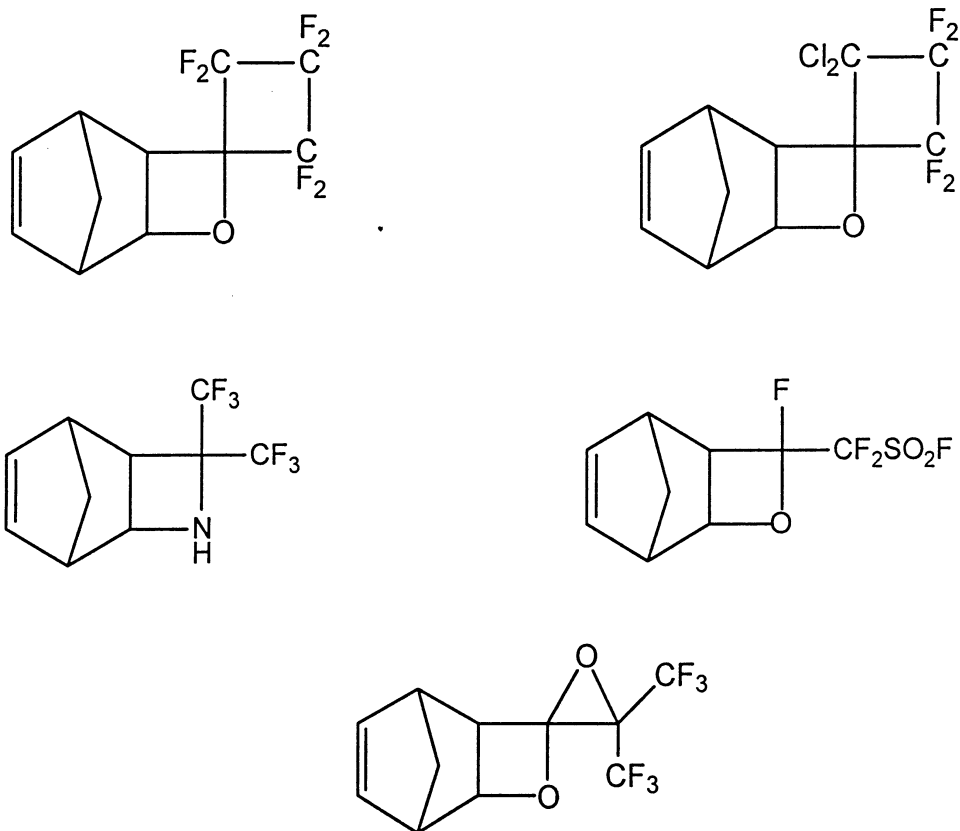
Z 為 OH 、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或 C_6 - C_{20} 芳基；

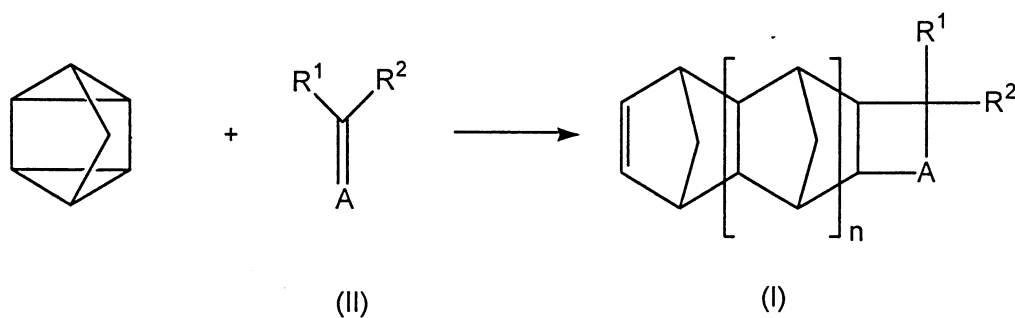
較佳結構 (I) 之化合物為如此化合物，其中 n 為 0， A 為氧，且 R^1 和 R^2 係選自由全氟烷基和 CO_2R^6 (其中 R^6 為 C_1 - C_{20} 烷基) 所組成之群組。

結構 (I) 之代表性單體且在本發明範圍內的一些說明性、非限制實例顯示如下：





其中 $n=0$ 的結構(I)之化合物可由結構(II)之不飽和化合物與如下反應式中所示的四環烷(四環[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]庚烷)之熱環加成反應製備並由以下實例說明。



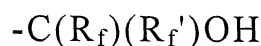
反應可在或無惰性溶劑(如, 乙醚)存在下於約 -50°C 至約 200°C 範圍溫度進行, 更一般自約 0°C 至約 150°C 。對於在或高於一或多種反應劑或溶劑沸點之反應, 一般用封閉反應器避免揮發性組分損失。其中 $n=1$ 或 2 的結構(I)之化合物可

由技藝上已知具 $n=0$ 結構 (I) 之化合物與環戊二烯之反應製備。

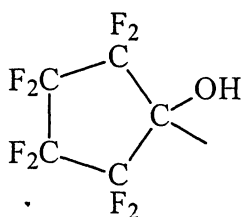
為製備結構 (I) 之化合物，可視需要在與 II 相容的感光劑 (例如，乙醯苯) 存在下使化合物結構 (II) 與二環 [2.2.1] 庚-2,5-二烯在 UV 輻射下反應。

含氟共聚物亦包括至少一衍生自至少一種乙烯性不飽和化合物 (氟烯烴) 之重複單位，該化合物包含至少一個結合到乙烯性不飽和碳之氟原子。該氟烯烴包含 2 至 20 個碳原子。代表性氟烯烴包括 (但不限於) 四氟乙烯、六氟丙烯、一氟三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烯)、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二氧戊環)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ (其中 t 為 1 或 2) 及 $\text{R}_f''\text{OCF}=\text{CF}_2$ (其中 R_f'' 為 1 至 10 個碳原子之飽和氟烷基)。較佳氟烯烴為四氟乙烯。

本發明之共聚物可進一步包括一或多種衍生自其他共聚用單體之額外重複單位。例如，本發明之共聚物亦可包括氟醇基。氟醇基可衍生自至少一種乙烯性不飽和化合物，該化合物包含具有以下結構之氟醇基：



其中 R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(\text{CF}_2)_m$ ，其中 m 為 2 至 10。 R_f 和 R_f' 可為部分氟化烷基或完全氟化烷基 (即，全氟烷基)。“結合在一起”表示 R_f 和 R_f' 為不分離、離散的氟化烷基，但它們一起形成一如以下在 5-員環例中所示之環結構：



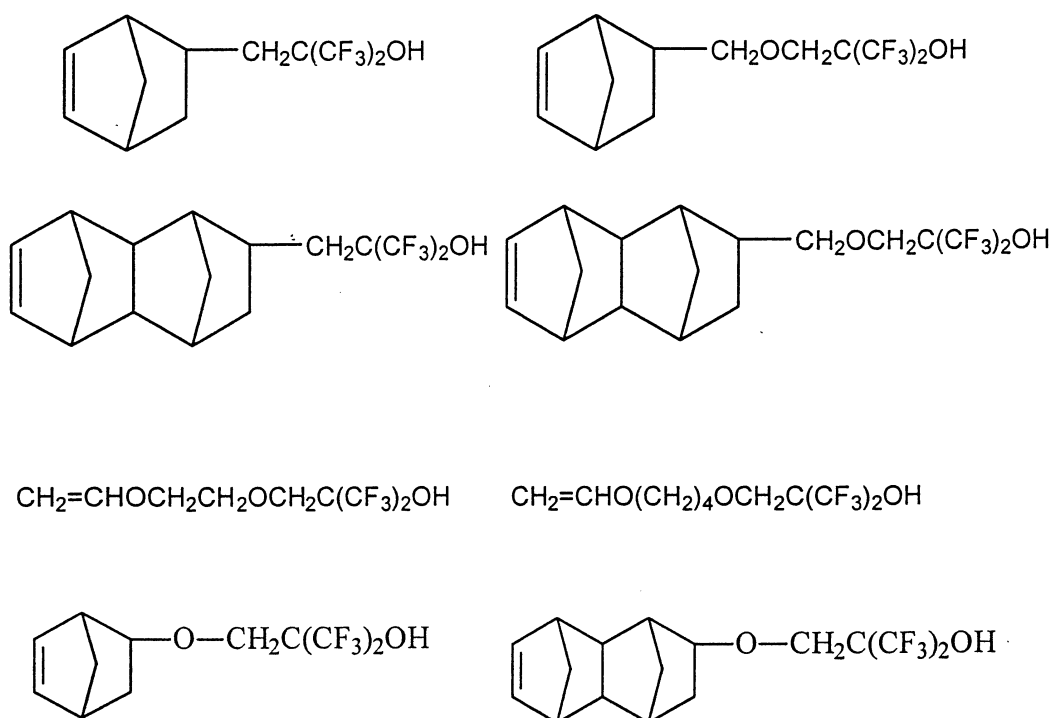
R_f 和 R_f' 可為部分氟化烷基，除必須存在足夠氟化度以給予氟醇官能基之羥基(-OH)酸性外沒有限制，如此使羥基質子實質上在鹼性媒介物中除去，如在水性氫氧化鈉溶液或氫氧化四烷銨溶液中。在根據本發明之較佳例中，在氟醇官能基之氟化烷基中存在足夠氟取代，使羥基具有5至11之pKa。 R_f 和 R_f' 較佳獨立為1至5個碳原子之全氟烷基；最佳 R_f 和 R_f' 均為三氟甲基(CF₃)。

包含氟醇官能基之本發明氟化共聚物、光阻劑及方法可具有以下結構：

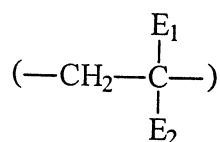


其中 R_f 和 R_f' 係如以上所述者，X係自元素週期表(CAS方案)第VA族和第VIA族之元素，例如氧、硫、氮及磷。氧為較佳X基團。

含氟醇官能基且在本發明範圍內代表性共聚用單體的一些說明性、但非限制實例顯示如下：



共聚物可進一步包括至少一含酸或含經保護酸之結構單位：



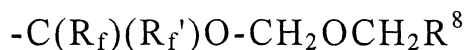
其中 E_1 為 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基； E_2 為 CO_2E_3 、 SO_3E 或其他酸性基團；且 E 和 E_3 為 H 或未經取代或經雜原子取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基。適合雜原子包括氧、氮、硫、鹵素及磷。當雜原子為氧時，取代基可包含羥基。烷基可包含 1 至 12 個碳原子，較佳 1 至 8 個碳原子。特別在光阻劑組合物中用作接著劑的用於水性處理（水性顯影）之較佳含酸聚合物為含羧酸之共聚物。對於所給光阻劑組合物，羧酸基團含量一般由使在水性鹼顯影劑中優良顯影所需量最佳化決定。額外單體可為丙烯酸酯。丙烯酸第三烷酯可提供用於如上討論成像的感

酸性官能，如丙烯酸第三丁酯、丙烯酸2-甲基-2-金剛烷酯及丙烯酸2-甲基-2-降莖烷酯。可用其他丙烯酸酯改進聚合物的接著或溶解性，尤其在用於光阻劑組合物時，如丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-氟基乙酯、丙烯酸縮水甘油酯及丙烯酸2,2,2-三氟乙酯。在一具體實施例中，可將丙烯酸第三丁酯併入聚合物，以提供酸不穩定性第三丁酯基。

為有助於水性顯影或另外改進聚合物性能，亦可將極性單體併入共聚物，如乙酸乙烯酯。

聚合物之氟醇基及/或其他酸基可包含保護基，保護基在其保護形式時使經氟化醇基及/或其他酸基(即，經保護基團)不顯酸性。作為一說明性實例，第三丁基為第三丁酯中的保護基，且該保護基保護游離酸。在經去保護時(經保護酸轉化成游離酸)，酯轉化成對應酸。

為保持在光阻劑組合物中的高通透性， α -烷氧基烷醚基為氟醇基的較佳保護基。產生的經保護氟醇基具有以下結構：



在此經保護氟醇中， R_f 和 R_f' 係如上所述者； R^8 為氫或1和10個碳原子間之線性或分支烷基。在經保護酸基中有效用作保護基的 α -烷氧基烷醚基之一說明性、但非限制性實例為甲氧基甲醚(MOM)。具有該特定保護基的經保護氟醇可由氟甲基甲醚與氟醇反應獲得。

本發明之氟醇官能基(經保護或未經保護)可單獨使用，或與一或多種其他酸基組合使用，如羧酸官能基(未經保護)或羧酸官能基之第三丁酯(經保護)。

在本發明中，具有經保護基團之組分經常但不總為具有已併入聚合物之經保護基團之重複單位。通常，經保護酸基存在於一或多種聚合成本發明共聚物之共聚用單體中。或者，在本發明中，由與含酸共聚用單體共聚生成一種共聚物，然後使所得含酸共聚物中的酸官能由適合方法部分或完全轉化成具有經保護酸基之衍生物。

用於使本發明含氟共聚物聚合的較佳方法為游離基加成聚合反應。可在適當條件下使用任何適用聚合引發劑，如二-(4-第三丁基環己基)過氧二碳酸酯。聚合壓力可在約50至約10,000磅/平方英寸表壓(psig)範圍內，較佳在約200至約1,000磅/平方英寸表壓範圍內。聚合溫度可在約30°C至約120°C範圍內，較佳約40°C至約80°C。適合溶劑包括1,1,2-三氟乙烷及非氟碳溶劑(如，1,1,1,3,3-五氟丁烷)。聚合製程進一步由半分批合成法促進。在半分批合成法中，將部分單體混合物放入一反應器，且然後在整個聚合製程部分或連續將其餘單體和引發劑加入反應器。

光阻劑顯影

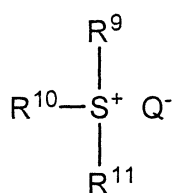
用於由PAC催化除去的保護基

光活性組分(PAC)

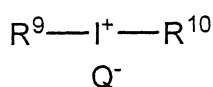
本發明之光阻劑組合物可包含至少一種能夠在顯影製程期間暴露於光化輻射時產生酸或鹼之光活性組分(PAC)。如

果在暴露於光化輻射時產生酸，則該PAC被稱為光酸發生劑(PAG)。如果在暴露於光化輻射時產生鹼，則該PAC被稱為光鹼發生劑(PBG)。

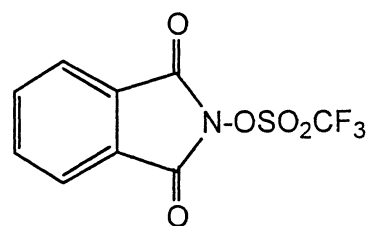
用於本發明之適合光酸發生劑包括(但不限於)1)鎢鹽(結構III)，2)碘鎘鹽(結構IV)和3)異脛肪酸酯，如結構V。



III



IV



V

在結構III至IV中， R^9 至 R^{11} 獨立為經取代或未經取代 C_6 - C_{20} 芳基或經取代或未經取代 C_7 - C_{40} 烷芳基或芳烷基。代表性芳基包括(但不限於)苯基、萘基及蒽基。適合雜原子取代基包括(但不限於)一或多個氧、氮、鹵素或硫原子。當雜原子為氧時，取代基可包含羥基(-OH)或 C_1 - C_{20} 烷氧基(例如， $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$)。結構III-IV中的陰離子 Q^- 可為(但不限於) SbF_6^- (六氟鎢酸根)、 CF_3SO_3^- (三氟甲基磺酸根=三氟甲磺酸根)及 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (全氟丁基磺酸根)。

用於顯影之官能

為用於光阻劑組合物，含氟共聚物應包含足夠官能，以給予光阻劑可顯影性，以在成像方式暴露於具有 ≤ 365 奈米波長之紫外輻射後產生凹凸圖像。在一些較佳具體實施例中，足夠官能性係選自酸及/或經保護酸基，如上所述。已發現，在暴露於具有 ≤ 365 奈米波長之足夠紫外輻射時，該

酸或經保護酸基給予光阻劑暴露部分在鹼性溶液中的可溶性，而未經暴露部分在鹼性溶液中不可溶。

對於顯影，含氟共聚物內的一或多個基團應包含一或多種具有經保護酸基之組分，經保護酸基可由催化自光活性化化合物(PAC)光解產生的酸或鹼產生親水性酸或鹼基。

所給經保護酸基為一般以其酸不穩定性為基礎選擇者，使得在以成像方式曝光產生光酸時，酸催化去保護，並產生在水性條件下顯影所必須的親水性酸基。此外，含氟共聚物亦可包含不受保護的酸官能。

鹼性顯影劑之實例包括(但不限於)氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液或氫氧化銨溶液。鹼性顯影劑確切為水性鹼性液體，如含0.262 N氫氧化四甲銨(在25°C顯影通常≤2分鐘)或1重量%碳酸鈉(在30°C溫度顯影通常≤2分鐘)之完全水性溶液。

在塗覆水性可處理光阻劑或另外施加於基材並以成像方式暴露於UV光時，光阻劑組合物顯影可能需要接著劑物質包含足夠酸基(例如，羧酸基團)及/或在曝光時至少部分去保護的經保護酸基，以給予光阻劑(或其他可光成像塗料組合物)在水性鹼性顯影劑中的可處理性。

在本發明一具體實施例中，具有一或多個經保護酸基之共聚物在暴露於光產生的酸時產生羧酸作為親水性基團。此等經保護酸基包括(但不限於)A)能夠生成或重排成三級陽離子之酯，B)內酯之酯，C)縮醛酯，D)β-環系酮酯，E)α-環系醚酯及F) MEEMA(甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯)及

其它由於鄰位促進易水解之酯。A)類中的一些具體實例為第三丁酯、2-甲基-2-金剛烷酯及異冰片酯。

典型酸性基團為可由用含六氟異丙醇之單體結合的六氟異丙醇基，如實例所示。一些或所有六氟異丙醇基可作為(例如)酸不穩定性烷氧基甲基醚或碳酸第三丁酯保護。

在暴露於光發酸或鹼時產生醇作為親水性基團的具有經保護酸基之組分之實例包括(但不限於)第三-丁氧羰基(t-BOC)、第三丁基醚及3-環己烯基醚。

在負作用光阻劑層之例中，光阻劑層在顯影期間於暴露於UV輻射的部分除去，但在顯影期間使用臨界流體或有機溶劑於經曝光部分實質上不受影響。

溶解抑制劑及添加劑

可在本發明中利用各種溶解抑制劑。應理想設計/選擇用於遠和極遠UV阻劑(例如，193奈米阻劑)之溶解抑制劑(DIs)，以滿足多種材料需要，包括分散抑制、電漿抗蝕刻及包含所給DI添加劑之阻劑組合物之接著性能。一些溶解抑制化合物亦在阻劑組合物中用作增塑劑。

在本發明之組合物中特別用多種膽汁鹽酯(即，膽酸酯)作為DIs。已知膽汁鹽酯為深UV阻劑的有效溶解抑制劑，由瑞齊滿尼斯(Reichmanis)等人在1983年開始。[瑞齊滿尼斯等人，"取代基對2-硝基苄基酯深UV阻劑感光性之作用"(The Effect of Substituents on the Photosensitivity of 2-Nitrobenzyl Ester Deep UV Resists), J. Electrochem. Soc. 1983, 130, 1433-1437]。膽汁鹽酯作為DIs的特別有吸引力選擇有幾種

原因，包括其自天然源的實用性、高脂環族碳含量及特別用於在電磁譜深和真空UV區域(這基本亦為遠和極遠UV區域)的通透性。通常，它們在193奈米高度通透。此外，由於可依賴羥基取代和官能作用將它們設計成具有寬範圍疏水性到親水性相容性，膽汁鹽酯亦為有吸引力DI選擇。

適合用作本發明添加劑和/或溶解抑制劑的代表性膽汁酸和膽汁酸衍生物包括(但不限於)膽酸、去氧膽酸、石膽酸、去氧膽酸第三丁酯、石膽酸第三丁酯及第三丁基-3- α -乙醯基石膽酸酯。

本發明不限於使用膽汁酸酯及有關化合物作為溶解抑制劑。在一些應用中，可將其他類型溶解抑制劑用於本發明，如各種二氮萘醌(DNQs)及二氮香豆素(DCs)。二氮萘醌及二氮香豆素一般適用於為在較高UV光波長成像設計的阻劑組合物(例如，365奈米且可能在248奈米)。此等溶解抑制劑在為以193奈米或較低波長UV光成像設計的阻劑組合物中一般不佳，因為此等化合物在此UV區域強烈吸收，且通常在此等低UV波長對大多數應用不足夠通透。

溶劑

本發明之光阻劑由使光阻劑組分溶於適合溶劑作為塗料組合物製備，溶劑如：醚酯，如丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-甲氧基乙酯及3-乙氧基丙酸乙酯；酮，如環己酮、2-庚酮和甲基乙基酮；酯，如乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯及乙酸乙酯；二醇醚，如丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚及2-甲氧基乙醚(二乙二

醇二甲醚)；未經取代及經取代烴和芳烴，如己烷、甲苯及氯苯；及氟化溶劑，如CFC-113(1,1,2-三氯三氟甲烷，E.I. 杜邦-耐默斯公司(E. I. du Pont de Nemours and Company))及1,2-雙(1,1,2,2,-四氟乙氧基)乙烷。可加入高沸點溶劑，例如，二甲苯或其他未經取代或經取代芳族烴；醚，如苧乙醚和己醚；二醇醚，如二乙二醇單甲醚及二乙二醇單乙醚；酮，如丙酮基丙酮及異佛爾酮；醇，如1-辛醇、1-壬醇及苧醇；酯，如乙酸苧酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、馬來酸二乙酯、碳酸仲乙酯及碳酸仲丙酯；及內酯，如 γ -丁內酯及 δ -戊內酯。或者，可將超臨界CO₂用作溶劑。此等溶劑可單獨使用或二或多種混合使用。通常，以光阻劑組合物之總重量計，光阻劑之固體含量在5和50重量%之間。

其他組分

本發明之組合物可包含選擇性額外組分。可加入的額外組分之實例包括(但不限於)鹼、界面活性劑、分辨促進劑、接著促進劑、殘餘物減少劑、塗料助劑、增塑劑及Tg(玻璃轉移溫度)改質劑。

製程步驟

為進行微影蝕刻，將光阻劑組合物塗覆到適合基材，如常用於半導體工業的微電子晶圓。然後由蒸發除去溶劑。

成像方式曝光

本發明之光阻劑組合物在電磁波譜之紫外區域感光，尤其對 ≤ 365 奈米之波長。本發明光阻劑組合物以成像方式曝光可在很多不同UV波長進行，包括(但不限於)365奈米、248

奈米、193奈米、157奈米及較低波長。以成像方式曝光較佳用248奈米、193奈米、157奈米或更低波長之紫外線進行，更佳用193奈米、157奈米或更低波長之紫外線進行，更佳用157奈米或更低波長之紫外線進行。以成像方式曝光可用雷射或相當裝置以數字方式進行，或用光罩以非數字方式進行。較佳用雷射數字成像。本發明組合物數字成像所用適合雷射裝置包括(但不限於)具有在193奈米UV輸出之氬-氟激元雷射器、在248奈米UV輸出之氬-氟激元雷射器或在157奈米輸出之氟(F2)雷射器。如上討論，由於用較低波長UV光以成像方式曝光對應較高解析度(較低分辨率限度)，使用較低波長(例如，193奈米或157奈米或更低)一般優於使用較高波長(例如，248奈米或更高)。確切而言，在157奈米成像優於在193奈米成像。

本發明之光阻劑組合物用於365奈米(I-線)、248奈米(KrF雷射器)，尤其193奈米(ArF雷射器)和157奈米(F2雷射器)微影蝕刻。對於在193和157奈米成像，聚合物較佳實質上不含有芳基，因為此等在此等波長吸收顯著量光。此等光阻劑關鍵允許在亞微米範圍形成特徵大小圖像。

基材

本發明所用基材可為矽、氧化矽、氧氮化矽、氮化矽或製造半導體所用的各種其他材料。在一較佳具體實施例中，基材可以微電子晶圓形式。微電子晶圓可用矽、氧化矽、氧氮化矽或氮化矽製備。

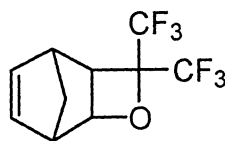
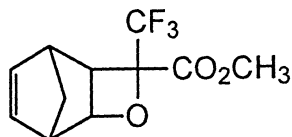
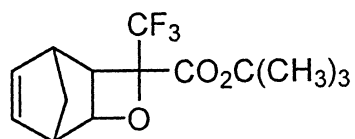
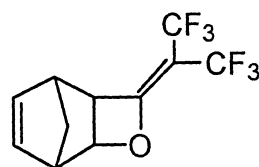
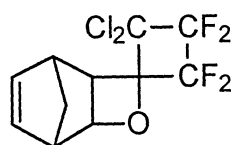
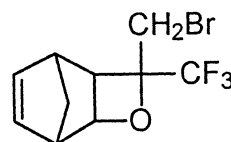
術語表

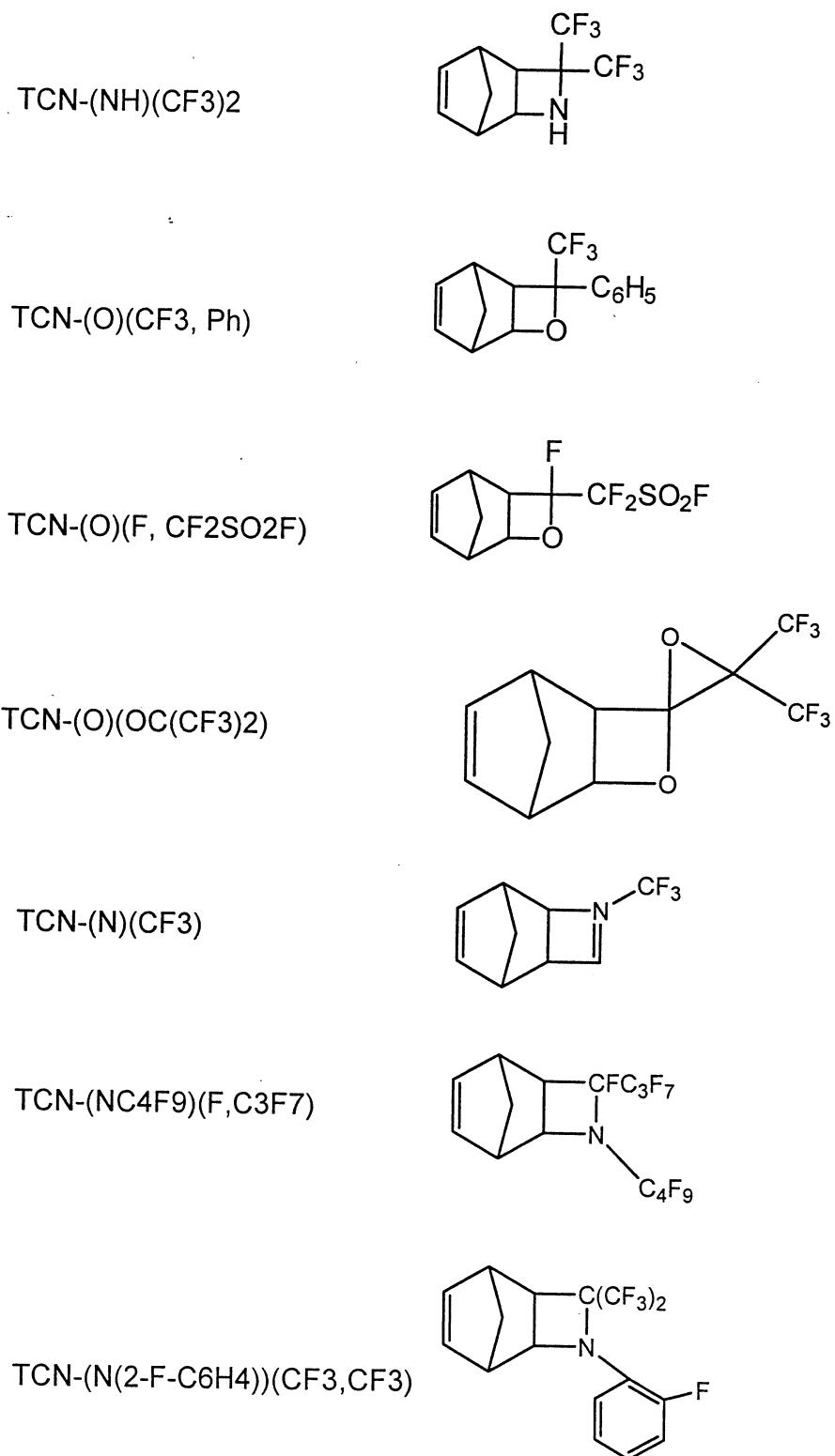
分析/檢測

bs	寬單線
δ	NMR化學轉移，在指定溶劑中檢測
g	克
h	小時
NMR	核磁共振
^1H NMR	質子NMR
^{13}C NMR	碳-13 NMR
^{19}F NMR	氟-19 NMR
s	單線
sec.	秒
m	多線
mL	毫升
mm	毫米
T_g	玻璃轉移溫度
M_n	所給聚合物之數量平均分子量
M_w	所給聚合物之重量平均分子量
$P=M_w/M_n$	所給聚合物之多分散性
吸收係數	$AC=A/b$ ，其中A吸收度= $\text{Log}_{10}(1/T)$ ， 且b=薄膜厚度(微米)，其中T=透射率，如下所示
透射率	透射率，T=由樣品透射的輻射功率對入射在樣品上的輻射功率之比，且對規定波長 λ 測定(例如，奈米)

化學品/單體

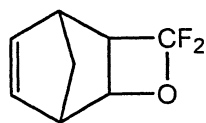
CFC-113	1,1,2-三氯三氟乙烷，德拉瓦州，維明頓，E.I.杜邦-耐默斯公司
MAdA	丙烯酸2-甲基-2-金剛烷酯，加利福尼亞州，邁匹特斯，美國OHKA公司(OHKA America, Inc., Milpitas, CA)
NB-F-OH	 -OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OH
Perkadox [®] 16 N	二-(4-第三-丁基環己基)過二碳酸酯，紐約，伯特，諾瑞化學公司(Noury Chemical Corp., Burt, NY)
Solkane [®] 365 mfc	1,1,1,3,3-五氟丁烷，德國，漢諾沃，索瓦氟(Solvay Fluor, Hannover, Germany)
t-BuAc	丙烯酸第三丁酯，威斯康辛州，密爾瓦基，阿瑞化學公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)
TCB	三氯苯，威斯康辛州，密爾瓦基，阿瑞化學公司

TCN-(O)(CF₃)₂TCN-(O)(CF₃, CO₂CH₃)TCN-(O)(CF₃, CO₂t-Bu)TCN-(O), (C(CF₃)₂)TCN-(O)(c-C₄F₄Cl₂)TCN-(O)(CF₃, CH₂Br)



TFE 四氟乙烯，德拉瓦州，維明頓，E.I.
杜邦-耐默斯公司

TCN-(O)(F₂)



THF 四氫呋喃，威斯康辛州，密爾瓦基，
阿瑞化學公司

紫外線

極遠紫外 在 10 奈米至 200 奈米範圍紫外線
之電磁波譜區域

遠紫外 在 200 奈米至 300 奈米範圍紫外線
之電磁波譜區域

紫外 在 10 奈米至 390 奈米範圍紫外線
之電磁波譜區域

近紫外 在 300 奈米至 390 奈米範圍紫外線
之電磁波譜區域

實例

除非另外指明，所有溫度均為攝氏度，所有質量均以克測量，所有百分比為重量百分比，但聚合物組合物例外，聚合物作為組成單體重複單位的莫耳%表示。

四環烷由降冰片二烯光化學異構化用 C.D. 史密斯 (Smith)，有機合成 (Organic Synthesis)，第 6 卷，第 961 頁公開的步驟製備。在所有試驗中使用 85-95% 純度四環烷 (餘者

為降冰片二烯)。C₄F₉N=CFC₃F₇由(C₄F₉)₃N催化裂解用V.A. Petrov, G.G. Belen'kii, L.S. German Izv. AN USSR, 1985, p. 1934的已報告合成法製備。(CF₃)₂C=NH用W.J. Middleton, C.G. Krespan J. Org. Chem. 1965, v. 30, p. 1398的已報告合成法製備。(CF₃)₂C=C=O用D.C. England和C.G. Krespan J. Am. Chem. Soc. 1965, v. 87, p. 4019的步驟製備；2,2-二氯-3,3,4,4,-四氟環丁酮用D.C.英格蘭(England)美國專利第3129248號(頒予杜邦公司)(1964)步驟製備。(CF₃)₂C=N-(2-F-C₆H₄)根據V.A. Petrov, D.D. Khasnis Israel J. Chem. 1999, v. 39, p. 147之步驟製備。

所有其他物質已自市面上獲得，無需進一步純化。

玻璃轉移溫度(T_g)用20°C/分鐘加熱速率由DSC(差示掃描量熱法)測定，數據自第二加熱報告。所用DSC裝置為由德拉瓦州，維明頓，TA儀器公司製造的DSC 2910型。

評估157奈米成像靈敏性可用對157奈米操作配置的Lambda-Physik Compex 102激元雷射器進行。真空紫外線透射檢測用配有D2光源的McPherson光譜儀檢測。樣品以數個厚度旋塗於CaF₂基材上，基材對透射的基值近似由光譜除法去除。

更確切而言，可用下列步驟對聚合物進行所有吸收係數檢測。

1. 首先在Brewer Cee (Rolla, MO), 100CB型旋塗器/熱板上將樣品旋塗於矽晶圓上。

- a) 使二至四個矽晶圓以不同速度旋轉(例如，

2000、3000、4000、6000轉/分鐘)，以獲得不同薄膜厚度，隨後將經塗覆晶圓在120°C烘焙30分鐘。然後在Gaertner Scientific(伊利諾斯州，芝加哥)L116A 橢圓偏振測量儀(400至1200埃範圍)測量經乾燥薄膜厚度。然後自該數據選擇兩個旋轉速度，以旋轉用於光譜計檢測的CaF₂基材。

b) 選擇兩個CaF₂基材(1英寸直徑×0.80英寸厚)，在McPherson光譜儀(Chemsford, MA)，234/302單色器用632氬源、658光電倍增器及Keithley 485微微安培計進行各試驗作為參考數據。

c) 自矽晶圓數據a)選擇兩個速度，以將樣品物質旋轉於CaF₂參考基材上(例如，2000和4000轉/分鐘)，取得所需薄膜厚度。然後將其分別在120°C烘焙30分鐘，在McPherson光譜儀上收集數據；然後用樣品資料除以參考CaF₂資料。

d) 然後對薄膜厚度調節所得吸收度資料(CaF₂上的樣品薄膜除以CaF₂空白)，以得到每微米的吸收度(abs/mic)，這用GRAMS 386和KALEIDAGRAPH軟體進行。

"清潔劑量"表示能夠使所給光阻劑薄膜在曝光後經過顯影的最小曝光能量密度(例如，以單位毫焦耳/厘米²表示)。

實例1

製備TCN-(O)(CF₃)₂

將一1升燒瓶用200毫升無水醚、115克四環烷(1莫耳，對80%純度四環烷計算，樣品含15%醚和5%降冰片二烯)填充，燒瓶配備乾冰冷凝器、溫度計及入口管。將170克氣態

六氟丙酮(1.02莫耳)以保持低於33°C內部溫度之速率引入燒瓶(約2小時)。將反應混合物在環境溫度攪拌12小時，在真空下除去溶劑，並在真空下蒸餾殘餘物(260克)，以得到234克(90.1%)TCN-(O)(CF₃)₂，沸點66-67°C/26毫米Hg。¹⁹F NMR (CDCl₃): -69.12(3F, q; 10.3赫茲), -78.63(3F, q; 10.3赫茲) ppm; ¹H NMR: 1.60(1H, d), 2.42(1H, d), 2.60(1H, d), 3.21(2H, d), 4.75(1H, d), 5.91(1H, dd; 5.7, 3.0赫茲), 6.31(1H, dd; 5.7, 3.4赫茲) ppm。實驗值: C, 46.25; H, 3.04; F, 44.31%。

實例2

製備 TCN-(O)(CF₃, CO₂CH₃)

用製備 TCN-(O)(CF₃)₂ 所述步驟製備 TCN-(O)(CF₃, CO₂Me)，但例外為將26克(0.17莫耳)CF₃C(O)C(O)OCH₃滴加到溶於60毫升無水醚之25克80%四環烷(0.22莫耳)。分離30克(73%)TCN-(O)(CF₃, CO₂Me；沸點119-121°C/19毫米Hg，作為1:2.3兩種異構體之混合物。¹⁹F NMR (CDCl₃): -80.00(s, 主要異構體), -69.20(s, 次要異構體); IR: 1754(C=O)厘米⁻¹。實驗值: C, 53.02; H, 4.61; F, 22.97%。

實例3

製備 TCN-(O),(C(CF₃)₂)

在30-35°C將53克(0.3莫耳)氣態(CF₃)₂C=C=O加到溶於200毫升無水醚之32克(0.28莫耳)80%四環烷之溶液，由此製備TCN-(O),(C(CF₃)₂)。除去溶劑及真空蒸餾粗產物(75克)後，分離55克(73%)TCN-(O),(C(CF₃)₂)；沸點98-99°C/19毫米。¹⁹F NMR (CDCl₃): -58.07(3F, m), -53.15(3F, m) ppm; ¹H

NMR: 1.75(1H, d), 1.85(1H, d), 3.13(1H, s), 3.29(1H, s), 3.50(1H, m), 4.96(1H, d), 5.01(1H, dd; 5.7, 3.5 赫茲), 6.34(1H, dd; 5.4, 2.7 赫茲) ppm; IR: 1687(C=C) 厘米⁻¹。實驗值: C, 48.60; H, 2.89; F, 42.63%。

實例 4

製備 TCN-(O)(c-C4F4Cl2)

在 30-35°C 將 2,2-二氯-3,3,4,4-四氟環丁酮 (20 克, 0.094 莫耳) 緩慢加入 11 克四環烷 (~1 小時), 由此製備 TCN-(O)(c-C4F4Cl2)。將反應混合物攪拌過夜, 並在真空下蒸餾粗產物 (30 克), 以作為兩種異構體 (77:33) 之混合物得到 23 克 (77%) TCN-(O)(c-C4F4Cl2); 沸點 83.5-84.5°C / 0.06 毫米。¹⁹F NMR (CDCl₃), 主要: -116.9(1F, ddd; 201, 10, 2 赫茲), -120.4(1F, dd; 201, 6 赫茲), -120.2(2F, AB 圖型, J_d=230 赫茲); 次要: -116.8(1F, ddd; 115 赫茲), -119.1(1F, dd; 115 赫茲), -121.55(1F, ddd; 220; 9; 1 赫茲); -126.6(1F, ddd; 220; 13; 9 赫茲) ppm。

實例 5

製備 TCN-(O)(CF₃, CH₂Br)

以與 TCN-(O)(CF₃, CO₂Me) 相同之方式, 用 60 克 CF₃C(O)CH₂Br 和 40 克四環烷在 25-90°C 製備該化合物 (3 小時)。作為 1:1.4 兩種異構體之混合物分離 74 克 (87%) TCN-(O)(CF₃, CH₂Br); 沸點 65-66°C / 0.07 毫米。¹⁹F NMR (CDCl₃); 主要: -80.37(s) ppm, 次要: -69.88(s) ppm。實驗值: C, 41.85; H, 3.40; F, 19.99%。

實例 6製備 TCN-(NH)(CF₃)₂

將 50 克 (0.3 莫耳)(CF₃)₂C=NH、40 克四環烷 (80% 純度, 0.35 莫耳) 溶於 100 毫升無水醚之混合物在 100°C 保持 12 小時。分餾粗產物, 作為與 TCN-(O)(CF₃)₂ 之混合物 (36:64) 提供 3 克 TCN-(NH)[(CF₃)₂], 沸點 47-49°C / 40 毫米 Hg (兩種異構體, 92:8)。¹⁹F NMR (CDCl₃), 主要: -70.3(3F, q; 11.5 赫茲), -77.5(3F, q; 11.5 赫茲) ppm; 次要: -72.0(3F, dq), -77.5(3F) ppm。¹H NMR(CDCl₃): 1.5(1H, d), 2.3(2H, m), 2.6(1H), 2.8(1H, s), 3.0(1H, s), 3.8(1H, t), 5.9(1H, dd), 6.2(1H, dd) ppm。IR(KCl, 純): 3357(NH) 厘米⁻¹。GC/MS: 258(M⁺, C₁₀H₉F₆N⁺)。

實例 7製備 TCN-(O)(CF₃, Ph)

使 17.4 克 (0.1 莫耳)CF₃C(O)C₆H₅ 和 12 毫升四環烷之混合物回流 (90-110°C, 18 小時), 隨後真空蒸餾, 由此製備該化合物。作為 3:1 兩種異構體之混合物分離 15.1 克 (57%)TCN-(O)(CF₃, Ph), 沸點 82-83°C / 0.13 毫米 Hg。¹⁹F NMR (CDCl₃); 主要: -82.16(s); 次要 -72.45(s) ppm。實驗值: C, 67.69; H, 4.83; F, 21.31%。

實例 8製備 TCN-(O)(F, CF₂SO₂F)

在 20-30°C 將 FC(O)CF₂SO₂F (72 克, 0.4 莫耳) 緩慢加入 50 毫升四環烷 (~2 小時)。將反應混合物在環境溫度攪拌 2 小

時，並在真空下蒸餾，以作為66:34比兩種異構體之混合物得到100克(92%)TCN-(O)(F, CF₂SO₂F)，沸點75-76°C / 0.7毫米Hg。¹⁹F NMR (CDCl₃)，主要：45.14(1F, m), -111.11(1F, dt; 247; 3.9赫茲), -113.46(1F, dt; 246赫茲), -119.27(1F, m); 次要：42.94(1F, m), -96.85(1F, t; 12.3赫茲), -104.58(1F, dt; 246.3; 5.8), -107.56(1F, dt; 246.3; 4.5赫茲) ppm。IR(KCl, 純): 1442厘米⁻¹。實驗值：C, 39.54; H, 2.96%。

實例9

合成 TFE、TCN-(O)(CF₃)₂ 聚合物

將一200毫升不銹鋼壓力容器用63.2克TCN-(O)(CF₃)₂、50毫升Solkane® 365 mfc和2.2克Perkadox® 16N引發劑填充。將容器封閉，在乾冰中冷卻，用氮氣清洗，抽空及用45.5克TFE填充。然後將容器用其內容物於50°C攪拌18小時，同時內部壓力自340降到250磅/平方英寸。使容器冷卻到室溫，並排氣到1大氣壓。將容器內容物用額外Solkane® 365 mfc除去，以清洗容器。由加入70毫升THF使經凝膠物質溶解。將該溶液加到過量己烷(30-35毫升部分到650毫升己烷)。將經沈澱聚合物用己烷清洗，經空氣乾燥數小時，然後用微弱氮氣清洗在真空烘箱中於88-90°C乾燥過夜。分離得到52.0克白色聚合物；GPC分析：M_n 5900, M_w 14600。T_g 210°C (DSC)。分析實驗值：C, 41.21%; H, 2.22%; F, 51.13%。¹⁹F NMR(δ, THF-d₈) -64 (3 F, 自TCN-(O)(CF₃)₂), -78 (3 F, 自TCN-(O)(CF₃)₂), -95至-125 (4 F自TFE)。

實例10

合成 TFE、TCN-(O)(C(CF₃)₂) 聚合物

將一 200 毫升不銹鋼壓力容器用 54.0 克 TCN-(O)(C(CF₃)₂)、50 毫升 Solkane[®] 365 mfc 和 1.6 克 Perkadox[®] 16N 引發劑填充。將容器封閉，在乾冰中冷卻，用氮氣清洗，抽空及用 30 克 TFE 填充。然後將容器用其內容物於 50°C 攪拌 18 小時，同時內部壓力自 269 降到 190 磅/平方英寸。使容器冷卻到室溫，並排氣到 1 大氣壓。將容器內容物用額外 Solkane[®] 365 mfc 除去，以清洗容器。將該溶液加到過量己烷(30-35 毫升部分到 650 毫升己烷)。將經沈澱聚合物用己烷清洗，經空氣乾燥數小時，然後用微弱氮氣清洗在真空烘箱中於 88-90°C 乾燥過夜。分離 44.8 克白色聚合物；GPC 分析：M_n 12400, M_w 22400。T_g 236°C (DSC)。分析實驗值：C, 43.06%；H, 2.10%；F, 48.91%。¹⁹F NMR(δ, THF-d₈) -57.5 (6 F, 自 TCN-(O)(C(CF₃)₂), -95 至 -125 (4 F, 自 TFE)。

實例 11合成 TFE、TCN-(O)(CF₃, CO₂CH₃) 聚合物

將一 200 毫升不銹鋼壓力容器用 23.0 克 TCN-(O)(CF₃, CO₂CH₃)、50 毫升 Solkane[®] 365 mfc 和 0.8 克 Perkadox[®] 16N 引發劑填充。將容器封閉，在乾冰中冷卻，用氮氣清洗，抽空及用 15 克 TFE 填充。然後將容器用其內容物於 50°C 攪拌 18 小時。使容器冷卻到室溫，並排氣到 1 大氣壓。將容器內容物用額外 Solkane[®] 365 mfc 除去，以清洗容器。將該溶液加到過量己烷(30-35 毫升部分到 650 毫升己烷)。將經沈澱聚合物用己烷清洗，經空氣乾燥數小時，然後用微弱氮氣清洗

在真空烘箱中於88-90°C乾燥過夜。分離12.6克白色聚合物；GPC分析： M_n 5000, M_w 9100。Tg 109°C (DSC)。分析實驗值：C, 50.00%；H, 3.92%；F, 32.05%。 ^{19}F NMR(δ , THF-d8) -(3 F, 自 TCN-(O)(CF₃, CO₂CH₃)), -95至 -125 (4 F, 自 TFE)。

實例 12

合成 TFE、TCN-(O)(F, CF₂SO₂F) 聚合物

將一 200 毫升不銹鋼壓力容器用 54.4 克 TCN-(O)(F, CF₂SO₂F)、50 毫升 Solkane[®] 365 mfc 和 1.59 克 Perkadox[®] 16N 引發劑填充。將容器封閉，在乾冰中冷卻，用氮氣清洗，抽空及用 30 克 TFE 填充。然後將容器用其內容物於 50°C 攪拌 18 小時。使容器冷卻到室溫，並排氣到 1 大氣壓。將容器內容物用額外 Solkane[®] 365 mfc 除去，以清洗容器。將該溶液加到過量己烷(30-35 毫升部分到 650 毫升己烷)。將經沈澱聚合物用己烷清洗，經空氣乾燥數小時，然後用微弱氮氣清洗在真空烘箱中於 88-90°C 乾燥過夜。分離 41.0 克白色聚合物；GPC 分析： M_n 5600, M_w 13500。 ^{19}F NMR(δ , THF-d8) +40 至 45(SO₂F), -85 至 -125(自兩種單體的其餘氟)。分析實驗值：C, 37.32%；H, 2.39%；F, 36.41%。

實例 13

合成 TCN-(O)(OC(CF₃)₂) 聚合物

將 0.5 克 (C₄H₉)₄NHSO₄ 加入次氯酸鈉溶於水之經攪拌溶液(由在 -5 至 0°C 將 25 克氯氣加入 50 毫升 50 重量%氫氧化鈉和 200 毫升水之混合物製備)，隨後在 0°C 緩慢加入 50 克(0.185 莫耳)TCN-(O)(OC(CF₃)₂)(如實例 3 中製備)溶於 100 毫升醚

之溶液(~15分鐘)。將反應混合物經1小時溫熱到環境溫度並攪拌14小時。將上層分離，水層用醚(100毫升×1)萃取，合併的有機部分經MgSO₄乾燥，在真空下於20至25°C除去溶劑，以留下58克含~20%醚之粗產物。殘餘物在動態真空於環境溫度保持40分鐘。分離52克(計算產率98%)微黃色含~2%醚之TCN-(O)(OC(CF₃)₂)氧化物。將該物質用於聚合物無需進一步純化。將在單獨試驗製備的TCN-(O)(OC(CF₃)₂)氧化物樣品(23.5克，80%純度，餘者為醚)在真空下蒸餾，以得到18克(65%分離產率)純TCN-(O)(OC(CF₃)₂)氧化物，沸點32-34°C /0.1毫米。¹⁹F NMR (CDCl₃): -68.1(3F, q; 8赫茲), -70.1(3F, q; 8赫茲) ppm。¹H NMR(CDCl₃): 1.8(1H, d; 10赫茲), 2.0(1H, d; 10赫茲), 3.0(1H, s), 3.1(1H, d), 3.3(1H, s), 4.7(1H, dd; 5; 2赫茲), 6.0(1H, dd), 6.3(1H, dd) ppm。IR (KCl, 液體薄膜): 1681(w), 1452(s)厘米⁻¹。分析試驗值: C, 45.61; H, 2.77; F, 39.88%。C₁₁H₈F₆O₂。

實例 14

合成 TFE、TCN-(O)(OC(CF₃)₂) 聚合物

將一 200 毫升不銹鋼壓力容器用 16.1 克 TCN-(O)(OC(CF₃)₂)、50 毫升 Solkane[®] 365 mfc 和 0.57 克 Perkadox[®] 16N 引發劑填充。將容器封閉，在乾冰中冷卻，用氮氣清洗，抽空及用 12 克 TFE 填充。然後將容器用其內容物於 50°C 攪拌 18 小時。使容器冷卻到室溫，並排氣到 1 大氣壓。將容器內容物用額外 Solkane[®] 365 mfc 除去，以清洗容器。將該溶液加到過量己烷(30-35 毫升部分到 650 毫升己烷)。將經沈澱聚

合物用己烷清洗，經空氣乾燥數小時，然後用微弱氮氣清洗在真空烘箱中於88-90°C乾燥過夜。分離12.5克白色聚合物；GPC分析： M_n 7700, M_w 13800。 ^{19}F NMR(δ , THF-d8) -68.0和-70.2(CF_3 , 自TCN-(O)(OC(CF_3) $_2$), -95至-125 ppm (CF_2 , 自TFE)。分析實驗值：C, 37.32; H, 2.39; F, 36.41%。

實例 15

製備 TCN-(N)(CF₃)

將24克(0.25莫耳) CF_3CN 、35克四環烷(95%純度)之混合物裝入一哈斯特洛伊(Hastelloy)反應器，並在100°C保持12小時。用短旋轉帶柱分級分離粗產物給予38克(78%)TCN-(N)(CF_3)，沸點54-55.2°C/13毫米Hg。 ^{19}F NMR (CDCl_3): -73.8(3F, d; 2赫茲) ppm; ^1H NMR (CDCl_3): 1.3(1H, d; 10赫茲), 1.6(1H, d; 10赫茲), 2.7(1H, s), 3.0(2H, d), 3.8(1H, s), 6.2(2H, m) ppm; ^{13}C NMR(純): 36.7, 39.8, 40.1, 47.2, 66.4, 118.4(q, 276赫茲), 134.5, 137.0, 180 (q, 38赫茲) ppm; IR (KCl, 純): 2978(s), 1615(w), 1564(w), 1460(w)厘米 $^{-1}$ 。MS: 187(M^+ , $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{N}^+$), 186($\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_3\text{N}^+$)。

實例 16

製備 TCN-(O)(F₂)

將20克(0.3莫耳) $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ 、35克四環烷(95%純度)和100毫升無水醚之混合物裝入一哈斯特洛伊反應器，並在40°C保持10小時。在真空下除去溶劑，在真空下蒸餾殘餘物(47克)，提供11克(23%)TCN-(O)(F_2)，沸點°C/13毫米Hg [96%純度，以對TCN-(O)(F_2)(GC/MS)為異構性4%三種未確定化

合物污染(55:39:4)]。 ^{19}F NMR (CDCl_3): -61.6(1F, dd; 112; 5 赫茲), -70.8(1F, ddd; 112; 13; 4 赫茲) ppm; ^1H NMR (CDCl_3): 1.6(1H, d; 10 赫茲), 2.1(1H, d; 10 赫茲), 2.9(1H, m), 2.9(1H, d), 3.0(1H, s), 3.2(1H, s), 4.3(1H, ddm; 13; 5; 2 赫茲), 6.0(1H, dd; 6; 3 赫茲), 6.3(1H, dd; 3 赫茲) ppm; ^{13}C NMR(純): 38.5(d; 5 赫茲), 40.6(dd; 4; 2 赫茲), 44.2(d; 4 赫茲), 48.4(dd; 26; 29 赫茲), 122.9(dd, 284; 289 赫茲), 132.6(s), 139.0(s) ppm。 IR(KCl, 純): 1464(m)厘米 $^{-1}$ 。 GC/MS: 158(M^+ , $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_2\text{O}^+$)。

實例 17

製備 TCN-(NC₄F₉)(F,C₃F₇)

將 8.6 克 (0.02 莫耳) $\text{C}_4\text{F}_9\text{N}=\text{CFC}_3\text{F}_7$ 和 3 克 四環烷 (95% 純度) 之混合物在一玻璃反應器中於 25°C 保持 2 天。在真空下分級分離粗反應混合物，作為兩種異構體之混合物 (88:12) 提供 6.4 克 (61%) TCN-(NC₄F₉)(F,C₃F₇)，沸點 53-54°C / 0.05 毫米 Hg。實驗值：C, 34.12; H, 1.51; F, 61.09; N, 2.69%。 IR (KCl, 純): 1467(w)厘米 $^{-1}$ 。

實例 18

製備 TCN-(N(2-F-C₆H₄))(CF₃,CF₃)

將 2.6 克 (0.01 莫耳) $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{N}-(2\text{-F-C}_6\text{H}_4)$ 和 3 克 四環烷 (85% 純度) 之混合物在一玻璃反應器中於 90°C 保持 50 小時。在真空下分級分離粗反應混合物，作為兩種異構體之混合物 (98:2) 提供 0.5 克 (14%) TCN-(N(2-FC₆H₄))(CF₃,CF₃)，沸點 76-78°C / 0.1 毫米 Hg。 ^{19}F NMR (CDCl_3)，主要：-64.2(3F, m, 9 赫茲), -72.9(3F, dq; 9, 4 赫茲), -128.6(1F,

m) ppm; 次要：-64.2(3F), -79.9(3F), -133.9(1F, m) ppm; ^1H NMR (CDCl_3), 主要：1.5(1H, d), 2.4(2H, m), 3.2(2H, d), 4.3(1H, m), 6.1(1H, dd); 6.3(1H, dd), 6.9(2H, m), 7.0(2H, m) ppm; 次要：1.6(1H, d), 2.4(2H, m), 3.2(2H, d), 4.8(1H, m), 6.1(1H, dd); 6.3(1H, dd), 6.9(2H, m), 7.0(2H, m) ppm; IR(KCl, 純): 1506; 1456 厘米 $^{-1}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_7\text{N}$ 。實驗值：C, 54.41; H, 3.34; F, 37.30; N, 4.18%。

本發明之說明性較佳具體實施例之說明不用於限制本發明之範圍。可在不脫離附加申請專利範圍之主旨和範圍下利用各種改進、選擇性結構及其相當者。

伍、中文發明摘要：

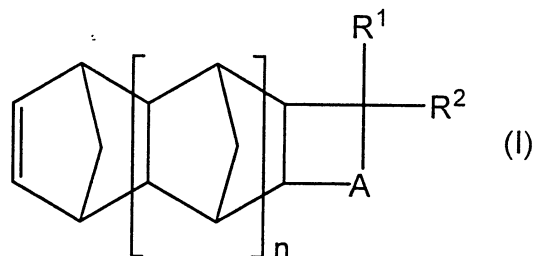
本發明提供新穎含氟共聚物，其包括至少一種氟化烯烴、至少一種具稠合4-員雜環系環之多環乙烯性不飽和單體及選擇性其他單體。該共聚物用於光成像組合物，特別為用於在製造半導體裝置中成像的光阻劑組合物(正作用及/或負作用)。該共聚物尤其用於具有高UV通透性(特別在短波長，例如，157奈米)之光阻劑組合物，該光阻劑組合物用作阻劑中的基礎樹脂，並潛在用於很多其他應用。

陸、英文發明摘要：

The present invention provides novel fluorine-containing copolymers which comprise at least one fluorinated olefin, at least one polycyclic ethylenically unsaturated monomer with a fused 4-membered heterocyclic ring and, optionally, other components. The copolymers are useful for photoimaging compositions and, in particular, photoresist compositions (positive-working and/or negative-working) for imaging in the production of semiconductor devices. The copolymers are especially useful in photoresist compositions having high UV transparency (particularly at short wavelengths, e.g., 157 nm) which are useful as base resins in resists and potentially in many other applications.

拾、申請專利範圍：

1. 一種乙烯性不飽和化合物，其具有以下結構：



其中 n 為 0、1 或 2；

A 為 O 或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為 H 、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H 、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=C(R_f)(R_{f'})$ 或 C_2 - C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 $R_{f'}$ 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為 2 至 10；

R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 伸烷基；

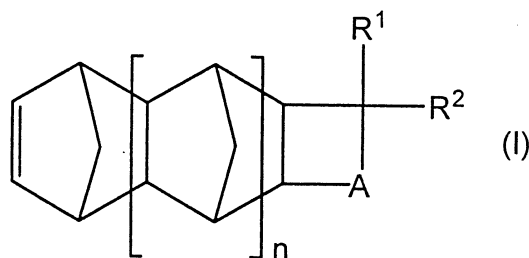
Z 為 OH 、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或 C_6 - C_{20}

芳基；

且其限制條件為 R^1 或 R^2 之至少一者為氟或包含一或多個氟原子。

2. 根據申請專利範圍第1項之乙烯性不飽和化合物，其中 n 為0，且A為氧。
3. 根據申請專利範圍第2項之乙烯性不飽和化合物，其中 R^1 和 R^2 為1至10個碳原子的全氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為2至10。
4. 根據申請專利範圍第2項之乙烯性不飽和化合物，其中該 R^1 為 CF_3 ，且 R^2 為 $COOR^6$ ，。
5. 一種共聚物，其包括：
 - (a) 至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有至少一個共價結合於一乙烯性不飽和碳原子之氟原子；及
 - (b) 至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有以下結構：



其中 n 為0、1或2；

A為O或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為H、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的

C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H 、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=C(R_f)(R_f')$ 或 C_2 - C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

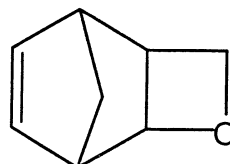
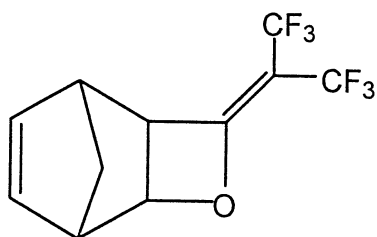
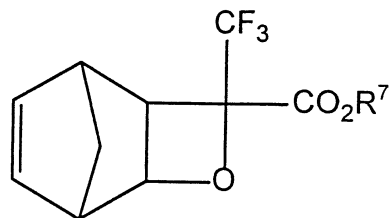
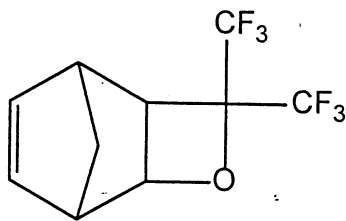
R_f 和 R_f' 為1至10個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為2至10；

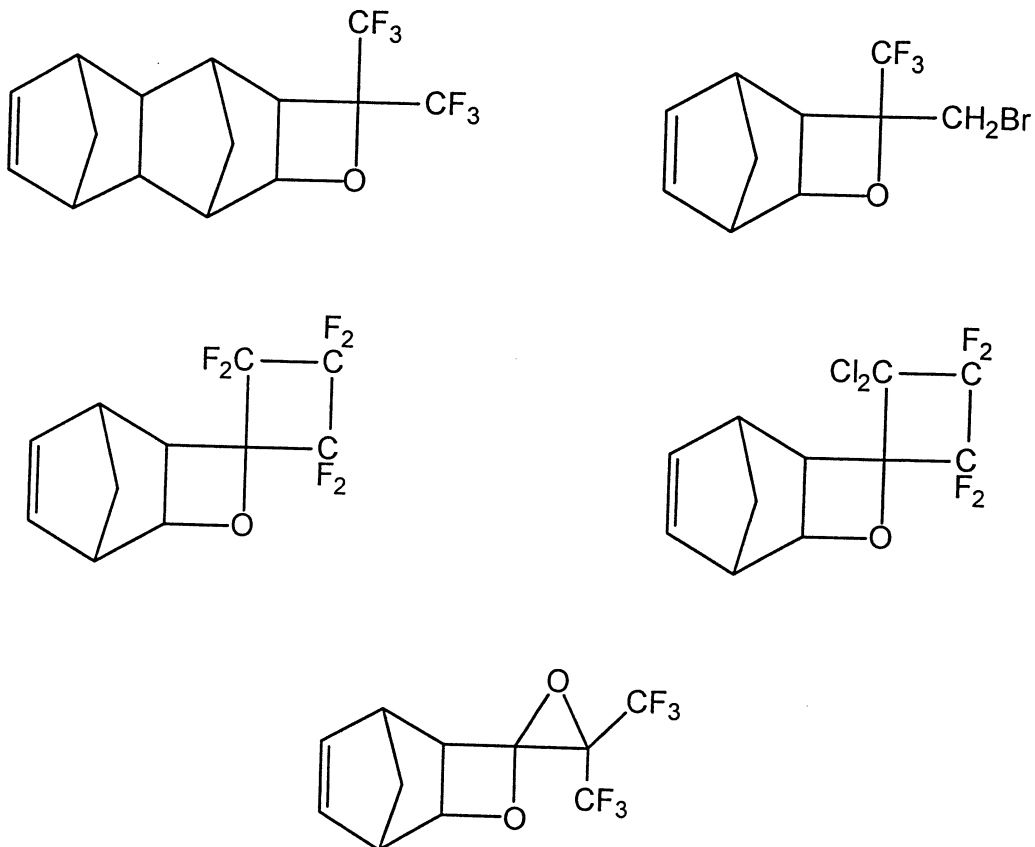
R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 伸烷基；

Z 為 OH 、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{20} 烷基；或 C_6 - C_{20} 芳基。

6. 根據申請專利範圍第5項之共聚物，其中(b)係選自由以下化合物所組成之群組：



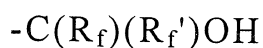


其中R⁷為1至20個碳原子之烷基。

7. 根據申請專利範圍第5項之共聚物，其中(a)為含2至20個碳原子之氟烯烴。
8. 根據申請專利範圍第7項之共聚物，其中該氟烯烴係選自由四氟乙烯、六氟丙烯、一氟三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烯)、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二氧戊環)、CF₂=CFO(CF₂)_tCF=CF₂(其中t為1或2)及R_f"OCF=CF₂(其中R_f"為1至10個碳原子之飽和氟烷基)所組成之群組。
9. 根據申請專利範圍第7項之共聚物，其中該氟烯烴為四氟乙烯。
10. 根據申請專利範圍第5項之共聚物，其進一步包括一種氟

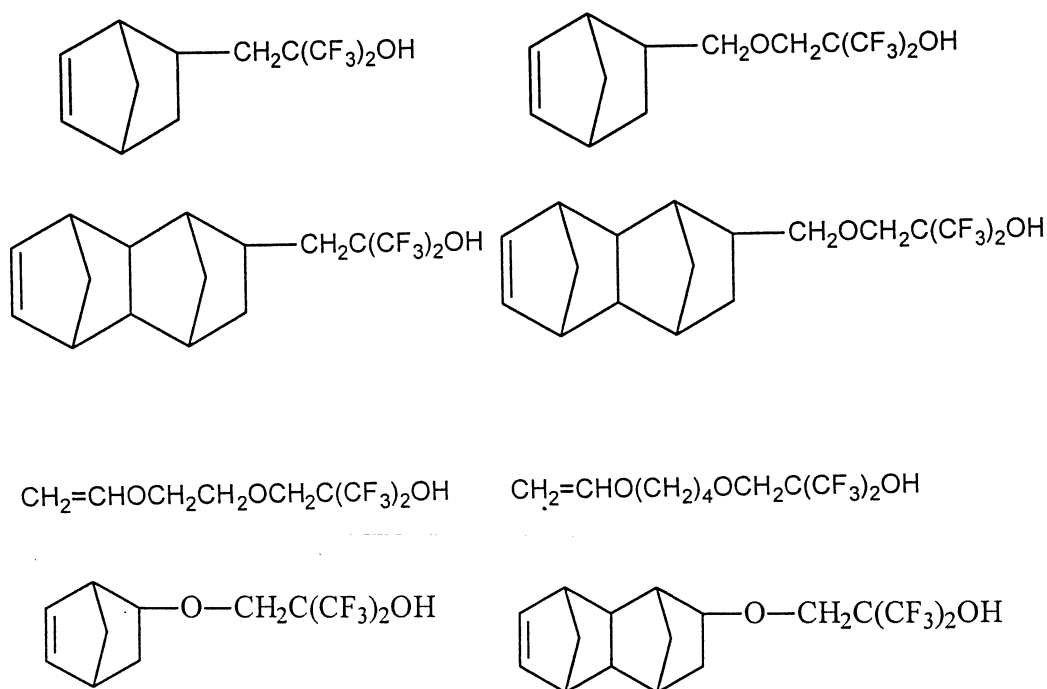
醇基或經保護氟醇基。

11. 根據申請專利範圍第10項之共聚物，其中該氟醇基或經保護氟醇基係衍生自至少一種乙烯性不飽和化合物，該化合物包含具有以下結構之氟醇基：

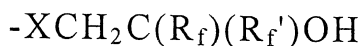


其中 R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_n$ ，其中 n 為 2 至 10。

12. 根據申請專利範圍第11項之共聚物，其中 R_f 和 R_f' 為全氟烷基。
13. 根據申請專利範圍第10項之共聚物，其中該氟醇基或經保護氟醇基係衍生自由以下物質所組成之群組之單體：

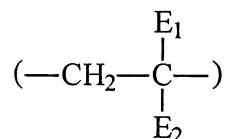


14. 根據申請專利範圍第5項之共聚物，其進一步包括一種以下結構之氟醇基：



其中 R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為 2 至 10；且 X 係為元素週期表第 VA 族和第 VIA 族之元素。

15. 根據申請專利範圍第 14 項之共聚物，其中 X 係選自由氧、硫、氮及磷所組成之群組。
16. 根據申請專利範圍第 5 項之共聚物，其進一步包括至少一種含酸或含經保護酸之結構單位：



其中 E_1 為 H 或 C_1 - C_{12} 烷基； E_2 為 CO_2E_3 、 SO_3E 或其他酸性基團；且 E 和 E_3 為 H、或未經取代或經雜原子取代的 C_1 - C_{12} 烷基。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之共聚物，其中該雜原子係選自由氧、氮、硫、鹵素及磷所組成之群組。
18. 根據申請專利範圍第 17 項之共聚物，其中該雜原子為氧，且該取代基進一步包含羥基。
19. 根據申請專利範圍第 16 項之共聚物，其中該含酸或含經保護酸之結構單位包含羧酸基團。
20. 根據申請專利範圍第 16 項之共聚物，其中該含酸或含經保護酸之結構單位係衍生自一種單體，該單體係選自由丙烯酸第三丁酯、丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、丙烯酸 2-甲基-2-降莖烷酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、

丙烯酸2-氟基乙酯、丙烯酸縮水甘油酯及丙烯酸2,2,2-三氟乙酯所組成之群組。

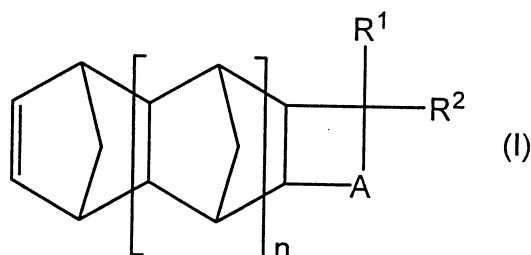
21. 根據申請專利範圍第5項之共聚物，其進一步包括至少一種極性單體。

22. 一種光阻劑組合物，其包括：

(a) 一種含氟共聚物，其包括：

(i) 至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有至少一個共價結合於一乙烯性不飽和碳原子之氟原子；及

(ii) 至少一種衍生自乙烯性不飽和環系化合物之重複單位，該化合物具有以下結構：



其中 n 為 0、1 或 2；

A 為 O 或 NR^3 ；

R^1 和 R^2 獨立為 H 、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H 、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6 - C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的

=C(R_f)(R_f')或C₂-C₉伸烷基；或

R²和R³一起結合為一雙鍵之部分；

Y為COZ或SO₂Z；

R⁴為氫或酸不穩定性保護基；

R_f和R_f'為1至10個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為(CF₂)_m，其中m為2至10；

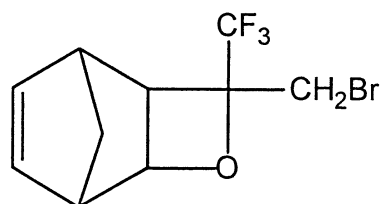
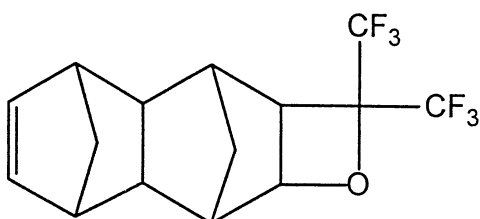
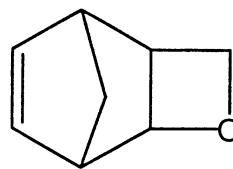
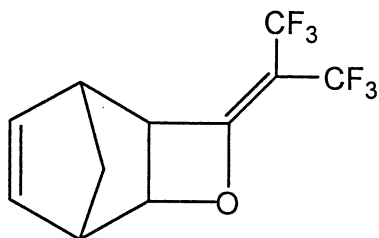
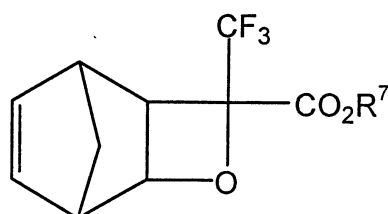
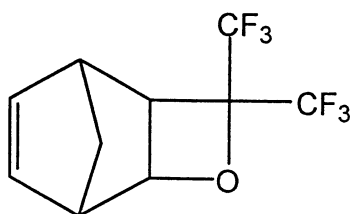
R⁵為視需要由鹵素或醚氧取代的C₁-C₂₀伸烷基；

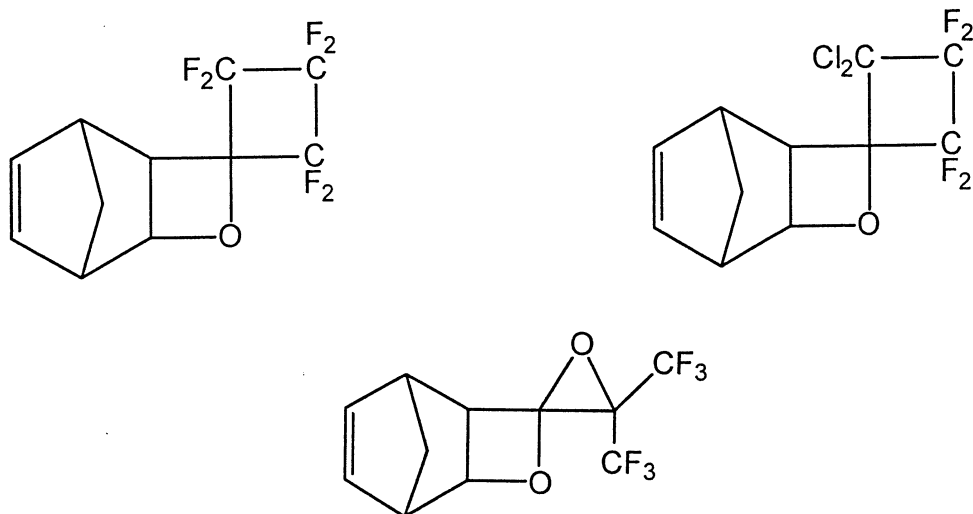
Z為OH、鹵素、R⁶或OR⁶；且

R⁶為視需要由鹵素或醚氧取代的C₁-C₂₀烷基；或C₆-C₂₀芳基；及

(b)一種光活性組分。

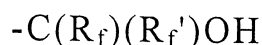
23. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其中(ii)係選自由以下化合物所組成之群組：





其中R⁷為1至20個碳原子之烷基。

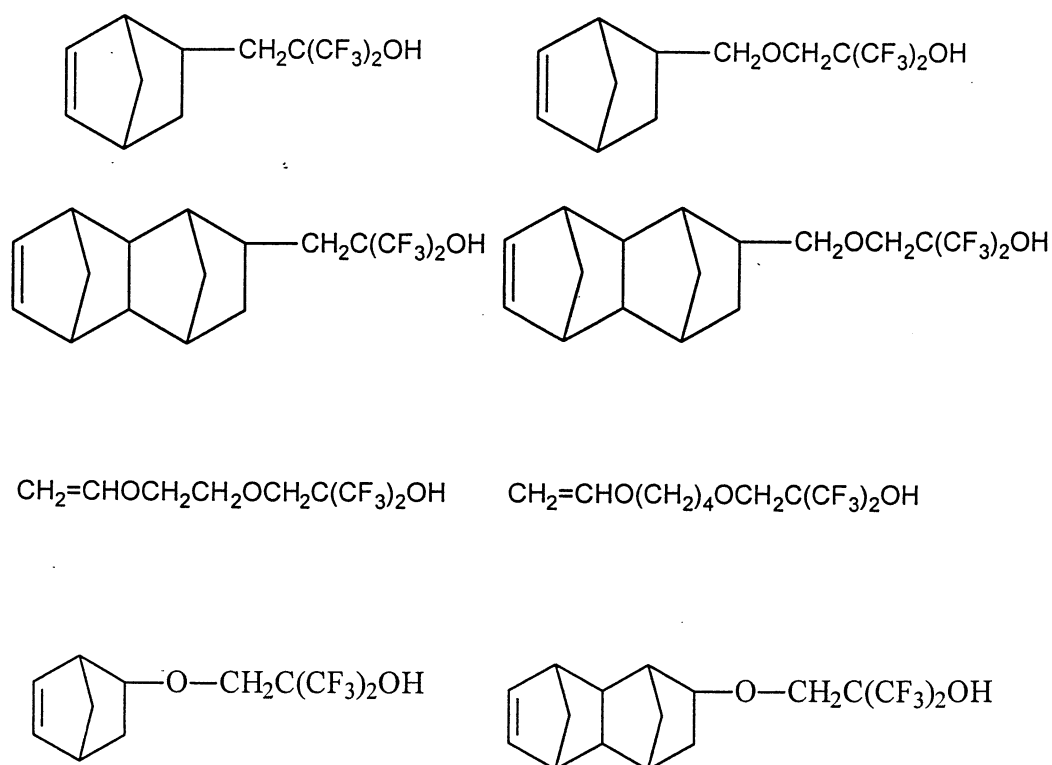
24. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其中(i)為含2至20個碳原子之氟烯烴。
25. 根據申請專利範圍第24項之光阻劑組合物，其中該氟烯烴係選自由四氟乙烯、六氟丙烯、一氟三氟乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二氧雜環戊烯)、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二氧戊環)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ (其中t為1或2)及 $\text{R}_f''\text{OCF}=\text{CF}_2$ (其中 R_f'' 為1至約10個碳原子之飽和氟烷基)所組成之群組。
26. 根據申請專利範圍第25項之光阻劑組合物，其中該氟烯烴為四氟乙烯。
27. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其中該含氟共聚物進一步包括一種氟醇基或經保護氟醇基。
28. 根據申請專利範圍第27項之光阻劑組合物，其中該氟醇基或經保護氟醇基係衍生自至少一種乙烯性不飽和化合物，該化合物包含具有以下結構之氟醇基：



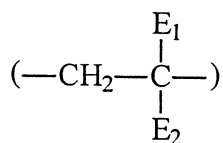
其中 R_f 和 R_f' 為 1 至 10 個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_n$ ，其中 n 為 2 至 10。

29. 根據申請專利範圍第 28 項之光阻劑組合物，其中該 R_f 和 R_f' 為全氟烷基。

30. 根據申請專利範圍第 28 項之光阻劑組合物，其中該氟醇基係衍生自由以下物質所組成之群組之單體：



31. 根據申請專利範圍第 22 項之光阻劑組合物，其中該含氟共聚物進一步包括至少一種含酸或含經保護酸之結構單位：

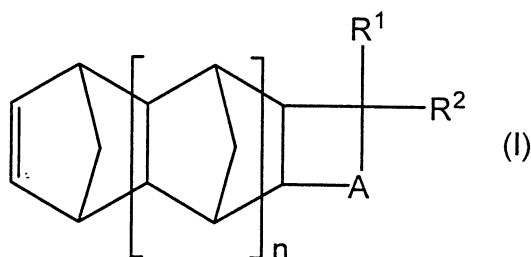


其中 E_1 為 H 或 C_1 - C_{12} 烷基； E_2 為 CO_2E_3 、 SO_3E 或其他酸性

基團；且E和E₃為H、或未經取代或經雜原子取代的C₁-C₁₂烷基，且其限制條件為，如果該雜原子為氧，則該取代基包含羥基。

32. 根據申請專利範圍第31項之光阻劑組合物，其中該雜原子係選自由氧、氮、硫、鹵素及磷所組成之群組。
33. 根據申請專利範圍第32項之光阻劑組合物，其中該雜原子為氧，且該取代基進一步包含羥基。
34. 根據申請專利範圍第31項之光阻劑組合物，其中該含酸或含經保護酸之結構單位包含羧酸基團。
35. 根據申請專利範圍第34項之光阻劑組合物，其中該含酸或含經保護酸之結構單位係衍生自一種單體，該單體係選自由丙烯酸第三丁酯、丙烯酸2-甲基-2-金剛烷酯、丙烯酸2-甲基-2-降莖烷酯、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸2-氰基乙酯、丙烯酸縮水甘油酯及丙烯酸2,2,2-三氟乙酯所組成之群組。
36. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其中該含氟共聚物進一步包括至少一種極性單體。
37. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其中該光活性組分為一種光酸發生劑。
38. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其進一步包括一種溶解抑制劑。
39. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其進一步包括一種溶劑。

40. 根據申請專利範圍第39項之光阻劑組合物，其中該溶劑係選自由醚酯、酮、酯、二醇醚、未經取代和經取代烴、芳烴、經氟化溶劑和超臨界CO₂所組成之群組。
41. 根據申請專利範圍第22項之光阻劑組合物，其進一步包括至少一種選自由鹼、界面活性劑、分辨促進劑、接著促進劑、殘餘物減少劑、塗料助劑、增塑劑及T_g(玻璃轉移溫度)改質劑所組成之群組之添加劑。
42. 一種經塗覆基材，其包括：
- (a)一基材；及
- (b)一種包括含氟共聚物之光阻劑組合物，該組合物包括：
- (i)一種含氟共聚物，其包括：
- (a')至少一種衍生自乙烯性不飽和化合物之重複單位，該化合物具有至少一個共價結合於一乙烯性不飽和碳原子之氟原子；及
- (b')至少一種衍生自乙烯性不飽和環系化合物之重複單位，該化合物具有以下結構：



其中n為0、1或2；

A為O或NR³；

R¹和R²獨立為H、鹵素、視需要由鹵素或醚氧取代的

C_1-C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；且

R^3 為 H 、視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{10} 烷基或烷氧基、 C_6-C_{20} 芳基、 Y 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^4$ 、 R^5Y 、 OR^5Y ；或

R^1 和 R^2 一起結合為視需要由鹵素取代或結合醚氧的 $=C(R_f)(R_{f'})$ 或 C_2-C_9 伸烷基；或

R^2 和 R^3 一起結合為一雙鍵之部分；

Y 為 COZ 或 SO_2Z ；

R^4 為氫或酸不穩定性保護基；

R_f 和 $R_{f'}$ 為1至10個碳原子的相同或不同氟烷基，或一起結合為 $(CF_2)_m$ ，其中 m 為2至10；

R^5 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{20} 伸烷基；

Z 為 OH 、鹵素、 R^6 或 OR^6 ；且

R^6 為視需要由鹵素或醚氧取代的 C_1-C_{20} 烷基；或 C_6-C_{20} 芳基；及

(ii)一種光活性組分。

43. 根據申請專利範圍第42項之經塗覆基材，其中該基材為微電子晶圓。
44. 根據申請專利範圍第43項之經塗覆基材，其中該微電子晶圓包括選自由矽、氧化矽、氧氮化矽及氮化矽所組成之群組之材料。

柒、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：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：