

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 14/18
G03C 1/73



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03818917.8

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675262A

[22] 申请日 2003.8.19 [21] 申请号 03818917.8

[30] 优先权

[32] 2002.8.19 [33] US [31] 60/404,374

[86] 国际申请 PCT/US2003/026088 2003.8.19

[87] 国际公布 WO2004/016664 英 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.6

[71] 申请人 E·I·内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 A·E·费林 F·L·查特三世

W·B·法纳姆 J·菲尔德曼

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

权利要求书 4 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 用作光致抗蚀剂的氟化聚合物和用于微石印术的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种含氟共聚物，它具有衍生自至少一种氟烯烃的重复单元和衍生自具有侧接羟基或酯化羟基的至少一种多环烯不饱和单体的重复单元和任选的其它重复单元，典型的是衍生自丙烯酸酯类的重复单元。这些聚合物在诸如 193 纳米和 157 纳米的短波长处高度透明，具有良好的等离子体抗蚀性和粘合性质。本发明也提供了光致抗蚀剂组合物和用其涂覆的基底。

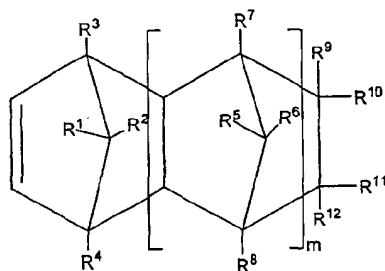
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含氟共聚物，它包含：

a) 衍生自有至少一个共价地连接到烯不饱和碳上的氟原子的烯不饱和化

5 合物的重复单元；

b) 从下式结构的烯不饱和环状化合物中衍生出来的重复单元：



其中 m 是 0, 1 或 2；

10 R^1 到 R^{12} 独立地是 H, 卤素, 羧基, OH, 或 O_2C-R^{13} , 其中 R^{13} 是 C_1-C_{20} 烃基, R^1 到 R^{12} 至少一个是 OH 或 O_2C-R^{13} 。

2. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，其中 R^1 到 R^{11} 各自是氢, m 是 0, R^{12} 是 OH 或 O_2C-R^{13} , 其中 R^{13} 是 C_1-C_{20} 烃基。

15 3. 根据权利要求 2 所述的含氟共聚物，其中 R^{13} 是有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基。

4. 根据权利要求 3 所述的含氟共聚物，其中 R^{13} 是甲基、乙基或丙基。

5. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，其中卤素是氯、氟或溴。

6. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，其中重复单元 (a) 衍生自四氟乙烯，六氟丙烯，氯三氟乙烯，三氟乙烯，氟乙烯，1,1-二氟乙烯，全氟-(2,2-
20 二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯)，全氟-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)， $CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$, 其中 t 是 1 或 2, $R_fOCF=CF_2$, 其中 R_f 是有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基。

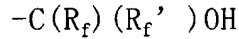
7. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，其中重复单元 (a) 衍生自四氟乙烯。

25 8. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，它进一步包含衍生自丙烯酸叔丁酯或丙烯酸甲基金刚烷酯的重复单元。

9. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，它进一步包含为降冰片基

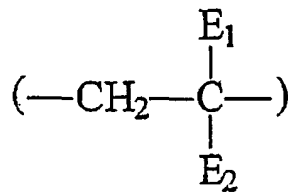
(norbornyl)氟醇或被保护的降冰片基氟醇的重复单元。

10. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，它进一步包含衍生自含有具有下式结构的氟醇基团的烯不饱和化合物的氟醇基团



5 其中 R_f 和 R_f' 相同或不同，为有 1-10 个碳原子的氟代烷基，或两者结合在一起形成 $(CF_2)_n$ ，其中 n 是 2-10。

11. 根据权利要求 1 所述的含氟共聚物，它进一步包含含酸的结构单元或含被保护酸的结构单元：



10 其中 E_1 是 H 或 C_1-C_{12} 烷基； E_2 是 CO_2E_3 ，或 SO_3E ； E 和 E_3 为 H 或未取代的或被杂原子取代的 C_1-C_{12} 烷基。

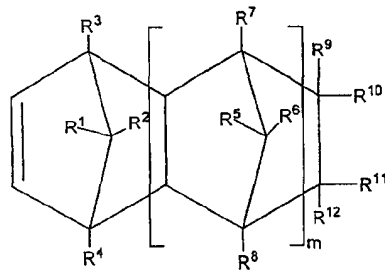
12. 根据权利要求 11 所述的含氟共聚物，其中杂原子是 S、O 或 N。

13. 一种光致抗蚀剂组合物，包含：

(a) 含氟共聚物，所述的含氟共聚物包含：

15 (i) 衍生自有至少一个共价地连接到烯不饱和碳上的氟原子的烯不饱和化合物的重复单元；

(ii) 从下式结构的烯不饱和环状化合物中衍生出来的重复单元：



20 其中 m 是 0, 1 或 2；

R^1 到 R^{12} 独立地是 H, 卤素, 羧基, OH, 或 O_2C-R^{13} , 其中 R^{13} 是 C_1-C_{20} 烷基, R^1 到 R^{12} 至少有一个是 OH 或 O_2C-R^{13} ；

(b) 光活性组分。

14. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中 R^1 到 R^{11} 各自是氢, m 是 0, R^{12} 是 OH 或 O_2C-R^{13} , 其中 R^{13} 是 C_1-C_{20} 烷基。

15. 根据权利要求 14 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中 R^{13} 是有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基。

5 16. 根据权利要求 15 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中 R^{13} 是甲基、乙基或丙基。

17. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中卤素是氯、氟或溴。

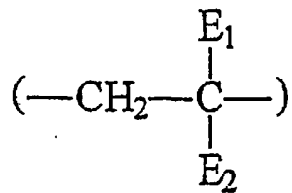
18. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中重复单元 (i) 衍生自四氟乙烯, 六氟丙烯, 氯三氟乙烯, 三氟乙烯, 氟乙烯, 1,1-二氟乙烯, 10 全氟-(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯), 全氟-(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烯), $CF_2=CF(O(CF_2)_tCF=CF_2)$, 其中 t 是 1 或 2, $R_fOCF=CF_2$, 其中 R_f 是有 1-10 个碳原子的饱和氟代烷基。

19. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中含氟共聚物进一步包含衍生自含有具有下式结构的氟醇基团的烯不饱和化合物的氟醇基团

15
$$-C(R_f)(R_f')OH$$

其中其中 R_f 和 R_f' 相同或不同, 为有 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或两者结合在一起形成 $(CF_2)_n$, 其中 n 是 2-10。

20. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中含氟共聚物进一步包含含酸的结构单元或含被保护酸的结构单元:



20 其中 E_1 是 H 或 C_1-C_{12} 烷基; E_2 是 CO_2E_3 , 或 SO_3E ; E 和 E_3 为 H, 或未取代的或被杂原子取代的 C_1-C_{12} 烷基。

21. 根据权利要求 20 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中杂原子是 S、O 或 N。

22. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 其中光活性组分是光酸 25 产生剂。

23. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 它进一步包含溶解抑制剂。

24. 根据权利要求 13 所述的光致抗蚀剂组合物, 它进一步包含溶剂。

25. 一种涂覆基底, 它包括:

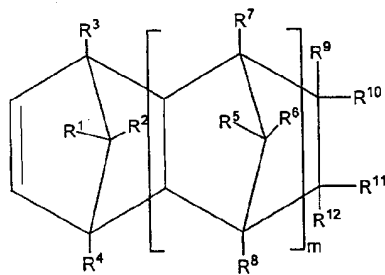
(a) 基底; 和

(b) 光致抗蚀剂组合物, 所述组合物包含:

5 (i) 含氟共聚物, 所述的含氟共聚物包含:

(a') 衍生自有至少一个共价地连接到烯不饱和碳上的氟原子的烯不饱和化合物的重复单元;

(b') 从下式结构的烯不饱和环状化合物中衍生出来的重复单元:



10

其中 m 是 0, 1 或 2;

R¹ 到 R¹² 独立地是 H, 卤素, 羧基, OH, 或 O₂C-R¹³, 其中 R¹³ 是 C₁-C₂₀ 烷基, R¹ 到 R¹² 的至少一个是 OH 或 O₂C-R¹³;

(ii) 光活性组分。

15 26. 根据权利要求 25 所述的涂覆基底, 其中基底包含 SiON。

27. 根据权利要求 25 所述的涂覆基底, 其中基底包含硅。

28. 一种在基底上制备光致抗蚀图像的方法, 该方法按序包括:

(A) 将光致抗蚀剂组合物施加到基底上, 其中光致抗蚀剂组合物包含:

(1.) 如权利要求 1 所述的含氟共聚物;

20 (2.) 光活性组分; 和

(3.) 溶剂;

(B) 干燥光致抗蚀剂组合物以基本除去溶剂, 在基底上形成光致抗蚀层;

(C) 按图像曝光光致抗蚀层, 形成成像区域和非成像区域; 和

(D) 使具有成像区域和非成像区域的经曝光的光致抗蚀层显影, 在基底
25 上形成轮廓鲜明的图像。

用作光致抗蚀剂的氟化聚合物和用于微石印术的方法

5 发明背景

本发明涉及含氟聚合物，它包含至少一种氟烯烃，至少一种带有侧接羟基或酯化的羟基的多环烯不饱和单体和任选的其它的组分。聚合物可用作光成像组合物，特别是光致抗蚀剂组合物（阳图制版和/或阴图制版），在制备半导体器械中用于成像。聚合物特别可用于在具有高 UV 透明度（特别是在短波长处，如 157 纳

10 米处）的光致抗蚀剂组合物中作为光致抗蚀剂组合物的粘合剂，并可潜在地用于其它使用方面。

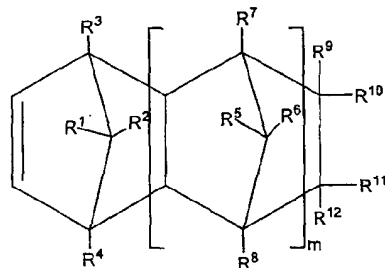
对于在 193 纳米，特别是 157 纳米处，或更低的纳米的短波长处不仅具有高的透明性，而且还有其它合适的关键性质，包括良好的等离子体抗蚀性和粘合性的微石印术中需要使用光致抗蚀剂组合物中的聚合物。

15 发明概述

本发明提供了一种含氟共聚物，包括：

(a) 从具有至少一个与烯不饱和碳原子共价连接的氟原子的烯不饱和化合物衍生出来的重复单元；和

(b) 从具有下式结构的烯不饱和环状化合物衍生出来的重复单元：



20

其中 m 是 0, 1 或 2；

R¹ 到 R¹² 独立地是 H, 卤素, 羧基, OH, 或 O₂C-R¹³, 其中 R¹³ 是 C₁-C₂₀ 烷基, R¹ 到 R¹² 的至少一个是 OH 或 O₂C-R¹³。

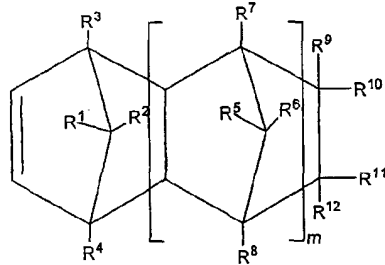
本发明也提供了从本发明的共聚物和光活性组分中制备的光致抗蚀剂组

25 合物，提供了在基底和制备的可成像制品上制备光致抗蚀图像的方法。

优选技术方案详述

含氟共聚物

含氟共聚物包含从下式结构的烯不饱和环状单体中衍生出来的重复单元：

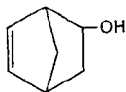


5 其中 m 是 0, 1 或 2;

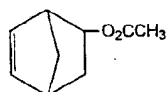
R^1 到 R^{12} 独立地是 H, 卤素, 羧基, OH, 或 O_2C-R^{13} , 其中 R^{13} 是 C_1-C_{20} 烃基, R^1 到 R^{12} 的至少一个是 OH 或 O_2C-R^{13} 。

优选的是, R^{13} 是线型烷基, 优选 R^{13} 含有 1-10 个碳原子。典型的 R^{13} 是甲基、乙基或丙基。典型的是, R^1 到 R^{12} 是卤素, 为氯、氟或溴。

10 代表性和优选的烯不饱和多环化合物是降冰片-5-烯-2-醇 (缩写为 NB-OH) 和降冰片-5-烯-2-醇乙酸酯 (缩写为 NB-OAc)。



NB-OH



NB-OAc

本文描述的烯不饱和环状单体是多环的, 具有侧接羟基或酯化的羟基, 这类单体可通过现有技术中已知的方法进行制备。在一个这类方法中, 乙烯基酯, 如乙酸乙烯酯可与环戊二烯反应。在另一个方法中, 羧酸, 如乙酸可与降冰片二烯反应。这些反应给出了具有酯化羟基的多环的烯不饱和化合物。酯化羟基可用已知方法, 如通过用氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化四甲基铵在水性醇溶液中处理而转化为羟基。

20 含氟共聚物进一步包含从至少一个含有至少一个与烯不饱和碳原子连接的氟原子的烯不饱和化合物 (氟烯烃) 衍生出来的重复单元。氟烯烃包含 2-20 个碳原子, 优选的是, 烯不饱和处于末位。在这类氟烯烃中, 烯连接的末端碳被连接到至少一个氟原子上, 烯连接的剩余碳被单链连接到氢、氟、氯、溴、不多于 10 个碳原子的 Ω -氢全氟烷基上, 或不多于 10 个碳原子的全氟化烷基上。

25 代表性的氟烯烃包括, 但不限于, 四氟乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯、1, 1-

二氟乙烯、氟乙烯、全氟代-(2, 2-二甲基-1, 3-间二氧杂环戊烯)、全氟代-(2-亚甲基-4-甲基-1, 3-二氧戊环)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$, 其中 t 是 1 或 2, $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$, 其中 R_f 是有 1-10 个碳原子的饱和氟烷基。优选的氟烯烃是四氟乙烯。

- 5 至少一种多环共聚单体(即, 包含至少两个环的共聚单体, 如降冰片烯)的存在对于光致抗蚀剂的应用是很重要的, 有如下三个主要理由: 1) 由具有相对高的碳氢比(C:H)的多环状单体得到的包含这些多环状单体的聚合物具有良好的等离子体抗蚀性; 2) 具有在聚合时可全部饱和的从多环状单体衍生出来的重复单元的聚合物具有良好的透明特性; 和 3) 从多环状单体中制备的
- 10 聚合物通常具有相对高的玻璃化转变温度, 这可改善加工期间的尺寸稳定性。羟基或酯化羟基在多环结构上的存在可提供诸如改善的粘合性的另外的性质。

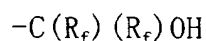
如聚合物领域的技术人员所公知的那样, 烯不饱和化合物进行游离基聚合反应, 得到重复单元衍生自烯不饱和化合物的聚合物。游离基聚合反应过程

15 可用来制备包含衍生自至少一种有至少一个氟原子共价地连接到烯不饱和碳原子上的烯不饱和化合物和至少一种烯不饱和环化合物的重复单元的聚合物。

可这样制备包含多环重复单元且带有侧接羟基的本发明的聚合物: 使具有侧接羟基的多环烯不饱和单体(如 NB-OH)进行聚合。但是, 该技术领域已知, 脂族羟基在聚合进程中会引起不需要的链转移。这样, 优选的是使具有

20 酯化的羟基基团的多环烯不饱和单体, 如 NB-OAc 进行聚合。在聚合物中的一个或多个酯化羟基可通过已知方法, 如使用碱金属氢氧化物、氢氧化铵或四甲基氢氧化铵通过水解转化为羟基。水解方法典型地在水和脂族醇, 如甲醇的存在下在溶液中进行。可转化聚合物的所有或部分酯化羟基。

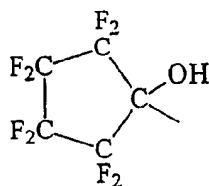
- 25 本发明的聚合物可进一步包含一种或多种衍生自其它共聚组分的重复单元。例如, 本发明的聚合物也可包含氟代醇基团。氟代醇基团可衍生自含有具有下式结构的氟代醇基团的烯不饱和化合物:



其中 R_f 和 R_f' 是相同或不同的有 1-10 个碳原子的氟代烷基, 或两者结合在一起形成 $(\text{CF}_2)_n$, 其中 n 是 2-10, R_f 和 R_f' 可为部分氟代的烷基, 或完全氟代的烷基(即全氟烷基)。短语“结合在一起”表示 R_f 和 R_f' 不是分开

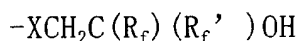
30

的、不连续的氟代烷基，而是它们形成了一个环结构，例如如下所示的 5-元环结构：



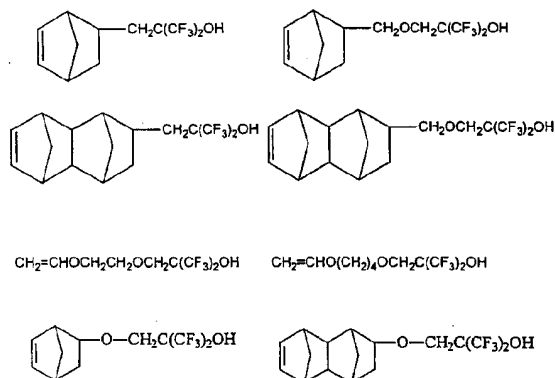
根据本发明的 R_f 和 R_f' （不受限制地）可为部分氟代的烷基，但其氟化程度必须足以使氟醇官能团的羟基（-OH）具有酸性，结果羟基质子可在碱性介质（如氢氧化钠水溶液或四烷基氢氧化铵溶液）中基本上除去。根据本发明优选的例子，在氟代醇官能团的氟代烷基中应有足够的氟取代基存在，结果使羟基的 pKa 值为 5-11。优选的是， R_f 和 R_f' 各自为 1-5 个碳原子的全氟烷基，最好是 R_f 和 R_f' 都是三氟甲基（ CF_3 ）。

10 含有氟化醇官能团的氟化聚合物、光致抗蚀剂和本发明的方法也可具有下列结构：

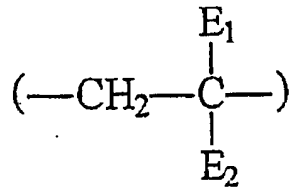


其中 R_f 和 R_f' 如上所述。X 是选自元素周期表（CAS 版本）的 VA 族和 VIA 族的元素，例如氧、硫、氮和磷。氧是优选的 X 基团。

15 下面给出本发明范围里的含有氟化醇官能团的示例性但非限定性的代表性共聚单体：



共聚物可进一步包括含酸或被保护的含酸结构单元：



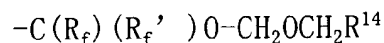
其中 E₁ 是 H 或 C₁-C₁₂ 烷基；E₂ 是 CO₂E₃, SO₃E, 或其它酸性基团；E 和 E₃ 是 H 或未取代或杂原子取代的 C₁-C₁₂ 烷基。合适的杂原子包括氧、氮、硫、卤素和磷。当杂原子是氧时，取代基可含有羟基。烷基可含有 1-12 个，优选的是 1-8 个碳原子。在光致抗蚀剂中用作粘合剂的用于水性可加工性（水性显影）的优选的含酸聚合物是含羧酸共聚物。通过使水性碱性显影剂中的显影良好所需的量最优化来决定给定组合物中羧酸基团的水平。

含酸结构单元可衍生自丙烯酸酯。丙烯酸叔烷基酯，如丙烯酸叔丁酯和丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯可作为酸敏感官能团用于成像。其它的丙烯酸酯，如丙烯酸，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丙酯可用来修饰聚合物的粘性或溶解度。在一个实施方案中，丙烯酸叔丁酯可插入聚合物中，这样引入了酸不稳定叔丁基酯基团。

另外的极性单体，如乙酸乙烯酯也可并入共聚物中以帮助水性显影，或修饰聚合物性质。乙酸乙烯酯单体水解成乙烯醇也是有用的。

聚合物的氟醇基团和/或其它酸基团可含有防止氟醇基团和/或其它酸基团（即被保护的基团）在其保护形式下显示出它们的酸性的保护基团。作为一个示例性例子，叔丁基是叔丁基酯中的保护基团，该保护基团保护了游离酸。在发生去保护时（将被保护的酸转化为游离酸），酯被转化为相应的酸。

α-烷氧基烷基醚基团是用于氟化醇基团中为了维持光致抗蚀剂组合物高度透明性的一个优选的保护基团。所得的被保护的氟化醇基团具有下列结构：



在该被保护的氟醇中，R_f 和 R_f' 如上所述；R¹⁴ 是氢或有 1-10 个碳原子的直链或支链烷基。能有效地作为被保护酸中的保护基团的 α-烷氧基烷基醚的示例性但非限定性的例子是甲氧基甲基醚（MOM）。具有该特定保护基团的被保护的氟醇可通过使氯甲基甲基醚与氟醇反应得到。

本发明的氟醇官能团（被保护的或未被保护的）可单独使用或与一种或

多种其它酸基团，如羧酸官能团（未保护的）或羧酸官能团的叔丁基酯（保护的）组合使用。

在本发明中，具有被保护基团的组分常常（但不是总是）是具有业已插入组合物的基料（base）共聚物树脂的被保护的酸基团的重复单元。被保护酸基团常常存在于一种或多种聚合形成本发明共聚物的共聚单体中。或者，

5 在本发明中，可这样形成共聚物：使含酸的共聚单体共聚，然后所得的含酸共聚物中的酸官能团可部分或全部通过合适的手段转化成具有被保护的酸基团的衍生物。

用于使本发明含氟共聚物聚合的优选方法是游离基加成聚合。可在合适条件下使用任何合适的聚合反应引发剂，如二-(4-叔丁基环己基)过氧-二碳酸酯。聚合压范围为约 50-10,000psig，优选的是约 200 到约 1,000psig。聚合温度范围为约 30°C 到约 120°C，优选的是约 40°C 到约 80°C。合适的溶剂包括 1,1,2-三氯氟乙烷和非氯氟烃溶剂，如 1,1,1,3,3-五氟丁烷。通过半分批合成来进一步增强聚合反应。在半分批合成中，部分单体混合物被放在

15 反应容器中，然后，在整个聚合反应中分批或连续地向容器中加入剩余的单体和引发剂。

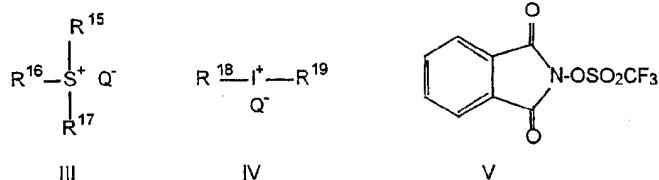
光致抗蚀剂显影

通过 PAC 催化除去保护基团

光活性组分 (PAC)

20 本发明的光致抗蚀剂组合物含有至少一种在显影过程中曝光于光化辐射时能产生酸或碱的光活性组分 (PAC)。若曝光于光化辐射时产生酸，PAC 被称为光酸产生剂 (PAG)，若曝光于光化辐射时产生碱，PAC 被称为光碱产生剂 (PBG)。

25 本发明合适的光酸产生剂包括，但不限于，1) 铈盐 (结构 III)，2) 碘铈盐 (结构 IV) 和 3) 异羟肟酸酯，如结构 V。



在结构 III 到 IV 中，R¹⁵ 到 R¹⁹ 各自是取代或未取代的 C₆ 到 C₂₀ 芳基，或是取代或未取代的 C₇-C₄₀ 烷芳基或芳烷基。代表性的芳基包括，但不限于，

苯基、萘基和蒽基。合适的杂原子取代基包括，但不限于，一个或多个氧、氮、卤素或硫原子。当杂原子是氧时，取代基可含有羟基（-OH）或 C₁-C₂₀ 烷氧基（如 C₁₀H₂₁O）。结构 III-IV 中的阴离子 Q 可为，但不限于，SbF₆⁻（六氟锑酸盐），CF₃SO₃⁻（三氟甲基磺酸盐= tR¹flate），和 C₄F₉SO₃⁻（全氟丁基磺酸盐）。

用于显影的官能度

为了用于光致抗蚀剂组合物，含氟共聚物应当含有足量的官能度使光致抗蚀剂可显影，以便在波长小于等于 365 纳米的紫外光辐射下产生可靠的图像。在一些优选的实施方案中，从上述的酸和/或被保护的酸基团中选择足够的官能度。据发现，这类酸或被保护的酸基团在曝光于充足的波长小于等于 365 纳米的紫外光辐射下，光致抗蚀剂的曝光部分可溶于碱性溶液，而未曝光部分不溶于碱性溶液。

为了显影，在含氟共聚物里的一个或多个基团应当含有一个或多个具有被保护的酸基团的组分，它可通过从光活性化合物（PAC）、亲水酸或碱基团中光分解产生的酸或碱的催化得到。

给定的被保护的酸基团是通常基于其酸不稳定性进行选择的基团，以致于当图像样曝光后产生了光酸（photoacid）时，酸会催化去保护，产生在水性条件下显影必需的亲水酸基团。另外，含氟共聚物也可含有不被保护的酸官能团。

碱性显影剂的例子包括，但不限于，氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液或氢氧化铵溶液。特别是，碱性显影剂是这样的碱性水溶液，使整个水溶液含有 0.262N 四甲基氢氧化铵（在 25℃、通常显影小于等于 2 分钟）或 1%重量碳酸钠（在 30℃、通常显影小于等于 2 分钟）。

当可水性的加工的光致抗蚀剂被涂覆或施加到基底上并图像样地曝光于 UV 光时，光致抗蚀剂组合物的显影会要求：粘合剂材料含有足够的酸基团（如羧酸基团）和/或在曝光下至少部分被去保护的被保护的酸基团，以使光致抗蚀剂（或其它可光成像的涂覆组合物）在水性碱性显影剂中可加工处理。

在本发明的一个实施方案中，在暴露于光产生的酸时，具有一个或多个被保护酸基团的共聚物产生作为亲水基团的羧酸。这类被保护酸基团包括，但不限于，A) 能形成或重排成叔阳离子的酯，B) 内酯的酯，C) 缩醛酯，D) β-环酮酯，E) α-环醚酯，和 F) MEEMA（甲氧基乙氧基乙基甲基丙烯酸酯）

和由于邻位促进而容易水解的其它酯。A)类的特定例子是叔丁酯、2-甲基-2-金刚烷酯和异冰片酯

特别优选的酸基团是六氟异丙醇基团，如实施例所示，它通过使用含六氟异丙醇的单体来插入。六氟异丙醇基团的部分或全部可用，例如酸不稳定的烷氧基甲基醚或叔丁基碳酸酯进行保护。

在暴露于光产生的酸或碱时产生醇作为亲水基团的具有被保护酸的组分例子包括，但不限于，叔丁氧基羰基（t-BOC）、叔丁基醚和3-环己烯基醚。

对于阴图制版的光致抗蚀层，未暴露于UV的光致抗蚀层在显影期间可用临界液体或有机溶剂除去，但基本上不影响显影期间的曝光部分。

10 溶解抑制剂和添加剂

本发明中可使用各种溶解抑制剂。理想的是，用于远端UV抗光蚀剂（如193纳米抗光蚀剂）的溶解抑制剂（DI）应当可设计为/选择来满足多个材料需求，包括包含给定DI添加剂的抗光蚀剂组合物的溶解抑制、等离子体抗蚀性和粘合行为。一些溶解抑制化合物也可作为耐蚀组合物中的增塑剂。

15 各种胆汁盐酯（即胆酸酯）特别可用作本发明组合物中的溶解抑制剂。胆汁盐酯已知是对于深度UV抗蚀剂是有效的溶解抑制剂，其开端工作参见Reichmanis等，1983年（E. Reichmanis等，“2-硝基苜基酯深度UV耐蚀膜的光敏剂上的取代基的作用”，J. Electrochem. Soc. 1983, 130, 1433-1437）胆汁盐酯作为特别吸引人的溶出抑制剂选择的理由包括它们能从天然来源得到，它们的脂环碳含量高，它们在电磁光谱的深度和真空UV区域（这也是远端UV区域）里特别透明。典型的是，它们在193纳米下高度透明。此外，胆汁盐酯也是吸引人的溶出抑制剂选择，还因为它们可以根据羟基取代和官能度情况设计成疏水到亲水相容性的范围。

25 适合用作本发明添加剂和/或溶解抑制剂的代表性胆酸和胆酸衍生物的例子包括，但不限于，胆酸、脱氧胆酸、石胆酸、脱氧胆酸叔丁酯、石胆酸叔丁酯和叔丁基-3- α -乙酰基石胆酸酯。

30 本发明不限于使用胆汁酸酯和相关的化合物作为溶解抑制剂。在本发明的一些应用中也可使用其它类型的溶解抑制剂，如各种重氮萘醌（DNQs）和重氮香豆素（DCs）。重氮萘醌和重氮香豆素一般适合于较高UV光波长（如365纳米，可能是248纳米）下成像的抗蚀剂组合物。这些溶解抑制剂一般对于193纳米或更低波长的UV光下成像的抗蚀剂组合物不是优选的，因为这些化合物

在该 UV 区域会强烈吸收，且在这些低 UV 波长下对于大多数应用来说不够透明。

溶剂：

本发明的光致抗蚀剂制备为涂覆组合物料：将光致抗蚀剂组分溶于合适的溶剂，如诸如丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、乙酸 2-甲氧基乙酯和 3-乙氧基丙酸乙酯的醚酯；诸如环己酮、2-庚酮和甲乙酮的酮类；诸如乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸甲酯和乙酸乙酯的酯类；诸如丙二醇单甲基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚和 2-甲氧基乙基醚（二甘醇二甲醚）的二元醇醚；诸如己烷、甲苯和氯苯的未取代和取代的烃和芳烃类；和诸如 CFC-113 (1, 1, 2-三氯三氟甲烷, E. I. du Pont de Nemours and Company), 和 1, 2-双 (1, 1, 2, 2-四氟乙氧基) 乙烷的氟化溶剂。可加入高沸点的溶剂，例如，二甲苯或其它未取代或取代的芳烃；诸如苯乙醚和二己醚的醚类；诸如二乙二醇单甲基醚，和二乙二醇单乙基醚的二元醇醚类；诸如丙酮基丙酮和异佛尔酮的酮类；诸如 1-辛醇、1-壬醇和苜醇的醇类；诸如乙酸苜酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的酯类；和诸如 γ -丁内酯和 δ -戊内酯的内酯类。或者，超临界的 CO_2 可用作溶剂。这些溶剂可单独使用，或两个或多个组合使用。典型的是，光致抗蚀剂的固体含量占光致抗蚀剂组合物总重量的 5-50% 重量。

其它组分

本发明组合物可含有任选的另外的组分。可加入的另外的组分例子包括，但不限于，碱、表面活性剂、分辨增强剂、粘合促进剂、残留物减少剂、涂覆助剂、增塑剂和 T_g （玻璃化转变温度）改性剂。

加工步骤

对于微石印术，光致抗蚀剂组合物施加于合适的基底，如典型地用于半导体工业的微电子晶片。然后通过蒸发除去溶剂。

图像曝光

本发明的光致抗蚀剂组合物在电磁光谱的紫外区域，特别是波长小于或等于 365 纳米的区域是敏感的。本发明光致抗蚀剂组合物的图像曝光可在许多不同的 UV 波长下，包括，但不限于，365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm, 和更低的波长下进行。图像样曝光优选的是在 248 nm, 193 nm, 157 nm, 或更低的波长的紫外光下，更好的是在 193 nm, 157 nm, 或更低波长，最好是 157nm

或低波长下进行。图像曝光可用激光或等同设备数字化进行，或使用光掩模的非数字化进行。优选的是用激光的数字化成像。用于本发明组合物数字化成像的合适的激光设备包括，但不限于，用 193 纳米的 UV 输出的氩-氟激发器的激光，用 248 纳米处的 UV 输出的氩-氟激发器的激光，或是用 157 纳米处的输出的氟 (F₂) 激光。由于，如上所讨论的那样，使用较低波长的 UV 光进行图像曝光相应于较高的分辨率（较低的分辩极限），使用较低波长（如 193 纳米或 157 纳米或更高）通常比使用较高波长（如 248 纳米或更高）的更好。特别是，在 157 纳米处成像比 193 纳米处成像更优选。

本发明的光致抗蚀剂对于 365 纳米 (I-线)，248 纳米 (KR_f 激光)，特别是 193 纳米 (AR_f 激光) 和 157 纳米 (F₂ 激光) 的微石印术来说是有用的。对于在 193 纳米和 157 纳米下呈现来说，优选的是，聚合物基本上不含芳基，因为这些会大量吸收这些波长的光。这些光致抗蚀剂在亚微米范围中进行特征大小成像来说是关键的。

基底

用于本发明的基底可为硅、二氧化硅、氧氮化硅、氮化硅或用于半导体制造中各种有用的其它材料。在优选的实施方案中，基底可为微电子晶片。微电子晶片可从硅、二氧化硅、氧氮化硅、氮化硅中制备得到。

术语表

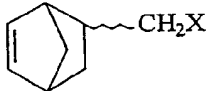
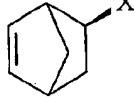
分析/测量

bs	宽单峰
δ	在给定溶剂中测得的 NMR 化学位移
g	克
NMR	核磁共振
¹ H NMR	质子 NMR
¹³ C NMR	碳-13 NMR
¹⁹ F NMR	氟-19 NMR
s	单峰
sec.	秒
m	多峰
mL	毫升
mm	毫米

Tg	玻璃化转变温度
Mn	给定聚合物的数均分子量
Mw	给定聚合物的重均分子量
$P = M_w/M_n$	给定聚合物的多分散性
吸收系数	$AC = A/b$, 其中 A, 吸收 = $\text{Log}_{10}(1/T)$, b = 膜厚度 (微米), 其中 T = 如下定义的透射率
透射率	透射率 T, = 由样品透过的辐射力与照射在样品上的辐射力之间的比率, 它们在特定的波长 λ (如, nm) 下测定。

化学品/单体

CFC-113	1, 1, 2-三氯三氟乙烷 E. I. du Pont de Nemours and company, Wilmington, DE
MAdA	丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯 OHKA America, Inc., Milpitas, CA
Perkadox [®] 16 N	双-(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯 Noury Chemical Corp. , Burt, NY
Solkane 365 mfc	1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷 Solvay Fluor, Hannover, Germany
t-BuAc	丙烯酸叔丁酯 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI
TFE	四氟乙烯 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE
THF	四氢呋喃 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI

NB-Me-OH	X=OH	
NB-Me-F-OH	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OH	
NB-Me-F-OMOM	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OCH ₂ OCH ₃	
NB-OAc	X=OCOCH ₃	
NB-OH	X=OH	
NB-FOH	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OH	
NB-F-OMOM	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OCH ₂ OCH ₃	
VE-F-OH	CH ₂ =CHOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OH	
VE-F-OMOM	CH ₂ =CHOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OCH ₂ OCH ₃	

根据 Posner 等, Tetrahedron 第 32 卷第 2281 页 (1976) 和 Davies 等, J. Chem. Soc. Perkin 1, 第 433 页 (1973) 所述制备 NB-OAc, 根据 FeiR¹ng 和 Feldman, PCT 国际申请 W02000067072 (11/9/2000) 所述制备 NB-OH。NB-F-OH、
5 NB-F-OMOM、NB-Me-F-OH 和 NB-Me-F-OMOM。

紫外光

极端 UV 范围在 10 纳米到 200 纳米的紫外光里的电磁光谱区域

远 UV 范围在 200-300 纳米的紫外光里的电磁光谱区域

UV 范围在 10-390 纳米的电磁光谱的紫外光区域

近 UV 范围在 300-390 纳米的紫外光里的电磁光谱区域

实施例

除非特别说明, 所有的温度都是摄氏度, 所有的质量单位为克, 所有的百分数是重量百分数, 除了聚合组合物外, 它表示为组成单体重单元的摩尔
10 尔%

玻璃化转变温度 (T_g) 通过 DSC (差示扫描量热器) 测定, 使用 20°C/分钟的加热速率, 记录第二热的数据, 所用的 DSC 设备是 TA Instruments (美国 DE, Wilmington) 制造的 DSC2910 型。

用 λ-Physik Compex 102 激发器发射 157 纳米的激光对 157 纳米成像敏
15 感性进行评估。用装有 D2 光源的 McPherson 分光计进行真空紫外转变测定。样品以数种厚度旋转涂覆在 CaF₂ 基底上, 通过光谱分配大致除去基底产生的透射。

更具体的是, 用于聚合物的所有吸收系数测定可用下列过程进行:

1. 在 BrewerCee (Rolla, MO), 旋转涂覆仪/热板型 100CB 上的硅晶片上
20 首先旋转涂覆样品。

a) 在不同的速度 (如, 2000, 3000, 4000, 6000 转/分钟) 旋转 2-4 种硅

晶片,得到不同膜厚度,被涂覆的晶片然后在 120°C 下烘焙 30 分钟。在 Gaertner Scientific (伊利诺斯州芝加哥), L116A 椭圆光度计 (400—1200 埃范围) 上测量经干燥的膜。然后从该数据中选择两个旋转速度来旋转 CaF₂ 基底, 供分光测定。

5 b) 选择两片 CaF₂ 基底 (1" 直径 × 0.80" 厚度), 各自作为参照数据在 McPherson Spectrometer (Chemsford, MA), 234/302 单色计, 使用 632D 氙源, 658 光增效器和 Keithley 485 皮可安培计进行运行。

 c) 从硅晶片数据 a) 中选择两个速度 (如 2000 和 4000 转/分钟) 将样品材料旋转到 CaF₂ 参照基底上, 得到所需膜厚度。然后每个在 120°C 下烘焙 30 分钟, 在 McPherson 分光计上收集样品光谱, 然后通过参照的 CaF₂ 纵列 (file) 分配样品纵列 (file)。

 d) 然后调节所得的吸收纵列 (absorbance files) (CaF₂ 上的样品膜除以空白 CaF₂) 的膜厚度, 得到每微米吸收值 (abs/mic), 这用 GRAMS386 和 KALEIDAGRAPH 软件进行。

15 术语“澄清剂量”表示使光耐蚀膜在曝光后进行显影的最小曝光能量密度 (如, 单位 mJ/cm²)。

实施例 1

TFE 和 NB-OAc 聚合物

在 200 毫升压力釜中加入 45.6 克 NB-OAc, 75 mL of 1, 1, 2-三氯三氟乙烷和 1.2 克 Perkadox®16N。关闭压力釜, 冷却, 抽真空, 并用氮气洗涤数次, 然后加入 45 克 TFE。使压力釜在 50°C 下振摇 18 小时。

使压力釜冷却并将内含物慢慢倒入过量甲醇中。沉淀下来的聚合物用甲醇洗涤, 并在真空烘箱中干燥过夜, 得到 13.2 克聚合物。从其 ¹³C NMR 光谱中发现聚合物组合物为: 43 % TFE 和 57 % NB-OAc。DSC: T_g = 185°C。GPC: M_n = 6000; M_w = 9100; M_w/M_n = 1.50。分析测定值: C, 55.50% ; H, 5.96% ; F, 25.17%。

实施例 2

TFE、NB-FOH、NB-F-OMOM 和 NB-OAc 的聚合物

向 200 毫升压力釜中加入 34.8 克 NB-F-OH, 20.0 克 NB-F-OMOM, 9.12 克 NB-OAc, 75 mL 1, 1, 2-三氯三氟乙烷和 1.0 克 Perkadox®16N。关闭压力釜, 冷却, 抽真空, 并用氮气洗涤数次, 然后加入 36 克 TFE。使压力釜在 50°C 下

振摇 18 小时。使压力釜冷却并将内含物慢慢倒入过量己烷中。沉淀下来的聚合物用己烷洗涤，并在真空烘箱中干燥过夜，得到 8.8 克聚合物。DSC: $T_g = 143$ °C。GPC: $M_n = 4500$; $M_w = 6300$; $M_w/M_n = 1.40$ 。分析测定值: C, 44.58 ; H, 4.11 ; F, 40.55%。

5 实施例 3

TFE, NB-FOH, NB-F-OMOM 和 NB-OH 的聚合物

使 7.2 克实施例 2 制备的聚合物在室温下溶于 100 mL THF。加入 1.2 克氢氧化钠在 6 毫升甲醇和 6 毫升水中的溶液，所得的溶液在室温下搅拌过夜。通过将溶液慢慢倒入 1 升冰水和 10 毫升浓盐酸中使聚合物沉淀。聚合物用水
10 洗涤，在 85°C 的真空烘箱中干燥过夜得到 5.8 克产品。从其 ^{13}C NMR 光谱中发现聚合组合物为: 46 % TFE, 28% NB-FOH, 13 % NB-F-OMOM 和 13 % NB-OH。DSC: $T_g = 137^\circ\text{C}$ 。GPC: $M_n = 4600$, $M_w = 6300$, $M_w/M_n = 1.38$ 。分析测定值: C, 43.70 ; H, 3.89 ; F, 37.44%。在 157 nm 下的聚合物吸收值为 $1.49 \mu\text{m}^{-1}$ 。

15 实施例 4

TFE, NB-FOH, NB-F-OMOM 和 NB-OAc 的聚合物

向 200 mL 压力釜中加入 17.4 克 NB-FOH, 20.0 克 NB-F-OMOM, 9.12 克 NB-OAc, 75 mL 1,1,2-三氯三氟乙烷和 1.0 克 Perkadox®16N。关闭压力釜，冷却，抽真空，并用氮气洗涤数次，然后加入 42 克 TFE。使压力釜在 50°C 下
20 振摇 18 小时。使压力釜冷却并将内含物慢慢倒入过量己烷中。沉淀下来的聚合物用己烷洗涤，并在真空烘箱中干燥过夜，得到 13.5 克聚合物。DSC: $T_g = 141$ °C。GPC: $M_n = 5900$; $M_w = 8600$; $M_w/M_n = 1.45$ 。分析测定值: C, 44.53 ; H, 4.03 ; F, 40.63%。

实施例 5

25 TFE, NB-FOH, NB-F-OMOM 和 NB-OH 的聚合物

在室温下将实施例 4 制备的 12 克聚合物溶于 100 毫升 THF。加入 2 克氢氧化钠在 10 毫升甲醇和 10 毫升水中的溶液，所得的溶液在室温下搅拌过夜。通过将溶液慢慢倒入 1 升冰水和 10 毫升浓盐酸中使聚合物沉淀。聚合物用水
30 洗涤，在 85°C 的真空烘箱中干燥过夜得到 10.4 克产品。从其 ^{13}C NMR 光谱中发现聚合组合物为: 48 % TFE, 19% NB-F-OH, 15 % NB-F-OMOM and 18 % NB-OH。DSC: $T_g = 137$ C。GPC: $M_n = 5900$, $M_w = 8700$, $M_w/M_n = 1.47$ 。分析测定值: C,

44.11 ; H, 4.02 ; F, 39.75%。

实施例 6

TFE, NB-FOH, NB-F-OMOM 和 NB-OAc 的聚合物

向 200 mL 压力釜中加入 34.8 克 NB-FOH, 10.0 克 NB-F-OMOM, 13.7 克
5 NB-OAc, 75 mL 1,1,2-三氯三氟乙烷和 1.0 克 Perkadox[®]16N。关闭压力釜,
冷却,抽真空,并用氮气洗涤数次,然后加入 36 克 TFE。使压力釜在 50°C 下
振摇 18 小时。使压力釜冷却并将内含物慢慢倒入过量己烷中。沉淀下来的聚
合物用己烷洗涤,并在真空烘箱中干燥过夜,得到 10.7 克聚合物。DSC: T_g = 151
°C。GPC: M_n = 4800; M_w = 6800; M_w/M_n = 1.42。分析测定值: C, 45.32 ; H,
10 4.05 ; F, 39.32%。

实施例 7

TFE, NB-FOH, NB-F-OMOM 和 NB-OH 的聚合物

在室温下将实施例 6 得到的 9.6 克聚合物溶于 120 mL THF 中。加入 1.6
克氢氧化钠在 8 毫升甲醇和 8 毫升水中的溶液,所得的溶液在室温下搅拌过
15 夜。通过将溶液慢慢倒入 1 升冰水和 10 毫升浓盐酸中使聚合物沉淀。聚合物
用水洗涤,在 85°C 的真空烘箱中干燥过夜得到 7.85 克产品。从其 ¹³C NMR 光
谱中发现聚合组合物为: 49 % TFE, 27% NB-F-OH, 7 % NB-F-OMOM 和 18 % NB-OH。
DSC: T_g = 147°C。GPC: M_n = 4600, M_w = 6600, M_w/M_n = 1.44。分析测定值:
C, 44.86 ; H, 4.10 ; F, 37.15%。在 157 nm 下的聚合物吸收值为 1.25 μm⁻¹。
20 ¹。

实施例 8

TFE, NB-OAc 和 t-BuAc 的聚合物

向容量大致为 270 mL 的金属压力釜中加入 36.1 克 NB-OAc, 1.6 克丙烯
酸叔丁酯和 50 mL Solkane 365。关闭压力釜,冷却到约 -15°C,充氮气到 400psi
25 压力,并放空数次。将反应器内含物加热到 50°C。加入 TFE 至 330 psi,设
置压力调节器,通过按需加入 TFE 使整个聚合反应过程的压力保持在 330psi。
用 Solkane 365 将 39.6 克 NB-F-OAc 和 11.1 克丙烯酸叔丁酯稀释到 100 毫
升,将该溶液以 0.10 毫升/分钟的速率泵入反应器达到 12 小时。在加入单体
进料溶液的同时,将用 Solkane 365 使 7.3 克 Perkadox[®]16N 和 60 mL 乙酸甲
30 酯稀释到 100 毫升的溶液以 2.0 mL/分钟的速率泵 6 分钟,然后以 0.1 毫升/
分钟的速率泵 8 小时。经 16 小时的反应时间后,将压力釜冷却到室温,抽空

至 1 大气压。搅拌时将回收的聚合物溶液慢慢倒入过量的己烷中。过滤沉淀，用己烷洗涤并空气干燥。所得的固体溶于 THF 和 Solkane 365 mfc 的混合物中，且慢慢地加到过量的己烷中。过滤出沉淀物，用己烷洗涤，在真空烘箱里干燥，得到 32.3 克白色聚合物。从其 ^{13}C NMR 光谱发现聚合组合物为 32 % TFE，
5 43 %NB-OAc 和 25 % t-BuAc。 DSC: $T_g = 157\text{ C}$ 。 GPC: $M_n = 6100$; $M_w = 9800$; $MW/M_n = 1.62$ 。分析测定值: C, 58.77 ; H, 6.41 ; F, 17.76%。

实施例 9

TFE, NB-OH 和 t-BuAc 的聚合物

将 34.64 克实施例 8 的聚合物溶于 200 毫升 THF 中。滴加入 8.0 克氢氧化钠在 25 毫升的水和 25 毫升甲醇中的溶液。所得的混合物在室温下搅拌过夜。将溶液倒入过量 1%盐酸水溶液中。过滤沉淀物，用水洗涤。将聚合物溶于 200 毫升丙酮，用 4 mL 36 % 盐酸水溶液处理。过滤溶液并倒入过量水中。过滤沉淀物，用水洗涤，干燥得到 25.8 克聚合物。DSC: $T_g = 127\text{ }^\circ\text{C}$ 。GPC: $M_n = 5600$; $M_w = 8700$; $MW/M_n = 1.75$ 。分析测定值: C, 58.51 ; H, 6.29 ; F, 19.65%。
10

实施例 10

TFE, NB-FOH, NB-OAc 和 t-BuAc 的聚合物

向容量大致为 270 mL 的金属压力釜中加入 32.6 克 NB-FOH, 19.0 克 NB-OAc, 1.6 克丙烯酸叔丁酯和 40 毫升 Solkane 365NB-OAc。关闭压力釜，冷却到约 $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ，充氮气到 400psi 压力，并放空数次。将反应器内含物加热到 50
20 $^\circ\text{C}$ 。加入 TFE 至 330 psi，设置压力调节器，通过按需加入 TFE 使整个聚合反应过程的压力保持在 330psi。用 Solkane 365 将 35.24 克 NB-FOH, 21.11 克 NB-OAc 和 11.1 克丙烯酸叔丁酯稀释到 100 毫升，将该溶液以 0.10 毫升/分钟的速率泵入反应器达到 12 小时。在加入单体进料溶液的同时，将用 Solkane 365 使 7.3 克 Perkadox[®]16N 和 60 mL 乙酸甲酯稀释到 100 毫升的溶液以 2.0 mL/
25 分钟的速率泵 6 分钟，然后以 0.1 毫升/分钟的速率泵 8 小时。经 16 小时的反应时间后，将压力釜冷却到室温，抽空至 1 大气压。搅拌时将回收的聚合物溶液慢慢倒入过量的己烷中。过滤沉淀，用己烷洗涤并空气干燥。所得的固体溶于 THF 和 Solkane 365 mfc 的混合物中，且慢慢地加到过量的己烷中。过滤出沉淀物，用己烷洗涤，在真空烘箱里干燥，得到 42.8 克白色聚合物。
30 从其 ^{13}C NMR 光谱发现聚合组合物为: 31 % TFE, 20 % NB-FOH, 23 % NB-OAc 和 25% t-BuAc。DSC: $T_g = 151\text{ C}$ 。GPC: $M_n = 5600$; $M_w = 8700$; $MW/M_n = 1.56$ 。

分析测定值：C, 51.95 ; H, 4.94 ; F, 27.67%。

实施例 11

TFE, NB-FOH, NB-OH 和 t-BuAc 的聚合物

将 40.0 克实施例 10 的聚合物溶于 200 毫升 THF 中。滴加入 8.8 克氢氧化钠在 25 毫升的水和 25 毫升甲醇中的溶液。所得的混合物在室温下搅拌过夜。将溶液倒入过量 1%盐酸水溶液中。过滤沉淀物，用水洗涤。将聚合物溶于 200 毫升丙酮，用 4 mL 36 % 盐酸水溶液处理。过滤溶液并倒入过量水中。过滤沉淀物，用水洗涤，干燥得到 35.0 克聚合物。从其 ^{13}C NMR 光谱发现聚合物组合物为：32 % TFE, 26 % NB- FOH, 18 % NB-OH 和 26% t-BuAc。 DSC: Tg =166 C. GPC: Mn = 4000; Mw = 7800 ; MW/Mn =1. 95。分析测定值：C, 51.51 ; H, 5.20 ; F, 29.67%。

实施例 12

TFE, NB-OAc 和 MAdA 的聚合物

向容量大致为 270 mL 的金属压力釜中加入 41.045 克 NB-OAc, 6.60 克 MAdA 和 25 mL Solkane 365。关闭压力釜，冷却到约 -15°C ，充氮气到 400psi 压力，并放空数次。将反应器内含物加热到 50°C 。加入 TFE 至 280 psi，设置压力调节器，通过按需加入 TFE 使整个聚合反应过程的压力保持在 280psi。用 Solkane 365 将 31.67 克 NB- OAc 和 45.83 克 MAdA 稀释到 100 毫升，将该溶液以 0.10 毫升/分钟的速率泵入反应器达到 12 小时。在加入单体进料溶液的同时，将用 Solkane 365 使 7.3 克 Perkadox[®]16N 和 60 mL 乙酸甲酯稀释到 100 毫升的溶液以 2.0 mL/分钟的速率泵 6 分钟，然后以 0.1 毫升/分钟的速率泵 8 小时。经 16 小时的反应时间后，将压力釜冷却到室温，抽空至 1 大气压。反应器内含物是固体和液体的混合物。让液体蒸发，将残留物溶于 THF，在过量己烷中沉淀。将沉淀物再溶于 THF，在己烷中沉淀，用己烷洗涤，在真空烘箱里干燥过夜，得到 31.8 克白色聚合物。从其 ^{13}C NMR 光谱发现聚合物组合物为：12 % TFE, 36 %NB-OAc 和 52%MAdA。 DSC: Tg =171 C. GPC: Mn = 6100; Mw= 21000 ;Mw/Mn = 3.46。分析测定值：C, 71.34 ; H, 8.33 ; F, 4.91%。

实施例 13

TFE, NB-OH, NB-OAc 和 MAdA 的聚合物

使 30 克实施例 12 的聚合物溶于 200 毫升 THF 和 25 毫升甲醇中。加入四甲基氢氧化铵（44 克，25%的水溶液）。所得的混合物在室温下搅拌过夜。反

应混合物分成两相。将顶部相慢慢加到 3.6 升 1 % 盐酸水溶液。过滤聚合物，溶于 THF，用 2 毫升浓盐酸处理，倒入 3.6 升水中。过滤沉淀物，在真空烘箱里干燥，得到 27.7 克产品。DSC: $T_g = 169^\circ\text{C}$ 。GPC: $M_n = 5400$; $M_w = 19800$; $M_w/M_n = 3.70$ 。 ^{13}C NMR 分析显示聚合物组合物为: 12 % TFE, 23% NB-OH, 10 %NB-OAc 和 56 %MAdA。分析表明 NB-OAc 部分转化为 NB-OH。

5 实施例 14

制备下列溶液并用磁性搅拌过夜。

组分	Wt. (克)
实施例 3 的 TFE/NB-FOH/NB-F-OMOM/NB-OH 的聚合物	0.490
2-庚酮	5.121
石胆酸叔丁酯	0.090
经过 0.45 μm PTFE 注射过滤器的 6.82 % 重量三苯基硫九氟丁基磺酸盐 (triphenylsulfonium nonaflate) 溶于 2-庚酮的溶液	0.299

阳图制版成像的方法

使用 Brewer Science Inc. 型号-100CB 组合旋转涂覆器/热板在 4 英寸直径的“P”型, $\langle 100 \rangle$ 定向的硅晶片上进行旋转涂覆。在 Litho Tech Japan Co. 耐蚀显影分析仪 (型号-790). 上进行显影。

通过沉积 6 毫升六甲基二硅氮烷 (HMDS) 底漆并在 5000 转/分钟下旋转 10 秒。然后沉积经 0.45 μm PTFE 注射过滤器过滤后的约 2-3 毫升实施例 14 的上述溶液并在 3000 转/分钟下旋转 60 秒, 在 120°C 下烘 60 秒。

15 将涂覆的晶片曝光于由经过来自 OR¹EL 型号-82421 日光模拟器 (1000 瓦特) 通过 248 纳米干扰过滤器 (使约 30% 的 248 纳米处的能量通过) 的宽带 UV 光得到的光源进行 248 纳米成像。曝光时间是 30 秒, 提供 $20.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的未削弱剂量。通过用改变的灰色光密度的 18 个位置掩盖得到很大范围的曝光剂量。曝光后, 曝光晶片在 120°C 下烘 120 秒。

20 晶片在四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液 (OHKA NMD-3, 2.38% TMAH 溶液) 中显影 60 秒。

实施例 15

除了使用实施例 7 制备的 TFE/NB-FOH/NB-F-OMOM/NB-OH 聚合物外, 其它按实施例 14 制备溶液。除了曝光后的烘焙温度为 100°C 外, 其它如实施例 14

所述将溶液旋转涂覆并加工溶液。形成了阳图。

实施例 16

制备下列溶液并磁性搅拌过夜。

组分	Wt. (克)
实施例 11 中的 TFE/NB-FOH/t-BuAc/NB-OH 聚合物	1.159
2-庚酮	8.243
6.82 %重量的已通过 0.45 微米 PTFE 注射器过滤、溶于 2-庚酮的三苯基铈九氟丁基磺酸盐溶液	0.598

- 除了没有石胆酸叔丁酯并对溶液使用 2500 转/分钟旋转速度外，如实施
5 例 14 所述制备样品。除了在未削弱剂量 $270.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下的曝光时间为 180 秒
外，其它按实施例 14 所述进行成像。曝光后，晶片在 100°C 下烘 60 秒。晶片
在四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液 (Shipley LDD-26W, 0.26N) 中显影 60 秒，得
到阳图。

实施例 17

- 10 制备下列溶液并磁性搅拌过夜。

组分	Wt. (克)
实施例 11 中的 TFE/NB-FOH/t-BuAc/NB-OH 聚合物	0.535
2-庚酮	4.121
石胆酸叔丁酯	0.045
6.82 %重量的已通过 0.45 微米 PTFE 注射器过滤、溶于 2-庚酮的三苯基铈九氟丁基磺酸盐溶液	0.299

除了加入石胆酸叔丁酯外，其它如实施例 16 所述制备溶液，得到阳图。

实施例 18

制备下列溶液并磁性搅拌过夜

组分	Wt. (克)
实施例 13 中的 TFE/NB-OH/NB-OAc/MAdA 聚合物	0.580
2-庚酮	4.121
6.82 %重量的已通过 0.45 微米 PTFE 注射器过滤、溶于 2-庚酮的三苯基铈九氟丁基磺酸盐溶液	0.299

- 除了未削弱剂量 $22.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下曝光且曝光后烘焙温度为 135°C 外，如
15 实施例 16 所述制备溶液，得到透明剂量为 $2.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的阳图。

实施例 19

制备下列溶液并磁性搅拌过夜

组分	Wt. (克)
实施例 13 中的 TFE/NB-OH/NB-OAc、MAdA 聚合物	0.460
2-庚酮	4.121
石胆酸叔丁酯	0.120
6.82 %重量的已通过 0.45 微米 PTFE 注射器过滤、溶于 2-庚酮的三苯基铈九氟丁基磺酸盐溶液	0.299

除了加入石胆酸叔丁酯外，如实施例 18 所述制备溶液，得到透明剂量为 $2.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的阳图。