

公 告 本

申請日期	86.4.1
案 號	86104163
類 別	4037 7/2

A4
C4

457401

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	由具有酸不穩定側鏈基之多環聚合物組成之光阻劑組成物
	英 文	Photoresist compositions comprising polycyclic polymers with acid labile pendant groups
二、發明 創作人	姓 名	1. 布蘭里斯萊古戴爾 Brian Leslie Goodall 2. 沙庫馬傑亞拉門 Saikumar Jayaraman 3. 羅伯 A·席克 Robert A. Shick 4. 拉瑞芳德伯克羅德斯 Larry Funderburk Rhodes
	國 籍	1-4 皆為美國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州 44333 艾克倫克羅弗山路 3959 號 2. 美國俄亥俄州 44224 庫亞荷加瀑布美國道 4188 號第 304 號公寓 3. 美國俄亥俄州 44136 史壯斯維里帕米拉道 10375 號 4. 美國俄亥俄州 44224 席弗湖文生路 3036 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	固特里茲公司 The B.F. Goodrich Company
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州 44286-9368 瑞屈費爾德公園路 肯羅斯湖 4020 號
	代 表 人 姓 名	瑪麗安塔克 (Mary Ann Tucker)

裝

訂

線

457401

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☒無主張優先權

1996年3月7日 案號：60/025,174

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

-2a-

五、發明說明()

1. 技術領域

本發明係關於多環聚合物及其在積體電路製造中作為光阻劑之用法。更特別地，本發明係關於由多環聚合物與陽離子性光引發劑組成之光阻劑組成物。多環聚合物含重複的酸不穩定基，其自聚合物主幹懸垂。酸不穩定基可選擇性地分離，以沿聚合物主幹形成重複極性基。聚合物對於顯像輻射之短波長為透明的，並且呈現對反應性離子蝕刻之抗性。

2. 背景

積體電路(IC)在電子裝置陣列之製造中為主要的。其由導電性、半導體性與非導電性層在適當基質上(例如，矽晶圓)之交替與互接帶之循序形成而製造，基質選擇性地圖樣化以形成電路及交連以製造指定之電功能。IC之圖樣化依照此技藝已知之各種光微影成像技術而進行。使用紫外線(UV)光與漸深UV光或其他輻射之光微影成像術為用於IC裝置製造之基礎及重要技術。感光聚合物膜(光阻劑)塗佈於晶圓表面上並且乾燥。含所需圖樣資訊之光罩然後緊密置於光阻劑膜。經由上覆的光罩，光阻劑被許多型式之顯像輻射之一照射，其包括UV光、e-束電子、x-射線、或離子束。暴露於輻射時，光阻劑進行化學變化伴隨溶解度之變化。照射後，晶圓浸於將感光聚合物膜中之圖樣化影像顯影(即，選擇性地去除暴露或未暴露區域)之溶液中。視使用之聚合物種類或顯影溶劑之極性而定，在顯影方法中去除膜之暴露或

五、發明說明()

未暴露區域，以暴露底下之基質，然後藉蝕刻方法去除或改變圖樣化之暴露或不欲基質材料，在晶圓之功能層留下所需之圖樣。蝕刻藉電漿蝕刻、噴鍍蝕刻、及反應性離子蝕刻(RIE)完成。殘餘之光阻劑物質作為蝕刻方法之保護性障壁。殘餘光阻劑物質之去除給予圖樣化電路。

在圖樣化IC裝置之製造中，蝕刻晶圓上不同層之方法為涉及之最決定性步驟。一種方法為將基質與圖樣化光阻劑浸於化學浴，其侵蝕暴露基質表面同時保留光阻劑本身完整。此"濕"化學方法遭受在蝕刻表面上得到完整邊緣之困難。其乃由於光阻劑物質之化學切除及各向同性影像之形成所造成。換言之，習知化學方法無法提供方向之選擇性(各向異性)，而其被認為在取得與目前處理需求相符合之最適尺寸規格方面係必要的。此外，濕法因為不欲之環境及安全分歧而受害。

已發展各種"乾"法以克服濕化學方法之缺點。此乾法通常涉及使氣體通過槽，及藉由在氣體之存在下，於兩個電極間施加電位能而游離氣體。含電位能產生之離子性物種之電漿用以蝕刻置於槽中之基質。電漿中產生之離子性物種被引至經暴露之基質，於此處與表面物質交互作用形成自表面去除之揮發性產物。乾蝕刻之典型實例為電漿蝕刻、噴塗蝕刻與反應性離子蝕刻。

反應性離子蝕刻提供基質上之完整垂直側壁外形及基質對基質蝕刻均勻性。因為這些優點，反應性離子蝕刻

五、發明說明(3)

技術變成IC製造之標準。

有兩型光阻劑用於業界，即負與正光阻劑。暴露於顯像輻射時，負光阻劑聚合、交聯、或改變溶解度特徵，使得暴露區域不溶於顯影劑。未暴露區域維持溶解並且被清洗。正光阻劑功能相反，在暴露於顯像輻射後變成溶於顯影劑溶液。

一型之正光阻劑物質係以酚-甲醛酚醛清漆聚合物為基料。特定實例為商業使用之Shipley AZ1350物質，其包含間-甲酚甲醛酚醛清漆聚合物組成物與重氮酮（2-重氮-1-萘酚-5-磺酸酯）。在暴露於顯像輻射時，重氮酮轉化成羧酸，其接著轉化酚系聚合物成易溶於弱鹼性顯影劑溶液者。

Ito等人之美國專利4,491,628揭示具有產生酸的光引發劑及具有酸不穩定側鏈基的聚合物之正與負光阻劑組成物。因為產生之各酸造成多酸不穩定基之去保護，此方法已知為用以增加全部光化學方法之量子產率之化學增強。所揭示之聚合物包括乙烯基聚合物，如聚苯乙烯、聚苯甲酸乙烯酯、及聚丙烯酸酯，其已被重複側鏈基取代，其進行酸解以製造與其先質溶解度不同之產物。較佳之酸不穩定側鏈基包括羧酸之三級丁酯與酚之三級丁基磺酸酯。光阻劑可製成正或負，視所使用顯影溶液之本性而定。

電子工業之趨勢持續需要快速而且消耗低電力之IC。為了符合此規格，IC必須製成較小。導電通路（即，線

五、發明說明(4)

路) 必須較細並且較接近地放置在一起。電晶體大小及所產生線路之重大減小產生IC效率之伴隨增加, 例如, 電腦晶片上資訊之較大儲存與處理。為了得到較細之線路寬度, 需要較高之照像析度。使用較短波長之用以照射光阻劑物質之暴露來源, 較高之解析度為可能的。然而, 如酚-甲醯酚醯清漆聚合物及經取代苯乙烯系聚合物之先行技藝光阻劑含芳族基, 其在光之波長低於約300nm時本有地增加吸光性(ACS研討會系列537, 用於微電子、光阻劑與介電體之聚合物, 第203次美國化學協會國家會議, 1992年4月5-10日, 第2-24頁; 用於電子與光子應用之聚合物, C.P. Wong編著, 學術出版社, 第67-118頁)。較短之波長來源一般不比傳統來源亮, 其需要使用光酸之化學增強方法。這些芳族聚合物對較短波長光之不透光性為缺點, 因為聚合物表面以下之光酸並未均勻地暴露於光源, 結果, 聚合物無法顯影。為了克服這些聚合物之透明性缺點, 必須降低光阻劑聚合物之芳族含量。如果需要深UV透明性(即, 對於248nm及特別是193nm波長暴露), 聚合物應含最少之芳族特徵。

美國專利5,372,912有關含有以丙烯酸酯為基料之共聚物、酚型黏合劑、與光敏的酸產生劑之光阻劑組成物。以丙烯酸酯為基料之共聚物由丙烯酸、丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 及具有酸不穩定側鏈基之單體聚合而成。雖此組成物在約240nm之波長對UV輻射為充份

五、發明說明(5)

地透明，但芳族型黏合劑之使用，限制較短波長輻射來源之使用。如聚合物技藝所常見，一個性質之增強通常伴隨另一個代價。在使用以丙烯酸酯為基料之聚合物時，以犧牲光阻劑對反應性離子蝕刻方法之抗性之代價，得到對於較短波長UV之透明性。

在許多情形，對短波長顯像輻射之透明性改良，造成在以後乾蝕刻方法時光阻劑物質之腐蝕。因為光阻劑物質通常本性為有機性而且用於IC製造之基質一般為無機性，在使用RIE技術時，本質上光阻劑物質具有比基質物質高之蝕刻速率。這使光阻劑物質遠比底下基質厚之需求為必要的。否則，光阻劑物質在底下基質被完全蝕刻前被腐蝕光。結果為較低蝕刻速率光阻劑物質可以較薄層用於被蝕刻基質上。較薄層之光阻劑物質允許較高之解析度，其最後允許較窄之導電性線路及較小之電晶體。

J.V. Crivello等人（化學放大電子束光阻劑，化學物質，1996，8，376-381）敘述一種聚合物摻合物，其包含20重量%載有酸不穩定基之原冰片烯單體之自由基團聚合的同元聚合物，與80重量%含用於電子束光阻劑之酸不穩定基之4-羥基- α -甲基苯乙烯之同元聚合物。如以上所述，芳族基被增加吸收度（特別是在較高濃度），使這些組成物不透明而且無法用於低於200nm之短波長顯像輻射。

提示之組合物僅適合電子束光阻劑，而且無法用於深

五、發明說明(6)

UV顯像(特別是無法用於193nm光阻劑)。

Crivello等人調查摻合物組成物，因為其觀察氣電漿蝕刻速率對載有酸不穩定基之原冰片烯單體之自由基團聚合之同元聚合物為不可接受之高。

因此，對於光阻劑組成物，有與一般化學增強方案相容並且提供對短波長顯像輻射之透明性，而對反應性離子蝕刻處理環境為充份抗性之需求。

發明之概要

本發明之一般目的為提供由具有側鏈酸不穩定基與光引發劑之多環聚合物主幹組成之光阻劑組成物。

本發明之另一目的為提供具有重複側鏈酸不穩定基之多環聚合物，其可分離以形成極性基。

本發明之另一目的為提供對短波長顯像輻射為透明性之聚合物組成物。

本發明之另一目的為提供對乾蝕刻法為抗性之聚合物組成物。

本發明之另一目的為提供對短波長顯像輻射為透明性而且對乾蝕刻法為抗性之聚合物組成物。

本發明之另一目的為提供含酸不穩定側鏈基之多環單體，其可聚合以形成對鹼水溶液顯影改善之聚合物。

本發明之這些及其他目的藉由一反應混合物之聚合作用而完成，其包含酸不穩定基官能化多環烯烴單體、溶劑、含第VIII族金屬離子來源之單或多成份觸媒系統。

在本發明之多成份觸媒系統第VIII族離子來源組合有機

五、發明說明(7)

金屬輔助觸媒與第三成份之一或兩者而使用。單與多成份觸媒系統可與視情況鏈之轉移劑(CTA)一起使用，其選自在相鄰碳原子間具有終端烯烴雙鍵之化合物，其中該相鄰碳原子至少一個具有兩個連接之氫原子。CTA選自未飽和化合物，其一般為非陽離子性聚合，因此排除苯乙烯、乙烯醚、與共軛二烯。

所得之聚合物用於包括輻射敏感性酸產生劑之光阻劑組成物。

詳細說明

本發明係關於輻射敏感性光阻劑組成物，其由產生酸的引發劑與沿聚合物主幹含重複酸不穩定側鏈基之多環聚合物組成。含引發劑之聚合物，如薄膜，塗於基質上，在控制條件下烘烤，以圖樣化組態暴露於輻射，及在控制條件下視情況後烘烤以進一步促進去保護。在已暴露於輻射之膜部份，聚合物主幹上之重複酸不穩定側鏈基分離以形成極性重複基。如此處理之暴露區域以鹼性顯影劑選擇性地去除。或者，聚合物之未暴露區域保持非極性，並且可藉使用負色調顯影用之適當非極性溶劑之處理選擇性地去除。由於聚合物之暴露與未暴露部份之溶解度特徵之差異，藉由顯影劑之適當選擇易於得到影像反轉。

本發明之聚合物包含多環重複單元，其一部份以酸不穩定基取代。本聚合物藉由將本發明之多環單體聚合而製備。名詞"多環"(原冰片烯型或原冰片烯官能)表示

五、發明說明(8)

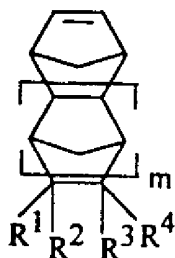
單體含至少一個如以下所示之原冰片烯部份：



本發明之最簡單多環單體為雙環單體，雙環[2.2.1]庚-2-烯，通常稱為原冰片烯。藉由在第VIII族金屬觸媒系統之存在下，聚合包含一或更多以下式I所述之酸不穩定取代多環單之反應介質（視情況組合一或更多以下式II、III、IV、與V所述之多環單體），將酸不穩定官能性引入聚合物鏈。

單體

用於本發明實務之酸不穩定多環單體藉由下式表示之單體：

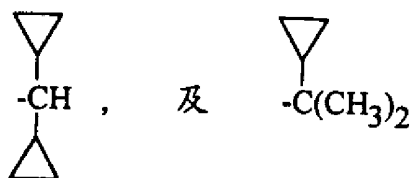


I

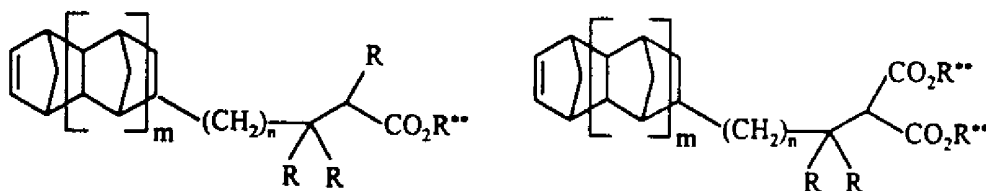
其中 R^1 至 R^4 分別表示選自 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、
 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n -OR$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R$ 、
 $-(CH_2)_n -C(O)R$ 與 $-(CH_2)_n -OC(O)OR$ 、
 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及
 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ， R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及 m 為 0 至 5 之

五、發明說明(9)

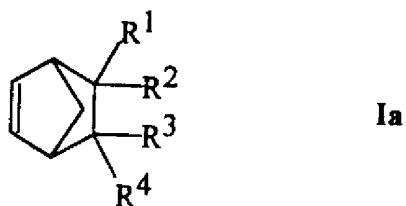
整數，及 n 為 0 至 10 之整數，較佳為 n 為 0。 R^* 表示可藉選自 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-氧基環己醯基、甲羧戊酸乳醯基、二環丙基甲基(Dcpm)、與二甲基環丙基甲基(Dmcp)基之光酸引發劑分離之部份(即，嵌段或保護基)。 R^{**} 分別表示如以上定義之 R 與 R^* 。 Dcpm 與 Dmcp 基各由以下結構表示：



具有選自 $-(\text{CH}_2)_n \text{C}(\text{R})_2 \text{CH}(\text{R})(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})$ 或 $-(\text{CH}_2)_n \text{C}(\text{R})_2 \text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{OR}^{**})_2$ 基之上式多環單體可如下表示：



在上式中， m 較佳為 0 或 1，更佳為 m 為 0。當 m 為 0 時，較佳結構如下表示：



五、發明說明(一〇)

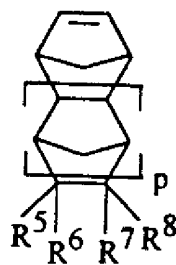
其中 R^1 至 R^4 如前所定義。

對於熟悉此技藝者為明顯的，任何光酸可分離部份適於本發明實務，只要聚合反應實質上未被其抑制。

較佳之酸不穩定基為有機酯基，其在酸之存在下進行分離反應。較佳之酸不穩定基包括酯基與碳酸酯基。羧酸之三級丁酯特佳。

聚合成聚合物主幹時，敘述於式 I 之單體提供重複側鏈酸敏感性基，其繼而分離以給予聚合物極性或溶解度。

視情況第二單體由以下式 II 敘述之結構表示：



II

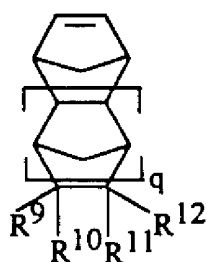
其中 R^5 至 R^8 分別表示選自： $-(CH_2)_n C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n C(R^*)_2 CH(R^*)(C(O)OR^*)$ 、及 $-(CH_2)_n C(R^*)_2 CH(C(O)OR^*)_2$ 基中之中性取代基，其中 p 為 0 至 5 之整數（較佳為 0 或 1，更佳為 0），及 n 為 0 至 10 之整數（較佳為 0）。 R^5 至 R^8 分別表示氫、線形與分枝（ C_1 至 C_{10} ）烷基，只要其餘之 R^5 至 R^8 取代基至少一個選自以上表示之中性基之一。 R 分別表示氫及線形與分枝（ C_1 至 C_{10} ）烷基， R'' 表示氫、線形與

五、發明說明 (11)

分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環醚、環酮、與環酯 (內酯)。環脂族單環部份之實例包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基等。環脂族多環部份之實例包括原冰片基、三烷癸基、四氫二環戊二烯基 (三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基) 等。環醚之實例包括四氫呋喃基與四氫吡喃基部份。環酮之實例為 3-氧基環己酮部份。環酯或內酯之實例為甲羥戊酸內酯基部份。

式 II 之較佳單體為羧酸與甲基之 (C_1 至 C_5) 烷酯，而且甲及乙酯特佳。酯官能性給予親水性、促進顯影劑之良好濕潤，並且改良膜機械性質。

視情況第三單體成份由以下式 III 之結構表示：



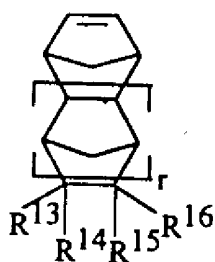
III

其中 R^9 至 R^{12} 分別表示選自式 $-(CH_2)_n C(=O)OH$ 之羧基取代基，其中 q 為 0 至 5 之整數 (較佳為 0 或 1，更佳為 0)，及 n 為 0 至 10 之整數 (較佳為 0)。 R^9 至 R^{12} 可分別表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，只要其餘之 R^9 至 R^{12} 取代基至少一個選自以上表示之羧酸基。

含羧酸官能性之單體有助於聚合物之親水性，結果幫助聚合物在水性基礎系統之高速顯影力。

式 IV 之視情況單體由以下之結構表示：

五、發明說明 (12)

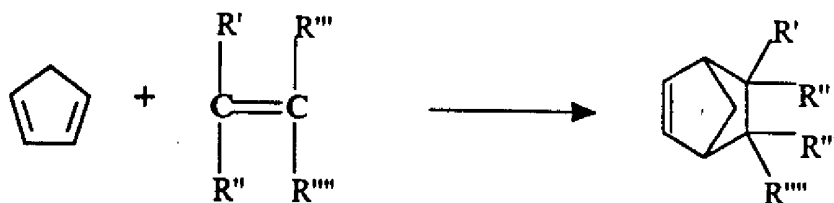


IV

其中 R^{13} 至 R^{16} 分別表示線形或分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，及 r 為 0 至 5 之整數 (較佳為 0 或 1，更佳為 0)。任何之 R^{13} 至 R^{16} 可表示氫，只要其餘之 R^{13} 至 R^{16} 取代基至少一個選自以上定義之烷基。以上烷基取代基之中，癸基特佳。

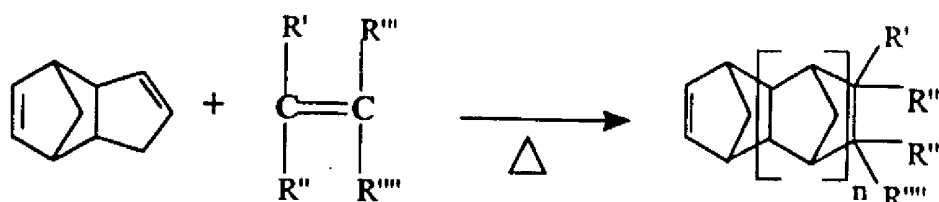
經烷基取代單體成為聚合物主幹之聚合為控制聚合物 Tg 之方法，如 Goodall 等人之美國專利 5,468,819 所揭示。

本發明官能性或經烴基取代多環單體之製備之經濟方式倚賴狄阿 (Diels-Alder) 反應，其中環戊二烯 (CPD) 或經取代 CPD 在高溫反應經適當取代之親二烯物，以形成經取代多環加成物，其通常由以下之反應圖表示：



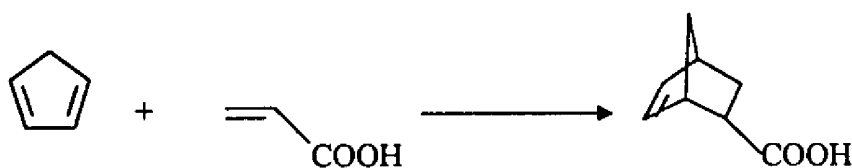
其他之多環加成物可藉二環戊二烯 (DCPD) 在適當親二烯物之存在下之熱解而製備。反應由 DCPD 至 CPD 之起初熱解進行，繼而為 CPD 與親二烯物之狄阿加成，而給予如下所示之加成物：

五、發明說明 (13)

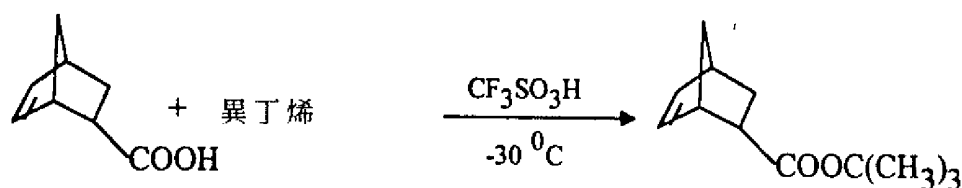


其中 R' 至 R'''' 分別表示以上式 I、II、III、與 IV 定義之取代基。

例如，2-原冰片烯-5-羧酸（雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸）可藉環戊二烯與丙烯酸之狄阿反應，依照以下之反應圖製備：



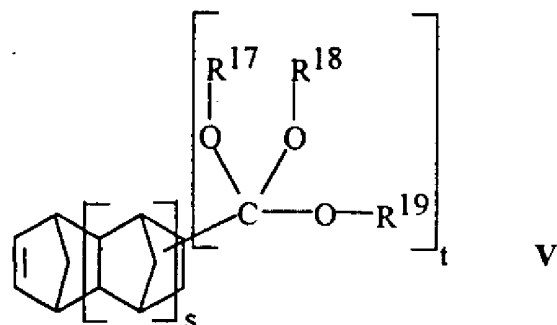
對應之羧酸之三級丁酯可藉由在三氟甲基磺酸 (triflic) 之存在下及在低溫（即， -30 至 -20°C ），以異丁烯反應羧酸官能基而製備，如以下之反應圖所示：



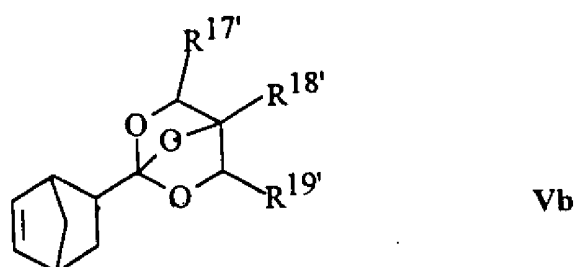
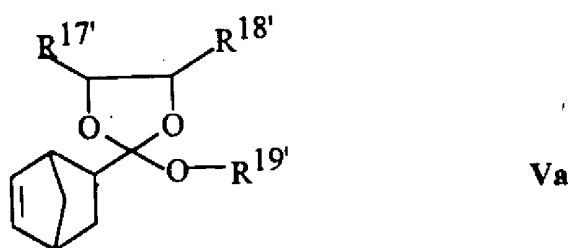
原冰片烯羧酸之三級丁酯之另一個較佳方式涉及環戊二烯與丙烯酸三級丁酯之狄阿反應。

本發明之經酸與酯取代單體之另一個合成方式為經由正酯取代多環單體及以後之水解成羧酸官能基或部份水解成酯官能基。羧酸官能基可酯化成所需酯。本發明之正酯取代單體由以下式 V 表示：

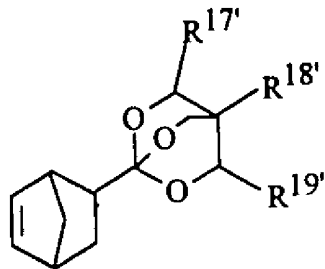
五. 發明說明(14)



其中 R^{17} 、 R^{18} 、與 R^{19} 分別表示線形或分枝 (C_1 至 C_5) 烷基，或任何 R^{17} 、 R^{18} 、與 R^{19} 可與其所連接之氧原子一起形成含 3 至 8 個碳原子 (除了取代基) 之經取代或未取代 5 至 10 員環或雙環， s 為 0 至 5 之整數 (較佳為 0)，及 t 為 1 至 5 之整數 (較佳為 1)。其中 s 為 0、 t 為 1、及 R^{17} 、 R^{18} 、與 R^{19} 與其所連接之氧原子形成環或雙環之代表性結構敘述於下：

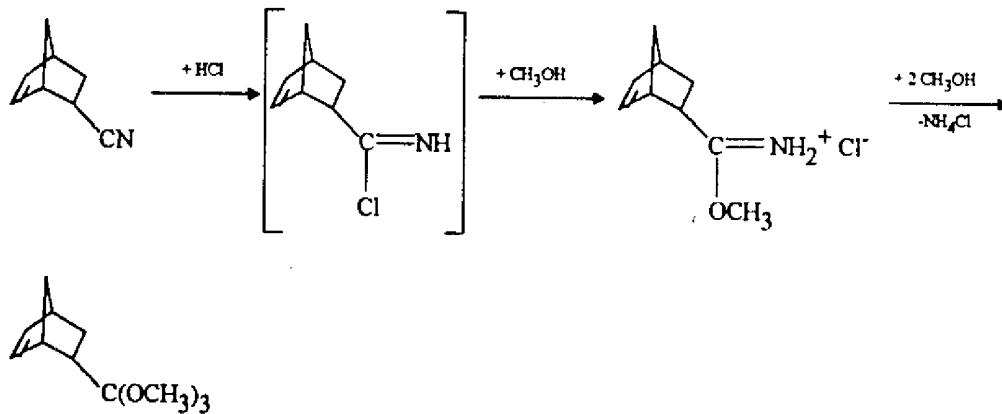


五、發明說明(15)



Vc

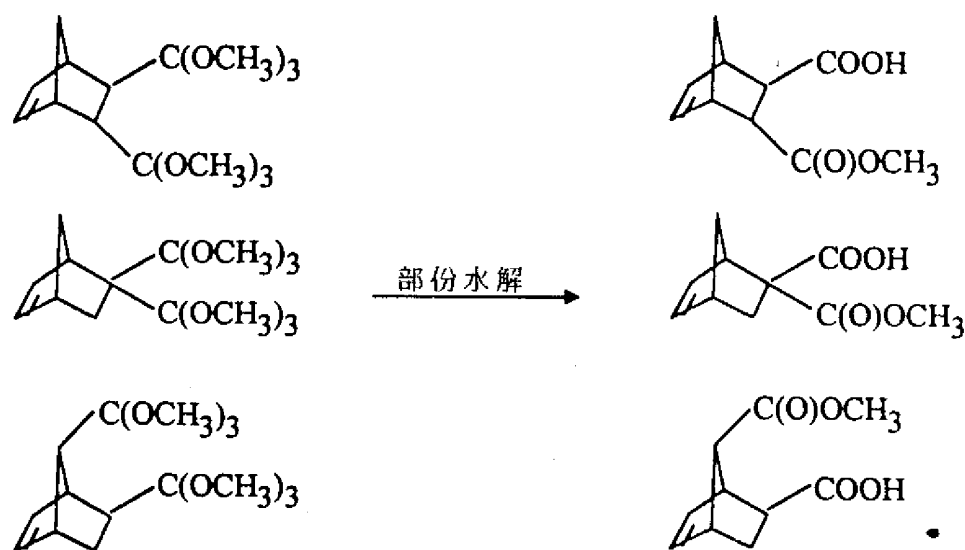
其中 R¹⁷、R¹⁸、與 R¹⁹ 分別表示氫及線形與分枝 (C₁ 至 C₅) 烷基。本發明之正酯可依照所謂之 Pinner 合成 (A. Pinner, Chem. Ber., 16, 1643 (1883)), 及經 S.M. McElvain 與 J.T. Venerable 之美國化學協會期刊, 72, 1661 (1950); S.M. McElvain 與 C.L. Aldredge 之美國化學協會期刊, 75, 3987 (1953) 敘述之步驟而合成。典型之合成敘述於以下之反應圖:



替代合成方式為其中以四氫硼酸三烷基氧鎢而鹼金屬 (醇化鈉) 處理丙烯酸烷酯, 以產生三烷基氧基甲基正酯 (H. Meerwein、P. Borner、O. Fuchs、H.J. Sasse、H. Schrodtt、與 J. Spille, Chem. Ber., 89, 2060 (1956))。

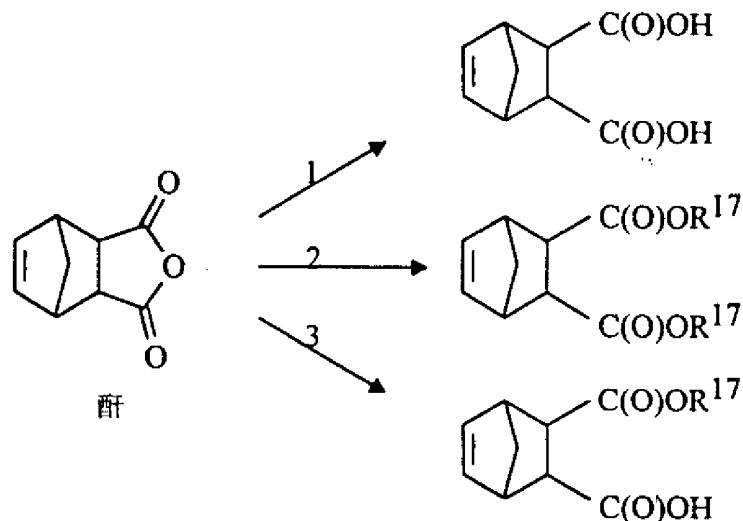
五、發明說明 (16)

如以上所討論，正酯可在稀釋酸觸媒之存在下，如氫硼酸、氫碘酸、與乙酸，進行水解反應，以產生羧酸。羧酸依序在脂族醇與酸觸媒之存在下酯化，以產生各酯。應了解，在以正酯基二或多取代之多環單體之情形，正酯部份可部份水解，使下述之單體產生酸及習知酯：



二官能性多環單體之另一種及更佳之方式為經由納狄(nadic)酐(內-5-原冰片烯-2,3-二羧酸酐)之水解及部份水解。納狄酐可完全水解成二羧酸或部份水解成酸與酯官能基或二酯官能基，如下所示：

五、發明說明(17)



其中 R^{17} 分別表示線形與分枝 (C_1 至 C_5) 烷基。較佳為 R^{17} 為甲基、乙基、或三級丁基。在較佳合成中，納狄酐起始物質為外-異構物。外-異構物易於藉由在 190°C 加熱內-異構物繼而由適當溶劑（甲苯）再結晶而製備。為了得到反應圖 1 之二酐，納狄酐僅在沸水中水解以得到幾乎定量產率之二酸產物。示於圖 3 之混合羧酸-烷酯官能基藉由在適當脂族醇 ($R^{17}OH$) 之存在下，於回流下加熱納狄酐 3 至 4 小時而得。或者，相同產物可藉由首先以脂族醇與三烷基胺反應納狄酐起始物質，繼而以稀 HCl 處理而製備。以相同之烷基 (R^{17}) 取代之二酯產物可藉由在周圍溫度於二異丙基乙胺之存在下，在二氯甲烷中以四氟硼酸三烷氧，例如， $R^{17}_3O[BF_4]$ ，反應二酸而由二酸製備。為了得到具有不同 R^{17} 烷基之酯，使用在圖 3 中得到之混合酸-酯產物作為起始物質。在此具體實施例，酸基如反應圖 2 所述而酯化。然而，使

五、發明說明 (18)

用具有已存在於酯官能基之烷基以外之不同烷基之四氟硼酸三烷基氧。

應注意，以上含先質官能基之單體可在其聚合之前轉化成所需官能基，或者單體可首先聚合然後含先質官能性取代基之各聚合物然後反應以給予所需之官能性。

式 I 至 V 所述之單體亦被認為在本發明範圍內，其中 m 、 p 、 q 、 r 、與 s 為 0，亞甲基橋基單元可被氧取代而給予 7-氧基-原冰片烯衍生物。

為了在 248nm 及更高之波長之應用，式 II、III、與 IV 及 V 中之 R^5 至 R^{16} 及 R^{11} 可為芳族，如苯基。

聚合物

一或更多之式 I 所述酸不穩定取代多環單體可單獨或組合一或更多之式 II、III、IV、與 V 所述環單體而聚合。亦意圖使式 I 至 V 之多環單體可與一氧化碳共聚合，以提供多環與一氧化碳之替代共聚物。具有側鏈羧酸基之原冰片烯與一氧化碳之共聚物已敘於美國專利

4,960,857，此揭示在此併入作為參考。式 I 至 V 之單體與一氧化碳可在含鉍觸媒之存在下共聚合，如化學回顧 1996, 96, 663-681 所述。熟悉此技藝者易於了解，多環 / 一氧化碳之替代共聚物可以酮或螺縮酮異構形式之存在。因此，本發明意圖含由式 I 表示之單體衍生（聚合）之隨機重複單元之同元聚合物與共聚物、含由式 I 表示之單體衍生（聚合）之隨機重複單元視情況組合式 II 至 V 表示之任何單體之共聚物。此外，本發明意圖

五、發明說明 (19)

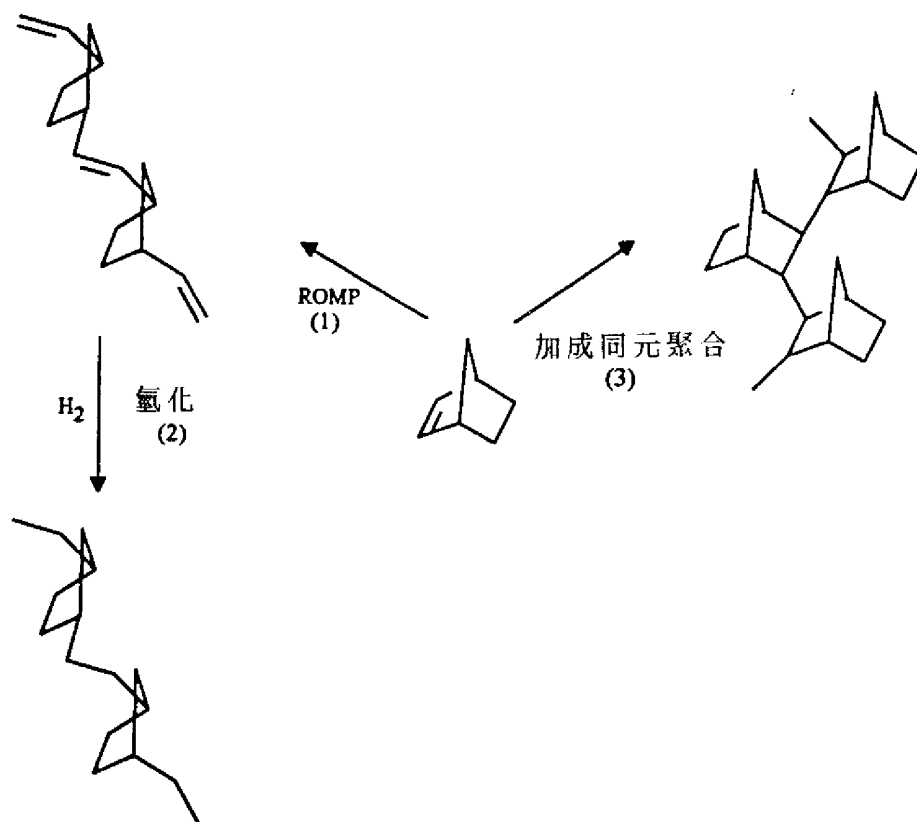
含由一氯化磷衍生 (聚合) 之重複單元及式 I 至 V 表示之單體之替代共聚物。

本發明之聚合物為組成物之主要成份。聚合物通常包含約 5 至 100 莫耳 % 含酸不穩定基成份之單體 (重複單元)。較佳為，聚合物含約 20 至 90 莫耳 % 含酸不穩定基之單體。更佳為，聚合物含約 30 至 70 莫耳 % 含酸不穩定官能基之單聚單元。聚合物組成物之其餘部份由以上式 II 至 V 所述視情況單體聚合之重複單元組成。用於聚合物中之指定單體之選擇與量可依照所需之性質而改變。例如，藉由改變聚合物主幹中羧酸官能基之量，聚合物對各種顯影溶劑之溶解度可如所需而調整。含酯官能基之單體可改變以增強聚合物之機械強度及系統之輻射敏感度。最後，聚合物之玻璃轉移溫度性質可藉由加入含如癸基之長鏈烷基之環形重複單元而調整。

有許多方式聚合環形烯烴單體，如原冰片烯與含原冰片烯部份之高環 (多環) 單體。其包括：(1) 環開放置換聚合 (ROMP)；(2) ROMP 繼而氫化；及 (3) 加成聚合。各以上方式製造具有示於下圖表 1 之指定結構之聚合物：

五、發明說明()

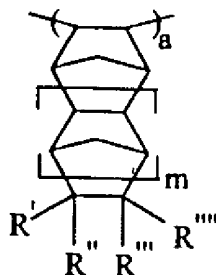
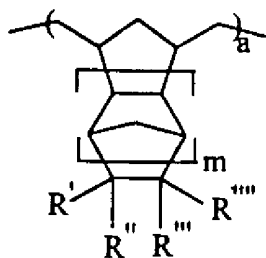
圖 1



ROMP聚合物具有異於加成聚合物之結構。ROMP聚合物含比起始質少一個環形單元之重複單元。重複單元在上示之未飽和主幹中鍵聯在一起。因為此未飽和，聚合物較佳為應繼而氫化以給予主幹氫化安定力。另一方面，加成聚合物在聚合物主幹中不具有C=C未飽和，雖然其由相同之單體形成。

本發明之單體可藉加成聚合及藉環開放置換聚合(ROMP)較佳為繼而氫化而聚合。本發明之環形聚合物由以下結構表示：

五、發明說明(一)



其中 R' 至 R''' 分別表示式 I 至 V 定義之 R^1 至 R^{19} ， n 為 0 至 5 之整數並且表示聚合物主幹中重複單元之數量。

本發明之 ROMP 聚合物在適當溶劑中於置換環開放聚合觸媒之存在下聚合。經 ROMP 聚合及所得環開放聚合物以後氫化之方法揭示於美國專利 5,053,471 與 5,202,388，其在此併入作為參考。

在一個 ROMP 具體實施例，本發明之多環單體可在單成份鈦或鐵金屬碳烯錯合物觸媒之存在下聚合，如 WO 95-US9655 專利所揭示。使用之單體對觸媒比例範圍應為約 100:1 至約 2,000:1，較佳比例為約 500:1。反應可在鹵烴溶劑中，如二氯乙烷、二氯甲烷、氯苯等，或在如甲苯之烴溶劑中進行。用於反應介質之溶劑量應足以得到約 5 至約 40 重量%之固體含量，以對溶劑為 6 至 25 重量%較佳。反應在範圍為約 0°C 至約 60°C 之溫度進行，以約 20°C 至 50°C 較佳。

較佳金屬碳烯觸媒為雙(三環己基磷)亞苄基鈦。令人驚奇及有利地，已發現此觸媒可如起初 ROMP 反應觸媒及如有效氫化觸媒而使用，以提供本質上飽和之 ROMP 聚合物。無需使用額外之加成觸媒。起初 ROMP 反應後，進

五、發明說明 (>>)

行聚合物主幹之氫化所需為在高於約 100°C 但是低於 220°C 之溫度，較佳為約 150 至約 200°C，於反應介質上維持氫壓。

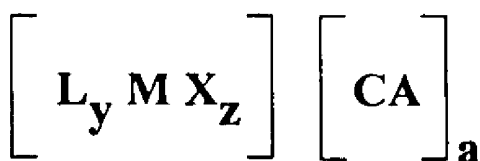
本發明之加成聚合物可經熟悉此技藝者已知之標準自由基團溶液聚合方法製備。式 I 至 V 之單體可在順丁烯二酸酐之存在下均聚或共聚。自由基團聚合技術敘述於聚合物科學百科全書，約翰威利父子公司，13, 708 (1988)。

或者而且較佳為，本發明之單體在單或多成份觸媒系統之存在下聚合，其包含第 VIII 族金屬離子來源（較佳為鈮或鎳）。令人驚奇地，已發現如此製造之加成聚合物對深 UV 光 (193nm) 呈現優良之透明性，並且對反應性離子蝕刻呈現優良之抗性。

本發明之較佳聚合物由包含至少一個選自式 I 之多環單體、溶劑、包含第 VIII 族金屬離子來源之觸媒系統、與視情況鍵轉移劑之反應混合物聚合。觸媒系統可為預先形成單成份第 VIII 族金屬基礎觸媒或多成份第 VIII 族金屬觸媒。

單成份系統

在一個具體實施例，單成份觸媒系統包含第 VIII 族金屬陽離子錯合物與弱配位相對陰離子，如下式所表示：



陽離子錯合物 相對陰離子

五、發明說明 (5)

其中 L 表示含 1、2、或 3 個 π -鍵之配位基；M 表示第 VIII 族過渡金屬；X 表示含 1 個 σ -鍵及 0 至 3 個 π -鍵之配位基；y 為 0、1、或 2 及 z 為 0 或 1，而且其中 y 與 z 不可同時均為 0，及在 y 為 0 時 a 為 2 而且在 y 為 1 時 a 為 1；及 CA 為弱配位相對陰離子。

片語 "弱配位相對陰離子" 指僅弱配位於陽離子，因而仍充份地不穩定以被中性路易士鹼取代之陰離子。更特別地，此片語指在本發明之觸媒係統作為安定陰離子時，不將陰離子性取代基或其碎片轉移至陽離子，因而形成中性產物之陰離子。相對陰離子為非氧化性、非還原性、非親核性、及較惰性。

L 為弱配位於第 VIII 族金屬陽離子錯合物之中性配位基。換言之，此配位基相對地較為惰性的而且在生長之聚合物鏈易被插入之單體自金屬陽離子錯合物取代。適當之含 π -鍵配位基包括 (C_2 至 C_{12}) 單烯烴 (例如，2, 3-二甲基-2-丁烯)、二烯烴 (C_4 至 C_{12}) (例如，原冰片烯) 及 (C_6 至 C_{20}) 芳族部份。較佳之配位基 L 為鉗合雙配位基環 (C_6 至 C_{12}) 二烯烴，例如，環辛二烯 (COD) 或二苯並 COD，或如苯、甲苯、或某之芳族化合物。

第 VIII 族金屬 M 選自元素週期表之第 VIII 族金屬。較佳為，M 選自包括鎳、鈮、鈷、鉑、鐵、與鈦之組。最佳金屬為鎳與鈮。

配位基 X 選自 (i) 對陽離子錯合物中之金屬提供一個單金屬-碳 σ -鍵 (無 π -鍵) 之部份或 (ii) 對陽離子錯

五、發明說明 (54)

合物中之金屬提供一個單金屬碳 σ -鍵及 1 至 3 個 π -鍵之部份。在具體實施例 (i)，該部份藉一個單金屬-碳 σ -鍵及無 π -鍵結合第 VIII 族金屬。在此具體實施例定義之代表性配位基包括選自甲基、乙基之 (C_1 至 C_{10}) 烷基部份、如丙基、丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基與癸基之線形與分歧部份、及如苺基之 (C_7 至 C_{15}) 芳烷基。在大致如上定義之具體實施例 (ii)，陽離子具有藉一個單金屬-碳 σ -鍵，而且亦藉至少一個，但是不超過三個 π -鍵，直接結合金屬之烴基。烴基表示可藉由提供一個碳-金屬 σ -鍵及一至三個可共軛之烯烴 π -鍵而安定第 VIII 族金屬陽離子錯合物之基。代表性烴基為 (C_3 至 C_{20}) 烯基，其可為非環形、單環形、或多環形，而且可被線形與分歧 (C_1 至 C_{20}) 烷氧基、(C_6 至 C_{15}) 芳氧基或鹵基（例如，Cl 與 F）取代。

較佳為，X 為單烯丙基配位基，或其正則形式，其提供一個 σ -鍵及一個 π -鍵；或對金屬提供至少一個烯烴 π -鍵，及對來自末梢碳原子以至少兩個碳-碳單鍵間隔任何烯烴碳原子之金屬為一個 σ -鍵之化合物（具體實施例 (iii)）。

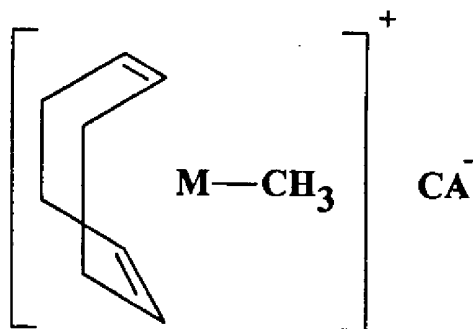
對於熟悉此技藝者為明顯的，在無配位基 L 或 X 時（即，y 或 z 為零），金屬陽離子錯合物被其中進行反應之溶劑弱配位。代表性溶劑包括但不限於鹵化烴，如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷，及芳族溶劑，如苯、甲苯、萘、氯苯、與硝基苯等。適當溶劑之更

五、發明說明 (ㄨ)

詳細討論如下。

本發明單成份觸媒系統之第VIII族金屬陽離子錯合物之選擇具體實施例示於以下。

結構VII描述具體實施例(i)，其中配位基X為經單金屬-碳 σ -鍵而結合至金屬上之甲基，及配位基L為經兩個烯烴 π -鍵弱配位於鈹金屬之COD。在以下之結構中，M較佳為表示鈹或鎳。



VII

結構VIII、IX、與X描述具體實施例(ii)之各種實例，其中X為經一個單金屬-碳 σ -鍵及至少一個但是不超過三個 π -鍵結合金屬（鈹僅以描述目的而顯示）之烯丙基。

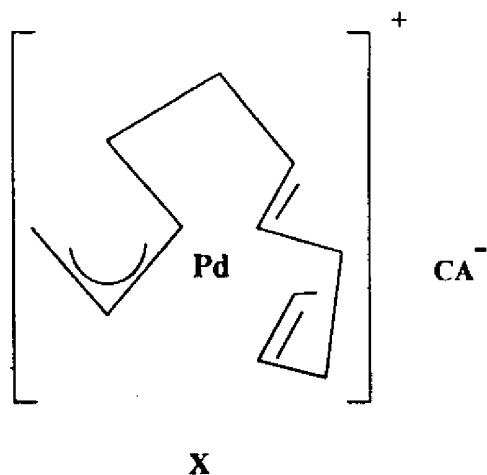
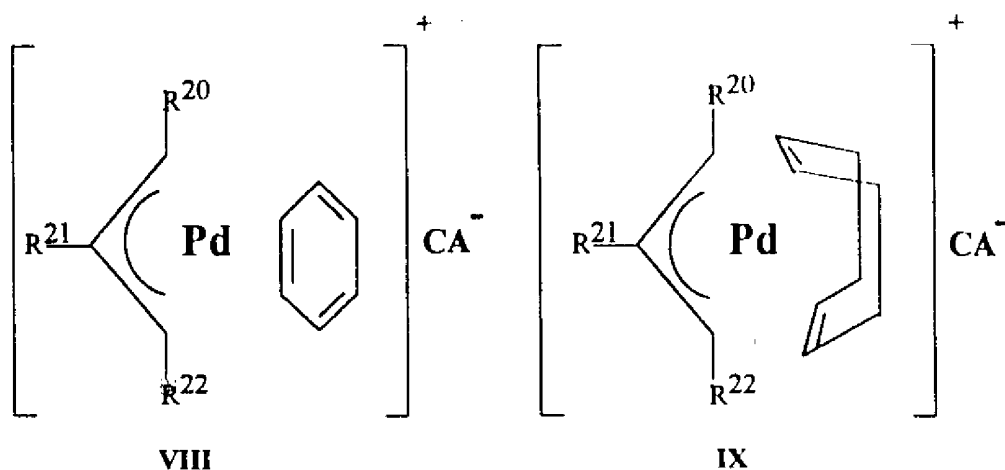
在結構VIII，L並未出現，但是提供三個 π -鍵之芳族基弱配位於鈹金屬；X為對鈹提供一個單金屬-碳 σ -鍵及一個烯烴 π -鍵之烯丙基。

在結構IX，L為COD及X為對鈹提供一個金屬-碳 σ -鍵及一個烯烴 π -鍵之烯丙基。

結構X描述其中配位基X為未飽和烴基，其對鈹提供

五、發明說明 (56)

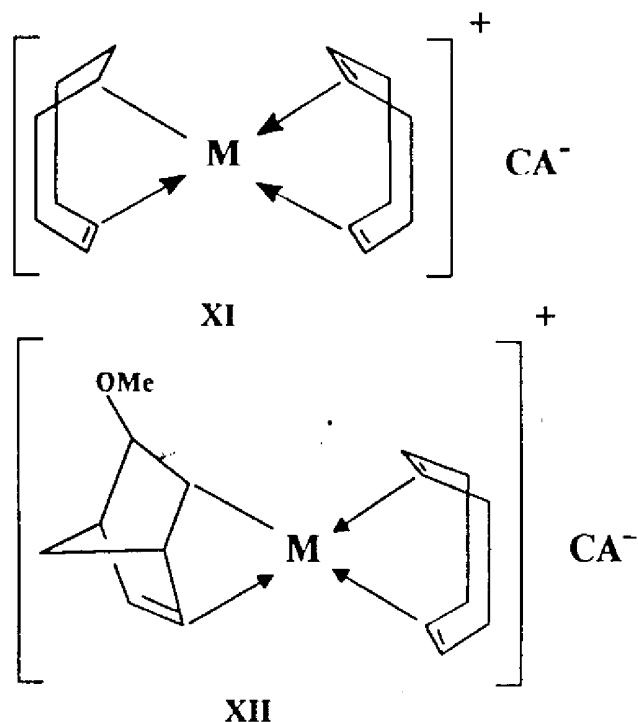
一個金屬-碳 σ -鍵、一個共軛 π -鍵及兩個額外 π -鍵；
無 L 之具體實施例。



取代基 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 在以下詳細說明。

結構 XI 與 XII 描述具體實施例 (iii) 之實例，其中 L 為 COD，及 X 為對第 VIII 族金屬提供至少一個烯烴 π -鍵，而且對來自末梢碳原子以至少兩個碳-碳單鍵間隔任何烯烴碳原子之金屬為一個 σ -鍵之配位基。

五、發明說明(27)



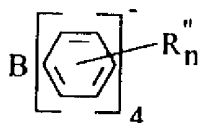
上述第VIII族陽離子錯合物結合弱配位或非配位相對陰離子， CA^- ，其相當惰性，親核性不良，並且在反應溶劑中提供陽離子錯合物重要之溶解度。適當陰離子設計之關鍵係其需要為不穩定的，而與最終觸媒物種內陽離子性第VIII族金屬錯合物之反應為安定及惰性的，及其使單成份觸媒溶於本發明溶劑中。對於與水或布忍斯特酸之反應為安定的，及在陰離子外部不具有酸性質子之陰離子（即，不與強酸或鹼反應之陰離子性錯合物），呈現合格作為觸媒系統之安定陰離子所需之安定力。對最大不穩定力為重要的之陰離子性質包括整體大小與形狀（即，大的曲線半徑），及親核性。

通常，適當之陰離子可為允許觸媒溶於所選溶劑並且具有以下屬性之任何安定陰離子：(i) 陰離子應與上述路

五、發明說明 (28)

易士酸、布忍斯特酸、可還原路易士酸、質子化原路易士酸、鉍與銀陽離子形成安定鹽；(2)陰離子上之負電荷應不局限在陰離子之骨架上，或局限在陰離子之核心內；(3)陰離子應為相當不良之親核性；及(4)陰離子不應為強力還原或氧化劑。

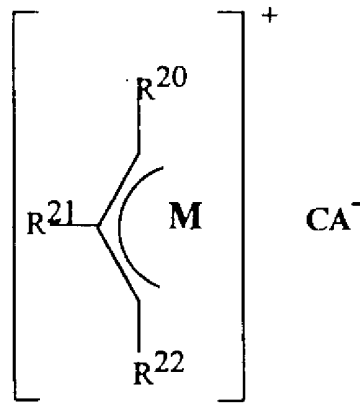
符合以上標準之陰離子可選自包括 Ga、Al 或 B 之四氟化物；P、Sb、或 As 之六氟化物；全氟乙酸鹽、丙酸鹽與丁酸鹽、水合過氯酸鹽；甲苯磺酸鹽、與三氟甲基磺酸鹽；及經取代四苯基硼酸鹽之組，其中苯環以氟或三氟甲基部份取代。相對陰離子之選擇實例包括 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{AlF}_3 \cdot \text{O}_3 \text{SCF}_3^-$ 、 SbF_6^- 、 $\text{SbF}_2 \text{SO}_3 \text{F}^-$ 、 AsF_6^- 、三氟乙酸鹽 ($\text{CF}_3 \text{CO}_2^-$)、五氟丙酸鹽 ($\text{C}_2 \text{F}_5 \text{CO}_2^-$)、七氟丁酸鹽 ($\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CO}_2^-$)、過氯酸鹽 ($\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2 \text{O}$)、對-甲苯-磺酸鹽 ($p\text{-CH}_3 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{SO}_3^-$)、及下式表示之四苯基硼酸鹽：



其中 R'' 分別表示氫、氟與三氟甲基及 n 為 1 至 5。

以上具體實施例之較佳單成份觸媒由下式表示：

五、發明說明 (29)



XIII

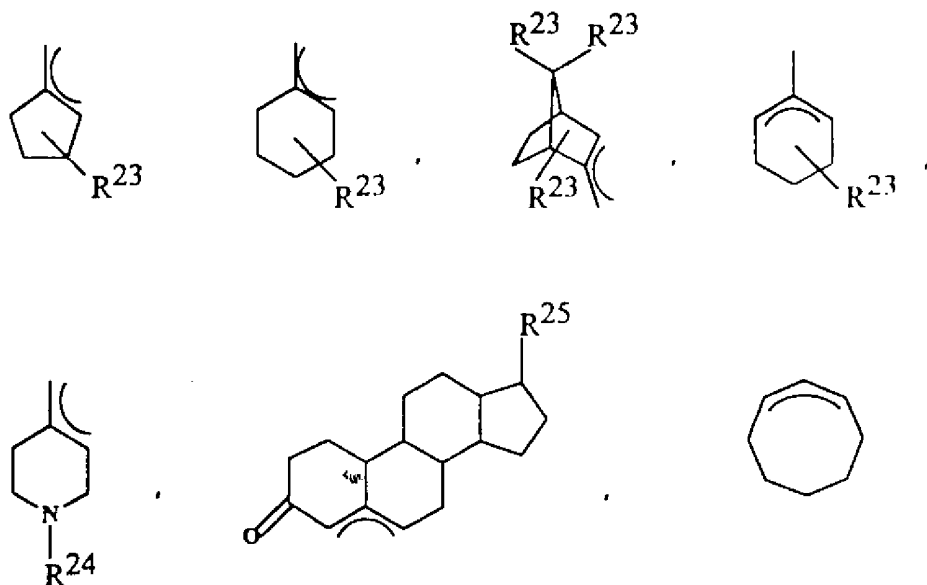
此觸媒包含一個具有配位相對離子之 π -烯丙基第 VIII 族金屬錯合物。金屬陰離子錯合物之烯丙基由含烯丙基官能基之化合物提供，此官能基藉一個單碳-金屬 σ -鍵及一個烯烴 π -鍵結合至 M。第 VIII 族金屬 M 較佳為選自鎳與鈮，以鈮為最佳之金屬。令人驚奇地，已發現其中 M 為鈮而且陽離子錯合物無烯丙基官能基以外之配位基（即， $L=0$ ）之這些單成份觸媒，對官能性多環單體之聚合，如本發明之含矽單體，呈現優良之活性。如以上所討論，應了解觸媒被反應稀釋劑溶解，此稀釋劑可視為對陽離子錯合物之第 VIII 族金屬非常弱之配位基。

上述結構 VIII、IX 與 XIII 之烯丙基上之取代基 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 各分別為氫、分枝或未分枝（ C_1 至 C_5 ）烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、與三級丁基，（ C_6 至 C_{14} ）芳基，如苯基與萘基，（ C_7 至 C_{10} ）芳烷基，如苄基、 $-\text{COOR}^{16}$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{OR}^{16}$ 、Cl 與（ C_5 至 C_6 ）環脂族，其中 R^{16} 為（ C_1 至 C_5 ）烷基，如甲基、乙基、正丙基、

五、發明說明(20)

異丙基、正丁基與異丁基，及 n 為 1 至 5。

視情況地， R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 中任何二者可鍵聯在一起以形成環或多環結構。環形環結構可為碳環或雜環。較佳為， R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 中任何二者與其所連接之碳原子一起形成 5 至 20 個碳原子之環。代表性雜原子包括氮、硫與羰基。具有烯丙基官能基之環形基之引證為以下結構：



其中 R^{23} 為氫、線形或分枝 (C_1 至 C_5) 烷基，如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、與戊基， R^{24} 為甲基羰基，及 R^{25} 為線形或分枝 (C_1 至 C_{20}) 烷基。相對陰離子 CA^- 定義如上。

π -烯丙基金屬錯合物之額外實例可發現於 R. G. Guy 與 B. L. Shaw 之高等無機化學與放射化學，第 4 卷，學術出版社，紐約，1962；J. Birmingham, E. de Boer,

五、發明說明 (31)

M.L.H. Green, R.B. King, R. Koster, P.L.I. Nagy, G.N. Schrauzer之高等有機金屬化學，第2卷，學術出版社，紐約，1964；W.T. Dent、R. Long與A.J. Wilkinson之化學協會期刊，(1964) 1585；及H.C. Volger之Rec. Trav. Chim. Pay. Bas, 88 (1969) 225；其全部在此併入作為參考。

以上具體實施例之單成份觸媒可藉由經配位之第VIII族金屬鹵化物成份與提供以後形成金屬陽離子錯合物用之相對陰離子之鹽的組合而製備。經配位之第VIII族金屬鹵化物成份、提供鹽之相對陰離子、及含視情況 π -鍵之成份，例如，COD，在可溶解所形成單成份觸媒之溶劑中組合。使用之溶劑較佳為選擇用於反應介質之相同溶劑。觸媒可在溶劑中預先形成，或可在反應介質中原地形成。

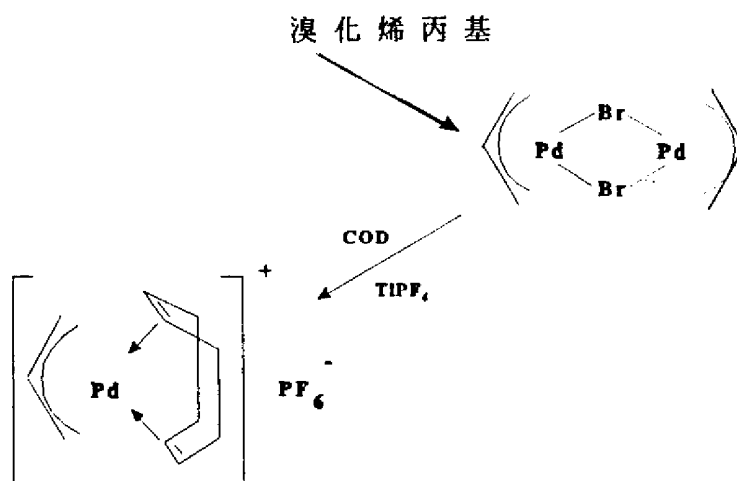
提供鹽之適當相對陰離子為可提供以上討論之相對陰離子之任何鹽。例如，鈉、鋰、鉀、銀、銻、與氮之鹽，其中陰離子選自先前定義之相對陰離子(CA^-)。提供鹽之相對離子例子包括 $TlPF_6$ 、 $AgPF_6$ 、 $AgSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 NH_4PF_6 、 $KAsF_6$ 、 $AgC_2F_5CO_2$ 、 $AgBF_4$ 、 $AgCF_3CO_2$ 、 $AgClO_4 \cdot H_2O$ 、 $AgAsF_6$ 、 $AgCF_3CF_2CF_2CO_2$ 、 $AgC_2F_5CO_2$ 、 $(C_4H_9)_4NB(C_6F_5)_4$ 、及



五、發明說明(玆)

指定觸媒： $[\text{烯丙基-Pd-COD}]^+ \text{PF}_6^-$ 藉由形成配位鈦鹵化物成份，即，雙（烯丙基Pd溴化物），其然後在COD之存在下，以提供鹽之相對離子形式之鹵化物提取劑，即， TlPF_6 ，接受剪取而預先形成。反應序列如下：

氯化鈦(II)

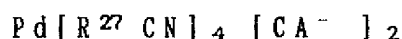


分配時，僅保留一個COD配位基，其藉兩個 π -鍵結合鈦。烯丙基官能基藉一個金屬-碳 σ -鍵與一個 π -鍵結合至鈦。

為了製備由結構XIII表示之較佳 π -烯丙基第VIII族金屬／相對離子單成份觸媒，即，在M為鈦時，烯丙基鈦氯化物在適當溶劑中組合至與吾人所欲之提供鹽之相對陰離子，較佳為相對陰離子之銀鹽。氯化物配位基脫離烯丙基鈦錯合物，成為氯化銀(AgCl)之沉澱物，其可自溶液過濾。烯丙基鈦陽離子錯合物／相對離子單成份觸媒保留於溶液中。除了烯丙基官能基，鈦金屬無任何配位基。

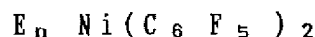
五、發明說明(33)

可用於本發明之替代單成份觸媒由下式表示：



其中 R^{27} 分別表示線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基及 CA^- 為如上定義之相對離子。

用以製造用於本發明之聚合物之另一種單成份觸媒係統由下式表示：



其中 n 為 1 或 2 及 E 表示中性 2 個電子予體配位基。當 n 為 1 時， E 較佳為 π -芳烴配位基，如甲苯、苯、與某。當 n 為 2 時， E 較佳為選自二乙醚、四氫呋喃 (THF)、與二噁烷。反應介質中單體對觸媒之比例範圍為約 2000:1 至約 100:1。反應可在範圍為約 0°C 至約 70°C ，較佳為 10°C 至約 50°C ，而且更佳為約 20°C 至約 40°C 之溫度，於烴溶劑進行，如環己烷、甲苯等。較佳之上式觸媒為 (甲苯) 雙 (全氟苯基) 鎳、(某) 雙 (全氟苯基) 鎳、(苯) 雙 (全氟苯基) 鎳、雙 (四氫呋喃) 雙 (全氟苯基) 鎳與雙 (二噁烷) 雙 (全氟苯基) 鎳。

多成份系統

本發明之多成份觸媒系統具體實施例包含第 VIII 族金屬離子來源，組合有機金屬輔助觸媒與第三成份之一或兩者。輔助觸媒選自有機鋁化合物、二烷基鋁氫化物、二烷基鋅化合物、二烷基鎂化合物、與烷基鋰化合物。

第 VIII 族金屬離子來源較佳為選自含鎳、鈮、鈷、鐵、與鈦之化合物、以鎳與鈮最佳。對第 VIII 族金屬化

五、發明說明 (34)

物並無限制，只要其提供催化活性第VIII族金屬離子之來源。較佳為，第VIII族金屬化合物溶於或可使之溶於反應介質中。

第VIII族金屬化合物包含結合至第VIII族金屬上之離子性及／或中性配位基。離子性與中性配位基選自許多單配位基、雙配位基、或多配位基部份及其組合。

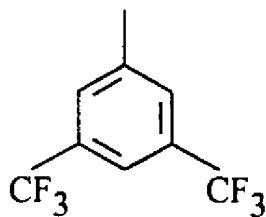
結合金屬以形成第VIII族化合物之離子性配位基之代表為選自鹵化物，如氟化物、溴化物、碘化物或氟化物離子；假鹵化物，如氰化物、氰酸酯、硫氰酸酯、氫化物；碳陰離子，如分枝與未分枝(C₁至C₄₀)烷基陰離子、苯基陰離子；環亞戊二烯陰離子； π -烯丙基； β -二羰基化合物之烯醇鹽，如乙醯基丙酮酸鹽(4-戊烷二酮酸鹽)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮酸鹽、及鹵化乙醯基丙酮酸鹽，如1,1,1,5,5,5-六氟-2,4-戊二酮酸鹽、1,1,1-三氟-2,4-戊烷二酮酸鹽；碳之酸性氧化物之陰離子，如羧酸鹽與鹵化羧酸鹽(例如，乙酸鹽、2-乙基己酸鹽、新癸酸鹽、三氟乙酸鹽等)及氮(例如，硝酸鹽、亞硝酸鹽等)與銻(例如，銻酸鹽等)、鋁(例如，鋁酸鹽等)、矽(例如，矽酸鹽等)、磷(例如，磷酸鹽、亞磷酸鹽、磷等)、硫(例如，硫酸鹽如三氟甲基磺酸鹽、對-甲苯磺酸鹽、亞硫酸鹽等)之氧化物；炔化物(ylides)；醯胺；醯亞胺；氧化物；磷化物；硫化物；(C₆至C₂₄)芳氧化物、(C₁至C₂₀)烷氧化物、氫氧化物、羟基(C₁至C₂₀)烷基；兒茶酚；草酸鹽；

五、發明說明(25)

鉗合烷氧化物與芳氧化物之陰離子性配位基。鉍化合物亦可含錯合物陰離子，如 PF_6^- 、 $\text{AlF}_3 \cdot \text{O}_3 \cdot \text{SCF}_3^-$ 、 SbF_6^- 及下式表示之化合物：



其中 R''' 與 X 分別表示選自 Cl 、 F 、 I 、與 Br 之鹵原子，或經取代或未取代烴基。烴基之代表為 (C_1 至 C_{25}) 烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、十九基、二十基、二十一基、二十二基、二十三基、二十四基、二十五基、及其異構形式；(C_2 至 C_{25}) 烯基，如乙烯基、丙烯基、2-丁烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基、十八烯基、十九烯基、二十烯基、及其異構形式；(C_6 至 C_{25}) 芳基，如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等；(C_7 至 C_{25}) 芳烷基，如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯己基、萘辛基等；(C_3 至 C_8) 環烷基，如環丙基、環己基、環庚基、環辛基、2-原冰片烯、2-原冰片烯基等。除了以上之定義， X 表示基團：



五、發明說明 (26)

名詞 "經取代烴基" 表示先前定義之烴基，其中一或更多氫原子已被如 Cl、F、Br、與 I 之鹵原子（例如，在全氟苯基基團）；羥基；胺基；烷基；硝基；硫醇基等取代。

第 VIII 族金屬化合物亦可含陽離子，例如，如有機鉍、有機砷、有機磷、及下式表示之吡啶化合物：



其中 A 表示氮、砷、與磷，及 R^{28} 基團可分別選自氫、分枝或未分枝 (C_1 至 C_{20}) 烷基、分枝或未分枝 (C_2 至 C_{20}) 烯基、與 (C_5 至 C_{16}) 環烷基，例如，環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。 R^{29} 與 R^{30} 分別選自氫、分枝或未分枝 (C_1 至 C_{50}) 烷基、線形與分枝 (C_2 至 C_{50}) 烯基及 (C_5 至 C_{16}) 環烷基，如以上所定義；及 n 為 1 至 5，較佳 n 為 1、2、或 3，最佳為 1。 R^{30} 基團較佳為連接吡啶環上之位置 3、4、與 5。

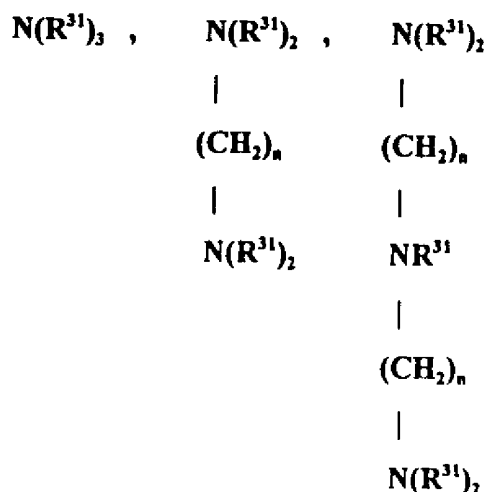
應注意，增加含於 R^{28} 基團之磷原子總數，給予過渡金屬化合物在如有機溶劑與多環單體之有機介質中之較佳溶解度。較佳為， R^{28} 基團選自 (C_1 至 C_{18}) 烷基，其中所有 R^{28} 基團之磷原子總和為 15 至 72，較佳為 25 至 48，更佳為 21 至 42。 R^{21} 基團較佳為選自線形與分枝 (C_1

五、發明說明 (37)

至 C_{50}) 烷基，更佳為 (C_{10} 至 C_{40}) 烷基。 R^{30} 較佳為選自線形與分枝 (C_1 至 C_{40}) 烷基，更佳為 (C_2 至 C_{30}) 烷基。

有機銨陽離子之指定實例包括參十二基銨、甲基三辛基銨、三 (十三基) 銨與三辛基銨。有機砷與有機磷陽離子之指定實例包括參十二基砷與磷、甲基三辛基砷與磷、三 (十三基) 砷與磷、及三辛基砷與磷。指定之吡啶陽離子包括二十基-4-(1-丁基苯基) 吡啶、二十二基-4-(13-二十五基) 吡啶、與二十基-4-(1-丁基戊基) 吡啶。

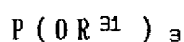
結合銨過渡金屬之適當中性配位基為烯烴；乙炔；一氧化碳；氧化氮；如氮、烷基異氰化物、烷基異氰酸鹽、烷基異硫氰酸鹽之氮化合物；吡啶與吡啶衍生物 (例如，1,10-啡啉、2,2'-二吡啶)、1,4-二烷基-1,3-二氮丁二烯、1,4-二芳基-1,3-二氮丁二烯，及如下式表示之胺：



其中 R^{31} 分別為如前所定義之烴基或經取代烴基，及 n 為

五、發明說明(38)

2 至 10。脲；腓，如乙腓、苯腓與其鹵化衍生物；有機醚，如二乙二醇之二甲醚、二噶烷、四氫呋喃、呋喃基二烯丙醚、二乙醚、如二乙二醇環形低聚物之環醚；有機硫化物，如硫醚（二乙基硫化物）；砷化氫；胂；磷，如三芳基磷（例如，三苯基磷）、三烷基磷（例如，三甲基、三乙基、三丙基、參二十五基、與其鹵化衍生物）、雙（二苯基磷基）乙烷、雙（二苯基磷基）丙烷、雙（二甲基磷基）乙烷、雙（二苯基磷基）丁烷、(S)-(-)2,2'-雙（二甲基磷基）-1,1'-雙萘基、(R)-(+)-2,2'-雙（二甲基磷基）-1,1'-雙萘基、與雙（2-二苯基磷基乙基）苯基磷；氧化磷、鹵化磷；下式表示之亞磷酸鹽：



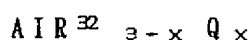
其中 R^{31} 分別表示如前所定義之烴基或經取代烴基；磷鹵鹵化物；磷酸鹽；亞磷酸鹽、亞磷酸鹽、酮；亞碲，如(C₆至C₂₀)芳基亞碲、(C₇至C₄₀)烷芳基亞碲等。應了解，以上之中性配位基可如以下說明之視情況第三成份而使用。

適於作為第VIII族金屬離子來源之第VIII族過渡金屬化合物之實例包括：乙基己酸鈹、反-PdCl₂(PPh₃)₂、雙（三氟乙酸）鈹(II)、雙（乙醯基丙酮酸）鈹(II)、2-乙基己酸鈹(II)、Pd(乙酸)₂(PPh₃)₂、溴化鈹(II)、氯化鈹(II)、碘化鈹(II)、氧化鈹(II)、單乙腓三（三苯基磷）鈹(II)四氟硼酸鹽、四（乙腓）鈹(II)

五、發明說明(29)

四氟硼酸鹽、二氯雙(乙腈)鈮(II)、二氯雙(三苯基磷)鈮(II)、二氯雙(苯腈)鈮(II)、乙醯基丙酮酸鈮(II)、鈮雙(乙腈)二氯化物、鈮雙(二甲基亞碲)二氯化物、乙醯基丙酮酸鎳、羧酸鎳、鎳二甲基乙二醛二肟、乙基己酸鎳、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{P}(\text{環己基})_3)\text{HNi}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2)$ 、 $(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{O})\text{Ph})$ 、雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)鎳(II)、六氟乙醯基丙酮酸鎳(II)四水合物、三氟乙醯基丙酮酸鎳(II)二水合物、乙醯基丙酮酸鎳(II)四水合物、鎳錯合物、乙酸鎳(II)、溴化鎳(II)、氯化鎳(II)、二氯己基鎳乙酸鹽、乳酸鎳、氧化鎳、四氟硼酸鎳、雙(烯丙基)鎳、雙(環戊二烯基)鎳、新癸酸鈷、乙酸鈷(II)、乙醯基丙酮酸鈷(II)、乙醯基丙酮酸鈷(III)、苯甲酸鈷(II)、氯化鈷、溴化鈷、二氯己基鈷乙酸鹽、硬脂酸鈷(II)、四氟硼酸鈷(II)、苯酸鐵、氯化亞鐵(II)、氯化鐵(III)、溴化亞鐵(II)、溴化鐵(III)、乙酸亞鐵(II)、乙醯基丙酮酸鐵(III)、二(環戊二烯)亞鐵、鈦三(三苯基磷)二氯化物、鈦三(三苯基磷)水合氯化物、三氯化鈦、鈦四(乙腈)二氯化物、鈦四(二甲基亞碲)二氯化物、氯化鉍、鉍四(三苯基磷)三氯化物。

本發明多成份觸媒系統之有機鋁成份由下式表示：



其中 R^{32} 分別表示線形與分枝(C_1 至 C_{20})烷基、(C_6 至

五、發明說明 (40)

C_{24}) 芳基、(C_7 至 C_{20}) 芳烷基、(C_3 至 C_{10}) 環烷基；Q 為鹵化物或假鹵化物，其選自氟、氯、溴、碘、線形與分枝 (C_1 至 C_{20}) 烷氧基、(C_6 至 C_{24}) 芳氧基；及 x 為 0 至 2.5，較佳為 0 至 2。

有機鋁化合物之代表包括三烷基鋁，如三甲基鋁、三乙基鋁、三丙基鋁、三異丙基鋁、三異丁基鋁、三-2-甲基丁基鋁、三-3-甲基丁基鋁、三-2-甲基戊基鋁、三-3-甲基戊基鋁、三-4-甲基戊基鋁、三-2-甲基己基鋁、三-3-甲基己基鋁、三辛基鋁、三-2-原冰片基鋁等；二烷基鋁鹵化物，如二甲基鋁鹵化物、二乙基鋁鹵化物、二異丙基鋁鹵化物、二異丁基鋁鹵化物等；單烷基鋁二鹵化物、如甲基鋁二鹵化物、乙基鋁二鹵化物、丙基鋁二鹵化物、異丙基鋁二鹵化物、丁基鋁二鹵化物、異丁基鋁二鹵化物等；及烷基鋁倍半鹵化物，如甲基鋁倍半鹵化物、乙基鋁倍半鹵化物、丙基鋁倍半鹵化物、異丁基鋁倍半鹵化物等。

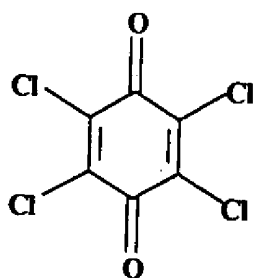
二烷基鋁鹵化物選自線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 二烷基鋁鹵化物、以二異丁基鋁鹵化物為較佳之二烷基鋁鹵化物化合物。

二烷基鋅化合物選自線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 二烷基鋅化合物，以二乙基鋅較佳。二烷基鎂化合物選自線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 二烷基鎂，以二丁基鎂最佳。烷基鋰選自線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基鋰化合物。丁基鋰為較佳之烷基鋰。

五、發明說明(41)

在本發明之實務，由第VIII族金屬離子來源而得之催化系統與選自輔觸媒化合物與第三成份化合物之一或兩者使用。

第三成份之實例為路易士酸，如 $\text{BF}_3 \cdot \text{乙醚化物}$ 、 TiCl_4 、 SbF_5 、三(全氟苯基)硼、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ；強布忍斯特酸，如六氟錫酸(HSbF_6)、 HPF_6 水合物、三氟乙酸($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$)、與 $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ 、 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、與對甲苯磺酸；鹵化化合物，如六氯丙酮、六氯丙酮、3-丁烯酸-2,2,3,4,4-五氯丁酯、六氟麝胺酸、六氟異丙醇、與氯冉，即，



電子予體，如磷與亞磷酸鹽，及選自(C_4 至 C_{12})脂族與(C_6 至 C_{12})環脂族二烯烴之烯烴電子予體，如丁二烯、環辛二烯、與原冰片二烯。

強布忍斯特酸之酸性可藉由測定其Hammett酸性函數 H_0 而計量。Hammett酸性函數之定義可發現於F.A. Cotton與G. Wilkinson之高等無機化學，威利科學間公司，1988，第107頁。

如上所述，中性配位基可作為具有電子給予性質之視

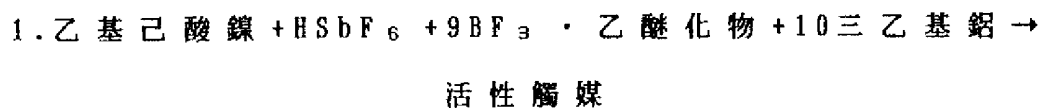
五、發明說明(42)

情況第三成份。

在本發明之一個具實施例，多成份觸媒系統可藉由一種方法製備，其包含在烴或鹵烴溶劑中一起混合觸媒成份，即，第VIII族金屬化合物，輔助觸媒化合物、與第三成份（如果使用），然後在包含至少一個矽烷基官能基多環單體之反應介質中預混觸媒系統。或者，（假設使用視情況第三成份），任何兩種觸媒系統成份可在烴或鹵烴溶劑中預混，然後引入反應介質。其餘之觸媒成份在預混成份之加成之前或之後加入反應介質。

在另一個具體實施例，多成份觸媒系統可藉由在反應介質上將所有之觸媒成份混合在一起而原地製備。添加之順序並不重要。

在本發明多成份觸媒系統之一個具體實施例，典型觸媒系統包含第VIII族過渡金屬鹽，例如，乙基己酸鎳，有機鋁化合物，例如，三乙基鋁，及第三成份之混合物，例如，於10/9/1/0.5-2之Al/BF₃·乙醚化物/Ni/酸之較佳莫耳比例之BF₃·乙醚化物與六氟銻酸(HSbF₆)。反應圖如下：



在本發明多成份觸媒系統之另一個具體實施例，觸媒系統包含鎳鹽，例如，乙基己酸鎳，有機鋁化合物，例如，三乙基鋁，及第三成份路易士酸，例如，三（全氟苯基）硼，如下圖所示：

五、發明說明 (43)

2. 乙基己酸鎳 + 三(全氟苯基)硼 + 三乙基鋁 →

活性觸媒

在本發明多成份觸媒系統之另一個具體實施例，第三成份為選自各種鹵化活化劑之鹵化化合物。典型之觸媒系統包含第VIII族過渡金屬鹽、有機鋁、與第三成份鹵化化合物，如以下所示：

3. 乙基己酸鎳 + 三乙基鋁 + 氣冉 →

活性觸媒

在本發明多成份觸媒系統之另一個具體實施例，並未存在輔觸媒。觸媒系統包含第VIII族金屬鹽（例如，3-烯丙基鎳溴化物二聚體）與路易士酸（例如，三(全氟苯基)硼），如以下所示：

4. η^3 -烯丙基鎳氯化物 + 三乙基鋁 →

活性觸媒

已發現在本發明之單與多成份觸媒系統之金屬陽離子錯合物中，第VIII族金屬之選擇影響所得聚合物之微結構與物理性質。例如，已觀察到觸媒一般提供排除2,3-鏈結並且顯示一些觸覺程度之原冰片烯單元。藉第2型觸媒系統催化之聚合物及上述式 $E_n Ni(C_6F_5)_2$ 之單成份觸媒系統含據信排除2,7-鏈結之重複單元。這些聚合物亦在聚合物鏈之兩個終端至少之一含全氟苯基。換言之，全氟苯基部份可位於聚合物之一或兩個終端。在任何之情形，全氟苯基共價地結合及自聚合物主幹之終端多環重複單元懸垂。

五、發明說明 (44)

使用本發明單與多成份觸媒之反應在不負面地干擾觸媒系統而且為單體用溶劑之有機溶劑中進行。有機溶劑之實例為脂族（非極性）烴，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷與癸烷；脂環烴，如環戊烷與環己烷；芳族烴，如苯、氯苯、鄰-二氯苯、甲苯、與二甲苯；鹵化（極性）烴，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、乙基氯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、與1-氯戊烷。

反應溶劑之選擇基於許多因素而完成，包括觸媒之選擇及是否希望如漿料或溶液方法而進行聚合。對於大部份敘述於本發明之觸媒，較佳之溶劑為氯化烴，如二氯甲烷與1,2-二氯乙烷，及芳族烴，如氯苯與硝基苯，由於官能性NB-型單體之生成較低轉化，以簡單烴較不佳。令人驚奇地，在如庚烷、環己烷、與甲苯之簡單烴進行時，已發現某些觸媒系統，最顯著為基於第VIII族金屬化合物之多成份觸媒及烷基鋁鹵化物，特別地，單烷基鋁二鹵化物，（例如，乙基鋁二氯化物），及上述之第2型觸媒亦給予優良結果（及高單體轉化率）。

總單體對單與多成份觸媒用第VIII族金屬之莫耳比例可為20:1至100,000:1，較佳為50:1至20,000:1，而且最佳為100:1至10,000:1。

在多成份觸媒系統，輔助觸媒金屬（例如，鋁、鋅、鎂、與鋰）對第VIII族金屬莫耳比例範圍為低於或等於

五、發明說明(45)

100:1, 較佳為低於或等於30:1, 而且最佳為低於或等於20:1。

第三成份以對第VIII族金屬之莫耳比例範圍為0.25:1至20:1而使用。在酸作為第三成份時, 酸對第VIII族金屬範圍低於或等於4:1, 較佳為低於或等於2:1。

進行本發明之聚合反應之溫度一般範圍為-100°C至120°C, 較佳為-60°C至90°C, 而且最佳為-10°C至80°C。

本發明之最適溫度視許多變數而定, 主要為觸媒之選擇及反應稀釋劑之選擇。因此, 對於任何特定之聚合, 考慮這些變數實驗地決定最適溫度。

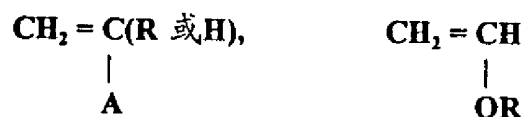
在將這些觸媒與聚合物系統顯影時, 已觀察到將鈹觸媒結合至生長之聚合物鏈之鈹-碳鍵特別安定。其為聚合載多環單體之酸不穩定基、酯與羧酸官能基之主要益處, 因為鈹觸媒對此官能基相當容忍。然而, 此安定力亦使其非常難以自生成聚合物去除鈹觸媒。在這些新組成物之顯影時, 發現鈹-碳鍵可使用一氧化碳方便地分離(生成鈹金屬之沉澱, 其可藉過濾或離心去除), 較佳為在質子溶劑之存在下, 如醇、水份、或羧酸。

藉本發明方法而得之聚合物以範圍為約1,000至約1,000,000, 較佳為約2,000至約700,000, 及更佳為約5,000至約500,000而且最佳為約10,000至約50,000之分子量製造。

分子量可藉由改變觸媒對單體比例而控制, 即, 藉由改變引發劑對單體比例。範圍為約500至約500,000之較

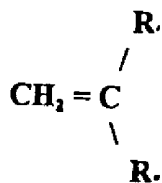
五、發明說明(4b)

低分子量聚合物與低聚物亦可藉由在鏈轉移劑之存在下進行聚合而形成。包含4至50個重複單元之巨單體或低聚物亦在CTA(鏈轉移劑)之存在下製備，其選自具有相鄰碳原子間終端烯烴雙鍵之化合物，其中相鄰碳原子至少之一具有兩個氫原子連接之。CTA排除苯乙烯(非苯乙炔)、乙烯醚(非乙炔醚)與共軛二烯。非苯乙炔、非乙炔醚表示本發明之鏈轉移劑排除具有以下結構之化合物：



其中A為芳族取代基及R為烴基。

本發明之較佳CTA由下式表示：



其中R₁與R₂，分別表示氫、分枝或未分枝(C₁至C₄₀)烷基、分枝或未分枝(C₂至C₄₀)烯基、鹵素。

以上鏈轉移劑之中，具有2至10個碳原子之α-烯烴較佳，例如，乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-癸烯、1,7-辛二烯、與1,6-辛二烯、或異丁烯。

雖然應由熟悉此技藝者考慮所有之以上因素實驗地決定任何特定結果之最適條件，有許多可在適當之處方便

五、發明說明 (47)

地使用之一般方針。已學習到，通常， α -烯烴（例如，乙烯、丙烯、1-己烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯）為最有效之鏈轉移劑，以1,1-二取代烯烴（例如，異丁烯）較無效。換言之，所有之其他事項相等時，得到特定分子量所需之異丁烯濃度遠高於如果選擇乙烯時。由於苯乙炔烯烴、共軛二烯、及乙烯醚傾於與上述觸媒進行聚合，故不如鏈轉移劑有效。

CTA可以相對總NB-型單體之莫耳數範圍為約0.10莫耳%至超過50莫耳%之量而使用。較佳為，CTA以0.10至10莫耳，而且更佳為0.1至5.0莫耳%之範圍使用。如以上所討論，視觸媒型式與敏感度、CTA效率與所需之末端基而定，CTA之濃度可超過50莫耳%（基於存在之總NB-型官能性單體），例如，60至80莫耳%。對於得到本發明之低分子量具體實施例，如低聚物與巨單體應用，可能需要較高濃度之CTA（例如，大於100莫耳%）。重要及令人驚奇地注意到，即使是此高濃度，CTA（除了異丁烯）不共聚成聚合物主幹，而是如終端基插入各聚合物鏈上。除了鏈轉移，本發明之方法提供一種方式，可藉其在聚合物鏈末端取代 α -烯烴末端基。

在本CTA之存在下製備之本發明聚合物具有範圍為約1,000至約500,000，較佳為約2,000至約300,000，而且較佳為約5,000至約200,000之分子量（ M_n ）。

本發明之光阻劑組成物包含所揭示多環組成物、溶劑、及感光性酸產生劑（光引發劑）。視情況地，溶解抑

五、發明說明(48)

制劑可以達組成物之約20重量%之量加入。適當之溶解抑制劑為膽烷酸三級丁酯(J.V. Crivello等人, 化學增強電子束光阻劑, 化學物質, 1996, 8, 376-381)。

在暴露於輻射時, 輻射敏感性酸產生劑產生強酸。適當之光引發劑包括三氟甲基磺酸鹽(例如, 三苯基銻之三氟甲基磺酸鹽)、苯三酚(例如, 苯三酚之三甲三苯酸鹽); 鎔鹽, 如三芳基銻與二芳基碘六氟鎂酸鹽、六氟砷酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽; 經基醯亞胺之酯、 α, α' -雙磺基重氮甲烷、經硝基取代苯醇與苯醌-4-二疊氮化物之磺酸酯。其他適當之光酸引發劑揭示於Reichmanis等人之化學物質3,395,(1991)。因為其對深UV光(193至200nm)之敏感度, 含三芳基銻或二芳基碘鹽之組成物較佳, 並且給予非常高解析度影像。最佳為, 未取代及對稱或非對稱取代二芳基碘或三芳基銻鹽。光酸抑制劑成份包含對聚合物為約1至100 w/w%。較佳之濃度範圍為5至50 w/w%。

本發明之光阻劑組成物視情況地含可使光酸引發劑對範圍為中UV至可見光之較長波長敏化之敏化劑。視意圖之應用而定, 此敏化劑包括多環芳族, 如萘與蒽。光酸引發劑之敏化為已知的, 而且敘述於美國專利4,250,053; 4,371,605; 與4,491,628, 其均在此併入作為參考。本發明不限於指定種類之敏化劑或光酸引發劑。

本發明亦有關於在基材上產生正色調光阻影像之方法, 其包含步驟:(a)以包含本發明正色調光阻劑組成物之

五、發明說明 (49)

膜塗覆基材；(b)以影像形成方式將膜暴露於輻射；及
(c)將影像顯影。

第一步驟涉及以包含正色調光阻劑組成物溶於適當溶劑之膜塗覆基質。適當基質包含砂、陶瓷、聚合物等。適當溶劑包括聚丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、環己酮、乳酸丁酯、乳酸乙酯等。膜可使用已知技術塗覆於基質上，如旋轉或噴灑塗覆，或刮刀。較佳為，在膜已暴露於輻射之前，膜加熱至約90°C至150°C之高溫約1分鐘之短時間。在方法之第二步驟，膜以影像形成方式暴露於適當電子束或電磁輻射，較佳為電磁輻射，如紫外線或x-射線，較佳為適當地在約193至514nm，較佳為約193nm至248nm波長之紫外線射線。適當之輻射來源包括汞、汞/氬、與氬燈、x-射線或e-束。輻射被輻射敏感性酸產生劑吸收以在暴露區域製造自由酸。自由酸催化共聚物之酸不穩定側鏈基之分離，其將共聚物由溶解抑制劑轉化成溶解增強劑，因而增加暴露光阻劑組成物在鹼水溶液之溶解度。令人驚奇地，暴露光阻劑組成物易溶於鹼水溶液。關於環脂族主幹之錯合物本性及其載羧酸官能性原冰片烯單體之高分子量，此溶解度令人驚奇地及出乎預料的。較佳為，在膜已暴露於輻射之後，膜再度加熱至約90°C至150°C之高溫約1分鐘之短時間。

第三步驟涉及正調影像使用適當溶劑之顯影。適當溶劑包括鹼水溶液，較佳為無金屬離子之鹼水溶液，如四甲基銨氫氧化物或膽鹼。本發明之組成物提供具有高對

五、發明說明(50)

比與直壁之正影像。獨特地，本發明組成物之溶解性質可僅藉由改變共聚物之組成物而改變。

本發明亦有關積體電路組件，如本發明之方法製造之積體電路晶片、多晶片模組、或電路板。積體電路組件包含在基質上由以下步驟形成之電路：(a)以包含本發明之正色調光阻劑組成物之膜塗覆基質；(b)以影像形成方式將膜暴露於輻射；(c)將影像顯影以暴露基質；及(d)藉此技藝已知之技術在基質上之顯影膜形成電路。

已暴露基質後，電路圖樣可藉由藉此技藝已知之技術，如蒸發、噴鍍、電鍍、化學蒸氣沉積、或雷射誘導沉積，將如導電性金屬之導電性物質塗覆基質形成於暴露區域。膜之表面可研磨以去除任何過量之導電性物質。在製造電路之方法時，介電物質亦可藉類似方法沉積。如硼、磷、或砷之無機離子可植入基質以製造摻雜 p 或 n 電路電晶體。形成電路之其他方法對熟悉此技藝者為已知的。

以下之實例為本發明特定組成物之製備方法及使用之詳細說明。詳細製備在上述較一般敘述製備方法之範圍內，並且以例示。實例僅為描述性目的而提出，並且不意圖作為對本發明範圍之限制。

如以上所討論，光阻劑用以由光罩對基質製造及複製圖樣。此轉移之效果由成像輻射之波長、光阻劑之敏感度、及光阻劑承受將暴露區域之基質圖樣化之蝕刻條件之能力決定。光阻劑最常以消耗方式使用，在此光阻劑

五、發明說明 (51)

在非暴露區域蝕刻 (對於正色調光阻劑) 而且基質在暴露區域蝕刻。因為光阻劑為有機而且基質一般為無機，光阻劑在反應性離子蝕刻 (RIE) 方法具有固有較高之蝕刻速率，其使光阻劑需要比基質物質厚為必要的。光阻劑物質之蝕刻速率越低。光阻劑層必須越薄。結果，得較較高之解析度。因此，由方法之觀點，光阻劑之 RIE 速率越低越吸引人。蝕刻速率主要由聚合物主幹決定，如以下氣電漿蝕刻方法所示，其為一般用於半導體處理之 RIE 技術。

用於實例及全部說明書之單體對觸媒比例為基於莫耳對莫耳基礎。

號碼	聚合物	標準化 RIE 速率 ($\mu\text{m}/\text{分鐘}$)
1	酚醛清漆光阻劑	1.0
2	多羟基苯乙烯光阻劑	0.98
3	248nm (深 UV) (丙烯酸酯三聚物 / 酚醛清漆摻合物，美國專利 5,372,912)	1.14
4	193nm (聚丙烯酸酯三聚物，Allen 等人，會議記錄 SPIE, 2438(1), 474 (1995))	1.96
5	同元聚原冰片烯	0.83

聚合物 1 與 2 主要為芳族，而聚合物 3 與少量之丙烯酸酯共聚，其增加其蝕刻速率。聚合物 4 完全基於丙烯

五、發明說明 (52)

酸酯以允許在 193nm 之透明性 (芳族環使物質在此區域不透明, 因此基於傳統酚醛清漆或多羥基苯乙烯在 193nm 並無可行之光阻劑候選者)。蝕刻速率對此聚合物幾乎為兩倍。除了提供在 193nm 之透明性, 聚合物 5 具有甚至比標準光阻劑物質 (1 & 2) 低之蝕刻速率。因此, 藉本發明鎳多成份觸媒製備之聚合物 5 之主幹 (加成環形烯烴) 為文獻中全部先前嚐試之改良, 以提供在 193nm 作用, 具有可與暴露於較長波長之商業物質比擬之 RIE 特徵之光阻劑。事實上, 加成環形烯烴聚合物亦可提供關於在較長波長之蝕刻抗性之優點。在文獻中 (H. Gokan、S. Esho、與 Y. Ohnishi 之電化學協會期刊, 130(1), 143 (1983)), 較高之 C/H 比例降低聚合物質之蝕刻速率。基於這些假設, 聚合物 5 之蝕刻速率應在芳族基礎系統與丙烯酸酯系統之間。令人驚奇地, 加成環形烯烴呈現至優於芳族系統之蝕刻抗性。

實例 1

在裝有塗 Teflon® 攪拌棒之 50 毫升玻璃小瓶加入 5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯 (羧-三級丁氧基原冰片烯) (2.0 克, 10.3 毫莫耳, 外、內 44/56)。在周圍溫度對此攪拌單體加入觸媒溶液, 其藉由將 η^3 -烯丙基鉀氯化物二聚體 (38 毫克, 103 微莫耳) 於氯苯 (5 毫升) 加入六氟銻酸銀 (99 毫克, 290 微莫耳) 於氯苯 (5 毫升) 30 分鐘, 然後經微孔濾器過濾 (以去除沉澱之氯化銀) 而製備。反應進行 36 小時, 此時混合物膠化而形成透明黃

五、發明說明 (5)

色凝膠。在將凝膠加入過量甲醇時，聚合物如白色粉末而沉澱。聚合物以過量甲醇清洗及乾燥。聚合物之產率為1.5克(75%)。聚合物中酯形成單體之存在由紅外線分析證明，其顯示在 1728cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 伸縮)、 1251cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸縮)、及 1369 與 1392cm^{-1} (三級丁基之特徵)之強帶，而且無未轉化單體(質子NMR)。聚合物發現具有22,500之分子量(M_w)。氮下之熱重量分析(TGA)(每分鐘 10°C 加熱速率)顯示聚合物對約 210°C 熱安定，然後在 260°C 呈現約28重量%損失(表示三級丁基作為異丁烯之淨損失，以提供5-原冰片烯-羧酸之同元聚合物)及然後在 400°C 附近之聚合物降解(90%總重量損失)。

實例 2

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入原冰片烯(0.8克，8.6毫莫耳)、1,2-二氯乙烷(8毫升)、及5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯(癩-三級丁氧基原冰片烯)(0.2克，1毫莫耳，外、內44/56)。在周圍溫度對此攪拌溶液加入己酮酸乙酯(3微莫耳)、三全氟苯基硼(23微莫耳)與三乙基鋁(27微莫耳)。確定有立即之反應，在少於10秒內白色聚合物自溶液沉澱。反應在反應器內容物溶於環己烷並且倒入過量甲醇之前進行60分鐘。聚合物以過量甲醇清洗及在烤箱於 80°C 乾燥過夜。共聚物之產率為0.9克(90%)。使用GPC方法測定共聚物之分子量，並且發現為535,000 (M_w)，具有4.7之多分散度。

五、發明說明 (54)

實例 3

在裝有塗 Teflon® 攪拌棒之 50 毫升玻璃小瓶加入 5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯 (癸-三級丁氧基原冰片烯) (2.2 克, 11.3 毫莫耳, 外、內 44/56)。在周圍溫度對此攪拌單體加入觸媒溶液, 其藉由將 η^3 -烯丙基鉍氯化物二聚體 (29 毫克, 74 微莫耳) 於氯苯 (6 毫升) 加入四氟硼酸銀 (61 毫克, 311 微莫耳) 於氯苯 (6 毫升) 30 分鐘, 然後經微孔濾器過濾 (以去除沉澱之氯化銀) 而製備。反應進行 36 小時, 此時混合物膠化而形成透明黃色凝膠。在將凝膠加入過量甲醇時, 聚合物如白色粉末而沉澱。聚合物以過量甲醇清洗及乾燥。聚合物之產率為 1.4 克 (64%)。聚合物中酯形成單體之存在由紅外線分析證明, 其顯示在 1728 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 伸縮)、 1251 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸縮)、及 1369 與 1392 cm^{-1} (三級丁基之特徵) 之強帶, 而且無未轉化單體或羧酸官能基 (質子 NMR 與 IR)。聚合物發現具有 54,100 之分子量 (M_w)。氮下之熱重量分析 (TGA) (每分鐘 10°C 加熱速率) 顯示聚合物對約 210°C 熱安定, 然後在 250°C 呈現約 29 重量% 損失 (表示三級丁基作為異丁烯之淨損失, 以提供 5-原冰片烯-羧酸之同元聚合物) 及然後在 400°C 附近之聚合物降解 (80% 總重量損失)。

實例 4

在裝有塗 Teflon® 攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加入原冰片烯 (1.16 克, 12.3 毫莫耳)、1,2-二氯乙烷 (50 毫

五、發明說明 (55)

升)、及5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯(癸-三級丁氧基原冰片烯)(0.6克, 3.1毫莫耳, 外、內44/56)。在周圍溫度對此攪拌溶液加入雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-戊二酮酸)鈹(31微莫耳)與三全氟苯基硼(279微莫耳)。反應在反應器內容物倒入過量甲醇之前進行16小時。聚合物以過量甲醇清洗及在烤箱於80°C乾燥過夜。共聚物之產率為0.54克(31%)。

實例 5

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯(癸-三級丁氧基原冰片烯)(4.4克, 22.7毫莫耳, 外、內44/56)。在周圍溫度對此攪拌單體加入觸媒溶液, 其藉由將 η^3 -烯丙基鈹氯化物二聚體(41.5毫克, 113微莫耳)於二氯乙烷(7毫升)加入四氟硼酸銀(42毫克, 215微莫耳)於二氯乙烷(7毫升)30分鐘, 然後經微孔濾器過濾(以去除沉澱之氯化銀)而製備。反應混合物然後在油浴溫至75°C。90分鐘後, 觀察到混合物固化成灰色聚合物團塊。此團塊溶於丙酮而提供暗色溶液。氣態一氧化碳經溶液充氣30分鐘, 生成大量之細微分割黑色沉澱(金屬鈹及可能其他觸媒殘渣)。沉澱物經離心去除, 而且此方法又重複兩次。最後生成之無色溶液經45微米微碟過濾, 而且聚合物藉由將丙酮溶液加入過量己烷而沉澱。白色聚合物使用離心而分離, 然後乾燥過夜以提供如白色粉末之共聚物(2.21克, 50%)。氮下之熱重量分析(TGA)(每分鐘10°C

五、發明說明 (56)

加熱速率) 顯示聚合物對約 210°C 熱安定, 然後在 260°C 呈現約 28 重量%損失 (表示三級丁基作異丁烯之淨損失, 以提供 5-原冰片烯-羧酸之同元聚合物) 及然後聚合物大約在 400°C 降解 (90%之總重損失)。所觀察到之分子量為 $M_n = 3,300 \text{ g/mole}$, $M_w = 6,900 \text{ g/mole}$ (於 THF 內的 GPC, 聚苯乙烯標準)。

實例 6

在裝有塗 Teflon® 攪拌棒之 50 毫升玻璃小瓶加入 5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯 (癩-三級丁氧基原冰片烯) 之純外異構物 (0.6 克)。在周圍溫度對此攪拌單體加入觸媒溶液, 其藉由將 η^3 -烯丙基鉍氯化物二聚體 (30 毫克) 於二氯乙烷 (10 毫升) 加入六氟銻酸銀 (50 毫克) 於二氯乙烷 (20 毫升) 30 分鐘, 然後經微孔濾器過濾 (以去除沉澱之氯化銀) 而製備。反應進行 15 小時, 此時混合物加入過量甲醇, 造成聚合物如白色粉末沉澱。聚合物以過量甲醇清洗及乾燥。聚合物之產率為 0.5 克 (85%)。聚合物發現具有 46,900 之分子量 (M_w), 及 2.4 之多分散度。

實例 7

在裝有塗 Teflon® 攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶加入原冰片烯 (4.01 克, 42.6 毫莫耳)、1,2-二氯乙烷 (50 毫升)、及 5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯 (癩-三級丁氧基原冰片烯) (2 克, 10.3 毫莫耳, 外、內混合物)。在周圍溫度對此攪拌溶液加入觸媒溶液, 其藉由在 1,2-二氯乙烷 (3 毫升) 反應 η^3 -烯丙基鉍氯化物二聚體 (10

五、發明說明(57)

毫克，27.3微莫耳)於六氟銻酸銀(19.6毫克，57微莫耳)30分鐘，然後經微孔濾器過濾而製備。反應在反應器內容物倒入過量甲醇之前進行20小時。聚合物以過量甲醇清洗及乾燥。共聚物之產率為4.15克。使用GPC方法測定共聚物之分子量，並且發現為618,000(M_w)，具有7.1之多分散度。

實例 8

在裝有塗Teflon[®]攪拌棒之100毫升玻璃小瓶加入原冰片烯(3.75克，39.8毫莫耳)、1,2-二氯乙烷(50毫升)、及5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯(癩-三級丁氧基原冰片烯)(2克，10.3毫莫耳，外、內混合物)。在周圍溫度對此攪拌溶液加入己酮酸乙酯(12微莫耳)、三全氟苯基硼(108微莫耳)與三乙基鋁(120微莫耳)。反應在反應器內容物倒入過量甲醇之前進行72小時。聚合物以過量甲醇清洗及乾燥，再溶於氯苯及以過量甲醇再沉澱，過濾，及在最後在烤桌於80°C乾燥過夜之前以甲醇清洗。共聚物之產率為1.66克。使用GPC方法測定共聚物之分子量，並且發現為194,000(M_w)，具有2.3之多分散度。共聚物中酯形成單體之存在由紅外線分析證明，其顯示在 1730 cm^{-1} (C=O伸縮)、與 1154 cm^{-1} (C-O-C伸縮)之強帶，而且無未轉化單體(質子NMR)。

實例 9

在裝有塗Teflon[®]攪拌棒之100毫升玻璃小瓶加入1,2-二氯乙烷(25毫升)、及5-原冰片烯-羧酸之三級丁

五、發明說明()

酯(癸-三級丁氧基原冰片烯)(10克, 51.5毫莫耳, 外、內混合物)。在周圍溫度對此攪拌溶液加入觸媒溶液, 其藉由在1,2-二氯乙烷(10毫升)反應 η^3 -烯丙基鉍氯化物二聚體(82毫克, 223微莫耳)與六氟錫酸銀(200毫克, 581微莫耳)30分鐘, 然後經微孔濾器過濾而製備。反應在反應器內容物倒入過量甲醇之前進行48小時。聚合物以過量甲醇清洗及乾燥。共聚物之產率為4.5克。

實例 10

在裝有塗Teflon[®]攪拌棒之100毫升玻璃小瓶加入1, 2-二氯乙烷(50毫升)、5-原冰片烯-羧酸之三級丁酯(癸-三級丁氧基原冰片烯)(5克, 25.8毫莫耳, 外、內混合物)、原冰片烯(0.82克, 8.7毫莫耳)與5-三乙氧基矽烷基原冰片烯(0.47克, 1.8毫莫耳)。在周圍溫度對此攪拌溶液加入觸媒溶液, 其藉由在1,2-二氯乙烷(10毫升)反應 η^3 -烯丙基鉍氯化物二聚體(47.2毫克, 128微莫耳)與四氟硼酸銀(138毫克, 700微莫耳)30分鐘, 然後經微孔濾器過濾而製備。反應在反應器內容物倒入過量甲醇之前進行48小時。聚合物以過量甲醇清洗及乾燥。共聚物之產率為5.3克。使用GPC方法測定共聚物之分子量, 並且發現為39,000(M_w), 具有3.2之多分散度。

實例 11

在裝有塗Teflon[®]攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入7.25

五、發明說明(59)

克(37.5毫莫耳)之原冰片烯之三級丁酯、1.9克(12.5毫莫耳)之原冰片烯之甲酯、50毫升之新鮮蒸餾二氯乙烷，而且溶液在氬氣氣氛下脫氣。裝有塗Teflon®攪拌棒之10毫升玻璃小瓶裝以0.0365克(0.1毫莫耳)之 η^3 -烯丙基鋇氯化物二聚體(以最後給予500/1之單體對觸媒比例)及2毫升之二氯乙烷。在另一個10毫升玻璃小瓶裝以0.0344克(0.1毫莫耳)之六氟銻酸銀及2毫升之二氯乙烷。觸媒溶液藉由在乾燥之盒內混合烯丙基鋇氯化物二聚體溶液與六氟銻酸銀溶液而製備。觀察到氯化銀鹽之立即沉澱，其過濾而得透明黃色溶液。活性黃色觸媒溶液經注射筒加入單體溶液，而且反應混合物在60°C攪拌20小時。並未觀察到黏度之顯著增加，但是固體沉澱於溶液中，溶液冷卻，在轉動蒸發器中濃縮，及在己烷中沉澱而得白色聚合物。產率=2.3克，26%。聚合物在室溫於真空乾燥及使用GPC分析分子量。在THF中使用聚苯乙烯標準品得到GPC。觀察到GPC為 $M_n = 1950$ 克/莫耳。 ^1H NMR顯示原冰片烯之甲酯與三級丁酯均存在，及少量之三級丁基水解產物，酸。

實例12

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入2.42克(12.5毫莫耳)之原冰片烯之三級丁酯、5.7克(37.5毫莫耳)之原冰片烯之甲酯、50毫升之新鮮蒸餾二氯乙烷，而且溶液在氬氣氣氛下脫氣。裝有塗Teflon®攪拌棒之10毫升玻璃小瓶裝以500/1之單體對觸媒比例裝以

五、發明說明(60)

0.0365克(0.1毫莫耳)之 η^3 -烯丙基鉍氯化物二聚體及2毫升之二氯乙烷。在另一個10毫升玻璃小瓶裝以0.0344克(0.1毫莫耳)之六氟銻酸銀及2毫升之二氯乙烷。觸媒溶液藉由在乾燥之盒內混合烯丙基鉍氯化物二聚體溶液與六氟銻酸銀溶液而製備。觀察到氯化銀鹽之立即沉澱，其過濾而得透明黃色溶液。活性黃色觸媒溶液經注射筒加入單體溶液，而且反應混合物在60°C攪拌20小時。並未觀察到黏度之顯著增加，但是固體沉澱於溶液中，溶液冷卻，在轉動蒸發器中濃縮，及在己烷中沉澱而得白色聚合物。產率=2.05克，25%。聚合物在室溫於真空乾燥及使用GPC分析分子量。在THF中使用聚苯乙烯標準品得到GPC。觀察到分子量為 $M_n = 1440$ 克/莫耳及 $M_w = 2000$ 克/莫耳。 ^1H NMR顯示原冰片烯之甲酯與三級丁酯均存在，及少量之三級丁基水解產物，酸。

實例13

在裝有塗Teflon®攪拌棒之25毫升玻璃小瓶加入2克(7.94毫莫耳)之二羧酸之純雙環[2.2.1]庚-5-烯-外-2-三級丁酯、外-3-甲酯，繼而15毫升之新鮮蒸餾二氯乙烷，而且溶液在氬氣氣氛下脫氣。裝有塗Teflon®攪拌棒之10毫升玻璃小瓶以500/1之單體對觸媒比例裝以0.00588克(0.0158毫莫耳)之 η^3 -烯丙基鉍氯化物二聚體及2毫升之二氯乙烷。在另一個10毫升玻璃小瓶裝以0.0108克(0.0312毫莫耳)之六氟銻酸銀及2毫升之

五、發明說明 (61)

二氯乙烷。觸媒溶液藉由在乾燥之盒內混合烯丙基鉍氯化物二聚體溶液與六氟銻酸銀溶液而製備。觀察到氯化銀鹽之立即沉澱，其過濾而得透明黃色溶液。活性黃色觸媒溶液在50℃經注射筒加入單體溶液，而且反應混合物在室溫攪拌16小時。並未觀察到黏度之顯著增加，而且溶液經0.5 μ 濾器過濾，使用轉動蒸發器濃縮。濃溶液溶於甲醇中並且在甲醇／水混合物沉澱而得白色固體產率(65%)。觀察到分子量 $M_n = 10,250$ 克／莫耳及 $M_w = 19,700$ 克／莫耳(於THF、聚苯乙烯標準品之GPC)。

$^1\text{H NMR}$ 顯示原冰片烯之甲酯與三級丁酯均存在。

實例 14

在裝有塗Teflon®攪拌棒之25毫升玻璃小瓶加入3.06克(12.8毫莫耳)之純雙環[2.2.1]庚-5-烯-外、外-2,3-二羧酸二乙酯、2.5克(12.8毫莫耳)之原冰片烯之三級丁酯，繼而15毫升之新鮮蒸餾二氯乙烷與10毫升之甲醇，而且溶液在氫氣氣氛下脫氣。裝有塗Teflon®攪拌棒之10毫升玻璃小瓶裝以0.0188克(0.052毫莫耳)之烯丙基鉍氯化物二聚體(以給予500/1之單體對觸媒比例)及2毫升之二氯乙烷。在另一個10毫升玻璃小瓶裝以0.0357克(0.104毫莫耳)之六氟銻酸銀及2毫升之二氯乙烷。觸媒溶液藉由在乾燥之盒內混合烯丙基鉍氯化物二聚體溶液與六氟銻酸銀溶液而製備。觀察到氯化銀鹽之立即沉澱，其過濾而得透明黃色溶液。活性黃色觸媒溶液在50℃經注射筒加入單體溶液，而且反應混

五、發明說明 (b>)

合物在室溫攪拌16小時。並未觀察到黏度之顯著增加，而且溶液經 0.5μ 濾器過濾，使用轉動蒸發器濃縮。生成之黏溶液溶於甲醇中並且在甲醇／水混合物沉澱而得白色固體產率(23%)。觀察到分子量為 $M_n = 15,700$ 克／莫耳及 $M_w = 32,100$ 克／莫耳(於THF、聚苯乙烯標準品之GPC)。 ^1H NMR顯示原冰片烯之甲酯與三級丁酯均存在。氮下之熱重量分析(TGA)(每分鐘 $10^\circ C$ 加熱速率)顯示聚合物對約 $155^\circ C$ 熱安定，然後在 $290^\circ C$ 呈現約20重量%損失(表示三級丁基作為異丁烯之淨損失，以提供5-原冰片烯-羧酸之同元聚合物)及然後在 $450^\circ C$ 附近之聚合物降解。

實例15

雙環[2.2.1]庚-5-烯-外、外-2,3-二羧酸二乙酯之合成：

由外-5-原冰片烯-2,3-二羧酸合成原冰片烯之外、外二乙酯。外異構物由內-5-原冰片烯-2,3-二羧酸酐在 $190^\circ C$ 之熱轉化繼而如參考1由甲苯再結晶數次以得到純外-5-原冰片烯-2,3-二羧酸而製備。部份之外酐在沸水中水解，而且溶液冷卻而以幾乎定量產率得到純二元酸。二元酸如下所示使用三乙錫轉化成二乙酯：

具有磁性攪拌棒之250毫升、三頸、圓底燒瓶裝以16.0克(0.0824莫耳)之純外原冰片烯二羧酸與35克(0.1846莫耳)之三乙錫四氫硼酸鹽。燒瓶加蓋，並且在氬氣氣氛下經插管加入300毫升之二氯甲烷。在氬氣氣氛下以

五、發明說明 (b3)

冷凝器取代橡膠瓶塞，而且其他之頸裝以加成漏斗。對此加成漏斗加入35毫升之乙基二丙基胺，而且其緩慢地落入反應容器中。觀察到小型放熱而且溶液稍微回流。胺全部加成後，溶液在室溫靜置15小時。藉由以三次50毫升部份之HCl溶液萃取反應混合物開始作業，繼而碳酸氫鈉之三次50毫升萃取，及最後兩次以水清洗。有機溶液以硫酸鎂乾燥，以碳黑處理，過濾，在轉動蒸發器濃縮。殘渣藉110°C蒸餾之純化提供15克(75%)之原冰片烯之純外-二乙酯，其如無色、黏性、水果味液體。

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$: δ =1.22 (3H; t, CH_3), δ =1.47 (1H), δ =2.15 (1H), δ =2.58 (2H; s, CHCOO), δ =3.07 (2H; s, 橋基頭), δ =4.10 (2H; m, CH_2), δ =6.19 (2H; s, C=C), FI=MS (DIP)=M^+ (238)

實例 16

雙環[2.2.1]庚-5-烯-外-2-三級丁酯，外-3-羧酸之合成：

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升單頸圓底燒瓶加入1.5克(9.15毫莫耳)之純外-二氰化鈉，10毫升之新鮮蒸餾二氯甲烷，20毫升之三級丁醇(0.209莫耳)。在此溶液加入7.5克(0.061莫耳)之二甲胺吡啶，而且溶液在75°C回流8小時。起初不溶解，但是經過一段時間，固體溶解而且溶液轉棕色。反應冷卻，在轉動蒸發器濃縮以去除二氯甲烷，而且濃溶液緩慢地加入酸化之水(HCl)。過濾沉澱之固體，以水清洗及進一步溶於醚，

五、發明說明 (64)

以 HgSO_4 繼而碳黑處理，及溶液以 Celite 過濾。在轉動蒸發器去除醚而得白色固體（產率 8.5 克 60%）。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.47$ (9H; s, 三級丁基), $\delta=1.60$ (1H), $\delta=2.15$ (1H), $\delta=2.58$ (2H; m, CHCOO), $\delta=3.07$ (2H; s, 橋基頭), $\delta=6.19$ (2H; s, $\text{C}=\text{C}$), $\delta=10.31$ (1H; 寬, COOH).

實例 17

羧酸之雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-外-2-三級丁酯，外-3-甲酯之合成：

具有磁性攪拌棒之 100 毫升、三頸、圓底燒瓶裝以 9.7 克 (0.0408 莫耳) 之原冰片烯二羧酸之純外三級丁半酯與 6.05 克 (0.0408 莫耳) 之三乙錫四氟硼酸鹽。燒瓶加蓋，並且在氬氣氛氛下經插管加入 100 毫升之二氯甲烷。在氬氣氛氛下以冷凝器取代橡膠瓶塞，而且其他之頸裝以加成漏斗。對比加成漏斗加入 7.3 毫升之乙基二丙基胺，而且其緩慢地落入反應容器中。觀察到小型放熱而且觀察到溶液稍微回流。胺全部加成後，溶液在室溫靜置 15 小時。藉由以三次 50 毫升部份之 HCl 溶液萃取反應混合物開始作業，繼而碳酸氫鈉之三次 50 毫升萃取，及最後兩次以水清洗。有機溶液以硫酸鎂乾燥，以碳黑處理，過濾，在轉動蒸發器濃縮。得到無色液體，其開始結晶。以冷戊烷清洗固體而且戊烷溶液在轉動蒸發器濃縮，得到無色液體，其在冷卻時結晶。產率 5.1 克。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.45$ (9H; s, 三級丁基), $\delta=$

五、發明說明 (b5)

1.47 (1H), δ =2.15 (1H), δ =2.54 (2H; m, CHCOO),
 δ =3.07 (2H; s, 橋基頭), δ =3.65 (3H; s, CH_3), δ =
 6.19 (2H; s, $\text{C}=\text{C}$)

實例 18

在裝有塗 Teflon® 攪拌棒之 50 毫升玻璃小瓶加入 5-原
 冰片烯-羧酸之三級丁酯 (2.0 克, 14.5 毫莫耳, 外、內
 混合物) 與二氯乙烷 (20 毫升)。在周圍溫度對此攪拌
 混合物加入觸媒溶液, 其藉由將 η^3 -烯丙基鉍氯化物
 二聚體 (6 毫克, 16 微莫耳) 於二氯乙烷 (5 毫升) 加入
 六氟銻酸銀 (50 毫克, 146 微莫耳) 於二氯乙烷 (5 毫升)
 30 分鐘, 然後經微孔濾器過濾 (以去除沉澱之氯化銀)
 而製備。反應進行 18 小時, 此時混合物膠化形成透明黃
 色凝膠。在將凝膠加入過量己烷時, 聚合物沉澱成白色
 粉末。聚合物以過量己烷清洗及乾燥。聚合物之產率為
 1.2 克 (60%)。聚合物發現具有 22,000 之分子量 (M_w),
 及 2.3 之多分散度。

在將此聚合物 (0.5 克) 加入 KOH 之 0.1N 攪拌水溶液 (10
 毫升) 時, 聚合物立即溶解而給予非黏性、無色溶液。
 其證明這些物質之鹼性顯影力, 因為 5-原冰片烯-羧酸
 之三級丁酯之同元聚合物均未顯示在相同條件下溶解之
 任何趨勢。

實例 19

正酯之 Pinner 合成為二步驟合成:

步驟 1. 醯亞胺酯氫氣酸鹽之合成。

五、發明說明 (16)

反應在裝有攪拌器、油充氣器、與具有無水氯化鈣之管之1公升二頸圓底燒瓶進行。以下之試劑置於燒瓶中：100克(0.84莫耳)之原冰片烯腈(NB-CN)、37毫升(0.91莫耳)之無水甲醇、與200毫升之無水二乙醚。燒瓶置於冰水浴內，而且61克(1.67莫耳)之無水氯化氫在1.5小時經攪拌之混合物充氣。燒瓶置於0℃之冷凍器中過夜。在早上時，混合物固化成“塊”。其破裂成片並且加入另外200毫升之二乙醚。燒瓶偶而攪拌保持於冷凍器中又10天。在此時間結束時，藉吸濾過濾沉澱之醯亞胺酯氫氯酸鹽，並且以~300毫升之二乙醚清洗5次。由濾液回收約20克之NB-CN。

醯亞胺酯氫氯酸鹽之產率-76%(120克，0.64莫耳)。

以 ^1H NMR光譜證實產物之結構。

步驟2.正酯之合成

在0.5公升之燒瓶中安置56.7克(0.30莫耳)之醯亞胺酯氫氯酸鹽、37毫升(0.91莫耳)之無水甲醇、與250毫升之無水石油醚。反應混合物偶而攪拌保持在室溫5天。過濾沉澱之氯化銨，並且以石油醚清洗三次。組合濾液與洗液，蒸餾石油醚，而且在真空分餾產物。收集具有沸點68-69℃/3毫米汞之餾份。產率-50%(30克，0.15莫耳)。依照 ^1H NMR光譜，產物為97+% 5-原冰片烯-2-三甲氧基甲烷(正酯)。

實例20

在2.16克(10.9莫耳)之 $\text{C}_7\text{H}_9\text{C}(\text{OCH}_3)_3$ (原冰片烯

五、發明說明()

三甲基正酯)於16毫升之1,2-二氯乙烷之溶液中,加入混合1莫耳丙烯鈣氯化物二聚體與2莫耳六氟銻酸銀之反應產物於二氯乙烷之溶液,並且過濾生成之氯化銀沉澱物。加入之觸媒量對應0.08莫耳之鈣溶於2毫升之二氯乙烷。攪拌之反應混合物置於70°C之油浴中,並且反應20小時。

在反應結束時,加入2毫升之甲醇,在轉動蒸發器去除溶劑,而且聚合物在真空中乾燥至固定重量。

產率-1.28克(60%)。

實例 21

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入乙酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯(18.44克,0.1109莫耳)及原冰片烯之三級丁酯(21.55克,0.1109莫耳)與75毫升之甲苯。在乾燥盒中藉由將0.5367克(1.109毫莫耳)之 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 溶於15毫升之甲苯中,製備鎳觸媒[雙全氟苯基鎳之甲苯錯合物, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]。活性觸媒溶液在室溫經注射筒加入單體溶液。反應在室溫攪拌6小時。溶液以甲苯稀釋,而且聚合物在過量甲醇中沉澱。沉澱之聚合物過濾、以丙酮清洗,及在真空中乾燥過夜。聚合物之隔離產率為24.9克(63%)。使用GPC得到聚合物之分子量特徵。 $M_n=21,000$ 及 $M_w=52,000$ 。共聚物之NMR分析顯示51莫耳%之三級丁基之存在。共聚物之IR分析顯示無酸基。

實例 22

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入碳酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙酯(4.03克,0.0205莫耳)及原冰片烯之三級丁酯(3.98克,0.0205莫耳)與50毫升之甲苯。在乾燥盒中藉由將0.0991克(0.2049毫莫耳)之 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 溶於15毫升之甲苯中,備鎳觸媒[雙全氟苯基鎳之甲苯錯合物, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]。活性觸媒溶液在室溫經注射筒加入單體溶液。反應

五、發明說明()

在室溫攪拌6小時。溶液以甲苯稀釋，而且聚合物在過量甲醇中沉澱。沉澱之聚合物過濾、以丙酮清洗，及在真空下乾燥過夜。聚合物之隔離產率為4.16克(52%)。使用GPC得到聚合物之分子量特徵。 $M_n=22,000$ 及 $M_w=58,000$ 。共聚物之NMR分析顯示50莫耳%之三級丁基之存在。共聚物之IR分析顯示無酸基。

實例 23

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入碳酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯丁酯(17.15克, 0.0764莫耳)及原冰片烯之三級丁酯(14.85克, 0.0764莫耳)與72毫升之甲苯。在乾燥盒中藉由將0.3699克(0.7644毫莫耳)之 $(\text{Tol})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 溶於15毫升之甲苯中，製備鎳觸媒〔雙全氟苯基鎳之甲苯錯合物， $(\text{Tol})\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 〕。活性觸媒溶液在室溫經注射筒加入單體溶液。反應在室溫攪拌6小時。溶液以甲苯稀釋，而且聚合物在過量甲醇中沉澱。沉澱之聚合物過濾、以丙酮清洗，及在真空下乾燥過夜。聚合物之隔離產率為17.53克(54%)。使用GPC得到聚合物之分子量特徵。 $M_n=22,000$ 及 $M_w=58,000$ 。共聚物之NMR分析顯示54莫耳%之三級丁基之存在。共聚物之IR分析顯示無酸基。

實例 24

在裝有塗Teflon®攪拌棒之50毫升玻璃小瓶加入原冰片烯之三級丁酯(29.92克, 0.154莫耳)，繼而無水順丁烯二酸酐(15.10克, 0.154莫耳)與90毫升之氯苯。混合物脫氣三次以去除任何微量之氧。反應混合物然後加熱至80℃。包括0.9948克(0.04莫耳)過氧化苯甲醯基自由基團引發劑於10毫升氯苯之脫氣過氧化苯甲醯基溶液以乾燥注射筒加入反應混合物。反應置於攪拌19小時。反應後，聚合物溶液直接倒入己烷以沉澱聚合物。得到白色沉澱。沉澱之聚合物然後氣提可能存在之任何未反應之順丁烯二酸酐。聚合物然後在室溫於真

五、發明說明 (69)

空烤箱中乾燥過夜。得到之聚合物重量為 20.62 克，給予 45.8% 之產率。使用 GPC 得到聚合物之分子量特徵。Mn = 4,200 及 Mw = 8,800。共聚物之 NMR 分析顯示三級丁基之存在。共聚物之 IR 分析顯示三級丁基與順丁烯二酸酐基均存在。

實例 25

在裝有塗 Teflon® 攪拌棒之 50 毫升玻璃小瓶加入乙酸雙環 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 甲酯 (13.3 克，0.0799 莫耳)、原冰片烯之三級丁酯 (15.70 克，0.0808 莫耳)，繼而無水順丁烯二酸酐 (15.85 克，0.162 莫耳) 與 90 毫升之氯苯。此混合物脫氣三次以去除任何微量之氧。反應混合物然後加熱至 80°C。包括 1.0438 克 (0.041 莫耳) 過氧化苯甲醯基自由基團引發劑於 10 毫升氯苯之脫氣過氧化苯甲醯基溶液以乾燥注射筒加入反應混合物。反應置於攪拌 19 小時。反應後，聚合物溶液直接倒入己烷以沉澱聚合物。得到白色沉澱。沉澱之聚合物然後氣提可能存在之任何未反應之順丁烯二酸酐。聚合物然後在室溫於真空烤箱中乾燥過夜。得到之聚合物重量為 21.89 克，給予 48.7% 之產率。使用 GPC 得到聚合物之分子量特徵。Mn = 3,000 及 Mw = 6600。共聚物之 NMR 分析顯示乙酸基與三級丁基之存在。共聚物之 IR 分析顯示乙酸基、三級丁基與順丁烯二酸酐基之存在。

實例 26

(t-BuNB 酯 / NB-COOH 之 50:50 共聚物)

五、發明說明 (70)

在裝有磁性攪拌棒之 50 毫升玻璃小瓶及在氮氣氣氛下加入原冰片烯羧酸之三級丁酯 (2 克, 10 毫莫耳) 與原冰片烯羧酸 (1.38 克, 10 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌混合物加入引發劑 (三級丁基過氧化物) (2.9 克), 而且生成之混合物加熱至 130°C, 並且持續攪拌 16 小時。生成之聚合物 (溶於 THF 與甲苯) 沉澱於己烷中, 並且過濾以提供產物, 其乾燥稱重為 2.91 克 (86% 轉化率)。生成之固體聚合物呈現 20,000 之 Mw 及 3,000 之 Mn。共聚物之 IR、NMR 與 TGA 分析證實其組成物為兩種單體之隨機加成共聚物。

實例 27

(t-BuNB 酯 / NB-CeNB 酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒之 50 毫升玻璃小瓶及在氮氣氣氛下加入原冰片烯羧酸之三級丁酯 (2 克, 10 毫莫耳) 與原冰片烯羧酸之甲酯 (1.5 克, 10 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌混合物加入引發劑 (三級丁基過氧化物) (2.9 克), 而且生成之混合物加熱至 130°C, 並且持續攪拌 16 小時。生成之聚合物 (溶於甲苯) 沉澱於甲醇中, 並且過濾以提供產物, 其乾燥稱重為 0.82 克 (23% 轉化率)。生成之固體聚合物呈現 35,000 之 Mw 及 6,000 之 Mn。共聚物之 IR、NMR 與 TGA 分析證實其組成物為兩種單體之隨機加成共聚物。

實例 28

(t-BuNB 酯 / EtTD 酯之 50:50 共聚物)

五、發明說明 (71)

在裝有磁性攪拌棒之100毫升玻璃小瓶及在氮氣氣氛下加入甲苯(40毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯(1.94克, 10毫莫耳)與四環十二烯羧酸之乙酯(2.32克, 10毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苄基鈦二氯化物(34毫克, 0.042毫升)於5毫升甲苯之溶液。1小時後加入乙基乙烯基醚(0.015毫升, 0.156毫莫耳), 並且攪拌1小時。聚合物溶液藉過量MeOH之加入而沉澱, 並且藉過濾而收集及在真空下乾燥。回收3.46克(81%產率)之共聚物(M_w 221,000, M_n 133,000)。

共聚物溶於甲苯並且通過矽膠管柱, 生成顯著之顏色(Ru)去除。聚合物再度於過量MeOH沉澱, 得到純白色共聚物。

實例 29

(t-BuNB酯 / EtTD酯之50:50共聚物)

在裝有磁性攪拌棒之100毫升玻璃小瓶及在氮氣氣氛下加入甲苯(80毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯(3.9克, 20毫莫耳)與四環十二烯羧酸之乙酯(4.64克, 20毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苄基鈦二氯化物(68毫克, 0.083毫升)於5毫升甲苯之溶液。2小時後加入乙基乙烯基醚(0.030毫升, 0.31毫莫耳), 並且攪拌2小時。

橘-琥珀色溶液通過矽膠管柱得到透明無色溶液。溶液藉過量MeOH之加入而沉澱, 並且藉過濾而收集及在真

五、發明說明 (72)

空下乾燥。回收 6.54 克 (77% 產率) 之共聚物 (M_w 244,000, M_n 182,000)。使用 DSC 法測量玻璃轉移溫度, 且測定為 220°C 。

實例 30

(*t*-BuNB 酯 / EtTD 酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 300 毫升不銹鋼反應器加入甲苯 (90 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (3.9 克, 20 毫莫耳) 與四環十二烯羧酸之乙酯 (4.64 克, 20 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苄基鈦二氧化物 (68 毫克, 0.083 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後加入乙基乙烯基醚 (0.030 毫升, 0.31 毫莫耳), 並且攪拌 16 小時。氮 (350 psig) 加入反應器而且溫度在 175°C 維持 7 小時。反應後, 溶液通過矽膠管柱, 並且隔離氫化之共聚物。使用 NMR 法測定 95% 之共聚物被氫化 (M_w 237,000, M_n 163,000)。

實例 31

(*t*-BuNB 酯 / EtTD 酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 300 毫升不銹鋼反應器加入甲苯 (90 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (2.9 克, 15 毫莫耳) 與四環十二烯羧酸之乙酯 (3.5 克, 15 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苄基鈦二氧化物 (50 毫克, 0.060 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後氮 (800 psig) 加入反應器而且溫度在 175°C 維持 7 小時。反應後, 溶液通過矽膠管柱, 並

五、發明說明 (73)

且隔離氫化之共聚物。使用 NMR 法測定 96% 之共聚物被氫化 (Mw 278,000, Mn 172,000)。

實例 32

(t-BuNB 酯 / EtTD 酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 100 毫升玻璃小瓶加入甲苯 (40 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (1.94 克, 10 毫莫耳)、四環十二烯羧酸之乙酯 (2.32 克, 20 毫莫耳)、與 1-己烯 (0.050 毫升, 0.4 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苄基鈦二氯化物 (34 毫克, 0.042 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後聚合物溶液加入過量 MeOH, 藉過濾而收集及在真空下乾燥。回收 3.1 克 (73% 產率) 之聚合物 (Mw 35,000, Mn 22,000)。

實例 33

(t-BuNB 酯 / EtTD 酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 100 毫升玻璃小瓶加入甲苯 (40 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (1.94 克, 10 毫莫耳)、四環十二烯羧酸之乙酯 (2.32 克, 10 毫莫耳)、與 1-己烯 (0.275 毫升, 2.2 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苄基鈦二氯化物 (34 毫克, 0.042 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後聚合物溶液加入過量 MeOH, 藉過濾而收集及在真空下乾燥。回收 3.54 克 (81% 產率) 之聚合物 (Mw 8,000, Mn 6,000)。

五、發明說明 (74)

實例 34

(t-BuNB酯 / EtTD酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 100 毫升玻璃小瓶加入甲苯 (40 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (1.94 克, 10 毫莫耳)、四環十二烯羧酸之乙酯 (2.32 克, 10 毫莫耳)、與 1-己烯 (0.62 毫升, 5.0 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苺基鈦二氯化物 (34 毫克, 0.042 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後聚合物溶液加入過量 MeOH, 藉過濾而收集及在真空下乾燥。回收 2.75 克 (65% 產率)。

實例 35

(t-BuNB酯 / EtTD酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 100 毫升玻璃小瓶加入甲苯 (80 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (3.9 克, 20 毫莫耳)、四環十二烯羧酸之乙酯 (4.64 克, 20 毫莫耳)、與 1-己烯 (0.088 毫升, 0.7 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙(三環己基磷)-亞苺基鈦二氯化物 (68 毫克, 0.083 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後加入乙基乙烯基醚 (0.030 毫升, 0.31 毫莫耳), 並且攪拌 2 小時。

橘-琥珀色溶液通過矽膠管柱以去除暗色 (Ru)。溶液藉過量 MeOH 之加入而沉澱, 並且藉過濾而收集及在真空下於 80°C 乾燥過夜。回收 2.6 克 (30% 產率) 之共聚物 (M_w 4,000, M_n 3,000)。

五、發明說明 (75)

實例 36

(*t*-BuNB酯 / EtTD酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 300 毫升不銹鋼反應器加入甲苯 (80 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (3.9 克, 20 毫莫耳)、四環十二烯羧酸之乙酯 (4.64 克, 20 毫莫耳)、與 1-己烯 (0.088 毫升, 0.7 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙 (三環己基磷) - 亞苺基鈦二氯化物 (68 毫克, 0.042 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後氮 (750 psig) 加入反應器而且溫度在 175°C 維持 20 小時。

溶液藉過量 MeOH 之加入而沉澱, 並且藉過濾而收集及在真空下於 80°C 乾燥過夜。回收約 5 克 (59% 產率) 之聚合物 (M_w 30,000, M_n 20,000)。使用 NMR 法測定大於 99% 之共聚物被氫化。

實例 37

(*t*-BuNB酯 / EtTD酯之 65:35 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 300 毫升不銹鋼反應器加入甲苯 (160 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (10.1 克, 52 毫莫耳)、四環十二烯羧酸之乙酯 (6.5 克, 28 毫莫耳)、與 1-己烯 (0.176 毫升, 1.4 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙 (三環己基磷) - 亞苺基鈦二氯化物 (131 毫克, 0.160 毫升) 於 5 毫升甲苯之溶液。16 小時後加入乙基乙烯基醚 (0.060 毫升, 0.62 毫莫耳), 並且攪拌 1.5 小時。

五、發明說明 (76)

聚合物溶液通過矽膠管柱以去除 Ru。溶液加入過量 MeOH，並且藉過濾而收集及在真空下乾燥。回收 9.69 克 (58% 產率) 之聚合物 (Mw 42,000, Mn 31,000)。使用 DSC 法測定玻璃轉移溫度 (110°C)。

實例 38

在含氮之 100 毫升玻璃小瓶將 5.0 克得自實例 37 之聚合物溶於 THF (80 毫升)。溶液轉移至 300 毫升不銹鋼反應器。2.25 克之 5 重量% 鉍於鋁觸媒 (購自 Aldrich 公司) 加入反應器。反應器然後加熱至 175°C 並且以 800 psig 之氫加壓。溫度與壓力維持 9.5 小時。生成之聚合物溶液離心及分離無色溶液，而且聚合物在過量甲醇沉澱。NMR 法顯示大於 99% 之生成共聚物被氫化。

實例 39

(t-BuNB 酯 / EtTD 酯之 50:50 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒及含氮之 100 毫升玻璃小瓶加入甲苯 (80 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (3.9 克, 20 毫莫耳)、四環十二烯羧酸之乙酯 (4.64 克, 20 毫莫耳)、與 1-己烯 (0.088 毫升, 0.7 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入雙 (三環己基磷) - 亞苄基鈦二氯化物 (68 毫克, 0.084 毫莫耳) 於 5 毫升甲苯之溶液。2 小時後乙基乙烯基醚 (30 微升) 加入反應以防止進一步反應，而且混合物攪拌 1.5 小時。聚合物溶液通過矽膠管柱以去除 Ru 殘渣，而聚合物然後藉由沉澱於甲醇中而如清潔白色固體而回收。聚合物發現具有 46,600 之 Mw (Mn

五、發明說明 (77)

33,700)並且以 IR、NMR與 TGA法得到全部之特徵。

實例 40

在具有 300 毫升內部體積之不銹鋼熱壓器加入 2-甲基-4-戊酮酸酯 (99 克, 0.7 莫耳) 與新鮮裂解之環戊二烯 (46.4 克, 0.7 莫耳)。反應器冷卻及去除內容物。生成之官能化原冰片烯 ($\text{NB-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) 以真空蒸餾純化, 並且發現具有在 0.02 毫米汞為約 46-7°C 之沸點。此物質以 GC 法分析, 並且發現具有 98.4 至 99.3% (不同餾份) 之純度。高純度產物之隔離產率為約 33 克。

實例 41

(t-BuNB 酯 ($\text{NB-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) 之 40:60 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒之 100 毫升玻璃小瓶及在氮氣氣氛下加入甲苯 (50 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (2.7 克, 14 毫莫耳) 與得自實例 40 之酯

($\text{NB-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) (4.4 克, 21 毫莫耳)

。在周圍溫度在此攪拌溶液加入 (甲苯) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 於甲苯 (1 毫升) 之溶液, 而且生成之溶液加熱至 50°C, 並且持續攪拌 3 小時。聚合物沉澱於甲醇中並且過濾。生成之固體然後再溶於 THF, 過濾及再以甲醇沉澱及過濾。生成之白色固體聚合物乾燥並且發現重量為 2.66 克 (M_w 70,000; M_n 39,800), 上清液蒸發至乾而提供白色聚合物之進一步產量, 其乾燥稱重為 1.52 克 (M_w 60,650; M_n 31,000)。共聚物之總產率顯示 59% 之單體

五、發明說明(78)

轉化。共聚物之 IR、NMR 與 TGA 分析證實其組成物為兩種單體之隨機加成共聚物。

實例 42

(*t*-BuNB 酯 ($\text{NB}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) 之 40:60 共聚物)

在裝有磁性攪拌棒之 250 毫升玻璃小瓶及在氮氣氣氛下加入二氯乙烷 (200 毫升)、原冰片烯羧酸之三級丁酯 (7.76 克, 40 毫莫耳)、及得自實例 40 之酯 ($\text{NB}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$) (12.5 克, 60 毫莫耳) 及 2,6-二-三級丁基吡啶 (28.8 毫克, 0.26 毫莫耳)。在周圍溫度在此攪拌溶液加入由在二氯乙烷 (3 毫升) 混合烯丙鈣氯化物二聚體 (0.183 克, 0.5 毫莫耳) 與六氟錫酸銀 (當量) 並且過濾以去除氯化銀沉澱物而生成之觸媒溶液。生成之溶液加熱至 50°C 並且持續攪拌 16 小時。聚合物溶液以一氧化碳 (4 psi 壓力) 處理 48 小時以沉澱鈣殘渣, 經 0.45 μ 濾器過濾, 減小體積及以過量甲醇沉澱, 而提供 7.9 克之共聚物 (39% 轉化率), M_w 11,600, M_n 7,000。共聚物使用 IR、NMR 與 TGA 法得到全部之特徵。

實例 43

CO 與原冰片烯-5-三級丁酯之共聚

雙吡啶 (0.025 克, 0.16 毫莫耳) 之去氧甲醇溶液加入乙酸鈣 (II) (0.012 克, 0.053 毫莫耳) 溶於去氧甲醇。在此溶液加入對甲苯磺酸 (0.045 克, 0.27 毫莫耳) 溶

五、發明說明(79)

於去氧甲醇。生成之棕色溶液加入苯醌(1.72克, 1.59毫莫耳)之甲醇(去氧)溶液。其加入預熱至50°C之不銹鋼反應器。在反應器加入原冰片烯-5-三級丁酯(5.14克, 0.027毫莫耳)於100毫升之MeOH(以氫去氧)。反應器以一氧化碳加壓至600psig, 並且溫至65°C。4.5小時後, 一氧化碳排氣而且反應器冷卻。來自反應器之粉紅色溶液過濾以去除鈣殘渣並且蒸發。生成混合物溶於最少量之THF, 並且緩慢地倒入水: 甲醇之25:75混合物以沉澱聚合物。此步驟重複兩次。生成之白色聚合物過濾及在室溫於真空下乾燥。產率=2.9克。

實例43A

苯醌(0.43克, 0.40毫莫耳)、雙吡啶(0.0062克, 0.0040毫莫耳)、與Pd(MeCN)₂(對苯磺酸鹽)₂(0.0070克, 0.0013毫莫耳)之去氧、無水THF/甲醇(35毫升/15毫升)溶液加入500毫升不銹鋼反應器, 加溫至50°C。在反應器加入原冰片烯-5-三級丁酯(5.14克, 0.027毫莫耳)於100毫升之THF(去氧及乾燥)。反應器以一氧化碳加壓至600psig, 並且加溫至65°C。12.5小時後, 反應器加熱至90°C 1.5小時。然後一氧化碳排氣而且反應器冷卻。來自反應器之紫色溶液過濾以去除鈣殘渣並且蒸發。生成混合物溶於最少量之THF, 並且緩慢地倒入水: 甲醇之25:75混合物以沉澱聚合物。此步驟重複兩次。生成之白色聚合物過濾及在室溫於真空下乾燥。產率=2.9克。

五、發明說明 (80)

實例 44 至 50

環形烯烴基礎同元與共聚物在 193nm 之光學密度測量

光學密度為有效光阻劑之嚴格特徵，因為其決定全部膜厚之能量均勻度。典型、石印可用之聚合物主幹在光酸產生劑之加成前具有低於 0.2 吸收單位／微米之光學密度。(T. Neenan、E. Chandross、J. Komatani 與 O. Nalamasu 之 "苯乙烯基甲基磺醯胺：光阻劑樹脂之各種鹼性溶解成份" 第 199 頁，微電子技術，高等顯像及包裝用聚合物，ACS 研討會系列 614，編者：E. Reichmanis、C. Ober、S. MacDonald、T. Iwayanagai 與 T. Nishikubo，1995 年 4 月)。多經基苯乙烯，典型 248nm DUV 光阻劑之主要成份，在 193nm 具有 2.8 吸收單位／微米之光學密度，因此在此波長無法作為光阻劑主幹。

製備樣品溶液

以上實例中所述各種聚合物之樣品 ($.016 \pm .001$ 克之聚合物) 稱重及溶於 4 毫升之氯仿。聚合物之溶液藉吸管去除，並且在透明均勻石英片上鑄成薄膜。膜乾燥過夜。石英片生成之圓形膜在 70°C 於烤箱在氮氣沖洗下進一步乾燥 10 分鐘。

使用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/IR 光譜光度計以 120nm/分鐘之掃描速度得到膜之 UV 光譜。光譜範圍設於 300nm 至 180nm。藉由測量膜在 193nm 之吸收度及對膜厚標準化，測量膜在 193nm 之光學密度。結果敘述於下表：

五、發明說明 (81)

實例	聚 合 物	吸 收 度 193nm (A)	膜 厚 (微米)	在 193nm 標準 化之吸收度 (A/微米)
44	乙酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯 / 原冰片烯之三級丁酯之 50/50 共聚物 (實例 21 之聚合物)	1.0173	25.39	0.0400
45	碳酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙酯 / 原冰片烯之三級丁酯之 50/50 共聚物 (實例 22 之聚合物)	0.1799	30.47	0.0059
46	碳酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲基丁酯 / 原冰片烯之三級丁酯之 50/50 共聚物 (實例 23 之聚合物)	0.2808	33.01	0.0085
47	順丁烯二酸酐 / 原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 24 之聚合物)	1.1413	38.09	0.0299
48	乙酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯 / 順 丁烯二酸酐 / 原冰片烯之三級丁酯之 三聚物 (實例 25 之聚合物)	0.8433	17.78	0.04743
49	原冰片烯之三級丁酯 / 四環十二烯之乙酯之 50/50 共聚物 (實例 29 之聚合物)	0.4693	33.01	0.0142
50	原冰片烯之三級丁酯 / 四環十二烯之乙酯之 50/50 共聚物 (實例 30 之聚合物)	0.4146	35.55	0.0117

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (82)

光阻劑溶液之製備、暴露與顯影：

以上實例得到之聚合物以 15 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)，對其以對聚合物為 5 或 10 w/w% 加入實例中所述之鎘鹽。

溶液經 0.2μ Telfon® 濾器過濾。藉旋塗於六甲基二矽氮烷 (HMDS) 塗底矽晶圓上而由各溶液形成光阻劑。塗膜在 95°C 烘烤 1 分鐘。膜然後經石英罩暴露於來自 Karl Suss MJB3 UV 250 儀器之 230 至 250nm 間之波長之 UV 輻射。暴露之膜加熱至 125°C 至 150°C 1 分鐘。暴露及加熱之膜然後在水性鹼性顯影以提供高解析度正色調影像，而在未暴露區域無膜厚之損失。

藉由在非極性溶劑中顯影系統容易地變成負型作業的。這些物質可藉由加入少量之感光劑，如 α -萘、二苯并蒽、或 9-氧二苯并硫呋喃，而對較長波長 (365nm) 感光，或在已觀察到 (如上所示) 這些物質在 193nm 具有非常低之光學密度時對較短波長 (196nm) 感光。

實例 51

乙酸雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2-甲酯 / 原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 21 之聚合物) (數量平均分子量 21,000) 以 10 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)。三苯基鎘六氟砷酸鹽以對聚合物為 10 w/w% 之負載加入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon® 濾器過濾，而且過濾之溶液以 500rpm 30 秒繼而 2000rpm 25 秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 0.7μ 厚

五、發明說明(83)

之層。膜在熱板上於95℃烘烤1分鐘，然後以50mJ/平方公分之劑量經石英罩暴露於UV輻射(240nm)。在125℃之後烘烤1分鐘後，藉由在水性鹼性顯影60秒得到高解析度正像。

實例52

乙酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯/原冰片烯之三級丁酯之共聚物(實例21之聚合物)(數量平均分子量21,000)以10 w/v%之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。二芳基碘六氟鎂酸鹽(Sartomer 1012)以對聚合物為10 w/w%之負載加入。光阻劑膜經0.2μ Telfon®濾器過濾，而且過濾之溶液以500rpm 30秒繼而2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成0.7μ厚之層。膜在熱板上於95℃烘烤1分鐘，然後以50mJ/平方公分之劑量經石英罩暴露於UV輻射(240nm)。在125℃之後烘烤1分鐘後，藉由在水性鹼性顯影60秒得到高解析度正像。

實例53

乙酸雙環[2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯/原冰片烯之三級丁酯之共聚物(實例21之聚合物)(數量平均分子量21,000)以10 w/v%之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。二芳基碘六氟鎂酸鹽(Sartomer 1012)以對聚合物為10 w/w%之負載加入。光阻劑膜經0.2μ Telfon®濾器過濾，而且過濾之溶液以500rpm 30秒繼而2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其

五、發明說明 (84)

生成 0.7μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘，然後以 $100\text{mJ}/\text{平方公分}$ 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 125°C 之後烘烤 1 分鐘後，藉由在水性鹼性顯影 60 秒得到高解析度正像。

實例 54

乙酸雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2-甲酯 / 原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 21 之聚合物) (數量平均分子量 21,000) 以 10 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)。三苯基銻六氟磷酸鹽以對聚合物為 10 w/w% 之負載加入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon[®] 濾器過濾，而且過濾之溶液以 500rpm 30 秒繼而 2000rpm 25 秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 0.7μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘，然後以 $10\text{mJ}/\text{平方公分}$ 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 125°C 之後烘烤 1 分鐘後，藉由在水性鹼性顯影 60 秒得到高解析度正像。

實例 55

乙酸雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2-甲酯 / 原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 21 之聚合物) (數量平均分子量 21,000) 以 10 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)。三苯基銻六氟磷酸鹽以對聚合物為 10 w/w% 之負載加入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon[®] 濾器過濾，而且過濾之溶液以 500rpm 30 秒繼而 2000rpm 25 秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 0.7μ 厚

五、發明說明(85)

之層。膜在熱板上於95℃烘烤1分鐘，然後以30mJ/平方公分之劑量經石英罩暴露於UV輻射(240nm)。在125℃之後烘烤1分鐘後，藉由在水性鹼性顯影60秒得到高解析度正像。

實例 56

經自由基團聚合而得之順丁烯二酸酐/原冰片烯之三級丁酯之共聚物(實例24之聚合物)(數量平均分子量4,000)以15 w/v%之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。三芳基銻六氟砷酸鹽(Sartomer CD 1010, 於丙烯酸酯之50%溶液)以對聚合物為5 w/w%之負載加入。光阻劑膜經0.2μ Telfon®濾器過濾，而且過濾之溶液以500rpm 30秒繼而2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成0.6μ厚之層。膜在熱板上於95℃烘烤1分鐘，然後以30 mJ/平方公分之劑量經石英罩暴露於UV輻射(240nm)。在125℃之後烘烤1分鐘後，藉由在水性鹼性顯影60秒得到高解析度正像。

實例 57

經自由基團聚合而得之順丁烯二酸酐/原冰片烯之三級丁酯之共聚物(實例24之聚合物)(數量平均分子量4,000)以15 w/v%之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。三芳基銻六氟砷酸鹽(Sartomer CD 1010, 於丙烯酸酯之50%溶液)以對聚合物為5 w/w%之負載加入。光阻劑膜經0.2μ Telfon®濾器過濾，而且過濾之

五、發明說明 (86)

溶液以 500rpm 30秒繼而 2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 0.6μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘，然後以 $30\text{mJ}/\text{平方公分}$ 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 95°C 之後烘烤 1 分鐘後，藉由在水性鹼性顯影 60秒得到高解析度正像。

實例 58

經自由基團聚合而得之順丁烯二酸酐／乙酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲酯／原冰片烯之三級丁酯之三聚物 (實例 24 之聚合物) (數量平均分子量 3000) 以 10w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)。二芳基碘六氟鎘酸鹽 (Sartomer 1012) 以對聚合物為 10 w/w% 之負載加入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon[®] 濾器過濾，而且過濾之溶液以 500rpm 30秒繼而 2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 0.5μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘，然後以 $50\text{mJ}/\text{平方公分}$ 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 125°C 之後烘烤 1 分鐘後，藉由在水性鹼性顯影 60秒得到高解析度正像。

實例 59

碳酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙酯／原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 22 之聚合物) (數量平均分子量 22,000) 以 15 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)。三芳基鎘六氟鎘酸鹽 (Sartomer CD 1010, 於丙烯酸酯之 50% 溶液) 以對聚合物為 5 w/w% 之負載加

五、發明說明(87)

入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon® 濾器過濾，而且過濾之溶液以 500rpm 30秒繼而 2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 1.1μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘，然後以 30 mJ/平方公分 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 95°C 之後烘烤 1 分鐘後，藉由在水性鹼性顯影 60秒得到高解析度正像。

實例 60

碳酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲基乙酯 / 原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 22 之聚合物) (數量平均分子量 22,000) 以 15 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)。三芳基銻六氟磷酸鹽 (Sartomer CD 1010, 於丙烯碳酸酯之 50% 溶液) 以對聚合物為 5 w/w% 之負載加入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon® 濾器過濾，而且過濾之溶液以 500rpm 30秒繼而 2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 1.1μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘，然後以 15 mJ/平方公分 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 95°C 之後烘烤 1 分鐘後，藉由在水性鹼性顯影 60秒得到高解析度正像。

實例 61

碳酸雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2-甲基丁酯 / 原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 23 之聚合物) (數量平均分子量 22,000) 以 15 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯

五、發明說明 (88)

(PGMEA)。三芳基銻六氟磷酸鹽 (Sartomer CD 1010, 於丙烯酸酯之 50% 溶液) 以對聚合物為 5 w/w% 之負載加入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon® 濾器過濾, 而且過濾之溶液以 500rpm 30秒繼而 2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 1.0μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘, 然後以 $30\text{ mJ}/\text{平方公分}$ 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 125°C 之後烘烤 0.5 分鐘後, 藉由在水性鹼性顯影 60 秒得到高解析度正像。

實例 6.2

碳酸雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2-甲基丁酯 / 原冰片烯之三級丁酯之共聚物 (實例 23 之聚合物) (數量平均分子量 22,000) 以 15 w/v% 之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA)。三芳基銻六氟磷酸鹽 (Sartomer CD 1010, 於丙烯酸酯之 50% 溶液) 以對聚合物為 5 w/w% 之負載加入。光阻劑膜經 0.2μ Telfon® 濾器過濾, 而且過濾之溶液以 500rpm 30秒繼而 2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成 1.0μ 厚之層。膜在熱板上於 95°C 烘烤 1 分鐘, 然後以 $30\text{ mJ}/\text{平方公分}$ 之劑量經石英罩暴露於 UV 輻射 (240nm)。在 150°C 之後烘烤 0.5 分鐘後, 藉由在水性鹼性顯影 60 秒得到高解析度正像。

實例 6.3

經環開放置換聚合而得之四環癸烯之乙酯 / 原冰片烯

五、發明說明(89)

之三級丁酯之35/65莫耳%氫化共聚物(實例37之聚合物)(數量平均分子量23,000)以15 w/v%之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。三芳基銻六氟砷酸鹽(Sartomer CD 1010, 於丙烯酸碘酸酯之50%溶液)以對聚合物為5 w/w%之負載加入。光阻劑膜經0.2 μ Telfon® 濾器過濾, 而且過濾之溶液以500rpm 30秒繼而2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成1.1 μ 厚之層。膜在熱板上於95°C烘烤1分鐘, 然後以30 mJ/平方公分之劑量經石英罩暴露於UV輻射(240nm)。在125°C之後烘烤1.0分鐘後, 藉由在水性鹼性顯影30秒得到高解析度正像。

實例64

經環開放置換聚合而得之四環癸烯之乙酯/原冰片烯之三級丁酯之50/50莫耳%非氫化共聚物(實例39之聚合物)(數量平均分子量34,000)以15w/v%之固體溶於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。三芳基銻六氟砷酸鹽(Sartomer CD 1010, 於丙烯酸碘酸酯之50%溶液)以對聚合物為5 w/w%之負載加入。光阻劑膜經0.2 μ Telfon® 濾器過濾, 而且過濾之溶液以500rpm 30秒繼而2000rpm 25秒而由溶液旋塗於六甲基二矽氮烷塗底矽晶圓上。其生成1.25 μ 厚之層。膜在熱板上於95°C烘烤1分鐘, 然後以50mJ/平方公分之劑量經石英罩暴露於UV輻射(240nm)。在150°C之後烘烤30秒後, 藉由在水性鹼性顯影60秒得到高解析度正像。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 由具有酸不穩定側鏈基之多環聚合物組成之光阻劑組成物)

本發明關於一種輻射敏感性光阻劑組成物，其包括光酸引發劑與包含含側鏈酸不穩定基之重複單元之多環聚合物。當暴露於顯像輻射來源時，光酸引發劑產生酸，其離開側鏈酸不穩定基，造成聚合物之極性改變。聚合物暴露於顯像輻射之區域可溶於鹼水溶液。

英文發明摘要(發明之名稱：Photoresist compositions comprising polycyclic polymers with acid labile pendant groups)

The present invention relates to a radiation sensitive photoresist composition comprising a photoacid initiator and a polycyclic polymer comprising repeating units that contain pendant acid labile groups. Upon exposure to an imaging radiation source the photoacid initiator generates an acid which cleaves the pendant acid labile groups effecting a polarity change in the polymer. The polymer is rendered soluble in an aqueous base in the areas exposed to the imaging source.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

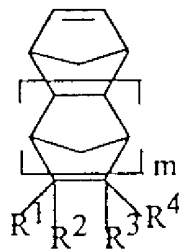
訂

線

六、申請專利範圍

第 86104163 號「由具有酸不穩定側鏈基之多環聚合物組成之光阻劑組成物」專利案
(90 年 1 月修正)

1. 一種光阻劑組成物，其係包括光酸引發劑、視情況選自膽烷酸三級丁酯之溶解抑制劑以及包括不含得自順丁烯二醯亞胺的重複單元在內之多環重複單元的聚合物，其中至少有一部分之多環重複單元，係含有側鏈酸不穩定基。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚合物由經一或更多酸不穩定基取代多環單體，視情況組合選自包括經中性基取代多環單體、經羧酸基取代多環單體、經烷基取代多環單體、及其混合物之單體而予以聚合，其中該酸不穩定基單體由以下結構表示：

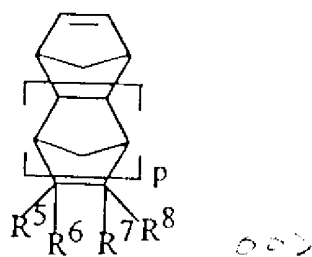


其中 R^1 至 R^4 分別表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n - C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n - OR$ 、 $-(CH_2)_n - OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n - OC(O)OR$ 、或 $-(CH_2)_n - C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基

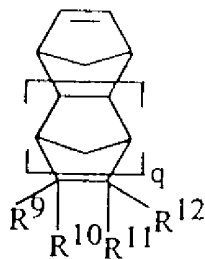
$-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ， R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及 m 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數，及 R^* 表示可藉選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫呋喃基、3-氧基環己基、甲氧基戊酸乳基、二環

六、申請專利範圍

丙基甲基、與二甲基環丙基甲基基之光酸引發劑分離之部份， R^{**} 分別表示 R 與 R^* ；其中該經中性基取代單體由以下結構表示：

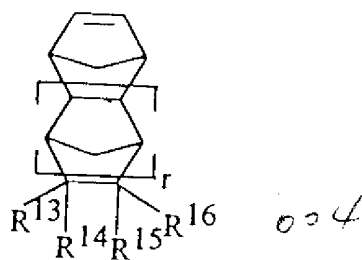


其中 R^5 至 R^8 分別表示選自： $-(CH_2)_n C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR'')$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR'')$ 基之中性取代基，其中 R 表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基， R'' 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環脂、環酮、與環醚，但是在 R'' 為氫時，其餘之 R^5 至 R^8 基至少之一含其中 R'' 為 (C_1 至 C_{10}) 烷基之取代基， p 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數；其中該含羧酸單體由以下結構表示：



六、申請專利範圍

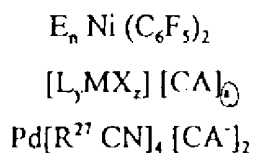
其中 R^9 至 R^{12} 分別表示氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及選自式 $-(CH_2)_n C(=O)OH$ 表示之羧基取代基，但是 R^9 至 R^{12} 至少之一為羧基取代基， q 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數；及其中該經烷基取代單體由以下之結構表示：



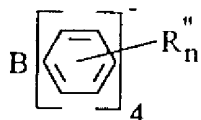
其中 R^{13} 至 R^{16} 分別表示氫或線形或分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，但是 R^{13} 至 R^{16} 至少之一為 (C_1 至 C_{10}) 烷基，及 r 為 0 至 5 之整數。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該單體藉環開放聚合而製備，以得到環開放聚合物。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該環開放聚合物被氫化。
5. 根據申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該單體藉自由基團聚合而聚合。
6. 根據申請專利範圍第 2 項之組成物，其中該單體在觸媒之存在下聚合，其選自單成份或多成份觸媒系統，其各包含第 VIII 族金屬離子來源，其中該單成份觸媒由下式表示：

六、申請專利範圍



其中在上式中，E表示中性2個電子予體配位基，n為1或2；L表示含1、2、或3個 π -鍵之配位基；M表示鈮或鎳；X表示含1個 σ -鍵及0至3個 π -鍵之配位基；y為0、1、或2及z為0或1，而且其中y與z不可同時均為0，及在z為0時a為2而且在z為1時a為1； R^{27} 分別表示線形或分枝(C_1 至 C_{10})烷基；及CA為選自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $AlF_3 O_3 SCF_3^-$ 、 SbF_6^- 、 $SbF_5 SO_3 F^-$ 、 AsF_6^- 、全氟乙酸鹽($CF_3 CO_2^-$)、全氟丙酸鹽($C_2 F_5 CO_2^-$)、全氟丁酸鹽($CF_3 CF_2 CF_2 CO_2^-$)、過氧酸鹽($ClO_4^- \cdot H_2 O$)、對-甲苯-磺酸鹽($p-CH_3 C_6 H_4 SO_3^-$)、及下式表示之四苯基硼酸鹽之相對離子：



其中 R'' 分別表示氫、氟與三氟甲基及n為1至5；及其中該多成份觸媒包含：

- (a)第VIII族金屬離子來源組合一或兩者；
- (b)有機金屬輔助觸媒化合物；
- (c)第三成份，其選自路易士酸、強布忍斯特酸、鹵化化合物、選自脂族與環脂族二烯烴之電子予體化

六、申請專利範圍

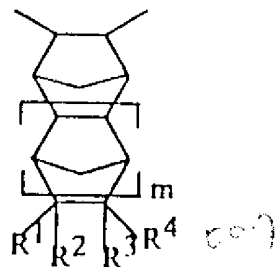
合物、及其混合物，

其中該有機金屬化合物選自有機鋁化合物、二烷基鋅化合物、二烷基鎂、烷基鋰、及其混合物，其中 E 選自包括甲苯、苯、萊、THE 與二噁烷。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之組成物，其中該路易士酸選自 BF_3 、乙醚化物、 TiCl_4 、 SbF_5 、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、與三(全氟苯基)硼，該強布忍斯特酸選自 HSbF_6 、 HPF_6 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ 、 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、與對甲苯磺酸；及該鹵化化合物選自六氟丙酮、六氟丙酮、3-丁烯酸-2,2,3,4,4-五氟丁酯、六氟麝胺酸、六氟異丙醇與氯冉；其中該電子予體化合物選自脂族與環脂族二烯烴、磷與亞磷酸鹽，及其混合物。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中觸媒選自(甲苯)雙(全氟苯基)鎳、(苯)雙(全氟苯基)鎳、(某)雙(全氟苯基)鎳、雙(四氫呋喃)雙(全氟苯基)鎳、與雙(二噁烷)雙(全氟苯基)鎳。

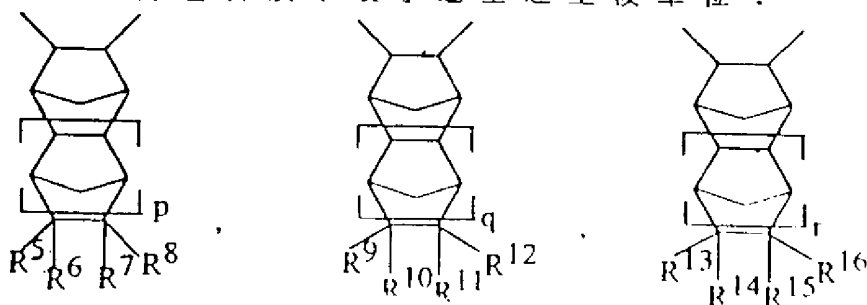
9. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚合物包含選自以下結構之重複單位：



六、申請專利範圍

其中 R^1 至 R^4 分別表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n -OR$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR$ 、或 $-(CH_2)_n -C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ， R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基， m 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數，及 R^* 表示可藉選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-氧基環己醯基、甲羥戊酸乳醯基、二環丙基甲基、與二甲基環丙基甲基基之光酸引發劑分離之部份， R^{**} 分別表示 R 與 R^* 。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之組成物，其中該聚合物進一步包含選自以下表示之基之重複單位：

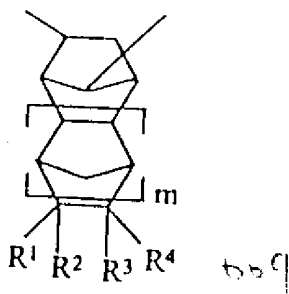


其中 R^5 至 R^8 分別表示選自： $-(CH_2)_n C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR'')$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR'')_2$ 基之中性取代基，其中 R 表示選自氫或線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基， R'' 表

六、申請專利範圍

示氫或線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環脂、環酮、與環醚，但是在 R'' 為氫時，其餘之 R^5 至 R^8 基至少之一含其中 R'' 為 (C_1 至 C_{10}) 烷基之取代基， p 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數； R^9 至 R^{12} 分別表示氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及選自式 $-(CH_2)_n C(=O)OH$ 表示之羧基取代基，但是 R^9 至 R^{12} 至少之一為羧基取代基， q 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數；及 R^{13} 至 R^{16} 分別表示氫或線形或分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，但是 R^{13} 至 R^{16} 至少之一為 (C_1 至 C_{10}) 烷基，及 r 為 0 至 5 之整數。

11. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該單體在觸媒之存在下聚合，其選自(甲苯)雙(全氟苯基)鎳、(苯)雙(全氟苯基)鎳、雙(四氫呋喃)雙(全氟苯基)鎳、與雙(二噁烷)雙(全氟苯基)鎳。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚合物包含選自以下結構之重複單位：

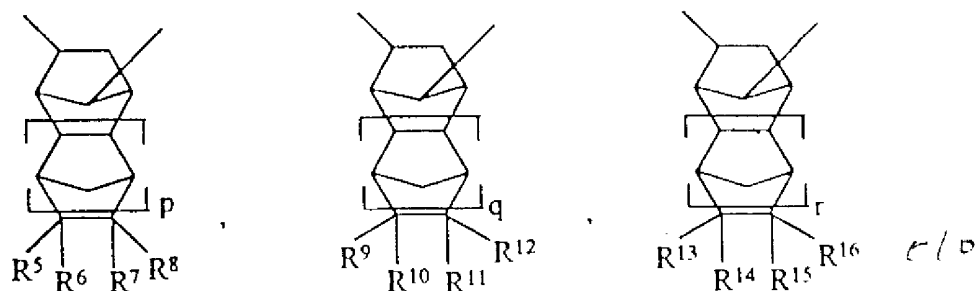


其中 R^1 至 R^4 分別表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至

六、申請專利範圍

C_{10}) 烷基、及 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n -OR$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ， R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、 m 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數，及 R^* 表示可藉選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-氧基環己醯基、甲羥戊酸乳醯基、二環丙基甲基、與二甲基環丙基甲基基之光酸引發劑分離之部份， R^{**} 分別表示 R 與 R^* 。

13. 根據申請專利範圍第12項之組成物，其中該聚合物進一步包含選自以下表示之基之重複單位：



其中 R^5 至 R^8 分別表示選自 $-(CH_2)_n C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR'')$ 、及

六、申請專利範圍

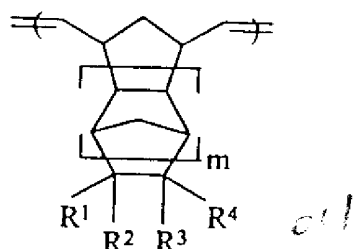
$-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(OR''))_2$ 基之中性取代基，其中 R 表示選自氫或線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基， R'' 表示氫或線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環脂、環酮、與環醚，但是在 R'' 為氫時，其餘之 R^5 至 R^8 基至少之一含其中 R'' 為 (C_1 至 C_{10}) 烷基之取代基，p 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數； R^9 至 R^{12} 分別表示氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及選自式 $-(CH_2)_n C(OR')_2$ 表示之羧基取代基，但是 R^9 至 R^{12} 至少之一為羧基取代基，q 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數；及 R^{13} 至 R^{16} 分別表示氫或線形或分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，但是 R^{13} 至 R^{16} 至少之一為 (C_1 至 C_{10}) 烷基，及 r 為 0 至 5 之整數。

14. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚合物

在其至少一個終端具有側鏈全氟苯基。

15. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚合物

包含選自以下結構之重複單位：

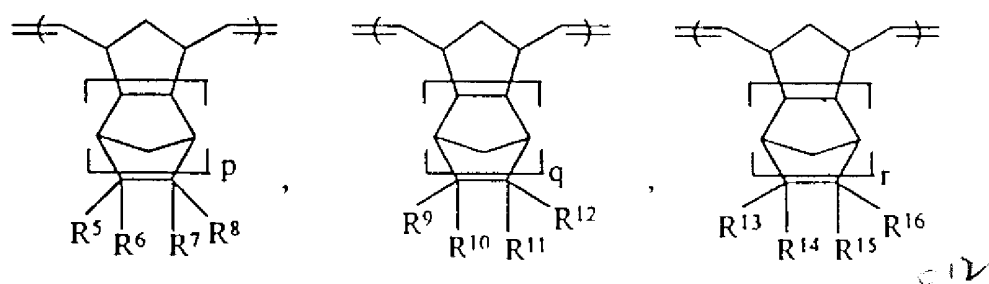


其中 R^1 至 R^4 分別表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至

六、申請專利範圍

C_{10}) 烷基、及 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)OR$ 、
 $-(CH_2)_n -OR$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R$ 、
 $-(CH_2)_n -OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R$ 、
 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及
 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是
 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ，
 R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、 m 為 0 至
5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數，及 R^* 表示可藉選
自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-
三烷癸基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-氧基環己
醯基、甲羥戊酸乳醯基、二環丙基甲基、與二甲基環
丙基甲基之光酸引發劑分離之部份， R^{**} 分別表示 R 與
 R^* 。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之組成物，其中該聚合物
進一步包含選自以下表示之基之重複單位：

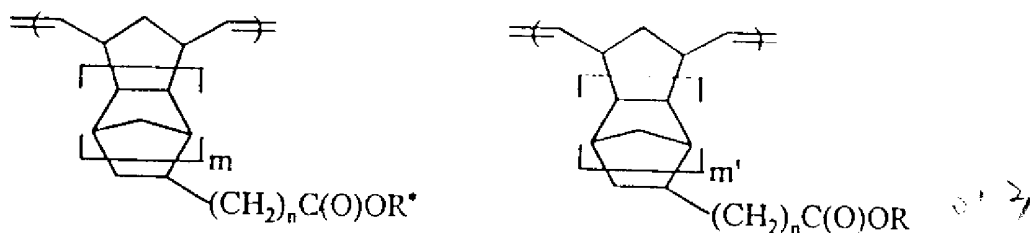


其中 R^5 至 R^8 分別表示選自 $-(CH_2)_n -C(O)OR''$ 、
 $-(CH_2)_n -OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、
 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R''$ 、
 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR'')$ 、及

六、申請專利範圍

$-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR'')_2$ 基之中性取代基，其中 R 表示選自氫或線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基， R'' 表示氫或線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環脂、環酮、與環醚，但是在 R'' 為氫時，其餘之 R^5 至 R^6 基至少之一含其中 R'' 為 (C_1 至 C_{10}) 烷基之取代基，p 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數； R^9 至 R^{12} 分別表示氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及選自式 $-(CH_2)_n C(O)OH$ 表示之羧基取代基，但是 R^9 至 R^{12} 至少之一為羧基取代基，q 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數；及 R^{13} 至 R^{16} 分別表示氫或線形或分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，但是 R^{13} 至 R^{16} 至少之一為 (C_1 至 C_{10}) 烷基，及 r 為 0 至 5 之整數。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該聚合物包含以下結構表示之重複單位：



R 表示氫或線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、■ 與 ■' 分別表示為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數， R^* 表示可精選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-氧基環己基、甲羧戊酸乳基、二環丙基甲基、

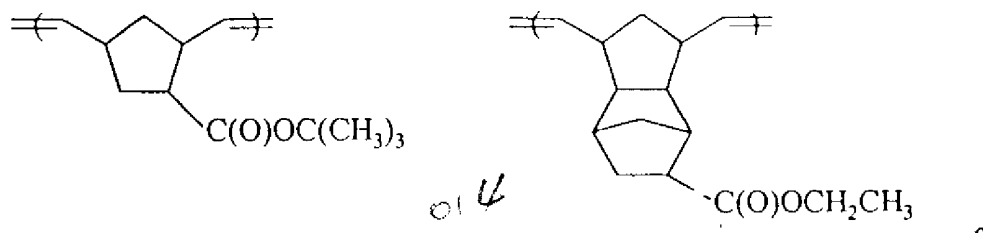
六、申請專利範圍

與二甲基環丙基甲基基之光酸引發劑分離之部份。

18. 根據申請專利範圍第17項之組成物，其中 m 為 0，

m' 為 1，及 n 為 0。

19. 根據申請專利範圍第18項之組成物，其中該聚合物包含以下表示之重複單位：



20. 根據申請專利範圍第 15、16、17、18 或 19 項之組成物，其中在該聚合物主幹之未飽和以超過 90% 氫化。

21. 根據申請專利範圍第20項之組成物，其中在該聚合物主幹之未飽和以超過 95% 氫化。

22. 根據申請專利範圍第21項之組成物，其中在該聚合物主幹之未飽和本質上 100% 氫化。

23. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中在該聚合物含 5 至 100 莫耳 % 之含該酸不穩定基之重複單位。

24. 根據申請專利範圍第23項之組成物，其中該聚合物含 20 至 90 莫耳 % 之含該酸不穩定基之重複單位。

25. 根據申請專利範圍第24項之組成物，其中該聚合物含 30 至 70 莫耳 % 之含該酸不穩定基之重複單位。

26. 根據申請專利範圍第22項之組成物，其中該聚合物

六、申請專利範圍

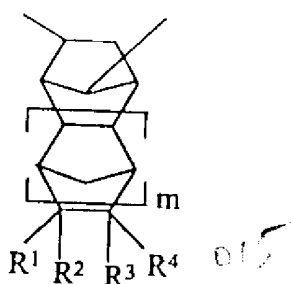
含 5 至 100 莫耳 % 之含該酸不穩定基之重複單位。

27. 一種聚合物組成物，其包括由相鄰多環單體單位組成之聚合物，其以 2,7-重複單位鏈結而鍵聯在一起，至少一些該多環單位具有懸垂之羧酸三級丁酯。

28. 根據申請專利範圍第 27 項之組成物，其包含 5-原冰片烯羧酸之三級丁酯之重複單位。

29. 根據申請專利範圍第 27 項之組成物，其包含 5-原冰片烯羧酸之三級丁酯與 5-原冰片烯羧酸之線形 (C_1 至 C_5) 烷酯之重複單位。

30. 一種聚合物組成物，其包含具有以下表示之重複單位之聚合物：

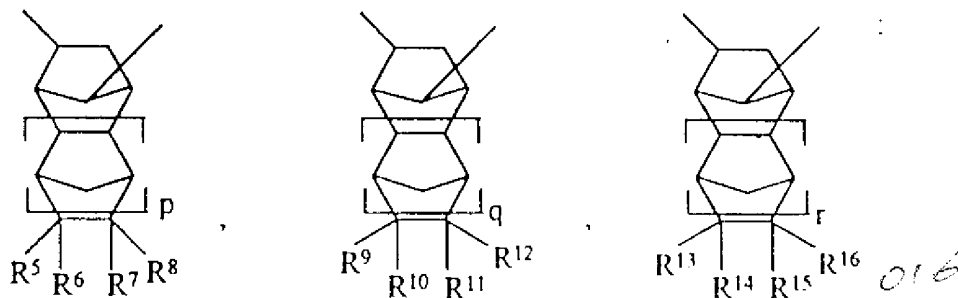


其中 R^1 至 R^4 分別表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n - C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n - OR$ 、 $-(CH_2)_n - OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n - OC(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n - C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ， R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、 m 為 0 至

六、申請專利範圍

5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數，及 R^* 表示可藉選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫嘧喃基、3-氧基環己基、甲羧戊酸乳基、二環丙基甲基、與二甲基環丙基甲基之光酸引發劑分離之部份， R^{**} 分別表示 R 與 R^* 。

31. 根據申請專利範圍第 30 項之組成物，其中該聚合物進一步包含選自以下表示之基之重複單位：

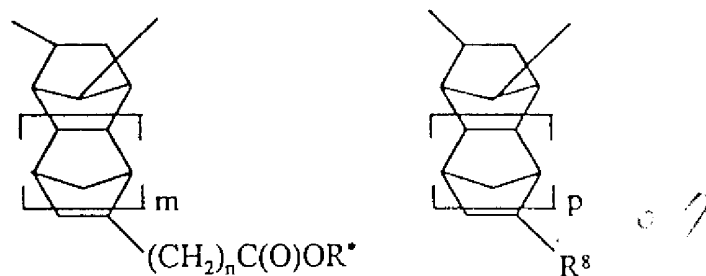


其中 R^5 至 R^8 分別表示選自 $-(CH_2)_n C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR'')$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR'')_2$ 基之中性取代基，其中 R 表示選自氫或線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基， R'' 表示氫或線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環脂、環酮、與環醚，但是在 R'' 為氫時，其餘之 R^5 至 R^8 基至少之一含其中 R'' 為 (C_1 至 C_{10}) 烷基之取代基， p 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數； R^9 至 R^{12} 分別表示氫、線性與分枝 (C_1

六、申請專利範圍

至 C_{10}) 烷基、及選自式 $-(CH_2)_n C(O)OH$ 表示之羧基取代基，但是 R^9 至 R^{12} 至少之一為羧基取代基， q 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數；及 R^{13} 至 R^{16} 分別表示氫或線形或分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，但是 R^{13} 至 R^{16} 至少之一為 (C_1 至 C_{10}) 烷基，及 r 為 0 至 5 之整數。

32. 根據申請專利範圍第 31 項之聚合物組成物，其包含具有以下結構之重複單位：

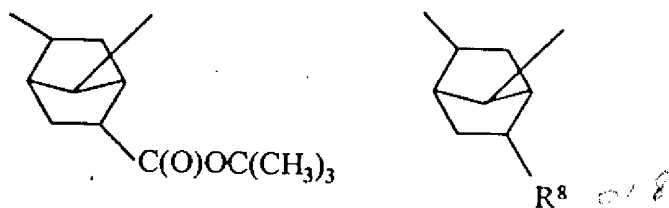


其中 m 與 p 分別表示 0 或 1， R^* 表示可藉選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫呋喃基、3-氧基環己基、甲羧戊酸乳基、二環丙基甲基、與二甲基環丙基甲基基之光酸引發劑分離之部份，及 R^9 表示

$-(CH_2)_n-C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n-OC(O)R''$ 、
 $-(CH_2)_n-OC(O)OR''$ 基，其中 n 分別為 0 至 5， R'' 表示氫或線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環脂、環酮、與環醚。

33. 根據申請專利範圍第 32 項之聚合物組成物，其包含具有以下結構之重複單位：

六、申請專利範圍

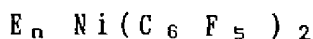


其中 R^8 表示 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C(O)OR}''$ 、
 $-(\text{CH}_2)_n-\text{OC(O)R}''$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{OC(O)OR}''$ 基， n 為
 0 至 5，及 R'' 表示氫或線形 (C_1 至 C_{10}) 烷基。

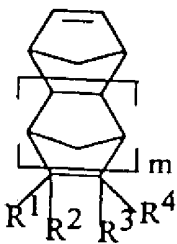
34. 根據申請專利範圍第 33 項之聚合物組成物，其中 R^8 係
 $\text{C(O)OR}''$ ， R'' 選自包括甲基、乙基、丙基、丁基與戊
 基。

35. 根據申請專利範圍第 27、28、29、30、32、33 或
 34 項之聚合物組成物，其中該聚合物在其至少一個終端
 具有側鏈全氟苯基。

36. 一種聚合物，其藉由在具有下式之單成份觸媒之存
 在下，由包含多環單體與溶劑之單體組成物的聚合而
 予以製備：



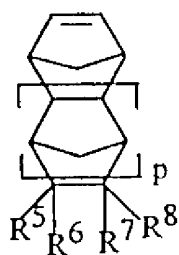
，其中 E 為中性 2 個電子予體配位基及 n 為 1 或 2，
 且其中該多環單體選自具有下式之單體：



六、申請專利範圍

其中 R^1 至 R^4 分別表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n -OR$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR$ 、或 $-(CH_2)_n -C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ， R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基， m 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數，及 R^* 表示可藉選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-氧基環己基、甲羧戊酸乳基、二環丙基甲基、與二甲基環丙基甲基基之光酸引發劑分離之部份， R^{**} 分別表示 R 與 R^* 。

37. 根據申請專利範圍第 36 項之聚合物，其中該單體組成物進一步包含下式之多環單體：



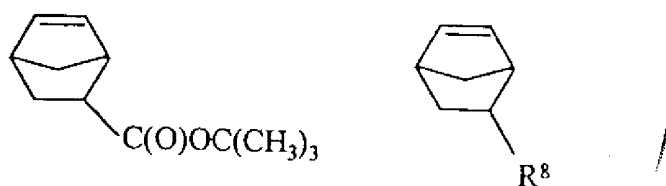
其中 R^5 至 R^8 分別表示選自 $-(CH_2)_n -C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -C(O)R''$ 、

六、申請專利範圍

$-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR'')$ 、及

$-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR'')_2$ 基之中性取代基，其中 R 表示選自氫或線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基，R'' 表示氫或線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、單環與多環 (C_4 至 C_{20}) 環脂族部份、環脂、環酮、與環醚，但是在 R'' 為氫時，其餘之 R^5 至 R^8 基至少之一含其中 R'' 為 (C_1 至 C_{10}) 烷基之取代基，p 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數。

38. 根據申請專利範圍第 37 項之聚合物，其中該單體組成物包含下式之單體：



其中 R^8 表示 $-(CH_2)_n -C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_n -OC(O)OR''$ 基，n 為 0 至 5，及 R'' 表示氫或線形 (C_1 至 C_{10}) 烷基。

39. 根據申請專利範圍第 36 項之聚合物，其包含 2,7-鍵聯多環重複單位。

40. 根據申請專利範圍第 36 項之聚合物，其中該聚合物在其至少一個終端具有側鏈全氟苯基。

41. 根據申請專利範圍第 36 項之聚合物，其中 n 為 1 及該觸媒組成物之配位基 E 選自包括苯、茛、與甲苯。

六、申請專利範圍

42. 根據申請專利範圍第36項之聚合物，其中 n 為 2 及該觸媒組成物之配位基 E 選自包括 THF、二噁烷、與二乙醚。
43. 一種光阻劑組成物，其包含光酸引發劑、視情況之溶解抑制劑、及聚合物，該聚合物包括由相鄰多環單體單位組成之聚合物鏈，其以 2,7-重複單位鏈結而鏈聯在一起，至少一些該多環單位具有懸垂之羧酸三級丁酯或其共聚物。
44. 根據申請專利範圍第43項之光阻劑組成物，其中該聚合物包含 5-原冰片烯羧酸之三級丁酯與 5-原冰片烯羧酸之線形 (C_1 至 C_5) 烷酯之重複單位。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

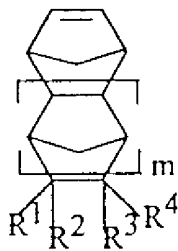
訂

線

六、申請專利範圍

第 86104163 號「由具有酸不穩定側鏈基之多環聚合物組成之光阻劑組成物」專利案 (90 年 1 月修正)

1. 一種光阻劑組成物，其係包括光酸引發劑、視情況選自膽烷酸三級丁酯之溶解抑制劑以及包括不含得自順丁烯二醯亞胺的重複單元在內之多環重複單元的聚合物，其中至少有一部分之多環重複單元，係含有側鏈酸不穩定基。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚合物由經一或更多酸不穩定基取代多環單體，視情況組合選自包括經中性基取代多環單體、經羧酸基取代多環單體、經烷基取代多環單體、及其混合物之單體而予以聚合，其中該酸不穩定基單體由以下結構表示：



其中 R^1 至 R^4 分別表示選自氫、線性與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ 、 $-(CH_2)_n - C(O)OR$ 、 $-(CH_2)_n - OR$ 、 $-(CH_2)_n - OC(O)R$ 、 $-(CH_2)_n - OC(O)OR$ 、或 $-(CH_2)_n - C(O)R$ 、 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ 、及 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 基之取代基，但是 R^1 至 R^4 至少一個選自酸不穩定基 $-(CH_2)_n C(O)OR^*$ ， R 表示氫、線形與分枝 (C_1 至 C_{10}) 烷基、及 m 為 0 至 5 之整數，及 n 為 0 至 10 之整數，及 R^* 表示可藉選自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、原冰片基、2-甲基-2-三烷癸基、四氫呋喃基、四氫呋喃醯基、3-氧基環己醯基、甲羥戊酸乳醯基、二環