



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202307569 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：111109429

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl. : G03F7/028 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2021/04/06 日本

2021-064980

(71)申請人：日商日油股份有限公司 (日本) NOF CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：山田彩花 YAMADA, AYAKA (JP) ; 河野瑞貴 KAWANO, MIZUKI (JP) ; 長澤敦
NAGASAWA, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 41 頁

(54)名稱

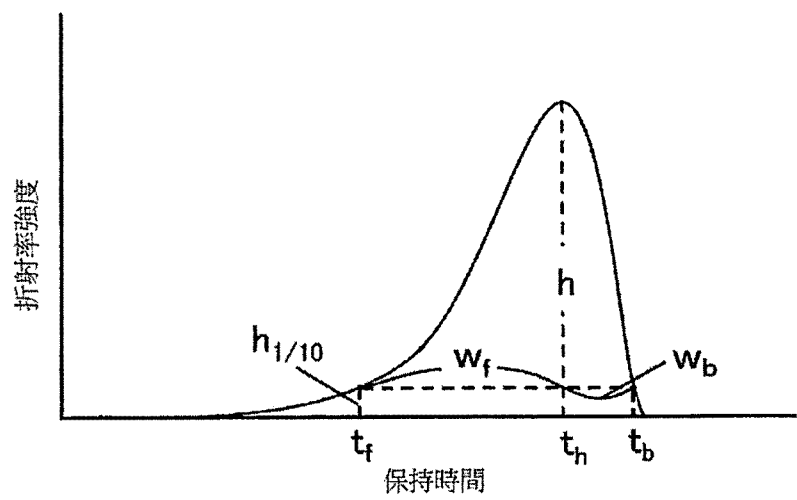
光阻劑用樹脂、光阻劑及硬化物

(57)摘要

本發明提供一種光阻劑用樹脂，其為特定聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯的單體(A)、具有羧基的單體(B)及其他可共聚合的單體(C)之共聚物，其中，相對於前述單體(A)之構成單元、前述單體(B)的構成單元及前述單體(C)之構成單元的合計 100 莫耳，前述單體(A)的構成單元之量為 0.5 至 15 莫耳、前述單體(B)的構成單元之量為 5 至 35 莫耳，且前述單體(C)的構成單元之量為 50 至 94.5 莫耳。

The present invention provides a resin for photoresist which is a copolymer of a monomer (A) which is a specific polyalkylene glycol mono (meth) acrylates, a monomer (B) having a carboxy group, and another copolymerizable monomer (C), wherein the amount of the constituent unit of the monomer (A) is 0.5 to 15 mol, the amount of the constituent unit of the monomer (B) is 5 to 35 mol, and the amount of the constituent unit of the monomer (C) is 50 to 94.5 mol, with respect to a total of 100 mol of the constituent unit of the monomer (A), the constituent unit of the monomer (B) and the constituent unit of the monomer (C).

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

h :最大峰高度

$h_{1/10}$:最大峰高度的1/10 高度

t_h :在最大峰高度(h)之保持時間

t_f :在最大峰高度的1/10 高度($h_{1/10}$)之保持時間(但， $t_f < t_b$)

t_b :在最大峰高度的1/10 高度($h_{1/10}$)之保持時間(但， $t_f < t_b$)

w_f : t_h 和 t_f 之差($t_h - t_f$)

w_b : t_b 和 t_h 之差($t_b - t_h$)

【發明摘要】

【中文發明名稱】 光阻劑用樹脂、光阻劑及硬化物

【英文發明名稱】 RESIN FOR PHOTORESIST, PHOTORESIST AND
CURED ARTICLE

【中文】

本發明提供一種光阻劑用樹脂，其為特定聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯的單體(A)、具有羧基的單體(B)及其他可共聚合的單體(C)之共聚物，其中，相對於前述單體(A)之構成單元、前述單體(B)的構成單元及前述單體(C)之構成單元的合計100莫耳，前述單體(A)的構成單元之量為0.5至15莫耳、前述單體(B)的構成單元之量為5至35莫耳，且前述單體(C)的構成單元之量為50至94.5莫耳。

【英文】

The present invention provides a resin for photoresist which is a copolymer of a monomer (A) which is a specific polyalkylene glycol mono (meth) acrylates, a monomer (B) having a carboxy group, and another copolymerizable monomer (C), wherein the amount of the constituent unit of the monomer (A) is 0.5 to 15 mol, the amount of the constituent unit of the monomer (B) is 5 to 35 mol, and the amount of the constituent unit of the monomer (C) is 50 to 94.5 mol, with respect to a total of 100 mol of the constituent unit of the monomer (A), the constituent unit of the monomer (B) and the constituent unit of the monomer (C).

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

h :最大峰高度

$h_{1/10}$:最大峰高度的1／10高度

t_h :在最大峰高度(h)之保持時間

t_f : 在最大峰高度的1／10高度($h_{1/10}$)之保持時間(但， $t_f < t_b$)

t_b : 在最大峰高度的1／10高度($h_{1/10}$)之保持時間(但， $t_f < t_b$)

w_f : t_h 和 t_f 之差($t_h - t_f$)

w_b : t_b 和 t_h 之差($t_b - t_h$)

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光阻劑用樹脂、光阻劑及硬化物

【英文發明名稱】 RESIN FOR PHOTORESIST, PHOTORESIST AND
CURED ARTICLE

【技術領域】

【0001】 本發明係有關光阻劑用樹脂、光阻劑及硬化物者。此處，「光阻劑」係指對於顯影液的溶解性依光照射而變化之組成物，「光阻劑用樹脂」係指為製造光阻劑而使用的樹脂。

【先前技術】

【0002】 光阻劑已廣泛使用於電視或智慧型手機等電子製品的製造上。在光蝕刻中，通常係進行光阻劑的塗布、已塗布的光阻劑加熱(預烘烤)、對預烘烤後的塗膜的光照射(曝光)、曝光後的塗膜顯影、顯影後的塗膜(圖案)加熱(後烘烤)。在使用負型光阻劑的光蝕刻中，通常可用鹼性顯影液去除未曝光部分的塗膜。

【0003】 近年來，隨著電子製品的小型化、積體電路的微細化、顯示裝置的高精密化，需要微細圖案的形成。因此，亟需塗布性優異且不產生顯影殘渣的光阻劑。

【0004】 此外，使用光阻劑的形成塗膜(圖案)之製程中，要求高的顯影殘膜率(%)($=$ 顯影後的塗膜厚度 $\div$ 預烘烤後的塗膜厚度 $\times 100$)、及殘膜率(%)($=$ 後

烘烤後的塗膜厚度／預烘烤後的塗膜厚度 $\times 100$)。顯影殘膜率及殘膜率越高，越可用少量的光阻劑達到獲得所期望厚度的塗膜(圖案)之目標。

【0005】在減少顯影殘渣的光阻劑中，有降低顯影殘膜率及由該光阻劑獲得的硬化物之密合性的傾向。所以，冀望有可同時達成減少顯影殘渣、高的顯影殘膜率及硬化物的高密合性之光阻劑。硬化物的密合性可使用於例如彩色濾光片的形成，在含有顏料的光阻劑中尤其需要。

【0006】專利文獻 1 中，揭示含有具有氧伸烷基單元的(甲基)丙烯酸系樹脂、感光性成分和光反應起始劑的光阻劑材料，其熱分解性優異且可於低溫中分解去除。不過，專利文獻 1 揭示的以熱分解去除將顯影殘渣去除的方法中，有受熱影響而降低顯影殘膜率或殘膜率的風險。

【0007】專利文獻 2 中，揭示含有鹼可溶性樹脂、1 分子中具有 2 個以上的乙烯基醚基之化合物、1 分子中具有 2 個以上的封端異氰酸酯基之化合物、光酸產生劑及溶劑的正型感光性樹脂組成物。不過，專利文獻 2 所述的正型感光性樹脂組成物，並不容易同時兼具高的顯影殘膜率及高的殘膜率。

【0008】專利文獻 3 中，揭示含有特定的酚醛型酚樹脂作為光阻劑用樹脂的光阻劑，其耐熱性及殘膜率優異(又，在專利文獻 3 中係定義「殘膜率($\%$)=(顯影像後的感光性樹脂之膜厚／顯影前的感光性樹脂之膜厚) $\times 100$ 」。不過，由專利文獻 3 所述之光阻劑獲得的硬化物之密合性並不充分。

【0009】專利文獻 4 中，揭示含有鹼可溶性樹脂、光聚合單體、光聚合起始劑及溶劑的負型感光性樹脂組成物，其中，前述光聚合起始劑係包含咪唑系、肟系及苯乙酮系光聚合起始劑。不過，使用如專利文獻 4 所述之肟系起始劑時，有產生顯影殘渣的風險。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻 1]日本特開 2007—171311 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2008—3532 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2017—25236 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2016—170400 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

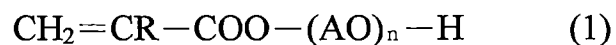
【0011】 本發明的目的係提供一種光阻劑用樹脂，其可抑制顯影殘渣的產生，且可製造顯影殘膜率、殘膜率及硬化物的密合性優異之光阻劑。

[解決問題的方式]

【0012】 可達成上述目的的本發明係如下述。

[1]一種光阻劑用樹脂，係單體(A)、具有羧基的單體(B)及其他可共聚的單體(C)之共聚物，其中，

前述單體(A)係式(1)表示的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯，



(式(1)中，

R 係表示氫原子或甲基，

AO 係表示碳數 2 至 4 的氧伸烷基的至少 1 種，存在 2 種以上的 AO 時，

(AO)_n的加成型態可以係嵌段或無規的任一種，及

n 係表示氧伸烷基的平均成加莫耳數，係 5 至 100 之數)，

且前述單體(A)之從經凝膠滲透層析儀測定求得的色譜圖中計算出之 w_b 和 w_f 的比率滿足式(2)的關係，

$$0.25 \leq w_b / w_f \leq 0.90 \quad (2)$$

(式(2)中，前述色譜圖的峰中，將在最大峰高度(h)之保持時間設為 t_h 、在最大峰高度的 $1/10$ 高度($h_{1/10}$)之二個保持時間設為 t_f 及 t_b (但， $t_f < t_b$)時， w_f 係表示 t_h 和 t_f 之差($t_h - t_f$)，及 w_b 係表示 t_b 和 t_h 之差($t_b - t_h$))，以及

相對於來自前述單體(A)的構成單元、來自前述單體(B)的構成單元及來自前述單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自前述單體(A)的構成單元之量係 0.5 至 15 莫耳、來自前述單體(B)的構成單元之量係 5 至 35 莫耳、且來自前述單體(C)的構成單元之量係 50 至 94.5 莫耳。

[2]一種光阻劑，其含有前述[1]所述之光阻劑用樹脂、光聚合起始劑及多官能單體。

[3]一種硬化物，其係由前述[2]所述之光阻劑形成。

[發明效果]

【0013】 只要使用本發明的光阻劑用樹脂，即可得可抑制顯影殘渣的產生、且塗布性、顯影殘膜率、殘膜率及硬化物的密合性優異之光阻劑。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 係為說明 w_f 及 w_b 用的色譜圖之模型，其係經聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯的凝膠滲透層析儀測定求得。

【實施方式】

【0015】 本說明書中使用符號「～(至)」規定的數值範圍係作成包含「～(至)」的兩端(上限及下限)之數值者。例如「2 至 4」係表示 2 以上、4 以下。

本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯」係表示「丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯」。此處，(甲基)丙烯酸酯可僅使用 1 種，也可同時使用 2 種以上。因此，可存在 2 種以上的(甲基)丙烯酸酯時，「(甲基)丙烯酸酯」係表示丙烯酸酯及／或甲基丙烯酸酯。「(甲基)丙烯酸鹽基」等用語，也指和「(甲基)丙烯酸酯」同樣的意思。

【0016】 <光阻劑用樹脂>

本發明的光阻劑用樹脂之特徵係：

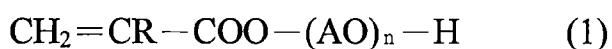
單體(A)、

具有羧基的單體(B)(本說明書中，也簡稱「單體(B)」及

其他可共聚合的單體(C)(本說明書中，也簡稱「單體(C)」

之共聚物，其中，

前述單體(A)係式(1)表示的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯：



(式(1)中，

R 係表示氫原子或甲基，

AO 係表示碳數 2 至 4 的氧伸烷基的至少 1 種，存在 2 種以上的 AO 時，

(AO)_n的加成型態可以係嵌段或無規的任一種，及

n 係表示氧伸烷基的平均加成莫耳數，係 5 至 100 之數)，

且前述單體(A)之從經凝膠滲透層析儀測定求得的色譜圖中計算出之 w_b 和 w_f 的比率，滿足式(2)的關係：

$$0.25 \leq w_b / w_f \leq 0.90 \quad (2)$$

(式(2)中，前述色譜圖的峰中，將在最大峰高度(h)之保持時間設為 t_h 、在最大峰高度的 $1/10$ 高度($h_{1/10}$)之二個保持時間設為 t_f 及 t_b (但， $t_f < t_b$)時， w_f 係表示 t_h 和 t_f 之差($t_h - t_f$)，及 w_b 係表示 t_b 和 t_h 之差($t_b - t_h$)，以及

相對於來自前述單體(A)的構成單元、來自前述單體(B)的構成單元及來自前述單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自前述單體(A)的構成單元之量係 0.5 至 15 莫耳、來自前述單體(B)的構成單元之量係 5 至 35 莫耳、且來自前述單體(C)的構成單元之量係 50 至 94.5 莫耳。

【0017】單體(A)、單體(B)及單體(C)均可僅使用 1 種，也可同時使用 2 種以。以下，依序說明單體(A)、單體(B)及單體(C)。

【0018】[單體(A)]

首先，說明單體(A)。單體(A)係上述式(1)表示且滿足上述式(2)的要件之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯。

【0019】從單體(A)聚合的容易度之觀點，式(1)中的 R 係以甲基為佳。

式(1)中的 AO 係碳數 2 至 4 的氧伸烷基之至少 1 種，較佳的係選自由氧伸乙基、氧伸丙基及氧伸丁基所組成之群組中的至少 1 種，更佳的係氧伸乙基及／或氧伸丙基，又更佳的係氧伸丙基(即， $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$)。

【0020】式(1)中的 n 係氧伸烷基的平均加成莫耳數。因此， n 可以係小數。從提高含有本發明的光阻劑用樹脂之光阻劑的顯影殘膜率及硬化物的密合性之觀點， n 係以 5 至 60 為佳，以 5 至 50 更佳，以 5 至 40 又更佳。

【0021】單體(A)的特徵係從經使用示差折射率計的凝膠滲透層析儀(GPC)測定求得的色譜圖(縱軸：折射率強度、橫軸：保持時間)計算出之 w_b 和 w_f 的比率 w_b/w_f ，係滿足上述式(2)的關係(參照圖 1)。

【0022】如單體(A)的 w_b/w_f 小於 0.25 時，可能使單體(A)的分子量分布中之高分子量側的偏差變大，聚合性官能基的濃度變低，單體(A)的聚合性降低。從聚合性的觀點， w_b/w_f 係以 0.30 以上為佳，以 0.35 以上更佳。

【0023】另一方面，如單體(A)的 w_b/w_f 大於 0.90 時，容易使含有單體(A)本身及該等單體(A)的反應溶液凝膠化。此外，如 w_b/w_f 大於 0.90 時，可能使單體(A)、單體(B)及單體(C)的共聚物之本發明的光阻劑用樹脂之分子量分布變大，可能有產生含有此樹脂的光阻劑之顯影殘渣的風險。從抑制凝膠化及抑制顯影殘渣的觀點， w_b/w_f 係以 0.80 以下為佳，以 0.60 以下更佳。

【0024】本發明中，計算 w_b/w_f 用之色譜圖(縱軸：折射率強度、橫軸：保持時間)係由下述而得者：使用 HLC-8320GPC(註冊商標)作為凝膠滲透層析儀(GPC)的系統、Shodex KF-G 作為保護柱(guard column)、連續安裝 3 支 Shodex KF804L 作為管柱、管柱溫度 40°C、以 1mL/分鐘的流速流通作為展開溶劑的四氫呋喃、注入聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯的 0.1 重量%四氫呋喃溶液 0.1mL，利用 EcoSEC GPC 計算程式而得。

【0025】滿足上述式(2)的要件之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯的單體(A)，係在複合金屬氰化物錯合物觸媒(以下簡稱「DMC 觸媒」)的存在下，使環氧乙烷、

環氧丙烷、環氧丁烷(以環氧丙烷為佳)加成在起始原料(例如，2-羥基丙基甲基丙烯酸酯)而製造。具體上，係在反應容器內加入起始原料和 DMC 觸媒，於惰性氣體周圍環境氣體的攪拌下，連續或斷續的添加環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷(以下，將此等統稱為「碳數 2 至 4 的環氧烷化物」)並進行加成聚合。碳數 2 至 4 的環氧烷化物可加壓而添加，也可在大氣壓下添加。

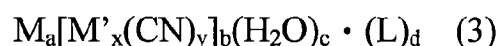
【0026】 碳數 2 至 4 的環氧烷化物之平均供應速度並無限制，但希望可使其依碳數 2 至 4 的環氧烷化物之裝入量而變化。具體上係將供應碳數 2 至 4 的環氧烷化物之全供應量的 5 重量%以上 20 重量%以下間之速度(每單位時間的供應量)設為 V_1 、供應碳數 2 至 4 的環氧烷化物之超過全供應量 20 重量%、50 重量%以下間的速度設為 V_2 、供應碳數 2 至 4 的環氧烷化物之超過全供應量 50 重量%、100 重量%以下間的速度設為 V_3 時，在製造單體(A)的一型態中，係以如同成為 $V_1/V_2=1.1$ 至 2.0 、 $V_2/V_3=1.1$ 至 1.5 的控制碳數 2 至 4 之環氧烷化物的平均供應速度為佳。此外，在製造單體(A)的另一型態中，係以如同成為 $V_1/V_2=0.4$ 至 0.9 、 $V_2/V_3=0.5$ 至 0.95 的控制碳數 2 至 4 之環氧烷化物的平均供應速度為佳。

【0027】 此外，為使碳數 2 至 4 之環氧烷化物加成在起始原料的反應溫度，係以 50°C 至 120°C 為佳，以 70°C 至 90°C 更佳。如此反應溫度低於 50°C 時，將使反應速度變得非常小，如高於 120°C 時，會產生起始原料中的聚合性基聚合或著色的問題。

【0028】 起始原料及碳數 2 至 4 之環氧烷化物中含有的微量水分量，並無特別的限制，但希望起始原料中含有的水分量係 0.5 質量%以下，碳數 2 至 4 之環氧烷化物中含有的水分量係 0.01 質量%以下。

【0029】 DMC 觸媒的使用量並無特別的限制，但對於製造的單體(A)(即，聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯)100 質量份，係以 0.0001 至 0.1 質量份為佳，以 0.001 至 0.05 質量份更佳。DMC 觸媒投入反應系統中，可一開始即一次進行，也可分次依序進行。聚合反應完畢後，進行 DMC 觸媒的去除。觸媒的去除可用過濾或離心分離、以合成吸附劑處理等已知的方法進行。

【0030】 製造單體(A)(即，聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯)的製造中，DMC 觸媒可使用已知者。DMC 觸媒可使用例如式(3)表示者：



(式(3)中，M 及 M'係表示金屬原子，L 係表示有機配位子，a、b、c、d、x 及 y 係表示正整數)。

【0031】 金屬原子(金屬陽離子)M 可列舉：例如 Zn(II)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Al(III)、Sr(II)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、W(IV)、W(VI)等。其中，係以使用 Zn(II)為佳。

【0032】 金屬原子(金屬陽離子)M'可列舉：例如 Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、V(V)等。其中，係以使用 Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)為佳。

【0033】 有機配位子 L 可使用例如醇、醚、酮、酯等，以醇更佳。較佳的有機配位子係水溶性者，具體例可列舉第三丁醇、正丁醇、異丁醇、N,N-二甲基乙醯胺、乙二醇二甲醚(甘醇二甲醚(glyme))、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚(diglyme))等。特別佳的 DMC 觸媒係配位有第三丁醇的 $Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2(H_2O)_4(第三丁醇)_2$ 。

【0034】在起始原料使碳數 2 至 4 的環氧烷化物加成的反應中，可使用其他的添加劑。可在反應系統中添加例如禁聚合劑，作為禁聚合劑，有氫醌(HQ)、氫醌單甲醚(MQ)、2,6-二-第三丁基羥基甲苯(BHT)、二-第三丁基羥基苯甲醚(BHA)、 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚等。禁聚合劑係以 MQ 及／或 BHT 為佳，以 BHT 更佳。相對於起始原料(例如，2-羥基丙基甲基丙烯酸酯)和碳數 2 至 4 的環氧烷化物之合計 100 質量份，禁聚合劑的添加量係以 0.001 至 0.3 質量份為佳。此添加量如少於 0.001 質量份時，將使禁聚合劑的功能不足，可能使碳數 2 至 4 的環氧烷化物在加程中產生凝膠化。另一方面，如此添加量超過 0.3 質量份時，可能使所得的單體(A)(即，聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯)之純度變低。

【0035】單體(A)、單體(B)及單體(C)的共聚物之本發明的光阻劑用樹脂中，相對於來自單體(A)的構成單元、來自單體(B)的構成單元及來自單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自單體(A)的構成單元之量係 0.5 至 15 莫耳，以 1 至 10 莫耳為佳，以 1.5 至 5 莫耳更佳。藉由將來自單體(A)的構成單元之量調整在前述範圍內，即可抑制含有本發明的光阻劑用樹脂之光阻劑的顯影殘渣，且可提高由前述光阻劑形成的硬化物之密合性。前述構成單元之量可由製造本發明的光阻劑用樹脂時之單體使用量計算出。

【0036】[單體(B)]

其次，說明單體(B)。單體(B)係具有羧基的單體。此外，本發明的光阻劑用樹脂由於係單體(A)、單體(B)及單體(C)的共聚物，故單體(B)係可和單體(A)及單體(C)共聚的單體。

【0037】單體(B)係以具有羧基及烯烴性雙鍵的單體為佳，以具有羧基及(甲基)丙烯酸酯基的單體更佳。

【0038】本發明的一型態中，單體(B)係以選自由(甲基)丙烯酸、巴豆酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、檸檬酸、中康酸及衣康酸所組成之群組中的至少一種為佳。從單體(B)的反應性及容易獲得，以及相對於本發明的光阻劑用樹脂之顯影液的溶解性之觀點，單體(B)係以(甲基)丙烯酸為佳，以甲基丙烯酸更佳。

【0039】單體(A)、單體(B)及單體(C)的共聚物之共本發明的光阻劑用樹脂中，相對於來自單體(A)的構成單元、來自單體(B)的構成單元及來自單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自單體(B)的構成單元之量係 5 至 35 莫耳，以 10 至 30 莫耳為佳，以 15 至 25 莫耳更佳。藉由將來自單體(B)的構成單元之量調整在前述範圍內，即可抑制含有本發明的光阻劑用樹脂之光阻劑的顯影殘渣。前述構成單元之量可由製造本發明的光阻劑用樹脂時之單體使用量計算出。

【0040】[單體(C)]

其次，說明其他的可共聚合之單體(C)。「其他的可共聚合之單體(C)」係指不同於前述單體(A)及前述單體(B)，且可共聚合的單體。

【0041】單體(C)可列舉：例如(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物、順丁烯二醯亞胺化合物。

【0042】(甲基)丙烯酸酯可列舉，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙酯己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)

丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基苯酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸去水甘油酯等。此等之中係以(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙酯己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸羥基苯酯及(甲基)丙烯酸去水甘油酯為佳，以(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸環己酯更佳，以甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸環己酯又更佳。

【0043】 芳香族乙烯基化合物可列舉，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對-乙基苯乙烯、間-乙基苯乙烯、鄰-乙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-第三丁氧基苯乙烯、4-乙基基甲苯、2-乙基基萘、4-異戊烯基酚等。此等之中係以苯乙烯為佳。

【0044】 順丁烯二醯亞胺化合物可列舉，例如 N-苯基順丁烯二醯亞胺、N-(2-甲基苯基)順丁烯二醯亞胺、N-(2,6-二乙基苯基)順丁烯二醯亞胺、N-月桂基順丁烯二醯亞胺、N-環己基順丁烯二醯亞胺、N-苯甲基順丁烯二醯亞胺等。此等之中係以 N-苯基順丁烯二醯亞胺及 N-環己基順丁烯二醯亞胺為佳，以 N-苯基順丁烯二醯亞胺更佳。

【0045】 本發明的一型態中，單體(C)係選自由(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物及順丁烯二醯亞胺化合物所組成之群組中的至少一種。

【0046】 本發明的另一型態中，單體(C)係選自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)

丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙酯己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基苯酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸去水甘油酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、對-乙基苯乙烯、間-乙基苯乙烯、鄰-乙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-羥基苯乙烯、4-第三丁氧基苯乙烯、4-乙烯基甲苯、2-乙烯基萘、4-異丙烯基酚、N-苯基順丁烯二醯亞胺、N-(2-甲基苯基)順丁烯二醯亞胺、N-(2,6-二乙基苯基)順丁烯二醯亞胺、N-月桂基順丁烯二醯亞胺、N-環己基順丁烯二醯亞胺及 N-苯甲基順丁烯二醯亞胺所組成之群組中的至少一個。

【0047】 本發明的另一型態中，單體(C)係選自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙酯己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸羥基苯酯、(甲基)丙烯酸去水甘油酯、苯乙烯、N-苯基順丁烯二醯亞胺及 N-環己基順丁烯二醯亞胺所組成之群組中的至少一個。

【0048】 本發明的另一型態中，單體(C)係選自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸環己酯、苯乙烯及 N-苯基順丁烯二醯亞胺所組成之群組中的至少一個。此型態中，單體(C)係(i)(甲基)丙烯酸環己酯或(ii)選自由(甲基)丙烯酸甲酯、苯乙

烯及 N-苯基順丁烯二醯亞胺所組成之群組中的至少一個，並且以(甲基)丙烯酸環己酯為佳。

【0049】 本發明的另一型態中，單體(C)係選自由甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸環己酯、苯乙烯及 N-苯基順丁烯二醯亞胺所組成之群組中的至少一個。此型態中，單體(C)係(i)甲基丙烯酸環己酯或(ii)選自由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯及 N-苯基順丁烯二醯亞胺所組成之群組中的至少一個，並且以甲基丙烯酸環己酯為佳。

【0050】 單體(A)、單體(B)及單體(C)的共聚物之本發明的光阻劑用樹脂中，相對於來自單體(A)的構成單元、來自單體(B)的構成單元及來自單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自單體(C)的構成單元之量係 50 至 94.5 莫耳，以 60 至 89 莫耳為佳，以 70 至 83.5 莫耳更佳。經將來自單體(C)的構成單元之量調整在前述範圍內，可得可製造顯影殘膜率及殘膜率優異的光阻劑之光阻劑用樹脂。前述構成單元之量可由製造本發明的光阻劑用樹脂時之單體使用量計算出。

【0051】 本發明的光阻劑用樹脂中，相對於來自單體(A)的構成單元、來自單體(B)的構成單元及來自單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自(甲基)丙烯酸酯的構成單元之量係以 30 至 94.5 莫耳為佳，以 50 至 89 莫耳更佳。藉由將來自(甲基)丙烯酸酯的構成單元之量調整在前述範圍內，即可使用本發明的光阻劑用樹脂製造顯影殘膜率及殘膜率良好的光阻劑。前述構成單元之量可由製造本發明的光阻劑用樹脂時之單體使用量計算出。

【0052】 本發明的光阻劑用樹脂中，相對於來自單體(A)的構成單元、來自單體(B)的構成單元及來自單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自芳香族乙烯基化合物的構成單元之量係以 0 至 40 莫耳為佳，以 0 至 30 莫耳更佳。藉由將

來自芳香族乙烯基化合物的構成單元之量調整在前述範圍內，即可使用本發明的光阻劑用樹脂製造顯影殘膜率及殘膜率良好的光阻劑。前述構成單元之量可由製造本發明的光阻劑用樹脂時之單體使用量計算出。

【0053】 本發明的光阻劑用樹脂中，相對於來自單體(A)的構成單元、來自單體(B)的構成單元及來自單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自順丁烯二醯亞胺的構成單元之量係以 0 至 30 莫耳為佳，以 0 至 20 莫耳更佳。藉由將來自順丁烯二醯亞胺的構成單元之量調整在前述範圍內，即可使用本發明的光阻劑用樹脂製造顯影殘膜率及殘膜率良好的光阻劑。前述構成單元之量可由製造本發明的光阻劑用樹脂時之單體使用量計算出。

【0054】 [光阻劑用樹脂的重量平均分子量(Mw)]

本發明的光阻劑用樹脂之重量平均分子量(Mw)係以 3,000 至 100,000 為佳，以 4,000 至 50,000 更佳，以 5,000 至 30,000 又更佳。前述 Mw 可使用利用凝膠滲透層析儀(GPC)且以聚苯乙烯換算而求得。前述 Mw 太低時，有可能使由含有本發明的光阻劑樹脂之光阻劑形成的硬化物之密合性不足，前述 Mw 太高時，有可能使前述光阻劑的顯影性等惡化。

【0055】 [光阻劑用樹脂的製造方法]

其次，說明本發明的光阻劑用樹脂之製造方法。

本發明的光阻劑用樹脂可藉由將單體混合物自由基聚合而製造。聚合方法可列舉，例如溶液聚合、懸浮聚合、乳化聚合等。此等方法之中係以溶液聚合為佳，因其容易將本發明的光阻劑用樹脂之重量平均分子量調整至上述較佳的範圍內。

【0056】 聚合起始劑可使用已周知者。聚合起始劑可列舉，例如有機過氧化物、偶氮化合物等。聚合起始劑可僅使用 1 種，也可同時使用 2 種以上。

【0057】 有機過氧化物可列舉，例如第三丁基過氧基新癸酸酯、第三丁基過氧基新戊酸酯、甲基乙基酮過氧化物、環己酮過氧化物、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,2-雙(第三丁基過氧基)辛烷、正丁基-4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸酯、第三丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫、2,5-二甲基己烷-2,5-二過氧化氫、二-第三丁基過氧化物、第三丁基過氧化異丙苯、過氧化二異丙苯、 α, α' -雙(第三丁基-氧-間-異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷、過氧化苯甲醯、第三丁基過氧碳酸第三丁基過氧酯異丙酯等。

【0058】 偶氮化合物可列舉，例如 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基異丁腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2-(胺基甲酸偶氮基)異丁腈、2-一苯基偶氮基-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-苯基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-羥基苯基]-2-甲基丙脒]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(苯基甲基)丙脒]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[N-(2-羥基乙基)-2-甲基丙脒]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(4,5,6,7-四氫-1H-1,3-二吡嗪(diazepine)-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷]二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(5-羥基-

3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙{2-[1-(2-羥基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺}、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)乙基]丙醯胺}、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙醯胺)二水合物、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、二甲基-2,2'-偶氮雙異丁酸酯、4,4'-偶氮雙(4-氰基吉草酸)、2,2'-偶氮雙[2-(羥基甲基)丙腈]等。

【0059】聚合起始劑的使用量可依據使用的單體之組合或反應條件等而適宜設定。將聚合起始劑及單體添加到反應器的方法，並無特別的限定。例如，可將聚合起始劑及單體的全量一次添加到反應器，也可分次(例如滴加)添加到反應器。

【0060】溶液聚合中使用的溶劑只要係可溶解單體及聚合起始劑者，即無特別的制限。溶劑可列舉，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、丙二醇單甲醚等。

【0061】溶液中的各單體濃度之合計係以 10 至 60 質量%為佳，以 20 至 50 質量%更佳。前述濃度的合計太低時，聚合後容易殘留單體，可能使所得的本發明之光阻劑用樹脂的重量平均分子量降低，前述濃度的合計太高時，可能難以控制聚合時的放熱。

【0062】本領域的技術人員可依據單體的種類、聚合起始劑的種類、溶劑的種類等，而適宜設定聚合溫度。聚合溫度係例如 50℃至 120℃。本領域的技術人員可依據聚合起始劑的種類、聚合溫度等，而適宜設定聚合時間。例如使用第

三丁基過氧基新癸酸酯作為聚合起始劑、聚合溫度為 70°C 時，聚合時間係例如大約 6 小時。

【0063】 經溶液聚合而得的本發明之光阻劑用樹脂的溶液，可直接就使用於光阻劑的製造中。此外，可用已知的方式(例如，餾去溶劑、固液分離等)從所得的本發明之光阻劑用樹脂的溶液中，將本發明之光阻劑用樹脂單離，將單離的前述樹脂使用於光阻劑的製造。

【0064】 <光阻劑>

本發明的光阻劑含有本發明的光阻劑用樹脂、光聚合起始劑及多官能單體。本發明的光阻劑係藉由光照射而降低對於顯影液的溶解性之組成物，即，曝光後殘留顯影部分的負型光阻劑。本發明的光阻劑用樹脂、光聚合起始劑及多官能單體均可僅使用 1 種，也可同時使用 2 種以上。

【0065】 本發明的光阻劑中使用的光阻劑用樹脂之說明係如上述。以下，依序說明光聚合起始劑及多官能單體。

【0066】 [光聚合起始劑]

光聚合起始劑並無特別的限制，可使用光阻劑的領域中已知之光聚合起始劑。

【0067】 光聚合起始劑可列舉，例如芳香族酮、醌化合物、安息香化合物、安息香醚化合物、苯甲基衍生物、2,4,5-三芳基咪唑二聚物、甘胺酸化合物、吡啶衍生物、脲酯、香豆素化合物、噻吩酮化合物、醯基氧化膦化合物等。此等化合物可僅使用 1 種，也可同時使用 2 種以上。

【0068】 芳香族酮可列舉，例如二苯甲酮、N,N,N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-N-嗎啉基苯基)-1-丁酮、2

—甲基—1—[4—(甲基硫基)苯基]—2—N-嗎啉基—1—丙酮、4,4'—雙(二甲基胺基)二苯甲酮(米氏酮(Michler's Ketone))、4,4'—雙(二乙基胺基)二苯甲酮、4—甲氧基—4'—二甲基胺基二苯甲酮等。

【0069】 醌化合物可列舉，例如烷基蒽醌、菲醌等。

安息香化合物列舉，例如安息香、烷基安息香等。

安息香醚化合物可列舉，例如安息香烷醚、安息香苯醚等。

【0070】 苯甲基衍生物可列舉，例如苯甲基二甲基縮酮等。

2,4,5—三芳基咪唑二聚物可列舉，例如 2—(鄰—氯苯基)—4,5—二苯基咪唑二聚物、2—(鄰—氯苯基)—4,5—二(間—甲氧基苯基)咪唑二聚物、2—(鄰—氟苯基)—4,5—二苯基咪唑二聚物、2—(鄰—甲氧基苯基)—4,5—二苯基咪唑二聚物、2,4—二(對—甲氧基苯基)—5—苯基咪唑二聚物、2—(2,4—二甲氧基苯基)—4,5—二苯基咪唑二聚物等。

【0071】 甘胺酸化合物可列舉，例如 N—苯基甘胺酸等。

吡啶衍生物可列舉，例如 9—苯基吡啶等。

肟酯可列舉，例如 1—[4—(苯基硫基)苯基]—1,2—辛烷二酮 2—(O—苯甲醯基肟)等。

【0072】 香豆素化合物可列舉，例如 7—二乙基胺基—4—甲基香豆素等。

噻噸酮化合物可列舉，例如 2,4—二乙基噻噸酮等。

醯基氧化膦化合物可列舉，例如 2,4,6—三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦等。

【0073】 較佳的光聚合起始劑係選自由芳香族酮、醌化合物、安息香化合物、安息香醚化合物、苯甲基衍生物、2,4,5—三芳基咪唑二聚物、甘胺酸化合物、吡啶衍生物、肟酯、香豆素化合物、噻噸酮化合物及醯基氧化膦化合物所組成之

群組中的至少一個，更佳的係芳香族酮、醌化合物、安息香化合物、安息香醚化合物、苯甲基衍生物、2,4,5-三芳基咪唑二聚物、甘胺酸化合物、吡啶衍生物、脲酯、香豆素化合物、噻噸酮化合物或醯基氧化膦化合物，又更佳的係芳香族酮，特別佳的係 2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-N-嗎啉基-1-丙酮。

【0074】從光阻劑的硬化性之觀點，相對於本發明的光阻劑用樹脂 100 質量份，光聚合起始劑的含有量係以 0.01 至 50 質量份為佳，以 0.1 至 40 質量份更佳，以 0.1 至 30 質量份又更佳。

【0075】[多官能單體]

多官能單體係指具有 2 個以上的聚合性官能基之化合物。較佳的多官能單體係具有 2 個以上的烯烴性雙鍵之化合物，更佳的係具有 2 個以上的(甲基)丙烯酸醯基之化合物。

【0076】較佳的多官能單體係選自由乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、異戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二異戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯所組成之群組中的至少一個，更佳的係二異戊四醇六(甲基)丙烯酸酯，又更佳的係二異戊四醇六丙烯酸酯。

【0077】從光阻劑的硬化性之觀點，相對於本發明的光阻劑用樹脂 100 質量份，多官能單體的含有量係以 10 至 300 質量份為佳，以 20 至 200 質量份更佳，以 30 至 150 質量份又更佳。

【0078】 [溶劑]

本發明的光阻劑係以含有溶劑為佳。溶劑可僅使用 1 種，也可同時使用 2 種以上。

【0079】 溶劑可使用光阻劑的領域中之已知者。溶劑可列舉，例如甲醇、乙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、N,N-二甲基甲醯胺、四氫呋喃、苯、甲苯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單甲醚、乙酸乙二醇單甲醚、乙酸丙二醇單甲醚等。從光阻劑的塗布性之觀點，相對於整個光阻劑，溶劑的含有量係以 40 至 95 質量%為佳，以 45 至 85 質量%更佳。

【0080】 [其他的成分]

在不損及本發明的效果之範圍中，本發明的光阻劑可含有和上述的光阻劑用樹脂、光聚合起始劑、多官能單體及溶媒不同的其他成分。其他的成分可僅使用 1 種，也可同時使用 2 種以上。

【0081】 其他的成分可列舉，例如耐熱提升劑、整平劑、顯影助劑、耦合劑、填料(例如，無機微粒子)、熱硬化性樹脂(例如，環氧樹脂、酚樹脂、聚乙烯基酚等)、硬化劑、塑化劑、禁聚合劑、抗氧化劑、消泡劑、黏度調整劑、顏料等。相對於整體光阻劑，其他成分的含有量之合計係以 0 至 20 質量%為佳，以 0 至 15 質量%更佳，以 0 至 10 質量%又更佳。

【0082】 [光阻劑的製造方法]

本發明的光阻劑可藉由將本發明的光阻劑用樹脂、光聚合起始劑及多官能單體，以及視需要的溶劑及其他的成分混合而製造。各成分的混合方法並無特別的限制，可同時混合所有的成分，也可將各成分依序添加至混合機而混合。各成

分的混合順序及混合條件並無特別的限制。只要該技術領域的人員適宜地設定混合順序及混合條件，即可製造光阻劑。

【0083】 <硬化物>

本發明也提供由本發明的光阻劑形成之硬化物。通常係經光阻劑的塗布、加熱塗布過的光阻劑(預烘烤)、對預烘烤後的塗膜照射光(曝光)、曝光後的塗膜之顯影、加熱顯影後的塗膜(圖案)，即可形成光阻劑的硬化物之塗膜(圖案)。

【0084】 光阻劑的塗布方法並無特別的方法，可使用已知的塗布裝置塗布光阻劑。塗布裝置可列舉，例如旋轉塗布機、噴塗機、狹縫塗機、噴墨塗布機等。

【0085】 預烘烤的條件可依據使用的溶劑種類，由該技術領域的人員適宜設定。預烘烤的溫度係例如 70 至 150℃。預烘烤的時間係例如 1 至 30 分鐘。

【0086】 藉由在預烘烤後的塗膜照射紫外線(例如，i 線、h 線、g 線)、ArF 雷射、KrF 雷射，即可進行曝光。也可透過具有設定圖案的光罩而將光照射在塗膜。

【0087】 顯影係以使用鹼顯影液進行為佳。可列舉，例如氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼金屬氧化物的水溶液，四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨等氫氧化四級銨的水溶液，乙醇胺、丙基胺等胺之水溶液等。鹼顯影液也可含有界面活性劑等添加劑。

【0088】 曝光後的塗膜之顯影方法並無特別的限制。顯影方法可列舉，例如淋浴法、含浸法、浸泡法等。顯影時間係例如 15 至 150 秒。經鹼顯影液處理的塗膜(圖案)係以用水沖洗或洗淨為佳。用水沖洗或洗淨後，係以用已知的方法使塗膜(圖案)乾燥為佳。

【0089】後烘烤的條件可由該技術領域的人員依據使用的光阻劑用樹脂之種類等而適宜設定。後烘烤的溫度係例如 150 至 250℃。後烘烤的時間係例如 30 至 90 分鐘。

[實施例]

【0090】以下，列舉實施例及比較例以更具體說明本發明。

【0091】(合成例 1：複合金屬氰化物錯合物(DMC)觸媒的合成)

將含有 0.84g $K_3Co(CN)_6$ 的 15mL 之水溶液在 40℃攪拌下，以 15 分鐘滴下至含有 2.1g 氯化鋅的 2.0mL 之水溶液中。滴下完畢後，加入水 16mL 及第三丁醇 16g，並昇溫至 70℃，攪拌 1 小時。冷卻至室溫後，進行過濾操作(第 1 次)，獲得固體。對此固體加入水 14mL 及第三丁醇 8.0g，攪拌 30 分鐘後，進行過濾操作(第 2 次)，獲得固體。對所得的固體加入第三丁醇 18.6g 及甲醇 1.2g，攪拌 30 分鐘後，進行過濾操作(第 3 次)，將所得固體在 40℃、減壓下乾燥 3 小時，獲得 DMC 觸媒 $(Zn(II)_3[Co(III)(CN)_6]_2(H_2O)_4(第三丁醇)_2)0.7g$ 。

【0092】(合成例 2：單體(A1)的合成)

在備有溫度計、壓力計、安全閥、氮氣吹管、攪拌機、真空排氣管、冷卻旋管及蒸氣襯套的不銹鋼製 5 公升(L)(內容積 4,890mL)之耐壓反應裝置中，裝入 2-羥基丙基甲基丙烯酸酯 500g(水分量 0.02 質量%)、與合成例 1 同樣操作獲得的 DMC 觸媒 0.3g 及 2,6-二-第三丁基羥基甲苯(BHT)0.6g。氮氣置換後，在朝 70℃昇溫、0.3MPa 以下的條件攪拌，同時經氮氣吹管滴下環氧丙烷(甲基環氧乙烷，水分量 0.005 質量%)403g，觀察反應槽內的壓力和溫度隨時間之變化時，從滴畢環氧丙烷 403g 後 5 小時之後，急速減小反應槽內的壓力。然後，將反應槽內保持在 70℃，同時於 0.5MPa 的條件下，將環氧丙烷 1,132g 經氮氣吹管緩緩

滴下。又，關於平均供應速度係 V_1 為 260g／小時、 V_2 為 203g／小時、 V_3 為 152g／小時($V_1/V_2=1.28$ 、 $V_2/V_3=1.34$)。滴下完畢後，使其在 70℃反應 0.5 小時之後，從反應層中取出反應混合物，進行反應混合物的過濾操作，去除固體，獲得液狀的單體(A1)。對所得的單體(A1)，進行使用上述的 HLC－8320GPC(註冊商標)之凝膠滲透層析儀測定。

【0093】 (合成例 3：單體(A2)的合成)

除了變更環氧丙烷的加成莫耳數以外，進行和合成例 2 同樣的操作，合成單體(A2)。對所得的單體(A2)，和上述同樣的操作，進行以凝膠滲透層析儀的測定。

【0094】 將單體(A1)及單體(A2)的合成中使用之起始原料、上述式(1)的 R、AO 及 n、由此等的色譜圖中求得的 w_b/w_f 、以及分子量表示於表 1 中。但，分子量係由依照 JIS K－1557－1j 測定的經基價計算出者。

【0095】 [表 1]

	單體(A1)	單體(A2)
起始原料	2-羥基丙基甲基丙烯酸酯	2-羥基丙基甲基丙烯酸酯
R	甲基	甲基
A0	氧伸丙基	氧伸丙基
n	9	34
w_b/w_f	0.79	0.42
分子量	582	2133

【0096】 (實施例 1：光阻劑用樹脂 1 的製造)

在安裝有攪拌機、溫度計、冷卻器、滴液漏斗及氮氣導入管的 1L 可分離燒瓶中，加入作為溶劑的丙二醇單甲醚 400g，將燒瓶內氮氣置換，作成氮氣周圍環境氣體。調製分別含有作為單體(A)的單體(A1)9.0g(0.026 莫耳)、作為單體(B)的甲基丙烯酸(Kuraray 股份有限公司製「MMA 單體」)30.0g(0.349 莫耳)、作為單體(C)的甲基丙烯酸環己酯(日油股份有限公司製「Blemmer CHMA」)261.0g(1.516 莫耳)之單體混合物、作為溶劑的丙二醇單甲醚 50g，及作為聚合物起始劑的第三丁基過氧基新癸酸酯(日油股份有限公司製「Perbutyl(過氧丁基)ND」)18.0g(0.074 莫耳)之聚合起始劑溶液。

【0097】 將反應容器內昇溫至 75℃，將單體混合物及聚合起始劑溶液同時分別以 3 小時滴至 1L 的分離式燒瓶中。然後，使反應混合物在 75℃反應 3 小時，獲得光阻劑用樹脂 1(以下亦稱「樹脂 1」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0098】 (實施例 2：光阻劑用樹脂 2 的製造)

除了將單體(A1)的使用量變更為 30.0g(0.052 莫耳)及甲基丙烯酸環己酯的使用量變更為 240.0g(1.427 莫耳)以外，進行和實施例 1 同樣的操作，獲得光阻劑用樹脂 2(以下亦稱「樹脂 2」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0099】 (實施例 3：光阻劑用樹脂 3 的製造)

除了單體(A1)的使用量 30.0g(0.052 莫耳)，將甲基丙烯酸環己酯的使用量變更為 180.0g(1.070 莫耳)，並使用苯乙烯(NS 苯乙烯單體股份有限公司製「NS 苯乙烯」)60.0g(0.576 莫耳)作為單體(C)，及將第三丁基過氧基新癸酸酯的使用量變更為 15.0g(0.061 莫耳)以外，進行和實施例 1 同樣的操作，獲得光阻劑用樹脂 3(以下亦稱「樹脂 3」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0100】 (實施例 4：光阻劑用樹脂 4 的製造)

除了單體(A1)的使用量 30.0g(0.052 莫耳)，將甲基丙烯酸環己酯的使用量變更為 210.0g(1.249 莫耳)，並使用 N-苯基順丁烯二醯亞胺(日本觸媒股份有限公司製「Imilex P」)30.0g(0.173 莫耳)作為單體(C)，及將第三丁基過氧基新癸酸酯的使用量變更為 12.0g(0.049 莫耳)以外，進行和實施例 1 同樣的操作，獲得光阻劑用樹脂 4(以下亦稱「樹脂 4」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0101】(實施例 5：光阻劑用樹脂 5 的製造)

除了將單體(A1)的使用量變更為 120.0g(0.206 莫耳)及甲基丙烯酸環己酯的使用量變更為 150.0g(0.892 莫耳)以外，進行和實施例 1 同樣的操作，獲得光阻劑用樹脂 5(以下亦稱「樹脂 5」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0102】(實施例 6：光阻劑用樹脂 6 的製造)

除了使用單體(A2)60.0g(0.028 莫耳)取代單體(A1)9.0g(0.026 莫耳)作為單體(A)、將甲基丙烯酸環己酯的使用量變更為 150.0g(0.892 莫耳)，並使用甲基丙烯酸甲酯(Kuraray 股份有限公司製「MMA 單體」)60.0g(0.599 莫耳)作為單體(C)，及將第三丁基過氧基新癸酸酯的使用量變更為 24.0g(0.098 莫耳)以外，進行和實施例 1 同樣的操作，獲得光阻劑用樹脂 6(以下亦稱「樹脂 6」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0103】(實施例 7：光阻劑用樹脂 7 的製造)

除了將單體(A1)的使用量變更為 15.0g(0.026 莫耳)，並使用單體(A2)15.0g(0.007 莫耳)作為單體(A)，及將甲基丙烯酸環己酯的使用量變更為 240.0g(1.427 莫耳)以外，進行和實施例 1 同樣的操作，獲得光阻劑用樹脂 7(以下亦稱「樹脂 7」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0104】(比較例 1：光阻劑用樹脂 8 的製造)

除了使用含有作為取代單體(A)的單體(以下亦稱「單體(A')」)之聚丙二醇單甲基丙烯酸酯(日油股份有限公司製「Blemmer PP-500」)3.0g(0.049 莫耳)、作為單體(B)的甲基丙烯酸 30.0g(0.349 莫耳)及作為單體(C)的甲基丙烯酸環己酯 240.0g(1.427 莫耳)之單體混合物,及將第三丁基過氧基新癸酸酯的使用量變更為 15.0g(0.061 莫耳)以外,進行和實施例 1 同樣的操作,獲得光阻劑用樹脂 8(以下亦稱「樹脂 8」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0105】和上述同樣的操作,測定及計算出比較例 1 中使用的 Blemmer PP-500(聚丙二醇單甲基丙烯酸酯)之 w_b/w_f 。其 w_b/w_f 係 1.39, Blemmer PP-500 係不滿足上述式(2)的要件之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯。

【0106】(比較例 2：光阻劑用樹脂 9 的製造)

除了使用含有作為單體(A')的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(日油股份有限公司製「Blemmer PME-1000」)30.0g(0.027 莫耳)、作為單體(B)的甲基丙烯酸 30.0g(0.349 莫耳)及作為單體(C)的甲基丙烯酸環己酯 240.0g(1.427 莫耳)之單體混合物以外,進行和實施例 1 同樣的操作,獲得光阻劑用樹脂 9(以下亦稱「樹脂 9」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0107】比較例 2 中使用的 Blemmer PME-1000(甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯)係末端羥基變更為甲氧基的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯,不滿足上述式(1)的要件。此外,和上述同樣的測定及計算出 Blemmer PME-1000 的 w_b/w_f 。其 w_b/w_f 係 0.95, 故 Blemmer PME-1000 係不滿足上述式(2)的要件之甲氧基聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯。

【0108】(比較例 3：光阻劑用樹脂 10 的製造)

除了不使用單體(A)、使用含有作為單體(B)的甲基丙烯酸 30.0g(0.349 莫耳)以及作為單體(C)的甲基丙烯酸環己酯 210.0g(1.249 莫耳)及甲基丙烯酸甲酯 60.0g(0.599 莫耳)之單體混合物以外，進行和實施例 1 同樣的操作，獲得光阻劑用樹脂 10(以下亦稱「樹脂 10」)的丙二醇單甲醚溶液。

【0109】 [重量平均分子量(M_w)、多分散度(或分子量分布)(M_w/M_n)的測定]

使用凝膠滲透層析儀，以下述的條件求得樹脂 1 至樹脂 10 的重量平均分子量(M_w)及多分散度(或分子量分布)(M_w/M_n)。

裝置：東曹(Tosoh)股份有限公司製造，HLC-8220

管柱：昭和電工股份有限公司製造，Shodex KF-805L

標準物質：聚苯乙烯

溶析液：THF(四氫呋喃)

流量：1.0mL/分鐘

管柱溫度：40°C

檢測器：RI(示差折射率檢測器)

【0110】 將相對於實施例 1 至 7 及比較例 1 至 3 中的單體合計 100 莫耳之單體使用量(莫耳)，以及所得的樹脂 1 至樹脂 10 之重量平均分子量(M_w)及分子量分布(M_w/M_n)表示於表 2 及 3 中。又，表 2 及 3 所示的簡稱之意係如下述。

PP-500：日油股份有限公司製「Blemmer PP-500」(聚丙二醇單甲基丙烯酸酯)(不滿足上述式(2)的要件之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯)

PME-1000：日油股份有限公司製「Blemmer PME-1000」(甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯)(不滿足上述式(1)及(2)的要件，並末端羥基變換成甲氧基的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯)

MAA：甲基丙烯酸

CHMA：甲基丙烯酸環己酯

MMA：甲基丙烯酸甲酯

ST：苯乙烯

PMI：N-苯基順丁烯二醯亞胺

Mw：重量平均分子量

Mn：數平均分子量

Mw/Mn：多分散度(分子量分布)

【0111】 [表 2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
光阻劑用樹脂		樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7
單體(A) (莫耳)	單體(A1)	1.4	2.8	2.5	2.8	14.3		1.4
	單體(A2)						1.5	0.4
單體(A') (莫耳)	PP-500							
	PME-1000							
單體(B) (莫耳)	MAA	18.4	19.1	17.0	19.1	24.1	18.7	19.3
單體(C) (莫耳)	CHMA	80.2	78.1	52.3	68.5	61.6	47.7	78.9
	MMA						32.1	
	ST			28.2				
	PMI				9.5			
Mw		16,300	17,100	20,600	29,200	15,400	12,500	14,300
Mw/Mn		2.01	2.03	2.11	2.22	2.19	2.05	1.98

單體使用量：相對於單體合計 100 莫耳的使用量

【0112】 [表 3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
光阻劑用樹脂		樹脂 8	樹脂 9	樹脂 10
單體(A) (莫耳)	單體(A1)			
	單體(A2)			
單體(A') (莫耳)	PP-500	2.7		
	PME-1000		1.5	
單體(B) (莫耳)	MAA	19.1	19.3	15.9
單體(C) (莫耳)	CHMA	78.2	79.2	56.8
	MMA			27.3
	ST			
	PMI			
Mw		22,000	18,700	16,100
Mw/Mn		2.85	2.64	2.08

單體使用量：相對於單體合計 100 莫耳的使用量

【0113】 (實施例 8 至 14 及比較例 4 至 6：光阻劑及硬化物的製造)

[光阻劑的製造]

在實施例 1 至 7 或比較例 1 至 3 中所得的光阻劑用樹脂之丙二醇單甲醚溶液 10g 中，添加作為多官能單體的二異戊四醇六丙烯酸酯(共榮社化學股份有限公司製「Light Acrylate DPE－6A」)5.0g、光聚合起始劑(IGM Resins 公司製

「Omnirad 907」)0.5g 及作為溶劑的丙二醇單甲醚 40g 並混合，使所得的混合物通過孔徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 的過濾器，獲得光阻劑。

【0114】 [硬化物的製造]

以旋轉塗布器將上述所得的光阻劑(約 3g)塗布在基板上，在 120°C 的加熱板將塗布的光阻劑加熱 2 分鐘(預烘烤)，形成厚度 $3\ \mu\text{m}$ 的塗膜。使用超高壓水銀燈，透過光罩以 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的強度在所得的塗膜照射紫外線(曝光)。將曝光後的塗膜浸泡在 0.4 質量%四甲基氫氧化銨水溶液中 30 秒，用水沖洗(顯影)。將顯影後的塗膜在 230°C 的烤箱中加熱 1 小時(後烘烤)，獲得後烘烤後的塗膜(硬化物)。

【0115】 [塗布性的評定]

將如上述而得的光阻劑(約 3g)旋轉塗布在 4 吋的矽晶圓，在 90°C 的加熱板將塗布的光阻劑加熱 5 分鐘(預烘烤)，形成厚度 $3\ \mu\text{m}$ 的塗膜。以目視觀察預烘烤後的塗膜，評定有無塗布不均的發生。將確認無發生塗布不均者評定為○，確認有部分或整個發生塗布不均者評定為×。

【0116】 [顯影殘渣的評定]

在如上述獲得的光阻劑 10g，添加丙二醇單甲醚 10g 並混合，調製成稀釋的光阻劑。將稀釋的光阻劑旋轉塗布在矽晶圓，並在 120°C 的加熱板加熱 2 分鐘(預烘烤)，獲得厚度 $5\ \mu\text{m}$ 的塗膜。使用超高壓水銀燈，以 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的強度在所得的塗膜照射紫外線(曝光)。將曝光後的塗膜浸泡在 2.4 質量%四甲基氫氧化銨水溶液中 30 秒，接著用水沖洗(顯影)30 秒。接著，以目視觀察未曝光部分有無顯影殘渣。將完全無顯影殘渣者評定為○，即便有少量的顯影殘渣也評定為×。

【0117】 [顯影殘膜率的評定]

將如上述獲得的光阻劑(約 3g)塗布在玻璃基板上，並在 120℃的加熱板加熱 2 分鐘(預烘烤)，形成塗膜。測定預烘烤後的塗膜厚度(以下稱「預烘烤後的膜厚」)。接著使用超高壓水銀燈，以 200mJ/cm²的強度在所得的塗膜照射紫外線(曝光)。將曝光後的塗膜浸泡在 0.4 質量%四甲基氫氧化銨水溶液中 60 秒，並用水沖洗(顯影)。測定顯影後的塗膜厚度(以下稱「顯影後的膜厚」)。預烘烤後的膜厚及顯影後的膜厚係分別以觸針法測定 3 點，並使用該等之平均值。從下述式：

$$\text{顯影殘膜率(\%)} = \text{顯影後的膜厚}(\mu\text{m}) / \text{預烘烤後的膜厚}(\mu\text{m}) \times 100$$

計算出顯影殘膜率，將顯影殘膜率 95%以上者評定為◎，不到 95%、90%以上者評定為○，不到 90%者評定為×

【0118】 [殘膜率的評定]

將如上述獲得的光阻劑(約 3g)塗布在玻璃基板上，並在 120℃的加熱板加熱 2 分鐘(預烘烤)，形成塗膜。測定預烘烤後的塗膜厚度(以下稱「預烘烤後的膜厚」)。接著使用超高壓水銀燈，以 200mJ/cm²的強度在所得的塗膜照射紫外線(曝光)。將曝光後的塗膜浸泡在 0.4 質量%四甲基氫氧化銨水溶液中 60 秒，並用水沖洗(顯影)。將顯影後的塗膜在 230℃的烤箱中加熱 1 小時(後烘烤)。測定後烘烤後的塗膜厚度(以下稱「後烘烤後的膜厚」)。預烘烤後的膜厚及後烘烤後的膜厚係分別以觸針法測定 3 點，並使用該等之平均值。從下述式：

$$\text{殘膜率(\%)} = \text{後烘烤後的膜厚}(\mu\text{m}) / \text{預烘烤後的膜厚}(\mu\text{m}) \times 100$$

計算出殘膜率，將殘膜率 85%以上者評定為◎，不到 85%、80%以上者評定為○、不到 80%者評定為×

【0119】 [密合性的評定]

將如上述獲得的光阻劑塗布在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(東洋紡股份有限公司製「A4100」，厚度 50 μm)，並在 120℃的加熱板加熱 5 分鐘(預烘烤)，形成厚度 5 μm 的塗膜。使用超高壓水銀燈，以 200mJ/cm²的強度在所得的塗膜上照射紫外線(曝光)。不進行顯影，將曝光後的塗膜在烤箱內以 230℃加熱 1 小時(後烘烤)。依照 JIS K-5600-5-6:1999，評定後烘烤後的塗膜之密合性。詳言之，係在後烘烤後的塗膜切出 1mm 寬度的 100 質量塊之格狀缺口，貼上玻璃紙膠帶(Nichiban 股份有限公司製造)，將玻璃紙膠帶剝離，以目視觀察留下的塗膜。在剝離的質量塊(1mm 方形塗膜)及質量塊角上無碎片者評定為◎，無剝離的質量塊，但在質量塊的角落有碎片者評定為○，有剝離的質量塊者評定為x。

【0120】 將實施例 8 至 14 及比較例 4 至 6 的光阻劑之評定結果(塗布性、顯影殘渣、顯影殘膜率、殘膜率及密合性)記錄在表 4 及表 5 中。此外，表 4 及表 5 中亦記錄使用實施例 8 至 14 及比較例 4 至 6 中的製造光阻劑使用之光阻劑用樹脂。

【0121】 [表 4]

	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14
使用的光阻 劑用樹脂	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7
塗布性	○	○	○	○	○	○	○
顯影殘渣	○	○	○	○	○	○	○
顯影殘膜率	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
殘膜率	○	○	◎	◎	○	○	○
密合性	○	◎	◎	◎	○	◎	◎

【0122】 [表 5]

	比較例 4	比較例 5	比較例 6
使用的光阻劑用樹脂	樹脂 8	樹脂 9	樹脂 10
塗布性	×	○	○
顯影殘渣	×	○	○
顯影殘膜率	○	×	○
殘膜率	○	×	○
密合性	◎	○	×

【0123】 如表 4 所示，實施例 8 至 14 中所得的光阻劑之任一評定項目均表示良好的結果。

【0124】 在比較例 4 中，係使用不滿足上述式(2)的要件之作為聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯的 Blemmer PP－500 製造的樹脂 8，而製造光阻劑。比較例 4 的光阻劑之塗布性及顯影殘渣不足。

【0125】 在比較例 5 中，係使用不滿足上述式(1)及(2)的要件，並使末端羥基變換成甲氧基的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯製造的樹脂 9，而製得光阻劑。比較例 5 的光阻劑之顯影殘膜率及殘膜率不足。

【0126】 在比較例 6 中，係使用未使用單體(A)製造的樹脂 10 所製得光阻劑。比較例 6 的光阻劑之密合性不足。

[產業上應用的可能性]

【0127】 只要使用本發明的光阻劑用樹脂，即可製造可抑制顯影殘渣的產生、且顯影殘膜率、殘膜率及硬化物的密合性優異之光阻劑。本發明的光阻劑可供使用於電視或智慧型手機等電子製品的製造。

【0128】 本申請案係以在日本提出申請的日本特願2021-64980號作為基礎，並將其內容完全包含在本申請案說明書中。

【符號說明】

【0129】

h :最大峰高度

$h_{1/10}$:最大峰高度的1/10高度

t_h :在最大峰高度(h)之保持時間

t_f :在最大峰高度的1/10高度($h_{1/10}$)之保持時間(但， $t_f < t_b$)

t_b :在最大峰高度的1/10高度($h_{1/10}$)之保持時間(但， $t_f < t_b$)

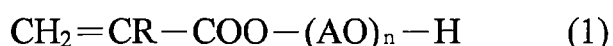
w_f : t_h 和 t_f 之差($t_h - t_f$)

w_b : t_b 和 t_h 之差($t_b - t_h$)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種光阻劑用樹脂，其為單體(A)、具有羧基的單體(B)及其他可共聚的單體(C)之共聚物，其中，

前述單體(A)係式(1)表示的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯，



式(1)中，

R 係表示氫原子或甲基，

AO 係表示碳數 2 至 4 的氧伸烷基的至少 1 種，存在 2 種以上的 AO 時，

(AO)_n的加成型態可以係嵌段或無規的任一種，及

n 係表示氧伸烷基的平均加成莫耳數，係 5 至 100 之數，

且前述單體(A)之從藉由凝膠滲透層析儀測定求得的色譜圖中計算出之 w_b 和 w_f 的比率，滿足式(2)的關係，

$$0.25 \leq w_b / w_f \leq 0.90 \quad (2)$$

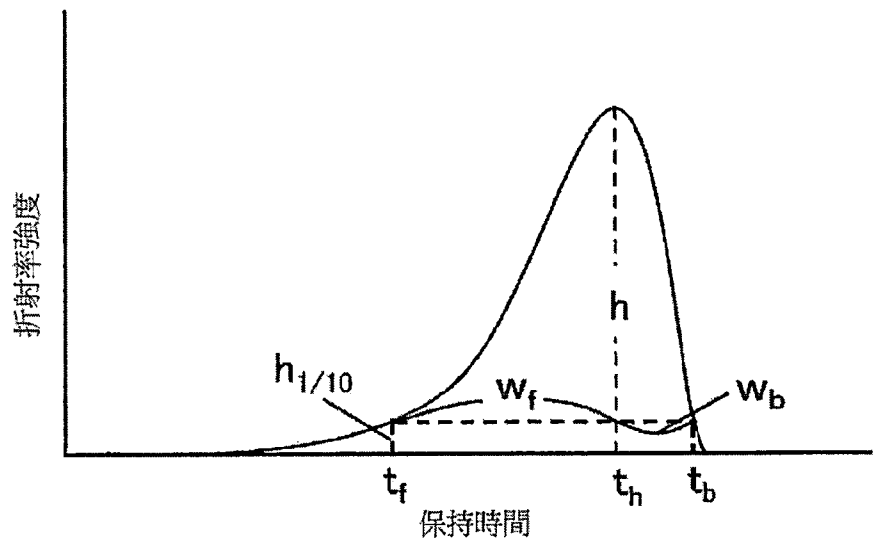
式(2)中，前述色譜圖的峰中，將在最大峰高度(h)之保持時間設為 t_h 、在最大峰高度的 1/10 高度($h_{1/10}$)之二個保持時間設為 t_f 及 t_b (但， $t_f < t_b$)時， w_f 係表示 t_h 和 t_f 之差($t_h - t_f$)，及 w_b 係表示 t_b 和 t_h 之差($t_b - t_h$)；以及

相對於來自前述單體(A)的構成單元、來自前述單體(B)的構成單元及來自前述單體(C)的構成單元之合計 100 莫耳，來自前述單體(A)的構成單元之量係 0.5 至 15 莫耳、來自前述單體(B)的構成單元之量係 5 至 35 莫耳、且來自前述單體(C)的構成單元之量係 50 至 94.5 莫耳。

【請求項2】 一種光阻劑，其含有如請求項 1 所述之光阻劑用樹脂、光聚合起始劑及多官能單體。

【請求項3】 一種硬化物，其係由如請求項 2 所述之光阻劑形成。

【發明圖式】



【圖1】