

發明專利說明書

200415444

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92129933

※申請日期：92年10月28日

※IPC分類：G03F 7/039

壹、發明名稱：

(中) 輻射線感應樹脂組成物

(外) 感放射線性樹脂組成物

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) J S R 股份有限公司

(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英)

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 西村幸生

(英) NISHIMURA, YUKIO

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR 株式會社內

(英)

2. 姓名：(中) 石井寬之

(英) ISHII, HIROYUKI

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR 株式會社內

(英)

3. 姓名：(中) 西村功

(英) NISHIMURA, ISAO

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR 株式會社內

(英)

4. 姓名：(中) 小林英一

(英) KOBAYASHI, EIICHI

地址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 JSR 株式會社內

(英) _____

肆、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/10/29 ; 2002-315021 有主張優先權2. 日本 ; 2003/07/04 ; 2003-192477 有主張優先權

(英) _____

肆、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/10/29 ; 2002-315021 有主張優先權2. 日本 ; 2003/07/04 ; 2003-192477 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明乃輻射線感應樹脂組成物有關。更詳言之，本發明係使用KrF準分子雷射、ArF準分子雷射等遠紫外光、電子束等帶電粒子線、同步加速器輻射線等之X光一類的各種輻射線進行微細加工上有用之做為化學增幅型光阻適用之輻射線感應樹脂組成物有關。

【先前技術】

製造集成電路元件所代表之微細加工之領域裡，為獲得更高集成度，最近必須採用能在0.20 μm 以下水平可以微細加工之蝕刻技術。

然而，已往之蝕刻技術工程中，一般採用之線等之近紫外光做為輻射線，據說這種近紫外光極難達成0.25 μm 以下之微細加工。

所以，為達成0.20 μm 以下水平之微細加工，探討使用波長更短之輻射線。這種短波長之輻射線之例舉如水銀燈之明線光譜、準分子雷射所代表之遠紫外光、X光、電子束等，其中，特別以KrF雷射（波長248nm），或ArF準分子雷射（波長193nm）受到注目。

適用於這種準分子雷射照射之輻射線感應樹脂組成物已有很多報告，例如利用具有酸解離性官能基之成分以及由輻射線之照射（下文中稱為「曝光」）而能產酸之成分（下文中稱為「產酸劑」）所造成化學增幅效果之組成物

(2)

(下文中稱爲「化學增幅型輻射線感應樹脂組成物」)。

上述化學增幅型輻射線感應樹脂組成物之例舉如日本專利之特開昭59-45439號公報所揭示之含具羧酸第三丁酯基或苯酚第三丁基羧酸酯基之聚合物和產酸劑之組成物。該組成物藉曝光所產生之酸之作用，聚合物中所存在之第三丁酯基或第三丁基羧酸酯基解離，該聚合物含有由羧基或酚性羥基所構成酸性基，而利用光阻被覆膜之曝光領域成爲易溶於鹼性顯像液之現象而達成目的。

然而，已往之大多數之化學增幅型輻射線感應組成物乃係以苯酚系樹脂爲基材者。含有這類樹脂時，使用遠紫外光爲輻射線時，由於樹脂中之芳香族環而遠紫外光會被吸收，所以曝光時之遠紫外光無法充分到達光阻被膜之下層部位之缺點存在。因此，光阻被膜之上層部位曝光量較多，下層部位較少，顯像後之光阻圖案上層部位較細，而越到下層部位呈粗大台形狀，無法獲得充分之解像度等問題存在。再加上顯像後之光阻圖案呈台形狀時，下一個工程，也就是蝕刻或打入離子等時，無法達成所欲尺寸上之精度，而造成問題。並且光阻圖案上部之形狀倘若不是長方形，乾蝕刻所造光阻之消失速度變大，難於調控蝕刻條件之問題發生。

另一方面，光阻圖案之形狀，可藉提高光阻被覆膜之輻射線透過率而得以改善。例如由聚甲基丙烯酸甲酯所代表之(甲基)丙烯酸系樹脂，對於遠紫外光的透明性高，因此，由輻射線透過率之觀點而言，乃係非常理想之樹脂，

(3)

例如日本專利之特開平 4-226461 號公報中揭示有使用甲基丙烯酸酯系樹脂之化學增幅型輻射線感應樹脂組成物。然而，該組成物在微細加工性能方面雖然優異，但是因為不具有芳香族環，所以有乾蝕刻耐性不良之缺點，在此情形下，要進行高精度之蝕刻加工就很困難，所以無法說是兼有對於輻射線之透明性和乾蝕刻耐性兩種優點之樹脂組成物。

另外，由化學增幅型輻射線感應樹脂組成物所構成之光阻，已知有不影響及對於輻射線之透明性，且能改善乾蝕刻耐性之一種方法，乃係組成物中之樹脂成分以導入脂肪族環替代芳香族環。例如日本專利之特開平 7-234511 號公報揭示有使用具有脂肪族環之（甲基）丙烯酸酯系樹脂之化學增幅型輻射線感應樹脂組成物。

然而，該組成物中樹脂成分所具有之酸解離性官能基，通常使用被已往之酸比較容易解離之基（例如四氫吡喃基等縮醛系官能基）或被酸較難解離之基（例如第三丁酯基、第三丁基羧酸酯基等之第三丁基系官能基）。具有前者之酸解離性官能基之樹脂成分時，該光阻之基本物性，特別是感應度或圖案形狀雖良好，但是做為組成物之保存安定性有缺點。又，具有後者之酸解離性官能基之樹脂成分時，相反地，保存安定性雖良好。但是光阻之基本物性，特別是感應度或圖案形狀有受損之缺點。另外，由於組成物中之樹脂成分中導入有脂肪族環，所以樹脂本身之疏水性非常高，對於基板之粘接性方面發生問題。

因此，對應於半導體元件之微細化傾向而研究開發之觀

(4)

點而言，適用以遠紫外光所代表之短波長之輻射線有關化學增幅型輻射線感應樹脂組成物中，已探討對於輻射線之透明性高，且具有優異之光阻之基本物性有關新穎樹脂組成物之研發（例如可參考日本專利特開2002-72484號公報）。然而，目前為止，尚無充分滿足上述功能之樹脂成分被研發出來。

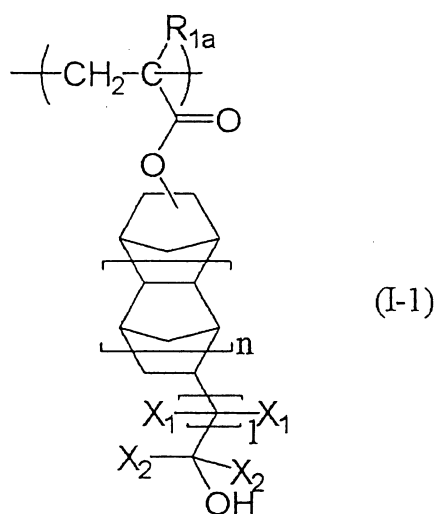
【發明內容】

本發明之目的在提供對於輻射線之透明性高，而且感應性、解像度、乾蝕刻耐性、圖案形狀等做為光阻之基本物性優異，特別是顯像上缺點較少之輻射線感應樹脂組成物。

本發明之內容如下：

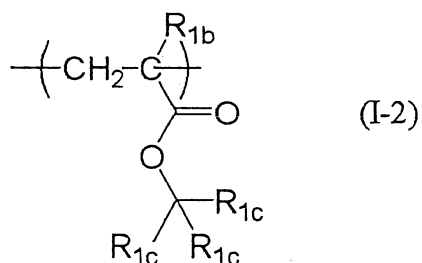
<1>含有[A]含有下列一般式（I-1）所示重複單位（1-1），而鹼難溶性或不溶性，由於酸作用而成為鹼易溶性之樹脂，以及（B）輻射線感應產酸劑為特徵之輻射線感應樹脂組成物，

(5)



(式中， R_{1a} 示氫原子、甲基、 $C_1\sim C_4$ 羥烷基、或 $C_1\sim C_4$ 全氟烷基、 X_1 和 X_2 係各自獨自獨立示氫原子、氟原子、 $C_1\sim C_4$ 烷基、或 $1\sim 4$ 氟烷基、 l 示 $0\sim 5$ 之整數， n 示 $0\sim 2$ 之整數)。

<2>如上述<1>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中該樹脂為更含有下列一般式(I-2)所示重複單位(1-2)。



(式中， R_{1b} 示氫原子或甲基，又，式中，各個 R_{1c} 互為各自獨立示 $C_4\sim C_{20}$ 之一價脂環式烴基或其衍生物，或 $C_1\sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基，且能滿足下述(1)或(2)之條件，

(1) R_{1c} 中，至少一個為 $C_4\sim C_{20}$ 之一價脂環式烴基，

(2) 任意二個 R_{1c} 互相結合，包括分別所結合之碳原子形成 $C_4\sim C_{20}$ 之二價脂環式烴基或其衍生物，其他之 R_{1c} 示 $C_4\sim C_{20}$ 一價脂環式烴基或其衍生物，或 $C_1\sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基。

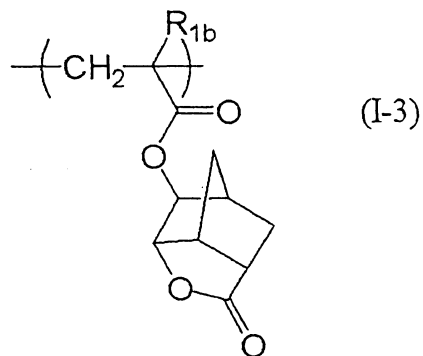
(6)

<3>如上述<2>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中上述一般式(I-2)中之 $C(R_{1c})_3$ 係1-烷基-1-環烷基、2-烷基-2-金剛烷基、(1-烷基-1-金剛烷基)烷基、或(1-烷基-1-降萘基)烷基。

<4>如上述<1>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中上述樹脂係不含內酯環者。

<5>如上述<4>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中以構成上述樹脂之總重複單位之合計為100莫耳%時，上述重複單位(1-1)之含率為40~90莫耳%。

<6>如上述<1>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中該樹脂為再含有下述一般式(I-3)所示重複單位(1-3)，

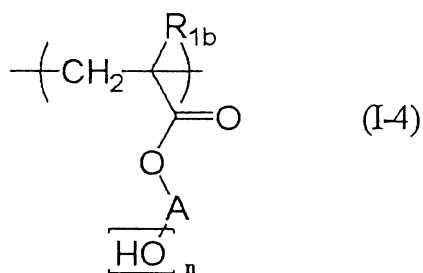


(式中， R_{1b} 示氫原子或甲基)。

<7>如上述<6>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中以構成上述樹脂之總重複單位之合計為100莫耳%時，上述重複單位(1-1)之含率為5~25莫耳%。

<8>如上述<1>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中該樹脂為再含有下列一般式(I-4)所示重複單位(1-4)，

(7)



(式中， R_{1b} 示氫原子或甲基， A 示 $C_1 \sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基或伸烷基，或 $C_4 \sim C_{20}$ 之一價或二價脂環式烴基或其衍生物， n 示 $0 \sim 2$ 之整數。

(9) 如上述<1>項所記載之輻射線感應樹脂組成物，其中再含[C]酸擴散抑制劑。

本發明之輻射線感應樹脂組成物乃做為能感應例如KrF準分子雷射（波長為248nm）、ArF準分子雷射（波長為193nm）等所代表遠紫外光之活性光線之化學增幅型光阻甚為有用。又，本發明之輻射線感應樹脂組成物對於輻射線之透明性高、解像度高、感應度、圖案形狀、蝕刻耐性優異之特性。又，本發明之輻射線感應樹脂組成物在蝕刻後圖案之變動較少，特別是對於顯像液之溶解性良好，具有不容易發生顯像缺陷之特徵，對於基板之粘接性和裾形狀也良好。因此，本發明之輻射線感應樹脂組成物在今後更需求微細化之集成電路元件之製造上極為適用。

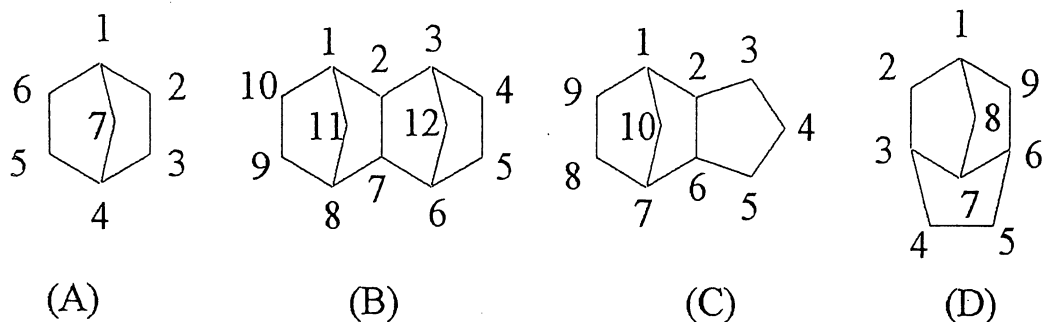
又，樹脂[A]含有重複單位（1-1）和特定其他重複單位時，可以更加提升光阻圖案之解像功能。

【實施方式】

本發明之實施形態更詳述如下。

(8)

下列說明中所使用多環型脂環式架構之名稱有關命名依據如下所示。



上述 (A) 以雙環 [2.2.1] 庚烷、(B) 以四環 [6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}] 十二烷、(C) 以三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷、(D) 以三環 [4.2.1.0^{3,7}] 壬烷分別命名之。下列說明中，皆依照上述 (A) ~ (D) 之命名方法而記述。

(1) 樹脂 [A]

本發明之輻射線感應樹脂組成物中所含樹脂 [A]，乃含有上述一般式 (I-1) 所示重複單位 (下文中稱為重複單位 (1-1)) 之聚合物。

又，本發明有關之樹脂 [A] 為鹼不溶性或鹼難溶性，而由酸之作用成為鹼易溶性之樹脂。上述「鹼不溶性或鹼難溶性」乃指含有樹脂 [A] 之本發明之輻射線感應樹脂組成物所形成之光阻被覆膜形成光阻圖案之際所採用鹼性顯像處理條件下，替代該光阻被覆膜而使用僅由樹脂 [A] 形成之被覆膜施與顯像處理時，該被覆膜之初期膜厚之 50% 以上在顯像處理後會殘存之性質。

(9)

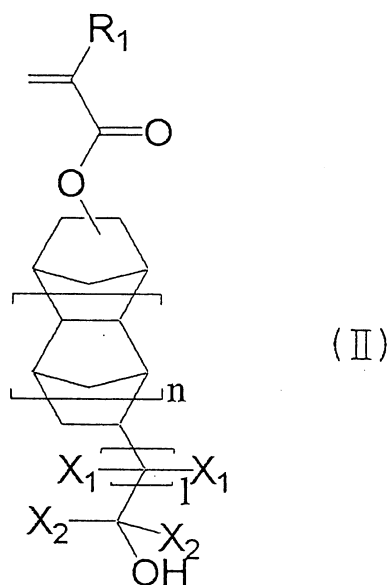
構成上述重複單位 (1-1) 之取代基 R_{1a} 示選擇自氫原子、甲基、 $C_1\sim C_4$ 羥烷基和 $C_1\sim C_4$ 全氟烷基中之一種。例如氫原子、甲基、乙基、單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、羥甲基、2-羥乙基等。其中以氫原子、甲基、三氟甲基、羥甲基為較佳。

構成上述重複單位 (1-1) 之 X_1 和 X_2 可互自獨立示氫原子、氟原子、 $C_1\sim C_4$ 烷基和 $C_1\sim C_4$ 氟烷基中選擇之一種，上述烷基之例舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基等。又，氟烷基之例舉如單氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、1, 2-二氟乙基、1, 1, 2, 2-四氟乙基等。上述之 X_1 以氫原子、氟原子、甲基和三氟甲基為較佳，上述之 X_2 以氟原子和三氟甲基為較佳。又，上述 X_1 和上述 X_2 之較佳組合以上述 X_1 為氫原子時，上述 X_2 為三氫甲基，又，上述 X_1 為氟原子時，上述 X_2 為三氟甲基為較佳。

又，上述一般式 (I-1) 中之 l 示 0~5 之整數，其中以 0~3 為較佳。又， n 示 0~2 之整數，其中以 0 或 1 為較佳。

具有上述取代基 R_{1a} 、 X_1 和 X_2 之重複單位 (1-1) 之單體之例舉如下列一般式 (II) 所示化合物。

(10)



(式中， R_{1a} 示氫原子、甲基、 $C_1\sim C_4$ 羥烷基、或 $C_1\sim C_4$ 全氟烷基、 X_1 和 X_2 各自獨立示氫原子、氟原子、 $C_1\sim C_4$ 烷基、或 $C_1\sim C_4$ 氟烷基、 l 示0~5之整數， n 示0~2之整數)。

上述一般式(II)所示化合物，例如按照下列所示製造方法而製成。

<1>以5-(2,2-雙三氟甲基-2-羥乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯為原料化合物，使用甲酸進行麥克爾加成反應而製得甲酸-5-(2,2-雙三氟甲基-2-羥乙基)雙環[2.2.1]庚-2(3)-基酯。(上述中「-2(3)-」乃指其結合位置可能屬2-位置或3-位置之異構物，下文中皆同。)

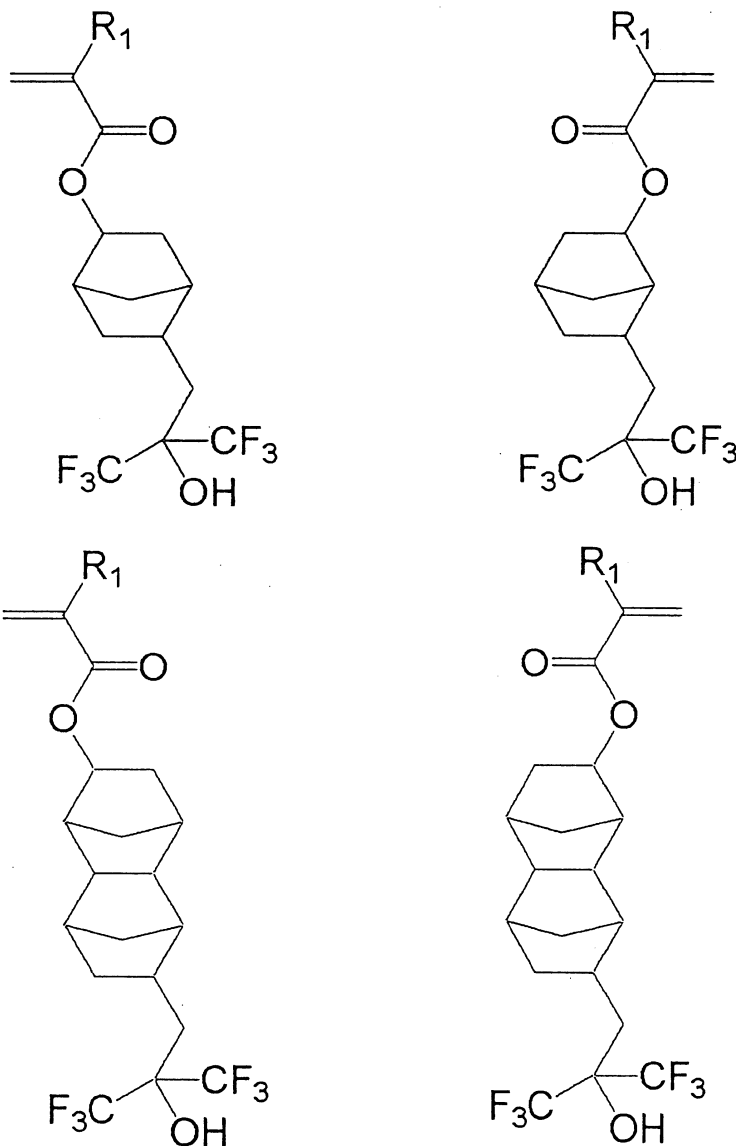
<2>其後，將<1>所得化合物用碳酸鈉等鹼行加水分解而得5-(2,2-雙三氟甲基-2-羥乙基)雙環[2.2.1]庚烷-2(3)-醇。

<3>其次，將<2>所得化合物以2當量之例如正丁基鋰反應而蓋住兩個醇，在一當量之(甲基)丙烯酸之醯氯化物

(11)

和鹼之存在下進行脫氯化氫反應，選擇性地僅將2-位置和/或3-位置之醇加以（甲基）丙烯酸化，而具有重複單位（1-1）之化合物。

具有上述重複單位（1-1）之單量體中，特別以下列化合物為最佳。

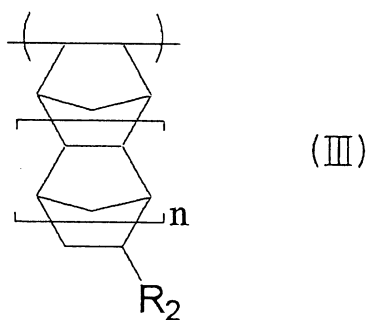


上述樹脂[A]中，可僅含有一種上述重複單位（1-1）也可以含有2種以上之上述重複單位（1-1）。

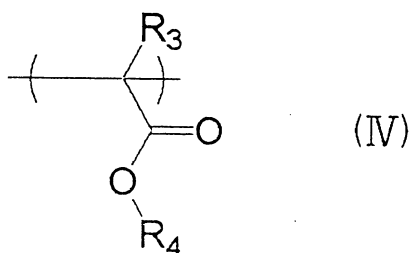
(12)

樹脂 [A] 可以僅由上述重複單位 (1-1) 而構成，也可以由上述重複單位 (1-1) 和其他重複單位而構成，但以具有其他重複單位之共聚物為較佳。當後者時，該其他重複單位之種類並無特別限制，又，上述重複單位 (1-1) 含量隨重複單位之種類等而不同，對於總重複單位計，通常以含 5~90 莫耳 % 為宜，其中以 10~80 莫耳 % 為較佳，尤以 10~60 莫耳 % 為更佳，最佳為 10~50 莫耳 %。當上述重複單位 (1-1) 含率未滿 10 莫耳 % 時，光阻對溶劑之溶解性，對於基板之粘貼性，光阻之顯像性等均有降低傾向。相反地，當超過 90 莫耳 % 時，光阻圖案之解像性有降低之傾向。

其他重複單位之例舉有下列一般式 (III) 和 (IV) 所示重複單位。



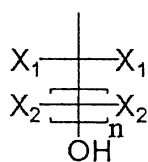
(式中， R_2 示一價有機基， n 示 0~2 之整數)。



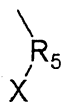
(13)

(上 示 , R_3 示 氫 原 子 、 甲 基 , $C_1 \sim C_4$ 經 烷 基 、 或 $C_1 \sim C_4$ 全 氟 烷 基 、 R_4 示 一 價 有 機 基 。)

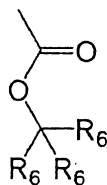
構 成 上 述 一 般 式 (III) 所 示 重 複 單 位 (以 下 稱 為 「 重 複 單 位 (2) 」) 之 一 價 有 機 基 R_2 並 無 特 限 制 限 , 例 如 下 列 一 般 式 (2-1) ~ (2-4) 所 示 有 機 基 。



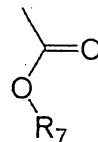
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(有 機 基 (2-1) 中 之 X_1 和 X_2 可 各 自 獨 立 示 氫 原 子 、 氟 原 子 、 $C_1 \sim C_4$ 烷 基 、 或 $C_1 \sim C_4$ 氟 烷 基 , n 示 $0 \sim 5$ 之 整 數 。 有 機 基 (2-2) 中 之 R_5 示 直 鏈 狀 、 岐 鏈 狀 或 環 狀 架 構 之 2 價 有 機 基 , 該 時 , X 示 氫 原 子 、 羥 基 、 羧 基 、 硝 基 、 氰 基 或 胺 基 、 或 無 R_5 基 , 該 時 , X 示 羧 基 或 氰 基 。 有 機 基 (2-3) 中 之 R_6 , 各 自 獨 立 示 $C_4 \sim C_{20}$ 一 價 脂 環 式 烴 基 或 其 衍 生 物 , 或 $C_1 \sim C_4$ 烷 基 或 其 衍 生 物 。 有 機 基 (2-4) 中 之 R_7 示 $C_1 \sim 6$ 烷 基 或 其 衍 生 物 , $C_5 \sim 10$ 環 烷 基 或 其 衍 生 物 , $C_4 \sim C_{20}$ 一 價 多 環 狀 脂 環 式 烴 基 或 其 衍 生 物 , 或 具 有 內 酯 環 之 基) 。

上 述 重 複 單 位 (2) 中 , 當 取 代 基 R_2 為 上 述 有 機 基 (2-1) 時 , X_1 和 X_2 為 烷 基 時 , 其 具 體 例 舉 有 甲 基 、 乙 基 、 正 丙 基 、 異 丙 基 、 正 丁 基 、 2-甲 基 丙 基 、 1-甲 基 丙 基 、 第 三 丁 基 等 。 又 , X_1 和 X_2 為 氟 烷 基 時 之 例 舉 如 單 氟 甲 基 、 二 氟

(14)

甲基、三氟甲基、1-氟乙基、1, 2-二氟乙基、1, 1, 2, 2-四氟乙基等。上述 X₁中以氫原子、氟原子、三氟甲基為較佳。上述 X₂中，以氫原子、氟原子、三氟甲基為較佳。因此，上述有機基（2-1）中，在1-位置 and 主鏈結合時，以羥甲基、2-羥甲基、3-羥丙基、1-氟-1-羥甲基、1, 1-二氟-1-羥甲基、1, 2-二氟-2-羥甲基、1, 1, 2, 2-四氟-2-羥甲基、2-三氟甲基-2-羥乙基、2, 2-雙三氟甲基-2-羥乙基為較佳。

上述重複單位（2）中，取代基 R₂為上述有機基（2-2）時，構成上述取代基 R₂之 R₅，當其存在時，有伸甲基和伸乙基、正-伸丙基、異伸丙基、正-伸丁基、異伸丁基等之伸烷基；環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷等環烷基由來之二價有機基；金剛烷由來之二價有機基；雙環[2.2.1]庚烷由來之二價有機基；四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷由來之二價有機基等。其中以伸甲基、伸乙基、金剛烷由來之二價有機基、雙環[2.2.1]庚烷由來之二價有機基為較佳。

構成上述有機基（2-2）之 X有氫原子、羥基、羧基、硝基、氰基、胺基等。其中以氫原子、羥基、硝基為較佳。

又，上述有機基（2-2）中，當 R₅不存在時，上述 X直接成為取代基 R₂，其例如羧基、氰基。

因此，上述有機基（2-2），以結合於氧原子之殘基而表示時，例如氫原子、羥甲基、2-羥乙基、3-羥丙基、3-羥基金剛烷-1-基、5（6）-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基、9（10）-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、羧基、羧

(15)

甲基、2-羧乙基、3-羧丙基、3-羧基金剛烷-1-基、5(6)-羧基雙環[2.2.1]庚-2-基、9(10)-羧基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、氰基、氰甲基、2-氰乙基、3-氰丙基、3-氰基金剛烷-1-基、5(6)-氰基雙環[2.2.1]庚-2-基、9(10)-氰基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基等。

上述重複單位(2)中，取代基R₂為上述有機基(2-3)時，再加以取代基R₆為脂環式烴基時之例舉有環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。又，其衍生物之例舉有所結合之氫原子以羥基；羧基；氧基(即=O基)；羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基等C₁~C₄羥烷基；甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基等C₁~C₄烷氧基；氰基；氰甲基、2-氰乙基、3-氰丙基、4-氰丁基等之C₂~5氰烷基等一種以上取代之基等。該取代基中，以羥基、羧基、羥甲基、氰基、氰甲基為較佳。

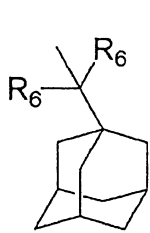
又，取代基R₆為烷基之例舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、第三丁基等。該取代基中以甲基、乙基為較佳。又，其衍生物之例舉有所結合之氫原子以羥基；羧基；氧基(即=O基)；羥甲基；1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基等之C₁~C₄羥烷基；甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-

(16)

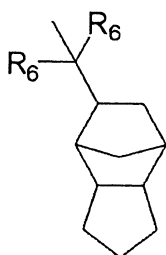
甲基丙氧基、第三丁氧基等之 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基；氰基；氰甲基、2-氰乙基、3-氰丙基、4-氰丁基等 $C_2 \sim 5$ 氰烷基等之一種以上所取代之基等。該取代基中，以羥基、羧基、羥甲基、氰基、氰甲基為較佳。

又，上述有機基（2-3）中之各取代基 R_6 ，其3個皆可為相同，或3個中有2個相同，或3個皆為不同之基所構成。

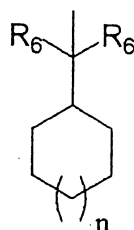
上述3個中有2個相同，而殘餘之一個取代基 R_6 為脂環式烴基時之有機基（2-3）所示基如下：



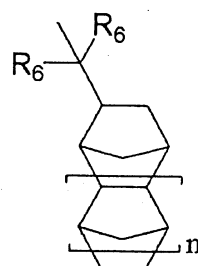
(6-1)



(6-2)



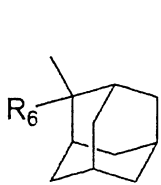
(6-3)



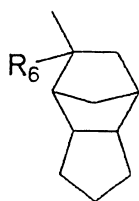
(6-4)

（上述取代基（6-3）和（6-4）中， n 示0~2之整數。）

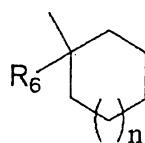
又，上述有機基（2-3），其中2個取代基 R_6 得相互結合，二者合併成為 $C_4 \sim C_{20}$ 二價脂環式烴基或其衍生物亦可。其例舉如下：



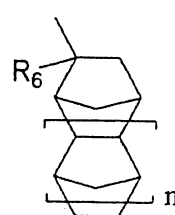
(6-5)



(6-6)



(6-7)



(6-8)

(17)

(上述取代基(6-7)和(6-8)中, n示0~2之整數)。

具有上述構造之基之例舉如雙環[2.2.1]庚烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳等所構成基等。

因此, 上述有機基(2-3)以結合於酯基之氧原子之殘基-C(R₆)₃之形態而表示時, 例如第三丁基、3-甲基-3-丁基、2-甲基-2-丁基、2-乙基-2-丁基、3-乙基-3-丁基、3-甲基-3-戊基等之三烷基甲基;

2-甲基金剛烷-2-基、2-甲基-3-羥基金剛烷-2-基、2-甲基-3-氰基金剛烷-2-基、2-乙基金剛烷-2-基、2-乙基-3-羥基金剛烷-2-基、2-乙基-3-氰基金剛烷-2-基、8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基、8-甲基-4-羥基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基、8-甲基-4-氰基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基、8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基、8-乙基-4-羥基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基、8-乙基-4-氰基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、2-甲基環戊基、2-乙基環戊基、2-甲基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-甲基-5(6)羥基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-甲基-5-氰基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-乙基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-乙基-5(6)羥基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-乙基-5(6)-氰基雙環[2.2.1]庚-2-基、4-甲基-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、4-甲基-9(10)-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、4-甲基-9(10)-氰基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、4-乙基-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、4-乙基-9(10)-羥

(18)

基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳 -4-基、4-乙基 -9 (10) - 氰基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳 -4-基等之烷基環烷基；

1-環戊基 -1-甲基乙基、1-環己基 -1-甲基乙基、1-環庚基 -1-甲基乙基、1-雙環 [2.2.1]庚 -2-基 -1-甲基乙基、1-三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸 -8-基 -1-甲基乙基、1-四環 [7.5.2.1.0^{0,7}]十二碳 -4-基 -1-甲基乙基、1-金剛烷 -1-基 -1-甲基乙基、1-(2(3)-羥基環戊基) -1-甲基乙基、1-(3(4)-羥基環己基) -1-甲基乙基、1-(3(4)-羥基環庚基) -1-甲基乙基、1-(5(6)-羥基雙環 [2.2.1]庚 -2-基) -1-甲基乙基、1-(4-羥基三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸 -8-基) -1-甲基乙基、1-(9(10)-羥基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳 -4-基) -1-甲基乙基、1-(3-羥基金剛烷 -1-基) -1-甲基乙基、1-(2(3)-氰基環戊基) -1-甲基乙基、1-(3(4)-氰基環己基) -1-甲基乙基、1-(3(4)-氰基環庚基) -1-甲基乙基、1-(5(6)-氰基雙環 [2.2.1]庚 -2-基) -1-甲基乙基、1-(4-氰基三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸 -8-基) -1-甲基乙基、1-(9(10)-氰基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳 -4-基) -1-甲基乙基、1-(3-氰基金剛烷 -1-基) -1-甲基乙基等之二烷基環烷基甲基；

1, 1-二環戊基乙基、1, 1-二環己基乙基、1, 1-二環庚基乙基、1, 1-二雙環 [2.2.1]庚 -2-基乙基、1, 1-二·三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸 -8-基乙基、1, 1-二(四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳 -4-基)乙基、1, 1-二金剛烷 -1-基乙基、1, 1-二(2(3)-羥基環戊基)乙基、1, 1-雙(3(4)-羥基環己基)乙基、1, 1-二(3(4)-羥基環庚基)乙基、1, 1-二(5

(19)

(6) -羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)乙基、1, 1-二(4-羥基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基)乙基、1, 1-二(9(10)-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)乙基、1, 1-二(3-羥基金剛烷-1-基)乙基; 1, 1-二(2(3)氰基環戊基)乙基、1, 1-二(3(4)氰基環己基)乙基、1, 1-二(3(4)-氰基環庚基)乙基、1, 1-二(5(6)-氰基雙環[2.2.1]庚-2-基)乙基、1, 1-二(4-氰基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基)乙基、1, 1-二(9(10)-氰基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)乙基、1, 1-二(3-氰基金剛烷-1-基)乙基等之烷基二環烷基甲基;

上述所列舉之有機基中，以第三丁基、2-甲基-2-丙基、2-甲基-2-丁基、2-乙基-2-丁基、3-乙基-3-丁基、2-甲基金剛烷-2-基、2-甲基-3-羥基金剛烷-2-基、2-乙基金剛烷-2-基、8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、2-甲基雙環[2.2.1]庚-2-基、2-乙基雙環[2.2.1]庚-2-基、4-甲基-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、4-乙基-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、1-環己基-1-甲基乙基、1-雙環[2.2.1]庚-2-基-1-甲基乙基、1-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基-1-甲基乙基、1-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基-1-甲基乙基、1-金剛烷-1-基-1-甲基乙基、1-(2(3)-羥基環戊基)-1-甲基乙基、1-(3(4)-羥基環己基)-1-甲基乙基、1-(3(4)-羥基環庚基)-1-甲基乙基、1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1-甲基乙基、1, 1-二環己基

(20)

乙基、1, 1-二雙環 [2.2.1]庚-2-基乙基、1, 1-二·三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基乙基、1, 1-二(四環 [6.2.1.1.3^{,6}.0^{2,7}])十二碳-4-基)乙基、1, 1-二金剛烷-1-基乙基為較佳。

上述重複單位(2)中, 當取代基 R₂ 為上述有機基(2-4)時, 構成上述取代基 R₂ 之取代基 R₇ 係烷基之具體例舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、正戊基、正己基等。該取代基中, 以甲基、乙基為較佳。又, 其衍生物有所結合之氫原子以羥基; 羧基; 氧基(即, =O基); 羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基等之 C₁~C₄羥烷; 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基等之 C₁~C₄烷氧基; 氰基; 氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、4-氰基丁基等之 C₂~5 氰基烷基等之一種以上取代而成之基等。

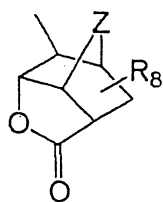
構成上述取代基 R₂ 之取代基 R₇ 為環烷基時, 其具體例舉如環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。該取代基中, 以環戊基、環己基、環庚基和環辛基為較佳, 又, 其衍生物有所結合的氫原子以羥基; 羧基; 氧基(即, =O基); 羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基等之 C₁~C₄羥烷基; 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基等之 C₁~C₄烷氧基; 氰基; 氰基甲基、2-氰基乙基、3-氰基丙基、4-氰基丁基等之

(21)

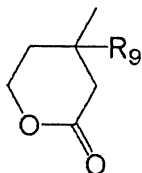
C₂~5 氟基烷基等之一種所取代之基等。

又，構成取代基 R₂之取代基 R₇為多環狀脂環式烴基時，其例舉如金剛烷、雙環 [2.2.1]庚烷、7, 7-二甲基雙環 [2.2.1]庚烷、三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸烷、四環 [6.2.1.1.3^{,6}.0^{2,7}]十二碳烷等之多環狀脂環式烴由來之基等。該取代基中，以金剛烷、雙環 [2.2.1]庚烷、7, 7-二甲基雙環 [2.2.1]庚烷、三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸烷由來之基為較佳。又，其衍生物有其所結合之氫原子以上述例舉之官能基等之一種以上取代之基等。

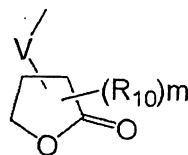
又，構成上述取代基 R₂之取代基 R₇也可具有下列內酯環之基。



(7-1)



(7-2)



(7-3)

(上述取代基 (7-1) 中，取代基 R₈ 示氫原子、C₁~C₅ 烷基、或 C₁~C₅ 烷氧基，Z 示伸甲基、二甲基伸甲基、氧原子或硫原子。上述取代基 (7-2) 中，取代基 R₉ 示氫原子、C₁~C₅ 烷基、或 C₁~C₅ 烷氧基。n 示 0~2 之整數。上述取代基 (7-3) 中，取代基 R₁₀ 示氫原子、C₁~C₅ 烷基、或 C₁~C₅ 烷氧基，V 示伸甲基。又，m 示 0~4 之整數。)

構成上述取代基 (7-1) 之取代基 R₈，構成上述取代基 (7-2) 之取代基 R₉ 和構成上述取代基 (7-3) 之取代基

(22)

R₁₀所使用之烷基之例舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、第三丁基、正戊基等。又，構成上述取代基(7-1)之取代基R₈構成上述取代基(7-2)之取代基R₉和構成取代基(7-3)之取代基R₁₀所使用之烷氧基之例舉如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、1-甲基丙氧基、2-甲基丙氧基、第三丁氧基、正戊氧基等。

又，構成上述取代基(7-1)之Z也可以不存在。又，構成上述取代基(7-2)之V也可以不存在。

因此，上述有機基(2-4)之較佳例舉以結合於酯基之氧原子之殘基而表示時，例如甲基、乙基、正丙基、環戊基、環己基、金剛烷-1-基、雙環[2.2.1]庚-2-基、7,7-二甲基雙環[2.2.1]庚-1-基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基等之烷基；

具有5-氧基-4-噁基-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、9-甲氧基羰基-5-氧基-4-噁基-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基、7-氧基-6-噁基-雙環[3.2.1.]辛-4-基、2-甲氧基羰基-7-氧基-6-噁基雙環[3.2.1]辛-4-基、2-氧基四氫吡喃-4-基、4-甲基-2-氧基四氫吡喃-4-基、4-乙基-2-氧基四氫吡喃-4-基、4-丙基-2-氧基四氫吡喃-4-基、5-氧基四氫吡喃-3-基、2,2-二甲基-5-氧基四氫吡喃-3-基、4,4-二甲基-5-氧基四氫吡喃-3-基、2-氧基四氫吡喃-3-基、4,4-二甲基-2-氧基四氫吡喃-3-基、5,5-二甲基-2-氧基四氫吡喃-3-基、2-氧基四氫吡喃-3-基、5-氧基四氫吡喃-2-基甲基、3,3-二甲基-5-氧基四氫吡喃-2-基甲基、

(23)

4, 4-二甲基-5-氧基四氫呋喃-2-基甲基等之內酯環之基等。

具有重複單位(2)之單體之例舉如下：

5-羥甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(2-羥乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(3-羥丙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(1-氟-1-羥甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(1,1-二氟-1-羥甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(1,2-二氟-2-羥甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(1,1,2,2-四氟-2-羥甲基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(2-三氟甲基-2-羥乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(2,2-雙三氟甲基-2-羥乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-丁基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-己基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-辛基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-羥基雙環[2.2.1]庚-2-烯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(3-羥基金剛烷-1-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(5(6)-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(9(10)-羥基四環[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]^{3,6}十二碳-4-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-乙酸、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-乙烷羧酸、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-丙酸、5-氰基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-氰基甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(2-氰基乙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-(3-氰基丙基)雙環[2.2.1]庚-2-烯。

雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸第三丁酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(2-甲基-2-丙基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(2-甲基-2-丁基, 2-乙基-2-丁基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-

(24)

5-羧酸 (3-乙基-3-丁基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2-甲基金剛烷-2-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2-甲基-3-羥基金剛烷-2-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2-乙基金剛烷-2-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (8-甲基三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (8-乙基三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-甲基環戊基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-乙基環戊基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-甲基環己基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-乙基環己基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2-甲基雙環 [2.2.1]庚-2-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2-乙基雙環 [2.2.1]庚-2-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (4-甲基-四環 [6.2.1.1.3,6.0^{2,7}]十二碳-4-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (4-乙基-四環 [6.2.1.1.3,6.0^{2,7}]十二碳-4-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-環己基-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-雙環 [2.2.1]庚-2-基-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-四環 [6.2.1.1.3,6.0^{2,7}]十二碳-4-基-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-金剛烷-1-基-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-(2(3)-羥基環戊基)-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-(3(4)-羥基環己基)-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1-(3(4)-羥基環庚基)-1-甲基乙基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-

(25)

烯-5-羧酸 (1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1-甲基乙基, 1, 1-二環己基乙基) 酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1, 1-二雙環[2.2.1]庚-2-基乙基) 酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1, 1-雙三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基乙基) 酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1, 1-雙(四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)乙基) 酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (1, 1-二金剛烷-1-基乙基) 酯,

雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸甲酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸乙酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸正丙酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸環戊酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸環己酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(金剛烷-1-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(雙環[2.2.1]庚-2-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(7, 7-二甲基雙環[2.2.1]庚-1-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)酯;

雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(5-氧基-4-噁基-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(9-甲氧基羰基-5-氧基-4-噁基-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(7-氧基-6-噁基-雙環[3.2.1]辛-4-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(2-甲氧基羰基-7-氧基-6-噁基-雙環[3.2.1]辛-4-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(2-氧基四氫吡喃-4-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸(4-甲基-2-氧基四氫吡喃-4-基)酯、雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧

(26)

酸 (4-乙基-2-氧基四氫吡喃-4-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (4-丙基-2-氧基四氫吡喃-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (5-氧基四氫呋喃-3-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2, 2-二甲基-5-氧基四氫呋喃-3-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (4, 4-二甲基-5-氧基四氫呋喃-3-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2-氧基四氫呋喃-3-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (4, 4-二甲基-2-氧基四氫呋喃-3-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (5, 5-二甲基-2-氧基四氫呋喃-3-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (2-氧基四氫呋喃-3-基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (5-氧基四氫呋喃-2-基甲基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (3, 3-二甲基-5-氧基四氫呋喃-2-基甲基) 酯、雙環 [2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸 (4, 4-二甲基-5-氧基四氫呋喃-2-基甲基) 酯、9-羥基甲基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (2-羥乙基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (3-羥丙基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (1-氟-1-羥甲基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (1, 1-二氟-1-羥甲基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (1, 2-二氟-2-羥甲基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (1, 1, 2, 2-四氟-2-羥甲基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (2-三氟甲基-2-羥乙基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (2, 2-雙三氟甲基-2-羥乙基) 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯,

四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-甲基四環

(27)

[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-乙基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]
 十二碳-4-烯、9-丁基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-
 己基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-辛基四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9-癸基四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]
 十二碳-4-烯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸 (3-
 羥基金剛烷-1-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-
 9-羧酸 (5 (6) 羥基雙環 [2.2.1]庚-2-基) 酯、四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸 (9 (10) -羥基,四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]
 十二碳-4-烯-9-羧酸、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-
 乙酸、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-乙烷羧酸、四
 環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-丙酸、9-氰基甲基四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (2-氰基乙基) 四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯、9- (3-氰基丙基) 四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯。

四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸第三丁酯、
 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸 (2-甲基-2-丁基,
 2-乙基-2-丁基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-
 羧酸 (3-乙基-3-丁基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-
 4-烯-9-羧酸 (2-甲基金剛烷-2-基) 酯、四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸 (2-甲基-3-羥基金剛
 烷-2-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸 (2-
 乙基金剛烷-2-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-
 烯-9-羧酸 (8-甲基三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基) 酯、四環

(28)

[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (8- 乙基三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸 -8- 基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 甲基環戊基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 乙基環戊基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 甲基環己基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 乙基環己基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (2- 甲基雙環 [2.2.1] 庚 -2- 基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (2- 乙基雙環 [2.2.1] 庚 -2- 基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (4- 甲基 - 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (4- 乙基 - 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 環己基 -1- 甲基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 雙環 [2.2.1] 庚 -2- 基 -1- 甲基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸 -8- 基 -1- 甲基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 基 -1- 甲基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 金剛烷 -1- 基 -1- 甲基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- (2 (3) - 羥基環戊基) -1- 甲基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- (3 (4) - 羥基環己基) -1- 甲基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4- 烯 -9- 羧酸 (1- 3 (4) - 羥基環庚基) -1- 甲基乙基)

(29)

酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (1-(3-羥基金剛烷-1-基) -1-甲基乙基酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (1, 1-雙環己基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 1, 1-二雙環 [2.2.1] 庚-2-基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (1, 1-雙三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (1, 1-雙(四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-基) 乙基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (1, 1-二金剛烷-1-基乙基) 酯,

四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸甲酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸乙酯、雙環 [2.2.1] 庚-2-烯 -5-羧酸正丙酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸環戊酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸環己酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸、(金剛烷-1-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (雙環 [2.2.1] 庚-2-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (7, 7-二甲基雙環 [2.2.1] 庚-1-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-基) 酯;

四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (5-氧基-4-噁基-三環 [4.2.1.0^{3,7}] 壬-2-基) 酯、四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十二碳 -4-烯 -9-羧酸 (9-甲氧基羰基-5-氧基-4-噁基-三環

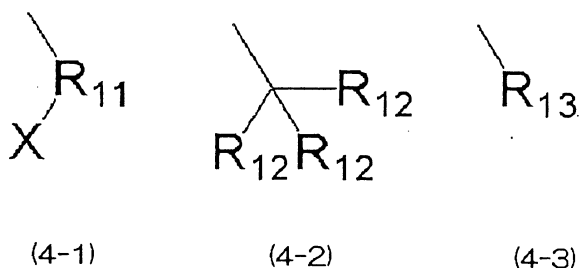
(30)

[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(7-氧基-6-呔基-雙環[3.2.1]辛-4-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(2-甲氧基羰基-7-氧基-6-呔基-雙環[3.2.1]辛-4-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(2-氧基四氫哌喃-4-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(4-甲基-2-氧基四氫哌喃-4-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(4-乙基-2-氧基四氫哌喃-4-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(4-丙基-2-氧基四氫哌喃-4-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(5-氧基四氫哌喃-3-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(2,2-二甲基-5-氧基四氫呔喃-3-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(4,4-二甲基-5-氧基四氫呔喃-3-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(2-氧基四氫呔喃-3-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(4,4-二甲基-2-氧基四氫呔喃-3-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(5,5-二甲基-2-氧基四氫呔喃-3-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(2-氧基四氫呔喃-3-基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(5-氧基四氫呔喃-2-基甲基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(3,3-二甲基-5-氧基四氫呔喃-2-基甲基)酯、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-烯-9-羧酸(4,4-二甲基-5-氧基四氫呔喃-2-基甲基)酯等。

(31)

構成上述一般式 (IV) 所示重複單位 (下文中, 稱為「重複單位 (3)」) 之取代基 R_3 , 例如上述重複單位 (1) 中做為取代基 R_1 所舉例示。

又, 構成上述重複單位 (3) 之取代基 R_4 , 例如下列有機基。



(有機基 (4-1) 中之 R_{11} 示直鏈狀、岐鏈狀或環狀架構之二價有機基, 該情況下, X 示氫原子、羥基、羧基、硝基、氰基或胺基, 或 R_{11} 可不存在, 該情況下, X 示羧基或氰基。有機基 (4-2) 中之 R_{12} 各自獨立示 $C_4 \sim C_{20}$ 脂環式烴基或其衍生物, 或 $C_1 \sim C_4$ 烷基或其衍生物。有機基 (4-3) 中之 R_{13} 示 $C_1 \sim 6$ 烷基或其衍生物, 或 $C_5 \sim 10$ 環烷基或其衍生物, $C_4 \sim C_{20}$ 多環狀脂環式烴基或其衍生物, 或具有內酯環之基。)

上述有機基 (4-1) 中之取代基 R_{11} 和上述有機基 (2-2) 中之 R_5 所示例舉相同。該 R_{11} 特別以可形成上述一般式 (I-4) 所示重複單位 (1-4) 之 A , 即, $C_1 \sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基或伸烷基 (伸甲基、伸乙基、伸丙基等), 或 $C_4 \sim C_{20}$ 一價或二價脂環式烴基或其衍生物為較佳。

(32)

上述有機基 (4-2) 中之取代基 R_{12} 和上述有機基 (2-3) 中之取代基 R_6 所示例舉相同。該取代基 R_{12} 特別以可形成上述一般式 (I-2) 所示重複單位 (1-2) 之取代基，即， R_{1c} 為較佳。上述一般式 (I-2) 中之各個 R_{1c} 可各自獨立示 $C_4 \sim C_{20}$ 一價脂環式烴基或其衍生物，或 $C_1 \sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基，且 (1)， R_{1c} 中至少一個示 $C_4 \sim C_{20}$ 一價脂環式烴，或 (2) 任意 2 個 R_{1c} 互相結合，各個包括所結合碳原子形成 $C_4 \sim C_{20}$ 二價脂環式烴環或其衍生物，其他 R_{1c} 示 $C_4 \sim C_{20}$ 一價脂環狀烴或其衍生物，或 $C_1 \sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基。 R_{12} 為前述 R_{1c} ，且為上述 (1) 或 (2) 之構造為較佳。又，上述一般式 (I-2) 中之 $C(R_{1c})_3$ 以 1-烷基-1-環烷基、2-烷基-2-金剛烷基、(1-烷基-1-金剛烷基) 烷基、或 (1-烷基-1-降苈基) 烷基為較佳。

當樹脂 [A] 含有重複單位 (1-1) 和重複單位 (1-2) 時，其含有比率並無特限制，但以構成樹脂 [A] 之總重複單位之合計為 100 莫耳 % 計，重複單位 (1-1) 含率以 40~90 莫耳 % 為宜，其中以 40~80 莫耳 % 為較佳，尤以 60~80 莫耳 % 為更佳。當該重複單位 (1-1) 之含率未滿 40 莫耳 % 時，顯像性降低，容易發生顯像缺失之傾向。相反地，超過 90 莫耳 % 時，做為光阻之解像功能有下降傾向。更進而言之，含有多量重複單位 (1-1) 時，樹脂 [A] 以不含由來於內酯架構之官能基為較佳。如果含有多量重複單位 (1-1) 而樹脂 [A] 再具有由來於內酯架構之官能基時，對於溶劑之光阻之溶解性降低，同時圖案有容易膨潤之傾向。

(33)

又，上述有機基（4-3）中之取代基 R_{13} 可和上述有機基（2-4）中做為取代基 R_7 之例舉者相同。該取代基 R_{13} 以能形成上述一般式（I-3）所示重複單位（1-3）之由來於內酯架構之官能基為最佳。

當樹脂[A]含有重複單位（1-1），重複單位（1-2）和重複單位（1-3）時，即，樹脂[A]含有由來於內酯架構之官能基時，其含有比率雖無特別限制，但是重複單位（1-1）含量以較之不含有由來於內酯架構之官能基時少量為較宜。具體言之，以構成樹脂[A]之總重複單位之合計為100莫耳%時，重複單位（1-1）含率宜在5~25莫耳%，其中以5~20莫耳%為更佳。當該重複單位（1-1）含率未滿5莫耳%時，光阻之解像功能有下降之傾向。相反地，超過25莫耳%時，圖案有容易膨潤、容易損毀之傾向。

可造成重複單位（3）之單體之例舉如下：

（甲基）丙烯酸羥甲酯、1-（甲基）丙烯酸-2-羥甲酯、1-（甲基）丙烯酸-3-羥丙酯、1-（甲基）丙烯酸-1-氟-1-羥甲酯、1-（甲基）丙烯酸-1,1-二氟-1-羥甲酯、1-（甲基）丙烯酸-1,2-二氟-2-羥甲酯、1-（甲基）丙烯酸-1,1,2,2-四氟-2-羥甲酯、1-（甲基）丙烯酸-2-三氟甲基-2-羥乙酯、1-（甲基）丙烯酸-2,2-雙三氟甲基-2-羥乙酯，

（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸-3-羥基金剛烷-1-基酯、（甲基）丙烯酸-5（6）-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基酯、（甲基）丙烯酸-9（10）-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基酯、（甲基）丙烯酸羧甲酯、（甲基）丙烯酸-

(34)

2-羧乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羧丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羧基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸-5(6)-羧基雙環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸-9(10)-羧基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基酯、(甲基)丙烯酸氰基甲酯、1-(甲基)丙烯酸2-氰基乙酯、1-(甲基)丙烯酸-3-氰基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-氰基金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸-5(6)-氰基雙環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸-9(10)-氰基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基酯、(甲基)丙烯酸-第三丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-丙酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基-2-丁酯、(甲基)丙烯酸-3-乙基-3-丁酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-3-羥基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基金剛烷-2-基酯、(甲基)丙烯酸-8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸-8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸-1-甲基環戊酯、(甲基)丙烯酸-1-乙基環戊酯、(甲基)丙烯酸-1-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸-1-乙基環己酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基雙環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基雙環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸-4-甲基-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基酯、(甲基)丙烯酸-4-乙基-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基酯、(甲基)丙烯酸-1-環己基-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-雙環[2.2.1]庚-2-基-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基-1-甲基乙酯、(甲基)丙

(35)

酸-1-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-金剛烷-1-基-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-(2(3)-羥基環戊基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-(3(4)-羥基環己基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-(3(4)-羥基環庚基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二環己基乙酯、1,1-二雙環[2.2.1]庚-2-基乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二·三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二(四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二金剛烷-1-基乙酯,

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸金剛烷-1-基酯、(甲基)丙烯酸雙環[2.2.1]庚-2-基酯、(甲基)丙烯酸-7,7-二甲基雙環[2.2.1]庚-1-基酯、(甲基)丙烯酸三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯、(甲基)丙烯酸四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基酯;

(甲基)丙烯酸-5-氧基-4-喹基-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基酯、(甲基)丙烯酸-9-甲氧基羰基-5-氧基-4-喹基-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-基酯、(甲基)丙烯酸-7-氧基-6-喹基-雙環[3.2.1]辛-4-基酯、(甲基)丙烯酸-2-甲氧基羰基-7-氧基-6-喹基-雙環[3.2.1]辛-4-基酯、(甲基)丙烯酸-4-甲基-2-氧基四氫吡喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-4-乙基-2-氧基四氫吡喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-4-丙基-2-氧基四氫

(36)

哌喃-4-基酯、(甲基)丙烯酸-5-氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-2, 2-二甲基-5-氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-4, 4-二甲基-5-氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-2-氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-4, 4-二甲基-2-氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-5, 5-二甲基-2-氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-2-氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸-5-氧基四氫呋喃-2-基甲酯、(甲基)丙烯酸-3, 3-二甲基-5-氧基四氫呋喃-2-基甲酯等。

上述做為重複單位(2)和(3)所舉例之重複單位, 可在上述樹脂[A]中僅含有一種, 或含有2種以上。

又, 上述重複單位(2)和/或(3)之含量之合計, 隨重複單位(2)和/或(3)之種類而不同, 但是對於總重複單位計, 通常以80莫耳%以下為宜, 其中以70莫耳%以下為較佳, 尤以60莫耳%以下為更佳。該情況下, 當上述重複單位(2)和/或(3)之含量之合計量超過80莫耳%時, 光阻之貼附性或顯像功能降低, 同時降低顯像缺失之效果也有降低之傾向。又, 樹脂[A]具有由來於內酯架構之官能基時, 上述重複單位(2)和/或(3)之含量之合計以較多為佳, 宜在70莫耳%以上, 尤以80莫耳%以上為更佳, 更多之含量也無妨。

構成上述樹脂[A]之單體單位, 尚可例舉由下列單體形成之單體單位等。

例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等之乙烯

(37)

酯類；

(甲基)丙烯腈、 α -氯丙烯腈、丁烯腈、馬來醯腈、富馬腈、中康腈、檸康腈、依康腈等不飽和腈化合物；

(甲基)丙烯醯胺、N, N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、丁烯醯胺、馬來醯胺、富馬醯胺、中康醯胺、檸康醯胺、依康醯胺等不飽和醯胺化合物；

N-乙烯基 ϵ -己內醯胺、N-乙烯吡咯烷酮、乙烯吡啶、乙烯咪唑等其他之含氮乙烯化合物；

丁烯酸、馬來酸、馬來酸酐、富馬酸、依康酸、依康酸酐、檸康酸、檸康酸酐、中康酸等不飽和羧酸(酐)類；等之單官能性單體，或

甲二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2, 5-二甲基-2, 5-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 4-雙(2-羥丙基)苯二(甲基)丙烯酸酯、1, 3-雙(2-羥丙基)苯二(甲基)丙烯酸酯、1, 2-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 3-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1, 4-金剛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸基二羥甲基二(甲基)丙烯酸酯等之多官能性單體等。

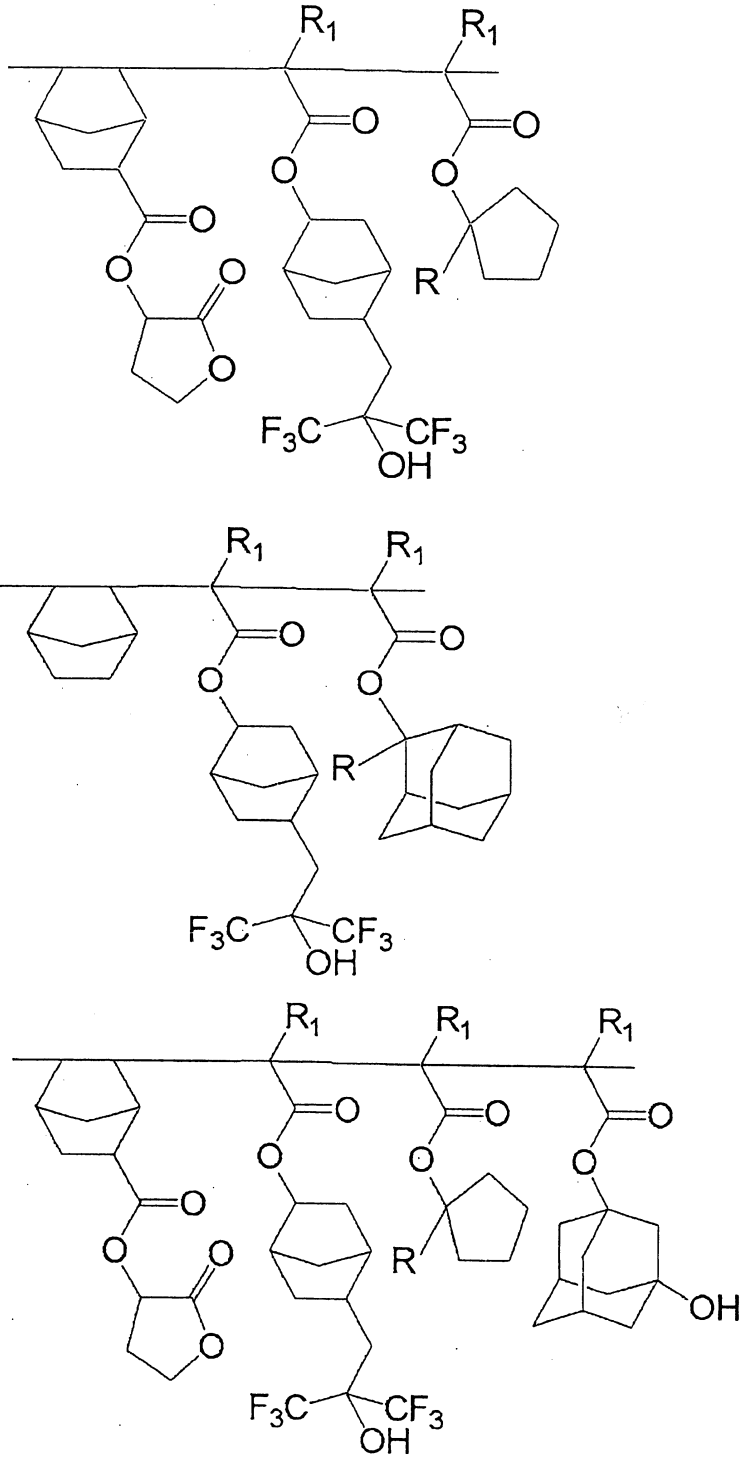
上述重複單位可僅含1種，或含2種以上均行。

又，上述重複單位之含量對於總重複單位計，通常在20莫耳%以下，其中以10莫耳%以下為較佳。

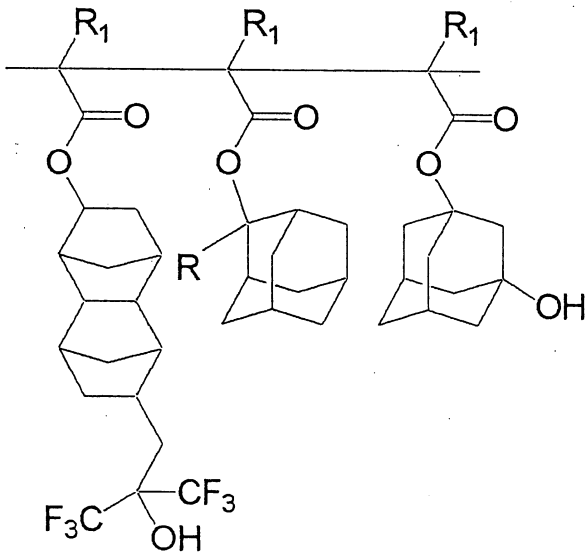
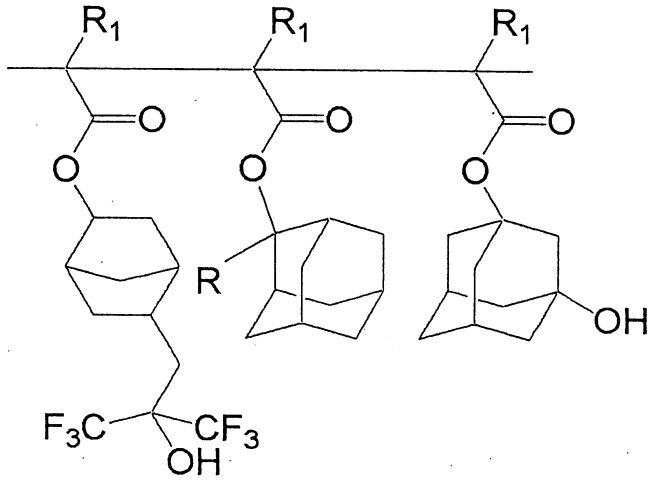
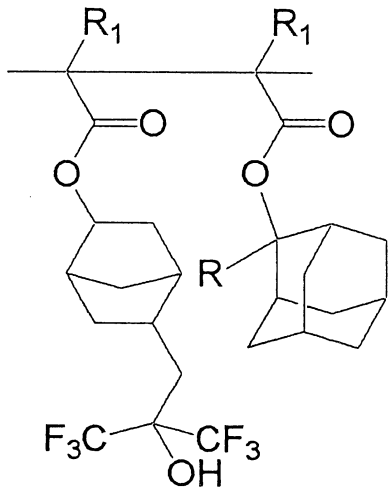
本發明有關樹脂[A]之例舉如具有下列單體單位者，但

(38)

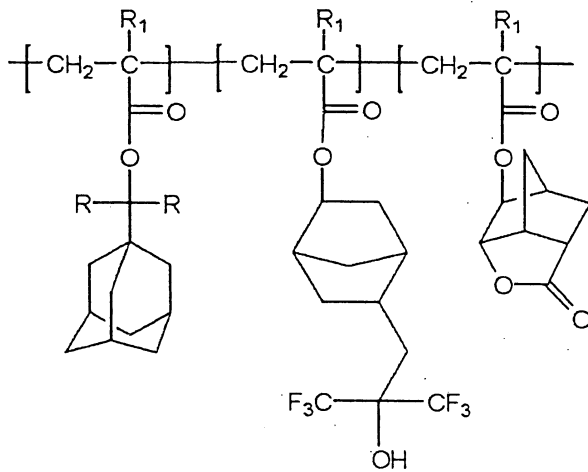
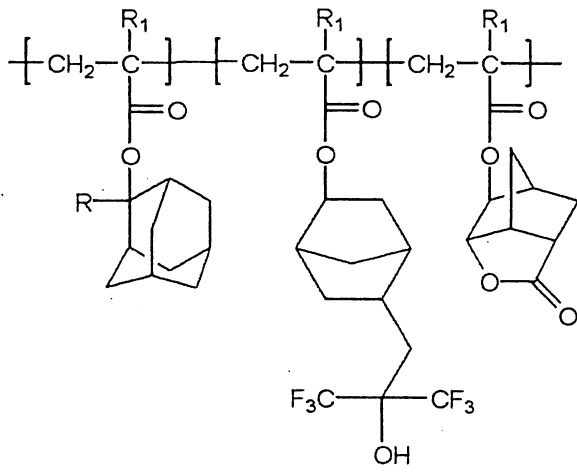
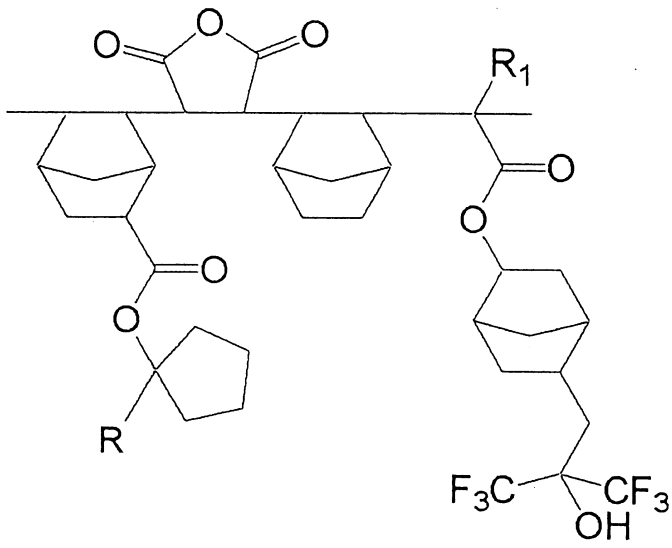
是單體單位之構成順序或含有比率並無特別限制。



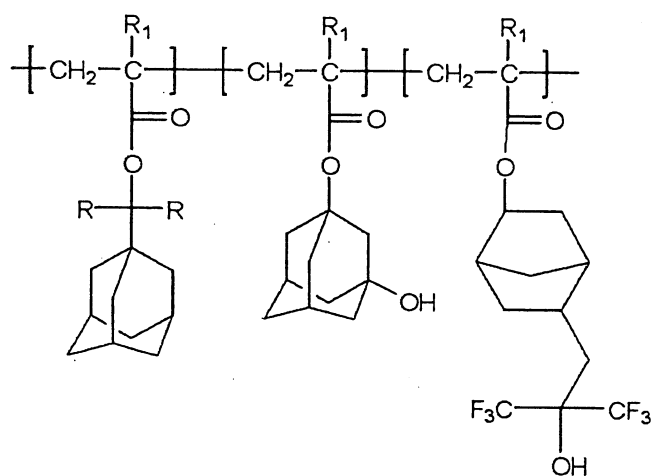
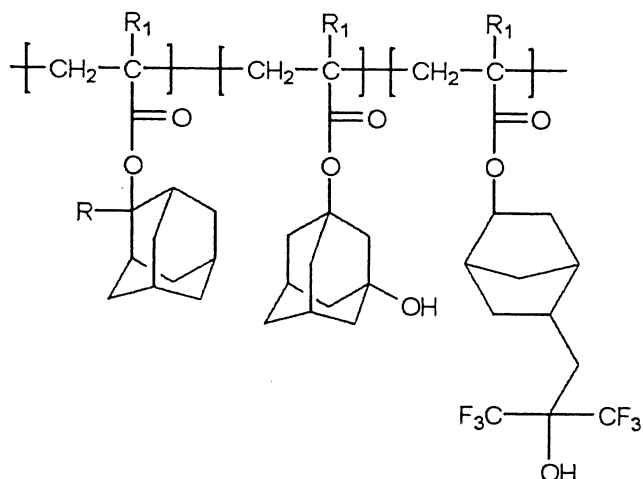
(39)



(40)



(41)



(上述所有化學式中， R_1 示氫原子、甲基、 $C_1\sim C_4$ 羥基烷基、或 $C_1\sim C_4$ 全氟烷基， R 示甲基或乙基)。

本發明有關樹脂[A]依據凝膠滲透層析法(GPC)所測得聚苯乙烯換算之重量平均分子量(下文中稱為「 M_w 」)，通常在1,000~300,000，其中以2,000~200,000為較佳，尤以3,000~100,000為最佳。當 M_w 未滿1,000時，做為光阻之耐熱性有降低傾向，相反地，當 M_w 超過300,000時，做為光阻之顯像性有降低傾向。

又，上述 M_w 和藉GPC法同時求得之數平均分子量(下文中，稱為「 M_n 」)之比率(M_w/M_n)通常為1~5，其中以

(42)

1~3為較佳。

本發明之輻射線感應樹脂組成物中所使用樹脂[A]，可單獨一種或2種以上調配而使用。

樹脂[A]之製造，例如將可造成各重複單體之單體之混合物，藉過氧化氫類、二烷基過氧化物類、二醯基過氧化物類、偶氮基化合物等自由基聚合引發劑，隨必要再於鏈轉移劑之存在下，於適當溶劑中聚合反應而製成之。

上述聚合反應所使用溶劑，例如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等烷類；環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降萘烷等環烷類；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯等芳香族烴類；氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、伸己基二溴、氯苯等鹵化烴類；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙酸甲酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等之飽和羧酸酯類； γ -丁內酯等之烷內酯類；四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等之醚類；2-丁酮、2-庚酮、甲基異丁酮等之烷基酮類；環己酮等之環烷基酮類；2-丙醇、丙二醇單甲醚等醇類。上述溶劑可單獨一種或2種以上混合使用。

又，上述聚合反應之溫度通常為40~120℃，其中以50~100℃為較佳，反應時間通常為1~48小時，其中以1~24小時為較佳。

本發明有關之樹脂[A]以高純度者為佳，不僅鹵元素、金屬等不純物含量要少，所殘留單體或低聚物成分在既定值以下，例如依據HPLC分析在0.1質量%以下等為較佳。藉此，含有樹脂[A]之本發明之輻射線感應樹脂組成物所得光阻可

(43)

改善其感應度、解像度、製程安定性、圖案形狀等，同時也能提供沒有液中夾雜物或感應度之經時性變化之光阻。

又，按照上述製法所得樹脂[A]之精製方法如下。除去金屬等不純物之方法，例如使用灰塔電位濾器吸附聚合溶液中之金屬之方法，用草酸、磺酸等酸性水溶液洗淨聚合溶液使金屬藉螯合狀態而去除之方法等可供採用。又，將殘留之單體或低聚物成分降低到規定值以下而去除之方法有利用水洗或調配適當溶劑而去除殘留之單體或低聚物之液液萃取法，萃取去除特定分子量以下之超濾等溶液狀態下之精製方法，聚合溶液藉滴加在難溶性溶劑中使樹脂在難溶性溶劑中凝固而去除殘留之單體等之再沈澱方法，濾除之樹脂漿液難溶性溶液洗淨等在固態狀態下之精製方法等可供使用。又，上述方法可調配而採用。

(2) 輻射線感應性產酸劑[B]

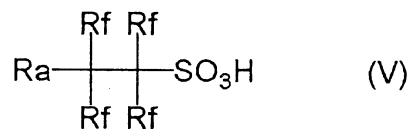
本發明之輻射線感應樹脂組成物中所含有之輻射線感應性產酸劑[B]（下文中稱為產酸劑[B]）乃藉可視光線、紫外光、遠紫外光、電子束、X光等輻射線之曝光而能產酸之物質。

上述產酸劑[B]藉曝光所產生酸之作用，使存在於樹脂[A]中之烷基金剛烷基、第三丁基、四氫哌喃基等之酸解離性基解離。其結果，光阻被覆膜之曝光部分成為易溶於鹼顯像液，而形成正片光阻圖案。上述產酸劑[B]由母核部分和所產之酸部分而構成。

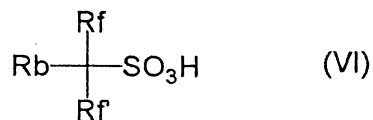
(44)

<2-1>所產之酸部分

所產之酸，例如磺酸化合物、羧酸化合物、亞醯胺化合物等。具體言之，例如下列一般式 (V) ~ (IX) 所示化合物等。



(上式中，R_a示氫原子、氟原子、C₁~C₂₀烷基、C₁~C₂₀氟烷基、C₃~C₂₀環狀烴基、或C₃~C₂₀環狀氟烴基，該環狀烴基和該環狀氟烴基可具有取代基。Rf示氟原子或三氟甲基。)



(上式中，R_b示氫原子、C₁~C₂₀烷基、C₃~C₂₀環狀烴基、或C₃~C₂₀環狀氟烴基，該環狀烴基和環狀氟烴基可具有取代基。Rf示氟原子或三氟甲基，Rf'示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基)。



(上式中，R_s示C₁~C₂₀烷基、或C₃~C₂₀環狀烴基、該環狀

(45)

烴基可具有取代基。)



(上式中, Rc示氫原子、C₁~C₂₀烷基、C₁~C₂₀氟烷基、C₃~C₂₀環狀烴基、或C₃~C₂₀環狀氟烴基, 該環狀烴基和該環狀氟烴基可具有取代基。)



(上式中, Re示R_g-SO₂-基或R_g-CO-基、R_g示上述Ra相同之基。)

構成一般式(V)之取代基Ra, 構成一般式(VI)之取代基Rb, 構成一般式(VII)之取代基Rs, 構成一般式(VIII)之取代基Rc, 以及構成一般式(IX)之取代基Re中所含取代基R_g分別示烷基時, 該烷基可為直鏈狀或岐鏈狀。其具體例舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基等。

構成上述一般式(V)之取代基Ra, 構成一般式(VIII)之取代基Rc以及構成一般式(IX)之取代基Re中所含R_g分別示氟烷基時, 該氟烷基可為直鏈狀或岐鏈狀。其具體例舉如三氟甲基、五氟乙基、七氟正丙基、七氟異丙基、九氟正丁基、九氟異丁基、九氟第二丁基、九氟第三丁基、全

(46)

氟正戊基、全氟正己基、全氟正庚基、全氟正辛基等。

構成上述一般式(V)之取代基 R_a ，構成一般式(VI)之取代基 R_b ，構成一般式(VII)之取代基 R_s ，構成一般式(VIII)之取代基 R_c 以及構成一般式(IX)之取代基 R_e 中所含取代基 R_g 分別示環狀烴基時，可為脂環狀烴基，或含芳香環烴基。其具體例舉如環丙基、環丁基、環戊基、環庚基、環辛基、苯基、甲苯基、二甲苯基、苯甲基、萘基等。又，構成上述一般式(V)之取代基 R_a ，構成一般式(VI)之取代基 R_b ，構成一般式(VIII)之取代基 R_c 以及構成一般式(IX)之取代基 R_e 中所含取代基 R_g 分別示環狀氟烴基時，可為脂環狀烴基，或含芳香環烴基。該環狀氟烴基，例如結合於上述環狀烴基之氫原子之至少一個為氟原子所取代者。

上述環狀烴基和環狀氟烴基更含有取代基時，該取代基之例舉如苯基、2-萘基、環烷基、雙環[2.2.1]庚-2-基、四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、金剛烷-1-基、樟腦基和其取代衍生物等。

因此，上述一般式(V)所示酸之具體例舉如直鏈狀或岐鏈狀之氟烷基磺酸類、2-位置具有脂環狀架構之2-脂環狀架構取代基等。

直鏈狀或岐鏈狀之氟烷基磺酸類之例舉如三氟甲磺酸、五氟乙磺酸、七氟正丙磺酸、九氟正丁磺酸、全氟正辛磺酸、1,1,2,2-四氟正丙磺酸、1,1,2,2-四氟正丁磺酸、1,1,2,2-四氟正辛磺酸等。

(47)

2-位置上具有脂環狀架構之2-脂環狀架構取代基之例舉有1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸類、1-三氟甲基-1, 2, 2-三氟乙磺酸類、2-三氟甲基-1, 1, 2-三氟乙磺酸類、1, 2-雙三氟甲基-1, 2-二氟乙磺酸類、1, 1-雙三氟甲基-2, 2-二氟乙磺酸類、2, 2-雙三氟甲基-1, 1-二氟乙磺酸類等。

加之，2-位置具有脂環狀架構之1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸類之具體例舉如2-環丁基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-環戊基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-環己基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-苯基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(4-三氟甲基苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(2, 3-二氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(2, 4-二氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(2, 5-二氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(2, 6-二氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(3, 4-二氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(3, 5-二氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(3, 6-二氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-萘-1-基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-萘-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(5-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(6-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(7, 7-二甲基雙環[2.2.1]庚-2-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]^{3,6}十二碳-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(9-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]^{3,6}十二碳-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(10-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]^{3,6}十二碳-4-基

(48)

) -1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-金剛烷-1-基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(1-金剛烷基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-金剛烷-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(3-羥基金剛烷-1-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸、2-(3-羥基金剛烷-2-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙磺酸等。

上述一般式(VI)所示酸之具體例舉如直鏈狀或岐鏈狀氟烷基磺酸類, 1-位置或2-位置具有脂環狀架構之脂環狀架構取代基等。

直鏈狀或岐鏈狀之氟烷基磺酸類之例舉如1-氟乙磺酸、1-氟-正丙磺酸、1-氟-正丁磺酸、1-氟-正辛磺酸、1, 1-二氟乙磺酸、1, 1-二氟-正丙磺酸、1, 1-二氟-正丁磺酸、1, 1-二氟-正辛磺酸、1-三氟甲基-正丙磺酸、1-三氟甲基-正丁磺酸、1-三氟甲基-正辛磺酸、1, 1-雙(三氟甲基)乙磺酸、1, 1-雙(三氟甲基)-正丙磺酸、1, 1-雙(三氟甲基)-正丁磺酸、1, 1-雙(三氟甲基)-正辛磺酸等。

1-位置或2-位置具有脂環狀架構之脂環狀架構取代基之例舉有1, 1-二氟甲磺酸類、1, 1-二氟乙磺酸類、1-單氟甲磺酸類、1-單氟乙磺酸類、1-三氟甲基甲磺酸類、1-三氟甲基乙磺酸類、1, 1-雙三氟甲基甲磺酸類、1, 1-雙三氟甲基乙磺酸類等之脂環狀架構取代物等。

1-位置具有脂環狀架構之1, 1-二氟甲磺酸類之具體例舉如1-環丁基-1, 1-二氟甲磺酸、1-環戊基-1, 1-二氟甲磺酸、1-環己基-1, 1-二氟甲磺酸、1-苯基-1, 1-二氟甲磺酸、1-(4-三氟甲基苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(2, 3-二氟苯基)-

(49)

1, 1-二氟甲磺酸、1-(2, 4-二氟苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(2, 5-二氟苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(2, 6-二氟苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(3, 4-二氟苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(3, 5-二氟苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(3, 6-二氟苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(萘-1-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(萘-2-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(2-雙環[2.2.1]庚基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(5-羥基-2-雙環[2.2.1]庚基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(6-羥基-2-雙環[2.2.1]庚基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(2, 7, 7-二甲基雙環[2.2.1]庚基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(9-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(10-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-金剛烷-1-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-金剛烷-2-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1, 1-二氟甲磺酸、1-(3-羥基金剛烷-2-基)-1, 1-二氟甲磺酸等。

又，2-位置具有脂環狀架構之1, 1-二氟乙磺酸類之例舉如2-環丁基-1, 1-二氟乙磺酸、2-環戊基-1, 1-二氟乙磺酸、2-環己基-1, 1-二氟乙磺酸、2-苯基-1, 1-二氟乙磺酸、2-(4-三氟甲基苯基)-1, 1-二氟乙磺酸、2-(2, 3-二氟苯基)-1, 1-二氟乙磺酸、2-(2, 4-二氟苯基)-1, 1-二氟乙磺酸、2-(2, 5-二氟苯基)-1, 1-二氟乙磺酸、2-(2, 6-二氟苯基)-1, 1-二氟乙磺酸、2-(3, 4-二氟苯基)-1, 1-二氟乙磺酸、2-(3, 5-二氟苯基)-1, 1-二氟乙磺酸、2-(3, 6-二氟苯

(50)

基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(萘-1-基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(萘-2-基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(2-雙環[2.2.1]庚基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(5-羥基-2-雙環[2.2.1]庚基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(6-羥基-2-雙環[2.2.1]庚基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(2, 7, 7-二甲基雙環[2.2.1]庚基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基-1, 1-二氟乙磺酸、2-(9-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(10-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-金剛烷-1-基-1, 1-二氟乙磺酸、2-金剛烷-2-基-1, 1-二氟乙磺酸、2-(3-羥基金剛烷-1-基) -1, 1-二氟乙磺酸、2-(3-羥基金剛烷-2-基) -1, 1-二氟乙磺酸等。

上述一般式(VII)所示酸之具體例舉有直鏈狀、岐鏈狀和環狀之烷磺酸類、芳香族磺酸類、10-樟腦磺酸、或取代基R_s為C₃~C₂₀環狀烴基或C₃~C₂₀環狀氟烴基，以及當上述為衍生物取代基時結合有SO₃H基之酸等。

直鏈狀、岐鏈狀和環狀之烷磺酸類之例舉如甲磺酸、乙磺酸、正丙磺酸、正丁磺酸、異丁磺酸、第二丁磺酸、第三丁磺酸、正戊磺酸、正己磺酸、正辛磺酸、環戊磺酸、環己磺酸等。

又，芳香族磺酸類之例舉如苯磺酸、對-甲苯磺酸、苯甲磺酸、 α -萘磺酸、 β -萘磺酸等。

上述一般式(VIII)所示酸之具體例如乙酸、正丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、異戊酸、己酸、苯甲酸、水楊酸

(51)

、酞酸、對-酞酸、 α -萘羧酸、 β -萘羧酸、環丁羧酸、環戊羧酸、環己羧酸、1, 1-環丁二元酸、1, 2-環丁二元酸、1, 1-環戊二元酸、1, 2-環戊二元酸、1, 3-環戊二元酸、1, 1-環己二元酸、1, 2-環己二元酸、1, 3-環己二元酸、1, 4-環己二元酸、2-降萘烷酸、2, 3-降萘烷二元酸、降萘基-2-乙酸、1-金剛烷羧酸、1-金剛烷乙酸、1, 3-金剛烷二元酸、1, 3-金剛烷二乙酸、石膽酸、脫氧膽酸、鵝脫氧膽酸、膽酸，取代基 R_C 為 $C_3 \sim C_{20}$ 環狀烴基或 $C_3 \sim C_{20}$ 環狀氟烴基，以及其衍生物取代基時結合有 $-COOH$ 基之酸等。

上述一般式 (IX) 所示酸之具體例如 N, N-雙 (三氟甲磺醯基) 亞胺酸、N, N-雙 (五氟乙磺醯基) 亞胺酸、N, N-雙 (七氟-正磺醯基) 亞胺酸、N, N-雙 (九氟-正丁磺醯基) 亞胺酸、N, N-雙 (全氟-正辛磺醯基) 亞胺酸、N, N-雙 (1, 1, 2, 2-四氟-正丙磺醯基) 亞胺酸、N, N-雙 (1, 1, 2, 2-四氟-正丁磺醯基) 亞胺酸、N, N-雙 (1, 1, 2, 2-四氟-正辛磺醯基) 亞胺酸、N-三氟甲磺醯基-N-五氟乙磺醯基亞胺酸、N-三氟甲磺醯基-N-七氟-正丙磺醯基亞胺酸、N-三氟甲磺醯基-N-九氟-正丁磺醯基亞胺酸、N-五氟乙磺醯基-N-七氟-正丙磺醯基亞胺酸、N-五氟乙磺醯基-N-九氟-正丁磺醯基亞胺酸、N-七氟-正丙磺醯基-N-九氟-正丁磺醯基亞胺酸，取代基 R_e 為 $C_3 \sim C_{20}$ 環狀烴基或 $C_3 \sim C_{20}$ 環狀氟烴基，或其衍生物取代基時結合以 NH -基之酸等。

<2-2>母核

(52)

產生上述一般式 (V) ~ (IX) 所示酸之母核部分有鎊鹽化合物、硫醯亞胺化合物、碘化合物、磺酸酯化合物、二磺醯基重氮基甲烷化合物、二磺醯基甲烷化合物、羥基磺酸酯化合物、胼基磺酸酯化合物等。

上述做為母核之鎊鹽化合物之例舉如碘鎊鹽、銻鹽 (包括四氫噻吩鎊鹽)、磷鹽、重氮鎊鹽、吡啶鎊鹽等。

上述碘鎊鹽之例舉如二苯基碘鎊鹽、雙 (4-第三丁基苯基) 碘鎊鹽、雙 (對-甲苯醯) 碘鎊鹽、雙 (3, 4-二甲苯基) 碘鎊鹽、4-甲氧基苯基·苯基碘鎊鹽、雙 (4-氯苯基) 碘鎊鹽、雙 (4-三氟甲基苯基) 碘鎊鹽、伸聯苯基碘鎊鹽、雙 (2-萘基) 碘鎊鹽、2-氯伸聯苯基碘鎊鹽等。

上述銻鹽之例舉如三苯基銻鹽、4-第三丁基·二苯基銻鹽、4-第三丁基氧苯基·二苯基銻鹽、4-羥基·二苯基銻鹽、三 (4-甲氧基) 銻鹽、二 (4-甲氧基)·對-甲苯醯基銻鹽、苯基·伸聯苯基銻鹽、(4-苯基噻苯基)·二苯基銻鹽、4, 4'-雙 (二苯基銻基) 硫離子基鹽等之芳基銻鹽；

二環己基甲基銻鹽、二甲基環己基銻鹽、二環己基銻鹽等之 (環) 烷基銻鹽；

環己基·2-氧基環己基、甲基銻鹽、二環己基·2-氧基環己基銻鹽、2-氧基環己基二甲基銻鹽、雙環 [2.2.1] 庚-2-基·甲基·(2-氧基環己基) 銻鹽、雙環 [2.2.1] 庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基) 銻鹽、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基) 四氫噻吩鎊鹽、1-(2-萘-2-基-2-氧基乙基) 四氫噻吩

(53)

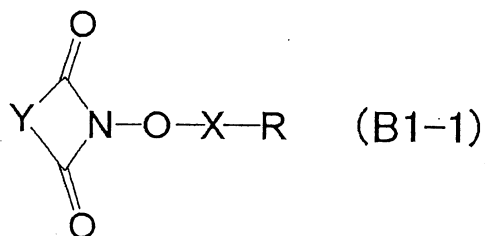
鎊鹽、1-(2-氧基-正丁基)四氫噻吩鎊鹽等之2-氧基鎊鹽；
 1-(萘-1-基)二甲基鎊鹽、1-(萘-1-基)二乙基鎊鹽
 、1-(4-氰基萘-1-基)二甲基鎊鹽、1-(4-氰基萘-1-基)
 二乙基鎊鹽、1-(4-硝基萘-1-基)二甲基鎊鹽、1-(4-硝
 基萘-1-基)二乙基鎊鹽、1-(4-甲基萘-1-基)二甲基鎊鹽
 、1-(4-甲基萘-1-基)二乙基鎊鹽、1-(4-羥基萘-1-基)
 四氫噻吩鎊鹽、1-(4-羥基萘-1-基)二甲基鎊鹽、1-(4-
 羥基萘-1-基)二乙基鎊鹽等之二烷基·萘-1-基鎊鹽等。

上述芳基噻吩鎊鹽之例舉如1-(4-甲氧基萘-1-基)四
 氫噻吩鎊鹽、1-(4-乙氧基萘-1-基)四氫噻吩鎊鹽、1-(4-
 正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎊鹽、1-(4-甲氧基甲氧基萘-
 1-基)四氫噻吩鎊鹽、1-(4-乙氧基甲氧基萘-1-基)四氫
 噻吩鎊鹽、1-[4-(1-甲氧基乙氧基)萘-1-基]四氫噻吩鎊
 鹽、1-[4-(2-甲氧基乙氧基)萘-1-基]四氫噻吩鎊鹽、1-
 (4-甲氧基羰基氧基萘-1-基)四氫噻吩鎊鹽、1-(4-乙氧
 基羰基氧基萘-1-基)四氫噻吩鎊鹽、1-(4-正丙氧基羰基
 氧基萘-1-基)四氫噻吩鎊鹽、1-(4-異丙氧基羰基氧基萘-
 1-基)四氫噻吩鎊鹽、1-(4-正丁氧基羰基氧基萘-1-基)
 四氫噻吩鎊鹽、1-(4-第三丁氧基羰基氧基萘-1-基)四氫
 噻吩鎊鹽、1-[4-(2-四氫呋喃氧基)萘-1-基]四氫噻吩鎊鹽
 、1-[4-(2-四氫吡喃氧基)萘-1-基]四氫噻吩鎊鹽、1-(4-
 苯甲氧基萘-1-基)四氫噻吩鎊鹽、4-(4-正丁氧基萘-1-基
)-4-含鎊離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷鹽、(4-乙氧基萘-1-基
)-4-含鎊離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷鹽、1-[4-雙環[2.2.1]庚-

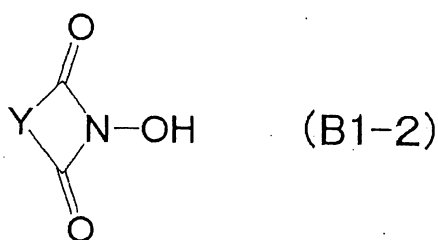
(54)

2-基) 氧基萘-1-基]四氫噻吩鎘鹽、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基) 四氫噻吩鎘鹽、1-(3, 5-二甲基-4-乙氧基苯基) 四氫噻吩鎘鹽、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘鹽等。

上述硫醯亞胺化合物並無特別限制，例如下列一般式 (B1-1) 所示化合物。該化合物係由下列一般式 (B1-2) 所示母核部分和所產酸藉磺醯基氧基結合或酯結合而形成。



(上式中，R乃上述一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 和 (IX) 所示所產酸之架構，X示由來於所產酸之結合基，Y示2價之有機基。)



(上式中，Y示2價有機基。)

上述一般式 (B1-1) 中，例如所產酸為磺酸時，X示磺醯基；所產酸為羧酸時，X示羧基。又，所產酸為亞胺酸時，X

(55)

示 N-R' (但是 R' 示含有磺醯基之有機基或含有羰基之有機基。) , R 和 R' 依存所產酸之構造。

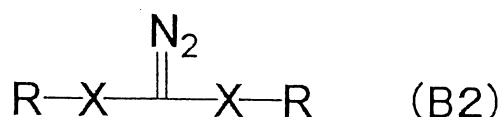
又, 構成上述一般式 (B1-1) 和 (B1-2;) 之可並無特別限制, 例如伸甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸異丁基等之伸烷基; 環戊基、環己基、環庚基、環辛基、雙環 [2.2.1] 庚烷等之環烷或有機脂環構造由來之二價之有機基等。

形成硫醯亞胺化合物之上述一般式 (B1-2) 所示母核部分之例舉如 N-羥基琥珀醯亞胺、N-羥基二苯基馬來醯亞胺、N-羥基雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2, 3-二羧基醯亞胺、N-羥基-7-呔基雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2, 3-二羧基醯亞胺、N-羥基雙環 [2.2.1] 庚-5, 6-氧基 2, 3-二羧基醯亞胺、N-羥基萘基醯亞胺、N-羥基酞醯亞胺等。

上述磺化合物之例舉如 β -酮磺、 β -磺醯基磺、或其 α -重氮化合物等。

又, 上述磺酸酯化合物之例舉如烷磺酸酯、鹵化烷磺酸酯、芳基磺酸酯、亞胺基磺酸酯等。

上述二磺醯基重氮甲烷化合物並無特別限制, 例如下列一般式 (B) 所示化合物。



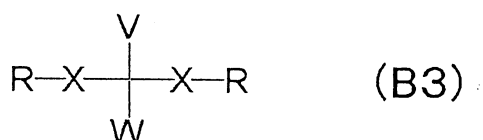
(上式中, R 爲上述一般式 (V) 、 (VI) 、 (VII) 、 (

(56)

VIII) 和 (IX) 所示所產酸之架構，X 示所產酸由來之結合基。

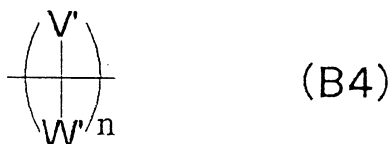
上述一般式 (B2) 中，例如所產酸為磺酸時，X 示磺醯基，所產酸為羧酸時，X 示羰基。又，所產酸為亞胺酸時，X 示 N-R' (但是 R' 示含有磺醯基之有機基或含有羰基之有機基。)，R 和 R' 依存在所產酸之構造。

上述二磺醯基甲烷化合物雖無特別限制，例如下列一般式 (B3) 所示化合物。



(上式中，R 為上述一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 和 (IX) 所示所產酸之架構，X 示由來於所產酸之結合基，V 或 W 示芳基，或 V 和 W 互相聯結形成至少具有一個不飽和結合之單環或多環構造，或 V 和 W 相互聯結形成下列一般式 (B4) 所示基。)

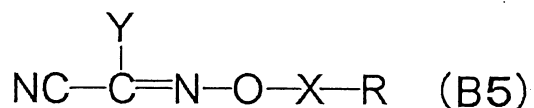
上述一般式 (B3) 中，例如所產酸為磺酸時，X 示磺醯基，所產酸為羧酸時，X 示羰基。又，所產酸為亞胺酸時，X 示 N-R' (但是 R' 示含有磺醯基之有機基或含有羰基之有機基。)，R 和 R' 依存在所產酸之構造。



(57)

(上式，V'和W'可為相同或不同構造，複數存在之V'和W'可為相同或不同構造，示氫原子、鹵素原子、烷基、環烷基、芳基或芳烷基，或結合在相同或不同碳原子之V'和W'相互聯結而形成碳單環構造，k示2~10之整數。)

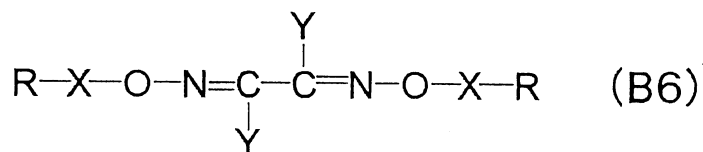
上述羥基磺酸酯化合物並無特別限制，例如下列一般式(B5)和一般式(B6)所示化合物。



(上式中，R為上述一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)和(IX)所示所產酸之架構，X示由來於所產酸之結合基，Y示一價之有機基。)

上述一般式(B5)中，例如所產酸為磺酸時，X示磺醯基，所產酸為羧酸時，X示羰基。又，所產酸為亞胺酸時，X示N-R' (但是R'示含有磺醯基之有機基或含有羰基之有機基。)，R和R'依存在所產酸之構造。

構成上述一般式(B5)之Y之例舉如甲基、乙基、正丙基、苯基、甲苯磺醯基等。



(58)

(上式中, R各自獨立為上述一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)和(IX)所示所產酸之構造, X示由來於所產酸之結合基, Y各自獨立示一價有機基。)

上述一般式(B6)中, 例如所產酸為磺酸時, X示磺醯基, 所產酸為羧酸時, X示羰基。又, 所產酸為亞胺酸時, X示N-R'(但是R'示含有磺醯基之有機基或含有羰基之有機基。), R和R'依存在所產酸之構造。

構成上述一般式(B6)之Y, 例如甲基、乙基、正丙基、苯基、甲苯磺醯基等。

上述肼基磺酸酯化合物之例舉如二(苯)磺醯基肼、二(對-甲苯)磺醯基肼、二(三氟甲烷)磺醯基肼、二(九氟-正丁烷)磺醯基肼、二(正丙烷)磺醯基肼、苯磺醯基肼、對-甲苯磺醯基肼、三氟甲烷磺醯基肼、九氟-正丁烷磺醯基肼、正丙烷磺醯基肼、三氟甲烷磺醯基對-甲苯磺醯基肼等。

<2-3>產酸劑[B]之例舉

就上述而言, 由上述所產酸和上述母核所構成產酸劑[B]之例舉有二苯基碘鎗三氟甲烷磺酸酯、二苯基碘鎗九氟-正丁烷磺酸酯、二苯基碘鎗全氟-正辛磺酸酯、二苯基碘鎗2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、二苯基碘鎗1, 1, 2, 2-四氟-2-(5(6)-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)乙烷磺酸酯、二苯基碘鎗2-四環[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、二苯基碘鎗2-(9(10)-羥基-

(59)

3-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、二苯基碘鎘 N, N-雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺酸酯、二苯基碘鎘 N, N-雙(五氟乙烷磺醯基)亞胺酸酯、二苯基碘鎘 N, N-雙(七氟正丙烷磺醯基)亞胺酸酯、二苯基碘鎘 N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、二苯基碘鎘苯磺酸酯、二苯基碘鎘 4-三氟苯磺酸酯、二苯基碘鎘 2, 4-二氟苯磺酸酯、二苯基碘鎘 2, 3, 4, 5, 6-五氟苯磺酸酯、二苯基碘鎘樟腦磺酸酯,

雙(4-第三丁基苯基)碘鎘三氟甲烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘九氟-正丁烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘全氟-正辛烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 1, 1, 2, 2-四氟-2-(5(6)-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)乙烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 2-(9(10)-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 N, N-雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 N, N-雙(五氟乙烷磺醯基)亞胺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 N, N-雙(七氟-正丙烷磺醯基)亞胺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘苯磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 4-三氟苯磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘 2, 4-二氟苯磺酸酯、

(60)

雙 (4-第三丁基苯基) 碘鎊 2, 3, 4, 5, 6-五氟苯磺酸酯、雙
(4-第三丁基苯基) 碘鎊樟腦磺酸酯,

三苯基鎊三氟甲烷磺酸酯、三苯基鎊九氟-正丁烷磺酸
酯、三苯基鎊全氟-正辛烷磺酸酯、三苯基鎊 2-雙環 [2.2.1]
庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、三苯基鎊 1, 1, 2, 2-四
氟-2-(5 (6) -羥基雙環 [2.2.1]庚-2-基) 乙烷磺酸酯、三苯
基鎊 2-四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙
烷磺酸酯、三苯基鎊 2-(9 (10) -羥基四環
[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基) -1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯
、三苯基鎊 N, N-雙 (三氟甲烷磺醯基) 亞胺酸酯、三苯基
鎊 N, N-雙 (五氟乙烷磺醯基) 亞胺酸酯、三苯基鎊 N, N-雙
(七氟-正丙烷磺醯基) 亞胺酸酯、三苯基鎊 N, N-雙 (九
氟-正丁烷磺醯基) 亞胺酸酯、三苯基鎊苯磺酸酯、三苯基
鎊 4-三氟苯磺酸酯、三苯基鎊 2, 4-二氟苯磺酸酯、三苯基鎊
2, 3, 4, 5, 6-五氟苯磺酸酯、三苯基鎊樟腦磺酸酯,

雙環 [2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基) 鎊三
氟甲烷磺酸酯、雙環 [2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環
己基) 鎊九氟-正丁烷磺酸酯、雙環 [2.2.1]庚-2-基·環己基
·(2-氧基環己基) 鎊全氟-正辛烷磺酸酯、雙環 [2.2.1]庚-
2-基·環己基·(2-氧基環己基) 鎊 2-雙環 [2.2.1]庚-2-基-
1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙環 [2.2.1]庚-2-基·環己基·
(2-氧基環己基) 鎊 1, 1, 2, 2-四氟-2-(5 (6) -羥基雙環
[2.2.1]庚-2-基) 乙烷磺酸酯、雙環 [2.2.1]庚-2-基·環己基
·(2-氧基環己基) 鎊 2-四環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-

(61)

1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻2-(9(10)-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻N, N-雙(三氟甲烷磺酸酯)亞胺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻N, N-雙(五氟乙烷磺醯基)亞胺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻N, N-雙(七氟-正丙烷磺醯基)亞胺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻苯磺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻4-三氟苯磺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻2, 4-二氟苯磺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻2, 3, 4, 5, 6-五氟苯磺酸酯、雙環[2.2.1]庚-2-基·環己基·(2-氧基環己基)銻樟腦磺酸酯,

1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘九氟-正丁烷磺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘全氟-正辛烷磺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘1, 1, 2, 2-四氟-2-(5(6)-羥基四環[2.2.1]庚-2-基)乙烷磺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘2-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2,

(62)

2-四氟乙烷磺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘
 鎘 2-(8(9)-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1,
 1,2,2-四氟乙烷磺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫
 噻吩鎘 N,N-雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(2-萘-1-
 基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘 N,N-雙(五氟乙烷磺醯基)亞
 胺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘 N,N-雙(
 七氟-正丙烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基
)四氫噻吩鎘 N,N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、1-
 (2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘苯磺酸酯、1-(2-萘-
 1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘 4-三氟苯磺酸酯、1-(2-萘-
 1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘 2,4-二氟苯磺酸酯、1-(2-
 萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘 2,3,4,5,6-五氟苯磺酸
 酯、1-(2-萘-1-基-2-氧基乙基)四氫噻吩鎘樟腦磺酸酯,
 1-(4-羥基萘-1-基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯、二
 苯基碘鎘九氟-正丁烷磺酸酯、1-(4-羥基萘-1-基)四氫噻
 吩鎘全氟-正辛烷磺酸酯、1-(4-羥基萘-1-基)四氫噻吩鎘
 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯、1-(4-羥
 基萘-1-基)四氫噻吩鎘 1,1,2,2-四氟-2-(5(6)-羥基雙
 環[2.2.1]庚-2-基)乙烷磺酸酯、1-(4-羥基萘-1-基)四氫
 噻吩鎘 2-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1,1,2,2-四氟
 乙烷磺酸酯、1-(4-羥基萘-1-基)四氫噻吩鎘 2-(9(10)
)-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1,1,2,2-四氟
 乙烷磺酸酯、1-(4-羥基萘-1-基)四氫噻吩鎘 N,N-雙(三
 氟甲烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(4-羥基萘-1-基)四氫噻吩

(63)

鎘 N, N-雙 (五 氟 乙 烷 磺 醯 基) 亞 胺 酸 酯 、 1- (4- 羥 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 N, N-雙 (七 氟 -正 丙 烷 磺 醯 基) 亞 胺 酸 酯 、 1- (4- 羥 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 N, N-雙 (九 氟 -正 丁 烷 磺 醯 基) 亞 胺 酸 酯 、 1- (4- 羥 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 苯 磺 酸 酯 、 二 苯 基 碘 鎘 4-三 氟 甲 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 羥 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 2, 4-二 氟 苯 磺 酸 酯 、 1- (4- 羥 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 2, 3, 4, 5, 6-五 氟 苯 磺 酸 酯 、 1- (4- 羥 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 樟 腦 磺 酸 酯 ,

1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 三 氟 甲 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 九 氟 -正 丁 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 全 氟 -正 辛 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 2-雙 環 [2.2.1] 庚 -2-基 -1, 1, 2, 2-四 氟 乙 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 1, 1, 2, 2-四 氟 -2- (5 (6) 羥 基 雙 環 [2.2.1] 庚 -2-基) 乙 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 2-四 環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十 二 烷 -4-基 -1, 1, 2, 2-四 氟 乙 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 2-四 環 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}] 十 二 烷 -4-基 -1, 1, 2, 2-四 氟 乙 烷 磺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 N, N-雙 (三 氟 甲 烷 磺 醯 基) 亞 胺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 N, N-雙 (五 氟 乙 烷 磺 醯 基) 亞 胺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 N, N-雙 (七 氟 -正 丙 烷 磺 醯 基) 亞 胺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四 氫 噻 吩 鎘 N, N-雙 (九 氟 -正 丁 烷 磺 醯 基) 亞 胺 酸 酯 、 1- (4- 正 丁 氧 基 萘 -1- 基) 四

(64)

氫噻吩鎂苯磺酸酯、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎂
 4-三氟苯烷磺酸酯、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎂
 2,4-二氟苯磺酸酯、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎂
 2,3,4,5,6-五氟苯磺酸酯、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四
 氫噻吩鎂樟腦磺酸酯,

(4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸
 烷三氟甲烷磺酸酯、(4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三
 環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷九氟-正丁烷磺酸酯、(4-正丁氧基萘-1-
 基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷全氟-正辛烷磺酸酯、
 (4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷2-雙
 環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯、(4-正丁氧基
 萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷1,1,2,2-四氟-2-
 (5(6)-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)乙烷磺酸酯、(4-正丁
 氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷2-四環
 [6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯、
 (4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷2-
 (9(10)-羥基四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1,1,
 2,2-四氟乙烷磺酸酯、(4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子
 三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷N,N-雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺酸酯
 、(4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷
 N,N-雙(五氟乙烷磺醯基)亞胺酸酯、(4-正丁氧基萘-1-
 基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷N,N-雙(七氟-正丙烷
 磺醯基)亞胺酸酯、(4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三
 環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷N,N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯

(65)

、二苯基碘鎘苯磺酸酯、(4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷2,4-二氟苯磺酸酯、(4-正丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]2,3,4,5,6-五氟苯磺酸酯、(4-丁氧基萘-1-基)-4-含銻離子三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷樟腦磺酸酯,

1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘九氟-正丁烷磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘全氟-正辛烷磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘1,1,2,2-四氟-2-(5(6)-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基)乙烷磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘2-四環[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘2-(9(10)-羥基四環[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘N,N-雙(三氟甲烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘N,N-雙(五氟乙烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘N,N-雙(七氟-正丙烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘N,N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘苯磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘4-三氟苯磺酸酯、1-(3,5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘2,4-二氟苯磺酸酯、1-(3,5-二甲基-

(66)

4-羥苯基) 四氫噻吩鎘 2, 3, 4, 5, 6-五氟苯磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基) 四氫噻吩鎘樟腦磺酸酯,

1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘九氟-正丁烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘全氟-正辛烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 1, 1, 2, 2-四氟-2-(5(6)-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基) 乙烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 2-四環[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 2-(9(10)-羥基四環[6.2.1.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 N, N-雙(三氟甲烷磺醯基) 亞胺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 N, N-雙(五氟乙烷磺醯基) 亞胺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 N, N-雙(七氟-正丙烷磺醯基) 亞胺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 N, N-雙(九氫-正丁烷磺醯基) 亞胺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘苯磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 4-三氟苯磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 2, 4-二氟苯磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩鎘 2, 3, 4, 5, 6-五氟苯磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-丁氧基苯基) 四氫噻吩

(67)

鎊樟腦磺酸酯，

N-（三氟甲烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（九氟-正丁烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（全氟-正辛烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（1,1,2,2-四氟-2-（5（6）-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基）-乙烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基）-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（2-（9（10）-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基）-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（苯磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（4-三氟甲基苯磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（2,4-二氟苯磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（2,3,4,5,6-五氟苯磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（樟腦磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（三氟甲烷磺醯氧基）雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（九氟-正丁烷磺醯氧基）雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（全氟-正辛烷磺醯氧基）雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基）雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（1,1,2,2-四氟-2-（5（6）-羥基雙環[2.2.1]庚-2-基）乙烷磺醯氧基）雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基）-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基）雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（2-（9（10）-羥基四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基）-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基）雙環[2.2.1]-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-（

(68)

苯磺醯氧基) 雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯氧基) 雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2, 4-二氟苯磺醯氧基) 雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2, 3, 4, 5, 6-五氟甲基苯磺醯氧基) 雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(樟腦磺醯氧基) 雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-羧基亞胺,

N-(三氟甲烷磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(九氟-正丁烷磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(全氟-正辛烷磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2-雙環 [2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(1, 1, 2, 2-四氟-2-(5(6)-羥基雙環 [2.2.1]庚-2-基)乙烷磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2-四環 [6.2.1.1.3,6.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2-(9(10)-羥基四環 [6.2.1.1.3,6.0^{2,7}]十二烷-4-基)-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(苯磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2, 4-二氟苯磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2, 3, 4, 5, 6-五氟苯磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)-7-喹基雙環 [2.2.1]庚-

(69)

5-烯-2, 3-二羧基亞胺等。

其中較佳者如下：二苯基碘鎘三氟甲烷磺酸酯、二苯基碘鎘九氟-正丁烷磺酸酯、二苯基碘鎘全氟-正辛烷磺酸酯、二苯基碘鎘2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、二苯基碘鎘2-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、二苯基碘鎘N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、二苯基碘鎘樟腦磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘三氟甲烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘九氟-正丁烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘全氟-正辛烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘2-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、雙(4-第三丁基苯基)碘鎘樟腦磺酸酯，

三苯基銻三氟甲烷磺酸酯、三苯基銻九氟-正丁烷磺酸酯、三苯基銻全氟-正辛烷磺酸酯、三苯基銻2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、三苯基銻2-四環[6.2.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、三苯基銻N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、三苯基銻樟腦磺酸酯，

1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯、
1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘九氟-正丁烷磺酸酯、
1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘全氟-正辛烷磺酸酯、
1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘2-雙環[2.2.1]庚-2-基-

(70)

1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘 2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘 N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩鎘樟腦磺酸酯,

1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘九氟-正丁烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘全氟-正辛烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘 2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘 2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘 N, N-雙(九氟-正丁烷磺醯基)亞胺酸酯、1-(3, 5-二甲基-4-羥苯基)四氫噻吩鎘樟腦磺酸酯,

N-(三氟甲烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟-正丁烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺,

N-(三氟甲烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(九氟-正丁烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(全氟-正辛烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺、N-(2-雙環[2.2.1]庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺

(71)

、N-(2-四環[6.2.1.1.1.^{3,6}.0^{2,7}]十二烷-4-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基亞胺等。

上述產酸劑[B]可單獨一種或調配2種以上使用。

本發明之輻射線感應樹脂組成物中之上述產酸劑[B]含量，以上述樹脂[A]100質量份計，一般使用0.1~20質量份，其中以0.1~15質量份為較佳，尤以0.1~10質量份為更佳。藉該範圍之使用量可充分確保做為光阻之感應度和顯像性。又，上述產酸劑[B]之含量未滿0.1質量份時，感應度和顯像性有下降之傾向，相反地，超過10質量份時，對於輻射線之透明性降低，有難獲得長方形之光阻圖案之傾向。

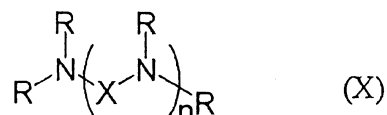
(3) 添加劑

本發明之輻射線感應樹脂組成物可含有各種添加劑。其中，以調配能控制由曝光自產酸劑[B]產生之酸在光阻被覆膜中之擴散現象，而具有在非曝光領域中抑制不必要之化學反應用之酸擴散抑制劑[C]為較佳。

上述酸擴散抑制劑以不會由於光阻圖案形成工程中之曝光或加熱處理而其鹼性發生變化之含氮有機化合物為較佳。

上述含氮有機化合物並無特別限制，例如下列一般式(X)所示化合物、第四級銨羥基化合物、含醯胺化合物、尿素化合物、含氮雜環化合物等。

(72)



(上式中，各個R各自獨立示氫原子，具有取代基或無取代基之直鏈狀、歧鏈狀或環狀烷基，具有取代基或無取代基之芳基，或具有取代基或無取代基之芳烷基，X示二價有機基，n示0~2之整數。)

構成上述一般式(X)之取代基R具有官能基時，其例舉有羥基等，該取代基可為1種或2種以上結合而成。

上述一般式(X)中，n示0時之化合物稱為「含氮化合物(a)」。又，n示1~2時之化合物稱為「含氮化合物(b)」。又，含有3個以上之氮原子之多胺化合物或聚合物稱為「含氮化合物(c)」。

上述含氮化合物(a)之例舉有正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、環己胺等之單(環)烷胺類；二正丁胺、二正戊胺、二正己胺、二正庚胺、二正辛胺、二正壬胺、二正癸胺、二環己甲胺、二環己胺等之二(環)烷胺類；三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三正戊胺、三正己胺、三正庚胺、三正辛胺、三正壬胺、三正癸胺、環己基二甲胺、二環己基甲胺、三環己胺等之三(環)烷胺類；苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、4-硝基苯胺、2,6-二甲基苯胺、2,6-二異丙基苯胺、二苯基胺、三苯基胺、萘胺等之芳香族胺類。

上述含氮化合物(b)之例舉有乙烯二胺、N,N,N',N'-四甲基乙烯二胺、N,N,N',N'-四個(2-羥丙基)乙烯二

(73)

胺、伸丁基二胺、1, 3-雙[1-(4-胺苯基)-1-甲基乙基]苯伸丁基二胺、伸己基二胺、4, 4'-二胺基二苯基甲烷、4, 4'-二胺基二苯基醚、4, 4'-二胺基二苯甲酮、4, 4'-二胺基二苯基胺、2, 2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2-(3-胺基苯基)-2-(4-胺基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(3-羥基苯基)丙烷、2-(4-胺基苯基)-2-(4-羥基苯基)丙烷、1, 4-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、1, 3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、雙(2-二乙基胺基乙基)醚等。

又，上述含氮化合物(c)之例舉如聚乙烯亞胺、聚丙烯胺、2-二甲基胺基乙基丙烯醯胺之聚合物等。

上述一般式(X)所示化合物以外，可做為酸擴散抑制劑[c]使用之上述第四級銨羥基化合物之例舉有四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四正丙基氫氧化銨、四正丁基氫氧化銨等。

上述含醯胺基化合物之例舉如N-第三丁氧基羰基二正辛胺、N-第三丁氧基羰基二正壬胺、N-第三丁氧基羰基二正癸胺、N-第三丁氧基羰基二環己胺、N-第三丁氧基羰基-1-金剛烷胺、N-第三丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N, N-二第三丁氧基羰基-1-金剛烷胺、N, N-二第三丁氧基羰基-N-甲基-1-金剛烷胺、N-第三丁氧基羰基-4, 4'-二胺基二苯基甲烷、N, N'-二-第三丁氧基羰基伸己基二胺、N, N, N', N'-四-第三丁氧基羰基伸己基二胺、N, N'-二-第三丁氧基羰基-1, 7-二胺基庚烷、N, N'-二-第三丁氧基羰基-1, 8-二胺基

(74)

辛烷、N, N'-二-第三丁氧基羰基-1, 9-二胺基壬烷、N, N'-二-第三丁氧基羰基-1, 10-二胺基癸烷、N, N'-二-第三丁氧基羰基-1, 12-二胺基十二烷、N, N'-二-第三丁氧基羰基-4, 4'-二胺基二苯基甲烷、N-第三丁氧基羰基苯駢咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-甲基苯駢咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯駢咪唑等之含N-第三丁氧基羰基之胺化物；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N, N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N, N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮等。

上述尿素化合物之例舉如尿素、甲基尿素、1, 1-二甲基尿素、1, 3-二甲基尿素、1, 1, 3, 3-四甲基尿素、1, 3-二苯基尿素、三正丁基尿素等。

上述含氮雜環化合物之例舉如咪唑、4-甲基咪唑、1-苯甲基-2-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、苯駢咪唑、2-苯基苯駢咪唑等之咪唑類；吡啶、2-甲基吡啶、4-甲吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、2-甲基-4-苯基吡啶、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼醯胺、喹啉、4-羥基喹啉、8-氧基喹啉、吡啶等之吡啶類；六氫吡啶、1-(2-羥乙基)六氫吡啶等之六氫吡啶類之外、吡啶、吡啶、嗒吡啶、喹啉、嘧啶、吡咯啶、六氫吡啶、3-N-六氫吡啶-1, 2-丙二醇、嗎福啉、4-甲基嗎福啉、1, 4-二甲基六氫吡啶、1, 4-重氮基雙環[2.2.2]辛烷等。

上述含氮有機化合物中，以含醯胺化合物、含氮雜環化合物為較佳。含醯胺化合物中以含第三丁氧基羰基胺化

(75)

物為較佳。含氮雜環化合物以咪唑類為較佳。又，上述含氮有機化合物可單獨一種或調配2種以上而使用。

上述酸擴散抑制劑[C]之調配量，以上述樹脂[A]100質量份計，一般使用0.001~15質量份，其中以用0.01~10質量份為較佳，尤以0.01~5質量份為更佳。藉上述範圍之調配量可使所得輻射線感應樹脂組成物之貯藏安定性提升。又，做為光阻之解像度也會提升，同時可抑制自曝光到顯像處理間之留置時間（PED）之變動所造成光阻圖案之線幅變化，而獲得製程安定性極佳之組成物。

又，上述酸擴散抑制劑[C]之調配量超過15質量份時，做為光阻之感應度或曝光部分之顯像性有下降之傾向。相反地，未滿0.001質量份時，隨製程條件，做為光阻之圖案形狀或尺寸安定性有下降之危險。

本發明之輻射線感應樹脂組成物中之樹脂[A]，產酸劑[B]和酸擴散抑制劑[C]之較佳調配比率如下。即，對於上述樹脂[A]100質量份計，通常，上述產酸劑[B]為0.1~20質量份，上述酸擴散抑制劑[C]為0.001~15質量份，其中以上述產酸劑[B]為0.1~15質量份，上述酸擴散抑制劑[C]為0.01~10質量份為較佳，尤以上述產酸劑[B]為0.1~10質量份，上述酸擴散抑制劑[C]為0.01~5質量份為更佳。

本發明之輻射線感應樹脂組成物中，尚可添加有助改善乾蝕刻耐性、圖案形狀、和基板間之粘接性等作用之添加劑。該添加劑可含有酸解離性官能基者，也可以為不含有酸解離性官能基者。其具體例舉有1-金剛烷羧酸第三丁酯

(76)

、1-金剛烷羧酸第三丁氧基羰基甲酯 1-金剛烷羧酸 α -丁內酯酯、1,1,3-金剛烷二羧酸二第三丁酯、1-金剛烷乙酸第三丁酯、1-金剛烷乙酸第三丁氧基羰基甲酯、1,3-金剛烷二乙酸二第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-雙(金剛烷羰基氧基)己烷等之金剛烷衍生物類；

脫氧膽酸第三丁酯、脫氧膽酸第三丁氧基羰基甲酯、脫氧膽酸2-乙氧基乙酯、脫氧膽酸2-環己氧基乙酯、脫氧膽酸3-氧基環己酯、脫氧膽酸四氫吡喃、脫氧膽酸甲羥戊酸內酯等之脫氧膽酸酯類；

石膽酸第三丁酯、石膽酸第三丁氧基羰基甲酯、石膽酸2-乙氧基乙酯、石膽酸2-環己氧基乙酯、石膽酸3-氧基環己酯、石膽酸四氫吡喃、石膽酸甲羥戊酸內酯等之石膽酸酯類；

己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、己二酸二丙酯、己二酸二正丁酯、己二酸二第三丁酯等之烷基羧酸酯類等。其中以1-金剛烷羧酸第三丁酯、1,3-金剛烷二羧酸二第三丁酯、1-金剛烷乙酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(金剛烷羰基氧基)己烷、脫氧膽酸第三丁酯、脫氧膽酸第三丁氧基羰基甲酯、石膽酸第三丁酯、石膽酸第三丁氧基羰基甲酯、己二酸二正丁酯等為較佳。又，上述可單獨一種或2種以上調配使用。

上述添加劑之調配量乃對於上述樹脂[A]100質量份計，通常使用50質量份以下，其中以1~30質量份為較佳。又，上述添加劑之調配量超過50質量份時，做為光阻之耐熱性

(77)

有降低之傾向

又，本發明之輻射線感應樹脂組成物中，也可調配改善塗布性，顯像性等作用之界面活化劑。該界面活化劑可使用陰離子系界面活化劑、陽離子系界面活化劑、非離子系界面活化劑之任意種類，其中以使用非離子系界面活化劑為較佳。其具體例舉如聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯硬脂基醚、聚氧化乙烯油基醚、聚氧化乙烯正辛苯基醚、聚氧化乙烯正壬苯基醚、聚乙二醇二月桂酯、聚乙二醇二硬脂酯等。除上述之外，商品名為KP341（日本信越化學工業公司製品）、聚夫羅No.75、聚夫羅No.95（日本共榮社化學公司製品）、愛夫托布EF301、EF303、EF352（陶肯姆產業公司製品）、美加費克司F171、F173（大日本油墨化學工業公司製品）、夫羅拉多FC430、FC431（住友三M公司製品）、旭卡多AG710、撒夫隆S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106（旭玻璃公司製品）等也可採用。上述界面活化劑可單獨一種或二種以上調配使用。

又，上述界面活化劑之調配量，對於樹脂[A]和產酸劑[B]之合計量100質量份計，通常在2質量份以下，其中以0.001~2質量份為較佳。

又，本發明之輻射線感應樹脂組成物中，可調配具有改良感應度等作用之增感劑。其例舉如咪唑類、二苯甲酮類、紅色氧化鐵類、蔥類、酚類等。上述可單獨一種或二種以上調配使用。

(78)

上述增感劑之調配量，對於樹脂[A]100質量份計，通常在50質量份以下，其中以1~20質量份為較佳。

本發明之輻射線感應樹脂組成物中可調配之其他添加劑，例如防光暈劑、粘接助劑、保存安定化劑、消泡劑等。

(4) 溶劑

本發明之輻射線感應樹脂組成物，可將樹脂[A]，產酸劑[B]等溶解於溶劑而成。該溶劑之例舉如2-丁酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、4-甲基-2-戊酮、3-甲基-2-戊酮、3,3-二甲基-2-丁酮、2-庚酮、2-辛酮等之直鏈狀或歧鏈狀之酮類；

環戊酮、3-甲基環戊酮、環己酮、2-甲基環己酮、2,6-二甲基環己酮、異佛爾酮等之環狀酮類；

丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單正丙醚乙酸酯、丙二醇單異丙醚乙酸酯、丙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單異丁醚乙酸酯、丙二醇單第二丁醚乙酸酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等之丙二醇單烷醚乙酸酯類；

2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基丙酸正丙酯、2-羥基丙酸異丙酯、2-羥基丙酸正丁酯、2-羥基丙酸異丁酯、2-羥基丙酸第二丁酯、2-羥基丙酸第三丁酯等之2-羥基丙酸烷酯類；

3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙

(79)

酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等之3-烷氧基丙酸烷酯類；

正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、環己醇等之醇類；

乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單正丙醚、乙二醇單正丁醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二正丙醚、二乙二醇二正丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單正丙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單正丙醚等之烷二醇單烷醚等；

甲苯、二甲苯等之芳香族系溶劑；

2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丁酸酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、乙醯基乙酸甲酯、乙醯基乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、苯甲基乙醚、二正己醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、己酸、辛酸、1-辛酸、1-壬醇、苯甲醇、乙酸苯甲酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、馬來酸二乙酯、 γ -丁內酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等。

其中以直鏈狀或岐鏈狀之酮類、環狀酮類、丙二醇單烷醚乙酸酯類、 γ -丁內酯為較佳。又，上述溶劑可單獨一種或2種以上調配使用。

(80)

(5) 製造組成物

本發明之輻射線感應樹脂組成物，通常，將各組成分按照總組成分之總固形物濃度成爲3~50質量%，其中較佳以成爲5~25質量%狀溶解於溶劑後，例如以孔徑爲0.2 μm 程度之濾器過濾而製成。

(6) 光阻圖案之形成方法

本發明之輻射線感應樹脂組成物做爲化學增幅型光阻之用途特別有用。上述化學增幅型光阻中，藉曝光自產酸劑[B]所產生酸之作用，樹脂[A]中之酸解離性基解離，產生由羧基所代表之鹼可溶性官能基，其結果，光阻之曝光部分對鹼性顯像液之溶解性升高，該曝光部分被鹼性顯像液溶解而去除，可得正片型光阻圖案。

<6-1>光阻圖案之形成

使用本發明之輻射線感應樹脂組成物形成光阻圖案之際，藉旋轉塗布法、流塑塗布法、輥塗布法、噴霧塗布法等之塗布方法，將本發明之組成物塗布在被覆有矽晶圓、氧化鋁之晶圓等基板上而構成塗膜，必要時預先加熱處理（下文中簡稱爲「PB」）後，曝光該塗膜而形成所欲光阻圖案。該時所採用之輻射線種類，例如紫外光、KrF準分子雷射（波長248nm）、ArF準分子雷射（波長193nm）、F2準分子雷射（波長157nm）、EUV（極紫外光，波長13nm等）等遠紫外光、電子束等之荷電粒子線，同步加速輻射線等

(81)

之 X 光等。其中以遠紫外光、電子束為較佳。又，曝光量等之曝光條件隨輻射線感應樹脂組成物之調配組成，各添加劑種類等而選擇適當條件。

為安定而形成高精密度之微細圖案，通常，曝光後施與加熱處理（下文中簡稱為「PEB」）。藉該 PEB，樹脂 [A] 中之酸解離性官能基之解離反應得以順利進行。PEB 之加熱條件隨輻射線感應樹脂組成物之調配組成而變動，通常，溫度為 30~200 °C，其中以 50~170 °C 為較佳，時間為 0.1~5 分鐘，其中以 0.2~3 分鐘為較佳。

例如日本專利之特開昭 59-93448 號公報中所揭示，為發揮本發明之輻射線感應樹脂組成物之最大潛在能力，所使用之基板上可形成有機系或無機系之反射防止膜。又為防止環境大氣中所含鹼性不純物質等之影響，也可以按照特開平 5-188598 號公報等所揭示方法，在光阻被覆膜上設置保護膜。

繼之，將曝光過之光阻被覆膜顯像而形成所欲光阻圖案。

<6-2> 顯像

顯像所使用顯像液並無特別限制，例如溶解有氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、乙基二甲胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨、吡咯、六氫吡啶、膽鹼、1, 8-二吡雙環 [5.4.0]-7-十一烷、1, 5-二吡雙環 [4.3.0]-

(82)

5-壬烯等之鹼性化合物之至少一種之鹼性水溶液可供採用。其中以四甲基氫氧化銨為較佳。

又，上述鹼性水溶液中之鹼性化合物之濃度，通常在10質量%以下。該時，當該濃度超過10質量%時，非曝光部分也有溶解於顯像液之危險而不佳。

又，上述顯像液中也可添加有機溶劑。其例舉如丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環戊酮、環己酮、3-甲基環戊酮、2,6-二甲基環己酮等之直鏈狀、岐鏈狀或環狀酮類；甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第三丁醇、環戊醇、環己醇、1,4-己二醇、1,4-己二羥甲等之醇類；四氫呋喃、二噁烷等之醚類；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異戊酯等之酯類；甲苯、二甲苯等之芳香族烴類或苯酚、乙腈、丙酮、二甲基甲醯胺等。上述有機溶劑可單獨一種或2種以上調配使用。

上述有機溶劑之調配量，對於調配有機溶劑前之顯像液100質量份計，通常在100質量份以下，其中以0.01~20質量份為較佳。當上述有機溶劑之調配量超過100質量份時，顯像性會降低而顯光部分之顯像殘留部分有增多之危險。

上述顯像液中可添加適量之界面活化劑等。

又，使用鹼性水溶液所構成顯像液顯像後，用水洗淨而乾燥為宜。

使用本發明之輻射線感應樹脂組成物所得光阻，按照實施例所記載方法測得之感應度宜為 $207\text{J}/\text{m}^2$ 以下，其中以 $260\text{J}/\text{m}^2$ 以下為較佳，蝕刻耐性為0.8~1，其顯像

(83)

缺失在 10 處以上為宜。

【實施方式】

本發明之最佳實施途徑，舉下列實施例更具體說明如下。但本發明不侷限在其範圍。實施例中所示「份」量，倘若無特別說明，皆以重量為基準計算。

1. 各種測定方法

本實施例中所使用各種測定方法和評估方法如下。

(1) 樹脂[A]之重量平均分子量 (Mw)

將東曹公司製品之 GPC 分離管 (2 支 G2000HXL、1 支 G300HXL、1 支 G4000HXL) 聯結使用，以 1.0ml /分鐘之流速，洗提溶劑用四氫呋喃，分離管溫度在 40 °C 之條件下，以單分散聚苯乙烯為標準物質，藉凝膠滲透層析法 (GPC) 而測定之。

(2) 輻射線透過率

藉旋轉塗布法塗布組成物於石英玻璃上，在保持於 130 °C 之加熱板上進行 60 秒鐘之 PB 處理而製成膜厚為 0.34 μm 之光阻被覆膜。由該光阻被覆膜在波長 193nm 處之吸光度計算輻射線透過率，做為遠紫外光領域之透明性之尺度。

(3) 感應度

<1>實施例 1~14 和比較例 1 之情形

(84)

使用晶圓表面形成有膜厚為 820 \AA 之 ARC25 (Brewer Science 公司製品) 膜之矽晶圓 (ARC25) 。組成物藉旋轉塗布法塗布在基板上，加熱板上按照各表中條件進行 PB 而形成膜厚為 0.34 \mu m 之光阻被覆膜上，使用尼康公司製品之 ArF 準分子雷射曝光裝置 (數值孔徑為 0.55) ，介掩模圖案而曝光。然後，按照各表中所示條件進行 PEB 之後，使用 2.38% 濃度之四甲基氫氧化銨水溶液在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下顯像 60 秒鐘、水洗、乾燥而形成正片型之光阻圖案。該時以將線寬 0.16 \mu m 之線條和空間圖案 (1L1S) 為 1 比 1 之線寬而形成之曝光量做為最適曝光量，以該最適曝光量做為感應度。

<2>實施例 15~28 和比較例 2 之情形

使用晶圓表面上形成有 770 \AA 之 ARC29A (日產化學公司製品) 之被覆膜做為基板。再藉旋轉塗布法塗布組成物於基板上，在加熱板上按照各表中所示條件下進行 PB 而形成之膜厚為 0.20 \mu m 之光阻被覆膜上，使用尼康公司製品之全域縮小投影曝光裝置 S306C (數值孔徑為 0.75) ，介掩模圖案曝光之。然後，按照各表中所示條件下進行 PEB 之後，藉 2.38 重量 % 濃度之四甲基氫氧化銨水溶液，在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下顯像 60 秒鐘，經水洗、乾燥而形成正片型之光阻圖案。該時以將線寬為 110 nm 之線條和空間圖案為 1 比 1 之線寬而形成之曝光量做為最適曝光量，以該最適曝光量做為感應度。

(4) 解像度

(85)

以最適曝光量所解像之最小光阻圖案尺寸做為其解像度。

(5) 蝕刻耐性

藉旋轉塗布法將組成物塗布於矽晶圓上，經乾燥而形成之膜厚為 $0.5\ \mu\text{m}$ 之光阻被覆膜上，使用PMT公司製品之乾蝕刻裝置「Pinnacle 8000型」，以四氟甲烷為蝕刻用氣體，氣體流量為 75sccm ，壓力為 2.5mTorr ，輸出 2500W 之條件下進行蝕刻。測定蝕刻速度，使用比較例1之組成物所得被覆膜對於蝕刻速度之相對值，而評估相對蝕刻速度。蝕刻速度愈小表示蝕刻耐性愈佳。

(6) 圖案形狀

將線寬為 $0.16\ \mu\text{m}$ 之線條和空間圖案(1L1S)之方形狀剖面之下邊尺寸 L_b 和上邊尺寸 L_a ，以掃描型電子顯微鏡測定之。以能滿足 $0.85 \leq L_a / L_b \leq 1$ ，且圖案形狀底擺未逸散者評估為圖案形狀「良好」， $0.85 > L_a / L_b$ 時，圖案形狀評估為「錐狀」。使用其他曝光裝置時，以線寬為 $0.22\ \mu\text{m}$ 之線條和空間之圖案判斷而評估之。

<2>實施例15~28和比較例2之情形

以線寬為 110nm ($0.11\ \mu\text{m}$)之線條和空間圖案有關測定之外，皆按照實施例1~14和比較例1之情形相同方法判斷而評估之。

(86)

(7) 顯像缺失

使用光學顯像鏡觀察有無顯像缺失之方法，以及使用 K. L. A. Tencol 公司製品之 KLA 缺失檢查裝置之下述方法評估之。

依照陣列方法觀察，重疊印象比較和像素單位，就所產生差距所取出之分群和非分群之缺失總數加以檢查之。缺失總數之檢查以能查出 0.15mm 以上之缺失為基準設定該裝置之感應度而進行，評估時以使用上述 KLA 缺失檢查裝置之方法中，測定每片晶圓之缺失總數之 12%。

2. 樹脂 [A] 之製法

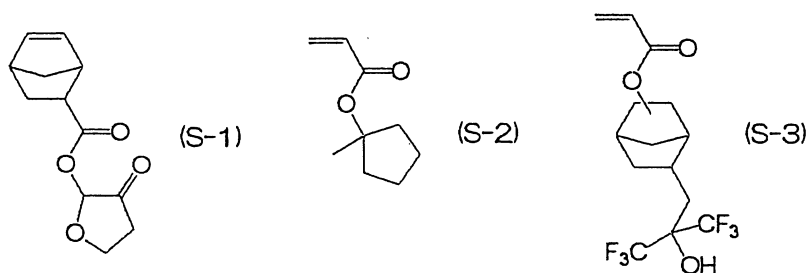
(合成例 1)

將下列構造式 (S-2) 所示之丙烯酸-1-甲基環戊酯 (18.40g, 30mol%) 和下列構造式 (S-3) 所示化合物 (55.09g, 40mol%) 溶解於 2-丁酮 (73.48g) 中，再加入二甲基偶氮基雙異丁酯 (7.32g) 溶解而成為單體溶液，放入滴加漏斗以為準備。然後，500ml 容積之三頸燒瓶中，放入下列構造式 (S-1) 所示化合物 (26.52g, 30mol%) 和 2-丁酮 (26.52g)，以氮氣清洗 30 分鐘。氮氣清洗之後，反應溶液在攪拌下保持於 80 °C，從滴加漏斗以 2 小時時間滴下上述單體溶液，再反應 3 小時。聚合反應結束後，用水冷冷卻聚合反應液至 30 °C 以下。繼之，裝入聚合溶液於 1000ml 容量之分液漏斗中，再放入乙酸乙酯 (2000g)、

(87)

甲醇 (150g) 、水 (200g) 於分液漏斗中，攪拌 5 分鐘，並靜置 1 小時。然後，取出下層之 250g。下層之聚合溶液用蒸餾器以丙二醇單甲醚乙酸酯溶液取代，而得 39% 濃度之聚合溶液 (200g)。收率為 82%。

所得樹脂之 M_w 為 7200，係化合物 (S-1)、化合物 (S-2) 和化合物 (S-3) 所構成重複單位之含有比率為 28.1 / 31.2 / 39.7 (mol%) 之共聚物。所得樹脂做為樹脂 (A-1)。



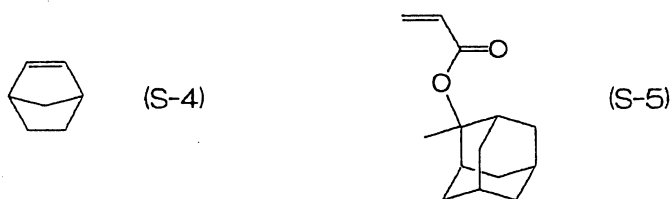
(合成例 2)

溶解丙烯酸 -2- 甲基金剛烷 -2- 基酯 (S-5) (28.38g, 30mol%) 和上述化合物 (S-3) (59.48g, 40mol%) 在 2- 丁酮 (87.87g) 中，再加二甲基偶氮基雙異丁酸酯 (7.91g) 溶解而成單體溶液，放入滴加漏斗中以為準備。然後，500ml 容量之三頸燒瓶中，放入下列所示雙環 [2.2.1] 庚 -2- 烯 (S-4) (112.13g, 30mol%) 以及 2- 丁酮 (12.13g)，用氮氣清洗 30 分鐘，之後反應溶液在攪拌下保持 80 °C，由滴加漏斗以 2 小時時間滴下上述偏好之單體溶液，再反應 3 小時。聚合反應結束後，藉水冷將聚合反應液冷卻至 30 °C 以下，繼之，加入 2- 丁酮 (200g) 而稀釋後，投入

(88)

甲醇 (2000g) 中，使白色粉末析出。濾別之後，所得白色粉末藉甲醇 (400g) 在漿料上重複洗淨2次。然後濾取，在 50 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (75g)，收率為 75%。

所得樹脂之 Mw 為 6,900，係由化合物 (S-4)、化合物 (S-5) 和化合物 (S-3) 所構成重複單位之含有比率為 29.2 / 30.4 / 40.3 (mol%) 之共聚物。所得樹脂做為樹脂 (A-2)。



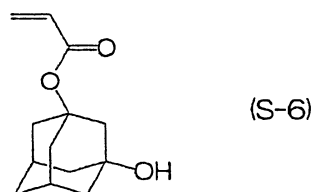
(合成例 3)

溶解上述化合物 (S-2) (12.54g, 20mol%) 和上述化合物 (S-3) (42.25g, 30mol%) 和丙烯酸-3-羥基金剛烷-1-基酯 (S-6) (18.08g, 20mol%) 於 2-丁酮 (72.88g) 中，再加入二甲基偶氮基雙異丁酸酯 (7.49g) 並溶解而成為單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，500ml 容量之三頸燒瓶中，放入上述化合物 (S-1) (27.12g, 30mol%) 和 2-丁酮 (27.12g)，用氮氣清洗 30 分鐘，之後，反應溶液在攪拌下保持於 80 °C，由滴加漏斗以 2 小時時間滴下單體溶液，再加熱 3 小時。聚合反應結束後，藉水冷卻聚合反應液至 30 °C 以下。然後，將聚合溶液放入 1000ml 容量之分液

(89)

漏斗中，再放入乙酸乙酯（200g）、甲醇（150g）、水（200g），攪拌5分鐘後靜置1小時，之後，取出下層（250g），下層之聚合溶液用丙二醇單甲醚乙酸酯溶液藉蒸餾器中取代，而得40%濃度之聚合溶液（200g），收率為80%。

所得樹脂之Mw為64,000，係由化合物（S-1）、化合物（S-2）、化合物（S-3）和化合物（S-6）所構成重複單位之含有比率為27.8 / 22.1 / 30.0 / 20.1（mol%）之共聚物。所得樹脂做為樹脂（A-3）。



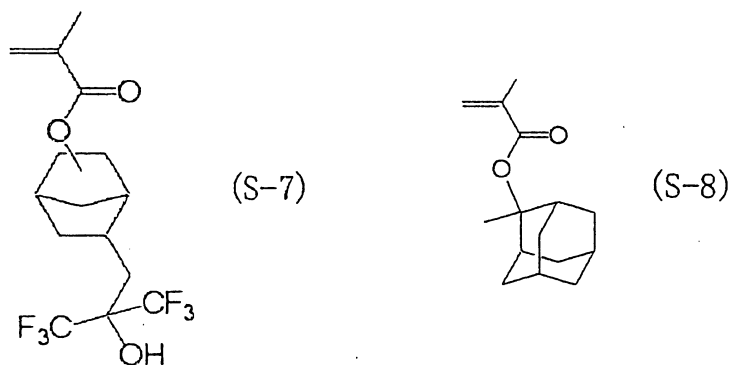
（合成例4）

溶解以下所示化合物（S-7）（65.27g, 55mol%）和甲基丙烯酸-2-甲基金剛烷-2-基酯（S-8）（34.73g, 45mol%）於丁酮（200g）中，再加入二甲基偶氮基雙異丁酸酯（3.03g），並溶解而成為單體溶液，備於滴加漏斗中，然後，放入2-丁酮（100g）之1000ml容量之三頸燒瓶內部用氮氣清洗30分鐘。之後，反應溶液在攪拌下加熱至80℃，由滴加漏斗以每分鐘2ml之速度滴下單體溶液，從開始滴加後反應5小時。聚合反應結束後，藉水冷卻聚合溶液至30℃以下。繼之，投入甲醇（2000g）中，使白色粉末

(90)

析出。濾取之後，所得白色粉末藉甲醇（400g）在漿料上重複洗淨2次。繼之，濾取，在50℃下乾燥17小時，而得白色粉末樹脂（71g）。收率為71%。

所得樹脂之Mw為11,200，係由化合物（S-7）和化合物（S-8）所構成重複單位之含有比率為57.8 / 42.2（mol%）之共聚物。所得樹脂做為樹脂（A-4）。



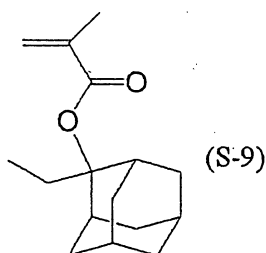
（合成例5）

溶解上述化合物（S-7）（63.94g, 55mol%）和甲基丙烯酸-2-乙基金剛烷-2-基酯（S-9）（36.06g, 45mol%）於2-丁酮（200g）中，再加入二甲基偶氮基雙異丁酸酯（2.97g），並溶解而成單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，放入有2-丁酮（100g）之1000ml容量之三頸燒瓶內用氮氣清洗30分鐘，之後，反應溶液在攪拌下加熱至80℃，由滴加漏斗以每分鐘2ml之速度滴加單體溶液。從開始滴下起反應5小時。聚合反應結束後，藉水冷冷卻聚合溶液至30℃以下。然後，投入甲醇（2000g）中，使白色粉末析出。濾取後，所得白色粉末用甲醇（400g）在漿料上重複洗淨2次。繼之，濾取，

(91)

在 50 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (65g)。收率為 65%。

所得樹脂之 M_w 為 10,900，係由上述化合物 (S-7) 和化合物 (S-9) 所構成重複單位之含有比率為 59.9 / 40.1 (mol%) 之共聚物，該樹脂做為樹脂 (A-5)。



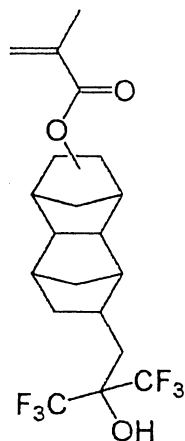
(合成例 6)

溶解以下所示化合物 (S-10) (67.72g, 55mol%) 和上述化合物 (S-8) (32.28g, 45mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中，再加入二甲基偶氮基雙異丁酸酯 (2.66g) 並溶解而成單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，放入有 2-丁酮 (100g) 之 1000ml 容量之三頸燒瓶內用氮氣清洗 30 分鐘，之後，反應溶液在攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗以每分鐘 2ml 速度滴下單體溶液。從滴加開始起反應 5 小時。聚合反應結束後，藉水冷冷卻至 30 °C 以下。繼之，投入甲醇 (2000g) 中，使白色粉末析出，濾取後，白色粉末用甲醇 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。然後，濾取，在 50 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (68g)。收率為 68%。

所得樹脂之 M_w 為 11,900，係由化合物 (S-10) 和化合

(92)

物 (S-8) 所構成重複單位之含有比率為 59.9 / 40.1 (mol%) 之共聚物。該樹脂做為樹脂 (A-6) 。



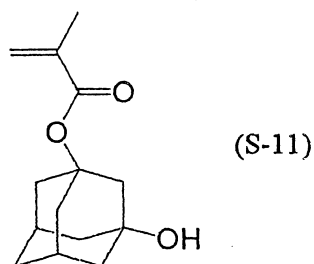
(S-10)

(合成例 7)

溶解上述化合物 (S-7) (37.69g, 25mol%) 和上述化合物 (S-8) (41.42g, 50mol%) 以及甲基丙烯酸-3-羥基金剛烷-1-基酯 (S-11) (20.89g, 25mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中，再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (3.25g) 並溶解而成為單體溶液，備於滴加漏斗中。然後將放有 2-丁酮 (100g) 之容量為 1000ml 之三頸燒瓶內以氮氣清洗 30 分鐘，之後，反應溶液在攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗以每分鐘 2ml 之速度滴下單體溶液。從開始滴加起反應 5 小時。聚合反應結束後，藉水冷卻至 30 °C 以下。繼之，投入甲醇 (2000g) 中，使白色粉末析出。濾取後，所得白色粉末用甲醇 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。繼之，濾取在 50 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (69g)，收率為 69%。

(93)

所得樹脂之 Mw 為 9,200，係由化合物 (S-7)，化合物 (S-8) 和化合物 (S-11) 所構成重複單位之含有比率為 29.9 / 45.1 / 25.0 (mol%) 之共聚物。該樹脂稱為樹脂 (A-7)。



(合成例 8)

溶解上述化合物 (S-10) (36.7g, 25mol%) 和上述化合物 (S-9) (42.84g, 50mol%) 以及上述化合物 (S-11) (20.38g, 25mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中，再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (3.18g)，並溶解成爲單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，將裝有 2-丁酮 (100g) 之 1000ml 容量之三頸燒瓶內用氮氣清洗 30 分鐘。之後，反應溶液在攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗以每分鐘 2ml 之速度滴下單體溶液。從開始滴加起反應 5 小時。聚合反應結束後，藉水冷冷卻聚合溶液至 30 °C 以下。繼之，投入甲醇 (2000g) 中，使白色粉末析出。濾取後，所得白色粉末用甲醇 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。然後，濾取在 50 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (66g)，收率爲 66%。

所得樹脂之 Mw 為 9,400，係由化合物 (S-10)，上述

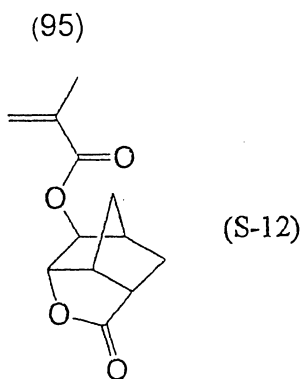
(94)

化合物 (S-9) 以及上述化合物 (S-11) 所構成重複單位之含有比率係 30.2 / 44.2 / 25.4 (mol%) 之共聚物。該樹脂稱為樹脂 (A-8) 。

(合成例 9)

溶解上述化合物 (S-7) (23.06g, 16mol%) 和上述化合物 (S-8) (44.05g, 47mol%) 以及下列化合物 (S-12) (32.89g, 37mol%) 於 2-丁酮 (150g) 中，再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (3.68g) ，並溶解成為單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，將容有 2-丁酮 (100g) 之 500ml 容量之三頸燒瓶內用氮氣清洗 30 分鐘。之後，反應溶液在攪拌下加熱至 80 °C ，由滴加漏斗以每分鐘 1.4ml 之速度滴加單體溶液。從滴加起反應 5 小時。聚合反應結束後，藉水冷冷卻至 30 °C 以下。繼之，投入正庚烷 (2000g) 中，使白色粉末析出。濾取後，所得白色粉末用正庚烷 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。然後濾取，在 60 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (85.5g) ，收率為 85.5% 。

所得樹脂之 M_w 為 12,000 ，乃係由化合物 (S-7) ，化合物 (S-8) 和化合物 (S-12) 所構成重複單位之含有比率為 15.2 / 44.7 / 50.1 (mol%) 之共聚物。該樹脂做為樹脂 (A-9) 。



(合成例 10)

溶解上述化合物 (S-7) (22.70g, 16mol%) 和上述化合物 (S-9) (36.18g, 37mol%) 以及上述化合物 (S-12) (41.12g, 47mol%) 於 2-丁酮 (150g) 中, 再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (3.62g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 將容有 2-丁酮 (100g) 之容量為 500ml 之三頸燒瓶中用氮氣清洗 30 分鐘。之後, 反應溶液在攪拌下加熱至 80 °C, 由滴加漏斗以每分鐘 1.4ml 之速度滴下單體溶液。從滴加開始反應 5 小時。反應結束後, 藉水冷卻至 30 °C 以下。繼之, 投入正庚烷 (2000g) 中, 使白色粉末析出。濾取後, 所得白色粉末用正庚烷 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。繼之, 濾取, 在 60 °C 下乾燥 17 小時, 而得白色粉末樹脂 (89.9g), 收率為 89.9%。

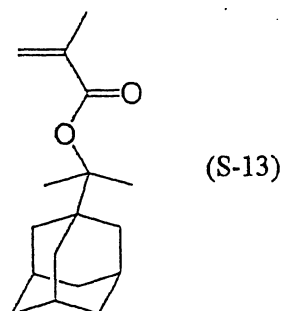
所得樹脂之 Mw 為 11,500, 乃係由化合物 (S-7), 化合物 (S-9) 和化合物 (S-12) 所構成重複單位之含有比率為 15.2 / 33.1 / 51.7 (mol%) 之共聚物。該樹脂稱做樹脂 (A-10)。

(合成例 11)

(96)

溶解上述化合物 (S-7) (22.24g, 16mol%) 和 甲基丙 烯 酸 -1- 金 剛 烷 -1- 基 -1- 甲 基 乙 酯 (S-13) (37.46g, 37mol%) 以及 上述 化合物 (S-12) (40.30g, 47mol%) 於 2- 丁 酮 (150g) 中, 再 加 入 二 甲 基 偶 氮 基 異 丁 酸 酯 (3.54g), 溶 解 而 成 單 體 溶 液, 備 於 滴 加 漏 斗 中。然 後, 將 容 有 2- 丁 酮 (100g) 之 500ml 容 量 之 三 頸 燒 瓶 中 用 氮 氣 清 洗 30 分 鐘。之 後, 反 應 溶 液 在 攪 拌 下 加 熱 至 80 °C, 由 滴 加 漏 斗 以 每 分 鐘 1.4ml 速 度 滴 下 單 體 溶 液。從 開 始 滴 加 起 反 應 5 小 時。聚 合 反 應 結 束 後, 藉 水 冷 卻 至 30 °C 以 下。繼 之, 投 入 正 庚 烷 (2000g) 中, 使 白 色 粉 末 析 出。濾 取 後, 所 得 白 色 粉 末 用 正 庚 烷 (400g) 在 漿 料 上 重 複 洗 淨 2 次。然 後, 濾 取 在 60 °C 下 乾 燥 17 小 時, 而 得 白 色 粉 末 樹 脂 (97.1g), 收 率 為 97.1%。

所 得 樹 脂 之 M_w 為 18,000, 係 由 化 合 物 (S-7), 化 合 物 (S-13), 化 合 物 (S-12) 所 構 成 重 複 單 位 之 含 有 比 率 為 15.1 / 35.3 / 49.6 (mol%) 之 共 聚 物。該 樹 脂 做 為 樹 脂 (A-11)。

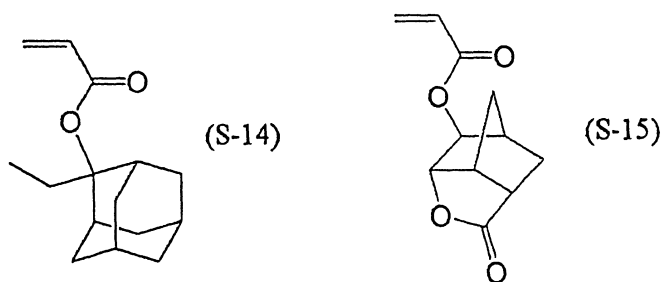


(合成例 12)

(97)

溶解上述化合物 (S-3) (23.09g, 16mol%) 和丙烯酸-2-乙基金剛烷-2-基酯 (S-14) (36.13g, 37mol%) 以及下式化合物 (S-15) (40.78g, 47mol%) 於 2-丁酮 (150g) 中，再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (3.84g)，並溶解而成單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，將容有 2-丁酮 (100g) 之 500ml 容量之三頸燒瓶中用氮氣清洗 30 分鐘。之後，反應溶液在攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗以每分鐘 1.4ml 之速度滴下單體溶液，從滴加開始起反應 5 小時。聚合反應結束後，藉水冷卻至 30 °C 以下。繼之，投入正庚烷 (2000g) 中，使白色粉末析出。濾取後，所得白色粉末用正庚烷 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。繼之，濾取在 60 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (90.5g)。收率為 90.5%。

所得樹脂之 Mw 為 10,600，係由化合物 (S-3)，化合物 (S-14)，化合物 (S-15) 所構成重複單位之含有比率為 15.0 / 34.2 / 50.8 (mol%) 之共聚物。該樹脂做為樹脂 (A-12)。

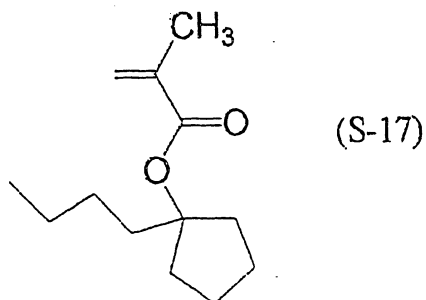


(合成例 13)

(98)

溶解上述化合物 (S-3) (22.60g, 16mol%) 和丙烯酸-1-金剛烷-1-基-1-甲基乙酯 (S-16) (37.48g, 37mol%) 以及上述化合物 (S-15) (39.92g, 47mol%) 於 2-丁酮 (150g) 中, 再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (3.75g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 將容有 2-丁酮 (100g) 之 500ml 容量之三頸燒瓶中用氮氣清洗 30 分鐘。之後, 反應溶液在攪拌下加熱至 80 °C, 由滴加漏斗以每分鐘 1.4ml 之速度滴下。從滴加開始起反應 5 小時。聚合反應結束後, 藉水冷冷卻至 30 °C 以下。然後, 投入正庚烷 (2000g) 中, 使白色粉末析出。濾取後, 所得白色粉末用正庚烷 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。繼之, 濾取在 60 °C 下乾燥 17 小時, 而得白色粉末樹脂 (95.5g)。收率為 95.5%。

所得樹脂之 Mw 為 16,600, 係由化合物 (S-3), 化合物 (S-16) 和化合物 (S-15) 所構成重複單位之含有比率為 14.8 / 35.1 / 50.1 (mol%) 之共聚物。該樹脂做為樹脂 (A-13)。



(合成例 14)

(99)

溶解上述化合物 (S-10) (23.97g, 25mol%) 和上述化合物 (S-8) (50.55g, 50mol%) 以及上述化合物 (S-11) (25.49g, 25mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中, 再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (3.97g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 將容有 2-丁酮 (100g) 之 1000ml 容量之三頸燒瓶中用氮氣清洗 30 分鐘。清洗之後, 攪拌下加熱至 80 °C, 由滴加漏斗以每分鐘 2ml 之速度滴下單體溶液, 從開始滴加起反應 5 小時。聚合反應結束後, 藉水冷卻聚合溶液至 30 °C 以下。繼之, 投入甲醇 (2000g) 中, 使白色粉末析出。濾取後, 所得白色粉末用甲醇 (400g) 在漿料上重複洗淨 2 次。繼之, 濾取在 50 °C 下乾燥 17 小時, 而得白色粉末樹脂 74g。收率為 74%。

所得樹脂之 Mw 為 9,800, 係由化合物 (S-10), 化合物 (S-8) 和化合物 (S-11) 所構成重複單位之含有比率為 29.2 / 45.2 / 25.6 (mol%) 之共聚物。該樹脂做為樹脂 (A-14)。

(合成例 15)

溶解上述化合物 (S-12) (23.97g, 25mol%) 和上述化合物 (S-8) (50.55g, 50mol%) 以及上述化合物 (S-11) (25.49g, 25mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中, 再加入二甲基偶氮基雙異丁酸酯 (3.97g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 將容有 2-丁酮 (100g) 之 1000ml 容量之三頸燒瓶中用氮氣清洗 30 分鐘。之後, 反應溶液在

(100)

攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗以每分鐘 2ml 之速度滴下單體溶液。從滴加開始起反應 5 小時。聚合反應結束後，藉水冷卻聚合溶液至 30 °C 以下。繼之，投入甲醇（2000g）中，使白色粉末析出。濾取後，所得白色粉末用甲醇（400g）在漿料上重複洗淨 2 次。然後，濾別，在 50 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂（74g）。收率為 74%。

所得樹脂之 M_w 為 9,800，係由化合物（S-12），化合物（S-8），化合物（S-11）所構成重複單位之含有比率為 29.2 / 45.2 / 25.6（mol%）之共聚物。該樹脂做為樹脂（a-1）。

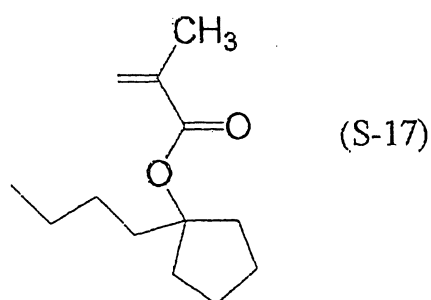
（合成例 16）

溶解上述化合物（S-7）（24.15g, 16mol%）和上述化合物（S-12）（34.45g, 37mol%）以及下示化合物（S-17）（41.41g, 47mol%）於 2-丁酮（200g）中，再加入二甲基偶氮基異丁酸酯（3.86g），並溶解而成單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，容量為 500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮（100g）並用氮氣清洗 30 分鐘。之後，攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗以 2 小時時間滴下單體溶液。從開始滴加起反應 6 小時。聚合反應結束後，冷卻至 30 °C 以下。然後，投入正己烷（2000g）中，使白色粉末析出。濾取後，所得白色固體用正己烷（400g）重複洗淨 2 次。濾取，在 60 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂（79g）。收率為

(101)

79%。

所得樹脂之 M_w 為 12,600，係由化合物 (S-7)，化合物 (S-12) 和化合物 (S-17) 所構成重複單位之含有比率為 15.6 / 39.2 / 45.2 (mol%)。該樹脂做為樹脂 (A-15)。



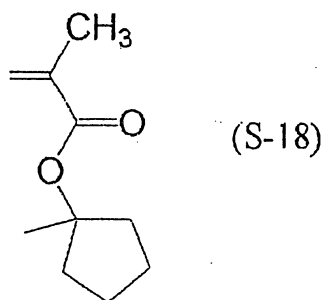
(合成例 17)

溶解上述化合物 (S-7) (26.33g, 16mol%) 和上述化合物 (S-12) (37.56g, 37mol%) 以及下示化合物 (S-18) (36.11g, 47mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中，再加入二甲基偶氮基異丁酸酯 (4.20g)，並溶解而成單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，容量為 500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100g) 再用氮氣清洗 30 分鐘，攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗以 2 小時時間滴下單體溶液，從開始滴加起反應 6 小時。聚合反應結束後，冷卻至 30 °C 以下。然後，投入正己烷 (2000g) 中，使白色固體析出。濾取後，所得白色固體用正己烷 (400g) 洗淨 2 次。濾取，在 60 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (71g)。收率為 71%。

所得樹脂之 M_w 為 12,100，係由化合物 (S-7)，化合

(102)

物 (S-12) , 化合物 (S-18) 所構成重複單位之含有比率為 15.1 / 39.1 / 45.8 (mol%) 。 該樹脂做為樹脂 (A-16) 。

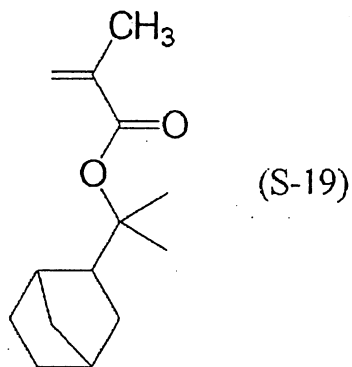


(合成例 18)

溶解上述化合物 (S-7) (23.59g, 16mol%) 和上述化合物 (S-12) (33.65g, 37mol%) 以及下示化合物 (S-19) (42.76g, 47mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中, 再加入二甲基偶氮基雙異丁酸酯 (3.77g) , 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100g) 再用氮氣清洗 30 分鐘, 攪拌下加熱至 80 °C , 由滴加漏斗以 2 小時時間滴下單體溶液。從開始滴加起反應 6 小時。聚合反應終了後, 冷卻至 30 °C 以下。然後, 投入正己烷 (2000g) 中, 使白色固體析出。濾取後, 所得白色固體用正己烷 (400g) 洗淨 2 次。濾取, 在 60 °C 下乾燥 17 小時, 而得白色粉末樹脂 (73g) 。收率為 73% 。

所得樹脂之 Mw 為 11,800, 係由化合物 (S-7) , 化合物 (S-12) , 化合物 (S-19) 所構成重複單位之含有比率為 14.9 / 40.3 / 44.8 (mol%) 。 該樹脂做為樹脂 (A-17)

(103)

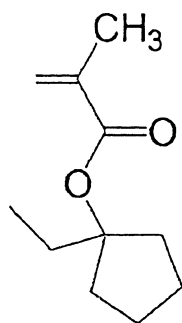


(合成例 19)

溶解上述化合物 (S-7) (82.18g, 70mol%) 和下示化合物 (S-20) (17.82g, 30mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中, 再加入偶氮基雙異丁腈 (3.21g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100g), 用氮氣清洗 30 分鐘, 攪拌下加熱至 80 °C, 由滴加漏斗使用 2 小時時間滴下單體溶液。從滴加開始起反應 6 小時。聚合反應結束後, 冷卻至 30 °C 以下。然後, 投入正己烷 (4000g) 中, 使白色固體析出。濾取後, 所得白色固體用正己烷 (400g) 洗淨 2 次。濾取, 在 60 °C 下乾燥 17 小時, 而得白色粉末樹脂 (72g)。收率為 72%。

所得樹脂之 Mw 為 11,500, 係由化合物 (S-7), 化合物 (S-20) 所構成重複單位之含有比率為 69.5 / 30.5 (mol%) 之樹脂。該樹脂做為樹脂 (A-18)。

(104)



(S-20)

(合成例 20)

溶解上述化合物 (S-7) (73.41g, 60mol%) 和上述化合物 (S-20) (18.57g, 30mol%) 以及上述化合物 (S-11) (8.02g, 10mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中, 再加入偶氮基雙異丁腈 (3.35g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100g) 用氮氣清洗 30 分鐘, 攪拌下加熱至 80 °C, 由滴加漏斗使用 2 小時時間滴下單體溶液, 從開始滴下起反應 6 小時。聚合反應結束後, 冷卻至 30 °C 以下。然後, 投入正己烷 (4000g) 中, 使白色固體析出。濾取後, 所得白色固體用正己烷 (400g) 洗淨 2 次。濾取, 在 60 °C 下乾燥 17 小時, 而得白色粉末樹脂 (77g)。收率為 77%。

所得樹脂之 Mw 為 10,900, 係由化合物 (S-7), 化合物 (S-20)、化合物 (S-11) 所構成重複單位之含有比率為 60.2 / 29.5 / 10.3 (mol%) 之樹脂。該樹脂做為樹脂 (A-19)。

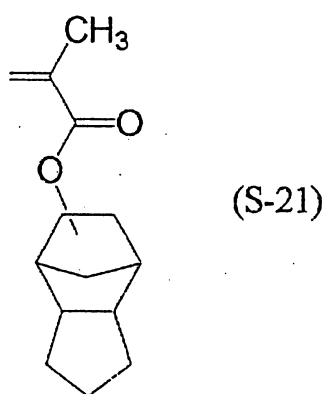
(合成例 21)

溶解上述化合物 (S-7) (73.81g, 60mol%) 和上述化

(105)

合物 (S-20) (18.67g, 30mol%) 以及下示化合物 (S-21) (7.52g, 10mol%) 於 2-丁酮 (200g) 中, 再加入偶氮基雙異丁腈 (3.36g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100g) 用氮氣清洗 30 分鐘, 攪拌下加熱至 80 °C, 由滴加漏斗使用 2 小時時間滴下單體溶液。從開始滴加起反應 6 小時。聚合反應結束後, 冷卻至 30 °C 以下。然後, 投入正己烷 (4000g) 中, 使白色固體析出。濾取後, 所得白色固體用正己烷 (400g) 洗淨 2 次。濾取, 在 60 °C 下乾燥 17 小時, 而得白色粉末樹脂 (64g)。收率為 64%。

所得樹脂之 Mw 為 11,300, 係由化合物 (S-7), 化合物 (S-20)、化合物 (S-21) 所構成重複單位之含有比率為 61.3 / 30.9 / 7.8 (mol%) 之樹脂。該樹脂做為樹脂 (A-20)。



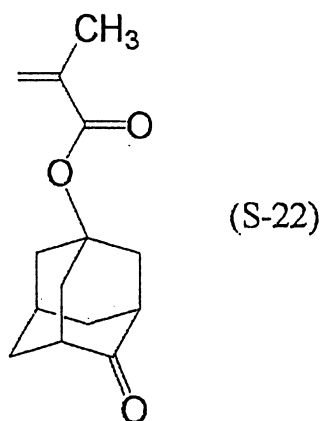
(合成例 22)

溶解上述化合物 (S-7) (73.43g, 60mol%) 和上述化合物 (S-20) (18.57g, 30mol%) 以及下示化合物 (S-22

(106)

) (7.99 g, 10 mol%) 於 2-丁酮 (200 g) 中，再加入偶氮基雙異丁腈 (3.35 g)，並溶解而成單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100 g) 用氮氣清洗 30 分鐘，攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗用 2 小時時間滴下單體溶液，從開始滴加起反應 6 小時。聚合反應結束後，冷卻至 30 °C 以下。然後，投入正己烷 (4000 g) 中，使白色固體析出。濾取後，所得白色固體用正己烷 (400 g) 洗淨 2 次。濾取，在 60 °C 下乾燥 17 小時，而得白色粉末樹脂 (67 g)。收率為 67%。

所得樹脂之 Mw 為 11,300，係由化合物 (S-7)，化合物 (S-20)、化合物 (S-22) 所構成重複單位之含有比率為 61.1 / 30.6 / 8.3 (mol%) 之樹脂。該樹脂做為樹脂 (A-21)。



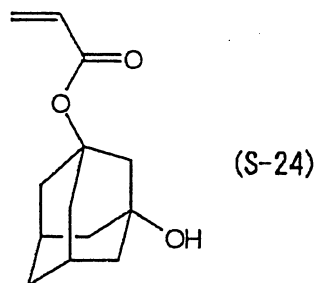
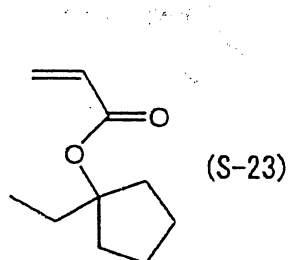
(合成例 23)

溶解上述化合物 (S-7) (74.33 g, 60 mol%) 和下示化合物 (S-23) (17.94 g, 30 mol%) 以及下示化合物 (S-24

(107)

) (7.73 g, 10 mol%) 於 2-丁酮 (200 g) 中，再加入偶氮基雙異丁腈 (1.15 g)，正十二烷硫醇 (1.41 g)，並溶解而成單體溶液，備於滴加漏斗中。然後，500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100 g) 用氮氣清洗 30 分鐘，攪拌下加熱至 80 °C，由滴加漏斗使用 2 小時時間滴下單體溶液，從開始滴下起反應 6 小時。聚合反應結束後，冷卻至 30 °C 以下。然後，濃縮反應溶液至 200 g，移濃縮液至 1 l 之分離漏斗中，加入甲醇 (200 g) 和正己烷 (1000 g) 並混合之。靜置 30 分鐘後，取出下層液為 226 g。該溶液中加入 2-丁烷 (24 g) 和甲醇 (150 g)，移至分液漏斗，用正己烷 (1000 g) 分液而洗淨。靜置 30 分鐘後，分離下層液，使用蒸餾器變換成丙二醇單甲醚乙酸酯溶液，收率為 75%。

所得樹脂之 Mw 為 10,900，係由化合物 (S-7)，化合物 (S-23)、化合物 (S-24) 所構成重複單位之含有比率為 60.1 / 30.2 / 9.7 (mol%) 之樹脂。該樹脂做為樹脂 (A-22)。



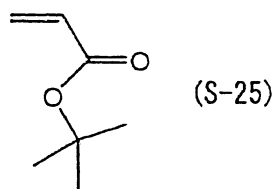
(合成例 24)

溶解上述化合物 (S-7) (74.54 g, 60 mol%) 和下示化

(108)

合物 (S-25) (14.38 g, 30 mol%) 以及上述化合物 (S-24) (8.09 g, 10 mol%) 於 2-丁酮 (200 g) 中, 再加入偶氮基異丁腈 (1.19 g), 正十二烷硫醇 (1.48 g), 並溶解而成單體溶液, 備於滴加漏斗中。然後, 500ml 之三頸燒瓶中放入 2-丁酮 (100 g) 用氮氣清洗 30 分鐘, 攪拌下加熱至 80 °C, 由滴加漏斗使用 2 小時時間滴下單體溶液。從開始滴下起反應 6 小時。反應結束後, 冷卻至 30 °C 以下。然後, 濃縮反應溶液為 200g, 移至 1 ℓ 之分離漏斗中, 加入甲醇 (200g) 和正己烷 (1000g) 並混合之。靜置 30 分鐘後, 取出下層液為 243g, 該溶液中加入 2-丁烷 (7g) 和甲醇 (150g), 移至分液漏斗, 使用正己烷 (1000g) 分液洗淨。靜置 30 分鐘後, 取出下層, 使用蒸餾器轉換成為丙二醇單甲醚乙酸酯溶液, 收率為 75%。

所得樹脂之 Mw 為 10,130, 係由化合物 (S-7), 化合物 (S-25)、化合物 (S-24) 所構成重複單位之含有比率為 59.6 / 30.8 / 9.6 (mol%) 之樹脂。該樹脂做為樹脂 (A-23)。



3. 實施例 1~22 和比較例 1~2

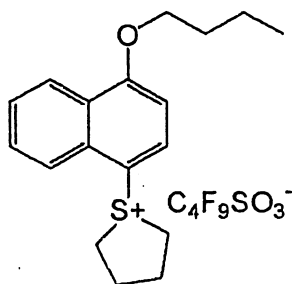
將上述所得樹脂 (A1~23) 和樹脂 (a-1), 下示產酸

(109)

劑 [B]，酸擴散抑制劑 [C]，添加劑 [D] 和溶劑 [E]，按照第 1 表 ~ 第 5 表所示調配比例調製成均一溶液後，用 0.2 μm 孔徑之膜濾過濾而製成輻射線感應樹脂組成物。然後，按照上述方法進行各項評估，其結果示於第 1 表至第 5 表。

• 產酸劑 [B]

B-1：1-（4-正丁氧基萘）四氫噻吩鎘九氟-正丁烷磺酸酯



B-2：三苯基鎘九氟丁烷磺酸酯

B-3：1-（4-正丁氧基萘）四氫噻吩鎘全氟辛烷磺酸酯

B-4：1-（4-正丁氧基萘）四氫噻吩鎘 2-雙環 [2.2.1] 庚-2-基-1, 1, 2, 2-四氟乙烷磺酸酯

B-5：雙（4-第三丁苯基）鎘鎘九氟丁烷磺酸酯

B-6：N-九氟丁磺醯氧基雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2, 3-二羧基亞胺

• 酸擴散抑制劑 [C]

C-1：2-苯基苯駢咪唑

(110)

C-2 : N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯駢咪唑

C-3 : N-第三丁氧基羰基-4-羥基六氫吡啶

• 添加劑 [D]

D-1 : 2, 5-二甲基-2, 5-二(金剛烷羰基氧基)己烷

• 溶劑 [E]

E-1 丙二醇單甲醚乙酸酯

E-2 : γ -丁內酯

(111)

表 1

		實施例														
1		2		3		4		5		6		7		8		
樹脂[A]	A-1	100	A-2	100	A-3	100	A-4	100	A-5	100	A-6	100	A-7	100	A-8	100
產酸劑[B]	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5
酸擴散抑制劑 [C]	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-2	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3
溶劑[E]	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600
膜厚(mm)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
基板	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25
PB	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒
PEB	120°C	90秒	130°C	90秒	120°C	90秒	130°C	90秒	110°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	110°C	90秒
透過率(%)	71	72	72	72	72	72	71	71	70	70	72	72	70	70	71	71
感應度(J/m ²)	242	248	253	232	232	232	232	232	236	236	231	231	225	225	226	226
解像度(μm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
蝕刻耐性	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	0.8	0.8	1.0	1.0	0.9	0.9
顯像缺失(個)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
形狀	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

(112)

表 2

	實施例														比較例
	9		10		11		12		13		14		1		
	樹脂	產酸劑	樹脂	產酸劑	樹脂	產酸劑	樹脂	產酸劑	樹脂	產酸劑	樹脂	產酸劑	樹脂	產酸劑	
樹脂[A]	A-9	100	A-10	100	A-11	100	A-12	100	A-13	100	A-14	100	a-1	100	
產酸劑[B]	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	
酸擴散抑制劑[C]	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	
溶劑[E]	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	
膜厚(mm)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	
基板	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	
PB	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	
PEB	120°C	90秒	120°C	90秒	100°C	90秒	100°C	90秒	100°C	90秒	100°C	90秒	100°C	90秒	
透過率(%)	72	71	71	72	72	71	71	72	72	71	71	71	70	70	
感應度(J/m ²)	290	310	310	272	272	240	240	264	264	226	226	274	274	274	
解像度(μm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	
蝕刻耐性	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
顯像缺失(個)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	526	
形狀	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	

表 3

	實施例												
	15			16			17			18			19
樹脂[A]	A-9	100	A-15	100	A-16	100	A-17	100	A-18	100			
產酸劑[B]	B-1	4	B-1	4	B-1	4	B-1	4	B-1	4	B-1	4	
	B-2	1	B-2	1	B-2	1	B-2	1	B-2	1	B-2	1	
酸擴散抑制劑[C]	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334	
溶劑[E]	E-1	850	E-1	850	E-1	850	E-1	850	E-1	850	E-1	850	
膜厚(μm)	0.2		0.2		0.2		0.2		0.2		0.2		
基板	ARC29A			ARC29A			ARC29A			ARC29A			ARC29A
PB	130°C	90秒	120°C	90秒	130°C	90秒	110°C	90秒	105°C	90秒	105°C	90秒	
PEB	130°C	90秒	110°C	90秒	130°C	90秒	100°C	90秒	105°C	90秒	105°C	90秒	
透過率(%)	72		71		70		70		75		75		
感應度(J/m ²)	280		265		250		285		290		290		
解像度(nm)	90		90		90		90		90		90		
蝕刻耐性	0.9		0.9		0.9		0.9		1.0		1.0		
顯像缺失(個)	0		0		0		0		0		0		
形狀	良好		良好		良好		良好		良好		良好		

表 4

	實施例						比較例	
	20		21		22			
樹脂[A]	A-19	100	A-20	100	A-21	100	a-1	100
產酸劑[B]	B-1	4	B-1	4	B-1	4	B-1	4
	B-2	1	B-2	1	B-2	1	B-2	1
酸擴散抑制劑[C]	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334
溶劑[E]	E-1	850	E-1	850	E-1	850	E-1	850
膜厚(μm)	0.2		0.2		0.2		0.2	
基板	ARC29A		ARC29A		ARC29A		ARC29A	
PB	105°C	90秒	105°C	90秒	105°C	90秒	130°C	90秒
PEB	105°C	90秒	105°C	90秒	105°C	90秒	130°C	90秒
透過率(%)	73		72		73		70	
感應度(J/m ²)	265		280		265		275	
解像度(nm)	90		90		90		100	
蝕刻耐性	1.0		1.0		1.0		1.0	
顯像缺失(個)	0		0		0		526	
形狀	良好		良好		良好		良好	

表 5

		實施例											
		23		24		25		26		27		28	
樹脂[A]	A-9	70	A-9	10	A-22	100	A-23	100	A-22	100	A-23	100	100
	A-17		A-16	90	B-1	4	B-1	4	B-5	2.5	B-5	2.5	2.5
產酸劑[B]	B-3	5	B-1	4	B-2	1	B-2	1	B-6	2.5	B-6	2.5	2.5
			B-2	1	B-4	2							
酸擴散抑制劑 [C]	C-2	0.374	C-2	0.715	C-2	0.334	C-2	0.334	C-3	0.084	C-3	0.084	0.084
	—	—	—	—	—	—	—	—	D-1	5	D-1	5	5
添加劑[D]	E-1	850	E-1	900	E-1	900	E-1	900	E-1	900	E-1	900	900
	E-3	30											
膜厚(μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
基板	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A	ARC29A
PB	110°C	90秒	110°C	90秒	105°C	90秒	105°C	90秒	120°C	90秒	120°C	90秒	90秒
PEB	115°C	90秒	120°C	90秒	105°C	90秒	115°C	90秒	105°C	90秒	115°C	90秒	90秒
透過率(%)	73	71	71	76	76	75	75	77	75	77	75	75	75
感應度(J/m ²)	325	306	306	314	314	309	309	283	283	283	272	272	272
解像度(μm)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
蝕刻耐性	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1
顯像缺失(個)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
形狀	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

(116)

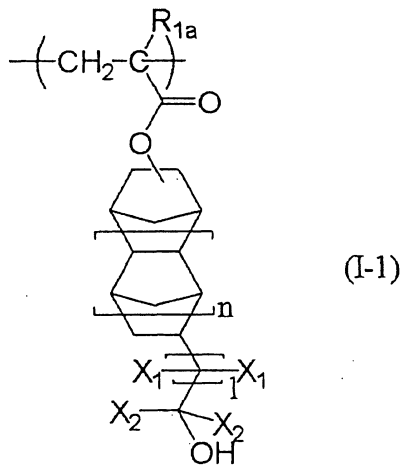
產業上之應用可行性

本發明之輻射線感應樹脂組成物，其解像度高，具有優異之感應度、圖案形狀、蝕刻耐性，而蝕刻後之圖案之變動少。又，本發明之輻射線感應樹脂組成物對於顯像液之溶解性良好，具有不容易發生顯像缺失之特徵。再加以本發明之輻射線感應樹脂組成物對於基板之粘接性和下擺形狀也良好。所以，本發明之輻射線感應樹脂組成物，例如可提供今後更需求微細化之集成電路元件之製造用途。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：輻射線感應樹脂組成物

本發明之目的在提供一種輻射線感應樹脂組成物，該輻射線感應樹脂組成物可適用於以 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射等遠紫外光等各種輻射線進行微細加工有用之做為化學增幅型光阻用途。本發明之輻射線感應樹脂組成物含有 [A]，下列一般式 (I-1) 所示重複單位 (I-1) 之樹脂，以及 [B]，輻射線感應性產酸劑 (1-(4-正丁氧基萘基)四氫噻吩鎘 九氟-正丁烷磺酸酯等)。更可含有 [C]、酸擴散抑制劑 (苯基苯駢咪唑等)。



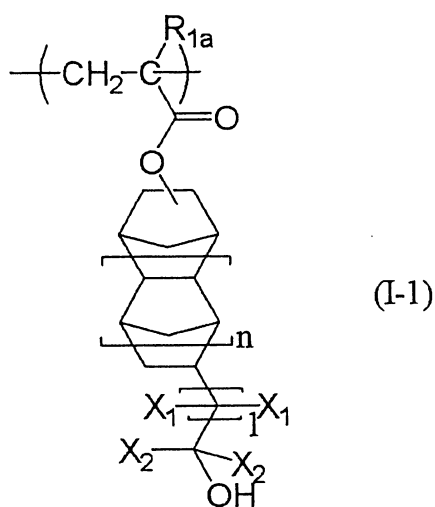
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

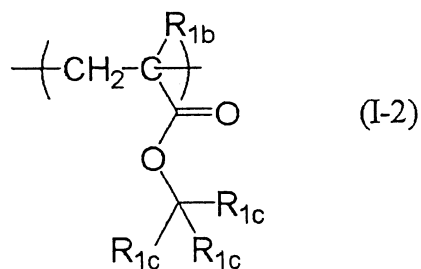
拾、申請專利範圍

1. 一種輻射線感應樹脂組成物，其特徵為含有：[A]含有下列一般式（I-1）所示重複單位（1-1），而鹼難溶性或不溶性，由於酸作用可成為鹼易溶性之樹脂，以及（B）輻射線感應產酸劑者，



（式中， R_{1a} 示氫原子、甲基、 $C_1\sim C_4$ 羥烷基、或 $C_1\sim C_4$ 全氟烷基、 X_1 和 X_2 係各自獨立示氫原子、氟原子、 $C_1\sim C_4$ 烷基、或 $C_1\sim C_4$ 氟烷基、 l 示0~5之整數， n 示0~2之整數）。

2. 如申請專利範圍第1項之輻射線感應樹脂組成物，其中該樹脂為更含有下列一般式（I-2）所示重複單位（1-2），



（式中， R_{1b} 示氫原子示或甲基，又，式中，各個 R_{1c} 互為各

(2)

自獨立示 $C_4 \sim C_{20}$ 之一價脂環式烴基或其衍生物，或 $C_1 \sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基，且能滿足下述 (1) 或 (2) 之條件，

(1) R_{1C} 中，至少一個為 $C_4 \sim C_{20}$ 之一價脂環式烴基，

(2) 任意二個 R_{1C} 係互相結合，包括其分別所結合之碳原子形成 $C_4 \sim C_{20}$ 之二價脂環式烴或其衍生物，其他之 R_{1C} 示 $C_4 \sim C_{20}$ 之一價脂環式烴基或其衍生物，或 $C_1 \sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基。

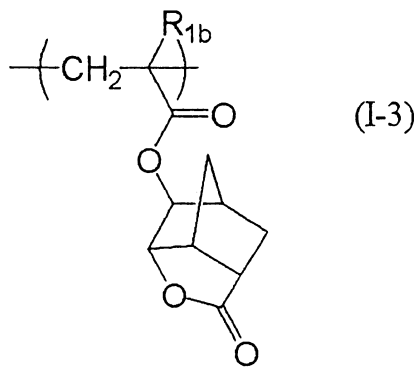
3. 如申請專利範圍第 2 項之輻射線感應樹脂組成物，其中該一般式 (I-2) 中之 $C(R_{1C})_3$ 係 1-烷基-1-環烷基、2-烷基-2-金剛烷基、(1-烷基-1-金剛烷基) 烷基、或 (1-烷基-1-降萘基) 烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之輻射線感應樹脂組成物，其中該樹脂係不含內酯環者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之輻射線感應樹脂組成物，其中以構成上述樹脂之總重複單位之合計為 100 莫耳 % 時，該重複單位 (1-1) 之含率為 40~90 莫耳 %。

6. 如申請專利範圍第 1 項之輻射線感應樹脂組成物，其中該樹脂為再含有下述一般式 (I-3) 所示重複單位 (1-3)，

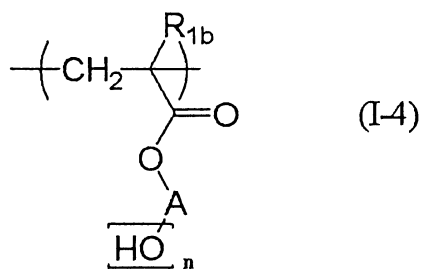
(3)



(式中, R_{1b} 示氫原子或甲基)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之輻射線感應樹脂組成物, 其中以構成上述樹脂之總重複單位之合計為 100 莫耳%時, 該重複單位 (1-1) 之含率為 5~25 莫耳%。

8. 如申請專利範圍第 1 項之輻射線感應樹脂組成物, 其中該樹脂為再含有下列一般式 (I-4) 所示重複單位 (1-4),



(式中, R_{1b} 示氫原子或甲基, A 示 $C_1 \sim C_4$ 直鏈狀或岐鏈狀烷基或伸烷基, 或 $C_4 \sim C_{20}$ 之一價或二價脂環式烴基或其衍生物, n 示 0~2 之整數)。

9. 如申請專利範圍第 1 項之輻射線感應樹脂組成物, 其中再含 [C] 酸擴散抑制劑。

柒、(一)、本案指定之代表圖為:無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明:無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無