

双面影印

公告本

I285660

申請日期	85.12.20
案 號	8915615 (由851579分割)
類 別	C08L29/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	聚合物組成物、阻體材料及形成圖樣之方法
	英 文	POLYMER COMPOSITION, RESIST MATERIAL, AND PROCESS FOR FORMING A PATTERN
二、發明人	姓 名	1. 浦野文良 2. 藤江啟利 3. 大野桂二
	國 籍	日本
三、申請人	住、居所	1. 日本國埼玉縣新座市野火止 6 丁目 4-52 2. 日本國埼玉縣川越市吉田新町 3-13-9 3. 日本國埼玉縣坂戸市東坂戸 1 丁目 15-501
	姓 名 (名稱)	日商・和光純藥工業股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪市中心區道修町三丁目 1 番 2 號
	代 表 人 姓 名	田中幹晃

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1995.12.21	特願平7-349768	
	1996.5.28	特願平8-156233	
	1996.5.31	特願平8-160840	

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

本發明係關於一種用於製造半導體裝置之阻體材料，及一種用於此種阻體材料之聚合物組成物。特別本發明係關於一種經由施用紫外光，特別波長不大於300nm之深部紫外光，氟化氬激光雷射光束等作為曝光能源用來形成正圖樣之阻體材料，及用於此種阻體材料之聚合物組成物。

晚近趨向於更高密度基體半導體裝置，需要縮短用於精工，特別光蝕刻術之曝光裝置能源波長，今日慎重考慮使用深部紫外光（波長300 nm或以下），氟化氬激光雷射光束(248.4 nm)等。然而，尚未獲得任何用於此種短波長曝光的實用阻體材料。

至於可用於使用氟化氬激光雷射光束或深部紫外光作為光源形成圖樣之阻體材料，已知由對於接近248.4 nm之光具有高透射率之聚合物及含有重氮二酮基之光敏化合物組成的溶解抑制型阻體材料(JP-A 1-80944；JP-A 1-154048；JP-A 1-155338；JP-A 1-155339；JP-A 1-188852；Y. Tani et al：Proc. SPIE, 1806, 22(1989)，等)。但此等溶解抑制型阻體材料之敏感度低不適用於需要使用高敏感度阻體材料之深部紫外光或氟化氬激光雷射光束。又至於降低曝光所需能源之裝置（高度敏化），曾經提議使用曝光時產生酸之化學放大型阻體材料作為介質(Ito et al：Polym. Eng. Sci., 23, 1012(1983))，有關此型阻體材料已公開許多報告(USP 4,491,628(1985) to H. Ito et al (=JP-A 2-27660)；USP 4,603,101(1986) to J.C.Crivello et al (=JP-A 62-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(2)

115440) W.R. Brunsvolt et al : Proc. SPIE, 1086, 357 (1989); T.X. Neenan et al : Proc. SPIE, 1086, 2(1989); R.G. Tarascon et al : SPE Regional Conference Technical Papers, Ellenville, N.Y., 1988, p. 11; JP-A 2-25850; Y. Jian et al : Polym. Mater. Sci. & Eng., 66, 41 (1992)等)。然而此等習知化學放大型阻體材料之缺點為於顯影過程中由於與基質的黏著性不良容易造成薄膜剝離，特別當用於阻體材料之聚合物為酚醚型聚合物時尤為如此，例如聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯)，聚(對-第三丁氧苯乙烯)，聚(對-第三丁氧羰基氧- α -甲基苯乙烯)，聚(對-第三丁氧- α -甲基苯乙烯)，聚(對-第三丁基異丙烯基苯氧乙酸酯)，聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/砒)，聚(對-四氫吡喃基氧苯乙烯)，聚{對-(1-甲氧乙氧)苯乙烯}，聚{對(1-苯氧乙氧)苯乙烯}等。其耐熱性也差，因此無法形成良好圖樣。此等阻體材料之其它問題包含於羧酸-酯型聚合物例如聚(對-第三丁基乙烯基苯甲酸酯)及聚(對-四氫吡喃基乙烯基苯甲酸酯)之例，存在有苯甲醯基而使接近248.4 nm之透光率不良導致解析度不良，及於聚(第三丁基甲代丙烯酸酯)等聚合物之例耐熱性不良及耐乾蝕刻性不良。

也曾揭示包括含矽聚合物之阻體材料(JP-B-3-44290等)，但由於例如使用聚(對-三甲基矽烷基氧苯乙烯)或聚(對-第三丁基二甲基矽烷基氧苯乙烯)之例包含矽而造成低敏感度及無法藉灰化滿意地去除，故實用上困難。

後來化學放大型阻體材料可改良此等缺陷，揭示使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之阻體材料(JP-A 2-209977及JP-A 3-206458)使用聚(對-四氫吡喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之阻體材料(JP-A 2-19847, JP-A2-161436及JP-A 3-83063), 及使用聚(對-第三丁氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之阻體材料[JP-A 2-262544及JP-A4- 211258 (USP 5,350,660)]。然而包括此等聚合物之阻體材料無法提供近年來業界強力需要的高解析度, 同時也有延遲時間的問題(由施用阻體至曝光, 或由曝光至加熱處理(PEB)中間隨著時間的經過有圖樣大小改變, 圖樣形狀劣化的問題)造成實用上的懷疑及基質相關性問題(圖樣可否形成依據用作半導體基質的材料種類例如二氧化矽, 氮化矽, 氮化鈦, BPSG, 聚矽等)而定的問題。

也曾揭示包括聚合物[例如其中引進縮醛基或縮酮基作為保護基至聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)]及光酸產生劑例如三苯 鹽衍生物或二苯鎂鹽之阻體材料(JP-A 2-161436, JP-A 4-219757, JP-A 5-281745, JP-A3-282550等)。然而此等阻體材料牽涉浮渣問題(產生的浮渣可能於蝕刻過程中轉印至基質之問題)及／或基質相關性及延遲時間問題。JP-A 5-249682揭示一種包括聚合物之組合[例如聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯), 聚(對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯), 聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／甲基甲代丙烯酸酯)或聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／反丁烯二腈)]及光酸產生劑例如重氮二碘化合物之阻體材料。此等材料具有多

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

種絕佳品質例如高解析度及最低延遲時間，但仍有基質相關性及產生浮渣的問題。JP-A 6-194842揭示一種包括聚合物之組合〔例如聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)〕及一種光酸產生劑例如重氮二碘化合物之阻體材料。此種材料雖然解析度、光罩直線性、耐熱性及延遲時間絕佳，但無法擺脫基質相關性及浮渣問題。EP-A 679,951報告一種阻體材料以混合使用兩種不同聚合物為特徵：聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)及聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)。但此種阻體材料仍有解析度及延遲時間的問題。

如前述，化學放大型阻體材料比較習知阻體材料敏感度顯著改良，但仍有其問題例如所用聚合物之耐熱性不良，對基質的黏著性不足，波長約248.4 nm之光之透射率未臻滿意，解析度未臻滿意，隨著時間之經過圖樣尺寸改變或圖樣形狀劣化，儲存安定性低，焦點邊際不足，光罩直線性不良，油腳（圖樣底部形狀較寬），產生浮渣及基質相關性高，結果妨礙此等材料之實用性。因此迫切需要開發一種不具有前述問題的實用高解析度阻體材料。

發明概述

有鑑於此，本發明提供一種實用的阻體材料具有紫外光，特別波長300 nm或以下之深部紫外光，氟化氬激光雷射光束等之高透射率，同時對曝光於此等光源或電子束或軟X光照射具有高敏感度，耐熱性及對基質黏著性絕佳，具有高解析度，可形成具有高準確度之圖樣而不會引起隨

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(5)

著時間之經過圖樣尺寸改變，儲存安定性絕佳，具有寬廣焦點邊際，良好光罩直線性，且無基質相關性，同時也可產生矩形圖樣而不會引起圖樣形狀底部較寬或產生浮渣等問題；及用於此種阻體材料之聚合物組成物。

本發明提供一種聚合物組成物包括：

(i) 一種聚合物(a)含有一種單體單位作為其結構組成分，該單體單位具有一種於酸存在下加熱變成鹼可溶之官能基（後文稱為官能基A）；及

(ii) 一種聚合物(b)含有一種單體單位作為其結構組成分，該單體單位具有一種於酸存在下加熱變成鹼可溶但比較官能基A不容易的官能基（後文稱為官能基B）。

本發明也提供一種聚合物組成物包括：

(i) 一種聚合物(a)含有一種單體單位作為其結構組成分，該單體單位含有於酸存在下加熱變成鹼可溶之官能基A；

(ii) 一種聚合物(b)含有一種單體單位作為其結構組成分，該單體單位具有一種於酸存在下加熱變成鹼可溶但比較官能基A不易溶的官能基B；及

(iii) 一種酚系化合物具有重均分子量於300至15,000之範圍。

本發明又提供一種聚合物組成物包括如上(i)所述之聚合物(a)，及如上(iii)所述之重均分子量300至15,000之酚系化合物。

本發明也提供一種包括該聚合物組成物及光酸產生劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

之阻體材料。

本發明又提供一種圖樣形成方法包括施用阻體材料於半導體基質上，加熱於基質上的阻體材料，通過光罩使阻體材料曝光於化學光照射，及若有所需伴以加熱，及進行顯影。

圖式之簡單說明

第1A至1C圖為使用本發明之阻體材料形成正圖樣方法中各步驟之剖面示例說明圖。

第2圖為比較例1-3，10及17中形成0.30 45 L/S圖樣觀察到失敗之剖面示例說明圖。

第3圖為比較例4，11，13-14，16及21中形成0.3045 L/S圖樣觀察到失敗之剖面示例說明圖。

第4圖為比較例6-7及9中形成0.30 45 L/S圖樣觀察到失敗之剖面示例說明圖。

第5圖為比較例5，8，12，15，18及20中形成0.30 45 L/S圖樣觀察到失敗之剖面示例說明圖。

第6圖為比較例5，8，12及15經150秒烘烤及顯影後，觀察到形成耐熱性未臻滿意之圖樣之剖面示例說明圖。

較佳具體例之詳細說明

本發明之範例具體例列舉如下。

(1) 一種聚合物組成物包括：

(i) 一種聚合物(a)含有一種單體單位作為其結構組成分，該單體單位含有於酸存在下加熱變成鹼可溶之官能基A；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（7）

(ii)一種聚合物(b)含有一種單體單位作為其結構組成分，該單體單位具有一種於酸存在下加熱變成鹼可溶但比較官能基A不易溶的官能基B。

(2)如(1)所述之聚合物組成物，其中聚合物(a)及聚合物(b)各自含有另一個可對聚合物提供耐熱性及對基質黏著性之單體單位作為其結構組成分。

(3)如(2)所述之聚合物組成物，其中聚合物(a)及聚合物(b)中之至少一者含有第三單體單位作為其結構組成分。

(4)如(1)至(3)中任一項所述之聚合物組成物，其又包括(iii)具有重均分子量300至15,000之酚系化合物。

(5)如(1)至(4)中任一項所述之聚合物組成物，其又包括一種曝光於光化學照射時可產生酸之物質。

(6)如(5)所述之聚合物組成物，其又包括一種紫外光吸收劑。

(7)一種聚合物組成物包括(i)聚合物(a)及(iii)具有重均分子量300至15,000之酚系化合物。

(8)如(7)所述之聚合物組成物，其又包括一種曝光於光化學照射時可產生酸之物質。

(9)如(8)所述之聚合物組成物，其又包括一種紫外光吸收劑。

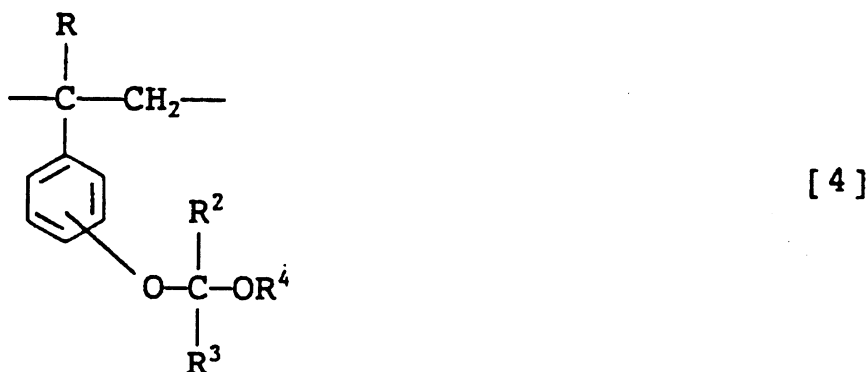
(10)一種阻體材料包括如(5)至(9)中任一項所述之聚合物組成物。

(11)一種圖樣形成方法，包括施用(10)所述之阻體材料於半導體基質上，加熱於基質上的阻體材料，通過光罩曝

五、發明說明(8)

光於光化學照射，若有所需進一步加熱，及進行顯影。

本發明中，聚合物(a)中具有官能基A之單體單位包含式[4]表示者：



其中R為氫原子或低碳烷基；R²及R³分別為氫原子，可以一或多個鹵原子取代之烷基，或烯丙基，或R²及R³連同中間的碳原子形成一個伸烷基環，但R²及R³不可同時為氫原子；R⁴為烷基或芳烷基其可以一或多個鹵原子取代或芳烷基。

聚合物(b)中具有官能基B之單體單位包含式[7]表示者：



其中R⁶為氫原子或低碳烷基；及R⁷為低碳烷氧基，鹽氧基，飽和雜環系氧基或R⁸O-CO-(CH₂)_z-O-；R⁸為烷基及z為0或1或以上的整數。

本發明中，輔助對聚合物提供耐熱性及對基質黏著性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

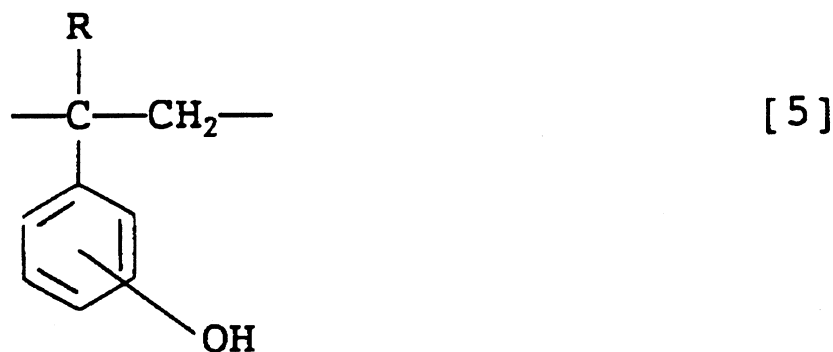
裝

訂

線

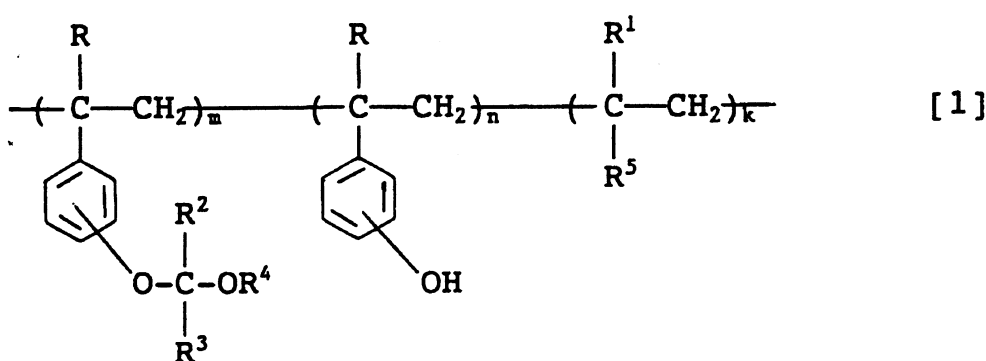
五、發明說明(9)

之單體單位包含式[5]表示者：



其中R為氫原子或低碳烷基。

本發明之聚合物(a)包含式[1]表示之聚合物：



其中R, R², R³及R⁴定義如上；R¹為氫原子或低碳烷基；R⁵為氰基，羧基其可被酯化，或苯基其可含有一或多個取代基；m及n分別為1或以上的整數；及k為0或1或以上的整數(但m > k)。

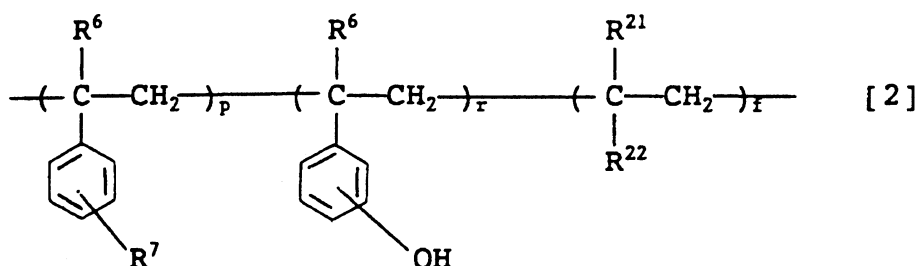
本發明之聚合物(b)包含式[2]表示之聚合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)



其中 R^6 及 R^7 定義如上； R^{21} 為氫原子或低碳烷基； R^{22} 為氨基，羧基其可經酯化，或苯基其可含有一或多個取代基； p 及 r 分別為1或以上之整數；及 f 為0或自然數(但 $p > f$)。

式[1]，[4]及[5]中 R 表示之低碳烷基，式[1]中 R^1 表示之低碳烷基，式[2]及[7]中 R^6 表示之低碳烷基，及式[2]中 R^{21} 表示之低碳烷基分別包含直鏈或分支烷基，較佳含1至6個碳原子，例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基及己基。

式[1]及[4]中， R^2 ， R^3 及 R^4 表示之選擇性以一個鹵原子取代之烷基可為較佳含1至10個碳原子之直鏈、分支或環系烷基，例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基，辛基，壬基及癸基。

R^2 ， R^3 及 R^4 表示之可以一或多個鹵原子取代之烷基中之鹵原子包含氯、溴、氟及碘原子。

R^4 表示之芳烷基包含苄基，苯乙基，苯丙基，甲基苄基，甲基苯乙基及乙基苄基。

式[1]中 R^5 表示之可經酯化之羧基包含羧基及其中氫原子以例如含1-6個碳原子之烷基取代之羧基，例如甲氧羧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

基，乙氧羰基，丙氧羰基，丁氧羰基，戊氧羰基及己氧羰基。

R^5 表示之可含一個取代基之苯基之取代基範例包含鹵原子例如氯、溴、氟及碘原子；較佳含1-10個碳原子之直鏈、分支或環系烷基，例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基，辛基，壬基及癸基；較佳含1-6個碳原子之直鏈或分支烷氧基例如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，第三丁氧基，第二丁氧基，正戊氧基，異戊氧基，正己氧基及異己氧基；含2-7個碳原子之直鏈、分支或環系酯基例如乙酯基，丙酯基，正丁酯基，異丁酯基，正戊酯基，特戊酯基，異戊酯基及環己烷羰基；5-或6-員飽和雜環系氧基例如四氧呋喃基氧基及四氫呋喃基氧基；及 $R^{25}O-CO-(CH_2)_jO-$ 表示之基（其中 R^{25} 表示含1-6個碳原子之低碳烷基例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基及己基，其可為直鏈、分支或環系；及 j 為0或1）。 $R^{25}O-CO-(CH_2)_jO-$ 表示之基之範例包含甲氧羰基氧基，乙氧羰基氧基，異丙氧羰基氧基，第三丁氧羰基氧基，異丁氧羰基氧基，第三戊基氧羰基氧基，乙氧羰基甲氧基，第三丁氧羰基甲氧基，1-甲基環戊基氧羰基甲氧基及1-甲基環己基氧羰基甲氧基。

R^7 表示之低碳烷氧基為較佳含1-6個碳原子之直鏈或分支烷氧基，例如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明⁽¹²⁾

正丁氧基，異丁氧基，第三丁氧基，第二丁氧基，正戊氧基，異戊氧基，正己氧基及異己氧基。

R^7 表示之醚氧基為較佳含2-7個碳原子之直鏈、分支或環系醚氧基例如乙醚氧基，丙醚氧基，正丁醚氧基，異丁醚氧基，正戊醚氧基，特戊醚氧基，異戊醚氧基及環己烷羰基氧基。

R^7 表示之飽和雜環系氧基較佳為5-或6-員包含例如四氫呋喃基氧基及四氫吡喃基氧基。

R^7 表示之式 $R^8O-CO-(CH_2)_z-O-$ 中之 R^8 為含1-10個碳原子之直鏈、分支或環系烷基，例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，1-甲基環己基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基，辛基，壬基及癸基。 $R^8O-CO-(CH_2)_z-O-$ 基之範例有甲氧羰基氧基，乙氧羰基氧基，異丙氧羰基氧基，異丁氧羰基氧基，第三丁氧羰基氧基，第三戊氧羰基氧基，1-甲基環己基氧羰基甲氧基，第三丁氧羰基甲氧基及1-甲基環戊氧羰基甲氧基。

式[2]中 R^{22} 表示可經酯化之羧基包含羧基及取代羧基，其中氫原子以 C_{1-6} 烷基取代例如甲氧羰基，乙氧羰基，丙氧羰基，丁氧羰基，戊氧羰基及己氧羰基。

R^{22} 表示之選擇性取代苯基之取代基包含鹵原子例如氯、溴、氟及碘原子；較佳含1-10個碳原子之直鏈、分支或環系烷基，例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(13)

第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基，辛基，壬基及癸基；較佳含1-6個碳原子之直鏈或分支烷氧基例如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，第三丁氧基，第二丁氧基，正戊氧基，異戊氧基，正己氧基及異己氧基；含2-7個碳原子之直鏈、分支或環系酯基例如乙酯基，丙酯基，正丁酯基，異丁酯基，正戊酯基，特戊酯基，異戊酯基及環己烷羧基；5-或6-員飽和雜環系氧基例如四氫呋喃基氧基及四氫吡喃基氧基；及 $R^{25}O-CO-(CH_2)_jO-$ 表示之基（其中 R^{25} 表示含1-6個碳原子之低碳烷基例如甲基，乙基，丙基及丁基；及j為0或1）。 $R^{25}O-CO-(CH_2)_jO-$ 表示之基之範例包含甲氧羰基氧基，乙氧羰基氧基，異丙氧羰基氧基，第三丁氧羰基氧基，異丁氧羰基氧基，第三戊基氧羰基氧基，乙氧羰基甲氧基，第三丁氧羰基甲氧基，1-甲基環戊基氧羰基甲氧基及1-甲基環己基氧羰基甲氧基。

R^{22} 表示之經取代的苯基包含，例如甲基乙氧苯乙烯、乙氧苯乙烯、丙氧乙氧苯乙烯、丁氧苯乙烯及環己基苯乙烯。

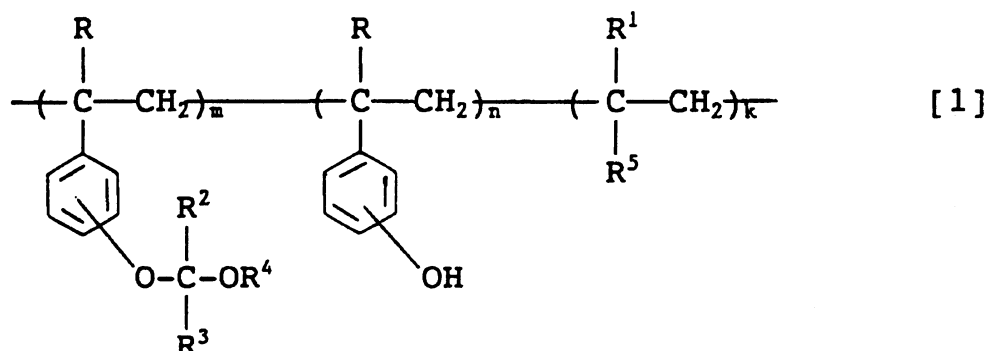
本發明之阻體材料包含含有根據本發明之聚合物(a)及(b)之本發明之聚合物組成物，其特徵為：

合併使用含有例如式[1]表示之重複單位之聚合物(a)：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

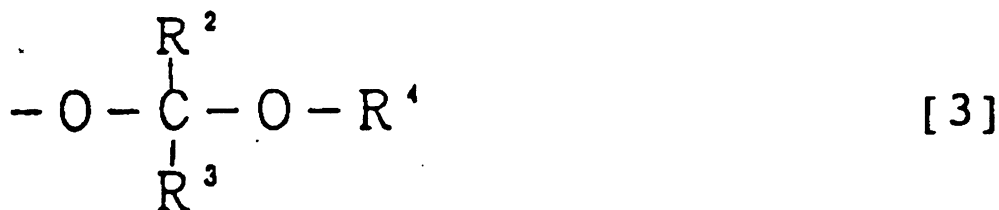
訂線

五、發明說明 (14)

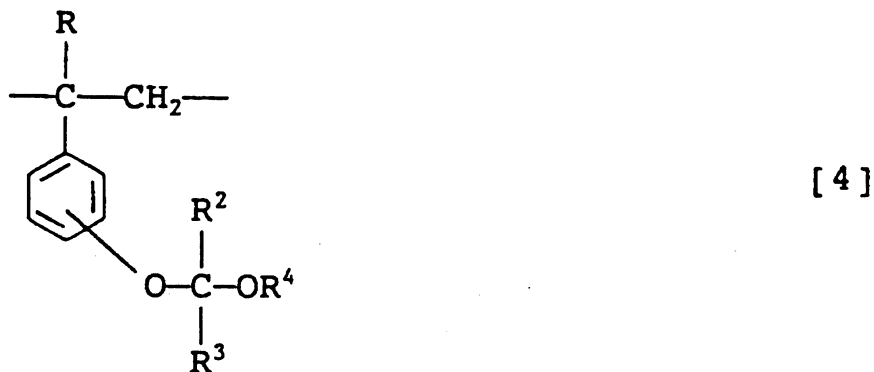


(其中R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, m, n及k定義如上) 其組成為：

具有易使用小量酸去除之官能基A之單體單位，例如式[3]表示者：



(其中R², R³及R⁴定義如上) 亦即烷氧烷氧基，鹵烷氧烷氧基，芳烷氧烷氧基，烷氧-1-烯丙基烷氧基，鹵烷氧-1-烯丙基烷氧基，芳烷氧-1-烯丙基烷氧基等，亦即式[4]表示之單體單位：



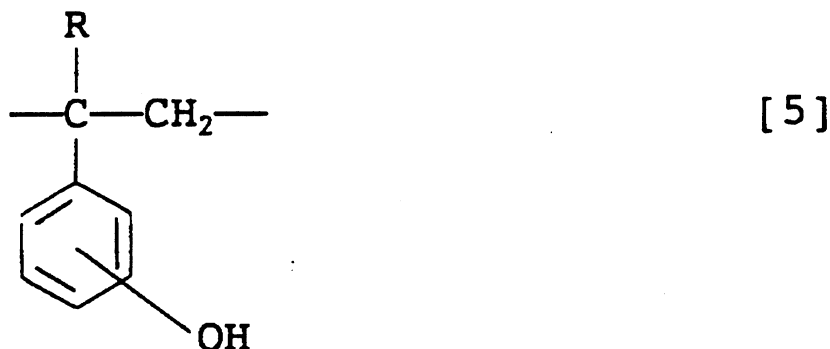
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (15)

(其中R, R², R³及R⁴定義如上),

可促成對基質之黏著性及耐熱性改良之單體單位例如式[5]表示者:



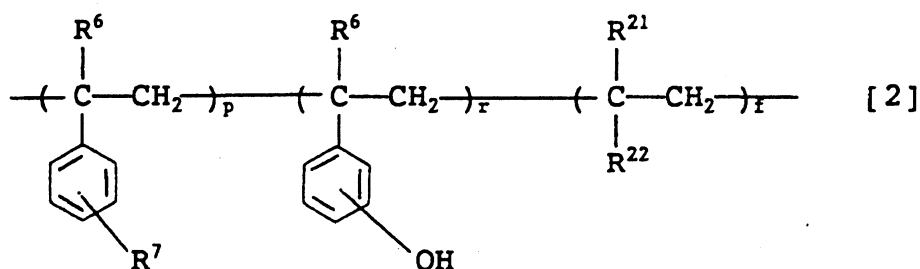
(其中R定義如上), 及

選擇性用於改良曝光部分之透光率, 控制曝光部分之顯影速度俾獲得較佳側壁構型或改良光罩直線性之單體單位, 例如式[6]表示者:



(其中R¹及R⁵定義如上); 及

例如具有式[2]表示之重複單位之聚合物(b):



(其中R⁶, R⁷, R²¹, R²², p, r及f定義如上), 其組成為:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

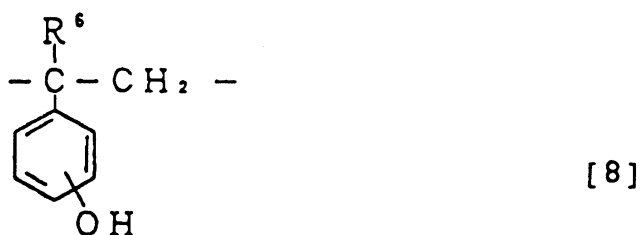
五、發明說明(16)

具有可降低顯影劑之溶解速率作用之單體單位，例如式[7]表示者：



(其中 R^6 及 R^7 定義如上)，

可改良基質黏著性及耐熱性之單體單位例如式[8]表示者：



及

選擇性添加供控制顯影過程中之溶解速率之單體單位例如式[9]表示者：



(其中 R^{21} 及 R^{22} 定義如上)。

又本發明之阻體材料包括本發明之聚合物組成物含有 (i) 聚合物(a)，(ii) 聚合物(b)，及若有所需(iii)具有重均分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

子量300-15,000之酚系化合物，其特徵為具有重均分子量300-15,000之酚系化合物傾向於控制顯影過程中之溶解速率者與式[1]聚合物及式[2]聚合物合併使用。聚合物(b)之較佳用量相對於每100份重量比聚合物(a)為10至90份重量比，更佳10至50份重量比。三成分式組成物中聚合物(b)之較佳用量相對於每100份重量比聚合物(a)為10至65份重量比，更佳10至50份重量比，而酚系化合物之用量較佳為1至30份重量比，更佳1至20份重量比。

又包括本發明之聚合物組成物之阻體材料含有(i)聚合物(a)及(iii)具重均分子量300-15,000之酚系化合物，其特徵為合併使用例如式[1]表示之聚合物及具有重均分子量300-15,000之酚系化合物，其用來控制顯影速度。酚系化合物之較佳用量相對於每100份重量比聚合物(a)為1至50份重量比，更佳1至30份重量比。

當本發明之聚合物組成物用作阻體材料之基本成分時，使用式[1]表示之聚合物對於改良解析度及圖樣尺寸的維持（參見延遲時間）極佳，原因為式[3]表示之官能基比較習知官能基（例如第三丁氧羰基氧基，第三丁氧基，四氫吡喃基氧基及第三丁氧羰基甲氧基）遠更容易藉酸作用去除。

式[2]聚合物及前述具有重均分子量300-15,000之酚系化合物可改良式[1]化合物所無法達成的焦點邊際、光罩直線性及圖樣側壁構型，由於其可控制顯影過程中於顯影劑之溶解速率之故。也增進聚合物組成物之耐熱性。併用至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(18)

少一種式[1]化合物，至少一種式[2]化合物及一種具有重均分子量300-15,000之酚系化合物可產生抵消個別聚合物之缺陷效果，因而可達成預期目的，亦即提高解析度及基質黏著性，隨著時間之經過維持圖樣尺寸，及改良光罩直線性及焦點邊際。也需注意，用於本發明之式[2]聚合物為式[9]單體單位比式[7]單體單位更少及其重均分子量低於式[1]化合物者，或於具重均分子量300-15,000之酚系化合物併用該等聚合物之例中，可最有效達成前述效果同時解決基質相關性問題。

式[4]表示之單體單位包含例如對-或間-羥苯乙烯衍生物及對-或間-羥- α -甲基苯乙烯衍生物之單體單位。特別此等單體包含對-或間-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯，對-或間-1-苄氧-1-甲基乙氧苯乙烯，對-或間-1-乙氧乙氧苯乙烯，對-或間-1-甲氧乙氧苯乙烯，對-或間-1-正丁氧乙氧苯乙烯，對-或間-1-異丁氧乙氧苯乙烯，對-或間-1-(1,1-二甲基乙氧)-1-甲基乙氧苯乙烯，對-或間-1-(1,1-二甲基乙氧)乙氧苯乙烯，對-或間-1-(2-氯乙氧)乙氧苯乙烯，對-或間-1-(2-乙基己氧)乙氧苯乙烯，對-或間-1-乙氧-1-甲基乙氧苯乙烯，對-或間-1-正丙氧乙氧苯乙烯，對-或間-1-甲基-1-正丙氧乙氧苯乙烯，對-或間-1-乙氧丙氧苯乙烯，對-或間-1-甲氧丁氧苯乙烯，對-或間-1-甲氧環己氧苯乙烯，對-或間-1-乙醯氧-1-甲基乙氧苯乙烯，及具有前述對-或間-羥-苯乙烯衍生物之相同保護基的對-或間-羥- α -甲基苯乙烯衍生物。

式[7]表示之單體單位包含下列單體單位例如苯乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

烯，間-或對-甲氧苯乙烯，間-或對-異丙氧苯乙烯，間-或對-第三丁氧苯乙烯，間-或對-，環己氧苯乙烯，間-或對-1-甲基環己氧苯乙烯，間-或對-1-甲基環戊氧苯乙烯，間-或對-四氫吡喃基氧苯乙烯，間-或對-四氫呋喃基氧苯乙烯，間-或對-乙醯氧苯乙烯，間-或對-異丁醯氧苯乙烯，間-或對-特戊醯氧苯乙烯，間-或對-環己烷羰基氧苯乙烯，間-或對-甲氧羰基氧苯乙烯，間-或對-乙氧羰基氧苯乙烯，間-或對-異丙氧羰基氧苯乙烯，間-或對-異丁氧羰基氧苯乙烯，間-或對-第二丁氧羰基氧苯乙烯，間-或對-第三丁氧羰基氧苯乙烯，間-或對-異戊氧羰基氧苯乙烯，間-或對-第三戊氧羰基氧苯乙烯，1-甲基環戊基間-或對-乙烯基苯氧乙酸酯，1-甲基環己基間-或對-乙烯基苯氧乙酸酯，及具有前述苯乙烯衍生物之相同取代基之 α -甲基苯乙烯衍生物。

式[6]表示之單體單位包含下列單體單位例如苯乙烯， α -甲基苯乙烯，對-氯苯乙烯，鄰-、間-或對-甲基苯乙烯，鄰-、間-或對-甲氧苯乙烯，對-正丁基苯乙烯，對-乙氧苯乙烯，間-或對-1-甲基環己氧苯乙烯，間-或對-1-甲基環戊氧苯乙烯，間-或對-第三丁氧苯乙烯，間-或對-四氫吡喃基氧苯乙烯，間-或對-四氫呋喃基氧苯乙烯，間-或對-甲氧羰基氧苯乙烯，間-或對-乙氧羰基氧苯乙烯，間-或對-異丙氧羰基氧苯乙烯，間-或對-異丁氧羰基氧苯乙烯，間-或對-第三丁氧羰基氧苯乙烯，間-或對-異戊氧羰基氧苯乙烯，間-或對-第三戊氧羰基氧苯乙烯，第三丁基間-或對-乙烯基苯氧乙酸酯，1-甲基環戊基間-或對-乙烯基苯氧乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (20)

酸酯，1-甲基環乙己基間-或對-乙烯基苯氧乙酸酯，及具有前述苯乙烯衍生物之相同取代基之 α -甲基苯乙烯衍生物，及丙烯腈，甲代丙烯酸，丙烯酸，甲基甲代丙烯酸酯，第三丁基甲代丙烯酸酯，環己基甲代丙烯酸酯等單體單位。

式[9]表示之單體單位包含例如對-或間-羥苯乙烯衍生物及對-或間-羥- α -甲基苯乙烯衍生物之單體單位。特別此等單體包含對-或間-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙炔，對-或間-甲氧-1-甲基乙氧苯乙炔，對-或間-1-乙氧乙氧苯乙炔，對-或間-1-甲氧乙氧苯乙炔，對-或間-1-正丁氧乙氧苯乙炔，對-或間-1-異丁氧乙氧苯乙炔，對-或間-1-(1,1-二甲基乙氧)-1-甲基乙氧苯乙炔，對-或間-1-(1,1-二甲基乙氧)乙氧苯乙炔，對-或間-1-乙氧-1-甲基乙氧苯乙炔，對-或間-1-正丙氧乙氧苯乙炔，對-或間-1-甲基-1-正丙氧乙氧苯乙炔，對-或間-1-甲氧丁氧苯乙炔，對-或間-1-甲氧環己氧苯乙炔，對-或間-1-乙醯氧-1-甲基乙氧苯乙炔，及具有前述對-或間-羥-苯乙烯衍生物之相同保護基的對-或間-羥- α -甲基苯乙烯衍生物。

組成式[1]聚合物之式[5]單體單位及組成式[2]聚合物之式[8]單體單位為含酚系羥基之單體。此等單體範例有對-或間-乙烯基酚及對-或間-羥- α -甲基苯乙烯。

式[1]聚合物及式[2]聚合物於某些例中可由相同單體單位組成，但實際上此等聚合物彼此不同，原因為聚合物(a)中使用單體單位[4]多於單體單位[6]供增大曝光部分與未曝光部分於顯影劑之溶解速率俾確保高解析度；而聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (21)

物(b)中單體單位[9]少於單體單位[7]俾控制顯影速率來改良側壁構型及基質相關性。

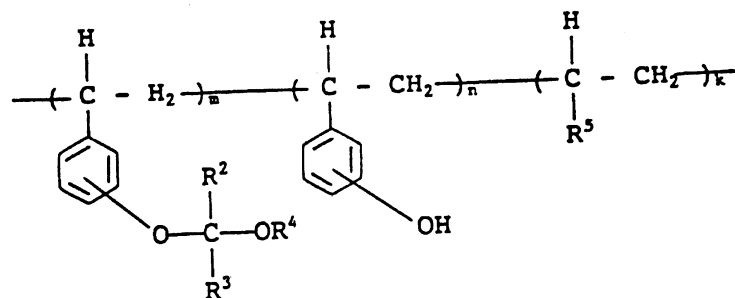
聚合物[1]中單體單位[4]及單體單位[6]總數之組成比通常為10至90 mol%，於此範圍內之任一種比例皆適用於本發明之阻體材料，但就聚合物耐熱性、基質黏著性及光罩直線性而言以20至50 mol%比為佳。

聚合物[1]中單體單位[6]之組成比通常為0至25%，但0至15 mol%之比為佳，原因為此範圍內比值可改良光罩直線性而未影響聚合物解析度。就解析度等而言，也希望單體單位[4]之含量多於單體單位[6]。

聚合物[2]中單體單位[7]之組成比通常為10至50 mol%，而於此範圍內之任何比值皆適用於本發明之阻體材料，但鑑於改良聚合物耐熱性及基質黏著性並防止延遲時間形成表面不可溶層，以15至40 mol%之比為佳。

聚合物[2]中單體單位[9]之組成比通常為0至20 mol%，但欲求改良側壁構型同時維持解析度以0至15 mol%之比為佳。也希望改良側壁構型及基質相關性，故單體單位[7]之含量大於單體單位[9]。

聚合物(a)中較佳者為具有下式重複單位者：

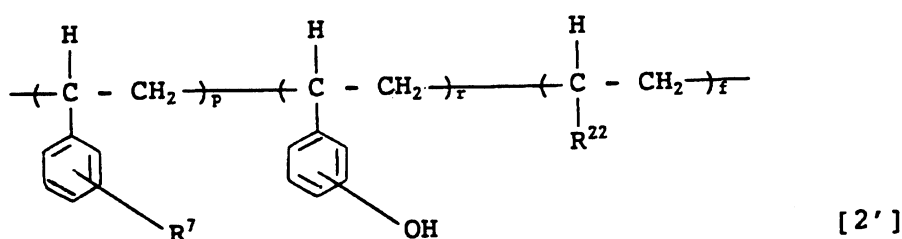


[1']

五、發明說明(22)

其中 R^2 及 R^3 分別為氫原子，含1至4個碳原子之直鏈或分支烷基，但 R^2 及 R^3 不可同時為氫原子； R^4 為含1至4個碳原子之直鏈或分支烷基； R^5 為無取代或取代苯基； m ， n 及 k 分別為1或以上之整數；及 $m > k$ 。

聚合物(b)中較佳為具有下式重複單位者：



其中 R^7 為式 $R^8\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_z-\text{O}-$ 基； R^8 為含1至4個碳原子之直鏈或分支烷基； z 為0或整數1； R^{22} 為無取代或取代苯基； p ， r 或 f 分別為1或以上之整數，及 $p > f$ 。

下列式[1]表示之聚合物範例：

聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯]，聚[對-(1-苄氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯]，聚[對-(1-乙氧乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯]，聚[對-(1-正丁氧乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯]，聚[對-(1,1-二甲基乙氧)-1-甲基乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-氯苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲氧苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第]三丁氧苯乙烯]，
 聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-
 甲基環己氧苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／
 對-羥苯乙烯／甲基甲代丙烯酸酯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基
 乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／第三丁基甲代丙烯酸酯]，聚
 [對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／丙烯
 腈]，聚[對-(1-苄氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／苯
 乙烯]，聚[對-(1-苄氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／
 對-氯苯乙烯]，聚[對-(1-苄氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥
 苯乙烯／對-甲基苯乙烯]，聚[對-(1-苄氧-1-甲基乙氧)苯乙
 烯／對-羥苯乙烯／對-乙氧苯乙烯]，聚[對-(1-苄氧-1-甲基
 乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯]，聚(對
 -1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／苯乙烯)，聚(對-1-乙氧
 乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-氯苯乙烯)，聚(對-1-乙氧
 乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯)，聚(對-1-乙
 氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／間-甲基苯乙烯)，聚(對-1-
 乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／甲基甲代丙烯酸酯)，聚
 (對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／環己基甲代丙烯酸
 酯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／第三丁基甲
 代丙烯酸酯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／丙
 烯腈)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲氧
 苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-乙
 氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-
 第三丁氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(24)

／丙烯酸)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲氧羰基氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-乙氧羰基氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-異丙氧羰基氧苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-異丁氧羰基氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-異丁氧羰基氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-異戊氧羰基氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲基環己氧苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／間-甲基苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-氯苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲氧苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-乙氧苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲基環己氧苯乙烯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／甲基甲代丙烯酸酯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／第三丁基甲代丙烯酸酯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／丙烯腈)，聚(對-1-正丁氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-正丁基苯乙烯)，聚(對-1-異丁氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／鄰-甲氧苯乙烯)，聚對-[(1,1-二甲基乙氧)-1-甲基乙氧]苯乙烯／對-羥苯乙烯／間-甲氧苯乙烯，聚[對-(1,1-二甲基乙氧)-1-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)

甲基乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／鄰-甲基苯乙烯]，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-乙醯氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-特戊醯氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-環己烷羧基氧苯乙烯)，聚[間-1-(2-氯乙氧)乙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／苯乙烯]，聚[間-1-(2-乙基己氧)乙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／間-甲基苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)- α -甲基苯乙烯／對-羥- α -甲基苯乙烯／苯乙烯]，聚[對-(1-乙氧-1-甲基乙氧)-苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯]，聚(對-1-正丙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲氧苯乙烯)，聚[對-(1-甲基-1-正丙氧乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯]，聚(對-1-乙氧丙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／間-第三丁氧苯乙烯)，聚(間-1-乙氧丙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯)，聚(間-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／間-第三丁氧苯乙烯)，聚[對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-四氫呋喃基氧苯乙烯]，聚[對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-四氫吡喃基氧苯乙烯]，聚[對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-四氫吡喃基氧苯乙烯]，聚[對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧羧基氧苯乙烯]，聚[對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧羧基氧苯乙烯]，聚[對-(1-甲氧-1-甲基乙氧)苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧羧基氧苯乙烯]，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／第三丁基對-乙烯基苯氧乙酸酯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

-羥苯乙烯／第三丁基對-乙烯基苯氧乙酸酯)，聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／1-甲基環己基對-乙烯基苯氧乙酸酯)，聚[間-1-乙氧乙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／間-第三丁氧羰基氧苯乙烯]，聚(間-1-乙氧乙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／間-第三丁氧苯乙烯)，聚(間-1-乙氧乙氧苯乙烯／間-羥苯乙烯／間-第三丁氧苯乙烯)，聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／間-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／間-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯／間-第三丁氧苯乙烯)，及聚(對-1-甲氧丁氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／苯乙烯)。當然式[1]表示之聚合物非僅限於上示者。

以下為式[2]表示之聚合物實例：

聚(對-羥苯乙烯／苯乙烯)，

聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-甲氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-乙基苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-異丙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-第三丁基苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-第三丁氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(1-甲基環己基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(間-第三丁氧苯乙烯／間-羥苯乙烯)，

聚(對-甲氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-乙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

- 聚(對-異丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(間-異丁氧羰基氧苯乙烯／間-羥苯乙烯)，
 聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(間-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-異戊氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(間-異戊氧羰基氧苯乙烯／間-羥苯乙烯)，
 聚(對-第三戊氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-乙醯氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-異丁醯氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-特戊醯氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-環己烷羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-第二丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-四氫呋喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-四氫吡喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)，
 聚(間-四氫吡喃基氧苯乙烯／間-羥苯乙烯)，
 聚(對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯／對-羥苯乙烯)，
 聚(對-1-甲基環己基乙烯基苯氧乙酸酯／對-羥苯
 烯)，
 聚(苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧乙氧苯乙烯)，
 聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧乙氧苯
 烯)，
 聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧乙氧苯
 烯)，
 聚(對-第三丁基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(28)

氧苯乙烯)，

聚(苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧乙氧苯乙烯)，

聚(間-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧乙氧苯乙烯)，

聚(聚乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(對-甲氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-苄氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-苄氧乙氧苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

乙烯)，

聚(對-甲基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-苄氧乙氧苯
乙烯)，

聚(對-第三丁基苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-苄氧乙
氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-苄氧乙
氧苯乙烯)，

聚(對-乙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧
乙氧苯乙烯)，

聚(對-乙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧
乙氧苯乙烯)，

聚(對-乙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲氧
-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-
甲氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-
乙氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-
甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-
苄氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-乙醯氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙氧乙氧
苯乙烯)，

聚(對-四氫吡喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(30)

氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-四氫呋喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-乙
氧乙氧苯乙烯)，

聚(對-四氫呋喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-1-甲
氧-1-甲基乙氧苯乙烯)，

聚(對-1-甲基環己基乙烯基苯氧乙酸酯／對-羥苯乙烯
／對-1-甲氧乙氧苯乙烯)，

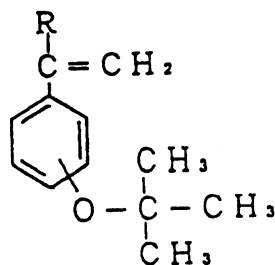
聚(對-1-甲基環己基乙烯基苯氧乙酸酯／對-羥苯乙烯
／對-1-乙氧乙氧苯乙烯)，及

聚(對-1-甲基環己基乙烯基苯氧乙酸酯／對-羥苯乙烯
／對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯)。當然式[2]表示之聚合物
非僅限於上示者。

式[1]或式[2]表示之聚合物易根據下列方式(a)-(d)之
任一種方法獲得。

(a) 方法 1

式[10]表示之單體：



[10]

(其中R定義如上)及若有所需式[11]表示之單體：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)



(其中R¹及R⁵定義如上)根據習知聚合物製備方法於有機溶劑〔例如甲苯，1,4-二氧陸園，1,2-二甲氧乙烷，四氫呋喃，異丙醇，2-甲氧丙醇，1,3-二氧伍園，乙酸乙酯，甲基乙基甲酮等〕於基團聚合引發劑〔例如偶氮型聚合引發劑例如2,2'-偶氮貳異丁腈，2,2'-偶氮貳(-甲基丁腈)，2,2'-偶氮貳(2,4-二甲基戊腈)，2,2'-偶氮貳(甲基2-甲基丙酸酯)，2,2'-偶氮貳(乙基2-甲基丙酸酯)，2,2'-偶氮貳(甲基2-甲基丁酸酯)等；或過氧化物型聚合引發劑例如過氧化苯甲醯，過氧化月桂醯，貳(4-第三丁基環己基)過氧二碳酸酯，過氧化二-第三丁基，第三丁基過氧2-乙基己酸酯，第三丁基過氧苯甲酸酯，1,1-貳(第三丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷等〕存在下於氮氣或氬氣流下於50-120℃聚合1-10小時。至於聚合物引發劑，較佳非腈類別例如2,2'-偶氮貳(甲基2-甲基丙酸酯)，2,2'-偶氮貳(乙基2-甲基丙酸酯)，2,2'-偶氮貳(甲基2-甲基丁酸酯)等用作此型聚合引發劑者適合生產低分子量聚合物，原因為於有機溶劑內之溶解度高，同時就處理安全性及毒性而言較佳。欲獲得具有低分散性之聚合物，推薦於脫水有機溶劑〔例如乙醚，1,2-二甲氧乙烷，四氫呋喃，甲基乙基甲酮，1,3-二氧伍園，乙酸乙酯，甲苯等〕於觸媒例如正丁鋰，環烷酸鉀等存在下於氮氣或氬

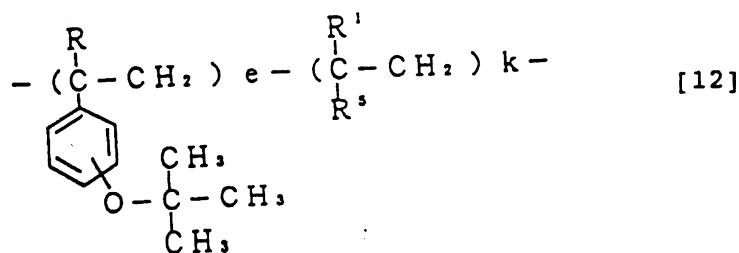
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

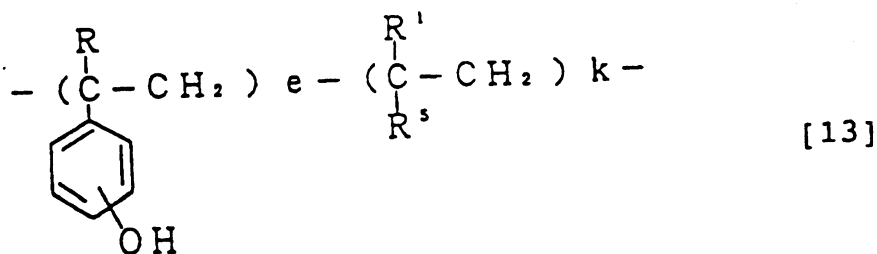
線

五、發明說明 (32)

氣流下於低於 -50°C 之低溫進行陰離子活性聚合反應1-20小時。反應產物根據習知方法接受後處理分離式[12]表示之聚合物：



[其中 R , R^1 , R^5 及 k 定義如上; e 表示自然數(但 $0.75 \leq e/(k+e) \leq 0.99$)]。然後此種聚合物與適當酸〔較佳無機酸例如硫酸, 磷酸, 氫氯酸, 氫溴酸等, 其它路易士酸, 或有機酸例如對-甲苯磺酸, 丙二酸, 草酸等〕於有機溶劑〔例如四氫呋喃, 丙酮, 甲醇, 乙醇, 異丙醇, 正丙醇, 正丁醇, 第二丁醇, 第三丁醇, 1,4-二氧陸園, 1,3-二氧伍園等〕於 $30-110^{\circ}\text{C}$ 反應1-20小時而徹底去除第三丁基官能基。反應產物進一步根據習知方法後處理而分離式[13]表示之羥苯乙烯聚合物：



(其中 R , R^1 , R^5 , e 及 k 定義如上)。此種聚合物又與式[14]表示之乙烯基醚或異丙烯基醚化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

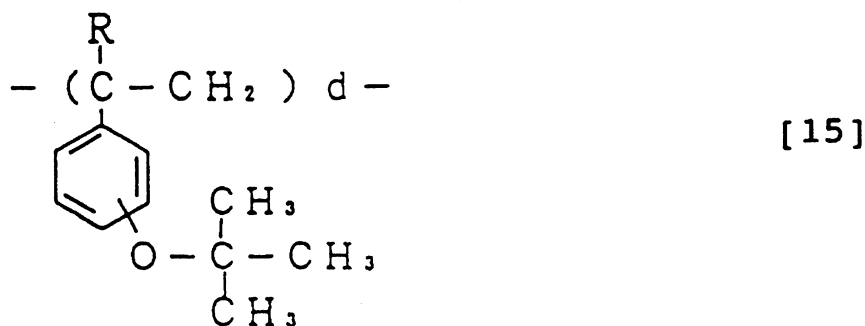
五、發明說明 (33)



(其中 R^3 及 R^4 定義如上)於有機溶劑〔例如四氫呋喃，丙酮，甲基乙基甲酮，1,4-二氧陸園，1,3-二氧伍園，二氯甲烷，1,2-二甲氧乙烷，乙基醚，乙酸乙酯，丙二醇一甲醚等〕於適當觸媒〔例如硫酸，鹽酸，磷醯氯，對-甲苯磺酸，樟腦磺酸，氯磺酸之吡啶鹽，硫酸之吡啶鹽，對-甲苯磺酸之吡啶鹽等〕存在下反應，而以適當速率化學引進式[3]官能基，所得產物根據習知方法接受後處理而分離式[1]或[2]表示之聚合物。

(b) 方法 2

單體[10]係以方法 1 之相同方式聚合並根據習知方法接受後處理而分離式[15]表示之均聚物：



(其中 R 定義如上及 d 為自然數)。此種均聚物與適當酸〔例如無機酸如硫酸，磷酸，氫氯酸，氫溴酸等，及其它路易斯酸，或有機酸例如對-甲苯磺酸，丙二酸，草酸等〕於有

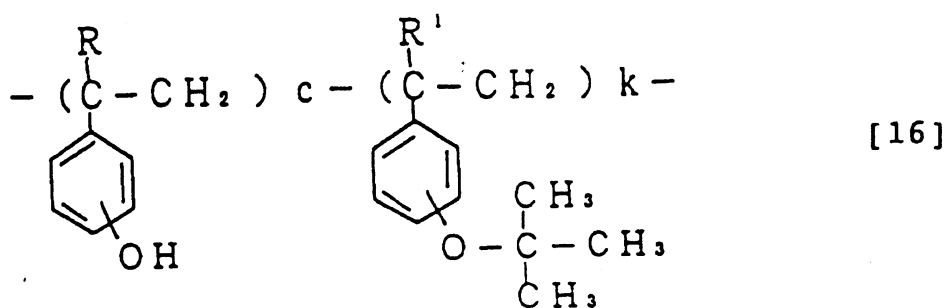
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明⁽³⁴⁾

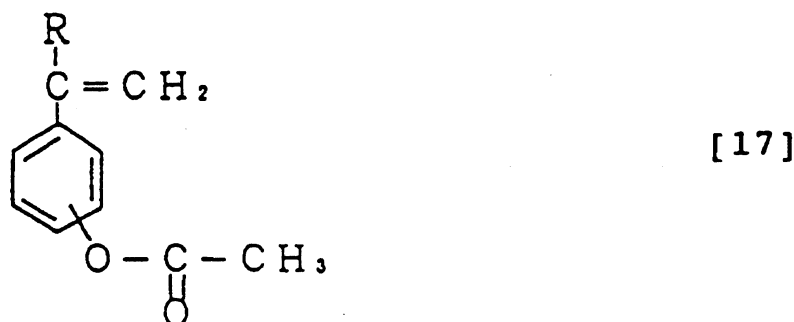
機溶劑〔例四氫呋喃，丙酮，1,4-二氧陸園，1,3-二氧伍園，
 甲醇，乙醇，正丙醇，異丙醇，正丁醇，第二丁醇，第三
 丁醇，等〕於30-100°C反應1-10小時而以適當速率去除第
 三丁基。反應產物根據習知方法接受後處理而分離式[16]
 表示之羥苯乙烯共聚物：



(其中R, R¹及k定義如上，及c=m+n)。此種共聚物對
 應於式[2]聚合物其中f=0。此種共聚物內以方法1之相同
 方式引進式[3]官能基，接著根據習知方法後處理而分離式
 [1](k≠0)或式[2](f≠0)聚合物。

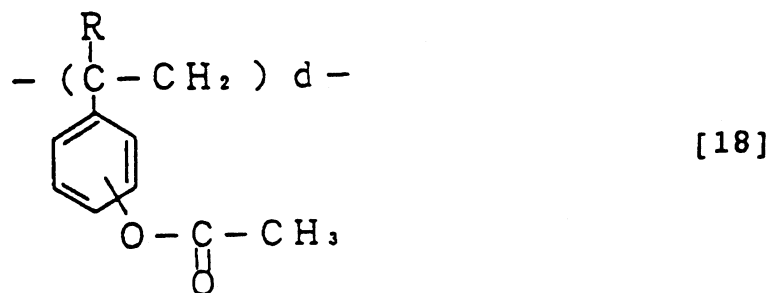
(c) 方法3

式[10]或式[17]單體：

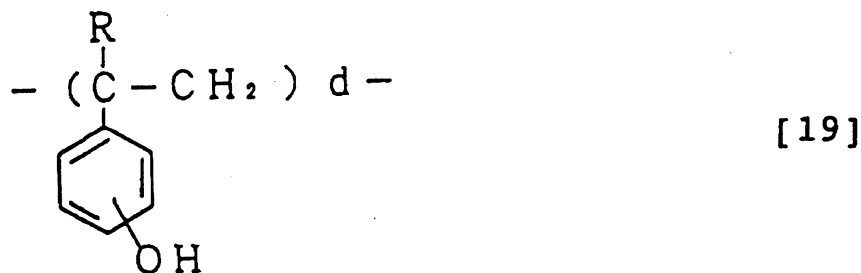


五、發明說明⁽³⁵⁾

(其中R定義如上)以方法1之相同方式聚合及根據習知方法後處理而分離上示式[15]或式[18]表示之均聚物：



(其中R及d定義如上)。此種均聚物於有機溶劑〔例如四氫呋喃，1,4-二氧陸園，1,3-二氧伍園，乙酸乙酯，甲醇，乙醇，正丙醇，異丙醇，正丁醇，第二丁醇，第三丁醇，水等〕若有所需於氮流下於適當鹼〔較佳氫氧化鈉，氫氧化鉀，氨水，羥胺，多種氫氧化四烷銨溶液，多種三烷胺，多種三芳烷胺等〕或適當酸〔較佳無機酸例如硫酸，鹽酸，磷酸，氫溴酸等，路易士酸，對-甲苯磺酸，丙二酸，草酸等〕存在下於10-70℃反應0.5-10小時而徹底去除官能基第三丁基或乙醯基。反應產物根據習知聚合物製備方法接受後處理而分離式[19]表示之羥苯乙烯聚合物：



(其中R及d定義如上)。此種均聚物內引進式[3]官能基及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明⁽³⁶⁾

根據習知方法進行後處理分離式[1]表示之聚合物($k=0$)。

(d) 方法 4

根據方法 3 所得式[19]均聚物與適量羥基保護劑〔例如二烷基二碳酸酯例如二-第三丁基二碳酸酯，烷基氯碳酸酯例如甲基氯碳酸酯，2,3-二氫呋喃，2,3-二氫哌喃，第三丁基一氯乙酸酯，1-甲基環己基一氯乙酸酯，異丁烯，二甲基硫酸，甲基碘，1-甲基環己基氯等〕於有機溶劑〔例如四氫呋喃，1,4-二氧陸園，乙酸乙酯，甲基乙基甲酮，丙酮，二氯甲烷，1,3-二氧伍園，甲醇，乙醇，正丙醇，異丙醇，正丁醇，第二丁醇，第三丁醇，二氯甲烷等〕於適當鹼〔較佳氫氧化鉀，氫氧化鈉，碳酸鈉，碳酸鉀，三乙胺，N-甲基吡咯啉酮，六氫吡啶，多種氫氧化四烷銨溶液，多種三烷胺，多種三芳烷胺等〕存在下於10-100°C反應0.5-30小時，及反應產物根據習知方法接受後處理獲得式[13]共聚物。

此種共聚物內以方法 1 之相同方式引進式[3]官能基，接著根據習知方法後處理獲得式[1]($k \neq 0$)或式[2]($f \neq 0$)表示之聚合物。

若本發明之聚合物組成物用作阻體材料，則用於本發明之式[1]聚合物之較佳例為其中R及R¹分別為氫原子或低碳烷基，R²及R³中之一者為氫原子或低碳烷基，而另一者為低碳烷基，R⁴為低碳烷基，R⁵為以低碳烷基取代之苯基，低碳烷氧基，鹽氧基，飽和雜環系氧基，或式R²⁵O-CO-(CH₂)_jO-基（其中R²⁵表示低碳烷基及j為0或1），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

m 及 n 各自為自然數，及 k 為0或自然數(但 $0.1 \leq (m+k)/(m+n+k) \leq 0.9$ ， $0 \leq k/(m+n+k) \leq 0.25$ ， $m > k$)。

式[2]表示之聚合物之較佳例為其中 R^6 及 R^{21} 分別為氫原子， R^7 為低碳烷氧基，鹽氧基，飽和雜環系氧基，或式 $R^8O-CO-(CH_2)_z-O-$ 基(其中 R^8 表示低碳烷基及 z 為0或1)， R^{22} 及 R^{23} 之一者為氫原子或低碳烷基， R^{24} 為低碳烷基，及 p 、 r 及 f 各自為自然數，(但 $0.1 \leq p/(p+r+f) \leq 0.5$ ， $0 \leq f/(p+r+f) \leq 0.2$ ，及 $f < p$)。

式[1]或式[2]表示之聚合物之重均分子量只要聚合物可用作阻體材料成分則並無限制，但通常藉GPC測定(以聚苯乙烯校準)此等聚合物之重均分子量 $[M_w]$ 於式[1]聚合物之例通常落入約5,000至50,000，較佳約7,000至30,000之範圍，而於式[2]聚合物之例落入約1,000至25,000，較佳約2,000至15,000之範圍。要緊地，由解析度，延遲時間造成尺寸變化，及改良圖樣側壁及基質相關性觀點看來，式[1]聚合物之重均分子量大於式[2]聚合物。此種分子量並無特殊限制，只要聚合物[1]之分子量大於或甚至僅略大於聚合物[2]之分子量而可達成前述效果即可，但通常希望聚合物[1]之重均分子量比聚合物[2]大約10%或以上。式[1]及式[2]兩種聚合物之分散度 $[M_w/M_n]$ 較佳於1.0至2.0之範圍，原因為此種分散度最適合於曝光區平衡聚合物於顯影劑的溶離速度，結果導致圖樣側壁構型改良。

鑑於耐熱性、光罩直線性、近似效果、延遲時間及解析度，聚合物(a)對聚合物(b)之重量比通常為10:9至10:1，

五、發明說明 (38)

較佳 3 : 2 至 4 : 1。

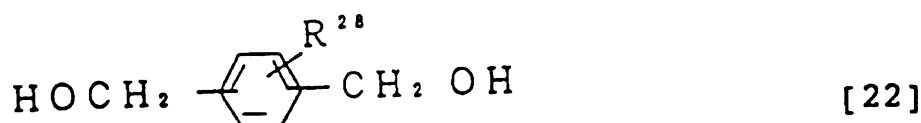
本發明使用之酚系化合物之獲得方式可經由式[20]表示之酚：



(其中 R^{26} 為氫原子，甲基或乙基) 與適量式[21]表示之醛：



(其中 R^{27} 為氫原子，低碳烷基或選擇性取代苯基) 或適量式[22]表示之二羥甲基化合物：



(其中 R^{28} 為氫原子，甲基或乙基) 於溶劑 (例如水，二乙二醇，甘油等，或溶劑混合物) 或無溶劑於酸 (例如草酸，硫酸，磷酸，對-甲苯磺酸等) 存在下於 50-180°C 以攪拌反應 0.5-20 小時獲得。反應產物藉適當手段分離，例如濃縮至乾，倒入水中，分離及純化等。

五、發明說明(39)

式[21]中 R^{27} 表示之低碳烷基較佳為含1-3個碳原子之直鏈或分支烷基，例如甲基，乙基，正丙基或異丙基。式[21]中 R^{27} 定義之選擇取代苯基之取代基可為例如鹵原子如氯原子，溴原子，碘原子或氟原子，烷基例如甲基，乙基，第三丁基等，或烷氧基例如甲氧基，乙氧基等。

至於本發明之酚系化合物可使用例如酚系樹脂及酚類與羥甲基化合物之縮聚物。特別包含對-甲酚／甲醛縮聚物，間-甲酚／甲醛縮聚物，對-甲酚／間-甲酚／甲醛縮聚物，酚／甲醛縮聚物，對-甲酚／乙醛縮聚物，對-甲酚／乙醛縮聚物，間-甲酚／乙醛縮聚物，對-甲酚／間-甲酚／乙醛縮聚物，酚／乙醛縮聚物，對-甲酚／丙醛縮聚物，間-甲酚／丙醛縮聚物，酚／丙醛縮聚物，對-甲酚／苯甲醛縮聚物，間-甲酚／苯甲醛縮聚物，對-甲酚／間-甲酚／苯甲醛縮聚物，酚／苯甲醛縮聚物，對-甲酚／對-甲基苯甲醛縮聚物，間-甲酚／對-甲基苯甲醛縮聚物，間-甲酚／間-甲酚／對-甲基苯甲醛縮聚物，酚／對-甲基苯甲醛縮聚物，對-甲酚／1,4-苯二甲醛縮聚物，間-甲酚／1,4-苯二甲醛縮聚物，及對-甲酚／間-甲酚／1,4-苯二甲醛縮聚物。

可用於本發明之酚系化合物除前述樹脂外也包含1,1,1-叁(4-羥苯基)乙烷， α' ， α ， α' -叁(4-羥苯基)-1-乙基-4-異丙基苯，及3,4-二羥-4-(2,4-二羥苯基)-7-羥-2,2,4-三甲基-2H-1-苯駢呋喃。

本發明使用之酚系化合物之重均分子量並無特殊限制只要化合物可用作阻體材料成分即可，但通常藉GPC測量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

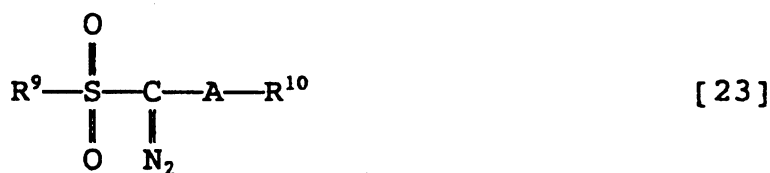
五、發明說明(40)

(以聚苯乙烯校準) 聚合物之重均分子量[Mw]約300至15,000，較佳約300至10,000，更佳約300至8,000，其提供側壁構型或基質相關性之改良同時維持高解析度及耐熱性。

本發明之酚系化合物對式[1]聚合物或式[1]聚合物與式[2]聚合物之和之比通常為3：7至1：99，較佳2：8至1：49，因後者對於改良側壁構型，基質相關性及解析度而言為較佳。

欲使用本發明之聚合物組成物生產阻體材料，額外使用一種曝露於化學光照射時可產生酸之物質（此種物質於後文稱為“光酸產生劑”）。此等成分通常以較佳使用有機溶劑之溶液形式使用。

至於本發明之光酸產生劑，可使用任一種曝光於化學光照射時可產生酸且對阻體圖樣之形成無任何不良影響的物質，但較佳使用具有波長接近248.4 nm之高透射率且可維持阻體材料高透明度之物質，或可藉曝光促進接近248.4nm之透射率並維持阻體材料之高透明度之物質。至於本發明使用之光酸產生劑之特佳例，可舉出如下式[23]，[24]，[26]，[27]，[28]及[30]化合物：



[其中R⁹及R¹⁰分別為烷基或鹵烷基，及A為磺醯基或羰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

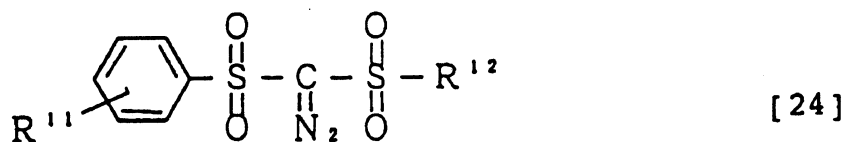
裝

訂

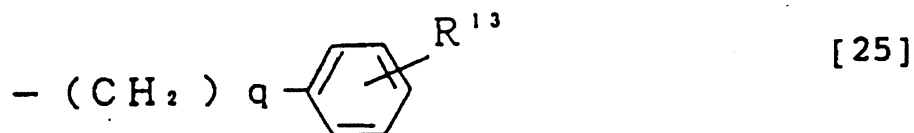
線

五、發明說明(41)

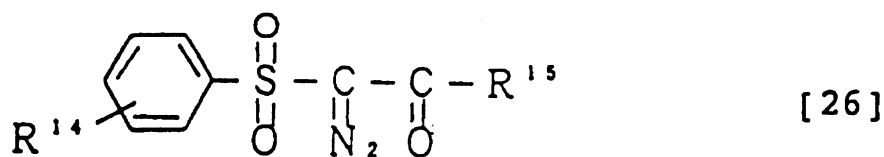
基]；



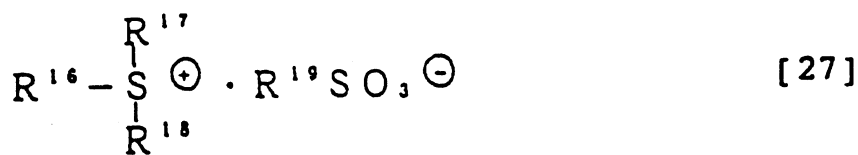
[其中R¹¹為氫原子，鹵原子，烷基，烷氧基或鹵烷基，及R¹²為烷基，鹵烷基或式[25]基：



{其中R¹³為氫原子，鹵原子，烷基，烷氧基或鹵烷基，及q為0或1至3之整數}]；



[其中R¹⁴為氫原子，鹵原子，烷基或三氟甲基，及R¹⁵為烷基，芳烷基，烷氧基，苯基或甲苯基]，



[其中R¹⁶為烷基，苯基，取代苯基或芳烷基，R¹⁷及R¹⁸分

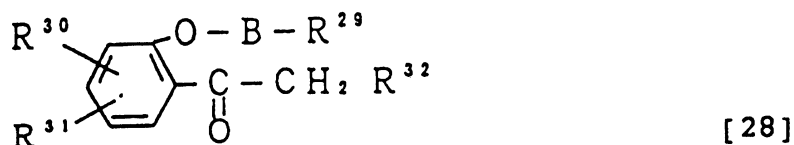
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (42)

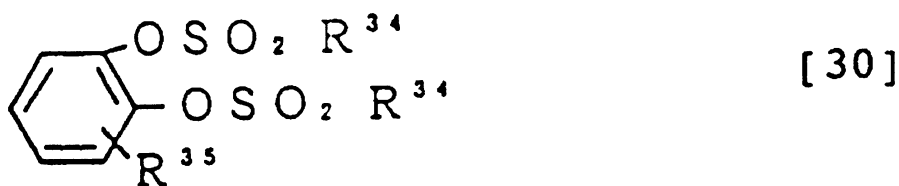
別為氫原子，烷基，苯基，取代苯基或芳烷基，及 R^{19} 為氟烷基，三氟甲基苯基，甲基或甲苯基]；



[其中 R^{29} 為烷基，氟烷基，苯基，取代苯基或芳烷基， R^{30} 及 R^{31} 分別為氫原子，甲基，甲氧基，硝基，氟基，羥基或式[29]基：



[其中 R^{33} 為烷基，氟烷基，苯基，取代苯基或芳烷基，及B為磺醯基或羰基]，及 R^{32} 為氫原子，甲基或乙基]；



[其中 R^{34} 為烷基，氟烷基，苯基，取代苯基或芳烷基，及 R^{35} 為氫原子，甲基，氟烷基，甲氧基，硝基，氟基，羥基或式[29]基]。

式[23]中 R^9 及 R^{10} 表示之烷基及亦由 R^9 及 R^{10} 表示之鹵烷基中之烷基可為較佳含1至10個碳原子之直鏈、分支或環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(43)

系者。此等烷基範例包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基，辛基，壬基及癸基。

鹵烷基中之鹵素例如為氯、溴、氟或碘。

式[24]中 R^{11} 表示之烷基及亦由 R^{11} 表示之鹵烷基中之烷基可為較佳含1至5個碳原子之直鏈或分支者。此等烷基範例包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，及1-甲基戊基。 R^{11} 定義中鹵烷基中之鹵素及鹵素可為例如氯、溴、氟或碘。 R^{11} 表示之烷氧基較佳含1至5個碳原子之直鏈或分支者包含甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，第三丁氧基，第二丁氧基，正戊氧基及異戊氧基。 R^{12} 表示之烷基及 R^{12} 表示之鹵烷基中之烷基較佳含1至10個碳原子之直鏈、分支或環系者，包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基，辛基，壬基及癸基。鹵烷基中之鹵素可為例如為氯、溴、氟或碘。

式[25]中 R^{13} 表示之烷基及亦由 R^{13} 表示之鹵烷基中之烷基較佳含1至6個碳原子之直鏈或分支者，其範例包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，及1-甲基戊基，正己基及異己基。 R^{13} 表示之烷氧基較佳含1至6個碳原子

五、發明說明(44)

之直鏈或分支者，包含甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，第三丁氧基，第二丁氧基，正戊氧基，異戊氧基，正己氧基及異己氧基。 R^{13} 定義中之鹵烷基之鹵素可為例如為氯、溴、氟或碘。

式[26]中 R^{14} 表示之烷基為較佳含1至5個碳原子之直鏈或分支者，此等烷基包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，及1-甲基戊基。 R^{15} 表示之烷氧基較佳含1至10個碳原子之直鏈、分支或環系者，包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基，辛基，壬基及癸基。 R^{14} 定義中之鹵素可為例如為氯、溴、氟或碘。

R^{15} 表示之芳烷基範例包含苄基，苄乙基，苄丙基，甲基苄基，甲基苄乙基及乙基苄基。 R^{15} 表示之1至6個碳原子之烷氧基可為直鏈或分支者包含例如甲氧基，乙氧基，正丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基，第三丁氧基，第二丁氧基，正戊氧基及異戊氧基，正己氧基及異己氧基。

式[27]中 R^{16} ， R^{17} 及 R^{18} 表示之烷基為較佳含1至8個碳原子之直鏈，分支或環系者，此範例包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基，環己基，庚基及辛基。此等R表示之取代苯基範例包含甲苯基，乙苯基，第三丁苯基及氯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(45)

苯基，而R表示之芳烷基範例包含苄基，苯乙基，苯丙基，甲基苄基，甲基苯乙基及乙基苄基。R¹⁹表示之氟烷基中之烷基為較佳含1至8個碳原子之直鏈或分支者，包含例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，正己基，異己基，庚基及辛基。此等基中取代氟原子總數較佳為1至17。

式[28]中R²⁹表示之烷基為較佳含1至6個碳原子之直鏈、分支或環系者，包含例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，環戊基，正己基及環己基。R²⁹表示之取代苯基包含甲苯基，乙苯基，第三丁苯基及氯苯基，而R²⁹表示之芳烷基範例包含苄基，苯乙基，苯丙基，甲基苄基，甲基苯乙基及乙基苄基。R²⁹表示之氟烷基中之烷基為較佳含1至8個碳原子之直鏈或分支者，包含例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，正己基，異己基，庚基及辛基。此等基中取代氟原子總數較佳為1至17。

式[29]中R³³表示之烷基為較佳含1至6個碳原子之直鏈、分支或環系者，包含例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，環戊基，正己基及環己基。R³³表示之取代苯基包含甲苯基，乙苯基，第三丁苯基及氯苯基，而R³³表示之芳烷基範例包含苄基，苯乙基，苯丙基，甲基苄基，甲基苯乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

基及乙基苄基。R³³表示之氟烷基中之烷基為較佳含1至8個碳原子之直鏈或分支者，包含例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，正己基，庚基及辛基。此等基中取代氟原子總數較佳為1至17。

式[30]中R³⁴表示之烷基為較佳含1至6個碳原子之直鏈、分支或環系者，包含例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，環戊基，正己基及環己基。R³⁴表示之取代苯基包含甲苯基，乙苯基，第三丁苯基及氯苯基，而R³⁴表示之芳烷基範例包含苄基，苯乙基，苯丙基，甲基苄基，甲基苯乙基及乙基苄基。R³⁴及R³⁵表示之氟烷基中之烷基為較佳含1至8個碳原子之直鏈或分支者，包含例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，正己基，庚基及辛基，此等基中取代氟原子總數較佳為1至17。

較佳用於本發明之光酸產生劑列舉如下。

式[23]表示之光酸產生劑：1-環己基磺醯基-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷，貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷，貳(1-甲基乙基磺醯基)重氮甲烷，貳(環己基磺醯基)重氮甲烷，1-環己基磺醯基-1-環己基羰基重氮甲烷，1-重氮-1-環己基磺醯基-3,3-二甲基丁烷-2-酮，1-重氮-1-甲基磺醯基-4-苯基丁烷-2-酮，1-重氮-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)-3,3-二甲基-2-丁酮，1-乙醯基-1-(1-甲基乙基磺醯基)-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(47)

重氮甲烷等。

式[24]表示之光酸產生劑：貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷，貳(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷，甲基磺醯基-對-甲苯磺醯基重氮甲烷，貳(對-第三丁基苯基磺醯基)重氮甲烷，貳(對-氯苯磺醯基)重氮甲烷，環己基磺醯基-對-甲苯磺醯基重氮甲烷等。

式[26]表示之光酸產生劑：1-對-甲苯磺醯基-1-環己基羰基重氮甲烷，1-重氮-1-(對-甲苯磺醯基)-3,3-二甲基丁烷-2-酮，1-重氮-1-苯磺醯基-3,3-二甲基丁烷-2-酮，1-重氮-1-(對-甲苯磺醯基)-3-甲基丁烷-2-酮等。

式[27]表示之光酸產生劑：三苯銻三氟甲烷磺酸鹽，三苯全氟辛烷磺酸鹽，二苯基-對甲苯銻全氟辛烷磺酸鹽，叁(對-甲苯基)銻全氟辛烷磺酸鹽，叁(對-氯苯)銻三氟甲烷磺酸鹽，叁(對-甲苯基)銻三氟甲烷磺酸鹽，三甲基銻三氟甲烷磺酸鹽，二甲基苯基銻三氟甲烷磺酸鹽，二甲基-對-甲苯基銻三氟甲烷磺酸鹽，二甲基-對-甲苯基全氟辛烷磺酸鹽等。

式[28]表示之光酸產生劑：2,6-二-三氟甲烷磺醯氧苯乙酮，2,6-二-三氟甲烷磺醯氧苯丙酮，2,3,4-叁-三氟甲烷磺醯氧苯乙酮，2,6-二-甲烷磺醯氧苯乙酮，2,6-二-甲烷磺醯氧苯丙酮，2,3,4-叁-甲烷磺醯氧苯乙酮，2-三氟甲烷磺醯氧苯乙酮，2-甲烷磺醯氧苯乙酮，2-正丁烷磺醯氧苯乙酮，2,6-二-正丁烷磺醯氧苯乙酮，2,3,4-叁-正丁烷磺醯氧苯乙酮，2,6-二-全氟丙烷羧苯丙酮，2,3,4-叁-全氟丙烷羧

五、發明說明(48)

苯乙酮，2,6-二-對-甲苯磺醯基苯乙酮，2,6-二-對-甲苯磺醯基苯丙酮，2,6-二-三氟乙醯氧苯乙酮，2-三氟乙醯氧-6-甲氧苯乙酮，6-羥-2-全氟丁烷磺醯氧苯乙酮，2-三氟乙醯氧-6-硝基苯乙酮，2,3,4-三-三氟乙醯氧苯乙酮，2,6-二-全氟丙醯氧苯乙酮等。

式[30]表示之光酸產生劑：1,2,3-三-甲烷磺醯氧苯，1,2,3-三-對-甲苯磺醯氧苯，1,2,3-三-三氟乙醯氧苯，1,2,3-三-全氟丁烷磺醯氧苯，1,2,3-三-環己基磺醯氧苯，1,2-二-甲烷磺醯氧-3-硝基苯，2,3-二-甲烷磺醯氧酚，1,2,4-三-對-甲苯磺醯氧苯，1,2,4-三-甲烷磺醯氧苯，1,2,4-三-三氟乙醯氧苯，1,2,4-三-環己基磺醯氧苯，1,2-二-正丁烷磺醯氧-3-硝基苯，1,2,3-三-全氟辛烷磺醯氧苯，1,2-二-全氟丁烷磺醯氧酚等。

本發明之阻體材料較佳包括(i)至少一種式[1]聚合物及(ii)至少一種式[2]聚合物之組合，或(i)至少一種式[1]聚合物，(ii)至少一種式[2]聚合物及(iii)一種分子量(Mw)300-15,000之酚系化合物之組合，或(i)至少一種式[1]聚合物，及(ii)分子量(Mw)300-15,000之酚系化合物，及至少一種選自式[23]，[24]，[26]，[27]，[28]及[30]之光酸產生劑之組合。若使用兩種或多種光酸產生劑，則較佳組合例為式[23]光酸產生劑，其對波長於248.4nm之光具有良好透射率且可維持阻體材料高度透明，曝光後對加熱處理之溫度依賴性低(PEB)，曝光時可產生酸。另一例為式[24]，[26]，[27]，[28]或[30]之光酸產生劑，其於特定曝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（⁴⁹）

光劑量之酸產生效率高，或曝光時可產生強酸，此種組合最適合改良圖樣之裙裾部分構型及去除浮渣。

如此，若於本發明之阻體材料使用兩種或多種光酸產生劑，可獲得去除阻體圖樣裙裾部分的油腳與浮渣效果。此種現象可解釋為一種光酸產生劑可產生較強酸或引起較大的酸擴散，即使低抵阻體的底部也可去除聚合物官能基。有鑑於此，特別推薦於本發明使用式[23]光酸產生劑與式[24]，[26]，[27]，[28]或[30]之光酸產生劑之組合。

至於使用兩種或多種光酸產生劑時光酸產生劑之比例，式[24]，[26]，[27]，[28]或[30]之光酸產生劑對式[23]之光酸產生劑之比為1-70比100，較佳10-50比100（份數重量比）。

單獨使用最有效對抗圖樣油腳或產生浮渣的式[27]光酸產生劑，可能出現由於延遲時間造成圖樣生成不當或尺寸變化之問題，但此種問題可藉施用頂塗層克服。也可使用除特佳者以外之光酸產生劑。例如多種三苯鹽及二苯鎂鹽（此等鎔鹽陰離子包含 PF_6^- ， AsF_6^- 及 BF_4^- ），叁（三氯甲基）-均-三吡／三乙醇胺，叁（三氯甲基）-均-三吡／乙醯胺等不適合單獨使用，原因為對延遲時間敏感，但與式[23]光酸產生劑併用時變有效。

至於用於製備本發明之阻體材料之溶劑，可使用任一型溶劑只要可溶解本發明之聚合物組成物，光酸產生劑及選擇性使用之添加劑例如紫外光吸收劑，酸性化合物界面活性劑等即可，但通常較佳使用具有良好薄膜生成性質且

五、發明說明 (50)

於約220-400 nm未顯示吸收之溶劑。此等溶劑範例包含但非僅限於甲基溶纖素乙酸酯，乙基溶纖素乙酸酯，丙二醇一甲醚乙酸酯，丙二醇一乙醚乙酸酯，丙二醇一乙醚乙酸酯，乳酸甲酯，乳酸乙酯，2-乙氧乙基乙酸酯，甲基枕酸鹽，甲基3-甲基丙酸酯，乙基3-甲氧丙酸酯，N-甲基-2-吡咯啉酮，N,N-二甲基甲醯胺，N,N-二甲基甲醯胺，環己烷，甲基乙基甲酮，2-庚酮，1,4-二氧陸園，二乙二醇一甲醚，二乙二醇二甲醚及乙二醇一異丙醚。

本發明之阻體材料中光酸產生劑對聚合物組成物之比為1-30比100，較佳1-20比100（份數重量比）。阻體材料中之溶劑量並無限制，只要溶解本發明聚合物獲得正光阻

材料時無障礙即可，光酸產生劑及其它添加劑塗覆於基質上，但通常溶劑之用量1-20份重量比，較佳1.5-10份重量比對1份重量比聚合物。

本發明之阻體材料基本上包括三種成分（本發明之聚合物組成物，光酸產生劑及溶劑），但可含有其它特定目的用物質例如紫外光吸收劑及酸性化合物例如改良側壁構型或去除圖樣油腳或基質與界面間之浮渣。又為了改良薄膜生成性質或改良濕潤性及紋路抗性可含界面活性劑。

本發明之阻體材料可用的紫外光吸收劑包含9-重氮芴及其衍生物，1-重氮-2-四氫萘酮，2-重氮-1-四氫萘酮，9-重氮-10-菲酮，2,2',4,4'-肆(鄰-萘醌二疊氮-4-磺醯氧)二苯甲酮，2,2',4,4'-四羥二苯甲酮，1,2,3-叁(鄰-萘醌二疊氮-4-磺醯氧)丙烷，9-(2-甲氧乙氧)甲基蒽，9-(2-乙氧乙氧)甲基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

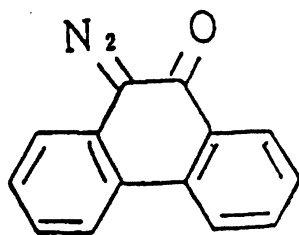
裝

訂

線

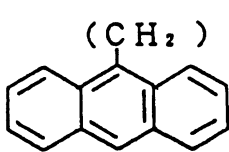
五、發明說明 (⁵¹)

蔥，9-(4-甲氧丁氧)甲基蔥，9-蔥甲基乙酸酯，二羥黃素酮，槲皮黃酮，三羥黃素酮，四羥黃素酮，4,6-二羥-2-萘駢二苯甲酮，4,4'-二羥二苯甲酮，2,2',4,4'-四羥二苯甲酮等，但較佳使用式[31]表示之9-重氮-10-菲酮：



[31]

其於約248.4 nm具有強力吸收或式[32]表示之蔥衍生物：



[32]

[其中R²⁰為烷基，及x及y分別為1至4之自然數]。

式[32]中R²⁰表示之烷基為較佳含1至6個碳原子之直、分支或環系者，此等烷基範例包含甲基，乙基，正丙基，異丙基，環丙基，正丁基，異丁基，第三丁基，第二丁基，正戊基，異戊基，第三戊基，1-甲基戊基，環戊基，正己基，異己基及環己基。

選擇性用於本發明阻體材料之酸性化合物範例包含有機酸如酞酸，丁二酸，丙二酸，苯甲酸，柳酸，間-羥苯甲酸，對-羥苯甲酸，鄰-乙醯基苯甲酸，鄰-乙醯氧苯甲酸，鄰-硝基苯甲酸，硫柳酸及硫菸鹼酸，柳醛，柳基羥肟酸，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(52)

丁二醯亞胺，酞二醯亞胺，糖精及抗壞血酸。

至於界面活性劑可使用非離子界面活性劑如聚乙二醇二硬脂酸酯，聚乙二醇二月桂酸酯，聚乙二醇，聚丙二醇，聚氧伸乙基硬脂基醚，聚氧伸乙基月桂基醚，聚氧伸乙基鯨蠟基醚，聚氧伸乙基壬基醚及聚氧伸乙基辛基苯基醚，及多種其它市售非離子界面活性劑，含氟非離子界面活性劑，含氟陽離子界面活性劑，含氟陰離子界面活性劑，陽離子界面活性劑及陰離子界面活性劑。此等界面活性劑中，較佳用於本發明者為具有良好光阻薄膜生成性質之含氟非離子界面活性劑，例如Fluorad(商品名，得自住友3M公司)，SURFLON(商品名，得自旭玻璃公司)，UNIDYNE(商品名，得自Daikin工業公司)，MEGAFAC(商品名，得自大日本油墨化學公司)及EFTOP(商品名，得自Tohken產品公司)。

本發明之阻體材料中又可含有業界常用之敏感度調節劑例如聚乙烷基吡啶，聚(乙烷基吡啶/甲基甲代丙烯酸酯)，吡啶，六氫吡啶，三正丙胺，三正丁胺，三辛胺，三苄胺，二環己胺，二環己基甲胺，氫氧化四甲銨，氫氧化四乙銨，氫氧化四正丙銨，氫氧化四正丁銨，三乙胺及N-甲基-2-吡咯啉酮，及增塑劑例如二乙基酞酸酯，二丁基酞酸酯及二丙基酞酸酯。

本發明之阻體材料可施用於半導體基質或具有光照吸收塗層之半導體基質，由於效果較高故以後者為佳。

多種材料如鋁，聚矽，鋁-矽，矽化鎢等可用作半導體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

基質。光照吸收塗層可藉已知方法形成於半導體基質上，例如化學蒸氣沈積(CVD)或噴鍍，使用光照吸收膜形成材料如氮化矽及氮化鈦，或無機抗反射膜形成材料如氧氮化矽不定形碳等。

欲使用包括本發明之新穎聚合物組成物之阻體材料來形成圖樣，適合下述方法。

包括本發明之新穎聚合物組成物之阻體材料塗覆於半導體基質如聚矽氧晶圓或表面具有光照吸收膜的半導體基質上至塗膜厚度約0.5至2.0 μm (若膜用作三層結構的頂層則約0.1至0.5 μm) 並於70-130°C之烘箱前烘烤10-30分鐘，或於70-150°C之熱板前烘烤1-2分鐘。然後，設計用來形成所需圖樣的光罩置於光阻膜上，並以曝光劑量約1-100 mJ/cm^2 施加光化學照射例如波長不大於300 nm之深部紫外光，接著於70-150°C之熱板烘烤1-2分鐘。然後藉習知方法例如浸漬，攪動，噴灑等使用適當顯影劑，例如0.1-5%氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液進行顯影約0.5-3分鐘而於基質上形成所需圖樣。

至於顯影劑推薦選用適當濃度通常0.01-20%之鹼性溶液其適合放大曝光及未曝光部分間之溶解度差異，考慮阻體材料溶解度而選擇。至於鹼性溶液可使用例如含有機胺如TMAH膽鹼，或三乙醇胺或無機鹼如氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液。

本發明之聚合物組成物用於阻體材料之特徵為包括式[1]聚合物及重均分子量比式[1]聚合物更小的式[2]聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明⁽⁵⁴⁾

之組合，或式[1]聚合物與分子量(Mw)300至15,000之酚系化合物之組合，或式[1]聚合物、式[2]聚合物及分子量(Mw)300至15,000之組合。至於式[1]聚合物顯然由於結構中式[4]單體單位含有前述式[3]官能基，故此等聚合物更容易於用於相同目的其它聚合物以外的酸存在下去除官能基變成鹼可溶，如此有利於提供較高解析度且於曝光至加熱處理（烘烤）期間維持穩定的圖樣尺寸。又由於此等聚合物也含有式[5]羥苯乙烯單位作為另一種結構成分，故具有高耐熱性，適合乾式蝕刻及對基質的高黏著性。至於式[2]聚合物值得注意者為也包括式[7]單體單位與式[9]單體單位以適當調整莫耳比之組合，此等聚合物經由控制曝光部分之顯像速度用來改良焦點邊際同時改良光罩直線性。也具有使圖樣側壁變光滑效果。

又出乎意料地併用式[1]聚合物、分子量(Mw)300-15,000之酚系化合物，及／或式[2]聚合物，除了可達成前述效果外，可解決基質相關性問題。

式[7]單體單位中，包括於酸存在下相當容易去除官能基而轉成可溶鹼性顯影劑的羥苯乙烯單位（例如式[7]單體單位，其中R7為第三丁氧基，四氫呋喃基氧基，四氫呋喃基氧基，四丁氧羰基氧基，為第三丁氧羰基甲氧基，1-甲基環己基羰基甲氧基等），但本發明中由於含式[3]官能基之式[4]單體單位遠更快速容易於酸作用下去除官能基變成羥苯乙烯單位，故式[7]單體單位絕對未或大體未參與化學放大過程。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(55)

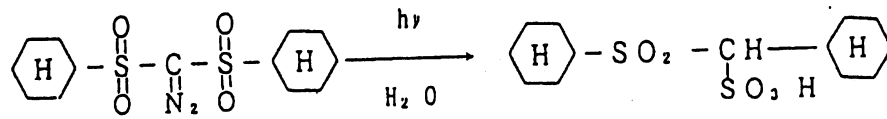
本發明之顯著效果在於事實上經由併用至少一種式[1]化合物，少一種式[2]化合物及／或至少一種分子量(Mw)300至15,000之酚系化合物，及進一步併用前述特定光酸產生劑，可解決習知使用深部紫外光、氟化氬激光雷射光束等形成的光阻圖樣之多種問題，並提供可安全地用於深部紫外光或氟化氬激光雷射光束之阻體材料。

證實本發明之阻體材料不僅可經由曝光於深部紫外光或氟化氬激光雷射光束，同時也可藉 i 線光，電子束或軟 X 光照射產生酸。如此，本發明之阻體材料可經由利用材料之化學放大性質藉深部紫外光，氟化氬激光雷射光束，i 線光，電子束或軟 X 光照射方法形成所需圖樣。

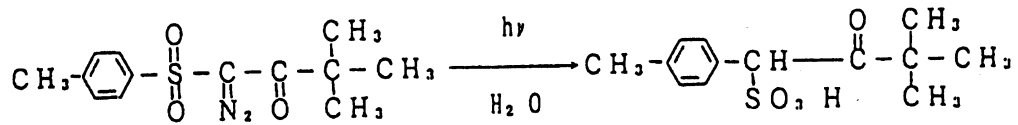
本發明進一步由操作態樣闡述。當本發明之阻體材料曝光於光化學照射如氟化氬激光雷射光束或深部紫外光時，根據下式 1，2，3，4 或 5 之光反應圖於曝光區產生酸：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

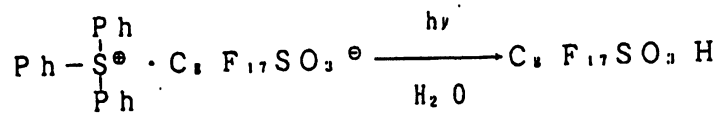
訂
線

五、發明說明⁽⁵⁶⁾

(1)



(2)



(3)

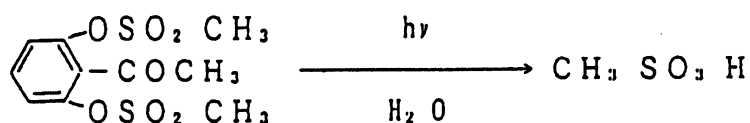
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

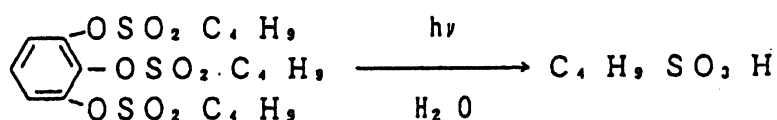
訂

線

五、發明說明 (57)

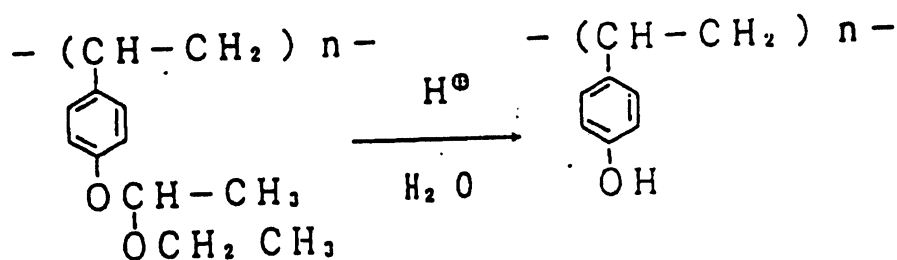


(4)



(5)

前述曝光步驟後，接著加熱處理可引發下式 6 之反應：



(6)

因此，本發明聚合物之特定官能基(式 6 之 1-乙氧乙氧基)於酸作用下進行化學變化變成羥基，結果此種聚合物變成鹼可溶，並於顯影步驟中溶離於顯影劑內。

它方面於未曝光區未進行化學反應，故即使當進行加熱處理時此區也未產生酸。又用於促進基質黏著性之聚合

五、發明說明⁽⁵⁸⁾

物之親水部分反而藉光酸產生劑保護不受鹼性顯影劑濕潤。如此當使用本發明之阻體材料進行圖樣生成時，介於曝光部分與未曝光部分間之鹼性顯影劑溶解度產生大的差異，此種差異加上未曝光區聚合物對基質有強力黏著性，故顯影過程中不會造成薄膜剝離或離層，結果可獲得具有良好對比度的正圖樣。又因曝光產生的酸如式6說明具有催化作用，故曝光劑量僅限於足夠產生所需酸的程度，可減少曝光能量需要量。

進一步利用下列實例、製備例及比較例詳細描述本發明。

實例及比較例中使用的部分聚合物，光酸產生劑及紫外光吸收劑係根據JP-A 4-210960(USP 5,216,135)；JP-A4-211258(USP 5,350,660；EP-A 0,440,374)；JP-A 5-249682 (EP-A 0,250,642)；JP-A 4-251259；Bull. Chim.Soc. France, Vol. 1974, p.1956；C.D. Beard et al：J. Org. Chem., Vol. 38, p.3673(1973)等揭示之方法合成（揭示內容併述於此以供參考）。

製備例 1

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯)之合成

(1) 於100g (0.567 mol)對-第三丁氧苯乙烯及3.54g(0.03 mol)對-甲基苯乙烯於300 ml 1,4-二氧陸園之溶液內加入催化量之2,2'-偶氮貳(甲基-2-甲基丙酸酯)而於80℃之氮流下進行反應6小時。反應溶液經冷卻及倒入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（⁵⁹）

5,000ml 甲醇溶液引發結晶。過濾出沈澱的結晶，以甲醇洗滌及真空脫水獲得 92.3g 聚(對-第三丁氧苯乙烯／對-甲基苯乙烯)呈白色粉末。基於 ^1H NMR 發現聚合物含對-第三丁氧苯乙烯單位及對-甲基苯乙烯單位之莫耳比約 95：5。藉 GPC 以聚苯乙烯校準測知重均分子量(M_w)約 20,000。

(2) 70g 如上(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯／對-甲基苯乙烯)溶解於 1,4-二氧陸園，然後加入 100 ml 濃鹽酸，及混合物於 70-80°C 攪拌反應 4 小時。反應溶液冷卻後，倒入 5,000 ml 水引發結晶。生成的結晶過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得 4.6g 聚(對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯)呈白色粉末。生成的聚合物中對-羥苯乙烯單位／對-甲基苯乙烯單位之莫耳比約 95：5(^1H NMR)。 $M_w \approx 14,500$ (GPC 以聚苯乙烯校準)。

(3) 於 15.0g 如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯)及 3.5g 乙基乙烯基醚於 150 ml 1,4-二氧陸園之溶液內加入催化量之對-甲苯磺酸吡啶鎘鹽於室溫以攪拌反應 24 小時。反應溶液倒入 5,000 ml 水及結晶。沈澱的結晶經濾出，以水洗滌及真空脫水獲得 11.5g 聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-甲基苯乙烯)呈白色粉末。聚合物之對-1-乙氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-甲基苯乙烯單位之莫耳比基於 ^1H NMR 為約 35：60：5。 $M_w \approx 18,000$ ； $M_w/M_n \approx 1.86$ (GPC 以聚苯乙烯校準)。

製備例 2

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-苯乙烯)之合

五、發明說明 (60)

成

(1) 使用 81.1g (0.46 mol) 對-第三丁氧苯乙烯及 4.6g (0.04 mol) 苯乙烯作為起始物料，根據製備例 1(1) 之程序進行聚合反應及後處理獲得 77.1g 聚(對-第三丁氧苯乙烯／苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-第三丁氧苯乙烯單位／苯乙烯單位之莫耳比約 92：8。(1H NMR)。Mw≒20,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 使用 70g 如上(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯／苯乙烯)進行製備例 1 (2) 程序之反應及後處理，獲得 44.0g 聚(羥苯乙烯／苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物之對-羥苯乙烯單位／苯乙烯單位之莫耳比約 92：8。(1H NMR)。Mw≒15,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 使用於 15.0g 如上(2)所得聚(羥苯乙烯／苯乙烯)及 3.2g 乙烯基乙基醚，進行製備例 1 (3) 程序之反應及後處理，獲得 14.1g 聚(對-1-乙氧乙氧羥苯乙烯／對-羥苯乙烯／苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-1-乙氧乙氧羥苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／苯乙烯單位之莫耳比約 30：62：8。(1H NMR)。Mw≒18,000；Mw/Mn=1.85(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例 3

聚(對-1-乙氧乙氧羥苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)之合成

(1) 於 17.6g 對-第三丁氧苯乙烯於 50 ml 異丙醇之溶液內加入催化量之 2,2'-偶氮貳(甲基 2-甲基丙酸酯)於氮下於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（⁶¹）

80℃進行反應6小時。反應溶液經冷卻及倒入1,000ml甲醇溶液內引發結晶。生成的結晶經過濾出，以甲醇洗滌及真空脫水獲得16.7g聚(對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。Mw≐20,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 15.0g如上(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯)懸浮於異丙醇然後加入15 ml濃鹽酸，及混合物於70-80℃以攪拌反應4小時。反應溶液經冷卻及倒入1,000 ml水中結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得9.4g聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-羥苯乙烯單位／對-第三丁氧苯乙烯單位之莫耳比約94：6。(1H NMR)。Mw≐15,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 15.7g如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)及3.2g乙基乙烯基醚溶解於140 ml 1,4-二氧陸園於其中加入催化量之對-甲苯磺酸之吡啶鎘鹽於室溫攪拌反應24小時。反應溶液倒入3,000ml水中及結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得15.5g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-1-乙氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-第三丁氧苯乙烯單位之莫耳比約30：64：6。(1H NMR)。Mw≐18,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例 4

聚(對-1-甲氧-1-甲基乙氧羥苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)之合成

於15.7g根據如上(2)所得之聚(對-1-甲氧-1-甲基乙氧

五、發明說明(62)

苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)及3.2g 2-甲氧-1-丙烯於120ml 四氫呋喃之溶液內加入催化量之磷醯氯於室溫以攪拌反應16小時。反應溶液倒入5,000ml水及結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得14.3g聚(對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-1-甲氧-1-甲氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-第三丁氧苯乙烯單位之莫耳比約34：60：6($^1\text{H NMR}$)。Mw $\approx$ 17,800；Mw/Mn=1.90(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例 5

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-四氫呋喃基氧苯乙烯)之合成

(1) 使用32.4g對-乙醯氧苯乙烯作起始物料，根據製備例3(1)進行聚合反應及後處理獲得30.0g聚(對-乙醯氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。Mw $\approx$ 15,000；(GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 於16.2g如上(1)所得聚(對-乙醯氧苯乙烯)之1,4-二氧陸園溶液內加入25 ml濃鹽酸及混合物迴流攪拌4小時。反應溶液經冷卻及倒入後，1,000 ml水中引發結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得11.4g聚(對-羥苯乙烯)呈白色粉末。Mw $\approx$ 12,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 於10.8g(2)所得聚(對-羥苯乙烯)於72ml 1,4-二氧陸園之溶液內加入1,2g 2,3-二氫呋喃及0.05g對-甲苯磺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(63)

之吡啶鹽，而於25-30°C進行反應15小時。反應溶液倒入1,000 ml水中及結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得10.0g聚(對-羥苯乙烯／對-四氫吡喃基氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物之對-羥苯乙烯單位／對-四氫吡喃基氧苯乙烯單位之莫耳比約95：5(¹H NMR)。Mw≐13,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(4) 使用9.5g根據如上(3)所得聚(對-羥苯乙烯／對-四氫吡喃基氧苯乙烯)及2.7g乙基乙基醚根據製備例3(3)進行反應及後處理，生成的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得9.9g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-四氫吡喃基氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-1-乙氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-四氫吡喃基氧苯乙烯單位之莫耳比約35：60：5(¹H NMR)。Mw≐16,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例6

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧羰基氧苯乙烯)之合成

(1) 35.3g根據製備例3(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯)懸浮於異丙醇，然後加入50 ml濃鹽酸及混合物迴流攪拌4小時。反應溶液經冷卻及倒入3,000 ml水中結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得22.1g聚(對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。Mw≐14,500(GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 於16.2g如上(1)所得之聚(對-羥苯乙烯)於60ml乙

五、發明說明 (64)

酸乙酯之溶液內加入3.0g二-第三丁基二碳酸酯及2.7g三乙胺於室溫反應4小時。反應結束時，於減壓下蒸餾去除乙酸乙酯及殘餘物溶解於80 ml丙酮，並倒入1,000 ml水中引發結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得12.0g聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁氧羰基氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。對-羥苯乙烯單位／對-第三丁氧羰基氧苯乙烯單位之莫耳比約94：6($^1\text{H NMR}$)。Mw $\approx$ 16,500(GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 使用11.4g根據如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁氧羰基氧苯乙烯)及2.5g乙基乙烯基醚，遵照製備例1(3)之程序進行反應及後處理獲得6.7g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧羰基氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-1-乙氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-第三丁氧羰基氧苯乙烯單位之莫耳比約30：64：6($^1\text{H NMR}$)。Mw $\approx$ 20,000；Mw/Mn=1.90(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例 7

聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁基乙氧基苯氧乙酸酯)之合成

(1) 16.2g根據製備例6(1)所得聚(對-羥苯烯)，2.7g第三丁基一氯乙酸酯及2.5g無水碳酸鉀懸浮於200ml丙酮及迴流攪拌2小時。冷卻後，過濾出不溶物及濾液倒入3,000ml水中及結晶。生成的結晶經過濾出，以水水洗滌及真空脫水獲得15.8g聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁基乙氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（⁶⁵）

苯氧乙酸酯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-羥苯乙烯單位／對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯單位之莫耳比約93：

7(¹H NMR)。Mw≒16,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 使用13.2g根據如上(1)所得聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯)及2.0g甲基乙烯基醚進行製備例1(3)之程序獲得10.6g聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯)呈白色粉狀結晶。所得聚合物內對-1-甲氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯單位之莫耳比約33：60：7(¹H NMR)。Mw≒19,500；Mw/Mn=1.88(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例8

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

使用8g根據製備例6(1)所得聚(對-羥苯乙烯)及2.4g乙基乙烯基醚根據製備例1(3)進行反應及後處理，獲得9.2g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈淡褐色粉狀結晶。聚合物內對-1-乙氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約38：62(¹H NMR)。Mw≒18,500；Mw/Mn=1.88(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例9

聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

使用8g根據製備例6(1)所得聚(對-羥苯乙烯)及2.2g甲基乙烯基醚根據製備例1(3)進行反應及後處理，獲得8.6g聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈淡褐色粉

五、發明說明(66)

狀結晶。聚合物內對-1-甲氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約4：6(1H NMR)。Mw≒18,000；w/Mn=1.89(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例10

聚(對-四氫哌喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

(1) 於17.6g對-第三丁氧苯乙烯於甲苯之溶液內加入催化量之2,2'-偶氮貳異丁腈於氮流下於80℃進行聚合反應6小時。反應溶液經冷卻及倒入1,000ml甲醇引發結晶。沈澱的結晶經濾出，以甲醇洗滌及真空脫水獲得16.8g聚(對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。Mw≒1,000(GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 於15.0g 如上(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯)之1,4-二氧陸園溶液內加入10 ml濃鹽酸及混合物迴流攪拌4小時。反應溶液倒入1,000 ml水及結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得9.7g聚(對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。Mw≒7,500(GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 於9.0g 如上(2)所得之聚(對-羥苯乙烯)於100ml1,2-二甲氧乙烷之溶液內加入12.6g 2,3-二氫哌喃及0.5ml硫酸於30-40℃攪拌反應15小時。反應溶液於減壓下濃縮及殘餘物以碳酸鈉中和，及倒入1,000 ml水中引發結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得11.0g聚(對-四氫哌喃基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-四氫哌喃基氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約3：7(1H NMR)。Mw≒10,000；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (67)

$M_w/M_n=1.60$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例11

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

使用18.0g如上製備例10(2)所得聚(對-羥苯乙烯)，
10.6g二-第三丁基二碳酸酯及18.0g三乙胺，遵照製備例6
(2)之程序獲得18.2g聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥
苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-第三丁氧羰基氧苯
乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約3：7(^1H NMR)。

$M_w \approx 10,000$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例12

聚(對-第三丁氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

於15.0g根據製備例10(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯)
之1,4-二氧陸園溶液內加入10 ml濃鹽酸於80-85°C攪拌反
應3小時。反應溶液經冷卻及倒入水中引發結晶。沈澱的
結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得9.8g聚(對-第三丁
氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-第
三丁氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約3：7(^1H
NMR)。 $M_w \approx 8,500$ ； $M_w/M_n=1.65$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例13

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

(1) 使用17.6g對-第三丁氧苯乙烯，根據製備例10(1)
進行聚合及處理反應溶液獲得12.5g聚(對-第三丁氧苯乙烯)
呈白色粉狀結晶。 $M_w \approx 3,500$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 使用12.0g如上(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯)，遵

五、發明說明 (68)

照製備例10(2)之程序獲得8.2g聚(對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。 $M_w \approx 3,000$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 使用8.0g如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯)，遵照製備例6(2)之程序進行反應及後處理，獲得7.6g聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈淡褐色粉狀結晶。聚合物內對-第三丁氧羰基氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約3：7(^1H NMR)。 $M_w \approx 4,000$ ； $M_w/M_n=1.60$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例14

聚(對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯／對-羥苯乙烯)之合成

4.0g製備例10(2)所得聚(對-羥苯乙烯)，2.5g第三丁基一氯乙酸酯及2.5g無水碳酸鉀懸浮於35ml丙酮及迴流攪拌2小時。冷卻後過濾出不溶物及濾液倒入1,000 ml水中引發結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得5.2g聚(對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-第三丁基苯氧乙酸酯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約35：65(^1H NMR)。 $M_w \approx 11,000$ ； $M_w/M_n=1.65$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例15

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／反丁烯二腈)之合成

(1) 33.4g (0.19 mol)對-第三丁氧苯乙烯及0.8g(0.01 mol)反丁烯二腈於甲苯於催化量之2,2'-偶氮貳(甲基2-甲基丙酸酯)存在下於90℃氮流下聚合2小時。反應溶液倒入甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（69）

醇引發結晶。沈澱的結晶經過濾出，洗滌及脫水獲得23.5g聚(對-第三丁氧苯乙烯／反丁烯二腈)呈白色結晶。 $M_w \approx 24,500$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 使用20.0g 如上(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯／反丁烯二腈)，遵照製備例1(2)之程序進行反應及後處理，獲得10.9g聚(對-羥苯乙烯／反丁烯二腈)呈白色粉狀結晶。 $M_w \approx 16,500$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 使用9.0g 如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯／反丁烯二腈)及2.8g 乙基乙烯基醚，遵照製備例1(3)之程序進行反應及後處理，獲得8.3g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／反丁烯二腈)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-1-乙氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約3：7(^1H NMR)。 $M_w \approx 20,000$ ； $M_w/M_n = 1.85$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例16

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

(1) 使用15.9g 聚(對-第三丁氧苯乙烯)[$M_w \approx 20,000$ ； $M_w/M_n = 1.2$ (GPC以聚苯乙烯校準)；日本蘇打公司生產]，遵照製備例6(1)之程序進行反應及後處理，獲得10.5g聚(對-羥苯乙烯)之白色粉狀結晶。 $M_w \approx 4,000$ (GPC方法聚苯乙烯校準)。

(2) 使用8.0g 如上(1)所得均勻分散之聚(對-羥苯乙烯)及2.4g 乙基乙烯基醚，以前述製備例1(3)之相同方法進行反應及後處理，獲得9.0g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-1-乙氧乙氧苯乙烯

五、發明說明(70)

單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約35：65。 $M_w \approx 17,500$ ； $M_w/M_n = 1.15$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例17

聚(對-異丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

使用18.0g 聚(對-羥苯乙烯)[$M_w \approx 10,000$ ； $M_w/M_n = 1.1$ (GPC以聚苯乙烯校準)；日本蘇打公司生產]，10.6g二碳酸二異丁酯(由氯碳酸異丁酯與碳酸鉀合成)，遵照製備例6(2)之程序進行反應及後處理，獲得16.5g聚(對-異丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之淡褐色粉狀結晶。聚合物內對-異丁氧羰基氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約28：72(^1H NMR)。 $M_w \approx 13,000$ ； $M_w/M_n = 1.05$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例18

聚(對-乙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

(1) 於17.6g對-第三丁氧苯乙烯之甲苯溶液內加入催化量之2,2'-偶氮貳(2,4-二甲基戊腓)於氮流下於70℃進行聚合反應6小時。反應溶液根據製備例10(1)處理獲得16.5g聚(對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。 $M_w \approx 9,500$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 使用15.0g 根據如上(1)所得之聚(對-第三丁氧苯乙烯)，進行製備例10(2)之程序獲得9.0g聚(對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。 $M_w \approx 7,000$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 使用9.0g 根據如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯)及4.0g 焦碳酸二乙酯，遵照製備例6(2)之程序獲得9.0g聚(對-乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (71)

氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。對-乙氧羰基氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約3：7(^1H NMR)。Mw $\approx$ 9,000；Mw/Mn=1.60(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例19

聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

使用12.0g 製備例18(2)所得聚(對-羥苯乙烯)及4.5g氯碳酸異丙酯，進行製備例6(2)之程序獲得11.7g聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-異丙氧羰基氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約3：7(^1H NMR)。Mw $\approx$ 9,000；Mw/Mn=1.64(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例20

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

使用18.0g 製備例6(1)所得聚(對-羥苯乙烯)及10.6g二碳酸二第三丁酯，進行製備例6(2)之程序獲得18.0g聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-第三丁氧羰基氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約28：72(^1H NMR)。Mw $\approx$ 19,000；Mw/Mn=1.85(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例21

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)之合成

使用16.0g 製備例10(2)所得之聚(對-羥苯乙烯)及4.5g乙氧基乙基醚，進行製備例1(3)之程序獲得15.5g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)。聚合物內對-1-乙氧乙氧

五、發明說明 (72)

苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約38：62。 $M_w \approx 9,500$ ； $M_w/M_n=1.65$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例22

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)之合成

(1) 使用48.6g (0.3 mol)對-乙醯氧苯乙烯，17.6g(0.1 mol)對-第三丁氧苯乙烯及催化量之2,2'-偶氮貳(2-甲基異戊腓)，遵照製備例3(1)之程序進行反應及後處理，獲得59.7g聚(對-第三丁氧苯乙烯／對-乙醯氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物內對-乙醯氧苯乙烯單位／對-第三丁氧苯乙烯單位之莫耳比約3：1(^1H NMR)。 $M_w \approx 10,500$ ； $M_w/M_n=1.32$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(2) 46.3g 根據上如(1)所得聚(對-乙醯氧苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)及100ml 16%氫氧化四甲銨水溶液之混合物於300 ml異丙醇迴流攪拌4小時。反應溶液以乙酸中和及減壓濃縮，殘餘物溶解於150 ml丙酮及倒入5,000ml水引發結晶。沈澱的結晶經過濾出，以水洗滌及真空脫水獲得33.8g聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)。聚合物中對-羥苯乙烯單位／對-第三丁氧苯乙烯單位之莫耳比約3：1(^1H NMR)。 $M_w \approx 8,540$ ； $M_w/M_n=1.30$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

(3) 使用26.8g如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯／對-第三丁氧苯乙烯)及1.5g乙基乙烯基醚，根據製備例1(3)進行反應及後處理，獲得25.0g聚(對-1-乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (73)

／對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-1-乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-第三丁氧苯乙烯單位之莫耳比約10:65:25。 $M_w \approx 9,200$; $M_w/M_n=1.30$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例23

對-甲酚／間-甲酚／甲醛縮聚物($M_w=800$)之合成

於60.0g(0.55 mol)對-甲酚，60.0g(0.55 mol)間-甲酚及2.4g草酸二水合物之混合液中於100°C以攪拌逐滴添加33.7g(0.42 mol) 37% 甲醛溶液，及混合物於100±5°C以攪拌反應4小時。反應結束後，2,000 ml水倒入反應溶液內引發沈澱。藉傾析去除上清液後，沈澱溶解於120ml丙酮及1200ml水倒入溶液內引發沈澱。傾析上清液後，溶液於減壓下蒸發至乾獲得74.5g殘餘對-甲酚／間-甲酚／甲醛縮聚物呈淡黃色蠟狀結晶。 $M_w \approx 880$; $M_w/M_n=2.07$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例24

對-甲酚／間-甲酚／甲醛縮聚物($M_w=1,500$)之合成

使用60.0g(0.55 mol)對-甲酚，60.0g(0.55 mol)間-甲酚及45.0g(0.55mol)37% 甲醛溶液，根據製備例23之程序進行反應及後處理獲得90.4g對-甲酚／間-甲酚／甲醛縮聚物呈淡黃色蠟狀結晶。 $M_w \approx 1,580$; $M_w/M_n=2.49$ (GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例25

對-甲酚／間-甲酚／甲醛縮聚物($M_w=6,000$)之合成

五、發明說明(74)

使用 30.0g(0.28 mol)對-甲酚，30.0g(0.28 mol)間-甲酚及 40.5g(0.50mol)37% 甲醛溶液，根據製備例 23 之程序進行反應及後處理獲得 38.4g 對-甲酚／間-甲酚／甲醛縮聚物呈淡黃色蠟狀結晶。 $M_w \approx 6,600$ ； $M_w/M_n = 6.82$ (GPC 以聚苯乙烯校準)。

製備例 26

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-異丙氧羰基氧苯乙烯)之合成

(1) 於 17.6g 對-第三丁氧苯乙烯之甲苯溶液內加入催化量之 2,2'-偶氮貳(2,4-二甲基異戊腓)俾於 70°C 於氮流下進行聚合反應 6 小時。反應產物根據製備例 10(1)處理，獲得 16.5g 聚(對-第三丁氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。 $M_w \approx 9,500$ (GPC 以聚苯乙烯校準)。

(2) 使用 15.0g 根據如上(1)所得聚(對-第三丁氧苯乙烯)，進行製備例 10(2)之程序進行反應及後處理獲得 9.0g 聚(對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。 $M_w \approx 7,000$ (GPC 以聚苯乙烯校準)。

(3) 使用 12.0g 如上(2)所得聚(對-羥苯乙烯)及 3.0g 異丙基氯碳酸酯，根據製備例 6(2)進行反應及後處理，獲得 11.7g 聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-異丙氧羰基氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位之莫耳比約 2：8(^1H NMR)。 $M_w \approx 8,000$ ； $M_w/M_n = 1.60$ (GPC 以聚苯乙烯校準)。

(4) 使用 10.0g 如上(3)所得聚(對-異丙氧羰基氧苯乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (75)

烯／對-羥苯乙烯)及0.8g乙基乙烯基醚，根據製備例1(3)進行反應及後處理，獲得8.9g聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／對-異丙氧羰基氧苯乙烯)呈白色粉狀結晶。聚合物中對-1-乙氧乙氧苯乙烯單位／對-羥苯乙烯單位／對-異丙氧羰基氧苯乙烯單位之莫耳比約10：70：20(^1H NMR)。Mw $\approx$ 8,300；Mw/Mn=1.60(GPC以聚苯乙烯校準)。

製備例27

對-甲酚／1,4-二羥甲基苯縮聚物之合成

38.4g(0.36 mol)對-甲酚，及35.0g(0.25 mol)二甲苯- α ， α' -二醇加熱溶解，然後於90-100 $^{\circ}\text{C}$ 加入0.15g甲烷磺酸及混合物於同溫攪拌2小時。冷卻後，倒入100ml丙酮並溶解於反應溶液然後溶液倒入2,000 ml水，攪拌後任其放置，隨後傾析去除上清液及殘餘物溶解於100 ml丙酮，倒入2,000 ml水中及攪拌。溶液任其放置，傾析去除上清液及殘餘物於減壓下蒸發至乾，獲得65.0對-甲酚／1,4-二羥甲基苯縮聚物呈淡黃色粉狀結晶。Mw $\approx$ 6,700；Mw/Mn=3.50(GPC以聚苯乙烯校準)。

實例 1

製備具有如下組成之光阻材料：

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／	
對-羥苯乙烯／對-第三丁氧	
苯乙烯)[Mw=18,000；	
Mw/Mn=1.90；製備例3之聚合物]	4.5 g
聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯	

五、發明說明(76)

／對-羥苯乙烯) Mw=10,000；

Mw/Mn=1.65；製備例11聚合物] 1.5 g

貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷 0.2 g

貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g

丙二醇一甲醚乙酸酯 22.7 g

用前述光阻形成圖樣之方法參照第1圖說明。

前述阻體材料3紡塗於氮化鈦基質2上(經由進行CVD或噴鍍於鋁底座1上獲得)，及於90℃熱板上烘烤90秒形成1.0 μ m厚度阻體薄膜(第1A圖)。阻體薄膜選擇性通過光罩5(第1B圖)曝光於氟化氬激光雷射(NA=0.55)光束4具有波長248.4 nm，於100℃熱板上後烘烤90秒然後以鹼性顯影劑(2.38%氫氧化四甲銨溶液)顯影60秒，因而溶解去除阻體材料之曝光部分形成正圖樣3a(第1C圖)。所得正圖樣為矩形且具有0.2445 L/S解析度。曝光劑量為28mJ/cm²。

欲測定本發明之阻體材料之熱阻，所得阻體樣於曝光、後烘烤及顯影後於130℃熱板上烘烤150秒。所得圖樣為矩形且可獲得0.24 μ m L/S解析度，指示阻體膜高度耐熱。

於曝光至加熱處理(後烘烤)期間測量使用本發明之阻體材料形成的圖樣隨著時間之經過之尺寸變化。即使距離曝光4小時後，仍可獲得0.24 μ m L/S之解析度。

又如第2圖所示，使用本發明之阻體材料時，光罩直

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(77)

線性良好至 $0.25\mu\text{m}$ 。此外，當藉散焦曝光時，對直線／空間 $0.25\mu\text{m}$ 形狀並未劣化達 $0.7\mu\text{m}$ 。表示獲得足夠的焦點邊際。圖樣側壁光滑且未見浮渣。

當以前述方式使用本發明之阻體材料材料於二氧化矽基質上形成圖樣時，於曝光劑量 $18\text{mJ}/\text{cm}^2$ 可解析 $0.20\mu\text{m}$ L/S矩形圖樣。此外當藉散焦曝光時，對直線／空間 $0.25\mu\text{m}$ 未見形狀劣化達 $0.7\mu\text{m}$ 。如此表示獲得充分焦點邊際。

又當使用製備後於 23°C 儲存一個月之本發明之阻體材料以前述相同方式形成圖樣時，可於相同曝光劑量解析 $0.24\mu\text{m}$ L/S正圖樣，證實本發明之阻體材料之儲存安定性良好。

實例 2-33

製備下表 1-16所示組成物之光阻材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

註

訂

線

五、發明說明 (78)

表 1

實例 2	聚 (對-1-乙氧乙氧苯乙烯 / 對-煙 苯乙烯 / 對-甲基苯乙烯) [Mw = 18,000 ; Mw / Mn = 1.86 ; 製備 例 1 之聚合物]	4.8 g
	聚 (對-四氫呋喃基氧苯乙烯 / 對-煙 苯乙烯) [Mw = 10,000 ; Mw / Mn = 1.60 ; 製備例 10 之聚合物]	1.2 g
	貳 (1-甲基乙基磺醯基) 重氮甲烷	0.2 g
	苯磺醯基重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇-甲醚乙酸酯	22.7 g
實例 3	聚 (對-1-甲氧-1-甲基乙氧苯乙烯 / 對-煙苯乙烯 / 對-第三丁氧苯乙烯) [Mw = 17,800 ; Mw / Mn = 1.90 ; 製備例 4 之聚合物]	4.5 g
	聚 (對-第三丁氧羰基氧苯乙烯 / 對- 煙苯乙烯) [Mw = 10,000 ; Mw / Mn = 1.65 ; 製備例 11 之聚合物]	1.2 g
	貳 (1-甲基乙基磺醯基) 重氮甲烷	0.2 g
	苯甲醯基苯磺醯基重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇-甲醚乙酸酯	22.7 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明(79)

表 2

實例 4	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-煙 苯乙烯) [Mw=18,500; Mw/Mn =1.88; 製備例8之聚合物]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧苯乙烯/對-煙 苯乙烯) [Mw/Mn=1.65; 製備例 12之聚合物]	1.5 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷	0.2 g
	苯甲磺醯基重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇-甲醚乙酸酯	22.7 g
實例 5	聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯/對-煙 苯乙烯) [Mw=18,000; Mw/Mn =1.89; 製備例9之聚合物]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 煙苯乙烯) [Mw=10,000; Mw/ Mn=1.65]	1.5 g
	貳環己基磺醯基重氮甲烷	0.2 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇-甲醚乙酸酯	22.7 g
實例 6	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-煙 苯乙烯) [Mw=18,500; Mw/Mn =1.88]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 煙苯乙烯) [Mw=10,000; Mw/ Mn=1.65]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.2 g
	三苯銻三氟甲烷磺酸鹽	0.1 g
	9-重氮-10-菲酮	0.1 g
	丙二醇-甲醚乙酸酯	22.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (80)

表 3

實例 7	聚 (對-1-乙氧乙氧苯乙烯 / 對-羥 苯乙烯 / 苯乙烯) [$M_w = 18,000$; $M_w / M_n = 1.85$; 製備例 2 之聚合 物]	4.8 g
	聚 (對-四氫呋喃基氧苯乙烯 / 對-羥 苯乙烯) [$M_w = 10,000$; M_w / M_n $= 1.60$]	1.2 g
	1-重氮-1-環己基磺醯基-3,3-二 甲基-2-丁酮	0.2 g
	貳 (對-氯苯磺醯基) 重氮甲烷	0.1 g
	乳酸乙酯	24.7 g
實例 8	聚 (對-1-乙氧乙氧苯乙烯 / 對-羥 苯乙烯 / 對-四氫呋喃基氧苯乙烯) [$M_w = 16,000$; $M_w / M_n = 1.78$; 製備例 5 之聚合物]	4.5 g
	聚 (對-第三丁氧苯乙烯 / 對-羥苯乙 烯) [$M_w = 8,500$; $M_w / M_n =$ 1.65]	1.5 g
	貳 (環己基磺醯基) 重氮甲烷	0.2 g
	貳 (1-甲基乙基磺醯基) 重氮甲烷	0.1 g
	3-甲氧丙酸甲酯	24.7 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(81)

表 4

實例 9	聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/反丁烯二腈) [Mw = 20,000; Mw/Mn = 1.85; 製備例 15之聚合物]	4.8 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw = 4,000; Mw/Mn = 1.60; 製備例13之聚合物]	1.2 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲 烷	0.2 g
	1-重氮-1-甲基磺醯基-4-苯基-丁 烷-2-酮	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	22.7 g
實例 10	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw = 18,500; Mw/Mn = 1.88]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw = 10,000; Mw/ Mn = 1.65]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.2 g
	貳(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.7 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (82)

表 5

實例 11	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧羰基氧苯乙烯) [$M_w = 20,000$; $M_w / M_n = 1.90$; 製備例6之聚合物]	4.8 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [$M_w = 10,000$; $M_w /$ $M_n = 1.65$]	1.2 g
	貳(環己基磺鹽基)重氮甲烷	0.2 g
	貳苯磺鹽基重氮甲烷	0.1 g
	9-(2-甲氧乙氧)甲基萘	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	14.2 g
實例 12	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸 酯) [$M_w = 19,500$; $M_w / M_n =$ 1.88; 製備例7之聚合物]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧苯乙烯/對-羥苯乙 烯) [$M_w = 8,500$; $M_w / M_n =$ 1.65]	1.5 g
	1-乙鹽基-1-(1-甲基乙基磺鹽基) 重氮甲烷	0.2 g
	貳(對-甲苯磺鹽基)重氮甲烷	0.1 g
	9-重氮-10-菲酮	0.1 g
	乳酸乙酯	24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(83)

表 6

實例 13	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw=18,500; Mw/Mn =1.88]	4.5 g
	聚(對-第三丁基烯基苯氧乙酸酯/ 對-羥苯乙烯) [Mw=11,000; Mw /Mn=1.65; 製備例14之聚合物]	1.5 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺酰基)重氮甲烷	0.2 g
	對-甲苯基二苯鎂三氯甲烷磺酸鹽	0.1 g
	9-(2-甲氧乙氧)甲基萘	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	22.6 g
實例 14	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw=18,500; Mw/Mn =1.88]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw=10,000; Mw/ Mn=1.65; 製備例11聚合物]	1.2 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw=4,000; Mw/ Mn=1.60; 製備例13之聚合物]	0.3 g
	貳(環己基磺酰基)重氮甲烷	0.2 g
	貳(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲 烷	0.1 g
	9-(2-甲氧乙氧)甲基萘	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	22.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (84)

表 7

實例 15	聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 18,000$; M_w / M_n - 1.89]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [$M_w = 10,000$; M_w / $M_n = 1.65$]	1.0 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [$M_w = 40,000$; M_w / $M_n = 1.60$]	0.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.2 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	1,2,3-叁(鄰-苯醯二疊氮-4-磺 醯基氧丙烷)	0.5 g
	柳酸	0.2 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.5 g
實例 16	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 17,500$; M_w / M_n = 1.15 ; 製備例16之聚合物]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [$M_w = 10,000$; $M_w /$ $M_n = 1.65$]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	貳 (2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲 烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (85)

表 8

實例 17	聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw = 18,000; Mw / Mn = 1.89]	4.5 g
	聚(對-異丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw = 18,000; Mw / Mn = 1.05; 製備例 17 之聚合物]	1.5 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲 烷	0.3 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	9-重氮-10-菲酮	0.2 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.4 g
實例 18	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw = 18,500; Mw / Mn = 1.88]	4.5 g
	聚(對-異丁氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw = 13,000; Mw / Mn = 1.05]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	貳-(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲 烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (86)

表 9

實例 19	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw=18,500; Mw/Mn =1.88]	4.5 g
	聚(對-乙氧羰基氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw=9,000; Mw/Mn =1.60; 製備例18之聚合物]	1.5 g
	對-甲酚/間-甲酚/甲醛縮聚物 [Mw=1,580; Mw/Mn=2.49; 製備例24之縮聚物]	0.6 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	鄰-乙醯基苯甲酸	0.1 g
	含氟非離子界面活性劑[商品]	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	23.0 g
實例 20	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw=18,500; Mw/Mn =1.88]	4.5 g
	聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw=9,000; Mw/Mn =1.64; 製備例19之聚合物]	1.5 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮 甲烷	0.3 g
	貳-(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲 烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(87)

表10

實例21	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧苯乙烯) [Mw =18,000; Mw/Mn=1.90]	4.5 g
	聚(對-乙氧羰基氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw=9,000; Mw/Mn =1.60]	1.5 g
	對-甲酚/間-甲酚/甲醛縮聚物 [Mw =880; Mw/Mn=2.07; 製備 例23之縮聚物]	0.6 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	2,2',4,4'-四(鄰-萘醯-二疊氮磺 醯基氧)二苯甲酮	0.2 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.2 g
實例22	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯/對-第三丁氧羰基氧苯乙 烯) [Mw=20,000; Mw/Mn= 1.90]	4.5 g
	聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw=9,000; Mw/ Mn=1.64]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	9-重氮芴	0.4 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.2 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (88)

表 11

實例 23、	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 18,000$; M_w / M_n = 1.89]	5.0 g
	對-甲酚/間-甲酚/甲醛縮聚物 [$M_w = 6,600$; $M_w / M_n = 6.28$; 製備例 25 之縮聚物]	1.0 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	貳(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	含氟非離子界面活性劑[商品]	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g
實例 24	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 17,500$; M_w / M_n = 1.15]	5.5 g
	對-甲酚/間-甲酚/甲醛縮聚物 [$M_w = 1,580$; $M_w / M_n = 2.49$]	0.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	柳酸	0.1 g
	聚氧伸乙基月桂基醚[商品]	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	23.5 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (89)

表 12

實例 25	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw = 17,500; Mw / Mn = 1.15]	5.5 g
	對-甲酚/1,4-二羥甲基苯縮聚物 [Mw = 6,700; Mw / Mn = 3.50; 製備例 27 之縮聚物]	0.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	抗壞血酸	0.1 g
	含氟非離子界面活性劑[商品]	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	23.5 g
實例 26	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧苯乙烯) [Mw = 18,000; Mw / Mn = 1.90]	4.5 g
	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧苯乙烯) [Mw = 9,200; Mw / Mn = 1.30; 製備 例 22 之聚合物]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	三苯鎂三氟甲烷磺酸鹽	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(90)

表 13

實例 27	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/苯乙烯) [Mw=18,000; Mw/Mn=1.85; 製備例2之聚合 物]	4.8 g
	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯/對-異丙氧羰基氧苯乙烯) [Mw=8,300; Mw/Mn=1.60; 製備例23之聚合物]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	三苯鎂三氟甲烷磺酸鹽	0.1 g
	柳酸	0.1 g
	含氟非離子界面活性劑[商品]	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.4 g
實例 28	聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [Mw=18,000; Mw/Mn =1.89; 製備例9之聚合物]	4.5 g
	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯/對-第三丁氧苯乙烯) [Mw=9,200; Mw/Mn=1.30; 製備例22之聚合物]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	N,N-二甲基乙醯胺	0.3 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.3 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(91)

表 14

實例 29	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧羰基氧苯乙烯) [$M_w = 20,000$; $M_w/M_n = 1.90$; 製備例6之聚合物]	4.8 g
	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯/對-異丙氧羰基氧苯乙烯) [$M_w = 8,300$; $M_w/M_n = 1.60$; 製備例23之聚合物]	1.5 g
	對-甲酚/間-甲酚/甲醛縮聚物 [$M_w = 880$; $M_w/M_n = 2.07$; 製 備例19之縮聚物]	0.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	三苯鎂三氯甲烷磺酸鹽	0.1 g
	糖精	0.1 g
	含氟非離子界面活性劑[商品]	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.0 g
實例 30	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 18,500$; M_w/M_n $= 1.88$]	4.5 g
	聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [$M_w = 9,000$; M_w/M_n $= 1.64$; 製備例19之聚合物]	1.5 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮 甲烷	0.3 g
	貳 (2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲 烷	0.1 g
	柳酸	0.1 g
	聚氧伸乙基乙基醚[商品]	0.2 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (92)

表 15

實例 31	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧羰基氧苯乙烯) [Mw = 20,000; Mw/Mn = 1.90]	4.5 g
	聚(對-異丙氧羰基氧苯乙烯/對- 羥苯乙烯) [Mw = 9,000; Mw/ Mn = 1.64]	1.5 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	2,6-二正丁烷磺醯氧苯乙酮	0.1 g
	9-重氮芴	0.4 g
	聚丙二醇	0.2 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.0 g
實例 32	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧苯乙烯) [Mw = 18,000; Mw/Mn = 1.90; 製備 例3之聚合物]	4.8 g
	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧苯乙烯) [Mw = 9,200; Mw/Mn = 1.30; 製備例 22之聚合物]	1.2 g
	貳(環己基磺醯基)重氮甲烷	0.3 g
	1,2,3-叁-全氟辛烷磺醯氧苯 柳酸	0.1 g
		0.2 g
	2,2',4,4'-四羥二苯甲酮	0.2 g
	聚乙二醇	0.2 g
	N,N-二甲基乙醯胺	3.5 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	20.0 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(93)

表 16

實例 33	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 18,500$; M_w / M_n - 1.88]	4.6 g
	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-異丙氧羰基氧苯乙烯) [$M_w = 8,300$; $M_w / M_n = 1.60$; 製 備例 26 之聚合物]	1.4 g
	α, α, α' -叁-(4-羥苯基)-1- 乙基-4-異丙基苯 [商品]	0.2 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺酰基)重氮 甲烷	0.3 g
	2,6-二-三氟甲烷磺酰氧苯乙酮	0.1 g
	聚氧伸乙基月桂基醚	0.2 g
	N,N-二甲基乙酰胺	3.5 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	20.0 g

使用前述組成物之阻體材料根據實例 1 之程序形成圖樣。此等阻體材料於氮化鈦基質上的評估結果示於表 17 及 18，而於二氧化矽基質上的評估結果示於表 19 及 20。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (94)

表 17

實例	曝光劑量 (mJ/cm ²)	由曝光至加熱處理時間及解析度			光罩直線性
		曝光後即刻	30分鐘	4小時	
2	38	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
3	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
4	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
5	25	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
6	26	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
7	33	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
8	35	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
9	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
10	25	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
11	33	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
12	30	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
13	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
14	25	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
15	25	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (95)

表 18

實例	曝光劑量 (mJ/cm ²)	由曝光至加熱處理時間及解析度			光罩直線性
		曝光後即刻	30分鐘	4小時	
16	26	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
17	35	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
18	26	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
19	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
20	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
21	34	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
22	34	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
23	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
24	34	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
25	30	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
26	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
27	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
28	26	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
29	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
30	28	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
31	34	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
32	30	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好
33	30	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	0.24 μm L/S	良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(96)

表 19

實例	曝光劑量 (mJ/cm ²)	解析度(氧化矽： 1 μm 厚度)	阻體薄膜 熱阻	儲存 安定性
2	20	0.22 μm L/S	良好	良好
3	18	0.22 μm L/S	良好	良好
4	18	0.22 μm L/S	良好	良好
5	16	0.22 μm L/S	良好	良好
6	16	0.22 μm L/S	良好	良好
7	20	0.22 μm L/S	良好	良好
8	22	0.22 μm L/S	良好	良好
9	18	0.22 μm L/S	良好	良好
10	16	0.22 μm L/S	良好	良好
11	20	0.22 μm L/S	良好	良好
12	20	0.22 μm L/S	良好	良好
13	18	0.22 μm L/S	良好	良好
14	16	0.22 μm L/S	良好	良好
15	16	0.22 μm L/S	良好	良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(97)

表 20

實例	曝光劑量 (mJ/cm ²)	解析度(二氧化 矽: 1 μm 厚度)	阻體薄膜 熱阻	儲存 安定 性
16	16	0.20 μm L/S	良好	良好
17	22	0.20 μm L/S	良好	良好
18	16	0.20 μm L/S	良好	良好
19	18	0.18 μm L/S	良好	良好
20	18	0.18 μm L/S	良好	良好
21	22	0.18 μm L/S	良好	良好
22	22	0.22 μm L/S	良好	良好
23	18	0.18 μm L/S	良好	良好
24	22	0.20 μm L/S	良好	良好
25	22	0.20 μm L/S	良好	良好
26	18	0.20 μm L/S	良好	良好
27	26	0.20 μm L/S	良好	良好
28	25	0.18 μm L/S	良好	良好
29	26	0.20 μm L/S	良好	良好
30	18	0.18 μm L/S	良好	良好
31	22	0.22 μm L/S	良好	良好
32	22	0.18 μm L/S	良好	良好
33	22	0.18 μm L/S	良好	良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (98)

由表17-20所示結果顯然易知，於實例2至33形成如同實例1之正型圖樣，即使於氮化鈦基質上由曝光至加熱處理（後烘烤）4小時後，仍如同實例1解析0.2445 L/S毫無問題。又獲得焦點邊際 ± 0.713 或以上對0.3045 L/S。又實例2-23中任一種阻體材料於二氧化矽及其它基質上顯示良好解析度且無基質相關性。此外，全部實例2-33之阻體材料皆顯示好儲存安定性。

比較實例10及實例19-21發現於式[2]聚合物之例，經由使用含乙氧羰基或異丙氧羰基氧基之聚合物（難以去除）比較使用含第三丁氧羰基氧基之聚合物（考慮容易藉酸之作用去除）可於二氧化矽基質上獲得概略更佳解析度。如此符合式[2]聚合物大體未參與化學放大反應。

比較例 1

製備具有如下組成之阻體材料：

聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯／對-羥苯

乙烯)[Mw=10,000；Mw/Mn=1.65；製備例

11 聚合物]	6.0 g
---------	-------

貳環己基磺醯基重氮甲烷	0.2 g
-------------	-------

貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
----------------	-------

丙二醇一甲醚乙酸酯	22.7 g
-----------	--------

使用如上組成之阻體材料，以實例1之相同方式形成圖樣。即使於80 mJ/cm²之曝光劑量也無法解析0.30 μ m L/S圖樣。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(99)

比較例 2-21

供比較用，製備下表21-27顯示之組成物之光阻材料。

表 21

比較例 2	聚(對-四氫呋喃基氧苯乙烯/對-羥苯 乙烯) [$M_w = 10,000$; $M_w / M_n =$ 1.60 ; 製備例10之聚合物] 貳(1-甲基乙基磺醯基)重氮甲烷 貳苯磺醯基重氮甲烷 丙二醇一甲醚乙酸酯	6.0 g 0.2 g 0.1 g 22.7 g
比較例 3	聚(對-第三丁氧苯乙烯/對-羥苯 乙烯) [$M_w = 8,500$; $M_w / M_n =$ 1.65 ; 製備例12之聚合物] 貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷 苯甲磺醯基環己基磺醯基重氮甲烷 丙二醇一甲醚乙酸酯	6.0 g 0.2 g 0.1 g 22.7 g
比較例 4	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧羥基氧苯乙烯) [$M_w = 20,000$; $M_w / M_n = 1.90$; 製備例6之聚合物] 貳環己基磺醯基重氮甲烷 貳苯磺醯基重氮甲烷 丙二醇一甲醚乙酸酯	6.0 g 0.2 g 0.1 g 22.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (100)

表 22

比較例 5	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥苯 乙烯) [Mw=18,500; Mw/Mn= 1.88; 製備例8之聚合物] 6.0 g 貳環己基磺醯基重氮甲烷 0.2 g 貳(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 22.7 g
比較例 6	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥苯 乙烯/苯乙烯) [Mw=18,000; Mw /Mn=1.85; 製備例2之聚合物] 6.0 g 二苯鎂六氟磷酸鹽[商品] 0.3 g 二乙二醇二甲醚 22.7 g
比較例 7	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-甲基苯乙烯) [Mw= 18,000; Mw/Mn=1.86; 製備例 1之聚合物] 6.0 g 三苯鎂三氟甲烷磺酸鹽 0.3 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 22.7 g
比較例 8	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/苯乙烯) [Mw=18,000; Mw/Mn=1.85; 製備例2之聚合 物] 6.0 g 1-重氮-1-環己基磺醯基-3,3-二 甲基-2-丁酮 0.2 g 貳(對-氯苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 22.7 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (101)

表 23

比較例 9	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥苯 乙烯) [Mw = 18,500; Mw / Mn = 1.88; 製備例8之聚合物] 6.0 g 叁(三氯甲基)-均-三吡 1.1 g 三乙醇胺 0.1 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 22.8 g
比較例 10	聚(對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸酯/ 對-羥苯乙烯) [Mw = 11,000; Mw / Mn = 1.65; 製備例14之聚合物] 6.0 g 貳環己基磺醯基重氮甲烷 0.2 g 貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g 甲基 3-甲氧丙酸酯 24.7 g
比較例 11	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁氧苯乙烯) [Mw = 18,000; Mw / Mn = 1.90; 製備例 3之聚合物] 6.0 g 貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷 0.2 g 貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 22.7 g
比較例 12	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-甲基苯乙烯) [Mw = 18,000; Mw / Mn = 1.86; 製備例 1之聚合物] 6.0 g 貳(1-甲基乙基磺醯基)重氮甲烷 0.2 g 貳苯磺醯基重氮甲烷 0.1 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 22.7 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (102)

表 24

比較例 13	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/反丁烯二腈) [$M_w = 20,000$; $M_w / M_n = 1.85$; 製備例15之聚合 物]	6.0 g
	貳(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷	0.2 g
	1-重氮-1-甲基磺醯基-4-苯基丁 烷-2-酮	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	22.7 g
比較例 14	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-四氫呋喃基氧苯乙烯) [$M_w = 16,000$; $M_w / M_n = 1.78$; 製備例5之聚合物]	6.0 g
	貳環己基磺醯基重氮甲烷	0.2 g
	貳(1-甲基乙基磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	14.7 g
比較例 15	聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 18,000$; $M_w / M_n =$ 1.89 ; 製備例9之聚合物]	6.0 g
	貳環己基磺醯基重氮甲烷	0.2 g
	貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	22.7 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (103)

表 25

比較例 16	聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯/對-第三丁基乙烯基苯氧乙酸 酯烯腈) [$M_w = 19,500$; M_w / M_n $= 1.88$; 製備例7之聚合物] 6.0 g 1-乙醯基-1-(1-甲基乙基磺醯基)- 重氮甲烷 0.2 g 貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g 乳酸乙酯 24.7 g
比較例 17	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 4,000$; $M_w / M_n =$ 1.60 ; 製備例13之聚合物] 6.0 g 貳環己基磺醯基重氮甲烷 0.2 g 貳(2,4-二甲苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 22.7 g
比較例 18	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 18,500$; $M_w / M_n =$ 1.88 ; 製備例8之聚合物] 4.5 g 聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 19,000$; $M_w / M_n =$ 1.85 ; 製備例20之聚合物] 1.5 g 貳環己基磺醯基重氮甲烷 0.3 g 貳(2,4-二甲苯磺醯基)重氮甲烷 0.1 g 丙二醇一甲醚乙酸酯 24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (104)

表 26

比較例 19	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 9,500$; $M_w / M_n =$ 1.65; 製備例21之聚合物]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 19,000$; $M_w / M_n =$ 1.85; 製備例20之聚合物]	1.5 g
	貳環己基磺醯基重氮甲烷	0.3 g
	貳(2,4-二甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g
比較例 20	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 9,500$; $M_w / M_n =$ 1.65; 製備例21之聚合物]	4.5 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 10,000$; $M_w / M_n =$ 1.65; 製備例11之聚合物]	1.5 g
	貳環己基磺醯基重氮甲烷	0.3 g
	貳(2,4-二甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

五、發明說明 (105)

表 27

比較例 21	聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 1,850$; $M_w / M_n =$ 1.88; 製備例8之聚合物]	2.0 g
	聚(對-第三丁氧羰基氧苯乙烯/對-羥 苯乙烯) [$M_w = 10,000$; $M_w / M_n =$ 1.65; 製備例11之聚合物]	4.0 g
	貳環己基磺醯基重氮甲烷	0.3 g
	貳(2,4-二甲苯磺醯基)重氮甲烷	0.1 g
	丙二醇一甲醚乙酸酯	24.6 g

使用如上組成物之阻體材料，以實例 1 之相同方式形成圖樣。結果示於表 28。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (106)

表 28

比較例	曝光劑量 (mJ/cm ²)	解析度		阻體薄 膜熱阻
		0.30 μ m L/S	0.24 μ m L/S	
2	65	無法解析	—	—
3	65	無法解析	—	—
4	50	未臻滿意的圖 樣形式	—	—
5	40	瑕疵形式	無法解析	不良
6	50	瑕疵形式	無法解析	不良
7	50	瑕疵形式	無法解析	不良
8	50	瑕疵形式	無法解析	不良
9	50	瑕疵形式	無法解析	不良
10	65	無法解析	—	—
11	50	未臻滿意的圖 樣形式	—	—
12	40	瑕疵形式	無法解析	不良
13	50	未臻滿意的圖 樣形式	—	—
14	50	未臻滿意的圖 樣形式	—	—
15	40	瑕疵形式	無法解析	不良
16	50	未臻滿意的圖 樣形式	—	—
17	65	無法解析	—	—
18	34	瑕疵形式	未臻滿意的圖樣 形式	良好
19	44	瑕疵形式	無法解析	不良
20	32	瑕疵形式	無法解析	不良
21	50	未臻滿意的圖 樣形式	—	良好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (107)

比較例 1, 2, 3, 10 及 17 之無法解析的 $30 \mu\text{m L/S}$ 圖樣形式示於第 2 圖, 比較例 14, 16 及 21 之圖樣形式 (瑕疵 $0.30 \mu\text{m}$ 圖樣形式) 示於第 3 圖, 比較例 6, 7 及 9 之圖樣形式 (瑕疵 $0.30 \mu\text{m}$ 圖樣形式) 示於第 4 圖, 比較例 5, 8, 12, 15, 18, 19 及 20 之圖樣形式 (瑕疵 $0.30 \mu\text{m}$ 圖樣形式) 示於第 5 圖, 及比較例 5, 8, 12 及 15 具有未臻滿意的熱阻之圖樣形式示於第 6 圖。

如由表 28 及第 2-5 圖顯然易知, 比較例之阻體材料比本發明之阻體材料之解析度差。又由第 6 圖可知此等阻體材料之熱阻不良, 但可解析 $0.30 \mu\text{m L/S}$ 。又由第 10 圖及比較例 18-21 顯然易知, 欲達成本發明之目的式 [2] 聚合物之重均分子量 (M_w) 需小於式 [1] 聚合物, 以及甚至於式 [2] 聚合物之 (M_w) 小於式 [1] 聚合物之例中, 式 [2] 聚合物之數量需低於式 [1] 聚合物數量乃必要條件。

比較例 22

製備具有如下組成之阻體材料：

聚(對-1-甲氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯)

[$M_w=18,000$; $M_w/M_n=1.89$; 製備例 9 之

聚合物]

1.5 g

聚(對-1-乙氧乙氧苯乙烯／對-羥苯乙烯／

對-第三丁氧苯乙烯)[$M_w=9,200$;

$M_w/M_n=1.30$; 製備例 22 之聚合物]

4.5 g

貳環己基磺醯基重氮甲烷

0.3 g

貳(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷

0.1 g

五、發明說明 (108)

N,N-二甲基乙醯胺	0.3 g
丙二醇一甲醚乙酸酯	22.7 g

使用具有如上組成之阻體材料，以實例 1 之相同方式形成圖樣。雖然於 32 mJ/cm²之曝光劑量可解析 0.2445 L/S 圖樣，如第 4 圖所示圖樣形式有瑕疵。距離曝光 4 小時後進行加熱處理，出現尺寸變化成 0.3545。

由實例 28 及比較例 22 之結果顯然易知使用式 [2] 聚合物之量小於式 [1] 聚合物之量乃達成本發明之目的之條件之一。

由前文說明顯然易知，當使用本發明之聚合物組成物作為聚合物成分生產的阻體材料作於氮化鈦基質上曝光於小於 300 nm 之光源（例如深部紫外光或氟化氬激光雷射光束）的阻體材料時，可獲得實用精細的四分之一微米大小圖樣，其具有良好形狀，比較習知阻體材料顯示極高解析度，具有良好光罩直線性，且由曝光加熱處理（後烘烤）時間可維持穩定的圖樣尺寸，具有焦點深度之大裕度。也證實本發明之阻體材料用於其它基質上顯示絕佳性能，且無習知阻體材料所見之基質相關性問題。因此，本發明用於半導體裝置形成超細圖樣有極大用途。

本發明之阻體材料特別可用於使用深部紫外光或氟化氬激光雷射光束形成圖樣，但也可用於使用 i 線光、電子束、軟 X 光等形成圖樣。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (109)

元件標號對照表

- 1 鋁底座
- 2 基質
- 3 阻體材料
- 3a 正圖樣
- 4 光束
- 5 光罩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚合物組成物、阻體材料及形成圖樣之方法)

一種聚合物組成物包括(i)一種聚合物(a)具有含官能基A之單體單位其經由於酸存在下加熱變成鹼可溶，(ii)一種聚合物(b)具有含官能基B之單體單位其經由於酸存在下加熱也變成鹼可溶，但比官能基A不容易，及若有所需除(i)和(ii)之外或替代(ii)，(iii)一種具有重均分子量300至15,000之酚系化合物連同一種光酸產生劑共同形成一種阻體材料，其適合形成敏感度、解析度、光罩直線性及其它性質絕佳的圖樣。

英文發明摘要 (發明之名稱：

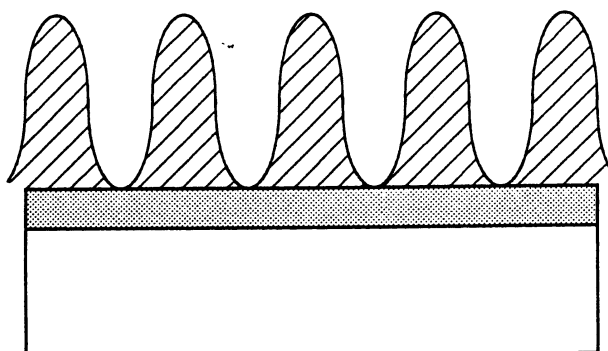
POLYMER COMPOSITION, RESIST MATERIAL,
AND PROCESS FOR FORMING A PATTERN)

A polymer composition comprising (i) a polymer (a) having a monomer unit containing a functional group A which becomes alkali-soluble by heating in the presence of an acid, (ii) a polymer (b) having a monomer unit containing a functional group B which also becomes alkali-soluble, but less easily than the functional group A, by heating in the presence of an acid, and if necessary in addition to (i) and (ii) or in place of (ii), (iii) a phenolic compound having a weight-average molecular weight of 300 to 15,000 gives together with an photoacid generator a resist material suitable for forming a pattern excellent in sensitivity, resolution, mask linearity and other properties.

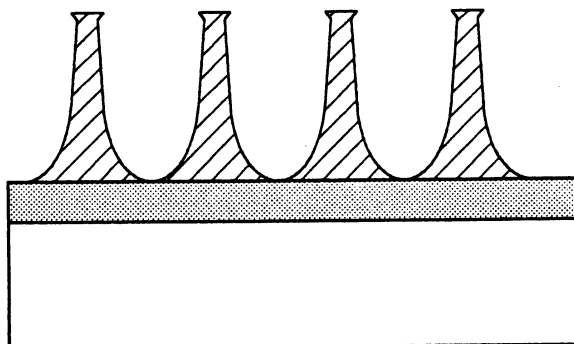
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

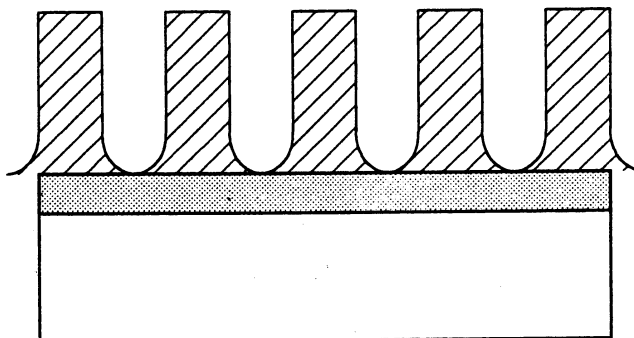
第 3 圖



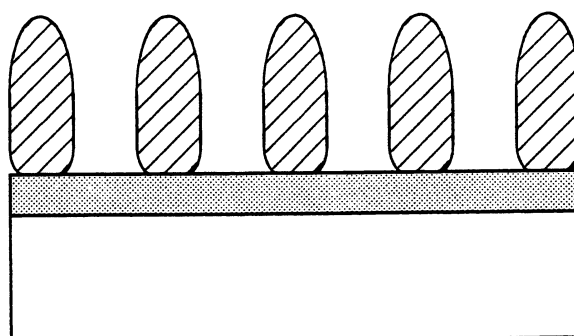
第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖



六、申請專利範圍

第 89115615 號專利申請案申請專利範圍修正本

96.04.13

1. 一種聚合物組成物，包括：

(i) 一種聚合物(a)含有一種單體單位作為其結構成分，該單體單位含有於酸存在下加熱變成鹼可溶之官能基 A；

(ii) 一種聚合物(b)含有一種單體單位作為其結構成分，該單體單位具有一種於酸存在下加熱變成鹼可溶但比較官能基 A 不易溶的官能基 B，及其中該聚合物(b)具有比聚合物(a)更小的重均分子量；以及

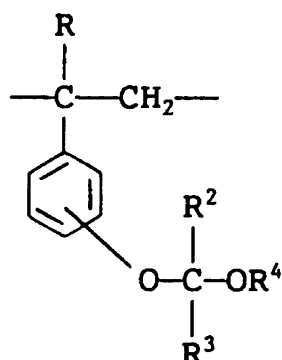
(iii) 一種酚系化合物具有重均分子量於300至15,000之範圍。

2. 如申請專利範圍第1項之聚合物組成物，其中各該聚合物(a)及聚合物(b)含有可提供耐熱性及基質黏著性之額外單體單位作為結構成分。

3. 如申請專利範圍第2項之聚合物組成物，其中該聚合物(a)及聚合物(b)中之至少一者含有第三單體單位作為結構成分。

4. 如申請專利範圍第1項之聚合物組成物，其中具有官能基 A 之單體單位由下式表示：

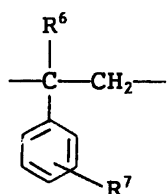
六、申請專利範圍



[4]

其中R為氫原子或低碳烷基；R²及R³分別為氫原子，可以一或多個鹵原子取代之烷基，或烯丙基，或R²及R³連同中間的碳原子形成一個伸烷基環，但R²及R³不可同時為氫原子；R⁴為烷基其可以一或多個鹵原子取代或芳烷基。

5. 如申請專利範圍第1項之聚合物組成物，其中具有官能基B之單體單位由下式表示：

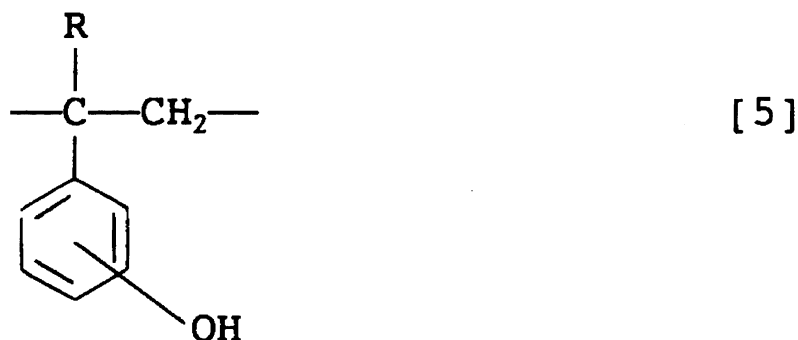


[7]

其中R⁶為氫原子或低碳烷基；及R⁷為低碳烷氧基，鹽氧基，飽和雜環系氧基或R⁸O-CO-(CH₂)_z-O-；R⁸為烷基；及z為0或1或以上之整數。

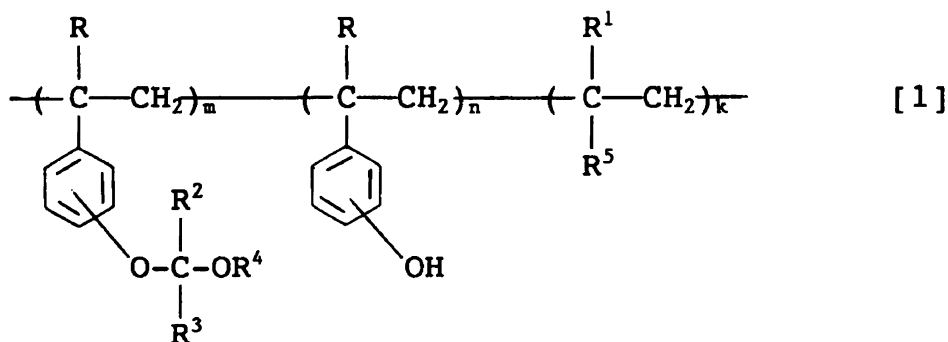
6. 如申請專利範圍第2項之聚合物組成物，其中該額外單體係以下式表示：

六、申請專利範圍



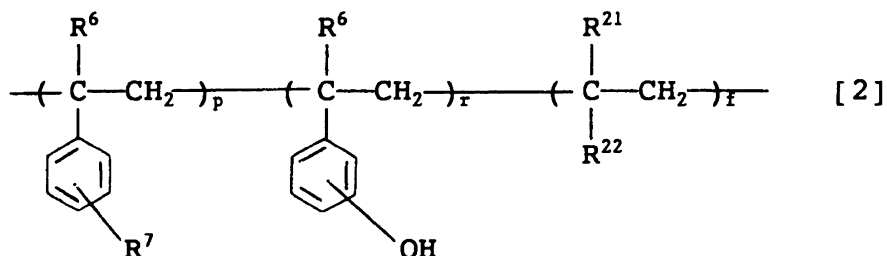
其中R為氫原子或低碳烷基。

7. 如申請專利範圍第2項之聚合物組成物，其中該聚合物(a)具有下式重複單位：



其中R為氫原子或低碳烷基；R²及R³分別為氫原子，可以一或多個鹵原子取代之烷基，或烯丙基，或R²及R³連同中間的碳原子形成一個伸烷基環，但R²及R³不可同時為氫原子；R⁴為烷基其可以一或多個鹵原子取代或芳烷基；R¹為氫原子或低碳烷基；R⁵為氰基，可被酯化的羧基，或可含一或多個取代基之苯基；m及n分別為1或以上之整數；及k為0或1或以上之整數，及m>k；及聚合物(b)具有下式重複單位：

六、申請專利範圍



其中 R^6 為氫原子或低碳烷基； R^7 為低碳烷氧基，鹽氧基，飽和雜環系氧基，或 $\text{R}^8\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_z-\text{O}-$ ； R^8 為烷基；及 z 為0或1或1以上的整數； R^{21} 為氫原子或低碳烷基； R^{22} 為氰基，可經酯化之羧基，或含一或多個取代基之苯基； p 及 r 分別為1或以上之整數；及 f 為0或1或1以上之整數，及 $p > f$ 。

8. 如申請專利範圍第7項之聚合物組成物，其中該聚合物(a)具有重均分子量5,000至50,000，及聚合物(b)具有重均分子量1,000至25,000。
9. 如申請專利範圍第7項之聚合物組成物，其中 m ， n ， k ， p ， r 及 f 係於下述定義之範圍： $0.1 \leq (m+k)/(m+n+k) \leq 0.9$ ， $0 \leq k/(m+n+k) \leq 0.25$ ，及 $m > k$ ，及 $0.1 \leq p/(p+r+f) \leq 0.5$ ， $0 \leq f/(p+r+f) \leq 0.20$ 及 $p > f$ 。
10. 如申請專利範圍第7項之聚合物組成物，其中又包括一種曝露於光化學照射時可產生酸之物質，及若有所需包括一種紫外光吸收劑。
11. 一種阻體材料，包括如申請專利範圍第10項之聚合物組成物。
12. 一種形成圖樣之方法，包括

六、申請專利範圍

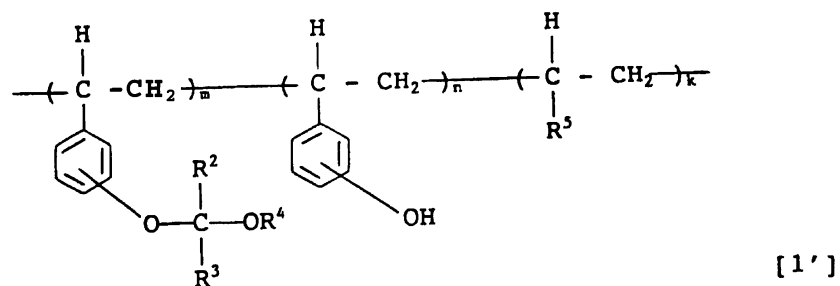
塗覆如申請專利範圍第11項之阻體材料於半導體基質上，

加熱該阻體材料，

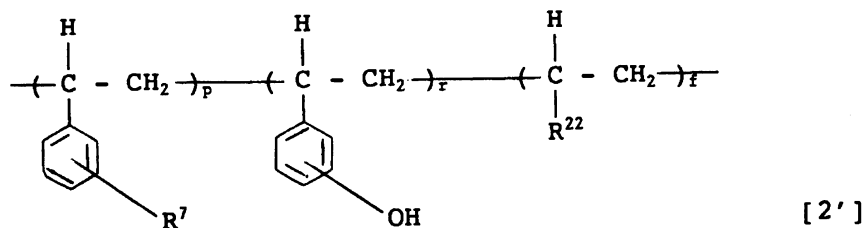
通過光罩曝光阻體材料於光化學照射，若有所需接著加熱，及

顯影所形成的阻體材料。

13. 如申請專利範圍第10項之聚合物組成物，其中該聚合物(a)具有下式重複單位：



其中 R^2 及 R^3 分別為氫原子，含1至4個碳原子之直鏈或分支烷基，但 R^2 及 R^3 不可同時為氫原子； R^4 為含1至4個碳原子之直鏈或分支烷基； R^5 為無取代或取代苯基； m ， n 及 k 分別為1或以上之整數；及 $m > k$ ，及該聚合物(b)具有下式重複單位：



其中 R^7 為式 $\text{R}^8\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_z-\text{O}-$ 基； R^8 為含1至4個碳

六、申請專利範圍

原子之直鏈或分支烷基； z 為0或整數1； R^{22} 為無取代或取代苯基； p 、 r 及 f 分別為1或以上之整數，及 $p > f$ 。

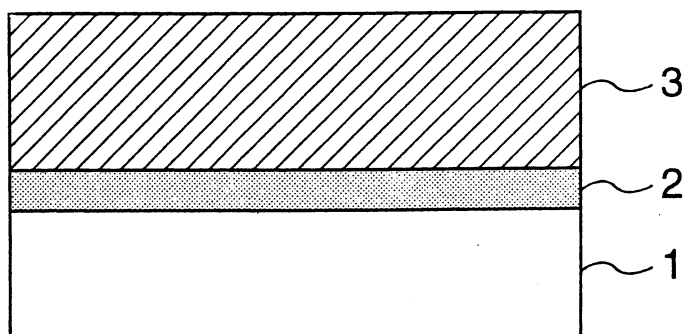
I285660

公告本

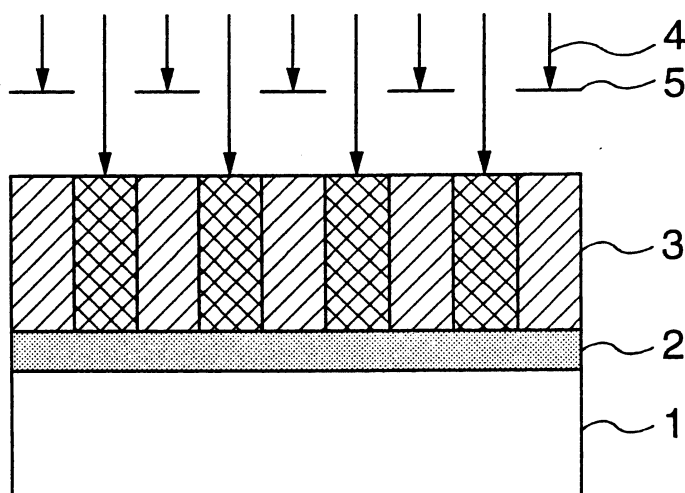
96年4月13日 修正 補充

双面影印

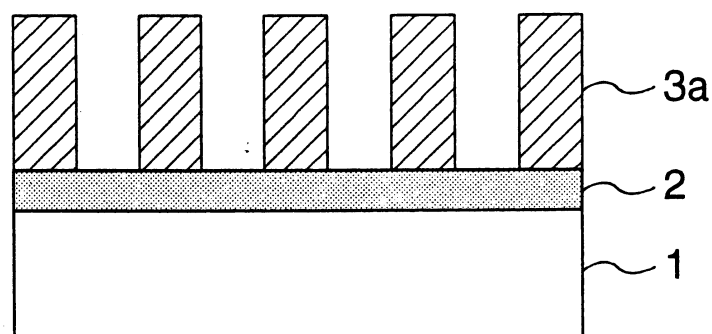
第 1A 圖



第 1B 圖



第 1C 圖



第 2 圖

