

發明專利說明書

(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：97139223

C08G 61/08 (2006.01)

※申請日期：97年10月13日

※IPC分類：C08G 61/12 (2006.01)

一、發明名稱：

G01F 7/39 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

(中) 經氫化之由開環置換法所得之聚合物，抗蝕刻劑組成物及形成圖案之方法
 (英) Hydrogenated ring-opening metathesis polymer, resist composition and patterning process

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司
 (英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川 千尋
 (英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
 (英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓 名：(中) 三井化學股份有限公司
 (英) MITSUI CHEMICALS, INC.

代表人：(中) 1. 藤吉 建二
 (英) 1. FUJIYOSHI, KENJI

地 址：(中) 日本國東京都港區東新橋一丁目五番二號
 (英) 5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 小林 知洋
 (英) KOBAYASHI, TOMOHIRO

國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 金生 剛
 (英) KINSHO, TAKESHI

國 籍：(中) 日本
 (英) JAPAN

3.姓 名：(中) 渡邊 武
(英) WATANABE, TAKERU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.姓 名：(中) 須永 忠弘
(英) SUNAGA, TADAHIRO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 大川 祐一
(英) OKAWA, YUICHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、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 ; 2007/10/19 ; 2007-272193 ☒ 有主張優先權

3.姓 名：(中) 渡邊 武
(英) WATANABE, TAKERU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.姓 名：(中) 須永 忠弘
(英) SUNAGA, TADAHIRO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 大川 祐一
(英) OKAWA, YUICHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、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 ; 2007/10/19 ; 2007-272193 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於經氫化之由開環置換法所得之聚合物，關於抗蝕刻劑組成物，其包含經氫化之由開環置換法所得之聚合物以作為基體樹脂，尤其適於供暴露至 300 奈米或更低波長之高能幅射（含準分子雷射）下使用，及關於使用抗蝕刻劑組成物以形成圖案之方法。

【先前技術】

雖然傳動器中持續需要更微細之圖案準則以供大規模集成電路裝置中之較高集成及操作速度，但仍積極致力於發展使用深-及真空-紫外光光微影術進行之微細加工技術。

尤其，氟化氫準分子雷射廣泛已知為繼氟化氮準分子雷射之後之次代光源且為 90-45 奈米節點進階半導體裝置之光微影術所不可或缺。雖然聚羥基苯乙烯衍生物在氟化氫準分子雷射世代之抗蝕刻劑組成物中扮演作為基體樹脂之主要角色，然而因為彼等對 193 奈米波長是不透明的，故難以應用至使用氟化氫準分子雷射作為光源進行之光微影術上。在氟化氫準分子雷射光微影術方面，尋求具有透明度之基體樹脂成為關鍵因素。

聚（甲基）丙烯酸及其衍生物之所以受矚目作為樹脂是因為其於 193 奈米下完全透明且具有相對令人滿意之顯影性質，但留有抗乾式蝕刻之問題。欲改善抗乾式蝕刻性

，乃如同 JP-A4-39665 及 JP-A 5-257281 所述地發展出聚（甲基）丙烯酸酯衍生物，其具有併入側酯部分中之脂環型結構諸如金剛烷及原冰片烷結構。彼等成為顯影工作之主流。

然而這些衍生物之抗蝕刻性仍不足。因為較薄之抗蝕刻薄膜之形成為取得解析度所必需，故預期未來圖案微型化之趨勢中，抗蝕刻性成為更重要之因子。

技藝中亦提出具有脂環型結構作為骨幹之樹脂，例如聚原冰片烯衍生物以及聚原冰片烯衍生物與馬來酸酐之交替共聚物。雖然有一些具有足夠之抗蝕刻性，但仍未解決因顯影性質不佳（亦即顯影期間膨脹及低溶出對比）所致之解析度不良的問題。

而且，欲降低對光罩設計之負荷，僅改善最大解析度是不夠的，必需同時降低鄰近偏誤（或圖案密度差）。

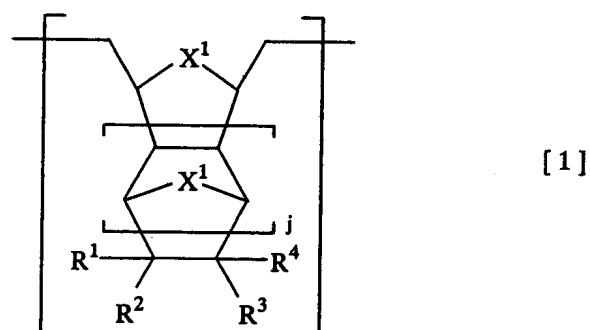
【發明內容】

本發明之目的係提供於其骨幹中帶有脂環型結構且具有改善抗蝕刻性及改善顯影性質之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，含彼且適於供暴露至高能幅射下之抗蝕刻劑組成物，及使用抗蝕刻劑組成物以形成圖案之方法。

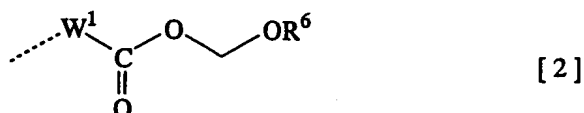
吾人業已發現，經氫化之由開環置換法所得之聚合物產物（其骨幹中帶有脂環型結構且其包含具氧原子（併入以作為環型結構之一部分）之結構單位）適於作為樹脂，其符合供作為抗蝕刻劑組成物中基體聚合物用之所有以上

所討論之聚合物性質，尤其是對紫外光及深紫外光（含準分子雷射）之透光率，於鹼性顯影劑中之溶出度，及抗蝕刻性。吾人亦已發現，當聚合物進一步包含結構中之酸不穩定單位且其中充作鹼溶性基團之羧酸受到特定烷氧基甲基團保護時，則聚合物之解析度進一步獲得改善同時仍保持先前之性質，亦即符合改善最大解析度及降低鄰近偏誤。

第一方面，本發明提供經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其包含結構單位[A]及隨意結構單位[B]及/或[C]，以[A]/（[B]+[C]）定義之組成莫耳比由 1/99 至 100/0。單位[A]具有通式[1]：

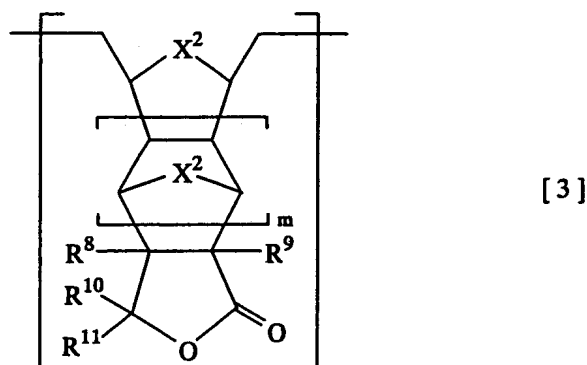


其中 R^1 至 R^4 中至少有一者為具有通式[2]之帶有烷氧基甲酯之官能基團：

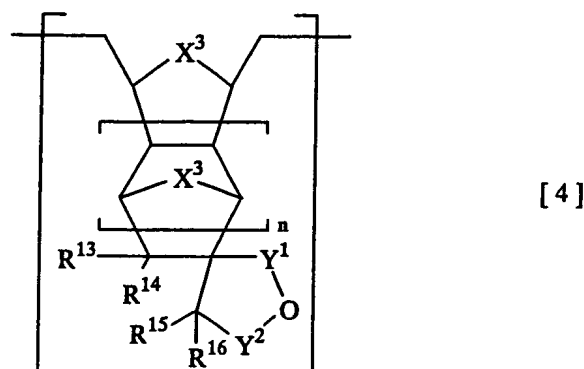


其中虛線代表價鍵， W^1 為單鍵、二價 C_1-C_{10} 烴，或二價 C_1-C_{10} 烴且其中一個氫原子經 $-OR^5$ 取代， R^5 為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷

氧基烷基，或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 醯基，且 R^6 為直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基， R^1 至 R^4 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羰氧基， C_7-C_{20} 芳羰氧基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基， C_6-C_{20} 芳磺醯氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基， X^1 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^7_2-$ ，其中 R^7 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 j 為 0 或 1 至 3 之整數。單位 [B] 具有通式 [3]：



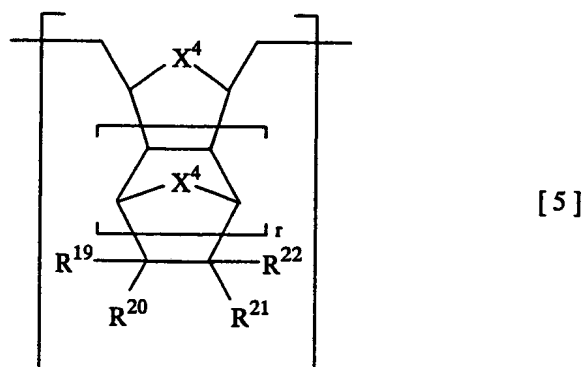
其中 R^8 至 R^{11} 各自獨立地為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基， X^2 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{12}_2-$ ，其中 R^{12} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 m 為 0 或 1 至 3 之整數。單位 [C] 具有通式 [4]：



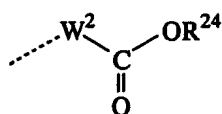
其中 R^{13} 至 R^{16} 各自獨立地為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{10} 烷基， X^3 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{17}_2-$ ，其中 R^{17} 為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基， Y^1 及 Y^2 中之一者為 $-(C=O)-$ 而另一者為 $-CR^{18}_2-$ ，其中 R^{18} 為氫或直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基，且 n 為 0 或 1 至 3 之整數。

較佳實施例中，式 [1] 中之 X^1 ，式 [3] 中之 X^2 ，式 [4] 中之 X^3 至少有一者為 $-O-$ ；且 R^1 至 R^4 中至少有一者為式 [2] 之帶有烷氧基甲酯之官能基團，其中 R^6 為甲基、新戊基、1-金剛烷基或 2-金剛烷基。

較佳實施例中，經氫化之由開環置換法所得之聚合物可進一步包含具有通式 [5] 之結構單位 [D]：



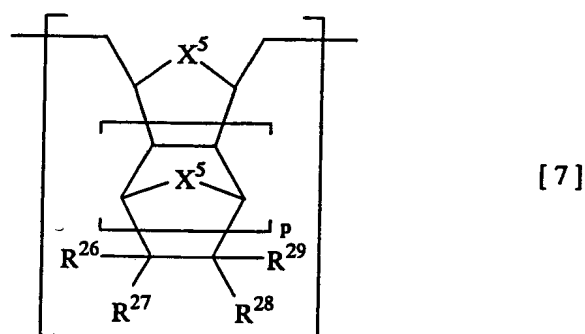
其中 R^{19} 至 R^{22} 中至少有一者為具有通式 [6] 之帶有酯之官能基團：



[6]

其中虛線代表價鍵， W^2 為單鍵、二價 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烴，或二價 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烴且其中一個氫原子經 -OR^{23} 取代， R^{23} 為氫，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烷氧基烷基，或直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 酯基，且 R^{24} 為直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 鹵烷基， R^{19} 至 R^{22} 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷羰氧基， $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳羰氧基，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷磺醯氧基， $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳磺醯氧基，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷氧羰基烷基， X^4 （可相同或互異）為 -O- 或 $\text{-CR}^{25}_2\text{-}$ ，其中 R^{25} 為氫或直鏈或支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基，且 r 為 0 或 1 至 3 之整數。整個式 [1] 之結構單位 [A]，式 [3] 之結構單位 [B]，式 [4] 之結構單位 [C]，及式 [5] 之結構單位 [D] 最好係以 $([A]+[B]+[C])/[D]$ 由 99/1 至 20/80 之組成莫耳比存在。

較佳實施例中，經氫化之由開環置換法所得之聚合物可進一步包含具有通式 [7] 之結構單位 [E]：



其中 R^{26} 至 R^{29} 中至少有一者為具有通式 [8] 之帶有羧基之官能基團：



其中虛線代表價鍵， W^3 為單鍵、二價 C_1-C_{10} 烴，或二價 C_1-C_{10} 烴且其中一個氫原子經 $-OR^{30}$ 取代， R^{30} 為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基，或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 醯基， R^{26} 至 R^{29} 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羧基， C_7-C_{20} 芳羧基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基， C_6-C_{20} 芳磺醯氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羧基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羧基烷基， X^5 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{31}_2-$ ，其中 R^{31} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 p 為 0 或 1 至 3 之整數。整個式 [1] 之結構單位 [A]，式 [3] 之結構單位 [B]，式 [4] 之結構單位 [C]，及式 [7] 之結構單位 [E] 最好係以 $([A]+[B]+[C])/[E]$ 由 99/1 至 20/80 之組

成莫耳比存在。亦較佳者為整個式[1]之結構單位[A]，式[3]之結構單位[B]，式[4]之結構單位[C]及式[5]之結構單位[D]，及式[7]之結構單位[E]係以 $([A]+[B]+[C]+[D])/[E]$ 由 99/1 至 20/80 之組成莫耳比存在。

較佳實施例中，經氫化之由開環置換法所得之聚合物藉由相對於聚苯乙烯標準劑進行凝膠滲透層析法測得具有 2,000 至 200,000 之重量平均分子量。

第二方面，本發明提供抗蝕刻劑組成物，其包含本文中所定義之經氫化之由開環置換法所得之聚合物以作為基體樹脂。

第三方面，本發明提供形成圖案之方法，其步驟包含將抗蝕刻劑組成物（含有本文中所定義之經氫化之由開環置換法所得之聚合物以作為基體樹脂）塗敷至基質上以形成塗層；將塗層熱處理而後將其經由光罩暴露至高能輻射或電子束中；再將已曝光之塗層隨意地予以熱處理，而後以顯影劑顯影之。

本發明之優勢

經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其骨幹中帶有脂環型結構且其包含具烷氧基甲酯基團之結構單位（其中充作鹼溶性基團之羧酸乃受到特定之烷氧基甲基團保護），可具有改善最大解析度並降低鄰近偏誤之雙重優勢。包含聚合物之抗蝕刻劑組成物適於藉由高能輻射光微影術以供半導體微細加工用。使用此抗蝕刻劑組成物，則可便利

地形成圖案。

【實施方式】

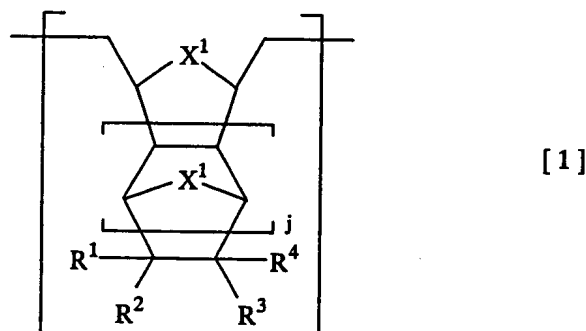
除非另有清楚指定，否則本文中所用之單數“a”、“an”及“the”包括複數對象。標記（ C_n-C_m ）意指每個基團中含有 n 至 m 個碳原子之基團。

雖然某些化合物在本文中藉由化學式代表，但有許多化合物具有之化學結構可存在對映體或非對映異構體。每一個化學式總結代表所有之此些立體異構體，無論其是否為平面或立體結構式均然。此些立體異構體可單獨或以混合物形式使用。

聚合物

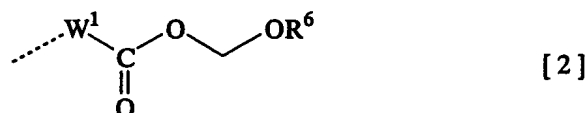
本發明提供經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其包含具有通式[1]之結構單位[A]及隨意地包含具有通式[3]之結構單位[B]及/或具有通式[4]之結構單位[C]。

結構單位[A]具有通式[1]。



式[1]中， R^1 至 R^4 中至少有一者為具有通式[2]之帶有烷氧基甲酯之官能基團，亦即，酸不穩定基團。”酸不穩

定基團”為抗性相關技藝中一般使用之技術稱謂。鹼溶性基團受酸不穩定基團所保護，當酸（通常為強酸）藉由光產酸劑經曝光後產生，保護基團乃於強酸之催化作用下分解或去保護。結果產生鹼溶性基團，通常為羧酸。



其中虛線代表價鍵， W^1 為單鍵、二價 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烴基團，或二價 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烴基團且其中一個氫原子經 $-\text{OR}^5$ 取代。 R^5 為氫，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基團，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烷氧基烷基團，或直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 醯基團。 R^6 為直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基團。

R^1 至 R^4 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基團，鹵素，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 鹵烷基團，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基團，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷氧基烷基團，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷羰基團， $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳羰基團，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷磺醯氧基團， $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳磺醯氧基團，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷氧羰基團，及直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 烷氧羰基烷基團， X^1 （可相同或互異）為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CR}^7_2-$ ，其中 R^7 為氫或直鏈或支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基團。 j 為 0 或 1 至 3 之整數。

R^5 所代表之基團中，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基團包括（例如）甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異

丁基，特丁基，環戊基，環己基，1-乙基環戊基及1-乙基環己基。直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基團之實例包括甲氧基甲基，1-乙氧基乙基，1-特丁氧基乙基，1-環己氧基乙基，1-乙氧基丙基，1-乙氧基-1-甲基乙基，四氫呋喃-2-基及四氫吡喃-2-基。直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 醯基團之實例包括甲醯基，乙醯基，特戊醯基及環己羧基。這些 R^5 基團中，較佳者為氫，直或支鏈 C_1-C_6 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_7 烷氧基烷基，及直或支鏈 C_2-C_7 醯基。最佳者為氫，甲基，乙基，甲氧基甲基，1-乙氧基乙基，四氫呋喃-2-基，及乙醯基。

R^6 所代表之直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團之實例包括甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異丁基，特丁基，新戊基，環戊基，環己基，1-乙基環戊基，1-乙基環己基，2-原冰片基，2-乙基-2-原冰片基，1-金剛烷基，及2-金剛烷基。這些基團中，較佳者為甲基，新戊基，1-金剛烷基，及2-金剛烷基。

當 W^1 代表單鍵時，其意指烷氧基甲酯基團乃直接接合，而非經由 W^1 。 W^1 亦可為二價 C_1-C_{10} 烴基團，其實例包括甲撐，二甲基甲撐，乙叉，丙叉，丁叉，乙撐，1-甲基乙撐，2-甲基乙撐，1-乙基乙撐，2-乙基乙撐，1,1-二甲基乙撐，1,2-二甲基乙撐，2,2-二甲基乙撐，1-乙基-2-甲基乙撐，丙撐，1-甲基丙撐，2-甲基丙撐，3-甲基丙撐，丁撐，戊撐，1,1-環戊撐，1,2-環戊撐，1,3-環戊撐，1,1-環己撐，1,2-環己撐，1,3-環己撐，及1,4-環己撐。其

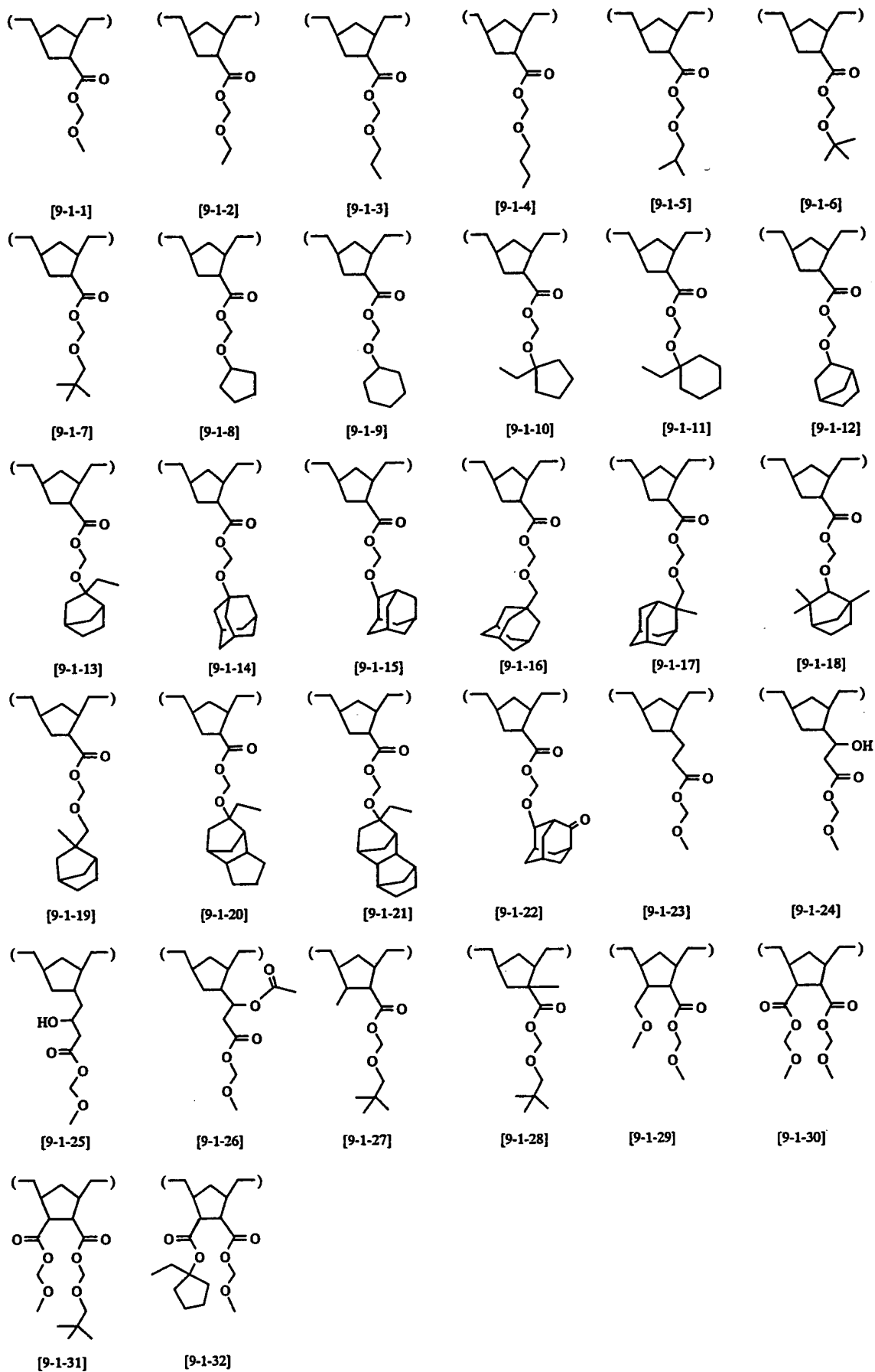
中以甲撐，乙叉，乙撐，1-甲基乙撐，2-甲基乙撐，丙撐，及2-甲基丙撐較為較佳。 W^1 亦可為二價 C_1-C_{10} 烴基團且其中一個氫原子經 $-OR^5$ 取代，例如經取代形式之前述烴基團，其在任意位置具有一個取代基團 $-OR^5$ 且在兩個位置具有價鍵。最較佳之 W^1 為單鍵。

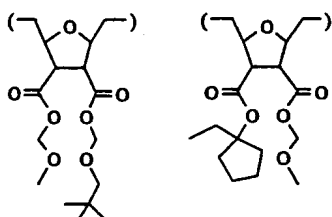
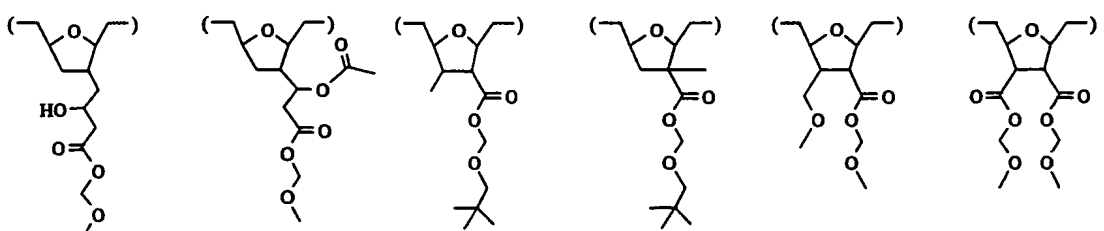
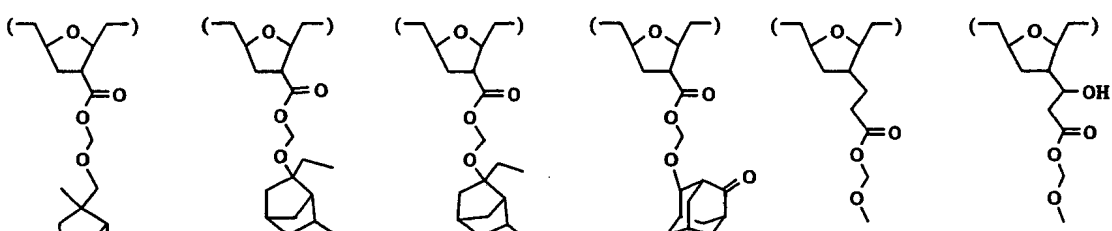
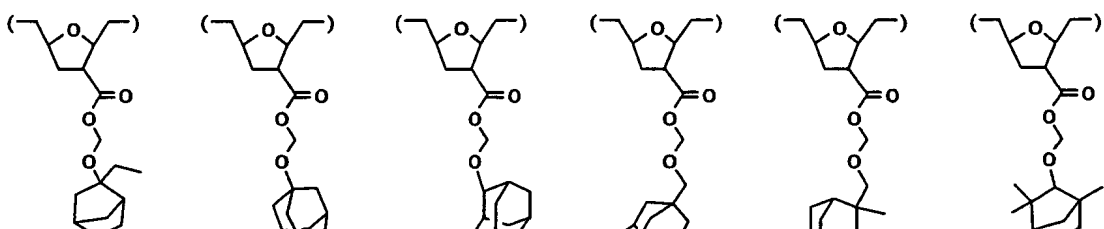
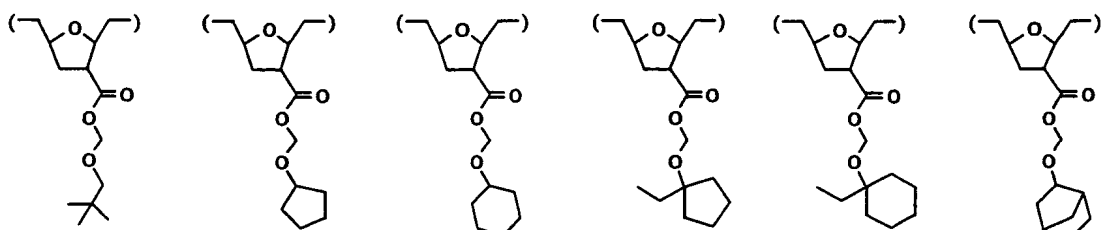
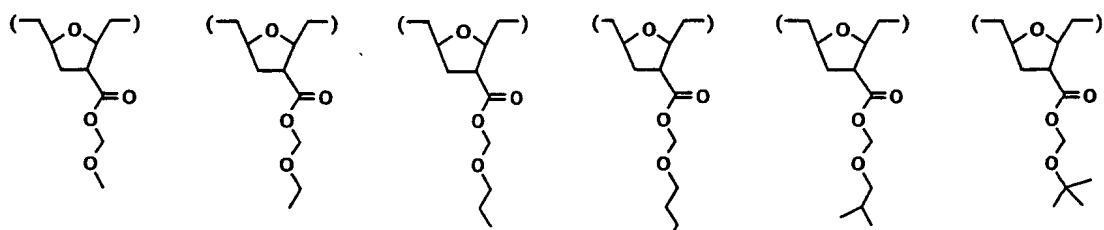
R^1 至 R^4 中之其餘者各自獨立地擇自氫；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團，諸如甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，特丁基，環己基及薄荷基；鹵素原子諸如氟，溴，碘及氯；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基團，諸如氟甲基，氯甲基，溴甲基，二氟甲基，二氯甲基，二溴甲基，三氟甲基，三氯甲基及三溴甲基；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{12} 烷氧基團，諸如甲氧基，乙氧基，異丙氧基，正丁氧基，特丁氧基及薄荷氧基；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基團，諸如甲氧基甲基，甲氧基乙基，特丁氧基甲基，特丁氧基乙基及環己氧基甲基；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羧基團諸如乙醯氧基； C_7-C_{20} 芳羧基團諸如苯醯氧基；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基團諸如甲磺醯氧基團； C_6-C_{20} 芳磺醯氧基團諸如甲苯磺醯氧基團；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基團諸如甲氧羰基，乙氧羰基，正丙氧羰基，異丙氧羰基，正丁氧羰基，特丁氧羰基及環己氧羰基；及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基團諸如甲氧羰基甲基，2-(甲氧羰基)乙基，1-(甲氧羰基)乙基，乙氧羰基甲基，2-(乙氧羰基)乙基，正丙氧羰基甲基，異丙氧羰基甲基，正丁氧羰基甲基，特丁氧羰

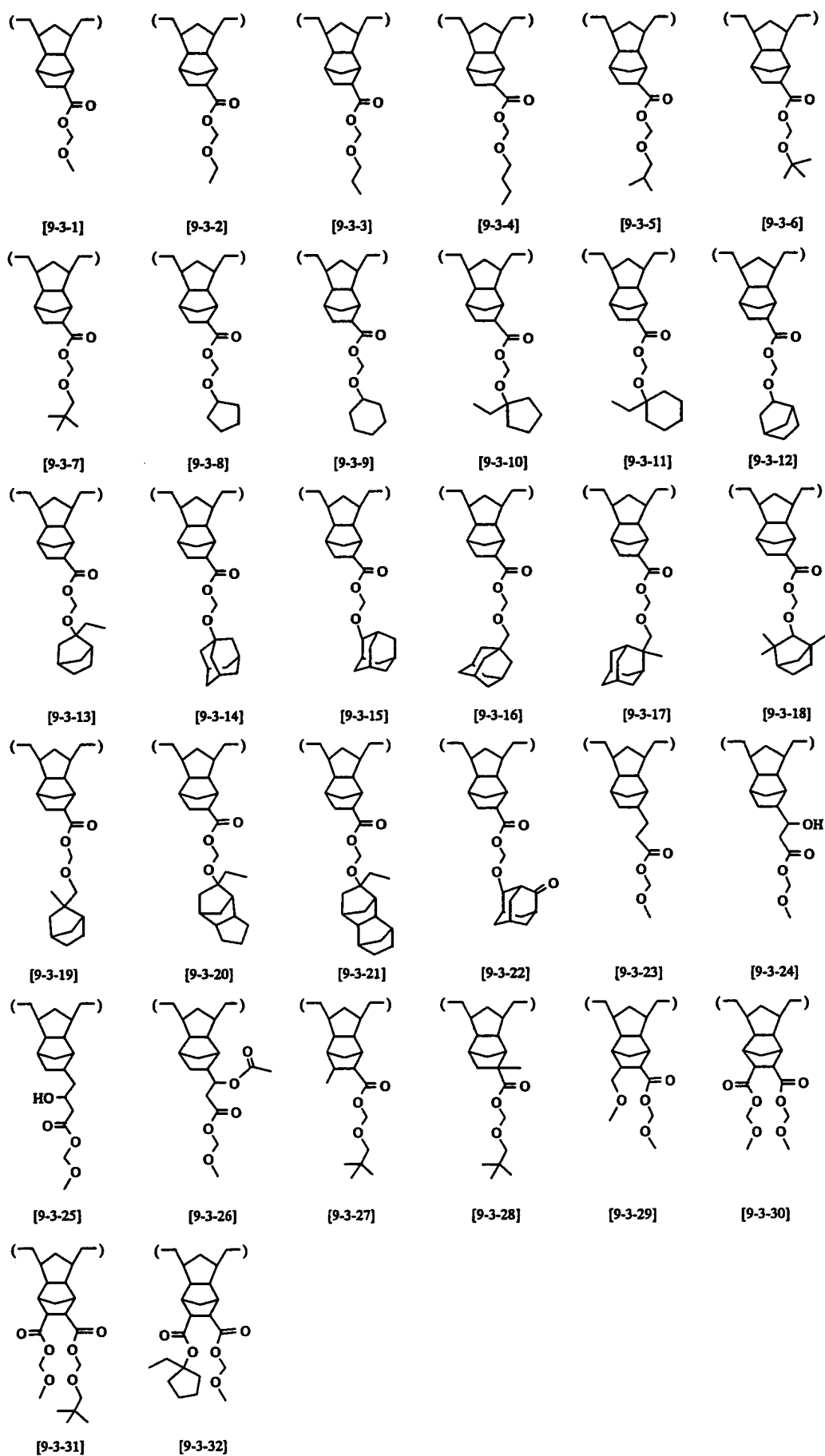
基甲基及環己氧羰基甲基。其中較佳者為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基。最佳者為氫，直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，直或支鏈 C_2-C_{10} 烷氧羰基，及直或支鏈 C_3-C_{10} 烷氧羰基烷基。

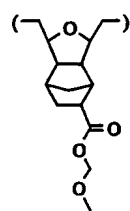
X^1 為 $-O-$ 或 $-CR^7_2-$ ，其中 R^7 為氫或直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基團。字母 j 為 0 或 1 至 3 之整數。當 j 為 1 至 3 時， X^1 可相同或互異。 R^7 之實例為氫或直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基團諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基及特丁基。較佳之 X^1 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。更佳者，所有之 X^1 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。較佳之 j 為 0 或 1。

式 [1] 之結構單位 [A] 之例示實例包括下列化學式 [9-1-1] 至 [9-4-32] 之結構單位。

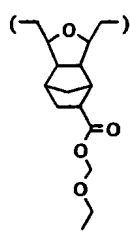




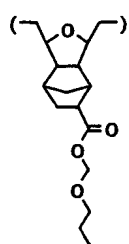




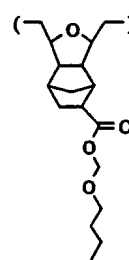
[9-4-1]



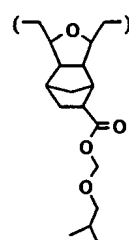
[9-4-2]



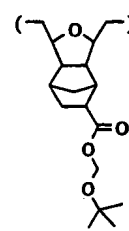
[9-4-3]



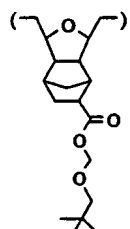
[9-4-4]



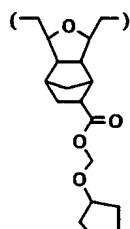
[9-4-5]



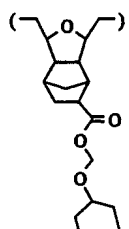
[9-4-6]



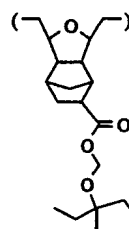
[9-4-7]



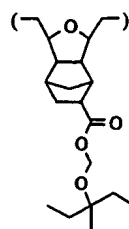
[9-4-8]



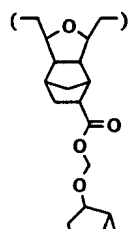
[9-4-9]



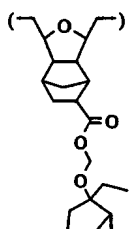
[9-4-10]



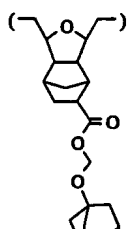
[9-4-11]



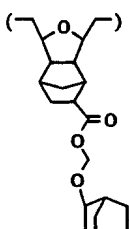
[9-4-12]



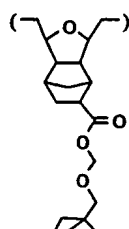
[9-4-13]



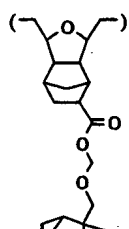
[9-4-14]



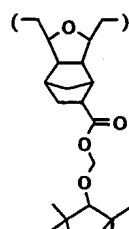
[9-4-15]



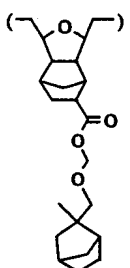
[9-4-16]



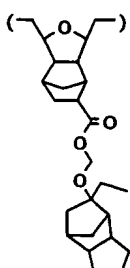
[9-4-17]



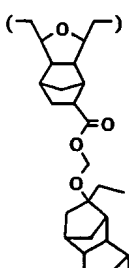
[9-4-18]



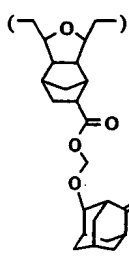
[9-4-19]



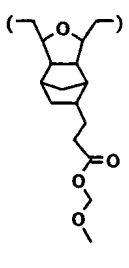
[9-4-20]



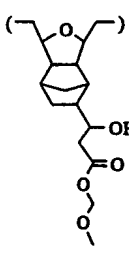
[9-4-21]



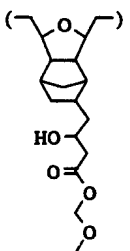
[9-4-22]



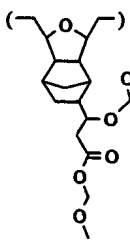
[9-4-23]



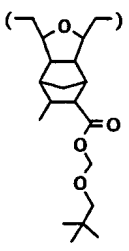
[9-4-24]



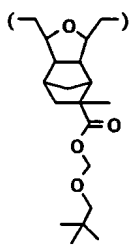
[9-4-25]



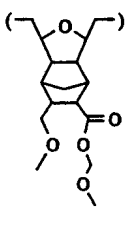
[9-4-26]



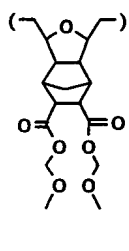
[9-4-27]



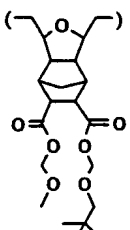
[9-4-28]



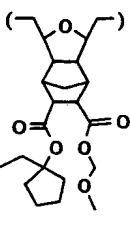
[9-4-29]



[9-4-30]



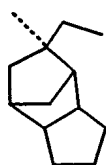
[9-4-31]



[9-4-32]

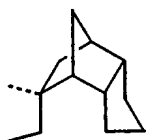
如上所述，以通式所代表之某些化合物可存在對映體及非對映異構體。在這種情況下，一種立體結構式乃總結代表所有之此立體異構體。此立體異構體可單獨或以混合物形式使用。

例如，式[9-1-20]包括下列之部分結構[10-10]：

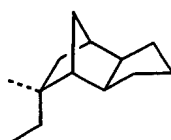


[10-10]

其總結代表擇自下列[10-10-1]及[10-10-2]中之一種結構或為此二種結構之混合物。

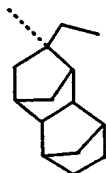


[10-10-1]



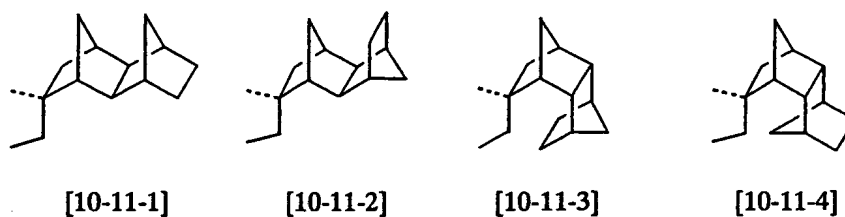
[10-10-2]

同樣地，式[9-1-21]包括下列之部分結構[10-11]：



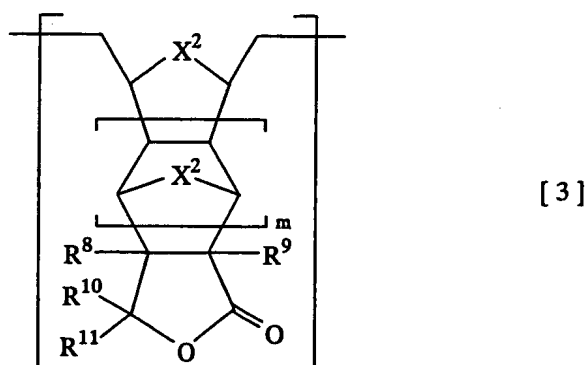
[10-11]

其總結代表擇自下列[10-11-1]至[10-11-4]中之一種結構或為二種或多種結構之混合物。



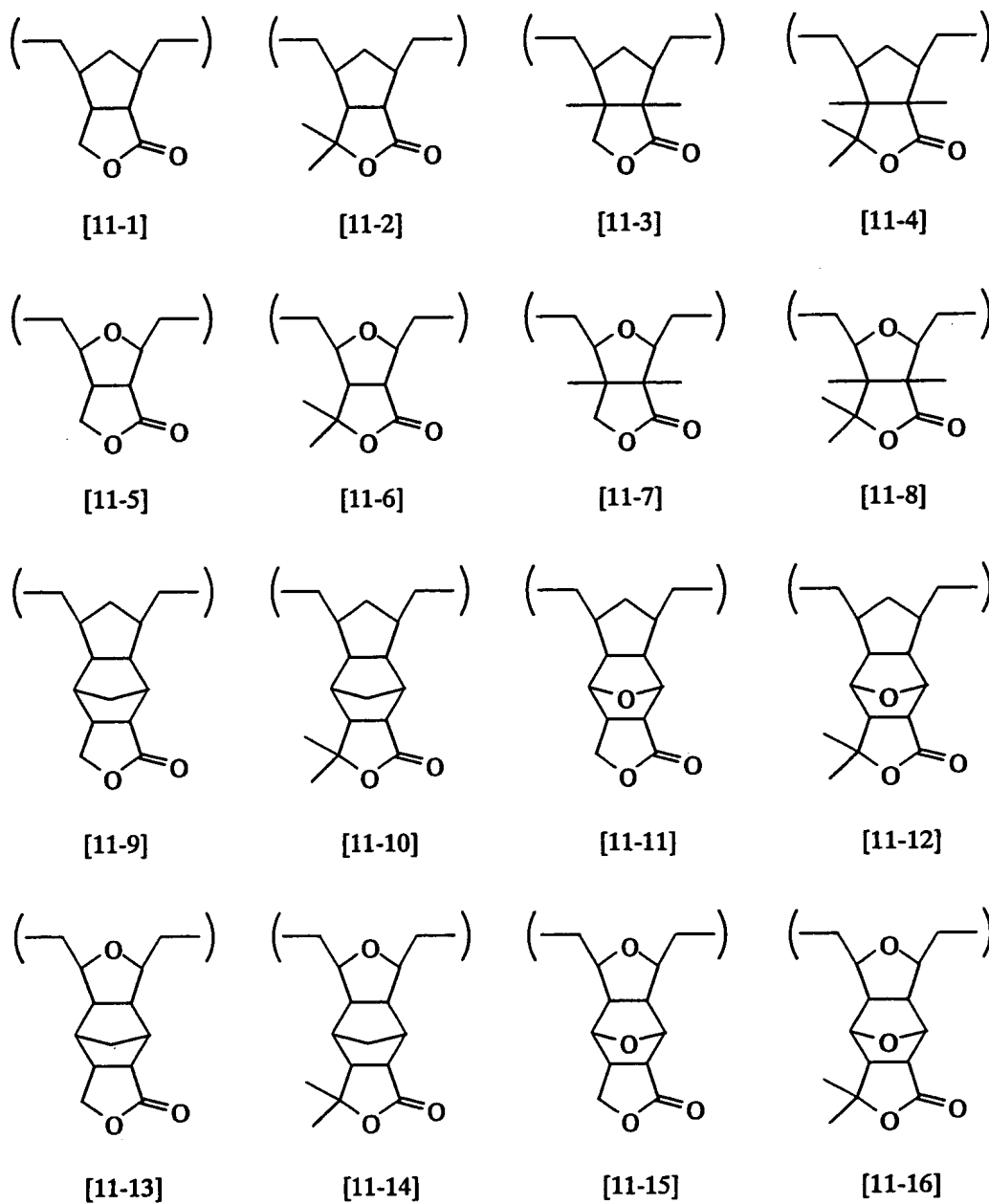
此外，上示部分結構 [10-10-1]，[10-10-2]，[10-11-1] 至 [10-11-4] 中之每一者均總結代表對應之對映體及對映體之混合物。

結構單位 [B] 具有通式 [3]。

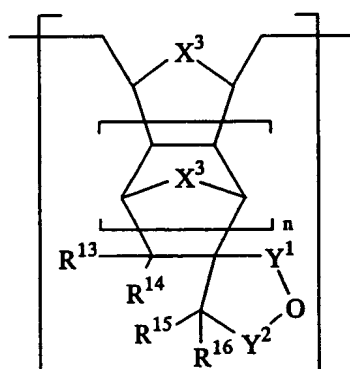


式 [3] 中， R^8 至 R^{11} 各自獨立地為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{10} 烷基諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，特丁基，環己基或薄荷基。 X^2 （可相同或互異）為 -O- 或 $-CR^{12}_2-$ ，其中 R^{12} 為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基，且下標符號 m 為 0 或 1 至 3 之整數。當 m 為 1 至 3 時， X^2 可相同或互異。 R^{12} 之實例為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基團諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基及特丁基。較佳之 X^2 為 -O- 或 $-CH_2-$ 。更佳者，所有之 X^2 為 -O- 或 $-CH_2-$ 。較佳之 m 為 0 或 1。

式 [3] 之結構單位 [B] 之例示實例包括下列化學式 [11-1] 至 [11-16] 之結構單位。



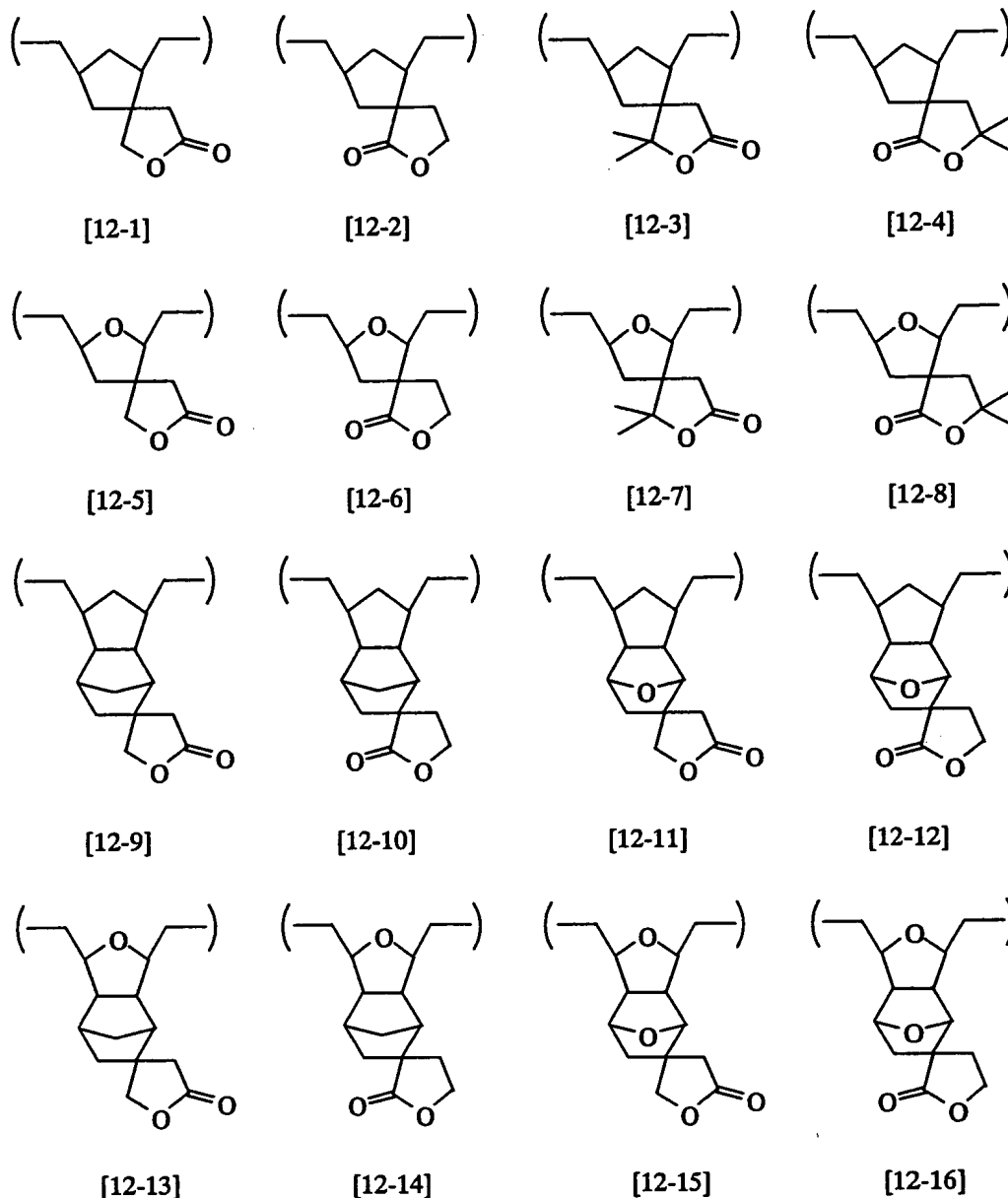
結構單位 [C] 具有通式 [4]。



[4]

式 [4] 中， R^{13} 至 R^{16} 各自獨立地為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{10} 烷基團諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，特丁基，環己基或薄荷基。 X^3 (可相同或互異) 為 $-O-$ 或 $-CR^{17}_2-$ ，其中 R^{17} 為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基團，且 n 為 0 或 1 至 3 之整數。當 n 為 1 至 3 時， X^3 可相同或互異。 R^{17} 之實例為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基團諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基及特丁基。較佳之 X^3 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。更佳者，所有之 X^3 基團 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。 Y^1 及 Y^2 中之一者為 $-(C=O)-$ 而另一者為 $-CR^{18}_2-$ ，其中 R^{18} 為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基團。 R^{18} 之實例為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基團諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基及特丁基。較佳者， Y^1 及 Y^2 中之一者為 $-(C=O)-$ 而另一者為 $-CH_2-$ 。較佳之 n 為 0 或 1。

式 [4] 之結構單位 [C] 之例示實例包括下列化學式 [12-1] 至 [12-16] 之結構單位。



本文中所用之經氫化之由開環置換法所得之聚合物產物中，代表結構單位[A]之式[1]中之 X^1 ，代表結構單位[B]之式[3]中之 X^2 ，代表結構單位[C]之式[4]中之 X^3 至少有一者必需最好為 -O-。在形成骨幹之脂環型化合物中含有氧不僅有效以改善聚合物黏合至矽或其它待塗佈之基質上之能力，改善以水性鹼性溶液顯影後之濕潤張力，及改善聚合物溶於在將抗蝕刻劑組成物塗敷至矽晶圓上之步驟中所用之極性有機溶劑（諸如酮及醇）中之溶解度，且亦

有效以改善對水之親和力及以剝色劑（或顯影劑）諸如水性鹼性溶液於曝光後之顯影力。較佳實施例中，代表結構單位[A]之式[1]中之 X^1 ，代表結構單位[B]之式[3]中之 X^2 ，代表結構單位[C]之式[4]中之 X^3 至少有一者為 -O- 且其餘者為 -CH₂-。-O- 單位佔總 X^1 ， X^2 及 X^3 之量為 0 至 99 莫耳 %，最好 2 至 95 莫耳 %，以 5 至 80 莫耳 % 更佳，又以 10 至 70 莫耳 % 最佳。

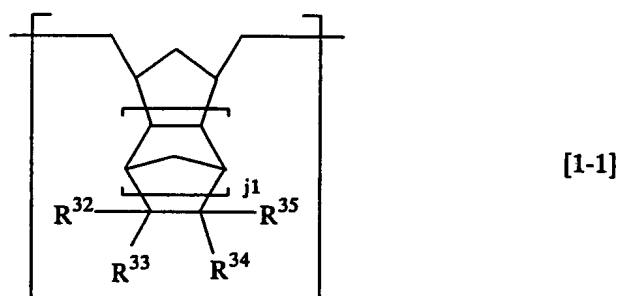
本發明之聚合物中，式[1]之結構單位[A]相對於式[3]之結構單位[B]及式[4]之結構單位[C]之總和之莫耳比，亦即 $[A]/([B]+[C])$ ，由 1/99 至 100/0。亦即，基本上必需至少含有結構單位[A]。

結構單位[A]含有式(2)所代表之帶有烷氧基甲酯之官能基團，亦即可以藉光敏劑於曝光後所產生之酸所分解而產生羧酸之基團，故為藉以水性鹼性溶液於曝光後顯影以形成抗蝕刻圖案所必需。具有式[2]官能基團之結構單位[A]（其中羧酸經特定之烷氧基甲基團所保護）可與藉光敏劑所產生之酸起反應而產生羧酸。包含結構單位[A]之聚合物可改善最大解析度並降低鄰近偏誤。當圖案係使用抗蝕刻材料予以光微影形成時，所謂“最大解析度”意指可解析之最小圖案尺寸。當離析出於廣間隔下具有相同尺寸特徵之孤立圖案及於窄間隔下具有相同尺寸特徵之群組圖案時，所謂“鄰近偏誤”乃意指真正所形成之孤立及群組圖案間之特徵尺寸之差異。具有降低最大解析度及鄰近偏誤之抗蝕刻材料則得以不依賴光罩圖案地於高解析度下形成

圖案。

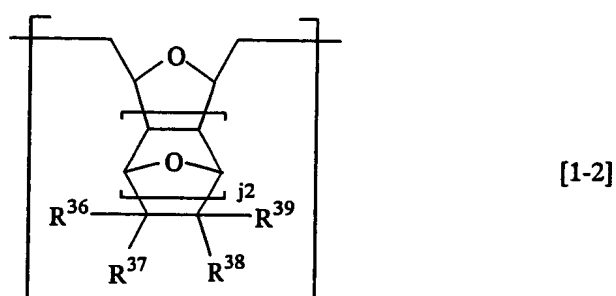
結構單位[B]及/或[C]為提供黏合至矽或其它待塗佈之基質上所必需。當組成莫耳比[A]/([B]+[C])由1/99至100/0時，經氫化之由開環置換法所得之聚合物可改善最大解析度，降低鄰近偏誤及改善黏合至基質上之能力。所調配之較佳聚合物莫耳比[A]/([B]+[C])由10/90至90/10，且以20/80至80/20更較佳。

經氫化之由開環置換法所得之聚合物中，結構單位[A]，[B]及[C]中之每一者可為一種型式，或者任一者或所有者均可為二或多種型式之混合。例如，經氫化之由開環置換法所得之聚合物中，結構單位[A]係由下列通式[1-1]及[1-2]分別代表之結構單位[A-1-1]及[A-1-2]所組成，結構單位[B]係由下列通式[3-1]及[3-2]分別代表之結構單位[B-3-1]及[B-3-2]所組成，且結構單位[C]係由下列通式[4-1]及[4-2]分別代表之結構單位[C-4-1]及[C-4-2]所組成。

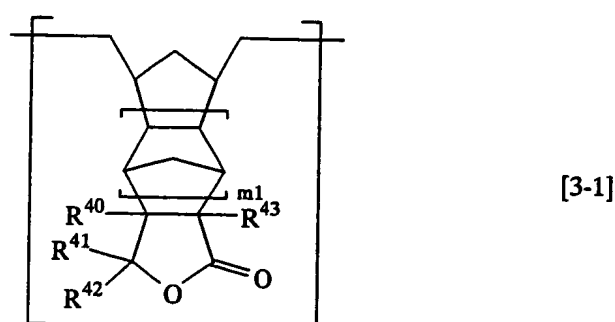


式[1-1]中， R^{32} 至 R^{35} 中至少有一者為通式(2)所代表之具有烷氧基甲酯之官能基團，其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，

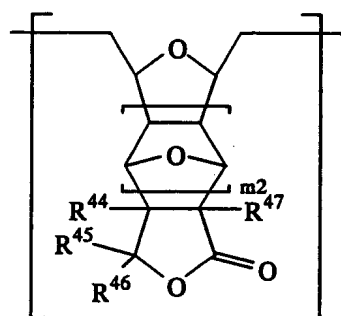
直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羰氧基， C_7-C_{20} 芳羰氧基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基， C_6-C_{20} 芳磺醯氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基，且 j_1 為 0 或 1 至 3 之整數。



式 [1-2] 中， R^{36} 至 R^{39} 中至少有一者為通式 (2) 所代表之具有烷氧基甲酯之官能基團，其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羰氧基， C_7-C_{20} 芳羰氧基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基， C_6-C_{20} 芳磺醯氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基，且 j_2 為 0 或 1 至 3 之整數。

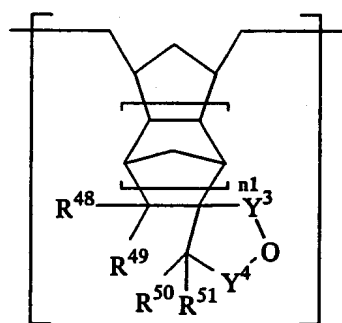


式 [3-1] 中， R^{40} 至 R^{43} 各自獨立地擇自氫及直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{10} 烷基，且 $m1$ 為 0 或 1 至 3 之整數。



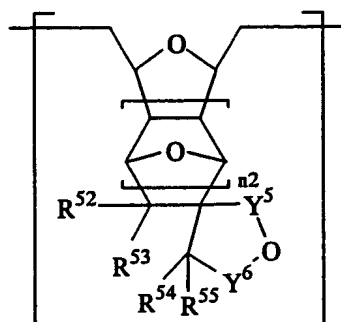
[3-2]

式 [3-2] 中， R^{44} 至 R^{47} 各自獨立地擇自氫及直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{10} 烷基，且 $m2$ 為 0 或 1 至 3 之整數。



[4-1]

式 [4-1] 中， R^{48} 至 R^{51} 各自獨立地擇自氫及直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{10} 烷基， Y^3 及 Y^4 中之一者為 $-(C=O)-$ 而另一者為 $-CH_2-$ 。且 $n1$ 為 0 或 1 至 3 之整數。

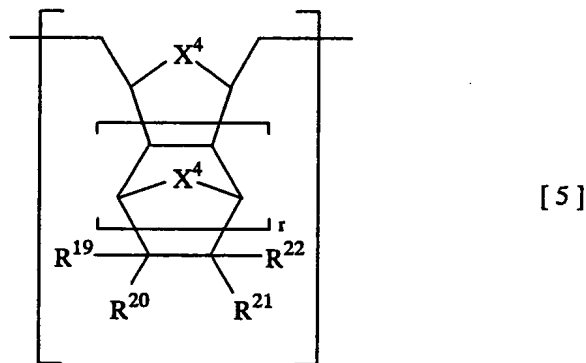


[4-2]

式 [4-2] 中， R^{52} 至 R^{55} 各自獨立地擇自氫及直鏈、支

鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基， Y^5 及 Y^6 中之一者為 $-(C=O)-$ 而另一者為 $-CH_2-$ 。且 n_2 為 0 或 1 至 3 之整數。

另一較佳實施例中，除了結構單位 [A] 及 [B] 及 / 或 [C] 外，經氫化之由開環置換法所得之聚合物亦可含有下列通式 [5] 之結構單位 [D]。



其中 R^{19} 至 R^{22} 中至少有一者為具有通式 [6] 之帶有酯之官能基團：



其中虛線代表價鍵， W^2 為單鍵、二價 C_1-C_{10} 烴基團，或二價 C_1-C_{10} 烴基團且其中一個氫原子經 $-OR^{23}$ 取代。 R^{23} 為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基團，或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 酯基團。 R^{24} 為直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基團。 R^{19} 至 R^{22} 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基團，直鏈、支鏈或環型 C_1-

C_{20} 烷氧基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羰氧基團， C_7-C_{20} 芳羰氧基團，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基團， C_6-C_{20} 芳磺醯氧基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基團，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基團。 X^4 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{25}_2-$ ，其中 R^{25} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基團，且 r 為 0 或 1 至 3 之整數。

R^{23} 所代表之基團中，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基團包括（例如）甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異丁基，特丁基，環戊基，環己基，1-乙基環戊基及 1-乙基環己基。直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基團之實例包括甲氧基甲基，1-乙氧基乙基，1-特丁氧基乙基，1-環己氧基乙基，1-乙氧基丙基，1-乙氧基-1-甲基乙基，四氫呋喃-2-基及四氫吡喃-2-基。直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 醯基團之實例包括甲醯基，乙醯基，特戊醯基及環己羰基。這些 R^{23} 基團中，較佳者為氫，直或支鏈 C_1-C_6 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_7 烷氧基烷基，及直或支鏈 C_2-C_7 醯基。最佳者為氫，甲基，乙基，甲氧基甲基，1-乙氧基乙基，四氫呋喃-2-基，及乙醯基。

R^{24} 所代表之基團中，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團之實例包括甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異丁基，特丁基，環戊基，環己基，1-甲基環戊基，1-乙基環戊基，1-甲基環己基及 1-乙基環己基。直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基團之實例包括氟甲基，氯甲基，溴甲基，二

氟甲基，二氯甲基，二溴甲基，三氟甲基，三氯甲基及三溴甲基。值得注意的是， R^{24} 可為酸不穩定基團，亦即可以藉光敏劑於曝光後所產生之酸所分解而產生羧酸之基團。此酸不穩定基團之實例為一些以上所例示之基團，尤其是叔酯基團諸如特丁基，1-甲基環戊基，1-乙基環戊基，1-甲基環己基，及1-乙基環己基。這些 R^{24} 基團中，以直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基團較為較佳。更佳者為甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異丁基，特丁基，1-甲基環戊基及1-乙基環戊基。

當 W^2 代表單鍵時，其意指酯基團乃直接接合，而非經由 W^2 。 W^2 亦可為二價 C_1-C_{10} 烴基團，其實例包括甲撐，二甲基甲撐，乙叉，丙叉，丁叉，乙撐，1-甲基乙撐，2-甲基乙撐，1-乙基乙撐，2-乙基乙撐，1,1-二甲基乙撐，1,2-二甲基乙撐，2,2-二甲基乙撐，1-乙基-2-甲基乙撐，丙撐，1-甲基丙撐，2-甲基丙撐，3-甲基丙撐，丁撐，戊撐，1,1-環戊撐，1,2-環戊撐，1,3-環戊撐，1,1-環己撐，1,2-環己撐，1,3-環己撐，及1,4-環己撐。其中以甲撐，乙叉，乙撐，1-甲基乙撐，2-甲基乙撐，丙撐，及2-甲基丙撐較為較佳。 W^2 亦可為二價 C_1-C_{10} 烴基團且其中一個氫原子經 $-OR^{23}$ 取代，例如經取代形式之前述烴基團，其在任意位置具有一個取代基團 $-OR^{23}$ 且在兩個位置具有價鍵。最較佳之 W^2 為單鍵。

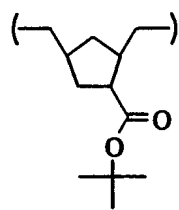
R^{19} 至 R^{22} 中之其餘者各自獨立地擇自氫；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團，諸如甲基，乙基，丙基，異丙基

，正丁基，特丁基，環己基及薄荷基；鹵素原子諸如氟，溴，碘及氯；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基團，諸如氟甲基，氯甲基，溴甲基，二氟甲基，二氯甲基，二溴甲基，三氟甲基，三氯甲基及三溴甲基；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基團，諸如甲氧基，乙氧基，異丙氧基，正丁氧基，特丁氧基及薄荷氧基；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基團，諸如甲氧基甲基，甲氧基乙基，特丁氧基甲基，特丁氧基乙基及環己氧基甲基；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羧基團諸如乙醯氧基； C_7-C_{20} 芳羧基團諸如苯醯氧基；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基團諸如甲磺醯氧基團； C_6-C_{20} 芳磺醯氧基團諸如甲苯磺醯氧基團；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基團諸如甲氧羰基，乙氧羰基，正丙氧羰基，異丙氧羰基，正丁氧羰基，特丁氧羰基及環己氧羰基；及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基團諸如甲氧羰基甲基，2-(甲氧羰基)乙基，1-(甲氧羰基)乙基，乙氧羰基甲基，2-(乙氧羰基)乙基，正丙氧羰基甲基，異丙氧羰基甲基，正丁氧羰基甲基，特丁氧羰基甲基及環己氧羰基甲基。其中較佳者為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基。最佳者為氫，直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，直或支鏈 C_2-C_{10} 烷氧羰基，及直或支鏈 C_3-C_{10} 烷氧羰基烷基。

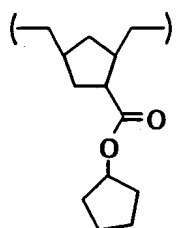
X^4 為 $-O-$ 或 $-CR^{25}_2-$ ，其中 R^{25} 為氫或直或支鏈 C_1-C_{10}

烷基團。字母 r 為 0 或 1 至 3 之整數。當 r 為 1 至 3 時， X^4 可相同或互異。 R^{25} 之實例為氫或直或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基團諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基及特丁基。較佳之 X^4 為 -O- 或 -CH₂-。更佳者，所有之 X^4 基團為 -O- 或 -CH₂-。較佳之 r 為 0 或 1。

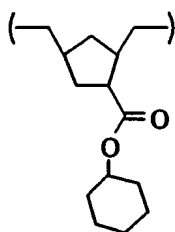
式 [5] 之結構單位 [D] 之例示要例包括下列化學式 [13-1-1] 至 [13-4-18] 之結構單位。



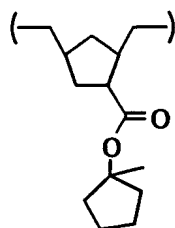
[13-1-1]



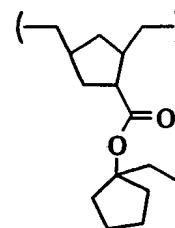
[13-1-2]



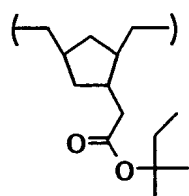
[13-1-3]



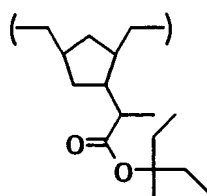
[13-1-4]



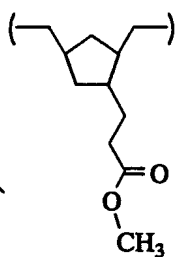
[13-1-5]



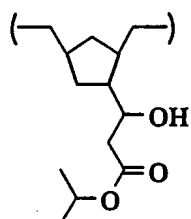
[13-1-6]



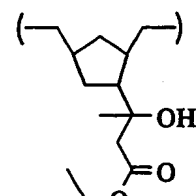
[13-1-7]



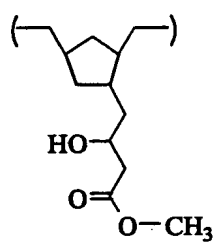
[13-1-8]



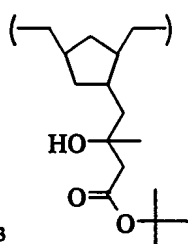
[13-1-9]



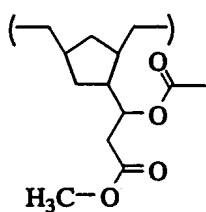
[13-1-10]



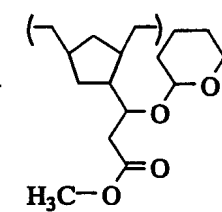
[13-1-11]



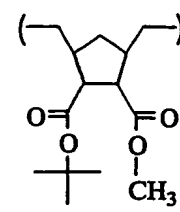
[13-1-12]



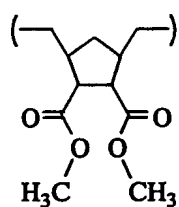
[13-1-13]



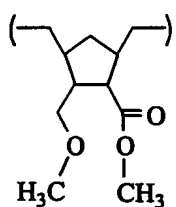
[13-1-14]



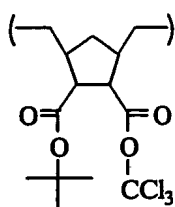
[13-1-15]



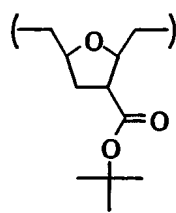
[13-1-16]



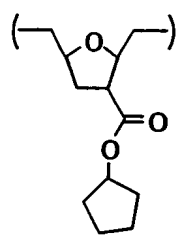
[13-1-17]



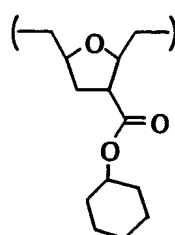
[13-1-18]



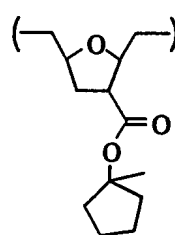
[13-2-1]



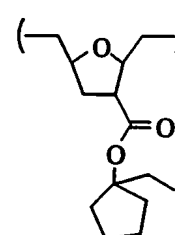
[13-2-2]



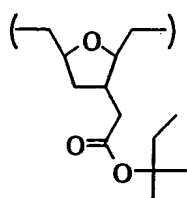
[13-2-3]



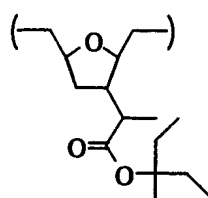
[13-2-4]



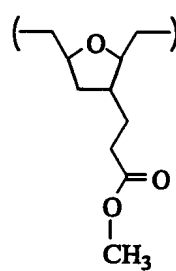
[13-2-5]



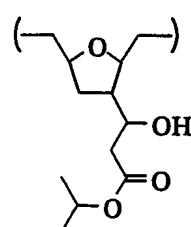
[13-2-6]



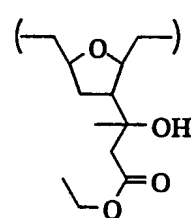
[13-2-7]



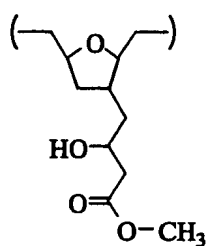
[13-2-8]



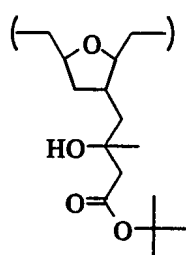
[13-2-9]



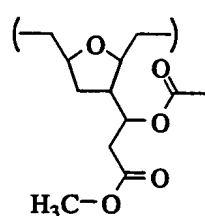
[13-2-10]



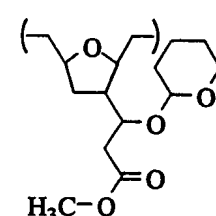
[13-2-11]



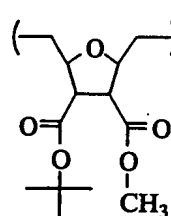
[13-2-12]



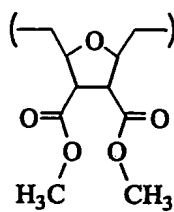
[13-2-13]



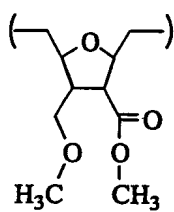
[13-2-14]



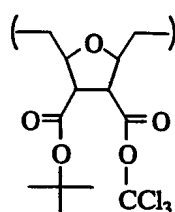
[13-2-15]



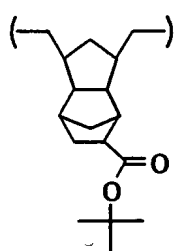
[13-2-16]



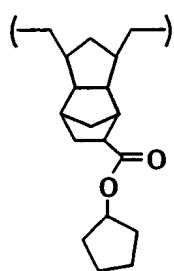
[13-2-17]



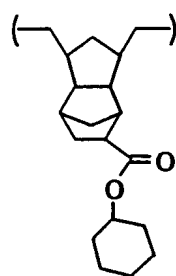
[13-2-18]



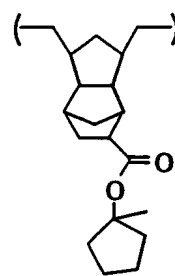
[13-3-1]



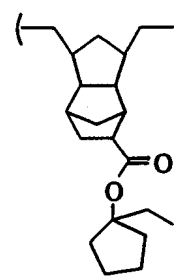
[13-3-2]



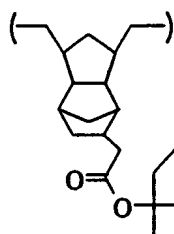
[13-3-3]



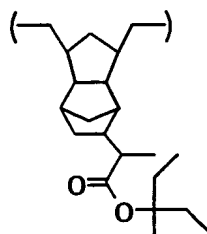
[13-3-4]



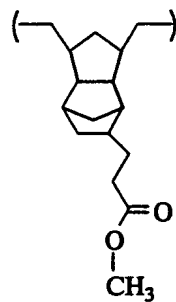
[13-3-5]



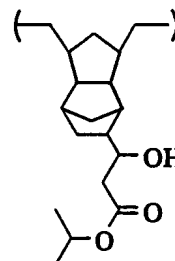
[13-3-6]



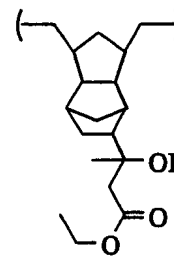
[13-3-7]



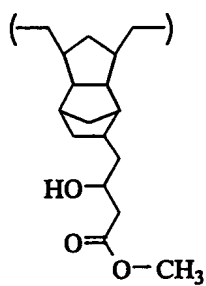
[13-3-8]



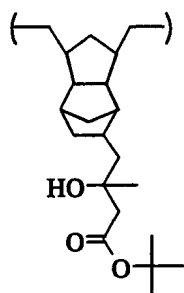
[13-3-9]



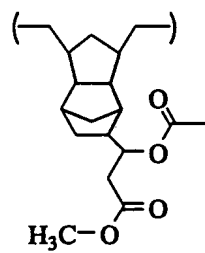
[13-3-10]



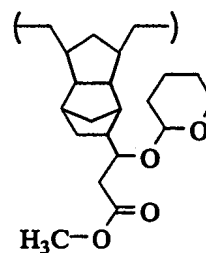
[13-3-11]



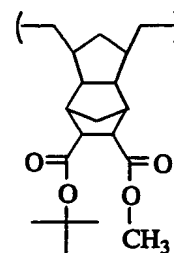
[13-3-12]



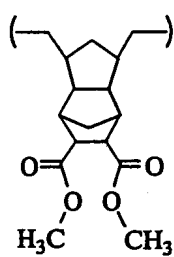
[13-3-13]



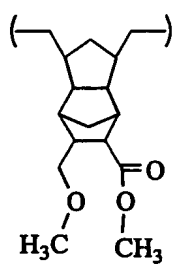
[13-3-14]



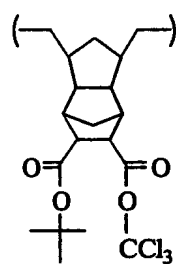
[13-3-15]



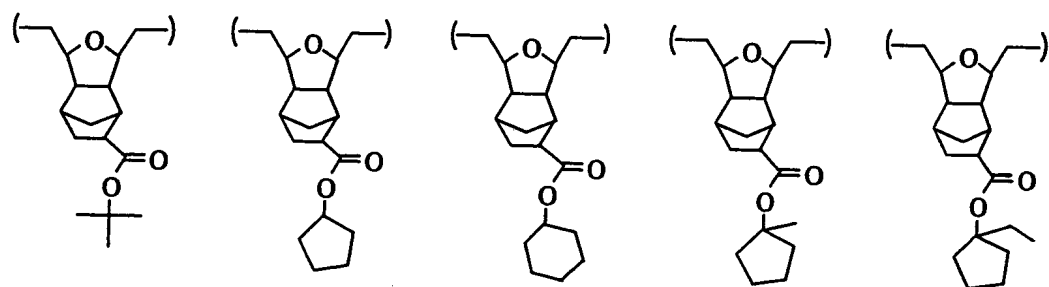
[13-3-16]



[13-3-17]



[13-3-18]



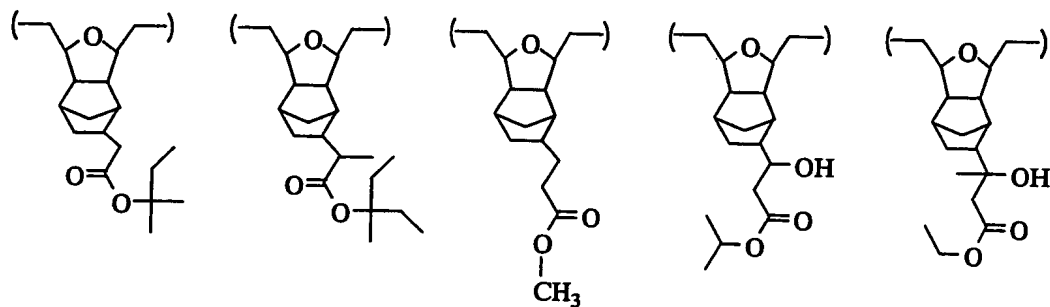
[13-4-1]

[13-4-2]

[13-4-3]

[13-4-4]

[13-4-5]



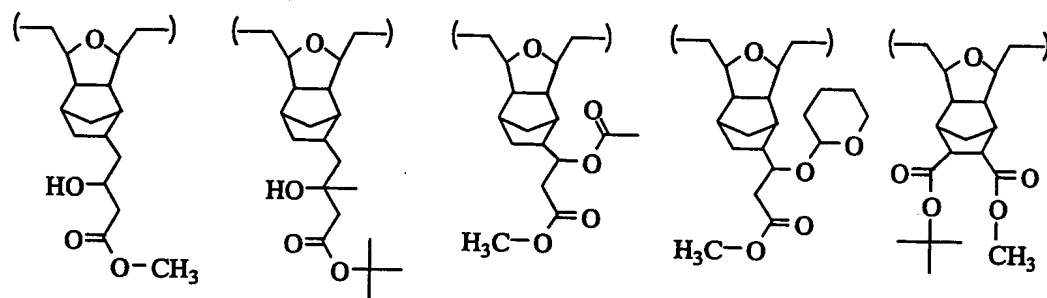
[13-4-6]

[13-4-7]

[13-4-8]

[13-4-9]

[13-4-10]



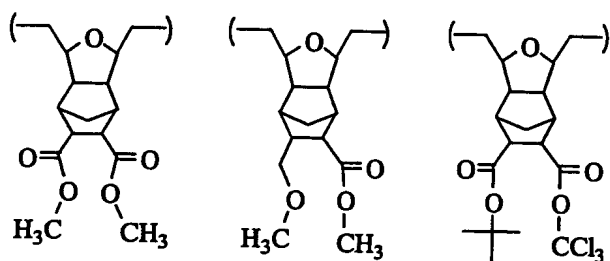
[13-4-11]

[13-4-12]

[13-4-13]

[13-4-14]

[13-4-15]



[13-4-16]

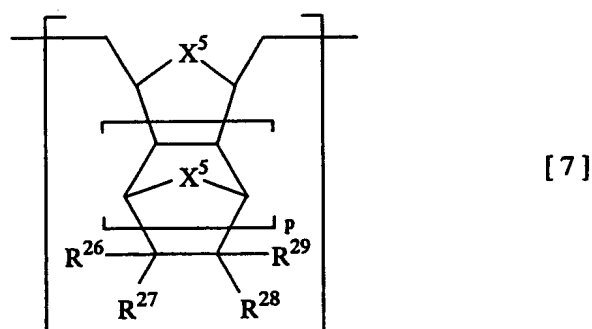
[13-4-17]

[13-4-18]

較佳實施例中，式[1]之結構單位[A]，式[3]之結構單位[B]及式[4]之結構單位[C]相對於式[5]之結構單位[D]之組成莫耳比，定義為 $([A]+[B]+[C])/[D]$ ，由99/1至20/80。除了結構單位[A]，[B]及[C]外，亦含入某些量之

結構單位 [D] 較為較佳。結構單位 [D] 有效以增加設計有關於曝光後之分解，控制顯影性質，控制熱性質，及溶劑溶解度方面之自主性。較佳之組成莫耳比 ($[A] + [B] + [C]$) / $[D]$ 由 98/2 至 30/70，更佳者由 97/3 至 40/60，甚至更佳者由 95/5 至 50/50。

進一步較佳實施例中，經氫化之由開環置換法所得之聚合物除了結構單位 [A]，[B]，[C] 及 [D] 外，亦可含有下列通式 [7] 之結構單位 [E]。含有單位 [E] 乃有效以進一步改善基質黏合力及顯影劑親和力。



其中 R^{26} 至 R^{29} 中至少有一者為具有通式 [8] 之帶有羧基之官能基團：



其中虛線代表價鍵， W^3 為單鍵、二價 C_1-C_{10} 烴基團，或二價 C_1-C_{10} 烴基團且其中一個氫原子經 $-OR^{30}$ 取代。 R^{30} 為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基團，或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 醯基團。 R^{26} 至 R^{29} 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、

支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基團，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羰氧基團， C_7-C_{20} 芳羰氧基團，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基團， C_6-C_{20} 芳磺醯氧基團，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基團，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基團， X^5 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{31}_2-$ ，其中 R^{31} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基團，且 p 為 0 或 1 至 3 之整數。

R^{30} 所代表之基團中，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基團包括（例如）甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異丁基，特丁基，環戊基，環己基，1-乙基環戊基及 1-乙基環己基。直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基團之實例包括甲氧基甲基，1-乙氧基乙基，1-特丁氧基乙基，1-環己氧基乙基，1-乙氧基丙基，1-乙氧基-1-甲基乙基，四氫呋喃-2-基及四氫吡喃-2-基。直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 醯基團之實例包括甲醯基，乙醯基，特戊醯基及環己羰基。這些 R^{30} 基團中，較佳者為氫，直或支鏈 C_1-C_6 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_7 烷氧基烷基，及直或支鏈 C_2-C_7 醯基。最佳者為氫，甲基，乙基，甲氧基甲基，1-乙氧基乙基，四氫呋喃-2-基，及乙醯基。

當 W^3 代表單鍵時，其意指羧基團乃直接接合，而非經由 W^3 。 W^3 亦可為二價 C_1-C_{10} 烴基團，其實例包括甲撐，二甲基甲撐，乙叉，丙叉，丁叉，乙撐，1-甲基乙撐，

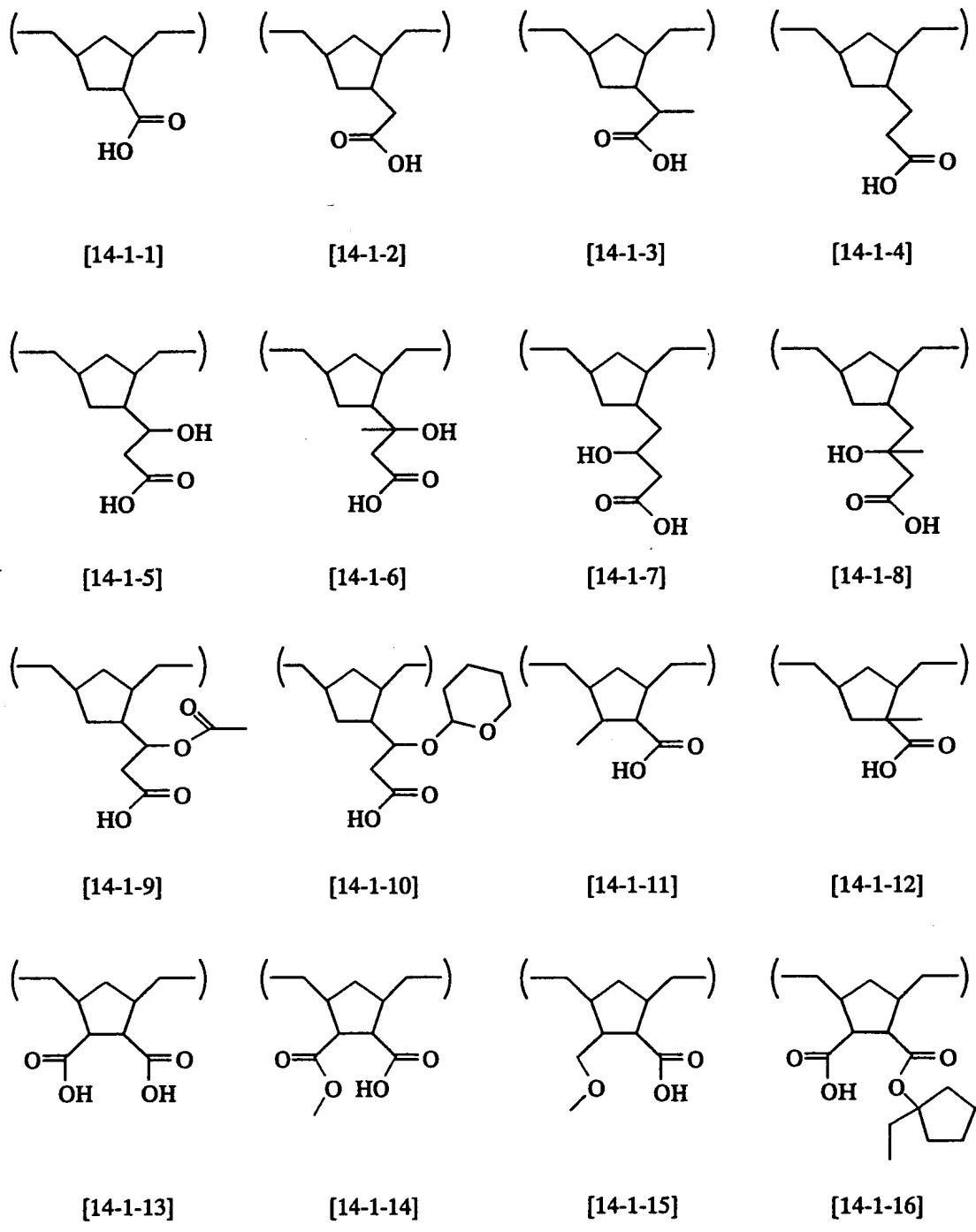
2-甲基乙撐，1-乙基乙撐，2-乙基乙撐，1,1-二甲基乙撐，1,2-二甲基乙撐，2,2-二甲基乙撐，1-乙基-2-甲基乙撐，丙撐，1-甲基丙撐，2-甲基丙撐，3-甲基丙撐，丁撐，戊撐，1,1-環戊撐，1,2-環戊撐，1,3-環戊撐，1,1-環己撐，1,2-環己撐，1,3-環己撐，及1,4-環己撐。其中以甲撐，乙叉，乙撐，1-甲基乙撐，2-甲基乙撐，丙撐，及2-甲基丙撐較為較佳。 W^3 亦可為二價 C_1-C_{10} 烴基團且其中一個氫原子經 $-OR^{30}$ 取代，例如經取代形式之前述烴基團，其在任意位置具有一個取代基團 $-OR^{30}$ 且在兩個位置具有價鍵。最較佳之 W^3 為單鍵。

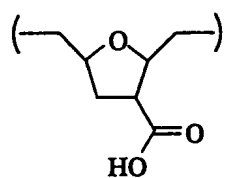
R^{26} 至 R^{29} 中之其餘者各自獨立地擇自氫；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基團，諸如甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，特丁基，環己基及薄荷基；鹵素原子諸如氟，溴，碘及氯；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基團，諸如氟甲基，氯甲基，溴甲基，二氟甲基，二氯甲基，二溴甲基，三氟甲基，三氯甲基及三溴甲基；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基團，諸如甲氧基，乙氧基，異丙氧基，正丁氧基，特丁氧基及薄荷氧基；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基團，諸如甲氧基甲基，甲氧基乙基，特丁氧基甲基，特丁氧基乙基及甲氧基薄荷醇且包括烷氧基醣類諸如甲基葡萄糖；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羧基團諸如乙醯氧基； C_7-C_{20} 芳羧基團諸如苯醯氧基；直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基團諸如甲磺醯氧基團； C_6-C_{20} 芳磺醯氧基團諸如甲苯磺醯氧基團；直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20}

烷氧羰基團諸如甲氧羰基，乙氧羰基，正丙氧羰基，異丙氧羰基，正丁氧羰基，特丁氧羰基及環己氧羰基；及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基團諸如甲氧羰基甲基，2-（甲氧羰基）乙基，1-（甲氧羰基）乙基，乙氧羰基甲基，2-（乙氧羰基）乙基，正丙氧羰基甲基，異丙氧羰基甲基，正丁氧羰基甲基，特丁氧羰基甲基及環己氧羰基甲基。其中較佳者為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基。最佳者為氫，直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，直或支鏈 C_2-C_{10} 烷氧羰基，及直或支鏈 C_3-C_{10} 烷氧羰基烷基。

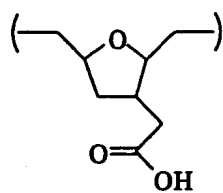
X^5 為 $-O-$ 或 $-CR^{31}_2-$ ，其中 R^{31} 為氫或直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基團。字母 p 為 0 或 1 至 3 之整數。當 p 為 1 至 3 時， X^5 可相同或互異。 R^{31} 之實例為氫或直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基團諸如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基及特丁基。較佳之 X^5 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。更佳者，所有之 X^5 基團為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。較佳之 p 為 0 或 1。

式 [7] 之結構單位 [E] 之例示實例包括下列化學式 [14-1-1] 至 [14-4-16] 之結構單位。

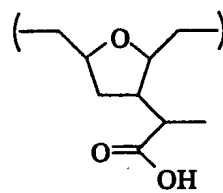




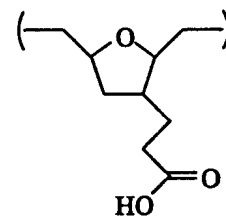
[14-2-1]



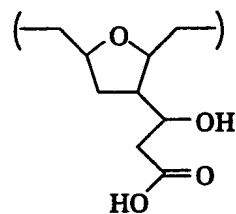
[14-2-2]



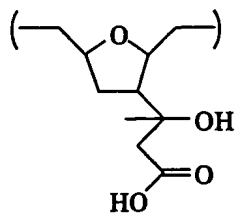
[14-2-3]



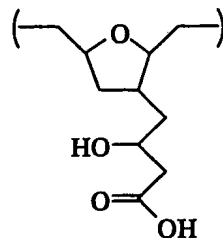
[14-2-4]



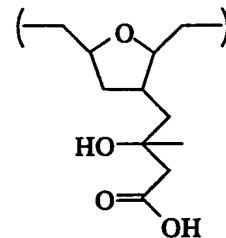
[14-2-5]



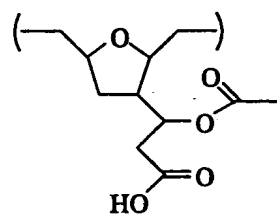
[14-2-6]



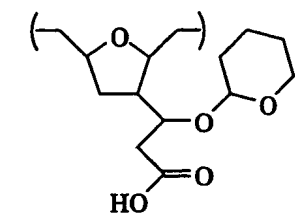
[14-2-7]



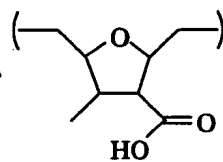
[14-2-8]



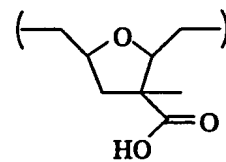
[14-2-9]



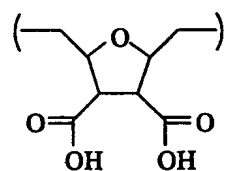
[14-2-10]



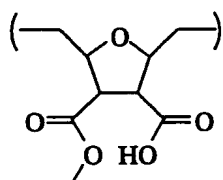
[14-2-11]



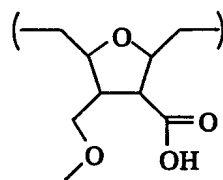
[14-2-12]



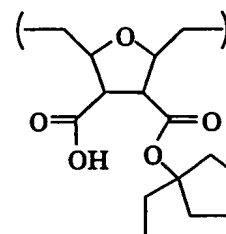
[14-2-13]



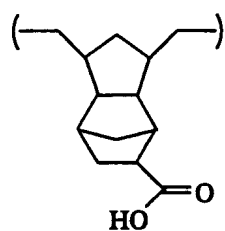
[14-2-14]



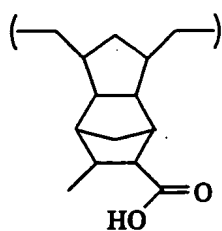
[14-2-15]



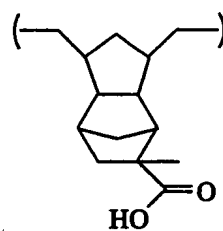
[14-2-16]



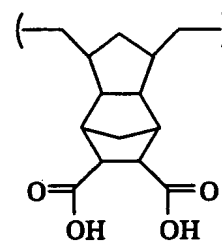
[14-3-1]



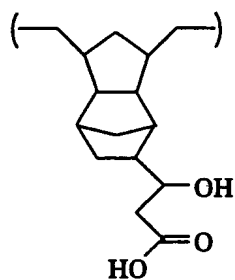
[14-3-2]



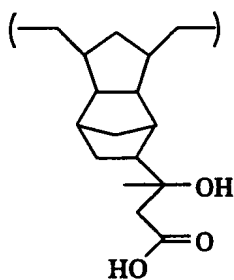
[14-3-3]



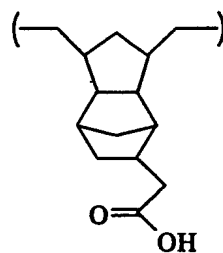
[14-3-4]



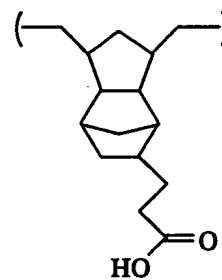
[14-3-5]



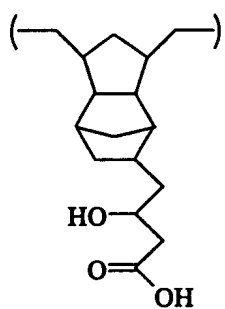
[14-3-6]



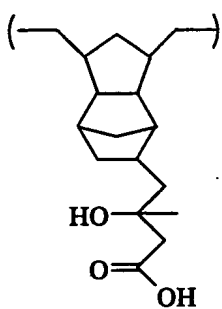
[14-3-7]



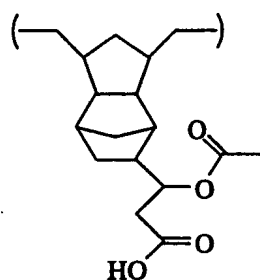
[14-3-8]



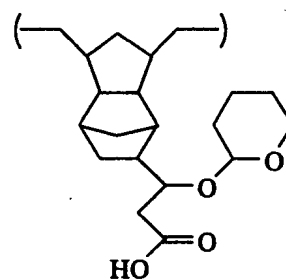
[14-3-9]



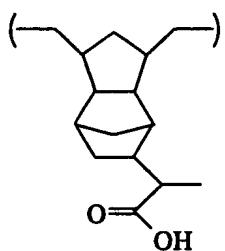
[14-3-10]



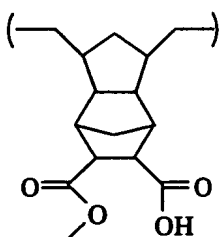
[14-3-11]



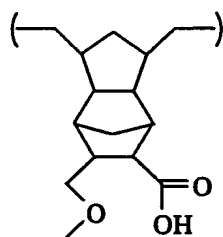
[14-3-12]



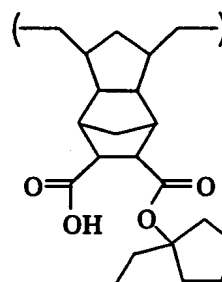
[14-3-13]



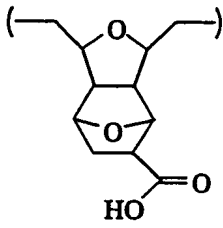
[14-3-14]



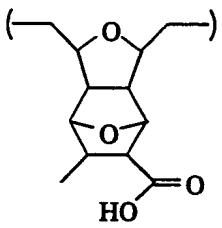
[14-3-15]



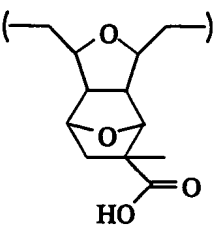
[14-3-16]



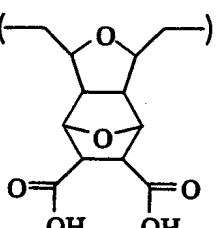
[14-4-1]



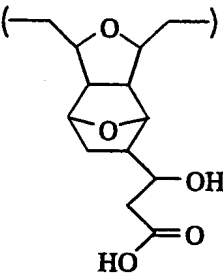
[14-4-2]



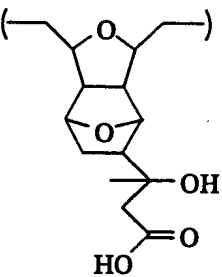
[14-4-3]



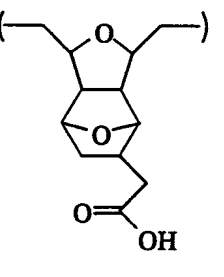
[14-4-4]



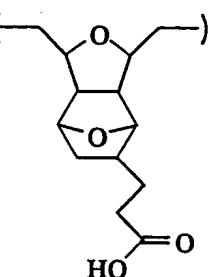
[14-4-5]



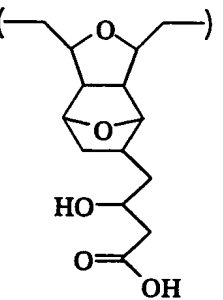
[14-4-6]



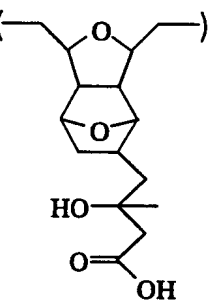
[14-4-7]



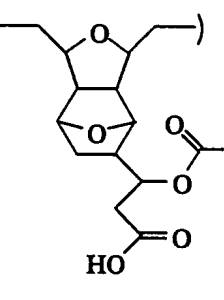
[14-4-8]



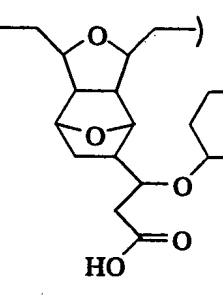
[14-4-9]



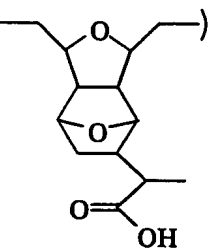
[14-4-10]



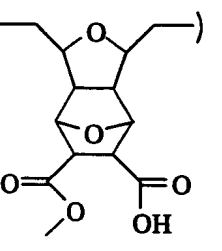
[14-4-11]



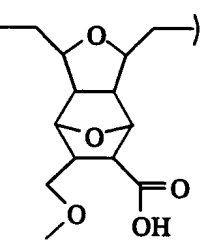
[14-4-12]



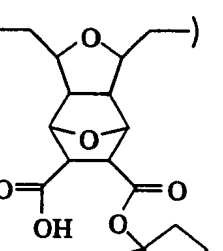
[14-4-13]



[14-4-14]



[14-4-15]



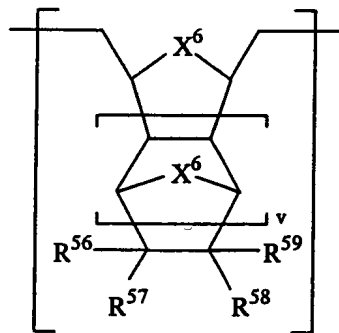
[14-4-16]

較佳實施例中，式[1]之結構單位[A]，式[3]之結構單位[B]及式[4]之結構單位[C]相對於式[7]之結構單位[E]之組成莫耳比，定義為 $([A]+[B]+[C])/[E]$ ，由 99/1 至 20/80。除了結構單位[A]，[B]及[C]外，亦含入某些量之結構單位[E]較為較佳。較佳之組成莫耳比 $([A]+[B]+[C])/[E]$ 由 98/2 至 30/70，更佳者由 97/3 至 40/60，甚至更佳者由 95/5 至 50/50。

另一較佳實施例中，式[1]之結構單位[A]，式[3]之結構單位[B]，式[4]之結構單位[C]及式[5]之結構單位[D]相對於式[7]之結構單位[E]之組成莫耳比，定義為 $([A]+[B]+[C]+[D])/[E]$ ，由 99/1 至 20/80。除了結構單位[A]，[B]，[C]及[D]外，亦含入某些量之結構單位[E]較為較佳。較佳之組成莫耳比 $([A]+[B]+[C]+[D])/[E]$ 由 98/2 至 30/70，更佳者由 97/3 至 40/60，甚至更佳者由 95/5 至 50/50。

結構單位[E]有效以進一步改善黏合至矽基質及其它待塗佈之基質上之能加及改善顯影劑親和力。

尚進一步較佳實施例中，除了結構單位[A]及[B]及/或[C]外，或除了結構單位[A]，[B]及/或[C]，及[D]外，或除了結構單位[A]，[B]及/或[C]，及[E]外，或除了結構單位[A]，[B]及/或[C]，[D]，及[E]外，經氫化之由開環置換法所得之聚合物亦可含有下列通式[15]之結構單位[F]。



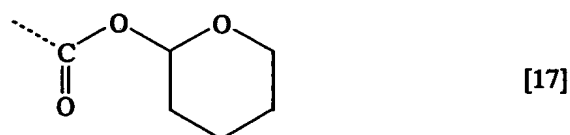
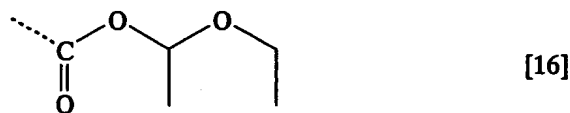
[15]

式 [15] 中， R^{56} 至 R^{59} 各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，羥基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 羥烷基，氰基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 氰烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羰氧基，直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷羰氧基烷基， C_7-C_{20} 芳羰氧基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷磺醯氧基烷基，及 C_6-C_{20} 芳磺醯氧基， X^6 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{60}_2-$ ，其中 R^{60} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 v 為 0 或 1 至 3 之整數。

於本發明經氫化之由開環置換法所得之聚合物中，式 [1] 之結構單位 [A] 相對於式 [3] 之結構單位 [B] 及式 [4] 之結構單位 [C] 之總和之莫耳比，亦即 $([A]/([B]+[C]))$ ，由 1/99 至 100/0。亦即，基本上必需含有某些量之結構單位 [A]。具有式 [2] 官能基團之結構單位 [A]（其中羧酸乃受到特定之烷氧基甲基團保護）可於以光敏劑產生之酸之存在下產生羧酸，且為經由曝光及繼而以水性鹼性溶液顯影後形成抗蝕刻性圖案所必需。雖然酸催化性消去反應依烷氧基甲基團之型式而不會在一些結構單位中發生，然而大部

分單位可於親核試劑之作用下，通常於抗蝕刻薄膜中所存在之痕量之水之存在下分解（如為水則為水解反應）而產生羧酸。通常，特烷基團乃廣泛用以作為供羧酸用之保護基團。經發現，當根據本發明使用特定之烷氧基甲基團作為保護基團時，則最大解析度及鄰近偏誤比特烷基團更能獲得改善。烷氧基甲基團中之氧官能部分咸信能發揮抑制酸擴散之功能。

對照之下，當兩個氧原子間之烷撐基團不為甲撐時，例如如果為烷氧基烷酯基團諸如下式[16]之乙氧基乙酯基團或下式[17]之四氫吡喃酯基團時，則最大解析度及鄰近偏誤並未有實質改善。



（虛線代表價鍵）。既然氫原子（ β 氫）存在於與兩個氧原子間之碳原子成鄰位之碳原子上，故酸催化性消去反應咸信可輕易地發生，而不能完全地抑制酸之擴散。

本發明經氫化之由開環置換法所得之聚合物，由於含有結構單位[A]，故可增加曝光後之溶出度並改善顯影度，因而導致最大解析度之改善及鄰近偏誤之降低。結構單位[B]及/或[C]則為提供黏合至矽及其它待塗佈基質上所必需。由於含有結構單位[B]及/或[C]，故聚合物變得更為黏

合至待塗佈之基質上並改善解析度。

當除了結構單位[A]及[B]及/或[C]外，亦含有[D]時，其意指所含有之酯基團具有與結構單位[A]中之烷氧基甲酯基團不同之反應性，此聚合物有利於增加設計有關於曝光後之分解，控制顯影性質，控制熱性質，及溶劑溶解度方面之自主性。此實施例中，較佳之組成莫耳比 $([A]+[B]+[C])/[D]$ 在 99/1 至 20/80 之範圍內。

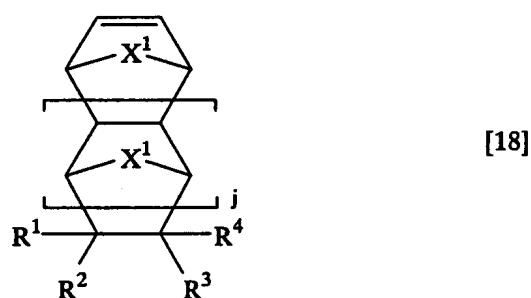
式[7]之結構單位[E]含有羧基團且有效以改善黏合至矽及其它待塗佈之基質上之能力及改善於溶劑中之溶解度。當總結構單位[A]，[B]及[C]對結構單位[E]之組成莫耳比 $([A]+[B]+[C])/[E]$ ，或總結構單位[A]，[B]，[C]及[D]對結構單位[E]之組成莫耳比 $([A]+[B]+[C]+[D])/[E]$ 由 99/1 至 20/80 時，則可改善已曝光之抗蝕刻薄膜以水性鹼性溶液在顯影期間之濕潤張力並使顯影之變異降至最小。含有在範圍內之這些結構單位之聚合物乃有利以製備抗蝕刻劑組成物，因為彼等可與高度極性之光敏劑共同溶於極性溶劑諸如 2-庚酮中之故。這對將抗蝕刻劑組成物塗佈至矽及其它基質上是非常重要的。經氫化之由開環置換法所得之聚合物有用以增強於極性溶劑中之溶解度或溶出率，故抗蝕刻劑組成物可有效地製得，而由此可形成均勻平坦之塗膜。

經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其中代表結構單位[A]之式[1]中之 X^1 ，代表結構單位[B]之式[3]中之 X^2 ，代表結構單位[C]之式[4]中之 X^3 至少有一者為 -O- 且其

餘者為 $-\text{CH}_2-$ ，乃有效以進一步改善黏合至矽及其它待塗佈之基質上之能力，改善以水性鹼性溶液於顯影期間之濕潤張力，及改善溶於在將抗蝕刻劑組成物塗敷覆至矽晶圓上之步驟中所用之極性有機溶劑（諸如酮及醇）中之溶解度。此外，聚合物亦顯現改善對水之親和力及以剝色劑或顯影劑諸如水性鹼性溶液於曝光後之顯影力。

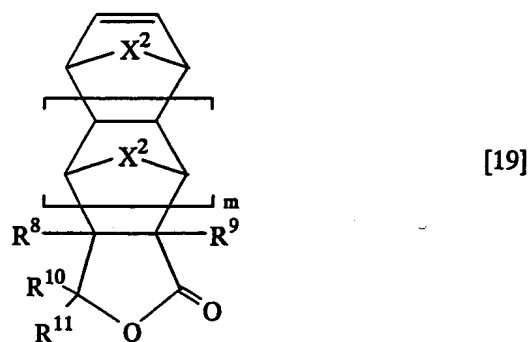
經氫化之由開環置換法所得之聚合物係藉將環型烯烴單體於開環置換催化劑之存在下進行聚合，再於氫化作用催化劑之存在下進行氫化而製得，環型烯烴單體相當於式 [1] 之結構單位 [A]，式 [3] 之結構單位 [B] 及 / 或式 [4] 之結構單位 [C]，式 [5] 之結構單位 [D]，隨意之式 [7] 之結構單位 [E]，及隨意之式 [15] 之結構單位 [F]。

相當於式 [1] 結構單位 [A] 之適當環型烯烴單體為具有下式 [18] 結構之環型烯烴單體。

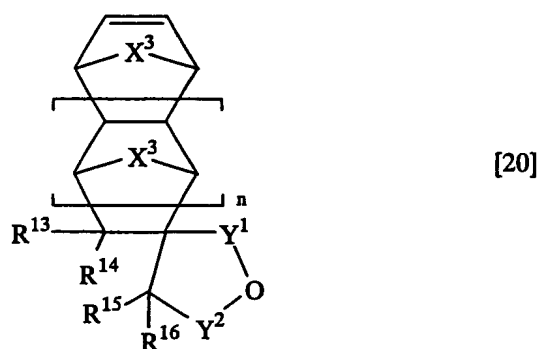


R^1 至 R^4 ， X^1 及 j 乃如同式 [1] 中所定義。

相當於式 [3] 結構單位 [B] 及式 [4] 結構單位 [C] 之適當環型烯烴單體分別為具有下式 [19] 及 [20] 結構之環型烯烴單體。

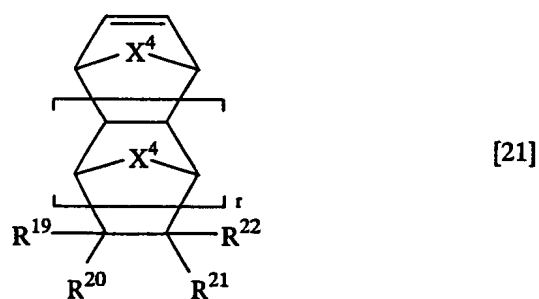


R^8 至 R^{11} , X^2 及 m 乃如同式 [3] 中所定義。



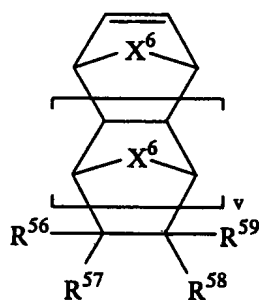
R^{13} 至 R^{16} , X^3 , Y^1 , Y^2 , 及 n 乃如同式 [4] 中所定義。

相當於式 [5] 結構單位 [D] 之適當環型烯烴單體為具有下式 [21] 結構之環型烯烴單體。



R^{19} 至 R^{22} , X^4 及 r 乃如同式 [5] 中所定義。

相當於式 [15] 結構單位 [F] 之適當環型烯烴單體為具有下式 [22] 結構之環型烯烴單體。



[22]

R^{56} 至 R^{59} ， X^6 及 v 乃如同式 [15] 中所定義。

任何期望之方法均可用以製備經氫化之由開環置換法所得之聚合物。聚合反應中，任何適當之催化劑均可使用，只要其有助於前述環型烯烴單體之開環置換反應即可。氫化反應中，任何適當之催化劑均可使用，只要其有助於由開環置換反應所得之聚合物進行氫化作用即可。由開環置換法所得之聚合物之氫化產物係藉於開環置換催化劑之存在下經由環型烯烴單體反應製得開環置換聚合物，再將聚合物於氫壓下、於溶劑中、於氫化作用催化劑之存在下氫化而得。聚合及氫化反應可例如藉 JP-A 2001-354756 中所述之法進行。

製備開環置換聚合物中所用之開環置換催化劑並不特別限定，只要其可促進開環置換聚合反應即可。任何詳知之開環置換催化劑均可使用。已知之開環置換催化劑包括以有機過渡金屬錯合物為基底之開環置換催化劑，以有機過渡金屬錯合物與作為輔催化劑之路易斯酸之組合為基底之開環置換催化劑，及以過渡金屬鹵化物與作為輔催化劑之路易斯酸之組合為基底之開環置換催化劑。

對由開環置換法所得之聚合物中之骨幹雙鍵部分進行氫化反應方面，可使用詳知之氫化作用催化劑。已知之異

相催化劑包括於載體（例如碳，矽石，氧化鋁，二氧化鈦，氧化鎂，矽藻土，合成沸石）上具有金屬（例如鈮，鉑，鎳，銻，釷，釷）之載體-型金屬催化劑。已知之均相催化劑包括環烷酸鎳/三乙基鋁，乙醯丙酮根鎳/三異丁基鋁，辛烯酸鈷/正丁基鋰，二氯二茂鈦/二乙基鋁化氯，乙酸銻，二氯雙（三苯膦）鈮，氯基參（三苯膦）銻，及二氯合肆（三苯膦）釷。

由開環置換法所得之聚合物之氫化產物係藉將氫於具有氫化能力之催化劑（最好以 80 至 100 重量 % 之比例，且以 90 至 100 重量 % 更佳）之存在下加至開環置換聚合物中之骨幹雙鍵部分上而得。

較佳之經氫化之由開環置換法所得之聚合物具有 1.0 至 5.0 之分散度（ M_w/M_n ）。聚合物典型具有 2,000 至 200,000，最好 3,000 至 100,000，且尤其 5,000 至 50,000 之重量平均分子量。要注意的是，聚合物樣品之重量平均分子量（ M_w ）及數目平均分子量（ M_n ）係藉使用可溶於樣品中之溶劑，可分離樣品之柱，及聚苯乙烯標準劑進行凝膠滲透層析法（GPC）而測知。分散度，亦已知為分子量分佈，乃定為重量平均分子量（ M_w ）除以數目平均分子量（ M_n ），亦即 M_w/M_n 。

藉將經氫化之由開環置換法所得之聚合物中之至少一些式[2]中帶有烷氧基甲酯之官能基團及式[6]中帶有酯之官能基團分解而轉換成羧酸，則可製得經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其含有式[1]之結構單位[A]，式[3]之

結構單位[B]及/或式[4]之結構單位[C]，式[5]之結構單位[D]，隨意之式[7]之結構單位[E]，及隨意之式[15]之結構單位[F]，其中代表結構單位[A]之式[1]中之 X^1 ，代表結構單位[B]之式[3]中之 X^2 ，代表結構單位[C]之式[4]中之 X^3 至少有一者為-O-且組成莫耳比[A]/([B]+[C])由 1/99 至 100/0。

將經氫化之由開環置換法所得之聚合物中之至少一些式[2]中帶有烷氧基甲酯之官能基團及/或式[6]中帶有酯之官能基團分解而轉換成羧酸之步驟可藉標準方法達成。適當方法包括（但不限定於）分解反應諸如於鹼性狀況下之水解法，於酸性狀況下之水解法，及於中性狀況下之水解法，及酸解法。

簡言之，本發明經氫化之由開環置換法所得之聚合物乃定義為至少包含式[1]之結構單位[A]，其中 R^1 至 R^4 中至少有一者為式[2]之帶有烷氧基甲酯之官能基團。既然烷氧基甲酯基團可輕易地被藉由光敏劑所產生之酸分解成羧酸（其為鹼溶性基團），故當聚合物用以作為抗蝕刻材質時能顯現優良之解析度。具有式[2]烷氧基甲酯基團之經氫化之由開環置換法所得之聚合物可藉將具有式[18]結構之環型烯烴單體（其中 R^1 至 R^4 中至少有一者為式[2]之烷氧基甲酯基團）於開環置換催化劑之存在下聚合，再將所得聚合物於氫化作用催化劑之存在下氫化而製得。聚合物亦可藉將具有式[21]結構之環型烯烴單體（其中 R^{19} 至 R^{22} 中至少有一者為式[6]之酯基團，並非烷氧基甲酯基團）於

開環置換催化劑之存在下聚合，將所得聚合物於氫化作用催化劑之存在下氫化，將至少一些酯基團藉上述方法分解成羧酸，而後將羧酸反轉換回烷氧基甲酯基團而製得。

將羧酸轉換成烷氧基甲酯基團之步驟可藉標準方法而達成。適當方法包括（但不限定於）藉與醇進行脫水縮合予以酯化，以鄰位-烷基化劑進行酯化，藉與鹵化物於有機鹼性化合物之存在下進行縮合反應予以酯化，及藉將羧酸之金屬鹽與鹵化物接合予以酯化。

抗蝕刻劑組成物

抗蝕刻劑組成物（包含根據本發明之特定結構之經氫化之由開環置換法所得之聚合物以作為基體樹脂）乃有用以作為正作用抗蝕刻劑組成物，尤其作為化學放大正作用抗蝕刻劑組成物。除了經氫化之由開環置換法所得之聚合物作為基體樹脂外，組成物通常含有產酸劑及有機溶劑。

產酸劑

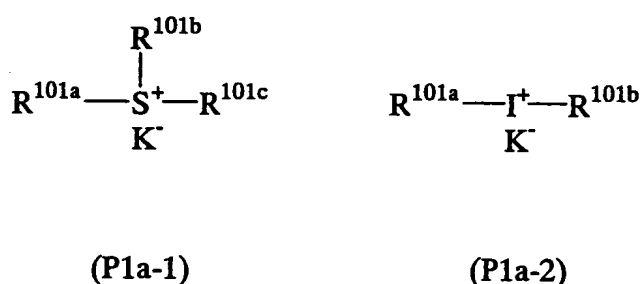
產酸劑為可於暴露至高能輻射或電子束後產生酸之化合物且包括下列者：

- (i) 式 (P1a-1)，(P1a-2) 或 (P1b) 之鎢鹽，
- (ii) 式 (P2) 之重氮甲烷衍生物，
- (iii) 式 (P3) 之乙二醇衍生物，
- (iv) 式 (P4) 之雙碘衍生物，
- (v) 式 (P5) 之 N-羥基醯亞胺之磺酸酯，

- (vi) β -酮基磺酸衍生物，
- (vii) 二磺衍生物，
- (viii) 硝苄基磺酸酯衍生物，及
- (ix) 磺酸酯衍生物。

這些產酸劑乃予詳細說明。

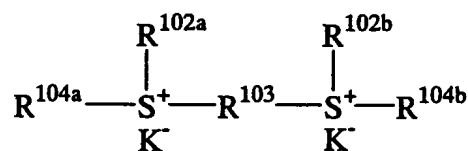
(i) 式 (P1a-1)，(P1a-2) 或 (P1b) 之鎂鹽：



其中， R^{101a} ， R^{101b} ， R^{101c} 及獨立地代表直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{12} 烷基，烯基，合氧基烷基或合氧基烯基團， C_6 - C_{20} 芳基團，或 C_7 - C_{12} 芳烷基或芳基合氧基烷基團，其中一些或所有之氫原子可被烷氧基或其它基團所替代。而且， R^{101b} 及 R^{101c} 可與彼等所接合之硫原子共同形成環。當彼等形成環時， R^{101b} 及 R^{101c} 各自為 C_1 - C_6 烷撐基團。 K^- 為非親核性抗衡離子。

R^{101a} ， R^{101b} ， R^{101c} 可相同或互異且述於下。烷基團之實例包括甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，二級基，特丁基，戊基，己基，庚基，辛基，環戊基，環己基，環庚基，環丙基甲基，4-甲基環己基，環己基甲基，原冰

片基，及金剛烷基。烯基團之實例包括乙烯基，烯丙基，丙烯基，丁烯基，己烯基，及環己烯基。合氧基烷基團之實例包括 2-合氧基環戊基及 2-合氧基環己基以及 2-合氧基丙基，2-合氧基戊基-2-合氧基乙基，2-合氧基己基-2-合氧基乙基，及 2-(4-甲基環己基)-2-合氧基乙基。芳基團之實例包括苯基及萘基；烷氧基苯基團諸如對-甲氧基苯基，間位-甲氧基苯基，鄰位-甲氧基苯基，乙氧基苯基，對-特丁氧基苯基，及間位-特丁氧基苯基；烷苯基諸如 2-甲苯基，3-甲苯基，4-甲苯基，乙苯基，4-特丁苯基，4-丁苯基，及二甲苯基；烷萘基團諸如甲萘基及乙萘基；烷氧基萘基團諸如甲氧基萘基及乙氧基萘基；二烷基萘基團諸如二甲基萘基及二乙基萘基；及二烷氧基萘基團諸如二甲氧基萘基及二乙氧基萘基。芳烷基團之實例包括苄基，苯基乙基及苯乙基。芳基合氧基烷基團之實例為 2-芳基-2-合氧基乙基團諸如 2-苯基-2-合氧基乙基，2-(1-萘基)-2-合氧基乙基，及 2-(2-萘基)-2-合氧基乙基。K⁺ 所代表之非親核性抗衡離子之實例包括鹵素原子諸如氯及溴原子，氟烷基磺酸鹽離子諸如三氟甲磺酸鹽，1,1,1-三氟乙磺酸鹽，及九氟丁磺酸鹽，芳磺酸鹽離子諸如甲苯磺酸鹽，苯磺酸鹽，4-氟基苯磺酸鹽，及 1,2,3,4,5-五氟苯磺酸鹽，及烷磺酸鹽離子諸如甲磺酸鹽及丁磺酸鹽。

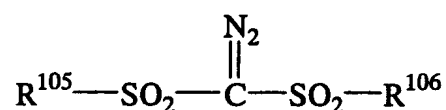


(P1b)

其中， R^{102a} 及 R^{102b} 獨立地代表直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_8 烷基團。 R^{103} 代表直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_{10} 烷撐基團。 R^{104a} 及 R^{104b} 獨立地代表具 3 至 7 個碳原子之 2-合氧基烷基團。 K^- 為非親核性抗衡離子。

R^{102a} 及 R^{102b} 所代表之基團之實例為甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，二級基，特丁基，戊基，己基，庚基，辛基，環戊基，環己基，環丙基甲基，4-甲基環己基，及環己基甲基。 R^{103} 所代表之基團之實例為甲撐，乙撐，丙撐，丁撐，戊撐，己撐，庚撐，辛撐，壬撐，1,4-環己撐，1,2-環己撐，1,3-環戊撐，1,4-環辛撐，及 1,4-環己烷二甲撐。 R^{104a} 及 R^{104b} 所代表之基團之實例為 2-合氧基丙基，2-合氧基環戊基，2-合氧基環己基，及 2-合氧基環庚基。 K^- 所代表之非親核性抗衡離子之實例與式 (P1a-1) 及 (P1a-2) 所例示者相同。

(ii) 式 (P2) 之重氮甲烷衍生物



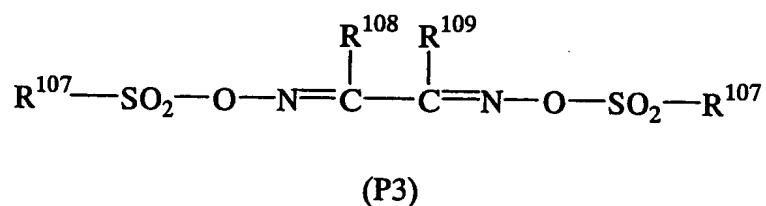
(P2)

其中， R^{105} 及 R^{106} 獨立地代表直鏈、支鏈或環型 C_1 -

C₁₂ 烷基或鹵烷基團， C₆-C₂₀ 芳基或鹵芳基團，或 C₇-C₁₂ 芳烷基團。

R¹⁰⁵ 及 R¹⁰⁶ 所代表之基團中，烷基團之實例為甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，二級基，特丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，環戊基，環己基，環庚基，原冰片基，及金剛烷基。鹵烷基團之實例包括三氟甲基，1,1,1-三氟乙基，1,1,1-三氯乙基及九氟丁基。芳基團之實例包括苯基；烷氧基苯基團諸如對-甲氧基苯基，間位-甲氧基苯基，鄰位-甲氧基苯基，乙氧基苯基，對-特丁氧基苯基，及間位-特丁氧基苯基；及烷基苯基團諸如 2-甲基苯基，3-甲基苯基，4-甲基苯基，乙苯基，4-特丁基苯基，4-丁基苯基，及二甲苯基。鹵芳基團之實例包括氟苯基，氯苯基，及 1,2,3,4,5-五氟苯基。芳烷基團之實例包括苄基及苯乙基。

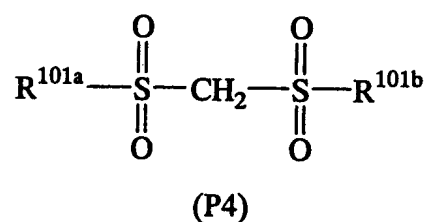
(iii) 式 (P3) 之乙二醇衍生物



其中，R¹⁰⁷，R¹⁰⁸，及 R¹⁰⁹ 獨立地代表直鏈、支鏈或環型 C₁-C₁₂ 烷基或鹵烷基團，C₆-C₂₀ 芳基或鹵芳基團，或 C₇-C₁₂ 芳烷基團。R¹⁰⁸ 及 R¹⁰⁹ 亦可與彼等所接合之碳原子共同形成環。當彼等形成環時，R¹⁰⁸ 及 R¹⁰⁹ 各自為直或支鏈 C₁-C₆ 烷基團。

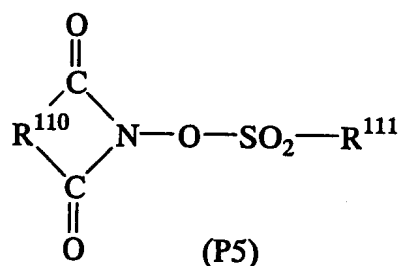
R^{107} , R^{108} , 及 R^{109} 所代表之烷基 , 鹵烷基 , 芳基 , 鹵芳基 , 及芳烷基團乃與 R^{105} 及 R^{106} 所例示者相同。 R^{108} 及 R^{109} 所代表之烷撐基團之實例包括甲撐 , 乙撐 , 丙撐 , 丁撐 , 及己撐。

(iv) 式 (P4) 之雙磺衍生物



其中 , R^{101a} 及 R^{101b} 乃如上所定義。

(v) 式 (P5) 之 N-羥基醯亞胺化合物之磺酸酯



其中 , R^{110} 為 C_6 - C_{10} 芳撐基團 , C_1 - C_6 烷撐基團 , 或 C_2 - C_6 烯撐基團 , 其中有一些或所有之氫原子可被直或支鏈 C_1 - C_4 烷基或烷氧基團 , 硝基 , 乙醯基 , 或苯基團所替代。 R^{111} 為直鏈、支鏈或環型 C_1 - C_8 烷基團 , 烯基 , 烷氧基烷基 , 苯基或萘基團 , 其中有一些或所有之氫原子可被 C_1 - C_4 烷基或烷氧基團 , 苯基團 (其可在其上經 C_1 - C_4 烷基或烷氧基 , 硝基或乙醯基團所取代) , 具 3 至 5 個碳原

子之雜-芳族基團，或氯或氟原子所替代。

R^{110} 所代表之基團中，芳撐基團之實例包括 1,2-苯撐及 1,8-萘撐；烷撐基團之實例包括甲撐，乙撐，丙撐，丁撐，苯基乙撐，及原冰片烷-2,3-二基；且烯撐基團之實例包括 1,2-乙烯撐，1-苯基-1,2-乙烯撐，及 5-原冰片烯-2,3-二基。 R^{111} 所代表之基團中，烷基團之實例與 R^{101a} 至 R^{101c} 所例示者相同；烯基團之實例包括乙烯基，1-丙烯基，烯丙基，1-丁烯基，3-丁烯基，異戊烯基，1-戊烯基，3-戊烯基，4-戊烯基，二甲基烯丙基，1-己烯基，3-己烯基，5-己烯基，1-庚烯基，3-庚烯基，6-庚烯基，及 7-辛烯基；且烷氧基烷基團之實例包括甲氧基甲基，乙氧基甲基，丙氧基甲基，丁氧基甲基，戊氧基甲基，己氧基甲基，庚氧基甲基，甲氧基乙基，乙氧基乙基，丙氧基乙基，丁氧基乙基，戊氧基乙基，己氧基乙基，甲氧基丙基，乙氧基丙基，丙氧基丙基，丁氧基丙基，甲氧基丁基，乙氧基丁基，丙氧基丁基，甲氧基戊基，乙氧基戊基，甲氧基己基，及甲氧基庚基。

這些基團上之取代基中， C_1 - C_4 烷基團包括甲基，乙基，丙基，異丙基，正丁基，異丁基及特丁基； C_1 - C_4 烷氧基團包括甲氧基，乙氧基，丙氧基，異丙氧基，正丁氧基，異丁氧基及特丁氧基；可在其上經 C_1 - C_4 烷基或烷氧基，硝基，或乙醯基團取代之苯基團包括苯基，甲苯基，對-特丁氧基苯基，對-乙醯基苯基及對-硝苯基；具 3 至 5 個碳原子之雜-芳族基團包括吡啶基及呋喃基。

光產酸劑之例示實例包括：

鎔鹽諸如

三氟甲磺酸二苯基碘鎔，

三氟甲磺酸（對-特丁氧基苯基）苯基碘鎔，

對-甲苯磺酸二苯基碘鎔，

對-甲苯磺酸（對-特丁氧基苯基）苯基碘鎔，

三氟甲磺酸三苯基硫鎔，

三氟甲磺酸（對-特丁氧基苯基）二苯基硫鎔，

三氟甲磺酸雙（對-特丁氧基苯基）苯基硫鎔，

三氟甲磺酸參（對-特丁氧基苯基）硫鎔，

對-甲苯磺酸三苯基硫鎔，

對-甲苯磺酸（對-特丁氧基苯基）二苯基硫鎔，

對-甲苯磺酸雙（對-特丁氧基苯基）苯基硫鎔，

對-甲苯磺酸參（對-特丁氧基苯基）硫鎔，

九氟丁磺酸三苯基硫鎔，

丁磺酸三苯基硫鎔，

三氟甲磺酸三甲基硫鎔，

對-甲苯磺酸三甲基硫鎔，

三氟甲磺酸環己基甲基（2-合基環己基）硫鎔，

對-甲苯磺酸環己基甲基（2-合基環己基）硫鎔，

三氟甲磺酸二甲苯基硫鎔，

對-甲苯磺酸二甲苯基硫鎔，

三氟甲磺酸二環己基苯基硫鎔，

對-甲苯磺酸二環己基苯基硫鎔，

三氟甲磺酸三萘基硫鎢，

三氟甲磺酸環己基甲基（2-合氧基環己基）硫鎢，

三氟甲磺酸（2-原冰片基）甲基（2-合氧基環己基）硫鎢，

乙撐雙[三氟甲磺酸甲基（2-合氧基環戊基）硫鎢]，及

三氟甲磺酸 1,2'-萘羰基甲基四氫噻吩鎢；

重氮甲烷衍生物諸如

雙（苯磺醯基）重氮甲烷，

雙（對-甲苯磺醯基）重氮甲烷，

雙（二甲苯磺醯基）重氮甲烷，

雙（環己磺醯基）重氮甲烷，

雙（環戊磺醯基）重氮甲烷，

雙（正丁磺醯基）重氮甲烷，

雙（異丁磺醯基）重氮甲烷，

雙（二級丁磺醯基）重氮甲烷，

雙（正丙磺醯基）重氮甲烷，

雙（異丙磺醯基）重氮甲烷，

雙（特丁磺醯基）重氮甲烷，

雙（正戊磺醯基）重氮甲烷，

雙（異戊磺醯基）重氮甲烷，

雙（二級戊磺醯基）重氮甲烷，

雙（特戊磺醯基）重氮甲烷，

1-環己磺醯基-1-（特丁磺醯基）重氮甲烷，

1-環己磺醯基-1-(特戊磺醯基)重氮甲烷，及
1-特戊磺醯基-1-(特丁磺醯基)重氮甲烷；

乙二醇衍生物諸如

雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二苯基乙二醇，
雙-O-(對-甲苯磺醯基)- α -二環己基乙二醇，
雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醇，
雙-O-(對-甲苯磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇，
雙-O-(正丁磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(正丁磺醯基)- α -二苯基乙二醇，
雙-O-(正丁磺醯基)- α -二環己基乙二醇，
雙-O-(正丁磺醯基)-2,3-戊二酮乙二醇，
雙-O-(正丁磺醯基)-2-甲基-3,4-戊二酮乙二醇，
雙-O-(甲磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(三氟甲磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(1,1,1-三氟乙磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(特丁磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(全氟辛磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(環己磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(對-氟基苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(對-特丁基苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇，
雙-O-(二甲苯磺醯基)- α -二甲基乙二醇，及

雙-O-(樟腦磺醯基)- α -二甲基乙二醇；

雙磺衍生物諸如

雙萘磺醯基甲烷，雙三氟甲磺醯基甲烷，雙甲磺醯基甲烷，
雙乙磺醯基甲烷，雙丙磺醯基甲烷，雙異丙磺醯基甲烷，
雙對-甲苯磺醯基甲烷，及雙苯磺醯基甲烷；

β -酮基磺衍生物諸如

2-環己羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷及 2-異丙羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷；

二磺衍生物諸如二苯基二磺及二環己基二磺；

磺酸硝基苄酯衍生物諸如

對-甲苯磺酸 2,6-二硝基苄酯及
對-甲苯磺酸 2,4-二硝基苄酯；

磺酸酯衍生物諸如

1,2,3-參(甲磺醯氧基)苯，
1,2,3-參(三氟甲磺醯氧基)苯，及
1,2,3-參(對-甲苯磺醯氧基)苯；及

N-羥基磺亞胺之磺酸酯諸如

甲磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，
三氟甲磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，

乙磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
1-丙磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
2-丙磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
1-戊磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
1-辛磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
對-甲苯磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
對-甲氧基苯磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
2-氯基乙磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
苯磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
2,4,6-三甲苯磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
1-萘磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
2-萘磺酸 N-羥基琥珀醯亞胺，
甲磺酸 N-羥基-2-苯基琥珀醯亞胺，
甲磺酸 N-羥基馬來醯亞胺，
乙磺酸 N-羥基馬來醯亞胺，
甲磺酸 N-羥基-2-苯基馬來醯亞胺，
甲磺酸 N-羥基戊二醯亞胺，
苯磺酸 N-羥基戊二醯亞胺，
甲磺酸 N-羥基酞醯亞胺，
苯磺酸 N-羥基酞醯亞胺，
三氟甲磺酸 N-羥基酞醯亞胺，
對-甲苯磺酸 N-羥基酞醯亞胺，
甲磺酸 N-羥基萘二甲醯亞胺，
苯磺酸 N-羥基萘二甲醯亞胺，

甲磺酸 N-羥基-5-原冰片烯-2,3-二甲醯亞胺，
 三氟甲磺酸 N-羥基-5-原冰片烯-2,3-二甲醯亞胺，及
 對-甲苯磺酸 N-羥基-5-原冰片烯-2,3-二甲醯亞胺。

這些光產酸劑中之較較佳者為鎬鹽諸如三氟甲磺酸三
 苯基硫鎬，

三氟甲磺酸（對-特丁氧基苯基）二苯基硫鎬，

三氟甲磺酸參（對-特丁氧基苯基）硫鎬，

對-甲苯磺酸三苯基硫鎬，

對-甲苯磺酸（對-特丁氧基苯基）二苯基硫鎬，

對-甲苯磺酸參（對-特丁氧基苯基）硫鎬，

三氟甲磺酸三萘基硫鎬，

三氟甲磺酸環己基甲基（2-合氧基環己基）硫鎬，

三氟甲磺酸（2-原冰片基）甲基（2-合氧基環己基）硫鎬
 ，及

三氟甲磺酸 1,2'-萘羰基甲基四氫噻吩鎬；

重氮甲烷衍生物諸如

雙（苯磺醯基）重氮甲烷，

雙（對-甲苯磺醯基）重氮甲烷，

雙（環己磺醯基）重氮甲烷，

雙（正丁磺醯基）重氮甲烷，

雙（異丁磺醯基）重氮甲烷，

雙（二級磺醯基）重氮甲烷，

雙（正丙磺醯基）重氮甲烷，
雙（異丙磺醯基）重氮甲烷，及
雙（特丁磺醯基）重氮甲烷；

乙二醇衍生物諸如

雙-O-（對-甲苯磺醯基）- α -二甲基乙二醇及
雙-O-（正丁磺醯基）- α -二甲基乙二醇；
雙磺衍生物諸如雙萘磺醯基甲烷；

及 N-羥基磺亞胺化合物之磺酸酯諸如

甲磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，
三氟甲磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，
1-丙磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，
2-丙磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，
1-戊磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，
對-甲苯磺酸 N-羥基琥珀磺亞胺，
甲磺酸 N-羥基萘二甲磺亞胺，及
苯磺酸 N-羥基萘二甲磺亞胺。

這些產酸劑可單一地或以二或多種地組合使用。鎔鹽有效以改善矩形性，而重氮甲烷衍生物及乙二醇衍生物有效以降低駐波。鎔鹽與重氮甲烷或乙二醇衍生物之組合則得以微細地調整輪廓。

每 100 重量份基體樹脂中，所加入之產酸劑之量為

0.1 至 15 重量份，尤其 0.5 至 8 重量份（其後所有之份均指重量份）。產酸劑小於 0.1 份可使敏感度不佳，而產酸劑超過 15 份則可不利地影響透明度及解析度。

有機溶劑

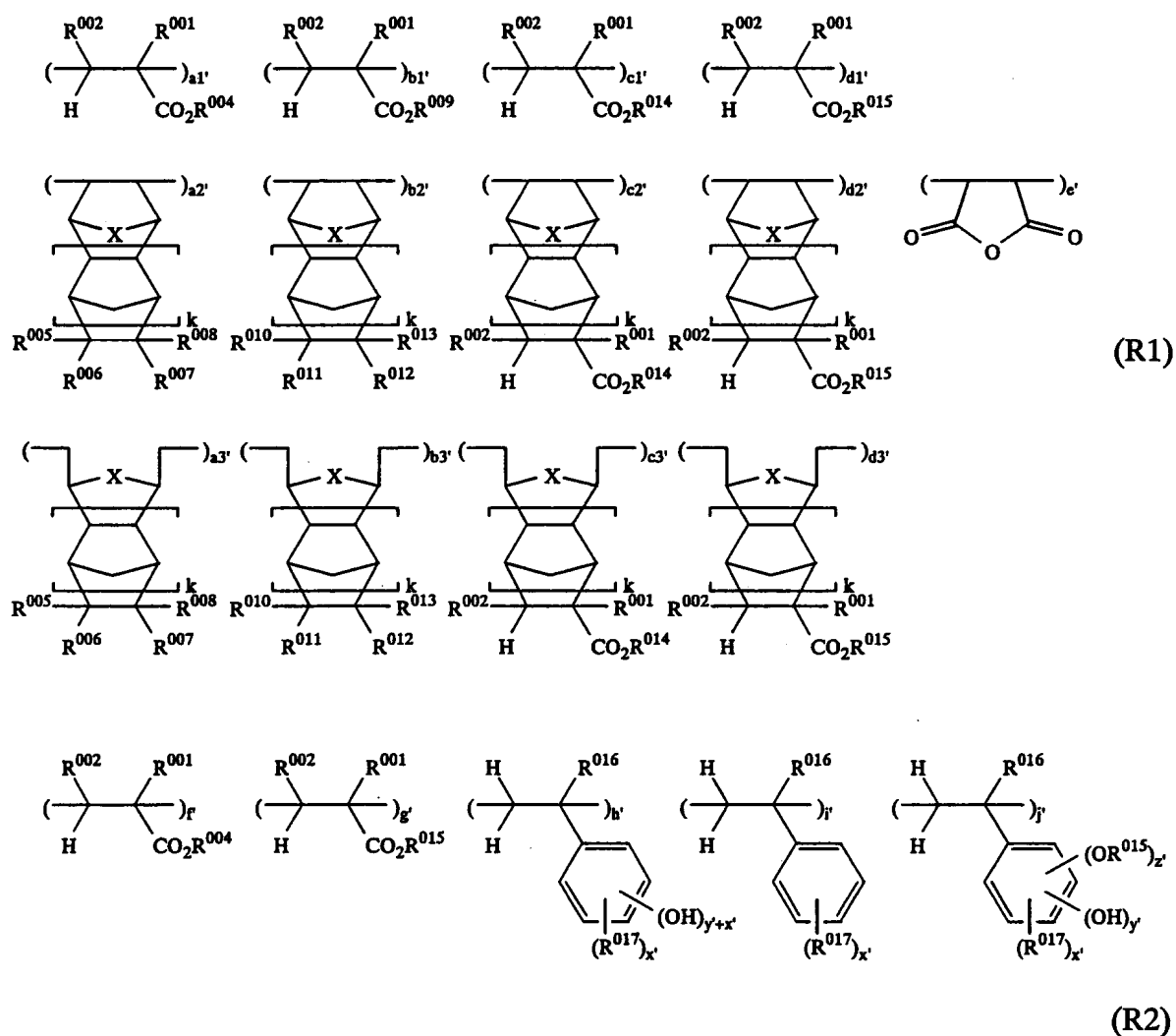
本文中所用之有機溶劑為可使基體樹脂，產酸劑及其它組份溶解之任何有機溶劑。有機溶劑之例示、非限制性實例包括酮類諸如環己酮及甲基-2-正戊基酮；醇類諸如3-甲氧基丁醇，3-甲基-3-甲氧基丁醇，1-甲氧基-2-丙醇，及1-乙氧基-2-丙醇；醚類諸如丙二醇單甲基醚，乙二醇單甲基醚，丙二醇單乙基醚，乙二醇單乙基醚，丙二醇二甲基醚，及二乙二醇二甲基醚；及酯類諸如丙二醇單甲基醚乙酸酯，丙二醇單乙基醚乙酸酯，乳酸乙酯，丙酮酸乙酯，乙酸丁酯，3-甲氧基丙酸甲酯，3-乙氧基丙酸乙酯，乙酸特丁酯，丙酸特丁酯，及丙二醇單特丁基醚乙酸酯。這些溶劑可單獨地或二或多種地組合使用。上述有機溶劑中，推薦使用二乙二醇二甲基醚及1-乙氧基-2-丙醇，因為產酸劑最溶於其中之故，或推薦使用丙二醇單甲基醚乙酸酯，因為其為安全之溶劑之故，或使用其混合液。

每 100 重量份基體樹脂中，所用有機溶劑之適當量為約 200 至 1,000 重量份，尤其約 400 至 800 重量份。

其它聚合物

其它聚合物（非本發明經氫化之由開環置換法所得之

聚合物)亦可加至本發明抗蝕刻劑組成物中。可加至抗蝕刻劑組成物中之其它聚合物為(例如)彼些含有下式(R1)或(R2)單位且具有1,000至500,000,尤其5,000至100,000重量平均分子量之聚合物,然其它聚合物亦未限制。



其中, R^{001} 為氫, 甲基或 $CH_2CO_2R^{003}$ 。 R^{002} 為氫, 甲基或 CO_2R^{003} 。 R^{003} 為直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{15} 烷基團。 R^{004} 為氫或具有羧基或羥基團之單價 C_1-C_{15} 烴基團。 R^{005} 至 R^{008} 中至少有一者代表具有羧基或羥基團之單價 C_1-C_{15} 烴基團, 而其餘的 R 則獨立地代表氫或直鏈、支鏈或環型

C_1-C_{15} 烷基團。此外， R^{005} 至 R^{008} 之組合（例如 R^{005} 及 R^{006} ，或 R^{006} 至 R^{007} 之配對）可與彼等所接合之碳原子共同形成環，在彼情況下，形成環之 R^{005} 至 R^{008} 中至少有一者為具有羧基或羥基團之二價 C_1-C_{15} 烴基團，而其餘的 R 則獨立地為單鍵或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{15} 烷撐基團。 R^{009} 為含有 $-CO_2-$ 部分結構之單價 C_3-C_{15} 烴基團。 R^{010} 至 R^{013} 中至少有一者為含有 $-CO_2-$ 部分結構之單價 C_2-C_{15} 烴基團，而其餘的 R 則獨立地為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{15} 烷基團。 R^{010} 至 R^{013} 之組合（例如 R^{010} 及 R^{011} ，或 R^{011} 至 R^{012} ）可與彼等所接合之碳原子共同形成環，在彼情況下，形成環之 R^{010} 至 R^{013} 中至少有一者含有 $-CO_2-$ 部分結構之二價 C_1-C_{15} 烴基團，而其餘的 R 則獨立地為單鍵或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{15} 烷撐基團。 R^{014} 為多環型 C_7-C_{15} 烴基團或含有多環型烴基團之烷基團。 R^{015} 為酸不穩定基團。 R^{016} 為氫或甲基。 R^{017} 為直鏈、支鏈或環型 C_1-C_8 烷基團。 X 為 CH_2 或氧原子。字母 k' 為 0 或 1； $a1'$ ， $a2'$ ， $a3'$ ， $b1'$ ， $b2'$ ， $b3'$ ， $c1'$ ， $c2'$ ， $c3'$ ， $d1'$ ， $d2'$ ， $d3'$ 及 e' 為 0 至小於 1 而能符合 $a1'+a2'+a3'+b1'+b2'+b3'+c1'+c2'+c3'+d1'+d2'+d3'+e'=1$ 之數； f' ， g' ， h' ， i' 及 j' 為 0 至小於 1 而能符合 $f'+g'+h'+i'+j'=1$ 之數。

本發明聚合物（經氫化之由開環置換法所得之聚合物）及其它聚合物最好以 100：0 至 10：90 之重量比，更較佳以 100：0 至 20：80 之重量比混合。如果本發明聚合物

之混合比低於此範圍，則抗蝕刻劑組成物之一些期望性質變為不佳。抗蝕刻劑組成物之性質可藉由適度地改變本發明聚合物之混合比而調整。

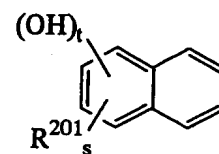
其它聚合物並不限定為一種型式，而可加入二或多種其它聚合物之混合物。使用複數之聚合物得以輕易地調整抗蝕刻性質。

溶出度調節劑

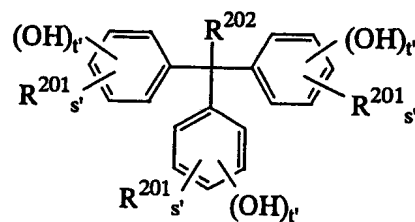
溶出度調節劑可加至抗蝕刻劑組成物中。溶出度調節劑為在分子上具有至少兩個酚性羥基團之化合物，其中酚性羥基團上之所有氫原子中平均有 0 至 100 莫耳%被酸不穩定基團所替代，或為在分子上具有至少一個羧基團之化合物，其中羧基團上之所有氫原子中平均有 50 至 100 莫耳%被酸不穩定基團所替代，這兩型化合物之平均分子量均在 100 至 1,000 之範圍內，最好 150 至 800 之範圍內。

酚性羥基團上氫原子被酸不穩定基團取代之程度平均佔所有酚性羥基團之至少 0 莫耳%，且最好至少 30 莫耳%。上限為 100 莫耳%，且最好 80 莫耳%。羧基團上氫原子被酸不穩定基團取代之程度平均佔所有羧基團之至少 50 莫耳%，且最好至少 70 莫耳%，且上限為 100 莫耳%。

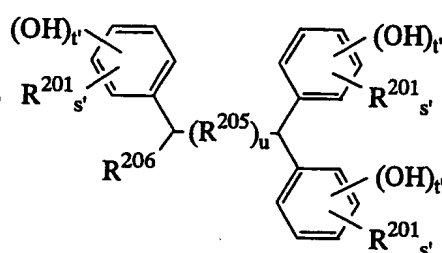
此些具有二或更多酚性羥基團之化合物或具有至少一個羧基團之化合物之較佳實例包括下列式 (D1) 至 (D14) 所示者。



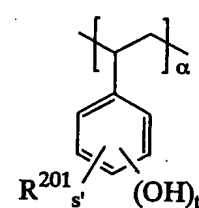
(D3)



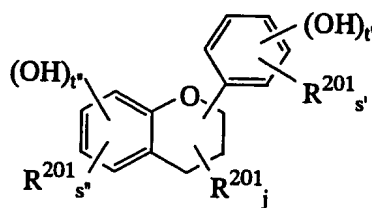
(D5)



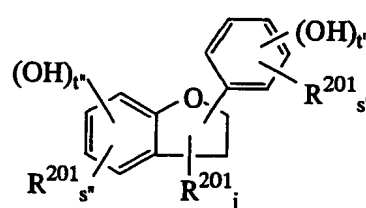
(D7)



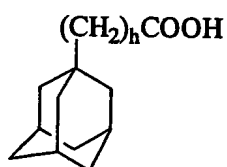
(D8)



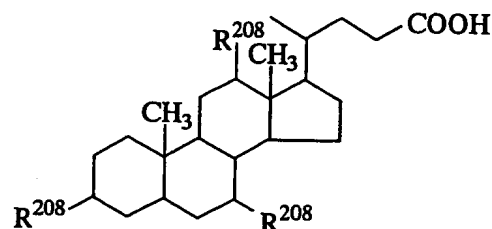
(D10)



(D11)



(D13)



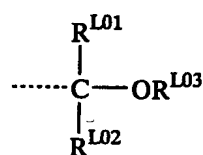
(D14)

這些式中， R^{201} 及 R^{202} 各自為氫或直或支鏈 C_1-C_8 烷基或烯基； R^{203} 為氫，直或支鏈 C_1-C_8 烷基或烯基，或 - (

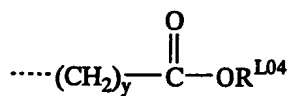
$R^{207})_h-COOH$; R^{204} 爲 $-(CH_2)_i$; (其中 $i = 2$ 至 10) , C_6-C_{10} 芳撐, 羰基, 磺醯基, 氧原子, 或硫原子; R^{205} 爲 C_1-C_{10} 烷撐, C_6-C_{10} 芳撐, 羰基, 磺醯基, 氧原子, 或硫原子; R^{206} 爲氫, 直或支鏈 C_1-C_8 烷基或烯基, 或經羥基取代之苯基或萘基; R^{207} 爲直或支鏈 C_1-C_{10} 烷撐; R^{208} 爲氫或羥基; 字母 j 爲 0 至 5 之整數; u 及 h 各自爲 0 或 1 ; s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、及 t'' 各自爲能符合 $s+t = 8$, $s'+t' = 5$, 及 $s''+t'' = 4$ 之數, 且使得每一個苯基骨架具有至少一個羥基團; 且 α 爲使得式 (D8) 或 (D9) 化合物具有 100 至 $1,000$ 分子量之數。

上式中, R^{201} 及 R^{202} 之適當實例包括氫, 甲基, 乙基, 丁基, 丙基, 乙炔基, 及環己基; R^{203} 之適當實例包括與 R^{201} 及 R^{202} 相同之基團, 以及 $-COOH$ 及 $-CH_2COOH$; R^{204} 之適當實例包括乙撐, 苯撐, 羰基, 磺醯基, 氧, 及硫; R^{205} 之適當實例包括甲撐以及與 R^{204} 相同之基團; 且 R^{206} 之適當實例包括氫, 甲基, 乙基, 丁基, 丙基, 乙炔基, 環己基, 及經羥基取代之苯基或萘基。

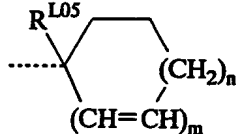
其它聚合物 (以 R^{015} 代表) 上及溶出度調節劑上之酸不穩定基團可擇自各種不同之此些基團且包括下列通式 (L1) 至 (L4) 之基團, 三級 C_4-C_{20} 烷基團, 三烷基矽基團且其中每一個烷基具有 1 至 6 個碳原子, 以及具 4 至 20 個碳原子之合氧基烷基團。



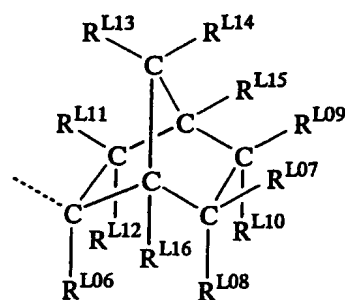
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

這些式中， R^{L01} 及 R^{L02} 各自為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{18} 烷基；且 R^{L03} 為可含有雜原子（例如氧）之單價 C_1-C_{18} 烴基團。 R^{L01} 及 R^{L02} 配對， R^{L01} 及 R^{L03} 配對，或 R^{L02} 及 R^{L03} 配對可與彼等所接合之碳原子共同形成環，惟當形成環時， R^{L01} ， R^{L02} ，及 R^{L03} 各自為直或支鏈 C_1-C_{18} 烷撐。 R^{L04} 為三級 C_4-C_{20} 烷基團，三烷基矽基且其中每一個烷基具有 1 至 6 個碳原子， C_4-C_{20} 合氧基烷基團，或式 (L1) 基團。 R^{L05} 為單價 C_1-C_8 烴基團，其可含有雜原子或隨意經取代 C_6-C_{20} 芳基團。 R^{L06} 為單價 C_1-C_8 烴基團，其可含有雜原子或隨意經取代 C_6-C_{20} 芳基團。 R^{L07} 至 R^{L16} 獨立地代表氫或可含有雜原子之單價 C_1-C_{15} 烴基團。另外， R^{L07} 至 R^{L16} 之組合可共同鍵結以形成環（例如 R^{L07} 及 R^{L08} 配對， R^{L07} 及 R^{L09} 配對， R^{L08} 及 R^{L10} 配對， R^{L09} 及 R^{L10} 配對， R^{L11} 及 R^{L12} 配對， R^{L13} 及 R^{L14} 配對等）。當形成環時， R^{L07} 至 R^{L16} 中之每一者代表可含有雜原子之二價 C_1-C_{15} 烴基團。接合至鄰位碳原子上之 R^{L07} 至 R^{L16} 中之二者可直接共同鍵結以形成雙鍵（例如 R^{L07} 及 R^{L09} 配對， R^{L09} 及 R^{L15} 配對， R^{L13} 及 R^{L15} 配對等）。字母 y 為 0 至 6 之整數。字母 m 等於 0 或 1， n 等於 0，1，

2 或 3，且 $2m+n$ 等於 2 或 3。

溶出度調節劑可以每 100 份基體樹脂 0 至 50 份，最好 0 至 40 份，且更較佳 0 至 30 份之量調配，且可單一地使用或以二或更多之混合物形式使用。超過 50 份之溶出度調節劑將導致圖案化薄膜之縮減，因而使溶出度下降。

溶出度調節劑可根據有機化學調配法，藉將酸不穩定基團置入具有酚性羥基或羧基團之化合物中而形成。

鹼性化合物

本發明抗蝕刻劑組成物中，可將鹼性化合物混入。此中所用之適當鹼性化合物為當藉產酸劑所產生之酸在抗蝕刻薄膜內擴散時，可抑制擴散速率之化合物。含入此型鹼性化合物可壓制酸在抗蝕刻薄膜內之擴散速率，因而導致較佳之溶出度。此外，其可抑制曝光後敏感度之改變，故可降低基質及環境依賴性，以及改善曝光寬容度及圖案輪廓。

鹼性化合物之實例包括一級、二級及三級脂族胺，混合胺，芳族胺，雜環型胺，具有羧基團之含氮化合物，具有磺醯基團之含氮化合物，具有羥基團之含氮化合物，具有羥苯基團之含氮化合物，醇性含氮化合物，醯胺衍生物，及醯亞胺衍生物。

適當一級脂族胺之實例包括氨，甲胺，乙胺，正丙胺，異丙胺，正丁胺，異丁胺，二級丁胺，三級丁胺，戊胺，特戊胺，環戊胺，己胺，環己胺，庚胺，辛胺，壬胺，

癸胺，十二烷胺，鯨蠟胺，甲二胺，乙二胺，及四乙撐五胺。適當二級脂族胺之實例包括二甲胺，二乙胺，二正丙胺，二異丙胺，二正丁胺，二異丁胺，二二級丁胺，二戊胺，二環戊胺，二己胺，二環己胺，二庚胺，二辛胺，二壬胺，二癸胺，二月桂胺，二鯨蠟胺，N,N-二甲基甲二胺，N,N-二甲基乙二胺，及N,N-二甲基四乙撐五胺。適當三級脂族胺之實例包括三甲胺，三乙胺，三正丙胺，三異丙胺，三正丁胺，三異丁胺，三二級丁胺，三戊胺，三環戊胺，三己胺，三環己胺，三庚胺，三辛胺，三壬胺，三癸胺，三月桂胺，三鯨蠟胺，N,N,N',N'-四甲基甲二胺，N,N,N',N'-四甲基乙二胺，及N,N,N',N'-四甲基四乙撐五胺。

適當混合胺之實例包括二甲基乙胺，甲基乙基丙胺，苳胺，苳乙胺，及苳基二甲胺。適當芳族及雜環型胺之實例包括苳胺衍生物（例如苳胺，N-甲基苳胺，N-乙基苳胺，N-丙基苳胺，N,N-二甲基苳胺，2-甲基苳胺，3-甲基苳胺，4-甲基苳胺，乙基苳胺，丙基苳胺，三甲基苳胺，2-硝基苳胺，3-硝基苳胺，4-硝基苳胺，2,4-二硝基苳胺，2,6-二硝基苳胺，3,5-二硝基苳胺，及N,N-二甲基甲苳胺），二苳基（對-甲苳基）胺，甲基二苳胺，三苳胺，苳二胺，蔡胺，二胺基蔡，吡咯衍生物（例如吡咯，2H-吡咯，1-甲基吡咯，2,4-二甲基吡咯，2,5-二甲基吡咯，及N-甲基吡咯），噁唑衍生物（例如噁唑及異噁唑），噻唑衍生物（例如噻唑及異噻唑），咪唑衍生物（例如咪唑，

4-甲基咪唑，及 4-甲基-2-苯基咪唑），吡唑衍生物，呋咱衍生物，吡咯啉衍生物（例如吡咯啉及 2-甲基-1-吡咯啉），吡咯烷衍生物（例如吡咯烷，N-甲基吡咯烷，吡咯烷酮，及 N-甲基吡咯烷酮），咪唑啉衍生物，咪唑烷衍生物，吡啶衍生物（例如吡啶，甲基吡啶，乙基吡啶，丙基吡啶，丁基吡啶，4-（1-丁基戊基）吡啶，二甲基吡啶，三甲基吡啶，三乙基吡啶，苯基吡啶，3-甲基-2-苯基吡啶，4-特丁基吡啶，二苯基吡啶，苄基吡啶，甲氧基吡啶，丁氧基吡啶，二甲氧基吡啶，1-甲基-2-吡啶酮，4-吡咯烷並吡啶，1-甲基-4-苯基吡啶，2-（1-乙基丙基）吡啶，胺基吡啶，及二甲胺基吡啶），噻嗪衍生物，嘧啶衍生物，吡嗪衍生物，吡唑啉衍生物，吡唑烷衍生物，哌啶衍生物，哌嗪衍生物，嗎啉衍生物，吲哚衍生物，異吲哚衍生物，1H-吲唑衍生物，吲哚啉衍生物，喹啉衍生物（例如喹啉及 3-喹啉腈），異喹啉衍生物，噌啉衍生物，喹唑啉衍生物，喹噁啉衍生物，酞嗪衍生物，嘌呤衍生物，蝶啶衍生物，卟啉衍生物，菲啶衍生物，吡啶衍生物，吩嗪衍生物，1,10-菲繞啉衍生物，腺嘌呤衍生物，腺嘌呤核苷衍生物，鳥嘌呤衍生物，鳥嘌呤核苷衍生物，尿嘧啶衍生物，及尿嘧啶核苷衍生物。

適當具羧基團之含氮化合物之實例包括胺基苯甲酸，吲哚羧酸，及胺基酸衍生物（例如菸鹼酸，丙胺酸，精胺酸，天冬胺酸，谷胺酸，甘胺酸，組織胺酸，異亮胺酸，甘胺醯亮胺酸，亮胺酸，甲硫胺酸，苯基丙胺酸，蘇胺酸

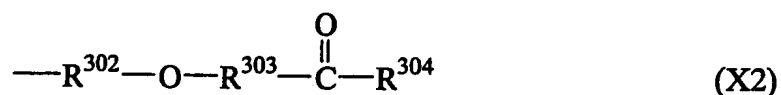
，賴胺酸，3-胺基吡嗪-2-羧酸，及甲氧基丙胺酸），適當帶磺醯基團之含氮化合物實例包括3-吡啶磺酸及對甲苯磺酸吡錠。適當具羥基團之含氮化合物，具羥苯基團之含氮化合物，及醇性含氮化合物之實例包括2-羥基吡啶，胺基甲酚，2,4-喹啉二醇，3-吡啶甲醇水合物，單乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，N-乙基二乙醇胺，N,N-二乙基乙醇胺，三異丙醇胺，2,2'-亞胺基二乙醇，2-胺基乙醇，3-胺基-1-丙醇，4-胺基-1-丁醇，4-(2-羥乙基)嗎啉，2-(2-羥乙基)吡啶，1-(2-羥乙基)哌嗪，1-[2-(2-羥基乙氧基)乙基]哌嗪，哌啶乙醇，1-(2-羥乙基)吡咯烷，1-(2-羥乙基)-2-吡咯烷酮，3-哌啶基-1,2-丙二醇，3-吡咯烷基-1,2-丙二醇，8-羥基久洛尼定，3-奎寧環醇，3-托品醇，1-甲基-2-吡咯烷乙醇，1-氮丙啶乙醇，N-(2-羥乙基)酞醯亞胺，及N-(2-羥乙基)異菸鹼醯胺。適當醯胺衍生物之實例包括甲醯胺，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，及苯甲醯胺。適當醯亞胺衍生物包括酞醯亞胺，琥珀醯亞胺，及馬來醯亞胺。

此外，下列通式(B1)之鹼性化合物亦可單獨地或以混合物形式加入。



式中，n等於1，2或3；Y獨立地為氫，或直鏈、支鏈或環型C₁-C₂₀烷基團，其可含有羥基團或醚；且X獨

立地擇自下列通式 (X1) 至 (X3)，且二或三個 X 可共同鍵結以形成環。



式中， R^{300} ， R^{302} 及 R^{305} 獨立地為直或支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷撐基團； R^{301} 及 R^{304} 獨立地為氫，直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基團，其可含有一或多個羥基團，醚，酯或內酯環；且 R^{303} 為單鍵或直或支鏈 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷撐基團。

式 (B1) 化合物之例示實例包括參 (2-甲氧基甲氧基乙基) 胺，

參 {2- (2-甲氧基乙氧基) 乙基} 胺，

參 {2- (2-甲氧基乙氧基甲氧基) 乙基} 胺，

參 {2- (1-甲氧基乙氧基) 乙基} 胺，

參 {2- (1-乙氧基乙氧基) 乙基} 胺，

參 {2- (1-乙氧基丙氧基) 乙基} 胺，

參 [2- {2- (2-羥基乙氧基) 乙氧基} 乙基] 胺，

4,7,13,16,21,24-六氧雜-1,10-二氮雜二環 [8.8.8] 二十六烷，

,

4,7,13,18-四氧雜-1,10-二氮雜二環 [8.5.5] 二十烷，

1,4,10,13-四氧雜-7,16-二氮雜二環十八烷，

1-氮雜-12-冠醚-4，1-氮雜-15-冠醚-5，1-氮雜-18-冠醚-6

參（2-甲醯氧基乙基）胺，參（2-乙醯氧基乙基）胺，
參（2-丙醯氧基乙基）胺，參（2-丁醯氧基乙基）胺，
參（2-異丁醯氧基乙基）胺，參（2-正戊醯氧基乙基）胺

參（2-特戊醯氧基乙基）胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-（乙醯氧基乙醯氧基）乙胺

參（2-甲氧羰氧基乙基）胺，

參（2-特丁氧羰氧基乙基）胺，

參[2-（2-合氧基丙氧基）乙基]胺，

參[2-（甲氧羰基甲基）氧基乙基]胺，

參[2-（特丁氧羰基甲氧基）乙基]胺，

參[2-（環己氧羰基甲氧基）乙基]胺，

參（2-甲氧羰基乙基）胺，

參（2-乙氧羰基乙基）胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-（甲氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-（甲氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-（乙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-（乙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-（2-甲氧基乙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-（2-甲氧基乙氧羰基）乙胺

N,N-雙（2-羥乙基）-2-（2-羥基乙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-（2-乙醯氧基乙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-〔（甲氧羰基）甲氧羰基〕乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-〔（甲氧羰基）甲氧羰基〕乙胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-（2-合氧基丙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-（2-合氧基丙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-（四氫糠氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-（四氫糠氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-〔（2-合氧基四氫呋喃-3-基）氧羰基〕乙胺，

N,N-雙（2-乙醯氧基乙基）-2-〔（2-合氧基四氫呋喃-3-基）氧羰基〕乙胺，

N,N-雙（2-羥乙基）-2-（4-羥基丁氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-甲醯氧基乙基）-2-（4-甲醯氧基丁氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-甲醯氧基乙基）-2-（2-甲醯氧基乙氧羰基）乙胺，

N,N-雙（2-甲氧基乙基）-2-（甲氧羰基）乙胺，

N-（2-羥乙基）-雙〔2-（甲氧羰基）乙基〕胺，

N-（2-乙醯氧基乙基）-雙〔2-（甲氧羰基）乙基〕胺，

N-（2-羥乙基）-雙〔2-（乙氧羰基）乙基〕胺，

N-（2-乙醯氧基乙基）-雙[2-（乙氧羰基）乙基]胺，
 N-（3-羥基-1-丙基）-雙[2-（甲氧羰基）乙基]胺，
 N-（3-乙醯氧基-1-丙基）-雙[2-（甲氧羰基）乙基]胺，
 N-（2-甲氧基乙基）-雙[2-（甲氧羰基）乙基]胺，
 N-丁基-雙[2-（甲氧羰基）乙基]胺，
 N-丁基-雙[2-（2-甲氧基乙氧羰基）乙基]胺，
 N-甲基-雙（2-乙醯氧基乙基）胺，
 N-乙基-雙（2-乙醯氧基乙基）胺，
 N-甲基-雙（2-特戊醯氧基乙基）胺，
 N-乙基-雙[2-（甲氧羰氧基）乙基]胺，
 N-乙基-雙[2-（特丁氧羰氧基）乙基]胺，
 參（甲氧羰基甲基）胺，
 參（乙氧羰基甲基）胺，
 N-丁基-雙（甲氧羰基甲基）胺，
 N-己基-雙（甲氧羰基甲基）胺，及
 β -（二乙胺基）- δ -戊內酯。

在每份產酸劑中，鹼性化合物最好以 0.001 至 10 份，且尤其 0.01 至 1 份之量調配。鹼性化合物小於 0.001 份可能無法達成其期望之效應，而用量大於 10 份則可能導致敏感度及解析度太低。

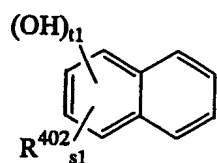
其它組份

抗蝕刻劑組成物中，分子中帶有 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 基團之化

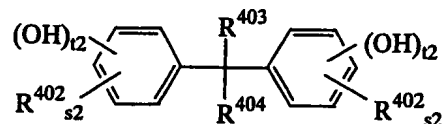
合物可予混入。帶有 $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 基團之例示，非限制性化合物包括一或多種擇自下列第 I 及 II 群中者。含入此化合物可改善抗蝕刻劑之 PED 安定性並改良氮化物薄膜基質上之邊緣粗糙度。

第 I 群：

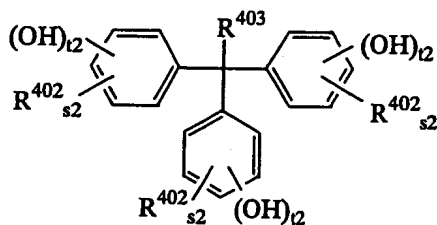
下列通式 (A1) 至 (A10) 化合物，其中酚性羥基團上之一些或所有氫原子業已經 $-\text{R}^{401}-\text{COOH}$ 替代（其中 R^{401} 為直或支鏈 C_1-C_{10} 烷撐），且其中分子中之酚性羥基團 (C) 對 $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ 基團 (D) 之莫耳比 $\text{C}/(\text{C}+\text{D})$ 為 0.1 至 1.0。



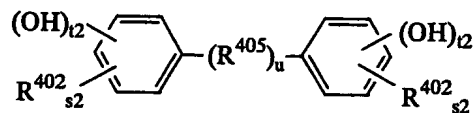
(A1)



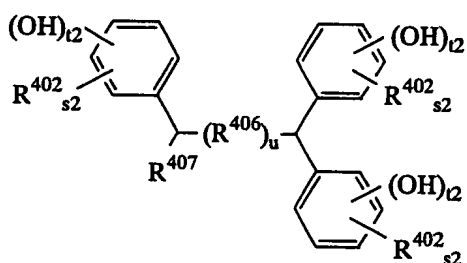
(A2)



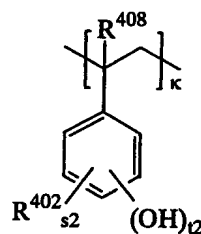
(A3)



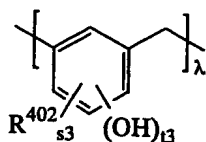
(A4)



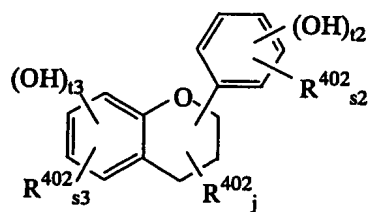
(A5)



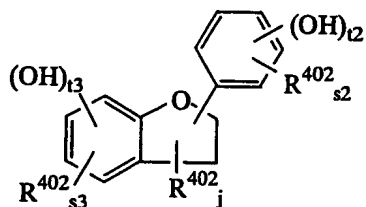
(A6)



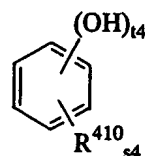
(A7)



(A8)



(A9)



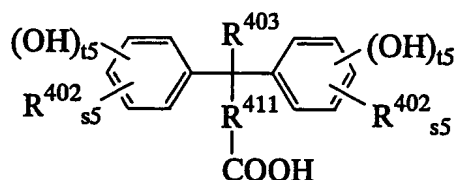
(A10)

這些式中， R^{408} 為氫或甲基； R^{402} 及 R^{403} 各自為氫或直或支鏈 C_1-C_8 烷基或烯基； R^{404} 為氫，直或支鏈 C_1-C_8 烷基或烯基，或 $-(R^{409})_h-COOR'$ 基團（ R' 為氫或 $-R^{409}-$ ）。

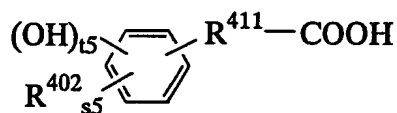
COOH) ; R^{405} 爲 $-(CH_2)_i-$ (其中 i 爲 2 至 10) , C_6-C_{10} 芳撐 , 羰基 , 磺醯基 , 氧原子 , 或硫原子 ; R^{406} 爲 C_1-C_{10} 烷撐 , C_6-C_{10} 芳撐 , 羰基 , 磺醯基 , 氧原子 , 或硫原子 ; R^{407} 爲 氫 , 直或支鏈 C_1-C_8 烷基或烯基 , 或經羥基取代之苯基或萘基 ; R^{409} 爲直或支鏈 C_1-C_{10} 烷撐 ; R^{410} 爲 氫 , 直或支鏈 C_1-C_8 烷基或烯基 , 或 $-R^{411}-COOH$ 基團 ; R^{411} 爲直或支鏈 C_1-C_{10} 烷撐 ; 字母 j 爲 0 至 5 之整數 ; u 及 h 各自爲 0 或 1 ; s_1 , t_1 , s_2 , t_2 , s_3 , t_3 , s_4 , 及 t_4 各自爲能符合 $s_1+t_1 = 8$, $s_2+t_2 = 5$, $s_3+t_3 = 4$, 及 $s_4+t_4 = 6$ 之數 , 且使得每一個苯基骨架具有至少一個羥基團 ; κ 爲使得式 (A6) 化合物具有 1,000 至 5,000 重量平均分子量之數 ; 且 λ 爲使得式 (A7) 化合物具有 1,000 至 10,000 重量平均分子量之數。

第 II 群 :

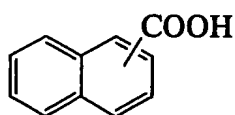
下列通式 (A11) 至 (A15) 化合物。



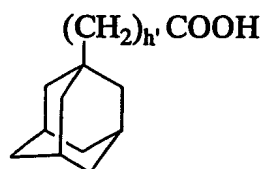
(A11)



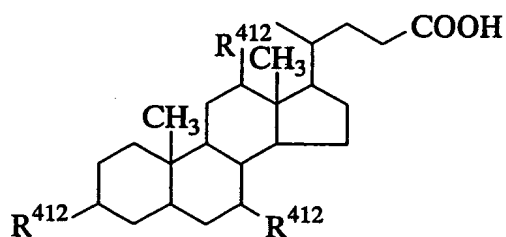
(A12)



(A13)



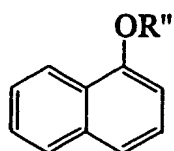
(A14)



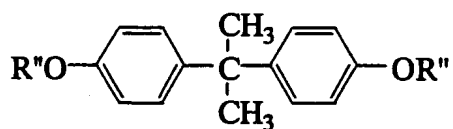
(A15)

這些式中， R^{402} ， R^{403} ，及 R^{411} 乃如上所定義； R^{412} 為氫或羥基； s_5 及 t_5 為能符合 $s_5 \geq 0$ ， $t_5 \geq 0$ ，且 $s_5 + t_5 = 5$ 之數；且 h' 等於 0 或 1。

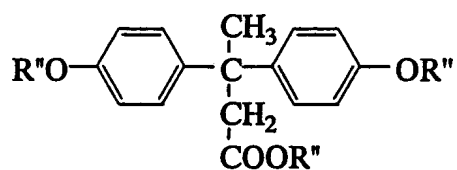
帶有 $\equiv C-COOH$ 基團之例示，非限制性化合物包括下列通式 AI-1 至 AI-14 及 AII-1 至 AII-10 化合物。



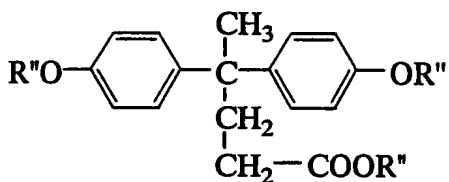
(AI-1)



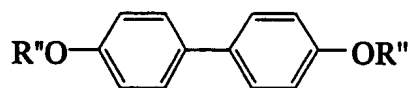
(AI-2)



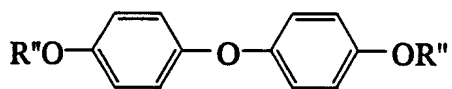
(AI-3)



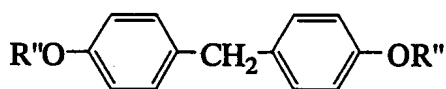
(AI-4)



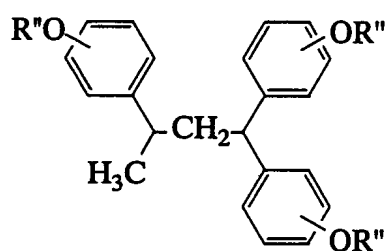
(AI-5)



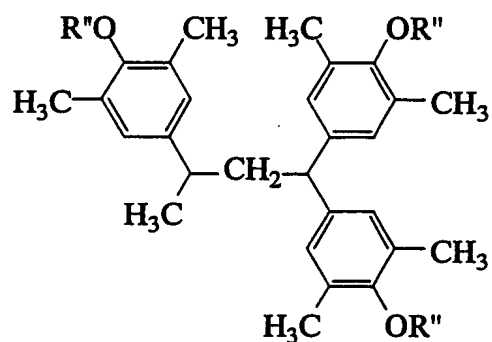
(AI-6)



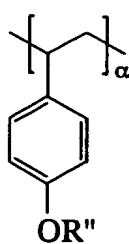
(AI-7)



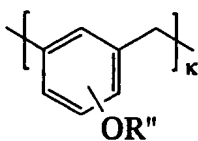
(AI-8)



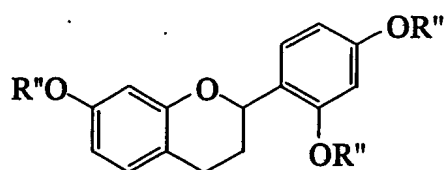
(AI-9)



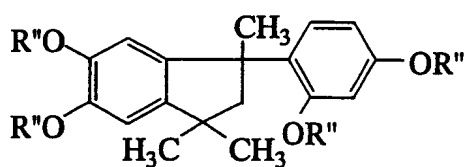
(AI-10)



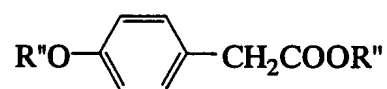
(AI-11)



(AI-12)

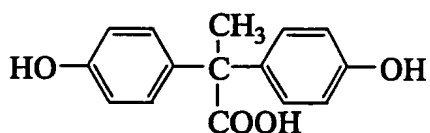


(AI-13)

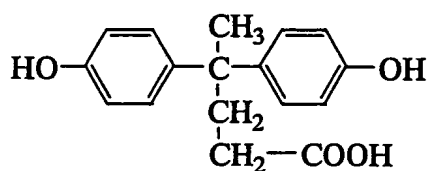


(AI-14)

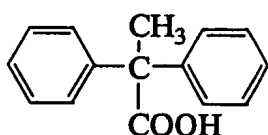
上式中，R"爲氫或 CH_2COOH 基團，而 CH_2COOH 基團佔每一化合物中之 R"之 10 至 100 莫耳 %， α 及 κ 乃如上所定義。



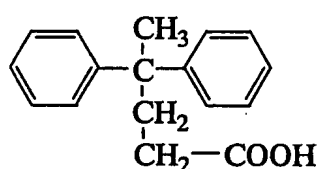
(AII-1)



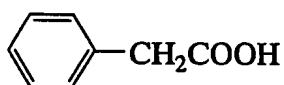
(AII-2)



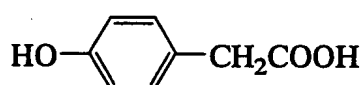
(AII-3)



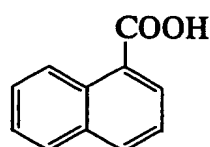
(AII-4)



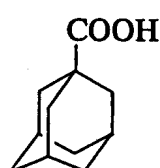
(AII-5)



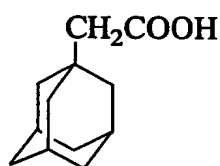
(AII-6)



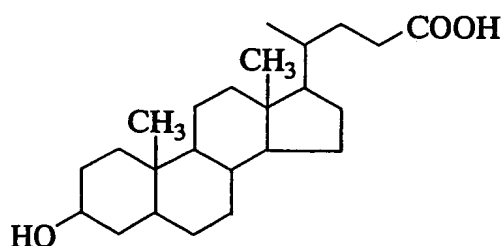
(AII-7)



(AII-8)



(AII-9)

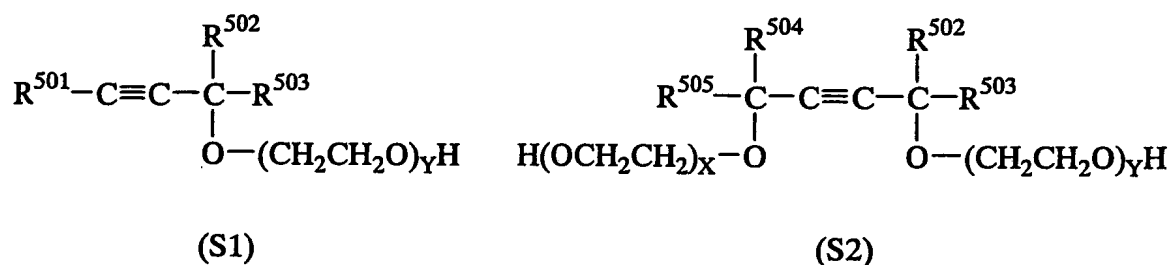


(AII-10)

分子內帶有 $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ 基團之化合物可單一地或以二

或多種組合地使用。每 100 份基體樹脂中，分子內帶有 $\equiv$ C-COOH 基團之化合物係以 0 至 5 份範圍內，最好 0.1 至 5 份，尤其 0.1 至 3 份，更尤其 0.1 至 2 份之量加入。大於 5 份之化合物可降低抗蝕刻劑組成物之解析度。

本發明抗蝕刻劑組成物可另包括炔醇衍生物以供增強貯存穩定性之目的。較佳之炔醇衍生物為彼些具有下列通式 (S1) 或 (S2) 者。



式中， R^{501} ， R^{502} ， R^{503} ， R^{504} ，及 R^{505} 各自為氫或直鏈、支鏈或環型 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基；且 X 及 Y 各自為 0 或正數，符合 $0 \leq X \leq 30$ ， $0 \leq Y \leq 30$ ，及 $0 \leq X+Y \leq 40$ 。

炔醇衍生物之較佳實例包括來自 Air Products and Chemicals Inc. 之 Surfynol 61、Surfynol 82、Surfynol 104、Surfynol 104E、Surfynol 104H、Surfynol 104A、Surfynol TG、Surfynol PC、Surfynol 440、Surfynol 465、Surfynol 485，及來自 Nisshin Chemical Industry K. K. 之 Surfynol E1004。

每 100 重量%抗蝕刻劑組成物中，炔醇衍生物最好以 0.01 至 2 重量%之量，且尤其 0.02 至 1 重量%之量加入。小於 0.01 重量%可能無效以改善塗佈特性及貯存穩定性，

而大於 2 重量 % 則可能導致低溶解度之抗蝕刻劑。

本發明抗蝕刻劑組成物可包括作為隨意成分之常用以改善塗佈特性之表面活性劑。隨意成分可以慣用之量加入，只要其不會連累本發明之目的即可。

以非離子性表面活性劑為較佳，其實例包括全氟烷基聚氧化乙烯乙醇類，氟化之烷酯類，全氟烷胺化氧類，全氟烷基 EO-加成產物，及氟化之有機矽氧烷化合物。有用之表面活性劑為市售之得自 Sumitomo 3M Co., Ltd 之商標名 Fluorad FC-430 及 FC-431，得自 Asahi Glass Co., Ltd 之商標名 Surflon S-141，S-145，KH-10，KH-20，KH-30 及 KH-40，得自 Daikin Industries Ltd 之商標名 Unidyne DS-401，DS-403 及 DS-451，得自 Dainippon Ink & Chemicals, Inc 之 Megaface F-8151，及得自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd 之 X-70-092 及 X-70-793。較佳之表面活化劑為得自 Sumitomo 3M Co., Ltd 之 Fluorad FC-430，得自 Asahi Glass Co., Ltd 之 KH-20 及 KH-30，以及得自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd 之 X-70-093。

使用本發明抗蝕刻劑組成物進行之圖案之形成可藉已知之光微影技術達成。例如，將抗蝕刻劑組成物藉旋轉塗佈等方法塗敷至基質諸如矽晶圓上以形成厚度 0.2 至 2.0 微米之抗蝕刻薄膜，而後於 60 至 150℃ 熱墊板上預烤 1 至 10 分鐘，且最好於 80 至 130℃ 下預烤 1 至 5 分鐘。而後將具有期望圖案之光罩置於抗蝕刻薄膜之上，再將薄膜通過光罩暴露至電子束或高能幅射諸如深紫外光，準分子雷

射，或 X 光上（劑量約 1 至 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，且最好 5 至 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），繼而於 60 至 150°C 熱墊板上進行曝光後烘烤 1 至 5 分鐘，且最好於 80 至 130°C 下烘烤 1 至 3 分鐘。最後，顯影係使用水性鹼性溶液諸如 0.1 至 5 重量%，最好 2 至 3 重量%氫氧化四甲銨（TMAH）水性溶液作為顯影劑進行，其可藉慣用之方法諸如浸漬，混拌或噴灑等方法 0.1 至 3 分鐘之時間，且最好 0.5 至 2 分鐘之時間而達成。這些步驟導致期望圖案於基質上形成。在可使用之各種不同形式之高能幅射中，本發明抗蝕刻劑組成物最適合以（尤其）具 248 至 193 奈米波長之深紫外光，以準分子雷射，X 光，或電子束形成微細之圖案。超過上述範圍上限或下限之外，則可能不能得到期望之圖案。

本文所用之經氫化之由開環置換法所得之聚合物具有改善之耐熱性，耐熱解性及光透性且適於作為使用紫外光及深紫外光進行之半導體微細加工用之抗光微影劑並在工業上具有很高的價值。含有作為基體樹脂之聚合物之抗蝕刻劑組成物因為對高能幅射敏感且具有優良之敏感度，解析度及抗蝕刻性，故提供其本身以電子束或深紫外光微刻圖案能力。特別因為在氟化氫或氟化氮準分子雷射之曝光波長下具有最小化之吸收度，故可輕易形成界限清楚之圖案且其具有之側壁乃與基質成垂直面。

實例

以下所提供之實例僅供說明而非限制。縮寫 Me 代表

甲基，Pri 代表異丙基，且 Ph 代表苯基。

實例

經氫化之由開環置換法所得之聚合物係根據下列之步驟合成。聚合物之物理性質則藉下列試驗評估。

平均分子量：

GPC 分析法係對環型烯烴由開環置換法所得之聚合物或聚合物之氫化產物溶於四氫呋喃中之溶液進行分析，使用之檢測器為 830-RI 及 875-UV (Nippon Bunko K. K.) 且柱為 Shodexk-805，804，803，802.5，溶液係以 1.0 毫升/分鐘之速於室溫下流動。分子量係使用聚苯乙烯標準劑校正。

氫化反應：

令粉狀形式之由開環置換法所得之聚合物之氫化產物溶於氘化之氯仿中。使用 270 MHz ^1H -NMR，觀察骨幹上因碳-碳雙鍵所致之 $\delta = 4.0$ 至 6.5 ppm 之譜峰。氫化百分比係由此譜峰在氫化反應之前及之後之降低度計算出。

結構單位之莫耳組成比：

令粉狀形式之由開環置換法所得之聚合物之氫化產物溶於氘化之四氫呋喃中。莫耳百分比係由使用 400 MHz ^{13}C -NMR 所觀察到之因羰基所致之 $\delta = 170$ 至 190 ppm 譜

峰之積分值計算出。

聚合物中之羧酸比例：

其係藉使用溴百里酚藍指示劑進行中和滴定法測定。

實例 1

聚合物 1 之合成

於 500 毫升壓熱器內，令作為環型烯烴單體之 27.81 克 8-（甲氧基甲氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及 17.04 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮溶於 250 毫升四氫呋喃中。再將 1.25 克 1,5-己二烯及 343 毫克作為聚合反應催化劑之 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 加至溶液中。反應於 50℃ 下進行 2 小時。其後，將 100 毫克丁醛加至反應混合物中，再攪拌 30 分鐘以令反應停止。將由開環置換法所得之聚合物溶液倒至甲醇中以沉澱。繼而過濾，甲醇清洗及真空乾燥，即得 43.7 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

其後，於 500 毫升壓熱器內，令 40.0 克由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 200 毫升四氫呋喃中。再將先前所製得之 40 毫克氨基氫合基羰基參（三苯膦）鈦（II）及 13 毫克三乙胺之 40 毫升四氫呋喃溶液作為氫化反應催化劑加入。氫化反應乃於 8.0 MPa 氫壓及 140℃ 下進行 5 小時。將溫度返回室溫，並令氫氣釋出。將經氫化之由開環置

換法所得之聚合物溶液倒至甲醇中以供沉澱。繼而過濾及真空乾燥，即得 39.2 克白色粉狀形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 13,100 且 M_w/M_n 為 2.19。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。圖 1 展示經氫化之由開環置換法所得之聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜（600 MHz， THF-d_8 ）。

實例 2

聚合物 2 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 34.10 克 8-（2,2-二甲基丙氧基甲氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及 17.04 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，2.53 克 1,6-庚二烯，及 269 毫克 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 50.8 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

如同實例 1 中所述，氫化反應係針對 40.0 克由開環置換法所得之聚合物粉末進行，即得 38.9 克白色粉狀形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果

觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 8,400 且 M_w/M_n 為 1.98。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

實例 3

聚合物 3 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 33.65 克 8-（1-乙基環戊氧羰基）-四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及 17.04 克 4,10-二氧雜三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，2.32 克 1,6-庚二烯，及 221 毫克 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_3)_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 50.1 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

如同實例 1 中所述，氫化反應係針對 40.0 克由開環置換法所得之聚合物粉末進行，即得 39.2 克白色粉狀形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,000 且 M_w/M_n 為 2.01。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

將 30.0 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物與 14 毫升 2N 氫氯酸及 300 毫升四氫呋喃一起裝入 500 毫升壓

熱器內。再將混合物於 80℃ 下攪拌 12 小時，冷卻，再倒至甲醇中以供沉澱，其後過濾及真空乾燥，即得 22.1 克白色粉狀形式之酯-分解性經氫化之由開環置換法所得之聚合物。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[E] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,100 且 M_w/M_n 為 2.09。

將 11.14 克 1-金剛烷基氯甲基醚於 5℃ 下逐滴加至 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），6.18 克三乙胺，及 80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺之混合物中，再令混合物反應 3 小時。而後將水加入以令反應中止，其後將稀氫氯酸，四氫呋喃及乙酸乙酯加入，再將水層分離出。而後將有機層以水清洗並予濃縮。將粗製產物以四氫呋喃稀釋，將所得聚合物溶液倒至去離子水中以供沉澱。繼而過濾，去離子水清洗，及真空乾燥，即得 27.9 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,400 且 M_w/M_n 為 2.12。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

實例 4

聚合物 4 之合成

反應係依實例 3 所述之法達成，惟使用 20.0 克實例 3 所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）（ M_w 為 9,100 且 M_w/M_n 為 2.09），6.18 克三

乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，11.14 克 2-金剛烷基氯甲基醚。由此即得 28.1 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,700 且 M_w/M_n 為 2.14。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

實例 5

聚合物 5 之合成

於 500 毫升壓熱器內，令作為環型烯烴單體之 33.37 克 8-（甲氧基甲氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及 13.63 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮溶於 250 毫升四氫呋喃中。再將 5.30 克作為聚合反應催化劑之 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 加至溶液中。反應於室溫下進行 3 小時。其後，將 0.65 克丁醛加至反應混合物中，再攪拌 30 分鐘以令反應停止。將由開環置換法所得之聚合物溶液倒至甲醇中以沉澱。繼而過濾，甲醇清洗及真空乾燥，即得 44.7 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

其後，於 500 毫升壓熱器內，令 40.0 克由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。再將 4.0 克 5% 鈀/碳作為氫化反應催化劑加入。氫化反應乃於 8.1 MPa 氫壓及 165°C 下進行 5 小時。將溫度返回室溫，並令氫氣釋出。將經氫化之由開環置換法所得之聚合物溶液

倒至甲醇中以供沉澱。繼而過濾及真空乾燥，即得 39.6 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 16,600 且 M_w/M_n 為 1.13。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 60/40（莫耳比）。

實例 6

聚合物 6 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 22.25 克 8-（甲氧基甲氧羰基）-四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及 20.45 克 4,10-二氧雜三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，6.43 克 1-辛烯，及 431 毫克 $\text{W}(\text{N}-2,6\text{-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 46.1 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後令 40.0 克由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。再將 40 毫克二氫基參（三苯膦）鈦（II）及 13 毫克三乙胺之 40 毫升四氫呋喃溶液作為氫化反應催化劑加入。氫化反應乃依實例 1 所述進行。由此可得 39.2 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進

行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 7,300 且 M_w/M_n 為 2.54。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 40/60（莫耳比）。

實例 7

聚合物 7 之合成

開環置換聚合反應係依實例 5 之法達成，惟一些反應物改為 27.81 克 8-（甲氧基甲氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯及 18.61 克螺[二氫呋喃-2（3H）-酮-3,5'-7'-氧雜二環[2.2.1]庚-2'-烯]作為環型烯烴單體及 5.89 克 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 44.1 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。氫化反應乃依實例 5 所述進行。由此可得 38.7 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 14,000 且 M_w/M_n 為 1.16。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[C] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

實例 8

聚合物 8 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改爲 21.09 克 8-（1-乙基環戊氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，13.63 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮及 10.09 克 4-氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作爲環型烯烴單體，2.84 克 1,6-庚二烯及 431 毫克 W（N-2,6-Pri₂C₆H₃）（CHCMe₂Ph）（OC（CF₃）₃）₂ 作爲聚合反應催化劑。由此可得 44.2 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。氫化反應乃依實例 1 所述進行。由此可得 39.8 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ¹H-NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比爲 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 Mw 爲 7,200 且 Mw/Mn 爲 2.12。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位[B]/[D]之組成比等於 70/30（莫耳比）。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80℃下反應 6 小時之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 24.3 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位[B]/[E]之組成比等於 70/30（莫耳比）。

GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 7,300 且 M_w/M_n 為 2.15。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），3.94 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 2.85 克氯甲基甲基醚之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 20.5 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 7,500 且 M_w/M_n 為 2.16。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 30/70（莫耳比）。

實例 9

聚合物 9 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 13.46 克 8-（1-乙基環戊氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，13.63 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮及 13.46 克 4-氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，2.83 克 1,5-己二烯，及 382 毫克 $\text{W}(\text{N}-2,6\text{-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 40.9 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。再將 40 毫克二氯基參（三苯膦）鈦（II）及 13 毫克三乙胺之 40 毫升四氫呋喃溶液作為

氫化反應催化劑加入。氫化反應乃依實例 1 所述進行。由此可得 39.9 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 6,700 且 M_w/M_n 為 2.03。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D] 之組成比等於 80/20（莫耳比）。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80°C 下反應 3 小時之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 25.5 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[E] 之組成比等於 80/20（莫耳比）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 6,900 且 M_w/M_n 為 2.10。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），2.71 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 4.90 克 2-金剛烷基氫甲基醚之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 22.8 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 6,800 且 M_w/M_n 為 2.11。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 20/80（莫耳比）。

實例 10

聚合物 10 之合成

開環置換聚合反應係依實例 5 之法達成，惟一些反應物改爲 20.19 克 8-（1-乙基環戊氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，13.63 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮及 11.03 克螺[二氫呋喃-2（3H）-酮-3,5'-二環[2.2.1]庚-2'-烯]作爲環型烯烴單體，及 6.04 克 $\text{Ru}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2(\text{CHPh})\text{Cl}_2$ 作爲聚合反應催化劑。由此可得 42.6 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。再將 40 毫克二氯基參（三苯膦）鈦（II）及 13 毫克三乙胺之 40 毫升四氫呋喃溶液作爲氫化反應催化劑加入。氫化反應乃依實例 1 所述進行，由此可得 39.2 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ¹H-NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比爲 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 爲 9,900 且 M_w/M_n 爲 1.60。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[C]/[D] 之組成比等於 40/30/30（莫耳比）。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80℃ 下反應 4 小時之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 24.4 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。¹³C-NMR 分析方面，聚

合物之結構單位[B]/[C]/[E]之組成比等於 40/30/30（莫耳比）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 10,100 且 M_w/M_n 為 1.61。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），3.84 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 6.94 克 2-金剛烷基氯甲基醚之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 24.4 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 10,200 且 M_w/M_n 為 1.62。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位[A]/[B]/[C]之組成比等於 30/40/30（莫耳比）。

實例 11

聚合物 11 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 27.81 克 8-（1-甲氧基甲氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，17.04 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，1.80 克 1,6-庚二烯，及 246 毫克 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_3)_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 44.1 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

除了使用 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末之外，氫化反應乃依實例 1 所述進行。由此可得 38.8 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將

所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 11,000 且 M_w/M_n 為 1.77。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

除了令 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物溶於 300 毫升四氫呋喃中，將 20 毫升 0.1N 氫氨酸加入，及於 60°C 下反應 2.5 小時之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 27.1 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 11,200 且 M_w/M_n 為 1.82。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[E] 之組成比等於 39/50/11（莫耳比）。

實例 12

聚合物 12 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 26.92 克 8-（1-乙基環戊氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，20.45 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，6.43 克 1-辛烯，及 334 毫克 $\text{W}(\text{N-2,6-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 50.5 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中，再將 40 毫克二氯基參（三苯膦）釐（II）及 13 毫克三乙胺之 40 毫升四氫呋喃溶液作為氫化反應催化劑加入。氫化反應乃依實例 1 所述進行，由此可得 39.8 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 7,500 且 M_w/M_n 為 2.48。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位[B]/[D]之組成比等於 60/40（莫耳比）。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80℃下反應 8 小時之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 23.3 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位[B]/[E]之組成比等於 60/40（莫耳比）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 8,100 且 M_w/M_n 為 2.62。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），2.71 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 2.76 克氯甲基甲基醚之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 20.4 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 8,300 且 M_w/M_n 為 2.86。 ^{13}C -

NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[E] 之組成比等於 30/60/10（莫耳比）。

實例 13

聚合物 13 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 33.65 克 8-（1-乙基環戊氧羰基）-四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，20.18 克 4,10-二氧雜-5,5-二甲基三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，1.27 克 1,5-己二烯，及 343 毫克 Mo（N-2,6-Pri₂C₆H₃）（CHCMe₂Ph）（OCMe（CF₃）₂）₂。由此可得 52.2 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後，令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中，再將 4.0 克 5 % 鈀/碳作為氫化反應催化劑加入。氫化反應乃於 8.1 MPa 氫壓及 165℃ 下進行 5 小時。將溫度返回室溫，並令氫氣釋出。將經氫化之由開環置換法所得之聚合物溶液倒至甲醇中以供沉澱。繼而過濾及真空乾燥，即得 39.5 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ¹H-NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 Mw 為 12,900 且 Mw/Mn 為 2.19。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80℃下反應 12 小時之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 22.8 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位[B]/[E]之組成比等於 50/50（莫耳比）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 13,000 且 M_w/M_n 為 2.21。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），4.58 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 3.31 克氯甲基甲基醚之外，重複進行實例 3 之步驟。由此可得 20.7 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 13,200 且 M_w/M_n 為 2.23。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位[A]/[B]/[E]之組成比等於 40/50/10（莫耳比）。

實例 14

聚合物 14 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 20.41 克 5-（甲氧基甲氧羰基）-二環[2.2.1]-庚-2-烯，17.04 克 4,10-二氧雜-5,5-二甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，2.30 克 1,5-己二烯，及 295 毫克 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pri}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2$ 。由此可得 37.5 克由開環置換法所得之聚合物粉末

而後令 30.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。氫化反應乃依實例 1 所述進行，由此可得 30.1 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 8,100 且 M_w/M_n 為 2.14。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

實例 15

聚合物 15 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 26.24 克 5-（1-乙基環戊氧羰基）-二環[2.2.1]-庚-2-烯，17.04 克 4,10-二氧雜-5,5-二甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，1.80 克 1,5-己二烯，及 269 毫克 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3))_2$ 。由此可得 42.7 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中。氫化反應乃依實例 1 所述進行，由此可得 41.0 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚

合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,700 且 M_w/M_n 為 2.08。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80°C 下反應 15 小時之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 21.4 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[E] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,800 且 M_w/M_n 為 2.11。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），7.57 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 9.31 克 2,2-二甲基丙基氯甲基醚之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 25.5 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 10,200 且 M_w/M_n 為 2.16。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B] 之組成比等於 50/50（莫耳比）。

實例 16

聚合物 16 之合成

遵循實例 15 之步驟，惟使用 20.0 克實例 15 所得之

經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）（ $M_w = 9,800$ 且 $M_w/M_n = 2.11$ ），6.06 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 4.39 克氯甲基甲基醚。由此可得 22.4 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,900 且 M_w/M_n 為 2.15。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[E] 之組成比等於 40/50/10（莫耳比）。

實例 17

聚合物 17 之合成

遵循實例 15 之步驟，惟使用 20.0 克實例 15 所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）（ $M_w = 9,800$ 且 $M_w/M_n = 2.11$ ），6.06 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 10.95 克 2-金剛烷基氯甲基醚。由此可得 27.5 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 10,500 且 M_w/M_n 為 2.18。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[E] 之組成比等於 40/50/10（莫耳比）。

實例 18

聚合物 18 之合成

開環置換聚合反應係依實例 5 之法達成，惟一些反應

物改爲 40.56 克 8- (1- 乙基環戊氧羰基) - 四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，13.63 克 4,10-二氧雜三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作爲環型烯烴單體，及 5.95 毫克 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 作爲聚合反應催化劑。由此可得 51.5 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後，令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中，再將 4.0 克 5 % 鈀/碳作爲氫化反應催化劑加入。氫化反應乃於 8.1MPa 氫壓及 165℃ 下進行 5 小時。將溫度返回室溫，並令氫氣釋出。將經氫化之由開環置換法所得之聚合物溶液倒至甲醇中以供沉澱。繼而過濾及真空乾燥，即得 39.9 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ¹H-NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比爲 100 %。

GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 爲 16,200 且 M_w/M_n 爲 1.22。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D] 之組成比等於 40/60 (莫耳比)。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80℃ 下反應 18 小時之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 21.7 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物 (其中酯已分解成羧酸)。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[E] 之組成比等於 40/60 (莫耳比)。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 爲 16,600

且 M_w/M_n 爲 1.24。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），5.99 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，2.60 克氯甲基甲基醚，及 4.33 克 2-金剛烷基氯甲基醚之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 23.7 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 爲 16,300 且 M_w/M_n 爲 1.25。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[E] 之組成比等於 50/40/10（莫耳比）。

實例 19

聚合物 19 之合成

開環置換聚合反應係依實例 5 之法達成，惟一些反應物改爲 29.34 克 8-（甲氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，13.63 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作爲環型烯烴單體，及 5.78 毫克 $\text{Ru}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2(\text{CHPh})\text{Cl}_2$ 作爲聚合反應催化劑。由此可得 40.8 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

除了令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中之外，氫化反應乃依實例 1 所述進行。由此即得 39.6 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比爲 100 %。GPC 分析方

面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 10,200 且 M_w/M_n 為 1.65。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D] 之組成比等於 40/60（莫耳比）。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80°C 下反應 15 小時之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 23.7 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已部分分解成羧酸）。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D]/[E] 之組成比等於 40/20/40（莫耳比）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 10,300 且 M_w/M_n 為 1.65。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已部分分解成羧酸），4.71 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 3.42 克氯甲基甲基醚之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 20.8 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 10,500 且 M_w/M_n 為 1.65。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[D]/[E] 之組成比等於 30/40/20/10（莫耳比）。

實例 20

聚合物 20 之合成

開環置換聚合反應係依實例 5 之法達成，惟一些反應物改為 34.99 克 8-（特丁氧羰基）-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，13.63 克 4,10-二氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-

酮作為環型烯烴單體，及 6.39 毫克 $\text{Ru}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$ (CHPh) Cl_2 作為聚合反應催化劑。由此可得 46.2 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

除了令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中之外，氫化反應乃依實例 1 所述進行。由此即得 39.0 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,500 且 M_w/M_n 為 1.61。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D] 之組成比等於 40/60 (莫耳比)。

除了使用 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物及於 80°C 下反應 20 小時之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 22.8 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物 (其中酯已部分分解成羧酸)。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D]/[E] 之組成比等於 40/10/50 (莫耳比)。 GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,600 且 M_w/M_n 為 1.62。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物 (其中酯已部分分解成羧酸)，4.65 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 3.38 克氯甲基甲基醚之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 20.4 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。 GPC 分析方面，聚

合物之重量平均分子量 M_w 爲 9,700 且 M_w/M_n 爲 1.62。
 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[D]/[E] 之組成比等於 40/40/10/10（莫耳比）。

實例 21

聚合物 21 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改爲 33.65 克 8-（1-乙基環戊氧羰基）-四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯，17.04 克 4,10-二氧雜三環 [5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮作爲環型烯烴單體，5.03 克 1-辛烯，及 260 毫克 $W(N-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}_3)_2$ 作爲聚合反應催化劑。由此可得 52.5 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後，令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中，再將 4.0 克 5 % 鈀/碳作爲氫化反應催化劑加入。氫化反應乃於 8.1 MPa 氫壓及 165℃ 下進行 5 小時。將溫度返回室溫，並令氫氣釋出。將經氫化之由開環置換法所得之聚合物溶液倒至甲醇中以供沉澱。繼而過濾及真空乾燥，即得 38.5 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比爲 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 爲 8,700 且 M_w/M_n 爲 2.68。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位

[B]/[D]之組成比等於 50/50 (莫耳比)。

除了令 30.0 克以上所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物溶於 300 毫升四氫呋喃中，將 6 毫升 2N 氫氯酸加入，及於 80℃下反應 4 小時之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 27.5 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸）。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [B]/[D]/[E]之組成比等於 50/30/20 (莫耳比)。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 8,900 且 M_w/M_n 為 2.71。

除了使用 20.0 克所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯已分解成羧酸），1.06 克三乙胺，80.0 克 N,N-二甲基甲醯胺，及 0.77 克氯甲基甲基醚之外，遵循實例 3 之步驟。由此可得 19.5 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,000 且 M_w/M_n 為 2.92。¹³C-NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[D]/[E]之組成比等於 10/50/30/10 (莫耳比)。

實例 22

聚合物 22 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 55.62 克 8- (甲氧基甲氧羰基) - 四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯作為環型烯烴單體，1.36 克 1,5-己二烯，及 246 毫克 Mo (N-2,6-Me₂C₆H₃) (

CHCMe_2Ph) (OCMe_3)₂ 作為聚合反應催化劑。由此可得 54.0 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

除了使用 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末之外，氫化反應乃依實例 1 所述進行。由此即得 38.5 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 ^1H -NMR 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 12,200 且 M_w/M_n 為 1.89。 ^{13}C -NMR 分析方面，聚合物之結構單位 [A] 之組成比等於 100 (莫耳比)。

實例 23

聚合物 23 之合成

開環置換聚合反應係依實例 1 之法達成，惟一些反應物改為 27.81 克 8- (甲氧基甲氧羰基) - 四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3- 十二烯及 16.82 克 4- 氧雜三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-8-烯-3-酮作為環型烯烴單體，2.11 克 1,6-庚二烯，及 382 毫克 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 作為聚合反應催化劑。由此可得 44.2 克由開環置換法所得之聚合物粉末。

而後，令 40.0 克此由開環置換法所得之聚合物粉末溶於 250 毫升四氫呋喃中，再將 4.0 克 5 % 鈀/碳作為氫化反應催化劑加入。氫化反應乃於 8.1 MPa 氫壓及 165℃ 下進行 5 小時。將溫度返回室溫，並令氫氣釋出。將經氫化之

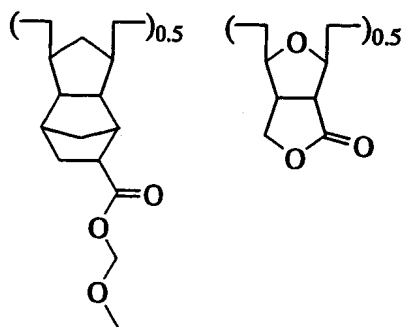
由開環置換法所得之聚合物溶液倒至甲醇中以供沉澱。繼而過濾及真空乾燥，即得 38.8 克白色粉末形式之經氫化之由開環置換法所得之聚合物。將所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物進行 $^1\text{H-NMR}$ 分析，結果觀察到骨幹烯烴上並無質子所致之譜峰，顯示氫化百分比為 100 %。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,800 且 M_w/M_n 為 2.19。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]之組成比等於 50/50（莫耳比）。

實例 24

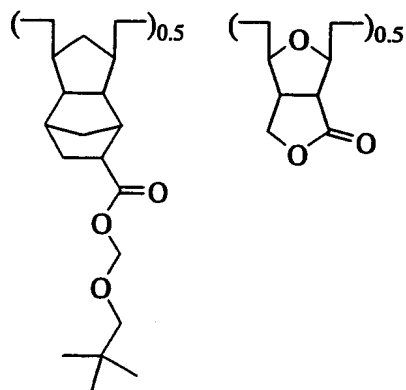
聚合物 24 之合成

除了使用 30.0 克實例 23 所得之經氫化之由開環置換法所得之聚合物（ $M_w = 9,800$ 且 $M_w/M_n = 2.19$ ）之外，反應係依實例 11 所述進行。由此可得 27.1 克經氫化之由開環置換法所得之聚合物（其中酯乃部分分解成羧酸）。GPC 分析方面，聚合物之重量平均分子量 M_w 為 9,900 且 M_w/M_n 為 2.30。 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析方面，聚合物之結構單位 [A]/[B]/[E]之組成比等於 38/50/12（莫耳比）。

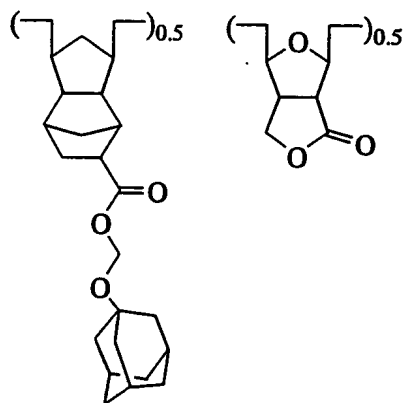
(聚合物1)
(M_w = 13,100)



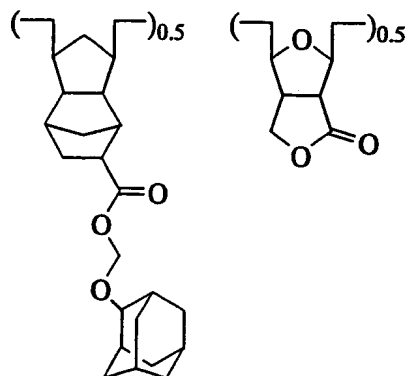
(聚合物2)
(M_w = 8,400)



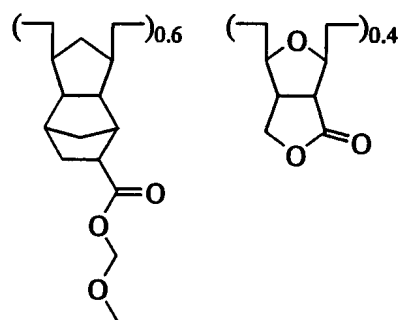
(聚合物3)
(M_w = 9,400)



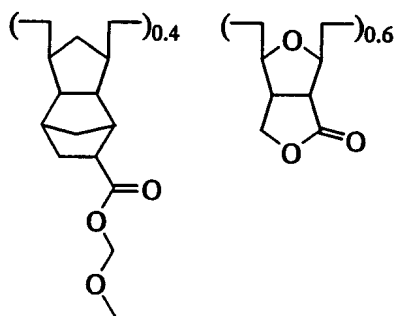
(聚合物4)
(M_w = 9,700)



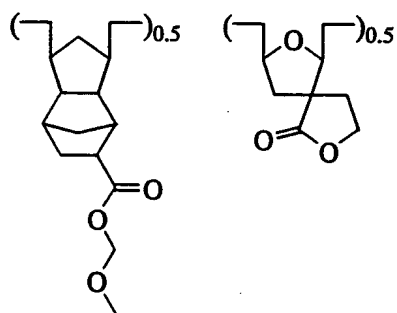
(聚合物5)
(Mw = 16,600)



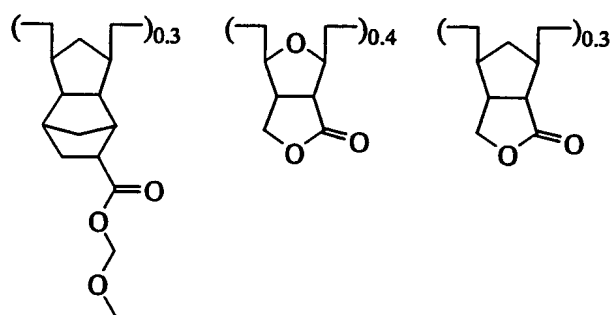
(聚合物6)
(Mw = 7,300)



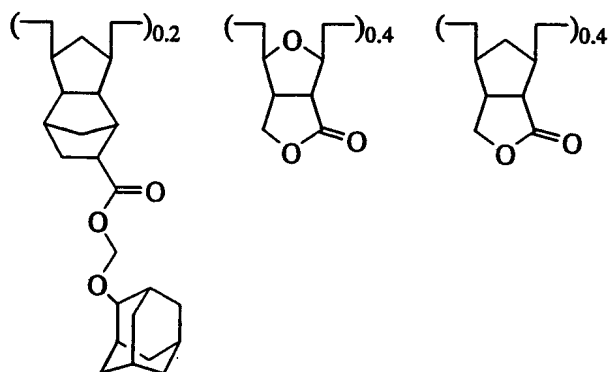
(聚合物7)
(Mw = 14,000)



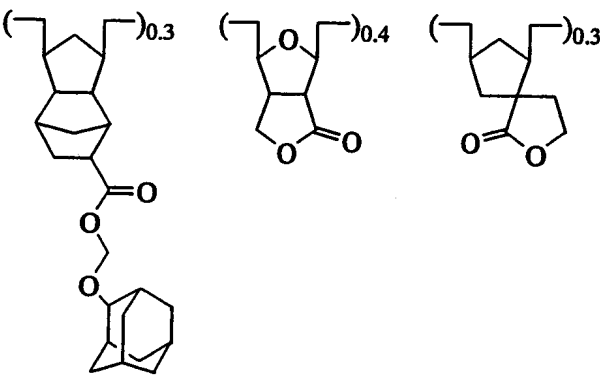
(聚合物8)
(Mw = 7,500)



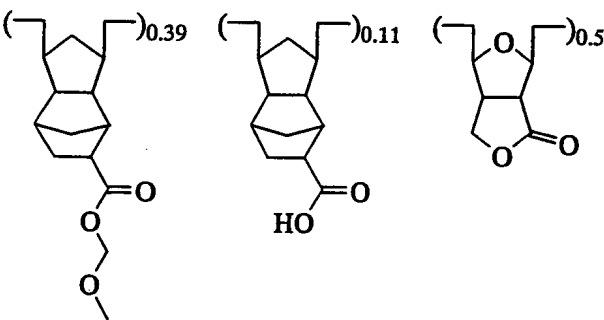
(聚合物9)
(Mw = 6,800)



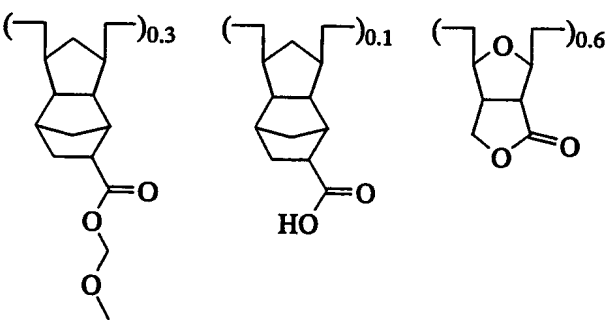
(聚合物10)
(Mw = 10,200)



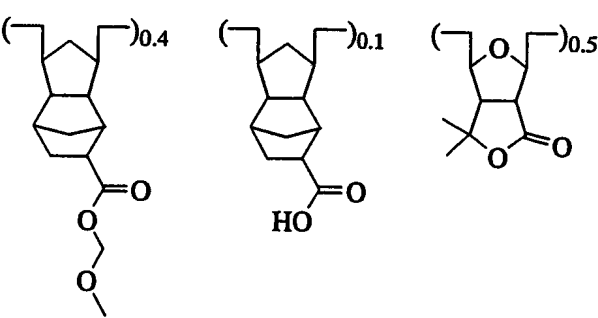
(聚合物11)
(Mw = 11,200)



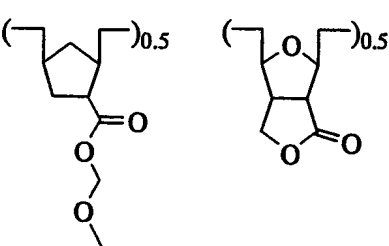
(聚合物12)
(Mw = 8,300)



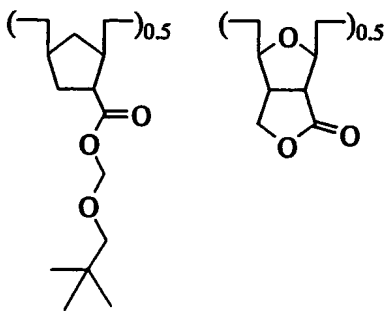
(聚合物13)
(Mw = 13,200)



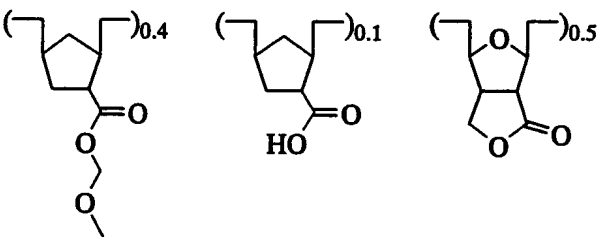
(聚合物14)
(Mw = 8,100)



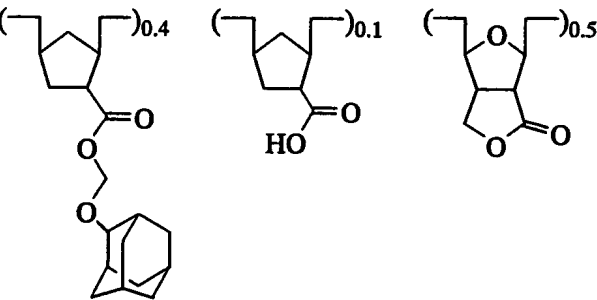
(聚合物15)
(Mw = 10,200)



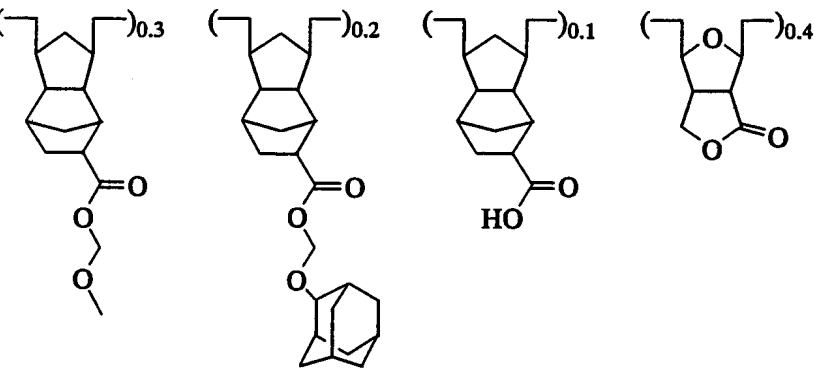
(聚合物16)
(Mw = 9,900)



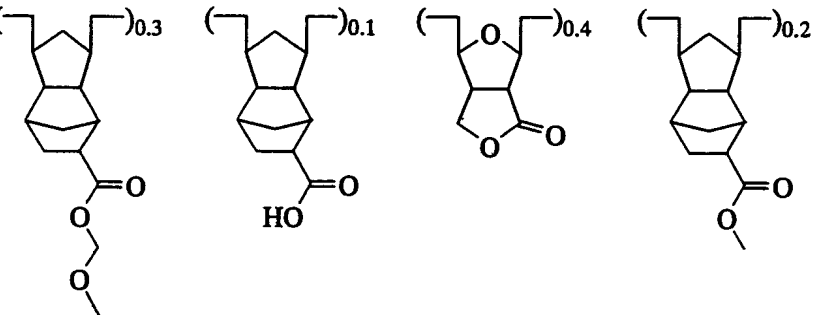
(聚合物17)
(Mw = 10,500)



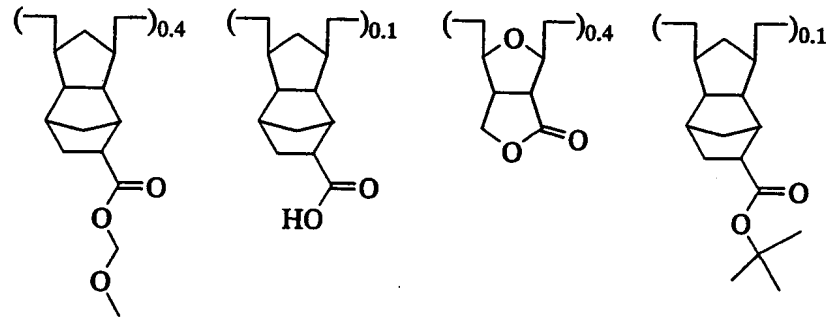
(聚合物18)
(Mw = 16,300)



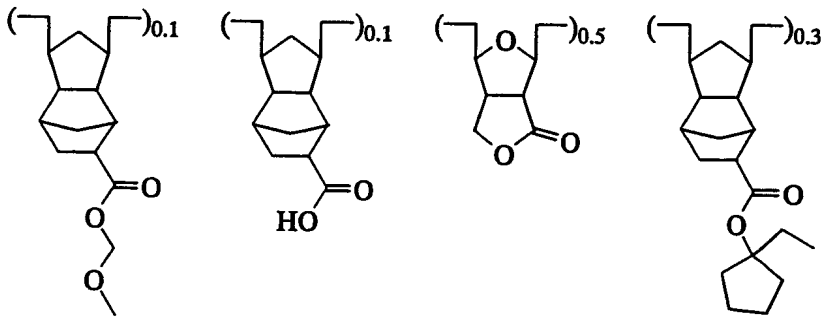
(聚合物19)
(Mw = 10,500)



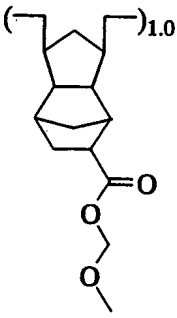
(聚合物20)
(Mw = 9,700)



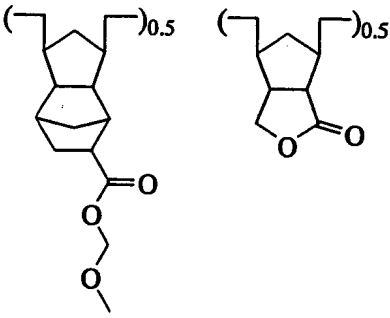
(聚合物21)
(Mw = 9,000)



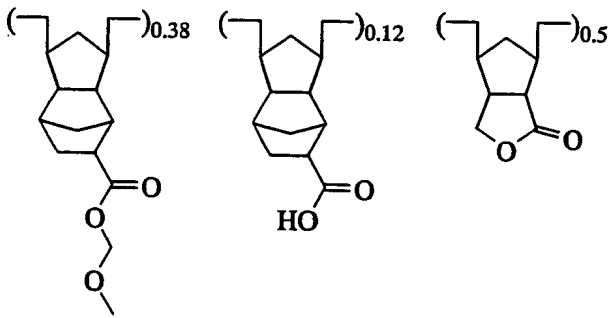
(聚合物22)
(Mw = 12,200)



(聚合物23)
(Mw = 9,800)



(聚合物24)
(Mw = 9,900)

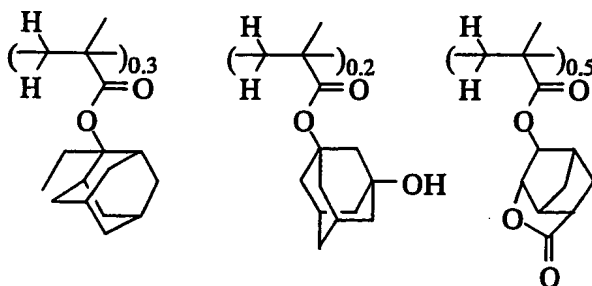


抗蝕刻劑組成物係使用本發明聚合物作為基體樹脂來調配並檢測解析度及抗蝕刻性。

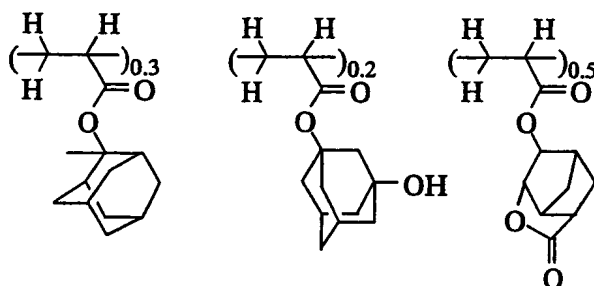
實例 I-1 至 I-24 及比較實例 II-1 至 II-8

抗蝕刻劑組成物係使用聚合物 1 至 24（本發明）或聚合物 25 至 32（比較，下示）作為基體樹脂，且令聚合物，產酸劑及鹼性化合物根據表 1 所示之配方溶於溶劑中而製得。令這些組成物各自通過 Teflon[®]濾器中（孔徑 0.2 微米）過濾，因而得到抗蝕刻劑溶液。

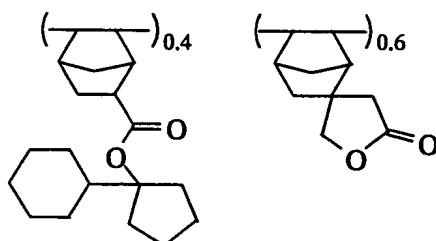
(聚合物25)
(Mw = 9,300)



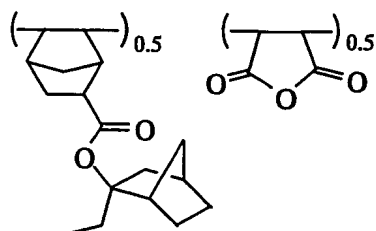
(聚合物26)
(Mw = 10,200)



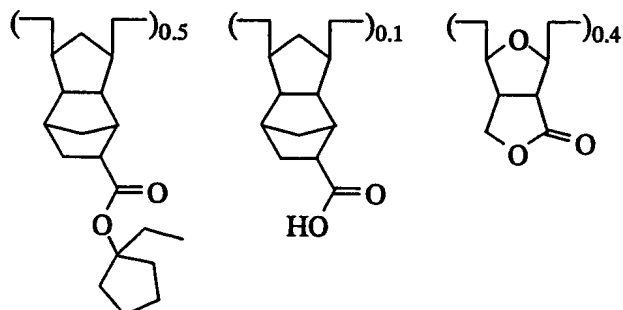
(聚合物27)
(Mw = 12,100)

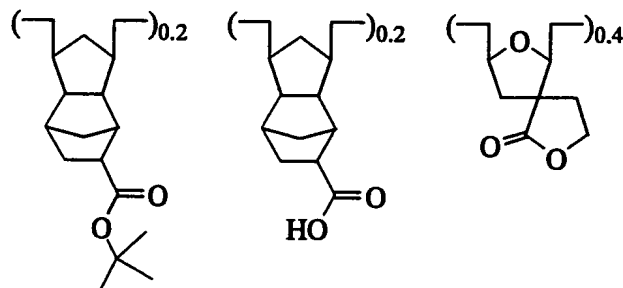
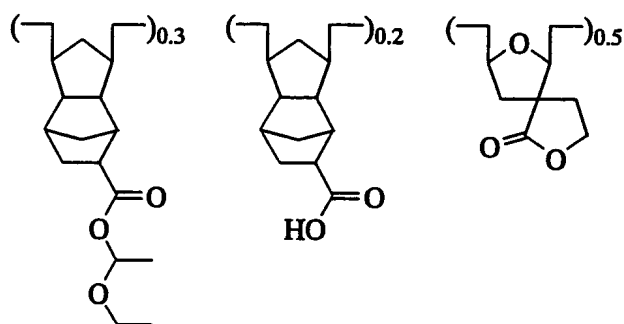
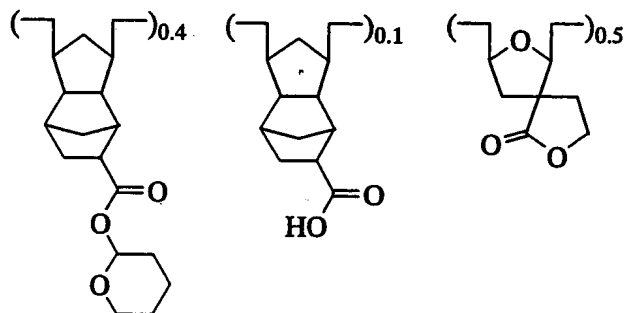


(聚合物28)
(Mw = 9,100)



(聚合物29)
(Mw = 10,500)



(聚合物30)
(Mw = 9,600)(聚合物31)
(Mw = 10,200)(聚合物32)
(Mw = 8,500)

將這些抗蝕刻劑溶液旋轉塗佈至具有 78 奈米厚度增透膜 (Nissan Chemical Industries, Ltd 之 ARC29A) 塗佈於其上之矽晶圓上，而後於 100℃ 至 130℃ 下烘烤 60 秒以得具有 250 奈米厚度之抗蝕刻薄膜。使用氟化氫準分子雷射步進機 (Nikon Corporation, NA 0.68) 將抗蝕刻薄膜曝光，而後於 100℃ 至 130℃ 下烘烤 (PEB) 60 秒，繼而以 2.38 % 氫氧化四甲銨 (TMAH) 水性溶液混拌顯影，因而形成 1 : 1 及 1 : 10 線 - 及 - 間距圖案。

將顯影之晶圓切下並於掃描電子顯微鏡 (SEM) 下觀察切面。最理想劑量 (E_{op} , mJ/CM²) 乃定義為在 0.13 微米線 - 及 - 間距圖案之頂部及底部提供 1 : 1 解析度之曝光劑

量。抗蝕刻劑於測試狀況下之解析度乃定義為在最理想劑量（較小值代表較佳解析度）下仍保持分離之線與間距之最小線寬（微米）。鄰近偏誤為 0.13 微米 1：1 線-及-間距圖案之線寬減掉 0.13 微米 1：10 線-及-間距圖案之線寬（較小值為理想）。在 0.13 微米線-及-間距圖案未能解析之彼些抗蝕刻劑組成物方面，最理想劑量乃定義為能確定形成具 0.14 微米或 0.15 微米這種較大線寬，且鄰近偏誤被視為不可測（UM）之線-及-間距圖案所需之曝光劑量。

另外，將已於六甲基二矽氮烷（HMDS）氣相中，於 90℃ 下表面處理之矽晶圓上，將每一種抗蝕刻劑溶液旋轉塗佈且於 100℃ 下熱處理 60 秒，以形成 300 奈米厚之抗蝕刻薄膜。於使用乾式蝕刻器（Tokyo Elecron Ltd）進行之乾式蝕刻試驗中，將抗蝕刻薄膜以四氟化碳/三氟甲烷氣體蝕刻。測量每分鐘薄膜厚度之變化，並計算出相對於參考劑 SEPR-430S（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd）之蝕刻速率。

表 1 展示實例中抗蝕刻材料之組成，及彼等於最理想軟-烘烤（SB）/曝光後烘烤（PEB）溫度下之解析度測試結果以及蝕刻測試結果。表 2 展示比較實例中抗蝕刻材料之組成及測試結果。表 1 及 2 中，產酸劑，鹼性化合物及溶劑乃如下所確認。要注意的是，溶劑含有 0.01 重量%之表面活性劑 KH-20（Asahi Glass Co., Ltd）。

TPSNf：九氟丁磺酸三苯基硫鎗

TMMEA：三甲氧基甲氧基乙胺

CyHO : 環己酮

表 1

實例	樹脂 (pbw)	產酸劑 (pbw)	鹼性 化合物 (pbw)	溶劑 (pbw)	SB/PEB 溫度 (°C)	Eop (mJ/cm ²)	解析度 (μm)	鄰近偏誤 (nm)	蝕刻 速率
I-1	聚合物1 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	25.0	0.11	18	1.03
I-2	聚合物2 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	24.0	0.11	19	1.03
I-3	聚合物3 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	24.0	0.11	15	1.01
I-4	聚合物4 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	26.0	0.11	12	1.01
I-5	聚合物5 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	25.0	0.12	15	1.02
I-6	聚合物6 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	28.0	0.11	14	1.04
I-7	聚合物7 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	24.0	0.12	13	1.03
I-8	聚合物8 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	27.0	0.11	12	1.05
I-9	聚合物9 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/120	25.0	0.12	11	1.07
I-10	聚合物10 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	26.0	0.11	16	1.05
I-11	聚合物11 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	23.0	0.11	18	1.03
I-12	聚合物12 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	105/110	24.0	0.11	12	1.04
I-13	聚合物13 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	27.0	0.12	18	1.03
I-14	聚合物14 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/105	27.0	0.12	17	1.02
I-15	聚合物15 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/105	26.0	0.12	19	1.04
I-16	聚合物16 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/100	25.0	0.12	19	1.09
I-17	聚合物17 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	25.0	0.12	18	1.07
I-18	聚合物18 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	23.0	0.11	15	1.03
I-19	聚合物19 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	25.0	0.12	13	1.06
I-20	聚合物20 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	22.0	0.11	18	1.03
I-21	聚合物21 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	23.0	0.11	15	1.03
I-22	聚合物22 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/100	18.0	0.13	19	1.00
I-23	聚合物23 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	28.0	0.12	14	1.03
I-24	聚合物24 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/120	26.0	0.12	11	1.03

表 2

比較例	樹脂 (pbw)	產酸劑 (pbw)	鹼性 化合物 (pbw)	溶劑 (pbw)	SB/PEB 溫度 (°C)	Eop (mJ/cm ²)	解析度 (μm)	鄰近偏誤 (nm)	蝕刻 速率
II-1	聚合物25 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	110/110	26.0	0.12	18	1.29
II-2	聚合物26 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	120/120	22.0	0.11	19	1.27
II-3	聚合物27 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	23.0	0.15	UM	1.09
II-4	聚合物28 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	23.0	0.14	UM	1.15
II-5	聚合物29 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	23.0	0.15	UM	1.03
II-6	聚合物30 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	23.0	0.13	43	1.04
II-7	聚合物31 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	18.0	0.13	38	1.05
II-8	聚合物32 (80)	TPSNf (1)	TMMEA (0.236)	CyHO (640)	100/110	19.0	0.13	48	1.03

如同表 1 及 2 中所見，在本發明範圍內之抗蝕刻劑組成物於氟化氬準分子雷射曝光後顯現高解析度及降低之鄰近偏誤，且具有高度抗蝕刻性。

【圖式簡單說明】

唯一的圖，圖 1，係展示實例 1 所得經氫化之由開環置換法所得之聚合物之 ¹H-NMR 光譜（600MHz，氘化之四氫呋喃）之圖。

五、中文發明摘要

發明之名稱：經氫化之由開環置換法所得之聚合物，
抗蝕刻劑組成物及形成圖案之方法

本發明之抗蝕刻劑組成物包含經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其骨幹中帶有脂環型結構且其包含具氧原子（併入以作為環型結構之一部分）之結構單位。本發明之抗蝕刻劑組成物於進行氟化氬準分子雷射光微影術後顯現高解析度及最小之鄰近偏誤，且其具有高度抗蝕刻性。

六、英文發明摘要

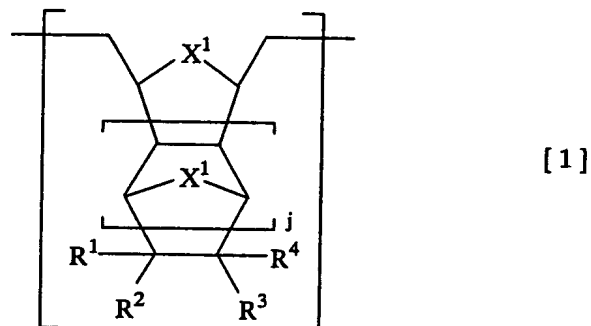
發明之名稱：**Hydrogenated ring-opening metathesis
polymer, resist composition and
patterning process**

Resist compositions comprising a hydrogenated ring-opening metathesis polymer bearing an alicyclic structure in its backbone and comprising structural units having an oxygen atom incorporated as part of the cyclic structure exhibit a high resolution and minimal proximity bias upon ArF excimer laser lithography and have high etching resistance.

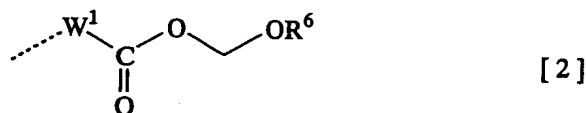
十、申請專利範圍

1. 一種經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其包含結構單位 [A] 及隨意結構單位 [B] 及 / 或 [C]，以 [A] / ([B] + [C]) 定義之組成莫耳比由 1/99 至 100/0，

該單位 [A] 具有通式 [1]：



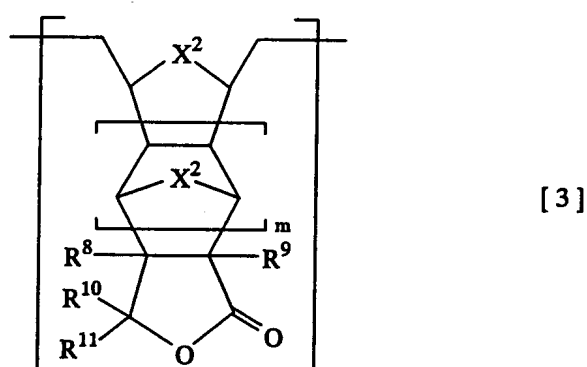
其中 R^1 至 R^4 中至少有一者為具有通式 [2] 之帶有烷氧基甲酯之官能基團：



其中虛線代表價鍵， W^1 為單鍵、二價 C_1-C_{10} 烴，或二價 C_1-C_{10} 烴且其中一個氫原子經 $-OR^5$ 取代， R^5 為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基，或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 鹽基，且 R^6 為直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基， R^1 至 R^4 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羰氧基， C_7-C_{20} 芳羰氧基，直鏈、支鏈

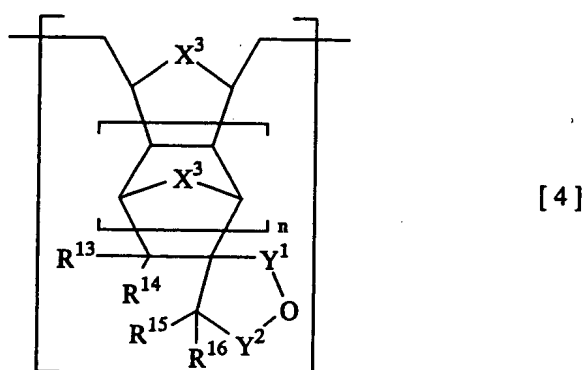
或環型 C_1-C_{20} 烷磺醯氧基， C_6-C_{20} 芳磺醯氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羰基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羰基烷基， X^1 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^7_2-$ ，其中 R^7 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 j 為 0 或 1 至 3 之整數，

該單位 [B] 具有通式 [3]：



其中 R^8 至 R^{11} 各自獨立地為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基， X^2 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{12}_2-$ ，其中 R^{12} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 m 為 0 或 1 至 3 之整數，

該單位 [C] 具有通式 [4]：



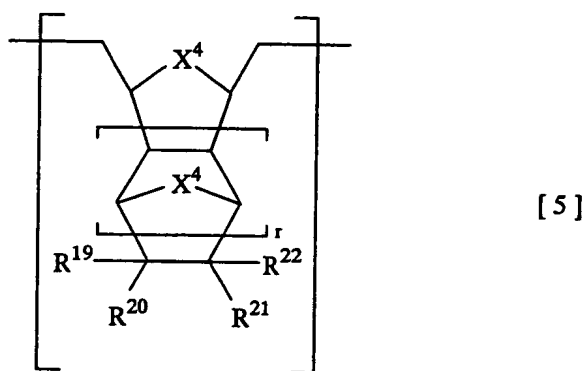
其中 R^{13} 至 R^{16} 各自獨立地為氫或直鏈、支鏈或環型 C_1-

C_{10} 烷基， X^3 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{17}_2-$ ，其中 R^{17} 為氫或直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基， Y^1 及 Y^2 中之一者為 $-(C=O)-$ 而另一者為 $-CR^{18}_2-$ ，其中 R^{18} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 n 為 0 或 1 至 3 之整數。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其中式 [1] 中之 X^1 ，式 [3] 中之 X^2 ，及式 [4] 中之 X^3 至少有一者為 $-O-$ 。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其中 R^1 至 R^4 中至少有一者為式 [2] 之帶有烷氧基甲酯之官能基團，其中 R^6 為甲基、新戊基、1-金剛烷基或 2-金剛烷基。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其進一步包含具有通式 [5] 之結構單位 [D]：



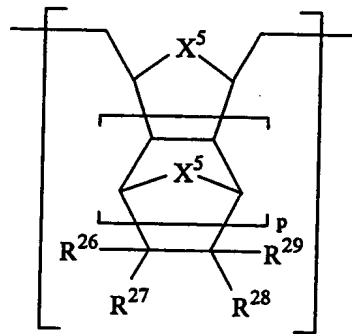
其中 R^{19} 至 R^{22} 中至少有一者為具有通式 [6] 之帶有酯之官能基團：



其中虛線代表價鍵， W^2 為單鍵、二價 C_1-C_{10} 烴，或二價 C_1-C_{10} 烴且其中一個氫原子經 $-OR^{23}$ 取代， R^{23} 為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基，或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 酯基，且 R^{24} 為直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基， R^{19} 至 R^{22} 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羧基， C_7-C_{20} 芳羧基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺基， C_6-C_{20} 芳磺基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧基烷基， X^4 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{25}_2-$ ，其中 R^{25} 為氫或直或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 r 為 0 或 1 至 3 之整數。

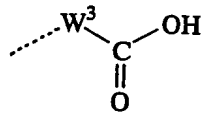
5. 根據申請專利範圍第 4 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其中整個式 [1] 之結構單位 [A]，式 [3] 之結構單位 [B]，式 [4] 之結構單位 [C]，及式 [5] 之結構單位 [D] 係以 $([A]+[B]+[C])/[D]$ 由 99/1 至 20/80 之組成莫耳比存在。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其進一步包含具有通式 [7] 之結構單位 [E]：



[7]

其中 R^{26} 至 R^{29} 中至少有一者為具有通式 [8] 之帶有羧基之官能基團：



[8]

其中虛線代表價鍵， W^3 為單鍵、二價 C_1-C_{10} 烴，或二價 C_1-C_{10} 烴且其中一個氫原子經 $-OR^{30}$ 取代， R^{30} 為氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{10} 烷氧基烷基，或直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{10} 酯基， R^{26} 至 R^{29} 中之其餘者各自獨立地擇自氫，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷基，鹵素，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 鹵烷基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷氧基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧基烷基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷羧基， C_7-C_{20} 芳羧基，直鏈、支鏈或環型 C_1-C_{20} 烷磺基， C_6-C_{20} 芳磺基，直鏈、支鏈或環型 C_2-C_{20} 烷氧羧基，及直鏈、支鏈或環型 C_3-C_{20} 烷氧羧基， X^5 （可相同或互異）為 $-O-$ 或 $-CR^{31}_2-$ ，其中 R^{31} 為氫或直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基，且 p 為 0 或 1 至 3 之整數。

7. 根據申請專利範圍第 6 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其中整個式 [1] 之結構單位 [A]，式 [3] 之

結構單位[B]，式[4]之結構單位[C]，及式[7]之結構單位[E]係以 $([A]+[B]+[C])/[E]$ 由 99/1 至 20/80 之組成莫耳比存在。

8. 根據申請專利範圍第 6 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其中整個式[1]之結構單位[A]，式[3]之結構單位[B]，式[4]之結構單位[C]及式[5]之結構單位[D]，及式[7]之結構單位[E]係以 $([A]+[B]+[C]+[D])/[E]$ 由 99/1 至 20/80 之組成莫耳比存在。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物，其藉由相對於聚苯乙烯標準劑進行凝膠滲透層析法測得具有 2,000 至 200,000 之重量平均分子量。

10. 一種抗蝕刻劑組成物，其包含如申請專利範圍第 1 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物以作為基體樹脂。

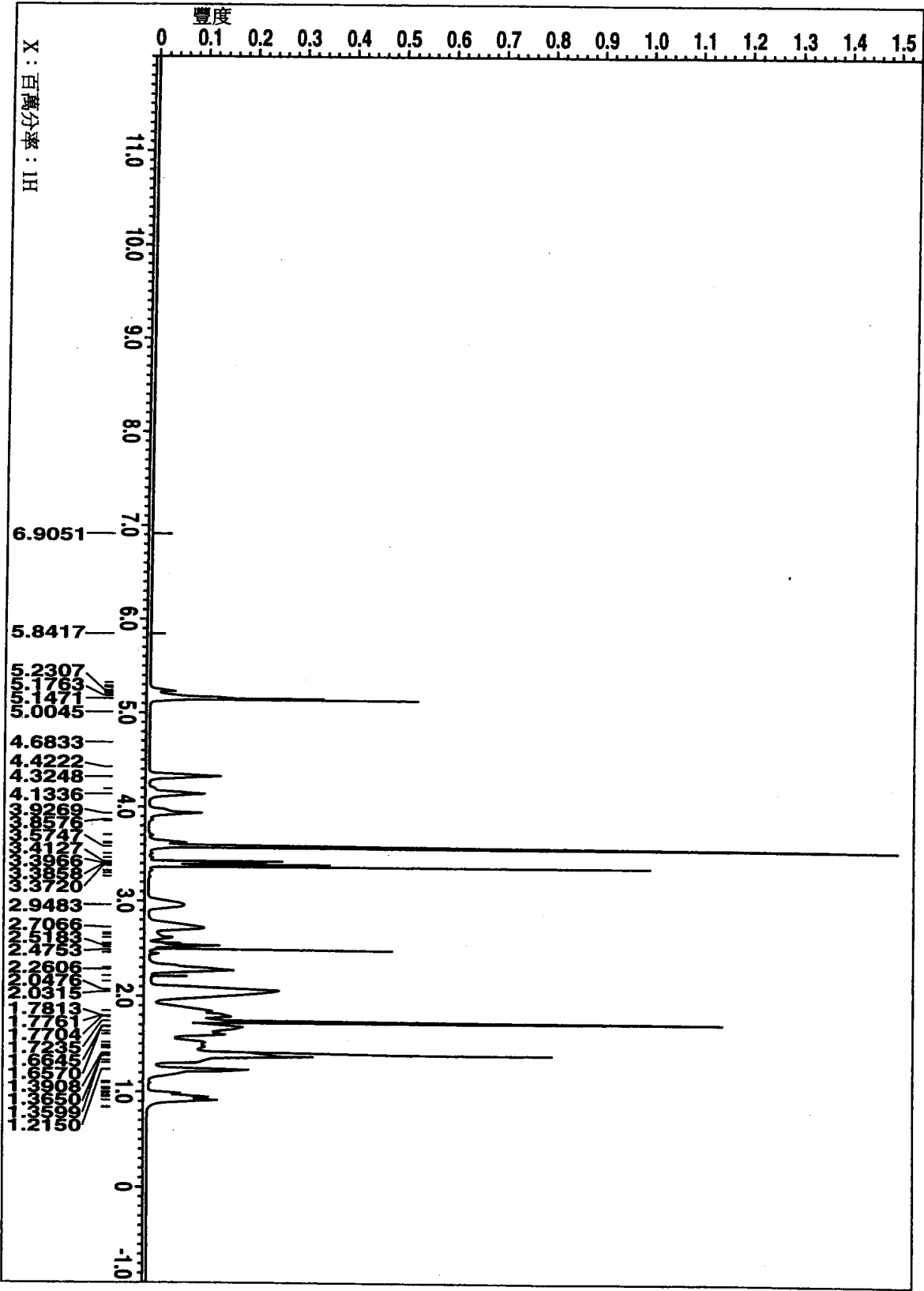
11. 一種形成圖案之方法，其包含以下步驟：

將抗蝕刻劑組成物（含有申請專利範圍第 1 項之經氫化之由開環置換法所得之聚合物以作為基體樹脂）塗敷至基質上以形成塗層，

將塗層熱處理而後將其經由光罩暴露至高能幅射或電子束中，及

將已曝光之塗層隨意地予以熱處理，而後以顯影劑顯影之。

圖 1



七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無