

公告本

申請日期： 89.9.15

案號： 8911 8959

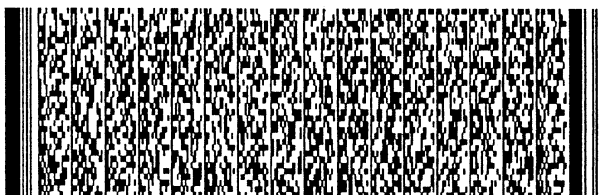
類別： C09B 69/10, G03F 7/09

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

538101

一、 發明名稱	中 文	合成聚合偶氮染料之方法
	英 文	A METHOD FOR SYNTHESIZING POLYMERIC AZO DYES
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 仁輝 沈 2. 休吉 丁 3. 伊連薩 B. 貢札勒斯 4. 丹尼斯 N. 堪那
	姓 名 (英文)	1. JIANHUI SHAN 2. SHUJI DING 3. ELEAZAR B. GONZALEZ 4. DINESH N. KHANNA
	國 籍	1. 中國 2. 美國 3. 美國 4. 印度
	住、居所	1. 美國紐澤西州高橋市羅賓路2號 2. 美國紐澤西州龐奇貝市韋斯羅徑9號 3. 美國紐澤西州花田市喬治街80號 4. 美國羅蘭島東綠角頂平路90號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 瑞士商克來里恩國際公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
	國 籍	1. 瑞士
	住、居所 (事務所)	1. 瑞士慕坦茲市路陶斯街61號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 詹 迪黑摩 2. 伊文斯 凱休
	代表人 姓 名 (英文)	1. JAN D' HAEMER 2. YVES KESCH



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1999/10/06 09/413, 181

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

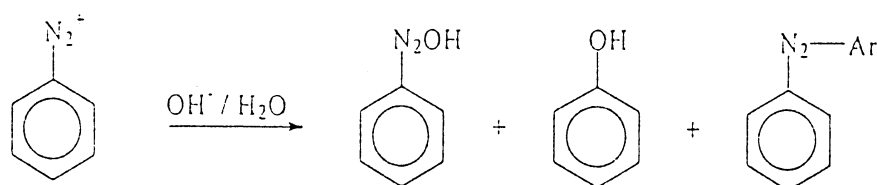
無



五、發明說明 (2)

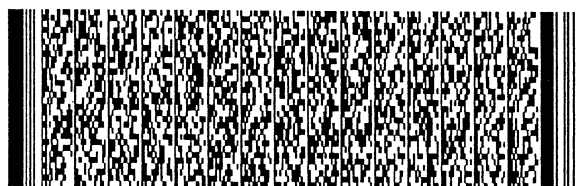
間有緊密混合及充分接觸。

為達此申請案的目的，重氮鹽最好是衍生自對應胺，最好是一種芳族胺之重氮化，接著在一種酸的存在下，如 HCl 、 H_2SO_4 等以重氮試劑，如亞硝酸鹽處理之。大部分重氮鹽在酸性條件下於從約 0°C 至約 15°C 之冷溫度下是相當安定的。但是，若與重氮鹽反應之聚合物溶劑摻混物係呈鹼性，這可能有不利影響，因為重氮鹽在此鹼性條件下易分解或進行副反應而形成許多可能不想要的副產物，例如如下所示：



因此，若偶合反應進行得太慢，重氮鹽有足夠時間進行此類副反應或分解，而無法獲得所需最終產物。

將一種發色團，如一種重氮鹽加入聚合物中時，標準實行方法可使用一種裝有攪拌器之反應槽。在實驗室中，使用小容器時，此裝置可在高攪拌速度下運作得很好。當加大容器尺寸時，此裝置喪失其效率，結果使所需產物的產率逐漸變低。在具有一公斤或更小規模裝置的實驗設備中，一些視情況選用裝置仍可改善容器中整體混合情況，如安裝多個攪拌器或額外的攪拌葉片。但是，擴大規模以大量商業製造時，這些視情況選用裝置的成本太高。在商業規模下進行反應而無充分攪拌，結果造成極低的所需產物



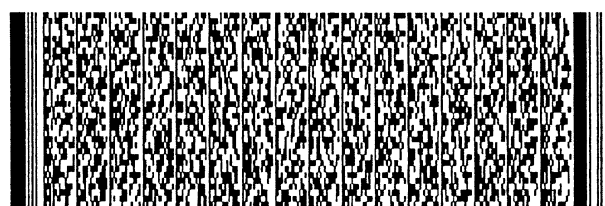
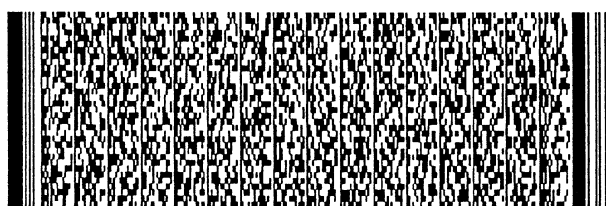
五、發明說明 (3)

產率及非所需副產物之生成，其中此副產物不容易去除且所費不貲。因此，對有利於聚合物偶氮偶合但同時實質上減少競爭反應，如重氮鹽之分解之商業規模化學方法存在著需求。

美國專利5,886,102教導在抗反射塗層組合物的製造中，發色團單位"接枝在預先形成的樹脂上經常造成一種聚合物與不同百分比之發色團的樹脂混合物。此發色團差基本上可能造成不規則反射照光輻射時，此不同發色團單位量可能危害壓入已外加塗層之光阻層的影像之解析度"。此參考文獻繼續解釋"接枝發色團單位在至少一些預先形成的樹脂上可能十分困難或不可能簡單，特別是在大量製造時。例如，其可能特別不容易驅動此反應至完成，結果造成必須自所需材料中除去的非所需產物"。

一篇在化學工程及程序的文章教導經由重氮鹽與一單體的偶氮偶合合成一種偶氮染料。特別是利用一種靜態線上混合器使此單體，1-萘酚與一種重氮磺胺酸溶液反應。此靜態混合物被描述為不具有移動部份，取而代之其係由固定元件所組成，此固定元件可藉合併、伸張、分開及再合併兩不同但互溶水流逐漸減少濃度及溫度之放射狀梯度現象。

應注意相轉移觸媒可用在兩或多個分離相中所含之兩或多種反應物的反應中。此類觸媒可用在最終產物的純度不是主要重點的例子中。但是，在即使相當少量的不純物也會造成問題的應用中，相轉移觸媒不是一項選擇，因為自



五、發明說明 (4)

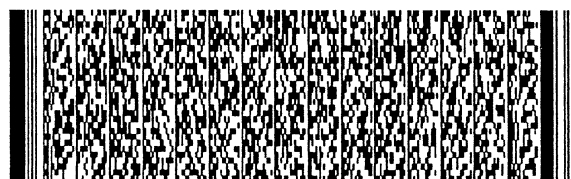
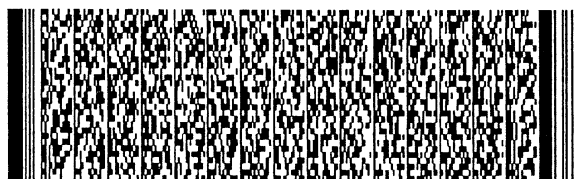
所需最終產物中分離出此不純物花費太高，而且若可能，極其不易。此在不純物必須從低於1 ppm至低於20 ppb般低的應用中特別為真。

發明概述

提供一種重氮鹽與聚合物偶合之方法，該方法依下列順序包括步驟：將重量平均分子量範圍從約500至2,000,000之有機聚合物溶於一溶劑中，因此獲得一液相；提供一種溶於另一溶劑之重氮鹽，因此獲得另一分離液相；最好藉由緊密混合此分離各相使此重氮鹽與有機聚合物接觸一段至少等於重氮鹽與聚合物反應所需之最短反應時間("最短接觸時間")，因此重氮鹽與有機聚合物反應一段至少等於此最短反應時間之時間。有機聚合物相對於重氮鹽之莫耳比最好是從90:10至10:90，較佳係從約75:25至25:75，最佳係從60:40至40:60。

最好提供一種可緊密混合之線上混合單元，其(混合單元)具有足夠長度可提供長於或等於最低反應時間之接觸時間。此線上混合單元最好選自一種靜態管狀反應器或一種動態混合器。有機聚合物與重氮鹽最好在線上混合單元中反應，此混合單元最初提供快速界面巨-及微-混合，因此可產生一有效及幾近完全的化學反應而無任何實質副反應或重氮鹽的分解產生。

也提供一種抗反射塗層組合物之製法，該方法依下列順序包括步驟：將重量平均分子量範圍從約500至2,000,000之有機聚合物溶於一溶劑中，並因此獲得一液相；提供一



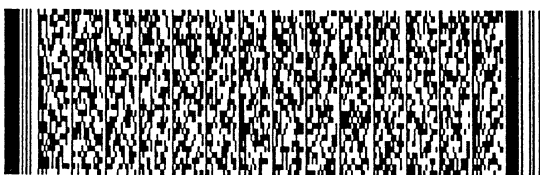
五、發明說明 (5)

種溶於另一溶劑之重氮鹽，因此獲得另一分離液相；最好藉由緊密混合此分離各相使此重氮鹽與有機聚合物接觸一段至少等於重氮鹽與聚合物反應所需之最短反應時間("最短接觸時間")，因此重氮鹽與有機聚合物反應一段至少等於此最短反應時間之時間。然後將有機聚合物-重氮鹽反應產物溶於一適當溶劑中，因此獲得一種抗反射塗層組合物。

也提供一種在基材上形成影像之方法，該方法依下列順序包括步驟：將重量平均分子量範圍從約500至2,000,000之有機聚合物溶於一溶劑中，並因此獲得一液相；提供一種溶於另一溶劑之重氮鹽，因此獲得另一分離液相；最好藉由緊密混合此分離各相使此重氮鹽與有機聚合物接觸一段至少等於重氮鹽與聚合物反應所需之最短反應時間("最短接觸時間")，因此重氮鹽與有機聚合物反應一段至少等於此最短反應時間之時間。然後將有機聚合物-重氮鹽反應產物溶於一溶劑中，因此獲得一種抗反射塗層組合物。此方法依下列順序另外在塗覆光阻組合物在依適合基材上之前或之後包括將此抗反射塗層組合物塗在此適合基材上；加熱此已塗覆之基材，因此幾近除去光阻溶劑；將影像照在光阻組合物上並使曝照在光阻組合物上之影像顯像。

圖形簡述

圖1 一種根據本發明方法利用管狀線上靜態混合器所製得之聚合偶氮染料的合成裝置流程圖。

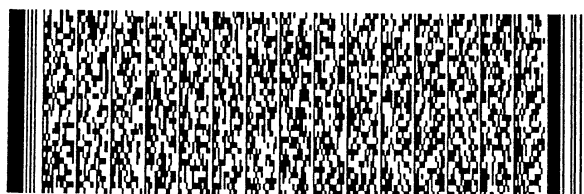
較佳具體實例之描述

五、發明說明 (6)

提供一種重氮鹽與聚合物偶合之方法，其依下列順序包括步驟：將有機聚合物溶於一溶劑中以獲得一液相；提供一種溶於另一溶劑之重氮鹽，並因此獲得另一可與第一液相互溶或部份互溶或不互溶之分離液相；如圖1中所示，藉由一種線上管狀混合/反應單元110使此重氮鹽與有機聚合物接觸，其中此單元具有足夠長度可提供大於或等於重氮鹽與聚合物反應所需之最短反應時間的接觸時間，因此使重氮鹽與有機聚合物在此線上混合單元中反應一段至少等於此最短反應時間之時間。

最短反應時間被定義為兩或多種反應物反應以獲得商業上可接受產率之所需產物所需最短時間。商業上可接觸產率的範圍係從個位數百分比至100%產率，雖然只有極少數例子可接受如10%至25%般低的產率。存在少數可接受25%至50%之產率的例子。大部分商業上可見到的例子具有50%或更高的產率，較佳係80%或更高的產率，最佳係90%或更高的產率。

在反應物緊密混合良好的情況下，偶氮偶合反應經常很快，最低反應時間如10微秒般短。在此混合良好的情況下，這些反應的最低反應時間係從10微秒至120分鐘，許多係從10毫秒至60分鐘，然而大部分是從0.1秒至10分鐘。相信在此快速反應中，如這些偶氮偶合反應，高達一既定百分比(如50-70%)之產率可能快速地發生，但至少30-50%反應產物的產率需較長時間。因此，在許多例子中，當希望最大化最終產物的產率時，反應的進行最好運轉比最低

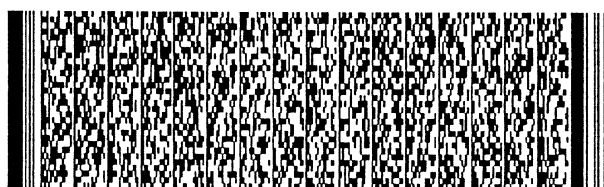
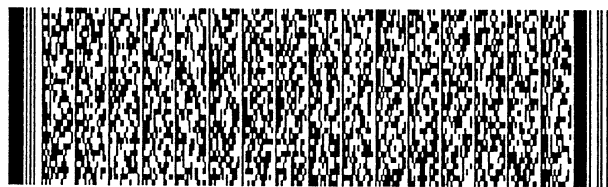


五、發明說明 (7)

反應時間更久。

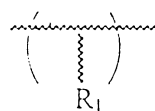
接觸時間被定義為兩或多種反應物實際上彼此緊密的接觸，使兩或多種反應物間的反應可有效地發生之時間。為了確保反應進行完全及最大化產率，接觸時間一般大於所需最短反應時間。希望反應時間如0.1秒般短。偶氮偶合反應一般需要範圍從0.1秒至6小時之接觸時間，但是接觸時間很少超過2小時。大部分的偶氮偶合反應使用從1秒至120分鐘之接觸時間，然而許多只需要從2秒至20分鐘。程序參數如流速也如線上混合/反應單元的長度及直徑般對接觸時間有影響。

如圖1中所示，此偶氮偶合反應可同時經由一種線上管狀混合/反應單元110，如一個線上靜態混合器(Cole-Parmer儀器公司獲得)從容器10及容器20中分別抽出重氮鹽和聚合物溶液的方式來進行。利用兩個齒輪幫浦70及80將聚合物溶液及重氮鹽溶液從其相對容器10及20送至線上混合單元110。已發現齒輪幫浦可獲得平順及幾近無脈衝的流體。重氮鹽溶液與有機聚合物溶液以從100至1至1至100，較佳係從約5至1至1至5之重氮鹽相對於有機聚合物之莫耳比加入。藉由兩個天平30及40以重量方式測量流速或藉流量計50及60監測流速。以管子120攜帶所得經偶合偶氮的產物並在沈澱容器140中沈澱入水中，收集其固體。視情況而定，沈澱容器140具有一個攪拌裝置130，如一種攪拌葉片或磁石攪拌器。然後將所得沈澱送入一過濾器150中。



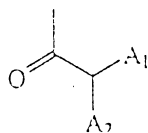
五、發明說明 (8)

可將聚合物分成兩大類：無機聚合物及有機聚合物。未達此申請案的目的，此聚合物是一種有機聚合物。在此反應中，有機聚合物係選自至少含有一個下面部份之聚合物：



其中，

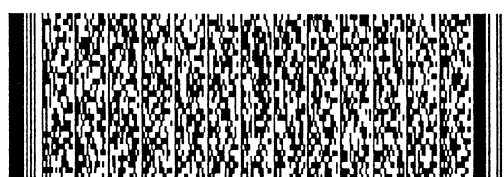
R_1 是：1) 一個經取代或未經取代的芳族環，如苯基、萘基或蒽基，2) 一個含有雜原子如氧、氮、硫或其組合之經取代或未經取代雜環，如吡咯啉基、呋喃基、哌喃基或哌啉基，或3) 一個具有下列結構之基團：



其中，

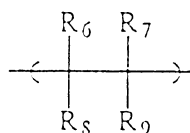
A_1 及 A_2 係獨立地選自包含：鹵基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基，或一個經取代或未經取代碳環、芳族或雜環基如不限於吡咯啉基、呋喃基、哌喃基、苯基、環己基、哌啉基，或 A_1 及 A_2 可能為 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨；或

A_1 及 A_2 可合併形成一種含有 α -羰基之經取代或未經取代



五、發明說明 (9)

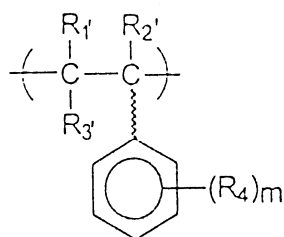
的碳環或雜環如2-環己醯基、2-環戊醯基、2-(α -丁乳醯基)；最好也包含一個具下列結構之共單體部份：



其中，

R_6 - R_9 係獨立地指鹵基、 $-O(CH_2)_xH$ 、 $-O(CH_2CH_2)_xOH$ (其中 $x=1-10$)、 $-(OCH_2CH_2)_yOH$ (其中 $y=0-10$)、 $-CN$ 、 $-Z$ 、 $-OZ$ 、 $-OCOZ$ 、 $-COZ$ 、 $-COOZ$ 、 $-NHZ$ 、 $-NZ_2$ 、 $-NHCOZ$ 、 $-CONHZ$ 、 $-NZCOZ$ 、 $-CONZ_2$ 、 $-SZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-SO_2NHZ$ 、 $-SO_2NZ_2$ 、 $-SO_2Z$ 、 $-SO_2CF_3$ ，其中 Z 是 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 羥基烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、 (C_1-C_{10}) 氟烷基、 (C_1-C_{10}) 環氧基烷基、 (C_1-C_{10}) 烯基，或可能為 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨；或 R_8 和 R_9 可合併形成一種碳環或雜環基，如但不限於順式丁烯二酸酐或順式丁烯二醯亞胺部份。最好此聚合物包含一或多個選自下列之部份：

(1)



其中，

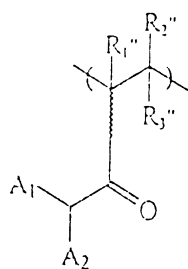
R_1 、 R_3 及 R_4 係獨立地指鹵基、硝基、 $-O(CH_2)_xOH$ 、 $-O(CH_2CH_2)_xOH$ (其中 $x=1-10$)、 $-(OCH_2CH_2)_yOH$ (其中 $y=0-$



五、發明說明 (10)

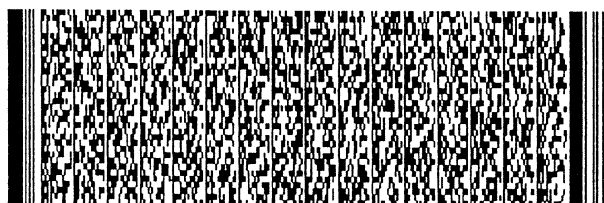
10)、 $-\text{CN}$ 、 Z 、 $-\text{OZ}$ 、 $-\text{OCOZ}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{NHZ}$ 、 $-\text{NZ}_2$ 、 $-\text{NHCOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{NZCOZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基、經取代或未經取代的碳環或雜環基，如但不限於吡咯啉基、呋喃基、哌喃基、哌啉基，或可為 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨，或 R_1 和 R_2 可合併形成一種碳環或雜環基，如但不限於順式丁烯二酸酐或順式丁烯二醯亞胺部份；而且 $m=0-4$ ；或：

(2)



其中，

R_1'' 、 R_2'' 、 R_3'' 係獨立地指 $-\text{Z}$ 、 $-\text{OZ}$ 、 $-\text{OCOZ}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{NHZ}$ 、 $-\text{NZ}_2$ 、 $-\text{NHCOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{NZCOZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基、經取代或未經取代的碳環或雜環基，如但不限於吡咯啉基、呋喃基、哌喃基、哌啉基，或 R_1'' 和 R_2'' 可合併形成一種3-10員碳環或雜環基，如順式丁烯二酸酐或順式丁烯二醯亞



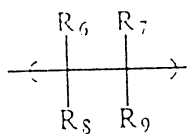
五、發明說明 (11)

胺部份；

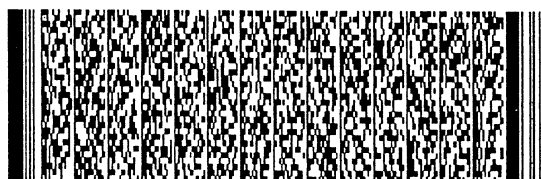
A_1 及 A_2 係獨立地選自包含：鹵基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基、3-10 員經取代或未經取代的碳環或雜環基，如但不限於吡咯啉基、呋喃基、哌喃基、苯基、環己基、哌啉基，或可為 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨；

A_1 及 A_2 可合併形成一種含有 α -羰基之 3-10 員經取代或未經取代的碳環或雜環如 2-環己醯基、2-環戊醯基或 2-(α -丁乳醯基)；

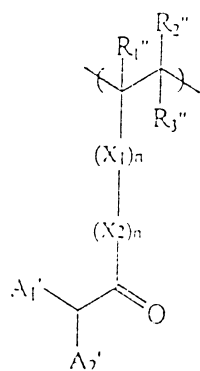
最好也具有有一個或多個先前所定義之結構式的共單體部份：



為了此申請案的目的，符號： $\sim$ 或 $\{$ 各代表一個朝向有機基的直鍵或一條含有相同或不同有機基，如亞甲基、伸乙基等之有機鏈。這可藉下列結構式說明之，其中 R_1 、 R_2 、 A_1 及 A_2 的定義如前。 X_1 及 X_2 獨立地指 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{CONH}-\text{O}-$ 、芳基、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y-$ (其中 $y=0-10$)、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、環己基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $-\text{O}-(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基或 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基。 N 係獨立地指 0-2。



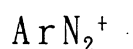
五、發明說明 (12)



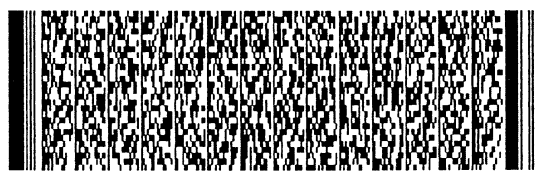
有機聚合物在本發明範圍中包括乙烯基聚合物如1997年4月30日入檔之共同審理的美國申請案序號08/841,750中所揭示的，其包括：1) 聚(乙烯基酚)，2) 經取代之聚(乙烯基酚)，3) 聚(乙烯基酚)共聚物或4) 丙烯酸酯聚合物，其包括甲基丙烯酸酯。這些包括聚對-羥基苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲基酯；聚對-羥基苯乙烯；或聚2-(甲基丙烯鹽基氧基)乙基乙鹽醋酸酯-共-甲基丙烯酸甲基酯。

以重量平均分子量大於或等於500的聚合物為佳。較佳為重量平均分子量大於或等於5000之聚合物。以落在下列範圍之聚合物為佳，重量平均分子量範圍係從約500至2,000,000，較佳係從約3,000至1,000,000；最佳係從約5,000至80,000之聚合物。這些聚合物被溶於一種有機溶劑、混合有機溶劑或混有水之有機溶劑中。

重氮鹽之陽離子具有下列一般結構：



其中Ar是一個芳基。此芳基係選自：1) 一經取代或未經取代芳族環，如苯基、萘基或蒽基，或2) 一含有雜原子如氧、氮、硫或其組合之經取代或未經取代雜環，如吡啶



五、發明說明 (13)

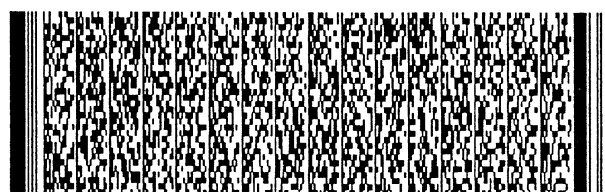
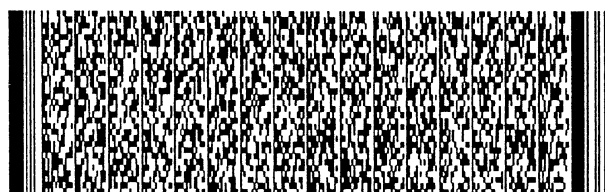
基或噻吩部份。此重氮鹽陰離子可為任何帶負電荷之離子。此類陰離子的實例包括 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-NO_3$ 、 $-HSO_4$ 、 $-OCOCH_3$ 及 $-OH$ 。此類重氮鹽實例包括這些衍生自芳族羧酸的化合物，如 $4-NH_2C_6H_4CO_2H$ 或形成其他經取代芳基化合物，如4-胺基乙醯替苯胺。

此線上混合/反應單元110係選自一種可提供靜態混合之管狀反應器或可為一種動態混合器。此動態混合器包括一種旋轉固定片及一種線上離心幫浦，而管狀反應器包括線上靜態混合器及填充管狀反應器。一種管狀反應器是一個管狀的反應容器，其中將此管子定義為一個中空圓筒或管長隨其內徑增加。任何比其直徑長幾分之反應容器可被稱為是管狀的，其也可以長度除以內徑的比例或下式等項定義之：

$$\text{比例} = L(\text{長度}) / D(\text{內徑})$$

因此 L/D 比超過10的容器可被視為管狀。而這些管狀容器可包括 L/D 比極大多數落在10至1,000，較佳係比例係從25至500之容器。

此靜態管狀混合單元具有一空體積，其可藉既定長度和內徑測出。管狀混合器的長度可定義為從兩或多種進料流流入混合器並開始彼此接觸的一點至產物流離開混合器進入沈澱容器並且停止反應之點的距離。本發明方法的接觸體積可藉混合器的空體積除以重氮鹽溶液與有機聚合物溶液的總流速測得。可調整混合器的長度及內徑使接觸時間大於或等於所需最短反應時間。流速可被定義為在一定單



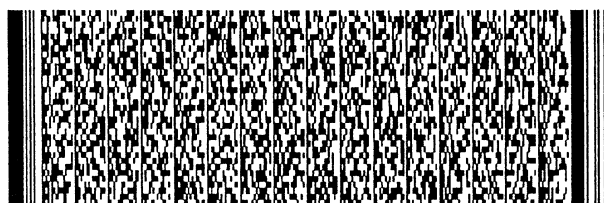
五、發明說明 (14)

位時間內穿過任何既定路徑的流體體積。

靜態管狀混合單元具有固定混合元件，其可產生擾亂能量分散，因此幫助巨-及微-混合良好。此靜態管狀固定元件混合物中不包含任何移動機械零件。此固定混合元件可藉合併、分開、伸張及再合併兩或多種不同流體逐漸減少濃度及溫度之放射狀梯度現象。此形成緊密混合，而且同時將些微至無切變導入反應混合物中。不使用線上混合單元之大量製造中，切變在混合容器中經由攪拌葉片傳送，經常使額外的熱被傳入反應混合物中，此可能造成重氮鹽的分解及實質上降低所需最終產物的量。藉由線上混合單位的使用，將最低混合能量導入混合點而減少切變的導入。

填充塔或反應器也屬於此靜態混合器之類。此填充反應器是一種含有填充物質之管狀反應容器。此填充物質定義為一種經常用於蒸餾塔中以阻止對流液體向下流的惰性物質。其可為，例如玻璃纖維或玻璃珠、稱為拉西環的金屬管、金屬鏈或特別是各種成形元件(鞍狀、螺旋、環等)。

如技術上為人所熟知的，旋轉固定片混合器是一種動態混合器，其中轉子在一緊密放置的固定片內側旋轉。旋轉速度可不同，但大部分轉子以從2000 rpm至5000 rpm的速度旋轉。離心力使流體進入轉子內側，其中液體放射狀地向外流過固定片中的轉子及縫隙並承受一非常溫和的切變作用。當動態混合物用於作為線上混合單元110時，接觸時間可藉使用較長的管子120而延長直到反應物到達沈澱

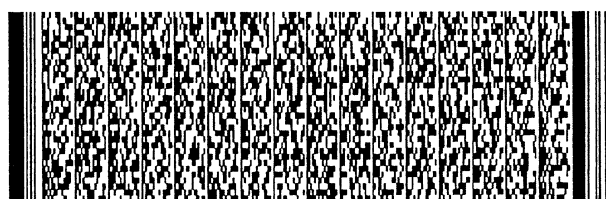


五、發明說明 (15)

容器140的水中，其被納入反應器的長度測定(L)中。不像較大的混合容器，線上動態混合容器處理所導入之極小的反應物體積，其可最大化緊密接觸，而且同時減少反應物相的成層作用及剪切的導入。以線上動態混合器隨時處理較小反應物體積也意味此反應物在幫浦或旋轉固定片的影響下遠比在反應容器中慣用攪拌葉片裏短。有機會在反應混合物到達容器140之前將可能導入的少量剪切分散在管子120中。容器140中的偶氮偶合反應混合物與水混合時進行淬火並使所得產物沈澱。

在一些應用中如在電子業中，金屬不純物可能造成一些問題。多次不想要的金屬離子可能因簡單混合反應物於一金屬容器中、利用未經塗覆之金屬輸送管或金屬攪拌葉片而被導入。實行本發明時，避免反應物或最終產物與金屬接觸可減少或消除此問題。這可藉，例如提供：1) 以玻璃鑲邊或塗有鐵氟龍[®] PTFE的容器及攪拌葉片，2) 一種塑膠或塗有鐵氟龍[®]的靜態線上混合器及插入物，及3) 一種塗有鐵氟龍[®]的動態混合物來完成。

藉本發明方法所製得的偶氮偶合聚合物是可吸收光的，而且可用於例如最好可吸收光之處，特別是在抗反射塗層組合物或作為感光組合物如光阻的光吸收添加劑。抗反射塗層可藉於反射基材及光阻塗層之間形成一薄膜或在光阻上方作為塗層等方式用於影像加工中。此類組合物在藉照相平板印刷技術製造半導體及其他為電子元件上特別有用。此聚合物也可用於光阻中作為添加劑以防止或實質上降



五、發明說明 (16)

低光從基材反射。

光阻組合物可用於微平板印刷程序中以製造小型電子元件如用於製造電腦晶片及積體電路。一般而言，在這些方法中，先將一光阻組合物之薄膜塗層塗在基材物質上如用於製造積體電路的矽膠片上。然後烘烤此塗有塗層的基材以蒸掉光阻組合物中的任何溶劑並將此塗層固定在基材上。接著讓此基材烘烤過塗有塗層的表面暴露在輻射下使其顯現出影像。

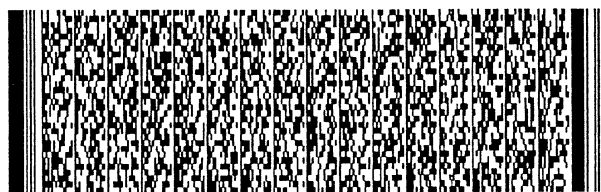
此輻射曝光使經塗覆之塗有塗層之表面經曝光區域產生化學變化。可見光、紫外光(UV)、電子束及X射線輻射能是今日微平板印刷程序中常用的輻射種類。經照光使其呈現出圖影像之後，以顯像劑溶液處理塗有塗層的基材以溶解並除去光阻已曝光或未曝光的區域。

朝向微電子元件小型化之趨勢已導致複雜多層系統的使用以克服此小型化之相關困難。在照相平板印刷技術中高度吸收抗反射塗層的使用是一種消除光從高度反射基材反向反射所造成的問題之簡單方法。兩種反向反射性之不利影響是薄膜干擾和反射缺口。薄膜干擾結果使電路線-寬尺寸改變，其係因光阻薄膜上之總光強度隨光阻厚度改變而變化所造成。線-寬的變化係與迴轉比(S)成比例，因此必須降低之以獲得較佳線寬控制。迴轉比(S)被定義為：

$$S = 4(R_{21}R_{22})^{1/2}e^{-\alpha D}$$

其中，

R_{21} 是光阻/空氣或光阻/頂部塗層界面的反射率，



五、發明說明 (17)

R_{22} 是光阻/基材界面的反射率，

α 是光阻光學吸收係數，

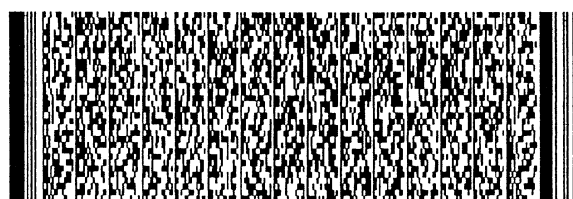
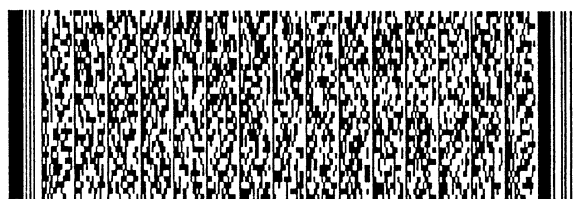
及 D 是薄膜厚度。

底抗反射塗層的作用在於吸收用於照射光阻之輻射，因此降低 R_{22} 並因而降低迴轉比。光阻在具有不同地形特性之基材上進行圖案化時，反射缺口變得嚴重，因為其經由光阻薄膜散射光使線寬改變，而且在極端的例子中，形成完全無光阻的區域。相似地，頂部的抗反射塗層因降低 R_{21} 而降低迴轉比，其中此塗層具有適當的折射率值及吸收特徵，如吸收波長及強度。

由現有方法所製得之偶氮偶合聚合物可用於抗反射塗層組合物中，其包括此偶氮偶合聚合物及一適合的溶劑或溶劑混合物。可視情況加入其他成份以提高塗層性能，如交聯劑、熱酸製造劑、單體染料、低碳數醇類、表面均化劑、黏著助劑、防發泡劑。也可加入單體染料於抗反射塗層，其實例為 Sudan 橘、2,4-二硝基萘酚、薑黃素、香豆素及其他。

可藉適當選擇染料官能基上的取代基將抗反射塗層的吸收調整成適合一特定波長或波長範圍。利用吸電子或推電子取代基一般分別可使吸收波長移至較常或較短波長處。而且，藉適當選擇單體上的取代基可調整抗反射聚合物在特佳溶劑中的溶解度。

聚合物在抗反射塗層組合物中的存在量係佔溶液總重量之從約1%至約40%。所用實重部份視聚合物的分子量及所



五、發明說明 (18)

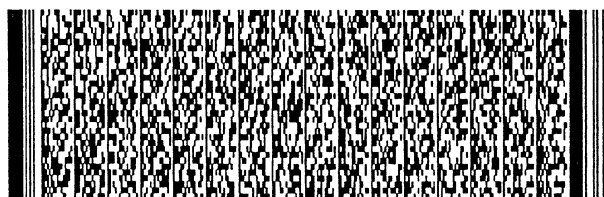
需塗層的薄膜厚度而定。可能以混合物形式或單獨使用的溶劑包括PGME(丙二醇甲基醚)、PGMEA(丙二醇醚醋酸酯)、EL(乳酸乙基酯)、環戊酮、環己酮、水、(C₁-C₄)烷基醇類、酮類、酯類及 γ -丁內酯，但以PGME、PGMEA及EL或其混合物為佳。一般以具有低毒性、極佳塗敷及溶解性質之溶劑為佳。低碳數醇類、酮類或酯類的實例是乙醇、異丙醇、醋酸丁基酯、甲基戊基酮及丙酮。

因為抗反射薄膜是被塗覆在基材上方(在塗覆光阻組合物之前或之後)，然後正常地進行乾蝕刻，因此此薄膜具有對微電子元件的性質無負面影響之十分低的金屬離子含量及極高純度是重要的。可利用如使聚合物溶液通過一離子交換管柱、過濾及萃取程序之處理降低金屬離子的濃度並減少顆粒。

利用這些熟諳此技者所熟知的技術，如浸漬、旋轉塗覆或噴霧將此抗反射塗層組合物塗在基材上。此抗反射塗層的薄膜厚度範圍係從約0.1微米至約1微米。進一步在如加熱板或對流烘箱中加熱此塗層以除去剩餘溶劑，若有需要引發交聯，而且不溶解此抗反射塗層以防止抗反射塗層與光阻間混雜。

被塗覆在抗反射薄膜之下或，最好之上的光阻可為半導體業中所用的任一種。光阻中之光活化化合物的折射率符合或極接近抗反射塗層的折射率，使光阻層與抗反射薄膜之界面上的反射幾乎可降低最小或消除。

光阻組合物有兩種，負相運作及正相運作。當負相運作



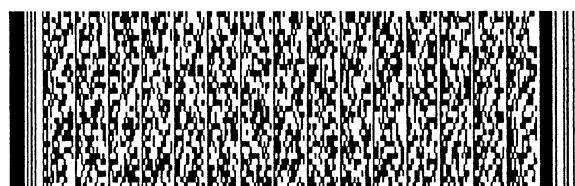
五、發明說明 (19)

光阻組合物被暴露在輻射下以顯現影像時，光阻組合物經輻射照射的部份變得較不溶於顯像劑溶液(如發生交聯反應)，而光阻塗層中未曝光的部份對此溶液維持相對可溶性。因此，以顯像劑處理經照光的負相運作光阻可移除光阻塗層中未曝光的區域被，並且在此塗層上產生負影像，因此未覆蓋經光阻組合物所沈積之下層基材表面中之所需部份。

另一方面，當正相運作光阻組合物被暴露在輻射下以顯現影像時，這些光阻組合物經輻射照射的部份變得較易溶於顯像劑溶液(如發生重組反應)，而這些未曝光的區域對此溶液維持相對不溶性。因此，以顯像劑處理經照光之正相運作光阻可移除塗層中曝光的區域，並且在此光阻塗層上產生正影像。而且，下層表面之所需部份未被覆蓋。

目前正相運作光阻組合物優於負相運作光阻組合物，因為前者一般具有較佳解析能力其圖案轉移特徵。光阻解析度被定義為在曝光及顯影之後，光阻組合物可以高度影像邊緣敏銳性從光罩轉移至基材上之最小特徵。在今日許多製造應用中，光阻解析度必須低於一微米。而且，幾乎總是希望所顯像的光阻牆輪廓幾近垂直於基材。此種光阻塗層之已顯像和未顯像區域之間的界限表示成面罩影像正確圖案轉移至基材上。當推向小型化降低元件精確尺寸時，這變得極重要。

正相運作光阻包括酚醛清漆樹脂或乙烯基酚作為薄膜形成樹脂及酸產生劑或苯醌-二疊氮化合物當作光活化成份

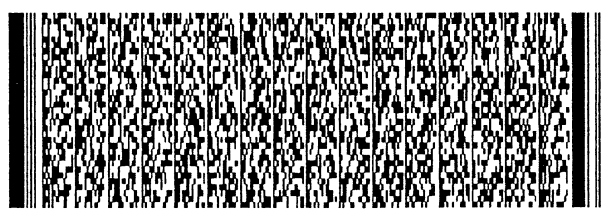
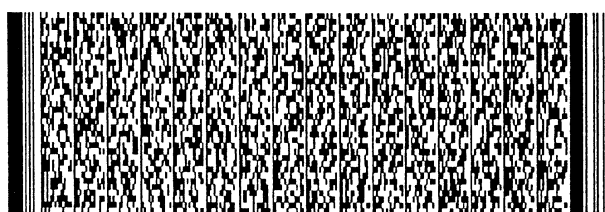


五、發明說明 (20)

在技術上係為人所熟知的。酚醛清漆樹脂一般是在酸觸媒如草酸的存在下，藉由縮合甲醛與一或多種多取代酚所製得。光活化苯醌二疊氮化合物一般係由多羥基酚化合物與萘並苯醌二疊氮酸或其衍生物反應所獲得。

利用乙烯醇聚合物作為薄膜形成樹脂的光阻一般包含多羥苯乙烯或經取代之多羥苯乙烯衍生物、一種光活化成份及視情況選用的可溶性抑制劑。下列參考文獻列舉所用光阻種類，在此將其併入以為參考，U.S. 4,491,628、U.S. 5,069,997及U.S. 5,350,660。

當此組合物被用作一種底抗反射塗層組合物時，此組合物可用於形成一薄膜於基材上，然後如在加熱板或對流烘箱中於足夠高溫下加熱足夠時間以實質上除去塗層溶劑，若有需要並交聯聚合物至一足夠程度，使此薄膜不溶於光阻塗層溶液中或水性顯像劑中。可利用技術上所熟知的溶劑及方法將輪珠去除劑應用其上以清理基材邊緣。較佳的加熱範圍是從約70℃至約250℃。若溫度低於70℃，然後發生溶劑損失不足或交聯量不足，溫度高於250℃時，聚合物在化學上可能變得較不安定。然後將光阻薄膜塗覆在抗反射塗層頂端並烘烤之以幾乎除去光阻溶劑。將光阻暴光顯現出影像並在水性顯像劑中顯像以除去已處理過光阻。一個視情況選用的加熱步驟(後照光烘烤)可在顯像之前及照光之後被併入程序中。塗敷光阻及使其顯影的方法係為熟諳此技者所熟知的並使其適合所用光阻之特定種類。然後如在一適合蝕刻槽中乾蝕刻並以剩餘光阻作為蝕刻面



五、發明說明 (21)

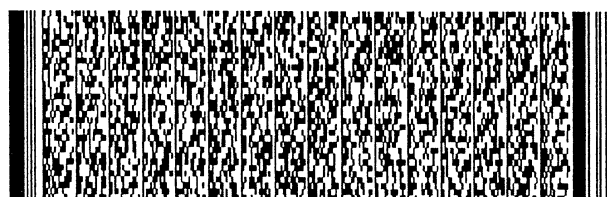
罩以蝕刻已圖案化之基材並除去抗反射塗層之已曝光部份。

可將一中間層放在抗反射塗層及光阻之間以防止互混並被想像成落在本發明範圍內。此中間層是一種由一溶劑澆鑄而成的惰性聚合物，其中此聚合物實例為聚砜及聚亞胺。

對照實例1

在一個1公升包有冷卻外套之圓底燒瓶中依序攪拌加入4-胺基乙醯替苯胺(AAA, 0.46莫耳, 70.0克)、水(230毫升)及氫氯酸(37%, 77毫升)。將此懸浮液冷卻至0-5℃。將預先驟冷的(15℃)異丁基亞硝酸酯(IBN, 0.46莫耳, 50.1克)加入此燒瓶中。AAA反應後，新形成溶於水之重氮鹽是一種棕色溶液。

在一個裝有一機械攪拌器及溫度控制器之5公升圓底燒瓶中將聚對-羥基苯乙烯-共-甲基丙烯酸甲基酯(PHS-MMA, 55-45莫耳比, 0.36莫耳, 79.2克)溶於四氫呋喃(THF, 1.2公升)及水(0.4公升)，並冷卻至0-5℃。可加入四甲基氫氧化銨(TMAH, 25%)將PHS-MMA溶液的pH調整至12-13。1.5時內添加重氮鹽於pH為12-13之PHS-MMA溶液，進行偶氮偶合反應。將重氮鹽完全加入之後，另外攪拌反應混合物一小時。偶氮偶合產物沈澱在6公升的水中並收集得一種紅色固體。溶於乳酸乙基酯之聚合物的UV可見光光譜中顯示 $\lambda_{\max}$ 在359毫微米。膠體滲透色層分析(GPC)顯示此聚合物的重量平均分子量(Mw)為18,000-22,000。表1概述



五、發明說明 (22)

利用高級低攪拌速度所產生之偶氮偶合聚合物產物的消光係數(E)。此數據指示產物的消光係數明顯受攪拌速度的影響。

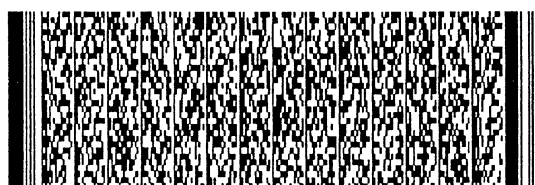
表 1

測試編號	攪拌速度 (RPM)	E (L/克·厘米)	產率 (%)
1	100	25	62
2	300	55	95

對照實例2

在一個5公升包有冷卻外套之圓底燒瓶中依序攪拌加入AAA(4.67莫耳, 700.0克)、水(2.3公升)及氫氯酸(37%, 0.7公升)。將此懸浮液冷卻至0-5℃。以60分鐘的時間將預先驟冷的IBN(4.87莫耳, 502.0克)加入此燒瓶中。AAA反應後, 新形成溶於水之重氮鹽是一種棕色溶液。

在一個裝有攪拌器及溫度控制器之30公升反應器中將PHS-MMA(55-45莫耳比, 3.62莫耳, 795.4克)溶於四氫呋喃(THF, 12.0公升)及水(4.0公升)並冷卻至0-5℃。可加入TMAH(25%)將PHS-MMA溶液的pH調整至12-13。將重氮鹽完全加入之後, 另外攪拌反應混合物一小時。偶氮偶合產物沈澱在60公升的水中並收集得一種紅色固體。溶於乳酸乙基酯之聚合物的UV可見光光譜中顯示 $\lambda_{\max}$ 在359毫微米。GPC顯示此聚合物的 M_w 為18,500-22,000。表2顯示攪拌速度明顯影響偶氮偶合聚合物產物的消光係數(E)。



五、發明說明 (23)

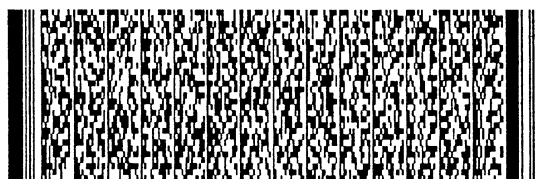
表 2

測試編號	攪拌速度 (RPM)	E (L/克·厘米)	產率 (%)
1	100	16	63
2	300	22	68

實例3

在一個5公升包有冷卻外套之圓底燒瓶中依序攪拌加入4-硝基苯胺(2.5莫耳, 345克)、水(2.0公升)及氫氯酸(37%, 0.5公升)。將此混合物冷卻至0-10°C並將預先驟冷的IBN (15°C-2.6莫耳, 268克)加入燒瓶中。立刻發生二重氮化反應。將重氮鹽完全加入之後, 另外攪拌反應混合物一小時。然後所形成的重氮鹽溶液可繼續進行偶氮偶合反應。

在一個20公升反應器中加入PHS-MMA (55:45莫耳比-2.5莫耳, 300克)、THF (6.0公升)、水(2.0公升)、甲醇(3.0公升)及四甲基氫氧化銨(TMAH, 25%, 2.5公升)並將此混合溶液冷卻至0-10°C。將重氮鹽溶液及PHS溶液同時抽過一1/4英吋x60英吋線上靜態混合器(獲自Cole-Parmer儀器公司)以完成偶氮偶合反應。利用兩個齒輪幫浦(圖1中的70及80)以獲得平順及幾乎無脈衝的流體。將重氮鹽及PHS溶液以1比1的莫耳比加入PHS中。利用兩個天平(圖1中的30及40)以重力方式測定流速。兩進料流的接觸時間是約20秒。將重氮鹽及PHS-MMA溶液抽過線上混合器需要約70



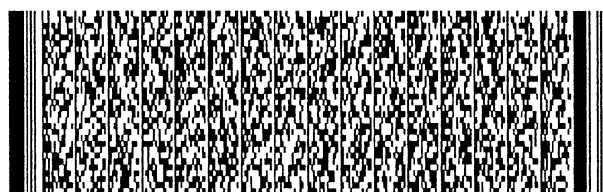
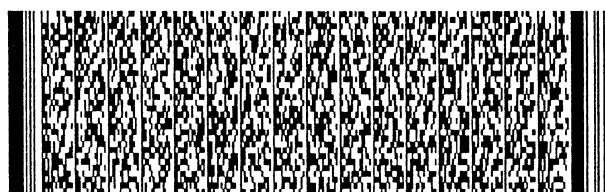
五、發明說明 (24)

分鐘。偶氮偶合產物直接沈澱在30公升的水中並以90%產率集得一種紅色固體。在此特定例子中，最短反應時間被定義為獲得所需50%或更高產率之所需時間，當產率超過此值時，接觸時間(在此估計為20秒)比最短反應時間長，其中最短反應時間定義為獲得至少50%之產率所需要的時間。在此反應中，最適當之最短反應時間定義為產生80%或更高產率之所需產物的時間。溶於乳酸乙基酯之聚合物的UV可見光光譜顯示 $\lambda_{\max}$ 在390毫微米而且消光係數(E)為42 L/克. 厘米。GPC顯示此聚合物的Mw為11,200。

實例4

在一個裝有攪拌器及溫度控制器之5公升包有冷卻外套的圓底燒瓶中，依序攪拌加入4-氨基乙醯替苯胺(AAA，2.5莫耳，375.0克)、水(1.5公升)及氫氯酸(37%，0.5公升)。將此懸浮液冷卻至0-5℃。將預先驟冷的IBN (15℃-2.55莫耳，262.6克)加入此燒瓶中。AAA反應後，新形成溶於水之重氮鹽是一種棕色溶液。

在一個20公升反應器中，於5℃下將PHS-MMA (55-45莫耳比，2.3莫耳，506克)溶於THF (4.9公升)、水(1.3公升)、甲醇(2.5公升)與TMAH (25%，1.9公升)的混合物中。將重氮鹽溶液及PHS溶液以1比4.2之流速抽過一個與離心幫浦相連之1/4英吋x6英吋線上靜態混合器。以重力方式監測流速。反應物的接觸時間估計為約2秒。將重氮鹽及PHS-MMA溶液抽過線上混合器及離心幫浦需要約50分鐘。偶氮偶合產物直接沈澱在25公升的水中並以95%產率集



五、發明說明 (25)

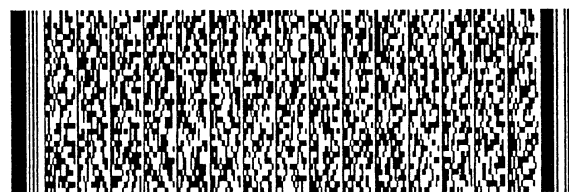
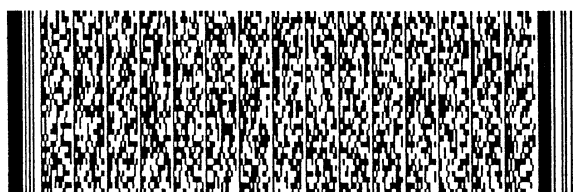
得一種紅色固體。在此特定例子中，最短反應時間被定義為獲得所需50%或更高所需產物產率之所需時間，當產率超過此值時，接觸時間值比最短反應時間長，其中最短反應時間定義為獲得至少50%之產率所需要的時間。在此反應中，最適當之最短反應時間定義為可製造80%或更高產率之所需產物的時間。溶於乳酸乙基酯之聚合物的UV可見光光譜顯示 $\lambda_{\max}$ 在359毫微米而且(E)為50 L/克. 厘米。GPC顯示此聚合物的Mw為18,500。

實例5

將2-(甲基丙烯鹽基氧基)乙鹽醋酸酯(MEAA, 2.5莫耳, 535.0克)及THF (4.0公升)加入一個10公升圓底燒瓶中。將氮氣泡通入溶液中約1小時以除去溶液中的氣體。然後將甲基丙烯酸甲基酯(MMA, 2.5莫耳, 250.0克)及2,2'-偶氮基雙異丁腈(AIBN, 41.0克)之THF溶液注入第一種溶液中。另外以氮氣除去混合物中的氣體約30分鐘。然後除去氮氣出口針頭並於65℃下隔夜攪拌置於密封容器中的混合物。然後此溶液在25公升2-丙醇中沈澱。以96%產率收集得聚合物產物(MEAA-MMA, 50-50莫耳比)之黃色固體。GPC顯示此聚合物的Mw為32,800。

實例6-11

表3顯示利用實例3中所描述之合成程序所合成得的聚合物並提供因此所製得之各聚合物的Mw、EL中的最大吸收($\lambda_{\max}$)及這些聚合物之消光係數(E)。



五、發明說明 (26)

表 3

實 例	重 氮 鹽	聚 合 物	重 氮 鹽 / 聚 合 物 莫 耳 比	GPC Mw	$\lambda_{\max}$ (毫微 米)	E λ (L/克· 厘米)	產 率 (%)
6	4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	PHS- MMA (50/50)	1.2/1.0	9,362	335	45	86
7	4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	MEAA- MMA (50/50)	1.0/1.0	51,500	359	52	91
8	4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$	MEAA- MMA (70/30)	1.0/1.0	27,400	359	52	92
9	AAA	PHS (100)	0.7/1.0	5,200	358	55	94
10	AAA	PHS- MMA (50/50)	1.0/1.0	17,500	359	51	95
11	AAA	MEAA- MMA (60/40)	1.0/1.0	29,600	389	46	90



五、發明說明 (27)

實例12-14

在10.0克根據實例8-10之程序所合成得到的聚合物偶氮染料及156.0克乳酸乙基酯所形成的溶液中加入1.92克 Powderlink® 1174 交聯劑及0.50克 Powderlink® MTSI 熱酸製造劑(兩種皆可從CYTEC工業公司取得)。所獲得的調配物以3000 rpm的速度旋轉塗覆在一個4英吋經非HMDS(六甲基二矽氮烷)處理過之矽膠片並在加熱板上於200℃下烘烤60秒。然後將已塗上塗層之膠片浸在乳酸乙基酯約60秒，然後旋轉乾燥之。浸漬膠片前及之後的薄膜厚度可藉 NANOSPEC®-AFT測得。偶氮染料塗層及溶劑之間中間層混合的程度可如下面表4中所示，藉改變偶氮染料薄膜厚度而測得。明顯可忽略本發明偶氮染料塗層在一般光阻澆鑄溶劑中的溶解度。

表 4

實例	所合成得到的染料	T ₁ (埃)	T ₂ (埃)
12	實例 8	1108	1099
13	實例 9	1856	1838
14	實例 10	1723	1721

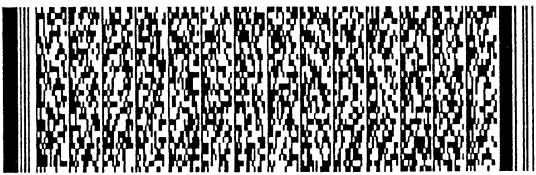
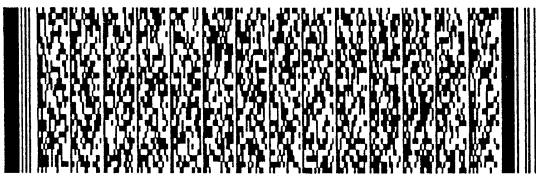
其中，

T₁=溶劑浸漬之前的聚合物薄膜厚度，以埃表示之

T₂=溶劑浸漬之後的聚合物薄膜厚度，以埃表示之

實例15

各別將根據實例12-14之程序所調配成的染料溶液旋轉

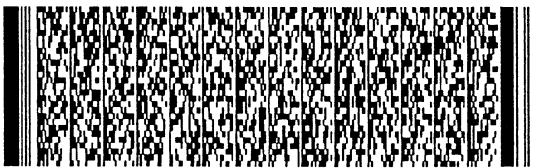
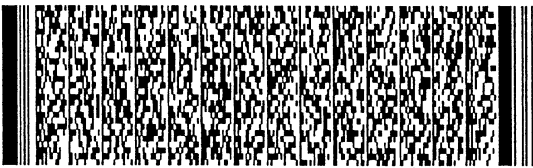


五、發明說明 (28)

塗覆在一個4英吋經非HMDS處理過的矽膠片，並各在加熱板上於200℃下烘烤60秒以獲得約1950埃之薄膜厚度。然後以AZ[®] 7805 i-線光阻(獲自Clariant公司，70 Meister街，Somerville市，NJ 08876)塗覆各膠片並各在90℃下烘烤90秒以獲得0.50微米之光阻薄膜厚度。將AZ[®] 7805光阻以0.50微米之膜厚塗覆在4英吋經HMDS處理過的矽膠片上，然後在90℃下烘烤60秒並作為參考。然後以NIKON[®] 0.54 NA i-線步進器(stepper)照射這些膠片使其各顯示影像。然後將經照光的膠片在110℃下烘烤60秒並各以AZ[®] 300 MIF TMAH顯像劑(獲自Clariant公司，70 Meister，Somerville市，NJ 08876)攪煉顯像35秒。利用日立[®] S-4000野外放射掃描電子顯微鏡觀察各個這些膠片上所產生的光阻圖案。表5顯示具有或不含本發明底抗反射塗層之AZ[®] 7805光阻的平板印刷性能比較。本發明底抗反射塗層明顯可改善解析度及有效消除膠片基材反射所引起的駐波而無損失解析度。

表 5

底塗層溶液	DTP (毫焦耳/平方厘米)	解析度 (微米)	駐波
無	195	0.38	嚴重
實例 12	210	0.30	消除
實例 13	205	0.30	消除
實例 14	210	0.30	消除



五、發明說明 (29)

其中，

DTP 是印刷劑量，以每平方厘米之毫焦耳數(毫焦耳/平方厘米)表示。

實例16

各別將根據實例12-14之程序所調配成的偶氮染料溶液旋轉塗覆在一個4英吋經非HMDS處理過的矽膠片並各在加熱板上於180℃下烘烤60秒以獲得約1950埃之薄膜厚度。然後以AZ[®] 7908光阻(獲自Clariant公司，70 Meister街，Somerville市，NJ 08876)塗覆各膠片並各在90℃下烘烤90秒以獲得0.75微米至1.10微米之光阻厚度。然後利用NIKON[®] 0.54 NA i-線步進器(stepper)照射這些膠片使其各別顯示影像。然後各在110℃下烘烤60秒並各以AZ[®] 300 MIF TMAH顯像劑攪煉顯像35秒。清除薄膜所需最少劑量(清除劑量-DTC)隨光阻厚度變化作圖，因此所獲得的正弦曲線稱為迴轉曲線。光阻的迴轉曲線比(迴轉比)與高度反射基材上的光阻圖案或半導體元件製造中常遇到的地勢之線寬變化極有關。迴轉比愈低，愈好控制其反射基材或地勢上的線寬。旋轉比係利用下式算得：

$$\text{迴轉比} = (E_{\max} - E_{\min}) / (E_{\max} + E_{\min})$$

其中 $E_{\max}$ 及 $E_{\min}$ 相當於迴轉曲線上清除光阻厚度之最高及最低劑量。迴轉曲線係由顯像後清除光阻薄膜所需劑量隨光阻厚度變化作圖而獲得。

$$\text{迴旋降低}\% = \frac{(\text{矽的迴轉比} - \text{聚合物的迴轉比})}{\text{矽的迴轉比}}$$

矽的迴轉比



五、發明說明 (30)

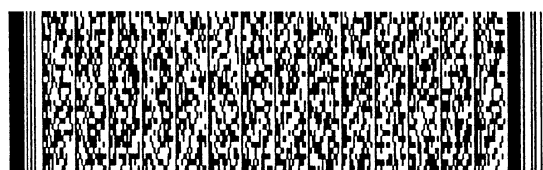
其中，矽的迴轉比及聚合物的迴轉比分別相當於矽膠片及聚合物底抗反射塗層上所塗光阻的迴轉比。

本發明抗反射塗層上AZ[®] 7908光阻的迴旋比降低%係列於表6中。本發明聚合物塗層明顯可降低光阻的迴轉比。

表 6

底塗層溶液	迴旋比降低%
無	0
實例 12	92
實例 13	90
實例 14	90

除非另外指示，所有份數及百分比皆以重量為基準；所有分子量(Mw)是重量平均分子量；所有溫度皆為℃；烷基是C₁-C₁₀烷基；芳基或芳族基指含有1-3個芳族環的基團並包括未經取代或烷基、烷氧基、羥基、羥基烷基、氟烷基、羧酸及酯，或經鹵基取代的芳基，例如但不限於苯基、甲苯基、雙苯基、三苯基、伸苯基、二伸苯基、萘基或蒽基；鹵基或鹵素指氯-、氟-或溴；氟烷基可為線性或經分支，包括三氟甲基、1,1,2-三氟乙基、五氟乙基、全氟丙基、全氟丁基及1,1,2,3,3-五氟丁基；烷氧基可包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、4-甲基己氧基、2-丙基庚氧基、2-乙基辛氧基、4-甲基己氧基、2-丙基庚氧基、2-乙基辛氧基、苯氧



五、發明說明 (31)

基、甲苯氧基、二甲苯氧基、苯基甲氧基等；羧酸或羧酸酯是 C_1-C_{10} 烷基羧酸或羧酸酯。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：合成聚合偶氮染料之方法)

一種以有機聚合物偶合重氮鹽的方法，其依序包括下列步驟：提供一種溶於一液相之聚合物；提供溶於另一個液相之重氮鹽；令此不同相相接觸，因此使此聚合物與重氮鹽反應。

英文發明摘要 (發明之名稱：A METHOD FOR SYNTHESIZING POLYMERIC AZO DYES)

A method of coupling a diazonium salt with an organic polymer comprising, on order, the steps of: providing a polymer in one liquid phase; providing an diazonium salt in a separate liquid phase; contacting the separate phases, and thereby reacting the polymer and the diazonium salt.



公告本

六、申請專利範圍

1. 一種重氮鹽與聚合物偶合的方法，依下列順序其步驟包括：

(a) 將重量平均分子量範圍從約500至2,000,000之有機聚合物溶於一溶劑中，因此獲得一液相；

(b) 提供一種溶於另一溶劑之重氮鹽，因此獲得另一分離液相；

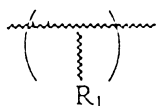
(c) 使此重氮鹽液相與有機聚合物液相接觸一段大於或等於該重氮鹽與該有機聚合物反應所需之最短反應時間，因此該有機聚合物與該重氮鹽反應。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，另外包括利用一種選自靜態管狀反應器及動態混合器之線上混合單元緊密混合此分離各相。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物的重量平均分子量範圍係從約3000至1,000,000。

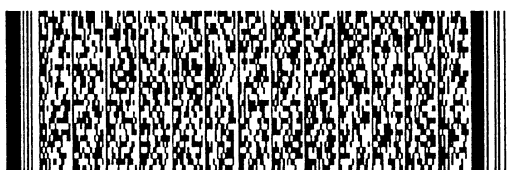
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合物的重量平均分子量範圍係從約5000至80,000。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該合成有機聚合物包含至少一個下列部份：

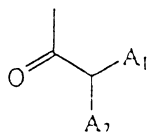


其中，

R是選自一個經取代或未經取代的芳族環，一個經取代或未經取代的雜環基或一個具有下列結構之基團：



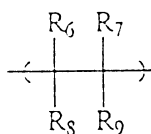
六、申請專利範圍



其中，

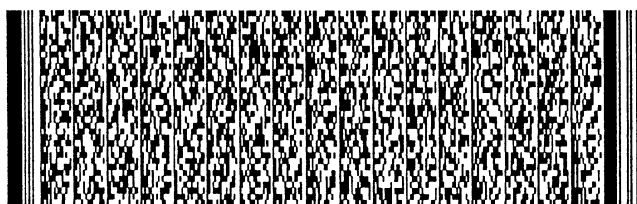
A_1 及 A_2 係獨立地選自包含：鹵基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基，或經取代或未經取代碳環、芳族或雜環基，或可為 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨；

或 A_1 及 A_2 可合併形成一種含有 α -羰基之 3-10 員經取代或未經取代的碳環或雜環，該聚合物可視情況另外包含一或多個具下列結構之共單體部份：



其中，

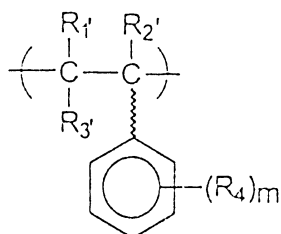
R_6-R_9 係獨立地指鹵基、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ (其中 $x=1-10$)、 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ (其中 $y=0-10$)、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Z}$ 、 $-\text{OZ}$ 、 $-\text{OCOZ}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{NHZ}$ 、 $-\text{NZ}_2$ 、 $-\text{NHCOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基，3-10 員經



六、申請專利範圍

取代或未經取代碳環或雜環基，或 R_8 及 R_9 可合併形成一個3-10員碳環或雜環。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該有機聚合物另外包含一或多個選自(1)：



其中，

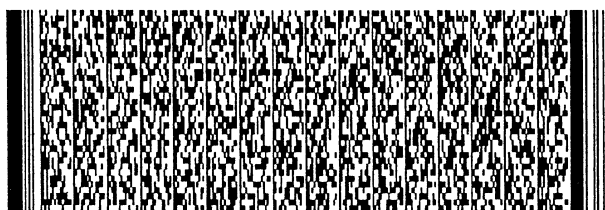
R_1 、 R_3 及 R_4 係獨立地指鹵基、硝基、 $-O(CH_2)_xOH$ 、 $-O(CH_2CH_2)_xOH$ (其中 $x=1-10$)、 $-(OCH_2CH_2)_yOH$ (其中 $y=0-10$)、 $-CN$ 、 $-Z$ 、 $-OZ$ 、 $-OCOZ$ 、 $-COZ$ 、 $-COOZ$ 、 $-NHZ$ 、 $-NZ_2$ 、 $-NHCOZ$ 、 $-CONHZ$ 、 $-NZCOZ$ 、 $-CONZ_2$ 、 $-SZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-SO_2NHZ$ 、 $-SO_2NZ_2$ 、 $-SO_2Z$ 、 $-SO_2CF_3$ ，其中 Z 是 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 羥基烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、 (C_1-C_{10}) 氟烷基、 (C_1-C_{10}) 環氧基烷基、 (C_1-C_{10}) 烯基、3-10員經取代或未經取代的碳環或雜環基；或

$-COOM$ 、 $-SO_3M$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨，或

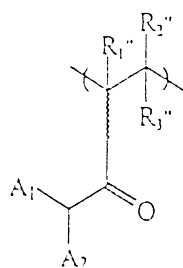
R_1 和 R_2 可合併形成一種3-10員碳環或雜環基；

$m=0-4$ ；

或(2)之部份：



六、申請專利範圍

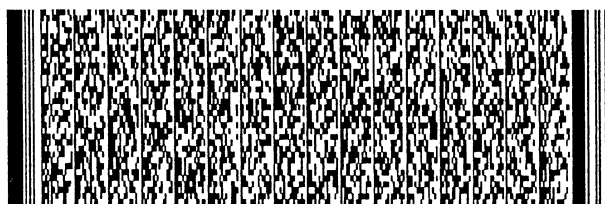


其中，

R_1'' 、 R_3'' 係獨立地指 $-Z$ 、 $-OZ$ 、 $-OCOZ$ 、 $-COZ$ 、 $-COOZ$ 、 $-NHZ$ 、 $-NZ_2$ 、 $-NHCOZ$ 、 $-CONHZ$ 、 $-NZCOZ$ 、 $-CONZ_2$ 、 $-SZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-SO_2NHZ$ 、 $-SO_2NZ_2$ 、 $-SO_2Z$ 、 $-SO_2CF_3$ ，其中 Z 是 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 羥基烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、 (C_1-C_{10}) 氟烷基、 (C_1-C_{10}) 環氧基烷基、 (C_1-C_{10}) 烯基、經取代或未經取代的碳環或雜環基，或 R_1'' 和 R_2'' 可合併形成一種 3-10 員碳環或雜環基， A_1 及 A_2 係獨立地選自包含： $鹵基$ 、 $-CN$ 、 $-Z$ 、 $-OCOZ$ 、 $-COZ$ 、 $-COOZ$ 、 NHZ 、 NZ_2 、 $NHCOZ$ 、 $-CONHZ$ 、 $-NZCOZ$ 、 $-CONZ_2$ 、 $-SZ$ 、 SO_3Z 、 $-SO_2NHZ$ 、 $-SO_2NZ_2$ 、 $-SO_2Z$ 、 $-SO_2CF_3$ ，其中 Z 是 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 羥基烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、 (C_1-C_{10}) 氟烷基、 (C_1-C_{10}) 環氧基烷基、 (C_1-C_{10}) 烯基、3-10 員經取代或未經取代的碳環或雜環基，或 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨；或

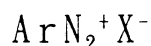
A_1 及 A_2 可合併形成一種含有 α -羰基之 3-10 員經取代或未經取代的碳環或雜環。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該重氮鹽具有



六、申請專利範圍

下列一般結構：



其中，

Ar 是一個芳基

X 是選自包含 Cl、Br、 $-\text{NO}_3$ 、 $-\text{HSO}_4$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 及 $-\text{OH}$ 。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該重氮鹽係衍生自一種芳基胺基酸或一種胺基經取代芳族化合物。

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該有機聚合物是乙烯基聚合物。

10. 一種適合用於照相平板印刷之抗反射塗層組合物的製法，其依序包括下列步驟：

a) 提供一種根據申請專利範圍第1項之方法所製得的偶氮偶合聚合物；

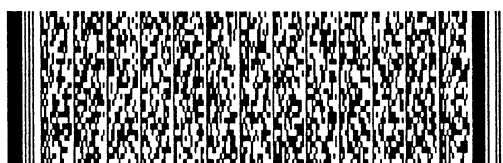
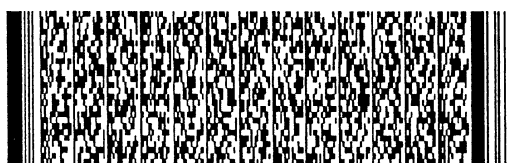
b) 將取自步驟a)的偶氮偶合聚合物溶於一溶劑中，因此產生一種抗反射塗層組合物。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該偶氮偶合聚合物係根據申請專利範圍第2至9項之方法所製得。

12. 一種形成一影像於基材上的方法，其依序包括下列步驟：

a) 提供一種根據申請專利範圍第10項之方法所製得的抗反射塗層組合物；

b) 在將一光阻組合物塗覆在適合基材上之前或之後，先將從步驟a)所獲得之抗反射塗層組合物塗覆在該適合基材上；



六、申請專利範圍

c) 加熱從步驟b)所獲得之已塗覆塗層之基材，並因此幾乎除去光阻溶劑；

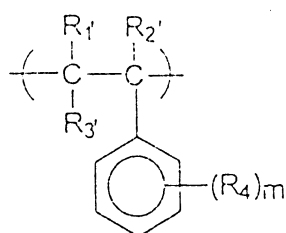
d) 照光此光阻組合物使其呈現影像；

e) 使此經照光而呈現出影像之光阻組合物顯像。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中光阻組合物包含酚醛清漆樹脂、一種感光化合物及一種溶劑。

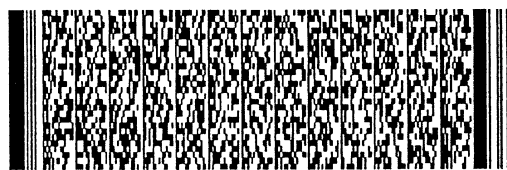
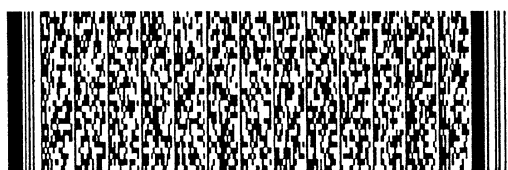
14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中光阻組合物包含一種經取代的多羥苯乙烯、一種光活化成份及一種溶劑。

15. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該合成有機聚合物包含一或多個選自(1a)：



其中，

R_1 、 R_3 及 R_4 係獨立地指鹵基、硝基、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ (其中 $x=1-10$)、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ (其中 $y=0-10$)、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Z}$ 、 $-\text{OZ}$ 、 $-\text{OCOZ}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{NHZ}$ 、 $-\text{NZ}_2$ 、 $-\text{NHCOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{NZCOZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基



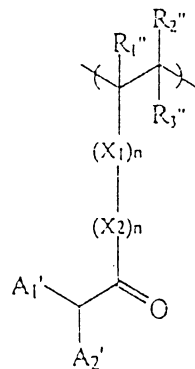
六、申請專利範圍

烷基、 (C_1-C_{10}) 烯基、3-10 員經取代或未經取代的
碳環或雜環基；或

$-COOM$ 、 $-SO_3M$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨，或
 R_1 和 R_2 可合併形成一種 3-10 員碳環或雜環基；

$m=0-4$ ；

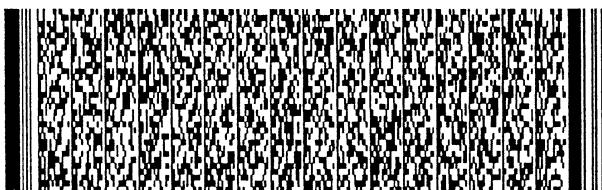
或 (2a) 之部份：



其中，

$R_1''-R_3''$ 係獨立地指 Z 、 $-OZ$ 、 $-OCOZ$ 、 $-COZ$ 、 $-COOZ$ 、
 $-NHZ$ 、 $-NZ_2$ 、 $-NHCOZ$ 、 $-CONHZ$ 、 $-NZCOZ$ 、 $-CONZ_2$ 、
 $-SZ$ 、 $-SO_3Z$ 、 $-SO_2NHZ$ 、 $-SO_2NZ_2$ 、 $-SO_2Z$ 、 $-SO_2CF_3$ ，
其中 Z 是 H 、 (C_1-C_{10}) 烷基、 (C_1-C_{10}) 羥基烷基、 (C_1-C_{10}) 烷氧基、 (C_1-C_{10}) 氟烷基、 (C_1-C_{10}) 環氧基烷基、
 (C_1-C_{10}) 烯基、3-10 員經取代或未經取代的雜環基，或 R_1'' 和 R_2'' 可合併形成一種 3-10 員碳環或雜環基；

X_1 及 X_2 係獨立地指 $-CO-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-CONH-O-$ 、芳
基、 $-(CH_2CH_2O)_y-$ (其中 $y=0-10$)、 (C_1-C_{10}) 烷基、環
己基、 $-S-$ 、 $-S-(C_1-C_{10})$ 烷基、 $-O-(C_1-C_{10})$ 烷基、



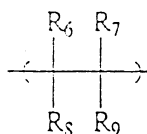
六、申請專利範圍

$-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基或 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基，
 n 係獨立地指 0-2，

A_1 及 A_2 係獨立地選自包含：鹵基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基、經取代或未經取代的碳環、芳族或雜環基，或為 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨；或

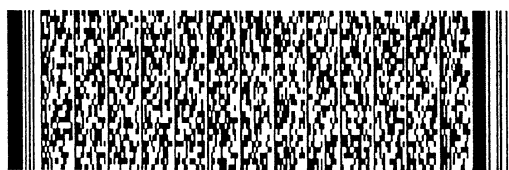
A_1 及 A_2 可合併形成一種含有 α -羰基之 3-10 員經取代或未經取代的碳環或雜環；

該聚合物視情況可具有一或多個下式之共單體部份：



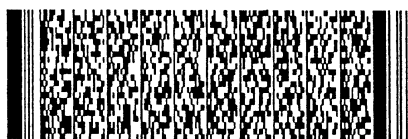
其中，

R_6-R_9 係獨立地指鹵基、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ （其中 $x=1-10$ ）、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ （其中 $y=0-10$ ）、 $-\text{CN}$ 、 Z 、 $-\text{OZ}$ 、 $-\text{OCOZ}$ 、 $-\text{COZ}$ 、 $-\text{COOZ}$ 、 $-\text{NHZ}$ 、 $-\text{NZ}_2$ 、 $-\text{NHCOZ}$ 、 $-\text{NZCOZ}$ 、 $-\text{CONHZ}$ 、 $-\text{CONZ}_2$ 、 $-\text{SZ}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHZ}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NZ}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{Z}$ 、 $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ ，其中 Z 是 H 、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 羥基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷氧基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 氟烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 環氧基烷基、 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烯基，3-10 員經取代或未經取代碳環或雜環基，



六、申請專利範圍

或 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ ，其中 M 是鹼金屬、銨或烷基銨，
或 R_8 及 R_9 可合併形成一個3-10員碳環或雜環。



圖式

用於合成聚合染料之裝置的流程圖

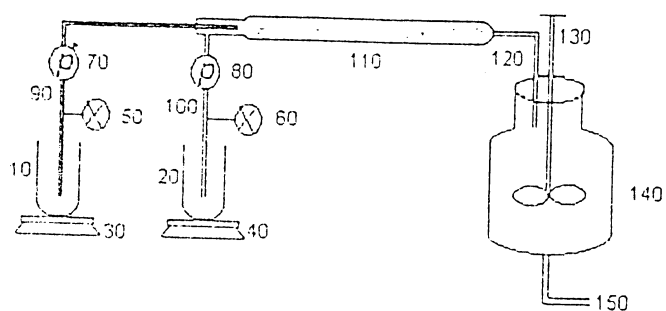


圖 1