



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I583712 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：102141265

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08F6/12 (2006.01) G03F7/26 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/04 日本 2012-265529

(71)申請人：丸善石油化學股份有限公司(日本) MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：及川知 OIKAWA, TOMO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2002-97282A

審查人員：楊薪傳

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 38 頁

(54)名稱

光微影術用樹脂之精製方法

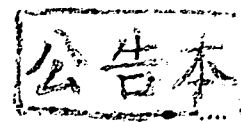
METHOD FOR PURIFYING RESIN FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種光微影術用樹脂之精製方法，其可更有效地去除：在光微影術中成為導致光阻圖型的顯影缺陷或光微影術用樹脂的保存穩定性降低之要因之光微影術用樹脂中所含有之未反應單體或聚合起始劑等之低分子量雜質。本發明之解決手段如下：本發明之光微影術用樹脂之精製方法，其特徵為包含：操作(a)：將使樹脂分散於含有良溶劑與不良溶劑之溶液中之漿液予以攪拌之操作；接著操作(b)：將不良溶劑追加於該漿液以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率後，使樹脂與溶液分離之操作。

Provided is a method for purifying a resin for photolithography wherein, from an insufficiently purified resin (also referred to as "crude resin"), low molecular weight impurities such as an unreacted monomer and a polymerization initiator, which cause a development defect of a resist pattern or deterioration of the storage stability of the resin for photolithography can be removed more effectively.

A method for purifying a resin for photolithography according to the present invention is characterized by comprising: an operation (a): an operation wherein a slurry in which a resin is dispersed in a solution containing a good solvent and a poor solvent is stirred; and then, an operation (b): an operation wherein, to said slurry, a poor solvent is added to lower the ratio of the good solvent to the poor solvent, and then, the resin is separated from the solution.



發明摘要

※申請案號：102141265

※申請日：102年11月13日

※IPC分類：

G08F 6/12 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光微影術用樹脂之精製方法

Method for purifying resin for photolithography

【中文】

本發明之課題在於提供一種光微影術用樹脂之精製方法，其可更有效地去除：在光微影術中成為導致光阻圖型的顯影缺陷或光微影術用樹脂的保存穩定性降低之要因之光微影術用樹脂中所含有之未反應單體或聚合起始劑等之低分子量雜質。

本發明之解決手段如下：本發明之光微影術用樹脂之精製方法，其特徵為包含：操作（a）：將使樹脂分散於含有良溶劑與不良溶劑之溶液中之漿液予以攪拌之操作；接著操作（b）：將不良溶劑追加於該漿液以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率後，使樹脂與溶液分離之操作。

【 英文 】

Provided is a method for purifying a resin for photolithography wherein, from an insufficiently purified resin (also referred to as "crude resin"), low molecular weight impurities such as an unreacted monomer and a polymerization initiator, which cause a development defect of a resist pattern or deterioration of the storage stability of the resin for photolithography can be removed more effectively.

A method for purifying a resin for photolithography according to the present invention is characterized by comprising: an operation (a): an operation wherein a slurry in which a resin is dispersed in a solution containing a good solvent and a poor solvent is stirred; and then, an operation (b): an operation wherein, to said slurry, a poor solvent is added to lower the ratio of the good solvent to the poor solvent, and then, the resin is separated from the solution.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光微影術用樹脂之精製方法

Method for purifying resin for photolithography

【技術領域】

本發明係關於光微影術用樹脂之精製方法及包含該精製方法之光微影術用樹脂之製造方法。詳細而言，係關於包含精製聚合反應後的聚合液之操作之光微影術用樹脂之精製方法及包含該精製方法之光微影術用樹脂之製造方法。

【先前技術】

光微影術中，伴隨著積體度的增大而要求形成更細微的圖型，目前，KrF 準分子雷射光（波長 248nm）或 ArF 準分子雷射光（波長 193nm）之光微影術技術被使用在量產中。此外，藉由組合準分子雷射與液浸潤微影術，可在 50nm 程度以下的等級進行細微加工。再者，關於波長更短的 F2 準分子雷射光（波長 157nm），或波長較此等準分子雷射更短之 EUV（超紫外線）或 X 射線，或是以電子束所進行之光微影術之研發，亦正進行。

在圖型的細微化如此地進展中，對於光微影術所使用之樹脂係要求更高的品質。例如，當樹脂中含有來自未反

應的單體或聚合起始劑之化合物等之低分子量雜質時，乃成爲導致光阻圖型的顯影缺陷或樹脂的保存穩定性降低之要因，故期望予以去除。去除低分子量雜質之方法，已知有對於含有由自由基聚合反應所得之具有脂環基之酸分解性樹脂之反應溶液，以未達該反應溶液的 5 倍之體積量使難溶或不溶該樹脂之溶劑接觸，藉此使樹脂固體析出之方法（日本特開 2005-002236 號公報（專利文獻 1））。此外，在藉由有機溶劑，使包含具有可經由酸使該一部分脫離而顯現鹼可溶性機能之基之單體單位之聚合物沈澱後，進一步藉由水性溶劑進行再沈澱、潤洗或再製漿操作之方法（日本特開 2006-070167 號公報（專利文獻 2））亦爲人所知。再者，將包含不良溶劑之溶劑（b），添加於包含因酸的作用使相對於鹼顯影液之溶解速度增大之樹脂之溶液（a），調製出溶液（c），並將該溶液（c）添加於包含不良溶劑之溶劑（d），而將因酸的作用使相對於鹼顯影液之溶解速度增大之樹脂析出之方法（日本特開 2008-127462 號公報（專利文獻 3））等亦爲人所知。然而，專利文獻 1 及專利文獻 2 之方法，其低分子量雜質的去除性能並不足，爲了彌補此不足，需增加精製次數等，而有步驟數或所使用之溶劑量等之製造成本增大之問題。此外，專利文獻 3 之方法，雖有在樹脂未析出之範圍內將不良溶劑滴入於聚合溶液之步驟，但在藉由滴入等方法將不良溶劑添加於如此大量的樹脂溶液之操作中，會有目視難以確認之黏質的樹脂被析出，而產生附著於器壁等之

虞。

【發明內容】

本發明係鑑於上述先前技術而創作出，該目的在於提供一種可從精製不完全的樹脂（有時稱為「粗製樹脂」）更有效地去除未反應單體與聚合起始劑等之低分子量雜質之光微影術用樹脂之製造方法。

本發明者們係為了解決上述課題而進行精心探討，結果發現在將成為樹脂的構成單位之單體與聚合起始劑溶解於有機溶劑而在溶液狀態下聚合後，將該聚合液投入於不良溶劑使樹脂析出並過濾，然後再藉由溶劑洗淨所析出之樹脂以去除低分子量雜質之步驟中，藉由精心策畫該步驟內容，可更有效地精製。

亦即，根據本發明之一形態，係提供一種光微影術用樹脂之精製方法，其特徵為包含：

操作（a）：將使樹脂分散於含有良溶劑與不良溶劑之溶液中之漿液予以攪拌之操作；接著

操作（b）：將不良溶劑追加於前述漿液以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率後，使樹脂與溶液分離之操作。

本發明之形態中，操作（a）中的樹脂可從聚合反應後的聚合液所得到者。

本發明之形態中，操作（a），可為將使聚合反應後的聚合液與不良溶劑接觸以析出樹脂後之漿液予以攪拌之操作。

本發明之形態中，操作（a），可為將使聚合反應後的聚合液與不良溶劑接觸以析出樹脂後之漿液予以攪拌之操作；在操作（b）中追加於漿液之不良溶劑的量，可為在操作（a）及操作（b）中使用之不良溶劑總量的 20 質量%以上。

本發明之形態中，操作（a）可為將漿液予以攪拌之操作，該漿液混合有：對藉由聚合反應後的聚合液與不良溶劑之接觸所析出之樹脂進行固液分離而得到之樹脂、與含有良溶劑與不良溶劑之溶液。

本發明之形態中，操作（a）可為將漿液予以攪拌之操作，該漿液混合有：對藉由聚合反應後的聚合液與不良溶劑之接觸所析出之樹脂進行固液分離而得到之樹脂、與含有良溶劑與不良溶劑之溶液；在操作（b）中所追加之不良溶劑的量，可為在操作（a）及操作（b）中使用之不良溶劑總量的 40 質量%以上。

本發明之形態中，在操作（b）所追加之不良溶劑可含有水而成。

本發明之形態中，前述樹脂可為粉體狀。

此外，根據本發明之其他形態，係提供一種光微影術用樹脂之製造方法，其係包含上述光微影術用樹脂之精製方法。

根據本發明，可提供一種能夠在更少的作業量及溶劑使用量下，更有效地去除低分子量雜質之光微影術用樹脂之精製方法。此外，可提供一種包含該精製方法之光微影

術用樹脂之製造方法。

【實施方式】

以下係說明本發明之實施形態，但本發明並不限定於下列實施形態，在不脫離本發明之主旨的範圍內，根據所屬技術領域中具有通常知識者的通常知識對下列實施形態進行適當的變更、改良等者，亦應理解為包含在本發明的範圍內。

（光微影術用樹脂之製造方法）

本發明之光微影術用樹脂之製造方法，係包含下列光微影術用樹脂之精製方法。於本發明之光微影術用樹脂之製造方法中，光微影術用樹脂的結構或聚合步驟並無特別限定，可使用先前所知者。

藉由本發明之製造方法所製造之光微影術用樹脂，並無特別限定，可列舉出光阻用樹脂、底層膜用樹脂、抗反射膜用樹脂、頂塗層用樹脂、及隙填材料用樹脂等。

例如化學增幅正型光阻用樹脂，可列舉出具有下列結構之重複單位者，該結構是以縮醛或 3 級烴基等之藉由酸的作用而解離之基（以下有時稱為「酸解離性溶解抑制基」），來保護羧基或酚性烴基等之鹼可溶性基之結構。當使用 KrF 準分子雷射作為曝光源時，較佳係具有：來自烴基苯乙烯之重複單位、或是以酸解離性溶解抑制基保護來自烴基苯乙烯的酚性烴基而得之重複單位。此外，當使用

ArF 準分子雷射作為曝光源時，較佳係具有：藉由酸解離性溶解抑制基保護來自對 193nm 的波長之吸光係數小之（ α -烷基）丙烯酸之羧基而得之重複單位等。此外，爲了提高相對於半導體基板等之密著性，或是調整對微影術溶劑或鹼顯影液之溶解性，較佳係具有：具有內酯結構或羥基等的極性基之重複單位。再者，因應必要，爲了調整對微影術溶劑或鹼顯影液之溶解性，亦可具有：具有可抑制對鹼顯影液之溶解並且不會因酸的作用而解離之基（以下有時稱爲「酸穩定性溶解抑制基」）之重複單位等。

例如，抗反射膜用樹脂，可列舉出具有：具有苯環、萘環及蒽環等的芳香環之重複單位，作為用以提高對 248nm 或 193nm 的波長之吸光係數或折射率之官能基。再者，因應必要，爲了避免與光阻膜之混合，亦可具有：具有可與硬化劑等進行反應而硬化之胺基、醯胺基、羥基、及環氧基等之反應性官能基之重複單位。

此等樹脂，能夠從可在苯乙烯系、丙烯酸酯系、及降莧烯系等之具有乙烯性雙鍵之骨架上附加各種取代基之單體等所合成。具有乙烯性雙鍵之苯乙烯系的骨架，例如可列舉出苯乙烯或乙烯萘等，具有乙烯性雙鍵之丙烯酸酯系的骨架，例如可列舉出丙烯酸或甲基丙烯酸、或由此等所衍生之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等，具有乙烯性雙鍵之降莧烯系的骨架，例如可列舉出降莧烯、三環癸烯、四環十二烯等。

鹼可溶性基可列舉出羧基、酚性羥基、羥基氟烷基、

磺酸基 (sulfo group) 等，當中較佳為羧基、酚性羥基、羥基氟烷基。可賦予具有此等基之重複單位之單體，具體可列舉出丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸、 α -三氟甲基丙烯酸、5-降莧烯-2-羧酸、2-三氟甲基-5-降莧烯-2-羧酸、甲基丙烯酸羧基四環[4.4.0.12,5.17,10]癸酯等之具有乙烯性雙鍵之羧酸類；對羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基- α -甲基苯乙烯、2-羥基-6-乙烯基萘等之具有酚性羥基之單體；對(2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基)苯乙烯、5-(2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基)甲基-2-降莧基-(甲基)丙烯酸酯、5-(2-羥基-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基)甲基-2-降莧烯等之具有羥基氟烷基之單體等。

酸解離性溶解抑制基，較佳是形成3級羥基或縮醛結構之基，具體可列舉出三級丁基、三級戊基、1-甲基-1-環戊基、1-乙基-1-環戊基、1-甲基-1-環己基、1-乙基-1-環己基、2-甲基-2-金剛烷基、2-乙基-2-金剛烷基、2-丙基-2-金剛烷基、2-(1-金剛烷基)-2-丙基、8-甲基-8-三環[5.2.1.02,6]癸基、8-乙基-8-三環[5.2.1.02,6]癸基、8-甲基-8-四環[4.4.0.12,5.17,10]十二基、8-乙基-8-四環[4.4.0.12,5.17,10]十二基等之飽和羥基；1-甲氧乙基、1-乙氧乙基、1-異丙氧乙基、1-正丁氧乙基、1-三級丁氧乙基、1-環戊氧乙基、1-環己氧乙基、1-三環[5.2.1.02,6]癸氧乙基、甲氧甲基、乙氧甲基、異丙氧甲基、正丁氧甲基、三級丁氧甲基、環戊氧甲基、環己氧甲基、三環[5.2.1.02,6]癸氧甲基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基等之

含氧烴基等。

具有以酸解離性溶解抑制基來保護鹼可溶性基之結構之重複單位，可藉由在具有前述鹼可溶性基之單體中，使具有以酸解離性溶解抑制基取代鹼可溶性基的氫原子之結構之單體聚合而得到。或者是，亦可在使具有鹼可溶性基之單體聚合後，在酸催化劑存在下與乙烯醚或鹵化烷醚反應以將酸解離性溶解抑制基導入於聚合物中。

用以提高相對於半導體基板等之密著性之極性基，可列舉出具有內酯結構之基、醇性烴基、具有酯結構之基、腈基等，當中較佳為具有內酯結構之基或醇性烴基。具有內酯結構之基的具體例，可列舉出 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯、1,3-環己烷羧內酯、2,6-降莰烷羧內酯、4-側氧三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-3-酮、甲烴戊酸 δ -內酯等之含有內酯結構之取代基。此外，醇性烴基的具體例，可列舉出烴甲基、烴乙基、烴丙基、3-烴基-1-金剛烷基、3,5-二烴基-1-金剛烷基等之烴烷基等。

酸穩定性溶解抑制基，具體可列舉出甲基、乙基、環戊基、環己基、異莰基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二基、苣基、9-蒎甲基等。用以調整對微影術溶劑或鹼顯影液之溶解性之具有酸穩定性之重複單位，可藉由在具有前述鹼可溶性基之單體中，使具有以酸穩定性溶解抑制基取代鹼可溶性基的氫原子之結構之單體聚合而得到。

其他，與具有酸穩定性溶解抑制基之重複單位具有同

樣效果之重複單位，可列舉出藉由使苯乙烯、 α -苯乙烯、乙烯萘、茚、茈烯、降莧烯、三環癸烯、四環十二烯等之具有乙烯性雙鍵之非極性單體聚合而得到之結構。

（聚合步驟）

本發明之製造方法中的聚合步驟並無特別限定，可適用自由基聚合、陽離子聚合、活性陰離子聚合、及開環聚合等之先前所知的聚合方法。

於依據自由基聚合之方法中，係在將原料單體、自由基聚合起始劑、及因應必要之鏈轉移劑等溶解於溶劑之狀態下，較佳是在氮氣等之惰性氣體環境中加熱攪拌而進行。例如可藉由：將單體、聚合起始劑、及鏈轉移劑等之所有原料溶解於溶劑並加熱至聚合溫度之所謂總括聚合法，或是將單體溶解於溶劑並加熱至聚合溫度後添加聚合起始劑等之方法，此外，可將使單體和聚合起始劑等溶解於溶劑後之溶液滴入於加熱至聚合溫度之溶劑之所謂滴入聚合法等來實施。當中，滴入聚合法之每個製造批次的重現性高，故較佳，特佳為分別滴入單體與作為自由基產生源之聚合起始劑之獨立滴入法。再者，單體、聚合起始劑、及鏈轉移劑等，可分別將一部分預先供給至聚合系統內。滴入法中，藉由因應聚合系統內之單體的濃度及組成、自由基濃度等來改變各供給液的組成或供給速度，可控制共聚物的分子量分布或組成分布。

自由基聚合起始劑，例如可使用偶氮異丁腈、2,2'-偶

氮雙（2-甲基丙酸甲酯）等之偶氮系聚合起始劑、過氧化苯甲醯等之過氧化物系聚合起始劑。偶氮系聚合起始劑，由於處理的安全性優異，故較佳。惟偶氮系聚合起始劑中，亦有含有多量金屬雜質者，可能對光阻性能產生不良影響，此時，較佳係藉由水介質將預先使聚合起始劑溶解於有機溶劑等之溶液予以萃取，或是使該溶液與離子交換樹脂或是具有捕集金屬之功能之過濾器接觸，以去除金屬雜質。

鏈轉移劑，可因應必要使用一般所知者作為鏈轉移劑。當中較佳為硫醇化合物，可從一般所知的硫醇化合物廣泛地選出。鏈轉移劑的用量，可因應目的之分子量，或是單體、聚合起始劑、鏈轉移劑及溶劑等的種類、重複單位組成、聚合溫度或滴入速度等來選擇。

聚合反應所使用之溶劑，只要是可穩定地溶解單體、聚合起始劑、鏈轉移劑、及聚合反應生成物之溶劑即可，並無特別限制。聚合溶劑，可使用水、酮類、醇類、醚醇、酯類、醚酯類、醚類、芳香族烴類、其他有 N,N-二甲基甲醯胺、乙腈等之各種溶劑。此等可單獨使用或混合 2 種以上使用。

聚合溶劑的用量並無特別限制，當溶劑的用量過少時，單體析出而使黏度過高，有時無法均一地保持聚合系統，過多時，有時單體的轉化率會不足，或是共聚物的分子量無法提高至期望值。通常，相對於單體 1 重量份為 0.5~20 重量份，較佳為 1~10 重量份。

初期投入於反應槽內之聚合溶劑（以下有時稱為初期投入溶劑）的量，只要是可攪拌之最低量以上即可，當多於必要程度時，能夠供給之單體溶液量變少，使生產效率降低，故不佳。通常，相對於最終投入量（亦即初期投入溶劑與所滴入之單體溶液及起始劑溶液之總量），例如以容量比計，可選自 $1/30$ 以上，較佳為 $1/20 \sim 1/2$ ，特佳為 $1/10 \sim 1/3$ 的範圍。亦可預先將單體及/或聚合起始劑的一部分混合於初期投入溶劑。

滴入時間為短時間時，分子量分布容易變廣，一次滴入大量溶液時會引起聚合液的溫度降低，故不佳。相反的，為長時間時，對共聚物施以所需程度以上的熱履歷，使生產性降低，故不佳。因此，通常係選自 $0.5 \sim 24$ 小時，較佳為 $1 \sim 12$ 小時，特佳為 $2 \sim 8$ 小時的範圍。

此外，滴入結束後，較佳係維持一定時間的溫度，或是再升溫來進行熟化，以使殘存之未反應的單體反應。熟化時間過長時，每單位時間的生產效率降低，對共聚物施以所需程度以上的熱履歷，故不佳。因此，通常係選自 12 小時以內，較佳為 6 小時以內，特佳為 $1 \sim 4$ 小時的範圍。

聚合溫度，可因應溶劑、單體、鏈轉移劑等的沸點、聚合起始劑的半衰期溫度等來適當地選擇。較佳可選自 $40 \sim 160^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的範圍。聚合溫度，由於對共聚物的分子量或共聚合組成產生較大影響，所以需精密地控制，另一方面，由於聚合反應一般為放熱反應，所以

難以控制在一定溫度。因此，較佳係含有具有接近於目標之聚合溫度的沸點之至少 1 種以上的化合物作為聚合溶劑，並且將聚合溫度設定在該化合物的聚合壓力下之初餾點以上。根據該方法，可藉由聚合溶劑的氣化潛熱來抑制聚合溫度的上升。

聚合壓力可適當地設定，在從起始劑產生自由基時，使用偶氮系時會產生氮氣，使用過氧化物系時會產生氧氣，所以為了抑制聚合壓力的變動，較佳係將聚合系統構成爲開放系，並在大氣壓附近進行。

（光微影術用樹脂之精製方法）

本發明之光微影術用樹脂之精製方法，其特徵係包含：操作（a）：將使樹脂分散於含有良溶劑與不良溶劑之溶液中之漿液予以攪拌之操作；接著操作（b）：將不良溶劑追加於前述漿液以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率（良溶劑/不良溶劑）後，使樹脂與溶液分離之操作。根據本發明之精製方法，能夠在更少的作業量及溶劑使用量下，更有效地去除聚合溶劑、未反應單體、低聚物、聚合起始劑或鏈轉移劑、以及此等之反應副產物等之低分子量雜質。通常，聚合所得之樹脂含有此等低分子量雜質，藉由精製來去除此等，在形成細微圖型之光微影術中可適當地使用。本發明之精製方法中，可將操作（a）及操作（b）適用在下列沈澱精製，亦可適用在下列洗淨精製，亦可適用於兩者。

（沈澱精製）

沈澱精製中，係使不良溶劑與聚合反應液接觸以析出樹脂，在將雜質萃取至不良溶劑層後，過濾所析出之樹脂，並藉由傾析、離心分離等方法從液體中分離。本發明中，可藉由含有上述操作（a）及操作（b）之沈澱精製來去除低分子量雜質。具體而言，操作（a）：使聚合反應後的聚合液，因應必要添加良溶劑予以稀釋後，與不良溶劑接觸以析出樹脂，並將析出樹脂後之漿液予以攪拌以將雜質萃取至不良溶劑相。接著操作（b）：將在操作（a）及操作（b）中使用之不良溶劑總量的 20 質量%以上，較佳為 20 質量%以上 80 質量%以下的不良溶劑，追加於漿液以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率後，過濾所析出之樹脂，並藉由傾析、離心分離等方法從溶劑中分離。

沈澱精製中之不良溶劑的用量，只要可使樹脂與低分子量雜質分離即可，並無特別限制，較佳盡可能使樹脂析出為粉體狀，較佳係在不會使析出物凝聚或黏滯且容易進行過濾等之分離操作之條件下進行。因此，得知所使用之不良溶劑的適合量乃為重要。以下係顯示用以求取沈澱精製所使用之不良溶劑量的標準之實驗順序 1~5。

（實驗順序）

1. 準備複數個附有蓋之玻璃製容器，並將在所使用之粗製樹脂溶液量的 2 倍至 5 倍或是 2 倍至 10 倍的範圍

內改變其量之不良溶劑放入於容器。

2. 將既定量（數 g 程度）的粗製樹脂溶液分別添加於步驟 1 的容器，蓋上蓋體並激烈攪拌以使樹脂析出。

3. 當存在較大粒子時，以勻等將樹脂粉碎為更細。

4. 在進行精製作業之溫度下靜置 1 日，並根據下列評估基準，以目視來觀察樹脂的模樣。

評估 A：粉體狀的樹脂未凝聚。上清液大致為透明。

評估 B：粉體狀的樹脂一部分凝聚。

評估 C：樹脂凝固。

評估 D：從靜置開始 30 分鐘以內樹脂凝固。

評估 E：樹脂未析出為粉體狀，而是析出為塊狀。

評估 F：析出量明顯為減少。

評估 G：液體乳化。

5. 藉由獲取評估 A 之不良溶劑量，來計算實際上沈澱精製所使用之不良溶劑量。

其傾向為：不良溶劑的量愈多，愈容易析出粉體狀的樹脂，且亦不易引起樹脂的凝聚。另一方面，不良溶劑的量愈少，樹脂愈容易凝聚或凝固、或是乳化。

再者，從後續之過濾的作業性之方面來看，為了防止過濾面的阻塞，較佳係多量地使用沈澱精製的不良溶劑，使析出之樹脂不易凝聚。另一方面，從經濟性之方面來看，溶劑量愈少愈佳，所以較佳為使用前述實驗中獲取評估 A 之最少量的不良溶劑。

適用本發明之沈澱精製，首先將上述實驗步驟 1~5 所

求取之不良溶劑量的一部分，具體而言將相當於前述實驗中獲取評估 B 或 C 之量的不良溶劑投入於精製槽。一邊充分地攪拌精製槽的不良溶劑，一邊將聚合液投入於不良溶劑以析出樹脂，在聚合液投入結束後亦持續攪拌。藉此，即使不良溶劑量相當於前述評估 B 或 C，亦可防止樹脂的沈降、凝聚。在攪拌漿液一定時間後，於漿液中追加投入不良溶劑至相當於前述評估 A 為止。在投入追加的不良溶劑之間，此外，即使在投入結束後，較佳亦持續攪拌一定時間。過濾所析出之樹脂，並藉由傾析、離心分離等方法從溶劑中分離，藉此得到濕濾餅。

（洗淨精製）

藉由前述沈澱精製所得到之濕濾餅，爲了進一步減少低分子量雜質，較佳進一步藉由不良溶劑來洗淨。該洗淨精製所使用之不良溶劑，可含有該樹脂的良溶劑。本發明中，可藉由含有上述操作（a）及操作（b）之洗淨精製來去除低分子量雜質。具體而言，操作（a）：將漿液予以攪拌以將雜質萃取至不良溶劑相，該漿液混合有：對藉由聚合反應後的聚合液與不良溶劑之接觸所析出之樹脂進行固液分離而得到之樹脂、與含有良溶劑與不良溶劑之溶液。接著操作（b）：將在操作（a）及操作（b）中使用之不良溶劑總量的 40 質量%以上，較佳爲 40 質量%以上 80 質量%以下的不良溶劑，追加於漿液以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率後，過濾樹脂，並藉由傾析、離心分離

等方法從溶劑中分離。

適用本發明之洗淨精製，係將沈澱精製後之濕濾餅送回精製槽，首先於投入不良溶劑並在漿液狀態下攪拌時投入良溶劑，進一步持續攪拌一定時間。此時良溶劑相對於不良溶劑之比率，可設定以在所述沈澱精製中開始使樹脂析出時之比率為標準。在攪拌漿液一定時間後，進一步於漿液中追加投入不良溶劑。此亦以在所述沈澱精製中，與追加投入不良溶劑後之良溶劑相對於不良溶劑之比率相同或較此稍小之比率之方式，追加不良溶劑。在投入追加的不良溶劑之間，此外，即使在投入結束後，較佳亦持續攪拌一定時間。漿液中之粉體狀的樹脂，係藉由過濾、傾析、離心分離等方法從不良溶劑中分離。

藉由本發明之精製方法中的沈澱精製及/或洗淨精製，可有效地去除樹脂中的低分子量雜質。該理由可推測為：在沈澱精製中，由於在良溶劑相對於不良溶劑之比率高之狀態下析出樹脂，所以樹脂可作為較大粒子被析出並防止低分子量雜質進入於其中，而能夠充分地進行雜質的溶劑萃取，此外，對於洗淨精製，亦在良溶劑相對於不良溶劑之比率高之狀態下進行樹脂的洗淨，所以可充分地進行雜質的溶劑萃取等。此外，兩者均藉由在固液分離前追加不良溶劑以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率，如此可防止樹脂的黏滯或凝聚，而容易進行後續之過濾等作業。

本說明書中所謂不良溶劑，是指在將樹脂 1g 溶解於溶劑 10g 時之樹脂溶解量為 0.2g 以下之溶劑。不良溶劑

的種類，只要可析出樹脂並分離低分子量雜質即可，並無特別限制。可因應樹脂對不良溶劑之溶解度、聚合所使用之溶劑的種類及量、雜質的種類及量等來適當地選擇。不良溶劑，例如可列舉出水、甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、乳酸乙酯等之具有羥基之化合物；戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、環戊烷、乙基環己烷等之直鏈狀、分枝狀或環狀飽和烴類；或是甲苯、二甲苯等之芳香族烴類。此等溶劑可各自單獨使用或混合 2 種以上使用。

本說明書中所謂良溶劑，是指樹脂的溶解性較不良溶劑優異之溶劑。良溶劑的種類，可列舉出前述聚合溶劑或後述塗膜形成用溶劑所例示之溶劑等。此等溶劑可各自單獨使用或混合 2 種以上使用。

精製步驟的溫度，由於對樹脂的重量平均分子量、分子量分布、低分子量雜質的去除率、以及微影術中的各種特性造成大的影響，故須嚴格地控制。精製步驟的溫度，過低時，雜質往精製溶劑之萃取不足，無法充分地去除雜質，故不具效率，相反的，過高時，共聚物溶出於精製溶劑，使共聚物於低分子區中的組成均衡被破壞，或是產率降低，故不佳。因此，精製步驟較佳在溫度 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，特佳在 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的範圍中實施。

精製後的樹脂，可進行乾燥並取出作為粉體，或是將樹脂再次溶解於良溶劑後，取代為適合於光微影術樹脂組成物之塗膜形成用溶劑。取代的方法，可在減壓下加熱樹脂溶液並餾除精製所使用之溶劑等的低沸點物質，並一邊

於其中供給塗膜形成用溶劑，同時進一步將初期的溶劑與所供給之溶劑一同餾除藉以進行。

減壓加熱時的溫度，只要是不會使共聚物變質之溫度即可，並無特別限制，通常較佳為 100℃ 以下，尤佳為 80℃ 以下，更佳為 70℃ 以下，特佳為 60℃ 以下。

此外，在取代溶劑時，之後所供給之塗膜形成用溶劑的量過少時，無法充分地去去除低沸點化合物，過多時，取代會耗費時間，而對共聚物施以所需程度以上的熱履歷，故不佳。該供給量，通常係選自完成溶液的溶劑所需量之 1.05 倍~10 倍，較佳為 1.1 倍~5 倍，特佳為 1.2 倍~3 倍的範圍。

塗膜形成用的溶劑，只要可溶解共聚物即可，並無特別限制，通常可考量沸點、對半導體基板或其他塗佈膜之影響、微影術所使用之輻射線的吸收等來選擇。一般使用在塗膜形成用途之溶劑的例子，可列舉出丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇正丁醚、二丙二醇正丙醚、二丙二醇正丁醚、乳酸乙酯、甲基戊酮、 γ -丁內酯、環己酮、4-甲基-2-戊醇等溶劑。

再者，較佳係進行從共聚物去除金屬雜質之步驟。該步驟，為使共聚物溶液通過具有陽離子交換能之過濾器，或是通過含有聚醯胺聚胺表氯醇陽離子等之具有正灰他電位的物質之過濾器之步驟。此外，此等步驟可組合實施。

含有聚醯胺聚胺表氯醇陽離子等之具有正灰他電位的物質之過濾器，具體可例示出（以下為商標）Cuno 股份

有限公司製 ZetaPlus 40QSH 或 ZetaPlus020GN，或是 LifeASSURE EF 系列等。

此外，爲了去除成爲光阻圖型的缺陷原因而不佳之高分子聚合物等之微凝膠，較佳係以過濾器來過濾共聚物溶液（或上述塗膜形成用溶液）。過濾器的過濾精度爲 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下，較佳爲 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下，特佳爲 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下。過濾器的材質，可列舉出聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴，聚醯胺、聚酯、聚丙烯腈等之含極性基樹脂，氟化聚乙烯等之含氟樹脂，特佳爲聚醯胺。聚醯胺系過濾器的例子，可列舉出（以下爲商標）Pall Japan 股份有限公司製 Ultipore P-Nylon 66、Ultipore N66、Cuno 股份有限公司製 LifeASSURE PSN 系列、LifeASSURE EF 系列等。聚烯烴系過濾器的例子，可列舉出 Entegris Japan 股份有限公司製 Microgard Plus HC10、Optimizer D 等。此等過濾器可各自單獨使用或組合 2 種以上使用。

[實施例]

以下係列舉實施例來更具體說明本發明之實施形態。惟本發明並不限於此等實施例。

實施例所使用之單體如下所示。

E：甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯

I：甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯

C：甲基丙烯酸 1-甲基-1-環戊酯

Ad：甲基丙烯酸（2-金剛烷氧基）甲酯

Na：丙烯酸（3,5-降莧烷內酯-2-基）酯

N：甲基丙烯酸（3,5-降莧烷內酯-2-基）酯

G： γ -丁內酯- α -甲基丙烯酸酯

O：甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯

（樹脂中的殘存單體濃度）

聚合液或樹脂中之殘存單體的濃度，係以高速液體層析法來分析。聚合反應後的聚合液或在精製的各步驟中所得之濕濾餅 0.10g 溶解於四氫呋喃 1ml 而調製出分析用試樣。試樣於裝置中的注入量設為 $5\mu\text{l}$ 。

裝置：Tosoh 公司製 GPC8220

檢測器：示差折射率（RI）檢測器

管柱：Tosoh 公司製 TSKgel Super HZ1000（ $\times 4$ 根）

溶離液：四氫呋喃

（樹脂的重量平均分子量及分散度）

樹脂的重量平均分子量（ M_w ）及分散度（ M_w/M_n ），係以聚苯乙烯為標準品並藉由凝膠滲透層析法來求取。聚合反應結束時之聚合液的分析，係將聚合液 0.10g 溶解於四氫呋喃 1ml 而調製出分析用試樣。試樣於裝置中的注入量設為 $60\mu\text{l}$ 。精製及乾燥後之樹脂的分析，係將粉體 0.02g 溶解於四氫呋喃 1ml 而調製出分析用試樣。試樣於裝置中的注入量設為 $60\mu\text{l}$ 。

裝置：Tosoh 公司製 GPC8220

檢測器：示差折射率（RI）檢測器

管柱：昭和電工公司製 KF-804L（×3 根）

溶離液：四氫呋喃

（樹脂的共聚合組成）

樹脂的共聚合組成，係以 ^{13}C -NMR 來分析。將精製及乾燥後之樹脂 1g 及乙醯丙酮酸 $\text{Cr}(\text{III})$ 0.1g，溶解於氰化丙酮 1.5g 與丁酮 0.5g 的混合溶劑而調製出分析用試樣。

裝置：Bruker 公司製 AVANCE400

核種： ^{13}C

測定法：反向閘去耦合法（inverse gate decoupling）

積算次數：6000 次

測定管徑：10mm ϕ

合成例 1

將單體 Na（丙烯酸降莧烷內酯）156g 及單體 E（甲基丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯）186g 溶解於甲乙酮 440g，調製出均一的單體溶液。此外，將 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 8.6g 溶解於甲乙酮 90g，調製出均一的聚合起始劑溶液。將甲乙酮 300g 裝入於具備有攪拌機與冷卻器之 Pyrex（註冊商標）製的 2L 四頸燒瓶反應容器，構成爲氮氣環境後，加熱至 79°C 。分別使用定量泵，以一定速度在 4 小時內將保持在室溫（約 25°C ）之單體溶液及聚合起始

劑溶液分別滴入供給至保持在 79~81℃ 之反應容器中。滴入結束後，於保持在 79~81℃ 之狀態下進一步熟化 2 小時後，冷卻至室溫並取出聚合液。取樣該聚合液的一部分並進行 GPC 分析，結果為 $M_w=8100$ ， $M_w/M_n=2.05$ 。

然後使用該聚合液的一部分，來進行用以決定沈澱精製所使用之不良溶劑的量之試驗。將作為不良溶劑的甲醇 4g、6g、8g、10g（所處理之聚合液的 2 倍量、3 倍量、4 倍量、5 倍量），分別裝入於附有蓋子之螺桿管瓶 4 個，並分別添加合成例 1 的聚合液 2g，激烈地振動混合以析出樹脂，然後再以金屬勺將較大粒子粉碎更細。並觀察室溫下靜置 1 日後之樹脂的模樣。當甲醇為 4g 時，樹脂凝聚成一塊。當甲醇為 6g 時，樹脂的一部分凝聚。當甲醇為 8g 及 10g 時，粉體狀的樹脂沈降，但未觀察到凝聚。因此，沈澱精製時，係使用聚合液之 4 倍量的甲醇作為不良溶劑。

實施例 1

（沈澱精製）將甲醇 440g 投入於精製容器，一邊以攪拌機攪拌一邊注入合成例 1 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，於該狀態下持續攪拌 15 分鐘。然後追加甲醇 360g 並再攪拌 15 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC1。

（洗淨精製（第 1 次））將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，依序注入甲醇 160g 與甲乙酮 40g 並攪拌 15 分

鐘，然後再追加甲醇 200g 並再攪拌 15 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC2。

（洗淨精製（第 2 次））進行與洗淨精製（第 1 次）相同之操作。以所得之濕濾餅作為 WC3。

沈澱精製、洗淨精製（第 1 次）、及洗淨精製（第 2 次）所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由 LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

比較例 1

（沈澱精製）將甲醇 800g 投入於精製容器，一邊以攪拌機攪拌一邊注入合成例 1 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，於該狀態下持續攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC1。

（洗淨精製（第 1 次））將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，依序注入甲醇 360g 與甲乙酮 40g 並攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC2。

（洗淨精製（第 2 次））進行與洗淨精製（第 1 次）相同之操作。以所得之濕濾餅作為 WC3。

沈澱精製、洗淨精製（第 1 次）、及洗淨精製（第 2 次）所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由 LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，係於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

合成例 2

將單體 G (γ -丁內酯甲基丙烯酸酯) 82g 及單體 N (甲基丙烯酸降莰烷內酯) 71g、單體 Ad (甲基丙烯酸 (2-金剛烷氧基) 甲酯) 140g、單體 O (甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯) 57g，溶解於甲乙酮 480g，調製出均一的單體溶液。此外，將 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 18.4g 溶解於甲乙酮 80g，調製出均一的聚合起始劑溶液。將甲乙酮 237g 裝入於具備有攪拌機與冷卻器之 Pyrex (註冊商標) 製的 2L 四頸燒瓶反應容器，構成爲氮氣環境後，加熱至 79℃。分別使用定量泵，以一定速度在 3 小時內將保持在室溫 (約 25℃) 之單體溶液及聚合起始劑溶液分別滴入供給至保持在 79~81℃ 之反應容器中。滴入結束後，於保持在 79~81℃ 之狀態下進一步熟化 2 小時後，冷卻至室溫並取出聚合液。取樣該聚合液的一部分並進行分析，結果爲 $M_w=9300$ ， $M_w/M_n=2.04$ ，殘留單體量 3.33 質量%。

然後使用該聚合液的一部分，來進行用以決定沈澱精製所使用之不良溶劑的量之試驗。將作爲不良溶劑的己烷 4g、6g、8g、10g (所處理之聚合液的 2 倍量、3 倍量、4

倍量、5 倍量），分別裝入於附有蓋子之螺桿管瓶 4 個，並分別添加合成例 1 的聚合液 2g，激烈地振動混合以析出樹脂，然後再以金屬勺將較大粒子粉碎更細。並觀察室溫下靜置 1 日後之樹脂的模樣。當己烷為 4g 時，樹脂凝聚成一塊。當己烷為 6g 時，樹脂的一部分凝聚。當己烷為 8g 及 10g 時，粉體狀的樹脂沈降，但未觀察到凝聚。因此，沈澱精製時，係使用粗製樹脂（聚合液）之 4 倍量的己烷作為不良溶劑。

實施例 2

（沈澱精製）將己烷 440g 投入於精製容器，一邊以攪拌機攪拌一邊注入合成例 2 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，於該狀態下持續攪拌 15 分鐘。然後追加己烷 360g 並再攪拌 15 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC1。

（洗淨精製（第 1 次））將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，依序注入己烷 160g 與甲乙酮 40g 並攪拌 15 分鐘，然後再追加己烷 200g 並再攪拌 15 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC2。

（洗淨精製（第 2 次））進行與洗淨精製（第 1 次）相同之操作。以所得之濕濾餅作為 WC3。

沈澱精製、洗淨精製（第 1 次）、及洗淨精製（第 2 次）所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由

LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

比較例 2

（沈澱精製）將己烷 800g 投入於精製容器，一邊以攪拌機攪拌一邊注入合成例 1 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，於該狀態下持續攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC1。

（洗淨精製（第 1 次））將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，依序注入己烷 360g 與甲乙酮 40g 並攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC2。

（洗淨精製（第 2 次））進行與洗淨精製（第 1 次）相同之操作。以所得之濕濾餅作為 WC3。

沈澱精製、洗淨精製（第 1 次）、及洗淨精製（第 2 次）所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由 LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

合成例 3

將單體 G (γ -丁內酯甲基丙烯酸酯) 110g、及單體 O (甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯) 68g 溶解於甲乙酮 300g，調製出均一的單體溶液。此外，將 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 16.6g 溶解於甲乙酮 90g，調製出均一的聚合起始劑溶液。將甲乙酮 200g 及單體 I (甲基丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯) 226g 裝入於具備有攪拌機與冷卻器之 Pyrex (註冊商標) 製的 2L 四頸燒瓶反應容器，形成爲均一溶液且構成爲氮氣環境後，將反應容器內的溶液加熱至 79℃。分別使用定量泵，從不同的貯存槽，以一定速度在 3 小時內將保持在約 25℃ 之單體溶液及聚合起始劑溶液分別滴入供給至保持在 79~81℃ 之反應容器中。滴入結束後，於保持在 79~81℃ 之狀態下進一步熟化 2 小時後，冷卻至室溫並取出聚合液。取樣該聚合液的一部分並進行分析，結果爲 $M_w=7300$ ， $M_w/M_n=2.09$ ，殘留單體量 19.0 質量 %。

然後使用該聚合液的一部分，來進行用以決定沈澱精製所使用之不良溶劑的量之試驗。將作爲不良溶劑的甲醇 4g、6g、8g、10g (所處理之聚合液的 2 倍量、3 倍量、4 倍量、5 倍量)、以及甲醇/水 (重量比 9/1) 8g，分別裝入於附有蓋子之螺桿管瓶 5 個，並分別添加合成例 1 的聚合液 2g，激烈地振動混合以析出樹脂，然後再以金屬勺將較大粒子粉碎更細。當甲醇爲 4g 時，樹脂立即凝聚成一塊。其他並觀察室溫下靜置 1 日後之樹脂的模樣。當甲醇爲 6g 時，樹脂凝聚成一塊。當甲醇爲 8g 時，樹脂的一

部分凝聚。當甲醇為 10g 時以及在甲醇/水（重量比 9/1）8g 時，未觀察到粉體狀樹脂的凝聚。因此，沈澱精製時，係使用粗製樹脂（聚合液）之 4 倍量的甲醇/水（重量比 9/1）作為不良溶劑。

實施例 3

（沈澱精製）將甲醇 640g 投入於精製容器，一邊以攪拌機攪拌一邊注入合成例 3 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，並攪拌 15 分鐘。然後在其他容器中混合甲醇 80g 與水 80g，由於放熱，故冷卻至室溫。將該甲醇/水混合溶液 160g 追加於前述漿液並再攪拌 15 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC1。

（洗淨精製（第 1 次））將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，注入甲醇 600g 並攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC2。

（洗淨精製（第 2 次））進行與洗淨精製（第 1 次）相同之操作。以所得之濕濾餅作為 WC3。

沈澱精製、洗淨精製（第 1 次）、及洗淨精製（第 2 次）所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由 LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

比較例 3

(沈澱精製) 將甲醇 720g 與水 80g 投入於精製容器，由於混合而放熱，故冷卻至室溫。一邊以攪拌機攪拌該甲醇/水混合溶液一邊注入合成例 3 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，於該狀態下持續攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC1。

(洗淨精製 (第 1 次)) 將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，注入甲醇 600g 並攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC2。

(洗淨精製 (第 2 次)) 進行與洗淨精製 (第 1 次) 相同之操作。以所得之濕濾餅作為 WC3。

沈澱精製、洗淨精製 (第 1 次)、及洗淨精製 (第 2 次) 所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由 LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

合成例 4

將單體 C (甲基丙烯酸 1-甲基-1-環戊酯) 99g、單體 G (γ -丁內酯甲基丙烯酸酯) 57g、單體 O (甲基丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯) 54g、及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯

7.15g 溶解於甲乙酮 391g，調製出均一的滴入溶液。將甲乙酮 98g 及 2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯 0.79g，裝入於具備有攪拌機與冷卻器之 Pyrex（註冊商標）製的 2L 四頸燒瓶反應容器，構成爲氮氣環境後，將反應容器內的溶液加熱至 79℃。使用定量泵，以一定速度在 4 小時內將保持在約 25℃ 之滴入液滴入供給至保持在 79~81℃ 之反應容器中。滴入結束後，於保持在 79~81℃ 之狀態下進一步熟化 1 小時後，冷卻至室溫並取出聚合液。取樣該聚合液的一部分並進行分析，結果爲 $M_w=11300$ ， $M_w/M_n=1.98$ ，殘留單體量 8.21 質量%。

實施例 4

（沈澱精製）將己烷 80g 及甲基三級丁醚 520g 投入於精製容器，一邊以攪拌機攪拌一邊注入合成例 4 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，並攪拌 25 分鐘。然後追加己烷 120g 及甲基三級丁醚 80g 並再攪拌 5 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作爲 WC1。

（洗淨精製（第 1 次））將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，依序注入己烷 450g 與丁酮 150g 並攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作爲 WC2。

（洗淨精製（第 2 次））進行與洗淨精製（第 1 次）相同之操作。以所得之濕濾餅作爲 WC3。

沈澱精製、洗淨精製（第 1 次）、及洗淨精製（第 2 次）所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由 LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

比較例 4

（沈澱精製）將己烷 200g 及甲基三級丁醚 600g 投入於精製容器，一邊以攪拌機攪拌一邊注入合成例 4 的聚合液 200g 以析出粉體狀的樹脂，並攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC1。

（洗淨精製（第 1 次））將濕濾餅 WC1 再次送回精製容器，依序注入己烷 450g 與丁酮 150g 並攪拌 30 分鐘。以將此過濾所得之濕濾餅作為 WC2。

（洗淨精製（第 2 次））進行與洗淨精製（第 1 次）相同之操作。以所得之濕濾餅作為 WC3。

沈澱精製、洗淨精製（第 1 次）、及洗淨精製（第 2 次）所使用之不良溶劑的添加量如第 1 表所示。

分別取樣濕濾餅 WC1、WC2、WC3 的一部分，藉由 LC 分析來分析各步驟之樹脂中的殘留單體量。分析結果如第 2 表所示。此外，濕濾餅 WC3，於減壓下在 40℃ 進行乾燥而得到乾燥樹脂。所得之樹脂的單體組成比、 M_w 、 M_w/M_n 的分析結果如第 3 表所示。

【表 1】

	精製步驟								
	沈澱精製			洗淨精製第1次			洗淨精製第2次		
	聚合液 (g)	裝入於精製 容器之不良 溶劑 (g)	追加之不 良溶劑 (g)	首次添加之 不良溶劑 (g)	首次添加 之良溶劑 (g)	追加之 不良溶劑 (g)	首次添加之 不良溶劑 (g)	首次添加 之良溶劑 (g)	追加之 不良溶劑 (g)
實施例1	200 (內、MEK 140)	MeOH 440	MeOH 360	MeOH 160	MEK 40	MeOH 200	MeOH 160	MEK 40	MeOH 200
比較例1	200 (內、MEK 140)	MeOH 800	無	MeOH 360	MEK 40	無	MeOH 360	MEK 40	無
實施例2	200 (內、MEK 140)	Hex 440	Hex 360	Hex 160	MEK 40	Hex 200	Hex 160	MEK 40	Hex 200
比較例2	200 (內、MEK 140)	Hex 800	無	Hex 360	MEK 40	無	Hex 360	MEK 40	無
實施例3	200 (內、MEK 140)	MeOH 640	MeOH 80 水 80	MeOH 600	無	無	MeOH 600	無	無
比較例3	200 (內、MEK 140)	MeOH 720 水 80	無	MeOH 600	無	無	MeOH 600	無	無
實施例4	200 (內、MEK 138)	Hex 80 MTBE 520	Hex 120 MTBE 80	Hex 450	MEK 150	無	Hex 450	MEK 150	無
比較例4	200 (內、MEK 138)	Hex 200 MTBE 600	無	Hex 450	MEK 150	無	Hex 450	MEK 150	無

※ MEK: 甲乙酮

MeOH: 甲醇

Hex: 己烷

MTBE: 甲基三級丁醚

【表 2】

	殘存單體濃度 (LC面積%)			
	剛聚合後 的聚合液	沈澱精製 WC1	洗淨精製 (第1次) WC2	洗淨精製 (第2次) WC3
實施例 1	9.38	1.33	0.4	0.26
比較例 1	9.38	1.48	1.28	1.08
實施例 2	3.33	0.57	0.25	0.15
比較例 2	3.33	1.49	1.07	0.53
實施例 3	19.0	3.8	0.78	0.13
比較例 3	19.0	5.09	1.41	0.35
實施例 4	8.21	0.80	0.11	0.02
比較例 4	8.21	1.16	0.38	0.18

【表 3】

	共聚合組成比 (莫耳%)								Mw	Mw/Mn
	E	I	C	Ad	Na	N	G	O		
實施例 1	50				50				8400	1.82
比較例 1	50				50				8400	1.86
實施例 2				34		21	30	15	9500	1.92
比較例 2				34		21	30	15	9400	1.97
實施例 3		40					42	18	7800	1.80
比較例 3		40					42	18	7700	1.87
實施例 4			49				30	21	13000	1.56
比較例 4			49				30	21	12300	1.62

根據本發明之方法，可在與先前相同的溶劑量或步驟數下，將樹脂中的殘存單體量降低至一半以下。或者是，若殘存單體量可位於先前的水準時，則可減少精製次數並降低製造成本。

申請專利範圍

1. 一種光微影術用樹脂之精製方法，其特徵為包含：

操作（a）：將使粉體狀之樹脂分散於含有良溶劑與不良溶劑之溶液中之漿液予以攪拌之操作；接著

操作（b）：將不良溶劑追加於前述漿液以降低良溶劑相對於不良溶劑之比率後，使樹脂與溶液分離之操作。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光微影術用樹脂之精製方法，其中操作（a）中的樹脂係從聚合反應後的聚合液所得到者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之光微影術用樹脂之精製方法，其中操作（a），係將使聚合反應後的聚合液與不良溶劑接觸以析出樹脂後之漿液予以攪拌之操作。

4. 如申請專利範圍第 2 項之光微影術用樹脂之精製方法，其中操作（a），係將使聚合反應後的聚合液與不良溶劑接觸以析出樹脂後之漿液予以攪拌之操作；且在操作（b）中追加於漿液之不良溶劑的量，為在操作（a）及操作（b）中使用之不良溶劑總量的 20 質量%以上。

5. 如申請專利範圍第 2 項之光微影術用樹脂之精製方法，其中操作（a）係將漿液予以攪拌之操作，該漿液混合有：對藉由聚合反應後的聚合液與不良溶劑之接觸所析出之樹脂進行固液分離而得到之樹脂、與含有良溶劑與不良溶劑之溶液。

6. 如申請專利範圍第 2 項之光微影術用樹脂之精製

方法，其中操作（a）係將漿液予以攪拌之操作，該漿液混合有：對藉由聚合反應後的聚合液與不良溶劑之接觸所析出之樹脂進行固液分離而得到之樹脂、與含有良溶劑與不良溶劑之溶液；且在操作（b）中所追加之不良溶劑的量，為在操作（a）及操作（b）中使用之不良溶劑總量的 40 質量%以上。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光微影術用樹脂之精製方法，其中在操作（b）所追加之不良溶劑係含有水而成。

8. 一種光微影術用樹脂之製造方法，其係包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之光微影術用樹脂之精製方法。