

公告本

I242565

申請日期	91年12月10日
案號	91135734
類別	C08F ^{12/20} , C09C ^{17/00}

A4
24

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含氟之可聚合單體和聚合物及使用彼之防反射膜材料和光阻組成物
	英 文	Fluorine-containing polymerizable monomers and polymers, anti-reflection film materials and resist compositions using same
二、發明 人	姓 名	(1) 小森谷治彦 (2) 角田真一 (3) 大谷充孝
	國 籍	(1) 日本國埼玉縣川越市今福中台二八〇五番地
	住、居所	(2) 日本國埼玉縣川越市今福中台二八〇五番地 (3) 日本國埼玉縣川越市今福中台二八〇五番地
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 中央硝子股份有限公司 セントラル硝子株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國山口縣宇部市大字沖宇部五二五三番地
	代 表 人 姓 名	(1) 中村禎良

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	91 年 12 月 10 日
案 號	91135734
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 前田一彦
	國 籍	(4) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本	2001年12月13日	2001-380776	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002年4月26日	2002-125505	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明係關於(a)新穎的、含氟的、內含特別結構的苯乙炔衍生物(單體)，該特別結構即羥基基團或用於保護或改良羥基基團的取代基，(b)經由該單體的聚合或共聚合所製備之聚合物，及(c)內含該聚合物的材料(例如防反射膜材料和光阻組成物)。

由於有良好的品質(例如拒水性、拒油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、抗腐蝕性、透明度、光敏感性、低折射率、及低介電性質)，內含氟的化合物已使用及發展在各種領域，特別在先進材料之領域。尤其，在下列領域已有含氟之化合物的活躍研究及發展：(a)利用含氟之化合物的低折射率與可見光透光度的防反射膜及(b)利用含氟之化合物在紫外線區域(特別在真空紫外線波長區域)的透明度之光阻組成物。在此類領域中，設計聚合物的共通任務在達成對基材的黏著及高玻璃轉移溫度(硬度)，經由在聚合物中引入儘可能多的氟原子而達到在各種應用波長的透明度。雖然已有各種方案經由提高聚合物中氟含量而提高在各波長的透明度，還沒有或僅有非常少的方案可以經由新設計的含氟之單體本身改進拒水性及黏著及得到較高的玻璃轉移溫度。最近，在下一代製作真空紫外線區的 F₂ 光阻之領域中，已有一些報告述及內含羥基基團且內含氟之苯乙炔，及內含羥基基團且內含氟之原冰片烯化合物。然而，有要求用於防反射膜而具有充分地低折射率的新材料(即新穎聚合物及用以提供新穎聚合物之新穎的單體)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

統

五、發明說明 (2)

本發明概要

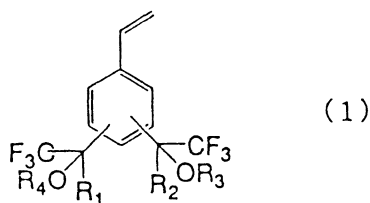
本發明的一項目的在提供一種能提供一種聚合物之新穎的可聚合單體，該聚合物具有(a)在由真空紫外線區域到光學通信波長區域的寬波長區域之中的高透明度及低折射率，(b)改良的對基材黏著、(c)改良的膜成形性質，及(d)改良的抗蝕刻性。

本發明另一項目的在提供一種製作單體的方法。

而本發明另一項目的在提供可經由聚合或共聚合該單體所製備之聚合物。

本發明再一項目的在提供一種可經由使用該聚合物所製備之防反射膜材料或光阻組成物。

依據本發明，提供一種具有通式(1)結構的含氟之可聚合單體，



其中各個 R_1 與 R_2 獨立為甲基基團或三氟甲基基團，且各個 R_3 與 R_4 獨立為氫原子、烷基基團、氟化的烷基基團、帶有芳香環的環結構、或對酸不穩定之保護基團，各個烷基基團與氟化的烷基基團獨立具有直鏈、支鏈或環狀的形式且帶有碳原子數 1-25，各個 R_3 與 R_4 視需要且獨立含有氧原子與羰基鍵結中至少一者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

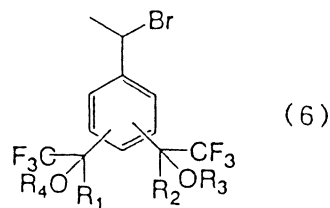
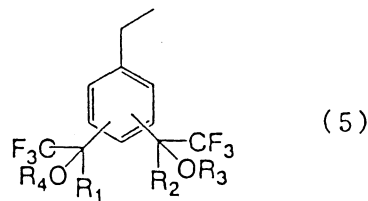
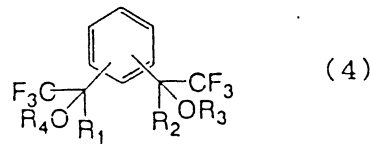
五、發明說明 (3)

依據本發明，提供一種製作含氟之可聚合單體的方法。
此方法包含下列步驟：

(a) 在路易士酸催化劑或質子酸催化劑的存在下，將通式(4)代表的苯衍生物，與乙基化劑反應，從而製作由通式(5)代表的乙基苯衍生物；

(b) 將該乙基苯衍生物與溴反應，從而製作由通式(6)代表的化合物；及

(c) 將通式(6)之化合物熱分解為通式(1)的單體，



其中通式(4)-(6)中的 R₁ 至 R₄ 如同在通式(1)中之定義。

依據本發明，提供一種可經由聚合或共聚合通式(1)的單體所製備之聚合物。

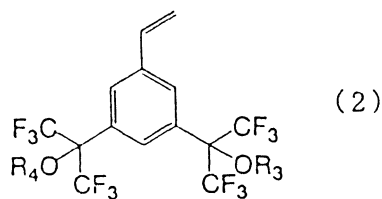
依據本發明，提供一種內含該聚合物的防反射膜材料或光阻組成物。

五、發明說明(4)

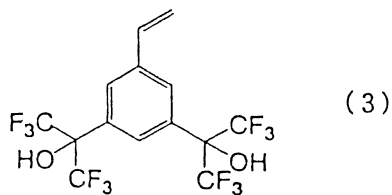
本發明較佳具體實施例之敘述

上述依據本發明的新穎的可聚合單體為含氟之苯乙烯衍生物，該衍生物具有高氟含量及羥基基團或用於保護或改良羥基基團的取代基(R₃及/或 R₄)。本案發明人出乎預期地發現經由聚合或共聚合使用新穎的可聚合單體所製備之聚合物具有(a)在由真空紫外線區域到光學通信波長區域的寬波長區域之中的高透明度及低折射率，(b)改良的對基材黏著、(c)改良的膜成形性質，及(d)改良的抗蝕刻性。因此，所生成的聚合物可在防反射膜材料和光阻組成物非常有用。此外，此可聚合單體，其為苯乙烯單體，容易在工業等級生產之中操作。

具有通式(1)結構的含氟之可聚合單體尤其可帶有通式(2)或(3)之結構：



其中 R₃ 與 R₄ 如在通式(1)中相同定義



由通式(1)、(2)或(3)所代表的含氟之可聚合單體(一種特別的苯乙烯衍生物)，可定義為一種化合物，其中二個含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紙

五、發明說明 (5)

氟之甲醇基團 (-CH₂OH) 或其羥基基團經由各種官能基團所保護。尤其，當含氟之可聚合單體用於製作光阻組成物，有可能使用含氟之官能基團或對酸不穩定的官能基團而保護甲醇基團或其羥基基團。

如以上所述，在通式(1)中各個 R₁ 與 R₂ 獨立為甲基基團或三氟甲基基團。因此，通式(1)的單體可定義為一種化合物，其結構可經由將六氟丙酮或三氟丙酮鍵結至苯乙烯的苯環上而製備。為達成低折射率及高透明度(特別在紫外線波長區域)，R₁ 與 R₂ 兩者宜為三氟甲基基團。據此，通式(1)的單體的結構之可經由將六氟丙酮鍵結至苯乙烯的苯環上而製備。

如以上所述，各個 R₃ 與 R₄ 獨立為氫原子、烷基基團、氟化的烷基基團、帶有芳香環的環結構、或對酸不穩定之保護基團。各個烷基基團與氟化的烷基基團獨立帶有直鏈、支鏈或環狀的形式且帶有碳原子數 1-25。各個 R₃ 與 R₄ 視需要且獨立含有氧原子與羰基鍵結中至少一者。雖然基團 -OR₃ 與 -OR₄ 未特別地限制，此類基團可基本上為羥基基團，其在結構上最簡單的且能提供高透明度。取決於生成的聚合物之應用，此類羥基基團可使用適合的取代基作改良。例如，針對使具有在有機溶劑及鹼性水溶液中的溶解度、高玻璃轉移溫度、及焊接耐熱性之目的，使用適合的取代基可提供交聯性質，正型光敏感性(經由光酸產生劑而達成)及抗蝕刻性。取決於生成的聚合物之應用，有可能使用不同之取代基如 R₃ 與 R₄。

五、發明說明 (6)

用作爲 R_3 或 R_4 的 C_{1-25} 烷基基團可選自甲基基團、乙基基團、異丙基基團、正丙基基團、第二丁基、環丙基基團、環戊基基團、環己基基團、乙基己基基團、原冰片基團、及金剛烷基基團。氟化的烷基基團爲上述烷基基團中的氫原子已局部或完全被氟原子取代的基團。

內含氧原子的基團 R_3 與 R_4 可選自線性的醚基團(例如甲氧基甲基醚(MOM)及甲氧基乙氧基甲基醚)與環醚類(例如四氫呋喃及四氫吡喃)。那些帶有芳香環的環結構可選自苯基基團及 4-甲氧基苄基基團。那些具有羰基基團者可選自乙醯基基團、丙基羰基基團、三甲基乙醯基基團、己基羰基基團、環己基羰基基團、第三丁氧基羰基基團(第三 BOC)、苯甲基基團、三氟甲基羰基基團、全氟丙基羰基基團、全氟三甲基乙醯基基團、全氟己基羰基基團、及全氟環己基羰基基團。

對酸不穩定之保護基團經由酸之作用將會變得不穩定的或釋出的保護基團。對酸不穩定之保護基團可選自烷氧基羰基基團、乙縮醛基團、矽烷基基團、及醯基基團。烷氧基羰基基團之實施例爲第三丁氧基羰基基團(第三 BOC)、第三戊基氧基羰基基團、甲氧基羰基基團、乙氧基羰基基團、及異丙氧基羰基基團。乙縮醛基團之實施例爲甲氧基甲基基團(MOM)、乙氧基乙基基團、丁氧基乙基基團、環己氧基乙基基團、苄氧基乙基基團、苄乙基氧基乙基基團、乙氧基丙基基團、苄氧基丙基基團、苄乙基氧基丙基基團、乙氧基丁基基團、及乙氧基異丁基基團。矽烷基基團之實施

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

例為三甲基矽烷基基團、乙基二甲基矽烷基基團、甲基二乙基矽烷基基團、三乙基矽烷基基團、異丙基二甲基矽烷基基團、甲基二-異丙基矽烷基基團、三-異丙基矽烷基基團、第三丁基二甲基矽烷基基團、甲基二-第三丁基矽烷基基團、三-第三丁基矽烷基基團、苯基二甲基矽烷基基團、甲基聯苯基矽烷基基團、及苯基矽烷基基團。醯基基團之實施例為乙醯基基團、丙醯基基團、丁醯基基團、庚醯基基團、己醯基基團、戊醯基基團、三甲基乙醯基基團、異戊醯基基團、月桂醯基基團、肉豆蔻醯基基團、棕櫚醯基基團、硬脂醯基基團、草醯基基團、丙二醯基基團、琥珀醯基基團、戊二醯基基團、己二醯基基團、向日葵醯基基團、皮脂醯基、壬二醯基基團、皮脂醯基基團、丙烯醯基基團、丙炔醯基基團、甲基丙烯醯基基團、巴豆醯基基團、油醯基基團、順丁烯二醯基基團、延胡索醯基基團、甲延胡索醯基基團、樟腦醯基基團、苯甲基基團、酞醯基基團，異酞醯基基團、對酞醯基基團、茶甲醯基基團、甲苯甲醯基基團、鄰苯丙1醯基基團、桂皮醯基基團、呋喃甲醯基基團、噻吩甲醯基基團、菸鹼醯基基團、及異菸鹼醯基基團。此外，此類舉例作為對酸不穩定之保護基團的基團可為其中氫原子已局部或完全被氟原子取代者。

有可能經由上述包含步驟(a)、(b)及(c)的方法製作通式(1)的含氟之可聚合單體。此類步驟可由以下反應流程表現。

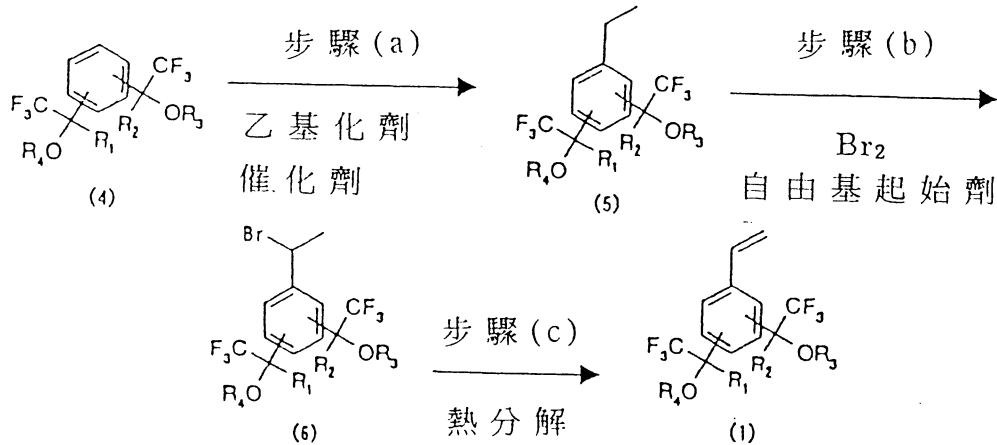
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)



在步驟(a)中，乙基化劑可選自乙基溴、乙基氯、乙基碘、及乙基氟化物。在此類之中，宜使用乙基溴，因為其可提供適合的反應速率。該乙基化劑用量至少可在1莫耳，以每莫耳的通式(4)的苯衍生物計。基於反應速率及通式(5)之乙基化產物的產率，該乙基化劑用量宜在1.1-20莫耳，更佳者在1.5-10莫耳，以每莫耳的通式(4)的苯衍生物計。

使用於步驟(a)的酸催化劑為路易士酸催化劑(例如氯化鋁、溴化鋁、氯化鎂、溴化鎂、氯化鐵(FeCl_3)、氯化鋅、銻氯化物、四氯化鈦、四氯化錫、三氟化硼、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 、及 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或質子酸催化劑(例如氟化氫、硫酸、磷酸、及氯化氫)。宜使用路易士酸作為酸催化劑，因為可以高產率得到目標產物。更宜使用氯化鋁，因為其可使反應平順地進行且因為其可容易地取得。

在步驟(a)中，有可能使用酸催化劑的用量在0.1-10莫耳，以每莫耳的通式(4)的苯衍生物計。若彼少於0.1莫耳，通式(5)之目標乙基化產物之反應速率及產率可能變得太

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

低。甚至若彼大於 10 莫耳，將不能可能進一步改良產率。酸催化劑的用量宜在 1-5 莫耳，以每莫耳的通式(4)的苯衍生物計，以達成適合的反應速率及適合的產率。

雖然反應步驟(a)之溫度未特別地限制，其可從室溫至 100°C。可適當地調整反應時間，因為反應速率的改變將取決於例如催化劑類型與用量及反應溫度。事實上，有可能繼續反應直到通式(4)的苯衍生物完全地耗盡，其間可數次分析反應溶液以決定苯衍生物之量。

在步驟(a)中不特別地必須使用反應溶劑。然而，為了控制反應溫度以及由反應溶液黏度降低而引起操作容易度利益之目的，可選擇加入溶劑。

雖然於步驟(a)之後的後處理未特別地限制，有可能經由(1)於將反應溶液加入水或冰水中然後使用有機溶劑萃取或經由(2)快速蒸餾而將目標產物作分離。

步驟(b)為通式(5)的乙基苯衍生物之溴化作用。此溴化作用可以是(1)第一溴化作用，其中在自由基起始劑的存在下將乙基苯衍生物與溴反應，或(2)第二溴化作用，其中經由使用光(代替自由基起始劑)產生自由基而將乙基苯衍生物與溴反應。

為實施第一溴化作用，有可能將自由基起始劑與溴加入乙基苯衍生物中，接著攪拌且然後加熱。據此，自由基起始劑分解而產生自由基，且然後乙基苯衍生物的 α -位置碳原子選擇地溴化成為通式(6)之化合物。雖然自由基起始劑未特別地限制，其可選自偶氮基化合物與過氧化物。在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

此類之中，基於反應可控制性，以偶氮基雙異丁腈(AIBN)為較佳。自由基起始劑的用量未特別地限制。基於反應速率，其可為 0.001-50 莫耳%，較佳者為 0.1-10 莫耳%，此比例係基於作用物(即乙基苯衍生物)的總莫耳數。

在第一溴化作用中，取決於自由基起始劑之降解溫度，可適當地選擇反應溫度。其範圍可在 0-50°C。取決於自由基起始劑之類型與反應溫度，可調整反應時間。當生料已完全耗盡，可結束反應。反應時間可在 1 hr 至 24 hr。

可經由使用溶劑而執行步驟(b)。溶劑未特別地限制，只要其不與溴基團反應。其可選自二氯甲烷、四氯化碳及氯仿。

使用光產生溴自由基的第二溴化作用，可於基本上相似於上述第一溴化作用的條件之下執行。在第二溴化作用中，宜使用紫外線燈(例如高壓汞燈)作為光源。可能直接用紫外線照射反應溶液或由 Pyrex(商品名)反應器外面照射反應溶液而產生溴自由基，且從而達成溴化作用。針對執行第二溴化作用，基於反應可控制性，其反應溫度宜在 0°C 至 50°C。

在步驟(c)中，經由去溴作用而將通式(6)之溴化化合物熱分解為通式(1)之苯乙烯衍生物。

可經由批式或連續操作而執行步驟(c)。基於目標產物的產率及生產率，宜使用針對連續操作的加熱裝置作為反應裝置。事實上，有可能使用允許於 100°C 加熱溴化化合物且允許將目標產物取出的反應裝置，因為步驟(c)之去溴作

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

用發生於 100°C 或較高的溫度。當採用批式操作，有可能使用相似於真空蒸餾裝置的反應裝置。執行批式之操作，可經由將通式(6)之溴化化合物置入壓力在 100mmHg 或更低的蒸餾裝置中，且然後將蒸餾裝置加熱至 100°C 或較高的溫度以蒸餾出目標產物。

執行步驟(c)的連續操作，例如可將通式(6)之溴化化合物逐步地由一端引入反應管(加熱至約 500°C)中，且然後由反應管另一端將生成的通式(1)之苯乙烯衍生物導入冷阱中而收集苯乙烯衍生物。在此案例中，有可能使易於引入溴化化合物且改良轉化率，此效果可經由降低反應管中氣壓力在 100 mmHg 或更低而達成。連續操作之反應溫度宜在 300 至 800°C。更佳者在 400 至 600°C，以得到高產率的通式(1)之苯乙烯衍生物。在連續操作中，將溴化化合物引入反應裝置中的方式未特別地限制。可經由逐滴加入的方法將溴化化合物(液體)引入垂直型反應管中。供選擇地，可在蒸發腔室之中將溴化化合物(液體)轉化為蒸汽，且然後將所得到的蒸汽可引入垂直或水平類型的反應管中。

依據本發明的聚合物為通式(1)、(2)或(3)的單體之均聚物，或可經由將通式(1)、(2)或(3)的單體與另一單體(共單體)作共聚合所製備之共聚物。

本發明的聚合物可為其中具有由通式(7)代表的重覆單位之第一共聚物

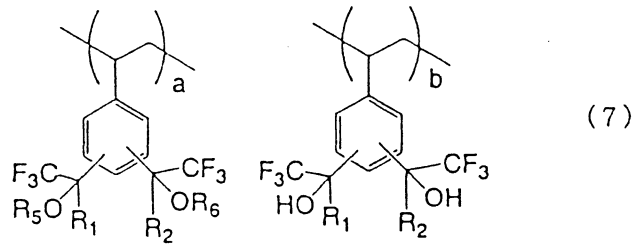
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (12)



其中 R_1 與 R_2 如同在通式(1)中之定義，

R_5 及 R_6 與通式(1)中的 R_3 及 R_4 相同且視需要至少含有氧原子與羰基鍵結中之一項， R_5 及 R_6 中的至少一者為對酸不穩定之保護基團，

"a"及"b"為任意的整數，且"a:b"代表在共聚合中之共聚合比例。換言之，"a:b"代表在第一共聚物通式(7)的左側重覆單位數目對通式(7)右側重覆單位數目的比例。以下，"a:b"將作同樣的定義。

不須贅述，作為 R_5 及 R_6 中至少一者的對酸不穩定之保護基團可選自上述的實施例：烷氧基羰基基團、乙縮醛基團、矽烷基基團及醯基基團。此外，作為對酸不穩定之保護基團所舉例的各基團可為其中氫原子已局部或完全被氟原子取代者。

使用對酸不穩定之保護基團之目的在使聚合物達成(1)正型光敏感性及(2)於以高能量光束(例如遠紅外線輻射線、300nm或更低波長的準分子雷射、及X-射線)或電子束照射之後可溶解在鹼性水溶液中。所生成的聚合物中若含有含氟之官能基團，可進一步的提供透明度。此外，所生成的聚合物中若含有環結構，可進一步提供抗蝕刻性及高玻璃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

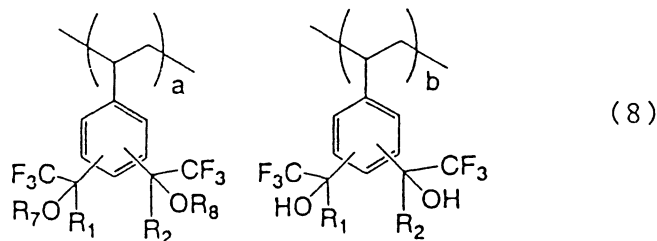
訂

線

五、發明說明 (13)

轉移溫度。

本發明的聚合物可為第二共聚物內含由通式(8)所代表的重覆單位之第二共聚物



其中 R_1 與 R_2 如同在通式(1)中之定義，

R_7 及 R_8 與通式(1)中的 R_3 及 R_4 相同且視需要而含有芳香環、氧原子及羰基鍵結中至少一者，各個 R_7 及 R_8 為對酸不穩定之保護基團、烷基基團或氟化的烷基基團， R_7 及 R_8 中至少一者為烷基基團或氟化的烷基基團、且

"a"及"b"為任意的整數，且"a:b"代表在共聚合中之共聚合比例。

作為 R_7 及 R_8 中至少一者的烷基基團可選自上述作為 R_3 或 R_4 的實施例。作為 R_7 及 R_8 中至少一項的氟化的烷基基團，為烷基基團中氫原子已局部或完全被氟原子取代的基團。其實施例為三氟甲基基團、2,2,2-三氟甲基乙基基團、及 1,1,1,3,3,3-六氟異丙基基團。

使用烷基基團或氟化的烷基基團作為 R_7 及 R_8 中至少一者之目的，在使聚合物帶有較低的親水性及在有機溶劑中改良的溶解性。所生成的聚合物若含有含氟之官能基團，可進一步的提供透明度。此外，所生成的聚合物若含有環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

結構，可進一步提供抗蝕刻性及高玻璃轉移溫度。

另一單體，其係將與通式(1)、(2)或(3)的單體作共聚合者，可為至少一種選自下列的單體：丙烯酸酯類、丙烯酸甲酯類、含氟之丙烯酸酯類、含氟之甲基丙烯酸類、苯乙烯、苯乙烯衍生物(苯乙烯化合物)、含氟之苯乙烯衍生物(苯乙烯化合物)、乙烯基醚類、含氟之乙烯基醚類、烯烴、含氟之烯烴、原冰片烯、原冰片烯衍生物(原冰片烯化合物)、及含氟之原冰片烯衍生物(原冰片烯化合物)。

針對上述的另一單體所舉例的(甲基)丙烯酸酯類(即丙烯酸酯類及丙烯酸甲酯類)，針對其酯側鏈未特別地限制。彼可為(甲基)丙烯酸烷酯類如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、及(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯；內含各種基團如乙二醇、丙二醇及四亞甲基二醇的(甲基)丙烯酸酯；不飽和醯胺如(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、及二丙酮丙烯酸醯胺；(甲基)丙烯腈、內含烷氧基矽烷的乙烯基矽烷類及(甲基)丙烯酸酯類、(甲基)丙烯酸第三丁酯、及(甲基)丙烯酸環酯如 3-酮基(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、(甲基)丙烯酸烷基金剛烷酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸三環癸酯及帶有環結構如內酯環及原冰片烯環的(甲基)丙烯酸酯；及(甲基)丙烯酸。其它實施例為內含 α -氟基基團的(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

甲基)丙烯酸酯及與相似的化合物如順丁烯二酸、反丁烯二酸及順丁烯二酸酐。

針對上述另一單體的含氟之(甲基)丙烯酸酯類在其 α -位置或酯部分可帶有含氟之基團。此外，其可在 α -位置帶有氟基基團。該含氟基團在其 α -位置可為三氟甲基基團、三氟乙基基團及九氟正丁基。當含氟之基團內含在該酯類 α -位置，其酯部分不必然地需要帶有含氟之基團。宜使用 α -三氟甲基丙烯酸烷酯作為上述的另一單體，因為其可以變得可能提供目標聚合物有相對的高產率，且改良目標聚合物在有機溶劑中的溶解性。經由使用三氟甲基丙烯酸第三丁酯(以下稱 TFMA-B)，有可能提供具有酸降解性質(即經由酸之作用而分解的性質)的聚合物。該聚合物具有用作為光阻組成物的可能性。

作為上述的另一單體的含氟之(甲基)丙烯酸酯類的其它實施例可在其酯部分帶有氟烷基或全氟烷基基團或含氟之環結構。此環結構可帶有取代基(例如氟及三氟甲基基團)，且其實施例為含氟之苯環、含氟之環戊烷環、含氟之環己烷環、及含氟之環庚烷環。其它舉例的(甲基)丙烯酸酯類可在其酯部分帶有含氟之第三丁酯基團。可任意的使用在其酯部分及 α -位置具有含氟之官能基團的(甲基)丙烯酸酯類。含氟之(甲基)丙烯酸酯的具體實施例為(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙酯，(甲基)丙烯酸七氟異丙酯、(甲基)丙烯酸 1,1-二氫七氟正丁酯、(甲基)丙烯酸 1,1,5-三氫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

八氟正戊酯、(甲基)丙烯酸 1,1,2,2-四氫十三氟正辛酯、(甲基)丙烯酸 1,1,2,2-四氫十七氟正癸酯、甲基丙烯酸全氟環己酯、及甲基丙烯酸全氟環己基甲酯。

上述另一單體的其它實施例有苯乙烯化合物及含氟之苯乙烯化合物，如苯乙烯、氟化的苯乙烯、羥基苯乙烯、將六氟甲醇基團鍵結至苯環的化合物、及各自內含三氟甲基基團取代氫的苯乙烯與羥基苯乙烯。此類苯乙烯化合物與含氟之苯乙烯化合物可在其 α -位置上帶有鹵素、烷基基團或含氟之烷基基團。

上述的另一單體的再另一實施例為乙烯基醚類、含氟之乙烯基醚類、烯丙基醚類、乙烯酯類、及乙烯基矽烷類。經由適當地調整此類單體於共聚合中的相對用量，有可能將乙烯基醚類、含氟之乙烯基醚類、烯丙基醚類及乙烯酯類與可聚合單體(由通式(1)、(2)或(3)代表者)作共聚合。例如，另一單體可為烷基乙烯基醚，其中視需要而含有甲基基團、乙基基團或羥基基團(例如羥乙基基團及羥丁基基團)且針對部分或所有氫原子視需要而含有氟取代。此另一單體可為環己基乙烯基醚，或另一在其環結構中含有氫或羰基鍵結的環乙烯基醚。該環乙烯基醚針對部分或所有氫原子可具有氟取代。此外，針對另一單體的烯丙基醚類、乙烯酯類及乙烯基矽烷類可選自己知的化合物，而在使用上無任何特別的限制。

針對上述的另一單體舉例的烯烴有乙烯及丙烯。對其舉例的含氟之烯烴有乙烯基氟化物、氟化亞乙烯、三氟伸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

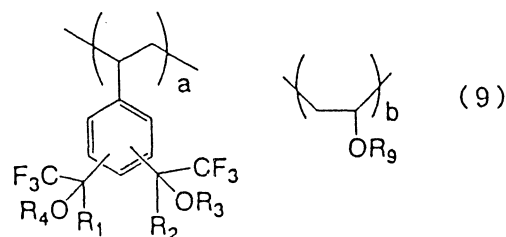
五、發明說明 (17)

乙基、氯三氟伸乙基、四氟乙烯、五氟丙烯、及六氟異丁烯。

上述的作為另一單體之實施例的原冰片烯化合物及含氟之原冰片烯化合物，可帶有單核或多核結構。可能將此類原冰片烯化合物與上述的通式(1)、(2)或(3)的可聚合單體作共聚合，而無任何特別的限制。有可能經由狄爾斯-阿德耳加成反應，將不飽和化合物(例如烯丙醇、含氟之烯丙醇、高烯丙醇、含氟之高醇、丙烯酸、 α -氟丙烯酸、甲基丙烯酸，及所有上述的(甲基)丙烯酸酯類及含氟之(甲基)丙烯酸酯類)對二烯(例如環戊二烯及環己二烯)作加成反應，製備原冰片烯化合物(例如 3-(5-雙環[2.2.1]庚烷-2-基)-1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丙醇)。

上述的另一單體可為單一的單體或至少二種單體之組合物。在聚合中，聚合單體對另一單體之比例未特別地限制。前者用量宜在 10-100%，更佳者在 30-100%。若彼少於 30%，所生成的聚合物，取決於應用波長範圍，可能變得有不充分的透明度或不充分的膜成形性質。

本發明的聚合物可為內含由通式(9)代表的重覆單位之第三共聚物



五、發明說明 (13)

其中 R_1 至 R_4 如同在通式(1)中之定義，

R_9 為帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀形式的烷基或氟化的烷基基團，且視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中至少一者，且

"a"及"b"為任意的整數，且"a:b"代表在共聚合中之共聚合比例。

R_9 之結構未特別地限制。其較佳的實施例為烷基基團(例如甲基基團及乙基基團)、帶有三氟乙基基團的氟烷基基團或 C_nF_{2n+1} 、六氟異丙基基團、環戊基基團、環己基基團、原冰片基團、金剛烷基基團、及丁基內酯基團。此類基團可帶有取代基(即羥基基團及六氟甲醇基團)。其將形成通式(9)右側重覆單位的乙烯基醚之特定的實施例，可包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、第二丁基乙烯基醚、第三丁基乙烯基醚、戊基乙烯基醚、己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、及十二碳基乙烯基醚。上述乙烯基醚的其它實施例有全氟烷基乙烯基醚類如全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、全氟丙基乙烯基醚、全氟異丙基乙烯基醚、全氟丁基乙烯基醚、全氟異丁基乙烯基醚、全氟-第二丁基乙烯基醚、全氟-第三丁基乙烯基醚、全氟戊基乙烯基醚、全氟己基乙烯基醚、全氟辛基乙烯基醚、及全氟十二碳基乙烯基醚。上述乙烯基醚的更其它實施例為內含羥基的乙烯基醚類如羥甲基乙烯基醚、2-羥乙基乙烯基醚、3-羥丙基乙烯基醚、4-羥丁基乙烯基醚、5-羥戊基乙烯基醚、6-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

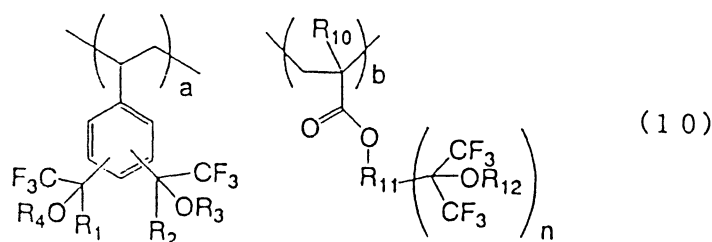
訂

五、發明說明 (19)

羥己基乙烯基醚、二甘醇單乙烯基醚、聚乙二醇單乙烯基醚、及 1,4-環己烷二甲醇乙烯基醚。

使用上述的乙烯基醚作為另一單體之目的在降低在聚合物中的芳香環及羰基鍵結，且使聚合物在真空紫外線到可見光的範圍內具有高透明度。尤其，使用含氟之乙烯基醚或內含羥基的乙烯基醚之目的在提供一種新穎的含氟之共聚物，該共聚物可進一步的改良例如透明度、對基材的黏著、及膜成形性質。

本發明的聚合物可為內含由通式(10)代表的重覆單位的第四共聚物



其中 R_1 至 R_4 如同在通式(1)中之定義，

R_{10} 為氫原子、甲基基團或三氟甲基基團，

R_{11} 為烷基基團或環結構且視需要含有氟、氧及羰基鍵結中至少一者，該烷基帶基團帶有碳原子數 1-25 且帶有直鏈、支鏈或環狀的形式，該環結構帶有芳香環，

R_{12} 為氫原子、烷基或氟化的烷基基團或對酸不穩定之保護基團、帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀形式的烷基或氟化的烷基基團， R_{12} 視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中至少一者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

"a"及"b"為任意的整數，且"a:b"代表共聚合比例，且
"n"為 1-3 之整數。

在通式(10)中， R_{10} 宜為三氟甲基基團，以提供具有低
折射率及高透明度(特別在紫外線波長區域具有高透明度)的
第四共聚物。

在通式(10)中， R_{11} 可選自直鏈或支鏈的烷基基團、內
含環結構的烷基基團、芳香環、及經由結合此類各項所形
成的取代基。此類基團特別可為局部氟化的且可包含不飽
和鍵結。 R_{11} 之實施例有直鏈或支鏈的伸烷基基團(如亞甲基
、伸乙基、異丙烯及第三丁烯)、環結構(如環丁烯、環己烷
、原冰片烯、及金剛烷基基團)、及苯基基團。

如以上所述，在通式(10)中的 R_{12} 可為氫原子、烴基團(視
需要支鏈的)、含氟之烷基基團、內含芳香環或脂肪族環
的環結構、或對酸不穩定之保護基團。此外， R_{12} 可視需要
而含有氧或羰基鍵結。雖然基團-OR₁₂未特別地限制，此基
團基本上可為烴基基團，其係在結構上最簡單的且能提供
高透明度。取決於生成的聚合物之應用，可使用適合的取
代基將此烴基基團作改良。該取代基(R_{12})之實施例為 C₁-C₂₅
烷基基團(視需要其具有環結構)如甲基基團、乙基基團、異
丙基基團、正丙基基團、第二丁基、環丙基基團、環戊基
基團、環己基基團、乙基己基基團、原冰片基團、金剛烷
基基團、及苄基基團。作為 R_{12} 的含氟之烷基基團為烷基基
團中氫原子已局部或完全被氟原子取代的基團。

內含氧原子的基團 R_{12} 可選自線性的醚基團(例如甲氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

基甲基醚(MOM)及甲氧基乙氧基甲基醚)及環醚類(例如四氫呋喃及四氫吡喃)。那些帶有芳香環的環結構之(R_{12})可選自苯基基團及4-甲氧基苄基基團。那些具有羰基基團的(R_{12})可選自乙醯基基團、丙基羰基基團、三甲基乙醯基基團、己基羰基基團、環己基羰基基團、第三丁氧基羰基基團(第三BOC)、苯甲基基團、三氟甲基羰基基團、全氟丙基羰基基團、全氟三甲基乙醯基基團、全氟己基羰基基團、及全氟環己基羰基基團。

作為 R_{12} 的對酸不穩定之保護基團如同在通式(1)中同樣的定義。換言之，其可選自烷氧基羰基基團、乙縮醛基團、矽烷基基團、及醯基基團。此類基團之實施例為那些上述者。此外，作為對酸不穩定之保護基團舉例的基團可為那些其中氫原子已局部或完全被氟原子取代者。

使用通式(10)的右側重覆單位(六氟丙酮-鍵結的酯)作為另一單體之目的在於改良聚合物的透明度。使用對酸不穩定之保護基團之目的在使聚合物達成(1)正型光敏感性，其可經由光酸產生劑而產生、及(2)於照射高能量光束(例如遠紅外線輻射線、300nm或更低波長的準分子雷射、及X-射線)或電子束之後可溶解在鹼性水溶液中。

本發明的聚合物可為內含由通式(11)代表的重覆單位之第五共聚物

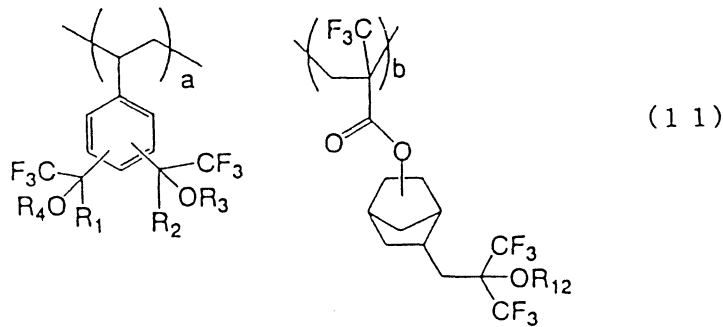
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)



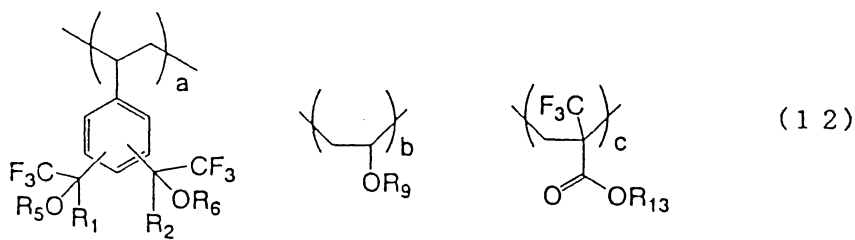
其中 R_1 至 R_4 如同在通式(1)中之定義，

R_{12} 如在通式(10)中相同定義，且 "a" 及 "b" 為整數，且

"a : b" 代表共聚合比例。

使用通式(11)右側重覆單位(具有原冰片烯骨架的酯)之目的在提供聚合物交聯性質及抗蝕刻性。所生成的聚合物可具有高玻璃轉移溫度及用於焊接的耐熱性。

本發明的聚合物可為內含由通式(12)代表的重覆單位之第六共聚物



其中 R_1 與 R_2 如在通式(1)中相同定義；

R_5 及 R_6 如在通式(7)中相同定義；

R_9 如在通式(9)中相同定義；

R_{13} 為氫原子或烷基或氟化的烷基基團，該烷基或氟化的烷基基團帶有碳原子數 1-25，其具有直鏈、支鏈或環狀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23

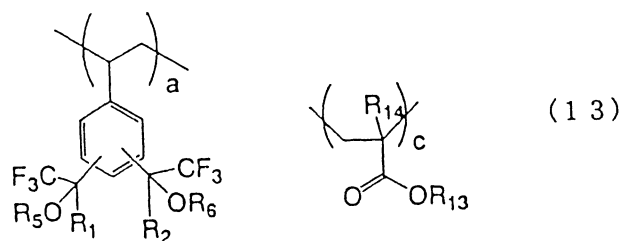
的形式，且視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中至少一者，且

"a"、"b"及"c"為任意的整數，且"a : b : c"代表共聚合比例。換言之，"a"、"b"及"c"分別地代表在第六共聚物中，通式(12)的左側重覆單位、通式(12)的中央重覆單位、及通式(12)的右側重覆單位相對的數目。如此，第六共聚物定義為其具有此類重覆單位。

雖然 R_{13} 之結構未特別地限制，其為針對以上除了酸不穩定之保護基團之外所定義的官能基團。

使用通式(12)的右側重覆單位(含氟之丙烯酸甲酯)之目的在於提供波長範圍在真空紫外線到可見光之中的高透明度。

本發明的聚合物可為內含由通式(13)代表的重覆單位第七共聚物



其中 R_1 與 R_2 如同在通式(1)中之定義，

R_5 及 R_6 如在通式(7)中相同定義，

R_{13} 如在通式(12)中相同定義，

R_{14} 為氫原子或甲基基團，且

"a"及"c"為任意的整數，且"a : c"代表共聚合比例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

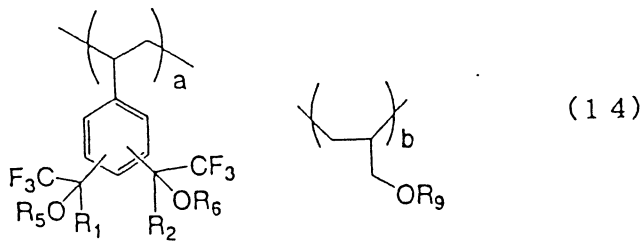
裝

訂

五、發明說明 (24)

使用通式(13)右側重覆單位之目的在於使共聚物組成物易於製備。

本發明的聚合物可為內含由通式(14)代表的重覆單位的第八共聚物



其中 R_1 與 R_2 如在通式(1)中相同定義，

R_5 及 R_6 如在通式(7)中相同定義，

R_9 如在通式(9)中相同定義，且

"a"及"b"為整數，且"a:b"代表共聚合比例。

不須贅述，通式(14)的 R_9 之實施例可相同於那些通式(9)中的 R_9 。

用以形成通式右側重覆單位(14)的烯丙基醚之實施例有甲基烯丙基醚、乙基烯丙基醚、丙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、苄基烯丙基醚、及環己基烯丙基醚。烯丙基醚的其它實施例為內含羥基的烯丙基醚類如(a)伸烷基二醇單烯丙基醚類(例如乙二醇單烯丙基醚、丙二醇單烯丙基醚、二甘醇單烯丙基醚、聚乙二醇單烯丙基醚、及羥丁基烯丙基醚)及(b)多羥醇的烯丙基醚類，如烯丙醇及甘油單烯丙基醚。更其它的實施例為內含環氧基的烯丙基醚類及內含 β -酮酯的烯丙基醚類如烯丙基乙醯乙酸酯。更其它的實施例為含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25

氟之烯丙基醚類如三氟甲基烯丙基醚、2,2,2-三氟乙基烯丙基醚、及2,2,3,3-四氟丙基烯丙基醚。更其它的實施例為高烯丙基醚類及含氟之高烯丙基醚類，如3-丁烯基甲基醚、3-丁烯基甲基醚、3-丁烯基丙基醚、及1,1,1-三氟甲基-3-丁烯基甲基醚。

使用通式(14)右側重覆單位(烯丙基醚)之目的在於降在聚合物中的低芳香環及羰基鍵結且使聚合物在真空紫外線到可見光的範圍內具有高透明度。尤其，使用含氟之烯丙基醚或內含羥基的烯丙基醚之目的在提供一種新穎的含氟之共聚物，該共聚物可進一步的改良例如透明度，對基材的黏著、及膜成形性質

得到目標聚合物(共聚物)所用的聚合或共聚合之方法未特別地限制。例如，宜使用自由基聚合或離子聚合。在一些案例中，也可能使用配位陰離子聚合或活性陰離子聚合。

上述的自由基聚合之特色如下。執行自由基聚合，可採用已知的方式如整體聚合、溶液聚合、懸浮聚合或乳化聚合，可採用批式、半連續或連續操作。

自由基聚合起始劑未特別地限制。其實施例有偶氮基化合物、過氧化物及氧化還原化合物。在此類之中，以偶氮基雙丁腈、第三丁基過氧叔戊酸酯及苯甲基過氧化物為較佳的。

針對執行聚合(共聚合)的反應容器未特別地限制。可任意的使用溶劑以執行聚合。聚合溶劑宜為不會干擾自由基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26

聚合者。其有代表性的實施例為酯類如乙酸乙酯及乙酸正丁酯；酮類如丙酮及甲基異丁基酮；烴類如甲苯及環己烷；及醇類如異丙醇及乙二醇單甲基醚。此外，其可選自各種其它的溶劑如水、醚類、環醚類、氟烴類、及芳香族溶劑。可任意的使用單一的溶劑或至少二種溶劑之混合物。此外，有可能在聚合中使用分子量調整劑如硫醇。取決於自由基聚合起始劑之類型或自由基聚合起始來源，可適當地調整執行聚合的溫度。該溫度宜在 20-200°C，特別地宜在 30-140°C。

於聚合之後，有可能經由已知的方法自溶液中除去反應介質(即有機溶劑或水)或分散目標聚合物。例如，其可採用再沈澱接著過濾而執行，或經由在真空下加熱該蒸餾出介質而執行。

依據本發明的目標聚合物可帶有數目平均分子量在 1,000-100,000，較佳者在 3,000-50,000。

依據本發明的聚合物可經由將聚合物溶解在溶劑之中以製備塗層溶液且然後將塗層溶液施用在基材上而形成膜。此溶劑未特別地限制，只要可將聚合物溶於其中。其實施例為酮類如丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮及 2-庚酮；多烴醇類如乙二醇、乙二醇單乙酸酯、二甘醇、二甘醇單乙酸酯、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇、及二丙二醇單乙酸酯的醚類(單甲基醚、單乙醚、單丙基醚、單丁基醚及單苯基醚)、及多烴醇類之衍生物；環醚類如二噁烷；酯類如乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27

乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、及乙氧基丙酸乙酯；芳香族溶劑如二甲苯及甲苯及含氟之溶劑如氟氯烷、氟氯烷替代物、全氟化合物、及六氟異丙醇。此外，為提高可塗覆性(塗層溶液的可施用性)之目的，有可能使用高沸點，弱溶劑(例如萘烯為主的石油石腦油溶劑或鏈烷系溶劑)。用於製備塗層溶液的溶劑可為單一的溶劑或至少二種溶劑之混合物。

經由將本發明的聚合物施用在基材之表面上(例如玻璃、塑膠、液晶板、電漿顯示板、及電致發光板)，有可能形成具有超薄的厚度的防反射膜。該防反射膜可為單層的此聚合物，或至少在一層此聚合物與至少一層另一折射率不同於此聚合物的材料之層壓物。為了增進其防反射能力，宜調整聚合物在可見光區域之中的折射率為 1.42 或更低，更佳者在 1.4 或更低。當聚合物中的氟含量增加，折射率將變得較低。當帶有較高的氟含量，其將傾向於對基材有較低的黏著。在此案例中，有可能經由使用防反射膜而提高黏著，該防反射膜可經由聚合通式(1)或(2)代表的單體而製備，且該單體具有醇側鏈，其中 R_3 為氫。取決於基材的折射率，可變化防反射膜之厚度。其範圍可在 50-200 nm。

經由使用依據本發明的聚合物，有可能製作新穎的光阻組成物。最佳者使用此聚合物以製作正型光阻組成物。事實上，此光阻組成物，其中含有(a)依據本發明的聚合物，其將經由酸之作用而改變在鹼性水溶液中的溶解度，及(b)酸產生劑。此光阻組成物例如宜使用於製備採用 248nm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

KrF 或 193nm ArF 準分子雷射或真空紫外線(典型地 157nm)F₂雷射的半導體。事實上，該聚合物，可經由酸之作用而改變在鹼性水溶液中的溶解度，其特色在於在通式(1)-(2)中的 R₃ 與 R₄ 的至少一項為對酸不穩定之保護基團。此聚合物不是進一步的特別地限制其結構。此聚合物可經使用單體(由通式(1)-(2)之一所代表)所製備，該單體中 R₃ 與 R₄ 中至少一者作為對酸不穩定之保護基團而定義為具有線性的醚基團(如第三丁基、第三丁氧基羰基基團、甲氧基甲基醚或乙氧基甲基醚)，或作為內含環結構的內酯基團且定義為內含由酸提供酯部分的官能基團。上述聚合物在以活化能量射線照射之前不溶或非常微小地可溶於鹼性水溶液中。然而，活化能量射線照射，將由酸產生劑產生酸。然後，聚合物由此酸水解且從而變得可溶於鹼性水溶液中。

上述針對光阻組成物的酸產生劑未特別地限制。其可適當地選自用於化學放大光阻的酸產生劑。該酸產生劑之實施例有雙磺醯基重氮基甲烷、硝基苄基衍生物、鎘鹽，內含鹵素的三吡嗪化合物、內含氰基基團的形磺酸鹽化合物、及其它形磺酸鹽化合物。此酸產生劑、可使用呈單化合物或至少二種化合物之混合物的形式。在光阻組成物中酸產生劑之含量可為 0.5-20 重量份，相對於 100 重量份的聚合物。若彼少於 0.5 重量份，光阻組成物可能變得有不充分的影像形成能力。若彼大於 20 重量份，可能變得難以製備光阻組成物之均勻溶液。如此，所生成的溶液的貯存穩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

定性可能變得較差。

上述的本發明光阻組成物可使用於慣常的光阻圖案化方法中，舉例如下。首先，由旋轉塗覆或其類似者將光阻組成物之溶液施用於支撐成員(例如矽晶圓)上，接著乾燥以形成光敏層。然後，經由所欲求之光罩圖案將光敏層曝光至準分子雷射光曝光裝置，接著加熱。然後，經使用例如鹼水溶液如 0.1-10 wt% 四甲基氫氧化銨水溶液執行顯影處理，從而得到符合光罩圖案的光阻圖案。

依據須要，可任意的加入可與聚合物相混合的添加劑。該添加劑之實施例有額外的樹脂、抑制劑、塑化劑、安定劑、著色劑、界面活性劑，增黏劑、勻染劑、消泡劑、相容性促進劑，黏著促進劑、及抗氧化劑。

以下非限制實施例係用以說明本發明。

實施例 1

(製作由式(3)代表的苯乙烯衍生物(3,5-D-HFA-ST))

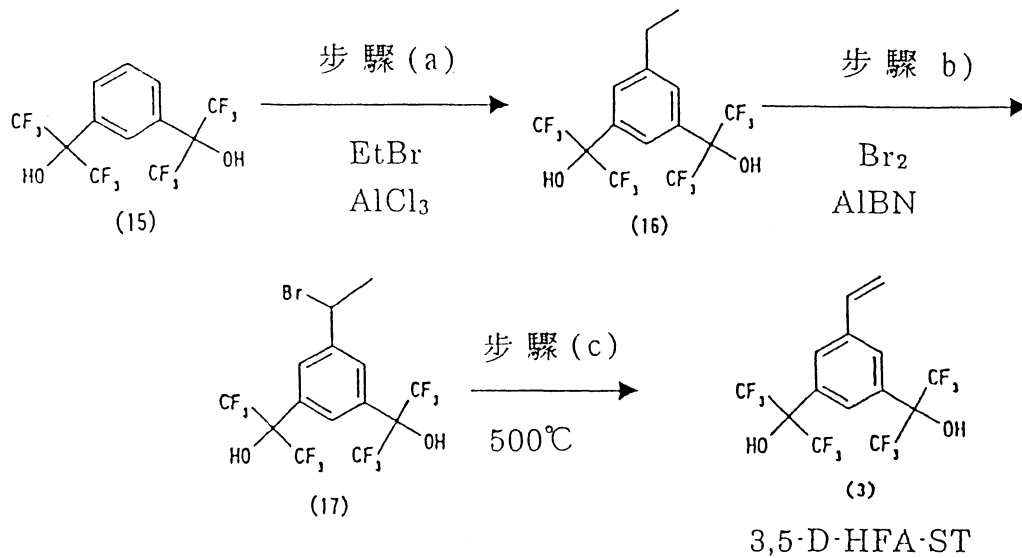
由以下步驟(a)、(b)及(c)合成由式(3)代表的苯乙烯衍生物(以下稱 3,5-D-HFA-ST)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)



步驟(a)：苯衍生物的乙基化

在裝有回流冷凝管、滴液漏斗及攪拌器的三頸燒瓶中注入 100g 的由式(15)代表的苯衍生物(以下稱 1,3-雙-HFAB)及 83g 的無水氯化鋁，接著在油浴中加熱到 50°C。在 5hr 內以逐滴方式自滴液漏斗中將 133g 的乙基溴加入。於反應之後，將反應溶液加入 500ml 的冰水中。在低層沈澱出黑色油狀物質，將其取出且然後用水清洗。在真空下蒸餾此產物，從而得到 30g 的由式(16)代表的乙基苯衍生物。經發現此苯衍生物具有以下性質。沸點：80-84°C / 2mmHg

NMR：¹H-NMR(TMS, CDCl₃)：1.28(t, 7.2Hz, 3H)、2.75(q, 7.2Hz, 2H), 7.66(s, 2H), 7.92(s, 1H)

步驟(b)乙基苯衍生物的溴化

在裝有回流冷凝管、滴液漏斗及攪拌器的三頸燒瓶中注入 25g 的得自步驟(a)的乙基苯衍生物(式(16))，10g 的溴，及 0.1g 的 AIBN，接著在油浴中於 60°C 加熱 7hr。於反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

之後，將反應溶液置入分離漏斗，接著用 5% 硫代硫酸鈉水溶液作清洗。在真空下蒸餾所生成的產物，從而得到 22g 的由式(17)代表的溴化化合物。此溴化化合物經發現具有以下性質。沸點：110-115°C / 2mmHg

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3): 2.07(d, 6.8Hz, 3H), 5.23(q, 6.8Hz, 1H), 7.92(s, 2H), 8.00(s, 1H)

步驟(c): 溴化化合物的熱分解

在一裝有陶瓷填充圈的石英管(內徑: 20mm)裝設在垂直管狀的電氣爐之中。將石英管頂端連接滴液漏斗且將底部連接到用冷凍劑(乾冰與甲醇之混合物)冷卻的阱。此外，將真空泵連接至此阱出口。然後，將 10g 的得自步驟(b)溴化化合物(式(17))置入此滴液漏斗中。將裝置中氣體壓力降至約 5mmHg，且將石英管加熱至約 500°C。然後，採用約 0.5g/min 之速率以逐滴方式將溴化化合物(式(17))加入石英管而使其熱分解。在阱中收集到 7g 的目標苯乙烯之衍生物式(3)。此苯乙烯衍生物經發現具有以下性質。

$^1\text{H-NMR}$ (TMS, CDCl_3): 3.56(s, 2H), 5.40(d, 11.2Hz, 1H), 5.85(d, 17.6Hz, 1H), 6.76Hz(dd, 17.6Hz, 11.2Hz, 1H), 7.84(s, 2H), 7.96(s, 1H)

GC-MS(EI 方法): m/e 436(M^+), 367($\text{M}^+ - \text{CF}_3$)

實施例 2

(3,5-D-HFA-ST 的共聚合)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

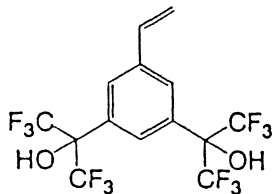
裝

訂

號

五、發明說明 (32)

在裝有回流冷凝管與攪拌器的三頸燒瓶中注入 10g 的 3,5-D-HFA-ST(參見下式)，0.2g 的 AIBN(聚合起始劑)，及 40g 的乙酸正丁酯(聚合溶劑)，接著在油浴中加熱到 60°C。



3,5-D-HFA-ST 的共聚合

於之下此條件，執行反應 20hr。在此之後，將 1 公升的正己烷加入反應溶液中，接著攪拌。經由過濾將所生成的沈澱物分離且然後在真空下於 50°C 乾燥 18hr。所得到聚合物組成物係經由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{19}\text{F-NMR}$ 測定。經由凝膠滲透層析法(GPC)，使用聚苯乙烯作為標準而測定其重量平均分子量(Mw)及數目平均分子量(Mn)。其結果展示於表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

表

實施例	注入的單體(g)	產率(g)	聚合物組成物(3,5-D-HFA-ST/共單體)	Mn	Mw	Mw/Mn
2	3,5-D-HFA-ST(10g)/-	4.8	100/0	8,000	13,600	1.7
3	3,5-D-HFA-ST(10g)/3,5-D-I-IFA-ST-BOC(8g)	13.6	42/58	9,000	17,100	1.9
4	3,5-D-HFA-ST(10g)/3,5-D-HFA-ST-TFIJT(7g)/MA-MAD(6.5g)	14.5	31/29/40	9,600	17,300	1.8
5	3,5-D-HFA-ST(10g)/4-HFA-ST(6.2g)	10.9	48/52	9,200	14,700	1.6
6	3,5-D-HFA-ST(10g)/MA-HFIP(5.4g)	10.0	59/41	9,500	16,100	1.7
7	3,5-D-HFA-ST(10g)/TFMA-B(5.0g)	8.3	54/46	8,800	15,800	1.8
8	3,5-D-HFA-ST(10g)/TFMA-MAD(6.6g)	5.8	65/35	6,200	10,500	1.7
9	3,5-D-HFA-ST-TFI ; T(10g)/TFMA-B(5.0g)	9.1	52/48	9,200	16,000	1.7
10	3,5-D-HFA-ST(10g)/TFMA-BTHB-NB-BOC(5.0g)	6.4	58/42	8,900	14,200	1.6
11	3,5-D-HFA-ST-BOC(10g)/TFMA-BTHB-NB(5.0g)	6.1	60/40	7,000	11,200	1.6
12	3,5-D-HFA-ST-BOC(10g)/TFMA-H-3,5-D-HFA-PH(8.5g)/H-HQ-VE(3.0g)	10.3	30/45/25	7,000	11,200	1.6
13	3,5-D-HFA-ST-BOC(10g)/TFMA-B(9.0g)/TFE-VE(2.9g)	15.0	33/47/20	14,000	27,800	2.0
14	3,5-D-HFA-ST(10g)/A-B(6.0g)/HFIB(5.0g)	17.4	32/47/21	13,100	19,500	1.5
15	3,5-D-HFA-ST-BOC(10g)/A-TFE(9.0g)/HFIB(5.0g)	13.2	37/44/19	11,700	21,000	1.8
16	3,5-D-HFA-ST(10g)/A-CN(7.2g)/HFIB(4.8g)	16.3	35/43/22	9,600	173,000	1.8
17	3,5-D-HFA-ST-MOM(10g)/A-OFCPI ; (10g)	5.2	48/52	9,800	186,000	1.9
18	3,5-D-HFA-ST-MOM(10g)/HBAE(5.0g)/A-OFCPIE(10.0g)	17.8	37/12/51	8,500	13,600	1.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

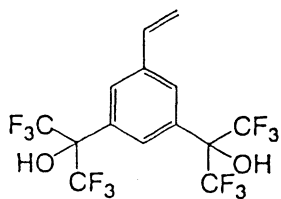
訂

五、發明說明 (34

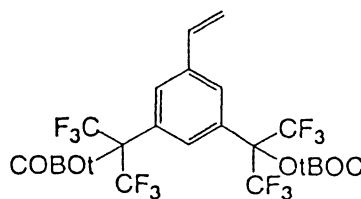
實施例 3

(3,5-D-HFA-ST 與 3,5-D-HFA-ST-BOC 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST 及 8.0g 的 3,5-D-HFA-ST-BOC(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST

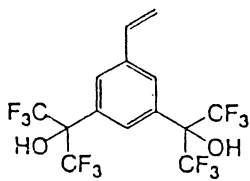


3,5-D-HFA-ST-BOC

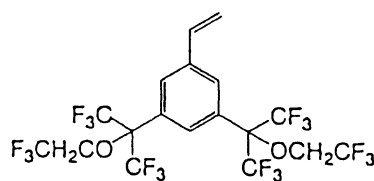
實施例 4

(3,5-D-HFA-ST 與 3,5-D-HFA-ST-TFET 與 MA-MAD 的共聚合)

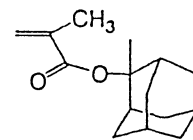
重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST 及 7g 的 3,5-D-HFA-ST-TFET 及 6.5g 的 MA-MAD(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST



3,5-D-HFA-ST-TFET



MA-MAD

實施例 5

(3,5-D-HFA-ST 與 4-HFA-ST 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST 及 6.2g

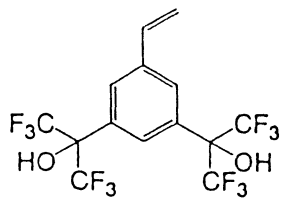
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

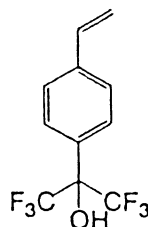
訂

五、發明說明 (35

的 4-HFA-ST(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST

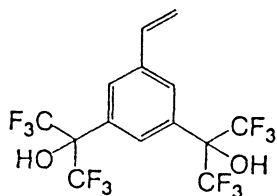


4-HFA-ST

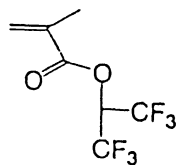
實施例 6

(3,5-D-HFA-ST 與 MA-HFIP 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST 及 5.4g 的 MA-HFIP(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST



MA-HFIP

實施例 7

(3,5-D-HFA-ST 與 TFMA-B 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST 及 5.0g 的 TFMA-B(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。

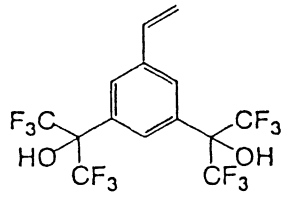
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

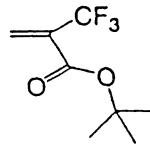
訂

錄

五、發明說明 (36)



3,5-D-HFA-ST

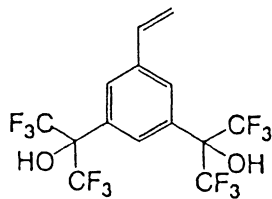


TFMA-B

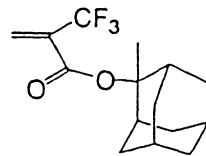
實施例 8

(3,5-D-HFA-ST 與 TFMA-MAD 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST 及 6.6g 的 TFMA-MAD(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST



TFMA-MAD

實施例 9

(3,5-D-HFA-TFET 與 TFMA-B 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST-TFET 及 5.0g 的 TFMA-B(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。

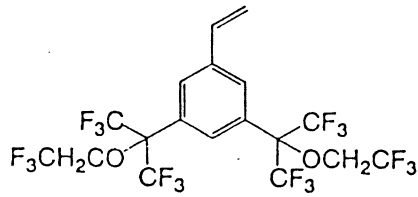
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

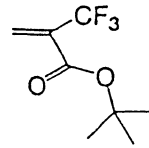
訂

線

五、發明說明 (37)



3,5-D-HFA-ST-TFET

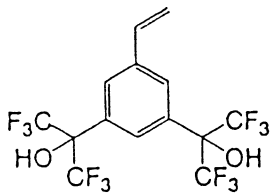


TFMA-B

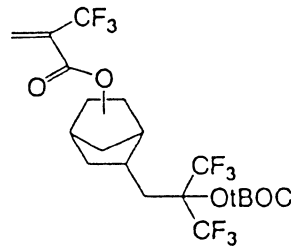
實施例 10

(3,5-D-HFA-ST 與 TFMA-BTHB-NB-BOC 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST 及 5.0g 的 TFMA-BTHB-NB-BOC(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST



TFMA-BTHB-NB-BOC

實施例 11

(3,5-D-HFA-ST-BOC 與 TFMA-BTHB-NB 的共聚合)

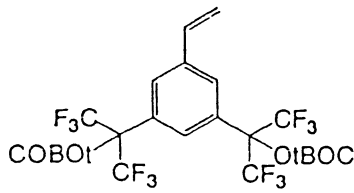
重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST-BOC 及 5.0g 的 TFMA-BTHB-NB(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

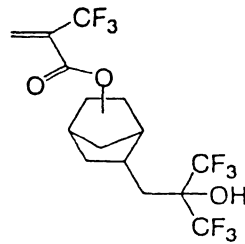
裝

訂

五、發明說明 (38)



3,5-D-HFA-ST

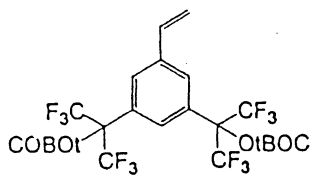


TFMA-BTHB-NB

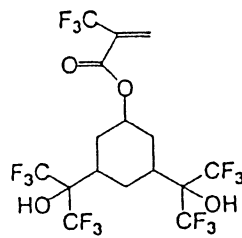
實施例 12

(3,5-D-HFA-ST-BOC 與 TFMA-H-3,5-D-HFA-PH 與 H-HQ-VE 的共聚合)

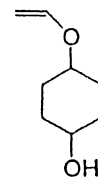
重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST-BOC，8.5g 的 TFMA-H-3,5-D-HFA-PH 與 3.0g 的 H-HQ-VE(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-HFA-ST-BOC



TFMA-H-3,5-D-HFA-PH



H-HQ-VE

實施例 13

(3,5-D-HFA-ST-BOC 與 TFMA-B 與 TFE-VE 的共聚合)

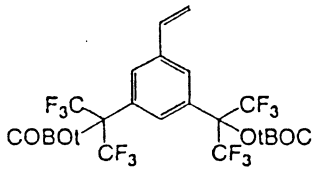
重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST-BOC，9.0g 的 TFMA-B 及 2.9g 的 TFE-VE(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

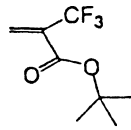
裝

訂

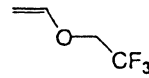
五、發明說明 (39)



3,5-D-HFA-ST-BOC



TFMA-B

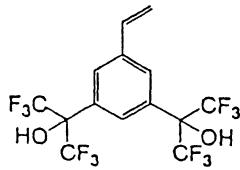


TFE-VE

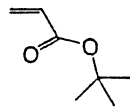
實施例 14

(3,5-D-HFA-ST 與 A-B 與 HFIB 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST，6.0g 的 A-B 及 5.0g 的 HFIB(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST



A-B



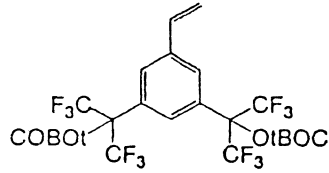
HFIB

實施例 15

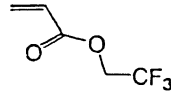
(3,5-D-HFA-ST-BOC 與 A-TFE 與 HFIB 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST-BOC，9.0g 的 A-TFE 及 5.0g 的 HFIB(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。

五、發明說明 (40)



3,5-D-HFA-BOC-ST



A-TFE

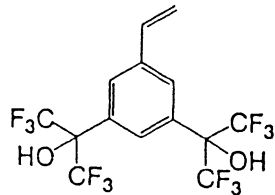


HFIB

實施例 16

(合 3,5-D-HFA-ST 與 A-CN 與 HFIB 的共聚合)

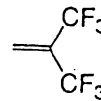
重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST，7.2g 的 A-CN 及 4.8g 的 HFIB(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST



A-CN



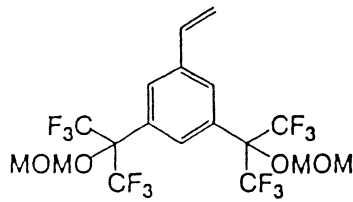
HFIB

實施例 17

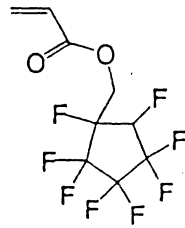
(3,5-D-HFA-ST-MOM 與 A-OFCPE 的共聚合)

重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-D-HFA-ST-MOM 及 10g 的 A-OFCPE(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。

五、發明說明 (4)



3,5-D-HFA-ST-MOM

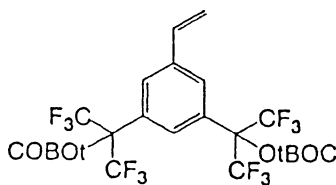


A-OFCPE

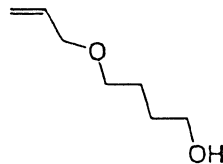
實施例 18

(3,5-HFA-ST-MOM 與 HB-AE 與 A-OFCPE 的共聚合)

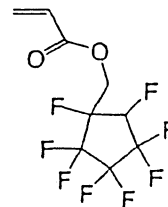
重覆實施例 2，除了使用 10g 的 3,5-HFA-ST-MOM，5.0g 的 HB-AE 及 10g 的 A-OFCPE(由下式代表)用作為單體而代替 10g 的 3,5-D-HFA-ST。其結果展示於表中。



3,5-D-HFA-ST-MOM



HB-AE



A-OFCPE

實施例 19

將 100 重量份的得自實施例 4 的共聚物溶於甲基異丁基酮中，而生成固體物質濃度約 30% 的溶液。將所生成的塗層液體施用於玻璃板上，以形成厚 50 μm 的薄膜。將此膜作自然乾燥 1hr 且然後使用熱空氣乾燥器於 100°C 作強制性乾燥 30 分鐘以加快交聯反應。使用 Abbe's 折射計測量所生成的乾燥膜折射率。其結果為 1.376。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (42)

分別地，將上述溶液(其固體物質之濃度約 30%)稀釋為固體物質濃度約 2%。由旋轉塗覆將生成的溶液施用於玻璃基材。於 100°C 將所生成的膜作熱處理 3 分鐘且然後發現厚度為 103nm。在 650nm 之波長測量所生成的經塗覆玻璃之反射。據此，其結果 0.9%，顯示有充分的防反射性質。

實施例 20

將得自實施例 5 及 6 的共聚物溶於丙二醇單乙酸甲酯中，使固體物質之濃度為 14%。然後，將酸產生劑、苯基硫三氟甲磺酸鹽(TPS105)由 Midori Kagaku 公司製作，溶於各共聚物中使其含用量為 2 重量份，以每 100 重量份的共聚物計，從而製備實施例 5-6 光阻之溶液。由旋轉塗覆將此類光阻溶液施用於基材上。在 157nm 之波長且膜厚 100nm 的條件之下，發現在實施例 5-6 中所生成的光阻膜分別具有透光度為 71%及 69%，顯示在真空紫外線波長區域的高透明度。

然後，使用薄膜濾膜(孔徑：0.2 微米)將上述光阻溶液過濾。由旋轉塗覆將所生成的光阻溶液施用於矽晶圓上，以各自形成厚度在 250nm 的光阻膜。然後，於 110°C 將光阻膜作初步的烘烤，接著使用 KrF 準分子雷射微掃描裝置在 248nm 曝光，且然後於 120°C 作曝光後烘烤。然後，使用 2.38 wt% 四甲基氫氧化銨水溶液於 23°C 將光阻膜顯影 1 分鐘，以形成光阻圖案。各光阻圖案具有高解析度且幾乎未發生缺陷。

五、發明說明(4B)

日本專利申請案 Nos. 2001-380776(申請日期為十二月 13 日, 2001 年)及 2002-125505(申請日期為四月 26 日, 2002 年)之全部揭示, 包含說明、圖示、申請專利範圍及概要, 全體在此加入作為參考文獻。

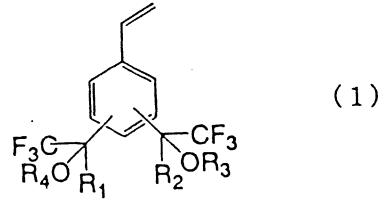
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：含氟之可聚合單體和聚合物及使用彼
之防反射膜材料和光阻組成物)

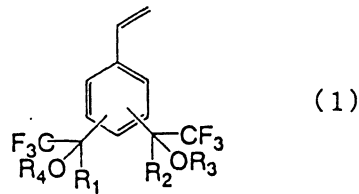
本發明係關於一種具有通式(1)結構的含氟之可聚合單體，



其中各個 R_1 與 R_2 獨立為甲基基團或三氟甲基基團，且各個 R_3 與 R_4 獨立為氫原子、烷基基團、氟化的烷基基團、帶有芳香環的環結構、或對酸不穩定之保護基團，各個烷基基團與氟化的烷基基團獨立具有直鏈、支鏈或環狀的形式且帶有碳原子數 1-25，各個 R_3 與 R_4 視需要且獨立含有氧原子與羰基鍵結中至少一者。

英文發明摘要(發明之名稱：FLUORINE-CONTAINING POLYMERIZABLE
MONOMERS AND POLYMERS,
ANTI-REFLECTION FILM MATERIALS AND
RESIST COMPOSITIONS USING SAME)

The present invention relates to a fluorine-containing polymerizable monomer having a structure of the general formula (1),

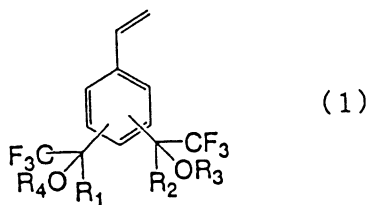


where each of R_1 and R_2 is independently a methyl group or trifluoromethyl group, and

each of R_3 and R_4 is independently a hydrogen atom, an alkyl group, a fluorinated alkyl group, a ring structure having an aromatic ring, or an acid-labile protecting group, each of the alkyl group and the fluorinated alkyl group independently having a straight-chain, branched or ring form and having a carbon atom number of 1-25, each of R_3 and R_4 optionally and independently containing at least one of an oxygen atom and a carbonyl bond.

- (一)、本案指定代表圖為：無
- (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、申請專利範圍 1

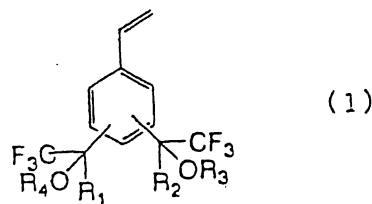
附件：

第 91135734 號 專利申請案

中文申請專利範圍修正本

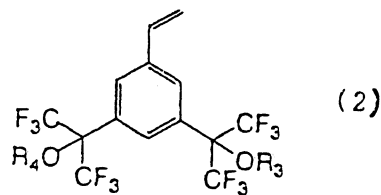
民國 93 年 8 月 26 日修正

1. 一種具有通式(1)結構的含氟之可聚合單體，



其中各個 R_1 與 R_2 獨立為甲基基團或三氟甲基基團，且各個 R_3 與 R_4 獨立為氫原子、可部份或完全經氟原子取代的 C_{1-6} 烷基、 C_{1-4} 烷氧羰基、和 C_{1-4} 烷氧基- C_{1-4} 烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之單體，其帶有通式(2)的結構，



其中 R_3 與 R_4 如同在通式(1)中之定義。

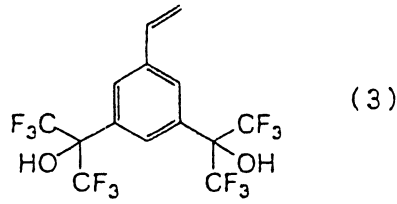
3. 如申請專利範圍第 1 項之單體，其帶有以下通式(3)之結構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

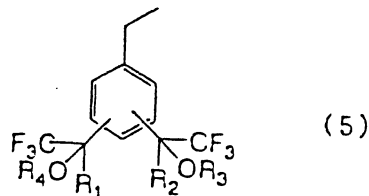
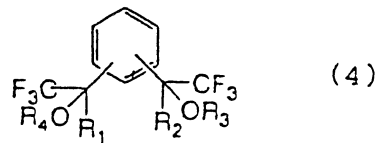
六、申請專利範圍 ²

4. 一種製作如申請專利範圍第 1 項之單體的方法，其包含下列各步驟：

(a) 在路易士酸催化劑或質子酸催化劑的存在下，令通式(4)代表的苯衍生物與乙基化劑（選自乙基溴、乙基氯、乙基碘和乙基氟）反應，從而製作由通式(5)代表的乙基苯衍生物；

(b) 令該乙基苯衍生物與溴在自由基引發劑或光的存在下在 0 至 50°C 的溫度下反應，從而製作由通式(6)代表的化合物；及

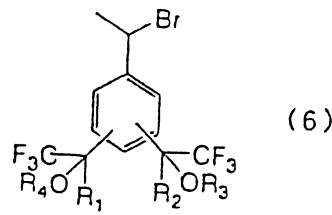
(c) 令通式(6)之化合物在 100mmHg 或更低的壓力下，於批次操作的情況在 100°C 或更高的溫度下，及於連續操作的情況在 300 至 800°C 的溫度下，熱分解為通式(1)的單體，



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 ³

其中通式(4)-(6)中的 R_1 至 R_4 如同在通式(1)中之定義。

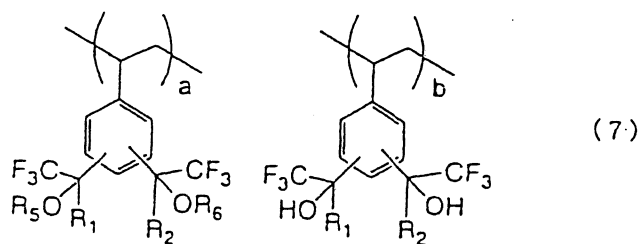
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中通式(4)的苯衍生物為 1,3-雙(六氟-2-羥基-2-丙基)苯。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中步驟(a)的乙基化劑為乙基溴。

7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中步驟(b)是在自由基起始劑的存在下執行。

8. 一種經由聚合或共聚合如申請專利範圍第 1 項之單體所製備的聚合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其包含由通式(7)代表的重覆單位，



其中 R_1 與 R_2 如同在通式(1)中之定義，

R_5 及 R_6 與通式(1)中的 R_3 及 R_4 相同且視需要含有氧原子與羰基鍵結中至少一者， R_5 及 R_6 中至少一者為對酸不穩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

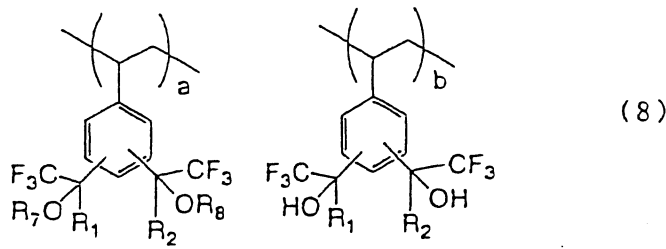
編

六、申請專利範圍 4

定之保護基團，

"a"及"b"為任意的整數，且"a : b"代表共聚合比例。

10. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其包含由通式 (8) 代表的重覆單位，



其中 R_1 與 R_2 如同在通式 (1) 中之定義，

R_7 及 R_8 與通式 (1) 中的 R_3 及 R_4 相同且視需要而含有芳香環、氧原子及羰基鍵結中至少一者，各個 R_7 及 R_8 為對酸不穩定之保護基團、烷基基團或氟化的烷基基團， R_7 及 R_8 中至少一者為烷基基團或氟化的烷基基團，且

"a"及"b"為任意的整數，且"a : b"代表共聚合比例。

11. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其中該聚合物可經由將如申請專利範圍第 1 項之單體與另一單體共聚合而製備，該另一單體為至少一項選自下列類群者：丙烯酸酯類、丙烯酸甲酯類、內含氟的丙烯酸酯類、含氟之甲基丙烯酸類、苯乙烯、苯乙烯衍生物、內含氟的苯乙烯衍生物、乙烯基醚類、內含氟的乙烯基醚類、烯烴、含氟之烯烴、原冰片烯、原冰片烯衍生物、及內含氟的原冰片烯衍生物。

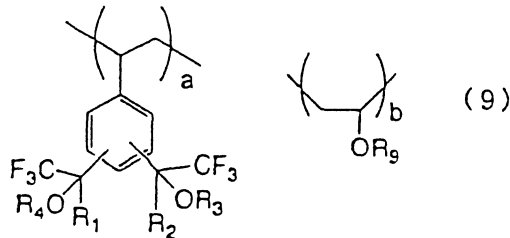
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍 ⁵

12. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其包含由通式 (9) 代表的重覆單位，

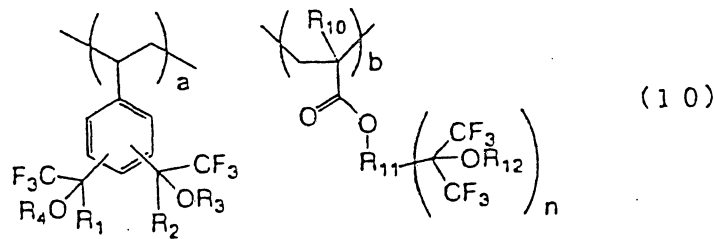


其中 R_1 至 R_4 如同在通式 (1) 中之定義，

R_9 為帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀形式的烷基或氟化的烷基基團，且視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中至少一者，且

"a" 及 "b" 為任意的整數，且 "a : b" 代表共聚合比例。

13. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其包含由通式 (10) 代表的重覆單位，



其中 R_1 至 R_4 如同在通式 (1) 中之定義，

R_{10} 為氫原子、甲基基團或三氟甲基基團，

R_{11} 為烷基基團或環結構且視需要含有氟、氧及羰基鍵結中至少一者，該烷基帶基團帶有碳原子數 1-25 且帶有直

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

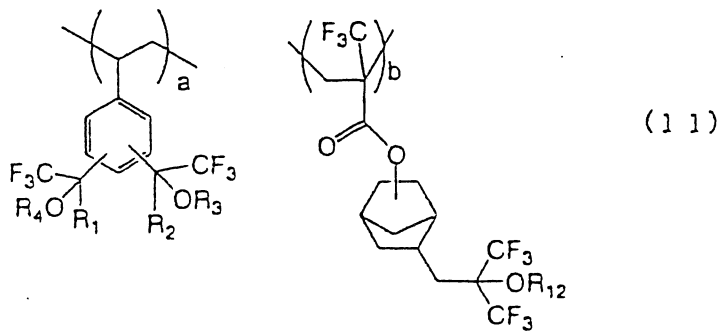
六、申請專利範圍

鏈、支鏈或環狀的形式，該環結構帶有芳香環，

R_{12} 為氫原子、烷基或氟化的烷基基團或對酸不穩定之保護基團，該烷基或氟化的烷基基團帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀的形式， R_{12} 視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中至少一者，

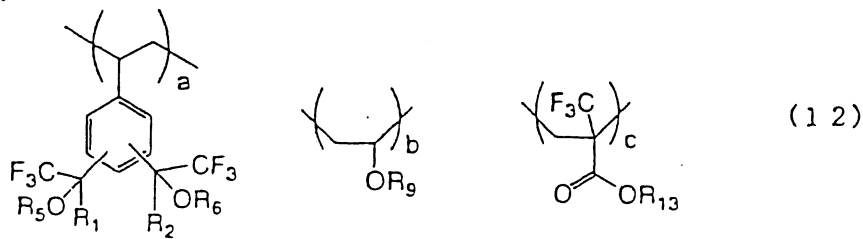
"a"及"b"為任意的整數，且"a:b"代表共聚合比例，且"n"為 1-3 之整數。

14. 如申請專利範圍第 13 項之聚合物，其包含由以下通式(11)所代表的重覆單位，



其中 R_1 至 R_4 如同在通式(1)中之定義， R_{12} 如在通式(10)中相同定義，且"a"及"b"為整數，且"a:b"代表共聚合比例。

15. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其包含由通式(12)代表的重覆單位，

六、申請專利範圍 ⁷

其中 R_1 與 R_2 如在通式中相同定義，

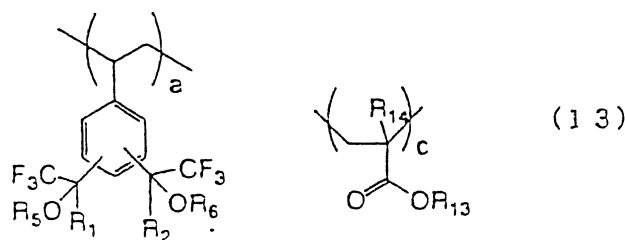
R_5 及 R_6 與通式(1)中的 R_3 及 R_4 相同且視需要含有氧原子與羰基鍵結中至少一者， R_5 及 R_6 至少一者為對酸不穩定之保護基團，

R_9 為帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀形式的烷基或氟化的烷基基團，且視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中的至少一者，

R_{13} 為氫原子或烷基或氟化的烷基基團，該烷基或氟化的烷基基團帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀的形式，且視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中的至少一者，且

"a"、"b"及"c"為任意的整數，且"a : b : c"代表共聚合比例。

16. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其包含由通式(13)代表的重覆單位，



六、申請專利範圍 ⁸

其中 R_1 與 R_2 如在通式中相同定義，

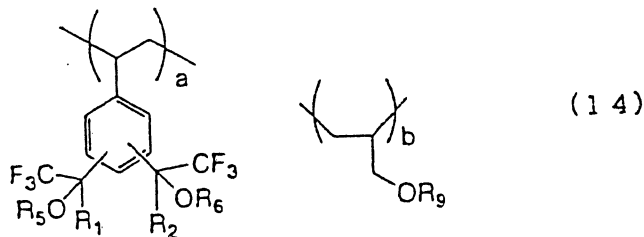
R_5 及 R_6 與通式(1)中的 R_3 及 R_4 相同且視需要至少氧原子與羰基鍵結中至少一者， R_5 及 R_6 中至少一者為對酸不穩定之保護基團，

R_{13} 為氫原子或烷基或氟化的烷基基團，該烷基或氟化的烷基基團帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀的形式，且視需要含有芳香環、氧及羰基鍵結中至少一者，

R_{14} 為氫原子或甲基基團、且

"a"及"c"為任意的整數，且"a:c"代表共聚合比例。

17. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其包含由通式(14)代表的重覆單位，



其中 R_1 與 R_2 如在通式中相同定義，

R_5 及 R_6 與通式(1)中的 R_3 及 R_4 相同且視需要含有氧原子與羰基鍵結中至少一者， R_5 及 R_6 中至少一者為對酸不穩定之保護基團，

R_9 為帶有碳原子數 1-25 且具有直鏈、支鏈或環狀形式的烷基或氟化的烷基基團，且視需要含有芳香環、氧及羰

六、申請專利範圍⁹

基鍵結中至少一者，且

"a"及"b"為整數，且"a:b"代表共聚合比例。

18. 一種防反射膜材料，其包含如申請專利範圍第 8 項之聚合物。

19. 一種光阻組成物，其包含如申請專利範圍第 8 項之聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線