



(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 I471361 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21) 申請案號：098103389

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 03 日

(51) Int. Cl. : C08G73/22 (2006.01)

C08L79/04 (2006.01)

C08K5/17 (2006.01)

C08K5/19 (2006.01)

C08K5/34 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

(30) 優先權：2008/02/04 美國

61/026,075

(71) 申請人：富士軟片電子材料美國股份有限公司 (美國) FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS U.S.A., INC. (US)

美國

(72) 發明人：奈尼 亞瑪 A NAINI, AHMAD A. (US)；魯許金 伊亞 RUSHKIN, ILYA (US)；
威柏 威廉 D WEBER, WILLIAM D. (US)；雷希寇特 唐納德 W RACICOT,
DONALD W. (US)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

EP 1679184A1

US 5485250A

US 2007/0099111A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：48 項 圖式數：0 共 116 頁

(54) 名稱

新穎的正型光敏樹脂組成物

NOVEL POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITIONS

(57) 摘要

本揭露內容係有關於包含至少一聚苯并噁唑先質聚合物、至少一光酸產生劑，及至少一鹼性化合物之組成物。與此等組成物有關之物件、膜，及方法亦被揭露。

The present disclosure relates to compositions that include at least one polybenzoxazole precursor polymer, at least one photoacid generator, and at least one basic compound. Articles, films, and methods related to these compositions are also disclosed.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98103389 68673/2 (2006.01)

※ 申請日： 98.2.3 ※IPC 分類： 68L 79/00 (2006.01)

68K 5/17 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

5/19 (2006.01)

5/24 (2006.01)

新穎的正型光敏樹脂組成物

903F 7/00 (2006.01)

NOVEL POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITIONS

7/039 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本揭露內容係有關於包含至少一聚苯并噁唑先質聚合物、至少一光酸產生劑，及至少一鹼性化合物之組成物。與此等組成物有關之物件、膜，及方法亦被揭露。

三、英文發明摘要：

The present disclosure relates to compositions that include at least one polybenzoxazole precursor polymer, at least one photoacid generator, and at least one basic compound. Articles, films, and methods related to these compositions are also disclosed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

相關申請案之對照參考資料

依據35 U.S.C. § 119(e)，本申請案請求美國臨時申請案
序號第61/026,075號案(2008年2月4日申請，其內容在此被
5 併入以供參考之用)之優先權。

【發明所屬之技術領域】

揭露領域

本揭露內容係有關於適用於微電子應用之正型光敏樹
脂組成物。更特別地，本揭露內容係有關於一種化學放大
10 之正型工作光敏聚苯并噁唑(PBO)先質組成物及一種使用
此苯并噁唑先質光敏組成物製備耐熱性浮凸結構之方法。

【先前技術】

揭露背景

聚苯并噁唑(PBO)聚合物於微電子元件及封裝物之製
15 造係作為應力緩衝塗層及作為層間介電材料。應力緩衝塗
層係作為微電子元件(諸如，記憶體晶片)之上層而塗敷之塗
層，以便減緩封裝元件功能中之與應力有關可靠性問題。
作為層間介電材料時，PBO聚合物層係作為提供位於相同
線路板之金屬導體間、位於PBO層之上或下之線路板間，
20 或通過PBO層而與位於PBO層之上或下之金屬導體連接之
金屬導體間之電隔離之介電塗層。

為了微電子元件製造之加工處理效率及高生產力，微
電子微影術方法需要自光可成像材料之可再生性能。光速
度(藉由用於最佳加工處理所需之能量劑量測量)係需要高

可再生度之重要微影術參數之一。因此，塗覆組成物需具有高度之逐批式光速度可再生性。

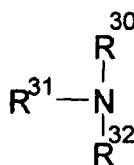
【發明內容】

揭露概要

5 於一方面，本揭露內容係有關於一種正型性質之光敏組成物，包含：

- (a)至少一聚苯并噁唑先質聚合物；
- (b)至少一光酸產生劑(PAG)；及
- (c)至少一選自如下所組成族群之鹼性化合物

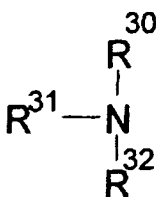
10 (1)結構XIV之三級胺：



結構XIV，

其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_1 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3 - C_{30} 之三級胺基烷基、 C_2 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6 - C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一
15 醚連接之 C_1 - C_{30} 烷基所組成之族群；

(2)結構XIV之二級胺：

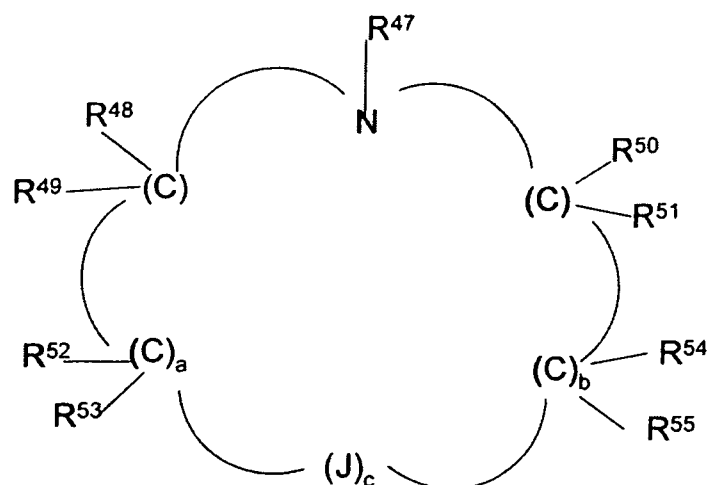


20

結構XIV，

其中， R^{30} 係氫原子；且 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3-C_{30} 之三級胺基烷基、 C_3-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之羥基烷基、 C_6-C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一醚連接之 C_3-C_{30} 烷基所組成之族群，但 R^{31} 及 R^{32} 於與氮直接鍵結之碳上具有至少二取代基；

(3)結構XVI之環狀胺：

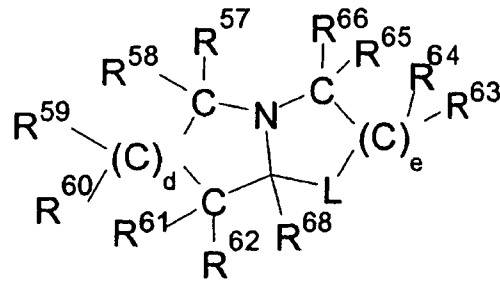


結構XVI，

10 其中， R^{47} 係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基； R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} ，及 R^{55} 獨立地係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；J係氧原子、硫

15 原子，或 NR^{56} 基，其中， R^{56} 係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；a及b獨立地係1、2，或3；且c係0或1；

(4)結構XVII之環狀胺：



結構XVII，

其中，L係氧原子、硫原子、 NR^{67} ，或 $\text{CR}^{69}\text{R}^{70}$ ，其中， R^{67} 係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基，或與 R^{68} 一起形成一於L與和其附接之碳間之第二鍵； R^{69} 及 R^{70} 獨立地係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基； $\text{R}^{57}\text{-R}^{66}$ 獨立地係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基； R^{68} 係氫原子或與 R^{67} 一起形成一L與和 R^{68} 附接之碳間之第二鍵；d係1、2，或3；且e係1、2，或3；

(5)三級脂環狀胺；及

(6)季銨氫氧化物，

其中，此組成物係一化學放大之組成物；但當鹼性化合物係結構XIV之三級胺時，此鹼性化合物中之碳原子數係至少6，且非所有之 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 皆係 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 之經取代或未經取代之芳基。此間提及之"化學放大之組成物"一辭係指當以適合之光化射線照射時產生適合量之酸而催化含於其內之光敏聚合物之去保護反應以使此組成物於水性鹼內之溶解度被改良(例如，增加)之組成物。

於此揭露內容，此間所提及之以特定碳數範圍(例如， C_1-C_{30})定義之基(例如，烷基)包含具有此範圍內之碳數之所有物種。例如， C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基包含所有之具有1、2、3、4、5，或6個碳原子之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基。

於另一方面，本揭露內容係有關於一種包含如上所述組成物或自其衍生之膜。

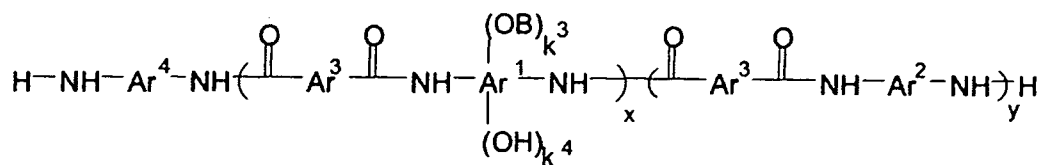
於另一方面，本揭露內容係有關於一種物件，其包含一基材，及一藉由此基材支撐之如上述之膜。

10 於另一方面，本揭露內容係有關於一種方法，其包含處理於一基材上之如上所述之組成物以於此基材上形成一浮凸圖案，及一種藉由此方法製備之物件。

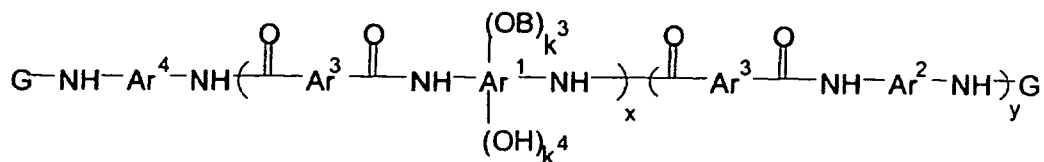
【實施方式】

實施例可包含下列特徵之一或多者。

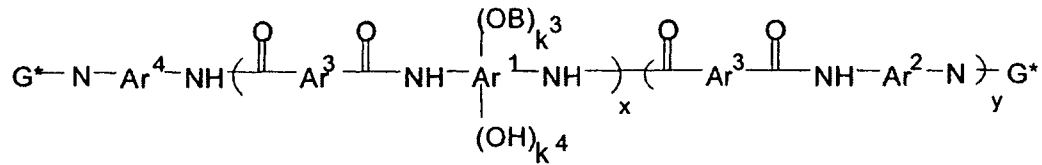
15 於某些實施例，聚苯并噁唑先質聚合物具有結構I、II，或II*：



結構I，



結構II，



結構II*，

其中，Ar¹係四價芳香族基、四價雜環狀基，或其等之混合物；Ar²係可含有矽之二價芳香族、二價雜環狀，二價脂環狀，或二價脂族基；Ar³係二價芳香族基、二價脂族基、二價雜環狀基，或其等之混合物；Ar⁴係Ar¹(OB)_{k³}(OH)_{k⁴}或Ar²；x係約4至約1000之整數，y係0至約500之整數，但(x+y) ≤ 1000；B係酸敏基R¹或含有酸敏基R²之E-O-R²部份；E係不是酸不穩定且使-E-OH部份呈水性鹼助溶基之二價之芳香族、脂族或雜環狀之基，k³係0.1與2間之分數，k⁴係0與1.9間之分數，但(k³+k⁴)=2；G係具有與聚合物之終端NH直接附接之羰基、羰基氧，或磺醯基之經取代或未經取代之單價有機基，且G*係具有至少一與聚合物之終端N直接附接之羰基或磺醯基之經取代或未經取代之二價有機基。

於某些實施例，此組成物進一步包含結構XIV之三級胺，其中，R³⁰、R³¹，及R³²係C₆-C₃₀之經取代或未經取代之芳基(例如，苯基)。

於某些實施例，此組成物進一步包含黏著促進劑。此黏著促進劑可包含選自乙烯基烷氧基矽烷、甲基丙烯基氧烷氧基矽烷、巰基烷氧基矽烷、環氧烷氧基矽烷，及縮水甘油氧基烷氧基矽烷所組成族群之化合物。

於某些實施例，此組成物進一步包含溶劑。

於某些實施例，未經固化之膜具有至少約 $4\ \mu\text{m}$ 之厚度。於一較佳實施例，未經固化膜之厚度係至少約 $6\ \mu\text{m}$ 。於一更佳之實施例，未經固化膜之厚度係至少約 $8\ \mu\text{m}$ 。

於某些實施例，基材包含一晶元，諸如，矽晶元、陶瓷晶元、砷化鎵晶元、磷化銻晶元、玻璃晶元、金屬晶元，
5 或塑料晶元。於某些實施例，此晶元係以金屬塗覆之晶元。

於某些實施例，此方法進一步包含於處理此組成物前使此組成物塗敷至此基材。

於某些實施例，處理此組成物包含烘烤此組成物而形成一經烘烤之組成物。於此等實施例，處理此組成物可進一步包含使此經烘烤之組成物曝至一光化輻射而形成一經
10 曝光之組成物，使此經曝光之組成物以一水性顯影劑顯影，藉此於此基材上形成一未經固化之浮凸圖像，及使此浮凸圖像固化。

15 選擇性地，此光敏組成物可含有其它添加劑，其可不受限地包含光敏劑、表面活性劑、染料、黏著促進劑，及勻化劑。

本揭露內容亦係有關於自前述正型工作光敏組成物製備耐熱性浮凸結構之方法，及藉由結合依據此揭露內容之
20 組成物及使用方法而獲得之製造物件。

耐熱性正型工作光敏組成物可被塗覆於一基材上而產生一膜，其於後可經由光微影方法形成圖案。於光微影加工處理，具圖案之膜可藉由施加另外之熱轉化成耐熱性之聚苯并噁唑浮凸圖像。光敏樹脂組成物可於微電子元件之

製造作為應力緩衝塗層、 α 顆粒障壁膜、層間介電物，及具圖案之工程塑料層。

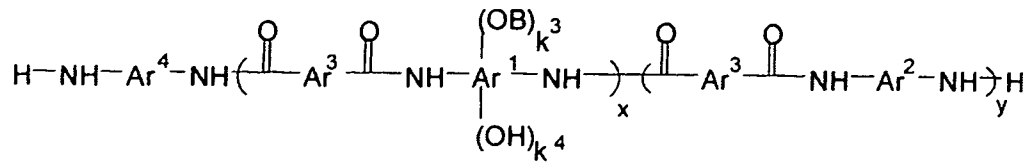
一或多數實施例之細節係如下之說明中所示。此等實施例之其它特徵、目的，及優點將自此說明及申請專利範圍而為顯知。

揭露內容之詳細說明

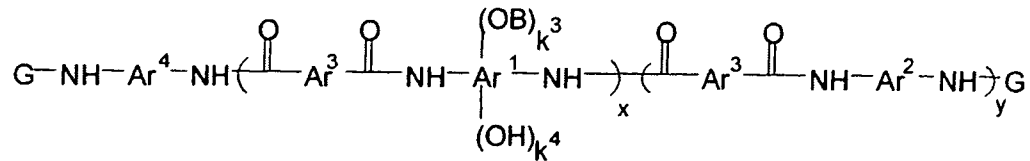
發明人發現使用光化學產生之酸而產生圖像化學操作之可以光形成圖像之塗覆組成物，由於少量鹼性雜質存在而於酸能起始此圖像化學方法前中和一部份之光化學產生之酸，而於逐批之光速度易遭受不可接受之變化。此揭露內容描述藉由以於組成物內達成固定量之全部鹼之方式配製塗覆組成物而移除此變化之策略。特別地，此揭露內容描述一種正型工作之光敏組成物(例如，一種化學放大正型工作之光敏組成物)，其含有少量之某些鹼性化合物及以不同部份封閉之PBO先質。鹼性化合物之存在驚人地減緩此等組成物之光速度，藉此，形成具高的逐批式光速度再生性之組成物。發明人亦驚人地發現正型工作之光敏PBO組成物中之少量鹼之存在可重大地改良此等組成物之有效期限及移除藉由此等組成物製成之膜之化學咬邊(例如，於諸如環氧黏著促進劑之特定黏著促進劑存在)。此間提及之"化學咬邊"一辭一般係指微影方法期間之膜之一部份底部之損失(例如，沿著此膜及一基材間之界面之一部份)。

於某些實施例，本揭露內容係有關於一種正型性質光敏組成物，其含有：

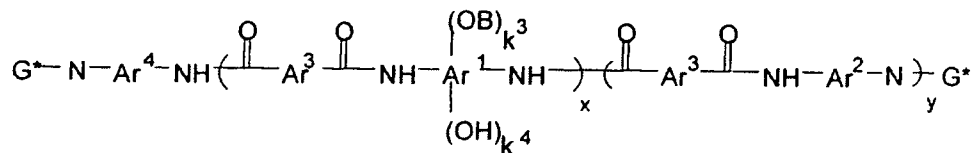
(a) 至少一具有結構I或II或II*之聚苯并噁唑先質聚合物



I



II



II*

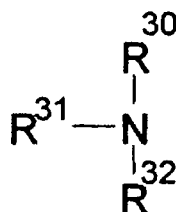
- 其中， Ar^1 係四價芳香族基、四價雜環基，或其等之混合物； Ar^2 係可含有矽之二價芳香族、二價雜環狀、二價脂環狀，或二價脂族基，或其等之混合物； Ar^3 係二價芳香族基、二價脂族基、二價雜環基，或其等之混合物； Ar^4 係
- 5 $\text{Ar}^1(\text{OB})_{k^3}(\text{OH})_{k^4}$ 或 Ar^2 ； x 係約4至約1000之整數， y 係0至約500之整數，但 $(x+y) \leq 1000$ ； B 係酸敏基 R^1 或含有酸敏基 R^2 之 $\text{E}-\text{O}-\text{R}^2$ 部份； E 係不是酸不穩定且使 $-\text{E}-\text{OH}$ 部份呈水性鹼
- 10 助溶基之任何適合之二價之芳香族、脂族或雜環狀之基， k^3 係0.1與2間之分數， k^4 係0與1.9間之分數，但 $(k^3+k^4)=2$ ； G 係具有與聚合物之終端 NH 直接附接之羰基、羰基氧，或磺醯基之經取代或未經取代之單價有機基，且 G^* 係具有至少一與聚合物之終端 N 直接附接之羰基或磺醯基之經取代

或未經取代之二價有機基；

(b)至少一於照射時釋放酸之光酸產生劑(PAG)；及

(c)至少一選自如下所組成族群之鹼性化合物

(1)結構XIV之三級胺：

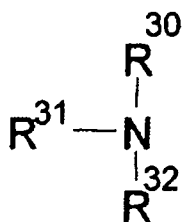


5

結構XIV，

其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_1 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3 - C_{30} 之三級胺基烷基、 C_2 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6 - C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一
10 醚連接之 C_1 - C_{30} 烷基所組成之族群；

(2)結構XIV之二級胺：

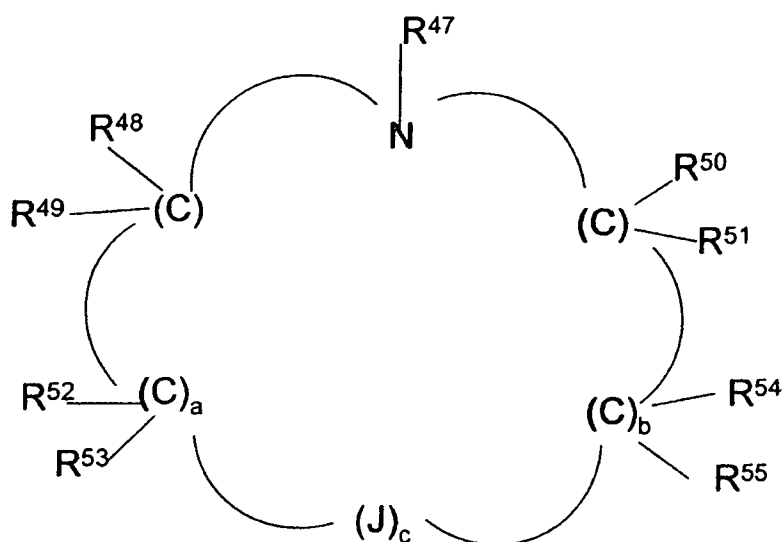


結構XIV，

15 其中， R^{30} 係氫原子；且 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3 - C_{30} 之三級胺基烷基、 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6 - C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含

有至少一醚連接之 C_3-C_{30} 烷基，但 R^{31} 及 R^{32} 於與氮直接鍵結之碳上具有至少二取代基；

(3)結構XVI之環狀胺：



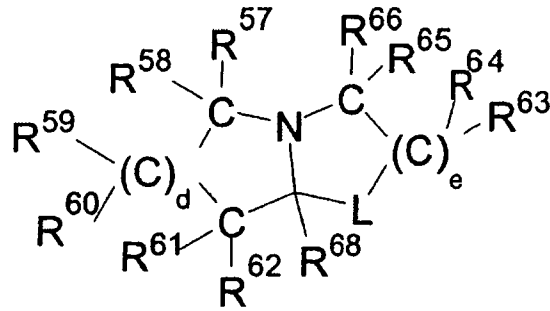
5

結構XVI，

其中， R^{47} 係氮原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基； R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} ，及 R^{55} 獨立地係氮原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；J係氧原子、硫原子，或 NR^{56} 基，其中， R^{56} 係氮原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；a及b獨立地係1、2，或3；且c係0或1；

10

(4)結構XVII之環狀胺：



結構XVII，

其中，L係氧原子、硫原子、 NR^{67} ，或 $\text{CR}^{69}\text{R}^{70}$ ，其中， R^{67} 係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基，或與 R^{68} 一起形成一於L與和其附接之碳間之第二鍵； R^{69} 及 R^{70} 獨立地係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基； $\text{R}^{57}\text{-R}^{66}$ 獨立地係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基； R^{68} 係氫原子或與 R^{67} 一起形成一L與和 R^{68} 附接之碳間之第二鍵；d係1、2，或3；且e係1、2，或3；

(5)三級脂環狀胺；及

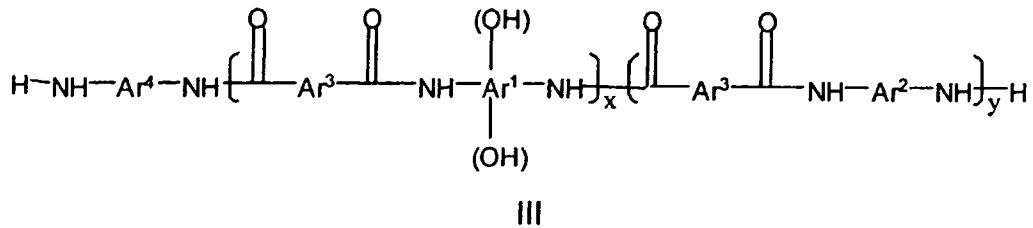
(6)季銨氫氧化物，

15 但當鹼性化合物係結構XIV之三級胺時，此鹼性化合物中之碳原子數係至少6，且非所有之 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 皆係 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 之未經取代之芳基。

選擇性地，光敏組成物亦可含有其它添加劑，其不受限地

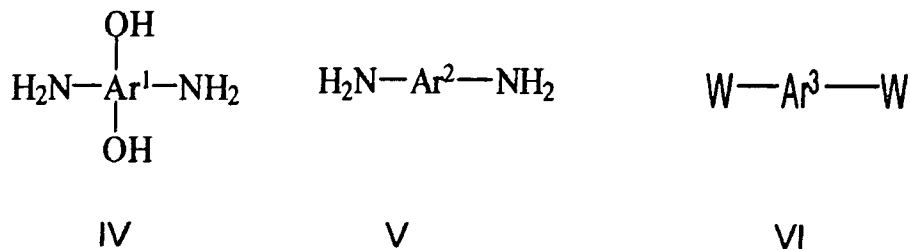
20 包含光敏劑、表面活性劑、染料、黏著促進劑，及勻化劑與溶劑。

PBO先質聚合物係使用一種多步驟合成方法合成。製備載負酸不穩定官能基之結構I、II或II*之PBO先質聚合物之第一步驟係生產結構III之PBO先質鹼聚合物：



- 5 其中，Ar¹、Ar²，及Ar³係如前所定義，且Ar⁴係Ar¹(OH)₂或Ar²。

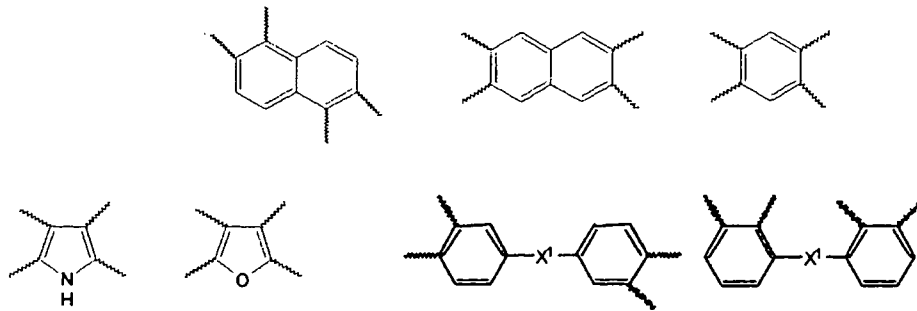
結構III之聚合物可自具有結構VI之單體與一或多數之結構IV之單體及選擇性含量之具有結構V之單體於鹼存在中反應而製備。



10

Ar¹、Ar²、Ar³係如前所定義，且W係選自羧酸基、羧酸酯基、酸鹵化物基，及酸酐基所組成之族群。

於結構I、II、II*、III及IV，Ar¹係四價芳香族基或四價雜環狀基，或其等之混合物。Ar¹之例子不受限地包含：

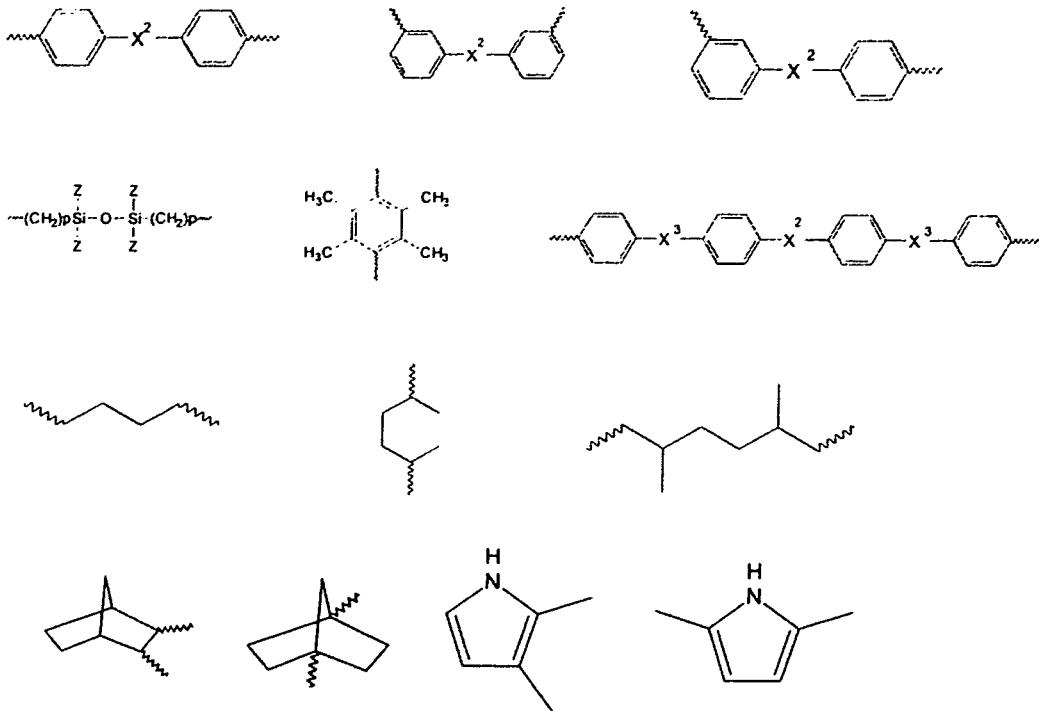


其中， X^1 係-O-、-S-、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ ，或 $-SiR^{13}_2-$ ，且每一 R^{13} 獨立地係 C_1-C_7 之線性或分支之烷基、 C_5-C_8 之環烷基，或經取代或未經取代之 C_5-C_{20} 之芳基。

- 5 R^{13} 之例子不受限地包含 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $n-C_3H_7$ 、 $i-C_3H_7$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ 、環己基、苯基、甲基苯基，及萘基。具相同或相異 Ar^1 基之結構IV之單體之混合物可被使用。

- 具有含有 Ar^1 之結構IV之單體之例子不受限地包含2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二羥基聯苯胺、4,6-二胺基間苯二酚，及2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷。結構IV之單體內之二羥基及二胺基之取代方式可為任何可能之取代方式，但附帶條件係每一胺基具有與羥基呈鄰位關係，以便能形成此苯并噁唑環。再者，結構I之聚苯并噁唑先質鹼聚合物可使用二或
- 15 更多之通式結構IV所述之單體之混合物合成。

於結構I、II，及II*(與III及V)， Ar^2 係可含有矽之二價芳香族、二價雜環狀、二價脂環狀，或二價脂族基。 Ar^2 之例子不受限地包含



其中， X^2 係-O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-、-NHCO-，或-SiR¹⁴₂-，且每一R¹⁴獨立地係C₁-C₇之線性或分支之烷基，或C₅-C₈之環烷基或經取代或未經取代之C₆-C₂₀之芳基， X^3 係-O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-，或-NHCO-，Z係氫原子、C₁-C₈之線性、分支，或環狀之烷基，或C₆-C₁₀之芳基，且p係1至6之整數。適合Z基之例子不受限地包含甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正辛基、環戊基、環己基、苯基、萘基、

5 甲基苯基，及環辛基。R¹⁴之例子不受限地包含-CH₃、-C₂H₅、n-C₃H₇、i-C₃H₇、n-C₄H₉、t-C₄H₉、環己基、苯基、甲基苯基，及萘基。

10

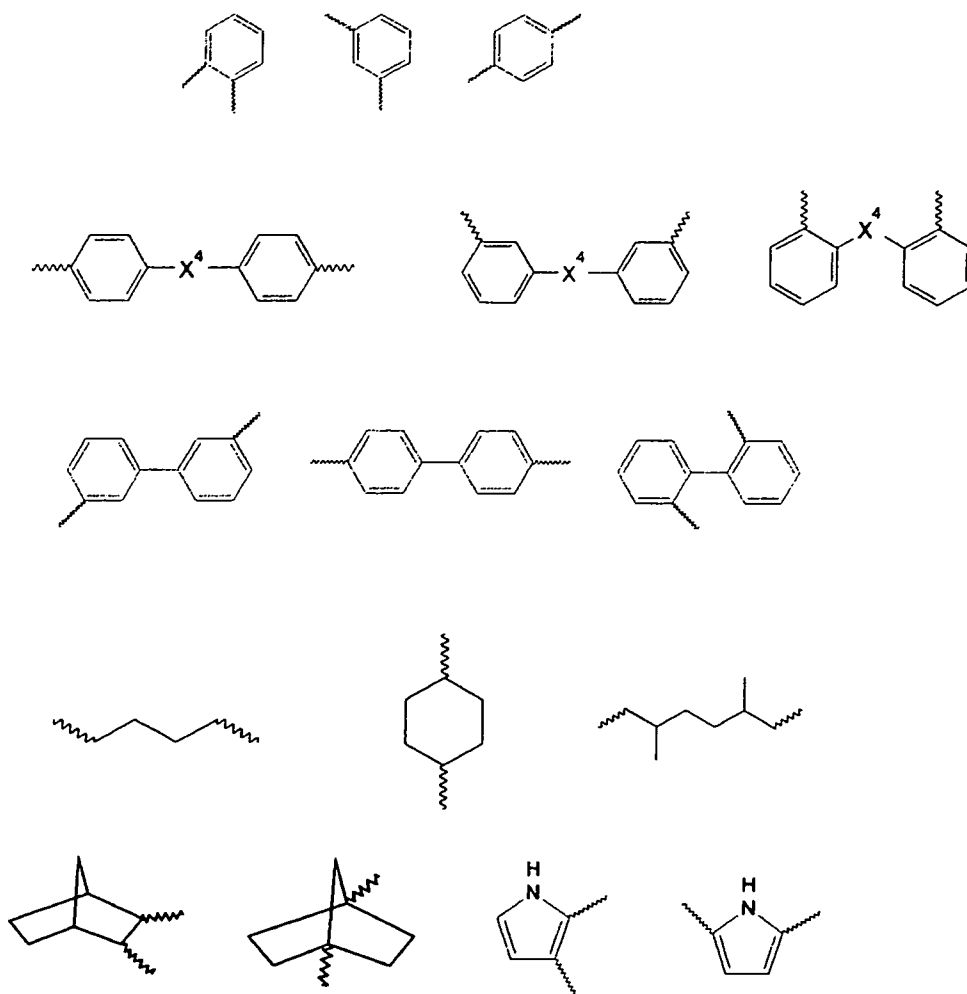
具有含有Ar²之結構V之單體之例子不受限地包含5(6)-二胺基-1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基茚滿、間-苯二胺、對-

15 苯二胺、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯、3,4'-二胺

基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、
 2,4-甲苯二胺、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-二胺基二苯基
 砜、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-
 二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯
 5 基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-
 雙(3-胺基-苯氧基)苯、1,4-雙(γ 胺基丙基)四甲基二矽氧
 烷、2,3,5,6-四甲基-對-苯二胺、二甲苯二胺、對-二甲苯二
 胺·甲二胺、四甲撐基二胺、五甲撐基二胺、六甲撐基二
 胺、2,5-二甲基六甲撐基二胺、3-甲氧基六甲撐基二胺、七
 10 甲撐基二胺、2,5-二甲基七甲撐基二胺、3-甲基七甲撐基二
 胺、4,4-二甲基七甲撐基二胺、八甲撐基二胺、九甲撐基二
 胺、2,5-二甲基九甲撐基二胺、十甲撐基二胺、乙二胺、丙
 二胺、2,2-二甲基丙二胺、1,10-二胺基-1,10-二甲基癸烷、
 2,11-二胺基癸烷、1,12-二胺基十八烷、2,17-二胺基二十
 15 烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙(4-胺基環己基)
 甲烷、3,3'-二胺基二苯基乙烷、4,4'-二胺基二苯基乙烷、4,4'-
 二胺基二苯基硫化物、2,6-二胺基吡啶、2,5-二胺基吡啶、
 2,6-二胺基-4-三氟甲基吡啶、2,5-二胺基-1,3,4-噁二唑、1,4-
 二胺基環己烷、哌嗪、4,4'-甲二苯胺、4,4'-甲撐基-雙(鄰-
 20 氯苯胺)、4,4'-甲撐基-雙(3-甲基苯胺)、4,4'-甲撐基-雙(2-
 乙基苯胺)、4,4'-甲撐基-雙(2-甲氧基苯胺)、4,4'-氧-二苯
 胺、4,4'-氧-雙-(2-甲氧基苯胺)、4,4'-氧-雙-(2-氯苯胺)、4,4'-
 硫基-二苯胺、4,4'-硫基-雙-(2-甲基苯胺)、4,4'-硫基-雙-(2-
 甲氧基苯胺)、4,4'-硫基-雙-(2-氯苯胺) 3,3'磺醯基-二苯胺、

3,3-磺醯基二苯胺。再者，結構I之聚苯并噁唑先質鹼聚合物可使用二或更多之以通式結構V所述之單體之混合物合成。

於結構I、II，及II*(與III及VI)，Ar³係二價芳香族、二價脂族，或二價雜環狀之基。Ar³之例子不受限地包含：



5

其中，X⁴係-O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-，或-NHCO-。

於結構VI，W典型上係C(O)Cl、COOH、C(O)OR²⁰、C(O)O(O)CR²⁰，或C(O)OSO₂R²⁰，其中，R²⁰係C₁-C₇之線性
10 或分支之烷基、C₅-C₈環烷基，或苯基，其選擇性以一或多數C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄烷氧基，或鹵基取代。R²⁰之例子不受

限地包含 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $i\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 、
 苯基、甲苯基、二甲基苯基、氯苯基、氟苯基，及環己基。

具有結構VI之單體係二酸、二酸二氯化物、二酸酐，
 及二酯。適合之二羧酸($\text{W}=\text{COOH}$)之例子不受限地包含4,4'-
 5 二苯基醚二羧酸、對苯二酸、間苯二酸、琥珀酸，及其等
 之混合物。適合之二酸二氯化物($\text{W}=\text{COCl}$)之例子不受限地
 包含間苯二醯基二氯化物、苯二醯基二氯化物、對苯二醯
 基二氯化物、1,4-氧二苯甲醯基氯化物、己二醯氯、1,4-環
 己基二羧基氯化物，及其等之混合物。適合之二酸二酐之
 10 例子不受限地包含間苯二酸-乙酸二酐、對苯二酸-三氟甲磺
 酸二酐、間苯二酸-甲烷磺酸二酐、1,4-氧二苯甲酸-對-甲苯
 磺酸二酐，及對苯二酸-乙酸二酐。適合之二羧酸酯
 ($\text{W}=\text{C}(\text{O})\text{OR}^{20}$)之例子不受限地包含二甲基間苯二酸酯、二
 甲基苯二酸酯、二甲基對苯二酸酯、二乙基間苯二酸酯、
 15 二乙基苯二酸酯、二乙基對苯二酸酯、二乙基琥珀酸酯、
 二甲基己二酸酯，及其等之混合物。

用於使二羧酸或其二氯化物、二酯，或二酐與至少一
 芳香族及/或雜環狀二羥基二胺及選擇性地與至少一二胺
 反應之任何傳統方法可被使用。一般，用於二酸二氯化物
 20 ($\text{W}=\text{C}(\text{O})\text{Cl}$)之反應係於適當化學計量之胺鹼存在中，於約
 10°C 至約 30°C 實行約6至約48小時。適合胺鹼之例子不受限
 地包含吡啶、三乙基胺、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-
 烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、二甲基吡
 啶，及二甲基苯胺。結構III之聚苯并噁唑先質鹼聚合物可

藉由沈澱於水中而隔離、藉由過濾回收，及乾燥。二酐之合成可於相似條件下實行。使用二酯或二酸之適合合成之說明可於美國專利第US 4,395,482、US 4,622,285，及US 5,096,999號案中發現，其等在此被併入以供參考之用。

5 較佳反應溶劑係N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)、 γ -丁內酯(GBL)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基-2-哌啶酮、二甲基亞砷(DMSO)、環丁砷，及二甘醇二甲醚。最佳之溶劑係N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)及 γ -丁內酯(GBL)。

10 具有結構IV、V，及VI之單體係以使[IV + V]/VI之比例一般係約1至約1.2而使用。較佳地，[IV + V]/VI之比例一般係約1至約1.1。具有結構IV之單體係以[IV + V]之約50至約100莫耳%而使用，且具有結構V之單體係以[IV + V]之約0至約50莫耳%而使用。結構I之聚苯并噁唑先質鹼聚合物內
15 之自具有結構IV及V之單體形成之聚合物單元之分佈可為無規或呈嵌段。

於結構I、II、II*及III，x係約4至約1000之整數，y係約0至約500之整數，且(x+y)係少於約1000。X之較佳範圍係約6至約300，且y之較佳範圍係約0至約50。X之更佳範圍
20 係約10至約100，且y之更佳範圍係約0至約10。X之最佳範圍係約10至約50，且y之最佳範圍係約0至約5。

熟習此項技藝者瞭解y之量總是少於x，以使結構III、VII，及VII*(見下示)之聚合物係水性鹼可溶。y/x比例之較佳範圍係0至50/100。y/x比例之更佳範圍係0至25/100。y/x

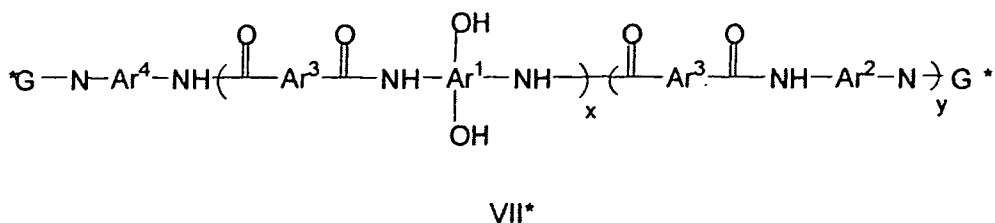
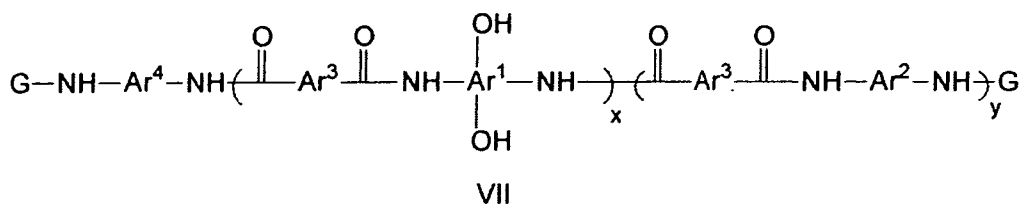
比例之最佳範圍係0至10/100。

為了本揭露內容，水性鹼可溶性被定義為意指膜於具有約9至約12範圍內之pH之水性鹼顯影劑(見下示)中以至少2微米/分鐘之速率溶解之能力。

- 5 (x+y)之量(亦稱為聚合化程度)可藉由使結構I之聚合物之數平均分子量(Mn)除以重複單元之平均分子量而計算。Mn之值可藉由諸如於，例如，Jan Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1983中所述之膜滲透壓測定法或凝膠滲透色譜分析術之標準方法決定。
- 10

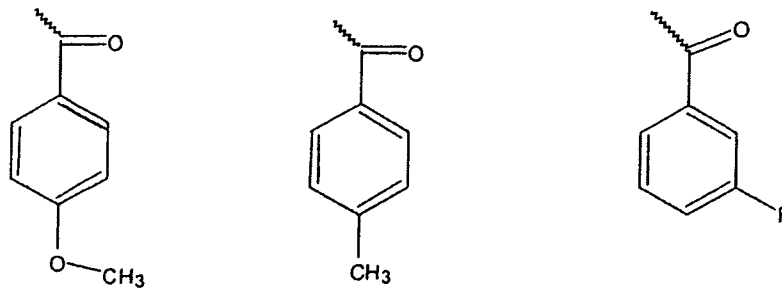
需注意聚合物之分子量及固有黏度，及因而之於固定化學計量之x及y，可具有依所選反應條件及諸如溶劑純度、濕度、氮氣或氫氣罩之是否存在，反應溫度、反應時間，及其它變數之考量而定之廣泛範圍。

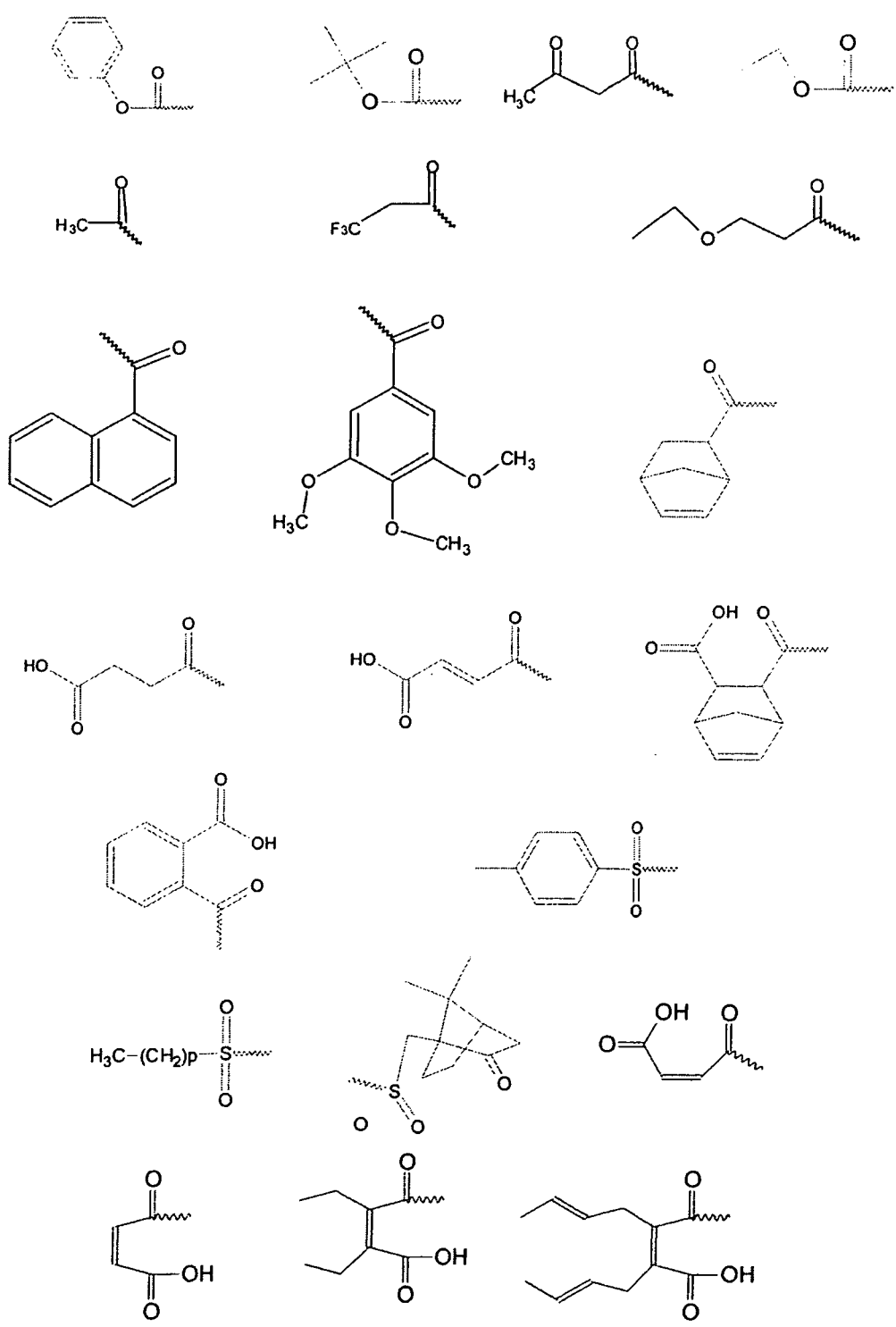
- 15 於用以製備II及II*之第二合成，具有結構III之PBO先質鹼聚合物係與G-M反應產生結構VII(或結構VII*)之PBO先質聚合物。

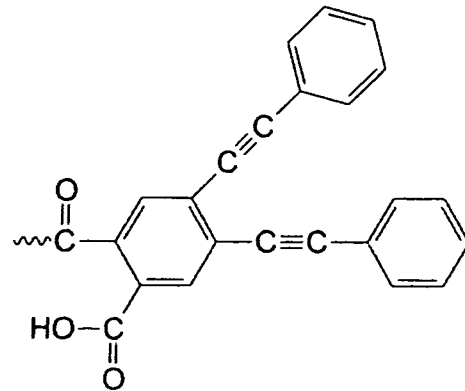
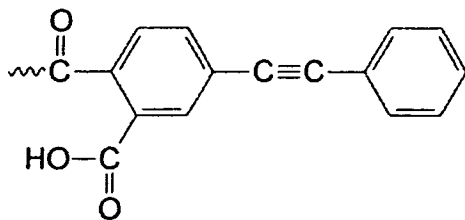
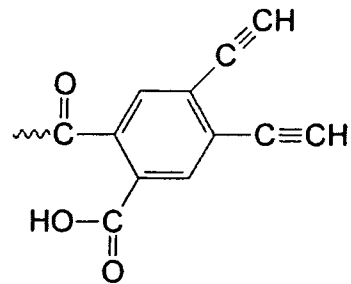
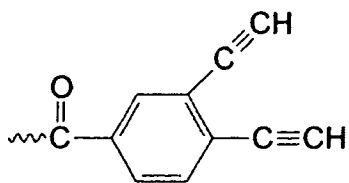
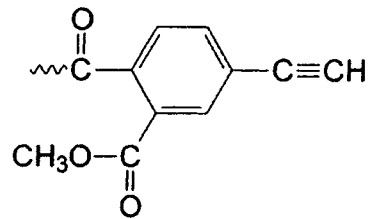
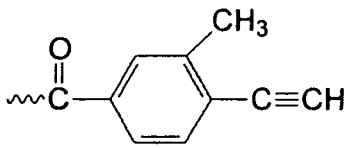
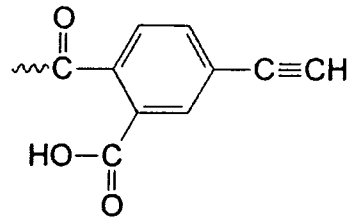
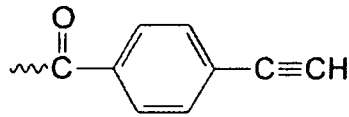
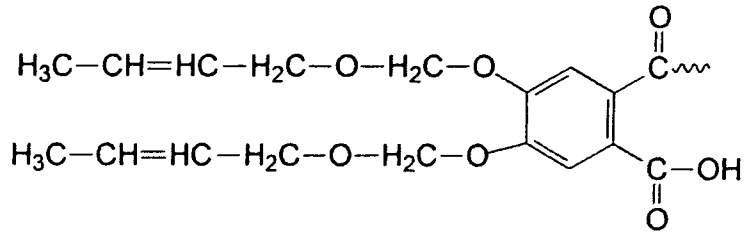
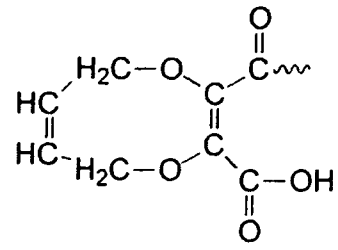
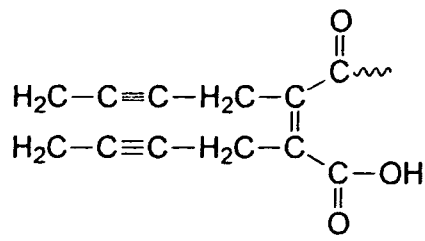


其中， Ar^1 、 Ar^2 ，及 Ar^3 係如前所定義，且 Ar^4 係 $Ar^1(OH)_2$ 或 Ar^2 ；G係具有與聚合物之終端NH直接附接之羰基、羰基氧或磺醯基之單價有機基，其可進一步以其它官能基(諸如，乙烯基、羰基、醚酯，或羧酸)取代，G*係具有至少一與聚合物之終端N直接附接之羰基或磺醯基之經取代或未經取代之二價有機基；且M係反應性離去基。

G之例子不受限地包含下列結構：







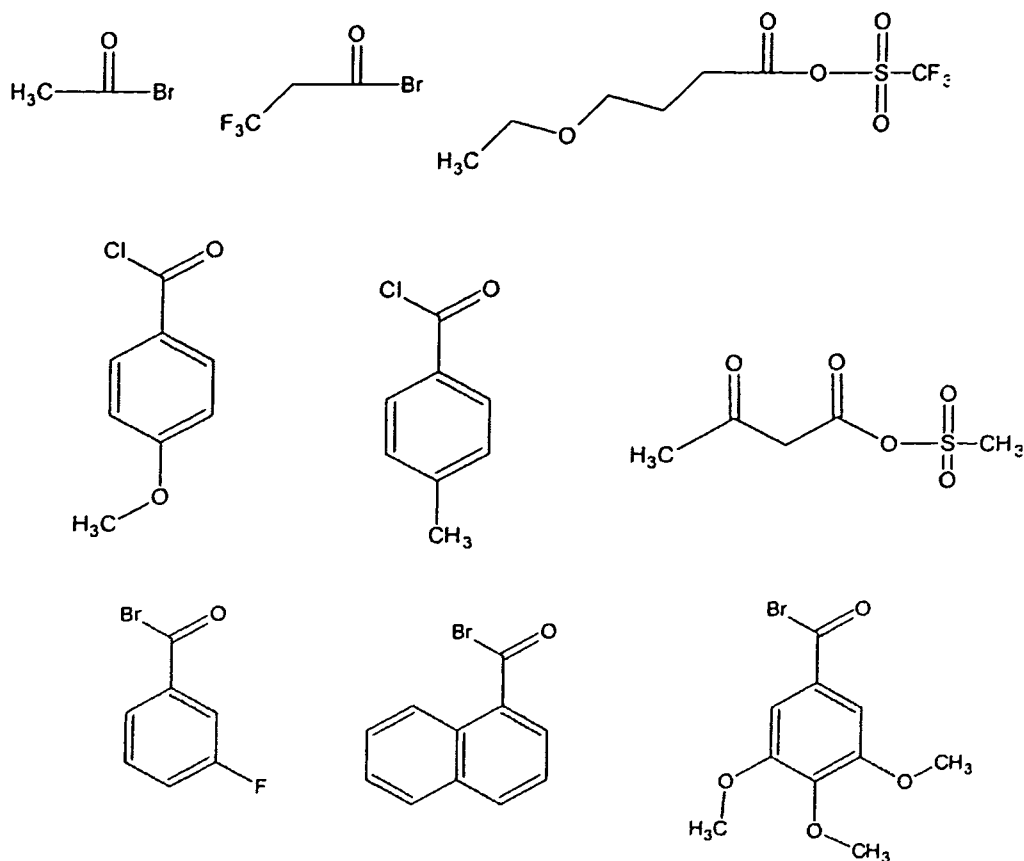
M基之例子不受限地包含Cl、Br、甲磺酸酯、三氟甲

基磺酸鹽、經取代之羰基氧基，及經取代之羧酸鹽基。

適合種類之G-M化合物之例子不受限地包含羧酸及磺酸之氯化物、碳酸及磺酸之溴化物、線性及環狀之碳酸及磺酸之酐，及烷氧基或芳氧基取代之酸氯化物。適合G-M

5 化合物之例子包含馬來酸酐、琥珀酸酐、乙酸酐、丙酸酐、降冰片烯酸酐、酞酸酐、樟腦磺酸酐、三氟甲烷磺酸酐、甲烷磺酸酐、對-甲苯磺酸酐、乙烷磺酸酐、丁烷磺酸酐、全氟丁烷磺酸酐、乙醯氯、甲烷磺醯氯、三氟甲烷磺醯氯、苯甲醯氯、降冰片烯羧酸氯化物、二-第三丁基二碳酸酯、

10 二甲基二羧酸酯、二乙基二碳酸酯、二丁基二碳酸酯、第三丁基氯甲酸酯、乙基氯甲酸酯、正丁基氯甲酸酯，及甲基氯甲酸酯。進一步之例子包含具有如下所示結構之化合物。

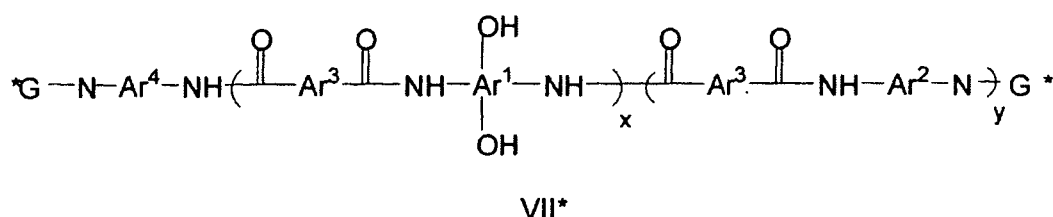


此反應可於適合溶劑中藉由於約 -25°C 至約 70°C 之溫度添加G-M至結構I之聚苯并噁唑先質鹼聚合物之乾燥溶液而實行。更佳之溫度係約 0°C 至約 60°C 。最佳之溫度係約 5°C 至約 55°C 。反應時間係約1小時至約24小時。使用之G-M之莫耳量係結構IV及V之單體之莫耳量總和之些微過量(3-6%)，少於結構VI之單體之莫耳量。有機或無機鹼之添加亦可被使用。適合有機胺鹼之例子不受限地包含吡啶、三乙基胺、1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮雜二環[4.3.0]壬-5-烯(DBN)、二甲基吡啶，及二甲基苯胺。其它適合鹼之例子包含氫氧化鈉、碳酸鈉，及矽酸鈉。

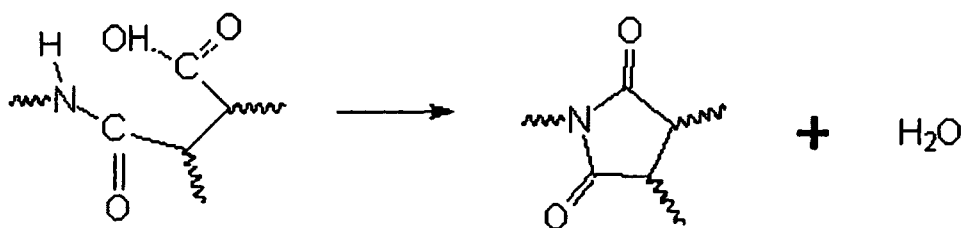
較佳反應溶劑係丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮(NEP)、 γ -丁內

酯 (GBL)、N,N-二甲基甲醯胺 (DMF)、N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)、二甲基-2-哌啶酮、二甲基亞砷 (DMSO)、四氫呋喃 (THF)、丙酮、環丁砜，及二甘醇二甲醚。最佳之溶劑係二甘醇二甲醚及 PGMEA。

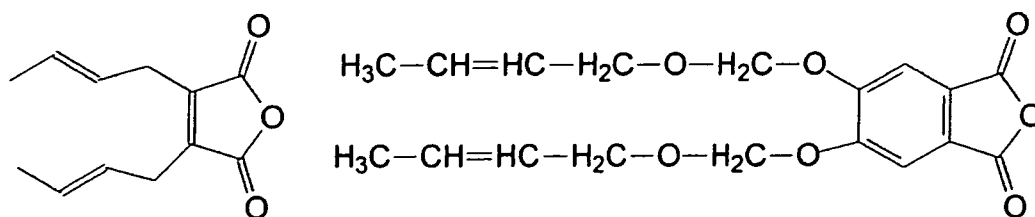
- 5 於某些情況，與某些封端劑 (諸如，環狀酐) 之封端反應於封端反應後可能不會停止。其後之脫水步驟亦可能發生而形成二價之封端 (結構 II* 及 VII* 中之 G*)。

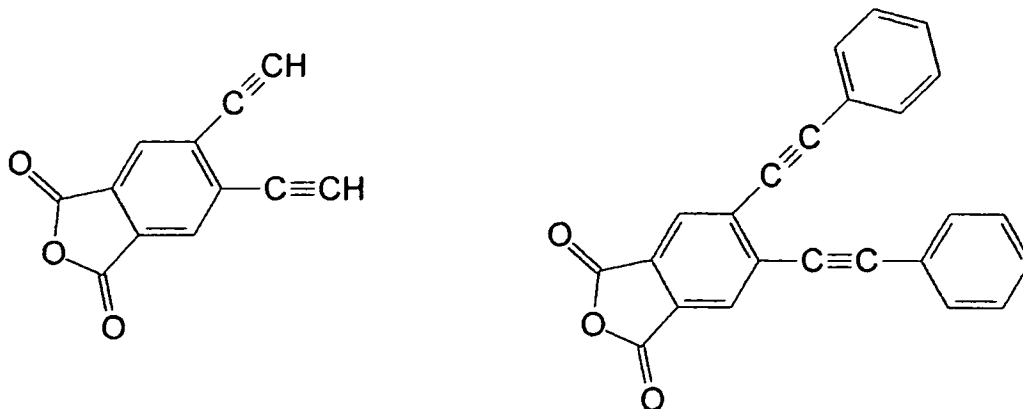


- 其中，Ar¹、Ar²，及 Ar³ 係如前所定義，且 Ar⁴ 係 Ar¹(OH)₂ 或 Ar₂。胺端基與環狀酐封端劑間之典型反應係如下所示。

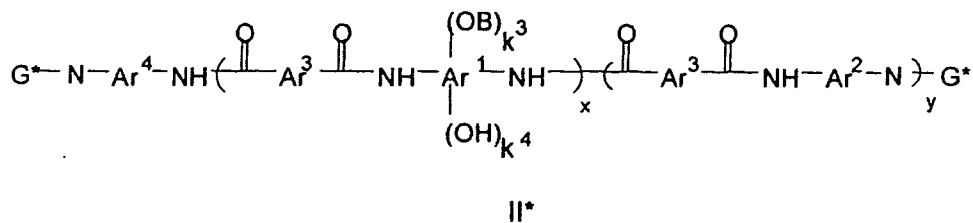
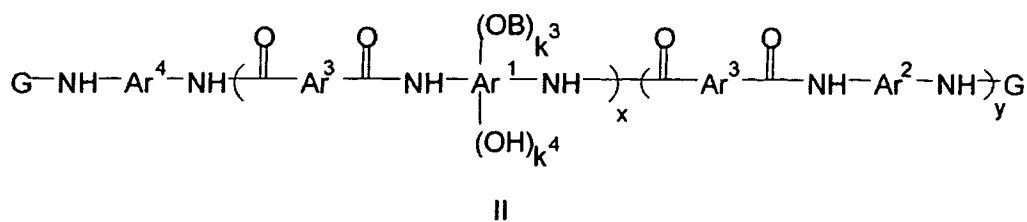
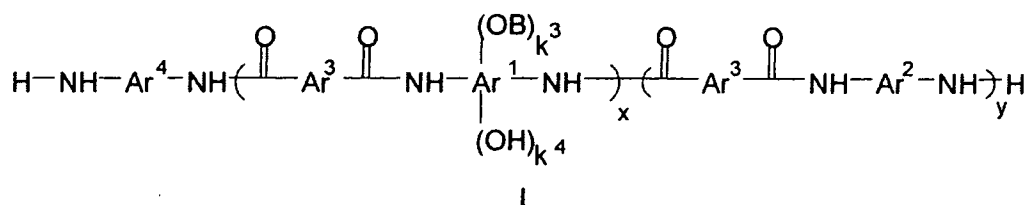


可進行此另外反應之環狀酐之例子不受限地包含馬來酸酐、琥珀酸酐、降冰片烷酸酐、降冰片烯酸酐、衣康酸酐、樟腦酸酐，及如下所示之化合物。





於I、II及II*之最後合成步驟，結構III、VII，及VII*之PBO先質聚合物中之某些羥基被反應產生結構I、II及II*之酸敏PBO先質聚合物。

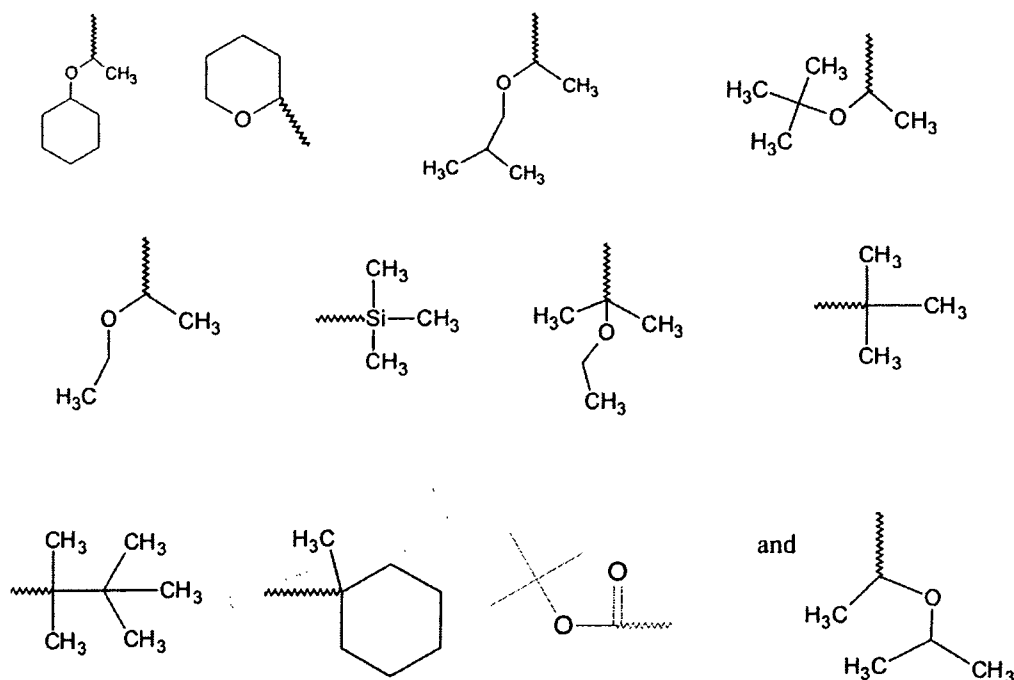


5

其中，Ar¹、Ar²、Ar³、x、y、k³、k⁴、G及G*係如上所定義；Ar⁴係Ar¹(OB)_k³(OH)_k⁴或Ar²，B係酸敏基R¹或含有酸敏基R²之E-O-R²部份。

於此使用時，"酸敏基"一辭係指於適合反應下(例如，
10 於微影方法之加熱期間)能與酸反應(例如，形成水性鹼助溶

劑)之基。適合 R^1 基之例子不受限地包含

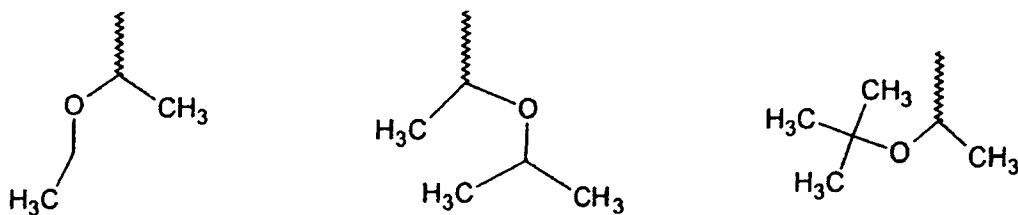


R^1 與和 Ar^1 基附接之O原子結合形成諸如縮醛、縮酮、醚基、碳酸酯基，及矽烷基醚基之基。 R^1 基之混合物可被使用。

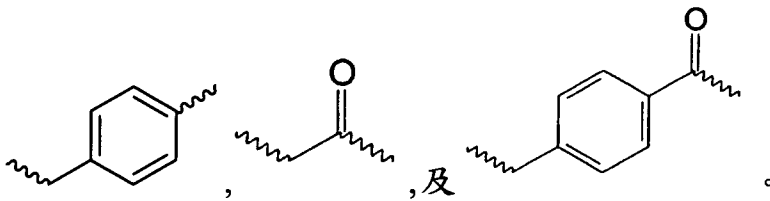
- 5 具有 R^1 基、 R^2 基，或 R^1 及 EOR^2 基之混合物之PBO先質聚合物可被使用。不同 R^1 基、 R^2 基，或 R^1 及 EOR^2 基之比例範圍可為9:1至1:9。較佳地，不同 R^1 基、 R^2 基，或 R^1 及 EOR^2 基之比例範圍係8:2至2:8。更佳地，不同 R^1 基、 R^2 基，或 R^1 及 EOR^2 基之比例範圍係7:3至3:7。最佳地，不同 R^1 基、 R^2 基，或 R^1 及 EOR^2 基之比例範圍係6:6至4:6。

較佳之 R^1 基係與和 Ar^1 附接之O原子結合形成縮醛者。

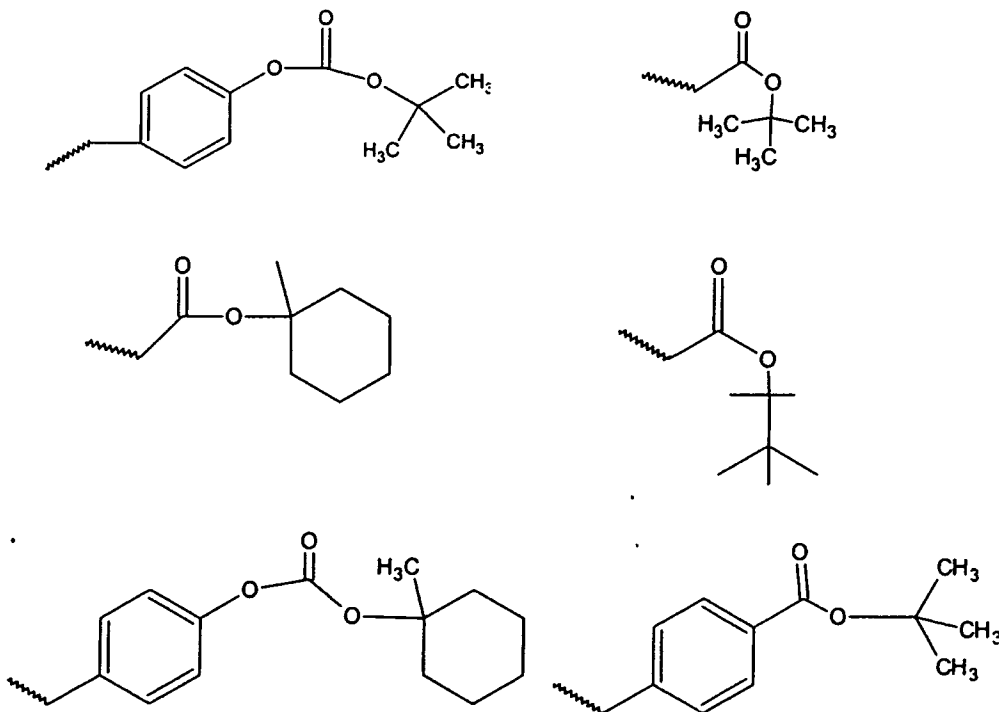
更佳之 R^1 基不受限地包含：

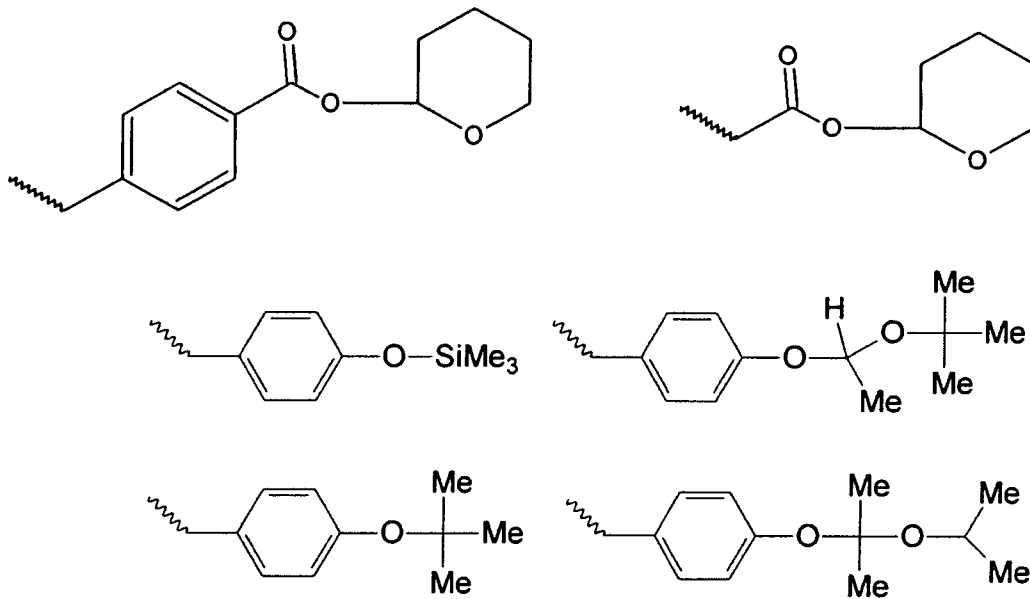


$E-O-R^2$ ，E係不是酸不穩定(即，對酸係呈化學惰性)及使-E-OH部份呈水性鹼助溶部份(即，使具有此部份之化合物能溶於水性鹼(例如，普遍用於微影方法之水性鹼)之部份)之任何適合之二價芳香族、脂族或雜環狀之基。 R^2 係任何酸不穩定之基。熟習此項技藝者會瞭解於移除 R^2 後，形成之-E-OH部份需為於水性鹼中助溶之水性鹼。較佳之-E-OH係酚或芳香族或脂族之羧酸。E基之例子不受限地包含下列結構



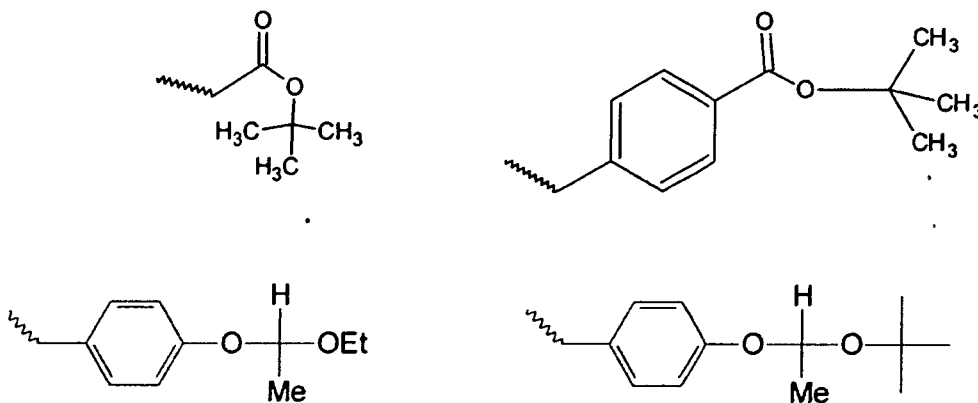
10 $E-O-R^2$ 之特別例子不受限地包含下列結構：





R^2 與E之一部份結合形成諸如縮醛、縮酮、醚基、矽烷基醚基、酸敏甲撐基酯基(例如，甲撐基第三丁基酯基)、酸敏酯基，及碳酸酯之基。E及 R^2 基之混合物可被使用。當 R^1 及 R^2 係低活化能之基(例如，縮醛)時，較佳係G不是衍生自環狀酐，即使G*可能是。

較佳之E-O- R^2 基係含有縮醛或酸敏酯者。更佳之E-O- R^2 基不受限地包含：

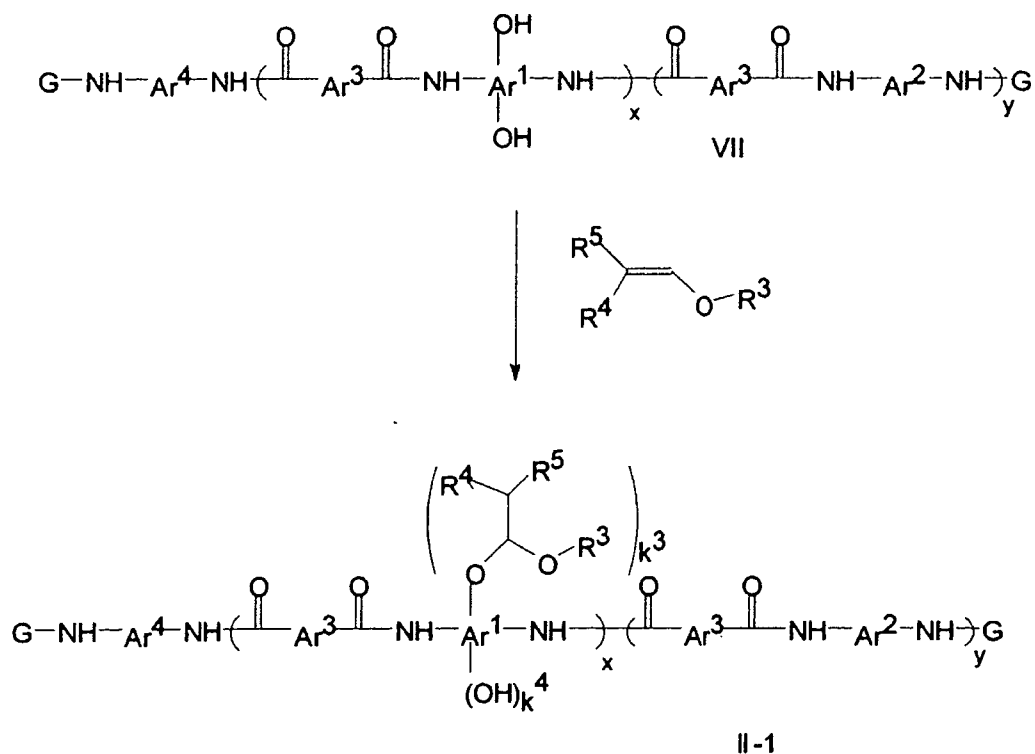


10 結構III、VII及VII*之PBO先質聚合物(自結構IV之單體形成)中之單體單元內之OH基反應產生酸敏基B可以依使

用之酸敏部份或間隔物基E是否被使用而定之不同方式完成。例如，結構I之酸敏封端PBO先質可藉由以與美國專利第6143467號案及美國專利第7132205號案所述者相似之方法之乙烯基醚與結構III之酸催化加成反應而製備。任何適合之酸催化劑可用於此反應，例如，氫氟酸、對-甲苯磺酸，及吡啶-對-甲苯磺酸鹽。酸催化劑可以範圍為0.001重量%至約3.0重量%之量添加。對酸誘發去保護反應具一範圍之活化能之數種乙烯基醚可用於此反應。此等乙烯基醚之例子不受限地包含乙基乙烯基醚、第三丁基乙烯基醚、乙烯基環己基醚、2-乙基己基乙烯基醚、二氫呋喃、2-甲氧基-1-丙烯，及二氫吡喃。結構VII或VII*可相似地反應產生II及II*。具有R¹基之混合物之PBO先質聚合物之製備可藉由使用乙烯基醚之混合物而生產。

用於本揭露內容之結構I、II及II*之PBO先質聚合物亦可使用如美國專利第6,133,412號案(其在此被併入以供參考之用)之用於自羥基苯乙烯衍生之聚合物所述之由結構III、VII或VII*之PBO先質聚合物、第三丁基乙烯基醚及烷基-、烷撐基-、環烷基-、環烷基烷基或芳基烷基醇之酸催化反應所組成之方法製備。

用於生產以結構II所述之以縮醛保護之PBO先質之典型合成流程係如下所示：



其中，G、Ar¹、Ar²、Ar³、k³、k⁴、x及y係如前所定義，且Ar⁴係於VII中之Ar¹(OH)₂或Ar²及於II中之Ar¹(OB)_{k³}(OH)_{k⁴}或Ar²。R³之例子不受限地包含較佳具有1至18個碳原子之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、較佳具有1至18個碳原子之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之鹵化烷基，或芳基烷基。R⁴及R⁵基之例子不受限地包含氫、線性、分支，或環狀之烷基、載負一環烷基取代基之線性或分支之烷撐基、經取代之環烷基、芳基，及經取代之芳基，其較佳係具有1至10個碳原子。

衍生載負酸不穩定官能基之結構I、II及II*之PBO先質聚合物之另一適合方法係自如美國專利第 5,612,170號案之對於含有羥基苯乙烯之聚合物所述般之於鹼存在中之結構III、VII，或VII*之PBO先質與第三丁基(或其它三級酸敏

基)溴乙酸酯之反應。載負酸敏取代基(例如，第三丁基酯、碳酸酯，或 α 烷氧基酯)之苯甲基溴化物可以相似方式反應。以矽烷基保護之結構I、II及II*之PBO先質聚合物可藉由鹼性條件下使此聚合物與矽烷基鹵化物反應而相似地製備。以醚(例如，第三丁基)保護之結構I、II及II*之PBO先質聚合物可使用使醇基轉化成醚基之標準合成程序製備。

具有 R^2 基之混合物之PBO先質聚合物之製備可使用用於相對應 R^2 之相對應反應物之混合物而生產。反應物可以混合物使用，於相同反應鍋內依序反應，或以連續反應而反應。具有 R^1 及 EOR^2 基之混合物之PBO先質聚合物之製備較佳係使用2連續反應步驟且附接 R^1 之合成步驟係先實行而製備。

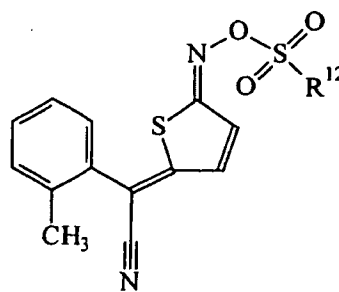
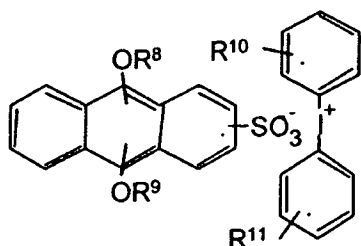
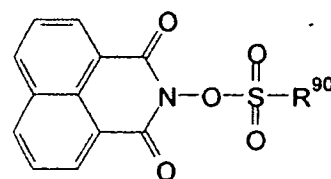
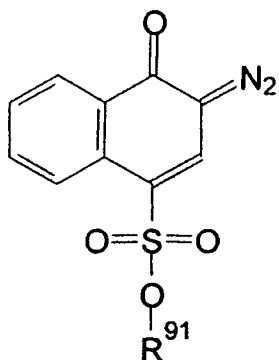
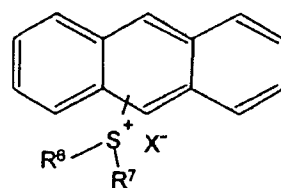
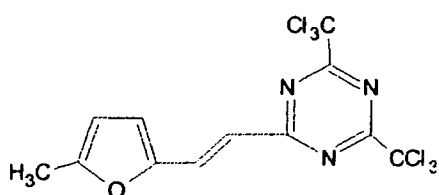
本揭露內容之PBO先質聚合物具有約0.1至約2之 k^3 。 k^3 之較佳值係約0.1至約1.5。 k^3 之更佳值係約0.2至約1.2。 k^3 之最佳值係約0.3至約0.8。 k^4 之相對應值係 $2-k^3$ 。 k^3 係藉由使用分析方法決定已反應之與 Ar^1 附接之OH基之百分率，然後，使百分率乘以0.02而計算。

熟習此項技藝者會瞭解反應之OH基會以一依特定反應條件及以立體、電子，及動力因子為基準之個別OH基之反應性而定之方式分佈於整個聚合物及聚合物鏈。

本揭露內容之正型工作配製物使用一或多數之於曝置於輻射時釋放酸之化合物。此等材料普遍稱為光酸產生劑(PAG)。用於本揭露內容之PAG較佳係對於約300 nm至約

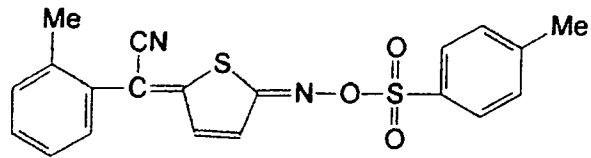
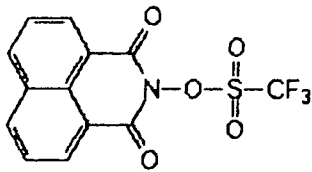
460 nm間之輻射具活性。其於光敏組成物內需形成均質溶液，且於照射時產生強酸。此等強酸之例子包含鹵化氫及磺酸。此等PAG之種類不受限地包含肟磺酸鹽、三嗪、重氮醌磺酸鹽、芳香族磺醯基醯亞胺或磺酸之銻或碘鹽。

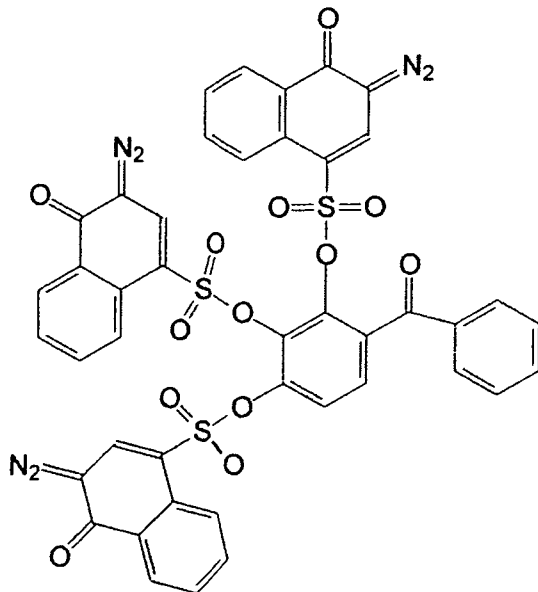
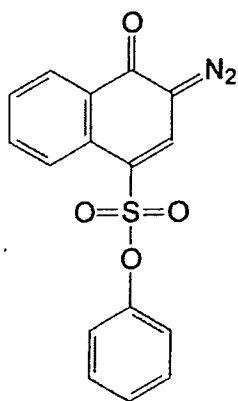
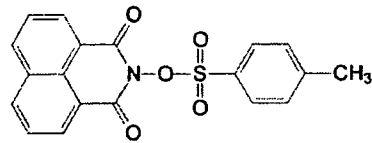
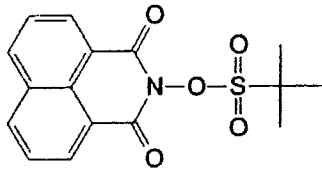
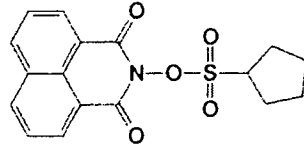
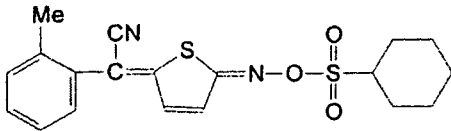
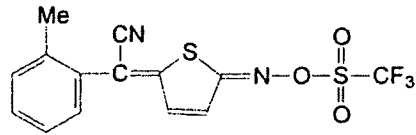
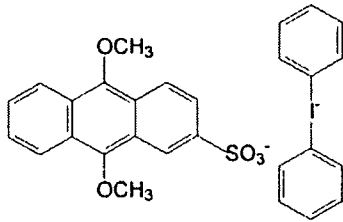
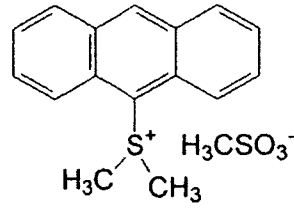
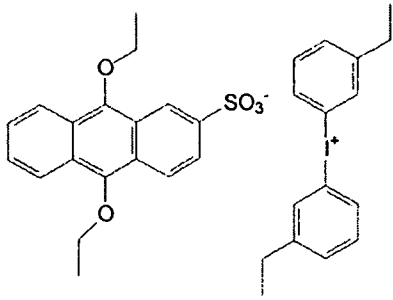
5 適合PAG之例子不受限地包含：



其中， R^6 及 R^7 每一者獨立地係含有1至20個碳原子之線性、分支，或環狀之烷基或芳基，且 X^- 係 $R^{15}SO_3^-$ (R^{15} 係經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之 C_1 - C_{25} 之烷基，或具有總量為6至25個碳之單或多核之芳基)； R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 獨立地係線性、分支，或環狀之烷基，且 R^{12} 係線性或分支之 C_1 - C_8 烷基、 C_5 - C_8 環烷基、樟腦醯基或甲苯基； R^{90} 係

可含有F之C₁-C₈之線性或分支之烷基，或C₅-C₈環烷基，且R⁹¹係芳香族基。重氮醯磺酸鹽類之PAG一般係重氮醯磺醯氯與熟習此項技藝者所知之廣泛各種不同酚化合物(不受限地包含酚、三羥基二甲苯酮，及美國專利第5541033、54992596、6040107，及5554797號案(在此被併入以供參考之用)中所述者))之縮合反應而製備。PAG之特別例子不受限地包含：





另外，可藉由PAG/敏化劑之混合而產生。於此等系統，
輻射能係藉由敏化劑吸收，且以特定方式傳送至PAG。傳

送之能量使PAG分解且產生光酸。任何適合之光酸產生劑化合物可被使用。產生磺酸之適合種類之光酸產生劑不受限地包含銻或碘鹽、肱醯基磺酸鹽、雙磺醯基重氮甲烷化合物，及硝基苯甲基磺酸酯。適合之光酸產生劑化合物係

5 揭示於，例如，美國專利第5,558,978及5,468,589號案，其等在此被併入以供參考之用。其它適合之光酸產生劑係全氟烷基磺醯基甲基化物及全氟烷基磺醯基醯亞胺，諸如，於美國專利第5,554,664號案中所揭示者，其在此被併入以供參考之用。

10 光酸產生劑之其它適合例子包含三苯基銻溴化物、三苯基銻氯化物、三苯基銻碘化物、三苯基銻六氟磷酸鹽、三苯基銻六氟砷酸鹽、三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽、二苯基乙基銻氯化物、苯甲醯甲基二甲基銻氯化物、苯甲醯甲基四氫噻吩氯化物、4-硝基苯甲醯甲基四氫噻吩氯化物，及4-羥基-2-甲基苯基六氫噻喃氯化物。

15

用於本揭露內容之適合光酸產生劑之另外例子包含三苯基銻全氟辛烷磺酸鹽、三苯基銻全氟丁烷磺酸鹽、甲基苯基二苯基銻全氟辛烷磺酸鹽、甲基苯基二苯基銻全氟辛烷磺酸鹽、4-正丁氧基苯基二苯基銻全氟丁烷磺酸鹽、2,4,6-三甲基苯基二苯基銻全氟丁烷磺酸鹽、2,4,6-三甲基苯基二

20 苯基銻苯磺酸鹽、2,4,6-三甲基苯基二苯基銻2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽、苯基硫基苯基二苯基銻4-十二烷基苯磺酸、三(第三丁基苯基)銻全氟辛烷磺酸鹽、三(第三丁基苯基)銻全氟丁烷磺酸鹽、三(第三丁基苯基)銻2,4,6-三異丙基苯磺

酸鹽、三(第三丁基苯基)銻苯磺酸鹽，及苯基硫基苯基二苯基銻全氟辛烷磺酸鹽。

用於本揭露內容之適合碘鹽之例子不受限地包含二苯基碘全氟丁烷磺酸鹽、雙-(第三丁基苯基)碘全氟丁烷磺酸鹽、雙-(第三丁基苯基)碘全氟辛烷磺酸鹽、二苯基碘全氟辛烷磺酸鹽、雙-(第三丁基苯基)碘苯磺酸鹽、雙-(第三丁基苯基)碘2,4,6-三異丙基苯磺酸鹽及二苯基碘4-甲氧基苯磺酸鹽。

用於本揭露內容之適合的光酸產生劑之進一步例子係

10 雙(對-甲苯磺醯基)重氮甲烷、甲基磺醯基對-甲苯磺醯基重氮甲烷、1-環-己基磺醯基-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(1-甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、1-對-甲苯磺醯基-1-環己基羰基重氮甲烷、2-甲基-2-(對-甲苯磺醯基)苯基乙基酮、2-甲磺醯基-2-甲基-(4-甲基硫基苯基乙基酮、

15 2,4-甲基-2-(對-甲苯磺醯基)戊-3-酮、1-重氮-1-甲基磺醯基-4-苯基-2-丁酮、2-(環己基羰基-2-(對-甲苯磺醯基)丙烷、1-環己基磺醯基-1-環己基羰基重氮甲烷、1-重氮-1-環己基磺醯基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮-1-(1,1-二甲基乙基磺醯基)-3,3-二甲基-2-丁酮、1-乙磺醯基-1-(1-甲基乙基磺醯基)重氮甲烷、1-重氮-1-(對-甲苯磺醯基)3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮-1-苯磺醯基-3,3-二甲基-2-丁酮、1-重氮-1-(對-甲苯磺醯基)-3-甲基-2-丁酮、環己基2-重氮-2-(對-甲苯磺醯基)乙酸酯、第三丁基2-重氮-2-苯磺醯基乙酸酯、異丙基-2-重氮-2-

20

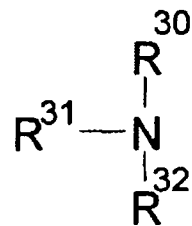
甲烷磺醯基乙酸酯、環己基2-重氮-2-苯磺醯基乙酸酯、第三丁基2重氮-2-(對-甲苯磺醯基)乙酸酯、2-硝基苯甲基對-甲苯磺酸鹽、2,6-二硝基苯甲基對-甲苯磺酸鹽，及2,4-二硝基苯甲基對-三氟甲基苯-磺酸鹽。

- 5 敏化劑之例子不受限地包含：9-甲基蔥、蔥甲醇、二氫茚、噻噸酮、甲基-2-萘基酮、N-乙基-3,6-雙(苯甲醯基)-吡啶、9,9'-乙基-3,3'-二吡啶基]、4-乙醯基聯苯、1,2-苯并芴、9,10-二甲氧基蔥、9,10-二甲氧基-2-乙基蔥，及9,10-二丁氧基蔥。
- 10 於一實施例之本揭露內容之組成物進一步包含選自三級胺、位阻二級胺、非芳香族之環狀胺，及季銨所組成族群之鹼性化合物，但當此鹼性化合物係結構XIV之三級胺時，此鹼性化合物之碳原子數係至少6且非所有之 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 皆係 C_6-C_{30} 之經取代或未經取代之芳基。於本揭露內容，非芳香族之胺係定義為其中N不是芳香族環之一部份之胺。具有少於6個碳之三級胺被認為於微影方法中係太具揮發性而無法獲得可再生之結果。
- 15

適合之三級胺係以結構XIV定義，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_1-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3-C_{30} 之三級胺基烷基、 C_2-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6-C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，或含有至少一醚連接之 C_1-C_{30} 之烷基所組成之族群，但當此鹼性化合物係結構XIV之三級胺時，此鹼性化合物之碳原子數係至少6且非所有之 R^{30} 、

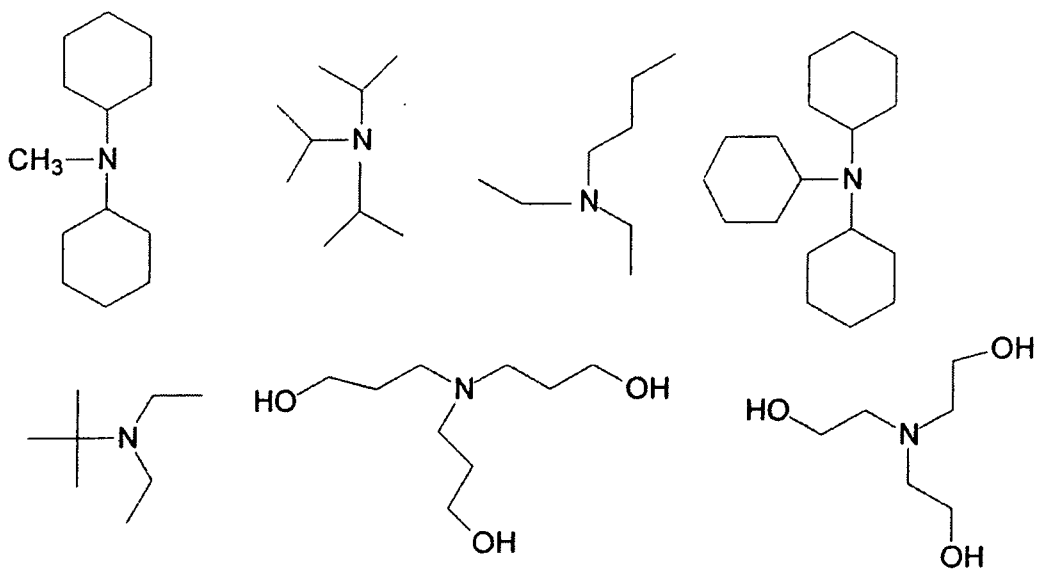
20

R^{31} ，及 R^{32} 皆係 C_6-C_{30} 之未經取代之芳基。

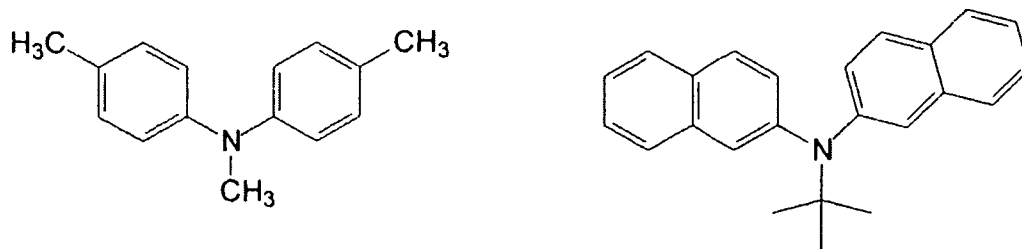


結構XIV

結構XIV之例子不受限地包含下列化合物。



5

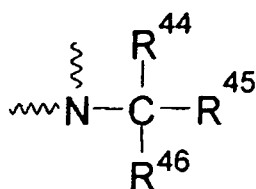


於一實施例，較佳之三級胺係以其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少一者係含有至少一醚連接之 C_1 - C_{30} 烷基之結構XIV所述之三級胺。於另一實施例，較佳之三級胺係以其中

5 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_{15} 之三級胺基烷基、 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，及 C_6 - C_{30} 之經取代或未經取代之芳基所組成族群之結構XIV所述之三級胺，其係”位阻性”。位阻性之三級胺於此係

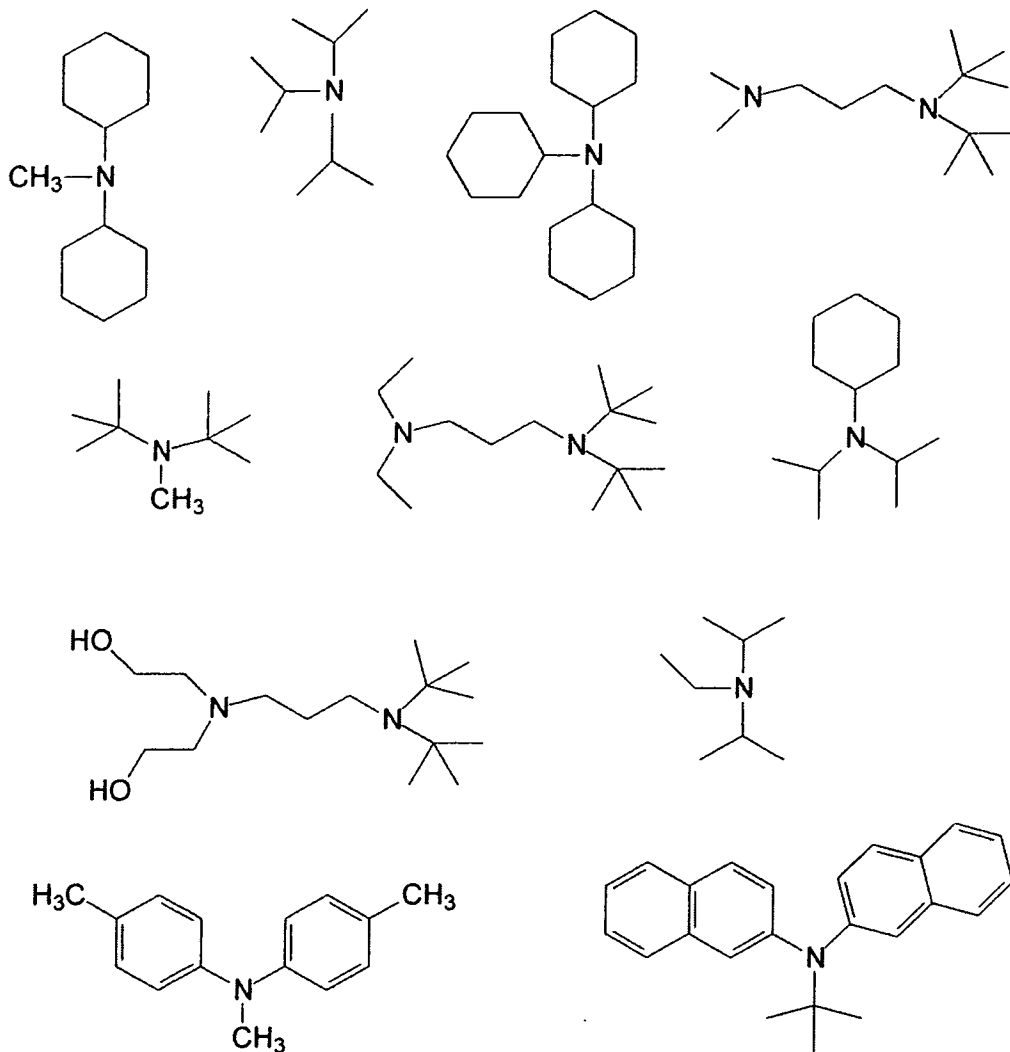
10 定義為其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少二者於與三級氮鍵結之碳上具有至少二取代基(如結構XV所例示般)之三級胺，其中， R^{44} 、 R^{45} ，及 R^{46} 獨立地係選自氫、 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_{15} 之三級胺基烷基、 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之

15 羥基烷基，及 C_6 - C_{30} 之經取代或未經取代之芳基所組成之族群，其中， R^{44} 、 R^{45} ，及 R^{46} 之至少二者不是氫。 R^{44} 、 R^{45} ，及 R^{46} 之二者可連接形成一環。



結構XV

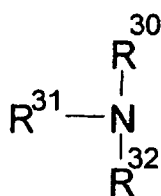
位阻三級胺之例子不受限地包含下列化合物。



於一實施例，更佳之三級胺係其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少一者係含有至少一醚連接之 C_3 - C_{15} 烷基之如結構XIV
 5 所述之三級胺。於另一實施例，更佳之三級胺係其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{15} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_{10} 之三級胺基烷基、 C_3 - C_{15} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，及 C_6 - C_{10} 之經取代或未經取代之芳基所組成族群之如結構
 10 XIV所述之位阻三級胺。

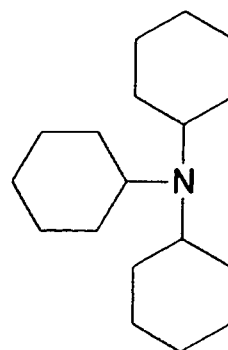
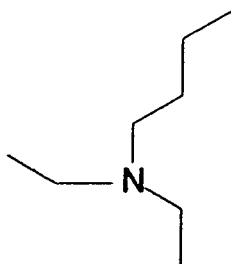
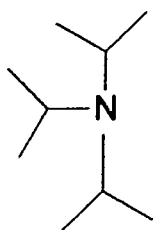
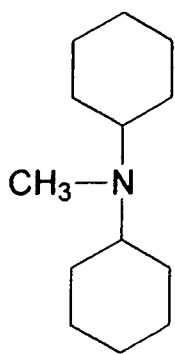
於一實施例，最佳之三級胺係其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少二者係含有至少一醚連接之 C_3 - C_{15} 烷基之以結構XIV所述之三級胺。於另一實施例，最佳之三級胺係其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_6 之三級胺基烷基，或 C_3 - C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，及經取代或未經取代之苯基所組成族群之以結構XIV所述之位阻性三級胺。

於另一實施例，本揭露內容之組成物包含以結構XIV定義之三級胺作為鹼性化合物，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_1 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_{30} 之三級胺基烷基、 C_2 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，或含有至少一醚連接之 C_1 - C_{30} 烷基所組成之族群，但附帶條件係 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 所含之碳數係至少6。



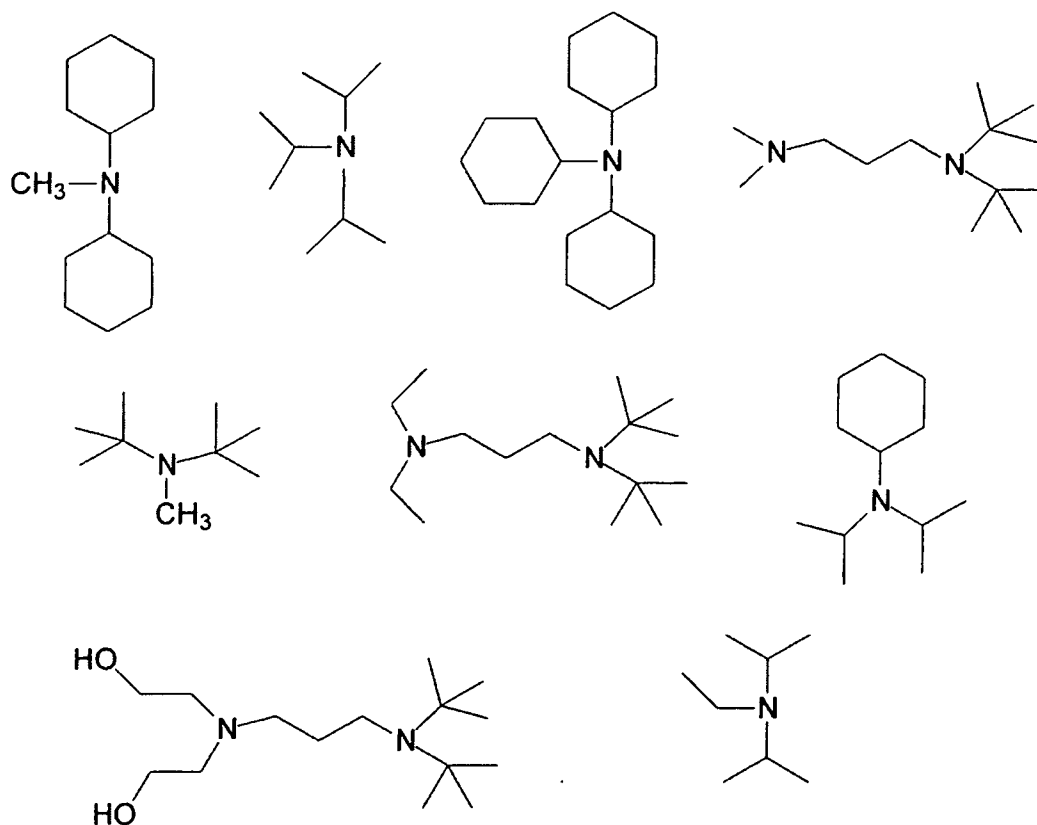
結構XIV

此另外實施例之結構XIV之例子不受限地包含下列化合物。



C₃-C₃₀之經取代或未經取代之線性羥基烷基所組成族群之以結構XIV描述且係”位阻性”之三級胺。

此另外實施例之位阻三級胺之例子不受限地包含下列化合物。

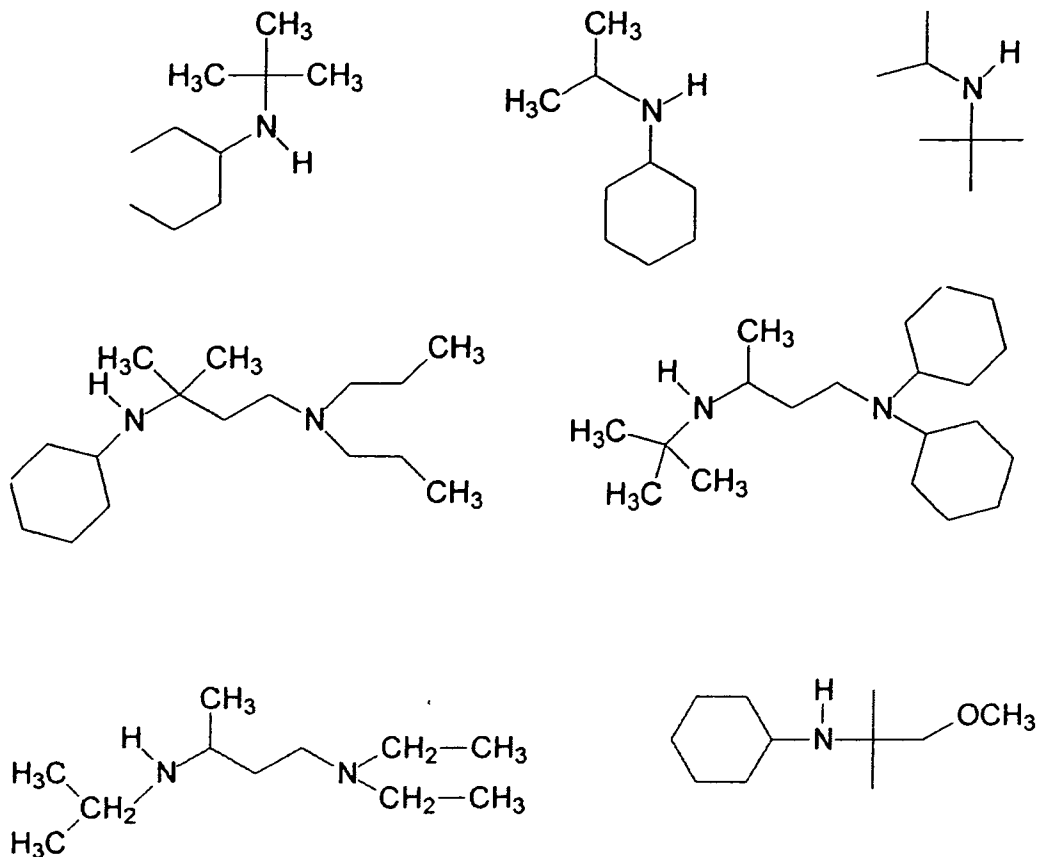


5

於此另外實施例，更佳之三級胺係其中R³⁰、R³¹，及R³²之至少一者係含有至少一醚連接之C₃-C₁₅烷基之以結構XIV描述之三級胺。於此另外實施例之另一實施例，更佳之三級胺係其中R³⁰、R³¹，及R³²獨立地係選自C₃-C₁₅之經
 10 取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、C₃-C₁₀之三級胺基烷基，及C₃-C₁₅之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基所組成族群之以結構XIV描述之位阻三級胺。

於此另外實施例，最佳之三級胺係其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少二者係含有至少一醚連接之 C_3 - C_{15} 烷基之以結構XIV描述之三級胺。於另一實施例，最佳之三級胺係其中 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_6 之三級胺基烷基，及 C_3 - C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基所組成族群之以結構XIV描述之位阻三級胺。

位阻二級胺係其中 R^{30} 係氫原子且 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_{30} 之三級胺基烷基、 C_3 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6 - C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一醚連接之 C_3 - C_{30} 烷基所組成之族群及其中 R^{31} 及 R^{32} 於與氮鍵結之碳上具有至少二取代基(如結構XV所例示)之以結構XIV定義之胺。結構XV中之 R^{44} 、 R^{45} ，及 R^{46} 之二者可連接形成一環。位阻二級胺之例子不受限地包含二苯基胺、二環己基胺、二第三丁基胺、第三丁基-苯基胺、第三丁基環己基胺、二異丙基胺、二第三戊基胺、苯基-環己基胺、苯基-萘基胺、二萘基胺、二蔥基胺，及以下列結構表示之化合物。



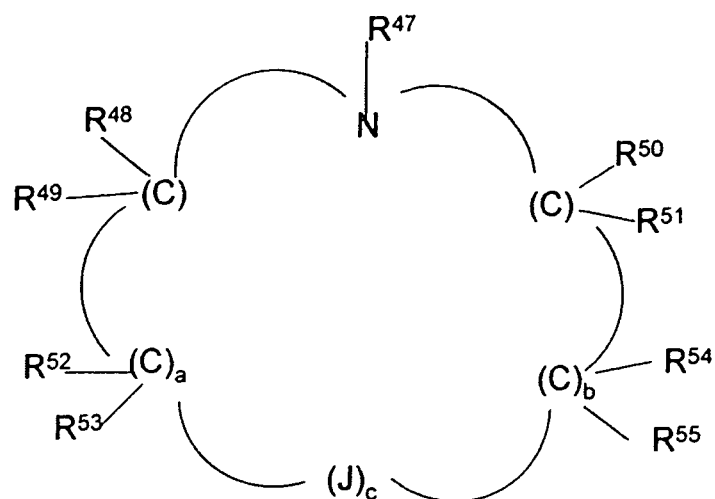
較佳之位阻二級胺係其中 R^{30} 係氫原子且 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3-C_{15} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3-C_{20} 之三級胺基烷基、 C_3-C_{15} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一醚連接之 C_3-C_{15} 烷基所組成之族群及其中 R^{31} 及 R^{32} 於與氮鍵結之碳上具有至少二取代基(如結構XV所例示)之以結構XIV定義之胺。

10 更佳之位阻二級胺係其中 R^{30} 係氫原子且 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3-C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3-C_{10} 之三級胺基烷基、 C_3-C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、經取代或未經取代之苯基，及含有至少一醚連接之 C_3-C_{15} 烷基所組成之族群

及其中 R^{31} 及 R^{32} 於與氮鍵結之碳上具有至少二取代基(如結構XV所例示)之以結構XIV定義之胺。

最佳之位阻二級胺係其中 R^{30} 係氫原子且 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3-C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3-C_{20} 之三級胺基烷基、 C_3-C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、經取代或未經取代之苯基，及含有至少一醚連接之 C_3-C_{15} 烷基及其中 R^{31} 及 R^{32} 於與氮鍵結之碳上具有至少二取代基(如結構XV所例示)及 R^{31} 及 R^{32} 之至少一者係選自經取代或未經取代之環己基、經取代或未經取代之苯基，及於與氮鍵結之碳上具有三取代基(即，結構XV所示之 R^{44} 、 R^{45} ，及 R^{46} 無一係氫原子)之以結構XIV定義之胺。

非芳香族之環狀胺係其中胺之氮被併納於一可含有另外雜原子(諸如，氧、硫，或另外之氮)之主要係碳環之環結構內之胺。此環結構可為單環狀、二環狀，或三環狀，且可含有雙鍵。非芳香族環狀胺類之例子不受限地包含以結構XVI、XVII所述之胺，及三級脂環狀胺。



結構 XVI

於結構 XVI， R^{47} 係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基； R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} ，及 R^{55} 獨立地係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；J 係氧原子、硫原子，或 NR^{66} 基，其中， R^{56} 係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_3-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；a 及 b 獨立地係 1、2，或 3 且 c 係 0 或 1。

結構 XVI 之適合的非芳香族環狀胺之例子不受限地包含嗎啉、N-甲基嗎啉、2,6-二甲基嗎啉、2,2,6,6-四甲基嗎啉、N-羥基乙基嗎啉、N-乙基嗎啉、噻嗎啉、N-甲基噻嗎啉、2,6-二甲基噻嗎啉、2,2,6,6-四甲基噻嗎啉、哌啶、N-羥基乙基哌啶、2,6-二甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶、吡咯烷、N-甲基吡咯烷、N-乙基吡咯烷、2,5-二甲基吡咯烷、2,2,5,5-四甲基吡咯烷、哌嗪、N, N'-二甲基哌嗪，及 N, N'-

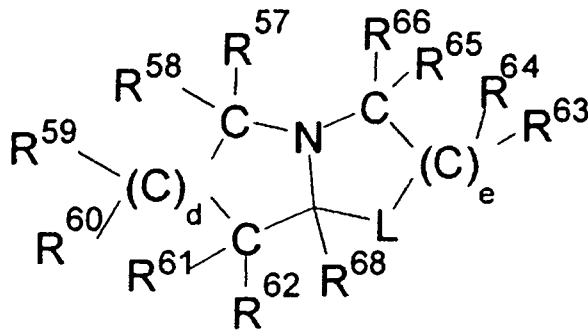
二乙基哌嗪。

較佳之結構XVI之非芳香族環狀胺係其中 R^{47} 係 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基及其中 R^{47} 係氫原子， R^{48} 、 R^{49} 、
 5 R^{50} 及 R^{51} 之至少二者獨立地係 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基者。非芳香族環狀胺之較佳例子不受限地包含N-甲基嗎啉、2,6-二甲基嗎啉、2,2,6,6-四
 甲基嗎啉、N-羥基乙基嗎啉、N-乙基嗎啉、N-羥基乙基嗎
 啉、2,6-二甲基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌啶、N-甲基吡咯烷、
 10 N-乙基吡咯烷、2,5,-二甲基吡咯烷、2,2,5,5-四甲基吡咯烷、
 N,N'-二甲基哌啶，及N, N'-二乙基哌啶。

更佳之結構XVI之非芳香族環狀胺係其中 R^{47} 係 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基及其中 R^{47} 係氫原子， R^{48} 、 R^{49} 、
 15 R^{50} ，及 R^{51} 每一者獨立地係 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基者。非芳香族環狀胺之更佳例子不受限地包含N-甲基嗎啉、2,2,6,6-四甲基嗎啉、N-羥基乙
 基嗎啉、N-乙基嗎啉、N-羥基乙基哌啶、2,2,6,6-四甲基哌
 啶、N-甲基吡咯烷、N-乙基吡咯烷、2,2,5,5-四甲基吡咯烷、
 20 N, N'-二甲基哌啶，及N, N'-二乙基哌啶。

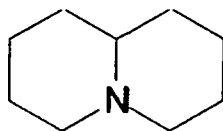
最佳之結構XVI之非芳香族環狀胺係其中 R^{47} 係 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基者。結構XVI之非芳香族環狀胺之最佳例子不受限地包含N-甲基
 嗎啉、N-羥基乙基嗎啉、N-乙基嗎啉、N-羥基乙基哌啶、

N-甲基吡咯烷、N-乙基吡咯烷、N,N'-二甲基哌嗪，及N, N'-二乙基哌嗪。

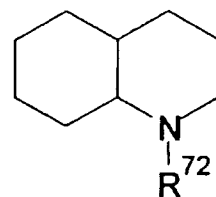
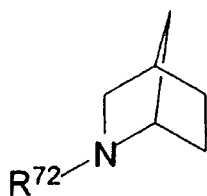
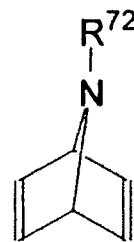
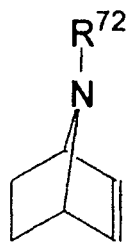
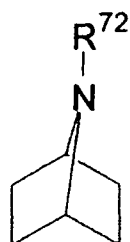


結構 XVII

- 5 於結構 XVII，L 係氧原子、硫原子、NR⁶⁷，或 CR⁶⁹R⁷⁰；R⁶⁷ 係氫原子、C₁-C₆ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、C₆-C₁₀ 之經取代或未經取代之芳基，與 R⁶⁸ 一起形成一於 L 與和 R⁶⁸ 附接之 C 原子間之第二鍵；R⁶⁹ 及 R⁷⁰ 獨立地係選自氫原子、C₁-C₆ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C₆-C₁₀ 之經取代或未經取代之芳基；R⁵⁷-R⁶⁶ 獨立地係選自氫原子、C₁-C₆ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C₆-C₁₀ 之經取代或未經取代之芳基；d 係 1、2，或 3；e 係 1、2，或 3；R⁶⁸ 係氫原子或與 R⁶⁷ 一起形成一於 L 與和其附接之 C 原子間之第二鍵。較佳
- 10 之結構 XVII 之非芳香族環狀胺不受限地包含 1,5-二氮雜二環 [4.3.0] 壬-5-烯、1,8-二氮雜二環 [5.4.0] 十一碳-7-烯及如下
- 15 所示之化合物。



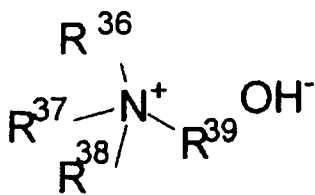
三級脂環狀胺之例子不受限地包含下列化合物，其中， R^{72} 係 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基。



5

季銨氫氧化物係銨氫氧化物。其中四個基之每一者具有一與正電荷之氮附接之碳原子。此等基可為經取代或未經取代。適合之季銨氫氧化物係以結構XVIII描述，其中， R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} ，及 R^{39} 獨立地係經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，或經取代或未經取代之苯基。

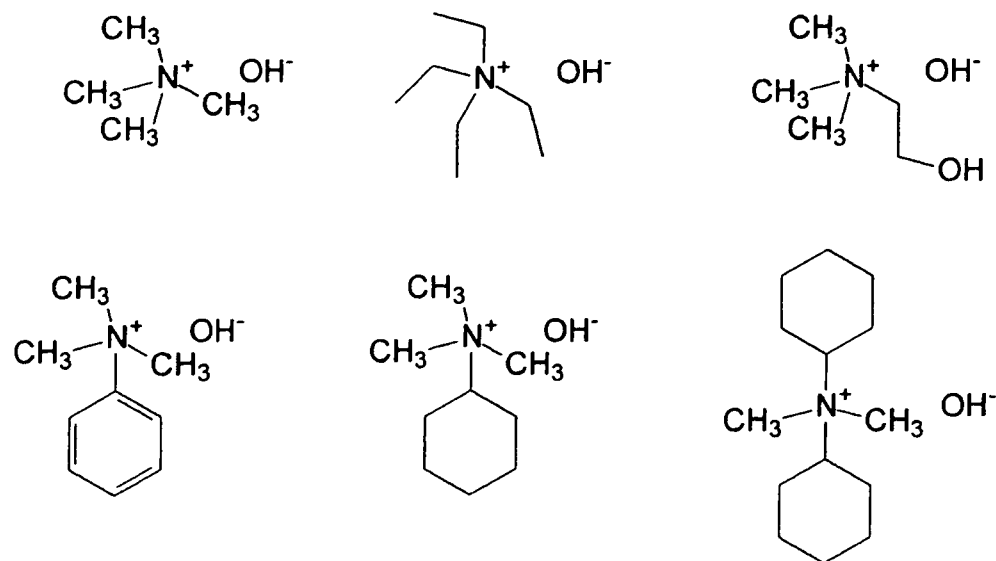
10



結構XVIII

結構XVIII之季銨氫氧化物之例子不受限地包含下列化合物。

15



於上述化學式， R^{43} 係氫原子或經取代或未經取代之 C_1 - C_{20} 烷基，且 q 係0至20之整數。於一較佳實施例， q 係0至10之整數。於一更佳實施例， q 係0至5之整數。於一最佳實施例， q 係0至3之整數。

較佳之季銨氫氧化物係其中 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} ，及 R^{39} 獨立地係經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基之結構XVIII者。更佳之季銨氫氧化物係其中 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} ，及

10 R^{39} 獨立地係 C_1 - C_{10} 之線性、分支，或環狀之經取代或未經取代之烷基，或 C_2 - C_{20} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基之結構XVIII者。最佳之季銨氫氧化物係結構XVIII者。其中 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} ，及 R^{39} 獨立地係 C_1 - C_4 之

15 線性、分支，或環狀之經取代或未經取代之烷基，或 C_2 - C_4 之經取代或未經取代之線性或分支之羥基烷基。

依據本揭露內容之一實施例，至少二選自上述鹼性化合物之具有不同結構之鹼性化合物之混合物可作為組份(C)

之鹼性化合物。特別地，例如，二具有不同結構之鹼性化合物、三具有不同結構之鹼性化合物，或四或更多之具有不同結構之鹼性化合物可被使用。於使用至少二具有不同結構之鹼性化合物之情況，較佳被使用之最少量之鹼性化合物量係不少於10重量%，其係以使之鹼性化合物之總量為基準計。

於本揭露內容所述之光敏組成物中使用上述之鹼性化合物之一優點係此鹼性化合物可減緩組成物之光速度。事實上，以非雷射為主之步進器(例如，典型之I-線步進器)之快門典型上非設計成以極高光速度(例如，以極低能量劑量)可再重地操作。因此，具極高光速度之光敏組成物典型上產生不一致之曝光結果。於此一組成物中添加上述之鹼性化合物可減少其光速度，因此，可再生地控制此一組成物之曝光結果。例如，於本揭露內容所述之光敏組成物可使用i-線步進器以至少約125 mJ/cm²(例如，至少約175 mJ/cm²)及/或至多約500 mJ/cm²(例如，於至多約200 mJ/cm²)之曝光能量形成8 μm之形體。於光敏物中使用上述鹼性化合物之其它優點包含改良組成物之適用期、移除藉由此等組成物製造之膜之化學咬邊(例如，於環氧黏著促進劑存在中)，及降低於微影術方法期間藉由此組成物製造之未曝光膜之厚度損失。

於某些實施例，發明人驚人地發現某些鹼性化合物可增加本揭露內容所述之光敏化合物(例如，PBO先質)之光速度。此等鹼性化合物之例子包含其中R³⁰、R³¹，及R³²係C₆-C₃₀

之經取代或未經取代之芳基(例如, 苯基)之結構XIV之三級胺。若組成物具有極低光速度, 此等鹼性化合物可用於光敏組成物。舉例而言, 此等鹼性化合物可與上述之其它鹼性化合物混合使用以使本揭露內容所述之光敏化合物之光速度調整至最佳值。

本揭露內容之化學放大正型工作之光敏聚苯并噁唑先質組成物可含有此組成物之約10重量%至約50重量%之一或多數之聚苯并噁唑先質I、II, 或II*。較佳地, 約20重量%至約45重量%, 更佳地, 約25重量%至42.5重量%, 且最佳地, 約30重量%至40重量%之聚苯并噁唑先質I、II, 或II*存在於此組成物。

用於本揭露內容之化學放大正型工作之光敏聚苯并噁唑先質組成物之PBO先質聚合物可含有R¹基、R²基, 或R¹及EOR²基之混合物。另外, 於聚苯并噁唑先質聚合物間具有不同R¹基、EOR²基, 或第一聚苯并噁唑先質聚合物具有R¹基且第二聚苯并噁唑先質聚合物具有EOR²基之聚苯并噁唑先質聚合物之混合物可被使用。此等混合物之例子不受限地包含具有R¹=四氫吡喃基之第一聚苯并噁唑先質聚合物與具有R¹=第三丁氧基乙基之第二聚苯并噁唑先質聚合物, 具有EOR²=CH₂C(O)O-四氫吡喃基之第一聚苯并噁唑先質聚合物與具有EOR²=CH₂C(O)O-第三丁基之第二聚苯并噁唑先質聚合物, 及具有R¹=四氫吡喃基之第一聚苯并噁唑先質聚合物與具有EOR²=CH₂C(O)O-第三基之第二聚苯并噁唑先質聚合物, 之混合物。

最高達25%之結構I之聚苯并噁唑先質聚合物之量可以其它有機溶劑可溶，水性鹼可溶，之芳香族或雜環狀基之聚合物或共聚物替代。

有機溶劑可溶，水性鹼可溶，之芳香族或雜環狀基之
5 聚合物或共聚物之例子包含聚醯亞胺、聚醯胺酸酯、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑、聚喹唑酮、聚喹唑啉烷酮、聚喹吡啶酮、聚苯并嗪酮、聚二氮蔥、聚噻二唑、聚乙內醯脲、聚吡朵吩嗪，或聚噻二唑。聚醯胺酸亦可作為共樹脂，但較佳係僅於當高能量活化之酸敏基(例如，三級酯)被用於聚
10 苯并噁唑先質I、II或II*時使用。

PAG量之範圍係約0.5至約20%(wt)，其係以聚苯并噁唑先質之量為基準計。PAG之較佳量係約2至約15%(wt)，其係以聚苯并噁唑先質之量為基準計。PAG之更佳量係約2至約10%(wt)，其係以聚苯并噁唑先質之量為基準計。選擇性
15 敏化劑之量可為約0.1至約5%(wt)，其係以聚苯并噁唑先質之量為基準計。光酸產生劑可單獨或與一或多數之光酸產生劑混合使用。光酸產生劑混合物內之每一光酸產生劑之百分率係全部光酸產生劑混合物之約10%至約90%之間。較佳之光酸產生劑混合物含有約2或3種之光酸產生劑。此等
20 混合物可為相同種類或不同種類。

鹼性化合物之量範圍係總光敏組成物之約0.001重量%至約3重量%。鹼性化合物之較佳量係總光敏組成物之約0.01重量%至約1.5重量%。鹼性化合物之更佳量係總光敏組成物之約0.02重量%至約1重量%。鹼性化合物之最佳量係

總光敏組成物之約0.03重量%至約0.5重量%。

本揭露內容所述之化學放大正型工作之光敏聚苯并噁唑 (PBO)先質組成物可進一步包含一或多數之溶劑。組成物之溶劑量可為約40%(wt)至約87%(wt)。較佳量係約
5 45%(wt)至約70%(wt)，更佳量係約47.5%(wt)至約65%(wt)，更佳量係約50%(wt)至約60%(wt)。溶劑需不干擾自PAB之光酸產生或酸催化之去封閉反應，需溶解所有組份，且需鑄製良好之膜。適合溶劑不受限地包含有機溶劑，諸如， γ -丁內酯(GBL)、丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)、
10 甲氧基乙基醚，及其等之混合物。較佳溶劑係丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)及 γ -丁內酯。最佳溶劑係丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)，或丙二醇甲基醚乙酸酯與 γ -丁內酯之混合物。

本揭露內容之化學放大正型工作之光敏PBO先質組成
15 物可選擇性地包含至少一塑化劑。此塑化劑於約100°C至約150°C之典型烘烤溫度時需具有比使用之溶劑更低之揮發性，以使其於軟烘烤後留於膜內。此典型意指本揭露內容之塑化劑具有比使用之溶劑更高之沸點，除非塑化劑之官能基與此化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物之其它
20 組份之交互作用充份地減少其揮發性。較佳係此沸點差係至少約10°C。更佳之沸點差係至少約15°C。

本揭露內容之化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物中使用之選擇性塑化劑之量係組成物總重量之約0.1重量%至約20重量%，較佳地係約1重量%至約10重量%，更佳

係約1.25重量%至約7.5重量%，且最佳係約1.5重量%至約5重量%。塑化劑可以任何適合比例摻合在一起。

於有關於化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物之本揭露內露之一實施例，選擇性之塑化劑係至少一具有至少二OH基且其沸點係高於此化學放大正型工作光敏PBO先質組成物之溶劑之沸點之聚羥基化合物。具有至少二OH基之聚羥基化合物之例子不受限地包含乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙二醇、三丙甘醇、聚丙二醇、丙三醇、丁二醇、己二醇、山梨糖醇、環己二醇、4,8-雙(羥基甲基)-三環(5.2.1.0/2,6)癸烷，及與2-乙基-2{羥基甲基}-1,3-丙二醇之2-氧雜環庚酮共聚物。較佳之具有至少二OH基之聚羥基化合物係二甘醇、三丙甘醇，及與2-乙基-2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇之2-氧雜環庚酮共聚物。更佳之具有至少二OH基之聚羥基化合物係三丙甘醇及與2-乙基-2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇之2-氧雜環庚酮共聚物。

於有關於化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物之本揭露內露之另一實施例，選擇性之塑化劑係至少一沸點係高於化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物之溶劑之沸點之飽和二醇單醚。適合之飽和二醇單醚之例子不受限地包含三丙甘醇、四丙甘醇、三甘醇、四甘醇，及五甘醇之飽和單醚。較佳之飽和二醇單醚係三丙甘醇、三甘醇，及四甘醇之飽和單醚。更佳之飽和二醇單醚係三(丙二醇)甲基醚、三(丙二醇)丙基醚，及三(丙二醇)丁基醚。

於有關於化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物之

本揭露內露之另一實施例，選擇性之塑化劑係至少一沸點係高於化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物之溶劑之沸點之羧酸酯。例子不受限地包含乙基環己基乙酸酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸丁酯、肉桂酸正丁酯、乙基-3,3'-二乙氧基丙酸酯、琥珀酸二甲酯、琥珀酸二異丙酯、馬來酸二甲酯、二甲基丙二酸酯、己二酸二乙酯、二乙基乙醯胺基丙二酸酯、二乙基烯丙基丙二酸酯，及二甲基環己烷-1,4-二羧酸酯、順式及反式異構物之混合物。較佳地，羧酸酯係衍生自含有至少二羧酸基之羧酸。例子不受限地包含琥珀酸二甲酯、琥珀酸二異丙酯、馬來酸二甲酯、二甲基丙二酸酯、己二酸二乙酯、二乙基乙醯胺基丙二酸酯、二乙基烯丙基丙二酸酯，及二甲基環己烷-1,4-二羧酸酯，包含其順式及反應異構物之混合物。

本揭露內容之較佳實施例係含有至少一選自具至少二OH基之聚羥基化合物及二醇醚所組成族群之塑化劑之化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物。

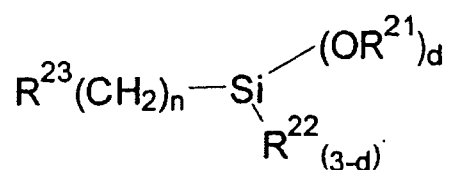
本揭露內容之更佳實施例係含有至少一選自具至少二OH基之聚羥基化合物所組成族群之塑化劑之化學放大正型工作之光敏PBO先質組成物。

本揭露內容之正型化學放大之阻劑配製物亦可含有其它添加劑，不受限地諸如，表面活性劑、染料、促進分佈之添加劑、黏著促進劑等。

若使用，黏著促進劑之量範圍可為約0.1重量%至約5重量%，其係以聚苯并噁唑先質聚合物之量為基準計。黏

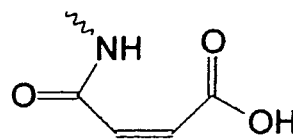
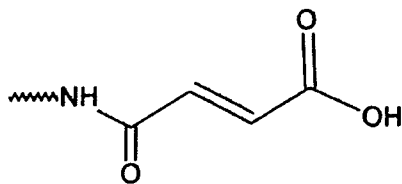
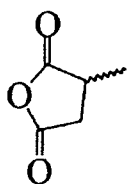
- 著促進劑之較佳量係約0.5重量%至約5重量%，其係以聚苯并噁唑先質聚合物之量為基準計。黏著促進劑之更佳量係約1重量%至約4重量%，其係以聚苯并噁唑先質聚合物之量為基準計。適合之黏著促進劑包含，例如，烷氧基矽烷，
- 5 及其等之混合物或衍生物。

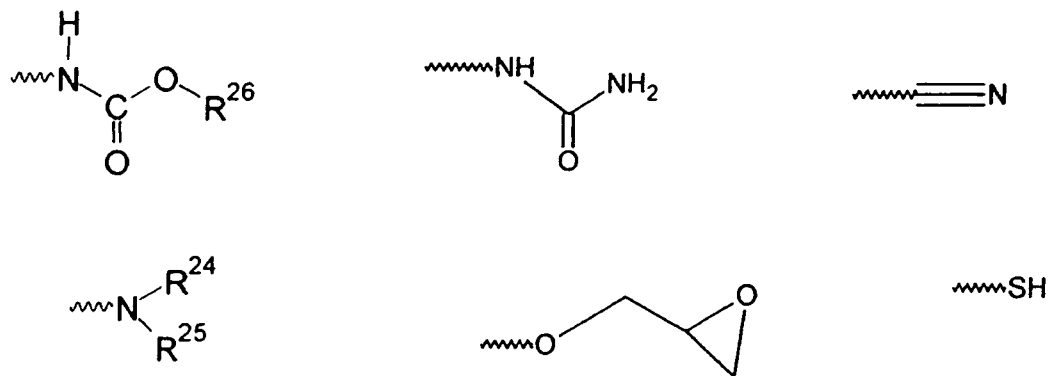
可用於本揭露內容之適合黏著促進劑之例子可以結構 XIII 描述：



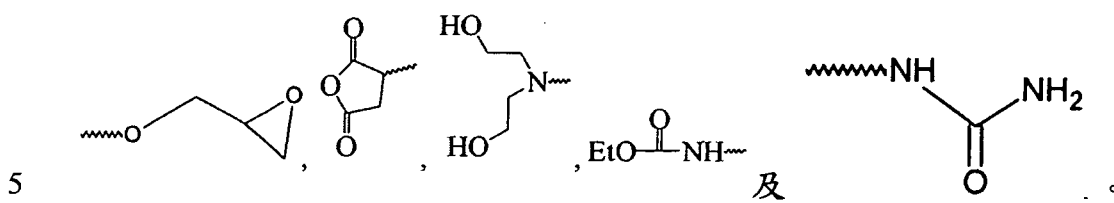
結構 XIII

- 10 其中，每一 R^{21} 獨立地係 C_1 - C_4 烷基或 C_5 - C_7 環烷基，且每一 R^{22} 獨立地係 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_5 - C_7 環烷基，或 C_5 - C_7 環烷氧基； d 係 0 至 3 之整數，且 n 係 1 至約 6。 R^{23} 係下列部份之一：

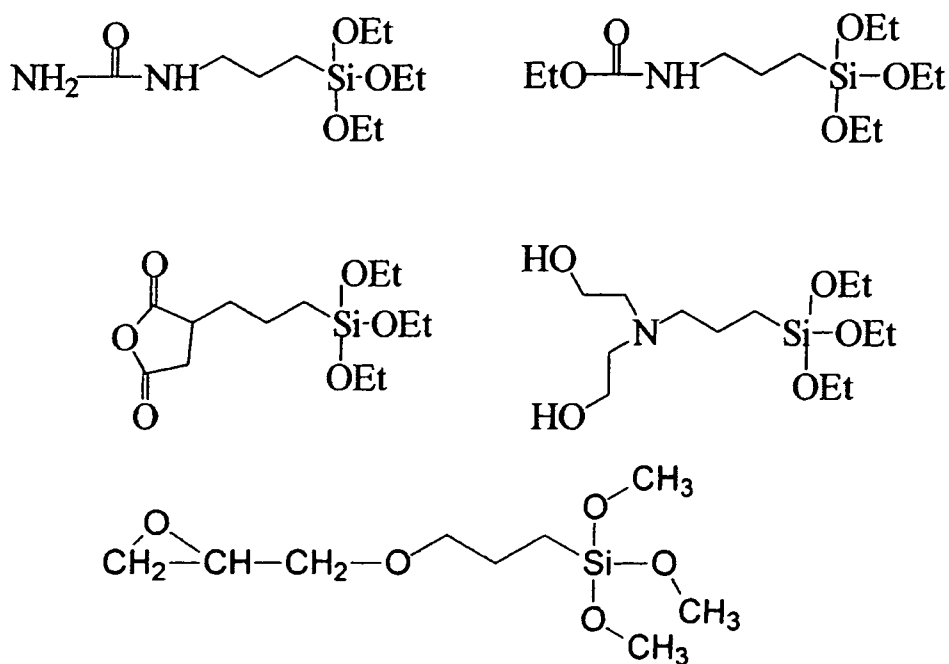




其中，每一 R^{24} 及 R^{25} 獨立地係經取代或未經取代之 C_1 - C_4 烷基或 C_5 - C_7 環烷基，且 R^{26} 係 C_1 - C_4 烷基及 C_5 - C_7 環烷基。較佳之黏著促進劑係其中 R^{23} 係選自如下所組成之族群者：



較佳之黏著促進劑之例子不受限地包含下列化合物。



此外，本揭露內容包含一種用以形成浮凸圖案之方

法。此方法包含步驟：(a)提供一基材，(b)於該基材上塗覆一包含至少一具有結構I或II或II*之聚苯并噁唑先質聚合物；至少一於照射時釋放酸之光酸產生劑；至少一鹼性化合物；及至少一溶劑(皆係如上所述)之正型工作之光敏組成物，藉此形成一經塗覆之基材；(c)使此經塗覆之基材曝置於光化輻射；(d)使此經塗覆之基材於約70°C至約150°C之高溫後曝光烘烤；(e)使此經塗覆之基材以水性鹼顯影劑顯影，藉此形成一經顯影之浮凸圖案；及(f)使此基材於足以使此組成物固化之高溫烘烤以產生一聚苯并噁唑浮凸圖像。固化溫度範圍可為約250°C至約400°C。

於另一方法，結構XIV之三級胺，其中， R^{30} 、 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_1 - C_{30} 經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_3 - C_{30} 三級胺基烷基、 C_2 - C_{30} 經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，及含有至少一醚連接之 C_1 - C_{30} 烷基所組成族群，但結構XIV之三級胺中之碳原子數係至少6，可被使用。

本揭露內容之正型工作光敏PBO先質組成物係塗覆於一適合基材上。此塗層可具有至少約4 μ m之厚度。於一較佳實施例，此塗層厚度係至少6 μ m。於一更佳實施例，此塗層厚度係至少8 μ m。基材可為，例如，半導體材料，諸如，矽晶元、化合物半導體(III-V族)或(II-VI族)晶元、陶瓷、玻璃或石英之基材。此等基材亦可含有用於電子電路製造之膜或結構，諸如，有機或無機之介電物、銅或其它之電線材料。

為確保光敏組成物與基材適當黏著，基材可於第一塗覆步驟前於以黏著促進劑或黏著促進劑組成物塗覆前被選擇性處理，或光敏組成物可使用一內部黏著促進劑。熟習此項技藝者所知之以黏著促進劑處理基材之任何適合方法可被使用。例子包含以黏著促進劑之蒸氣、溶液或以100%濃度處理此基材。處理之時間及溫度會依特定基材、黏著促進劑，及方法而定，其可使用高溫。任何適合之黏著促進劑可被使用。適合黏著促進劑之種類不受限地包含乙烯基烷氧基矽烷、甲基丙烯基氧烷氧基矽烷、巰基烷氧基矽烷、環氧烷氧基矽烷，及縮水甘油氧基烷氧基矽烷。適合黏著促進劑之例子不受限地包含 γ 縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯基氧丙基二甲氧基甲基矽烷，及3-甲基丙烯基氧丙基三甲氧基矽烷。 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷係更佳。另外適合之黏著促進劑係描述於"Silane Coupling Agent" Edwin P. Plueddemann, 1982 Plenum Press, New York，其在此被併入以供參考之用。

塗覆方法不受限地包含噴灑塗覆、旋轉塗覆、膠版印刷、滾筒塗覆、篩網印刷、擠塑塗覆、液面彎曲式塗覆、簾式塗覆，及浸漬塗覆。形成之膜於高溫預烘烤。

烘烤可於約70°C至約150°C之溫度範圍內之一或多數溫度實行。較佳地，溫度範圍係約80°C至約130°C，更佳地，溫度範圍係約90°C至約120°C，且最佳地，塗層係於約100°C

至約120°C烘烤。

烘烤時間係數分鐘至半小時，其係依用以蒸發剩餘溶劑之方法而定。任何適合之烘烤手段可被使用。適合之烘烤手段之例子不受限地包含熱板及對流爐。形成之乾燥膜具有約3至約50微米或更佳地約4至約20微米或更佳地約5至約15微米之厚度。

烘烤步驟後，形成之乾燥膜係曝置於通過遮罩之呈一較佳圖案之光化射線。X-射線、電子束、紫外線、可見光等可作為光化射線。最佳之射線係具有436 nm(g-線)與365 nm(i-線)波長者。

曝置於光化輻射後，可有利地使經曝光及以化學放大正型工作光敏PBO先質組成物塗覆之基材加熱至約70°C至約150°C間之溫度。較佳地，此溫度範圍係約80°C至約140°C。更佳地，此溫度範圍係約90°C至約130°C。數佳地，此溫度範圍係約100°C至約130°C。

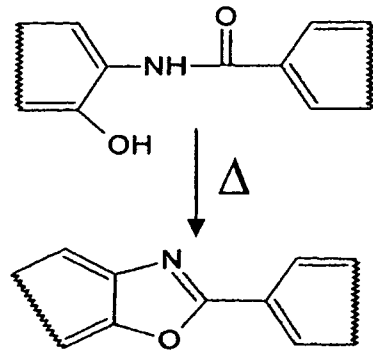
經曝光及塗覆之基材於此溫度範圍加熱一小段時間，典型上係數秒鐘至數分鐘，且可使用任何適合加熱手段實行。較佳之手段包含於熱板上或於對流爐內烘烤。此處理步驟於此項技藝中一般稱為後曝光烘烤。

其次，此膜係使用水性顯影劑顯影，且一浮凸圖案形成。水性顯影劑含有水溶性鹼。適合鹼之例子不受限地包含無機鹼(例如，氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨水)、一級胺(例如，乙基胺、正丙基胺)、二級胺(例如，二乙基胺、二正丙基胺)、三級胺(例如，三乙基胺)、醇胺(例如，三乙醇胺)、

季銨鹽(例如，四甲基銨氫氧化物、四乙基銨氫氧化物)，及其等之混合物。使用之鹼的濃度會依使用聚合物之鹼溶解性及使用之特定鹼而改變。最佳之顯影劑係含有四甲基銨氫氧化物(TMAH)者。TMAH之適合濃度範圍係約1%至約5%。此外，一適當量之表面活性劑可添加至顯影劑。顯影可藉由浸漬、噴灑、浸置，或其它相似顯影方法於約10°C至約40°C之溫度實行約30秒至約5分鐘。顯影後，浮凸圖案選擇性地使用去離子水沖洗，且藉由旋轉、於熱板上烘烤、於爐內，或其它適合手段而乾燥。

10 顯影後，於一選擇性步驟，有利地可使經曝光、塗覆及顯影之基材加熱至約70°C至約220°C間之溫度。較佳地，此溫度範圍係約80°C至約210°C。更佳地，此溫度範圍係約80°C至約200°C。最佳之溫度範圍係約90°C至約180°C。經曝光、塗覆，及顯影之基材於此溫度範圍加熱一小段時間，
15 典型上係數秒鐘至最分鐘，且可使用任何適合加熱手段實行。較佳手段包含於熱板上或於對流爐內烘烤。此處理步驟於此項技藝一般稱為後顯影烘烤。

然後，苯并噁唑環藉由使未經固化之浮凸圖案固化而形成以獲得最終之高耐熱性圖案。固化係藉由使經顯影之未固化浮凸圖案於正型工作之光敏PBO先質組成物之玻璃轉移溫度 T_g 或更高時烘烤而獲得提供高耐熱性之苯并噁唑環。典型上，高於約200°C之溫度被使用。較佳地，約250°C至約400°C之溫度



聚苯并噁唑環之形成

被應用。固化時間係約15分鐘至約24小時，其係依使用之特定加熱方法而定。固化時間之更佳範圍係約20分鐘至約5小時，且固化時間之最佳範圍係約30分鐘至約3小時。固化

5 可於空氣中或較佳地於氮氣罩下進行，且可以任何適合加熱手段實行。較佳手段包含於熱板、對流爐、管式爐垂直管式爐，或快速熱處理器烘烤。另外，固化可藉由微波或紅外線輻射作用而產生。

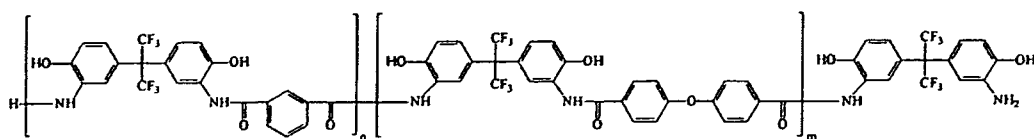
為例示本揭露內容，下列實施例被提供。需瞭解本揭露內容不限於所述實施例。

10

合成實施例1

聚苯并噁唑先質聚合物之製備

(結構III之實施例)



III-a1

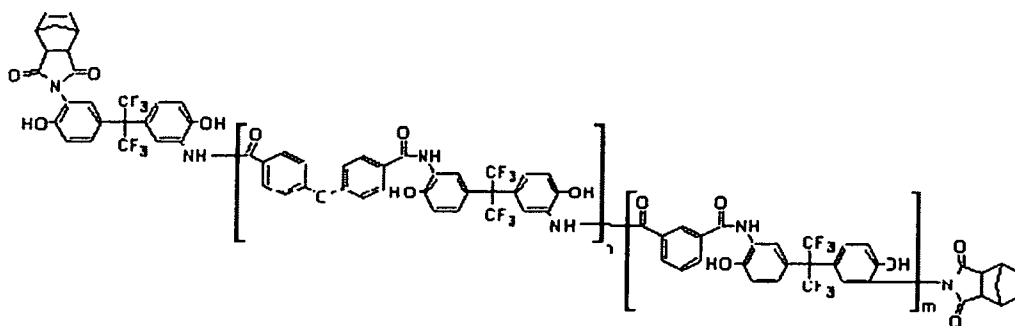
15 對裝設機械式攪拌器、氮氣入口及添加漏斗之2公升之三頸圓底燒瓶，添加155.9克(426.0毫莫耳)之六氟-2,2-雙(3-

- 胺基-4-羥基苯基)丙烷、64.3克(794.9毫莫耳)之吡啶，及637.5克之N-甲基吡咯烷酮(NMP)。溶液於室溫攪拌至所有固體溶解為止，然後於0-5°C 冰水浴冷卻。對此溶液，以滴液方式添加溶於427.5克之NMP內之38.7.3克(191毫莫耳)之間苯二醯基氯化物及56.0克(191毫莫耳)之1,4-氧二苯甲醯基氯化物。添加完全後，形成之混合物於室溫攪拌18小時。黏稠溶液沈澱於10公升之劇烈攪拌之去離子水。聚合物藉由過濾收集且以去離子水及水/甲醇(50/50)混合物清洗。聚合物於40°C之真空條件下乾燥24小時。
- 10 產率幾乎係量化，且聚合物之固有黏度(iv)係0.175 dl/g，其係於0.5 g/dl之濃度於25°C以NMP測量。

合成實施例2

以醯亞胺封端物封端之PBO先質聚合物之製備

(結構VII*之實施例)



(VII*-a1)

15

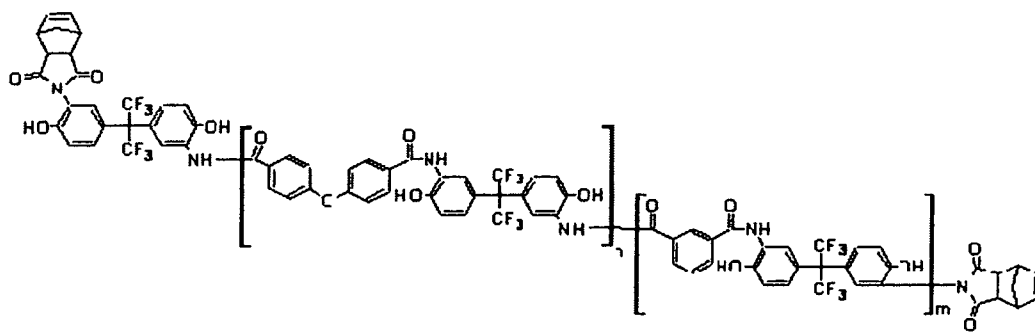
以與合成實施例1相同方式製備之PBO先質聚合物(200克)溶於600克之二甘醇二甲醚及300克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)之混合物。殘餘之水係使用於65°C之旋轉蒸發器(10-12托耳)以與PGMEA及二甘醇二甲醚之共沸物移

除。約550克之溶劑於共沸蒸餾期間移除。反應溶液置於N₂罩下且裝設磁性攪拌器。納迪克酸酐(7克)添加至此溶液，其後添加10克之吡啶。反應於50°C攪拌隔夜。然後，反應混合物以500克之四氫呋喃(THF)稀釋，且沈澱於8公升之50:50之甲醇:水之混合物。聚合物藉由過濾收集且於80°C真空乾燥。

產率幾乎係量化，且聚合物之固有黏度(iv)係0.20 dl/g，其係於0.5 g/dl之濃度於25°C以NMP測量。

合成實施例3

- 10 製備以醯亞胺封端物封端之PBO先質聚合物之另外方法
(結構VII*-之實施例)



(VII*-a1)

- 對裝設機械式攪拌器、氮氣入口及添加漏斗之2公升之三頸圓底燒瓶，添加155.9克(426.0毫莫耳)之六氟-2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)丙烷、64.3克(794.9毫莫耳)之吡啶，及637.5克之N-甲基吡咯烷酮(NMP)。溶液於室溫攪拌所有固體溶解為止，然後，於0-5°C之冰水浴冷卻。對此溶液，以滴液方式添加溶於427.5克NMP內之38.7.3克(191毫莫耳)之間苯二醯基氯化物及56.0克(191毫莫耳)之1,4-氧二苯甲醯

基氯化物。添加完全後，形成之混合物於室溫攪拌18小時。納迪克酸酐(37克)添加至此溶液，其後添加52.8克之吡啶。反應於50°C攪拌隔夜。黏稠溶液沈澱於10公升之劇烈攪拌之去離子水。聚合物藉由過濾收集且以去離子水及水/甲醇(50/50)混合物清洗。聚合物於40°C之真空條件下乾燥24小時。

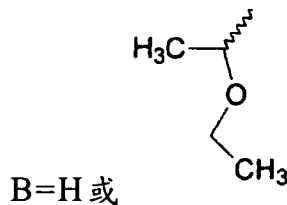
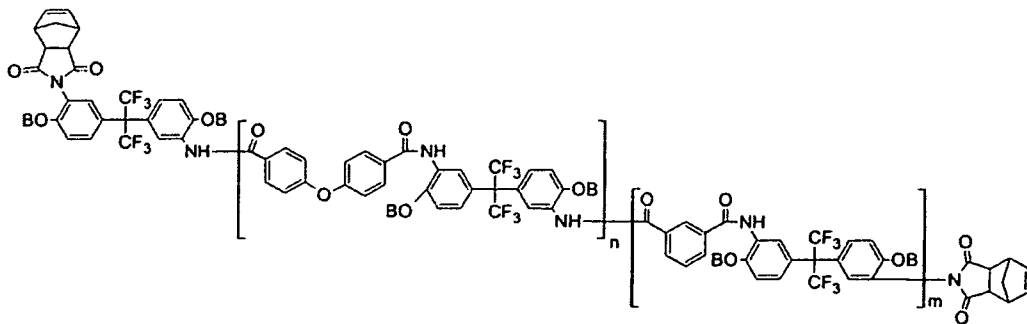
產率幾乎係量化，且聚合物之固有黏度(iv)係0.20 dl/g，其係於0.5 g/dl之濃度於25°C以NMP測量。

合成實施例4

10

以乙基乙烯基醚封閉之PBO先質之製備

II*之實施例



(II*-a1)

15 以與合成實施例2(或另外之合成實施例3)相同方式製備之聚合物(95.76克)溶於543克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)。殘餘之水係使用於65°C之旋轉蒸發器(10-12托耳)以與丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)之共沸物移除。約

262.5克之溶劑於共沸蒸餾期間移除。反應溶液置於N₂罩下且裝設磁性攪拌器。乙基 乙烯基醚(7.46克)係經由注射器添加。然後，5.41克之於PGMEA內之對-甲苯磺酸之2重量%溶液以滴液方式添加。反應混合物於25°C攪拌2小時。

5 NMR分析指示16%之OH基被封閉。另外之乙基乙烯基醚(2.98克)被添加。反應混合物另外攪拌2小時，且NMR分析顯示28.3%之OH基被封閉。添加三乙基胺(8.64克之於PGMEA內之2%溶液)。然後，146.8克之丙酮、78.5克之己烷及116.9克之去離子水被連續添加。溶液攪拌數分鐘。

10 後，藉由使用分離漏斗，有機相與水性相分離。對有機相添加78.6克之丙酮及63.0克之去離子，且混合物被搖動數分鐘。有機相被再次與水性相分離。此處理重複二次，每一次係以78.6克之丙酮及63.0克之去離子水。然後，形成之溶液藉由使用65°C之旋轉蒸發器(10-12托耳)濃縮至50%固

15 體。

實施例1

正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之以合成實施4所述之方法製備之聚合物溶液、3重量份之三乙氧基矽烷基丙基乙氧基氨基甲酸酯、0.102重量份之1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基乙腈、10重量份之三丙甘醇、20重量份之另外之PGMEA，及30重量份之GBL而製備及經由0.2 gm之特弗隆(Teflon)過濾器過濾。

20

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於125°C

以熱板烘烤3分鐘，形成 $9.04\ \mu\text{m}$ 之膜厚度。此膜係利用具有圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。於晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於 130°C 後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用二30秒浸置式顯影步驟，且於施用顯影劑間以旋轉步驟移除用過之顯影劑而顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且以5000 rpm旋轉乾燥10秒鐘而提供一浮凸圖案。未經曝光之膜厚度損失被觀察。 $2\ \mu\text{m}$ 及 $8\ \mu\text{m}$ 之形體個別以 $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 及 $175\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之曝光能量解析。

10 實施例2 - 4及比較例1

於實施例2 - 4及比較例1，所有配製物係如實施例1般，但1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)之量不同。此等配製物係使用實施例1所述之方法以微影術方式測試。配製物內之DBU之量及經由浸軋清除 2 及 $8\ \mu\text{m}$ 所需之能量係綜述於第1表。

實施例編號	DBU量 (重量份)	光速度 (mJ/cm^2)	
		2 μm 通道	8 μm 通道
2	0.205	300	275
3	0.307	450	425
4	0.41	600	525
比較例1	0	125	100

第1表：實施例2-4及比較例1之光速度測量結果

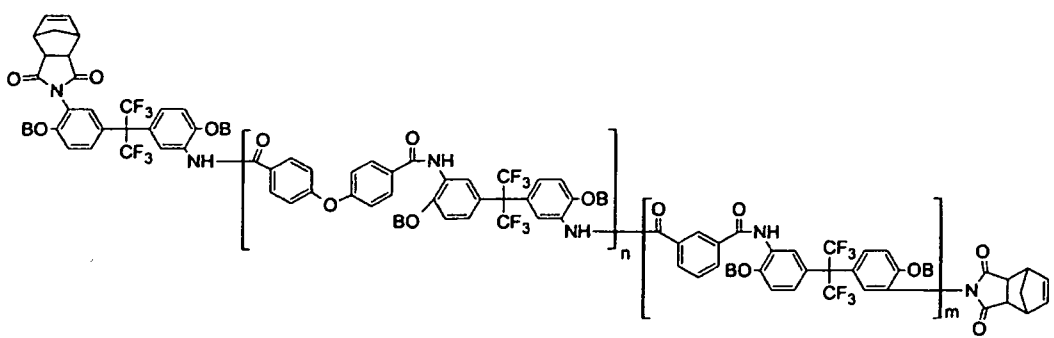
於每一情況，未曝光區域上之全膜厚度保留被達成。鹼性化合物之添加減少光速度(升高所需之曝光量)。聚合物之逐批式變化造成之光速度變化可藉由調整鹼性化合物濃

度而克服。比較例1亦顯示組成物之光速度太快而對於大規模製造半導體元件係不實際。I-線步進器之快門未被設計成以此等快速光速度操作，因而於此等光速度產生不一致之曝光劑量。DBU鹼性化合物之添加使光速度減少至可再生式控制之曝光劑量。

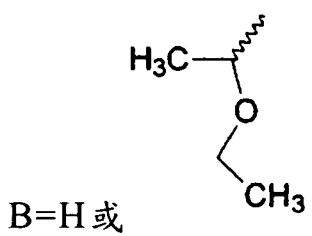
合成實施例5

以乙基乙烯基醚封閉之PBO先質之製備

(18%之封閉量) (II*之實施例)



10



(II*-a2)

合成實施例4被重複，但使用較低量之乙基乙烯基醚(4.90克)。¹H NMR顯示PBO先質內之~18.3%之OH基係以乙基乙烯基醚封閉。

15

實施例5

正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之以合

氧基矽烷基丙基乙氧基氨基甲酸酯、0.1重量份之1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基-乙腈、10重量份之三丙甘醇、20重量份之另外的PGMEA，及30重量份之GBL
5 而製備且經由0.2 μm 之特弗隆過濾器過濾。

上述配製備使用實施例1所述之微影術方法測試。獲得之膜厚度係9 μm 。光速度對於8 μm 形體係209 mJ/cm^2 且未曝光膜厚度損失係1.70%。

實施例6 - 9及比較例2

10 於實施例6 - 9及比較例2，所有配製物係如實施例5之配製物般，但1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)之量不同。配製物係使用實施例1所述之程序以微影術方式測試。DBU之量及用以打開8 μm 通道所需之曝光係例示於第2表。鹼之添加驚人地助於減少未曝光膜厚度損失。

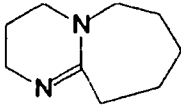
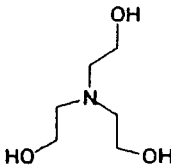
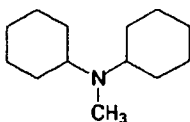
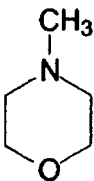
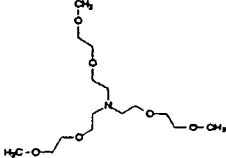
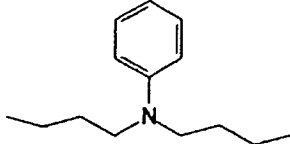
實施例編號	DBU量 (重量份)	光速度 (mJ/cm^2)	膜厚度損失 (FTL,%)
6	0.2	282	2.00
7	0.3	383	0.98
8	0.4	559	1.65
9	0.5	667	1.85
比較例2	0	123	2.46

15 第2表：實施例6-9及比較例2之光速度測量結果

實施例10 -15

於實施例10 - 15，所有配製物係如實施例1之配製物般，但鹼性化合物之性質及其濃度被改變。實施例10-15之微影術方法係與實施例1相同。鹼性化合物、其濃度，及用以清除8 μm 通道墊材所需之曝光係綜述於第3表。實施例
20

11-15之鹼性化合物之莫耳量係等於實施例10者。

實施例#	名稱	鹼性化合物 之量 (重量份)	結構	光速度 (mJ/cm ²)
10	1,8-二氮雜二 環-[5.4.0]-十 一碳-7-烯	0.15		217.5
11	三乙醇胺	0.15		305
12	N,N-二環己 基-甲基胺	0.19		365
13	N-甲基-嗎啉	0.10		150
14	三[2-(2-甲氧 基乙氧基)-乙 基]胺	0.32		260
15	N ₁ -二丁基苯 胺	0.20		137.5

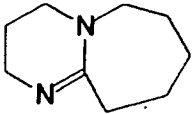
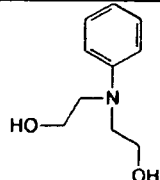
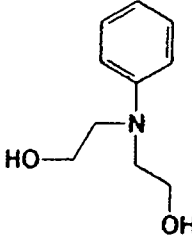
第3表

結果顯示實施例11-15之所有鹼性化合物皆減少配製物之光速度。

5

實施例16-18

於實施例16-18，所有配製物皆與實施例1之配製物相同，但鹼性化合物之性質及其濃度被改變。實施例16-18之微影術方法係與實施例1相同。鹼性化合物、其濃度，及用以清除8 μm 通道墊材所需之曝光係綜述於第4表。

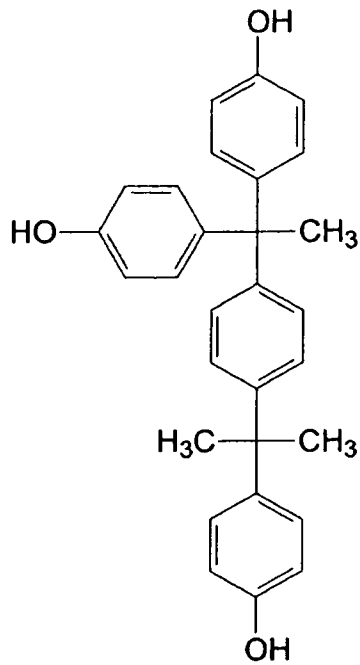
實施例#	名稱	鹼性化合物之量 (重量份)	結構	光速度 (mJ/cm ²)
16	1,8-二氮雜二環-[5.4.0]-十一碳-7-烯	0.15		217.5
17	N-苯基二乙醇胺	0.166		125
18	N-苯基二乙醇胺	0.238		125

第4表

結果顯示實施例16-18之所有鹼性化合物皆減少配製物之光速度。

實施例19

- 5 正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之以合成實施例3所述之方法但經封閉之OH基之量係27.8%以替代28.3%而製備之聚合物溶液、3重量份之三乙氧基矽烷基丙基乙氧基氨基甲酸酯、0.217重量份之1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、5重量份之可得自 Honshu
- 10 Chemicals之如下所示之添加劑(TRISP-PA)、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基乙腈、10重量份之三丙甘醇、26重量份之另外PGMEA，及30重量份之GBL而製備及經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。



Trisp-PA之結構

500克之此組成物之樣品被維持於25°C。每星期，40克之老化樣品被冷凍。所有微影術樣品於同一天使用實施例15所述之微影術程序測試。微影術評估結果係顯示於第5表。

第5表：25°C時之實施例19之組成物之微影術評估結果			
配製物#	時間(天)	光速度(E_0 , mJ/cm^2)	膜厚度損失 (FTL,%)
實施例19-1	0	169	-0.93
實施例19-2	7	170	-0.85
實施例19-3	14	164	-0.66
實施例19-4	21	166	-0.54
實施例19-5	28	160	-0.31
實施例19-6	35	158	-0.55
實施例19-7	42	157	-0.15
實施例19-8	49	158	-0.47
實施例19-9	56	162	-1.19
實施例19-10	63	161	-1.25

由此等結果，可斷定對於光速度，相較於無鹼性化合物之組成物，實施例19之組成物係驚人地穩定。

比較例3

相似於實施例19之組成物被製備，但未使用DBU。微影術評估之結果係顯示於第6表。

第6表：比較例3之各種老化樣品之微影術評估結果			
配製物#	時間(天)	E_0 , mJ/cm ²	FTL, %
比較例3-1	0	84.5	-1.41
比較例3-2	7	80.7	-1.91
比較例3-3	13	79.8	-1.51
比較例3-4	22	77.6	-1.58
比較例3-5	28	74.6	-1.72
比較例3-6	35	74.1	-1.28
比較例3-7	49	72.6	-1.29
比較例3-8	63	69.7	-1.43

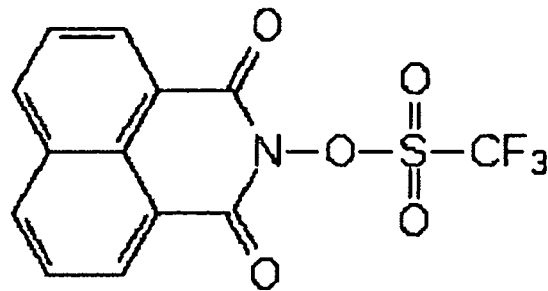
鹼之存在係以多於3.5之因子改良組成物之微影術穩定性。此等結果明確地證明鹼之存在對於此等組成物之適用期穩定性係高度有利。

實施例20

正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物溶液、3重量份之三乙氧基矽烷基丙基乙氧基氨基甲酸酯、0.13重量份之1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、5重量份之N-羥基荼醯亞胺三氟甲烷磺酸鹽(NIT)、10重量份之Tris-PA、10重量份之三丙甘醇、20重量份之另外的PGMEA，及30重量份之GBL而製備及經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於120°C以熱板烘烤2分鐘，形成8.97 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於120°C後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液以

60秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。未經曝光膜厚度損失係5.28%。8 μm 之形體係以100 mJ/cm^2 之曝光能量解析。



5

N-羥基苯醯亞胺三氟甲烷磺酸鹽(NIT)之結構

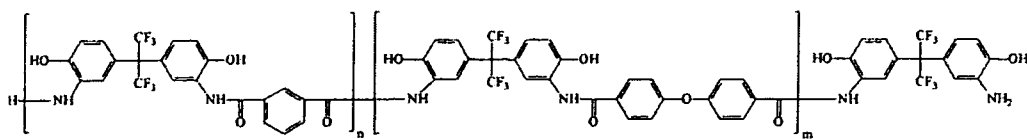
較高之鹼濃度對於減緩含有於曝光後產生諸如全氟甲烷磺酸之強酸之PAB之組成物之光速度係必要。

合成實施例6

10

PBO先質聚合物之製備

(結構III*之實施例， $n/m = 4/1$)



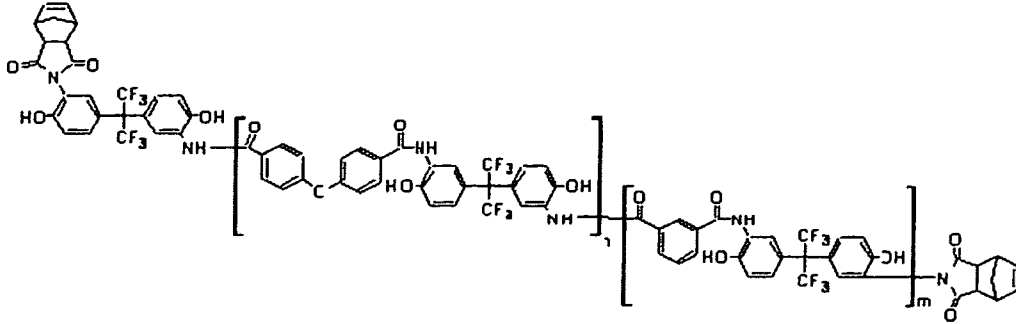
(III*-a1, $n/m = 4/1$)

程序係與合成實施例1所述者相同，但1,4-氧二苯甲醯基氯化物對間苯二醯基氯化物之莫耳比例係由1/1改變至4/1。

產率幾乎係量化，且聚合物之固有黏度(iv)係0.179 dl/g，其係於0.5 g/dl之濃度於25°C以NMP測量。

合成實施例7

以醯亞胺封端物封端之PBO先質聚合物之製備



(結構VII*之實施例 n/m = 4/1)

5

(VII*-al, n/m = 4/1)

與合成實施例2相同之程序被使用，但合成實施例6獲得之聚合物被使用。

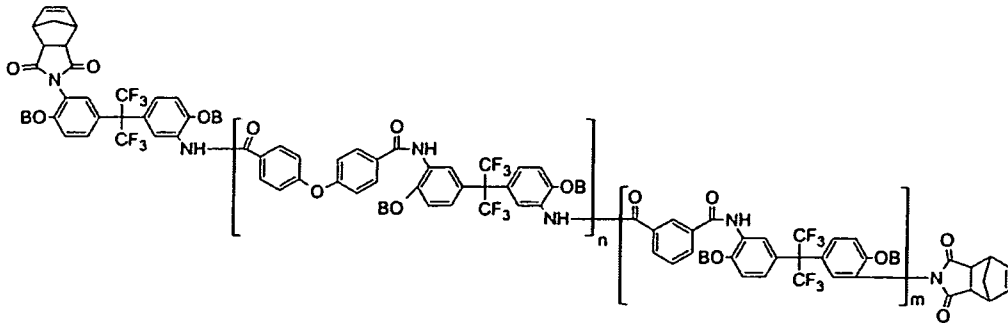
產率幾乎係量化，且聚合物之固有黏度(iv)係0.177 dl/g，其係於0.5 g/dl之濃度於25°C以NMP測量。

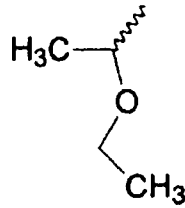
10

合成實施例8

以乙基乙烯基醚封閉之PBO先質之製備

II*之實施例





B=H 或

(II*-a1, n/m = 4/1)

與合成實施例4相同之程序被使用，但合成實施例7獲得之聚合物被使用。聚合物溶液之固體含量係51%。

5

實施例21

正型作之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由合成實施例8所述之方法製備之聚合物溶液、7重量份之三乙氧基矽烷基丙基乙氧基氨基甲酸酯、7重量份之(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、0.105重量份之1,8-二氮雜二環
10 [5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基-乙腈、10重量份之三丙甘醇、10重量份之丙烯碳酸酯、35重量份之另外的PGMEA，及30.7重量份之GBL且經由0.2 μm特氟隆過濾器過濾而製備。

15 然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於80°C以熱板烘烤3分鐘，形成8.56 μm之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於100°C後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液以
20 二60秒浸置式顯影步驟顯影，且於施用顯影劑間以旋轉步驟移除用過之顯影劑。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉

由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。顯影後之膜厚度係 $8.30\ \mu\text{m}$ 。未經曝光膜厚度損失係3.06%。 $8\ \mu\text{m}$ 之形體係以 $350\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之曝光能量解析。此等係藉由SEM小心研究，且未觀察到化學咬邊。

5

比較例4

相同之正型作用光敏組成物係如實施例21般製備，但未使用1,8-二氮雜二環[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)。

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於 80°C 以熱板烘烤3分鐘，形成 $8.40\ \mu\text{m}$ 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於 100°C 後曝光烘烤90秒。晶元以新的2.38%之TMAH水溶液使用二靜置式60秒浸置式顯影步驟顯影，且於施用顯影劑間以旋轉步驟移除用過之顯影劑。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。顯影後之膜厚度係 $8.06\ \mu\text{m}$ 。未經曝光膜厚度損失係3.42%。 $8\ \mu\text{m}$ 之形體係以 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之曝光能量解析。此等係藉由SEM小心研究，且觀察到一些化學咬邊。

實施例21及比較例4之結果不可預期且驚人地顯示鹼之存在可移除藉由此組成物製成之膜之化學咬邊。

實施例22

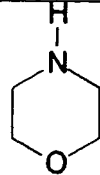
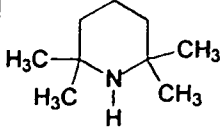
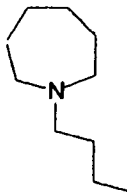
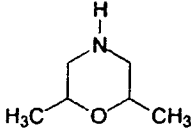
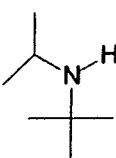
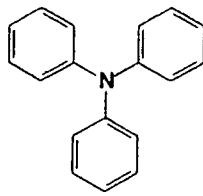
正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物溶液、2重量份之2-(3,4環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、0.2重量份之1,4-二甲

基哌嗪、6重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2又基)-2-甲基苯基-乙腈、6重量份之丙烯碳酸酯、4重量份之4,4'-磺醯基二酚，及57.9重量份之GBL而製備且經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。

- 5 然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於115°C 以熱板烘烤3分鐘，形成8.54 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器 以不同量之曝光能量曝光。晶元於135°C後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使
- 10 用一靜置式60秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。顯影後之膜厚度係8.38 μm 。未經曝光膜厚度損失係1.84%。8 μm 之形體係以520 mJ/cm^2 之曝光能量解析。

實施例23 - 27與比較例5及6

- 15 於實施例23 - 27與比較例5及6，所有配製物係與實施例21之配製物相同，但鹼性化合物之性質及其濃度被改變。實施例23 - 27與比較例5及6之微影術方法係與實施例22相同。鹼性化合物、其濃度，及用以清除8 μm 通道墊材所需之曝光係於第7表中綜述。實施例23 - 27與比較例5之
- 20 鹼性化合物之莫耳量係等於實施例22者。

實施例#	名稱	鹼性化合物量 (重量份)	結構	光速度 (mJ/cm ²)
23	嗎啉	0.15		365
24	2,2,6,6-四甲基哌啶	0.25		460
25	N-丁基六甲撐基亞胺	0.27		450
26	2,6-二甲基嗎啉	0.20		400
27	N-第三丁基異丙基胺	0.20		544
比較例5	三苯基胺	0.44		175
比較例6	無	0		190

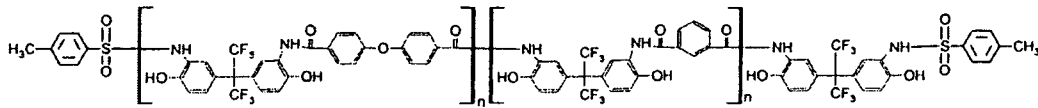
第7表

於所有此等實驗，未曝光膜厚度損失係可忽略。實施例23 - 27與比較例5之結果顯示鹼之性質於自此等組成物獲得之光速度扮演一重要角色。驚人地，於比較例5，光速度係藉由添加三苯基胺而增加，而非減少。換言之，當組成物之光速度對於實際應用係太緩慢時，三苯基胺可用以增加本揭露內容所述之光敏組成物之光速度。例如，三苯基胺於本揭露內容所述之組成物中與減少光速度之鹼性化

合物(例如，DBU)混合使用以提供具有所欲光速度之組成物。

合成實施例9

具對-甲苯磺酸封端之VII型結構之PBO先質聚合物之製備



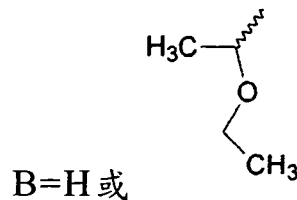
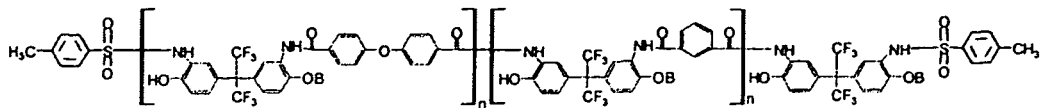
合成實施例1獲得之PBO先質聚合物(100克)溶於500克之二甘醇二甲醚及300克之丙二醇甲基醚乙酸酯(PGMEA)之混合物。殘餘之水係使用65°C之真空蒸餾(10-12托耳)以與PGMEA及二甘醇二甲醚之共沸物移除。約400克之溶劑於共沸蒸餾期間移除。反應溶液置於N₂罩下。反應混合物於冰浴上冷卻至5°C，且立刻添加3.2克之吡啶，其後添加8.5克之對-甲苯磺酸氯化物。反應混合物加溫至最高達室溫，且攪拌隔夜。

反應混合物於攪拌時沈澱於6公斤之水內。沈澱之聚合物藉由過濾收集，且以空氣乾燥隔夜。然後，聚合物溶於500-600克之丙酮，且沈澱於6公升之水/甲醇(70/30)混合物內。聚合物再次藉由過濾收集，且以空氣乾燥數小時。仍呈潮濕之聚合物濾餅溶於700克THE及70毫升水之混合物內。添加可得自Rohm and Haas之離子交換樹脂UP604(40克)，且溶液被滾動1小時。最終產物沈澱於7公升之水內，過濾，以空氣乾燥隔夜，其後於90°C之真空爐內乾燥24小時。

^1H NMR分析顯示於~4.5 ppm時無任何胺波峰，且於6.4-6.7 ppm亦無由於未封端之BisAPAF單元之芳香族波峰。此指示封端係完全。產量係77克。

合成實施例10

以對-甲苯磺醯基封端且以乙基乙烯基醚封閉之VII型結構之PBO先質聚合物之製備



(XVI-a)

以合成實施例9之程序製備之聚合物(30克)溶於150克之二甘醇二甲醚。殘餘之水使用於65°C之真空蒸餾(10-12托耳)以與二甘醇二甲醚之共沸物移除。約50克之溶劑於共沸蒸餾期間移除。反應混合物內之水含量範圍係60-150 ppm。反應溶液置於 N_2 罩下，且裝設一磁性攪拌器且冷卻至25°C。乙基乙烯基醚(4毫升)經由注射器添加，其後，添加1毫升之於PGMEA內之1.5重量%之對-甲苯磺酸溶液。反應混合物於25°C攪拌2小時，且添加三乙基胺(0.3毫升)。

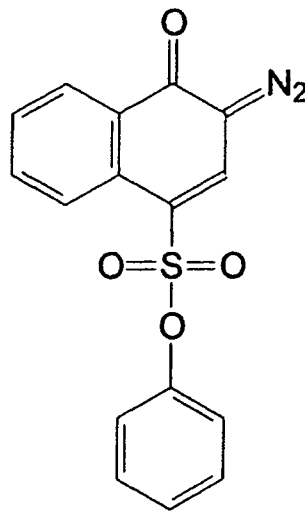
反應混合物沈澱於2公升之水/甲醇(50/50)混合物內。聚合物藉由過濾分離，以空氣乾燥2小時，且溶於200毫升之THF內。聚合物沈澱於2公升之水/甲醇混合物(50/50)內兩次，過濾，及以空氣乾燥。然後，聚合物於45°C真空乾燥

隔夜。

^1H NMR顯示PBO先質聚合物內之約25-27莫耳%之OH基係以乙基乙烯基醚封閉。此可藉由積分5.6 ppm之縮醛波峰及10.4 ppm之酚波峰而決定。

實施例28

正型作用之光敏組成物係藉由混合100重量份之藉由合成實施例10所述之方法製備之聚合物、4重量份之(3-縮水甘油氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷、0.5重量份之於甲醇內之25%之四乙基銨氫氧化物溶液、4重量份之如下所示之光酸產生劑、15重量份之二丙甘醇、8重量份之2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷，及15重量份之乳酸乙酯與100重量份之GBL製備且經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。



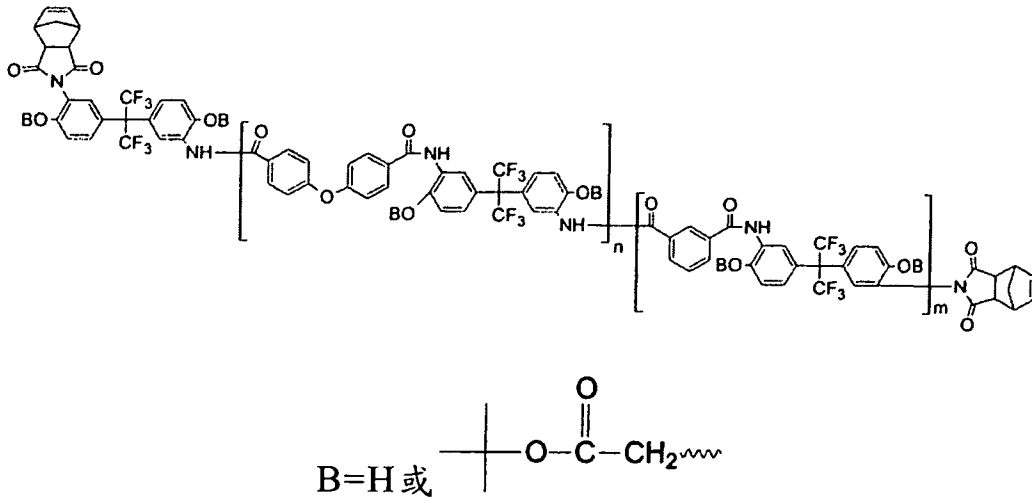
實施例28之光酸產生劑

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於110°C以熱板烘烤2分鐘，形成8.50 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元

於130°C後曝光烘烤60秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用一45秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。8 μm之形體被解析。

合成實施例11

以第三丁氧基羰基甲基封閉之II*型結構之PBO先質(II*a BCM)之製備

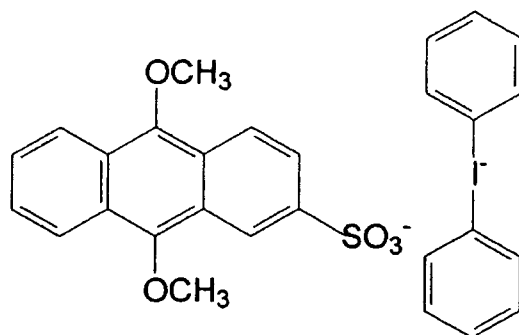


以與合成實施例6相同方式製備之聚合物(100克)溶於1,000克之二甘醇二甲醚。殘餘之水係使用於65°C之旋轉蒸發器(10-12托耳)以與二甘醇二甲醚之共沸物移除。約500克之溶劑於共沸蒸餾期間移除。反應溶液置於N₂罩下，且裝設磁性攪拌器。添加第三丁基溴乙酸酯(21.2克，107毫莫耳)，其後，添加9.3克，117.6毫莫耳之吡啶。反應混合物於40°C攪拌5小時。形成之混合物以滴液方式添加至10公升之水，產生白色沈澱物。沈澱物以水清洗5次，過濾，及於低於40°C之真空乾燥產生101克之載負第三丁氧基羰基甲基氧之聚合物。產物藉由質子-NMR分析，由6至7 ppm苯基

波峰及1至2 ppm之第三丁基及甲撐基之波峰，第三丁氧基羰基甲基氧引入速率被計算係可獲得OH基之約30莫耳%。

實施例29

正型作用之光敏組成物係藉由混合100重量份之藉由合成實施例11所述之方法製備之聚合物、2.5重量份之3-氰醯基丙基三甲氧基矽烷、0.2重量份之N-第三丁基異丙基胺、3重量份之如下所示之光酸產生劑、7.5份之二甲基琥珀酸酯、6重量份之雙酚F、25重量份之乳酸乙酯、25重量份之PGMEA及65重量份之GBL而製備且經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。



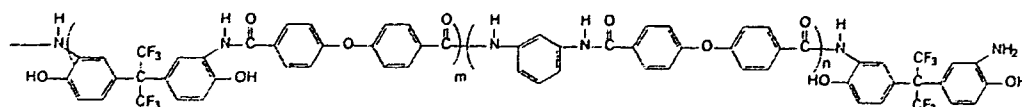
實施例29之光酸產生劑

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於95°C以熱板烘烤150秒，形成8.50 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於132.5°C後曝光烘烤50秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用一55秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以4500 rpm旋轉12秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。8 μm 之形體被解析。

合成實施例12

聚苯并噁唑先質聚合物之製備

(結構III之實施例)

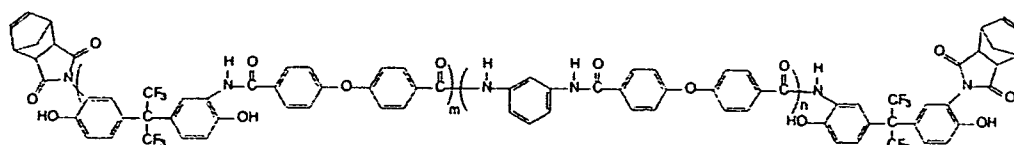


對裝設機械式攪拌器、氮氣入口及添加漏斗之2公升之三頸圓底燒瓶，添加140.31克(383.4毫莫耳)之六氟-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、4.15克(38.34毫莫耳)之1,3-苯基二胺、64.3克(794.9毫莫耳)之吡啶，及637.5克之N-甲基吡咯烷酮(NMP)。溶液於室溫攪拌至所有固體溶解為止，然後，於0-5°C之冰水浴冷卻。對此溶液，以滴液方式添加溶於427.5克NMP內之38.73克(191毫莫耳)之1,4-氧二苯甲醯基氯化物。添加完全後，形成之混合物於室溫攪拌24小時。黏稠溶液沈澱於12公升之劇烈攪拌之去離子水中。聚合物藉由過濾收集，且以去離子水及水/甲醇(50/50)混合物清洗。聚合物於40°C之真空條件下乾燥24小時。產量係幾乎量化。

合成實施例13

以醯亞胺封端物封端之PBO先質聚合物之製備

(結構VII*之實施例)



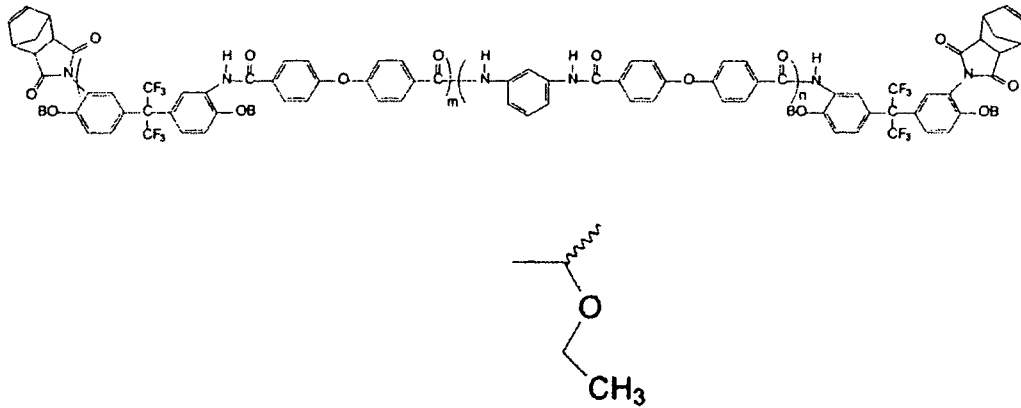
此聚合物係依據合成實施例2製備，但起始聚合物係藉

由合成實施例12製備者。

合成實施例14

以乙基乙烯基醚封閉之PBO先質之製備

II*之實施例

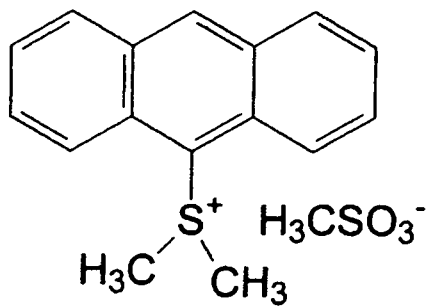


B=H或

此聚合物係依據合成實施例4製備，但起始聚合物係藉由合成實施例13製備者。

實施例30

正型作用之光敏組成物係藉由混合80重量份之藉由合成實施例14所述之方法製備之聚合物、120重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物、4重量份之(3-縮水甘油氧基丙基)甲基二乙氧基矽烷、0.1重量份之N-第三丁基異丙基胺、0.1重量份之二環己基胺、6.5重量份之如下所示之光酸產生劑、8份之與2-乙基-2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇之2-氧雜環庚酮共聚物、10重量份之3,3-雙(4-羥基苯基)1,3-二氫吡啶-2-酮、8重量份之乳酸乙酯、8重量份之PGMEA，及8重量份之GBL而製備，且經由0.2 μm特弗隆過濾器過濾。



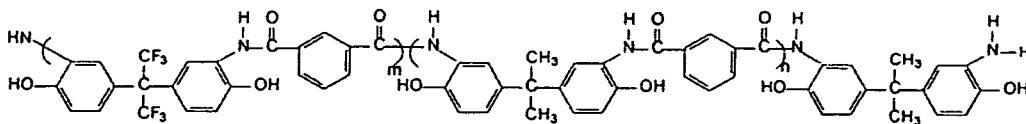
實施例30之光酸產生劑

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於 100°C 以熱板烘烤210秒，形成 $8.70\ \mu\text{m}$ 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於 135°C 後曝光烘烤75秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用一75秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以4800 rpm旋轉15秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。8 μm 之形體被解析。

合成實施例15

聚苯并噁唑先質聚合物之製備

(結構III之實施例)



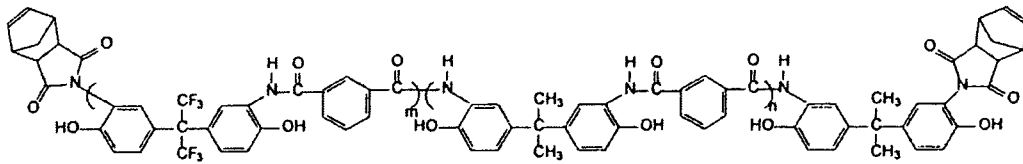
對裝設機械式攪拌器、氮氣入口及添加漏斗之2公升之三頸圓底燒瓶，添加77.94克(213毫莫耳)之六氟-2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)丙烷、55.02克(213毫莫耳)之2,2-雙(3-氨基-4-羥基苯基)丙烷、64.3克(794.9毫莫耳)之吡啶，及637.5

克之N-甲基吡咯烷酮(NMP)。溶液於室溫攪拌至所有固體溶解為止，然後，於0-5°C之冰水浴冷卻。對此溶液，以滴液方式添加溶於427.5克NMP內之77.4克(382毫莫耳)之間苯二醯基氯化物。添加完全後，形成之混合物於室溫攪拌24小時。黏稠溶液沈澱於12公升之劇烈攪拌之去離子水中。聚合物藉由過濾收集，且以去離子水及水/甲醇(50/50)混合物清洗。聚合物於40°C之真空條件下乾燥24小時。產量係幾乎量化。

合成實施例16

以醯亞胺基封端之PBO先質聚合物之製備

(結構VII*之實施例)

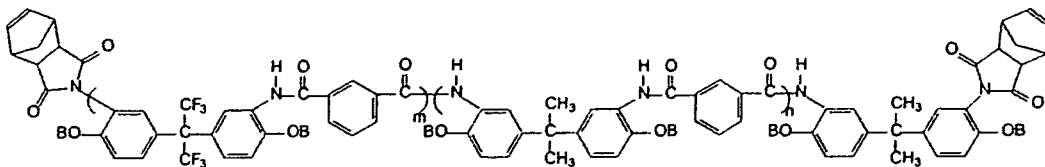


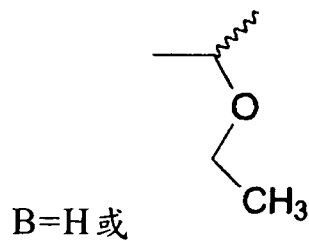
此聚合物係依據合成實施例2製備，但起始聚合物係藉由合成實施例15製備者。

合成實施例17

以乙基乙烯基醚封閉之PBO先質之製備

II*之實施例

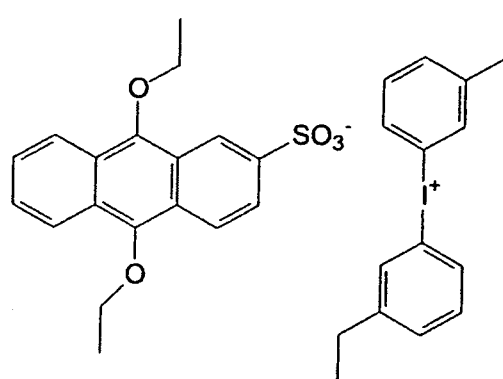




此聚合物係依據合成實施例4製備，但起始聚合物係藉由合成實施例16製備者。

實施例31

正型作用之光敏組成物係藉由混合150重量份之藉由合成實施例17所述之方法製備之聚合物、50重量份之藉由合成實施例14所述之方法製備之聚合物、4重量份之S-(辛醯基)巰基丙基三乙氧基矽烷、0.1重量份之N-甲基吡咯烷、0.1重量份之N, N'-二乙基哌嗪、2重量份之如下所示之光酸產生劑、2重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基乙腈、12重量份之三(丙二醇)丁基醚、6重量份之3,4-二羥基二甲苯酮、8重量份之N,N-二甲基甲醯胺(DMF)，及10重量份之丙二醇甲基醚(PGME)而製備，且經由0.2 μm特弗隆過濾器過濾。

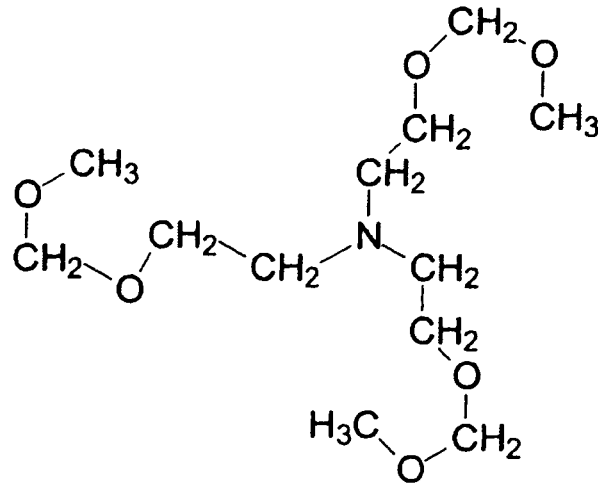


實施例31之光酸產生劑

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於110°C以熱板烘烤4分鐘，形成9.0 μm之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元
5 於130°C後曝光烘烤120秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用二40秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以4900 rpm旋轉20秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。8 μm之形體被解析。

實施例32

10 正型作用之光敏組成物係藉由混合50重量份之藉由合成實施例17所述之方法製備之聚合物、50重量份之藉由合成實施例14所述之方法製備之聚合物、100重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物、3.75重量份之(3-三乙氧基矽烷基丙基)-三丁基氨基甲酸酯、0.12重量份之如下
15 所示之三級鹼、3.5重量份之三(-第三丁基苯基)鎢苯磺酸鹽、1重量份之9,10-二丁氧基蒽、8份之二(丙二醇)甲基醚、7重量份之二(丙二醇)二甲基醚，及15重量份之丙二醇甲基醚(PGME)而製備且經由0.2 μm特弗隆過濾器過濾。



實施例32之鹼

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於
 112.5°C以熱板烘烤3.5分鐘，形成9.0 μm之膜厚度。此膜使
 5 用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係
 使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝
 光。晶元於127.5°C後曝光烘烤95秒。晶元以2.38%之TMAH
 水溶液使用二45秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去
 離子水沖洗，且藉由以4900 rpm旋轉20秒鐘而乾燥提供一
 10 浮凸圖案。8 μm之形體被解析。

比較例7

正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由
 合成實施例4所述之方法製備之聚合物、7重量份之(3-縮水
 甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、7重量份之三乙氧基矽烷基
 15 丙基乙氧基氨基甲酸酯、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基
 -5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基-乙腈、10重量份之丙烯碳酸
 酯、10重量份之三丙甘醇、24重量份之PGMEA及31重量份
 之GBL而製備，且經由0.2 μm之特弗隆過濾器過濾。

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於115°C以熱板烘烤3分鐘，形成8.50 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於135°C後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用一靜置式60秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。顯影後之膜厚度係8.42 μm 。未曝光膜厚度損失係0.8%。8 μm 之形體係以155 mJ/cm^2 之曝光能量解析。此等形體係藉由SEM小心研究，且觀察到一些化學咬邊。

比較例8

正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物溶液、7重量份之(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、7重量份之三乙氧基矽烷、7重量份之三乙氧基氨基甲酸酯、0.4重量份之三苯基胺、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基-乙腈、10重量份之丙烯碳酸酯、10重量份之三丙甘醇、24重量份之PGMEA及31重量份之GBL而製備，且經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於115°C以熱板烘烤3分鐘，形成8.54 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於135°C後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使

實施例33

正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物溶液、7重量份之(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、7重量份之三乙氧基矽
 5 烷基丙基乙氧基氨基甲酸酯、0.3重量份之N-苯基二乙醇胺、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基-乙腈、10重量份之丙烯碳酸酯、10重量份之三丙甘醇、24重量份之PGMEA，及31重量份之GBL而製備，且經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。

10 然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於115°C以熱板烘烤3分鐘，形成8.55 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於135°C後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使
 15 用一靜置式60秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。顯影後之膜厚度係8.46 μm 。未曝光膜厚度損失係1.04%。8 μm 之形體係以235 mJ/cm^2 之曝光能量解析。此等形體s係藉由SEM小心研究，且未觀察到化學咬邊。

20

實施例34

正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物溶液、7重量份之(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、7重量份之三乙氧基矽
 烷基丙基乙氧基氨基甲酸酯、0.59重量份之N-苯基二乙醇

胺、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基-乙腈、10重量份之丙烯碳酸酯、10重量份之三丙甘醇、24重量份之PGMEA，及31重量份之GBL而製備，且經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。

- 5 然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於115°C以熱板烘烤3分鐘，形成8.64 μm 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於135°C後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用
- 10 用一靜置式60秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。顯影後之膜厚度係8.49 μm 。未曝光膜厚度損失係1.70%。8 μm 之形體係以335 mJ/cm^2 之曝光能量解析。此等形體s係藉由SEM小心研究，且未觀察到化學咬邊。

15

實施例35

- 正型作用之光敏組成物係藉由混合200重量份之藉由合成實施例4所述之方法製備之聚合物溶液、7重量份之(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷、7重量份之三乙氧基丙基乙基氨基甲酸酯、0.59重量份之N-苯基二乙醇胺、1.58
- 20 重量份之三苯基胺、5重量份之(5-丙基磺醯基氧亞胺基-5H-噻吩-2-叉基)-2-甲基苯基-乙腈、10重量份之丙烯碳酸酯、10重量份之三丙甘醇、20重量份之PGMEA，及26重量份之GBL而製備，且經由0.2 μm 特弗隆過濾器過濾。

然後，一矽晶元以如上之光敏組成物塗覆，且於115°C

以熱板烘烤3分鐘，形成 $8.49\ \mu\text{m}$ 之膜厚度。此膜使用具圖案之曝光陣列之i-線步進器曝光。晶元上之膜區段係使用Canon 4000 IE i-線步進器以不同量之曝光能量曝光。晶元於 135°C 後曝光烘烤90秒。晶元以2.38%之TMAH水溶液使用一靜置式60秒浸置式顯影步驟顯影。經顯影之膜以去離子水沖洗，且藉由以5000 rpm旋轉10秒鐘而乾燥提供一浮凸圖案。顯影後之膜厚度係 $8.40\ \mu\text{m}$ 。未曝光膜厚度損失係1.02%。 $8\ \mu\text{m}$ 之形體係以 $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之曝光能量解析。此等形體係藉由SEM小心研究，且未觀察到化學咬邊。

10 實施例34及35之結果間之比較指示添加三苯基胺增加光敏組成物之光速度且不會招致任何化學咬邊。因此，認為若組成物之光速度對於實際目的太低時，三苯基胺可用以增加光敏組成物之光速度。

15 雖然本揭露內容於此間已參考其特別實施例而說明，但需瞭解改變、改良及變化可於未偏離此間揭露之發明技術思想之精神及範圍下為之。因此，欲包含落於所附申請專利範圍內之所有此等改變、改良及變化。

【圖式簡單說明】

(無)

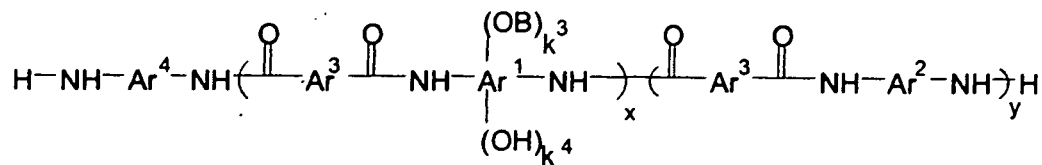
20 【主要元件符號說明】

(無)

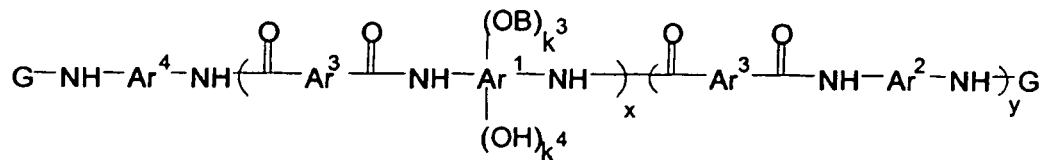
七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，包含：

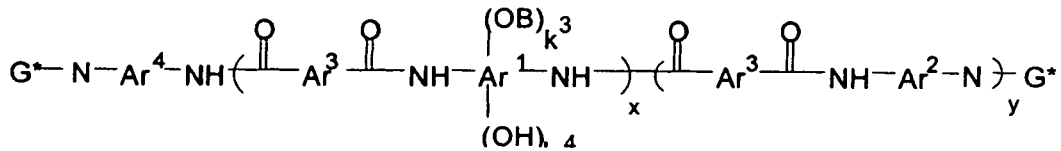
(a) 至少一聚苯并噁唑先質聚合物，該聚苯并噁唑先質聚合物具有結構 I、II，或 II*



結構 I,

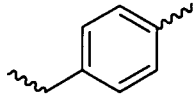
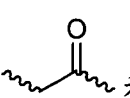
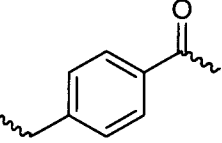


結構 II,



結構 II*,

其中，Ar¹係四價芳香族基、四價雜環狀基，或其等之混合物；Ar²係可選擇性地含有矽之二價芳香族、二價雜環狀，二價脂環狀，或二價脂族基；Ar³係二價芳香族基、二價脂族基、二價雜環狀基，或其等之混合物；Ar⁴係Ar¹(OB)_k³(OH)_k⁴或Ar²；x係約4至約1000之整數，y係0至約500之整數，但(x+y) ≤ 1000；B係酸敏基R¹或含有酸敏基R²之E-O-R²部份；E係不是酸不穩定且使-E-OH部份呈水性鹼助溶基之二價基團，E是選自芳香族基、脂族

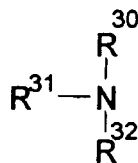
基、雜環基、、和  所組成

之族群，但 R^1 與和 Ar^1 基團附接之 O 原子結合時不是碳酸酯基團； k^3 係 0.1 與 2 間之分數， k^4 係 0 與 1.9 間之分數，但 $(k^3+k^4)=2$ ；G 係具有該與聚合物之終端 NH 直接附接之羰基、羰基氧，或磺醯基之經取代或未經取代之單價有機基，且 G^* 係具有至少一與該聚合物之終端 N 直接附接之羰基或磺醯基之經取代或未經取代之二價有機基；

(b) 至少一光酸產生劑；及

(c) 至少一選自如下所組成族群之鹼性化合物

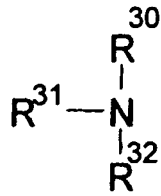
(1) 結構 XIV 之三級胺：



結構 XIV，

其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_1 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3 - C_{30} 之三級胺基烷基、 C_2 - C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6 - C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一醚連接之 C_1 - C_{30} 烷基所組成之族群；

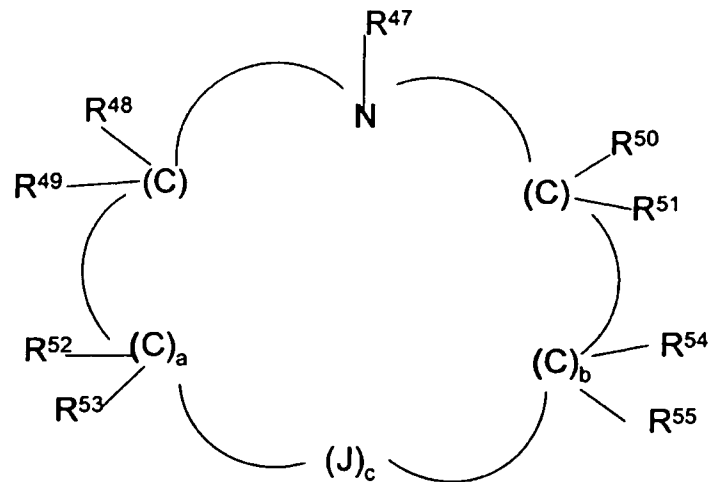
(2) 結構 XIV 之二級胺：



結構 XIV，

其中， R^{30} 係氫原子；且 R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3-C_{30} 之三級胺基烷基、 C_3-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之羥基烷基、 C_6-C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一醚連接之 C_3-C_{30} 烷基所組成之族群，但 R^{31} 及 R^{32} 於與氮直接鍵結之碳上具有至少二取代基；

(3) 結構 XVI 之環狀胺：

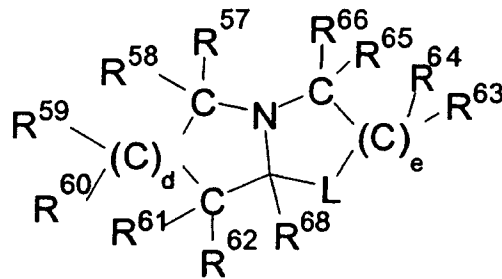


結構 XVI，

其中， R^{47} 係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基； R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} ，及 R^{55} 獨立地係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分枝，

或環狀之烷基，或C₆-C₁₀之經取代或未經取代之芳基；J係氧原子、硫原子，或NR⁵⁶基，其中，R⁵⁶係氫原子、C₁-C₆之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或C₆-C₁₀之經取代或未經取代之芳基；a及b獨立地係1、2，或3；且c係0或1；

(4)結構XVII之環狀胺：



結構XVII，

其中，L係氧原子、硫原子、NR⁶⁷，或CR⁶⁹R⁷⁰，其中，R⁶⁷係氫原子、C₁-C₆之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、C₆-C₁₀之經取代或未經取代之芳基，或與R⁶⁸一起形成一於L與和其附接之碳間之第二鍵；R⁶⁹及R⁷⁰獨立地係氫原子、C₁-C₆之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或C₆-C₁₀之經取代或未經取代之芳基；R⁵⁷-R⁶⁶獨立地係氫原子、C₁-C₆之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或C₆-C₁₀之經取代或未經取代之芳基；R⁶⁸係氫原子或與R⁶⁷一起形成一L與和R⁶⁸附接之碳間之第二鍵；d係1、2，或3；且e係1、2，或3；

(5)三級脂環狀胺；及

(6)季銨氫氧化物，

其中，該組成物係一化學放大之組成物，該鹼性化合物減少該組成物之光速度；但當該鹼性化合物係結構XIV之三級胺時，該鹼性化合物中之碳原子數係至少6，且非所有之 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 皆係 C_6-C_{30} 之經取代或未經取代之芳基。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該鹼性化合物係選自如下所組成之族群

(1) 結構XIV之三級胺，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 C_1-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3-C_{30} 之三級胺基烷基、 C_2-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，及含有至少一醚連接之 C_1-C_{30} 烷基所組成之族群；

(2) 結構XIV之二級胺，其中， R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3-C_{30} 之三級胺基烷基、 C_3-C_{30} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6-C_{30} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一醚連接之 C_3-C_{30} 烷基所組成之族群；

(3) 結構XVI之環狀胺，其中， R^{47} 係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；且J係氧原子、硫原子，或 NR^{56} 基，其中， R^{56} 係氫原子、 C_1-C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基，或 C_6-C_{10} 之經取代或未經取代之芳基；

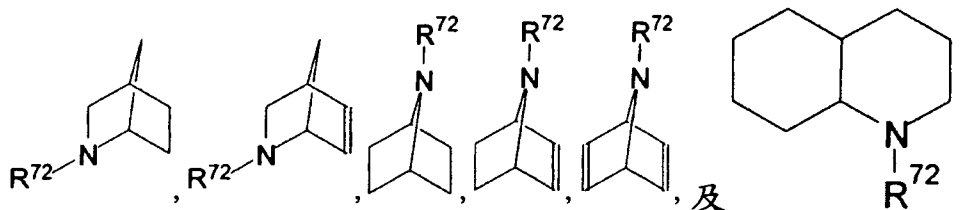
- (4) 結構 XVII 之環狀胺，其中，L 係氧原子、硫原子、 NR^{67} ，或 $\text{CR}^{69}\text{R}^{70}$ ，其中， R^{67} 係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基，或與 R^{68} 一起形成一於 L 與和其附接之碳間之第二鍵；
- (5) 三級脂環狀胺；及
- (6) 季銨氫氧化物。
3. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構 XIV 之三級胺，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ 之三級胺基烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少二者於與三級氮鍵結之碳上具有至少二取代基，或 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少一者具有含有至少一醚連接之 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基。
4. 如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構 XIV 之三級胺，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 獨立地係選自 $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 之三級胺基烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{15}$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少二者於與三級氮鍵結之碳上具有至少二取代基，或 R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 之至少一者具有含有至少一醚連接之 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基。
5. 如申請專利範圍第 2 項之組成物，其中，該鹼性化合物包

含結構 XIV 之二級胺，其中， R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{15} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3 - C_{20} 之三級胺基烷基、 C_3 - C_{15} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、 C_6 - C_{10} 之經取代或未經取代之芳基，及含有至少一醚連接之 C_3 - C_{15} 烷基所組成之族群。

6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構 XIV 之二級胺，其中， R^{31} 及 R^{32} 獨立地係選自 C_3 - C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分枝，或環狀之烷基、 C_3 - C_{10} 之三級胺基烷基、 C_3 - C_{10} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基、經取代或未經取代之苯基，及含有至少一醚連接之 C_3 - C_{15} 烷基所組成之族群。
7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構 XVI 之環狀胺，其中， R^{47} 係 C_1 - C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、 C_6 - C_{10} 之經取代或未經取代之芳基，或氫原子，且若 R^{47} 係氫原子， R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} ，及 R^{51} 之至少二者獨立地係 C_1 - C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基；且 J 係氧原子、硫原子，或 NR^{56} 基，其中， R^{56} 係氫原子，或 C_1 - C_6 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基。
8. 如申請專利範圍第 7 項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構 XVI 之環狀胺，其中，c 係 0 或 c 係 1 且 J 係氧原子或 NR^{56} 基，其中， R^{56} 係 C_1 - C_6 之經取代或未經取代之線性、

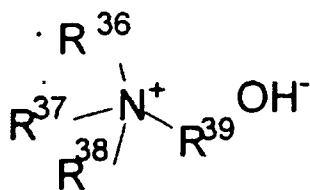
分支，或環狀之烷基。

9. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構XVII之環狀胺，其中，L係氧原子、硫原子、 NR^{67} ，或 $\text{CR}^{69}\text{R}^{70}$ ，其中， R^{67} 係氫原子、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、，或與 R^{68} 一起形成一於L與和其附接之碳間之第二鍵。
10. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構XVII之環狀胺，其中，L係 NR^{67} ，且 R^{67} 與 R^{68} 一起形成一於L與和 R^{68} 附接之碳間之第二鍵。
11. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該鹼性化合物包含具有下列化學式之一者之三級脂環狀化合物：



其中， R^{72} 係 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基；或 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 之經取代或未經取代之芳基。

12. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構XVIII之季銨氫氧化物：



結構XVIII，

其中， R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} ，及 R^{39} 獨立地係經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之烷基、經取代或未經取代

之線性、分支，或環狀之羥基烷基，或經取代或未經取代之苯基。

13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中，該鹼性化合物包含結構XVIII之季銨氫氧化物，其中， R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} ，及 R^{39} 獨立地係 C_1 - C_{10} 之線性、分支，或環狀之經取代或未經取代之烷基，或 C_2 - C_{20} 之經取代或未經取代之線性、分支，或環狀之羥基烷基，或經取代或未經取代之苯基。
14. 如申請專利範圍第2項之組成物，進一步包含黏著促進劑。
15. 如申請專利範圍第14項之組成物，其中，該黏著促進劑包含選自乙烯基烷氧基矽烷、甲基丙烯基氧烷氧基矽烷、巰基烷氧基矽烷、環氧烷氧基矽烷，及縮水甘油氧基烷氧基矽烷所組成族群之化合物。
16. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中，該黏著促進劑包含選自環氧烷氧基矽烷及縮水甘油氧基烷氧基矽烷所組成族群之化合物。
17. 如申請專利範圍第2項之組成物，進一步包含溶劑。
18. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該鹼性化合物係該組成物之約0.001重量%至約3重量%。
19. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中，該鹼性化合物係該組成物之約0.01重量%至約1.5重量%。
20. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含黏著促進劑。

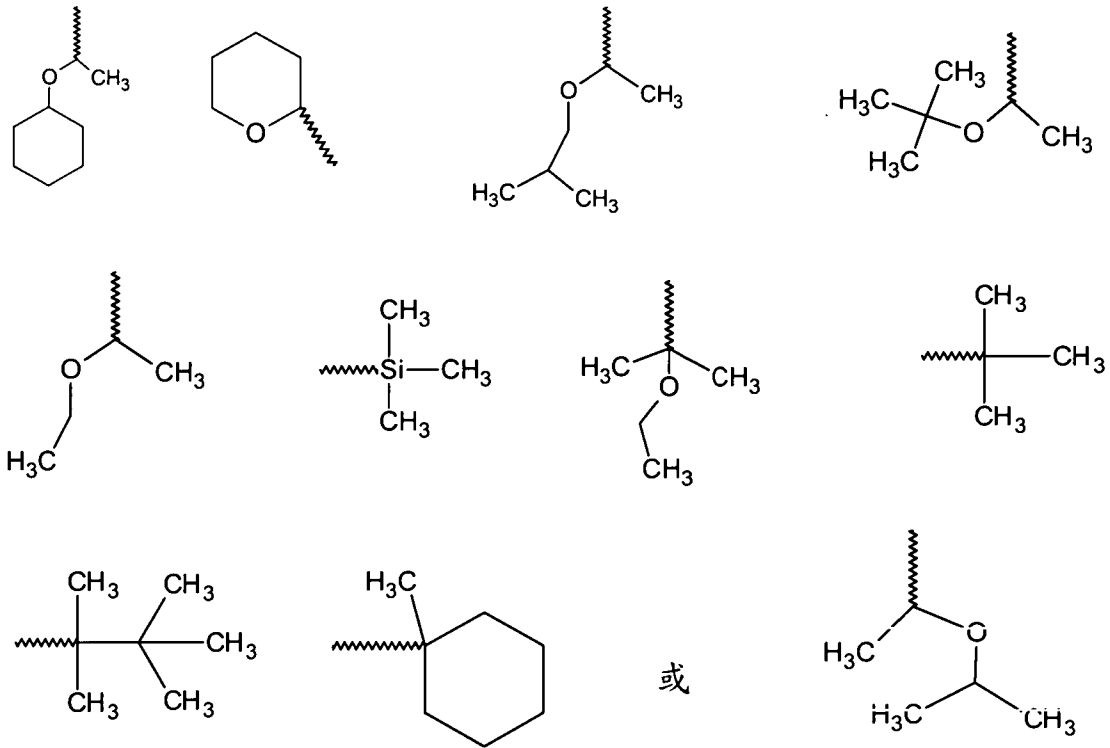
21. 如申請專利範圍第20項之組成物，其中，該黏著促進劑包含選自乙烯基烷氧基矽烷、甲基丙烯基氧烷氧基矽烷、巰基烷氧基矽烷、環氧烷氧基矽烷，及縮水甘油氧基烷氧基矽烷所組成族群之化合物。
22. 如申請專利範圍第21項之組成物，其中，該黏著促進劑包含選自環氧烷氧基矽烷及縮水甘油氧基烷氧基矽烷所組成族群之化合物。
23. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含溶劑。
24. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該鹼性化合物係該組成物之約0.001重量%至約3重量%。
25. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中，該鹼性化合物係該組成物之約0.01重量%至約1.5重量%。
26. 如申請專利範圍第1項之組成物，進一步包含結構XIV之三級胺，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 係 C_6-C_{30} 之經取代或未經取代之芳基。
27. 如申請專利範圍第26項之組成物，其中， R^{30} 、 R^{31} ，及 R^{32} 係經取代或未經取代之苯基。
28. 一種膜，包含申請專利範圍第1項之組成物。
29. 如申請專利範圍第28項之膜，其中，該膜具有至少約5 μm 之厚度。
30. 如申請專利範圍第28項之膜，其中，該膜具有至少約8 μm 之厚度。
31. 如申請專利範圍第28項之膜，其中，該膜具有至少約10 μm 之厚度。

32. 一種物件，包含：
 - 一基材；及
 - 一申請專利範圍第28項之膜，其係藉由該基材支撐。
33. 如申請專利範圍第32項之物件，其中，該基材包含一晶元。
34. 如申請專利範圍第33項之物件，其中，該晶元係一矽晶元、一陶瓷晶元、一玻璃晶元、一金屬晶元，或一塑料晶元。
35. 如申請專利範圍第34項之物件，其中，該晶元係一以銅塗覆之晶元。
36. 一種方法，包含處理於一基材上之申請專利範圍第1項之組成物以於該基材上形成一浮凸圖案。
37. 如申請專利範圍第36項之方法，進一步包含於處理該組成物前使該組成物塗敷至該基材。
38. 如申請專利範圍第37項之方法，其中，處理該組成物包含烘烤該組成物以形成一經烘烤之組成物。
39. 如申請專利範圍第38項之方法，其中，處理該組成物進一步包含使該經烘烤之組成物曝置於光化輻射而形成一經曝光之組成物。
40. 如申請專利範圍第39項之方法，其中，處理該組成物進一步包含使該經曝光之組成物以一水性顯影劑顯影，藉此，於該基材上形成一未經固化之浮凸圖像。
41. 如申請專利範圍第40項之方法，其中，處理該組成物進一步包含固化該浮凸圖像。

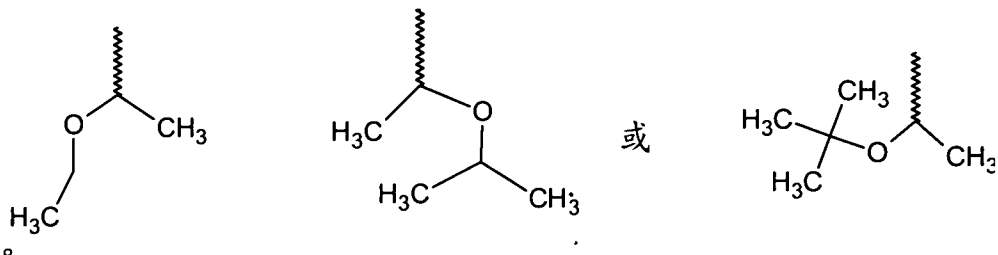
42. 一種物件，其係藉由申請專利範圍第36項之方法製備。

43. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中R¹與Ar¹基團附接之O原子結合而為縮醛基、縮酮基、醚基、或矽烷基醚基。

44. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中R¹為

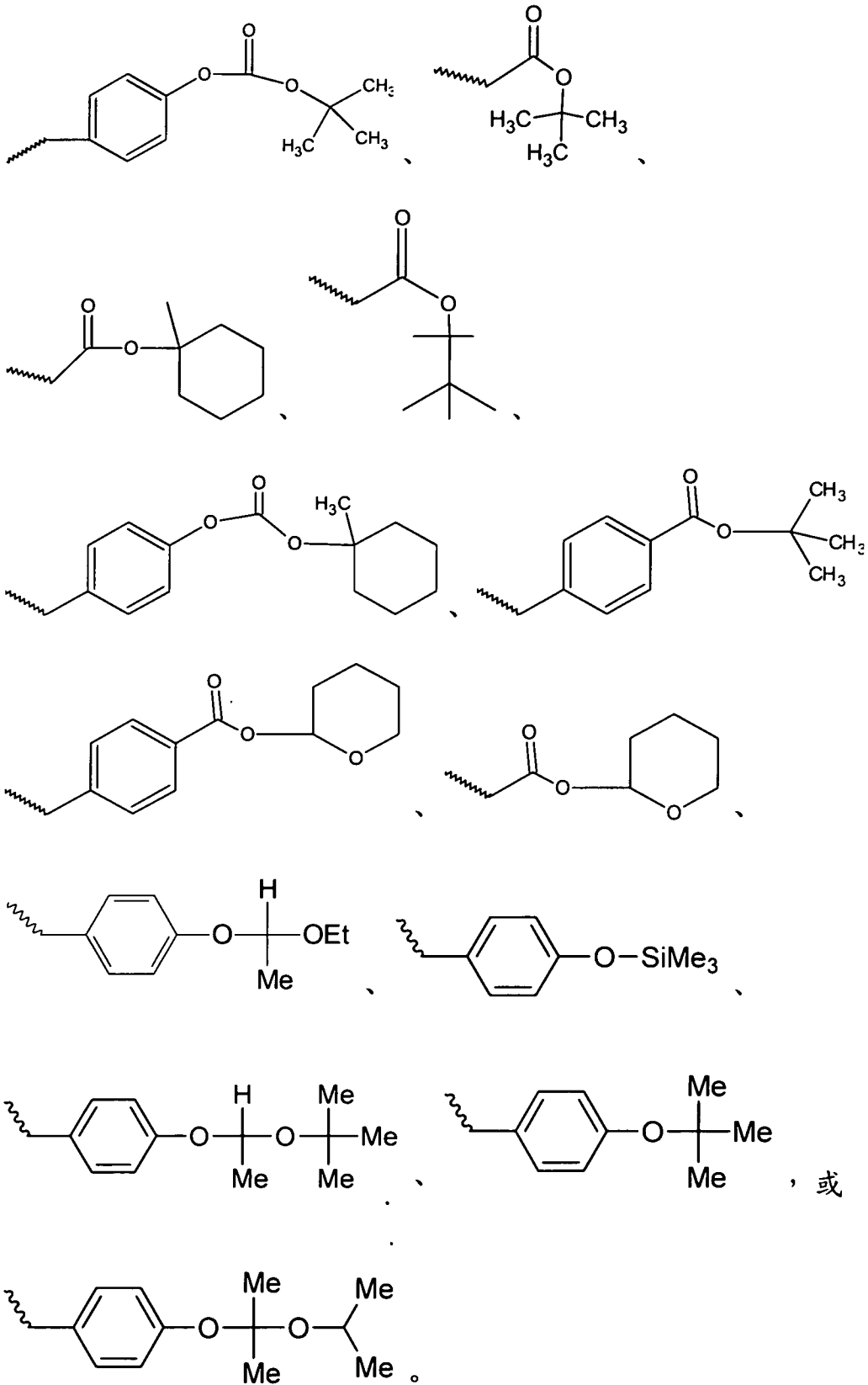


45. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中R¹為

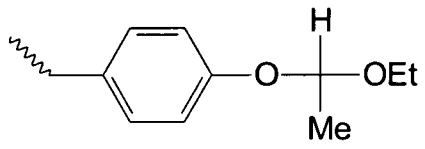
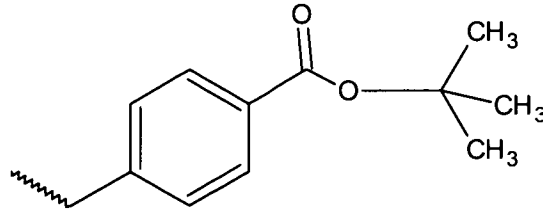
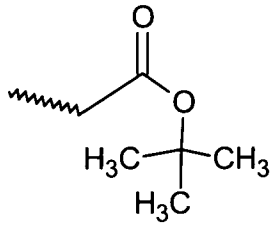


46. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中R²與E-O結合包括縮醛基、縮酮基、醚基、矽烷基醚基、酸敏甲撐基酯基、酸敏酯基，或碳酸酯。

47. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中E-O-R²為



48. 如申請專利範圍第1項之組合物，其中E-O-R²為



, 或

