



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202134311 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：109142563

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 03 日

(51)Int. Cl.：

*C08G61/12 (2006.01)**C08G73/06 (2006.01)**G03F7/11 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2019/12/04

日本

2019-219638

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：橋本雄人 HASHIMOTO, YUTO (JP)；窪寺俊 KUBODERA, SHUN (JP)；小田切薰
敬 OTAGIRI, SHIGETAKA (JP)；上林哲 KAMIBAYASHI, SATOSHI (JP)；西田登
喜雄 NISHITA, TOKIO (JP)；後藤裕一 GOTO, YUICHI (JP)；染谷安信 SOMEYA,
YASUNOBU (JP)；遠藤勇樹 ENDO, YUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 66 頁

(54)名稱

聚合物之製造方法

(57)摘要

提供一種聚合物之製造方法，其包含使含有嘧啶三酮結構、咪唑啉二酮結構或三
吡

三酮結構之單體，在有機溶劑中，在第 4 級磷鹽或第 4 級銨鹽的存在下進行反應合成粗聚合物的第
1 步驟，與將包含上述第 1 步驟所得之粗聚合物的溶液與不良溶劑混合，使純化聚合物沉澱並過濾
分離的第 2 步驟。



202134311

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚合物之製造方法

【中文】

提供一種聚合物之製造方法，其包含使含有嘧啶三酮結構、咪唑啉二酮結構或三吡三酮結構之單體，在有機溶劑中，在第4級磷鹽或第4級銨鹽的存在下進行反應合成粗聚合物的第1步驟，與將包含上述第1步驟所得之粗聚合物的溶液與不良溶劑混合，使純化聚合物沉澱並過濾分離的第2步驟。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚合物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於聚合物之製造方法，若進一步詳述，係關於一種縮合系聚合物之製造方法，其藉由將使含有嘧啶三酮結構、咪唑啉二酮結構或三吡三酮結構之單體反應而得之聚合物再沉澱來純化。

【先前技術】

【0002】以往，作為上述縮合系聚合物之製造方法，已知有使單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸與5,5-二乙基巴比妥酸反應的方法。例如，專利文獻1及專利文獻2之合成例1中，記載了將上述各化合物及苄基三乙基銨氯化物溶解於丙二醇單甲基醚後，於130℃使其反應24小時，獲得包含重量平均分子量6,800之聚合物的溶液。

【0003】專利文獻1及專利文獻2中，進而亦記載了使用含有所得之上述聚合物的溶液，調製防反射膜形成組成物或EUV微影用阻劑下層膜形成組成物。

【0004】藉由化學合成而得之聚合物，通常為分子量(聚合度)不同之分子的集合體，如此之聚合物的分子量，以重量平均分子量 M_w 、數量平均分子量 M_n 等之平均分子量表示。因此，聚合物中之低分子量成分含量越多，則該

聚合物之平均分子量變越低，多分散度(M_w/M_n)變越大。

【0005】然而，以上述專利文獻1及專利文獻2中記載之合成方法而得之聚合物，由於含有很多低分子量成分，故將使用該聚合物調製之防反射膜形成組成物或EUV微影用阻劑下層膜形成組成物塗佈於基板上，烘烤而成膜時，有生成很多源自上述低分子量成分之昇華物的問題。此昇華物，成為污染烘烤裝置內部，具體而言，位於載置基板之加熱盤之正上方的頂板及排氣管內的原因。烘烤裝置內部被昇華物污染時，由於每次都必須清潔該裝置內部，由生產性提升之觀點來看，強烈需求昇華物生成量的削減。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1] 國際公開第2005/098542號

[專利文獻2] 國際公開第2013/018802號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】本發明係鑒於上述事情而成者，其目的在於提供一種新穎之製造方法，其在使含有嘧啶三酮結構、咪唑啉二酮結構或三吡三酮結構之單體反應的聚合物之製造中，可去除成為昇華物生成原因之低分子量成分，可再現性良好地獲得具有目標之重量平均分子量且多分散度小之聚合物。

[解決課題之手段]

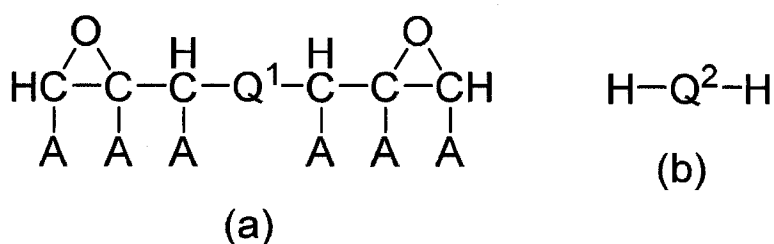
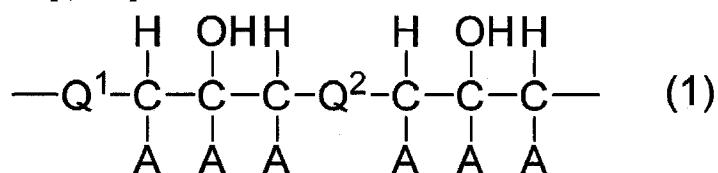
【0008】本發明者們，為了解決上述課題而深入研究的結果，發現使含有嘧啶三酮結構、咪唑啉二酮結構或三吡三酮結構之單體反應而合成粗聚合物後，由含該粗聚合物之溶液使粗聚合物再沉澱，藉此可再現性良好地獲得具有目標之重量平均分子量且多分散度小之聚合物，而完成本發明。

【0009】即，本發明係提供以下聚合物之製造方法。

1. 一種聚合物之製造方法，其包含使下述式(a)所示之單體及下述式(b)所示之單體，在有機溶劑中，在第4級磷鹽或第4級銨鹽的存在下進行反應，合成具有下述式(1)所示之重複單位之粗聚合物的第1步驟，與

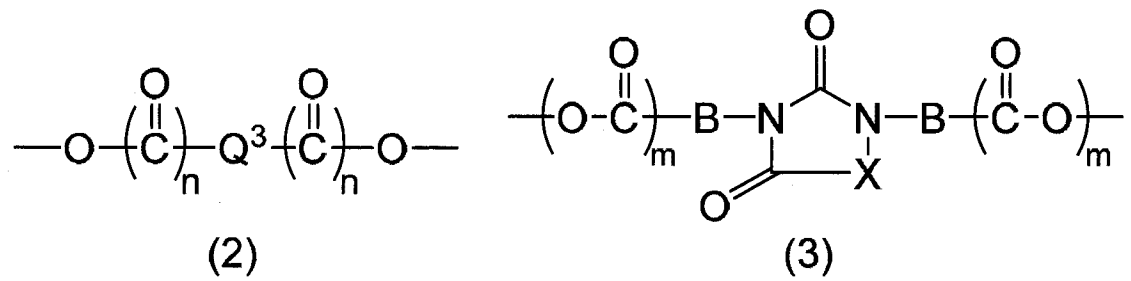
將包含上述第1步驟所得之粗聚合物的溶液與不良溶劑混合，使具有式(1)所示之重複單位之純化聚合物沉澱，並過濾分離的第2步驟，

【化1】



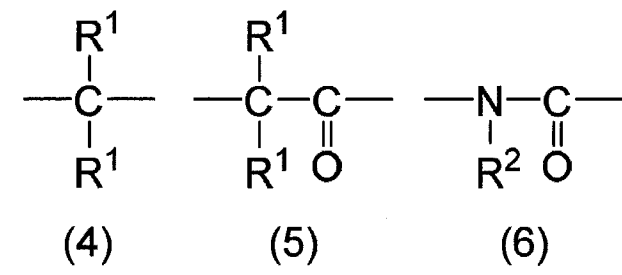
{ 式 (1) 及 式 (a) 中，A 互相獨立，表示氫原子、甲基或乙基，式 (1)、式 (a) 及 式 (b) 中， Q^1 及 Q^2 表示 式 (2) 或 式 (3)：

【化 2】



[式 中， Q^3 表示 可 含 硫 醚 鍵 或 二 硫 鍵 之 碳 數 1~10 之 伸 烷 基、碳 數 2~10 之 伸 烯 基、伸 苯 基、伸 萘 基 或 伸 蒽 基，上 述 伸 苯 基、伸 萘 基 及 伸 蒽 基 互 相 獨 立，可 被 選 自 由 碳 數 1~6 之 烷 基、苯 基、鹵 素 原 子、碳 數 1~6 之 烷 氧 基、硝 基、氰 基、羥 基 及 碳 數 1~6 之 烷 硫 基 所 成 群 組 中 之 基 取 代；B 互 相 獨 立，表 示 單 鍵 或 碳 數 1~5 之 伸 烷 基；n 互 相 獨 立，為 0 或 1；m 互 相 獨 立，為 0 或 1；X 表 示 式 (4)、式 (5) 或 式 (6)：

【化 3】



(式 中， R^1 互 相 獨 立，表 示 氫 原 子、鹵 素 原 子、碳 數 1~6 之 烷 基、碳 數 3~6 之 烯 基、苄 基 或 苯 基，上 述 烷 基 及 烯 基，可 被 鹵 素 原 子、羥 基 或 氰 基 取 代，上 述 苄 基，芳 香 環 上 之 氫 原 子 可 被 羥 基 取 代，上 述 苯 基，可 被 選 自 由 碳 數 1~6 之 烷 基、鹵 素 原 子、碳 原 子 數 1~6 之 烷 氧 基、硝 基、氰 基、羥 基 及 碳 數 1~6 之 烷 硫 基 所 成 群 組 中 之 基 取 代，2 個 R^1 亦 可

互相鍵結形成碳數3~6之環； R^2 表示鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數3~6之烯基、苄基或苯基，上述苯基，可被選自由碳數1~6之烷基、鹵素原子、碳數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳數1~6之烷硫基所成群組中之基取代)]]。

惟， Q^1 及 Q^2 之至少一者定為含式(3)所示之結構者。}

2. 如1之聚合物之製造方法，其中上述第1步驟中使用之有機溶劑，係選自由苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、環己酮及N-甲基吡咯啉酮所成群組中之1種或2種以上。

3. 如2之聚合物之製造方法，其中上述有機溶劑為丙二醇單甲基醚。

4. 如1~3中任一項之聚合物之製造方法，其中上述第2步驟中使用之不良溶劑，係選自由二乙醚、環戊基甲基醚、二異丙基醚及異丙醇所成群組中之1種或2種以上。

5. 如4之聚合物之製造方法，其中上述不良溶劑為異丙醇。

6. 如1~5中任一項之聚合物之製造方法，其中藉由上述第2步驟，自粗聚合物去除重量平均分子量為1,000以下的低分子量成分。

7. 如1~6中任一項之聚合物之製造方法，其中藉由上述第2步驟，於粗聚合物所含有之低分子量成分之中，去除30質量%以上。

8. 一種阻劑下層膜形成用組成物之製造方法，其係

將藉由如 1~7 中任一項之製造方法而得之聚合物與有機溶劑混合。

[發明效果]

【0010】若依據本發明之聚合物之製造方法，由於可去除寡聚物等之重量平均分子量為 1,000 以下的低分子量成分，可再現性良好地製造具有相對較高的重量平均分子量，且多分散度小之聚合物。進而，使用藉由本發明之製造方法而得之聚合物製造的阻劑下層膜形成用組成物，由於抑制成膜時之昇華物的生成，可減少清潔裝置內的頻率，可有助於阻劑下層膜的生產性提升。

【實施方式】

【0011】更詳細地說明關於本發明之聚合物之製造方法的各步驟。

此外，以下之說明中，所謂粗聚合物，係指後述之第 1 步驟中合成之聚合物的意思，所謂純化聚合物，係指由含有上述粗聚合物之溶液經過後述之第 2 步驟而得之聚合物的意思。

【0012】本發明中，所謂低分子量成分，雖係指寡聚物等之重量平均分子量(以下標記為 M_w)為 1,000 以下之成分，但此係指寡聚物等之具有式(1)所示之重複單位的聚合物，其 M_w 未超過 1,000 者的意思，定為不包含未反應之單體成分或使用於反應的觸媒等之其他成分者。又，本發

明中， M_w 係藉由凝膠滲透色層分析(GPC)測定而得之聚苯乙烯換算值。

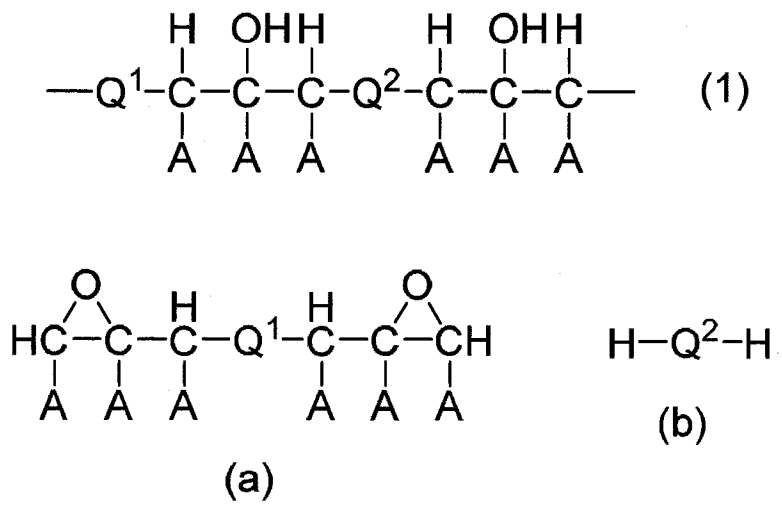
【 0013】

<第1步驟>

第1步驟，係於有機溶劑中，在第4級磷鹽或第4級銨鹽的存在下，使下述式(a)所示之單體(以下，亦有簡寫為(a)成分)及下述式(b)所示之單體(以下，亦有簡寫為(b)成分)反應，合成具有下述式(1)所示之重複單位之粗聚合物的步驟。

【 0014】

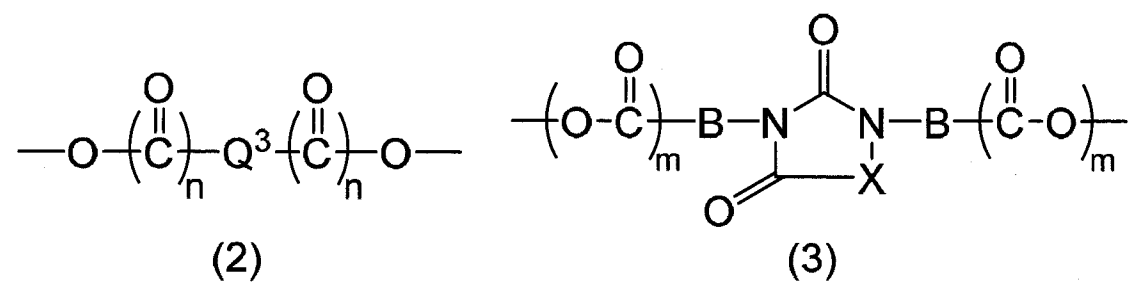
【化4】



【 0015】式(1)及式(a)中，A互相獨立，表示氫原子、甲基或乙基，式(1)、式(a)及式(b)中， Q^1 及 Q^2 表示式(2)或式(3)。

【 0016】

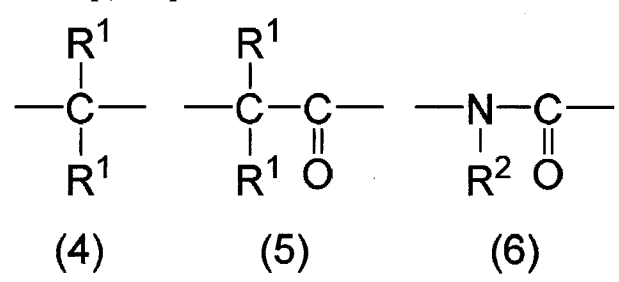
【化 5】



【 0017 】 式 (2) 中， Q^3 表示可含硫醚鍵或二硫鍵之碳數 1~10 之伸烷基、碳數 2~10 之伸烯基、伸苯基、伸萘基或伸蒽基，上述伸苯基、伸萘基及伸蒽基互相獨立，可被選自由碳數 1~6 之烷基、苯基、鹵素原子、碳數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳數 1~6 之烷硫基所成群組中之基取代。式 (3) 中， B 互相獨立，表示單鍵或碳數 1~5 之伸烷基。 n 互相獨立，為 0 或 1。 m 互相獨立，為 0 或 1。 X 表示式 (4)、式 (5) 或式 (6)。

【 0018 】

【化 6】



【 0019 】 式 (4) 及式 (5) 中， R^1 互相獨立，表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 3~6 之烯基、苄基或苯基，上述烷基及烯基，可被鹵素原子、羥基或氰基取代，上述苄基，芳香環上之氫原子可被羥基取代，上述苯基，可被選自由碳數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳數 1~6 之烷硫基所成群

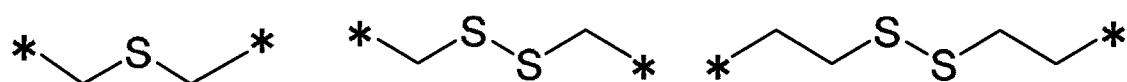
組中之基取代，2個 R^1 可互相鍵結形成碳數3~6之環。式(6)中， R^2 表示鹵素原子、碳數1~6之烷基、碳數3~6之烯基、苺基或苯基，上述苯基，可被選自由碳數1~6之烷基、鹵素原子、碳數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳數1~6之烷硫基所成群組中之基取代。

【0020】惟， Q^1 及 Q^2 之至少一者定為含式(3)所示之結構者。

【0021】作為碳數1~10之伸烷基，可為直鏈狀、分支狀、環狀之任一者，可舉例例如亞甲基、伸乙基、伸丙基、五亞甲基、伸環己基、2-甲基伸丙基及1-甲基亞乙基。又，作為含有硫醚鍵或二硫鍵之碳數1~10之伸烷基，可舉例下述式所示之含有硫醚鍵或二硫鍵之伸烷基。

【0022】

【化7】



(式中，*表示鍵結處)。

【0023】作為碳數2~10之伸烯基，可為直鏈、分支、環狀之任一者，可舉例例如伸乙烯基、伸丙烯基、伸丁烯基、伸戊烯基、伸己烯基、伸庚烯基、伸辛烯基、伸壬烯基等。

【0024】作為碳數1~6之烷基，可為直鏈狀、分支狀、環狀之任一者，可舉例例如甲基、乙基、*n*-丙基、*i*-丙基、*n*-丁基、*i*-丁基、*t*-丁基、*n*-戊基、*i*-戊基、新戊基、*n*-己基、環戊基、環己基。

【0025】作為碳數1~6之烷氧基，可為直鏈狀、分支狀、環狀之任一者，可舉例例如甲氧基、乙氧基、i-丙氧基、n-戊基氧基、n-己基氧基及環己基氧基。

【0026】作為碳數1~6之烷硫基，可為直鏈狀、分支狀、環狀之任一者，可舉例例如甲硫基、乙硫基、i-丙硫基、n-戊基硫基、環己基硫基。

【0027】作為鹵素原子，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0028】作為2個 R^1 鍵結而形成之碳數3~6的環，可舉例環丁烷環、環戊烷環、環己烷環等。

【0029】作為(a)成分之具體例，可舉例以下者。

作為 Q^1 為式(2)所示之基的化合物，可舉例例如二環氧丙基酯化合物及二環氧丙基醚化合物。

【0030】作為二環氧丙基酯化合物，可舉例例如對酞酸二環氧丙基酯、異酞酸二環氧丙基酯、酞酸二環氧丙基酯、2,5-二甲基對酞酸二環氧丙基酯、2,5-二乙基對酞酸二環氧丙基酯、2,3,5,6-四氯對酞酸二環氧丙基酯、2,3,5,6-四溴對酞酸二環氧丙基酯、2-硝基對酞酸二環氧丙基酯、2,3,5,6-四氟對酞酸二環氧丙基酯、2,5-二羥基對酞酸二環氧丙基酯、2,6-二甲基對酞酸二環氧丙基酯、2,5-二氯對酞酸二環氧丙基酯、2,3-二氯異酞酸二環氧丙基酯、3-硝基異酞酸二環氧丙基酯、2-溴異酞酸二環氧丙基酯、2-羥基異酞酸二環氧丙基酯、3-羥基異酞酸二環氧丙基酯、2-甲氧基異酞酸二環氧丙基酯、5-苯基異酞酸二環

氧丙基酯、3-硝基酞酸二環氧丙基酯、3,4,5,6-四氯酞酸二環氧丙基酯、4,5-二氯酞酸二環氧丙基酯、4-羥基酞酸二環氧丙基酯、4-硝基酞酸二環氧丙基酯、4-甲基酞酸二環氧丙基酯、3,4,5,6-四氟酞酸二環氧丙基酯、2,6-萘二羧酸二環氧丙基酯、1,2-萘二羧酸二環氧丙基酯、1,4-萘二羧酸二環氧丙基酯、1,8-萘二羧酸二環氧丙基酯、蒽-9,10-二羧酸二環氧丙基酯、1,2-環己烷二羧酸二環氧丙基酯、二硫二甘醇酸二環氧丙基酯、2,2'-硫二甘醇酸二環氧丙基酯及二甘醇酸二環氧丙基酯。

【0031】作為二環氧丙基醚化合物，可舉例例如乙二醇二環氧丙基醚、1,3-丙二醇二環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,5-戊二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、1,2-苯二酚二環氧丙基醚、1,3-苯二酚二環氧丙基醚、1,4-苯二酚二環氧丙基醚、1,6-萘二醇二環氧丙基醚。

【0032】作為 Q^1 為式(3)所示之基的化合物，可舉例例如二環氧丙基乙內醯脲化合物、二環氧丙基巴比妥酸化合物及二環氧丙基異三聚氰酸化合物。

【0033】作為二環氧丙基乙內醯脲化合物，例如，1,3-二環氧丙基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5,5-二苯基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5,5-二甲基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-甲基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-乙基-5-苯基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-苄基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-乙內醯脲乙酸、1,3-二環氧丙基-5-乙基-5-甲基乙

內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-甲基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5,5-四亞甲基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5,5-五亞甲基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-(4-羥基苄基)乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-苯基乙內醯脲、1,3-二環氧丙基-5-羥基甲基-乙內醯脲，及1,3-二環氧丙基-5-(2-氰基乙基)乙內醯脲。

【0034】作為二環氧丙基巴比妥酸化合物，可舉例例如1,3-二環氧丙基-5,5-二乙基巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-苯基-5-乙基巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-乙基-5-異戊基巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-烯丙基-5-異丁基巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-烯丙基-5-異丙基巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-β-溴烯丙基-5-sec-丁基巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-乙基-5-(1-甲基-1-丁烯基)巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-異丙基-5-β-溴烯丙基巴比妥酸、1,3-二環氧丙基-5-(1-環己基)-5-乙基丙二醯脲、1,3-二環氧丙基-5-乙基-5-(1-甲基丁基)丙二醯脲、1,3-二環氧丙基-5,5-二烯丙基丙二醯脲二環氧丙酯，及1,3-二環氧丙基-5-乙基-5-正丁基巴比妥酸。

【0035】作為二環氧丙基異三聚氰酸化合物，可舉例例如單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸、單甲基二環氧丙基異三聚氰酸、單乙基二環氧丙基異三聚氰酸、單丙基二環氧丙基異三聚氰酸、單甲硫基甲基二環氧丙基異三聚氰酸、單異丙基二環氧丙基異三聚氰酸、單甲氧基甲基二環氧丙基異三聚氰酸、單丁基二環氧丙基異三聚氰酸、單甲

氧基乙氧基甲基二環氧丙基異三聚氰酸、單苯基二環氧丙基異三聚氰酸，及單溴二環氧丙基異三聚氰酸、單烯丙基異三聚氰酸二環氧丙基酯、單甲基異三聚氰酸二環氧丙基酯等。

【0036】作為(b)成分之具體例，可舉例以下者。

作為 Q^2 為式(2)所示之基的化合物，可舉例例如二羧酸化合物。

【0037】做為二羧酸化合物，可舉例例如對酞酸、異酞酸、酞酸、2,5-二甲基對酞酸、2,5-二乙基對酞酸、2,3,5,6-四氯對酞酸、2,3,5,6-四溴對酞酸、2-硝基對酞酸、2,3,5,6-四氟對酞酸、2,5-二羥基對酞酸、2,6-二甲基對酞酸、2,5-二氯對酞酸、2,3-二氯異酞酸、3-硝基異酞酸、2-溴異酞酸、2-羥基異酞酸、3-羥基異酞酸、2-甲氧基異酞酸、5-苯基異酞酸、3-硝基酞酸、3,4,5,6-四氯酞酸、4,5-二氯酞酸、4-羥基酞酸、4-硝基酞酸、4-甲基酞酸、3,4,5,6-四氟酞酸、2,6-萘二羧酸、1,2-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,8-萘二羧酸、蒽-9,10-二羧酸、乙二醇、1,3-丙烷二羧酸、4-羥基苯甲酸、富馬酸、二硫二甘醇酸、2,2'-硫二甘醇酸、酒石酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、伊康酸、3,3'-(5-甲基1-2,4,6-三側氧基-1,3,5-三吡啶-1,3-二基二丙酸及3,3'-二硫基二丙酸。

【0038】作為 Q^2 為式(3)所示之基的化合物，可舉例例如乙內醯脲化合物、巴比妥酸化合物及異三聚氰酸化合物。

【0039】作為乙內醯脲化合物，例如，乙內醯脲、5,5-二苯基乙內醯脲、5,5-二甲基乙內醯脲、5-乙基乙內醯脲、5-苄基乙內醯脲、5-乙基-5-苯基乙內醯脲、5-甲基乙內醯脲、5,5-四亞甲基乙內醯脲、5,5-五亞甲基乙內醯脲、5-(4-羥基苄基)-乙內醯脲、5-苯基乙內醯脲、5-羥基甲基乙內醯脲，及5-(2-氰基乙基)乙內醯脲。

【0040】作為巴比妥酸化合物，可舉例例如巴比妥酸、5,5-二甲基巴比妥酸、5,5-二乙基巴比妥酸(別稱：巴比妥(Barbital))、5-甲基-5-乙基巴比妥酸、5,5-二烯丙基巴比妥酸(別稱：二丙烯基巴比妥(Allobarbital))、5-乙基-5-苯基巴比妥酸(別稱：苯巴比妥(Phenobarbital))、5-乙基-5-異戊基巴比妥酸(別稱：異戊巴比妥(Amobarbital))、5,5-二烯丙基丙二醯脲、5-乙基-5-異戊基巴比妥酸、5-烯丙基-5-異丁基巴比妥酸、5-烯丙基-5-異丙基巴比妥酸、5-β-溴烯丙基-5-sec-丁基巴比妥酸、5-乙基-5-(1-甲基-1-丁烯基)巴比妥酸、5-異丙基-5-β-溴烯丙基巴比妥酸、5-(1-環己基)-5-乙基丙二醯脲、5-乙基-5-(1-甲基丁基)丙二醯脲、5,5-二溴巴比妥酸、5-苯基-5-乙基巴比妥酸，及5-乙基-5-正丁基巴比妥酸。

【0041】作為異三聚氰酸化合物，可舉例例如單烯丙基異三聚氰酸、單甲基異三聚氰酸、單乙基異三聚氰酸、單丙基異三聚氰酸、單異丙基異三聚氰酸、單苯基異三聚氰酸、單苄基異三聚氰酸，及單氯異三聚氰酸。

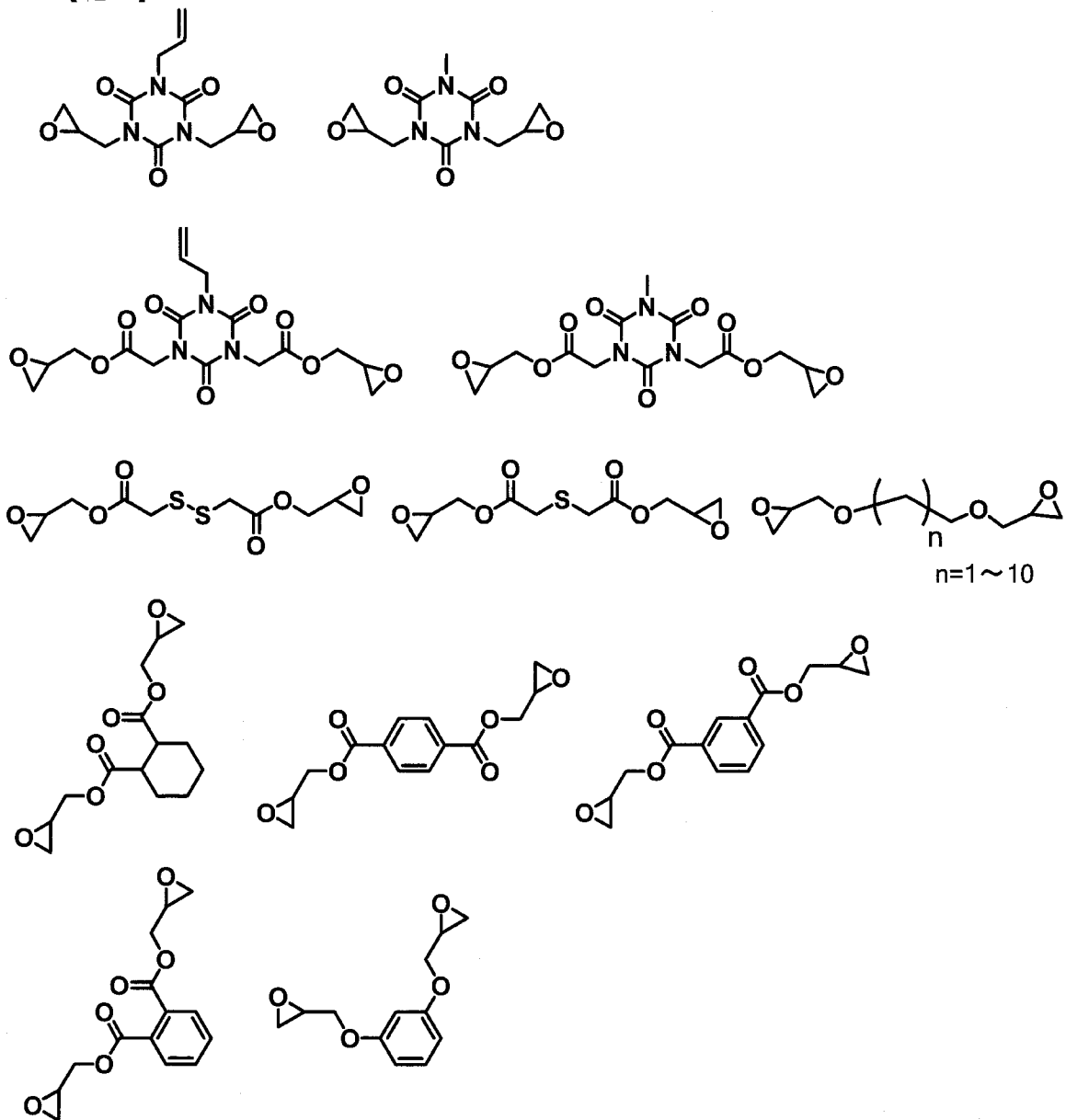
【0042】上述所例示之(a)成分及(b)成分，通常，雖

可自各自選擇1種任意之化合物來組合，但不限定於此，亦可在(a)成分及(b)成分之任一方或雙方中選擇複數種之化合物來使用。惟，(a)成分及(b)成分之至少一方，定為包含具有選自乙內醯脲、巴比妥酸及異三聚氰酸中之任一骨架的化合物者。

【0043】作為本發明之製造方法中可較適合使用使用之(a)成分，雖可例示以下之化合物，但並不限定於此等。

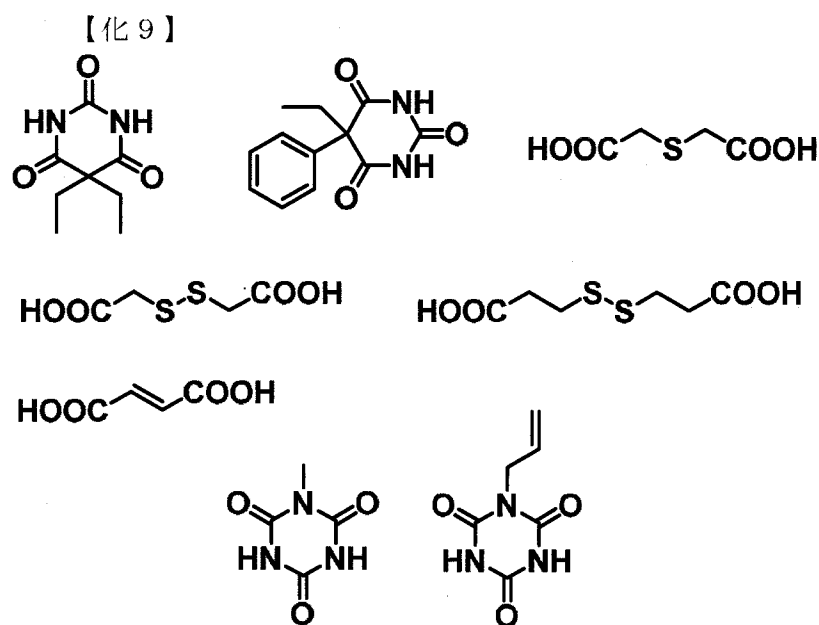
【0044】

【化8】



【0045】又，作為本發明之製造方法中可較適合使用使用之(b)成分，雖可例示以下之化合物，但並不限定於此等。

【 0046 】



【0047】(a)成分及(b)成分之摻合比(莫耳比)，雖無特別限制，但由抑制具有環氧基之未反應之(a)成分的殘存之觀點來看，將(a)成分與(b)成分定為等莫耳，或相對於(a)成分將(b)成分定為過剩較佳，(a)：(b)=1：1.21~1：1更佳。藉由將上述摻合比定為上限以下，容易得到具有目標M_w之聚合物。

【0048】作為第4級磷鹽，可舉例例如甲基三苯基磷溴化物、乙基三苯基磷溴化物、丁基三苯基磷溴化物、己基三苯基磷溴化物、四丁基磷溴化物、苄基三苯基磷溴化物、甲基三苯基磷氯化物、乙基三苯基磷氯化物、丁基三苯基磷氯化物、己基三苯基磷氯化物、四丁基磷氯化物、苄基三苯基磷氯化物、甲基三苯基磷碘化物、乙基三苯基磷碘化物、丁基三苯基磷碘化物、己基三苯基磷碘化物、四丁基磷碘化物，及苄基三苯基磷碘化物。本發明中，可較適合使用乙基三苯基磷溴化物及四丁基磷溴化物。

【0049】作為第4級銨鹽，可舉例例如四甲基銨氟化物、氯化四甲銨、四甲基銨溴化物、四甲基銨硝酸鹽、四甲基銨硫酸鹽、四甲基銨乙酸鹽、四乙基銨氯化物、四乙基銨溴化物、四丙基銨氯化物、四丙基銨溴化物、四丁基銨氟化物、四丁基銨氯化物、四丁基銨溴化物、苄基三甲基銨氯化物、苄基三乙基銨氯化物、苄基三丁基銨氯化物、甲基三辛基銨氯化物等。本發明中，可較適合使用苄基三乙基銨氯化物。

【0050】上述第4級磷鹽及第4級銨鹽的摻含量，雖只要是使反應進行的量便無特別限定，但相對於(a)成分之莫耳數，較佳為0.1~10.0%，更佳為1.0~5.0%。

【0051】作為第1步驟中使用之有機溶劑，只要是不影響反應者即可，可舉例例如苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、環己酮及N-甲基吡咯啉酮。此等可單獨使用1種或組合2種以上來使用。本發明中，若考慮到使用最終所得聚合物之組成物的用途，以丙二醇單甲基醚較佳。

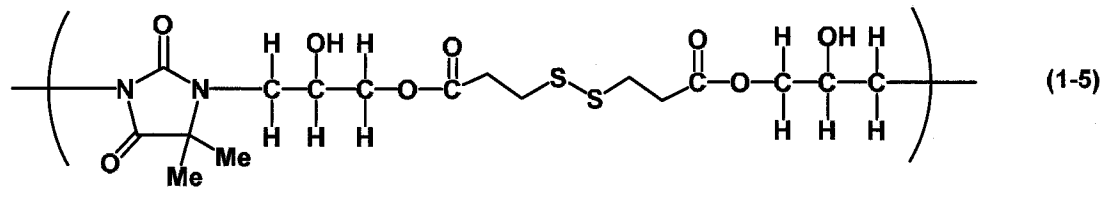
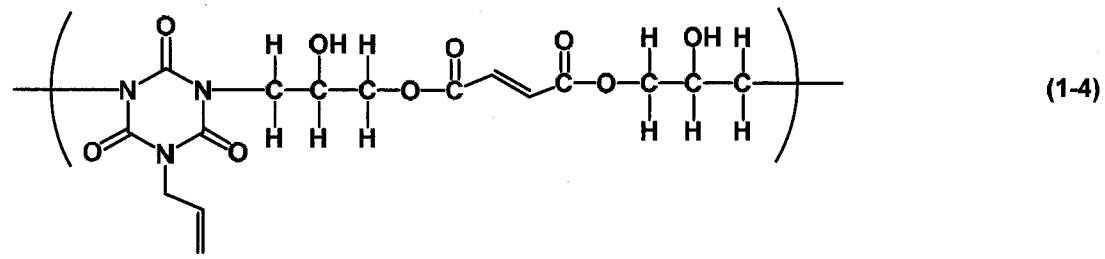
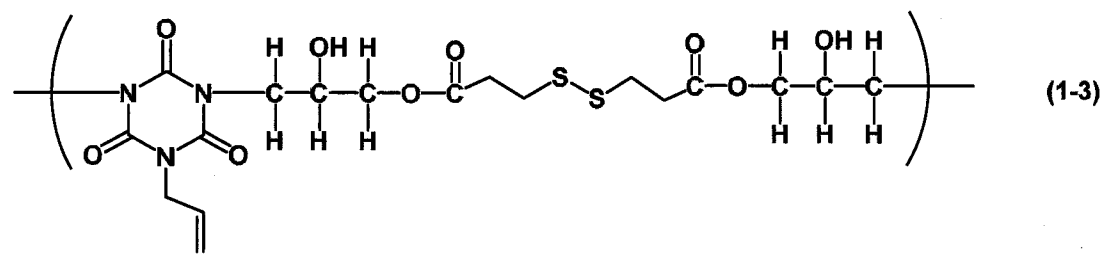
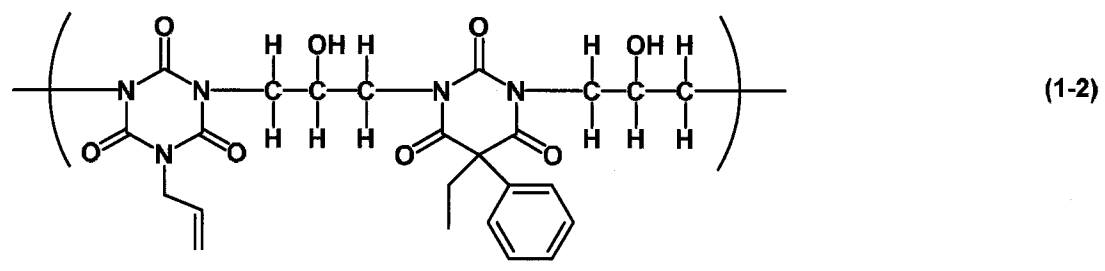
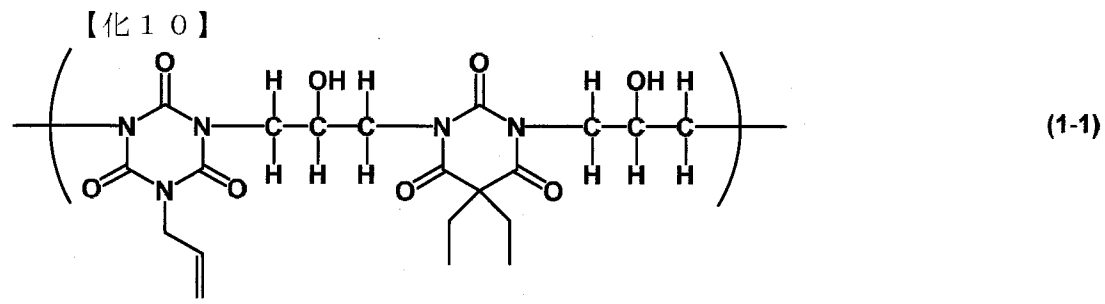
【0052】有機溶劑的使用量，可視上述各成分之種類或使用量適當地設定，並無特別限定。本發明中，若考慮到使反應有效率地進行，上述各成分之總固體成分濃度，以成為5~40質量%之量較佳，更佳為10~30質量%，更較佳為15~25質量%。此外，本發明中，所謂固體成分，意指構成溶液之溶劑以外的成分。

【0053】第1步驟之反應溫度，通常為 200°C 以下，若考慮到使用之有機溶劑的沸點則以 150°C 以下較佳， 130°C 以下更佳。反應溫度的下限雖無特別限定，但若考慮到使(a)成分及(b)成分之縮合反應迅速結束，則定為 50°C 以上較佳，定為 60°C 以上更佳。又，加熱時，亦可進行回流。

【0054】反應時間，雖取決於反應溫度或原料物質之反應性而不能一概地規定，但通常為1~48小時左右，反應溫度定為 $60\sim 130^{\circ}\text{C}$ 時，大概為15~30小時左右。

【0055】作為式(1)所示之重複單位，雖可例示例如下述式(1-1)~式(1-5)所示者，但並不限定於此等。此外，下述式中，Me為甲基。

【0056】



【 0057 】

<第 2 步驟>

第 2 步驟，係將包含第 1 步驟所得之粗聚合物的溶液 (以下，粗聚合物溶液)與不良溶劑混合，使具有式(1)所示之重複單位的粗聚合物沉澱、過濾分離的步驟，藉由該第

2步驟，可去除粗聚合物中所含之低分子量成分。此處，作為上述粗聚合物溶液，可直接使用第1步驟中所得之反應液，亦可為將以乾燥等適當手段進行單離之粗聚合物以適當溶劑溶解而成者。後者之情形中，作為溶劑，可使用第1步驟中使用之有機溶劑。

【0058】作為第2步驟中使用之不良溶劑，可使用聚合物之溶解度小，且溶解低分子量成分之溶劑，可舉例例如二乙醚、環戊基甲基醚、二異丙基醚及異丙醇。此等可單獨使用1種或組合2種以上來使用。本發明中，可較適合使用異丙醇。

【0059】本發明中，混合粗聚合物溶液與不良溶劑時，其混合順序並無特別限定，雖可將粗聚合物溶液加至不良溶劑中，亦可將不良溶劑加至粗聚合物溶液中，但若考慮到去除較多的低分子量成分，則以將粗聚合物溶液加至不良溶劑中之方法較佳。

【0060】又，兩者混合時，雖可藉由滴下等緩慢地加入，亦可一次性地將總量加入，但若考慮到減低純化聚合物中之低分子量成分的含量，則以藉由滴下等緩慢地加入之方法較佳。

【0061】對於粗聚合物溶液之不良溶劑的使用量，只要是低分子量成分不沉澱，且可使聚合物充分沉澱的量，便無特別限定，但相對於粗聚合物溶液之總質量，較佳為2~30質量倍，更佳為5~20質量倍，更較佳為5~15質量倍。

【0062】混合時的溫度，雖只要是自使用之溶劑的融

點至溶劑的沸點之範圍內適當地設定即可，並無特別限定，但通常可定為 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 左右，若考慮到沉澱之生成容易度或作業性，則以 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 較佳， $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 更佳。

【0063】作為上述混合操作之合適的態樣，可舉例例如將總固體成分濃度 $5\sim 50$ 質量%之粗聚合物溶液，緩緩地加至 $5\sim 20$ 質量倍之不良溶劑中時，雖可舉例每 50g 之粗聚合物溶液耗費 15 分鐘 ~ 1 小時緩緩地添加的方法，但並未限定於此。

【0064】混合操作結束後，為了去除更多的低分子量成分，可接著繼續攪拌指定時間。此時，攪拌時間，較佳為 10 分鐘 ~ 2 小時，更佳為 15 分鐘 ~ 1 小時。

【0065】又，為了使聚合物之多分散度更低，亦可進行使第2步驟中過濾分離之沉澱物再度溶解於第1步驟使用之有機溶劑，混合所得之溶液與上述不良溶劑後，過濾分離生成之沉澱物的步驟。

【0066】藉由本發明之製造方法而得之純化聚合物的 M_w ，大致為 $1,000\sim 200,000$ ，較佳為 $3,000\sim 100,000$ ，更佳為 $4,000\sim 47,000$ ，更較佳為 $7,000\sim 47,000$ ，進而佳為 $7,000\sim 27,000$ 。

【0067】藉由上述第2步驟，在粗聚合物所含之低分子量成分之中，可去除 30 質量%以上，較佳為 40 質量%以上，更佳為 70 質量%以上，更較佳為 90 質量%以上。

【0068】若依據本發明，可藉由混合經過以上步驟而得之純化聚合物與有機溶劑，製造阻劑下層膜形成用組成

物。該阻劑下層膜形成用組成物中，視需要亦可摻合交聯劑、促進交聯反應之酸觸媒(有機酸)、界面活性劑、吸光劑、流變調整劑及接著輔助劑等之添加劑。

【0069】作為有機溶劑，只要是可溶解固體成分，成為均勻的溶液之有機溶劑，便可無特別限制地使用。特別是，本發明之阻劑下層膜形成用組成物係在均勻的溶液狀態下使用者，若考慮到其塗佈性能，在作為上述第1步驟可使用之有機溶劑所例示者之外，可併用微影步驟中一般使用之溶劑。

【0070】作為上述有機溶劑，可舉例例如乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥基乙基、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基環戊烷、苯甲醚、 γ -丁內酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺，及N,N-二甲基乙醯胺。此等之有機溶劑，可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0071】本發明之阻劑下層膜形成用組成物的固體成

分濃度，雖考慮組成物之黏度及表面張力等，或製作之薄膜的厚度等來適當地設定，但通常為0.1~20.0質量%左右，較佳為0.5~15.0質量%，更佳為1.0~10.0質量%。此外，此處所謂的該組成物中之固體成分濃度的固體成分，意指本發明之阻劑下層膜形成用組成物所含之溶劑以外的成分的意思。

【0072】作為交聯劑雖無特別限制，但可較適合使用分子內具有至少2個交聯基之化合物。可舉例例如具有羥甲基、甲氧基甲基之交聯基的三聚氰胺系化合物或取代尿素系化合物。具體而言，係甲氧基甲基化乙炔脲或甲氧基甲基化三聚氰胺等之化合物，例如，四甲氧基甲基乙炔脲、四丁氧基甲基乙炔脲，或六甲氧基甲基三聚氰胺。又，亦可舉例四甲氧基甲基尿素、四丁氧基甲基尿素等之化合物。此等交聯劑可引起自我縮合所致之交聯反應。又，可與具有式(1)所示之結構的聚合物中之羥基引起交聯反應。然後，藉由如此之交聯反應，形成之下層膜變得強固。然後，成為對有機溶劑之溶解性低的下層膜。此等之交聯劑，可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0073】上述阻劑下層膜形成用組成物含有交聯劑時，其含量雖依據使用的有機溶劑、使用的基底基板、要求的溶液黏度、要求的膜形狀等而變動，但由塗膜之硬化性的觀點來看，以固體成分中0.01~50質量%較佳，更佳為0.1~40質量%，更較佳為0.5~30質量%。此等交聯劑，雖亦有引起自我縮合所致之交聯反應，但本發明之上述聚合物

中存在交聯性取代基時，與該等交聯性取代基可引起交聯反應。

【0074】作為酸觸媒，可舉例例如 *p*-酚磺酸、*p*-甲苯磺酸、三氟甲磺酸及吡啶鎘-*p*-甲苯磺酸酯等之磺酸化合物；水楊酸、5-磺基水楊酸、檸檬酸、苯甲酸及羥基苯甲酸等之羧酸化合物；2,4,4,6-四溴環己二烯酮、安息香甲磺酸酯、2-硝基苄基甲磺酸酯、*p*-三氟甲基苯磺酸-2,4-二硝基苄基、苯基-雙(三氯甲基)-*s*-三吡，及 *N*-羥基琥珀醯亞胺三氟甲磺酸酯等之因熱或光產生酸之酸化合物；二苯基鎢六氟磷酸鹽、二苯基鎢三氟甲磺酸酯，及雙(4-三級丁基苯基)鎢三氟甲磺酸酯等之鎢鹽系酸產生劑；三苯基鎢六氟鎢酸鹽，及三苯基鎢三氟甲磺酸酯等之鎢鹽系酸產生劑。本發明中，此等之中，可較適合使用磺酸化合物、羧酸化合物。又，此等酸觸媒，可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0075】上述阻劑下層膜形成用組成物含有酸觸媒時，其含量，由充分促進交聯反應之觀點來看，以固體成分中0.0001~20質量%較佳，更佳為0.01~15質量%，更較佳為0.1~10質量%。

【0076】界面活性劑，係以更提升對半導體基板之塗佈性為目的而添加。作為界面活性劑，可舉例例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚及聚氧乙烯油醚等之聚氧乙烯烷基醚類；聚氧乙烯辛基苯基醚及聚氧乙烯壬基苯基醚等之聚氧乙烯烷基芳基醚類；聚氧

乙烯・聚氧丙烯嵌段共聚物類；去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單棕櫚酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇單油酸酯、去水山梨醇三油酸酯及去水山梨醇三硬脂酸酯等之去水山梨醇脂肪酸酯類；聚氧乙烯去水山梨醇單月桂酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇三油酸酯及聚氧乙烯去水山梨醇三硬脂酸酯等之聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑；EFTOP[註冊商標]EF301、同EF303、同EF352(三菱材料電子化成(股)製)、MEGAFACE[註冊商標]F171、同F173、同R-30、同R-30N、同R-40、同R-40-LM(DIC(股)製)、Fluorad FC430、同FC431(3M日本(股)製)、AsahiGuard[註冊商標]AG710、Surflon[註冊商標]S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(AGC(股)製)等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製)。此等之界面活性劑，可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0077】 上述阻劑下層膜形成用組成物含有界面活性劑時，其含量，由提升對半導體基板之塗佈性的觀點來看，以固體成分中0.0001~10質量%較佳，更佳為0.01~5質量%。

【0078】 作為吸光劑，例如「工業用色素之技術與市場」(CMC出版)或「染料手冊」(有機合成化學協會編)中記載之市售的吸光劑，較適合使用例如C.I.分散黃1、3、

4、5、7、8、13、23、31、49、50、51、54、60、64、66、68、79、82、88、90、93、102、114及124；C.I.分散橙1、5、13、25、29、30、31、44、57、72及73；C.I.分散紅1、5、7、13、17、19、43、50、54、58、65、72、73、88、117、137、143、199及210；C.I.分散紫43；C.I.分散藍96；C.I.螢光增白劑112、135及163；C.I.溶劑橙2及45；C.I.溶劑紅1、3、8、23、24、25、27及49；C.I.顏料綠10；C.I.顏料棕2等。

【0079】含有上述吸光劑時，其含量，通常，以固體成分中0.1~10質量%較佳，更佳為0.1~5質量%。

【0080】流變調整劑，主要是在更加提升阻劑下層膜形成用組成物之流動性，特別是烘烤步驟中，阻劑下層膜之膜厚均勻性的提升或提高阻劑下層膜形成用組成物對孔內部之填充性的目的下而添加。作為流變調整劑，可舉例如二甲基酞酸酯、二乙基酞酸酯、二異丁基酞酸酯、二己基酞酸酯及丁基異癸基酞酸酯等之酞酸衍生物；二正丁基己二酸酯、二異丁基己二酸酯、二異辛基己二酸酯及辛基癸基己二酸酯等之己二酸衍生物；二正丁基蘋果酸酯、二乙基蘋果酸酯及二壬基蘋果酸酯等之馬來酸衍生物；甲基油酸酯、丁基油酸酯及四氫糠基油酸酯等之油酸衍生物；正丁基硬脂酸酯及甘油基硬脂酸酯等之硬脂酸衍生物。

【0081】上述阻劑下層膜形成用組成物含有流變調整劑時，其含量，由適度提升阻劑下層膜形成用組成物之流

動性的觀點來看，以固體成分中0.001~30質量%較佳，0.001~10質量%更佳。

【0082】接著輔助劑，主要是在更提升基板或阻劑與阻劑下層膜形成用組成物之密著性，特別是使顯影中阻劑不剝離的目的下而添加。作為接著輔助劑，可舉例例如三甲基氯矽烷、二甲基羥甲基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷及氯甲基二甲基氯矽烷等之氯矽烷類；三甲基甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基羥甲基乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷及苯基三乙氧基矽烷等之烷氧基矽烷類；六甲基二矽氮烷、N,N'-雙(三甲基矽烷基)脲、二甲基三甲基矽烷胺及三甲基矽烷基咪唑等之矽氮烷類；羥甲基三氯矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷及 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等之矽烷類；苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、脲唑、硫尿酸嘧啶、巯基咪唑及巯基嘧啶等之雜環式化合物；1,1-二甲脲、1,3-二甲脲等之脲；硫脲化合物。

【0083】上述阻劑下層膜形成用組成物含有流變調整劑時，其含量，由更提升半導體基板或阻劑與下層膜之密著性的觀點來看，以固體成分中0.01~5質量%較佳，更佳為0.1~2質量%。

【0084】以下，說明關於使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物所製造之阻劑下層膜、阻劑圖型形成方法及半導體裝置之製造方法。

【0085】本發明之下層膜，可藉由將上述阻劑下層膜形成用組成物塗佈於半導體基板上，進行燒成來製造。

【0086】作為半導體基板，可舉例例如矽晶圓、鍺晶圓，以及砷化鎵、磷化銮、氮化鎵、氮化銮及氮化鋁等之化合物半導體晶圓。

【0087】又，亦可使用表面形成有無機膜之半導體基板。作為上述無機膜，可舉例例如多晶矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG (Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氮化氧化鈦膜、鎢膜、氮化鎵膜，及砷化鎵膜。上述無機膜，例如可藉由ALD(原子層堆積)法、CVD(化學氣相堆積)法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋轉塗佈法(旋轉塗佈玻璃：SOG)於半導體基板上形成。

【0088】在如此之半導體基板上，藉由旋塗器、塗佈機等之適當的塗佈方法塗佈本發明之阻劑下層膜形成用組成物。之後，使用加熱板等之加熱手段進行燒成藉此形成阻劑下層膜。作為燒成條件，自燒成溫度100~400℃、燒成時間0.3~60分鐘之中適當地選擇。較佳為燒成溫度120~350℃、燒成時間0.5~30分鐘，更佳為燒成溫度150~300℃、燒成時間0.8~10分鐘。藉由將燒成時的溫度設為上述範圍之下限以上，可使聚合物充分地交聯。另一方面，藉由將燒成時的溫度設為上述範圍之上限以下，阻劑下層膜不因熱而分解可形成良好的薄膜。

【0089】阻劑下層膜的膜厚，例如為0.001 μm (1nm)~10 μm ，較佳為0.002 μm (2nm)~1 μm ，更佳為0.005 μm (5nm)

~0.5 μ m(500nm)。

【0090】接著，在阻劑下層膜之上形成光阻的層。光阻的層之形成，可藉由周知的方法，藉由將光阻組成物溶液塗佈於下層膜上，進行燒成來進行。

【0091】作為光阻只要是對曝光使用之光感光者便無特別限定。可使用負型光阻及正型光阻之任一者。作為其具體例，可舉例例如含有酚醛清漆樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯之正型光阻、含有具有因酸而分解使鹼溶解速度提升之基的黏結劑與光酸產生劑之化學增強性光阻、含有因酸而分解使光阻之鹼溶解速度提升的低分子化合物與鹼可溶性黏結劑與光酸產生劑之化學增強性光阻，及含有具有因酸而分解使鹼溶解速度提升之基的黏結劑與因酸而分解使光阻之鹼溶解速度提升的低分子化合物與光酸產生劑之化學增強性光阻。作為光阻，可使用市售品，可舉例例如JSR(股)製商品名V146G、Shipley公司製商品名APEX-E、住友化學工業(股)製商品名PAR710，及信越化學工業(股)製商品名AR2772、SEPR430。又，可舉例例如如Proc.SPIE, Vol.3999,330-334 (2000)、Proc.SPIE, Vol.3999, 357-364 (2000)，或Proc.SPIE, Vol.3999, 365-374 (2000)所記載之含氟原子聚合物系光阻。

【0092】接著，通過指定之遮罩進行曝光。曝光中，可使用例如i線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV(極紫外線)或EB(電子束)。

【0093】接下來，藉由顯影液進行顯影。藉此，例

如，使用正型光阻時，去除經曝光之部分的光阻，形成光阻之圖型。

【0094】作為顯影液，使用鹼顯影液，可使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉及氨水等之無機鹼類；乙胺、*n*-丙胺等之一級胺、二乙胺及二-*n*-丁胺等之二級胺；三乙胺及甲基二乙胺等之三級胺；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類；氫氧化四甲銨、四乙基銨氫氧化物及膽鹼等之第4級銨鹽；吡咯及哌啶等之環狀胺類，之鹼類的水溶液。進而，上述鹼類的水溶液中可添加適當量的異丙醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑來使用。此等之中，以第四級銨鹽較佳，氫氧化四甲銨及膽鹼更佳。進而，此等之顯影液中亦可加入界面活性劑等。作為顯影之條件，可自顯影溫度5~50℃、顯影時間10~300秒中適當地選擇。

【0095】接下來，將形成之阻劑圖型作為遮罩，將上述阻劑下層膜進行乾蝕刻。此時，於使用之半導體基板的表面形成上述無機膜時，使其無機膜的表面露出，於使用之半導體基板的表面未形成上述無機膜時，使其半導體基板的表面露出。

[實施例]

【0096】以下，雖舉出實施例及比較例來詳細說明本發明，但本發明不受下述實施例所限制。

【0097】

[重量平均分子量 M_w 及多分散度 M_w/M_n 的測定]

粗聚合物及純化聚合物之 M_w 及 M_w/M_n ，係由藉由利用凝膠滲透色層分析 (GPC) 之測定所得之層析圖的各波峰，基於校正曲線來算出。測定條件如下述。

〈測定條件〉

裝置：HLC-8320GPC (型號) (Tosoh(股)製)

GPC管柱：GF-710HQ，GF-510HQ，GF-310HQ (昭和電工(股)製)

管柱溫度：40℃

溶劑：0.12質量%溴化鋰-1-水合物-二甲基甲醯胺

流量：1.0 mL/分鐘

注入量：10 μ L

測定時間：60分鐘

標準試料：聚苯乙烯(昭和電工(股)製)

檢測器：RI

【0098】

[1]聚合物之製造

[實施例 1-1]

<第1步驟>

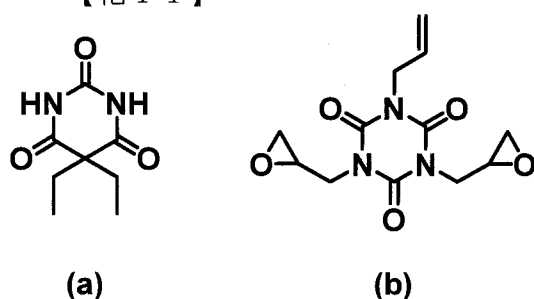
氮氛圍下，於200mL反應燒瓶中，放入(a)成分之巴比妥(Barbital)(八代製藥(股)製) 15.0g (0.082mol)、(b)成分之單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製) 23.0g (0.082mol)、苄基三乙基銨氯化物(東京化成工業

(股)製) 0.93g (0.00408mol)，及丙二醇單甲基醚 155.89g，調製固體成分濃度為 20 質量 % 之原料溶液。接下來，將此溶液以 130℃ 進行加熱回流使其反應 24 小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂(製品名：DOWEX[註冊商標]550A，MUROMACHI TECHNOS (股))、陰離子交換樹脂(製品名：AMBERLITE[註冊商標]15JWET，有機(股))，於室溫進行離子交換處理 4 小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於 GPC 測定及第 2 步驟。

GPC 測定之結果，所得之粗聚合物之 M_w 為 10,300， M_w/M_n 為 5.8。

【 0099 】

【化 1 1】



【 0100 】

<第 2 步驟>

將第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 50g，耗費 30 分鐘加至調整成 25℃ 之異丙醇 500g (相對於反應液為 10 質量倍)使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚 50g 中，將所得之聚合物溶

液，耗費30分鐘加至異丙醇500g（相對於反應液為10質量倍）使其再沉澱，進而攪拌30分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以60℃進行乾燥，得到目標之純化聚合物8.1g。

GPC測定之結果，所得之純化聚合物之 M_w 為15,600， M_w/M_n 為1.9。

【0101】

[實施例1-2]

<第1步驟>

氮氛圍下，於200mL反應燒瓶中，放入(a)成分之巴比妥(Barbital)(八代製藥(股)製) 15.0g (0.082mol)、(b)成分之單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業(股)製) 23.0g (0.082mol)、苄基三乙基銨氯化物(東京化成工業(股)製) 0.93g (0.00408mol)，及丙二醇單甲基醚155.89g，調製固體成分濃度為20質量%之原料溶液。接下來，將此溶液以70℃進行加熱回流使其反應24小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂(製品名：DOWEX[註冊商標]550A，MUROMACHI TECHNOS (股))、陰離子交換樹脂(製品名：AMBERLITE[註冊商標]15JWET，有機(股))，於室溫進行離子交換處理4小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於GPC測定及第2步驟。

GPC測定之結果，所得之粗聚合物之 M_w 為12,800，

Mw/Mn 為 5.9。

【 0102】

<第 2 步驟>

將第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 50g，耗費 30 分鐘加至調整成 25℃ 之異丙醇 500g（相對於反應液為 10 質量倍）使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚 50g 中，將所得之聚合物溶液，耗費 30 分鐘加至異丙醇 500g（相對於反應液為 10 質量倍）使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以 60℃ 進行乾燥，得到目標之純化聚合物 8.5g。

GPC 測定之結果，所得之純化聚合物之 Mw 為 27,000，Mw/Mn 為 2.1。

【 0103】

[實施例 1-3]

<第 1 步驟>

氮氛圍下，於 200mL 反應燒瓶中，放入 (a) 成分之巴比妥 (Barbital) (八代製藥 (股) 製) 18.1g (0.098mol)、(b) 成分之單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸 (四國化成工業 (股) 製) 23.0g (0.082mol)、苄基三乙基銨氯化物 (東京化成工業 (股) 製) 0.93g (0.00408mol)，及丙二醇單甲基醚 167.92g，調製固體成分濃度為 20 質量 % 之原料溶液。接下來，將此

溶液以 130℃ 進行加熱回流使其反應 24 小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂(製品名：DOWEX[註冊商標]550A，MUROMACHI TECHNOS (股))、陰離子交換樹脂(製品名：AMBERLITE[註冊商標]15JWET，有機(股))，於室溫進行離子交換處理 4 小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於 GPC 測定及第 2 步驟。

GPC 測定之結果，所得之粗聚合物之 M_w 為 4,700， M_w/M_n 為 3.8。

【 0104】

<第 2 步驟>

將第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 50g，耗費 30 分鐘加至調整成 25℃ 之異丙醇 500g (相對於反應液為 10 質量倍)使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚 50g 中，將所得之聚合物溶液，耗費 30 分鐘加至異丙醇 500g (相對於反應液為 10 質量倍)使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以 60℃ 進行乾燥，得到目標之純化聚合物 7.9g。

GPC 測定之結果，所得之純化聚合物之 M_w 為 7,600， M_w/M_n 為 1.5。

【 0105】

[實施例 1-4]

<第 1 步驟>

氮氛圍下，於 200mL 反應燒瓶中，放入 (a) 成分之巴比妥 (Barbital) (八代製藥 (股) 製) 18.1g (0.098mol)、(b) 成分之單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸 (四國化成工業 (股) 製) 23.0g (0.082mol)、苄基三乙基銨氯化物 (東京化成工業 (股) 製) 0.93g (0.00408mol)，及丙二醇單甲基醚 62.97g，調製固體成分濃度為 40 質量 % 之原料溶液。接下來，將此溶液以 130℃ 進行加熱回流使其反應 24 小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂 (製品名：DOWEX [註冊商標] 550A，MUROMACHI TECHNOS (股))、陰離子交換樹脂 (製品名：AMBERLITE [註冊商標] 15JWET，有機 (股))，於室溫進行離子交換處理 4 小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於 GPC 測定及第 2 步驟。

GPC 測定之結果，所得之粗聚合物之 M_w 為 6,400， M_w/M_n 為 3.6。

【0106】

<第 2 步驟>

將第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 50g，耗費 30 分鐘加至調整成 25℃ 之異丙醇 500g (相對於反應液為 10 質量倍) 使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗 (40φ) 及濾紙 (5A) 在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚 50g 中，將所得之聚合物溶

液，耗費30分鐘加至異丙醇500g（相對於反應液為10質量倍）使其再沉澱，進而攪拌30分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以60℃進行乾燥，得到目標之純化聚合物16.9g。

GPC測定之結果，所得之純化聚合物之 M_w 為10,300， M_w/M_n 為1.8。

【0107】

[實施例1-5]

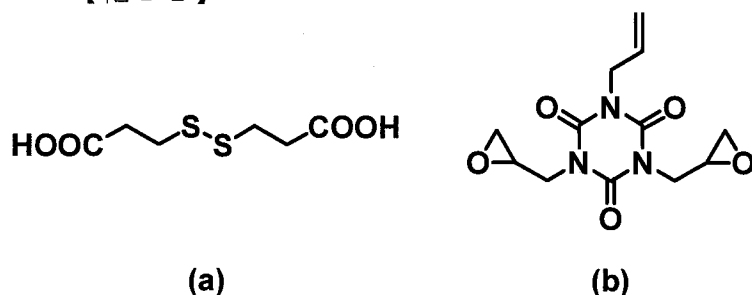
<第1步驟>

氮氛圍下，於300mL反應燒瓶中，放入(a)成分之3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製，商品名：DTDPA)14.9g (0.071mol)、(b)成分之單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸酯(四國化成工業(股)製，製品名MA-DGIC)20.0g (0.071mol)、乙基三苯基磷溴化物(北興化學工業(股)製)1.318g (0.0071mol)，及丙二醇單甲基醚122.57g，調製固體成分濃度為20質量%之原料溶液。接下來，將此溶液以105℃進行加熱回流使其反應24小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂(製品名：DOWEX[註冊商標]550A，MUROMACHI TECHNOS (股))、陰離子交換樹脂(製品名：AMBERLITE[註冊商標]15JWET，有機(股))，於室溫進行離子交換處理4小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於GPC測定及第2步驟。

GPC測定之結果，所得之粗聚合物之 M_w 為 6,700， M_w/M_n 為 5.4。

【 0108 】

【化 1 2】



【 0109 】

<第 2 步驟>

將第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 50g，耗費 30 分鐘加至調整成 25℃ 之環戊基甲基醚 500g（相對於反應液為 10 質量倍）使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗 (40φ) 及濾紙 (5A) 在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚 50g 中，將所得之聚合物溶液，耗費 30 分鐘加至異丙醇 500g（相對於反應液為 10 質量倍）使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗 (40φ) 及濾紙 (5A) 在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以 60℃ 進行乾燥，得到目標之純化聚合物 5.1g。

GPC測定之結果，所得之純化聚合物之 M_w 為 10,000， M_w/M_n 為 3.8。

【 0110 】

[實施例 1-6]

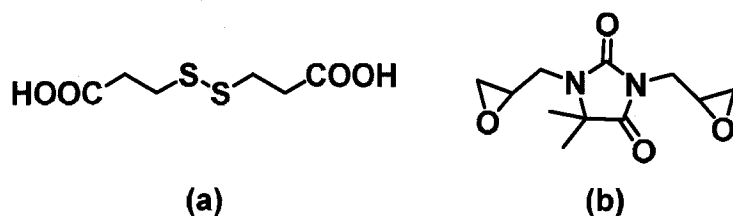
<第1步驟>

氮氛圍下，於200mL反應燒瓶中，放入(a)成分之3,3'-二硫基二丙酸(堺化學工業(股)製，商品名：DTDPA)22.48g (0.107mol)、(b)成分之1,3'-二環氧丙基乙內醯脲(東京化成工業(股)製)25.15g (0.105mol)、苺基三乙基銨氯化物(東京化成工業(股)製)2.44g (0.0107mol)，及丙二醇單甲基醚200.25g，調製固體成分濃度為20質量%之原料溶液。接下來，將此溶液以105℃進行加熱回流使其反應24小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂(製品名：DOWEX[註冊商標]550A，MUROMACHI TECHNOS(股))、陰離子交換樹脂(製品名：AMBERLITE[註冊商標]15JWET，有機(股))，於室溫進行離子交換處理4小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於GPC測定及第2步驟。

GPC測定之結果，所得之粗聚合物之重量平均分子量 M_w 為4,100，多分散度 M_w/M_n 為4.1。

【0111】

【化13】



【0112】

<第2步驟>

將第1步驟所得之粗聚合物溶液50g，耗費30分鐘加至調整成25℃之環戊基甲基醚500g（相對於反應液為10質量倍）使其再沉澱，進而攪拌30分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚50g中，將所得之聚合物溶液，耗費30分鐘加至環戊基甲基醚500g（相對於反應液為10質量倍）使其再沉澱，進而攪拌30分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以60℃進行乾燥，得到目標之純化聚合物5.1g。

GPC測定之結果，所得之純化聚合物之 M_w 為5,700， M_w/M_n 為3.9。

【0113】

[實施例1-7]

<第1步驟>

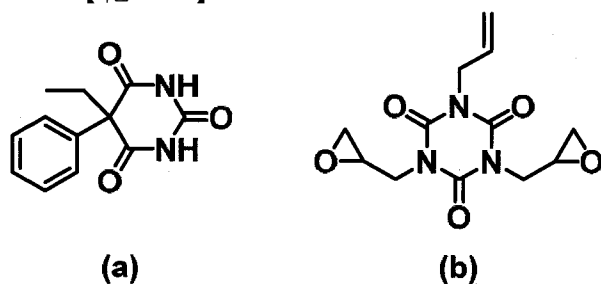
氮氛圍下，於300mL反應燒瓶中，放入(a)成分之苯巴比妥(Phenobarbital)(八代製藥(股)製) 16.5g (0.071mol)、(b)成分之單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸酯(四國化成工業(股)製，製品名MA-DGIC) 20.0g (0.071mol)、四丁基鎂溴化物(北興化學工業(股)製) 1.977g (0.0053mol)，及丙二醇單甲基醚153.87g，調製固體成分濃度為20質量%之原料溶液。接下來，將此溶液以105℃進行加熱回流使其反應24小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂(製

品名：DOWEX[註冊商標]550A，MUROMACHI TECHNOS (股))、陰離子交換樹脂(製品名：AMBERLITE[註冊商標]15JWET，有機(股))，於室溫進行離子交換處理4小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於GPC測定及第2步驟。

GPC測定之結果，所得之粗聚合物之 M_w 為33,400， M_w/M_n 為16.3。

【0114】

【化14】



【0115】

<第2步驟>

將第1步驟所得之粗聚合物溶液50g，耗費30分鐘加至調整成25℃之異丙醇500g(相對於反應液為10質量倍)使其再沉澱，進而攪拌30分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚50g中，將所得之聚合物溶液，耗費30分鐘加至異丙醇500g(相對於反應液為10質量倍)使其再沉澱，進而攪拌30分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以60℃進行乾燥，得到目標之純化聚合物

6.2g。

GPC測定之結果，所得之純化聚合物之 M_w 為46,200， M_w/M_n 為10.5。

【0116】

[實施例1-8]

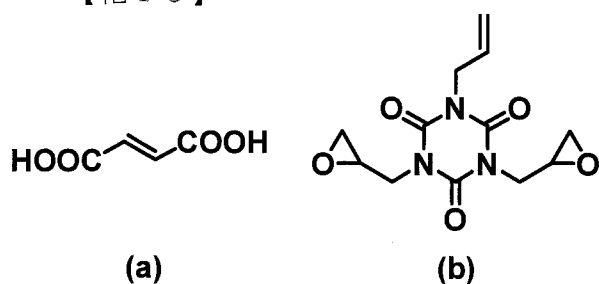
<第1步驟>

氮氛圍下，於300mL反應燒瓶中，放入(a)成分之富馬酸(東京化成工業(股)製)8.24g (0.071mol)、(b)成分之單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸酯(四國化成工業(股)製，製品名MA-DGIC) 20.0g (0.071mol)、苄基三乙基銨氯化物(東京化成工業(股)製) 1.617g (0.0071mol)，及丙二醇單甲基醚122.57g，調製固體成分濃度為20質量%之原料溶液。接下來，將此溶液以120℃進行加熱回流使其反應8小時，得到粗聚合物溶液。於所得之粗聚合物溶液中分別加入與原料溶液之固體成分同量的陽離子交換樹脂(製品名：DOWEX[註冊商標]550A，MUROMACHI TECHNOS(股))、陰離子交換樹脂(製品名：AMBERLITE[註冊商標]15JWET，有機(股))，於室溫進行離子交換處理4小時藉以去除未反應之單體成分或使用於反應之觸媒，將此供於GPC測定及第2步驟。

GPC測定之結果，所得之粗聚合物之 M_w 為4,600， M_w/M_n 為3.1。

【0117】

【化 1 5】



【 0118】

<第 2 步驟>

將第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 50g，耗費 30 分鐘加至調整成 25℃ 之環戊基甲基醚 500g（相對於反應液為 10 質量倍）使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。將所得之沉澱物再度溶解於丙二醇單甲基醚 50g 中，將所得之聚合物溶液，耗費 30 分鐘加至環戊基甲基醚 500g（相對於反應液為 10 質量倍）使其再沉澱，進而攪拌 30 分鐘。將所得之沉澱物，使用桐山漏斗(40φ)及濾紙(5A)在減壓下進行吸引過濾。使用減壓乾燥機以 60℃ 進行乾燥，得到目標之純化聚合物 4.9g。

GPC 測定之結果，所得之純化聚合物之 M_w 為 5,100， M_w/M_n 為 2.9。

【 0119】

<低分子量成分之減少率>

藉由於實施例 1-1~1-8 中，比較粗聚合物及純化聚合物所含之 M_w 為 1,000 以下之低分子量成分的含有率，來調查第 2 步驟實施的效果。

低分子量成分的含有率及其減少率，藉由以下程序算出。

(1)低分子量成分的含有率

於橫軸：溶出時間、縱軸：檢測強度之GPC圖表中，將標準聚苯乙烯(PS)換算之Mw1,000以下的區域進行積分而得之值除以全部區域之積分值來算出。

(2)低分子量成分之減少率

自上述(1)所得之低分子量成分的含有率，藉由以下之式算出。

$$[1-(\text{純化聚合物之低分子量成分含有率} \div \text{粗聚合物之低分子量成分含有率})] \times 100 (\text{質量}\%)$$

結果表示於表1。

【0120】

【表1】

	M w		低分子量成分含有率 (質量%)		低分子量成分減少率 (質量%)
	粗聚合物	純化聚合物	粗聚合物	純化聚合物	
實施例1-1	10,300	15,600	18.0	0.3	98.3
實施例1-2	12,800	27,000	14.5	0.1	99.3
實施例1-3	4,700	7,600	23.7	0.6	97.5
實施例1-4	6,400	10,300	14.2	0.7	95.1
實施例1-5	6,700	10,000	27.3	9.1	66.7
實施例1-6	4,100	5,700	36.6	22.0	39.9
實施例1-7	33,400	46,200	17.4	3.8	78.2
實施例1-8	4,600	5,100	20.5	9.3	54.6

【0121】

[2]阻劑下層膜形成用組成物之調製

<實施例 2-1>

於實施例 1-1 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0122】

<實施例 2-2>

於實施例 1-1 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0123】

<實施例 2-3>

於實施例 1-2 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑

0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0124】

<實施例 2-4>

於實施例 1-2 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0125】

<實施例 2-5>

於實施例 1-3 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0126】

<實施例 2-6>

於實施例 1-3 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品

名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0127】

<實施例 2-7>

於實施例 1-4中所得之純化聚合物 0.97g中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股))，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0128】

<實施例 2-8>

於實施例 1-4中所得之純化聚合物 0.97g中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股))，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0129】

<實施例 2-9>

於實施例 1-5 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0130】

<實施例 2-10>

於實施例 1-5 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0131】

<實施例 2-11>

於實施例 1-6 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑

0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0132】

<實施例 2-12>

於實施例 1-6 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0133】

<實施例 2-13>

於實施例 1-7 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0134】

<實施例 2-14>

於實施例 1-7 中所得之純化聚合物 0.97g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股)，商品

名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0135】

<實施例 2-15>

於實施例 1-8中所得之純化聚合物 0.97g中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股))，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0136】

<實施例 2-16>

於實施例 1-8中所得之純化聚合物 0.97g中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES(股))，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 69.13g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0137】

<比較例 1-1>

於實施例 1-1 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、p-酚磺酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0138】

<比較例 1-2>

於實施例 1-1 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、5-磺基水楊酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0139】

<比較例 1-3>

於實施例 1-2 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、p-酚磺酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，

使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0140】

<比較例 1-4>

於實施例 1-2 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、5-磺基水楊酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0141】

<比較例 1-5>

於實施例 1-3 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、p-酚磺酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0142】

<比較例 1-6>

於實施例 1-3 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES

(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0143】

<比較例 1-7>

於實施例 1-4 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES (股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0144】

<比較例 1-8>

於實施例 1-4 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES (股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0145】

<比較例 1-9>

於實施例 1-5 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、p-酚磺酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0146】

<比較例 1-10>

於實施例 1-5 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、5-磺基水楊酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 0.01 μ m 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0147】

<比較例 1-11>

於實施例 1-6 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、p-酚磺酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，

使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0148】

<比較例 1-12>

於實施例 1-6 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、5-磺基水楊酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0149】

<比較例 1-13>

於實施例 1-7 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES（股），商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174）0.24g、p-酚磺酸（東京化成工業（股））0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0150】

<比較例 1-14>

於實施例 1-7 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲（日本 SITECH INDUSTRIES

(股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0151】

<比較例 1-15>

於實施例 1-8 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES (股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、p-酚磺酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0152】

<比較例 1-16>

於實施例 1-8 之第 1 步驟所得之粗聚合物溶液 4.86g 中，加入四甲氧基甲基乙炔脲(日本 SITECH INDUSTRIES (股)，商品名：POWDERLINK[註冊商標]1174) 0.24g、5-磺基水楊酸(東京化成工業(股)) 0.024g、丙二醇單甲基醚 65.24g，及丙二醇單甲基醚乙酸酯 29.63g，做成溶液。之後，使用孔徑 $0.01\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微過濾器進行過濾，調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0153】於實施例 2-1~2-16 及比較例 1-1~1-16 中使用

之聚合物及酸觸媒的列表表示於下述表2及表3。

此外，表1中記載之縮寫如下述。

PSA：p-酚磺酸

5-SSA：5-磺基水楊酸

【 0154】

【表 2】

	聚合物	Mw	Mw/Mn	酸觸媒
實施例 2-1	實施例 1-1	15,600	1.9	PSA
實施例 2-2				5-SSA
實施例 2-3	實施例 1-2	27,000	2.1	PSA
實施例 2-4				5-SSA
實施例 2-5	實施例 1-3	7,600	1.5	PSA
實施例 2-6				5-SSA
實施例 2-7	實施例 1-4	10,300	1.8	PSA
實施例 2-8				5-SSA
實施例 2-9	實施例 1-5	10,000	3.8	PSA
實施例 2-10				5-SSA
實施例 2-11	實施例 1-6	5,700	3.9	PSA
實施例 2-12				5-SSA
實施例 2-13	實施例 1-7	46,200	10.5	PSA
實施例 2-14				5-SSA
實施例 2-15	實施例 1-8	5,100	2.9	PSA
實施例 2-16				5-SSA

【 0155】

【表 3】

	聚合物	Mw	Mw/Mn	酸觸媒
比較例 1-1	實施例 1-1 (粗聚合物)	10, 300	5. 8	PSA
比較例 1-2				5-SSA
比較例 1-3	實施例 1-2 (粗聚合物)	12, 800	5. 9	PSA
比較例 1-4				5-SSA
比較例 1-5	實施例 1-3 (粗聚合物)	4, 700	3. 8	PSA
比較例 1-6				5-SSA
比較例 1-7	實施例 1-4 (粗聚合物)	6, 400	3. 6	PSA
比較例 1-8				5-SSA
比較例 1-9	實施例 1-5 (粗聚合物)	6, 700	5. 4	PSA
比較例 1-10				5-SSA
比較例 1-11	實施例 1-6 (粗聚合物)	4, 100	4. 1	PSA
比較例 1-12				5-SSA
比較例 1-13	實施例 1-7 (粗聚合物)	33, 400	16. 3	PSA
比較例 1-14				5-SSA
比較例 1-15	實施例 1-8 (粗聚合物)	4, 600	3. 1	PSA
比較例 1-16				5-SSA

【 0156】

<昇華物量的測定>

利用旋轉塗佈機，以 1,500rpm、60秒將實施例 2-1~2-16及比較例 1-1~1-16所調製之阻劑下層膜形成用組成物塗佈於直徑 4 英吋之矽晶圓基板上。將塗佈有阻劑下層膜形成用組成物之晶圓，設置於加熱板一體化之昇華物量測定裝置(參照國際公開第 2007/111147 號)，進行烘烤 120 秒，將昇華物捕集到 QCM (Quartz Crystal Microbalance) 感測器，即形成有電極之水晶振子。QCM 感測器，可利用若昇華物附著於水晶振子表面(電極)則視其質量而水晶振子之頻率改變(降低)的性質，測定微量的質量變化。

【 0157】詳細的測定程序如下。將昇華物量測定裝置之加熱板升溫至 205℃，將泵流量設定成 1m³/s，為了裝置穩定化而最初的 60 秒是放置的。之後立刻將被覆有阻劑下

層膜之晶圓自載玻片口快速地放到加熱板上，自60秒的時間點至120秒之時間點(60秒鐘)進行昇華物的捕集。而晶圓上形成之阻劑下層膜之最初的膜厚為35nm。

【0158】此外，於連接上述昇華物量測定裝置之QCM感測器與捕集漏斗部分之流體配件(檢測部分)未安裝噴嘴來使用。因此，自與感測器(水晶振子)之距離為30mm之腔室單元的流路(口徑：32mm)，不擠壓氣流地流入。又，QCM感測器中，使用以矽及鋁為主成分之材料(AlSi)作為電極，且使用水晶振子之直徑(感測器直徑)為14mm、水晶振子表面之電極直徑為5mm、共振頻率為9MHz者。

【0159】將所得之頻率變化，自測定使用之水晶振子的固有值換算成公克後，可得知塗佈有阻劑下層膜之晶圓1片的昇華物量。結果表示於表4。

表4中，X表示以包含第1步驟中合成之粗聚合物的組成物成膜而成者，Y表示以包含第2步驟中純化之純化聚合物的組成物成膜而成者。表4中亦可確認利用再沉澱之純化步驟的有無所致之對昇華物的影響。

【0160】

【表 4】

Y	X	Y之昇華物量 / X之昇華物量
實施例2-1	比較例1-1	0.55
實施例2-2	比較例1-2	0.43
實施例2-3	比較例1-3	0.60
實施例2-4	比較例1-4	0.61
實施例2-5	比較例1-5	0.25
實施例2-6	比較例1-6	0.23
實施例2-7	比較例1-7	0.51
實施例2-8	比較例1-8	0.53
實施例2-9	比較例1-9	0.46
實施例2-10	比較例1-10	0.44
實施例2-11	比較例1-11	0.80
實施例2-12	比較例1-12	0.75
實施例2-13	比較例1-13	0.87
實施例2-14	比較例1-14	0.80
實施例2-15	比較例1-15	0.32
實施例2-16	比較例1-16	0.33

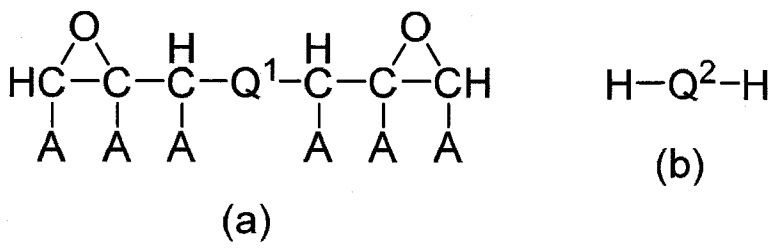
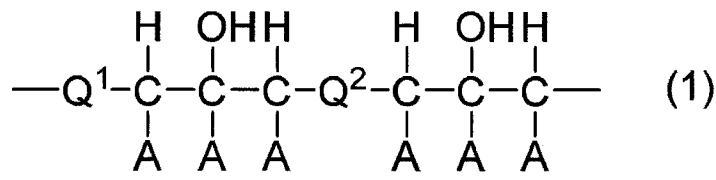
【0161】據上，確認到依據本發明之製造方法，藉由實施利用再沉澱之純化步驟，可大幅減低合成之聚合物所含之低分子量成分的含量(參照表4)。

又，由包含純化聚合物之阻劑下層膜形成用組成物而得之阻劑下層膜(實施例2-1~2-16)，與由包含粗聚合物之阻劑下層膜形成用組成物而得之阻劑下層膜(比較例1-1~1-16)相比，得到更抑制昇華物之產生的結果。

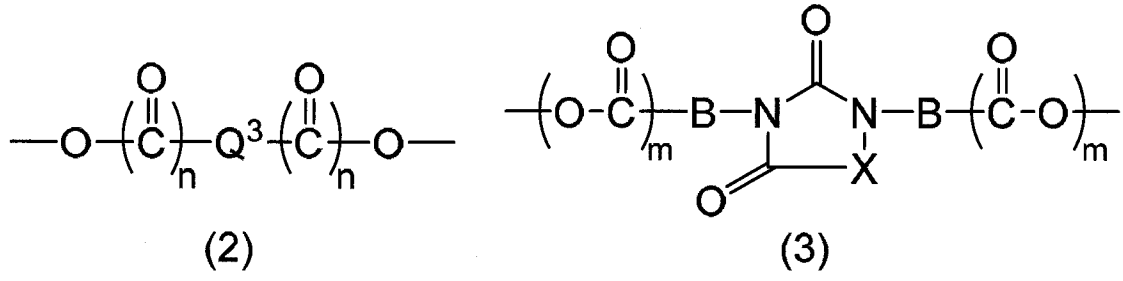
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚合物之製造方法，其包含使下述式(a)所示之單體及下述式(b)所示之單體，在有機溶劑中，在第4級磷鹽或第4級銨鹽的存在下進行反應，合成具有下述式(1)所示之重複單位之粗聚合物的第1步驟，與

將包含上述第1步驟所得之粗聚合物的溶液與不良溶劑混合，使具有式(1)所示之重複單位之純化聚合物沉澱，並過濾分離的第2步驟，

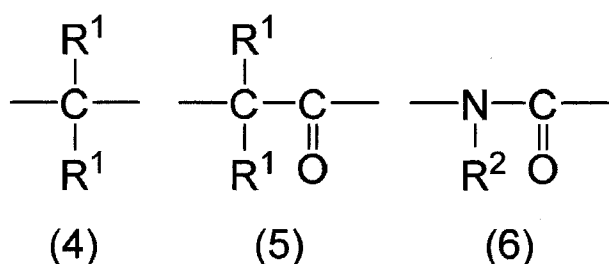


{式(1)及式(a)中，A互相獨立，表示氫原子、甲基或乙基，式(1)、式(a)及式(b)中，Q¹及Q²表示式(2)或式(3)：



[式中，Q³表示可含硫醚鍵或二硫鍵之碳數1~10之伸烷基、碳數2~10之伸烯基、伸苯基、伸萘基或伸蒽基，上述伸苯基、伸萘基及伸蒽基互相獨立，可被選自由碳數1~6

之烷基、苯基、鹵素原子、碳數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳數 1~6 之烷硫基所成群組中之基取代；B 互相獨立，表示單鍵或碳數 1~5 之伸烷基；n 互相獨立，為 0 或 1；m 互相獨立，為 0 或 1；X 表示式 (4)、式 (5) 或式 (6)：



(式中， R^1 互相獨立，表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 3~6 之烯基、苄基或苯基，上述烷基及烯基，可被鹵素原子、羥基或氰基取代，上述苄基，芳香環上之氫原子可被羥基取代，上述苯基，可被選自由碳數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳數 1~6 之烷硫基所成群組中之基取代，2 個 R^1 亦可互相鍵結形成碳數 3~6 之環； R^2 表示鹵素原子、碳數 1~6 之烷基、碳數 3~6 之烯基、苄基或苯基，上述苯基，可被選自由碳數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳數 1~6 之烷硫基所成群組中之基取代)]；

惟， Q^1 及 Q^2 之至少一者定為含式 (3) 所示之結構者}。

【請求項 2】如請求項 1 之聚合物之製造方法，其中上述第 1 步驟中使用之有機溶劑，係選自由苯、甲苯、二甲苯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、環己酮及 N-甲基吡咯啉酮所成群組中之 1 種

或2種以上。

【請求項3】如請求項2之聚合物之製造方法，其中上述有機溶劑為丙二醇單甲基醚。

【請求項4】如請求項1~3中任一項之聚合物之製造方法，其中上述第2步驟中使用之不良溶劑，係選自由二乙醚、環戊基甲基醚、二異丙基醚及異丙醇所成群組中之1種或2種以上。

【請求項5】如請求項4之聚合物之製造方法，其中上述不良溶劑為異丙醇。

【請求項6】如請求項1~5中任一項之聚合物之製造方法，其中藉由上述第2步驟，自粗聚合物去除重量平均分子量為1,000以下的低分子量成分。

【請求項7】如請求項1~6中任一項之聚合物之製造方法，其中藉由上述第2步驟，於粗聚合物所含有之低分子量成分之中，去除30質量%以上。

【請求項8】一種阻劑下層膜形成用組成物之製造方法，其係將藉由如請求項1~7中任一項之製造方法而得之聚合物與有機溶劑混合。