

公告本

申請日期	90.2.23
案 號	90104233
類 別	C08F ³² / ₀₈ , G03F ⁷ / ₀₃₉ , ⁷ / ₀₄

A4
C4

539689

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚合物及光阻劑組成物
	英 文	POLYMER AND PHOTORESIST COMPOSITIONS
二、發明人 創作	姓 名	1. 查理·R·斯曼達 CHARLES R. SZMANDA 2. 喬治·G·貝爾雷 GEORGE G. BARCLAY 3. 彼得·崔佛納斯三世 PETER TREFONAS, III 4. 岳望 WANG YUEH
	國 籍	1.3. 美國 2. 英國 4. 中華民國
住、居所	住、居所	1. 美國·麻州 01581·西布羅市·闊斯曼林蔭大道 4 號 4 Crossman Avenue Westborough, Massachusetts 01581, U.S.A. 2. 美國·麻州 01522·傑弗遜市·主要大道 1566 號 1566 Main Street Jefferson, Massachusetts 01522, U.S.A. 3. 美國·麻州 02053·麥得衛市·夏山路 40 號 40 Summerhill Road Medway, Massachusetts 02053, U.S.A. 4. 美國·麻州 01545·梭伯利市·范名頓街 22 號 22 Farmington Drive Shrewsbury, Massachusetts 01545, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	達瑞爾·P·弗里基 DARRYL P. FRICKEY
三、申請人	姓 名 (名稱)	希普列公司 SHIPLEY COMPANY, L.L.C.
	國 籍	美國
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號 455 Forest Street Marlborough, Massachusetts 01752, U.S.A.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：
美

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

2000年2月24日 09/511,726 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

本發明一般而言係有關適用於光阻劑組成物之聚合物組成物。特定言之，本發明係有關聚合物組成物，其包含適用於光阻劑組成物中作為結合劑之螺環烯烴單位。

光阻劑為用於轉移影像至基材上之感光膜。於基材上形成光阻劑塗層，然後透過光罩使光阻劑層曝光在活化照射光源下。光罩具有對活化照射為不透光之區域，及對活化照射為透光之其它區域。曝光在活化照射下使得光阻劑塗層產生光誘發性化學轉形，藉以將光罩圖案轉移至塗佈光阻劑之基材上。曝光後使光阻劑顯影，提供可選擇性加工基材之浮凸影像。

光阻劑可為正作用或負作用。對大多數負作用光阻劑而言，暴露到活化照射之塗層部份會使光阻劑組成物中光活性化合物與聚合劑之間發生聚合或交鏈反應。結果使曝光之塗層部份比未曝光部份較不易溶於顯影液中。對正作用光阻劑而言，曝光部份較易溶於顯影液中，而未曝光區域則仍不易溶於顯影液。通常，光阻劑組成物包括至少一種樹脂結合劑及光活性劑。

最近，已愈來愈常使用化學擴增型光阻劑，特別用於形成次微米影像及其他高效能用途。此等光阻劑可為負作用或正作用，且通常每單位光產生酸包括許多交鏈作用(若為負作用光阻劑時)或脫除保護反應(若為正作用光阻劑時)。若為化學擴增型正作用光阻劑時，已有人使用某些陽離子性光引發劑誘發光阻劑結合劑某些側接"封端"基裂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明²)

解，或裂解某些含光阻劑結合劑主幹之基團。參見例如美國專利案 Nos. 5,075,199；4,968,581；4,810,613；及 4,491,628 及加拿大專利申請案 2,001,384。當這種光阻劑塗層曝光而裂解封端基時，則形成極性官能基，例如羧基或醯亞胺，造成光阻劑塗層之曝光區與未曝光區之間出現不同溶解度特性。亦參見 R.D. 亞倫(Allen)等人之”SPIE 會議記錄(Proceedings of SPIE)”，2724:334-343(1996)；及 P. 奇文納斯(Trefonas)等人，第 11 屆光聚合物國際研討會會議記錄(Proceedings of the 11th International Conference on Photopolymers)(塑膠工程學會(Soc. of Plastics Engineers)), pp. 44-58(1997 年 10 月 6 日)。

雖然目前已可取得適合多種用途之光阻劑，但目前光阻劑仍具有顯著缺點，特別在高效能用途上，如形成次一半微米及次一 1/4 微米之高解析影像上。

因此逐漸重視可利用短波長照射進行光成像之光阻劑，包括曝光照射約 250nm 或以下，或甚至約 200nm 或以下，如波長約 248nm(由 KrF 雷射提供)或 193nm(由 ArF 曝光工具提供)。使用這種短曝光波長可以形成較小影像。因此，曝光在 248 或 193nm 下產生影像解析良好之光阻劑可形成極小(例如次一 1/4 微米)之影像，此點即可因應工業上經常需要之小尺寸電路圖案，例如提供較大電路密度及加強裝置效能。

然而，目前許多光阻劑通常設計用於相當高波長下成像，如 I-射線(365nm)與 G-射線(436nm)曝光，且通常不適

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

合在短波長下成像如 248nm 與 193nm。特定言之，過去的光阻劑當曝光至此等短波長時，解析度不良(若任何影像均可顯現時)。特別是目前光阻劑對極短曝光波長(如 248nm 與 193nm)高度不透光，因此造成解析不良之影像。為了加強曝光短波長之透光性所做的努力可能負面衝擊其他重要性如基材附著性或膨脹性，進而大幅破壞影像解析度。

當環狀單體單位(特別指含官能基者)納入樹脂結合劑主幹中時，使樹脂結合劑賦與各種不同性質。在樹脂結合劑主幹中納入酸酐有助於減少膨脹。例如巴克雷(Barclay)等人，"聚合物結構對光阻劑之水性基質顯影之影響"(The Effect of Polymer Architecture on the Aqueous Base Development of Photoresists), Polym. Prepr.(美國化學會，聚合物化學分部)(American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 40(1)卷, p.438-439, 1999 即揭示衣康酸酐納入光阻劑樹脂結合劑中，如(甲基)丙烯酸聚合物。然而，此等酸酐會在醇或其他溶劑之存在下水解，尤其指夾雜少量水之溶劑。

透過使用聚合物主幹中含高量環狀單體之結合劑，甚至可進一步降低或消除樹脂結合劑之這種膨脹性。要達到此目的之一項作法為在聚合物製備中只使用環狀單體。然而，這種作法很難使此等環狀單體聚合，尤其當環狀單體含有拉電子基團時，如酸酐。特定言之，5-原冰片烯-2,3-二羧酸酐即不容易聚合。

例如 WO99/42510 揭示適用於光阻劑組成物之樹脂，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

其中樹脂係由含各種不同官能基之原冰片烯基單體組成，此專利申請案有關一種製備多環聚合物並利用聚合後官能化將不容易聚合之官能基導入聚合物之方法。這種聚合後處理可避免使用含有這種不容易聚合之官能基(如含氮基團如醯胺，及含羥基基團如醇與羧酸)單體。聚合後官能化係使用含有已受保護之官能基之環狀單體，脫除官能基保護，產生游離官能基，然後使游離官能基反應形成後官能化部份而達成。此發明之缺點在於聚合物樹脂之質量可能變化，造成聚合物收縮，而需要許多額外步驟，以致大幅增加製備之時間與成本。

含有由原冰片烯環與5員酸酐環稠合組成之三環系原冰片烯基單體之聚合物揭示於WO99/42510。然而，該專利申請案並未揭示螺環單體。

頌與 Maruzen 石化公司(Maruzen Petrochem Co. Ltd.)之日本專利申請案 JP10310640A 揭示許多種螺環烯烴單體，包括含內酯與及醯亞胺官能基者。其中亦揭示螺環聚醯亞胺，然而這種聚醯亞胺透過醯亞胺氮基團與聚合物主幹結合。此專利申請案並未揭示透過螺環烯烴單體之烯烴系碳與聚合物主幹結合之螺環單體單位。

因此需要有一種可在短波長下成像之光阻劑組成物，含具有降低膨脹性之樹脂結合劑，且比已知之光阻劑組成物具有較佳之基材附著性。此外尚需要有一種含樹脂結合劑之光阻劑組成物，具有質量恆定且利用少數反應或轉換即可製備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

發明概要

已驚人發現含螺環單體之聚合物不需要使用開環聚合即可輕易製得。亦已驚人發現可以製備聚合物主幹中含高量環狀單體之樹脂結合劑，包括具有拉電子官能基之環狀單體，更進一步驚人發現此等螺環樹脂結合劑包括透過單體烯烴系碳與聚合物主幹結合之螺環單體作為聚合單位。

本發明一方面提供一種包含一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位之聚合物，其中螺環烯烴單體透過烯烴系碳與聚合物主幹結合，且視需要可包含一種或多種烯系或炔系不飽和單體。

本發明第二方面提供一種使一種或多種螺環烯烴單體聚合形成聚合物之方法，該聚合物包含一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位，其中包括使一種或多種螺環烯烴單體與一種或多種選自鈮(II)聚合觸媒、鎳(II)聚合觸媒及自由基聚合觸媒中之觸媒接觸之步驟。

本發明第三方面提供一種包含樹脂結合劑之光阻劑組成物，該結合劑包含一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位，其中螺環烯烴單體透過烯烴系碳與聚合物主幹結合，且視需要包含一種或多種烯系或炔系不飽和單體及光活性成份。

本發明第四方面提供一種形成光阻劑浮凸影像之方法，其包括之步驟為塗佈一層如上述之光阻劑組成物塗層；使光阻劑塗層曝光在有圖案之活化照射下；使曝光之光阻劑塗層顯影，產生光阻劑浮凸影。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

發明詳細說明

本說明書全文中，除非本文中另有詳細說明，否則下列縮寫之定義如下： $^{\circ}\text{C}$ =攝氏溫度；g=克數；mol=莫耳；mol%=莫耳百分比；w/w=每份重量之重量；mmole=毫莫耳；ml=毫升；mm=毫米；nm=毫微米；Ar=芳基；sec=秒。

本說明書全文中，“樹脂”與“聚合物”名詞可交換使用。“烷基”一詞指直鏈、分支及環狀烷基。“鹵素”及“鹵”名詞包括氟、氯、溴及碘。因此“鹵化”一詞指氟化、氯化、溴化及碘化。“聚合物”指均聚物與共聚物兩者。“(甲基)丙烯酸酯”一詞指丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯兩者。同樣地，“(甲基)丙烯酸”指丙烯酸與甲基丙烯酸兩者。

除非另有說明，否則所有用量均以重量百分比表示，所有比例均指重量比。所有數字範圍均為內含。

本發明提供一種包含一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位之聚合物。本文採用之“螺環”一詞具有習知一般定義，亦即含有二個或多個環，其中二個環共有一個環碳原子之任何化合物。“螺環烯烴”指具有雙鍵之任何螺環化合物。“螺環烯烴單體”指可以聚合之任何螺環烯烴。

本發明聚合物含有佔單體總重量1至100重量%之一種或多種螺環單體。因此本發明聚合物可為螺環烯烴單體之均聚物或共聚物。習此技藝者咸了解，任何烯系不飽和單體、炔系不飽和單體或其混合物均可與本發明螺環烯烴單體共聚。此等烯系或炔系不飽和單體或其混合物在本發明聚合物中之用量可佔單體總重量之1至99重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

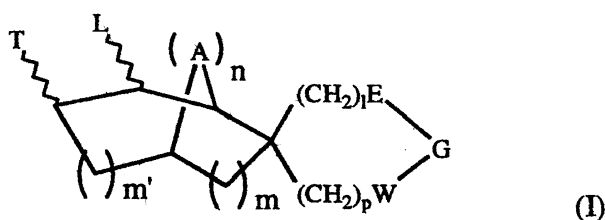
裝

訂

線

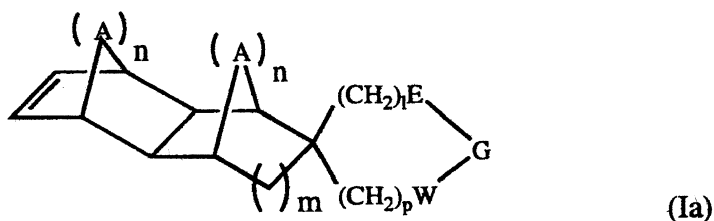
五、發明說明(7)

任何螺環烯烴單體均適用於本發明聚合物。螺環烯烴單體中至少一個環為 5 至 7 員環較佳，且以二個環均為 5 至 7 員環更佳。適用於本發明之合適螺環烯烴單體包括式 I 者



其中 $A=O$ 、 S 、 CH_2 及 NR^1 ； R^1 =苯基、經取代之苯基、苄基、經取代之苄基、 (C_1-C_8) 烷基及經取代之 (C_1-C_8) 烷基； $G=C(Z')$ 、 O 、 S 及 NR^2 ； $R^2=(C_1-C_8)$ 烷基及經取代之 (C_1-C_8) 烷基； E 與 W 分別獨立選自 $C(Z')$ 、 O 、 NR^2 及化學鍵； $Z'=O$ 或 S ； $n=0$ 至 3； $m=0$ 至 2； $m'=0$ 至 2； $l=0$ 至 5；且 $p=0$ 至 5；但限制條件為 $l+p=3$ 至 5；且限制條件為當 $A=O$ 、 S 或 NR^1 時， $n=1$ ；其中 T 與 L 一起形成選自雙鍵或 5 至 8 員不飽和環。

本發明式中 T 與 L 結合形成 5 至 8 員不飽和環之合適螺環單體包括具有式 Ia 者



其中 A 、 E 、 W 、 G 、 l 、 m 、 n 與 p 如上述定義。

本發明螺環烯烴單體較佳具有式 Ib 結構

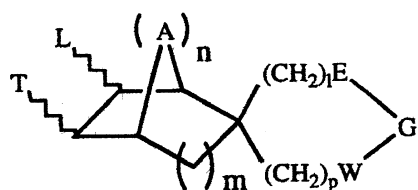
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

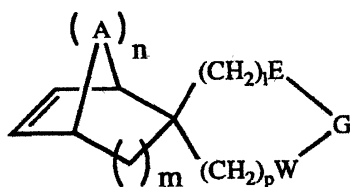
線

五、發明說明(8)



(Ib)

其中 A、E、W、G、l、m、n 與 p 如上述定義。更佳者，螺環烯烴單體具有式 Ic 結構



(Ic)

其中 A、E、W、G、l、m、n 與 p 如上述定義。進一步較佳 n 為 1 或 2。又較佳 A 為 CH₂。亦較佳 m 為 0 或 1。

“經取代之苯基”指苯環上具有一個或多個氫被另一個取代基置換。“經取代之苄基”指苄基上具有一個或多個氫被另一個取代基置換。合適取代基包括(但不限於): 氰基、鹵素、(C₁-C₄)烷氧基、(C₁-C₄)烷基、胺基、(C₁-C₄)烷胺基、(C₁-C₄)二烷胺基、(C₁-C₄)烷硫基等。

適用於本發明之螺環烯烴單體可視需要經取代。“經取代”一詞指環碳上一個或多個氫被一個或多個取代基置換。合適取代基包括(C₁-C₁₂)烷基、苯基、經取代之苯基、(C₁-C₁₂)烷氧基、(C₇-C₁₀)烷芳基、(C₁-C₈)全鹵烷基、及鹵素。較佳取代基為(C₁-C₁₂)烷基，更佳為(C₁-C₄)烷基，最佳為(C₁-C₂)烷基。

較佳螺環烯烴單體為在至少一個螺環中含拉電子基團者。本文採用之含拉電子基團之螺環烯烴單體意欲包括具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

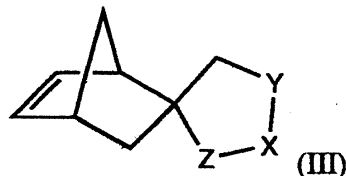
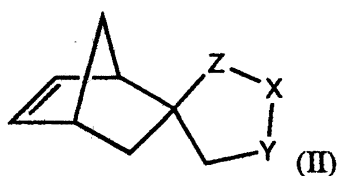
訂

線

五、發明說明(9)

有如羰基、硫羰基、氧雜、氫硫基、胺基、經取代之胺基、醯胺基等基團作為環原子之化合物。合適之拉電子基團包括(但不限於): 酸酐、硫酸酐、內酯、硫內酯、醯亞胺、硫醯亞胺、內醯胺及硫內醯胺。較佳者, 拉電子基團為酸酐、內酯、醯亞胺及內醯胺, 更佳為酸酐與內酯。進一步較佳為此等拉電子基團與螺環碳呈 α -位置。

合適之螺環烯烴單體包括(但不限於): 螺環原冰片烯基單體, 螺環環己烯單體, 螺環環戊烯單體及其混合物。合適之螺環原冰片烯基單體包括具有 5 員螺環者, 如式 II 與 III。



其中 $Z = \text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 S ; X 與 Y 分別獨立選自 CH_2 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 NR^2 ; 且 $\text{R}^2 = (\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基及經取代之 $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基; 但限制條件為 X 、 Y 與 Z 中至少一者選自 $\text{C}(\text{O})$ 或 $\text{C}(\text{S})$; 且其中螺環單體可視需要經取代。

較佳之式 II 與 III 螺環原冰片烯基烯烴單體為式中 Z 為 $\text{C}(\text{O})$ 者, 更佳為式中 Z 為 $\text{C}(\text{O})$ 且 X 為氧者。環外位置具有羰基或硫羰基之螺環原冰片烯基烯烴單體在某些聚合作用中較適用, 因為咸信這種環外單體之聚合作用比相應之環內單體之聚合作用快。因此例如當 Z 為 $\text{C}(\text{O})$ 或 $\text{C}(\text{S})$ 時, 以式 II 螺環原冰片烯基烯烴單體較佳。

適用於本發明之螺環烯烴單體係一般文獻上已知者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

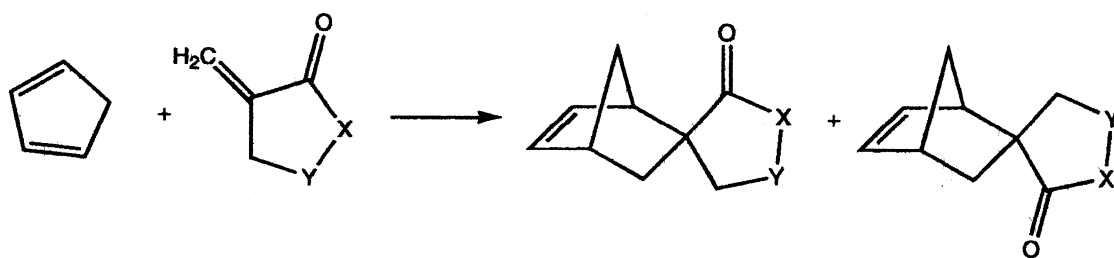
訂

線

五、發明說明(10)

例如葛利芬尼(Griffini), "雜環"(Heterocycles), 第16冊, No.5, p.775-788, 1981 揭示各種不同螺環烯烴醯亞胺, 本文已引用其中說明此等化合物之製法併入作為參考。

通常, 本發明之螺環烯烴單體可由含有環外雙鍵之環狀烴與丁二烯、經取代之丁二烯、環二烯(如環戊二烯或1,3-環己二烯)或經取代之環二烯進行狄斯-亞德反應(Diels-Alder reaction)製備。此等反應說明於下列反應圖中。

反應圖

本發明可使用之烯系或炔系不飽和單體為可與本發明螺環烯烴單體共聚合之任何烯系或炔系不飽和單體。習此技藝者咸了解, 一種或多種烯系或炔系不飽和單體可與本發明螺環烯烴單體共聚合。適用於本發明聚合物之烯系與炔系單體總量佔單體總重量之1至99重量%, 以10至95重量%較佳, 20至90重量%更佳, 甚至60至90重量%更佳。

合適之烯系或炔系不飽和單體包括(但不限於):(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸烯酯、芳香系(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳香系單體、含氮化合物及其硫代類似物、經取代之乙烯單體、環狀烯烴、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

經取代之環狀烯烴等。

典型地，適用於本發明之(甲基)丙烯酸烷酯為(甲基)丙烯酸(C₁-C₂₄)烷酯。合適之(甲基)丙烯酸烷酯包括(但不限於)：(甲基)丙烯酸”低碳數”烷酯、(甲基)丙烯酸”中碳數”烷酯、(甲基)丙烯酸”高碳數”烷酯。

(甲基)丙烯酸”低碳數”烷酯典型指其中烷基含 1 至 6 個碳原子數者。合適之(甲基)丙烯酸低碳數烷酯包括(但不限於)：甲基丙烯酸甲酯(“MMA”)、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯(“BMA”)、丙烯酸丁酯(“BA”)、甲基丙烯酸丁酯(“IBMA”)、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸環己酯、及其混合物。

(甲基)丙烯酸”中碳數”烷酯典型指其中烷基含 7 至 15 個碳原子數者。合適之(甲基)丙烯酸中碳數烷酯包括(但不限於)：丙烯酸 2-乙基己酯(“EHA”)、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸異癸酯(“IDMA”，以分支(C₁₀)烷基異構物混合物為主)、甲基丙烯酸十一碳烷酯、甲基丙烯酸十二碳烷酯(亦已知為甲基丙烯酸月桂酯)、甲基丙烯酸十三碳烷酯、甲基丙烯酸十四碳烷酯(亦已知為甲基丙烯酸肉豆蔻酯)、甲基丙烯酸十五碳烷酯及其混合物。特別適用之混合物包括甲基丙烯酸十二碳烷酯-十五碳烷酯(“DPMA”)；甲基丙烯酸十二碳烷酯、十三碳烷酯、十四碳烷酯、及十五碳烷酯之直鏈與分支異構物混合物；及甲基丙烯酸月桂酯-肉豆蔻酯(“LMA”)。

(甲基)丙烯酸”高碳數”烷酯典型指其中烷基含 16 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

24 個碳原子者。合適之(甲基)丙烯酸”高碳數”烷酯包括(但不限於)：甲基丙烯酸十六碳烷酯、甲基丙烯酸十七碳烷酯、甲基丙烯酸十八碳烷酯、甲基丙烯酸十九碳烷酯、甲基丙烯酸二十碳烷酯(cosyl methacrylate)、甲基丙烯酸二十碳烷酯(eicosyl methacrylate)、及其混合物-(甲基)丙烯酸高碳數烷酯之特別適用混合物包括(但不限於)：甲基丙烯酸鯨蠟酯-二十碳烷酯(“CEMA”)，其係甲基丙烯酸十六碳烷酯、十八碳烷酯、二十碳烷酯(cosyl, eicosyl)之混合物；及甲基丙烯酸鯨蠟酯-硬脂酯(“SMA”)，其係甲基丙烯酸十六碳烷酯與十八碳烷酯之混合物。

上述(甲基)丙烯酸中碳數與高碳數烷酯通常依標準酯化法，採用工業級長鏈脂族系醇製備，且此等可自商品取得之醇類為烷基鏈長含 10 至 15 或 16 至 20 個碳原子之間不等之醇混合物。此等醇類實例為來自維士塔化學公司(Vista Chemical Company)之各種 Ziegler 催化之 ALFOL 醇，亦即 ALFOL 1618 與 ALFOL 1620；來自希爾化學公司(Shell Chemical Company)之 Ziegler 催化之各種 NEODOC 醇，亦即 NEODOC 25L；及天然衍生之醇，如寶鹼公司(Proctor & Gamble's)TA-1618 與 CO-1270。因此，為了本發明之目的，(甲基)丙烯酸烷酯不只包括個別指定之(甲基)丙烯酸烷基酯產物，而且包括含有主要用量特別指定之(甲基)丙烯酸烷酯之(甲基)丙烯酸烷酯混合物。

適用於本發明之(甲基)丙烯酸烷酯可為單一單體或烷基部份中具有不同碳原子數之混合物。此外，適用於本發

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

明之(甲基)丙烯酸醯胺及(甲基)丙烯酸烷酯單體可視需要經取代，合適之視需要經取代之(甲基)丙烯酸醯胺與(甲基)丙烯酸烷酯單體包括(但不限於)：(甲基)丙烯酸羥基(C₂-C₆)烷酯、(甲基)丙烯酸二烷胺基(C₂-C₆)烷酯、二烷胺基(C₂-C₆)烷基(甲基)丙烯酸醯胺。

特別適用之經取代之(甲基)丙烯酸烷酯單體為烷基含有一個或多個羥基者，尤指羥基出現在烷基之β-位置(2-位置)者。經取代之烷基為分支或未分支(C₂-C₆)烷基之(甲基)丙烯酸羥基烷酯較佳。合適之(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體包括(但不限於)：甲基丙烯酸 2-羥乙酯(“HEMA”)、丙烯酸 2-羥乙酯(“HEA”)、甲基丙烯酸 2-羥丙酯、甲基丙烯酸 1-甲基-2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯、丙烯酸 1-甲基-2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥丁酯、丙烯酸 2-羥丁酯、及其混合物。較佳之(甲基)丙烯酸羥基烷酯單體為 HEMA、甲基丙烯酸 1-甲基-2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥丙酯、及其混合物。後二者單體之混合物通稱為“甲基丙烯酸羥丙酯”或 HPMA。

其他適用於本發明之經取代之(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸醯胺單體為在烷基中具有二烷胺基或二烷胺烷基者。此等經取代之(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸醯胺實例包括(但不限於)：甲基丙烯酸二甲胺乙酯、丙烯酸二甲胺乙酯、N,N-二甲胺乙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二甲胺丙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二甲胺丁基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二乙胺乙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二乙胺丙基甲基丙烯酸醯胺、N,N-二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

乙胺丁基甲基丙烯醯胺、N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯醯胺、N-(1,3-二苯基-1-乙基-3-氧代丁基)丙烯醯胺、N-(1-甲基-1-苯基-3-氧代丁基)甲基丙烯醯胺、及 2-羥乙基丙烯醯胺、胺乙基伸乙基脲之 N-甲基丙烯醯胺、N-甲基丙烯氧乙基嗎啉、二甲胺基丙胺之 N-馬來醯亞胺及其混合物。

適用於本發明之其他經取代之(甲基)丙烯酸酯單體為含矽單體，如三(C₁-C₆)烷氧矽烷基(甲基)丙烯酸 γ -丙酯、三(C₁-C₆)烷矽烷基(甲基)丙烯酸 γ -丙酯、二(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷矽烷基(甲基)丙烯酸 γ -丙酯、二(C₁-C₆)烷基(C₁-C₆)烷氧矽烷基(甲基)丙烯酸 γ -丙酯、三(C₁-C₆)烷氧矽烷基(甲基)丙烯酸乙酯、二(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷矽烷基(甲基)丙烯酸乙酯、(C₁-C₆)烷氧基二(C₁-C₆)烷矽烷基(甲基)丙烯酸乙酯、三(C₁-C₆)烷矽烷基(甲基)丙烯酸乙酯、及其混合物。

適用為本發明不飽和單體之乙烯基芳香系單體包括(但不限於)：苯乙烯("STY")、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、對甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基二甲苯、及其混合物。乙烯基芳香系單體亦包括其相應之經取代之對應部份，如鹵化衍生物，亦即含一個或多個鹵素基，如氟、氯或溴；及硝基、氰基、(C₁-C₁₀)烷氧基、鹵(C₁-C₁₀)烷基、羰基(C₁-C₁₀)烷氧基、羧基、胺基、(C₁-C₁₀)烷胺基衍生物等。

適用為本發明不飽和單體之含氮化合物及其硫化類似物包括(但不限於)：乙烯基吡啶，如 2-乙烯基吡啶或 4-乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

烯基吡啶；經低碳數(C₁-C₈)烷基取代之 N-乙基吡啶，如 2-甲基-5-乙基吡啶、2-乙基-5-乙基吡啶、3-甲基-5-乙基吡啶、2,3-二甲基-5-乙基吡啶及 2-甲基-3-乙基-5-乙基吡啶；經甲基取代之喹啉及異喹啉；N-乙基己內醯胺；N-乙基丁內醯胺；N-乙基吡咯啉酮；乙基咪唑；N-乙基咪唑；N-乙基琥珀醯亞胺；(甲基)丙烯腈；鄰-、間-或對-氨基苯乙烯；馬來醯亞胺；N-乙基嘧啶啉酮；N,N-二甲基胺乙基-乙基-醚；乙基-2-氰基丙烯酸酯；乙基乙腈；N-乙基酞醯亞胺；N-乙基吡咯啉酮，如 N-乙基-硫代吡咯啉酮、3-甲基-1-乙基吡咯啉酮、4-甲基-1-乙基吡咯啉酮、5-甲基-1-乙基吡咯啉酮、3-乙基-1-乙基吡咯啉酮、3-丁基-1-乙基吡咯啉酮、3,3-二甲基-1-乙基吡咯啉酮、4,5-二甲基-1-乙基吡咯啉酮、5,5-二甲基-1-乙基吡咯啉酮、3,3,5-三甲基-1-乙基吡咯啉酮、4-乙基-1-乙基吡咯啉酮、5-甲基-5-乙基-1-乙基吡咯啉酮、及 3,4,5-三甲基-1-乙基吡咯啉酮；乙基吡咯；乙基苯胺及乙基吡啶。

適用為本發明不飽和單體之經取代之乙基單體包括(但不限於)：乙酸乙基酯、乙基甲醯胺、乙基氯、乙基氟、乙基溴、亞乙基氯、亞乙基氟、亞乙基溴及衣康酸酐。

適用於本發明之合適之環狀烯烴單體為(C₅-C₁₀)環狀烯烴，如環戊烯、環戊二烯、二環戊烯、環己烯、環己二烯、環庚烯、環庚二烯、環辛烯、環辛二烯、原冰片烯、馬來酸酐等。合適之經取代之環狀烯烴單體包括(但不限

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

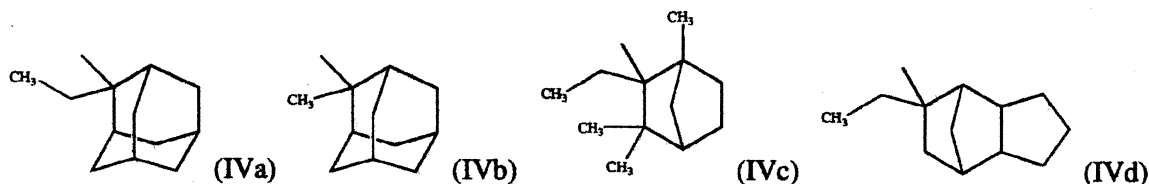
訂

線

五、發明說明 (16)

於)：具有一個或多個選自下列取代基之環狀烯烴：羥基、芳氧基、鹵素、 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_{12}) 鹵烷基、 (C_1-C_{12}) 羥烷基、 (C_1-C_{12}) 鹵羥烷基(如 $(CH_2)_n \cdot C(CF_3)_2OH$ ，其中 $n'=0$ 至4)、 (C_1-C_{12}) 烷氧基、硫代、胺基、 (C_1-C_6) 烷胺基、 (C_1-C_6) 二烷胺基、 (C_1-C_{12}) 烷硫基、羰基 (C_1-C_{20}) 烷氧基、羰基 (C_1-C_{20}) 鹵烷氧基、 (C_1-C_{12}) 鹽基、 (C_1-C_6) 烷羰基 (C_1-C_6) 烷基等。特別合適之經取代之環狀烯烴包括馬來酸酐及含一個或多個下列基團之環狀烯烴：羥基、芳氧基、 (C_1-C_{12}) 烷基、 (C_1-C_{12}) 鹵烷基、 (C_1-C_{12}) 羥烷基、 (C_1-C_{12}) 鹵羥烷基、羰基 (C_1-C_{20}) 烷氧基及羰基 (C_1-C_{20}) 鹵烷氧基。習此技藝者咸了解烷基及烷氧基取代基可視需要經取代，如經鹵素、羥基、氰基、 (C_1-C_6) 烷氧基、氫硫基、 (C_1-C_6) 烷硫基、胺基、對酸不安定之脫離基等取代。

合適之羰基 (C_1-C_{20}) 烷氧基取代基包括(但不限於)：式 $C(O)O-LG$ ，其中 LG 為具有4個或多個碳原子之脫離基，至少一個四級碳原子直接鍵結羰基。合適之脫離基包括(但不限於)：異丁基、2,3-二甲基丁基、2,3,4-三甲基戊基及脂環系脫離基。合適之脂環系脫離基包括金剛烷基、甲基金剛烷基、乙基金剛烷基、甲基原冰片烷基、乙基原冰片烷基、乙基三甲基原冰片烷基等。特別適用之脂環系脫離基為式IVa至IVd者。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

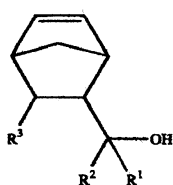
訂

線

五、發明說明(17)

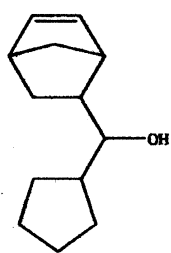
其他特別適用之環狀烯烴單體取代基包括(但不限於): Ar-O-LG 及 $(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O-LG}$, 其中 $n'=0$ 至 4, 其中 LG 如上述。芳基為苯基較佳。

合適具有一個或多個羥基之烯系不飽和環狀烯烴包括(但不限於): 式(V)原冰片烯基醇

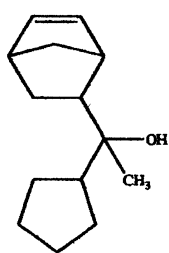


(V)

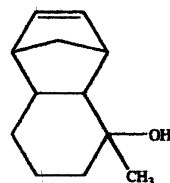
其中 R^1 、 R^2 、與 R^3 分別獨立為氫及 $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, 且其中 R^1 與 R^3 可結合形成 5 至 7 員稠合環。較佳者, R^1 與 R^3 分別獨立選回氫或 $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ 烷基, R^2 =環己基或環戊基, 且 R^2 與 R^3 可結合形成 5 至 7 員稠合環。進一步較佳者, R^1 為氫或甲基。特別適用之原冰片烯基醇為式 Va 至 Vc 者。



(Va)



(Vb)



(Vc)

本發明螺環聚合物可依多種不同方法製備, 如自由基聚合作用及金屬催化之聚合作用。任何觸媒只要可以催化螺環烯烴單體之雙鍵進行聚合而實質上不會使螺環單體開環即適用於本發明。以金屬催化之聚合作用較佳。合適之自由基聚合作用觸媒包括(但不限於): 過氧化氫、第三丁基氫過氧化物、過硫酸鈉、過硫酸鉀、過硫酸鋰等。此等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

自由基聚合作用條件係習以技藝者咸了解。

習此技藝者咸了解，超過一種以上金屬觸媒可用於本發明聚合作用。合適之金屬聚合作用觸媒包括(但不限於)：鈀(II)觸媒，如鈀二鹵化物，非離子性鈀(II)-鹵化物錯合物， $(Pd(RCN)_4)(BF_4)_2$ ，其中R為 (C_1-C_4) 烷基，鈀(II)-烷基錯合物，及含弱配位性抗衡離子之 $(\eta^3\text{-烯丙基})$ 鈀(II)化合物。較佳鈀(II)觸媒為 $(Pd(RCN)_4)(BF_4)_2$ ，其中R為 (C_1-C_4) 烷基、含弱配位性抗衡離子之 $(\eta^3\text{-烯丙基})$ 鈀(II)化合物，及其混合物。特別適用之鈀(II)觸媒包括(但不限於)： $(Pd(CH_3CN)_4)(BF_4)_2$ 、 $(Pd(C_2H_5CN)_4)(BF_4)_2$ 、 $(\eta^3\text{-烯丙基})Pd(BF_4)$ 、 $((\eta^3\text{-烯丙基})PdCl)_2$ 、 $(\eta^3\text{-烯丙基})Pd(SbF_6)$ ，及 $(\eta^3\text{-烯丙基})Pd(BF_4)$ 與 $(\eta^3\text{-烯丙基})Pd(SbF_6)$ 之混合物。此等觸媒係一般已知者，見例如馬休(Mathew)等人，”用於原冰片烯衍生物與官能基之加成性聚合作用之 $(\eta^3\text{-烯丙基})$ 鈀(II)與膦化鈀(II)觸媒 $((\eta^3\text{-Allyl})palladium(II) \text{ and } Palladium(II) \text{ Nitrile Catalysts for the Addition Polymerization of Norbornene Derivatives with Functional Groups})$ ，大分子(Macromolecules)，第29冊，p.2755-2763, 1996,” 本文已引用其中說明此等觸媒之製法與用途併入作為參考。

其他合適金屬聚合作用觸媒包括具有至少一個水楊醛亞胺或經取代之水楊醛亞胺及至少一個乙膦或膦(如三苯膦)作為配位體之鎳(II)觸媒。合適之經取代之水楊醛亞胺配位體包括在氧之鄰位上經一個大基團(如苯基、經取代之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明¹⁹ ()

苯基、蒽、經取代之蒽、三苯甲基、間聯三苯基等)取代者。合適觸媒為揭示於約金(Younkin)等人之”可耐受雜原子之中性單成份鎳(II)聚烯烴觸媒”(Neutral, Single-Component Nickel(II) Polyolefin Catalysts that Tolerate Heteroatoms), 科學(Science), Vol.287, pp.460-462, 2000年1月21日。

本發明聚合反應中，單體對金屬觸媒之比例可在約5000:1至約25:1之範圍內，以1000:1至50:1較佳，且以100:1至50:1更佳。使用此觸媒之聚合反應可在烴溶劑中進行，如環己烷、甲苯、苯、硝苯、氯苯、硝基甲烷、二氯甲烷、及其混合物。一種特別有用之溶劑混合物為依4:1比例之硝苯與二氯苯。使用鈮(II)觸媒之聚合反應可在約0°至約70°C之溫度範圍內進行。較佳者，聚合反應可在10°至50°C溫度下進行，以20°至40°C更佳。聚合作用之產率主要在25至100%之範圍內。

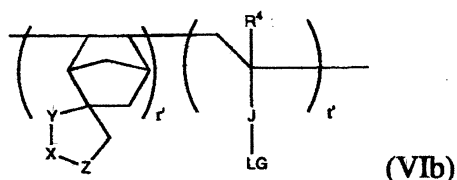
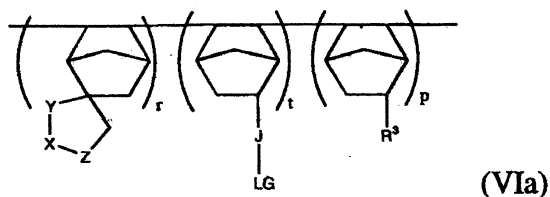
本發明之螺環聚合物可用於任何適合環狀聚合物之用途。本發明螺環聚合物特別適用於電子用途，如(但不限於):光阻劑組成物、抗反射塗佈組成物、焊罩、電介體等。以含有一個或多個拉電子基團之一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位之本發明螺環聚合物特別適用為光阻劑組成物之樹脂結合劑。當用於光阻劑組成物時，本發明這種螺環聚合物比已知光阻劑組成物展現較低之膨脹性及改善之附著性，

特別適用於光阻劑組成物之本發明螺環聚合物包括式VIa與VIb者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (20)



其中 $Z = \text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 S ； X 與 Y 分別獨立選自 CH_2 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 NR^2 ； $\text{R}^2 = (\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基及經取代之 $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基； $\text{R}^3 = \text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ 、 H 及 $\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$ ； $\text{R}^4 = (\text{C}_1 - \text{C}_{24})$ 烷基與 H ； $\text{J} = \text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{Ar}-\text{O}-$ 及 $(\text{CH}_2)_n \cdot \text{C}(\text{CF}_3)_2 - \text{O}-$ ； LG 為具有 4 個或多個碳原子之脫離基，至少一個四級碳原子直接鍵結羧基； q 為 0 至 20 之整數； $n = 0$ 至 4； r 為單體單位佔單體總重量之 10 至 60 重量%； r' 為單體單位佔單體總重量之 10 至 80 重量%； t 為單體單位佔單體總重量之 10 至 90 重量%； t' 為單體單位佔單體總重量之 20 至 90 重量%且 p 為單體單位佔單體總重量之 0 至 80 重量%。 $t+p$ 最好在單體總重量之 20 至 90 重量%範圍內，且在 60 至 90 重量%範圍內更佳。

其他特別合適之本發明螺環聚合物，特別指用於光阻劑系統時，包含本發明一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位、馬來酸酐、一種或多種具有如本文所述脫離基作為取代基之環狀烯烴單體，及視需要一種或多種其他單體。合適此等聚合物視需要之單體包括(但不限於)：原冰片烯、衣康酸酐、(甲基)丙烯酸酯等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

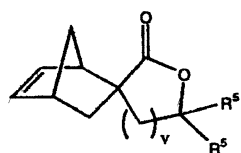
裝

訂

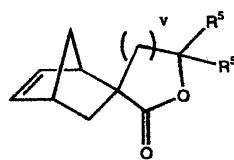
線

五、發明說明 (21)

其他特別適用於光阻劑組成物之本發明螺環聚合物為含有一種或多種式 VII 與 VIII 螺環烯烴單體作為聚合單位之聚合物：



(VII)



(VIII)

其中 $R^5 = (C_1 - C_{24})$ 烷基且 v 為 1 至 4 之整數。較佳者為 $R^5 = (C_1 - C_6)$ 烷基，更佳者為 $(C_1 - C_4)$ 烷基。雖然不希望受到理論之限制，但咸信在某些情況下，如當 v 為 3 或更大時，此等螺環烯烴單體可在酸存在下開環形成同時含有羧酸與烯作為側接基團之原冰片烯化合物。因此，當此等螺環單體單位聚合形成聚合物時，亦可能在酸存在下開環。此等開環結果產生具有羧酸官能基與烯基之環狀聚合物主幹，其質量則沒有任何顯著流失。因此相較於已知方法，不僅可在少數反應步驟下將酸官能基導入環狀聚合物主幹中，而且產生之螺環聚合物仍保有恆定之質量，亦即沒有顯著收縮。因此含有一種或多種 7 員或多員螺環烯烴單體作為聚合單位之螺環聚合物特別適用於光阻劑組成物中。

本發明光阻劑組成物包括一種或多種光活性組成份、一種或多種本發明螺環樹脂結合劑、及視需要之一種或多種添加物。適用於本發明光活性組成份一般為光酸 (photoacid) 或光鹼 (photobase) 產生劑，以光酸產生劑較佳。

適用於本發明之光酸產生劑為任何曝光後即可釋出酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

之化合物，典型指在約 320 至 420nm 波長下，然而其他波長亦可能合適。合適之光酸產生劑包括鹵化三吡、鎊鹽、磺化酯及鹵化磺醯氧基二羧醯亞胺。

特別適用之鹵化三吡包括鹵甲基-對稱-三吡。合適之鹵化三吡包括例如 2-[1-(3,4-苯并二噁茂基)]-4,6-雙(三氯甲基)-1,2,5-三吡，2-[1-(2,3-苯并二噁茂基)]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2-[1-(3,4-苯并二噁茂基)]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2-[1-(2,3-苯并二噁茂基)]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2-(2-呋喃基亞乙基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2-[2-(5-甲基呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(4-甲基呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(3-甲基呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(4,5-二甲基呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(5-甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(4-甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(3-甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(4,5-二甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡，2-(2-呋喃基亞乙基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2-[2-(5-甲基呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2-[2-(4-甲基呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2[2-(3-甲基呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2-[2-(4,5-二甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2-[2-(5-甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡，2-[2-(4-2-甲氧呋喃基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-[2(3-甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-[2-(4,5-二甲氧呋喃基)亞乙基]-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2,4,6-參-(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2,4,6-參-(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-苯基-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-苯基-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(4-甲氧苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(4-甲氧苯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(1-萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(1-萘基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(4-甲氧基-1-萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(4-甲氧基-1-萘基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(4-氯苯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-苯乙烯基-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-苯乙烯基-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(4-甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(4-甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(3,4,5-三甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(3,4,5-三甲氧苯乙烯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(3-氯-1-苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-1,3,5-三吡啶, 2-(3-氯-1-苯基)-4,6-雙(三溴甲基)-1,3,5-三吡啶等。其他適用於本發明之三吡啶類光酸產生劑揭示於美國專利案 No.5,366,846, 其併入本文作為參考。

對稱-三吡啶化合物為某些甲基-鹵甲基-對稱-三吡啶類與某些醛或醛衍生物之縮合反應產物。此等對稱-三吡啶化合物可根據美國專利案 No.3,954,475 及 Wakabayashi 等人述於”日本化學會手冊”(Bulletin of Chemical Society of Japan),

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

42, 2924-30(1969)中之方法製備。

具有弱親核性陰離子之鎔鹽特別適用為本發明之光酸產生劑。此等陰離子實例為二價至七價金屬或非金屬(例如銻、錫、鐵、鈹、鋁、鎳、銻、銻、鈦、鈳、鈳、鉻、鉛、銅、硼、磷與砷)之鹵素錯合物陰離子。合適之鎔鹽實例包括(但不限於): 二芳基-重氮鎔鹽及元素週期表上等 VA 與 B、IIA 與 B 族及 I 之鎔鹽, 例如鹵鎔鹽、四級銨、磷與鉀鹽、芳香系銻鹽及氧化銻鹽、或銻鹽。合適之鎔鹽實例揭示於美國專利案 Nos. 4,442,197, 4,603,101 及 4,624,912, 其均併入本文作為參考。

適用為本發明光酸產生劑之磺化酯包括磺醯氧基酮。合適之磺化酯包括(但不限於): 苯偶姻甲苯磺酸酯, α -(對甲苯磺醯氧基)-乙酸第三丁苯酯, 及 α -(對甲苯磺醯氧基)-乙酸第三丁酯。此等磺化酯揭示於"光聚合物科學與技術期刊(Journal of Photopolymer Science and Technology), 等 4 冊, No.3,337-340(1991)", 其併入本文作為參考。

適用為本發明光酸產生劑之合適鹵化磺醯氧基二羧醯亞胺包括(但不限於): 1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮; N-((全氟辛烷磺醯基)氧基)-5-原冰片烯-2,3-二羧醯亞胺; 1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,5-吡咯啉二酮; 3a,4,7,7a-四氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,7-亞甲基-1H-異吲哚-1,3(2H)-二酮; 2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-苯并(f)異吲哚-1,3(2H)-二酮; 3,4-二甲基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮; 2-(((三氟甲基)磺醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

基)氧基)-1H-異吡啶-1,3(2H)-二酮; 2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-苯并(de)異喹啉-1,3(2H)-二酮; 4,5,6,7-四氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吡啶-1,3(2H)-二酮; 3a,4,7,7a-四氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,7-環氧-1H-異吡啶-1,3(2H)-二酮; 2,6-雙-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-苯并(1,2-c:4,5-c')二吡咯-1,3,5,7-(2H, 6H)-四酮; 六氫-2,6-雙-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,9-亞甲基-1H-吡咯并(4,4-g)異喹啉-1,3,5,7-(2H, 3aH, 6H)-四酮; 1,8,8-三甲基-3-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-3-氮雜雙環(3,2,1)辛烷-2,4-二酮; 4,7-二氫-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-4,7-環氧-1H-異吡啶-1,3(2H)-二酮; 3-(1-萘基)-4-苯基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮; 3,4-二苯基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮; 5,5'-(2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亞乙基)-雙(2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吡啶-1,3(2H)-二酮; 四氫-4-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,6-亞甲基-2H-環氧乙烷并(f)異吡啶-3,5(1aH, 4H)-二酮; 5,5'-氧基雙-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吡啶-1,3(2H)-二酮; 4-甲基-2-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-異吡啶-1,3(2H)-二酮; 3,3,4,4-四甲基-1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,5-吡咯啉二酮及其混合物。較佳者, 鹵化磺醯氧基二羧醯亞胺包含一種或多種 1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-1H-吡咯-2,5-二酮; N-((全氟辛烷磺醯基)氧基)-5-原冰片烯-2,3-二羧醯亞胺; 及 1-(((三氟甲基)磺醯基)氧基)-2,5-吡咯啉二酮, 及更佳者為 N-((全氟辛烷磺醯基)氧基)-5-原冰片

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

烯-2,3-二羧醯亞胺。

光活性成份加至光阻劑組成物之量典型足以使光阻劑材料之塗層曝光在活化照射下時可產生潛影。當光活性成份為光酸產生劑時，其典型用量佔樹脂重量之 0.1 至 10 重量%範圍內，以 1 至 8 重量%較佳。習此技藝者咸了解，本發明光阻劑組成物可有利地使用一種以上之光酸產生劑。

本發明任何螺環聚合物均宜用為本發明光阻劑組成物之樹脂結合劑。習此技藝者咸了解，本發明光阻劑組成物中可使用一種以上之樹脂結合劑，包括一種以上之螺環樹脂結合劑。因此，本發明螺環樹脂結合劑宜與一種或多種其他樹脂結合劑併用。

本發明光阻劑組成物所用之視需要添加物包括(但不限於)：抗皺劑、增塑劑、加速劑、填料、染料等。除了填料與染料之濃度使用相當大以外(例如佔組成物乾成份總重量約 5 至 30 重量%)，此等視需要添加物之濃度相當少量。

本發明光阻劑組成物可由習此技藝者輕易製備。例如本發明光阻劑組成物之製法可將光阻劑之成份溶於合適溶劑中。此等合適溶劑包括(但不限於)：乳酸乙酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙酸 3-乙氧乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、及其混合物。當樹脂結合劑為螺環內酯聚合物時，溶劑較好包含 γ -丁內酯，且更佳溶劑為 γ -丁內酯與 2-庚酮之混合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

物。因此包含以式 I 螺環烯烴單體(以式 VII 或 VIII 單體較佳)作為聚合單位之螺環樹脂結合劑之光阻劑組成物較好包含 γ -丁內酯。

典型地，光阻劑組成物之固體含量佔組成物總重量約 5 至 35 重量%。樹脂結合劑與光酸產生劑之含量應足以提供塗層膜並形成品質良好之潛影與浮凸影像。

此等光阻劑組成物可利用任何已知方法塗在基材上，如旋轉、浸泡、輾轉塗佈等。當利用旋轉塗佈法塗佈組成物時，塗佈溶液之固體含量可依據所採用特定旋轉設備、溶液黏度、旋轉器速度及旋轉時間調整至所需膜厚。

包含本發明螺環聚合物之光阻劑組成物適用於典型使用光阻劑之所有用途中。例如該組成物可塗佈在矽晶片或已塗佈二氧化矽之矽晶片上，供製造微處理器及其他積體電路元件。鋁-氧化鋁、砷化鎵、陶瓷、石英、銅、玻璃等亦適用為本發明光阻劑組成物之基材。

一旦光阻劑組成物塗佈在基材表面上，則加熱烘乾以排除任何溶劑。較好烘乾至塗層不沾黏為止。其後依一般方式，透過光罩成像。曝光程度足以有效活化光阻劑之光酸成份，而在光阻劑塗層中產生有圖案之影像，更明確言之，曝光能量典型地在約 1 至 100 毫焦耳/平方公分之間，依曝光工具與光阻劑組成物之成份而定。

本發明光阻劑組成物較好利用短波長曝光活化，特定言之次-300nm，如 UV，且以次-200nm 曝光波長更佳。特別佳之波長包括 248、193、157nm 及 11 至 15nm。然而，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

本發明光阻劑組成物可在更高波長下使用，如(但不限於)：可見光、e-束及 x-射線。

曝光後，組成物之膜層較好在約 70°C 至 160°C 之溫度範圍內烘烤。其後使膜層顯影。曝光後之光阻劑膜經極性顯影劑處理而呈正作用型，以水性為主之顯影劑較佳，如四級銨氫氧化物溶液，如氫氧化四烷銨，以 0.26N 氫氧化四甲銨較佳；各種胺溶液，如乙胺、正丙胺、二乙胺、三乙胺或甲基二乙胺；醇胺，如二乙醇胺、三乙醇胺；環胺，如吡咯、吡啶等。習此技藝者咸了解應採用哪一種顯影方法來配合特定系統。

待光阻劑塗層顯影後，顯影後之基材可根據相關技藝已知方法，利用例如化學性蝕劑或電鍍裸露光阻劑之基材區域，選擇性加工裸露光阻劑之區域。製造微電子基材時，例如製造二氧化矽晶片時，合適之蝕刻劑包括(但不限於)：呈電漿流使用之氣體蝕刻劑，如以氯或氟為主之蝕刻劑，如 Cl_2 或 CF_4/CHF_3 蝕刻劑。如此加工後，可採用相關技藝已知之任何剝離方法排除加工基材上之光阻劑。

下列實例係進一步說明本發明各種不同方面，但無意限制本發明任何方面之範圍。

實例 1

依下列方法製備原冰片烯丁內酯(或 4',5'-二氫-(1a,2a,4a)-螺[雙環[2、2、1]庚-5-烯-2,3'(2'H)-呋喃]-2'-酮)。取亞甲基丁內酯溶於二氯甲烷中，添加新鮮製解之環戊二烯。反應混合物於室溫下攪拌 3 小時，加熱至 40°C，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽²⁹⁾)

保持在 40°C 下隔夜。然後緩緩冷卻反應混合物至室溫，減壓排除二氯甲烷，留下油物質。此油粗產物接著經減壓蒸餾，產生純產物。

實例 2

依下列方法製備原冰片烯戊內酯。取含戊內酯(50.1 克)之 150 毫升無水 THF 置入 -78°C (乾冰/丙酮浴) 之三頸圓底燒瓶中。滴加含二甲胺鋰(LDA)(250 毫升, 2M)之 250 毫升無水 THF 溶液。反應混合物於此溫度下攪捲 4 小時。然後使熱裂解之多聚甲醛(36.94 克, 過量)氣體通入反應混合物中。待多聚甲醛完全裂解後, 反應混合物攪拌隔夜, 使其逐漸回升至室溫。然後利用旋轉泵排除溶劑, 在殘質中添加 500 毫升二氯甲烷, 以 NaHCO₃(飽和水溶液)及水洗滌數次(3×500 毫升)。有機溶劑經 MgSO₄ 脫水, 然後經旋轉泵排除。所需產物(亞甲基戊內酯)於真空下蒸餾(135 至 140°C / 8 毫米汞柱)。

取亞甲基-戊內酯溶於二氯甲烷中, 添加新鮮裂解之環戊二烯。反應混合物於室溫下攪拌 3 小時後, 加熱至 40°C, 保持在 40°C 下隔夜。然後緩緩冷卻反應混合物至室溫。減壓排除二氯甲烷, 留下油物質。此油粗產物接著經減壓蒸餾, 產生粗產物。

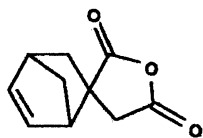
實例 3

添加 2.64 克(13.6 毫莫耳)5-原冰片烯羧酸第三丁酯, 0.952 克(5.34 毫莫耳)螺[雙環[2,2,1]庚-5-烯-2,3'(2'H)-呋喃]-2',5'(4'H)-二酮(如下式)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (30)



及 50 毫升新鮮蒸餾之二氯乙烷至附有塗佈鐵弗龍之攪拌棒之 50 毫升玻璃瓶中。溶液於氫氣環境下除氣。然後在附有塗佈鐵弗龍之攪拌棒之 10 毫升玻璃瓶中裝填 0.0365 克 (0.1 毫莫耳) η^3 -烯丙基鈹氯化物二聚體及 2 毫升二氯乙烷。再於另一個 10 毫升玻璃瓶中裝填 0.0195 克 (0.1 毫莫耳) 四氟硼酸銀及 2 毫升二氯乙烷。然後由烯丙基鈹氯化物二聚體溶液與四氟硼酸銀在乾燥的盒內混合，製成觸媒溶液。氯化銀鹽立即沈澱，然後過濾，得到透明黃色溶液。利用針筒將此活性黃色觸媒溶液加至單體溶液中，使反應混合物於 60°C 下攪拌 20 小時。溶液中典型地出現固體沈澱。溶液冷卻，於旋轉蒸發器中濃縮，於己烷中沈澱，得到聚合物。

實例 4

取實例 3 聚合物 (1.4 克)，連同 0.0895 克三苯銻三氟甲烷磺酸鹽 (TPS-三氟甲烷磺酸鹽)、0.00165 克 1,8-氮雜雙環 [5,4,0] 十一碳 -7-烯 (DBU)，6.11 克甲基戊基酮及 3.05 克丙二醇甲醚乙酸酯一起置於瓶中。混合物然後於較轉碾磨機中攪拌，直到所有固體均完全溶解為止。溶液接著經 0.05 毫米多孔性濾紙過濾至乾淨的瓶子中。所得光阻劑旋轉塗佈在矽晶片上，於 135°C 加熱板上烘烤 60 秒，於 ISI 193nm 分段與重覆式曝光機 (step-and-repeat printer) 下曝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

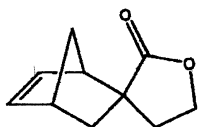
訂 線

五、發明說明⁽³¹⁾)

光，曝光後於 155°C 下烘烤 60 秒，然後於 2.38% 氫氧化四甲銨水溶液中顯影。典型地觀察到光阻劑之附著性有改善，且膨脹性很小或沒有。

實例 5

添加 1.943 克 (10.0 毫莫耳) TBN-CA，1.64 克 (10.0 毫莫耳) 4',5'-二氫-(1a,2a,4a)-螺[雙環[2-2、1]庚-5-烯-2、3'(2'H)-呋喃]-2'-酮(如下式)



及 50 毫升新鮮蒸餾之二氯乙烷至附有塗佈鐵弗龍之攪拌棒之 50 毫升玻璃瓶中。溶液於氫氣環境下除氣。在 10 毫升玻璃瓶上加裝塗佈鐵弗龍之攪拌棒，然後裝填 0.0365 克 (0.1 毫莫耳) η^3 -烯丙基鈰氯化物二聚體及 2 毫升二氯乙烷。在另一個 10 毫升玻璃瓶中裝填 0.0195 克 (0.1 毫莫耳) 四氟硼酸銀及 2 毫升二氯乙烷。由烯丙基鈰氯化物二聚體溶液與四氟硼酸銀溶液於乾燥的盒內混合，製成觸媒溶液。氯化銀立即沈澱，然後過濾混合物，得到透明黃色溶液。利用針筒將此活性黃色觸媒溶液加至單體溶液中，反應混合物然後於 60°C 下攪拌 20 小時。溶液中典型地形成固體沈澱。溶液冷卻，於旋轉蒸發器上濃縮，於己烷中沈澱，得到聚合物。

實例 6

重覆實例 4 之方法，但改用 1.4 克實例 5 之聚合物及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

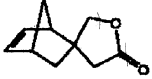
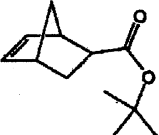

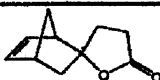
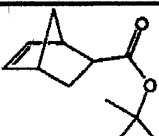

五、發明說明⁽³²⁾

由 4.58 克 γ -丁內酯與 4.58 克 2-庚酮組成之溶劑。典型地觀察到光阻劑之附著性有改善，且膨脹性很小或沒有。

實例 7 至 22

適用為光阻劑結合劑之聚合物如下表所示。此等聚合物係依表中所註明之實例 3 或 5 所述方法製備。

表

實例	單體 1 莫耳%	單體 2 莫耳%	單體 3 莫耳%	聚合物 製法
7	 33	 33	 33	實例 5
8	 33	 33	 33	實例 5

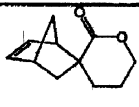
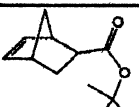
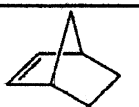
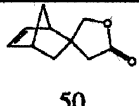
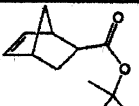
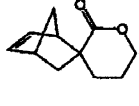
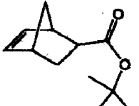
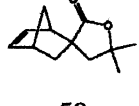

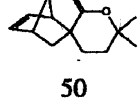

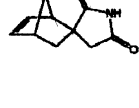
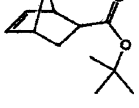
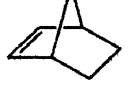
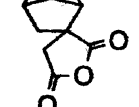
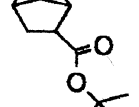
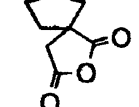
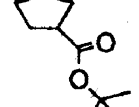
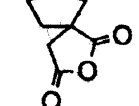
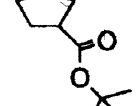
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

9	 33	 33	 33	實例 5
10	 50	 50	-	實例 3
11	 50	 50	-	實例 3
12	 50	-	 50	實例 3
13	 50	-	 50	實例 3
14	 33	 33	 33	實例 5
15	 50	 50	-	實例 5
16	 40	 60	-	實例 5
17	 30	 70	-	實例 5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

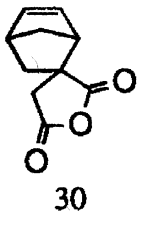
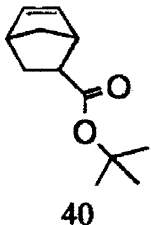
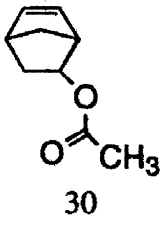
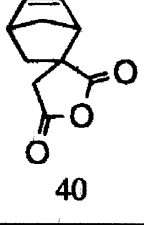
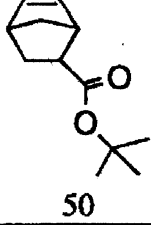
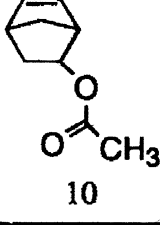
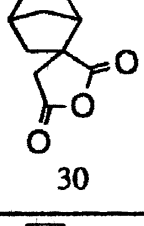
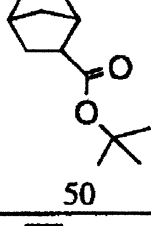
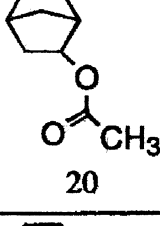
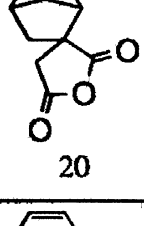
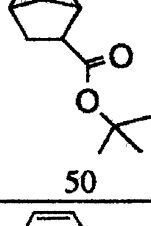
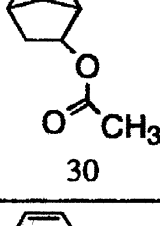
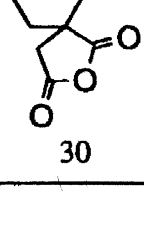
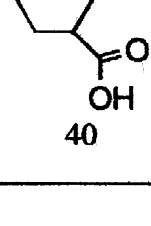
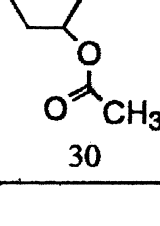
裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

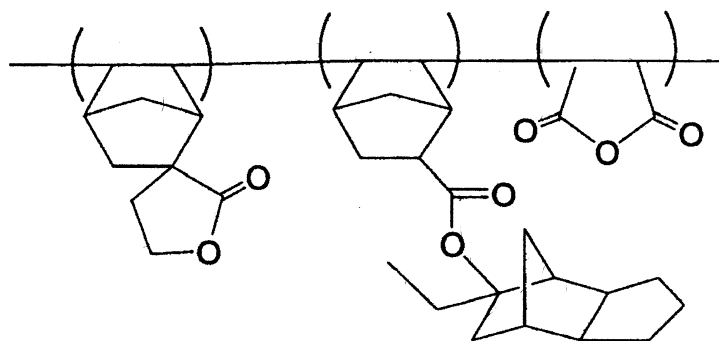
五、發明說明 (34)

18	 30	 40	 30	實例 5
19	 40	 50	 10	實例 5
20	 30	 50	 20	實例 5
21	 20	 50	 30	實例 5
22	 30	 40	 30	實例 5

實例 23

製備下列聚合物。

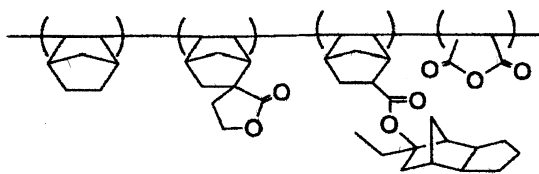
五、發明說明 (35)



取合原冰片烯乙基三環癸烷羧酸酯(15.16克)、馬來酸酐(6.60克)、原冰片烯-螺環-丁內酯(2.80克)及 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯(0.31克,佔總單體 1 莫耳%)之 12.28 克乙酸乙酯之混合物置入圓底燒瓶中。攪拌 5 分鐘後(直到所有固體均溶解),燒瓶置入已預熱至 70°C 之油浴中。反應混合物於此溫度下攪拌 24 小時。冷卻後,添加 25.0 克四氫呋喃。聚合物自 1.5 升己烷/異丙醇(1/1, w/w)中沈澱分離。所得懸浮液攪拌 120 分鐘。濾除聚合物,再以另外 200 毫升己烷洗滌。聚合物於 40°C 真空烘箱中烘乾隔夜。總收率為 25%。

實例 24

製備聚合物原冰片烯/(螺-2,2- α -丁內酯)-5-原冰片烯/原冰片烯乙基三環癸烷羧酸酯/馬來酸酐(7.5/7.5/35/50 莫耳%)。



在 100 毫升圓底燒瓶中,添加原冰片烯(1.22 克, 0.013

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

莫耳)、(螺-2,2- α -丁內酯)-5-原冰片烯(2.13克, 0.013莫耳)及馬來酸酐(8.86克, 0.086莫耳)、原冰片烯乙基三環癸烷羧酸酯(18.18克, 0.060莫耳)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯(0.4克, 0.0017莫耳)與15克乙酸乙酯。添加磁鐵攪拌棒至燒瓶中, 攪拌溶液約15分鐘, 使固體溶解。一旦所有固體均溶解後, 燒瓶置於已預熱至80°C之熱油浴中。在上方加裝冷凝器及氮氣管線, 使反應攪拌24小時。24小時後, 停止加熱, 使燒瓶冷卻至室溫。冷卻後, 取燒瓶之內容物於1.5升已烷/異丙醇(50/50 w/w)中沈澱。沈澱溶液攪拌1.5小時, 然後利用玻璃料漏斗分離聚合物。聚合物接著於通風櫥中乾燥4小時, 然後於室溫之真空烘箱中隔夜。此反應產生15克聚合物(50%)。

實例 25

依據實例4或6製備含實例7至22聚合物之光阻劑, 但聚合物改溶於 γ -丁內酯中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚合物及光阻劑組成物)

本發明揭示螺環烯烴聚合物、製備螺環烯烴聚合物之方法、包含螺環烯烴樹脂結合劑之光阻劑組成物及使用此等光阻劑組成物形成浮凸影像之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要 (發明之名稱： POLYMER AND PHOTORESIST COMPOSITIONS)

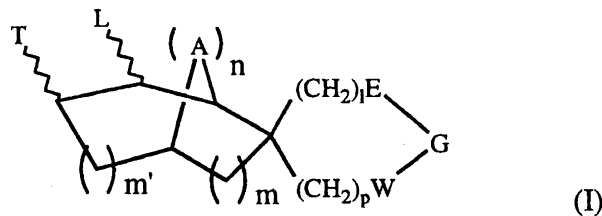
Disclosed are spirocyclic olefin polymers, methods of preparing spirocyclic olefin polymers, photoresist compositions including spirocyclic olefin resin binders and methods of forming relief images using such photoresist compositions.

第 90104233 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(92 年 1 月 27 日)

1. 一種聚合物，包含一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位，其中螺環烯烴單體透過烯烴系碳與聚合物主幹結合，且視需要包含一種或多種烯系或炔系不飽和單體。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中螺環烯烴單體具有下式

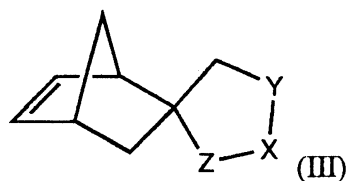
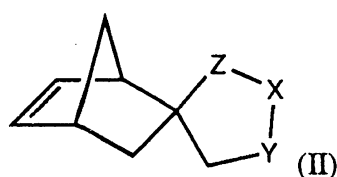


其中 $A=O$ 、 S 、 CH_2 及 NR^1 ； R^1 =苯基、經取代之苯基、苄基、經取代之苄基、 (C_1-C_8) 烷基及經取代之 (C_1-C_8) 烷基； $G=C(Z')$ 、 O 、 S 及 NR^2 ； $R^2=(C_1-C_8)$ 烷基及經取代之 (C_1-C_8) 烷基； E 與 W 分別獨立選自 $C(Z')$ 、 O 、 NR^2 及化學鍵； $Z'=O$ 或 S ； $n=0$ 至 3 ； $m=0$ 至 2 ； $m'=0$ 至 2 ； $l=0$ 至 5 ；且 $p=0$ 至 5 ；但限制條件為 $l+p=3$ 至 5 ；且限制條件為當 $A=O$ 、 S 或 NR^1 時， $n=1$ ；其中 T 與 L 一起形成選自雙鍵或 5 至 8 員不飽和環。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，其中螺環烯烴單體中至少一個螺環包含一個或多個拉電子基團。
4. 如申請專利範圍第 3 項之聚合物，其中拉電子基團選自酸酐、硫酸酐、內酯、硫內酯、醯亞胺、硫醯亞胺、內

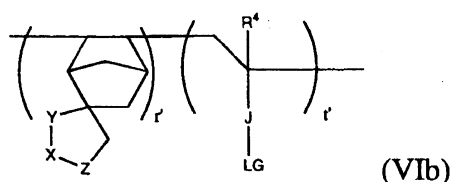
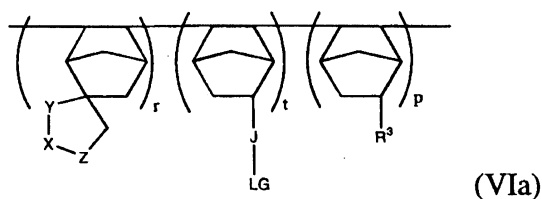
醯胺及硫內醯胺。

5. 如申請專利範圍第 4 項之聚合物，其中拉電子基團選自酸酐、內酯、醯亞胺或內醯胺。
6. 如申請專利範圍第 3 項之聚合物，其中螺環單體選自式 II 及 III 單體



其中 $Z = \text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 S ； X 與 Y 分別獨立選自 CH_2 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 NR^2 ；且 $\text{R}^2 = (\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基及經取代之 $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基；但限制條件為 X 、 Y 與 Z 中至少一者選自 $\text{C}(\text{O})$ 或 $\text{C}(\text{S})$ ；且其中螺環單體可視需要經取代。

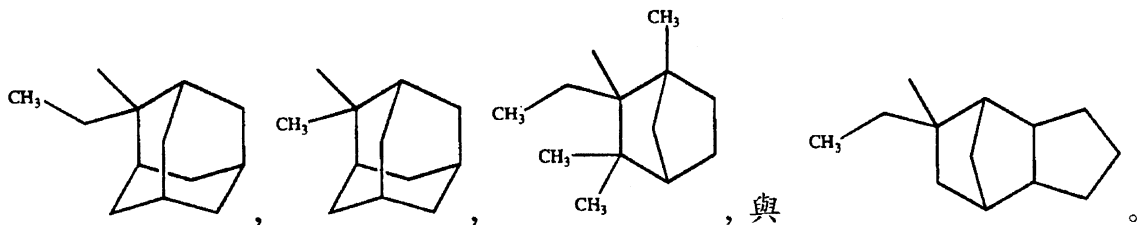
7. 如申請專利範圍第 6 項之聚合物，其中 Z 為 $\text{C}(\text{O})$ 且 X 為氧。
8. 如申請專利範圍第 1 項之聚合物，具有下式 VIa 或 VIb



其中 $Z = \text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 S ； X 與 Y 分別獨立選自 CH_2 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 NR^2 ； $\text{R}^2 = (\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基及經取

代之 (C_1-C_8) 烷基； $R^3=C(O)O(CH_2)_qOH$ 、 H 及 $C(O)OR^4$ ； $R^4=(C_1-C_{24})$ 烷基與 H ； $J=C(O)O-$ 、 $Ar-O-$ 及 $(CH_2)_n \cdot C(CF_3)_2-O-$ ； LG 為具有 4 個或多個碳原子之脫離基，至少一個四級碳原子直接鍵結羧基； q 為 0 至 20 之整數； $n'=0$ 至 4； r 為單體單位佔單體總重量之 10 至 60 重量%； r' 為單體單位佔單體總重量之 10 至 80 重量%； t 為單體單位佔單體總重量之 10 至 90 重量%； t' 為單體單位佔單體總重量之 20 至 90 重量%且 p 為單體單位佔單體總重量之 0 至 80 重量%。

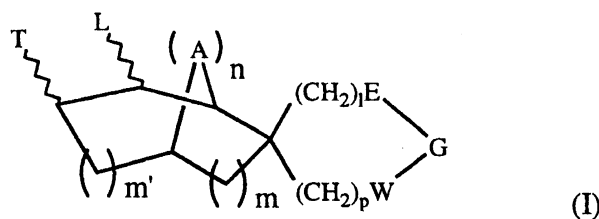
9. 如申請專利範圍第 8 項之聚合物，其中 LG 選自異丁基、2,3-二甲基丁基、2,3,4-三甲基戊基及脂環系脫離基。
10. 如申請專利範圍第 9 項之聚合物，其中脂環系脫離基選自下列：



11. 一種使一種或多種螺環烯烴單體聚合形成包含一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位之聚合物之方法，包括使一種或多種螺環烯烴單體與一種或多種選自鈮(II)聚合觸媒、鎳(II)聚合觸媒或自由基聚合觸媒之觸媒接觸之步驟。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中鈮(II)觸媒包含二鹵化鈮、非離子性鈮(II)-鹵化物錯合物、

(Pd(RCN)₄)(BF₄)₂ (其中 R 為 (C₁-C₄) 烷基) 鈀 (II)-烷基錯合物，及具有弱配位性抗衡離子之 (η^3 -烯丙基) 鈀 (II) 化合物。

13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中鈀 (II) 觸媒包括 (Pd(RCN)₄)(BF₄)₂ (其中 R 為 (C₁-C₄) 烷基)，具有弱配位性抗衡離子之 (η^3 -烯丙基) 鈀 (II) 化合物，及其混合物。
14. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中自由基聚合觸媒選自過氧化氫、第三丁基氫過氧化物、過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸鋰。
15. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中鎳 (II) 聚合觸媒選自具有至少一個水楊醛亞胺或經取代之水楊醛亞胺及至少一個乙腈或膦作為配位體之鎳 (II) 觸媒。
16. 一種光阻劑組成物，包含以一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位之樹脂結合劑，其中螺環烯烴單體透過烯烴系碳與聚合物主幹結合，且可視需要包含一種或多種烯系或炔系不飽和單體及光活性成份。
17. 如申請專利範圍第 16 項之光阻劑組成物，其中樹脂結合劑包含以下式一種或多種螺環烯烴單體作為聚合單位之螺環聚合物

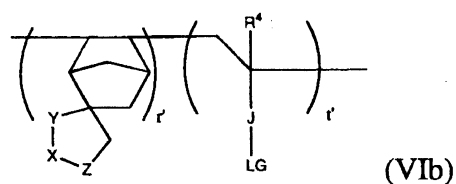
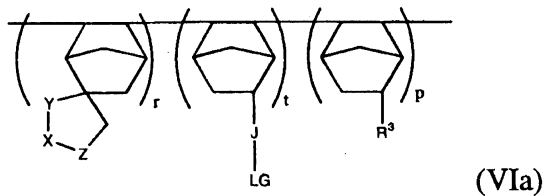


其中 A=O、S、CH₂ 及 NR¹；R¹=苯基、經取代之苯基、

苄基、經取代之苄基、 (C_1-C_8) 烷基及經取代之 (C_1-C_8) 烷基； $G=C(Z')$ 、O、S 及 NR^2 ； $R^2=(C_1-C_8)$ 烷基及經取代之 (C_1-C_8) 烷基；E 與 W 分別獨立選自 $C(Z')$ 、O、 NR^2 及化學鍵； $Z'=O$ 或 S； $n=0$ 至 3； $m=0$ 至 2； $m'=0$ 至 2； $l=0$ 至 5；且 $p=0$ 至 5；但限制條件為 $l+p=3$ 至 5；且限制條件為當 $A=O$ 、S 或 NR^1 時， $n=1$ ；其中 T 與 L 一起形成選自雙鍵或 5 至 8 員不飽和環。

18. 如申請專利範圍第 16 項之光阻劑組成物，其中螺環烯烴單體中至少一個螺環包含一個或多個拉電子基團。
19. 如申請專利範圍第 18 項之光阻劑組成物，其中拉電子基團選自酸酐、硫酸酐、內酯、硫內酯、醯亞胺、硫醯亞胺、內醯胺或硫內醯胺。
20. 如申請專利範圍第 16 項之光阻劑組成物，尚包含一種溶劑。
21. 如申請專利範圍第 20 項之光阻劑組成物，其中溶劑包括乳酸乙酯、乙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙酸 3-乙氧乙酯、2-庚酮、 γ -丁內酯、及其混合物。
22. 如申請專利範圍第 21 項之光阻劑組成物，其中溶劑選自 γ -丁內酯或 γ -丁內酯與 2-庚酮之混合物。
23. 一種形成光阻劑浮凸影像之方法，包括步驟為：塗佈如申請專利範圍第 16 項之光阻劑組成物塗層；使光阻劑塗層曝光在有圖案之活化照射下；使曝光之光阻劑塗層顯影產生光阻劑浮凸影像。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中光阻劑組成物包括含有式 VIa 或 VIb 螺環烯烴聚合物之樹脂結合劑



其中 $Z = \text{CH}_2$ 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 S ； X 與 Y 分別獨立選自 CH_2 、 $\text{C}(\text{O})$ 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 O 或 NR^2 ； $\text{R}^2 = (\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基及經取代之 $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ 烷基； $\text{R}^3 = \text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_q\text{OH}$ 、 H 及 $\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$ ； $\text{R}^4 = (\text{C}_1 - \text{C}_{2.4})$ 烷基與 H ； $\text{J} = \text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{Ar}-\text{O}-$ 及 $(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-$ ； LG 為具有 4 個或多個碳原子之脫離基，至少一個四級碳原子直接鍵結羧基； q 為 0 至 20 之整數； $n' = 0$ 至 4； r 為單體單位佔單體總重量之 10 至 60 重量%； r' 為單體單位佔單體總重量之 10 至 80 重量%； t 為單體單位佔單體總重量之 10 至 90 重量%； t' 為單體單位佔單體總重量之 20 至 90 重量%且 p 為單體單位佔單體總重量之 0 至 80 重量%。