

公告本

申請日期	10.1.31
案號	P0101862
類別	G03F7/039, C08F32/00, 7/10, 22/06, H01L 21/027

A4  
C4

538311

(以上各欄由本局填註)

發明  
新 型 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	光阻用高分子化合物及光阻用樹脂組成物
	英 文	PHOTORESISTIC HIGH MOLECULAR COMPOUND AND PHOTORESISTIC RESIN COMPOSITION
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 船木克典(舩木克典) YOSHINORI FUNAKI 2. 堤聖晴 KIYOHARU TSUTSUMI 3. 寶來晃(宝來晃) AKIRA TAKARAGI
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國兵庫縣姬路市網干區新在家 1367-5 1367-5, Shinzaike, Aboshi-ku, Himeji-shi, HYOGO 671-1234 JAPAN 2.3 地址同 日本國兵庫縣姬路市網干區新在家 940 940, Shinzaike, Aboshi-ku, Himeji-shi, HYOGO 671-1234 JAPAN
	姓 名 (名稱)	泰舍爾化學工業股份有限公司 DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
代 表 人 姓 名	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府堺市鐵砲町1番地 1, Teppo-cho, Sakai-shi, OSAKA 590-8501 JAPAN

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

2000年2月1日 特願 2000-24527 (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)

### [技術領域]

本發明有關進行半導體微細加工時所用的光阻用高分子化合物、及含有此高分子化合物的光阻用樹脂組成物以及半導體之製造方法。

### [背景技術]

半導體製造過程中所用的正像(positive image)型光阻，必須具備有：因光照射而照射部變化為鹼可溶性的性質、對矽晶圓上的密接性、耐電漿蝕刻性、對所用光的透明性等。該正像型光阻，一般係作為包含屬於主劑的聚合物、及光酸發生劑、為調整上述特性用的數種添加劑的溶液使用，惟為調製符合用途的光阻劑而言，屬於主劑的聚合物能以良好的均衡性具備上述各特性，是極為重要的因素。

用為半導體製造的微影印刷術(lithography)之曝光光源，逐年成為短波長者，作為次世代之曝光光源，波長193nm之ArF(氬氣)激元雷射(Excimer Laser)受人期待。作為此ArF激元雷射曝光機所用的光阻用聚合物之單體單位，有對前述波長使用透明度高，且有蝕刻耐性的包含脂環式烴骨架的單位的提案(日本專利第2776273號等)。又，亦周知有脂環式烴骨架中將特別具有優於蝕刻耐性的金剛烷骨架的聚合物用為蝕刻用聚合物的事實。然而，脂環式烴骨架雖如上述，具優異蝕刻耐性，惟由於疏水性高，而具有對基板密接性較低的缺點。因而，上述文獻中，為改善之目的，提案有經組合具有羧基或內酯環等的親水性較

(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)

高的單體單位(賦與密接性單體單位)的共聚物。然而，於此等聚合物中，對基板密接性仍無法令人滿意。又，由於上述之單體單位缺少蝕刻耐性之故，若組合促進密接性的量於聚合物內，則尚有聚合物全體耐蝕刻性變為不足的問題。

另一方面，特開平 11-109632 號公報中，有金剛烷骨架中導入羥基以賦與親水性的嘗試之記載，但，一般，如僅靠具有羥基的單體單位改善密接性，則因顯像液而光阻膜膨潤而有圖案容易產生彎曲或起伏的問題。

### [發明揭示]

因而，本發明之目的在於提供一種對基板的密接性優異，且能以良好精度形成微細圖案的光阻用高分子化合物。

本發明之其他目的在於提供一種對基板密接性優異，並且具備有鹼可溶性及蝕刻耐性的光阻用高分子化合物。

本發明之另外其他目的在於提供能以高精度形成微細圖案的光阻用樹脂組成物以及半導體之製造方法。

本發明人等為達成上述目的而銳意研究的結果，發現若將含有具有內酯環的特定構造之脂環式骨架的單體單位聚合物作為光阻用樹脂，則對基板的密接性將顯著獲得改善，並且，對顯像液不易膨潤，而能以高精度形成微細圖案的事實，而完成本發明。

亦即，本發明提供包含下式(I)單體單位的光阻用高分子化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

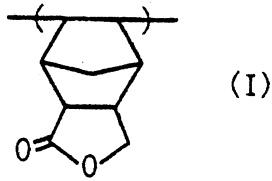
裝

訂

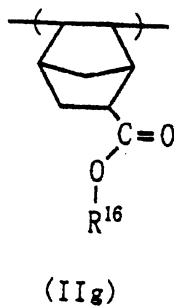
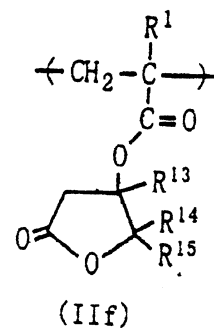
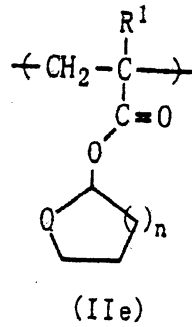
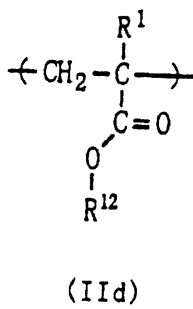
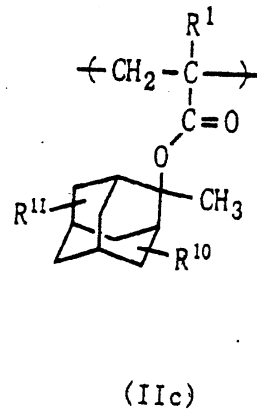
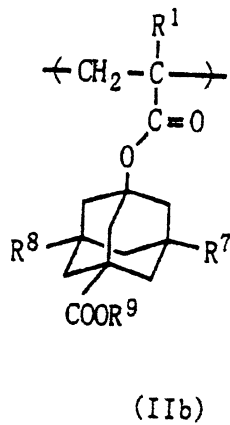
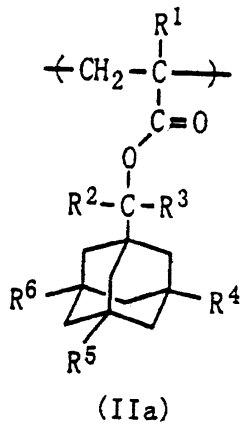
線



五、發明說明 ( 3 )



前述高分子化合物，可包含前述式(I)所表示的單體單位、及選自下述式(IIa)至(IIg)之至少一種單體單位：



(式中，R<sup>1</sup>表示氫原子或甲基、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>可相同或不相同而表示碳數1至8之烴基、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>以及R<sup>6</sup>可相同或不相同而表示氫原子、烴基或甲基。R<sup>7</sup>及R<sup>8</sup>可相同或不

(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)

同而表示氫原子、羥基或 $-\text{COOR}^9$ 基、 $\text{R}^9$ 表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫嘓喃基或2-氧雜七環基。 $\text{R}^{10}$ 及 $\text{R}^{11}$ 可相同或不相同而表示氫原子、羥基或氧代基。 $\text{R}^{12}$ 表示與式中所示氧原子的鍵結部位具有三級碳原子的烴基。 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 以及 $\text{R}^{15}$ 可相同或不相同而表示氫原子或甲基。 $\text{R}^{16}$ 表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫嘓喃基或2-氧雜七環基。 $\text{N}$ 表示1至3之整數)。

又，再者可包含下述式(IIIa)至(IIIg)所示之至少一種單體單位：

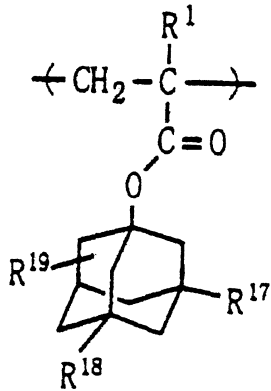
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

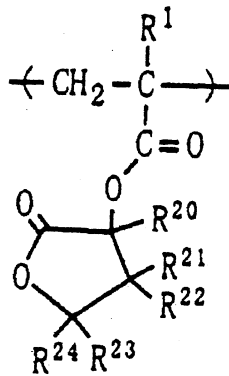
訂

線

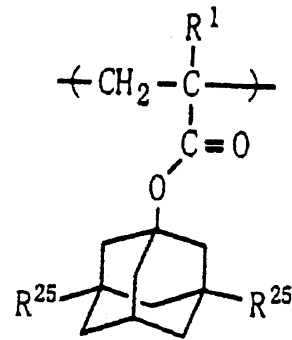
## 五、發明說明(5)



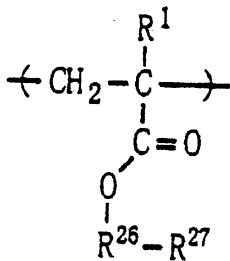
(IIIa)



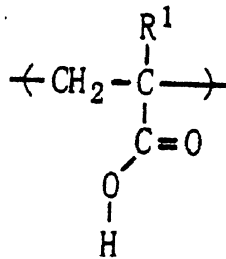
(IIIb)



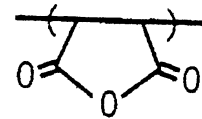
(IIIc)



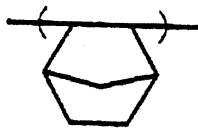
(IIIId)



(IIIIf)



(IIIIf)



(IIIIf)

(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基、 $R^{17}$  及  $R^{18}$  可相同或不相同而表示氫原子、羥基或羧基、 $R^{19}$  表示羥基、氧代基或羧基。 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  以及  $R^{24}$  可相同或不相同而表示氫原子或甲基。 $R^{25}$  表示氫原子或甲基。 $R^{26}$  表示三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 癸基甲基、四環 [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] 十二烷基甲基、去甲莖基、異莖基或 2-去甲莖基甲基、 $R^{27}$  為  $R^{26}$  之取代基而表示氫原子、羥基、羥甲基、羧基或  $-COOR^{28}$  基、 $R^{28}$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫嘓喃基或 2-氧雜七

(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)

環基)。

又，本發明提供包含上述光阻用高分子化合物與光酸發生劑的光阻用樹脂組成物。又，本發明提供包含將上述之光阻用樹脂組成物塗佈於基材或基板上以形成光阻塗膜，並經過曝光及顯像以形成圖案的過程之半導體製造方法。

在此，本說明書中將「丙烯基」及「甲基丙烯基」總稱為「(甲基)丙烯基」而將「丙烯醯基」及「甲基丙烯醯基」總稱為「(甲基)丙烯醯基」。

### [實施發明的最佳形態]

本發明之光阻用高分子化合物，作為構成聚合物分子的構造單位，包含有前述式(I)所表示的單體單位(重覆單位)(以下，稱為「單體單位」)。由於此單體單位1具有親水性高的內酯環之故，將作為提高對基板密接性的賦與密接性單元而發揮功能。又，由於亦具有脂環式碳環(去甲莖環)之故，亦具有提高耐蝕刻性的功能。再者，具有對鹼顯像液難於膨潤的特徵。並且，製造聚合物之際，由於將能顯現鹼可溶性功能或蝕刻耐性功能等的聚合性單體適當作為共聚單體使用，而能作成具備有作為光阻所必需的諸功能的聚合物。因而，包含上述之單體單位1的聚合物可適合作為光阻用樹脂。

本發明之理想狀態中，包含有以前述式(I)所表示的單體單位與由前述式(IIa)至(IIg)所選擇的至少1種單體單位(重覆單位)(以下，有時稱為「單體單位2」)。以式(IIa)所

(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)

表示的單體單位中，由於酸而使包含金剛烷的部位自與主鏈鍵結的羧酸部位脫離，而生成游離羧基。式(IIb)所表示的單體單位中，與金剛烷骨架鍵結之由保護基所保護的羧基將因酸而去保護，並生成游離羧基。又，以式(IIc)所表示的單體單位中，金剛烷骨架將因酸而從與主鏈鍵結的羧酸部脫離，並生成游離羧基。再者，式(IIId)、(IIe)、(IIIf)以及(IIg)所表示的單體單位，亦因酸而使羧酸酯部位分解、脫離、並生成游離羧基。因而，上述單體單位 2，將發揮作為鹼顯像時使樹脂溶化之鹼可溶性單位之功能。

在此，由於式(IIa)、(IIb)、(IIc)以及(IIg)所表示的單體單位具有脂環式碳骨架之故，具有優異透明性且耐蝕刻性極高的特色。又，式中  $R^4$  至  $R^6$  中至少 1 個為羥基的式(IIa)單體單位與式(IIIf)所表示的單體單位之親水性高，亦具有密接性功能。

式(IIa)中， $R^2$ 、 $R^3$  之碳數 1 至 8 之烴可例舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、戊基、異戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、己基、異己基、1-甲基戊基、1-乙基丁基、庚基、1-甲基己基、辛基、1-甲基庚基等的  $C_{1-8}$  烷基；環丙基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等的  $C_{3-8}$  環烷基；苯基等。其中較佳為甲基、乙基、異丙基等  $C_{1-3}$  烷基。

式(IIId)中，於  $R^{12}$  的「與式中所示的氧原子鍵結部位具有三級碳原子的烴基」而言，可例舉第三丁基、第三戊基等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(8)

本發明之光阻用高分子化合物，除上述單體單位 1 或者單體單位 1 及 2 之外，尚可包含由前述式(IIIa)至(IIIg)所表示的單體單位所選擇的至少 1 種單體單位(重覆單位)(以下有時稱為「單體單位 3」)。

前述式(IIIa)所表示的單體單位中，由於金剛烷骨架中鍵結有親水性高的基(羥基、羧基、氧代基)之故，具有能提高對基板密接性的功能。又，由於式(IIIa)、(IIIc)、(III d)以及(IIIg)所表示的單體單位具有脂環式碳骨架之故，對透明性、耐蝕刻性等之改善有貢獻。式(IIIb)所表示的具有內酯骨架的單體單位、式(IIIe)、(III f)所表示的單體單位包含親水性基而具有賦與密接性功能。如此，由於此等單體單位依據其構造而能賦與種種功能之故，由於聚合物中組合上述各單體單位，而能按照用途進行作為光阻用樹脂所必需的諸特性之平衡之微調整。在此，為調整上述諸特性，本發明之光阻用高分子化合物必要時可含有前述以外之單體單位。

本發明之光阻用高分子化合物中，前述單體單位 1 之含量，係對構成聚合物的單體單位全體，為例如 1 至 90 莫耳%、較佳為 3 至 60 莫耳%、更佳為 5 至 40 莫耳%。又，較佳的高分子化合物中，對構成聚合物的單體單位全體，含有單體單位 2 為 10 至 90 莫耳程度(例如 20 至 80 莫耳%程度)、特佳為 30 至 70 莫耳%程度。又，包含單體單位 3 的高分子化合物中的該單體單位 3 之含量，係對構成聚合物的單體單位全體為例如 1 至 70 莫耳%、較佳為 3 至 60

(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)

莫耳%、更佳為 5 至 50 莫耳%程度。

本發明之高分子化合物中，上述各單體單位中，較佳組合者可例舉如下。

(1)式(I)之單體單位，與至少由式(IIa)至(IIg)所選擇的至少 1 種單體單位之組合。

(2)式(I)之單體單位，與由式(IIa)至(IIg)所選擇的至少 1 種單體單位、與由式(IIIa)至(IIIg)所選擇的至少 1 種單體單位(特別是由式(IIIa)、(IIIf)以及(IIIg)所選擇的至少 1 種單體單位)之組合。

(3)式(I)之單體單位，與至少由式(IIIa)至(IIIg)所選擇的至少 1 種單體單位(特別是由式(IIIa)、(IIIf)以及(IIIg)所選擇的至少 1 種單體單位)之組合。

本發明之較佳高分子化合物中，具有脂環骨架的單體單位[式(I)、(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IIg)、(IIIa)、(IIIc)、(IIId)以及(IIIg)]之總含量，係構成聚合物的全單體單位之例如 50 至 95 重量%、特別是 60 至 85 重量%程度。如此高分子化合物將顯示特別優異的耐蝕刻性。

本發明中，高分子化合物之重量平均分子量(Mw)為例如 5000 至 50000 程度，較佳為 7000 至 20000 程度，分子量分佈(Mw/Mn)為例如 1.8 至 3.5 程度。在此，前述 Mn 表示數平均分子量(以聚苯乙烯換算)。

前述式(I)、(IIg)、(IIIf)以及(IIIg)所表示的各單體單位，係由於將分別所對應的乙烯性不飽和化合物作為(共)單體，又，式(IIa)至(IIf)、(IIIa)至(IIIe)所表示的各單體單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

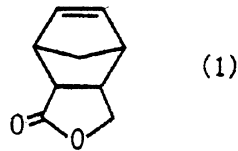
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (0 )

位，係由於將分別所對應的(甲基)丙烯酸或其酯作為(共)單體，使之聚合而可形成之。聚合可依溶液聚合、熔融聚合等，依丙烯系聚合物或聚烯烴系聚合物之製造時所用的慣用方法施行之。

## [式(I)之單體單位]

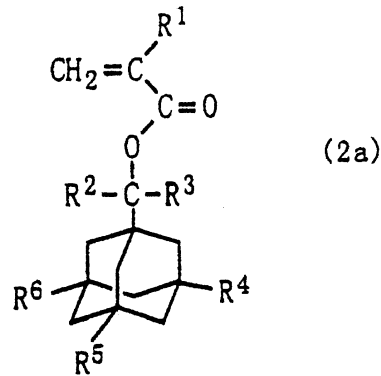
前述式(I)之單體單位所對應的單體，可依下式(1)表示



此化合物(二環[2.2.1]庚-5-烯-2-羥甲基-3-羧酸內酯)[1-1]中雖存在有立體異構體，惟其等可以單獨或混合物使用。此化合物可由例如環戊二烯與2,5-二氫呋喃-2-酮的狄爾斯-阿德耳反應(Diels-Alder reaction)等製得。

## [式(IIa)之單體單位]

前述式(IIa)之單體單位所對應的單體，可以下述式(2a)表示，



(式中， $R^1$ 表示氫原子或甲基、 $R^2$ 及 $R^3$ 表示相同或不相同的碳數1至8之烴基、 $R^4$ 、 $R^5$ 以及 $R^6$ 可相同或不相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 (1 )

同而表示氫原子、羥基或甲基)，

其代表例可舉下述化合物。

[2-1] 1-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $R^4=R^5=R^6=H$ )

[2-2] 1-羥基-3-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $R^4=OH$ 、 $R^5=R^6=H$ )

[2-3] 1-(1-乙基-1-(甲基)丙烯醯氧基丙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_2CH_3$ 、 $R^4=R^5=R^6=H$ )

[2-4] 1-羥基-3-(1-乙基-1-(甲基)丙烯醯氧基丙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_2CH_3$ 、 $R^4=OH$ 、 $R^5=R^6=H$ )

[2-5] 1-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基丙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_2CH_3$ 、 $R^4=R^5=R^6=H$ )

[2-6] 1-羥基-3-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基丙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_2CH_3$ 、 $R^4=OH$ 、 $R^5=R^6=H$ )

[2-7] 1-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1,2-二甲基丙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH(CH_3)_2$ 、 $R^4=R^5=R^6=H$ )

[2-8] 1-羥基-3-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1,2-二甲基丙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH(CH_3)_2$ 、 $R^4=OH$ 、 $R^5=R^6=H$ )

[2-9] 1,3-二羥基-5-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 $R^4=R^5=OH$ 、 $R^6=H$ )

[2-10] 1-(1-乙基-1-(甲基)丙烯醯氧基丙基)-3,5-二羥基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=R^3=CH_2CH_3$ 、 $R^4=R^5=OH$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

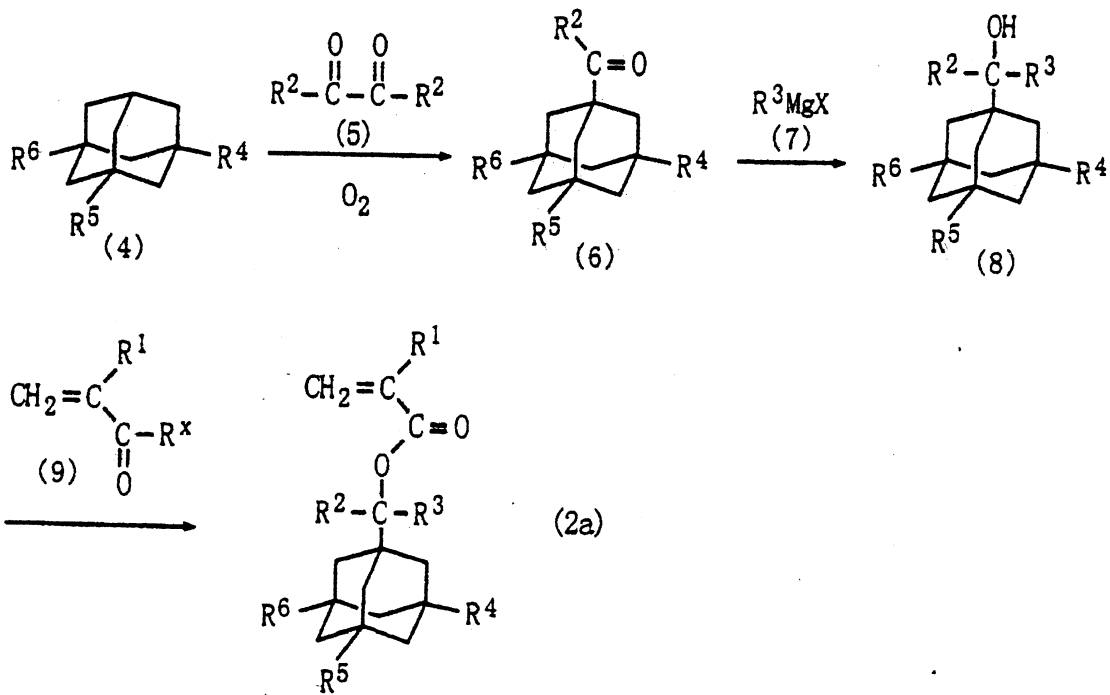
## 五、發明說明 (12 )

$R^6=H$ )

[2-11] 1,3-二羥基-5-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基丙基)金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_2CH_3$ 、 $R^4=R^5=OH$ 、 $R^6=H$ )

[2-12] 1,3-二羥基-5-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1,2-二甲基丙基)金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH(CH_3)_2$ 、 $R^4=R^5=OH$ 、 $R^6=H$ )

上述式(2a)所表示的化合物，可依例如下述反應式製得。



(式中，X表示鹵原子、 $R^X$ 表示鹵原子、羥基、烷氧基或烯氧基。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 與前述相同)

於此反應式中，作為原料使用的金剛烷衍生物(4)中  $R^4$  至  $R^6$  之任一為羥基的化合物，可由金剛烷環中導入羥基而製得。例如，使金剛烷化合物，在 N-羥基酞醯亞胺等之 N-

(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)

羥基醯亞胺系觸媒，及必要時之鈷化合物(例如，乙酸鈷、乙醯丙酮鈷等)等金屬系助觸媒存在下，與氧氣接觸，而可於金剛烷環中導入羥基。於此方法中，N-羥基醯亞胺系觸媒之使用量，係對金剛烷化合物 1 莫耳為例如 0.0001 莫耳至 1 莫耳，較佳為 0.001 至 0.5 莫耳程度。又，金屬系助觸媒之使用量，係對金剛烷化合物 1 莫耳為例如 0.0001 至 0.7 莫耳、較佳為 0.001 至 0.5 莫耳程度。氧氣對金剛烷化合物使用過量的情形較多。反應將在例如乙酸等的有機酸、乙腈等的腈類、二氯乙烷等的鹵化烴等溶劑中，常壓或加壓下，於 0 至 200°C 程度，較佳為 30 至 150°C 程度之溫度進行。由於反應條件之選擇，而可於金剛烷環內導入複數個羥基。

金剛烷衍生物(4)與 1,2-二羥基化合物(例如，雙乙醯等)(5)以及氧之間的反應，可於鈷化合物(例如，乙酸鈷、乙醯丙酮鈷等)等金屬化合物及/或 N-羥基醯亞胺等 N-羥基醯亞胺系觸媒之存在下進行。1,2-二羥基化合物(5)之使用量，係對金剛烷衍生物(4)1 莫耳為 1 莫耳以上(例如 1 至 50 莫耳)、較佳為 1.5 至 20 莫耳、更佳為 3 至 10 莫耳程度。前述金屬化合物之使用量，係對金剛烷衍生物(4)1 莫耳，為例如 0.0001 至 0.1 莫耳程度。N-羥基醯亞胺系觸媒之使用量，係對金剛烷衍生物(4)1 莫耳，為例如 0.001 至 0.7 莫耳程度。氧氣對金剛烷衍生物(4)使用過量的情形較多。反應通常在有機溶劑中進行。有機溶劑可例舉：乙酸等的有機酸苯甲腈等的腈類、三氟甲基苯等鹵化烴等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明 (14 )

反應將在常壓或加壓下，於例如 30 至 250°C，較佳為 40 至 200°C 程度之溫度進行。

如此所得的醯基金剛烷衍生物(6)與格任亞試劑 (Grignard reagent)(7)之間的反應，可準照通常之格任亞反應施行之。格任亞試劑(7)之使用量，係對醯基金剛烷衍生物(6)1 莫耳，為例如 0.7 至 3 莫耳、較佳為 0.9 至 1.5 莫耳程度。如醯基金剛烷衍生物(6)在金剛烷環上具有羥基時，則按照其數增加前述格任亞試劑之量。反應將在例如二乙醚、四氫呋喃等醚類中進行。反應溫度，為例如 0 至 150°C，較佳為 20 至 100°C 程度。

上述反應所生成的金剛烷甲醇衍生物(8)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應(酯化反應)，可依使用酸觸媒或酯交換觸媒的慣用方法進行。又，如將金剛烷甲醇衍生物(8)與(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸 2-丙烯酯等的(甲基)丙烯酸烯酯，在周期表第 3 族元素化合物觸媒(例如，乙酸釷(samarium)、三氟化甲磺酸釷、釷錯合物等的釷化合物等)之存在下使之反應(酯交換反應)，則可在溫和條件下以良好效率製得式(2a)所表示的化合物。此時，(甲基)丙烯酸烯酯之使用量，係對金剛烷甲醇衍生物(8)1 莫耳，為例如 0.8 至 5 莫耳，較佳為 1 至 1.5 莫耳程度。周期表第 3 族元素化合物觸媒之使用量，係對金剛烷甲醇衍生物(8)1 莫耳，為例如 0.001 至 1 莫耳、較佳為 0.01 至 0.25 莫耳程度。此反應將在對反應惰性的溶劑中於例如 0 至 150°C、較佳為 25 至 120°C 程度之溫度進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

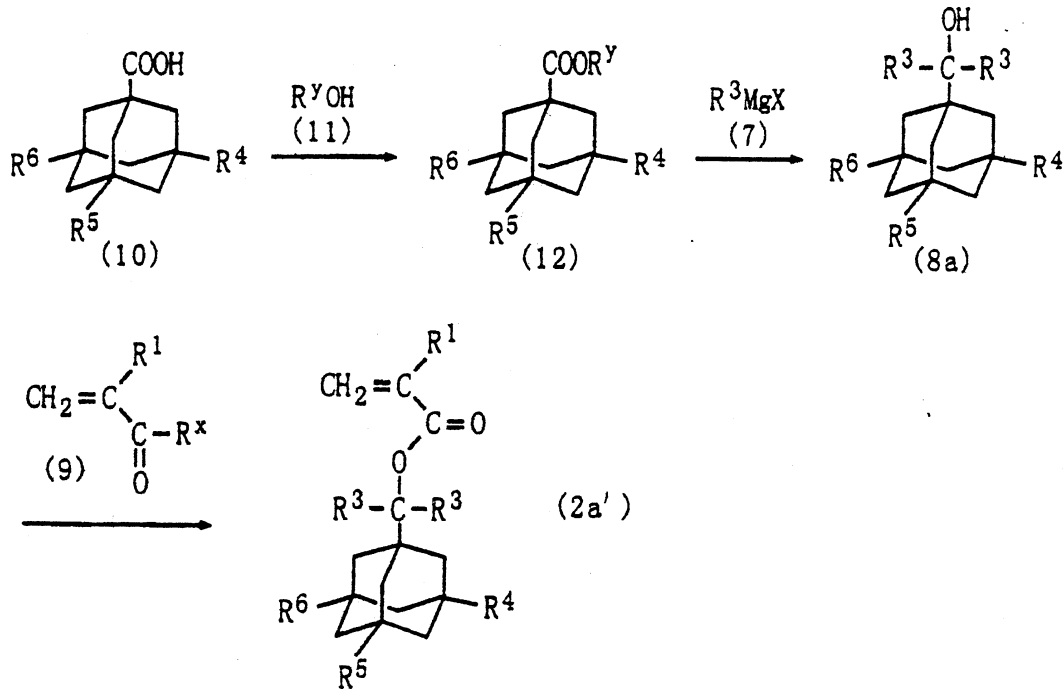
裝

訂

線

## 五、發明說明 (15)

又，以上述式(2a)所表示的化合物中， $R^2$ 與 $R^3$ 為同一基的化合物，可依例如下述反應式製得。



(式中， $R^y$ 表示烴基。X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^x$ 與前述相同)

前述 $R^y$ 之烴基可例舉：甲基、乙基、丙基、異丙基等的 $C_{1-6}$ 脂肪族烴基；苯基等。

此反應式中，作為原料所用的金剛烷羧酸衍生物(10)，可於金剛烷化合物之金剛烷環中導入羧基而製得。例如，將金剛烷化合物與如N-羥基酞醯亞胺等的N-羥基醯亞胺系觸媒，必要時，在鈷化合物(例如，乙酸鈷、乙醯丙酮鈷等)等金屬系助觸媒存在下，由於使之與一氧化碳及氧氣接觸，而可於金剛烷化合物之金剛烷環中導入羧基。此羧基化反應中，N-羥基醯亞胺系觸媒之使用量，係對金剛烷化合物1莫耳，為例如0.0001至1莫耳、較佳為0.001

(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 )

至 0.5 莫耳程度。又，金屬系助觸媒之使用量，係對金剛烷化合物 1 莫耳，為例如 0.0001 至 0.7 莫耳、較佳為 0.001 至 0.5 莫耳程度。一氧化碳及氧氣之使用量，係對金剛烷化合物 1 莫耳，分別為 1 莫耳以上及 0.5 莫耳以上。一氧化碳與氧氣之比例，為例如前者/後者(莫耳比)=1/99 至 99/1 程度，較佳為 50/50 至 95/5 程度。羧化反應，將在例如乙酸等有機酸、乙腈等腈類、二氯乙烷等鹵化烴等溶劑中，於常壓或加壓下，0 至 200°C 程度，較佳為 10 至 150°C 程度之溫度進行。在此，由於選擇反應條件，而可將複數個羧基導入金剛烷環中。

金剛烷羧酸衍生物(10)與羥基化合物(11)間之反應，可依慣用之例如使用酸觸媒等的酯化法進行。

式(12)所表示的金剛烷羧酸酯與格任亞試劑(7)間的反應，通常係於反應惰性的溶劑中例如二乙醚、四氫呋喃等酯類中進行。反應溫度，為例如 0 至 100°C 程度，較佳為 10 至 40°C 程度。格任亞試劑(7)之使用量，係對金剛烷羧酸酯(12)，為例如 2 至 4 當量程度。

金剛烷甲醇衍生物(8a)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應(酯化反應)，可準照前述式(8)所表示的化合物與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應進行。如此，式(2a)所表示的化合物中，可以簡易方式調製  $R^2$  與  $R^3$  為同一烴基的化合物(2a')(例如， $R^2=R^3=$ 乙基)。

[式(IIb)之單體單位]

前述式(IIb)之單體單位所對應的單體，可依下述式(2b)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

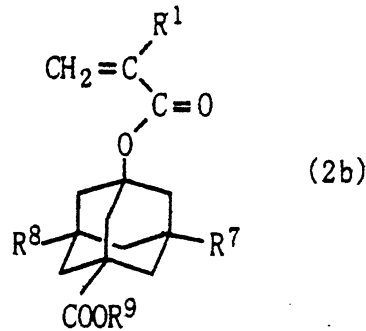
裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

表示，



(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基、 $R^7$  及  $R^8$  可相同或不相同而表示氫原子、羥基或  $-COOR^9$  基、 $R^9$  為第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基或 2-氧雜七環基)，其代表例可舉下述化合物。

[2-13] 1-第三丁氧羰基-3-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^7=R^8=H$ 、 $R^9$ =第三丁基)

[2-14] 1,3-雙(第三丁氧羰基)-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^7$ =第三丁基羰基、 $R^8=H$ 、 $R^9$ =第三丁基)

[2-15] 1-第三丁氧羰基-3-羥基-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^7=OH$ 、 $R^8=H$ 、 $R^9$ =第三丁基)，

[2-16] 1-(2-四氫吡喃氧基羰基)-3-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^7=R^8=H$ 、 $R^9$ =2-四氫吡喃基)，

[2-17] 1,3-雙(2-四氫吡喃氧基羰基)-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^7$ =2-四氫吡喃氧基羰基、 $R^8=H$ 、 $R^9$ =2-四氫吡喃基)，

[2-18] 1-羥基-3-(2-四氫吡喃氧基羰基)-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^7=OH$ 、 $R^8=H$ 、 $R^9$ =2-四

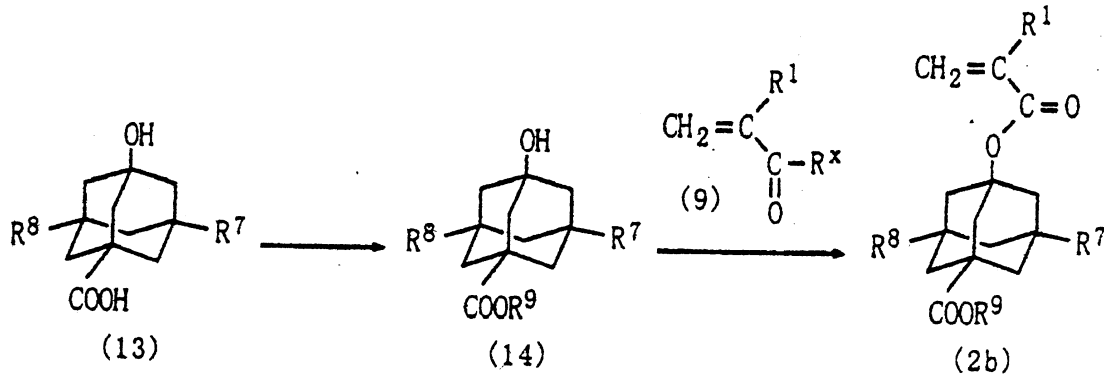
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 ( 18 )

氮哌喃基)。

上述式(2b)所表示的化合物，可例如依下述反應式製得。



(式中， $R^x$ 、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 與前述相同)

此反應式中，羧基金剛烷醇衍生物(13)轉變為1-金剛烷醇衍生物(14)(羧基之保護化)，可依慣用方法，例如使羧基金剛烷醇衍生物(13)與異丁烯、二氫呋喃、二氫哌喃等反應而進行。

此時，作為原料使用的羧基金剛烷醇衍生物(13)，可由於金剛烷化合物之金剛烷環中導入羥基及羧基而製得。於金剛烷環中導入羥基、羧基，可依前述同樣方式進行。

1-金剛烷醇衍生物(14)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應(酯化反應)，可準照前述式(8)所表示的化合物與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應而進行。

[式(IIc)之單體單位]

前述式(IIc)之單體單位所對應的單體，可由下述式(2c)表示，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

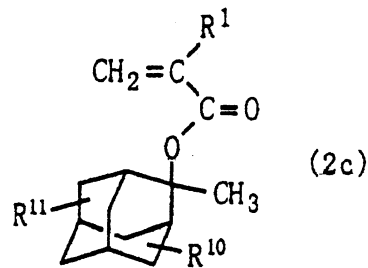
裝

訂

線



## 五、發明說明(19)



(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基、 $R^{10}$  及  $R^{11}$  表示相同或不相同而為氫原子、羥基或氧代基)，

其代表例可舉下述化合物。

[2-19] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{10}=R^{11}=H$ )

[2-20] 1-羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{10}=1-OH$ 、 $R^{11}=H$ )

[2-21] 5-羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{10}=5-OH$ 、 $R^{11}=H$ )

[2-22] 1,3-二羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{10}=1-OH$ 、 $R^{11}=3-OH$ )

[2-23] 1,5-二羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{10}=1-OH$ 、 $R^{11}=5-OH$ )

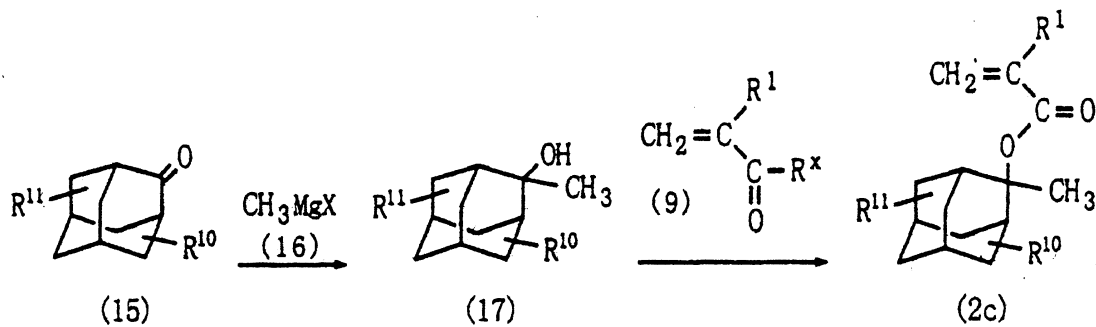
[2-24] 1,3-二羥基-6-(甲基)丙烯醯氧基-6-甲基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{10}=1-OH$ 、 $R^{11}=3-OH$ )

上述式(2c)所表示的化合物，可例如依下述反應式製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

## 五、發明說明 ( 20 )



(式中，X、R<sup>1</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>x</sup>與前述相同)

此反應式中，金剛烷酮衍生物(15)與格任亞試劑(16)間的反應，可準照慣用之格任亞反應進行。格任亞試劑(16)之使用量，係對金剛烷酮衍生物(15)1莫耳，為例如0.7至3莫耳、較佳為0.9至1.5莫耳程度。若金剛烷酮衍生物(15)在金剛烷環中具有羥基時，則按照其數而增加前述格任亞試劑之量。反應將於反應惰性的溶劑，例如二乙醚、四氫呋喃等醚類中進行。反應溫度為例如0至150°C，較佳為20至100°C程度。

使所得2-金剛烷醇衍生物(17)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)進行反應(酯化反應)，可製得前述式(2c)所表示的化合物。酯化反應可準照前述式(8)之化合物與(甲基)丙烯酸或其衍生物間的反應進行之。

在此，上述方法中，作為原料使用的金剛烷酮衍生物(15)中於金剛烷環中具有羥基的化合物，可由使2-金剛烷酮類與N-羥基酞醯亞胺等之N-羥基酞醯亞胺系觸媒，必要時在鈷化合物、錳化合物、鈳化合物等的金屬系助觸媒之存在下與氧接觸，於金剛烷環導入羥基而製得。此方法中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

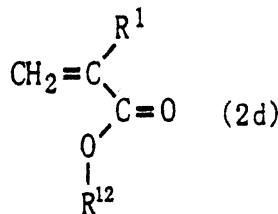
## 五、發明說明 ( 21 )

N-羥基醯亞胺系觸媒之使用量，對 2-金剛烷酮類 1 莫耳，為例如 0.0001 至 1 莫耳、較佳為 0.001 至 0.5 莫耳程度。又，金屬系助觸媒之使用量，對 2-金剛烷酮類 1 莫耳，為例如 0.0001 至 0.7 莫耳，較佳為 0.001 至 0.5 莫耳程度。氧對 2-金剛烷酮類過量使用的情形較多。反應將在例如乙酸等有機酸、乙腈等的腈類、二氯乙烷等的鹵化烴等溶劑中，於常壓或加壓下，0 至 200°C 程度，較佳為 30 至 150°C 程度之溫度下進行。

又，金剛烷酮衍生物(15)中於金剛烷環中具有羥基的化合物，亦可由使金剛烷類及氧，與前述 N-羥基醯亞胺系觸媒及強酸(例如鹵化氫、硫酸等)，必要時在前述金屬系助觸媒存在下反應而製造。前述強酸之使用量，對金剛烷類 1 莫耳，為例如 0.00001 至 1 莫耳，較佳為 0.0005 至 0.7 莫耳程度。其他反應條件與前述之羥基導入反應相同。

[式(IIId)之單體單位]

前述式(IIId)之單體單位所對應的單體，可依下述式(2d)



(式中，R<sup>1</sup>表示氫原子或甲基、R<sup>12</sup>表示式中所表示的與氧原子結合部位具有三級碳原子的烴基)

所表示，其代表例可舉下述化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

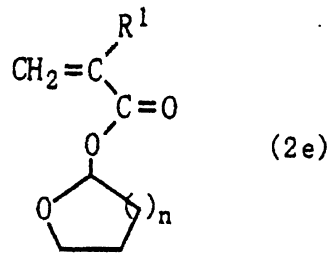
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 22 )

[2-25] (甲基)丙烯酸第三丁基酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{12}$ =第三丁基)

[式 (IIe) 之單體單位]

前述式 (IIe) 之單體單位所對應的單體，可依下述式 (2e)



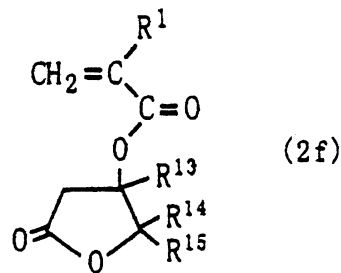
(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基、 $n$  表示 1 至 3 之整數) 所表示，其代表例可舉下述化合物。

[2-26] 2-四氫呋喃基(甲基)丙烯酸酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $n=2$ )

[2-27] 2-四氫呋喃基(甲基)丙烯酸酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $n=1$ )

[式 (IIf) 之單體單位]

前述式 (IIf) 之單體單位所對應的單體，可依下述式 (2f)



(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$  以及  $R^{15}$  表示相同或不相同且可為氫原子或甲基)

(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 )

所表示，其代表例可舉下述化合物。

[2-28] 3-(甲基)丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{13}=R^{14}=R^{15}=H$ )

[2-29] 3-(甲基)丙烯醯氧基-3-甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{13}=CH_3$ 、 $R^{14}=R^{15}=H$ )

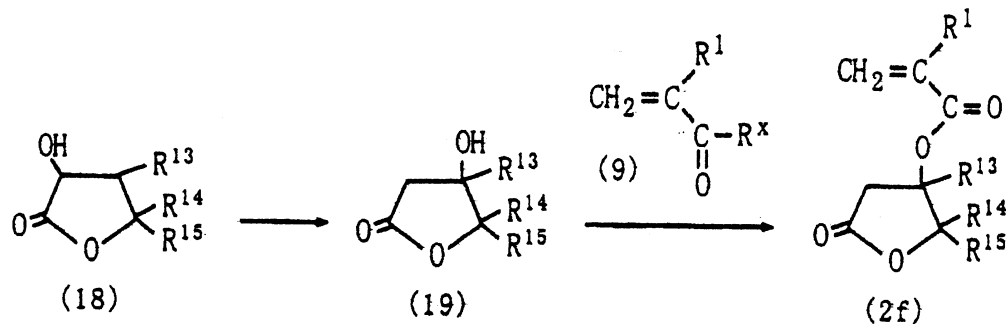
[2-30] 3-(甲基)丙烯醯氧基-4-甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{13}=R^{15}=H$ 、 $R^{14}=CH_3$ )

[2-31] 3-(甲基)丙烯醯氧基-3,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{13}=R^{14}=CH_3$ 、 $R^{15}=H$ )

[2-32] 3-(甲基)丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{13}=H$ 、 $R^{14}=R^{15}=CH_3$ )

[2-33] 3-(甲基)丙烯醯氧基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{13}=R^{14}=R^{15}=CH_3$ )

前述式(2f)所表示的化合物，可依例如下述反應式製得。



(式中， $R^1$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  與前述者相同)

上述反應式中，式(18)所表示的  $\alpha$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯類轉變為式(19)所表示的  $\beta$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯類(異構化)，可由式(18)之化合物，溶解於必要時少量添加有水或硫酸、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

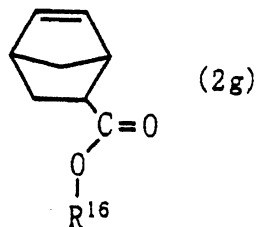
## 五、發明說明(24)

鹽酸等酸的溶劑中而進行之。溶劑並無特別限定，可使用例如乙腈、乙酸、乙酸乙酯等。反應溫度，為例如 0 至 150 °C、較佳為 20 至 100 °C 程度。作為原料使用的  $\alpha$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯類(18)，可與後述之式(23)所表示的化合物同樣製造。在此，式(19)之化合物，亦可使式(18)之化合物與五氧化磷反應(脫水反應)，作成對應的  $\alpha, \beta$ -不飽和- $\gamma$ -丁內酯，使其與過氧化氫或間-氯過氧苯甲酸等之過氧酸反應而將雙鍵環氧化，接著，在 Pd-C 等觸媒存在下氫化而製得。又，式(19)之化合物，亦可依公知之製得  $\beta$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯類的方法製造之。

$\beta$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯類(19)與式(9)所表示的(甲基)丙烯酸或其衍生物間的反應，可準照前述式(8)之化合物與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應而進行。

[式(IIg)之單體單位]

前述式(IIg)之單體單位所對應的單體，可依下述式(2g)



(式中， $R^{16}$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基或 2-氧雜七環基)

所表示，其代表例可舉下述化合物。

[2-34] 5-第三丁氧羰基去甲莖 ( $R^{16}$ =第三丁基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

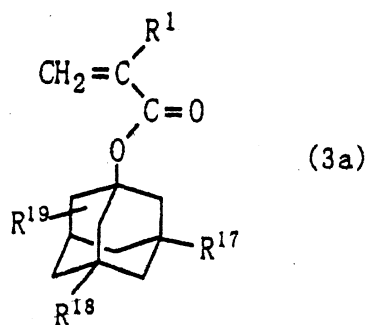
## 五、發明說明(25)

[2-35] 5-(2-四氫嘓喃氧基羰基)去甲莖 ( $R^{16}=2$ -四  
氫嘓喃基)

[2-36] 5-(2-四氫呋喃氧基羰基)去甲莖 ( $R^{16}=2$ -四  
氫呋喃基)

[式(IIIa)之單體單位]

前述式(IIIa)之單體單位所對應的單體，可依下述式  
(3a)



(式中， $R^1$ 表示氫原子或甲基、 $R^{17}$ 及 $R^{18}$ 表示相同或  
不相同且可為氫原子、羥基或羧基， $R^{19}$ 表示羥基、氧代基  
或羧基)

所表示，其代表性化合物包含下列化合物。

[3-1] 1-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ( $R^1=H$  或  
 $CH_3$ 、 $R^{19}=OH$ 、 $R^{17}=R^{18}=H$ )

[3-2] 1,3-二羥基-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{19}=R^{17}=OH$ 、 $R^{18}=H$ )

[3-3] 1-羧基-3-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ( $R^1=H$  或  
 $CH_3$ 、 $R^{19}=COOH$ 、 $R^{17}=R^{18}=H$ )

[3-4] 1,3-二羧基-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{19}=R^{17}=COOH$ 、 $R^{18}=H$ )

## 五、發明說明 ( 26 )

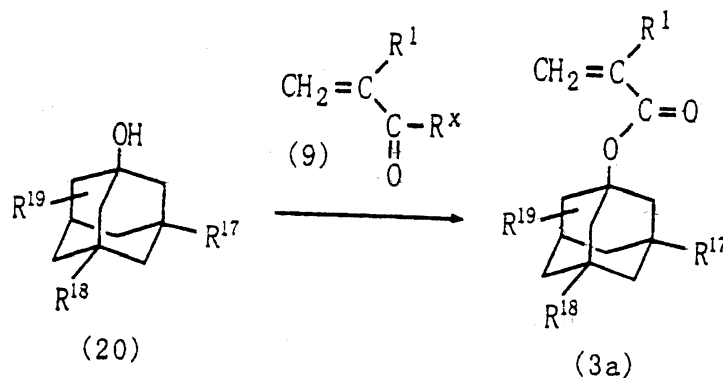
[3-5] 1-羧基-3-羥基-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{19}=OH$ 、 $R^{17}=COOH$ 、 $R^{18}=H$ )

[3-6] 1-(甲基)丙烯醯氧基-4-氧代基金剛烷 ( $R^1=H$   
或  $CH_3$ 、 $R^{19}=4$ -氧代基、 $R^{17}=R^{18}=H$ )

[3-7] 3-羥基-1-(甲基)丙烯醯氧基-4-氧代基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{19}=4$ -氧代基、 $R^{17}=3-OH$ 、 $R^{18}=H$ )

[3-8] 7-羥基-1-(甲基)丙烯醯氧基-4-氧代基金剛烷  
( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{19}=4$ -氧代基、 $R^{17}=7-OH$ 、 $R^{18}=H$ )

前述式(3a)所表示的化合物，可依例如下述反應式製得。



[式中， $R^1$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^x$  與前述者相同]

此反應中，1-金剛烷醇衍生物(20)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應，可準照前述 1-金剛烷醇衍生物(8)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應而進行。作為原料使用的 1-金剛烷醇衍生物(20)，可由金剛烷化合物之金剛烷環中導入羥基或羧基而製得。金剛烷環中導入羥基及羧基，可依前述同樣進行。

[式(IIIb)之單體單位]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

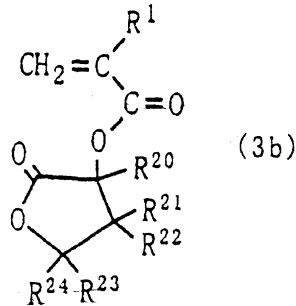
訂

線



## 五、發明說明(27)

形成前述式(IIIb)之單體單位的單體，可依下述式(3b)



(式中， $R^1$ 表示氫原子或甲基、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 以及 $R^{24}$ 表示相同或不相同且可為氫原子或甲基)

所表示，其代表例包含下述化合物。

[3-9] 2-(甲基)丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$ 或 $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=H$ )

[3-10] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$ 或 $CH_3$ 、 $R^{20}=CH_3$ 、 $R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=H$ )

[3-11] 2-(甲基)丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$ 或 $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{21}=R^{22}=H$ 、 $R^{23}=R^{24}=CH_3$ )

[3-12] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$ 或 $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{23}=R^{24}=CH_3$ 、 $R^{21}=R^{22}=H$ )

[3-13] 2-(甲基)丙烯醯氧基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$ 或 $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{22}=H$ 、 $R^{21}=R^{23}=R^{24}=CH_3$ )

[3-14] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,3,4,4-四甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$ 或 $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{21}=R^{23}=R^{24}=CH_3$ 、 $R^{22}=H$ )

[3-15] 2-(甲基)丙烯醯氧基-3,3,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯 ( $R^1=H$ 或 $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{24}=H$ 、 $R^{21}=R^{22}=R^{23}=CH_3$ )

[3-16] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,3,3,4-四甲基- $\gamma$ -丁內

(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 )

酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=CH_3$ 、 $R^{24}=H$ )

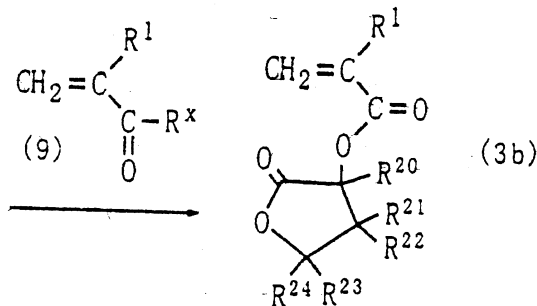
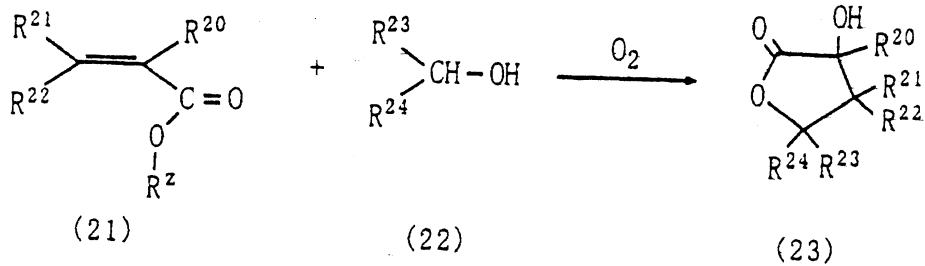
[3-17] 2-(甲基)丙烯醯氧基-3,3,4,4-四甲基- $\gamma$ -丁內

酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{20}=H$ 、 $R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=CH_3$ )

[3-18] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,3,3,4,4-五甲基- $\gamma$ -丁

內酯 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{20}=R^{21}=R^{22}=R^{23}=R^{24}=CH_3$ )

前述式(3b)所表示的化合物，可依例如下述反應式製得。



(式中， $R^Z$  表示烴基。 $R^1$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^X$  與前述者相同)

上述反應式中， $R^Z$  的烴基可例舉：甲基、乙基、丙基、第二丁基、第三丁基、乙烯基、烯丙基等的碳數 1 至 6 左右之脂肪族烴基(烷基、烯基或炔基)；苯基、萘基等芳香族烴基；環烷基等脂環式烴基等。

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和羧酸酯(21)與醇(22)與氧間的反應，將在如 N-烴基鈦醯亞胺等的 N-烴基醯亞胺系觸媒、及必要時

(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 )

鈷化合物(例如, 乙酸鈷、乙醯丙酮酸鈷等)等金屬系助觸媒存在下進行。 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸酯(21)與醇(22)之比例, 可依兩化合物之種類(價格、反應性等)適當選擇。例如, 可將醇(22)對 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸酯(21)使用過量(例如, 2至50莫耳倍程度), 相反地, 亦可將不飽和羧酸酯(21)對醇(22)使用過量。N-羥基醯亞胺系觸媒之使用量, 係對 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸酯(21)及醇(22)中使用少量之化合物1莫耳、為例如0.0001至1莫耳、較佳為0.001至0.5莫耳程度。又, 金屬系助觸媒之使用量, 係對 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸酯(21)及醇(22)中使用少量之化合物1莫耳, 為例如, 0.0001至0.7莫耳、較佳為0.001至0.5莫耳程度。氧對 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸酯(21)及醇(22)中使用少量之化合物, 使用過量之情形較多。反應將在例如, 乙酸等有機酸、乙腈等腈類、三氟化甲苯等鹵化烴、乙酸乙酯等酯類等的溶劑中, 常壓或加壓下, 0至150°C程度, 較佳為30至100°C程度之溫度下進行。

如此所得的 $\alpha$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯衍生物(23)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間的反應, 可準照前述1-金剛烷醇衍生物(8)與(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)間之反應進行。

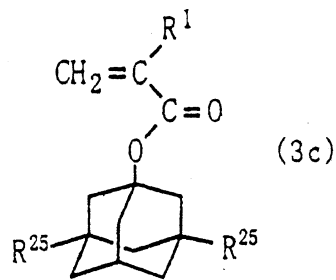
[式(IIIc)之單體單位]

形成前述式(IIIc)之單體單位的單體, 可依下述式(3c)

(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 )



(式中， $R^1$  及  $R^{25}$  表示相同或不相同且可為氫原子或甲基)

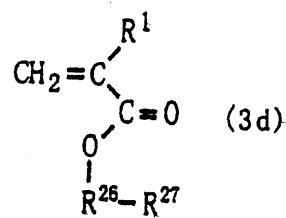
所表示，作為其具體例可舉下述化合物。此等化合物可依公知或慣用方法製造。

[3-19] 1-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{25}=CH_3$ )

[3-20] 1-(甲基)丙烯醯氧基-3,5-二甲基金剛烷 ( $R^1=H$  或  $CH_3$ 、 $R^{25}=CH_3$ )

[式(IIIId)之單體單位]

形成前述式(IIIId)之單體單位的單體，可依下述式(3d)



(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基、 $R^{26}$  表示三環[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]癸基甲基、四環[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]十二烷基甲基、去甲莖基、異莖基或 2-去甲莖基甲基、 $R^{27}$  為  $R^{26}$  之取代基，而表示氫原子、羥基、羥甲基、羧基或  $-COOR^{28}$  基、 $R^{28}$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫嘧喃基或 2-氧雜七環基)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 31 )

所表示，其代表例包含下述化合物。此等化合物可依公知及慣用方法，由於例如使所對應的醇(HO-R<sup>26</sup>-R<sup>27</sup>)與前述(甲基)丙烯酸或其衍生物(9)進行酯化反應而製得。

[3-21] 8-羥甲基-4-(甲基)丙烯醯氧基甲基三環

[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]癸烷

[3-22] 4-羥甲基-8-(甲基)丙烯醯氧基甲基三環

[5.2.1.0<sup>2.6</sup>]癸烷

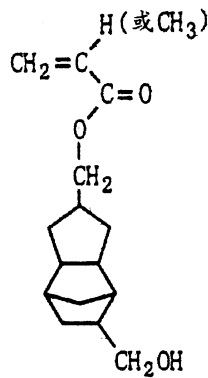
[3-23] 4-(甲基)丙烯醯氧基甲基四環[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]

十二烷

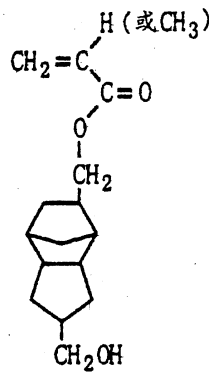
[3-24] 2-(甲基)丙烯醯氧基去甲莖

[3-25] 2-(甲基)丙烯醯氧基異莖

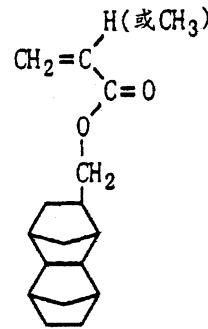
[3-26] 2-(甲基)丙烯醯氧基甲基去甲莖



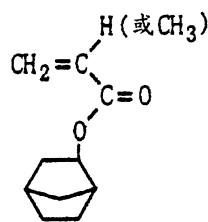
[3d-1]



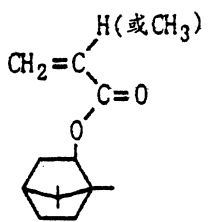
[3d-2]



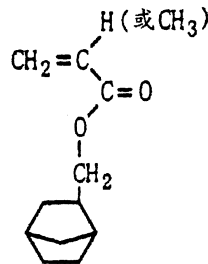
[3d-3]



[3d-4]



[3d-5]



[3d-6]

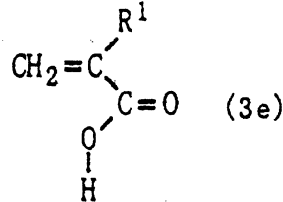
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

## 五、發明說明 ( 32 )

[式(IIIe)之單體單位]

形成前述式(IIIe)之單體單位的單體，可依下述式(3e)

(式中， $\text{R}^1$ 與前述者相同)

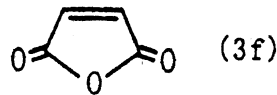
所表示，其具體例為如下述化合物。

[3-29] (甲基)丙烯酸 ( $\text{R}^1=\text{H}$  或  $\text{CH}_3$ )

[式(III f)之單體單位]

形成前述式(III f)之單體單位的單體，係可依下述式

(3f)



所表示的下述化合物。

[3-27] 馬來酸酐

[式(III g)之單體單位]

形成前述式(III g)之單體單位的單體，係可依下述式

(3g)



所表示的下述化合物。

[3-28] 去甲蒎

本發明之光阻用樹脂組成物，包含前述本發明之光阻

(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 )

用高分子化合物及光酸發生劑。

光酸發生劑，可使用因曝光而可有效生成酸的公知及慣用化合物，例如，重氮鎘鹽、碘鎘鹽(例如，二苯基碘六氟化磷酸鹽等)、銻鹽(例如，三苯基銻六氟化銻酸鹽、三苯基銻六氟化磷酸鹽、三苯基銻甲烷磺酸鹽等)、磺酸酯[例如，1-苯基-1-(4-甲基苯基)磺醯氧基-1-苯甲醯甲烷、1,2,3-三磺醯氧基甲基苯、1,3-二硝基-2-(4-苯基磺醯氧基甲基)苯、1-苯基-1-(4-甲基苯基磺醯氧基甲基)-1-羥基-1-苯甲醯甲烷等]、噁噠唑衍生物、s-三嗪衍生物、二氫衍生物(二苯基二氫等)、醯亞胺化合物、脲磺酸酯、重氮萘醌、苯偶因甲苯磺酸酯等。此等光酸發生劑可按單獨或組合2種以上使用。

光酸發生劑之使用量，可依因光照射而生成的酸之強度或前述高分子化合物中各單體單位之比例等適當選擇，可從例如，對前述高分子化合物100重量份，為0.1至30重量份、較佳為1至25重量份、更佳為2至20重量份程度之範圍選擇之。

光阻用樹脂組成物，可包含有：鹼可溶性樹脂(例如，酚醛清漆樹脂、苯酚樹脂、醯亞胺樹脂、含羧基樹脂等)等鹼可溶成份，著色劑(例如，染料等)、有機溶劑(例如，烴類、鹵化烴類、醇類、酯類、醯胺類、酮類、醚類、溶劑類、卡必醇類、乙二醇醚酯類、此等之混合溶劑等)等。

將此光阻用樹脂組成物塗佈於基材或基板上，乾燥後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 34 )

介由所預定之遮罩，使塗膜(光阻膜)以光線予以曝光(或，再於施行曝光後焙烤)以形成潛像圖案，接著，予以顯像而可以高精度形成微細圖案。

基材或基板，可例舉：矽晶圓、金屬、塑膠、玻璃、陶瓷等。光阻用樹脂組成物之塗佈，可採用：旋塗裝置(spin coater)、浸塗裝置(dip coater)、轉塗裝置(roller coater)等之慣用塗佈裝置。塗膜之厚度，為例如 0.1 至 20 $\mu\text{m}$ 、較佳為 0.3 至 2 $\mu\text{m}$  程度。

曝光可利用種種波長之光線，例如，紫外線、X 線等，而半導體光阻用則通常可使用 g 線、i 線、激元雷射(例如，XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl 等)等。曝光能量為例如 1 至 1000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、較佳為 10 至 500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  程度。

因光照射而從光酸發生劑生成酸，由於此酸而使例如前述高分子化合物之鹼可溶性單元之羧基等之保護基(脫離性基)迅速脫離，而生成有助於可溶化的羧基等。因而，由於因水或鹼顯像液的顯像，而能以良好精度之方式形成所預定之圖案。

### [產業上之利用性]

由於本發明之光阻用高分子化合物包含具有內酯環所結合的特定構造之脂環式骨架的單體單位之故，對基板呈現優異的密接性，並且對顯像液不易膨潤。又，由於前述單體單位與其他特定構造之單體單位的組合，而能均衡顯現對基板的密接性、透明性、鹼可溶性以及耐蝕刻性。

依據本發明之半導體製造方法，由於使用具有如上述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 35 )

優異特性之高分子化合物作為阻劑之故，可以高精度形成微細圖案。

## [實施例]

依據實施例詳細說明本發明如下，惟本發明並不限定於此等實施例。在此，化合物號碼(單體編號)之後記有「丙烯酸酯」係表示相當於說明書中所記載之化合物號碼的 2 個化合物之中具有丙烯醯氧基的化合物，而記有「甲基丙烯酸酯」係表示前述 2 個化合物之中具有甲基丙烯醯氧基的化合物。構造式中括弧之右下數字表示該單體單位之莫耳%。

製造例 1

(1-(1-丙烯醯氧基-1-乙基丙基)金剛烷[2-3-(丙烯酸酯)]之製造)

燒瓶中裝入預先由乙基溴及金屬鎂所調製的 13 重量%乙基鎂溴-四氫呋喃溶液 61.51g(0.060 莫耳)。此溶液中，保持內溫為 35°C 以下，滴加由 1-金剛烷羧酸正丁酯 4.76g(0.02 莫耳)溶解於四氫呋喃 7.21g 中所得溶液。滴入後，於室溫攪拌 1 小時。

10 重量%硫酸水溶液 32.37 中，滴加內溫保持於 35°C 以下之上述所得反應混合液後，以 5 重量%氫氧化鈉水溶液中和，並使之分液。水層以苯 22.24g 萃取 2 次。合併有機層並使用飽和食鹽水 22.24g 洗滌，接著使用無水硫酸鈉乾燥。乾燥後過濾，並將濾液減壓濃縮，製得  $\alpha, \alpha$ -二乙基-1-金剛烷甲醇。以 1-金剛烷羧酸正丁酯基準之收率為

(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 )

45.5%。

[ $\alpha, \alpha$ -二乙基-1-金剛烷甲醇之光譜資料]

GC/MS m/e: 204, 193, 175, 161, 147, 135, 86, 79, 67, 57, 41

由上述方法製得的  $\alpha, \alpha$ -二乙基-1-金剛烷甲醇 10 毫莫耳、三乙胺 20 毫莫耳及四氫呋喃 40ml 之混合液中，費時約 30 分鐘滴加丙烯醯氯 15 毫莫耳。滴加終了後，於室溫攪拌 6 小時。反應混合液中添加水後，濃縮、濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 72% 之標記的化合物。

[光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.15-1.55 (m, 10H), 1.59-1.76 (m, 10H), 2.03 (m, 3H), 5.72 (dd, 1H), 6.04 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H)

製造例 2

(1-(1-丙烯醯氧基-1-甲基丙基)金剛烷[2-5(丙烯酸酯)]之製造)

將金剛烷 0.3 莫耳、雙丙醯 1.8 莫耳、乙酸鈷(II) 1.5 毫莫耳、以及乙酸 300ml 之混合物，於氧氣氛下(1大氣壓)、在 60°C 攪拌 4 小時。反應混合物濃縮為約 20 重量% 後，使用乙酸乙酯萃取，乾燥後，使用己烷洗滌，以收率 52% 製得 1-乙醯金剛烷。在此，金剛烷之轉化率為 87%。

燒瓶中裝入金屬鎂 1.1 莫耳，經氮氣取代後，按能浸漬前述金屬鎂的方式裝入溶解有溴乙烷 1.0 莫耳的乙醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

500ml 的溶液。接著，添加少量碘使之開始反應，將剩下之溴乙烷之乙醚溶液依溶劑能穩和回流的程度之速度滴下，滴下終了後，回流 2 小時。

所得反應混合液中，將溶解有由上述方法所得 1-乙醯金剛烷 1.0 莫耳的 1000ml 乙醚的溶液，按溶劑能穩和回流之速度滴下，滴加終了後，再回流 2 小時。將所得反應混合液，攪拌中緩慢滴加於冰冷的 10% 鹽酸 (HCl: 相當 1 莫耳) 中，再於 0°C 至室溫攪拌 2 小時。

反應混合液中添加 10% 氫氧化鈉以調整液性為中性後，分液為有機層與水層，使用乙醚 1000ml 萃取水層 2 次，合併有機層並濃縮，冷卻濃縮液使之晶析，製得收率 46% 之  $\alpha$ -乙基- $\alpha$ -甲基-1-金剛烷甲醇。

依上述方法所得的  $\alpha$ -乙基- $\alpha$ -甲基-1-金剛烷甲醇 10 毫莫耳、三乙胺 10 毫莫耳以及四氫呋喃 40ml 之混合液中，費時約 30 分鐘滴加丙烯醯氧基 10 毫莫耳。滴加終了後，於室溫攪拌 6 小時。反應混合液中添加水後濃縮，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 74% 之標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.14-1.37 (m, 5H), 1.48 (s, 3H), 1.55-1.78 (m, 10H), 2.04 (m, 3H), 5.73 (dd, 1H), 6.05 (dd, 1H), 6.29 (dd, 1H)

製造例 3

(1-(1-丙烯醯氧基-1,2-二甲基丙基)金剛烷[2-7(丙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 38 )

酸酯)]之製造)

替代金剛烷，而使用 1-金剛烷醇 0.3 莫耳以外，其餘則進行與製造例 2 同樣的操作，以 1-金剛烷醇之轉化率 82%，製得收率 20% 之 1-乙醯基-3-金剛烷醇。

[1-乙醯基-3-金剛烷醇之光譜數據]

IR( $\text{cm}^{-1}$ ): 3401, 2897, 2854, 1683, 1430, 1019, 605

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

燒瓶中裝入金屬鎂 1.1 莫耳，經氮氣取代後，依能浸漬金屬鎂的方式裝入溶解有 2-溴丙烷 1.0 莫耳的乙醚 500ml 的溶液，接著，添加少量碘使之開始反應，將剩下之 2-溴丙烷之乙醚溶液依溶劑能穩和回流之速度滴下，滴加終了後，再回流 2 小時。

所得反應混合液中，將溶解有由上述方法所得 1-乙醯基-3-金剛烷醇 0.5 莫耳的 1000ml 乙醚的溶液，依溶劑能穩和回流之速度滴下，滴加終了後，再回流 2 小時。將所得的反應混合液，攪拌中緩慢滴加於冰冷的 10% 鹽酸(HCl: 相當 1 莫耳)中，再於 0°C 至室溫攪拌 2 小時。

反應混合液中添加 10% 氫氧化鈉以調整液性為中性後，分液為有機層與水層，使用乙醚 1000ml 萃取水層 2 次，合併有機層並濃縮，冷卻濃縮液使之晶析，製得收率 67% 之 3-羥基- $\alpha$ -異丙基- $\alpha$ -甲基-1-金剛烷甲醇。

[3-羥基- $\alpha$ -異丙基- $\alpha$ -甲基-1-金剛烷甲醇之光譜數據]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 39 )

MS m/e : 238([M<sup>+</sup>]), 220, 202, 187, 172, 157, 144

依上述方法所得的 3-羥基- $\alpha$ -異丙基- $\alpha$ -甲基-1-金剛烷甲醇 10 毫莫耳、三乙胺 10 毫莫耳以及四氫呋喃 40ml 之混合液中，費時約 30 分鐘滴加丙烯醯氣 10 毫莫耳。滴加終了後，於室溫攪拌 6 小時。反應混合液中添加水後濃縮，將濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 67% 之標記化合物。

## [光譜數據]

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  : 1.21 (m, 1H), 1.41 (d, 6H), 1.42-1.80 (m, 13H), 2.28 (m, 2H), 5.76 (dd, 1H), 6.02 (dd, 1H), 6.30 (dd, 1H)

製造例 4

(1-(1-丙烯醯氧基-1-甲基乙基)-3-羥基金剛烷[2-2(丙烯酸酯)]之製造)

將 1-金剛烷醇 0.3 莫耳、雙乙醯 1.8 莫耳、乙酸鈷(II) 1.5 毫莫耳以及乙酸 300ml 之混合物，於氧氣氛下(1 大氣壓)、60°C 攪拌 4 小時。將反應混合物濃縮為約 20 重量%後，使用乙酸乙酯萃取，乾燥後，使用己烷洗滌，製得收率 20% 的 1-乙醯基-3-金剛烷醇。在此，1-金剛烷醇之轉化率為 82%。

[1-乙醯基-3-金剛烷醇之光譜數據]

IR(cm<sup>-1</sup>) : 3401, 2897, 2854, 1683, 1430, 1019, 605

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 40 )

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

燒瓶中裝入金屬鎂 1.1 莫耳，經氮氣取代後，依可浸漬前述金屬鎂的方式裝入溶解有溴乙烷 1.0 莫耳的乙醚 500ml 的溶液。接著，添加少量碘使之開始反應，將剩下之溴乙烷之乙醚溶液按溶劑能穩和回流之速度滴下，滴加終了後，再回流 2 小時。

所得的反應混合液中，將溶解有由上述方法所得 1-乙醯基-3-金剛烷醇 1.0 莫耳的 1000ml 乙醚的溶液，按溶劑能穩和回流之速度滴下，滴加終了後，再回流 2 小時。將所得的反應混合液，攪拌下緩慢滴加於冰冷的 10% 鹽酸 (HCl: 相當 1 莫耳) 中，再於 0°C 至室溫攪拌 2 小時。

反應混合液中添加 10% 氫氧化鈉以調整液性為中性後，分液為有機層與水層，使用乙醚 1000ml 萃取水層 2 次，合併有機層並濃縮，冷卻濃縮液使之晶析，製得收率 67% 之 3-羥基- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基-1-金剛烷甲醇。

[3-羥基- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基-1-金剛烷醇之光譜數據]

MS(CI) m/e: 197, 179, 135

依上述方法所得的 3-羥基- $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基-1-金剛烷甲醇 10 毫莫耳、三乙胺 10 毫莫耳以及四氫呋喃 40ml 之混合液中，費時約 30 分鐘滴加丙烯醯氯 10 毫莫耳。滴加終了後，於室溫攪拌 6 小時。反應混合液中添加水後濃縮、濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 23% 之標記化合物。

[光譜數據]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 41 )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.52 (s, 6H), 1.54-1.70 (m, 13H), 2.27 (m, 2H), 5.73 (dd, 1H), 6.04 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H)

製造例 5

(1-羥基-3-(1-丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷[2-2(丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯醯氧基而使用甲基丙烯醯氧基以外，其餘則進行與製造例 4 同樣的操作，製得標記之化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.52 (s, 6H), 1.54-1.70 (m, 13H), 1.92 (brs, 3H), 2.27 (m, 2H), 5.46 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

製造例 6

(1-丙烯醯氧基-3-第三丁氧羰基金剛烷[2-13(丙烯酸酯)]之製造)

高壓釜中裝入 1-金剛烷醇 10 毫莫耳、N-羥基酞醯亞胺 1 毫莫耳、乙酸 30ml 以及 1,2-二氯乙烷 30ml，於一氧化碳 15 大氣壓及空氣 1 大氣壓之混合氣體氣氛下，在 65 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 6 小時。濃縮反應混合液後，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 47% 的 1-羧基-3-羥基金剛烷。

依上述方法所得的 1-羧基-3-羥基金剛烷 10 毫莫耳、三乙胺 25 毫莫耳以及四氫呋喃 40ml 之混合液中，費時約 30 分鐘滴加丙烯醯氧基 25 毫莫耳。滴加終了後，於室溫攪拌 6 小時。反應混合液中添加水後使用乙酸乙酯萃取並濃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明 (42)

縮有機層，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 82% 的 1-丙烯醯氧基-3-羧基金剛烷。

將依上述方法所得的 1-丙烯醯氧基-3-羧基金剛烷 5 毫莫耳、異丁烯 50 毫莫耳、硫酸 0.5 毫莫耳以及二氯甲烷 50ml 之混合液，於 0°C 攪拌 24 小時。濃縮反應混合液後，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 81% 的標記化合物。

#### [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.43 (s, 9H), 1.55-2.23 (m, 12H), 2.28 (m, 2H), 5.74 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.30 (dd, 1H)

#### 製造例 7

(1-第三丁氧羰基-3-甲基丙烯醯氧基金剛烷 [2-13(甲基丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯醯氧而使用甲基丙烯醯氧以外，其餘則進行與製造例 6 同樣的操作，製得標記化合物。

#### [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.45-1.63 (m, 6H), 1.92 (s, 3H), 2.00-2.19 (m, 7H), 2.30 (m, 2H), 5.52 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

#### 製造例 8

(1-丙烯醯氧基-3-第三丁氧羰基-5-羥基金剛烷 [2-15(丙烯酸酯)]之製造)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(43)

替代 1-金剛烷醇而使用 1,3-金剛烷二醇以合成 1-羧基-3,5-二羥基金剛烷，並使之與丙烯醯氯，接著與異丁烯反應以外，其餘則與製造例 6 同樣方法，製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.43 (s, 9H), 1.60-2.22 (m, 12H), 2.38 (brs, 1H), 2.42 (m, 1H), 5.76 (dd, 1H), 6.03 (d'd, 1H), 6.31 (dd, 1H)

製造例 9

(1-第三丁氧羰基-3-羥基-5-甲基丙烯醯氧基金剛烷[2-15(丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯醯氯而使用甲基丙烯醯氯以外，其餘則進行與製造例 8 同樣之操作，製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.43 (s, 9H), 1.62-1.88 (m, 6H), 1.90 (s, 3H), 2.02-2.22 (m, 7H), 2.41 (m, 1H), 5.51 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

製造例 10

(1-丙烯醯氧基-3-(2-四氫嘓喃氧基羰基)金剛烷[2-16(丙烯酸酯)]之製造)

將依與製造例 6 同樣方法所得的 1-丙烯醯氧基-3-羧基金剛烷 10 毫莫耳、二氫嘓喃 12 毫莫耳、對甲苯磺酸 1 毫莫耳以及二氯甲烷 30ml 之混合液，於 20°C 攪拌 2 小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(44)

濃縮反應混合液後，將濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 92% 之 1-丙烯醯氧基-3-(2-四氫嘓喃氧基羰基)金剛烷。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.2-2.6 (m, 20H), 3.5-4.2 (m, 2H), 5.7-6.6 (m, 4H)

製造例 11

(1-(2-四氫嘓喃氧基羰基)-3-丙烯醯氧基金剛烷[2-16(丙烯酸酯)]之製造)

替代 1-丙烯醯氧基-3-羧基金剛烷而使用製造例 7 之方法中作為中間體所得的 1-羧基-3-甲基丙烯醯氧基金剛烷以外，其餘則準照製造例 10 而製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.3-2.5 (m, 23H), 3.4-4.3 (m, 2H), 5.65 (brs, 1H), 6.0-6.3 (m, 2H)

製造例 12

(1-丙烯醯氧基-3-羥基-5-(2-四氫嘓喃氧基羰基)金剛烷[2-18(丙烯酸酯)]之製造)

替代 1-丙烯醯氧基-3-羧基金剛烷而使製造例 8 中作為中間體所得的 1-丙烯醯氧基-3-羧基-5-羥基金剛烷與二氫嘓喃反應以外，其餘則與製造例 10 同樣方法，製得標記化合物。

## [光譜數據]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(45)

$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.1-2.5 (m, 20H), 3.5-4.2 (m, 2H), 5.7-6.5 (m, 4H)

製造例 13

(1-羥基-3-(2-四氫吡喃氧基羰基)-5-甲基丙烯醯氧基金剛烷[2-18(甲基丙烯酸酯)]之製造)

使製造例 9 中作為中間體所得的 1-羧基-3-羥基-5-丙烯醯氧基金剛烷與二氫吡喃反應以外，其餘則與製造例 10 同樣之方法，製得標記之化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.2-2.7 (m, 23H), 3.3-4.2 (m, 2H), 5.6 (brs, 1H), 6.0-6.3 (m, 2H)

製造例 14

(1-丙烯醯氧基-3,5-雙(2-四氫吡喃氧基羰基)金剛烷[2-17(丙烯酸酯)]之製造)

高壓釜中裝入 1-金剛烷醇 10 毫莫耳、N-羥基酞醯亞胺 1 毫莫耳、乙酸 30ml 以及 1,2-二氯乙烷 30ml，於一氧化碳 15 大氣壓及空氣 1 大氣壓之混合氣體氣氛下，在 95 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 6 小時。濃縮反應混合液後，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 21% 的 1,3-二羧基-5-羥基金剛烷。

替代 1-羧基-3-羥基金剛烷而使用依上述方法所得的 1,3-二羧基-5-羥基金剛烷以外，其餘則準照製造例 10 的方法，製得標記化合物。

## [光譜數據]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (46 )

$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.3-2.7 (m, 25H), 3.4-4.3 (m, 4H), 5.6-6.5 (m, 5H)

製造例 15

(1,3-雙(2-四氫呋喃氧基羰基)-5-甲基丙烯醯氧基金剛烷[2-17(甲基丙烯酸酯)]之製造)

替代 1-羧基-3-羥基金剛烷而使用依製造例 14 所示的方法所得的 1,3-二羧基-5-羥基金剛烷以外，其餘則準照製造例 11 的方法，製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.4-2.6 (m, 28H), 3.4-4.4 (m, 2H), 5.6 (brs, 1H), 6.0-6.3 (m, 2H)

製造例 16

(1-丙烯醯氧基-3,5-雙(第三丁氧羰基)金剛烷[2-14(丙烯酸酯)]之製造)

替代 1-羧基-3-羥基金剛烷而使用製造例 14 同樣方法所得的 1,3-二羧基-5-羥基金剛烷以外，其餘則準照製造例 6 的方法，製得標記化合物。

製造例 17

(1-丙烯醯氧基-3-羥基金剛烷[3-1(丙烯酸酯)]之製造)

1,3-金剛烷二醇 10 毫莫耳、三乙胺 15 毫莫耳以及四氫呋喃 100ml 之混合液中，費時約 30 分鐘滴加丙烯醯氧 13 毫莫耳。滴加終了後，在 50°C 下攪拌 1.5 小時。反應混合液中添加水後，使用乙酸乙酯萃取並濃縮有機層，濃縮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(47)

物進行矽膠管柱層析，製得收率 63% 的標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.47-1.61 (m, 2H),  
1.62-1.80 (m, 5H), 2.00-2.17 (m, 6H),  
2.34 (m, 2H), 5.75 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H),  
6.30 (dd, 1H)

製造例 18

(1-羥基-3-甲基丙烯醯氧基金剛烷[3-1(甲基丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯醯氧而使用甲基丙烯醯氧以外，其餘則依與製造例 17 同樣之方法，製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.48-1.61 (m, 6H),  
1.89 (s, 3H), 2.00-2.16 (m, 7H), 2.34 (m, 2H),  
5.49 (brs, 1H), 6.01 (brs, 1H)

製造例 19

(1-丙烯醯氧基-3,5-二羥基金剛烷[3-2(丙烯酸酯)]之製造)

替代 1,3-金剛烷二醇而使用 1,3,5-金剛烷三醇以外，其餘則準照製造例 17 之方法，製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 1.38-1.96 (m, 12H),  
2.22 (m, 1H), 4.60 (brs, 2H), 5.81 (dd, 1H),  
6.03 (dd, 1H), 6.21 (dd, 1H)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(48)

製造例 20

(1,3-二羥基-5-甲基丙烯醯氧基金剛烷[3-2(甲基丙烯醯酯)]之製造)

替代 1,3-金剛烷二醇而使用 1,3,5-金剛烷三醇，並替代丙烯醯氧而使用甲基丙烯醯氧以外，其餘則準照製造例 17 之方法，製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 1.38-1.58 (m, 6H), 1.81 (s, 3H), 1.83-1.95 (m, 6H), 2.22 (m, 1H), 4.60 (brs, 2H), 5.58 (brs, 1H), 5.92 (brs, 1H)

製造例 21

(2-丙烯醯氧基-1,5-二羥基-2-甲基金剛烷[2-23(丙烯醯酯)]之製造)

將 2-酮基-1-金剛烷醇 30 毫莫耳、N-羥基酞醯亞胺 3 毫莫耳、乙醯丙酮酸鈷(III)0.03 毫莫耳以及乙酸 35ml 之混合物，於氧氣氣氛下(1 大氣壓)、在 60°C 攪拌 12 小時。濃縮反應混合液，濃縮液進行矽膠管柱層析，製得白色固體的 2-酮基-1,5-金剛烷二醇。

由金屬鎂 11 毫莫耳、溴甲烷 10 毫莫耳以及少量碘，調製鎂溴甲烷之 THF(四氫呋喃)溶液。將上述 2-酮基-1,5-金剛烷二醇之 THF 溶液滴加於上述鎂溴甲烷溶液中，回流 2 小時。反應液滴加於冰冷的 10 重量%鹽酸水中，攪拌 2 小時。於其中添加 10 重量%氫氧化鈉水溶液，作成中性後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(49)

分液為有機層與水層，濃縮水層並添加丙酮使之晶析，製得 2-甲基-1,2,5-金剛烷三醇。

2-甲基-1,2,5-金剛烷三醇 5 毫莫耳、三乙胺 7.5 毫莫耳以及 THF 50ml 之混合液中，費時約 15 分鐘滴加丙烯醯氣 6.5 毫莫耳。滴加終了後，在室溫攪拌 1.5 小時。反應混合液中添加水後，使用乙酸乙酯萃取，濃縮有機層，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得標記化合物。

製造例 22

(2-丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯[3-11(丙烯酸酯)]之製造)

丙烯酸乙酯 3 毫莫耳、2-丙醇 3ml、N-羥基酞醯亞胺 0.6 毫莫耳、乙酸鈷(II)0.003 毫莫耳、乙醯丙酮酸鈷(III)0.010 毫莫耳、以及乙腈 1ml 之混合物，於氧氣下(1 大氣壓)、在 60°C 攪拌 12 小時。濃縮反應混合物，濃縮液進行矽膠管柱層析，製得收率 75% 的 2-羥基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯。

[2-羥基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯之光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.42 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 4.63 (t, 1H)

將依上述方法所得的 2-羥基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯 100 毫莫耳、丙烯醯氣 150 毫莫耳、三乙胺 150 毫莫耳以及甲苯 300ml 之混合物，在 25°C 攪拌 4 小時。反應混合液中添加水後，濃縮有機層，濃縮液進行矽膠管柱層析製得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 50 )

收率 85% 的 2-丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯。

[2-丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯之光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.42 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 5.65 (dd, 1H), 5.77 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.32 (dd, 1H)

製造例 23

(2-甲基丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯 [3-11(甲基丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯醯氧基而使用甲基丙烯醯氧基以外，其餘則進行與製造例 22 同樣之操作，製得標記化合物。

[光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.42 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 2.15 (dd, 1H), 2.62 (dd, 1H), 5.66 (brs, 1H), 6.18 (brs, 1H)

製造例 24

(2-丙烯醯氧基-2,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯 [3-12(丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯酸乙酯而使用甲基丙烯酸乙酯以外，其餘則進行與製造例 22 同樣之操作，製得標記化合物。

[光譜數據]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 51 )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.45 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 2.16 (dd, 1H), 2.63 (dd, 1H), 5.74 (dd, 1H), 6.03 (dd, 1H), 6.32 (dd, 1H)

製造例 25

(2-甲基丙烯醯氧基-2,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯[3-12(甲基丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯酸乙酯而使用甲基丙烯酸乙酯，替代丙烯醯氧而使用甲基丙烯醯氧以外，其餘則進行與製造例 22 同樣之操作，製得標記化合物。

## [光譜數據]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.47 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.68 (d, 3H), 1.94 (dd, 3H), 2.20 (d, 1H), 2.60 (d, 1H), 5.64 (t, 1H), 6.17 (s, 1H)

製造例 26

(3-丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯[2-32(丙烯酸酯)]之製造)

使依製造例 22 之方法所得的 2-羥基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯於二噁烷中，室溫下，與當量之  $\text{P}_2\text{O}_5$  反應(脫水反應)，製得對應的  $\alpha, \beta$ -不飽和- $\gamma$ -丁內酯(收率 30%)。接著，將此置入二氯甲烷中，室溫下與間氯過氧苯甲酸(MCPBA)反應，獲得 2,3-環氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯(收率 85%)。於所得的 2,3-環氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

## 五、發明說明 ( 52 )

毫莫耳、5 重量% Pd-C 1g 以及四氫呋喃 20ml 之混合液，室溫下通入氫氣 11 小時。過濾反應混合液並濃縮，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 63% 之 3-羥基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯。

所得的 3-羥基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯與製造例 22 同樣方式，使之與丙烯醯氯反應，製得標記化合物(收率 87%)。

## [光譜數據]

MS m/e : 185(M<sup>+</sup>)

IR(cm<sup>-1</sup>) : 3040, 1770, 1650, 1150

製造例 27

(3-甲基丙烯醯氧基-4,4-二甲基- $\gamma$ -丁內酯[2-32(甲基丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯醯氯而使用甲基丙烯醯氯以外，其餘則進行與製造例 26 同樣之操作，製得標記化合物。

## [光譜數據]

MS m/e : 199(M<sup>+</sup>)

IR(cm<sup>-1</sup>) : 3045, 1772, 1190

製造例 28

(3-丙烯醯氧基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯[2-33(丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯酸乙酯而使用巴豆酸乙酯以外，其餘則與製造例 22 同樣方式，製得收率 15% 的 2-羥基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯。將所得的 2-羥基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯置於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 53 )

二噁烷中，在室溫下，使之與當量之  $P_2O_5$  反應(脫水反應)，製得對應的  $\alpha, \beta$ -不飽和- $\gamma$ -丁內酯(收率 34%)。接著，使其在二氯甲烷中，在室溫下與間氯過氧苯甲酸(MCPBA)反應，製得 2,3-環氧基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯(收率 75%)。於所得的 2,3-環氧基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯 10 毫莫耳，5 重量% Pd-C 1g 以及四氫呋喃 20ml 之混合液，在室溫下通入氫氣 11 小時。反應混合液過濾並濃縮，濃縮物進行矽膠管柱層析，製得收率 82% 的 3-羥基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯。

將所得的 3-羥基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯依與製造例 22 同樣方式使之與丙烯醯氯反應，製得標記化合物(收率 85%)。

## [光譜數據]

MS m/e : 199(M<sup>+</sup>)

IR(cm<sup>-1</sup>) : 3020, 1768, 1210

製造例 29

(3-甲基丙烯醯氧基-3,4,4-三甲基- $\gamma$ -丁內酯 [2-33(甲基丙烯酸酯)]之製造)

替代丙烯酸氯而使用甲基丙烯醯氯以外，其餘則進行與製造例 28 同樣之操作，製得標記化合物。

## [光譜數據]

MS m/e : 211(M<sup>+</sup>)

IR(cm<sup>-1</sup>) : 3010, 1765, 1200

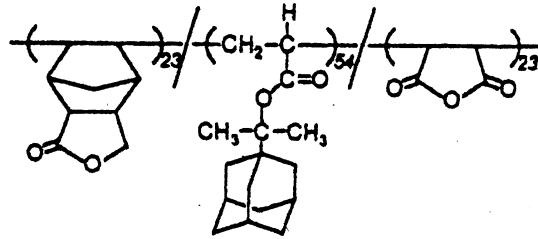
實施例 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 54 )

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.81g (12.0 毫莫耳)、單體 [2-1] (丙烯酸酯) 7.01g (28.3 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.18g (12.0 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.88g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10000、分散度 (Mw/Mn) 為 2.59。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜在 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

在此，所使用的單體 [1-1] (下列之實施例亦同) 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜為下所示。

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 1.46 (d, 1H), 1.65 (m, 1H), 3.05-3.14 (m, 2H), 3.22-3.28 (m, 1H), 3.32-3.37 (m, 1H), 3.80 (dd, 1H), 4.28 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H), 6.31 (dd, 1H)

實施例 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

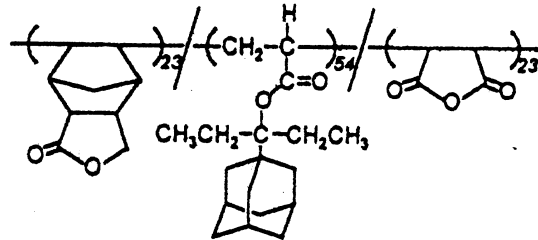
裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 55 )

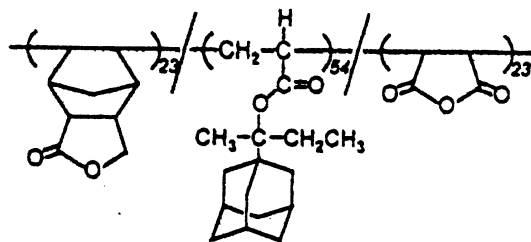
下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.67g (11.2 毫莫耳)、單體 [2-3] (丙烯酸酯) 7.23g (26.2 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.09g (11.2 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.90g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10300、分散度 (Mw/Mn) 為 2.63。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

## 實施例 3

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

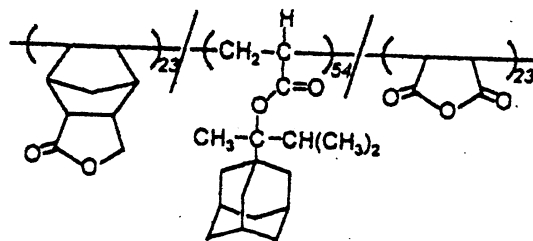
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 56 )

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.75g (11.6 毫莫耳)、單體 [2-5] (丙烯酸酯) 7.11g (27.3 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.14g (11.6 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.70g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10100、分散度 (Mw/Mn) 為 2.72。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

## 實施例 4

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.69g (11.2 毫莫耳)、單體 [2-7] (丙烯酸酯) 7.32g (26.2 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.09g (11.2 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

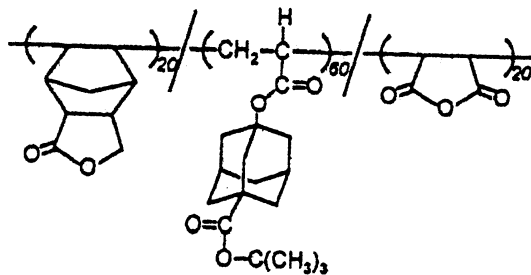
線

### 五、發明說明 ( 57 )

應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.01g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10500、分散度(Mw/Mn)為 2.59。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

#### 實施例 5

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.29g (8.58 毫莫耳)、單體 [2-13] (丙烯酸酯) 7.87g (25.7 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.84g (8.58 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述沈澱精製操作，製得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

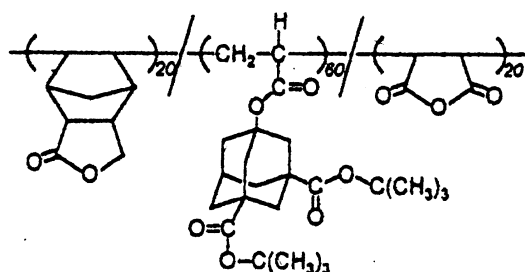
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 58 )

所期望之樹脂 7.04g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10000、分散度(Mw/Mn)為 2.62。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

實施例 6

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.02g(6.86 毫莫耳)、單體 [2-14](丙烯酸酯) 8.31g(2.05 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.67g(6.82 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.96g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10300、分散度(Mw/Mn)為 2.60。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

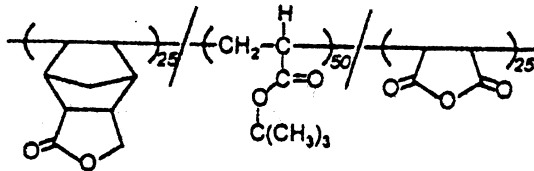
線



## 五、發明說明 ( 59 )

實施例 7

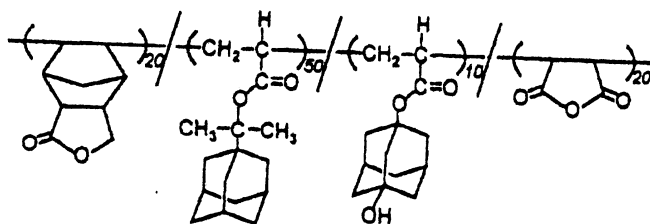
下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 2.98g (19.8 毫莫耳)、單體 [2-25] (丙烯酸酯) 5.08g (39.6 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.94g (19.8 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.03g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10400、分散度 (Mw/Mn) 為 2.73。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

實施例 8

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

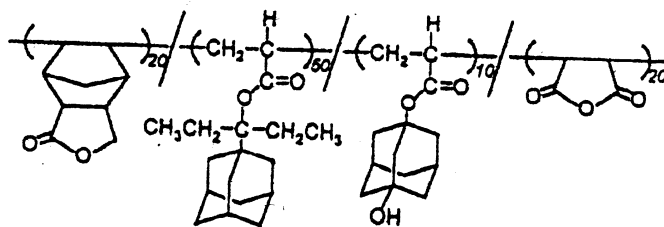
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 60 )

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.53g (10.2 毫莫耳)、單體 [2-1] (丙烯酸酯) 6.33g (25.5 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 1.13g (5.11 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.00g (10.2 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.99g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10000、分散度 (Mw/Mn) 為 2.59。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 9

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.43g (9.53 毫莫耳)、單體 [2-3] (丙烯酸酯) 6.58g (23.8 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 1.06g (4.77 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.93g (9.53 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

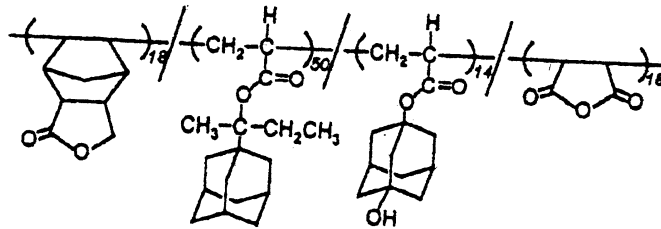
線

## 五、發明說明 ( 61 )

業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.01g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10300、分散度(Mw/Mn)為 2.58。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 10

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]1.31g(8.75 毫莫耳)、單體 [2-5](丙烯酸酯) 6.32g(24.3 毫莫耳)、單體 [3-1](丙烯酸酯)1.51g(6.81 毫莫耳)、單體 [3-27]0.86g(8.75 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

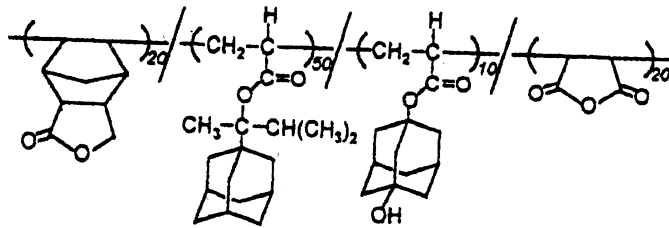
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 62 )

進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.23g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10000、分散度(Mw/Mn)為 2.65。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 11

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.43g (9.53 毫莫耳)、單體 [2-7] (丙烯酸酯) 6.58g (23.8 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 1.06g (4.77 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.93g (9.53 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.21g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10200、分散度(Mw/Mn)為 2.67。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

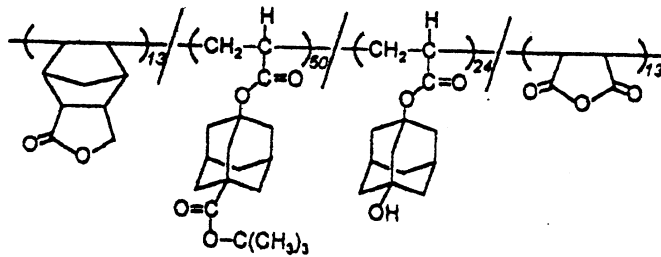
線

## 五、發明說明 ( 63 )

-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 12

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]0.82g(5.45 毫莫耳)、單體 [2-13](丙烯酸酯) 0.41g(21.0 毫莫耳)、單體 [3-1](丙烯酸酯)2.33g(4.19 毫莫耳)、單體 [3-27]0.53g(5.45 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，反覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.09g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10000、分散度(Mw/Mn)為 2.57。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

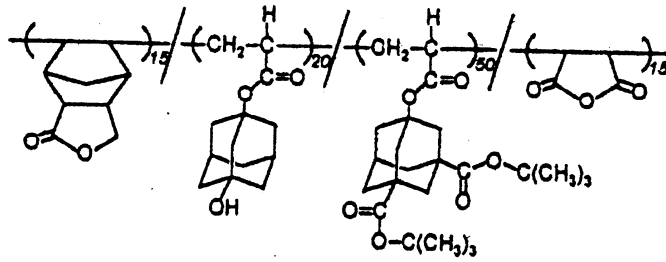
實施例 13

下述構造之樹脂之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

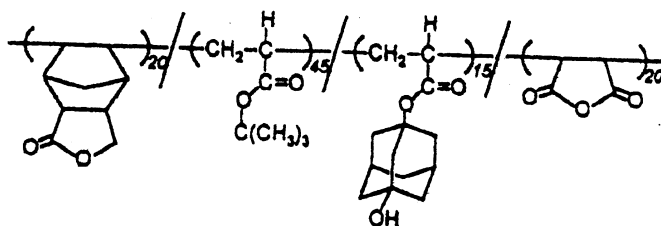
## 五、發明說明 ( 64 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.79g (5.27 毫莫耳)、單體 [2-14] (丙烯酸酯) 7.13g (17.6 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 1.56g (7.03 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.52g (5.27 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.24g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果， $M_w$  (重量平均分子量) 為 10100、分散度 ( $M_w/M_n$ ) 為 2.55。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 14

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

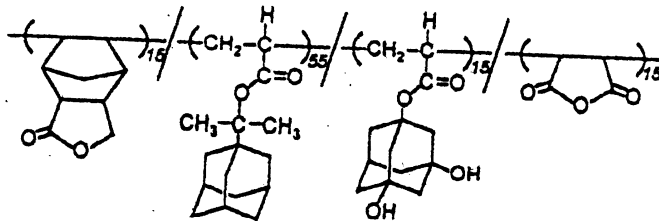
線

## 五、發明說明 ( 65 )

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 2.14g (14.2 毫莫耳)、單體 [2-25] (丙烯酸酯) 4.10g (32.0 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 2.37g (10.7 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.40g (14.2 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.04g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10100、分散度 (Mw/Mn) 為 2.50。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 15

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.08g (7.17 毫莫耳)、單體 [2-1] (丙烯酸酯) 6.52g (26.2 毫莫耳)、單體 [3-2] (丙烯酸酯) 1.71g (7.17 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.70g (7.17 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

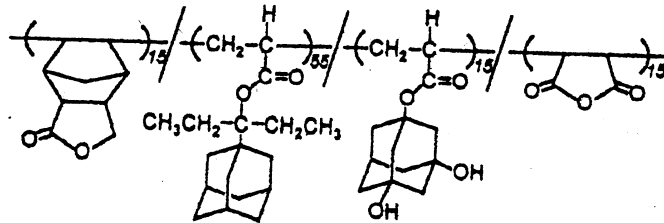
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 66 )

業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.12g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10200、分散度(Mw/Mn)為 2.61。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 16

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]1.00g(6.68 毫莫耳)、單體 [2-3](丙烯酸酯) 6.76g(24.5 毫莫耳)、單體 [3-2](丙烯酸酯)1.59g(6.68 毫莫耳)、單體 [3-27]0.65g(6.68 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

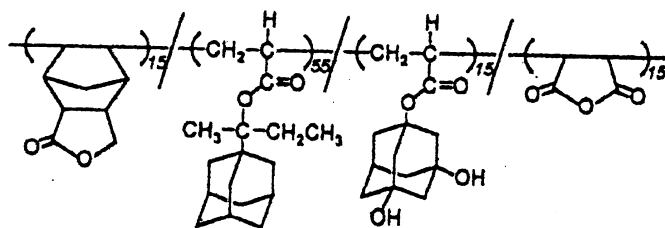


## 五、發明說明 ( 67 )

進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.20g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10300、分散度(Mw/Mn)為 2.57。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 17

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.04g(6.95 毫莫耳)、單體 [2-5](丙烯酸酯) 6.62g(25.4 毫莫耳)、單體 [3-2](丙烯酸酯) 1.65g(6.95 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.68g(6.95 毫莫耳) 以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.09g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10000、分散度(Mw/Mn)為 2.61。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

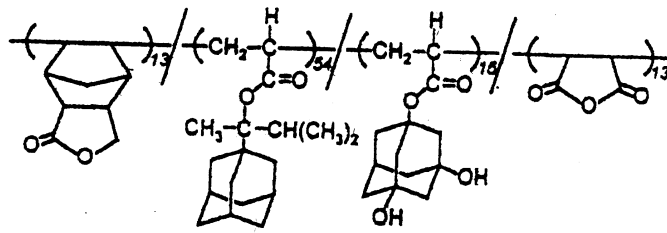
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 68 )

-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 18

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.85g (5.68 毫莫耳)、單體 [2-7] (丙烯酸酯) 6.51g (23.5 毫莫耳)、單體 [3-2] (丙烯酸酯) 2.08g (8.74 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.56g (5.68 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.23g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10300、分散度 (Mw/Mn) 為 2.58。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 19

下述構造之樹脂之合成

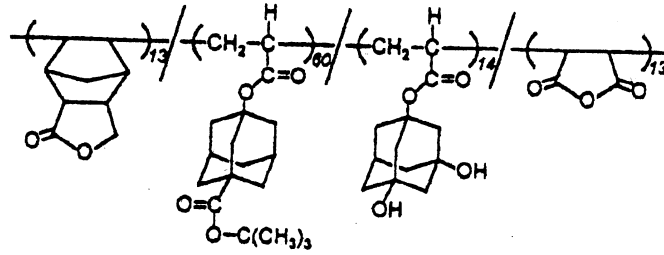
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

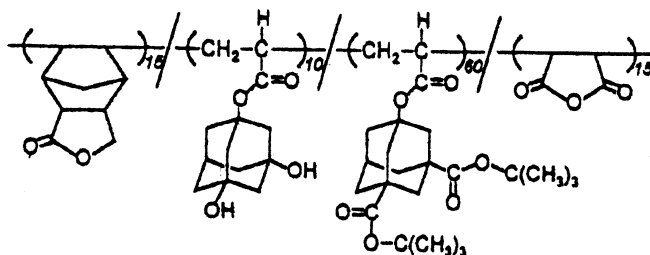
## 五、發明說明 ( 69 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.78g (5.22 毫莫耳)、單體 [2-13] (丙烯酸酯) 7.37g (24.0 毫莫耳)、單體 [3-2] (丙烯酸酯) 1.34g (5.62 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.51g (5.22 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.93g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10000、分散度 (Mw/Mn) 為 2.54。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 20

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

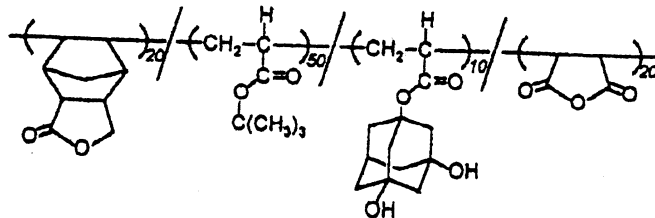
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 70 )

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.74g (4.92 毫莫耳)、單體 [2-14] (丙烯酸酯) 8.00g (19.6 毫莫耳)、單體 [3-2] (丙烯酸酯) 0.78g (3.28 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.48g (4.92 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.11g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10500、分散度 (Mw/Mn) 為 2.71。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 21

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 2.18g (14.6 毫莫耳)、單體 [2-25] (丙烯酸酯) 4.66g (36.3 毫莫耳)、單體 [3-2] (丙烯酸酯) 1.73g (7.28 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.43g (14.6 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

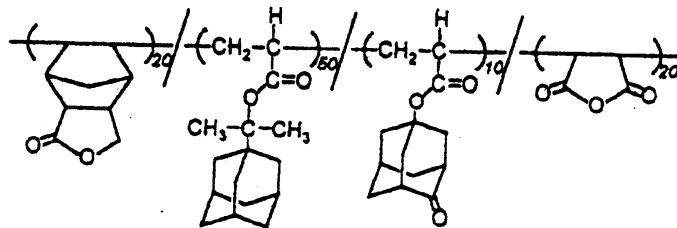
線

### 五、發明說明 ( 71 )

業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.23g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10700、分散度(Mw/Mn)為 2.73。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、4.6ppm 觀測到信號。

#### 實施例 22

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]1.53g(10.2 毫莫耳)、單體 [2-1](丙烯酸酯) 6.34g(25.6 毫莫耳)、單體 [3-6](丙烯酸酯)1.12g(5.11 毫莫耳)、單體 [3-27]1.00g(10.2 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

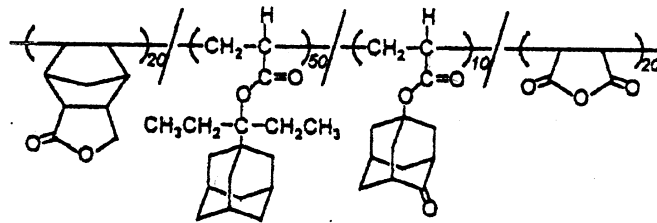
裝  
訂  
線

### 五、發明說明 ( 72 )

進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.35g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10600、分散度(Mw/Mn)為 2.61。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

#### 實施例 23

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.43g(9.54 毫莫耳)、單體 [2-3](丙烯酸酯) 6.58g(23.8 毫莫耳)、單體 [3-6](丙烯酸酯) 1.05g(4.77 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.94g(9.54 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.56g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10600、分散度(Mw/Mn)為 2.79。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

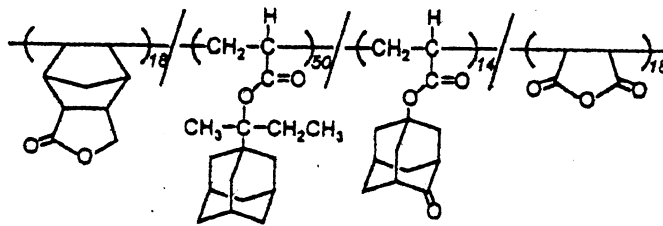
線

## 五、發明說明 ( 73 )

-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 24

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]1.31g(8.76 毫莫耳)、單體 [2-5](丙烯酸酯) 6.33g(24.3 毫莫耳)、單體 [3-6](丙烯酸酯)1.50g(6.81 毫莫耳)、單體 [3-27]0.86g(8.76 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.33g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10900、分散度(Mw/Mn)為 2.82。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

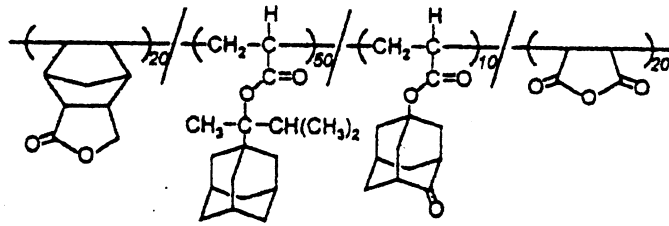
實施例 25

下述構造之樹脂之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

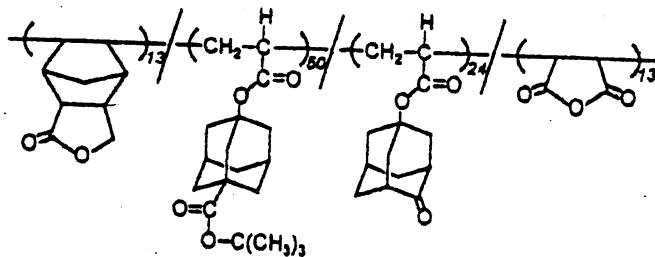
## 五、發明說明 ( 74 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.43g (9.54 毫莫耳)、單體 [2-7] (丙烯酸酯) 6.58g (23.8 毫莫耳)、單體 [3-6] (丙烯酸酯) 1.05g (4.77 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.94g (9.54 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.56g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10400、分散度 (Mw/Mn) 為 2.74。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 26

下述構造之樹脂之合成



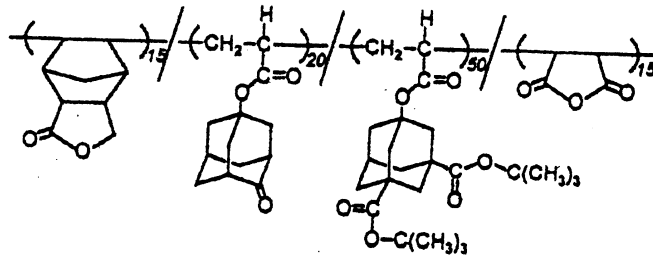


## 五、發明說明 ( 75 )

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.82g (5.46 毫莫耳)、單體 [2-13] (丙烯酸酯) 6.43g (21.0 毫莫耳)、單體 [3-6] (丙烯酸酯) 2.22g (10.1 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.54g (5.46 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.97g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10200、分散度 (Mw/Mn) 為 2.58。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 27

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.79g (5.28 毫莫耳)、單體 [2-14] (丙烯酸酯) 7.14g (17.6 毫莫耳)、單體 [3-6] (丙烯酸酯) 1.55g (7.04 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.52g (5.28 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

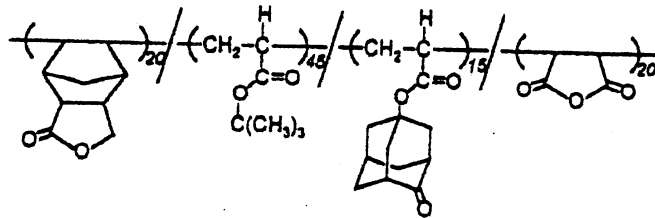
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 76 )

業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.04g。將回收的聚合物經以 GPC 分析的結果，Mw(重量平均分子量)為 10000、分散度(Mw/Mn)為 2.59。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 28

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]2.14g(14.2 毫莫耳)、單體 [2-25](丙烯酸酯) 4.11g(32.1 毫莫耳)、單體 [3-6](丙烯酸酯)2.35g(10.7 毫莫耳)、單體 [3-27]1.40g(14.2 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

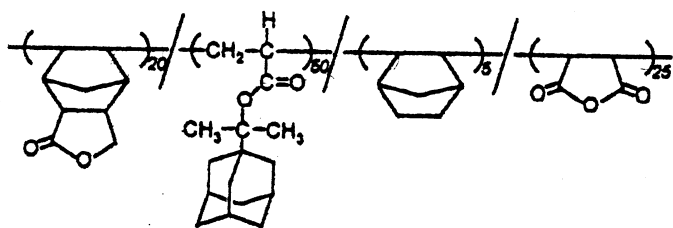
線

## 五、發明說明(77)

進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.06g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10100、分散度(Mw/Mn)為 2.57。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 29

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.64g (10.9 毫莫耳)、單體 [2-1] (丙烯酸酯) 6.77g (27.2 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.26g (2.73 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.34g (13.6 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.23g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10800、分散度(Mw/Mn)為 2.73。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

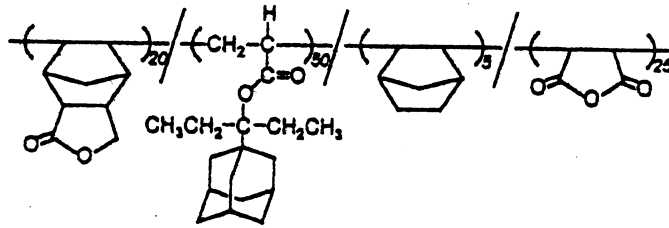
裝  
訂  
線

### 五、發明說明 ( 78 )

譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

#### 實施例 30

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.52g (10.1 毫莫耳)、單體 [2-3] (丙烯酸酯) 7.00g (25.3 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.24g (2.54 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.24g (12.7 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.89g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10000、分散度 (Mw/Mn) 為 2.57。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

#### 實施例 31

下述構造之樹脂之合成

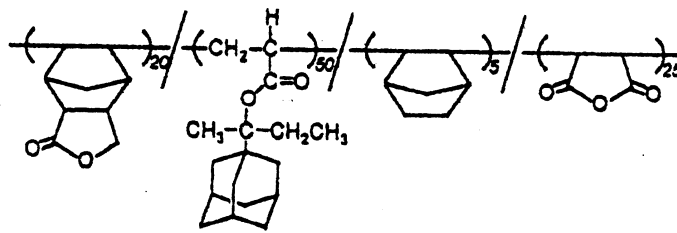
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

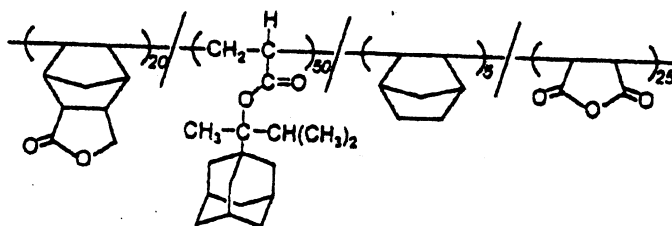
## 五、發明說明 ( 79 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.59g (10.6 毫莫耳)、單體 [2-5] (丙烯酸酯) 6.87g (26.4 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.25g (2.64 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.29g (13.2 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.20g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10200、分散度 (Mw/Mn) 為 2.51。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

實施例 32

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

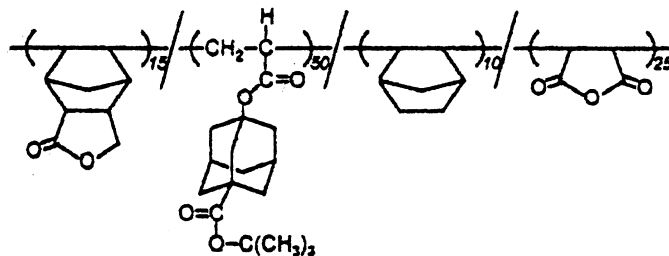
裝  
訂  
線

### 五、發明說明 ( 80 )

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.52g (10.1 毫莫耳)、單體 [2-7] (丙烯酸酯) 7.00g (25.3 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.24g (2.54 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.24g (12.7 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.21g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10300、分散度 (Mw/Mn) 為 2.60。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

#### 實施例 33

下述構造之樹脂之合成



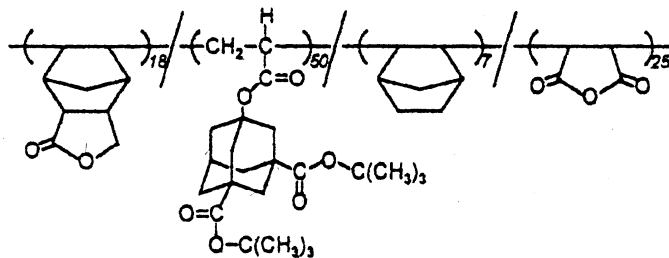
具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.07g (7.16 毫莫耳)、單體 [2-13] (丙烯酸酯) 7.31g (23.9 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.45g (4.78 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.17g (11.9 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製

## 五、發明說明 ( 81 )

V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.10g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10500、分散度(Mw/Mn)為 2.64。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

## 實施例 34

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]1.03g(6.89 毫莫耳)、單體 [2-14](丙烯酸酯) 7.78g(19.2 毫莫耳)、單體 [3-28]0.25g(2.68 毫莫耳)、單體 [3-27]0.94g(9.58 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

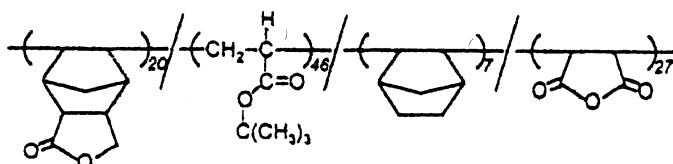
裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

## 五、發明說明 ( 82 )

減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.93g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10300、分散度(Mw/Mn)為 2.70。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

實施例 35

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 2.46g (16.4 毫莫耳)、單體 [2-25] (丙烯酸酯) 4.83g (37.7 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.54g (5.74 毫莫耳)、單體 [3-27] 2.17g (22.1 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.00g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10000、分散度(Mw/Mn)為 2.57。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

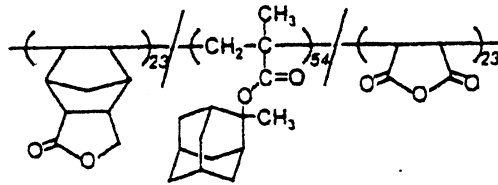


## 五、發明說明 ( 83 )

觀測到信號。

## 實施例 36

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.88g (12.5 毫莫耳)、單體 [2-19] (丙烯酸酯) 6.89g (29.4 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.23g (1.25 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.90g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10500、分散度 (Mw/Mn) 為 2.68。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

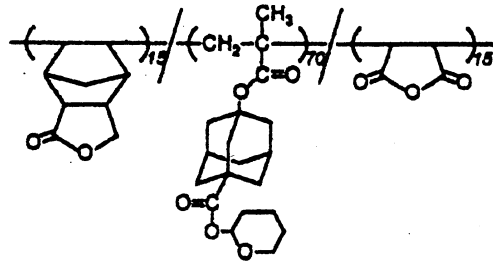
## 實施例 37

下述構造之樹脂之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

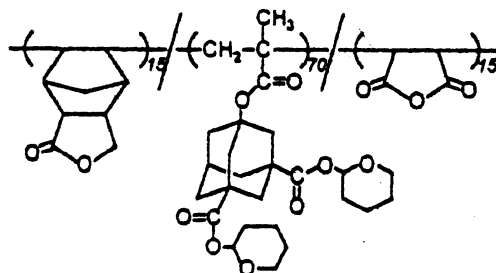
## 五、發明說明 ( 84 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.80g (5.34 毫莫耳)、單體 [2-16] (丙烯酸酯) 8.68g (2.49 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.52g (5.34 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.95g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10700、分散度 (Mw/Mn) 為 2.73。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、5.8ppm 觀測到信號。

實施例 38

下述構造之樹脂之合成

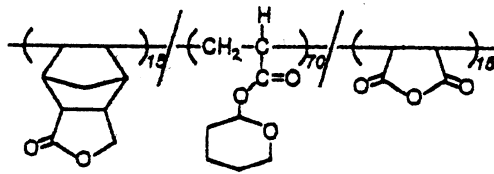


## 五、發明說明(85)

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.61g (4.05 毫莫耳)、單體 [2-17] (丙烯酸酯) 9.00g (18.9 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.40g (4.05 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，反覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.34g。將回收的聚合物經以 GPC 分析的結果，Mw (重量平均分子量) 為 10500、分散度 (Mw/Mn) 為 2.75。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、5.8ppm 觀測到信號。

## 實施例 39

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.54g (10.2 毫莫耳)、單體 [2-26] (丙烯酸酯) 7.46g (47.8 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.00g (10.2 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

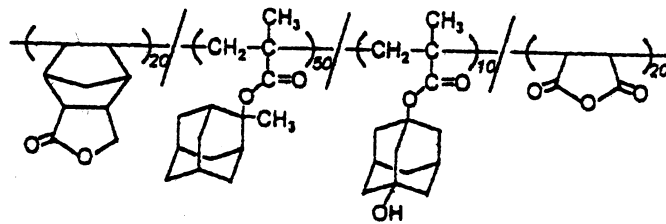
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 86 )

添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.81g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10600、分散度(Mw/Mn)為 2.55。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、5.8ppm 觀測到信號。

## 實施例 40

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.58g (10.5 毫莫耳)、單體 [2-26] (丙烯酸酯) 6.15g (26.3 毫莫耳)、單體 [3-1] 1.24g (5.26 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.03g (10.5 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.80g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

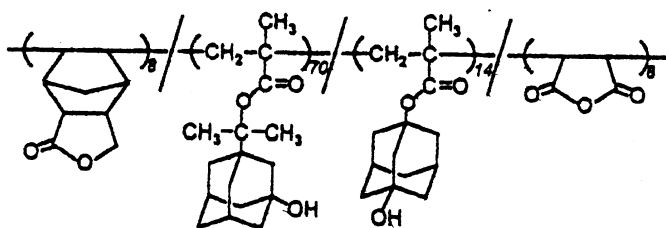
線

## 五、發明說明 ( 87 )

10900、分散度(Mw/Mn)為 2.79。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5ppm 觀測到信號。

實施例 41

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.48g (3.23 毫莫耳)、單體 [2-2] (丙烯酸酯) 7.86g (23.3 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 1.34g (5.66 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.32g (3.23 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.62g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10900、分散度 (Mw/Mn) 為 2.76。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

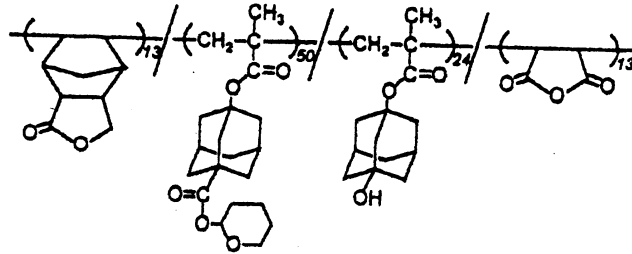
實施例 42

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 88 )

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.74g (4.95 毫莫耳)、單體 [2-16] (丙烯酸酯) 6.62g (19.0 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 2.15g (9.13 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.48g (4.95 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.33g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10700、分散度 (Mw/Mn) 為 2.64。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、5.8ppm 觀測到信號。

#### 實施例 43

下述構造之樹脂之合成

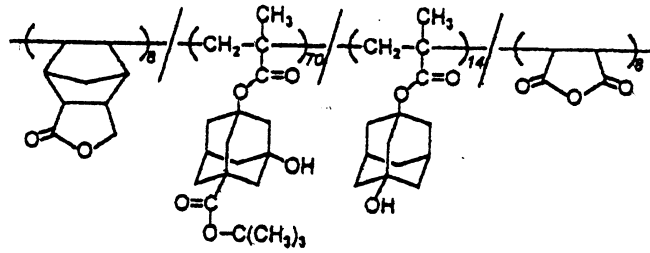
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

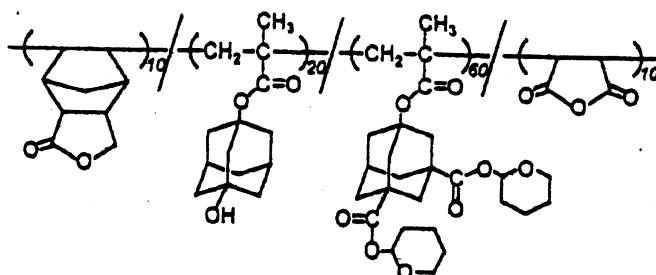
## 五、發明說明 ( 89 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.42g (2.78 毫莫耳)、單體 [2-15] (丙烯酸酯) 8.16g (24.3 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 1.15g (4.86 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.27g (2.78 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.80g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 9900、分散度 (Mw/Mn) 為 2.34。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5ppm 觀測到信號。

實施例 44

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

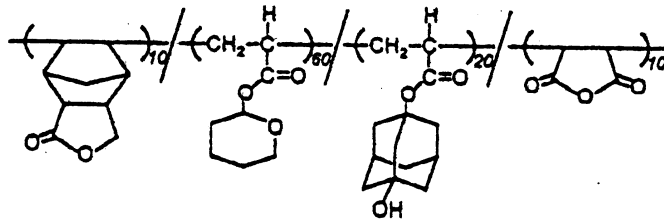
裝  
訂  
線

## 五、發明說明(90)

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.42g (2.78 毫莫耳)、單體 [2-17] (丙烯酸酯) 7.99g (16.8 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 1.32g (5.59 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.27g (2.78 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.82g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 11000、分散度 (Mw/Mn) 為 2.72。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.5、5.8ppm 觀測到信號。

## 實施例 45

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.92g (6.14 毫莫耳)、單體 [2-26] (丙烯酸酯) 5.75g (36.9 毫莫耳)、單體 [3-1] (丙烯酸酯) 2.73g (12.3 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.60g (6.14 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

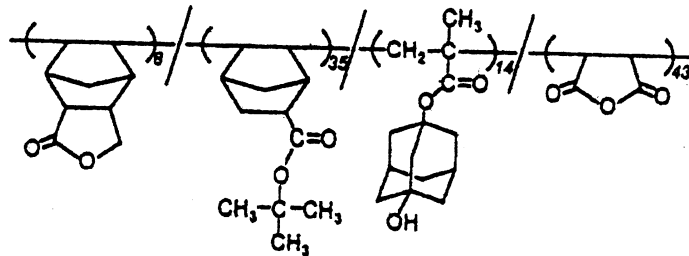


## 五、發明說明 ( 91 )

業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.50g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 11000、分散度(Mw/Mn)為 2.91。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 46

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]0.77g(5.16 毫莫耳)、單體 [2-34](甲基丙烯酸酯)4.38g(22.6 毫莫耳)、單體 [3-1](甲基丙烯酸酯)2.13g(9.03 毫莫耳)、單體 [3-27]2.72g(27.7 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

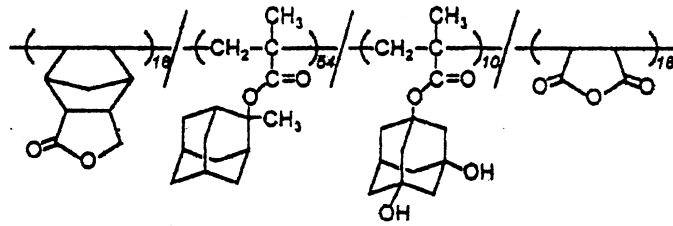
裝  
訂  
線

## 五、發明說明(92)

的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.56g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10700、分散度(Mw/Mn)為 2.74。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 47

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.38g (9.17 毫莫耳)、單體 [2-19] (甲基丙烯酸酯) 6.44g (27.5 毫莫耳)、單體 [3-2] (甲基丙烯酸酯) 1.28g (5.10 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.90g (9.17 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.40g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10700、分散度(Mw/Mn)為 2.74。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

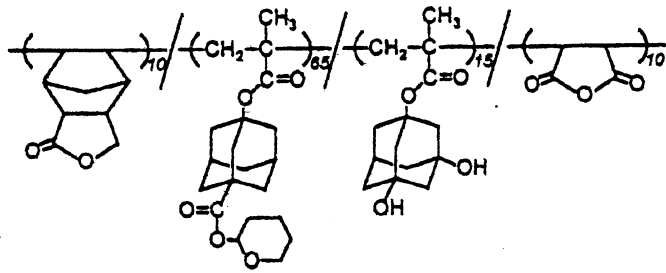
線

## 五、發明說明 ( 93 )

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d6 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 48

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]0.52g(3.46 毫莫耳)、單體 [2-16](甲基丙烯酸酯)7.83g(22.5 毫莫耳)、單體 [3-2](甲基丙烯酸酯)1.31g(5.19 毫莫耳)、單體 [3-27]0.34g(3.46 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.70g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 9800、分散度(Mw/Mn)為 2.58。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d6 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6、5.8ppm 觀測到信號。

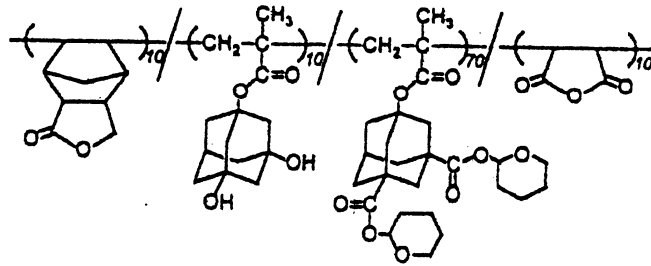
實施例 49

下述構造之樹脂之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

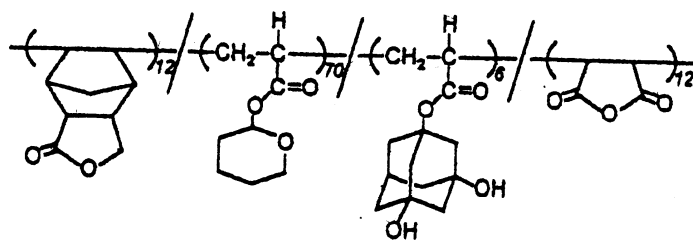
## 五、發明說明 ( 94 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.39g (2.61 毫莫耳)、單體 [2-17] (甲基丙烯酸酯) 8.69g (18.3 毫莫耳)、單體 [3-2] (甲基丙烯酸酯) 0.66g (2.61 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.26g (2.61 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.03g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10800、分散度 (Mw/Mn) 為 2.57。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6、5.8ppm 觀測到信號。

## 實施例 50

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

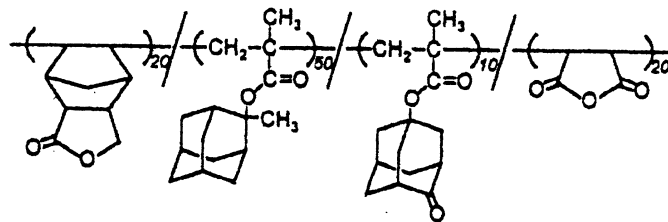
線

## 五、發明說明(95)

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.17g (7.83 毫莫耳)、單體 [2-26] (丙烯酸酯) 7.13g (45.7 毫莫耳)、單體 [3-2] (丙烯酸酯) 0.93g (3.92 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.77g (7.83 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.89g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 9600、分散度 (Mw/Mn) 為 2.65。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 51

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.58g (10.5 毫莫耳)、單體 [2-19] (甲基丙烯酸酯) 6.16g (26.3 毫莫耳)、單體 [3-6] (甲基丙烯酸酯) 1.23g (5.26 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.03g (10.5 毫莫耳) 以及引發劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

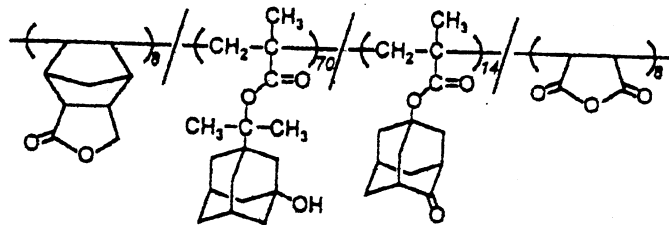
裝  
訂  
線

## 五、發明說明(96)

(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.08g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 9900、分散度(Mw/Mn)為 2.66。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

## 實施例 52

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]0.49g(3.24 毫莫耳)、單體 [2-2](甲基丙烯酸酯)7.87g(28.3 毫莫耳)、單體 [3-6](甲基丙烯酸酯)1.33g(5.66 毫莫耳)、單體 [3-27]0.32g(3.24 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

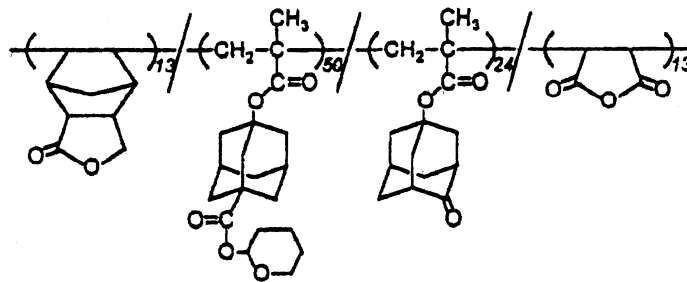
線

## 五、發明說明 ( 97 )

的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.79g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 9700、分散度(Mw/Mn)為 2.58。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

## 實施例 53

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.74g (4.95 毫莫耳)、單體 [2-16] (甲基丙烯酸酯) 6.63g (19.1 毫莫耳)、單體 [3-6] (甲基丙烯酸酯) 2.14g (9.14 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.49g (4.95 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.11g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

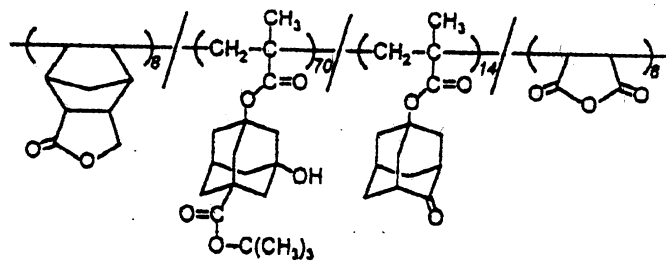
## 五、發明說明 ( 98 )

Mw(重量平均分子量)為 10500、分散度(Mw/Mn)為 2.54。

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、5.8ppm 觀測到信號。

實施例 54

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.42g (2.78 毫莫耳)、單體 [2-15] (甲基丙烯酸酯) 8.17g (24.3 毫莫耳)、單體 [3-6] (甲基丙烯酸酯) 1.14g (4.86 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.27g (2.78 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.40g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 9000、分散度(Mw/Mn)為 2.39。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d6 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

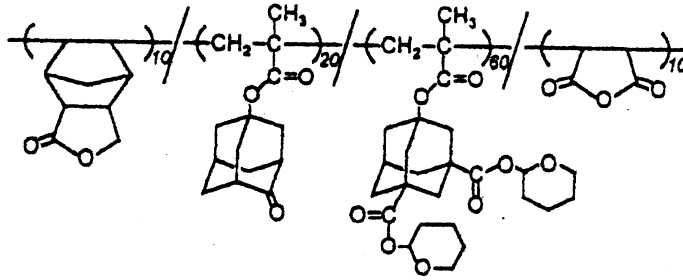
線



## 五、發明說明(99)

實施例 55

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.42g (2.78 毫莫耳)、單體 [2-17] (甲基丙烯酸酯) 8.00g (16.8 毫莫耳)、單體 [3-6] (甲基丙烯酸酯) 1.31g (5.60 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.27g (2.78 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.78g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 9700、分散度 (Mw/Mn) 為 2.49。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、5.8ppm 觀測到信號。

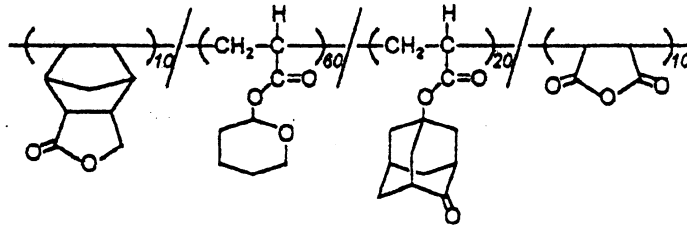
實施例 56

下述構造之樹脂之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

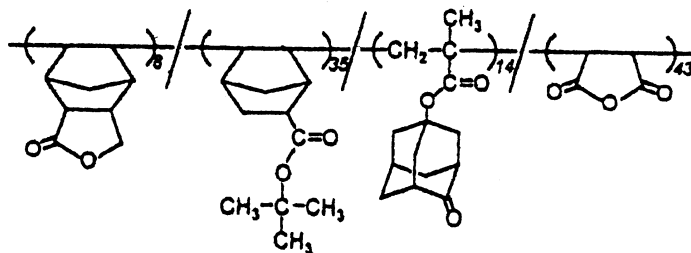
## 五、發明說明 ( 100 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.92g (6.16 毫莫耳)、單體 [2-26] (丙烯酸酯) 5.76g (36.9 毫莫耳)、單體 [3-6] (丙烯酸酯) 2.71g (12.3 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.60g (6.16 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.90g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 8900、分散度 (Mw/Mn) 為 2.50。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、5.8ppm 觀測到信號。

實施例 57

下述構造之樹脂之合成



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

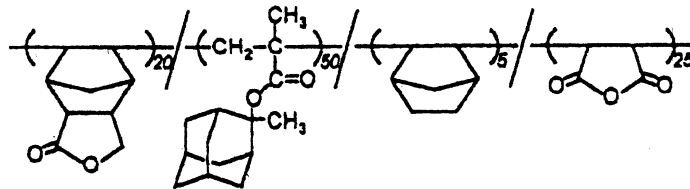
線

## 五、發明說明 ( 101 )

具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.78g (5.17 毫莫耳)、單體 [2-34] (甲基丙烯酸酯) 4.39g (22.6 毫莫耳)、單體 [3-6] (甲基丙烯酸酯) 2.12g (9.04 毫莫耳)、單體 [3-27] 2.72g (27.8 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.78g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 9000、分散度 (Mw/Mn) 為 2.56。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

## 實施例 58

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 1.70g (11.4 毫莫耳)、單體 [2-19] (甲基丙烯酸酯) 6.64g (28.3 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.27g (2.84 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.39g (14.1 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

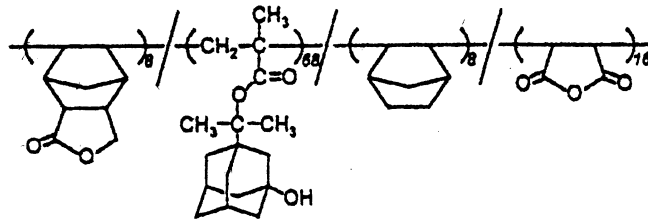
裝  
訂  
線

## 五、發明說明 (102)

製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.94g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 9500、分散度(Mw/Mn)為 2.49。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2ppm 觀測到信號。

## 實施例 59

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1]0.54g(3.75 毫莫耳)、單體 [2-2](甲基丙烯酸酯)8.43g(30.3 毫莫耳)、單體 [3-28]0.21g(2.23 毫莫耳)、單體 [3-27]1.09g(11.1 毫莫耳)以及引發劑(和光純藥工業公司製 V-601)1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

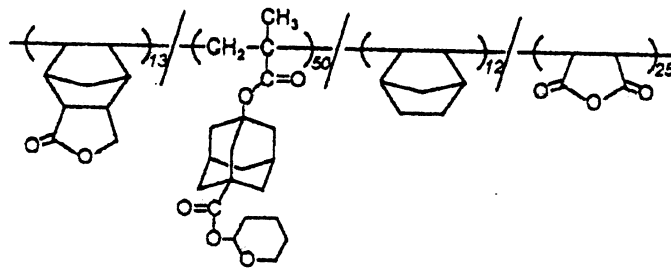
線

## 五、發明說明 ( 103 )

減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.18g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10500、分散度(Mw/Mn)為 2.79。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## 實施例 60

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.85g (5.67 毫莫耳)、單體 [2-16] (甲基丙烯酸酯) 7.59g (21.8 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.49g (5.23 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.07g (10.9 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.20g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 10800、分散度(Mw/Mn)為 2.67。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

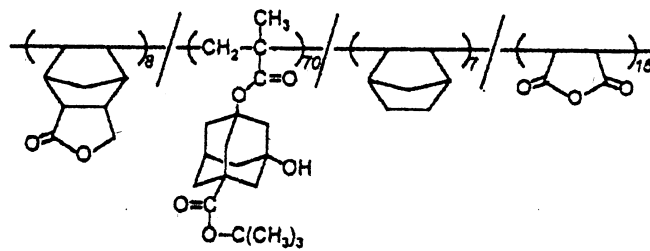
裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 (104)

譜於 0.6 至 3.1(寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6、5.8ppm 觀測到信號。

實施例 61

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.45g (2.98 毫莫耳)、單體 [2-15] (甲基丙烯酸酯) 8.76g (26.0 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.25g (2.61 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.55g (5.59 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.20g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 10900、分散度 (Mw/Mn) 為 2.56。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

實施例 62

下述構造之樹脂之合成

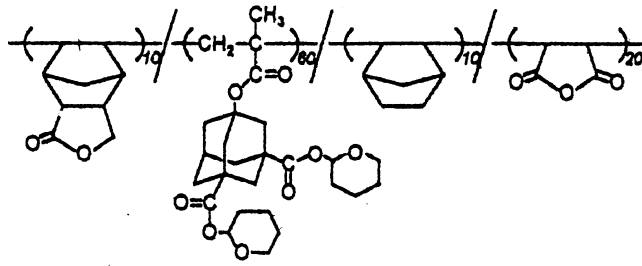
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

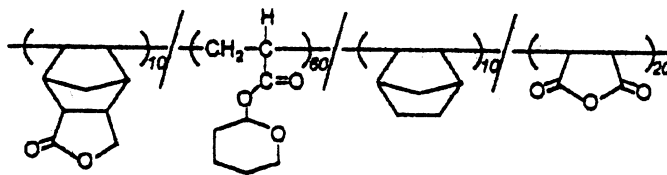
## 五、發明說明 ( 105 )



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.46g (3.04 毫莫耳)、單體 [2-17] (甲基丙烯酸酯) 8.67g (18.2 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.29g (3.03 毫莫耳)、單體 [3-27] 0.59g (6.07 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 6.98g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 9900、分散度 (Mw/Mn) 為 2.64。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 0.6 至 3.1 (寬譜)、0.8、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6、5.8ppm 觀測到信號。

實施例 63

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

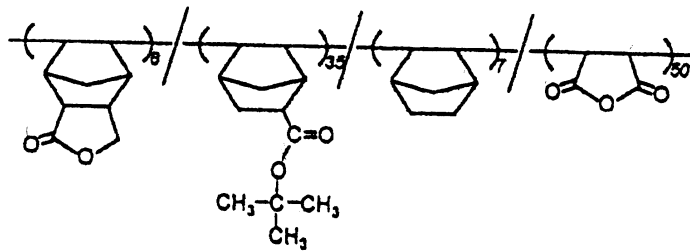
裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 106 )

裝入單體 [1-1] 1.09g (7.27 毫莫耳)、單體 [2-26] (丙烯酸酯) 6.80g (43.6 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.68g (7.27 毫莫耳)、單體 [3-27] 1.42g (14.5 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.29g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw (重量平均分子量) 為 9400、分散度 (Mw/Mn) 為 2.58。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 中) 光譜於 1.0 至 3.1 (寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、5.8ppm 觀測到信號。

## 實施例 64

下述構造之樹脂之合成



具備有回流管、攪拌葉、三通閥的 100ml 圓底燒瓶內裝入單體 [1-1] 0.89g (5.90 毫莫耳)、單體 [2-34] (甲基丙烯酸酯) 5.01g (25.8 毫莫耳)、單體 [3-28] 0.49g (5.17 毫莫耳)、單體 [3-27] 3.62g (36.9 毫莫耳) 以及引發劑 (和光純藥工業公司製 V-601) 1.00g，並使之溶於乙酸正丁酯 10g 中。接著，將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 107 )

燒瓶內予以氮氣取代後，保持反應系之溫度為 70°C 的氮氣氣氛下，攪拌 6 小時。將反應液添加至己烷與異丙醇之 1:1 混合液 500ml 內，並濾除所生成的沈澱物，以進行精製。減壓乾燥所回收的沈澱，並使之溶於乙酸正丁酯 30ml，重覆上述的沈澱精製操作，製得所期望之樹脂 7.46g。將回收的聚合物經以 GPC 分析結果，Mw(重量平均分子量)為 9700、分散度(Mw/Mn)為 2.49。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub> 中)光譜於 1.0 至 3.1(寬譜)、1.5、1.9、2.2、2.8、3.7、4.2、4.6ppm 觀測到信號。

## [試驗例]

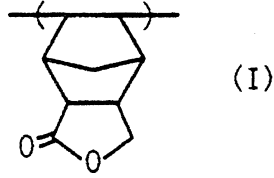
將實施例所得的聚合物 100 重量份及三苯基銻六氟銻酸鹽 10 重量份混合於作為溶劑的乳酸乙酯，以調製聚合物濃度 17 重量%之光阻用樹脂組成物。依旋塗法將此光阻用樹脂組成物塗佈於晶圓上，以形成厚度 1.0 μm 之感光層。於熱板上在溫度 60°C 下預焙 (prebake) 150 秒鐘後，使用波長 247nm 之 KrF(氮氣)激元雷射，介由光罩(mask)，以照射量 30mJ/cm<sup>2</sup> 予以曝光後，在溫度 100°C 下後焙 (post bake) 60 秒鐘。接著，使用 0.3M(莫耳)之三甲基氫氧化銨水溶液顯像 60 秒鐘，並以純水清洗(rinse)結果，在任何情形均獲得 0.25 μm 之線及空間圖案(line and space pattern)。

(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： 光阻用高分子化合物及光阻用樹脂組成物 )

本發明提供一種包含以下述式(I)



所表示的單體單位的光阻用高分子化合物。該高分子化合物，再可包含由下述式(IIa)至(IIg)

英文發明摘要 (發明之名稱： )

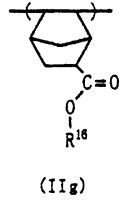
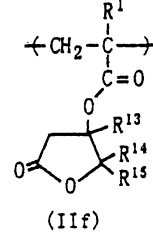
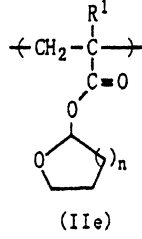
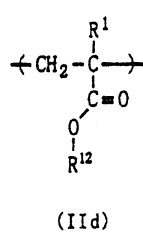
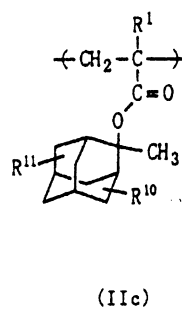
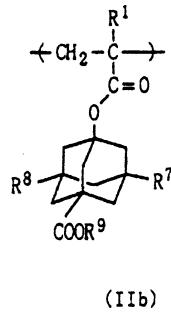
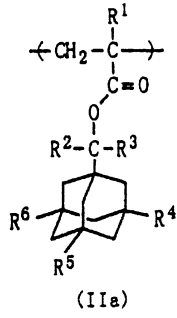
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: )



(式中，R<sup>1</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>表示氫原子或甲基；R<sup>2</sup>及

英文發明摘要 (發明之名稱: )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱: )

$R^3$  表示碳數 1 至 8 之烴基； $R^4$ 、 $R^5$  以及  $R^6$  表示氫原子、烴基或甲基； $R^7$  及  $R^8$  表示氫原子、烴基或  $-COOR^9$  基； $R^9$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基等； $R^{10}$  及  $R^{11}$  表示氫原子、烴基或氧代基； $R^{12}$  表示於式中所示的與氧原子結合部位具有三級碳原子的烴基； $R^{16}$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基等； $n$  表示 1 至 3 之整數)所選擇的至少一種單體單位。

如使用上述光阻用高分子化合物，則可獲得對基板的高密接性，同時可按良好精度形成微細的圖案。

英文發明摘要 (發明之名稱: )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

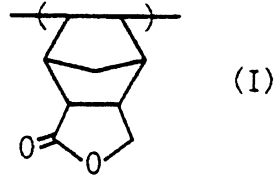
裝

訂

線

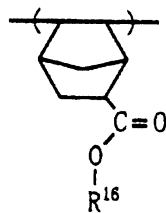
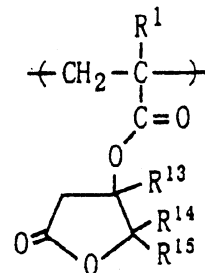
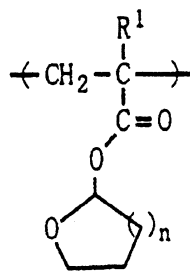
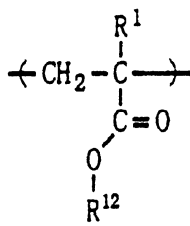
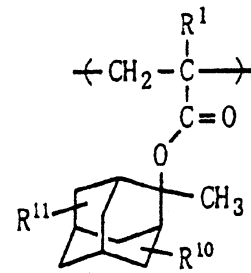
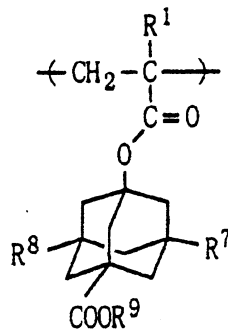
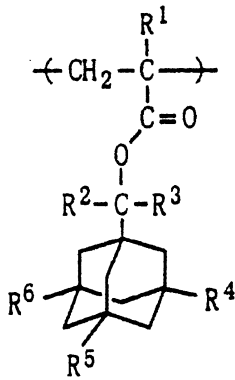
## 六、申請專利範圍

1. 一種光阻用高分子化合物，係包含以下述式(I)



所表示的單體單位者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻用高分子化合物，其中包含式(I)所表示的單體單位、及由下述式(IIa)至(IIg)所選擇的至少 1 種單體單位：



(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基； $R^2$  及  $R^3$  可相同或不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

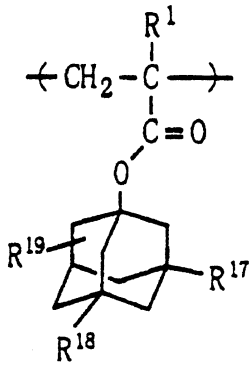
相同而表示碳數 1 至 8 之烴基； $R^4$ 、 $R^5$  以及  $R^6$  可相同或不相同而表示氫原子、羥基或甲基； $R^7$  及  $R^8$  可相同或不相同而表示氫原子、羥基或  $-COOR^9$ ； $R^9$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫嘓喃基或 2-氧雜七環基； $R^{10}$  及  $R^{11}$  可相同或不相同而表示氫原子、羥基或氧代基； $R^{12}$  表示於式中所示的與氧原子結合部位具有三級碳原子的烴基； $R^{13}$ 、 $R^{14}$  以及  $R^{15}$  可相同或不相同而表示氫原子或甲基； $R^{16}$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫嘓喃基或 2-氧雜七環基； $n$  表示 1 至 3 之整數)。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之光阻用高分子化合物，其中再可包含由下述式(IIIa)至(IIIg)所表示的單體單位所選擇的至少 1 種單體單位：

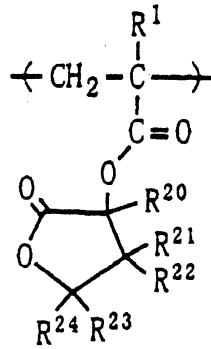
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

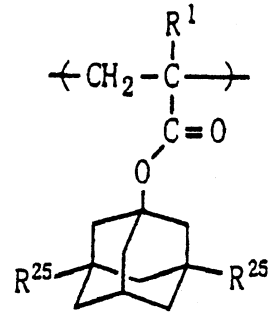
## 六、申請專利範圍



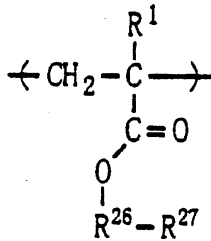
(IIIa)



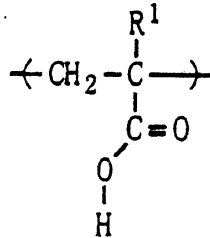
(IIIb)



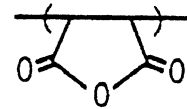
(IIIc)



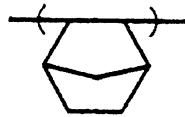
(IIIId)



(IIIe)



(IIIIf)



(IIIg)

(式中， $R^1$  表示氫原子或甲基； $R^{17}$  及  $R^{18}$  可相同或不相同而表示氫原子、羥基或羧基； $R^{19}$  表示羥基、氧代基或羧基； $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  以及  $R^{24}$  可相同或不相同而表示氫原子或甲基； $R^{25}$  表示氫原子或甲基； $R^{26}$  表示三環[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸基甲基、四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二烷基甲基、去甲莖基、異莖基或 2-去甲莖基甲基； $R^{27}$  為  $R^{26}$  之取代基而表示氫原子、羥基、羥甲基、羧基或  $-COOR^{28}$  基； $R^{28}$  表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基或 2-氧雜七環基)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 六、申請專利範圍

4. 一種光阻用樹脂組成物，係包含申請專利範圍第 1 項至第 3 項之任一項之光阻用高分子化合物及光酸發生劑者。
5. 一種半導體之製造方法，係包含將申請專利範圍第 4 項之光阻用樹脂組成物塗佈於基材或基板上以形成光阻塗膜，並經過曝光及顯像以形成圖案之步驟者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線