

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國神奈川縣橫濱市旭區中澤 1-9-9
2. 日本國東京都北區西之丘 1-23-15-201
3. 日本國神奈川縣川崎市宮前區宮崎 1-9-12-517
4. 日本國東京都港區南麻布 2-1-15-501
5. 日本國兵庫縣姫路市網干區新在家 1367-5
6. 日本國兵庫縣姫路市網干區新在家 940
7. 日本國兵庫縣姫路市網干區新在家 940
8. 日本國兵庫縣姫路市網干區余子濱 1903-3-332

國籍：(中文/英文)

1.2.3.4.5.6.7.8. 日本國 / JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本國；1999年11月02日；特願平11-312329(主張優先權)

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明乃有關於可用為半導體微細加工之際，所使用光敏抗蝕劑用樹脂之高分子化合物，以及含有該高分子化合物之光敏抗蝕劑用樹脂組成物。

半導體製造工程上所使用正型光敏抗蝕劑，必須具備由照光而照光部分變成鹼可溶性之性質，能緊貼在矽晶片上，電漿蝕刻耐性，對於所使用照光有透明性等特性。該正型光敏抗蝕劑，一般由主劑之聚合物和光化產酸劑，以及調整上述特性用之數種添加物包含在內的溶液而構成，隨用途而調製光敏抗蝕劑之際，最重要的是主劑之聚合物能均衡地備有上述各種特性。

【先前技術】

半導體製造上所使用之照光顯像用感光光源之波長，近年來變得越來越短。新一世代之感光光源最有希望的被認為是波長 193nm 之 ArF 受激光分子雷射光(excimer laser)。該 ArF 受激光分子雷射光曝光機所使用之光敏抗蝕劑用聚合物之單體單位，已有建議使用對於前述波長透明度高且具有蝕刻耐性之含有脂環式碳化氫架構之單位(參照日本專利第 2776273 號等公報)。又，已知脂環式碳化氫架構中，以蝕刻特性最優異之具有金剛烷架構之聚合物做為光敏抗蝕劑用聚合物之用途。雖然，脂環式碳化氫架構之化合物具備上述蝕刻耐性之優點，但其疏水性高，尚有對於基板之緊貼性不良之缺點。因此，上述文獻中為改善

該缺點為目的，建議導入羧基或內酯環等具有高親水性的單體單位(即賦與緊貼性單體單位)之共聚物。然而，這種單體單位無蝕刻耐性，因此聚合物中含有能滿足緊貼性之量時，該聚合物整體之蝕刻耐性有不足之缺點。

另外，日本特開平 11-109632 號公報中試以導入羥基於金剛烷架構中賦與親水性之方法。然而使用(甲基)丙烯酸第三丁酯做為照光時藉所發生的酸變成鹼可溶性之單體單位(即鹼可溶性單體單位)，所以就聚合物整體而言，仍有蝕刻耐性上之不足。

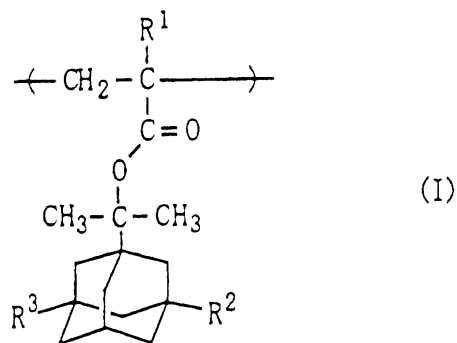
另外，也有建議直接將具有金剛烷架構之單體單位做為鹼可溶性單體單位之專利(參考特開平 9-73173 號公報，特開平 9-90637 號公報，特開平 10-274852 號公報，特開平 10-319595 號公報，特開平 11-12326 號公報，特開平 11-119434 號公報等)。然而，由於使用沒有蝕刻耐性之聚合物做為賦與緊貼性單體單位，因此，就聚合物整體而言，仍有蝕刻耐性不充分之缺點。

【發明內容】

本發明有鑑及此，其目的在提供具有優異之透明性，鹼可溶性和緊貼性之外，尚備有高蝕刻耐性之高分子化合物以及含有該高分子化合物之光敏抗蝕劑用樹脂組成物。

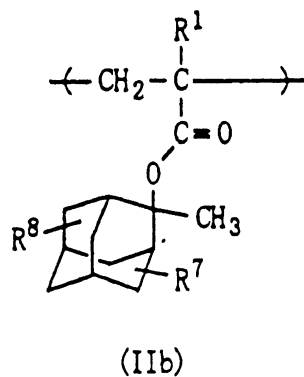
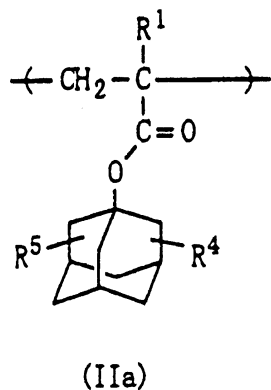
本發明研究者為達成上述目的，努力研討結果，發現使用含有具備特定構造之金剛烷架構之單體單位之聚合物做為光敏抗蝕劑用樹脂時，不僅能滿足透明性、鹼可溶性、緊貼性，同時也能充分滿足蝕刻耐性而完成了本發明。

直言之，本發明可提供至少含有下式(I)所表示單體單位之一種高分子化合物。



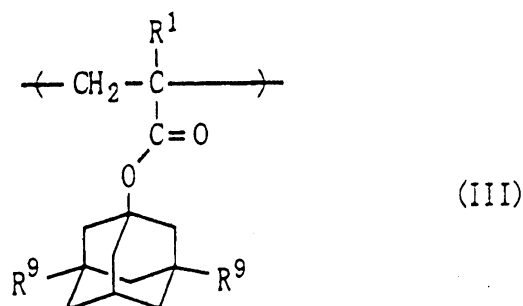
(上式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 和 R^3 可為相同或不同，分別表示氫原子或羥基)。

上述高分子化合物，尚可含有式(I)所表示之至少一種單體單位和下式(IIa)和(IIb)中所選擇之至少一種單體單位。



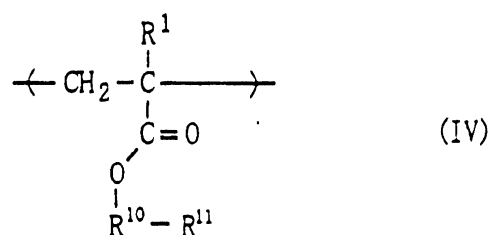
(上式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^4 和 R^5 可為相同或不同，分別表示氫原子、羥基、氧代基、羧基或 $-\text{COOR}^6$ 基、 R^6 表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基或2-噁庚因基，但是 R^4 和 R^5 不同時代表氫原子； R^7 和 R^8 可為相同或不同，分別表示氫原子、羥基或氧代基)。

又，該高分子化合物尚可以含有下式(III)所表示單體單位，



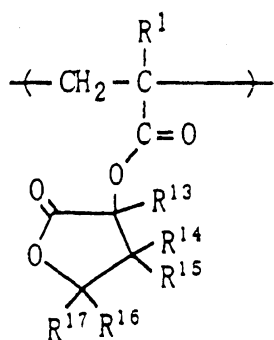
(式中， R^1 和 R^9 可為相同或不同，分別表示氫原子或甲基)，

下式(IV)所表示單體單位，

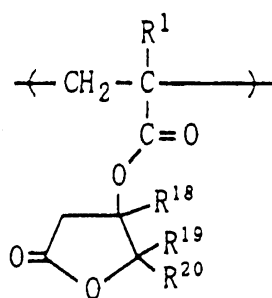


(上式中， R^{10} 表示三環[5,2,1,0^{2.6}]癸基甲基、四環[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]十二烷基甲基、正萜基、異冰片基、或 2-正萜基甲基、 R^{11} 乃 R^{10} 之取代基、表示氫原子、羥基、羥甲基、羧基或 $-\text{COOR}^{12}$ 基， R^{12} 表示第三丁基，2-四氫呋喃基，2-四氫吡喃基或 2-噁庚因基； R^1 所表示意義如同前述)；

下式(Va)，(Vb)所表示單體單位



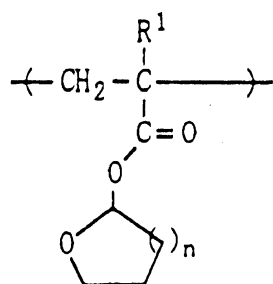
(Va)



(Vb)

(上式中， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 可為相同或不同，分別表示氫原子或甲基， R^1 所表示意義如同前述)；

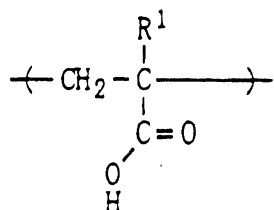
下式 (VI) 所表示單體單位，



(VI)

(上式中， n 表示 1 至 3 之整數， R^1 所表示意義如同前述)；

以及下式 (VII) 所表示單體單位中至少選擇一種之單體單位。



(VII)

(式中， R^1 所表示意義如同前述)

前述高分子化合物中，具有金剛烷架構之單體單位之總含量，佔所構成聚合物總單體單位之例如 50 至 100 重量%為宜，其中以佔 70 至 100 重量%為較佳。

上述高分子化合物可提供光敏抗蝕劑用樹脂之用途。

本發明亦提供包含上述高分子化合物和光化產酸劑之光敏抗蝕劑用樹脂組成物。

又，本說明書中有將以「(甲基)丙烯基」來總稱「丙烯基」和「甲基丙烯基」

【實施方式】

本發明之實施形態：

本發明之高分子化合物含有前式(I)所表示之至少一種單體單位(下文中或稱為「單體單位(1)」)做為構成聚合物分子之構造單位。

式(I)所表示單體單位，可藉酸之作用而含有金剛烷架構之部分會自結合在主鏈上之羧酸部位脫離而產生游離之羧基。因此，單體單位(1)可做為用鹼顯像時，具可溶化之鹼可溶性單位之功能。又，上述單體單位由於具有金剛烷架構，故具透明性優異，且蝕刻耐性極高之特點。又，式(I)中， R^2 和 R^3 之至少一個(以兩個為較佳)係羥基之單體單位，親水性高並具有緊貼性機能。因此，將上述單體單位或其他之親水性單體單位加以適妥安插而顯現優異之緊貼性機能成為可行。所以本發明之高分子化合物甚適用於光敏抗蝕劑用樹脂之用途。

本發明之適宜形態乃含有前述單體單位(1)和前述(IIa)

以及(IIb)中選擇之至少一種單體單位(下文中，簡稱為「單體單位(2)」)。

式(IIa)中， R^4 、 R^5 為結合在構成金剛烷環上之碳原子上之基，該基為羥基、羥基或 $-\text{COOR}^6$ 基時，通常結合在金剛烷環之橋頭位置上。式(IIb)中， R^7 、 R^8 亦係結合在構成金剛烷環之碳原子上之基，該基為羥基時，通常結合在金剛烷環之橋頭位置。

單體單位(2)藉金剛烷架構而備有高蝕刻耐性。又，單體單位(2)中，在金剛烷架構上結合高親水性基(例如羥基、羧基、氧代基)者，具有對於基板提升其緊貼性之賦與緊貼性單位之功能。又，式(IIa)之單體單位中，其 R^4 和 R^5 之至少一方為 $-\text{COOR}^6$ 基之單體單位，以及式(IIb)之單體單位可藉酸而產生游離之羧基，因此，具有鹼可溶性機能。式(IIa)中， R^4 為氫原子， R^5 為 $-\text{COOR}^6$ 基之單體單位，式(IIb)中， R^7 和 R^8 皆為氫原子之單體單位不具備緊貼性功能，但如前述具有鹼可溶性機能，因此，式(I)中， R^2 和 R^3 之至少一個(最好是兩個)為羥基之單體單位配合，可以均衡地具備鹼可溶性機能和緊貼性機能。

兼有單體單位(1)和單體單位(2)之高分子化合物，由於前述二種單位皆具有金剛烷架構，因此，可得高蝕刻耐性，同時能均衡地具備鹼可溶性，對基板之緊貼性，等離子蝕刻耐性和透明性等特性。該高分子化合物中，單體單位(1)和單體單位(2)之比率，例如前者/後者(莫耳比率)=1/99至99/1，其中以5/95至80/20為較宜，尤以15/85至65/35

左右為更佳。

本發明之高分子化合物尚可含有前式(III)所表示具有金剛烷架構之單體單位(不具有緊貼性機能和鹼可溶性機能)，具有式(IV)所表示金剛烷以外之有橋脂環式碳化氫架構之單體單位，具有式(Va)、(Vb)所表示內酯架構之單體單位，具有式(VI)所表示乙縮醛系單體單位，以及具有式(VII)所表示羧基之單體單位中至少選擇一種之單體單位(下文中簡稱為「單體單位(3)」)。

僅由具有金剛烷架構之構造單位而構成聚合物，通常其分子之纏繞程度較低，比較具有易脆之性質，但是藉有摻入前述式(IV)至(VII)之單體單位而可改善上述易脆之性質。另外，式(III)、(IV)之單體單位其蝕刻耐性高，式(Va)、(Vb)之單體單位具有緊貼性賦與功能，式(Vb)、(VI)之單體單位具有鹼可溶性機能，因此，可藉由上述各種單體單位，隨光敏抗蝕劑用樹脂之用途就其所必須之各種特性加以微調整。

含有單體單位(3)之高分子化合物中，單體單位(3)之總含量就構成聚合物之總單體單位而言，通常例如占1至50莫耳%左右，其中以5至40莫耳%左右為較佳。

本發明之高分子化合物中，上述各種單體單位之調配組合中，特別適宜者如下：

(1)，式(I)中 R^2 和 R^3 表示氫原子之單體單位和式(I)中， R^2 和 R^3 之至少一方表示羥基之單體單位間之組配，

(2)，式(I)中之單體單位和式(IIa)之單體單位間之組

配，

(3)，式(I)中 R^2 和 R^3 之至少一方為羥基之單體單位和式(IIa)中 R^4 或 R^5 式 $-COOR^6$ 基之單體單位間之組配，

(4)，式(I)之單體單位和式(IIb)中 R^7 及 R^8 之至少一方為羥基之單體單位(特別是 $R^7 = R^8 = OH$ 之單體單位為佳)間之組配，

(5)，式(I)中 R^2 和 R^3 之至少一方為羥基之單體單位和式(IIb)之單體單位間之組配，

(6)，式(I)之單體單位和式(Va)之單體單位(例如 R^{13} 至 R^{17} 中至少一個為甲基之單體單位)間之組配，

(7)，式(I)之單體單位和式(Vb)之單體單位(例如 R^{18} 至 R^{20} 中至少一個為甲基之單體單位，特別是 R^{19} 和 R^{20} 為甲基之單體單位)間之組配，

(8)，式(I)之單體單位和式(VI)之單體單位間之組配，

(9)，式(I)之單體單位和式(IIa)之單體單位以及式(Va)之單體單位間之組配，

(10)，式(I)之單體單位和式(IIa)之單體單位以及式(Vb)之單體單位間之組配，

(11)，式(I)之單體單位和式(IIa)之單體單位以及式(VI)之單體單位間之組配。

本發明之高分子化合物中，具有金剛烷架構之單體單位[式(I)、(IIa)、(IIb)和(III)]，特別是式(I)、(IIa)和(IIb)之總含量，占構成聚合物之總單體單位之例如 50 至 100 重量%為宜，其中尤以占 70 至 100 重量%左右為較佳。這

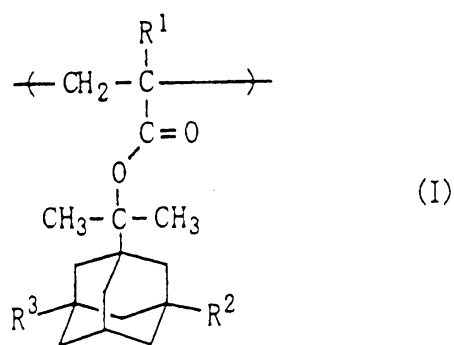
種高分子化合物特別顯示優異之蝕刻耐性。

本發明中，高分子化合物之重量平均分子量(Mw)通常在例如 5,000 至 50,000 左右，其中以 7,000 至 20,000 左右為較佳，分子量分布(Mw/Mn)例如通常在 1.8 至 3.0 左右。上述 Mn 乃表示數平均分子量(以聚苯乙烯換算計)。

前式(I)至(VII)所表示各單體單位，分別可由相對應之(甲基)丙烯酸酯進行共聚合反應而製成。該聚合反應可藉溶液聚合，熔融聚合等製造丙烯系聚合物常用之方法進行。

[式(I)之單體單位]

前式(I)之單體單位相對應之單體，可由下式(I)所表示，



(上式中，R¹，R²和 R³所表示如同前述)

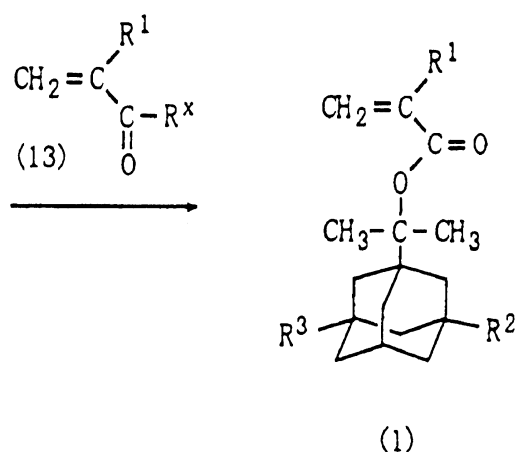
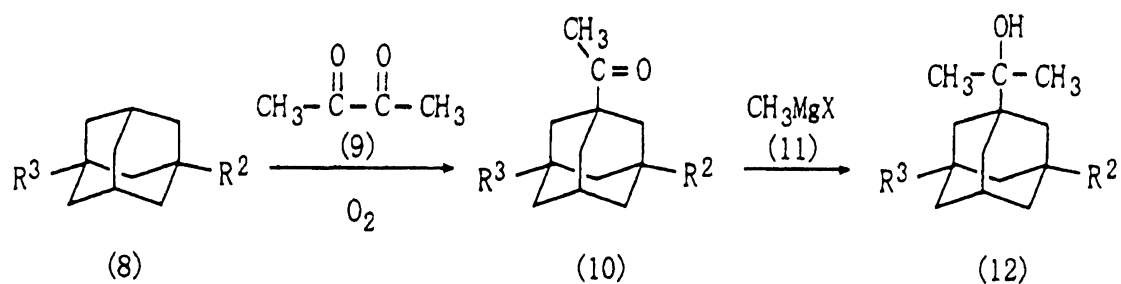
其典型之化合物如下述：

[1-1] 1-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷(R¹ = H 或 CH₃，R² = R³ = H)，

[1-2] 1-羥基-3-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷(R¹ = H 或 CH₃，R² = OH，R³ = H)，

[1-3] 1,3-二羥基-5-(1-(甲基)丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $R^2 = R^3 = \text{OH}$),

上式(I)所表示化合物，例如可按照下述反應工程式而製成



(上式中，X 表示鹵素原子， R^x 表示鹵素原子、羥基、烷氧基或烯氧基， R^1 ， R^2 和 R^3 所表示如同前述)。

該反應工程式中，原料化合物用之金剛烷衍生物(8)中， R^2 和 R^3 之至少一方為羥基之化合物，可由金剛烷環中導入羥基而製成。例如金剛烷和 N-羥基酞醯亞胺等 N-羥基亞醯胺系觸媒，必要時在鈷化合物(例如乙酸鈷、乙醯丙酮鈷等)之金屬系輔觸媒存在下，和氧氣接觸而導入羥基於金剛烷環上。該方法中，N-羥基醯亞胺觸媒之用量，以金剛烷 1 莫耳計，例如一般使用 0.0001 至 1 莫耳，其中以

使用 0.001 至 0.5 莫耳左右為較宜。又，金屬系輔觸媒之用量，以金剛烷 1 莫耳計，例如一般使用 0.0001 至 0.7 莫耳，其中以使用 0.001 至 0.5 莫耳左右為較佳。氧氣之用量一般對金剛烷而言，常為使用過量之氧氣。該反應例如可在乙酸等有機酸、乙腈等腈類、二氯乙烷等鹵化烴等溶劑中，在常壓或加壓下，0 至 200°C 之反應溫度，尤宜在 30 至 150°C 之反應溫度下進行。藉由選擇反應條件，可導入複數之羥基在金剛烷環上。

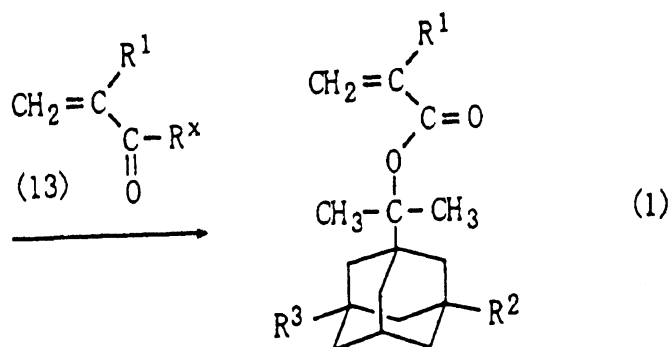
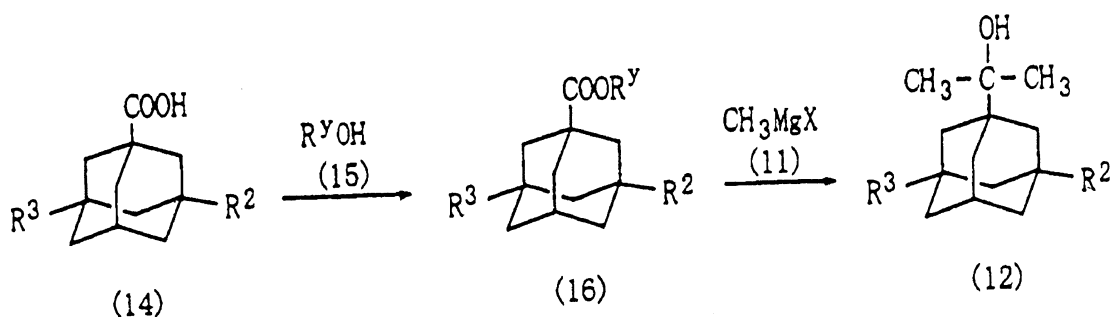
金剛烷衍生物(8)和 1,2-二羰基化合物(雙乙醯)(9)和氧氣之反應，可在鈷化合物(例如乙酸鈷、乙醯丙酮鈷等)等之金屬化合物和/或 N-羥基酞醯亞胺等 N-羥基醯亞胺系觸媒之存在下進行。1,2-二羰基化合物(9)之用量，以金剛烷衍生物(8)1 莫耳計，使用 1 莫耳以上(例如 1 至 50 莫耳)，其中以使用 1.5 至 20 莫耳為較宜，尤以採用 3 至 10 莫耳左右為更佳。前述金屬化合物之用量，以金剛烷衍生物(8)1 莫耳計，例如使用 0.0001 至 0.1 莫耳左右。N-羥基醯亞胺系觸媒之使用量，以金剛烷衍生物(8)1 莫耳計，例如使用 0.0001 至 0.7 莫耳左右。氧氣通常對金剛烷衍生物(8)計使用過量。該反應通常在有機溶劑中進行。有機溶劑之例舉有乙酸等有機酸苯甲腈等腈類，三氟甲基苯等鹵化烴等。反應在常壓或加壓下，例如在 30 至 250°C 下進行，其中以在 40 至 200°C 左右溫度下進行為較佳。

按照上述所得醯基金剛烷衍生物(10)和格利雅試劑(11)間之反應，可依照一般之格利雅反應而進行。格利雅

試劑(11)之用量，對於醯基金剛烷衍生物(10)1莫耳而言，例如使用0.7至3莫耳為宜，其中以使用0.9至1.5莫耳左右為更佳，當醯基金剛烷衍生物(10)在金剛烷環上具有羥基時，隨羥基數目可增加上述格利雅試劑之用量。該反應例如可在二乙醚、四氫呋喃等醚類中進行。反應溫度例如在0至150°C為宜，其中以20至100°C左右為較佳。

上述反應所產生金剛烷基甲醇衍生物(12)和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應(酯化反應)可藉使用酸觸媒或酯交換觸媒之常見方法進行。另外，將金剛烷基甲醇衍生物(12)和(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸-2-丙酯等(甲基)丙烯酸酯在元素周期表中第3族元素化合物之觸媒(例如乙酸鈇、三氟甲磺酸鈇、鈇配位化合物等之鈇化合物)之存在下反應(酯交換反應)時，可以藉溫和條件高效率地製成式(I)所表示化合物。該反應中，(甲基)丙烯酸酯之用量，對金剛烷基甲醇衍生物(12)1莫耳計，例如一般使用0.8至5莫耳，其中以1至1.5莫耳左右為較宜。上述周期表第3族元素化合物之觸媒用量，以金剛烷基甲醇衍生物(12)1莫耳計，例如一般使用0.001至1莫耳，其中以使用0.01至0.25莫耳左右為較宜。該反應可在對該反應不活化之溶劑中，例如在0至150°C下進行，其中以在25至120°C左右溫度下進行為較宜。

又，上述式(I)所表示化合物也可以按照下述反應工程式而製成。



(上式中， R^y 表示烴基。X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^x 所表示意義如同前述)。

上述 R^y 所表示烴基之例舉，如甲基、乙基、丙基、異丙基等 C_{1-6} 脂肪族烴基；苯基等。

上述反應工程式中，原料用之金剛烷基甲酸衍生物(14)可由導入羧基於金剛烷化合物之金剛烷環上而製成。例如將金剛烷化合物在 N-羥基酞醯亞胺等 N-羥基醯亞胺系觸媒，必要時，加上鈷化合物(例如乙酸鈷、乙醯丙酮鈷等)等金屬系輔觸媒之存在下，和一氧化碳和氧接觸而導入羧基於金剛烷化合物之金剛烷環上。該羧化反應中，N-羥基醯亞胺系觸媒之用量，以金剛烷化合物 1 莫耳計，例如通常使用 0.0001 至 1 莫耳，其中以 0.001 至 0.5 莫耳左右為較宜。又，金屬系輔觸媒之用量，以金剛烷化合物 1 莫耳計，例如通常使用 0.0001 至 0.7 莫耳，其中以 0.001 至 0.5

莫耳左右為較宜。一氧化碳和氧之用量，以金剛烷化合物 1 莫耳計，通常分別使用 1 莫耳以上和 0.5 莫耳以上。一氧化碳和氧之比率，例如前者/後者(莫耳比率)=1/99 至 99/1 左右，其中以 50/50 至 95/5 左右為較宜。羧化反應，例如可在乙酸等有機酸，乙腈等腈類，二氯乙烷等鹵化烴等溶劑中，在常壓或加壓下，以 0 至 200°C 左右進行反應，其中以 10 至 150°C 左右下反應為較宜。又，可藉選擇反應條件而能導入複數之羧基在金剛烷環上。

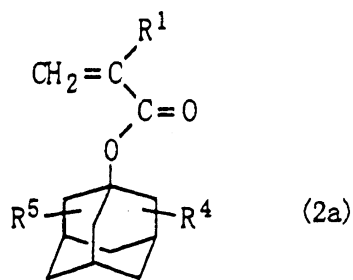
金剛烷基羧酸衍生物(14)和羥基化合物(15)間之反應，例如可藉酸觸媒等之常見酯化反應而進行。

式(16)所表示金剛烷基甲酸酯和格利雅試劑(11)間之反應，通常在對反應不活性之溶劑中，例如二乙醚、四氫呋喃等醚類中進行。反應溫度通常為 0 至 100°C 左右，其中以 10 至 40°C 左右為較宜，格利雅試劑(11)之用量，以金剛烷甲酸酯(16)計，例如使用 2 至 4 當量左右為宜。

金剛烷基甲醇衍生物(12)和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應(酯化反應)跟前述相同。

[式(Ia)之單體單位]

相對應於前式(Ia)之單體單位之單體，可由下式(2a)所代表，



(上式中， R^1 、 R^4 、 R^5 之意義如同前述)其典型化合物之例舉如下述：

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

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

[2-3] 1-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^4 = COOH$ ， $R^5 = H$)

[2-4] 1,3-二羧基-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^4 = R^5 = COOH$)

[2-5] 1-羧基-3-羥基-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^4 = COOH$ ， $R^5 = OH$)

[2-6] 1-(甲基)丙烯醯氧基-4-氧代基金剛烷($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^4 = 4\text{-氧代基}$ ， $R^5 = H$)

[2-7] 3-羥基-1-(甲基)丙烯醯氧基-4-氧代基金剛烷($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^4 = 4\text{-氧代基}$ ， $R^5 = OH$)

[2-8] 7-羥基-1-(甲基)丙烯醯氧基-4-氧代基金剛烷($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^4 = 4\text{-氧代基}$ ， $R^5 = 7\text{-OH}$)

[2-9] 1-第三丁氧基羰基-3-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷

($R^1 = H$ 或 CH_3 , $R^4 =$ 第二丁氧基羰基, $R^5 = H$)

[2-10] 1,3-雙(第三丁氧基羰基)-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ($R^1 = H$ 或 CH_3 , $R^4 = R^5 =$ 第三丁氧基羰基)

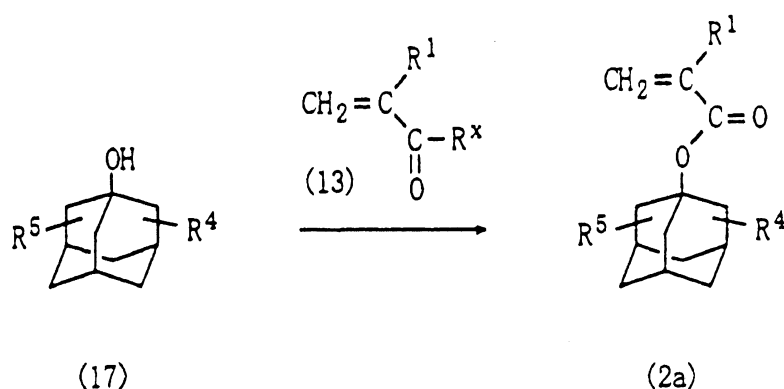
[2-11] 1-第三丁氧基羰基-3-羥基-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ($R^1 = H$ 或 CH_3 , $R^4 =$ 第三丁氧基羰基, $R^5 = OH$)

[2-12] 1-(2-四氫吡喃基氧基羰基)-3-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ($R^1 = H$ 或 CH_3 , $R^4 =$ 2-四氫吡喃基氧基羰基, $R^5 = H$)

[2-13] 1,3-雙(2-四氫吡喃基氧基羰基)-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ($R^1 = H$ 或 CH_3 , $R^4 = R^5 =$ 2-四氫吡喃基氧基羰基)

[2-14] 1-羥基-3-(2-四氫吡喃基氧基羰基)-5-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ($R^1 = H$ 或 CH_3 , $R^4 =$ 2-四氫吡喃基氧基羰基, $R^5 = OH$)

上式(2a)所表示化合物, 例如可按照下列反應程式而製成。



(上式中, R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^x 所表示意義如同前述)

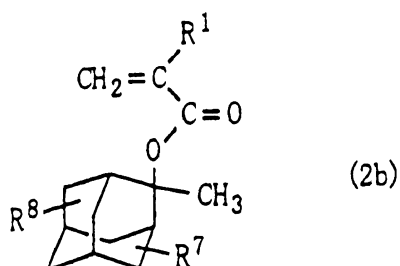
本反應程式中, 原料用以式(17)所表示之化合物可由

導入羥基或羧基於金剛烷化合物之金剛烷環上而製成，導入羥基或羧基於金剛烷環之方法可依照前述方法而進行。另外，式(17)所表示化合物中， R^4 或 R^5 為 $-\text{COOR}^6$ 基之化合物，可由相對應之羧酸和 $R^6\text{OH}$ 所表示醇類施與常用之酯化反應而製成。

化合物(17)和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應(酯化反應)可藉類似前式(12)所表示化合物(12)和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應方法而進行。

[式(IIb)之單體單位]

相對應於前式(IIb)所表示單體單位之單體可由下式(2b)所代表，



(上式中， R^1 、 R^7 、 R^8 所表示意義如同前述)其典型之例舉化合物如下述。

[2-15] 1,3-二羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^7 = 1\text{-OH}$ ， $R^8 = 3\text{-OH}$)

[2-16] 1,5-二羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^7 = 1\text{-OH}$ ， $R^8 = 5\text{-OH}$)

[2-17] 1,3-二羥基-6-(甲基)丙烯醯氧基-6-甲基金剛烷($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^7 = 1\text{-OH}$ ， $R^8 = 3\text{-OH}$)

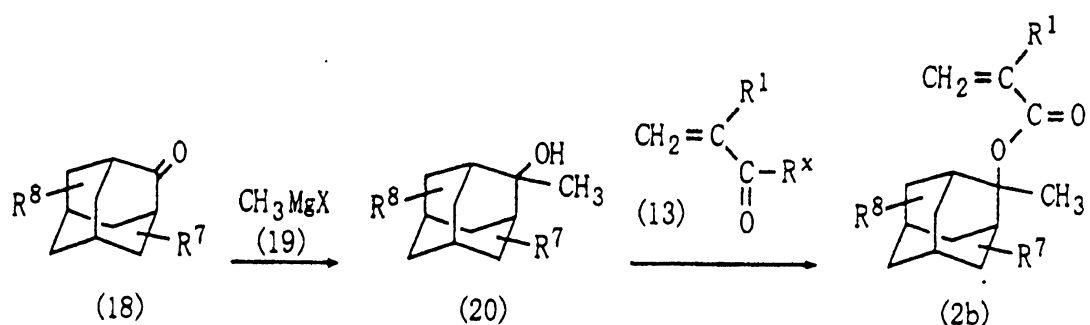
[2-18] 1-羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷
($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $R^7 = 1\text{-OH}$, $R^8 = \text{H}$)

[2-19] 5-羥基-2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷
($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $R^7 = 5\text{-OH}$, $R^8 = \text{H}$)

[2-20] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基金剛烷($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $R^7 = R^8 = \text{H}$)

上式(2b)所表示化合物，例如可依照下列反應程式而製成。

該反應程式中，金剛烷酮衍生物(18)和格利雅試劑(19)間之反應，可採用一般之格利雅反應而進行。



(上式中， X 、 R^1 、 R^7 、 R^8 、 R^x 之意義如同前述)。

格利雅試劑(19)之用量，以金剛烷酮衍生物(18)1莫耳計，例如一般使用0.7至3莫耳，其中以使用0.9至1.5莫耳左右為較宜。金剛烷酮衍生物(18)在金剛烷環上具有羥基取代基時，隨羥基數目增加格利雅試劑之用量。該反應可在對反應不活性之溶劑，例如二乙醚、四氫呋喃等醚類中進行。反應溫度一般例如在0至 150°C ，其中以20至 100°C 左右為較宜。

由上述所得2-金剛烷醇衍生物(20)和(甲基)丙烯酸或

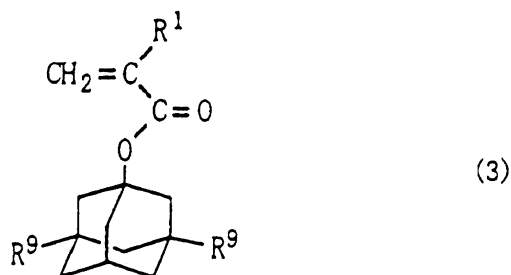
其衍生物(13)反應(酯化反應)而可得前式(2b)所表示化合物。上述酯化反應可按照類似前式(12)所表示化合物和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應而進行。

又，上述方法中，原料用之金剛烷酮衍生物(18)中金剛烷環上具有羥基之化合物可將 2-金剛烷酮類以 N-羥基酞醯亞胺等之 N-羥基醯亞胺類，必要時再和鈷化合物、錳化合物、鈳化合物等之金屬系輔觸媒存在下，和氧接觸而導入羥基於金剛烷環上。該方法中，N-羥基醯亞胺系觸媒之用量，以 2-金剛烷酮 1 莫耳計，一般例如使用 0.0001 至 0.7 莫耳，其中以使用 0.001 至 0.5 莫耳左右為較宜。氧之用量，對 2-金剛烷酮類而言，一般使用大為過量。該反應例如可在乙酸等有機酸、乙腈等腈類，二氯乙烷等鹵化烴等之溶劑中，在常壓或加壓下，0 至 200°C 之溫度下進行，其中以在 30 至 150°C 左右下進行反應為較佳。

另外，金剛烷酮衍生物(18)中，金剛烷環上具有羥基之化合物，尚可以將金剛烷類和氧在前述 N-羥基醯亞胺系觸媒和強酸類(例如鹵化氫、硫酸等)，必要時再加上前述金屬系輔觸媒之存在下反應而製成。上述強酸之用量，對金剛烷類 1 莫耳計，一般例如使用 0.00001 至 1 莫耳，其中以使用 0.0005 至 0.7 莫耳左右為較宜，其他之反應條件和前述導入羥基之反應相同。

[式(III)之單體單位]

相對應於上式(III)所表示單體單位之單體可由下式(3)所代表，



(上式中， R^1 和 R^9 所表示意義如同前述)

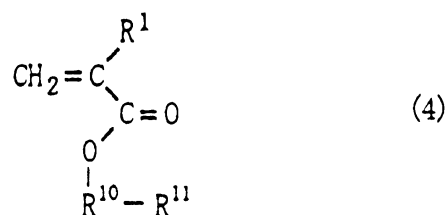
其具體例舉化合物如下：該化合物可由周知常用方法製造。

[3-1] 1-(甲基)丙烯醯氧基金剛烷 ($\text{R}^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $\text{R}^9 = \text{H}$)

[3-2] 1-(甲基)丙烯醯氧基-3,5-二甲基金剛烷 ($\text{R}^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $\text{R}^9 = \text{CH}_3$)。

[式 (IV) 之單體單位]

可形成上式 (IV) 之單體單位之單體如下式 (4) 所代表，



(上式中， R^1 、 R^{10} 、 R^{11} 所表示意義如同前述)

其典型例舉化合物包括下列化合物。該化合物可藉周知或常見方法製造之。

[4-1] 8-羥甲基-4-(甲基)丙烯醯氧基甲基三環 [5,2,1,0^{2,8}] 癸烷，

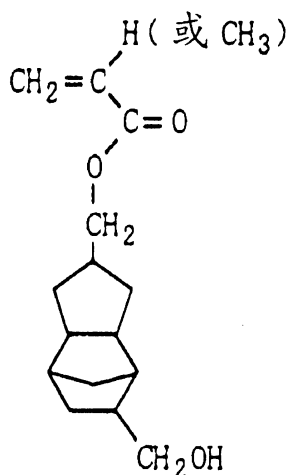
[4-2] 4-羥甲基-8-(甲基)丙烯醯氧基甲基三環
[5,2,1,0^{2.8}]癸烷，

[4-3] 4-(甲基)丙烯醯氧基甲基四環[4,4,1,0^{2.5},1^{7.10}]
十二碳烷，

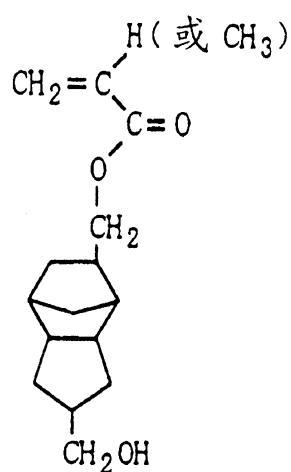
[4-4] 2-(甲基)丙烯醯氧基原冰片烷，

[4-5] 2-(甲基)丙烯醯氧基異原冰片烷，

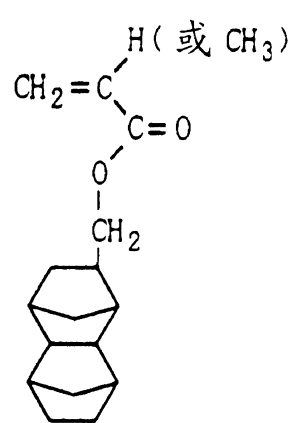
[4-6] 2-(甲基)丙烯醯氧基甲基原冰片烷，



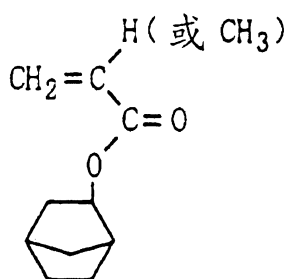
[4-1]



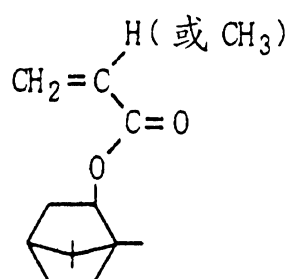
[4-2]



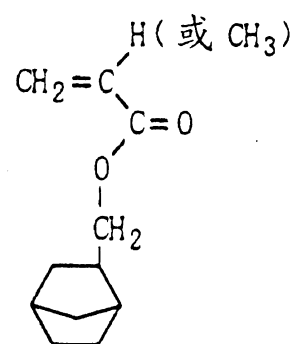
[4-3]



[4-4]



[4-5]

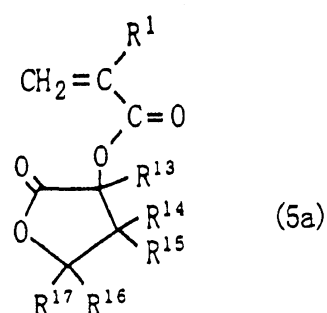


[4-6]

[式(Va)之單體單位]

形成上式(Va)之單體單位之單體可由下式(5a)所代

表，



(上式中， R^1 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 所表示意義如同前述)。

其典型例舉包括下列化合物。

[5-1] 2-(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯 ($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^{13} = R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = H$)

[5-2] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2-甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^{13} = CH_3$ ， $R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = H$)

[5-3] 2-(甲基)丙烯醯氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯

[5-4] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,4,4-三甲基- γ -丁內酯
($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^{13} = R^{16} = R^{17} = CH_3$ ， $R^{14} = R^{15} = H$)

[5-5] 2-(甲基)丙烯醯氧基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯
($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^{13} = R^{15} = H$ ， $R^{14} = R^{16} = R^{17} = CH_3$)

[5-6] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,3,4,4-四甲基- γ -丁內酯
($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^{13} = R^{14} = R^{16} = R^{17} = CH_3$ ， $R^{15} = H$)

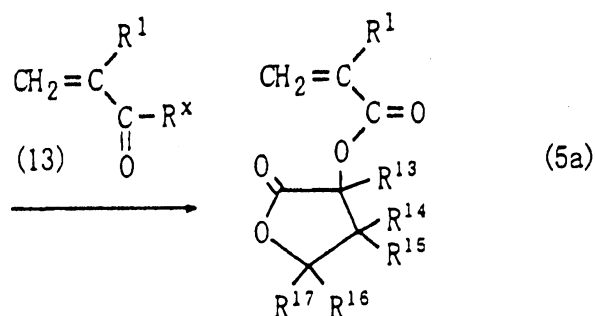
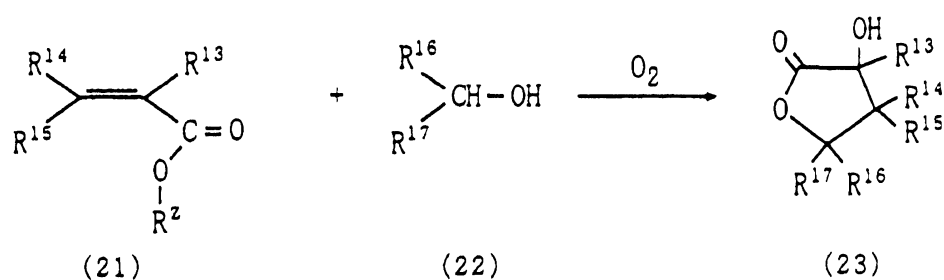
[5-7] 2-(甲基)丙烯醯氧基-3,3,4-三甲基- γ -丁內酯
($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^{13} = R^{17} = H$ ， $R^{14} = R^{15} = R^{16} = CH_3$)

[5-8] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,3,3,4-四甲基- γ -丁內酯
($R^1 = H$ 或 CH_3 ， $R^{13} = R^{14} = R^{15} = R^{16} = CH_3$ ， $R^{17} = H$)，

[5-9] 2-(甲基)丙烯醯氧基-3,3,4,4-四甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $R^{13} = \text{H}$, $R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = \text{CH}_3$)

[5-10] 2-(甲基)丙烯醯氧基-2,3,3,4,4-五甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $R^{13} = R^{14} = R^{15} = R^{16} = R^{17} = \text{CH}_3$)。

上式(5a)所表示化合物，例如可按照下列反應程式而製造。



(上式中， R^2 表示烴基。 R^1 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^x 所表示意義如同前述)。

上述反應程式中， R^2 所表示烴基之例舉如甲基、乙基、丙基、第二丁基、第三丁基、乙烯基、丙烯基等碳數 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。

α , β -不飽和羧酸酯(21)和醇類(22)以及氧之反應，可

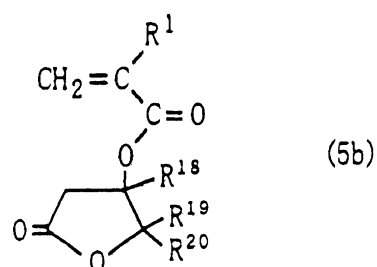
在 N-羥基酞醯亞胺等 N-羥基醯亞胺系觸媒，和必要時再加上鈷化合物(例如乙酸鈷、乙醯丙酮鈷等)等金屬系輔觸媒等存在下進行。 α, β -不飽和羧酸酯(21)和醇類(22)之使用比率，隨兩種化合物之種類(價格，反應性等)而可適當選擇。例如對於 α, β -不飽和羧酸酯(21)使用過量(例如 2 至 50 莫耳倍左右)之醇類(22)，相反地，也可以對醇類(22)使用過量之 α, β -不飽和羧酸酯類。N-羥基醯亞胺系觸媒之用量，對於 α, β -不飽和羧酸酯(21)和醇類(22)中用量較少之一方 1 莫耳計，一般例如使用 0.0001 至 1 莫耳，其中以使用 0.001 至 0.5 莫耳左右為較宜。又，金屬系輔觸媒之用量，以 α, β -不飽和羧酸酯(21)和醇類(22)中用量較少之一方 1 莫耳計，一般例如使用 0.0001 至 0.7 莫耳，其中以使用 0.001 至 0.5 莫耳左右為較宜。氧氣之用量，對 α, β -不飽和羧酸酯(21)和醇類(22)中用量較少之一方而言，大多使用過量。該反應例如可在乙酸等有機酸、乙腈等腈類，三氟甲基苯等鹵化烴、乙酸乙酯等酯類等溶劑中，常壓或加壓下，一般以 0 至 150°C 左右溫度進行，其中以在 30 至 100°C 左右下進行為較宜。

據此所得 α -羥基- γ -丁內酯衍生物(23)和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應，可依照類似上述 1-金剛烷醇衍生物(12)和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應而進行。

[式(Vb)之單體單位]

形成上述式(Vb)之單體單位之單位可由下式(5b)所代

表，



(上式中， R^1 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 所表示意義如同前述)。

其典型化合物例舉如下：

[5-11] 3-(甲基)丙烯醯氧基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^{18} = R^{19} = R^{20} = \text{H}$)

[5-12] 3-(甲基)丙烯醯氧基-3-甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^{18} = \text{CH}_3$ ， $R^{19} = R^{20} = \text{H}$)

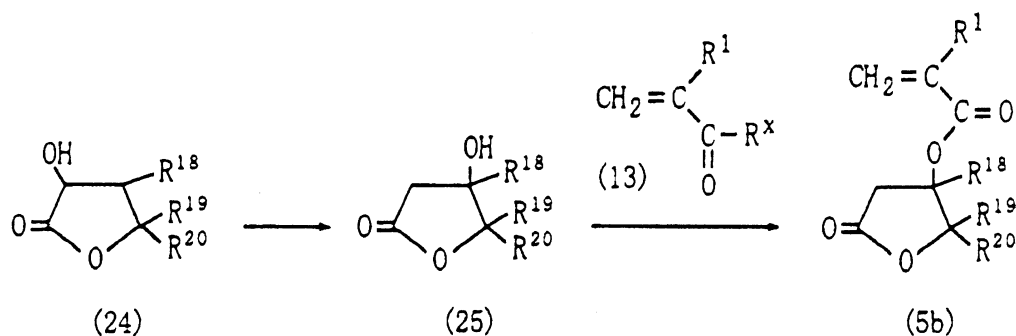
[5-13] 3-(甲基)丙烯醯氧基-4-甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^{18} = R^{20} = \text{H}$ ， $R^{19} = \text{CH}_3$)

[5-14] 3-(甲基)丙烯醯氧基-3,4-二甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^{18} = R^{19} = \text{CH}_3$ ， $R^{20} = \text{H}$)

[5-15] 3-(甲基)丙烯醯氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^{18} = \text{H}$ ， $R^{19} = R^{20} = \text{CH}_3$)

[5-16] 3-(甲基)丙烯醯氧基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯 ($R^1 = \text{H}$ 或 CH_3 ， $R^{18} = R^{19} = R^{20} = \text{CH}_3$)

上式(5b)所表示化合物，例如可按下列反應程式而製造。



(上式中， R^1 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^x 所表示意義如同前)。

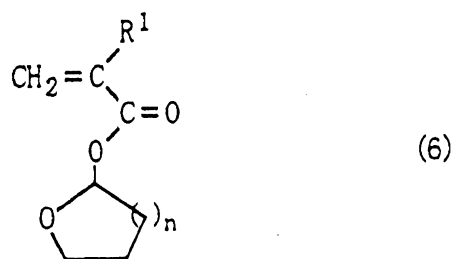
上述反應程式中，由式(24)所表示 α -羥基- γ -丁內酯類轉換為式(25)所表示 β -羥基- γ -丁內酯類之轉化反應，可將式(24)之化合物，隨必要溶解在添加有少量之硫酸、鹽酸等酸之溶劑中而進行。上述溶劑並無特別限制，例如乙腈、乙酸、乙酸乙酯等皆可採用。反應溫度一般在 0 至 150°C 範圍進行，其中以 20 至 100°C 左右為較宜。原料用之 α -羥基- γ -丁內酯類(24)可按照前式(23)所表示化合物相同方法製造之。又，式(25)所表示化合物可將式(24)所表示化合物和五氧化磷反應(脫水反應)而成為相對應之 α ， β -不飽和- γ -丁內酯，再將之和過氧化氫或 *m*-氯過苯甲酸等之過酸反應，使雙鍵環氧化，繼之，在鈀碳等觸媒存在下，氫化反應而成。另外，式(25)所表示化合物也可以由周知之製造 β -羥基- γ -丁內酯類之方法而製成。

β -羥基- γ -丁內酯類(25)和式(13)所表示(甲基)丙烯酸或其衍生物間之反應，可按照類似前式(12)所表示化合物和(甲基)丙烯酸或其衍生物(13)間之反應而進行。

[式(VI)之單體單位]

形成上述(VI)之單體單位之單體，可由下式(6)所代

表，



(上式中， R^1 、 n 所表示意義如同前述)。

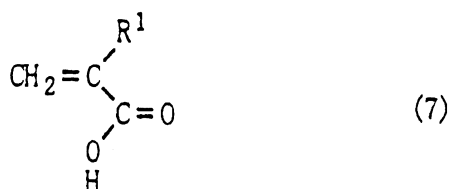
其典型化合物列舉如下：

[6-1] 2-四氫吡喃(甲基)丙烯酸酯 ($\text{R}^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $n = 2$)

[6-2] 2-四氫呋喃(甲基)丙烯酸酯 ($\text{R}^1 = \text{H}$ 或 CH_3 , $n = 1$)

[式(VII)之單體單位]

形成上式(VII)之單體單位之單體，可由下式(7)所代表，其具體例舉之化合物如下：



(式中， R^1 所表示意義如同前述)

[7-1] (甲基)丙烯酸 ($\text{R}^1 = \text{H}$ 或 CH_3)

本發明之高分子化合物皆如前述具有透明性、鹼可溶性、緊貼性和蝕刻耐性等特性，甚適於光敏抗蝕劑用樹脂用途。

本發明之光敏抗蝕劑用樹脂組成物含有上述本發明之高分子化合物和光化產酸劑。

光化產酸劑之例舉如曝光而能有效率地生產酸之常見或周知化合物，例如重氮鎘鹽、碘鎘鹽(例如二苯基碘六氟磷酸鹽等)、銻鹽(例如三苯基銻六氟鎘酸鹽、三苯基銻六氟磷酸鹽、三苯基銻甲磺酸鹽等)、磺酸酯[例如 1-苯基-1-(4-甲基苯基)磺醯氧基-1-苯甲醯基甲烷、1,2,3-三磺醯氧基甲基苯、1,3-二硝基-2-(4-苯基磺醯基氧基甲基)苯、1-苯基-1-(4-甲基苯基磺醯基氧基甲基)-1-羥基-1-苯甲醯基甲烷等]、噁嗪啉衍生物、s-三嗪衍生物、二氫衍生物(例如二苯基二氫等)、醯亞胺化合物、胍磺酸鹽、重氮基萘醌、苯偶因甲磺醯化合物等均可採用。上述光化產酸劑可單獨或 2 種以上混合使用。

光化產酸劑之用量，隨照光所產生酸之強度或前述高分子化合物中各種單體單位之比率而選擇適量使用，例如對於前述高分子化合物 100 重量份計，使用 0.1 至 30 重量份，其中以使用 1 至 25 重量份為較佳，尤以使用 2 至 20 重量份左右為最佳。

光敏抗蝕劑用樹脂組成物，尚可含有鹼可溶性樹脂(例如酚醛清漆樹脂、苯酚樹脂、醯亞胺樹脂、含羧基樹脂等)等鹼可溶性成分，色料(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、溶纖素類、卡必醇類、甘油醚酯類，上述之混合溶劑等)等。

將上述光敏抗蝕劑用樹脂組成物塗布在底材或基板上，經乾燥後，介由所定掩模之後，使塗膜(光敏抗蝕劑塗膜)曝光(或曝光後再行烘焙)而形成潛像圖形，再行顯像，

最後形成高精密度的微細圖形。

底材或基板可採用矽晶片、金屬、塑膠、玻璃、陶磁等。塗布光敏抗蝕劑用樹脂組成物之方法，可採用旋轉塗布法、浸漬塗布法、輓筒塗布法等常用之塗布方法。塗膜厚度例如一般在 0.1 至 20 μm 範圍，其中以 0.3 至 2 μm 左右為較宜。

曝光可利用各種波長之光線，例如紫外光，X 光等均可採用。半導體之光阻用途而言，通常採用 g 光、i 光、受激光分子雷射(例如 XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl 等)等。曝光能量，一般例如為 1 至 1000 mJ/cm^2 ，其中以 10 至 500 mJ/cm^2 左右為較宜。

由照光而自光化產酸劑產生酸，藉該酸使上述高分子化合物中羧基保護基(離去基)迅速脫離，產生有助於可溶性之羧基。因此，可藉由水或鹼性顯像液之顯像而形成精密度高的所定圖形。

本發明之效果而言，本發明之聚合物含有具備特定構造之金剛烷架構之單體單位，因此，保持優異之透明性，鹼可溶性和緊貼性之下，尚能具備高蝕刻耐性。

[實施例]

本發明藉實施例更詳細說明如下。但是本發明不侷限於實施例範圍不得贅述。又，化合物號碼(單體號碼)後面記載有「丙烯酸酯」乃指相當於說明書中所記載之化合物號碼的兩個化合物中具有丙烯醯氧基之化合物，另記載為「甲基丙烯酸酯」乃指前述兩個化合物中，具有甲基丙烯

醯氧基之化合物，構造式中括弧右下方之數值乃表示該單位之莫耳%。

製造例 1

(1-(1-丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷[1-1(丙烯酸酯)]之製造)

事先由溴化甲烷和金屬鎂調製得 12 重量%之溴化甲基鎂之四氫呋喃溶液 59.63g (0.063 莫耳)，並裝入燒瓶中。該溶液中，滴加保持內溫於 35°C 以下，溶解有 1-金剛烷羧酸正丁酯 4.73g(0.02 莫耳)的四氫呋喃 7.21g 之溶液。滴加完後在室溫攪拌 1 小時。

10 重量%之硫酸水溶液 32.37g 中，將上述所得反應混合液在保持內溫於 35°C 以下滴加後，再用 5 重量%之氫氧化鈉水溶液中和，再行分液。水層用 20g 苯萃取 2 次。合併有機液層，用飽和食鹽水 20g 洗淨，繼用無水硫酸鈉脫水乾燥。乾燥後，過濾，濾液減壓濃縮，而得 α, α -二甲基-1-金剛烷甲醇。其收率以 1-金剛烷羧酸正丁酯為基準計算，高達 88.7%。

由上述方法所得 10m mole 之 α, α -二甲基-1-金剛烷甲醇，20m mole 之三乙胺以及 40ml 之四氫呋喃之混合液中，利用約 30 分鐘時間滴加 15m mole 之丙烯醯氧基。滴加完後在室溫下攪拌 6 小時。反應混合液中添加水之後濃縮，濃縮物行矽膠管柱層析而得目的化合物，收率為 76%。

[NMR 光譜]

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 1.49 (s, 6H), 1.60-1.75 (m,

12H), 2.02 (m, 3H), 5.71 (dd, 1H), 6.05 (dd, 1H), 6.28 (dd, 1H)

製造例 2

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

上述製造例 1 中，代替丙烯醯氯而改用甲基丙烯醯氯外同樣進行操作而得目的化合物。

[NMR 光譜]

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ : 1.49 (s, 6H), 1.56-1.80 (m, 12H), 1.92 (brs, 3H), 2.02 (m, 3H), 5.46 (brs, 1H), 6.02 (brs, 1H)

製造例 3

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

將 0.3 mole 的 1-金剛烷醇，1.8 mole 的雙乙醯，1.5m mole 的乙酸鈷(II)和 300 ml 的乙酸之混合物，在氧氣環境下(一大氣壓)以 60°C 攪拌 4 小時。濃縮反應混合物至約 20 重量%之後，用乙酸乙酯萃取，乾燥後用己烷洗淨而得 1-乙醯基-3-金剛烷醇，收率為 20%，又，1-金剛烷醇之轉化率為 82%。

[1-乙醯基-3-金剛烷醇之光譜資料]

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

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 24.3, 29.9, 34.8, 36.8, 43.9, 45.4, 49.6, 67.9, 212.4

燒瓶中放入 1.1 mole 之金屬鎂，用氮氣取代空氣後，加入溶解有 7.0 mole 的溴化甲烷的 500 ml 乙醚溶液，使上述金屬鎂泡浸之程度。繼之，加入少量之碘使反應開始，然後，再將剩餘之溴化甲烷之乙醚溶液以溶劑慢慢迴流程速度之速度滴加，加完後再迴流 2 小時。

所得反應混合液中，將溶解有上述所得 1-乙醯基-3-金剛烷醇 1.0 mole 之乙醚 1000 ml 之溶液，以溶液緩和迴流程速度之速度下滴加，滴加完之後，再迴流 2 小時。所得反應溶液在冰冷之 10% 鹽酸(鹽酸：相當 1 莫耳量)中，攪拌下慢慢滴加，然後在 0°C 至室溫下攪拌 2 小時。

反應混合液中加入 10% 氫氧化鈉調整溶液成為中性之後，分離成為有機液層和水層，水層用 1000 ml 之乙醚萃取 2 次，合併有機液層而濃縮，冷卻濃縮液，經晶析而得 3-羥基- α , α -二甲基-1-金剛烷甲醇，收率為 67%。

[3-羥基- α , α -二甲基-1-金剛烷甲醇之光譜資料]

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

由上述方法所得 3-羥基- α , α -二甲基-1-金剛烷甲醇 10 mmole，三乙胺 10 mmole 以及四氫呋喃 40ml 之混合溶液中，以約 30 分鐘時間滴加 10 mmole 之丙烯醯氯，滴加完後，在室溫下攪拌 6 小時。反應混合液中加水之後濃縮。濃縮物經矽膠管柱層析而得目的化合物，收率為 23%。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 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 4

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

製造例 3 中，代替丙烯醯氯而改用甲基丙烯醯氯之外，其餘皆按照製造例 3 同樣方法製造而得目的化合物。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 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 5

(1,3-二羥基-5-(1-甲基丙烯醯氧基-1-甲基乙基)金剛烷[1-3(丙烯酸酯)]之製造)

將 1 mole 1-金剛烷甲酸，0.1 mole N-羥基酞醯亞胺，乙醯丙酮鉻(II) 1 mmole 以及 2.5 l 乙酸的混合物氧氣環境下(一大氣壓)以 75°C 攪拌 12 小時。反應混合物經濃縮後，施以矽膠管柱層析而得 3,5-二羥基-1-金剛烷甲酸。

由上述方法所得之 300 mmole 3,5-二羥基-1-金剛烷甲酸，450 mmole 正丁醇，15 mmole 硫酸以及 900 ml 甲苯之混合物在甲苯迴流溫度下攪拌 5 小時。反應混合物濃縮後，施以矽膠管柱層析而得 3,5-二羥基-1-金剛烷甲酸正丁酯。

由上述方法所得之 200 mmole 3,5-二羥基-1-金剛烷甲酸正丁酯，440 mmole 2-甲氧基乙氧基甲基氯，440 mmole 三乙胺以及 400 ml 四氫呋喃之混合液，加以迴流 3 小時。反應混合物濃縮後，施以矽膠管柱層析而得 3,5-雙(2-甲氧

基乙氧基甲氧基)-1-金剛烷甲酸正丁酯。

燒瓶中放入 0.55 mole 之金屬鎂，用氮氣取代空氣之後，將溶解有 0.5 mole 之溴化甲烷之 250 ml 四氫呋喃，以能浸泡上述金屬鎂之程度加入。繼之，加入少量之碘開始反應，然後，將所剩餘之溴化甲烷之四氫呋喃溶液保持緩慢迴流程度之下滴加，滴加完後再加溫迴流 2 小時，而得溴化甲基鎂溶液。

將上述所得 100 mmole 之 3,5-雙(2-甲氧基乙氧基甲氧基)-1-金剛烷甲酸正丁酯溶解在 150 ml 之四氫呋喃溶液，以溶媒緩和迴流程度之速度下滴入在上述之溴化甲基鎂溶液中，滴加完後，再加溫迴流 2 小時。所得反應混合液攪拌下滴加在冰冷之 10 重量%鹽酸中，再於 0°C 至室溫下攪拌 2 小時。應混合液中加入 10 重量%之氫氧化鈉水溶液，調整溶液為中性後，分離有機液層和水層，水層用甲苯萃取，濃縮有機液層，濃縮液施以矽膠管柱層所而得 α, α -二甲基-3,5-雙(2-甲氧基乙氧基甲氧基)-1-金剛烷甲醇。

由上述所得 20 mmole 之 α, α -二甲基-3,5-雙(2-甲氧基乙氧基甲氧基)-1-金剛烷甲醇，40 mmole 之三乙胺和 80 ml 之四氫呋喃之混合液中，以約 30 分鐘時間滴加 30 mmole 之甲基丙烯醯氯，滴加完後，在室溫下攪拌 6 小時。反應混合物中加水後，用乙酸乙酯萃取，濃縮有機液層，濃縮物施以矽膠管柱層析而得 1-(1-甲基丙烯醯氧基-1-甲基乙基)-3,5-雙(2-甲氧基乙氧基甲氧基)金剛烷。

將上述方法所得 10 mmole 之 1-(1-甲基丙烯醯氧基-1-

甲基乙基)-3,5-雙(2-甲氧基乙氧基甲氧基)金剛烷，1 mmole 之 6N 鹽酸以及 40 ml 之丙酮之混合液在室溫下攪拌 5 小時。反應混合液中加入氯化銨水溶液，用乙酸乙酯萃取，濃縮有機液層，濃縮物施以矽膠管柱層析而得目的化合物。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6) δ : 1.33-1.97 (m, 21H), 2.22 (m, 1H), 4.68 (brs, 2H), 5.74 (brs, 1H), 5.91 (brs, 1H)

製造例 6

(1-丙烯醯氧基-3-羥基金剛烷[2-1(丙烯酸酯)]之製造)

10 mmole 1,3-金剛烷二醇，15 mmole 三乙胺和 100ml 四氫呋喃之混合液中，以約 30 分鐘時間滴加 13 mmole 之丙烯醯氯。滴加完後，在 50°C 下攪拌 1.5 小時。反應混合液中添加水後，用乙酸乙酯萃取，有機液層濃縮後，濃縮物施以矽膠管柱層析而得目的化合物，收率為 63%。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 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 7

(1-羥基-3-甲基丙烯醯氧基金剛烷[2-1(甲基丙烯酸酯)]之製造)

代替丙烯醯氯而改用甲基丙烯醯氯之外，其餘皆按照製造例 6 所表示相同方法而得目的化合物。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 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 8

(1-丙烯醯氧基-3,5-二羥基金剛烷[2-2(丙烯酸酯)]之製造)

代替 1,3-金剛烷二醇而改用 1,3,5-金剛三烷醇之外，其餘皆按照製造例 6 所表示相同方法而得目的化合物。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.54-1.87 (m, 6H), 1.90-2.80 (m, 9H), 5.78 (dd, 1H), 6.04 (dd, 1H), 6.31 (dd, 1H)

製造例 9

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

代替 1,3-金剛烷二醇而改用 1,3,5-金剛烷三醇，另外代替丙烯醯氧而改用甲基丙烯醯氧之外，其餘皆按照實施例 6 所表示相同方法而得目的化合物。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 1.35-1.95 (m, 13H), 2.23 (m, 1H), 4.73 (s, 2H), 5.59 (brs, 1H), 5.92 (brs, 1H)

製造例 10

(2-甲基丙烯醯氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯[5-3(甲基丙烯酸酯)]之製造)

將 3 mmole 丙烯酸乙酯，3 ml 2-丙醇，0.6 mmole N-

羥基酞醯亞胺，0.003 mmole 乙酸鈷(II)，0.015 mmole 乙醯丙酮鈷(III)以及 1 ml 乙腈之混合物在氧氣環境中(一大氣壓下)以 60°C 攪拌 12 小時。反應混合液濃縮後，濃縮物施以矽膠管柱層析而得到 2-羥基-4,4-二甲基- γ -丁內酯，收率為 75%。

[2-羥基-4,4-二甲基- γ -丁內酯之 NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.42 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 2.06 (dd, 1H), 2.52 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 4.63 (t, 1H)

將上述方法所得 100 mmole 2-羥基-4,4-二甲基- γ -丁內酯，150 mmole 甲基丙烯醯氯，150 mmole 三乙胺以及 300 ml 甲苯之混合物在 25°C 下攪拌 4 小時。反應混合液中添加水後，濃縮有機液層，濃縮物施以矽膠管柱層析而得到 2-甲基丙烯醯氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯，收率為 85%。

[2-甲基丙烯醯氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯之 NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.47 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 2.10 (dd, 1H), 2.63 (dd, 1H), 5.63 (brs, 1H), 5.94 (m, 1H), 6.18 (brs, 1H)

製造例 11

(2-丙烯醯氧基-2,4,4-三甲基- γ -丁內酯[5-4(丙烯酸酯)]之製造)

代替丙烯酸乙酯而改用甲基丙烯酸乙酯，另外代替甲基丙烯醯氯而改用丙烯醯氯之外，其餘皆按照實施例 10

所表示相同方法操作，而得目的化合物。

[NMR 光譜資料]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.47 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 2.20 (dd, 1H), 2.63 (dd, 1H), 5.90 (dd, 1H), 6.13 (dd 1H), 6.46 (dd, 1H)

製造例 12

(3-甲基丙烯醯氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯[5-15(甲基丙烯酸酯)]之製造)

將製造例 10 中之方法所得 2-羥基-4,4-二甲基- γ -丁內酯放入二噁烷中，在室溫下和當量之 P_2O_5 反應(脫水反應)得到對應之 α, β -不飽和- γ -丁內酯(收率為 30%)。繼之，在二氯甲烷中，室溫下與間-氯過苯甲酸(簡稱為 MCPBA)反應，得到 2,3-環氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯(收率為 85%)。所得 10 mmole 之 2,3-環氧基-4,4-二甲基- γ -丁內酯，1g 之 5 重量%鈀-碳，以及 20 ml 四氫呋喃之混合液中，室溫下以氫氣冒泡處理 11 小時。反應混合液過濾，濃縮後，濃縮物施以矽膠管柱層析而得 3-羥基-4,4-二甲基- γ -丁內酯，收率為 63%。

所得 3-羥基-4,4-二甲基- γ -丁內酯按照實施例 10 所表示同樣方法和甲基丙烯醯氧基反應而得目的化合物(收率為 87%)。

[光譜資料]

MS m/e : 199 (M^+)

IR (cm^{-1}): 3045, 1772, 1190

製造例 13

(3-丙烯醯氧基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯[5-16(丙烯酸酯)]之製造)

代替丙烯酸乙酯而改用丁烯酸乙酯之外，其他皆按照實施例 10 所表示相同方法而得到 2-羥基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯，收率為 15%。所得 2-羥基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯在二噁烷中，室溫下和當量之 P_2O_5 反應(脫水反應)而得對應之 α, β -不飽和- γ -丁內酯(收率為 34%)。繼之，在二氯甲烷中，室溫下和間-氯過苯甲酸(MCPBA)反應，得 2,3-環氧基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯(收率為 75%)。所得 10 mmole 之 2,3-環氧基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯，1g 之 5 重量%鈹-碳和 20 ml 四氫呋喃之混合液在室溫下以氫氣冒泡處理 11 小時。反應混合液過濾，濃縮，濃縮物施以矽膠管柱層析，而得 3-羥基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯，收率為 82%。

所得 3-羥基-3,4,4-三甲基- γ -丁內酯和丙烯醯氧按照實施例 10 所表示方法反應而得目的化合物(收率為 85%)。

[光譜資料]

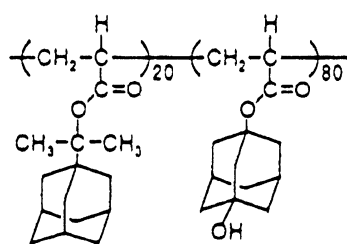
MS m/e : 199 (M^+)

IR (cm^{-1}) : 3020, 1768, 1210

1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 1.43 (s, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 2.92 (d, 1H), 3.30 (d, 1H), 5.92 (dd, 1H), 6.14 (dd, 1H), 6.44 (dd, 1H)

實施例 1

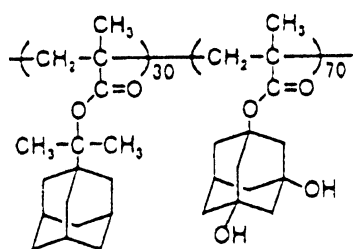
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中，放入 2.00g (8.1 mmole), 7.17g (32.3 mmole) 之單體 [2-1](丙烯酸酯)以及引發劑(日本和光純藥工業公司製品, V-65) 0.92g, 並溶解在四氫呋喃 25g 中而成為單體溶液。另一方面, 在備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中, 注入 15g 四氫呋喃, 然後利用供料泵在氮氣環境下, 使用 90 分鐘時間導入先前調製之單體溶液。供完料後, 保持在 60°C 下, 攪拌 10 小時之後, 反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱。再進行一次再沈澱精製操作而得 6.82g 之目的樹脂。以 GPC 分析回收之聚合物結果, 其 M_w 為 8500, 分散度 (M_w/M_n) 為 2.06。 ^1H-NMR (DMSO- d_6 中) 光譜可觀測得 0.8 至 2.5(寬), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 2

具有下式所表示構造之樹脂之合成

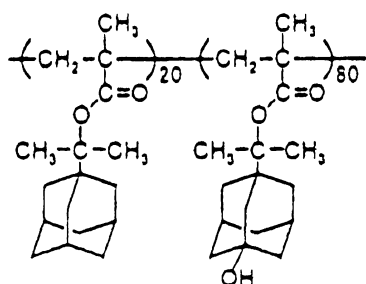


三角瓶中，放入 2.00g (7.6 mmole)單體 [1-1](甲基丙烯

酸酯)，7.17g (30.4 mmole)之單體[2-2](甲基丙烯酸酯)，以及 0.92g 之引發劑(和光純藥工業公司製品，V-65)，並溶解在 25g 之四氫呋喃而得單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，再利用供料泵在氮氣環境下，使用 90 分鐘時間導入先前調製成之單體溶液。供完液之後，保持在 60°C 下，攪拌 10 小時，然後將反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再一次進行再沈澱精製操作而得 6.82g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物之結果，Mw 為 8200，分散度(Mw/Mn)為 2.26。¹H-NMR (DMSO-d₆ 中)光譜中可觀測 0.8 至 2.9(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 有信號。

實施例 3

具有下式所表示構造之樹脂之合成



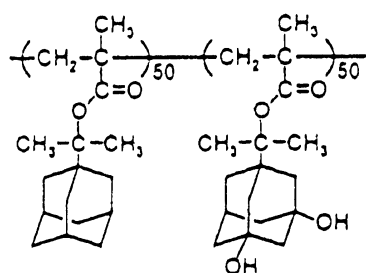
三角瓶中，放入 2.00g (7.6 mmole)單體[1-1](甲基丙烯酸酯)，8.51g (30.4 mmole)單體[1-2](甲基丙烯酸酯)，以及 1.05g 之引發劑(和光純藥工業公司製品，V-65)，並溶解在 25g 之四氫呋喃中而得單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 之四氫呋喃，再用供料泵在氮氣環境下，使用 90 分鐘時間導入先前調製好之單體

溶液。供完液之後，保持在 60°C 下攪拌 10 小時之後，反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生之沈澱。再度進行再沈澱精製操作而得 6.52g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物之結果，Mw 為 8100，分散度(Mw/Mn)為 2.37。

¹H-NMR (DMSO-d₆ 中)光譜可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 4

具有下式所表示構造之樹脂之合成

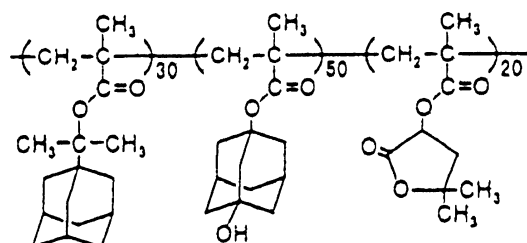


三角瓶中放入 4.5g (17.2 mmole)單體 [1-1](甲基丙烯酸酯)，4.82g (17.2 mmole)單體 [1-3](甲基丙烯酸酯)以及 0.98g 之引發劑(和光純藥工業公司製品，V-65)，並溶解在 25g 之四氫呋喃中成為單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，再利用供料泵在氮氣環境下使用 90 分鐘時間導入先前調製好之單體溶液。供完液之後，保持在 60°C 攪拌 10 小時後，反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生之沈澱。再度進行再沈澱精製操作而得目的樹脂 7.52g。以 GPC 分析所得聚合物之結果，Mw 為 8300，分散度(Mw/Mn)為 2.21。¹H-NMR (DMSO-d₆ 中)光譜中可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 4.6

ppm 處有信號。

實施例 5

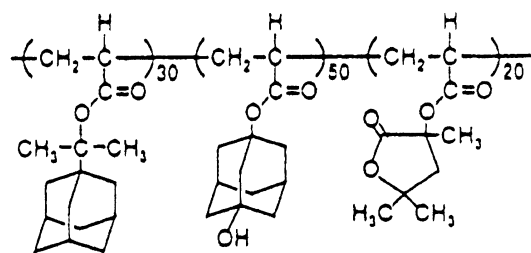
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中，放入 3.66g (14.0 mmole) 單體 [1-1] (甲基丙烯酸酯)，5.50g (23.3 mmole) 單體 [2-1] (甲基丙烯酸酯)，1.84g (9.3 mmole) 單體 [5-3] (甲基丙烯酸酯) 以及 1.10g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品，V-65)，並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，再利用供料泵在氮氣環境下，使用 90 分時間導入先前調整好的單體溶液於反應系中。供完液之後，保持在 60°C 下，攪拌 10 小時後將反應液注入 500 ml 己烷中，然後過濾所產生之沈澱。再度進行再沈澱精製操作而得 8.76g 之目的樹脂。使用 GPC 分析所回收聚合物之結果，Mw 為 7200，分散度 (Mw/Mn) 為 1.99。據 ¹H-NMR (DMSO-d₆ 中) 光譜可觀測 0.8 至 2.5 (寬)，1.5, 1.9, 2.1, 4.6, 5.3 ppm 處有信號。

實施例 6

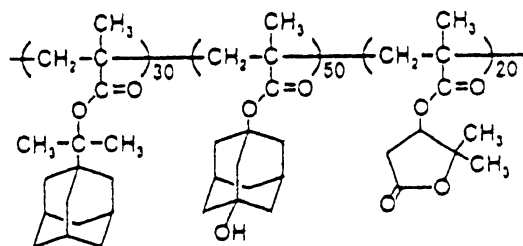
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 3.33g (13.4 mmole) 單體 [1-1](丙烯酸酯), 4.95g (22.3 mmole) 單體 [2-1](丙烯酸酯), 1.65g (8.3 mmole) 單體 [5-4](丙烯酸酯) 以及 0.96g 的引發劑(和光純藥工業公司製品, V-65), 並以 25g 四氫呋喃溶解而成為單體溶液。另一方面, 具有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 然後使用供料泵, 在氮氣環境下使用 90 分鐘時間, 將先前調製好的單體溶液導入反應系中。供完液之後, 保持 60°C 攪拌 10 小時後, 再將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生之沈澱, 再度沈澱精製處理而得 7.42g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物之結果, M_w 為 7200, 分散度 (M_w/M_n) 為 1.99。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) 光譜可觀測 0.8 至 2.5(寬), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 7

具有下式所表示構造之樹脂之合成

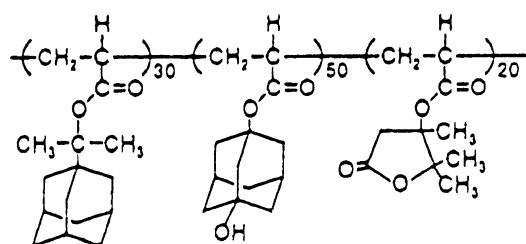


三角瓶中放入 2.20g (8.4 mmole) 單體 [1-1](甲基丙烯

酸酯)，7.88g (33.3 mmole)單體 [2-1](甲基丙烯酸酯)，1.11g (4.2 mmole)單體 [5-15](甲基丙烯酸酯)以及 1.11g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品，V-65)，並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，再用供料泵在氮氣環境下，使用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後，保持在 60°C 攪拌 10 小時。反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.62g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果，Mw 為 9400，分散度 (Mw/Mn) 為 2.38。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)光譜可觀測 0.8 至 2.9(寬)，1.6, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 8

具有下式所表示構造之樹脂之合成

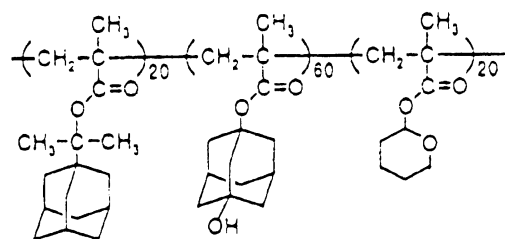


三角瓶中放入 3.45g (13.9 mmole)單體 [1-1](丙烯酸酯)，5.18g (23.2 mmole)單體 [2-1](丙烯酸酯)，1.85g (9.3 mmole)單體 [5-16](丙烯酸酯)和 1.08g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品，V-65)，並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面，具備有迴流管，三通閥的 100 ml 的燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，利用供料泵在氮氣環境下，使用 90

分鐘時間，將先前調製好的單體溶液導入反應系中。供完液之後，保持在 60°C 攪拌 10 小時。反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.23g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物之結果，Mw 為 8800，分散度為 (Mw/Mn) 為 2.15。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) 光譜，可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 9

具有下式所表示構造之樹脂之合成

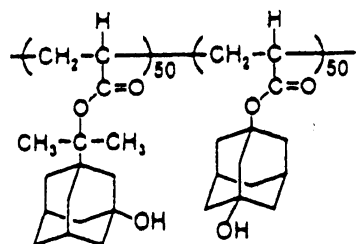


三角瓶中放入 2.23g (8.5 mmole) 單體 [1-1] (甲基丙烯酸酯)，6.05g (24.6 mmole) 單體 [2-1] (甲基丙烯酸酯)，1.57g (8.6 mmole) 單體 [6-1] (甲基丙烯酸酯) 以及 0.98g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品，V-65)，並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，利用供料泵在氮氣環境下，使用 90 分鐘時間導入先前製好的單體溶液於反應系中。供完液之後，保持在 60°C 攪拌 10 小時。反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 7.68g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物之結果，Mw 為 8400，分散度 (Mw/Mn) 為 2.38。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)

光譜，可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 3.6, 3.9, 4.6, 5.9 ppm 處有信號。

實施例 10

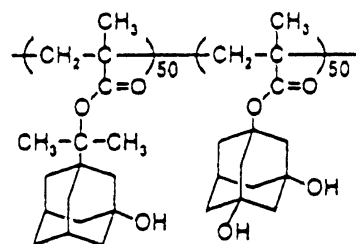
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 5.10g (19.3 mmole) 單體 [1-2] (丙烯酸酯)，4.33g (19.3 mmole) 單體 [2-1] (丙烯酸酯) 和 0.94g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品，V-65)，並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，再利用供料泵在氮氣環境下，以 90 分鐘時間將先前調製好的單體溶液導入反應系中。供完液之後，保持在 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得到 7.91g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物之結果，Mw 為 8900，分散度 (Mw/Mn) 為 2.28。據 ¹H-NMR (DMSO-d₆ 中) 光譜，可觀測 0.8 至 2.4(寬)，1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 11

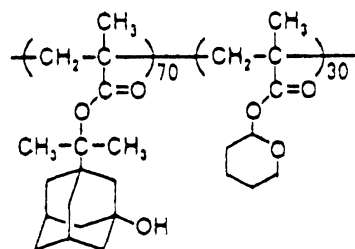
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 5.05g (18.2 mmole) 單體 [1-2] (甲基丙烯酸酯), 4.58g (18.2 mmole) 單體 [2-2] (甲基丙烯酸酯) 以及 0.96g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品, V-65), 並以 25g 四氫呋喃溶解而成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境下, 以 90 分鐘時間將先前調製好的單體溶液導入反應系中。供完液之後, 保持在 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱, 再度進行沈澱精製操作而得目的樹脂 8.04g。利用 GPC 分析所回收聚合物之結果, M_w 為 8300, 分散度 (M_w/M_n) 為 2.18。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) 光譜, 可觀測 0.8 至 2.5 (寬), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 12

具有下式所表示構造之樹脂之合成

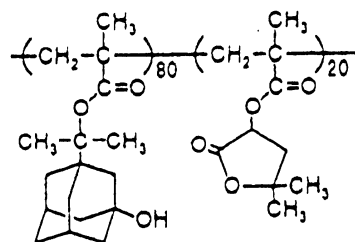


三角瓶中放入 8.03g (28.9 mmole) 單體 [1-2] (甲基丙烯酸酯), 2.28g (12.4 mmole) 單體 [6-1] (甲基丙烯酸酯) 以及

1.03g 引發劑(和光純藥工業公司製品, V-65), 並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中, 放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境下, 以 90 分鐘時間導入先前製好的單體溶液於反應系中。供完液之後, 保持 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.11g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收之聚合物之結果, M_w 為 8700, 分散度(M_w/M_n)為 2.31。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)光譜, 可觀測 0.8 至 2.5(寬), 1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 13

具有下式所表示構造之樹脂之合成

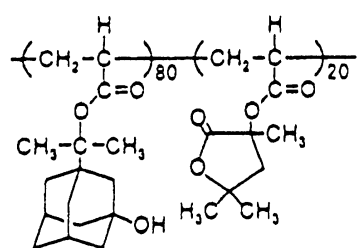


三角瓶中放入 8.01g (28.8 mmole)單體 [1-2](甲基丙烯酸酯), 1.43g (7.20 mmole)單體 [5-3](甲基丙烯酸酯)以及 0.94g 引發劑(和光純藥工業公司製品, V-65), 再以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境下, 使用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後, 保持在 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱。再度進行

沈澱精製操作而得 7.68g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收之聚合物結果，Mw 為 8500，分散度(Mw/Mn)為 2.21。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)光譜，可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 4.6, 5.3 ppm 處有信號。

實施例 14

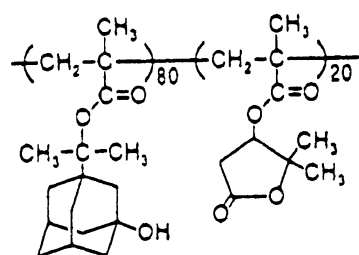
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 8.50g (32.2 mmole)單體 [1-2](丙烯酸酯)，1.51g (8.1 mmole)單體 [5-4](丙烯酸酯)以及 1.00g 的引發劑(和光純藥工業公司製品)，並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥的 100 ml 燒瓶中，放入 15g 四氫呋喃，再利用供料泵在氮氣環境下，利用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後，保持 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.24g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果，Mw 為 8700，分散度(Mw/Mn)為 2.38。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)光譜，可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 15

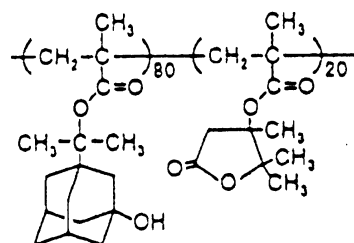
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 8.50g (30.8 mmole) 單體 [1-2] (甲基丙烯酸酯), 1.50g (7.6 mmole) 單體 [5-15] (甲基丙烯酸酯) 以及 1.00g 之引發劑 (和光純藥工業公司製品, V-65), 並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再以供料泵在氮氣環境下利用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後, 保持 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.24g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果, M_w 為 8700, 分散度 (M_w/M_n) 為 2.38。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) 光譜, 可觀測 0.8 至 2.5 (寬), 1.5, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6, 5.3 ppm 處有信號。

實施例 16

具有下式所表示構造之樹脂之合成

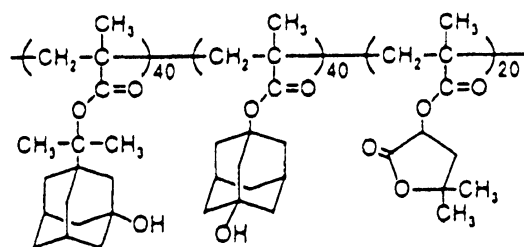


三角瓶中放入 8.40g (30.2 mmole) 單體 [1-2] (甲基丙烯酸酯), 1.60g (7.6 mmole) 單體 [5-16] (甲基丙烯酸酯) 以及

1.00g 的引發劑(和光純藥工業公司製品, V-65), 並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境下, 使用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後, 保持在 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.64g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果, M_w 為 8200, 分散度(M_w/M_n)為 2.29。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)光譜, 可觀測 0.8 至 2.5(寬), 1.6, 1.9, 2.1, 4.3, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 17

具有下式所表示構造之樹脂之合成

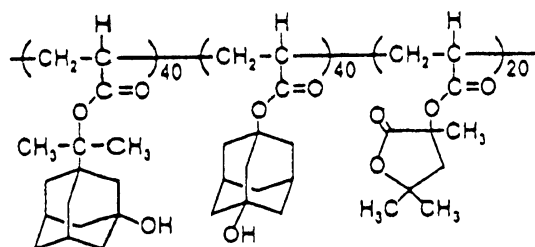


三角瓶中放入 4.55g (16.4 mmole)單體 [1-2](甲基丙烯酸酯), 3.86g (16.4 mmole)單體 [2-1](甲基丙烯酸酯), 1.62g (8.2 mmole)單體 [5-3](甲基丙烯酸酯), 以及 1.01g 的引發劑(和光純藥工業公司製品, V-65), 並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境下利用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後, 保持在 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入

500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.18g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物之結果，Mw 為 8100，分散度(Mw/Mn)為 2.07。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)光譜，可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 4.6, 5.3 ppm 處有信號。

實施例 18

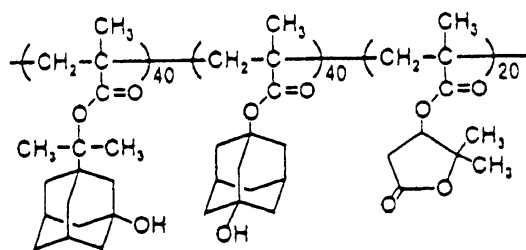
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 4.54g (17.2 mmole)單體 [1-2](丙烯酸酯)，3.83g (17.2 mmole)單體 [2-1](丙烯酸酯)，1.62g (8.6 mmole)單體 [5-4]，以及 1.00g 的引發劑(和光純藥工業公司製品，V-65)，並以 25g 四氫呋喃溶解而成為單體溶液。另一方面，備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃，再利用供料泵在氮氣環境下利用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後，保持在 60°C 攪拌 10 小時後。將反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得到 7.99g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果，Mw 為 8100，分散度(Mw/Mn)為 2.07。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中)光譜，可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.6, 1.9, 2.1, 4.6, ppm 處有信號。

實施例 19

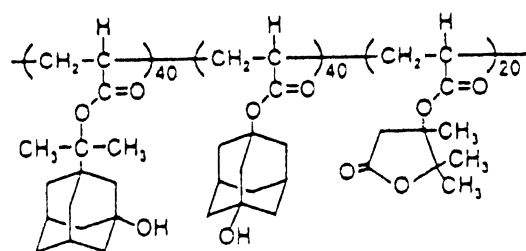
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 4.54g (16.4 mmole) 單體 [1-2] (甲基丙烯酸酯), 3.83g (16.2 mmole) 單體 [2-1] (甲基丙烯酸酯), 1.81g (8.2 mmole) 單體 [5-15] (甲基丙烯酸酯), 以及 1.02g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品, V-65), 以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境下, 使用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後, 保持在 60°C 攪拌 10 小時。然後將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 8.29g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果, M_w 為 8700, 分散度 (M_w/M_n) 為 2.02。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) 光譜, 可觀測 0.8 至 2.5 (寬), 1.5, 1.9, 2.1, 4.3, 5.3 ppm 處有信號。

實施例 20

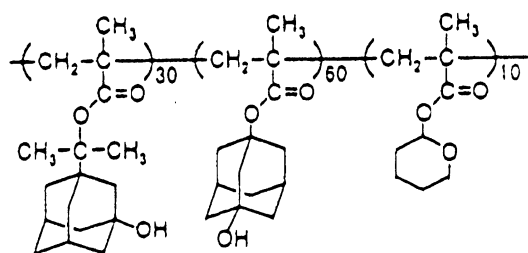
具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 4.76g (18.0 mmole) 單體 [1-2] (丙烯酸酯), 4.04g (18.0 mmole) 單體 [2-1] (丙烯酸酯), 1.81g (9.0 mmole) 單體 [5-16] (丙烯酸酯) 以及 1.06g 的引發劑 (和光純藥工業公司製品, V-65), 並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境下使用 90 分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液後, 保持在 60°C 攪拌 10 小時後, 將反應液注入 500 ml 己烷中, 過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 7.99g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果, M_w 為 8100, 分散度 (M_w/M_n) 為 2.07。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) 光譜, 可觀測 0.8 至 2.5 (寬), 1.6, 1.9, 2.1, 4.6 ppm 處有信號。

實施例 21

具有下式所表示構造之樹脂之合成



三角瓶中放入 3.54g (12.7 mmole) 單體 [1-2] (甲基丙烯酸酯), 6.01g (25.5 mmole) 單體 [2-1] (甲基丙烯酸酯), 0.78g (8.2 mmole) 單體 [6-1] (甲基丙烯酸酯) 以及 1.03g 之引發劑 (和光純藥工業公司製品), 並以 25g 四氫呋喃溶解成為單體溶液。另一方面, 備有迴流管和三通閥之 100 ml 燒瓶中放入 15g 四氫呋喃, 再利用供料泵在氮氣環境中使用 90

分鐘時間導入先前調製好的單體溶液於反應系中。供完液之後，保持在 60°C 攪拌 10 小時後，將反應液注入 500 ml 己烷中，過濾所產生沈澱。再度進行沈澱精製操作而得 7.63g 之目的樹脂。以 GPC 分析所回收聚合物結果，Mw 為 8400，分散度 (Mw/Mn) 為 2.28。據 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 中) 光譜，可觀測 0.8 至 2.5(寬)，1.5, 1.9, 2.1, 3.6, 3.9, 4.6, 5.9 ppm 處有信號。

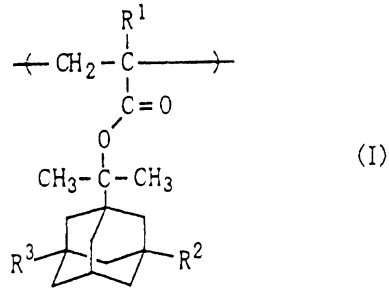
試驗例

將實施例所得 100 重量份之聚合物和 10 重量份之三苯基銻六氟銻酸鹽混合在做為溶劑之乳酸乙酯中，而調製成聚合物濃度為 17 重量%之光敏抗蝕劑用樹脂組成物。利用旋轉塗布法將上述光敏抗蝕劑用樹脂組成物塗布在矽晶片上而形成厚度 1.0 μm 之感光層。在加熱板上以 100°C 預烘烤 150 秒鐘後，使用波長 247nm 之 KrF 受激光分子雷射，藉由掩模以 30mJ/cm² 的照射量曝光之後，再利用 100°C 施與後烘焙 60 秒鐘。繼之，以 0.3M 之四甲基氫氧化銨水溶液顯像 60 秒，再用純水淋洗結果，皆可得 0.25 μm 之線條和空間圖形。

伍、中文發明摘要：

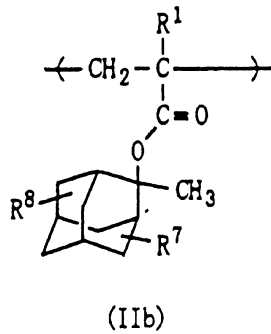
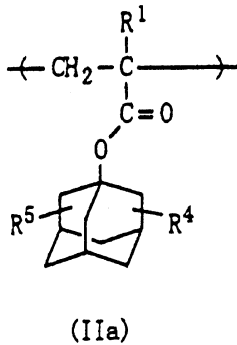
本發明之目的在提供具有優異透明性，鹼可溶性和緊貼性之外，更具有高蝕刻耐性之高分子化合物。

該高分子化合物至少含有一種下式(I)所表示單體單位。



(上式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 和 R^3 可為相同或不同，分別表示氫原子或羥基)。

該高分子化合物尚可含有前述單體單位和下式(IIa)和(IIb)中選擇之至少一種單體單位。



(上式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^4 和 R^5 表示氫原子、羥基、氧代基、羧基等。但是 R^4 和 R^5 不同時代表氫原子。 R^7 和 R^8 可為相同或不同，分別表示氫原子、羥基或氧代基)。

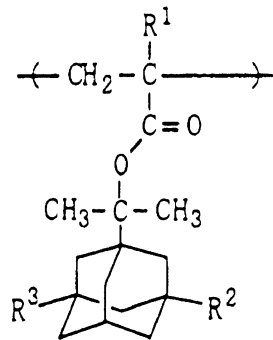
陸、英文發明摘要：

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

本案無圖式

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

修正替換本
92年8月15日

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

581939

※申請案號：89122996

※申請日期：89.11.1

※IPC 分類：G03F 7/039

壹、發明名稱：(中文/英文)

光敏抗蝕劑用高分子化合物及光敏抗蝕劑用樹脂組成物

A HIGH MOLECULAR COMPOUND FOR PHOTORESIST AND A
PHOTORESIST RESIN COMPOSITION

貳、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 東芝股份有限公司
2. 泰舍爾化學工業股份有限公司

代表人：(中文/英文) 1. 岡村正 2. 小川大介

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國神奈川縣川崎市幸區堀川町 72 番地
2. 日本國大阪府堺市鐵砲町 1 番地

國籍：(中文/英文) 1.2. 日本國 / JAPAN

參、發明人：(共8人)

姓名：(中文/英文)

1. 後河內透
2. 沖野剛史
3. 淺川鋼兒(淺川鋼兒)
4. 信田直美
5. 船木克典(木克典)
6. 堤聖晴
7. 寶來晃(宝來晃)
8. 井上慶三

附件

公告本

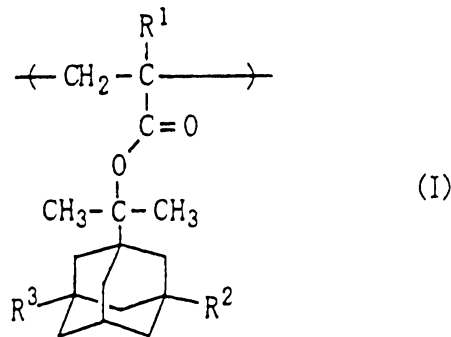
第 89122996 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(92 年 11 月 27 日)

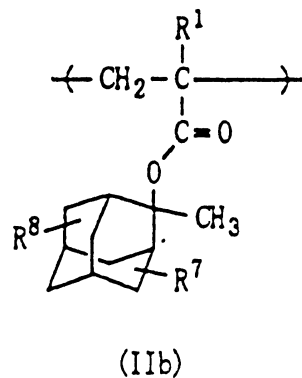
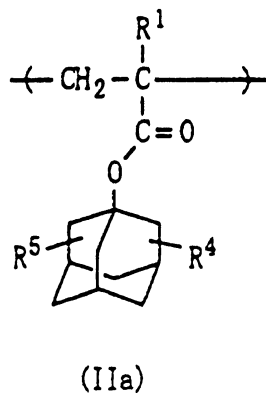
拾、申請專利範圍：

1. 一種光敏抗蝕劑用高分子化合物，其特徵為含有至少一種下式(I)所表示單體單位之高分子化合物，



(式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 和 R^3 可為相同或不同，分別表示氫原子或羥基)。

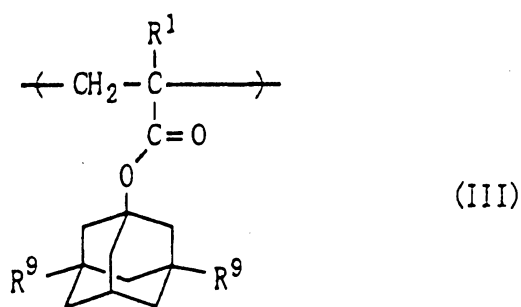
2. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其中含有式(I)所表示至少一種之單體單位，以及下式(IIa)和(IIb)中所選擇至少一種之單體單位為特徵者，



(式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^4 和 R^5 可為相同或

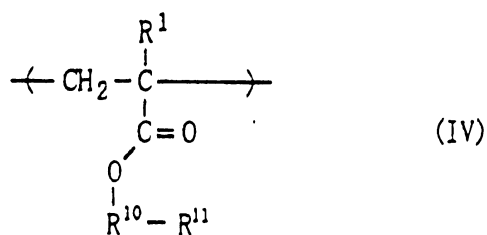
不同，分別表示氫原子、羥基、氧代基、羧基或 $-\text{COOR}^6$ 基， R^6 表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基或 2-噁庚因基；但是 R^4 和 R^5 不同時表示氫原子； R^7 和 R^8 可為相同或不同，分別表示氫原子、羥基或氧代基)。

3. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其中含有下式 (III) 所表示單體單位，



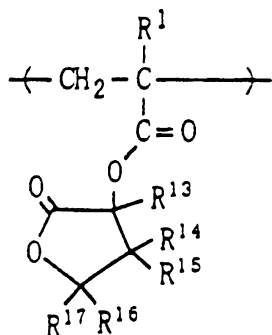
(式中， R^1 和 R^9 可為相同或不同，分別表示氫原子或甲基)，

下式 (IV) 所表示單體單位，

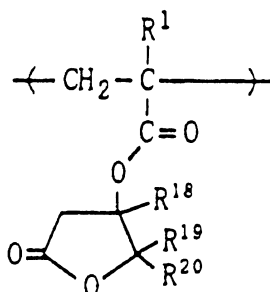


(式中， R^{10} 表示三環 $[5,2,1,0^{2.6}]$ 癸基甲基、四環 $[4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}]$ 十二烷基甲基、正萜基、異冰片基、或 2-正萜基甲基， R^{11} 為 R^{10} 之取代基，表示氫原子、羥基、羥甲基、羧基或 $-\text{COOR}^{12}$ 基， R^{12} 表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基或 2-噁庚因基； R^1 所表示意義如同前述)，

下式 (Va), (Vb) 所表示單體單位,



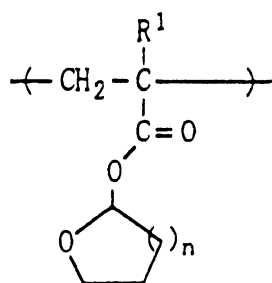
(Va)



(Vb)

(式中, R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 可為相同或不同, 分別表示氫原子或甲基; R^1 所表示意義如同前述)

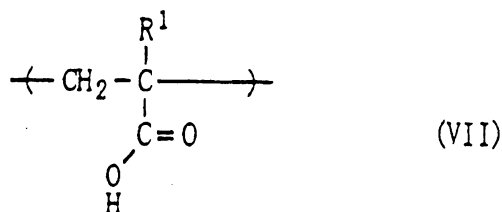
下式 (VI) 所表示單體單位,



(VI)

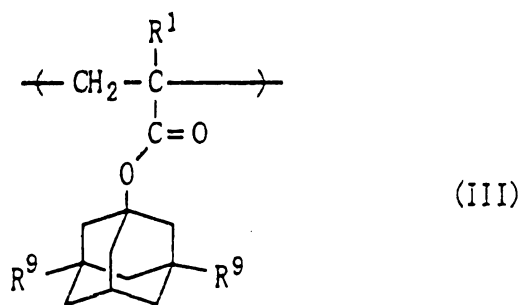
(式中, n 表示 1 至 3 之整數; R^1 所表示意義如同前述),

以及下式 (VII) 所表示單體單位中選擇至少一種單體單位為特徵之高分子化合物



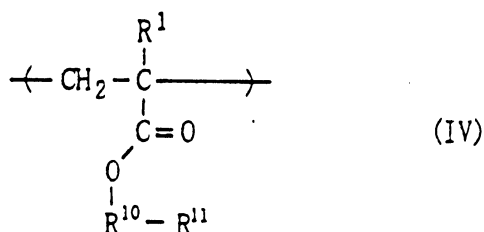
(式中， R^1 所表示意義如同前述)。

4. 如申請專利範圍第 2 項之高分子化合物，其中含有下式 (III) 所表示單體單位，



(式中， R^1 和 R^9 可為相同或不同，分別表示氫原子或甲基)，

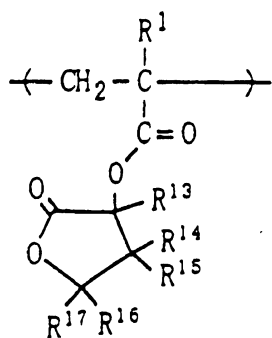
下式 (IV) 所表示單體單位，



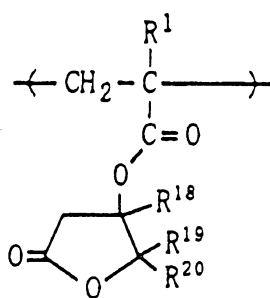
(式中， R^{10} 表示三環 [5,2,1,0^{2.6}] 癸基甲基、四環 [4,4,0,1^{2.5},1^{7.10}] 十二烷基甲基、正萜基、異冰片基、或 2-正萜基甲基， R^{11} 為 R^{10} 之取代基，表示氫原子、羥基、羥甲基、羧基或 $-\text{COOR}^{12}$ 基， R^{12} 表示第三丁基、2-四氫呋喃基、2-四氫吡喃基或 2-噁庚因基； R^1 所表示意義

如同前述)，

下式 (Va)，(Vb) 所表示單體單位，



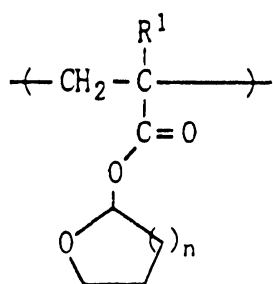
(Va)



(Vb)

(式中， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 可為相同或不同，分別表示氫原子或甲基； R^1 所表示意義如同前述)

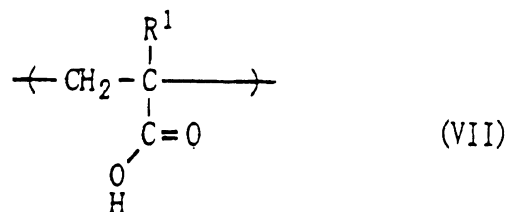
下式 (VI) 所表示單體單位，



(VI)

(式中， n 表示 1 至 3 之整數； R^1 所表示意義如同前述)，

以及下式 (VII) 所表示單體單位中選擇至少一種單體單位為特徵之高分子化合物



(式中，R¹所表示意義如同前述)。

5. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其中具有金剛烷架構之單體單位之總含量佔構成聚合物之總單體單位之 50 至 100 重量%者。
6. 如申請專利範圍第 1 項之高分子化合物，其中具有金剛烷架構之單體單位之總含量佔構成聚合物之總單體單位之 70 至 100 重量%者。
7. 一種光敏抗蝕劑用樹脂組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項之高分子化合物，及對前述高分子化合物 100 重量份為 0.1 至 30 重量份之光化產酸劑者。