

I275603

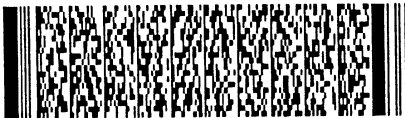
申請日期：

案號：

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 柴原立子 6. 井尾博文 7. 落合貴志
	姓 名 (英文)	5. 6. 7.
	國 籍	5. 日本 6. 日本 7. 日本
	住、居所	5. 同1 6. 同1 7. 同1
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2000/04/13 2000-111646

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

[技術領域]

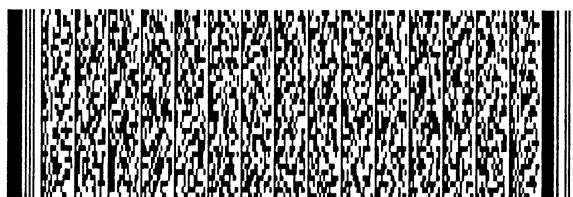
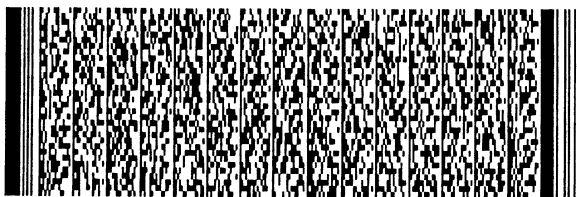
本發明係關於新穎之開環"複分解"(metathesis, 包括不均化反應等)聚合體"氫添加物"(氫化物), 又關於被用於耐熱性、耐熱分解性、透光性等均優之利用紫外線或遠紫外線(包括激元雷射等)之半導體細微加工用之光阻時適於充當該光阻之基底聚合物之開環複分解聚合體氫化物(開環複分解聚合物之氫化物, 以下皆同), 以及此種聚合體氫化物之製造方法者。

[背景技術]

近年來, 半導體積體電路在集積化上有進步而達成大規模積體電路(LSI)及超大規模積體電路(VLSI)之實用化, 而積體電路之最小圖型亦隨此達到亞微領域, 今後將有更細微化之傾向。為了形成細微圖型, 必須使用光微影技術如下: 光阻覆被於形成有薄膜之處理對象基板上, 施行選擇性露光以形成所指定圖型之潛像後, 予以顯像而製成光阻圖型, 在此光阻圖型為罩幕之下施行乾式蝕刻, 其後除去光阻而得到所指定之圖型。

為此光微影技術上被使用之露光光源為g線(波長436nm)、i線(波長365nm)之紫外光, 而隨著圖型之細微化, 波長更短之遠紫外光、真空紫外光、電子線(EB)、X線等逐漸被用作光源。尤其在最近引人注目之露光光源為激元雷射(波長248nm之KrF雷射, 波長193nm之ArF雷射), 對此激元雷射可期待其在細微圖型之形成上有效。

關於聚合物或共聚物被用於一種在使用波長更短之真

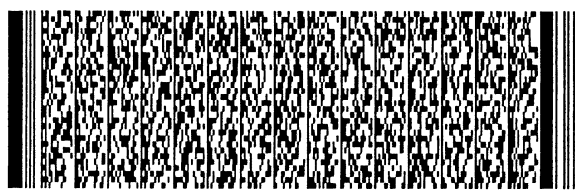
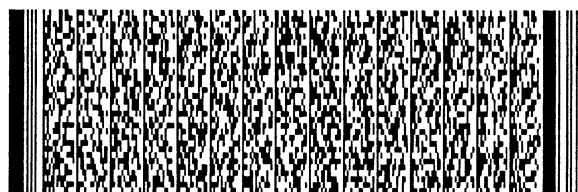


五、發明說明 (2)

空紫外領域之露光光源之下形成亞微圖型之光阻材料者，已有很多聚合物及共聚合物例如在酯部具有金剛烷(adamantane)骨架及藉酸脫離之保護基之丙烯酸酯或 α 取代丙烯酸酯之聚合物或共聚合物(參照日本專利特開平4-39665號公報)，在酯部具有去甲萆骨架及藉酸脫離之保護基之之丙烯酸酯或 α 取代丙烯酸酯之聚合物或共聚合物(參照日本專利特開平5-257281號公報)，環己順丁烯二醯亞胺之聚合物或共聚合物(參照日本專利特開平5-257285號公報)，在主鏈含有纖維素骨架且該主鏈會因酸發生開裂之高分子化合物(參照日本專利特開平6-342212號公報)，以及聚乙烯醇或聚乙烯醇衍生物(參照日本專利特開平7-333850號公報)等被倡議。

然而，迄今尚未出現任何可滿足光阻材料所需要之全部特性(如耐乾蝕刻性，對遠紫外線之透明性，對光阻溶劑之溶解性，對顯像液之可濕性，對矽基板等基板之緊密附著性，以及對剝離劑之溶解性等)且可容易合成之聚合物及共聚合物，而有待進一步之研究發展。

在另一方面，有環狀高分子可見於諸如以脂肪族環狀烴為主鏈之由擁有一具有酸分解性官能基之環狀骨架之高分子化合物所構成之光阻組成物(W097/33198號、日本專利特開平09-230595號、日本專利特開平09-244247號、以及日本專利特開平10-254139號)等之類者，此種環狀高分子雖然具有優異之耐乾蝕刻性及對遠紫外線之透明性，但在對高濃度光阻溶劑之溶解性上，對顯像液之可濕性上，以



五、發明說明 (3)

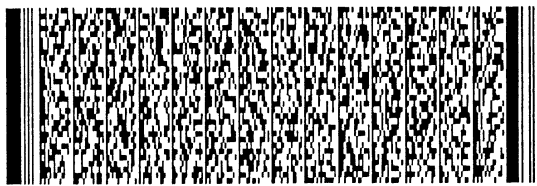
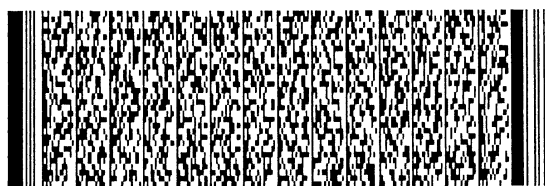
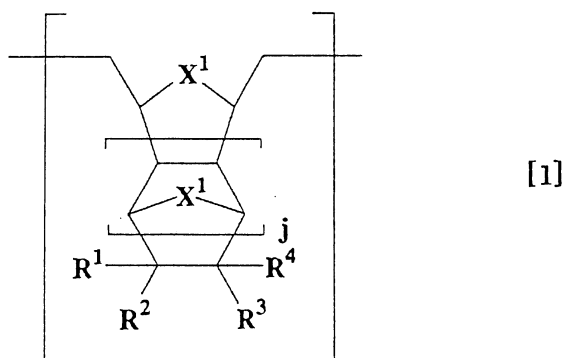
及對矽基板之緊密附著性上均表現不佳等而成為問題。

[發明之揭示]

本發明之目的為提供一種開環複分解聚合體氫化物，其可滿足光阻材料用之基底聚合物所需要之上述各性能，詳細而言，被使用於在利用紫外線或遠紫外線(包括激元雷射等)之半導體細微加工用途上具有優異之透光性，高感度，高解像度，以及對鹼顯像液之高親合性而可得到良好圖型之陽型光阻組成物光阻材料以充當該材料之基底聚合物時，可滿足所需要之全部性能並且具有狹窄之分子量分布者，以及製造此種聚合體氫化物之方法。

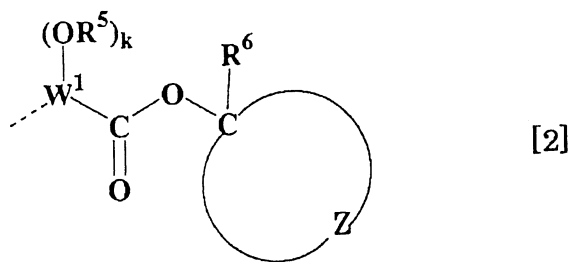
本案發明人等為了解決上述問題，做過各種研討，其中關於環狀烯烴系單體之開環複分解聚合體氫化物可利用以作為具有優異之光學特性、電特性、高剛性、耐熱性、基板緊密附著性、以及耐候性之光阻材料之基底聚合物之可能性，潛心研究結果發現，一種具有某一特定之構造單元即以脂肪族環狀化合物為主鏈，且在其環狀構造之一部分含有氧原子之構造單元之新穎開環複分解聚合體氫化物可滿足此等光阻材料之各性能之事實，於是完成本發明。

即，本發明為一種開環複分解聚合體氫化物，其依照要求包含下面之通式[1]

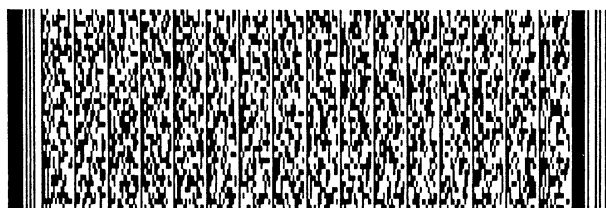


五、發明說明 (4)

(式中， $R^1 \sim R^4$ 中至少一基為下面之通式[2])



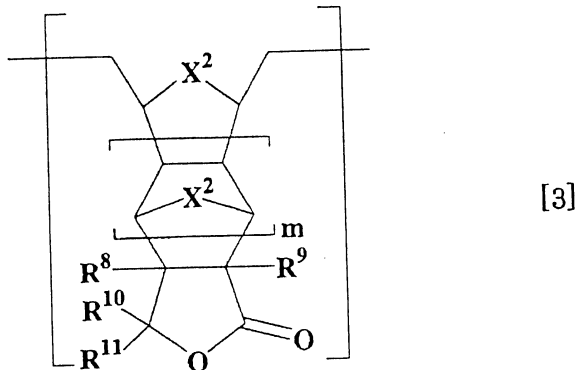
(式中，虛線表示鍵手， R^5 表示氫原子，碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基， R^6 表示碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， W^1 表示單鍵或碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基， Z 表示碳數2~15之2價烴基，其與所結合之碳原子一起形成單環或交聯環， k 為0或1)所示之具有環狀烷基之三級酯基之官能基，其餘之基為各別獨立從氫原子，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，鹵素，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧氧基，碳數6~20之芳羧氧基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，碳數6~20之芳磺醯氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧基，或碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧烷基中選出之基， X^1 為 $-O-$ 或 $-CR^7_2-$ (R^7 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基) 其互相相同或不同均可， j 表示0或1~3之整數)所



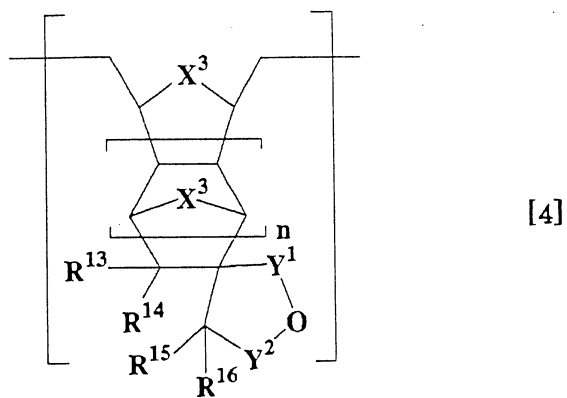
五、發明說明 (5)

示之構造單元[A]，

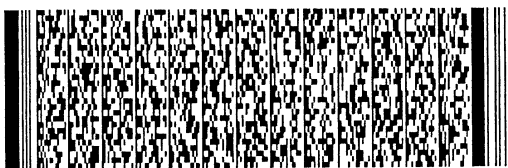
且至少含有下面之通式[3]



(式中， $R^8 \sim R^{11}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， X^2 為 $-O-$ 或 CR^{12}_2 (R^{12} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基) 其互相相同或不同均可，m 表示0 或1~3之整數) 所示之構造單元[B]及/或下面之通式[4]



(式中， $R^{13} \sim R^{16}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， X^3 為 $-O-$ 或 CR^{17}_2 (R^{17} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基) 其互相相同或不同均可



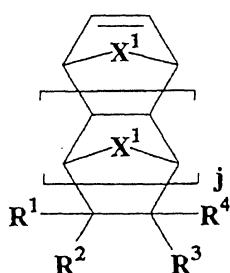
五、發明說明 (6)

可， Y^1 及 Y^2 中之一方為 $-(C=O)-$ ，另一方為 $-CR^{18}_2-$ (R^{18} 表示氫原子或碳數 1~10 之直鏈狀或分歧狀之烷基)。n 表示 0 或 1~3 之整數) 所示之構造單元 [C]，

且在通式 [1] 所示構造單元 [A] 之 X^1 ，通式 [3] 所示構造單元 [B] 之 X^2 ，以及通式 [4] 所示構造單元 [C] 之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，

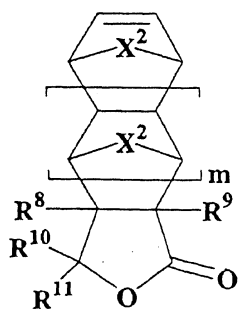
其構成上之莫耳比 [A]/[B] 及 [C] 為 0/100~99/1，且重量平均分子量 Mw 與數平均分子量 Mn 之比率 (Mw/Mn) 為 1.0~2.0 者。

此外，本發明為一種製造如申請專利範圍第 1 項所載述之開環複分解聚合體氫化物之方法，其特徵為，依照要求使用下面之通式 [9]

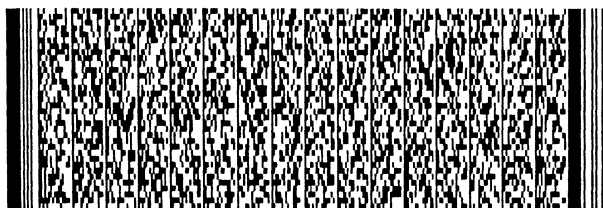


[9]

(式中， $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 、以及 j 之定義如前) 所示之環狀烯烴單體，至少使用下面之通式 [10]

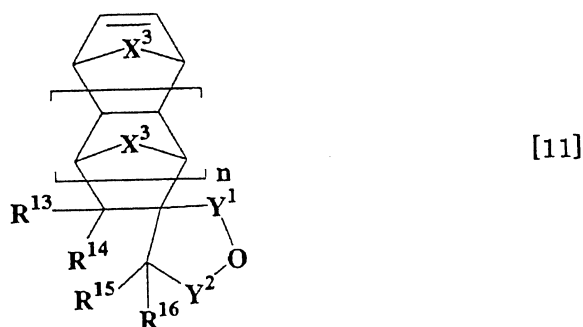


[10]



五、發明說明 (7)

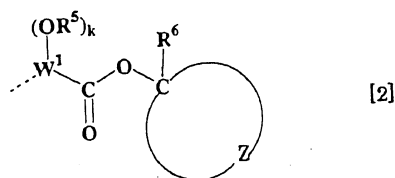
(式中， $R^8 \sim R^{11}$ 、 X^2 、以及 m 之定義如前)所示之環狀烯烴單體及/或下面之通式[11]



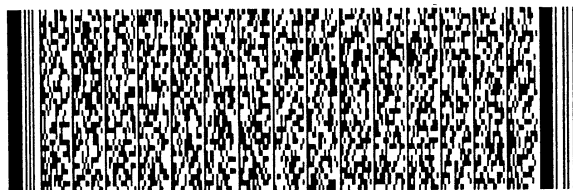
(式中， $R^{13} \sim R^{16}$ 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 以及 n 之定義如前)所示之環狀烯烴單體，且通式[9]之 X^1 ，通式[10]之 X^2 ，以及通式[11]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，使此等單體藉開環複分解觸媒聚合，然後在氫化觸媒之存在下氫化者。

[實施發明之最佳形態]

在本發明之通式[1]中， $R^1 \sim R^4$ 中之至少一基為下面之通式[2]



(式中，虛線表示鍵手， R^5 表示氫原子，碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基， R^6 表示碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環

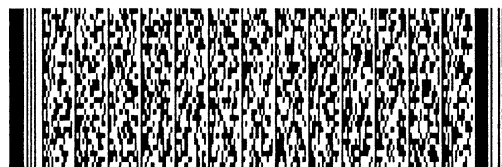
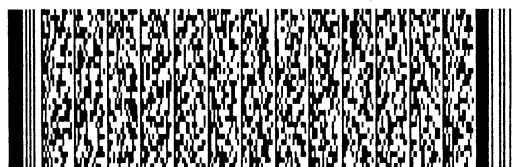


五、發明說明 (8)

狀之烷基， W^1 表示單鍵或碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基， Z 表示碳數2~15之2價烴基，其與所結合之碳原子一起形成單環或交聯環， K 為0或1)所示之具有環狀烷基之三級酯基之官能基。

在 R^5 中，為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環戊基、環己基、1-乙基環戊基、以及1-乙基環己基等，為碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，例如可舉出甲氧甲基、1-乙氧乙基、1-第三丁氧乙基、1-環己氧乙基、1-乙氧丙基、1-乙氧-1-甲基乙基、四氫呋喃-2-基、以及四氫吡喃-2-基等，為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基，例如可舉出甲醯基、乙醯基、三甲基乙醯基、以及環己羧基等。在此等 R^5 中，以碳數1~6之直鏈狀或分歧狀之烷基，碳數2~7之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，以及碳數2~7之直鏈狀、分歧狀之醯基較佳，尤其以氫原子、甲基、乙基、甲氧甲基、1-乙氧乙基、四氫呋喃-2-基、以及乙醯基較佳。

在 R^6 中，為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環戊基、環己基、環辛基、去甲苄基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-甲基去甲苄基、以及1-乙基去甲苄基等，其中以甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁

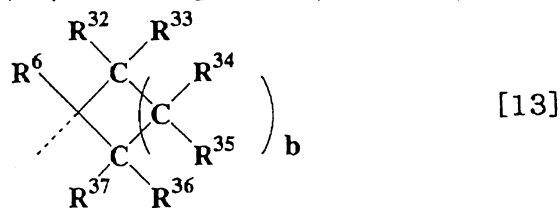


五、發明說明 (9)

基、環戊基、環己基、去甲苄基、1-乙基環戊基、以及1-乙基環己基較佳。

在 W^1 中，碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基，在 k 為0之場合即成為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之2價烴基，而為此例如可舉出亞甲基、二甲基亞甲基、亞乙基、亞丙基、亞丁基、伸乙基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、1-乙基伸乙基、2-乙基伸乙基、1,1-二甲基伸乙基、1,2-二甲基伸乙基、2,2-二甲基伸乙基、1-乙基-2-甲基伸乙基、三亞甲基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、3-甲基三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、1,1-環伸戊基、1,2-環伸戊基、1,3-環伸戊基、1,1-環伸己基、1,2-環伸己基、1,3-環伸己基、以及1,4-環伸己基等，其中以亞甲基、亞乙基、伸乙基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、三亞甲基、以及2-甲基三亞甲基較佳。在 k 為1之場合，例如可舉出上述 k 為0之場合所舉出之烴基中除掉任意位置之氫原子1個而代以鍵手者。最佳之 W^1 為單鍵。

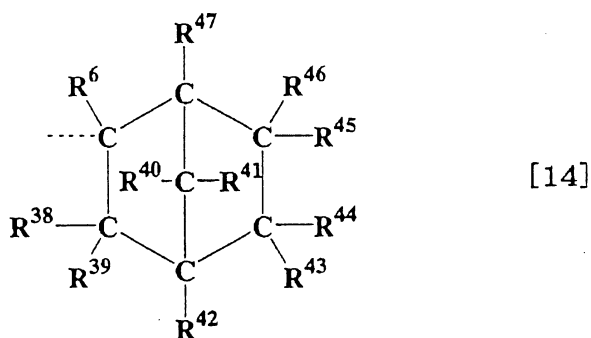
Z 為碳數2~15之2價烴基，且係與所結合之碳原子一起形成單環或交聯環之烴基。例如可舉出下面之通式[13]



(式中，虛線表示鍵手， R^6 之定義如前， $R^{32} \sim R^{37}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基。 b 為0或1~6之整數，在 b 為2~6之場合，複數之 R^{34} 及 R^{35} 各自

五、發明說明 (10)

相同或不同均可)所示之1-烷基環烷基，下面之通式[14]



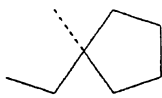
(式中，虛線表示鏈手， R^6 之定義如前， $R^{38} \sim R^{47}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基)所示之2-烷基去甲萜基，以及2-烷基-2-金剛基(如2-甲基-2-金剛基、2-乙基-2-金剛基等)。為通式[13]之具體例可舉出1-甲基環丙基、1-甲基環丁基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-第三丁基環戊基、1-第三丁基環戊基、1-環戊基環戊基、1-環己基環戊基、1-去甲萜基環戊基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-甲基環庚基、1-乙基環庚基、1-甲基環辛基、以及1-甲基環壬基等，其中以1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-正丙基環戊基、1-異丙基環戊基、1-第三丁基環戊基、1-環戊基環戊基、1-環己基環戊基、以及1-去甲萜基環戊基等之由化學式[15]



五、發明說明 (11)



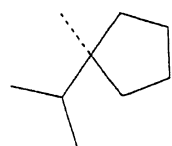
[15-1]



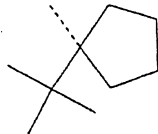
[15-2]



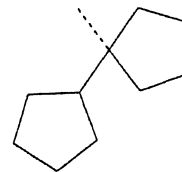
[15-3]



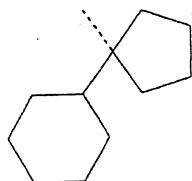
[15-4]



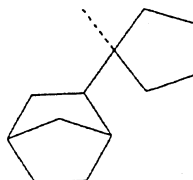
[15-5]



[15-6]

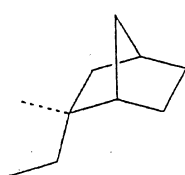


[15-7]

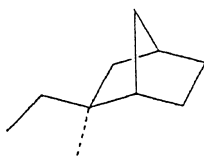


[15-8]

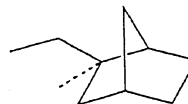
所示之1-烷基環戊基較佳，而以1-甲基環戊基[15-1]及1-乙基環戊基[15-2]更佳。為通式[14]之具體例可舉出化學式[16]



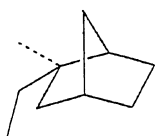
[16-1]



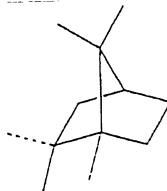
[16-2]



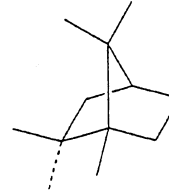
[16-3]



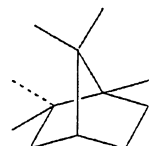
[16-4]



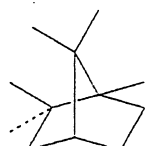
[16-5]



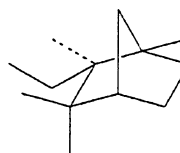
[16-6]



[16-7]



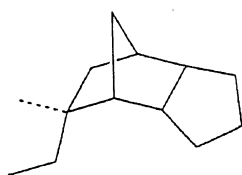
[16-8]



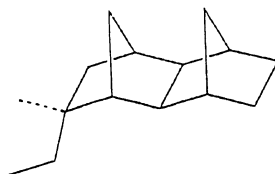
[16-9]



五、發明說明 (12)



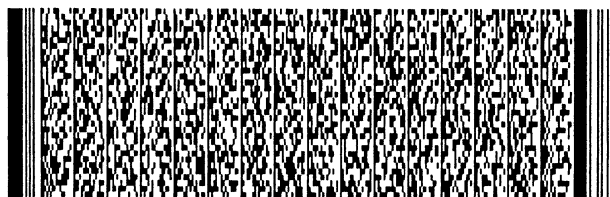
[16-10]



[16-11]

等之2-烷基去甲萜基，其中以[16-1]、[16-2]、[16-3]、以及[16-4]較佳。

為 $R^1 \sim R^4$ 中之其他之基之具體例可各別獨立舉出，氫原子，碳數1~20之如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、或萘基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，如氯原子、溴原子、碘原子、或氟原子等之鹵素原子，碳數1~20之如氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、或三溴甲基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~12之如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、或萘氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之如甲氧甲基、甲氧乙基、第三丁氧甲基、第三丁氧乙基、或甲氧萘基等之或含有烷氧糖類(如甲基葡萄糖等)之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之如乙醯氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧氧基，碳數6~20之如萘甲醯基等之芳羧氧基，碳數1~20之如甲磺醯氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，碳數6~20

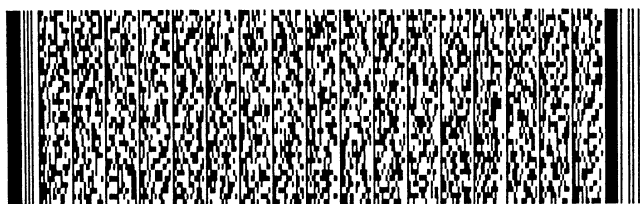


五、發明說明 (13)

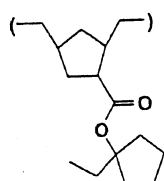
之如 甲 苯 磺 醯 氧 基 等 之 芳 磺 醯 氧 基， 碳 數 2~20 之 如 甲 氧 羰 基、 乙 氧 羰 基、 正 丙 氧 羰 基、 異 丙 氧 羰 基、 正 丁 氧 羰 基、 第三 丁 氧 羰 基、 或 環 己 氧 羰 基 等 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 羰 基， 碳 數 3~20 之 如 甲 氧 羰 甲 基、 2-(甲 氧 羰)乙 基、 1-(甲 氧 羰)乙 基、 乙 氧 羰 甲 基、 2-(乙 氧 羰)乙 基、 正 丙 氧 羰 甲 基、 異 丙 氧 羰 甲 基、 正 丁 氧 羰 甲 基、 第三 丁 氧 羰 甲 基、 或 環 己 氧 羰 甲 基 等 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 羰 烷 基。 其中 以 氫 原 子， 碳 數 1~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 基， 碳 數 1~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 基， 碳 數 2~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 烷 基， 碳 數 2~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 羰 基， 以 及 碳 數 3~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 以 及 環 狀 之 烷 氧 羰 烷 基 較 佳， 而 以 氫 原 子， 碳 數 1~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 基， 碳 數 2~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 氧 羰 基， 以 及 碳 數 3~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 氧 羰 烷 基 更 佳。

X^1 為 $-O-$ 或 $-CR^7_2-$ (R^7 表示 氫 原 子 或 碳 數 1~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 基)， 在 j 為 1~3 之 場 合， X^1 為 相 同 或 不 同 均 可。 為 R^7 之 具 體 例 可 舉 出 氫 原 子 或 碳 數 1~10 之 如 甲 基、 乙 基、 正 丙 基、 異 丙 基、 正 丁 基、 或 第三 丁 基 等 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 基。 X^1 乃 以 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 較 佳， 而 更 佳 的 是， 所 有 之 X^1 皆 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。 j 乃 以 0 或 1 較 佳。

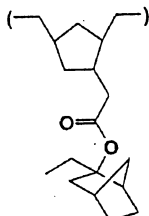
即， 為 通 式 [1] 之 具 體 例， 可 舉 出 化 學 式 [17]



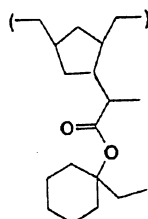
五、發明說明 (14)



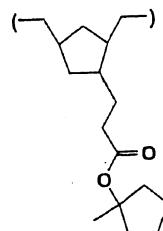
[17-1-1]



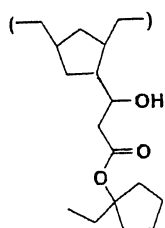
[17-1-2]



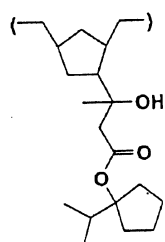
[17-1-3]



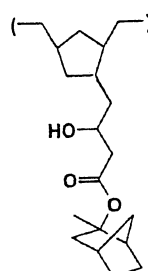
[17-1-4]



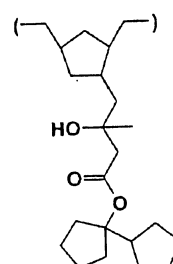
[17-1-5]



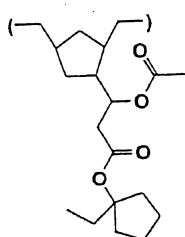
[17-1-6]



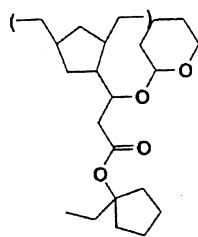
[17-1-7]



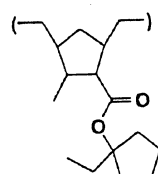
[17-1-8]



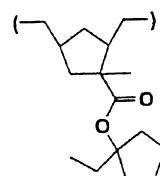
[17-1-9]



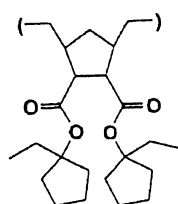
[17-1-10]



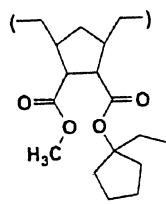
[17-1-11]



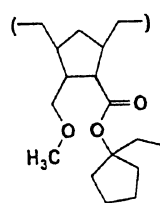
[17-1-12]



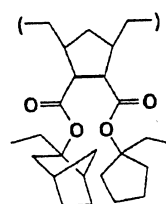
[17-1-13]



[17-1-14]



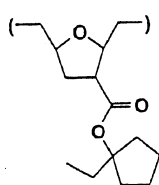
[17-1-15]



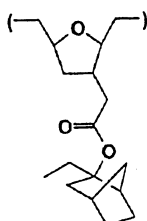
[17-1-16]



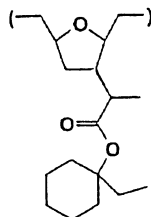
五、發明說明 (15)



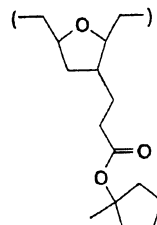
[17-2-1]



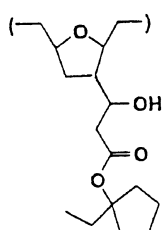
[17-2-2]



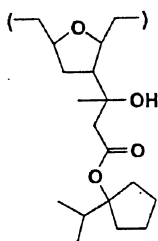
[17-2-3]



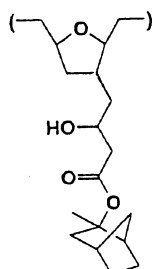
[17-2-4]



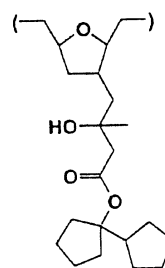
[17-2-5]



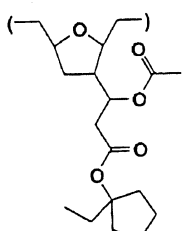
[17-2-6]



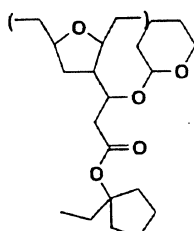
[17-2-7]



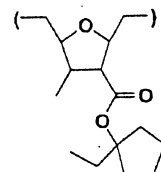
[17-2-8]



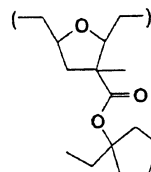
[17-2-9]



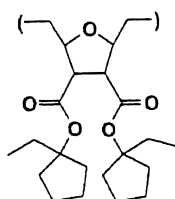
[17-2-10]



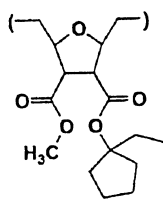
[17-2-11]



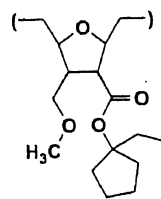
[17-2-12]



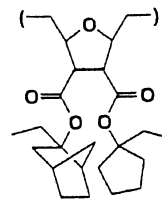
[17-2-13]



[17-2-14]



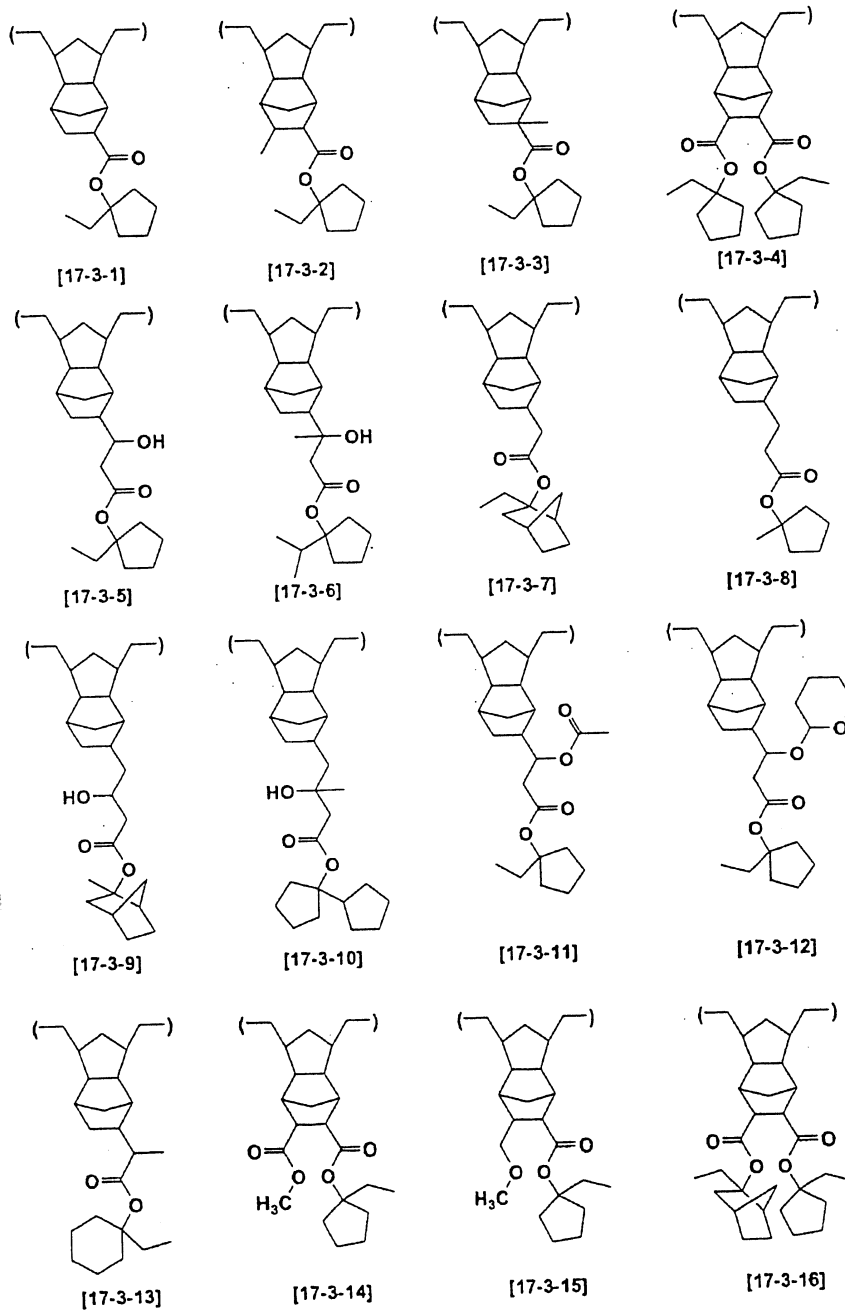
[17-2-15]



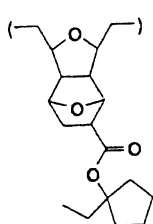
[17-2-16]



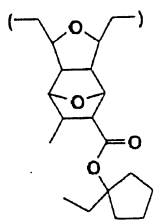
五、發明說明 (16)



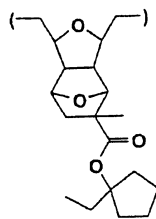
五、發明說明 (17)



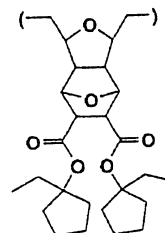
[17-4-1]



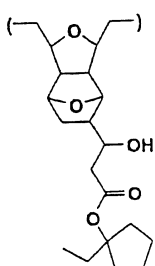
[17-4-2]



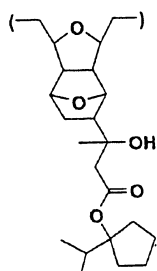
[17-4-3]



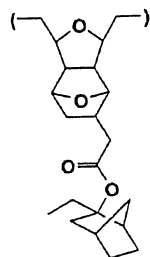
[17-4-4]



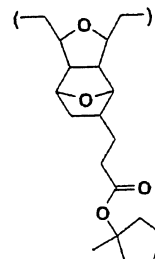
[17-4-5]



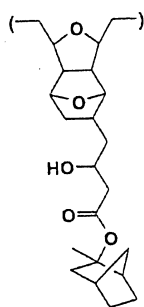
[17-4-6]



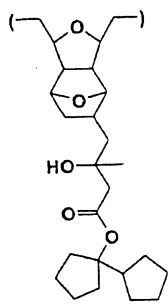
[17-4-7]



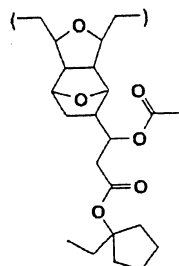
[17-4-8]



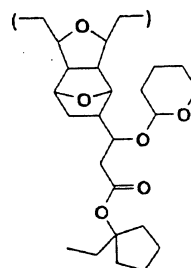
[17-4-9]



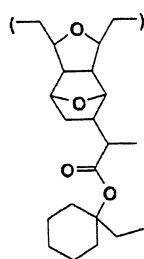
[17-4-10]



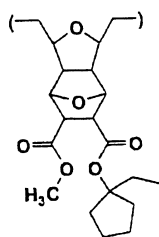
[17-4-11]



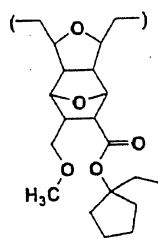
[17-4-12]



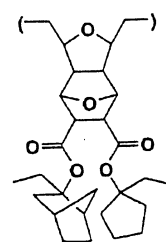
[17-4-13]



[17-4-14]



[17-4-15]



[17-4-16]

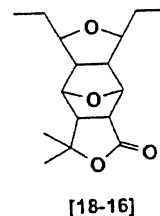
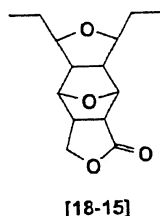
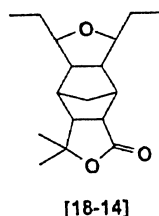
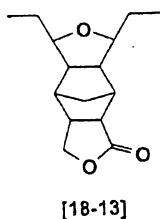
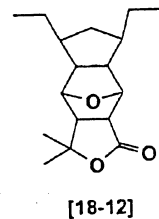
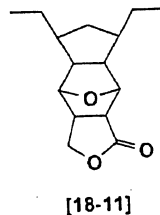
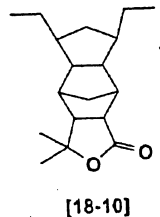
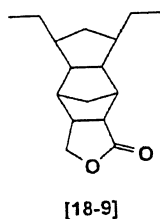
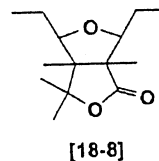
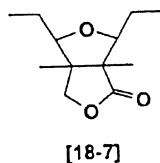
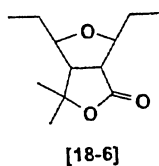
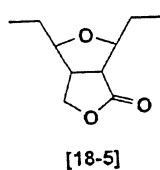
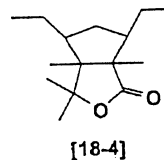
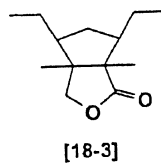
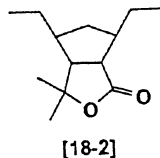
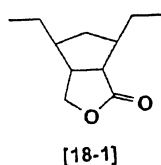
等所示之構造單元[A]。



五、發明說明 (18)

再者，在通式[3]中，為 $R^8 \sim R^{11}$ 之具體例可各別獨立舉出氫原子或碳數1~10之如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、或莰基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基。 X^2 為 $-O-$ 或 $-CR^{12}_2-$ (R^{12} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)，在 m 為1~3之場合 X^2 為相同或不同均可。為 R^{12} 之具體例可舉出氫原子或碳數1~10之如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、或第三丁基等之直鏈狀或分歧狀之烷基。 X^2 乃以 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 較佳，而更佳的是，所有之 X^2 皆為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。 m 乃以0或1較佳。

即，為通式[3]之具體例可舉出化學式[18]

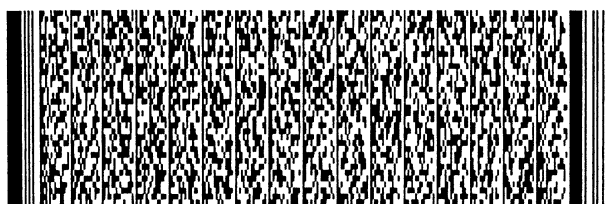
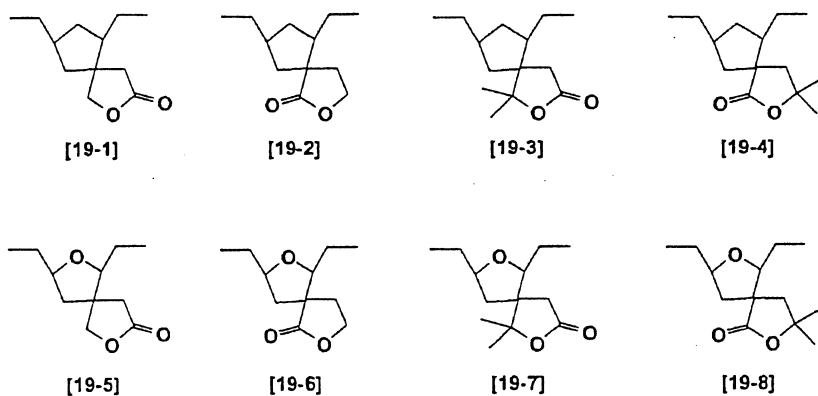


五、發明說明 (19)

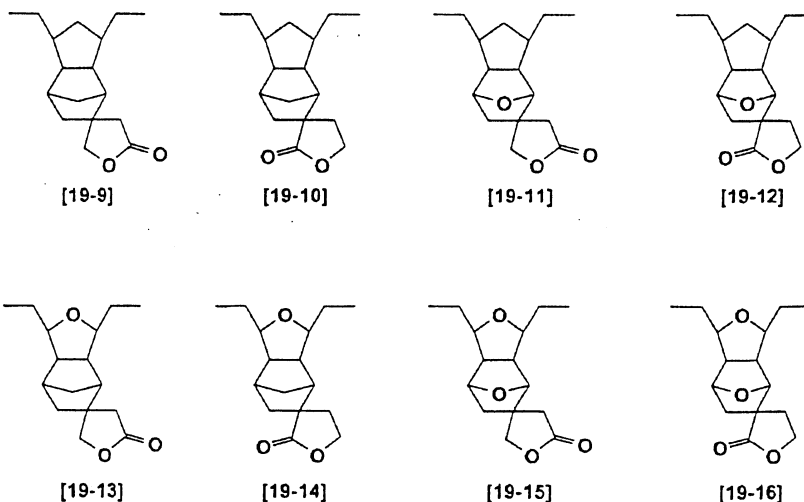
等所示之構造單元[B]。

再者，在通式[4]中，為 $R^{13} \sim R^{16}$ 之具體例可各別獨立舉出氫原子或碳數1~10之如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、或蓋基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基。 X^3 為 $-O-$ 或 $-CR^{17}_2-$ (R^{17} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)，在 n 為1~3之場合 X^3 為相同或不同均可。為 R^{17} 之具體例可舉出氫原子或碳數1~10之如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、或第三丁基等之直鏈狀或分歧狀之烷基。 X^3 乃以 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 較佳，而更佳的是，所有之 X^3 皆為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。 Y^1 及 Y^2 中之一方為 $-(C=O)-$ ，另一方為 $-CR^{18}_2-$ (R^{18} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)，為 R^{18} 之具體例可舉出氫原子或碳數1~10之如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、或第三丁基等之直鏈狀或分歧狀之烷基。 Y^1 及 Y^2 及其一方為 $-(C=O)-$ 而另一方為 $-CH_2-$ 者較佳。 n 乃以0或1較佳。

即，為通式[4]之具體例可舉出化學式[19]

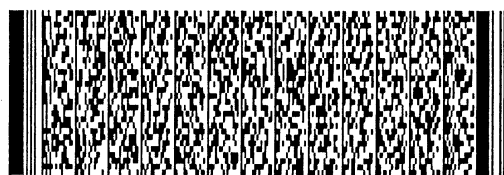
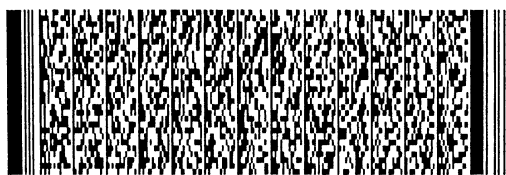


五、發明說明 (20)



等所示之構造單元[C]。

本發明之開環複分解聚合體氫化物係包括 X^1 (被含於通式[1]所示構造單元[A]中)、 X^2 (被含於通式[3]所示構造單元[B]中)、以及 X^3 (被含於通式[4]所示構造單元[C]中)中之至少一基為 $-O-$ 之開環複分解聚合體氫化物，由於氧原子如此存在於主鏈之脂肪族環狀化合物中，得到下述效果，即改善對處理基板(如矽基板等)之緊密附著性及鹼水溶液顯像時之濕張力以及進一步提高光阻劑對酮類、醇類等之極性有機溶劑(使用於光阻劑塗覆矽晶片之步驟中)之溶解性之效果，再者，亦會提高對水之親和性，又會提高對露光後之鹼水溶液等之剝離劑(或顯像劑)之顯像性。較佳之開環複分解聚合體氫化物為， X^1 (被含於通式[1]所示構造單元[A]中)、 X^2 (被含於通式[3]所示構造單元[B]中)、以及 X^3 (被含於通式[4]所示構造單元[C]中)中之至少一基為 $-O-$ 而其餘為 $-CH_2-$ 。以 X_1 、 X_2 、以及 X_3 之合計單位莫耳量為基準時之 $-O-$ 單位莫耳量為0.01~0.99，以

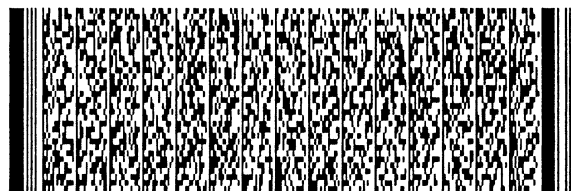


五、發明說明 (21)

0.02~0.95 較佳，以0.05~0.80更佳，而以0.10~0.70最佳。

在本發明中，通式[1]所示之構造單元[A]與通式[3]所示之構造單元[B]及/或通式[4]所示構造單元[C]之比率[A]/([B]及[C])為0/100~99/1，以20/80~99/1較佳。必須至少有構造單元[B]及/或[C]以一定量存在於本發明之該聚合體氫化物中。在此，構造單元[A]含有通式[2]所示之環狀烷基之三級酯基，即在露光時被酸(感光劑所產生者)分解而產生羧酸之基，係在露光後藉鹼水溶液顯像以形成光阻像上所需要者。再者，構造單元[B]及/或[C]係在光阻與被處理基板(如矽基板等)之緊密附著性之顯現上所需要者。此等單元之莫耳比[A]/[B]及[C]若小於20/80，則有時會造成顯像不足。再者，若超過99/1，則不會顯現對被處理基板之緊密附著性。較佳的是，莫耳比[A]/([B]及[C])為20/80~95/5，其以25/75~90/10特佳，而以30/70~85/15最佳。此等構造單元之莫耳比在此範圍內者適於調整光阻之組成，其在充當一種與高極性之感光劑一起溶於極性溶媒(例如2-庚酮等)以塗覆於被處理基板(如矽基板等)上之光阻材之目的上極重要。即在製備光阻組成物時，由於開環複分解聚合體氫化物提高對極性溶媒之溶解度或溶解速度，可形成均勻平滑之塗膜。

在本發明之開環複分解聚合體氫化物中，必須至少含有構造單元[B]或[C]，而由構造單元[A]與構造單元[B]及[C]構成三元共聚合物亦可，不過較佳的是，由構造單元

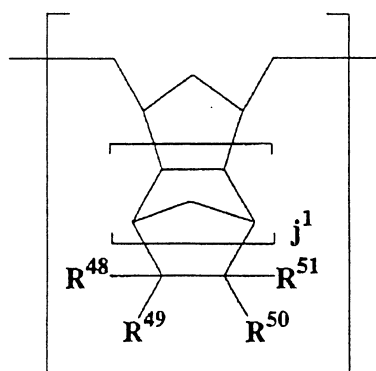


五、發明說明 (22)

[A] 與構造單元[B]或[C]構成二元共聚合物。

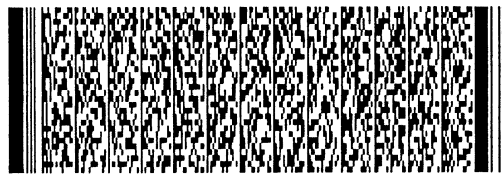
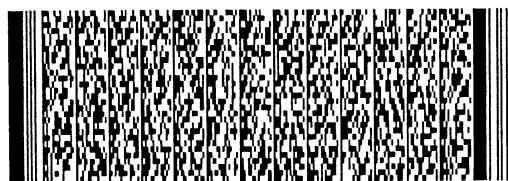
本發明之開環複分解聚合體氫化物之重量平均分子量 M_w 與數平均分子量 M_n 之比率(M_w/M_n)被限制於1.0~2.0之狹窄分子量分布。分子量分布對用作光阻材料時之解像度有很大之影響，即分子量分布愈狹，愈可得到高解像度之圖型。該分子量分布之範圍以1.0~1.8較佳，而以1.0~1.6更佳。本發明之開環複分解聚合體氫化物之分子量以數平均分子量 M_n 而言，通常為500~200,000。其以1,000~100,000較佳，而以3,000~50,000更佳。又按，本說明書所載述之數平均分子量及重量平均分子量係按苯乙烯換算之膠透層析法(GPC)所測定者。

再者，此等開環複分解聚合體氫化物由構造單元[A]、[B]及/或[C]各一個之構造單元來構成亦可，而由包含構造單元[A]、[B]、[C]之單種二個以上或複數種各二個以上之構造單元來構成亦可。例如由下面之通式[1-1]及[1-2]



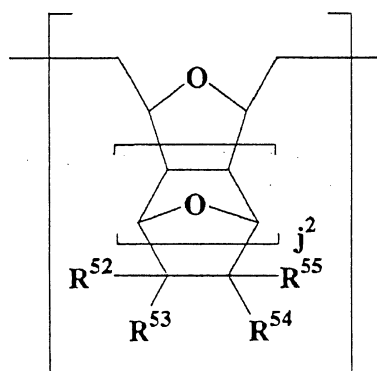
[1-1]

(式中， $R^{48} \sim R^{51}$ 中之至少一基為通式[2]所示之具有環狀烷



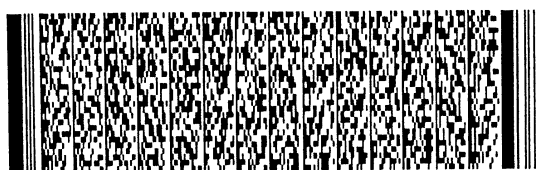
五、發明說明 (23)

基之三級酯基之官能基，其餘之基為各別獨立從氫原子，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，鹵素，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧基，碳數6~20之芳羧基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺基，碳數6~20之芳磺基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羰基，碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羰基中選出之基， j^1 表示0或1~3之整數)



[1-2]

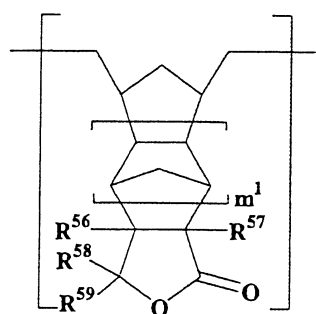
(式中， $R^{52} \sim R^{55}$ 中之至少一基為通式[2]所示之具有環狀烷基之三級酯基之官能基，其餘之基為各別獨立從氫原子，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，鹵素，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧基，碳數6~20之芳羧基，碳數1~20之直



五、發明說明 (24)

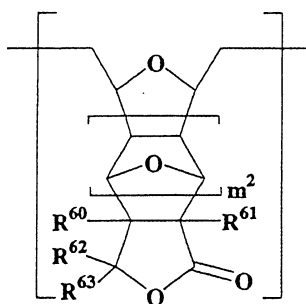
鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，碳數6~20之芳磺醯氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羰基，或碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羰烷基中選出之基， j^2 表示0或1~3之整數)

所示之構造單元[A-1]及[A-2](代替構造單元[A])與下面之通式[3-1]及[3-2]



[3-1]

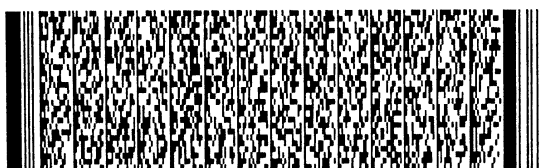
(式中， $R^{56} \sim R^{59}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， m^1 表示0或1~3之整數)



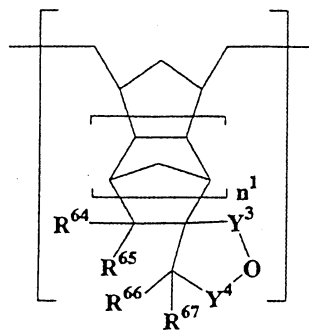
[3-2]

(式中， $R^{60} \sim R^{63}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， m^2 表示0或1~3之整數)

所示之構造單元[B-1]及[B-2]及/或構造單元[C]為下面之通式[4-1]及[4-2]

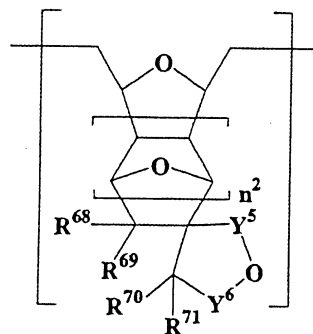


五、發明說明 (25)



[4-1]

(式中， $R^{64} \sim R^{67}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， Y^3 及 Y^4 中之一方為 $-(C=O)-$ 而另一方為 $-CH_2-$ ， n^1 表示0或1~3之整數)

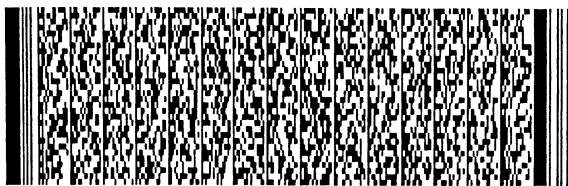


[4-2]

(式中， $R^{68} \sim R^{71}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， Y^5 及 Y^6 中之一方為 $-(C=O)-$ 而另一方為 $-CH_2-$ ， n^2 表示0或1~3之整數)

所示之構造單元[C-1]及[C-2](代替構造單元[C])所構成之開環複分解聚合體氫化物。

本發明之開環複分解聚合體氫化物除了具構造單元[A]及[B]及/或[C]之外，又具有通式[5]所示之構造單元[D]時，其基板緊密附著性及對顯像液之親和性則會進一步被提高，因此較佳。

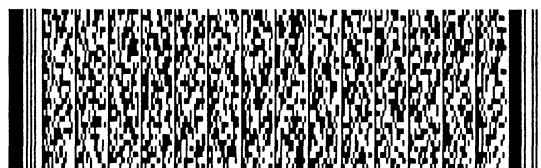


五、發明說明 (26)

在本發明之通式[5]中， $R^{19} \sim R^{22}$ 中之至少一基為通式[6](式中，虛線表示鍵手， R^{23} 表示氫原子，碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基。 W^2 表示單鍵或碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基， q 為0或1)所示之具有羧酸基之官能基。

在 R^{23} 中，為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環戊基、環己基、1-乙基環戊基、以及1-乙基環己基等，為碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，例如可舉出甲氧甲基、1-乙氧乙基、1-第三丁氧乙基、1-環己氧乙基、1-乙氧丙基、1-乙氧-1-甲基乙基、四氫呋喃-2-基、以及四氫吡喃-2-基等，為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基，例如可舉出甲醯基、乙醯基、三甲基乙醯基、以及環己羧基等。在此等 R^{23} 中，以碳數1~6之直鏈狀或分歧狀之烷基，碳數2~7之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，以及碳數2~7之直鏈狀或分歧狀之醯基較佳，尤其以氫原子、甲基、乙基、甲氧甲基、1-乙氧乙基、四氫呋喃-2-基、以及乙醯基較佳。

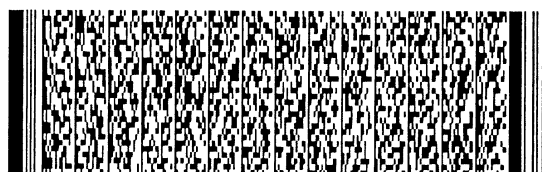
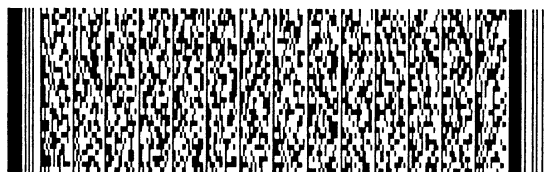
在 W^2 中，碳數1~10之 $q+2$ 價之烴基在 q 為0之場合成為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之2價烴基，為此例如可舉出亞甲基、二甲基亞甲基、亞乙基、亞丙基、亞丁基、伸乙基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、1-乙基伸乙基、2-乙基伸乙基、1,1-二甲基伸乙基、1,2-二甲基伸乙



五、發明說明 (27)

基、2,2-二甲基伸乙基、1-乙基-2-甲基伸乙基、三亞甲基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、3-甲基三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、1,1-環伸戊基、1,2-環伸戊基、1,3-環伸戊基、1,1-環伸己基、1,2-環伸己基、1,3-環伸己基、以及1,4-環伸己基等。其中以亞甲基、亞乙基、伸乙基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、三亞甲基、以及2-甲基三亞甲基較佳。在k為1之場合，例如可舉出上述k為0之場合所舉出之烴基中除掉任意位置之氫原子1個而代以鍵手者。最佳之 W^2 為單鍵。

為 $R^{19} \sim R^{22}$ 中之其餘之基之具體例可各別獨立舉出，氫原子，碳數1~20之如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、或 C_4 基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，如氯原子、溴原子、碘原子、或氟原子等之鹵素原子，碳數1~20之如氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、或三溴甲基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~12之如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、或 C_4 氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之甲氧甲基、甲氧乙基、第三丁氧甲基、第三丁氧乙基、或甲氧 C_4 基等之或含有烷氧糖類(如甲基葡萄糖等)之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之如乙醯氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧氧基，碳數6~20之如苯甲醯基等之芳羧氧基，碳數1~20之如甲磺醯氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，碳數6~20之如

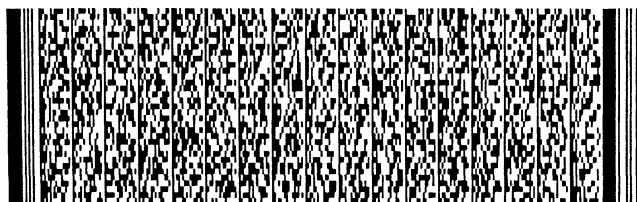


五、發明說明 (28)

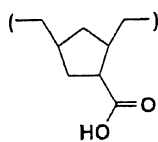
甲 苯 磺 醯 氧 基 等 之 芳 磺 醯 氧 基， 碳 數 2~20 之 如 甲 氧 羰 基、 乙 氧 羰 基、 正 丙 氧 羰 基、 異 丙 氧 羰 基、 正 丁 氧 羰 基、 第三 丁 氧 羰 基、 或 環 己 氧 羰 基 等 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 羰 基， 碳 數 3~20 之 如 甲 氧 羰 甲 基、 2-(甲 氧 羰)乙 基、 1-(甲 氧 羰)乙 基、 乙 氧 羰 甲 基、 2-(乙 氧 羰)乙 基、 正 丙 氧 羰 甲 基、 異 丙 氧 羰 甲 基、 正 丁 氧 羰 甲 基、 第三 丁 氧 羰 甲 基、 或 環 己 氧 羰 甲 基 等 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 羰 烷 基。 其 中 以 氫 原 子， 碳 數 1~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 基， 碳 數 1~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 基， 碳 數 2~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 烷 基， 碳 數 2~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 羰 基， 以 及 碳 數 3~20 之 直 鏈 狀、 分 歧 狀、 或 環 狀 之 烷 氧 羰 烷 基 較 佳， 而 以 氫 原 子， 碳 數 1~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 基， 碳 數 2~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 氧 羰 基， 以 及 碳 數 3~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 氧 羰 烷 基 更 佳。

X^4 為 $-O-$ 或 $-CR^{23}_2-$ (R^{23} 表 示 氫 原 子 或 碳 數 1~10 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 基)， 在 p 為 1~3 之 場 合， X^4 為 相 同 或 不 同 均 可。 為 R^{23} 之 具 體 例 可 舉 出 氫 原 子 或 碳 數 1~10 之 如 甲 基、 乙 基、 正 丙 基、 異 丙 基、 正 丁 基、 或 第三 丁 基 等 之 直 鏈 狀 或 分 歧 狀 之 烷 基。 X^4 乃 以 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 較 佳， 而 更 佳 的 是， 所 有 之 X^4 皆 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。 p 乃 以 0 或 1 較 佳。

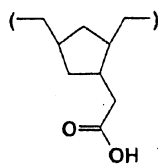
即， 為 通 式 [5] 之 具 體 例， 可 舉 出 化 學 式 [20]



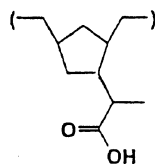
五、發明說明 (29)



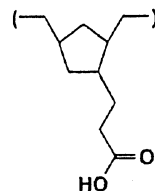
[20-1-1]



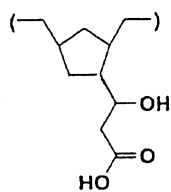
[20-1-2]



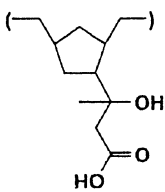
[20-1-3]



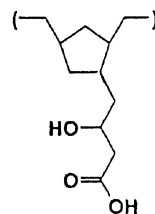
[20-1-4]



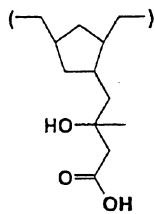
[20-1-5]



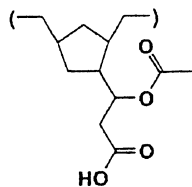
[20-1-6]



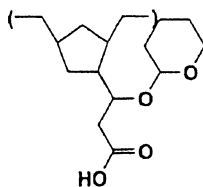
[20-1-7]



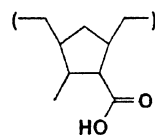
[20-1-8]



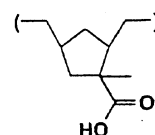
[20-1-9]



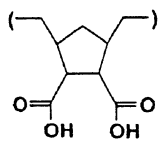
[20-1-10]



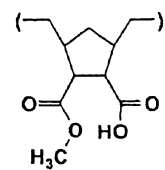
[20-1-11]



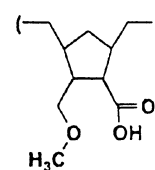
[20-1-12]



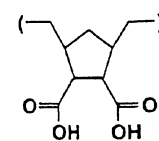
[20-1-13]



[20-1-14]



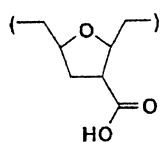
[20-1-15]



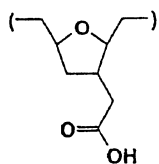
[20-1-16]



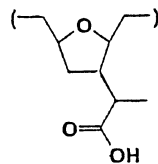
五、發明說明 (30)



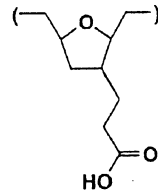
[20-2-1]



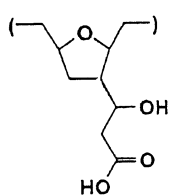
[20-2-2]



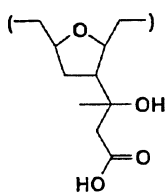
[20-2-3]



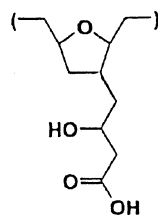
[20-2-4]



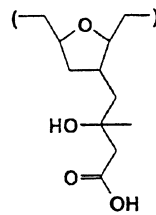
[20-2-5]



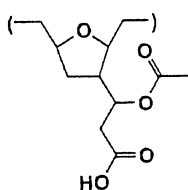
[20-2-6]



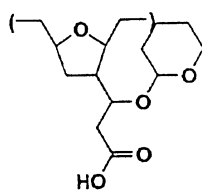
[20-2-7]



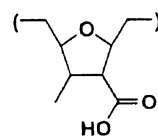
[20-2-8]



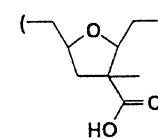
[20-2-9]



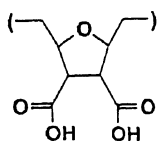
[20-2-10]



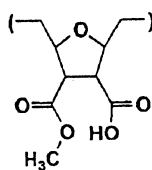
[20-2-11]



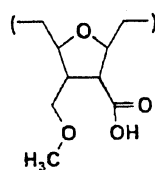
[20-2-12]



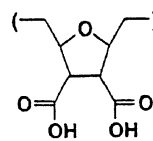
[20-2-13]



[20-2-14]



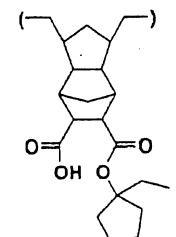
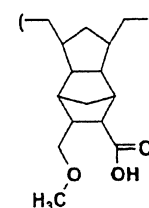
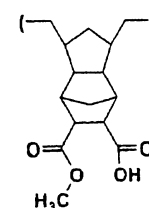
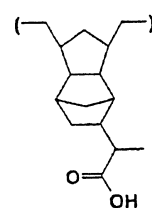
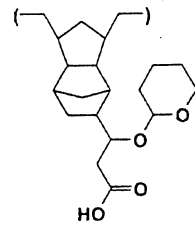
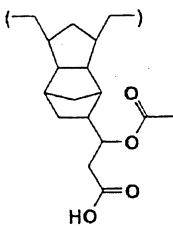
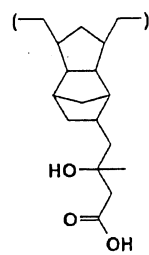
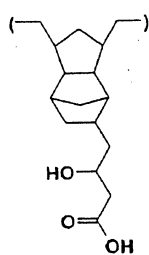
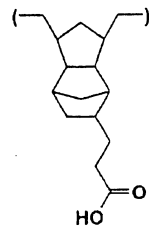
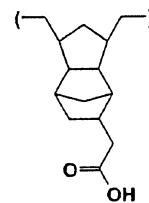
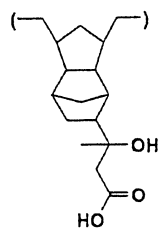
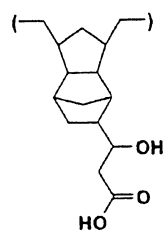
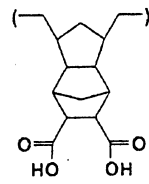
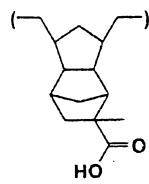
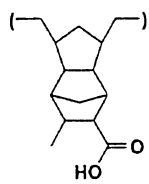
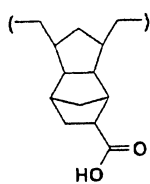
[20-2-15]



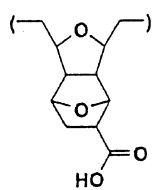
[20-2-16]



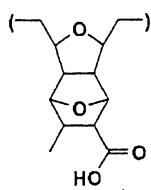
五、發明說明 (31)



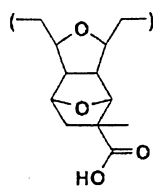
五、發明說明 (32)



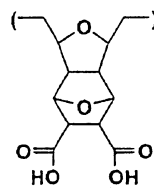
[20-4-1]



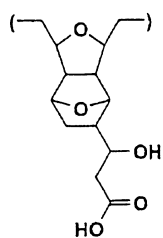
[20-4-2]



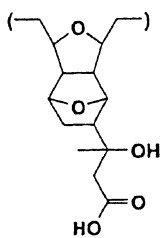
[20-4-3]



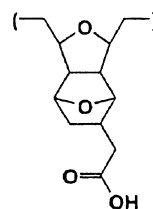
[20-4-4]



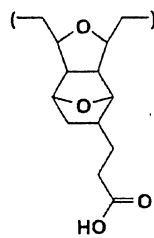
[20-4-5]



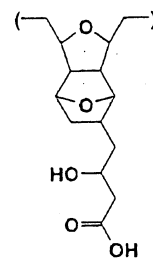
[20-4-6]



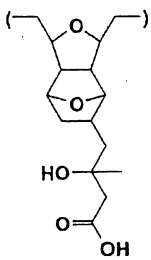
[20-4-7]



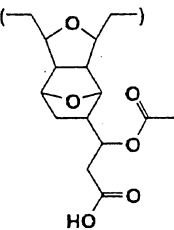
[20-4-8]



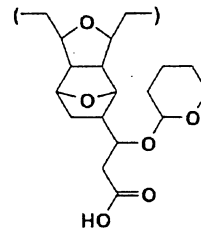
[20-4-9]



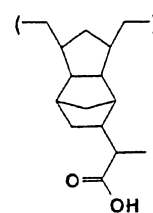
[20-4-10]



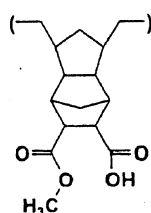
[20-4-11]



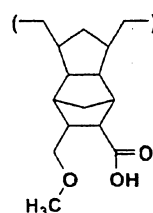
[20-4-12]



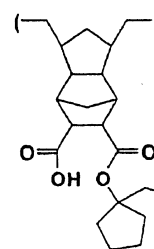
[20-4-13]



[20-4-14]



[20-4-15]



[20-4-16]



五、發明說明 (33)

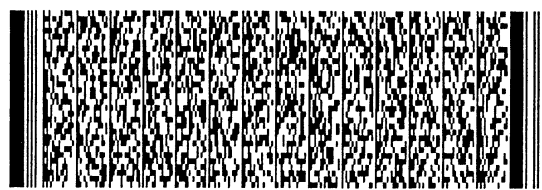
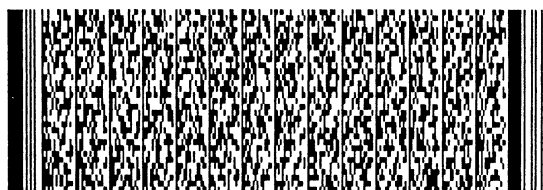
等所示之構造單元[D]

在本發明之較佳實施態樣中，通式[1]所示之構造單元[A]，通式[3]所示之構造單元[B]以及通式[4]所示構造單元[C]之合計莫耳量與通式[5]所示構造單元[D]之莫耳量之比率 $([A] + [B] + [C])/[D]$ 為100/0~20/80，較佳的是，除了含有構造單元[A]、[B]以及[C]之外，又有一定量之構造單元[D]之存在。在此，構造單元[D]被用以大幅提高對如矽基板等之被處理基板之緊密附著性並且提高對顯像液之親和性。較佳的是，莫耳比 $([A] + [B] + [C])/[D]$ 為98/2~50/50，以97/3~60/40更佳，而以95/5~70/30最佳。

本發明之開環複分解聚合體氫化物除了含有構造單元[A]、[B]及/或[C]之外，最好能含有構造單元[D]之同時，進一步以構造單元含有通式[7]所示之構造單元[E]亦可。

在通式[7]中， $R^{24} \sim R^{27}$ 中之至少一基為通式[8](式中，虛線表示鍵手， R^{28} 表示氫原子，碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之酯基， R^{29} 表示碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基。 W^3 表示單鍵或碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基， s 為0或1)所示之具有羧酸基之官能基。

在 R^{28} 中，為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異

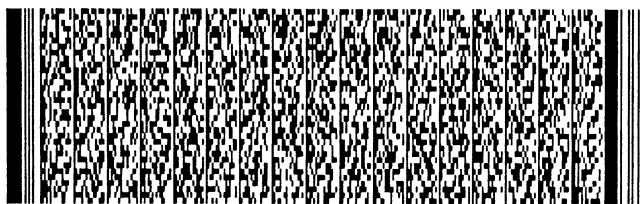


五、發明說明 (34)

丁基、第三丁基、環戊基、環己基、1-乙基環戊基、以及1-乙基環己基等，為碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，例如可舉出甲氧甲基、1-乙氧乙基、1-第三丁氧乙基、1-環己氧乙基、1-乙氧丙基、1-乙氧-1-甲基乙基、四氫呋喃-2-基、以及四氫吡喃-2-基等，為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基，例如可舉出甲醯基、乙醯基、三甲基乙醯基、以及環己羧基等。在此等 R^{28} 中，以碳數1~6之直鏈狀或分歧狀之烷基，碳數2~7之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，以及碳數2~7之直鏈狀或分歧狀之醯基較佳，尤其以氫原子、甲基、乙基、甲氧甲基、1-乙氧乙基、四氫呋喃-2-基、以及乙醯基較佳。

在 R^{29} 中，為碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、以及第三丁基等，為碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，例如可舉出甲氧甲基、1-乙氧乙基、1-第三氧乙基、1-環己氧乙基、1-乙氧丙基、1-乙氧-1-甲基乙基、四氫呋喃-2-基、以及四氫吡喃-2-基等，為碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，例如可舉出氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、以及三溴甲基等。在此等 R^{29} 中，以碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基較佳，尤其以甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、以及第三丁基較佳。

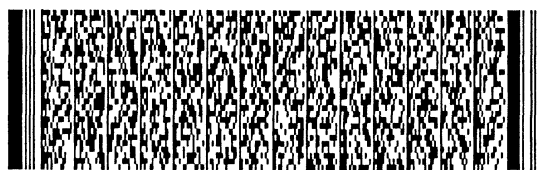
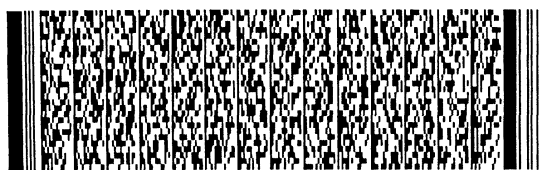
在 W^3 中，碳數1~10之 $s+2$ 價之烴基在 s 為0之場合成為碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之2價烴基，為此例如



五、發明說明 (35)

可舉出亞甲基、二甲基亞甲基、亞乙基、亞丙基、亞丁基、伸乙基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、1-乙基伸乙基、2-乙基伸乙基、1,1-二甲基伸乙基、1,2-二甲基伸乙基、2,2-二甲基伸乙基、1-乙基-2-甲基伸乙基、三亞甲基、1-甲基三亞甲基、2-甲基三亞甲基、3-甲基三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、1,1-環伸戊基、1,2-環伸戊基、1,3-環伸戊基、1,1-環伸己基、1,2-環伸己基、1,3-環伸己基、以及1,4-環伸己基等。其中以亞甲基、亞乙基、伸乙基、1-甲基伸乙基、2-甲基伸乙基、三亞甲基、以及2-甲基三亞甲基較佳。在s為1之場合，例如可舉出上述s為0之場合所舉出之烴基中除掉任意位置之氫原子1個而代以鍵手者。最佳之 W^3 為單鍵。

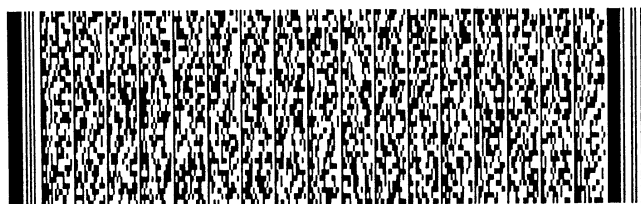
為 $R^{24} \sim R^{27}$ 中之其餘之基之具體例可各別獨立舉出，氫原子，碳數1~20之如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、或莖基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，如氟原子、溴原子、碘原子、或氟原子等之鹵素原子，碳數1~20之如氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、或三溴甲基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~12之如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、或莖氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之甲氧甲基、甲氧乙基、第三丁氧甲基、第三丁氧乙基、或甲氧莖基等之或含有烷氧糖類(如甲基葡萄糖等)之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之如乙醯



五、發明說明 (36)

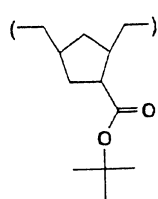
氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧氧基，碳數6~20之如苯甲醯基等之芳羧氧基，碳數1~20之如甲磺醯氧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，碳數6~20之如甲苯磺醯氧基等芳磺醯氧基，碳數2~20之如甲氧羧基、乙氧羧基、正丙氧羧基、異丙氧羧基、正丁氧羧基、第三丁氧羧基、或環己氧羧基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧基，碳數3~20之如甲氧羧甲基、2-(甲氧羧)乙基、1-(甲氧羧)乙基、乙氧羧甲基、2-(乙氧羧)乙基、正丙氧羧甲基、異丙氧羧甲基、正丁氧羧甲基、第三丁氧羧甲基、或環己氧羧甲基等之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧烷基。其中以氫原子，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧基，以及碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、以及環狀之烷氧羧烷基較佳，而以氫原子，碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀或分歧狀之烷氧羧基，以及碳數3~10之直鏈狀或分歧狀之烷氧羧烷基更佳。

X^5 為 $-O-$ 或 $-CR^{30}_2-$ (R^{30} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)，在 r 為1~3之場合， X^5 為相同或不同均可。為 R^{30} 之具體例可舉出氫原子或碳數1~10之如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、或第三丁基等之直鏈狀或分歧狀之烷基。 X^5 乃以 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 較佳，而更佳的是，所有之 X^5 皆為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 。 r 乃以0或1較佳。

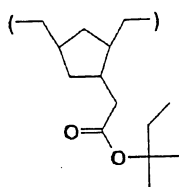


五、發明說明 (37)

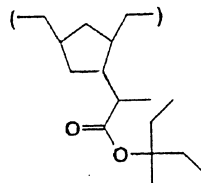
即，為通式[7]之具體例，可舉出化學式[21]



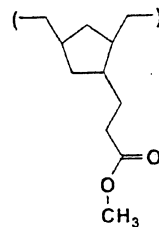
[21-1-1]



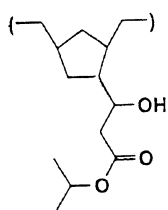
[21-1-2]



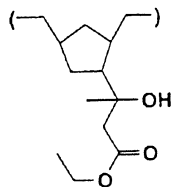
[21-1-3]



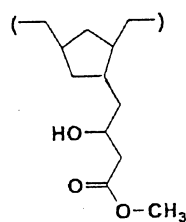
[21-1-4]



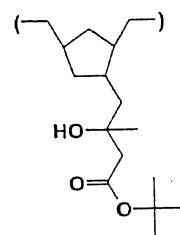
[21-1-5]



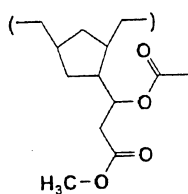
[21-1-6]



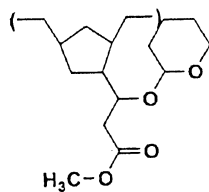
[21-1-7]



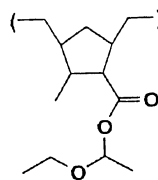
[21-1-8]



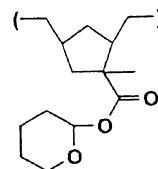
[21-1-9]



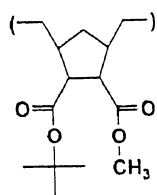
[21-1-10]



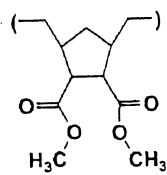
[21-1-11]



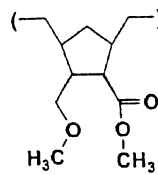
[21-1-12]



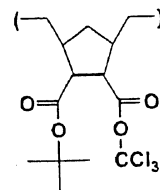
[21-1-13]



[21-1-14]



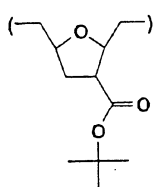
[21-1-15]



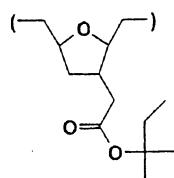
[21-1-16]



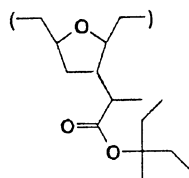
五、發明說明 (38)



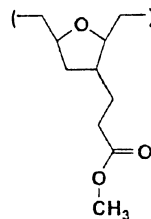
[21-2-1]



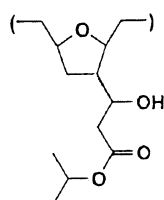
[21-2-2]



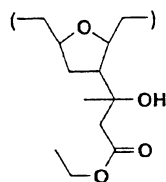
[21-2-3]



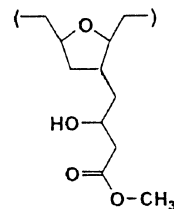
[21-2-4]



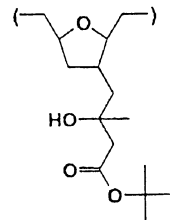
[21-2-5]



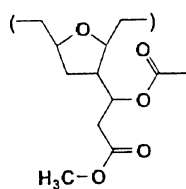
[21-2-6]



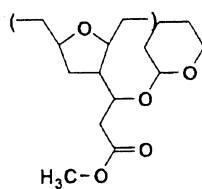
[21-2-7]



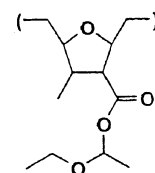
[21-2-8]



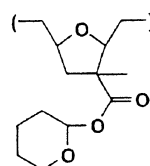
[21-2-9]



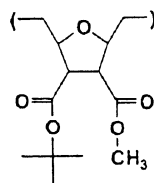
[21-2-10]



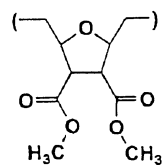
[21-2-11]



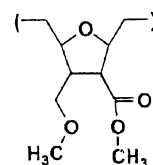
[21-2-12]



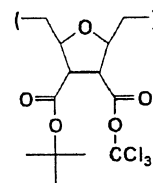
[21-2-13]



[21-2-14]



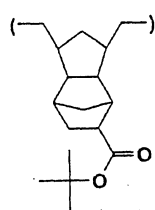
[21-2-15]



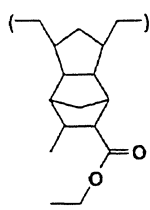
[21-2-16]



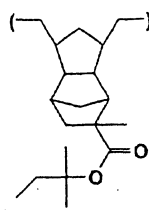
五、發明說明 (39)



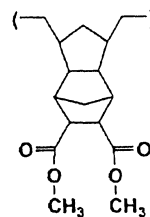
[21-3-1]



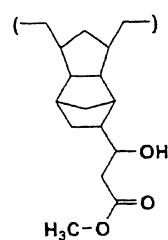
[21-3-2]



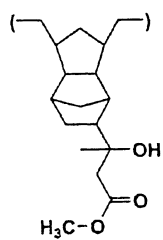
[21-3-3]



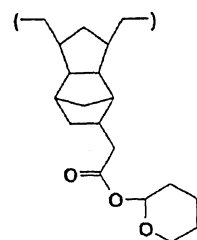
[21-3-4]



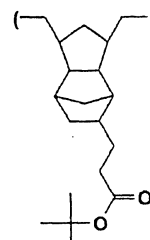
[21-3-5]



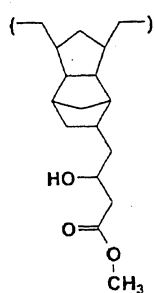
[21-3-6]



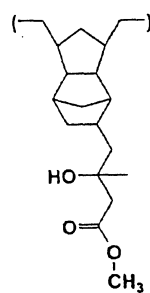
[21-3-7]



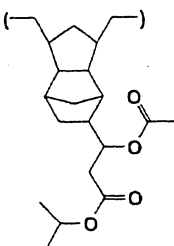
[21-3-8]



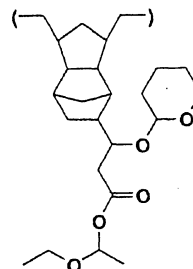
[21-3-9]



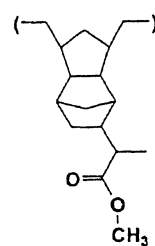
[21-3-10]



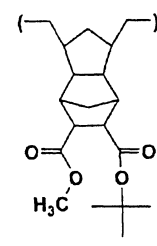
[21-3-11]



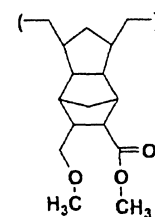
[21-3-12]



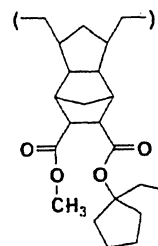
[21-3-13]



[21-3-14]



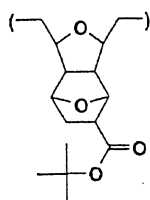
[21-3-15]



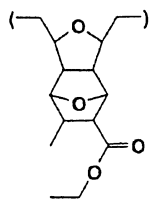
[21-3-16]



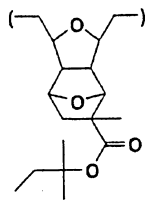
五、發明說明 (40)



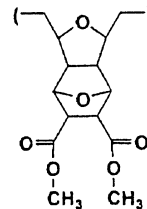
[21-4-1]



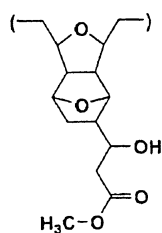
[21-4-2]



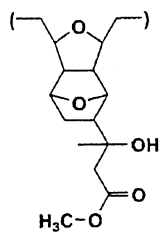
[21-4-3]



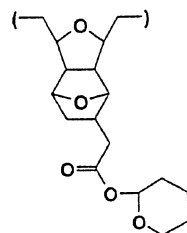
[21-4-4]



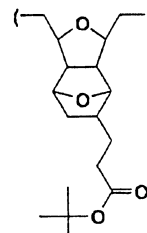
[21-4-5]



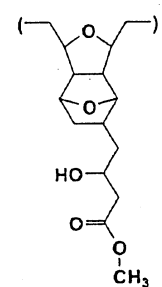
[21-4-6]



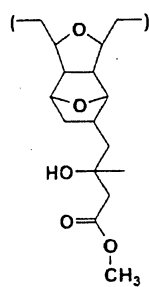
[21-4-7]



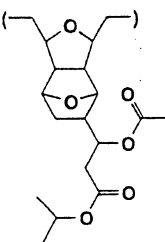
[21-4-8]



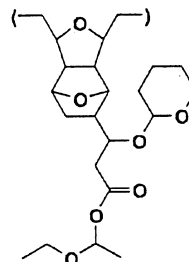
[21-4-9]



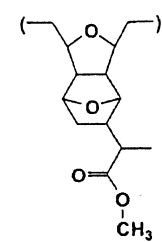
[21-4-10]



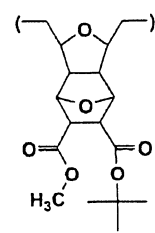
[21-4-11]



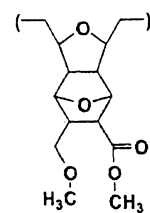
[21-4-12]



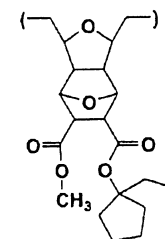
[21-4-13]



[21-4-14]



[21-4-15]



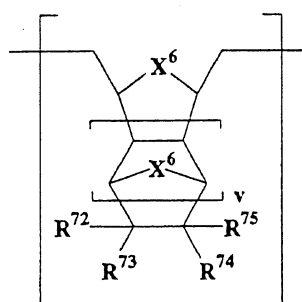
[21-4-16]



五、發明說明 (41)

等所示之構造單元[E]。

本發明之開環複分解聚合體氫化物除了含有構造單元[A]、[B]及/或[C]之外，最好能含有構造單元[D]，並且視情含有構造單元[E]之同時，進一步以構造單元含有下面之通式[22]



[22]

(式中， $R^{72} \sim R^{75}$ 為各別獨立從氫原子，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，鹵素，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，羥基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之羥烷基，氰基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之氰烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧基，碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧氧基，碳數6~20之芳羧基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺基，或碳數6~20之芳磺基中選出之基， X^6 為 $-O-$ 或 $-CR^{76}_2-$ (R^{76} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀

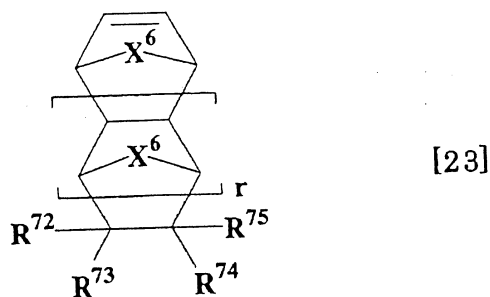


五、發明說明 (42)

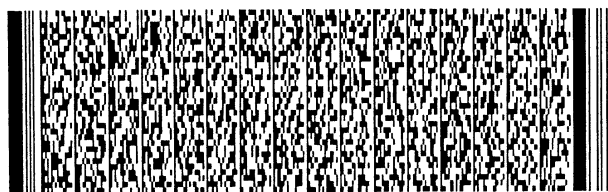
之烷基)其互相相同或不同均可， v 表示0或1~3之整數)所示之構造單元[F]亦可。

本發明之開環複分解聚合體氫化物係將各別與通式[1]所示之構造單元[A]，通式[3]所示之構造單元[B]及/或通式[4]所示之構造單元[C]，通式[7]所示之構造單元[E](必要時採用)，以及通式[22]所示之構造單元[F](進一有需要時採用)相對應之環狀烯烴藉開環複分解觸媒聚合後在氫化觸媒之下使之氫化即可得到者。

與通式[1]所示之構造單元[A]相對應之環狀烯烴單體係具有通式[9]之構造之環狀烯烴單體，與通式[3]所示之構造單元[B]相對應之環狀烯烴單體係具有通式[10]之構造之環狀烯烴單體，與通式[4]所示之構造單元[C]相對應之環狀烯烴單體係具有通式[11]之構造之環狀烯烴單體，與通式[7]所示之構造單元[E]相對應之環狀烯烴單體係具有通式[12]之構造之環狀烯烴單體，而與通式[22]所示之構造單元[F]相對應之環狀烯烴單體係具有下面之通式[23]



(式中， $R^{72} \sim R^{75}$ 、 X^6 、以及 v 之定義如前)之構造之環狀烯烴



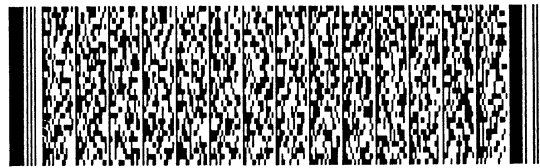
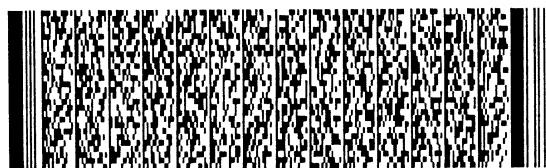
五、發明說明 (43)

單體。

又按，在此等通式中， $R^{56} \sim R^{75}$ 之具體例係已以相對應之取代基所記述之取代基，而可舉出相同之取代基包括較佳之範圍。

即，本發明之開環複分解聚合體氫化物係將至少通式[9]所示之環狀烯烴單體，通式[10]所示之環狀烯烴單體及/或通式[11]所示之環狀烯烴單體，依照需要使用之通式[12]所示之環狀烯烴單體，以及進一步依照需要使用之通式[23]所示之環狀烯烴單體，其中通式[9]之 X^1 ，通式[10]之 X^2 ，以及通式[11]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，藉開環複分解觸媒聚合後在氫化觸媒之下氫化即可得到者。較佳的是，通式[9]所示之環狀烯烴單體與通式[10]所示之環狀烯烴單體及通式[11]所示之環狀烯烴單體之裝料莫耳比為 $0/100 \sim 99/1$ ，其中以 $20/80 \sim 99/1$ 較佳，以 $20/80 \sim 95/5$ 更佳，以 $25/75 \sim 90/10$ 特佳，而以 $30/70 \sim 85/15$ 最佳。在使用通式[12]所示之環狀烯烴單體之場合，通常相對於所用之環狀烯烴單體全莫耳量，使用50莫耳%以下之量，以30莫耳%以下較佳，而以20莫耳%以下更佳。再者，在使用通式[23]所示之環狀烯烴單體之場合，通常相對於所用之環狀烯烴單體全莫耳量，使用50莫耳%以下之量，以30莫耳%以下較佳，而以20莫耳%以下更佳。

再者，較佳的是，通式[9]所示環狀烯烴單體之 X^1 ，通式[10]所示環狀烯烴單體之 X^2 ，以及通式[11]所示環狀烯烴單體之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ 之同時，其餘為 $-CH_2-$ ，而

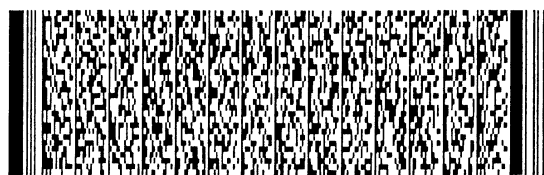
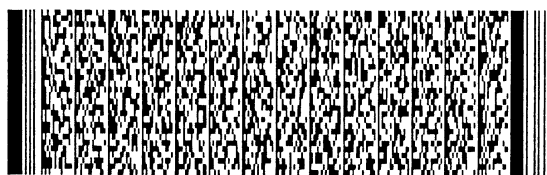


五、發明說明 (44)

-0-單位莫耳量與 X^1 、 X^2 、以及 X^3 之合計單位莫耳量之比率為0.01~0.99，以0.02~0.95較佳，以0.05~0.80更佳，而以0.10~0.70最佳。在使用通式[12]所示之環狀烯烴單體及/或通式[23]所示之環狀烯烴單體之場合亦同樣，-0-單位莫耳量與 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 、以及 X^6 之合計單位莫耳量之比率為0.01~0.99，以0.02~0.95較佳，以0.05~0.80更佳，而以0.10~0.70最佳。

再者，本發明之開環複分解聚合體氫化物係將上述環狀烯烴單體在使用開環複分解觸媒(最好能使用活性開環複分解觸媒)之下，更佳的是，在烯烴或二烯類等之連鎖移動劑之存在下，在溶媒中或無溶媒之下聚合後，在氫壓下使用氫化觸媒以使聚合物在溶媒中氫化即可得到者。

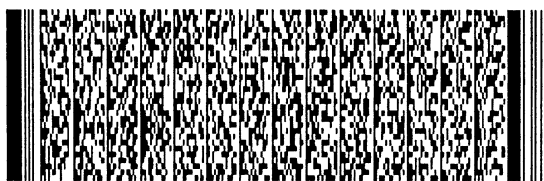
為本發明使用之聚合觸媒，主要其為開環複分解聚合之觸媒，則任一種觸媒均可，而為活性開環複分解觸媒之具體例可舉出，如 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ (式中之 Pr^i 表示異丙基， Bu^t 表示第三丁基， Me 表示甲基， Ph 表示苯基)等之鎢系亞烷觸媒，如
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OBu^t)_2(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OBu^t)_2(PMe_3)$ 、



五、發明說明 (45)

$W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OBu^t)_2(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、
 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(Oph)_2(PMe_3)$ 、(式中之 Pr^i
 表示異丙基， Bu^t 表示第三丁基，Me表示甲基，Ph表示苯
 基)等之鎢系亞烷觸媒，如

$Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、
 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、
 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、
 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)$
 $(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、
 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2PH)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、(式中之 Pr^i
 表示異丙基， Bu^t 表示第三丁基，Me表示甲基，Ph表示苯
 基)等之鉬系亞烷觸媒，如 $Re(Bu^t)(CHBu^t)$
 $(O-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2-Bu^tC_6H_4)_2$ 、
 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)$
 $(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-Me_2C_6H_3)_2$ 、(式
 中之 Bu^t 表示第三丁基。)等之銨系亞烷觸媒，如



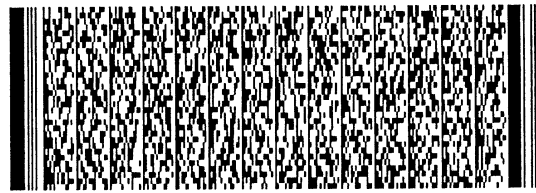
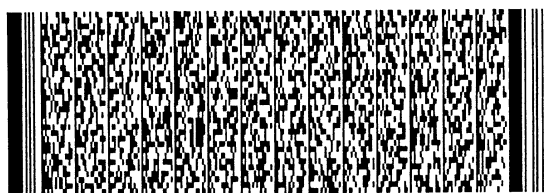
五、發明說明 (48)

2~10000，以10~5000較佳。再者，在開環複分解觸媒係由有機過渡金屬鹵錯合物與有機金屬化合物所構成之場合，環狀烯烴系單體以有機過渡金屬鹵錯合物為基準之莫耳比為2~10000，以10~5000較佳，充當輔觸媒之有機金屬化合物以有機過渡金屬鹵錯合物為基準之莫耳比為在0.1~10之範圍內，以1~5之範圍內較佳。

再者，在本發明使用開環複分解觸媒來施行聚合之際為了提高觸媒效率，最好能在烯烴或二烯類等之連鎖移動劑之存在下施行聚合。為用作連鎖移動劑之烯烴，例如可舉出乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯等之 α -烯烴，又可舉出乙烯基三甲矽烷、烯丙基三甲矽烷、烯丙基三乙矽烷、烯丙基三異丙矽烷等之含矽烯烴。再者，為二烯類可舉出1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯等之非共軛系二烯。此外，此等烯烴或二烯類各別可單獨或二種以上合併使用之。

在本發明需要共存之烯烴或二烯類之使用量為在環狀烯烴系單體之0.001~1000倍莫耳之範圍內，以0.01~100倍莫耳之範圍內較佳。再者，烯烴或二烯類按過渡金屬亞烷錯合物之亞烷1當量基準之使用量為在0.1~1000當量之範圍內，以1~500當量之範圍內較佳。

再者，在本發明之開環複分解聚合中使用或不使用溶媒均可，而為特別使用之溶媒可舉出，如四氫呋喃、二乙醚、二丁醚、二甲氧乙烷、或二氧陸園等之醚類，如苯、甲苯、二甲苯、或乙苯等之芳香族烴，如戊烷、己烷、或



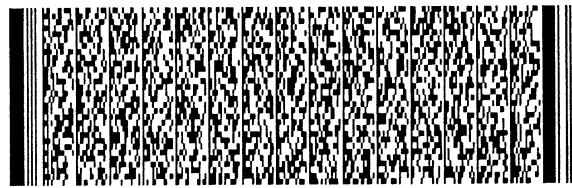
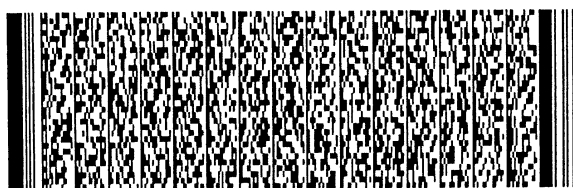
五、發明說明 (49)

庚烷等之脂肪族烴，如環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、或十氫萘等之脂肪族環狀烴，或如二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、或三氯苯等之鹵烴，此等溶媒二種以上混合使用亦可。

本發明之開環複分解聚合時之單體濃度乃依環狀烯烴系單體之反應性及對聚合溶媒之溶解性等而不同，通常環狀烯烴系單體按溶媒基準之濃度為在 $0.001\sim 500\text{mol/L}$ 之範圍內，以 $0.01\sim 100\text{mol/L}$ 之範圍內較佳，而以 $0.05\sim 50\text{mol/L}$ 之範圍內更佳。反應溫度亦依所用之環狀烯烴系單體及開環複分解觸媒之種類及用量等而不同，反應溫度通常在 $-30\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，以 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 之範圍內較佳，而以 $15\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍內更佳。反應時間通常為1分鐘~10小時，5分鐘~8小時較佳，而以10分鐘~6小時更佳。

在聚合反應後，藉醛類(如丁醛等)、酮類(如丙酮等)、醇類(如甲醇等)等之失活劑來停止反應，即可得到開環複分解聚合物溶液。

在本發明中，關於由活性開環複分解聚合可得到之聚合物，由於開環複分解聚合屬於活性聚合反應，控制單體與觸媒之莫耳比即可得具有所想要之分子量之聚合物。再者，在充當連鎖移動劑之烯烴或二烯類之存在下施行活性開環複分解聚合時，亦可藉此在保持活性聚合反應之下控制單體與連鎖移動劑及觸媒之莫耳比而得到具有所想要之分子量之聚合物。由此活性聚合反應得到之分子量按聚苯乙烯換算之數平均分子量 M_n 為 $500\sim 200,000$ 。其以

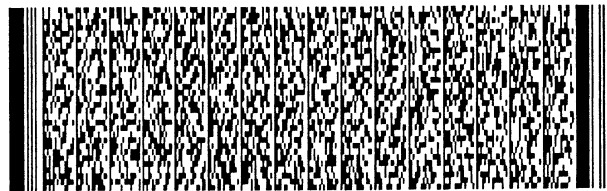
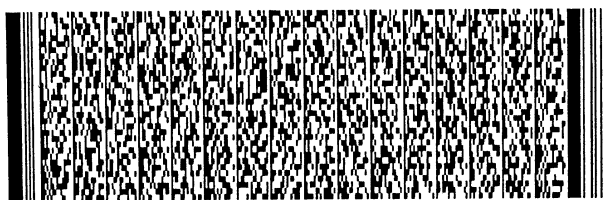


五、發明說明 (50)

1,000~100,000 較佳，而以3,000~50,000 更佳。再者，此數平均分子量雖然依單體及連鎖移動劑之性質而有若干之差異，但將重量平均分子量 M_w 與數平均分子量之比率(M_w/M_n)控制在1.0~2.0之狹窄之分子量分布範圍時，此分子量分布範圍則可保持不變，即使在該開環複分解聚合物在氫化觸媒之存在下經過氫化後亦然。其以1.0~1.8之範圍內較佳，而以1.0~1.6範圍內更佳。上述範圍內之分子量及狹窄之分子量分布乃在光阻劑溶於溶媒後藉旋塗機塗覆於矽晶片上之步驟中形成均勻平滑之塗膜之目的上很重要。從而，為了由聚合決定光阻材料之分子量及分子量分布而施行活性聚合係在其後使聚合體氫化物(由聚合物主鏈部分經過氫化所製成者)顯現所提高之光阻材料功能(對極性溶媒之溶解度，對矽晶片表面之緊密附著性或接合性，對該表面中塗覆性)上很重要。

如上所述，使本發明之環狀烯烴單體藉開環複分解觸媒聚合時，可得到在主鏈部分擁有烯烴性不飽和鍵之開環複分解聚合物。在本發明中，為了降低紫外線(UV)最大吸收波長之領域，尤其為了對波長193nm之ArF激元雷射領域儘量提高此領域之UV透光率，有必要施行開環複分解聚合物主鏈部分之烯烴之氫化。然後，在此氫化反應可使用習知之氫化觸媒。

為氫化觸媒之具體例，在不均勻系觸媒可舉出由鈮、鉑、鎳、銻、釷等之金屬被承載於碳、二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鎂、矽藻土、合成沸石等之載體上而



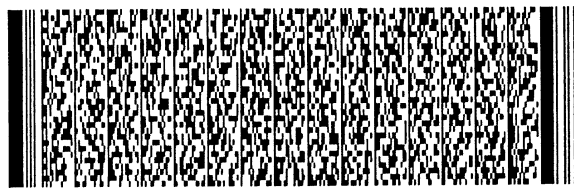
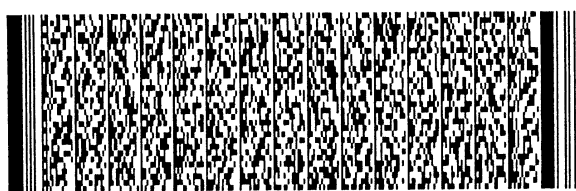
五、發明說明 (51)

成之承載型金屬觸媒，或在均勻系觸媒可舉出環烷酸鎳/三乙鋁、乙醯醋酸鎳/三異丁鋁、辛烯酸鈷/正丁鋁、二氯雙(η -環戊二烯基)鈦(IV)/氯化二乙鋁、乙酸銻、二氯雙(三苯膦)鈹、氯叁(三苯膦)銻、二氯化肆(三苯膦)鈦等，此外，亦可以在氫氣之存在下，使用由下面之通式[24]



[式中，M表示鈦、銻、鐵、鉍、鈹、鉑、或鎳，H表示氫原子、Q表示鹵原子、T表示CO、NO、甲苯、乙腈、或四氫呋喃，U表示由 $PR'^1R'^2R'^3$ (P表示磷， R'^1 、 R'^2 、 R'^3 各別表示相同或不同之直鏈、分歧、或環狀之烷基、烯基、芳基、烷氧基、或芳氧基)所示之有機磷化合物，w表示0或1之整數，x表示1~3之整數，y表示0或1之整數，z表示2~4之整數]所示之有機金屬錯合物與胺化合物所構成之氫化觸媒以充當均勻系觸媒來施行氫化。

通式[24]中之Q表示鹵素原子，而為此可例示氯原子、氟原子、溴原子、或碘原子為其具體例。此外，T表示CO、NO、、甲苯、乙腈、或四氫呋喃，U表示有機磷化合物而為此可例示三甲膦、三乙膦、三異丙膦、三正丙膦、三第三丁膦、三異丁膦、三正丁膦、三環己膦、三苯膦、甲基二苯膦、二甲基苯膦、三(鄰甲苯)膦、三(間甲苯)膦、三(對甲苯)膦、二乙基苯膦、二氯(乙基)膦、二氯(苯基)膦、氯二苯膦、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三異丙酯、亞磷酸三苯酯為其具體例。



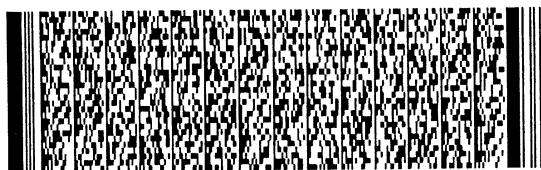
五、發明說明 (52)

為通式[24]所示之有機金屬錯合物之具體例可舉出，二氯雙(三苯膦)鎳、二氯雙(三苯膦)鈹、二氯雙(三苯膦)鉑、氯叁(三苯膦)銻、二氯叁(三苯膦)鐵、二氯氫化雙(三苯膦)銓、二氯雙(三苯膦)鈦、二氯肆(三苯膦)鈦、三氯亞硝雙(三苯膦)鈦、二氯雙(乙腈)雙(三苯膦)鈦、二氯雙(四氫呋喃)雙(三苯膦)鈦、氯氫化(甲苯)叁(三苯膦)鈦、氯氫化羰叁(三苯膦)鈦、氯氫化羰叁(二乙苯膦)鈦、氯氫化亞硝叁(三苯膦)鈦、二氯叁(三甲膦)鈦、二氯叁(三乙膦)鈦、二氯叁(三環己膦)鈦、二氯叁(三苯膦)鈦、二氯叁(三甲基二苯膦)鈦、二氯叁(三(二甲基苯)膦)鈦、二氯叁(三(鄰甲苯)膦)鈦、二氯叁(二氯乙膦)鈦、二氯叁(二氯苯膦)鈦、二氯叁(亞磷酸三甲酯)鈦、二氯叁(亞磷酸三苯酯)鈦等。

再者，為胺化合物之具體例可舉出如甲胺、乙胺、苯胺、伸乙二胺、1,3-二胺基環丁烷等之一級胺化合物，如二甲胺、甲基異丙基胺、N-甲基苯胺等之二級胺化合物，如三甲胺、二乙胺、三苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、 γ -甲吡啶等之三級胺化合物等，其中最好能使用三級胺化合物，尤其在使用三乙胺之場合可顯著提高氫化率。

此等有機金屬錯合物或胺化合物各別可按任選比率予以使用二種以上。

在本發明使用習知之氫化觸媒來施行開環複分解聚合物之氫化之場合，開環複分解聚合物及氫化觸媒之使用量為如下：習知氫化觸媒以該複分解聚合物用量為基準之使用



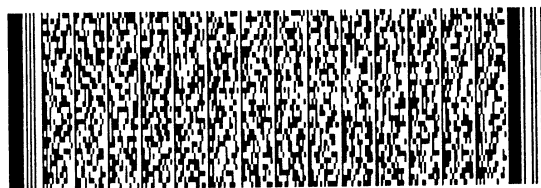
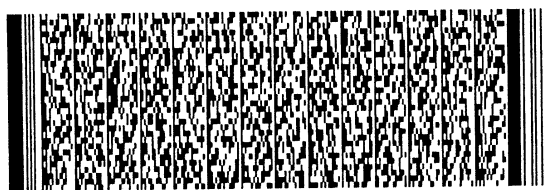
五、發明說明 (53)

量為5~50000ppm，以100~1000ppm較佳。在使用由有機金屬錯合物與胺化合物所構成之氫化觸媒之場合，有機金屬錯合物以開環複分解聚合物用量為基準之使用量為5~50000ppm，以10~10000ppm較佳，而以50~1000ppm特佳。再者，胺化合物以開環複分解聚合物用量為基準之使用量為0.1~1000當量，以0.5~500當量較佳，而以1~100當量特佳。

關於由有機金屬錯合物與胺化合物所構成之氫化觸媒，有可能使用預先使有機金屬錯合物與胺化合物經過接觸處理所得者，而亦可以將有機金屬錯合物與胺化合物在未經過預先接觸處理之下各別直接加入反應系統。

關於被使用於開環複分解聚合物之氫化反應之溶媒，主要其屬於通常使用於氫化反應之溶媒，則任一溶媒均可，其中以可溶解開環複分解聚合物及其氫化物且溶媒本身不會被氫化者較佳。為此例如可舉出四氫呋喃、二乙醚、二丁醚、或二甲氧乙烷等之醚類，如苯、甲苯、二甲苯、或乙苯等之芳香族烴，如戊烷、己烷、或庚烷等之脂肪族烴，如環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、或十氫萘等之脂肪族環狀烴，或如二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、或三氯苯等之鹵烴等。將此等溶媒以二種以上之混合物予以使用亦可。

在本發明中，開環複分解聚合物之氫化反應之濃度乃依開環複分解聚合物、氫化觸媒、以及溶媒之種類等而不同，溶媒基準之開環複分解聚合物之濃度通常在



五、發明說明 (54)

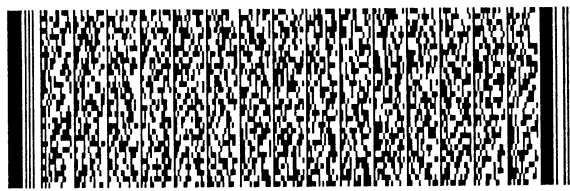
0.01g~10kg/L之範圍內，以0.1g~5kg/L之範圍內較佳，而以0.5g~1kg/L之範圍內更佳。

開環複分解聚合物之氫化反應通常在常壓~30MPa(以0.5~20MPa較佳，而以2~15MPa特佳)範圍內之氫壓下進行，其反應溫度通常在0~300℃之範圍內，以室溫~250℃之範圍內較佳，而以50~200℃之範圍內特佳。反應時間通常為1分鐘~50小時，以10分鐘~20小時較佳，而以30分鐘~10小時更佳。

在本發明中，開環複分解聚合體氫化物之製造係從開環複分解聚合物溶液中單獨分離其開環複分解聚合物後，再次使之溶於溶媒即有可能實施者，而亦可以採用在不經過單獨分離之下添加上述由有機金屬錯合物與胺化合物所構成之氫化觸媒以施行氫化反應之方法。

在開環複分解聚合或氫化反應終了後，可藉習知方法來除去所殘存之開環複分解觸媒或氫化觸媒。為此，例如可舉出，過濾法，藉吸附劑之吸附法，對於良溶媒之溶液添加有機酸(如乳酸等)、貧溶媒、以及水而將此系統在常溫下或加溫下予以萃取而除去觸媒之方法，對於良溶媒之溶液或聚合物漿液藉鹼性化合物及酸性化合物施加接觸處理後，予以洗滌而除去觸媒之方法等。

從開環複分解聚合體氫化物溶液回收聚合體氫化物之方法並未特別受到限制，而可利用習知之方法。例如可舉出，使反應溶液排出於攪拌下之貧溶媒中，使聚合體氫化物凝固而藉過濾法、離心分離法、傾析法等予以回收之方



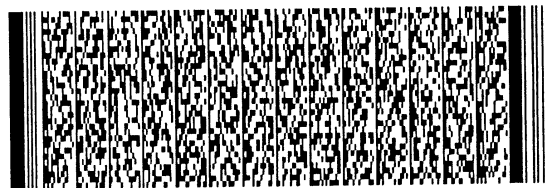
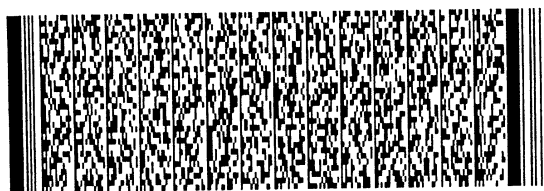
五、發明說明 (55)

法，將蒸汽灌入反應溶液以使聚合體氫化物沉積之汽提法，藉加熱等之手段直接從反應溶液中除去溶媒之方法等。

在採用依照本發明之氫化方法時，可藉此容易達成氫化率90%以上，而有可能達到95%以上，尤其99%以上，如此得到之環狀烯烴系開環複分解聚合體氫化物不會容易氧化，而成為優異之開環複分解聚合體氫化物。

由以上之方法可製得一種開環複分解聚合體氫化物如下：由依照要求包含之通式[1]所示構造單元[A]，至少包含之通式[3]所示構造單元[B]及/或通式[4]所示構造單元[C]，依照需要包含之通式[7]所示構造單元[E]，以及進一步依照需要包含之通式[22]所示構造單元[F]所構成，其中通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為-0-，其構成上之莫耳比[A]/[B]及[C]為0/100~99/1，以20/80~99/1較佳，且重量平均分子量 M_w 與數平均分子量 M_n 之比率(M_w/M_n)為1.0~2.0者。

再者，在本發明中，關於如上述得到之開環複分解聚合體氫化物，使通式[2]之環狀烷基之三級酯基及/或通式[8]之酯基之至少一部分分解以變換為羧酸時，可藉此製造一種開環複分解聚合體氫化物，含有通式[1]所示之構造單元[A]，通式[3]所示之構造單元[B]及/或通式[4]所示之構造單元[C]，通式[5]所示之構造單元[D]，依照需要包含之通式[7]所示之構造單元[E]，以及進一步依照需

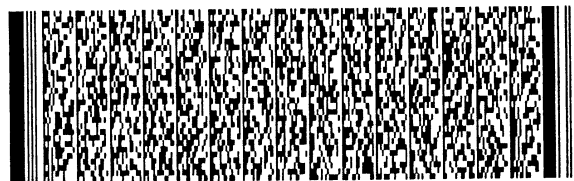
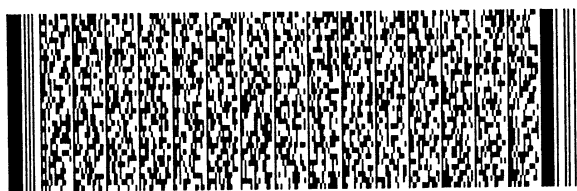


五、發明說明 (56)

要包含之通式[22]所示之構造單元[F]，其中通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為-0-，其構成上之莫耳比[A]/([B]及[C])為20/80~99/1，且重量平均分子量 M_w 與數平均分子量 M_n 之比率(M_w/M_n)為1.0~2.0者。

為使通式[2]之環狀烷基之三級酯基及/或通式[8]之酯基之至少一部分分解以變換為羧酸之方法，通常可採取利用水解之方法及/或利用酸分解之方法，而為利用水解之方法可採取在硫酸、鹽酸、硝酸、甲苯磺酸、三氟乙酸、或乙酸等之酸性觸媒之存在下施行之酸性水解，在氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇等之鹼性觸媒之存在下施行之鹼性水解，或代替酸或鹼而使用乙酸鈉、碘化鋰等之中性水解。利用水解之方法必須有水存在於反應系統內，水之使用量乃為該酯基(要變換為羧酸者)之等莫耳量以上，以5莫耳倍以上較佳，以10莫耳倍以上更佳，而以20莫耳倍以上最佳。在利用酸分解之方法可使用硫酸、鹽酸、硝酸、甲苯磺酸、三氟乙酸、或乙酸等之酸。在利用酸分解之方法中，有水存在於反應系統內亦可，但並非必須存在。在利用水解之方法使用之酸觸媒、鹼觸媒、中性水解觸媒，以及在利用酸分解之方法使用之酸之使用量乃以該酯基(要變換為羧酸者)1莫耳為基準時，通常為50莫耳以下，最好能在0.00001~30莫耳之範圍內，而以0.001~10莫耳之範圍內更佳。

在本發明之方法中，為了水解反應及酸分解反應而使用

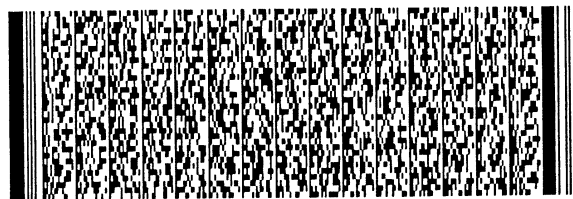
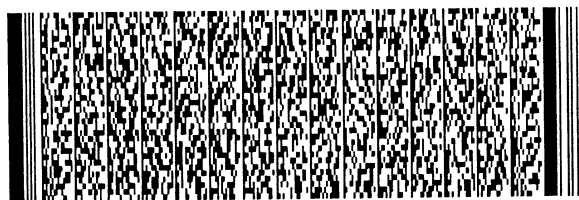


五、發明說明 (57)

水溶媒或有機溶媒均可，為特別使用之有機溶媒可舉出，如甲醇、乙醇等之醇類，如丙酮等之酮類，如四氫呋喃、二乙醚、二丁醚、二甲氧乙烷、二氧陸園等之醚類，如苯、甲苯、二甲苯、乙苯等之芳香族烴、如戊烷、己烷、庚烷、環己烷等之脂肪族烴，如乙酸等之羧酸，如硝甲烷等之硝基化合物，如吡啶、二甲吡啶等之吡啶類，如二甲基甲醯胺等之甲醯胺類等，而其與水或醇類混合亦可，再者，僅使用有機溶媒亦可。此外，將此等溶媒二種以上混合使用亦可。反應溫度通常在 $0\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，以室溫 $\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之範圍內較佳，而以室溫 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍內更佳。反應時間通常在1分鐘 ~ 100 小時之範圍內，以5分鐘 ~ 30 小時之範圍內較佳，而以10分鐘 ~ 20 小時之範圍內更佳。

在本發明之方法中，水解反應及酸分解反應之實施形態並未特別受到限制，主要屬於可有效實施水解反應或酸分解反應之方法，則任一形態均可，其為惰性氣體(如氮氣)或空氣之氣氛，或減壓、常壓、加壓，或分批、半分批、連續之任一實施形態均可。

再者，在水解反應或酸分解反應後，用鹼或酸以適當施加中和處理亦可。在水解反應或酸分解反應後，從開環複分解聚合體氫化物溶液或漿液回收聚合物之方法並未特別受到限制，而可採用習知方法。例如，在溶液之場合可舉出，使反應溶液排出於攪拌下之貧溶媒中，使聚合體氫化物沉澱以成為漿體而藉過濾法、離心分離法、傾析法等予以回收之方法，將蒸汽灌入反應溶液以使聚合體氫化物沉

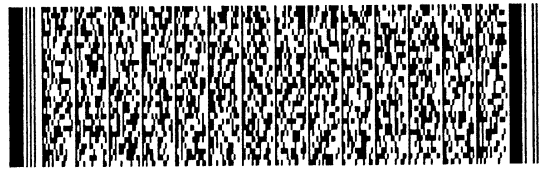


五、發明說明 (58)

積之汽提法，藉加熱等之手段直接從反應溶液中除去溶媒之方法等，而在漿液之場合可舉出，直接藉過濾法、離心分離法、傾析法等予以回收之方法等。

由以上之方法可得到一種開環複分解聚合體氫化物，含有依照要求包含之通式[1]所示構造單元[A]之同時，含有通式[3]所示構造單元[B]及/或通式[4]所示構造單元[C]，通式[5]所示之構造單元[D]，依照需要包含之通式[7]所示構造單元[E]，以及進一步依照需要包含之通式[22]所示構造單元[F]，其中通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，其構成上之莫耳比 $[A]/([B] \text{ 及 } [C])$ 為 $0/100 \sim 99/1$ ，以 $20/80 \sim 99/1$ 較佳，且重量平均分子量 M_w 與數平均分子量 M_n 之比率(M_w/M_n)為 $1.0 \sim 2.0$ 者。

此外，在本發明中，將如上述得到之擁有羧酸官能基之開環複分解聚合體氫化物之羧酸官能基變換為酯時，可藉此得到一種開環複分解聚合體氫化物如下：含有依照要求包含之通式[1]所示構造單元[A]之同時，含有通式[3]所示構造單元[B]及/或通式[4]所示構造單元[C]，依照需要包含之通式[5]所示構造單元[D]，進一步依照需要包含之通式[7]所示構造單元[E]，以及更進一步依照需要包含之通式[22]所示構造單元[F]，其中通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，其構成上之莫耳

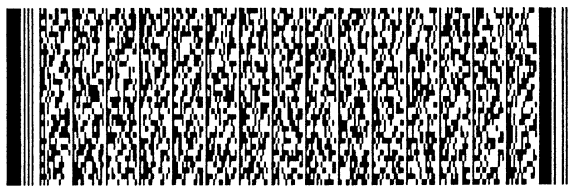
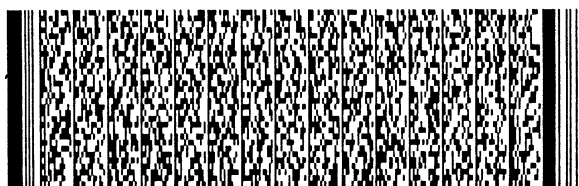


五、發明說明 (59)

比 $[A]/([B] \text{ 及 } [C])$ 為 $0/100 \sim 99/1$ ，以 $20/80 \sim 99/1$ 較佳，且重量平均分子量 M_w 與數平均分子量 M_n 之比率(M_w/M_n)為 $1.0 \sim 2.0$ 者。

為羧酸官能基變換為酯之方法可應用普通之方法。例如可舉出，利用該官能基與醇類之脫水縮合反應之酯化，利用正酸烷基化劑之酯化，利用酸存在下之烯烴類之加成作用之酯化，藉該官能基與鹵化物在使用有機鹼性化合物之下所行之縮合反應之酯化，或藉烷基乙烯醚類之加成作用之烷氧烷酯化等。又可舉出，將羧酸藉氯化硫醯基等變換為醯氯後，使之與醇類接觸而酯化之方法，以及使羧酸金屬鹽與鹵化物接觸而酯化之方法等。

為藉該羧酸官能基與醇類之脫水縮合反應之酯化上所用之醇類，可使用任一屬於通常使用於酯化之醇類，例如以甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、第三丁醇、1-戊醇、第三戊醇、3-甲基-3-戊醇、3-乙基-3-戊醇、環戊醇、環戊基甲醇、1-甲基環戊醇、1-乙基環戊醇、環己醇、環己基甲醇、二環己基甲醇、三環己基甲醇、1-甲基環己醇、去甲萜烯醇、1-金剛醇、2-金剛醇、2-甲基-2-金剛醇、以及1-金剛基甲醇等之脂肪族醇類較佳。此等醇之使用量以羧酸(要變換為酯者)1莫耳為基準時，通常為100莫耳以下，最好能在1~50莫耳之範圍內，而以2~30莫耳之範圍內更佳。該羧酸官能基與醇類之脫水縮合反應通常在酸之存在下進行，而為此種酸，例如可舉出，如氯化氫氣體等之鹵化氫，如硫酸、磷酸、鹽酸、或

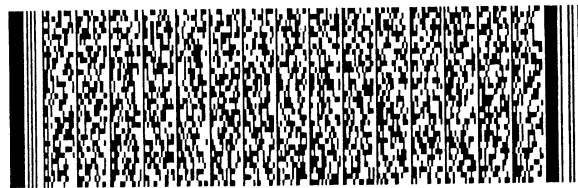
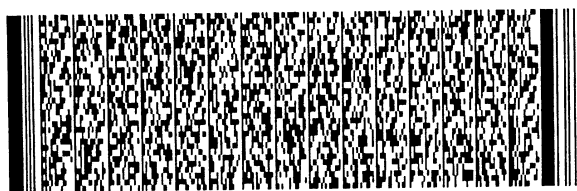


五、發明說明 (60)

氫溴酸等之無機酸，如異種多重酸或聚四氟乙烯磺酸(Nafion)等之固態酸，如對甲苯磺酸、三氟乙酸、丙酸、丙二酸、乙二酸、氯磺酸·吡啶鹽、三氟乙酸·吡啶鹽、硫酸·吡啶鹽、或對甲苯磺酸·吡啶鹽等之有機酸，或如氟化硼醚酯等之路易斯酸等。此等酸按羧酸(要變換為酯者)1莫耳基準之使用量通常為10莫耳以下，最好能在0.00001~2莫耳之範圍內，以0.001~0.5莫耳之範圍內更佳。或者，亦可以採取下述方法：使用酸性離子交換樹脂之方法，例如使用一裝有如無水硫酸鎂或分子篩等之乾燥劑之索司勒萃取器以施行溶媒回流之方法，例如使DCC等之脫水劑共存之方法，以及使用大過剩之醇之方法等。

為藉正酸烷基化劑之酯化上所用之烷基化劑，可使用通常被用於羧酸之酯化上之任一烷基化劑，其中以重氮烷類(例如重氮甲烷等)或正羧酸三烷酯類(例如正甲酸三乙酯或正乙酸三甲酯等)等較佳。此等烷基化劑按羧酸(要變換為酯者)1莫耳基準之使用量通常為50莫耳以下，最好能在1~30莫耳之範圍內，而以2~20莫耳之範圍內更佳。

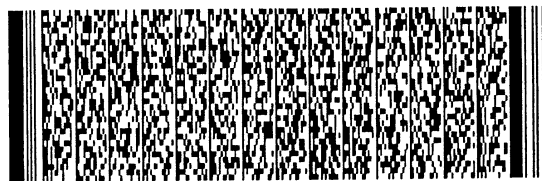
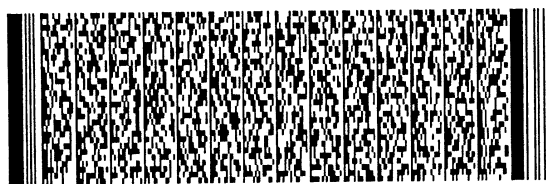
為藉酸存在下之烯烴類之加成作用之酯化上所用之烯烴類，可使用通常在酯化上所用之任一烯烴類，例如以2-甲基丙烯、2-甲基-1-丁烯、2-乙基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、3-甲基-2-戊烯、1-甲基-1-環戊烯、1-甲基-1-環己烯、亞甲環戊烷、亞甲環己烷、以及亞乙環己烷等之脂肪族烯烴類較佳。此等烯烴類按羧酸(要變換為酯者)1莫耳基準之使用量通常為100莫耳以下，最好能在1~50莫耳



五、發明說明 (61)

之範圍內，而以2~30莫耳之範圍內更佳。利用烯烴類之加成作用之酯化係在酸之存在下進行者，而為此種酸，例如可舉出，如氯化氫氣體等之鹵化氫，如硫酸、磷酸、鹽酸、或氫溴酸等之無機酸，如異種多重酸或聚四氟乙烯磺酸等之固態酸，如對甲苯磺酸、三氟乙酸、丙酸、丙二酸、乙二酸、氯磺酸·吡啶鹽、三氟乙酸·吡啶鹽、硫酸·吡啶鹽、或對甲苯磺酸·吡啶鹽等之有機酸，或如氟化硼醚酯等之路易斯酸等。此等酸按羧酸(要變換為酯者)1莫耳基準之使用量通常為10莫耳以下，最好能在0.00001~2莫耳之範圍內，而以0.001~0.5莫耳之範圍內更佳。

為藉烷基乙烯醚類之加成作用之烷氧烷酯化上所用之烷基乙烯醚類，例如以甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、第二丁基乙烯醚、第三丁基乙烯醚、異辛基乙烯醚、癸基乙烯醚、十二基乙烯醚、環己基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚、第三戊基乙烯醚、十八基乙烯醚、十六基乙烯醚、2-甲氧乙基乙烯醚、乙烯基-2-(2-乙氧乙氧)乙醚、乙二醇丁基乙烯醚、第三戊基乙烯醚、2,3-二氫呋喃、3,4-二氫-2H-呋喃、或1,4-二噁烯等之烷氧取代或未取代或環狀之烷基乙烯醚類較佳。其中以乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、2,3-二氫呋喃、3,4-二氫-2H-呋喃更佳。此等烷基乙烯醚按羧酸(要變換為酯者)1莫耳基準之使用量通常為50莫耳以下，最好能在1~30莫耳之範圍內，而以

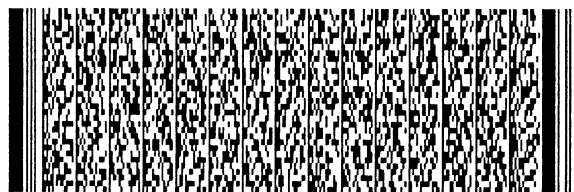
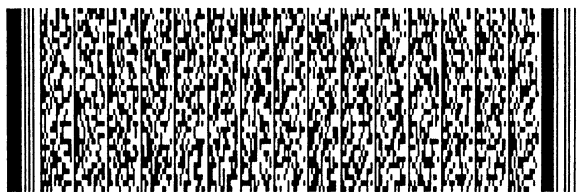


五、發明說明 (62)

2~20 莫耳之範圍內更佳。

藉烷基乙烯醚類之加成作用之烷氧烷酯化係通常在酸之存在下進行者，而為此種酸，例如可舉出，如氯化氫氣體等之鹵化氫，如硫酸、磷酸、鹽酸、或氫溴酸等之無機酸，如異種多重酸或聚四氟乙烯磺酸等之固態酸，如對甲苯磺酸、三氟乙酸、丙酸、丙二酸、乙二酸、氯磺酸·吡啶鹽、三氟乙酸·吡啶鹽、硫酸·吡啶鹽、或對甲苯磺酸·吡啶鹽等之有機酸，其中以氯化氫氣體、鹽酸、三氟乙酸、三氟乙酸·吡啶鹽、對甲苯磺酸·吡啶鹽、或硫酸·吡啶鹽較適於使用。此等酸可單獨或二種以上組合使用，且亦可同時或逐次使用之。此等酸觸媒按羧酸(要變換為酯者)1 莫耳基準之使用量通常為10 莫耳以下，最好能在0.00001~2 莫耳之範圍內，而以0.001~0.5 莫耳之範圍內更佳。

在本發明之方法中，在羧酸官能基變換為酯之方法通常使用溶媒。此等溶媒乃依所用之方法或所想要之酯之種類等而不同，其使用水溶媒或有機溶媒均可，而為特別使用之有機溶媒可舉出，如甲醇、乙醇等之醇類，如丙酮等之酮類，如四氫呋喃、二乙醚、二丁醚、二甲氧乙烷、二氧陸圓等之醚類，如苯、甲苯、二甲苯、乙苯等之芳香族烴、如戊烷、己烷、庚烷、環己烷、十氫萘等之脂肪族烴，如二氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、氯仿、氯苯、鄰二氯苯等之鹵烴，如乙酸等之羧酸，如硝甲烷等之硝基化合物，如吡啶、二甲吡啶等之吡啶類，如二甲基甲醯胺等



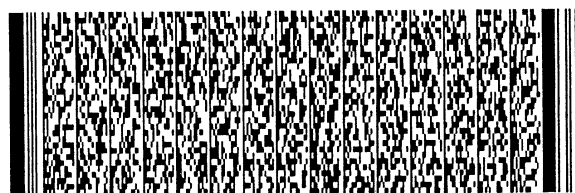
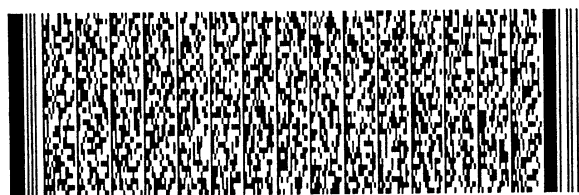
五、發明說明 (63)

之甲醯胺類等，其與水或醇類混合亦可，再者，僅使用有機溶媒亦可。此外，將此等溶媒二種以上混合使用亦可。反應溫度通常在 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，以 $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之範圍內較佳，而以室溫 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍內更佳。反應時間通常在1分鐘 ~ 100 小時之範圍內，以5分鐘 ~ 30 小時之範圍內較佳，而以10分鐘 ~ 20 小時之範圍內更佳。

在本發明之方法中，羧酸官能基變換為酯之方法之實施形態並未特別受到限制，主要屬於可有效實施羧酸官能基變換為酯之方法，則任一形態均可，其為惰性氣體(如氮氣)或空氣之氣氛，或減壓、常壓、加壓、或分批、半分批、連續之任一實施形態均可。

再者，在羧酸官能基變換為酯後，用鹼或酸以適當施加中和處理亦可。在羧酸官能基變換為酯後，從開環複分解聚合體氫化物溶液或漿液回收聚合物之方法並未特別受到限制，而可採用習知方法。例如，在溶液之場合可舉出，使反應溶液排出於攪拌下之貧溶媒中，使聚合體氫化物沉澱以成為漿體而藉過濾法、離心分離法、傾析法等予以回收之方法，將蒸汽灌入反應溶液以使聚合體氫化物沉積之汽提法，藉加熱等之手段直接反應溶液中除去溶媒之方法等，而在漿液之場合可舉出，直接藉過濾法、離心分離法、傾析法等予以回收之方法等。

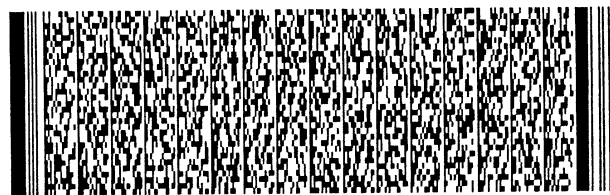
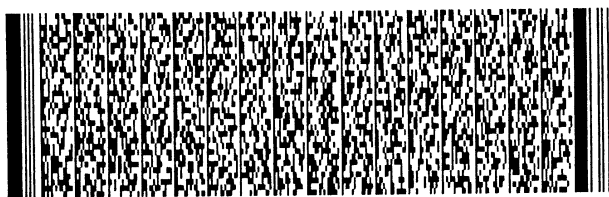
由以上之方法，可得到一種開環複分解聚合體氫化物，含有依照要求包含之通式[1]所示構造單元[A]之同時，含有通式[3]所示構造單元[B]及/或通式[4]所示構造單元



五、發明說明 (64)

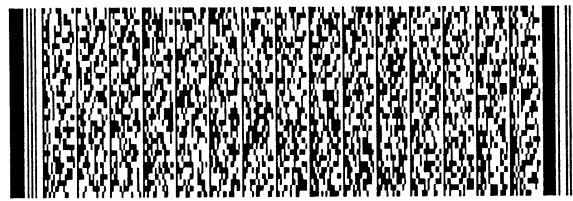
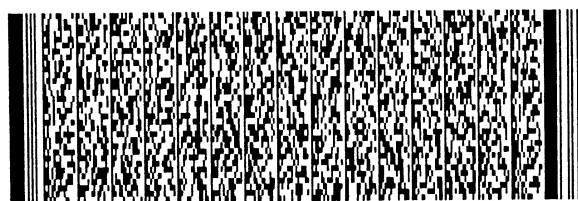
[C]，依照需要包含之通式[5]所示構造單元[D]，進一步依照需要包含之通式[7]所示構造單元[E]，以及更進一步依照需要包含之通式[22]所示構造單元[F]，其中通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，其構成上之莫耳比 $[A]/([B] \text{ 及 } [C])$ 為 $0/100 \sim 99/1$ ，以 $20/80 \sim 99/1$ 較佳，且重量平均分子量 M_w 與數平均分子量 M_n 之比率 (M_w/M_n) 為 $1.0 \sim 2.0$ 者。

本發明之開環複分解聚合體氫化物係作為光阻用之基底聚合物有用者。例如與酸產生劑及溶劑一起被用作陽型光阻組成物。在此所提之酸產生劑係露光於激元雷射等之活化放射線時產生布忍斯特酸或路易斯酸之物質。此外，對光阻組成物中，可添加溶解速度調節劑、界面活性劑、保存安定劑、增感劑、或輝紋防止劑等。關於此項光阻組成物，例如將該組成物藉旋塗法等之常法塗覆於矽晶片等基板之表面上之後，藉乾燥除去溶劑即可形成光阻膜，再者，形成圖型為目的之露光係以遠紫外線或KrF激元雷射、ArF激元雷射、電子線照射於光阻膜之方式所施行，而進一步施加熱處理(露光後烘焙)即可實現進一步之高感度化。其次，將露光部分藉鹼水溶液予以洗出時，可藉此得到浮雕圖型。在使用本發明之開環複分解聚合體氫化物之下所形成之浮雕圖型乃具有極良好之解像性及反襯度(對比)。此外，亦可以將如上述形成之圖型用作罩幕以蝕刻基板。



五、發明說明 (65)

在本發明中，通式[1]所示構造單[A]與通式[2]所示構造單元[B]及/或通式[4]所示構造單元[C]之構造單元莫耳比[A]/([B]及[C])為20/80~99/1。在此，構造單元[A]含有環狀烷基之三級酯基，即在露光時被酸(感光劑所產生者)分解之基，係在露光後藉鹼水溶液顯像以形成光阻圖像上所需要之構造單元，再者，構造單元[B]及[C]係在對如矽基板等之被處理基板之緊密附著性之顯現上所需要之構造單元。此等單元之莫耳比[A]/([B]及[C])若小於20/80，則有時會造成顯像不足，另若超過99/1，則不會顯現被處理基板之緊密附著性。再者，通式(6)所示之構造單元[D]含有羧酸基，可藉此改善對如矽基板等之被處理基板之緊密附著性，以及對溶劑之溶解性。此外，構造單元[A]、[B]以及[C]與構造單元[D]之構造單元莫耳比([A]+[B]+[C])/[D]若在100/0~20/80之範圍內，則可藉此改善露光後用鹼水溶液顯像時之濕張力，而適於解決顯像不均勻。當此等構造單元之莫耳比在此範圍內時，(所得之組成物)適於調整光阻之組成，而作為一種與高極性感光劑一起溶於例如2-庚烷等之極性溶媒後塗覆於被處理基板(如矽基板等)上之光阻材料上極重要。即在開環複分解聚合體氫化物被用以製備光阻組成物時，由提高對極性溶媒之溶解度或溶解速度即可形成均勻平滑之塗膜。再者，除了含有構造單元[A]、[B]及/或[C]之外，若進一步含有構造單元[E]，則由於含有與構造單元[A]所含酯基在反應性不同之酯酸，可藉此自由控制露光之分解性，因此



五、發明說明 (66)

很有用。在此場合，較佳之構造單元莫耳比($[A] + [B] + [C]$)/ $[E]$ 乃在100/0~40/60之範圍內。

再者，尤其通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，且其餘為 $-CH_2-$ 時之開環複分解聚合體氫化物具有下述效果：改善對如矽基板等之被處理基板之緊密附著性；改善露光後用鹼水溶液顯像時之濕張力；更提高對極性有機溶劑如酮類、醇類等(用於光阻劑塗覆矽晶片之步驟)之溶解性。再者，亦提高對水之親和性，提高對露光後之鹼水溶液等剝離劑(或顯像劑)之顯像性。

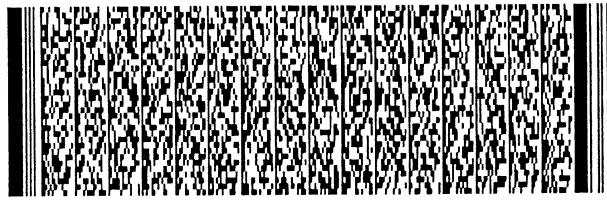
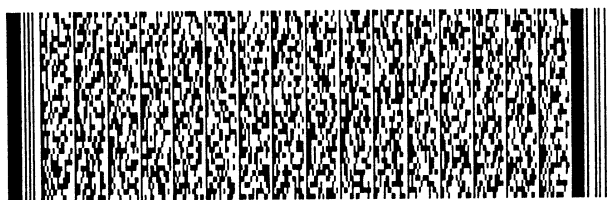
以下根據實施例詳細說明本發明，但本發明並未受到此等實施例之限制。

又按，實施例所得到之聚合物之特性值係依照下述之方法測定者。

平均分子量：使用GPC，使所得到之環狀烯烴系開環複分解聚合物，該聚合物之氫化物溶於四氫呋喃，為檢出器使用"日本分光"公司製品830-R1及875-UV，而為管柱使用Shodex k-805、804、803、802.5，在室溫下按流量1.0ml/分鐘施行測定，依聚苯乙烯基準校正分子量。

氫化率：使環狀烯烴系開環複分解聚合體氫化物之粉末溶於重氫化氯仿，使用 $270\text{MHz}^{-1}\text{H}$ NMR以算出歸屬於 $\delta = 4.0\sim 6.5\text{ppm}$ 之主鏈之碳-碳間雙鏈之尖峰因氫化反應而減少之大小。

聚合物所含之羧酸之比率：藉中和滴定法(指示劑為溴



五、發明說明 (67)

瑞香藍)測定之。

UV吸收光譜：使用一旋塗器在3000rpm之轉數下按1.0 μm 之膜厚塗覆於石英玻璃板上，而用"島津UV-3100"予以測定。

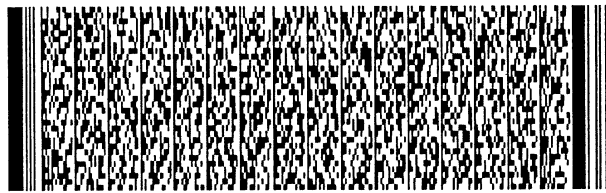
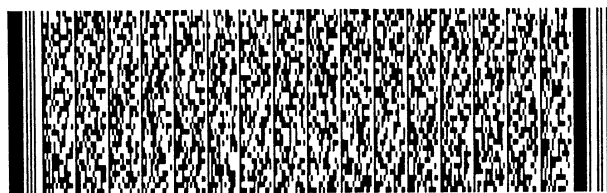
對矽晶片基板之緊密附著性：同樣使用旋塗器予以塗覆成膜於基板上，在120℃溫度下烘焙10分鐘，而依照JISD0202之試驗方法以方格狀施加傷痕，用玻璃紙來施行剝離操作，而以目視觀察剝離狀態。判定之標準為如下：
 ◎：小於5%之剝離，○：5%至小於20%之剝離，△：20%至小於50%之剝離，×：50%以上之剝離。

實施例1

在氮氣下，在一縮頸燒瓶(300ml)內使充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酐(2.43g, 16mmol)及8-(1'乙環戊氧)羧四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(7.21g, 24mmol)溶於四氫呋喃(嗣後，稱為THF)。對此添加一充當開環複分解聚合觸媒之W(N-2,6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMe₂)(OC(CF₃)₂Me)₂(PMe₃)(462mg, 0.57mmol)而在室溫下進行反應1小時。其後，添加丁醛(205mg, 2.85mmol)而予以攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末9.46g。

其後，在200ml之熱壓器內使此開環複分解聚合物粉末9.0g溶於THF(100ml)，對此添加一由預先製成氫化觸媒之



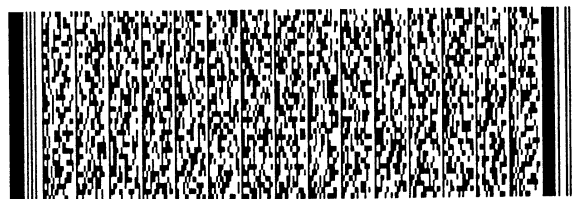
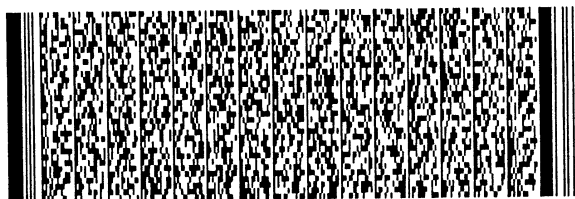
五、發明說明 (68)

二氯肆(三苯膦)鈦(27mg, 0.022mmol)及三乙胺(11.3mg, 0.108mmol)溶於THF(20ml)而成之溶液, 在8.1MPa之氫壓及165℃溫度下進行氫化反應5小時後, 使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇, 以使開環複分解聚合體氫化物沉澱, 而過濾分離後施行真空乾燥, 於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物8.0g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出氫化率時, 並未發現歸屬於主鏈烯烴之質子之尖峰, 即得到氫化率100%, 而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為37,600, Mw/Mn為1.10。再者, 所得到之聚合物之構造單元[A]與[B]之組成比[A]/[B]為60/40。又按, 實施例1所得到之開環複分解聚合體氫化物¹H-NMR譜(270MHz, 溶媒為重氫化氯仿)乃示於圖1中。

實施例2

在實施例1中, 除了將環狀烯烴代替以6,9-亞甲基-2-噁螺[4,5]7-癸烯-1-酮(1.31g, 8mmol)、3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酞(1.83g, 12mmol)、以及8-(1'-乙環戊氧)羧四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(6.01g, 20mmol)之外, 均以與實施例1相同之方式進行開環複分解聚合, 而得到一開環複分解聚合物9.10g。

然後, 將所得到之開環複分解聚合物粉末9.0g以與實施例1相同之方式在8.1MPa之氫壓及165℃之溫度下進行氫化反應5小時, 而得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物8.4g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算



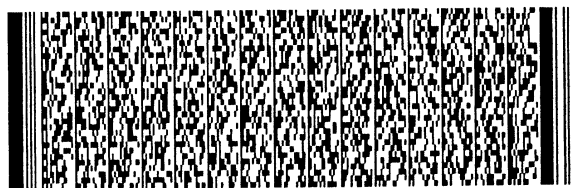
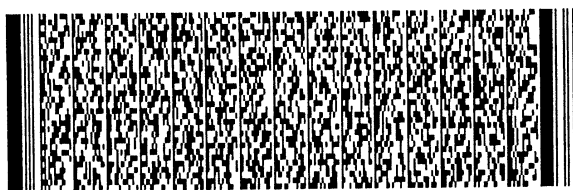
五、發明說明 (69)

出氫化率時，並未發現歸屬於主鏈烯烴之質子之尖峰，即得到氫化率100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為35,600，Mw/Mn為1.20。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]/[C]為50/30/20。

實施例3

在實施例1中，除了將開環複分解聚合觸媒代替以 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_2$ (198mg，0.286mmol)之外，均以與實施例1相同之方式進行開環複分解聚合，而得到一開環複分解聚合物9.25g。

其後，在200ml之熱壓器內使此開環複分解聚合物粉末9.0g溶於THF(100ml)，對此添加一由預先製成氫化觸媒之氫氫化羧叁(三苯膦)鈦(27mg，0.022mmol)及三乙胺(11.3mg，0.108mmol)溶於THF(20ml)而成之溶液，在8.1MPa之氫壓及165℃溫度下進行氫化反應5小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物8.1g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之 ^1H -NMR算出氫化率時，並未發現歸屬於主鏈烯烴之質子之尖峰，即得到氫化率100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為75,200，Mw/Mn為1.15。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為60/40。

實施例4

五、發明說明 (70)

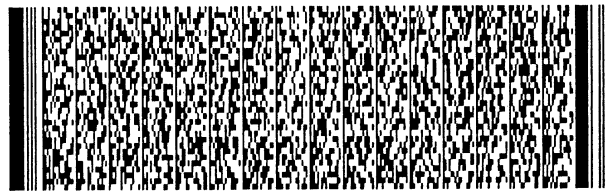
在實施例2中，除了將開環複分解聚合觸媒代替以 $\text{Ru}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2(\text{CHPh})\text{Cl}_2$ (470mg, 0.57mmol) 之外，均以與實施例2相同之方式進行開環複分解聚合，而得到一開環複分解聚合物9.0g。

然後，將所得到之開環複分解聚合物粉末9.0g以與實施例2相同之方式在8.1MPa之氫壓及165℃之溫度下進行氫化反應5小時，而得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物8.6g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之 ^1H -NMR算出氫化率時，並未發現歸屬於主鏈烯烴之質子之尖峰，即得到氫化率100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量 M_n 33,100， M_w/M_n 為1.37。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]/[C]為50/30/20。

實施例5

在氮氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(1000ml)內使充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酞(17.0g, 111.76mmol)及8-(1'-乙環戊氧)羧四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(33.57g, 111.7mmol)溶於四氫呋喃(550ml)。對此添加一充當連鎖移動劑之1,5-己二烯(1.5ml, 12.3mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_2$ (786mg, 1.12mmol)而在攪拌下且在室溫下進行反應2小時。其後，添加丁醛(404mg, 5.60mmol)而予攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分



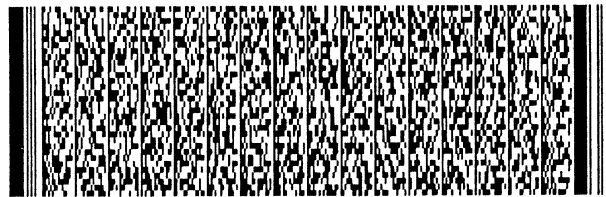
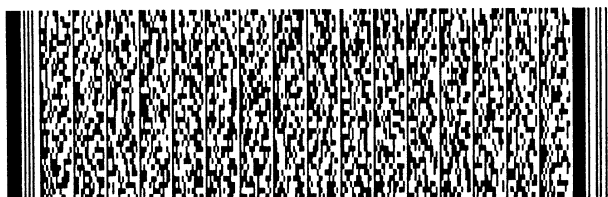
五、發明說明 (71)

解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末42.5g。

其後，在1000ml之熱壓器內使此開環複分解聚合物粉末40.0g溶於THF(400ml)，對此添加一由預先製成氫化觸媒之氯氫化羰叁(三苯膦)鈦(20mg，0.02mmol)之THF(40ml)溶液，在6.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應20小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物38.5g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出氫化率時，並未發現歸屬於主鏈烯烴之質子之尖峰，即得到氫化率100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為8260，Mw/Mn為1.32。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為50/50。

實施例6

在氫氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(1000ml)內使充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氧二甲酐(11.46g，75.0mmol)及8-(2'-乙基-2'-去甲萆氧)羰四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(36.73g，112.5mmol)溶於四氫呋喃(500ml)。對此添加一充當連鎖移動劑之1,6-庚二烯(3.17ml，23.41mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之W(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OC(CF₃)₂Me)₂(740mg，0.935mmol)而在室溫下進行反應3小時。其後，添加丁醛



五、發明說明 (72)

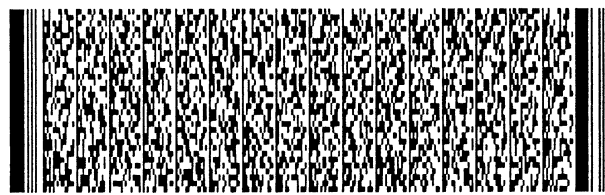
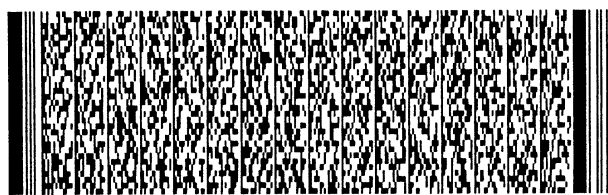
(360mg, 5.00mmol) 而予以攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末48.9g。

其後，將此開環複分解聚合物粉末40.0g，及充當氫化觸媒之5% 鈀碳(5.0g, 鈀2.35mmol)，以及充當溶媒之THF(300ml)加入一熱壓器(500ml)內，在8.0MPa之氫壓及120℃溫度下進行氫化反應24小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。藉過濾除去其用過之鈀碳觸媒後，將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物39.1g。由所得之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出之氫化率為99%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為4690，Mw/Mn為1.38。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為60/40。

實施例7

在氫氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(1000ml)內使充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫一甲基酞(19.94, 120.0mmol)及8-(2'-甲基-2'-金剛氧)羧四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(28.20g, 80.0mmol)溶於甲苯600ml。對此添加一充當連鎖移動劑之1-辛烯(10.3ml, 65.0mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之 $\text{Re}(\text{C}^t\text{Bu})(\text{CH}^t\text{Bu})(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_2$ (687.6mg, 1.00mmol)而使



五、發明說明 (73)

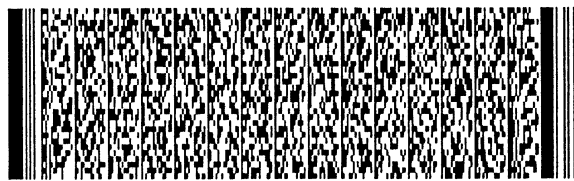
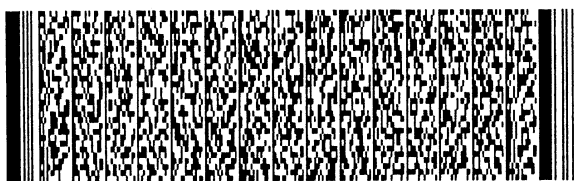
之在50℃溫度下進行反應6小時。其後，添加丁醛(360mg, 5.00mmol)而予以攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末46.3g。

其後，將此開環複分解聚合物粉末40.0g，及充當氫化觸媒之二氫化肆(三苯膦)鈦(12.0mg, 0.013mmol)，及三乙胺(4.05mg, 0.04mmol)，以及充當溶媒之甲苯(600ml)加入一熱壓器(1000ml)內，在8.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應24小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物38.8g。由所得之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出之氫化率為100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為2880，Mw/Mn為1.42。再者，所得之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為40/60。

實施例8

將實施例5所得之開環複分解聚合體氫化物20.0g在一茄子形燒瓶(2000ml)中加入三氟乙酸5.0ml之甲苯1000ml溶液，在70℃溫度下予以攪拌3小時，餾除溶媒後，使之溶於THF，而加入甲醇，以使沉澱，經過過濾，真空乾燥，於是得到一部分分解成酯之白色粉末狀開環複分解聚合體氫化物17.8g。所得之聚合物之構造單元之組成比



五、發明說明 (74)

[A]/[B]/[D] 為 30/50/20，藉 GPC 所測定之數平均分子量 M_n 為 8150， M_w/M_n 為 1.33。

實施例 9

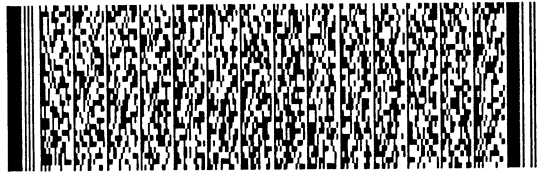
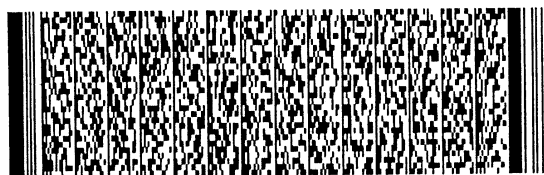
將實施例 6 所得到之開環複分解聚合體氫化物 15.0g 在一茄子形燒瓶(2000ml)中加入三氟乙酸 5.0ml 之苯 1000ml 溶液，在 70℃ 溫度下予以攪拌 2 小時，餾除溶媒後，使之溶於 THF，而加入甲醇中，以使沉澱，經過過濾，真空乾燥，於是得到一部分分解成酯之白色粉末狀開環複分解聚合體氫化物 13.1g。所得到之聚合物之構造單元之組成比 [A]/[B]/[D] 為 40/40/20，藉 GPC 所測定之數平均分子量 M_n 為 4490， M_w/M_n 為 1.35。

實施例 10

將實施例 7 所得到之開環複分解聚合體氫化物 15.0g 在一茄子形燒瓶(2000ml)中加入濃鹽酸 10.0ml 之 THF 1000ml 溶液，在 60℃ 溫度下予以攪拌 6 小時，予以加入甲醇中，以使沉澱，經過過濾，真空乾燥，於是得到一部分分解成酯之白色粉末狀開環複分解聚合體氫化物 13.0g。所得到之聚合物之構造單元之組成比 [A]/[B]/[D] 為 25/60/15，藉 GPC 所測定之數平均分子量 M_n 為 2810， M_w/M_n 為 1.39。

實施例 11

在氮氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(500ml)內使充作環狀烯烴單體之 3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酐(9.89g，65.0mmol)及 8-(1'-乙基環戊氧)羧四環 [4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(11.72g，39.0mmol)，



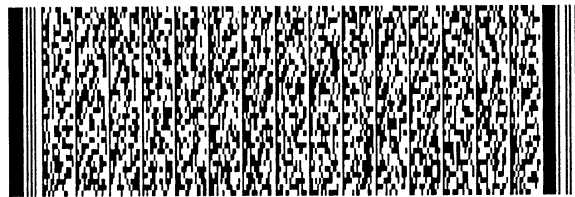
五、發明說明 (75)

以及8-第三丁氧羰四環[4.4.0.12, 5.17, 10]-3-十二碳烯(6.77g, 26.0mmol)溶於四氫呋喃300ml。對此添加一充當連鎖移動劑之1,5-己二烯(0.75ml, 6.5mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之

$\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_2$ (536mg, 0.70mmol)而使之在室溫下進行反應2小時。其後,添加丁醛(250mg, 3.47mmol)而予以攪拌30分鐘,以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合物沉積,予以過濾,洗滌以甲醇,施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末26.6g。

其後,在熱壓器(500ml)內使此開環複分解聚合物粉末20.0g溶於THF(300ml),對此添加一預先製成氫化觸媒之二氯叁(三苯膦)鉞(30.0mg, 0.029mmol)及三乙胺(11.74mg, 0.116mmol)之THF(20ml)溶液,在6.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應20小時後,使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合體氫化物沉澱,而過濾分離後施行真空乾燥,於是得到白色粉末之開環複分解聚合體氫化物18.8g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之 $^1\text{H-NMR}$ 算出之氫化率為100%,而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量 M_n 為9110, M_w/M_n 為1.43。再者,所得到之聚合物之構造單元之組成比 $[\text{A}]/[\text{B}]/[\text{E}]$ 為30/50/20。

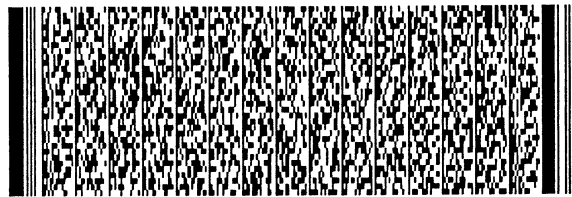
實施例12

五、發明說明 (76)

在氮氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(500ml)內使充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酞(9.13g, 60.0mmol)及8-(1'-乙基環戊氧)羰四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(14.42g, 48.0mmol)，以及8-甲氧羰四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(2.62g, 12.0mmol)溶於甲苯350ml。對此添加一充當連鎖移動劑之1,5-己二烯(0.70ml, 6.0mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之W(N-2,6-Me₂C₆H₃)(CHCHMe₂)(OC(CF₃)₂Me)₂(440mg, 0.60mmol)而使之在室溫下進行反應5小時。其後，添加丁醛(216mg, 3.0mmol)而予以攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末24.7g。

其後，在熱壓器(500ml)內使此開環複分解聚合物粉末20.0g溶於甲苯(350ml)，對此添加一充當氫化觸媒之二氯雙(三苯膦)鈹(66.0mg, 0.094mmol)之甲苯(30ml)溶液，在6.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應20小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物17.9g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出之氫化率為100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量M_n為8810，



五、發明說明 (77)

Mw/Mn 為 1.24。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比 [A]/[B]/[E] 為 40/50/10。

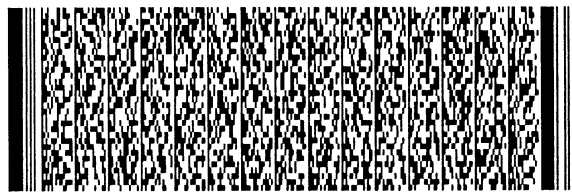
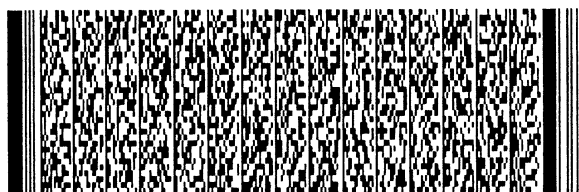
實施例 13

將實施例 12 所得到之開環複分解聚合體氫化物 9.0g 在 1000ml 之燒瓶中加入 5% 氫氧化鉀甲醇水溶液 400ml，在 80℃ 溫度下予以攪拌 3 小時，其後加入 2% 鹽酸水溶液 1000ml，予以中和，沉澱，過濾，水洗，真空乾燥，而得到一部分水解之白色粉末狀開環複分解聚合體氫化物 8.4g。所得到之聚合物之構造單元之組成比 [A]/[B]/[D] 為 40/50/10，藉 GPC 所測定之數平均分子量 Mn 為 8730，Mw/Mn 為 1.25。

實施例 14

在氮氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器 (500ml) 內使充作環狀烯烴單體之 3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酞 (9.13g, 60.0mmol) 及 8-(1'-乙基環戊氧)羧四環 [4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯 (9.01g, 30.0mmol)，以及 8-(四氫哌喃-2'-基)氧羧四環 [4.4.0.1^{2.5}.17.10]-3-十二碳烯 (8.65g, 30.0mmol) 溶於 THF 320ml。對此添加一充當連鎖移動劑之 1,5-己二烯 (0.70ml, 6.0mmol) 及一充當開環複分解聚合觸媒之 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHMe_2)(OBu^t)_2(PMe_3)(356mg, 0.60mmol)$ 而使之在室溫下進行反應 5 小時。其後，添加丁醛 (216mg, 3.0mmol) 而予以攪拌 30 分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分



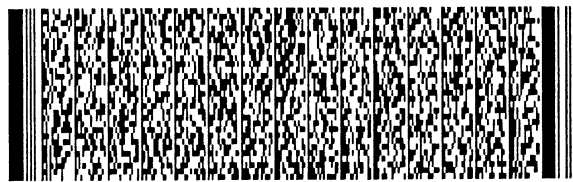
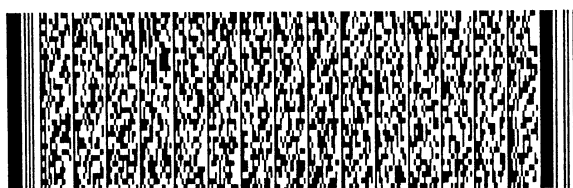
五、發明說明 (78)

解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末24.3g。

其後，在熱壓器(500ml)內使此開環複分解聚合物粉末20.0g溶於THF(300ml)，對此添加一充當氫化觸媒之氯叁(三苯膦)鉍(91.0mg, 0.10mmol)之THF(30ml)溶液。在6.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應20小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物17.1g。由所得之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出之氫化率為100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為9620，Mw/Mn為1.19。再者，所得之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]/[E]為25/50/25。

實施例15

將實施例14所得之開環複分解聚合體氫化物8.0g在1000ml之茄子形燒瓶中加入三氟乙酸3.0ml之甲苯500ml溶液，在30℃溫度下予以攪拌1小時，餾除溶媒後，使之溶於THF，以此加入甲醇，予以沈澱，過濾，真空乾燥，而得到白色粉末6.8g。由NMR分析結果得知此物為僅四氫吡喃基分解成酯之開環複分解聚合體氫化物。所得之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]/[D]為25/50/25，藉GPC所測定之數平均分子量Mn為9060，Mw/Mn為1.21。

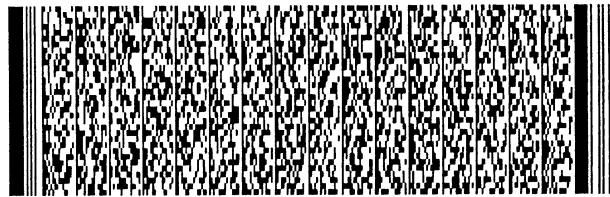
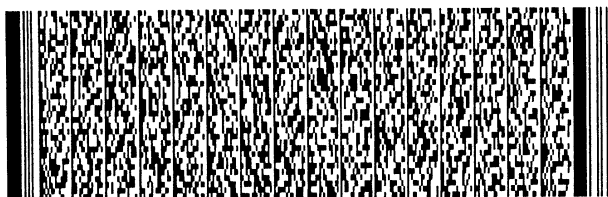
實施例16

五、發明說明 (79)

在一安裝有100ml滴液漏斗，攪拌機，以及三通旋塞之500ml三頸茄子形燒瓶中，在氮氣氣流下，將實施例8所得之一部分分解成酯之開環複分解聚合體氫化物8.0g加入一由甲苯磺酸·吡啶鹽80mg溶於甲苯200ml而成之溶液，對此在25℃溫度下且在攪拌之下約以1小時之時間滴加5,6-二氫哌喃(10g)之甲苯70ml溶液，在滴加終了後，又在25℃溫度下攪拌2小時。在餾除溶媒後，使之溶於THF，以此加入甲醇，予以沈澱，過濾，真空乾燥，而得到白色粉末狀之一部分酯化之開環複分解聚合體氫化物6.6g。所得之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]/[D]/[E]為30/50/5/15，藉GPC所測定之數平均分子量Mn為8200，Mw/Mn為1.33。

實施例17

在氮氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(500ml)內使充作環狀烯烴單體之4-氧雜三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯-3-酮(4.51g, 30.0mmol)，8-(1'-乙基環戊氧)羧四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(12.02g, 40.0mmol)，以及5-(1'-乙基環戊氧)羧-6-甲氧羧-7-氧二環[2.2.1]庚-2-烯(8.83g, 30.0mmol)溶於THF350ml。對此添加一充當連鎖移動劑之1-己烯(0.42ml, 3.5mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之W(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OBu^t)₂(288mg, 0.50mmol)而使之在室溫下進行反應5小時。其後，添加丁醛(180mg, 2.5mmol)而予以攪拌30分鐘，以停止反應。



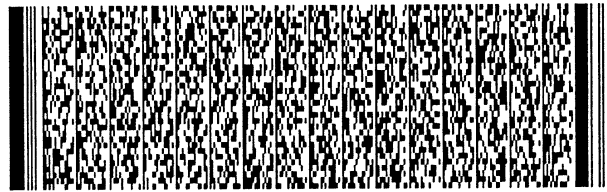
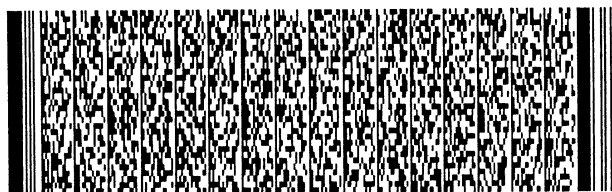
五、發明說明 (80)

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末23.3g。

其後，在熱壓器(1000ml)內使此開環複分解聚合物粉末20.0g溶於THF(500ml)，對此添加一預先製成氫化觸媒之二氯雙(四氫呋喃)雙(三苯膦)鈦(4.0mg, 0.0048mmol)及三乙胺(4.86mg, 0.048mmol)之THF(100ml)溶液，在6.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應20小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物18.1g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出之氫化率為100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為12600，Mw/Mn為1.39。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[A]'/[B]為40/30/30。

實施例18

在氫氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(500ml)內使充作環狀烯烴單體之5-氧雜戊環[7.4.0.0^{3.7}.1^{2.8}.1^{10.13}]十五碳-11-烯-4-酮(10.81g, 50.0mmol)及5-(1'-乙基環戊氧)羧-7-氧雜二環[2.2.1]庚-2-烯(11.82g, 50.0mmol)溶於THF250ml。對此添加一充當連鎖移動劑之1-庚烯(0.64ml, 6.5mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之W(N-2, 6-Me₂C₆H₃)(CHCHCMePh)(OBu^t)₂(PMe₃)(328mg，



五、發明說明 (81)

0.50mmol) 而使之在室溫下進行反應5小時。其後，添加戊醛(258mg, 3.0mmol) 而予以攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末20.8g。

其後，在熱壓器(500ml)內使此開環複分解聚合物粉末15.0g溶於THF(300ml)，對此添加一預先製成氫化觸媒之氯氫化羰叁(三苯膦)鈦(9.5mg, 0.01mmol)及三乙胺(4.9mg, 0.02mmol)之THF(30ml)溶液，在10.0MPa之氫壓及80℃溫度下進行氫化反應42小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物12.3g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出之氫化率為100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為8450，Mw/Mn為1.29。再者，所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為50/50。

實施例19

在氫氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(500ml)內使充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酐(11.41g, 75.0mmol)及8-(1'-乙基環戊氧)羰四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(7.51g, 25.0mmol)，以及8-(2'-乙基-2'-去甲萜氧)羰四環



五、發明說明 (82)

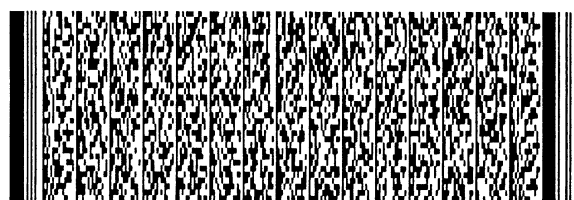
[4.4.0.12, 5.17, 10]-3-十二碳烯(8.16g, 25.0mmol)溶於THF300ml。對此添加一充當連鎖移動劑之1,5-己二烯(1.04ml, 9.0mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之 $W(N-2,6-iPr_2C_6H_3)(CHCMe_3)(OBu^t)_2(PMe_3)(652mg, 1.00mmol)$ 而使之在室溫下進行反應5小時。其後，添加丁醛(432mg, 6.0mmol)而予以攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末25.1g。

其後，在熱壓器(1000ml)內使此開環複分解聚合物粉末10.0g溶於THF(350ml)，對此添加一預先製成氫化觸媒之二氯叁(三甲膦)鈦(44.8mg, 0.10mmol)及三乙胺(15.2mg, 0.15mmol)之THF(200ml)溶液，在10.0MPa之氫壓及70℃溫度下進行氫化反應20小時後，使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合體氫化物沉澱，而過濾分離後施行真空乾燥，於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物8.8g。由所得之開環複分解聚合體氫化物之 ^1H-NMR 算出之氫化率為100%，而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量 M_n 為8330， M_w/M_n 為1.44。再者，所得之聚合物之構造單元之組成比 $[A]/[A]'/[B]$ 為20/20/60。

實施例20

在氮氣下，在一縮頸燒瓶(500ml)內使充作環狀烯烴單



五、發明說明 (83)

體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酐(2.43g, 16mmol)及8-(1'-乙基環戊氧)羰-8-甲基四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(7.55g, 24.0mmol)溶於四氫呋喃200ml。對此添加一充當開環複分解聚合觸媒之

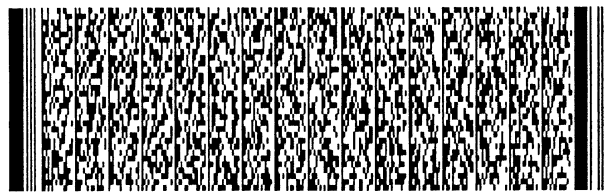
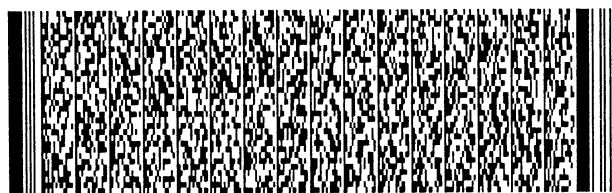
$W(N-2,6-iPr_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OC(CF_3)_2Me)_2(PMe_3)$ (606mg, 0.70mmol)而使之在室溫下進行反應30分鐘。其後,添加丁醛(202mg, 2.80mmol)而予以攪拌1小時,以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合物沉積,予以過濾,洗滌以甲醇,施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末9.13g。

其後,在熱壓器(500ml)內使此開環複分解聚合物粉末9.0g溶於THF(250ml),對此添加一預先製成氫化觸媒之二氯肆(三苯膦)鈦(27mg, 0.022mmol)及三乙胺(11.3mg, 0.108mmol)之THF(50ml)溶液,在9.0MPa之氫壓及120℃溫度下進行氫化反應16小時後,使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合體氫化物沉澱,而過濾分離後施行真空乾燥,於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物7.4g。由所得之開環複分解聚合體氫化物之 ^1H -NMR算出之氫化率為100%,而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量 M_n 為28,600, M_w/M_n 為1.07。再者,所得之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為60/40。

實施例21

在氫氣下,在一縮頸燒瓶(500ml)內使充作環狀烯烴單



五、發明說明 (84)

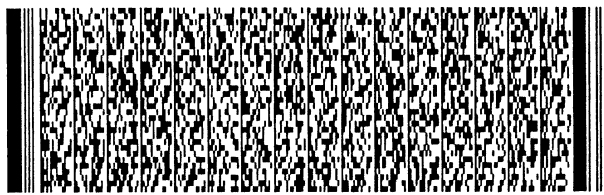
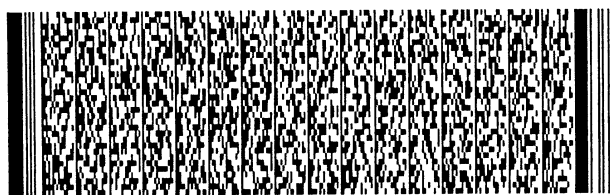
體之3, 6-環氧-1, 2, 3, 6-四氫酞(4.56g, 30.0mmol)及8-[1'-乙基環戊氧]羰亞甲基]四環[4.4.0.12, 5.17, 10]-3-十二碳烯(6.29g, 20.0mmol)溶於四氫呋喃200ml。對此添加一充當開環複分解聚合觸媒之 $W(N-2, 6-iPr_2C_6H_3)(CHCHMe_2)(OC(CF_3)_2Me)_2(PMe_3)$ (606mg, 0.70mmol)而使之在室溫下進行反應30分鐘。其後, 添加丁醛(202mg, 2.80mmol)而予以攪拌1小時, 以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中, 以使開環複分解聚合物沉積, 予以過濾, 洗滌以甲醇, 施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末9.98g。

其後, 在熱壓器(500ml)內使此開環複分解聚合物粉末9.0g溶於THF(250ml), 對此添加一預先製成氫化觸媒之二氯肆(三苯膦)鈦(61mg, 0.05mmol)及三乙胺(10.1mg, 0.10mmol)之THF(50ml)溶液, 在9.0MPa之氫壓及90℃溫度下進行氫化反應16小時後, 使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中, 以使開環複分解聚合體氫化物沉澱, 而過濾分離後施行真空乾燥, 於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物8.0g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之 ^1H-NMR 算出之氫化率為100%, 而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量 M_n 為34,100, M_w/M_n 為1.09。再者, 所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為40/60。

實施例22

在氫氣下, 在一縮頸燒瓶(500ml)內使充作環狀烯烴單



五、發明說明 (85)

體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫二甲酐(1.08g, 6.0mmol)及8,9-二[(1'-乙基環戊氧)羰]四環[4.4.0.12,5.17,10]-3-十二碳烯(6.17g, 14.0mmol)溶於四氫呋喃200ml。對此添加一充當開環複分解聚合觸媒之

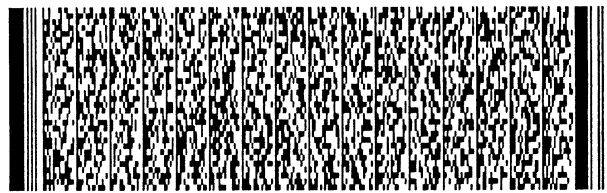
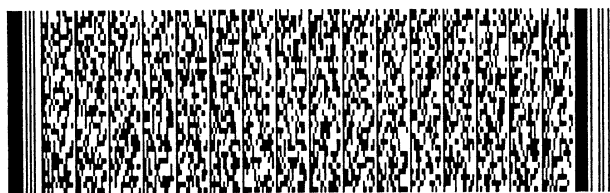
$\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMe}_2)(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Me})_2$ (206mg, 0.35mmol)而使之在室溫下進行反應30分鐘。其後,添加丁醛(108mg, 1.50mmol)而予以攪拌1小時,以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合物沉積,予以過濾,洗滌以甲醇,施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末6.66g。

其後,在熱壓器(500ml)內使此開環複分解聚合物粉末6.0g溶於THF(250ml),對此添加一預先製成氫化觸媒之二氯肆(三苯膦)鈦(36.6mg, 0.03mmol)及三乙胺(10.1mg, 0.10mmol)之THF(50ml)溶液,在9.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應16小時後,使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合體氫化物沉澱,而過濾分離後施行真空乾燥,於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物5.4g。由所得到之開環複分解聚合體氫化物之 $^1\text{H-NMR}$ 算出之氫化率為100%,而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量 M_n 為26,900, M_w/M_n 為1.06。再者,所得到之聚合物之構造單元之組成比[A]/[B]為30/70。

實施例23

在氫氣下,在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(1000ml)內使

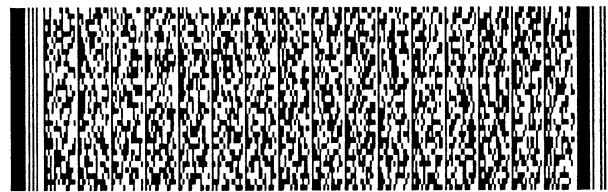
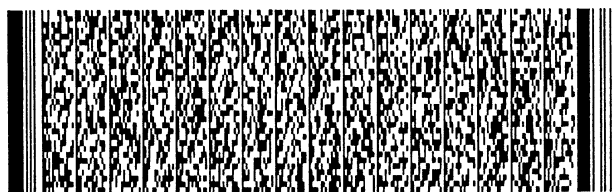


五、發明說明 (86)

充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫酐(18.26g, 120.0mmol)及8-第三丁氧羰四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二碳烯(31.24g, 120.0mmol)溶於四氫呋喃(550ml)。對此添加一充當連鎖移動劑之1,5-己二烯(1.6ml, 14.0mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之Mo(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OC(CF₃)₂Me)₂(950mg, 1.20mmol)而使之在攪拌之下,且在室溫下進行反應2小時。其後,添加丁醛(433mg, 6.0mmol)而予以攪拌30分鐘,以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合物沉積,予以過濾,洗滌以甲醇,施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末44.4g。

其後,在熱壓器(1000ml)內使此開環複分解聚合物粉末40.0g溶於THF(400ml),對此添加一預先製成氫化觸媒之氯氫化羧叁(三苯膦)鈦(20mg, 0.02mmol)之THF(40ml)溶液,在6.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應20小時後,使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中,以使開環複分解聚合體氫化物沉澱,而過濾分離後施行真空乾燥,於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物37.9g。由所得之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出氫化率為100%,由藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為8090, Mw/Mn為1.36。再者,所得到之聚合物之構造單元之組成比[B]/[E]為50/50。

實施例24

五、發明說明 (87)

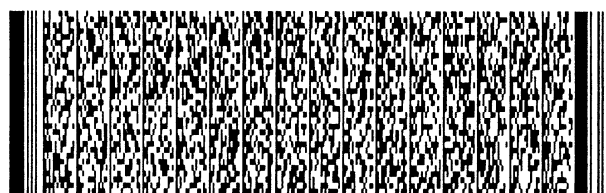
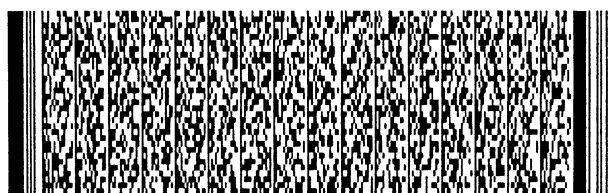
將實施例23所得到之開環複分解聚合體氫化物20.0g在2000ml之茄子形燒瓶中加入三氟乙酸5.0ml之甲苯1000ml溶液，在70℃溫度下予以攪拌3小時，餾除溶媒後，使之溶於THF，以此加入甲醇，予以沈澱，過濾，真空乾燥，而得到白色粉末狀之一部分分解成酯之開環複分解聚合體氫化物18.4g。所得到之聚合物之構造單元組成比[B]/[D]/[E]為50/13/37，藉GPC所測定之數平均分子量Mn為8040，Mw/Mn為1.36。

實施例25

在氮氣下，在一具備磁攪拌裝置之壓熱器(1000ml)內使充作環狀烯烴單體之3,6-環氧-1,2,3,6-四氫二甲酐(21.62g, 120.0mmol)及6,6-二甲基-5-氧雜戊環[7.4.0.0^{3.7}.1^{2.8}.1^{10.13}]-十五碳-11-烯-4-酮(29.32g, 120.0mmol)溶於四氫呋喃(550ml)。對此添加一充當連鎖移動劑之1,5-己二烯(1.6ml, 14.0mmol)及一充當開環複分解聚合觸媒之Mo(N-2,6-iPr₂C₆H₃)(CHCMe₃)(OC(CF₃)₂Me)₂(950mg, 1.20mmol)而使之在攪拌之下且在室溫下進行反應2小時。其後，添加丁醛(433mg, 6.0mmol)而予以攪拌30分鐘，以停止反應。

將此開環複分解聚合物溶液加入甲醇中，以使開環複分解聚合物沉積，予以過濾，洗滌以甲醇，施行真空乾燥而得到開環複分解聚合物粉末47.7g。

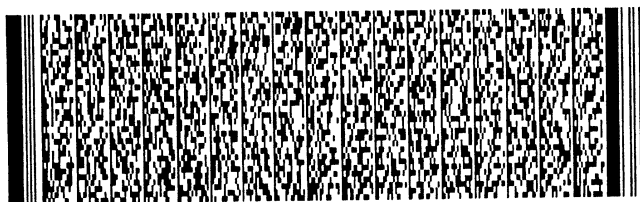
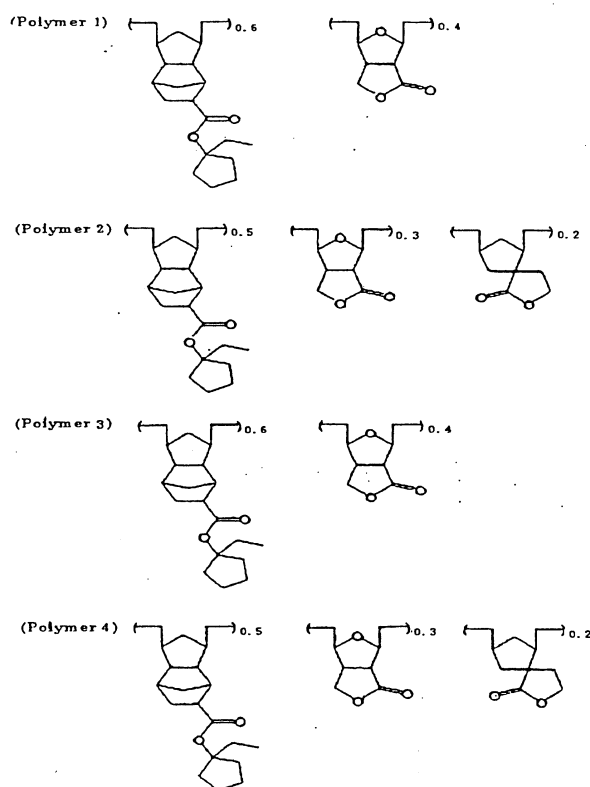
其後，在熱壓器(1000ml)內使此開環複分解聚合物粉末40.0g溶於THF(400ml)，對此添加一預先製成氫化觸媒之



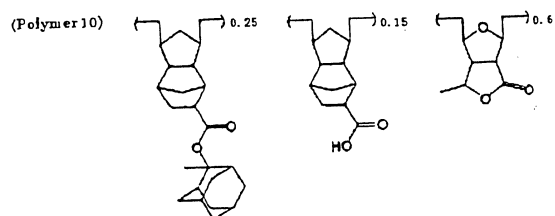
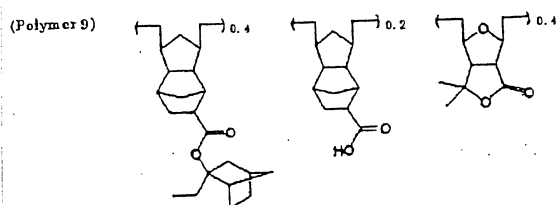
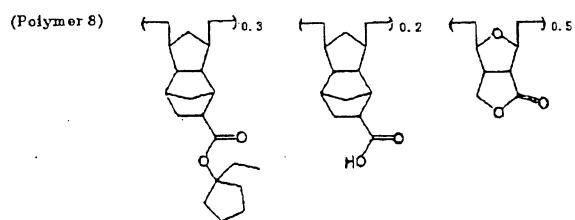
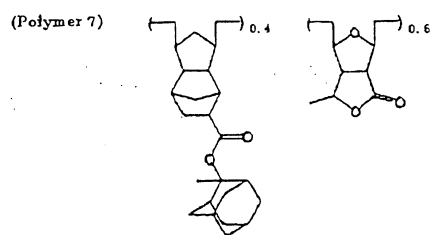
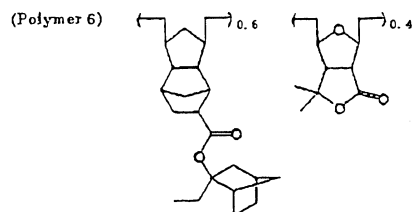
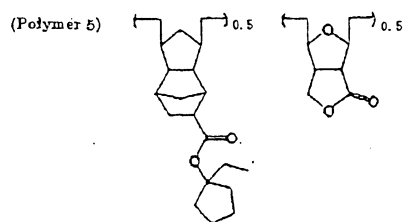
五、發明說明 (88)

氯氫化羧叁(三苯膦)鈦(20mg, 0.02mmol)之THF(40ml)溶液, 在6.0MPa之氫壓及100℃溫度下進行氫化反應20小時後, 使溫度回降至室溫而將氫氣放出。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入甲醇中, 以使開環複分解聚合體氫化物沉澱, 而過濾分離後施行真空乾燥, 於是得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物36.4g。由所得之開環複分解聚合體氫化物之¹H-NMR算出之氫化率為100%, 而藉GPC所測定之聚苯乙烯基準換算之數平均分子量Mn為7940, Mw/Mn為1.31。再者, 所得之聚合物之構造單元之組成比[B]/[B']為50/50。

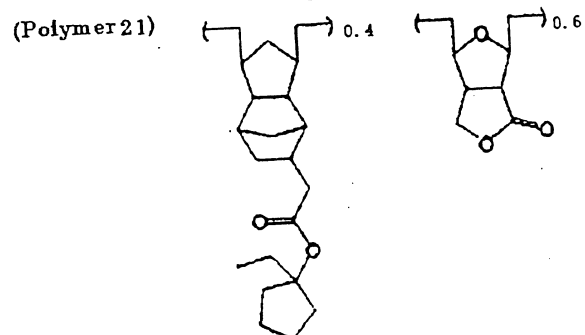
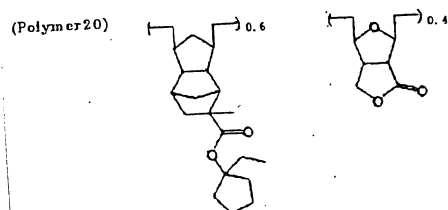
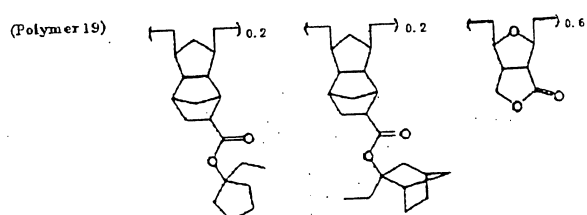
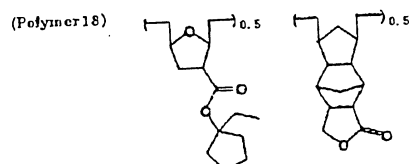
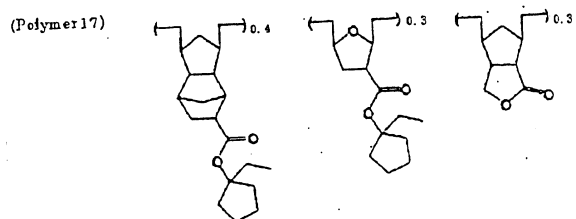
其次, 以參考例展示本發明之開環複分解聚合體氫化物(Polymer 1~24)被用作光阻材料之場合之效果。



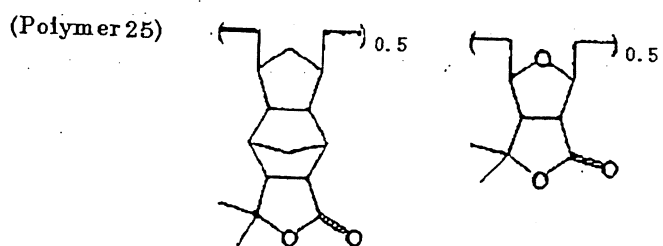
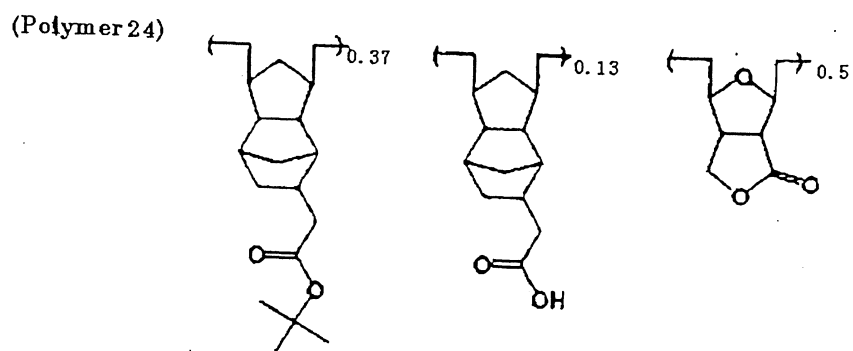
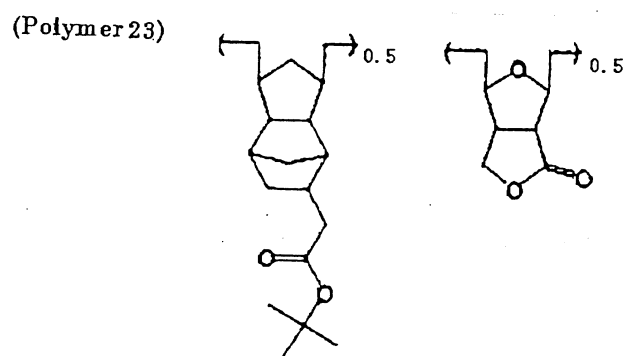
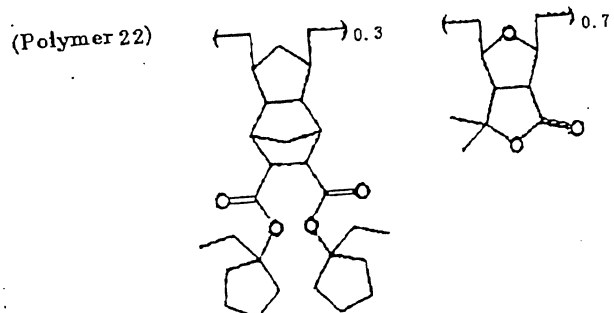
五、發明說明 (89)



五、發明說明 (91)



五、發明說明 (92)



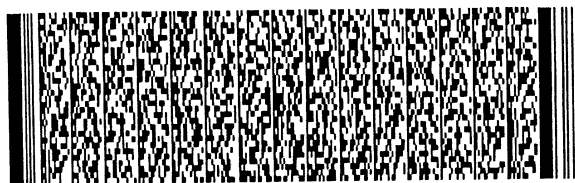
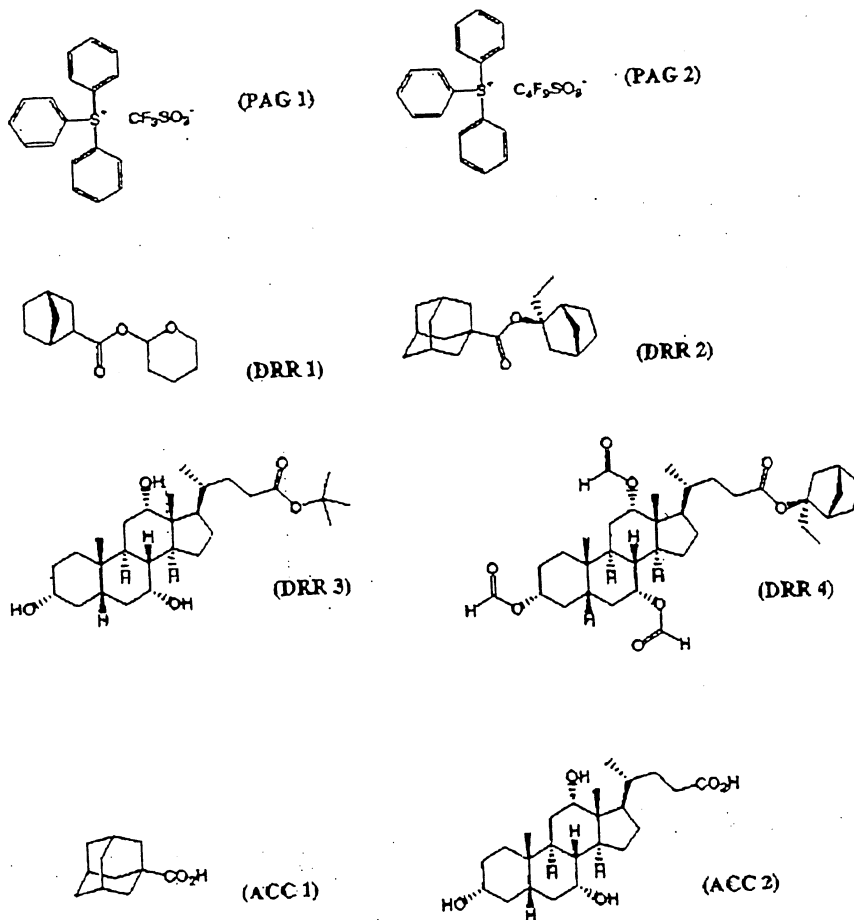
五、發明說明 (93)

[參考例 I]

關於本發明之光阻材料，施行各光阻材料在KrF激元雷射露光時之解像性之評價。

[參考例 I-1-12] 光阻之解像性之評價

將上式中所示之聚合物(Polymer 1, 2)為基底樹脂，連同下式所示之酸產生劑(PAG1, 2)，下式所示之溶解控制劑(DRR1-4)，鹼性化合物，下式所示之在分子內擁有 $\equiv C - COOH$ 所示之基之化合物(ACC1, 2)，以及溶劑依照表1所示之組成予以混合。其次，使之經過特氟綸製之濾器(孔徑 $0.2 \mu m$)之過濾處理，以作為光阻材料。



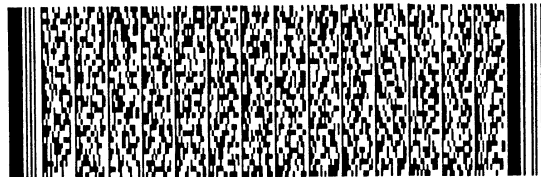
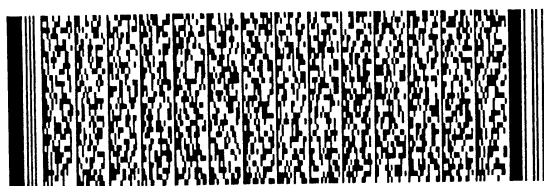
五、發明說明 (94)

將光阻液旋塗於一塗有反射防止膜("日產化學"公司製品 DUV30, 55nm)之矽晶片上, 予以施加130℃溫度下之熱處理90秒鐘, 而形成厚度485nm之光阻膜。對此利用KrF激元雷射stepper(尼康(niko, ニコン)公司製品, NA=0.5)以使露光, 而予以施加110℃溫度下之熱處理90秒鐘後, 使用2.38%之氫氧化四甲銨水溶液以施行攪拌顯像, 而形成1:1之線-隙圖型。將顯像後之晶片經過割斷者藉斷面SEM(掃描式電子顯微鏡)予以觀察, 而以0.30 μm 之線-隙圖型按1:1解像之露光量(最適露光量=Eop, mJ/cm^2)所分離之線-隙之最小線寬(μm)作為被評價之光阻之解像度。再者, 設定此時之圖型形狀分類為下述中之任一種: 矩形、圓頭、T頂、順錐形、反錐形。

各光阻之組成及評價結果示於表1中。又按, 在表1中, 溶劑及鹼性化合物為如下所述。再者, 所用之溶劑皆為含有FC-430("住友斯力英姆(suriemu)"公司製品)0.05wt%者。

表1

參考例	樹脂(份)	酸產生劑(份)	溶劑控制劑(份)	鹼性化合物(份)	溶劑(份)	最適露光量(mJ/cm^2)	解像度(μm)	形狀
I-1	Polymer 1(80)	PAG 1(1)		TBA(0.078)	CyH0(640)	17.0	0.24	矩形
I-2	Polymer 2(80)	PAG 1(1)		TBA(0.078)	CyH0(640)	18.5	0.24	矩形
I-3	Polymer 1(80)	PAG 2(1)		TBA(0.078)	CyH0(640)	17.5	0.24	矩形
I-4	Polymer 1(80)	PAG 2(1)		TEA(0.063)	CyH0(640)	18.0	0.22	矩形
I-5	Polymer 1(80)	PAG 2(1)		TMMEA(0.118)	CyH0(640)	18.0	0.22	矩形
I-6	Polymer 1(80)	PAG 2(1)		TMMEA(0.173)	CyH0(640)	18.5	0.22	矩形
I-7	Polymer 1(70)	PAG 2(1)	DRR1(10)	TEA(0.063)	CyH0(640)	15.5	0.24	矩形
I-8	Polymer 1(70)	PAG 2(1)	DRR2(10)	TEA(0.063)	CyH0(640)	16.0	0.24	矩形
I-9	Polymer 1(70)	PAG 2(1)	DRR3(10)	TEA(0.063)	CyH0(640)	18.5	0.24	矩形
I-10	Polymer 1(70)	PAG 2(1)	DRR4(10)	TEA(0.063)	CyH0(640)	17.0	0.22	矩形
I-11	Polymer 1(80)	PAG 2(1)	ACC1(4)	TEA(0.063)	CyH0(640)	16.5	0.24	矩形
I-12	Polymer 1(80)	PAG 2(1)	ACC2(4)	TEA(0.063)	CyH0(640)	17.0	0.24	矩形



五、發明說明 (95)

CyH0：環己酮

TBA：三丁胺

TEA：三乙醇胺

TMMEA：叁(甲氧甲氧乙)胺

TMEMEA：叁(甲氧乙氧甲氧乙)胺

由表1之結果確認，本發明之光阻材料在KrF激元雷射露光時表現高感度且高解像性之事實。

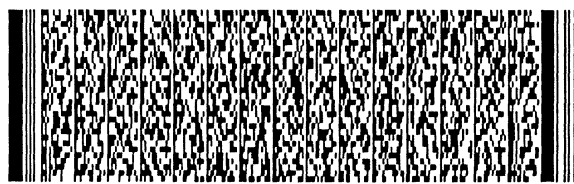
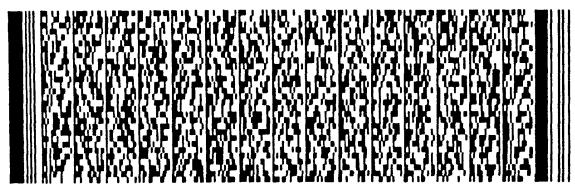
[參考例II]

關於本發明之光阻材料，施行各光阻材料在ArF激元雷射露光時之解像性之評價。

[參考例II-1~22]光阻之解像性之評價

以與上述者相同之方式製備如表2所示組成之光阻材料。

將光阻液旋塗於一塗有反射防止膜(日產化學公司製品ARC25，77nm)之矽晶片上，予以施加130℃溫度下之熱處理90秒鐘，而形成厚度375nm之光阻膜。對此利用ArF激元雷射stepper(尼康(niko，ニコン)公司製品，NA=0.55)以使露光，而予以施加110℃溫度下之熱處理90秒鐘後，使用2.38%之氫氧化四甲銨水溶液以施行60秒之攪拌顯像，而形成1:1之線-隙圖型。將顯像後之晶片經過割斷者藉斷面SEM(掃描式電子顯微鏡)予以觀察，而以0.25 μm 之線-隙圖型按1:1解像之露光量(最適露光量=Eop， mJ/cm^2)所分離之線-空隙之最小線寬(μm)作為被評價之光阻之解像度。再者，設定此時之圖型形狀分類為下述中



五、發明說明 (96)

之任一種：矩形、圓頭、T頂、順錐形、反錐形。

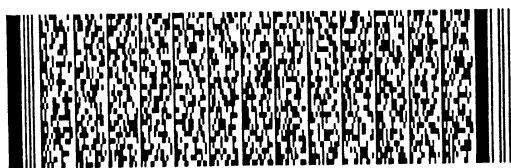
各光阻之組成及評價結果示於表2中。又按，在表2中，溶劑及鹼性化合物為如下所述。再者，所用之溶劑皆為含有FC-430(住友斯力英姆(suriemu)公司製品)0.01wt%者。

表2

參考例	樹脂(份)	酸產生劑(份)	鹼性化合物(份)	溶劑(份)	最適露光量(mJ/cm ²)	解像度(μm)	形狀
II-1	Polymer 1(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	19.0	0.19	矩形
II-2	Polymer 2(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	20.0	0.18	矩形
II-3	Polymer 3(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	24.0	0.21	矩形
II-4	Polymer 4(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	18.0	0.18	矩形
II-5	Polymer 5(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	17.0	0.18	矩形
II-6	Polymer 6(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	15.0	0.17	矩形
II-7	Polymer 7(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	19.0	0.18	稍微T-頂
II-8	Polymer 8(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	16.0	0.17	矩形
II-9	Polymer 9(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	15.0	0.17	矩形
II-10	Polymer 10(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	18.0	0.17	矩形
II-11	Polymer 11(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	20.0	0.19	矩形
II-12	Polymer 12(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	18.0	0.18	矩形
II-13	Polymer 13(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	16.0	0.17	矩形
II-14	Polymer 14(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	14.0	0.18	稍呈圓頭
II-15	Polymer 15(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	13.0	0.18	稍呈圓頭
II-16	Polymer 16(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	14.0	0.18	矩形
II-17	Polymer 17(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	17.0	0.19	矩形
II-18	Polymer 18(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	19.0	0.18	矩形
II-19	Polymer 19(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	17.0	0.18	矩形
II-20	Polymer 20(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	18.0	0.20	矩形
II-21	Polymer 21(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	18.0	0.20	矩形
II-22	Polymer 22(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	17.0	0.19	矩形
II-23	Polymer 23(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	24.0	0.21	稍呈T-頂
II-24	Polymer 24(80)	PAG 2(1)	TMMEA (0.236)	CyH0(640)	23.0	0.21	稍呈T-頂

CyH0：環己酮

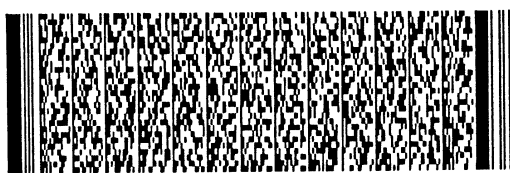
TMMEA：叁(甲氧甲氧)乙胺



五、發明說明 (97)

由表2之結果確認，本發明之光阻材料在ArF激元雷射曝光時表現高感度且高解像性之事實。

如上所示，本發明之開環複分解聚合體氫化物及其製造方法為適於被使用於具有優異之耐熱性、耐熱分解性、透光性等之利用紫外線或遠紫外線之半導體細微加工用之光阻者，而在工業上極有價值。



圖式簡單說明

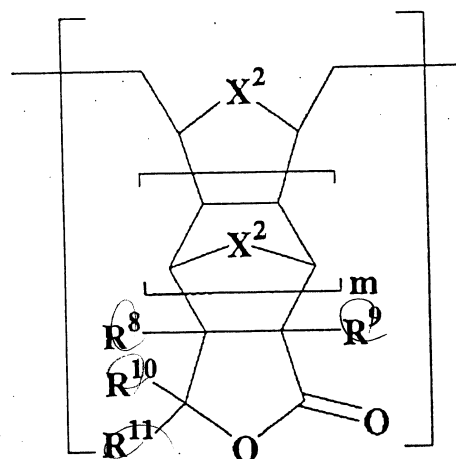
圖1展示實施例1所得之開環複分解聚合體氫化物之 ^1H -NMR譜(270MHz，溶媒為重氫化氯仿)。



六、申請專利範圍

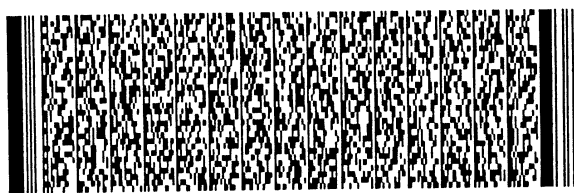
狀、分歧狀、或環狀之烷基，鹵素，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧氧基，碳數6~20之芳羧氧基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，6~20之芳磺醯氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧基，碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧烷基中選出之基， X^1 為 $-O-$ 或 $-CR^7_2-$ (R^7 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基) 其互相相同或不同均可， j 表示0或1~3之整數) 所示之構造單元[A]，

且至少含有下面之通式[3]

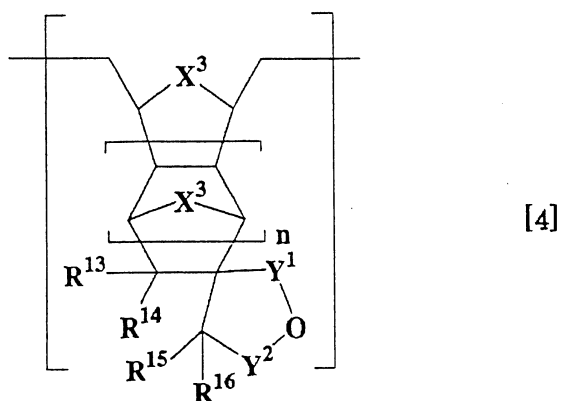


[3]

(式中， $R^8 \sim R^{11}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， X^2 為 $-O-$ 或 $-CR^{12}_2-$ (R^{12} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基) 其互相相同或不同均同， m 表示0或1~3之整數) 所示之構造單元[B]及/或下面之通式[4]



六、申請專利範圍



[4]

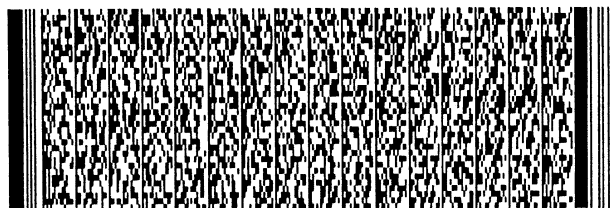
(式中， $R^{13} \sim R^{16}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， X^3 為 $-O-$ 或 CR^{17}_2- (R^{17} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基) 其互相相同或不同均同， Y^1 及 Y^2 中之一方為 $-(C=O)-$ ，另一方為 $-CR^{18}_2-$ (R^{18} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)， n 表示0或1~3之整數) 所示之構造單元[C]，

且在通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，

其構成上之莫耳比[A]/([B]及[C])為0/100~99/1，且重量平均分子量Mw與數平均分子量Mn之比率(Mw/Mn)為1.0~2.0者。

2. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[1]所示構造單元[A]與通式[3]所示構造單元[B]及通式[4]所示構造單元[C]之構成上之莫耳比[A]/([B]及[C])為25/75~90/10者。

3. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加



六、申請專利範圍

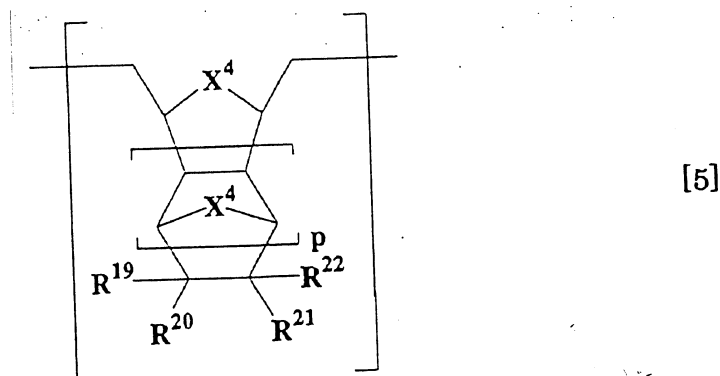
物，其中，通式[1]所示構造單元[A]與通式[3]所示構造單元[B]及通式[4]所示構造單元[C]之構成上之莫耳比[A]/([B]及[C])為30/70~85/15者。

4. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[1]所示構造單元[A]之 X^1 ，通式[3]所示構造單元[B]之 X^2 ，以及通式[4]所示構造單元[C]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，且其餘為 $-CH_2-$ 者。

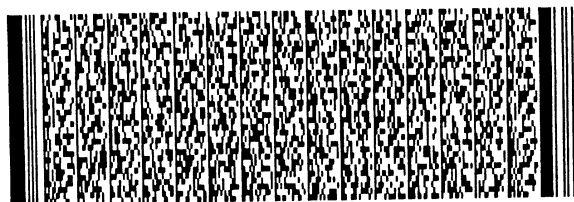
5. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物，其中被選為通式[1]之 $R^1 \sim R^4$ 中之至少一基之如通式[2]所示之具有環狀烷基之三級酯基之官能基為1-烷基環戊酯基、1-烷基去甲花酯基、或2-烷基-2-金剛酯基者。

6. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[2]之 W^1 為單鍵者。

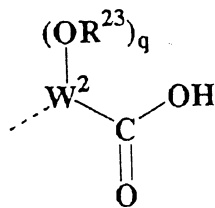
7. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，依照要求包含下面之通式[5]



(式中， $R^{19} \sim R^{22}$ 中之至少一基為下面之通式[6])



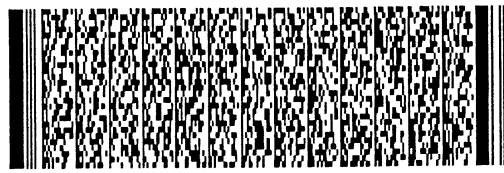
六、申請專利範圍



[6]

(式中，虛線表示鍵手， R^{23} 表示氫原子，碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基， W^2 表示單鍵或碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基， q 為0或1)所示之具有羧酸基之官能基，其餘之基為各別獨立從氫原子，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，鹵素，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧基，碳數6~20之芳羧基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，碳數6~20之芳磺醯氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧基，或碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧烷基中選出之基， X^4 為 $-\text{O}-$ 或 $-\text{CR}^{24}_2-$ (R^{24} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)其互相相同或不同均可， p 表示0或1~3之整數)所示之構造單元[D]者。

8. 如申請專利範圍第7項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[1]所示構造單元[A]，通式[3]所示構造單元[B]，以及通式[4]所示構造單元[C]與通式[5]所示構造單元[D]之構成上之莫耳比 $([A] + [B] + [C]) / [D]$ 為100/0~20/80者。

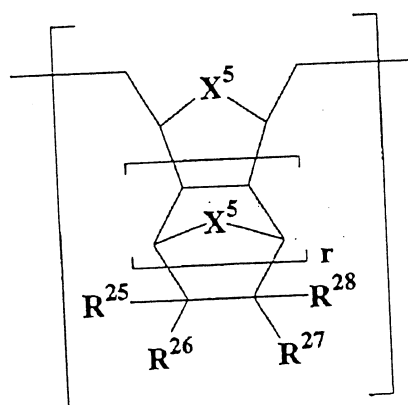


六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第7項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通示[5]之 X^4 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 者。

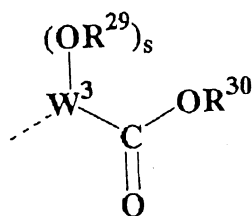
10. 如申請專利範圍第7項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[6]之 W^2 為單鍵者。

11. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，依照要求包含下面之通式[7]



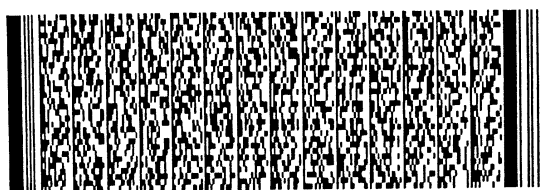
[7]

(式中， $R^{25} \sim R^{28}$ 中之至少一基為下述之通式[8])



[8]

(式中，虛線表示鍵手， R^{29} 表示氫原子，碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基， R^{30} 表示碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基， W^3 表示單



六、申請專利範圍

(式中， $R^{13} \sim R^{16}$ 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 以及 n 之定義與申請專利範圍第1項所載之通式[4]中之定義相同)所示之環狀烯烴單體，且通式[9]之 X^1 ，通式[10]之 X^2 ，以及通式[11]之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，使此等單體藉開環複分解觸媒聚合，然後在氫化觸媒之存在下氫化者。

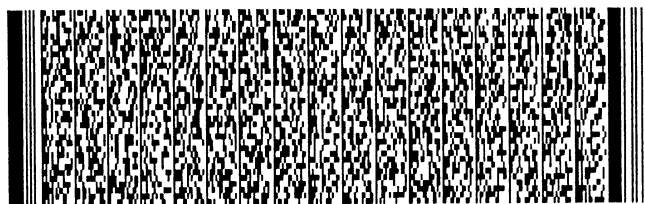
17. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中，通式[9]所示環狀烯烴單體與通式[10]所示環狀烯烴單體及通式[11]所示環狀烯烴單體之裝料莫耳比為0/100~99/1者。

18. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中，通式[9]所示環狀烯烴單體與通式[10]所示環狀烯烴單體及通式[11]所示環狀烯烴單體之裝料莫耳比為25/75~90/10者。

19. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中，在通式[9]所示環狀烯烴單體之 X^1 ，通式[10]所示環狀烯烴單體之 X^2 ，以及通式[11]所示環狀烯烴單體之 X^3 中之至少一基為 $-O-$ ，且其餘為 $-CH_2-$ 者。

20. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中被選為通式[9]之 $R^1 \sim R^4$ 中之至少一基之如通式[2]所示之具有環狀烷基之三級酯基之官能基為1-烷基環戊酯基、1-烷基去甲苄酯基、或2-烷基-2-金剛酯基者。

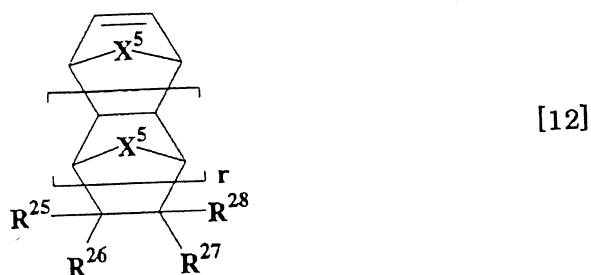
21. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加



六、申請專利範圍

物之製造方法，其中，在氫化後，在通式[2]中使環狀烷基之三級酯基之至少一部分分解為羧酸基者。

22. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中，進一步使用下面之通式[12]

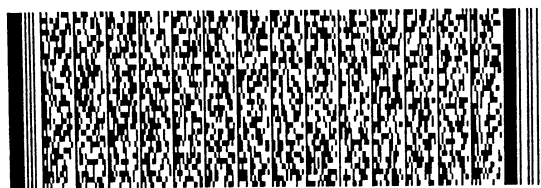


(式中， $R^{25} \sim R^{28}$ 、 X^5 、以及 r 之定義與申請專利範圍第11項所載之通式[7]中之定義相同)所示之環狀烯烴單體者。

23. 如申請專利範圍第22項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中，在氫化後，使酯基之至少一部分分解為羧酸基者。

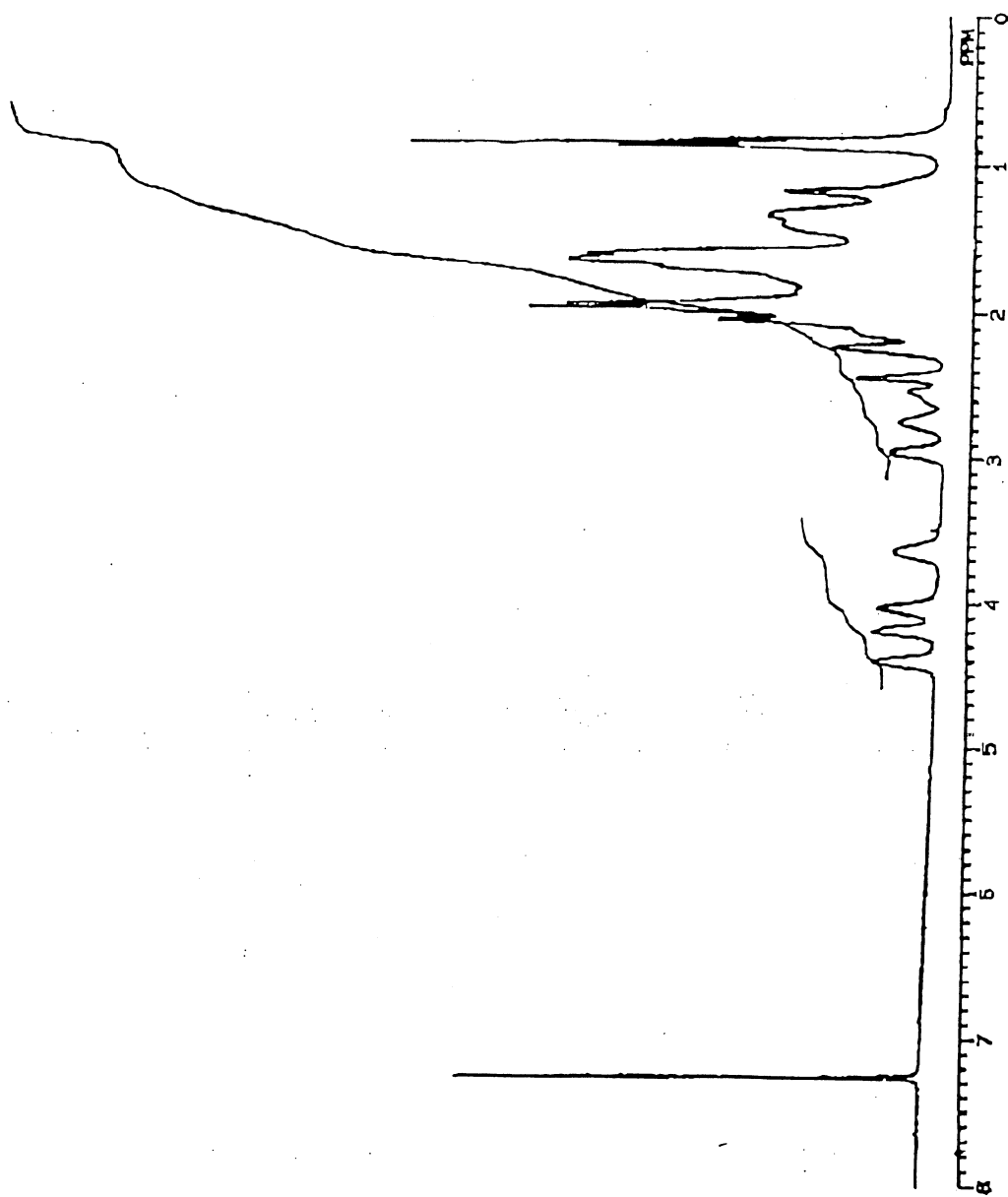
24. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中，開環複分解觸媒為活性開環複分解觸媒者。

25. 如申請專利範圍第16項之開環複分解聚合體氫添加物之製造方法，其中，在烯烴或二烯類之存在下藉活性開環複分解觸媒進行聚合者。



I275603

圖 1



申請日期: 90-4-12

案號: 90108756

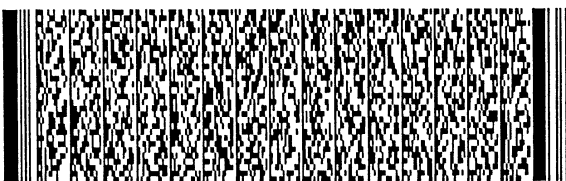
類別:

C08G61/06

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	開環複分解共聚合體氫添加物及其製造方法
	英文	HYDROGENATED RING-OPENING METATHESIS COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 山本喜博 2. 須永忠弘 3. 濱田哲也 4. 池田圭一
	姓名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 2. 同1 3. 同1 4. 同1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 三井化學股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. 三井化学株式会社
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區霞が關三丁目2番5號
	代表人 姓名 (中文)	1. 中西宏幸
	代表人 姓名 (英文)	1.



五、發明說明 (46)

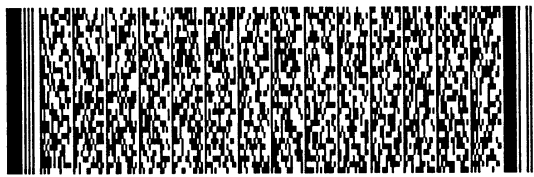
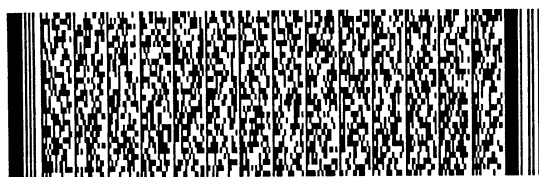
$\text{Ta}[\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CHMe}_3](0-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$ 、
 $\text{Ta}[\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{CHMe}_3](0-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$ 、(式中之Me表示
 甲基，Ph表示苯基，Py表示吡啶基)等之鉭系亞烷觸媒，
 如 $\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$
 Cl_2 (式中之Ph表示苯基)等之鈦系亞烷觸媒和亞鈦環丁烷
 觸媒。上述開環複分解觸媒可單獨或二種以上混合使用
 之。

再者，除了上述之外，亦可以使用由有機過渡金屬錯合
 物與路易斯酸(充當輔觸媒)之組合所得之活性開環複分解
 觸媒系統，例如由鉬、鎢等之過渡金屬之鹵錯合物與充當
 輔觸媒之有機鋁化合物、有機錫化合物或有機金屬(如
 鋰、鈉、鎂、鋅、鎳、硼等)化合物所構成之開環複分解
 觸媒。

為有機過渡金屬錯合物之具體例可舉出，如

$\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$
 $(\text{thf})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})$
 $(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{W}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ (式中之 Pr^i 表示異
 丙基， Bu^t 表示第三丁基，Me表示甲基，Ph表示苯基，thf
 表示四氫呋喃基)等之鎢系鹵錯合物與下述有機金屬化合
 物之組合所構成之觸媒，或如

$\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、
 $\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、



五、發明說明 (47)

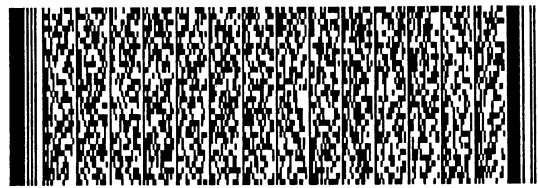
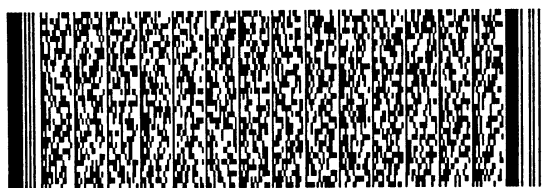
$\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、

$\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、

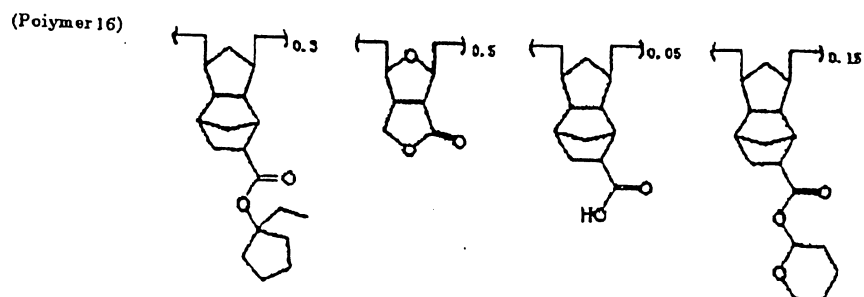
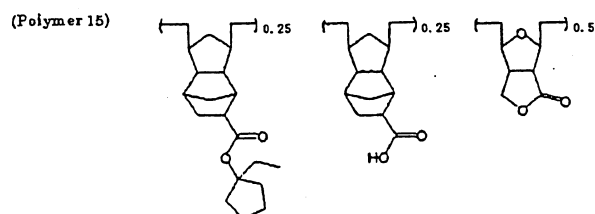
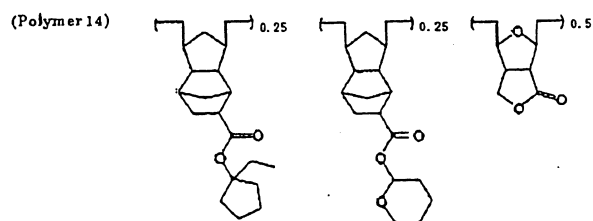
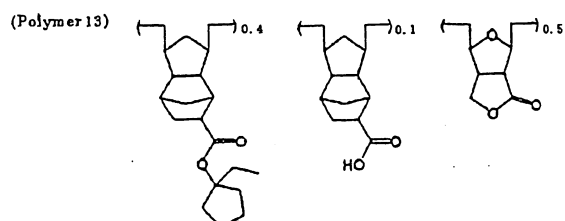
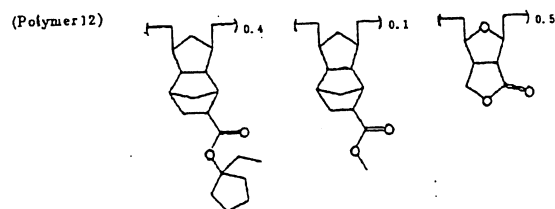
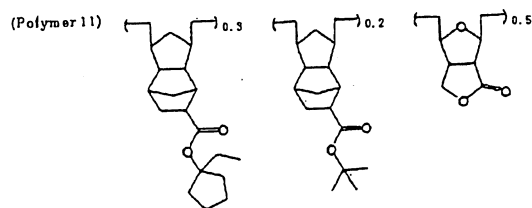
$\text{Mo}(\text{N}-2, 6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ (式中之 Pr^i 表示異丙基， Bu^t 表示第三丁基， Me 表示甲基， Ph 表示苯基， thf 表示四氫呋喃基)等之鉬系鹵錯合物與下述有機金屬化合物之組合所構成之觸媒。

再者，為充當輔觸媒之有機金屬化合物之具體例可舉出，如三甲鋁、三乙鋁、三異丁鋁、三己鋁、三辛鋁、三苯鋁、三苄鋁、氯化二乙鋁、二正丁鋁、溴化二乙鋁、碘化二乙鋁、氫化二乙鋁、倍半氯化乙鋁、二氯化乙鋁等之有機鋁化合物，如四甲錫、二乙基二甲錫、四乙錫、二丁基二乙錫、四丁錫、四辛錫、氯化三辛錫、氯化三辛錫、溴化三辛錫、碘化三辛錫、二氯化二丁錫、二氯化二丁錫、二溴化二丁錫、二碘化二丁錫、三氯化丁錫、三氯化丁錫、三溴化丁錫、三碘化丁錫等之有機錫化合物，如正丁鋰等之有機鋰化合物，如正戊鈉等之有機鈉化合物，如碘化甲鎂、溴化乙鎂、溴化甲鎂、溴化正丙鎂、氯化第三丁鎂、氯化烯丙鎂等之有機鎂化合物，如二乙鋅等之有機鋅化合物、如二乙鎘等之有機鎘化合物，如三甲硼、三乙硼、三正丁硼等之有機硼化合物等。

在本發明之活性開環複分解聚合中，環狀烯烴系單體與開環複分解觸媒之莫耳比在過渡金屬(如鎢、鉬、銻、鉭、或鈮等)亞烷觸媒或亞鈦環丁烷觸媒之場合，環狀烯烴系單體以過渡金屬亞烷錯合物為基準之莫耳比為

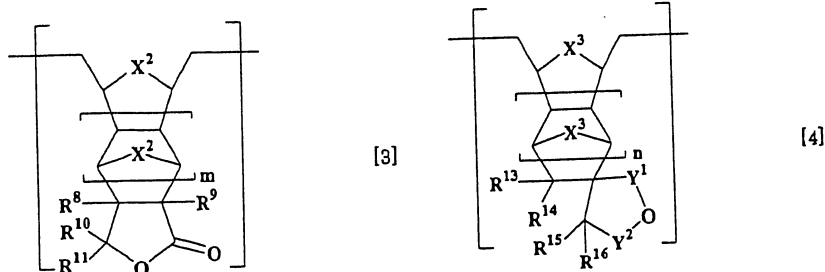


五、發明說明 (90)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：開環複分解共聚合體氫添加物及其製造方法)

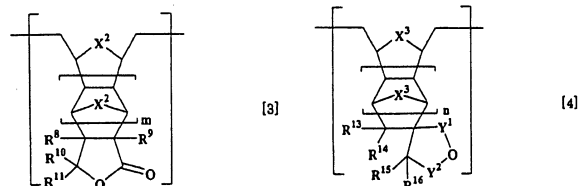
至少含有下面之通式[3]所示之構造單元[B]及/或下面之通式[4]所示之構造單元[C]之開環複分解聚合體氫添加物：



[$R^8 \sim R^{11}$ 、 $R^{13} \sim R^{16}$ 各別獨立表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， X^2 、 X^3 為 $-O-$ 或 $-CR^{12}_2-$ (R^{12} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)其互相相同或不同均可， Y^1 及 Y^2 中之一方為 $-(C=O)-$ ，另一方為

英文發明摘要 (發明之名稱：HYDROGENATED RING-OPENING METATHESIS COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

A hydrogenated ring-opening metathesis polymer which contains at least a structural unit [B] of the following general formula [3] and/or a structural unit [C] of the following general formula [4]:



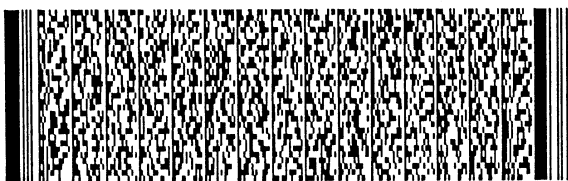
[wherein, R^8 to R^{11} and R^{13} to R^{16} each independently represent a hydrogen atom or a linear, branched or cyclic alkyl group having 1 to

四、中文發明摘要 (發明之名稱：開環複分解共聚合體氫添加物及其製造方法)

$-CR^{18}_2-$ (R^{18} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)， m 、 n 表示0或1~3之整數]。

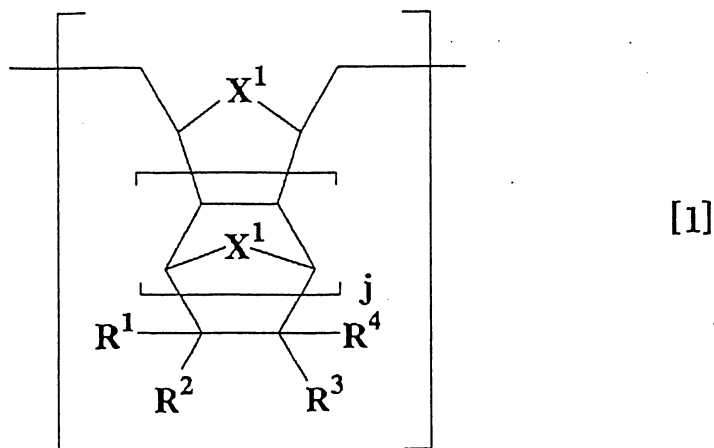
英文發明摘要 (發明之名稱：HYDROGENATED RING-OPENING METATHESIS COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME)

10 carbon atoms, and X^2 s and X^3 may be the same or different and represent $-O-$ or $-CR^{12}_2-$ (wherein, R^{12} represents a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group having 1 to 10 carbon atoms.). One of Y^1 and Y^2 represents $-(C=O)-$ and the other of Y^1 and Y^2 represents $-CR^{18}_2-$ (wherein, R^{18} represents a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group having 1 to 10 carbon atoms.). m and n represent an integer of 0 or 1 to 3.].

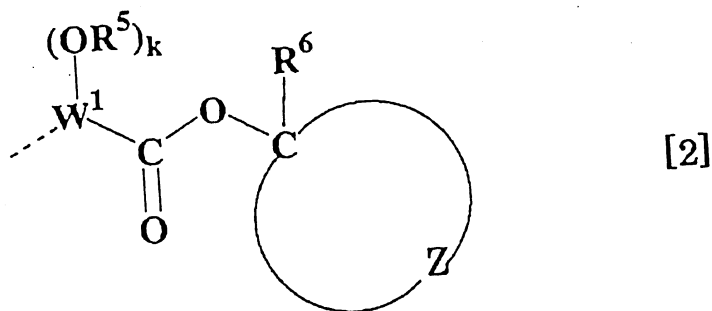


六、申請專利範圍

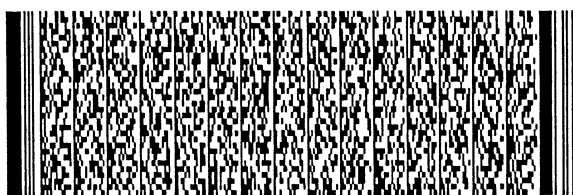
1. 一種使用於光阻材料之開環複分解聚合體氫添加物，其依照要求包含下面之通式[1]



(式中， $R^1 \sim R^4$ 中之至少一基為下面之通式[2])



(式中，虛線表示鍵手， R^5 表示氫原子，碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，碳數2~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，或碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之醯基， R^6 表示碳數1~10之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基， W^1 表示單鍵或碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基， Z 表示碳數2~15之2價烴基，其與所結合之碳原子一起形成單環或交聯環， k 為0或1)所示之具有環狀烷基之三級酯基之官能基，其餘之基為各別獨立從氫原子，碳數1~20之直鏈



六、申請專利範圍

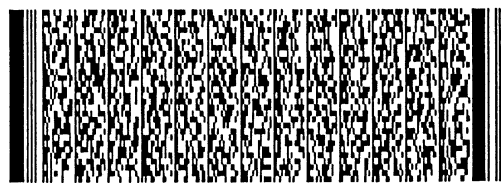
鍵或碳數1~10之 $k+2$ 價之烴基， s 為0或1)所示之具有羧酸酯基之官能基，其餘之基為各別獨立從氫原子，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷基，鹵素，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之鹵烷基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧烷基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷羧基，碳數6~20之芳羧基，碳數1~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷磺醯氧基，碳數6~20之芳磺醯氧基，碳數2~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧基，或碳數3~20之直鏈狀、分歧狀、或環狀之烷氧羧烷基中選出之基， X^5 為 $-O-$ 或 $-CR^{31}_2-$ (R^{31} 表示氫原子或碳數1~10之直鏈狀或分歧狀之烷基)其互相相同或不同均可， r 表示0或1~3之整數)所示之構造單元[E]者。

12. 如申請專利範圍第11項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[1]所示構造單元[A]，通式[3]所示構造單元[B]，以及通式[4]所示構造單元[C]與通式[7]所示構造單元[E]之構成上之莫耳比 $([A] + [B] + [C])/[E]$ 為100/0~40/60者。

13. 如申請專利範圍第11項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[7]之 X^5 為 $-O-$ 或 $-CH_2-$ 者。

14. 如申請專利範圍第11項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，通式[7]之 W^3 為單鍵者。

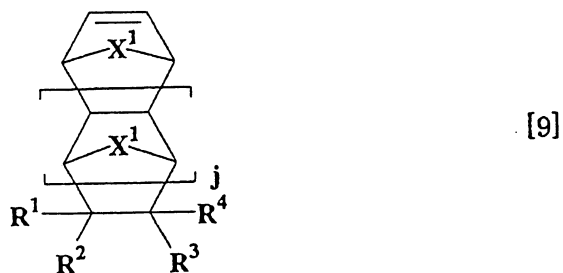
15. 如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物，其中，藉凝膠滲透層析法(Gel Permeation



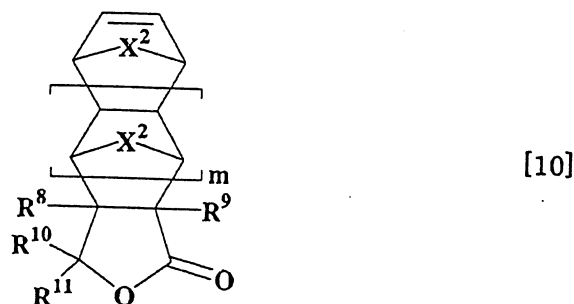
六、申請專利範圍

Chromatography ; GPC) 所測定之聚苯乙烯換算之數平均分子量為500~200,000者。

16. 一種製造如申請專利範圍第1項之開環複分解聚合體氫添加物之方法，其特徵為，依照要求使用面之通式[9]



(式中， $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 、以及j之定義與申請專利範圍第1項所載之通式[1]中之定義相同)所示之環狀烯烴單體，至少使用下面之通式[10]



(式中， $R^8 \sim R^{11}$ 、 X^2 、以及m之定義與申請專利範圍第1項所載之通式[3]中之定義相同)所示之環狀烯烴單體及/或下面之通式[11]

