

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4387928号
(P4387928)

(45) 発行日 平成21年12月24日 (2009. 12. 24)

(24) 登録日 平成21年10月9日 (2009. 10. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 61/12 (2006. 01)

C O 8 G 61/12

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 27 (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願2004-340020 (P2004-340020)
 (22) 出願日 平成16年11月25日 (2004. 11. 25)
 (65) 公開番号 特開2005-187804 (P2005-187804A)
 (43) 公開日 平成17年7月14日 (2005. 7. 14)
 審査請求日 平成19年7月9日 (2007. 7. 9)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-401920 (P2003-401920)
 (32) 優先日 平成15年12月1日 (2003. 12. 1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 100110928
 弁理士 速水 進治
 (74) 代理人 100127074
 弁理士 佐藤 浩司
 (72) 発明者 大川 祐一
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三井化
 学株式会社内
 (72) 発明者 須永 忠弘
 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32三井化
 学株式会社内

審査官 阪野 誠司

最終頁に続く

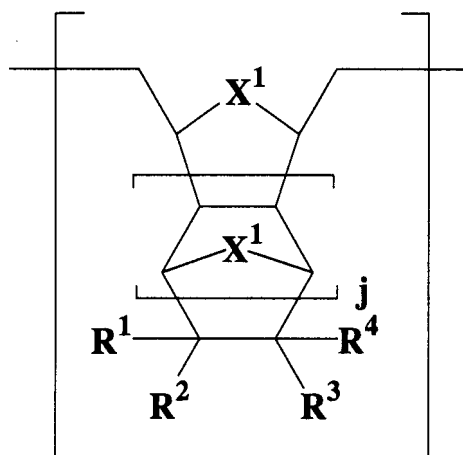
(54) 【発明の名称】 開環メタセシス共重合体水素添加物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1]

【化 1】

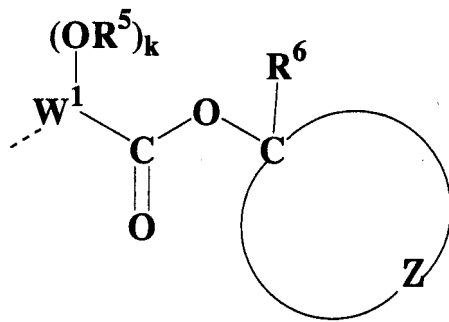


[1]

10

(式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが、下記一般式 [2]

【化 2】



[2]

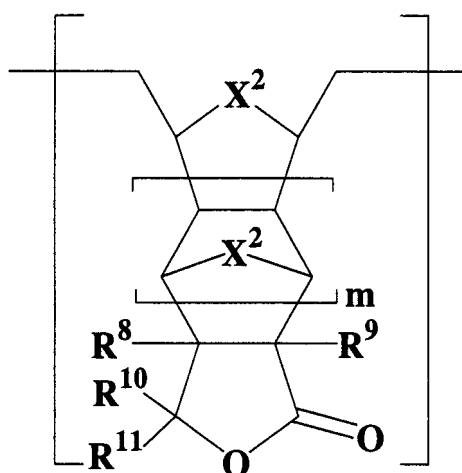
10

(式中、鎖線は結合手を示す。R⁵は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。R⁶は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。W¹は単結合または炭素数1～10のk+2価の炭化水素基を示す。Zは炭素数2～15の2価の炭化水素基を示し、結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する。kは0または1である。)で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、X¹は-O-または-CR⁷₂- (R⁷は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。jは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[A]を所望により含み、かつ、下記一般式[3]

20

30

【化 3】



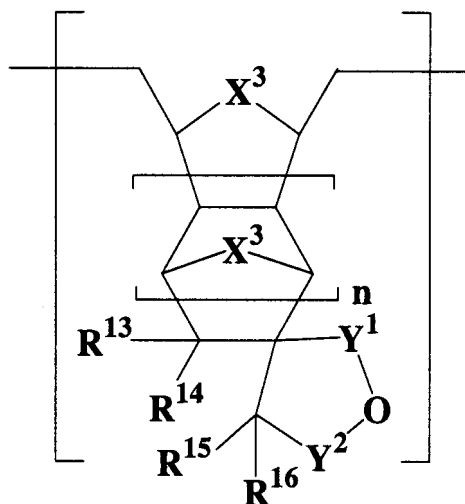
[3]

40

(式中、R⁸～R¹¹は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、X²は-O-または-CR¹²₂- (R¹²は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。mは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[B]および/または下記一般式[4]

50

【化 4】



[4]

10

(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 X^3 は $-O-$ または $-CR^{17}_2-$ (R^{17} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。 Y^1 および Y^2 は、一方が $-(C=O)-$ であり、他方は、 $-CR^{18}_2-$ (R^{18} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)である。 n は0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[C]を少なくとも含み、かつ、一般式[1]で表される構造単位[A]の X^1 、一般式[3]で表される構造単位[B]の X^2 、および一般式[4]で表される構造単位[C]の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その構成モル比[A]/([B]および[C])が0/100～99/1であり、かつ重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比(Mw/Mn)が2.0より大きく5.0より小さいことを特徴とする開環メタセシス重合体水素添加物。

20

【請求項2】

一般式[1]で表される構造単位[A]と一般式[3]で表される構造単位[B]および一般式[4]で表される構造単位[C]との構成モル比[A]/([B]および[C])が25/75～90/10である請求項1に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

30

【請求項3】

一般式[1]で表される構造単位[A]と一般式[3]で表される構造単位[B]および一般式[4]で表される構造単位[C]との構成モル比[A]/([B]および[C])が30/70～85/15である請求項1に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項4】

一般式[1]で表される構造単位[A]の X^1 、一般式[3]で表される構造単位[B]の X^2 、および一般式[4]で表される構造単位[C]の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その他が $-CH_2-$ である請求項1～3の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

40

【請求項5】

一般式[1]の $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つとして選ばれる一般式[2]で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基が、1-アルキルシクロペンチルエステル、1-アルキルノルボルニルエステルまたは2-アルキル-2-アダマンチルエステルである請求項1～4の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項6】

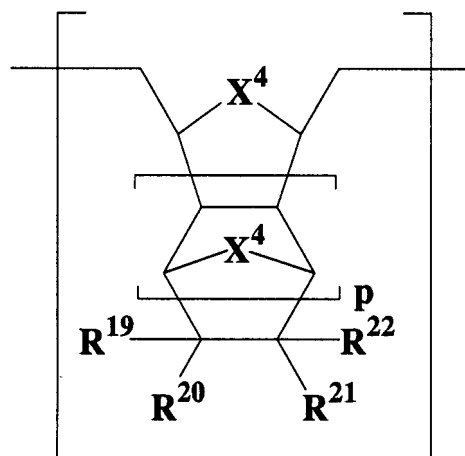
一般式[2]の W^1 が単結合である請求項1～5の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項7】

下記一般式[5]

50

【化 5】

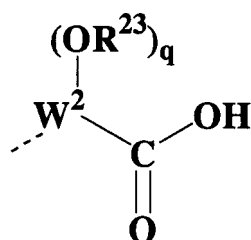


[5]

10

(式中、 $R^{19} \sim R^{22}$ のうち少なくとも一つが、下記一般式 [6]

【化 6】



[6]

20

(式中、鎖線は結合手を示す。 R^{23} は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 W^2 は単結合または炭素数 1 ~ 10 の $q + 2$ 価の炭化水素基を示す。 q は 0 または 1 である。) で表されるカルボン酸基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニル基、または炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニルアルキル基から選ばれ、 X^4 は - O - または - CR^{24}_2 - (R^{24} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、同一でも異なってもよい。 p は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。) で表される構造単位 [D] を所望により含む請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

30

40

【請求項 8】

一般式 [1] で表される構造単位 [A]、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および一般式 [4] で表される構造単位 [C] に対する一般式 [5] で表される構造単位 [D] の構成モル比 ([A] + [B] + [C]) / [D] が 100 / 0 ~ 20 / 80 である請求項 7 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項 9】

一般式 [5] の X^4 が、 - O - または - CH_2 - である請求項 7 または 8 に記載の開環メ

50

タセシス重合体水素添加物。

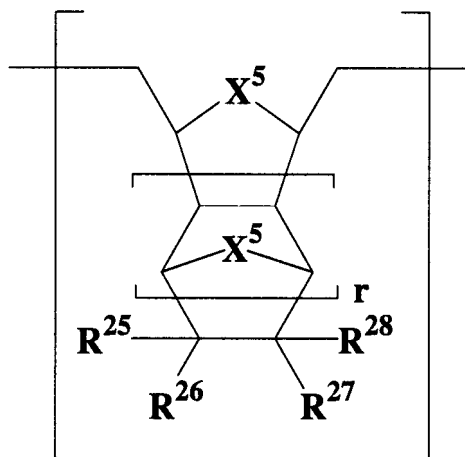
【請求項 10】

一般式 [6] の W^2 が単結合である請求項 7 ~ 9 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項 11】

下記一般式 [7]

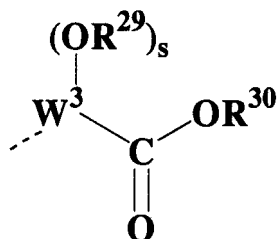
【化 7】



[7]

(式中、 $R^{25} \sim R^{28}$ のうち少なくとも一つが、下記一般式 [8]

【化 8】



[8]

(式中、鎖線は結合手を示す。 R^{29} は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 R^{30} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基を示す。 W^3 は単結合または炭素数 1 ~ 10 の $s + 2$ 価の炭化水素基を示す。 s は 0 または 1 である。) で表されるカルボン酸エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニル基、または炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニルアルキル基から選ばれ、 X^5 は - O - または - CR^{31}_2 - (R^{31} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、同一でも異なってもよい。 r は 0

10

20

30

40

50

または 1 ~ 3 の整数を表す。) で表される構造単位 [E] を更に含む請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項 12】

一般式 [1] で表される構造単位 [A]、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および一般式 [4] で表される構造単位 [C] に対する一般式 [7] で表される構造単位 [E] の構成モル比 ([A] + [B] + [C]) / [E] が 100 / 0 ~ 40 / 60 である請求項 11 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項 13】

一般式 [7] の X^5 が、 - O - または - CH₂ - である請求項 11 または 12 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

10

【請求項 14】

一般式 [8] の W^3 が単結合である請求項 11 ~ 13 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項 15】

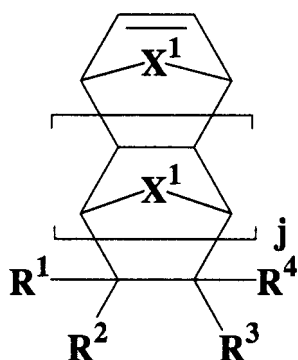
GPC で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が 500 ~ 1,000,000 である請求項 1 ~ 14 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物。

【請求項 16】

下記一般式 [9]

【化 9】

20

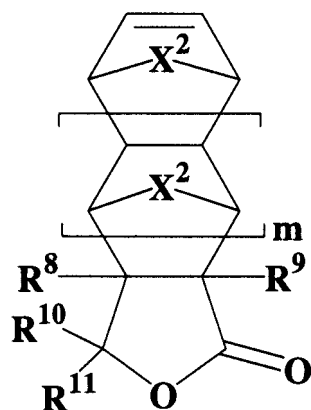


[9]

30

(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 、および j は請求項 1 記載の一般式 [1] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を所望により用い、下記一般式 [10]

【化 10】

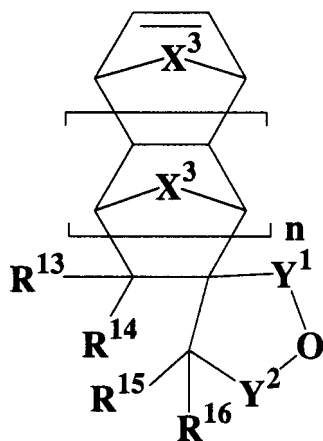


[10]

40

(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ 、 X^2 、および m は請求項 1 記載の一般式 [3] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体および / または下記一般式 [11]

【化 1 1】



[11]

(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 および n は請求項 1 記載の一般式 [4] 中の定義と同じ。)で表される環状オレフィン単量体を少なくとも用い、かつ一般式 [9] の X^1 、一般式 [1 0] の X^2 、および一般式 [1 1] の X^3 のうち少なくとも1つが - O - であり、これらを開環メタセシス触媒で重合し、そして水素添加触媒のもとに水素添加することを特徴とする、請求項 1 記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 1 7】

少なくとも 2 段階以上で分子量が高い重合体成分と分子量が低い重合体成分を開環メタセシス重合触媒で重合し、次いで水素添加触媒のもとに水素添加することを特徴とする、請求項 1 6 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 1 8】

少なくとも 2 種類以上の重合触媒を共存させて分子量が高い重合体成分と分子量が低い重合体成分を重合し、次いで水素添加触媒のもとに水素添加することを特徴とする、請求項 1 6 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 1 9】

一般式 [9] で表される環状オレフィン単量体と、一般式 [1 0] で表される環状オレフィン単量体および一般式 [1 1] で表される環状オレフィン単量体との仕込みモル比が 0 / 1 0 0 ~ 9 9 / 1 である請求項 1 6 ~ 1 8 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2 0】

一般式 [9] で表される環状オレフィン単量体と、一般式 [1 0] で表される環状オレフィン単量体および一般式 [1 1] で表される環状オレフィン単量体との仕込みモル比が 2 5 / 7 5 ~ 9 0 / 1 0 である請求項 1 6 ~ 1 8 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2 1】

一般式 [9] で表される環状オレフィン単量体の X^1 、一般式 [1 0] で表される環状オレフィン単量体の X^2 、および一般式 [1 1] で表される環状オレフィン単量体の X^3 のうち少なくとも1つが - O - であり、その他が - C H₂ - である請求項 1 6 ~ 2 0 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2 2】

一般式 [9] の $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つとして選ばれる一般式 [2] で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基が 1 - アルキルシクロペンチルエステル、1 - アルキルノルボルニルエステルまたは 2 - アルキル - 2 - アダマンチルエステルである請求項 1 6 ~ 2 1 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2 3】

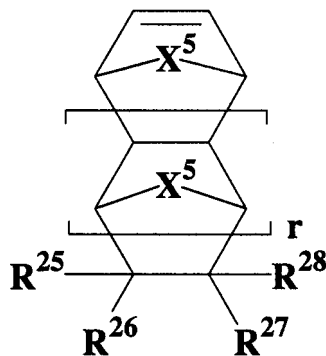
水素添加後、一般式 [2] における環状アルキルの三級エステル基の少なくとも一部を、カルボン酸基に分解する請求項 1 6 ~ 2 2 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水

素添加物の製造方法。

【請求項 2 4】

更に、下記一般式 [1 2]

【化 1 2】



[12]

10

(式中、 $R^{25} \sim R^{28}$ 、 X^5 、および r は請求項 1 1 記載の一般式 [7] 中の定義と同じ。

) で表される環状オレフィン単量体を用いる請求項 1 6 ~ 2 3 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2 5】

水素添加後、エステル基の少なくとも一部を、カルボン酸基に分解する請求項 2 4 に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

20

【請求項 2 6】

開環メタセシス触媒がリビング開環メタセシス触媒である請求項 1 6 ~ 2 5 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2 7】

オレフィンまたはジエンの存在下に開環メタセシス触媒で重合する請求項 1 6 ~ 2 6 の何れか一項に記載の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、特定の分子量分布を有する開環メタセシス重合体水素添加物に関する。公知の重合体に比して耐熱性、耐熱分解性、光透過性等に優れるという物性を有しながらさらに、レジスト膜として利用し易いと言う特性を有する開環メタセシス重合体水素添加物に関するものであり、かつこのような重合体水素添加物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体集積回路は集積化が進んで大規模集積回路 (L S I) や超大規模集積回路 (V L S I) が実用化されており、また、これとともに、集積回路の最少パターンはサブミクロン領域におよび、今後更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望パターンの潜像を形成した後に、現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。

40

【0003】

このリソグラフィ技術において使用される露光光源として g 線 (波長 4 3 6 n m) 、 i 線 (波長 3 6 5 n m) の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外線光、電子線 (E B) 、 X 線などが光源として使用されるようになってきている。特に最近では、エキシマレーザー (波長 2 4 8 n m の K r F レーザー、波長 1 9 3 n m の A r F レーザー) が露光光源として注目されており、微細パターンの形成に有効であると期待されている。

50

【 0 0 0 4 】

真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンパターンを形成するレジスト材料に用いられる重合体または共重合体としては、脂肪族環状炭化水素を主鎖とし、酸により分解する官能基を有する環状骨格を有する高分子化合物からなるフォトレジスト組成物（特許文献 1、2、3、4 参照）に見られる様な環状高分子は、耐ドライエッチング性が優れ、遠紫外線に対する透明性に優れているが、高濃度でのレジスト溶剤に対する溶解性、現像液に対する濡れ性、およびシリコン基板への密着性が悪い等の課題があった。

【 0 0 0 5 】

このような課題を解決するものとして本発明者らは先に特定の環状オレフィンをリビングメタセシス重合し次いで水素化した分子量分布が狭い重合体について提案した（特許文献 5 参照）。

【特許文献 1】W O 9 7 / 3 3 1 9 8 号公報

【特許文献 2】特開平 0 9 - 2 3 0 5 9 5 号公報

【特許文献 3】特開平 0 9 - 2 4 4 2 4 7 号公報

【特許文献 4】特開平 1 0 - 2 5 4 1 3 9 号公報

【特許文献 5】W O 0 1 / 7 9 3 2 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

上記、公報で開示されたポリマーはレジスト材用のベースポリマーとして紫外線や遠紫外線（エキシマレーザー等を含む）を用いた半導体微細加工用として、光透過性に優れ、高感度で高解像度を有し、かつアルカリ現像液に対して親和性が高く、良好なパターンが得られるポジ型フォトレジスト組成物レジスト材用のベースポリマーとして用いられるのに必要な諸性能全てを満足し有用であるが、実用上の使用条件範囲が狭いなどの問題がありさらに改良が望まれる。

【課題を解決するための手段】

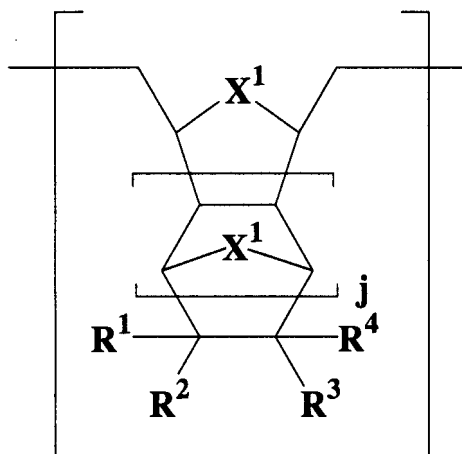
【 0 0 0 7 】

本発明者らは上記問題点を解決するため種々検討し、特定の環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体水素添加物が、優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記一般式 [1]

【 0 0 0 8 】

【化 1】

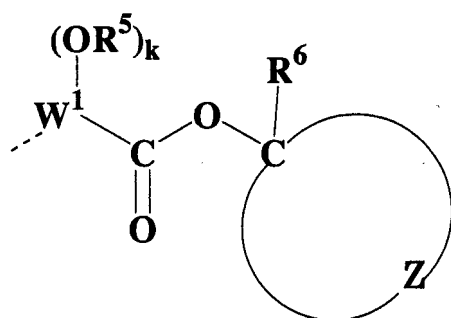


[1]

（式中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが、下記一般式 [2]

【 0 0 0 9 】

【化 2】



[2]

10

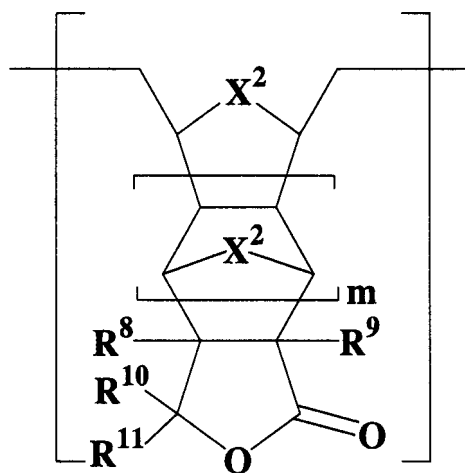
(式中、鎖線は結合手を示す。R⁵は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。R⁶は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。W¹は単結合または炭素数1～10のk+2価の炭化水素基を示す。Zは炭素数2～15の2価の炭化水素基を示し、結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する。kは0または1である。)で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、X¹は-O-または-CR⁷₂- (R⁷は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。jは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[A]を所望により含み、かつ、下記一般式[3]

20

30

【0010】

【化 3】



[3]

40

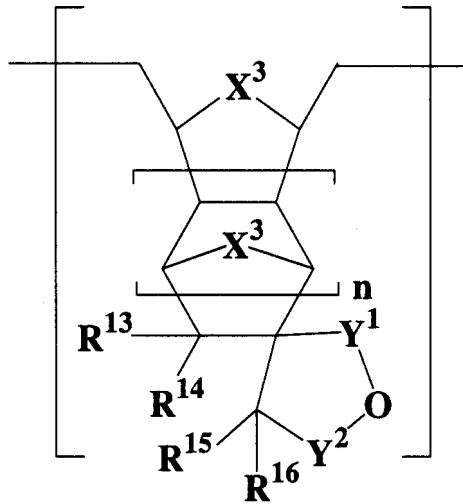
(式中、R⁸～R¹¹は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、X²は-O-または-CR¹²₂- (R¹²は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。jは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[A]を所望により含み、かつ、下記一般式[3]

50

もよい。mは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[B]および/または下記一般式[4]

【0011】

【化4】



[4]

10

(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 X^3 は $-O-$ または $-CR^{17}_2-$ (R^{17} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。 Y^1 および Y^2 は、一方が $-(C=O)-$ であり、他方は、 $-CR^{18}_2-$ (R^{18} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)である。 n は0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[C]を少なくとも含み、かつ、一般式[1]で表される構造単位[A]の X^1 、一般式[3]で表される構造単位[B]の X^2 、および一般式[4]で表される構造単位[C]の X^3 のうち少なくとも1つが $-O-$ であり、その構成モル比[A]/([B]および[C])が0/100～99/1であり、かつ重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比(Mw/Mn)が2.0より大きく5.0より小さいことを特徴とする開環メタセシス重合体水素添加物である。

20

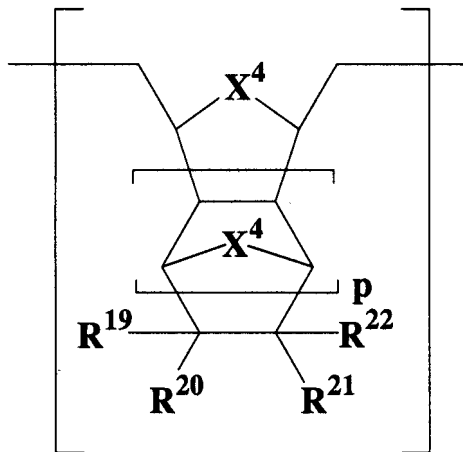
30

【0012】

また、本発明は構造単位[A]と[B]および/または[C]に加えて、一般式[5]

【0013】

【化5】



[5]

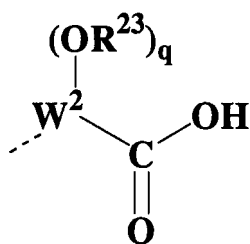
40

(式中、 $R^{19} \sim R^{22}$ のうち少なくとも一つが、下記一般式[6]

【0014】

50

【化 6】



[6]

10

(式中、鎖線は結合手を示す。R²³は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。W²は単結合または炭素数1～10のq+2価の炭化水素基を示す。qは0または1である。)で表されるカルボン酸基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニル基、または炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニルアルキル基から選ばれ、X⁴は-O-または-CR²⁴₂- (R²⁴は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。pは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[D]を更に含む開環メタセシス重合体水素添加物である。

20

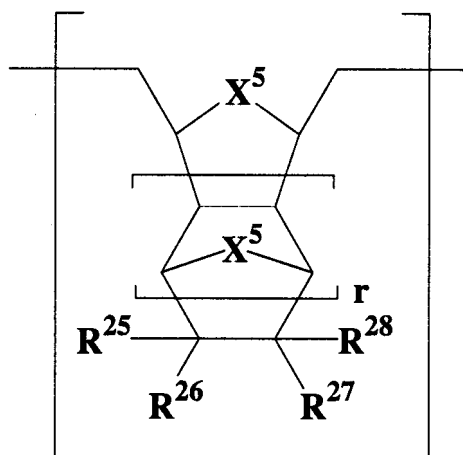
【0015】

また、本発明は、構造単位[A]と[B]および/または[C]、好ましくは更に[D]に加えて、一般式[7]

【0016】

30

【化 7】



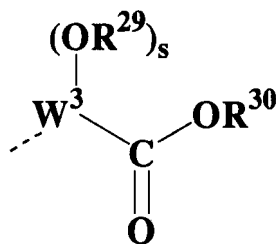
[7]

40

(式中、R²⁵～R²⁸のうち少なくとも一つが、下記一般式[8]

【0017】

【化 8】



[8]

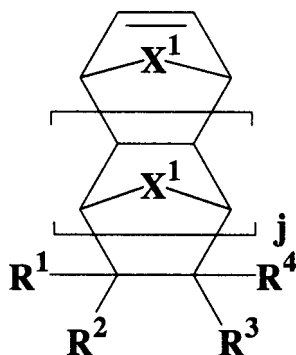
(式中、鎖線は結合手を示す。R²⁹は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。R³⁰は炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基を示す。W³は単結合または炭素数1～10のs+2価の炭化水素基を示す。sは0または1である。)で表されるカルボン酸エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20のアリールカルボニルオキシ基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数6～20のアリールスルホニルオキシ基、炭素数2～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、または炭素数3～20の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基から選ばれ、X⁵は-O-または-CR³¹₂- (R³¹は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。rは0または1～3の整数を表す。)で表される構造単位[E]を更に含む開環メタセシス重合体水素添加物である。

【0018】

さらに、本発明は、下記一般式[9]

【0019】

【化 9】



[9]

(式中、R¹～R⁴、X¹、およびjは一般式[1]中の定義と同じ。)で表される環状オレフィン単量体を所望により用い、下記一般式[10]

【0020】

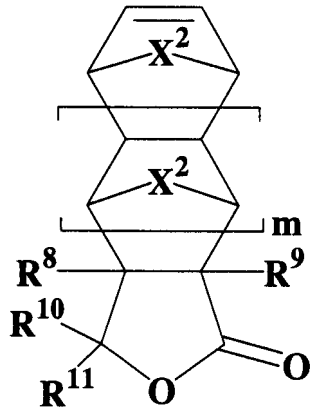
10

20

30

40

【化 1 0】



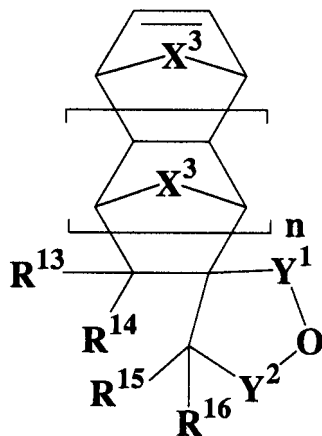
[10]

10

(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ 、 X^2 、および m は一般式 [3] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体および / または下記一般式 [1 1]

【 0 0 2 1】

【化 1 1】



[11]

20

(式中、 $R^{13} \sim R^{16}$ 、 X^3 、 Y^1 、 Y^2 および n は一般式 [4] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を少なくとも用い、かつ一般式 [9] の X^1 、一般式 [1 0] の X^2 、および一般式 [1 1] の X^3 のうち少なくとも 1 つが $-O-$ であり、これらを開環メタセシス触媒で重合し、そして水素添加触媒のもとに水素添加することを特徴とする開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法であり、さらに、本発明は、水素添加後、一般式 [2] における環状アルキルの三級エステル基の少なくとも一部をカルボン酸基に分解することを特徴とする開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法である。

【 0 0 2 2】

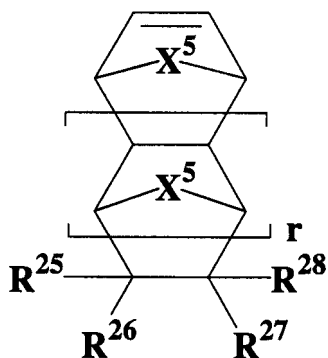
また、本発明は、一般式 [9] と [1 0] および / または [1 1] に加え、更に下記一般式 [1 2]

【 0 0 2 3】

30

40

【化 1 2】



[12]

10

(式中、 $R^{25} \sim R^{28}$ 、 X^5 、および r は一般式 [7] 中の定義と同じ。) で表される環状オレフィン単量体を用いることを特徴とする開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法であり、さらに、水素添加後、そのエステル基の少なくとも一部をカルボン酸基に分解することを特徴とする開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 2 4】

本発明の分子量分布の広い重合体は膜形成性が良く厚さの異なる膜を容易に形成することができ工業的に極めて価値がある。

20

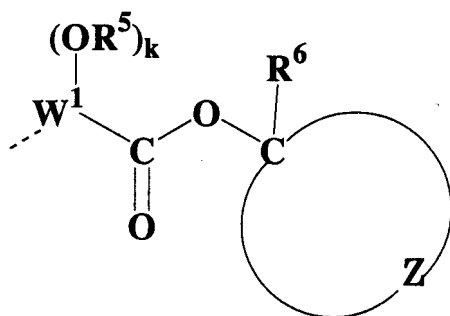
【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 5】

本発明の一般式 [1] において、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つが一般式 [2]

【 0 0 2 6】

【化 1 3】



[2]

30

(式中、鎖線は結合手を示す。 R^5 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 R^6 は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基を示す。 W^1 は単結合または炭素数 1 ~ 10 の $k + 2$ 価の炭化水素基を示す。 Z は炭素数 2 ~ 15 の 2 価の炭化水素基を示し、結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する。 k は 0 または 1 である。) で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基である。

40

【 0 0 2 7】

R^5 において、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-エチルシクロペンチル、および 1-エチルシクロヘキシル等が挙げられ、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシメチル、1-エトキシエチル、1- $tert$ -ブトキシエチル、1-シクロヘキシルオキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、テトラヒドロフラン-2-イル、およびテトラヒドロピラン-2-イ

50

ル等が挙げられ、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアシル基としては、例えばフォルミル、アセチル、ピバロイル、およびシクロヘキシルカルボニル等が挙げられる。これら R^5 のうち、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、および炭素数 2 ~ 7 の直鎖状または分岐状のアシル基が好ましく、特に水素原子、メチル、エチル、メトキシメチル、1 - エトキシエチル、テトラヒドロフラン - 2 - イルおよびアセチルが好ましい。

【0028】

R^6 において、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、イソブチル、*tert* - ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、ノルボルニル、1 - メチルシクロペンチル、1 - エチルシクロペンチル、1 - メチルシクロヘキシル、1 - エチルシクロヘキシル、1 - メチルノルボルニルおよび 1 - エチルノルボルニル等が挙げられ、これらのうち、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、イソブチル、*tert* - ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、1 - エチルシクロペンチルおよび 1 - エチルシクロヘキシルが好ましい。

【0029】

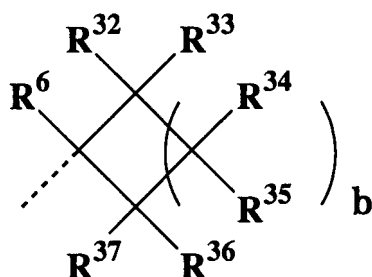
W^1 において、炭素数 1 ~ 10 の $k + 2$ 価の炭化水素基としては、 k が 0 の場合、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状の 2 価の炭化水素基であり、例えばメチレン、ジメチルメチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、エチレン、1 - メチルエチレン、2 - メチルエチレン、1 - エチルエチレン、2 - エチルエチレン、1, 1 - ジメチルエチレン、1, 2 - ジメチルエチレン、2, 2 - ジメチルエチレン、1 - エチル - 2 - メチルエチレン、トリメチレン、1 - メチルトリメチレン、2 - メチルトリメチレン、3 - メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、1, 1 - シクロペンチレン、1, 2 - シクロペンチレン、1, 3 - シクロペンチレン、1, 1 - シクロヘキシレン、1, 2 - シクロヘキシレン、1, 3 - シクロヘキシレン、および 1, 4 - シクロヘキシレン等が挙げられる。これらのうち、メチレン、エチリデン、エチレン、1 - メチルエチレン、2 - メチルエチレン、トリメチレン、および 2 - メチルトリメチレンが好ましい。 k が 1 の場合、例えば上記 k が 0 の場合で挙げた炭化水素基上の任意の位置の水素原子 1 個を除いて結合手としたものが挙げられる。最も好ましい W^1 は単結合である。

【0030】

Z は炭素数 2 ~ 15 の 2 価の炭化水素基であって、かつ結合する炭素原子とともに単環または架橋環を形成する炭化水素基である。例えば、下記一般式 [13]

【0031】

【化14】



[13]

(式中、鎖線は結合手を示す。 R^6 は前記定義どおり。 $R^{32} \sim R^{37}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基である。 b は 0 または 1 ~ 6 の整数であり、 b が 2 ~ 6 の場合、複数の R^{34} および R^{35} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。) で表される 1 - アルキルシクロアルキル基、下記一般式 [14]

【0032】

10

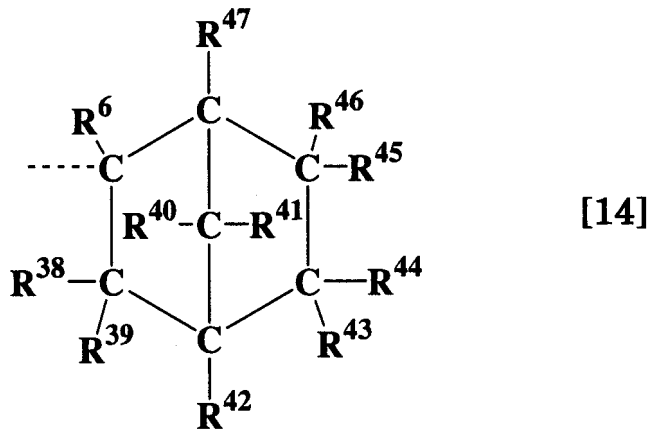
20

30

40

50

【化 15】



10

(式中、鎖線は結合手を示す。R⁶は前記定義どおり。R³⁸～R⁴⁷はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基である。)で表される2-アルキルノルボルニル基、および2-メチル-2-アダマンチルおよび2-エチル-2-アダマンチル等の2-アルキル-2-アダマンチル基が挙げられる。一般式[13]の具体例としては、1-メチルシクロプロピル、1-メチルシクロブチル、1-エチルシクロブチル、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-i s o -プロピルシクロペンチル、1-t e r t -ブチルシクロペンチル、1-シクロペンチルシクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、1-ノルボルニルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘプチル、1-エチルシクロヘプチル、1-メチルシクロオクチル、および1-メチルシクロノニル等が挙げられ、これらのうち、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-i s o -プロピルシクロペンチル、1-t e r t -ブチルシクロペンチル、1-シクロペンチルシクロペンチル、1-シクロヘキシルシクロペンチル、および1-ノルボルニルシクロペンチル等の化学式[13-1]～[13-8]

20

【0033】

30

【化 16】



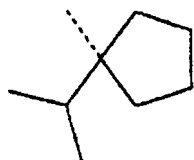
[13-1]



[13-2]



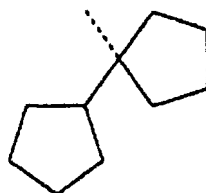
[13-3]



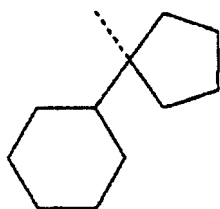
[13-4]



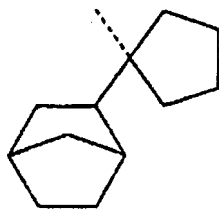
[13-5]



[13-6]



[13-7]



[13-8]

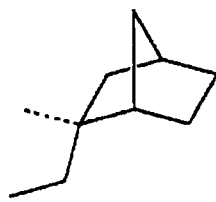
で表される 1 - アルキルシクロペンチルが好ましく、より好ましくは 1 - メチルシクロペンチル [13 - 1] および 1 - エチルシクロペンチル [13 - 2] である。一般式 [14] の具体例としては、化学式 [14 - 1] ~ [14 - 11]
【 0034 】

10

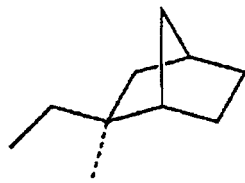
20

30

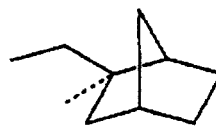
【化 17】



[14-1]



[14-2]

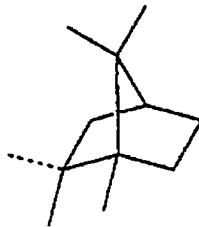


[14-3]

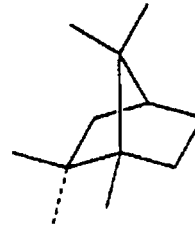
10



[14-4]

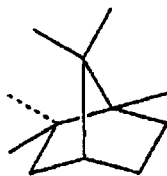


[14-5]



[14-6]

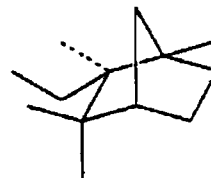
20



[14-7]

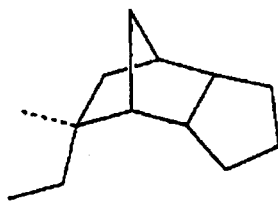


[14-8]

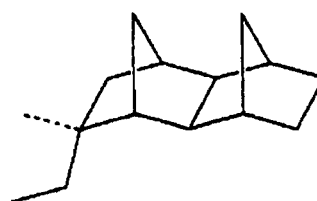


[14-9]

30



[14-10]



[14-11]

40

等の 2 - アルキルノルボルニル基が挙げられ、これらのうち、[14 - 1]、[14 - 2]、[14 - 3] および [14 - 4] が好ましい。

【 0035】

$R^1 \sim R^4$ のうちその他は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、塩素原子、臭素原子、沃素原子またはフッ素原子等のハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のフルオロメチル、クロロメチル、プロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジプロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリプロモメチル等の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化ア

50

ルキル基、炭素数 1 ~ 12 のメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、tert - ブトキシまたはメントキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のメトキシメチル、メトキシエチル、tert - ブトキシメチル、tert - ブトキシエチルまたはメトキシメントール等の、またはメチルグルコース等のアルコキシ糖類を含む直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアセトキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のナフトイルオキシ等のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のメシルオキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のトシルオキシ等のアリールスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n - プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n - ブトキシカルボニル、tert - ブトキシカルボニル、またはシクロヘキシルオキシカルボニル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、炭素数 3 ~ 20 のメトキシカルボニルメチル、2 - (メトキシカルボニル)エチル、1 - (メトキシカルボニル)エチル、エトキシカルボニルメチル、2 - (エトキシカルボニル)エチル、n - プロポキシカルボニルメチル、イソプロポキシカルボニルメチル、n - ブトキシカルボニルメチル、tert - ブトキシカルボニルメチル、またはシクロヘキシルオキシカルボニルメチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が具体例として挙げられる。これらのうち、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニル基、および炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニルアルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニル基、および炭素数 3 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルコシカルボニルアルキル基である。

【0036】

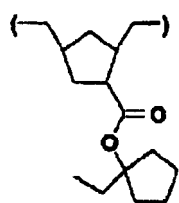
X^1 は - O - または - CR^7_2 - (R^7 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、j が 1 ~ 3 の場合、 X^1 は同一でも異なってもよい。 R^7 としては水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチルまたはtert - ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^1 として、好ましくは - O - または - CH_2 - であり、より好ましくはすべての X^1 が - O - または - CH_2 - の何れかである。j として好ましくは、0 または 1 である。

【0037】

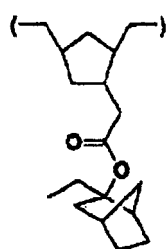
すなわち、一般式 [1] の具体例としては、化学式 [1 - 1] ~ [1 - 64]

【0038】

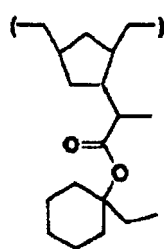
【化 1 8】



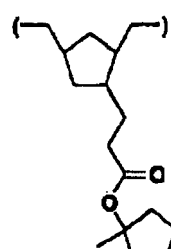
[1-1]



[1-2]

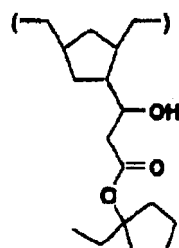


[1-3]

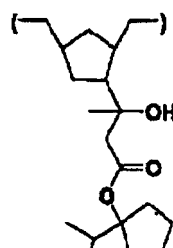


[1-4]

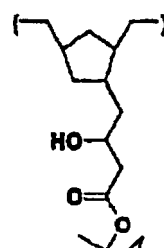
10



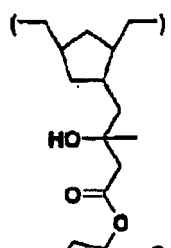
[1-5]



[1-6]

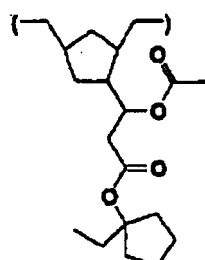


[1-7]

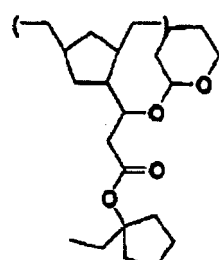


[1-8]

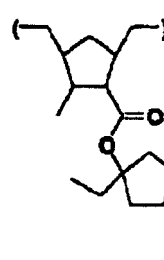
20



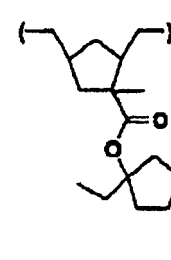
[1-9]



[1-10]

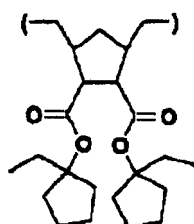


[1-11]

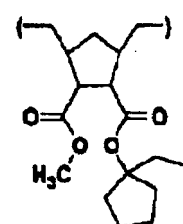


[1-12]

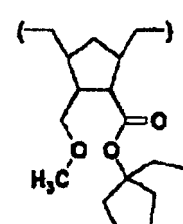
30



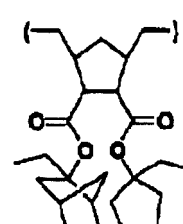
[1-13]



[1-14]



[1-15]

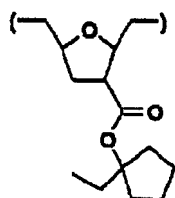


[1-16]

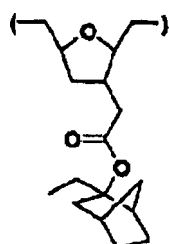
【 0 0 3 9 】

40

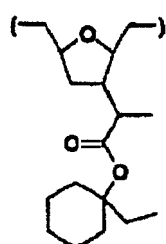
【化 19】



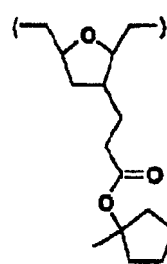
[1-17]



[1-18]

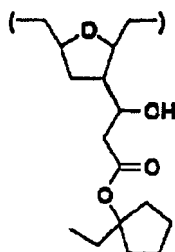


[1-19]

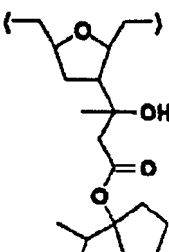


[1-20]

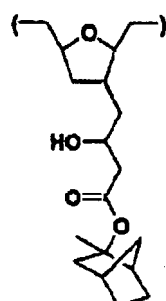
10



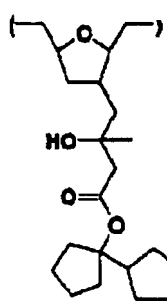
[1-21]



[1-22]

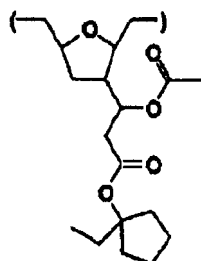


[1-23]

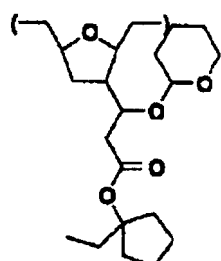


[1-24]

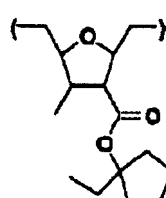
20



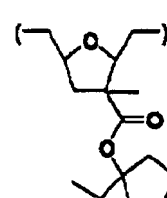
[1-25]



[1-26]

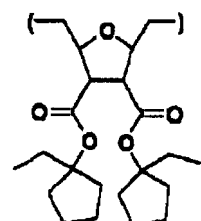


[1-27]

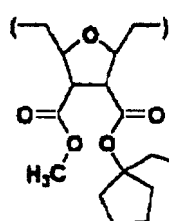


[1-28]

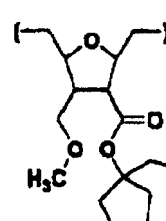
30



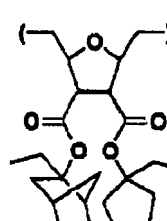
[1-29]



[1-30]



[1-31]

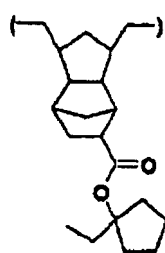


[1-32]

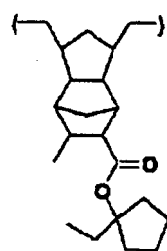
【 0 0 4 0 】

40

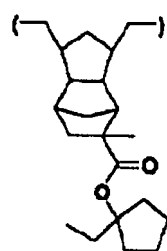
【化 20】



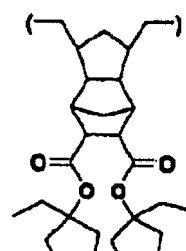
[1-33]



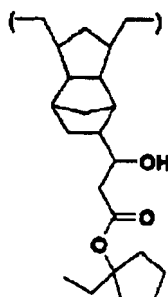
[1-34]



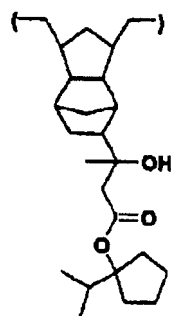
[1-35]



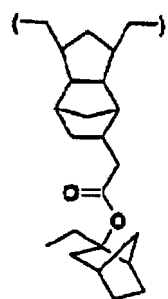
[1-36]



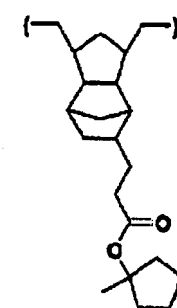
[1-37]



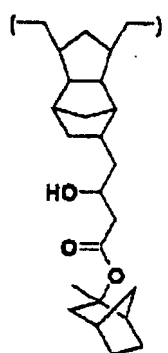
[1-38]



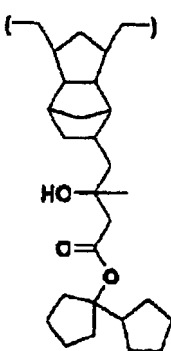
[1-39]



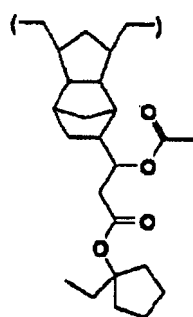
[1-40]



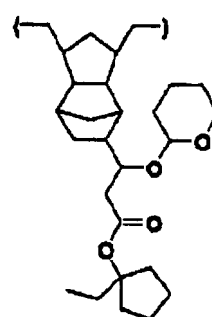
[1-41]



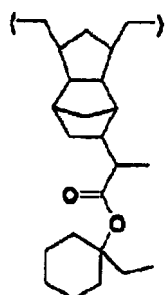
[1-42]



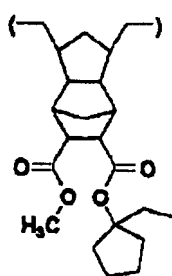
[1-43]



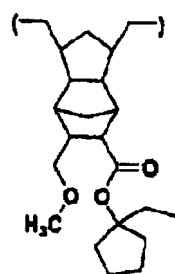
[1-44]



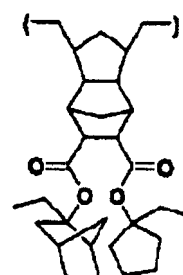
[1-45]



[1-46]



[1-47]



[1-48]

【 0 0 4 1 】

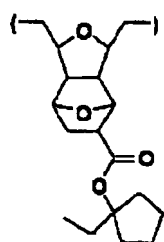
10

20

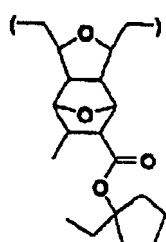
30

40

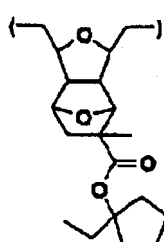
【化 2 1】



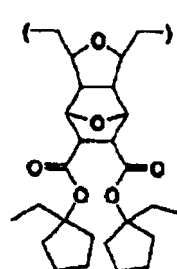
[1-49]



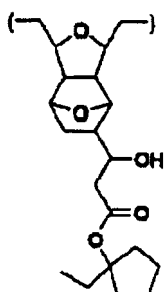
[1-50]



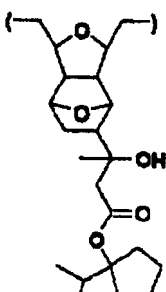
[1-51]



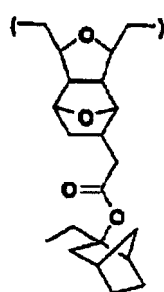
[1-52]



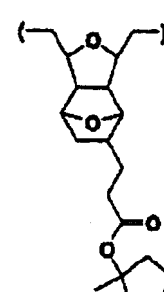
[1-53]



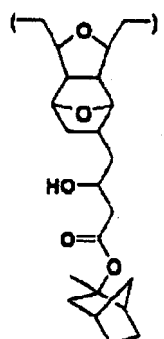
[1-54]



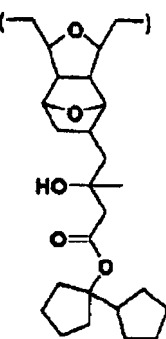
[1-55]



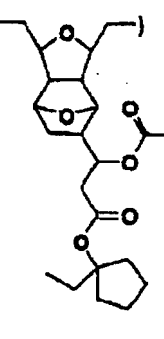
[1-56]



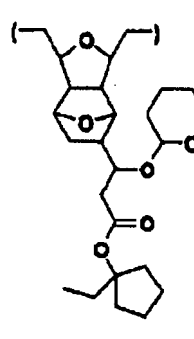
[1-57]



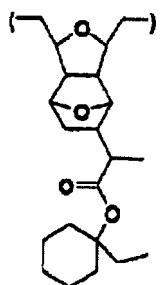
[1-58]



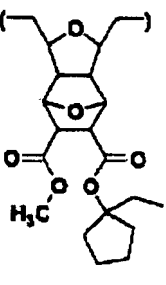
[1-59]



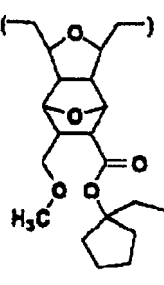
[1-60]



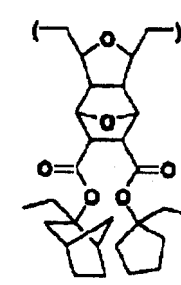
[1-61]



[1-62]



[1-63]



[1-64]

等で表される構造単位 [A] が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

また、一般式 [3] において、 $R^8 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^2 は - O - または - CR^{12}_2 - (R^{12} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、*m* が 1 ~ 3 の場合、 X^2 は同一でも異なってもよい。 R^{12} としては水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルまたは *tert*-ブチル等の直鎖状または分岐状

10

20

30

40

50

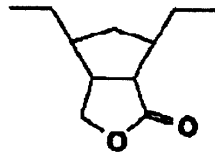
のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^2 として、好ましくは - O - または - CH_2 - であり、より好ましくはすべての X^2 が - O - または - CH_2 - の何れかである。mとして好ましくは、0 または 1 である。

【 0 0 4 3 】

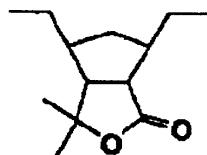
すなわち、一般式 [3] の具体例としては、化学式 [3 - 1] ~ [3 - 1 6]

【 0 0 4 4 】

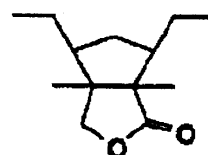
【 化 2 2 】



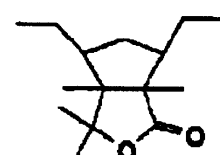
[3-1]



[3-2]

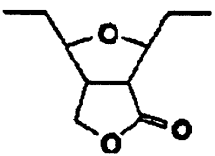


[3-3]

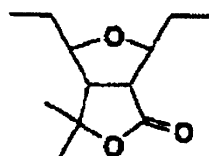


[3-4]

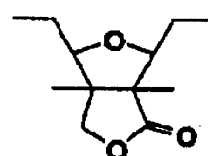
10



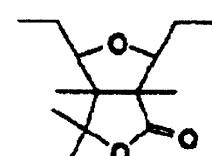
[3-5]



[3-6]

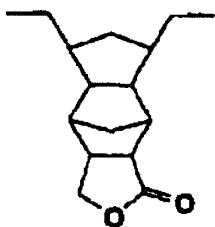


[3-7]

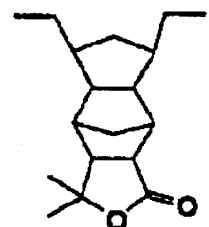


[3-8]

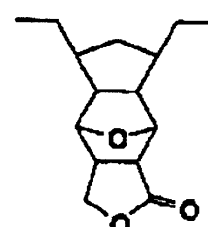
20



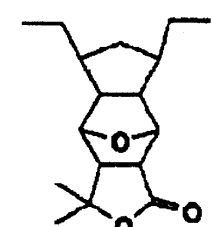
[3-9]



[3-10]

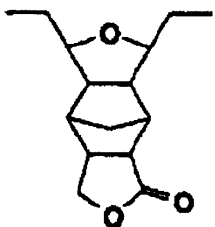


[3-11]

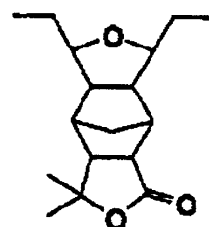


[3-12]

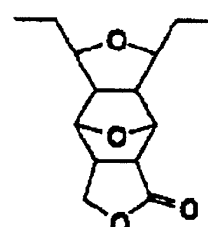
30



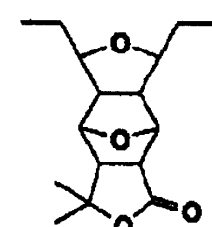
[3-13]



[3-14]



[3-15]



[3-16]

40

等で表される構造単位 [B] が挙げられる。

また、一般式 [4] において、 $R^{13} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、tert - ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^3 は - O - または - CR^{17}_2 - (R^{17} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、n が 1 ~ 3 の場合、 X^3 は同一で

50

も異なってもよい。 R^{17} としては水素原子、または炭素数1～10のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルまたは*tert*-ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^3 として、好ましくは-O-または-CH₂-であり、より好ましくはすべての X^3 が-O-または-CH₂-の何れかである。 Y^1 および Y^2 は、一方が-(C=O)-であり、他方は、-CR¹⁸₂- (R^{18} は水素原子または炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)である。 R^{18} としては水素原子、または炭素数1～10のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチルまたは*tert*-ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 Y^1 および Y^2 として、好ましくは一方が-(C=O)-であり、他方が-CH₂-である。*n*として好ましくは、0または1である。

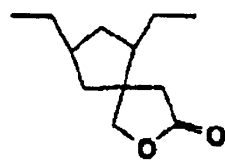
10

【0045】

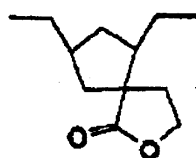
すなわち、一般式[4]の具体例としては、化学式[4-1]～[4-16]

【0046】

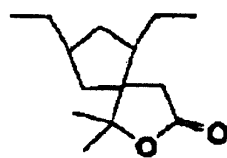
【化 2 3】



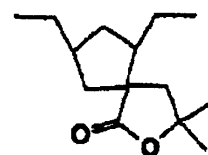
[4-1]



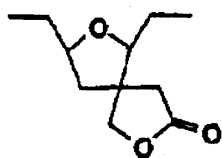
[4-2]



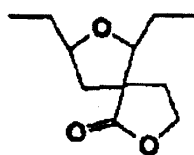
[4-3]



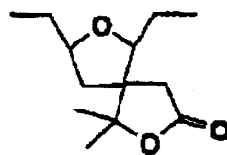
[4-4]



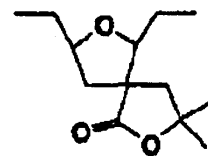
[4-5]



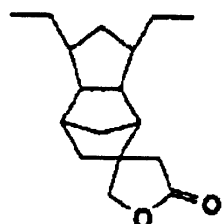
[4-6]



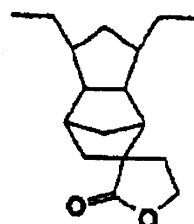
[4-7]



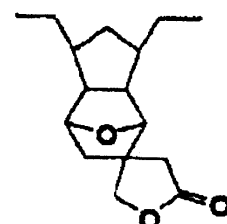
[4-8]



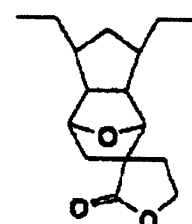
[4-9]



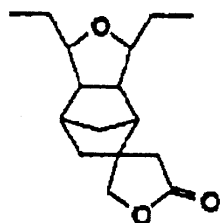
[4-10]



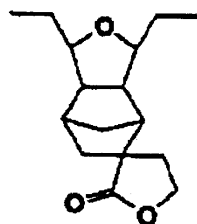
[4-11]



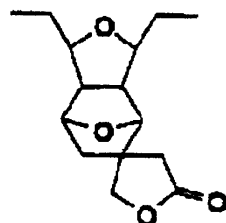
[4-12]



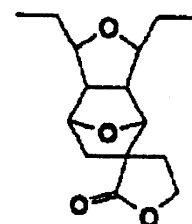
[4-13]



[4-14]



[4-15]



[4-16]

等で表される構造単位 [C] が挙げられる。

本発明における開環メタセシス重合体水素添加物は、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも1つが - O - である開環メタセシス重合体水素添加物であり、このように酸素原子が主鎖に存在することにより、シリコン基板のような被処理基板への密着性、アルカリ水溶液による現像時に濡れ張力の改善、レジスト剤のシリコンウエハに塗布する工程で使用されるケトン類、アルコール類等の極性有機溶媒に対する溶解性をさらに向上させる効果があり、また、水に対する親和性も向上し、露光後のアルカリ水溶液等の剥離剤（または現像剤）に対する現像性も向上する。好ましくは、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも1つが - O - であり、その他が - C H₂ - である開環メタセシス重合体水素添加物である。 X^1 、 X^2 お

10

20

30

40

50

よび X^3 の全合計単位モル量に対する - O - 単位のモル量は、0.01 ~ 0.99 であり、好ましくは 0.02 ~ 0.95 であり、より好ましくは 0.05 ~ 0.80 であり、最も好ましくは 0.10 ~ 0.70 である。

【0047】

本発明において、一般式 [1] で表される構造単位 [A] と一般式 [3] で表される構造単位 [B] および / または一般式 [4] で表される構造単位 [C] のモル比 [A] / ([B] および [C]) は 0 / 100 ~ 99 / 1 であり、好ましくは 20 / 80 ~ 99 / 1 である。少なくとも構造単位 [B] および / または [C] がある一定量存在することが必須である。ここで、構造単位 [A] は、一般式 [2] で表される環状アルキルの三級エステル基、即ち露光時に感光剤から発生する酸により分解してカルボン酸を生成する基を含んでおり、露光後、アルカリ水溶液で現像してレジストパターンを作るために必要である。また、構造単位 [B] および / または [C] は、シリコン基板のような被処理基板との密着性を発現するのに必要である。これらのモル比 [A] / ([B] および [C]) が 20 / 80 未満であると、現像が不十分となる場合がある。また、99 / 1 を超えると被処理基板との密着性が発現しない。より好ましくはモル比 [A] / ([B] および [C]) が 20 / 80 ~ 95 / 5 であり、特に好ましくは 25 / 75 ~ 90 / 10 であり、最も好ましくは 30 / 70 ~ 85 / 15 である。これらの構造単位がこの範囲にあることは、レジスト組成を調製するのに好適であり、極性の高い感光剤と共に、例えば、2 - ヘプタノンなどの極性溶媒に溶解し、シリコン基板のような被処理基板に塗布するレジスト材として極めて重要である。すなわち、開環メタセシス重合体水素添加物が、レジスト組成物を調製する時に、極性溶媒に対する溶解度、または溶解速度を高めることで均一な平滑コーティング膜を形成することができる。

【0048】

本発明の開環メタセシス重合体水素添加物においては構造単位 [B] または [C] の少なくとも何れかが必須であり、構造単位 [A] に加えて構造単位 [B] および [C] から構成される三元共重合体でも構わないが、好ましくは構造単位 [B] または [C] の一方のみから構成される二元共重合体である。

【0049】

本発明は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 (M_w / M_n) が 2.0 より大きく 5.0 より小さい開環メタセシス重合体水素添加物であり、シリコンウェハ基板上にレジスト膜をスピンコート法によって塗布する時のレジストコーティング膜の厚みむらに対するポリマー溶液濃度依存性を低減し、製膜条件を変えずに均一な膜厚のコーティング膜を形成することができる。さらに、これによって均一で平滑なコーティング膜を形成するための溶液濃度、スピンコート条件等の運転条件の幅を広くすることができる。一方、この分子量分布が 2.0 以下の場合、高い溶液濃度ではコーティング膜が厚くなると厚みむらを生じ、不均一な膜になりやすく、膜厚が厚い所と薄い所でのレジストの解像度にむらを生じさせることがある。さらに、分子量分布が 5.0 を超えるとアルカリ現像時の現像液への溶解速度に差異が生じることから、現像むらが発生し、解像性能を低下させることがある。分子量分布を本発明の範囲とすることで、溶液濃度によらず均一で平滑なレジストのコーティング膜を形成することが可能となり、解像性能を維持しながら、広い製膜運転条件で良好なコーティング膜を形成することができる。

【0050】

本発明の開環メタセシス重合体水素添加物の分子量は、通常、重量平均分子量 M_w が 500 ~ 1,000,000 である。好ましくは、1,000 ~ 100,000 であり、特に、好ましくは 3,000 ~ 50,000 である。なお、本明細書において記載する数平均分子量および重量平均分子量はポリスチレン換算でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定した。

【0051】

また、これらの開環メタセシス重合体水素添加物は、構造単位 [A]、[B] および /

10

20

30

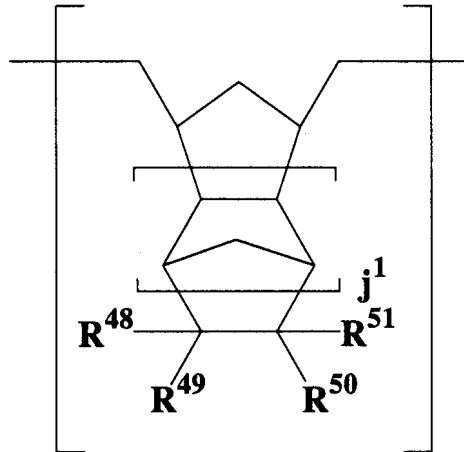
40

50

または [C] それぞれ 1 種類の構造単位から成るものでもよいが、それぞれの構造単位のいずれかが、または全てが 2 種以上の構造単位から成るものでもよい。例えば、構造単位 [A] が下記一般式 [A - 1] および [A - 2] で表される

【 0 0 5 2 】

【 化 2 4 】



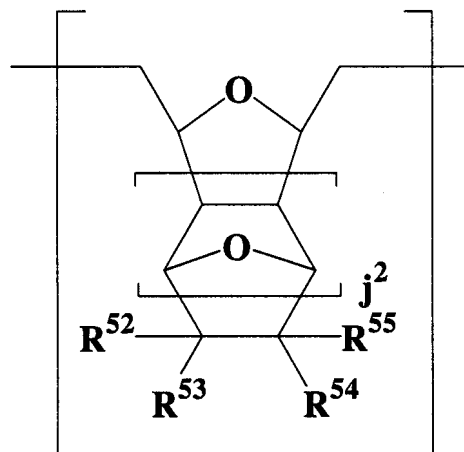
[A-1]

10

(式中、 $R^{48} \sim R^{51}$ のうち少なくとも一つが、一般式 [2] で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニル基、または炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニルアルキル基から選ばれ、 j^1 は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。)

【 0 0 5 3 】

【 化 2 5 】



[A-2]

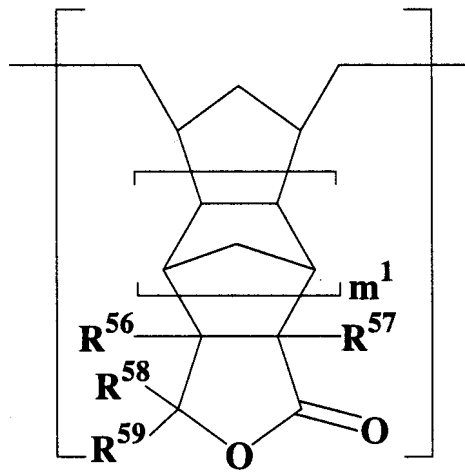
40

(式中、 $R^{52} \sim R^{55}$ のうち少なくとも一つが、一般式 [2] で表される環状アルキルの三級エステル基を有する官能基であり、その他はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 2

50

0 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニル基、または炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシカルボニルアルキル基から選ばれ、 j^2 は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。) と、構造単位 [B] が下記一般式 [B - 1] および [B - 2] で表される

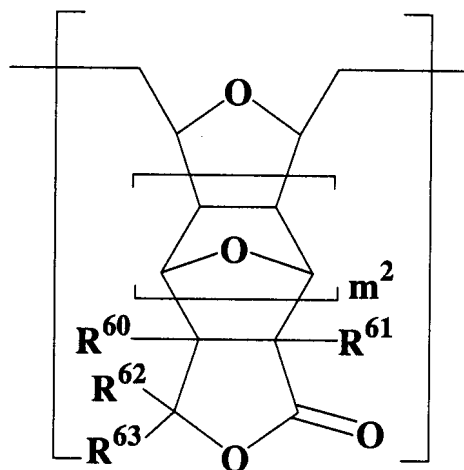
【 0 0 5 4 】
【 化 2 6 】



[B-1]

(式中、 $R^{56} \sim R^{59}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 m^1 は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。)

【 0 0 5 5 】
【 化 2 7 】



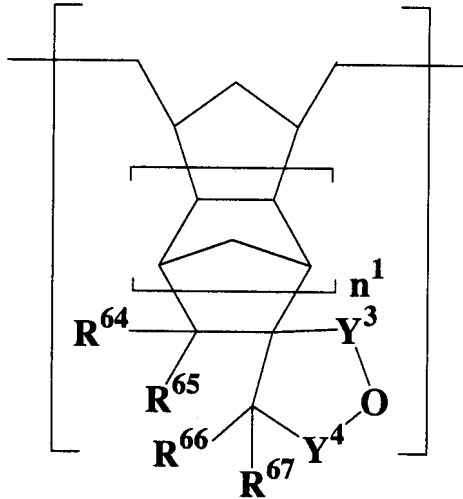
[B-2]

(式中、 $R^{60} \sim R^{63}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 m^2 は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。)

および / または構造単位 [C] が下記一般式 [C - 1] および [C - 2] で表される

【 0 0 5 6 】

【化 2 8】



[C-1]

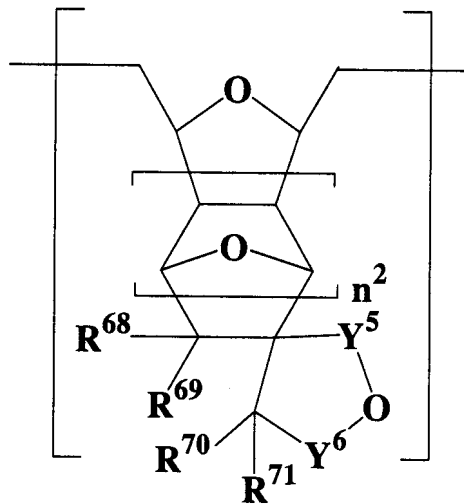
10

(式中、 $R^{64} \sim R^{67}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 Y^3 および Y^4 は一方が $-(C=O)-$ であり他方は $-CH_2-$ であり、 n^1 は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。)

【 0 0 5 7】

20

【化 2 9】



[C-2]

30

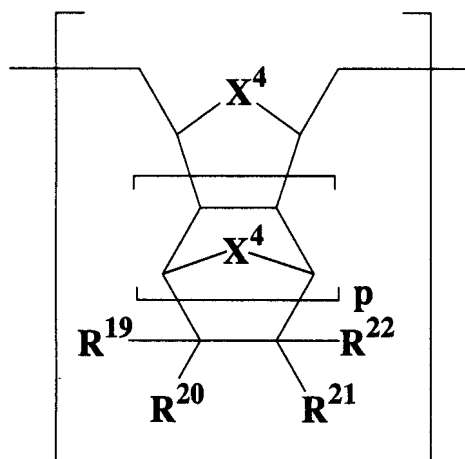
(式中、 $R^{68} \sim R^{71}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基であり、 Y^5 および Y^6 は一方が $-(C=O)-$ であり他方は $-CH_2-$ であり、 n^2 は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。) から成る開環メタセシス重合体水素添加物である。

40

本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、構造単位 [A] と [B] および / または [C] に加えて、一般式 [5] で表される構造単位 [D] を更に構造単位として有していることが、基板密着性および現像液への親和性が更に向上するために好ましい。

【 0 0 5 8】

【化 3 0】



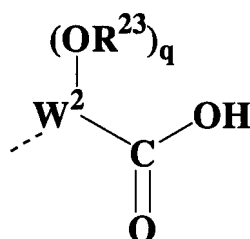
[5]

10

本発明の一般式 [5] において、 $R^{19} \sim R^{22}$ のうち少なくとも一つは、一般式 [6]

【 0 0 5 9】

【化 3 1】



[6]

20

(式中、鎖線は結合手を示す。 R^{23} は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 W^2 は単結合または炭素数 1 ~ 10 の $q + 2$ 価の炭化水素基を示す。 q は 0 または 1 である。) で表されるカルボン酸基を有する官能基である。 R^{23} において、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-エチルシクロペンチル、および 1-エチルシクロヘキシル等が挙げられ、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基としては、例えばメトキシメチル、1-エトキシエチル、1- $tert$ -ブトキシエチル、1-シクロヘキシルオキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、テトラヒドロフラン-2-イル、およびテトラヒドロピラン-2-イル等が挙げられ、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアシル基としては、例えばフォルミル、アセチル、ピバロイル、およびシクロヘキシルカルボニル等が挙げられる。これら R^{23} のうち、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 7 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、および炭素数 2 ~ 7 の直鎖状または分岐状のアシル基が好ましく、特に水素原子、メチル、エチル、メトキシメチル、1-エトキシエチル、テトラヒドロフラン-2-イルおよびアセチルが好ましい。

30

40

【 0 0 6 0】

W^2 において、炭素数 1 ~ 10 の $q + 2$ 価の炭化水素基としては、 q が 0 の場合、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状の 2 価の炭化水素基であり、例えばメチレン、ジメチルメチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、エチレン、1-メチルエチレン、2-メチルエチレン、1-エチルエチレン、2-エチルエチレン、1, 1-ジメチル

50

エチレン、1, 2 - ジメチルエチレン、2, 2 - ジメチルエチレン、1 - エチル - 2 - メチルエチレン、トリメチレン、1 - メチルトリメチレン、2 - メチルトリメチレン、3 - メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、1, 1 - シクロペンチレン、1, 2 - シクロペンチレン、1, 3 - シクロペンチレン、1, 1 - シクロヘキシレン、1, 2 - シクロヘキシレン、1, 3 - シクロヘキシレン、および 1, 4 - シクロヘキシレン等が挙げられる。これらのうち、メチレン、エチリデン、エチレン、1 - メチルエチレン、2 - メチルエチレン、トリメチレン、および 2 - メチルトリメチレンが好ましい。q が 1 の場合、例えば上記 q が 0 の場合で挙げた炭化水素基上の任意の位置の水素原子 1 個を除いて結合手としたものが挙げられる。最も好ましい W^2 は単結合である。

【0061】

$R^{19} \sim R^{22}$ のうちその他は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、tert - ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、塩素原子、臭素原子、沃素原子またはフッ素原子等のハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリブロモメチル等の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 12 のメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、tert - ブトキシまたはメントキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のメトキシメチル、メトキシエチル、tert - ブトキシメチル、tert - ブトキシエチルまたはメトキシメントール等の、またはメチルグルコース等のアルコキシ糖類を含む直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアセトキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のナフトイルオキシ等のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のメシルオキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のトシルオキシ等のアリールスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n - プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、n - ブトキシカルボニル、tert - ブトキシカルボニル、またはシクロヘキシルオキシカルボニル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、炭素数 3 ~ 20 のメトキシカルボニルメチル、2 - (メトキシカルボニル) エチル、1 - (メトキシカルボニル) エチル、エトキシカルボニルメチル、2 - (エトキシカルボニル) エチル、n - プロポキシカルボニルメチル、イソプロポキシカルボニルメチル、n - ブトキシカルボニルメチル、tert - ブトキシカルボニルメチル、またはシクロヘキシルオキシカルボニルメチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が具体例として挙げられる。これらのうち、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、および炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニル基、および炭素数 3 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニルアルキル基である。

【0062】

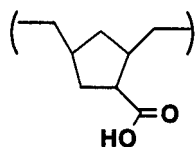
X^4 は - O - または - $C R^{24}_2$ - (R^{24} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、p が 1 ~ 3 の場合、 X^4 は同一でも異なってもよい。 R^{24} としては水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチルまたは tert - ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^4 として、好ましくは - O - または - $C H_2$ - であり、より好ましくはすべての X^4 が - O - または - $C H_2$ - の何れかである。p として好ましくは、0 または 1 である。

【0063】

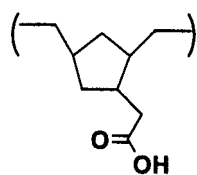
すなわち、一般式 [5] の具体例としては、化学式 [5 - 1] ~ [5 - 64]

【 0 0 6 4 】

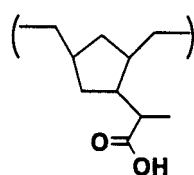
【 化 3 2 】



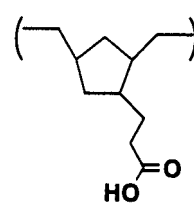
[5-1]



[5-2]

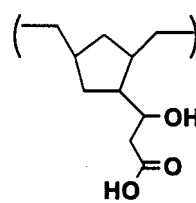


[5-3]

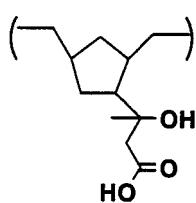


[5-4]

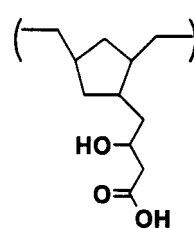
10



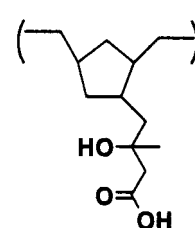
[5-5]



[5-6]

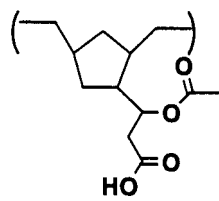


[5-7]

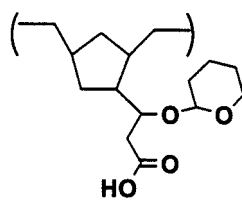


[5-8]

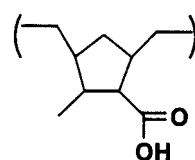
20



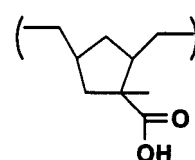
[5-9]



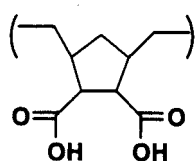
[5-10]



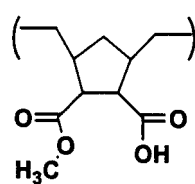
[5-11]



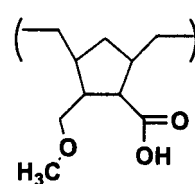
[5-12]



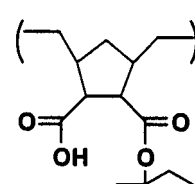
[5-13]



[5-14]



[5-15]

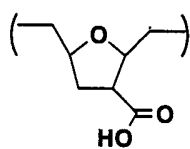


[5-16]

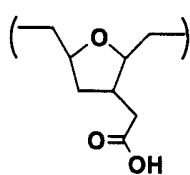
30

【 0 0 6 5 】

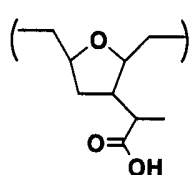
【化 3 3】



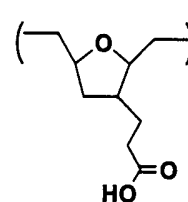
[5-17]



[5-18]

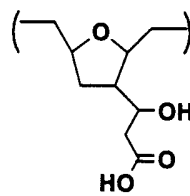


[5-19]

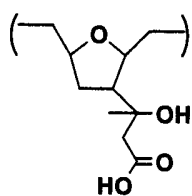


[5-20]

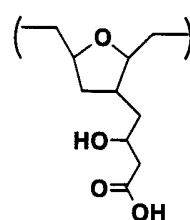
10



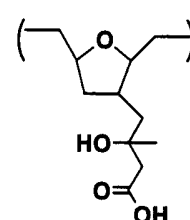
[5-21]



[5-22]

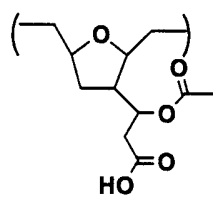


[5-23]

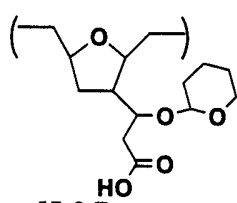


[5-24]

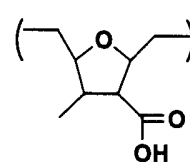
20



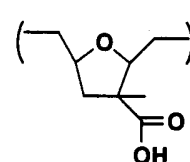
[5-25]



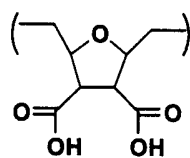
[5-26]



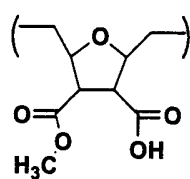
[5-27]



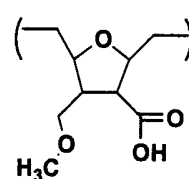
[5-28]



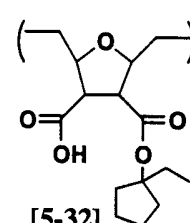
[5-29]



[5-30]



[5-31]

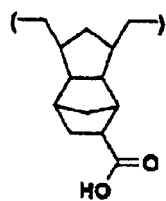


[5-32]

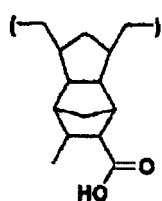
30

【 0 0 6 6 】

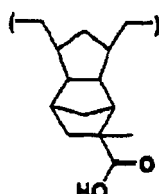
【化 3 4】



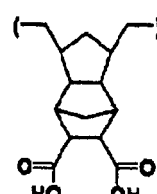
[5-33]



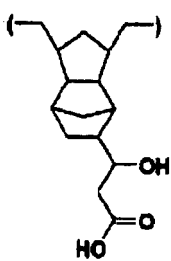
[5-34]



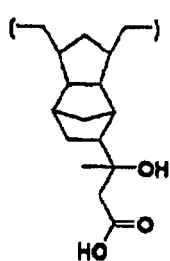
[5-35]



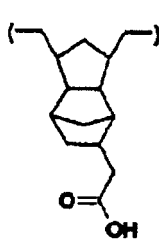
[5-36]



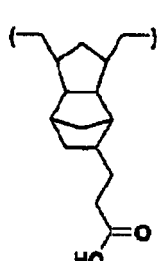
[5-37]



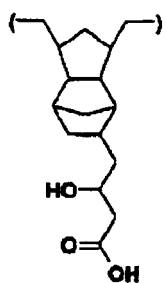
[5-38]



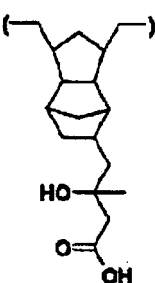
[5-39]



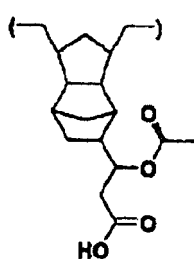
[5-40]



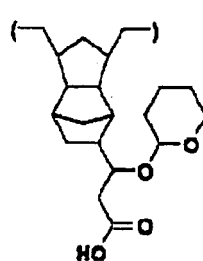
[5-41]



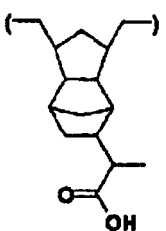
[5-42]



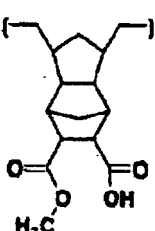
[5-43]



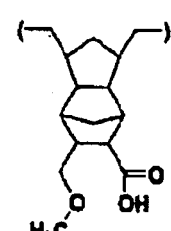
[5-44]



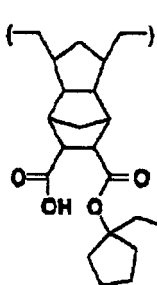
[5-45]



[5-46]



[5-47]



[5-48]

【 0 0 6 7 】

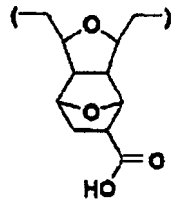
10

20

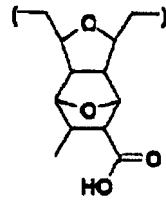
30

40

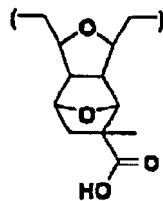
【化 3 5】



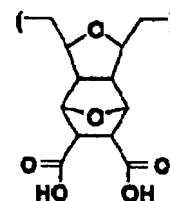
[5-49]



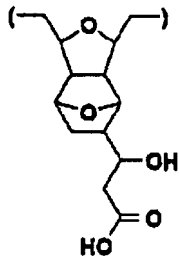
[5-50]



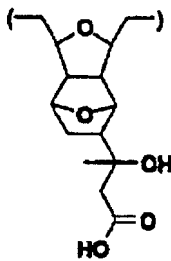
[5-51]



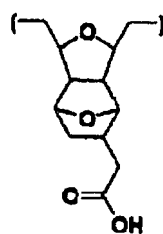
[5-52]



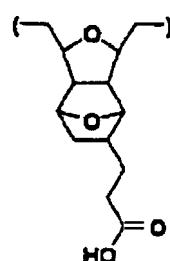
[5-53]



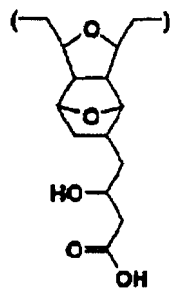
[5-54]



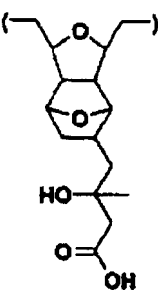
[5-55]



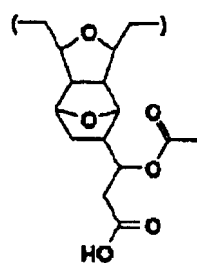
[5-56]



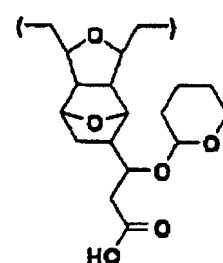
[5-57]



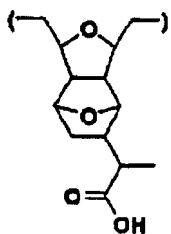
[5-58]



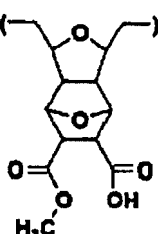
[5-59]



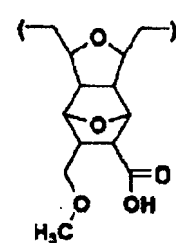
[5-60]



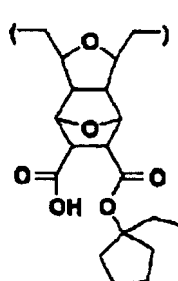
[5-61]



[5-62]



[5-63]



[5-64]

等で表される構造単位 [D] が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

本発明における好ましい実施態様において、一般式 [1] で表される構造単位 [A]、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および一般式 [4] で表される構造単位 [C] に対する一般式 [5] で表される構造単位 [D] のモル比 ([A] + [B] + [C]) / [D] は 1 0 0 / 0 ~ 2 0 / 8 0 であり、構造単位 [A]、[B] および [C] に加えて構造単位 [D] がある一定量存在することが好ましい。ここで、構造単位 [D] は、シリコン基板のような被処理基板との密着性を極めて高め、更に現像液との親和性を向上させる。好ましくはモル比 ([A] + [B] + [C]) / [D] は 9 8 / 2 ~ 5 0 / 5 0 であり

10

20

30

40

50

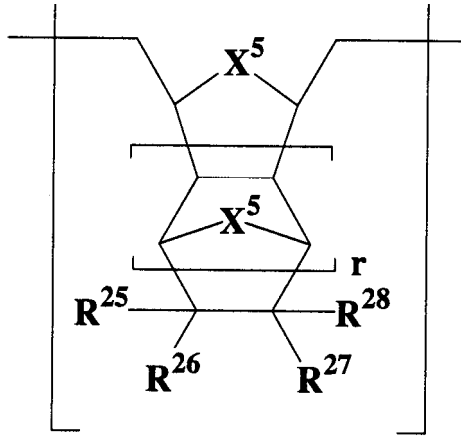
、更に好ましくは $97/3 \sim 60/40$ 、最も好ましくは $95/5 \sim 70/30$ である。

【0069】

本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、構造単位 [A] と [B] および / または [C]、好ましくは更に [D] に加えて、一般式 [7] で表される構造単位 [E] を更に構造単位として有してもよい。

【0070】

【化36】

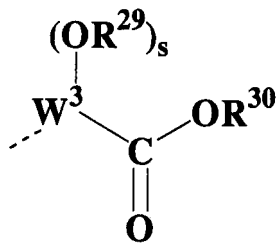


[7]

一般式 [7] において、 $R^{25} \sim R^{28}$ のうち少なくとも一つは、一般式 [8]

【0071】

【化37】



[8]

(式中、鎖線は結合手を示す。 R^{29} は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、または炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基を示す。 R^{30} は炭素数1～10の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基、または炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基を示す。 W^3 は単結合または炭素数1～10の $s+2$ 価の炭化水素基を示す。 s は0または1である。)で表されるカルボン酸エステル基を有する官能基である。

【0072】

R^{29} において、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-エチルシクロペンチル、および1-エチルシクロヘキシル等が挙げられ、炭素数2～10の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアリル基としては、例えばメトキシメチル、1-エトキシエチル、1- $tert$ -ブトキシエチル、1-シクロヘキシルオキシエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、テトラヒドロフラン-2-イル、およびテトラヒドロピラン-2-イル等が挙げられ、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアシル基としては、例えばホルミル、アセチル、ピバロイル、およびシクロヘキシルカルボニル等が挙げられる。これら R^{29} のうち、炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数2～7の

直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、および炭素数 2 ~ 7 の直鎖状または分岐状のアシル基が好ましく、特に水素原子、メチル、エチル、メトキシメチル、1 - エトキシエチル、テトラヒドロフラン - 2 - イルおよびアセチルが好ましい。

【0073】

R³⁰において、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、および tert - ブチル等が挙げられ、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基としては、例えばメトキシメチル、1 - エトキシエチル、1 - tert - ブトキシエチル、1 - シクロヘキシルオキシエチル、1 - エトキシプロピル、1 - エトキシ - 1 - メチルエチル、テトラヒドロフラン - 2 - イル、およびテトラヒドロピラン - 2 - イル等が挙げられ、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基としては、例えばフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルおよびトリプロモメチル等が挙げられる。これら R³⁰のうち、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、および tert - ブチルが好ましい。

【0074】

W³において、炭素数 1 ~ 10 の s + 2 価の炭化水素基としては、s が 0 の場合、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状または環状の 2 価の炭化水素基であり、例えばメチレン、ジメチルメチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン、エチレン、1 - メチルエチレン、2 - メチルエチレン、1 - エチルエチレン、2 - エチルエチレン、1, 1 - ジメチルエチレン、1, 2 - ジメチルエチレン、2, 2 - ジメチルエチレン、1 - エチル - 2 - メチルエチレン、トリメチレン、1 - メチルトリメチレン、2 - メチルトリメチレン、3 - メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、1, 1 - シクロペンチレン、1, 2 - シクロペンチレン、1, 3 - シクロペンチレン、1, 1 - シクロヘキシレン、1, 2 - シクロヘキシレン、1, 3 - シクロヘキシレン、および 1, 4 - シクロヘキシレン等が挙げられる。これらのうち、メチレン、エチリデン、エチレン、1 - メチルエチレン、2 - メチルエチレン、トリメチレン、および 2 - メチルトリメチレンが好ましい。s が 1 の場合、例えば上記 s が 0 の場合で挙げた炭化水素基上の任意の位置の水素原子 1 個を除いて結合手としたものが挙げられる。最も好ましい W³は単結合である。

【0075】

R²⁵ ~ R²⁸のうちその他は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、tert - ブチル、シクロヘキシルまたはメンチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、塩素原子、臭素原子、沃素原子またはフッ素原子等のハロゲン、炭素数 1 ~ 20 のフルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチルまたはトリプロモメチル等の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 12 のメトキシ、エトキシ、イソプロボキシ、n - ブトキシ、tert - ブトキシまたはメントキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 のメトキシメチル、メトキシエチル、tert - ブトキシメチル、tert - ブトキシエチルまたはメトキシメントール等の、またはメチルグルコース等のアルコキシ糖類を含む直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアセトキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のナフトイルオキシ等のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 のメシルオキシ等の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 6 ~ 20 のトシルオキシ等のアリールスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 のメトシカルボニル、エトシカルボニル、n - プロボキシカルボニル、イソプロボキシカルボニル、n - ブトキシカルボニル、tert - ブトキシカルボニル、またはシクロヘキシルオキシカルボニル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、炭素数 3 ~ 20 のメトシカルボニルメチル、2 - (メトシカルボニル)エチル、1 - (メトシカルボニル)エチル、エトキ

シカルボニルメチル、2 - (エトキシカルボニル) エチル、n - プロポキシカルボニルメチル、イソプロポキシカルボニルメチル、n - ブトキシカルボニルメチル、tert - ブトキシカルボニルメチル、またはシクロヘキシルオキシカルボニルメチル等の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が具体例として挙げられる。これらのうち、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニル基、および炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシカルボニルアルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニル基、および炭素数 3 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルコキシカルボニルアルキル基である。

10

【0076】

X^5 は - O - または $-CR^{31}_2$ - (R^{31} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す) であり、 r が 1 ~ 3 の場合、 X^5 は同一でも異なってもよい。 R^{31} としては水素原子、または炭素数 1 ~ 10 のメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチルまたは tert - ブチル等の直鎖状または分岐状のアルキル基が具体例として挙げられる。 X^5 として、好ましくは - O - または $-CH_2-$ であり、より好ましくはすべての X^5 が - O - または $-CH_2-$ の何れかである。 r として好ましくは、0 または 1 である。

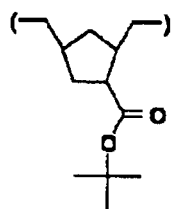
【0077】

20

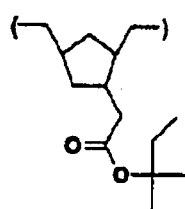
すなわち、一般式 [7] の具体例としては、化学式 [7 - 1] ~ [7 - 64]

【0078】

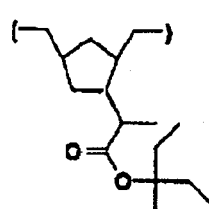
【化 3 8】



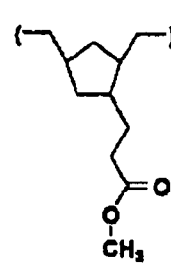
[7-1]



[7-2]

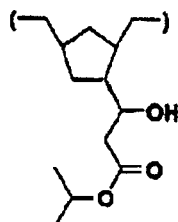


[7-3]

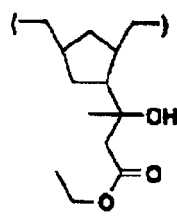


[7-4]

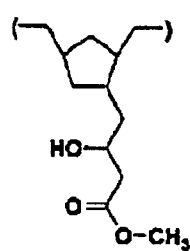
10



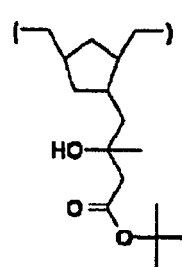
[7-5]



[7-6]

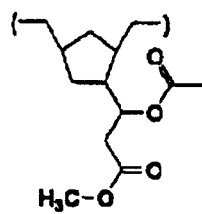


[7-7]

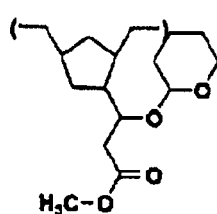


[7-8]

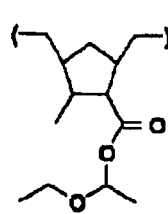
20



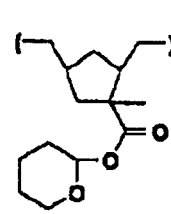
[7-9]



[7-10]

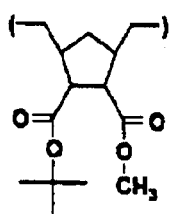


[7-11]

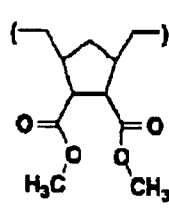


[7-12]

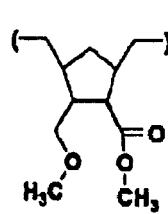
30



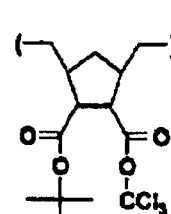
[7-13]



[7-14]



[7-15]

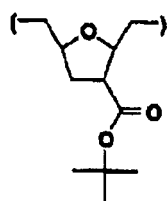


[7-16]

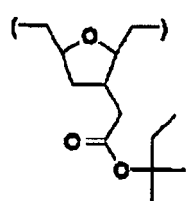
40

【 0 0 7 9 】

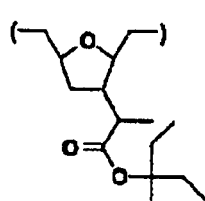
【化 3 9】



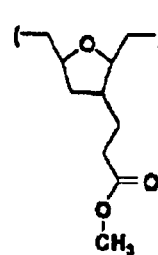
[7-17]



[7-18]

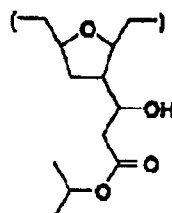


[7-19]

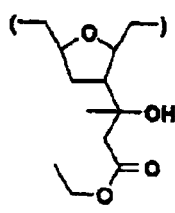


[7-20]

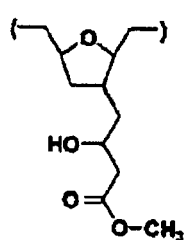
10



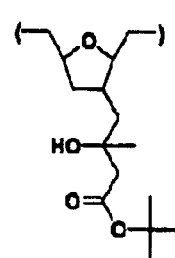
[7-21]



[7-22]

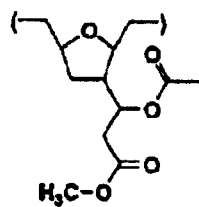


[7-23]

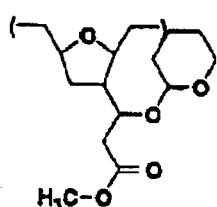


[7-24]

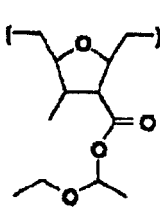
20



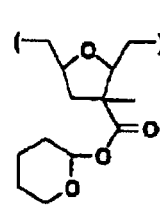
[7-25]



[7-26]

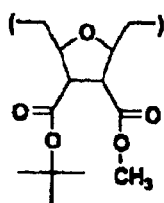


[7-27]

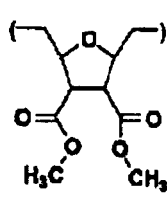


[7-28]

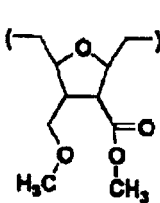
30



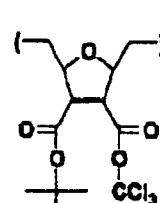
[7-29]



[7-30]



[7-31]

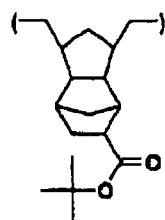


[7-32]

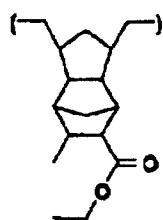
【 0 0 8 0 】

40

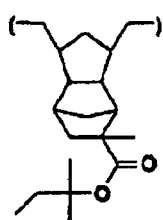
【化 40】



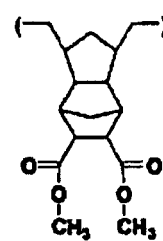
[7-33]



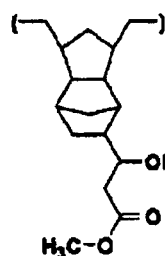
[7-34]



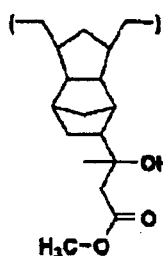
[7-35]



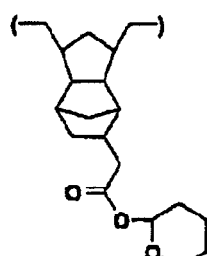
[7-36]



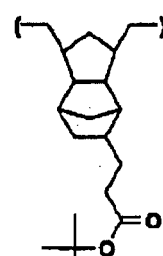
[7-37]



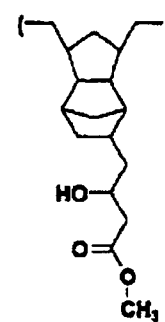
[7-38]



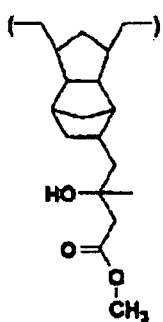
[7-39]



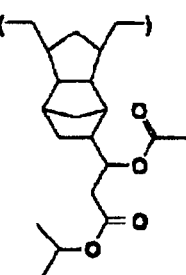
[7-40]



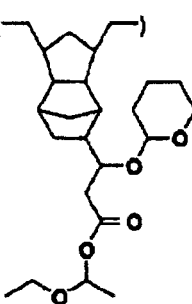
[7-41]



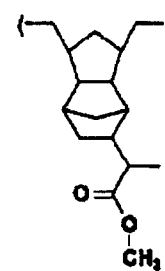
[7-42]



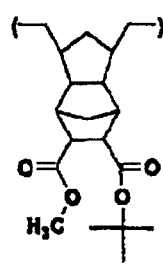
[7-43]



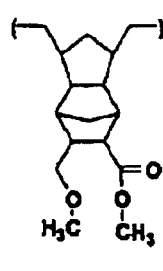
[7-44]



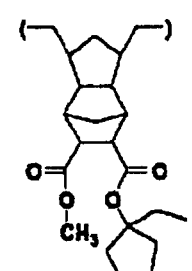
[7-45]



[7-46]



[7-47]



[7-48]

【 0 0 8 1 】

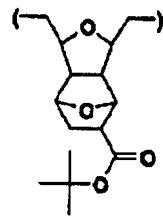
10

20

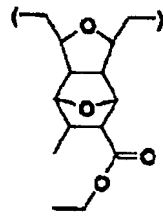
30

40

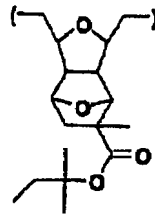
【化 4 1】



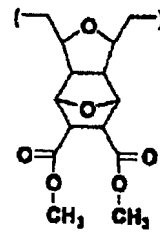
[7-49]



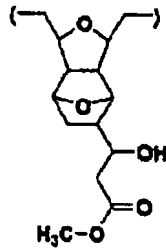
[7-50]



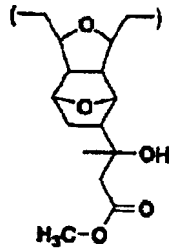
[7-51]



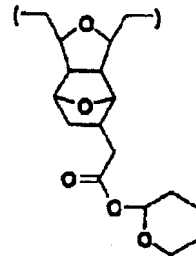
[7-52]



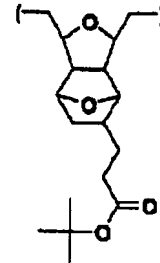
[7-53]



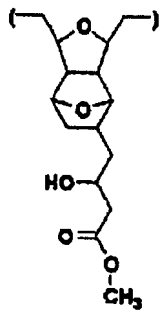
[7-54]



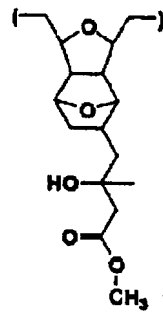
[7-55]



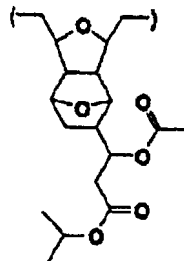
[7-56]



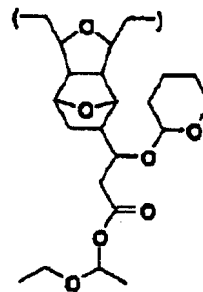
[7-57]



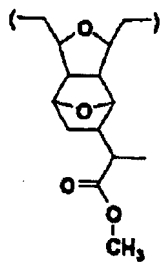
[7-58]



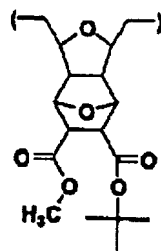
[7-59]



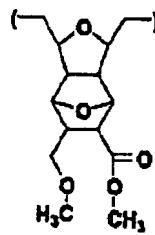
[7-60]



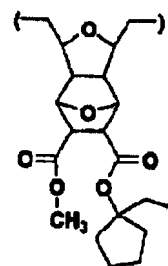
[7-61]



[7-62]



[7-63]



[7-64]

等で表される構造単位 [E] が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、構造単位 [A] と [B] および / または [C]、好ましくは [D]、および更に場合によっては [E] に加えて、下記一般式 [1 5]

【 0 0 8 3 】

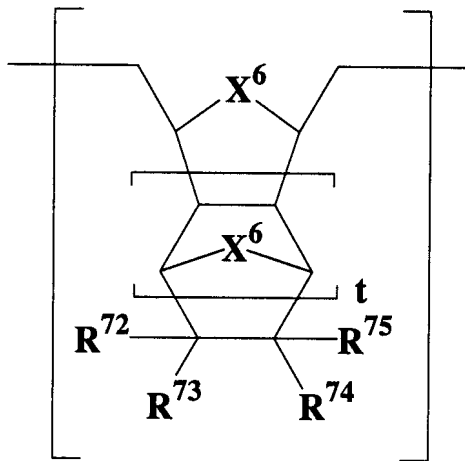
10

20

30

40

【化 4 2】



[15]

10

(式中、 $R^{72} \sim R^{75}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルコキシアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のヒドロキシアルキル基、シアノ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のシアノアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 3 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルカルボニルオキシアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリールカルボニルオキシ基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシ基、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状または環状のアルキルスルホニルオキシアルキル基、または炭素数 6 ~ 20 のアリールスルホニルオキシ基から選ばれ、 X^6 は - O - または - CR^{76}_2 - (R^{76} は水素原子または炭素数 1 ~ 10 の直鎖状または分岐状のアルキル基を表す)であり、同一でも異なってもよい。t は 0 または 1 ~ 3 の整数を表す。) で表される構造単位 [F] を更に構造単位として有してもよい。

20

【 0 0 8 4 】

30

本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、一般式 [1] で表される構造単位 [A]、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および / または一般式 [4] で表される構造単位 [C]、および必要に応じて一般式 [7] で表される構造単位 [E]、更に必要に応じて一般式 [15] で表される構造単位 [F] のそれぞれに対応する環状オレフィン単量体を開環メタセシス触媒で重合し、水素添加触媒のもとに水素添加することにより得られる。

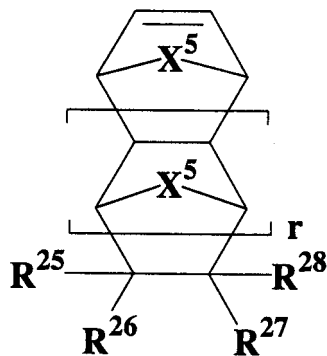
【 0 0 8 5 】

一般式 [1] で表される構造単位 [A] に対応する環状オレフィン単量体とは、一般式 [9] の構造を有する環状オレフィン単量体であり、一般式 [3] で表される構造単位 [B] に対応する環状オレフィン単量体とは、一般式 [10] の構造を有する環状オレフィン単量体であり、一般式 [4] で表される構造単位 [C] に対応する環状オレフィン単量体とは、一般式 [11] の構造を有する環状オレフィン単量体であり、一般式 [7] で表される構造単位 [E] に対応する環状オレフィン単量体とは、一般式 [12]

40

【 0 0 8 6 】

【化 4 3】



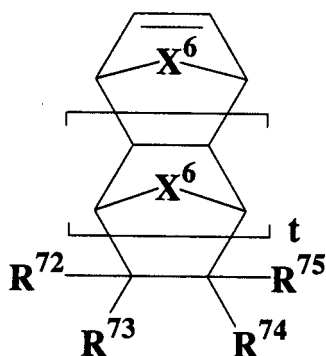
[12]

10

(式中 $R^{25} \sim R^{28}$ 、 X^5 、および r は一般式[7]中の定義と同じ)の構造を有する環状オレフィン単量体であり、一般式[15]で表される構造単位[F]に対応する環状オレフィン単量体とは、下記一般式[16]

【0087】

【化 4 4】



[16]

20

(式中 $R^{72} \sim R^{75}$ 、 X^6 および t は前記一般式[15]と同じ。)の構造を有する環状オレフィン単量体である。

30

【0088】

なお、これらの式中、 $R^{48} \sim R^{75}$ の具体例としては、それぞれ対応する置換基として既に記載した置換基であり、好ましい範囲も含め同一の置換基が挙げられる。

【0089】

すなわち、本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、少なくとも一般式[9]で表される環状オレフィン単量体と、一般式[10]で表される環状オレフィン単量体および/または一般式[11]で表される環状オレフィン単量体、および必要に応じて一般式[12]で表される環状オレフィン単量体、更に必要に応じて一般式[16]で表される環状オレフィン単量体とを、かつ一般式[9]の X^1 、一般式[10]の X^2 、および一般式[11]の X^3 のうち少なくとも1つが-O-であるこれら環状オレフィン単量体を、開環メタセシス触媒で重合し、そして水素添加触媒のもとに水素添加することにより得られる。好ましくは、一般式[9]で表される環状オレフィン単量体と、一般式[10]で表される環状オレフィン単量体および一般式[11]で表される環状オレフィン単量体との仕込みモル比が0/100~99/1、好ましくは20/80~99/1、より好ましくは20/80~95/5、特に好ましくは25/75~90/10であり、最も好ましくは30/70~85/15である。一般式[12]で表される環状オレフィン単量体を用いる場合は、通常、使用するオレフィン単量体の全モル量に対して50モル%以下の量用い、好ましくは30モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。また、一般式[16]で表される環状オレフィン単量体を用いる場合は、通常、使用するオレフィン単量体の全モル量に対して50モル%以下の量用い、好ましくは30モル%以下、更に好

40

50

ましくは20モル%以下である。

【0090】

また、一般式[9]で表される環状オレフィン単量体の X^1 、一般式[10]で表される環状オレフィン単量体の X^2 、および一般式[11]で表される環状オレフィン単量体の X^3 のうち少なくとも1つが-O-であり、その他が-CH₂-であることが好ましく、 X^1 、 X^2 および X^3 の全合計単位モル量に対する-O-単位のモル量は、0.01~0.99であり、好ましくは0.02~0.95であり、より好ましくは0.05~0.80であり、最も好ましくは0.10~0.70である。一般式[12]および/または一般式[16]で表される環状オレフィン単量体を用いる場合においても、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^5 および X^6 の全合計単位モル量に対する-O-単位のモル量は、0.01~0.99であり、好ましくは0.02~0.95であり、より好ましくは0.05~0.80であり、最も好ましくは0.10~0.70である。

10

【0091】

また、本発明の開環メタセシス共重合体水素添加物は、上記環状オレフィン単量体を開環メタセシス触媒、好ましくはリビング開環メタセシス触媒を用いて、より好ましくはオレフィンまたはジエン等の連鎖移動剤の存在下に、溶媒中または無溶媒で重合した後、水素圧下水素添加触媒を用いて溶媒中水素添加することにより得られる。

【0092】

本発明に使用される重合触媒としては、開環メタセシス重合する触媒であればどのようなものでもよいが、リビング開環メタセシス触媒の具体例としては、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、(式中の Pr^i は*iso*-プロピル基、 Bu^t は*tert*-ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OBu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OBu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OBu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe(CF_3)_2)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OPh)_2(PMe_3)$ 、(式中の Pr^i は*iso*-プロピル基、 Bu^t は*tert*-ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、(式中の Pr^i は*iso*-プロピル基、 Bu^t は*tert*-ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。)等のモリブデン系アルキリデン触媒、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2-Bu^tC_6H_4)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-Me_2C_6H_3)_2$ 、(式中の Bu^t

20

30

40

50

は *tert* - ブチル基を表す。)等のレニウム系アルキリデン触媒、 $\text{Ta}[\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CHCMe}_3](\text{O}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$ 、 $\text{Ta}[\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{CHCMe}_3](\text{O}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$ 、(式中の *Me* はメチル基、*Ph* はフェニル基、*Py* はピリジン基を表す。)等のタンタル系アルキリデン触媒、 $\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2\text{Cl}_2$ (式中の *Ph* はフェニル基を表す。)等のルテニウム系アルキリデン触媒やチタナシクロブタン触媒が挙げられる。

【0093】

また、上記の他に、有機遷移金属錯体と助触媒としてのルイス酸との組合せによるリング開環メタセシス触媒系、例えば、モリブデン、タングステン等の遷移金属ハロゲン錯体と助触媒として有機アルミニウム化合物、有機錫化合物またはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ホウ素等の有機金属化合物とから成る開環メタセシス触媒を用いることもできる。また、公知の遷移金属ハロゲン化合物と助触媒としての同様なルイス酸との組合せによる開環メタセシス触媒を用いることもできる。

【0094】

有機遷移金属ハロゲン錯体の具体例としては、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、(式中の *Pr*ⁱ は *iso* - プロピル基、*Bu*^t は *tert* - ブチル基、*Me* はメチル基、*Ph* はフェニル基、*thf* はテトラヒドロフランを表す。)等のタングステン系ハロゲン錯体と下記有機金属化合物の組み合わせからなる触媒、または $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OBu}^t)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2\text{Cl}_2$ 、(式中の *Pr*ⁱ は *iso* - プロピル基、*Bu*^t は *tert* - ブチル基、*Me* はメチル基、*Ph* はフェニル基、*thf* はテトラヒドロフランを表す。)等のモリブデン系ハロゲン錯体、または、 WCl_6 、 WOCl_4 、 ReCl_5 、 TiCl_4 、 RuCl_3 、 IrCl_3 等と下記有機金属化合物の組み合わせからなる触媒が挙げられる。

【0095】

また、助触媒としての有機金属化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジ - *n* - ブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノプロミド、ジエチルアルミニウムモノイオジド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等の有機アルミニウム化合物、テトラメチル錫、ジエチルジメチル錫、テトラエチル錫、ジブチルジエチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、トリオクチル錫フルオリド、トリオクチル錫クロリド、トリオクチル錫プロミド、トリオクチル錫イオジド、ジブチル錫ジフルオリド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジプロミド、ジブチル錫ジイオジド、ブチル錫トリフルオリド、ブチル錫トリクロリド、ブチル錫トリプロミド、ブチル錫トリイオジド等の有機錫化合物、*n* - ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、*n* - ベンチルナトリウム等の有機ナトリウム化合物、メチルマグネシウムイオジド、エチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムプロミド、*n* - プロピルマグネシウムプロミド、*t* - ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムクロリド等の有機マグネシウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、ジエチルカドミウム等の有機カドミウム化合物、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリ - *n* - ブチルホウ素等の有機ホウ素化合物等が挙げられる。

【0096】

本発明のリビング開環メタセシス重合において環状オレフィン系単量体と開環メタセシス触媒のモル比は、タングステン、モリブデン、レニウム、タンタル、またはルテニウム等の遷移金属アルキリデン触媒やチタナシクロブタン触媒の場合は、環状オレフィン系単量体が遷移金属アルキリデン錯体に対してモル比で2～50000であり、好ましくは10～10000である。また、有機遷移金属ハロゲン錯体と有機金属化合物から成る開環メタセシス触媒の場合、環状オレフィン系単量体が有機遷移金属ハロゲン錯体に対してモル比で2～50000、好ましくは10～10000であり、助触媒としての有機金属化合物が有機遷移金属ハロゲン錯体に対してモル比で0.1～100、好ましくは1～50となる範囲である。

10

【0097】

また、本発明において開環メタセシス触媒を用いて重合する際、触媒効率を高めるためにオレフィンまたはジエン等の連鎖移動剤の存在下に重合することが好ましい。また、これらの連鎖移動剤は、所望の分子量の重合体を得るために分子量を制御するために用いられる。連鎖移動剤として用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等の α -オレフィンが挙げられ、さらに、ビニルトリメチルシラン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、アリルトリイソプロピルシラン等のケイ素含有オレフィンが挙げられ、また、ジエンとしては、1、4-ペンタジエン、1、5-ヘキサジエン、1、6-ヘプタジエン等の非共役系ジエンが挙げられる。さらに、これらオレフィンまたはジエンはそれぞれ単独または2種類以上を併用しても良い。

20

【0098】

本発明において共存させるオレフィンまたはジエンの使用量は、オレフィンまたはジエンが環状オレフィン系単量体に対して0.001～1000倍モル、好ましくは0.01～100倍モルの範囲である。また、オレフィンまたはジエンが遷移金属アルキリデン錯体のアルキリデンの1当量に対して0.1～1000当量、好ましくは1～500当量の範囲である。これら量比を任意に設定することによって所望の分子量の大きさを設定することができる。

本発明における重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比(M_w/M_n)が2.0より大きく5.0より小さい分子量分布の範囲の開環メタセシス重合体水素添加物を製造するためには、重合の段階で分子量分布を広くする必要があり、特にリビング重合触媒系の錯体触媒を用いる通常の方法では製造することができなかった。また、1種類のリビング重合触媒で上記の連鎖移動剤を共存させて回分重合しても連鎖移動反応の確率分布の範囲内の分子量分布の重合体であり、比較的狭い分布の重合体のみが得られるに過ぎなかった。

30

【0099】

本発明においては、(1)環状オレフィン単量体を少なくとも2段階以上で、分子量が高い重合体成分と分子量が低い重合体成分を開環メタセシス重合触媒で重合し、次いで水素添加触媒のもとに水素添加することで分子量分布が広い開環メタセシス重合体水素添加物を製造する。または、(2)環状オレフィン単量体を少なくとも2種類以上の重合触媒を共存させて分子量が高い重合体成分と分子量が低い重合体成分を重合し、次いで水素添加触媒のもとに水素添加することで分子量分布が広い開環メタセシス重合体水素添加物を製造することができる。

40

本発明においては、分子量が高い重合体成分の重量平均分子量($H M_w$)と分子量が低い重合体成分の重量平均分子量($L M_w$)の比は、 $H M_w/L M_w \geq 2$ である。また、重量平均分子量で高い分子量の重合体成分と分子量が低い重合体成分の割合は、一方が少なくとも10～90質量%、好ましくは、20～80質量%である。

【0100】

(1)の環状オレフィン単量体を少なくとも2段階以上に分けて重合する方法は、連鎖移動剤を少なくとも2段階以上に分けて重合反応の系内に順次投入する方法、リビング重合

50

触媒を少なくとも２段階以上に分けて重合反応系内に投入する方法、環状オレフィン単量体を少なくとも２段階以上に分けて投入する方法、または、重合温度を少なくとも２段階以上に分けて変更する方法、または、これらを組合せた方法で行う。これらの方法で生成する分子量の大きさは、リビング重合触媒、環状オレフィン単量体、連鎖移動剤の３つの反応性に依存し、重合触媒に対して環状オレフィン単量体の量比または連鎖移動剤との量比、環状オレフィン単量体と連鎖移動剤の量比によって重合体の分子量の大きさが決まり、それらを任意の時間差で少なくとも２段階以上に分けて実施することによって、各段階において重合で得られる重合体の重量平均分子量の大きさとそれぞれの重合体の割合を決めることができる。２段階以上に分けて環状オレフィン単量体を重合する場合の各段階での重合割合は、少なくとも１段が１０～９０質量%、好ましくは、２０～８０質量%である。

10

【０１０１】

(２)の環状オレフィン単量体を少なくとも２種類以上の重合触媒を共存させて重合する方法は、重合触媒の環状オレフィン単量体に対する重合反応性または連鎖移動剤に対する連鎖移動性によって生成する分子量の大きさが決まり、分子量が高い重合体成分が得られる触媒と分子量が低い重合体成分が得られる触媒を組合わせて用いる方法である。それら重合触媒の組み合わせは、高い分子量の重合体を重合できる触媒によって得られる重合体成分の重量平均分子量(HMW)と低い分子量の重合体を重合できる触媒から得られる重合体成分の重量平均分子量(LMW)の比が、 $HMW/LMW \geq 2$ となる重合触媒から選ばれる。これらの重合反応性や連鎖移動性、すなわち重合反応速度や分子量の制御性は、重合触媒への環状オレフィン単量体の挿入性や挿入後の安定性に依存する。したがって、重合触媒の遷移金属の種類や金属原子へ電子を与えている、または引張っている各種リガンドの種類に依存する。例えば、同じリガンド種を有する触媒であっても金属の種類が異なると触媒自身の最外郭の電子密度が異なるために結果として重合反応性や連鎖移動性が異なることが認められる。これらの性質を利用することでリビング重合触媒において少なくとも２種類以上の触媒の組合せを選択することで、分子量の高い重合体と低い重合体を同一の重合条件において生成することができる。選択されるそれぞれの重合触媒に対して、環状オレフィン単量体の量比または連鎖移動剤との量比、環状オレフィン単量体と連鎖移動剤の量比によって重合体の分子量の大きさが決まり、また重合体成分の割合は、それぞれの重合触媒量を変えることによって任意に生成することができる。選択される各触媒での重合割合は、それらのうち少なくとも１種類が１０～９０質量%、好ましくは、２０～８０質量%になるように適宜決める。

20

30

【０１０２】

また、本発明の開環メタセシス重合は無溶媒でも溶媒を使用しても良いが、特に使用する溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンまたはジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンまたはデカリン等の脂肪族環状炭化水素、またはメチレンジクロライド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンまたはトリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらの２種類以上を混合使用しても良い。

40

【０１０３】

本発明における開環メタセシス重合の濃度は、環状オレフィン系単量体の反応性および重合溶媒への溶解性等によっても異なり一様ではないが、通常、溶媒に対する環状オレフィン系単量体の濃度は $0.001 \sim 500 \text{ mol/L}$ であり、好ましくは $0.01 \sim 100 \text{ mol/L}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 50 \text{ mol/L}$ の範囲である。反応温度も使用する環状オレフィン系単量体および開環メタセシス触媒の種類や量等によって異なるが、通常、 $-30 \sim 150$ の反応温度であり、好ましくは $0 \sim 120$ 、更に好ましくは $15 \sim 100$ の温度である。反応時間は、通常、１分～１０時間であり、好ましくは５分～８時間、更に好ましくは１０分～６時間である。

50

【 0 1 0 4 】

重合反応後、ブチルアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類等の失活剤で反応を停止し、開環メタセシス重合体溶液を得ることができる。

【 0 1 0 5 】

本発明において、リビング開環メタセシス重合によって得られる重合体は、開環メタセシス重合がリビング重合反応であるため、単量体と触媒のモル比を制御することによって、所望の分子量の重合体を得ることができる。また、連鎖移動剤としてオレフィンまたはジエンの存在下でリビング開環メタセシス重合を行うことでリビング重合反応を保ちながら、単量体と連鎖移動剤と触媒のモル比を制御することによっても、所望の分子量の重合体を得ることができる。このリビング重合で得られた分子量は、ポリスチレン換算での重量平均分子量 M_w が 500 ~ 1,000,000 である。好ましくは、1,000 ~ 100,000 であり、特に、好ましくは 3,000 ~ 50,000 である。

【 0 1 0 6 】

以上のように、本発明の環状オレフィン単量体を開環メタセシス触媒により重合することにより、分子量分布が広い主鎖部分にオレフィン性不飽和結合を有する開環メタセシス重合体得られる。本発明では、紫外線 (UV) 最大吸収波長の領域を下げるために、特に波長 193 nm の ArF エキシマレーザー領域に対してこの領域での UV 透過率を最大限高めるために、開環メタセシス重合体の主鎖部分のオレフィンを水素添加することが必要である。そして、この水素添加反応には、公知の水素添加触媒を使用することができる。これによって分子量分布が広い開環メタセシス重合体水素添加物を有するレジスト材は、均一な膜を得る条件幅が広く、レジスト膜としてシリコンウェハー基板に対する製膜性を改良した製膜特性を有することができる。

【 0 1 0 7 】

水素添加触媒の具体例として不均一系触媒ではパラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウム等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ケイソウ土、合成ゼオライト等の担体に担持させた担持型金属触媒、または均一系触媒では、ナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムクロリド、酢酸ロジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジヒドリドテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられ、さらに、均一系触媒として水素の存在下に下記一般式 [17] で表わされる有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を用いて水素添加することもできる。

【 0 1 0 8 】

【 化 4 5 】



[17]

(式中、M はルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケルを表し、H は水素原子を表し、Q はハロゲン原子を表し、T は CO、NO、トルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、U は $PR^{1'}R^{2'}R^{3'}$ (P はリンを示し、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ はそれぞれ同一または異なる直鎖、分岐または環状のアルキル、アルケニル、アリール、アルコキシまたはアリロキシを示す。) で表せる有機リン化合物を表し、w は 0 または 1 の整数、x は 1 ~ 3 の整数、y は 0 または 1 の整数、z は 2 ~ 4 の整数を表す。)

一般式 [17] における Q は、ハロゲン原子を表し具体例として、塩素、フッ素、臭素または沃素原子を例示できる。更に、T は CO、NO、トルエン、アセトニトリルまたはテ

トラヒドロフランを表し、Uは有機リン化合物を表し具体例として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリn-プロピルホスフィン、トリt-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリn-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリo-トリルホスフィン、トリm-トリルホスフィン、トリp-トリルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジクロロ(エチル)ホスフィン、ジクロロ(フェニル)ホスフィン、クロロジフェニルホスフィン、トリメチルホスフィト、トリイソプロピルホスフィト、トリフェニルホスフィトを例示できる。

【0109】

一般式[17]で表せる有機金属錯体の具体例としては、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)白金、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)オスミウム、ジクロロヒドリドビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、トリクロロニトロシルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(アセトニトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(テトラヒドロフラン)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリド(トルエン)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(ジエチルフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドニトロシルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルジフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリジメチルフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリo-トリルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(ジクロロエチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(ジクロロフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルホスフィト)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィト)ルテニウム等が挙げられる。

【0110】

また、アミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、アニリン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノシクロブタン等の一級アミン化合物、ジメチルアミン、メチルイソプロピルアミン、N-メチルアニリン等の二級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、γ-ピコリン等の三級アミン化合物等を挙げることができ、好ましくは三級アミン化合物が用いられ、特にトリエチルアミンを用いた場合が水素添加率の向上が著しい。

【0111】

これらの有機金属錯体またはアミン化合物は、それぞれ2種以上任意の割合で併用することもできる。

【0112】

本発明における開環メタセシス重合体を水素添加する公知の水素添加触媒を使用する場合、開環メタセシス重合体と水素添加触媒の使用量は、公知の水素添加触媒が開環メタセシス重合体に対して5~50000ppmであり、好ましくは100~1000ppmである。また、有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を使用する場合は、有機金属錯体が開環メタセシス重合体に対して5~50000ppmであり、好ましくは10~10000ppm、特に好ましくは50~1000ppmである。また、アミン化合物は使用する有機金属錯体に対して、0.1当量~1000当量、好ましくは0.5当量~500当量、特に好ましくは1~100当量である。

【0113】

有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒は、予め有機金属錯体とアミン化合

10

20

30

40

50

物を接触処理したものを用いても可能であるが、有機金属錯体とアミン化合物を予め接触処理することなく、それぞれ直接反応系に添加してもよい。

【0114】

開環メタセシス重合体の水素添加反応に於いて用いられる溶媒としては、水素添加反応に通常用いられる溶媒であればどのような溶媒でもよく、開環メタセシス重合体およびその水素添加物を溶解し、かつ溶媒自体が水素添加されない溶媒が好ましい。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテルまたはジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはエチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサンまたはヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンまたはデカリンなどの脂肪族環状炭化水素、またはメチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼンまたはトリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

10

【0115】

本発明における開環メタセシス重合体の水素添加反応の濃度は、開環メタセシス重合体、水素添加触媒および溶媒の種類等により異なり一様ではないが、通常溶媒に対する開環メタセシス重合体の濃度は、 $0.01\text{ g} \sim 10\text{ kg/L}$ であり、好ましくは $0.1\text{ g} \sim 5\text{ kg/L}$ 、更に好ましくは $0.5\text{ g} \sim 1\text{ kg/L}$ の範囲である。

【0116】

開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素圧力が通常、常圧 $\sim 30\text{ MPa}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20\text{ MPa}$ 、特に好ましくは $2 \sim 15\text{ MPa}$ の範囲で行われ、その反応温度は、通常 $0 \sim 300$ の温度であり、好ましくは室温 ~ 250 、特に好ましくは $50 \sim 200$ の温度範囲である。反応時間は、通常、1分 ~ 50 時間であり、好ましくは10分 ~ 20 時間、更に好ましくは30分 ~ 10 時間である。

20

【0117】

本発明における開環メタセシス重合体水素添加物の製造は、開環メタセシス重合体溶液から開環メタセシス重合体を単離した後再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。

【0118】

開環メタセシス重合または水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する開環メタセシス触媒または水素添加触媒を除去することができる。例えば、濾過、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを塩基性化合物と酸性化合物で接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

30

【0119】

開環メタセシス重合体水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

40

【0120】

本発明における水素添加方法を用いると水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、そうして得られる環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物は容易に酸化されることがなく、優れた開環メタセシス重合体水素添加物となる。

【0121】

以上の方法により、一般式[1]で表される構造単位[A]を所望により含み、一般式[3]で表される構造単位[B]および/または一般式[4]で表される構造単位[C]を少なくとも含み、および必要に応じて一般式[7]で表される構造単位[E]、更に必

50

要に応じて一般式〔15〕で表される構造単位〔F〕から構成され、かつ、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕の X^1 、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕の X^2 、および一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも1つが-O-であり、その構成モル比〔A〕/(〔B〕および〔C〕)が0/100~99/1、好ましくは20/80~99/1であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比(M_w/M_n)が2.0より大きく5.0より小さい開環メタセシス重合体水素添加物を製造することができる。

【0122】

また、本発明では、上記のように得られた開環メタセシス重合体水素添加物において、一般式〔2〕における環状アルキルの三級エステル基および/または一般式〔8〕におけるエステル基の少なくとも一部を分解させてカルボン酸に変換させることにより、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕と一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕および/または一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕、一般式〔5〕で表される構造単位〔D〕、および必要に応じて一般式〔7〕で表される構造単位〔E〕、更に必要に応じて一般式〔15〕で表される構造単位〔F〕を含み、かつ、一般式〔1〕で表される構造単位〔A〕の X^1 、一般式〔3〕で表される構造単位〔B〕の X^2 、および一般式〔4〕で表される構造単位〔C〕の X^3 のうち少なくとも1つが-O-であり、その構成モル比〔A〕/(〔B〕および〔C〕)が20/80~99/1であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比(M_w/M_n)が2.0より大きく5.0より小さい開環メタセシス重合体水素添加物を製造することができる。

【0123】

一般式〔2〕における環状アルキルの三級エステル基および/または一般式〔8〕におけるエステル基の少なくとも一部を分解させてカルボン酸に変換させる方法としては、通常、加水分解による方法および/または酸分解による方法を用いることができ、加水分解による方法としては、硫酸、塩酸、硝酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸または酢酸等の酸性触媒存在下で行う酸性加水分解、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ性触媒存在下で行うアルカリ性加水分解、または酸やアルカリに代えて酢酸ナトリウム、ヨウ化リチウム等を用いる中性加水分解のいずれかを用いることができる。加水分解による方法には、系内に水が存在することが必須であり、使用する水の量はカルボン酸に変換するエステル基の当モル量以上であり、好ましくは5モル倍以上、更に好ましくは10モル倍以上、最も好ましくは20モル倍以上である。酸分解による方法としては、硫酸、塩酸、硝酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸または酢酸等の酸を用いることができる。酸分解による方法では、系内に水が存在しても構わないが必須ではない。加水分解による方法にて使用する酸触媒、アルカリ性触媒、中性加水分解触媒、および酸分解による方法にて使用する酸の使用量は、カルボン酸に変換させるエステル基1モルに対して通常50モル以下であり、好ましくは0.00001~30モルの範囲であり、更に好ましくは0.001~10モルの範囲である。

【0124】

本発明の方法における加水分解反応および酸分解反応は、水溶媒でも有機溶媒を使用して良いが、特に使用する有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、酢酸等のカルボン酸、ニトロメタン等のニトロ化合物、ピリジン、ルチジン等のピリジン類、ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類などが挙げられ、水またはアルコール類と混合しても良く、また有機溶媒のみで使用しても良い。更に、これらの2種類以上を混合使用しても良い。反応温度は、通常0~300の温度であり、好ましくは室温~250、より好ましくは室温~200の温度範囲である。反応時間は、通常1分~100時間であり、好ましくは5分~30時間、より好ましくは10分~20時間の範囲である。

【 0 1 2 5 】

本発明の方法における加水分解反応および酸分解反応の実施形態は特に制限されるものではなく、加水分解反応および酸分解反応が効果的に実施できる方法であれば如何なる形態であって良く、窒素等の不活性ガス下でも、空気下でも、または減圧、常圧、加圧、または回分、半回分、連続の何れの実施形態であっても良い。

【 0 1 2 6 】

また、加水分解反応または酸分解反応の後に、アルカリまたは酸で適宜、中和処理しても良い。加水分解反応または酸分解反応の後、開環メタセシス重合体水素添加物溶液またはスラリーからの重合体の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、溶液の場合、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を沈殿させスラリーとし、濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液にスチームを吹き込んで重合体を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられ、スラリーの場合、そのまま濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法等が挙げられる。

【 0 1 2 7 】

以上の方法により、一般式 [1] で表される構造単位 [A] を所望により含み、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および / または一般式 [4] で表される構造単位 [C] 、一般式 [5] で表される構造単位 [D] 、および必要に応じて一般式 [7] で表される構造単位 [E] 、更に必要に応じて一般式 [1 5] で表される構造単位 [F] を含み、かつ、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも 1 つが - O - であり、その構成モル比 [A] / ([B] および [C]) が 0 / 1 0 0 ~ 9 9 / 1 、好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 9 9 / 1 であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 (M_w / M_n) が 2 . 0 より大きく 5 . 0 より小さい開環メタセシス重合体水素添加物が得られる。

【 0 1 2 8 】

更に本発明では、上記のように得られたカルボン酸官能基を有する開環メタセシス重合体水素添加物のカルボン酸官能基をエステルに変換することにより、一般式 [1] で表される構造単位 [A] を所望により含み、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および / または一般式 [4] で表される構造単位 [C] 、必要に応じて一般式 [5] で表される構造単位 [D] 、更に必要に応じて一般式 [7] で表される構造単位 [E] 、更に必要に応じて一般式 [1 5] で表される構造単位 [F] を含み、かつ、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも 1 つが - O - であり、その構成モル比 [A] / ([B] および [C]) が 0 / 1 0 0 ~ 9 9 / 1 、好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 9 9 / 1 であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 (M_w / M_n) が 2 . 0 より大きく 5 . 0 より小さい開環メタセシス重合体水素添加物を製造することができる。

【 0 1 2 9 】

カルボン酸官能基をエステルに変換する方法としては通常の方法が適用できる。例えば、アルコ - ル類との脱水縮合反応によるエステル化、オルト - アルキル化剤によるエステル化、酸存在下でのオレフィン類の付加によるエステル化、有機塩基性化合物を用いたハロゲン化物との間での縮合反応によるエステル化、またはアルキルビニルエ - テル類の付加によるアルコキシアルキルエステル化などが挙げられる。また、カルボン酸をチオニルクロライド等により酸ハロゲン化物に変換した後、アルコ - ル類と接触させエステル化する方法、およびカルボン酸の金属塩をハロゲン化物と接触させエステル化する方法などが挙げられる。

【 0 1 3 0 】

アルコ - ル類との脱水縮合反応によるエステル化において用いられるアルコール類としては、通常エステル化に用いられるアルコールは何れでも使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 -

10

20

30

40

50

ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、tert-アミルアルコール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、シクロペンタンメタノール、1-メチルシクロペンタノール、1-エチルシクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメタノール、ジシクロヘキシルメタノール、トリシクロヘキシルメタノール、1-メチルシクロヘキサノール、ノルボルネオール、1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノールおよび1-アダマンタンメタノールなどの脂肪族アルコール類が好ましい。これらのアルコールの使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常100モル以下であり、好ましくは1~50モルの範囲であり、更に好ましくは2~30モルの範囲である。アルコール類との脱水縮合反応によるエステル化は、通常、酸の存在下で行われ、このような酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫酸、リン酸、塩酸、または臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸またはナフィオン等の固体酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩またはp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸、またはフッ化ホウ素エーテラート等のルイス酸などが挙げられる。これらの酸の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常10モル以下であり、好ましくは0.00001~2モルの範囲であり、更に好ましくは0.001~0.5モルの範囲である。または、酸性イオン交換樹脂を用いる方法、例えば無水硫酸マグネシウムやモレキュラーシーブ等の乾燥剤を入れたソックスレー抽出器を用いて溶媒還流させる方法、例えばDCC等の脱水剤を共存させる方法、および大過剰のアルコールを用いる方法などの方法を用いることもできる。

【0131】

オルト-アルキル化剤によるエステル化において用いられるアルキル化剤としては、カルボン酸のエステル化に通常用いられるアルキル化剤は何れでも用いることができ、例えばジアゾメタン等のジアゾアルカン類、または例えばオルソギ酸トリエチルまたはオルソ酢酸トリメチル等のオルソカルボン酸トリアルキル類等が好ましい。これらのアルキル化剤の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常50モル以下であり、好ましくは1~30モルの範囲であり、更に好ましくは2~20モルの範囲である。

【0132】

酸存在下でのオレフィン類の付加によるエステル化において用いられるオレフィン類としては、通常エステル化に用いられるオレフィン類は何れでも使用することができ、例えば、2-メチルプロペン、2-メチル-1-ブテン、2-エチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、1-メチル-1-シクロペンテン、1-メチル-1-シクロヘキセン、メチレンシクロペンタン、メチレンシクロヘキサンおよびエチリデンシクロヘキサン等の脂肪族アルケン類が好ましい。これらのオレフィン類の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常100モル以下であり、好ましくは1~50モルの範囲であり、更に好ましくは2~30モルの範囲である。オレフィン類の付加によるエステル化は酸の存在下で行われ、このような酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫酸、リン酸、塩酸、または臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸またはナフィオン等の固体酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩またはp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸、またはフッ化ホウ素エーテラート等のルイス酸などが挙げられる。これらの酸の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常10モル以下であり、好ましくは0.00001~2モルの範囲であり、更に好ましくは0.001~0.5モルの範囲である。

【0133】

アルキルビニルエーテル類の付加によるアルコキシアルキルエステル化において用いられるアルキルビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニ

ルエ - テル、*sec* - ブチルビニルエ - テル、*tert* - ブチルビニルエ - テル、イソ
オクチルビニルエ - テル、デシルビニルエ - テル、ドデシルビニルエ - テル、シクロヘキ
シルビニルエ - テル、2 - エチルヘキシルビニルエ - テル、*tert* - ペンチルビニル
エ - テル、オクタデシルビニルエ - テル、セシルビニルエ - テル、2 - メトキシエチルビ
ニルエ - テル、ビニル - 2 - (2 - エトキシエトキシ)エチルエ - テル、エチレングリコ
ルブチルビニルエ - テル、*tert* - アミルビニルエ - テル、または2,3 - ジヒドロフ
ラン、3,4 - ジヒドロ - 2H - ピラン、1,4 - ジオキセン等のアルコキシ置換、無置換
または環状のアルキルビニルエ - テル類が好ましい。さらに、これらのうちエチルビニル
エ - テル、*n* - プロピルビニルエ - テル、イソプロピルビニルエ - テル、*n* - ブチルビ
ニルエ - テル、2,3 - ジヒドロフラン、3,4 - ジヒドロ - 2H - ピランがより好ましい。
これらのアルキルビニルエ - テル類の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに
対して通常50モル以下であり、好ましくは1 ~ 30モルの範囲であり、更に好ましくは
2 ~ 20モルの範囲である。

10

【0134】

アルキルビニルエ - テル類の付加によるアルコキシアルキルエステル化は、通常、酸の
存在下で行われ、このような酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫
酸、リン酸、塩酸、もしくは臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸もしくはナフィオン等の
固体酸、または*p* - トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸、マロン酸、
シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、硫酸・ピリ
ジン塩もしくは*p* - トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸が挙げられ、これらのう
ち塩化水素ガス、塩酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸・ピリジン塩、*p* - トル
エンスルホン酸・ピリジン塩または硫酸・ピリジン塩が好ましく用いられる。これらの酸は
単独でも、または2種以上の組み合わせで、かつ同時に、または逐次的に使用すること
もできる。これらの酸触媒の使用量は、エステルに変換するカルボン酸1モルに対して通常
10モル以下であり、好ましくは0.00001 ~ 2モルの範囲であり、更に好ましくは
0.001 ~ 0.5モルの範囲である。

20

【0135】

本発明の方法におけるカルボン酸官能基をエステルに変換する方法には、通常溶媒を使
用する。これらの溶媒は使用方法や目的とするエステルの種類等により一様ではなく
、水溶媒または有機溶媒のいずれを使用して良いが、特に使用する有機溶媒としては、メ
タノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、
ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン等のエーテル類、
ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサ
ン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素、塩化メチレン、ジクロロ
エタン、テトラクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼン
等のハロゲン化炭化水素、酢酸等のカルボン酸、ニトロメタン等のニトロ化合物、ピリジ
ン、ルチジン等のピリジン類、ジメチルホルムアミド等のホルムアミド類などが挙げられ
、水またはアルコール類と混合しても良く、また有機溶媒のみで使用しても良い。更に、
これらの2種類以上を混合使用しても良い。反応温度は、通常0 ~ 200 の温度であり
、好ましくは10 ~ 150 、より好ましくは室温 ~ 200 の温度範囲である。反応時
間は、通常1分 ~ 100時間であり、好ましくは5分 ~ 30時間、より好ましくは10分
~ 20時間の範囲である。

30

40

【0136】

本発明の方法におけるカルボン酸官能基をエステルに変換する方法の実施形態は特に制
限されるものではなく、カルボン酸官能基のエステルへの変換が効果的に実施できる方法
であれば如何なる形態であって良く、窒素等の不活性ガス下でも、空気下でも、または減
圧、常圧、加圧、または回分、半回分、連続の何れの実施形態であってても良い。

【0137】

また、カルボン酸官能基をエステルに変換した後に、アルカリまたは酸で適宜、中和処
理しても良い。カルボン酸官能基をエステルに変換した後、開環メタセシス重合体水素添

50

加物溶液またはスラリーからの重合体の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、溶液の場合、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を沈殿させスラリーとし、濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液にスチームを吹き込んで重合体を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられ、スラリーの場合、そのまま濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法等が挙げられる。

【 0 1 3 8 】

以上の方法により、一般式 [1] で表される構造単位 [A] を所望により含み、一般式 [3] で表される構造単位 [B] および / または一般式 [4] で表される構造単位 [C] 、必要に応じて一般式 [5] で表される構造単位 [D] 、更に必要に応じて一般式 [7] で表される構造単位 [E] 、更に必要に応じて一般式 [1 5] で表される構造単位 [F] を含み、かつ、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも 1 つが - O - であり、その構成モル比 [A] / ([B] および [C]) が 0 / 1 0 0 ~ 9 9 / 1、好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 9 9 / 1 であり、かつ重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 (M_w / M_n) が 2 . 0 より大きく 5 . 0 より小さい開環メタセシス重合体水素添加物が得られる。

【 0 1 3 9 】

本発明における開環メタセシス重合体水素添加物は、フォトレジスト用ベースポリマーとして有用である。例えば、酸発生剤および溶剤とともにポジ型レジスト組成物として用いられる。ここで酸発生剤とは、エキシマレーザー等の活性化放射線に露光されるとブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質である。また更に、レジスト組成物中には、溶解速度調節剤、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、またはストリエーション防止剤等を添加することができる。このレジスト組成物は、例えば、該組成物をシリコンウエハ等の基板表面にスピンコーティング等の常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができ、また、パターン形成のための露光は、遠紫外線や KrF エキシマレーザー、 ArF エキシマレーザー、電子線をレジスト膜へ照射することにより行われ、更に熱処理 (露光後ベーク) を行うと、より高感度化することができる。次いで、露光部分をアルカリ水溶液等の現像液で洗い出す事によりレリーフパターンを得る。本発明の開環メタセシス重合体水素添加物を用いて形成されたレリーフパターンは解像性、コントラストともに極めて良好である。更には、上記の如くに形成したパターンをマスクとして基板をエッチングすることも出来る。

【 0 1 4 0 】

本発明において、一般式 [1] で表される構造単位 [A] と一般式 [3] で表される構造単位 [B] および / または一般式 [4] で表される構造単位 [C] の構造単位のモル比 [A] / ([B] および [C]) は 2 0 / 8 0 ~ 9 9 / 1 である。ここで、構造単位 [A] は露光時に感光剤から発生する酸により分解される基である環状アルキルの三級エステル基を含んでおり、露光後、アルカリ水溶液で現像してレジストパターンを作るために必要であり、構造単位 [B] および [C] は、シリコン基板のような被処理基板との密着性を発現するのに必要である。これらのモル比 [A] / ([B] および [C]) が 2 0 / 8 0 未満であると、現像が不十分となり、9 9 / 1 を超えると被処理基板との密着性が発現しない。また、一般式 [5] で表される構造単位 [D] はカルボン酸基を含んでおり、シリコン基板のような被処理基板との密着性を改善すること、および溶剤への溶解性を改善することができる。さらに、構造単位 [A] 、[B] および [C] と構造単位 [D] の構造単位のモル比 ([A] + [B] + [C]) / [D] が 1 0 0 / 0 ~ 2 0 / 8 0 の範囲にあると、露光後のアルカリ水溶液による現像時に濡れ張力を改善し、現像むらを解決するために好ましい。これらの構造単位がこの範囲にあることは、レジスト組成を調製するのに好適であり、極性の高い感光剤と共に、例えば、2 - ヘプタノンなどの極性溶媒に溶解し、シリコン基板のような被処理基板に塗布するレジスト材として極めて重要である。すなわち、開環メタセシス重合体水素添加物が、レジスト組成物を調製する時に、極性溶媒

に対する溶解度、または溶解速度を高めることで均一な平滑コーティング膜を形成することができる。また、構造単位 [A] と [B] および / または [C] に加えて構造単位 [E] を含むと、構造単位 [A] に含まれるエステル基とは反応性の異なるエステル基を含むことになり、よって露光時の分解性を自由に制御することができるため有用である。この場合の好ましい構造単位のマール比 ([A] + [B] + [C]) / [E] は 1 0 0 / 0 ~ 4 0 / 6 0 の範囲である。

【 0 1 4 1 】

また特に、一般式 [1] で表される構造単位 [A] の X^1 、一般式 [3] で表される構造単位 [B] の X^2 、および一般式 [4] で表される構造単位 [C] の X^3 のうち少なくとも 1 つが - O - であり、その他が - C H ₂ - である開環メタセシス重合体水素添加物は、シリコン基板のような被処理基板への密着性、アルカリ水溶液による現像時に濡れ張力の改善、レジスト材のシリコンウエハに塗布する工程で使用されるケトン類、アルコール類等の極性有機溶媒に対する溶解性をさらに向上させる効果がある。また、水に対する親和性も向上し、露光後のアルカリ水溶液等の剥離剤 (または現像剤) に対する現像性も向上する。

【 実施例 】

【 0 1 4 2 】

以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【 0 1 4 3 】

なお、実施例において得られた重合体の物性値は、以下の方法により測定した。

【 0 1 4 4 】

平均分子量 ; G P C を使用し、得られた環状オレフィン系開環メタセシス重合体、該重合体水素添加物をテトラヒドロフランに溶解し、検出器として日本分光製 8 3 0 - R I および 8 7 5 - U V 、カラムとして S h o d e x k - 8 0 5 , 8 0 4 , 8 0 3 , 8 0 2 . 5 を使用し、室温において流量 1 . 0 m l / m i n でポリスチレンスタンダードによって分子量を校正した。

【 0 1 4 5 】

水素添加率 ; 環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、2 7 0 M H z - ¹ H N M R を用いて $\delta = 4 . 0 \sim 6 . 5$ p p m の主鎖の炭素 - 炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。また、膜厚の測定はスピンコートした膜を日本真空技術社製 D E K T A K I I I で膜全体に渡ってスキャンしながら全体の膜厚を測定した。さらに、カルボン酸量の測定 ; プロモチモールブルーを指示薬として中和滴定で測定した。

【 0 1 4 6 】

[実施例 1]

窒素下で 3 0 0 m l のシュレンクフラスコに環状オレフィンモノマーとして 3 , 6 - エポキシ - 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタリド (4 . 3 3 g 、 2 8 . 5 m m o l) と 8 - (1 ' - エチルシクロペントキシ) カルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , ⁵ . 1 ⁷ , 1 ⁰] - 3 - ドデセン (8 . 5 6 g 、 2 8 . 5 m m o l) をテトラヒドロフラン (以後 T H F と言う) 1 0 0 m l に溶解した。これに連鎖移動剤として 1 , 5 - ヘキサジエン 0 . 3 7 m l (3 . 2 m m o l) を加え、攪拌し、次いで開環メタセシス重合触媒として M o (N - 2 , 6 - P r ⁱ ₂ C ₆ H ₃) (C H C M e ₂ P h) (O C M e (C F ₃) ₂) ₂ (4 0 m g 、 0 . 0 5 2 m m o l) を加え室温で 1 時間攪拌した。その後、T H F 1 0 0 m l に溶解した 3 , 6 - エポキシ - 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタリド (4 . 3 3 g 、 2 8 . 5 m m o l) 、 8 - (1 ' - エチルシクロペントキシ) カルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , ⁵ . 1 ⁷ , 1 ⁰] - 3 - ドデセン (8 . 5 6 g 、 2 8 . 5 m m o l) と 1 , 5 - ヘキサジエン 0 . 7 4 m l (6 . 4 m m o l) を開環メタセシス重合触媒 M o (N - 2 , 6 - P r ⁱ ₂ C ₆ H ₃) (C H C M e ₂ P h) (O C M e (C F ₃) ₂) ₂ (4 0 m g 、 0 . 0 5 2 m m o l) の T H F 溶液と同時に重合液に加え室温で更に 1

時間攪拌した。その後、ブチルアルデヒド(38 mg、0.53 mmol)を加え30分間攪拌した。

【0147】

500 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体溶液、水素添加触媒として予め調製したクロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(20 mg、0.02 mmol)とトリエチルアミン(1 mg、0.01 mmol)のTHF(20 ml)溶液を加え、水素圧8.1 MPa、125℃で8時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体の水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を25.4 g得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算の重量平均分子量Mwは25000、Mw/Mnは3.68であった。また、得られた重合体の構成単位[A]/[B]の組成比は50/50であった。

10

なお、実施例1で得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRスペクトル(270 MHz、溶媒は重水素化クロロホルム)を図1に示す。

【0148】

こうして得られたポリマーを、シクロヘキサノンに溶解して5質量%と10質量%の2種の溶液を調製し、シリコンウエハー上にスピコート法で膜を作成した。5質量%の溶液を3000 rpmで塗布し乾燥したところ均一な0.25 μmの膜が得られた。また、10質量%では0.49 μmの均一な厚みの膜が得られた。

20

【0149】

[比較例1]

実施例1において、環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド(1.08 g、7.12 mmol)と8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルトトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(2.14 g、7.12 mmol)をTHF 25 mlに溶解した。これに開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂(218 mg、0.285 mmol)を加え室温で1時間攪拌した。その後、ブチルアルデヒド(62 mg、0.86 mmol)を加え30分間攪拌した。得られた重合液を実施例1と同様に100%水素添加し、GPCで測定したMwが23200、Mw/Mnが1.21の開環メタセシス重合体水素添加物を3.3 g得た。実施例1と同様にスピコートで膜を形成したところ5質量%の溶液を3000 rpmで塗布し乾燥したところ均一な0.28 μmの膜が得られたが、10質量%では0.55 μmの一部に干渉縞が観察される不均一な膜が得られた。分子量分布の広いものに比べ、狭いものは均一な膜を得る条件幅が狭いと思われる。

30

【0150】

40

[実施例2]

実施例1において得られた開環メタセシス重合体水素添加物20.0 gを2000 mlのナス形フラスコ中でトリフルオロ酢酸5.0 mlのトルエン1000 ml溶液に加え70℃で2時間攪拌し、溶媒留去の後、更にTHFに溶解させ、メタノールに加え、沈殿、濾過し、真空乾燥して白色粉末状の部分的にエステル基を脱離させた開環メタセシス重合体水素添加物18.2 gを得た。得られた重合体構成単位[A]/[B]/[D]の組成比は35/50/15であり、GPCで測定したMwは23000、Mw/Mnは3.69であった。

【0151】

こうして得られたポリマーを、実施例1と同様に製膜した。5質量%の溶液を3000

50

r p mで塗布し乾燥したところ均一な0.26 μmの膜が得られた。また、10質量%では0.50 μmの均一な厚みの膜が得られた。

【0152】

[比較例 2]

比較例1において得られた開環メタセシス重合体水素添加物3.0gを用いて、実施例2と同様の方法により部分的にエステル基を脱離させた開環メタセシス重合体水素添加物、2.4gを得た。得られた重合体構成単位[A]/[B]/[D]の組成比は36/50/14であり、GPCで測定したMwは21700、Mw/Mnは1.30であった。

【0153】

こうして得られたポリマーを、実施例1と同様に製膜した。5質量%の溶液を3000 r p mで塗布し乾燥したところ均一な0.24 μmの膜が得られた。また、10質量%では0.47 μmの一部に干渉縞が観察される不均一な膜が得られた。分子量分布の広いものに比べ、狭いものは均一な膜を得る条件幅が狭いと思われる。

【0154】

[実施例 3]

窒素下で300 mlのシュレンクフラスコに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド(8.66g、57.0 mmol)、8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(17.12g、57.0 mmol)と1,5-ヘキサジエン0.74 ml(6.4 mmol)をTHF 200 mlに溶解した。これに開環メタセシス重合触媒としてW(N-2,6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂(17mg、0.02 mmol)を加え、室温で攪拌し10分間後、さらに同じ触媒68 mg(0.08 mmol)のTHF溶液を加え室温で更に1時間攪拌した。その後、ブチルアルデヒド(26mg、0.36 mmol)を加え30分間攪拌した。

【0155】

実施例1と同様に水素添加し、水素添加率が100%の白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を25.6g得た。GPCで測定したポリスチレンスタンダード換算のMwは10200、Mw/Mnは3.20であった。また、得られた重合体の構成単位[A]/[B]の組成比は50/50であった。

【0156】

得られたポリマーを、実施例1と同様に製膜した。5質量%の溶液で3000 r p mで塗布し乾燥したところ均一な0.21 μmの膜が得られた。また、10質量%では0.42 μmの均一な厚みの膜が得られた。

【0157】

[実施例 4]

窒素下で300 mlのシュレンクフラスコに環状オレフィンモノマーとして3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタリド(8.70g、57.2 mmol)と8-(1'-エチルシクロペントキシ)カルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(17.18g、57.2 mmol)と1,5-ヘキサジエン0.74 ml(6.4 mmol)をTHF 200 mlに溶解した。これに開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂(23mg、0.03 mmol)とW(N-2,6-Prⁱ₂C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OCMe(CF₃)₂)₂(60mg、0.07 mmol)のTHF溶液を加え室温で1時間攪拌した。その後、ブチルアルデヒド(13mg、0.18 mmol)を加え30分間攪拌した。

【0158】

実施例1と同様に水素添加し、水素添加率が100%の白色粉末状の開環メタセシス重

10

20

30

40

50

合体水素添加物を 25.6 g 得た。GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の Mw は 14300、Mw / Mn は 3.10 であった。また、得られた重合体の構成単位 [A] / [B] の組成比は 50 / 50 であった。

【0159】

得られたポリマーを、実施例 1 と同様に製膜した。5 質量 % の溶液で 3000 rpm で塗布し乾燥したところ均一な 0.22 μm の膜が得られた。また、10 質量 % では 0.44 μm の均一な厚みの膜が得られた。

【0160】

[比較例 3]

比較例 1 において、開環メタセシス重合触媒として $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ を 400 mg (0.522 mmol) を使用した以外は比較例 1 と同様に重合を行い、さらに、水素添加して、水素添加率が 100 % の白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 3.2 g 得た。GPC で測定した Mw が 12800、Mw / Mn が 1.23 であった

実施例 1 と同様にスピコートで膜を形成したところ 5 質量 % の溶液を 3000 rpm で塗布し乾燥したところ均一な 0.17 μm の膜が得られたが、10 質量 % では 0.45 μm の一部に干渉縞が観察される不均一な膜が得られた。分子量分布の広いものに比べ、狭いものは均一な膜を得る条件幅が狭いと思われる。

【0161】

[実施例 5]

実施例 4 において開環メタセシス重合触媒として $\text{W}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{thf})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2\text{Cl}_2$ (49 mg、0.07 mmol)、トリエチルアルミニウムの 0.03 mmol、および $\text{W}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (60 mg、0.07 mmol) のトルエン溶液を使用し、連鎖移動剤の 1,5-ヘキサジエンを 1.06 ml (9.2 mmol) 使用したこと以外は実施例 4 と同様にを行い、重合し、さらに、水素添加して水素添加率が 100 % の白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を 24.2 g 得た。GPC で測定したポリスチレンスタンダード換算の Mw は 25400、Mw / Mn は 4.32 であった。また、得られた重合体の構成単位 [A] / [B] の組成比は 50 / 50 であった。

【0162】

得られたポリマーを、実施例 4 と同様に製膜した。5 質量 % の溶液を 3000 rpm で塗布し乾燥したところ均一な 0.28 μm の膜が得られた。また、10 質量 % では 0.54 μm の均一な厚みの膜が得られた。

【0163】

さらに、部分的にエステル基を脱離させた開環メタセシス重合体水素添加物 18.2 g を得た。得られた重合体構成単位 [A] / [B] / [D] の組成比は 40 / 50 / 10 であり、GPC で測定した Mw は 24800、Mw / Mn は 4.69 であった。

【0164】

こうして得られたポリマーを、実施例 1 と同様に製膜した。5 質量 % の溶液を 3000 rpm で塗布し乾燥したところ均一な 0.28 μm の膜が得られた。また、10 質量 % では 0.54 μm の均一な厚みの膜が得られた。

【0165】

なお、実施例、比較例のポリマーをベース樹脂として、KrF エキシマレーザー露光における解像性の評価を行った。各々のポリマー 80 質量部に対して下記一般式 [18] で示される酸発生剤 (PAG1) 1 質量部、塩基性化合物としてトリブチルアミン 0.078 質量部、溶剤としてシクロヘキサノン 640 質量部を混合した。次にそれらをテフロン (登録商標) 製フィルター (孔径 0.2 μm) で濾過し、レジスト材料とした。レジスト

10

20

30

40

50

液を反射防止膜（日産化学社製 DUV 30、55 nm）を塗布したシリコンウエハー上へスピンコートし、130、90 秒間の熱処理を施して、厚さ 485 nm のレジスト膜を形成した。これを KrF エキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NA = 0.5）を用いて露光し、110、90 秒間の熱処理を施した後、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 60 秒間パドル現像を行い、1:1 のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウエハーを切断したものを断面 SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、0.30 μm のラインアンドスペースを 1:1 で解像する露光量（最適露光量 = Eop, mJ/cm²）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。また、その際のパターンの形状を矩形、頭丸、T-トップ、順テーパー、逆テーパーのいずれかに分類することとした。また、溶剤は全

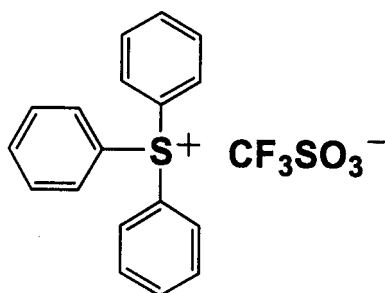
10

【0166】

レジスト膜を形成した時の性能についてポリマー濃度 5 質量% で製膜して評価したところ解像度 0.24 μm でエッジはシャープな矩形であり問題はなかった。

【0167】

【化 46】



【18】

20

【産業上の利用可能性】

【0168】

本発明の開環メタセシス重合体の水素添加物およびその製造法は、耐熱性、耐熱分解性、光透過性等に優れるとともに、紫外線や遠紫外線を用いた半導体微細加工用フォトリソ

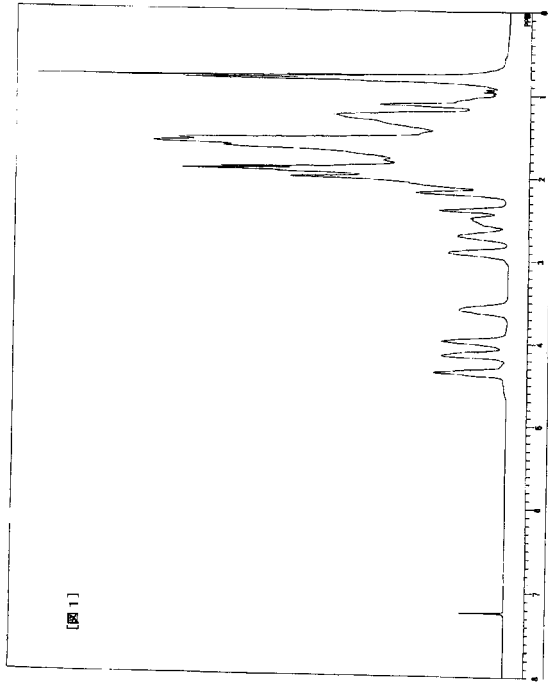
30

【図面の簡単な説明】

【0169】

【図 1】実施例 1 で得られた開環メタセシス重合体の水素添加物の 1H-NMR スペクトル（270 MHz、溶媒は重水素化クロロホルム）を示す。

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-161827(JP,A)
特開2003-316027(JP,A)
特開2003-066612(JP,A)
特開2002-202609(JP,A)
特開2001-354756(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 61/00