

發明專利說明書 200422280

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92135070

※申請日期：92 年 12 月 11 日

※IPC 分類：C07C13/615, 23/38, 35/52

壹、發明名稱：

(中) 被氟化之金剛烷衍生物

(外) フッ素化されたアダマンタン誘導体

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 旭硝子股份有限公司

(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 石津進也

(英)

地 址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目一二番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 岡添隆

(英) OKAZOE, TAKASHI

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內

(英)

2. 姓 名：(中) 渡邊邦夫

(英) WATANABE, KUNIO

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內

(英)

3. 姓 名：(中) 伊藤昌宏

(英) ITO, MASAHIRO

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社內

(英)

4.姓 名：(中) 室谷英介

(英) MUROTANI, EISUKE

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社内

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/11 ; 2002-359471 ☒ 有主張優先權

4. 姓 名：(中) 室谷英介

(英) MUROTANI, EISUKE

地 址：(中) 日本國神奈川縣横浜市神奈川區羽沢町一一五〇番地 旭硝子株式
会社内

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/12/11 ; 2002-359471 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關被氟化之新穎的金剛烷衍生物，及適用於製造該衍生物之新穎的中間物。

【先前技術】

非氟系金剛烷衍生物適用為，應用微影術進行加工時，構成保護基板層用耐蝕刻性薄膜材料之化合物等(參考特開2001-60583號公報)。

隨著資訊量增加而尋求高密度化時，需採用使用更短波長之雷射光的微影術。但，先前之金剛烷衍生物對該雷射光之透光性不足。

【發明內容】

發明之揭示

本發明者們發現，被氟化之金剛烷衍生物對更短波長之光具優良透光性，及具有更優良之耐蝕刻性，而能應用於更精細之微影術，而完成本發明。即，本發明之目的為，提供一種能以易取得原料而利於經濟面之方法製造的新穎之被氟化的金剛烷衍生物。

本發明者發現，使用易取得之具有金剛烷骨架的化合物，以特定方法進行氟化及化學轉移時，可得具有被氟化之金剛烷骨架，及反應性基之-OH基、-COF基及酮基等的化合物(即，本發明之被氟化的金剛烷衍生物)。又，利用

(2)

該被氟化之金剛烷衍生物的-OH基、-COF基等之反應性而衍生化時，可得適用於各種化合物之化合物。將該被氟化之金剛烷衍生物衍生的化合物使用於短波長雷射光之微影術中，可同時對光具有優良透光性及具有優良耐蝕刻性，故適用為耐蝕刻性薄膜材料。

即，本發明係由下列發明所構成。

1.下列式(3)所示化合物。



式中記號如下列所示。

A：金剛烷中 n 個氫原子成為鍵結手之 n 價基，且未成為鍵結手之氫原子可受烷基取代。

R：含氟1價有機基。

n：1以上4以下之整數。

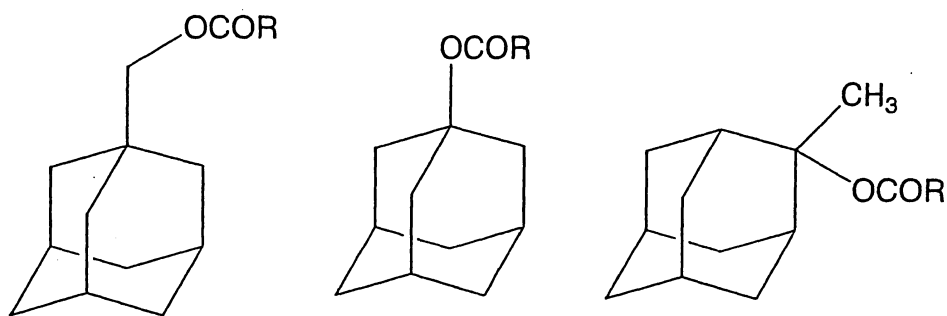
G：-CH₂-或單鍵。

Q：-COO-或-OCO-。

2.如1項所記載之化合物，其中 Q 為 -COO-。

3.下列所示化合物中所選出之任何化合物(式中，R 為含氟1價有機基)。

(3)

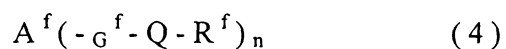


4. 如 1.、2. 或 3. 項所記載之化合物，其中 R 為碳數 2 至 20 之含氟烷基，或碳數 2 至 20 之含氟的含醚性氧原子之烷基。

5. 如 1.、2. 或 3. 項所記載之化合物，其中 R 為碳數 2 至 20 之全氟烷基，或碳數 2 至 20 之含醚性氧原子的全氟烷基。

6. 如 1.、2. 或 3. 項所記載之化合物，其中 R 為 -CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃。

7. 下列式 (4) 所示化合物。



式中記號如下所示。

A^f ：鍵結於金剛烷之碳原子的 n 個氫原子成為鍵結手之 n 價基，且未成為鍵結手之氫原子可受烷基取代的基 (A) 中，至少一個形成 C-H 鍵之氫原子受氟原子取代的基。

R^f ：含氟 1 價有機基。

n：1 以上 4 以下之整數。

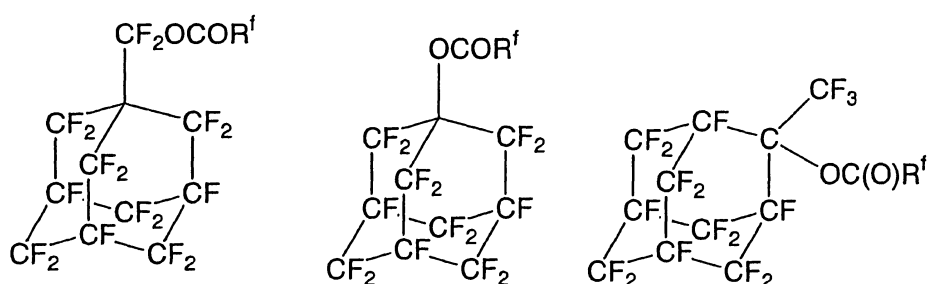
(4)

G^f : $-\text{CH}_2-$ 或 單 鍵 。

Q : $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$ 。

8. 如 7. 項 所 記 載 之 化 合 物 , 其 中 Q 為 $-\text{COO}-$ 。

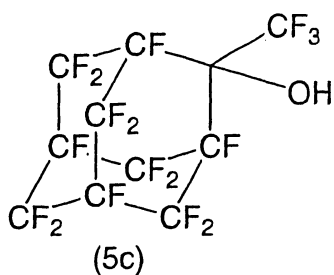
9. 下 列 所 示 化 合 物 中 所 選 出 之 任 何 化 合 物 (式 中 , R^f 為 含 氟 1 價 有 機 基) 。



10. 如 7. 、 8. 或 9. 項 所 記 載 之 化 合 物 , 其 中 R^f 為 碳 數 2 至 20 之 全 氟 烷 基 , 或 碳 數 2 至 20 之 全 氟 (含 醚 性 氧 原 子 烷) 基 。

11. 如 7. 、 8. 或 9. 項 所 記 載 之 化 合 物 , 其 中 R^f 為 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

12. 下 列 所 示 化 合 物 。



(5)

實施發明之最佳形態

本說明書中，1價有機基係指碳原子須為1價之基。該1價有機基如，具有(-H 部分之有機基、具有碳-碳不飽和鍵之有機基，又以具有 C-H 部分之1價有機基為佳。該具有 C-H 部分之1價有機基如，1價飽和烴基、含有醚性氧原子之1價飽和烴基、部分被鹵化之1價飽和烴基或部分被鹵化之(含有醚性氧原子1價飽和烴)基。該醚性氧原子係指形成醚鍵(C-O-C)之氧原子。1價有機基較佳為，碳-碳鍵僅由單鍵形成之1價飽和有機基，或含有醚性氧原子之1價飽和烴基。該1價飽和烴基如，烷基、環烷基或具有環構造之1價飽和烴基(例如環烷基、環烷基烷基或以該基為部分構造之基)等，又以烷基為佳。

含醚性氧原子之1價飽和烴基如，碳-碳鍵之間插入醚性氧原子的烷基，或碳-碳鍵之間插入醚性氧原子的環烷基等。

本說明書中，氟化係指存在可氟化之基中，部分或全部可氟化之部分被氟化。又，全氟化係指存在可氟化之基中，實質可氟化之部分完全被氟化。例如具有 C-H 部分之1價有機基全氟化的基中，實質之全部 C-H 部分成為 C-F，又，存在碳-碳不飽和鍵之1價有機基全氟化的基中，實質之全部不飽和鍵附加氟原子。

全氟化之1價有機基如全氟烷基，具體例如， $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 等。又如，

(6)

$-\text{CF}_2\text{CClF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CBrF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFClCF}_2\text{Cl}$ 等鍵結氯原子或溴原子之基。

又，含有醚性氧原子之全氟化基如，上述例示之基的碳-碳原子間插入醚性氧原子之基，例如，

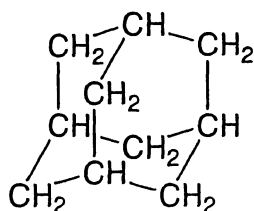
$-\text{CF}(\text{CF}_3)[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_b\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (b 爲 0 或 1 以上之整數，又以 0 或 1 至 5 之整數爲佳)、 $-(\text{CF}_2)_d\text{OCF}_3$ (d 爲 1 以上之整數，又以 1 至 8 之整數爲佳) 等。

本發明將式 (3) 所示化合物稱爲化合物 (3)。其他式所示化合物亦相同。又，無特別記載下，化合物 (3) 之說明內容適用於化合物 (3X) 及化合物 (3Y)，化合物 (4) 之說明內容適用於化合物 (4X) 及化合物 (4Y)。

本發明係提供新穎之下列化合物 (3)。



化合物 (3) 爲，A 所示之基鍵結 n 個 $(-\text{G}-\text{Q}-\text{R})$ 所示之基的化合物。A 爲金剛烷中 n 個氫原子成爲鍵結手之 n 價基，且未成爲鍵結手之氫原子可受烷基取代。該金剛烷係指下列所示化合物。



(7)

形成金剛烷之碳原子係由，鍵結2個氫原子之2級碳原子及鍵結1個氫原子之3級碳原子形成。因此，可成為鍵結手之氫原子可為，鍵結於2級碳原子之氫原子或鍵結於3級碳原子之氫原子。

又，未成為金剛烷之鍵結手的氫原子可受烷基取代。該烷基較佳為碳數1至6之烷基，特佳為甲基。受該烷基取代之氫原子較佳為，鍵結(-G-Q-R)基之碳原子為2級碳原子時，鍵結於該2級碳原子之氫原子。

n 為鍵結手之數量及(-G-Q-R)基之數量，且為1至4之整數。就化合物易取得性，n 較佳為1或2。但 n 為2以上之化合物時，可因分子量夠大而減少蒸氣壓，因此易控制液相氟化反應，故收穫率高而有利於製造化合物。

G 為-CH₂-或單鍵，又，其為單鍵時係指 A 與 Q 直接鍵結。Q 為-OCO-或-COO-基。

R 為含氟1價有機基，較佳為含氟1價飽和烴基或含氟之含醚性氧原子的1價飽和烴基，特佳為含氟烷基或含氟之含醚性氧原子的烷基，又以碳數2至20之該基為佳，更佳為碳數2至20之聚氟烷基，或碳數2至20之含醚性氧原子的聚氟烷基。

R 較佳為被全氟化之基，該被全氟化之基如，全氟烷基、全氟(部份氫烷基)、全氟(部分溴烷基)或被全氟化之(含醚性氧原子的烷基)，特佳為全氟烷基或含醚性氧原子之全氟烷基，最佳為碳數2至20之該基。

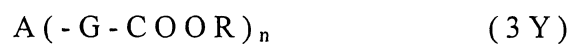
R 之碳數較佳為，化合物(3)之分子量能為後述較佳

(8)

分子量範圍之碳數，一般 R 之碳數較佳為 2 至 20，特佳為 2 至 10。

R 之具體例如，上述被全氟化之 1 價有機基例及上述含醚性氧原子之全氟化基例。

化合物 (3) 係指下列化合物 (3X) 或下列化合物 (3Y)。



n 為 2 以上時，(-G-Q-R) 基較佳為各自與不同碳原子鍵結，又，可僅鍵結於 2 級碳原子或僅鍵結於 3 級碳原子，或鍵結於雙方。但 G 為單鍵時，(-G-Q-R) 基較佳為，僅鍵結於 3 級碳原子。

化合物 (3X) 為，下列化合物 (3X-A) 或下列化合物 (3X-B)。



化合物 (3Y) 為，下列化合物 (3Y-A) 或下列化合物 (3Y-B)。

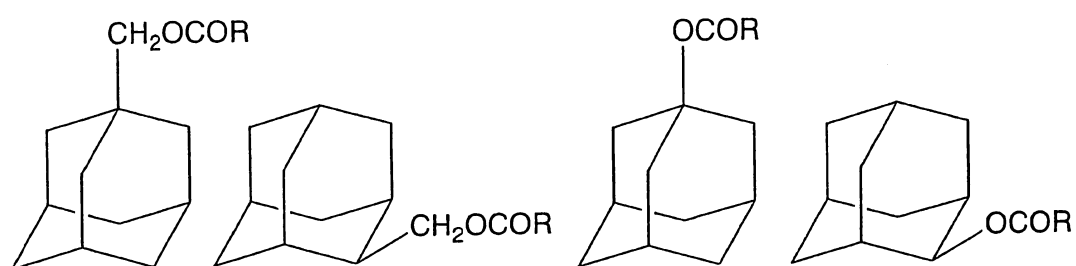


(9)

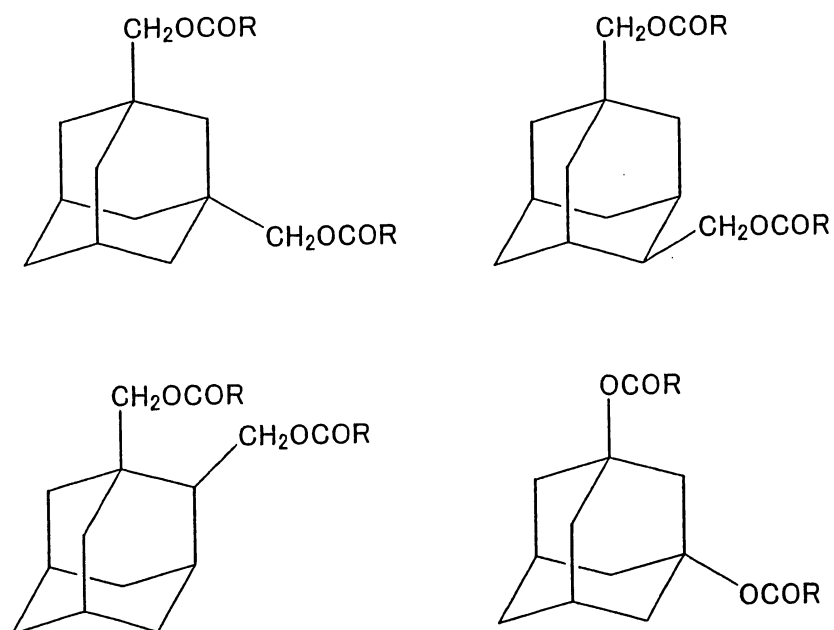
化合物(3X)及化合物(3Y)中， n 較佳為1或2。 n 為1時鍵結(-G-Q-R)基之碳原子位置並無限定。 n 為2時較佳為，鍵結(-G-Q-R)基之碳原子為不同之碳原子。

化合物(3)如下列化合物。

$n=1$ 之化合物(3)例



$n=2$ 之化合物(3)例



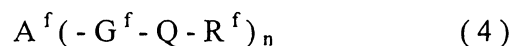
化合物(3)適用為製造化合物(4)用中間物。化合物(4)

(10)

可由化合物(3)之液相氟化反應製造而得。為了使液相氟化反應圓滑地進行，化合物(3)之氟含量較佳為20至60質量%，特佳為25至55質量%。又，化合物(3)之分子量較佳為200至1100，特佳為300至800。

氟含量為上述範圍之化合物(3)可格外提升氟化反應時對液相之溶解性，而有利於提升液相氟化反應之操作性及反應收穫率，且有利於經濟性。又，化合物(3)之分子量為200以上(較佳為300以上)時，有利於回避氣相氟化反應時分解反應所引起的危險性，另外，該分子量為1100以下(較佳為800以下)時，有利於化合物處理及生成物精製上。

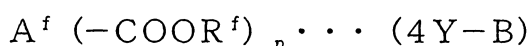
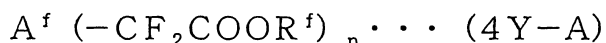
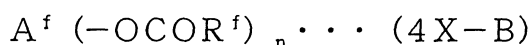
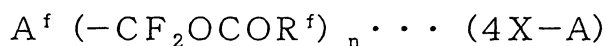
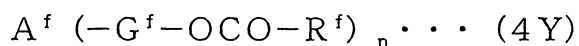
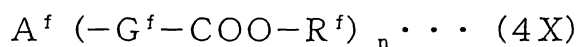
本發明係提供新穎之下列化合物(4)。



R^f 為含氟1價有機基。 A^f 為上述基(A)中，至少一個氫原子受氟原子取代之基。 A^f 較佳為，該基(A)中50%以上之氫原子受氟原子取代之基，特佳為90%以上受氟原子取代之基，又以100%受取代之全氟基(此時 A^+ 稱為 A^F) 為佳。 G^f 為單鍵或 $-CF_2-$ 。Q 同上述。

化合物(4)為，下列化合物(4X)或下列化合物(4Y)。又，化合物(4X)為，下列化合物(4X-A)或下列化合物(4X-B)。化合物(4Y)為，下列化合物(4Y-A)或下列化合物(4Y-B)。

(11)



式中， A^f 較佳為 A^F 。 R^f 為含氟 1 價有機基，該基之較佳態樣同 R ，即，較佳為全氟烷基或含有醚性氧原子之全氟烷基，更佳為碳數 2 至 20 之全氟烷基或碳數 2 至 20 之全氟（含醚性氧原子烷）基。 n 同化合物 (3)，較佳態樣亦相同。

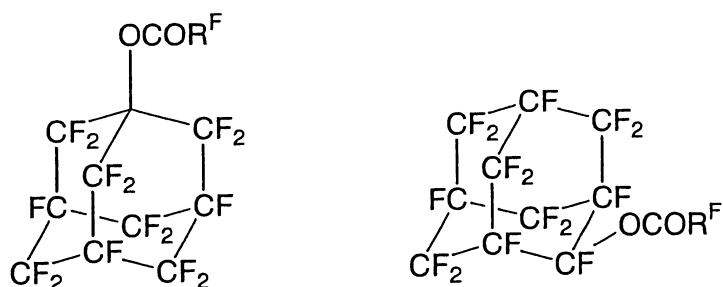
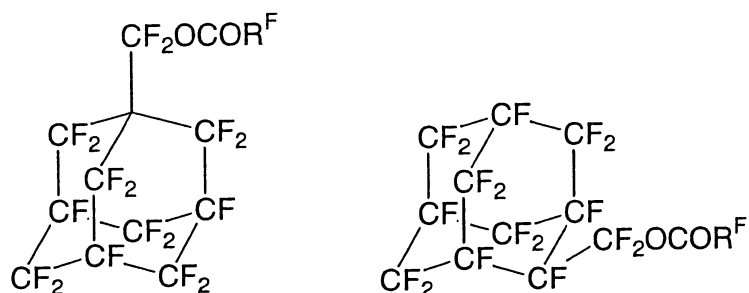
化合物 (4X) 及化合物 (4Y) 中， n 較佳為 1 或 2。 n 為 1 時鍵結 ($-G^f-Q-R^f$) 基之碳原子位置並無限定。 n 為 2 時較佳為，以不同之碳原子鍵結 ($-G^f-Q-R^f$) 基。又，式 (4X-B) 之 ($-OCOR^f$) 基較佳為，鍵結於金剛烷之 3 級碳原子，或受 2 級碳原子取代且鍵結於該碳原子之氫原子受氟烷基（較佳為全氟烷基，特佳為三氟甲基）取代。

化合物 (4) 之具體例如，上述化合物 (3) 中 1 個以上之氫原子受氟原子取代的化合物，較佳為全部氫原子受氟原子取代之化合物。

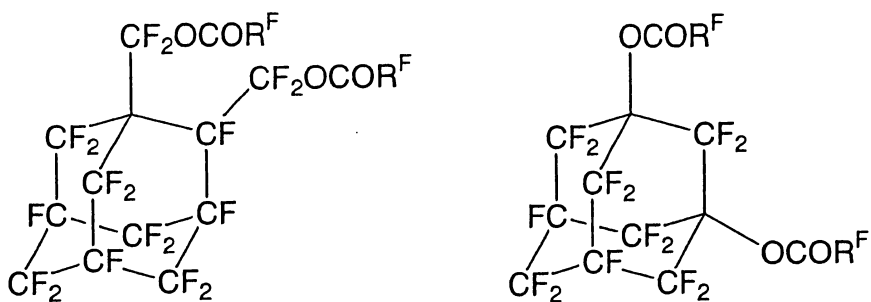
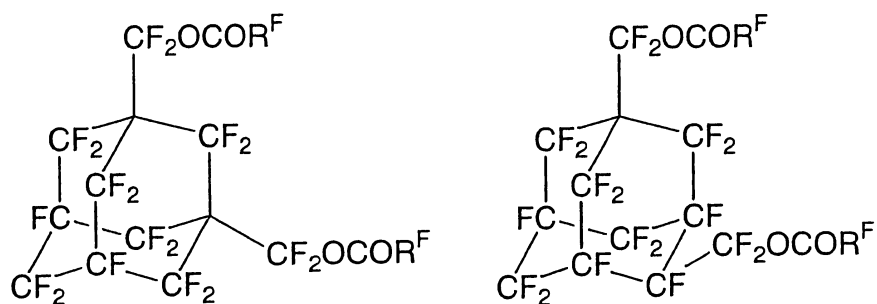
化合物 (4) 如下列化合物。式中， R^F 為全氟烷基或含有醚性氧原子之全氟烷基。

n 為 1 之化合物 (4) 例

(12)



n 為 2 之 化 合 物 (4) 例



本發明之化合物(3)及化合物(4)較佳以下列方法(X)或

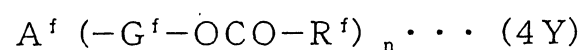
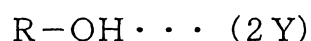
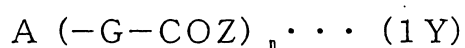
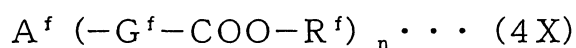
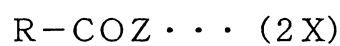
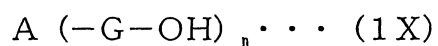
(13)

(Y)製造。

方法(X)：利用下列化合物(1X)及下列化合物(2X)之酯化反應，得化合物(3X)後利用化合物(3X)之液相氟化而氟化，得化合物(4)之方法。

方法(Y)：利用下列化合物(1Y)及下列化合物(2Y)之酯化反應，得化合物(3Y)後利用化合物(3Y)之液相氟化而氟化，得化合物(4Y)之方法。

式中，下列所示記號同上述，Z 為鹵原子，較佳為氟原子或氯原子。



化合物(1X)、化合物(2X)、化合物(1Y)及化合物(2Y)可由已知之方法製造，或取用市售品。例如，化合物(2X)之Z為氟原子的化合物，可以六氟丙烯之低聚物化反應，或本申請人記載於國際分開第00/56694號說明書中之方法等製造。

化合物(1X)及化合物(2X)之酯化反應、化合物(1Y)及

(14)

化合物(2Y)之酯化反應可以已知之酯化反應條件進行。一般反應溫度之下限較佳為 -50°C ，上限較佳為 $+100^{\circ}\text{C}$ 。反應時間可因應原料供給速度及化合物量作適當改變。反應壓力較佳為常壓至 2MPa (表壓。以下之壓力均以表壓表示)。

酯化反應中，對化合物(1X)之化合物(2X)量較佳為 n 莫耳以上。對化合物(1Y)之化合物(2Y)量較佳為 n 莫耳以下。具體之化合物 2(X)量對化合物(1X)特佳為1至2倍莫耳，最佳為1至1.1倍莫耳。化合物(1Y)量對化合物(2Y)特佳為0.5至1倍莫耳，最佳為0.9至1.0倍莫耳。以該量進行反應時，酯化反應之反應生成物中可殘留未反應之含羥基化合物，而迴避其後氟化步驟產生副反應，且可使用化合物(3)之精製步驟簡略化。

就能圓滑進行氟化反應觀點，酯化反應之生成物又以精製為佳。特別是酯化反應之生成物含有含羥基化合物時，能以精製步驟去除該化合物。精製方法如，蒸餾法，以水等處理生成物後分液之方法、以適當有機溶劑萃取後蒸餾之方法、凝膠滲透色譜分析法等。

酯化反應會產生氟酸(HF)，因此反應系中可存在 HF 捕捉劑用鹼金屬氟化物(NaF、KF等)或三烷基胺等。該 HF 捕捉劑量對所產生之 HF 理論量較佳為0.1至10倍莫耳。未使用 HF 捕捉劑時，可以能使 HF 氟化之溫度進行反應，而使 HF 伴隨氮氣流排出反應系外為佳。

又，可採用不使用 HF 捕捉劑而使 HF 隨同氮氣流排

(15)

出反應系外之方法，且該方法可直接將粗液供給其後氟化步驟而為佳。

接著化合物(3)可利用液相氟化反應轉變為化合物(4)。化合物(3)之 R 為未被氟化之基(即，R 為全氟 1 價有機基)時，化合物(4)之 R^f 為相同之基(即 R^F 基)。氟化時可以使用氟化鈷之氟化法，或電化學性氟化法進行，但為了更進一步提升氟化反應之收穫率，又以液相中與氟(F_2)反應之液相氟化法進行氟化為佳。

液相氟化法之液相可為化合物(3)，但又以使用無關生成物及反應之溶劑為佳。

該溶劑較佳為，對氟化反應為不活性之溶劑，特佳為使用對化合物(3)具有高溶解性之溶劑，特別是能溶解 1 質量 % 以上之化合物(3)的溶劑，又以能溶解 5 質量 % 以上之溶劑為佳。

氟化反應所使用之溶劑如，已知之作為液相氟化溶劑用的溶劑，又，可使用後述化合物(2F)、 R^f 為 R^F 時之化合物(4X-A)、 R^f 為 R^F 時之化合物(4X-B)、後述化合物(5X-A)(式中， R^f 為 R^F)及後述化合物(5X-B)(式中， R^f 為 R^F)等。該已知之溶劑如， $CF_2ClCFCl_2$ 等氟氯碳類、全氟三丁基胺、全氟(2-丁基四氫呋喃)等氟碳類。該溶劑中又以易進行後處理之化合物(2F)、化合物(4X-A)、化合物(4X-B)為佳。溶劑量對化合物(3)總質量較佳為 5 倍質量以上，特佳為 1×10^4 至 1×10^5 倍質量。

氟化反應之反應形式可為分批方式或連續方式。例如

(16)

，將氟化反應溶劑加入反應器內，攪拌下以一定莫耳比將氟氣及化合物(3)連續供給氟化反應溶劑中之方法。

又，可直接使用氟氣，但以不活性氣體稀釋後之氟氣為佳。該不活性氣體較佳為氮氣或氬氣，但就經濟上特佳為氮氣。氮氣中氟氣量並無特別限制，但就效率上較佳為10Vol%以上，特佳為20Vol%以上。

氟化反應所使用之氟對化合物(3)中所含氫原子量較佳為，開始反應至最終均能保持過當量之氟(F_2)量，就選擇率更佳為對氫原子之氟量保持為1.05倍當量以上(即，1.05倍莫耳以上)，特佳為保持2倍當量以上(即，2倍莫耳以上)。又，開始反應時既需為過剩之氟量，因此較佳為，預先將充分量之氟溶解於反應初所使用的氟化反應溶劑中。

因液相氟化反應需於未切斷化合物(3)中之酯鍵下進行，故反應溫度之下限較佳為， -60°C 及化合物(3)之沸點間較低溫度。一般就反應收穫率、選擇率及工業上實施容易性，反應溫度特佳為 -50°C 至 100°C ，最佳為 -20°C 至 50°C 。氟化反應之反應壓力並無特別限制，但就反應收穫率、選擇率、工業上實施容易性觀點，特佳為常壓至2MPa。

又，為了有效率進行氟化反應，反應系中可添加苯、甲苯等含C-H鍵化合物，或將化合物(3)長時間滯留於反應系內，或進行紫外線照射等方法。該方法較佳於氟化反應後期進行。

(17)

本發明之氟化反應為，至少使1個鍵結於式(3)所示化合物中碳原子之氫原子受氟原子取代的反應，又以氫原子個數之50%以上受取代為佳，特佳為90%以上受取代，最佳為95%以上受取代。但G為-CH₂-時，較佳為氟化至成為-CF₂-為止。因該-CH₂-易氟化，故能比A中氫原子更優先氟化。本發明之目的化合物較佳為全氟化，又，多少存在氫原子之化合物可使用於因應目的之用途上。

液相中氟化時，氫原子受氟原子取代時會副產HF。為了去除HF較佳為，反應系中共存HF捕捉劑(又以NaF為佳)，而於反應器氣體出口使HF捕捉劑接觸出口氣體，再將出口氣體冷卻而使HF凝縮後回收。又，可隨同氮氣等不活性氣體將HF導出反應系外進行鹼處理。使用HF捕捉劑時，對存在化合物(3)中之全部氫原子量的添加量較佳為1至20倍莫耳，特別為1至5倍莫耳。

氟化反應之反應生成物可直接使用於後續步驟，也可使用精製後高純度之物。該精製方法如，常壓或減壓下將粗生成物蒸餾之方法等。

化合物(3)之氟化反應可生成化合物(4)、化合物(4)本身既為有用之新穎化合物，但利用該化合物之酯鍵反應性可衍生各種有用之下列化合物(5X)或下列化合物(5Y)。



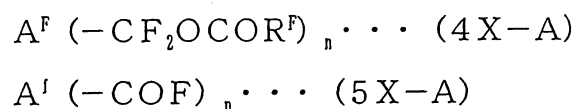
式中，A^f及n同上述，G^p為-COF、-OH或與A^f中鍵

(18)

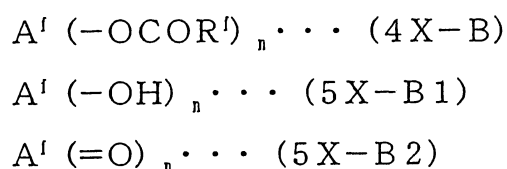
結 G^P 之碳原子形成酮基。又， n 為 2 以上時，式 (5) 中 G^P 之構造可相同或相異。

化合物 (5) 之製造方法可依化合物 (4X) 及化合物 (4Y) 中之 G^f 構造而分類，較佳為利用下列方法 1 或方法 2 進行。

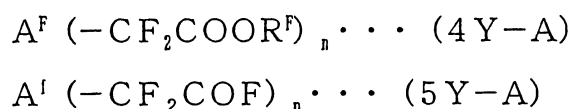
方法 1：對化合物 (4X) 之 G^f 為 $-CF_2-$ 的化合物 (4X-A) 進行酯鍵分解反應，而得下列化合物 (5X-A) 之方法。



方法 2：對化合物 (4X) 之 $-G^f-$ 為單鍵的化合物 (4X-B) 進行加水分解反應或加醇分解反應，而得下列化合物 (5X-B1) 或下列化合物 (5X-B2) 之方法。



方法 3：對化合物 (4Y) 之 $-G^f-$ 為 $-CF_2-$ 的化合物 (4Y-A) 進行酯鍵分解反應，而得下列化合物 (5Y-A) 之方法。



方法 1 及方法 3 之酯鍵分解反應為已知之反應。該酯鍵

(19)

分解反應較佳為，熱分解反應、存在親核劑或親電子劑下之分解反應。又，熱分解反應較佳係以液相反應進行。

下面將以化合物(4X-A)為例說明酯鍵分解反應。又，液相分解法較佳係以，將液狀化合物(4X-A)加熱之方法進行。該分解反應之生成物可一度由反應器中取出。另外可利用一般所生成之化合物(5X-A)的沸點低於化合物(4X-A)特性，使用附蒸餾塔之反應裝置進行反應，再以蒸餾方式取出生成物。液相熱分解法之反應溫度較佳為50至300℃，特佳為100至250℃。液相熱分解法之反應壓力並無限制。

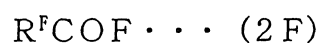
液相熱分解法可於無溶劑下或存在分解反應溶劑下進行，但以無溶劑下進行為佳。使用分解反應溶劑時，對化合物(4X-A)之使用量較佳為0.1倍至10倍質量。

以液相中與親核劑或親電子劑反應之方法進行酯鍵分解反應時，可於無溶劑下或存在分解反應溶劑下進行，但以無溶劑下進行為佳。因氟化反應生成物本身具有溶劑作用，故無溶劑下進行反應時可省略由反應生成物分離溶劑之手續。使用親核劑或親電子劑之方法又以，使用附蒸餾塔之反應裝置同時進行蒸餾為佳。

親核劑較佳為 F^- ，特佳為來自鹼金屬之氟化物的 F^- 。該鹼金屬之氟化物較佳為 NaF 、 $NaHF_2$ 、 KF 及 CsF ，但就經濟性特佳為 NaF ，就反應活性特佳為 KF 。又，反應最初之親核劑量可為觸媒量或過剩量。 F^- 等親核劑量對氟化反應生成物較佳為1至500莫耳%。特佳為1至100莫耳%，

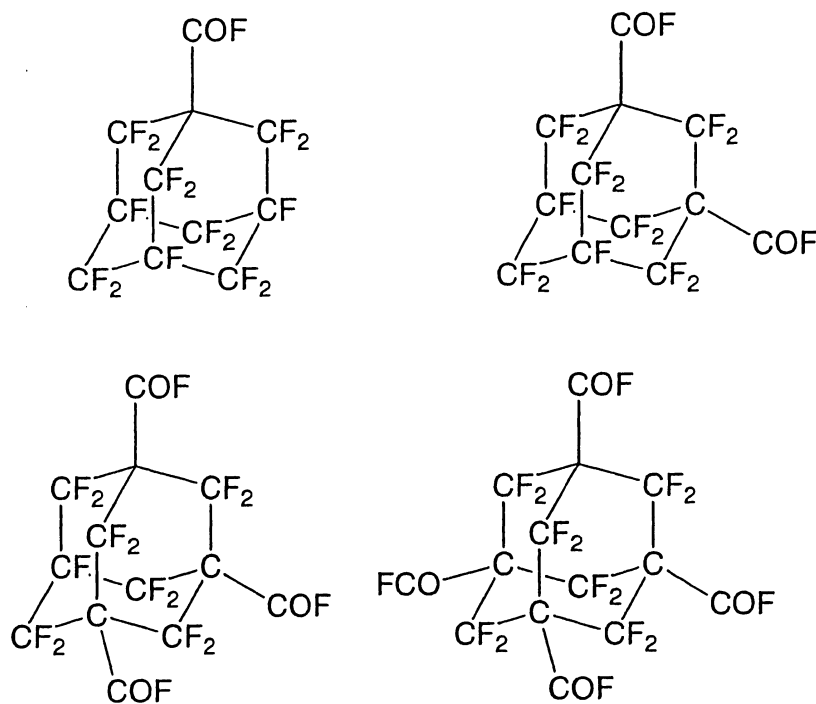
(20)

最佳為 5 至 50 莫耳 %。反應溫度之下限較佳為 -30°C ，上限較佳為 -20°C 至 250°C 。化合物 (4X-A) 之酯鍵分解反應可生成化合物 (5X-A) 及下列化合物 (2f) (較佳為下列化合物 (2F))。式中， R^f 及 R^F 同上述。



化合物 (2f) 較佳為，利用蒸餾法由酯鍵反應生成物之化合物 (5X-A) 中分離。分離後之部分或全部化合物 (2f) 較佳為，作為調製上述化合物 (3) 用之化合物 (2X) 用。

化合物 (5X-A) 之具體例如下列化合物。



(21)

方法2較佳為，存在式 R^H-OH (式中， R^H 為氫原子或1價烴基)所示化合物下進行分解反應。又， R^H 為氫原子時進行加水分解反應， R^H 為1價烴基時進行加醇分解反應。 R^H 為1價烴基時可為烷基、環烷基、金剛烷中1個氫原子為鍵結手之基。該基之碳數較佳為1至10。 R^H-OH 所示化合物為醇類時特佳為1級或2級醇、環烷醇。1級醇類之具體例如，甲醇、乙醇、2-乙基己基醇、辛酸、2級醇之具體例如，2-丙醇、2-丁醇、環己醇，碳數6至10之醇類特佳為，由沸點高於化合物(5X-B)及後述化合物(3X-C)之醇類中所選出。

方法2之分解反應較佳於酸性或鹼性條件下進行。酸性下進行分解反應時，所使用的酸較佳為鹽酸、硫酸等。鹼性下進行分解反應時，所使用的鹼較佳為鹼金屬之氫氧化物、鹼土類金屬之氫氧化物。該鹼金屬之氫氧化物較佳為 $NaOH$ 、 KOH 、 $CsOH$ ，就經濟性特佳為 $NaOH$ 。分解反應溫度較佳為50至300℃，特佳為100至250℃。反應壓力並無限制。

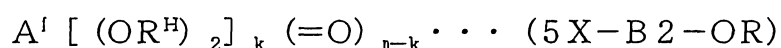
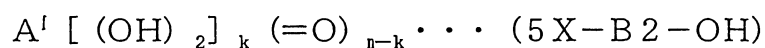
化合物(4X-B)之分解反應可於存在反應溶劑下進行。使用分解反應溶劑時，對化合物(4X-B)之溶劑量較佳為0.1倍至10倍質量。又，使用過量之 R^H-OH 所示化合物時，該化合物可同時具有溶劑作用。

方法2中，化合物(4X-B)中鍵結($-OCOR^f$)基之碳原子為金剛烷之3級碳原子時，可生成化合物(5X-B1)。又，鍵結($-OCOR^f$)基之 A^f 中的碳原子鍵結氟原子時，可生成化

(22)

合物 (5X-B2)。式 (5X-B2) 中，(=O) 部分係指氧原子與鍵結 $(-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R}^f)^p$ 之碳原子形成酮基。

上述加水分解反應生成物中殘留水時，會因化合物 (5X-B2) 附加水而生成下列化合物 (5X-B2-OH)。加醇分解生成物中殘留 R^h-OH 所示化合物時，會因化合物 (5X-B2) 附加 R^h-OH 而生成下列化合物 (5X-B2-OR)。式中記號同上述， k 為 1 至 4 之整數，且 $n \geq k$ 。



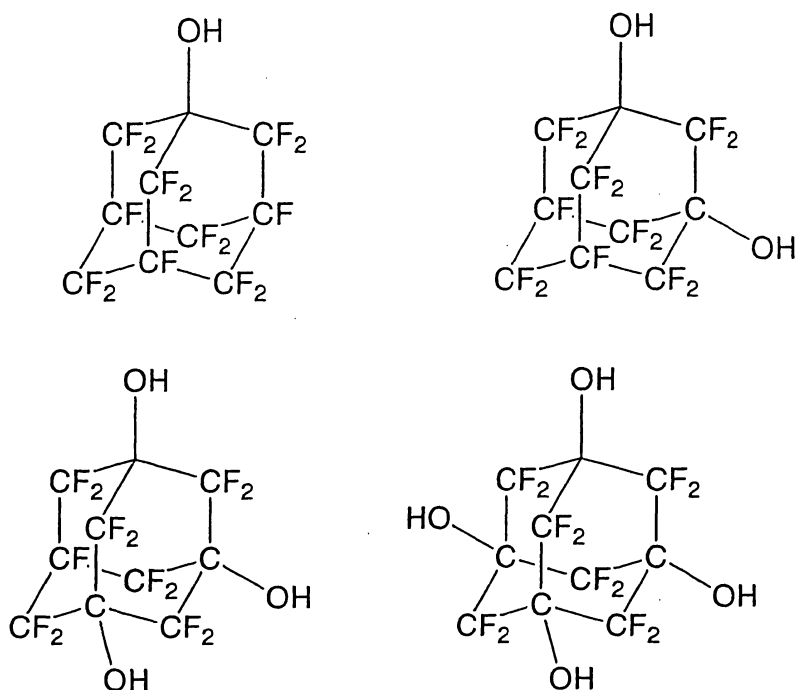
又，方法 2 之化合物 (4X-B) 的分解反應可生成下列化合物 (3X-C)。式中， R^f 及 R^h 同上述。



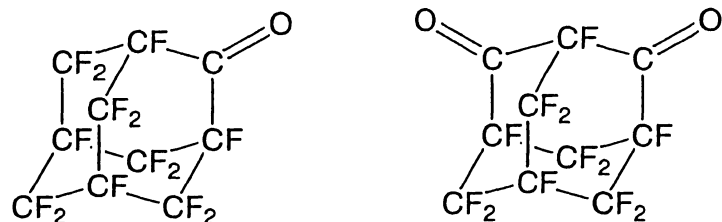
生成化合物 (3X-C) 時較佳為，將化合物 (5X-B) 及化合物 (3X-C) 分離。分離方法較佳為蒸餾法等。又，以反應蒸餾型式進行化合物 (4X-B) 之分解反應時，可以取出化合物 (5X-B) 的同時進行反應，以分離化合物 (5X-B)。

化合物 (5X-B1) 之具體例如下列化合物。

(23)

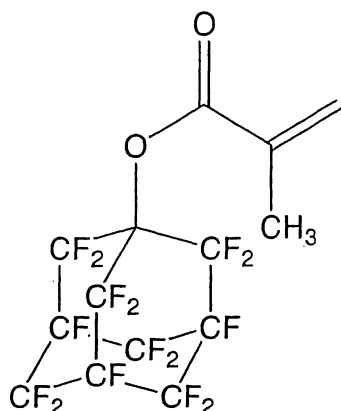


化合物 (5X-B2) 之具體例如下列化合物。

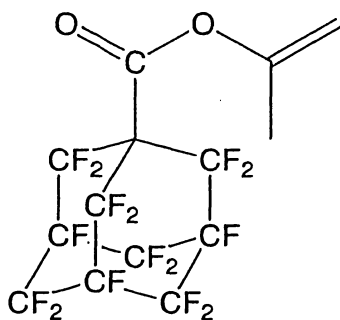


本發明之方法所得的化合物 (5X) 適用為各種機能性材料用中間物。例如，化合物 (5X-B1) 之羥基與丙烯酸或甲基丙烯酸進行酯化反應而得的化合物適用為，耐蝕刻性聚合物用共聚單體之丙烯酸酯，該化合物之具體例如下列化合物。

(24)

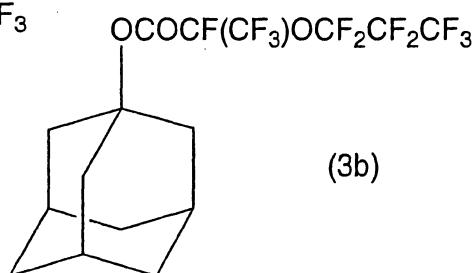
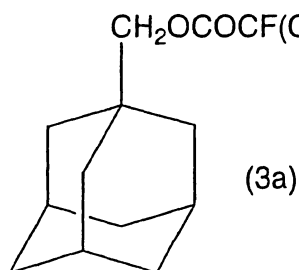


又，化合物(5X-A)之-COF基與丙烯-2-醇進行酯化反應而得的化合物適用為，耐蝕刻性聚合物用共聚單體之丙烯酸酯，該化合物之具體例如下列化合物。

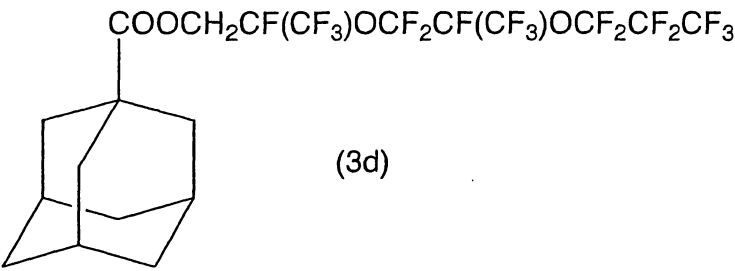
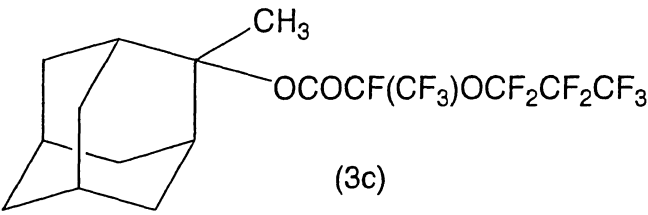


本發明之較佳態樣如下列化合物。

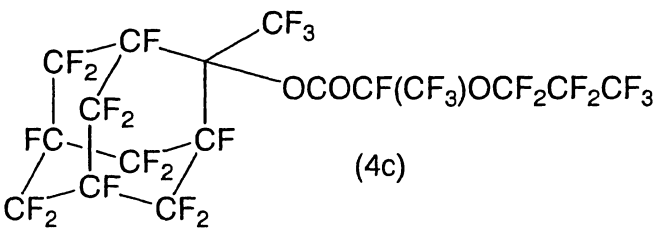
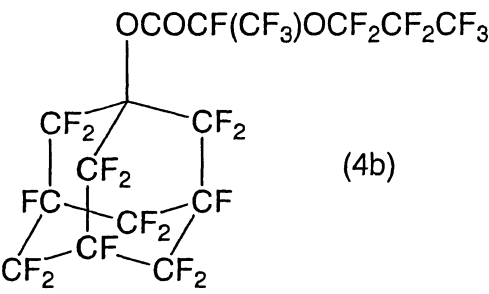
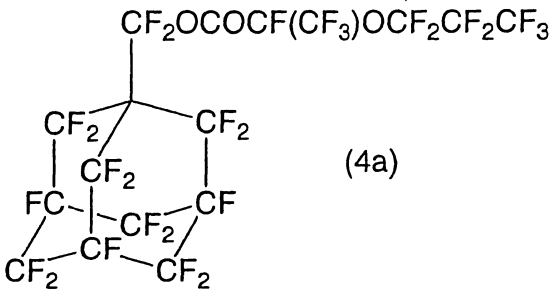
化合物(3)例



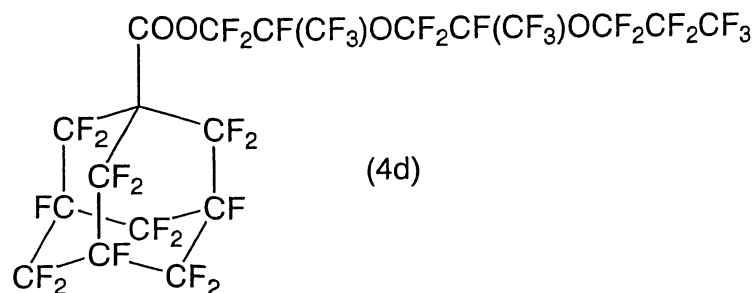
(25)



化 合 物 (4) 例

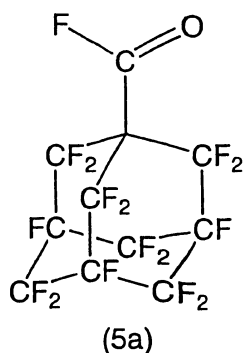


(26)

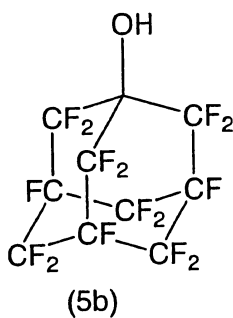


(4d)

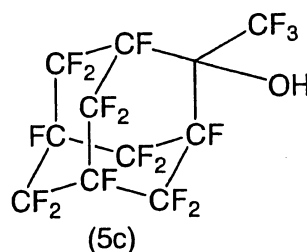
化合物(5)例



(5a)



(5b)



(5c)

以本發明之金剛烷衍生物作為光微影用材料時，可發揮高度耐蝕刻性。其因為，具有鍵結環狀化合物們之構造的金剛烷骨架，故即使利用雷射光切斷部分鍵也不易使化合物分解而具安定性。又，本發明之金剛烷衍生物需為C-F構造，因該構造之透光性優於C-H構造，故可為兼具高度耐蝕刻性及透光性之材料。

【實施方式】

實施例

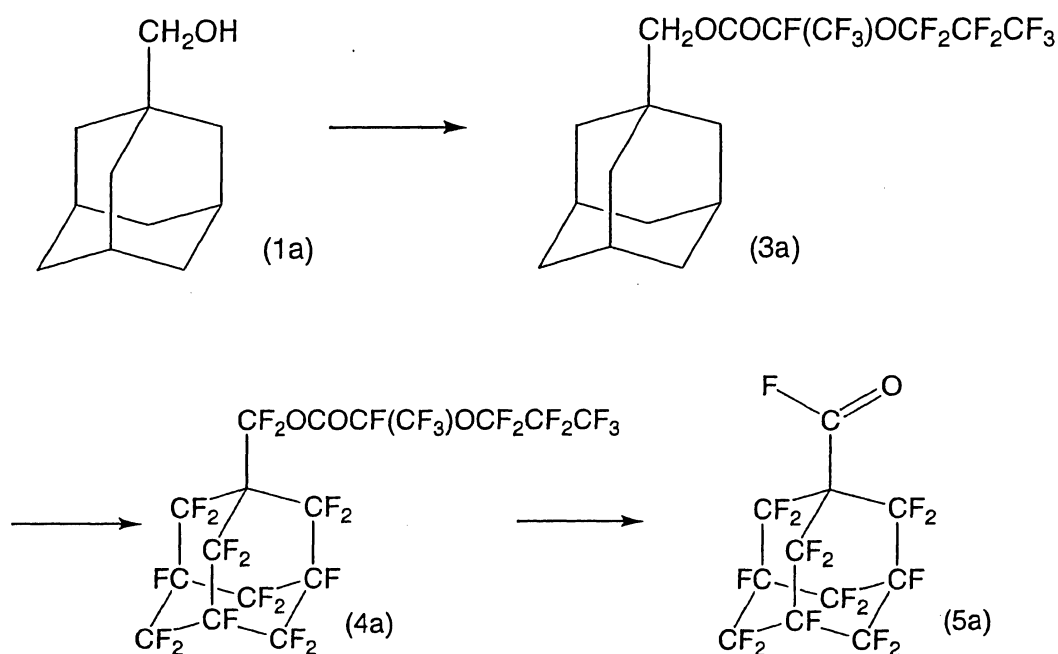
下面將以實施例詳細說明本發明，但本發明非限於該

(27)

例。

實施例中，將 1, 1, 2-三氯-1, 2, 2-三氟乙烷稱為 R-113，二氯五氟丙烷稱為 R-225，又，R-225 係使用 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}$ 及 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CHFCl}$ 之混合物。氣相色譜稱為 GC，又，以峰面積表示 GC 分析結果。氣相色譜質量稱為 GC-MS。壓力係以表壓表示。

(例 1) 化合物 (5a) 之製造例



(例 1-1) 化合物 (3a) 之合成例

將化合物 (1a) (8 g) 及氯仿 (40 ml) 加入燒瓶中，使氮氣沸騰的同時攪拌。內溫保持 30 °C 下以 1 小時滴入 $\text{FCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (25.5 g)。結束滴液後 30 °C 下攪拌 3 小時，內溫 15 °C 以下再加入飽和碳酸氫鈉水 (50 ml)。

(28)

將所得粗液分液，得有機層後以水(50ml)洗淨2次，再以硫酸鎂乾燥，過濾後得粗液。以矽膠柱色譜法(展開溶劑：R-225)精製粗液後，得下列化合物(3a)(20.4g)。其NMR光譜數據如下所示。

^1H -NMR(300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：
1.50~1.80(m, 12H)，2.01(bs, 3H)，3.87(d, $J=10.7\text{Hz}$, 1H)，4.04(d, $J=10.7\text{Hz}$, 1H)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：
-80.2(1F)，-81.3(3F)，-82.0(3F)，-86.4(m, 1F)，-129.5(2F)，-131.3(1F)。

(例1-2)化合物(3a)之氟化反應例(1)

將 R-113(312g)加入 500ml 鎳製高壓鍋中，攪拌下保持 25℃。又，高壓鍋氣體出口直列設置保持 20℃ 之冷卻器，NaF 顆粒填充層及保持 10℃ 之冷卻器，且設有將保持 -10℃ 之冷卻器所凝集之液體送回高壓鍋的液體送返管線。以 1.0 小時吹入氮氣後，以流速 9.97L/h 吹入經氮氣稀釋為 20% 之氟氣(以下稱為 20% 氟氣)1 小時。其後以相同流速吹入 20% 氟氣的同時，以 4.7 小時注入例 1-1 所得化合物(3a)(5.0g)溶解於 R-113(102g)而得之溶液。

其次以相同流速吹入 20% 氟氣使高壓鍋壓力保持 0.15MPa，再將高壓鍋內溫由 25℃ 升至 40℃，同時注入苯濃度為 0.01g/ml 之 R-113(以下稱為苯溶液)9ml，關閉高壓鍋之苯注入口後持續攪拌 0.3 小時。接著於高壓鍋壓力保

(29)

持為 0.15MPa 及高壓鍋內溫度保持為 40℃ 下，注入苯溶液 (6ml) 並持續攪拌 0.3 小時後，於高壓鍋壓力保持為 0.15MPa 及高壓鍋內溫度保持為 40℃ 下，注入苯溶液 (8.5ml) 並持續攪拌 1.0 小時。使苯注入總量為 0.24g、R-113 注入總量為 23.5ml 後，以 1.0 小時吹入氮氣。以 ^{19}F -NMR 使目的物定量 (內部標準： C_6F_6)，結果完全氟化物之化合物 (4a) 的收穫率為 29%，又，以收穫率 70% 生成化合物 (3a) 之部分氟化物。

^{19}F -NMR (376.0MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-61.9(2F)，-79.0~-81.0(1F)，-82.0(3F)，-82.1(3F)，-85.5~-88.0(1F)，-109.0~116.0(6F)，-117.0~-125.0(6F)，-130.1(2F)，-131.6~-133.5(1F)，-217.0~-222.0(3F)。

^1H -NMR (399.8MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)：3.79(m, 1H)，5.30~5.70(m, 1H)，7.00~7.40(m, 1H)。

(例 1-3) 利用液相氟化之化合物 (4) 的合成例 (2)

準備同例 1-2 之高壓鍋，以流速 10.60L/h 吹入 20% 氟氣 1 小時後，以相同流速吹入 20% 氟氣的同時，以 5 小時注入例 1-1 所得化合物 (3a) (5.0g) 溶解於 R-113 (200g) 而得之溶液。

其次以相同流速吹入 20% 氟氣使高壓鍋壓力保持 0.15MPa 下，將內溫由 25℃ 升至 40℃ 的同時，注入化合物 (3a) 之 R-113 溶液 (0.01g/ml) 9ml，關閉高壓鍋之苯注入口

(30)

後持續攪拌 0.3 小時。其後於高壓鍋壓力保持為 0.15 MPa 及高壓鍋內溫保持為 40℃ 下，注入苯溶液 (6 ml) 並持續攪拌 0.3 小時。重覆 3 次相同步驟後持續攪拌 0.7 小時，使苯注入總量為 0.35 g，R-113 注入總量為 33.0 ml。接著以 1.0 小時吹入氮氣，再以 ^{19}F -NMR 使目的物定量 (內部標準： C_6F_6)，結果化合物 (4a) 之收穫率為 61%。

^{19}F -NMR (376.0 MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-61.9 (2F)，-80.4 (1F)，-82.0 (3F)，-82.1 (3F)，-86.1 (1F)，-110.7 (6F)，-121.1 (6F)，-130.1 (2F)，-131.8 (1F)，-219.5 (3F)。

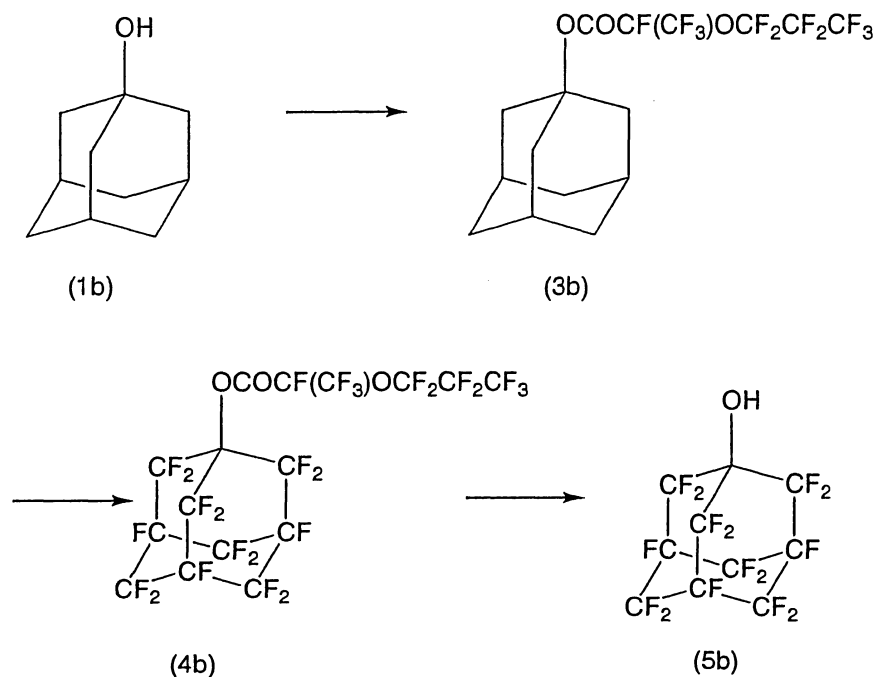
(例 1-4) 利用液相熱分解之化合物 (5a) 的合成例

將例 1-3 所得化合物 (4a) (5.3 g) 及 KF 粉末 (0.3 g) 一同放入燒瓶中，激烈攪拌下以 80 至 90℃ 之油浴加熱 4 小時。又，燒瓶上方直到設置調溫為 20℃ 之回流器及氟樹脂膜製袋子 (都彭公司製商品名：鐵特拉)。回收冷卻後樣品 (3.4 g)，以 GC-MS 及 ^{19}F -NMR 進行分析，結果液狀樣品之主要生成物為化合物 (5a) 及 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)\text{COF}$ 。

^{19}F -NMR (376.0 MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：55.9 (1F)，-110.0 (6F)，-120.5 (6F)，-218.9 (3F)。

(例 2) 化合物 (5b) 之製造例

(31)



(例 2-1) 利用酯化反應之化合物 (3b) 的製造例

將 1-金剛醇 (3.09 g, 20.3 mmol), 氟化鈉 (0.95 g, 22.6 mmol) 放入 50 ml 圓底燒瓶中, 攪拌下以室溫滴入 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 9.94 g (29.9 mmol)。結束滴液後升溫至 50°C 的同時進行攪拌, 且於內溫保持 45 至 50°C 下持續攪拌 9 小時後, 加入 R-225 稀釋, 再以濾紙去除氟化鈉, 水流後加入硫酸鎂靜置一夜。濾除硫酸鎂後, 以蒸發器濃縮, 得粗液 8.80 g。利用 GC、NMR 分析, 結果以選擇率 99.8%、收穫率 93.2% 生成化合物 (3b)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶劑: CDCl_3 、基準: TMS) δ (ppm): 1.69 (s, 6H), 2.15 (s, 6H), 2.24 (s, 3H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶劑: CDCl_3 、基準: CFCl_3) δ (ppm): -79.8 ~ -80.4 (1F), -81.7 (3F), -82.4 (3F), -86.4 ~ -87.0 (1F), -130.2 (2F), -131.7 (1F)。

(32)

(例 2-2)利用氟化反應之化合物(4b)的製造例

準備同例 1-2 之高壓鍋，以流速 13.22L/h 吹入 20%稀釋氟氣 30 分鐘後，使高壓鍋內壓升至 0.15MPa，再吹入 30 分鐘。其後以相同流速吹入 20%稀釋氟氣的同時，以 4.2 小時注入例 2-1 所得化合物 (3b)(5g)溶解於 R-113(100g)而得之溶液。

同例 1-2 之條件(其中苯注入次數為 3 次，且苯注入總量為 0.33g，R-113 注入總量為 33ml)進行反應後，使反應器內壓為常壓下，以 1 小時吹入氮氣。以 ^{19}F -NMR 分析生成物，結果以收穫率 83%含有化合物(4b)。

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-79.4~-80.1(1F)，-81.7~-82.2(6F)，-87.2~-88.1(1F)，-113.5~-124.5(112F)，-130.1(2F)，-131.2(1F)，-220.0~-223.2(3F)。

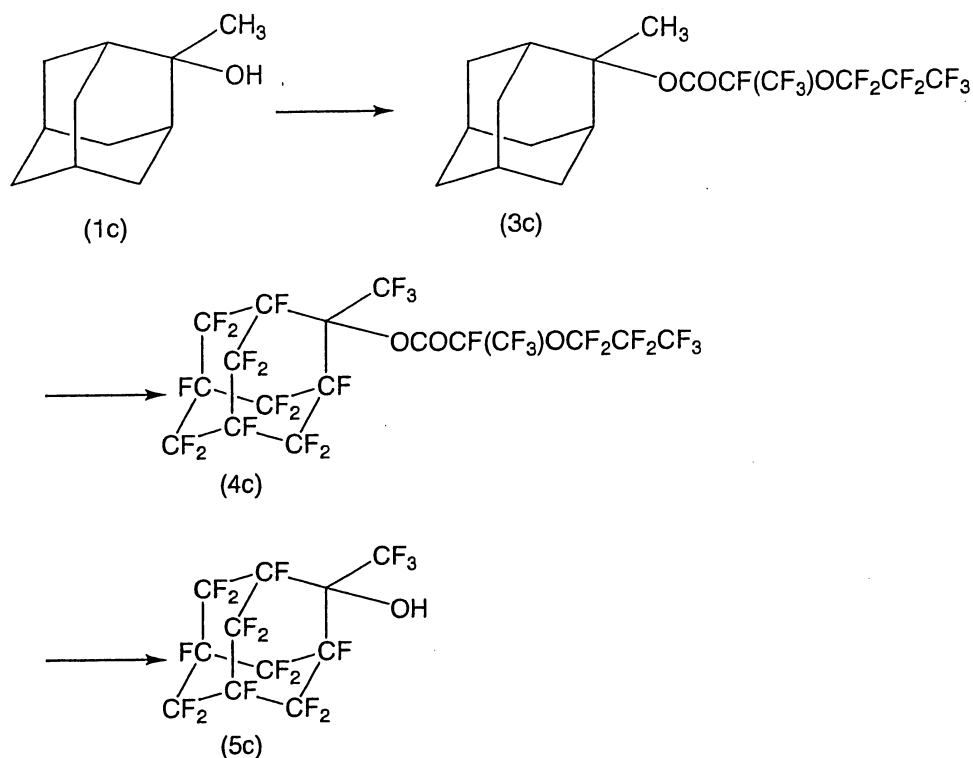
(例 2-3)利用加水分解反應之化合物(5b)的製造例

將例 2-2 所得生成物(6.3g)放入 50ml 圓底燒瓶中，水浴中攪拌下滴入氫氧化鈉之 10wt%乙醇溶液。持續攪拌下緩緩升溫至 50℃ 後 3 小時，停止攪拌。加入 R-225 分 3 次萃取後濃縮所得有機層，再回收白色結晶樣品(2.3g)。以 GC-MS， ^{19}F -NMR 分析，結果主要生成物為化合物(5b)。

^{19}F -NMR(376.2MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm)：-116.5~-125.0(12F)，-220.0~-224.0(3F)。

(33)

(例 3) 化合物 (5c) 之製造例



(例 3-1) 利用酯化反應之化合物 (3c) 的製造例

將 2-甲基-2-金剛醇 (2.22 g, 13.4 mmol), 氟化鈉 (1.24 g, 29.5 mmol) 放入 50 ml 圓底燒瓶中, 攪拌下以室溫滴入 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (5.31 g, 16.0 mmol)。結束滴液後升溫至 60℃ 的同時進行攪拌, 其後於內溫保持 55 至 60℃ 下持續攪拌 12 小時。加入 R-225 稀釋後, 以濾紙去除氟化鈉, 水洗後加入硫酸鎂靜置一夜。濾除硫酸鎂後以蒸發器濃縮, 再以真空唧筒減壓濃縮, 得粗液 3.28 g。以 GC、NMR 分析, 結果以選擇率 95.9%、收穫率 49.1% 生成化合物 (3c)。

(34)

$^1\text{H-NMR}$ (300.4MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm)
：1.54~2.05(m, 15H), 2.22(s, 1H), 2.52(s, 1H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ
(ppm)：-79.1~-79.8(1F), -81.1(3F), -81.5(3F), -85.3~
-85.8(1F), -129.2(2F), -130.6(1F),

(例3-2)利用氟化反應之化合物(4c)的製造例

準備同例1-2之高壓鍋，室溫下以流速13.85L/h吹入
20%稀釋氟氣1小時後，以相同流速吹入20%稀釋氟氣，同
時以4.7小時注入例3-1所得化合物(3c)(3g)溶解於R-
113(80g)而得之溶液。

同例1-2之條件(其中苯注入總量為0.22g，R-113注入
總量為21ml)進行反應後，使反應器內壓力為常壓，再以1
小時吹入氮氣。

以 $^{19}\text{F-NMR}$ 分析生成物，結果以收穫率75%含有化
合物(4c)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ
(ppm)：-79.4~-80.1(1F), -81.5~-82.2(9F), -87.2~-88.1(1F)
， -101.0~-124.5(10F), -130.1(2F), -132.0(1F), -215.0~
-223.6(4F)。

(例3-3)利用加水分解反應之化合物(5c)的製造例

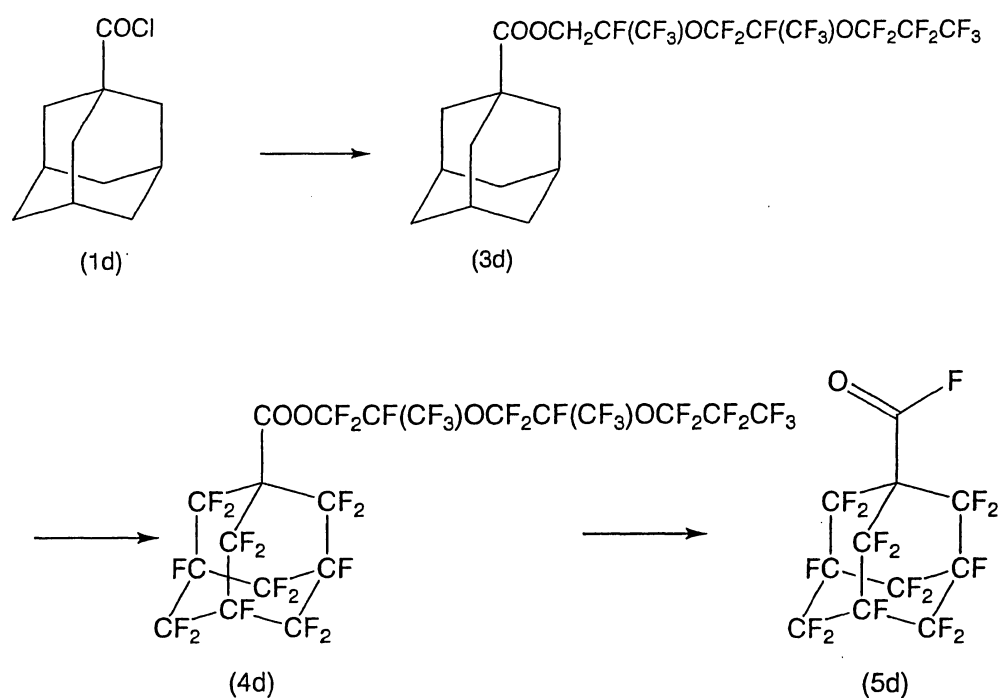
將例3-2所得生成物(3.0g)放入50ml圓底燒瓶中，水
浴中攪拌下滴入氫氧化鈉之10wt%乙醇溶液。持續攪拌下

(35)

緩緩升溫至 50 °C 後 3 小時，停止攪拌。加入 R-225($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CHFCl}$ 混合物)後分 3 次萃取再濃縮所得有機層，回收淡黃色結晶樣品 (1.3 g) 後以 GC-MS 分析，結果生成化合物 (5c)，且選擇率為 27%。

MS: 455 ($\text{M}^+ - \text{OH}$), 386 ($\text{M}^+ - \text{OH} - \text{CF}_3$), 69 (CF_3)。

[例 4] 化合物 (5d) 之製造例



(例 4-1) 利用酯化反應之化合物 (3d) 的製造例

將 1-金剛烷酸氯化物 (1d) (1.95 g, 9.8 mmol) 及吡啶 (1.00 g, 12.6 mmol) 放入 50 ml 圓底燒瓶中，攪拌下以室溫滴入 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 4.61 g (9.6 mmol)。結束滴液後升溫至 50 °C 的同時進行攪拌，且於內

(36)

溫保持 45 至 50℃ 下持續攪拌 5 小時。加入 R-225 稀釋後以稀鹽酸溶液洗淨，再水洗，其後加入硫酸鎂靜置一夜。濾除硫酸鎂後以蒸發器濃縮，得粗液 5.47g 後以 GC、NMR 分析，結果以選擇率 83.8%、收穫率 74.4% 生成化合物 (3d)。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz、溶劑： CDCl_3 、基準：TMS) δ (ppm) : 1.73 (m, 6H), 1.90 (s, 6H), 2.03 (s, 3H), 4.58 (m, 2H)。

$^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ (ppm) : -79.8~-80.6 (4F), -81.8~-83.4 (9F), -130.1 (2F), -133.9 (1F), -145.5 (1F)。

(例 4-2) 利用氟化反應之化合物 (4d) 的製造例

準備同例 1-2 之高壓鍋，室溫下以流速 11.31 L/h 吹入 20% 稀釋氟氣 30 分鐘後，使高壓鍋內壓升至 0.20 MPa 後再吹入 30 分鐘。

其次於反應器內壓保持 0.20 MPa 下，以相同流速吹入 20% 稀釋氟氣，同時以 3.3 小時注入例 4-1 所得化合物 (3d) (4g) 溶解於 R-113 (80g) 而得之溶液。

接著除了於高壓鍋內壓保持 0.20 MPa 下，重覆 5 次注入苯溶液，使苯注入總量為 0.45g 及 R-113 注入總量為 45ml 外，其他同例 1-進行反應。使反應後反應器內壓為常壓，再以 1 小時吹入氮氣，其後以 $^{19}\text{F-NMR}$ 分析生成物，結果以收穫率 86% 含有目的化合物。

(37)

^{19}F -NMR(282.7MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ
(ppm)：-79.5~-87.0(15F)，-110.5(6F)，-121.0(6F)，
-130.2(2F)，-145.4(2F)，-219.1(3F)。

(例4-3)利用酯鍵分解反應(液相熱分解反應)之化合物(5d)
的製造例

將例4-2所得化合物(4d)4.8g，5.0mmol)及KF粉末
0.09g(1.5mmol)一同放入50ml圓底燒瓶中，激烈攪拌下
以140℃油浴加熱1小時。又，燒瓶上方設置調溫為20℃之
回流器，結果接受部分回收液狀樣品3.2g。以GC、 ^{19}F -
NMR分析，結果主要生成為化合物(5d)及
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 。

^{19}F -NMR(376.2MHz、溶劑： CDCl_3 、基準： CFCl_3) δ
(ppm)：55.9(1F)，-110.2(6F)，-120.6(6F)，-219.0(3F)。

產業上利用可能性

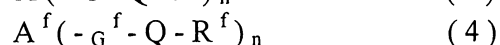
本發明之製造方法可由易取得而利於經濟面之原料製
造，具有優良耐蝕刻性及提升短波長光線之透光性的氟化
金剛烷衍生物。

該方法所製得之金剛烷衍生物或利用其-OH基、=O
基、-COF基之反應性而衍生化的化合物適用為，可具有
優良耐蝕刻性及提升短波長光線之透光性的微細加工技術
材料。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：被氟化之金剛烷衍生物

本發明係提供一種具有優良耐蝕刻性，且適用於製造微影術用材料等之被氟化的金剛烷衍生物用之新穎化合物。即，本發明係提供下列式(3)所示化合物及下列式(4)所示化合物



式中記號如下所示。

A：金剛烷中 n 個氫原子成為鍵結手之 n 價基，且未成為鍵結手之氫原子可受烷基取代。

R：含氟 1 價有機基。

n：1 以上 4 以下之整數。

G：-CH₂-或單鍵。

Q：-COO-或-OCO-。

A^f：鍵結於金剛烷之碳原子的 n 個氫原子成為鍵結手之 n 價基，且未成為鍵結手之氫原子可受烷基取代的基(A)中，至少 1 個形成 C-H 鍵之氫原子受氟原子取代的基。

R^f：含氟 1 價有機基。

G^f：-CF₂-或單鍵。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種下列式(3)所示化合物，其為



式中記號如下所示，

A：金剛烷中 n 個氫原子成為鍵結手的 n 價基，且未成為鍵結手之氫原子可受烷基取代；

R：含氟1價有機基；

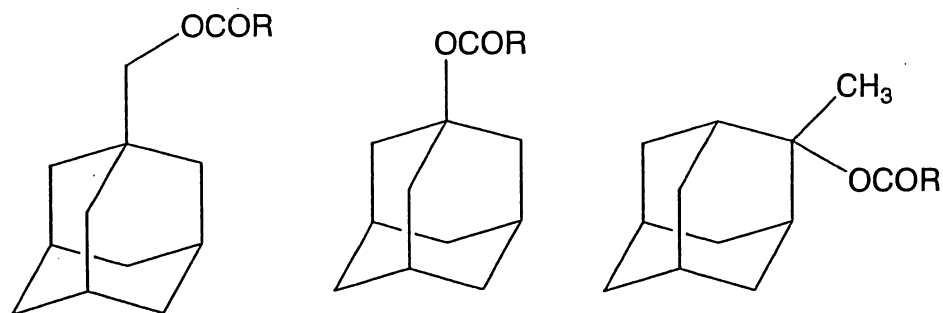
n：1以上4以下之整數；

G：-CH₂-或單鍵；

Q：-COO-或-OCO-。

2.如申請專利範圍第1項之化合物，其中 Q 為 -COO-。

3.一種下列所示化合物中所選出之任何化合物，其為



(式中，R 為含氟1價有機基)。

4.如申請專利範圍第1、2或3項之化合物，其中 R 為

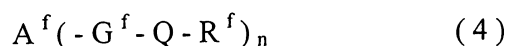
(2)

碳數 2 至 20 之含氟烷基或碳數 2 至 20 之含氟的含醚性氧原子之烷基。

5. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之化合物，其中 R 為碳數 2 至 20 之全氟烷基或碳數 2 至 20 之含醚性氧原子的全氟烷基。

6. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之化合物，其中 R 為 -CF(CF₃)OCF₂CF₂CF₃。

7. 一種下列式 (4) 所示化合物，其為



式中記號如下所示，

A^f：鍵結於金剛烷之碳原子的 n 個碳原子成為鍵結手之 n 價基，且未成為鍵結手之氫原子可受烷基取代的 (A) 中，形成 C-H 鍵的至少 1 個氫原子受氟原子取代的基；

R^f：含氟 1 價有機基；

n：1 以上 4 以下之整數；

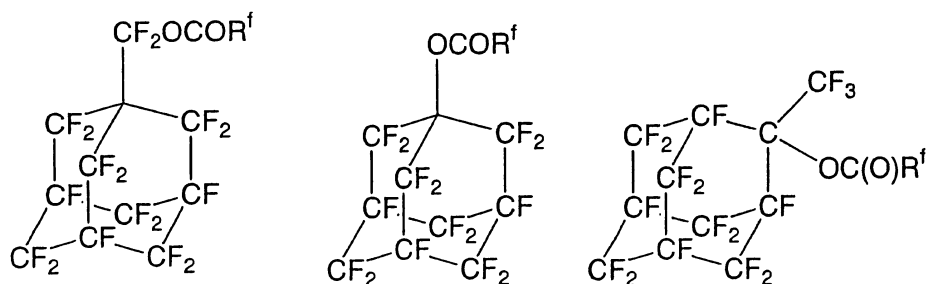
G^f：-CH₂-或單鍵；

Q：-COO-或-OCO-。

8. 如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中 Q 為 -COO-。

9. 一種下列所示化合物中所選出之任何化合物，其為

(3)

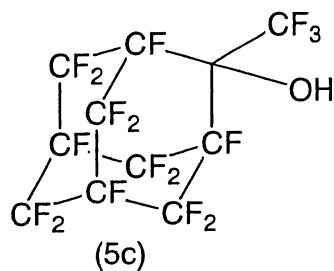


(式中， R^f 為含氟 1 價有機基)。

10. 如申請專利範圍第 7、8 或 9 項之化合物，其中 R^f 為，碳數 2 至 20 之全氟烷基或碳數 2 至 20 之全氟(含醚性氧原子烷)基。

11. 如申請專利範圍第 7、8 或 9 項之化合物，其中 R^f 為 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

12. 一種下列式所示化合物，其為



。

柒、（一）、本案指定代表圖為：

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

