

本 告 公

申請日期	91. 4. 26
案 號	91108668
類 別	C08G 61/06

(以上各欄由本局填註)

575596

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	含氟環狀烯烴聚合物，其環狀烯烴系單體聚合物之製法及用途
	英 文	FLUORINE-CONTAINING CYCLIC OLEFIN POLYMER, ITS CYCLIC OLEFINIC MONOMER, PROCESS FOR PRODUCING THE POLYMER AND USE THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1.須永忠弘(SUNAGA, Tadahiro) 6.中野隆志(NAKANO, Takashi) 2.河野寬(KOUNO, Hiroshi) 7.森田智行(MORITA, Tomoyuki) 3.河村憲守(KAWAMURA, Kazumori) 8.井尾博文(IO, Hirofumi) 4.落合貴志(OCHIAI, Takashi) 9.山本喜博(YAMAMOTO, Yoshihiro) 5.重松茂人(SHIGEMATSU, Shigeto)
	國 籍	1.~ 9.皆日本國
	住、居所	1.日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 2.~ 4.皆同 1. 5.日本國山口縣玖珂郡和木町和木 6-1-2 三井化学株式会社内 6.日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 7.日本國京都府京都市西京區下津林東大般若町 20 桂川ロイヤルハイツ 301 號室 8.日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 9.日本國千葉縣袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司(Mitsui Chemicals, Inc.) (三井化学株式会社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區霞が關三丁目 2 番 5 號
	代 表 人 姓 名	中西宏幸(NAKANISHI, Hiroyuki)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本國（地區）申請專利，申請日期：案號，☒有 ☐無主張優先權

2001.04.27 特願 2001-132434

2002.03.11 特願 2002-64653

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

五、發明說明（1）

技術領域

本發明關於含氟環狀烯烴聚合物、其環狀烯烴系單體、其製造方法及其用途。更詳而言之，本發明關於耐熱性、耐光性、透光性優良、適用於使用真空紫外線的半導體微細加工材料的含氟環狀烯烴聚合物，用作為該聚合物的製造用單體等的環狀烯烴系單體，其製造方法，以及光學零件、薄膜、被覆材、膠膜、光阻組成物、利用此光阻組成物藉由微影術來形成圖案的方法等之上含氟環狀烯烴聚合物之用途。

背景技術

近年來，半導體積體電路往積體化進展，大型積體電路(LSI)和超大型積體電路成為實用化。同時地，積體電路的最小圖案係在次微米領域中，微影技術使得今後更朝向微細化。於微細圖案的形成中，必須使用以下微影技術：將光阻被覆在形成有薄膜的被處理基板上，為了避免灰塵等異物附著於光阻所被覆的基板上，而在基板上部具備有防塵膜，於進行曝光形成的所欲的圖案潛像後，顯像以製作光阻圖案，以其當作光罩進行乾蝕刻，然後去除光阻，因而得到所欲的圖案。

該微影技術中使用 g 線(波長 436nm)、i 線(365nm)的紫外光線作為曝光光源，但隨著圖案的微細化，可使用波長更短的遠紫外光線、真空紫外光線、電子線

五、發明說明 (2)

(EB)、X 射線等作為光源。特別是最近地，以雷射(波長 248nm 的 KrF 準分子雷射、波長 193nm 的 ArF 準分子雷射、波長 157nm 的 F2 雷射)作為曝光光源係引人注意的，而期待有效地形成微細圖案。

在如此波長短的紫外線區域，尤其在 157nm 的 F2 雷射光的真空紫外線(VUV)區域中透光的聚合物係沒有，故材料的選擇係困難的。

然而，Bloomstein 等人報告說(J. Vac. Sci. Technol. B15, 2112, 1997)在使用真空紫外線區域的光之領域中，以 MgF_2 和 CaF_2 作為光學材料係為有希望的光學材料。又，同封報告中說有機高分子材料的特氟龍(註冊商標)之透過率係比 PMMA、PVC、PAA 良好，厚度 $0.1\mu\text{m}$ 的薄膜顯示約 83%透過率。再者，有報告說矽氧烷系聚合物亦沒有高透過率，厚度 $0.1\mu\text{m}$ 的甲基矽氧烷薄膜之透過率約 70%。

另一方面，作為光阻材料，有以雙三氟甲基甲醇作為官能基的原冰片烯與氫之共聚物(ACS Symp. Ser.706,208,1998)、四氟乙烯等的含乙烯性不飽和化合物單體與原冰片烯等的多環狀乙烯性不飽和化合物單體之共聚物(WO00/17712)，為了提高與矽晶圓的密著性，例如有由將雙三氟烷基甲醇 $\text{C}(\text{Rf}')(\text{Rf}'')\text{OH}$ (其中 Rf' 與 Rf'' 相同或不同，係氟烷基)的官能基導入的具有乙烯性雙鍵的化合物所得氟化聚合物，或其與

五、發明說明 (3)

TFE 的共聚物 (WO00/67072)。

然而，OH 基雖然有改善與矽基板的密著性之傾向，但是氟原子附近存在的 OH 基會提高酸度，因此其之酸分解所發生的羧酸殘基有被反應而引起膠化之問題。

又，微影術中所用的膠膜 (pellicle) 等防塵膜係為鋪設在鋁等製的框架之一側面上的由硝基纖維素所形成的透明膜，該框架另一側面塗佈有黏著劑以便裝設在光罩上。如此則能防止外來的異物侵入電路圖案面，而且若異物附著於膠膜上，尤由於曝光時異物的成像係在焦點以外之狀態，因此不會發生轉印的問題。

如上述，隨著積體電路之最小圖案的微細化，曝光光源往短波長化進展，因此促進耐短波長曝光能量的薄膜之材質的開發。例如，在使用 KrF 準分子雷射作為曝光光源的情況中，使用遠紫外線區域中吸收比較小的含氟聚合物例如可為市售的含氟樹脂西特卜 (CYTOP, 商品名：旭硝子社製) 或含氟樹脂特氟龍 (註冊商標) AF (商品名：美國杜邦公司製) 等作為膠膜 (特開平 3-39963 公報、特開平 4-104155 公報等)。

又，為了解決由四氟乙烯、偏二氟乙烯等的含氟乙烯性不飽和化合物所合成的含氟聚合物之結晶性造成的光散射性而產生的光透過性問題，有提案以全氟

五、發明說明（4）

2 官能性不飽和化合物單體的自由基環化聚合、全氟環狀單體之自由基聚合所產生的全氟脂肪族環狀(特開昭 63-23811 號、特開平 1-131214 號、特開平 1-131215 號、特開平 3-67262 號)，其對於 193nm 的紫外線具有充分的透過性。再者，有報告說在使用 140~200nm 波長的紫外線作為曝光光源之情況中，使用四氟乙烯與六氟乙烯的共聚物或具有矽氧烷鍵的聚合物之薄膜(WO98/36324)當作膠膜。

然而，對於 157nm 的真空紫外線，該些全氟脂肪族環狀聚合物的透過率雖然比較優良，但是為了藉由環狀聚合進行合成，單體中必須含有大量的氟，由於此所發生的斥水性會使對於基材的密著性惡化。又，全氟脂肪族環狀聚合物的氟的一部分被氫或有機基取代而具有雙鍵經開環複分解所得到的聚合物，對於 157nm 的真空紫外線之光透過率，由於雙鍵的光吸收而變差，吸收係數變得非常大。再者，由於 157nm 的光之吸收帶存在著，其之環境下的光分解(光劣化)等的耐候性係變差，不能耐受使用作為聚合物。因此要求進一步開發出耐候性、密著性兩特性優良、在 157nm 真空紫外線區域的吸收係數極低的聚合物。

本案發明人為了解決上述問題，精心銳意地檢討具有優良光透過性、光學特性、電氣特性、耐熱性、基板密著性和耐光性，而可作為光學材料、薄膜、鏡

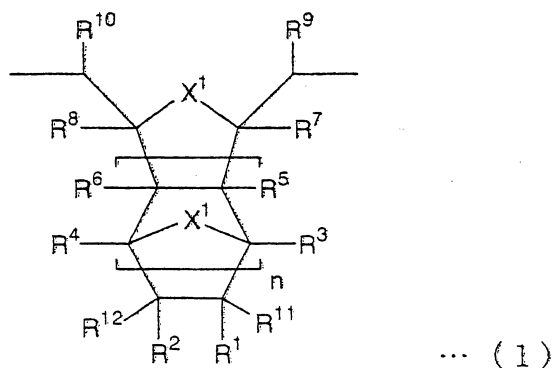
五、發明說明（5）

片等中所用的光學系被覆材、光阻材料之基礎聚合物用的氟系聚合物，結果發現新穎的含氟聚合物，其可使用作為光學材料、薄膜、鏡片等中所用的光學系被覆材、光阻材料，滿足所要求的諸性能，而完成本發明。

即，本發明之目的為提供一種新穎的含氟聚合物，其可使用作為光學材料、薄膜、鏡片等的光學系被覆劑、光阻材料，滿足對 193nm 以下的真空紫外線區域之光線，尤其 157nm 的真空紫外線區域之光線的透過性、光學特性、電氣特性、耐熱性、基板密著性及耐光性，本發明並提供適用於製造該聚合物的單體以及該聚合物的製造方法，而且提供該聚合物之用途。

發明揭示

本發明所關於的含氟特徵為具有至少下式(1)所表示的重複單位構造，而且對於 157nm 的真空紫外線之吸收係數為 $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下。



五、發明說明（6）

式(1)中， $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中至少一者係下述氟或含氟的基，而且

$R^1 \sim R^{12}$ 係由氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之芳基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氮的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的含氟基，

X^1 係由 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 或 $-PR^a-$ 中所選出的含氟基(但 $-CR^aR^b-$ 的 R^a 和 R^b 中至少一個， $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 的 R^a ，係選自於氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之芳基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氮的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基)，

上述式(1)中，氟或含氟的基 $R^1 \sim R^{12}$ 以外的 $R^1 \sim R^{12}$ 係

五、發明說明（7）

由氫、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的基，

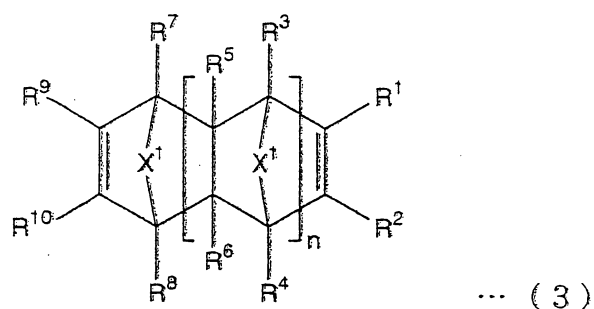
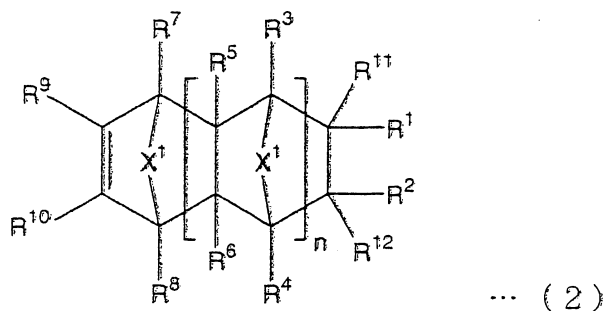
當 X^1 為含氟的基以外時， R^a 和 R^b 為由氫或碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的基，又 X^1 可選自於 -O- 或 -S-，

式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中至少兩個可互相結合以形成環構造，

n 代表 0 或 1~3 之整數。

本發明中所關於的上述含氟環狀烯烴聚合物之環狀烯烴系單體的特徵為由下式(2)或下式(3)所表示：

五、發明說明 (8)



式(2)中， $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中至少一者，式(3)中， $R^1 \sim R^{10}$ 和 X^1 中至少一者，係氟或含氟的基，而且

式(2)中的 $R^1 \sim R^{12}$ 和式(3)中的 $R^1 \sim R^{10}$ 係由氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之芳基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氮的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的含氟基，

式(2)及式(3)中， X^1 係由 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 或 $-PR^a-$ 中所

五、發明說明 (9)

選出的含氟基 (但 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 的 R^a 和 R^b 中至少一個, $-\text{NR}^a-$ 和 $-\text{PR}^a-$ 的 R^a , 係選自於氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氯的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基),

式(2)中氟或含氟的基 $\text{R}^1\sim\text{R}^{12}$ 以外的 $\text{R}^1\sim\text{R}^{12}$ 及式(3)中氟或含氟的基 $\text{R}^1\sim\text{R}^{10}$ 以外的 $\text{R}^1\sim\text{R}^{10}$ 係由氫、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的基,

式(2)及式(3)中 X^1 為含氟的基以外時, R^a 和 R^b 為由氫或碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳

五、發明說明（10）

數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的基，又 X^1 可選自於 -O- 或 -S-，

而且，在式(2)中， R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 可互相結合以形成環構造，在式(3)中， R^1 和 R^2 可互相結合以形成環構造，

n 代表 0 或 1~3 之整數。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物之製造方法的特徵為使上述式(1)或式(3)所表示的至少一種環狀烯烴系單體進行開環複分解聚合，對所得到的開環複分解聚合物作加氫、加氟化氫或加氟中至少一者。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物之特徵為：上述式(1)所表示的重複單位構造係為一種重複單位構造，其中單位構造的兩末端結合有甲基的分子模型與其氟經氫取代的同樣碳骨架的分子模型之間的 HOMO 分子軌域能量差係 0.2eV~1.5eV。

上述環狀烯烴系單體的特徵為：式(2)中的 $R^1 \sim R^{12}$ 中所含有的全部氟原子數的總和及式(3)中的 $R^1 \sim R^{10}$ 中所含有的全部氟原子數的總和係為 3 以上。

五、發明說明（11）

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物係為上述式(2)或式(3)所表示的、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 X^1 和 n 的至少一者係互相不同的兩種類以上之環狀烯烴單體作為原料單體所得到者，較佳為上述式(2)或式(3)中， X^1 係 $-CR^aR^b-$ 的至少一種環狀烯烴單體與 X^1 係 $-O-$ 的至少一種環狀烯烴單體作為原料單體所得到者，上述式(2)或式(3)所表示的環狀烯烴單體與含氟單環烯烴作為原料單體所得到者。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物之特徵為：凝膠滲透層析術(GPC)所測得的以苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)係在 500~1,000,000 的範圍內。

本發明所關於的光學零件、薄膜及被覆劑之特徵為由上述含氟環狀烯烴聚合物所形成。本發明所關於的膠膜之特徵為使用上述含氟環狀烯烴聚合物所形成的薄膜。又，本發明所關於的光阻組成物之特徵為含有上述含氟環狀烯烴聚合物。

本發明所關於的藉由微影術形成圖案之方法的特徵為用上述光學零件、薄膜、被覆劑、膠膜及光阻組成物的任一者。

圖式簡單說明

第 1 圖顯示實施例 1 和實施例 2 的含氟聚合物之 UV 光譜。

第 2 圖顯示實施例 8 和實施例 9 之含氟環狀烯烴聚

五、發明說明（12）

合物的 VUV 光譜。

第 3 圖顯示實施例 8 的含氟環狀烯烴聚合物的 ^{13}C -NMR 光譜。

第 4 圖顯示實施例 9 的含氟環狀烯烴聚合物的 ^{13}C -NMR 光譜。

第 5 圖顯示一由實施例 14 的含氟環狀烯烴聚合物所製成之膠膜的 VUV 光譜。

第 6 圖顯示膠膜的簡單構造圖。

符號說明

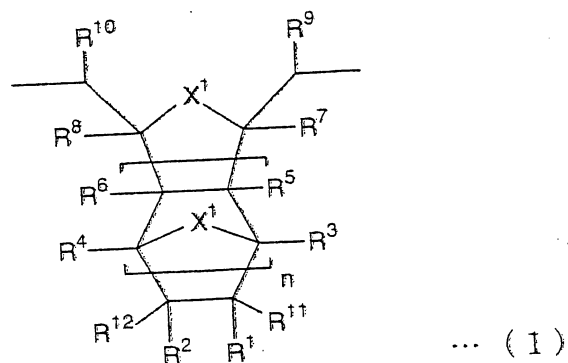
第 6 圖中，1：膠膜（隔膜），2：膜接著劑，3：框架，4：光罩接著劑，5：襯墊，6：內壁黏著劑。

發明的最佳實施形態

以上具體說明本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物、其之環狀烯烴系單體、聚合物的製造方法及其用途。

（含氟環狀烯烴聚合物）

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物為聚合物的重複單位中具有至少下述式(1)所表示的單位構造。



五、發明說明 (13)

式(1)中， $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中至少一者係氟或含氟的基。

在 $R^1 \sim R^{12}$ 中至少一者為氟或含氟的基之情況中， $R^1 \sim R^{12}$ 例如為由

氟或

氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、三氟乙基、五氟乙基、六氟異丙基、七氟異丙基、七氟丙基、六氟-2-甲基異丙基、九氟丁基、全氟環戊基等之含氟的碳數 1~20 之烷基；

五氟苯基、五氟萘基等之含氟的碳數 1~20 之芳基；

三氟丙基二甲基矽烷基、參(三氟甲基)矽烷基、全氟辛基二(三氟甲基)矽烷基等之含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基；

三氟甲氧基、三氟乙氧基、五氟丙氧基、五氟丁氧基、六氟-2-甲基異氧基、七氟丁氧基、全氟環戊氧基、四氟吡喃-2-基氧基、全氟呋喃-2-基氧基等之含氟的碳數 1~20 之烷氧基；

三氟甲氧基甲基、三氟乙氧基甲基、五氟丙氧基甲基、五氟丁氧基甲基、六氟-2-甲基異丁氧基甲基、七氟丁氧基甲基、2,2-二(三氟甲基)二戊茂烷甲基、四氟吡喃-2-基氧基甲基、全氟呋喃-2-基氧基甲基等之含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基；

三氟甲氧羰基、三氟乙氧羰基、五氟丙氧羰基、五氟丁氧羰基、六氟-2-甲基異丙氧羰基、七氟丁氧羰基

五、發明說明（14）

基、全氟環戊氧羰基、四氟吡喃-2-基氧基羰基、全氟呋喃-2-基氧基羰基等之含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基；

三氟甲基羰基、三氟乙基羰基、五氟丙基羰基、五氟丁基羰基、六氟-2-甲基異丙基羰基、七氟丁基羰基、全氟環戊基羰基、四氟吡喃-2-基羰基、全氟呋喃-2-基羰基等之含氟的碳數 2~20 之烷基羰基；

三氟甲酯基甲基、三氟乙酯基甲基、五氟丙酯基甲基、五氟丁酯基甲基、(六氟-2-甲基異丙酯基)甲基、七氟丁酯基甲基、全氟環戊酯基甲基、四氟吡喃-2-基酯基甲基或全氟吡喃-2-基酯基甲基等之含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、

羧三氟甲基、羧四氟乙基、羧六氟異丙基、羧六氟-2-甲基異丙基、羧全氟環戊基等之含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基；

1-氰基四氟乙基、1-氰基六氟丙基等之含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基；

溴三氟乙基、溴四氟乙基、2-溴四氟異丙基、六氟-2-溴甲基異丙基等之含氟的碳數 1~20 之含氟的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基等中所選出的含氟基。

X^1 中至少一個為含氟之基的情況時， X^1 係選自於 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 或 $-PR^a-$ 等的含氟基。

五、發明說明（15）

但是， $-CR^aR^b-$ 的 R^a 和 R^b 中至少一個， $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 的 R^a ，係選自於氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氮的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基，其之具體例子為與上述 $R^1 \sim R^{12}$ 同樣的含氟基。

式 (1) 中，為氟或含氟的基之 $R^1 \sim R^{12}$ 以外的 $R^1 \sim R^{12}$ ，例如為由

氫、氟、溴、碘或

甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、蓋基等碳數 1~20 的烷基；

三甲基矽烷基、二甲基乙基矽烷基、二甲基環戊基矽烷基等之碳數 1~20 之含矽的烷基；

甲氧基、乙氧基、異丙氧基、第三丁氧基、甲氧等之碳數 1~20 之烷氧基；

甲氧羰基、乙氧羰基、正丙氧羰基、異丙氧羰基、正丁氧羰基、第三丁氧羰基、環己氧基羰基、四氫吡喃-2-基氧基羰基、四氫呋喃-2-基氧基羰基、1-乙氧基乙氧羰基、1-丁氧基乙氧羰基等之碳數 2~20 之烷氧羰

五、發明說明 (16)

基；

羰基；

甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、異丙基羰基、正丁基羰基、第三丁基羰基、環己基羰基、四氫吡喃-2-基羰基、四氫呋喃-2-基羰基等之碳數 2~20 之烷基羰基；

氰基；

氰甲基、氰乙基、氰丙基、氰丁基、氰己基等之碳數 2~20 之含氰基的烷基；

甲酯基甲基、乙酯基甲基、丙酯基甲基、丁酯基甲基、(2-甲基異丙酯基)甲基、丁酯基甲基、環戊酯基甲基、(四氫吡喃-2-基酯基)甲基或(四氫呋喃-2-基酯基)甲基等的碳數 3~20 之含酯基的烷基；

甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基、2-甲基異丙氧基甲基、丁氧基甲基、2,2-二甲基二戊茂烷甲基、四氫吡喃-2-基氧基甲基、四氫呋喃-2-基氧基甲基等的碳數 2~20 之含醚基的烷基；

羧基羰基；

羧甲基、羧乙基、羧丙基等的碳數 2~20 之含羧基的烷基；

羥基；

羥甲基、羥乙基、羥丙基、羥丁基、羥戊基、蓋基、葡萄糖基等的糖類含有之碳數 1~20 之含羥基的烷

五、發明說明（17）

基；

氯甲基、溴甲基、碘甲基、二氯甲基、二溴甲基、二碘甲基、三氯甲基、三溴甲基、三碘甲基等之碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基、碳數 1~20 之含碘的烷基等之不含氟的基中所選出者。

X^1 為含氟基情況以外時， R^a 、 R^b 例如為氫、氯、溴、碘，或碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出者，其之具體例子為與上述 $R^1 \sim R^{12}$ 同樣的不含氟之基。又， X^1 可為 -O- 或 -S-。

X^1 為含氟基情況以外時， X^1 較佳為 O- 或 $-\text{CH}_2-$ 。

在 $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中，氟或含氟的基以外的基為二個以上的情況時，它們可為互相相同或不同。

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中至少二個可互相結合以形成環構造。

n 表示 0 或 1~3 之整數，較佳 0 或 1。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物可僅由上述式 (1) 所表示的重複單位構造所形成，或可由含有上述 (1)

五、發明說明（18）

所表示的重複單位構造以外的重複單位構造所形成。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物中，上述式(1)所表示的重複單位構造中的 $R^1 \sim R^{12}$ 所含有的全部氟原子數之總和較佳為 3 個以上。

全部氟原子數之總和為 1 或 2 個時，氟之誘起效果所致的紫外線吸收波長之短波長尖銳度係不充分的，因此，無法改善對 157nm 的光透過性，其之吸收係數變得比 $3\mu\text{m}^{-1}$ 大。該全部氟原子數之總和較佳為在 3~30 的範圍內。

作為上述式(1)所表示的重複單位構造以外的重複單位構造，例如有後述式(2)或式(3)所表示的至少一種環狀烯烴在複分解開環聚合時，由式(2)或式(3)所表示的環狀烯烴與共用的含氟或不含氟之環狀烯烴所導出的重複單位構造。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物亦較佳為僅由 1 種上述式(1)所表示的單位構造所形成者，亦較佳為上述式(1)中 $R^1 \sim R^{12}$ 、 X^1 和 n 的至少一個係由互相不同的二種以上單位構造所形成者，上述式(1)中 X^1 係為 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 的至少一種單位構造，上述式(1)中 X^1 為 $-\text{O}-$ 的至少 1 種單位構造所形成者，又較佳為由上述式(1)所表示的單位構造與含氟的單環烯烴導出的單位構造所形成者。

由上述式(1)中 $R^1 \sim R^{12}$ 、 X^1 和 n 的至少一個為互相

五、發明說明 (19)

不同的二種以上單位構造所形成的含氟環狀烯烴聚合物、由上述式(1)中 X^1 爲 -O- 的至少 1 種單位構造所形成的含氟環狀烯烴聚合物，當將膠膜等的薄膜接著或壓著於鋁製框架時，對金屬框架的接著性優良，又，當將光阻等塗佈於矽晶圓上、曝光時，對晶圓的密著性優良，再者，可藉由變更上述單位構造的比例，而任意設定光阻的解像性或對鹼顯像液的溶解性(顯像性)，可適當選擇光阻性能。特別地，爲了提高接著性、密著性、顯像性， X^1 較佳爲 -O-。

該上述式(1)所表示的重複單位構造以外的重複單位構造，在含氟環狀烯烴聚合物中，可含有 90 莫耳% 以下，較佳 30 莫耳% 以下之量。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物，以凝膠滲透層析法(GPC)所測得的依聚苯乙烯換算之重量平均分子量(M_w)係在 5000~1,000,000 的範圍內，較佳在 3000~500,000 的範圍內。又，其分子量分佈 M_w/M_n 較佳爲 1.0~3.0。

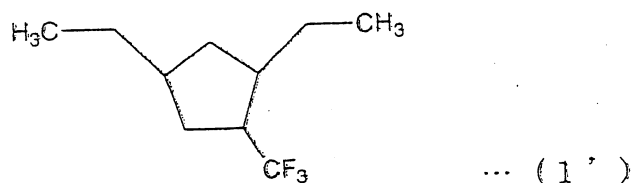
當其重量平均分子量 M_w 在 5000 以下時，則不能顯現聚合物的物性，耐光性變差，當在 1,000,000 以上時，由於流動性低，而對於作爲薄膜、被覆材和光阻材時之膜成形性或旋塗膜的塗佈性有不良影響。同樣地，當分子量分佈 M_w/M_n 爲 3.0 以上時，則作爲膠膜等的薄膜、被覆材和光阻材時之膜成形性或旋塗膜

五、發明說明 (20)

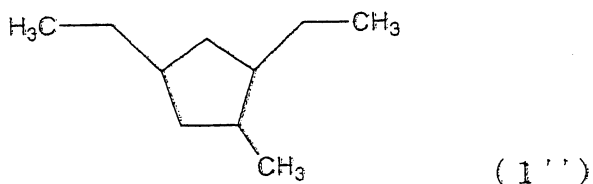
的塗佈性有不良影響。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物中，上述式(1)所表示的重複單位構造之單位構造兩末端結合有甲基的分子模型與其氟經氫取代的同樣碳骨架的分子模型之間的 HOMO 分子軌域能量差係 $0.2\text{eV}\sim 1.5\text{eV}$ 。

該 HOMO 係指最高被佔據的分子軌域 (Highest Occupied Molecular Orbital)，HOMO 能量差例如為上述式(1)中 R^2 為 CF_3 、 X^1 為 CH_2 、其它為氫且 n 為 0 的開環複分解聚合物的加氫聚合物的重複構造單位的兩末端被甲基所加帽的分子模型(化學式(1'))與其之氟被氫所取代的分子模型(化學式(1''))的 HOMO 能量以半經驗分子軌域法(PM3)計算的能量值之差。



(化學式(1)中 R^2 為 CF_3 、 X^1 為 CH_2 、其它為氫且 n 為 0 的開環複分解聚合物的加氫聚合物的重複構造單位的兩末端被甲基所加帽的分子模型)



(化學式(1)中 R^2 為 CF_3 、 X^1 為 CH_2 、其它為氫且 n 為 0 的開環複分解聚合物的加氫聚合物的重複構造單位的

五、發明說明（21）

兩末端被甲基所加帽的分子模型)

若 HOMO 能量差在 $0.2\text{eV}\sim 1.5\text{eV}$ 的範圍內，該含氟聚合物對於 157nm 的真空紫外線之吸收係數為 $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下，構造單位分子模型的 HOMO 能量差係能較佳地表現吸收係數的大小程度。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物之對於 157nm 的真空紫外線的吸收係數為 $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下。當在該波長的吸收係數超過 $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 時，光能量的吸收會使聚合物劣化、光阻的耐光性變差、而且使用於膠膜時的光能量損失顯著，造成半導體製造的障礙。又，由於光能量吸收所導致的光能量損失，因此光量不足以在半導體等的製造中形成微細圖案，而在真空紫外線之微影加工上發生適用性的問題。

本發明中的吸收係數係以下式 10 為基底的對數關係式表示

$$\text{吸收係數}(\mu\text{m}^{-1}) = \text{Log}_{10}[T_0/T_s]/t_s \quad \cdots (\text{式 } 1)$$

式 1 中，吸收係數的單位係以薄膜或 CaF_2 基板的旋塗膜之厚度 μm 的倒數表示， T_0 係空白的透過率，當試料為薄膜情況時其為測定的氣氛之透過率，或當為 CaF_2 基板上塗佈的試料之情況時，其為未塗覆基板的透過率，即塗佈前所測定的透過率。 T_s 係為試料薄膜或 CaF_2 基板上所塗佈的試料之透過率。該透過率係以真空紫外線光譜分光器所測得者。又， T_s 係為試料薄

五、發明說明（22）

膜或 CaF_2 基板上所塗佈的試料之厚度，以 μm 單位表示。

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物係在可見光至真空紫外線區域的廣範圍內具有優良光透過性、而且光的折射率低。在可見光區域的折射率為 1.50 以下。

又。在可見光區域的光透過率為 95~100%，在 KrF 準分子雷射或 ArF 準分子雷射的紫外線區域之光透過率係高的，為 80~100%。

再者，聚合物的耐熱性指標即玻璃轉移溫度 (T_g) 雖依賴於聚合物的構造或其分子量，但是可設計得到具有 100℃ 以上 T_g 的含氟環狀烯烴聚合物，這些高 T_g 的聚合物係可展開其之光學特性和熱特性的光學零件之用途。又，由於環狀烯烴聚合物的構造設計，可能賦予耐藥品性、耐水性等。

本發明所關於的具有至少上述式 (1) 所表示的重複單位構造之含氟環狀烯烴聚合物，例如可藉由下述式 (2) 或下述式 (3) 所表示的至少一種環狀烯烴經由開環複分解聚合、加氫、加氟化氫和加氟中至少一者而製得。

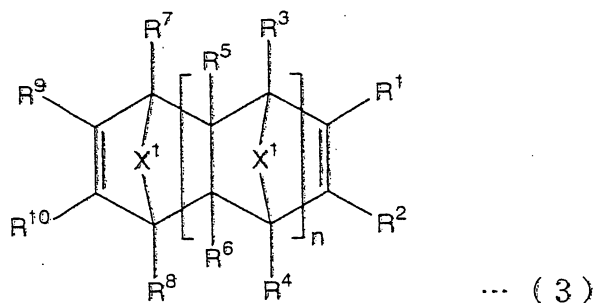
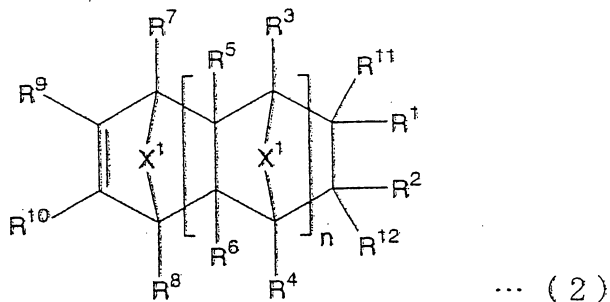
其次，說明本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物之合成中所適用的環狀烯烴系單體。

(環狀烯烴系單體)

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物之環狀烯烴系

五、發明說明 (23)

單體係由下式(2)或下式(3)所表示。



式(2)中， $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中至少一者，式(3)中， $R^1 \sim R^{10}$ 和 X^1 中至少一者，係氟或含氟的基。

式(2)中 $R^1 \sim R^{12}$ 的至少一個、式(3)中 $R^1 \sim R^{10}$ 的至少一個為氟或含氟的基之情況時， $R^1 \sim R^{12}$ 和 $R^1 \sim R^{10}$ 例如係由氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之芳基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氯的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的

五、發明說明 (24)

碳數 1~20 之含碘的烷基等中所選出的含氟基。其之具體例子為與上述式(1)中 $R^1 \sim R^{12}$ 為含氟的基時所舉例的基。

式(2)和(3)中 X^1 的至少一個為含氟的基之情況時， X^1 係由 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 、 $-PR^a-$ 等中所選出的含氟基。

但是 $-CR^aR^b-$ 的 R^a 和 R^b 中至少一個， $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 的 R^a ，係選自於氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 1~20 之烷基羰基、含氟的碳數 1~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氮的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基，其之具體例子為與上述式(1)中 $R^1 \sim R^{12}$ 時所舉例的同樣含氟基。

式(2)和式(3)中， $R^1 \sim R^{12}$ 的兩個以上為氟或含氟的基之情況時，其可互相相同或不同， X^1 的兩個以上為氟或含氟的基之情況時，其可互相相同或不同。又，式(3)中， $R^1 \sim R^{10}$ 的兩個以上為氟或含氟的基之情況時，其可互相相同或不同， X^1 的兩個以上為氟或含氟的基之情況時，其可互相相同或不同。

又，在上述式(2)中，氟或含氟的基 $R^1 \sim R^{12}$ 以外的 $R^1 \sim R^{12}$ 及式(3)中，氟或含氟的基 $R^1 \sim R^{10}$ 以外的

五、發明說明 (25)

$R^1 \sim R^{10}$ ，例如選自於氫、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基、碳數 1~20 之含碘的烷基。其之具體例子為與上述式(1)中 $R^1 \sim R^{12}$ 時所舉例的同樣不含氟之基。

式(2)和式(3)中， X^1 為含氟的基以外時， R^a 和 R^b 例如選自於氫或碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基，其之具體例子為與上述式(1)中 $R^1 \sim R^{12}$ 時所舉例的同樣不含氟之基。

又 X^1 可選自於 -O- 或 -S-。

n 為 0 或 1~3 之整數。

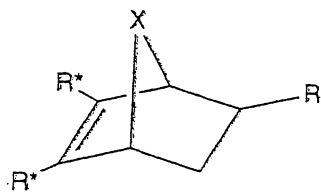
在式(2)中， $R^1 \sim R^{12}$ 中有兩個以上為氟或含氟的基以

五、發明說明 (26)

外之情況時，其可互相相同或不同， X^1 中有兩個以上為氟或含氟的基以外之情況時，其可互相相同或不同。又，在式(3)中， $R^1 \sim R^{10}$ 中有兩個以上為氟或含氟的基以外之情況時，其可互相相同或不同， X^1 中有兩個以上為氟或含氟的基以外之情況時，其可互相相同或不同。

又，在式(2)中， R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 可互相結合以形成環構造，在式(3)中， R^1 和 R^2 可互相結合以形成環構造，

上述式(2)所表示的環狀烯烴系單體之具體例子例如為 5-三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-三氟甲基-7-酮基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二氟-5,6-雙三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-氟-5-五氟乙基-6,6-雙三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟異丙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5,6,6,7,7,8,8,9-八氟三環[5.2.1.0^{5,9}]癸-2-烯、或 5,6-雙(九氟丁基)雙環[2.2.1]庚-2-烯，例如以下所舉例的構造。



(其中 $X = CH_2$ 、 CF_2 、 $C(CF_3)_2$ 、O 或 S

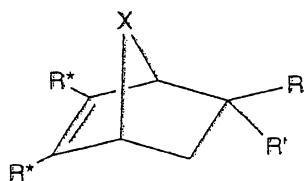
$R = F$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $CF(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、

五、發明說明 (27)

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、
 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或
 CF_2CN

$\text{R}^* = \text{H}$ 、 R 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、
 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、
 OH 或 Br

R 、 R^* 係各自獨立)



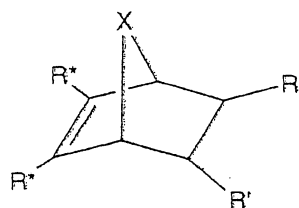
(其中 $\text{X} = \text{CH}_2$ 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 、或 S)

$\text{R} = \text{F}$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、
 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、
 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或
 CF_2CN

$\text{R}' = \text{R}$ 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、
 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br
 $\text{R}^* = \text{H}$ 或 R'

R 、 R' 、 R^* 係各自獨立)

五、發明說明 (28)



(其中 $X = \text{CH}_2, \text{CF}_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{O}$ 或 S

$R = \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9, \text{CF}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_3, \text{C}_6\text{F}_{11}, \text{C}_6\text{F}_5,$

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3, \text{OCF}_3, \text{COOCF}_3, \text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2, \text{COOC}(\text{CF}_3)_3,$

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CF}_2\text{OCF}_3, \text{CF}_2\text{OH}, \text{CF}_2\text{OCOCF}_3, \text{CF}_2\text{COOH}$ 或

CF_2CN

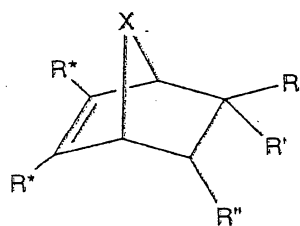
$R' = R, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COOCH}_3,$

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3, \text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OCOCH}_3, \text{COOH}, \text{CN},$

OH 或 Br

$R^* = \text{H}$ 或 R'

R, R', R^* 係各自獨立)



(其中 $X = \text{CH}_2, \text{CF}_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{O}$ 或 S

$R = \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9, \text{CF}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_3, \text{C}_6\text{F}_{11}, \text{C}_6\text{F}_5,$

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3, \text{OCF}_3, \text{COOCF}_3, \text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2, \text{COOC}(\text{CF}_3)_3,$

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CF}_2\text{OCF}_3, \text{CF}_2\text{OH}, \text{CF}_2\text{OCOCF}_3, \text{CF}_2\text{COOH}$ 或

CF_2CN

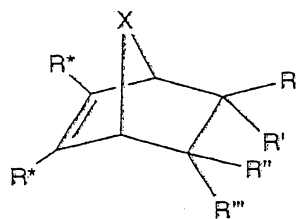
五、發明說明 (29)

$R' = R$ 、或 CH_3 、 $C(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 $COOCH_3$ 、
 $COOC(CH_3)_3$ 、 $COOC_2H_5(C_5H_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 CH_2OCOCH_3 、 $COOH$ 、 CN 、
 OH 或 Br

$R'' = R'$

$R^* = H$ 或 R'

R 、 R' 、 R'' 、 R^* 係各自獨立)



(其中 $X = CH_2$ 、 CF_2 、 $C(CF_3)_2$ 、 O 或 S

$R = F$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $CF(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、
 $Si(CF_3)_3$ 、 OCF_3 、 $COOCF_3$ 、 $COOCCH_3(CF_3)_2$ 、 $COOC(CF_3)_3$ 、
 $COOC_2F_5(C_5H_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 CF_2OCOCF_3 、 CF_2COOH 或
 CF_2CN

$R' = R$ 、 CH_3 、 $C(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 $COOCH_3$ 、
 $COOC(CH_3)_3$ 、 $COOC_2H_5(C_5H_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 CH_2OCOCH_3 、 $COOH$ 、 CN 、
 OH 或 Br

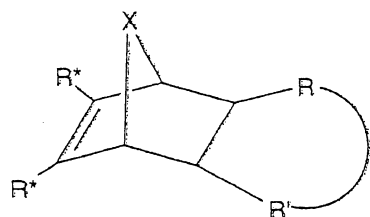
$R'' = R'$

$R''' = R'$

$R^* = H$ 或 R'

R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R^* 係各自獨立)

五、發明說明 (30)



(其中 $X = \text{CH}_2, \text{CF}_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{O}$ 或 S

$\text{R} = \text{CF}_2, \text{CFCF}, \text{CHCF}_3, \text{C}(\text{CF}_3)_2, (\text{CF}_2)_2, (\text{CF}_2)_3, \text{CHC}_6\text{F}_5, \text{Si}(\text{CF}_3)_2,$

$\text{CF}_2\text{OCF}_2, \text{CFOH}, \text{COCF}_2, \text{CFCOOCF}_2, \text{CFCOOH}$ または CFCN

$\text{R}' = \text{R}, \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{OCH}_2, \text{CHOH}, \text{COOCH}_2,$

$\text{CHCOOH}, \text{CO}, \text{CHOCH}_3, \text{O}$ 或 CHOCOCH_3

$\text{R}^* = \text{H}, \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9, \text{CF}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_3, \text{C}_6\text{F}_{11}, \text{C}_6\text{F}_5,$

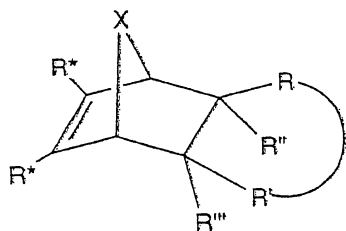
$\text{Si}(\text{CF}_3)_3, \text{OCF}_3, \text{COOCF}_3, \text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2, \text{COOC}(\text{CF}_3)_3,$

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CF}_2\text{OCF}_3, \text{CF}_2\text{OH}, \text{CF}_2\text{OCOCF}_3, \text{CF}_2\text{COOH}, \text{CF}_2\text{CN},$

$\text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COOCH}_3, \text{COOC}(\text{CH}_3)_3,$

$\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OCOCH}_3, \text{COOH}, \text{CN}, \text{OH}$ 或 Br

$\text{R}, \text{R}', \text{R}^*$ 係各自獨立)



(其中 $X = \text{CH}_2, \text{CF}_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{O}$ 或 S

$\text{R} = \text{CF}_2, \text{CFCF}, \text{CHCF}_3, \text{C}(\text{CF}_3)_2, (\text{CF}_2)_2, (\text{CF}_2)_3, \text{CHC}_6\text{F}_5, \text{Si}(\text{CF}_3)_2,$

$\text{CF}_2\text{OCF}_2, \text{CFOH}, \text{COCF}_2, \text{CFCOOCF}_2, \text{CFCOOH}, \text{CFCN}, \text{CH}_2,$

$(\text{CH}_2)_2, (\text{CH}_2)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{OCH}_2, \text{CHOH}, \text{COOCH}_2, \text{CHCOOH},$

五、發明說明 (31)

CO、 CHOCH_3 或 CHOCOCH_3

$\text{R}' = \text{R}$

$\text{R}'' = \text{F}$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、

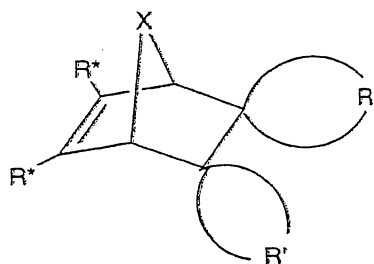
CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、

$\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br

$\text{R}''' = \text{R}''$

$\text{R}^* = \text{H}$ 或 R''

R 、 R' 、 R'' 、 R''' 、 R^* (係各自獨立)



(其中 $\text{X} = \text{CH}_2$ 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 或 S

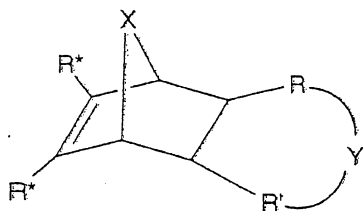
$\text{R} = (\text{CF}_2)_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3$ 、 $(\text{CF}_2)_4$ 、 $(\text{CF}_2)_5$ 或 $(\text{CF}_2)_6$

$\text{R}' = \text{R}$ 或 CH_2 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_2)_4$ 、 $(\text{CH}_2)_5$ 、 $(\text{CH}_2)_6$

$\text{R}^* = \text{H}$ 或 R'

R 、 R' 、 R^* (係各自獨立)

五、發明說明 (32)



(其中 $X = CH_2, CF_2, C(CF_3)_2, O$ 或 S

$Y = O, CO, NCF_3, NCH_3$ 或 NC_6F_5

$R = CF_2, CFCF, CHCF_3, C(CF_3)_2, (CF_2)_2, (CF_2)_3, CHC_6F_5, Si(CF_3)_2,$

$CF_2OCF_2, CFOH, COCF_2, CFCOOCF_2, CFCOOH$ 或 $CFCN$

$R' = R, CH_2, (CH_2)_2, (CH_2)_3, Si(CH_3)_2, CH_2OCH_2, CHOH, COOCH_2,$

$CHCOOH, CO, CHOCH_3, O$ 或 $CHOCOCH_3$

$R^* = H, F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$

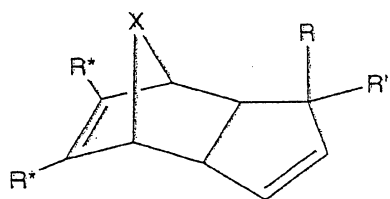
$Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$

$COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH, CF_2CN,$

$CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3, COOC(CH_3)_3,$

$COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN, OH$ 或 Br

R, R', R^* 係各自獨立)



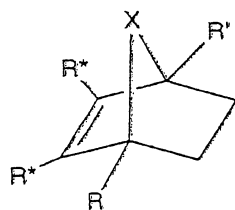
(其中 $X = CH_2, CF_2, C(CF_3)_2, O$ 或 S

$R = F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$

$Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$

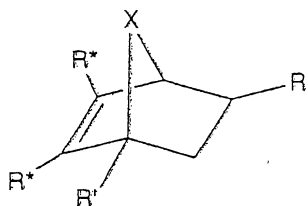
$COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH$ 或

五、發明說明 (33)

 CF_2CN
 $\text{R}' = \text{R}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COOCH}_3,$
 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3, \text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OCOCH}_3, \text{COOH}, \text{CN},$
 OH 或 Br
 $\text{R}^* = \text{H}$ 或 R'
 $\text{R}, \text{R}', \text{R}^*$ 係各自獨立)

(其中 $\text{X} = \text{CH}_2, \text{CF}_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{O}$ 或 S
 $\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9, \text{CF}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_3, \text{C}_6\text{F}_{11}, \text{C}_6\text{F}_5,$
 $\text{Si}(\text{CF}_3)_3, \text{OCF}_3, \text{COOCF}_3, \text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2, \text{COOC}(\text{CF}_3)_3,$
 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CF}_2\text{OCF}_3, \text{CF}_2\text{OH}, \text{CF}_2\text{OCOCF}_3, \text{CF}_2\text{COOH}$ 或

 CF_2CN
 $\text{R}' = \text{R}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COOCH}_3,$
 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3, \text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OCOCH}_3, \text{COOH}, \text{CN},$
 OH 或 Br
 $\text{R}^* = \text{H}$ 或 R'
 $\text{R}, \text{R}', \text{R}^*$ 係各自獨立)

五、發明說明 (34)



(其中 $X = \text{CH}_2$ 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 或 S

$R = \text{F}$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或

CF_2CN

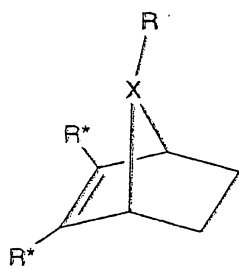
$R' = R$ 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、

OH 或 Br

$R^* = \text{H}$ 或 R'

R 、 R' 、 R^* 係各自獨立)



(其中 $X = \text{N}$ 或 P

$R = \text{F}$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或

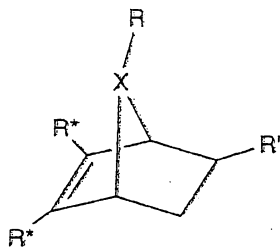
CF_2CN

$R^* = \text{H}$ 、 R 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、

五、發明說明 (35)

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、
 OH 或 Br

R 、 R^* 係各自獨立)



(其中 $\text{X} = \text{N}$ 或 P)

$\text{R} = \text{F}$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、

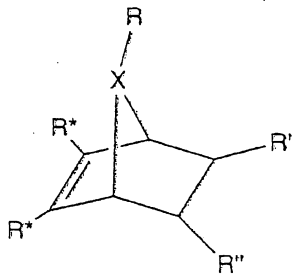
CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、

$\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br

$\text{R}' = \text{R}$

$\text{R}^* = \text{H}$ 或 R'

R 、 R' 、 R^* 係各自獨立)



(其中 $\text{X} = \text{N}$ 或 P)

$\text{R} = \text{F}$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、

五、發明說明 (36)

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、
 $\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 、 CF_2CN 、
 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、
 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、 OH 或 Br

$\text{R}' = \text{R}$

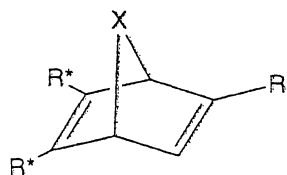
$\text{R}'' = \text{R}'$

$\text{R}^* = \text{H}$ 或 R'

R 、 R' 、 R'' 、 R^* 係各自獨立)

等爲例子，再者，式(2)中 $n=0$ ，即具有與上述所例示的雙環[2.2.1]庚-2-烯構造的衍生物同樣的取代基，
 $n=1$ 的四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯構造的衍生物，
 $n=2$ 的六環[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十七烯構造的衍生物，
 $n=3$ 的八環[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-廿二烯構造的衍生物爲例子。

又，上述式(3)所表示的環狀烯烴系單體的具體例子爲 5,6-雙三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯、全氟雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯或 5,6-雙三氟甲基-7-酮基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯。再者，例如以下所舉例的構造。



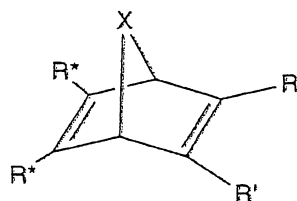
(其中 $\text{X} = \text{CH}_2$ 、 CF_2 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 O 或 S)

五、發明說明 (37)

$R = F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$
 $Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$
 $COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH$ 或
 CF_2CN

$R^* = H, R, CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3,$
 $COOC(CH_3)_3, COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN,$
 OH 或 Br

R, R^* 係各自獨立)



(其中 $X = CH_2, CF_2, C(CF_3)_2, O$ 或 S

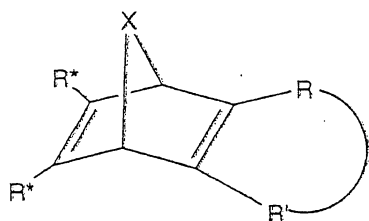
$R = F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$
 $Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$
 $COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH$ 或
 CF_2CN

$R' = R, CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3,$
 $COOC(CH_3)_3, COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN,$
 OH 或 Br

$R^* = H$ 或 R'

R, R', R^* 係各自獨立)

五、發明說明 (38)



(其中 $X = CH_2, CF_2, C(CF_3)_2, O$ 或 S

$R = CF_2, CFCF, CHCF_3, C(CF_3)_2, (CF_2)_2, (CF_2)_3, CHC_6F_5, Si(CF_3)_2,$

$CF_2OCF_2, CFOH, COCF_2, CF_2COOCF_2, CF_2COOH$ 或 $CFCN$

$R' = R, CH_2, (CH_2)_2, (CH_2)_3, Si(CH_3)_2, CH_2OCH_2, CHOH, COOCH_2,$

$CHCOOH, CO, CHOCH_3, O$ 或 $CHOCOCH_3$

$R^* = H, F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$

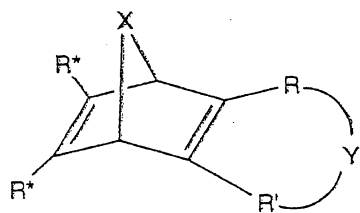
$Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$

$COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH, CF_2CN,$

$CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3, COOC(CH_3)_3,$

$COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN, OH$ 或 Br

R, R', R^* 係各自獨立)



(其中 $X = CH_2, CF_2, C(CF_3)_2, O$ 或 S

$Y = O, CO, NCF_3, NCH_3$ 或 NC_6F_5

$R = CF_2, CFCF, CHCF_3, C(CF_3)_2, (CF_2)_2, (CF_2)_3, CHC_6F_5, Si(CF_3)_2,$

$CF_2OCF_2, CFOH, COCF_2, CF_2COOCF_2, CF_2COOH$ 或 $CFCN$

五、發明說明 (39)

$R' = R, CH_2, (CH_2)_2, (CH_2)_3, Si(CH_3)_2, CH_2OCH_2, CHOH, COOCH_2,$

$CHCOOH, CO, CHOCH_3, O$ 或 $CHOCOCH_3$

$R^* = H, F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$

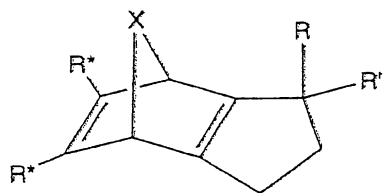
$Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$

$COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH, CF_2CN,$

$CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3, COOC(CH_3)_3,$

$COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN, OH$ 或 Br

R, R', R^* 係各自獨立)



(其中 $X = CH_2, CF_2, C(CF_3)_2, O$ 或 S

$R = F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$

$Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$

$COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH$ 或

CF_2CN

$R' = R, CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3,$

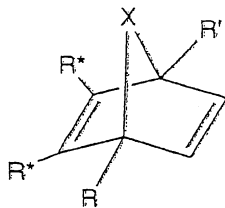
$COOC(CH_3)_3, COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN,$

OH 或 Br

$R^* = H$ 或 R'

R, R', R^* 係各自獨立)

五、發明說明 (40)



(其中 $X = \text{CH}_2, \text{CF}_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{O}$ 或 S)

$R = \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9, \text{CF}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_3, \text{C}_6\text{F}_{11}, \text{C}_6\text{F}_5,$

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3, \text{OCF}_3, \text{COOCF}_3, \text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2, \text{COOC}(\text{CF}_3)_3,$

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CF}_2\text{OCF}_3, \text{CF}_2\text{OH}, \text{CF}_2\text{OCOCF}_3, \text{CF}_2\text{COOH}$ 或

CF_2CN

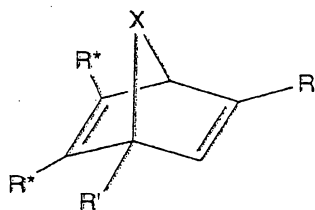
$R' = R, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COOCH}_3,$

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3, \text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OCOCH}_3, \text{COOH}, \text{CN},$

OH 或 Br

$R^* = \text{H}$ 或 R'

R, R', R^* 係各自獨立)



(其中 $X = \text{CH}_2, \text{CF}_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{O}$ 或 S)

$R = \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_2\text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9, \text{CF}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_3, \text{C}_6\text{F}_{11}, \text{C}_6\text{F}_5,$

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3, \text{OCF}_3, \text{COOCF}_3, \text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2, \text{COOC}(\text{CF}_3)_3,$

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8), \text{CF}_2\text{OCF}_3, \text{CF}_2\text{OH}, \text{CF}_2\text{OCOCF}_3, \text{CF}_2\text{COOH}$ 或

CF_2CN

$R' = R, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{OH}, \text{COOCH}_3,$

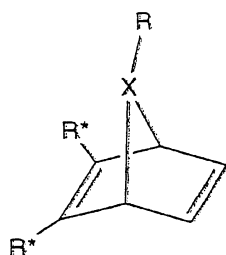
五、發明說明 (41)

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、

OH 或 Br

$\text{R}^* = \text{H}$ 或 R'

R 、 R' 、 R^* 係各自獨立)



(其中 $\text{X} = \text{N}$ 或 P)

$\text{R} = \text{F}$ 、 CF_3 、 CF_2CF_3 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6F_{11} 、 C_6F_5 、

$\text{Si}(\text{CF}_3)_3$ 、 OCF_3 、 COOCF_3 、 $\text{COOCCH}_3(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{COOC}(\text{CF}_3)_3$ 、

$\text{COOC}_2\text{F}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CF_2OCF_3 、 CF_2OH 、 $\text{CF}_2\text{OCOCF}_3$ 、 CF_2COOH 或

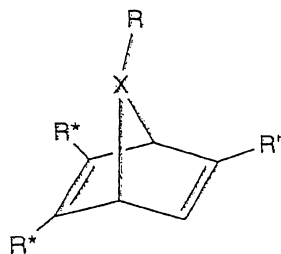
CF_2CN

$\text{R}^* = \text{H}$ 、 R 、 CH_3 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 OCH_3 、 CH_2OH 、 COOCH_3 、

$\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_8)$ 、 CH_2OCH_3 、 $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 、 COOH 、 CN 、

OH 或 Br

R 、 R^* 係各自獨立)



(其中 $\text{X} = \text{N}$ 或 P)

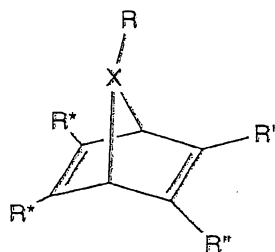
五、發明說明 (42)

$R = F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$
 $Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$
 $COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH, CF_2CN,$
 $CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3, COOC(CH_3)_3,$
 $COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN, OH$ 或 Br

$R' = R$

$R^* = H$ 或 R'

R, R', R^* 係各自獨立)



(其中 $X = N$ 或 P)

$R = F, CF_3, CF_2CF_3, C_3F_7, C_4F_9, CF(CF_3)_2, C(CF_3)_3, C_6F_{11}, C_6F_5,$
 $Si(CF_3)_3, OCF_3, COOCF_3, COOCCH_3(CF_3)_2, COOC(CF_3)_3,$
 $COOC_2F_5(C_5H_8), CF_2OCF_3, CF_2OH, CF_2OCOCF_3, CF_2COOH, CF_2CN,$
 $CH_3, C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3, OCH_3, CH_2OH, COOCH_3, COOC(CH_3)_3,$
 $COOC_2H_5(C_5H_8), CH_2OCH_3, CH_2OCOCH_3, COOH, CN, OH$ 或 Br

$R' = R$

$R'' = R'$

$R^* = H$ 或 R'

R, R', R'', R^* 係各自獨立)

五、發明說明（43）

等爲例子，再者化學式(3)中 $n=0$ ，即具有與上述所例示的環[2.2.1]庚-2,5-二烯構造的衍生物同樣的取代基， $n=1$ 的四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3,8-二烯構造的衍生物， $n=2$ 的六環[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]十七碳-4,11-二烯構造的衍生物， $n=3$ 的八環[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-廿二碳 5,14-二烯構造的衍生物爲例子。

再者，上述式(2)和式(3)所表示的環狀烯烴系單體之例子爲全氟雙環[2.2.1]庚-2-烯等的含氟雙環庚烯衍生物、全氟雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯等的含氟雙環庚二烯衍生物、全氟四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯等的含氟四環十二烯衍生物等。

上述環狀烯烴系單體中，式(2)中的 $R^1 \sim R^{12}$ 所含有的全部氟原子數之總和及式(3)中的 $R^1 \sim R^{10}$ 所含有的全部氟原子數之總和較佳爲 3 以上。

上述式(2)和式(3)所表示的環狀烯烴系單體可藉由已知的狄-阿反應由含氟的烯烴類與作爲二烯親和物的環庚二烯類、呋喃類、噻吩類、吡咯類進行加成反應而合成得到。

又，可以藉由使用四氟化硫、DAST 等的氟化劑來氟化含有醇類、羧酸類、酯類、酮類、醛類、醚類、醯胺類等的極性基之雙環烯烴、雙環二烯類、四環烯烴類、四環二烯類、八環烯烴類、八環二烯類等的環

五、發明說明（44）

狀烯烴類之方法，藉由已知的偶合反應、縮合反或加成反應方法等將含氟的醇化合物類、含氟的羧酸化合物、含氟的矽化合物、含氟的溴、碘等鹵化烴化合物導入環狀烯烴類而合成得到。

(含氟環狀烯烴聚合物之製造方法)

本發明所關於的具有至少上述式(1)所表示的重複單位構造之含氟環狀烯烴聚合物例如可藉由上述式(1)或上述式(3)所表示的至少一種環狀烯烴系單體經開環重複分解、加氫、加氟化氫和加氟的至少一者而製造得到。

本發明可以共聚合式(2)或式(3)所表示的 $R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 X^1 和 n 的至少一者為相同或相異的兩種以上之環狀烯烴系單體，又，可以共聚合式(2)或式(3)中 X^1 為 $-CR^aR^b-$ 的至少一種環狀烯烴系單體和 X^1 為 $-O-$ 的至少一種環狀烯烴系單體。

又，本發明在開環重複分解式(2)或式(3)所表示至少一種環狀烯烴系單體時，式(2)或式(3)所表示環狀烯烴系單體可與雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-乙基雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-氯雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-溴雙環[2.2.1]庚-2-烯、5-甲基-6-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯等的雙環庚烯衍生物，雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯、5-甲基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯、5-乙基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯、5-氯雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯、5-

五、發明說明（45）

溴雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯、5-甲基-6-甲基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯等的雙環庚二烯衍生物，四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-甲基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-乙基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-氯四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-溴四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯、8-甲基-9-甲基四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯等的四環十二烯衍生物，六環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-4-十七烯、11-甲基六環[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十七烯、11-乙基六環[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-十七烯等的六環十七烯衍生物，八環[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-廿二烯、14-甲基八環[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-廿二烯、14-乙基八環[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-廿二烯等的八環廿二烯衍生物等的不含氟之多環環狀烯烴，環丁烯、全氟環丁烯等的含氟之環丁烯，環戊烯、全氟環戊烯等的含氟之環戊烯，環庚烯、全氟環庚烯等的含氟之環庚烯，環辛烯、全氟環辛烯等的含氟之環辛烯等的含氟或不含氟之單環的環狀烯烴等共聚合。

在使用該環狀烯烴於合成本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物時，不特別限定所使用的開環複分解聚合觸媒，但是其具體例子例如為

五、發明說明 (46)

$W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、または $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OBu^t)_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OBu^t)_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OBu^t)_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3))_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe_2(CF_3))_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe_2(CF_3))_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe(CF_3)_2)_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OCMe(CF_3)_2)_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCPh_2)(OCMe(CF_3)_2)_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3))_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe(CF_3)_2)_2(PR_3)$ 、 $W(N-2, 6-Pr^1_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OPh)_2(PR_3)$ 、または $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OBu^t)_2(Py)$ 、 $W(N-$

五、發明說明 (47)

$2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (CHCHCMe_2) (OBu^t)₂ (Py)、 $\text{W}(\text{N}-$
 $2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (CHCHCPh_2) (OBu^t)₂ (Py)、 $\text{W}(\text{N}-$
 $2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (CHCHCMePh) ($\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$)₂
 (Py) 、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCHCMe_2) (OCMe_2
 (CF_3))₂ (Py)、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCHCPh
 $_2$) ($\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$)₂ (Py)、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (C
 HCHCMe_2) ($\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$)₂ (Py)、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2$
 $\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCHCPh_2) ($\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$)₂ (Py)、 $\text{W}(\text{N}-$
 $2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCHCMePh) ($\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$)₂
 (Py) 、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCHCMePh) (OCM
 $\text{e}(\text{CF}_3)_2$)₂ (Py)、 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCHCM
 ePh) (OPh)₂ (Py)

(式中， Pr^i 表示異丙基， R 表示甲基、乙基等的烷基或
 甲氧基、乙氧基等的烷氧基， Bu^t 表示第三丁基， Me
 表示甲基， Ph 表示苯基， Py 表示吡啶基)等的鎢系亞
 烷基觸媒；

$\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHBu^t) (OBu^t)₂、 $\text{Mo}(\text{N}-$
 $2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHBu^t) (OCMe_2CF_3)₂、 $\text{Mo}(\text{N}-2,$
 $6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHBu^t) ($\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$)₂、 $\text{Mo}(\text{N}-2,$
 $6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCMe_2Ph) (OBu^t)₂ (PR_3)、 $\text{Mo}(\text{N}$
 $-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCMe_2Ph) (OCMe_2CF_3)₂ (PR
 $_3$)、 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCMe_2Ph) ($\text{OCMe}(\text{C}$
 $\text{F}_3)_2$)₂ (PR_3)、 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (CHCMe_2P

五、發明說明 (48)

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

(式中， Pr^i 表示異丙基， R 表示甲基、乙基等的烷基或甲氧基、乙氧基等的烷氧基， Bu^t 表示第三丁基， Me 表示甲基， Ph 表示苯基， Py 表示吡啶基)等的鉬系亞烷基觸媒；

$\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O}-2-\text{Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$

(式中， Bu^t 表示第三丁基)等的銻系亞烷基觸媒；

$\text{Ta}[\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CHMe}_3](\text{O}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$ 、 $\text{Ta}[\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{CHMe}_3](\text{O}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{Py}$

(式中， Me 表示甲基， Ph 表示苯基， Py 表示吡啶基)等的鉭系亞烷基觸媒；

$\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ru}(\text{CHCHCPh}_2)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}))_3)_2\text{Cl}_2$

(式中， Ph 表示苯基)等的鈱系亞烷基觸媒或鈦環丁烷觸媒。

可以單獨或混合兩種以上來使用該些開環複分解觸

五、發明說明 (49)

媒。

又，除了上述開環複分解觸媒，還可使用有機過渡金屬錯合物、過渡金屬鹵化物或過渡金屬氧化物與作為輔觸媒的路易士酸之組合的開環複分解觸媒系統，例如可以使用由鉬、鎢等的過渡金屬鹵素錯合物、過渡金屬鹵化物或過渡金屬氧化物與作為輔觸媒的有機鋁化合物、有機錫化合物或含鋰、鈉、鎂、鋅、鎳、硼等的有機金屬化合物所構成的開環複分解觸媒。

有機過渡金屬鹵素錯合物的具體例子為 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OBu^t)_2Cl_2$ 、 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ 、 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2(CF_3)_2)_2Cl_2$ 、 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OBu^t)_2Cl_2$ 、 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ 、 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2(CF_3)_2)_2Cl_2$

(式中， Pr^i 表示異丙基， Bu^t 表示第三丁基， Me 表示甲基， Ph 表示苯基， thF 表示四氫呋喃)等的鎢系鹵素

錯合物與有機金屬化合物之組合所成的觸媒；

$Mo(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OBu^t)_2Cl_2$ 、 $Mo(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ 、 $Mo(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe(CF_3)_2)_2Cl_2$ 、 $Mo(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OBu^t)_2Cl_2$ 、 $Mo(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe_2CF_3)_2Cl_2$ 、 $Mo(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(thf)(OCMe(CF_3)_2)_2Cl_2$

五、發明說明 (50)

(式中， Pr^i 表示異丙基， Bu^t 表示第三丁基， Me 表示甲基， Ph 表示苯基， thF 表示四氫呋喃)等的鉬系鹵素錯合物，或 WCl_6 、 WOCl_4 、 ReCl_5 、 MoCl_5 、 TiCl_4 、 RuCl_3 、 IrCl_3 等與有機金屬化合物之組合所成的觸媒；

作為輔觸媒的有機金屬化合物之具體例子為三甲基鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三己基鋁、三辛基鋁、三苯基鋁、三苄基鋁、二乙基鋁單氯化物、二正丁基鋁、二乙基鋁單溴化物、二乙基鋁單碘化物、二乙基鋁單氫化物、乙基鋁倍半氯化物、乙基鋁二氯化物等的有機鋁化合物；四甲基錫、二乙基錫、四乙基錫、二丁基二乙基錫、四丁基錫、四辛基錫、三辛基錫氟化物、三辛基錫氯化物、三辛基錫溴化物、三辛基錫碘化物、二丁基錫二氟化物、二丁基錫二氯化物、二丁基錫二氟化物、二丁基錫二碘化物、丁基錫三氟化物、丁基錫三氯化物、丁基錫三溴化物、丁基錫三碘化物等的有機錫化合物；正丁基鋰等的有機鋰化合物；正戊基鈉等的有機鈉化合物；甲基鎂碘化物、乙基鎂溴化物、甲基鎂溴化物、正丁基鎂溴化物、第三丁基鎂氯化物、烯丙基鎂氯化物等的有機鎂化合物；二乙基鋅等的有機鋅化合物；二乙基鎘等的有機鎘化合物；三甲基硼、三乙基硼、三正丁基硼等的有機硼化合物等。

五、發明說明（51）

就開環複分解聚合而言，環狀烯烴與開環複分解觸媒的莫耳比，在鎢、鉬、銻、鉍或釷等的過渡金屬亞烷基觸媒或鈦環丁烷觸媒的情況時，環狀烯烴對過渡金屬亞烷基觸媒的莫耳比係在 2~10000 的範圍內，較佳 10~5000 的範圍內。

又，在有機過渡金屬錯合物、過渡金屬鹵化物或過渡金屬氧化物與有機金屬化合物所成的開環複分解觸媒之情況中，環狀烯烴對有機過渡金屬鹵素錯合物、過渡金屬鹵化物或過渡金屬氧化物的莫耳比係在 2~10000 的範圍內，較佳 10~5000 的範圍內，作為輔觸媒的有機金屬化合物對有機過渡金屬鹵素錯合物或過渡金屬鹵化物或過渡金屬氧化物的莫耳比係在 0.1~10 的範圍內，較佳 1~5 的範圍內。

開環複分解聚合可在無溶劑或有溶劑的存在下進行，所可使用的溶劑為四氫呋喃、乙醚、丁醚、二甲氧基乙烷或二噁烷等的醚類，苯、甲苯、二甲苯或乙基苯等的芳香族烴，戊烷、己烷或庚烷等的脂肪族烴，環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷或十氫萘等的脂肪族環狀烴，二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、三氯苯等的鹵化烴，氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯、六氟間二甲苯等的含氟芳香族烴，全氟己烷等的含氟脂肪族烴，全氟-2-丁基四氫呋喃等的含氟醚類。可混合使用它們的兩

五、發明說明（52）

種以上。

又，爲了提高催化效率，可以使用烯烴作爲鏈轉移劑。該烯烴的例子爲乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯等的 α -烯烴及該些 α -烯烴經氟取代的含氟 α -烯烴，乙烯基三甲基矽烷、烯丙基三甲基矽烷、烯丙基三乙基矽烷、烯丙基三異丙基矽烷等的含矽烯烴或其之含氟含矽烯烴，1,4-庚二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯等的非共軛系二烯及其之二烯經氟取代的含氟非共軛系二烯。再者，可以單獨地或併用兩種以上的該些烯烴、含氟烯烴、二烯或含氟二烯。

共存的 α -烯烴、含氟 α -烯烴、二烯或含氟二烯的使用量，就相對於每 1 當量的含氟環狀烯烴而言，係在 0.001~1000 的範圍內，較佳在 0.01~100 的範圍內。又， α -烯烴、含氟 α -烯烴、二烯或含氟二烯的使用量，就相對於每 1 當量的過渡金屬亞烷基觸媒的亞烷基或過渡金屬鹵化物而言，係在 0.1~1000 的範圍內，較佳在 1~500 的範圍內。

開環複分解聚合係隨著單體的反應性和對溶劑的溶解性而有所不同，單體/開環複分解觸媒與溶劑的濃度較佳係在 0.1~100 莫耳/升的範圍內，一般係在 -30~150℃ 的反應溫度反應 1~120 小時，以丁醛等的醛類、丙酮等的酮類、甲醇等的醇類等或其之含氟化合物的失活劑來停止反應，而可得到開環複分解聚合物溶液。

五、發明說明 (53)

本發明所關於含氟環狀烯烴聚合物可藉由對該開環複分解聚合物作加氫、加氟化氫及加氟中的至少一者而獲得。

加氫可使用已知的加氫觸媒來進行。又，加氟化氫及加氟係可以使開環複分解聚合物與氟化氫或氟依已知的方法接觸而進行。

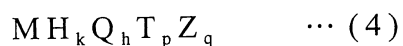
開環複分解聚合物的雙鍵經過加氫、加氟化氫和氟中的至少一者，可以降低真空紫外線(VUV)吸收波長的範圍。其可由在波長 193nm 的 ArF 準分子雷射區域中也有雙鍵吸收帶之存在而容易理解。因此，對於 VUV 的波長 157nm 之 F2 雷射區域，爲了最大地提高在該區域的 VUV 透過率，必須對開環複分解聚合物作加氫、加氟化氫和氟中的至少一者。

茲更具體說明對開環複分解聚合物的加氫方法。

加氫反應的加氫觸媒之具體例子爲不均勻系觸媒，如鈀、鉑、氧化鉑、銻、釷等的金屬觸媒，鈀、鉑、鎳、銻、釷等的金屬支撐在碳、鋁、鈦、鎂、矽藻土、合成沸石等載體上的載體型金屬觸媒，均勻系觸媒，如環烷酸鎳/三乙基鋁、丙酮酸鎳/三異丁基鋁、辛酸鈷/正丁基鋰、二氯化鈦/氯化二乙基鋁、醋酸銻、二氯雙(三苯膦)鈀、氯參(三苯膦)銻、二氫肆(三苯膦)釷、(三環己基膦)(1,5-環辛二烯)(吡啶)六氟磷酸銻等。再者，均勻系觸媒例如可爲在氫的存在下由下

五、發明說明 (54)

述式(4)所表示的有機金屬錯合物與胺基化合物所成的加氫觸媒。



式(4)中，M表示鈮、鉍、鐵、鈦、鈹或鎳。

H表示氫。

Q表示鹵素，具體例子為氯、氟、溴或碘原子。

T表示CO、NO、甲苯、乙腈或四氫呋喃。

Z為 $PR'^1R'^2R'^3$ (P表示磷， R'^1 、 R'^2 、 R'^3 為互相相同或不同的直鏈、分枝或環狀的烷基、烯基、芳基、烷氧基或芳氧基)所表示的有機磷化合物殘基。具體例子為三甲基膦、三乙基膦、三異丙基膦、三正丁基膦、三第三丁基膦、三異丁基膦、三正丁基膦、三環己基膦、三苯基膦、甲基二苯基膦、二甲基苯基膦、三鄰甲苯基膦、三間甲苯基膦、三對甲苯基膦、二乙基苯基膦、二氯(乙基)膦、二氯(苯基)膦、氯二苯基膦、三甲基磷化物、三異丙基磷化物、三苯基磷化物。

上述式(4)所表示的有機金屬錯合物之具體例子為二氯雙(三苯基膦)鎳、二氯雙(三苯基膦)鈹、二氯雙(三苯基膦)鈹、氯參(三苯基膦)鉍、二氯參(三苯基膦)鐵、二氯氫雙(三苯基膦)鈦、二氯參(三苯基膦)鈮、二氯肆(三苯基膦)鈮、三氯硝基雙(三苯基膦)鈮、二氯雙(乙腈)雙(三苯基膦)鈮、二氯雙(四氫呋喃)雙(三苯基膦)鈮、氯氫(甲苯)參(三苯基膦)鈮、氯氫羰基參(三苯

五、發明說明（55）

基磷)釐、氯氫羰基參(二乙基苯基磷)釐、氯氫硝基亞硝基參(三苯基磷)釐、二氯參(三甲基磷)釐、二氯參(三乙基磷)釐、二氯參(三環己基磷)釐、二氯參(三苯基磷)釐、二氯參(三甲基二苯基磷)釐、二氯參(三甲基苯基磷)釐、二氯參(三鄰甲苯基磷)釐、二氯參(二氯乙基磷)釐、二氯參(二氯苯基磷)釐、二氯參(三甲基磷)釐、二氯參(三苯基磷)釐等。

又，胺基化合物的具體例子可為甲胺、乙胺、苯胺、乙二胺、1,3-二胺基環丁烷等的一級胺基化合物，二甲胺、甲基異丙基胺、N-甲基苯胺等的二級胺基化合物，三甲胺、三乙胺、三苯胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、 γ -皮考啉等的三級胺基化合物等，較佳為使用三級胺基化合物，尤其當使用三乙胺時會顯著提高加氫率。

可以組合使用兩種以上任意比例的該有機金屬錯合物或胺基化合物。

開環複分解聚合物之加氫時所用的加氫觸媒，以每一金屬而言，相對於開環複分解聚合物為 5ppm~100 重量%，較佳 100ppm~20 重量%之量。又，在使用由有機金屬錯合物和胺基化合物所成的加氫觸媒時，有機金屬錯合物相對於開環複分解聚合物而言係 5~50000ppm，較佳 10~10000ppm，特佳 50~1000ppm。又，使用胺基化合物時，其相對於有機

五、發明說明（56）

金屬錯合物為 0.1 當量~1000 當量，較佳 0.5 當量~500 當量，特佳 1~100 當量。

當加氫觸媒為由有機金屬錯合物和胺基化合物所形成時，可以使用有機金屬錯合物與胺基化合物預先接觸處理之物，若不使有機金屬錯合物與胺基化合物經預先接觸處理，則可分別地直接加到反應系統內。

不特別限定開環複分解聚合物的加氫反應中所用的溶劑，只要其能溶解開環複分解聚合物且溶劑本身不會被氫化即可，該溶劑例如為四氫呋喃、乙醚、丁醚、二甲氧乙烷等的醚類，苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等的芳香族烴，戊烷、己烷、庚烷等的脂肪族烴，環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、二甲基環己烷、十氫萘等的脂肪族環狀烴，二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、三氯苯等的鹵化烴，氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯、間二甲苯六氟化物等的含氟芳香族烴，全氟己烷等的含氟脂肪族烴，全氟環萘烷等的含氟脂肪族環狀烴，全氟-2-丁基四氫呋喃等的含氟醚類等。可以混合使用它們的兩種以上。

開環複分解聚合物的加氫反應之氫氣壓力通常為常壓~30MPa，較佳 0.5~20MPa，尤其 2~15MPa，反應溫度通常為 0~300℃，較佳室溫~250℃，特佳 50~200℃。

茲具體說明開環複分解聚合物的加氫方法。

五、發明說明（57）

加氟化氫或加氟係可藉由使開環複分解聚合物的雙鍵與氟化氫或氟接觸而進行。爲了加快與氟化氫或氟的接觸反應速度，較佳爲藉由氣相/固相的反應、液相/固相的反應或液相/液相的反應。又，當使用高濃度的氟化氫或氟時，較宜在控制除熱的液體媒介之液相中進行，或在鈍氣所稀釋的氣相中進行。

不特別限定液相的液體媒介，只要其不會與氟化氫或氟反應即可，而且溶解開環複分解聚合物用的溶劑亦可爲懸浮溶劑。例如，四氫呋喃、乙醚、丁醚、二甲氧乙烷等的醚類，苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等的芳香族烴，戊烷、己烷、庚烷等的脂肪族烴，環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、二甲基環己烷、十氫萘等的脂肪族環狀烴，二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、三氯苯等的鹵化烴，氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯、間二甲苯六氟化物等的含氟芳香族烴，全氟己烷等的含氟脂肪族烴，全氟環萘烷等的含氟脂肪族環狀烴，全氟-2-丁基四氫呋喃等的含氟醚類等。可以混合使用它們的兩種以上。

又，稀釋氟化氫或氟用的鈍氣並沒有特別限制，只要不與氟化氫或氟反應即可。例如，可以使用氮氣、氫氣、氬氣等的鈍氣或甲烷、乙烷、丙烷等的烴氣，亦可爲它們兩種以上的混合物。

氟化氫或氟與開環複分解聚合物的接觸量比係取決

五、發明說明（58）

於雙鍵含量，至少一個的雙鍵部分，使用等莫耳量的氟化氫或氟。該使用量就相對於雙鍵部分的莫耳數而言係 1~100 莫耳當量，較佳 1~20 莫耳當量。

開環複分解聚合物與氟化氫或氟的加成反應通常 100~200℃ 的溫度範圍中進行，較佳室溫~150℃，特佳 50~100℃。反應壓力係沒有特別的限制，較佳為常壓~10MPa，更佳常壓~1MPa。在以溶劑溶解的情況中，開環複分解聚合物的濃度為 1~80 重量%，較佳 5~50 重量%。含氟化氫或氟的氣相與開環複分解聚合物所成的固相之反應，較佳為在流動或攪拌下進行，但是亦可在固體靜置下接觸以進行加成反應。

本發明中，可在開環複分解聚合物的雙鍵被部分加氫後，藉由與氟化氫或氟的接觸而再進行氟加成反應。部分的加氫量，就相對於全部雙鍵莫耳量而言，係在 95%以下，較佳 90%以下。再者，加氫反應後，立即將氟化氫或氟加到加氫反應溶液中，可進行上述加成反應，使加氫反應後的聚合物溶液接觸弱溶劑，在聚合物沈澱後，可使固體狀聚合物與氟化氫或氟接觸，使固體狀聚合物再度溶解於溶劑中，而可再與氟化氫或氟接觸。

與氟化氫或氟接觸所得到的含氟環狀烯烴聚合物係可藉由進知已知的鹼中和處理，以去除氟化氫或氟。加成反應後，與氫氧化鈉、碳酸氫鈉或二乙胺等的有

五、發明說明（59）

機胺或吡啶類等的鹼水溶液或鹼有機金屬溶液接觸，中和洗淨而可去除殘留的氟化氫或氟。期間的為常溫~200℃，較佳常溫~100℃，較佳為於攪拌下或流動下接觸，而沒有特別的限制。

開環複分解聚合物的主鏈部分的全部雙鍵被氟附加時，在高能量下的真空紫外線即157nm波長的紫外線光下，氟原子與碳原子間的鍵結由於激發能量的作用造成氟離子的解離反應，聚合物的主鏈發生裂解反應，而造成聚合物的劣化。特別地，主鏈的氟-碳鍵結為鄰接的碳原子間時該解離反應特別顯著。另一方面，與其比較下，氫原子與碳原子的鍵結係較難以發生解離反應，故主鏈中具有一定量的氫-碳鍵結係重要的。為了防止由於氟離子之解離反應所造成的聚合物劣化，較佳於附加氟化氫，或使烯烴部分的雙鍵在於加氫觸媒的存在下經部分加氫後，與氟接觸以便提高聚合物在真空紫外線區域的耐光性。

在對開環複分解聚合物進行加氫、加氟化氫及加氟中的至少一者時，雖然於由開環複分解聚合物溶液分離出開環複分解聚合物後，可再度使其溶於溶劑中，但是例如可不作分離，將上述非均勻系觸媒的金屬觸媒或受支撐型觸媒或均勻系觸媒的有機金屬錯合物或有機金屬錯合物與胺基化合物所成的加氫觸媒加到開環複分解聚合物溶液內以進行加氫反應。期間，

五、發明說明（60）

在開環複分解聚合或加氫反應結束後，藉由已知的方法去除聚合物中殘留的開環複分解聚合觸媒或加氫觸媒。例如，藉由過濾、吸附劑的吸附法，將乳酸等有機酸和弱溶劑和水加到強溶劑的溶液中，於常溫或加溫下由系統中萃取去除之方法，再者，例可為使強溶劑的溶液或聚合物漿體與鹼性化合物或酸性化合物接觸後，洗淨去除之方法等。

在對開環複分解聚合物進行加氫、加氟化氫及加氟中的至少一者後，不特別限定由含氟環狀烯烴聚合物溶液中回收含氟環狀烯烴聚合物之方法，而可使用已知的方法。例如，將反應溶液排至攪拌中的弱溶劑以使含氟環狀烯烴聚合物凝固，藉由過濾法、離心分離法、傾析法等而回收之方法，將蒸汽吹入反應溶液中以析出含氟環狀烯烴聚合物的汽提法，加熱等以由反應溶液去除溶劑的直接去除方法等。

在使用上述的加氫法、加氟化氫法及加氟法中的至少一者時，可容易達成90%以上，較佳95%，尤其99%的加氫率或加氟率。在90%以上的加氫率或加氟率的情況中，會降低對真空紫外線的透過性，不能期待有耐光性。所得到之雙鍵有90%以上加氫、加氟化氫或加氟的含氟環狀烯烴聚合物係可成為具有實用優良的真空紫外線透過性及耐光性之含氟環狀烯烴聚合物，適用為在F2雷射等的真空紫外線中可用的含氟環

五、發明說明（61）

狀烯烴聚合物所成的薄膜或被覆劑。再者，適用為在 F2 雷射等的真空紫外線中可用的光阻聚合物。

本發明中，對開環複分解聚合物進行加氫、加氟化氫及加氟中的至少一者，於開環複分解聚合物的加氫、加氟化氫或加氟之後，視情況可對官能基作部分水解，以轉化成羧酸或醇。被水解的官能基為烷氧羰基、烷氧羰氧基、烷氧羰烷基、烷氧羰氧基烷基、烷基羰氧基、烷基磺醯氧基、芳基磺醯氧基、烷氧基、烷氧烷基。該水解可為在硫酸、鹽酸、硝酸、甲苯磺酸、三氟乙酸或醋酸等的酸性觸媒之存在下進行的酸性水解，或為在氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇等的鹼性觸媒之存在下進行的鹼性水解，或者用醋酸鈉、碘化鋰等代替酸或鹼以進行的中性水解。

藉由該水解可提高 F2 雷射等的真空紫外線中可用的含氟環狀烯烴聚合物所成的薄膜或被覆劑對於框架基材、透鏡等光學基材的密著性。又，可以提高 F2 雷射等的真空紫外線中可用的含氟環狀烯烴聚合物所成的光阻聚合物對於矽基板的密著性，或提高在鹼顯像液中的溶解性。

水解反應較宜使用水溶劑或有機溶劑，有機溶劑例如可為甲醇、乙醇等的醇類，丙酮等的酮類，四氫呋喃、乙醚、丁醚、二甲氧基乙烷、二噁烷等的醚類，苯、甲苯、二甲苯或乙基苯等的芳香族烴，戊

五、發明說明（62）

烷、己烷、環己烷等的脂肪族烴，醋酸等的羧酸，硝基甲烷等的硝基化合物，吡啶、二甲基吡啶等的吡啶類，二甲基甲醯胺等的甲醯胺類，氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯、六氟間二甲苯等的含氟芳香族烴，全氟己烷等的含氟脂肪族烴，全氟環十氫萘等的含氟脂肪族環狀烴，全氟-2-丁基四氫呋喃等的含氟醚類等。又，可混合使用它們的兩種以上。反應溫度通常為 0~300℃，較佳室溫~250℃。

又，於酸性或鹼性水解後，可適當地用鹼或酸進行中和處理。水解後，可使用已知的方法，從開環複分解聚合物的加氫物、加氟化氫物或加氟物之溶液或漿體中回收聚合物，而沒有特別限定其方法。例如，在溶液的情況，為將反應溶液排至攪拌中的弱溶劑以使開環複分解聚合物的加氫物、加氟化氫物或加氟物沈澱形成漿體，藉由過濾法、離心分離法、傾析法等而回收之方法，將蒸汽吹入反應溶液中以析出含氟環狀烯烴聚合物的汽提法，加熱等以由反應溶液去除溶劑的直接去除方法等。在漿體的情況，例如為照原樣地過濾法、離心分離法、傾析法等回收方法。

（用途）

本發明所關於的含氟環狀烯烴聚合物係在可見光至真空紫外線區域的廣範圍內具有優良光透過性、而且光的折射率低。可使其具有耐熱性、耐藥品性、耐

五、發明說明（63）

水性等。

就利用該含氟環狀烯烴聚合物之性質的用途而言，例如有光學零件用途、薄膜、膠膜、被覆材等。

光學零件用途的具體例子為光磁碟、色素系碟片、音樂用 CD、影像音樂同時錄製再生型碟片等的資訊碟片基板，照相機、VTR、影印機、OHP、投影式 TV、印表機等中使用的攝影系或投影系透鏡或反光鏡，資訊碟片或條碼等的資訊拾取用透鏡，汽車燈或或眼鏡、護目鏡等的透鏡，光纖或其連接器等資訊傳送零件，光卡片等碟片以外形狀的資訊記錄基板、液晶基板、相位差膜、偏光膜、導光板、保護防濕膜等的資訊記錄、資訊顯示領域的薄膜或片材、高折射性膜的複合二層膜等的反射膜等。

被覆材之製作係為將本發明的含氟環狀烯烴聚合物溶解於適當的溶解中而成為溶液，將其流延於適當的基材或基板上後，乾燥以形成薄膜或被覆膜而獲得者，由其剝離可製作得薄膜或膠膜。

不特別限定溶液調製時所用的溶劑，只要其可溶解含氟環狀烯烴聚合物即可，具體例子為六氟間二甲苯、三氟甲苯、氟苯、二氟苯、六氟苯、三氟甲基苯、六氟間二甲苯等的含氟芳香族烴，全氟己烷等的含氟脂肪族烴，全氟環十氫萘等的含氟脂肪族環狀烴，全氟-2-丁基四氫呋喃等的含氟醚類，環戊烷、環

五、發明說明（64）

己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷或十氫萘等的脂肪族環狀烴，環己酮等的酮等。

較宜地，在用於製膜之前，將溶解有含氟環狀烯烴聚合物的溶液經由具有適當細孔徑的濾器進行過濾，以由微量金屬成分或微量膠體成分之溶劑中去除不溶的雜質。

溶液中的含氟環狀烯烴聚合物之濃度通常在 1~20 重量%的範圍內，較佳在 2~10 重量%的範圍內。若溶液中烯烴聚合物濃度低於上述範圍，則製膜或雜質去除效率有降低的傾向。若高於上述範圍，則溶液的黏度變高，反而使得製膜及雜質去除之作業性有降低的傾向。

於利用含氟環狀烯烴聚合物溶液於形成薄膜時，可進行本身已知的流延製膜法，例如旋塗法、刀塗法等，可在一般的玻璃板等平滑性基體表面上流延聚合物溶液而形成薄膜。所形成的薄膜之厚度係隨著溶液黏度或基板旋轉速度等而變化，可容易地控制它。又，可藉由熱風或紅外線照射等的手段，使基板上形成的薄膜被乾燥，而去除殘留的溶劑。

膠膜用的薄膜之厚度一般係在 0.05~10 μm 的範圍內，較佳為設定在能對所用的短波長曝光之波長有高的透過率，就相對於波長 157nm 的 F2 雷射而言，一般適合的厚度為 0.1~2 μm 。

五、發明說明（65）

本發明所關於的薄膜、被覆材及膠膜，可照原樣之狀態即單獨薄膜或被覆膜被使用，膜一側面或兩側面上可形成本身已知的無機或有機抗反射膜，而用作為多層膜。

微影術形成圖案方法中所用的膠膜，係可將上述方法所得到的薄膜張設在膠膜框的一側，另一側上塗佈黏著劑或貼上雙面膠帶等，而為設於光罩上之物。

對於膠膜框不作特別限制，可以使用鋁、鋁合金、不銹鋼等金屬製者，或合成樹脂製或陶瓷製者。

又，在將薄膜張設於膠膜框時，可用本身已知的接著劑，例如矽樹脂系接著劑或氟樹脂系接著劑等。藉由如此的膠膜構造，則可防止異物由外部侵入內容，而且若膜上附著有異物時，則在曝光時也能使異物的成像若在焦點以外，由於不會轉印故沒有發生問題。

為了防止該膠膜內部發生灰塵，可於膠膜框的內面或膠膜的內面形成本身已知的黏著性物質層。即，在膠膜框或膠膜內側設置黏著層時，則具有可防止膠膜內側發生灰塵，同時將浮遊的塵埃固定住，且能防止附著於光罩之優點。

本發明的微影術圖案形成方法，係為將上述方法所製造的膠膜裝設於玻璃板表面上形成有鉻等的蒸鍍膜之電路圖案的光罩或標線片上，於塗佈有光阻的矽

五、發明說明（66）

晶圓上，使用極短波長的露光，尤其波長 157nm 的 F2 雷射光，藉由該電路圖案之曝光而轉印。

依本發明，當使用於極短波長的露光，尤其以波長 157nm 的 F2 雷射光用為曝光光源，膠膜很少由於光分解而降低耐久性，而且透過率良好，其結果為可藉由微影術來形成鮮銳微細化的圖案，有比較長的安定性。

本發明的光阻組成物係利用上述含氟環狀烯烴聚合物當作光阻用基礎聚合物，例如可與酸發生劑和溶劑一起作為正型光阻組成物。

該酸發生劑係為在暴露於準分子雷射等的活性化放射線中會產生布忍司特酸或路易士酸的物質。對於該酸發生劑並沒有作特別的限制，可由已知作為化學放大型光阻的酸發生劑中任意地選擇使用。

又，光阻組成物中，可添加光阻劑中所習用的添加成分，例如為了改善光阻膜之性能所附加的樹脂、可塑劑、熱安定劑、抗氧化劑、密著性提高劑、著色劑、界面活性劑、防暈劑、有機羧酸及胺類等，其添加量為在不妨礙光阻組成物的特性之範圍內。

本發明所關於的光阻組成物可採用已知的微影技術來形成圖案。例如，藉由旋塗等常見方法，將光阻組成物塗佈於矽晶圓等基板表面上，使成為 0.5~2.0 μm 的膜厚後，在加熱板上於 50~160℃ 預烘烤

五、發明說明（67）

1~20 分鐘，較佳在 80~120℃ 預烘烤 1~10 分鐘，以形成光阻膜。然後，爲了形成目標圖案，將光罩蓋在光阻膜上，用遠紫外線、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、F2 雷射、X 射線或電子線等的活性光線或放射線來照射光阻膜後，在加熱板上於 50~160℃ 歷 1~20 分鐘，較佳 80~120℃ 歷 1~10 分鐘的更進一步熱處理（曝光後烘烤）。其次，藉由浸漬法、攪拌法或噴灑法等常見方法，在 0.1~5%，較佳 1~3% 氫氧化四甲銨等的鹼水溶液等的顯像液中，洗出曝光部分，而在基板上得到圖案。

使用本發明的光阻組成物所形成的浮雕圖案係具有極佳的解像性與對比。特別地，本發明的含氟環狀烯烴聚合物可用作爲 F2 雷射光用光阻基礎聚合物。再者，可以上述所形成的圖案作爲光罩來蝕刻基板。

發明的效果

本發明的含氟環狀烯烴聚合物對於真空紫外線區域的光線具有優良的透過性。又，其在藉由真空紫外線製造半導體中，適用爲膠膜或光阻材料或光學材料的一種聚合物，具有優良的電氣特性、耐熱性、基板密著性，且少有由於光分解的劣化。再者，含氟環狀烯烴單體及聚合物的製造方法係在工業上極有價值。

實例

以下藉由實例來詳細說明本發明，惟本發明不受這

五、發明說明（68）

些實施所限制。

實例中所得到的聚合物之物性質係根據以下方法來測定。

平均分子量：

使用凝膠滲透層析術(GPC)，所得到的含氟環狀烯烴聚合物係溶解在四氫呋喃中，檢出器為日本分光製 830-RI 及 UVIDEC-100-VI，管柱為 Shodex k-805、804、803、802.5，室溫的流量為 1.0 毫升/分鐘，以苯乙烯作標準來校正分子量。

加氫率：

將含氟環狀烯烴聚合物溶解於重氫化氯仿、重氫化四氫呋喃、六氟苯或重氫化丙酮中，使用 270MHz-¹H-NMR 光譜由 $\delta=4.5\sim 7.0\text{ppm}$ 的主鏈之雙鍵碳所結合的氫吸收光譜之積分面積或使用 67.5MHz-¹³C-NMR 光譜由 $\delta=90\sim 160\text{ppm}$ 的主鏈之雙鍵碳所由來的光譜之積分面積算出。

VUV(真空紫外)吸收光譜：

使用旋塗機以 200~800rpm 的回轉數將聚合物溶液塗佈在 CaF₂ 板上，膜厚為 0.1~0.8 μm ，乾燥，使用 Acton-502 或分光計器製 VU-201 型真空紫外分光光度計來測定，而且以觸針式膜厚計 Decktack 3030 來測量膜厚，求得 157nm 的吸收係數。

折射率：

五、發明說明 (69)

使用旋塗機以 300rpm 歷 60 秒將 5 重量%聚合物溶液(溶劑：六氟間二甲苯/環己酮=3/1 混合溶劑)滴下塗佈在 4 吋矽晶圓上，於氮氣中在 160℃ 乾燥處理 10 分鐘，而當作折射率測量用的樣品，使用薄膜測量裝置 F20-UV(FILMETICS 社製)，測由反射率分光法測量在波長 350~850nm 的薄膜樣品之折射率。

可見~紫外吸收光譜：

使用旋塗機以 50~300rpm 的回轉數將聚合物溶液塗佈在 CaF_2 板上，膜厚為 0.8~1.0 μm ，乾燥，使用島津製作所製 UV-3100S 型可見紫外分光光度計器製來測定，求得在 400nm 和 193nm 的透過率。而且，使用觸針式膜厚計 Decktack 3030 來測量膜厚。

玻璃轉移溫度及 5%分解溫度：

使用島津製作所製 DSC-50 及 TA-50 來測定。

HOMO 能量差：

使用分子軌域計算軟體 MOPAC 93，使用與構造最佳化有關的關鍵字 EF、LET、DDMIN=0 及 GNORM=0.3。

[實例 1]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將作為環狀烯烴單體的依上述方法和下述實例 7 方法所合成的 5-三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯(5 克)加入其內，溶解在四氫呋喃(50 毫升)(以下稱為「THF」)中，以磁攪拌棒

五、發明說明 (70)

進行攪拌。添加開環複分解觸媒 $W(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OBu^t)_2(PMe_3)$ (91 毫克)，於室溫進行 16 小時反應。然後，添加丁醛 (69 微升)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。

將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇 (500 毫升) 中以析出開環複分解聚合物，經過濾、甲醇洗淨、真空乾燥而得到 3.5 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 200 毫升高壓釜中，使 2 克該開環複分解聚合物粉末溶解於十氫萘 (50 毫升) 中，添加作為加氫觸媒的 5% Pd/C (4 克)，於 10 MPa 氫氣壓力下，在 140°C 進行加氫反應 24 小時後，溫度回到室溫，放出氫氣。將開環複分解聚合物加氫物過濾，以 THF 使用索司勒 (soxhlet) 萃取器萃取聚合物，將萃取液加到甲醇中以沈澱出開環複分解聚合物的加氫物，過濾分離後，進行真空乾燥而得到 1.25 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物 (含氟環狀烯烴聚合物)。由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 ^1H-NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈的烯烴之質子的峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 55,500， M_w/M_n 為 1.04。

將所得到的含氟環狀烯烴聚合物調製成 2 重量 % 的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以 800 rpm 塗佈。然後，在 160°C 乾燥，測量 VUV 光譜。光譜如第

五、發明說明 (71)

1 圖中所示。該聚合物在 157nm 的吸收係數為 $1.172\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 2]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將作為環狀烯烴單體的依上述方法和下述實例 7 方法所合成的 5,6-雙三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯(5 克)加入其內，溶解在 THF(50 毫升)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加開環複分解觸媒 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHCMe}_2)(\text{OBu}^t)_2(\text{PMe}_3)$ (65 毫克)，於室溫進行 16 小時反應。然後，添加丁醛(49 微升)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇(500 毫升)中以析出開環複分解聚合物，經過濾、甲醇洗淨、真空乾燥而得到 4.9 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 200 毫升高壓釜中，使 2 克開環複分解聚合物粉末溶解於 THF(50 毫升)中，添加作為加氫觸媒的 5%Pd/C(4 克)，於 10MPa 氫氣壓力下，在 140°C 進行加氫反應 24 小時後，溫度回到室溫，放出氫氣。將開環複分解聚合物加氫物過濾，去除 Pd/C 後，將濾液加到甲醇中以沈澱出開環複分解聚合物的加氫物，過濾分離後，進行真空乾燥而得到 1.25 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

五、發明說明 (72)

和 ^{13}C -NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈和 5 員環碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 57,500， M_w/M_n 為 1.04。

與實例 1 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上。然後，在 160°C 乾燥，測量 VUV 光譜。光譜如第 1 圖中所示。該聚合物在 157nm 的吸收係數為 $0.190\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 3]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將作為環狀烯烴單體的依上述方法和下述實例 7 方法所合成的 5,6-雙三氟甲基-7-酮基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯(5 克)加入其內，溶解在 THF(50 毫升)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加開環複分解觸媒 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2)(\text{OBu}^t)_2$ (113 毫克)，於室溫反應 16 小時。然後，添加丁醛(80 微升)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。與實例 2 同樣地，將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇中，而得到 4.9 克開環複分解聚合物粉末(含氟環狀烯烴聚合物)。

然後，與實例 2 同樣地，於 200 毫升高壓釜中，使 2 克該開環複分解聚合物粉末進行加氫反應後，將所得到的開環複分解聚合物加氫物過濾，藉由甲醇以沈澱出開環複分解聚合物的加氫物，而得到 1.6 克白

五、發明說明 (73)

色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈和 5 員環碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 30,750， M_w/M_n 為 1.10。

又，與實例 2 同樣地，測定所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.16\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 4]

除了使用作為環狀烯烴單體的依上述方法和下述實例 7 方法所合成的 5-三氟甲基-7-酮基雙環[2.2.1]庚-2-烯(5 克)以外，與實例 3 同樣地，進行開環複分解聚合，而得到 3.9 克開環複分解聚合物粉末。

然後，與實例 3 同樣地，使 2 克該開環複分解聚合物粉末進行加氫反應後，將所得到的開環複分解聚合物加氫物過濾，藉由甲醇以沈澱出開環複分解聚合物的加氫物，乾燥而得到 1.36 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈的烯烴之質子的峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均

五、發明說明 (74)

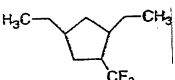
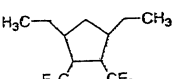
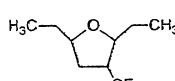
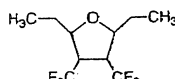
分子量 M_w 為 27,000， M_w/M_n 為 1.05。

又，與實例 3 同樣地，測定所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $1.082\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 5]

實例 1~4 所合成的開環複分解聚合物的加氫物於表 1 中顯示分子模型，用分子軌域法計算軟體 MOPAC93 所計算的 HOMO 能量差。

表 1

	對應於含氟聚合物 之重複單位構造的 含氟分子模型	含氟分子模型 的 HOMO 能量 (eV)	氟被氫取代的分 子模型之 HOMO 能量(eV)	HOMO 能量差 (eV)
實例 1		-11.56	-11.09	-0.47
實例 2		-11.97	-11.10	0.87
實例 3		-10.82	-10.39	0.43
實例 4		-11.23	-10.40	0.83

[比較例 1]

除了使用作為環狀烯烴單體的 5-甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯(5 克)以外，與實例 3 同樣地，進行開環複分

五、發明說明（75）

解聚合，而得到 4.9 克開環複分解聚合物粉末。

然後，與實例 3 同樣地，使 2 克該開環複分解聚合物粉末進行加氫反應後，將所得到的開環複分解聚合物加氫物過濾，藉由甲醇以沈澱出開環複分解聚合物的加氫物，乾燥而得到 1.89 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈的烯烴之質子的峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 37,000， M_w/M_n 為 1.09。

又，代替 2 重量%六氟間二甲苯溶液，調製所得到的開環複分解聚合物加氫物之 2 重量%環己烷溶，以外與實例 3 同樣地，測定 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $23.9\mu\text{m}^{-1}$ 。

[比較例 2]

除了使用作為環狀烯烴單體的 8-氟基四環 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯(5 克)以外，與實例 3 同樣地，進行開環複分解聚合，而得到 4.9 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 200 毫升高壓釜中，使 2 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF(50 毫升)中，添加作為加氫觸媒的預先調製之二氯肆(三苯膦)鈦(2.0 毫克)和三乙胺(0.8 毫克)之 THF(30 毫升)溶液，於 8.1MPa 氫氣壓

五、發明說明（76）

力下，在 165°C 進行加氫反應 5 小時後，溫度回到室溫，放出氫氣。將開環複分解聚合物加氫物溶液加到甲醇中以沈澱出開環複分解聚合物的加氫物，過濾分離後，進行真空乾燥而得到 1.79 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物。

由所得到的開環複分解聚合物加氫物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到屬於主鏈的烯烴之質子的峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 60,000， M_w/M_n 為 1.08。

又，代替 2 重量%的六氟間二甲苯溶液，將所得到的開環複分解聚合物加氫物調製成 2 重量%的 THF 溶液，以外與實例 3 同樣地進行，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $32.3\mu\text{m}^{-1}$ 。

[比較例 3]

實例 1 所得到的 5-三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2-烯之開環複分解聚合物粉末不加氫，而調製成 2 重量%的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以 800rpm 塗佈。然後，在 160°C 乾燥，測量 VUV 光譜。該聚合物在 157nm 的吸收係數為 $33\mu\text{m}^{-1}$ 。

[比較例 4]

實例 2 所得到的 5,6-雙三氟甲基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯之開環複分解聚合物粉末不加氫，而調製成 2 重量%的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以

五、發明說明 (77)

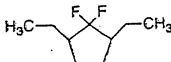
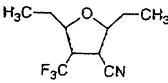
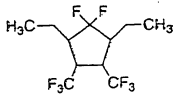
800rpm 塗佈。然後，在 160℃ 乾燥，測量 VUV 光譜。

該聚合物在 157nm 的吸收係數為 $43\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 6]

表 2 中顯示分子模型，用分子軌域法計算軟體 MOPAC93 所計算的 HOMO 能量差。

表 2

	對應於含氟聚合物 之重複單位構造的 含氟分子模型	含氟分子模型 的 HOMO 能量 (eV)	氟被氫取代的 分子模型之 HOMO 能量 (eV)	HOMO 能量差 (eV)
實例 6-1		-11.50	-11.10	0.40
實例 6-2		-11.17	-10.73	0.44
實例 6-3		-12.20	-11.10	1.10

[參考例 1]

表 3 中顯示分子模型，用分子軌域法計算軟體 MOPAC93 所計算的 HOMO 能量差。

表 3

	對應於含氟聚合物 之重複單位構造的 含氟分子模型	含氟分子模型 的 HOMO 能 量(eV)	氟被氫取代的分 子模型之 HOMO 能量(eV)	HOMO 能量差 (eV)
--	--------------------------------	-----------------------------	--------------------------------	------------------

五、發明說明 (78)

參考例 1-1	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CF}_2 \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{FC} \quad \text{CF} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \end{array} $	-13.25	-11.10	2.15
參考例 1-2	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CF}_2 \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{FC} \quad \text{CF} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{F}_2\text{C}-\text{CF} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array} $	-13.32	-11.09	2.23

[實例 7]

(a) 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯之合成

於 70 毫升高壓釜中，加入二環戊二烯(6.3 克)、
 氫醌(150 毫克)、八氟-2-丁烯(20 克)，在 190℃ 加熱 1
 小時後，所得到的反應溶液經過精餾，而得到 5,6-二
 氟-5,6-雙三氟甲基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(6.8 克)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ in CDCl_3) 6.31 (2H, s), 3.30 & 3.23
 (2H, s & s), 2.27 & 2.00 (2H, m & m); $^{13}\text{C-NMR}$ (δ
 ppm in CDCl_3) 135.1 (dt), 134.4 (d), 133.9
 (m), 122.3 (ddq, $J_{\text{CF}}=282.8 \text{ Hz}$), 122.0 (dq,
 $J_{\text{CF}}=282.3 \text{ Hz}$), 103-100 (m), 100-97 (m), 4
 8.6 (d), 46.9 (d), 45.0 (bs)

(b) 5,6-二氟-5,6-雙三氟甲基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯之
 合成

於 70 毫升高壓釜中，加入二環戊二烯(6.3 克)、
 氫醌(150 毫克)、十氟-2-戊烯(25 克)，在室溫攪拌 5
 天後，所得到的反應溶液經過精餾，而得到 5,6-二氟-
 5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(8.7

五、發明說明 (79)

克)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ in CDCl_3) 6.33 & 6.29 (2H, s & s), 3.48, 3.30 & 3.22 (2H, s, s & s), 2.25 & 1.90 (2H, m & d); $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm in CDCl_3) 135.3 (m), 135.0 (m), 134.2 (dt), 122.0 (tq, $J_{\text{CF}} = 281.6 \text{ Hz}$), 118.8 (dq, $J_{\text{CF}} = 287.8 \text{ Hz}$), 112.0 (m), 104-101 (m), 101-98 (m), 49.5 (m), 49.2 (m), 48.3 (d), 47.5 (quint), 47.2 (quint), 46.6 (d), 44.7 (d), 44.7 (bs)

(c) 5-氟-5-五氟乙基-6,6-雙三氟甲基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯之合成

於 70 毫升高壓釜中，加入環戊二烯(2.6 克)、全氟-2-甲基-2-戊烯(20 克)，在 60°C 攪拌 4 小時後，所得到的反應溶液經過精餾，而得到 5-氟-5-五氟乙基-6,6-雙三氟甲基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(7.0 克)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ in CDCl_3) 6.50, 6.39 & 6.29 (2H, m, m & m), 3.52 & 3.38 (2H, d & s), 2.43, 2.25 & 1.84 (2H, dd, d & m); $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm in CDCl_3) 138.9 (s), 138.0 (s), 135.2 (t), 134.2 (dd), 123.7 (dq, $J_{\text{CF}} = 285.8 \text{ Hz}$), 123.4 (tq, $J_{\text{CF}} = 282.9 \text{ Hz}$), 123.2 (qq, $J_{\text{CF}} = 285.0 \text{ Hz}$), 121.3 (mt, $J_{\text{CF}} = 283.9 \text{ Hz}$), 114-103 (m), 68.5 (m), 51.1 (m), 50.8 (m), 50.3 (m), 49.9 (m), 48.0 (s), 47.8 (d), 45.8 (bs)

五、發明說明 (80)

(d) 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟異丙基-7-雙環[2.2.1]

庚-2-烯之合成

於 70 毫升高壓釜中，加入二環戊二烯(6.0 克)、
氫醌(150 毫克)、全氟-4-甲基-2-戊烯(30 克)，在 180
℃ 攪拌 12 小時後，所得到的反應溶液經過精餾，而得
到 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟異丙基-7-雙環[2.2.1]
庚-2-烯(6.5 克)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ in CDCl_3) 6.37, 6.30 & 6.26 (2H, s, s & m), 3.63, 3.40, 3.29 & 3.23 (2H, s, s, s & d), 2.23 & 1.94 (2H, m & m); $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm in CDCl_3) 135.8 (d), 135.3 (t), 134.8 (d), 134.7 (d), 122.5 (mq, $J_{\text{CF}} = 281.1 \text{ Hz}$), 122.0 (dq, $J_{\text{CF}} = 282.9 \text{ Hz}$), 120.9 (mq, $J_{\text{CF}} = 286.2 \text{ Hz}$), 120.3 (dq, $J_{\text{CF}} = 287.5 \text{ Hz}$), 120.2 (mq, $J_{\text{CF}} = 287.9 \text{ Hz}$), 105-89 (m), 51.1 (d), 49.6 (d), 49.5 (d), 47.8 (d), 43.9 (s)

(e) 5,6,6,7,7,8,8,9-八氟三環[5.2.1.0^{5,9}]癸-2-烯之合成

於設有磁性攪拌裝置的 50 毫升高壓釜中，加入
環戊二烯(12.27 克)和全氟環丙烷(39.38 克)、氫醌
(0.29 克)，用氮氣加壓。在 150℃ 攪拌 72 小時後，所
得到的反應溶液經過精餾，而得到 5,6,6,7,7,8,8,9-八
氟三環[5.2.1.0^{5,9}]癸-2-烯(18.27 克)。

五、發明說明 (81)

$^1\text{H-NMR}$ (δ in CDCl_3) 6.46 (2H, s), 6.11 (2H, s), 3.38 (2H, s), 3.23 (2H, s), 2.44 (1H, d), 2.19 (1H, d), 1.80 (2H, m) $^{13}\text{C-NMR}$ (δ in CDCl_3) 136.6 (m), 135.1 (m), 114.1 (m, $J_{\text{CF}}=279.0\text{ Hz}$), 113.2 (m, $J_{\text{CF}}=275.8\text{ Hz}$), 98.9 (m, $J_{\text{CF}}=223.9\text{ Hz}$), 48.9 (m), 45.1 (m), 41.4 (m)

(f) 5,6-雙-九氟丁基-雙環[2.2.1]庚-2-烯之合成

於氮氣氣氛下，在 50 毫升耐壓容器中，加入反式-5H,6H-十八氟-5-癸烯(16.74 克)、環戊二烯(7.154 克)、氫醌(0.150 克)，在 70°C 攪拌 44 小時。室溫靜置後，分離為兩層，下層經減壓蒸餾，而得到 5,6-雙-九氟丁基-雙環[2.2.1]庚-2-烯(9.558 克)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ in C_6D_6) 1.30 (1H, d), 1.45 (1H, d), 2.39 (1H, d), 2.92 (1H, m), 2.96 (1H, d), 2.97 (1H, m), 5.94 (2H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (δ in C_6D_6) 43.19 (t), 43.46 (m) 43.46 (m) 43.89 (dd) 44.41 (m) 48.19 (d), 109.71 (t, $J_{\text{CF}}=267\text{ Hz}$), 111.90 (m, $J_{\text{CF}}=264\text{ Hz}$), 117.9 (tt, $J_{\text{CF}}=256\text{ Hz}$), 118.3 (qt, $J_{\text{CF}}=286\text{ Hz}$) 136.1 (d), 136.4 (s)

[實例 8]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將實例 7 所

五、發明說明 (82)

合成的 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(3 克)加入其內，溶解在六氟間二甲苯(24 克)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (79.2 毫克)，於室溫反應 3 天。然後添加丁醛(34 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。

將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇(500 毫升)中，以析出開環複分解聚合物，經過濾、甲醇洗淨、真空乾燥而得到 3.0 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 1.7 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，添加 5%Rh/C(3 克)，於 10MPa 氫氣壓力下，在 100℃ 進行加氫反應 178 小時後，溫度回到室溫，放出氫氣。將開環複分解聚合物加氫物過濾，去除 Rh/C 後，將濾液加到甲醇中以沈澱出開環複分解聚合物的加氫物，過濾分離後，進行真空乾燥而得到 1.6 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 ^1H -NMR 光譜和 ^{13}C -NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 27,800， M_w/M_n 為 1.29。

將所得到的含氟環狀烯烴聚合物調製成 2 重量%的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以 500rpm 塗

五、發明說明 (83)

佈。然後，在 100℃ 減壓乾燥，測量 VUV 光譜。光譜如第 2 圖中所示。其在 157nm 的吸收係數為 $0.086\mu\text{m}^{-1}$ 。
 ^{13}C -NMR (δ ppm in THF- d_8) 122.9 (dq, $J_{\text{CF}} = 283.5$), 104-102 (m), 102-99 (m), 48.6 (d), 48.5 (d), 42.7 (d), 33.3 (bs), 29.6 (s), 27.8 (m), 27.4 (m), 26.8 (bs), 26.3 (m)

[實例 9]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將實例 7 所合成的 5,6-二氟-5,6-雙三氟甲基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯 (3 克) 加入其內，溶解在六氟間二甲苯 (24 克) 中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加 W(N-2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$)(CHCHMe₂)(OCMe(CF₃)₂)₂(P(OMe)₃) (103 毫克)，於室溫反應 2 天。然後，添加丁醛 (41 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇中，與實例 8 同樣地操作，而得到 3.0 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 0.5 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，添加 5% Rh/C (2 克)，在 140℃ 進行加氫反應 120 小時後，其次與實例 8 同樣地操作，而得到 0.45 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物 (含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 ^1H -NMR 光譜和 ^{13}C -NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主

五、發明說明 (84)

鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 22,300， M_w/M_n 為 1.28。

與實例 8 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上，測量 VUV 光譜。光譜如第 2 圖中所示。其在 157nm 的吸收係數為 $0.169\mu\text{m}^{-1}$ 。
 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ (δ ppm in THF- d_8) 122.2 (dq, $J_{\text{CF}}=285.7$), 118.5 (tq, $J_{\text{CF}}=288.2$), 112.2 (mt, $J_{\text{CF}}=264.2$), 104-102 (m), 102-100 (m), 100-99 (m), 48.8 (m), 47.3 (bd), 41.5 (m), 32.3 (m), 28.6 (s), 28-25 (m)

[實例 10]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將實例 7 所合成的 5-氟-5-五氟乙基-6,6-雙三氟甲基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(4 克)加入其內，溶解在六氟間二甲苯(32 克)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加 $\text{W}(\text{N}-2,6-\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCHMe}_2)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2(\text{P}(\text{OMe})_3)$ (103 毫克)，於室溫反應 3 天。然後，添加丁醛(41 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇中，與實例 8 同樣地操作，而得到 1.3 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 1.0 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，添加作為加氫觸媒的 5%Rh/ Al_2O_3 (0.5 克)，於 12MPa 的氫氣壓力下，在 140℃ 進行加氫反應 86 小時後，其次與實例 8 同樣地操

五、發明說明（85）

作，而得到 0.9 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 ^1H -NMR 光譜和 ^{13}C -NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 Mw 為 9.800，Mw/Mn 為 1.09。

與實例 8 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.223\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 11]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將實例 7 所合成的 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟異丙基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(3 克)加入其內，溶解在六氟間二甲苯(28 克)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加 $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (79.3 毫克)，於室溫反應 3 天。然後，添加丁醛(36 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇中，與實例 10 同樣地操作，而得到 2.5 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 0.9 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，添加 5%Rh/ Al_2O_3 (0.5 克)，於 11MPa 的氫氣壓力下，在 140℃ 進行加氫反應 66 小時後，其次與實例 10 同樣地操作，而得到 0.8 克

五、發明說明 (86)

白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 15.000， M_w/M_n 為 1.05。

與實例 10 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.187\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 12]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將實例 7 所合成的 5,6,6,7,7,8,8,9-八氟三環[5.2.1.0^{5,9}]癸-2-烯(7.042 克)加入其內，溶解在六氟間二甲苯(50 克)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (178 毫克)，於室溫反應 64 小時。然後，添加丁醛(82 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。其開環複分解聚合物溶液於減壓下被蒸餾去除溶劑，溶解於丙酮(20 毫升)中，加到甲醇水(甲醇:水=1:1)中，與實例 10 同樣地操作，而得到 5.64 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 2 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，以 Rh 黑(0.7 克)代替 5%Rh/ Al_2O_3 ，以外與實例 10 同樣地，進行加氫反應，

五、發明說明 (87)

其次與實例 10 同樣地操作，而得到 1.6 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 23.000， M_w/M_n 為 1.19。

與實例 10 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.126\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 13]

於氮氣氣氛下，在 50 毫升燒瓶中，將實例 7 所合成的 5,6-雙(九氟丁基)-雙環[5.2.1.0^{5,9}]癸-2-烯(2.1 克)加入其內，溶解在三氟甲基苯(18.2 克)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加 $\text{Mo}(\text{N-2,6-Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_3)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (26.6 毫克)，於室溫反應 6 小時。然後，添加丁醛(14 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇-1N 鹽酸混合溶液(甲醇:1N 鹽酸=100:1)中，與實例 10 同樣地操作，而得到 2.0 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 2 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，與實例 10 同樣地進行加氫反應，其次與實例 10 同樣地操作而得到 1.9 克白

五、發明說明 (88)

色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 53.000， M_w/M_n 為 1.10。

與實例 10 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.091\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 14]

將實例 8 所合成的含氟環狀烯烴聚合物溶解在六氟間二甲苯以成為 5 重量%狀，用特氟隆(註冊商標)製膜濾器(細孔徑： $1.0\mu\text{m}$)過濾，調製塗佈液，用旋塗機以 800rpm 的旋轉速度塗佈在玻璃基板上成均勻的薄膜。然後，在真空下於 80°C 加熱處理 5 小時，得到在玻璃基板上的透明膜。

膠膜框表面上塗佈接著層，加熱內徑 2 公分的鋁製框，壓著於該膜。接著完畢後，由玻璃基板剝離膠膜框，得到膜厚 $0.8\mu\text{m}$ 的均勻薄膜。

測定所得到的薄膜之 VUV 光譜。第 5 圖中顯示光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.050\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 15]

於氮氣氣氛下，在 100 毫升燒瓶中，將 5,6-二氟-

五、發明說明 (89)

5-三氟甲基-6-七氟乙基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(3克)和十氟環己烷(1克)加入其內，溶解在六氟間二甲苯(24克)中，以磁攪拌棒進行攪拌。添加 $W(N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(OC(CF_3)_3)_2(P(OMe)_3)$ (110 毫克)，於室溫反應 3 天。然後，添加丁醛(34 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。

將其開環複分解聚合物溶液加到甲醇(500 毫升)中以析出開環複分解聚合物，經過濾、甲醇洗淨、真空乾燥而得到 3.5 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 3.0 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，添加 5%Rh/C(3 克)，於 10MPa 氫氣壓力下，在 100℃ 進行加氫反應 120 小時，其次與實例 8 同樣地操作，而得到 3.0 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 1H -NMR 光譜和 ^{13}C -NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 35.200， M_w/M_n 為 1.30。

將所得到的含氟環狀烯烴聚合物調製成 6 重量%的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以 500rpm 塗佈。然後，在 100℃ 減壓乾燥，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.043\mu m^{-1}$ 。

五、發明說明 (90)

[實例 16]

用全氟雙環[2.2.1]庚-2,5-烯(1.5克)代替實例 15 中的十氟環己烷(1克)，以外與實例 15 同樣地進行，而得到 4.3 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 70 毫升高壓釜中，使 3.0 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，與實例 15 同樣地，進行加氫反應，而得到 3.0 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 43,400， M_w/M_n 為 1.27。

將所得到的含氟環狀烯烴聚合物調製成 6 重量%的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以 500rpm 塗佈。然後，在 100°C 減壓乾燥，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.039\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 17]

用 6-三氟甲基-7-酮基雙環[2.2.1]庚-2-烯-5-羧酸-1,1-雙(三氟甲基)乙酯(1.5克)代替實例 15 中的十氟環己烷(1克)，以外與實例 15 同樣地進行，而得到 4.5 克開環複分解聚合物粉末。然後，於 70 毫升高壓釜中，使 3.0 克該開環複分解聚合物粉末溶解於 THF 中，與實例 15 同樣地，進行加氫反應，而得到 3.0 克

五、發明說明 (91)

白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 ^1H -NMR 光譜和 ^{13}C -NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 38.900， M_w/M_n 為 1.35。

將所得到的含氟環狀烯烴聚合物調製成 6 重量%的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以 500rpm 塗佈。然後，在 100°C 減壓乾燥，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $1.23\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 18]

將 2.0 克實例 17 所得到的含氟環狀烯烴聚合物和 0.04 克雙(對第三丁基苯基)三氟甲磺酸碘鎗溶解於 15 克丙二醇單甲醇丙酮酸化物內後，調製經 $0.1\mu\text{m}$ 微濾器過濾的正型光阻溶液。

其次，藉由旋塗機將該光阻溶液塗佈在矽晶圓上，於加熱板上在 110°C 乾燥 90 秒，而形成膜厚 $0.5\mu\text{m}$ 的正型光阻層。

再者，藉由 ArF 曝光裝置(尼康社製， $\text{NA}=0.55$)，以 ArF 準分子雷射光(193nm)作選擇性照射後，在 100°C 加熱處理 90 秒後，在 2.38 重量%氫氧化四甲銨水溶液中顯像 60 秒，於蒸餾水中洗 30 秒，然後乾燥，而得到光阻圖案輪廓。

五、發明說明 (92)

將如此操作所形成的 $0.18\mu\text{m}$ 線與間隙係以 1:1 形成，曝光時間以感度 mJ/cm^2 (能量) 單位來測定，為 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

再者，由 SEM (掃描式電子顯微鏡，日立製作所製，S-4500) 照片來觀察如此所形成的 $0.18\mu\text{m}$ 線與間隙之剖面形狀，其為與基板成垂直的矩形光阻圖案。該情況中圖案沒有倒塌。

如上，由於在 F2 (157nm) 波長中具有充分的透明性而且在 ArF 曝光中能形成良好的圖案，故本發明的聚合物可用作為使用 F2 雷射的光阻聚合物。

[實例 19]

將實例 8 所合成的含氟環狀烯烴聚合物溶解在六氟間二甲苯以成為 5 重量 % 狀，用特氟隆 (註冊商標) 製膜濾器 (細孔徑： $1.0\mu\text{m}$) 過濾，調製塗佈液。

用旋塗機以 800rpm 的旋轉速度將該溶液均勻地塗佈在玻璃基板 (尺寸： $200\text{mm}\times 200\text{mm}$) 上。

然後，在真空下於 80°C 加熱處理 5 小時以乾燥溶劑，得到在玻璃基板上的透明含氟環狀烯烴聚合物膜。然後，使用由 ABS 樹脂所製成的假框 (外尺寸 220mm 角 $\times 180\text{mm}$ 角)，由玻璃基板剝離本聚合物，製作聚合物單獨的獨立膜。該聚合物膜的膜厚為 $0.8\mu\text{m}$ 。

在鋁合金製膠膜框 (尺寸：長邊 $149\text{mm}\times$ 短邊

五、發明說明 (93)

124mm×高度 6.3mm，厚度 2mm)的一方側面上塗佈氟系接著劑，由上述假框移取含氟環狀烯烴聚合物膜，而製得膠膜。測量所得到的膠膜之 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.050\mu\text{m}^{-1}$ 。

利用所製作的膠膜當作防塵膜，與實例 18 同樣地藉由 ArF 曝光裝置(尼康社製，NA=0.55)，形成 $0.18\mu\text{m}$ 光阻圖案。其為與基板成垂直的矩形光阻圖案。該情況中圖案沒有倒塌，由於在 F2(157nm)波長中具有充分的透明性，而且在 ArF 曝光中能形成良好的圖案，故本發明的含氟環狀烯烴聚合物可用作為使用 F2 雷射的光阻聚合物。

再者，用波長 157nm 的雷射光以 $64\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射後，測量 VUV 光譜。吸收係數為 $0.050\mu\text{m}^{-1}$ ，由於沒有看到變化，故判斷沒有由於聚合物之劣化而造成透明性惡化，而且耐光性良好。

[實例 20]

用 3-三氟甲基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯-3-羧酸第三丁醚代替實例 15 中所用的 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-七氟乙基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯，用 5,6-雙三氟甲基-7-酮基雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯代替十氟環己烷，而且用 250 毫克觸媒 W(N-2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$)(CHCHCMe₂)(OC(CF₃)₃)₂(P(OMe)₃)，以外與實例 15 同樣地進行開環複分解聚合及加氫反應，而得

五、發明說明（94）

到 2.3 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 18.200， M_w/M_n 為 1.27。

於 500 毫升燒瓶中，將 2.0 克所得到的含氟環狀烯烴聚合物溶解於一由 200 毫升六氟間二甲苯、0.4m 毫升三氟乙酸所成的溶液中，於 70 攪拌 1 小時，蒸餾去除溶劑後，再溶解於六氟間二甲苯中，將所得到的溶液加到甲醇中，聚合物經過沈澱、過濾、真空乾燥，而得到 1.6 克白色粉末狀部分水解的開環複分解聚合物之加氫物。所得到的聚合物之 15 莫耳%被水解。藉由 GPC 測量該部分水解的開環複分解聚合物之加氫物，得到數量平均分子量 M_w 為 16.900， M_w/M_n 為 1.29。

將所得到的部分水解的開環複分解聚合物之加氫物調製成 6 重量%的六氟間二甲苯溶液，滴在 CaF_2 板上，以 500rpm 塗佈。然後，在 100°C 減壓乾燥，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $1.42\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 21]

將 2.0 克實例 20 所得到的含氟環狀烯烴聚合物和 0.02 克三氟甲磺酸三苯銻溶解於 13 克丙二醇單甲醇丙

五、發明說明（95）

酮酸化物內後，調製經 $0.1\mu\text{m}$ 微濾器過濾的正型光阻溶液。

其次，藉由旋塗機將該光阻溶液塗佈在矽晶圓上，於加熱板上在 110°C 乾燥 90 秒，而形成膜厚 $0.5\mu\text{m}$ 的正型光阻層。然後，藉由 ArF 曝光裝置(尼康社製, $\text{NA}=0.55$)，以 ArF 準分子雷射光(193nm)作選擇性照射後，在 100°C 加熱處理 90 秒後，在 2.38 重量% 氫氧化四甲銨水溶液中顯像 60 秒，於蒸餾水中洗 30 秒，然後乾燥，而得到光阻圖案輪廓。

將如此操作所形成的 $0.18\mu\text{m}$ 線與間隙係以 1:1 形成，曝光時間以感度 mJ/cm^2 (能量)單位來測定，為 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

再者，由 SEM(掃描式電子顯微鏡，日立製作所製, S-4500)照片來觀察如此所形成的 $0.18\mu\text{m}$ 線與間隙之剖面形狀，其為與基板成垂直的矩形光阻圖案。該情況中圖案沒有倒塌。

如上，由於在 F2(157nm)波長中具有充分的透明性而且在 ArF 曝光中能形成良好的圖案，故本發明的聚合物可用作為使用 F2 雷射的光阻聚合物。

[實例 22]

與實例 8 同樣地，將 5,6-二氟-5-三氟甲基-6-五氟乙基-7-雙環[2.2.1]庚-2-烯(3 克)溶解於六氟間二甲苯(24 克)中，於攪拌下添加 $\text{Mo}(\text{N}-2,6-$

五、發明說明 (96)

$\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ (79.2 毫克)，於室溫反應 3 天。然後添加丁醛 (34 毫克)，攪拌 30 分鐘，然後停止反應。將其開環複分解聚合物溶液，與實例 8 同樣地操作，以析出開環複分解聚合物，其經過濾、甲醇洗淨、真空乾燥而得到 3.0 克開環複分解聚合物粉末。

然後，於 100 毫升特氟龍襯裏的高壓釜中，使 2.7 克該開環複分解聚合物粉末溶解於六氟間二甲苯中，將 0.35 克氟化氫氣體導入，於室溫用氮氣置換後，在 50°C 殘留的氟化氫氣體被氮氣置換而放出。將其開環複分解聚合物加氟化氫物加到甲醇中以沈澱，經充分的水洗及熱水洗，過濾分離後真空乾燥而得到 2.8 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氟化氫物 (含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 ^1H -NMR 光譜和 ^{13}C -NMR 光譜算出加氫率，由於沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，所以該加氫率為 100%。GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 32,700， M_w/M_n 為 1.39。

與實例 8 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上。然後，於 100°C 減壓乾燥，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.066\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 23]

除了使 1.7 克與實例 22 同樣聚合的開環複分解聚

五、發明說明（97）

合物粉末進行加氫反應以外，與實例 22 同樣地，而得到 1.7 克開環複分解聚合物加氫物。由所得到的含氟環狀烯烴聚合物加氫物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜算出加氫率為 40%，為部分加氫之物。

然後，於 100 毫升特氟龍襯裏的高壓釜中，使該環複分解聚合物加氫物溶解於六氟間二甲苯中，將 0.40 克氟氣導入，藉氮氣加壓在 30°C 進行 100 小時加成反應後，於室溫用氮氣置換後，在 50°C 殘留的氟化氫氣體被氮氣置換而放出。將其開環複分解聚合物加氫/加氟物加到甲醇中以沈澱，經充分的水洗及熱水洗，過濾分離後真空乾燥而得到 1.9 克白色粉末狀開環複分解聚合物加氫/加氟物(含氟環狀烯烴聚合物)。

由所得到的含氟環狀烯烴聚合物之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜沒有看到歸屬於主鏈碳中的雙鍵之峰，GPC 所測定的重量平均分子量 M_w 為 31,500， M_w/M_n 為 1.33。

與實例 22 同樣地，將所得到的含氟環狀烯烴聚合物塗佈在 CaF_2 板上。然後，於 100°C 減壓乾燥，測量 VUV 光譜。其在 157nm 的吸收係數為 $0.073\mu\text{m}^{-1}$ 。

[實例 24]

表 4 中顯示實例 1~4 及實例 8~11 所合成的含氟環狀烯烴聚合物之折射率，在 193nm 和 400nm 之波長所測定的光透過率、玻璃轉移溫度(T_g)及 5%分解溫度

五、發明說明 (98)

(Td5)。

表 4

	實例 1 所 合成的聚 合物	實例 2 所 合成的聚 合物	實例 3 所 合成的聚 合物	實例 4 所 合成的聚 合物	實例 8 所 合成的聚 合物	實例 9 所 合成的聚 合物
折射率	1.42	1.41	1.41	1.42	1.37	1.39
透過率						
400nm	100	100	100	100	100	100
193nm	100	100	99	99	100	100
Tg(°C)	47	72	44	25	105	120
Td5(°C)	395	399	372	374	394	389

表 4

	實例 10 所合成的 聚合物	實例 11 所合成的 聚合物	實例 12 所合成的 聚合物	實例 13 所合成的 聚合物
折射率	1.32	1.32	1.29	1.34
透過率				
400nm	100	100	100	100
193nm	100	100	99	99
Tg(°C)	142	95	154	89
Td5(°C)	402	399	430	328

折 射 率 測 定 波 長：633nm，透 過 率 測 定 波 長：400 及
193nm

[比較例 5]

表 5 中顯示比較例 1 和 2 所合成的含氟環狀烯烴

五、發明說明 (99)

聚合物之折射率，在 193nm 和 400nm 之波長所測定的光透過率、玻璃轉移溫度 (T_g) 及 5% 分解溫度 (T_{d5})。

表 5

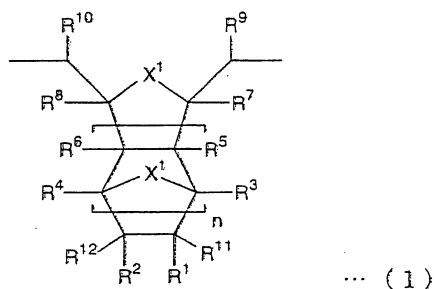
	比較例 1 所合成的聚合物	比較例 2 所合成的聚合物
折射率	1.49	1.54
透過率		
400nm	100	99
193nm	100	99
T _g (°C)	15	206
T _{d5} (°C)	423	430

折射率測定波長：633nm，透過率測定波長：400 及 193nm。

四、中文發明摘要（發明之名稱：含氟環狀烯烴聚合物，其環狀烯烴系單體）

聚合物之製法及用途

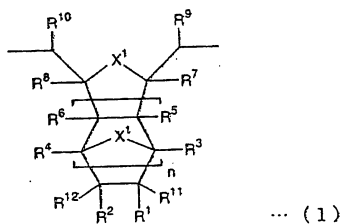
本發明之目的為提供一種在 193 nm 以下的真空紫外線區域具有優良的透光性之含氟聚合物、適用於製造該聚合物的單體、該含氟聚合物之製造方法以及該含氟聚合物之用途。該含氟聚合物具有至少下式(1)所示的重複單位構造而且對於 157nm 的紫外線之吸收係數為 $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下，



式中 $R^1 \sim R^{12}$ 代表氟、含氟的碳數 1~20 之烷基等， X^1 代表 $-\text{CR}^a\text{R}^b-$ 、 $-\text{NR}^a-$ 或 $-\text{PR}^a-$ (其中 R^a 和 R^b 代表氟、含氟的碳數 1~20 之烷基、氫、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、碳數 1~20 之烷基等)， $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中至少一個係氟或含氟的基， n 代表 0 或 1~3 之整數。

英文發明摘要（發明之名稱：Fluorine-Containing Cyclic Olefin Polymer, Its Cyclic Olefinic Monomer, Process for Producing the Polymer and Use Thereof）

The present invention is to provide a fluorine-containing polymer having excellent light transmittance within the vacuum ultraviolet region of 193 nm or less, a monomer for producing said polymer, a process for producing said fluorine-containing polymer, and the use of said fluorine-containing polymer, wherein said fluorine-containing polymer contains at least one repeating unit represented by the following formula and has an absorption coefficient of less than $3.0\mu\text{m}$ at 157 nm ultraviolet ray.

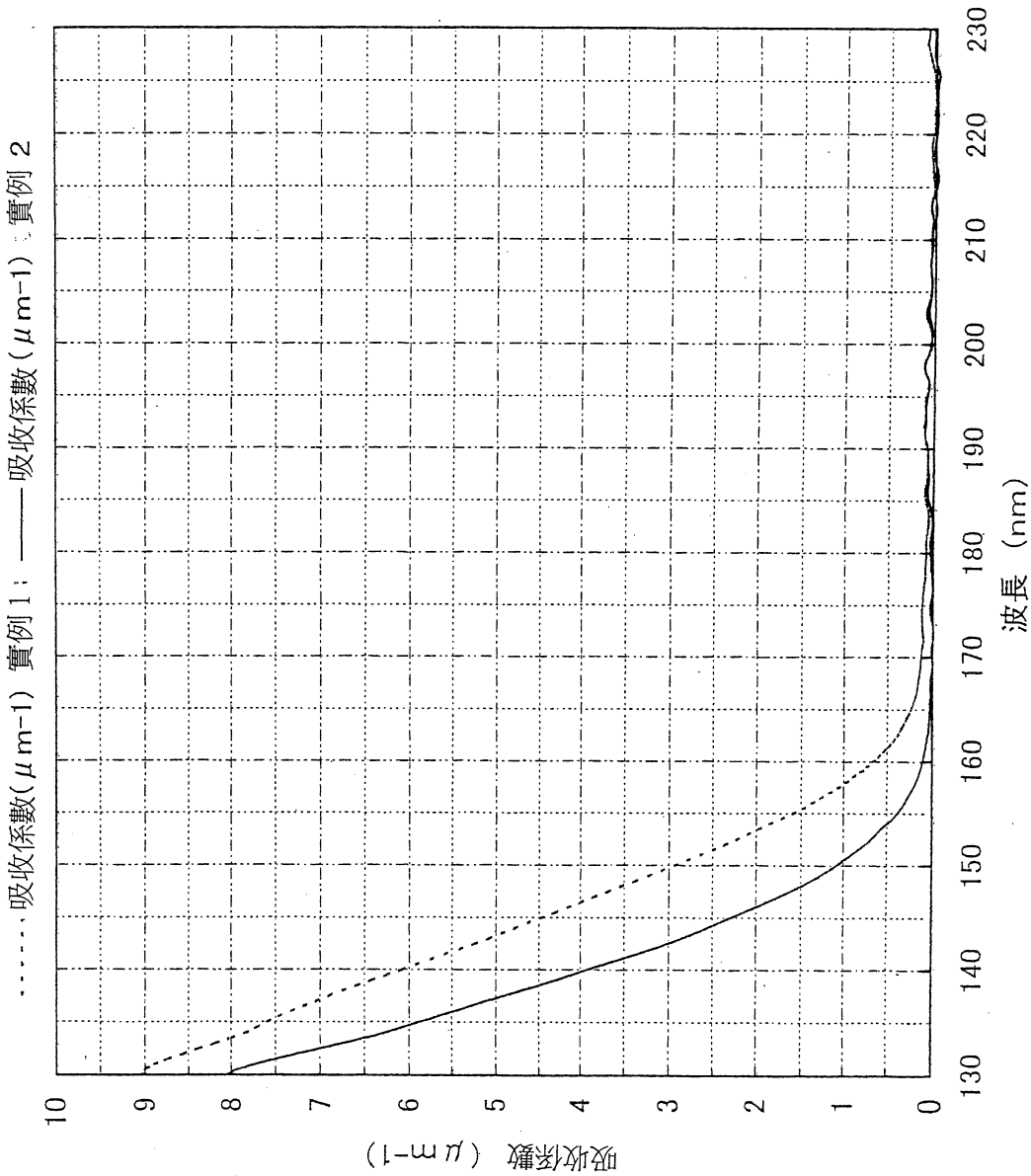


wherein R^1 to R^{12} represent fluorine, fluorine-containing alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, etc., X^1 represents $-\text{CR}^a\text{R}^b-$, $-\text{NR}^a-$ or $-\text{PR}^a-$ (wherein R^a and R^b represent fluorine, fluorine-containing alkyl group having 1 to 20 carbon atoms, hydrogen, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, alkyl groups having 1 to 20 carbon atoms, etc.), at least one of R^1 to R^{12} and X^1 represents fluorine or fluorine-containing group, and n represents a integer of 0 or 1 to 3.

SF-842

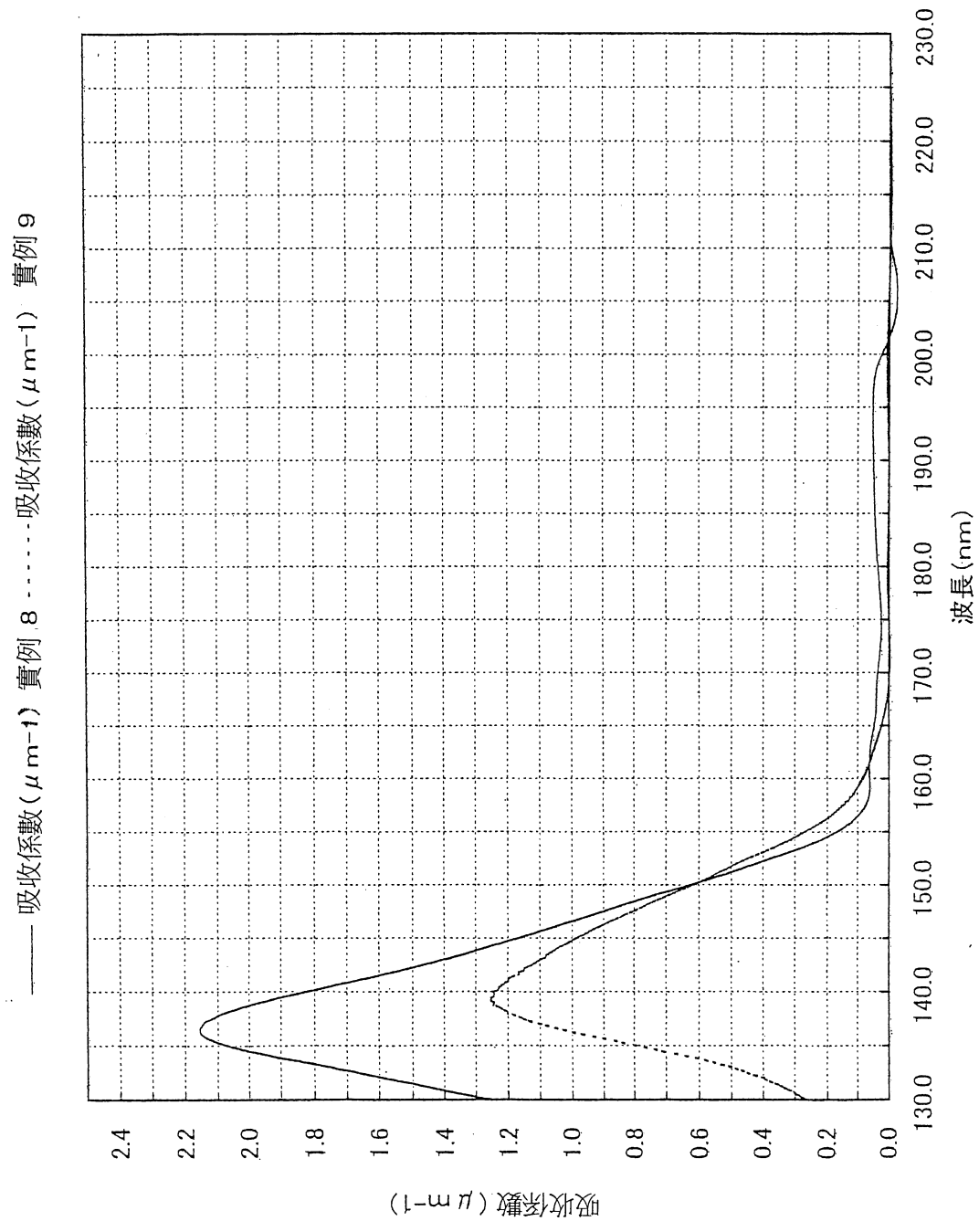


第1圖



SF-842

第2圖

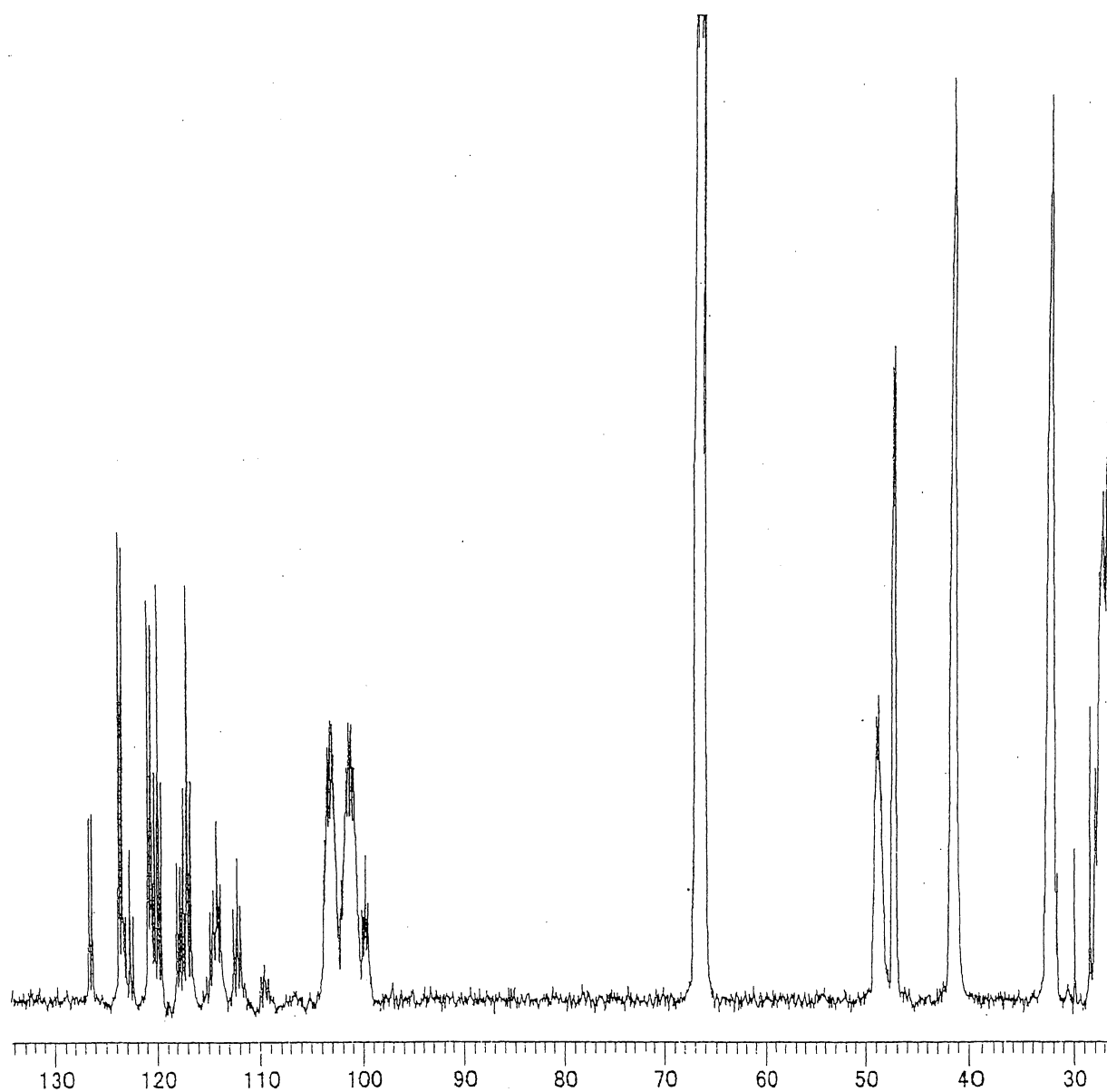


575596

SF-842

3/6

第3圖

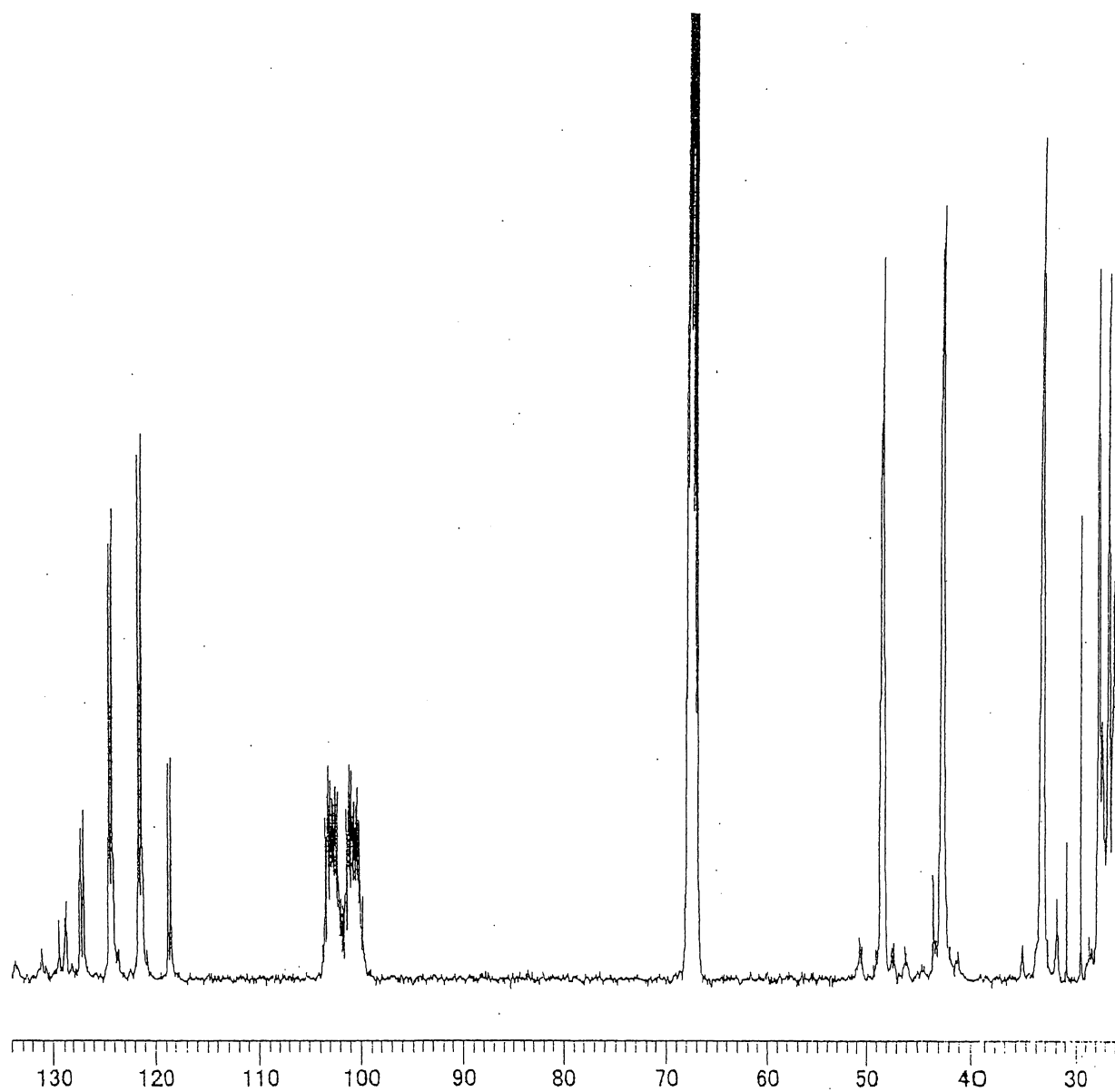


575596

SF-842

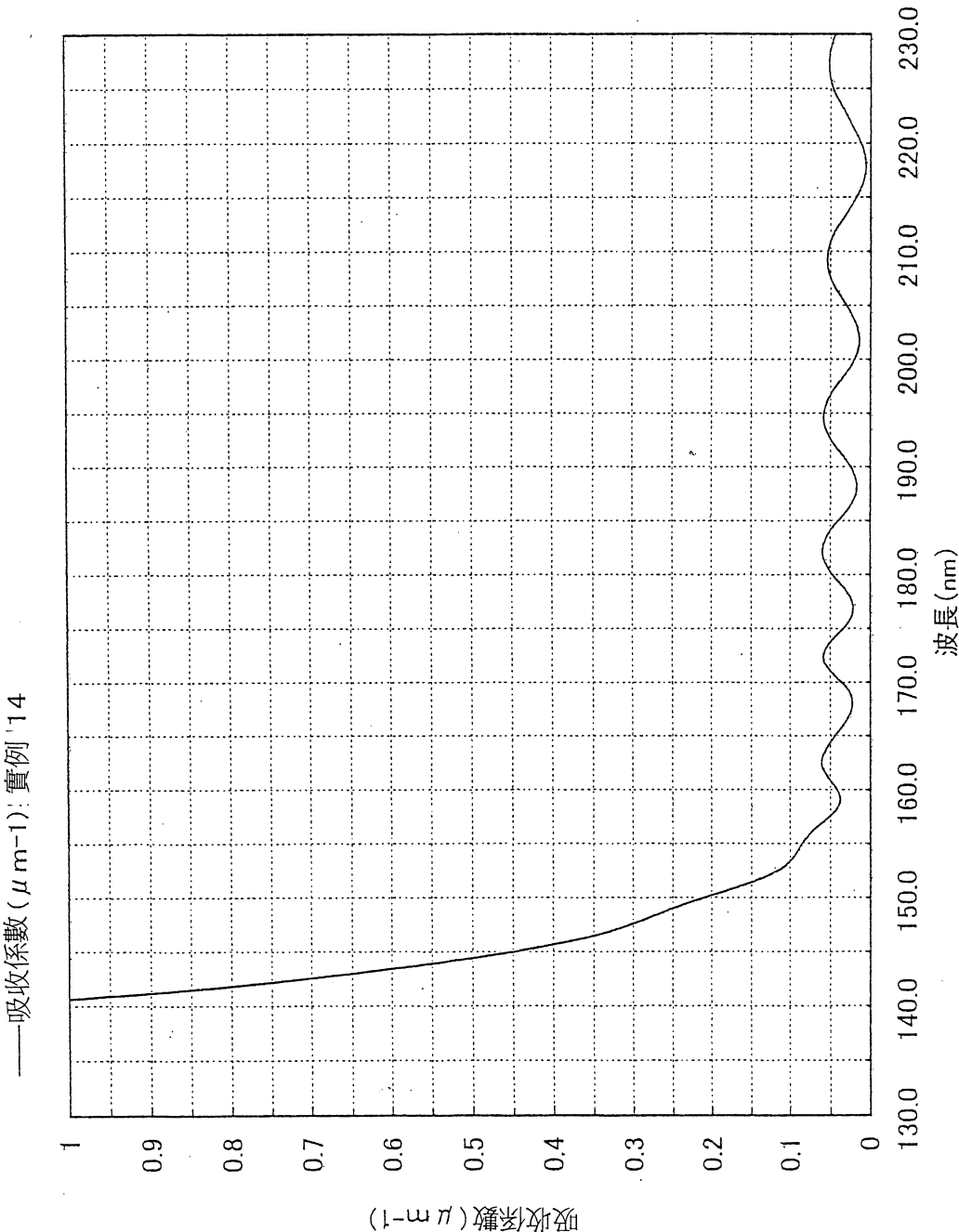
4/6

第4圖

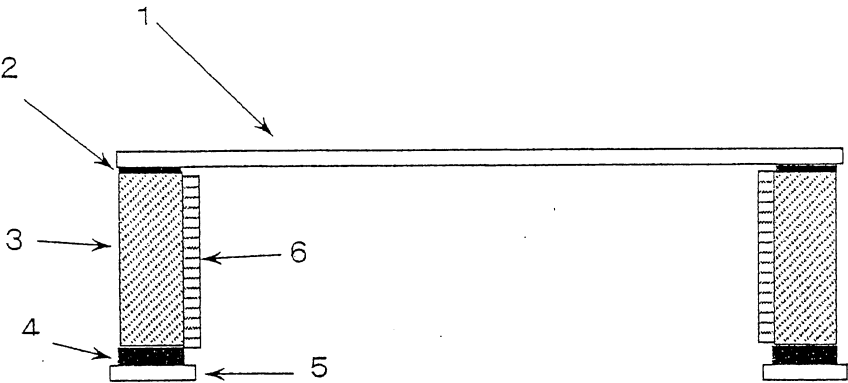


SF-842

第5圖



第 6 圖



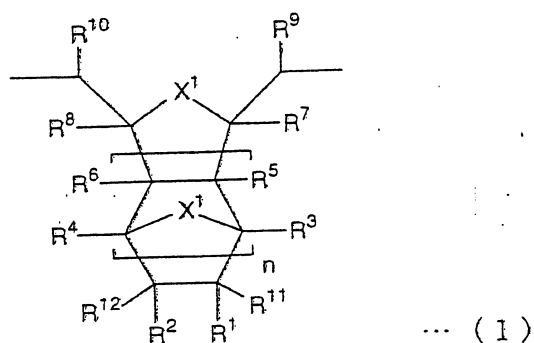
六、申請專利範圍

第 91108668 號「含氟環狀烯烴聚合物，其環狀烯烴系單體聚合物之製法及用途」專利案

(92 年 4 月 8 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種具有至少下式(1)所表示重複單位構造之含氟環狀烯烴聚合物，其對於 157nm 的真空紫外線之吸收係數為 $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下，



式(1)中， $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中至少一者係下述氟或含氟的基，而且

$R^1 \sim R^{12}$ 係由氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之芳基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氮的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟

六、申請專利範圍

的碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的含氟基，

X^1 係由 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 或 $-PR^a-$ (但 $-CR^aR^b-$ 的 R^a 和 R^b 中至少一個， $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 的 R^a ，係選自於氟、含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之芳基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氮的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基) 中所選出的含氟基，

又， X^1 可選自於 $-O-$ 或 $-S-$ ，

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中至少兩個可互相結合以形成環構造，

n 代表 0 或 1~3 之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物，其中在式(1)中，氟或含氟的基 $R^1 \sim R^{12}$ 以外的 $R^1 \sim R^{12}$ 係由氫、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含

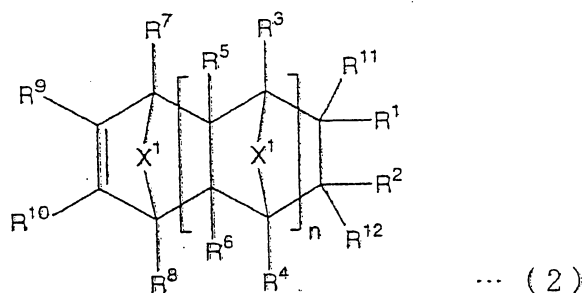
六、申請專利範圍

羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、
氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20
之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的
基，

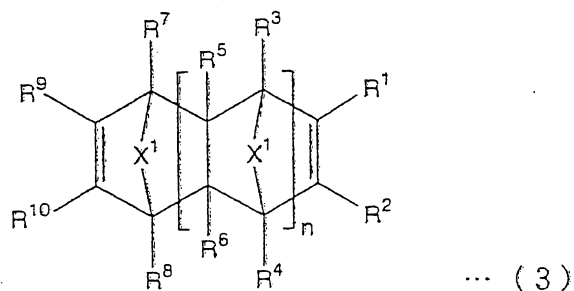
當 X^1 為含氟的基以外時， R^a 和 R^b 為由氫或碳數
1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20
之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數
2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷
基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚
基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、
羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳
數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及
碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的基，又 X^1 可選
自於 -O- 或 -S-，

R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 中至少兩個可互相結合以形成環
構造。

3. 一種如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物的
環狀烯烴系單體，其係由下式(2)或下式(3)所表
示，



六、申請專利範圍



式(2)中， $R^1 \sim R^{12}$ 和 X^1 中至少一者，式(3)中， $R^1 \sim R^{10}$ 和 X^1 中至少一者，係氟或含氟的基，而且

式(2)中的 $R^1 \sim R^{12}$ 和式(3)中的 $R^1 \sim R^{10}$ 係由氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之芳基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氰基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氯的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的含氟基，

式(2)及式(3)中， X^1 係由 $-CR^aR^b-$ 、 $-NR^a-$ 或 $-PR^a-$ (但 $-CR^aR^b-$ 的 R^a 和 R^b 中至少一個， $-NR^a-$ 和 $-PR^a-$ 的 R^a ，係選自於氟或含氟的碳數 1~20 之烷基、含氟的碳數 1~20 之含矽的烷基、含氟的碳數 1~20 之烷氧基、含氟的碳數 2~20 之含醚基的烷基、含氟的碳數 2~20 之烷氧羰基、含氟的碳數 2~20 之烷基羰基、含氟的碳數 3~20 之含酯基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含

六、申請專利範圍

羧基的烷基、含氟的碳數 2~20 之含氟基的烷基、含氟的碳數 1~20 之含氯的烷基、含氟的碳數 1~20 之含溴的烷基以及含氟的碳數 1~20 之含碘的烷基)中所選出的含氟基，

式(2)中氟或含氟的基 $R^1 \sim R^{12}$ 以外的 $R^1 \sim R^{12}$ 及式(3)中氟或含氟的基 $R^1 \sim R^{10}$ 以外的 $R^1 \sim R^{10}$ 係由氫、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的基，

式(2)及式(3)中 X^1 為含氟的基以外時， R^a 和 R^b 為由氫或碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之含矽的烷基、碳數 1~20 之烷氧基、碳數 2~20 之烷氧羰基、羰基、碳數 2~20 之烷基羰基、氰基、碳數 2~20 之含氰基的烷基、碳數 3~20 之含酯基的烷基、碳數 2~20 之含醚基的烷基、羥基羰基、碳數 2~20 之含羧基的烷基、羥基、碳數 1~20 之含羥基的烷基、氯、溴、碘、碳數 1~20 之含氯的烷基、碳數 1~20 之含溴的烷基及碳數 1~20 之含碘的烷基中所選出的

六、申請專利範圍

基，又 X^1 可選自於 -O- 或 -S-，

式(2)中， R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 R^{12} 可互相結合以形成環構造，式(3)中， R^1 和 R^2 可互相結合以形成環構造，

n 代表 0 或 1~3 之整數。

4. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物之方法，其包括使上述式(12)或式(3)所表示的至少一種環狀烯烴系單體進行開環複分解聚合，對所得到的開環複分解聚合物作加氫、加氟化氫及加氟中至少一者。
5. 如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物，其中該具有至少上述式(1)所表示的重複單位構造之聚合物的單位構造的兩末端結合有甲基的分子模型與其氟經氫取代的同樣碳骨架的分子模型之間的 HOMO 分子軌域能量差係 0.2eV~1.5eV。
6. 如申請專利範圍第 3 項之含氟環狀烯烴聚合物的環狀烯烴系單體，其中式(2)中的 $R^1 \sim R^{12}$ 中所含有的全部氟原子數的總和及式(3)中的 $R^1 \sim R^{10}$ 中所含有的全部氟原子數的總和係為 3 以上。
7. 如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物，其係為以上述式(2)或式(3)中， $R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^1 \sim R^{10}$ 、 X^1 和 n 的至少一者為互相不同的兩種類以上之環狀烯烴單體作為原料單體所得到者。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物，其係為以上述式(2)或式(3)中， X^1 為 $-CR^aR^b-$ 之至少一種環狀烯烴系單體與 X^1 為 $-O-$ 之至少一種環狀烯烴系單體作為原料單體所得到者。
9. 如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物，其係為以上述式(2)或式(3)所表示的環狀烯烴系單體與含氟的單環烯烴作為原料單體所得到者。
10. 如申請專利範圍第 1 項之含氟環狀烯烴聚合物，其以凝膠滲透層析術(GPC)所測得的以苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)係在 500~1,000,000 的範圍內。
11. 如申請專利範圍第 1、2、5、7、8、9 及 10 項中任一項之含氟環狀烯烴聚合物，其係用於光學零件。
12. 如申請專利範圍第 1、2、5、7、8、9 及 10 項中任一項之含氟環狀烯烴聚合物，其係用於薄膜、被覆材及用彼的膠膜。
13. 如申請專利範圍第 1、2、5、7、8、9 及 10 項中任一項之含氟環狀烯烴聚合物，其係用於光阻組成物。
14. 如申請專利範圍第 1、2、5、7、8、9 及 10 項中任一項之含氟環狀烯烴聚合物，其係用於利用薄膜、被覆材及用彼的膠膜及光阻組成物中至少一者以微影術來形成圖案之方法中。