(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103097371 A
(43)申请公布日 2013.05.08

(21)申请号 201180016648.2
(22)申请日 2011.03.16
(30)优先权数据
2010-086352 2010.04.02 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.09.28
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2011/001532 2011.03.16
(87)PCT申请的公布数据
WO2011/125291 JA 2011.10.13
(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本东京都千代田区丸之内3丁目1番1号
(72)发明人 田中慎司 上野山义崇 大野英俊 河野直弥 伊藤克树
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孔青 庞立志
(51)Int.Cl.
C07D 313/10(2006.01)
C08F 20/26(2006.01)
G03F 7/039(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)

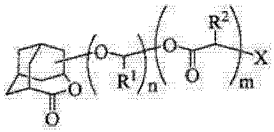
权利要求书2页 说明书42页 附图1页

(54)发明名称

高金刚烷衍生物、其制备方法及光致抗蚀剂用感光性材料

(57)摘要

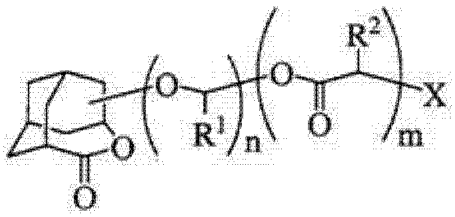
下式(I)表示的高金刚烷衍生物，式中R^1、R^2分别表示氢原子或碳数1～6的直链状、分支状或环状的烃基，X表示羟基或卤原子，n、m分别为0～3的整数。不过，n与m不能同时为0。



(I)

CN 103097371 A

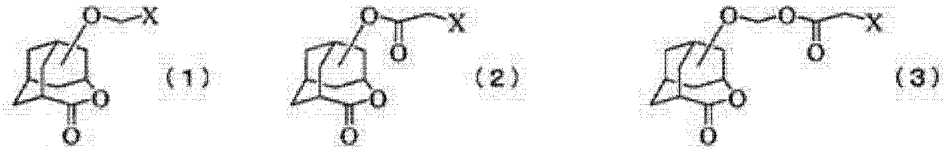
1. 下式 (I) 表示的高金刚烷衍生物：



(I)

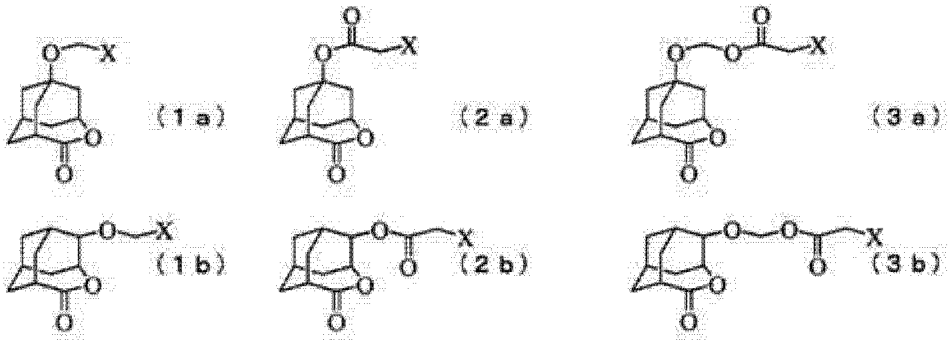
式中，R^1、R^2 分别表示氢原子或碳数 1 ～ 6 的直链状、分支状或环状的烃基，X 表示羟基或卤原子，n、m 分别为 0 ～ 3 的整数，不过 n 与 m 不能同时为 0。

2. 权利要求 1 记载的高金刚烷衍生物，其由下式 (1) ～ (3) 的任一式表示：



式中，X 表示羟基或卤原子。

3. 权利要求 2 记载的高金刚烷衍生物，其由下式 (1a) ～ (3b) 的任一式表示：



式中，X 表示羟基或卤原子。

4. 权利要求 1 ～ 3 的任一项记载的高金刚烷衍生物的制备方法，该方法包括下述 a ～ g 的任一步骤：

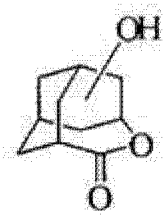
a. 使下式表示的高金刚烷醇与醛和卤化氢气体反应的步骤；

b. 使下式表示的高金刚烷醇与烷基亚砜和酸酐反应，获得烷基硫代烷基醚体，使该烷基硫代烷基醚体与卤化剂反应的步骤；

c. 使下式表示的高金刚烷醇与 2- 羟基羧酸卤化物、2- 卤化羧酸卤化物或 2- 卤化羧酸反应的步骤；

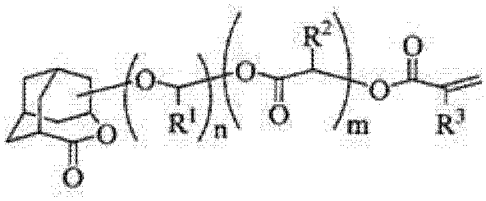
d. 使通过上述 a ～ c 的任一步骤获得的卤化高金刚烷衍生物与 2- 羟基羧酸反应的步骤；

e. 使通过上述 a ～ c 的任一步骤获得的卤化高金刚烷衍生物与 2- 卤化羧酸反应的步骤，



。

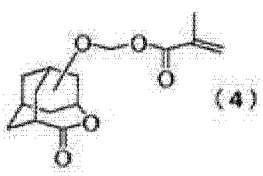
5. 下式 (II) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯 :



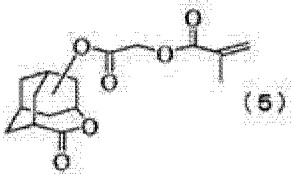
(II)

式中,R^1、R^2 分别表示氢原子或碳数 1 ～ 6 的直链状、分支状或环状的烃基,R^3 表示氢原子、甲基或三氟甲基,n、m 分别为 0 ～ 3 的整数,n 与 m 不能同时为 0。

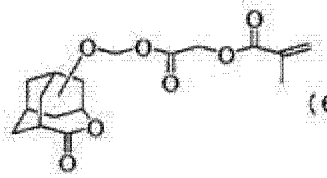
6. 权利要求 5 记载的 (甲基) 丙烯酸酯,其由下式 (4) ～ (6) 的任一式表示 :



(4)



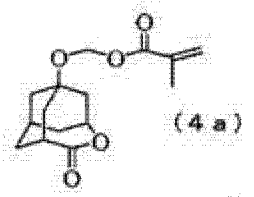
(5)



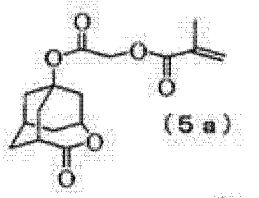
(6)

。

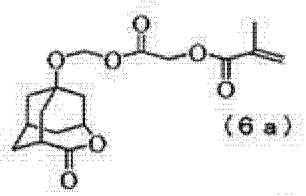
7. 权利要求 6 记载的 (甲基) 丙烯酸酯,其由下式 (4a) ～ (6b) 的任一式表示 :



(4a)

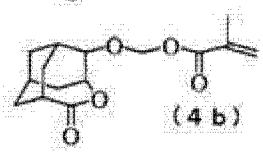


(5a)

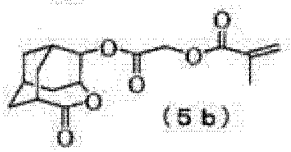


(6a)

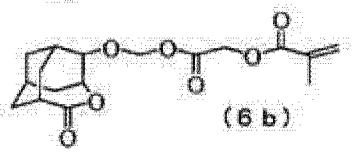
。



(4b)



(5b)



(6b)

8. 权利要求 5 ～ 7 的任一项记载的 (甲基) 丙烯酸酯的制备方法,该方法是使权利要求 1 ～ 3 的任一项记载的高金刚烷衍生物与选自 (甲基) 丙烯酸类、(甲基) 丙烯酸类卤化物、(甲基) 丙烯酸类酸酐、(甲基) 丙烯酸类 2- 羟基烷基酯衍生物的 1 种以上反应。

9. (甲基) 丙烯酸系聚合物,该聚合物是将权利要求 5 ～ 7 的任一项记载的 (甲基) 丙烯酸酯聚合而获得的。

10. 正型光致抗蚀剂组合物,该组合物含有权利要求 9 记载的 (甲基) 丙烯酸系聚合物和光产酸剂。

11. 抗蚀图形成方法,该方法包括下述步骤 :使用权利要求 10 中记载的正型光致抗蚀剂组合物在支撑体上形成光致抗蚀膜的步骤 ;将该光致抗蚀膜选择性曝光的步骤 ;以及对经选择性曝光的该光致抗蚀膜进行碱显影处理而形成抗蚀图的步骤。

高金刚烷衍生物、其制备方法及光致抗蚀剂用感光性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及新型高金刚烷衍生物、(甲基)丙烯酸酯、它们的制备方法、(甲基)丙烯酸系聚合物、正型光致抗蚀剂组合物及抗蚀图形成方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着半导体元件的不断微细化,在其制备的光刻步骤中要求更加微细化。对使用对应 KrF、ArF 或 F_2 准分子激光等短波长的照射光的光致抗蚀剂材料,形成微细图案的方法进行了各种研究,希望开发出可以对应准分子激光等短波长的照射光的新光致抗蚀剂材料。

[0003] 作为光致抗蚀剂材料,以往开发了大量基于酚树脂的材料,但因这些材料含有芳族环,光的吸收大,无法获得只能对应微细化的图案精度。

[0004] 因此,作为通过 ArF 准分子激光制备半导体的光致抗蚀剂,提出了将 2- 甲基 -2- 高金刚烷基甲基丙烯酸酯这样的具有脂环式骨架的聚合性化合物共聚而成的聚合物(例如专利文献 1)。

[0005] 随着微细加工技术的进一步发展,现阶段想要实现 32nm 以下的线宽,但仅凭以往的技术无法满足基板附着性、曝光灵敏性、解像度、图案形状、曝光深度、表面粗糙(荒れ)等各种要求的性能。具体来说,称为 LER、LWR 的图案表面的粗糙度或起伏度的平滑性问题不断出现。另外,在近年的液浸曝光的方法中,也时不时出现起因于液浸介质的抗蚀图的缺陷等显影不良的情形。再者,在使用 13.5nm 的极端紫外线 (EUV) 的半导体制备步骤中,为了提高产量,也希望开发灵敏度更高的光致抗蚀剂。

[0006] 一直以来,在通过 ArF 准分子激光制备半导体的光致抗蚀剂中,为了提高基板附着性,使用将具有各种环状内酯的聚合性化合物共聚而成的聚合物。其中,作为具有高金刚烷骨架的内酯,提出了 1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷基)甲基丙烯酸酯,提供对短波长光具有高透明性、具备强的干蚀刻耐性、且可以碱显影、可以形成附着性、解像性良好的抗蚀图的感光性组合物和图案形成方法(例如专利文献 2)。然而,含有该高金刚烷基甲基丙烯酸酯化合物、具有以往的各种环状内酯的聚合性化合物不具有酸分解性,因此不能单独作为正型光致抗蚀剂发挥作用。因此,必须与叔丁基甲基丙烯酸酯或 2- 甲基 -2- 高金刚烷基甲基丙烯酸酯等酸分解性单体共聚。

[0007] 另一方面,为了使正型光致抗蚀剂发生感光作用(酸分解),光产酸剂 (PAG) 是必需成分。为了改善伴随近年的微细化而出现的、称为 LER、LWR 的图案表面的粗糙度,还进行了对该 PAG 自身赋予酸分解功能的研究(例如专利文献 3 ～ 6)。然而,为了进一步改善粗糙度,需要提高与光致抗蚀剂树脂的相溶性,使其在抗蚀剂树脂中更均匀地分散。

[0008] 近年来,在以降低粗糙度为目的的低分子(单分子)正型光致抗蚀剂的开发中,也盛行导入具有各种高金刚烷骨架或各种环状内酯结构的酸分解单元(例如专利文献 7 ～ 10)。然而,这些手法均未得到令人满意的结果。

[0009] 现有技术文献

专利文献

专利文献 1：日本特开平 4-39665 号公报；

专利文献 2：日本特开 2000-122294 号公报；

专利文献 3：日本特开 2009-149588 号公报；

专利文献 4：日本特开 2009-282494 号公报；

专利文献 5：日本特开 2008-69146 号公报；

专利文献 6：日本特表 2009-515944 号公报；

专利文献 7：日本特表 2009-527019 号公报；

专利文献 8：日本特开 2009-98448 号公报；

专利文献 9：日本特开 2009-223024 号公报；

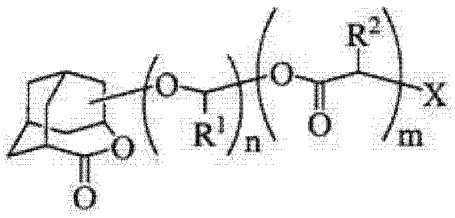
专利文献 10：日本特开 2006-201762 号公报。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供：用作正型光致抗蚀剂时，粗糙度降低、溶解性、相溶性、缺陷减少、曝光灵敏性等优异的聚合物、生产该聚合物的单体及其前体（中间体、修饰剂）。

[0011] 本发明提供以下的高金刚烷衍生物等。

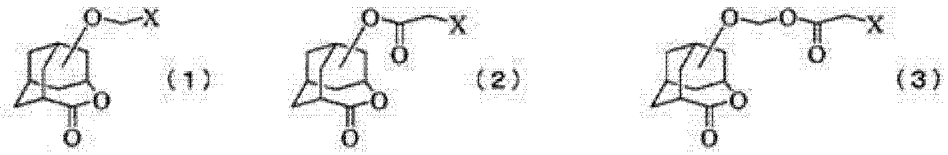
[0012] 1. 下式 (I) 表示的高金刚烷衍生物：



(I)

式中，R^1、R^2 分别表示氢原子或碳数 1 ～ 6 的直链状、分支状或环状的烃基，X 表示羟基或卤原子，n、m 分别为 0 ～ 3 的整数。不过，n 与 m 不能同时为 0。n 为 2 以上时，多个 R^1 分别相同或不同，m 为 2 以上时，多个 R^2 分别相同或不同。

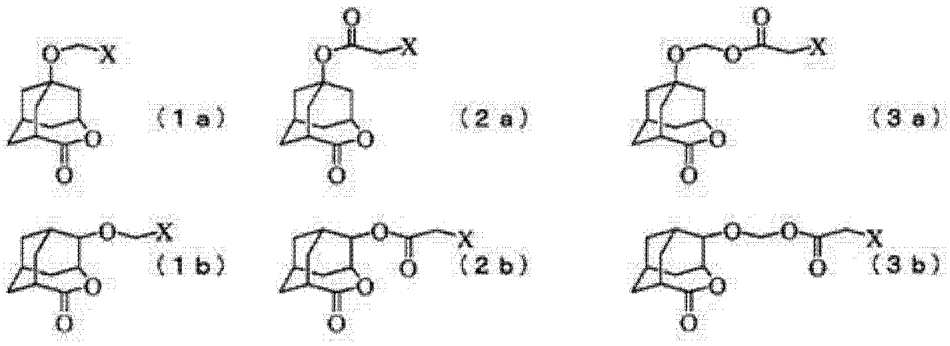
[0013] 2. 1 中记载的高金刚烷衍生物，其由下式 (1) ～ (3) 的任一式表示：



(1) (2) (3)

式中，X 表示羟基或卤原子。

[0014] 3. 2 中记载的高金刚烷衍生物，其由下式 (1a) ～ (3b) 的任一式表示：



式中，X 表示羟基或卤原子。

[0015] 4. 1 ～ 3 的任一项记载的高金刚烷衍生物的制备方法，该方法包括下述 a ～ g 的任一步骤：

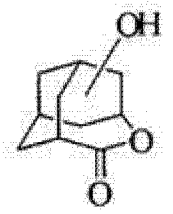
a. 使下式表示的高金刚烷醇与醛和卤化氢气体反应的步骤；

b. 使下式表示的高金刚烷醇与烷基亚砜和酸酐反应，获得烷基硫代烷基醚体，使该烷基硫代烷基醚体与卤化剂反应的步骤；

c. 使下式表示的高金刚烷醇与 2- 羟基羧酸卤化物、2- 卤化羧酸卤化物或 2- 卤化羧酸反应的步骤；

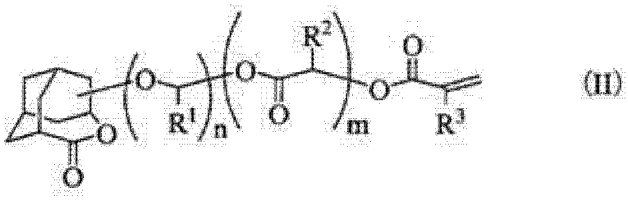
d. 使通过上述 a ～ c 的任一步骤获得的卤化高金刚烷衍生物与 2- 羟基羧酸反应的步骤；

e. 使通过上述 a ～ c 的任一步骤获得的卤化高金刚烷衍生物与 2- 卤化羧酸反应的步骤，



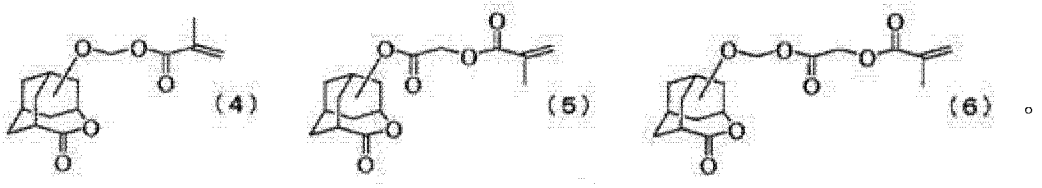
。

[0016] 5. 下式 (II) 所表示的 (甲基) 丙烯酸酯：



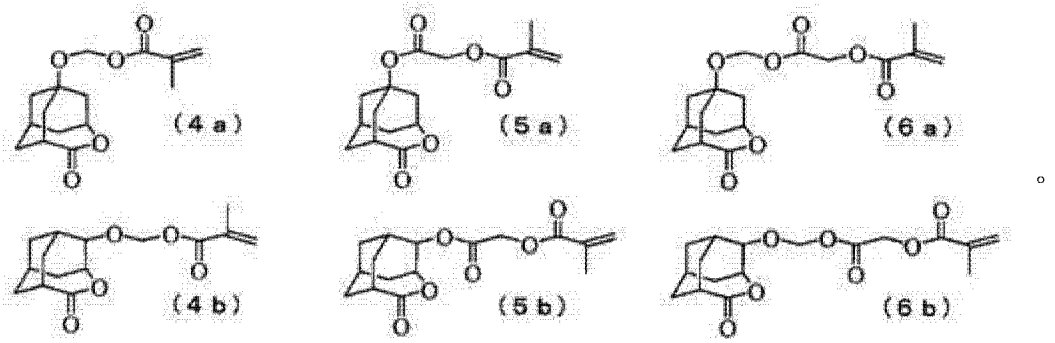
式中，R^1、R^2 分别表示氢原子或碳数 1 ～ 6 的直链状、分支状或环状的烃基，R^3 表示氢原子、甲基或三氟甲基，n、m 分别为 0 ～ 3 的整数，n 与 m 不能同时为 0。n 为 2 以上时，多个 R^1 分别相同或不同，m 为 2 以上时，多个 R^2 分别相同或不同。

[0017] 6. 5 记载的 (甲基) 丙烯酸酯，其由下式 (4) ～ (6) 的任一式表示：



。

[0018] 7. 6 记载的（甲基）丙烯酸酯，其由下式 (4a) ～ (6b) 的任一式表示：



。

[0019] 8. 5 ～ 7 的任一项记载的（甲基）丙烯酸酯的制备方法，该方法是使 1 ～ 3 的任一项记载的高金刚烷衍生物与选自（甲基）丙烯酸类、（甲基）丙烯酸类卤化物、（甲基）丙烯酸类酸酐、（甲基）丙烯酸类 2- 羟基烷基酯衍生物的 1 种以上反应。

[0020] 9.（甲基）丙烯酸系聚合物，该聚合物是将 5 ～ 7 的任一项记载的（甲基）丙烯酸酯聚合而获得的。

[0021] 10. 正型光致抗蚀剂组合物，该组合物含有 9 记载的（甲基）丙烯酸系聚合物和光产酸剂。

[0022] 11. 抗蚀图形成方法，该方法包括下述步骤：使用 10 中记载的正型光致抗蚀剂组合物在支撑体上形成光致抗蚀膜的步骤；将该光致抗蚀膜选择性曝光的步骤；以及对经选择性曝光的该光致抗蚀膜进行碱显影处理而形成抗蚀图的步骤。

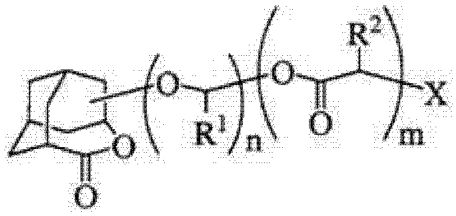
[0023] 根据本发明，可以提供用作正型光致抗蚀剂时，粗糙度降低、溶解性、相溶性、缺陷减少、曝光灵敏性等优异的聚合物、产生该聚合物的单体及其前体（中间体、修饰剂）。

附图说明

[0024] [图 1] 是显示评价例 1 的各单体的聚合速度的图。

具体实施方式

[0025] 本发明的高金刚烷衍生物由下式 (I) 表示：



(I)

式中，R^1、R^2 分别表示氢原子或碳数 1 ～ 6 的直链状、分支状或环状的烃基，X 表示羟基或卤原子，n、m 分别为 0 ～ 3 的整数，不过，n 与 m 不能同时为 0。

[0026] n 为 2 以上时，多个 R^1 分别相同或不同，m 为 2 以上时，多个 R^2 分别相同或不同。

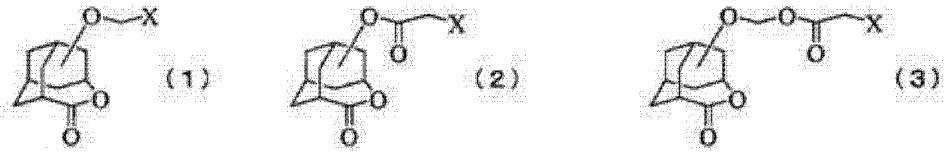
[0027] R^1 和 R^2 优选为氢原子或碳数 1 ～ 6 的直链状、分支状或环状烷基。烷基的例子有：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、己基等的直链状或分支状烷基、环戊基环、环己基环等环状结构等。R^1 和 R^2 特别优选为氢原子、甲基，特别优选为氢原子。

[0028] X 除羟基外，还有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，其中优选羟基、氯原子、溴原子。

[0029] 式 (I) 中 n、m 的组合为：各自独立为 0 ～ 3 的整数之中的任意组合，优选 (n，m)=(0，1)、(0，2)、(1，0)、(1，1)、(1，2)、(2，0)、(2，1)、(2，2)，特别是更优选 (n，m)=(0，1)、(0，2)、(1，0)、(1，1)。

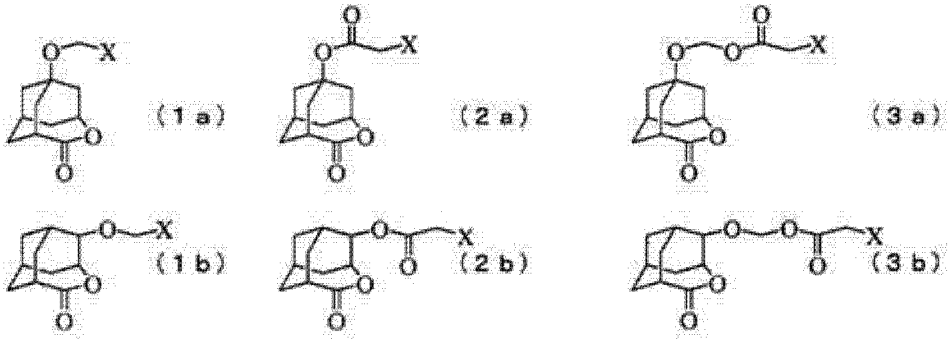
[0030] 式 (I) 中高金刚烷骨架上的取代基位置可以取除了 4、5 以外的 1 ～ 11 的任意位置编号，但根据合成的容易程度，优选 1 或 2。

[0031] 本发明的高金刚烷衍生物优选由下式 (1) ～ (3) 的任一个表示。



[0032] 式中，X 表示羟基或卤原子。

[0033] 更优选由下式 (1a) ～ (3b) 的任一个表示。



[0034] 式中，X 表示羟基或卤原子。

[0035] 上述式 (I) 表示的本发明的高金刚烷衍生物的具体例子有：(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲醇、1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲

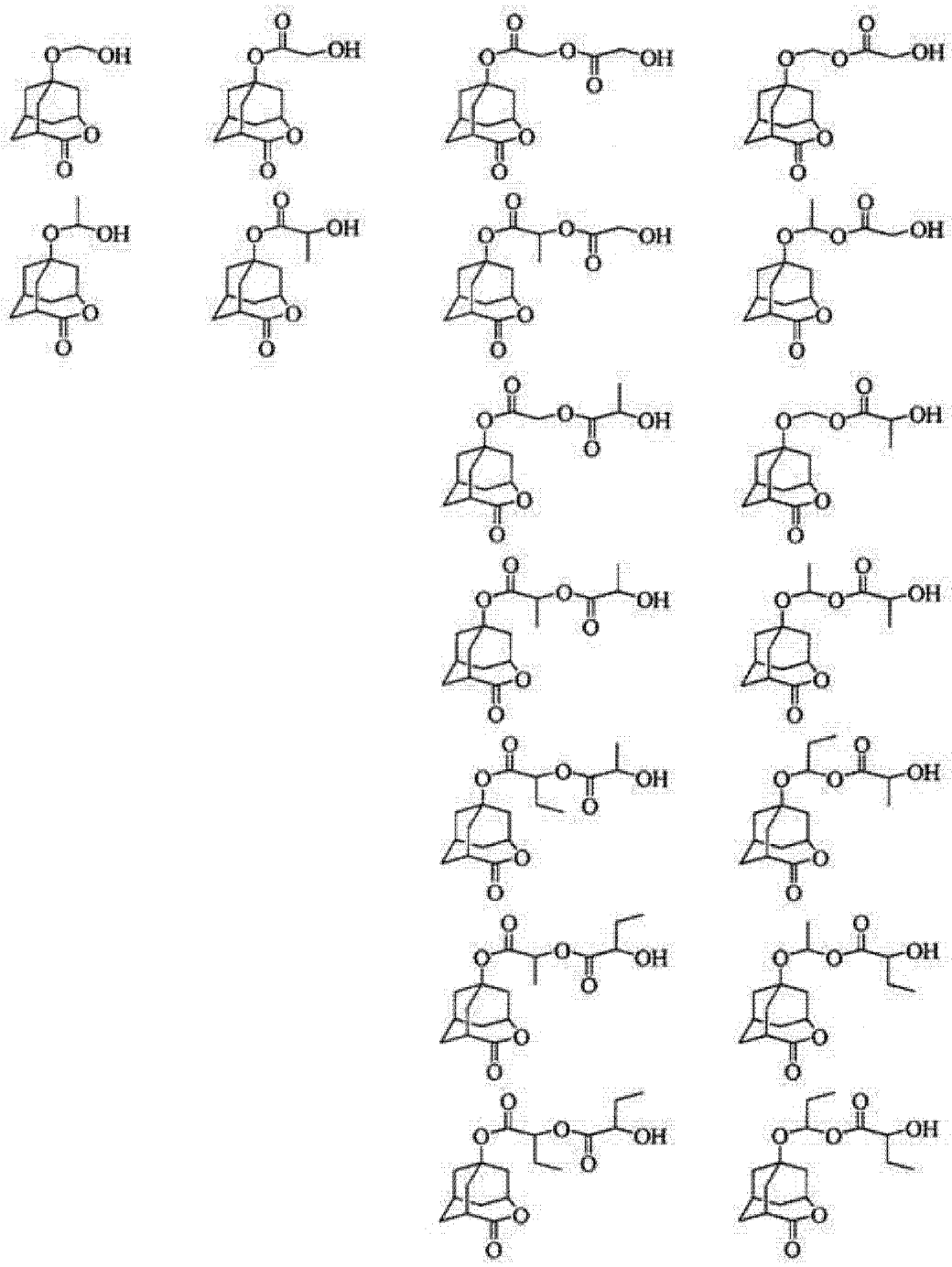
氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙醇、(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基氯化物、1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基溴化物、1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物、(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲醇、1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基)

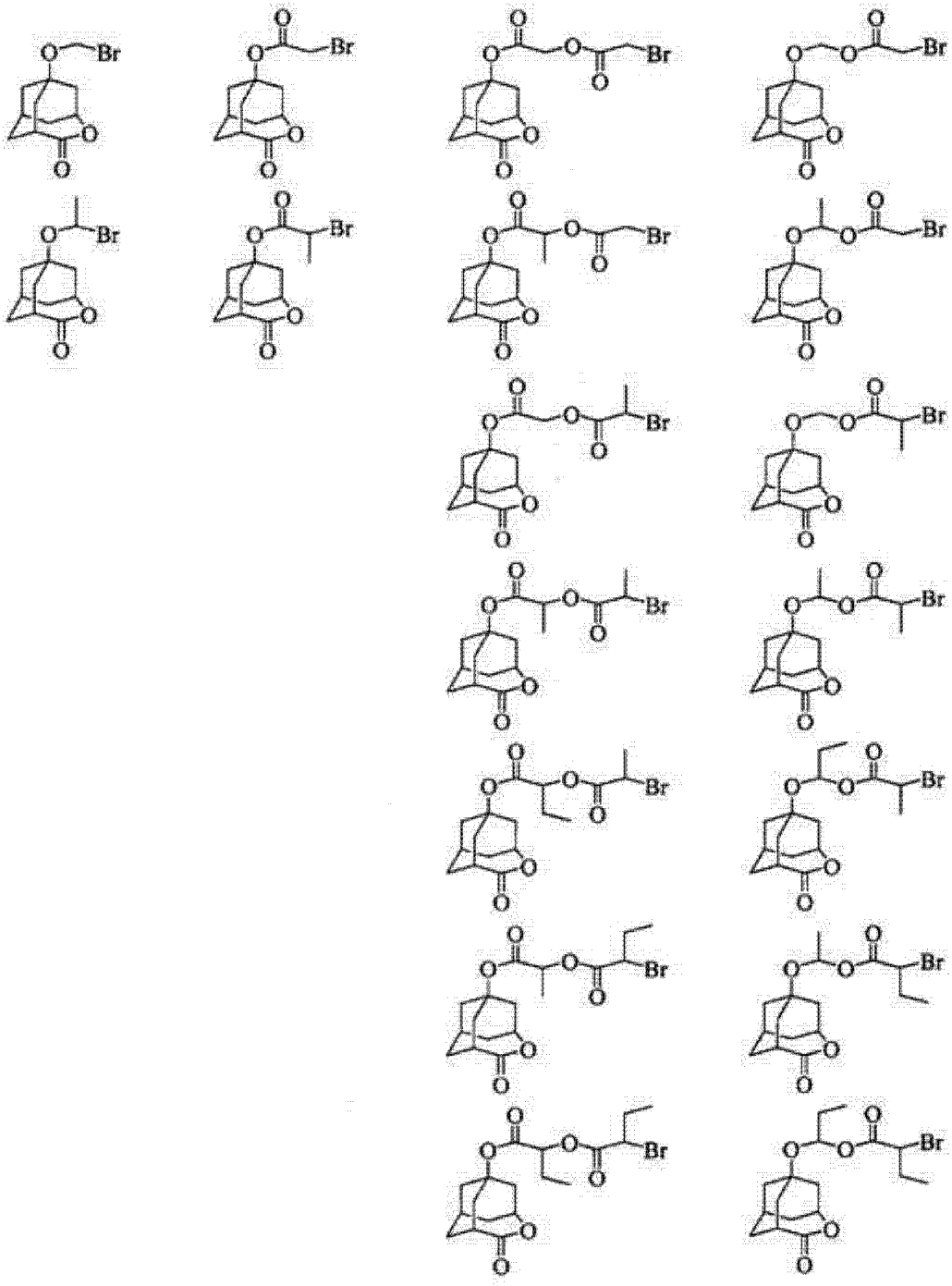
氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙醇、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙醇、(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基氯化物、1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基氯化物、(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基溴化物、1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高

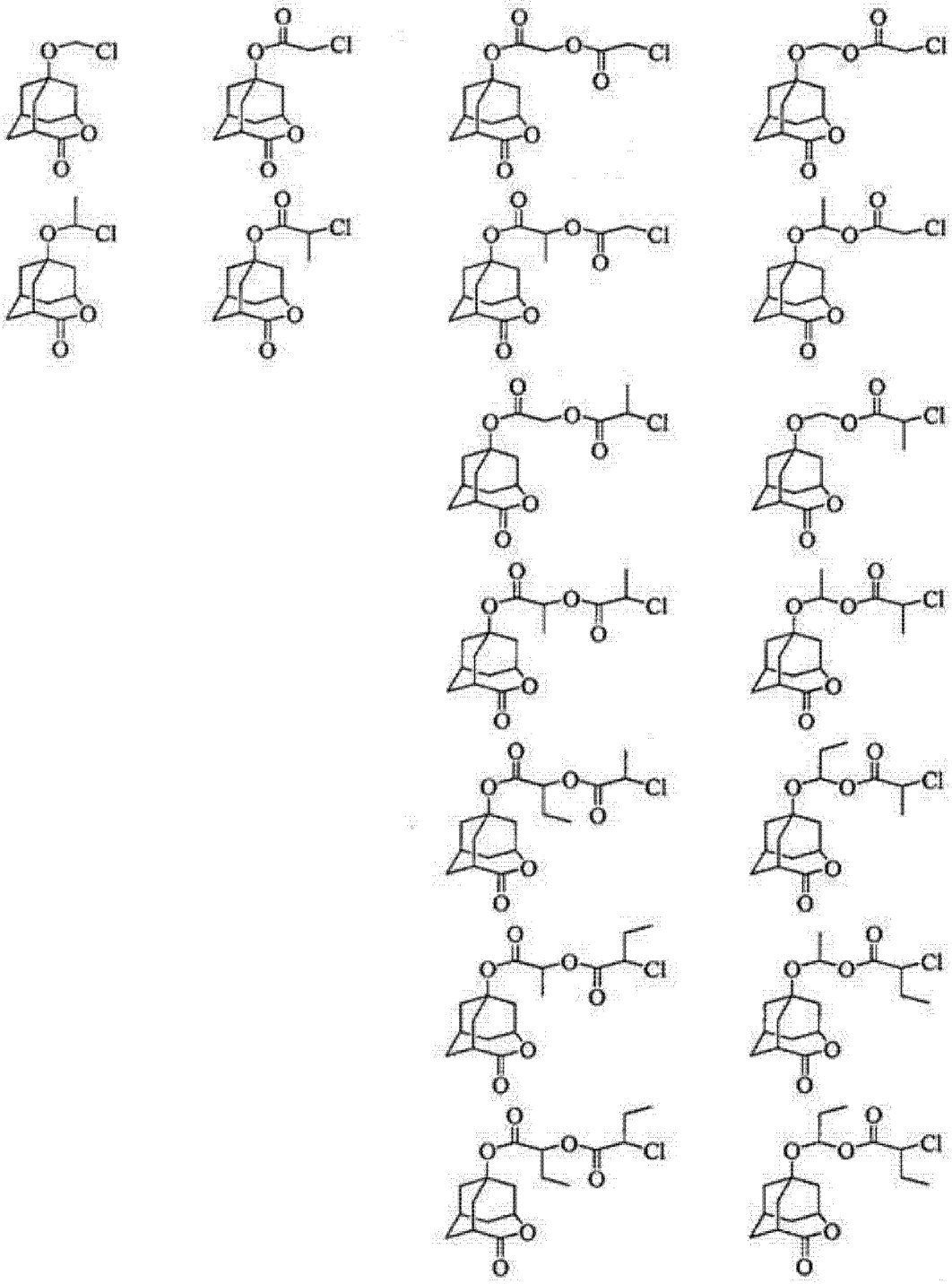
金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基溴化物等。

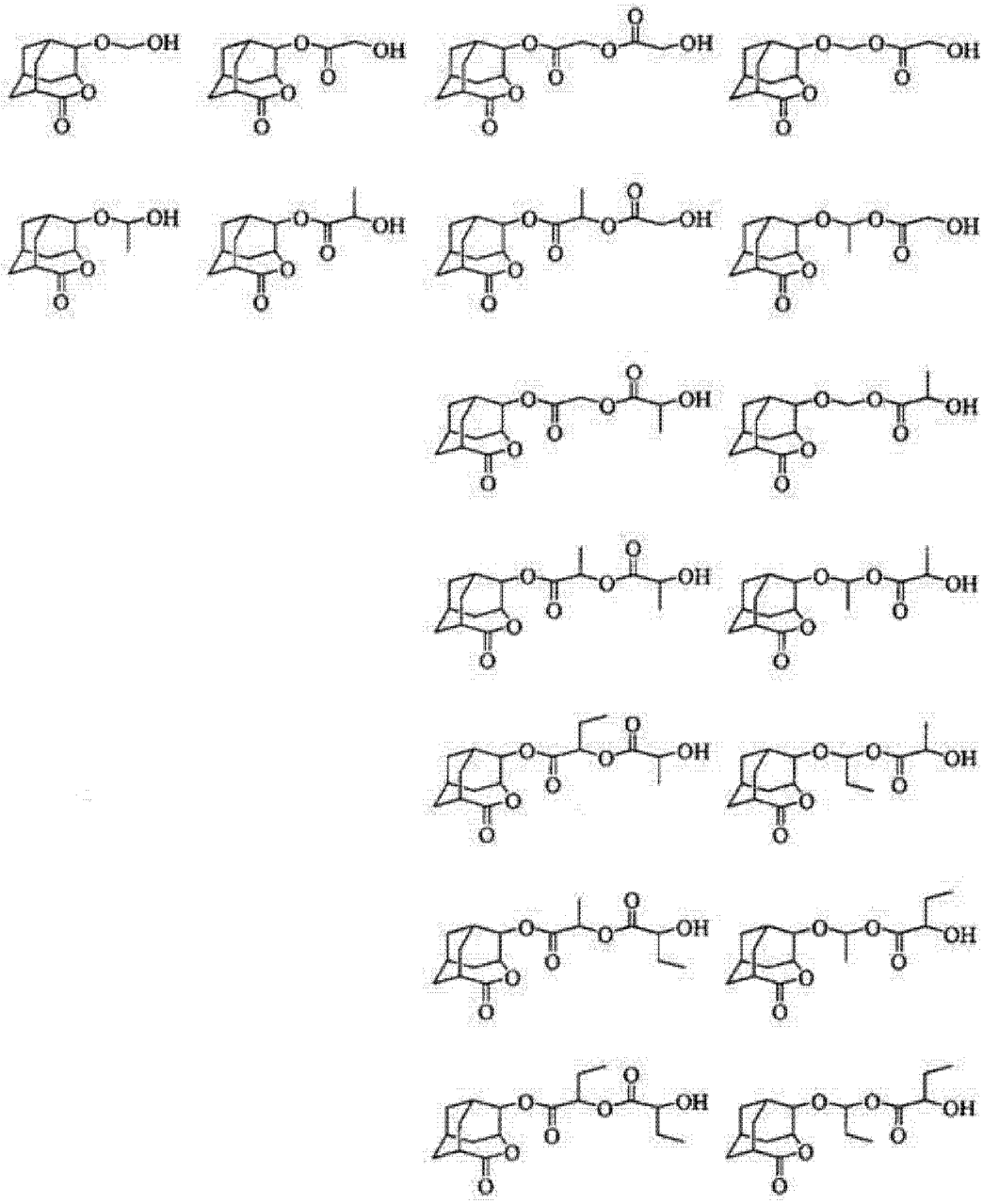
[0036] 这些高金刚烷衍生物中，从性能和制备的容易程度等观点来看，优选 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物、(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基氯化物、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物、2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙醇、2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物等。

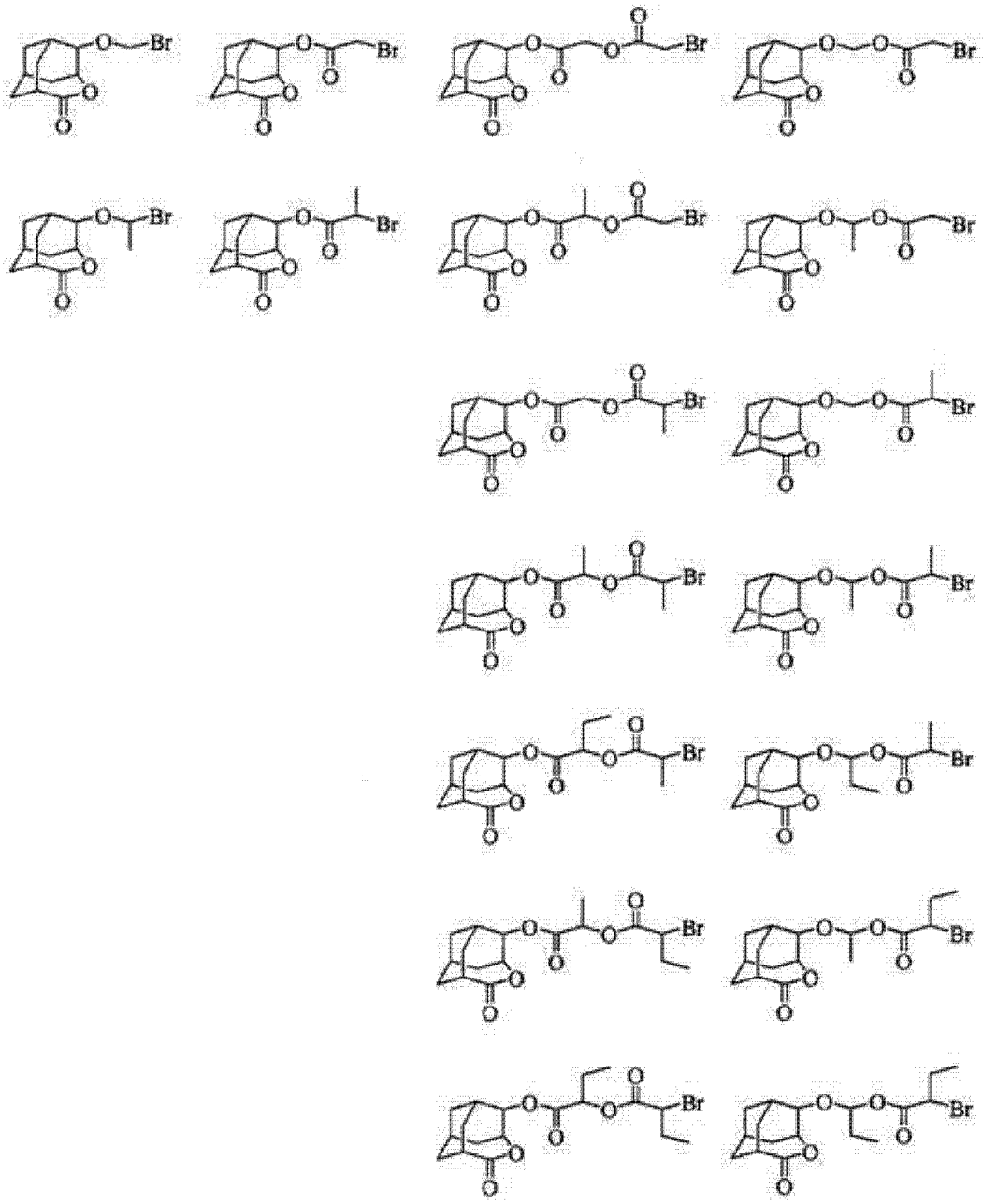
[0037] 下面示出本发明的高金刚烷衍生物的具体例子，但本发明不限于这些衍生物。

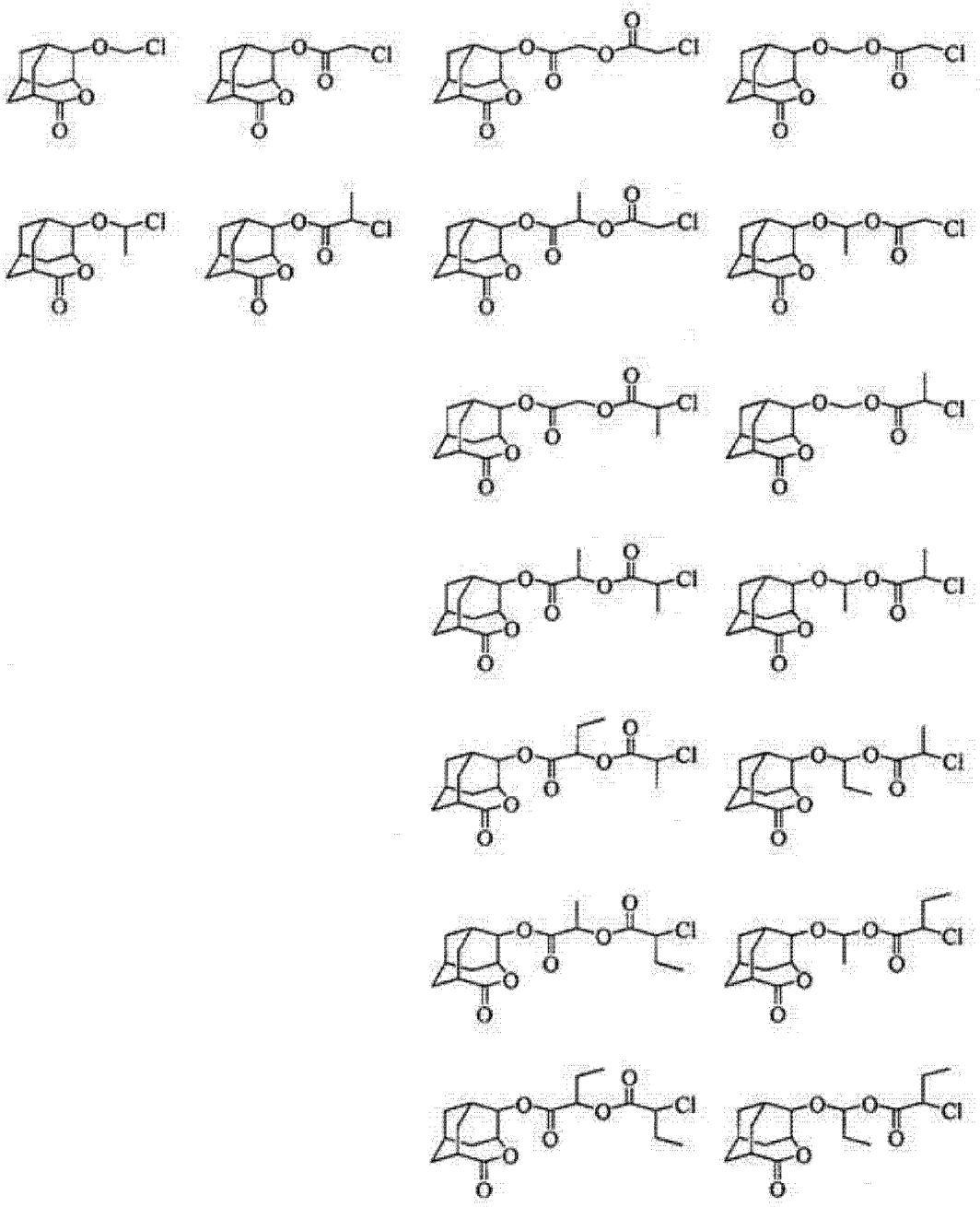












[0038] 本发明的高金刚烷衍生物能够通过各种方法制备，代表性例子有包括以下步骤的方法，但不限于这些。

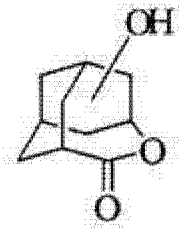
[0039] a．在醛的存在下，使下式表示的高金刚烷醇与卤化氢气体反应，获得为卤化醚体的式（I）的高金刚烷衍生物的步骤，

b．在烷基亚砜和酸酐的存在下，使下式表示的高金刚烷醇反应，得到烷基硫代烷基醚体，再使其与卤化剂反应，获得为卤化醚体的式（I）的高金刚烷衍生物的步骤，

c．使下式表示的高金刚烷醇与2-羟基羧酸卤化物、2-卤化羧酸卤化物或2-卤化羧酸反应，获得为酯体的式（I）的高金刚烷衍生物的步骤，

d．使上述a～c的任一步获得的卤化高金刚烷衍生物与2-羟基羧酸反应的步骤，

e．使上述a～c的任一步获得的卤化高金刚烷衍生物与2-卤化羧酸反应的步骤，



。

[0040] 通过重复与步骤a、b同样的步骤，可以获得n为2以上的化合物，通过重复与步骤c、d、e同样的步骤，可以获得m为2以上的化合物。

[0041] 醛例如有：甲醛、多聚甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛等直链状或分支状的脂族醛。

[0042] 卤化氢气体例如有：氟化氢气体、氯化氢气体、溴化氢气体等单一气体或它们的混合气体。

[0043] 烷基亚砜例如有：二甲基亚砜、二乙基亚砜、二正丙基亚砜、二异丙基亚砜、二正丁基亚砜、二异丁基亚砜、二仲丁基亚砜、二叔丁基亚砜、二异戊基亚砜、甲基乙基亚砜、甲基叔丁基亚砜等对称或不对称的烷基亚砜。

[0044] 酸酐例如有：乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、戊酸酐、新戊酸酐、苯甲酸酐、氯乙酸酐、三氟乙酸酐等脂族或芳族羧酸酐。

[0045] 卤化剂例如有：亚硫酰氯、硫酰氯、亚硫酰溴、硫酰溴、亚硫酰氯溴、硫酰氯溴等卤化硫化合物；三氯化磷、三溴化磷、三碘化磷、三氯化磷酸、三溴化磷酸、五氯化磷、五溴化磷等卤化磷化合物。

[0046] 2-羟基羧酸例如有：乙醇酸、乳酸(2-羟基丙酸)、2-羟基丁酸等脂族-2-羟基羧酸及其酸酐，2-卤化羧酸例如有：2-氯乙酸、2-溴乙酸、2-氯丙酸(2-クロロピオン酸)、2-溴丙酸等2-卤化脂族羧酸及其酸酐。

[0047] 2-羟基羧酸卤化物、2-卤化羧酸卤化物例如有：上述2-羟基羧酸、2-卤化羧酸的卤化物。

[0048] 步骤a的卤化醚体可以通过在醛的存在下，使高金刚烷醇与卤化氢气体反应来获得。此时，可以在有机溶剂的存在下或不存在下进行。

[0049] 使用有机溶剂时的基质浓度为高金刚烷醇的饱和溶解度以下，则没有特别限定，优选将基质浓度调节为0.1mol/L～10mol/L左右。基质浓度为0.1mol/L以上，用通常的反应器可以获得必要的量，故在经济上优选，若基质浓度为10mol/L以下，则反应液的温度控制容易，优选。

[0050] 可以使用的有机溶剂例如有：己烷、庚烷、环己烷、乙基环己烷、苯、甲苯、二甲苯等烃系溶剂，二乙基醚、二丁基醚、THF(四氢呋喃)、二噁烷、DME(二甲氧基乙烷)等醚系溶剂、二氯甲烷、四氯化碳等卤系溶剂，也可以将1种或2种以上上述溶剂混合使用。优选卤化氢气体的溶存量高的卤系溶剂。另外，反应温度是任意的，但温度过高，则卤化氢气体的溶解度有降低之虞；过低则反应自身的进行有变慢之虞，故优选0℃～40℃。压力是任意的，但在加压条件下需要控制副反应，故优选常压。压力过高时，需要特别的耐压装置，不经济。

[0051] 步骤b的烷基硫代烷基醚体可以在烷基亚砜和酸酐的存在下，使高金刚烷醇反应来获得。此时，可以在有机溶剂的存在下或不存在下进行，但通常通过过量使用烷基亚砜和酸酐作为反应试剂和溶剂来进行反应。

[0052] 另外使用有机溶剂时，可以使用的有机溶剂、压力与步骤 a 相同，优选将基质浓度调节为 1mol/L ～ 10mol/L 左右。基质浓度为 1mol/L 以上，则用通常的反应器可以获得必要的量，故在经济上优选，基质浓度为 10mol/L 以下，则反应液的温度控制容易，优选。

[0053] 反应温度是任意的，但温度过高，有因副反应而发生选择性降低之虞，过低则反应自身的进行有变慢之虞，故优选室温～ 60℃。

[0054] 卤化烷基醚体通过使烷基硫代烷基醚体与卤化剂反应获得。此时，可以在有机溶剂的存在下或不存在下进行，也可以过量使用卤化剂作为反应试剂和溶剂。

[0055] 另外使用有机溶剂时，基质浓度、可以使用的有机溶剂、压力与步骤 a 相同。

[0056] 反应温度是任意的，温度过高，则有因副反应而发生选择性降低之虞，过低则反应自身的进行有变慢之虞，故优选室温～ 100℃。

[0057] 步骤 a ～ c 的酯化和醚化也可以通过使碱与高金刚烷醇和反应试剂作用在体系中产生盐，可以通过用共沸脱水反应将产生的水强制排除到体系外来促进反应。

[0058] 上述酯化和醚化可以在有机溶剂的存在下或不存在下进行，在使用有机溶剂时，基质浓度与上述步骤 a 相同。

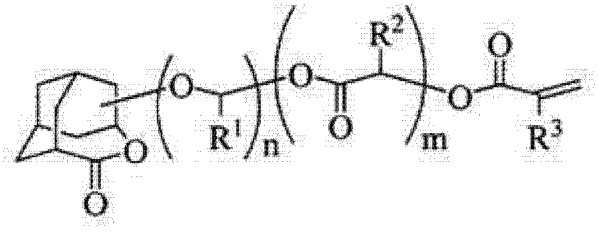
[0059] 可以使用的有机溶剂除上述步骤 a 示例的溶剂外，还有 DMF(N,N- 二甲基甲酰胺）、DMSO（二甲基亚砜）、NMP(N- 甲基 -2- 吡咯烷酮）、HMPA（六甲基磷酸三酰胺）、HMPT（六甲基亚磷酸三酰胺）、二硫化碳等非质子极性溶剂，可以将 1 种或 2 种以上上述溶剂混合使用。

[0060] 上述碱使用 ：氢化钠、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氧化银、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、甲醇钠、叔丁醇钾、三乙基胺、三丁基胺、三辛基胺、吡啶、N,N- 二甲基氨基吡啶、DBN(1,5- 二氮杂双环 [4,3,0] 壬 -5- 烯）、DBU(1,8- 二氮杂双环 [5,4,0] 十一碳 -7- 烯）等无机碱和有机胺。

[0061] 在共沸脱水反应时，溶剂优选选择 ：环己烷、乙基环己烷、甲苯、二甲苯等烃系溶剂。反应试剂相对于高金刚烷醇的进料比为 0.01 ～ 100 倍 mol 左右，希望按 1 ～ 1.5 倍 mol 进行。碱的添加量相对于高金刚烷醇为 0.1 ～ 10 倍 mol 左右，希望按 1 ～ 1.5 倍 mol 进行。反应温度为 -200 ～ 200℃左右即可，优选 -50 ～ 100℃。另外，反应压力按绝对压力为 0.01 ～ 10MPa 左右，优选常压～ 1MPa。反应时间长时，滞留时间延长，压力过高时，需要特别的耐压装置，不经济。

[0062] 上述反应均在反应后，将反应生成液分离为水与有机层，根据需要由水层萃取产物。通过由反应液减压馏去溶剂得到本发明的高金刚烷衍生物。可以根据需要纯化，也可以不纯化而将反应液供给之后的反应。作为纯化方法，可以考虑制备规模、必要的纯度，从蒸馏、萃取洗涤、晶析、活性炭吸附、二氧化硅凝胶柱色谱等一般的纯化方法中选择，由于可以在比较低的温度下操作、一次可以处理大量样品，优选通过萃取洗涤或晶析进行的方法。

[0063] 本发明的（甲基）丙烯酸酯类由下式 (II) 表示 ：



(II)

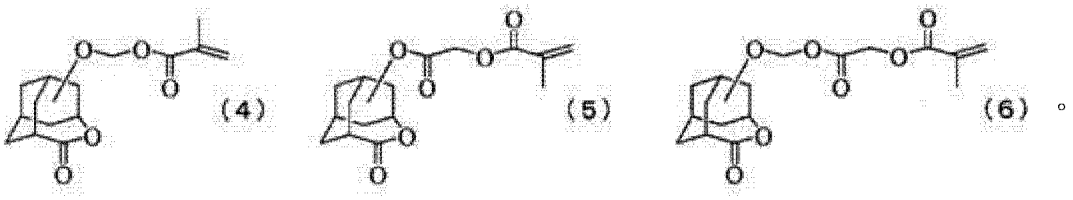
式中，R^1、R^2 分别表示氢原子或碳数 1 ～ 6 的直链状、分支状或环状的烃基，R^3 表示氢原

子、甲基或三氟甲基。n、m 分别为 0 ～ 3 的整数，n 与 m 不能同时为 0。

[0064] n 为 2 以上时，多个 R^1 分别相同或不同，m 为 2 以上时，多个 R^2 分别相同或不同。

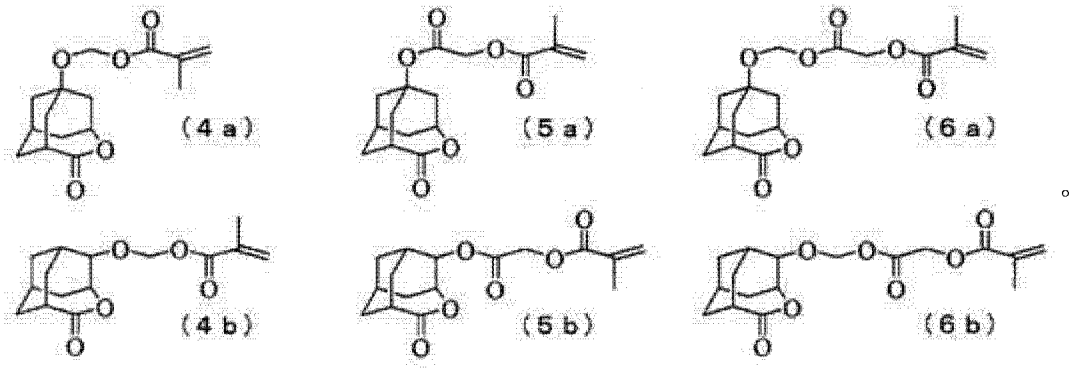
[0065] 式 (II) 中 R^3 优选为氢原子、甲基。

[0066] 本发明的 (甲基) 丙烯酸酯优选由下式 (4) ～ (6) 的任一式表示 ：



。

[0067] 更优选由下式 (4a) ～ (6b) 的任一式表示 ：



。

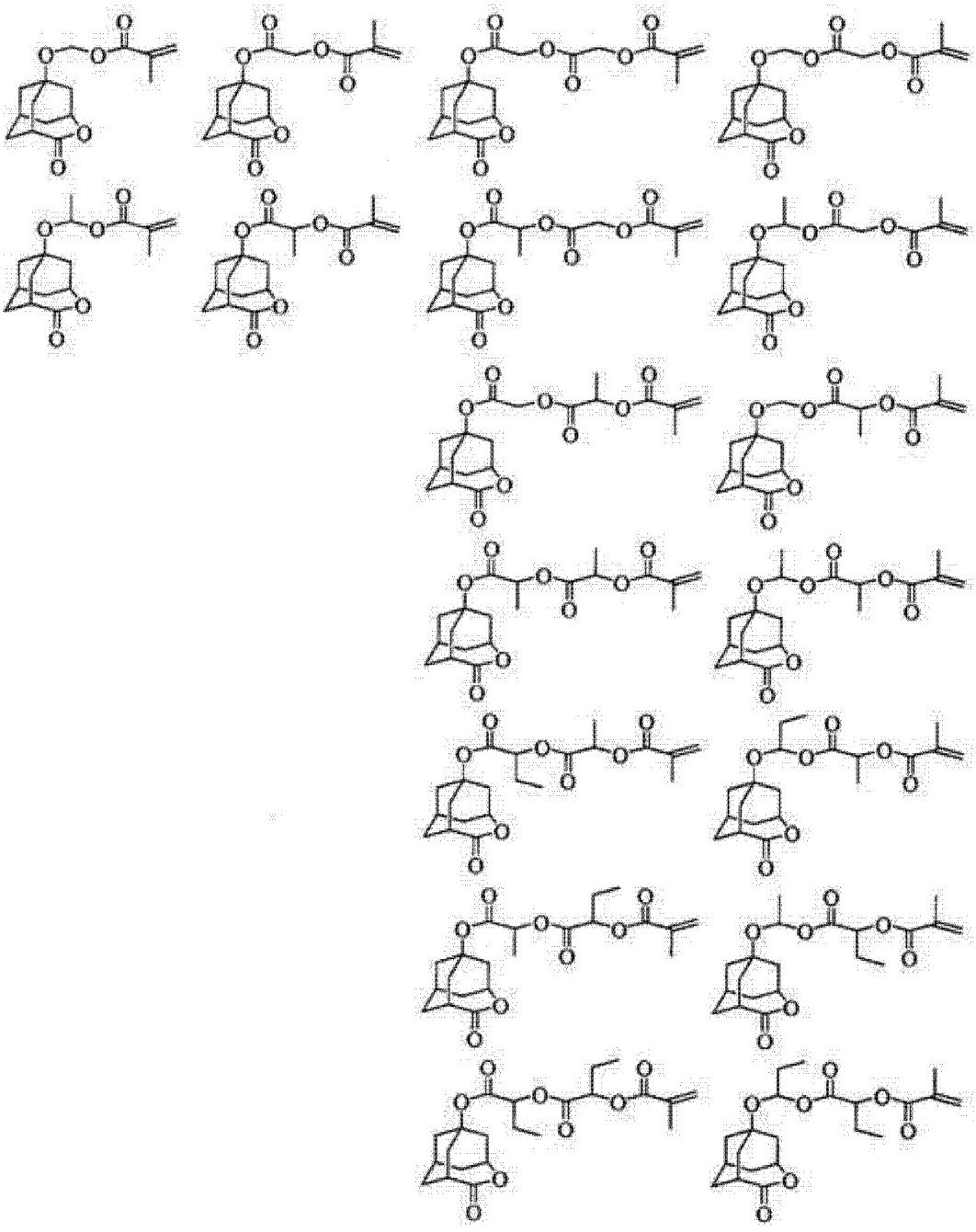
[0068] 上述式 (II) 表示的本发明的 (甲基) 丙烯酸酯的具体例子有 ：甲基丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基酯、甲基丙烯酸 1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、甲基丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基)

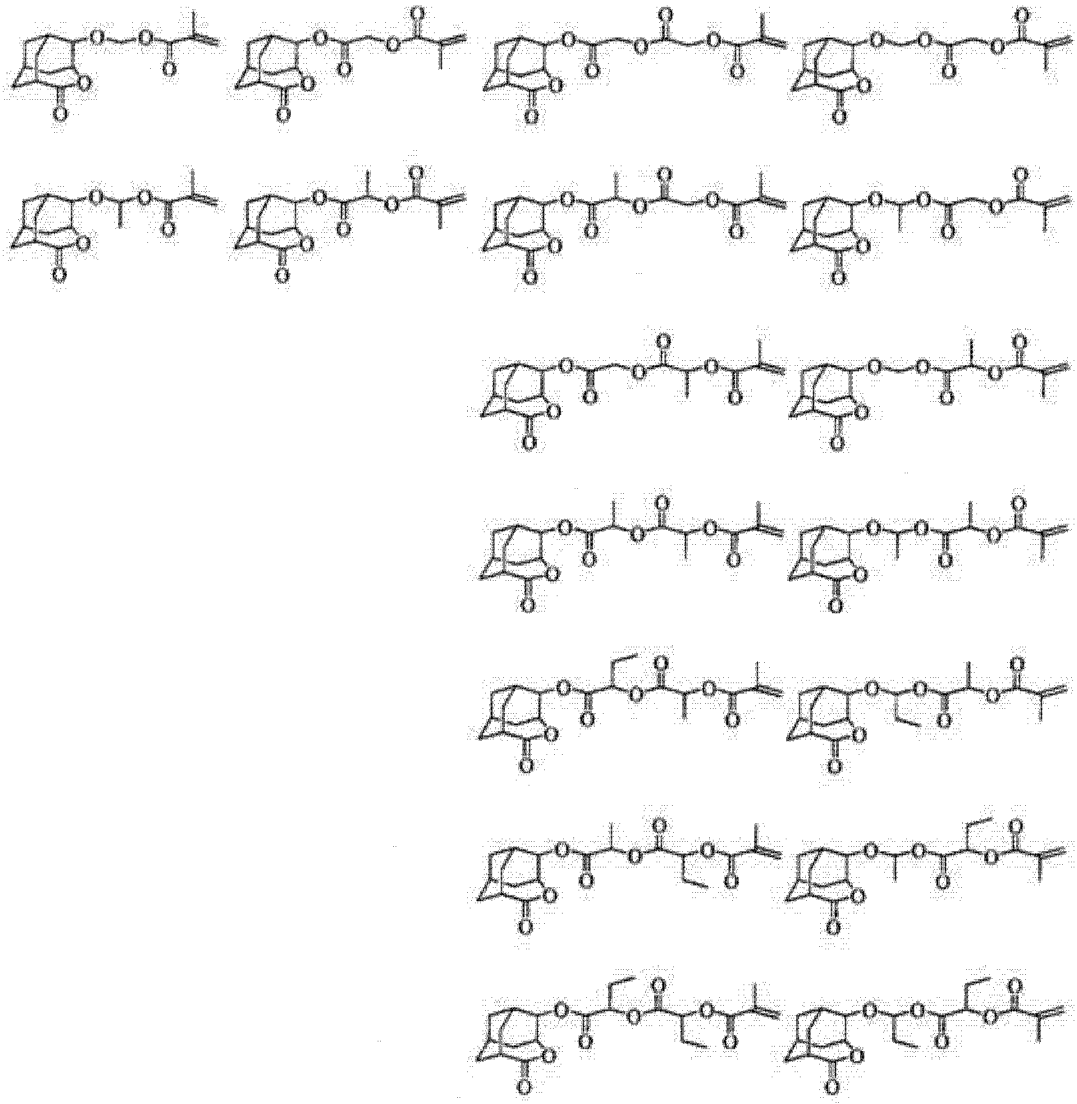
氧基甲基酯、甲基丙烯酸 1-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙氧基)-2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 甲基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基乙基甲氧基 -2- 氧代 -1- 乙基乙基酯、丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基酯、丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯、丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基酯、丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯、丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基三氟甲基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基三氟甲基酯、丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基三氟甲基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基三氟甲基酯、丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基三氟甲基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基三氟甲基酯、丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基三氟甲基酯、丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基三氟甲基酯等。

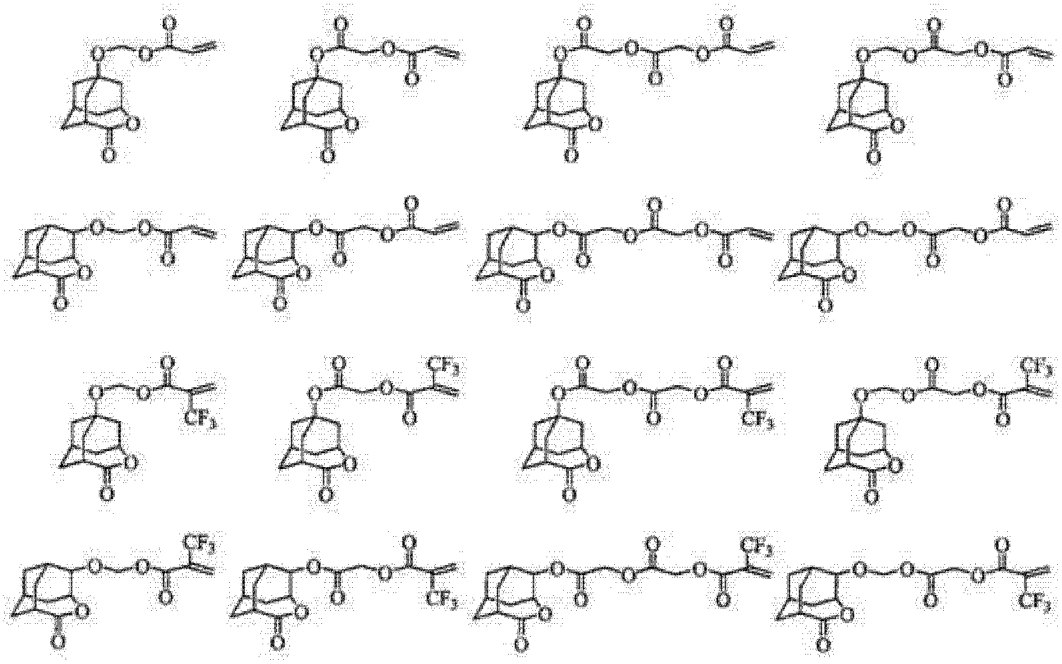
[0069] 这些 (甲基) 丙烯酸酯中，从性能和容易制备等观点来看，优选甲基丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚

烷 -2- 基) 氧基甲基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙基酯、甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯等。

[0070] 下面示出本发明的 (甲基) 丙烯酸酯的具体例子,但本发明不限于这些。







[0071] 本发明的（甲基）丙烯酸酯能够通过各种方法制备，没有特别限定，例如有下示方法。

[0072] 使式（I）的高金刚烷衍生物与选自（甲基）丙烯酸类、（甲基）丙烯酸类卤化物、（甲基）丙烯酸类酸酐、（甲基）丙烯酸类 2- 羟基烷基酯的 1 种以上的化合物（下面也简称为（甲基）丙烯酸衍生物）酯化，可以得到式（II）的（甲基）丙烯酸酯类。

[0073] （甲基）丙烯酸类例如有：丙烯酸、甲基丙烯酸、2- 氟丙烯酸、2- 三氟甲基丙烯酸等卤化（甲基）丙烯酸等。

[0074] （甲基）丙烯酸类卤化物例如有：丙烯酸氟化物、丙烯酸氯化物、丙烯酸溴化物、丙烯酸碘化物、甲基丙烯酸氟化物、甲基丙烯酸氯化物、甲基丙烯酸溴化物、甲基丙烯酸碘化物、2- 氟丙烯酸氟化物、2- 氟丙烯酸氯化物、2- 氟丙烯酸溴化物、2- 氟丙烯酸碘化物、2- 三氟甲基丙烯酸氟化物、2- 三氟甲基丙烯酸氯化物、2- 三氟甲基丙烯酸溴化物、2- 三氟甲基丙烯酸碘化物等。

[0075] （甲基）丙烯酸类酸酐例如有：丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐、2- 氟丙烯酸酐、2- 三氟甲基丙烯酸酐等。

[0076] （甲基）丙烯酸类 2- 羟基烷基酯例如有：丙烯酸 2- 羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟基乙基酯、丙烯酸 2- 羟基丙基酯、甲基丙烯酸 2- 羟基丙基酯等。

[0077] 酯化可以通过使碱与式（I）的高金刚烷衍生物和（甲基）丙烯酸衍生物作用而在体系中产生盐，也可以通过用共沸脱水反应将产生的水强制性排除到体系外来促进反应。

[0078] 酯化可以在有机溶剂的存在下或不存在下进行，在使用有机溶剂时，优选将基质浓度调节为 0.1mol/L ～ 10mol/L 左右。基质浓度为 0.1mol/L 以上，则用通常的反应器可以获得必要的量，故在经济上优选，基质浓度为 10mol/L 以下，则反应液的温度控制容易，优选。

[0079] 可以使用的有机溶剂例如有：己烷、庚烷、环己烷、乙基环己烷、苯、甲苯、二甲苯等烃系溶剂，二乙基醚、二丁基醚、THF、二噁烷、DME 等醚系溶剂，二氯甲烷、四氯化碳等卤系溶剂，DMF、DMSO、NMP、HMPA、HMPT、二硫化碳等非质子极性溶剂，可以将 1 种或 2 种以上上述溶剂混合使用。

[0080] 碱使用：氢化钠、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氧化银、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、甲醇钠、叔丁醇钾、三乙基胺、三丁基胺、三辛基胺、吡啶、N,N- 二甲基氨基吡啶、DBN(1,5- 二氮杂双环 [4,3,0] 壬 -5- 烯）、DBU(1,8- 二氮杂双环 [5,4,0] 十一碳 -7- 烯）等无机碱和有机胺。

[0081] 共沸脱水反应时，溶剂优选：环己烷、乙基环己烷、甲苯、二甲苯等烃系溶剂。反应试剂相对于含脂环结构的醇的进料比例如为 0.01 ～ 100 倍 mol 左右，希望为 1 ～ 1.5 倍 mol。碱的添加量相对于含脂环结构的醇例如为 0.1 ～ 10 倍 mol 左右，希望为 1 ～ 1.5 倍。

[0082] 反应温度为 -200 ～ 200℃左右即可，优选 -50 ～ 100℃。另外，反应压力例如按绝对压力计为 0.01 ～ 10MPa 左右，优选常压～ 1MPa。反应时间长时，滞留时间延长，压力过高时，需要特别的耐压装置，不经济。

[0083] 反应后，将反应生成液分离为水与有机层，根据需要由水层萃取产物。通过由反应液减压馏去溶剂得到本发明的高金刚烷衍生物。可以根据需要纯化，也可以不纯化而将反应液供给之后的反应。作为纯化方法，可以考虑制备规模、必要的纯度，从蒸馏、萃取洗涤、

晶析、活性炭吸附、二氧化硅凝胶柱色谱等一般的纯化方法中选择，由于可以在比较低的温度下操作、一次可以处理大量样品，优选通过萃取洗涤或晶析进行的方法。

[0084] 本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物将式（II）的（甲基）丙烯酸酯聚合而获得。

[0085] 本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物是包含来自1种以上本发明的（甲基）丙烯酸酯的重复单元的聚合物即可，可以为只使用1种（甲基）丙烯酸酯的均聚物，也可以为使用2种以上（甲基）丙烯酸酯的共聚物，还可以为使用1种以上（甲基）丙烯酸酯与其他聚合性单体的共聚物。

[0086] 本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物优选含有10～90摩尔％来自式（II）的（甲基）丙烯酸酯的重复单元，更优选含有25～75摩尔％。

[0087] 对聚合法没有特别限定，可以用惯用的聚合法进行，例如可以使用：溶液聚合（沸点聚合、低于沸点聚合）、乳化聚合、悬浮聚合、本体聚合等公知的聚合方法。优选聚合后反应液中残存的高沸点的未反应单体量少，优选聚合时或聚合结束后根据需要实施除去未反应单体的操作。

[0088] 上述聚合法中，优选在溶剂中使用自由基聚合引发剂的聚合反应。聚合引发剂没有特别限定，可以使用过氧化物系聚合引发剂、偶氮系聚合引发剂等。

[0089] 过氧化物系聚合引发剂例如有：过氧碳酸酯、酮过氧化物、过氧化缩酮、过氧化氢、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧酯（月桂基过氧化物、苯甲酰过氧化物）等有机过氧化物。另外，偶氮系聚合引发剂例如有：2,2’-偶氮二异丁腈、2,2’-偶氮二（2-甲基丁腈）、2,2’-偶氮二（2,4-二甲基戊腈）、2,2’-偶氮二异丁酸二甲酯等偶氮化合物等。

[0090] 上述聚合引发剂可以根据聚合温度等反应条件，适当使用1种或2种以上的聚合引发剂。

[0091] 作为聚合结束后从制备的聚合物中除去使用的（甲基）丙烯酸酯或其他共聚单体的方法，能够采用各种方法，从操作性、经济性角度来看，优选使用丙烯酸系聚合物的贫溶剂来洗涤丙烯酸系聚合物的方法。丙烯酸系聚合物的贫溶剂中，优选沸点低的溶剂，代表性溶剂例如有：甲醇、乙醇、正己烷、正庚烷等。

[0092] 如上所述，由式（I）的高金刚烷衍生物可以获得式（II）的（甲基）丙烯酸酯，进一步使式（II）的（甲基）丙烯酸酯聚合可以获得（甲基）丙烯酸系聚合物。

[0093] 本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物可以用作正型光致抗蚀剂。即，由反应性高的式（I）的高金刚烷衍生物，可以将高金刚烷骨架导入PAG、低分子正型光致抗蚀剂或正型光致抗蚀剂单体中，可以进一步导入到正型光致抗蚀剂聚合物中。

[0094] 式（II）的（甲基）丙烯酸酯中所含的碳碳双键提高聚合速度。

[0095] 本发明的聚合物进一步具有缩醛键时，成为酸分解性的。例如，基团通过缩醛键与高金刚烷骨架结合时，若将其用于光致抗蚀剂，则酸将氧原子的高金刚烷一侧与相对一侧的键切断，切断的基团流入碱中，由此可期待粗糙度的降低等。

[0096] 认为由于本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物是将过去的由各自单体导入的高金刚烷骨架与内酯骨架，由同时具有这两者的相同单体导入，因此这些骨架在（甲基）丙烯酸系聚合物（光致抗蚀剂树脂）中的分散更加均匀，而与粗糙度降低有关。

[0097] 含本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物的树脂组合物可用于各种用途，例如回路形成材料（制备半导体用的抗蚀剂、印刷布线板等）、图像形成材料（印刷版材、浮雕像等）

等，特别优选用作光致抗蚀剂用树脂组合物，更优选用作正型光致抗蚀剂用树脂组合物。

[0098] 本发明的正型光致抗蚀剂组合物只要含有本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物和光产酸剂，则没有特别限定，相对于 100 质量 % 本发明的正型光致抗蚀剂组合物，优选含有 2 ～ 50 质量 % 本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物，更优选含有 5 ～ 15 质量 %。

[0099] 除了上述（甲基）丙烯酸系聚合物和 PAG（光产酸剂）以外，本发明的正型光致抗蚀剂组合物可以添加有机胺等猝灭剂 (quencher)、碱溶性树脂（例如、酚醛树脂、酚树脂、酰亚胺树脂、含羧基树脂等）等碱溶性成分、着色剂（例如染料等）、有机溶剂（例如烃类、卤化烃类、醇类、酯类、酮类、醚类、溶纤剂类、卡必醇类、醇醚酯类、它们的混合溶剂等）等。

[0100] 光产酸剂例如有：因曝光而有效生成酸的惯用的化合物，例如重氮盐、碘鎓盐（例如二苯基碘六氟磷酸盐等）、锍盐（例如三苯基锍六氟锑酸盐、三苯基锍六氟磷酸盐、三苯基锍甲磺酸盐等）、磺酸酯（例如 1- 苯基 -1-(4- 甲基苯基）磺酰基氧基 -1- 苯甲酰甲烷、1,2,3- 三磺酰基氧基甲基苯、1,3- 二硝基 -2-(4- 苯基磺酰基氧基甲基）苯、1- 苯基 -1-(4- 甲基苯基磺酰基氧基甲基）-1- 羟基 -1- 苯甲酰甲烷等）、噁噻唑衍生物、s- 三嗪衍生物、二砜衍生物（二苯基二砜等）、酰亚胺化合物、肟磺酸盐、重氮萘醌、安息香甲苯磺酸盐（酯）(benzoin tosylate) 等。这些光产酸剂可以单独或 2 种以上组合使用。

[0101] 本发明的正型光致抗蚀剂组合物中光产酸剂的含量可以根据光照射生成的酸的强度、基于（甲基）丙烯酸系聚合物的（甲基）丙烯酸酯类的单体单元的含量等适当选择。

[0102] 光产酸剂的含量相对于 100 质量份（甲基）丙烯酸系聚合物优选 0.1 ～ 30 质量份，更优选 1 ～ 25 质量份，更加优选 2 ～ 20 质量份。

[0103] 本发明的正型光致抗蚀剂组合物可以通过将（甲基）丙烯酸系聚合物、光产酸剂和根据需要的上述有机溶剂等混合，根据需要用过滤器等惯用的固体分离手段除去杂质来制备。

[0104] 将该正型光致抗蚀剂组合物涂布在基材或基板上，干燥后通过一定的掩膜向涂膜（抗蚀膜）照射光线（或者曝光后进一步进行烘烤）形成潜像图案，接着通过显影以高精度形成微细的图案。

[0105] 本发明还提供抗蚀图形成方法，该方法包括：使用上述正型光致抗蚀剂组合物在支撑体上形成抗蚀膜的步骤；对该抗蚀膜选择性曝光的步骤；对经选择性曝光的抗蚀膜进行碱显影处理而形成抗蚀图的步骤。

[0106] 支撑体例如有：硅晶片、金属、塑料、玻璃、陶瓷等。使用正型抗蚀剂组合物形成抗蚀膜的步骤可以使用旋涂、浸涂、辊涂等惯用的涂布手段进行。抗蚀膜的厚度优选 50nm ～ 20μm，更优选 100nm ～ 2μm。

[0107] 对抗蚀膜选择性曝光的步骤中，可以利用各种波长的光线，例如紫外线、X 射线等，在半导体抗蚀剂用中，通常使用 g 线、i 线、准分子激光（例如 XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl 等）、软 X 射线等。曝光能量例如为 0.1 ～ 1000mJ/cm^2，优选 1 ～ 100mJ/cm^2 左右。

[0108] 本发明的正型抗蚀剂组合物中所含的（甲基）丙烯酸系聚合物优选具有缩醛结构，具有酸分解性功能。这种情况下，通过上述选择性曝光由光产酸剂产生酸，该酸使基于（甲基）丙烯酸系聚合物中的（甲基）丙烯酸酯的结构单元中的环状部分迅速脱离，产生有助于增溶的羧基或羟基。因此，通过使用碱显影液进行显影处理，可以以良好的精度形成一定的图案。

实施例

[0109] 下面示出实施例和比较例，更具体地说明本发明，但本发明不受它们的任何限制。

[0110] 需说明的是，物性的测定方法如下：

(1) 核磁共振分光法 (NMR)：使用氯仿 -d 作为溶剂，用 JNM-ECA 500（日本电子株式会社制）测定。

[0111] (2) 气相色谱 - 质量分析 (GC-MS)：使用 EI（株式会社岛津制作所制 GCMS-QP2010）测定。

[0112] (3) 重均分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn)：使用 HLC-8220 GPC 系统 (Tosoh 制，柱 =TSG 凝胶 G-4000HXL ＋ G-2000HXL) 按聚苯乙烯换算测定。

[0113] 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇是以 2- 高金刚烷酮为原料，通过文献 (J. Org. Chem., 48, 1099-1101(1983)) 记载的方法合成 4- 氧代 -1- 高金刚烷醇，再利用由甲酸和过氧化氢水构成的过甲酸进行的反应来合成。

[0114] 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 醇是以 2- 高金刚烷酮为原料，通过文献 (J. Am. Chem. Soc., 108, 15, 4484(1986)) 记载的方法，合成内向 - 双环 [3.3.1] 壬 -6- 烯 -3- 甲酸，再利用由甲酸和过氧化氢水构成的过甲酸进行的反应来合成。

[0115] 实施例 1

高金刚烷衍生物的合成：(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基甲基氯化物

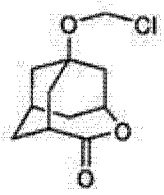
向 1L 烧瓶中加入 54.7g(300mmol) 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇和 400mL(5.6mol) 二甲基亚砜 (DMSO)、200mL(2.1mol) 乙酸酐，搅拌 3 天后，进行气相色谱分析，确认到 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇完全转化为甲基硫代甲基醚体。

[0116] 向该反应混合液中加入 150mL 水和 300mL 二乙基醚，振荡、静置后，分成水层和有机层。向水层中再加入 150mL 二乙基醚，振荡、静置后分成水层和有机层。将该操作再重复 2 次，用硫酸镁干燥有机层。过滤、浓缩，向所得黄色油中加入 100mL 氯仿，滴加 21.8mL(300mmol) 亚硫酰氯。搅拌 1 小时后，减压下馏去溶剂和轻质气体成分，分离出 54.2g(235mmol) 作为目标的下式 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基甲基氯化物（分离收率 78.3%、GC 纯度 98.3%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：232（0.04%），230（0.4%），194（10.2%），164（23.3%），138（56.7%），120（39.6%），95（100%），79（58.8%），67（22.1%），55（18.4%），41（29.8%）

^{1}H－NMR：1.84～2.67（m，11H），3.09（t，J＝5.6Hz，1H），4.63（s，1H），5.43（s，2H）

^{13}C－NMR：29.69，30.11，34.56，34.63，38.14，39.83，41.37，68.29，73.88，82.07，177.92



。

[0117] 实施例 2

高金刚烷衍生物的合成 :(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基氯化物

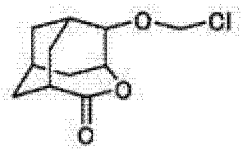
向装有用于导入氯化氢气体的注嘴的 1L 可拆分式烧瓶上安装搅拌装置,向其中加入 54.7g(300mmol) 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 醇、13.6g(450mmol) 多聚甲醛、36.2g(300mmol) 硫酸镁和 650mL 干燥的二氯甲烷,用冰浴冷却至 0℃,搅拌。向其中混合 292g(5.0mmol) 氯化钠和 700mL 浓硫酸,通过注嘴吹入 1 小时产生的氯化氢气体。再搅拌 3 小时后,过滤硫酸镁后进行气相色谱分析,确认到 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 醇完全转化为醚体。

[0118] 通过蒸馏除去氯化氢和二氯甲烷,分离出 58.1g(251mmol) 作为目标的下式 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基甲基氯化物 (分离收率 84.0%,GC 纯度 98.9%)。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据 :

GC－MS：232（0.01%），230（0.5%），194（9.9%），164（53.7%），136（83.0%），121（15.8%），110（15.9%），79（100%），67（22.4%），55（19.1%），41（24.1%）

^{1}H－NMR：1.57（s，1H），1.84～2.25（m，9H），3.22（s，1H），3.92（s，1H），4.11（s1H），5.68（s，2H）

^{13}C－NMR：24.78，27.76，28.53，29.72，30.41，31.67，38.49，69.91，72.30，82.15，177.48



。

[0119] 实施例 3

高金刚烷衍生物的合成 :2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物

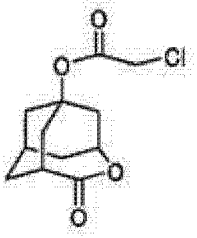
向 1L 烧瓶中加入 36.4g(200mmol) 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇,用 200mL 四氢呋喃溶解,加入 41.8mL(300mmol) 三乙基胺。在将烧瓶用冰浴冷却的状态下,用约 30 分缓慢滴加 19.1mL(240mmol) 氯乙酰氯。

[0120] 之后，继续搅拌 3 小时后，加入 100mL 水使反应停止。将所得反应混合液进行二乙基醚萃取、水洗后，用无水硫酸钠干燥。过滤、浓缩后，通过重结晶纯化，分离出 39.8g(154mmol) 作为目标的下式 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物（分离收率 76.9%、GC 纯度 97.9%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：261（0.02%），259（0.07%），214（0.14%），164（14.5%），138（35.4%），120（26.0%），105（15.1%），95（64.3%），93（43.6%），92（100%），79（38.1%），67（14.5%），55（11.6%），41（19.8%）

^{1}H－NMR：1.80～2.57（m，11H），3.24（t，J＝5.8Hz，1H），3.99（t，J＝0.8Hz，2H），4.68（s，1H）

^{13}C－NMR：29.68，30.20，34.55，34.70，38.18，39.70，41.07，41.53，73.67，80.43，165.88，176.75



。

[0121] 实施例 4

高金刚烷衍生物的合成：2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物

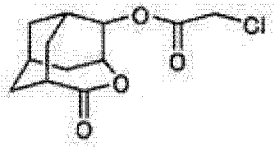
实施例 3 中，除使用 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 醇代替 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇以外，与实施例 3 同样进行，结果分离出 37.0g(143mmol) 作为目标的下式 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物（分离收率 71.5%，GC 纯度 98.0%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：259（0.05%），215（0.60%），186（1.32%），164（55.7%），136（81.7%），121（16.2%），110（16.0%），92（59.6%），79（100%），67（22.9%），55（18.5%），41（24.4%）

^{1}H－NMR：1.57（d，J＝13.1Hz，1H），1.86～2.2

8（m，9H），3．09（s，1H），4．10（s，2H），4．29（s，1H），5．07（s，1H）

^{13}C－NMR：24．89，27．76，28．61，29．65，30．34，31．62，40．36，40．65，72．08，73．67，165．71，176．66



。

[0122] 实施例 5

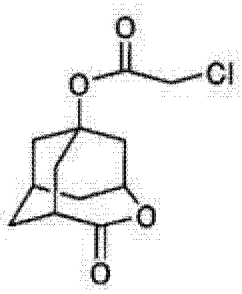
高金刚烷衍生物的合成：2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物

向 1L 烧瓶中加入 36.4g(200mmol) 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇、1.9g(10mmol) 对甲苯磺酸一水合物、28.3g(300mmol) 氯乙酸，用 500mL 甲苯溶解。升温至甲苯沸腾，之后继续搅拌 8 小时后，加入 100mL 水使反应停止。所得反应混合液水洗后，用无水硫酸钠干燥。过滤、浓缩后，通过重结晶纯化，分离出 44.1g(170mmol) 作为目标的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物（分离收率 85.2%，GC 纯度 98.8%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：261（0．02%），259（0．07%），214（0．14%），164（14．5%），138（35．4%），120（26．0%），105（15．1%），95（64．3%），93（43．6%），92（100%），79（38．1%），67（14．5%），55（11．6%），41（19．8%）

^{1}H－NMR：1．80～2．57（m，11H），3．24（t，J＝5．8Hz，1H），3．99（t，J＝0．8Hz，2H），4．68（s，1H）

^{13}C－NMR：29．68，30．20，34．55，34．70，38．18，39．70，41．07，41．53，73．67，80．43，165．88，176．75



。

[0123] 实施例 6

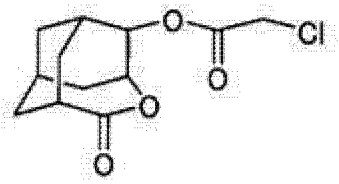
高金刚烷衍生物的合成 :2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物

实施例 5 中,除了使用 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 醇代替 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇以外,与实施例 5 同样进行,结果分离出 49.1g(190mmol) 作为目标的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物 (分离收率 94.9%,GC 纯度 98.0%)。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据 :

GC－MS：259（0.05%），215（0.60%），186（1.32%），164（55.7%），136（81.7%），121（16.2%），110（16.0%），92（59.6%），79（100%），67（22.9%），55（18.5%），41（24.4%）

^{1}H－NMR：1.57（d，J＝13.1Hz，1H），1.86～2.28（m，9H），3.09（s，1H），4.10（s，2H），4.29（s，1H），5.07（s，1H）

^{13}C－NMR：24.89，27.76，28.61，29.65，30.34，31.62，40.36，40.65，72.08，73.67，165.71，176.66



。

[0124] 实施例 7

高金刚烷衍生物的合成 :2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙氧基)-2- 氧代乙醇

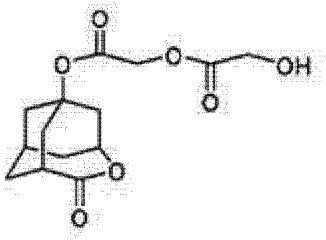
向 500mL 的三口烧瓶中装入 4.6g(60mmol) 乙醇酸、50mL DMF、10.4g(75mmol) 碳酸钾、3.4g(20mmol) 碘化钾,室温下搅拌 30 分钟。向其中缓慢加入 14.9g(50mmol) 实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基) 氧基 -2- 氧代乙基氯化物的 30mL DMF 溶液,升温至 45℃,搅拌 4 小时。反应结束后,加入 100mL 甲苯进行过滤,将所得溶液水洗、用 10wt% 硫代硫酸钠水溶液洗涤后,用无水硫酸钠干燥。过滤、浓缩后,由甲苯 - 庚烷混合溶液

进行重结晶，分离出 10.8g(36.2mmol) 作为目标的下式 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙醇（分离收率 72.4%，GC 纯度 98.7%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：298（0.02%），181（0.09%），164（22.7%），138（58.4%），120（40.6%），95（100%），79（63.2%），67（23.6%），55（17.6%），41（30.4%）

^{1}H－NMR：1.79～2.55（m，11H），3.36（t，J＝6.0Hz，1H），4.42（d，J＝5.2Hz，2H），4.55（s，2H），4.79（s，1H）

^{13}C－NMR：29.61，30.39，34.67，34.72，38.30，39.85，41.31，60.85，61.13，74.36，80.11，166.23，171.99，177.64



。

[0125] 实施例 8

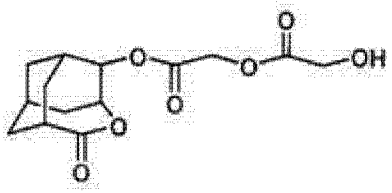
高金刚烷衍生物的合成：2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙醇

实施例 7 中，除了使用实施例 4 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物代替实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物以外，与实施例 7 同样进行，结果分离出 11.3g(37.9mmol) 作为目标的下式 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙醇（分离收率 75.8%，GC 纯度 99.0%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：298（0.01%），181（0.09%），164（53.1%），136（78.0%），121（15.2%），110（15.2%），79（100%），67（22.6%），55（18.2%），41（23.0%）

^{1}H－NMR：1.56（d，J＝12.5Hz，1H），1.80～2.34（m，9H），3.06（s，1H），4.27（d，J＝5.0Hz，2H），4.34（s，1H），4.94（s，1H），4.99（s，2H）

^{13}C－NMR：24.94，27.78，28.72，29.55，30.19，31.67，40.42，60.78，61.11，72.33，73.81，165.34，173.65，176.38



。

[0126] 实施例 9

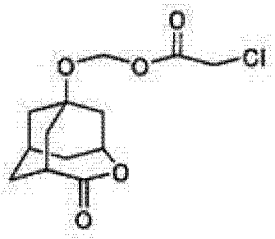
高金刚烷衍生物的合成：2-(5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-1-基）氧基甲氧基-2-氧代乙基氯化物

向 100mL 烧瓶中装入 11.5g(50mmol) 实施例 1 中合成的 (5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-1-基）氧基甲基氯化物，加入 50mL 四氢呋喃使其溶解，加入 9.1mL(65mmol) 三乙基胺后开始搅拌。用约 10 分钟向其中缓慢滴加 5.2g(55mmol) 氯乙酸的 10mL 四氢呋喃溶液。继续搅拌 2 小时后，加入 50mL 水终止反应。向反应混合液中加入 100mL 二乙基醚，水洗后用无水硫酸钠干燥。过滤、浓缩，分离出 13.7g(47mmol) 作为目标的下式 2-(5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-1-基）氧基甲氧基-2-氧代乙基氯化物（分离收率 95.0%、GC 纯度 95.2%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：288（0.01%），260（1.2%），258（3.9%），164（24.1%），194（21.7%），138（54.0%），120（40.6%），95（100%），79（58.5%），67（22.5%），55（18.6%），41（31.0%）

^{1}H－NMR：1.88～2.55（m，11H），3.15（t，J＝5.6Hz，1H），3.91（s，2H），4.45（s，1H），5.63（s，2H）

^{13}C－NMR：29.59，30.29，34.70，34.80，38.06，39.76，40.88，41.10，74.05，80.25，89.25，167.25，176.55



。

[0127] 实施例 10

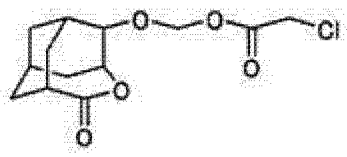
高金刚烷衍生物的合成：2-(5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-2-基）氧基甲氧基-2-氧代乙基氯化物

实施例 9 中，除了使用实施例 2 中合成的 (5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-2-基）氧基甲基氯化物代替实施例 1 中合成的 (5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-1-基）氧基甲基氯化物以外，与实施例 9 同样进行，结果分离出 12.3g(43mmol) 作为目标的下式 2-(5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-2-基）氧基甲氧基-2-氧代乙基氯化物（分离收率 85.0%，GC 纯度 95.8%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：288（0.01%），260（1.3%），258（4.1%），164（51.9%），136（74.8%），121（15.5%），110（15.5%），79（100%），67（20.9%），55（18.3%），41（22.8%）

^{1}H－NMR：1.62（d，J＝12.8Hz，1H），1.92～2.33（m，9H），2.96（s，1H），4.24（s，1H），4.26（s，2H），4.91（s，1H），5.22（s，2H）

^{13}C－NMR：24.90，27.64，28.73，29.64，30.38，31.63，40.54，40.99，72.17，73.79，89.48，166.30，177.08



。

[0128] 实施例 11

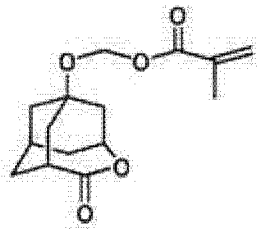
（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸（5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-1-基）氧基甲基酯

实施例 9 中，除了使用 4.7g(55mmol) 甲基丙烯酸代替氯乙酸以外，与实施例 9 同样进行，结果分离出 13.5g(48mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸（5-氧代-4-氧杂-5-高金刚烷-1-基）氧基甲基酯（分离收率 96.3%、GC 纯度 97.8%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：250（30.6%），194（59.8%），164（23.6%），138（53.3%），120（41.1%），95（100%），79（60.9%），69（49.6%），67（21.8%），55（17.4%），41（77.1%）

^{1}H－NMR：1.73～2.47（m，11H），2.04（s，3H），3.12（t，J＝5.7Hz，1H），4.53（s，1H），5.29（s，2H），5.67（t，J＝1.5Hz，1H），5.89（s，1H）

^{13}C－NMR：18.17，29.64，30.13，34.50，34.83，38.36，39.59，41.12，73.80，80.49，88.62，126.52，136.49，166.86，176.74



。

[0129] 实施例 12

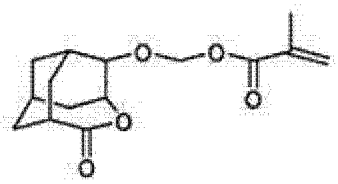
（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基甲基酯

实施例 11 中，除了使用实施例 2 中合成的 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基甲基氯化物代替实施例 1 中合成的 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基甲基氯化物以外，与实施例 11 同样进行，结果分离出 12.9g(46mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基甲基酯（分离收率 92.0%、GC 纯度 98.2%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：250（30.8%），194（59.0%），164（57.2%），136（81.2%），121（16.6%），110（16.1%），79（100%），69（50.7%），67（23.1%），55（19.1%），41（24.3%）

^{1}H－NMR：1.54（d，J＝12.7Hz，1H），1.92～2.37（m，9H），2.06（s，3H），3.22（s，1H），4.08（s，1H），5.18（s，1H），5.41（s，2H），5.72（t，J＝1.6Hz，1H），5.96（s，1H）

^{13}C－NMR：18.15，24.97，27.85，28.51，29.54，30.46，31.74，40.31，72.09，73.83，88.69，126.13，136.70，166.82，177.50



。

[0130] 实施例 13

（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基酯

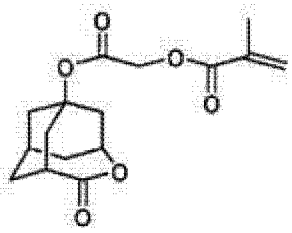
向 200mL 的三口烧瓶中装入 3.1mL(36mmol) 甲基丙烯酸、30mL DMF、6.2g(45mmol) 碳酸钾、2.0g(12mmol) 碘化钾，室温下搅拌 30 分钟。向其中缓慢加入 7.8g(30mmol) 实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物的 20mL DMF 溶液，升温至 45℃，搅拌 4 小时。反应结束后，加入 60mL 甲苯进行过滤，对所得溶液进行水洗，

用 10wt% 硫代硫酸钠水溶液洗涤后，用无水硫酸钠干燥。过滤、浓缩后，通过用二氧化硅凝胶柱纯化，分离出 8.0g(25.9mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基酯（分离收率 86.3%、GC 纯度 97.5%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：308（1．0%），164（21．3%），138（56．6%），120（40．9%），95（100%），79（60．9%），69（21．8%），67（22．4%），55（17．9%），41（49．5%）

^{1}H－NMR：1．72～2．55（m，11H），1．98（s，3H），3．18（t，J＝5．6Hz，1H），4．74（s，1H），4．91（s，2H），5．53（t，J＝1．6Hz，1H），6．38（s，1H）

^{13}C－NMR：18．16，29．67，30．15，34．65，34．70，38．13，39．71，41．26，60．90，74．21，80．27，126．71，134．76，166．11，166．73，178．11



。

[0131] 实施例 14

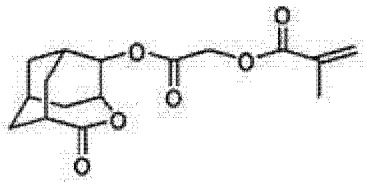
（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙基酯

实施例 13 中，除了使用实施例 4 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物代替实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物以外，与实施例 13 同样进行，结果分离出 7.8g(25.3mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙基酯（分离收率 84.3%、GC 纯度 96.9%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：308（0.9%），164（60.6%），136（86.0%），121（17.3%），110（16.2%），79（100%），69（20.4%），67（23.6%），55（19.6%），41（45.7%）

^{1}H－NMR：1.58（d，J＝13.4Hz，1H），1.76～2.31（m，9H），2.02（s，3H），3.08（s，1H），4.10（s，1H），4.76（s，2H），5.17（s，1H），5.87（t，J＝1.5Hz，1H），6.35（s，1H）

^{13}C－NMR：18.10，24.85，27.65，28.69，29.57，30.33，31.61，40.50，61.16，72.09，73.63，126.75，135.80，167.25，167.36，176.46



。

[0132] 实施例 15

（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙基酯

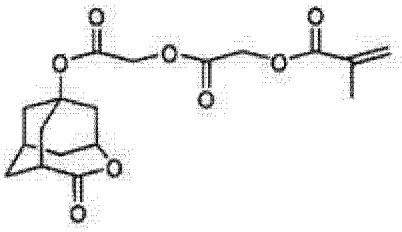
实施例 13 中，除了使用实施例 7 中合成的 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙醇代替实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物以外，与实施例 13 同样进行，结果分离出 8.4g(22.9mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙基酯（分离收率 76.3%、GC 纯度 97.0%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：366（1.0%），164（24.1%），138（54.9%），120（41.5%），95（100%），79（58.8%），69（32.9%），67（22.7%），55（18.9%），41（5

7．0%)

^{1}H－NMR：1．75～2．65（m，11H），2．00（s，3H），3．30（t，J＝5．9Hz，1H），4．49（s，1H），4．69（s，2H），4．74（s，2H），5．58（t，J＝1．5Hz，1H），6．11（s，1H）

^{13}C－NMR：18．13，29．62，30．18，34．68，34．74，38．20，39．89，41．09，60．93，61．08，74．27，80．83，126．59，135．40，166．05，166．46，166．74，177．35



。

[0133] 实施例 16

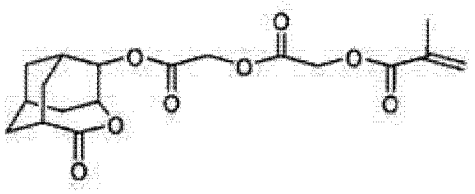
（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙基酯

实施例 13 中，除了使用实施例 8 中合成的 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙醇代替实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物以外，与实施例 13 同样进行，结果分离出 8.2g(22.4mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸 2-(2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基 -2- 氧代乙氧基）-2- 氧代乙基酯（分离收率 74.6%、GC 纯度 97.2%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：366（1.0%），164（53.4%），136（81.0%），121（15.4%），110（15.8%），79（100%），69（33.7%），67（21.9%），55（19.1%），41（52.0%）

^{1}H－NMR：1.49（d，J＝13.5Hz，1H），1.94（s，3H），1.80～2.36（m，9H），3.02（s，1H），4.16（s，1H），4.47（s，2H），4.78（s，2H），4.95（s，1H），5.64（t，J＝1.5Hz，1H），6.04（s，1H）

^{13}C－NMR：18.07，24.82，27.78，28.52，29.73，30.49，31.72，40.19，60.70，60.74，71.96，73.45，126.78，135.42，165.85，166.10，166.79，176.57



。

[0134] 实施例 17

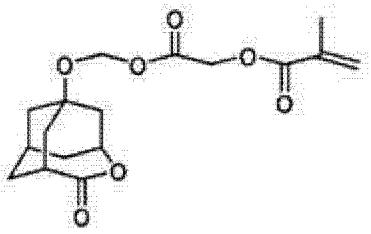
（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯

实施例 13 中，除了使用实施例 9 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物代替实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物以外，与实施例 13 同样进行，结果分离出 7.2g(21.3mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯（分离收率 70.9%、GC 纯度 95.3%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：308（32.8%），194（35.4%），164（23.4%），138（53.9%），120（42.5%），95（100%），79（60.4%），69（50.9%），67（21.7%），55（17.9%），41（70.0%）

^{1}H－NMR：1.81～2.50（m，11H），1.94（s，3H），3.11（t，J＝5.9Hz，1H），4.48（s，2H），4.88（s，1H），5.31（s，2H），5.69（t，J＝1.5Hz，1H），6.48（s，1H）

^{13}C－NMR：18.09，29.64，30.14，34.65，34.73，38.26，39.69，41.46，60.95，73.72，80.24，88.70，126.68，134.80，166.43，166.66，177.11



。

[0135] 实施例 18

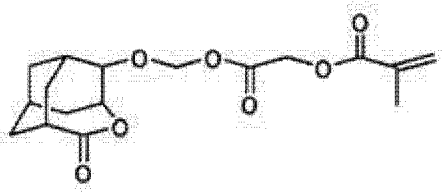
（甲基）丙烯酸酯的合成：甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯

实施例 13 中，除了使用实施例 10 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基甲氧基 -2- 氧代乙基氯化物代替实施例 3 中合成的 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基 -2- 氧代乙基氯化物以外，与实施例 13 同样进行，结果分离出 7.6g(22.5mmol) 作为目标的下式甲基丙烯酸 2-(5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -2- 基）氧基甲氧基 -2- 氧代乙基酯（分离收率 74.9%、GC 纯度 95.0%）。下面显示 GC-MS、^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 的各数据：

GC－MS：308（31.5%），194（35.0%），164（57.5%），136（85.3%），121（16.5%），110（15.5%），79（100%），69（51.4%），67（22.2%），55（18.9%），41（24.5%）

^{1}H－NMR：1.63（d，J＝13.3Hz，1H），1.87～2.31（m，9H），1.94（s，3H），3.08（s，1H），4.20（s，1H），4.81（s，2H），4.98（s，1H），5.54（s，2H），5.85（t，J＝1.5Hz，1H），6.06（s，1H）

^{13}C－NMR：18.19，24.88，27.76，28.66，29.51，30.48，31.76，40.24，60.65，72.29，73.89，88.73，126.84，135.89，166.16，166.28，175.92

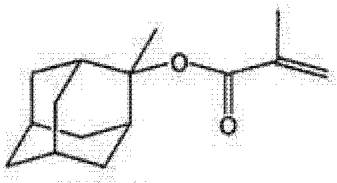


。

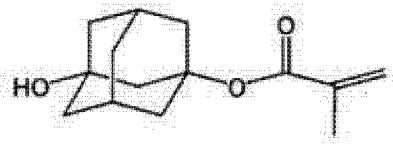
[0136] 实施例 19 ～ 26

（甲基）丙烯酸系共聚物的合成

以质量比 0.1/2.0/1.0/1.0 计向甲基异丁基酮中加入 2,2'－偶氮双（异丁酸）二甲酯 / 单体 A/ 单体 B/ 单体 C（实施例 11 ～ 18 中合成的化合物），加热回流下搅拌 3 小时。之后，将反应液注入大量甲醇与水的混合溶剂中使其沉淀，将该操作进行 3 次，纯化的结果是分别得到共聚物 P1 ～ P8。共聚物 P1 ～ P8 的共聚组成、重均分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) 示于表 1：



单体 A



单体 B

[表 1]

实施例	单体 C 的实施例	所得共聚物	共聚组成 (A:B:C) (mol)	重均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
19	11	P1	26:35:39	6560	1.66
20	12	P2	28:31:41	6209	1.58
21	13	P3	25:34:41	6871	1.51
22	14	P4	23:34:43	7004	1.47
23	15	P5	22:31:47	6938	1.75
24	16	P6	24:31:45	7153	1.67
25	17	P7	21:33:46	7249	1.70
26	18	P8	22:29:49	6988	1.63

。

[0137] 实施例 27 ～ 34

正型抗蚀剂组合物的制备

相对于各 100 质量份实施例 19 ～ 26 中获得的共聚物 P1 ～ P8，加入 5 质量份作为光产酸剂的全氟丁磺酸三苯基锍盐，使用 90 质量份丙二醇单甲醚乙酸酯溶解 10 质量份获得的树脂组合物，制备抗蚀剂组合物 R1 ～ R8。在硅晶片上涂布制备的抗蚀剂组合物 R1 ～ R8，在 110℃下进行 60 秒的烘烤，形成抗蚀膜。将如此获得的晶片用波长 248nm 的光在 100mJ/cm^2 的曝光量下开放曝光。曝光后立即在 110℃下加热 60 秒，之后用四甲基氢氧化铵水溶液 (2.38 质量 %) 显影 60 秒。将此时抗蚀膜有无减少示于表 2 中。○表示抗蚀膜完全消失。

[0138] [表 2]

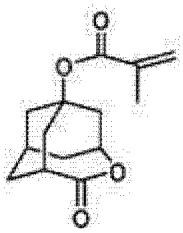
实施例	使用的共聚物	所得抗蚀剂	抗蚀膜的减少
27	P1	R1	○
28	P2	R2	○
29	P3	R3	○
30	P4	R4	○
31	P5	R5	○
32	P6	R6	○
33	P7	R7	○
34	P8	R8	○

由此可知，含本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物的组合物均可作为正型光致抗蚀剂组合物发挥作用。

[0139] 比较例 1

（甲基）丙烯酸酯的合成 :5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基甲基丙烯酸酯

实施例 9 中，除使用 9.1g(50mmol) 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 醇代替 (5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基）氧基甲基氯化物，使用 4.7g(55mmol) 甲基丙烯酸代替氯乙酸以外，与实施例 9 同样进行，结果分离出 11.9g(48mmol) 作为目标的下式 5- 氧代 -4- 氧杂 -5- 高金刚烷 -1- 基甲基丙烯酸酯（分离收率 95.1%、GC 纯度 98.7%）；

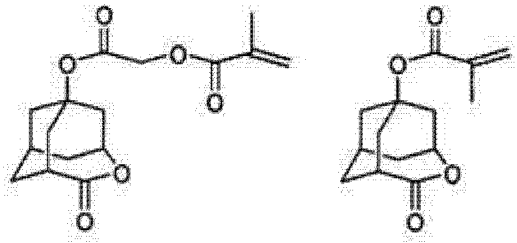


。

[0140] 评价例 1

（甲基）丙烯酸系共聚物的合成

以质量比 0.1/1.0/1.0 计向甲基异丁基酮中加入 2,2'- 偶氮双（异丁酸）二甲酯 / 单体 D（实施例 13 中合成的化合物）/ 单体 E（比较例 1 中合成的化合物），加热回流下搅拌 3 小时。此时，随时间比较各单体的转化率，结果示于表 3 和图 1 中：



单体 D 单体 E

[表 3]

反应时间(h)	转化率(mol%)	
	单体 D	单体 E
0.0	0.00	0.00
0.5	18.04	9.26
1.0	31.48	24.25
2.0	51.24	36.84
3.0	61.75	45.26
4.0	70.86	50.57
6.0	78.49	53.38

由此可知，本发明的（甲基）丙烯酸酯的聚合速度也较快。

[0141] 产业上的可利用性

含本发明的（甲基）丙烯酸系聚合物的树脂组合物可以用于回路形成材料（用于制备半导体的抗蚀剂、印刷布线板等）、图像形成材料（印刷版材、浮雕像等）等，特别是可以用

作正型光致抗蚀剂用树脂组合物。

[0142] 上面详细说明了几个本发明的实施方案和/或实施例，本领域人员在实质上不脱离本发明的新教导和效果的情况下，对这些例示的实施方案和/或实施例进行多种变更是很容易的。因此，这些多种变更包括在本发明的范围内。

[0143] 该说明书中记载的文献的内容全部援引到本文中。

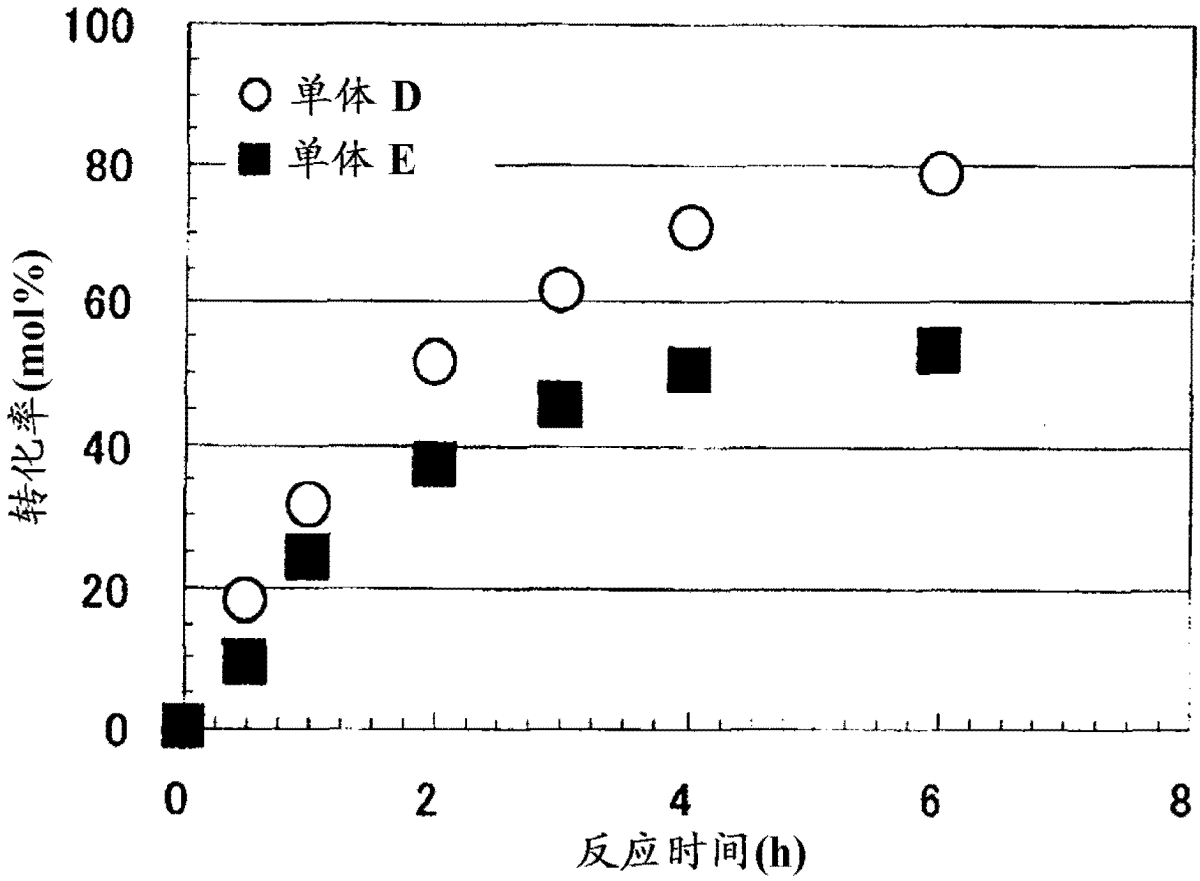


图 1