

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94143703

※申請日期：94.12.9

※IPC 分類：C07F9/94, C08F4/42

一、發明名稱：(中文/英文)

有機鉍化合物、其製造方法、活性自由基聚合起始劑、使用其之聚合物之製造方法及聚合物

ORGANIC BISMUTH COMPOUND, PREPARING METHOD THEREOF, LIVING RADICAL POLYMERIZATION INITIATOR, POLYMER PREPARATION AND POLYMER USING THE SAME

二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 大塚化學股份有限公司
OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.
2. 獨立行政法人科學技術振興機構
JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY

代表人：(中文/英文)

1. 森明平 / MORI, AKIHEI
2. 沖村憲樹 / OKIMURA, KAZUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國大阪府大阪市中央區大手通3丁目2番27號
2-27, Otedori 3-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka, Japan
2. 日本國埼玉縣川口市本町4丁目1番8號
1-8, Honcho 4-chome, Kawaguchi-shi, Saitama, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共7人)

姓名：(中文/英文)

1. 山子茂 / YAMAGO, SHIGERU
2. 龜島隆(龜島隆) / KAMESHIMA, TAKASHI
3. 河野和浩 / KAWANO, KAZUHIRO
4. 伊東治 / ITO, OSAMU
5. 大門惠美子 / DAIMON, EMIKO
6. 周健 / SHU, KEN
7. 菅生久仁彦 / SUGOH, KUNIIHIKO

國籍：(中文/英文)

1. 2. 3. 4. 5. 7. 日本國 / JAPAN
6. 中國大陸 / CHINA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國；2004 年 12 月 10 日；特願 2004-358238（主張優先權）
2. 日本國；2005 年 09 月 02 日；特願 2005-255327（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於一種有機鉍化合物及其製造方法。更詳言之，為關於一種有機鉍系之活性自由基聚合起始劑、使用該化合物之活性自由基聚合物製造方法及活性自由基聚合物、無規共聚物製造方法及無規共聚物、嵌段共聚物製造方法及嵌段共聚物及此等活性自由基聚合起始劑及聚合物。

本發明之聚合物可於半導體元件製造中適用作為阻劑(resist)等。

【先前技術】

活性自由基聚合為保有自由基聚合之簡便性及通用性，且可精密控制分子構造之聚合方法，在新高分子材料的合成方面發揮極大威力。本發明人等已往曾報告關於活性自由基聚合之例，係使用有機碲化合物為起始劑之活性自由基聚合(可參考如專利文獻1)。

[專利文獻1] W02004/14848 號公報

依該專利文獻1之方法可以控制分子量及分子量分布。但其中之起始劑係使用有機碲化合物，未揭示本發明之有機鉍化合物。有機鉍化合物比有機碲化合物具更優異安全性。

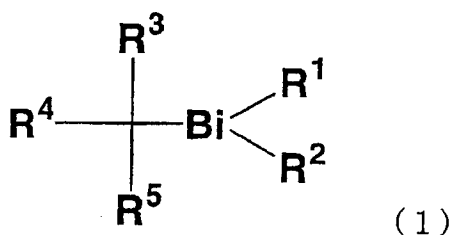
本發明之目的即在提供一種製造活性自由基聚合物之方法及該聚合物，係使用有機鉍化合物聚合乙烯系單體，而可精密地控制分子量及分子量分布($PD=M_w/M_n$)。

即本發明之目的係提供一種在溫和之條件下、短時間且高效率的可精密地控制分子量及分子量分布($PD=M_w/M_n$)之製造活性自由基聚合物之方法及該聚合物。

【發明內容】

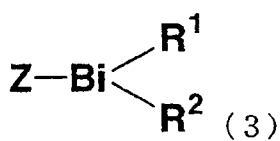
本發明係關於以下各項。

1. 如下述式(1)之有機鉍化合物。

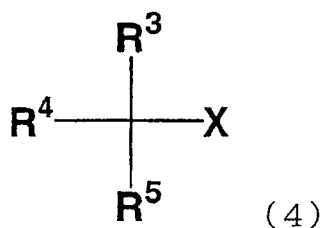


(式中之 R^1 及 R^2 表 C_1 - C_8 烷基、芳基、經取代芳基或芳族雜環基。 R^3 及 R^4 表氫原子或 C_1 - C_8 烷基。 R^5 表芳基、經取代芳基、芳族雜環基、鹽基、鹽胺基、氧基羰基或氰基。)

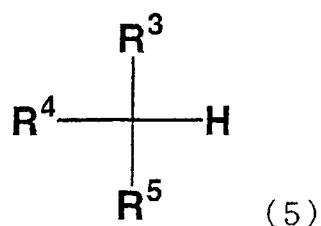
2. 如式(1)之有機鉍化合物之製造方法，其特徵為以如式(3)之化合物與如式(4)或如式(5)之化合物反應。



(式中之 R^1 及 R^2 各表示如上述。 Z 表鹵素原子或鹼金屬。)

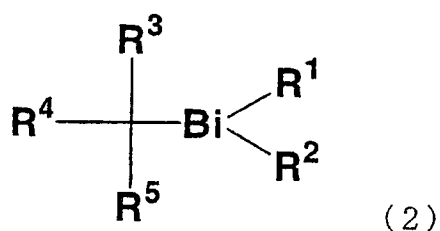


(式中之 R^3 、 R^4 及 R^5 各表示如上述。 X 表鹵素原子。)



(式中之 R^3 、 R^4 及 R^5 各表示如上述。)

3. 如式(2)之活性自由基聚合起始劑。



(式中之 R^1 及 R^2 表 C_1 - C_8 烷基、芳基、經取代芳基、或芳族雜環基。 R^3 及 R^4 表氫原子或 C_1 - C_8 烷基。 R^5 表芳基、經取代芳基、芳族雜環基、鹽基、鹽胺基、氧基羰基或氰基。)

4. 活性自由基聚合物之製造方法，其特徵為使用如式(2)之活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體。

5. 活性自由基聚合物之製造方法，其特徵為使用如式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑來聚合乙烯系單體。

6. 無規共聚物之製造方法，其特徵為使用如式(2)之活性自由基聚合起始劑，或使用式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑來聚合2種以上(含2種)之乙烯系單體。

7. 巨活性自由基聚合起始劑之製造方法，其特徵為使用如式(2)之活性自由基聚合起始劑，或使用式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑來聚合乙烯系單體。

8. 活性自由基聚合物之製造方法，其特徵為使用如式(2)之活性自由基聚合起始劑，與選自二碲(ditelluride)化合物、二銻(distibine)化合物及二鉍(dibismuthine)化合物中至少一種化合物及必要時之偶氮聚合起始劑來聚合乙烯系單體。

9. 含酸解離性基樹脂之製造方法，其特徵為使用下述(a)至(d)之任一者來聚合乙烯系單體：

(a)如式(2)之活性自由基聚合起始劑、

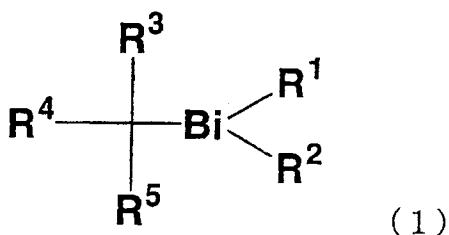
(b)如式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑之混合物、

(c)如式(2)之活性自由基聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中至少一種化合物之混合物、或

(d)如式(2)之活性自由基聚合起始劑、偶氮系聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中至少一種化合物之混合物。

10. 放射線敏感性樹脂組成物，含有上述含酸解離性基樹脂及放射線敏感性酸產生劑。

本發明之有機鉍化合物如式(1)所示。



(式中之 R^1 及 R^2 表 C_1 - C_8 烷基、芳基、經取代芳基或芳族雜環基。 R^3 及 R^4 表氫原子或 C_1 - C_8 烷基。 R^5 表芳基、經取代

芳基、芳族雜環基、醯基、醯胺基、氧基羰基或氰基。)

R^1 及 R^2 所表之基，具體例可舉如下。

C_1-C_8 烷基可舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等碳數 1 至 8 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基。

烷基中以碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基較佳。

烷基中又以甲基、乙基及正丁基更佳。

芳基可舉如苯基、萘基等。

芳基中以苯基較佳。

經取代芳基可舉如具取代基之苯基、具取代基之萘基等。

上述具取代基之芳基中之取代基可舉如鹵素原子、羥基、烷氧基、胺基、硝基、氰基、 $-COR^a$ 所示之含羰基之基 ($R^a=C_1-C_8$ 烷基、芳基、 C_1-C_8 烷氧基、芳氧基)、磺醯基、三氟甲基等。

經取代芳基以三氟甲基取代之苯基較佳。

取代基可以 1 或 2 個取代，以對位或鄰位較佳。

芳族雜環基可舉如吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基等。

R^3 及 R^4 所示之各基，具體之例如下。

C_1-C_8 烷基可舉如上述 R^1 中所示之烷基。

R^5 所示之各基，具體之例如下。

芳基、經取代芳基、芳族雜環基可舉如上述 R^1 中所示

之基。

醯基可舉如甲醯基、乙醯基、苯甲醯基等。

醯胺基可舉如乙醯胺、丙二醯胺、琥珀醯胺、順丁二烯醯胺、苯甲醯胺、2-呋喃甲醯胺(2-furamide)等羧酸醯胺，硫代乙醯胺、己烷二硫代醯胺、硫代苯甲醯胺、甲烷硫代磺醯胺等硫代醯胺，硒化乙醯胺、己烷二硒化醯胺、硒化苯甲醯胺、甲烷硒化磺醯胺等硒化醯胺，N-甲基乙醯胺、苯甲醯苯胺(benzanilide)、環己烷甲醯苯胺、2,4'-二氯乙醯苯胺等N-取代醯胺等。

氧基羧基可舉如 $-COOR^b$ ($R^b=H$ 、 C_1-C_8 烷基、芳基)所示之基。

其具體例可舉如羧基、甲氧基羧基、乙氧基羧基、丙氧基羧基、正丁氧基羧基、第二丁氧基羧基、第三丁氧基羧基、正己氧基羧基、苯氧基羧基等。

氧基羧基之較佳例可舉如甲氧基羧基、乙氧基羧基。

R^5 所表之各基以芳基、經取代芳基、氧基羧基及氰基較佳。

芳基以苯基較佳。

經取代芳基以鹵素原子取代之苯基、三氟甲基取代之苯基較佳。

此等取代基，在鹵素原子之場合，以1至5個取代為佳。

烷氧基及三氟甲基取代之場合，以1個或2個取代為佳，在1個取代之場合時，以對位或鄰位為佳，在2個取

代之場合時，以間位為佳。

氧基羰基以甲氧基羰基、乙氧基羰基為佳。

如式(1)所示之有機鉍化合物，以 R^1 及 R^2 為 C_1-C_4 烷基， R^3 及 R^4 為氫原子或 C_1-C_4 烷基， R^5 為芳基、經取代芳基、氧基羰基之化合物較佳。

其中特別以 R^1 及 R^2 為 C_1-C_4 烷基， R^3 及 R^4 為氫原子或 C_1-C_4 烷基， R^5 為苯基、取代苯基、甲氧基羰基、乙氧基羰基更佳。

有機鉍化合物之具體例如下。

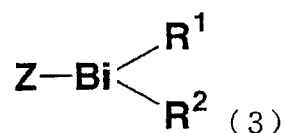
(二甲基肱基(bismuthanyl)-甲基)苯、(二甲基肱基-甲基)萘、1-氯-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-羥基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-甲氧基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-胺基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-硝基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-氰基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-甲基羰基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-苯基羰基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-甲氧基羰基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-苯氧基羰基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-磺醯基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、1-三氟甲基-4-(二甲基肱基-甲基)苯、3,5-貳-三氟甲基-1-(二甲基肱基-甲基)苯、1,2,3,4,5-五氟-6-(二甲基肱基-甲基)苯、2-(二甲基肱基-甲基)吡啶、1-(二甲基肱基-甲基)-1H-吡咯、2-(二甲基肱基-甲基)呋喃、2-(二甲基肱基-甲基)噻吩、(二甲基肱基)乙醛、1-(二甲基肱基)丙烷-2-酮、2-(二甲基肱基)-1-苯基-乙酮、(二甲基肱基)乙酸、二甲基肱基乙酸甲酯、二甲基

肼基乙酸乙酯、二甲基肼基乙酸正丙酯、二甲基肼基乙酸正丁酯、二甲基肼基乙酸苯酯、(二甲基肼基)乙腈、(1-二甲基肼基-乙基)苯、(1-二甲基肼基-乙基)萘、1-氯-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-羟基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-甲氧基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-胺基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-硝基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-氰基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-甲基羰基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-苯基羰基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-甲氧基羰基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-苯氧基羰基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-磺酰基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1-三氟甲基-4-(1-二甲基肼基-乙基)苯、3,5-二氟-三氟甲基-1-(1-二甲基肼基-乙基)苯、1,2,3,4,5-五氟-6-(1-二甲基肼基-乙基)苯、2-(1-二甲基肼基-乙基)吡啶、1-(1-二甲基肼基-乙基)-1H-吡咯、2-(1-二甲基肼基-乙基)呋喃、2-(1-二甲基肼基-乙基)噻吩、2-二甲基肼基-丙醛、3-二甲基肼基-丁烷-2-酮、2-二甲基肼基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-二甲基肼基丙酸、2-二甲基肼基丙酸甲酯、2-二甲基肼基丙酸乙酯、2-二甲基肼基丙酸正丙酯、2-二甲基肼基丙酸正丁酯、2-二甲基肼基丙酸苯酯、2-二甲基肼基-丙腈、(2-二甲基肼基-丙基)苯、(2-二甲基肼基-丙基)萘、1-氯-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-羟基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-甲氧基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-胺基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-硝基-4-(1-

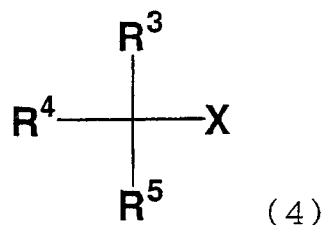
二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-氰基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-甲基羰基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-苯基羰基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-甲氧基羰基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-苯氧基羰基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-磺醯基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1-三氟甲基-4-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、3,5-貳-三氟甲基-1-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、1,2,3,4,5-五氟-6-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)苯、2-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)吡啶、1-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)1H-吡咯、2-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)呋喃、2-(1-二甲基肼基-1-甲基-乙基)噻吩、2-二甲基肼基-2-甲基-丙醛、3-二甲基肼基-3-甲基-丁烷-2-酮、2-二甲基肼基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-二甲基肼基-2-甲基-丙酸、2-二甲基肼基丙酸甲酯、2-二甲基肼基-2-甲基-丙酸乙酯、2-二甲基肼基-2-甲基-丙酸正丙酯、2-二甲基肼基-2-甲基-丙酸正丁酯、2-二甲基肼基-2-甲基-丙酸苯酯、2-二甲基肼基-2-甲基-丙腈等。

上述中之二甲基肼基之部份亦包括變換為二乙基肼基、二-正丙基肼基、二苯基肼基之化合物。

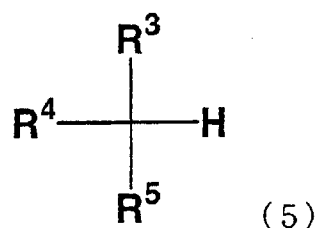
如式(1)所示之有機鉍化合物可由如式(3)之化合物與如式(4)之化合物或如式(5)之化合物反應製成。



(式中之 R^1 及 R^2 各表示如上述。Z 表鹵素原子或鹼金屬。)



(式中之 R^3 、 R^4 及 R^5 及各表示如上述。X 表鹵素原子。)



(式中之 R^3 、 R^4 及 R^5 及各表示如上述。)

上述中如式(3)所示之化合物具體之例如下。

其中之 R^1 及 R^2 所示之各基各如上述。

Z 所示之基可舉如氟、氯、溴及碘等鹵素原子，鈉、鉀及鋰等鹼金屬。其中以氯、溴、鈉、鋰等較佳。

如式(3)所示之化合物可以如 Chem. Rev., 1982 年第 82 卷第 15 頁中所載，以三烷基鉍化合物與鉍三鹵化物不對稱反應合成。

化合物(3)之具體例可舉如溴化二甲基脛、溴化二乙基脛、溴化二正丁基脛、溴化二苯基脛、二甲基脛化鈉、二乙基脛化鈉、二正丁基脛化鈉、二苯基脛化鈉等。上

述中亦包含所有溴變換為氯或碘、鈉變換為鉀或鋰之化合物。

上述中如式(4)所示之化合物具體之例如下。

其中之 R^3 、 R^4 及 R^5 所示之各基各如上述。

X 所示之基可舉如氯、氟、溴及碘等鹵素原子。其中以氯、溴較佳。

具體例可舉如氯甲苯、溴甲苯、1-氯甲基萘、1-溴甲基萘、氯化對氯甲苯、氯化對羥基甲苯、氯化對甲氧基甲苯、氯化對胺基甲苯、氯化對硝基甲苯、氯化對氰基甲苯、氯化對甲基羰基甲苯、氯化苯基羰基甲苯、氯化對甲氧基羰基甲苯、氯化對苯氧基羰基甲苯、氯化對磺醯基甲苯、氯化對三氟甲基甲苯、氯化-3,5-二-三氟甲基甲苯、氯化-1,2,3,4,5-五氟甲基甲苯、2-(氯甲基)吡啶、2-(溴甲基)吡啶、1-(氯甲基)-1H-吡咯、1-(溴甲基)-1H-吡咯、2-(氯甲基)呋喃、2-(溴甲基)呋喃、2-(氯甲基)噻吩、2-(溴甲基)噻吩、氯乙醛、溴乙醛、1-氯-丙烷-2-酮、1-溴-丙烷-2-酮、2-氯-1-苯基-乙酮、2-溴-1-苯基-乙酮、氯乙酸、溴乙酸、2-氯乙酸甲酯、2-溴乙酸甲酯、2-氯乙酸乙酯、2-溴乙酸乙酯、2-氯乙酸正丙酯、2-溴乙酸正丙酯、2-氯乙酸正丁酯、2-溴乙酸正丁酯、2-氯乙酸苯酯、2-溴乙酸苯酯、2-氯乙腈、2-溴乙腈、(1-氯乙基)苯、(1-溴乙基)苯、(1-氯乙基)萘、(1-溴乙基)萘、1-氯-4-(1-氯乙基)苯、1-羥基-4-(1-氯乙基)苯、1-甲氧基-4-(1-氯乙基)苯、1-胺基-4-(1-氯乙基)苯、1-硝基-4-(1-氯乙基)苯、1-氯

基-4-(1-氯乙基)苯、1-甲基羰基-4-(1-氯乙基)苯、1-苯基羰基-4-(1-氯乙基)苯、1-甲氧基羰基-4-(1-氯乙基)苯、1-苯氧基羰基-4-(1-氯乙基)苯、1-磺醯基-4-(1-氯乙基)苯、1-三氟甲基-4-(1-氯乙基)苯、3,5-二-三氟甲基-1-(1-氯乙基)苯、1,2,3,4,5-五氟-6-(1-氯乙基)苯、1-(1-氯乙基)吡啶、2-(1-溴乙基)吡啶、1-(1-氯乙基)-1H-吡咯、1-(1-溴乙基)-1H-吡咯、2-(1-氯乙基)呋喃、2-(1-溴乙基)呋喃、2-(1-氯乙基)噻吩、2-(1-溴乙基)噻吩、2-氯丙醛、2-溴丙醛、3-氯-丁烷-2-酮、3-溴-丁烷-2-酮、2-氯-1-苯基-丙烷-1-酮、2-溴-1-苯基-丙烷-1-酮、2-氯丙酸、2-溴丙酸、2-氯丙酸甲酯、2-溴丙酸甲酯、2-氯丙酸乙酯、2-溴丙酸乙酯、2-氯丙酸丙酯、2-溴丙酸丙酯、2-氯丙酸正丁酯、2-溴丙酸正丁酯、2-氯丙腈、2-溴丙腈、(2-氯丙基)苯、(2-溴丙基)苯、(2-氯丙基)萘、(2-溴丙基)萘、1-氯-4-(2-氯丙基)苯、1-羥基-4-(2-氯丙基)苯、1-甲氧基-4-(2-氯丙基)苯、1-胺基-4-(2-氯丙基)苯、1-硝基-4-(2-氯丙基)苯、1-氰基-4-(2-氯丙基)苯、1-甲基羰基-4-(2-氯丙基)苯、1-苯基羰基-4-(2-氯丙基)苯、1-甲氧基羰基-4-(2-氯丙基)苯、1-苯氧基羰基-4-(2-氯丙基)苯、1-磺醯基-4-(2-氯丙基)苯、1-三氟甲基-4-(2-氯丙基)苯、3,5-二-三氟甲基-1-(2-氯丙基)苯、1,2,3,4,5-五氟-6-(2-氯丙基)苯、2-(2-氯丙基)吡啶、2-(2-溴丙基)吡啶、1-(2-氯丙基)-1H-吡咯、1-(2-溴丙基)-1H-吡咯、2-(2-氯丙基)呋喃、2-(2-溴丙基)呋喃、2-(2-氯丙基)噻吩、2-(2-溴丙

基)噻吩、2-氯-2-甲基-丙醛、2-溴-2-甲基-丙醛、3-氯-3-甲基-丁烷-2-酮、3-溴-3-甲基-丁烷-2-酮、2-氯-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-溴-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-氯-2-甲基-丙酸、2-溴-2-甲基-丙酸、2-氯-2-甲基-丙酸甲酯、2-溴-2-甲基-丙酸甲酯、2-氯-2-甲基-丙酸乙酯、2-溴-2-甲基-丙酸乙酯、2-氯-2-甲基-丙酸正丙酯、2-溴-2-甲基-丙酸正丙酯、2-氯-2-甲基-丙酸正丁酯、2-溴-2-甲基-丙酸正丁酯、2-氯-2-甲基-丙酸苯酯、2-溴-2-甲基-丙酸苯酯、2-氯-2-甲基-丙腈、2-溴-2-甲基-丙腈等。

上述中如式(5)所示之化合物具體之例如下。

其中之 R^3 、 R^4 及 R^5 所示之各基各如上述。

其具體之化合物可舉如式(4)之化合物中，鹵素原子變換為氫原子之化合物。

如式(1)所示之化合物具體之製造方法如下。

(A)使用如式(3)所示之化合物與如式(5)所示之化合物之方法

先將如式(5)所示之化合物溶於溶劑中。其中之溶劑可使用 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二烷基醚、四氫呋喃(THF)、二甲氧基乙烷等醚類，甲苯、二甲苯等芳族溶劑，己烷等脂族烴等。其中以 THF 較佳。溶劑之使用量可適當加以調節，但一般對 1g 之化合物(5)以 1 至 100ml 為佳，5 至 20ml 更佳。

上述溶液中，再緩緩滴入二異丙醯胺鋰(LDA)、六甲基二矽醯胺鋰、2,2,6,6-四甲基哌啶醯胺(piperizide)鋰等

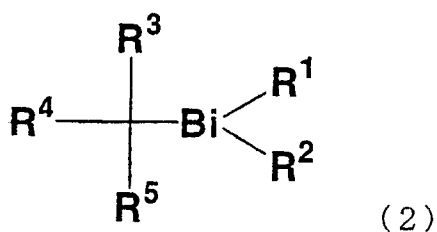
為佳，5 至 20ml 佳。

於上述溶液中加入金屬鎂、金屬鈉、金屬鉀、金屬鋰、溴化鈉、溴化鉍等後，加以攪拌。反應溫度以 -78°C 至 30°C 為宜， -78°C 至 0°C 更佳。壓力一般係在常壓下反應，但加壓或減壓亦可。

其次於該反應液中加入化合物(4)並加以攪拌。反應時間係依反應溫度及壓力而異，一般為5分鐘至24小時，10分鐘至2小時更佳。反應溫度以 -78°C 至 30°C 為宜， -78°C 至 0°C 更佳。壓力一般係在常壓下反應，但加壓或減壓亦可。

化合物(3)及化合物(4)之使用比例，相對於1mol之化合物(3)使用0.5至1.5mol之化合物(4)為佳，使用0.8至1.2mol之化合物(4)更佳。反應終了後，濃縮溶劑，單離精製目的化合物。精製之方法可依化合物適當選擇，一般以經減壓蒸餾或再結晶精製等為佳。

本發明之活性自由基聚合起始劑如式(2)所示。



(式中之 R^1 及 R^2 表 C_1 - C_8 烷基、芳基、經取代芳基、或芳族雜環基。 R^3 及 R^4 表氫原子或 C_1 - C_8 烷基。 R^5 表芳基、經取代芳基、芳族雜環基、醯基、醯胺基、氧基羰基或氰基。)

R^1 至 R^5 所示之各基各表示如上述。

本發明中使用之偶氮系聚合起始劑，只要為一般自由基聚合使用之偶氮系聚合起始劑即可，並無特別之限定。

其例可舉如 2,2-偶氮貳(異丁腈)(AIBN)、2,2-偶氮貳(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2-偶氮貳(2,4-二甲基戊腈)(ADV N)、1,1'-偶氮貳(1-環己烷甲腈)(ACHN)、2,2'-偶氮貳異丁酸二甲酯(MAIB)、4,4'-偶氮貳(4-氰基戊酸(ACVA)、1,1'-偶氮貳(1-乙醯氧基-1-苯基乙烷)、2,2'-偶氮貳(2-甲基丁醯胺)、2,2'-偶氮貳(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮貳(2-甲基脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮貳[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮貳[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮貳(2,4,4-三甲基戊烷)、2-氰基-2-丙基偶氮甲醯胺、2,2'-偶氮貳(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮貳(N-環己基-2-甲基丙醯胺)等。

此等偶氮聚合起始劑以依反應條件適當選擇為佳。例如在低溫聚合之場合，適於使用 2,2'-偶氮貳(2,4-二甲基戊腈)(ADV N)、2,2'-偶氮貳(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)，在中溫聚合之場合適於使用 2,2'-偶氮貳(異丁腈)(AIBN)、2,2'-偶氮貳(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2'-偶氮貳異丁酸二甲酯(MAIB)、1,1'-偶氮貳(1-乙醯氧基-1-苯基乙烷)，在高溫聚合之場合適於使用 1,1'-偶氮貳(1-環己烷甲腈)(ACHN)、2-氰基-2-丙基偶氮甲醯胺、2,2'-偶氮貳(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮貳(N-環己基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮貳(2,4,4-三甲基戊烷)，在反應中使用水性溶劑時，以使用 4,4'-偶氮貳(4-氰化戊酸(ACVA)、2,2'-

偶氮貳(2-甲基丁醯胺)、2,2'-偶氮貳(2-甲基脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮貳[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮貳[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]為佳。

本發明中使用之乙烯系單體，只要為可自由基聚合者即可，並無特別之限制。

其例可舉如下者。

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯等(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸甲基環己酯、(甲基)丙烯酸異苈酯、(甲基)丙烯酸環十二碳酯等含環烷基之不飽和單體。

(甲基)丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、順甲基丁烯二酸(citraconic acid)、丁烯酸、順丁烯二酸酐等其中含甲基等含羧基之不飽和單體。

N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸-2-(二甲基胺基)乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基胺基丙酯等含3級胺之不飽和單體。

氯化-N-2-羥基-3-丙烯醯基氧基丙基-N,N,N-三甲基銨、氯化-N-甲基丙烯醯基胺基乙基-N,N,N-二甲基苯甲基銨等含4級銨鹽之不飽和單體。

(甲基)丙烯酸環氧丙酯等含環氧基之不飽和單體。

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯(對甲基苯乙

烯)、2-甲基苯乙烯(鄰甲基苯乙烯)、3-甲基苯乙烯(間甲基苯乙烯)、4-甲氧基苯乙烯(對甲氧基苯乙烯)、對第三丁基苯乙烯、對正丁基苯乙烯、對第三丁氧基苯乙烯、2-羥基甲基苯乙烯、2-氯苯乙烯(鄰氯苯乙烯)、4-氯苯乙烯(對氯苯乙烯)、2,4-二氯苯乙烯、1-乙基基萘、二乙基基苯、對苯乙烯磺酸或其鹼金屬鹽(鈉鹽、鉀鹽等)等芳族不飽和單體(苯乙烯系單體)。

2-乙基噻吩、N-甲基-2-乙基吡咯、1-乙基-2-吡咯烷酮、2-乙基-吡啶、4-乙基-吡啶等含雜環之不飽和單體。

N-乙基甲醯胺、N-乙基乙醯胺等乙基醯胺。

(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺系單體。

1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等 α -烯烴。

丁二烯、異戊二烯、4-甲基-1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯等二烯類。乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等羧酸乙烯酯。(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯腈。甲基乙烯酮。二氯乙烷。1,1-二氯乙烷。

其中以(甲基)丙烯酸酯、含環烷基之不飽和單體、芳族不飽和單體(苯乙烯系單體)、含環烷基不飽和(甲基)丙烯醯胺系單體、含(甲基)丙烯醯胺系單體、(甲基)丙烯腈、甲基乙烯基酮較佳。

(甲基)丙烯酸酯單體之較佳例可舉如(甲基)丙烯酸甲

酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯。其中尤以(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯為佳。

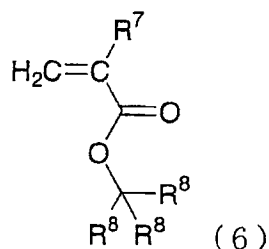
含環烷基不飽和單體之較佳例可舉如(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苈酯。其中尤以(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苈酯為佳。

苯乙烯系單體之較佳例可舉如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、對正丁基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯、對氯苯乙烯、對苯乙烯磺酸或其鹼金屬鹽(鈉鹽、鉀鹽等)。其中尤以苯乙烯、對氯化苯乙烯較佳。

(甲基)丙烯醯胺系單體之較佳例可舉如 N-異丙基(甲基)丙烯醯胺。其中尤以 N-異丙基(甲基)丙烯醯胺較佳。

又，上述之「(甲基)丙烯酸」為「丙烯酸」及「甲基丙烯酸」之總稱。

如式(6)所示之乙烯系單體亦佳。



(式中之 R^7 表氫原子、甲基、三氯甲基或羥基甲基； R^8 互為獨立，表碳數 4 至 20 之 1 價脂環烴基或其衍生物，或碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基，且 R^8 至少有 1 個為該脂

環烴基或其衍生物，或任意 2 個 R^8 互相鍵結，並與各鍵結碳原子共同形成碳數 4 至 20 之 2 價脂環烴基或其衍生物，其餘之 R^8 為碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基或碳數 4 至 20 之 1 價脂環烴基或其衍生物。)

R^8 中之碳數 4 至 20 之 1 價脂環烴基或其衍生物，或其中之至少有 1 個為脂環烴基或其衍生物，或任意 2 個 R^8 互相鍵結，並與各鍵結碳原子共同形成碳原子數 4 至 20 之 2 價脂環烴基或其衍生物之例可舉如二環[2.2.1]庚烷、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、四環[6.2.1^{3,6}.0^{2,7}]癸烷、金剛烷、環戊烷、環己烷等環烷類等由來之脂環族環形成之基；此等脂環族環所形成之基可舉如由甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基等碳數 1 至 4 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基之 1 種以上或 1 個以上所取代之基等。

R^8 之 1 價或 2 價脂環烴基之衍生物之例可舉如含羥基、羧基、酮基(即=O 基)、羥基甲基、1-羥基乙基、2-羥基乙基、1-羥基丙基、2-羥基丙基、3-羥基丙基、2-羥基丁基、3-羥基丁基、4-羥基丁基等碳數 1 至 4 之羥基烷基；甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基等碳數 1 至 4 之烷氧基；氰基、氰基甲基、2-氰基甲基、3-氰基丙基、4-氰基丁基等碳數 2 至 5 之氰基烷基等取代基之 1 種以上或 1 個以上之基。此等取代基中以羥基、羧基、羥基甲基、氰基、氰基甲基等較佳。

R^8 中碳數 1 至 4 之直鏈狀或支鏈狀烷基可舉如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基等。此等烷基中以甲基、乙基、正丙基、異丙基較佳。

式(6)中形成 $-C(R^8)_3$ 之官能基側基之較佳例可舉如 1-甲基-1-環戊基、1-乙基-1-環戊基、1-甲基-1-環己基、1-乙基-1-環己基、2-甲基金剛烷-2-基、2-甲基-3-羥基金剛烷-2-基、2-乙基金剛烷-2-基、2-乙基-3-羥基金剛烷-2-基、2-正丙基金剛烷-2-基、2-正丙基-3-羥基金剛烷-2-基、2-異丙基金剛烷-2-基、2-異丙基-3-羥基金剛烷-2-基、2-甲基二環[2.2.1]庚-2-基、2-乙基二環[2.2.1]庚-2-基、8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基、4-甲基-四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、4-乙基-四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基、1-(二環[2.2.1]庚-2-基)-1-甲基乙基、1-(三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基)-1-甲基乙基、1-(四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]癸-4-基)-1-甲基乙基、1-(金剛烷-1-基)-1-甲基乙基、1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1-甲基乙基、1,1-二環己基乙基、1,1-二(雙環[2.2.1]庚-2-基)乙基、1,1-二(三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基)乙基、1,1-二(四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]癸-4-基)乙基、1,1-二(金剛烷-1-基)乙基等。

如式(6)所示之乙烯系單體中較適之例可舉如下。

(甲基)丙烯酸-1-甲基-1-環戊酯、(甲基)丙烯酸-1-

乙基-1-環戊酯、(甲基)丙烯酸-1-甲基-1-環己酯、(甲基)丙烯酸-1-乙基-1-環己酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-3-羥基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基-3-羥基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-正丙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-正丙基-3-羥基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-異丙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-異丙基-3-羥基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基二環[2.2.1]庚-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基二環[2.2.1]庚-2-酯、(甲基)丙烯酸-8-甲基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-酯、(甲基)丙烯酸-8-乙基三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-酯、(甲基)丙烯酸-4-甲基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-酯、(甲基)丙烯酸-4-乙基四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-酯、(甲基)丙烯酸-1-(雙環[2.2.1]庚-2-基)-1-甲酯、(甲基)丙烯酸-1-(三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基)-1-甲酯、(甲基)丙烯酸-1-(四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-(金剛烷-1-基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1-(3-羥基金剛烷-1-基)-1-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二環己基乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二(雙環[2.2.1]庚-2-基)乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二(三環[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基)乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二(四環[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二碳-4-基)乙酯、(甲基)丙烯酸-1,1-二(金剛烷-1-基)乙酯。

上述式(6)所示之乙烯系單體中特別適當之單體為(甲

基)丙烯酸-1-甲基-1-環戊酯、(甲基)丙烯酸-1-乙基-1-環戊酯、(甲基)丙烯酸-1-甲基-1-環己酯、(甲基)丙烯酸-1-乙基-1-環己酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-正丙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-2-異丙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸-1-(金剛烷-1-基)-1-甲基乙酯。

本發明之活性自由基聚合物具體之製造方法如下。

在經惰性氣體置換之容器中，加入乙烯系單體與如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，或必要時混合偶氮系聚合起始劑。其次，將上述混合物攪拌。其反應溫度、反應時間可適當調節，一般為 20 至 150°C 下攪拌 1 分鐘至 100 小時。40 至 100°C 下攪拌 0.1 至 30 小時更佳。此時之壓力，可在常壓下操作或加壓或減壓亦可。此時之惰性氣體可舉如氮氣、氬氣、氦氣等。其中以氬氣、氮氣較佳。特別是氮氣更佳。

乙烯系單體與如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑之使用量，可依製造之活性自由基聚合物之分子量或分子量分布適當調節，一般相對於 1mol 之如式(2)所示之活性自由基起始劑，使用 5 至 10,000mol 為佳，使用 50 至 5,000mol 更佳。

如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑併用之場合，相對於 1mol 之如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，其使用量一般以使用 0.01 至 100mol 之偶氮系聚合起始劑為佳，0.1 至 10mol 更佳，尤以 0.1 至

5mol 又更佳，乙烯系單體以使用 5 至 10,000mol 為佳，50 至 5,000mol 又更佳。

反應一般在無溶劑下操作，但自由基聚合時使用之一般有機溶劑或水性溶劑亦可。有機溶劑使可用之例如苯、甲苯、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砷(DMSO)、丙酮、2-丁酮(甲基乙基酮)、二噁烷、六氟異丙醇、氯仿、四氯化碳、四氫呋喃(THF)、乙酸乙酯、三氟甲基苯等。水性溶劑可舉如水、甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、乙基乙二醇乙醚、丁基乙二醇乙醚、1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇等。溶劑之使用量可適當加以調節，例如相對於 1g 之乙烯系單體加入 0.01 至 50ml 之溶劑，0.05 至 10ml 更佳，尤以 0.1 至 1ml 又更佳。

其次，將上述混合物攪拌。其反應溫度、反應時間可依所得之活性自由基聚合物之分子量或分子量分布適當調節，一般以在 20 至 150°C 下 1 分鐘至 100 小時為佳。40 至 100°C 下攪拌 0.1 至 30 小時更佳。40 至 80°C 下攪拌 0.1 至 15 小時又更佳。如此之低聚合溫度及短聚合時間但製成率亦高，且可製成精密之 PD 為本發明之特徵。此時之壓力，一般是在常溫下操作，但加壓或減壓亦可。

反應終了後，再依一般方法於減壓下去除其中使用之溶劑及餘留之單體，取出目的之聚合物後，該目的物再使用目的聚合物不溶之溶劑再沉澱處理單離。反應處理只要為對目的物無妨者任何處理方法均可。

本發明亦可使用乳化聚合法。使用界面活性劑，主要

在微粒(micell)中聚合。必要時亦可使用聚乙烯醇類等水溶性高分子等分散劑。此等界面活性劑可使用1種，或2種以上組合使用。該界面活性劑之使用量，相對於100重量份之全部單體為0.3至50重量份為佳，0.5至50重量份更佳。又，水之使用量，相對於100重量份之全部單體為50至2000重量份為佳，70至1500重量份更佳。聚合溫度並無特別之限定，可在0至100℃範圍下操作，40至90℃更佳。反應時間依反應溫度或所使用單體組成物之組成、界面活性劑及聚合起始劑之種類等，以聚合反應完成程度適當設定即可。以24小時以內較佳。

本發明亦可使用懸浮法聚合。使用分散劑，主要不經微粒聚合。必要時，亦可以與分散劑同時併用氯化鈉、氯化鉀、硫酸鈉、硫酸鉀、硫酸錳等分散輔劑。水分散安定劑之使用量，相對於100重量份之全部單體為0.01至30重量份為佳，0.05至10重量份更佳，尤以0.1至5重量份又更佳。水之使用量，相對於100重量份之全部單體為50至2000重量份為佳，70至1500重量份更佳。聚合溫度並無特別之限定，可在0至100℃範圍下操作，40至90℃更佳。反應時間依反應溫度或所使用單體組成物之組成、水分散安定劑及聚合起始劑之種類等，以聚合反應完成程度適當設定即可。以24小時以內較佳。

本發明亦可使用微乳化法聚合。即使用界面活性劑及共界面活性劑(cosurfactant)，經均質機及超音波裝置強制分散後，主要不經微粒聚合。該界面活性劑及共界面活

性劑之使用量，相對於全部單體為 0.3 至 50 重量份為佳，0.5 至 50 重量份更佳。超音波處理時間以 0.1 至 10 分鐘為佳，尤其以 0.2 至 5 分鐘更佳。

本發明如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，必要時，再於偶氮系聚合起始劑之混合物中混合至少 1 種選自二碲(ditelluride)化合物、二銻(distibine)化合物及二鉍(dibismuthine)化合物之化合物，再聚合乙烯系單體。再詳細言之，可列舉以如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑與至少 1 種選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物之混合物，聚合乙烯系單體製成活性自由基聚合物之方法；以如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑、偶氮系聚合起始劑與至少 1 種選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物之混合物，聚合乙烯系單體製成活性自由基聚合物之方法。

本發明中使用之二碲化合物，可使用一般已知之二碲化合物、以一般製造方法等製成之物。其製造方法可例舉如 W02004-014962 號公報、W02004-096870 號公報中所載之製造方法。

二碲化合物之具體例如二甲基二碲、二乙基二碲、二正丙基二碲、二異丙基二碲、二環丙基二碲、二正丁基二碲、二第二丁基二碲、二第三丁基二碲、二環丁基二碲、二苯基二碲、雙-(對甲氧基苯基)二碲、雙-(對胺基苯基)二碲、雙-(對硝基苯基)二碲、雙-(對氰基苯基)二碲、雙-(對磺醯基苯基)二碲、二萘基二碲。二吡啶基二碲等。

本發明中使用之二銻化合物可使用一般已知之二銻化合物、以一般製造方法等製成之物。其製造方法可例舉如 J. Organomet. Chem., 1973 年第 51 卷, 223 頁; Organometallics, 1982 年第 1 卷, 1408 頁; Organometallics, 1983 年第 2 卷, 1859 頁中所載之製造方法。

二銻化合物之具體例如四甲基二銻、四乙基二銻、四異丙基二銻、四丁基二銻、四乙烯基二銻、四異丙烯基二銻、四異丁烯基二銻、四苯基二銻、肆(三甲矽烷基)二銻、1,1'-二銻烷(bistiborane)、二銻四甲烷等。

本發明中使用之二鉍化合物, 可使用一般已知之二鉍化合物、以一般製造方法等製成之物。其製造方法可例舉如 Chem. Z., 1977 年第 101 卷, 399 頁、J. Organomet. Chem., 1980 年第 186 卷, C5 頁中所載之製造方法。

二鉍化合物之具體例如四甲基二鉍、四乙基二鉍、四丙基二鉍、四異丙基二鉍、四丁基二鉍、四異丙烯基二鉍、四異丁烯基二鉍、四苯基二鉍、肆(三甲矽烷基)二鉍、1,1,2,2-肆(貳(三甲矽烷基)甲基)二鉍、1,1'-鉍烷(bibismorane)等。

如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑, 必要時, 再於偶氮系聚合起始劑之混合物中加入至少 1 種選自二碲化物化合物、二銻化合物及二鉍化合物之化合物混合, 聚合乙烯系單體, 製成活性自由基聚合物之場合, 亦可以如製造上述活性自由基聚合物之方法操作。亦即, 在經惰性氣體

置換之容器中，加入乙烯系單體與如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，必要時，在偶氮系聚合起始劑之混合物中混合至少 1 種選自二碲化物化合物、二銻化合物及二鉍化合物之化合物，其他如製造上述活性自由基聚合物之方法操作。

如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑與至少 1 種選自二碲化物化合物、二銻化合物及二鉍化合物之化合物，使用量一般相對於 1mol 之如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，使用 0.1 至 100mol 之至少 1 種選自二碲化物化合物、二銻化合物及二鉍化合物為佳，0.1 至 10mol 更佳，尤以 0.1 至 5mol 又更佳。

本發明之活性自由基聚合起始劑，在極溫和之條件下即可良好地控制分子量及分子量分布。特別是在併用偶氮系聚合起始劑之場合，在其反應時間方面，可比已往之活性自由基聚合縮短時間。

本發明之活性自由基聚合物之製造方法，可使用複數個乙烯系單體。例如以 2 種以上之乙烯系單體同時反應，可製成無規共聚物。該無規共聚物與單體之種類無關，但依反應之單體比例(莫耳比)可製成其相對之聚合物。以乙烯系單體 A 與乙烯系單體 B 同時反應，可製成無規共聚物，大致如其原料比(莫耳比)。以 2 種之乙烯系單體依序反應，則可製成嵌段共聚物。該嵌段共聚物不論單體之種類，可依其反應單體之順序製成聚合物。以乙烯系單體 A 與乙烯系單體 B 製成嵌段共聚物之場合，大致如其原料比(莫耳

比)，以 2 種之乙烯系單體依序反應，依其並之順序可製成 A-B 及 B-A 化合物。

本發明中製成之活性自由基聚合物之分子量，可依其反應時間及有機鉍化合物之量調整，可製成數平均分子量 500 至 1,000,000 之活性自由基聚合物。尤其其數平均分子量 1,000 至 50,000 之活性自由基聚合物更佳。

本發明中製成之活性自由基聚合物之分子量分布 ($PD = M_w/M_n$)，可控制於 1.04 至 1.50 之間。可製成分子量分布 1.05 至 1.50、1.05 至 1.30，甚至 1.10 至 1.20，尤其是如 1.09 至 1.20、1.09 至 1.17、1.09 至 1.12 之小範圍活性自由基聚合物。其中以 1.04 至 1.12 最佳。

本發明中製成之活性自由基聚合物之伸長末端，可確定為反應性高之肼基(bismuthanyl)。因此，在有機鉍化合物使用於聚合活性自由基聚合時，可容易地將已往活性自由基聚合製成之活性自由基聚合物之末端基轉換為其他之官能基。因此，本發明中製成之活性自由基聚合物，可使用為巨活性自由基聚合起始劑(巨起始劑(macroinitiator))。

亦即，使用本發明之巨活性自由基聚合起始劑，可以製成如甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯等 A-B 二元嵌段共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯之 B-A 二元嵌段共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯等 A-B-A 三元嵌段共聚物、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯-丙烯酸丁酯等 A-B-C 三元嵌段共聚物。此均由於本發明之式(2)所示之活性自由基聚合起始

劑，必要時，使用偶氮系聚合起始劑，因此可控制各種不同型之乙烯系單體，再加上活性自由基聚合起始劑所製成之活性自由基聚合物之伸長末端上存在高反應性基。

嵌段共聚物之具體之製造方法如下。

A-B 二元嵌段共聚物之場合，例如在甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物之場合，可如上述活性自由基聚合物之製造方法，先由甲基丙烯酸甲酯混合如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，必要時之偶氮系聚合起始劑及二碲化合物等，製造聚甲基丙烯酸甲酯後，再與苯乙烯混合，再製成甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物。

A-B-A 三元嵌段共聚物及 A-B-C 三元嵌段共聚物之場合，亦可以先依上述之方法製成 A-B 二元嵌段共聚物後，再混合乙烯系單體(A)或乙烯系單體(C)，製成 A-B-A 三元嵌段共聚物或 A-B-C 三元嵌段共聚物之方法。

在製造上述本發明之二元嵌段共聚物時，亦可在製造最初單體之單獨聚合物時，及之後製造二元嵌段共聚物時之一方或雙方中，使用如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，必要時之偶氮系聚合起始劑及二碲化合物等。

在製造上述本發明之三元嵌段共聚物時，可在首先之單獨聚合物製造時、其次之二元嵌段共聚物製造時、及接著三元嵌段共聚物製造時，至少 1 次以上使用如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑，必要時之偶氮系聚合起始劑及二碲化合物等。

製造上述各嵌段共聚物後，可直接開始其次之反應，

或在一次反應終了後，精製後再開始其次之反應。嵌段共聚物之單離，可以一般之方法進行，如經減壓去除其中使用之溶劑及餘留之單體，直接取出目的之聚合物，或使用目的聚合物不溶之溶劑經再沉澱處理以單離目的物。

使用本發明之活性自由基聚合起始劑聚合乙烯系單體時，可以去除其活性自由基聚合物之伸長末端，製成含酸解離性基樹脂。該樹脂可精密控制其分子量及分子量之分布($PD=M_w/M_n$)，因此其在光阻保護劑溶劑中之溶解性佳，適於使用在預期今後會朝更精密發展之半導體元件的製造。

使用如式(2)所示之活性自由基聚合起始劑之場合，其伸長末端上仍餘留金屬原子。在提高光阻之靈敏度、解像度、加工安定性等光阻之特性上，該餘留金屬原子相對於全樹脂為 25ppm 以下為佳。

分子末端餘留之金屬原子在聚合物生成後，亦可再經三丁基錫化氫(stannane)或硫醇化合物等還原自由基之方法，或再經活性碳、矽膠、活性氧化鋁、活性白土、分子篩及高分子吸附劑等吸附方法，離子交換樹脂等吸附金屬之方法，或利用水洗或適當組合溶劑之液-液萃取法去除該餘留之金屬化合物，以只萃取特定分子量以下之部份之超過濾(ultrafiltration)等溶液狀態之精製方法，或此等方法之組合。

本發明之含酸解離性基樹脂之精製法，可例舉如下之方法。去除金屬等不純物之方法，可舉如使用 ζ 電位(zeta

potential)過濾器吸附樹脂溶液中金屬之方法，及以草酸或磺酸等酸性水溶液洗淨樹脂溶液，在螯合狀態下去除金屬等方法。去除餘留單體及寡聚物成分至規定值以下之方法，可舉如利用水洗或適當組合溶劑之液-液萃取法去除該餘留之單體及寡聚物成分，以只萃取特定分子量以下之部份之超過濾等溶液狀態之精製方法，或將樹脂溶液滴入貧溶劑中，使樹脂在弱溶劑中凝固，去除該餘留之單體等之再沈澱法，及以貧溶劑洗淨過濾樹脂漿等固體狀態之精製方法。亦可以此等方法組合。

上述之再沈澱法中所使用之不良溶劑(poor solvent)，受精製之樹脂之物性等左右，無法例舉其例。但要選定適當之不良溶劑。

上述含酸解離性基之樹脂與經放射線照射可產生酸之放射線敏感性酸產生劑組合，即可製成放射線敏感性樹脂組成物。

該放射線敏感性樹脂組成物因含有該含酸解離性基之樹脂，在光阻溶劑下之溶解性佳，因此有優良之光阻劑基本物理性，預期今後半導體元件之製造會朝更精密發展，因此應該極適於使用。

放射線敏感性酸產生劑之較佳例可舉如三氟甲烷磺酸三苯酯鎰、九氟正丁烷磺酸三苯酯鎰、全氟正辛烷磺酸三苯酯鎰、2-二環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸三苯酯鎰、2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸三苯酯鎰、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)亞胺酸

三苯酯鎰、樟腦磺酸三苯酯鎰、三氟甲烷磺酸-4-環己基苯
 基二苯酯鎰、九氟正丁烷磺酸-4-環己基苯基二苯酯鎰、全
 氟正辛烷磺酸-4-環己基苯基二苯酯鎰、2-二環[2.2.1]庚
 -2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸-4-環己基苯基二苯酯鎰、
 2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷
 磺酸-4-環己基苯基二苯酯鎰、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)
 亞胺酸-4-環己基苯基二苯酯鎰、樟腦磺酸-4-環己基苯基
 二苯酯鎰、三氟甲烷磺酸-4-第三丁基苯基二苯酯鎰、九氟
 正丁烷磺酸-4-第三丁基苯基二苯酯鎰、全氟正辛烷磺酸
 -4-第三丁基苯基二苯酯鎰、2-二環[2.2.1]庚-2-基
 -1,1,2,2-四氟乙烷磺酸-4-第三丁基苯基二苯酯鎰、2-(3-
 四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸
 -4-第三丁基苯基二苯酯鎰、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)
 亞胺酸-4-第三丁基苯基二苯酯鎰、樟腦磺酸-4-第三丁基
 苯基二苯酯鎰、三氟甲烷磺酸-三(4-第三丁基苯基)酯鎰、
 九氟正丁烷磺酸-三(4-第三丁基苯基)酯鎰、全氟正辛烷磺
 酸-三(4-第三丁基苯基)酯鎰、2-二環[2.2.1]庚-2-基
 -1,1,2,2-四氟乙烷磺酸-三(4-第三丁基苯基)酯鎰、2-(3-
 四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸-
 三(4-第三丁基苯基)酯鎰、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)亞
 胺酸-三(4-第三丁基苯基)酯鎰、樟腦磺酸-三(4-第三丁基
 苯基)酯鎰、三氟甲烷磺酸二苯酯鎰、九氟正丁烷磺酸二苯
 酯鎰、全氟正辛烷磺酸二苯酯鎰、2-二環[2.2.1]庚-2-基
 -1,1,2,2-四氟乙烷磺酸二苯酯鎰、2-(3-四環

[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸二苯酯
 鎂、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)亞胺酸二苯酯鎂、樟腦磺
 酸二苯酯鎂、三氟甲烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)酯鎂、九
 氟正丁烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)酯鎂、全氟正辛烷磺酸
 雙(4-第三丁基苯基)酯鎂、2-二環[2.2.1]庚-2-基
 -1,1,2,2-四氟乙烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)酯鎂、2-(3-
 四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸雙
 (4-第三丁基苯基)酯鎂、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)亞胺
 酸雙(4-第三丁基苯基)酯鎂、樟腦磺酸雙(4-第三丁基苯基)
 酯鎂、三氟甲烷磺酸-1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩
 酯、九氟正丁烷磺酸-1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩
 酯、全氟正辛烷磺酸-1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩
 酯、2-二環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸-1-(4-
 正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩酯、2-(3-四環
 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸-1-(4-
 正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩酯、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)
 亞胺酸-1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩酯、樟腦磺酸
 -1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氫噻吩酯、三氟甲烷磺酸-1-
 (3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩酯、九氟正丁烷磺酸
 -1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩酯、全氟正辛烷磺
 酸-1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩酯、2-二環
 [2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸-1-(3,5-二甲基
 -4-羥基苯基)四氫噻吩酯、2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十
 二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺酸-1-(3,5-二甲基-4-羥基苯

基)四氫噻吩酯、N,N-雙(九氟正丁烷磺醯基)亞胺酸-1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩酯、樟腦磺酸-1-(3,5-二甲基-4-羥基苯基)四氫噻吩酯、N-(三氟甲烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(全氟正辛烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-二環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳醯亞胺、N-(全氟正辛烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳醯亞胺、N-(2-二環[2.2.1]庚-2-基-1,1,2,2-四氟乙烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳醯亞胺、N-(2-(3-四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳醯基)-1,1-二氟乙烷磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳醯亞胺等。

本發明中之放射線敏感性酸產生劑可單獨或以其2種以上混合使用。

放射線敏感性酸產生劑之使用量，在作為光阻劑時可保持敏感性及顯像性之觀點方面，對100重量份之含酸解離性基之樹脂以0.1至20重量份為佳，0.1至7重量份更佳。在該場合時，放射線敏感性酸產生劑之使用量在0.1重量份以下時，其敏感性及顯像性會有減低之傾向，另一方面，在超過20重量份時，對放射線之透明性會降低，因

此有不易製成方形光阻圖像之傾向。

【實施方式】

以下再以實施例具體說明本發明，但並無任何限定。同時，在實施例及比較例中，各種物理性是以以下之方法測定。

有機鉍化合物及活性自由基聚合物之鑑定

有機鉍化合物以測定 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR及MS之結果鑑定。活性自由基聚合物由其GPC(膠體滲透層析)求出其分子量及分子量之分布。其中測定使用之機器如下。

^1H -NMR: Varian VXR-300S(300MHz)

^{13}C -NMR: Varian VXR-300S(300MHz)

MS(GCMS): Hewlett Packard 5972

分子量及分子量分布：

儀器：膠體滲透層析 日本 Waters GPCV2000

管柱：TSKgel GMHXL; TSKgel G3000HXL

使用之化合物如下。

二元化合物(Di 化合物)；

二甲基二碲化合物(合成例 4)

四甲基二銻化合物(合成例 7)

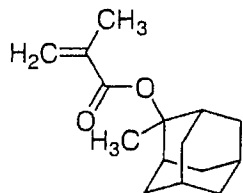
偶氮系聚合起始劑：

2, 2'-偶氮貳(異丁腈)(大塚化學株式會社製造，商品名：AIBN)

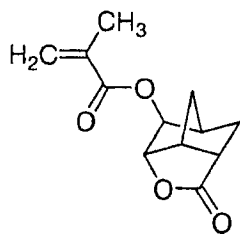
1, 1'-偶氮貳(1-環己烷甲腈)(大塚化學株式會社製造，商品名：ACHN)

2, 2'-偶氮貳-2, 4-二甲基戊腓(大塚化學株式會社製造, 商品名: ADVN)

單體: 金剛烷系單體 MADM



冰片烯系單體 NBLM



合成例 1

三甲基胂(trimethyl bismuthane)之合成

在氫氣下, 一面回流一面在 180ml 之 1.0M 之甲基鋰・二乙基醚溶液中滴入 40ml 之 THF 中溶解 25g 三溴化鉍之溶液。之後再於室溫下攪拌 1.5 小時。再經常壓蒸餾去除其中之溶劑後, 再減壓蒸餾。該製成之餾出物再經蒸餾, 即製成 8.1g(54.8%)之無色油狀物。

該製成之目的物經 $^1\text{H-NMR}$ 鑑定。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) 1.13(s, 9H)

合成例 2

溴化二甲基胂(dimethyl bismuthanyl bromide)之合成

在氫氣下, 在 8.0g(31.5mmol)之合成例 1 中合成之三甲基胂中滴入在 13ml THF 中溶解 7.2g 之三溴化鉍之溶

液。之後再於室溫下攪拌 1.5 小時。該反應溶液再經 0.2 μ m 濾膜過濾後，再減壓蒸餾去除其中之溶劑後，即製成 14.23g(94.5%)之淡黃色非結晶物。

該製成之目的物經 ^1H -NMR 鑑定。

^1H -NMR(300MHz, DMSO)1.52(s, 6H)

合成例 3

溴化二苯基胍(diphenyl bismuthanyl bromide)之合成

在氮氣下，將 22.014 g(50mmol)之三苯基胍(東京化成工業株式會社製造)溶於 400ml 之 THF 中。再冷卻至 0 $^{\circ}\text{C}$ 並緩緩(30 分鐘中)加入 11.231g(25mmol)之三溴化胍(Aldrich 公司製造)。再攪拌 1 小時並一面升溫至室溫後，析出黃色沉澱。經過濾、減壓下乾燥。該製成之沉澱再經結晶，即製成 27.422g(62mmol:製成率 83%)之黃色粉末。該製成之目的物經 ^1H -NMR 鑑定。

^1H -NMR(400MHz)7.12(tt, J=1.2 Hz, J=7.4 Hz, Aromatic proton), 7.33(tt, J=1.2 Hz, J=7.6 Hz, 4H, Aromatic proton), 8.02(ddd, J=0.8 Hz, J=1.6 Hz, J=6.4 Hz, 4H, Aromatic proton).

合成例 4

二甲基二碲之合成

將 3.19g(25mmol)之金屬碲[Aldrich 公司製造，商品名:Tellurium(-40 網眼)]懸浮於 25ml 之 THF 中，於 0 $^{\circ}\text{C}$ 下緩緩(10 分鐘中)加 25ml(28.5mmol)之甲基鋰(關東化學公司製造，二乙醚溶液)。該反應溶液攪拌至其中之金屬碲完

全消失(10 分鐘中)。室溫下，該反應溶液中加入 20ml 之氯化銨，並攪拌 1 小時。分離其中之有機層後，其水層經二乙醚萃取 3 次。收集其有機層，經硫酸鈉乾燥後再減壓濃縮，即製成 2.69g(9.4mmol：製成率 75%)之黑紫色油狀物。

該製成之二甲基二碲經 MS(HRMS)、 ^1H -NMR 鑑定。

HRMS(EI)m/z：計算值 $\text{C}_2\text{H}_6\text{Te}_2(\text{M})^+$ ，289.8594；實測值 289.8593

^1H -NMR(300MHz, CDCl_3) 2.67(s, 6H)

合成例 5

二溴化三甲基銻之合成

先將 37.7g(1.55mol)之鎂及 235.4 g(1.65mol)之碘化甲烷加入 900ml 之二乙醚中，製成碘化甲基鎂溶液。再於 0°C 下緩緩(40 分鐘中)滴入 100ml 溶有 114g(0.5mol)三氯化銨之 THF 溶液。之後，於室溫下攪拌 1.5 小時。過濾其中副生成之鹽後，濃縮溶劑，減壓(20 至 30°C ，200 至 300mmHg)蒸餾。其製成之反應液再一面攪拌一面加入溴(至可觀察到由於溴之著色為止)。冷卻製成之沉澱物，經醚洗淨數次後，於室溫下乾燥，即製成 115.6g(製成率 71%)之白色固體。

該目的物經 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 鑑定。

IR (KBr) 3007, 1792, 1720, 1394, 874, 669, 569

^1H -NMR (400MHz, CDCl_3) 2.64(s, 9H)

^{13}C -NMR (100MHz, CDCl_3) 26.57

合成例 6

溴化二甲基銻之合成

減壓(50mmHg)下，將 16.3g(50mmol)之合成例 5 中合成之二溴化三甲基銻加熱至 180℃。之後加以蒸餾，即製成 9.27g(製成率 90.0%)之溴化二甲基銻之黃色油狀物。

IR (neat) 2995, 2912, 1400, 1202, 1020, 843, 768, 517

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 1.58(s, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, CDCl_3) 8.61

HRMS(EI)m/z: 計算值 $\text{C}_2\text{H}_6\text{Br}_2\text{Sb}(\text{M})^+$, 229.8691; 實測值 229.8663

合成例 7

四甲基二銻之合成

先將 465mg(19.4mmol)之鎂懸浮於 25ml 之 THF 中，於室溫下緩緩加入 4.42g(19.0mmol)合成例 6 中合成之溴化二甲基銻之 THF 溶液。該反應液於 70℃ 下攪拌 1 小時後，減壓濃縮其中之溶劑，其製成之油狀物中加入 20ml 去除揮發物之己烷，並收集其中溶解之部分。其收集之溶液再減壓濃縮，再加以減壓蒸餾(室溫、0.1mmHg 下)，即製成 0.30g(1.9mmol; 製成率 10%)之油狀物。

該製成之四甲基二銻經 $^1\text{H-NMR}$ 鑑定。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 0.98(s)

實施例 1

2-二甲基肼-2-甲基丙酸甲酯之合成

在氫氣下將 2.86g(28mmol)之異丁酸甲酯溶於 25ml 之

THF 中，冷卻至 -78°C ，緩緩(10 分鐘)在其中滴入 14.0ml (28mmol)之異丙醯胺鋰(Aldrich 公司製造，2.0M 庚烷·THF·乙基苯溶液)。一面緩緩升溫(1 小時)在 -40°C 至 -30°C 的範圍，滴入合成例 2 中合成之溴化二甲基肼 8.9g 溶於 25ml THF 之溶液。該反應溶液再攪拌至溫度達 0°C (1 小時)。經石英棉過濾反應溶液中結晶之固體，減壓下蒸餾去除其中之 THF 後，即製成 4.45g(製成率 46.7%)之黃色油狀物。該製成之目的物為 b. p. $59^{\circ}\text{C}/2.0\text{mmHg}$ ，並經 MS(GCMS)、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 鑑定。

^1H -NMR(300MHz, CDCl_3) 1.08(s, 6H, BiMe_2), 1.78(s, 6H, CMe_2), 3.72(s, 3H, COOMe)

^{13}C -NMR(300MHz, CDCl_3) 10.12(BiMe_2), 24.13(Mex_2), 33.11(Bi-C , Quaternary Carbon) 50.72 (OMe), 178.34 (C=O)

GCMS (EI^+) m/z : 計算值 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Bi}$ (M) $^+$, 340; 實測值 340

實施例 2

2-甲基-2-(二甲基肼基)丙腈之合成

在氫氣下將 2.42g(35mmol)之異丁腈溶於 20ml THF 中，冷卻至 -78°C ，緩緩(35 分鐘)在其中滴入 18ml(36mmol)之異丙醯胺鋰(如上述)。一面緩緩升溫(35 分鐘中)，在 -40°C 至 -30°C 的範圍，滴入(25 分鐘)合成例 2 中合成之溴化二甲基肼 11.2g 溶於 10ml THF 中之溶液。該反應溶液再攪拌至溫度達 -10°C (2 小時)。經矽藻土過濾反應溶液中結晶之固體，減壓下蒸餾去除其中之 THF 後，經甲苯萃取，

再經濃縮後減壓下蒸餾，即製成 0.49g(製成率 4.6%)之白色固體。該製成之目的物為 b.p. 66°C / 2.5mmHg，並經 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 鑑定。

^1H -NMR (300MHz, CDCl_3) 1.29(s, 6H, BiMe_2), 1.79(s, 6H, CMe_2),

^{13}C -NMR (300MHz, CDCl_3) 11.66(BiMe_2), 19.95(Bi-C , Quaternary Carbon), 25.92 (Mex_2), 128.38 ($\text{C}\equiv\text{N}$)

實施例 3

2-甲基-2-(二苯基胍基)丙腈之合成

在氮氣下，將 0.70ml(0.5mmol)之二異丙胺(和光純藥工業株式會社製造)溶於 3ml THF 中。冷卻至 -78°C 並滴入 3.23ml(5mmol)之正丁烷鋰(Aldrich 公司製造，1.6M 己烷溶液)。於 -78°C 下攪拌 10 分鐘，並升溫至 0°C 後，即製成二異丙醯胺鋰。

於氮氣下，將 0.45ml(5mmol)之異丁腈(東京化成工業株式會社製造)溶於 5ml 之 THF 中，冷卻至 -78°C 。於其中緩緩滴入先前製成之二異丙醯胺鋰。於 -78°C 下攪拌 10 分鐘後，升溫至 0°C 。再滴入將合成例 3 中製成之溴化二甲基胍 2.223g(5mmol)溶於 5ml THF 中之溶液。

之後升溫至室溫，並攪拌 1 小時。該反應溶液中以冒泡方式打入氮氣，並加入飽和食鹽水洗淨、經無水硫酸鎂乾燥。再經玻璃棉過濾後，減壓下蒸餾去除其中之 THF，再溶於二乙醚中，於 -30°C 下再結晶，即製成 0.593g (1.38mmol; 製成率 28%)之淡黃色針狀結晶。

該製成之目的物經 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 鑑定。

^1H -NMR (400MHz, DMSO- d_6) 1.86(s, 6H, CH_3), 7.38 (tt, $J=1.2\text{Hz}$, $J=7.4\text{Hz}$, 2H, Aromatic H), 7.54 (dt, $J=1.2\text{Hz}$, $J=7.0\text{Hz}$, 4H, Aromatic H), 7.91 (dd, $J=1.2\text{Hz}$, $J=8.0\text{Hz}$, Aromatic CH)

^{13}C -NMR (100MHz, DMSO- d_6) 24.76(CH_3), 27.43(Bi-C, Quaternary Carbon), 127.81(CN), 128.14 (Aromatic Carbon), 130.45 (Aromatic Carbon), 136.44 (Aromatic Carbon), 164.84 (Bi-C, Aromatic Carbon)

實施例 4

(二甲基肟基-甲基)苯之合成

在氬氣下，將 40ml(40mmol)之 1.0M 之氯化苯甲基鎂/二乙醚溶液冷卻至 0°C ，滴入(45 分鐘)之合成例 2 中合成之溴化二甲基肟 10.2g(32.1mmol)溶於 20ml THF 中之溶液。之後，再於 0°C 下攪拌(2 小時)。反應液中加入己烷，萃取其上清液、濃縮後，減壓下蒸餾即製成 3.5g(製成率 32.8%)之黃色液體。該製成之目的物為 b.p. $67-76^\circ\text{C}/0.7\text{ mmHg}$ ，並經 ^1H -NMR 鑑定。

^1H -NMR (300MHz, C_6D_6) 0.85(s, 6H, BiMe_2), 2.87(s, 2H, CH_2), 6.8(m, 5H, C_6H_5)

實施例 5 至 16

聚苯乙烯之合成

在經氮氣置換之手套箱(glove box)中，以如表 1 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入苯乙烯(Sigma-

Aldrich 公司製造)、實施例 1 中合成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)、Di 化合物及偶氮系聚合起始劑反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中，抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚苯乙烯。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 1 所示。

[表 1]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二鎢	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
5	10	0.1									100	3	96	10,500	1.07
6	10	0.1			0.025						60	17	76	7,500	1.08
7	10	0.1			0.025						60	29	95	9,000	1.08
8	10	0.1			0.05						60	20	87	10,000	1.17
9	20	0.1								2.5	100	20	81	25,800	1.19
10	20	0.1				0.002					80	72	85	16,300	1.22
11	20	0.1		0.05							100	12	96	31,600	1.08
12	50	0.1									100	8	94	52,900	1.13
13	50	0.1						1			100	72	85	34,100	1.15
14	100	0.1									100	16	86	80,700	1.22
15	10	0.02			0.05						60	20	50	83,700	1.35
16	10	0.01			0.05						60	20	41	150,500	1.49

實施例 17 至 20

聚丙烯酸正丁酯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 2 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入丙烯酸正丁酯(Sigma-Aldrich 公司製造)、實施例 1 中製成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)及 2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至

攪拌中之 200ml 甲醇溶液中，抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚丙烯酸正丁酯。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準、只有實施例 19 為聚苯乙烯標準)之結果如表 2 所示。

[表 2]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADV N	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
17	5	0.05									100	6	78	10,300	1.11
18	10	0.1			0.025						60	1	93	11,200	1.09
19	10	0.1			0.05						60	6	99	15,900	1.11
20	50	0.1			0.02						60	8	95	52,200	1.17

實施例 21 至 41

聚甲基丙烯酸甲酯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 3 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入甲基丙烯酸甲酯(三菱氣體化學公司製造)、實施例 1 中製成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)、Di 化合物及偶氮系聚合起始劑反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中，抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚甲基丙烯酸甲酯。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準、實施例 25 及 41 為聚苯乙烯標準)之結果如表 3 所示。

[表 3]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
21	5	0.05									100	3	79	9,100	1.13
22	10	0.1						1			100	10	95	52,100	1.14
23	10	0.1			0.005						60	5	94	15,600	1.24
24	10	0.1			0.025						60	4	88	8,200	1.31
25	10	0.1			0.05						60	5	94	15,600	1.24
26	20	0.2	0.1								90	10	95	11,300	1.13
27	20	0.2	0.1		0.1						60	10	89	10,700	1.12
28	20	0.2	0.1			0.1					60	10	92	10,200	1.14
29	20	0.2	0.1				0.1				40	10	94	10,200	1.18
30	20	0.1									100	3	93	18,600	1.10
31	20	0.1		0.01							100	3	93	19,300	1.07
32	20	0.1	0.05		0.02						60	12	91	17,900	1.18
33	20	0.1		0.05	0.02						60	12	91	17,100	1.14
34	50	0.1									100	4	93	54,300	1.11
35	20	0.04	0.02								90	10	92	43,900	1.23
36	50	0.1	0.05								100	6	91	42,400	1.20
37	50	0.1		0.05							100	6	88	42,100	1.14
38	20	0.04	0.02		0.05						60	10	91	40,600	1.17
39	50	0.1	0.05		0.02						60	12	90	40,900	1.21
40	50	0.1		0.05	0.02						60	12	90	38,000	1.18
41	83.2	0.1			0.05						60	18	88	87,500	1.13

實施例 42 至 44

聚-1-乙基基-2-吡咯烷酮之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 4 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入 1-乙基基-2-吡咯烷酮(和光純藥工業株式會社製造)、實施例 1 中製成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)及 2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中，抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚-1-乙基基-2-吡咯烷酮。

實施例 50

聚丙烯腈之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 0.5g(10mmol)之丙烯腈(和光純藥工業株式會社製造)、34.0mg(0.10mmol)之實施例 1 中製成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)及 4.1mg(0.025mmol)2, 2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)及 1ml 之 DMF，在 60℃ 下反應 6 小時。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成 0.52g(製成率 99%)之聚丙烯腈。

其 GPC 分析(以聚甲基丙酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 17,000、PD=1.18。

實施例 51

聚丙烯酸之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 0.7g(10mmol)之丙烯酸(Sigma-Aldrich 公司製造)、34.0mg(0.1mmol)之實施例 1 中製成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)及 8.2mg(0.05mmol)2, 2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)及 0.69ml 之四氫呋喃，在 60℃ 下反應 5 小時。在其反應終了後，以 NMR 分析其聚合率為 100%。再去除其聚合後殘餘之單體及溶劑，製成 0.66g(製成率為 94.3%)聚丙烯酸。

在其轉換為相對羧酸之甲酯後分析其分子量之分布。其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 17,900、PD=1.42。

實施例 52

聚甲基丙烯酸之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 0.86g(10mmol)之甲基丙烯酸(Sigma-Aldrich 公司製造)、34.0mg(0.10mmol)之實施例 1 中製成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)及 8.2mg(0.05mmol)2, 2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)及 2.5ml 之甲苯，在 60°C 下反應 20 小時。在其反應終了後去除其聚合後殘餘之單體及溶劑，即製成聚甲基丙烯酸(製成率為 99%)。

在其轉換為相對羧酸之甲酯後分析其分子量之分布。其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 12,500、PD=1.15。

實施例 53 至 54

聚苯乙烯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 6 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入苯乙烯(如上述)及實施例 2 中製成之 2-甲基-2-(二甲基肼基)丙腈(Bi 起始劑)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚苯乙烯。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 6 所示。

[表 6]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
53	10	0.1									100	3	95	9,000	1.17
54	50	0.1									100	12	91	28,300	1.23

實施例 55 至 56

聚丙烯酸正丁酯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 7 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入丙烯酸正丁酯(Sigma-Aldrich 公司製造)及實施例 2 中製成之 2-甲基-2-(二甲基肼基)丙腈(Bi 起始劑)及 2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚丙烯酸正丁酯。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 7 所示。

[表 7]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
55	10	0.1			0.02						60	1.5	95	15,300	1.06
56	50	0.1			0.02						60	3	82	64,900	1.08

實施例 57 至 58

聚甲基丙烯酸甲酯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 8 所示之比例及反

[表 9]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
61	10	0.1									100	3	95	25,600	1.17

實施例 62 至 63

聚丙烯酸正丁酯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 10 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入丙烯酸正丁酯(Sigma-Aldrich 公司製造)及實施例 3 中製成之 2-甲基-2-(二苯基胍基)丙腈(Bi 起始劑)及 2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚丙烯酸正丁酯。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 10 所示。

[表 10]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
62	10	0.1			0.02						60	3	98	13,500	1.13
63	50	0.1			0.02						60	5	98	56,300	1.14

實施例 64 至 65

聚甲基丙烯酸甲酯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 11 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入甲基丙烯酸甲酯(三菱氣體化學公

[表 12]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二鎢	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
68	28	0.28									90	14	98	12,300	1.20
69	28	0.14									90	14	94	18,000	1.43
70	28	0.056									90	21	88	37,700	1.16
71	28	0.028									90	19	87	56,000	1.29
72	28	0.014									90	27	88	100,100	1.30
73	10	0.1			0.05					1	60	24	80	10,100	1.16
74	10	0.1					0.05			1	50	24	78	9,900	1.17
75	10	0.05			0.025					1	60	24	90	16,000	1.19

實施例 76

聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯無規共聚物之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 1.0g(10mmol)之苯乙烯、1.0g(10mmol)之甲基丙烯酸甲酯(如上述)及 7.0mg(0.02mmol)實施例 1 中製成之 2-二甲基肼-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)，於 100°C 下反應 10 小時。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成 1.43g(製成率：71.6%)之聚(苯乙烯- γ -甲基丙烯酸甲酯)之無規共聚物。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 115,400、PD=1.43。

實施例 77

聚-N-異丙基丙烯醯胺-聚-N-異丙基甲基丙烯醯胺無規共聚物之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 0.57g(5mmol)之 N-

異丙基丙烯醯胺、0.64g(5mmol)之 N-異丙基甲基丙烯醯胺 (和光純藥工業株式會社製造)及 34.0mg(0.10mmol)實施例 1 中製成之 2-二甲基肼-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)、3.3mg(0.02mmol)之 2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)及 1ml 之 DMF, 於 60°C 下反應 24 小時。在其反應終了後, 將其溶於 10ml 之四氫呋喃中, 倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物, 經乾燥後即製成 1.12g(製成率: 93%)之聚(N-異丙基丙烯醯胺- γ -N-異丙基甲基丙烯醯胺)之無規共聚物。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果, 分子量為 17,000、PD=1.37。

實施例 78

聚(MADM- γ -NBLM)之合成

在經氮氣置換之手套箱中, 加入 351mg(1.5mmol)之金剛烷系單體 MADM、556mg(2.5mmol)之萘烷系單體 NBLM、59.8mg(0.18mmol)之實施例 4 製成之(二甲基肼基-甲基)苯(Bi 起始劑)、3.0mg(0.02mmol)之 2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)及 1.5ml 之四氫呋喃, 於 60°C 下反應 22 小時。經 NMR 分析其聚合率為 96.7%。在其反應終了後, 將其溶於 10ml 之四氫呋喃中, 倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。再抽氣過濾沉澱之聚合物, 經乾燥後即製成 0.72g(製成率: 79.5%)之聚(MADM- γ -NBLM)。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果, 分子量為 4,100、PD=1.38。

實施例 79

聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯二元嵌段共聚物之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 0.5g(5.0mmol)之甲基丙烯酸甲酯、8.5mg(0.025mmol)之實施例 1 中製成之 2-二甲基肼-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)及 2.1mg(0.125mmol)之 2, 2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)，於 60℃ 下反應 18 小時。經 NMR 分析其聚合率為 96%。其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 26,900、PD: 1.18。

其次，於上述所得之甲基丙烯酸甲酯(使用巨分子起始劑(macro initiator)作為起始劑)中添加 2.0g(19.2mmol)之苯乙烯，於 100℃ 反應 30 小時。經 NMR 分析其聚合率為 93.1%。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成 2.12g(製成率 85%)之聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯二元嵌段共聚物。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 204,300、PD=1.39。

實施例 80

聚苯乙烯巨分子起始劑之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 1.04g(10mmol)之苯乙烯(如上述)及 34.0g(0.10mmol)之實施例 1 中製成之 2-二甲基肼-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)，於 100℃ 下反應 6 小時。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之氯仿中，倒至攪

拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚苯乙烯巨分子起始劑(製成率 93%)。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 10,900、PD=1.10。

實施例 81

聚(苯乙烯-b-1-乙烯基-2-吡咯烷酮)之合成

在經以氮氣置換之手套箱(glove box)中，取 48.4mg (0.44mmol)之 1-乙烯基-2-吡咯烷酮(與上述者相同)、實施例 80 中合成之聚苯乙烯巨分子起始劑 0.41mg (0.044mmol)、3.28mg(0.02mmol)之 2,2'-偶氮貳(異丁腈)(與上述者相同)及 1.5ml 之 DMF，於 60°C 下反應 18 小時。該反應終了後，將其溶於 5ml 之氯仿中，倒至 300ml 攪拌中之二乙醚中。抽氣過濾其中之聚合物，並加以乾燥，即製成聚(苯乙烯-b-1-乙烯基-2-吡咯烷酮)之共聚物(製成率 93%)。

其 GPC 分析(聚苯乙烯標準品分子量基準)之分子量為 32,800、PD=1.28。

產業上可利用性

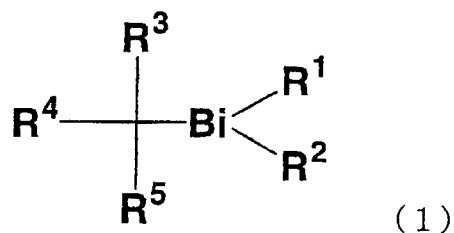
依據本發明，係提供可作為在溫和條件下，可精密地控制分子量及分子量分布($PD=M_w/M_n$)而適用作活性自由基聚合起始劑之有機鉍化合物、其製造方法、及以此化合物製造聚合物之方法及聚合物。同時，依本發明之聚合方法製成之活性自由基聚合物，末端官能基可容易地轉換為其他之官能基，且可以用以合成巨分子單體、可利用為交聯

點、作為相容化劑、嵌段聚合物之原料等。本發明使用有機鉍化合物之方法安全性亦佳。

因此，本發明之聚合物適於作為半導體元件之光阻劑。

五、中文發明摘要：

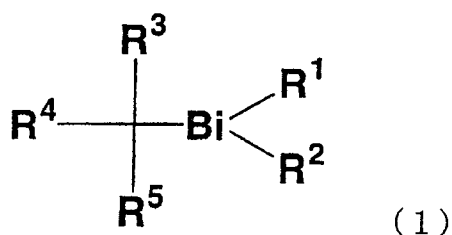
本發明為一種如式(1)之有機鉍化合物。



(式中之 R^1 及 R^2 表 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、芳基、經取代芳基或芳族雜環基。 R^3 及 R^4 表氫原子或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。 R^5 表芳基、經取代芳基、芳族雜環基、醯基、醯胺基、氧基羰基或氰基。)

六、英文發明摘要：

Provided is an organic bismuth compound represented by formula (1)



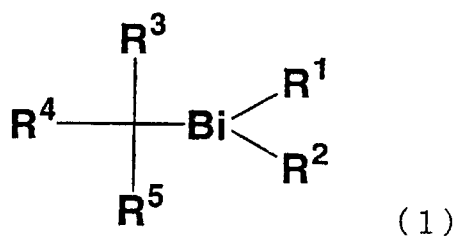
(wherein, R^1 and R^2 represent a $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl, aryl, substituted aryl or aromatic heterocyclic group. R^3 and R^4 represent a hydrogen atom or a $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkyl. R^5 represents an aryl, substituted aryl, aromatic heterocyclic group, acyl, amido, oxycarbonyl or cyano.)

七、指定代表圖：無

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



醯胺鋰化合物，二異丙醯胺鉀、六甲基二矽醯胺鉀、

2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醯胺鉀、胺化鉀(KNH_2)等醯胺鉀化合物，醯胺鈉等化合物後再加以攪拌。反應時間係依反應溫度及壓力而異，一般常為 5 分鐘至 24 小時，10 分鐘至 2 小時更佳。反應溫度以 -150°C 至 80°C 為宜， -100°C 至 80°C 更佳， -78°C 至 80°C 又更佳， -78°C 至 20°C 再更佳。壓力一般係在常壓下反應，但加壓或減壓亦可。其次再於該反應液中加入化合物(3)並加以攪拌。反應時間係依反應溫度及壓力而異，一般為 5 分鐘至 24 小時，10 分鐘至 2 小時更佳。反應溫度以 -78°C 至 80°C 為宜， -78°C 至 20°C 更佳， -50°C 至 20°C 又更佳。壓力一般係在常壓下反應，但加壓或減壓亦可。

化合物(3)及化合物(5)之使用比例，相對於 1mol (莫耳)化合物(3)，使用 0.5 至 1.5mol 之化合物(5)為佳，使用 0.8 至 1.2mol 之化合物(5)更佳。

反應終了後，濃縮溶劑，單離精製目的化合物。精製之方法可依化合物適當選擇，一般以經減壓蒸餾或再結晶精製等為佳。

(B)使用如式(3)所示之化合物與如式(4)所示之化合物之方法

先將如式(3)所示之化合物懸浮於溶劑中。可使用之溶劑列舉如氨水、氨水·四氫呋喃之混合溶劑、氨水·醚之混合溶劑、氨水·1,4-二噁烷之混合溶劑等。溶劑之使用量可適當加以調節，相對於 1g 之化合物(3)以 1 至 100ml

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 4 所示。

[表 4]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
42	10	0.1			0.02						60	1	100	9,500	1.06
43	10	0.1			0.025						60	0.5	94	11,300	1.14
44	50	0.1			0.02						60	2	100	60,000	1.12

實施例 45 至 49

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 5 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入 N-異丙基丙烯醯胺(和光純藥工業株式會社製造)、實施例 1 中製成之 2-二甲基肼基-2-甲基丙酸甲酯(Bi 起始劑)及 2, 2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至攪拌中之 200ml 己烷溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚-N-異丙基丙烯醯胺。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 5 所示。

[表 5]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
45	10	0.1			0.02						60	2	83	8,000	1.04
46	10	0.1			0.025			1			60	6	99	15,900	1.07
47	50	0.1			0.02						60	8	94	62,000	1.10
48	50	0.1			0.02			1			100	8	94	62,000	1.10
49	100	0.1			0.02			1			100	8	93	178,000	1.36

應條件(時間、溫度)加入甲基丙烯酸甲酯(三菱氣體化學公司製造)及實施例 2 中製成之 2-甲基-2-(二甲基肼基)丙腈(Bi 起始劑)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚甲基丙烯酸甲酯。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 8 所示。

[表 8]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二噁	二鎘	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
57	10	0.1									100	3	93	11,000	1.21
58	50	0.1									100	4	89	51,200	1.23

實施例 59

聚-1-乙基基-2-吡咯烷酮之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 1.1g(10mmol)之 1-乙基基-2-吡咯烷酮(如上述)、31.0mg(0.10mmol)之實施例 2 中製成之 2-甲基-2-(二甲基肼基)丙腈(Bi 起始劑)及 3.28mg(0.02mmol)2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)，在 60°C 下反應 1 小時。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至攪拌中之 200ml 己烷中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚-1-乙基基-2-吡咯烷酮(製成率 87%)。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 6,300、PD=1.20。

實施例 60

聚-N-異丙基丙烯醯胺之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 1.10g(10mmol)之 N-異丙基丙烯醯胺(如上述)、31.0mg(0.10mmol)之實施例 2 中製成之 2-甲基-2-(二甲基肼基)丙腈(Bi 起始劑)及 3.28mg(0.02mmol)2, 2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)及 1ml DMF，在 60°C 下反應 2 小時。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至攪拌中之 200ml 己烷中。

抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚-N-異丙基丙烯醯胺(製成率 100%)。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 13,700、PD=1.13。

實施例 61

聚苯乙烯之合成

在經氮氣置換之手套箱中，以如表 9 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入苯乙烯(如上述)及實施例 3 中製成之 2-甲基-2-(二苯基肼基)丙腈(Bi 起始劑)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚苯乙烯。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 9 所示。

司製造)及實施例 3 中製成之 2-甲基-2-(二苯基肼基)丙腈(Bi 起始劑)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚甲基丙烯酸甲酯。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 11 所示。

[表 11]

實施例	單體 (mmol)	Bi 起始劑 (mmol)	Di 化合物 (mmol)		偶氮起始劑 (mmol)			溶劑 (ml)			反應條件		製成率 (%)	Mn	PD
			二碲	二銻	AIBN	ACHN	ADVN	DMF	THF	甲苯	(°C)	(h)			
64	10	0.1									100	1	96	13,900	1.20
65	50	0.1									100	1	86	47,600	1.30

實施例 66

聚-1-乙烯基-2-吡咯烷酮之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 1.1g(10mmol)之 1-乙烯基-2-吡咯烷酮(如上述)、43.0mg(0.10mmol)之實施例 3 中製成之 2-甲基-2-(二苯基肼基)丙腈(Bi 起始劑)及 3.28mg(0.02mmol)2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)，在 60℃下反應 2 小時。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至攪拌中之 200ml 己烷中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚-1-乙烯基-2-吡咯烷酮(製成率 85%)。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 9,800、PD=1.23。

實施例 67

聚-N-異丙基丙烯醯胺之合成

在經氮氣置換之手套箱中，加入 1.10g(10mmol)之 N-異丙基丙烯醯胺(如上述)、43.0mg(0.10mmol)之實施例 3 中製成之 2-甲基-2-(二苯基胍基)丙腈(Bi 起始劑)及 3.28mg(0.02mmol)2,2'-偶氮雙(異丁腈)(如上述)，在 100℃下反應 3 小時。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，該溶液倒至攪拌中之 200ml 己烷中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚-N-異丙基丙烯醯胺(製成率 90%)。

其 GPC 分析(以聚甲基丙烯酸甲酯標準試樣之分子量為基準)之結果，分子量為 13,000、PD=1.31。

實施例 68 至 75聚甲基丙烯酸甲酯之合成

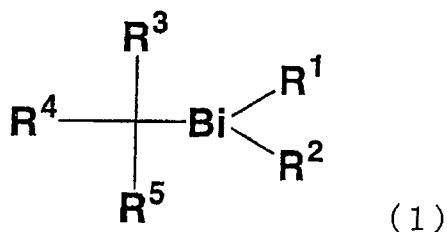
在經氮氣置換之手套箱中，以如表 12 所示之比例及反應條件(時間、溫度)加入甲基丙烯酸甲酯(三菱氣體化學公司製造)及實施例 4 中製成之(二甲基胍基-甲基)苯(Bi 起始劑)反應。在其反應終了後，將其溶於 10ml 之四氫呋喃中，倒至攪拌中之 200ml 甲醇溶液中。抽氣過濾沉澱之聚合物，經乾燥後即製成聚甲基丙烯酸甲酯。

其 GPC 分析(以聚苯乙烯標準試樣之分子量為基準)之結果如表 12 所示。

十、申請專利範圍：

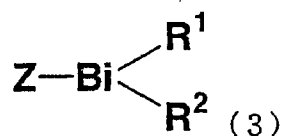
98 年 1 月 12 日修(正)正本

1. 一種有機鉍化合物，係如下述式(1)所示者，

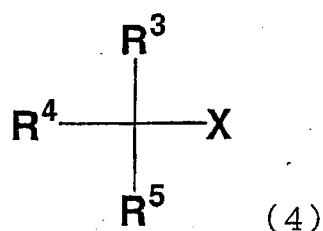


(式中之 R^1 及 R^2 表 C_1 - C_8 烷基或芳基， R^3 及 R^4 表氫原子或 C_1 - C_8 烷基， R^5 表芳基、鹽基、氧基羰基或氰基，惟 R^3 及 R^4 不同時為氫原子)。

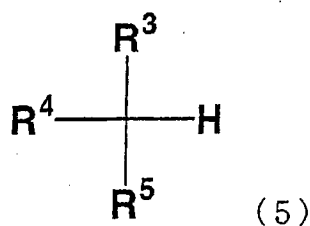
2. 一種式(1)所示之有機鉍化合物之製造方法，其特徵為將如式(3)之化合物與相對於式(3)化合物 1mol(莫耳)為 0.5 至 1.5 莫耳之如式(4)或如式(5)之化合物反應者



(式中之 R^1 及 R^2 各表示如上述，Z 表鹵素原子或鹼金屬)

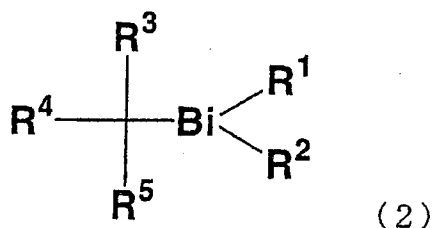


(式中之 R^3 、 R^4 及 R^5 各表示如上述，X 表鹵素原子)



(式中之 R^3 、 R^4 及 R^5 各表示如上述)。

3. 一種活性自由基聚合起始劑，係如式(2)所示者，



(式中之 R^1 及 R^2 表 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或芳基， R^3 及 R^4 表氫原子或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基， R^5 表芳基、醯基、氧基羰基或氰基)。

4. 一種活性自由基聚合物之製造方法，其特徵為以 1 莫耳如式(2)之活性自由基聚合起始劑來聚合 5 至 10,000 莫耳乙烯系單體者。
5. 一種活性自由基聚合物之製造方法，其特徵為以 1 莫耳如式(2)之活性自由基聚合起始劑與 0.01 至 100 莫耳偶氮系聚合起始劑來聚合 5 至 10,000 莫耳乙烯系單體者。
6. 一種活性自由基聚合物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。
7. 一種活性自由基聚合物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。
8. 一種無規共聚物之製造方法，其特徵為以 1 莫耳如式(2)

之活性自由基聚合起始劑來聚合 5 至 10,000 莫耳之 2 種以上之乙烯系單體者。

9. 一種無規共聚物之製造方法，其特徵為以如 1 莫耳式(2)之活性自由基聚合起始劑與 0.01 至 100 莫耳偶氮系聚合起始劑來聚合 5 至 10,000 莫耳之 2 種以上之乙烯系單體者。
10. 一種無規共聚物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑來聚合 2 種以上之乙烯系單體而製成者。
11. 一種無規共聚物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑來聚合 2 種以上之乙烯系單體而製成者。
12. 一種巨分子活性自由基聚合起始劑，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。
13. 一種巨分子活性自由基聚合起始劑，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。
14. 一種嵌段共聚物之製造方法，其特徵為以如申請專利範圍第 12 項之巨分子活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體者。
15. 一種嵌段共聚物之製造方法，其特徵為以如申請專利範圍第 13 項之巨分子活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體者。
16. 一種嵌段共聚物，係以如申請專利範圍第 12 項之巨分子活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。

17. 一種嵌段共聚物，係以如申請專利範圍第 13 項之巨分子活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。
18. 一種活性自由基聚合物之製造方法，其特徵為以 1 莫耳如式(2)之活性自由基聚合起始劑與 0.1 至 100 莫耳選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合乙烯系單體者。
19. 一種活性自由基聚合物之製造方法，其特徵為以 1 莫耳如式(2)之活性自由基聚合起始劑、0.01 至 100 莫耳偶氮系聚合起始劑與 0.1 至 100 莫耳選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合乙烯系單體者。
20. 一種活性自由基聚合物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合乙烯系單體而製成者。
21. 一種活性自由基聚合物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑、偶氮系聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合乙烯系單體而製成者。
22. 一種無規共聚物之製造方法，其特徵為以如 1 莫耳式(2)之活性自由基聚合起始劑與 0.1 至 100 莫耳選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合 2 種以上之乙烯系單體者。
23. 一種無規共聚物之製造方法，其特徵為以如 1 莫耳式(2)

之活性自由基聚合起始劑、0.01 至 100 莫耳偶氮系聚合起始劑與 0.1 至 100 莫耳選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合 2 種以上之乙烯系單體者。

24. 一種無規共聚物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合 2 種以上之乙烯系單體而製成者。

25. 一種無規共聚物，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑、偶氮系聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合 2 種以上之乙烯系單體而製成者。

26. 一種巨分子活性自由基聚合起始劑，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合乙烯系單體而製成者。

27. 一種巨分子活性自由基聚合起始劑，係以如式(2)之活性自由基聚合起始劑、偶氮系聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物來聚合乙烯系單體而製成者。

28. 一種嵌段共聚物之製造方法，其特徵為以如申請專利範圍第 26 項之巨活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體者。

29. 一種嵌段共聚物之製造方法，其特徵為以如申請專利範

圍第 27 項之巨活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體者。

30. 一種嵌段共聚物，為以如申請專利範圍第 26 項之巨活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。

31. 一種嵌段共聚物，係以如申請專利範圍第 27 項之巨分子活性自由基聚合起始劑來聚合乙烯系單體而製成者。

32. 一種含酸解離性基之樹脂之製造方法，其特徵為使用下述(a)至(d)之任一者來聚合乙烯系單體：

(a)如式(2)之活性自由基聚合起始劑、

(b)如式(2)之活性自由基聚合起始劑與偶氮系聚合起始劑之混合物、

(c)如式(2)之活性自由基聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物、或

(d)如式(2)之活性自由基聚合起始劑、偶氮系聚合起始劑與選自二碲化合物、二銻化合物及二鉍化合物中之至少一種化合物之混合物。

33. 一種含酸解離性基之樹脂，係以申請專利範圍第 32 項之方法製成者。