(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4343707号
(P4343707)

(45)発行日　平成21年10月14日(2009.10.14)　(24)登録日　平成21年7月17日(2009.7.17)

(51)Int.Cl.		F I
C08F 212/14	(2006.01)	C08F 212/14
C08F 220/18	(2006.01)	C08F 220/18
C08F 6/00	(2006.01)	C08F 6/00
C08F 8/14	(2006.01)	C08F 8/14

請求項の数 13　(全 18 頁)

(21)出願番号	特願2003-586201 (P2003-586201)
(86)(22)出願日	平成15年4月10日 (2003.4.10)
(65)公表番号	特表2005-523352 (P2005-523352A)
(43)公表日	平成17年8月4日 (2005.8.4)
(86)国際出願番号	PCT/US2003/011260
(87)国際公開番号	WO2003/089482
(87)国際公開日	平成15年10月30日 (2003.10.30)
審査請求日	平成16年11月25日 (2004.11.25)
(31)優先権主張番号	10/126,719
(32)優先日	平成14年4月19日 (2002.4.19)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　504290251
デュポン・エレクトロニック・テクノロジーズ・エル・ピー
アメリカ合衆国テキサス州７５２５４，ダラス，プレストン・ロード　１４７８５，スウィート４８０
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】置換スチレンのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーの調製

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ヒドロキシスチレン及びｔｅｒｔ－ブチルアクリレートのコポリマー、或いはヒドロキシスチレン、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、及びスチレンのターポリマーの調製の方法であって：

ａ）アセトキシスチレンモノマーを、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレートとともに、或いはｔｅｒｔ－ブチルアクリレート及びスチレンとともに、アルコール溶媒中かつ遊離ラジカル開始剤の存在下、３０℃～１００℃の温度及び少なくとも１分間の重合条件に供して対応する組成のポリマーを生成し；

ｂ）工程（ａ）からの前記ポリマーを、前記アルコール溶媒中触媒量の金属アルコキシド又は金属ヒドロキシド触媒の存在下、前記アルコール溶媒の還流温度で、生成されるエステル交換された副生物アセテートが反応混合物から連続的に除去されてヒドロキシスチレン及びｔｅｒｔ－ブチルアクリレートのコポリマー、或いはヒドロキシスチレン、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、及びスチレンのターポリマーを生成するように、エステル交換条件に供し；そして

ｃ）工程（ｂ）からの前記アルコール溶媒中の前記コポリマー又はターポリマー溶液を、イオン交換床を通過させて前記触媒を除去する；

工程を含み、

ただし、工程（ａ）、（ｂ）および（ｃ）において、前記３つの工程はすべて無水条件下で実施される、前記方法。

【請求項２】
前記遊離ラジカル開始剤が、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレート、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記アルコール溶媒が、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる、１～４の炭素原子を有するアルコールである、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記アルコール溶媒が、メタノールである、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記触媒が、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート由来の部分もしくはスチレン由来の部分と反応しない、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記触媒が、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムイソプロポキシド、NaOH、KOH、LiOH、CeOHおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記触媒が、ナトリウムメトキシドである、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記触媒が、触媒を前記アルコール溶媒に溶解することにより工程（ｂ）で添加される、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
追加工程（ｄ）があり、前記ポリマーが、前記アルコール溶媒からの沈殿により工程（ｃ）から単離される、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記ポリマーの前記沈殿が、工程（ｃ）で得られたポリマー溶液を非アルコール溶媒へ添加することにより成就される、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
生成物用の前記非アルコール溶媒が、水、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、石油エーテルおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記非アルコール溶媒が水である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
工程（ｃ）の後に追加工程があり、前記アルコール溶媒が除去され、フォトレジスト相溶性溶媒がとって代わる、請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【発明の開示】
【０００１】
発明の背景
発明の分野
本発明は、フォトレジストおよび光学用途に有用な、p-アセトキシスチレン(ASM)などの置換スチレン、および／またはアルキルアクリレートならびに／または他のモノマーのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーの製造に関する。
【０００２】

先行技術の説明

石版技術を用いて製造されるマイクロ電子デバイスにおいて、高回路密度に対する業界の要求がある。チップごとの部品の数を増大させる１つの方法は、チップ上のひとつひとつの最小サイズを減少させることであり、それは高石版分解を必要とする。現在用いられている中UVスペクトル範囲（例、３５０ａｍ～４５０ａｍ）よりも短い波長放射（例、深UV、例、１９０～３１５ａｍ）が、高分解の可能性を与える。しかし、深UV放射では、同じエネルギー放射線量で移送される光子はほとんどなく、同じ所望の光化学応答を成就するためには高曝露放射線量が要求される。さらに、現在の石版工具は、深UVスペクトル領域において非常に減衰した出力を有する。

【０００３】

感度を向上させるために、米国特許第4,491,628号（1985年1月1日）およびNalamasu等による“An Overview of Resist Processing for Deep UV Lithography”,J. Photopolymer Sci. Technol. 4,299 (1991)に開示されるものなど、酸触媒され、化学的に増幅されたレジスト組成物がいくつか開発されている。レジスト組成物は、一般に感光性酸発生剤および酸感受性ポリマーを含む。そのポリマーは、ポリマー主鎖に結合し、陽子に対して反応性である酸感受性側鎖（ペンダント）基を有する。放射線へのイメージ曝露で、光酸発生剤は陽子を生じる。レジストフィルムは加熱され、陽子は、ポリマー主鎖からの側基の触媒開裂を生じる。陽子は、開裂反応で消費されず、追加の開裂反応を触媒し、それによりレジストの光化学応答を化学的に増幅する。開裂ポリマーは、アルコールおよび水性塩基などの極性展開剤に溶解性であり、一方未曝露ポリマーは、アニソールなどの無極性有機溶媒に溶解性である。かくて、レジストは、展開剤溶媒の選択により、マスクの陽画もしくは陰画を生じることができる。

【０００４】

化学的に増幅されたレジスト組成物は、一般に適格な石版感度を有するが、ある用途では、その性能を、（ｉ）熱分解および塑性流れの意味でその熱安定性を増大させること、および（ii）空中浮揚化学汚染物の存在下でのその安定性を増大させることにより、改善することができる。例えば、ある半導体製造方法において、後画像現像温度（例、エッチング、移植など）は、２００℃に達することができる。Brunsvold等の米国特許第4,939,070号（1990年７月3日発行）および第4,931,379号（1990年6月5日発行）は、後画像現像段階で増大した熱安定性を有する化学的に増幅された酸感受性レジスト組成物を開示している。Brunsvoldのレジスト組成物は、酸感受性側鎖基の開裂後水素結合網状構造を生成し、ポリマーの熱安定性を増大させる。Brunsvoldは、開裂反応に先立つ水素結合部分を避けるが、それはそのような水素結合が酸感受性側鎖を受諾不可能なまでに不安定にすることが既知であるからである。Brunsvoldのレジストは好適な熱安定性を有するが、それらは低感度も有し、したがってある用途では不適格である。

【０００５】

化学汚染物に関しては、McDonald等のSPIE 14662. (1991)は、作像メカニズムの触媒的性質ゆえに、化学的に増幅されたレジストシステムは、微少量の塩基性有機物質などの空中浮揚化学汚染物に対して感受性であると報告した。これらの物質は、フィルムにおける結果として得られる現像画像を低下させ、現像画像のライン幅制御の損失を生じる。この問題は、フィルムを基体に適用することと画像の現像との間に延長された可変時間がある製造方法において、過大視される。そのような空中浮揚汚染物からレジストを保護するために、コーティッドフィルムをとり巻く空気は、そのような物質を除去するために慎重にろ過される。あるいは、レジストフィルムは、保護ポリマー層でオーバーコートされる。しかし、これらはやっかいな方法である。

【０００６】

したがって、半導体製造に使用するには高熱安定性および空中浮揚化学汚染物の存在下での安定性を有する酸感受性の、化学的に増幅されたフォトレジスト組成物に対する当業界の需要があった。明らかに、これは、（ｉ）感光性酸発生剤ならびに（ii）ヒドロキシスチレンおよびアクリレート、メタクリレートもしくはアクリレートとメタクリレートと

の混合物を含むポリマーを含む感光性レジスト組成物に関するU.S. 5,625,020に概要が述べられている発明において達成された。そのレジストは、高石版感度および高熱安定性を有する。レジストは、空中浮揚化学汚染物の存在下驚くべき安定性も示す。しかし、この組成物に関する問題の１つは、第３欄、１０～３０行および実施例１（U.S. 5,625,020の）に概要が述べられているようなポリマーを調製する方法が、乏しい転化率および反復単位においていくつかの基の化学開裂を生じることであった。かくて、本発明の目的の１つは、フォトレジスト組成物に用いられるポリマーを調製する改善された方法である。

【０００７】

本発明の方法は、早くて、清潔で、無水であり、かつ容易な方法でそれに用いられる触媒の分析を可能とする方法を提供する。さらに、溶液中のポリマーを、所望ならさらに処理して、あらかじめポリマーを単離することなく直接用いることができるフォトレジスト組成物を提供することができる。

【０００８】

先行技術

下記参照文献を、一般的な背景情報として開示する。

１．U.S. 4,898,916は、酸触媒エステル交換によりポリ（アセトキシスチレン）からポリ（ビニルフェノル）を調製する方法を開示している。

【０００９】

２．U.S. 5,239,015は、フォトレジストおよび光学用途のための低光学濃度ポリマーおよびコポリマーを調製する方法を開示している。

３．U.S. 5,625,007は、フォトレジストおよび光学用途のための低光学ポリマーおよびコポリマーを製造する方法を開示している。

【００１０】

４．U.S. 5,625,020は、感光性酸発生剤およびヒドロキシスチレンとアクリレート、メタクリレートもしくはアクリレートとメタクリレートとの混合物との反応生成物を含むポリマーを含むフォトレジスト組成物を製造する方法を開示している。

【００１１】

５．BarclayのEP 0 813113 A1は、保護されたポリマーの保護を解く水性エステル交換を開示している。

６．WO 94 14858 Aは、基を保護することなくヒドロキシスチレンを重合することを開示している。

【００１２】

他の重要な特許は、U.S. 4,679,843；U. S. 4,822,862；U. S. 4,912,173；U. S. 4,962,147；U. S. 5,087,772；およびU. S. 5,304,610である。

本明細書に記載される参考文献の内容はすべて参照により本明細書中に援用される。

発明の要旨

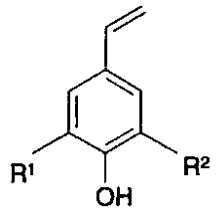
本発明は、p-ヒドロキシスチレンもしくは置換p-ヒドロキシスチレン、および／またはアルキルアクリレートならびに／または他のモノマーのターポリマーおよびテトラポリマーなどのホモポリマーおよびコポリマーの調製のための新規な、ワンポット費用効果的方法に関する。方法は、アルコール溶媒中遊離ラジカル開始剤の存在下、p-ヒドロキシスチレン（もしくはその置換類似体）、アルキルアクリレートモノマーおよび／または１つ以上のエチレン不飽和モノマーのエステルの重合を包含する。そのように生成されたポリマーを含む無水反応混合物は、ついで触媒量の触媒を用いてエステル交換条件に供され、アクリレート反復単位におけるアルキルエステルの開裂なしでp-ヒドロキシスチレンのコポリマーおよび／またはターポリマーを生じる。好ましい実施態様には、p-ヒドロキシスチレンのホモポリマー；p-ヒドロキシスチレンおよびtert-ブチルアクリレートのコポリマー；ならびにp-ヒドロキシスチレン、tert-ブチルアクリレートおよびスチレンのターポリマーが含まれる。これらのポリマーは、マイクロ電子工業におけるフォトレジストなどを含む幅広い用途を有する。

発明の具体的な説明

かくて、本発明は、一部分、フォトレジスト組成物に用いられるポリマーを製造する新規な方法を提供する。本方法は、先行技術に対する改善であり、極めて有効である。特に、本発明は、下記式Iのモノマー：

【００１３】

【化１】



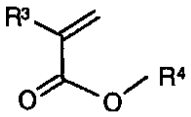
I;

【００１４】

下記式IIを有するアクリレートモノマー：

【００１５】

【化２】



II;

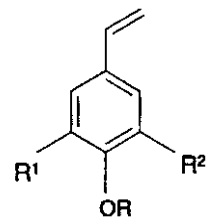
【００１６】

および／またはスチレン、4-メチルスチレン、スチレンアルコキシドからなる群から選ばれる１つ以上のエチレン不飽和共重合性モノマー（EUCM)（アルキル部分は、C_1～C_5の直鎖もしくは枝分れ鎖無水マレイン酸、マレイン酸ジアルキル、フマル酸ジアルキルおよび塩化ビニルであり、アルキルは、１～４の炭素原子を有する）のポリマー調製の方法であり、下記工程を含む前記方法を提供する：

ａ）下記式IIIのモノマー：

【００１７】

【化３】



III;

【００１８】

（式中、Rは、-OC(O)R^5もしくは-OR^5である）、前記モノマーIIおよび／または１つ以上の前記共重合性モノマーを、カルボキシルアルコール溶媒中かつ遊離ラジカル開始剤の存在下、好適な温度で、対応する組成のポリマーを生成するのに十分な時間、好適な重合条件に供し；

ｂ）工程（ａ）からの前記ポリマーを、前記アルコール溶媒中触媒の存在下、好適な温度で、生成されるエステル交換された副生物エステルが反応混合物から連続的に除去されてI、IIおよび前記共重合性モノマーのポリマーを生成するように、エステル交換条件に供し；

ｃ）工程（ｂ）からの前記カルボキシルアルコール溶媒中の前記ポリマー溶液を、陽イオン交換樹脂と接触させて前記触媒を除去し；そして（任意に）

ｄ）工程（ｃ）からの前記ポリマーを、前記アルコール溶媒からの沈殿もしくは蒸発に

よる前記アルコール溶媒の除去により単離する；

前記式中、

ｉ）R^1およびR^2は、同じもしくは異なり、独立して下記のものからなる群から選ばれる：水素；フッ素、塩素もしくは臭素；式$C_nH_xF_y$を有するアルキルもしくはフルオロアルキル基（式中、ｎは１～４の整数であり、ｘおよびｙは０～２ｎ＋１の整数であり、ｘとｙの和は２ｎ＋１である）；およびフェノールもしくはトリル；

ii）R^3は、下記のものからなる群から選ばれる：水素；およびメチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、イソ-ブチルもしくはtert-ブチル；

iii）R^4は、メチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、ベンジル、シクロヘキシル、9-アントラセニル、2-ヒドロキシエチル、シンナミル、アダマンチル、メチルもしくはエチルアダマンチル、イソボルニル、2-エトキシエチル、n-ヘプチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシプロピル、2-エチルブチル、2-メトキシプロピル、2-(2-メトキシエトキシル)、2-フェニルエチル、フェニルなどからなる群から選ばれ；

iv）R^5は、直鎖もしくは枝分れ鎖のC_1～C_5アルキルである。

【００１９】

式IIIのモノマーから式Iのホモポリマーを調製することも、本発明の範囲内にある。１つの好ましい実施態様として、本明細書に記載される新規な方法により、ポリヒドロキシスチレン（PHS)をアセトキシスチレンモノマー（ASM)から調製することができる。

【００２０】

かくて、本発明の範囲は、限定なしで、（ａ）式IIIのモノマーから誘導される式Iのホモポリマー；（ｂ）式IIおよび式IIIのモノマーから誘導されるコポリマー；（ｃ）式IIIのモノマーおよびEUCMから誘導されるコポリマー；ならびに（ｄ）式II、式IIIのモノマーおよびEUCMから誘導されるターポリマーを包含する。

【００２１】

本明細書に記載される式II（アクリレートモノマー）に関連して、いくつかの好ましいアクリレートモノマーは、（１）MAA－メチルアダマンチルアクリレート、（２）MAMA－メチルアダマンチルメタクリレート、（３）EAA－エチルアダマンチルアクリレート、（４）EAMA－エチルアダマンチルメタクリレート、（５）ETCDA－エチルトリシクロデカニルアクリレート、（６）ETCDMA－エチルトリシクロデカニルメタクリレート、（７）PAMA－プロピルアダマンチルメタクリレート、（８）MBAMA－メトキシブチルアダマンチルメタクリレート、（９）MBAA－メトキシブチルアダマンチルアクリレート、（１０）イソボルニルアクリレート、（１１）イソボルニルメタクリレート、（１２）シクロヘキシルアクリレート、および（１２）シクロヘキシルメタクリレートである。

【００２２】

ポリヒドロキシスチレン（PHS)および上記アクリレートモノマーの１つを有するターポリマーおよびテトラポリマーなどのコポリマーは、本発明の新規な方法により製造される材料のいくつかである。

【００２３】

好ましい実施態様において、反応混合物は、第二溶媒も含んでもよい。第二溶媒は、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトンおよび1,4-ジオキサンからなる群から選ばれる。

【００２４】

カルボキシルアルコール溶媒は、１～４の炭素原子を有するアルコールであり、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる。溶媒および／または第二溶媒の使用量は、決定的ではなく、所望の最終結果を達成する量ならいずれも可能である。

【００２５】

遊離ラジカル開始剤は、所望の最終結果を達成するならいずれの開始剤でもよい。開始剤を、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパ

ンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレート、ジイソノナノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、琥珀酸ペルオキシド、ジ（n-プロピル）ペルオキシカーボネート、ジ(sec-ブチル)ペルオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン、t-アミルペルオキシネオデカノエート、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートおよびこれらの組合せからなる群から選んでもよい。

【００２６】

好ましい実施態様として、開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレートおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる。

【００２７】

開始剤の量は、所望の最終結果を達成するならいかなる量でもよい。しかし、好ましい実施態様として、前記開始剤は、前記モノマーI、IIおよび前記共重合性モノマーの総モルに基づいて約３モル％以下で存在する。

【００２８】

重合条件は、所望の最終結果を生じるならいかなる温度および圧力でもよい。一般に、温度は、約３０℃～約１００℃、好ましくは約４０℃～約１００℃、もっとも好ましくは約４５℃～約９０℃である。圧力は、大気でも、減圧でも、過圧でもよい。重合時間は決定的ではないが、一般に対応する組成のポリマーを製造するために少なくとも１分間は行われる。

【００２９】

工程（ｂ）において、エステル交換では、工程（ａ）のポリマーは、前記アルコール溶媒中触媒量のエステル交換触媒の存在下、前記エステル交換条件に供される。触媒は、前記アルキルアクリレートモノマーIIもしくは前記共重合性モノマーと実質的に反応しないようなものである。触媒は、アンモニア、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムイソプロポキシドおよびこれらの組合せからなる群から選ばれ、これらにおいて、カルボキシルアルコキシド陰イオンは、カルボキシルアルコール溶媒に類似している。触媒がリチウムヒドロキシド、ナトリウムヒドロキシド、カリウムヒドロキシド、セシウムヒドロキシドおよびこれらの組合せなどのアルカリ金属ヒドロキシドでもあり得ることも理解すべきである。用いられるモノマーが-ORなら（それは-OR^5（式III)であるが）、触媒は、塩酸(HCL)のような鉱酸などの強酸である。

【００３０】

触媒の使用量は、前記ポリマーの組成に存在するモノマーIの約０．１モル％～約２モル％である。

好ましい実施態様において、触媒は、前記アルコール溶媒中の溶液として工程（ｂ）で添加される。

【００３１】

工程（ｂ）の温度は、生成されるエステル交換された副生物エステルが反応混合物から連続的に除去されてI、IIおよび前記共重合性モノマーのポリマーを生成するようなものである。そのような温度は、約５０℃～約２００℃であり得る。好ましい実施態様において、エステル交換反応は、前記アルコール溶媒の還流温度で実施される。

【００３２】

工程（ｃ）において、陽イオン交換樹脂は、好ましくは強酸性陽イオン交換樹脂である

。好ましくは、水素形のスルホン化スチレン／ジビニルベンゼン陽イオン交換樹脂などの酸性イオン交換樹脂が、本方法に利用される。好適な酸性交換樹脂は、Rohm and Haas Companyから市販されており、例えば、AMBERLYST 15酸性イオン交換樹脂である。これらのAmberlyst樹脂は、典型的に８０，０００～２００，０００ｐｐｂほどのナトリウムおよび鉄を含む。本発明の方法に利用する前に、イオン交換樹脂を、水で、ついで鉱酸溶液で処理して、金属イオンレベルを減少させなければならない。ポリマー溶液を精製するとき、イオン交換樹脂を、ついでポリマー溶液溶媒と同じ、もしくは少なくとも相溶性である溶媒でリンスすることが重要である。工程（ｃ）の手順は、U.S. 5,284,930およびU.S. 5,288,850に開示される手順と類似したものでもよい。

【００３３】

前記工程（ａ）、（ｂ）および（ｃ）に関連して、起こり得る副反応を避けるために、かつ生成物を単離し、ついで追加の加工工程を実施する必要なく、レジスト組成物への好都合な直接ルートを与えるためのメカニズムを提供するために、前記３つの工程はすべて無水基準で、すなわち、水位が約５０００ｐｐｍ未満で、実施されることが決定的である。

【００３４】

任意の工程（ｄ）において、単離は、反応媒体を、例えば、水、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテルおよびこれらの組合せからなる群から選ばれるような生成物のための第三もしくは非アルコール溶媒に添加することにより、前記ポリマーを前記反応媒体から沈殿させることにより、達成してもよい。

【００３５】

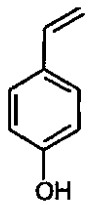
工程（ｄ）の代わりに任意の工程（ｅ）を実施することも、本発明の範囲内にあり、その場合、工程（ｃ）の後、アルコール溶媒中のポリマーは、本明細書に記載される先行技術に挙げられたものなどフォトレジスト相溶性溶媒と取り替えられる。そのような溶媒の例は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)である；他の溶媒は、当業界で周知である。このようにして、PGMEAにおける結果として得られるポリマーを、工程（ｃ）からのポリマーを単離し、ついでそれを乾燥させ、ついでそれをさらなる加工のために再溶解する必要なく、フォトレジスト組成物を直接生成するために、他の化学薬品で直接処理できる。

【００３６】

前述のターポリマーの調製の例として、下記式IVのモノマー：

【００３７】

【化４】



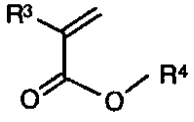
IV;

【００３８】

下記式IIを有するアルキルアクリレートモノマー：

【００３９】

【化５】



II;

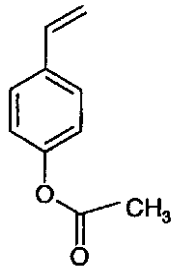
【００４０】

およびスチレン、4-メチルスチレン、無水マレイン酸、マレイン酸ジアルキル、フマル酸ジアルキルおよび塩化ビニルからなる群から選ばれ、アルキルが、１～４の炭素原子を有するエチレン不飽和共重合性モノマーのポリマー調製の方法であり、下記工程を含む前記方法が提供される：

ａ）下記式Ｖのモノマー：

【００４１】

【化６】



V;

【００４２】

を、前記モノマーIIおよび前記共重合性モノマーとともに、カルボキシルアルコール溶媒中かつ遊離ラジカル開始剤の存在下、好適な温度で、対応する組成のポリマーを生成するのに十分な時間、好適な重合条件に供し；

ｂ）工程（ａ）からの前記ポリマーを、前記アルコール溶媒中触媒量の触媒の存在下、前記アルコール溶媒の還流温度で、生成されるエステル交換された副生物アセテートが反応混合物から連続的に除去されてIV、IIおよび前記共重合性モノマーのポリマーを生成するように、エステル交換条件に供し；

ｃ）工程（ｂ）からの前記アルコール溶媒中の前記ポリマー溶液を、水素形で陽イオン交換樹脂と接触させて前記触媒を除去し；そして

ｄ）工程（ｃ）からの前記ポリマーを、前記アルコール溶媒から沈殿により単離する；

前記式中、

ｉ）R^3は、水素もしくはメチルであり；そして

ii）R^4は、イソプロピルもしくはtert-ブチルである。

【００４３】

本例において、R^3は、水素もしくはメチルであり、R^4は、tert-ブチルもしくはイソ-プロピルである。開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレートおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる。アルコール溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールおよびこれらの組合せから選ばれる、１～４の炭素原子を有するアルコールである。好ましい実施態様は、アルコール溶媒がメタノールである場合である。触媒は、前記アルキルアクリレートモノマーIIもしくは前記共重合性モノマーと実質的に反応せず、アルカリ金属ヒドロキシドもしくはアルカリ金属アルコキシドであって、さらにリチウムヒドロキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムヒドロキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムヒドロキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、セシウムヒドロキシド、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムイソプロポキシドおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる。好ましい実施態様として、触媒は、ナトリウムメトキシドであり、ナトリウムの原子量および前記ポリマーに存在するモノマーIVのモルに基づいて約０．１モル％～約２モル％の量で存在する。さらに、前記触媒は、それを前記アルコール溶媒に溶解することにより工程（ｂ）で添加され、前記ポリマーの沈殿は、前記反応媒体を、水、ヘキサン、ヘプタ

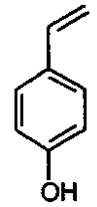
ン、オクタン、石油エーテルおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる生成物のための第三もしくは非アルコール溶媒に添加することにより達成される。好ましい第三もしくは非アルコール溶媒は、水である。かくて、新規な方法のこの例において、前記ポリマーは、モノマーIV、モノマーIIおよびスチレンのターポリマーである。

【００４４】

本発明の別の面において、下記式IVのモノマー：

【００４５】

【化７】



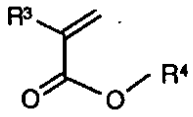
IV;

【００４６】

および下記式IIを有するアルキルアクリレートモノマー：

【００４７】

【化８】



II;

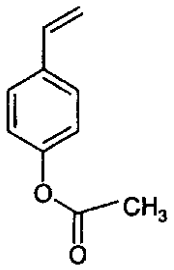
【００４８】

のポリマー調製の方法であり、下記工程を含む前記方法が提供される：

ａ）下記式Ｖのモノマー：

【００４９】

【化９】



V;

【００５０】

および前記モノマーIIを、アルコール溶媒中かつ遊離ラジカル開始剤の存在下、好適な温度で、対応する組成のポリマーを生成するのに十分な時間、好適な重合条件に供し；

ｂ）工程（ａ）からの前記ポリマーを、前記アルコール溶媒中触媒量の触媒の存在下、前記アルコール溶媒の還流温度で、生成されるエステル交換された副生物アセテートが反応混合物から連続的に除去されてIVおよびIIのポリマーを生成するように、エステル交換条件に供し；

ｃ）工程（ｂ）からの前記アルコール溶媒中の前記ポリマー溶液を、イオン交換床を通過させて前記触媒を除去し；そして

ｄ）工程（ｃ）からの前記ポリマーを、前記アルコール溶媒からの沈殿により単離する；

前記式中、

ｉ）R^3は、水素もしくはメチルであり；そして
ii）R^4は、イソプロピルもしくはtert-ブチルである。
【００５１】
コポリマーを調製するこの方法において、開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレートおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる。アルコール溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールおよびこれらの組合せから選ばれる、１～４の炭素原子を有するアルコールである。触媒は、前記アルキルアクリレートモノマーと実質的に反応しない。触媒は、アンモニアの基、ならびにリチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムイソプロポキシドおよびこれらの組合せからなる群から選ばれるアルカリ金属アルコキシドの部材である。触媒は、例えば、ナトリウムメトキシドであり得、前記ポリマーに存在するモノマーIVのモルに基づいて約０．１モル％～約２モル％の量で存在する。
【００５２】
本発明を、説明の目的で与え、本発明の範囲をなんら制限するものではない下記実施例によりさらに説明する。
実施例（概説）
下記実施例において、下記略語が用いられる：
ASM：p-アセトキシスチレンモノマー
t-BPP：tert-ブチルペルオキシピバレート
THF：テトラヒドロフラン
GPC：ゲル透過クロマトグラフィー
GC：ガスクロマトグラフィー
FTIR：フーリエ変換赤外分光法
NMR：核磁気共鳴分光法、通常陽子；^{1}H；および／または炭素１３、^{13}C核
DSC：示差走査熱量測定法
UV-Vis：紫外-可視分光法
特性決定に用いる一般的分析技術：下記を含む種々の分析技術を用いて、本発明のコポリマーおよびターポリマーの特性を決定した：
NMR：^{1}Hおよび^{13}C NMRスペクトルを、それぞれ４００および１００MHzで５ｍｍプローブを用いてBruker 400 MHz分光計に記録した。
【００５３】
GPC：GPCを、屈折率検出を装備したWatersゲル透過クロマトグラフに実施した。
GC：GC分析を、DB-1カラムを装備したHewlett Packard Model 5890シリーズIIガスクロマトグラフに実施した。
【００５４】
FTIR：FTIRを、Mattson Genesis Series FTIRに記録した。
DSC：Perkin Elmer 7700 DSCを用いて、本発明のコポリマーおよびターポリマーのT_g（ガラス転移温度）を測定した。加熱速度は、１０℃／分、一般に５０℃～４００℃の範囲の温度に維持した。窒素もしくは空気の流量を、２０ｍＬ／分に維持する。
【００５５】
試料のUV-Visを、Hewlett Packard Vectra 486/33VL UV-Vis分光計を用いて行った。
実施例１
冷水還流冷却器、サーモカップルつきサーモウェル、窒素入口および出口、上部攪拌器および外部加熱マントルを装着した四つ口５００ｍｌガラス丸底フラスコに、７３．１ｇ（０．４４モル）のASM、１５．９ｇ（０．１５モル）のスチレンおよび１３．４ｇ（０

．１０モル）のt-ブチルアクリレートの反応混合物を攪拌しながら装填した。ついで、この混合物に、１１７ｇのメタノールを添加し、反応混合物全体を１時間かけて６６℃に加熱した。この時点で、重合を、１１ｇのメタノールに稀釈させた１１ｇ（７５％濃度；モノマーの合計モル数に基づいて７モル％）のt-BPPを添加することにより開始した。１時間の重合後、１ｇのメタノールに稀釈させた０．６６ｇのt-BPPを添加した。次の３時間、１時間ごとに、１ｇのメタノール中の０．６６ｇのt-BPPを添加した。各添加後、ポリマー混合物の試料を反応器から取り出し、細管ガスクロマトグラフィー(GC)により未反応モノマーについて分析した。重合反応を全体で約１８時間続行した。この時間の終わりで、細管GCによる最終ポリマー混合物試料の分析は、９８重量％よりも大きいモノマーのポリマーへの転化を示した。p-アセトキシ基のp-ヒドロキシ基へのエステル交換反応は、反応混合物を冷却することなしで始められた；４ｇのメタノールに溶解した０．９ｇのナトリウムメトキシドを、反応混合物に添加した（このうち、０．４ｇのナトリウムメトキシドを、ASMモノマーに存在する酢酸を中和するために用い、０．５ｇを、エステル交換を実施するために用い、かくて２モル％の触媒レベルに達した）。反応混合物を、メタノール／メチルアセテートを留出物として汚染物除去して還流し続け、新しいメタノールを添加して留出物の埋め合わせをした。反応混合物を、溶液が約４時間で透明になるまで反応させ、この時点で反応混合物を冷却し、脱イオン水に沈殿させ、沈殿ポリマーをろ過により単離した。生成物の^{13}C NMR分析は、アセトキシ基のヒドロキシ基への８６％転化を示した。^{1}H NMR分析は、アクリレート反復単位におけるt-ブチル基が無傷であり、エステル交換反応の間開裂されていないことを示した。

【００５６】

実施例２

２モル％レベルでのナトリウムメトキシドによるエステル交換反応を還流下約１８時間実施したことを除いて、実施例１をこの実施例２で繰り返した。副生物メチルアセテートを連続的に除去し、必要量の新しいメタノールを添加して、実施例１におけるように留出したメタノール／メチルアセテートの埋め合わせをした。最終ポリマー生成物の^{13}C NMRによる分析は、アクリレート反復単位のp-アセトキシ基のp-ヒドロキシ基およびt-ブチル基への定量的転化が^{1}H NMR分析により確認されたように開裂されていないことを示した。

【００５７】

実施例３

エステル交換工程におけるナトリウムメトキシドの使用量がメタノール中２５重量％溶液として０．４３ｇだったことを除いて、実施例1をこの実施例３で繰り返した。この量のうち、０．３８ｇのナトリウムメトキシドを、ASMモノマーに存在する酢酸を中和するために用いた。残りの０．０５ｇのナトリウムメトキシドを、エステル交換のための触媒として用い、それは０．２モル％の触媒レベルに達した。エステル交換反応を、還流下約５２時間実施した。溶液は濁っていて、新しいメタノールを添加したとき、ポリマーは沈殿し、エステル交換反応がこの触媒レベルでは非常に遅いことを示した。

【００５８】

実施例４

１．４ｇのナトリウムメトキシドをエステル交換工程で用いたことを除いて、実施例1をこの実施例４で繰り返したが、ASMに存在する酢酸を中和するために０．３８ｇのナトリウムメトキシドを必要として、４モル％の触媒レベルに達した。さらに、メタノール中のポリマーの溶解度を向上させるために、１５ｇのTHFをエステル交換工程で反応混合物に装填した。メタノールにおける５時間半の還流後、ポリマー溶液は完全に透明であり、この時点で反応混合物を冷却した。ポリマー溶液の一部を水中に沈殿させ、NMRにより分析すると、p-アセトキシ基のp-ヒドロキシ基およびt-ブチル基への定量的転化が開裂されていないことを示した。ポリマー溶液の残りの部分をAmberlyst 15イオン交換床（直径２インチｘ長さ６インチ）を通過させ、脱イオン水に沈殿させ、ろ過し、脱イオン水で洗浄した。白色のポリマー生成物を、真空下６５℃で乾燥させた。ポリマーのGPC分析は、重量平均分子量が９，７００であり、多分散度が２．１であることを示した。NMRにより測

定されたポリマーのモノマー組成は、下記のとおりであった：６４モル%p-ヒドロキシスチレン；２２モル%スチレン；および１４モル%t-ブチルアクリレート。

【００５９】

実施例５

反応を、下記量の材料を用いて、５リットル丸底フラスコ反応器中で実施したことを除いて、実施例１を実施例５で繰り返した：

ASM	８１９．２ｇ（９６．８%純度；４．９モル）
スチレン	１７７．９ｇ（１．７モル）
t-ブチルアクリレート	１５０．１ｇ（１．２モル）
メタノール	１３４２ｇ
t-BPP	１１６．２ｇ（７５．６%；モノマーの合計モル数に基づいて６．５モル%）

重合を開始した後、４追加バッチの７．４ｇのt-BPPを、１時間ごとの終わりで反応器に添加し、重合反応を追加の約１８時間続行した。この時間の終わりで、８４ｇのメタノールに溶解した２０ｇのナトリウムメトキシドを、反応器に添加した。この量のうち、４．２ｇのナトリウムメトキシドが酢酸を中和するために必要とされ、１５．８ｇ（６モル%触媒レベル）のナトリウムメトキシドを、エステル交換のために用いた。初めの１時間で、１６２ｇのメタノール／メチルアセテートが留出し、１６０ｇの新しいメタノールおよび１５０ｇのTHFを反応器に添加した。次の６時間で、約１８０ｇのメタノール／メチルアセテートを留出物として集め、反応器に１８０ｇの新しいメタノールを補充した。試料を毎時取り出し、NMRによりエステル交換反応の程度を測定した。６時間の終わりで、NMR分析はアセトキシ基のヒドロキシ基への定量的転化を示し、この時点で反応を停止し、反応混合物を周囲温度に冷却した。冷却したポリマー溶液を、２００ｍＬ／分の速度でAmberlyst 15イオン交換床を通してポンピングした。ついで、追加の２８００ｇの新しいメタノールを用いて、イオン交換床を洗浄して、床上に吸着されたポリマーを除去した。ついで、ポリマー溶液および洗液を脱イオン水中に滴下させて、ターポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ過し、真空下６５℃で乾燥させた。ポリマーのGPC分析は、１０，４００の重量平均分子量および２の多分散度を示した。NMR分析により測定されたポリマー組成は、下記のとおりである：６３モル%p-ヒドロキシスチレン；２２モル%スチレン；および１５モル%t-ブチルアクリレート。

【００６０】

実施例６

反応を、下記量の材料を用いて、５リットル丸底フラスコ反応器中で実施したことを除いて、実施例１を実施例６で繰り返した：

ASM	８１１．９ｇ（９６．８%純度；４．８モル）
スチレン	１７６．３ｇ（１．７モル）
t-ブチルアクリレート	１４８．８ｇ（１．２モル）
メタノール	１３３０ｇ
t-BPP	１１５．２ｇ（７５．６%；モノマーの合計モル数に基づいて６．５モル%）

重合を開始した後、４追加バッチの７．４ｇのt-BPPを、１時間ごとの終わりで反応器に添加し、重合反応を追加の約１８時間続行した。この時間の終わりで、８４ｇのメタノールに溶解した２０ｇのナトリウムメトキシドを、反応器に添加した。この量のうち、４．２ｇのナトリウムメトキシドが酢酸を中和するために必要とされ、１５．８ｇ（６モル%触媒レベル）のナトリウムメトキシドを、エステル交換のために用いた。エステル交換反応を、全部で４時間半実施し、その間約９００ｇのメタノール／メチルアセテートを留出物として集め、反応器に９００ｇの新しいメタノールを補充した。試料を毎時取り出し、NMRによりエステル交換反応の程度を測定した。４時間半の終わりで、NMR分析はアセトキシ基のヒドロキシ基への定量的転化を示し、この時点で反応を停止し、反応混合物を周囲温度に冷却した。冷却したポリマー溶液を、２００ｍＬ／分の速度でAmberlyst 15イオ

ン交換床を通してポンピングした。ついで、追加の２８００ｇの新しいメタノールを用いて、イオン交換床を洗浄して、床上に吸着されたポリマーを除去した。ついで、ポリマー溶液および洗液を脱イオン水中に滴下させて、ターポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ過し、真空下６５℃で乾燥させた。ポリマーのGPC分析は、１０，４００の重量平均分子量および2の多分散度を示した。ポリマーを、極微量金属についても分析した：アルミニウム１８０ｐｐｂ；カルシウム６３ｐｐｂ；鉄１２０ｐｐｂ；ナトリウム２７０ｐｐｂ；および亜鉛２１ｐｐｂ。NMR分析により測定されたポリマー組成は、下記のとおりであった：６２モル%p-ヒドロキシスチレン；２４モル%スチレン；および１５モル%t-ブチルアクリレート。

【００６１】

実施例７

反応を、下記量の材料を用いて、５リットル丸底フラスコ反応器中で実施したことを除いて、実施例１を実施例７で繰り返した：

ASM	７００ｇ（９６．８%純度；４．２モル）
t-ブチルアクリレート	３３４．６ｇ（９８%純度；２．６モル）
メタノール	１２００ｇ
t-BPP	７２．９ｇ（７５．６%；モノマーの合計モル数に基づいて４．７モル%）

重合を開始した後、４追加バッチの６．７ｇのt-BPPを、１時間ごとの終わりで反応器に添加し、重合反応を追加の約１８時間続行した。この時間の終わりで、６４ｇのメタノールに溶解した１６ｇのナトリウムメトキシドを、反応器に添加した。この量のうち、２．７ｇのナトリウムメトキシドが酢酸を中和するために必要とされ、１３．３ｇ（６モル%触媒レベル）のナトリウムメトキシドを、エステル交換のために用いた。エステル交換反応を、初期に約９７０ｇのメタノールを反応混合物に添加することにより、全部で４時間実施した。メタノール／メチルアセテートを留出物として集めたので、追加量の新しいメタノールを、反応混合物に添加した。試料を毎時取り出し、NMRによりエステル交換反応の程度を測定した。４時間の終わりで、NMR分析はアセトキシ基のヒドロキシ基への定量的転化を示し、この時点で反応を停止し、反応混合物を周囲温度に冷却した。冷却したポリマー溶液を、１５０ｍＬ／分の速度でAmberlyst 15イオン交換床を通してポンピングした。３００mLの冷却したポリマー溶液を３０００mLの脱イオン水中に滴下させて、ポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ過し、真空下６５℃で乾燥させた；最終乾燥生成物７００ｇ。ポリマーのGPC分析は、１９，８００の重量平均分子量および２．１の多分散度を示した。NMR分析により測定されたポリマー組成は、下記のとおりである：６２モル%p-ヒドロキシスチレン；および３８モル%t-ブチルアクリレート。UV-VISスキャンは、２４８ｎｍで８２Ｌｃｍ$^{-1}$モル$^{-1}$のモル吸光係数を示した。ポリマーは、DSCにより測定して１３８．６℃のT_gを示した。

【００６２】

実施例８

反応を、下記量の材料を用いて、５リットル丸底フラスコ反応器中で実施したことを除いて、実施例１を実施例８で繰り返した：

ASM	７００ｇ（９６．８%純度；４．２モル）
t-ブチルアクリレート	３３４．６ｇ（９８%純度；２．６モル）
メタノール	１２００ｇ
t-BPP	７２．９ｇ（７５．６%；モノマーの合計モル数に基づいて４．７モル%）

重合を開始した後、４追加バッチの６．７ｇのt-BPPを、１時間ごとの終わりで反応器に添加し、重合反応を追加の約１８時間続行した。この時間の終わりで、６４ｇのメタノールに溶解した１６ｇのナトリウムメトキシドを、反応器に添加した。この量のうち、２．７ｇのナトリウムメトキシドが酢酸を中和するために必要とされ、１３．３ｇ（６モル%触媒レベル）のナトリウムメトキシドを、エステル交換のために用いた。エステル交換

反応を、初期に約９６０ｇのメタノールを反応混合物に添加することにより、全部で４時間半実施した。メタノール／メチルアセテートを留出物として集めたので、追加量の新しいメタノールを、反応混合物に添加した。試料を毎時取り出し、NMRによりエステル交換反応の程度を測定した。４時間半の終わりで、NMR分析はアセトキシ基のヒドロキシ基への定量的転化を示し、この時点で反応を停止し、反応混合物を周囲温度に冷却した。冷却したポリマー溶液を、１３０ｍＬ／分の速度でAmberlyst 15イオン交換床を通してポンピングした。３００mLの冷却したポリマー溶液を３０００mLの脱イオン水中に滴下させて、ポリマーを沈殿させた。沈殿ポリマーをろ過し、真空下６５℃で乾燥させた。ポリマーのGPC分析は、１９，０００の重量平均分子量および２の多分散度を示した。NMR分析により測定されたポリマー組成は、下記のとおりである：６１モル%p-ヒドロキシスチレン；および３９モル%t-ブチルアクリレート。UV-VISスキャンは、２４８ｎｍで８４Ｌｃｍ$^{-1}$モル$^{-1}$のモル吸光係数を示した。ポリマーは、DSCにより測定して１３９．９℃のT_gを示した。極微量金属分析は、指示レベルで下記金属の存在を示した：アルミニウム６９ｐｐｂ；カルシウム５７ｐｐｂ；鉄１４０ｐｐｂ；ナトリウム１４０ｐｐｂ；亜鉛２４ｐｐｂ。

【００６３】

実施例９

反応を、下記量の材料を用いて、５リットル丸底フラスコ反応器中で実施したことを除いて、実施例１を実施例９で繰り返した：

ASM	７００ｇ（９６．８％純度；４．２モル）
t-ブチルアクリレート	２９４ｇ（９８％純度；２．２５モル）
メタノール	１１５０ｇ
t-BPP	６５．１ｇ（７５．６％；モノマーの合計モル数に基づいて４．７モル％）

重合を開始した後、４追加バッチの６．４ｇのt-BPPを、１時間ごとの終わりで反応器に添加し、重合反応を追加の約１８時間続行した。この時間の終わりで、４６ｇのメタノールに溶解した１１．６ｇのナトリウムメトキシドを、反応器に添加した。この量のうち、２．６ｇのナトリウムメトキシドが酢酸を中和するために必要とされ、９ｇ（４モル％触媒レベル）のナトリウムメトキシドを、エステル交換のために用いた。エステル交換反応を、初期に約３８０ｇのメタノールを反応混合物に添加することにより、全部で８時間半実施した。メタノール／メチルアセテートを留出物として集めたので、追加量の新しいメタノールを、反応混合物に添加した。試料を毎時取り出し、NMRによりエステル交換反応の程度を測定した。８時間半の終わりで、NMR分析はアセトキシ基のヒドロキシ基への定量的転化を示し、この時点で反応を停止し、反応混合物を周囲温度に冷却した。冷却したポリマー溶液を、１３０ｍＬ／分の速度でAmberlyst 15イオン交換床を通してポンピングした。冷却したポリマー溶液を３０００mLの脱イオン水中に滴下させて、ポリマーを沈殿させた。沈殿ポリマーをろ過し、真空下６５℃で乾燥させた；収量６３０ｇ。ポリマーのGPC分析は、１８，０００の重量平均分子量および２．３の多分散度を示した。NMR分析により測定されたポリマー組成は、下記のとおりである：６６モル%p-ヒドロキシスチレン；および３４モル%t-ブチルアクリレート。UV-VISスキャンは、２４８ｎｍで８６Ｌｃｍ$^{-1}$モル$^{-1}$のモル吸光係数を示した。ポリマーは、DSCにより測定して１４９．１℃のT_gを示した。

【００６４】

実施例１０

ナトリウムヒドロキシドを触媒として用いたことを除いて、実施例１を繰り返した。０．０７ｇのナトリウムヒドロキシドを用いて、ASMに存在する酢酸を中和した。０．１ｇのナトリウムヒドロキシドをエステル交換触媒として用いたが、それは０．５モル％の触媒レベルに達した。メチルアセテート／メタノールを留出しながら、エステル交換反応をメタノール中還流下４時間実施し、必要な新しいメタノールを反応混合物に添加した。この時間の終わりで、生成物のNMR分析は、７０％のアセトキシ基のヒドロキシ基への転化

を示した。

【００６５】

実施例１１

比較例

この実施例は、アセトキシ基をヒドロキシ基に変えるのに過剰なトリエチルアミンが必要とされることを立証する。ナトリウムメトキシドの代わりにトリエチルアミンを触媒として用いたことを除いて、実施例1を実施例１１で実質的に繰り返した。０．１８ｇのトリエチルアミンを用いて、ASM中の酢酸を中和し、０．４８ｇのトリエチルアミンをエステル交換反応のために用いたが、それは１モル％の触媒レベルに達した。メタノール／メチルアセテートを留出物として連続的に除去しながら、反応混合物を７時間還流した。反応は非常に遅く、ポリマー溶液は、この時間中透明にならなかった。新しいメタノールの添加は、未加水分解ポリマーの沈殿をもたらした。この時点で、２７．９ｇのトリエチルアミン（６０モル％触媒レベル）を反応混合物に添加し、反応混合物を一晩中（１８時間）還流させた。この時間の後、NMRによる試料の分析は、アセトキシ基のヒドロキシ基への定量的転化を示した。反応混合物を冷却して、３５００mLの脱イオン水中に滴下させ、ポリマーを沈殿させた。トリエチルアミンおよび副生物を完全に除去するために、ろ過されたポリマーを再び４リットルビーカーに取り、脱イオン水を満たし、１時間攪拌しながら５０℃に加熱した。ホットスラーリーをろ過し、脱イオン水で完全に洗浄し、真空下６５℃で乾燥させた。乾燥ポリマーのNMR分析は、アセトキシ基を示さなかった。

【００６６】

実施例１２

比較例

この実施例は、4-ジメチルアミノピリジン(4-DMAP)がエステル交換の触媒として有効でないことを立証する。ナトリウムメトキシドの代わりに4-DMAPを触媒として用いたことを除いて、実施例1を実施例１２で実質的に繰り返した。０．０９ｇ（０．１５モル％）の4-DMAPを３等分して、５時間かけてエステル交換触媒として反応混合物に装填し、反応を１８時間続行したが、その間、メタノール中のポリマーの不溶性により立証されるように、感知できるほどの量のエステル交換は起こらなかった。０．６ｇ（１モル％）の追加4-DMAPを５つに分けて、７時間半の時間をかけて反応混合物に添加し、反応混合物をこの時間還流し続けた。反応はやはり非常に遅く、ポリマー溶液は、この時間中透明にならなかった。この時間後のNMRによる試料の分析は、アセトキシ基のヒドロキシ基へのわずか６９％の転化を示した。

【００６７】

実施例１３

冷水還流冷却器、サーモカップルつきサーモウェル、窒素入口および出口、上部攪拌器および外部加熱マントルを装着した四つ口５リットルガラス丸底フラスコに、３３３．５ｇ（２．０６モル）のASMおよび６８０．３ｇ（３．２７モル）のイソボルニルアクリレートの反応混合物を攪拌しながら装填した。ついで、この混合物に、１０８７．６ｇのメタノールおよび１２０．８ｇのテトラヒドロフランを添加した。反応混合物全体を１時間かけて６６℃に加熱したが、この時点で、重合を、３５．０ｇのメタノールに稀釈させた３３．８ｇ（７５％濃度；モノマーの合計モル数に基づいて２．９モル％）のt-BPPを添加することにより開始した。１時間の重合後、６．６５ｇのメタノールに稀釈させた６．６５ｇのt-BPPを添加した。次の３時間、１時間ごとに、６．６５ｇのメタノール中の６．６５ｇのt-BPPを添加した。各添加後、ポリマー混合物の試料を反応器から取り出し、細管ガスクロマトグラフィー(GC)により未反応モノマーについて分析した。重合反応を全体で約１８時間続行した。この時間の終わりで、細管GCによる最終ポリマー混合物の分析は、９８重量％よりも大きいモノマーのポリマーへの転化を示した。p-アセトキシ基のp-ヒドロキシ基へのエステル交換反応は、反応混合物を冷却することなしで始められた；１００．０ｇのメタノールに溶解したメタノール溶液中１０．４ｇの２５重量％ナトリウムメトキシドを、反応混合物に添加した。反応混合物を、メタノール／メチルアセテートを

留出物として汚染物除去して還流し続け、新しいメタノールを添加して留出物の埋め合わせをした。反応混合物を、溶液が約４時間で透明になるまで反応させ、この時点で反応混合物を冷却した。常温溶液を酸イオン交換樹脂を含むカラムを通過させることにより、触媒を除去した。固体を脱イオン水中（１０：１の水：溶液比）の沈殿により単離し、沈殿ポリマーをろ過により単離した。合計９００．０ｇの固体を、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）（イソボルニルアクリレート）として単離した。本発明をいくつかの先の実施例により説明したが、それらにより限定されないと解釈すべきである；むしろ、本発明は先に開示された一般的な領域を包含する。種々の改変および実施態様を、本発明の精神および範囲から逸脱しない限りなされ得る。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
(72)発明者 シーハン，マイケル・ティー
アメリカ合衆国テキサス州７８４１４－６１３６，コーパス・クリスティ，タラファヤ・ドライブ ６１４５
(72)発明者 ソニック，ジェームス・アール
アメリカ合衆国テキサス州７８４１４，コーパス・クリスティ，セント・デニス ６３０９

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平０６－２６６１１２（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０５６４６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３１８４６７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０２／００６８９５（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F212/00,C08F220/00,
C08L25/00,G03G7/039