

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權

1998年2月23日 60/075,558

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

技術範疇

本發明係關於多環聚合物，及其在照相石版應用方面之使用方法。更具體而言，本發明係關於含側鏈官能團的多環聚合物之改質，及其在照相抗蝕劑組成物中用來製造積體電路（IC）。

發明背景

電子業持續需要 IC 的傾向愈來愈快，耗電愈少。為符合這種規格，IC 必須為具有次微米特點尺寸的高密度。導電線必須更薄，更緊密在一起。減少導電線間的間隔，導致同時提高 IC 效率，得以增加儲存容量，更快處理電腦晶片上的資訊。為達成較薄的線寬和較小的特點尺寸，必須提高圖型化解析。

IC 的圖型化是按照技藝上已知的各種石版印刷技術進行。採用紫外線（UV）光並提高深 UV 光線或其他輻射的照相石版術，是生產 IC 設備所利用的基本而重要技術。在基材表面（例如晶圓）上施加光敏性聚合物膜（照相防蝕劑），並加以乾燥。含所需圖型化資訊的光罩，則置於靠近照相防蝕劑膜。照相防蝕劑利用包含 UV 光線，電子束、X 射線或離子束等多種之一，透過重疊光罩而照射。暴露於照射時，照相防蝕劑隨側鏈溶解度變化，而進行化學變化。照射後，基材泡在溶液內，將光敏性聚合物膜內的圖型化圖像顯像（即選擇性除去曝光或未曝光區域）。視所用照相防蝕劑的類別，或顯像溶劑的極性，可在顯像過程中除

五、發明說明（2）

去膜上曝光或未曝光區域，暴露出下方基質，然後利用侵蝕過程除去或改變圖型化的曝光或不需要的基質材料，在晶圓的功能層留下所需圖型。剩下的照相防蝕劑材料有對抗侵蝕過程的保護阻體之功。除去剩餘照相防蝕劑材料可得圖型化電路。侵蝕是利用電漿侵蝕、噴濺侵蝕、和反應性離子侵蝕(RIE)完成。

侵蝕一般會涉及令氣體通過室，於氣體存在下，在二電極間施加電位，將氣體離子化。含有電位所產生離子種類的電漿，用來侵蝕放在室內的基質。電漿內產生的離子種類，引導到圖型化基質，在此與形成揮發性生成物從表面除去的表面材料相互作用。反應性離子侵蝕在基質內提供明確的直立側壁造型，以及基質與基質間的均勻性。由於此等優點，反應性離子侵蝕技術成為 IC 製造的標準。

在高密度 IC 生產中，照相防蝕劑的塗佈、曝光和顯像，成為關鍵性。重點在於控制造像和顯像照相防蝕劑之寬至密切容許度。圖型化照相防蝕劑結構之造型，必為筆直的直立側壁。此外，圖型化防蝕劑必須容忍隨後的 IC 處理步驟，諸如 RIE。此等高效能聚合物防蝕劑需要在親水性，粘著性，輻射曝光和未曝光區間之不同溶解度(即優良解析和對比能力)，和 RIE 抵抗性等若干聚合物性能之諧調。因此，化學上放大的防蝕劑組成物，在此等高密度 IC 裝置生產中受到喜愛。

Ito 等人在美國專利 4491628 號中揭示一種化學放大的

五、發明說明（3）

照相防蝕劑組成物，包括丙烯酸酯質共聚物，酚型粘合劑，和光敏性酸發生劑。共聚物成份包括丙烯酸或異丁烯酸，丙烯酸酯或異丁烯酸酯，與酚類羧酸特丁酯碳酸特丁酯等具有側鏈酸不穩定基之單體的反應生成物。共聚物的性能可藉改變所揭示單體之含量而修整。

准予 B.F. Goodrich 公司的國際專利申請案公告 W097 / 33198 號揭示一種化學放大的照相防蝕劑組成物，包括多環聚合物，含具有酸不穩定基之重複單位。此外，聚合可含具有各種側鏈中性基、酸性基、烷基，及其混合物之多環重複單位。此等多環聚合物對短波長造像輻射顯示良好透明性，並能抵抗 RIE 處理技術。此外，各種可應用的官能團使技術人員可修整聚合物性能至廣泛的規格。聚合物上的酸不穩定基被裂解，對聚合物賦予極性或溶解度，同時中性基有賦予親水性、溶解度、促進潤濕，改良模性能之功用。側鏈酸基有利於聚合物的親水性／潤濕，並賦予粘著特性。側鏈烷基取代物可用來改變聚合物系統的 Tg。

雖然前述多環聚合物藉用選定的側鏈官能團，在高效能照相防蝕劑應用的修整性能方面，顯示適用性，但仍有缺點存在，即含有某些此等官能性的環烯烴單體，難以有效直接聚合。例如含羥基（如醇類、羧酸類、酚類）和氮（如醯胺類，脲類）之官能性，顯示用來使此等官能性環烯烴單體聚合之觸媒系統，造成所需聚合物產率降低。此外，

五、發明說明（4）

有某些官能團的環烯烴單體難以合成，並藉經習知合成途徑精製，且常常在商業上無法取得。因此，具有側鏈官能團的照相防蝕劑聚合物需有變通合成途徑，在技術上可行，有效且經濟。

發明概要

本發明之一般目的，在於提供照相防蝕劑組成物內可用聚合物之官能化變通方法。

本發明次一目的，在於提供包括多環重複單位之後官能化聚合物。

本發明另一目的，在於將包括含側鏈酸不穩定部份的重複單位之多環聚合物後官能化。

本發明又一目的，在於提供以含羥基、氮和硫之基團，將多環聚合物官能化之變通方法。

本發明再一目的，在於將含羧酸的部份透過後官能化反應，引入多環聚合物骨架內。

本發明進一步目的，在於提供具有提高親水性之照相防蝕劑聚合物。

已知本發明上述目的，可藉由適用於照相防蝕劑組成物的多環聚合物之製法完成，即經由後官能化製程，在聚合物內引進難以聚合的官能性，該製程包括：(a)提供多環基本聚合物組成物，包括含側鏈酸不穩定基之重複單位，以及含側鏈受保護含羥基部份之重複單位；(b)脫離保護含羥基的部份，得游離羥基；以及(c)令游離羥基與共反

五、發明說明（5）

應性部份反應，得後官能化部份。

圖式簡單說明

第 1 圖為印刷圖像以 0.30 微米特點解析在 50/50 草酸酯/特丁酯防蝕劑聚合物上之 SEM 顯微照片；

第 2 圖為印刷圖像以 0.30 微米特點解析在含 10 莫耳 % 具有側鏈羧酸官能性的重複單位之本發明防蝕劑聚合物上的 SEM 顯微照片；

第 3 圖為印刷圖像以 0.15 微米特點解析和 1:1 節距在含 10 莫耳 % 具有側鏈羧酸官能的重複單位之本發明防蝕劑聚合物上的 SEM 顯微鏡照片；

第 4 圖為印刷圖像以 0.12 微米特點解析和 2:1 節距在含 10 莫耳 % 具有側鏈羧酸官能的重複單位之本發明防蝕劑聚合物上的 SEM 顯微鏡照片；

第 5 圖為印刷圖像以 0.16 微米特點解析和 1:1 節距在含 20 莫耳 % 具有側鏈羧酸官能的重複單位之本發明防蝕劑聚合物上的 SEM 顯微鏡照片；

第 6 圖為印刷圖像以 0.10 微米特點解析和 3:1 節距在含 10 莫耳 % 具有側鏈羧酸官能的重複單位之本發明防蝕劑聚合物上的 SEM 顯微鏡照片。

詳細說明

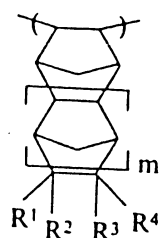
本發明係針對官能團直接加入基本聚合物內之方法，基本聚合包括含側鏈酸不穩定基之多環重複單位以及含具有受保護羥基的側鏈部份之多環重複單位。後官能化聚合物

五、發明說明（6）

可應用於化學放大照相防蝕劑組成物。本發明方法可用在含所需官能性的單體利用直接聚合，無法把所需官能團加入聚合物內之情況。

在本發明一要旨中，包括下列式 I 和式 II 的多環重複單位之基本聚合物，經後官能化，得適於化學放大照相蝕劑應用之聚合物。式 I 重複單位含側鏈酸不穩定基，而式 II 重複單位含側鏈受保護的含羥基部份。此外，基本聚合物組成物可視需要含有下式 III 所示多環重複單元。本發明基本聚合物透過側鏈受保護的含羥基部份而後官能化。

本發明含酸不穩定基之重複單位如下式 I：



I

其中 R^1 至 R^4 分別代表選自

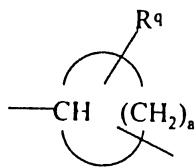
$-(A)_nC(O)OR^*$, $-(A)_n-C(O)OR$, $-(A)_n-OR$, $-(A)_n-OC(O)R$, $-(A)_n-C(O)R$,
 $-(A)_n-OC(O)OR$, $-(A)_n-OCH_2C(O)OR^*$, $-(A)_n-C(O)O-A'-OCH_2C(O)OR^*$,
 $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR^*$, $-(A)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR^{**})$, and

$-(A)_n-C(R)_2CH(C(O)OR^{**})_2$ 之取代物，惟 R^1 至 R^4 至少其一係選自含 R^* 之酸不穩定基，以 $-(A)_nC(O)OR^*$ 為佳。A 和 A' 分別代表二價架橋或間隔基，選自二價烴基、

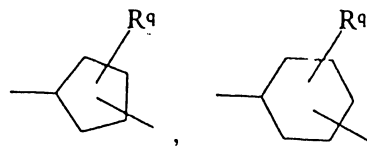
五、發明說明（7）

二價環烴基、二價含氧基、二價環醚類和環二醚類， m 爲 0 至 10 的整數，以 0 或 1 爲佳， n 爲 0 或 1 之整數。若 n 爲 0，顯然 A 代表單一共價鍵。二價意指自由基各端之自由價，附設於二分開基。二價烴基可以式 $-(C_dH_{2d})-$ 表示，其中 d 代表烷撐鏈上的碳原子數，爲 1 至 10 的整數。二價烴基宜選自直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷撐，諸如甲撐、乙撐、丙撐、丁撐、戊撐、己撐、庚撐、辛撐、壬撐、癸撐。若顧及支鏈烷撐基，須知直鏈烷撐上的氫原子即改爲直鏈或支鏈 C_1-C_5 烷基。

二價環烴基包含下式所示被取代和未被取代之 C_3-C_8 環脂基部份：



其中 a 爲 2 至 7 的整數，而有 R^q 存在時，即代表直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷基。較佳二價環烷撐基包含下列結構所示環戊撐和環己撐部份：

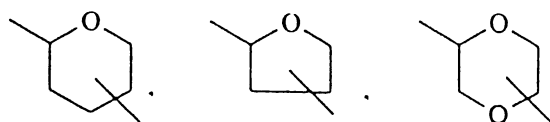


其中 R^q 同上。在此所示以及整個說明書內，從環結構

五、發明說明 (8)

和 / 或式突出的二鍵線，代表該部份的二價性能，並表示碳環原子結合於各式內所限定相鄰分子部份之點。在習知技藝上，從環結構中心突出的對角鍵線，表示鍵可視需要連接於環上任一碳環原子。另知鍵線所連接的碳環原子可配合少一氫原子，以符合碳的價要件。

較佳二價環醚類和二醚類如下結構所示：



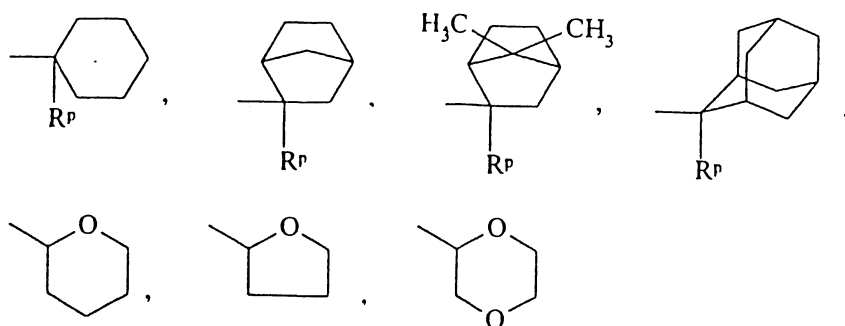
含二價氧之基包含 C_2-C_{10} 烷撐醚類和多醚類。 C_2-C_{10} 烷撐醚表示二價醚部份的碳原子總數必須至少 2，不超過 10。二價烷撐醚類可以或一烷撐-O-烷撐-表示，其中結合於氧原子之各烷撐可相同或不同，並選自甲撐、乙撐、丙撐、丁撐、戊撐、己撐、庚撐、辛撐、壬撐。此系列最簡單的二價烷撐醚是 $-CH_2-O-CH_2-$ 基。較佳聚醚部份包含下式之二價基：



其中 x 為 1 至 5 的整數， y 為 2 至 50 的整數，惟聚醚間隔基部份上的終端氧原子，不能直接連接到相鄰基上的終端氧原子而形成過氧化物鏈。易言之，當聚醚間隔基連接上述 R^1 至 R^4 所示任一含終端氧之取代基時，不包含過氧化物鍵 (即 $-O-O-$)。

五、發明說明 (9)

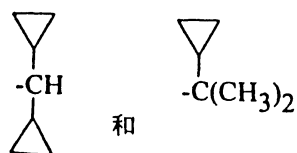
在上述式中 R 代表直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷基。R*代表可由光酸乳發劑裂解之部份 (即酸不穩定基、封阻基或保護基)，選自 $-C(CH_3)_3$ ， $-CH(R^8)OCH_2CH_3$ ， $-CH(R^9)OC(CH_3)_3$ ，或下列環基：



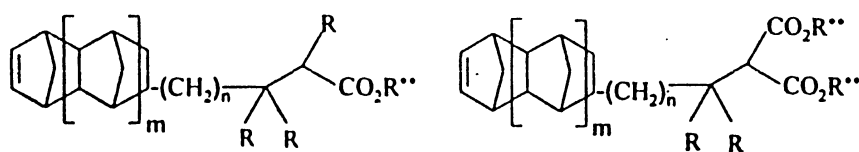
R⁹ 代表氫，直鏈或支鏈 C_1-C_5 烷基。烷基包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、特丁基、戊基、特戊基、新戊基。在上述結構中，從環基突出的單鍵線，表示保護基結合於各取代基的碳環位置。酸不穩定基之例包含 1-甲基-1-環己基、異水片基、2-甲基-2-異冰片基、2-甲基-2-金剛烷基、四氫呋喃基、四氫吡喃基、3-氧環己醯基、甲羥戊酸乳醯基、1-乙氧基乙基、1-特丁氧基乙基、二環丙基甲基 (Dcpm)、二甲基環丙基甲基 (Dmcp)、R**分

五、發明說明 (10)

別代表上述 R 和 R*，Dcpm 和 Dmcp 分別如下列結構所示：



具有選自 $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(R)(C(O)OR^{**})$ or $-(CH_2)_n C(R)_2 CH(C(O)OR^{**})_2$ 之取代基的上式多環單體，可以下式代表：



其中 m 同上，而 n 為 0 至 10 之整數。

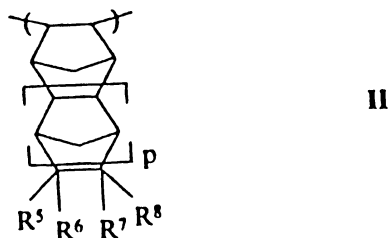
凡精於此道之士均知任何光酸可裂解之部份，均適於實施本發明，只要聚合反應不實質上受到抑制即可。

較佳之酸不穩定基為受保護之有機酯基，其中保護基或封阻基在酸存在下會進行裂解反應，以羧酸特丁酯尤佳。

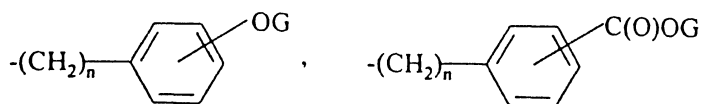
下式 II 所規定重複單位包括含受保護羥基部份之側鏈基。羥基部份指含羥基之任何官能團。為簡化起見，受保護部份亦可稱為受保護氧基。受保護氧基指受到保護以免

五、發明說明（11）

發生不良反應的氧原子。含羥基的代表性官能團包含例如醇類、羧酸類、酚類。受保護的羥基部份指羥基部份內氧原子上的氫原子，被保護基所暫時取代。保護基用來保護官能團不發生不良的副反應，或封阻其與其他官能團或基本聚合物聚合所用觸媒發生不良反應。含側鏈受保護羥基部份的重複單位如下所示：



其中 R^5 至 R^8 分別代表氫，直鏈和支鏈 C_1 - C_{20} 烷基，
 $-(CH_2)_n C(O)OR$ ， $-(CH_2)_n OR$ ， $-(CH_2)_n OC(O)R$ ， $-(CH_2)_n C(O)R$ ，
 $-(CH_2)_n OC(O)OR$ ， $-(CH_2)_n OC(O)OR$ ，其中 R 為直鏈或支鏈 C_1 - C_{10} 烷基。 R^5 至 R^8 至少其一選自 $-(CH_2)_n OG$ ，
 $-(CH_2)_n C(O)OG$ 和 $-(CH_2)_n - (C_6 \text{ 至 } C_{14}) \text{ 芳基 } - OG'$ 所示之受保護基。代表性芳基為苯基、萘基、蒽基。芳基為苯基時，羥基受保護取代物如下式所示：

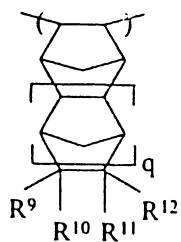


其中 n 為 0 至 10 的整數，以 0 至 5 為佳， p 為 0

五、發明說明 (12)

至 5 的整數，以 0 或 1 為佳；而 G 為保護基，選自式 -Si(R¹⁵)₃ 之取代物，其中 R¹⁵ 分別代表直鏈和支鏈 C₁-C₁₀ 烷基，苯基等芳基，以直鏈或支鏈 C₁-C₅ 烷基所取代苯基等芳烷基。代表性矽烷基包含二甲矽烷基、三乙矽烷基、三異丙矽烷基、二甲基二異丙矽烷基、二乙基二異丙矽烷基、二甲基己矽烷基、二甲基苯矽烷基、特丁基二甲矽烷基、特丁基二苯矽烷基、二特丁基甲矽烷基、三苄矽烷基、三對二甲苯矽烷基、三苯矽烷基、二苯基甲矽烷基。較佳保護基包含三烷矽烷基，以三甲矽烷基最好。

本發明基本聚合可含選自下式 III 之重複單位：



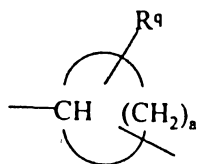
III

其中 R⁹ 至 R¹² 分別代表氫、直鏈或支鏈 C₁-C₁₀ 烷基，或選自 -(A)_n-C(O)ORⁿ， -(A)_n-ORⁿ， -(A)_n-OC(O)ORⁿ， -(A)_n-C(O)Rⁿ， -(A)_n-OC(O)C(O)ORⁿ， -(A)_n-O-A'-C(O)ORⁿ， -(A)_n-OC(O)-A'-C(O)ORⁿ， -(A)_n-C(O)O-A'-C(O)ORⁿ， -(A)_n-C(O)-A'-ORⁿ， -(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)ORⁿ， -(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)ORⁿ， -(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)ORⁿ， -(A)_n-C(Rⁿ)₂CH(Rⁿ)(C(O)ORⁿ)， and -(A)_n-C(Rⁿ)₂CH(C(O)CRⁿ)₂；之取代基，而 q 為 0 至 5 的整數

五、發明說明（13）

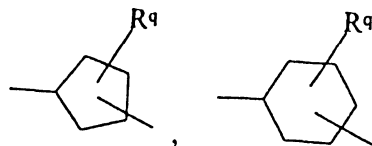
，以 0 或 1 為佳。A 和 A' 部份分別代表二價架橋或間隔基，選自二價烴基、二價環烴基、二價含氧基、二價環醚類和環二醚類，m 為 0 至 10 的整數，以 0 或 1 為佳，n 為 0 或 1 之整數。若 n 為 0，顯然 A 代表單一共價鍵。二價意指自由基各端之自由價，附設於二分開基。二價烴基可以式 $-(C_dH_{2d})-$ 表示，其中 d 代表烷撐鏈上的碳原子數，為 1 至 10 的整數。二價烴基宜選自直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷撐，諸如甲撐、乙撐、丙撐、丁撐、戊撐、己撐、庚撐、辛撐、壬撐、癸撐。若顧及支鏈烷撐基，須知直鏈烷撐上的氫原子即改為直鏈或支鏈 C_1-C_5 烷基。

二價環烴基包含下式所示被取代和未被取代之 C_3-C_8 環脂基部份：



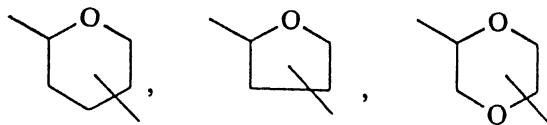
其中 a 為 2 至 7 的整數，而有 R^q 存在時，即代表直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷基。較佳二價環烷撐基包含下列結構所示環戊撐和環己撐部份：

五、發明說明 (14)



其中 R^9 同上。

較佳二價環醚類和二醚類如下結構所示：

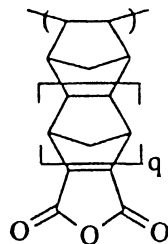


含二價氧之基包含 C_2-C_{10} 烷撐醚類和多醚類。 C_2-C_{10} 烷撐醚表示二價醚部份的碳原子總數必須至少 2，不超過 10。二價烷撐醚類可以或一烷撐 -O- 烷撐 - 表示，其中結合於氧原子之各烷撐可相同或不同，並選自甲撐、乙撐、丙撐、丁撐、戊撐、己撐、庚撐、辛撐、壬撐。此系列最簡單的二價烷撐醚是 $-CH_2-O-CH_2-$ 基。較佳聚醚部份包含下式之二價基：

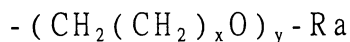


其中 x 為 1 至 5 的整數， y 為 2 至 50 的整數，惟聚醚間隔基部份上的終端氧原子，不能直接連接到相鄰基上的終端氧原子而形成過氧化物鏈。易言之，當聚醚間隔基連接上述 R^9 至 R^{12} 所示任一含終端氧之取代基時，不包含過氧化物鍵（即 $-O-O-$ ）。 R^9 和 R^{12} 可與所附設環碳厚一同代表下式所示環酐基：

五、發明說明 (15)



其中 q 同上。 R'' 分別表示直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷基，直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷氧基烷撐，聚醚類，單環和多環 C_4-C_{20} 環脂族部份，環醚類，環酮類，環酯類(內酯)。 C_1-C_{10} 烷氧基烷撐指終端烷基通過醚氧原子聯結於烷撐部份。此殘基為烴質醚部份，一般可以一烷撐-O-烷基表示，其中烷撐和烷基分別含有 C_1-C_{10} ，各為直鏈或支鏈。聚醚基可以下式表示：



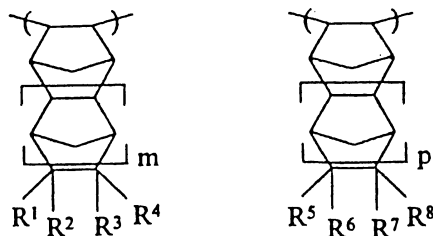
其中 x 為 1 至 5 的整數， y 為 2 至 50 的整數， Ra 代表直鏈和支鏈 C_1-C_{10} 烷基。較佳聚醚基包含聚(環氧乙烷)和聚(環氧丙烷)。

單環型環脂族單環部份例如包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基等。環脂族多環部份例如包含原冰片基、金剛烷基、四氫二環戊二烯基(三環〔5.2.1.0²⁶〕癸基等。環醚例如包含四氫呋喃基和四氫吡喃基部份。環酮例如包含 3-氧環己醯基部份。

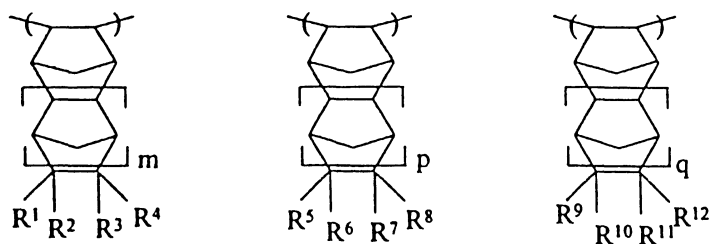
本發明基本聚合物包括式 I 和式 II 規定之重複單元，與式 III 規定的重複單元隨意組合。在本發明範圍內亦構

五、發明說明 (16)

想包括式 I 和式 III 重複單元之基本聚合物。因此，本發明基本聚合物包括如下重複單元：



若包含式 III 規定的隨意重複單元在內，則本發明包括如下重複單元：

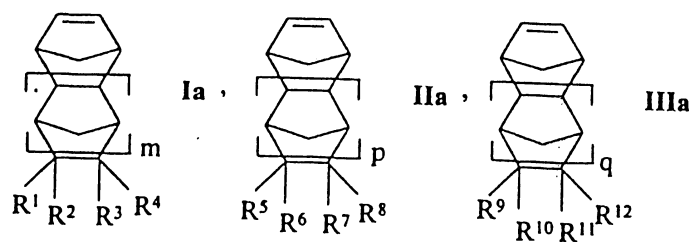


在上述聚合物中 R^1 至 R^{12} ， m, p, q 均同上，而 R^1 至 R^4 至少其一必須為酸不穩定基， R^5 至 R^8 至少其一必須為含受保護羥基部份。本發明基本聚合物包括重複單位之任何組成份，只要聚合物上有含側鏈受保護羥基部份和側鏈醇穩定基即可。

本發明基本聚合物一般包括約 5 至約 95 莫耳 % 的含側鏈酸不穩定基之多環重複單位，以及約 95 至約 5 莫耳 % 的含側鏈受保護羥基部份之多環重複單位。本發明聚合物可隨意含約 5 至約 50 莫耳 % 之式 III 所示重複單位。

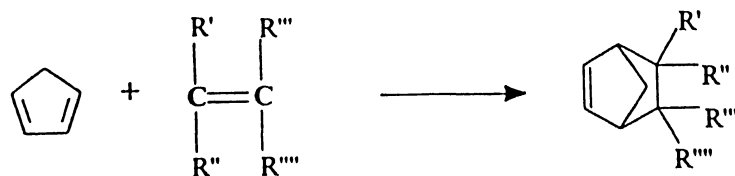
五、發明說明 (17)

本發明基本聚合物可由下式 Ia, IIa, IIIa 所示適當官能化原冰片型單體，在單或多成份 VIII 族過渡金屬觸媒存下聚合：

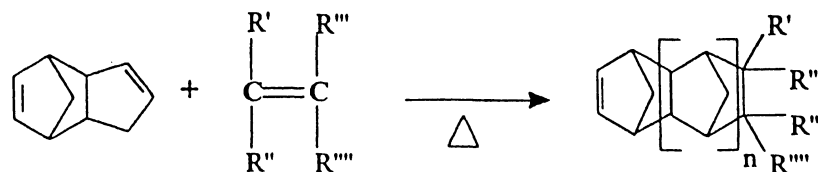


其中 R^1 至 R^{12} , m , p , q 如前述。

本發明被取代多環單體之經濟製造途徑，有賴 Diels-Alder 反應，其中環戊二烯 (CPD) 或被取代 CPD 與被適當取代的二烯親和物，在提高溫度反應，形成被取代之多環加成物，一般可以下列反應式表示：



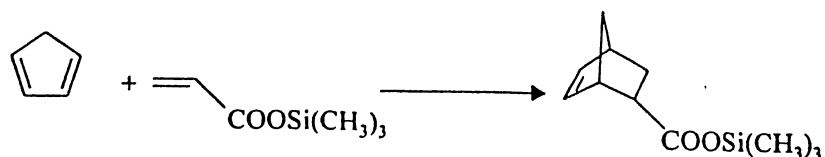
其他多環加成物可由二環戊二烯 (DCPD) 在適當二烯親和物利用熱解作用製成。反應是先進行 DCPD 熱解成 CPD 再利用 CPD 與二烯親和物的 Diels-Alder 加成作用，得加成物如下：



五、發明說明 (18)

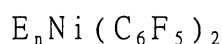
其中 R' 至 R''' 分別代表上式 I, II, III 中 R¹ 至 R¹² 限定之取代物。

例如，原冰片烯的三甲矽酯可由環戊二烯與丙烯氧基三甲基矽烷之 Diels-Alder 反應製成，反應式如下：



此等單體之聚合觸媒和方法載於 BFGoodrich 公司的 W097/33198 國際專利申請案，1997 年 6 月 12 日公告，於此列入參考。

可用來製造本發明所利用聚合物的單一成份觸媒系統，以下式表示：



其中 n 為 1 或 2，E 代表中性 2 電子給予體配位基。n 為 1 時，E 為 π 芳烯配位基為佳，例如甲苯，苯，三甲基苯。

若 n 為 2，E 宜選自二乙醚，四氫呋喃 (THF)、二噁烷。在反應介質中單體對觸之比，自約 5000:1 至約 50:1。反應可在環己烷，甲苯等烴溶劑內進行，溫度約 0℃ 至約 70℃，以 10℃ 至約 50℃ 為佳，而以約 20℃ 至約 40℃ 更

五、發明說明 (19)

好。上述之較佳觸媒為(甲苯)雙(全氟苯基)鎳、(三甲基苯)雙(全氟苯基)鎳、(苯)雙(全氟苯基)鎳、雙(四氫呋喃)雙(全氟苯基)鎳、雙(二噁烷)雙(全氟苯基)鎳。

本發明基本特點是，式 IIa 所示單體要引進聚合反應器內時，此單體之含羥基部份必須加以保護。否則，未經保護的含羥基部份有與 VIII 族金屬觸媒反應的傾向。以致失去活性。

上述 G 所示保護基是利用已知技術引進單體內，例如參見 T.W.Green 和 P.G.M.Wuts 著《有機合成中的保護基》第二版，John Wiley & Sons 公司，紐約 1991。其他保護基亦可用。只要容易引進單體內，不與觸媒系統互動以抑制聚合反應。容易從保護部份除去，且不侵襲脫保護部份即可。保護基應可利用不侵襲基本聚合物內酸不穩定基的脫保護試劑，選擇性除去。

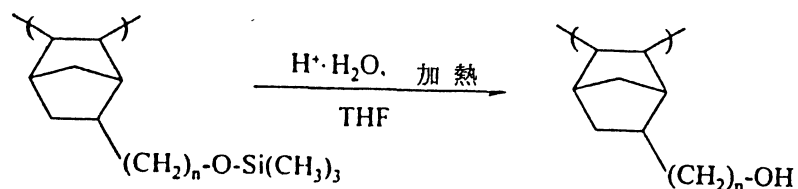
保護基的活化能宜比酸不穩定部份為低，以確保保護基被夾住，而酸不穩定基保持無損。

在含所需側鏈受保護含羥基部份之基本聚合物合成後，受保護的含羥基部份即脫保護，生成含醇、羧酸或酚之官能團。保護基之除去已載於技藝上，例如上述《有機合成中的保護基》。代表性脫保護反應如下：

醇類：

含側鏈受保護醇取代物(矽醚)之重複單位，可在四氫呋喃溶劑存在下，經由酸解脫保護如下：

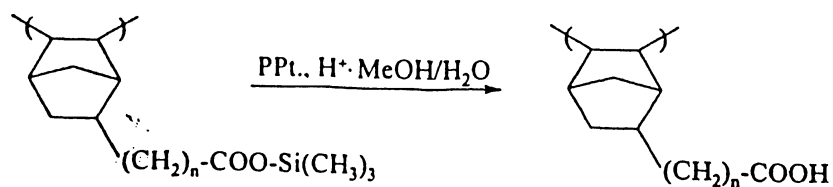
五、發明說明 (20)



其中 n 為 0 至 10 的整數。

羧酸類

含側鏈受保護羧酸(矽酯)取代物之重複單位，可經由上述酸解脫保護，或含重複單位的基本聚合物可在甲醇水溶液內析出，進行水解成羧酸官能團。代表性脫保護反應如下：

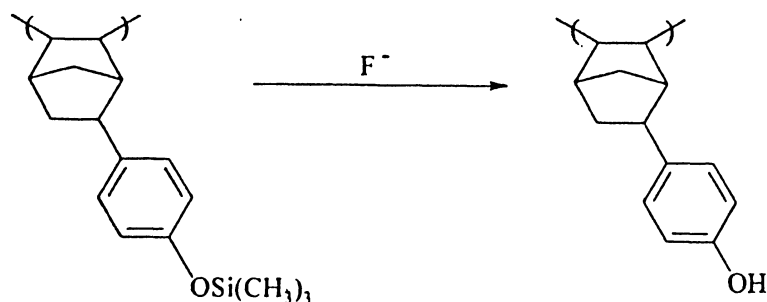


其中 n 為 0 至 10 之整數。所製成的含酸基本聚合物可在此點利用於照相防蝕劑用途，或以與反應基按下述後官能化。

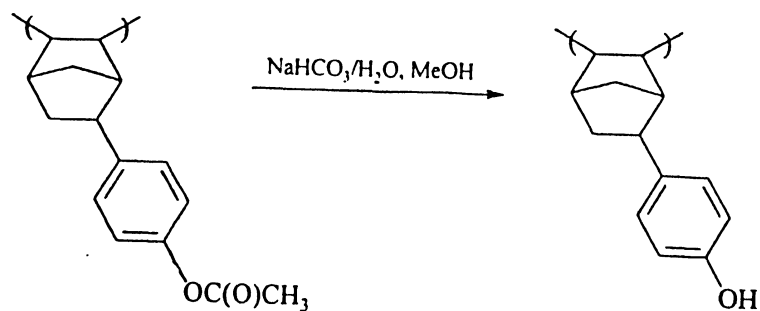
酚類

五、發明說明 (21)

含側鏈受保護酚基(矽醚)之重複單位，可利用含此重複單位的基本聚合物在酸性甲醇溶液內回流而脫保護。矽醚保護基內的三甲矽烷基可利用弱酸和鹼，或在氟化物離子(四烷基氟化銨)存在內裂解。反應式如下：



酚亦可受保護成乙酸苯酯部份，並在碳酸氫鈉／甲醇水溶液存在內裂解，生成醇，如下式：

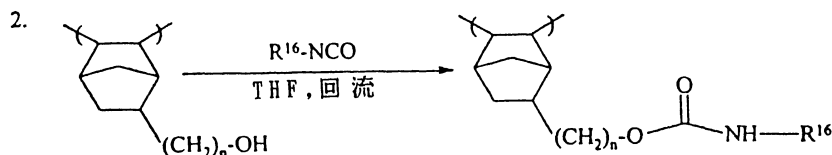
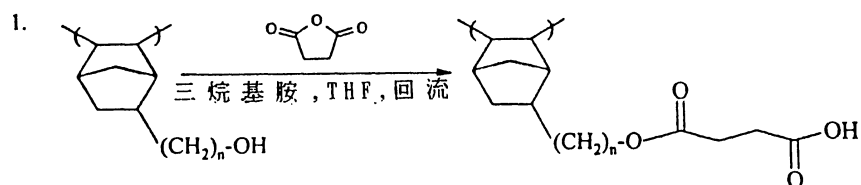


本發明基本聚合物透過基本聚合物中多環重複單位支鏈的脫保護醇和羧酸基加以後官能化。本發明脫保護基本聚

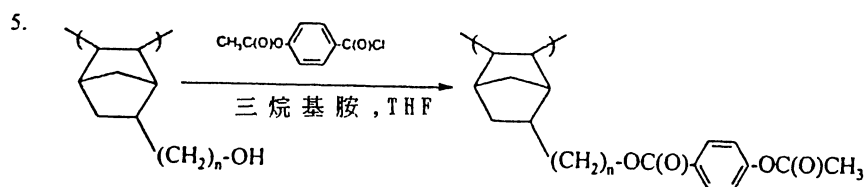
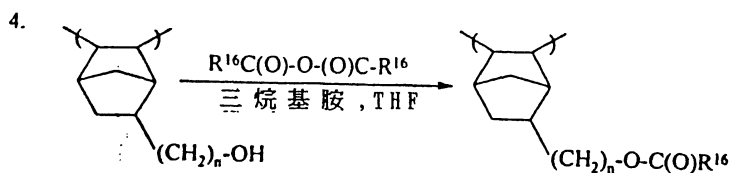
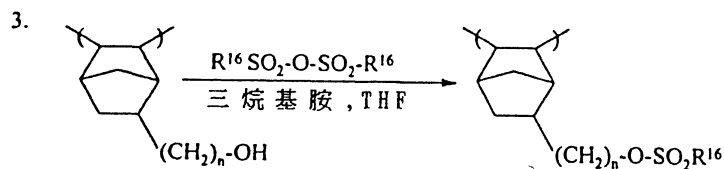
五、發明說明 (22)

合物可以增進照相防蝕劑聚合物的任何共反應性部份加以後官能化。

含側鏈醇基的基本聚合物可甲丁二酐、式 $R^{16}-NCO$ 之異氰酸酯，式 $R^{16}-SO_2-O-SO_2-R^{16}$ 之磺酸酯，式 $R^{16}-C(O)O(O)C-R^{16}$ 之共反應性部份後官能化，式中 R^{16} 為直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基， C_6-C_{20} 芳基， C_7-C_{24} 芳烷基，或式 $-(CH_2)_n-Si(R^{19})_3$ 之矽烷基，其中 R^{19} 為直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基， C_6-C_{20} 芳基， C_7-C_{24} 芳烷基， n 為 0 至 10 之整數。在說明書內，芳烷基指具有直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基聯化物之芳基。代表性芳基和芳烷基為苯基、甲苯基、二甲苯基等。代表性反應如下：



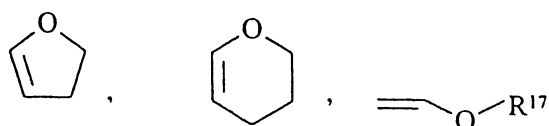
五、發明說明 (23)



含側鏈羧酸基的基本聚合物可用與羧基具有共反應性之直鏈或支鏈縮醛類、環型縮醛類、原碳酸鹽、乙烯基醚類，加以後官能化。適用之直鏈或支鏈縮醛取代物包含甲氧基甲基氧基、乙氧基甲基氧基、正丙氧基甲基氧基、正丁氧基甲基氧基、苯氧基甲基氧基、異丙氧基甲基氧基、特丁氧基甲基氧基、三氯乙氧基甲基氧基。適用的環型縮醛取代物包含四氫呋喃基氧基和四氫吡喃基氧基、適當原碳

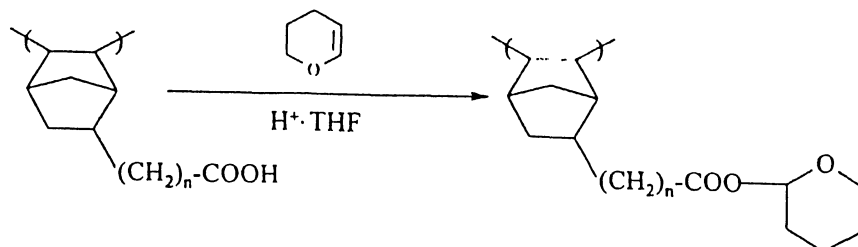
五、發明說明 (24)

酸酯取代物包含三甲氧基甲基氧基、三乙氧基甲基氧基、三正丙氧基甲基氧基、二乙氧基甲基氧基。烯醇醚包括乙烯醚、1-丙烯醚、1-丁烯醚、1,3-丁二烯醚、苯乙烯醚。代表性共反應性部份如下：



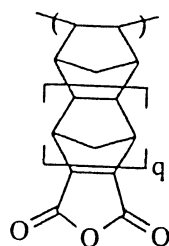
其中 R^{17} 代表直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基，或芳基。

上述部份與包括具有側鏈羧酸基的重複單位之所需基本聚合物反應。反應是在適當溶劑內，並在有益於遂行反應的溫度進行。羧酸部份之典型後官能化反應式如下：

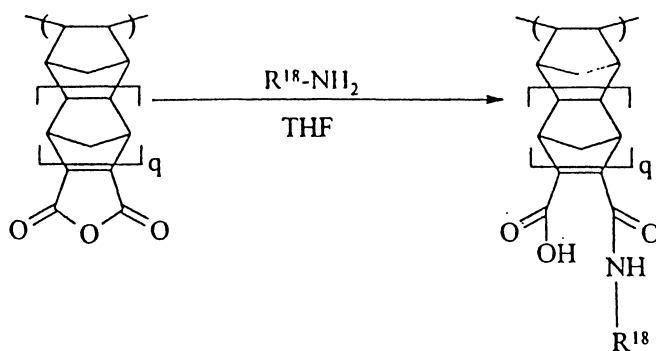


包括式 I 和式 III 重複單位的基本聚合物可往後官能化，只要式 III 所示多環重複單位上的取代物適於後反應，而後反應條件對式 I 其重複單位上的酸不穩定基無不良效應即可。已知下式 III 官能團中 R^9 和 R^{12} 與所附碳原子形成環型酐者，可做為後官能化反應之平台：

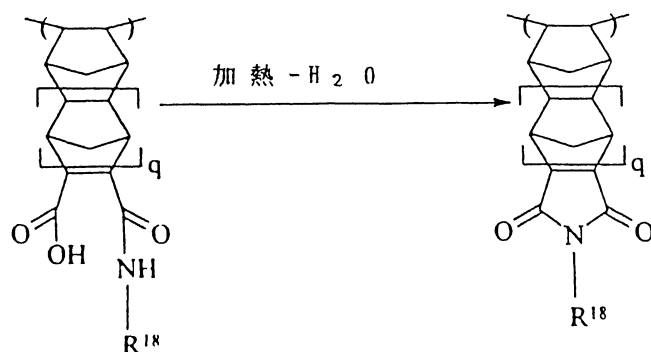
五、發明說明 (25)



環型酐官能團可與胺 $R^{18}-NH_2$ 或和醇反應，生成二官能酸／醯胺或官能酸／酯。酐官能團轉化成二官能酸／醯胺如下：



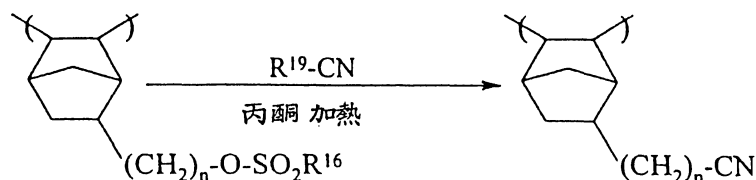
其中 R^{18} 為直鏈或支鏈 C_1-C_{10} 烷基， C_6-C_{20} 芳基或芳烷基，所得二官能性重複單位可在適當溶劑內，利用縮合反應而環化，產生醯亞胺官能團如下：



除將含有所需醇和羧酸的基本聚合物組成份加以後官能

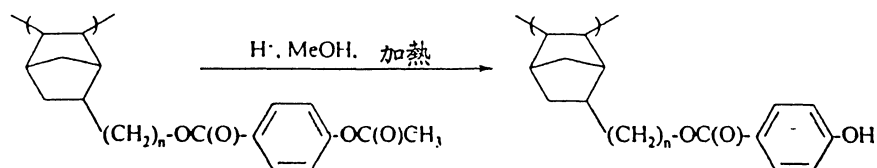
五、發明說明 (26)

化之外，可知本發明後官能化聚合物組成份可進一步官能化。將側鏈取代物引進聚合物骨架內。例如，利用磺醯酯取代之聚合物與氰化物鹽，例如氯化鈦、或有機腈，諸如三甲矽烷基腈，在鹵化物鹽存在下反應，即可將腈基引進聚合物內，而得具有腈取代重複單位之聚合物。反應可書寫如下：



其中 R^{19} 為可被氯化鈉、氟化鈉等鹵化物鹽夾持之有機基。

在另一反應中，上述方程式 5 的後官能化生成物，可進一步在酸性甲醇溶液存在下反應，從苯環夾持乙酸酯取代物，得相對應酚。反應如下：



前述後官能化反應之進行，可令包括具有側鏈反應性部份的重複單位，與適當溶劑內的所需共反應部份，在可引發反應但不會過份影響反應物或需生成物之溫度反應。適

五、發明說明（27）

當溶劑包含苯、氯苯、二甲苯、甲苯等芳族烴溶劑，二氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳等鹵化烴溶劑；乙酸乙酯和乙酸丁酯等酸酯；以及四氫呋喃(THF)等醚類。

選擇溶劑視反應物。所需反應條件而定。較佳溶劑為二噁烷和 THF 等醚類。將要反應的基本聚合物或官能化聚合物，連同適當共反應物溶入所需溶劑內。反應物在適當溫度範圍攪拌反應，進行有效的官能化反應。反應溫度可從約 -100℃至回流溫度，視反應和溶劑的性能而定。官能化完成時，聚合物從反應介質分離，並按照習知技術精製。本發明含羥基部份的後官能化程度，一般在 0 至 100 莫耳%，以 20 至 80 莫耳%為佳，而以 20 至 70 莫耳%更好。

本發明照相防蝕劑組成份包括揭示的多環組成物，溶劑，光敏性酸發生劑(光引發劑)。溶劑抑制劑可隨意添加到組成物的約 20 重量%以下。適用的溶解抑制劑為特丁基螯合劑(JV Crivello 等人<化學放大電子束照相防蝕劑>，Chem. mater., 1996. 8, 376-381)。

暴露於輻射時，輻射敏感性酸發生劑即發生強酸。適用之光酸發生劑包含三氟甲烷磺酸鹽(例如三苯磺三氟甲烷磺鹽)，連苯三酚(例如連苯三酚之三甲磺醯鹽)；三芳基磺和二芳基碘六氟矛酸鹽、六氟砷酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽等鎔鹽；羥醯亞胺之酯類， α, α' -雙磺醯基重氮甲烷，硝基取代的苯甲醇之磺酸酯，萘醌-4-疊氮化物。其他適用

五、發明說明 (28)

的光酸發生劑載於 Reichmanis 等人的 Chem. Mater. 3, 395, (1991)。以含三芳基磺或二芳基磺鹽之組成物為佳。因其對深 UV 光 (193 至 200nm) 的敏感性，以及極高解析圖像之故。最好是未被取代以及對稱或不對稱取代之二芳基磺或二芳基磺鹽。光酸引發劑成份佔聚合物的約 1 至 100 w/w%。較佳濃度範圍為 5 至 50 w/w%。

本發明照相防蝕劑組成物可隨意含有敏化劑，可在中度 UV 至可見光的較長波長範圍，將光酸引發劑敏化。視所欲應用，該敏化劑可包含芘和北等多環芳香族。光酸引發劑之敏化已屬公知，並載於美國專利 4,250,053；4,371,605 和 4,491,628 號，在此列入參數。本發明不限於特定類之敏化劑或光酸引發劑。

本發明亦涉及在基質上產生正調防蝕劑圖像之方法，包括：(a)在基質上塗佈包括本發明正調防蝕劑組成份膜，(b)將膜逐一圖像暴露於輻射，(c)得圖像顯像。第一步驟涉及用包括溶於適當溶劑內的正調防蝕劑組成份之膜，塗佈於基質。適當基質係由矽、陶瓷、聚合物等構成。適當溶劑包含丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMER)，環己酮，乳酸丁酯、乳酸乙酯等。膜可用已知技術，諸如旋塗或噴塗法，或刮刀法，塗在基質上。膜在暴露於輻射之前，最好在約 1 分鐘短時間內加熱到約 90°C 至 150°C 的溫度。在製法第二步驟中，膜係逐一圖像暴露於適當電子束或電磁輻射，以電磁輻射為佳，諸如紫外線或 X 射線，以紫外線輻射為

五、發明說明（29）

佳，適宜波長約 193 至 514nm，以約 193nm 至 248nm 為佳。適當輻射源包含水銀，水銀／氬，和氬燈，氟化氬和氟化氮雷射，x 射束或電子束。輻射被輻射敏感性發生劑所吸收，在暴露面積產生游離酸。游離酸催化共聚物的側鏈酸不穩定基之裂解，將共聚物從溶解抑制劑轉化為溶解增進劑，因而增加暴露防蝕劑組成物在水性底質內之溶解度。膜在暴露於輻射後，最好在約 1 分鐘的短期間內，加熱至約 90℃至 150℃的溫度。

第三步驟涉及正調圖像以適當溶劑顯像。適當溶劑包含水性底質，以無金屬離子的水性底質為佳，諸如四甲基氫氧化銨或膽鹼。本發明組成物提供高度對比和直壁之正圖像。獨特的是本發明組成物之溶解性能可藉單純數變共聚物之組成物而變化。

本發明亦涉及積體電路總成，諸如積體電路晶片、多晶片模組，或本發明製法製成之電路板。積體電路總成包括在基質上利用下列步驟形成的電路、(a)以包括本發明正調防蝕劑組成物之膜塗佈基質，(b)將膜逐一圖像暴露於輻射，(c)時圖像顯像以使基質曝光(d)利用已知技術在基質上顯像的膜內形成電路。

俟基質曝光後，可利用已知技術，諸如蒸發、噴濺、鍍著、化學蒸著、或雷射感應定著法，以導電性金屬等導電性材料塗佈基質，而在曝光面積形成電路圖型。膜表面可經碾壓，除去任何過量導電性材料。在電路製作過程中，

五、發明說明 (30)

介電材料亦可以類似手段定著。在摻磷或摻氮電路電晶體製法中，硼、磷、砷等無機離子可植入基質內。電路之其他形成手段，為精於此道之士所公知。

以下實施例詳述本發明某些組成物之製法和使用。詳細製法在上述一般說明製法之範圍內，用做舉例加以說明。實施例只是舉例之用。不在限制本發明範圍。

實施例 1

合成原冰片烯之特丁酯／三甲矽烷基受保護之原冰片醇共聚物 (50／50 莫耳比) 於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 17.6 克 (0.089 莫耳) 三甲矽烷基受保護之原冰片醇，17.4 克 (0.089 莫耳) 原冰片烯之特丁酯，和 80 毫升甲苯。

於室溫之反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液 (單體對觸媒比為 200／1)。觸媒溶液是在乾箱內，於 15 毫升甲苯加 0.43 克 (0.895 毫莫耳) 的 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 製成。容許聚合攪拌 5 小時，然後添加 10 毫升丙酮內溶有 0.255 克 1,2-環己二酮二之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯

合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合複合物，將濾液濃縮。傾注入丙酮內，析出聚合物。將析出的聚合物過濾，再溶入四氫呋喃，用 Amberlyst[®] IR-131 (維片哈斯公司製品，聚苯乙烯／磺酸質濕離子交換樹脂) 處理。所得聚合物溶液經濃縮，在甲醇內析出。

聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物產量 153 克

五、發明說明 (31)

(44%)。聚合物又用 GPC、IR、NMR 檢定。發現聚合物的分子量 $M_n = 47,000$ ， $M_w = 84,000$ ，IR 明顯表示無羥基存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示聚合物組成份很接近原光單體進料比。

實施例 2

由原冰片烯之特丁酯／三甲矽烷基受保護之原冰片醇共聚物 (50／50 莫耳比) 合成原冰片烯之特酯／原冰片醇共聚物於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 17.6 克 (0.089 莫耳) 三甲矽烷基受保護之原冰片醇，17.4 克 (0.089 莫耳) 原冰片烯之特丁酯，和 80 毫升甲苯。

於室溫之反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液 (單體對觸媒比為 200／1)。觸媒溶液是在乾箱內，於 15 毫升甲苯加 0.43 克 (0.895 毫莫耳) 的 $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 製成。容許聚合攪拌 5 小時，然後添加 10 毫升丙酮內溶有 0.255 克 1,2-環己二酮二肼之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合複合物，將濾液濃縮。傾注入甲醇內析出聚合物。為除去三甲矽烷基受保護基，將一部份析出的聚合物再溶入有少量脫離子水的四氫呋喃內，用 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃) 處理 5 小時。所得聚合物溶液經濃縮，在甲醇內析出。析出的聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 21.4 克 (61%)。聚合物又用 GPC、IR、NMR 檢定。發現聚合物的分子量 $M_n = 36,000$ ， $M_w = 68,000$ ，IR 明顯表示無羥基存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示無三甲矽烷基，聚合物組成份

五、發明說明 (32)

很接近原光單體進料比。

實施例 3

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物(70／20／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 11.5 克(0.061 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，3.38 克(0.017 莫耳)原冰片烯特丁酯，1.71 克(8.7 毫莫耳)三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 40 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.211 克(0.435 毫莫耳)($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.123 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 16.2 克(95%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 45,000$ ， $M_w = 85,000$ ，IR 明

五、發明說明 (33)

顯表示有羥基存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 4

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物(60／30／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 10.25 克(0.052 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，5.07 克(0.026 莫耳)原冰片烯特丁酯，1.71 克(8.7 毫莫耳)三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 40 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.211 克(0.435 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.123 克 1,2-環己二酮二(4)之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 15.3 克(90%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR

五、發明說明 (34)

檢定。聚合物的分子量 $M_n = 40,600$ ， $M_w = 83,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 5

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物(50／40／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 25.1 克(0.128 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，19.88 克(0.102 莫耳)原冰片烯特丁酯，5.02 克(0.026 莫耳)三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 40 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.620 克(1.28 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.3636 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃ 處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合

五、發明說明 (35)

物總產量 35.9 克 (72%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 44,600$ ， $M_w = 68,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 6

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物(50／35／15 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 12.5 克 (0.638 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，8.68 克 (0.045 莫耳)原冰片烯特丁酯，3.76 克 (0.019 莫耳)三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 40 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.301 克 (0.638 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.181 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在

五、發明說明 (36)

甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 20.00 克 (80%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 34,300$ ， $M_w = 72,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 7

由雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物 (50 / 30 / 20 莫耳比)，合成雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 6.5 克 (0.0338 莫耳) 雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基碳酸酯，3.86 克 (0.019 莫耳) 原冰片烯特丁酯，2.6 克 (0.013 莫耳) 三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 40 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200 / 1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.301 克 (0.638 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.181 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交

五、發明說明 (37)

換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 21.23 克 (85%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 34,300$ ， $M_w = 72,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 8

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物(50／25／25 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 12.5 克 (0.0638 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，6.21 克 (0.032 莫耳)原冰片烯特丁酯，6.28 克 (0.032 莫耳)三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 62 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.309 克 (0.64 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.182 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫

五、發明說明 (38)

離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃ 處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 16.6 克 (66%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 41,300$ ， $M_w = 75,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 9

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物 (50／25／25 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 12.5 克 (0.0638 莫耳) 雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，6.21 克 (0.032 莫耳) 原冰片烯特丁酯，6.28 克 (0.032 莫耳) 三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 62 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.309 克 (0.64 毫莫耳) $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6H_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.182 克 1,2-環己二酮二肼之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷

五、發明說明 (39)

基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 16.6 克 (66%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 41,300$ ， $M_w = 75,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 10

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物 (30／50／20 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 485 克 (0.024 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，8.0 克 (0.041 莫耳)原冰片烯特丁酯，3.23 克 (0.016 莫耳)三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 30 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.199 克 (0.412 毫莫耳)(CH₃C₆H₅)Ni(C₆H₅)₂ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.117 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將

五、發明說明 (40)

濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃ 處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 9.7 克 (60%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 31,300$ ，

$M_w = 65,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 11

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物(40／40／20 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 1.10 克 (6.65 毫莫耳) 雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙酸酯，1.30 克 (6.7 毫莫耳) 原冰片烯特丁酯，0.60 克 (3.08 毫莫耳) 三甲矽烷基受保護原冰片醇。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 7.0 毫升甲苯添加 0.04 克 (0.083 毫莫耳) $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6H_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.024 克 1,2-環己二酮二肼之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液

五、發明說明 (41)

攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃ 處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 0.72 克 (24%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 19,000$ ， $M_w = 77,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 12

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基草酸酯／原冰片烯特丁酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇三聚物(70／20／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基草酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 16.02 克 (0.071 莫耳) 雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基草酸酯，3.97 克 (0.02 莫耳) 原冰片烯特丁酯，2.00 克 (0.01 莫耳) 三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 55 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.247 克 (0.51 毫莫耳) $(CH_3C_6H_5)_2Ni(C_6H_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.145 克

五、發明說明 (42)

1,2-環己二酮二肼之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 20.3 克 (92%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 19,000$ ， $M_w = 77,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 13

由原冰片烯乙酯／三甲矽烷基受保護原冰片醇共聚物 (70／20／10 莫耳比)，合成原冰片烯乙酯／原冰片醇共聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 16.05 克 (0.02 莫耳) 原冰片烯乙酯，18.96 克 (0.097 毫莫耳) 三甲矽烷基受保護原冰片醇，和 90 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.49 克 (0.97 毫莫耳) $(CH_3C_6H_5)Ni(C_6H_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.275 克 1,2-環己二酮二肼之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合

五、發明說明 (43)

物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將一部份析出的聚合物再溶入含有 5 毫升脫離子水之四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 28.5 克 (81%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 49,000$ ， $M_w = 80,000$ ，IR 明顯表示有羥基存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物濃度極為接近原先的單體進料比。

實施例 14

將原冰片烯特丁酯／原冰片醇共聚物，使用丁二酐轉化成原冰片烯特丁酯／丁二酸單(原冰片基甲基)酯共聚物 (50／50 莫耳比)

於裝設回流冷凝器和溫度計的乾燥 250 毫升三口圓底燒瓶，置入實施例 2 所得 0.5 克原冰片烯特丁酯／原冰片醇共聚物，再放 0.04 克 (0.14 毫莫耳)丁二酐，10 毫升四氫呋喃和 $4.2 \mu\text{l}$ (0.028 毫莫耳)1,8-二吡雙環 [5.4.0] 十一碳-7-烯。混合物經回流 3 小時後，以二甲基甲醯胺 (DMF)稀釋，聚合物在稀乙酸溶液內析出。析出的聚合物用甲醇洗淨，除去任何未反應之丁二酐，經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物使用 IR，NMR 檢定。聚合物之分子量測得 $M_n = 49,000$ ， $M_w = 80,000$ ，IR 和 ¹H 均明顯表示有酸

五、發明說明（44）

官能團存在。

實施例 15

將雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物，使用丁二酐轉化成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／丁二酸單(原冰片基甲基)酯共聚物(50／30／20 莫耳比)

於裝設回流冷凝器和溫度計的乾燥 250 毫升三口圓底燒瓶，置入實施例 7 所得 0.5 克雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇共聚物，再放 0.042 克(0.14 毫莫耳)丁二酐，10 毫升四氫呋喃和 57 μ l(0.379 毫莫耳)1,8-二吡雙環〔5.4.0〕十一碳-7-烯。混合物經回流 3 小時後冷卻，聚合物在稀乙酸溶液內析出。析出的聚合物用甲醇洗淨，除去任何未反應之丁二酐，經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物使用 IR，NMR 檢定，IR 明顯表示羥基官能團轉化為酸官能團。

實施例 16

將雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物，使用丁二酐轉化成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／丁二酸單(原冰片基甲基)酯共聚物(50／40／10 莫耳比)

於裝設回流冷凝器和溫度計的乾燥 250 毫升三口圓底燒瓶，置入實施例 5 所得 0.5 克雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇共聚物，再

五、發明說明 (45)

放 0.73 克 (7.3 毫莫耳) 丁二酐，35 毫升四氫呋喃和 325 μ l (2.18 毫莫耳) 1,8-二 20. 雙環 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯。混合物經回流 3 小時後，將溶液冷卻，以四氫呋喃稀釋，聚合物在稀乙酸溶液內析出。析出的聚合物用甲醇洗淨，除去任何未反應之丁二酐，經過濾，在真空下乾燥過夜。乾燥的聚合物溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂處理，經過濾、濃縮，在甲醇內析出。聚合物使用 IR，NMR 檢定、IR 明顯表示羥基官能團轉化為酸官能團。

實施例 17

將雙環 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片醇三聚物，使用丁二酐轉化成雙環 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 丁二酸單 (原冰片基甲基) 酯共聚物 (50 / 35 / 15 莫耳比)

於裝設回流冷凝器和溫度計的乾燥 250 毫升三口圓底燒瓶，置入實施例 6 所得 16.6 克雙環 [2.2.1] 庚 -5- 烯 -2- 甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片醇三聚物，再放 1.58 克 (0.016 莫耳) 丁二酐，100 毫升四氫呋喃和 710 μ l (4.75 毫莫耳) 1,8-二吡雙環 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯。混合物經回流 3 小時後，將溶液冷卻，以四氫呋喃稀釋，聚合物在稀乙酸溶液內析出。析出的聚合物用甲醇洗淨，除去任何未反應之丁二酐，經過濾，在真空下乾燥過夜。乾燥的聚合物溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15

五、發明說明 (46)

乾離子交換樹脂處理，經過濾、濃縮，在甲醇內析出。聚合物使用 IR，NMR，GPC 檢定，IR 明測得 $M_n = 32,000$ ， $M_w = 84,000$ 。

實施例 18

將雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物，使用丁二酐轉化成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／丁二酸單(原冰片基甲基)酯共聚物(50／25／25 莫耳比)

於裝設回流冷凝器和溫度計的乾燥 250 毫升三口圓底燒瓶，置入實施例 8 所得 14.5 克雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物再放 0.83 克(8.27 毫莫耳)丁二酐，100 毫升四氫呋喃和 $370 \mu\text{l}$ (2.48 毫莫耳)1,8-二吡雙環〔5.4.0〕十一碳-7-烯。混合物經回流 3 小時後，將溶液冷卻，以二甲基甲醯胺稀釋，聚合物在稀乙酸溶液內析出。析出的聚合物用甲醇洗淨，除去任何未反應之丁二酐，在真空下乾燥過夜。乾燥的聚合物溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂處理，經過濾、濃縮，在甲醇內析出。聚合物使用 IR，NMR，GPC 檢定，IR 明顯表示羥基官能團轉化為酸官能團。聚合物之分子量測得 $M_n = 43,000$ ， $M_w = 86,000$ 。

。實施例 19

將雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物，使用丁二酐轉化成雙環〔

五、發明說明 (47)

2.2.1] 庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／丁二酸單(原冰片基甲基)酯共聚物(50／25／25 莫耳比)

於裝設回流冷凝器和溫度計的乾燥 250 毫升三口圓底燒瓶，置入實施例 12 所得 16.0 克雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基草酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片醇三聚物，再放 2.0 克(0.02 莫耳)丁二酐，100 毫升四氫呋喃和 897 μ l(6.0 毫莫耳)1,8-二吡雙環〔5.4.0〕十一碳-7-烯。

混合物經回流 3 小時後，將溶液冷卻，聚合物在稀乙酸溶液內析出。析出的聚合物用甲醇洗淨，除去任何未反應之丁二酐，經過濾，在真空下乾燥過夜。乾燥的聚合物溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂處理，經過濾、濃縮，在甲醇內析出。聚合物使用 IR，NMR，GPC 檢定，IR 明顯表示羥基官能團轉化為酸官能團。聚合物之分子量測得 $M_n = 68,000$ ， $M_w = 149,000$ 。

實施例 20

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基草酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯三甲矽烷基酯三聚物(50／40／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基草酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯酸三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 14.00 克(0.063 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基草酸酯，9.70 克(0.05 莫耳)原冰片烯特丁酯，2.63 克(0.13 莫耳)原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 65 毫升甲苯。於室溫的

五、發明說明 (48)

反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200 / 1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.303 克 (0.62 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.178 克 1,2-環己二酮二肼之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。

為除去三甲矽烷基保護基，將析出的聚合物再溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃ 處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 13.4 克 (51%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 33,000$ ， $M_w = 85,000$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 21

由雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基草酸酯 / 原冰片烯 / 三甲矽烷基酯共聚物 (50 / 50 莫耳比)，合成雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基草酸酯 / 原冰片烯基羧酸共聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 1.03 克 (4.6 毫莫耳) 雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基草酸酯，0.962 克 (4.57 毫莫耳) 原冰片烯三甲矽烷基酯接著 5

五、發明說明 (49)

毫環己烷，和 1 毫升乙酸乙酯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 200/1。觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.022 克 (0.066 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，將溶液傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將析出的聚合物再溶入四氫呋喃內，用 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50°C 處理 5 小時。

聚合物總產量 0.64 克 (32%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 49,000$ ， $M_w = 142,000$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。¹H-NMR 表示聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 22

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯三甲矽烷基酯三聚物 (50/40/10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片基羧酸三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 21.00 克 (0.11 莫耳) 雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，16.6 克 (0.085 莫耳) 原冰片烯特丁酯，4.5 克 (0.021 莫耳) 原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 430 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 100/1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 1.038 克 (2.14 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容

五、發明說明 (50)

許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.61 克 1,2-環己二酮二肼之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將析出的聚合物再溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50°C 處理 5 小時。將所得聚合物溶液濃縮，在 1N 乙酸／甲酸內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 31 克 (75%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 18,000$ ， $M_w = 36,000$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 23

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯三甲矽烷基酯三聚物(40／40／20 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片基羧酸三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 17.94 克 (0.191 莫耳) 雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，17.76 克 (0.091 莫耳) 原冰片烯特丁酯，9.6 克 (0.046 莫耳) 原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 288 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 100／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加

五、發明說明 (51)

1.108 克 (2.28 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 0.5 毫升丙酮內溶有 0.65 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將析出的聚合物再溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50°C 處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在甲醇內析出。

析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 29 克 (64%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 47,000$ ， $M_w = 33,900$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。1H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 24

由雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片烯之三甲矽烷基酯三聚物 (50 / 25 / 25 莫耳比)，合成雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片基羧酸三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 19.74 克 (0.1 莫耳) 雙環 [2.2.1] 庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，9.75 克 (0.501 莫耳) 原冰片烯特丁酯，10.56 克 (0.050 莫耳) 原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 253 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比

五、發明說明 (52)

爲 100 / 1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 0.973 克 (2.01 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後聚合物溶液以 Amberlite[®] IRC-718 (羅門哈斯公司製品，醯亞胺基乙酸質螯合樹脂，接著以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃ 處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在甲醇內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 27.6 克 (68%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 19,000$ ， $M_w = 41,700$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極爲接近原先的單體進料比。

實施例 25

由雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片烯之三甲矽烷基酯三聚物 (50 / 35 / 15 莫耳比)，合成雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片基羧酸三聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 21.34 克 (0.11 莫耳) 雙環 [2.2.1] 庚 -5-烯 -2-甲基乙基碳酸酯，14.8 克 (0.076 莫耳) 原冰片烯特丁酯，6.86 克 (0.033 莫耳) 原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 273 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比爲 100 / 1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 1.055 克 (2.17 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容

五、發明說明 (53)

許攪拌 5 小時，然後聚合物溶液以 Amberlite[®] IRC-718 螯合劑，接著以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在己烷內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 31.6 克 (74%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 19,000$ ， $M_w = 40,000$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 26

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯之三甲矽烷基酯／四環癸烯之乙酯四聚物 (25／35／15／25 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片基羧酸／四環十二碳烯乙酯之四聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 10.68 克 (0.052 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，12.64 克 (0.054 莫耳)四環十二碳烯之乙酯，14.08 克 (0.076 莫耳)原冰片烯特丁酯，6.86 克 (0.033 莫耳)原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 110 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 100／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 1.055 克 (2.17 毫莫耳)(CH₃C₆H₅)Ni(C₆H₅)₂而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後聚合物以 Amberlite[®] IRC-718 螯合劑，接著

五、發明說明 (54)

以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在己烷內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 27.9 克 (62%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 12,000$ ， $M_w = 26,000$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 27

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯之三甲矽烷基酯／四環癸烯之乙酯四聚物(25／25／25／25 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片基羧酸／四環十二碳烯乙酯之四聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 11.78 克 (0.06 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，13.94 克 (0.06 莫耳)四環十二碳烯之乙酯，11.66 克 (0.06 莫耳)原冰片烯特丁酯，12.6 克 (0.06 莫耳)原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 110 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 100／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 1.16 克 (2.17 毫莫耳)(CH₃C₆H₅)Ni(C₆H₅)₂而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後聚合物溶液以 Amberlite[®] IRC-718 螯合劑，接著以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時

五、發明說明 (55)

。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在己烷內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 26.1 克 (52%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 12,000$ ， $M_w = 26,000$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 28

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯之三甲矽烷基酯／雙環〔2.2.1〕庚-5-烯甲基乙基草酸酯四聚物(30／30／30／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片基羧酸／雙環〔2.2.1〕庚-5-烯甲基乙基草酸酯之四聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 10.31 克 (0.052 莫耳) 雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，11.78 克 (0.052 莫耳) 雙環〔2.2.1〕庚-5-烯甲基乙基草酸酯 10.21 克 (0.052 莫耳) 原冰片烯特丁酯，3.68 克 (0.017 莫耳) 原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 110 毫升甲苯。

於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 100／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 0.849 克 (1.75 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後聚合物溶液以 Amberlite[®]

五、發明說明 (56)

IRC-718 螯合劑，接著以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在己烷內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 29.1 克 (81%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 25,000$ ， $M_w = 68,000$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。1H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 29

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯之三甲矽烷基酯／雙環〔2.2.1〕庚-5-烯甲基甲醚四聚物(30／30／30／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片基羧酸／雙環〔2.2.1〕庚-5-烯甲基甲醚之四聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 13.11(0.067 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，9.23 克(0.067 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯甲基甲醚 12.98 克(0.067 莫耳)原冰片烯特丁酯，4.68 克(0.022 莫耳)原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 110 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 100／1。觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 1.08 克(2.23 毫莫耳)($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)Ni(C_6H_5)₂ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 10 毫升丙酮內溶有 0.63 克

五、發明說明 (57)

1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將析出的聚合物再溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst® IR-15 乾離子交換樹脂在 50°C 處理 5 小時。

將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在己烷內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 31.7 克 (79%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 18,000$ ， $M_w = 35,700$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。1H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 30

由雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片烯之三甲矽烷基酯／雙環〔2.2.1〕庚-5-烯之四聚物(50／30／10／10 莫耳比)，合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／原冰片基羧酸／雙環〔2.2.1〕庚-5-烯之四聚物

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 20.99 克(0.107 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，2.01 克(0.067 莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯 12.47 克(0.064 莫耳)原冰片烯特丁酯，4.5 克(0.021 莫耳)原冰片烯之三甲矽烷基酯，和 110 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比為 100／1。

五、發明說明 (58)

觸媒溶液是在乾箱內，於 10 毫升甲苯添加 1.03 克 (2.14 毫莫耳) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 10 毫升丙酮內溶有 0.61 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。為除去三甲矽烷基保護基，將析出的聚合物再溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50°C 處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在己烷內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 34.5 克 (86%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合物的分子量 $M_n = 20,000$ ， $M_w = 46,700$ ，IR 明顯表示有酸官能團存在。¹H-NMR 表示無三甲矽烷基，而聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 31

從雙環 [2.2.1] 庚-5-烯甲基乙基碳酸酯 / 原冰片烯特丁酯 / 原冰片基羧酸三聚物 (50 / 25 / 25 莫耳比) 引進四氫呋喃保護基

於含有攪拌棒的 50 毫升燒瓶內，在氮氣氛圍下，添加實施例 24 所得 5 克羧酸三聚物，3 克 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂，和 15 毫升四氫呋喃。於室溫之反應溶液，經由注射器加 8 毫升二氫吡喃。溶液慢慢加熱到回流 5 小時。將所得聚合物溶液冷卻，經過濾、濃縮、在

五、發明說明 (59)

己烷內析出。析出之聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。所得樹脂經由 IR 分析。聚合物內的酸官能團預計進行酯化反應，生成四氫吡喃氧基碳醯基。

實施例 32

合成雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基碳酸酯／原冰片烯特丁酯／endonadic 酐三聚物(50／40／10 莫耳比)後將酐官能團爲脂族醯亞胺官能團

於含有攪拌棒的玻璃瓶內，在氮氣氛圍下，添加 1.56 克(7.95 毫莫耳)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2-甲基乙基碳酸酯，12.64 克(0.054 毫莫耳)四環十二碳烯乙酯，1.23 克(6.36 毫莫耳)原冰片烯特丁酯，0.26 克(1.59 毫莫耳)新乾的 endonadic 酐，和 5 毫升甲苯。於室溫的反應溶液，以注射器添加鎳觸媒溶液，使單體對觸媒比爲 200／1。

觸媒溶液是在乾箱內，於 5.0 毫升甲苯添加 0.0383 克(0.08 毫莫耳)($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)Ni(C_6H_5)₂而製成。聚合容許攪拌 5 小時，然後添加 10 毫升丙酮內溶有 0.023 克 1,2-環己二酮二肟之溶液。以螯合 Ni 觸媒。螯合 Ni 錯合物立即沈澱。溶液攪拌過夜，過濾除去螯合錯合物，將濾液濃縮。最後傾注於甲醇，析出聚合物。將析出的聚合物再溶入四氫呋喃內，以 Amberlyst[®] IR-15 乾離子交換樹脂在 50℃處理 5 小時。將所得聚合物溶液過濾、濃縮，在己烷內析出。析出聚合物經過濾，在真空下乾燥過夜。聚合物總產量 1.1 克(36%)。聚合物又用 GPC、IR 和 NMR 檢定。聚合

五、發明說明 (60)

物的分子量 $M_n = 23,000$ ， $M_w = 49,000$ ，IR 明顯表示有酐官能團存在。 $^1\text{H-NMR}$ 表聚合物組成份極為接近原先的單體進料比。

實施例 33

實施例 32 所得聚合物，利用與環己胺等脂族胺類反應，而後官能成醯胺酸，在含有攪拌棒的 50 毫升燒瓶內，於氮氣氛圍下，加 1 克含酐的三聚物和 15 毫升四氫呋喃。於室溫的反應溶液，以注射器加 5 毫升環己胺。溶液在室溫攪拌 5 小時。將所得聚合物溶液冷卻，使乙酐和吡啶混合物在 60°C 以化學方式醯亞胺化，並在甲醇內析出。析出的聚合物經過濾。並在真空下乾燥過夜。

實施例 34

4-羥基苄醇與聚(原冰片烯甲醇-共-原冰片烯特丁酯(50/50 莫耳比反應

於含攪拌棒的 100 毫升圓底燒瓶，添加 1.35 克共聚物和 20 毫升 THF。一旦聚合物溶化，即添加 4-羥基苄醇(0.67 克，5 毫莫耳)。反應物在室溫攪拌 10 分鐘，以確保完全溶解。對溶液添加 HCl(4 滴)。反應容許在室溫攪拌 20 小時。聚合物在水中析出、過濾、在 80°C 真空爐內乾燥 24 小時而單離。所得聚合物產量大。NMR 和 IR 確定聚合物附著苄基。

實施例 35

1-金剛烷異氰酸酯與聚(原冰片烯甲醇-共-原冰片烯特

五、發明說明 (61)

丁酯 (50 / 50 莫耳比) 反應

於 100 毫升圓底燒瓶添加聚(原冰片烯甲醇-共-原冰片烯特丁酯)2 克，和 1-金剛烷異氰酸酯 1.4 克。固體溶入 THF(30 毫升)內，燒瓶裝設回流冷凝器。攪拌棒和正壓氮進口。所得清澈無包溶液回流 5 小時，再令燒瓶冷卻至室溫、內容物在水(200 毫升)內析出，經過濾，在真空內乾燥 24 小時。產量 2.66 克。

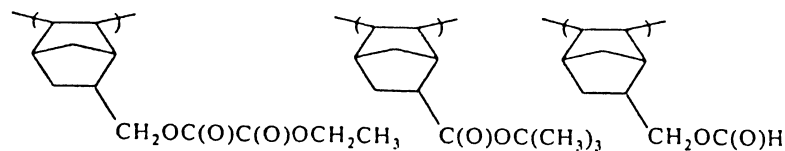
以下實施例證明於多環骨架添加側鏈羧酸基後官能化，可以改善許多造像因素。防蝕劑配方製法如下：將舉例用聚合物和先酸發生劑溶入鑄造溶劑丙二醇甲醇乙酸酯(GPMEA)內。防蝕劑配方旋塗在矽晶圓上，在 130℃烘烤 1 分鐘。塗過晶圓透過二進光罩，在 193nm。於 ISIArF Microstep 0.6NA 曝光。曝光後，晶圓在 150℃二度烘烤 1 分鐘，以 0.21N 四甲基氫氧化銨(TMAH)溶液顯像 20 秒。

實施例 36

防蝕劑組成份和塗佈晶圓製法如上：惟無羧酸部份的共聚物第一次烘烤溫度為 150℃。利用後官能化引進含羧酸部份之造像和顯像過的照相防蝕劑聚合物 SEM 顯微照相，與不含羧酸部份的照相防蝕劑聚合物之 SEM 顯微比較。含羧酸之聚合物為實施例 20 所得含有側鏈草酸酯／特丁酯／酸基的莫耳％比為 50 / 40 / 10 的重複單位之三聚物。三聚物如下所示含草酸酯／特丁酯／羧酸(50 / 40 / 10)之

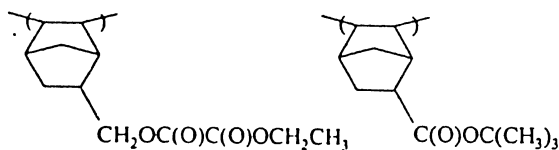
五、發明說明 (62)

三聚物：



無羧基官能團之聚合物，係含側鏈草酸酯／特丁酯莫耳
% 比為 50／50 的重複單元之共聚物。共聚物如下所示：

草酸酯／特丁酯共聚物 50／50：



如第 1 圖所示，造像的 50／40／10 防蝕劑三聚物在
0.15 微米特點尺寸，顯示清晰顯像和明鏡解析，如第 2
圖所示明銳對比中、50／50 共聚物在較高的 0.3 微米特點
尺寸時。顯示極粗糙的顯像，在曝光面積的大型墊片可見
到浮渣。

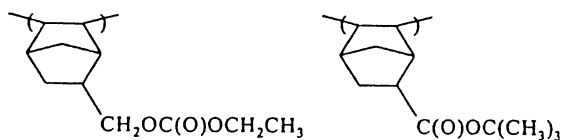
實施例 37

在本實施例中，含側鏈碳酸酯和側鏈特丁酯基 (50／50
莫耳%) 的重複單元而無羧酸官能團之共聚物，與含側鏈
碳酸酯／特丁酯／羧酸基 50／40／20 莫耳% 和 40／40／

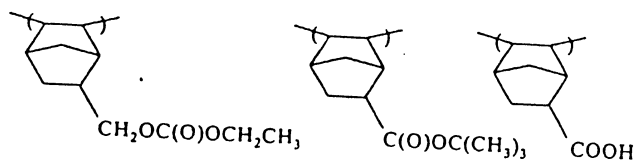
五、發明說明 (63)

20 莫耳 % 的重複單位之三聚物比較。聚合物的造像實驗和對比角度測量，按下述進行。聚合物如下所示：

碳酸酯 / 特丁酯共聚物 50 / 50：



含碳酸酯 / 特丁酯 / 羧酸之三聚物 50 / 40 / 10 和 40 / 40 / 20



透過後官能化，在聚合物骨架內加羧酸官能團，可以控制聚合物的解析性能和親水性。測量各聚合物表面和水滴間之接觸角度，列於下表。接觸角度為聚合物親水性之良好指標。

接觸角度測量如下：

取聚合物溶入 PGMEA 內，再經 0.45 微米 Teflon[®]隔膜

五、發明說明（64）

過濾，過濾後的溶液施塗在清潔矽晶圓上，在 140℃ 烘熔 2 分鐘，將膜乾燥。

塗過的晶圓放在 AST 產品 VCA 視頻接觸角度測角計上，測量水滴造型對聚合物膜的切線角度。純水 (2 μ l) 用高準確性泵 Sgrine 注射在塗佈的晶圓表面。水滴放在塗佈晶圓表面上起 2 或 3 秒內，測量水滴接觸角度。各樣品測試二次，以確保準確性。

聚合物組成份碳 酸酯／特丁酯酸	含酸官能團的 重複單位莫耳％	接觸角度 聚合物 實施例
50/50/0	0	78° -
50/40/10	10	74° 22
40/40/20	20	69° 23

接觸角度與石版印刷過程中大為增進潤濕的觀察，有充分相關性。接觸角度愈低，聚合物的親水性能愈佳。

聚合物配成防蝕劑組成份，按上述造像。造像實驗的結果，證明添加羧酸官能團的後官能化，對石版印刷效能有巨大衝擊。50／50 共聚物（無羧酸官能團）顯示高含量浮渣、損失粘性，且造像不良。得不到 0.45 微米以下的圖像（圖上不包含在內）。添加含羧酸的部份（即實施例 22 之 50／40／10 聚合物）。可大為降低特點尺寸。第 3 圖和第 4

五、發明說明（65）

圖分別表示實施例 22 聚合物的 1：1 間距 0.15 微米和 2：1 間距 0.12 微米之 SEM 顯微照相。間距是特點線間隔對特點線寬之比。如圖上所示，印出充分明確、清晰圖像。

添加含更多羧酸部份（即實施例 23 之 40／40／20 聚合物），還可更為改進造像。如第 5 圖所示（0.16 微米，特點尺寸在 1：1 間距），特點造型更明銳，而特點底部更清潔（浮渣少）。第 6 圖（0.10 微米，特點尺寸在 3：1 間距）證明容易印成更小的特點。

此等實施例證明利用添加含羧酸部份的後官能化，實現增加親水性，以致大為提高造像品質，無論特點尺寸或造型美感。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

改質之多環聚合物

含環型骨架之聚合物及其製法，該骨架包括側鏈酸不穩定官能團，以及含有受保護羥基部份之受保護官能團。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：

MODIFIED POLYCYCLIC POLYMERS

)

A polymer containing a cyclic backbone, and a method for preparation thereof; said backbone comprises a pendant acid labile functional group and a protected functional group containing a protected hydroxyl moiety.

訂

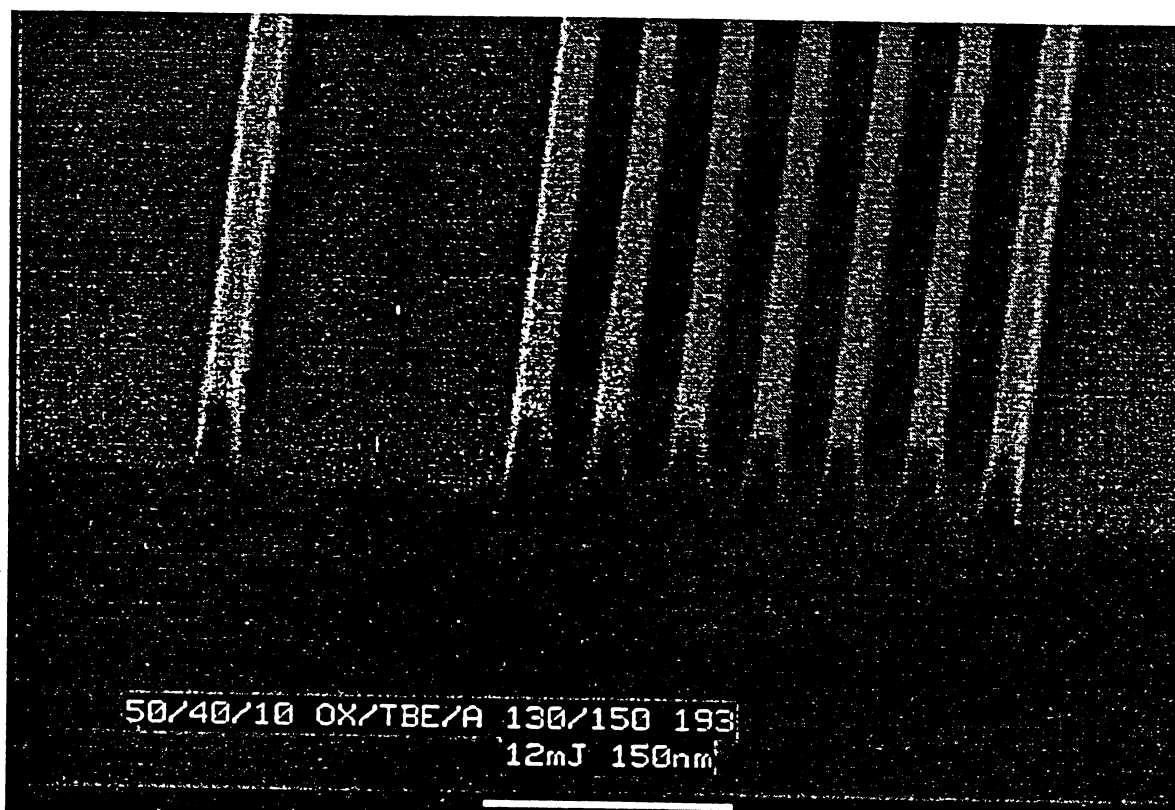
錄

565575

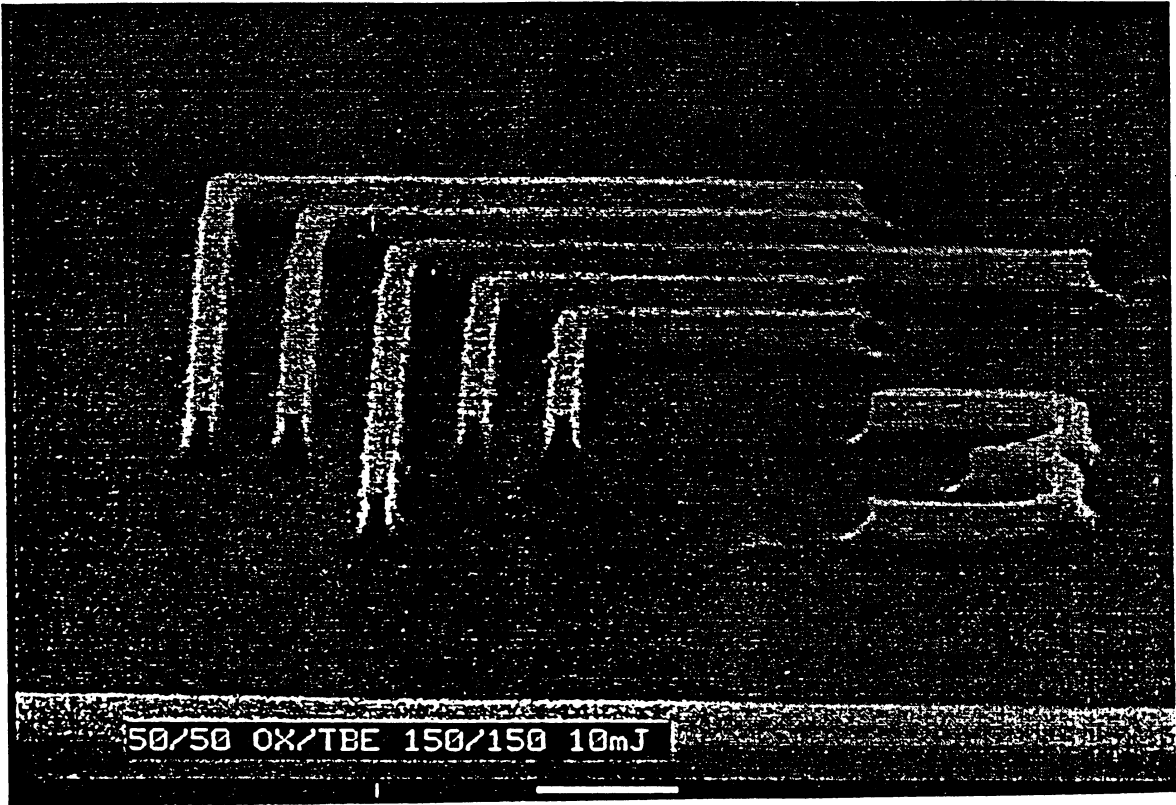
公 告 本

88102555

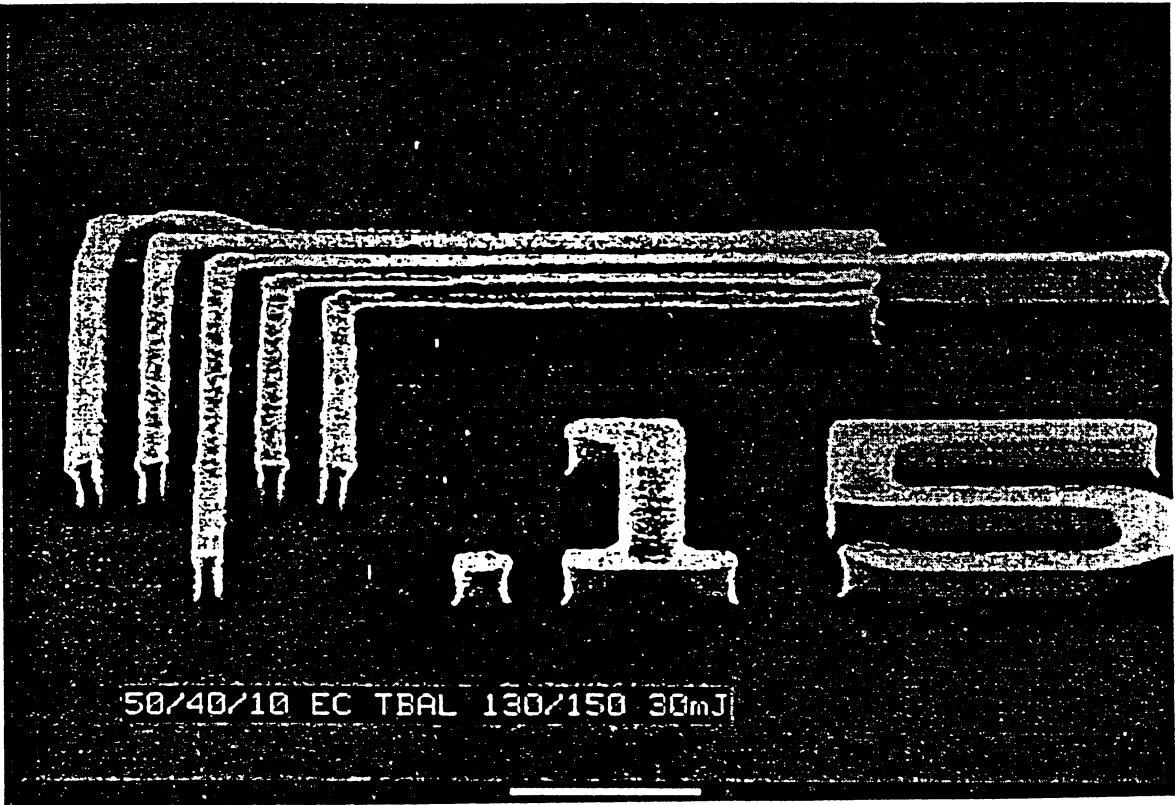
第1圖



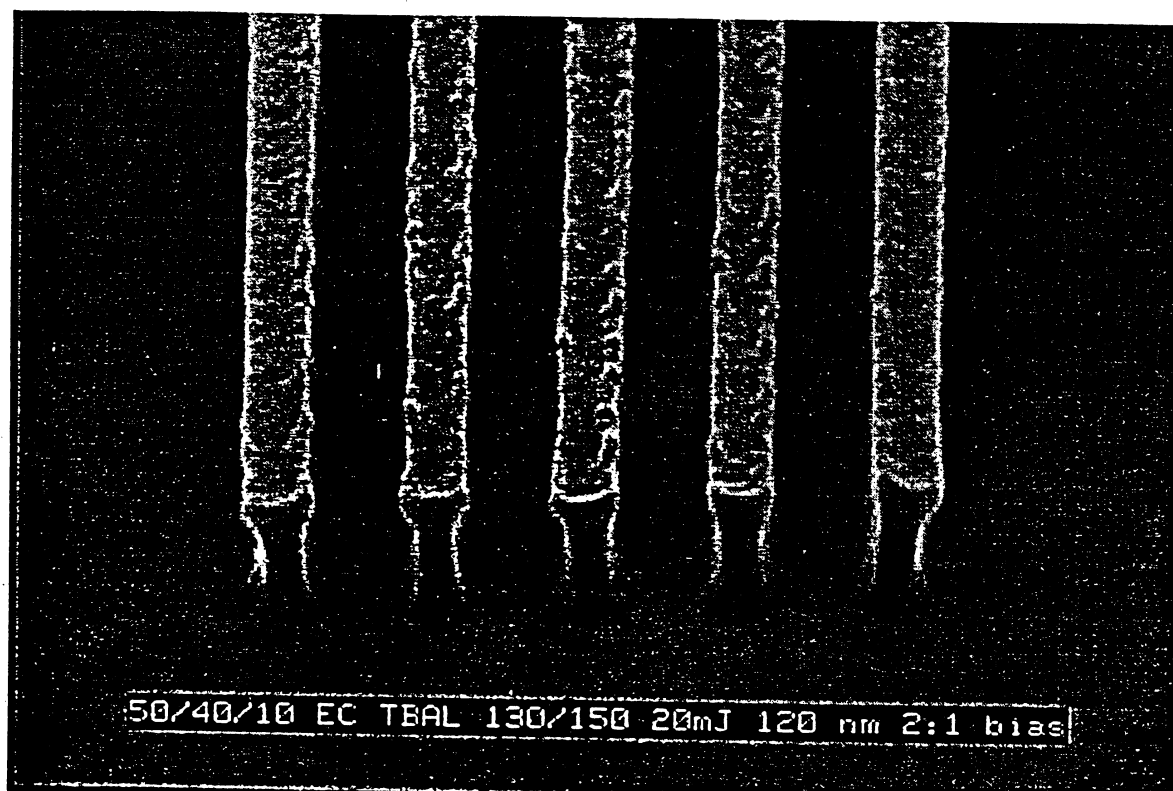
第2圖



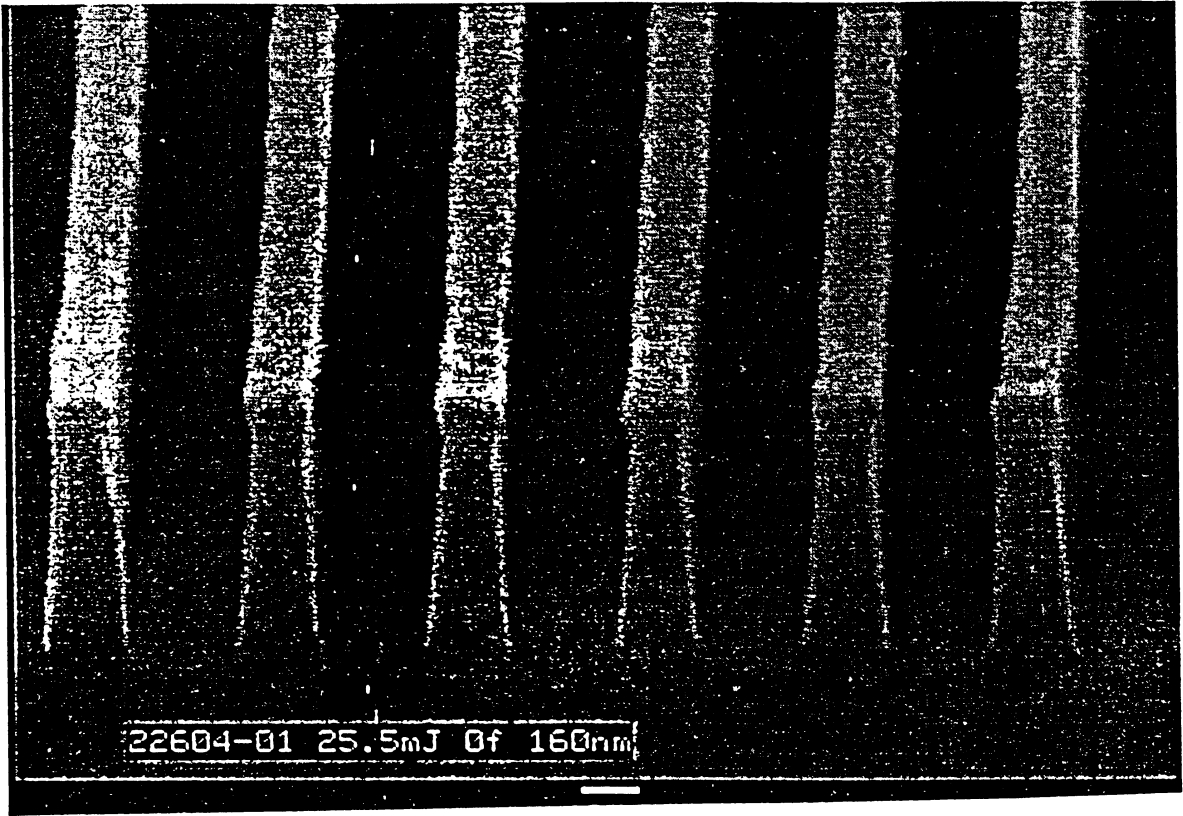
第3圖



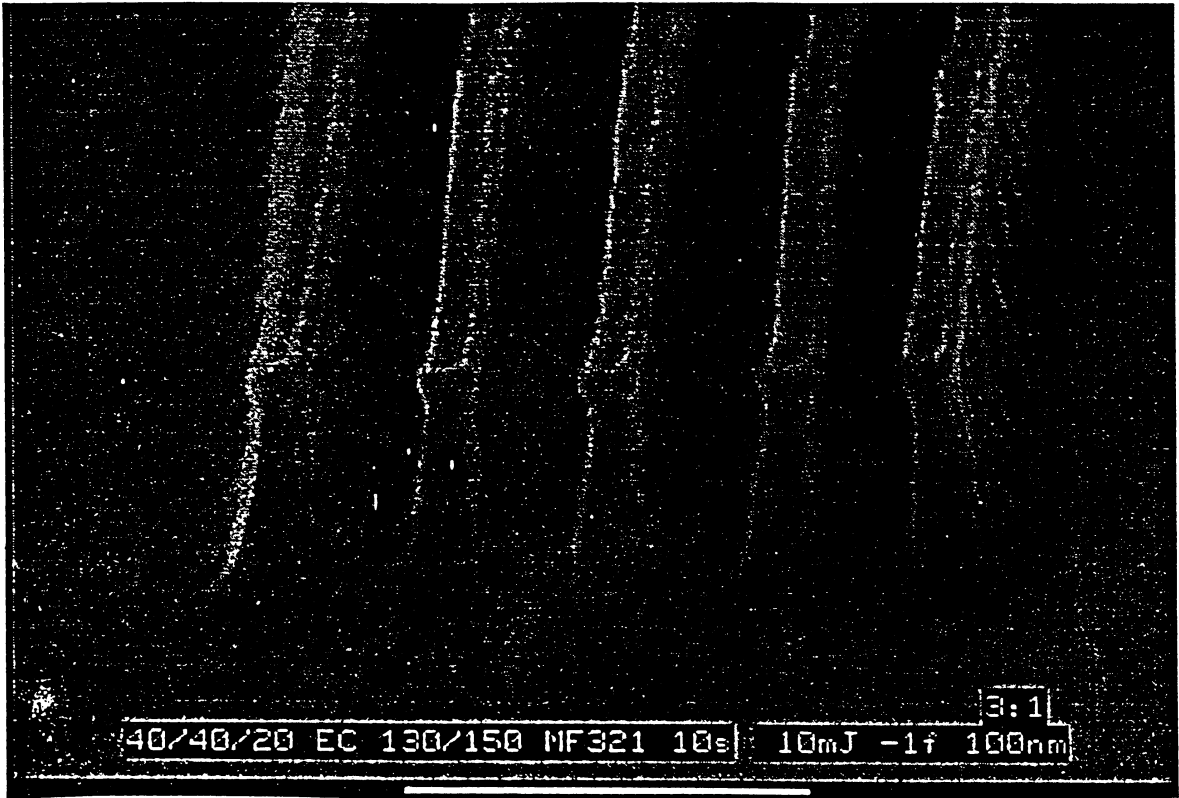
第4圖



第 5 圖



第 6 圖



申請日期	88.4.7
案 號	88102555
類 別	608F232/00

92.10.1 修正本
年 月 日
補A宛
C4

(以上各欄由本局填註)

565575

發明專利說明書(92年10月修正)

一、發明 名稱	中 文	改質之多環聚合物
	英 文	MODIFIED POLYCYCLIC POLYMERS
二、發明 創作人	姓 名	1. 賈亞瑞曼沙庫曼 (JAYARAMAN, Saikumar) 2. 班尼狄特喬治 M. (BENEDIKT, George M.) 3. 若德斯拉瑞 F. (RHODES, Larry F.) 4. 佛卡瑞里查 (VICARI, Richard) 5. 艾倫羅貝 D. (ALLEN, Robert D.) 6. 狄皮特理查 A. (DIPIETRO, Richard A.) 7. 索瑞亞庫瑪瑞瑞曼 (SOORIYAKUMARAN, Ratnam) 8. 瓦羅湯瑪士 (WALLOW, Thomas)
	國 籍	1. 印度 2-8. 皆屬美國
	住、居所	1. 美國俄亥俄州 44087 琴貝市達若公園路 9931 號 211M 室 2. 美國俄亥俄州 44139 沙隆市狄爾若 27168 號 3. 美國俄亥俄州 44224 銀湖市文生路 3036 號 4. 美國俄亥俄州 44136 斯莊飛市哈丁頓公園路 9937 號 5. 美國加州 95120 聖荷西市卡狄康尼裘 6186 號 6. 美國加州 95120 聖荷西市 Mt. 哈利道 6682 號 7. 美國加州 95120 聖荷西市布來瑞奇路 711 號 8. 美國加州 94587 聯合市瑞亞安路 2656 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1. 固特里茲公司 The B.F. Goodrich Company 2. 國際商業機器股份有限公司 International Business Machines Corporation
	國 籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國俄亥俄州 44286-9368 富地公園路親羅斯湖 4020 號 2. 美國紐約州 10504 艾蒙克新橡樹路
	代 表 人 姓 名	1. 亞歷山大 C. 裘屈 (Alexander C. Schoch) 2. 傑佛瑞 L. 霍曼 (Jeffrey L. Forman)

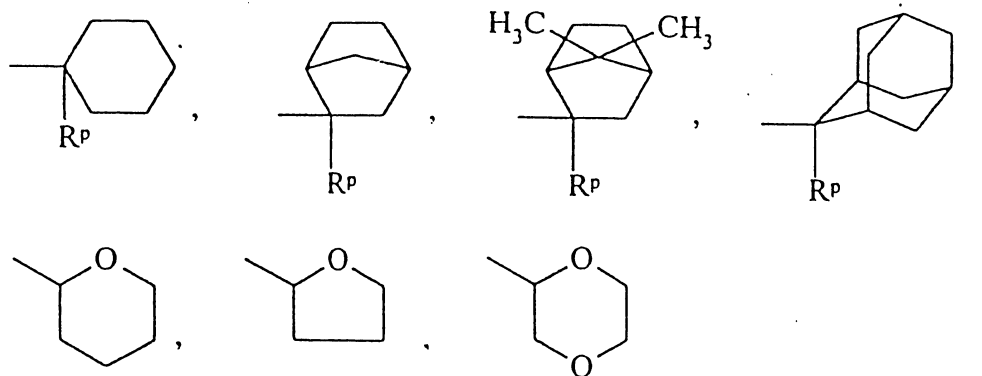
六、申請專利範圍

第 88102555 號「改質之多環聚合物」專利案

(92 年 10 月修正)

六 申請專利範圍

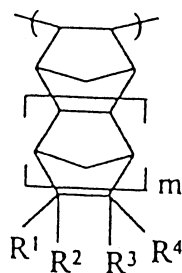
1. 一種含環狀骨架之聚合物，該骨架包括側鏈酸不穩定官能基，以及含受保護羧基部份的受保護官能基者，其中該側鏈酸不穩定官能基終端酯基部份，含有酸不穩定基，其係選自 Dcpm ， Dmcp ， $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ， $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ，及環基：



或其混合物，其中 R^p 代表氫，直鏈或支鏈 (C_1 - C_5) 烷基，而該受保護官能基含矽烷基受保護羥基部份，該受保護的官能基係由式 $-(\text{CH}_2)_n\text{OG}$ ， $-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{OG}'$ 和 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6 \text{ 至 } \text{C}_{14})\text{芳基}-\text{OG}$ 表示，其中 n 為 0 至 10 的整數， G 為式 $-\text{Si}(\text{R}_{15})_3$ 之矽烷基保護基，其中 R_{15} 分別代表直鏈和支鏈 (C_1 - C_{10}) 烷基，(C_6 至 C_{14}) 芳基，和被取代之 (C_6 至 C_{14}) 芳基，該取代基係選自直鏈和支鏈 (C_1 - C_5) 烷基，而 G' 代表 G 或 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 者。

六、申請專利範圍

2. 一種聚合物，包括環型重複單位，其中該重複單位一部份含有側鏈酸不穩定基，該重複單位另一部份含有側鏈受保護官能基，該含酸不穩定基之重複單位係以下列結構表示：



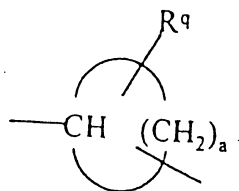
m 為 0 至 10 之整數，其中 R^1 至 R^4 單獨代表取代基，選自 $-(A)_nC(O)OR^*$, $-(A)_n-C(O)OR$, $-(A)_n-OR$,

$-(A)_n-OC(O)R$, $-(A)_n-C(O)R$, $-(A)_n-OC(O)OR$, $-(A)_n-OCH_2C(O)OR^*$,

$-(A)_n-C(O)O-A'-OCH_2C(O)OR^*$, $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR^*$,

$-(A)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR^{**})$, and $-(A)_n-C(R)_2CH(C(O)OR^{**})_2$.

惟 R^1 至 R^4 至少其一係選自含 R^* 之酸不穩定基， A 和 A' 分別代表二價架橋或相隔基，其選自二價烴基、諸如直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷撐；二價環烴基，諸如被取代和未被取代 (C_3 至 C_8) 環脂基部份，如下式：



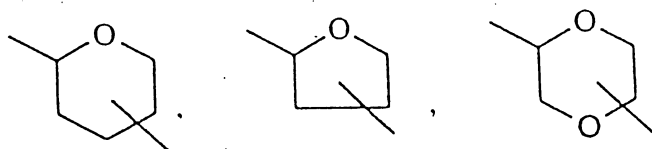
其中 a 為 2 至 7 之整數，如有 R^q ，則代表直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基；二價含氧基，諸如下式之 (C_2 至

六、申請專利範圍

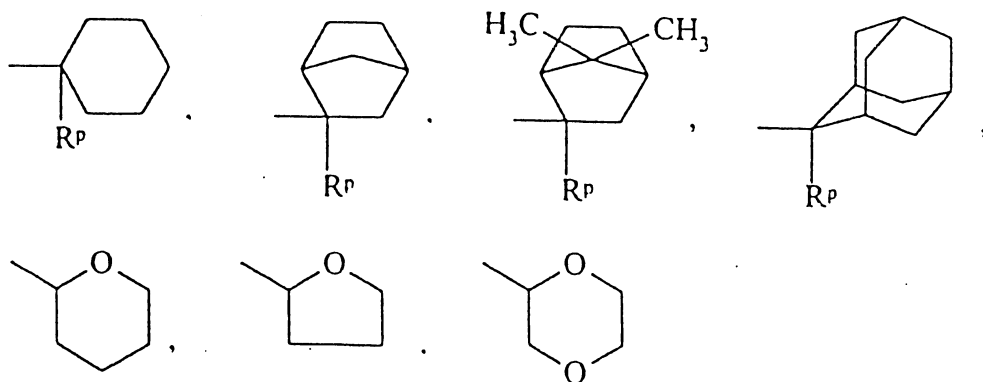
C₁₀) 烷撐醚和聚醚：



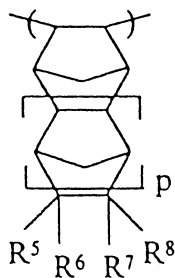
其中 x 為 1 至 5 之整數， y 為 2 至 50 之整數，惟聚醚相隔基部份上之終端氧原子，不能直接聯結至相鄰基上的終端氧原子，而形成過氧化物鏈，以及如下結構之二價環醚類和環二醚類：



而 R^* 為酸不穩定基，其係選自 Dcpm, Dmcp, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{R}^p)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 和環基：



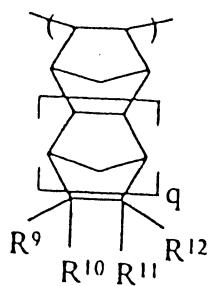
或其混合物，其中 R^p 代表氫，以及直鏈或支鏈 (C_1 至 C_5) 烷基，而含該受保護官能基之重複單位如下列結構所示：



六、申請專利範圍

其中 p 為 0 至 5 之整數， R^5 至 R^8 單獨代表氫，直鏈和支鏈 (C_1 - C_{20}) 烷基， $-(CH_2)_n C(O)OR$ ， $-(CH_2)_n OR$ ， $-(CH_2)_n OC(O)R$ ， $-(CH_2)_n C(O)R$ ， $-(CH_2)_n OC(O)OR$ ，其中 R 為直鏈或支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，惟 R^5 至 R^8 至少其一係選自受保護之官能基，以 $-(CH_2)_n OG$ ， $-(CH_2)_n C(O)OG$ 和 $-(CH_2)_n -(C_6 \text{ 至 } C_{14}) \text{ 芳基 } -OG'$ 表示，其中 n 為 0 至 10 之整數， G 為選自式 $-Si(R^{15})_3$ 之保護基， R^{15} 單獨代表直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，(C_6 至 C_{14}) 芳基，被取代 (C_6 至 C_{14}) 芳基，該被取代基係選自直鏈和支鏈 (C_1 至 C_5) 烷基，而 G' 代表 G 或 $-C(O)CH_3$ 者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之聚合物，又包括下列結構所示重複單位：

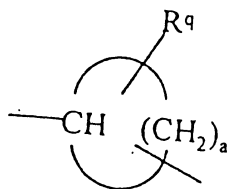


其中 q 為 0 至 5 之整數， R^9 至 R^{12} 分別代表氫，直鏈或支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，或選自

六、申請專利範圍

$-(A)_n-C(O)OR''$, $-(A)_n-OR''$, $-(A)_n-OC(O)R''$, $-(A)_n-OC(O)OR''$,
 $-(A)_n-C(O)R''$, $-(A)_n-OC(O)C(O)OR''$, $-(A)_n-O-A'-C(O)OR''$,
 $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)-A'-OR''$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$, $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$, and
 $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')_2$

之取代基， R^9 和 R^{12} 可連同其接觸之環碳原子一同代表環型酰基， A 和 A' 分別代表二價架橋或相隔基，其係選自二價烴基、諸如直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷撐；二價環烴基，其係選自如下式之被取代和未被取代 (C_3 至 C_8) 環脂基部份：



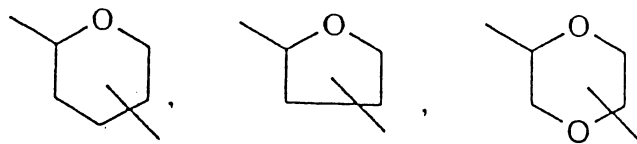
其中 a 為 2 至 7 之整數，如有 R^9 ，則代表直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基；二價含氧基，其含有下式之 (C_2 至 C_{10}) 烷撐醚和聚醚：



其中 x 為 1 至 5 之整數， y 為 2 至 50 之整數，惟聚醚相隔基部份上之終端氧原子，不能直接聯結至相鄰基上的終端氧原子，而形成過氧化物鏈，以及如下

六、申請專利範圍

結構之二價環醚類和環二醚類：



R"單獨代表直鏈和支鏈(C₁至C₁₀)烷基、直鏈和支鏈(C₁至C₁₀)烷氧基烷撐、聚醚、單環和多環(C₄至C₂₀)環脂類部份、環醚、環酮和環酯基。

4. 一種含環型重複單位的聚合物之後官能化方法，其包括如下步驟：

a) 提供基本聚合物，其包括含側鏈酸不穩定官能基之環型重複單位，以及含有受保護羥基部份的側鏈官能基之環型重複單位；

b) 使受保護羥基部份脫保護，以產生含游離羥基之官能基；

c) 使游離羥基與共反應部份反應，以產生後官能化聚合物生成物者。

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中受保護羥基部份係選自包含矽烷醚類、矽烷酯類、乙酸酯及其混合物者。

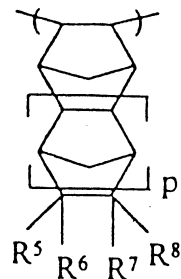
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中含受保護羥基部份的官能基，係選自包含 $-(CH_2)_nOG$ ， $-(CH_2)_nC(O)OG$ 和 $-(CH_2)_n-(C_6至C_{14})$ 芳基- OG' ，其中 n

六、申請專利範圍

為 0 至 10 之整數，G 為式 $-\text{Si}(\text{R}^{15})_3$ 之矽烷基保護基，其中 R^{15} 單獨代表直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，(C_6 至 C_{14}) 芳基，被取代 (C_6 至 C_{14}) 芳基，該取代基係選自直鏈和支鏈 (C_1 至 C_5) 烷基，而 G' 代表 G 或 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 者。

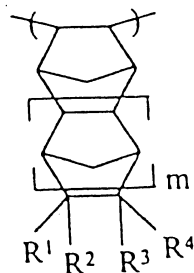
7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中脫保護之羥基部份係選自包含醇、羧酸、及其混合物者。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中脫保護基係醇，而該聚合物則與共反應性部份共反應，該共反應性部份選自包含丁二酐，式 $\text{R}^{16}-\text{NCO}$ 之異氰酸酯，式 $\text{R}^{16}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}^{16}$ 之磺酸酯，式 $\text{R}^{16}-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{R}^{16}$ 之共反應性部份，其中 R^{16} 分別代表直鏈或支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，(C_6 至 C_{20}) 芳基，(C_7 至 C_{24}) 芳烷基，或式 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{R}^{19})_3$ 之矽烷基，其中 R^{19} 分別代表直鏈或支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，(C_6 至 C_{20}) 芳基，(C_7 至 C_{24}) 芳烷基，而 n 為 0 至 10 之整數者。
9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中脫保護基係羧酸，而該聚合物係與選自包含直鏈和支鏈縮醛、環型縮醛、原碳酸酯、乙烯基醚等共反應性部份，及其混合物共反應者。
10. 一種製備後官能化環型聚合物之方法，其包括令含下式重複單位之基本聚合物，與能跟該脫保護官能基共反應之部分反應：

六、申請專利範圍



其中 p 為 0 至 5 之整數， R^5 至 R^8 單獨代表氫，直鏈和支鏈 (C_1 - C_{20}) 烷基， $-(CH_2)_nC(O)OR$ ， $-(CH_2)_nOR$ ， $-(CH_2)_nOC(O)R$ ， $-(CH_2)_nC(O)R$ ， $-(CH_2)_nOC(O)OR$ ，其中 R 為直鏈或支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，惟 R^5 至 R^8 至少其一係選自 $-(CH_2)_nOH$ ， $-(CH_2)_nC(O)OH$ 和 $-(CH_2)_n-(C_6 \text{ 至 } C_{14})$ 芳基-OH 所示脫保護官能基，其中 n 為 0 至 10 之整數，其中脫保護官能基為 $-C(CH_2)_nC(O)OH$ ，而該共反應性部份係選自包含直鏈和支鏈縮醛、環型縮醛、原碳酸酯、乙烯基醚，及其混合物者。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該基本聚合物又包括下式之重複單位：

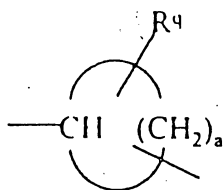


六、申請專利範圍

m 為 0 至 10 之整數，其中 R^1 至 R^4 單獨代表取代基

，選自 $-(A)_nC(O)OR^*$, $-(A)_n-C(O)OR$, $-(A)_n-OR$,
 $-(A)_n-OC(O)R$, $-(A)_n-C(O)R$, $-(A)_n-OC(O)OR$, $-(A)_n-OCH_2C(O)OR^*$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-OCH_2C(O)OR^*$, $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR^*$,
 $-(A)_n-C(R)_2CH(R)(C(O)OR^{**})$, and $-(A)_n-C(R)_2CH(C(O)OR^{**})_2$

惟 R^1 至 R^4 至少其一係選自含 R^* 之酸不穩定基，A 和 A' 分別代表二價架橋或相隔基，其係選自二價烴基、諸如直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷撐；二價環烴基，諸如被取代和未被取代 (C_3 至 C_8) 環脂基部份，如下式：

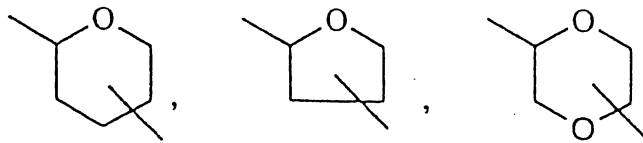


其中 a 為 2 至 7 之整數，如有 R^q ，則代表直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基；二價含氧基，諸如下式之 (C_2 至 C_{10}) 烷撐醚和聚醚：

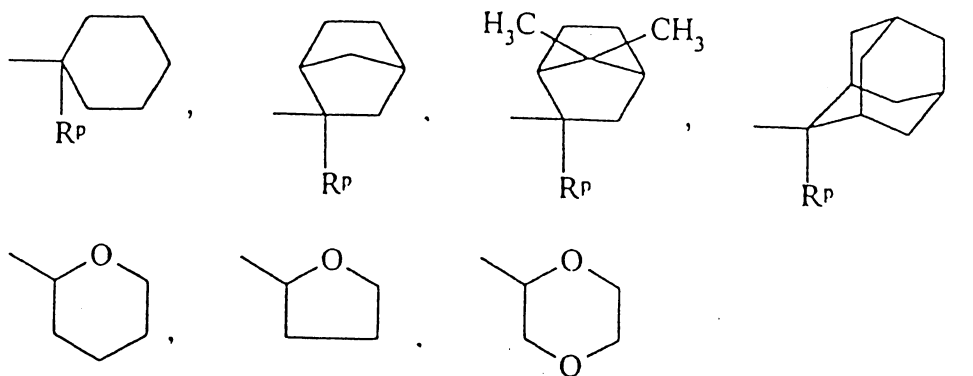


其中 x 為 1 至 5 之整數，y 為 2 至 50 之整數，惟聚醚相隔基部份上之終端氧原子，不能直接聯結至相鄰基上的終端氧原子，而形成過氧化物鏈，以及如下結構之二價環醚類和環二醚類：

六、申請專利範圍

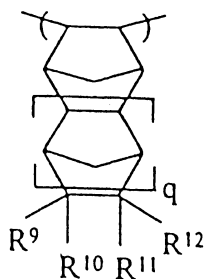


而 R^* 為酸不穩定基，選自 $Dcpm$ ， $Dmcp$ ， $-C(CH_3)_3$ ， $-CH(R^p)OCH_2CH_3$ ， $-CH(R^p)OC(CH_3)_3$ 和環基：



或其混合物，其中 R^p 代表氫，以及直鏈或支鏈 (C_1 至 C_5) 烷基者。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該基本聚合物又包括下式之重複單位：

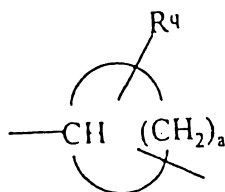


六、申請專利範圍

其中 q 為 0 至 5 之整數， R^9 至 R^{12} 分別代表氫，直鏈或支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基，或選自

$-(A)_n-C(O)OR''$, $-(A)_n-OR''$, $-(A)_n-OC(O)R''$, $-(A)_n-OC(O)OR''$,
 $-(A)_n-C(O)R''$, $-(A)_n-OC(O)C(O)OR''$, $-(A)_n-O-A'-C(O)OR''$,
 $-(A)_n-OC(O)-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-C(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)-A'-OR''$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)OR''$, $-(A)_n-C(O)O-A'-O-A'-C(O)OR''$,
 $-(A)_n-C(O)O-A'-OC(O)C(O)OR''$, $-(A)_n-C(R'')_2CH(R'')(C(O)OR'')$, and
 $-(A)_n-C(R'')_2CH(C(O)OR'')$

之取代基， R^9 和 R^{12} 可連同其接觸之環碳原子一同代表環型酰基， A 和 A' 分別代表二價架橋或相隔基，其選自二價烴基、諸如直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷撐；二價環烴基，諸如被取代和未被取代 (C_3 至 C_8) 環脂基部份，如下式：



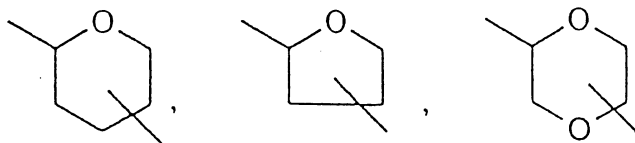
其中 a 為 2 至 7 之整數，如有 R^9 ，則代表直鏈和支鏈 (C_1 至 C_{10}) 烷基；二價含氧基，諸如下式之 (C_2 至 C_{10}) 烷撐醚和聚醚：



其中 x 為 1 至 5 之整數， y 為 2 至 50 之整數，惟聚醚相隔基部份上之終端氧原子，不能直接聯結至相

六、申請專利範圍

鄰基上的終端氧原子，而形成過氧化物鏈，以及如下結構之二價環醚類和環二醚類：



R"單獨代表直鏈和支鏈(C₁至C₁₀)烷基，直鏈和支鏈(C₁至C₁₀)烷氧基烷撐，聚醚，單環和多環(C₄至C₂₀)環脂類部份，環醚，環酮和環酯基。