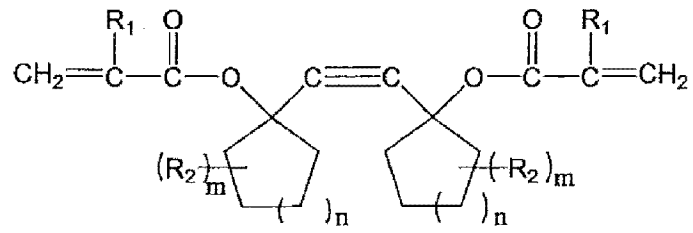


化學式(1)

【化 1】



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

新穎之二官能（甲基）丙烯酸酯化合物及聚合物

【技術領域】

【0001】本發明係關於有用於以阻劑為代表之半導體微影術用樹脂、黏著劑、接著劑、油墨、塗料、薄膜等之製造的新穎之二官能(甲基)丙烯酸酯化合物、其聚合物，又，係關於含有該聚合物之阻劑用樹脂組成物，及含有該二官能(甲基)丙烯酸酯化合物之硬化性組成物及其硬化物。

【先前技術】

【0002】於微影術中，伴隨積體度之增大，係要求形成更微細之圖型，目前係量產使用以KrF準分子雷射光(波長248nm)或ArF準分子雷射光(波長193nm)所進行的微影術技術。又，據稱藉由組合準分子雷射與液浸微影術技術，可進行50nm左右以下之等級的微細加工。再者關於以波長短的F2準分子雷射光(波長157nm)，或較此等準分子雷射更短波長之EUV(極紫外線)或X射線，還有以電子束所進行的微影術技術亦有進行研究開發。

【0003】作為如此的高解像度微影術材料之一，係有化學增強型阻劑。作為化學增強型阻劑之基材的聚合物，包含具有經可藉由酸的作用脫離之酸解離性基保護極性基

之結構的構成單位，於曝光部中，藉由自光酸產生劑所產生之酸的作用，使酸解離性基脫離，聚合物之極性產生變化，在曝光部與未曝光部對顯影液之溶解性產生差異，藉此可形成圖型。

【0004】如此的化學增強型阻劑用聚合物之合成所使用的單體，係使用具有將羥基苯乙炔之羥基以酸解離性基保護之結構的化合物，或具有將丙烯酸或甲基丙烯酸(以下表示為(甲基)丙烯酸)之羧基以酸解離性基保護之結構的化合物。

【0005】另一方面，使用阻劑之微影術技術，除了蝕刻時之部分保護以外，亦用於三維記憶體之層合膜，或半導體晶片之多針(multi pin)薄膜構裝中的連接用端子(凸塊)形成等。對於如此的用途，係要求於厚膜條件下之感光特性與硬化後之良好的機械特性。

【0006】專利文獻1中，揭示藉由使用羧基之氫原子被酸解離性之交聯基取代的多官能(甲基)丙烯酸酯作為共單體，對聚合物導入交聯結構，對顯影對比或耐蝕刻性能的提高為有利。但是，專利文獻1所例示者僅為2,5-二甲基己二醇二丙烯酸酯等鏈狀之二醇或三醇之二或三酯，賦予感度、解像性及蝕刻耐性更優良的阻劑用樹脂之新穎單體受到需求。

[先前技術文獻]

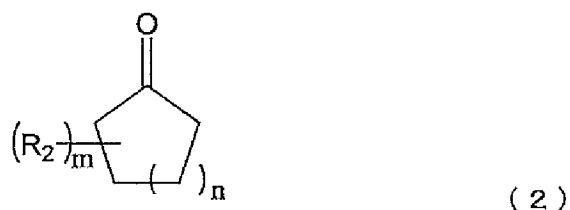
[專利文獻]

[(1-丙烯醯氧基)環戊基]乙炔、1,2-雙-[(1-丙烯醯氧基)環己基]乙炔、1,2-雙-[(1-丙烯醯氧基)環庚基]乙炔、1,2-雙-[(1-丙烯醯氧基)環辛基]乙炔、1,2-雙-[(1-甲基丙烯醯氧基)環氧雜環丁烷基]乙炔、1,2-雙-[(1-甲基丙烯醯氧基)環戊基]乙炔、1,2-雙-[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔、1,2-雙-[(1-甲基丙烯醯氧基)環庚基]乙炔、1,2-雙-[(1-甲基丙烯醯氧基)環辛基]乙炔等。

【0017】本發明之化合物，可如下述般製造。

首先，使以下之式(2)表示之環式酮化合物，於溶劑及鹼觸媒之存在下與乙炔反應。

【化3】



此處，式(2)中之 R_2 、 m 及 n 之定義及較佳態樣，係與式(1)相同。

【0018】上述反應所用之鹼觸媒並無特殊限定，可由金屬鈉或金屬鉀等之鹼金屬；氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等之鹼金屬氫氧化物；或鉀甲醇化物、鉀乙醇化物、鉀異丁醇化物、鉀-t-丁醇化物、鈉甲醇化物、鈉乙醇化物等之鹼金屬醇化物中選擇。此等之中尤較佳為鹼金屬氫氧化物。

【0019】上述反應中之鹼觸媒的使用量並無特殊限定，相對於式(2)之酮1莫耳而言為0.1~20莫耳、較佳為

0.5~10莫耳。

【0020】 上述反應所用之溶劑並無特殊限定，可使用飽和脂肪族烴、芳香族烴、脂肪族醚、非質子性極性溶劑。此等之中尤較佳為飽和脂肪族烴，例如可列舉己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、十氫萘等。此等之中尤特佳為己烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷。

【0021】 上述反應中之溶劑的使用量並無特殊限定，係式(2)之酮的重量之2~20倍量，較佳為2~10倍量。

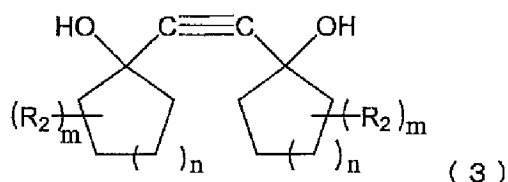
【0022】 上述反應具體而言，係於不鏽鋼製等之耐壓反應容器中，置入鹼金屬化合物、脂肪族烴溶劑，與式(2)表示之環式酮化合物，以氮氣將耐壓反應容器內進行取代後，將反應容器密封，一邊壓入乙炔，一邊昇溫與式(2)表示之環式酮化合物反應。反應溫度並無特殊限定，係0~100℃、較佳為10~60℃。反應壓力並無特殊限定，以乙炔分壓計算，通常係0~1MPa(計示壓力)、較佳為0~0.2MPa(計示壓力)。乙炔分壓越高，反應速度越快，但乙炔容易引起分解爆炸，因此為了防止分解爆炸，較佳僅可能降低乙炔分壓。再者，為了防止分解爆炸，亦可導入氮、氬、丙烷等之惰性氣體，將乙炔稀釋來進行反應。反應時間雖依反應溫度或乙炔分壓等其他條件而異，批式的情況時，通常係0.5~20小時、較佳為1~8小時。再者，該反應只要於乙炔之吸收成為零之時結束即可。

【0023】 上述反應後，亦可依需要進行洗淨處理、萃

取處理、精製處理、乾燥處理。

【0024】藉由上述反應，可得到以下式(3)表示之二醇化合物。

【化4】



此處式(3)中之 R_2 、 m 及 n 之定義及較佳態樣，係與式(1)相同。

【0025】接著將該式(3)表示之二醇化合物予以(甲基)丙烯酸酯化。式(3)表示之二醇化合物之(甲基)丙烯酸酯化可藉由公知方法進行，例如係有於酸觸媒存在下使二醇與(甲基)丙烯酸反應之通常的酯化反應、使用其他(甲基)丙烯酸酯之酯交換反應、與(甲基)丙烯酸酐反應之方法，或者在有機鹼存在下使(甲基)丙烯酸鹵化物進行反應的方法等。

【0026】上述反應所用之(甲基)丙烯酸鹵化物並無特殊限定，例如可列舉丙烯酸氯化物、丙烯酸溴化物、甲基丙烯酸氯化物、甲基丙烯酸溴化物等。

【0027】上述反應中之(甲基)丙烯酸鹵化物之量並無特殊限定，相對於式(3)表示之二醇化合物而言為1.0~10倍當量、較佳為1.2~5倍當量。

【0028】上述反應所用之有機鹼，較佳為有機胺，例如可列舉甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙

胺、n-丙胺、二-n-丙胺、二異丙胺、三-n-丙胺、n-丁胺、二-n-丁胺、二異丁胺等之脂肪族胺；苯胺、甲基苯胺、甲苯胺等之芳香族胺；吡啶、吡咯、哌啶等之雜環式胺。

【0029】上述反應中之有機鹼之量並無特殊限定，相對於(甲基)丙烯酸鹵化物而言為1.0~10倍當量、較佳為1.2~5倍當量。

【0030】上述反應所用之溶劑並無特殊限制。溶劑例如可使用甲苯、二甲苯等之芳香族烴溶劑；己烷、庚烷等之脂肪族烴溶劑；二乙基醚、四氫呋喃、單乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚等之醚系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮系溶劑；乙腈、苯甲腈等之腈溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯、伽瑪丁內酯等之酯系溶劑；二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啶酮等之醯胺系溶劑等。

【0031】上述反應中之反應溫度並無特殊限定，係-20~80℃、較佳為-10℃~30℃。

【0032】上述反應後，亦可依需要進行洗淨處理、萃取處理、精製處理、乾燥處理。

【0033】藉由以上說明之製造方法，可得到本發明之式(1)表示之化合物。可否製造該化合物，可藉由NMR等之公知方法確認。

【0034】本發明之式(1)表示之化合物，可使其單獨，或與可與式(1)表示之化合物共聚合之單體反應，得

到具有源自該化合物之構成單位的聚合物。如此的單體，可列舉具有乙烯性雙鍵之單體，其結構並無特殊限定，例如可列舉苯乙烯系單體、(甲基)丙烯酸酯系單體、降莖烯系單體等。苯乙烯系單體，係指具有類似苯乙烯之骨架的單體，例如可列舉苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽、羥基苯乙烯等，及對此等附加各種取代基之衍生物。(甲基)丙烯酸酯系單體，係指具有類似(甲基)丙烯酸之骨架的單體，可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸，或由該等所衍生之各種(甲基)丙烯酸酯。降莖烯系單體，係指具有類似降莖烯之骨架的單體，可列舉降莖烯、三環癸烯、四環十二烯等，及對此等附加各種取代基之衍生物。又，茛、茛烯等亦能夠共聚。又，將本發明之聚合物用於阻劑用途時，為了調整對微影術溶劑或鹼顯影液之溶解性或基板密合性等，亦可使用公知之阻劑樹脂所使用的各種具有乙烯雙鍵之單體，作為上述單體。

【0035】上述聚合反應可採用公知之自由基聚合、陽離子聚合，或陰離子聚合。各自之聚合反應的條件並無限定，例如自由基聚合的情況時，係在偶氮系聚合起始劑或過氧化物系聚合起始劑之存在下，於40~160℃、特佳為60~120℃進行反應。較佳為使用溶劑，較佳為依單體或自由基聚合起始劑、所生成之聚合物種類，來選擇將此等充分溶解的溶劑。

【0036】該聚合物例如可使用於半導體微影術所必要的阻劑等之用途。該聚合物特佳為使用於含有其之阻劑用

樹脂組成物。該阻劑用樹脂組成物中，除了聚合物外，且含有酸產生劑、酸擴散抑制劑、以及將此等均勻溶解的塗膜形成用溶劑等。

【0037】酸產生劑，可由至今為止作為化學增強型阻劑用之酸產生劑而提案者中適當選擇來使用。如此的例子，可列舉鋁鹽或銻鹽等之鎊鹽、肟磺酸酯類、雙烷基或雙芳基磺醯基重氮甲烷類等之重氮甲烷類、硝基苯甲基磺酸酯類、亞胺基磺酸酯類、二磺類等，其中尤以鎊鹽為佳。此等可單獨使用、亦可組合2種以上使用。相對於本發明之聚合物100質量份而言，通常以0.5~30質量份、較佳以1~10質量份之範圍使用酸產生劑。

【0038】酸擴散抑制劑，可由至今為止作為化學增強型阻劑用之酸擴散抑制劑所提案者中適當選擇。如此的例子，可列舉含氮有機化合物，較佳為一級~三級之烷胺或羥基烷胺。特佳為三級烷胺、三級羥基烷胺，其中尤以三乙醇胺、三異丙醇胺特佳。此等可單獨使用、亦可組合2種以上使用。相對於本發明之聚合物100重量份而言，通常係以0.01~5.0質量份之範圍使用酸擴散抑制劑。

【0039】塗膜形成用溶劑，只要係可溶解構成阻劑用樹脂組成物之各成分，而成為均勻溶液者即可，可由作為塗膜形成用溶劑所公知者中使用任意之1種單獨溶劑或2種以上之混合溶劑。由於溶解性優良，較佳為具有由酮鍵、酯鍵、醚鍵，及羥基中選出的至少1種以上之極性基的溶劑。其中尤以在常壓下的沸點為110~220℃之溶劑，由於

在旋轉塗佈後之烘烤中蒸發速度為適度，製膜性優良，故為特佳。如此溶劑之具體例子，可列舉甲基異丁基酮、甲基異戊基酮、甲基戊基酮、環己酮等之具有酮鍵之溶劑；丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單乙基醚等之具有醚鍵與羥基之溶劑；丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙基醚乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯等之具有醚鍵與酯鍵之溶劑；乳酸甲酯、乳酸乙酯等之具有酯鍵與羥基之溶劑； γ -丁內酯等之具有酯鍵之溶劑等。其中尤以PGMEA、PGME、 γ -丁內酯、乳酸乙酯為佳。

【0040】阻劑用樹脂組成物中，可進一步依期望，依需要適當含有以防止酸產生劑之感度劣化或提高阻劑圖型之形狀、曝光後安定性等為目的之有機羧酸類或磷之含氧酸類、用以改良阻劑膜之性能的附加樹脂、用以提高塗佈性之界面活性劑、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、暈光防止劑、染料等作為阻劑用添加劑所慣用之化合物。

【0041】又，本發明之式(1)表示之化合物，與已知之(甲基)丙烯酸酯同樣地，可作為硬化性組成物之原料使用。硬化性組成物中可含有其他之(甲基)丙烯酸酯或具有可聚合之乙烯性雙鍵的其他化合物，及聚合起始劑等。聚合起始劑並無特殊限定，例如可列舉光(或熱)自由基聚合起始劑、光(或熱)陽離子聚合起始劑、光(或熱)陰離子聚合起始劑等。此等聚合起始劑可使用市售者。

【0042】進一步地，本發明之式(1)表示之化合物，

由於具有2個乙烯性雙鍵，故可作為交聯劑使用。

【0043】使用本發明之式(1)表示之化合物作為交聯劑時，可藉由組合含有於側鏈具有乙烯基或(甲基)丙烯醯基之樹脂，或不飽和聚酯、乙烯基酯樹脂等於結構中具有乙烯性雙鍵之樹脂，而作為硬化性樹脂組成物。

【0044】上述硬化性組成物及硬化性樹脂組成物係遵照一般方法硬化藉以成為硬化物。硬化物之形狀並無特殊限定，例如可列舉膜、成型體等。

[實施例]

【0045】以下列舉實施例以詳細說明本發明，但本發明不受此等實施例任何限定。再者，本實施例中之合成物的鑑定，係藉由¹H-NMR及¹³C-NMR進行。又，純度、產率係藉由氣相層析求得。

【0046】

實施例1

1,2-雙-[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔之合成：

1)1,2-雙[(1-羥基)環己基]乙炔之合成

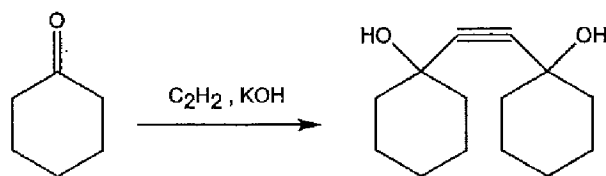
於30L熱壓釜中給入氫氧化鉀1,599g、環己酮1,401g、甲基環己烷12.0kg。將反應容器內以氮取代後，進行乙炔取代。之後，於反應溫度30℃、乙炔壓(計示壓力)0.04MPa以下進行反應，於乙炔的吸收成為零的4小時結束反應。對反應容器內添加21kg離子交換水進行1小時攪拌，將所生成的固體成分使用加壓過濾器分離。

【0047】接著，將所得之固體成分置入10L玻璃容器，投入5kg離子交換水，室溫下攪拌30分鐘後，以加壓過濾器將固體成分分離。重複進行該操作至濾液之pH成為7為止。將所得之固體物於40℃減壓乾燥29小時。將該乾燥固體760g予以減壓簡單蒸餾(2.7kPa、115℃、3小時)，進行去除未反應成分等輕質成分。所得之重質成分(底部殘渣)為730g，GC分析的結果，1,2-雙[(1-羥基)環己基]乙炔之純度為98.6%。

$^{13}\text{C-NMR}$ (400MHz、 CD_3OD)： $\sigma\text{ppm}=24.5$ 、 26.4 、 41.0 、 69.1 、 88.8

【0048】以上之反應為如以下所示。

【化5】



【0049】

(2)1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔之合成

對具備攪拌機、溫度計、附側管之滴液漏斗的500ml四口燒瓶，於純空氣氣流下給入上述(1)所得到的1,2-雙[(1-羥基)環己基]乙炔30g、乙腈300ml、三乙胺49.2g。以冰浴進行冷卻，於內溫10℃以下花費1小時滴下甲基丙烯醯氯化物42.3g。滴下結束後，使反應液回到室溫，進一步反應1.5小時。一邊調節為內溫20℃以下，一邊花費30分鐘對該反應液滴下甲醇71.4g，滴下結束後，進一步繼

續攪拌2.5小時。

【0050】對該反應液添加乙酸乙酯347.2g與離子交換水90g，進行液液萃取操作，回收有機層。對剩餘的水層再度添加乙酸乙酯80.5g進行液液萃取操作，回收有機層。將所得之2個有機溶液混合，添加飽和食鹽水94.0g進行洗淨。之後同樣地以1N-鹽酸89.6g、飽和碳酸氫鈉水92.6g、飽和食鹽水150g依次進行有機層的洗淨。將有機層以無水硫酸鈉脫水後進行過濾。將濾液於30℃減壓濃縮而得到褐色結晶48.2g。將該褐色結晶溶解於乙酸乙酯，以二氧化矽凝膠管柱精製、乾燥而得到白色結晶41.6g。

【0051】將白色結晶藉由NMR分析，確認其係1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔。

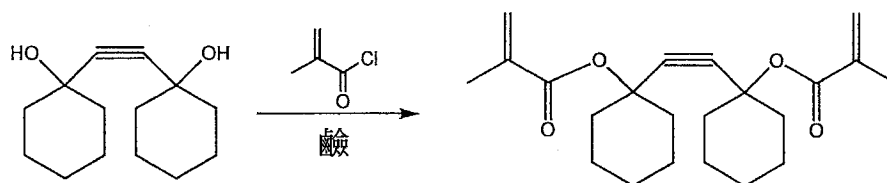
【0052】¹H-NMR(400MHz、acetone-d₆)：δppm=1.25-1.40(2H)、1.50-1.75(10H)、1.80-1.86(4H)、1.89(6H)、2.10-2.20(4H)、5.59(2H)、6.02(2H)

¹³C-NMR(400MHz、acetone-d₆)：δppm=18.4、23.3、25.9、37.8、76.1、87.3、125.1、138.3、165.4

【0053】又，GC分析之結果，純度為99.4%。

【0054】以上之反應為如以下所示。

【化6】



【0055】

實施例2

p-羥基苯乙烯/丙烯酸 1-乙基-1-環己酯/1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔共聚物之合成：

於保持為氮環境之反應容器中，給入含有 p-羥基苯乙烯 25wt%、甲醇 22wt%、水 10wt% 之 p-乙基酚溶液 100g，與丙烯酸 1-乙基-1-環己酯 9.16g、實施例 1 所得到之 1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔 2.84g、tert-十二烷基硫醇 1.3g、二甲基-2,2'-偶氮雙異丁酸酯 0.90g 進行溶解。一邊攪拌該溶液一邊以 1°C/分鐘由 40°C 昇溫至 80°C，於 80°C 進行 2 小時半聚合反應後，冷卻至室溫。將所得之聚合液滴下至甲苯，使聚合物沈澱，去除上清。

【0056】接著，將沈澱溶解於丙酮，重複將其以甲苯沈澱，並去除上清的操作 2 次。將沈澱再溶解於丙酮，對其添加己烷使聚合物再沈澱，去除上清液。將所得的沈澱以減壓乾燥器乾燥，得到淡黃色固體之共聚物。共聚物之重量平均分子量 (Mw) 及分子量分布 (Mw/Mn) 係以 GPC-RI 求得，單體組成比係以 $^{13}\text{C-NMR}$ 求得。各分析條件如以下所示。

【0057】

<共聚物分析條件>

GPC-RI：示差折射率檢測器、Shodex(註冊商標)管柱 LF-804×3 支、溶離液 THF

$^{13}\text{C-NMR}$ ：400MHz、丙酮-d6、乙醯丙酮 Cr(III)、反向閘控去偶合 (inverse gated decoupling) 法

【0058】共聚物之重量平均分子量(Mw)及分子量分布(Mw/Mn)係 $M_w=11,880$ 、 $M_w/M_n=1.88$ 。又，共聚物之單體組成比係 p-羥基苯乙烯/丙烯酸 1-乙基-1-環己酯/1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔為 75.6/21.0/3.4。

【0059】

實施例 3

p-羥基苯乙烯/丙烯酸 1-乙基-1-環己酯/1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔共聚物之合成：

除了使 tert-十二烷基硫醇之量為 0.60g 以外，係與實施例 2 同樣地進行合成與分析。

【0060】共聚物之重量平均分子量(Mw)及分子量分布(Mw/Mn)係 $M_w=19,200$ 、 $M_w/M_n=2.40$ 。又，共聚物之單體組成比係 p-羥基苯乙烯/丙烯酸 1-乙基-1-環己酯/1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔為 75.1/21.4/3.5。

【0061】

實施例 4

p-羥基苯乙烯/丙烯酸 1-乙基-1-環己酯/1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔共聚物之合成：

除了使用含有 p-羥基苯乙烯 25wt%、甲醇 22wt%、水 10wt% 之 p-乙基酚溶液 200g，與丙烯酸 1-乙基-1-環己酯 18.08g、實施例 1 所得到之 1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔 5.60g、tert-十二烷基硫醇 0.64g、二甲基-2,2'-偶氮雙異丁酸酯 1.79g 以外，係與實施例 2 同樣地進行合成與分析。

【0062】共聚物之重量平均分子量(Mw)及分子量分布(Mw/Mn)係 $M_w=30,080$ 、 $M_w/M_n=3.18$ 。又，共聚物之單體組成比係 p-羥基苯乙烯/丙烯酸 1-乙基-1-環己酯/1,2-雙[(1-甲基丙烯醯氧基)環己基]乙炔為 75.6/21.0/3.4。

【0063】

實施例 5

阻劑組成物之評估：

(1)阻劑組成物之配製

將實施例 4 所合成之共聚物 100 質量份、作為酸產生劑之雙-(4-tert-丁基苯基)鎳九氟丁磺酸鹽 0.6 質量份、界面活性劑(DIC製、F447)0.1 質量份溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯，配製聚合物濃度 15 重量%之溶液後，將所得之溶液以孔徑 $0.1\mu\text{m}$ 之膜濾器過濾而得到阻劑組成物。

【0064】

(2)評估

於經 100°C 之加熱板上實施過六甲基二矽氮烷處理 1 分鐘的矽基板上，旋轉塗佈所配製的阻劑組成物後，於加熱板上 110°C 、60 秒預烘烤而形成膜厚 $1.0\mu\text{m}$ 之阻劑層。

接著，使用開啟型機座(open frame)曝光裝置(Litho Tech Japan製、UVES-2000)，變化波長 248nm 光的曝光量而照射 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 之 18 發閃光(shot)後，於 120°C 進行 90 秒的後烘烤(PEB)處理。接著，使用阻劑顯影速度測定裝置(Litho Tech Japan製、RDA-800)於 23°C 以 2.38% 氫氧化四甲基銨水溶液顯影，測定各曝光量之顯影中的阻劑膜厚之

變化。

【0065】基於所得之數據，製成將於60秒顯影後的時間點之殘存膜厚率對曝光量與初期膜厚作圖的曲線(未圖示)。於該曲線中，於殘膜率曲線之殘膜率10%~70%之範圍畫出近似直線，以殘膜率0%時的曝光量(mJ/cm^2)，作為阻劑組成物之感度指標之一的Eth感度。Eth感度係為了使殘膜率為0%的必要曝光量，Eth感度之值越小，表示阻劑組成物之感度越高。Eth感度為 $31.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

【0066】

實施例6

硬化性組成物及硬化物之製作：

對作為反應性單體之丙烯酸四氫呋喃甲酯50質量份，混合溶解實施例1所得到之1,2-雙[(1-甲基丙烯酸醯氧基)環己基]乙炔50質量份、光自由基聚合起始劑(BASF製、Irgacure 379)5質量份、丙酮50質量份，配製硬化性組成物。

【0067】於配置有一對之厚度 $100\mu\text{m}$ 之間隔件的經氟處理的PET薄膜上，置放上述硬化性組成物，於 70°C 加熱3分鐘使丙酮揮發後，由上方覆蓋另一枚經氟處理的PET薄膜，使表面平坦。將之以水銀燈之波長 365nm 光照射 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。之後，剝離PET薄膜，得到由硬化性樹脂組成物之硬化物所構成之薄膜狀樣品。

【0068】

比較例1

硬化性組成物及硬化物之製作：

對作為反應性單體之丙烯酸四氫呋喃甲酯50質量份，混合2,5-二甲基-2,5-己二醇二丙烯酸酯(CAS編號188837-15-2)50質量份、光自由基聚合起始劑(BASF製、Irgacure 379)5質量份，配製硬化性組成物。

【0069】於配置有一對之厚度100 μm 之間隔件的經氟處理的PET薄膜上，置放上述硬化性組成物，由上方覆蓋另一枚經氟處理的PET薄膜，使表面平坦。將之以水銀燈之波長365nm光照射3000mJ/cm²。之後，剝離PET薄膜，得到由硬化性樹脂組成物之硬化物所構成之薄膜狀樣品。

【0070】

比較例2

硬化性組成物及硬化物之製作：

除了使用三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(CAS編號42594-17-2)以取代2,5-二甲基-2,5-己二醇二丙烯酸酯以外，係與比較例1同樣地製作硬化性組成物，使其硬化而得到薄膜狀之樣品。

【0071】

比較例3

硬化性組成物及硬化物之製作：

除了使用9,9-雙[4-(2-丙烯醯氧基乙氧基)苯基]蒾(CAS編號1234827-45-2)以取代2,5-二甲基-2,5-己二醇二丙烯酸酯以外，係與比較例1同樣地製作硬化性組成物，使其硬化而得到薄膜狀之樣品。

【 0072 】

試驗例 1

硬化物之評估：

使用實施例 6 及比較例 1~3 所得到之薄膜狀之樣品，以下述條件進行動態黏彈性測定，求得硬化物之玻璃轉移點 (T_g)。結果示於表 1。

【 0073 】

<動態黏彈性測定條件>

裝置：Seiko Instruments製 DMS6100

試樣片：1cm×5cm

溫度範圍：25~250℃

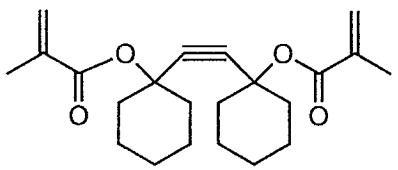
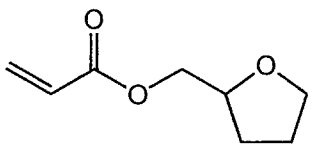
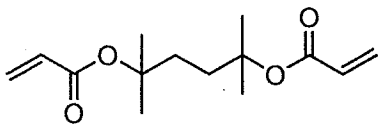
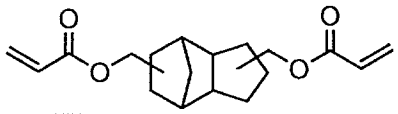
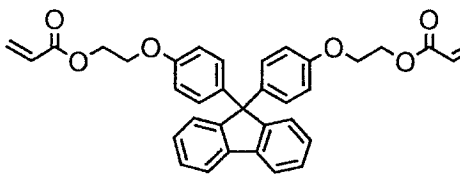
昇溫速度：2℃ /分鐘

頻率：1Hz

應變振幅：10μm

【 0074 】

[表1]

	反應性單體 50質量份	二(甲基)丙烯酸酯 50質量份	T _g (°C)
實施例 6			110
比較例 1			62
比較例 2			69
比較例 3			68

【0075】將使用本發明之二丙烯酸酯的硬化性組成物硬化而得到之實施例6之硬化物，相較於將以往之硬化性組成物硬化而得到之比較例1~3之硬化物，T_g高，耐熱性優良。

[產業上之可利用性]

【0076】本發明之式(1)表示之化合物，除了阻劑用樹脂之合成原料以外，可利用作為各種硬化性組成物之原料，又，作為具有乙烯性雙鍵之樹脂的交聯劑。

一種硬化性樹脂組成物，其特徵為含有如請求項6之交聯劑，與結構中具有乙烯性雙鍵之樹脂。

【第8項】

一種硬化物，其係使如請求項7之硬化性樹脂組成物硬化而得到。