



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101065371 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 200580040592. 9

C07D 301/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 11. 28

C07D 301/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 301/19 (2006. 01)

346860/2004 2004. 11. 30 JP

C08F 220/26 (2006. 01)

361381/2004 2004. 12. 14 JP

C08F 220/10 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08F 222/40 (2006. 01)

2007. 05. 25

C07B 61/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2005/021794 2005. 11. 28

US 5212252 A, 1993. 05. 18, 说明书第 1 栏第 1 段, 第 7 栏第 2 个化学结构式.

(87) PCT申请的公布数据

US 5002977, 1991. 03. 26,

W02006/059564 JA 2006. 06. 08

US 5002977, 1991. 03. 26,

(73) 专利权人 大赛璐化学工业株式会社

US 6106998 A, 2000. 08. 22,

地址 日本大阪府

Y. Fort et al.. Synthesis of Epoxy

(72) 发明人 高井英行 伊吉就三 二十轩年彦
森三佐雄

(Meth)acrylic Esters by Selective
Epoxidation of Unsaturated (Meth)

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

acrylic Esters using the System HzO₂ -
Na₂WO₄ under Phase Transfer Catalysis.
《Tetrahedron》. 1992, 第 48 卷 (第 24 期),

代理人 张平元 赵仁临

审查员 金英

(51) Int. Cl.

C07D 303/32 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含有该树脂的树脂组合物的保存稳定性极高, 该
共聚物的合成也容易。

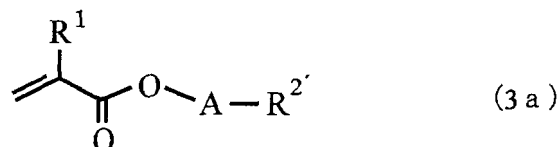
脂环式环氧 (甲基) 丙烯酸酯及其制备方法、
以及共聚物

(57) 摘要

本发明提供一种具有 3,4- 环氧三环
[5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷骨架以及聚合性不饱和键的新型化合物及其制造方法。其是如下共聚物: 包含
(A) 含有碱可溶性基团的单体单元和 (B) 对应于
含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元
的共聚物; 或者包含上述的单体单元 (A) 和 (B),
以及 (C) 对应于 N- 取代马来酰亚胺等不含环氧基
团的聚合性不饱和化合物的单体单元的共聚物。
其中, 上述单体单元 (B) 的比例相对于总单体单
元为 40 ~ 90 重量%, 并且上述单体单元 (B) 中的
30 重量% 以上为对应于特定的含有 3,4- 环氧三
环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷骨架的化合物的单体单元。
由该共聚物可以形成耐热性等优异的皮膜, 同时,

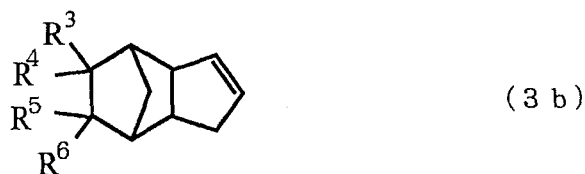
1. 一种含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的制造方法,该方法包括在选自过酸的环氧化剂的存在下,将下述式 (3a) 表示的含有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯环氧化,制造下述式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯,其中,所述过酸是通过乙醛的空气或氧的氧化法得到的水分含量为 0.8%重量以下的过乙酸,

[化学式 4]



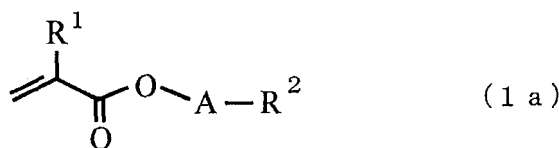
式 (3a) 中, R¹ 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1~7 的烷基, A 表示单键, R² 是下述式 (3b) 表示的具有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的基团,

[化学式 5]



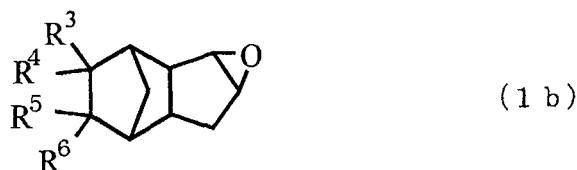
式 (3b) 中, R³、R⁴、R⁵、R⁶ 的任意一个表示与式 (3a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1~10 的烷基,

[化学式 6]



式 (1a) 中, R¹ 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1~7 的烷基, A 表示单键, R² 是下述式 (1b) 表示的具有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团,

[化学式 7]



式 (1b) 中, R³、R⁴、R⁵、R⁶ 的任意一个表示与式 (1a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1~10 的烷基。

2. 一种共聚物, 其是可溶于碱水溶液的光致抗蚀剂用树脂, 其具有对应于下述式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的单体单元, 并且是如下共聚物: 包含 (A) 含有羧基或酚性羟基的单体单元、(B) 对应于含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元以及 (C) 对应于不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元的共聚物,

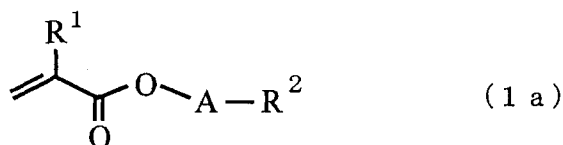
所述 (C) 对应于不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元选自 (c2) 下述式 (4) 表示的不饱和羧酸酯以及 (c3) N-取代马来酰亚胺中的至少一种,

其中, 上述单体单元 (B) 的比例相对于总单体单元为 40~90 重量%, 并且上述单体单

元 (B) 中的 30 重量%以上为对应于式 (1a) 表示的含有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的单体单元,

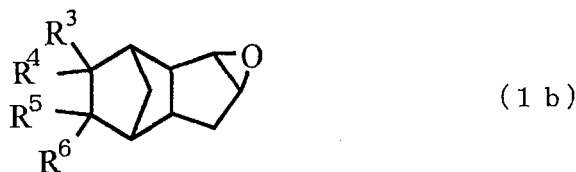
所述单体单元 (A) 的比例相对于总单体单元为 12 ~ 40 重量%,

[化学式 8]



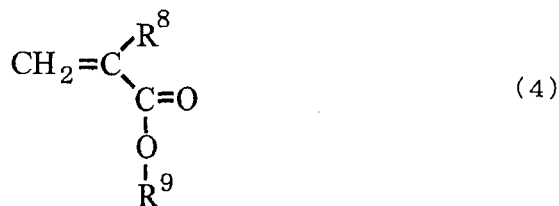
式 (1a) 中, R¹ 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基, R² 是下述式 (1b) 表示的具有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团,

[化学式 9]



式 (1b) 中, R³、R⁴、R⁵、R⁶ 的任意一个表示与式 (1a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基,

[化学式 10]

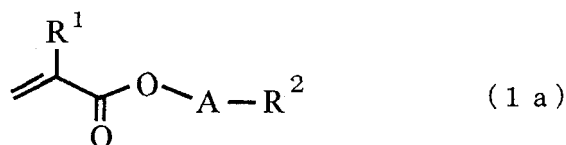


式 (4) 中, R⁸ 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 7 的烷基, R⁹ 表示碳原子数 2 ~ 12 的链烯基、芳基、芳烷基、含有 4 员环以上的环状醚的基团或 -(R¹⁰-O)_m-R¹¹ 基团, 该式中, R¹⁰ 表示碳原子数 1 ~ 12 的 2 价烃基, R¹¹ 表示氢原子或烃基, m 表示 1 以上的整数。

3. 权利要求 2 所述的共聚物, 其中, 单体单元 (A) 的比例相对于总单体单元为 14 ~ 30 重量%, 且所述 (C) 对应于不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元选自 (c3) N- 取代马来酰亚胺中的至少一种。

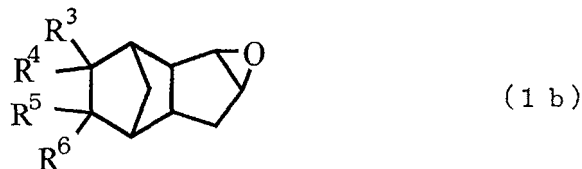
4. 权利要求 2 所述共聚物的制造方法, 其是使下述单体混合物进行共聚, 所述单体混合物为: 包含 (a) 具有羧基或酚性羟基的聚合性不饱和化合物、(b) 含有环氧基团的聚合性不饱和化合物以及 (c) 不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体混合物, 所述 (c) 不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物选自 (c2) 下述式 (4) 表示的不饱和羧酸酯以及 (c3) N- 取代马来酰亚胺中的至少一种, 其中, 上述含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 的比例相对于单体总量为 40 ~ 90 重量%, 并且上述含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 中的 30 重量%以上为下述式 (1a) 表示的含有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯, 所述共聚物中单体单元 (A) 的比例相对于总单体单元为 12 ~ 40 重量%,

[化学式 12]



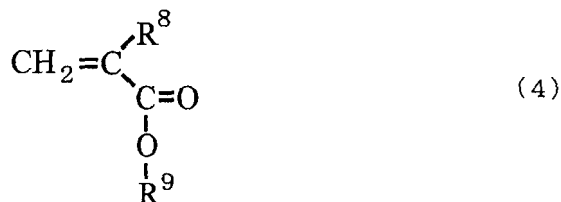
式 (1a) 中, R^1 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基, R^2 是下述式 (1b) 表示的具有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团,

[化学式 13]



式 (1b) 中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 的任意一个表示与式 (1a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基,

[化学式 14]



式 (4) 中, R^8 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 7 的烷基, R^9 表示碳原子数 2 ~ 12 的链烯基、芳基、芳烷基、含有 4 员环以上的环状醚的基团或 $-(\text{R}^{10}-\text{O})_m-\text{R}^{11}$ 基团, 该式中, R^{10} 表示碳原子数 1 ~ 12 的 2 价烃基, R^{11} 表示氢原子或烃基, m 表示 1 以上的整数。

5. 权利要求 4 所述的制造方法, 其中, 单体单元 (A) 的比例相对于总单体单元为 14 ~ 30 重量%, 且所述 (C) 对应于不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元选自 (c3) N-取代马来酰亚胺中的至少一种。

脂环式环氧（甲基）丙烯酸酯及其制备方法、以及共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及在结构中具有环氧基团的脂环式环氧（甲基）丙烯酸酯等脂环式环氧不饱和羧酸酯（具有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯）及其制造方法。该脂环式环氧（甲基）丙烯酸酯等以及由该脂环式环氧（甲基）丙烯酸酯等得到的树脂作为涂布剂、油墨、粘接剂、密封剂、抗蚀材料、透明片等的原料是有用的。本发明还涉及包含具有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的结构单元的共聚物及其制造方法。更详细地，涉及适合于作为放射线敏感性树脂的包含具有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷环的结构单元的共聚物及其制造方法，该放射线敏感性树脂在半导体工艺中的使用了远红外线、电子射线、离子束、X 射线等活性光线的光刻法（リソグラフィ）、或用于形成液晶显示元件、集成电路元件、固体摄像元件等电子部件中设置的绝缘膜、保护膜等的材料中使用。

背景技术

[0002] 一般来说，脂环式（甲基）丙烯酸酯或具有脂环式环氧基团的（甲基）丙烯酸酯（具有脂环式环氧基团的不饱和羧酸酯化合物）在涂布剂、油墨、粘接剂、密封剂等领域是有用的化合物，特别是，由含有脂环式结构和环氧基团的（甲基）丙烯酸酯得到的聚合物或固化物的耐候性优异，具有适合在户外使用的特性。这是因为，由于脂环式结构中存在的环氧基团的开环反应性、或（甲基）丙烯酸酯结构中的自由基聚合性双键的反应性等，该聚合物或固化物发挥规定的性能。

[0003] 现在，作为分子中具有环氧基团的不饱和羧酸酯，已知例如，甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 1- 甲基 -1,2- 环氧乙酯等含有末端环氧基团的（甲基）丙烯酸酯；丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯（大赛璐化学工业（株）制造：商品名“cyclomerA-200”）、甲基丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯（大赛璐化学工业（株）制造：“cyclomerM-100”）等具有脂环式环氧基团的（甲基）丙烯酸酯等。另外，在美国专利第 3536687 号中公开了环己烯基烷基醇以及烷基环己烯基烷基醇与 α ， β - 不饱和酸的酯化合物、以及以该酯化合物为单体成分的均聚物或共聚物。

[0004] 另外，在“Journal of the American Chemical Society”第 81 卷，第 3350 页（1959 年）中公开了丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯以及丙烯酸 3,4- 环氧 -6- 甲基环己基甲酯。另外，在德国专利第 1063808 号（1959 年 8 月 20 日）（“Chemical Abstracts”55：14983e）中记载了 3,4- 环氧环己基甲醇的甲基丙烯酸酯（可以被具有 12 个以下碳原子的烷基取代，特别是在 6 位的碳上被甲基取代）。这些化合物单独或与其他的烯烃类化合物一起聚合，接着通过使环氧基团反应而固化。

[0005] 在特开平 2-18410 号公报中，记载了通过甲基丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯使硅氧烷甲基丙烯酸酯固化来制造可以消去的用于白色板的涂层。在特开昭 57-47365 号公报中，公开了含有丙烯酸或（甲基）丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯作为结构单元的共聚物在热固性粉末状涂布组合物中是有效的。

[0006] 例如，以上述のサイクロマー为代表的脂环式环氧（甲基）丙烯酸酯作为聚合物

等的原料使用,但由于该化合物中的环氧基团与缩水甘油型环氧基团同样地,与酸的反应性高,通过脂环式环氧(甲基)丙烯酸酯的加成聚合得到具有环氧基团的丙烯酸类聚合物后,在想要以将含有酸基团的固化剂添加到具有该环氧基团的丙烯酸类聚合物中的状态保存时,在贮存稳定性上有问题。

[0007] 另一方面,在以 VLSI 为代表的有必要进行亚微级(サブミクロンオーダー)的微细加工的各种电子设备的制造领域中,设备的更加高密度化、高集成化的要求正在不断提高。因此,对于作为微细图案形成方法的光刻技术的要求日益严格。另外,在液晶显示元件、集成电路元件、固体摄影元件等电子部件中,设置了用于防止其劣化或损伤的保护膜、用于使配置成层状的布线间绝缘而设置的层间绝缘膜、用于使元件表面平坦化的平坦膜、用于保持电绝缘性的绝缘膜等。其中,液晶显示元件的情况下,如下进行制造,例如,形成 TFT 型薄膜晶体管(THT),并用层间绝缘膜包覆制成背面板,另一方面,在玻璃板上设置偏振片,根据需要形成黑色矩阵(ブラックマトリックス)层和滤色片层的图案,再依次形成透明导电电路层、层间绝缘膜,制成上面板,通过隔板使该背面板和上面板方向相对,在两板间封入液晶,但是作为在这里使用的感光性树脂组合物,要求是透明性、耐光性、显影性以及平坦性优异的组合物。

[0008] 作为抗蚀剂的高感度化的方法,广泛已知的是利用了作为感光剂的光产酸剂的化学放大型抗蚀剂。例如,使用含有树脂和光产酸剂的树脂组合物,所述树脂含有具有环氧基团的结构单元,通过曝光由光产酸剂生成质子酸,使环氧基团开裂而引起交联反应。由此,树脂对显影液不溶解,形成图案,再通过曝光后的加热处理使抗蚀剂在固相内移动,通过该酸使抗蚀剂树脂等的化学变化催化反应地被放大。这样,与光反应效率(每 1 光子的反应)不足 1 的以往的抗蚀剂相比,实现了飞跃性的高感度化。现在开发的抗蚀剂的大都是化学放大型的,对应于曝光光源的短波长化的感度良好的材料的开发必须采用化学放大机构。

[0009] 另一方面,在 THT 型液晶显示元件或集成电路元件中设置的绝缘膜由于必须实施微细加工,因此,作为用于形成该绝缘膜的材料,通常使用放射线敏感性树脂组合物,在这样的放射线敏感性树脂组合物中,为了获得高的生产性,要求具有高的放射线敏感性。另外,绝缘膜的耐溶剂性低时,由于在该绝缘膜上产生由有机溶剂引起的膨润、变形、从基板上剥离等,因此在液晶显示元件或集成电路元件的制造中产生重大的障碍。因此,对这样的绝缘膜要求优异的耐溶剂性。另外,根据需要,对设置在液晶显示元件或固体摄影元件等中的绝缘膜要求高的透明性。

[0010] 对于这样的要求,在特开 2003-7612 号公报中,公开了一种感光型树脂组合物,其中包含含有脂环式环氧基团的聚合性不饱和化合物和自由基聚合性化合物的共聚物,作为自由基聚合性化合物,使用了不饱和羧酸等。环氧化合物在光放大型的抗蚀剂中通过由光产酸剂发生的酸和其后的加热(后烘烤处理)容易地交联,对于得到具有良好的耐蚀刻性的膜是有效的。可是,含有脂环式环氧基团的聚合性不饱和化合物富有阳离子聚合性,但由于容易与来自用于赋予碱可溶性而使用的不饱和羧酸的羧基反应,保存稳定性差,因此必须在 -20℃ 以下的低温下保存,在实用性上存在重大的问题。

[0011] 另外,在日本登录专利第 305549 号公报中,公开了一种含有共聚物的感光性树脂组合物,所述共聚物包含:有机环式烃基直接结合在酯的氧原子上的对应于(甲基)丙烯酸

酯的单体单元、具有含环氧基团的烃基的单体单元、和具有羧基的单体单元。可是,有机环式烃基直接结合在酯的氧原子上的(甲基)丙烯酸酯由于在邻接在酯基的位置具有体积极大的基团,因此单体合成大多是困难的,另外,对于有机溶剂的溶解性差,聚合反应时的操作困难。另外,由于有机环式烃基直接结合在酯的氧原子上的(甲基)丙烯酸酯的极性非常低,在与极性高的不饱和羧酸或含有环氧基团的单体共聚时,在聚合物的单体组成上产生不均匀,不能得到均匀的聚合物,因此,产生不能得到期望的抗蚀性能的情况。

[0012] 专利文献 1:美国专利第 3536687 号

[0013] 专利文献 2:德国专利第 1063808 号

[0014] 专利文献 3:特开平 2-18410 号公报

[0015] 专利文献 4:特开昭 57-47364 号公报

[0016] 专利文献 5:特开 2003-7612 号公报

[0017] 专利文献 6:日本登录专利第 3055495 号公报

[0018] 非专利文献 1:“Journal of the American Chemical Society”第 81 卷,第 3350 页(1959 年)

发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 本发明的目的在于,提供具有自由基聚合性双键和脂环式环氧基团的新型的化合物及其制造方法,以及具有对应于该化合物的单体单元的共聚物。

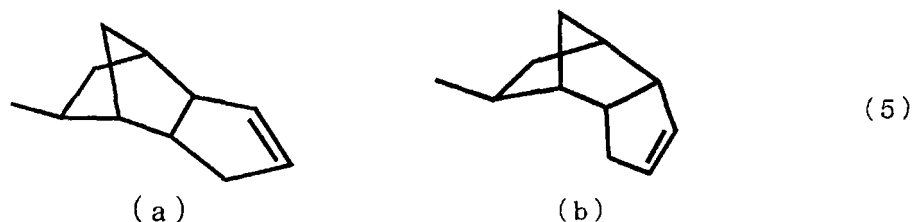
[0021] 本发明的另一个目的在于,提供一种聚合物及其制造方法,所述聚合物在作为放射线敏感性树脂使用时,可以形成溶剂溶解性优异,同时具有透明性、耐热性、耐蚀刻性、平坦性以及显影性的高性能的皮膜,并且含有该树脂的树脂组合物的保存稳定性极高,合成也容易。

[0022] 解决问题的方法

[0023] 本发明人等在为了解决上述问题进行深入研究的过程中,着眼于具有二环戊烯基的不饱和羧酸酯。使用通常市售的二环戊二烯(DCPD),例如,在导入了二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯等具有二环戊烯基的化合物的情况下,在该化合物中,作为对应于二环戊二烯的基团的二环戊烯基采取下述式(5)

[0024] [化学式 14]

[0025]



[0026] 的(a)或(b)的任何一个表示的结构,具有用结构(b)表示的基团的化合物是主生成物。将用结构(b)表示的基团的双键环氧化时,导入的环氧基团采取偏向环的内部的结构,受到三环癸烷环的阻碍,可以预测成为难以反应的结构。因此可以预测,3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷环中的环氧基团与例如(甲基)丙烯酸3,4-环氧三环己酯等以往的

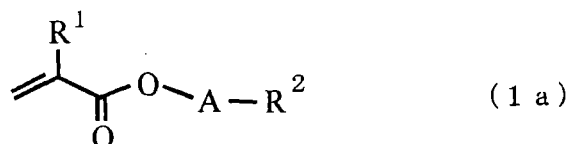
脂环式环氧化合物中的环氧基团相比,反应性变低。即,使用含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷环的聚合性化合物作为单体成分的聚合物由于上述理由而抑制了环氧基团的反应性,因此,可以期待贮存稳定性,特别是在作为添加了含有酸基团的固化剂的组合物的状态下的稳定性提高。另外,三环癸烷环的大体积的骨架可以进一步提高具有含该环的化合物作为单体成分的聚合物的 Tg,与以往的例如由脂环式环氧(甲基)丙烯酸酯类化合物得到的树脂等相比,可以期待透明性、耐热性等的提高、将树脂制成涂膜时的防止发粘等方面的效果。

[0027] 并且,进一步研究的结果发现,通过使用特定的原料和方法,可以得到具有自由基聚合性双键和脂环式环氧基团的新型的化合物,以及,使包含具有特定量的该自由基聚合性双键和脂环式环氧基团的化合物和具有碱可溶性基团的聚合性不饱和化合物的单体混合物、或包含它们与特定的聚合性不饱和化合物的单体混合物共聚而得到的聚合物,可以形成溶剂溶解性优异,同时溶液的保存稳定性极其良好,并且透明性、耐热性、耐蚀刻性、平坦性、显影性等优异的皮膜,从而完成了本发明。

[0028] 即,本发明提供一种含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯,其用下述式 (1a) 表示,

[0029] [化学式 15]

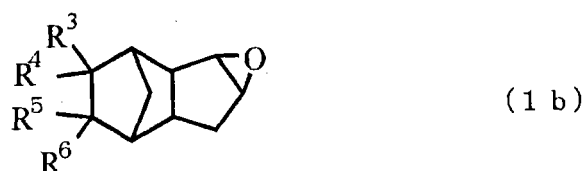
[0030]



[0031] [式 (1a) 中, R¹ 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基, R² 是下述式 (1b)]

[0032] [化学式 16]

[0033]



[0034] (式 (1b) 中, R³、R⁴、R⁵、R⁶ 的任意一个表示与式 (1a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基) 表示的具有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团]。

[0035] 作为式 (1a) 中的 A, 优选下述式 (2)

[0036] [化学式 17]

[0037]

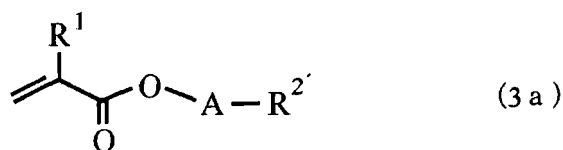


[0038] (式中, R⁷ 表示碳原子数 1 ~ 12 的 2 价烃基, n 表示 0 以上的整数) 表示的基团, 作为 R⁷, 特别优选亚乙基。另外, n 优选为 0 ~ 5 的整数。

[0039] 另外, 本发明提供一种含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的制造方法, 该方法是在选自: 由醛的氧化合成的过酸; 过氧化氢; 由过氧化氢和有机酸衍生的过酸中的环氧化剂的存在下, 将下述式 (3a)

[0040] [化学式 18]

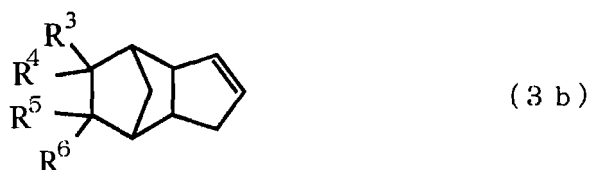
[0041]



[0042] [式中, R^1 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基, $\text{R}^{2'}$ 是下述式 (3b)]

[0043] [化学式 19]

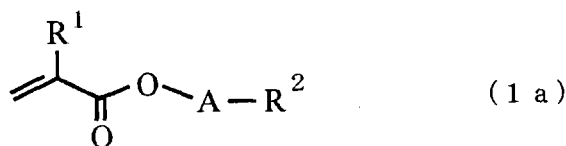
[0044]



[0045] (式 (3b) 中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 的任意一个表示与式 (3a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基) 表示的具有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的基团] 表示的含有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯环氧化, 制造下述式 (1a)

[0046] [化学式 20]

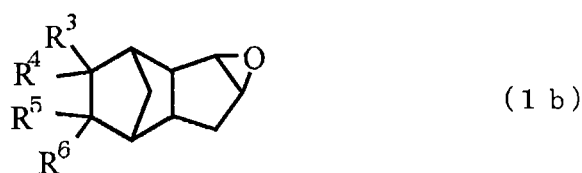
[0047]



[0048] [式 (1a) 中, R^1 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基, R^2 是下述式 (1b)]

[0049] [化学式 21]

[0050]



[0051] (式 (1b) 中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 的任意一个表示与式 (1a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基) 表示的具有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团] 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯。

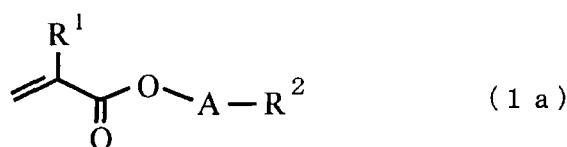
[0052] 作为上述过酸, 可以优选使用过乙酸。

[0053] 使用过氧化氢作为环氧化剂时, 更加优选在相转移催化剂以及钨酸的金属盐的存在下进行环氧化反应。

[0054] 另外, 本发明还提供一种共聚物, 其具有对应于式 (1a)

[0055] [化学式 22]

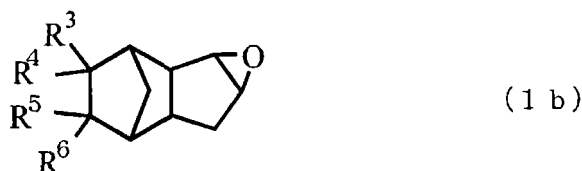
[0056]



[0057] [式(1a)中, R^1 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基, R^2 是下述式(1b)

[0058] [化学式 23]

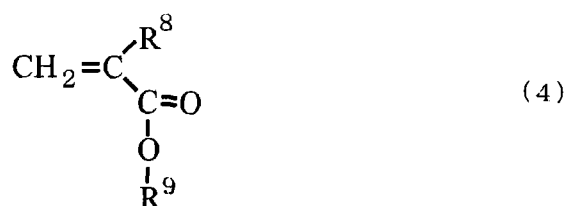
[0059]



[0060] (式(1b)中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 的任意一个表示与式(1a)中的 A 的键合,其他的表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基)表示的具有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团]表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的单体单元,并且是包含 (A) 含有碱可溶性基团的单体单元和 (B) 对应于含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元的共聚物;或者包含上述的单体单元 (A) 和 (B),以及 (C) 对应于不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元的共聚物,所述 (C) 对应于不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元选自 (c1) 可以被烷基取代的苯乙烯、(c2) 下述式(4)

[0061] [化学式 24]

[0062]



[0063] [式中, R^8 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 7 的烷基, R^9 表示碳原子数 1 ~ 12 的伯烷基或仲烷基、碳原子数 2 ~ 12 的链烯基、芳基、芳烷基、含有 4 员环以上的环状醚的基团或 $-(\text{R}^{10}-\text{O})_m-\text{R}^{11}$ 基团 (式中, R^{10} 表示碳原子数 1 ~ 12 的 2 价烃基, R^{11} 表示氢原子或烃基, m 表示 1 以上的整数)]表示的不饱和羧酸酯、以及 (c3) N-取代马来酰亚胺中的至少一种,其中,上述单体单元 (B) 的比例相对于总单体单元为 40 ~ 90 重量%,并且上述单体单元 (B) 中的 30 重量%以上为对应于式(1a)表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的单体单元。

[0064] 在该共聚物中,单体单元 (A) 的比例优选相对于总单体单元为 10 ~ 50 重量%的范围。

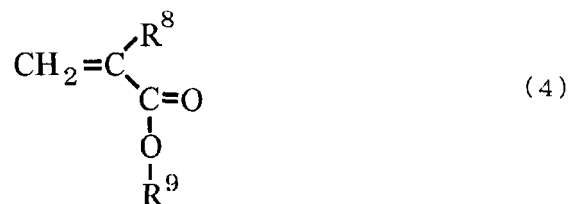
[0065] 本发明的共聚物可以优选作为可溶于碱的水溶液的光致抗蚀剂 (フォトレジスト) 用树脂使用。

[0066] 另外,本发明提供一种共聚物的制造方法,其是使下述单体混合物进行共聚,所述单体混合物为:包含 (a) 具有碱可溶性基团的聚合性不饱和化合物以及 (b) 含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体混合物;或包含上述 (a) 和 (b)、以及 (c) 不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体混合物,所述 (c) 不含有环氧基团的聚合性不饱和化合物选自

(c1) 可以被烷基取代的苯乙烯、(c2) 下述式 (4)

[0067] [化学式 25]

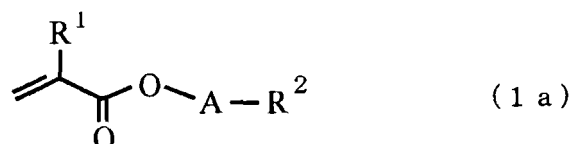
[0068]



[0069] [式中, R^8 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 7 的烷基, R^9 表示碳原子数 1 ~ 12 的伯烷基或仲烷基、碳原子数 2 ~ 12 的链烯基、芳基、芳烷基、含有 4 员环以上的环状醚的基团或 $-(\text{R}^{10}-\text{O})_m-\text{R}^{11}$ 基团 (式中, R^{10} 表示碳原子数 1 ~ 12 的 2 价烃基, R^{11} 表示氢原子或烃基, m 表示 1 以上的整数)] 表示的不饱和羧酸酯、以及 (c3)N- 取代马来酰亚胺中的至少一种, 其中, 上述含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 的比例相对于单体总量为 40 ~ 90 重量%, 并且上述含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 中的 30 重量%以上为下述式 (1a)

[0070] [化学式 26]

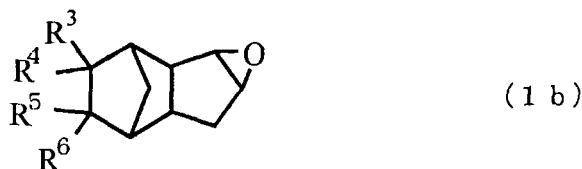
[0071]



[0072] [式 (1a) 中, R^1 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基, R^2 是下述式 (1b)

[0073] [化学式 27]

[0074]



[0075] (式 (1b) 中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 的任意一个表示与式 (1a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基) 表示的具有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团] 表示的含有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯。

[0076] 发明效果

[0077] 按照本发明, 提供一种具有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的新型的不饱和羧酸酯化合物 (具有自由基聚合性双键的脂环式环氧 (甲基) 丙烯酸酯类化合物)。该类不饱和羧酸酯可以抑制环氧基团的反应性, 并且在以添加了含有酸基团的固化剂的状态贮存时的贮存稳定性优异。

[0078] 采用本发明的共聚物, 可以形成溶剂溶解性优异, 同时保存稳定性极其良好, 并且透明性 (例如, 对 180 ~ 400nm 的光的透明性)、耐热性、耐蚀刻性、平坦性、显影性等优异的皮肤膜。因此, 作为光蚀刻剂用树脂等是极其有用的。

附图说明

[0079] 图 1 是实施例 1 中使用的含有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯（脂环式丙烯酸酯）（日立化成工业制造：商品名“FA-511A”）的 ¹H-NMR 谱图。

[0080] 图 2 是实施例 1 得到的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯（脂环式环氧丙烯酸酯）的 ¹H-NMR 谱图。

具体实施方式

[0081] 对于本发明的式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯（脂环式环氧（甲基）丙烯酸酯等脂环式环氧不饱和羧酸酯）详细地进行说明。式 (1a) 中，R¹ 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1～7 的烷基，A 分别表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基，R² 表示用式 (1b) 表示的具有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的基团。

[0082] 作为 R¹ 中的可以被羟基取代的碳原子数 1～7 的烷基，例如，可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、戊基、己基、庚基等烷基；羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、1-羟丙基、2-羟丙基、3-羟丙基、1-羟基-1-甲基乙基、2-羟基-1-甲基乙基、1-羟基丁基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基等羟烷基。作为 R¹，优选氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1～2 的烷基，其中，特别优选氢原子或甲基。

[0083] 作为 A 中的可以含有杂原子的 2 价烃基，例如，可以举出 2 价的烃基、包含 1 个以上的 2 价烃基和 1 个以上的杂原子的 2 价基团等。在含有杂原子的 2 价烃基中，杂原子可以结合在烃基的末端，也可以夹在构成烃基的碳原子之间。作为杂原子，可以举出氮、氧、硫原子等。

[0084] 作为 A 的代表例子，可以举出下述式 (2)

[0085] [化学式 28]

[0086]



[0087] （式中，R⁷ 表示碳原子数 1～12 的 2 价烃基，n 表示 0 以上的整数）表示的基团。

[0088] 作为 R⁷ 中的碳原子数 1～12 的 2 价烃基，可以举出，例如，亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基等 2 价的直链状或支链状的亚烷基；环戊亚基、环己亚基、环亚戊基、环亚己基等 2 价的脂环式烃基（环烷亚基、环亚烷基、2 价的交联烃环基）；结合了 2 个以上这些基团的 2 价烃基等。作为 R⁷，特别优选亚甲基、亚乙基、亚丙基、四亚甲基、六亚甲基等碳原子数 1～6 的亚烷基；亚环己基等 3～6 员的脂环式烃基等。作为 n，优选 0～10 的整数，更加优选 0～5 的整数，进一步优选 0～4 的整数，特别优选 0 或 1。

[0089] 作为 A 的其他的代表性的例子，可以举出，亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基等亚烷基（例如，碳原子数 1～12 的亚烷基，特别是碳原子数 1～6 的亚烷基）；硫代亚甲基、硫代亚乙基、硫代亚丙基等硫代亚烷基（例如，碳原子数 1～12 的硫代亚烷基，特别是碳原子数 1～6 的硫代亚烷基）；氨基亚甲基、氨基亚乙基、氨基亚丙基等氨基亚烷基（例如，碳原子数 1～12 的氨基亚烷基，特别是碳原子数 1～6 的氨基亚烷基）等。

[0090] 作为 A，优选单键 [在上述式 (2) 中，n 为 0 的情况]、碳原子数 1～6（特别是碳原子数 1～3）的亚烷基、碳原子数 1～6（特别是碳原子数 2～3）的氧亚烷基 [在上述式

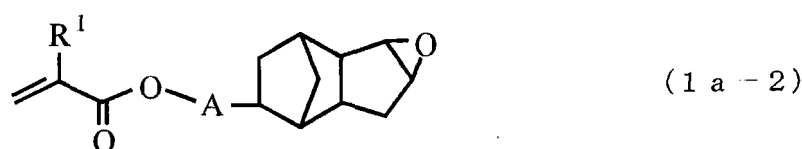
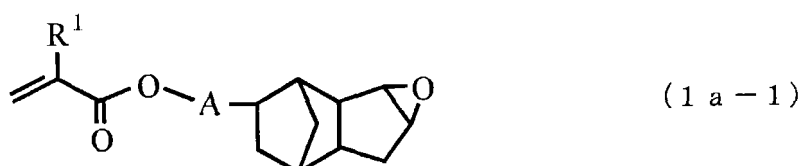
(2) 中, n 为 1, R^7 为 $C_{1\sim6}$ 亚烷基 (特别是 $C_{2\sim3}$ 亚烷基) 的基团], 更加优选单键或氧亚乙基。另外, 作为 A, 还优选在式 (2) 中 R^7 为亚乙基、 n 为 0 ~ 5 的整数的基团。

[0091] 在式 (1b) 中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 中的任意一个表示与式 (1a) 中的 A 的键合, 其余表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基。在 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 中, 表示氢原子或碳原子数 1 ~ 10 的烷基的基团可以相互相同, 也可以不同。这些当中, 优选氢原子或甲基, 尤其优选氢原子。

[0092] 用式 (1a) 表示的化合物存在以下情况: 在 R^3 或 R^4 中与式 (1b) 表示的基团键合 (在 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的 9 位键合) 的情况、和在 R^5 或 R^6 中与式 (1b) 表示的基团键合 (在 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的 8 位键合) 的情况。作为前者的代表性的例子, 例如, 可以举出下述式 (1a-1) 表示的化合物, 作为后者的代表性的例子, 例如, 可以举出下述式 (1a-2) 表示的化合物。

[0093] [化学式 29]

[0094]



[0095] [式中, R^1 表示氢原子或可以被羟基取代的碳原子数 1 ~ 7 的烷基, A 表示单键或可以含有杂原子的 2 价烃基]。

[0096] 作为式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的代表性的例子, 可以举出, 环氧化二环戊烯基 (甲基) 丙烯酸酯 [3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-9-基 (甲基) 丙烯酸酯; 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基 (甲基) 丙烯酸酯]、环氧化二环戊烯基氧乙基 (甲基) 丙烯酸酯 [2-(3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-9-基氧代) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯; 2-(3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷-8-基氧代) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯]、环氧化二环戊烯基氧丁基 (甲基) 丙烯酸酯、环氧化二环戊烯基氧己基 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0097] 上述含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯 (脂环式环氧 (甲基) 丙烯酸酯等脂环式环氧不饱和羧酸酯) 可以使用过乙酸或氢过氧化物类这样的环氧化剂将式 (3a) 表示的含有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯 (脂环式 (甲基) 丙烯酸酯等脂环式不饱和羧酸酯) 进行环氧化来合成。按照以下详细说明书的本发明的方法, 可以使不饱和羧酸酯中的羰基碳的 α 位和 β 位的碳之间的双键几乎 100% 保留, 而将三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架中的双键环氧化。

[0098] 作为起始原料的式 (3a) 表示的含有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯, 可以举出, 例如, 二环戊烯基 (甲基) 丙烯酸酯 [三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯-9-基 (甲基) 丙烯酸酯; 三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯-8-基 (甲基) 丙烯酸酯]、二环戊烯基氧乙基 (甲基) 丙烯酸酯 [2-(三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯-9-基氧代) 乙基 (甲基) 丙烯

酸酯；2-(三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯-8-基氧代)乙基(甲基)丙烯酸酯]、二环戊烯基氧丁基(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基氧己基(甲基)丙烯酸酯等。

[0099] 作为这些的市售品,可以举出,式(3a)中的R¹为氢原子,A为单键,在式(3b)中R³、R⁴、R⁵、R⁶中的除了表示与A键合的任意一个以外均为氢原子的日立化成工业制造的商品名为“FA-511A”的制品;R¹为氢原子,A为氧亚乙基,在式(3b)中R³、R⁴、R⁵、R⁶中的除了表示与A键合的任意一个以外均为氢原子的日立化成工业制造的商品名为“FA-512A”的制品;R¹为甲基,A为氧亚乙基,在式(3b)中R³、R⁴、R⁵、R⁶中的除了表示与A键合的任意一个以外均为氢原子的日立化成工业制造的商品名为“FA-512M”和“FA-512MT”的制品等。可以选择1种或2种以上含有三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯使用。

[0100] 在制造含有3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷骨架的不饱和羧酸酯时,例如,使用过乙酸或氢过氧化物类这样的环氧化剂进行环氧化时,可以使不饱和羧酸酯中的(甲基)丙烯酰基等不饱和键几乎100%保留,并将存在于脂环式结构中的双键环氧化。

[0101] 在环氧化反应中,为了防止作为起始原料的式(3a)表示的含有三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯以及生成的式(1a)表示的含有3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷骨架的不饱和羧酸酯中的(甲基)丙烯酰基等不饱和键(羰基碳的α位和β位的碳之间的双键)的聚合,可以使用甲氧基喹啉(对甲氧基苯酚)、氢醌、吩噻嗪等通常使用的阻聚剂。阻聚剂的使用量没有特别限制,但相对于100重量份作为起始原料加入的式(3a)表示的含有三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯,可以从例如0.03~5重量份、优选为0.05~3重量份的范围选择。通过式(3a)表示的含有三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯的环氧化反应,可以制造式(1a)表示的含有3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷骨架的不饱和羧酸酯。另外,为了防止聚合,优选同时存在上述阻聚剂和分子态氧。

[0102] 作为可以在本发明中使用的环氧化剂,可以使用过酸类或氢过氧化物类。过酸可以是预先合成的,也可以是在反应体系内生成的。作为过酸类,可以举出过甲酸、过乙酸、过苯甲酸、三氟过乙酸等有机过酸。其中,优选使用通过对应的醛的(空气)氧化法得到的过酸。其理由是因为:由该方法得到的过酸的水分含量为0.8重量%以下,多数情况下低达0.6重量%以下,由式(3a)表示的含有三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯转化为用式(1a)表示的含有3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷骨架的不饱和羧酸酯的转化率高。特别优选使用通过乙醛的(空气或氧)氧化法得到的过乙酸。因为这样的过乙酸在工业上可以廉价地获得,并且稳定程度也高。另外,水分的含有率低的过乙酸可以通过例如德国公开专利公报1418465号或特开昭54-3006号公报记载的方法制造。

[0103] 作为氢过氧化物类,可以举出过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化异丙苯等。另外,还可以利用使用了过氧化氢和相转移催化剂以及钨酸的金属盐的环氧化的方法。作为相转移催化剂,可以举出三辛基甲基氯化铵、三辛基甲基铵的硫酸盐、四己基铵的硫酸盐、三己基甲基铵的硫酸盐等三烷基铵的盐。相对于100重量份过氧化氢,相转移催化剂的使用量为0.1~20重量份,优选0.5~18重量份,更加优选1~15重量份。作为钨酸的金属盐,可以举出钨酸钠等。钨酸的金属盐的使用量没有特别限制,例如,相对于100重量份过氧化氢,为1~30重量份,优选2~18重量份,更加优选3~15重量份。另外,通过同时使用磷酸或其盐、氨基甲基磺酸、硫酸钠等,可以使反应更快地进行。相对于100重量份钨酸的金属盐,它们的使用量可以从例如1~80重量份,优选从5~75重量份的范围选择。相转移

催化剂和钨酸的金属盐的使用量为上述范围之外时,有时不能进行适当的环氧化反应。可以使用钼酸或钨酸的金属盐等来代替钨酸的金属盐。在该方法中,反应可以在水-有机溶剂的二相体系中进行。

[0104] 环氧化剂可以选择 1 种或 2 种以上使用。环氧化剂的量可以根据使用的环氧化剂的种类、所希望的环氧化度、使用的含有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯的种类适当选择。

[0105] 在环氧化反应时,根据需要可以使用催化剂。例如,使用过酸作为环氧化剂时,可以使用碳酸钠等碱或硫酸、有机酸等酸作为催化剂。另外,使用过氧化氢这样的氢过氧化物时,可以使用钨酸和苛性钠的混合物。具体地,同时使用有机酸和过氧化氢、以及同时使用六羰基合钼和叔丁基过氧化氢,可以得到催化效果。另外,将钨酸的碱金属盐和磷酸或磷酸酯、以及烷基铵和过氧化氢进行组合,也可以进行环氧化反应。

[0106] 环氧化剂相对于式 (3a) 表示的含有三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯骨架的不饱和羧酸酯的加入比例,优选相对于脂环骨架内的双键加入等摩尔或其以上的量。但是,从经济性和副反应的问题来看,超过 2 倍摩尔通常是不利的,使用过乙酸作为环氧化剂时,通常可以从等摩尔以上,优选从 1 ~ 1.5 倍摩尔的范围选择。

[0107] 环氧化反应还可以使用溶剂。溶剂是为了下述目的而使用的,即降低原料粘度、通过稀释环氧化剂而稳定化等。作为溶剂,可以优选使用非活性溶剂。作为非活性溶剂,可以举出,例如,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;己烷、环己烷等脂肪族或脂环式烃类;四氯化碳、氯仿等卤代烃类;乙酸乙酯等酯类;乙醚、1,4-二噁烷等醚类。使用过乙酸作为环氧化剂时,优选使用芳香族烃类、醚类或酯类作为溶剂。

[0108] 环氧化反应的温度,在使用过乙酸作为环氧化剂时,优选为 0 ~ 70℃。因为低于 0℃时反应慢,而高于 70℃时,过乙酸有时分解。另外,使用作为氢过氧化物的一个例子的叔丁基过氧化氢/二氧化二乙酰丙酮合钼类化合物时,由于同样的理由,优选 20 ~ 150℃。另外,在反应中不必特别的操作,例如,可以将混合物搅拌 1 ~ 8 小时。由此,可以制造本发明的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯。

[0109] 含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯在反应结束后,可以通过例如在不良溶剂中使之沉淀的方法、边在热水中搅拌边投入反应液,然后蒸馏除去溶剂的方法、直接脱溶剂法等从反应液中分离。

[0110] 本发明的式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯可以作为各种功能性聚合物的单体使用。具有对应于式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的单体单元的聚合物作为固化性树脂、放射线敏感性树脂是有用的。作为各种功能性聚合物的单体,其中特别优选环氧化二环戊烯基(甲基)丙烯酸酯和环氧化二环戊烯基氧乙基(甲基)丙烯酸酯。

[0111] 接着,对本发明的上述共聚物详细地进行说明。含有碱可溶性基团的单体单元 (A) 具有对聚合物赋予碱可溶性的功能。由此,在显影时聚合物溶解在碱水溶液(显影液)中。另外,单体单元 (A) 具有如下功能:在曝光时,通过使用了交联剂的交联或者通过与位于聚合物分子内的含有环氧基团或氧杂环丁烷环等环状醚的基团等的反应,使聚合物固化,对皮膜赋予作为抗蚀剂所必需的硬度,同时使聚合物变为碱不溶性。因此,本发明的共聚物作为负型的光致抗蚀剂用树脂是特别有用的。

[0112] 含有碱可溶性基团的单体单元 (A) 可以通过使具有碱可溶性基团的聚合性不饱和化合物 (a) 共聚而导入到聚合物中。作为上述碱可溶性基团, 可以是在抗蚀剂领域中通常使用的基团, 例如, 可以举出羧基、酚性羟基等。作为具有碱可溶性基团的聚合性不饱和化合物 (a) 的代表性的例子, 可以举出不饱和羧酸或其酸酐、羟基苯乙烯或其衍生物等, 但并不限于这些。这些当中, 特别优选不饱和羧酸或其酸酐。

[0113] 作为不饱和羧酸或其酸酐, 可以举出, 例如, 丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸等 α, β -不饱和羧酸及其酸酐 (马来酸酐、衣康酸酐等)。这些当中, 特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸。具有碱可溶性基团的聚合性不饱和化合物 (a) 可以单独使用或者组合 2 种以上使用。

[0114] 含有碱可溶性基团的单体单元 (A) 在共聚物中所占的比例根据使用的单体的种类或抗蚀剂的类型 (负型或正型) 而不同, 但通常相对于构成共聚物的总单体单元为 10 ~ 50 重量%, 优选为 12 ~ 40 重量%, 更加优选 14 ~ 30 重量%。该比例过小时, 难以溶解在碱显影液中, 显影性变差, 相反地, 过大时, 显影后的耐蚀刻性变差, 不优选。

[0115] 对应于含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元 (B) 具有如下功能: 在曝光时, 通过使用了交联剂的交联或者通过与位于聚合物分子内的碱可溶性基团 (例如, 羧基、酚性羟基等) 的反应, 使聚合物固化, 对皮膜赋予作为抗蚀剂所必需的硬度, 提高耐蚀刻性, 同时使聚合物变为碱不溶性。

[0116] 对应于含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元 (B) 可以通过使含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 共聚而导入到聚合物中。作为含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b), 优选在环上具有包含环氧基团的多环式脂肪族基团和包含不饱和键的基团的化合物。作为上述多环式脂肪族基团, 可以举出二环戊基、三环癸基等。作为上述不饱和键, 可以举出碳-碳双键, 作为具有不饱和键的基团, 可以举出乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等。

[0117] 在本发明中, 作为含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b), 使用至少一种式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯。例如, 可以单独使用式 (1a-1) 表示的化合物或式 (1a-2) 表示的化合物, 另外, 还可以以任意的比例混合使用它们。将两者混合使用时, 其比例优选为式 (1a-1): 式 (1a-2) = 5 : 95 ~ 95 : 5, 更加优选 10 : 90 ~ 90 : 10, 进一步优选 20 : 80 ~ 80 : 20。

[0118] 在本发明中, 还可以同时使用式 (1a) 表示的含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的 1 种或 2 种以上、和这些以外的含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (以下, 有时称为“其他的含有环氧基团的聚合性不饱和化合物”)。作为其他的含有环氧基团的聚合性不饱和化合物, 可以举出, 例如, 环氧乙基 (甲基) 丙烯酸酯、环氧丙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-甲基环氧丙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-乙基环氧丙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-环氧乙基乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-环氧丙基氧乙基 (甲基) 丙烯酸酯、3-环氧丙基氧丙基 (甲基) 丙烯酸酯、环氧丙基氧苯基 (甲基) 丙烯酸酯等含有环氧乙烷环 (单环) 的聚合性不饱和化合物 ((甲基) 丙烯酸酯衍生物等); 3,4-环氧环己基 (甲基) 丙烯酸酯、3,4-环氧环己基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、2-(3,4-环氧环己基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-(3,4-环氧环己基甲氧基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、3-(3,4-环氧环己基甲氧基) 丙基 (甲基) 丙烯酸酯等含有 3,4-环氧环己烷环等的含有环氧基团的脂环式碳环的聚合性不饱和化合

物((甲基)丙烯酸酯衍生物等);5,6-环氧-2-双环[2.2.1]庚基(甲基)丙烯酸酯等含有5,6-环氧-2-双环[2.2.1]庚烷环的聚合性不饱和化合物((甲基)丙烯酸酯衍生物等)等。作为其他的含有环氧基团的聚合性不饱和化合物,还可以使用含有环氧基团的乙烯基醚化合物、含有环氧基团的烯丙基醚化合物等。

[0119] 对应于含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元(B)在共聚物中所占的比例,相对于总单体单元为40~90重量%,优选45~85重量%,更加优选50~80重量%。该比例低于40重量%时,曝光时的交联反应不能充分进行,耐热性以及耐蚀刻性差。另一方面,上述比例超过90重量%时,碱可溶性变得不充分,不能形成良好的图案。

[0120] 另外,在本发明中,对应于上述式(1a)表示的含有3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷骨架的不饱和羧酸酯的单体单元在对应于上述含有环氧基团的不饱和化合物的单体单元(B)中所占的比例合计为30重量%以上。如果该比例低于30重量%,例如在与含有包含环氧基团的脂环式碳环的聚合性不饱和化合物同时使用时,保存稳定性变差,在与含有环氧乙烷环(单环)的聚合性不饱和化合物(含有环氧丙基的单体单元等)同时使用时,耐热性不足等,放射线敏感性树脂所要求的性能变得不充分。

[0121] 在本发明中,单体单元(C)是对应于选自(c1)可以被烷基取代的苯乙烯、(c2)上述式(4)表示的不饱和羧酸酯、以及(c3)N-取代马来酰亚胺中的至少一种不含环氧基团的聚合性不饱和化合物的单体单元。单体单元(C)具有对皮膜赋予作为抗蚀剂所必要的硬度的功能,同时,与其相对应的单体具有使共聚反应顺利进行的作用。另外,根据其种类,还具有通过交联反应等提高皮膜的硬度的功能。

[0122] 作为可以被烷基取代的苯乙烯(c1)中的烷基,可以举出,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基等碳原子数1~7左右的烷基。这些当中,优选甲基或乙基等碳原子数1~4左右的烷基,特别优选甲基。上述烷基可以结合在苯乙烯的乙烯基和苯环的任意位置。作为可以被烷基取代的苯乙烯(c1)的代表性的例子,可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯(邻乙烯基甲苯、间乙烯基甲苯、对乙烯基甲苯)等。它们可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0123] 在式(4)表示的不饱和羧酸酯(c2)中,作为R⁸中的碳原子数1~7的烷基,可以举出,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基等。作为R⁸,特别优选氢原子或甲基。

[0124] 作为R⁹中的碳原子数1~12的伯或仲烷基,可以举出,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基、癸基、十二烷基等。作为碳原子数2~12的链烯基,可以举出,例如,烯丙基、3-丁烯基、5-己烯基等伯或仲链烯基等。作为芳基,可以举出苯基等。作为芳烷基,可以举出苄基等。作为含有4员环以上的环状醚的基团,可以举出,例如,含有氧杂环丁烷环、氧杂环戊烷环、氧杂环己烷环、氧杂环庚烷环等环状醚结构的基团等。作为含有氧杂环丁烷环的基团,可以举出,例如,氧杂环丁烷基、3-甲基-3-氧杂环丁烷基、3-乙基-3-氧杂环丁烷基、(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲基、(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲基、2-(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)乙基、2-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)乙基、2-[(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]乙基、2-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]乙基、3-[(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]丙基、3-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]丙基等。作为含有氧杂环戊烷环的基团,可以举出,例如,四氢呋喃基、3-氧杂环戊烷基、3-甲

基-3-氧杂环戊烷基、3-乙基-3-氧杂环戊烷基、(2-甲基-2-氧杂环戊烷基)甲基、(2-乙基-2-氧杂环戊烷基)甲基、2-(2-甲基-2-氧杂环戊烷基)乙基、2-(2-乙基-2-氧杂环戊烷基)乙基、2-[(2-甲基-2-氧杂环戊烷基)甲氧基]乙基、2-[(2-乙基-2-氧杂环戊烷基)甲氧基]乙基、3-[(2-甲基-2-氧杂环戊烷基)甲氧基]丙基、3-[(2-甲基-2-氧杂环戊烷基)甲氧基]丙基等。

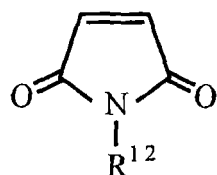
[0125] R^9 中的 $-(R^{10}-O)_m-R^{11}$ 基团中, R^{10} 表示碳原子数 1~12 的 2 价烃基, R^{11} 表示氢原子或烃基, m 表示 1 以上的整数。作为上述碳原子数 1~12 的 2 价烃基, 可以举出与上述 R^6 中的碳原子数 1~12 的 2 价烃基同样的基团。其中, 特别优选亚乙基、亚丙基、四亚甲基、六亚甲基等碳原子数 2~6 的亚烷基; 环己亚基等 3~6 员的脂环式烃基等。作为 R^{11} 中的烃基, 可以举出, 例如, 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基等烷基 (例如, $C_{1\sim6}$ 烷基等) 等脂肪族烃基; 环戊基或环己基等环烷基、降冰片烯基 (双环 [2.2.1] 庚基) 或三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基等桥碳环式基团等脂环式烃基; 结合了 2 个以上这些基团的基团等。作为 m , 优选 1~10 的整数, 更加优选 1~4 的整数, 特别优选 1。

[0126] 作为式 (4) 表示的不饱和羧酸酯 (c2) 的代表性的例子, 可以举出 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸丁酯、(甲基) 丙烯酸烯丙酯、(甲基) 丙烯酸苯酯、(甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸氧杂环丁酯、(甲基) 丙烯酸 3-甲基-3-氧杂环丁酯、(甲基) 丙烯酸 3-乙基-3-氧杂环丁酯、(甲基) 丙烯酸 (3-甲基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯、(甲基) 丙烯酸 (3-乙基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯、(甲基) 丙烯酸 2-(3-甲基-3-氧杂环丁烷基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-[(3-甲基-3-氧杂环丁烷基) 甲氧基] 乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基) 甲氧基] 乙酯、(甲基) 丙烯酸 3-[(3-甲基-3-氧杂环丁烷基) 甲氧基] 丙酯、(甲基) 丙烯酸 3-[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基) 甲氧基] 丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-(三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸氧基) 乙酯等。式 (1) 表示的不饱和羧酸酯 (c2) 可以单独或组合 2 种以上使用。

[0127] 作为 N-取代马来酰亚胺 (c3), 可以使用下述式 (6)

[0128] [化学式 30]

[0129]



(6)

[0130] [式中, R^{12} 表示有机基团] 表示的化合物等。

[0131] 在上述有机基团中, 包含烃基、杂环式基团。作为烃基, 可以举出, 例如, 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基等烷基 (例如, $C_{1\sim6}$ 烷基等) 等脂肪族烃基; 环戊基、环己基、环辛基等环烷基、金刚烷基、降冰片烯基等桥碳环式基团等脂环式烃基; 苯基等芳基; 苄基等芳烷基; 结合了 2 个以上这些基团的基团等。作为杂环式基团, 可以举出, 例如, 含有选自氮原子、氧原子和硫原子中的至少一种杂原子的 5~10 员左右的非芳香性或芳香性的杂环式基团。

[0132] 作为 N- 取代马来酰亚胺 (c3) 的代表性的例子,可以举出,例如,N- 环戊基马来酰亚胺、N- 环己基马来酰亚胺、N- 环辛基马来酰亚胺等 N- 环烷基马来酰亚胺 ;N- 金刚烷基马来酰亚胺、N- 降冰片烯基马来酰亚胺等 N- 桥碳环式基团取代的马来酰亚胺 ;N- 甲基马来酰亚胺、N- 乙基马来酰亚胺、N- 丙基马来酰亚胺等 N- 烷基马来酰亚胺 ;N- 苯基马来酰亚胺等 N- 芳基马来酰亚胺 ;N- 苄基马来酰亚胺等 N- 芳烷基马来酰亚胺等。这些当中,优选 N- 环己基马来酰亚胺等 N- 环烷基马来酰亚胺或 N- 桥碳环式基团取代的马来酰亚胺。N- 取代马来酸酐酰亚胺 (c3) 可以单独或组合 2 种以上使用。

[0133] 本发明的共聚物除了上述单体单元 (A)、单体单元 (B)、单体单元 (C) 以外,还可以少量含有这些以外的单体单元。作为该单体单元,可以举出,例如,对应于 (甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯腈等的单元。本发明的共聚物含有单体单元 (A) 和单体单元 (B),但不含单体单元 (C) 时,单体单元 (A) 和单体单元 (B) 的总量相对于总单体单元通常为 98 重量%以上,更优选 99 重量%以上,进一步优选实质上为 100 重量%。另外,本发明的共聚物含有单体单元 (A) 和单体单元 (B) 和单体单元 (C) 时,这三种单体单元的总量相对于总单体单元例如为 90 重量%以上,优选 95 重量%以上,更加优选 98 重量%以上,特别优选实质上为 100 重量%。

[0134] 本发明的共聚物可以通过使单体混合物共聚来制造,所述单体混合物包含上述具有碱可溶性基团的聚合性不饱和化合物 (a) 以及含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 的单体混合物、或者是除了上述 (a) 和 (b) 以外还含有上述不含环氧基团的聚合性不饱和化合物 (c),并且,上述含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 的比例相对于单体总量为 40 ~ 90 重量%,并且,上述含有环氧基团的聚合性不饱和化合物 (b) 中的 30 重量%以上为上述式 (2a) 和 / 或 (2b) 表示的含有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯。

[0135] 作为共聚中使用的聚合引发剂,可以使用通常的自由基引发剂,例如,可以举出,2,2'- 偶氮二异丁腈、2,2'- 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈)、2,2'- 偶氮双 (4- 甲氧基 -2,4- 二甲基戊腈)、二甲基 -2,2'- 偶氮双 (2- 甲基丙酸酯)、二乙基 -2,2'- 偶氮双 (2- 甲基丙酸酯)、二丁基 -2,2'- 偶氮双 (2- 甲基丙酸酯) 等偶氮化合物 ;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、叔丁基过氧三甲基乙酸酯、1,1- 双 (叔丁基过氧) 环己烷等有机过氧化物、过氧化氢等。使用过氧化物作为自由基聚合引发剂时,还可以组合还原剂制成氧化还原型的引发剂。上述当中,优选偶氮化合物,特别优选 2,2'- 偶氮二异丁腈、2,2'- 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈)、二甲基 -2,2'- 偶氮双 (2- 甲基丙酸酯)。

[0136] 聚合引发剂的使用量可以在不损害顺利的共聚的范围内适当选择,通常相对于单体 (总单体成分) 和聚合引发剂的总量为 1 ~ 10 重量%左右,优选为 2 ~ 8 重量%左右。

[0137] 共聚可以通过溶液聚合、本体聚合、悬浮聚合、本体 - 悬浮聚合、乳液聚合等在制造苯乙烯类聚合物或丙烯酸类聚合物时使用的通常的方法来进行。这些当中,优选溶液聚合。单体、聚合引发剂可以分别一次性地供给到反应体系中,也可以将其一部分或全部滴加到反应体系中。例如,可以采用如下方法 :将聚合引发剂溶解在聚合溶剂中,再将得到的溶液滴加到保持为一定温度的单体和聚合溶剂的混合液中进行聚合的方法 ;或者预先使单体、聚合引发剂溶解在聚合溶剂中,再将得到的溶液滴加到保持为一定温度聚合溶剂中进行聚合的方法 (滴加聚合法) 等。

[0138] 聚合溶剂可以根据单体组成等适当选择。作为聚合溶剂,可以举出,例如,醚(乙醚、3-甲氧基-1-丁醇、丙二醇单甲醚或二甘醇乙基甲基醚等二醇醚类等链状醚、四氢呋喃、二噁烷等环状醚等)、酯(乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等二醇醚酯类等)、酮(丙酮、甲乙酮、甲基异丁基甲酮、环己酮等)、酰胺(N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等)、亚砷(二甲亚砷等)、醇(甲醇、乙醇、丙醇等)、烃(苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃、己烷等脂肪族烃、环己烷等脂环式烃等)、这些的混合溶剂等。聚合温度可以在例如 30 ~ 150℃左右的范围适当选择。

[0139] 通过上述方法生成本发明的共聚物。共聚物的数均分子量为例如 3000 ~ 50000,优选 3500 ~ 40000,更加优选 4000 ~ 30000 左右。共聚物的分散度(重均分子量 M_w /数均分子量 M_n)为 1 ~ 3 左右。

[0140] 用上述方法得到的聚合液根据需要调整固体成分浓度、或者实施过滤处理后,通过向其中添加光产酸剂、交联剂(负型抗蚀剂的情况下)、树脂、着色剂等适当的添加物,可以作为用于光致抗蚀剂的树脂组合物等的放射线敏感性树脂组合物使用。另外,通过将由聚合生成的聚合物沉淀或再沉淀等进行纯化,将该纯化的聚合物与上述的适当的添加物一起溶解在抗蚀剂用溶剂等溶剂中,由此,可以作为用于光致抗蚀剂的树脂组合物等的放射线敏感性树脂组合物使用。作为上述光产酸剂、交联剂等添加物、抗蚀剂用溶剂,根据单体组成等,可以使用在抗蚀剂领域中通常使用的物质。

[0141] 聚合物的沉淀或再沉淀中使用的溶剂可以是有机溶剂和水的任意一种,另外还可以是其混合溶剂。作为有机溶剂,可以举出,例如,烃(戊烷、己烷、庚烷、辛烷等脂肪族烃;环己烷、甲基环己烷等脂环式烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃)、卤代烃(二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤代烃;氯苯、二氯苯等卤代芳香族烃等)、硝基化合物(硝基甲烷、硝基乙烷等)、腈(乙腈、苄腈等)、醚(乙醚、二异丙基醚、二甲氧基乙烷等链状醚;四氢呋喃、二噁烷等环状醚)、酮(丙酮、甲乙酮、二异丁基酮等)、酯(乙酸乙酯、乙酸丁酯等)、碳酸酯(碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等)、醇(甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等)、羧酸(乙酸等)、含有这些溶剂的混合溶剂等。

[0142] 实施例

[0143] 下面,通过实施例具体地说明本发明,但本发明并不限于这些。另外,“%”除了特别说明的情况以外,表示“重量%”。

[0144] [含有 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷骨架的不饱和羧酸酯的制造]

[0145] (实施例 1)

[0146] 在 1 升的带有套管的烧瓶中装入 100g 三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3-烯基丙烯酸酯(日立化成工业制造;商品名“FA-511A”;分子量 204.3)、和 100g 乙酸乙酯,边吹入空气边使反应体系内的温度为 50℃,用约 1 小时的时间滴加 156g 过乙酸的乙酸乙酯溶液(过乙酸浓度:29.6%,水分含有率:0.2%)。过乙酸滴加结束后,在 50℃下熟化 4 小时,结束反应。再于 50℃下将反应粗液水洗,在 70℃/10mmHg 下进行脱低沸点物质的操作,得到丙烯酸 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸酯 91.8g。其性状为:环氧乙烷氧浓度为 6.74%、粘度为 61cP/25℃,测定 ¹H-NMR 时,在图 1 的图谱中观察到的 δ 5.5 ~ 5.8ppm 的来自内部双键的峰几乎消失,在图 2 的谱图中,在 δ 3.2 ~ 3.6 附近产生来自环氧基团的质子的峰。

[0147] (实施例 2)

[0148] 在 1 升的带有套管的烧瓶中装入 100g 三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯基丙烯酸酯(日立化成工业制造;商品名“FA-511A”;分子量 204.3)、100g 甲苯、0.24g 磷酸、4.65g 三甲基辛基氯化铵、6.60g 钨酸钠,边吹入空气边使反应体系内的温度为 30℃,用约 1 小时的时间滴加 83.5g 的 30%过氧化氢。过氧化氢滴加结束后,在 40℃下熟化 2 小时,结束反应。再于 40℃下将反应粗液水洗,在 70℃/10mmHg 下进行脱低沸点物质的操作,得到丙烯酸 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸酯 91.6g。其性状为:环氧乙烷氧浓度为 6.62%、粘度为 103cP/25℃,测定 ¹H-NMR 时,在图 1 的图谱中观察到的 δ 5.5 ~ 5.8ppm 的来自内部双键的峰几乎消失,在图 2 的谱图中,在 δ 3.2 ~ 3.6 附近产生来自环氧基团的质子的峰。

[0149] (实施例 3)

[0150] 在 1 升的带有套管的烧瓶中装入 100g 的甲基丙烯酸 2-(三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯基)氧乙酯(日立化成工业制造;商品名“FA-512MT”;分子量 262)、和 20g 乙酸乙酯,边吹入空气边使反应体系内的温度为 50℃,用约 1 小时的时间滴加 106.4g 过乙酸的乙酸乙酯溶液(过乙酸浓度:29.6%,水分含有率:0.2%)。过乙酸滴加结束后,在 50℃下熟化 4 小时,结束反应。再于 50℃下将反应粗液水洗,在 70℃/10mmHg 下进行脱低沸点物质的操作,得到甲基丙烯酸 2-(3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸氧基)乙酯 96.0g。其性状为:环氧乙烷氧浓度为 5.20%、粘度为 144cP/25℃,测定 ¹H-NMR 时,在图 1 的图谱中观察到的 δ 5.5 ~ 5.8ppm 的来自内部双键的峰几乎消失,在图 2 的谱图中,在 δ 3.2 ~ 3.6 附近产生来自环氧基团的质子的峰。

[0151] (实施例 4)

[0152] 在 1 升的带有套管的烧瓶中装入 100g 的丙烯酸 2-(三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸-3-烯基氧代)乙酯(日立化成工业制造;商品名“FA-512A”;分子量 248)、和 50g 乙酸乙酯,边吹入空气边使反应体系内的温度为 50℃,用约 1 小时的时间滴加 119.5g 过乙酸的乙酸乙酯溶液(过乙酸浓度:29.6%,水分含有率:0.2%)。过乙酸滴加结束后,在 50℃下熟化 4 小时,结束反应。再于 50℃下将反应粗液水洗,在 70℃/10mmHg 下进行脱低沸点物质的操作,得到 2-(3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基)丙烯酸酯 88.4g。其性状为:环氧乙烷氧浓度为 5.67%、粘度为 160cP/25℃,测定 ¹H-NMR 时,在图 1 的图谱中观察到的 δ 5.5 ~ 5.8ppm 的来自内部双键的峰几乎消失,在图 2 的谱图中,在 δ 3.2 ~ 3.6 附近产生来自环氧基团的质子的峰。

[0153] [具有对应于含有 3,4-环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯的单体单元的共聚物的制造]

[0154] 接着,通过示出实施例更加详细地说明本发明的共聚物的制造方法。另外,用 B 型粘度计测定共聚物溶液和放射线敏感性树脂组合物溶液的粘度。另外,共聚物的重均分子量(聚苯乙烯换算)以及分散度(重均分子量 Mn/数均分子量 Mn)使用(株)岛津制作所制造的 GPC(凝胶渗透色谱)装置(商品名“K2479”)测定。分析条件如下。

[0155] 柱:SHIMADU Shim-pack GPC-80M

[0156] 洗脱液:THF(四氢呋喃)1ml/min

[0157] 温度(烘箱):40℃

[0158] 检测器:RI

[0159] (实施例 5)

[0160] 在配备有回流冷凝器、滴液漏斗以及搅拌器的 1L 烧瓶内吹入适量的氮气,使之处于氮气氛中,加入 200 重量份 3- 甲氧基 -1- 丁醇、以及 105 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯,边搅拌边加热到 70℃。接着,使用滴加泵用大约 4 小时的时间向该烧瓶内滴加将 55 重量份甲基丙烯酸 (MAA)、175 重量份 3,4- 环氧三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -9- 基丙烯酸酯 (式 (1a-1) 中所包含的化合物) 和 3,4- 环氧三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -8- 基丙烯酸酯 (式 (1a-2) 中所包含的化合物) 的混合物 [50 : 50 (摩尔比)] (E-DCPA)、以及 70 重量份 N- 环己基马来酰亚胺 (CHMI) 溶解在 140 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。另一方面,使用另外的滴加泵用大约 5 小时的时间滴加将 30 重量份聚合引发剂 2,2' - 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈) 溶解在 225 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。聚合引发剂的滴加结束后,在相同的温度下保持大约 4 小时,然后,冷却到室温,得到粘度 (23℃) 114mPa · s、固体成分 32.6 重量%、溶液酸值 34.3mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 13600,分散度为 2.54。

[0161] (实施例 6)

[0162] 在配备有回流冷凝器、滴液漏斗以及搅拌器的 1L 烧瓶内吹入适量的氮气,使之处于氮气氛中,加入 150 重量份 3- 甲氧基 -1- 丁醇、以及 110 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯,边搅拌边加热到 70℃。接着,使用滴加泵用大约 3 小时的时间向该烧瓶内滴加将 60 重量份甲基丙烯酸 (MAA)、以及 240 重量份 3,4- 环氧三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -9- 基丙烯酸酯 (式 (1a-1) 中所包含的化合物) 和 3,4- 环氧三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -8- 基丙烯酸酯 (式 (1a-2) 中所包含的化合物) 的混合物 [50 : 50 (摩尔比)] (E-DCPA) 溶解在 170 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。另一方面,使用另外的滴加泵用大约 5 小时的时间滴加将 50 重量份聚合引发剂 2,2' - 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈) 溶解在 220 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。聚合引发剂的滴加结束后,在相同的温度下保持大约 3 小时,然后,冷却到室温,得到粘度 (23℃) 100mPa · s、固体成分 31.7 重量%、溶液酸值 36.6mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 14900,分散度为 1.67。

[0163] (实施例 7)

[0164] 在配备有回流冷凝器、滴液漏斗以及搅拌器的 1L 烧瓶内吹入适量的氮气,使之处于氮气氛中,加入 160 重量份 3- 甲氧基 -1- 丁醇、以及 110 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯,边搅拌边加热到 65℃。接着,使用滴加泵用大约 4 小时的时间向该烧瓶内滴加将 50 重量份甲基丙烯酸 (MAA)、180 重量份 3,4- 环氧三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -9- 基丙烯酸酯 (式 (1a-1) 中所包含的化合物) 和 3,4- 环氧三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}] 癸烷 -8- 基丙烯酸酯 (式 (1a-2) 中所包含的化合物) 的混合物 [50 : 50 (摩尔比)] (E-DCPA)、以及 70 重量份苯乙烯 (ST) 溶解在 170 重量份 3- 甲氧基 -1- 丁醇中而得到的溶液。另一方面,使用另外的滴加泵用大约 5 小时的时间滴加将 30 重量份聚合引发剂 2,2' - 偶氮双 (2,4- 二甲基戊腈) 溶解在 225 重量份 3- 甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。聚合引发剂的滴加结束后,在相同的温度下保持大约 4 小时,然后,冷却到室温,得到粘度 (23℃) 50mPa · s、固体成分 31.6 重量%、溶液酸值 34.3mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 7230,分散度为 1.63。

[0165] (实施例 8)

[0166] 除了使用 60 重量份甲基丙烯酸 (MAA)、90 重量份 3,4- 环氧三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]

癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50:50(摩尔比)](E-DCPA)、90重量份甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯(E-CHM)、60重量份N-环己基马来酰亚胺(CHMI)作为单体以外,进行与实施例5同样的操作,得到粘度(23℃)114mPa·s、固体成分32.6重量%、溶液酸值34.3mg-KOH/g的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量Mw为14700,分散度为2.68。

[0167] (实施例9)

[0168] 除了使用55重量份甲基丙烯酸(MAA)、45重量份3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50:50(摩尔比)](E-DCPA)、80重量份甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯(E-CHM)、70重量份N-环己基马来酰亚胺(CHMI)、以及50重量份甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为单体以外,进行与实施例5同样的操作,得到粘度(23℃)110mPa·s、固体成分32.2重量%、溶液酸值33.3mg-KOH/g的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量Mw为12800,分散度为2.38。

[0169] (实施例10)

[0170] 除了使用50重量份甲基丙烯酸(MAA)、150重量份3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50:50(摩尔比)](E-DCPA)、50重量份甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、以及50重量份甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为单体以外,进行与实施例5同样的操作,得到粘度(23℃)105mPa·s、固体成分31.5重量%、溶液酸值34.5mg-KOH/g的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量Mw为9450,分散度为2.29。

[0171] (实施例11)

[0172] 除了使用50重量份甲基丙烯酸(MAA)、180重量份2-(3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基氧代)乙基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和2-(3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基氧代)乙基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50:50(摩尔比)](E-DCPEA)、以及70重量份N-环己基马来酰亚胺(CHMI)作为单体以外,进行与实施例5同样的操作,得到粘度(23℃)115mPa·s、固体成分31.3重量%、溶液酸值34.7mg-KOH/g的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量Mw为12500,分散度为2.30。

[0173] (实施例12)

[0174] 除了使用50重量份甲基丙烯酸(MAA)、180重量份3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50:50(摩尔比)](E-DCPA)、以及70重量份二环戊烯基氧乙基丙烯酸酯[=2-(三环[5.2.1.0^{2,6}]癸氧基)乙基丙烯酸酯](DCPEA)以外,进行与实施例5同样的操作,得到粘度(23℃)118mPa·s、固体成分32.3重量%、溶液酸值32.4mg-KOH/g的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量Mw为12900,分散度为2.29。

[0175] (实施例13)

[0176] 在配备有回流冷凝器、滴液漏斗以及搅拌器的1L烧瓶内吹入适量的氮气,使之处于氮气氛中,加入200重量份3-甲氧基-1-丁醇、以及105重量份3-甲氧基丁基乙酸酯,边

搅拌边加热到 90℃。接着,使用滴加泵用大约 5 小时的时间向该烧瓶内滴加将 55 重量份甲基丙烯酸(MAA)、105 重量份 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50 : 50(摩尔比)](E-DCPA)、40 重量份的甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯(OXMA)、以及 100 重量份 N-环己基马来酰亚胺(CHMI)溶解在 140 重量份 3-甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。另一方面,使用另外的滴加泵用大约 5 小时的时间滴加将 30 重量份聚合引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)溶解在 225 重量份 3-甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。聚合引发剂的滴加结束后,在相同的温度下保持大约 4 小时,然后,冷却到室温,得到粘度(23℃)88mPa·s、固体成分 30.1 重量%、溶液酸值 35.7mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 11900,分散度为 2.08。

[0177] (实施例 14)

[0178] 除了使用 50 重量份甲基丙烯酸(MAA)、80 重量份 2-(3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基氧代)乙基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和 2-(3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基氧代)乙基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50 : 50(摩尔比)](E-DCPEA)、100 重量份四氢糠基甲基丙烯酸酯(THFMA)、以及 70 重量份 N-环己基马来酰亚胺(CHMI)作为单体以外,进行与实施例 13 同样的操作,得到粘度(23℃)93mPa·s、固体成分 31.3 重量%、溶液酸值 32.5mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 12530,分散度为 2.51。

[0179] (实施例 15)

[0180] 在配备有回流冷凝器、滴液漏斗以及搅拌器的 1L 烧瓶内吹入适量的氮气,使之处于氮气氛中,加入 150 重量份 3-甲氧基-1-丁醇、以及 110 重量份 3-甲氧基丁基乙酸酯,边搅拌边加热到 90℃。接着,使用滴加泵用大约 3 小时的时间向该烧瓶内滴加将 60 重量份甲基丙烯酸(MAA)、160 重量份 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50 : 50(摩尔比)](E-DCPA)、80 重量份的甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯(OXMA)溶解在 170 重量份 3-甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。另一方面,使用另外的滴加泵用大约 5 小时的时间滴加将 50 重量份聚合引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)溶解在 220 重量份 3-甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。聚合引发剂的滴加结束后,在相同的温度下保持大约 3 小时,然后,冷却到室温,得到粘度(23℃)98mPa·s、固体成分 31.5 重量%、溶液酸值 36.3mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 8700,分散度为 2.06。

[0181] (比较例 1)

[0182] 除了使用 55 重量份甲基丙烯酸(MAA)、175 重量份甲基丙烯酸 3,4-环氧环己基甲酯(E-CHM)、以及 70 重量份 N-环己基马来酰亚胺(CHMI)作为单体以外,进行与实施例 5 同样的操作,得到粘度(23℃)125mPa·s、固体成分 32.3 重量%、溶液酸值 34.0mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 14700,分散度为 2.47。

[0183] (比较例 2)

[0184] 除了使用 60 重量份甲基丙烯酸(MAA)、50 重量份 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和 3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50 : 50(摩尔比)](E-DCPA)、40 重量份的甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯(OXMA)、以及 100 重量份 N-环己基马来酰亚胺(CHMI)溶解在 140 重量份 3-甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。另一方面,使用另外的滴加泵用大约 5 小时的时间滴加将 30 重量份聚合引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)溶解在 225 重量份 3-甲氧基丁基乙酸酯中而得到的溶液。聚合引发剂的滴加结束后,在相同的温度下保持大约 4 小时,然后,冷却到室温,得到粘度(23℃)88mPa·s、固体成分 30.1 重量%、溶液酸值 35.7mg-KOH/g 的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 Mw 为 11900,分散度为 2.08。

烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50:50(摩尔比)](E-DCPA)、130重量份甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯(E-CHM)、以及60重量份N-环己基马来酰亚胺(CHMI)作为单体以外,进行与实施例5同样的操作,得到粘度(23℃)115mPa·s、固体成分31.9重量%、溶液酸值35.8mg-KOH/g的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 M_w 为11800,分散度为2.15。

[0185] (比较例3)

[0186] 除了使用50重量份甲基丙烯酸(MAA)、60重量份3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-9-基丙烯酸酯(式(1a-1)中所包含的化合物)和3,4-环氧三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基丙烯酸酯(式(1a-2)中所包含的化合物)的混合物[50:50(摩尔比)](E-DCPA)、50重量份甲基丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯(E-CHM)、70重量份N-环己基马来酰亚胺(CHMI)、以及70重量份甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为单体以外,进行与实施例5同样的操作,得到粘度(23℃)103mPa·s、固体成分32.9重量%、溶液酸值34.3mg-KOH/g的共聚物溶液。生成的共聚物的重均分子量 M_w 为13700,分散度为2.49。

[0187] 评价试验

[0188] 使用实施例5~15以及比较例1~3中得到的各共聚物溶液,进行以下的评价试验。结果示于表1。另外,表中,单体组成一栏中的数字表示重量份,“E-DCP(E)A/环氧”表示E-DCPA或E-DCPEA的量相对于含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的总量的比例(重量%),“环氧/共聚物”表示含有环氧基团的聚合性不饱和化合物的总量相对于单体总量的比例(重量%)。

[0189] (1) 保存稳定性

[0190] 对于实施例5~15和比较例1~3得到的各共聚物溶液(固体成分浓度约30重量%)的各溶液,混合80重量份该共聚物溶液、0.5重量份阳离子引发剂(商品名“San Aid SI-150”,三新化学工业公司制造)、40重量份丙二醇单甲醚乙酸酯,用混合器搅拌溶解5分钟后,进行减压脱气,制备放射线敏感性树脂组合物溶液。测定得到的放射线敏感性树脂组合物溶液的粘度(23℃),再次测定在室温下保存1个月后的粘度(23℃),其间的粘度上升率低于30%的情况作为○,高于30%的情况为×。

[0191] (2) 显影性

[0192] 使用与反应溶剂同样的溶剂将实施例和比较例中得到的各共聚物溶液稀释成固体成分浓度3.6重量%。使用棒涂机将该溶液涂布在基体材料(SUS304,0.5×80×80mm,抛光,单面SPV,日本TESTPANEL公司,标准试验板)上,在120℃的烘箱中干燥2小时后,浸渍在以大约1cm的高度盛放在不锈钢制的容器中的碱显影液(四甲基铵过氧化物2.35重量%水溶液)中,测定直到树脂层完全溶解除去的时间。直到完全溶解的时间为3分钟以下者为○,比3分钟长但低于10分钟者为△,高于10分钟者为×。

[0193] (3) 透明性

[0194] 与上述(1)保存稳定性的试验同样地,制备放射线敏感性树脂组合物溶液。将该溶液用0.2μm的特氟隆(注册商标)制的过滤器过滤后,用旋涂机涂布在玻璃基板1737(康宁公司制造,0.7mm厚×150mm直径)上,并使膜厚为3μm,在90℃的热板上干燥3分钟,使用高压汞灯进行整个面的曝光。然后在没有正型掩模图形下使用超高压汞灯对涂布膜进行整个面曝光,在洁净烘箱(クリーンオーブン)中于120℃下加热干燥30分钟。

使用 UV 分光光度计（商品名“U-3300”，日立制作所制造）对得到的带有固化膜的基板测定波长 400nm ~ 800nm 的最低透过率。最低透过率为 95% 以上者为 ○，85% 以上但低于 95% 的情况为 △，不足 85% 者为 ×。

[0195] (4) 耐热性

[0196] 与上述 (1) 保存稳定性的试验同样地，制备放射线敏感性树脂组合物溶液。将该溶液用 0.2 μm 的特氟隆（注册商标）制的过滤器过滤后，用旋涂机涂布在玻璃基板 1737（康宁公司制造，0.7mm 厚 × 150mm 直径）上，并使膜厚为 3 μm，在 90℃ 的热板上干燥 3 分钟，使用高压汞灯进行整个面的曝光。接着，使涂布膜在洁净烘箱中于 200℃ 下加热固化 30 分钟后，再于 230℃ 下进行 1 小时加热处理，进行膜厚测定。对于 200℃、30 分钟加热固化后的膜厚，以膜厚减少率计算出再加热处理后的膜厚变化，膜厚减少率低于 3% 的情况为 ○，3% 以上的情况为 ×。

[0197]

表 1

单体组成	实施例															比较例		
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3				
E-DCPA	175	240	180	90	45	150		180	105		160		50	60				
E-DCPEA							180			80								
E-CHM				90	80							175	130	50				
GMA						50												
CHMI	70			60	70		70		100	70		70	60	70				
DCPEA								70										
OXMA									40		80							
THFMA										100								
ST			70															
MMA					50	50								70				
MAA	50	60	50	60	55	50	50	50	55	50	60	55	60	50				
E-DCP (E)A	100	100	100	50.0	36.0	75.0	100	100	100	100	100	0	27.8	54.5				
环氧 共聚物	58.3	80.0	60.0	60.0	41.7	66.7	60.0	60.0	40.5	40.0	72.7	58.3	60.0	36.7				
保存稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x				
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
显影性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
耐热性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x				

[0198] 由表可知, 实施例 5 ~ 15 得到的共聚物与比较例 1 ~ 3 得到的共聚物相比, 保持了透明性和显影性, 同时显示优异的保存稳定性和耐热性。

[0199] 工业实用性

[0200] 用本发明的方法得到的包含式 (1a) 表示的含有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯 (脂环式环氧 (甲基) 丙烯酸酯) 的反应溶液可以直接作为反应性溶剂,即可以用紫外线等活化射线固化的反应性稀释剂使用。另外,还可以以分离或溶液的状态作为各种聚合物或其他化合物的添加剂使用。另外,使卤素与环氧基团反应,制成含有卤代脂环式基团的不饱和羧酸酯,作为阻燃性的自由基聚合性单体使用,或者与其他化合物反应制成用于制造各种固化性涂布剂、油墨、粘接剂、密封剂、成型品的原料合成的中间体使用。例如,与各种自由基聚合性单体共聚制成在侧链具有脂环式环氧基团的丙烯酸类树脂使用,或者使丙烯酸这样的具有不饱和基团的羧酸与侧链的脂环式环氧基团的全部或一部分反应,制成在侧链具有不饱和基团或脂环式环氧基团和不饱和基团的固化性丙烯酸类树脂,例如作为用于光致抗蚀剂等的活化射线固化树脂使用。另外,作为固化性单体,可以制成除酸剂、家具涂布剂、装饰涂布剂、汽车底涂剂、保护层 (シーラー)、精加工涂布剂、饮料罐以及其他的罐用涂布剂、文字信息或图像信息的油墨、电子部件用的密封剂等。另外,利用本发明的含有 3,4- 环氧三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷骨架的不饱和羧酸酯 (脂环式环氧 (甲基) 丙烯酸酯) 具有的环氧基团的反应性,使之进入到树脂中,可以制成适合于开发印刷板或印刷电路板的光致抗蚀剂用树脂、铸型印刷辊等。另外,还可以制成以不饱和聚酯和苯乙烯为主体,并通过玻璃、碳、石墨或其他纤维强化的成型配合物。另外,还可以在这些当中进一步添加片形成配合物来获得成型品。

[0201] 本发明的共聚物优选作为放射线敏感性树脂,例如,在曝光时使用了 g 射线、i 射线、准分子激光器 (例如, XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F₂、Kr₂、KrAr、Ar₂ 等) 等的光致抗蚀剂用树脂,尤其是碱可溶性的光致抗蚀剂用树脂 (负型的光致抗蚀剂用树脂) 使用。

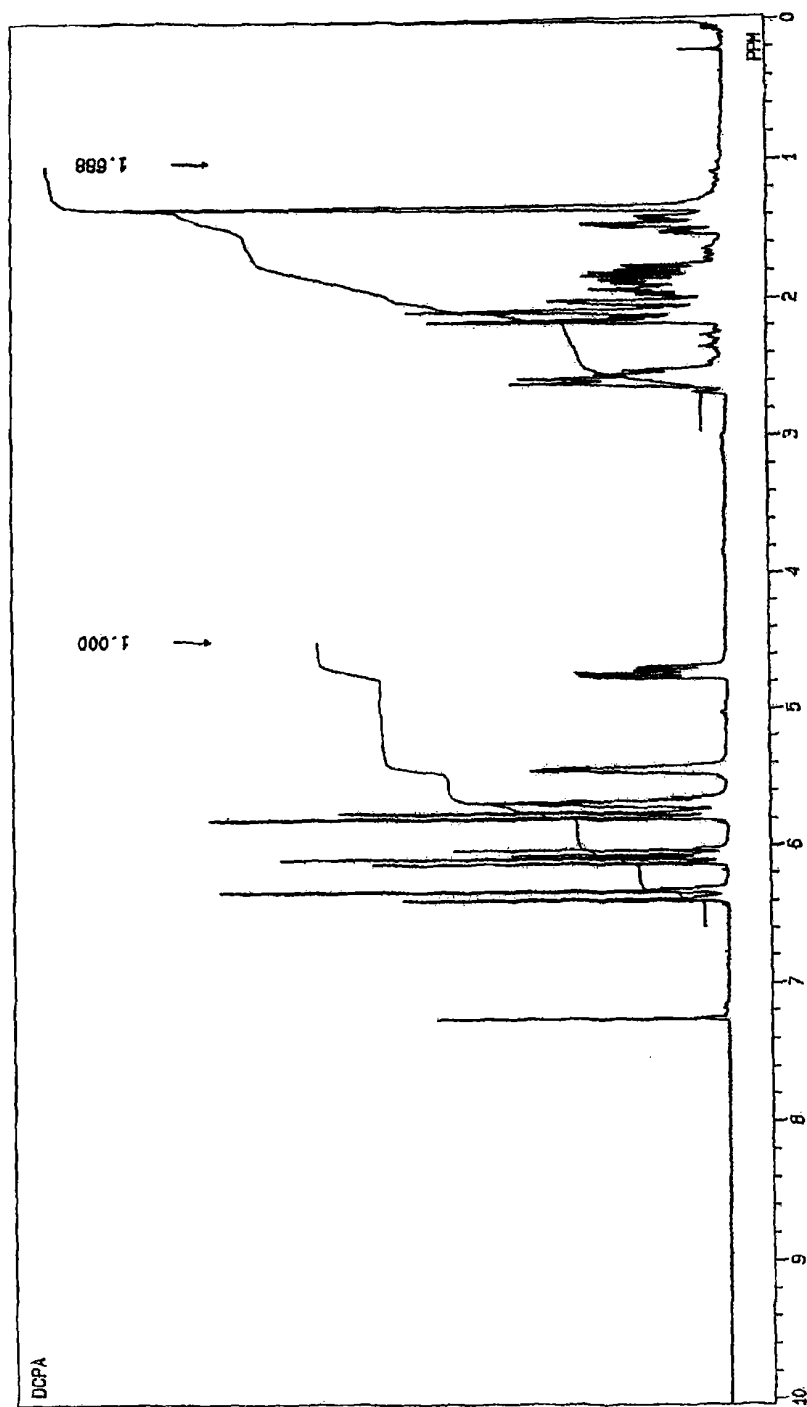


图 1

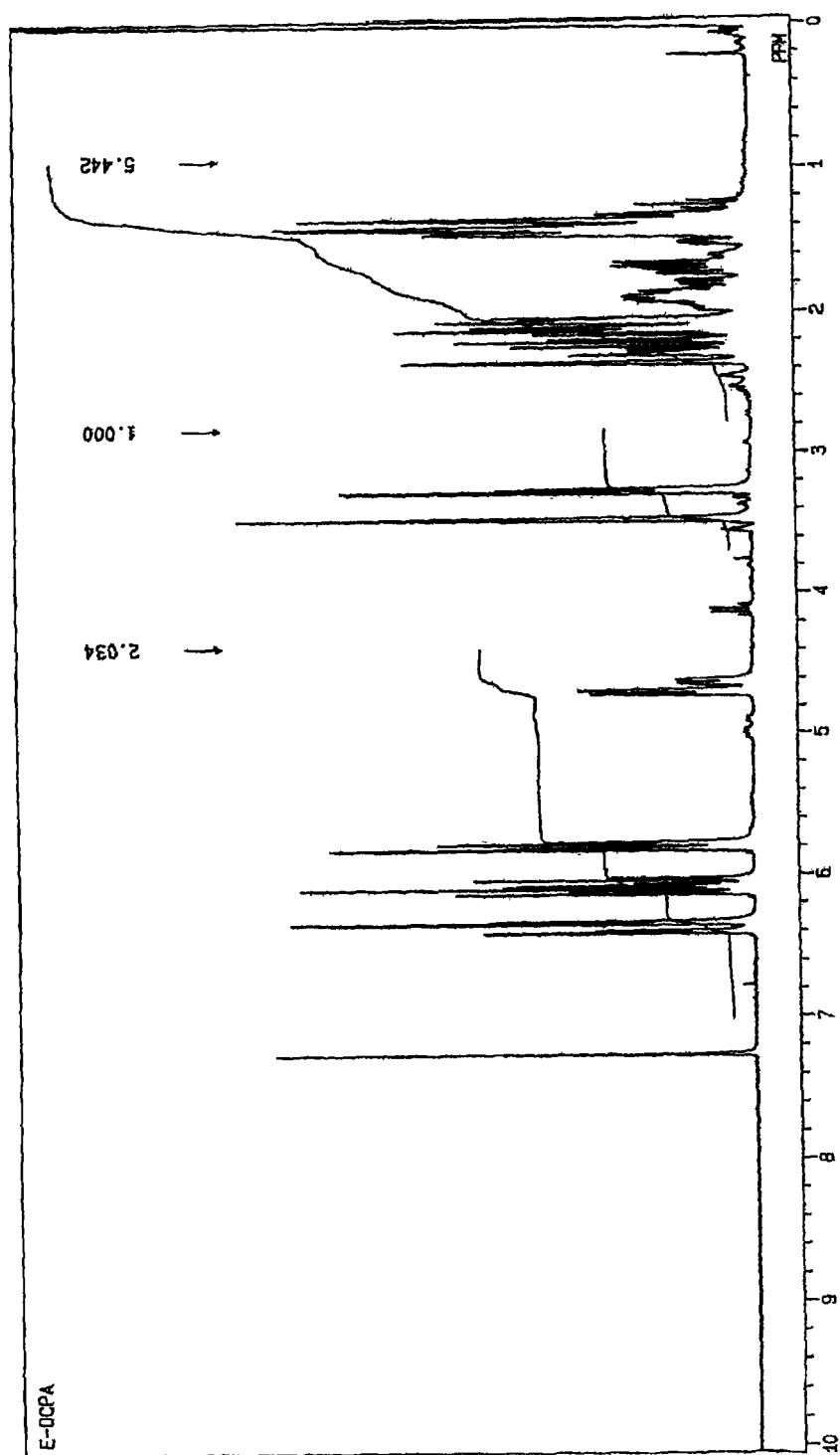


图 2