

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 11 月 17 日 (17.11.2005)

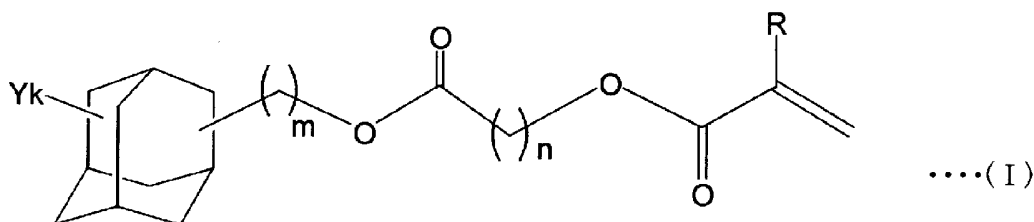
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/108343 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 69/67, 67/313, (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008354
- (22) 国際出願日: 2005 年 5 月 6 日 (06.05.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-139904 2004 年 5 月 10 日 (10.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 克樹 (ITO, Katsuki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 田中 慎司 (TANAKA, Shinji) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 大野 英俊 (ONO, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 畠山 直良 (HATAKEYAMA, Naoyoshi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADAMANTANE DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING SAME AND PHOTSENSITIVE MATERIAL FOR PHOTORESIST

(54) 発明の名称: アダマンタン誘導体、その製造方法及びフォトレジスト用感光材料



(57) Abstract: Disclosed is an adamantane derivative useful as a monomer for a functional resin such as a photoresist resin which is used as a photosensitive material for photoresists that is suitably used in fine processing, particularly in one using excimer laser light or electron beam. Also disclosed are a method for efficiently producing such an adamantane derivative and a photosensitive material for photoresists containing such an adamantane derivative and having the above-mentioned characteristics. Specifically disclosed is an adamantane derivative which is characterized by having a structure represented by the following general formula (I) (wherein R represents a hydrogen atom, a methyl group or a trifluoromethyl group; Y represents an alkyl group having 1-10 carbon atoms, a halogen atom or a hydroxyl group, or alternatively two Ys may combine together to form =O, and a plurality of Ys may be the same as or different from one another; k represents an integer of 0-15; m represents 0 or 1; and n represents an integer of 1-3). Also specifically disclosed are a method for producing an adamantane derivative represented by the above general formula (I) by reacting a haloalkyl adamantyl carboxylate with a (meth)acrylic acid or an acid anhydride thereof, and a photosensitive material for photoresists containing a polymer obtained from such an adamantane derivative.

[続葉有]

WO 2005/108343 A1

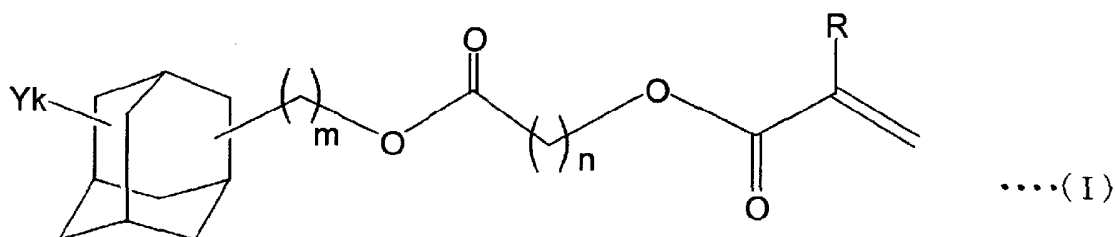


(57) 要約:

特にエキシマレーザー光あるいは電子線を使用する微細加工に好適なフォトレジスト用感光材料に用いられるフォトレジスト用樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用なアダマンタン誘導体、このものを効率よく製造する方法、及び該アダマンタン誘導体を含む前記特性を有するフォトレジスト用感光材料を提供する。

一般式(I)

【化1】



(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～15の整数を示し、mは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体、ハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類と(メタ)アクリル酸類又はその酸無水物を反応させて、前記一般式(I)のアダマンタン誘導体を製造する方法、及び該アダマンタン誘導体から得られる重合体を含むフォトレジスト用感光材料である。

明 細 書

アダマンタン誘導体、その製造方法及びフォトレジスト用感光材料

技術分野

- [0001] 本発明は、新規なアダマンタン誘導体、その製造方法及び該アダマンタン誘導体を用いて得られるフォトレジスト用感光材料に関し、さらに詳しくは、特にエキシマレーザー光あるいは電子線を使用する微細加工に好適なフォトレジスト用感光材料に用いられるフォトレジスト用樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用な新規なアダマンチルオキシカルボニルアルキル(メタ)アクリレート類及びこのものを効率よく製造する方法、及び該(メタ)アクリレート類から得られる重合体を含む前記特性を有するフォトレジスト用感光材料に関する。

背景技術

- [0002] アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高機能性工業材料の原料などとして有用であることが知られている。例えば光学特性や耐熱性などを有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている(例えば、特許文献1、特許文献2参照)。

また、アダマンタンエステル類を、その酸感応性、ドライエッチング耐性、紫外線透過性などを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている(例えば、特許文献3参照)。

近年、半導体素子あるいは液晶表示素子の製造技術における微細加工の分野においては、リソグラフィー技術の進歩により、急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては、一般に露光光源の短波長化が用いられ、具体的には、従来のg線、i線に代表される紫外線から、DUV(Deep UV)へ変化してきている。

現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)リソグラフィー技術が市場に導入され、さらには短波長化を図ったArFエキシマレーザー(193nm)リソグラフィー技術が導入されようとしており、さらには次世代技術として、F₂エキシマレーザー(157nm)リソグラフィー技術が研究されている。

[0003] また、光源の短波長化においては、レジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされ、KrFエキシマレーザーリソグラフィ技術においては、248nmに対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解制御基で保護したものが用いられ、ArFエキシマレーザーリソグラフィ技術においては、前記の樹脂は193nmでは透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193nmで透明であるアクリル系樹脂(例えば、特許文献3参照)あるいはシクロオレフィン系樹脂(例えば、特許文献4参照)が注目されている。また、これらの代替技術として、基板への密着性やドライエッチング耐性を改良すべく、シクロオレフィン環の代わりにラクトン骨格を導入した(メタ)アクリレート類の利用も試みられている(例えば、特許文献5参照)。しかしながら、これらの樹脂を用いた場合においても、未だ性能的に不十分であり、この分野において、より高いドライエッチング耐性の他、基板との密着性、解像性、あるいはコートの際に必要な耐熱性など、要求特性は高まる一方にある。

[0004] 特許文献1:特開平6-305044号公報

特許文献2:特開平9-302077号公報

特許文献3:特開平4-39665号公報

特許文献4:特開平10-153864号公報

特許文献5:特開2001-22073号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような状況下でなされたもので、特にエキシマレーザー光あるいは電子線を使用する微細加工に好適なフォトレジスト用感光材料に用いられるフォトレジスト用樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用なアダマンタン誘導体、このものを効率よく製造する方法、及び該アダマンタン誘導体を含む前記特性を有するフォトレジスト用感光材料を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

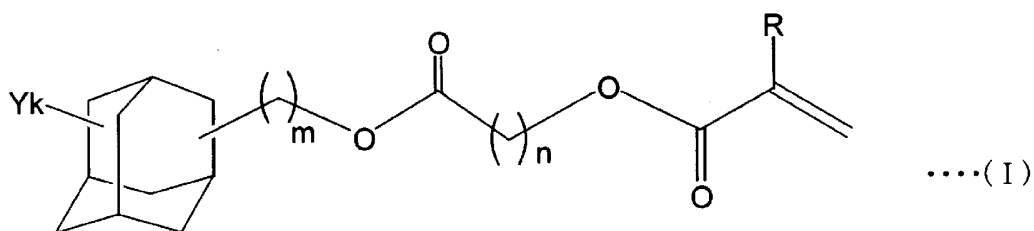
[0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するアダマンチルオキシカルボニルアルキル(メタ)アクリレート類は、文献未載の新規な化合物であって、その目的に十分に適合し得ること、そしてこれらの化合物は、

対応するハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類と(メタ)アクリル酸類又はその酸無水物を反応させることにより、効率よく製造し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は、

(1)一般式(I)

[0008] [化1]

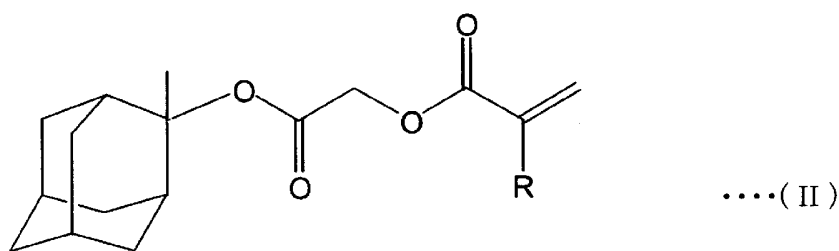


[0009] (式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～15の整数を示し、mは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体、

(2)一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体が、化学式(II)

[0010] [化2]

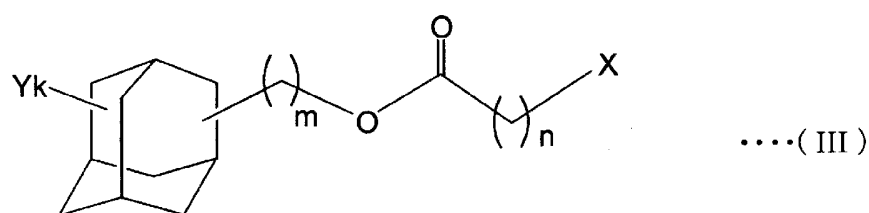


[0011] (式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

で表される化合物である上記(1)記載のアダマンタン誘導体、

(3)一般式(III)

[0012] [化3]



[0013] (式中、Xはハロゲン原子を示す。Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された＝Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～15の整数を示し、mは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。)

で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類と、一般式(IV)

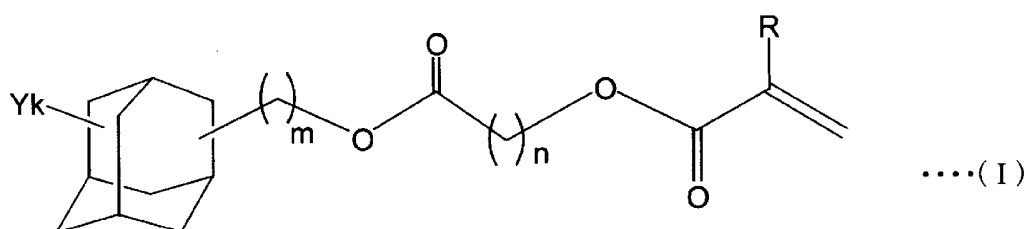
[0014] [化4]



[0015] (式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

で表される(メタ)アクリル酸類またはその酸無水物を反応させることを特徴とする、一般式(I)

[0016] [化1]



[0017] (式中、R、Y、k、m及びnは前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法、

(4) 一般式(III)で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類が、 α -ハロ酢酸 2-アルキル-2-アダマンチルである上記(3)のアダマンタン誘導体の製造方法、

(5)一般式(III)で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類が精製されていることを特徴とする上記(3)に記載のアダマンタン誘導体の製造方法、
(6)前記精製が再結晶又は晶析によるものである上記(5)に記載のアダマンタン誘導体の製造方法、
(7)さらに一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体がシリカゲル処理により精製して得られる上記(3)～(6)のいずれかに記載のアダマンタン誘導体の製造方法、
(8)一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体が化学式(II)で表される化合物である上記(7)に記載のアダマンタン誘導体の製造方法、及び
(9)一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体を構成成分とする重合体を含有するフォトレジスト用感光材料、
を提供するものである。

発明の効果

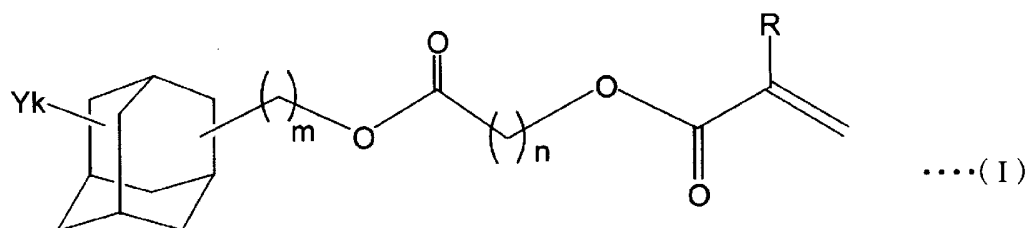
[0018] 本発明のアダマンタン誘導体は、新規なアダマンチルオキシカルボニルアルキル(メタ)アクリレート類であって、特にエキシマレーザー光あるいは電子線を使用する微細加工に好適なフォトレジスト用感光材料に用いられるフォトレジスト用樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用であり、フォトレジスト材料に用いる際、特に、耐ドライエッチング耐性に優れ、また露光後の表面荒れ(LER:レジストの側面にできる凹凸、LWR:配線を真上から見た場合のうねり)の改善、PEB(露光によって発生した酸を拡散させるための熱処理)の温度依存性等の改善効果が期待できる。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明のアダマンタン誘導体は、一般式(I)で表される新規な化合物であり、以下、化合物及びそれらの製造方法について説明する。

まず、本発明の化合物は、一般式(I)

[0020] [化1]



[0021] で表される構造を有するアダマンチルオキシカルボニルアルキル(メタ)アクリレート類である。

上記一般式(I)において、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された＝Oを示す。ここで、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～15の整数を示し、mは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。

上記において、Yにおける炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。これらのアルキル基は、ハロゲン原子、水酸基等によって置換されたものであってもよい。mは0の場合が好ましく、nは1の場合が好ましい。また、Yにおけるハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

[0022] 前記一般式(I)で表される特に好ましい化合物として、例えば、(1-アダマンチルオキシ)カルボニルメチル メタクリレート、(2-アダマンチルオキシ)カルボニルメチル メタクリレート、[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレート、[(2-エチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレート、[(4-オキソ-1-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレート、[(4-オキソ-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレート、(1-アダマンチルメトキシ)カルボニルメチル メタクリレート、(パーフルオロ-1-アダマンチルオキシ)カルボニルメチル メタクリレート、(パーフルオロ-2-アダマンチルオキシ)カルボニルメチル メタクリレート、(パーフルオロ-1-アダマンチルメトキシ)カルボニルメチル メタクリレート、2-[(1-アダマンチルオキシ)カルボニル]エチル メタクリレート、2-[

(2-アダマンチルオキシ)カルボニル]エチル メタクリレート、2-[[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニル]エチル メタクリレート、2-[[(2-エチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニル]エチル メタクリレート、2-[[(4-オキソ-1-アダマンチル)オキシ]カルボニル]エチル メタクリレート、2-[[(4-オキソ-2-アダマンチル)オキシ]カルボニル]エチル メタクリレート、2-[(1-アダマンチルメトキシ)カルボニル]エチル メタクリレート、2-[(パーフルオロ-1-アダマンチルオキシ)カルボニル]エチル メタクリレート、2-[(パーフルオロ-2-アダマンチルオキシ)カルボニル]エチル メタクリレート、2-[[(パーフルオロ-1-アダマンチル)メトキシ]カルボニル]エチル メタクリレート、3-[(1-アダマンチルオキシ)カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[(2-アダマンチルオキシ)カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[[(2-エチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[[(4-オキソ-1-アダマンチル)オキシ]カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[[(4-オキソ-2-アダマンチル)オキシ]カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[(1-アダマンチルメトキシ)カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[(パーフルオロ-1-アダマンチルオキシ)カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[(パーフルオロ-2-アダマンチルオキシ)カルボニル]プロピル メタクリレート、3-[[(パーフルオロ-1-アダマンチル)メトキシ]カルボニル]プロピル メタクリレート及びこれらの化合物のメタクリレートを、アクリレート又は α -トリフルオロメチルアクリレートに置き換えた化合物などを挙げることができる。なかでも、前記化学式(II)で表される[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレートが好ましい。

[0023] 次に、上記本発明のアダマンタン誘導体の好ましい製造方法について説明する。

本発明のアダマンタン誘導体は、前記一般式(III)で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類と、前記一般式(IV)で表される(メタ)アクリル酸類又はその酸無水物を反応させることによって得られる。

[0024] 本反応において、前記一般式(III)で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類は、例えばハロアルキルカルボン酸ハライドとアダマンタン類の反応により得ることができる(特開2004-026798)。本発明のアダマンタン誘導体の品質を向上させ

るためには、精製したハロアルキルカルボン酸アダマンチル類を用いることが好ましい。精製を行わずに、一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体を上記反応によって得た場合、得られる製品の色相悪化や(メタ)アクリル酸類の重合が進行するなど、製造上重大な問題が生じる。

精製方法として、活性炭処理、シリカゲル処理、再結晶、晶析、蒸留など一般的な方法を選択することができる。中でも、再結晶又は晶析が好ましく、活性炭処理と再結晶又は晶析のいずれかを組み合わせる方法が更に好ましい。ここで、活性炭処理と再結晶又は晶析のいずれかを組み合わせる方法において、活性炭処理と再結晶又は晶析を行う前後は、特に制限されず、活性炭処理の後、再結晶又は晶析を行ってもよいし、再結晶又は晶析の後、活性炭処理を行ってもよい。

なお、活性炭処理の具体的な手段としては、上記の原料を混合し反応させた液に活性炭を入れ、所定時間攪拌した後、活性炭をろ過などで除去する方法、活性炭を充填したカラムに上記の原料を混合し反応させた液を通過させる方法などを挙げることができる。

[0025] 前記一般式(III)で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類としては、クロロ酢酸 1-アダマンチル、クロロ酢酸 2-アダマンチル、クロロ酢酸 2-メチル-2-アダマンチル、クロロ酢酸 2-エチル-2-アダマンチル、クロロ酢酸 4-オキソ-1-アダマンチル、クロロ酢酸 4-オキソ-2-アダマンチル、クロロ酢酸 1-アダマンチルメチル、クロロ酢酸 パーフルオロ-1-アダマンチル、クロロ酢酸 パーフルオロ-2-アダマンチル、クロロ酢酸 (パーフルオロ-1-アダマンチル)メチル、クロロプロピオン酸 1-アダマンチル、クロロプロピオン酸 2-アダマンチル、クロロプロピオン酸 2-メチル-2-アダマンチル、クロロプロピオン酸 2-エチル-2-アダマンチル、クロロプロピオン酸 4-オキソ-1-アダマンチル、クロロプロピオン酸 4-オキソ-2-アダマンチル、クロロプロピオン酸 1-アダマンチルメチル、クロロプロピオン酸 パーフルオロ-1-アダマンチル、クロロプロピオン酸 パーフルオロ-2-アダマンチル、クロロプロピオン酸 (パーフルオロ-1-アダマンチル)メチル、クロロ酪酸 1-アダマンチル、クロロ酪酸 2-アダマンチル、クロロ酪酸 2-メチル-2-アダマンチル、クロロ酪酸 2-エチル-2-アダマンチル、クロロ酪酸 4-オキソ-1-アダマン

チル、クロロ酪酸 4-オキソ-2-アダマンチル、クロロ酪酸 1-アダマンチルメチル、クロロ酪酸 パーフルオロ-1-アダマンチル、クロロ酪酸 パーフルオロ-2-アダマンチル、クロロ酪酸 (パーフルオロ-1-アダマンチル)メチル、ブromo酢酸 1-アダマンチル、ブromo酢酸 2-アダマンチル、ブromo酢酸 2-メチル-2-アダマンチル、ブromo酢酸 2-エチル-2-アダマンチル、ブromo酢酸 4-オキソ-1-アダマンチル、ブromo酢酸 4-オキソ-2-アダマンチル、ブromo酢酸 1-アダマンチルメチル、ブromo酢酸 パーフルオロ-1-アダマンチル、ブromo酢酸 パーフルオロ-2-アダマンチル、ブromo酢酸 (パーフルオロ-1-アダマンチル)メチル、 β -ブromoプロピオン酸 1-アダマンチル、 β -ブromoプロピオン酸 2-アダマンチル、 β -ブromoプロピオン酸 2-メチル-2-アダマンチル、 β -ブromoプロピオン酸 2-エチル-2-アダマンチル、 β -ブromoプロピオン酸 4-オキソ-1-アダマンチル、ブromoプロピオン酸 4-オキソ-2-アダマンチル、 β -ブromoプロピオン酸 1-アダマンチルメチル、 β -ブromoプロピオン酸 パーフルオロ-1-アダマンチル、 β -ブromoプロピオン酸 パーフルオロ-2-アダマンチル、 β -ブromoプロピオン酸 (パーフルオロ-1-アダマンチル)メチル、 γ -ブromo酪酸 1-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 2-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 2-メチル-2-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 2-エチル-2-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 4-オキソ-1-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 4-オキソ-2-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 1-アダマンチルメチル、 γ -ブromo酪酸 パーフルオロ-1-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 パーフルオロ-2-アダマンチル、 γ -ブromo酪酸 (パーフルオロ-1-アダマンチル)メチルなどを挙げることができる。これと反応させる(メタ)アクリル酸類又はその酸無水物の使用量は、ハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類に対してモル比で、通常1~1.5である。

本反応において、必要により反応促進剤が使用され、必要により溶媒が使用される。

反応促進剤として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等を挙げることができる。これらの反応促進剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用い

てもよい。

[0026] 溶媒としては、反応促進剤に対して安定で、原料であるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類の溶解度が、反応温度において、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは5質量%以上のものを用いる。溶媒量は反応混合物中のハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類の濃度が好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは5質量%以上となる量である。この際、ハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類が懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。具体的には、N-メチルピロリドン(NMP)、ヘキサメチルホスホリックトリアミド(HMPA)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、また、反応促進剤として使用するトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジンなどを挙げることができる。これらの溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0027] 反応温度については、通常、-200~200℃の範囲が採用される。この範囲であれば、反応速度が低下することもなく、反応時間が長くなり過ぎることもない。また、重合物の副生が増加することもない。好ましくは、室温~50℃の範囲である。

反応圧力については、通常、絶対圧力で0.01~10MPaの範囲が採用される。この範囲であれば、特別な耐圧の装置は必要ではなく、経済的である。好ましくは、常圧~1MPaの範囲である。

反応時間については、通常、1分~24時間、好ましくは30分~6時間の範囲である。

[0028] 反応終了後、水洗により塩を除き、その後メタノール、エーテル等の貧溶媒で副生した重合物を沈殿させ、ろ過等により該重合物を除去し、目的化合物を精製する。

目的化合物の精製分離については、蒸留、晶析、シリカゲル処理、カラム分離などが可能であり、生成物の性状と不純物の種類により選択できる。中でも、得られる製品の色相を改善し、一般式(I)で表される(メタ)アクリレート類の重合性に影響を与える不純物を除去する効果が著しく高いことから、シリカゲル処理が好ましい。シリカゲル処理の具体的な手段としては、反応終了後の液にシリカゲルを入れ、所定時間攪拌した後、シリカゲルをろ過などで除去する方法、シリカゲルを充填したカラムに反応終了後の液を通過させる方法などを挙げることができる。このようにして、前記一般式

(I) で表されるアダマンタン誘導体を得られる。

得られた化合物の同定は、ガスクロマトグラフィー (GC)、液体クロマトグラフィー (LC)、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS)、核磁気共鳴分光法 (NMR)、赤外分光法 (IR)、融点測定装置などを用いて行うことができる。

本発明のアダマンタン誘導体と2-メチル-2-アダマンチル メタクリレート等の他のモノマーとの共重合体はフォトレジスト用感光材料として利用できる。

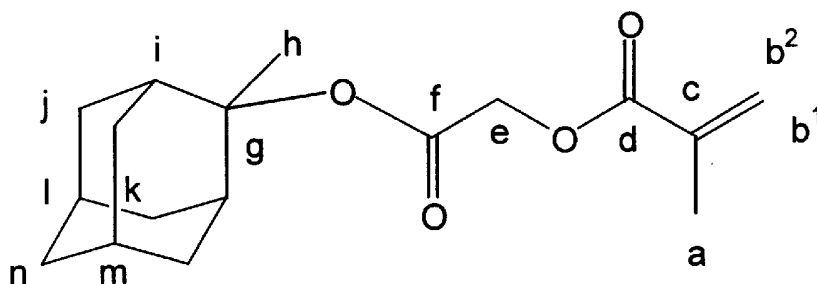
実施例

[0029] 以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0030] [実施例1]

構造式

[0031] [化5]



[0032] で表される[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレートの合成

1リットルの三つ口フラスコに攪拌装置、滴下ロートを取付け、2-ブロモ酢酸 2-メチル-2-アダマンチル100g(348. 2ミリモル)、炭酸カリウム105. 87g(766. 0ミリモル)、重合禁止剤メキノン100mg(1, 000質量ppm)を入れ、N-メチルピロリドン(NMP)500ミリリットルに溶解させた。この時炭酸カリウムが固体であるため、よく混ざるように攪拌を行った。次いで、室温で、メタクリル酸59. 95g(696. 4ミリモル)を、液温が30℃以下となるように、1時間かけてゆっくり滴下した。1時間反応させた後、反応器に水100ミリリットル加え反応を停止させた。この時点でガスクロマトグラフィーにより測定した転化率は100%、選択率は98. 0%であった。この時、NMPの溶

解熱の発生がみられた。続いて、ジエチルエーテル500ミリリットルで抽出し、500ミリリットル(1回分)の水で2回水洗した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒をエバポレーターで留去した後、粗生成物を単離した(収量98.69g)。粗生成物を500ミリリットルのメタノールに攪拌しながら加えたところ、白色の沈殿を生じたため、これを3 μ mのメンブランフィルターを用いて減圧ろ過した。ろ液はエバポレーターにより、メタノールを留去した。得られた粗生成物にジエチルエーテル500ミリリットルを加え、活性炭4.5gを加えて脱色処理した。再び溶媒をエバポレーターで留去した後、真空乾燥させて、目的物(液体)を得た(収量:71.98g、単離収率:71.0%、GC純度:98.98%)。

以下、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、GC-MSの各データを示した。

[0033] ・核磁気共鳴分光法(NMR): CDCl_3

^1H -NMR(500MHz):1.64(s, 3H, g)、

1.71~1.89(m, 8H)、1.98(d, $J=1.6\text{Hz}$, 3H, a)、

2.01~2.04(m, 1H)、2.29(s, 1H, i or l or m)、

4.63(d, $J=1.6\text{Hz}$, 2H, e)、5.64(q, $J=1.5\text{Hz}$, b^1)、

6.21(s, 1H, b^2)

^{13}C -NMR(127MHz):18.10(a)、22.18(h)、

26.47(l or m)、27.16(m or l)、

32.79(j or k)、34.39(k or j)、36.15(i)、

37.97(n)、61.19(e)、88.99(e)、126.38(b)、

135.47(c)、166.37(d or f)、166.56(f or d)

・ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS):EI

292(M^+ , 0.99%)、148(100%)、133(18.0%)、

106(68.5%)、93(16.3%)、91(14.2%)、79(16.4%)、

69(22.6%)

[0034] [実施例2~4]

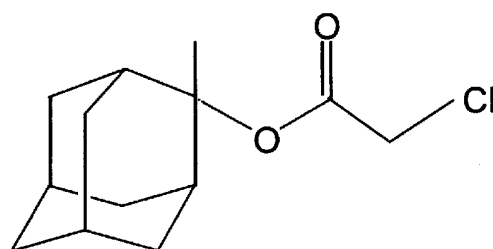
実施例1において、原料として2-ブロモ酢酸 2-メチル-2-アダマンチルを1.5ミリモルとし、メタクリル酸をメタクリル酸無水物3.0ミリモルとし、反応温度を25 $^{\circ}\text{C}$ とし

、反応時間を30分とし、反応促進剤を第1表で示したもの3.3ミリモルとし、溶媒を第1表で示したもの5.0ミリリットルとしたこと以外は実施例1と同様にして[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレートを合成した。ガスクロマトグラフィーによる反応成績を第1表に示す。

[0035] [製造例1]

構造式

[0036] [化6]



[0037] で表されるクロロ酢酸2-エチル-2-アダマンチルの合成

三方コックをつけた四つ口フラスコにジムロート、滴下漏斗をつけ2-メチル-2-アダマンタノール27.5g(165ミリモル)とジメチルアニリン30.0g(248ミリモル)を入れ、乾燥テトラヒドロフラン55gに溶解させた。この溶液を40℃まで昇温し、クロロ酢酸クロライド29.1g(258ミリモル)を2時間かけて滴下し、40℃で4時間攪拌して反応させた後、冷却し、さらに氷水を加えて急冷した。次いで、分液ロートに移し変えて、ここにn-ヘプタンを添加して、有機層を分液した。該有機層を、冷却した10%炭酸カルシウム水溶液で中和し、さらに純水で洗浄して、得られた有機層を分液した。有機層総量に対して5質量%の活性炭を敷き詰めたろ過器を用いて、有機層のろ過を行い、さらにn-ヘプタンで活性炭の洗浄処理を行った。ろ液とリンス液を合わせたものを単蒸留し、溶媒を除去した。濃縮液中にメタノール水溶液(メタノール90質量%、水10質量%)を添加して、45℃まで昇温して均一溶液とし、0℃まで冷却することにより、目的のクロロ酢酸-2-メチル-2-アダマンチル32.0gを得た(単離収率79.9%、GC純度99.5%)。

[0038] [実施例5]

[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチル メタクリレートの合成

攪拌機を取り付けた500ミリリットルのナス型フラスコに製造例1で得られたクロロ酢酸-2-メチル-2-アダマンチル17.32g(71ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド63g、炭酸カリウム14.79g(107ミリモル)、ヨウ化カリウム4.44g(27ミリモル)及び重合禁止剤としてメキノン(100wtppm)を入れた。ここにメタクリル酸9.21g(107ミリモル)を室温で、1時間かけて滴下し、室温で4時間攪拌して反応させた後、固液分離を行った。分離後の溶液に、n-ヘプタン及び水を加えて攪拌、静置した後、水層を除去した。次いで水洗を3回行った後、有機層を分液した。有機層にシリカゲル1.73gを添加し、室温で1時間攪拌した。シリカゲルをろ過し、シリカはヘプタンでリンスした。ろ液とリンス液を合わせた後、メキノンを添加し、減圧蒸留で溶媒を除去することにより、目的物の[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチルメタクリレートを得た(収量:20.8g、単離収率:93.6%、GC純度:99.2%)。

[0039] [製造例2]

クロロ酢酸2-エチル-2-アマダンチルの合成

三方コックをつけた四つ口フラスコにジムロート、滴下漏斗をつけ2-メチル-2-アダマンタノール27.5g(165ミリモル)とジメチルアニリン30.0g(248ミリモル)を入れ、乾燥テトラヒドロフラン55gに溶解させた。この溶液を40℃まで昇温し、クロロ酢酸クロライド29.1g(258ミリモル)を2時間かけて滴下し、40℃で4時間攪拌して反応させた後、氷水を加え急冷した。次いで、分液ロートに移し変えて、n-ヘプタンを添加して、有機層を分液した。該有機層を、冷却した10%炭酸カルシウム水溶液で中和し、さらに純水で洗浄して、得られた有機層を分液した。単蒸留により溶媒を除去することにより、目的のクロロ酢酸-2-メチル-2-アダマンチル38.3gを得た(単離収率95.7%、GC純度94.0%)。

[0040] [比較例1]

製造例2で得られたクロロ酢酸2-エチル-2-アマダンチルを用いること以外は実施例5と同様にして[(2-メチル-2-アダマンチル)オキシ]カルボニルメチルメタクリレートを合成した。

[0041] [比較例2]

攪拌機を取り付けた500ミリリットルのナス型フラスコに製造例1で得られたクロロ酢

酸-2-メチル-2-アダマンチル17.32g(71ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド63g、炭酸カリウム14.79g(107ミリモル)、ヨウ化カリウム4.44g(27ミリモル)及び重合禁止剤としてメキノン(100wtppm)を入れた。ここにメタクリル酸9.21g(107ミリモル)を室温で、1時間かけて滴下し、室温で4時間攪拌して反応させた。反応後、固液分離を行った。分離後の溶液に、n-ヘプタン及び水を加えて攪拌、静置した後、水層を除去した。次いで水洗を3回行った後、有機層を分液し、有機層にメキノンを追加して、減圧蒸留で溶媒を除去した。

[0042] 実施例1～5は、良好な反応成績を示した。一方、クロロ酢酸2-エチル-2-アダマンチルを合成する際に精製をしなかった比較例1及び目的物を合成する際に精製をしなかった比較例2は、いずれも溶媒を減圧蒸留で除去する工程において、目的物であるクロロ酢酸-2-メチル-2-アダマンチルの重合が起こった。

[0043] [表1]

第1表

	反応促進剤	溶媒	転化率(%)	選択率(%)
実施例2	炭酸カリウム	HMPA	100	93.3
実施例3	炭酸カリウム	NMP	95.3	100
実施例4	トリエチルアミン	NMP	100	100

HMPA:ヘキサメチルホスホリックトリアミド

NMP:N-メチルピロリドン

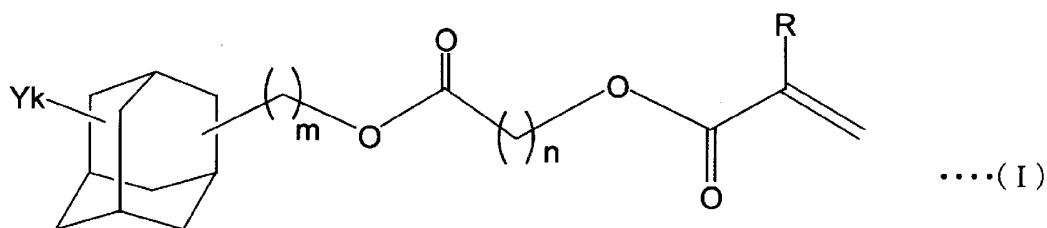
産業上の利用可能性

[0044] 本発明のアダマンタン誘導体は、新規なアダマンチルオキシカルボニルアルキル(メタ)アクリレート類であって、特にエキシマレーザー光あるいは電子線を使用する微細加工に好適なフォトレジスト用感光材料に用いられるフォトレジスト用樹脂などの機能性樹脂のモノマーとして有用であり、フォトレジスト材料に用いる際、特に、耐ドライエッチング耐性に優れ、また露光後の表面荒れ(LER:レジストの側面にできる凹凸、LWR:配線を真上から見た場合のうねり)の改善、PEB(露光によって発生した酸を拡散させるための熱処理)の温度依存性等の改善効果が期待できる。

請求の範囲

[1] 一般式(I)

[化1]

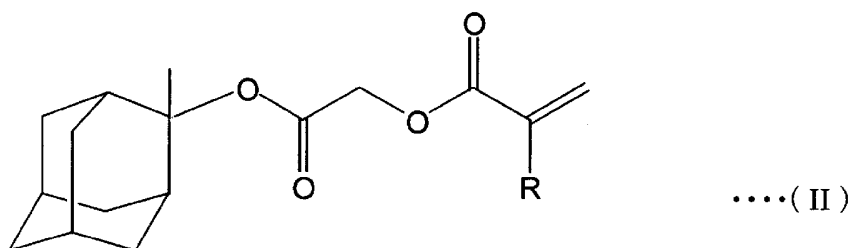


(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された＝Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～15の整数を示し、mは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。)

で表される構造を有することを特徴とするアダマンタン誘導体。

[2] 一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体が、化学式(II)

[化2]

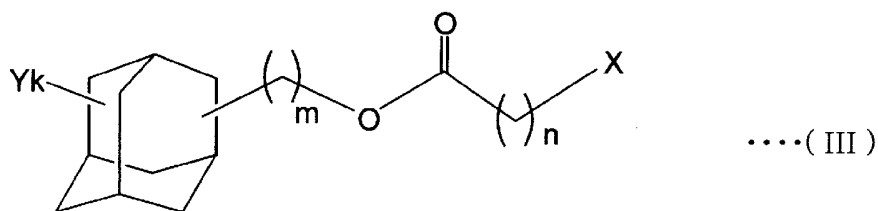


(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

で表される化合物である請求項1記載のアダマンタン誘導体。

[3] 一般式(III)

[化3]



(式中、Xはハロゲン原子を示す。Yは炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基又は2つのYが一緒になって形成された=Oを示す。また、複数のYは同じでもよく、異なってもよい。kは0～15の整数を示し、mは0又は1を示し、nは1～3の整数を示す。)

で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類と、一般式(IV)

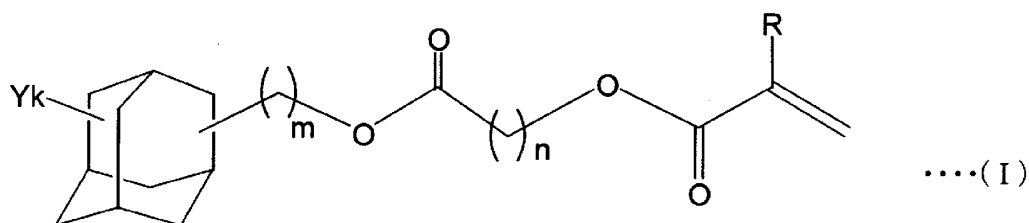
[化4]



(式中、Rは水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。)

で表される(メタ)アクリル酸類またはその酸無水物を反応させることを特徴とする、一般式(I)

[化1]



(式中、R、Y、k、m及びnは前記に同じである。)

で表されるアダマンタン誘導体の製造方法。

- [4] 一般式(III)で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類が、 α -ハロ酢酸 2-アルキル-2-アダマンチルである請求項3記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [5] 一般式(III)で表されるハロアルキルカルボン酸 アダマンチル類が精製されていることを特徴とする請求項3に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [6] 前記精製が再結晶又は晶析によるものである請求項5に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [7] さらに一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体がシリカゲル処理により精製して得

られる請求項3～6のいずれかに記載のアダマンタン誘導体の製造方法。

- [8] 一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体が化学式(II)で表される化合物である請求項7に記載のアダマンタン誘導体の製造方法。
- [9] 一般式(I)で表されるアダマンタン誘導体を構成成分とする重合体を含有するフォトリソスト用感光材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C69/67, 67/313, C08F20/28, G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C69/67, 67/313, C08F20/28, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-193895 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), (Family: none)	1-2, 9 3-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July, 2005 (14.07.05)

Date of mailing of the international search report

02 August, 2005 (02.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07C69/67, 67/313, C08F20/28, G03F7/039, H01L21/027			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C07C69/67, 67/313, C08F20/28, G03F7/039, H01L21/027			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語). CAplus(STN) REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2002-193895 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002.07.10 (ファ ミリーなし)	1-2, 9 3-8	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 14.07.2005		国際調査報告の発送日 02.8.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 本堂 裕司 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	