

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5977842号
(P5977842)

(45) 発行日 平成28年8月24日 (2016. 8. 24)

(24) 登録日 平成28年7月29日 (2016. 7. 29)

(51) Int. Cl.	F I
C07C 43/205 (2006.01)	C O 7 C 43/205 C S P D
C07C 41/30 (2006.01)	C O 7 C 41/30
C07C 39/15 (2006.01)	C O 7 C 39/15
C07C 39/17 (2006.01)	C O 7 C 39/17
C07C 37/055 (2006.01)	C O 7 C 37/055

請求項の数 13 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-561253 (P2014-561253)
 (86) (22) 出願日 平成24年5月18日 (2012. 5. 18)
 (65) 公表番号 特表2015-514691 (P2015-514691A)
 (43) 公表日 平成27年5月21日 (2015. 5. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2012/075707
 (87) 国際公開番号 W02013/134997
 (87) 国際公開日 平成25年9月19日 (2013. 9. 19)
 審査請求日 平成26年9月29日 (2014. 9. 29)
 (31) 優先権主張番号 201210070735.2
 (32) 優先日 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 506281853
 中国科学院化学研究所
 中華人民共和国北京市海淀区中▲関▼村北一街2号
 (74) 代理人 110000338
 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
 (72) 発明者 楊国強
 中華人民共和国100190北京市海淀区中関村北一街2号
 (72) 発明者 許箭
 中華人民共和国100190北京市海淀区中関村北一街2号

最終頁に続く

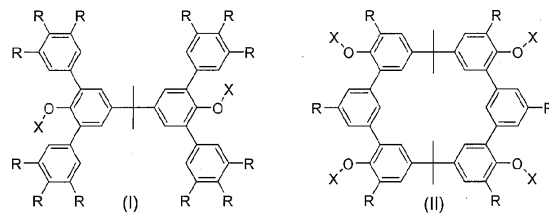
(54) 【発明の名称】ビスフェノールA骨格構造含有の分子性ガラスフォトレジスト及びその製造方法並びに応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

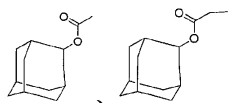
式(I)又は(II)の化合物。

【化1】



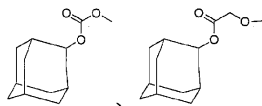
(式中、Xは独立に、H、C₁ - 8 アルキル基、-COOC₁ - 8 アルキル基、

【化2】



から選ばれ、Rは独立に、H、-OH、-OC₁ - 8 アルキル基、-OCOOC₁ - 8 アルキル基、

【化3】

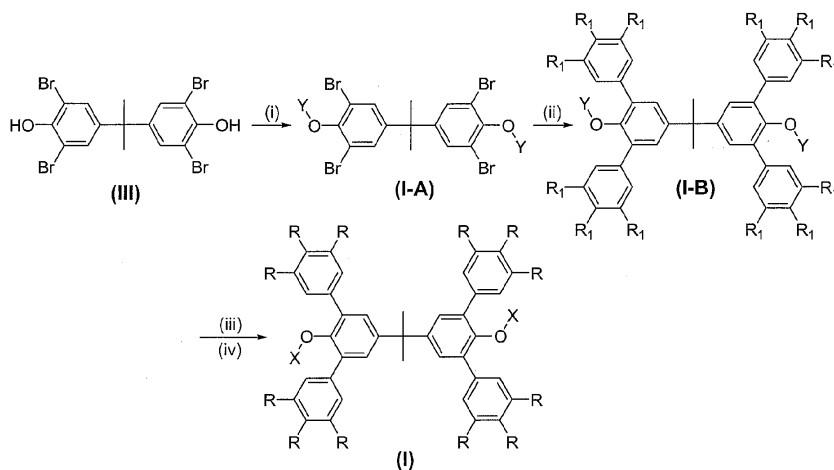


から選ばれる。ただし、前記式 (I) の化合物は、2, 2 - ジ (3, 5 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパンではない。))

【請求項2】

請求項1に記載の式 (I) の化合物の製造方法であって、

【化4】

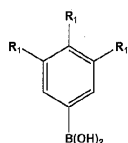


(式中、X、R は請求項1に定義された通り、 R_1 が独立に H、 $-OC_{1-8}$ アルキル基、Y が独立に C_{1-8} アルキル基から選ばれるものである。)

(i) 式 (III) のテトラブロモフェノール A を Z - Y 又は $SO_2(O - Y)_2$ と反応させて化合物 (I - A) を生成する (式中、Y が C_{1-8} アルキル基、Z がハロゲンである) 工程と、

(ii) 化合物 (I - A) を

【化5】

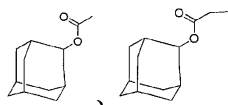


と反応させて化合物 (I - B) を生成する (式中、 R_1 が独立に、H 又は $-OC_{1-8}$ アルキル基から選ばれる) 工程と、

(iii) 化合物 (I - B) は脱アルキル基化反応を発生して式 (I) の化合物を生成する (式中、R が独立に H 又は $-OH$ から選ばれ、X が H である) 工程と、

(iv) 上記工程 (iii) で得られた式 (I) の化合物をそれぞれ、 $(COOR_3)_2O$ 又は R_4Z と反応して、式 (I) の化合物を生成する (式中、 R_3 が C_{1-8} アルキル基であってよく、 R_4 が C_{1-8} アルキル基、

【化6】



であってよく、Z がハロゲンである) 工程と、
を含み、

そのうち、X は独立に、H、 C_{1-8} アルキル基、 $-COOC_{1-8}$ アルキル基、

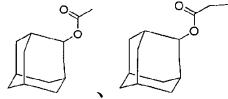
10

20

30

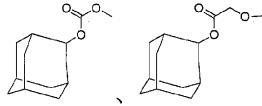
40

【化 7】



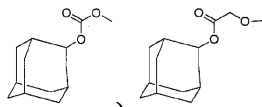
から選ばれ；Rは独立に、H、-OH、-OC₁₋₈アルキル基、-OCOOC₁₋₈アルキル基、

【化 8】



から選ばれ、且つ、-O-XとR中の少なくとも一つは-OC₁₋₈アルキル基、-OCOOC₁₋₈アルキル基、

【化 9】

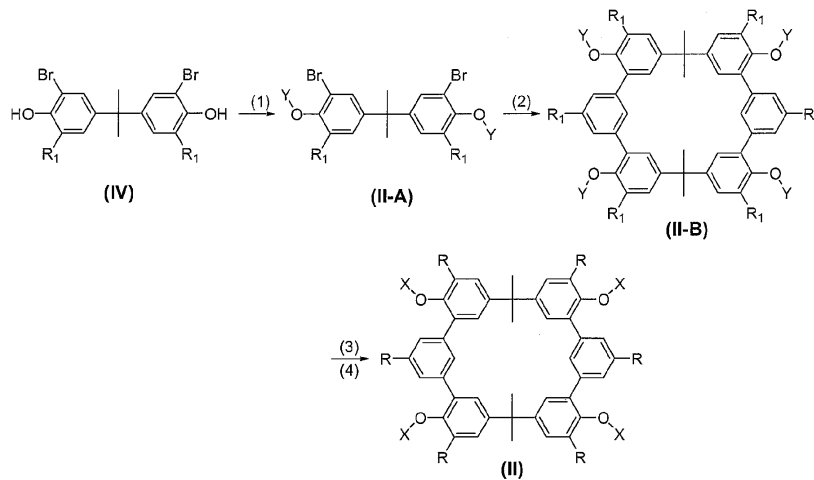


である、式(I)の化合物の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の式(II)の化合物の製造方法であって、

【化 10】

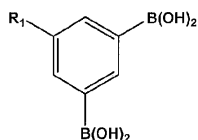


(式中、X、Rが請求項 1 に定義された通り、R₁が独立にH、-OC₁₋₈アルキル基、Yが独立にC₁₋₈アルキル基から選ばれる。)

(1) 式(IV)のジブロモビスフェノールA又はその誘導物をZ-Y又はSO₂(O-Y)₂と反応させて化合物(II-A)を生成する(式中、YがC₁₋₈アルキル基、Zがハロゲンである)工程と、

(2) 化合物(II-A)を

【化 11】



と反応させて化合物(II-B)を生成する(式中、R₁が独立にH又は-OC₁₋₈アルキル基から選ばれる)工程と、

(3) 化合物(II-B)は脱アルキル基化反応を発生して式(II)の化合物を生成する(式中、Rが独立にH又は-OHから選ばれ、XがHである)工程と、

10

20

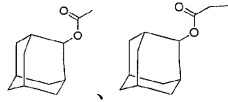
30

40

50

(4) 上記工程(3)で得られた式(II)の化合物をそれぞれ、 $(COOR_3)_2O$ 又は R_4Z と反応させ(式中、 R_3 が C_{1-8} アルキル基であってよく、 R_4 が C_{1-8} アルキル基、

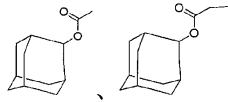
【化12】



であってよく、 Z がハロゲンである)、式(II)の化合物を得る工程と、
を含み、

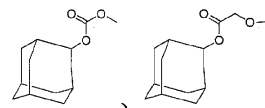
そのうち、 X は独立に、 H 、 C_{1-8} アルキル基、 $-COOC_{1-8}$ アルキル基、

【化13】



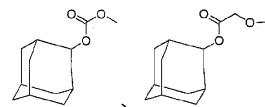
から選ばれ； R は独立に、 H 、 $-OH$ 、 $-OC_{1-8}$ アルキル基、 $-OCOOC_{1-8}$ アルキル基、

【化14】



から選ばれ、且つ、 $-O-X$ と R 中の少なくとも一つは $-OC_{1-8}$ アルキル基、 $-OCOOC_{1-8}$ アルキル基、

【化15】

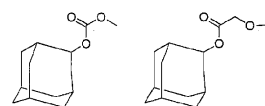


である、式(II)の化合物の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載の化合物の使用方法であって、フェノールヒドロキシ未保護又は部分的保護の化合物はネガ型フォトレジスト中に使用され；フェノールヒドロキシ全保護又は部分的保護の化合物はポジ型フォトレジスト中に使用され；前記フェノールヒドロキシ未保護又は部分的保護の化合物は、式(I)又は(II)中の $-O-X$ と R 中の少なくとも一つは $-OH$ であることを指し；前記フェノールヒドロキシ全保護又は部分的保護の化合物は、式(I)又は(II)中の $-O-X$ と R 中の少なくとも一つは $-OC_{1-8}$ アルキル基、 $-OCOOC_{1-8}$ アルキル基、

【化16】



であることを指す、化合物の使用方法。

【請求項5】

ネガ型フォトレジスト組成物であって、請求項1に記載のフェノールヒドロキシ未保護又は部分的に保護された式(I)又は(II)の化合物、及び光酸発生剤、架橋剤、フォトレジスト溶剤を含み；前記フェノールヒドロキシ未保護又は部分的保護の式(I)又は(II)の化合物は、式(I)又は(II)中の $-O-X$ と R 中の少なくとも一つは $-OH$ であることを指す、組成物。

【請求項6】

10

20

30

40

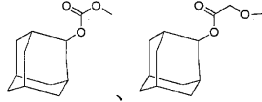
50

請求項 5 に記載のネガ型フォトレジスト組成物であって、0.1%～10%（重量比）の式（I）又は（II）の化合物と、0.01%～1%（重量比）の架橋剤と、0.01%～1%（重量比）の光酸発生剤とを含有することを特徴とする、ネガ型フォトレジスト組成物。

【請求項 7】

ポジ型フォトレジスト組成物であって、請求項 1 に記載のフェノールヒドロキシ全保護又は部分的保護された式（I）又は（II）の化合物と、光酸発生剤と、フォトレジスト溶剤とを含み；前記フェノールヒドロキシ全保護または部分的保護の式（I）又は（II）の化合物は、式（I）又は（II）中の -O-X と R 中の少なくとも一つは -OC₁₋₈アルキル基、-OCCOC₁₋₈アルキル基、

【化 17】



であることを指す、ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のポジ型フォトレジスト組成物であって、1%～10%（重量比）の式（I）又は（II）の化合物と、0.01%～1%（重量比）の光酸発生剤とを含有することを特徴とする、ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 9】

請求項 5～8 の何れか 1 項に記載のフォトレジスト組成物であって、光酸発生剤は、イオン型又は非イオン型を含み；架橋剤は、テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、2,4-ジヒドロキシメチル-6-メチルフェノール（2,4-DMMP）を含み；フォトレジスト溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンを含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のフォトレジスト組成物であって、前記光酸発生剤は、トリフェニルスルホニウムトリフッ素メタンスルホン酸塩、ジ（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムパラトルエンスルホン酸塩、N-ヒドロキシナフタルイミドトリフッ素メタンスルホン酸塩を含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

【請求項 11】

フォトレジストコーティングの製造方法であって、請求項 5～10 の何れか 1 項に記載のポジ型又はネガ型フォトレジスト組成物を接着剤塗布機を通じて、疎水処理後のシリコンチップにおいてスピン・コーティングすることを特徴とする、フォトレジストコーティングの製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の化合物又は請求項 5～10 の何れか 1 項に記載のフォトレジスト組成物の使用方法であって、248nm フォトエッチング、193nm フォトエッチング、極端紫外線フォトエッチング又は電子ビームフォトエッチングで使用されることを特徴とする、使用方法。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の使用方法であって、極端紫外線（EUV）フォトエッチングで使用されることを特徴とする、使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビスフェノールA骨格構造含有の分子性ガラスフォトレジスト及び当該類化合物の製造方法並びにそのフォトエッチング技術への応用に関し、特に極端紫外線フォ

10

20

30

40

50

トエッチング技術における応用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現代半導体工業では、集積回路のサイズの小型化、及び集積度の向上が益々要求され、且つモル法則に従い前に発展して行き、その内在的駆動力は即ちフォトエッチング技術の絶えず深く発展していく動機になる。20世紀80年代から、フォトエッチング技術は1線(365nm)から深紫外線(DUV、248nmと193nm)に、及び次世代のもっとも注目されている極端紫外線(EUV、13.5nm)フォトエッチング技術への発展を経て、それに応じて、フォトレジスト体系も変化していく。

【0003】

193nmフォトエッチングに用いられるフォトレジストが主に重合体系であり、一方、フォトエッチング技術が解像度、敏感度及び線辺縁粗さなどの向上に絶えず要求することに従い、193nmフォトエッチングは既に満足し難くなる。それと共に、極端紫外線フォトエッチング技術は、13.5nmのみの光源を使用するため、32nm及び22nm節点に達することができ、ひいては更に低い技術節点に達することができるため、EUVフォトエッチングが未来のフォトエッチング分野で非常に重要な役を務めるようになる。EUVフォトエッチングは他のフォトエッチングと異なる特長を具備するため、それに応じるフォトレジスト材に対しても更に厳しく要求する。EUVフォトレジストは、低吸光率、高透明度、高耐エッチング性、高解像度(22nmより低い)、高敏感度、低露光線量(10mJ/cm²より低い)、高環境安定性、低ガス発生作用、及び低線辺縁粗さ(1.5nmより低い)などを具備しなければならない。それ故、既存の重合体系は分子量が高く且つ不均一であり、既にEUVフォトエッチングの要求を満たさないため、このように、新型のフォトレジストの研究開発は非常に重要になると見られる。

【0004】

分子性ガラスは、より高ガラス転移温度(T_g)を有する小分子有機化合物であり、重合体と小分子とのメリットを纏めて、分子量が低く且つ単分散性であり、しかも無規定形態を呈し、とても高い熱安定性を有し、且つ高分子化合物の特有のガラス転移過程を有するため、理想的なフォトレジスト材の一種類となっている。分子性ガラスフォトレジストは優れた性能を具備するため、従来の248nm及び193nmフォトエッチング技術に適用できるだけでなく、更に、次世代のフォトエッチング技術(例えば、EUVフォトエッチング、ナノコイニングフォトエッチング及び電子ビームフォトエッチングなど)の第一選択の主体的化合物材になることが可能である。

【0005】

よく見られる分子性ガラスフォトレジストとしては、ベンゼンポリフェノール型フォトレジスト及びカリックスアレーン系フォトレジストがあり、そして、その活性ヒドロキシ基への相違程度の保護(例えば、t-ブチルオキシカルボニル又はアダマンタン基保護)によって、且つ光酸発生剤、架橋剤、フォトレジスト溶剤及び他の添加剤と複合配合することによって、相違性質のポジ型又はネガ型フォトレジストを得ることができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明はビスフェノールA骨格構造含有の分子性ガラスを提供することを目的とする。

【0007】

本発明は上記分子性ガラスの製造方法を提供することをもう一つの目的とする。

【0008】

本発明は上記分子性ガラスの極端紫外線フォトエッチング生産技術への応用を提供することをもう一つの目的とする。

【0009】

本発明が提供するビスフェノールA骨格構造含有の分子性ガラスにはベンゼンポリフェノール型とカリックスアレーン型との2種類があり、その構造式はそれぞれ(Ⅰ)と(Ⅱ)

10

20

30

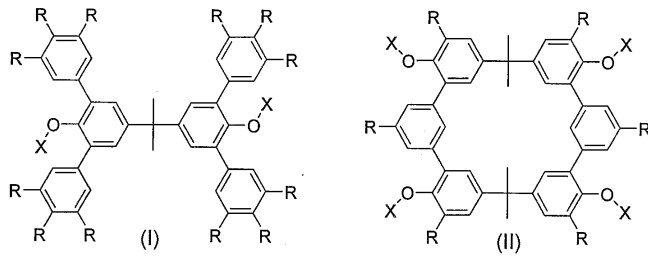
40

50

)の通りである。

【0010】

【化1】



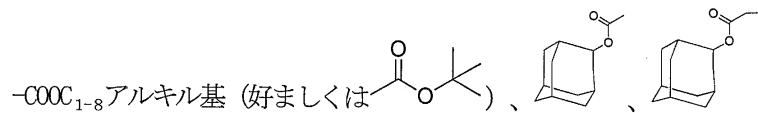
10

【0011】

(式中、Xは独立に、H、 C_{1-8} アルキル基、

【0012】

【化2】

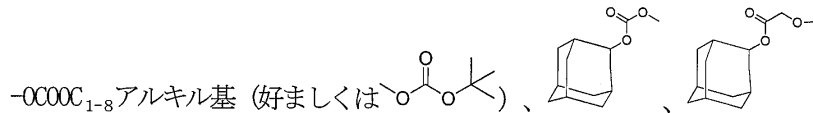


【0013】

から選ばれ、Rは独立に、H、-OH、 $-OC_{1-8}$ アルキル基、

【0014】

【化3】



【0015】

から選ばれる。)

前記アルキル基は炭素数1~8の直鎖又は分枝鎖アルキル基を表し、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチルなどを表す。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明のベンゼンポリフェノール型及びカリックスアレーン型分子性ガラス(I)と(I)の製造方法は、Suzukiカップリング反応を用いて、ビスフェノールA骨格構造を修飾し、製造された化合物構造においてポリヒドロキシラジカル基を導入し、且つ保護基により異なる程度の保護を行う。

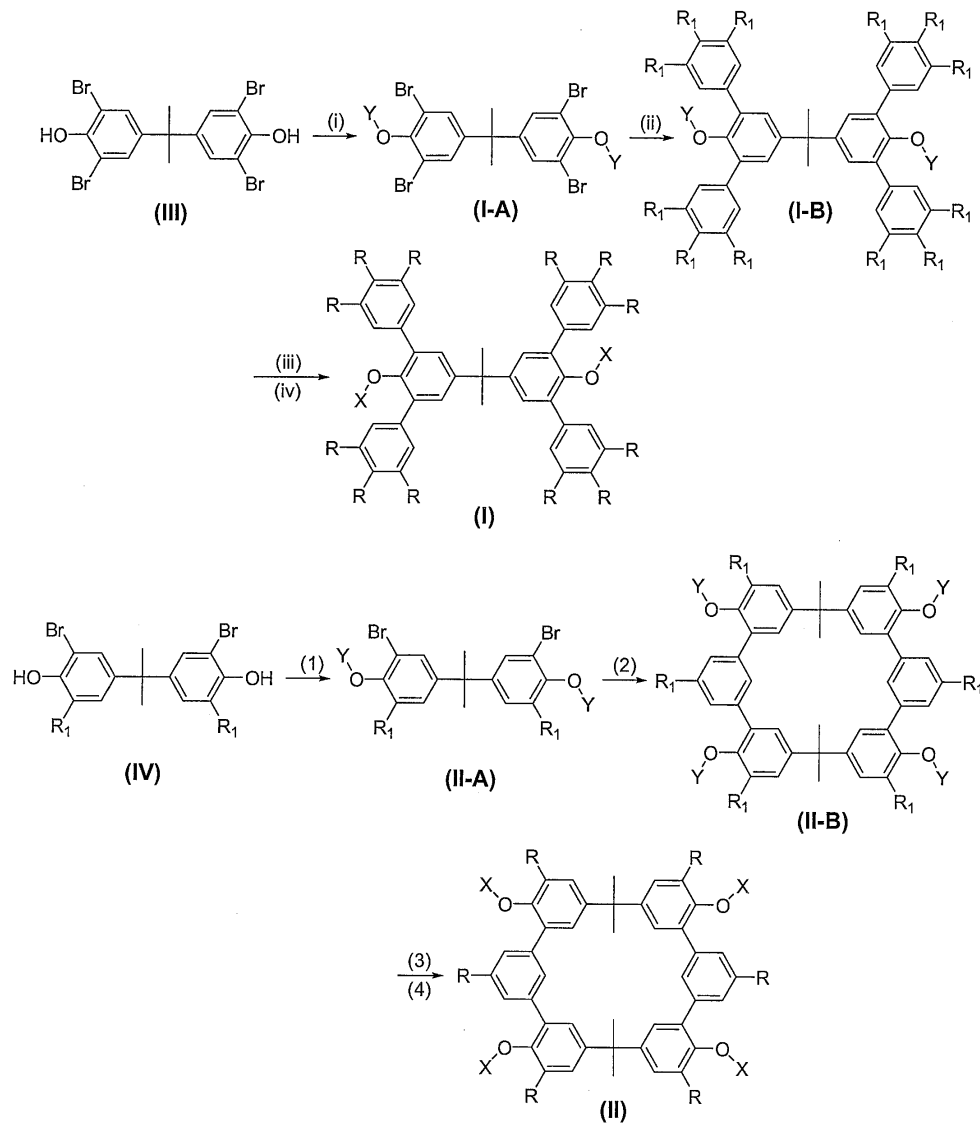
【0017】

分子性ガラス(I)と(II)の合成ルートはそれぞれ下記のようなものである。

【0018】

40

【化4】



10

20

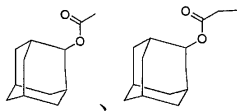
30

【0019】

(式中、Xは独立に、H、C₁₋₈アルキル基、-COOC₁₋₈アルキル基、

【0020】

【化5】

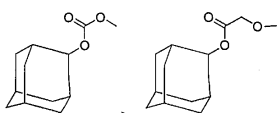


【0021】

から選ばれ、Rは独立に、H、-OH、-OC₁₋₈アルキル基、-OCOOC₁₋₈アルキル基、

【0022】

【化6】



【0023】

から選ばれ、R₁は独立に、H、-OC₁₋₈アルキル基から選ばれ、Yは独立に、C₁₋₈アルキル基から選ばれる。))

40

50

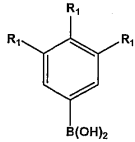
本発明の式(1)の合成方法は、

(i) 式(III)のテトラプロモフェノールAをZ-Y又は $\text{SO}_2(\text{O}-\text{Y})_2$ と反応させて化合物(1-A)を生成する(式中、Yが C_{1-8} アルキル基(例えばメチル)、Zがハロゲン(例えばヨウ素)である)工程と、

(ii) 化合物(1-A)は

【0024】

【化7】



10

【0025】

と反応して化合物(1-B)を生成する(式中、 R_1 が独立に、H又は $-\text{OC}_{1-8}$ アルキル基から選ばれる)工程と、

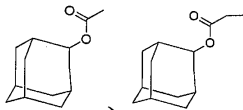
(iii) 化合物(1-B)は脱アルキル基化反応を発生して式(1)の化合物を生成する(式中、Rが独立にH又は $-\text{OH}$ から選ばれ、XがHである)工程と、

(iv) 上記工程(iii)で得られた式(1)の化合物はそれぞれ、 $(\text{COOR}_3)_2\text{O}$ 又は R_4Z と反応して、異なる程度の保護されたフェノール型分子性ガラスを生成し、即ち式(1)の化合物を生成する(式中、 R_3 が C_{1-8} アルキル基であってよく、 R_4 が C_{1-8} アルキル基、

20

【0026】

【化8】



【0027】

であってよく、Zがハロゲン(好ましくは塩素)である。)工程と、を含む。

30

【0028】

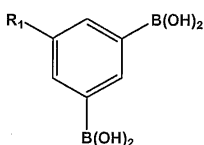
本発明の式(II)の合成方法は、

(1) 式(IV)のジプロモビスフェノールA又はその誘導物をZ-Y又は $\text{SO}_2(\text{O}-\text{Y})_2$ と反応させて化合物(II-A)を生成する(式中、Yが C_{1-8} アルキル基(例えばメチル)であり、Zがハロゲン(例えばヨウ素)である)工程と、

(2) 化合物(II-A)を

【0029】

【化9】



40

【0030】

と反応させて化合物(II-B)を生成する(式中、 R_1 が独立にH又は $-\text{OC}_{1-8}$ アルキル基から選ばれる。)工程と、

(3) 化合物(II-B)は脱アルキル基化反応を発生して式(II)の化合物を生成する(式中、Rが独立にH又は $-\text{OH}$ から選ばれ、XがHである)工程と、

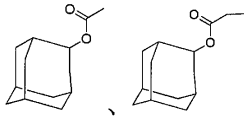
(4) 上記工程(3)で得られた式(II)の化合物をそれぞれ $(\text{COOR}_3)_2\text{O}$ 又は R_4Z と反応させて、保護程度が異なるカリックスアレーン型分子性ガラスを得て、即ち式(II)の化

50

化合物を得る（式中、 R_3 が C_{1-8} アルキル基であってよく、 R_4 が C_{1-8} アルキル基、

【0031】

【化10】



【0032】

であってよく、Zがハロゲン（塩素がましい）である。）工程と、を含む。

10

【0033】

上記工程（i）又は工程（1）は、炭酸カリウムの存在で反応することが好ましく、アセトンを経用とすることが好ましく、反応温度を50～60℃、時間を10～15hにすることが好ましく、その式（III）のテトラプロモビスフェノールA（又は式（IV））とハロゲン化アルキル又は硫酸ジエステル（Z-Y又は $SO_2(O-Y)_2$ ）との投与比をモル比で1：3にすることが好ましい。

【0034】

上記工程（ii）又は工程（2）は、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムの触媒作用で反応し、好ましくはアルカリの存在で、例えば炭酸カリウム溶液の存在で反応し、好ましくはジオキサンー水を溶剤とし、反応温度を90～110、時間を12～36hにすることが好ましく、化合物（I-A）（又は化合物（II-A））とフェニルボロン酸誘導物との投与モル比を1：6（又は1：1.5）にすることが好ましい。

20

【0035】

上記工程（iii）又は工程（3）において、三臭化ホウ素又は臭化水素を用いてアルキル基化反応することが好ましく、ジクロロメタン又は酢酸を反応用の溶剤とすることが好ましく、また、室温で反応を行い、反応時間を6～24hにすることが好ましい。

【0036】

上記工程（iv）又は工程（4）は炭酸カリウム又は4-ジメチルアミノ基ピリジン（DMAP）の触媒作用で室温で行うのが好ましく、反応時間を2～12hにし、テトラヒドロフラン又はアセトンを経用溶剤とするのが好ましく、また、生成物を酢酸エチル/石油エーテルでシリカゲルカラムに通して純化することが好ましい。

30

【0037】

本発明における分子性ガラス（I）又は（II）は、そのヒドロキシ（即ち構造中のフェノール性水酸基）未保護の分子性ガラスはネガ型フォトレジストとして用いてもよく、ヒドロキシ全保護の分子性ガラスはポジ型フォトレジストとして用いてもよく、ヒドロキシの部分的保護の分子性ガラスはポジ型又はネガ型フォトレジストとして用いてもよい。

【0038】

本発明は、ネガ型フォトレジストとして使用可能となるヒドロキシ未保護又は部分的保護の分子性ガラス（I）又は（II）、及び光酸発生剤、架橋剤、フォトレジスト溶剤を含むネガ型フォトレジスト組成物を更に提供する。上記ネガ型フォトレジストとして使用可能なヒドロキシ未保護又は部分的保護の分子性ガラス（I）又は（II）とは、式（I）又は（II）における-O-XとRのうちの少なくとも一つが-OHであることを指す。前記ネガ型フォトレジスト組成物は、好ましくは、0.1%～10%（重量比）の式（I）又は（II）、0.01%～1%（重量比）の架橋剤、0.01%～1%（重量比）の光酸発生剤を含有する。

40

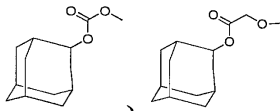
【0039】

本発明は、ポジ型フォトレジストとして使用可能となるヒドロキシ全保護又は部分的保護の分子性ガラス（I）又は（II）、及び光酸発生剤、フォトレジスト溶剤を含むポジ型フォトレジスト組成物を更に提供する。上記ポジ型フォトレジストとして使用可能なヒドロキシ全保護又は部分的保護の分子性ガラス（I）又は（II）とは、式（I）又は（II）における-O-XとRのうちの少なくとも一つが-OC₁₋₈アルキル基、-OCOOC₁₋₈アルキル基、

50

【0040】

【化11】



【0041】

であることを指す。前記ポジ型フォトレジスト組成物は、好ましくは、1%~10%（重量比）の式（I）又は（II）、0.01%~1%（重量比）の光酸発生剤を含有する。

【0042】

前記光酸発生剤は、イオン型又は非イオン型を含み、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフッ素メタンスルホン酸塩、ジ（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムパラトルエンスルホン酸塩、N-ヒドロキシナフタルイミドトリフッ素メタンスルホン酸塩などを含み、前記架橋剤は、テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、2,4-ジヒドロキシメチル-6-メチルフェノール（2,4-DMMP）などを含み、前記フォトレジスト溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンなどを含む。

【0043】

上記ポジ型又はネガ型フォトレジスト組成物は、他の添加剤、例えば増感剤、表面活性剤、染料、安定剤などを更に含むこともできる。

【0044】

本発明におけるポジ型又はネガ型フォトレジスト組成物を接着剤塗布機により疎水処理後のシリコンチップにおいてスピコートすると、フォトレジスト被膜が得られる。

【0045】

本発明の分子性ガラスは立体的無定形な小分子化合物であり、フォトレジストによく用いられる有機溶剤に溶解され可能である。それはより高い融点及びガラス転移温度を有し（融点は何れも100より高い）、フォトエッチング技術の要求を満足することができ、高温焙焼においてフィルムの構造が変化しない。本発明のフォトレジスト組成物は均一なフィルムとして製造することができ、製膜の過程中、ベース成分である分子性ガラスが析出されることない。本発明のフォトレジスト組成物により製造できたフィルムは良好な解像率、感光性、粘着性を具備し、且つ保存し易いものであり、本発明のフォトレジストでは、50nm以下のフォトエッチング図形が得られる。

【0046】

本発明により製造されるフォトレジストは、248nmフォトエッチング、193nmフォトエッチング、極端紫外線（EUV）フォトエッチング、ナノコイニングフォトエッチング（NIL）及び電子ビームフォトエッチング（EBL）などの現代フォトエッチング生産技術に用いられ可能である。特に、極端紫外線（EUV）フォトエッチング生産技術に適用される。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】実施例4による製造された分子性ガラス（I-1）の熱重量分析図である。

【図2】実施例7による製造された分子性ガラス（I-2）の熱重量分析図である。

【図3】実施例12の二光束干渉法により得られたフォトエッチング図形の電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例12の二光束干渉法により得られたフォトエッチング図形の電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例12の四光束干渉法を利用し干渉して得られたフォトエッチング図形の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

本発明の指導的観念を更に明瞭させるために、下記の一連な具体的実施例を示すが、本発明がこれらの具体的実施例に限られず、当業者は本発明を若干変更して類似な効果を実現することが可能であるが、これらの変更も本発明に含まれている。

【 実施例 】

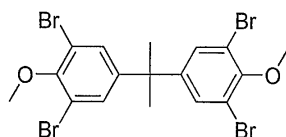
【 0 0 4 9 】

実施例 1

ジメチル化テトラブロモビスフェノールA (I-1A) の製造

【 0 0 5 0 】

【 化 1 2 】



10

【 0 0 5 1 】

5.44gテトラブロモビスフェノールA (10mmol) と2.76g炭酸カリウム (20mmol) を150 mLの三口フラスコへ投入し、更に50mLアセトン溶剤及び4.26gヨードメタン (30mmol) を添加して、アルゴンガス保護で50~60°C還流反応を10~15hする。反応終了後、アセトン溶剤が出るようにロータリー蒸発し、且つ50mL水で流し、更に50mLジクロロメタンで三回抽出して、有機層を合わせて、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過・ロータリー蒸発して粗生成物を得て、更に、酢酸エステル/石油エーテルでシリカゲルカラムに通して、白色の固体粉末5.56gを得て、96.2%の収率となった。EI-MS(C₁₇H₁₆O₂Br₄)、m/z: 572. ¹H-NMR(400MHz、CDCl₃) 7.30(s, 4H)、3.89(s, 6H)、1.60(s, 6H)。

20

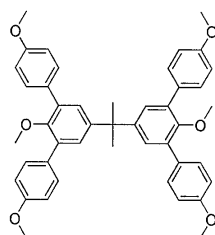
【 0 0 5 2 】

実施例 2

2,2-ジ(4-メトキシ-3,5-ジ(p-メトキシフェニル)フェニル)プロパン (I-1B) の製造

【 0 0 5 3 】

【 化 1 3 】



30

【 0 0 5 4 】

5.78gジメチル化テトラブロモビスフェノールA (10mmol) と、9.12gの4-メトキシフェニルボロン酸 (60mmol) と、0.58gテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとを250mLの三口フラスコに投入し、更に75mLの2M炭酸カリウム溶液及び75mLジオキサン溶剤を投入し、アルゴンガス保護で90~100°Cで48h反応する。反応終了後、分層し、有機層から出るようにジオキサン溶剤をロータリー蒸発し、且つ100mL蒸留水で流し、更に100mLジクロロメタンで三回抽出して、水層を500mLジクロロメタンで三回抽出する。全ての有機層を合わせて、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過・ロータリー蒸発して粗生成物を得て、ジクロロメタンを溶離剤とし、シリカゲルカラムに通して、白色の固体粉末4.68gを得て、68.7%の収率となった。MALDI-TOF(C₄₅H₄₄O₆)、m/z: 680.5. ¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) 7.51(d, J=5.40Hz, 8H)、7.20(s, 4H)、6.95(d, J=5.39Hz, 8H)、3.85(s, 12H)、3.16(s, 6H)、1.76(s, 6H)。

40

【 0 0 5 5 】

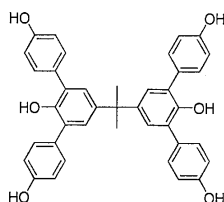
実施例 3

50

2,2-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(p-ヒドロキシフェニル)フェニル)プロパン(1-1C)の製造

【0056】

【化14】



10

【0057】

6.81g 2,2-ジ(4-メトキシ-3,5-ジ(p-メトキシフェニル)フェニル)プロパン(10mmol)と100mLジクロロメタンを250mL三口フラスコに投入し、-78°Cアルゴンガス保護で25.0gトリプロモ化硼素(100mmol)を添加して、室温まで回復し12h反応する。反応終了後、反応体系を100mLの2N NaOH溶液に投入して、水層が出るように分離し、5N塩酸で酸化させ、更に100mL酢酸エステルで三回抽出し、有機層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過・ロータリー蒸発して、白色結晶体5.36gを得て、89.8%の収率となった。MALDI-TOF(C₃₉H₃₂O₆)、m/z: 596.5。¹H-NMR(400MHz, DMSO) 9.39(s, 4H)、7.71(s, 2H)、7.28(d, J=5.25Hz, 8H)、6.97(s, 4H)、6.78(d, J=5.25Hz, 8H)、1.65(s, 6H)。

20

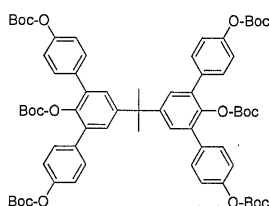
【0058】

実施例4

Boc全保護の2,2-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(p-ヒドロキシフェニル)フェニル)プロパン(1-1)の製造

【0059】

【化15】



30

【0060】

5.97g 2,2-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(p-ヒドロキシフェニル)フェニル)プロパン(10mmol)と、21.8g二炭酸ジ-tert-ブチルエステル(100mmol)と、0.30g4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)とを250mL三口フラスコへ投入し、更に100mLテトラヒドロフラン溶剤を投入し、アルゴンガス保護で室温反応を12hする。反応終了後、テトラヒドロフラン溶剤が出るようにロータリー蒸発して、残るの混合物を100mL飽和食塩水で流し、更に100mLジクロロメタンで三回抽出して、有機層を合わせて、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過し、ロータリー蒸発して粗生成物を得る。更に、酢酸エステル/石油エーテルを溶離剤として、シリカゲルカラムに通し、白色の固体粉末5.23gを得て、43.7%の収率となった。MALDI-TOF(C₆₉H₈₀O₁₈)、[M+Na]⁺: 1219.6。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) 7.44(d, J=5.35Hz, 8H)、7.25(s, 4H)、7.19(d, J=5.35Hz, 8H)、1.74(s, 6H)、1.56(s, 36H)、1.13(s, 18H)。元素分析: C, 69.21%; H, 6.73%、実測: C, 68.57%; H, 6.72%。1-1の熱減量分析図が図1の通り、その分解温度が170~175°Cである。

40

【0061】

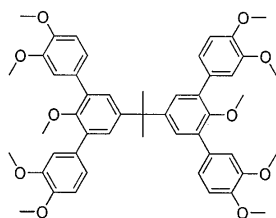
実施例5

2,2-ジ(4-メトキシ-3,5-ジ(3,4-ジメトキシフェニル)フェニル)プロパン(1-2B)の製造

【0062】

50

【化16】



【0063】

5.72gジメチル化テトラプロモビスフェノールA (10mmol) と、10.92g 3,4-ジメトキシフェニル硼酸 (60mmol) と、0.58gテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとを250mL三口フラスコへ投入し、更に75mL 2M炭酸カリウム溶液と75mLジオキサン溶剤を添加して、アルゴンガス保護で90~100°Cで48h反応する。反応終了後、層を分け、有機層からジオキサン溶剤が出るようにロータリー蒸発して、100mL蒸留水で洗浄し、更に100mLクロロホルムで三回抽出し、50mLクロロホルムで水層を三回抽出する。全ての有機層を合わせて、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過・ロータリー蒸発して粗生成物を得て、酢酸エステル/石油エーテルを溶離剤とし、シリカゲルカラムに通して、白色の固体粉末5.94gを得て、74.2%の収率となった。MALDI-TOF(C₄₉H₅₂O₁₀)、 m/z: 800.1。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) 7.23(s, 4H)、 7.15(d, J=1.13Hz, 4H)、7.08(m, 4H)、 6.93(d, J=5.2Hz, 4H)、 3.92(s, 12H)、 3.89(s, 12H)、 3.22(s, 6H)、 1.78(s, 6H)。

10

20

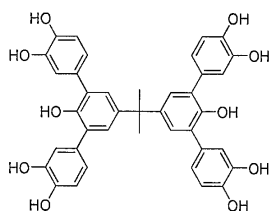
【0064】

実施例6

2,2-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(3,4-ジヒドロキシフェニル)フェニル)プロパン(1-2C)の製造

【0065】

【化17】



30

【0066】

8.01g 2,2-ジ(4-メトキシ-3,5-ジ(3,4-ジメトキシフェニル)フェニル)プロパン(10mmol) と、100mLジクロロメタンとを250mL三口フラスコへ投入し、-78°Cアルゴンガス保護で37.5gトリプロモ化ホウ素(150mmol)を投入し、室温まで回復し12h反応する。反応終了後、反応体系を100mL 4N NaOH溶液に投入して、水層が出るように分離し、5N塩酸で酸化させ、更に100mL酢酸エステルで三回抽出し、有機層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過・ロータリー蒸発して、白色結晶体6.24gを得て、94.4%の収率となった。MALDI-TOF(C₃₉H₃₂O₁₀)、 m/z: 660.2。¹H-NMR(400MHz, acetone) 7.91(s, 4H)、 7.86(s, 4H)、 7.12(s, 4H)、 7.02(s, 4H)、 6.84(m, 8H)、 6.70(s, 2H)、 1.73(s, 6H)。

40

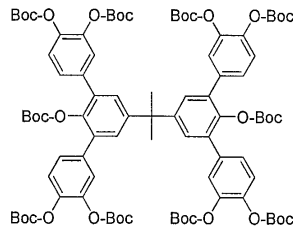
【0067】

実施例7

Boc全保護の2,2-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(3,4-ジヒドロキシフェニル)フェニル)プロパン(1-2)の製造

【0068】

【化18】



【0069】

6.61g 2,2-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ(3,4-ジヒドロキシフェニル)フェニル)プロパン(10mmol)と、32.7g二炭酸ジ-tert-ブチルエステル(150mmol)と、0.45g 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)とを250mL三口フラスコへ投入し、更に100mLテトラヒドロフラン溶剤を添加して、アルゴンガス保護で室温反応を12hする。反応終了後、テトラヒドロフラン溶剤が出るようにロータリー蒸発し、残りの混合物を100mL飽和食塩水で洗浄し、且つ100mLジクロロメタンで三回抽出して、有機層を合わせ無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過・ロータリー蒸発して、粗生成物を得る。更に、酢酸エステル/石油エーテルを溶離剤とし、シリカゲルカラムに通して、白色固体7.83gを得て、47.1%の収率となった。¹H-NMR(400MHz, DMSO) 7.43(s, 4H)、7.41(s, 4H)、7.39(d, J=1.12Hz, 4H)、7.35(m, 4H)、1.85(s, 6H)、1.48(s, 36H)、1.47(s, 36H)、1.11(s, 18H)。元素分析(C₈₉H₁₁₂O₃₀): C、64.32%; H、6.79%、実測: C、64.42%; H、6.91%。I-2の熱減量分析図が図2に示す通り、その分解温度が160~165。

10

20

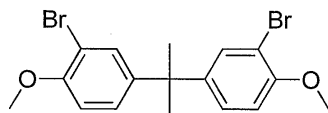
【0070】

実施例8

2,2-ジ(4-メトキシ-3-ブロモフェニル)プロパン(II-1A)の製造

【0071】

【化19】



30

【0072】

3.86g 2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル)プロパン(10mmol、文献Tetrahedron Letters, 1997, 38(27), 4865-4868.により、合成して得る)と、2.76g炭酸カリウム(20mmol)とを150mL三口フラスコへ投入し、更に50mLアセトン溶剤と4.26gヨードメタン(30mmol)を投入し、アルゴンガス保護で50~60°Cで還流反応を15hする。反応終了後、アセトン溶剤が出るようにロータリー蒸発し、且つ50mLの水で洗浄し、更に50mLジクロロメタンで三回抽出して、重機層を合わせ無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過・ロータリー蒸発して粗生成物を得て、更に酢酸エステル/石油エーテルでシリカゲルカラムに通して、白色固体粉末3.75gを得て、90.6%の収率となった。EI-MS(C₁₇H₁₈O₂Br₂)、m/z: 414。

40

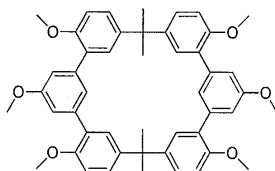
【0073】

実施例9

(II-1B)の製造

【0074】

【化20】



【0075】

4.14gの実施例8で合成された(II-1A)(10mmol)と、2.94gの5-メトキシ-1,3-フェニレンジボロン酸(15mmol)と、0.20gテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムとを250mL三口フラスコへ投入し、更に50mLの2M炭酸カリウム溶液と100mLジオキサン溶剤を添加して、アルゴンガス保護で80~100°Cで48~72h反応する。反応終了後、層を分け、有機層からジオキサン溶剤が出るようにロータリー蒸発して、100mL蒸留水で洗浄し、且つ100mLクロロホルムで三回抽出し、50mLクロロホルムで水層を三回抽出する。全ての有機層を合わせ、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過・ロータリー蒸発して粗生成物を得て、酢酸エステル/石油エーテルを溶離剤としシリカゲルカラムに通して、白色固体粉末1.80gを得て、49.4%の収率となった。MALDI-TOF(C₄₈H₄₈O₆)、m/z: 720.8。

10

【0076】

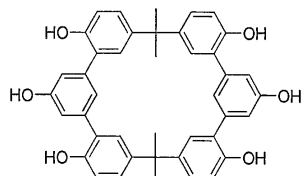
実施例10

(II-1C)の製造

20

【0077】

【化21】



【0078】

7.21gの実施例9で合成された(II-1B)(10mmol)と、100mLジクロロメタンを250mL三口フラスコへ投入し、-78°Cアルゴンガスで25.0g三臭化ホウ素(100mmol)を投入し、室温まで回復して12h反応する。反応終了後、反応体系を100mLの4N NaOH溶液に投入し、水層が出るようを分離し、5N塩酸で酸化させ、更に100mL酢酸エステルで三回抽出して、有機層を合わせ無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、ろ過・ロータリー蒸発して、5.64g白色結晶体を得て、88.5%の収率となった。MALDI-TOF(C₄₂H₃₆O₆)、m/z: 636.5。

30

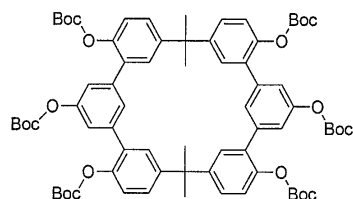
【0079】

実施例11

(II-1)の製造

【0080】

【化22】



40

【0081】

6.37gの実施例10で合成された(II-1C)(10mmol)と、21.8g二炭酸ジ-tert-ブチルエステル(100mmol)と、0.30g 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)とを250mL三口フラスコへ投入し、更に100mLテトラヒドロフラン溶剤を添加して、アルゴンガス保護で12h室温反応をする。反応終了後、テトラヒドロフラン溶剤が出るようにロータリー蒸発し、残りの

50

混合物を100mL飽和食塩水で洗浄し、且つ100mLジクロロメタンで三回抽出して、有機層を合わせ無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過・ロータリー蒸発して粗生成物を得る。更に、酢酸エステル/石油エーテルを溶離剤としシリカゲルカラムを通させ、白色固体5.48gを得て、44.3%の収率となった。MALDI-TOF(C₇₂H₈₄O₁₂)、 m/z: 1237.4。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 2

ポジ型フォトレジスト処方設計：20mg分子性ガラスI-2と、1mgトリフェニルスルホニウムトリフッ素メタンスルホン酸塩とを1mLの PGMEAに溶解しポジ型フォトレジストになるように複合配合して、処理後のシリコンチップにおいて、30～100nmフィルムをロータリー塗布し（500～1000rpm, 0～30s; 1000～2000rpm, 0～30s; 2000～3000rpm, 0～30s）、成膜性が良好で、得られたフィルムの厚みが均一であり、EUVフォトエッチング実験では、優れたフォトエッチング図形が得られた。図3～5に示すように、図3～4は二光束干渉法により得られたフォトエッチング図形の電子顕微鏡写真であり、その露光周期が140nmであり、約30nmのフォトレジスト溝が得られた。図5は四光束干渉法により得られたフォトエッチング図形の電子顕微鏡写真である。上記電子顕微鏡写真に示されているフォトエッチング図形から分かるように、本発明のフォトレジストは優れた解像率及び対比度を有し、また、線辺縁粗さがとても低い。

10

【 0 0 8 3 】

実施例 1 3

ネガ型フォトレジスト処方設計：20mg分子性ガラスI-2Cと、5mgテトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル架橋剤と、1mgトリフェニルスルホニウムトリフッ素メタンスルホン酸塩とを1mLの PGMEAに溶解し、ネガ型フォトレジストになるように複合配合して、親水疎水処理後のシリコンチップにおいて、30～100nmフィルムをロータリー塗布して（500～1000rpm, 0～30s; 1000～2000rpm, 0～30s; 2000～3000rpm, 0～30s）、成膜性が良好で、得られたフィルムの厚みが均一である。

20

【 図 1 】

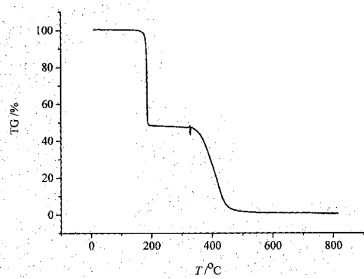


図1

【 図 3 】



図3

【 図 2 】

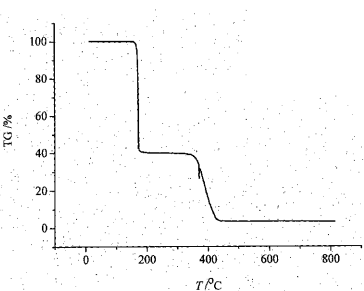


図2

【 図 5 】

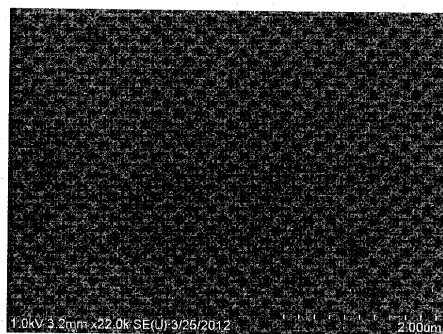
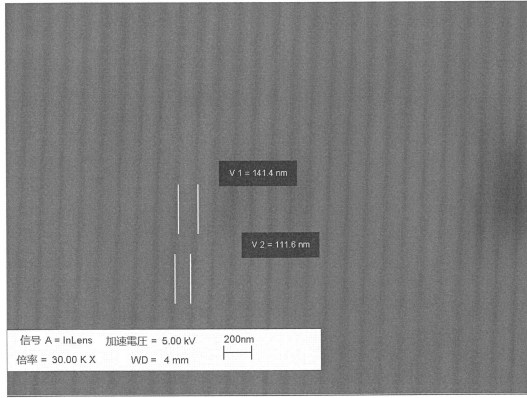


図5

【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>C 0 7 C</i>	<i>43/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i>	<i>43/20</i> D
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/038</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/038</i> 6 0 1
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/039</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/039</i> 6 0 1
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i> 5 3 1
			<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i> 5 0 1
			<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i> 5 0 3 A

- (72)発明者 陳力
中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京市海淀区中関村北一街 2 号
- (72)発明者 王双青
中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京市海淀区中関村北一街 2 号
- (72)発明者 李沙瑜
中華人民共和国 1 0 0 1 9 0 北京市海淀区中関村北一街 2 号

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 米国特許第 0 5 5 6 1 1 8 3 (U S , A)
特開 2 0 1 0 - 1 2 9 2 9 2 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 0 1 2 6 2 (J P , A)
Synthesis , 1 9 8 9 年 , 6 , pp. 471-472

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C
G 0 3 F
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)