

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4831715号  
(P4831715)

(45) 発行日 平成23年12月7日 (2011. 12. 7)

(24) 登録日 平成23年9月30日 (2011. 9. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 67/03 (2006. 01)

C O 7 C 67/03

C O 7 C 69/54 (2006. 01)

C O 7 C 69/54

B

C O 7 D 307/33 (2006. 01)

C O 7 D 307/32

Q

C O 7 D 309/30 (2006. 01)

C O 7 D 309/30

D

B O 1 J 31/12 (2006. 01)

B O 1 J 31/12

X

請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-60308 (P2000-60308)  
 (22) 出願日 平成12年3月6日 (2000. 3. 6)  
 (65) 公開番号 特開2001-247513 (P2001-247513A)  
 (43) 公開日 平成13年9月11日 (2001. 9. 11)  
 審査請求日 平成19年3月5日 (2007. 3. 5)

前置審査

(73) 特許権者 000006035  
 三菱レイヨン株式会社  
 東京都港区港南一丁目6番4 1 号  
 (72) 発明者 村田 直志  
 広島県大竹市御幸町2 0 番 1 号 三菱レイ  
 ヨン株式会社中央技術研究所内  
 (72) 発明者 園部 寛  
 広島県大竹市御幸町2 0 番 1 号 三菱レイ  
 ヨン株式会社中央技術研究所内  
 (72) 発明者 田村 公夫  
 広島県大竹市御幸町2 0 番 1 号 三菱レイ  
 ヨン株式会社中央技術研究所内  
 (72) 発明者 吉田 康一  
 広島県大竹市御幸町2 0 番 1 号 三菱レイ  
 ヨン株式会社中央技術研究所内  
 最終頁に続く

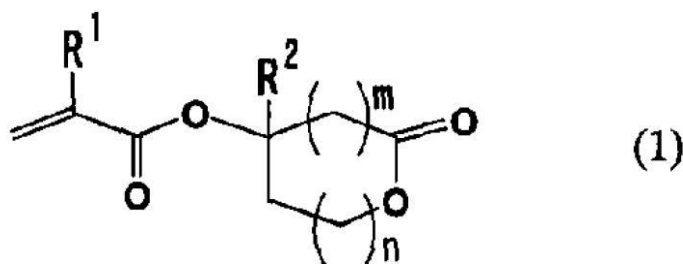
(54) 【発明の名称】 モノマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

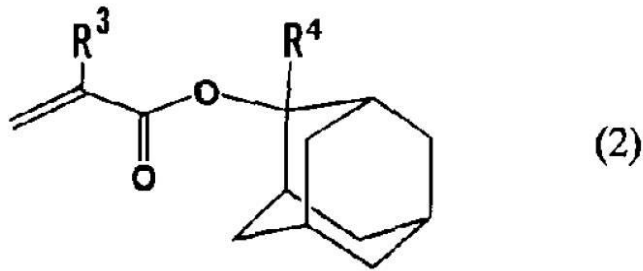
原料エステルと原料アルコールとのエステル交換反応によりレジスト用ポリマーの原料モノマーを製造する方法において、原料エステルおよび原料アルコール中の水分含有率を200ppm以下に脱水した後、スズまたはチタンを含む化合物を触媒として用いて、エステル交換反応を開始することにより、式(1)または式(2)の化合物製造することを特徴とするレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法。

【化1】



( R <sup>1</sup> 、 R <sup>2</sup> はメチル基または水素原子を示す。 n および m は独立に 0 または 1 個の炭素数を示す。ただし、 n = 0 かつ m = 0 の場合は含まない。 )

## 【化 2】



10

( R<sup>3</sup> はメチル基または水素原子、 R<sup>4</sup> はメチル基またはエチル基を示す。 )

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

微細加工用のレジストには様々な材料がある。半導体製造に用いられるレジスト液は、通常、1～数種類のレジスト用ポリマーの原料モノマー（以下、レジスト用モノマーという。）を（共）重合し、これに添加剤、酸発生剤および溶剤等を加えることにより製造される。

20

## 【 0 0 0 3 】

このようなレジスト用モノマーとしては、各種の（メタ）アクリレート等のエステル類が知られている。（メタ）アクリレートであるレジスト用モノマーの製造方法としては、縮合剤や酸触媒を用いるアルコールとカルボン酸の脱水反応、アルコールとエステルとのエステル交換反応、酸塩化物を用いるエステル化反応が特開平 1 1 - 2 2 8 5 6 0 号公報に記載されている。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

通常、レジスト用モノマーにはその製造工程に由来する各種の不純物が含まれている。その中には混入するとレジスト用ポリマーの性能に影響を与えるものもある。本願発明者は、レジスト用モノマーをエステル交換反応により合成する際の原料となるアルコールの脱水物が多く含まれると、レジストの解像度および感度の低下、スカムの生成等の問題が生じることを見出した。

30

## 【 0 0 0 5 】

したがって本発明は、アルコールの脱水物の含有量が少ないレジスト用モノマーをエステル交換反応により製造する方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、原料エステルおよび原料として用いるアルコールの水分含有率を 2 0 0 p p m 以下とすることによって、前記目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

40

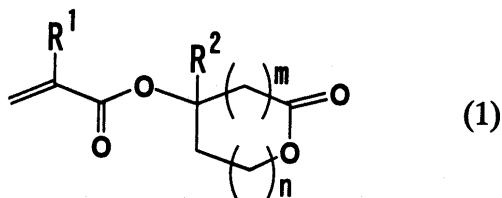
## 【 0 0 0 7 】

すなわち本発明は、原料エステルと原料アルコールとのエステル交換反応によりレジスト用ポリマーの原料モノマーを製造する方法において、原料エステルおよび原料アルコール中の水分含有率を 2 0 0 p p m 以下に脱水した後、触媒として、スズまたはチタンを含む化合物を添加してエステル交換反応を開始することにより、式（ 1 ）または式（ 2 ）の化合物製造すること

## 【 0 0 0 8 】

## 【化 3】

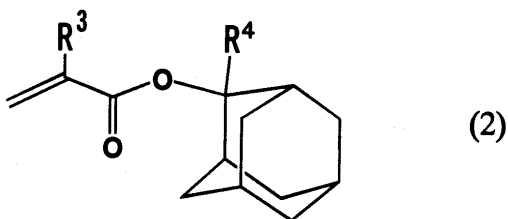
50



( $R^1$ 、 $R^2$ はメチル基または水素原子を示す。 $n$ および $m$ は独立に0または1個の炭素数  
を示す。ただし、 $n = 0$ かつ $m = 0$ の場合は含まない。)

【0009】

【化4】



( $R^3$ はメチル基または水素原子、 $R^4$ はメチル基またはエチル基を示す。)

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明により製造されるレジスト用モノマーは、レジスト用ポリマーの原料に用いられる  
ものであれば特に限定されないが、例えば、アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メ  
チル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)  
アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレー  
ト、メバロノラクトン(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン-3-イル(メタ)ア  
クリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン-3-メチル-3-イル(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブ  
チロラクトン-2-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。特に、前記式(1)また  
は式(2)で示されるレジスト用ポリマーの原料モノマーである、アダマンチル(メタ)  
アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-  
アダマンチル(メタ)アクリレート、メバロノラクトン(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチ  
ロラクトン-3-イル(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン-3-メチル-3-イル  
イル(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -ブチロラクトン-2-イル(メタ)アクリレート等の製造  
に適している。

【0011】

本発明の製造方法においてエステル交換反応の原料エステルは、原料アルコールとエステ  
ル交換反応するものでビニル基を含有するエステルであれば特に限定されないが、例えば  
、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等が  
挙げられる。エステル交換反応においては、生成する副生アルコールを系外に留去しなが  
ら反応させることが速度論的に好ましく、このため副生アルコールの炭素数が少なくなる  
メチルエステルやエチルエステル等が原料エステルとして好ましい。

【0012】

一方、原料アルコールは目的とするレジスト用モノマーにより決められる。例えば、前記  
のレジスト用モノマーを製造する場合は、アダマンタノール、2-メチル-2-アダマン  
タノール、2-エチル-2-アダマンタノール、イソボルニルアルコール、シクロヘキサ  
ノール、メバロノラクトン、 $\gamma$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ヒドロキシ-

10

20

30

40

50

- メチル - - ブチロラクトン、 - ヒドロキシ - - ブチロラクトン等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

本発明のレジスト用モノマーの製造方法において、エステル交換反応は前記の原料エステルおよび原料アルコールを用いて従来より知られている方法や条件で実施すればよいが、原料エステルおよび原料アルコール中の水分含有率を 2 0 0 p p m 以下となるように脱水してからエステル交換反応を開始する必要がある。水分含有率はカールフィッシャー水分計で測定することができる。原料エステルおよび / または原料アルコールに溶媒等が含まれる場合は、これらを含めたものに対する水分含有率を 2 0 0 p p m 以下にする。

【 0 0 1 4 】

脱水は、原料エステルと原料アルコールを個別に脱水してもよいが、両者を混合した後に脱水してもよい。脱水する方法は特に限定されず、例えば、蒸留、脱水剤の添加等の方法が挙げられるが、蒸留により水分を留去させる方法が簡便で好ましい。蒸留の際の温度は、通常 4 0 ~ 1 3 0 、好ましくは 5 0 ~ 1 2 0 である。副生成物の生成抑制の観点から蒸留温度は低く方が好ましく、減圧により蒸留温度を低くしてもよいが、例えば、トルエン、ヘキサン等の水と共沸する溶剤を共存させることにより蒸留温度を低くすることもできる。

【 0 0 1 5 】

エステル交換反応を実質的に開始するには両原料と触媒を接触させる。エステル交換反応用の触媒は特に限定されないが、例えば、炭酸ソーダ、塩基性イオン交換樹脂、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ触媒、ジ - n - ブチルチンオキサイド、ジ - n - オクチルチンオキサイド等のスズ触媒、テトラ - n - ブトキシチタン、テトラ - n - メトキシチタン等のチタン触媒、金属チタンを含有する酸化カルシウム等の固体触媒等が挙げられる。本発明においては、スズ触媒とチタン触媒が特に好ましい。

【 0 0 1 6 】

エステル交換反応は、前述したように、従来より知られている方法や条件で実施することができる。具体的な反応条件は原料エステルと原料アルコールの組み合わせにより様々で一概に言えないが、例えば、原料エステルとしてメチルメタクリレート（以下、MMA という。）、原料アルコールとして - ヒドロキシ - - ブチロラクトン（以下、HGB という。）を用いて - ブチロラクトン - 3 - イルメタクリレート（以下、HGBMA という。）を製造する場合の条件を以下に説明する。MMA の仕込み比率は 1 モルの HGB に対して通常 1 . 2 ~ 2 0 モル、好ましくは 2 ~ 1 0 モルである。また触媒の使用量は、1 モルの HGB に対して通常 0 . 0 1 ~ 0 . 5 モル、好ましくは 0 . 0 3 ~ 0 . 3 モルである。反応温度は常圧で 9 0 ~ 1 2 0 、好ましくは 9 5 ~ 1 1 0 である。反応は収率の観点から、転化率 8 0 % 以上、好ましくは 9 0 % 以上、特に好ましくは 9 5 % 以上で終了させる。HGB の反応転化率は反応後の精製の観点から高い方が好ましいが、副生成物の生成を少なく抑える場合には、比較的低い 8 0 % 程度で反応を終了してもよい。

【 0 0 1 7 】

また、エステル交換反応の際には、原料エステル以外に副生するアルコールと共沸組成を作る溶剤を添加してもよい。このような溶剤の種類は特に限定されないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、n - ヘキサン、n - ヘプタン等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

通常、このようにして得られたレジスト用モノマーは精製される。精製する方法は特に限定されないが、例えば、蒸留、薄膜蒸留、抽出洗浄およびカラムクロマトグラフィー等が挙げられる。特に、蒸留または薄膜蒸留がコストと有機不純物および金属不純物除去の観点から好ましい。

【 0 0 1 9 】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。実施例における分析はガスクロマトグラフィー（以下、GC という。）および高速液体クロ

10

20

30

40

50

マトグラフィー（以下、LCという。）により行った。水分含有率はカールフィッシャー水分計で測定した。

# 【0020】

純度および不純物含有率はGCのピーク面積から次式により算出した。

$$\text{純度}(\%) = A / B \times 100$$

$$\text{不純物含有率}(\%) = (B - A) / B \times 100$$

ここで、Aは目的物のピーク面積、Bは全ピークの面積の合計を表す。

また、実得収率は次式により算出した。

$$\text{実得収率}(\%) = (C / D) \times 100$$

ここで、Cは目的化合物のモル数（不純物を含む目的生成物の重量に純度を乗じ、目的生成物の分子量で除して算出）、Dは基準とする原料のモル数を表す。

10

# 【0021】

## [実施例1] HGBMAの合成

20段オールダーショー付き3LガラスフラスコにHGB204g(2mol)、MMA2000g(20mol)、p-メトキシ-フェノール0.34gを仕込み、内温99~102で1.5時間加熱して水を留去することにより脱水した。脱水した反応液中の水分含有率は107ppmであった。反応液に触媒のジ-n-オクチルチンオキサイド（以下、DOTOという。）を72.2g(0.2mol)投入し、内温103~105で13時間加熱還流した。塔頂温が下がったのを確認し、留出液を抜液した。反応液のGC分析から、転化率は93%であった。

20

# 【0022】

反応液1982gからMMAを留去し、濃縮液である粗HGBMA401gを得た。この濃縮液を薄膜蒸発器で精製した。沸点は150~160/26.7Paであった。留出した精製HGBMAは277g(1.63mol)、実得収率は82%であった。また、精製HGBMAをGCで分析したところクロトノラクトンが1.6%含まれていた。

# 【0023】

精製HGBMAの<sup>1</sup>H-NMRは以下の通りであった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 2.1(3H,s), 2.8(1H,d,J=18,4Hz), 3.0(1H,dd,J=6.8Hz,18.4Hz), 4.5(1H,d,J=10.8Hz), 4.7(1H,dd,J=4.8Hz,10.8Hz), 5.6(1H,dd,J=4.8Hz,6.8Hz), 5.8(1H,s), 6.3(1H,s)

# 【0024】

## [実施例2] HGBMAの合成

20段オールダーショー付き3LガラスフラスコにHGB102g(1mol)、MMA1001g(10mol)、メチルエチルケトン（以下、MEKという。）1001g、p-メトキシ-フェノール0.17gを仕込み、内温87~91で2時間加熱して水を留去することにより脱水した。脱水した反応液中の水分含有率は190ppmであった。反応液に触媒のDOTOを18.1g(0.05mol)投入し、内温90~95で5時間加熱攪拌した。さらに、DOTOを18.1g(0.05mol、合計0.1mol)投入し、内温90~95で25時間加熱還流した。反応液のLC分析から転化率は97%であった。

30

# 【0025】

反応液1903gからMMA、MEKを留去し、濃縮液である粗HGBMA187gを得た。この濃縮液を薄膜蒸留器で精製した。沸点は150~160/26.7Paであった。留出したHGBMAは143g(0.84mol)、実得収率は84%であった。また、精製HGBMAをGCで分析したところクロトノラクトンが0.9%含まれていた。

40

# 【0026】

精製HGBMAの<sup>1</sup>H-NMRは以下の通りであった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 2.1(3H,s), 2.8(1H,d,J=18,4Hz), 3.0(1H,dd,J=6.8Hz,18.4Hz), 4.5(1H,d,J=10.8Hz), 4.7(1H,dd,J=4.8Hz,10.8Hz), 5.6(1H,dd,J=4.8Hz,6.8Hz), 5.8(1H,s), 6.3(1H,s)

# 【0027】

## [比較例1] HGBMAの合成

50

脱水処理をせず、反応時間を 13 時間から 21 時間に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして H G B M A を合成した。反応開始前の反応液の水分含有率は 583 p p m であった。また転化率は 14 % であった。また、精製 H G B M A を G C で分析したところクロトノラクトンが 16.3 % 含まれていた。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、アルコールの脱水物の含有量が少ないレジスト用モノマーをエステル交換反応により製造することができる。

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G 0 3 F 7/038 6 0 1</b>
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0
C 0 8 F	20/28	(2006.01)	C 0 8 F 20/28
C 0 8 F	20/18	(2006.01)	C 0 8 F 20/18

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開平 7 - 1 3 3 2 5 2 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 2 1 2 2 8 3 ( J P , A )  
 国際公開第 9 9 / 5 0 3 2 2 ( W O , A 1 )  
 特開平 1 1 - 2 2 8 5 6 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 3 8 3 6 2 ( J P , A )  
 特開平 8 - 2 7 7 2 9 1 ( J P , A )  
 特開平 4 - 2 1 7 6 4 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 6 3 3 2 2 ( J P , A )  
 特開平 7 - 1 8 8 1 0 8 ( J P , A )  
 特開平 2 - 2 2 9 1 4 5 ( J P , A )  
 特開平 5 - 1 9 4 3 2 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C07C 67/00- 69/96