

申請日期	90 年 4 月 27 日
案 號	90110152
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 中島睦雄 (5) 橘誠一郎 (6) 西恆寬
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
	住、居所	(5) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 (6) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	90 年 4 月 27 日
案 號	90110152
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(7) 島山潤
	國 籍	(7) 日本 (7) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 2000年4月28日 2000-131164 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關作為適用於微細加工技術之化學增幅型光阻材料基劑樹脂用單體有用之新穎酯化合物及其製造方法。

近來，伴隨LSI之高積成化與高速度化，力求模型規格微細化中被視為可期待作為下世代微細加工技術之遠紫外線光蝕刻術。其中又以KrF激元雷射、ArF激元雷射光作為光源之光蝕刻術被熱切期待作為實現0.3 μm 以下超微細加工不可欠缺之技術者。

針對以激元雷射光，特別是波長193nm之ArF激元雷射作為光源之光蝕刻術所使用之光阻材料，當然可確保於該波長之高透明性，可對應薄膜化之高耐蝕刻性、高價光學系材料為無負擔之高感度，更被期待可正確形成微細模型之高顯像性能者。為滿足此等要求極力開發一種高透明性、高剛硬性、且為高反應性之基劑樹脂者，惟，目前公知之高分子化合物中並未具備所有特性，仍處於實用性不足之光阻材料者。

作為高透明性樹脂者，公知者有以丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物之共聚物，原於原波烯衍生物之脂肪族環狀化合物含於主鏈之高分子化合物等，惟，此等均無法滿足所需。如：丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物之共聚物由於可自由導入高反應性單體，增加酸不安定單位之量，因此較易提高反應性，惟，欲提高主鏈結構之剛硬性卻極為不易。另外，針對含脂族環狀化合物於主鏈之高分子化合物其剛硬性雖為容許範圍內，惟，比主鏈結構上聚(甲基)丙烯酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(2)

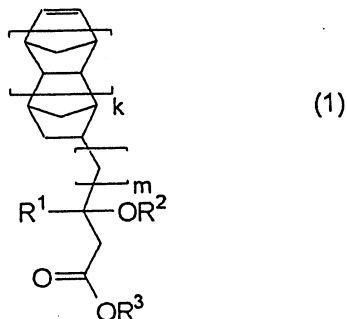
對酸之反應性更為遲鈍，且，聚合之自由度亦低，因此不易提高反應性。更且，由於主鏈疏水性高，塗佈於基板時亦有密合性不良之缺點。因此，以此等高分子化合物作為基劑樹脂調製光阻材料時，即使感度與顯像性足夠，其耐蝕刻性亦不足，或即使其可容許耐蝕刻性、低感度、低顯像性之不實用性之不理想結果者。

本發明係提供一種鑑於上述問題於以 300 nm 以下之波長，特別是以 ArF 激元雷射光作為光源之光蝕刻術中，製造具有反應性與基板之良好親和性的光阻材料用單體之有用的新穎酯化合物及其製造方法為目的者。

本發明者為完成該目的而進行精密研討之結果發現，藉由後述方法，可簡便取得高產率之下記一般式(1)所示之酯化合物，更以利用此酯化合物所取得之樹脂作為基劑樹脂使用之光阻材料具有良好之感度、顯像性及基板密合性。

亦即，本發明係提供一種下記之酯化合物者。

(I) 下記一般式(1)所示之酯化合物



(式中，R¹代表氫原子、或碳數1~6之直鏈狀、分枝或環狀之烷基。R²代表碳數1~15之醯基或烷氧基羰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

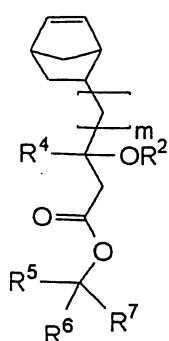
訂

線

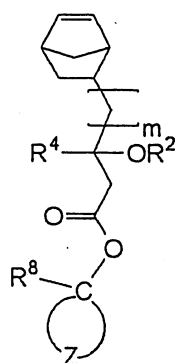
五、發明說明(3)

基，構成碳原子上之部份或全部氫原子被鹵原子取代亦可。
 R^3 代表酸不安定基。 k 為 0 或 1、 m 為滿足 $0 \leq m \leq 5$ 之整數。)

(I I) 該一般式 (I) 所示之酯化合物以下記一般式 (2) 或 (3) 所示者為特徵之 (I) 所載之酯化合物。



(2)



(3)

(式中， m 、 R^2 與上述相同者。 R^4 代表氫原子或甲基。 $R^5 \sim R^8$ 分別為獨立之碳數 1 ~ 15 之直鏈狀、分枝或環狀之烷基、其中 R^5 、 R^6 及 R^7 之碳數和為 4 以上者。 Z 代表碳數 4 ~ 15 之 2 價烴基，可與兩端結合之碳原子同時形成環。)

又，本發明係提供下記之製造方法。

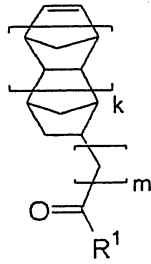
(I I I) 下記一般式 (4) 所示之羰基化合物中，使下記一般式 (6) 所示之 β -羥基酯化合物後，以此 β -羥基酯化合物之羥基為醯化或烷氧基羰化為特徵之 (I) 或 (I I) 所載之酯化合物製造方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

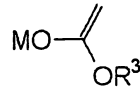
裝

訂

五、發明說明(4)

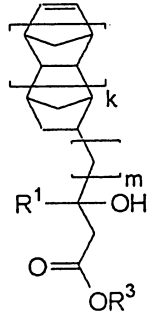


(4)



(5)

(式中， k 、 m 、 R^1 、 R^3 與上述相同者。 M 代表
 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Y 或 Zn 者。 Y 代表鹵原子
。)

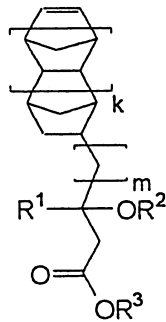


(6)

(式中， k 、 m 、 R^1 、 R^3 與上述內容相同)

以下，針對本發明進行更詳細說明。

本發明酯化合物係下記一般式(1)所示者。



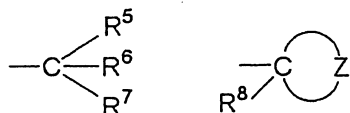
(1)

其中， R^1 代表氫原子、或碳數1~6之直鏈狀、分枝
或環狀之烷基，作為烷基之例者如：甲基、乙基、正-丙
基、異丙基、正-丁基、異丁基、次-丁基、第3-丁基
、第3-戊基、正-戊基、正-己基、環戊基、環己基、

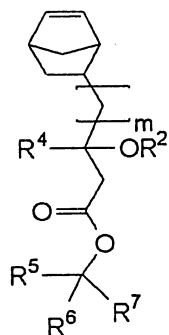
五、發明說明(5)

等例。R²代表碳數1~15之醯基或烷氧基羰基者，部份或全部構成碳原子上之氫原子亦可被鹵原子取代。具體例如：甲醯基，乙醯基，乙基羰基，三甲基乙醯，甲氧基羰基，乙氧基羰基，第3-丁氧基羰基，三氟乙醯基，三氯乙醯基，2,2,2-三氟乙基羰基等例。R³代表酸不安定基。k為0或1者。m為滿足0 ≤ m ≤ 5之整數。更理想者為0 ≤ m ≤ 3者。

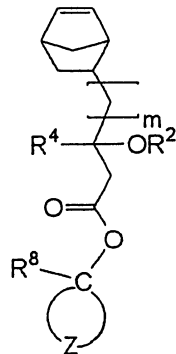
R³之酸不安定基之例，特別以下式所代表者為佳。



作為該一般式(1)所示之酯化合物之例，特別以下記一般式(2)或(3)所示之酯化合物者宜。



(2)



(3)

其中，m、R²與上述相同者。R⁴代表氫原子或甲基。R⁵~R⁸分別為獨立之碳數1~15之直鏈狀、分枝或環狀之烷基者，其中，R⁵、R⁶及R⁷之碳數和為4以上者。碳數1~15之直鏈狀、分枝或環狀之烷基具體例如：甲基、乙基、正-丙基、異丙基、正-丁基、異丁基、次-丁基、第3-丁基、第3-戊基、正-戊基、正-己基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環己基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

甲基、環己基乙基、雙環〔2·2·1〕庚基、雙環〔2·2·2〕辛基、雙環〔3·3·1〕壬基、雙環〔4·4·0〕癸基、三環〔5·2·1·0^{2·6}〕癸基、四環〔4·4·0·1^{7·10}〕十二基、金剛基等示例。Z代表碳數4~15之亞烷基、伸烯基等2價烯基、兩端結合之碳原子同時形成環，作為形成環之具體例如：環戊烷、環戊烯、環己烷、環己烯、雙環〔2·2·1〕庚烷、雙環〔4·4·0〕癸烷、三環〔5·2·1·0^{2·6}〕癸烷、四環〔4·4·0·1^{2·5}·1^{7·10}〕十二烷、金剛烷等示例。

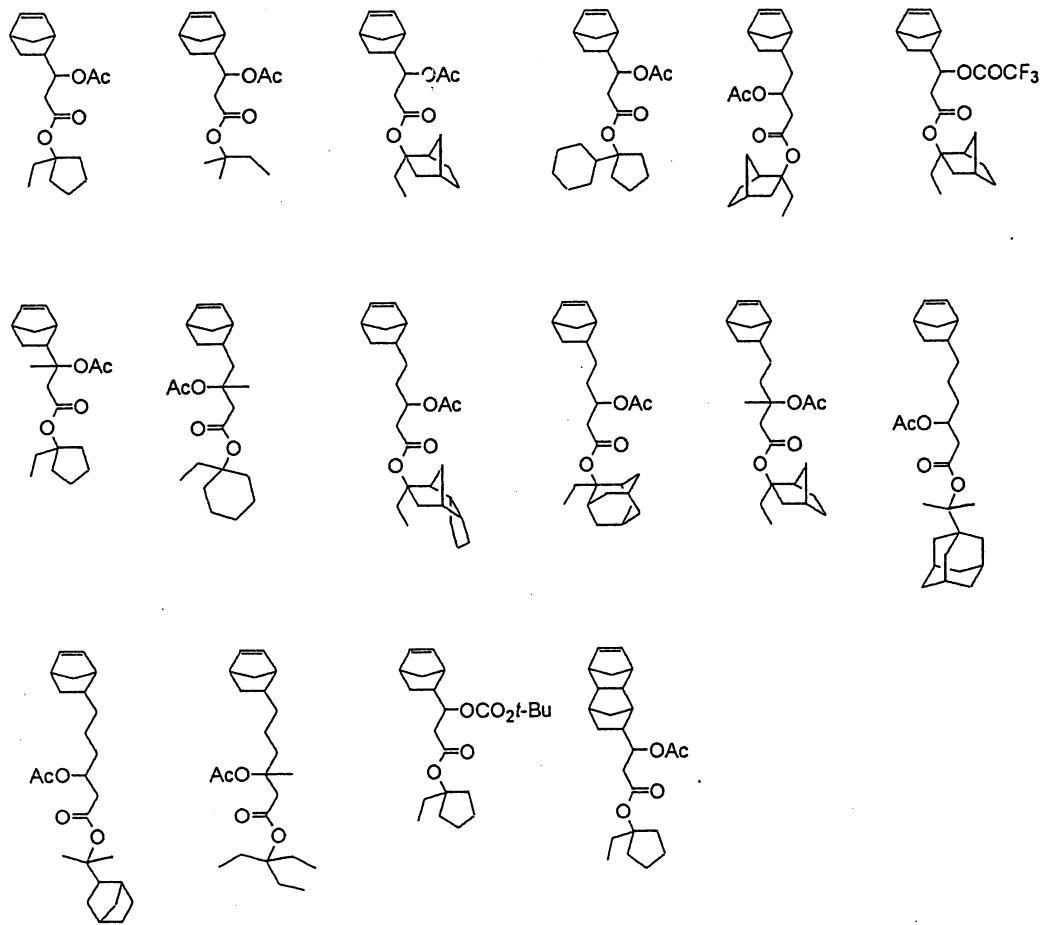
作為該一般式(1)及該一般式(2)或(3)所示之酯化合物具體例如下記所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)



本發明式(1)之酯化合物係做為如下記反應式所示之第1步驟者，於式(7)所示之對應醋酸酯(x為氫原子時)或鹵醋酸酯(x為鹵原子時)使鹽基進行作用後，調製式(5)之烯醇金屬，將取得之烯醇金屬於式(4)之羰基化合物中藉由求核附加反應後，取得式(6)所示之β-羥基酯化合物後，做為第2步驟者使此式(6)之β-羥基酯化合物之氫氧基藉由醃化或烷氧基羰化(酯化)後可取得。

第一步驟

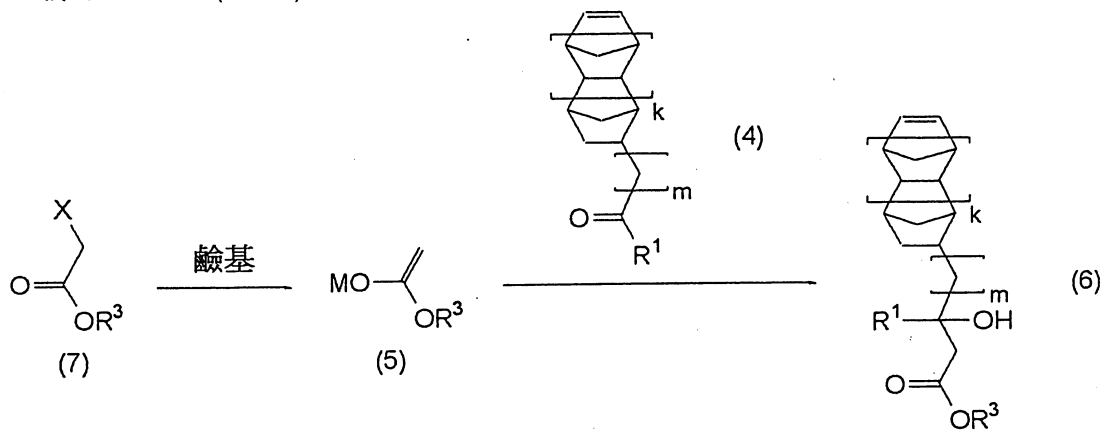
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

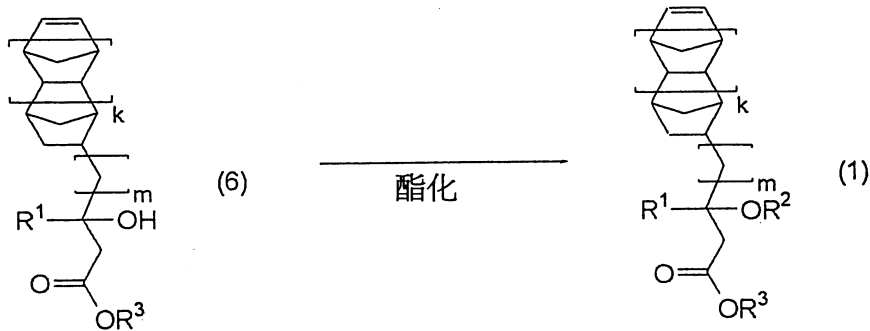
訂

線

五、發明說明(8)



第二步驟



其中， k 、 m 、 R^1 、 R^2 、 R^3 為與上述相同者。 M 代表 Li 、 Na 、 K 、 Mg 或 Zn 者。 Y 代表鹵原子。 X 為氫原子、或鹵原子。

此時，第 1 步驟係使鹽基作用於對應醋酸酯（ X 為氫原子時）或鹵醋酸酯（ X 為鹵原子時）後，進行調製烯醇金屬，針對此烯醇之羰基化合物藉由求核附加反應後，取得 β -羥基酯化合物之階段。作為所使用之鹽基者，具體例如：鈉醯胺、鉀醯胺、鋰二異丙醯胺、鉀二異丙醯胺、鋰二環己醯胺、鉀二環己醯胺、鋰 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶、鋰雙三甲基烯丙基醯胺、鈉雙三甲基烯丙基醯胺、鉀雙三甲基烯丙基醯胺、鋰異丙基環己醯胺、溴化鎂二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

異丙基醯胺等金屬醯胺、鈉甲氧基、鈉乙氧基、鋰甲氧基、鋰乙氧基、鋰第3-丁氧基、鉀第3-丁氧基等烷氧基、氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氫氧化四正-丁銨等無機氫氧化物、碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鋰、碳酸鉀等無機碳酸鹽、硼、烷基硼、氫化鈉、氫化鋰、氫化鉀、氫化鈣等金屬氫化物、三苯甲基鋰、三苯甲基鈉、三苯甲基鉀、甲基鋰、苯基鋰、次-丁基鋰、第3-丁基鋰、乙基鎂溴化物等之烷基金屬化合物、鋰、鈉、鉀、鎂、鋅等金屬（使用鹵醋酸酯及鋅之反應其公知者係作為所謂 Reformatsky 反應者。）之示例，而，並非僅限於此。

又，該式(4)之羰基化合物與式(5)之金屬烯醇鹽相互之附加反應以當前者為1莫耳時，後者為0.8~1.5莫耳之比例使用者宜。作為溶媒之例者如：四氫呋喃、二乙醚、二-正-丁醚、1,4-二氧陸圓、乙二醇二甲醚、亞甲基二醇二乙醚等醚類、己烷、庚烷、苯、甲苯、二甲苯、枯烯、等烴基類者宜，此等溶媒可單獨使用或混合使用均可。反應溫度、時間依使用之啓始原料而異，一般如：作為原料使用醋酸酯{式(7)中，X為氫原子時}及鋰二異丙醯胺、鋰雙三甲基烯丙基醯胺等強鹽基時，由於金屬烯醇鹽對熱不安定，因此，使反應溫度保持於-80~30℃之低溫，反應時間以0.5~3小時者宜。另外，使用鹵醋酸酯{式(7)中，X為鹵原子時}及鋅、鎂等金屬時，一般使反應溫度維持於20~80℃，反應時間以1~20小時者宜，惟，並非僅限於此。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

第2步驟係於前階段所產生之酒精性羥基之酯化者。該反應以公告之條件雖易於進行，惟，依序或同時加入無溶媒或氯化亞甲基，甲苯，己烷等溶媒中， β -羥基酯化合物，無水醋酸，無水二氟醋酸等對應之酸無水物，三乙胺，吡啶，4-二甲基胺基吡啶等鹽基為較佳，必要時進行冷卻或加熱者宜。

以本發明酯化合物作為單體使用，製造其聚合物時，通常混合該單體類與溶媒後，添加觸媒或聚合起始劑後，依不同情況，加熱或冷卻之同時進行聚合反應。此時聚合可依常法進行之。

藉由該聚合取得聚合物作為基劑聚合物之光阻材料通常於此加入有機溶劑與酸產生劑後進行調製之方法。更於必要時，可添加交聯劑、鹽基性化合物、溶解阻礙劑等。此等光阻材料之調製可依其常法進行之。

〔發明效果〕

使用藉由聚合本發明酯化合物所取得之聚合物所調製之光阻材料係於高能量線感應後，與基板密合性、感度、顯像性、耐蝕刻性均良好，藉由電子線、遠紫外線對於微細加工極為有用。特別是於ArF激元雷射、ArF激元雷射之曝光波長吸收小，易於形成微細，且對於基板呈垂直之模型，極適合作為超LSI製造用之微細模型形成材料為理想者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

款

五、發明說明(11)

[實施例]

以下，以合成例、實施例及參考例進行本發明具體說明，惟，本發明並非僅限於下記例示者。

[合成例]

依以下所示處方進行合成本發明酯化合物。

[合成例 1]

3 - 乙醯氧基 - 3 - (5 - 原菠烯 - 2 - 基) 丙酸 1 - 乙基環戊基 (單體 1) 之合成

首先，氮氣分下，1 kg 無水四氫呋喃中，- 60 °C 下，使 184 g 鋰雙 (三甲基烯丙基) 醯胺與 172 g 之醋酸 1 - 乙基環戊基進行反應後調製鋰烯醇鹽。再緩慢添加 122 g 之 5 - 原菠烯 - 2 - 卡巴醛，隨後以 1 個小時昇溫至 - 20 °C 後，進行反應。再添加 1 kg 之飽和氯化銨水溶液後，停止反應後以己烷萃取之。水洗有機層後，以無水硫酸鈉進行脫水，過濾後，進行減壓濃縮，取得中間體之醇。將取得之醇於 127 g 吡啶中，6 g 之 4 - 二甲基胺基吡啶之存在下，於 25 °C 下與 123 g 無水醋酸進行反應 10 小時。加入 30 g 水後，停止反應後，進行己烷萃取。水洗有機層後，以無水硫酸鈉進行脫水，過濾，減壓濃縮後，藉由矽膠柱體層析法進行精製後，取得 295 g 之 3 - 乙醯氧基 - 3 - (5 - 原菠烯 - 2 - 基) 丙酸 1 - 乙基環戊酯 (產率 92 %)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

I R (薄 膜) : $\nu = 3059, 2968, 2872$
 $, 1740, 1371, 1340, 1238, 1157$
 $, 1026, 953 \text{ cm}^{-1}$

主要非對映異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz , in CDCl_3) : $\delta = 0.58$ (1 H , ddd , $J = 11.7, 4.9, 2.4 \text{ Hz}$), 0.82 (3 H , t , $J = 5.4 \text{ Hz}$), $1.10 - 2.15$ { 2.04 (3 H , s) 所含之 (16 H , m) }, 2.36 (1 H , dd , $J = 15.1, 7.3 \text{ Hz}$), 2.52 (1 H , dd , $J = 15.1, 3.8 \text{ Hz}$), 2.61 (1 H , m), $2.75 - 2.85$ (2 H , m), 4.60 (1 H , ddd , $J = 10.7, 7.3, 3.8 \text{ Hz}$), 5.94 (1 H , m), 6.18 (1 H , m) 。

〔合成例 2〕

3-乙醯氧基-3-(4-原菠烯-2-基)丙酸 2-甲基-2-丁酯(單體 2)之合成

以醋酸 2-乙基-2-丁酯取代醋酸 1-乙基環戊酯使用之外，與合成例 1 同法取得 3-乙醯氧基-3-(5-原菠烯-2-基)丙酸 2-甲基-2-丁酯(產率 93%)。

〔合成例 3〕

3-乙醯氧基-3-(5-原菠烯-2-基)丙酸 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

— 乙基 — 2 — 掛 — 原菠酯 (單體 3) 之合成

以醋酸 2 — 乙基 — 2 — 掛 — 原菠酯取代醋酸 1 — 乙基環戊酯使用之外，與合成例 1 同法取得 3 — 乙醯氧基 — 3 — (5 — 原菠烯 — 2 — 基) 丙酸 2 — 乙基 — 2 — 掛 — 原菠酯 (產率 91%)。

IR (薄膜) : $\nu = 3057, 2966, 2872, 1740, 1371, 1332, 1288, 1238, 1174, 1159, 1132, 1026, 951$
 cm^{-1}

主要非對映異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, in

CDCl₃) : $\delta = 0.58$ (1 H, d d d, $J = 11.2, 4.9, 2.4$ Hz), 0.79 (3 H, t, $J = 7.3$ Hz), $0.95 - 2.00$ (12 H, m), 2.04 (3 H, s), $2.10 - 2.70$ (6 H, m), $2.75 - 2.85$ (2 H, m), 4.60 (1 H, m), 5.94 (1 H, m), 6.16 (1 H, m)。

[合成例 4]

3 — 乙醯氧基 — 3 — (5 — 原菠烯 — 2 — 基) 丙酸 1 — 環己環戊酯 (單體 4) 之合成

以醋酸 1 — 環己環戊酯取代醋酸 1 — 乙基環戊酯使用之外，與合成例 1 同法取得 3 — 乙醯氧基 — 3 — (5 — 原菠烯 — 2 — 基) 丙酸 1 — 環己環戊酯 (產率 90%)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(14)

I R (薄膜) : $\nu = 3057, 2933, 2854$
 $, 1741, 1448, 1371, 1338, 1238$
 $, 1155, 1147, 1024 \text{ cm}^{-1}$

主要非對映異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , in CDCl_3) : $\delta = 0.58$ (1 H , ddd , $J = 11.6, 4.7, 2.5 \text{ Hz}$), $0.90 - 2.00$ (2 H , m), 2.04 (3 H , s), $2.25 - 2.70$ { 2.36 (1 H , dd , $J = 15.1, 7.4 \text{ Hz}$), 2.51 (1 H , dd , $J = 15.1, 3.6 \text{ Hz}$), 所含之 (4 H , m) }, $2.75 - 2.85$ (2 H , m), 4.61 (1 H , m), 5.95 (1 H , m), 6.18 (1 H , m) 。

〔合成例 5〕

3-乙醯氧基-4-(5-原菠烯-2-基)酪酸 2-乙基-2-掛-原菠酯(單體 5)之合成

以醋酸 2-(5-原菠烯-2-基)乙醛取代 5-原菠烯-2-卡巴醛使用之外,與合成例 1 同法取得 3-乙醯氧基-4-(5-原菠烯-2-基)酪酸 2-乙基-2-掛-原菠酯(產率 90%)。

I R (薄膜) : $\nu = 3057, 2966, 2872$
 $, 1741, 1458, 1441, 1373, 1240$
 $, 1192, 1171, 1132, 1025 \text{ cm}^{-1}$

主要非對映異構物之 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz , in

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(15)

CDC1₃) : $\delta = 0.56$ (1H, m), 0.79 (3H, t, $J = 7.3$ Hz), $1.00 - 2.10$ { 2.02 (3H, s) 所含之 (18H, m) }, $2.10 - 2.30$ (2H, m), $2.40 - 2.60$ (3H, m), $2.70 - 2.85$ (2H, m), 5.20 (1H, m), 5.92 (1H, m), 6.11 (1H, m)。

[合成例 6]

3 - (5 - 原菠烯 - 2 - 基) - 3 - 三氟乙醯氧丙酸 2 - 乙基 - 2 - 掛 - 原菠酯 (單體 6) 之合成

以三氟醋酸無水物取代無水醋酸使用之外，與合成例 1 同法取得 3 - (5 - 原菠烯 - 2 - 基) - 3 - 三氟乙醯氧丙酸 2 - 乙基 - 2 - 掛 - 原菠酯 (產率 85%)。

IR (薄膜) : $\nu = 3061, 2970, 2875, 1796, 1730, 1383, 1358, 1265, 1221, 1167$ cm^{-1}

主要非對映異構物之 ¹H - NMR (300 MHz, in CDC1₃) : $\delta = 0.60$ (1H, m), 0.77 (3H, t, $J = 6.8$ Hz), $0.95 - 2.00$ (12H, m), $2.10 - 2.25$ (2H, m), $2.30 - 2.90$ (6H, m), 4.87 (1H, m), 5.96 (1H, m), 6.23 (1H, m)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

〔合成例7〕

3-乙醯基-3-(5-原菠烯-2-基)酪酸1-乙基環戊酯(單體7)之合成

以5-乙醯基-2-原菠烯取代5-原菠烯-2-卡巴醛使用之外，與合成例1同法取得3-乙醯氧基-3-(5-原菠烯-2-基)酪酸1-乙基環戊酯(產率80%)。

〔合成例8〕 3-乙醯氧基-3-甲基-4-(5-原菠烯-2-基)酪酸1-乙基環己酯(單體8)之合成

以醋酸1-乙基環己酯取代醋酸1-乙基環戊酯使用，以3-(5-原菠烯-2-基)丙酮取代5-原菠烯-2-卡巴醛使用之外，與合成例1同法取得3-乙醯氧基-3-甲基-4-(5-原菠烯-2-基)酪酸1-乙基環己酯(產率81%)。

〔合成例9〕 3-乙醯氧基-5-(5-原菠烯-2-基)吉草酸8-乙基-8-掛-三環〔5.2.1.0^{2.6}〕癸酯(單體9)之合成

以醋酸8-乙基-8-掛-三環〔5.2.1.0^{2.6}〕癸酯取代醋酸1-乙基環戊酯，以3-(5-原菠烯-2-基)丙醛取代5-原菠烯-2-卡巴醛使用之外，與合成例1同法取得3-乙醯氧基-5-(5-原菠烯-2-基)吉草酸8-乙基-8-掛-三環〔5.2.1.0^{2.6}〕癸酯(單體9)之合成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

1. 0^{2.6}] 癸酯 (產率 89%)。

[合成例 10] 3-乙醯氧基-5-(5-原菠烯-2-基)吉草酸 2-乙基-2-金剛酯(單體 10)之合成

以醋酸 2-乙基-2-金剛酯取代醋酸 8-乙基-8-掛-三環[5.2.1.0^{2.6}]癸酯使用之外，與合成例 9 同法取得 3-乙醯氧基-5-(5-原菠烯-2-基)吉草酸 2-乙基-2-金剛酯(產率 91%)。

[合成例 11] 3-乙醯氧基-3-甲基-5-(5-原菠烯-2-基)吉草酸 2-乙基-2-掛-原菠酯(單體 11)之合成

以 4-(5-原菠烯-2-基)丁酮取代 5-原菠烯-2-卡巴醛使用之外，與合成例 3 同法取得 3-乙醯氧基-3-甲基-5-(5-原菠烯-2-基)吉草酸 2-乙基-2-掛-原菠酯(產率 81%)。

[合成例 12] 3-乙醯氧基-6-(5-原菠烯-2-基)己酸 2-(1-金剛基)-2-丙酯(單體 12)之合成

以醋酸 2-(1-金剛基)-2-丙酯取代醋酸 1-乙基環戊酯，以 4-(5-原菠烯-2-基)丁醛取代 5-原菠烯-2-卡巴醛，使用之外，與合成例 1 同法取得 3-乙醯氧基-6-(5-原菠烯-2-基)己酸-2-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

(1-金剛基)-2-丙酯(產率90%)。

[合成例13] 3-乙醯氧基-6-(5-原菠烯-2-基)己酸2-(2-原菠基)-2-丙酯(單體13)之合成

以醋酸2-(2-原菠基)-2-丙酯取代醋酸1-乙基環戊酯使用之外，與合成例12同法取得3-乙醯氧基-6-5-原菠烯-2-基)己酸2-(2-原菠基)-2-丙酯(產率91%)。

[合成例14] 3-乙醯氧基-3-甲基-6-(5-原菠烯-2-基)己酸3-乙基-3-戊酯(單體14)之合成

以醋酸3-乙基-3-戊酯取代醋酸1-乙基環戊酯，以5-(5-原菠烯-2-基)-2-戊酮取代5-原菠烯-2-卡巴醛使用之外，與合成例1同法取得3-乙醯氧基-3-甲基-6-(5-原菠烯-2-基)己酸3-乙基-3-戊酯(產率83%)。

[合成例15] 3-乙醯氧基-3-(8-四環[4.4.0.1^{2.5}, 1^{7.10}])十二烯-3-基)丙酸1-乙基環戊酯(單體15)之合成

以8-四環[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二烯-3-取代5-原菠烯-2-卡巴醛使用之外，與合成例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

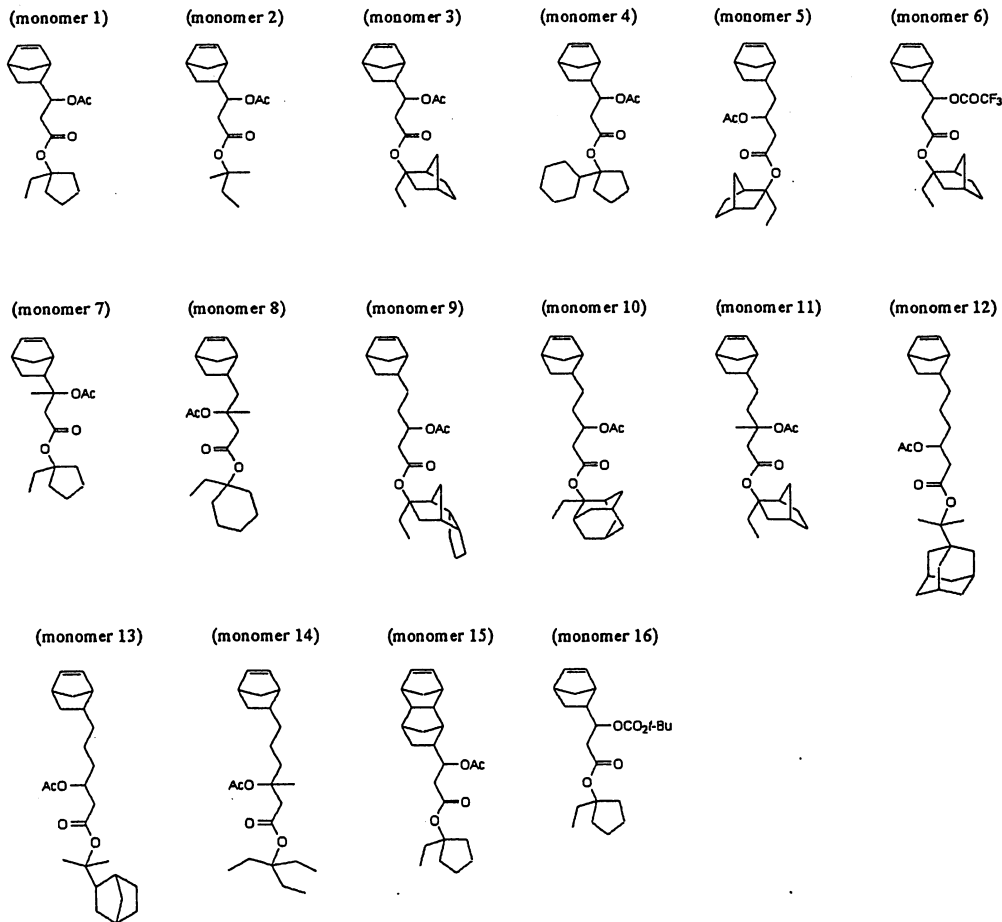
線

五、發明說明 (19)

1 同法取得 3 - 乙醯氧基 - 3 - (8 - 四環 [4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰] 十二烯 - 3 - 基) 丙酸 1 - 乙基環戊酯 (產率 92%) 。

[合成例 16] 3 - 第 3 - 丁氧基羰基氧 - 3 - (5 - 原菠烯 - 2 - 基) 丙酸 1 - 乙基環戊酯 (單體 16) 之合成

以焦羧酸二 - 第 3 - 丁酯取代無水醋酸使用之外，與合成例 1 同法取得 3 - 第 3 - 丁氧基羰基氧 - 3 - (5 - 原菠烯 - 2 - 基) 丙酸 1 - 乙基環戊酯 (產率 85%) 。



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

〔參考例〕

合成使用該合成例取得酯化合物後之高分子化合物後，做成基劑樹脂，配合於光阻材料時檢測其反應性。

將單體 1 與無水馬來酸同於和光製藥 V 6 5 之啓發劑後進行聚合後，取得〔3-乙醯氧基-3-(5-原波烯-2-基)丙酸 1-乙基環戊基〕-〔無水馬來酸〕交互共聚物。利用此高分子化合物之波長 193 nm 中測定透光率後，得知形成厚度 500 nm 之光阻膜者為 78.0%。

〔比較參考例〕

爲了比較，利用〔5-原波烯-2-羧酸第 3-丁酯〕-〔無水馬來酸〕交互共聚物之波長 193 nm 中測定透光率後，膜厚 500 nm 者為 55.0%。

由以上結果確定以本發明酯化合物作為原料之高分子化合物比先行技術品更具有極高之透明性者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

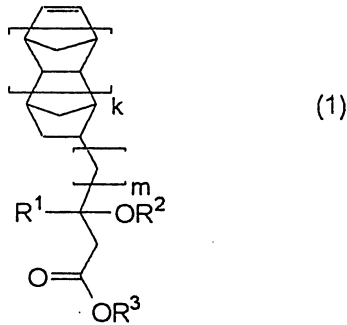
裝

訂

錄

四、中文發明摘要(發明之名稱：具有脂環結構之新穎酯化合物及其製造方法)

本發明係提供一種如下記一般式(I)所示之酯化合物。



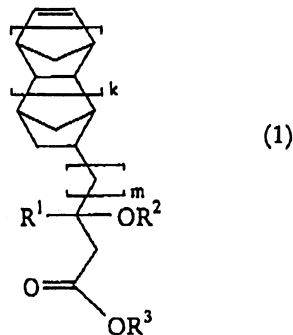
(式中， R^1 代表氫原子、或碳數1~6之直鏈狀、分枝或環狀之烷基。 R^2 代表碳數1~15之醯基或烷氧基羰基，構成碳原子上之部份或全部氫原子被鹵原子取代亦可。 R^3 代表酸不安定基。 k 為0或1、 m 為滿足 $0 \leq m \leq 5$ 之整數。)

使用聚合本發明酯化合物所取得之聚合物後調製之光阻材料於高能量線進行感應具良好之感度、顯像性、耐蝕刻性，藉由電子線、遠紫外線對微細加工極有用者。特別

英文發明摘要(發明之名稱：)

Novel Ester Compounds Having Alicyclic Structure and Method for Preparing Same

Ester compounds of formula (1) are useful as monomers to form base resins for use in chemically amplified resist compositions adapted for micropatterning lithography.



R^1 is H or C_{1-6} alkyl, R^2 is an unsubstituted or halo-substituted acyl or alkoxycarbonyl group of 1-15 carbon atoms, R^3 is an acid labile group, k is 0 or 1, and m is an integer from 0 to 5.

四、中文發明摘要(發明之名稱：)
是，A r F 激元雷射、K r F 激元雷射之曝光波長的吸收小，因此對於微細，且對於基板易於形成垂直之模型，作為理想之超 L S I 製造用之微細模型形成材料。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

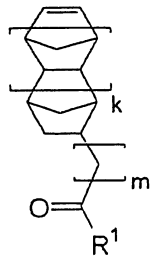
訂

線

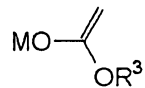
六、申請專利範圍

同時形成環)。

3. 一種如申請專利範圍第1項或第2項之酯化合物製造方法，其特徵係於下記一般式(4)所示之羰基化合物中，以0.8~1.5倍之比例使下記一般式(5)所示之醋酸酯烯醇金屬於反應溫度-80~80℃、反應時間0.5~20小時之條件下進行求核附加反應以製得下記一般式(6)所示之β-羥基酯化合物後，使該β-羥基酯化合物之羥基進行醃化或烷氧基羰化者，

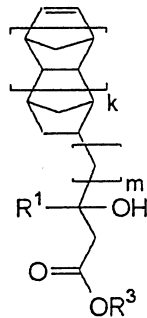


(4)



(5)

(式中，k、m、R¹、R³為與上述相同者，M代表Li、Na、K、MgY或ZnY者、Y代表鹵原子)



(6)

(式中，k、m、R¹、R³為與上述相同者)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

公 告 本

申請日期	90 年 4 月 27 日
案 號	90110152
類 別	C07C 69/B2, 67/343, C08F 7/06, G03F 7/039

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

583175

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	具有脂環結構之新穎酯化合物及其製造方法
	英 文	Novel Ester Compounds Having Alicyclic Structure and Method for Preparing Same
二、發明 創作人	姓 名	(1) 長谷川幸士 (2) 渡邊武 (3) 金生剛
	國 籍	(1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
	住、居所	(2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一 (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八番地一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

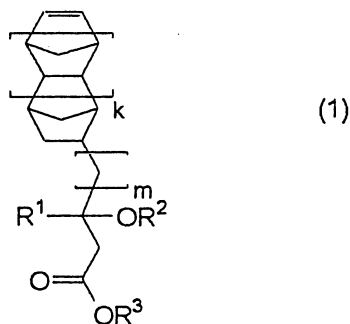
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

修正
本92年9月2日
補充

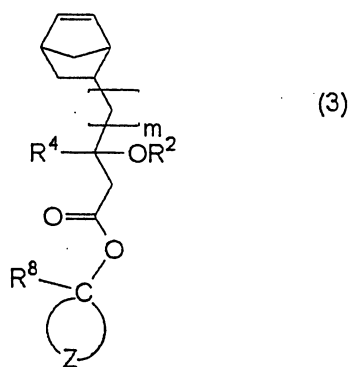
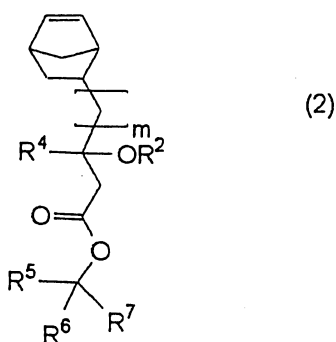
六、申請專利範圍

1. 一種酯化合物，其特徵係如下記一般式(1)所示者，



(該式中， R^1 代表氫原子、或碳數1~6之直鏈狀、分枝、或環狀之烷基， R^2 代表碳數1~15之醯基或烷氧基羰基，構成碳原子上之部份或全部氫原子被鹵原子取代亦可。 R^3 代表酸不安定基、 k 為0或1者、 m 為滿足 $0 \leq m \leq 5$ 之整數者)。

2. 如申請專利範圍第1項之酯化合物，其中該化合物如下記一般式(2)或(3)所示，



(式中， m 、 R^2 為與上記相同者， R^4 為氫原子或甲基、 $R^5 \sim R^8$ 分別為獨立之碳數1~15之直鏈狀、分枝、或環狀烷基，其中 R^5 、 R^6 及 R^7 之碳數和為4以上者， Z 為碳數4~15之2價烴基，可與兩端結合之碳原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂