

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4929552号
(P4929552)

(45) 発行日 平成24年5月9日 (2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012.2.24)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F 6/06 (2006.01)

CO8F 2/06 (2006.01)

CO8F 20/10 (2006.01)

CO8F 6/06

CO8F 2/06

CO8F 20/10

請求項の数 7 (全 6 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-293408 (P2001-293408) | (73) 特許権者 | 000002093 |
| (22) 出願日 | 平成13年9月26日 (2001.9.26) | | 住友化学株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2002-201210 (P2002-201210A) | | 東京都中央区新川二丁目27番1号 |
| (43) 公開日 | 平成14年7月19日 (2002.7.19) | (74) 代理人 | 100113000 |
| 審査請求日 | 平成20年8月28日 (2008.8.28) | | 弁理士 中山 亨 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-330203 (P2000-330203) | (72) 発明者 | 山本 淳 |
| (32) 優先日 | 平成12年10月30日 (2000.10.30) | | 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 住友化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 釜淵 明 |
| | | | 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 |
| | | | 住友化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 藤澤 拓司 |
| | | | 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 |
| | | | 住友化学工業株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

単数又は複数の原料化合物を有機溶媒（A）の存在下で反応させて樹脂含有溶液を得、該樹脂含有溶液を上記有機溶媒とは異なる溶媒（B）中に添加して樹脂を析出させ、次いで、析出した樹脂と有機溶媒（A）と溶媒（B）との混合物を加熱しながら攪拌した後、得られたスラリーを濾過することを特徴とする固体樹脂の製造方法。

【請求項 2】

固体樹脂がフォトレジスト組成物用樹脂である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

原料化合物が、メタクリレート及びアクリレートからなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

有機溶媒（A）が、ケトン系有機溶媒又はエーテル系有機溶媒である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

溶媒（B）が、脂肪族系有機溶媒、アルコール系有機溶媒、及び水とアルコール系有機溶媒との混合溶媒からなる群より選ばれる 1 種である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

加熱途中及び加熱後のスラリーの温度が、樹脂を析出させるときの温度よりも高く、且

つ60 以下である請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

溶媒(B)中に添加する樹脂含有溶液が、20～40重量%の樹脂を含有する請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体樹脂の製造方法に関し、詳しくは、フォトレジスト組成物の構成成分である樹脂等の固体樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

固体樹脂の製造方法としては、原料化合物を有機溶媒の存在下で反応させて樹脂含有溶液を得、該樹脂含有溶液を上記有機溶媒とは異なる溶媒中に添加して樹脂を析出させる方法が公知である(特開平9-90637号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公知の方法では、析出した樹脂と有機溶媒と上記有機溶媒とは異なる溶媒からなるスラリーから固体樹脂を濾過等の手段で単離する際、反応で副生する不純物等を充分除去することができず、所望の品質を有する固体樹脂を得るためには、更に、煩雑な精製操作を要するという問題点があった。又、固体樹脂を濾過等の手段で単離する際の所要時間が長いという問題点もあった。

本発明の目的は、所望の品質を有する固体樹脂を容易に且つ比較的短時間で製造する方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、単数又は複数の原料化合物を有機溶媒(A)の存在下で反応させて樹脂含有溶液を得、該樹脂含有溶液を上記有機溶媒とは異なる溶媒(B)中に添加して樹脂を析出させ、次いで、樹脂が析出したスラリーを加熱すると、上記目的を達成できることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0005】

即ち、本発明は、単数又は複数の原料化合物を有機溶媒(A)の存在下で反応させて樹脂含有溶液を得、該樹脂溶液を上記有機溶媒とは異なる溶媒(B)中に添加して樹脂を析出させ、次いで、析出した樹脂と有機溶媒(A)と溶媒(B)からなるスラリーを加熱することを特徴とする固体樹脂の製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明において目的とする固体樹脂としては、例えば、電子回路パターンをシリコンウエハー上に形成する際に用いられるフォトレジスト組成物の構成成分である樹脂等が挙げられる。

【0007】

これらの固体樹脂の具体例としては、例えば、R.D.Allen, W.Conley and J.D.Gelorme, Proc. SPIE, 1672, 513(1992)、S.Takechi, M.Takahashi, A.Kotachi, K.Nozaiki, E.Yano and I.Hanyu, J.Photopolym. Sci. Technol., 7, 1, 31(1994)、K.Nakano, K.Maeda, S.Iwasaki, and E.Hasegawa, J.Photopolym. Sci. Technol., 10, 4, 561(1995)等の文献や、特開2000-137327号公報に示される樹脂等が挙げられる。

これらの固体樹脂は単数又は複数の原料化合物を重合又は縮合させて得られるが、原料化合物としては、例えばメタクリレート及びアクリレートからなる群より選ばれる1種以上の化合物や、重合開始剤等が挙げられる。又、反応により得られる固体樹脂は共重合樹脂であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本発明で用いられる有機溶媒（Ａ）としては、例えば、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒や、テトラヒドロフラン又はジオキサン等のエーテル系溶媒等が挙げられる。有機溶媒（Ａ）としては、特にケトン系有機溶媒が好ましい。

これらの有機溶媒（Ａ）の使用量は特に限定されないが、本発明における目的物である固体樹脂100重量部当り、200～1000重量部の範囲が好ましい。

重合反応や反応後の洗浄操作等において比較的多量の有機溶媒（Ａ）を使用した場合は、例えば濃縮等の操作により、溶液中の樹脂濃度を20～40重量％の範囲に調整後、溶媒（Ｂ）中に添加して樹脂を析出させ、得られたスラリーを加熱することがより好ましい。

【 0 0 0 9 】

本発明により得られる固体樹脂がフォトレジスト組成物の構成成分である場合、フォトレジスト組成物を構成する溶媒成分と上記有機溶媒（Ａ）とは、同一であってもよいが、異なっている方がより好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明で用いられる溶媒（Ｂ）としては、例えば、*n* ヘキサンや*n* ヘプタン等の脂肪族系有機溶媒、メタノールやイソプロパノール等のアルコール系有機溶媒、及び水と前記アルコール系有機溶媒との混合溶媒等が挙げられる。

水とアルコール系有機溶媒の混合溶媒における割合は、混合溶媒100重量部当り、アルコール系有機溶媒が60重量部以上であることが好ましく、70～90重量部であることが特に好ましい。

これらの溶媒（Ｂ）の使用量は、樹脂溶液100重量部当り、350重量部以上であることが好ましく、350～1000重量部の範囲であることが特に好ましい。

溶媒（Ｂ）としては、固体樹脂の溶解度が低いという観点から、アルコール系有機溶媒や、水とアルコール系有機溶媒の混合溶媒が好ましく、水とアルコール系有機溶媒の混合溶媒が特に好ましい。

樹脂含有溶液を溶媒（Ｂ）中に添加して樹脂を析出させるときの温度は、10～30の範囲が好ましい。

【 0 0 1 1 】

樹脂含有溶液を溶媒（Ｂ）中に添加して得た析出した樹脂と有機溶媒（Ａ）と溶媒（Ｂ）からなるスラリーを加熱する際に、加熱途中の温度及び加熱後の保温温度は、樹脂を析出させるときの温度よりも高ければよいが、樹脂の団塊化を防止する観点からは60以下が好ましく、35～60の範囲がより好ましく、40～50の範囲が特に好ましい。又、加熱時間は、1時間以上が好ましく、3時間以上が特に好ましい。

固体樹脂の単離方法としては、例えば、濾過による固液分離手段を用いる方法等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

【実施例】

以下、実施例等により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。例中、「部」及び「％」はそれぞれ重量部及び重量％を表す。

【 0 0 1 3 】

実施例 1

メタクリル酸 2 - エチル - 2 - アダマンチル1500部、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル717部、 - メタクリロイロキシ - - ブチロラクトン514部及びメチルイソブチルケトン1980部を混合し、溶解させた。これを、[モノマー溶液1]とする。アゾイソブチリロニトリル40部をメチルイソブチルケトン683部に溶解した。これを、[重合開始剤溶液1]とする。

脱気された87のメチルイソブチルケトン4164部中に、[モノマー溶液1]と[重合開始剤溶液1]を、個別に且つ同時に導入した。導入終了後、87で6時間攪拌した。次いで、60に冷却後、メチルイソブチルケトン4096部を加え、蔞酸20部とイオン交換水2164部からなる蔞酸水溶液で一度洗浄した。その後、2184部のイオン交換水で3度洗浄した。こ

10

20

30

40

50

れを、＜樹脂溶液 1＞とする。この樹脂溶液 1 を、メタノール54610部とイオン交換水13650部からなる 20 の溶液に導入した。その後、スラリー温度を45℃まで昇温した。次いで、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後に得られたスラリーのうち250 Lを濾過面積が0.6 m²である加圧式濾過機を用い、0.25～0.3 Kg/cm²の圧力で濾過した。濾過の所要時間は4分間であった。濾上物を80%メタノールイオン交換水溶液で3度洗浄した。次いで、残りのスラリーの全部を上記と同様にして濾過、洗浄し、濾上物を乾燥後、1420部の樹脂 A を得た。

【0014】

参考例 1

実施例 1 で得た樹脂 A 中の不純物量を、液体クロマトグラフ法で分析したところ、0.1 %であった。この樹脂 A を用いて常法によりフォトレジスト組成物を調製し、シリコンウエハー上に塗布後、常法によりエッチングして電子回路パターンを形成してその性能を測定した。樹脂 A を用いて調製したフォトレジストから得られるパターンは、良好な透過度を有していた。

【0015】

比較例 1

実施例 1 と同様にして得た樹脂溶液 1 を、メタノール54610部とイオン交換水13650部からなる 20 の溶液に導入し、同温度で2時間攪拌した。その後、得られたスラリーを実施例 1 と同様に濾過したところ、所要時間は180分間であった。濾上物を80%メタノールイオン交換水溶液で3度洗浄した。その後、乾燥し、1420部の樹脂 A' を得た。

この樹脂 A' の粉末 X 線回折図形は、実施例 1 で得た樹脂 A の粉末 X 線回折図形と同じであったが、顕微鏡による観察の結果、樹脂 A' の粒子の形状は樹脂 A の粒子の形状と異なっていた。

【0016】

参考比較例 1

比較例 1 で得た樹脂 A' 中の不純物量を、液体クロマトグラフ法で分析したところ、1.1 %であった。樹脂 A' を用いてフォトレジストを調製したが、該フォトレジストから得られるパターンの透過度は十分なものではなかった。

【0017】

実施例 2

メタクリル酸 2 - メチル - 2 - アダマンチル1400部、メタクリル酸 3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル717部、 - メタクリロイロキシ - - ブチロラクトン514部及びメチルイソブチルケトン1980部を混合し、溶解させた。これを、[モノマー溶液 2]とする。アゾイソブチリロニトリル40部をメチルイソブチルケトン683部に溶解した。これを、[重合開始剤溶液 2]とする。

脱気された87 のメチルイソブチルケトン4164部中に、モノマー溶液 2 と重合開始剤溶液 2 を、個別に且つ同時に導入した。導入終了後、87 で6時間攪拌した。次いで、60℃に冷却後、メチルイソブチルケトン4096部を加え、稀酸20部とイオン交換水2164部からなる稀酸水溶液で一度洗浄した。その後、2184部のイオン交換水で3度洗浄した。これを、＜樹脂溶液 2＞とする。この樹脂溶液 2 を減圧下に濃縮して、4000部のメチルイソブチルケトンを留去した。濃縮後の溶液を＜樹脂溶液 3＞とする。この樹脂溶液 3 を、メタノール54610部とイオン交換水13650部からなる 20 の溶液に導入した。その後、スラリー温度を45℃まで昇温した。次いで、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後に得られたスラリーのうち250 Lを濾過面積が0.6 m²である加圧式濾過機を用い、0.25～0.3 Kg/cm²の圧力で濾過した。濾過の所要時間は3分間であった。濾上物を80%メタノールイオン交換水溶液で3度洗浄した。次いで、残りのスラリーの全部を上記と同様にして濾過、洗浄し、濾上物を乾燥後、1420部の樹脂 B を得た。

【0018】

実施例 3

実施例 2 と同様にして樹脂含有溶液 2 を得た。この樹脂含有溶液 2 を、メタノール54610

10

20

30

40

50

部とイオン交換水13650部からなる20の溶液に導入した。得られたスラリーを45℃まで昇温後、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、得られたスラリーのうち250Lを濾過面積が0.6m²である加圧式濾過機を用い、0.25～0.3Kg/cm²の圧力で濾過した。濾過の所要時間は10分間であった。濾上物を80%メタノールイオン交換水溶液で3度洗浄した。次いで、残りのスラリーの全部を上記と同様にして濾過、水洗し、濾上物を乾燥後、1420部の樹脂B'を得た。

【0019】

参考例2

実施例2で得た樹脂B中の不純物量を液体クロマトグラフ法で分析したところ、0.1%であった。この樹脂Bを用いて常法によりフォトレジスト組成物を調製し、シリコンウエハー上に塗布後、常法によりエッチングして電子回路パターンを形成してその性能を測定した。樹脂Bを用いて調製したフォトレジストから得られるパターンは、良好な透過度を有していた。

【0020】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、樹脂含有溶液を溶媒(B)中に添加して得た析出した樹脂と有機溶媒(A)と溶媒(B)からなるスラリーの濾過性が良く、且つ、良好な品質の固体樹脂が得られる。

フロントページの続き

審査官 中島 芳人

(56)参考文献 特開平05-345813(JP,A)
特開平04-149208(JP,A)
特開平05-078404(JP,A)
特開平06-192318(JP,A)
特表2004-501988(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/

C08F20/