

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3667074号

(P3667074)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月15日(2005.4.15)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 112/14

C08F 4/46

G03F 7/039

F I

C08F 112/14

C08F 4/46

G03F 7/039 601

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-31440	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成10年2月13日(1998.2.13)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開平10-306121		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成10年11月17日(1998.11.17)	(72) 発明者	山本 喜博
審査請求日	平成15年7月7日(2003.7.7)		神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
(31) 優先権主張番号	特願平9-49030		三井化学株式会社内
(32) 優先日	平成9年3月4日(1997.3.4)	(72) 発明者	高尾 俊郎
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
			三井化学株式会社内
		(72) 発明者	福田 立子
			神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
			三井化学株式会社内
		(72) 発明者	原 烈
			神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地
			三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 狭分散性のポリ {1- (1-アルコキシエトキシ) -4- (1-メチルエテニル) ベンゼン} およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量平均分子量が2000ないし100000であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量との比が1.6以下である狭分散性のポリ {1- (1-アルコキシエトキシ) -4- (1-メチルエテニル) ベンゼン}。

【請求項2】

4- (1-メチルエテニル) フェノールとアルキルビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて得られた1- (1-アルコキシエトキシ) -4- (1-メチルエテニル) ベンゼンを、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させることを特徴とする狭分散性のポリ {1- (1-アルコキシエトキシ) -4- (1-メチルエテニル) ベンゼン} の製造方法。

【請求項3】

有機アルカリ金属化合物が、化学式(1)

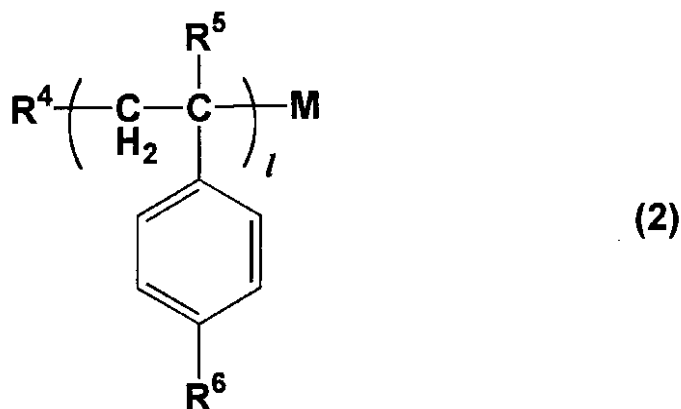
【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1ないし10のアルキル基、または炭素数7ないし11のアラルキル基、 R^3 は、水素または炭素数1ないし10のアルキル基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属を示す。)

10

【化 2】

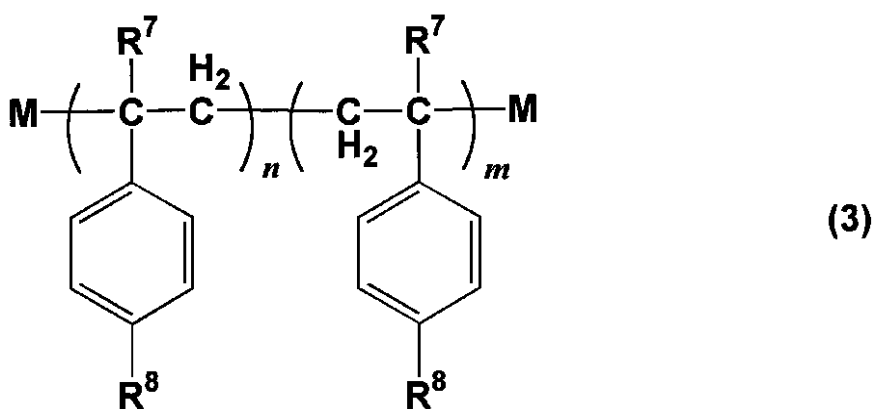


20

(式中、 R^4 は、水素または炭素数1ないし10のアルキル基、 R^5 は、炭素数1ないし3のアルキル基、または炭素数6ないし11のアリール基、 R^6 は、水素、または炭素数1ないし10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコシアルコキシ基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属、 l は1ないし200の整数を示す。)、化学式(3)

30

【化 3】



40

(式中、 R^7 は、炭素数1ないし3のアルキル基、 R^8 は、水素、または炭素数1ないし10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコシアルコキシ基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属、 m および n は1ないし100の整数を示す。) または化学式(4)

【化 4】



50

(式中、Arはナフタレン、アントラセン、インデン、シクロペンタジエンまたはフルオレンから選ばれる有機基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属を示す。)で示されるものである請求項2に記載の方法。

【請求項4】

有機アルカリ金属化合物が、sec-ブチルリチウム、α-メチルスチレンダイマージカリウム、α-メチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム、ナトリウムナフタレンまたはアントラセンナトリウムである請求項2に記載の方法。

【請求項5】

アルキルビニルエーテル類が、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、iso-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、sec-ブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテルまたはtert-アミルビニルエーテルである請求項2ないし4のいずれかに記載の方法。

10

【請求項6】

重量平均分子量が2000ないし10000であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量との比が1.6以下である狭分散性のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}を含有するレジスト材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、狭分散性のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}およびその製造方法に関する。詳しくは、化学増幅型ポジ型レジスト材として有用な狭分散性のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}、および工業的に入手容易な4-(1-メチルエテニル)フェノールを原料とする狭分散性のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}の製造方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

ポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}は、高感度、高解像度、高耐ドライエッチ性を有する化学増幅型ポジ型レジスト材として、また、ポリマー中の一部または全部の1-アルコキシエトキシ基を脱離させることによるp-ヒドロキシ-α-メチルスチレン重合体の製造原料として有用である。

30

【0003】

従来技術としては、関連するポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-エテニルベンゼン}の製造方法のみが具体的に示されている。

▲1▼ p-ブロムフェノールとアルキルビニルエーテルとを反応させてp-ブロム-(1-アルコキシエトキシ)ベンゼンを得、次いで金属マグネシウムと反応させた後、触媒としてジクロル{1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン}ニッケルの存在下臭化ビニルとグリニャール反応させてp-(1-アルコキシエトキシ)スチレンを得、これに開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してラジカル重合させて製造する方法(特開平6-194842、特開平5-249682)。

40

▲2▼ p-tert-ブトキシスチレンに開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してラジカル重合させてポリ(p-tert-ブトキシスチレン)を得、次いで濃塩酸によりtert-ブトキシ基を脱離させてポリ(p-ヒドロキシスチレン)を得、これとアルキルビニルエーテルとを反応させて製造する方法(特開平7-319155)。

【0004】

しかしながら、これらの方法では狭分散性の重合体は得られておらず、従って高度な解像度が要求される化学増幅型ポジ型レジスト材としては不十分なものであった。

しかもこれらのうち、▲1▼の方法は、p-ブロムフェノールを原料として、まずフェノール水酸基をアルコキシエトキシ化した後、グリニャール反応を行い、そしてラジカル重

50

合する方法であるが、反応が多段階であるばかりでなく、グリニャール反応に際し、高価なホスフィンリガンドを有する触媒を用いるため、この触媒の回収、再使用が不可欠であり、プロセスが更に複雑になっている。また、多量の臭化マグネシウムの副生も問題であり、工業的なポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-エテニルベンゼン} の製造法とはなり得ていない。

また、▲2▼の方法は、一旦ポリ(p-ヒドロキシスチレン)を得た後、アルコキシエトキシ化する方法であるが、ポリマーとの反応であるため、アルキルビニルエーテルとの反応を充分に行うことは困難であり、生成物はp-(1-アルコキシエトキシ)スチレンとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体であって、1-(1-アルコキシエトキシ)-4-エテニルベンゼンのホモポリマーは得られていない。

10

一方、4-(1-メチルエテニル)フェノール(慣用名p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン)は、2,2-ビス(4'-オキシフェニル)プロパン(慣用名ビスフェノールA)の熱分解によって容易に得られている(特公昭56-52886など)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者らは、工業的に入手容易な4-(1-メチルエテニル)フェノールを原料とするポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} の製造方法について鋭意検討した結果、4-(1-メチルエテニル)フェノールをアルキルビニルエーテルとの反応によりアルコキシエトキシ化した後、アニオン重合させることにより、任意の分子量でしかも狭分散性のポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} を容易に、しかも高収率で製造することができることを見出し、本発明に到達した。

20

【0006】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、重量平均分子量が2000ないし10000であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量との比が1.6以下である狭分散性のポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} を提供するものである。

また、本発明は、4-(1-メチルエテニル)フェノールとアルキルビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて得られた1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンを、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させることを特徴とする狭分散性のポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} の製造方法であり、また、4-(1-メチルエテニル)フェノールとアルキルビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて得られた1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンを、化学式(1)

30

【0007】

【化5】

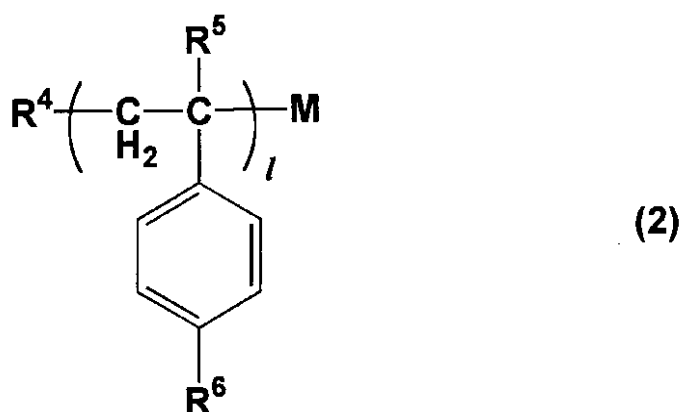


40

(式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1ないし10のアルキル基、または炭素数7ないし11のアラルキル基、 R^3 は、水素または炭素数1ないし10のアルキル基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属を示す。) 化学式(2)

【0008】

【化6】

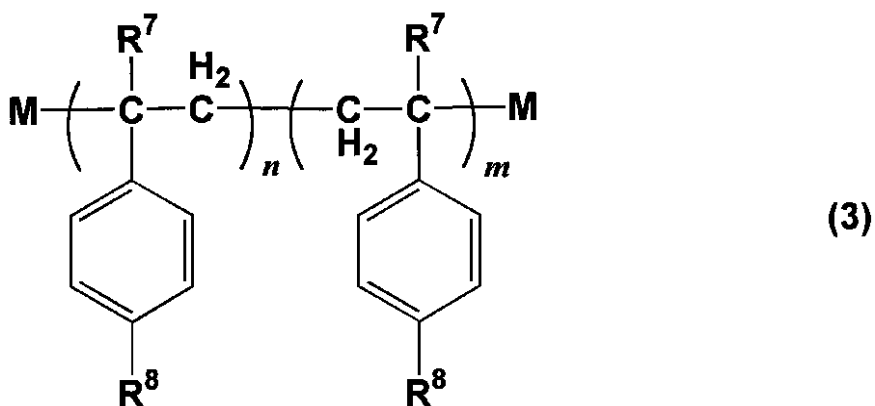


10

(式中、 R^4 は、水素または炭素数1ないし10のアルキル基、 R^5 は、炭素数1ないし3のアルキル基、または炭素数6ないし11のアリール基、 R^6 は、水素、または炭素数1ないし10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコシアルコキシ基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属、 l は1ないし200の整数を示す。)、化学式(3)

【0009】

【化7】



20

30

(式中、 R^7 は、炭素数1ないし3のアルキル基、 R^8 は、水素、または炭素数1ないし10のアルキル基、アルコキシ基またはアルコシアルコキシ基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属、 m および n は1ないし100の整数を示す。)または化学式(4)

【0010】

【化8】

M-Ar (4)

(式中、Arはナフタレン、アントラセン、インデン、シクロペンタジエンまたはフルオレンから選ばれる有機基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウムまたはセシウムから選ばれるアルカリ金属を示す。)

40

で示される有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させることを特徴とする狭分散性のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}の製造方法である。

【0011】

また、本発明は、重量平均分子量が2000ないし10000であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量との比が1.6以下である狭分散性のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}を含有するレジスト材を提供するものである。

【0012】

50

【発明の実施の形態】

本発明における狭分散性のポリ {1- (1-アルコキシエトキシ) -4- (1-メチルエテニル) ベンゼン} は、重量平均分子量が2000ないし100000、好ましくは5000ないし80000であり、更に好ましくは6000ないし50000である。そして、重量平均分子量と数平均分子量との比は1.6以下であり、好ましくは1.0ないし1.2の範囲である。なお、本発明で使用するポリマーの重量平均分子量、数平均分子量および重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) は溶媒テトラヒドロフラン、35℃でゲルパーミュエションクロマトグラフィー (GPC) を用いてポリスチレンを基準として求める。また、本発明の方法では、まず、4- (1-メチルエテニル) フェノールとアルキルビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて1- (1-アルコキシエトキシ) -4- (1-メチルエテニル) ベンゼンを得る。

10

4- (1-メチルエテニル) フェノールは、2, 2-ビス (4'-オキシフェニル) プロパンの熱分解により容易に得られる (特公昭56-52886など)。

【0013】

アルキルビニルエーテル類とは、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*so-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*i*so-オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、*tert*-ペンチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、セシルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニル-2- (2-エトキシエトキシ) エチルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、または*tert*-アミルビニルエーテルなどであり、アルコキシ置換または無置換のアルキルビニルエーテル類である。これらのうち、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*so-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテルまたは*tert*-アミルビニルエーテルが好ましく、最も好ましくは、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*so-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテルまたは*tert*-ブチルビニルエーテルである。これらのアルキルビニルエーテル類の使用量は、4- (1-メチルエテニル) フェノール1モルに対して通常10モル以下であり、好ましくは0.1ないし5モルの範囲であり、更に好ましくは0.5ないし3モルの範囲である。

20

30

【0014】

原料として用いる4- (1-メチルエテニル) フェノールやアルキルビニルエーテル類には、安定剤として水酸化カリウム等のアルカリ性化合物や重合禁止剤等が含まれている場合があるが、これらは蒸留等の精製操作を行わずにそのまま使用しても特に問題はない。しかしながら、例えば水酸化カリウムが混入していると触媒として使用する酸の量が増えることから、事前に精製操作を行ってこれらの安定剤を除去しておくか、または安定剤を含まない原料を用いる方がより好ましい。

【0015】

酸としては、例えば、塩化水素ガス等のハロゲン化水素、硫酸、リン酸、塩酸または臭化水素酸等の鉱酸、ヘテロポリ酸もしくはナフィオン等の固体酸、または、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、酢酸、プロピオン酸、マロン酸、シュウ酸、クロルスルホン酸・ピリジン塩、硫酸・ピリジン塩または*p*-トルエンスルホン酸・ピリジン塩等の有機酸が挙げられ、これらのうち、塩化水素ガス、塩酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸・ピリジン塩または硫酸・ピリジン塩が好ましい。これらの酸は、単独でも、または2種以上を同時または順次に使用することもできる。これらの使用量は、4- (1-メチルエテニル) フェノール1モルに対して通常2モル以下であり、好ましくは、0.00001ないし0.2モルの範囲であり、更に好ましくは0.0001ないし0.05モルの範囲である。

40

【0016】

50

本発明の方法における反応において、溶媒を用いずに反応を行いうる場合もあるが、通常は溶媒の存在下で実施される。用いる場合の溶媒としては、反応を阻害しないものであれば何れでも使用することができるが、具体的には、例えば、水；*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環族の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の脂肪族または芳香族ハロゲン化合物；ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；および酢酸エチルやプロピオン酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらは単独でもまたは2種以上を混合して使用してもよい。また、これらの溶媒の使用によって、反応液が均一相となることが好ましいが、不均一な複数の相となっても構わない。

10

【0017】

本発明の方法における反応の実施方式は、特に限定されるものではなく、4-(1-メチルエテニル)フェノール、アルキルビニルエーテル類、酸、および使用する場合の溶媒等が効果的に混合され接触される方法であれば如何なる方法でもよく、回分式、半回分式または連続流通式の何れでも構わない。

【0018】

反応の際の温度および時間は、原料のアルキルビニルエーテル類や酸、及び使用する場合の溶媒等の種類や量により異なり一様ではない。しかしながら、通常反応温度は零下10℃ないし100℃の範囲であり、好ましくは、0ないし60℃の範囲である。反応時間は、通常20時間以内であり、好ましくは0.01ないし10時間の範囲である。反応は場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。

20

【0019】

本発明の方法における反応は、不活性ガス雰囲気下でも、空気などの分子状酸素の存在下でも行うことができる。

本発明の方法における反応によって1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンが得られる。

次いで、この得られた1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンを、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させる。

30

【0020】

1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンは、上記反応によって得られた反応液より抽出、蒸留、および／または結晶化等の常用の方法によって処理することにより単離した後使用することもできるし、または、反応液より抽出、中和、濾別、またはイオン交換樹脂処理等通常の操作で酸を除去した後、単離することなくそのままアニオン重合に使用することもできる。また、1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンは、安定化剤として水酸化カリウムや炭酸ナトリウム等のアルカリ成分を添加して保存しておくことが好ましいが、このアルカリ成分は除去せずそのままアニオン重合に用いることもできる。

40

【0021】

本発明の方法におけるアニオン重合には、重合開始剤として有機アルカリ金属化合物を用いる。好ましい有機アルカリ金属化合物としては、例えば、化学式(1)、化学式(2)、化学式(3)または化学式(4)で示されるような有機アルカリ金属化合物が挙げられ、更に好ましくは、sec-ブチルリチウム、 α -メチルスチレンダイマージカリウム、 α -メチルスチレンテトラマージナトリウム、クミルカリウム、クミルセシウム、ナトリウムナフタレンまたはアントラセンナトリウムが挙げられる。

【0022】

また、クメンとアルカリ金属との組み合わせ等、重合条件下でこれらの有機アルカリ金属化合物を発生させることのできる成分の組み合わせであっても、または別途これらの有機

50

アルカリ金属化合物を調製した後単離せずにそのまま用いてもよい。これらの有機アルカリ金属化合物の使用量は、それらの種類および目的とするポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} の分子量により一様ではないが、通常1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン1モルに対して0.5モル以下であり、好ましくは0.00001ないし0.1モルの範囲であり、更に好ましくは0.0001ないし0.05モルの範囲である。

【0023】

本発明の方法におけるアニオン重合は、有機溶媒中で行うことが好ましい。この場合に用いられる有機溶媒は、例えば、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環族の炭化水素類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；およびジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらは単独でもまたは2種以上を混合して使用してもよい。また、本発明の反応においてこれらの溶媒を用いた場合、アニオン重合においても同じ溶媒を用いるのが、溶媒の回収等の操作の省略化のためにも好ましい。本発明の方法におけるアニオン重合の実施方式は、特に限定されるものではなく、1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン、有機アルカリ金属化合物、および使用する場合の溶媒等が効果的に混合され接触される方法であれば如何なる方法でもよく、回分式、半回分式または連続流通式の何れでも構わない。

【0024】

アニオン重合の際の温度および時間は、原料の1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン、有機アルカリ金属化合物、および使用する場合の溶媒等の種類や量により異なり一様ではない。しかしながら、通常重合温度は零下100℃ないし150℃の範囲であり、好ましくは、零下80℃ないし80℃の範囲である。重合時間は、通常100時間以内であり、好ましくは0.01ないし20時間の範囲である。重合は場合によって減圧、常圧または加圧の何れでも実施できる。

【0025】

本発明の方法におけるアニオン重合は、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下で行う。また、本発明の方法におけるアニオン重合では、重合速度や重合収率等を高めるため等に、クラウンエーテル類やポリグリコール類など、これまでにアニオン重合において用いられている添加剤等を更に用いることもできる。

以上の操作により、1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンのビニル基を通して選択的に重合する。

【0026】

目的の重合度に達した時点で、重合停止剤を添加して停止させることにより、重量平均分子量が2000ないし100000であり、かつ重量平均分子量と数平均分子量との比が1.6以下であるポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} が得られる。重合停止剤としては、通常のアニオン重合停止剤を用いることができ、例えば、水；メタノール、エタノール等のアルコール類；臭化メチル、沃化メチル等のハロゲン化アルキル類；および酢酸、プロピオン酸等の有機カルボン酸類等が挙げられる。また、重合後、二酸化炭素、または例えば酸化エチレンや酸化プロピレン等の環状エーテル化合物等で処理した後、更に上記重合停止剤で処理することにより、重合体鎖末端へカルボキシル基や水酸基等の官能基を導入することができる。

【0027】

得られた狭分散性のポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} は、例えばメタノール等の適当な溶剤を用いて沈殿し、洗浄、乾燥する等通常の方法により単離精製することができる。

【0028】

本発明で得られるポリ {1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン} はレジスト材用原料として有用である。例えば、酸発生剤及び溶剤とともにポ

10

20

30

40

50

ジ型レジスト組成物として用いられる。ここで、酸発生剤とは、エキシマレーザー等の活性化放射線に露光されるとブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質である。また更に、このレジスト組成物中には溶解速度調節剤、界面活性剤、保存安定剤、増感剤またはストリーション防止剤等を添加することができる。このレジスト組成物は、例えば、該組成物をシリコンウエハー等の基板表面にスピナーコーティング等の常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる。また、パターン形成後の露光は、遠紫外線やKrFエキシマレーザー、電子線等をレジスト膜へ照射することにより行われ、さらに熱処理（露光後ベーク）を行うと、より高感度化することができる。次いで露光部分をアルカリ水溶液等の現像液で洗い出すことによりレリーフパターンを得る。本発明のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}を用いて形成されたレリーフパターンは解像性、コントラストとも極めて良好である。さらに上記のように形成したパターンをマスクとして基板をエッチングすることもできる。

10

【0029】

【実施例】

次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらは限定的ではなく単に説明のためと解されるべきである。

実施例 1

攪拌機、温度計、内容積30ミリリットルの滴下ロートおよび冷却管を装着した、内容積200ミリリットルの4ッロフラスコに、4-(1-メチルエテニル)フェノール10.0グラム(74.6ミリモル)、酸としてp-トルエンスルホン酸・ピリジン塩10ミリグラム(0.04ミリモル)および溶媒として塩化メチレン80.0ミリリットルを仕込んだ。この液を攪拌しながらウォーターバスにより内温を25℃にしたところで、滴下ロートよりエチルビニルエーテル5.41グラム(75.0ミリモル)を塩化メチレン20ミリリットルに溶解させた溶液を滴下し始めた。10分かけて滴下した後、そのまま空気雰囲気下で1時間反応させた。滴下開始時は薄黄色であったが、反応終了時は無色透明となった。また、滴下中若干発熱が認められた。反応終了後、この反応液を300ミリリットルの分液ロートに移し替え、0.2N水酸化ナトリウム水溶液100ミリリットルで1回抽出洗浄し、更にイオン交換水100ミリリットルにて2回洗浄して酸分を除去した。また、抽出に用いたアルカリ水と水とは混合し、反応溶媒である塩化メチレンにて逆抽出を行い、最初の有機層部分と混合した。このように得られた有機溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、高速液体クロマトグラフィーにて成分分析を行ったところ、目的物である1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンが14.7グラム(71.1ミリモル)、および原料の4-(1-メチルエテニル)フェノールが0.09グラム(0.67ミリモル)含まれており、よって4-(1-メチルエテニル)フェノールの転化率は99.1%、仕込んだ4-(1-メチルエテニル)フェノールに対する1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンの収率は95.4%であった。

20

30

【0030】

この得られたアルカリ処理済みの有機溶液より塩化メチレンを留去させた後、生成した1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンを水素化カルシウム存在下0.5mmHg、60℃にて蒸留し、精製した。収量は13.2グラムであった。なお、生成した1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンは、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、IRおよび元素分析により同定した。CDCl₃中の ^1H -NMRを図1に、 ^{13}C -NMRを図2に、及びIRを図3に示す。また、元素分析の結果は、C: 75.54%、H: 8.91%、N: 0.00%であり、計算値(C: 75.69%、H: 8.79%、N: 0.00%)とよく一致した。

40

【0031】

200ミリリットルのシュレンクフラスコに、アルゴン雰囲気下、攪拌子を装入し、次いで溶媒としてテトラヒドロフラン100ミリリットル、重合開始剤としてsec-ブチル

50

リチウムの 1.08 N シクロヘキサン溶液 0.52 ミリリットル (0.56 ミリモル) を仕込んだ。この液を攪拌しながらドライアイス/メタノールバスにより -78°C にした後、蒸留・精製した 1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼン 10.0 グラム (48.5 ミリモル) を添加した。この溶液はすぐに濃赤色を呈した。このまま 6 時間重合させた後、メタノール 5.0 ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール 2.0 リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて 9.62 グラムの白色重合体を得た。仕込んだ 1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼンに対する収率は、96.2% であった。また、最初の原料である 4-(1-メチルエテニル) フェノールに対する単離収率は、換算すると 82.4% であった。得られた白色重合体は、 ^1H -NMR 分析、IR 分析、および元素分析の結果より、目的とするポリ {1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼン} であった。CDCl₃ 中の ^1H -NMR を図 4 に、 ^{13}C -NMR を図 5 に、及び IR を図 6 に示す。また、元素分析の結果は、C: 75.44%、H: 8.95%、N: 0.00% であり、計算値 (C: 75.69%、H: 8.79%、N: 0.00%) とよく一致した。また、ポリスチレンを標準とする GPC 分析の結果、重量平均分子量 (Mw) は 18000 であり、そして分子量分散度 (Mw/Mn) は 1.02 であった。GPC 分析を図 7 に示す。

10

【0032】

実施例 2-8

実施例 1 において、酸の種類と量、溶媒の種類、反応温度および反応時間を表 1 に示すように変えた以外は、すべて実施例 1 と同様に反応し、同様にアリカリ抽出・乾燥を行い、アルカリ処理済みの有機溶液を得た。実施例 1 と同様に分析を行い、4-(1-メチルエテニル) フェノールの転化率、および 4-(1-メチルエテニル) フェノールに対する 1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼンの収率を求めた。結果を実施例 1 の結果とともに表 1 に示す。

20

このようにして得られた 1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼンは、実施例 1 と同様に蒸留・精製し、同様に重合を行い、目的とする狭分散性のポリ {1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼン} が得られることを確認した。

【0033】

比較例 1

実施例 1 において、酸として用いた p-トルエンスルホン酸・ピリジン塩を用いなかった以外は、すべて実施例 1 と同様に反応し、同様にアリカリ抽出・乾燥を行い、アルカリ処理済みの有機溶液を得た。実施例 1 と同様に分析を行ったところ、目的とする 1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼンの生成は認められなかった。

30

【0034】

実施例 9

実施例 1 において、エチルビニルエーテルの代わりに t e r t -ブチルビニルエーテルを 7.46 グラム (74.5 ミリモル) 用いた以外は、すべて実施例 1 と同様に反応し、同様にアリカリ抽出・乾燥を行い、アルカリ処理済みの有機溶液を得た。高速液体クロマトグラフィーにより成分分析を行ったところ、目的物である 1-(1-t e r t -ブトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼンが 15.95 グラム (68.0 ミリモル)、および原料の 4-(1-メチルエテニル) フェノールが 0.35 グラム (2.61 ミリモル) 含まれており、よって 4-(1-メチルエテニル) フェノールの転化率は 96.5%、仕込んだ 4-(1-メチルエテニル) フェノールに対する 1-(1-t e r t -ブトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼンの収率は 91.3% であった。

40

このアルカリ処理済みの有機溶液より塩化メチレンを留去した後、水素化ナトリウムの存在下、減圧蒸留し、11.8 グラムの 1-(1-t e r t -ブトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル) ベンゼンを得た。

50

【0035】

実施例1と同様の重合装置に、溶媒としてベンゼン80ミリリットル、重合開始剤として別途調製した α -メチルスチレンテトラマージナトリウムの0.2Nテトラヒドロフラン溶液4.5ミリリットル(0.9ミリモル)を仕込んだ。この液を攪拌しながらウォーターバスにより35℃にした後、1-(1-tert-ブトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン10.0グラム(42.7ミリモル)を添加した。このまま8時間重合させた後、メタノール5.0ミリリットルを加えて重合を停止させた。この重合溶液をメタノール2.0リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて7.81グラムの白色重合体を得た。仕込んだ1-(1-tert-ブトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンに対する収率は、77.6%であった。また、最初の原料である4-(1-メチルエテニル)フェノールに対する単離収率は、換算すると52.4%であった。得られた白色重合体は、¹H-NMR分析、IR分析、および元素分析の結果より、目的とするポリ{1-(1-tert-ブトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}であった。また、ポリスチレンを標準とするGPC分析の結果、重量平均分子量(Mw)は22000であり、そして分子量分散度(Mw/Mn)は1.05であった。

10

【0036】

実施例10

実施例1において、溶媒として用いた塩化メチレンの代わりにテトラヒドロフランを用い、すべての操作を窒素雰囲気下で行った以外は、すべて実施例1と同様に1時間反応させた。反応終了後、この反応液にICNアルミナN-括性1(ICNバイオメディカル社製)10.0グラムを加え、更に内径4.7センチメートルのガラスフィルター上に更にこの活性アルミナを敷いたフィルターにて、この反応液を減圧濾過し、テトラヒドロフラン10ミリリットルで2回洗浄し、これら濾液を合わせて約120ミリリットルの活性アルミナ処理液を得た。実施例1と同様に反応成績を計算したところ、4-(1-メチルエテニル)フェノールの転化率は99.4%、仕込んだ4-(1-メチルエテニル)フェノールに対する1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンの収率は97.8%であった。

20

【0037】

このアルミナ処理液100ミリリットルをそのまま200ミリリットルのシュレンクフラスコに装入し、攪拌子を装入し、充分アルゴン置換を行った後、攪拌しながらドライアイス/メタノールバスにより-78℃にし、重合開始剤としてナトリウムナフタレンの0.4Nテトラヒドロフラン溶液0.5ミリリットル(0.2ミリモル)を添加した。このまま6時間重合させた後、メタノール5.0ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール2.0リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて6.13グラムのポリ{1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}を得た。原料である4-(1-メチルエテニル)フェノールに対する単離したポリ{1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}の重量収率は、途中のロスを考慮に入れずに61.3%であった。また、ポリスチレンを標準とするGPC分析の結果、重量平均分子量(Mw)は16000であり、そして分子量分散度(Mw/Mn)は1.08であった。

30

40

【0038】

実施例11

実施例1において行った反応のスケールをすべて10倍にした以外はすべて実施例1と同様に反応し、アルカリ処理し、また、蒸留・精製して、1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン138.0グラムを得た。

実施例1において用いた重合器に、溶媒としてテトラヒドロフラン50ミリリットルおよびヘキサン50ミリリットル、重合開始剤としてナトリウムナフタレンの0.4Nテトラヒドロフラン溶液0.5ミリリットル(0.2ミリモル)を仕込んだ。この液を攪拌しながらドライアイス/四塩化炭素バスにより-20℃にした後、蒸留・精製した1-(1-エ

50

トキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼンの一部１０．０グラム(４８．５ミリモル)を添加した。このまま３時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール２．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて８．２４グラムのポリ{１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼン}を得た。仕込んだ１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼンに対する重量収率は、８２．４％であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量(Mw)は２４０００であり、そして分子量分散度(Mw/Mn)は１．０８であった。

【００３９】

実施例１２

実施例１において用いた重合器に、溶媒としてベンゼン１００ミリリットル、重合開始剤として別途調製したクミルカリウムの０．２Ｎテトラヒドロフラン溶液１．７ミリリットル(０．３４ミリモル)を仕込んだ。この液を攪拌しながらウォーターバスにより３５℃にした後、実施例１１において蒸留・精製した１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼンの一部１０．０グラム(４８．５ミリモル)を添加した。このまま５時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール２．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて６．９６グラムのポリ{１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼン}を得た。仕込んだ１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼンに対する重量収率は、６９．６％であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量(Mw)は２１０００であり、そして分子量分散度(Mw/Mn)は１．０２であった。

【００４０】

実施例１３

実施例１において用いた重合器に、溶媒としてベンゼン１００ミリリットル、重合開始剤として別途調製したα－メチルスチレンダイマージカリウムの０．３Ｎテトラヒドロフラン溶液１．７ミリリットル(０．５ミリモル)、および添加剤として１，４，７，１０，１３，１６－ヘキサオキサシクロオクタデカン(１８－クラウン－６)０．２６グラム(１．０ミリモル)を仕込んだ。この液を攪拌しながらドライアイス／四塩化炭素バスにより－２０℃にした後、実施例１１において蒸留・精製した１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼンの一部１０．０グラム(４８．５ミリモル)を添加した。このまま２時間重合させた後、メタノール５．０ミリリットルを加え、重合を停止させた。この重合溶液をメタノール２．０リットル中に注ぎ、重合体を沈殿させて濾過・分離し、更に減圧乾燥させて８．６９グラムのポリ{１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼン}を得た。仕込んだ１－(１－エトキシエトキシ)－４－(１－メチルエテニル)ベンゼンに対する重量収率は、８６．９％であった。また、ポリスチレンを標準とするＧＰＣ分析の結果、重量平均分子量(Mw)は１９０００であり、そして分子量分散度(Mw/Mn)は１．０４であった。

【００４１】

【表１】

表1

実施例	酸の種類	酸使用量 (ミリモル)	溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	転化率 (%)	収率 (%)
1	p-トルエンスルホン酸ピリジン塩	0.04	塩化メチレン	25	60	99.1	95.4
2	p-トルエンスルホン酸ピリジン塩	0.4	塩化メチレン	15	30	99.8	96.2
3	p-トルエンスルホン酸ピリジン塩	4.0	塩化メチレン	0	20	99.4	94.4
4	p-トルエンスルホン酸ピリジン塩	0.04	テトラヒドロフラン	15	120	97.8	94.4
5	トリフルオロ酢酸	0.001	アセトニトリル	0	60	99.3	91.0
6	1. 0N塩化水素-エーテル溶液	0.005	ジ エチルエーテル	0	30	95.8	88.9
7	硫酸ピリジン塩	0.5	アセトン	25	60	87.6	82.2
8	ドデカタングストリン酸	1.0	塩化メチレン	25	120	85.4	80.3

【0042】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、4-(1-メチルエテニル)フェノールとアルキルビニルエーテル類とを酸の存在下に反応させて得られた1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンを、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてアニオン重合させることにより、化学増幅型ポジ型フォトレジスト材等に有用な狭分散性のポリ{1-(1-アルコキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}を簡便に、しかも高収率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【図1】実施例1において合成した1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンのCDCl₃中における¹H-NMRスペクトル

【図2】実施例1において合成した1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンのCDCl₃中における¹³C-NMRスペクトル

【図3】実施例1において合成した1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼンのIRスペクトル

【図4】実施例1において合成したポリ{1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}のCDCl₃中における¹H-NMRスペクトル

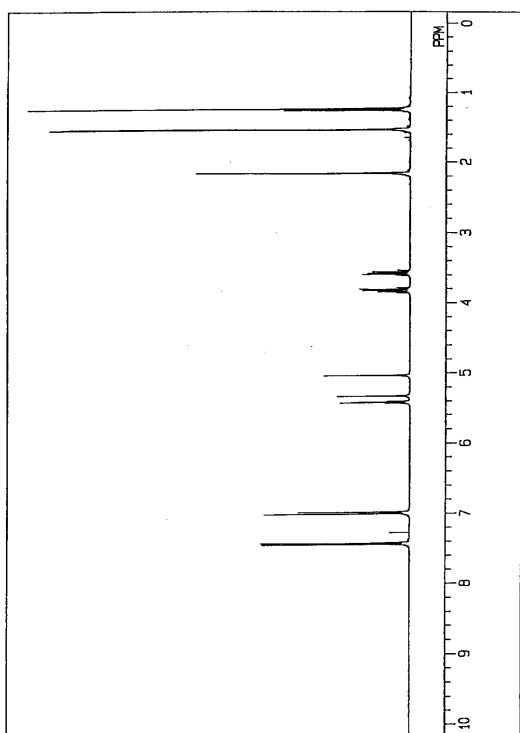
【図5】実施例1において合成したポリ{1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}のCDCl₃中における¹³C-NMRスペクトル

10

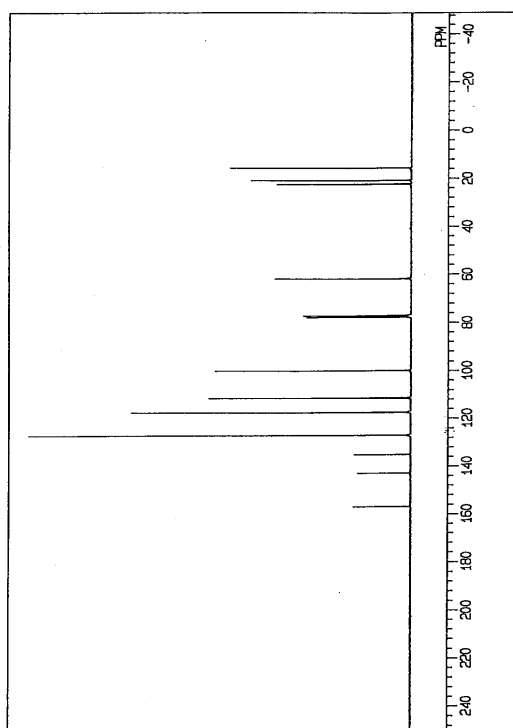
【図6】実施例1において合成したポリ{1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}のIRスペクトル

【図7】実施例1において合成したポリ{1-(1-エトキシエトキシ)-4-(1-メチルエテニル)ベンゼン}のGPC溶出曲線

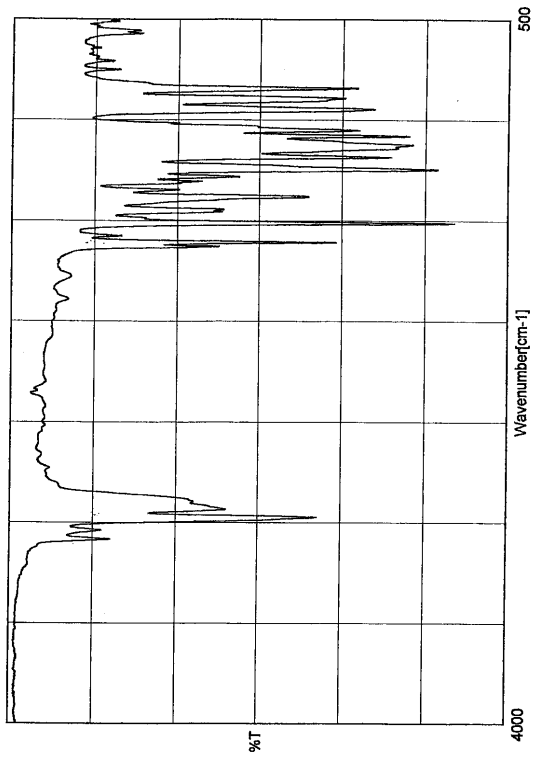
【図1】



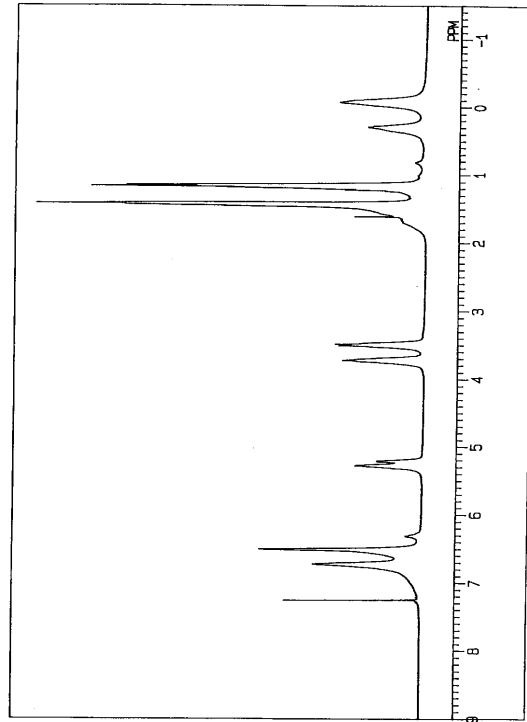
【図2】



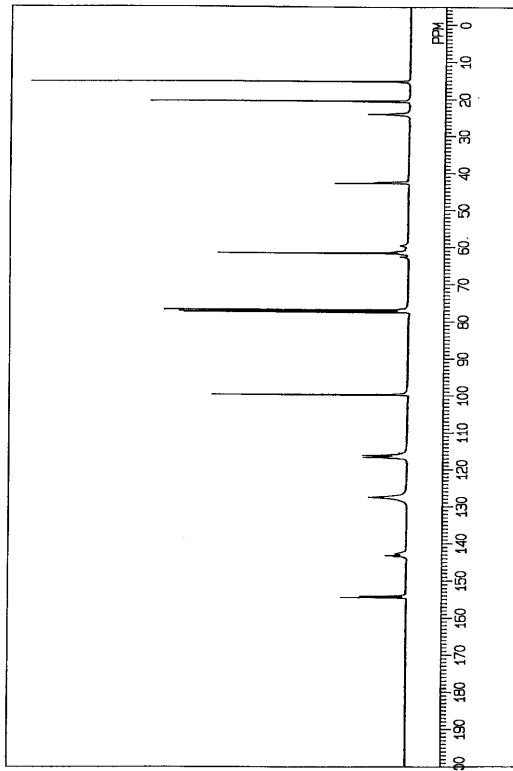
【図 3】



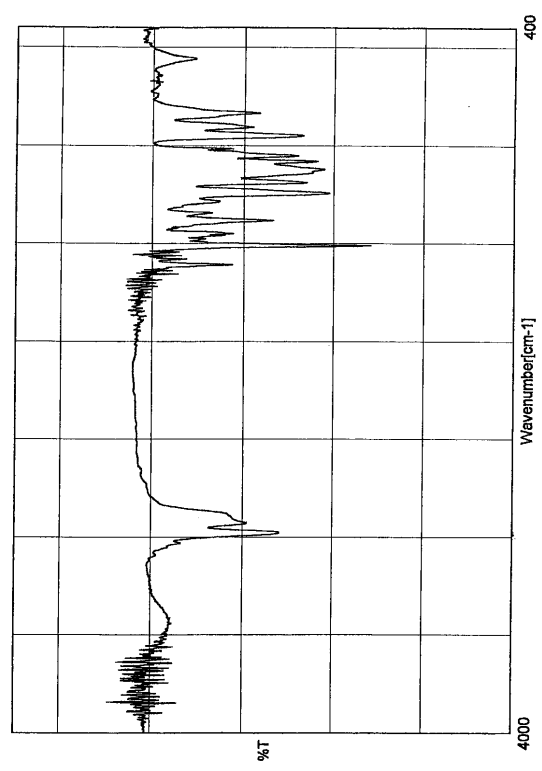
【図 4】



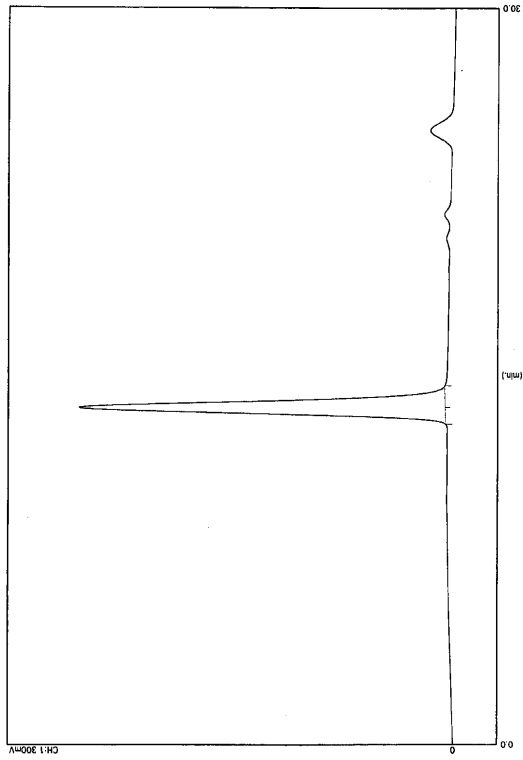
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平06-194842 (JP, A)
特開平07-319155 (JP, A)
特開平08-253528 (JP, A)
特開平07-126324 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08F 12/00~12/36
CA(STN)