

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4469080号
(P4469080)

(45) 発行日 平成22年5月26日 (2010. 5. 26)

(24) 登録日 平成22年3月5日 (2010. 3. 5)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 69/753 (2006. 01)

C O 7 C 69/753 Z

C O 7 C 69/608 (2006. 01)

C O 7 C 69/608

C O 8 F 32/08 (2006. 01)

C O 8 F 32/08

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-378693 (P2000-378693)
 (22) 出願日 平成12年12月13日 (2000. 12. 13)
 (65) 公開番号 特開2002-179624 (P2002-179624A)
 (43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)
 審査請求日 平成15年7月25日 (2003. 7. 25)
 審判番号 不服2007-10414 (P2007-10414/J1)
 審判請求日 平成19年4月12日 (2007. 4. 12)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 長谷川 幸士
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
 信越化学工業株式会社 合成技術研究所
 内

最終頁に続く

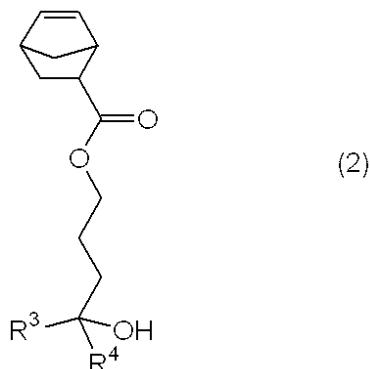
(54) 【発明の名称】 脂環構造を有する新規第三級アルコール化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (2) で示される第三級アルコール化合物。

【化 1】

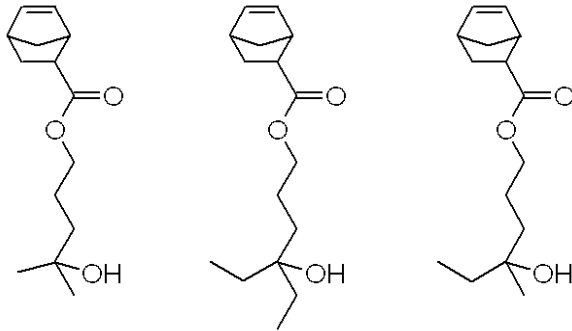


(式中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【請求項 2】

下記式から選ばれる請求項1記載の第三級アルコール化合物。

【化 1 1】



【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、微細加工技術に適した化学増幅型レジスト材料のベース樹脂用のモノマーとして有用な新規第三級アルコール化合物に関する。

【 0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーは、0.3 μm以下の超微細加工に不可欠な技術としてその実現が切望されている。

【 0 0 0 3】

エキシマレーザー光、特に波長193 nmのArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーで用いられるレジスト材料に対しては、該波長における高い透明性を確保することは当然として、薄膜化に対応できる高いエッチング耐性、高価な光学系材料に負担をかけない高い感度、そして何よりも、微細なパターンを正確に形成できる高い解像性能を併せ持つことが求められている。それらの要求を満たすためには、高透明性、高剛直性かつ高反応性のベース樹脂の開発が必至であるが、現在知られている高分子化合物の中にはそれらの特性をすべて備えるものがなく、未だ実用に足るレジスト材料が得られていないのが現状である。

【 0 0 0 4】

高透明性樹脂としては、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体の共重合体、ノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物等が知られているが、そのいずれもが満足のいくものではない。例えば、アクリル酸又はメタクリル酸誘導体の共重合体は、高反応性モノマーの導入や酸不安定単位の増量が自由にできるので反応性を高めることは比較的容易だが、主鎖の構造上剛直性を高めることは極めて難しい。一方、脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物については、剛直性は許容範囲内にあるものの、主鎖の構造上ポリ(メタ)アクリレートよりも酸に対する反応性が鈍く、また重合の自由度も低いことから、容易には反応性を高められない。加えて、主鎖の疎水性が高いために、基板に塗布した際に密着性が劣るという欠点も有する。従って、これらの高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料を調製した場合、感度と解像性は足りていてもエッチングには耐えられない、あるいは許容できるエッチング耐性を有していても低感度、低解像性で実用的でないという結果に陥ってしまう。

【 0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、300 nm以下の波長、特にArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィーにおいて、透明性と基板との親和性に優れたフォトレジスト材料製造用のモノマーとして有用な新規第三級アルコール化合物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6】

10

20

30

40

50

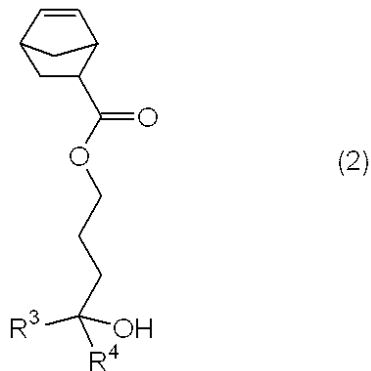
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述の方法により、下記一般式(1)で示される第三級アルコール化合物が高収率かつ簡便に得られること、さらに、この第三級アルコール化合物を用いて得られた樹脂が、エキシマレーザー露光波長での透明性が高く、これをベース樹脂として用いたレジスト材料が解像性及び基板密着性に優れることを知見した。

【0008】

即ち、本発明は下記一般式(2)で示される第三級アルコールを提供する。

【化4】



10

(式中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

20

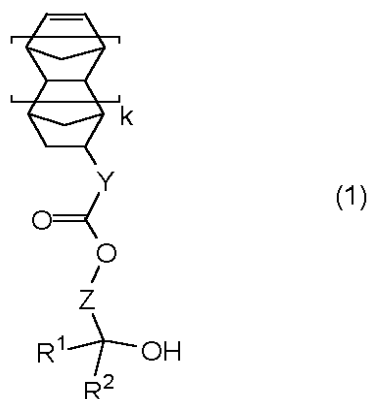
【0009】

以下本発明につき更に詳細に説明する。

本発明の第三級アルコール化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0010】

【化5】



30

【0011】

ここで、 R^1 、 R^2 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル、ビスシクロ[2.2.2]オクチル、ビスシクロ[3.3.1]ノニル、ビスシクロ[4.4.0]デカニル、アダマンチル、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,2-トリクロロエチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、3,3,3-トリクロロプロピル等を例示できる。また、 R^1 、 R^2 は互いに結合して、脂肪族炭化水素環を形成してもよい。形成する環として具体的には、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスシクロ[2.2.2]オクタン、ビスシクロ[3.3.1]ノナン、ビスシクロ[4.4.0]デカン、アダマンタン等を例示できる。Y、Zはそれぞれ独立に単結合又は

40

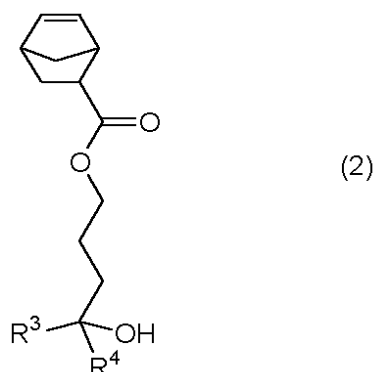
50

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状の 2 価の有機基を示し、具体的にはメチレン、エチレン、プロパン - 1, 1 - ジイル、プロパン - 1, 2 - ジイル、プロパン - 1, 3 - ジイル、ブタン - 1, 1 - ジイル、ブタン - 1, 2 - ジイル、ブタン - 1, 3 - ジイル、ブタン - 1, 4 - ジイル、ペンタン - 1, 1 - ジイル、ペンタン - 1, 2 - ジイル、ペンタン - 1, 3 - ジイル、ペンタン - 1, 4 - ジイル、ペンタン - 1, 5 - ジイル、ヘキサン - 1, 1 - ジイル、ヘキサン - 1, 2 - ジイル、ヘキサン - 1, 3 - ジイル、ヘキサン - 1, 4 - ジイル、ヘキサン - 1, 5 - ジイル、ヘキサン - 1, 6 - ジイル、シクロプロパン - 1, 1 - ジイル、シクロプロパン - 1, 2 - ジイル、シクロブタン - 1, 1 - ジイル、シクロブタン - 1, 2 - ジイル、シクロブタン - 1, 3 - ジイル、シクロペンタン - 1, 1 - ジイル、シクロペンタン - 1, 2 - ジイル、シクロペンタン - 1, 3 - ジイル、シクロヘキサン - 1, 1 - ジイル、シクロヘキサン - 1, 2 - ジイル、シクロヘキサン - 1, 3 - ジイル、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイル等を例示できる。k は 0 又は 1 である。

上記一般式 (1) で示される第三級アルコール化合物のうち、本発明のものは、下記一般式 (2) で示される第三級アルコール化合物である。

【0012】

【化 6】



【0013】

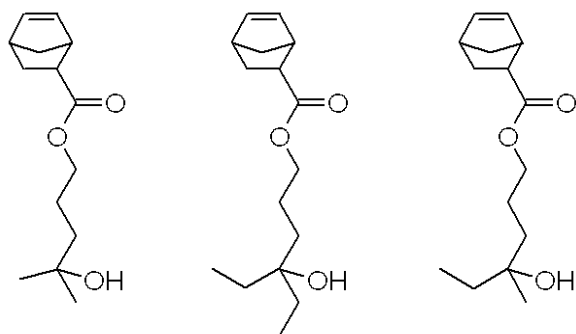
ここで、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的には、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、tert - アミル、n - ペンチル、n - ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を例示することができる。

【0014】

上記一般式 (2) で示される第三級アルコール化合物として、具体的には下記のものを例示できる。

【0015】

【化 7】



【0016】

これらの化合物をモノマーとして用いたレジストポリマーにおいて、密着性発現のための極性基と考えられる第三級アルコール性水酸基をポリマー主鎖からリンカー { 式 (1) 中の - Y - 及び - Z - } によって離れた部位に位置させることができ、良好な基板密着性を

発揮するものと考えられる。また、式中の k 、 R^1 、 R^2 、 Y 及び Z から適当な炭素数のものを選択しポリマー原料として用いることで、ポリマー全体の脂溶性を適当に調節することができ、ポリマーの溶解特性をも制御できると考えられる。

【0017】

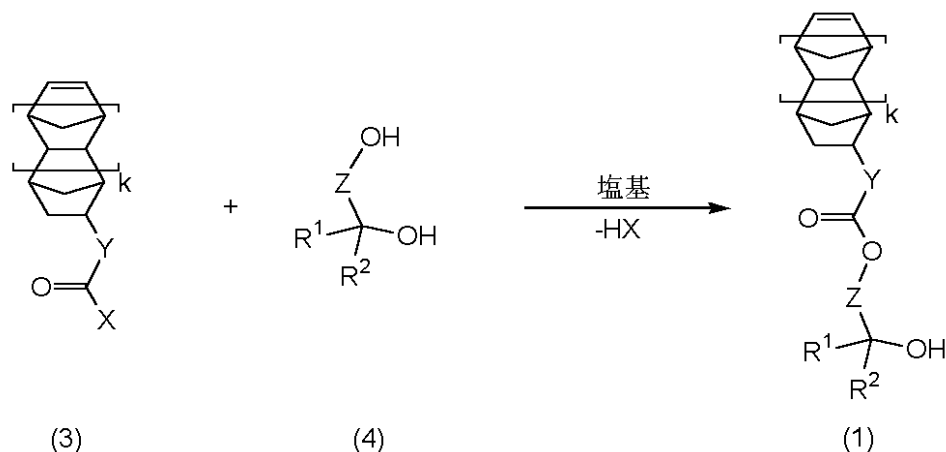
本発明の式(1)で示される第三級アルコール化合物は、例えば、下記の二つの方法にて製造できるが、これに限定されるものではない。以下、詳しく説明する。

【0018】

まず、第一の方法としては、酸ハロゲン化物(3)と塩基を用いたジオール化合物(4)のエステル化により目的の第三級アルコール化合物(1)を合成できる。

【0019】

【化8】



(式中、 R^1 、 R^2 、 Y 、 Z 、 k は上記と同様である。 X はハロゲン原子を示す。)

【0020】

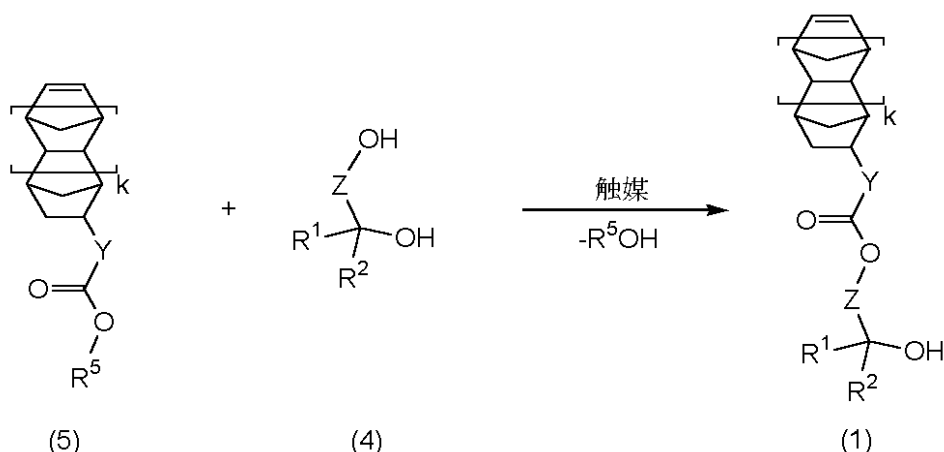
用いられる塩基としてトリエチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、ピリジン、 N 、 N -ジメチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジンなどの三級アミン類を好ましく例示でき、これらを単独又は混合して用いることができる。酸ハロゲン化物(3)の使用量は、ジオール化合物(4)1モルに対して、0.5~2.0モル、特に0.9~1.2モルとすることが望ましい。塩基の使用量は、酸ハロゲン化物(3)1モルに対し、1.0~2.0モル、好ましくは1.0~2.0モルとすることが望ましい。これらの塩基自身を溶媒として用いることもできるが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ- n -ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエチレン等の塩素化溶剤類を用いることもできる。反応温度は、-50~80℃、好ましくは0~50℃で行う。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)やシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5~2.0時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的の第三級アルコール化合物(1)を得ることができ、必要があれば蒸留、クロマトグラフィー等の常法に従って精製することができる。

【0021】

第二の方法としては、触媒の存在下、ジオール化合物(4)とエステル化合物(5)とのエステル交換反応により目的の第三級アルコール化合物(1)を合成できる。

【0022】

【化9】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 Y 、 Z 、 k は上記と同様である。 R^5 はメチル基、エチル基等のアルキル基を示す。)

【0023】

反応は、無溶媒で行うことができるが、溶媒を補助的に使用することも可能である。この場合、溶媒として、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ- n -ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類等を例示でき、これらは、単独又は混合して用いることができる。触媒としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム t -ブトキシド、マグネシウムエトキシド、チタン(IV)メトキシド、チタン(IV)エトキシド、チタン(IV)イソプロポキシド等の金属アルコキシド類、トリエチルアミン、 N,N -ジメチルアミノピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の有機アミン類、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩基類等が例示でき、これらは、単独又は混合して用いることができる。触媒の使用量は、エステル化合物(5)に対し、0.001~5.0モル、特に0.001~0.1モルの使用が好ましい。反応温度は、反応条件により異なるが、50~200℃が好ましく、反応により生じるアルコール(R^5OH)を留去しながら行うとよい。反応時間はガスクロマトグラフィー(GC)やシリカゲル薄層クロマトグラフィー(TLC)で反応を追跡して反応を完結させることが収率の点で望ましいが、通常0.5~20時間程度である。反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的の第三級アルコール化合物(1)を得ることができ、必要があれば蒸留、クロマトグラフィー等の常法に従って精製することができる。

20

30

【0024】

本発明の第三級アルコール化合物をモノマーとして用い、そのポリマーを製造する場合、一般的には、上記モノマー類と溶媒を混合し、触媒又は重合開始剤を添加して、場合によっては、加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。これらの重合は、常法に従って行うことができる。上記の重合例としては、開環メタセシス重合、付加重合、無水マレイン酸又はマレイミド類との交互共重合などを挙げることができ、場合によっては他のノルボルネン型あるいは(メタ)アクリレート型モノマー等を共重合させることも可能である。

40

【0025】

上記の重合により得られたポリマーをベースポリマーとしたレジスト材料は、これに有機溶剤と酸発生剤を加えて調製する方法が一般的である。更に必要に応じて、架橋剤、塩基性化合物、溶解阻止剤等を加えることができる。これらのレジスト材料の調製は、その常法に従って行うことができる。

【0026】

【発明の効果】

本発明の第三級アルコール化合物を重合することにより得られるポリマーを用いて調製したレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、基板との密着性、感度、解像性、エッチング耐性に優れ、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特に、ArFエキシマレ

50

ーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0027】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び参考例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。なお、下記合成例1, 4, 13で得られたモノマーが本発明例である。

【0028】

[合成例]

本発明の第三級アルコール化合物を以下に示す処方で合成した。

[合成例1] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル (monomer 1) の合成 1

4-メチル-1, 4-ペンタンジオール 118 g、トリエチルアミン 111 g、トルエン 400 ml の混合物に 5-ノルボルネン-2-カルボニルクロリド 157 g を 20 で 1 時間かけて加えた。5時間攪拌後、水 200 ml を加えて反応を停止、分液を行なった。次に有機層を水、飽和食塩水で洗浄、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥後、減圧濃縮した。減圧蒸留により精製を行ない、5-ノルボルネン-2-カルボン酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル 214 g を得た (沸点: 111-113 / 27 Pa、収率 90%)。

IR (薄膜): = 3502, 3434, 3060, 2970, 2875, 1732, 1469, 1448, 1379, 1336, 1270, 1190, 1188, 1066, 1031, 950, 906, 839, 814, 777, 712 cm⁻¹

主要異性体の¹H-NMR (270 MHz in CDCl₃): = 1.25 (6H, s), 1.37-1.54 (6H, m), 1.59-1.74 (2H, m), 1.84-1.93 (1H, m), 2.90-2.95 (2H, m), 3.12 (1H, s), 4.01 (2H, t), 5.91 (1H, m), 6.16 (1H, m)

【0029】

[合成例2] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル (monomer 1) の合成 2

4-メチル-1, 4-ペンタンジオール 118 g、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル 173 g、ナトリウムメトキシド 1.4 g、トルエン 400 ml の混合物を、反応により生じたメタノールを徐々に留去しながら 5 時間加熱還流した。冷却後、飽和重曹水で洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥し減圧濃縮した。減圧蒸留により精製を行ない、5-ノルボルネン-2-カルボン酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル 221 g を得た (収率 93%)。このものの物性は合成例1のデータとよい一致を示した。

【0030】

[合成例3] 2-(5-ノルボルネン-2-イル)酢酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル (monomer 2) の合成

5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルの替わりに2-(5-ノルボルネン-2-イル)酢酸メチルを用いた以外は合成例2と同様な方法で2-(5-ノルボルネン-2-イル)酢酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチルを得た (収率 93%)。

【0031】

[合成例4] 8-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン-3-カルボン酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチル (monomer 3) の合成

5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチルの替わりに8-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン-3-カルボン酸メチルを用いた以外は合成例2と同様な方法で8-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン-3-カルボン酸4-ヒドロキシ-4-メチルペンチルを得た (収率 88%)。

【0032】

[合成例5] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸4-エチル-4-ヒドロキシヘキシル (

10

20

30

40

50

monomer 4) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの替わりに 4 - エチル - 1 , 4 - ヘキサジオールを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 4 - エチル - 4 - ヒドロキシヘキシルを得た (収率 91%) 。

IR (薄膜) : = 3513 , 3062 , 2966 , 2879 , 1729 , 1461 , 1386 , 1334 , 1272 , 1232 , 1176 , 1110 , 1064 , 1031 , 950 , 860 , 838 , 777 , 712 cm^{-1}

主要異性体の ^1H - NMR (300 MHz in CDCl_3) : = 0.85 (6H , t) , 1.27 - 1.52 (10H , m) , 1.59 - 1.66 (2H , m) , 1.88 - 1.94 (1H , m) , 2.88 - 2.95 (2H , m) , 3.19 (1H , s) , 4.02 (2H , t) , 5.92 (1H , m) , 6.17 (1H , m)

10

【 0033 】

【 合成例 6 】 8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - カルボン酸 4 - エチル - 4 - ヒドロキシヘキシル (monomer 5) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの替わりに 4 - エチル - 1 , 4 - ヘキサジオールを、 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルの替わりに 8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - カルボン酸メチルを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - カルボン酸 4 - エチル - 4 - ヒドロキシヘキシルを得た (収率 89%) 。

IR (薄膜) : = 3513 , 3050 , 2962 , 2879 , 1729 , 1458 , 1389 , 1358 , 1315 , 1286 , 1250 , 1219 , 1180 , 1109 , 1072 , 1039 , 951 , 925 , 900 , 850 , 800 , 773 , 748 , 721 cm^{-1}

20

主要異性体の ^1H - NMR (300 MHz in CDCl_3) : = 0.65 - 0.84 (1H , m) , 0.85 (6H , t) , 1.16 (1H , d) , 1.26 - 1.78 (12H , m) , 1.98 - 2.10 (5H , m) , 2.38 (1H , m) , 2.77 - 2.87 (2H , m) , 3.19 (1H , s) , 4.03 (2H , t) , 5.94 (2H , m)

【 0034 】

【 合成例 7 】 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) プロピオン酸 4 - エチル - 4 - ヒドロキシヘキシル (monomer 6) の合成

30

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの替わりに 4 - エチル - 1 , 4 - ヘキサジオールを、 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルの替わりに 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) プロピオン酸メチルを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) プロピオン酸 4 - エチル - 4 - ヒドロキシヘキシルを得た (収率 91%) 。

【 0035 】

【 合成例 8 】 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘキシル (monomer 7) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの替わりに 5 - メチル - 1 , 5 - ヘキサジオールを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘキシルを得た (沸点 : 117 - 119 / 27 Pa 、 収率 94%)

40

IR (薄膜) : = 3502 , 3434 , 3060 , 2969 , 2871 , 1729 , 1467 , 1377 , 1334 , 1272 , 1232 , 1176 , 1110 , 1068 , 1035 , 954 , 908 , 862 , 839 , 775 , 711 cm^{-1}

主要異性体の ^1H - NMR (300 MHz in CDCl_3) : = 1.20 (6H , s) , 1.31 - 1.52 (8H , m) , 1.56 - 1.78 (2H , m) , 1.86 - 1.92 (1H , m) , 2.85 - 2.96 (2H , m) , 3.18 (1H , m) , 3.94 - 4.07 (2H , m) , 5.91 (1H , m) , 6.16 (1H , m)

50

【 0 0 3 6 】

[合成例 9] 4 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘキシル (monomer 8) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの代わりに 5 - メチル - 1 , 5 - ヘキサンジオールを、 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルの代わりに 4 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸メチルを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 4 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘキシルを得た (収率 9 2 %) 。

【 0 0 3 7 】

[合成例 1 0] 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘプチル (monomer 9) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの代わりに 5 - メチル - 1 , 5 - ヘプタンジオールを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘプチルを得た (収率 9 2 %) 。

【 0 0 3 8 】

[合成例 1 1] 3 - (8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - イル) プロピオン酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘプチル (monomer 1 0) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの代わりに 5 - メチル - 1 , 5 - ヘプタンジオールを、 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルの代わりに 3 - (8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - イル) プロピオン酸メチルを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 3 - (8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - イル) プロピオン酸 5 - ヒドロキシ - 5 - メチルヘプチルを得た (収率 8 7 %) 。

【 0 0 3 9 】

[合成例 1 2] 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 3 - (1 - ヒドロキシシクロペンチル) プロピル (monomer 1 1) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの代わりに 1 - (3 - ヒドロキシプロピル) シクロペンタノールを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 3 - (1 - ヒドロキシシクロペンチル) プロピルを得た (収率 9 3 %) 。

【 0 0 4 0 】

[合成例 1 3] 8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - カルボン酸 3 - (1 - ヒドロキシシクロペンチル) プロピル (monomer 1 2) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの代わりに 1 - (3 - ヒドロキシプロピル) シクロペンタノールを、 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸メチルの代わりに 8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - カルボン酸メチルを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 8 - テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデセン - 3 - カルボン酸 3 - (1 - ヒドロキシシクロペンチル) プロピルを得た (収率 8 8 %) 。

【 0 0 4 1 】

[合成例 1 4] 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルヘキシル (monomer 1 3) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの代わりに 4 - メチル - 1 , 4 - ヘキサンジオールを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルヘキシルを得た (収率 9 4 %) 。

【 0 0 4 2 】

[合成例 1 5] 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピル (monomer 1 4) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオールの代わりに 2 - メチル - 1 , 2 - プロパンジオールを使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピルを得た (収率 9 4 %) 。

【 0 0 4 3 】

[合成例 1 6] 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 5 , 5 - ジシクロヘキシル - 5 - ヒド

10

20

30

40

50

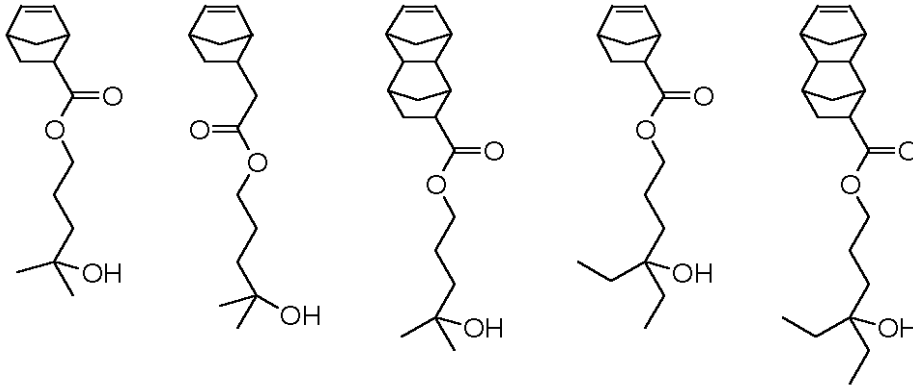
ロキシペンチル (monomer 15) の合成

4 - メチル - 1 , 4 - ペンタンジオール の替わりに 5 , 5 - ジシクロヘキシル - 1 , 5 - ペンタンジオール を使用した以外は合成例 2 と同様の方法で 5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 5 , 5 - ジシクロヘキシル - 5 - ヒドロキシペンチル を得た (収率 90%) 。

【 0044 】

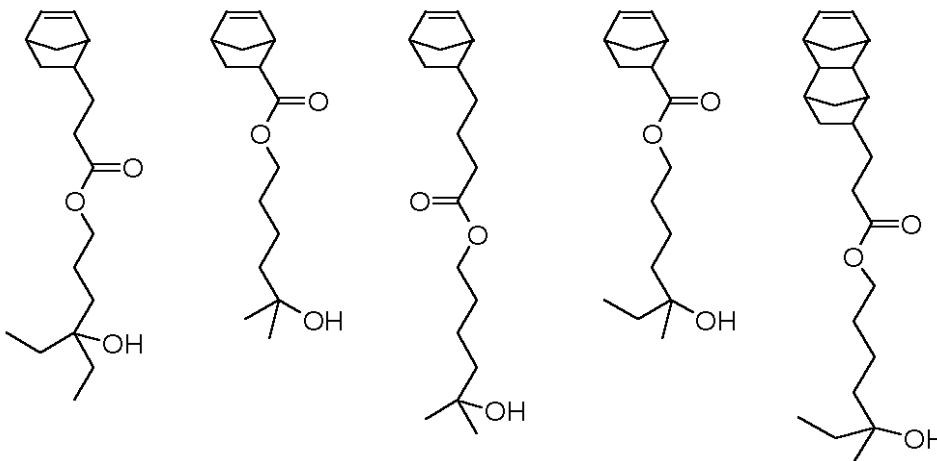
【 化 10 】

(monomer 1) (monomer 2) (monomer 3) (monomer 4) (monomer 5)



10

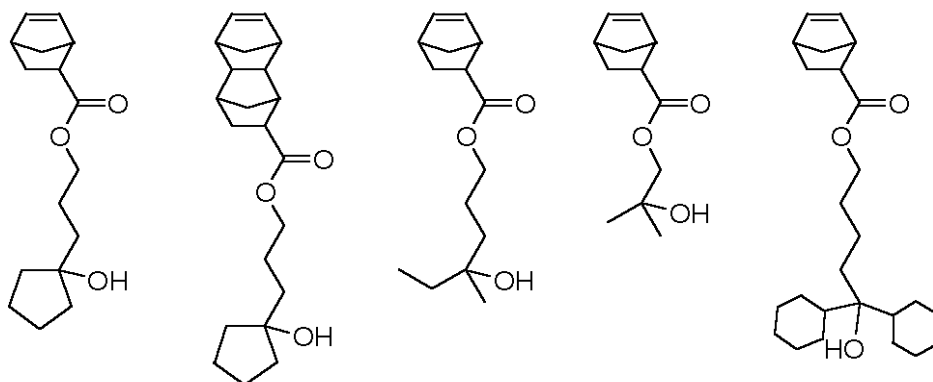
(monomer 6) (monomer 7) (monomer 8) (monomer 9) (monomer 10)



20

30

(monomer 11) (monomer 12) (monomer 13) (monomer 14) (monomer 15)



40

【 0045 】

[参考例]

上記合成例で得られた第三級アルコール化合物を用いて高分子化合物を合成し、ベース樹脂として配合したレジスト材料の基板密着性を調べた。

【 0046 】

50

5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 *tert* - ブチル、*monomer* 1 及び無水マレイン酸を和光純薬製 V 6 0 を開始剤に用いて重合させ、[5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 *tert* - ブチル] - [5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 4 - ヒドロキシ - 4 - メチルペンチル] - [無水マレイン酸] 交互共重合体 (共重合比 4 : 1 : 5) を得た。この高分子化合物を用いて、下記に示す組成でレジスト材料を調製した。このものを、90、40 秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウェハー上へ回転塗布し、110、90 秒間の熱処理を施して、厚さ 500 nm のレジスト膜を形成した。これを KrF エキシマレーザー光で露光し、110、90 秒間の熱処理を施した後、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて 60 秒間浸漬現像を行ない、1 : 1 のライン・アンド・スペース・パターンを形成した。現像済ウェハーを上空 SEM で観察したところ、0.25 μ m のパターンまで剥れずに残っているのが確認された。

10

【 0047 】

なお、レジスト材料の組成は、次の通りである。

ベース樹脂：80 重量部

酸発生剤：トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、1.0 重量部

溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、480 重量部

その他：トリ *n* - ブチルアミン、0.08 重量部

【 0048 】

[比較参考例]

比較のため、[5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸 *tert* - ブチル] - [無水マレイン酸] 交互共重合体 (共重合比 1 : 1) を用いて、上記参考例と同様の組成でレジスト材料を調製した。このものを上記と同様の条件で露光し、基板密着性を評価したところ、0.50 μ m 以下のパターンは残っていなかった。

20

【 0049 】

以上の結果より、本発明の第三級アルコール化合物を原料とした高分子化合物が、従来品に比べ、極めて高い基板密着性を有していることが確認された。

フロントページの続き

- (72)発明者 渡辺 武
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内
- (72)発明者 金生 剛
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

合議体

審判長 原 健司
審判官 西川 和子
審判官 松本 直子

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 8 6 4 6 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 3 0 8 4 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C07C69/753, 69/608