

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-170902

(P2005-170902A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 69/736

G03F 7/039

H01L 21/027

F I

C07C 69/736

G03F 7/039 601

H01L 21/30 502R

テーマコード (参考)

2H025

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-416509 (P2003-416509)

(22) 出願日 平成15年12月15日 (2003.12.15)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成15年9月24日社団法人高分子学会主催の「第52回高分子討論会」において文書をもって発表

特許法第30条第1項適用申請有り 平成15年9月10日社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集52巻[2003]」に発表

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(71) 出願人 592218300

学校法人神奈川大学

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号

(74) 代理人 100100251

弁理士 和気 操

(72) 発明者 西久保 忠臣

神奈川県藤沢市藤沢三丁目6番8号

(72) 発明者 工藤 宏人

神奈川県横浜市戸塚区舞岡町3544-1

ファインビュー舞岡301号

最終頁に続く

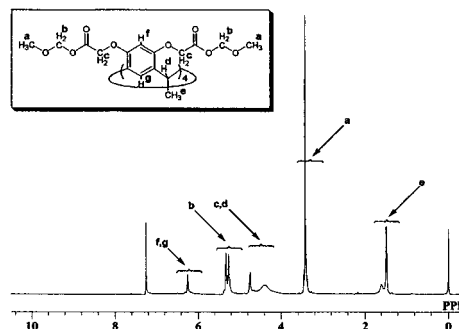
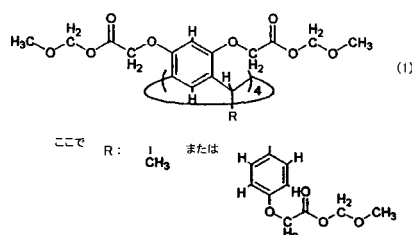
(54) 【発明の名称】 新規化合物および感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 フィルムの作製時のキャスト溶媒に対する溶解性に優れ、かつアルカリ現像液には安定で、酸により温和な条件下で容易に脱保護が可能となる新規化合物およびこの化合物を用いることにより高感度、高解像度のパターン形成が期待できる。

【解決手段】 下記式(1)で表される新規化合物、およびこの新規化合物をアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂として用い、感放射線性酸発生剤を配合して得られる感放射線性樹脂組成物。

【化1】

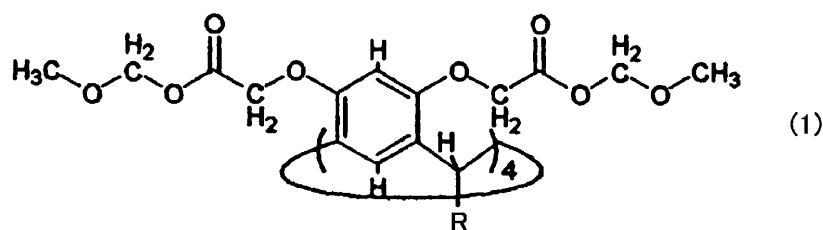


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される新規化合物。

【化 1】

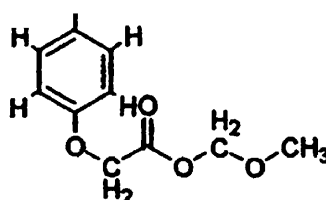


ここで

R:



または



10

【請求項 2】

アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

前記酸解離性基含有樹脂が請求項 1 記載の新規化合物であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規化合物およびそれを用いた感放射線性樹脂組成物に関し、特に KrF エキシマレーザー、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）あるいは F₂ エキシマレーザー（波長 157 nm）等の遠紫外線、シンクロトン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストを形成するための新規化合物および感放射線性樹脂組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）あるいは F₂ エキシマレーザー（波長 157 nm）に代表される短波長の放射線を用いたリソグラフィ技術が多用されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、放射線の照射により酸を発生する成分とによる化学増幅効果を利用したレジスト（以下、「化学増幅型レジスト」という。）が既に提案されている。

40

近年、その限界をこえる微細加工技術として電子線（EB）リソグラフィが期待されている。EB リソグラフィによって半導体デバイスを直接製作する場合、用いられる EB レジストは特にドライエッチング耐性が求められる。この要望に対して化学的に安定な芳香族系化合物が用いられている。しかし、これまでのレジストは高分子量かつ分子量分布の広い高分子材料が用いられていることから、更なる解像度の向上が困難とされてきた。これは、高分子の主鎖自体が光に対し障害となるため、光の利用効率が悪いこと、分子運動性に乏しいなどといった理由のためである。したがって、高分子に匹敵する剛直な構造および耐熱性を有する分子サイズの小さいレジスト材料の開発が望まれている。

50

化学的に安定な芳香族系化合物のレジスト材料の一つとして、従来、カリックスレゾルシンアレーン誘導体を用いた酸解離性基含有樹脂が知られている（特許文献１参照）。カリックスレゾルシンアレーンは、レゾルシンとパラホルムアルデヒドとの縮合により生成する環状オリゴマーである。カリックスレゾルシンアレーンおよびその誘導体は、円錐台形の周側面に沿ってベンゼン環が配されたような特有の構造から、クラウンエーテルやシクロデキストリンと同様に包接機能を有することが知られている。

しかしながら、化学増幅型レジスト用材料として使用する場合、フィルムの作製時のキャスト溶媒に対する溶解性に優れ、かつ塩基性条件下では安定であり酸性条件下においては容易に加水分解される性質を満たすための適切な保護基がないという問題がある。

【特許文献１】特開平１１－３２２６５６号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、フィルムの作製時のキャスト溶媒に対する溶解性に優れ、かつアルカリ現像液には安定で、酸により温和な条件下で容易に脱保護が可能となる新規化合物およびこの化合物を用いることにより高感度、高解像度のパターン形成が期待できる感放射線性樹脂組成物の提供を目的とする。

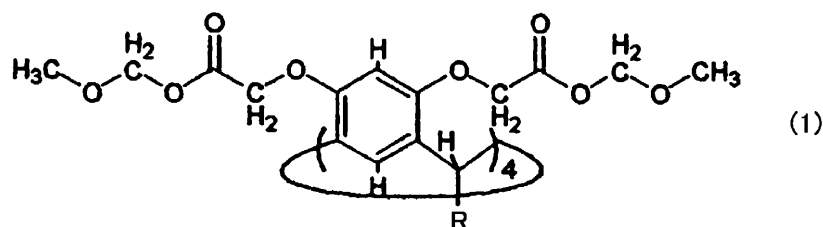
【課題を解決するための手段】

【０００４】

本発明の新規化合物は、下記式（１）で表されることを特徴とする。

20

【化２】

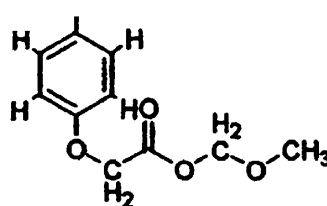


ここで

R:



または



30

【０００５】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有し、上記酸解離性基含有樹脂が上記式（１）で表される新規化合物であることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【０００６】

本発明は温和な条件下で化学反応させることにより、アセタール残基を有する新規化合物のカリックスレゾルシンアレーン誘導体を得られる。この新規化合物は一般有機溶媒に対して高い溶解性を示し、３００℃付近で熱分解が起き、耐熱性に優れている。

また、この新規化合物を酸解離性基含有樹脂として用いた感放射線性樹脂組成物は、アルカリ現像液には安定で、放射線照射により発生する酸により温和な条件下で容易に脱保護が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 0 7 】

式 (1) で表される新規化合物は、以下の 3 工程を経て合成できる。

第 1 工程として、カリックス [4] レゾルシンアレーン類よりエチルエステル残基を有するカリックス [4] レゾルシンアレーン類を合成する。

原料となるカリックス [4] レゾルシンアレーン類は、公知の方法により合成することができる。例えばレゾルシノールとパラアルデヒドとの反応により、C - メチル - カリックス [4] レゾルシンアレーンを、レゾルシノールとパラヒドロキシベンズアルデヒドとの反応により、C - 4 - ヒドロキシフェニルカリックス [4] レゾルシンアレーンを、それぞれ合成できる。

また、カリックス [4] レゾルシンアレーン類にエチルエステル残基の導入は、例えばプロモ酢酸エチルとの反応により行なうことができる。 10

【 0 0 0 8 】

第 2 工程として、エチルエステル残基を加水分解することによりカルボキシル基を有するカリックス (4) レゾルシンアレーン誘導体類を合成する。加水分解は、例えば水酸化カリウム水溶液を用いて行なうことができる。

第 3 工程として、カルボキシル基を有するカリックス (4) レゾルシンアレーン誘導体類のカルボキシル基とクロロメチルメチルエーテルとの反応を、塩基として例えばトリエチルアミンを用い、温和な条件下で反応させることにより、アセタール残基を有するカリックス (4) レゾルシンアレーン誘導体類を合成できる。

【 0 0 0 9 】

得られたカリックスレゾルシンアレーン誘導体は酸解離性基含有樹脂として利用できる。 20

カリックスレゾルシンアレーン誘導体は酸触媒によりアセタール基が脱離してカルボキシル基を生成し、これにより所定の溶媒への溶解性が大きく変化する。このため、この化合物と感放射線性酸発生剤等を含有させることにより、感放射線性樹脂組成物が得られる。

感放射線性酸発生剤としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X 線等の放射線による露光により酸を発生する成分であれば使用でき、母核と発生する酸とからなる。

母核としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩 (テトラヒドロチオフェニウム塩を含む)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等のオニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等が挙げられる。 30

また、発生する酸としては、アルキルあるいはフッ化アルキルスルホン酸、アルキルあるいはフッ化アルキルカルボン酸、アルキルあるいはフッ化アルキルスルホニルイミド酸等が挙げられる。

感放射線性樹脂組成物には、(1) 露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤、(2) ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を示す、酸解離性有機基を含有する / しない脂環族添加剤、(3) 塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤、(4) 感度等を改良する作用を示す増感剤、(5) ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等の添加剤を更に配合することができる。 40

【 0 0 1 0 】

本発明に係る感放射線性樹脂組成物は、例えば Kr F、Ar F、電子線および X 線などに感応するポジ型の化学増幅型レジスト材料として有用である。カリックスレゾルシンアレーン誘導体はある程度大きな分子量を有することから成膜性を備えるので、この誘導体単独で化学増幅型レジスト材料の基体として利用できる。あるいは、他の成膜性を有する樹脂と併用して化学増幅型レジスト材料の基体としてもよい。カリックスレゾルシンアレーン誘導体は直鎖状の樹脂などに比べて分子サイズが小さいため、この化合物を含むレジ 50

スト材料は高解像度なパターンを形成可能であり、また形成されたパターンにおいていわゆるエッジラフネスが少なくなる。また、Rを有することにより、溶媒に対する溶解性が向上する。さらに、このレジスト材料はポジ型であるため、膨潤による悪影響が抑えられるという利点もある。

【実施例】

【0011】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および参考例における各測定・評価は、下記の装置・方法で行なった。

赤外分光測定装置 (IR) : 日本分光株式会社 FT/IR-420、BIORAD (株) RT/IR-Excaliber FTS 300MX 10

核磁気共鳴測定装置 (^1H NMR) : 日本電子 (株) ECA-500 500MHz-NMR

質量分析装置 (MALDI-TOFMS) : 島津製作所 SHIMAZU/KRATOS マトリックス支援レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置 KOMPACTMALDI IVtDE

熱重量減少測定装置 (TG/DTA) : セイコーインスツルメンツ株式会社 Seiko Instruments EXTAR 6000TG-DTA6200 (測定条件: 窒素気流下、昇温速度 10 /min、開放型アルミニウムパン)

光反応装置

20

超高圧水銀灯: USHIOUIS-25102

照度計: USHIOUIT-150 紫外線積算光量計

遠心分離機: KUBOTA2010

【0012】

実施例および参考例に使用した試薬および溶媒は以下のものである。

テトラブチルアンモニウムブロミド (以下、TBABと略称する) は、脱水蒸留した酢酸エチルで再結晶したものを使用した。N-メチル-2-ピロリドン (以下、NMPと略称する)、ジメチルホルムアミド (以下、DMFと略称する)、ピリジン、トリエチルアミン (以下、TEAと略称する)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (以下、DBUと略称する) は、水酸化カルシウムを用いて予備乾燥を行なった後、水酸化カルシウムの存在下で蒸留精製した。テトラヒドロフラン (以下、THFと略称する) は無水硫酸マグネシウムを用いて予備乾燥をした後、ナトリウムの存在下で蒸留精製した。レゾルシノール、パラアルデヒド、パラヒドロキシベンズアルデヒド、炭酸セシウム、炭酸カリウム、プロモ酢酸、プロモ酢酸エチル、n-ブチルビニルエーテル、2,3-ジヒドロキシフラン、トリフェニルホスフィン、無水コハク酸、クロロメチルメチルエーテル、クエン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムは市販品をそのまま使用した。光酸発生剤であるビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィド-ビス(ヘキサフルオロフォスフェート) (以下、DPSPと略称する) は市販品をそのまま使用した。 30

【0013】

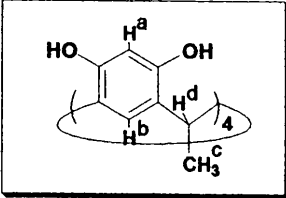
40

参考例 1

C-メチル-カリックス[4]レゾルシンアレーン (以下、CRA-aと略称する) を以下の方法で合成した。

レゾルシノール 33.00g (0.3モル) とパラアルデヒド 2.30g (0.1モル) をメタノール: 蒸留水 = 1:1 の混合溶液 200ミリリットルに溶解させた。この溶液を攪拌しながら 5 まで冷却させ、塩酸 15ミリリットルをゆっくり滴下した。滴下後、この溶液を 45分間還流させた。反応終了後、室温まで冷却し、析出した黄色固体をろ別し、蒸留水で3回、メタノールで2回洗浄後、固体を室温で24時間減圧乾燥を行ない粉末状の白色固体を得た。構造確認はIR、 ^1H NMRスペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表1に示す。 50

【表 1】

・収量 27.31 g (67 %) ・IR (film, cm^{-1}) : 3411 ($\nu_{\text{O-H}}$) 2928, 2870 ($\nu_{\text{C-H}}$) 1619, 1517, 1424 ($\nu_{\text{C=C aromatic}}$) ・$^1\text{H}$ NMR (270 MHz, CDCl_3, TMS) δ (ppm) : 1.32 (d, $J_{\text{cd}}=6.60$ Hz, 3.0 H, CH_3) 4.44 (q, $J_{\text{cd}}=6.60$, 1.0 H, CH) 6.11 (s, 1.0 H, aromatic H^{a}) 6.77 (s, 1.0 H, aromatic H^{b}) ・質量分析 (MALDI-TOF MS) 計算値 (m/z) 567.60 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 実測値 (m/z) 567.32 $[\text{M}+\text{Na}]^+$	
---	--

10

20

【 0 0 1 4 】

参考例 2

C - 4 - ヒドロキシフェニルカリックス [4] レゾルシンアレーン (以下、C R A - b と略称する) を以下の方法で合成した。

参考例 1 と同様の操作により、塩酸 2 ミリリットルを用い、レゾルシノール 5 . 5 0 g (5 . 0 ミリモル) とパラヒドロキシベンズアルデヒド 6 . 1 4 g (5 . 0 ミリモル) との反応をメタノール 2 0 ミリリットル中、4 5 分間還流を行なった。反応終了後、室温まで冷却し、析出した淡赤色固体をろ別し、蒸留水、メタノール、アセトンの順で十分に洗浄を行なった。これを室温で 2 4 時間減圧乾燥し、粉末状の淡赤色固体を得た。構造確認は IR、 ^1H NMR スペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表 2 に示す。

30

【表 2】

・収量 8.94 g (80 %)

・IR (film, cm^{-1}) : 3407 ($\nu_{\text{O-H}}$)

3020 ($\nu_{\text{C-H}}$)

1675, 1610, 1510 ($\nu_{\text{C=C aromatic}}$)

・ ^1H NMR (270 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, TMS)

δ (ppm) : 5.41~5.56 (m, 1.0 H, CH)

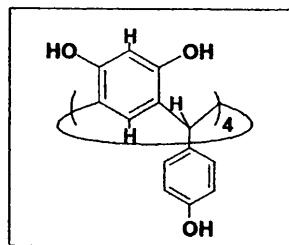
6.09~6.45 (m, 6.0 H, aromatic H)

7.80~8.41 (m, 3.0 H, OH)

・質量分析 (MALDI-TOF MS)

計算値 (m/z) 876.77 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

実測値 (m/z) 877.40 $[\text{M}+\text{Na}]^+$



10

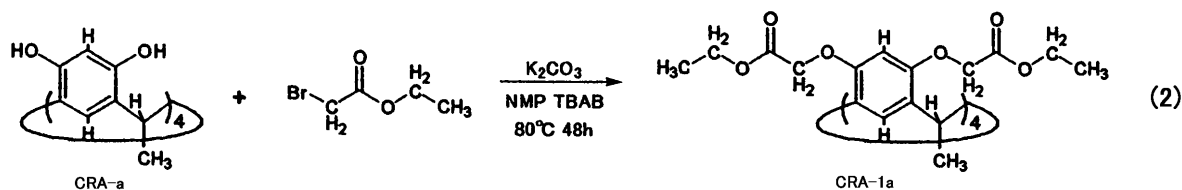
20

【0015】

参考例 3

エチルエステル残基を有する CRA - a 誘導体 (以下、CRA - 1a と略称する) を以下の方法で合成した。反応式を式 (2) に表す。

【化 3】



30

100 ミリリットル容器に CRA - a を 5.50 g (10 ミリモル水酸基当量 80 ミリモル) と炭酸カリウムを 16.58 g (120 ミリモル) と TBAB を 0.32 g (0.25 ミリモル) を量り取り、NMP を 25 ミリリットル加え、室温で 12 時間攪拌した。これにプロモ酢酸エチルを 20.02 g (120 ミリモル) を加え、窒素雰囲気下、75 で 48 時間攪拌した。反応後、塩をろ過により除去し、酢酸エチルで希釈し、次に反応混合物を蒸留水で 5 回洗浄を行なった。酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、乾燥剤をろ別、酢酸エチルを減圧留去し、*n*-ヘキサンを用いて再沈精製を 2 回行なった。析出した沈殿物を室温で 24 時間減圧乾燥を行ない淡褐色固体を得た。構造確認は IR、 ^1H NMR スペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表 3 に示す。

40

【表 3】

・ エーテル化率 100 %
・ 収量 11.14 g (91 %)
・ IR (film, cm^{-1}) : 2978, 2932, 2874 ($\nu_{\text{C-H}}$)
1750 ($\nu_{\text{C=O ester}}$)
1613, 1587, 1499 ($\nu_{\text{C=C of aromatic}}$)
1157 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)
・ ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS)
δ (ppm) : 1.10~1.30 (m, 6.0H, CH_2CH_3)
1.40~1.50 (m, 3.0H, CHCH_3)
4.15~4.20 (m, 8.0H, O-CH_2 , $\text{O-CH}_2\text{CH}_3$)
4.65~4.70 (m, 1.0H, CHCH_3)
6.00~6.30 (m, 1.0H, aromatic H)

10

20

表 3 に示すように、IR スペクトルではフェノール性水酸基が完全に消失し、代わってエチルエステル部位のカルボニル基に基づく吸収が 1750 cm^{-1} に認められた。また、 ^1H NMR の結果から、エチルエステル基に帰因するピークが確認されている。さらに、積分値が計算値と一致したことから、得られた生成物は目的とする CRA-1a であることが明らかになった。

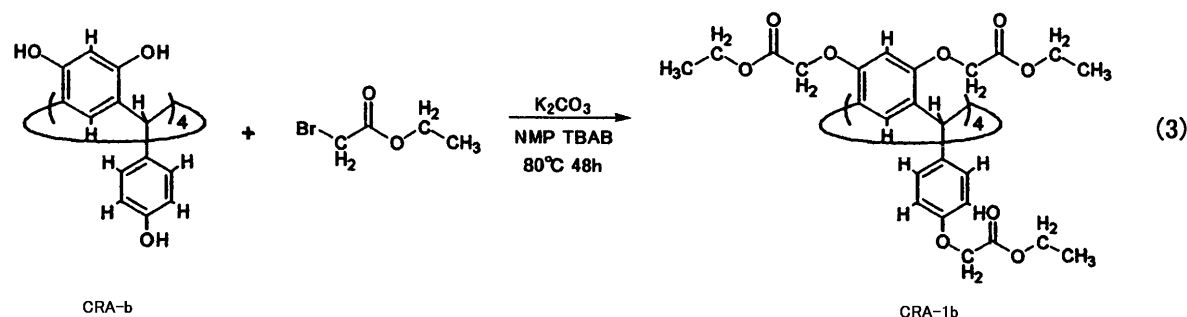
【0016】

参考例 4

30

エチルエステル残基を有する CRA-b 誘導体（以下、CRA-1b と略称する）を以下の方法で合成した。反応式を式（3）に表す。

【化 4】



40

100 ミリリットル容器に CRA-b を 8.82 g (10 ミリモル水酸基当量 120 ミリモル) と炭酸カリウムを 24.90 g (180 ミリモル) と TBAB を 0.54 g (0.38 ミリモル) を量り取り、NMP を 25 ミリリットル加え、室温で 12 時間攪拌した。これにプロモ酢酸エチルを 30.12 g (180 ミリモル) を加え、窒素雰囲気下、75℃ で 48 時間攪拌した。反応後、塩をろ過により除去し、酢酸エチルで希釈し、次に反応混合物を蒸留水で 5 回洗浄を行った。酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、乾燥剤をろ別、酢酸エチルを減圧留去し、n-ヘキサンを用いて再沈精製を 2 回行った。析出した沈殿物を室温で 24 時間減圧乾燥を行ない淡褐色固体を得た。構造確認は IR

50

、 ^1H NMR スペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表 4 に示す。

【表 4】

・エーテル化率 100 %

・収量 16.82 g (89 %)

・IR (film, cm^{-1}) : 2983, 2935 ($\nu_{\text{C-H}}$)

1759, 1733 ($\nu_{\text{C=O ester}}$)

1609, 1586, 1508 ($\nu_{\text{C=C of aromatic}}$)

1110, 1080 ($\nu_{\text{C-O-C ester}}$)

・ ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ (ppm) : 1.45~1.85 (m, 9.0H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

3.75~4.90 (m, 12.0H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2-$)

5.89~6.25 (m, 7.0H, CH , aromatic H)

10

20

表 4 に示すように、IR スペクトルではフェノール性水酸基が完全に消失し、代わってエチルエステル部位のカルボニル基に基づく吸収が 1759 cm^{-1} 、 1733 cm^{-1} に認められた。また、 ^1H NMR の結果から、エチルエステル基に帰因するピークが確認されている。さらに、積分値が計算値と一致したことから、得られた生成物は目的とする CRA-1b であることが明らかになった。

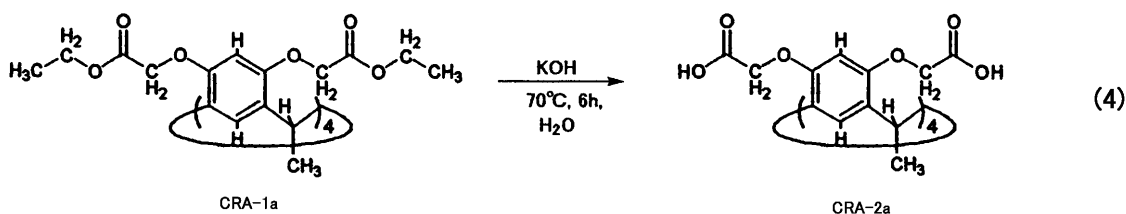
【0017】

参考例 5

カルボキシル基を有する CRA-a 誘導体（以下、CRA-2a と略称する）を以下の方法で合成した。反応式を式（4）に表す。

30

【化 5】



100 ミリリットルナスフラスコにエチルエステル残基を有する CRA-1a を 1.23 g (1.0 ミリモル水酸基当量 8.0 ミリモル)、TBAB を 0.32 g (0.32 モル)、KOH を 0.73 g (12.0 ミリモル)、さらに 10 ミリリットルの蒸留水を加えて 6 時間攪拌させた。反応終了後、溶液をクエン酸水溶液に滴下し、室温で 1 時間攪拌した。この混合物を遠心分離機により固層と液層に分け、得られた固体を 50 ミリリットルの蒸留水でよく洗浄し、遠心分離機を用いて固体を回収した。得られた固体に THF 250 ミリリットルを加え、3 時間攪拌し、沈殿物を桐山ロータで回収した。得られた固体を室温で 24 時間減圧乾燥を行ない粉末白色固体を得た。構造確認は IR、 ^1H NMR スペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表 5 に示す。

40

【表 5】

・収量 9.93 g (97 %)

・IR (film, cm^{-1}) : 3435 ($\nu_{\text{O-H}}$ calboxyl)

2962, 2930 ($\nu_{\text{C-H}}$)

1690 ($\nu_{\text{C=O}}$ calboxyl)

1500 ($\nu_{\text{C=C}}$ of aromatic)

・質量分析 (MALDI-TOF MS)

計算値 (m/z) 1031.25 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

実測値 (m/z) 1035.34 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

10

IRスペクトルではエチルエステル部位のカルボニル基に基づく $\text{C}=\text{O}$ の吸収 1750 cm^{-1} が 1690 cm^{-1} にシフトしているためカルボキシル基が確認できる。また、MALDI-TOFMSの結果から、ピークが確認されていることから、得られた生成物は目的とするCRA-2aであると認められる。

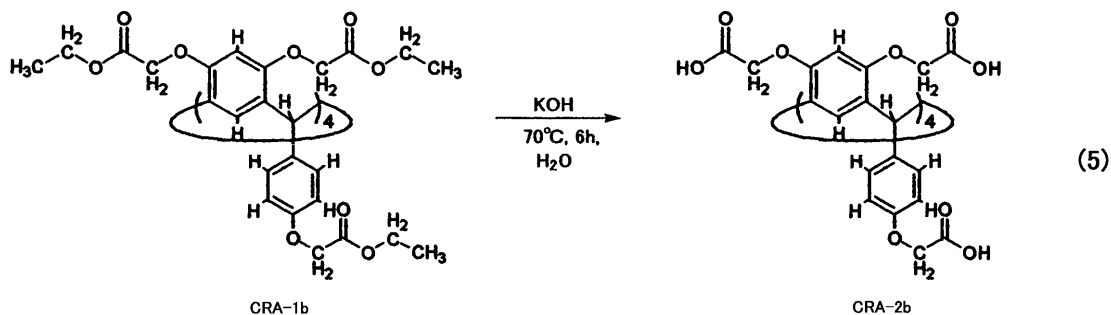
20

【0018】

参考例 6

カルボキシル基を有するCRA-b誘導体（以下、CRA-2bと略称する）を以下の方法で合成した。反応式を式（5）に表す。

【化 6】



30

100ミリリットルナスフラスコにエチルエステル残基を有するCRA-1bを1.92g（1.0ミリモル水酸基当量1.2ミリモル）、TBABを0.54g（0.48モル）、KOHを1.11g（18ミリモル）、さらに10ミリリットルの蒸留水加え70で6時間撹拌させた。反応終了後、溶液をクエン酸水溶液に滴下し、室温で1時間撹拌した。この混合物を遠心分離機により固層と液層に分け、得られた固体を50ミリリットルの蒸留水でよく洗浄し、遠心分離機を用いて固体を回収した。得られた固体にTHE250ミリリットル加え、3時間撹拌し、沈殿物を桐山ルートで回収した。得られた個体を室温で24時間減圧乾燥を行ない粉末黄色固体を得た。構造確認はIR、 ^1H NMRスペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表6に示す。

40

【表 6】

・収量 1.50 g (96 %)

・IR (film, cm^{-1}) : 3442 ($\nu_{\text{O-H}}$ carboxyl)

2918 ($\nu_{\text{C-H}}$)

1730 ($\nu_{\text{C=O}}$ carboxyl)

1584, 1505 ($\nu_{\text{C=C}}$ of aromatic)

・質量分析 (MALDI-TOF MS)

計算値 (m/z) 1592.85 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

実測値 (m/z) 1595.46 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

10

IRスペクトルではエチルエステル部位のカルボニル基に基づく $\text{C}=\text{O}$ の吸収 1759 cm^{-1} 、 1733 cm^{-1} が 1730 cm^{-1} にシフトしているためカルボキシル基が確認できる。また、MALDI-TOFMSの結果から、ピークが確認されていることから、得られた生成物は目的とする CRA-2a, 2b であることが認められる。

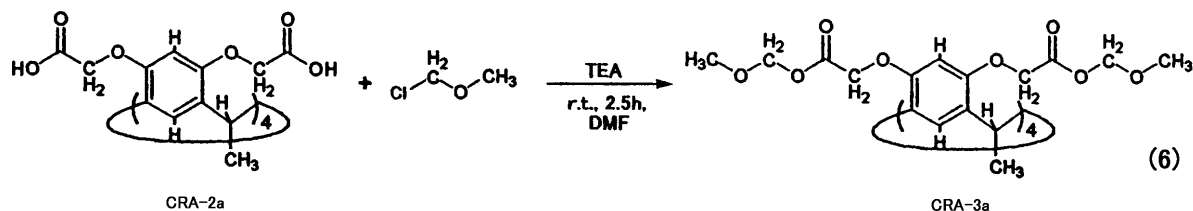
20

【0019】

実施例 1

新規化合物のアセタール残基を有する CRA-a 誘導体（以下、CRA-3a と略称する）を以下の方法で合成した。反応式を式（6）に表す。

【化 7】



30

25ミリリットル容器にCRA-2aを2.52g（25ミリモル水酸基当量200ミリモル）とトリエチルアミンを4.01g（400ミリモル）を量り取り、DMFを20ミリリットル加え、回転子を入れ、室温で1時間攪拌した。これにクロロメチルメチルエーテルを2.39g（300ミリモル）を加え、窒素雰囲気下、室温で2時間攪拌した。反応後、塩をろ過により除去し、酢酸エチルで希釈し、反応混合物を蒸留水で5回洗浄した。次に、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過後、減圧留去し、析出した固体を室温で24時間減圧乾燥した。その結果、生成物として粉末状の白色固体を得た。構造確認はIR、 ^1H NMRスペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表7および図1に示す。

40

【表 7】

- ・ エーテル化率 100 %
- ・ 収量 0.72 g (21 %)
- ・ IR (film, cm^{-1}) : 2963, 2875, 2833 ($\nu_{\text{C-H}}$)
 - 1763 ($\nu_{\text{C=O ester}}$)
 - 1613, 1587, 1501 ($\nu_{\text{C=C of aromatic}}$)
 - 1158, 1078 ($\nu_{\text{CO-O}}$)
 - 929 ($\nu_{\text{O-C-O acetal}}$)
- ・ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS)
 - δ (ppm) : 1.45~1.50 (m, 3.0H, CHCH_3)
 - 3.30~3.50 (m, 6.0H, O-CH_3)
 - 4.20~4.75 (m, 5.0H, O-CH_2 , CHCH_3)
 - 5.25~5.30 (m, 4.0H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$)
 - 6.20~6.30 (m, 1.0H, aromatic H)

10

20

IR スペクトルでは、カルボキシル基の OH のピークが完全に消失し、 $\text{C}=\text{O}$ のピークが 1690 cm^{-1} から 1763 cm^{-1} にシフトし、さらに、アセタール基に起因するピークが 929 cm^{-1} に確認された。また、 $^1\text{H NMR}$ の結果から、アセタール基に帰因するピークが現れ、さらに、積分値が計算値と一致した。これらの結果から、得られた生成物は目的とする CRA-3a であることが確認された。

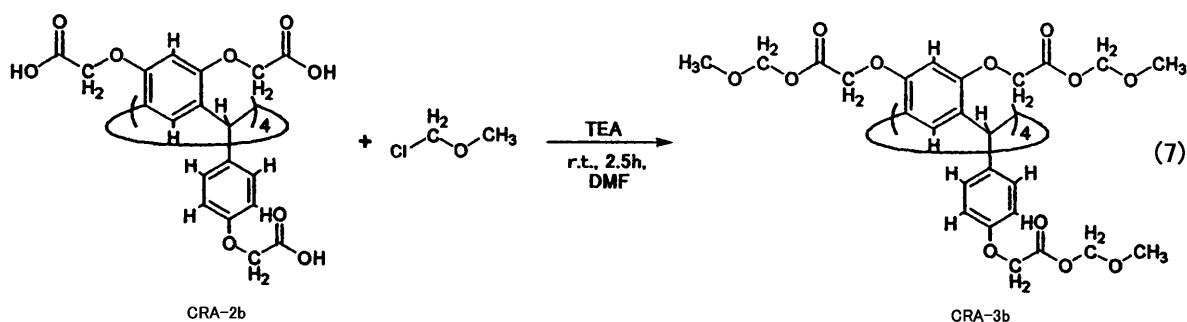
30

【0020】

実施例 2

新規化合物のアセタール残基を有する CRA-b 誘導体（以下、CRA-3b と略称する）を以下の方法で合成した。反応式を式（7）に表す。

【化 8】



40

25 ミリリットル容器に CRA-2b を 1.6 g (10 ミリモル水酸基当量 120 ミリモル) とトリエチルアミンを 2.42 g (240 ミリモル) を量り取り、DMF を 20 ミリリットル加え、回転子を入れ、室温で 1 時間攪拌した。これにクロロメチルメチルエーテルを 1.41 g (180 ミリモル) を加え、窒素雰囲気下、室温で 2 時間攪拌した。反応後、塩をろ過により除去し、酢酸エチルで希釈し、反応混合物を蒸留水で 5 回洗浄した

50

。次に、酢酸エチル層を硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ過後、減圧留去し、析出した固体を室温で24時間減圧乾燥した。その結果、生成物として粉末状の淡黄色固体を得た。構造確認はIR、 ^1H NMRスペクトルおよび質量分析により行なった。結果を表8および図2に示す。

【表8】

・エーテル化率 100 %

・収量 0.89 g (45 %)

・IR (film, cm^{-1}) : 2913, 2832 ($\nu_{\text{C-H}}$)

1769 ($\nu_{\text{C=O ester}}$)

1608, 1584, 1507 ($\nu_{\text{C=C of aromatic}}$)

1153, 1074 ($\nu_{\text{CO-O}}$)

928 ($\nu_{\text{O-C-O acetal}}$)

・ ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ (ppm) : 3.20~3.50 (m, 9.0H, O-CH_3)

4.30~4.60 (m, 6.0H, O-CH_2)

5.00~5.30 (m, 6.0H, $\text{O-CH}_2\text{-O}$)

5.80~5.90 (m, 1.0H, CH)

6.00~6.65 (m, 6.0H, aromatic H)

10

20

IRスペクトルでは、カルボキシル基のOHのピークが完全に消失し、C=Oのピークが 1730 cm^{-1} から 1769 cm^{-1} にシフトし、さらに、アセタール基に起因するピークが 928 cm^{-1} に確認された。また、 ^1H NMRスペクトルの結果から、アセタール基に帰因するピークが現れ、さらに、積分値が計算値と一致した。これらの結果から、得られた生成物は目的とするCRA-3bであることが確認された。

30

【0021】

実施例3

ブレンステッド酸発生型の光酸発生剤であるDPSPを、実施例1で得られたカリックスレゾルシンアレーン誘導体に、そのアセタール残基に対して5モル%添加し、クロロホルムに溶解させ、均一になるまで攪拌して感放射線性樹脂組成物を得た。

【0022】

40

実施例4

ブレンステッド酸発生型の光酸発生剤であるDPSPを、実施例2で得られたカリックスレゾルシンアレーン誘導体に、そのアセタール残基に対して5モル%添加し、クロロホルムに溶解させ、均一になるまで攪拌して感放射線性樹脂組成物を得た。

【0023】

実施例1および実施例2で得られた酸解離性基含有樹脂となる新規化合物カリックスレゾルシンアレーン誘導体の熱的性質をTG測定により、実施例3および実施例4で得られた感放射線性樹脂組成物の光解重合性を超高圧水銀灯の光照射により測定した。また、各種溶媒に対する溶解性およびフィルム形成能を調べた。

(1) 熱的性質

50

実施例 1 および実施例 2 で得られたカリックスレゾルシンアレーン誘導体の T G を、熱重量減少測定装置を用いて、開放型アルミニウムパンに試料約 5 m g を入れ、窒素気流下、昇温速度 10 / m i n で測定した。結果を図 3 に示す。各試料はいずれも約 300 付近に熱分解開始が認められ、これより低い温度では変化が見られなかった。

(2) 光解重合性

実施例 3 および実施例 4 で得られた感放射線性樹脂組成物を K B r 板に塗布し、フィルムを作製した。その後、光源として 250 W 超高压水銀灯 (15.0 m W / c m² a t 365 n m) を用い、5 分間光照射を行なった。解重合反応の転化率は、F T - I R 測定装置を用い、フェニル基の吸収ピークを基準にし、アセタール残基の吸収ピークの減少により測定した。結果を図 4 に示す。

10

図 4 に示すように、照射 2 分後には実施例 3、実施例 4 の転化率はそれぞれ、80%、77% に達し、それ以上の変化は見られなかった。以上の結果から、光照射により発生した酸が触媒として働くことにより、室温で、連鎖的に光脱保護反応が進行することが明らかになった。

(3) 溶解性

実施例 1 および実施例 2 で得られたカリックスレゾルシンアレーン誘導体 3 m g に対し、種々の溶媒 1 ミリリットル加え、溶解性試験を行なった。その結果、メタノール、2 - プロパノール、ジメチルスルホオキシド、ジメチルアセトアミド、N M P、ジメチルホルムアミド、アセトン、T H F、酢酸エチル、2 - ヘプタノン、乳酸エチル、クロロホルム、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対してカリックスレゾルシンアレーン誘導体は室温で溶解した。またフィルム形成能を有していた。

20

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明に係る新規化合物は、式 (1) で表されるので、光解重合が連鎖的に起こりやすくなる。また、フィルム作製時のキャスト溶媒に対する溶解性に優れ、耐熱性に優れる。その結果、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】実施例 1 の ¹H N M R 分析結果である。

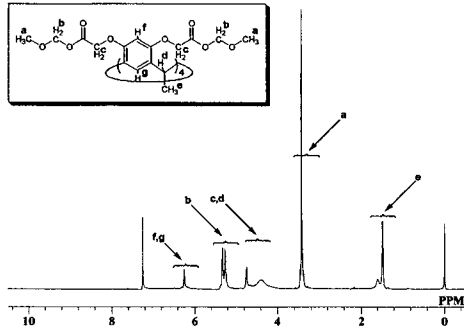
30

【図 2】実施例 2 の ¹H N M R 分析結果である。

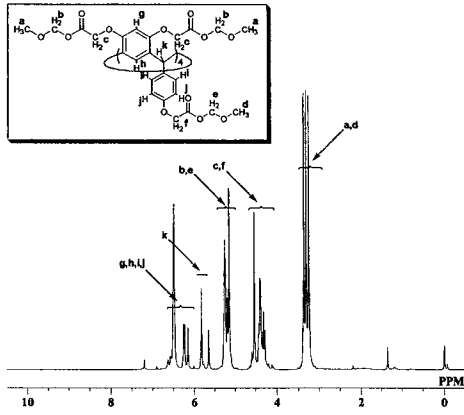
【図 3】実施例 1 および実施例 2 の T G である。

【図 4】実施例 1 および実施例 2 の解重合反応における転化率を示す図である。

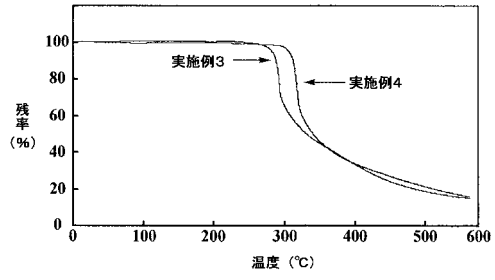
【 図 1 】



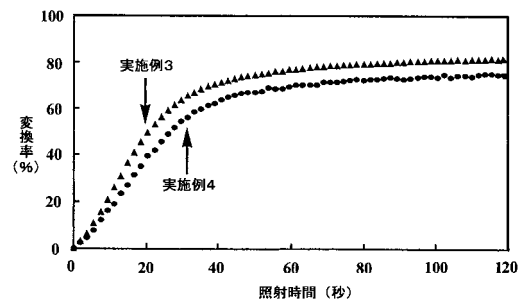
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AB16 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CC20
4H006 AA01 AA03 AB80 BJ50 BP10 BP30 KC14

【要約の続き】

【選択図】 図 1