

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4666859号  
(P4666859)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/039 601

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 503A

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/30 502R

請求項の数 30 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2001-517217 (P2001-517217)  
 (86) (22) 出願日 平成12年8月14日 (2000.8.14)  
 (65) 公表番号 特表2003-507759 (P2003-507759A)  
 (43) 公表日 平成15年2月25日 (2003.2.25)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2000/022314  
 (87) 國際公開番号 WO2001/013179  
 (87) 國際公開日 平成13年2月22日 (2001.2.22)  
 審査請求日 平成19年7月30日 (2007.7.30)  
 (31) 優先権主張番号 60/148,836  
 (32) 優先日 平成11年8月13日 (1999.8.13)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 60/149,622  
 (32) 優先日 平成11年8月16日 (1999.8.16)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508214972  
 インテレクチュアル ヴェンチャーズ ホ  
 ールディング 40 リミテッド ライア  
 ピリティ カンパニー  
 アメリカ合衆国 ネヴァダ州 89128  
 ラス ヴエガス ウエスト レイク ミ  
 ード ブールヴァード 7251 スイ  
 ト 300  
 (74) 代理人 100079108  
 弁理士 稲葉 良幸  
 (74) 代理人 100109346  
 弁理士 大貫 敏史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水処理可能なフォトレジスト組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水処理可能な光酸発生剤、水または塩基水溶液、及び水溶性ポリマーを含む水処理可能なポジフォトレジストであって、前記ポリマーが、熱処理により前記ポリマーを水または塩基水溶液に不溶性にする熱不安定性官能基、及び酸の光化学的発生によりポリマーの水または塩基水溶液への溶解性を復帰させる酸不安定性官能基を有し、前記酸不安定性基は酸性条件下で開裂を受けるカルボン酸エステルを含み、前記ポリマーはエステル開裂前は水または塩基水溶液に不溶性であるが、エステル開裂後は水及び塩基水溶液に溶解性である、上記フォトレジスト。

## 【請求項2】

該熱不安定性基がカルボン酸または塩を含み、該ポリマーが熱により脱炭酸を受けるものであり、脱炭酸前は該ポリマーは水または塩基水溶液に溶解性であるが、脱炭酸後は水または塩基水溶液に不溶性である、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項3】

該カルボン酸塩がアンモニウム塩または低分子量アルキルアンモニウム塩である、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項4】

該カルボン酸または塩がアルファシアノ、アルファカルボキシまたはベータカルボニル基を有する、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項5】

10

20

該カルボン酸または塩が置換マロン酸または塩を含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 6】

該ポリマーが 60 ~ 190 の温度で脱炭酸を受ける、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 7】

該カルボン酸エステルがカルボン酸の tert-ブチルエステルを含む、  
請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

該カルボン酸エステルがカルボン酸のイソボルニルエステルを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

該ポリマーがスチレンまたはアクリレートを含む、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 10】

該ポリマーがコポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

該コポリマーがアクリレートコポリマーを含む、請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

該光酸発生剤がポリマーの 0.5 ~ 1.5 質量 % の量で含まれる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

該光酸発生剤が、アリールジアゾニウム塩、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩及びイミドスルホネートからなる群より選択される、請求項 12 に記載の組成物。

20

【請求項 14】

さらに増感剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

少なくとも一つのカルボン酸塩及び少なくとも一つの酸不安定性基を含み、熱処理により脱炭酸を受け、かつ酸処理により開裂を受けるポリマー、水溶性光酸発生剤、及び水または塩基水溶液を含む水処理可能なポジフォトレジスト組成物であって、前記組成物は組成物の乾燥フィルムを製造することができること、前記フィルムは前記ポリマーの熱処理前は水または塩基水溶液に溶解性であり、熱処理後は水または塩基水溶液に不溶性であり、また前記フィルムを照射線に暴露すると水または塩基水溶液に溶解性になること、を特徴とする、上記組成物。

30

【請求項 16】

下記を含む水処理可能なポジフォトレジストの製造方法；熱不安定性官能基及び酸条件下で開裂を受けるカルボン酸エステルを含む酸不安定性官能基を有し、熱処理により水不溶性型ポリマーに変換可能であり、かつ照射により水溶性型ポリマーに復帰可能な水溶性ポリマー、水処理可能な光酸発生剤、及び水または塩基水溶液を含む溶液を基板に塗布して被覆基板を作成し、前記被覆基板を加熱して、基板から水を除去して該基板上にフィルムを形成し、かつ前記水溶性ポリマーを水不溶性型ポリマーに変換し、前記フィルムを照射線に選択的に暴露して水処理可能な光酸発生剤から酸を発生させて、発生した酸により水不溶性ポリマーを水溶性型ポリマーに復帰させ、及び前記暴露フィルムを水性現像液で現像して、ポジフォトレジストを製造する。

40

【請求項 17】

該基板が、セラミック材、シリコンウエハ、平版印刷版、磁気ディスク、プリント回路基板及びフレックスな回路要素用基板からなる群より選択される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

該溶液を、浸漬、スピンドルコーティング、ロールコーティング、スクリーン印刷、またはアプリケーターコーティングにより塗布する、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

50

該水溶性ポリマー及び水処理可能な光酸発生剤を、いずれかの順序で連続した操作で基板に塗布する、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

該熱不安定性基がカルボン酸または塩を含む、該ポリマーが熱により脱炭酸を起こす、請求項16に記載の方法。

【請求項21】

該カルボン酸塩がアンモニウム塩または低分子量アルキルアンモニウム塩を含む、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

該カルボン酸または塩がアルファシアノ、アルファカルボキシまたはベータカルボニル基を有する、請求項20に記載の方法。 10

【請求項23】

該カルボン酸または塩が置換マロン酸または塩を含む、請求項20に記載の方法。

【請求項24】

該被覆基板を60～190の温度で加熱する、請求項16に記載の方法。

【請求項25】

該カルボン酸エステルがカルボン酸のtert-ブチルエステルを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項26】

該カルボン酸エステルがカルボン酸のイソボルニルエステルを含む、請求項16に記載の方法。 20

【請求項27】

該照射線の波長が157nm～365nmである、請求項16に記載の方法。

【請求項28】

該照射線が、X線、極紫外線、及びイオンビーム照射線からなる群より選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項29】

該水性現像液が水または塩基水溶液を含む、請求項16に記載の方法。

【請求項30】

下記を含むプロセスにより製造される水処理可能なポジフォトレジスト組成物；  
熱不安定性官能基及び酸条件下で開裂を受けるカルボン酸エステルを含む酸不安定性官能基を有し、熱処理により水不溶性型ポリマーに変換可能であり、かつ照射により水溶性型ポリマーに復帰可能な水溶性ポリマー、水処理可能な光酸発生剤、及び水または塩基水溶液を含む溶液を基板に塗布して被覆基板を作成し、前記被覆基板を加熱して、基板から水を除去して該基板上にフィルムを形成し、かつ前記水溶性ポリマーを水不溶性型ポリマーに変換し前記フィルムを照射線に選択的に暴露して水処理可能な光酸発生剤から酸を発生させて、発生した酸が水不溶性ポリマーを水溶性型ポリマーに復帰させ、及び前記暴露フィルムを水性現像液で現像して、ポジフォトレジストを製造する。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許出願番号第60/148,836（出願日August 13, 1999）及び米国特許出願番号第60/149,622（出願日August 16, 1999）の優先権主張出願である。両出願は、本出願の一部としてここに引用する。

【0002】

（発明の技術分野）

本発明は水処理可能なフォトレジスト組成物、その使用及び製造方法に関する。

【0003】

（発明の背景）

フォトレジストは、プリント配線基板、シリコンウエハ、または平版印刷版のような基板上に画像を転写することができる組成物である。フォトレジスト層を薄いフィルムの表面上に被覆した後、そのフィルムを、典型的にはフォトマスクを通じて、紫外光又は電子ビームのような活性化照射線源に選択的に暴露する。フォトマスクは、不透明な領域と活性化工エネルギーに対して透明な他の領域を有する。不透明及び透明な領域により形成されるフォトマスクのパターンは、基板へ転写されるべき回路などのパターンを決定する。

基板を目的のパターンにおいて活性化照射線に選択的に暴露すると、フィルム層は改変されるか、または現像されなければならない。基板に転写された画像の現像は、パターンに従ったフォトレジストの選択的除去が必要である。フォトレジストはポジ型 (positive active) またはネガ型 (negative active) として特徴づけられるか、またはそれぞれポジ (positive tone) またはネガ (negative tone) を生ずるものと呼ばれる。ポジ型フォトレジストの暴露部分は光化学反応により未露光部より現像液により不溶性となる。この溶解性の差が未露光部のフォトレジストの選択的除去及び基板へのフォトマスク画像の転写を許容する。ポジ型フォトレジストの場合には、活性化照射線への暴露により、コーティングを未露光部より現像液へより溶解性にする。画像化されたフォトレジストは、メタル基板を減ずるようにエッチングするための保護コーティングとして作用してもよく (プリント アンド エッチとして知られている)、または露出した金属表面にさらに電気めっき法により積層させてもよい (プリント アンド プレートとして知られている)。そのレジストは次に選択的に除去してもよい。プリント アンド エッチプロセスでは、基板上の露出した金属をエッチングして、基板表面上に目的のパターンまたは回路を形成してもよい。

フォトレジスト組成物は、活性化照射線に対する暴露により選択的に活性化されて、フォトマスクに透明な領域のレジストフィルムにおいて酸触媒変換を生ずる光酸発生剤 (PAG) を含む。増感剤及び他の成分もまた、所定のフォトレジストの性質を最適化するために使用されてもよい。

半導体工業分野で使用されるフォトレジストは、典型的には有機溶媒からキャストされ、多くの場合において、現像液として有機溶媒または補助溶媒を必要とする。有機溶媒は、環境への意図しない放出の可能性、作業者の安全性 (operator safety hazards)、及び負の経済的影響を含む多くの不利益を伴う。従って、水処理可能なフォトレジスト組成物の開発の必要性がある。本発明は、これらの要求を満たすものである。

#### 【0004】

##### 発明の要約

本発明は、水性媒体からキャストでき、及び水性媒体により現像できるフォトレジストに關し、有機溶媒の実質的な使用の必要性を排除する。本発明の水処理可能なポジフォトレジスト組成物は、水処理可能な光酸発生剤、水及び水溶性ポリマーを含み、前記ポリマーは、熱により活性化されたとき該ポリマーを水に不溶性または水性塩基に不溶性にする熱不安定な官能基を有し、また光酸発生剤の作用により生じた酸により活性化したとき、該熱処理ポリマーを水または水性塩基に溶解性にする酸不安定性官能基を有する。

#### 【0005】

本発明はまた、

- (a) 少なくとも一つのカルボン酸塩及び少なくとも一つの酸不安定性基を含むポリマーであって、熱処理により脱炭酸を受け、また酸処理により開裂するポリマー；
- (b) 水溶性光酸発生剤；及び
- (c) 水または水性塩基；

を含む水処理可能なポジフォトレジスト組成物であって、前記組成物は組成物の乾燥フィルムを製造することができること、前記フィルムは前記ポリマーの熱処理前は水または水性塩基に溶解性であり、熱処理後は水または水性塩基に不溶性であり、また前記フィルムは照射線への暴露により水または水性塩基に溶解性になること、を特徴とする上記組成物を含む。

#### 【0006】

10

20

30

40

50

さらに、本発明は以下の工程を含むポジフォトレジスト組成物の製造方法に関する；

(a) 熱不安定性官能基及び酸不安定性官能基を有し、熱処理により水不溶性ポリマーに変換可能であり、かつ照射により水溶性ポリマーに復帰可能な水溶性ポリマー、水処理可能な光酸発生剤、及び水または水性塩基を含む溶液を基板に塗布して被覆基板を作成する工程；

(b) 前記被覆基板を加熱して、基板から水を除去して該基板上にフィルムを形成し、かつ前記水溶性ポリマーを水不溶性型ポリマーに変換する工程；

(c) 前記フィルムを照射線に選択的に暴露して水処理可能な光酸発生剤から酸を発生させて、発生した酸により水不溶性ポリマーを水溶性型ポリマーに復帰させる工程；及び

(d) 前記暴露フィルムを水性現像液で現像して、ポジフォトレジストを製造する工程。

また、本発明により上述した方法又はプロセスで水処理可能なポジフォトレジスト組成物を提供される。

#### 【0007】

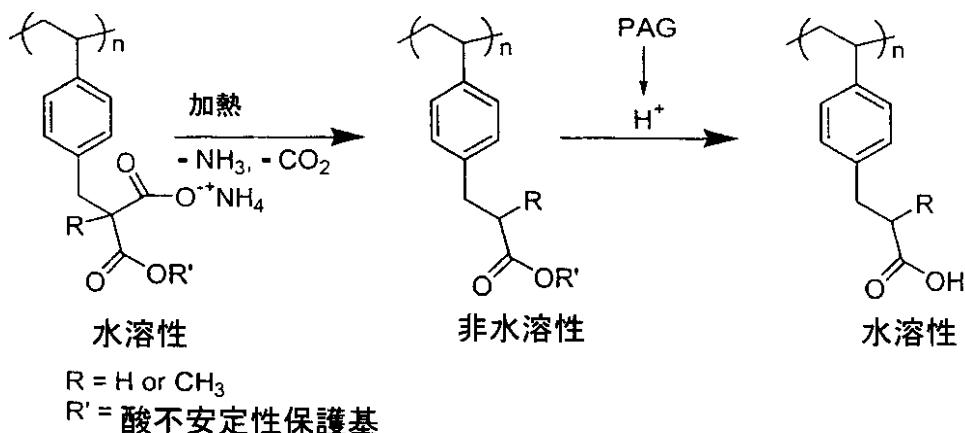
##### 特定の実施態様の記載

本発明の組成物はポジフォトレジスト組成物に関し、これは、キャスト及び現像に水性媒体を用いて、パターンをプリント回路基板、シリコンウエハ、平版印刷版、磁気ディスク、フレックスな回路要素用基板等に転写するのに用いることができる。水溶性ポジレジストの設計には、二つの溶解性の変換を取り入れることが必要である；水溶性処方は、初めにキャスティングプロセスにより不溶性にされなければならないが、フィルムを照射線に暴露する間に何らかの光化学プロセスに基づいて再びフィルムを溶解性にする手段がなければならない。このプロセスをスキーム1に示す。

#### 【0008】

##### 【化1】

#### スキーム1



#### 【0009】

本発明の水処理可能なレジスト組成物は、この二つの変換の要求を満たすことができ、また有用なフォトレジストに要求される他の条件も満たす。本発明の組成物は水溶性ポリマー、水処理可能な光酸発生剤、及び水または水溶性キャスティング溶媒及び現像液；または光酸発生剤または水を含むかまたは含まない水溶性ポリマーを含む。

#### 【0010】

##### ポリマー

本発明のポリマーは二以上のモノマーのホモポリマーであってもコポリマーであってよい。モノマーとしては、限定されないが、スチレン類、アクリレート類、メタクリレート類、メチリデンマロネート類、及びノルボルネン類、並びにこれらの類似体が挙げられる。コポリマーの場合、モノマー比に関して、本質的な制限はない。フォトレジストを基板

10

20

30

40

50

に塗布して、適宜乾燥するとフィルムが形成するので、フィルムの柔軟性、熱及び化学安定性等の物理的性質は、適するポリマー骨格システムを選択するにあたって考慮される。ポリマー又はコポリマーの側鎖官能基の選択により、以下のポリマーに到達する：(a) ポリマーの初期形態は水または水性塩基に溶解性である；(b) 加熱により化学的変換を受け、得られたポリマーは水、水性塩基、及び他のフォトレジスト現像水溶液に不溶性になる；及び(c) 続いて、酸に対する局地的な暴露により第二の化学的変換を受け、得られたポリマーは水、水性塩基、及び他のフォトレジスト現像水溶液に溶解性になる。

## 【0011】

本発明の一つの実施態様において、ポリマー又はコポリマーの側鎖は、少なくとも一つのカルボン酸基を遊離酸または塩として含み、かつ少なくとも一つの酸不安定保護基を有するカルボン酸を含む。この遊離カルボン酸または塩は、熱処理により脱炭酸を起こすことができる。カルボン酸には、-シアノ、-カルボキシルまたは-カルボニル酸を含む。-シアノカルボン酸の適する例としては、シアノ酢酸、-シアノアクリレート等が挙げられる。-カルボン酸としてはマロン酸、2-メチルマロン酸、メルドラム酸(Melidrum's Acid)、メチルメルドラム酸、マロン酸ハーフエステル等が挙げられる。一方、-カルボニル酸としては、アセト酢酸、3-ケトグルタル酸等が挙げられる。

## 【0012】

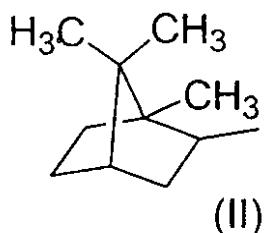
カルボン酸基の塩としては、ポリマーに水または水性塩基に対する溶解性をあたえるものであればいずれの塩でのよい。例としては、カルボン酸のアンモニウムまたはアルキルアンモニウム塩、カルボン酸のアルカリ及びアルカリ土類金属塩が挙げられ、低分子アンモニウム塩(例、アンモニウム、メチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム等)は、脱炭酸工程の加熱処理における揮発性のために特に好ましい。

## 【0013】

ポリマーの酸不安定性保護基としては、光酸発生剤の存在下、照射線の適用により開裂する基であればいずれの基であってもよい。酸不安定性保護基の例としては、制限されないが、式-C(O)OR<sub>1</sub>(I)で表されるエステル基(式中、R<sub>1</sub>はアルキル、アリール、または置換アルキル若しくはアリール基；フェノールのアルキル(e.g.、tert-ブチル)カーボネート；アセタール、及びケタールが挙げられる。好ましい実施態様としては、酸不安定性基は-C(O)OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>で表されるtert-ブトキカルボニル基(すなわち、式中、R<sub>1</sub>が-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)である。他の好ましい実施態様としては、R<sub>1</sub>は式(II)で表されるイソボルニル基、

## 【0014】

## 【化2】



## 【0015】

またはテトラヒドロピラニル基、またはテトラヒドロフラニル基である。

## 【0016】

当業者に既知の他の酸開裂基としては、式(III)で表されるイミド基が挙げられる：

## 【0017】

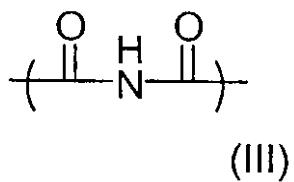
## 【化3】

10

20

30

40

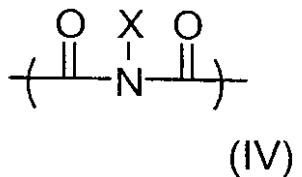


## 【0018】

上記基は、特定の基Xにより保護して、式(IV)で表される化合物を形成することができる。  
10

## 【0019】

## 【化4】



## 【0020】

20

これらのX基は、酸により開裂して非保護イミドを生ずることができる。カルボン酸のtert-ブチルエステル及びヒドロキシル基のtert-ブチルカーボネートを有するポリマーの合成方法は米国特許第4,491,628号に記載されている。

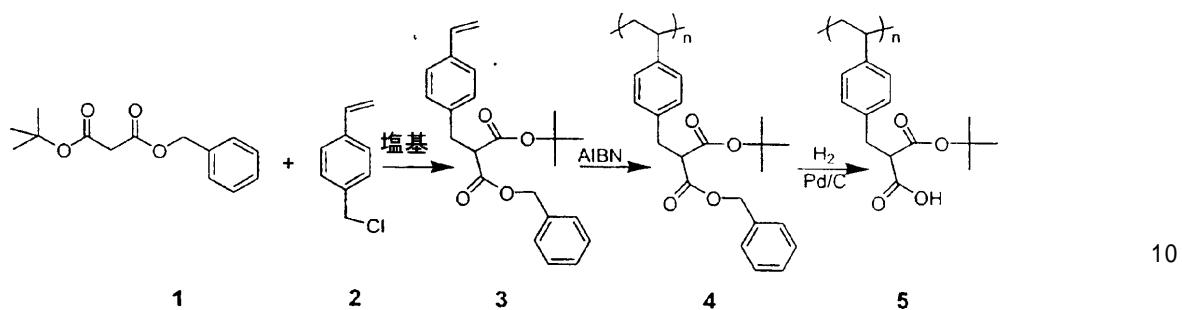
一つの実施態様において、酸不安定性基及びカルボニル酸の両方の基を有するホモポリマーが合成される。スキーム2及び3は、ポリ(モノ-tert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート5の二つの異なる経路が示す。スキーム2は、出発物質としてベンジルtert-ブチルマロネートを使用し、水溶性及びポリマー形成後の脱炭酸に必要な遊離カルボン酸基を生ずる。一方、スキーム3は、メルドラム酸7をマロネート誘導体として使用し、合成の最終工程でポリマーを形成する。

## 【0021】

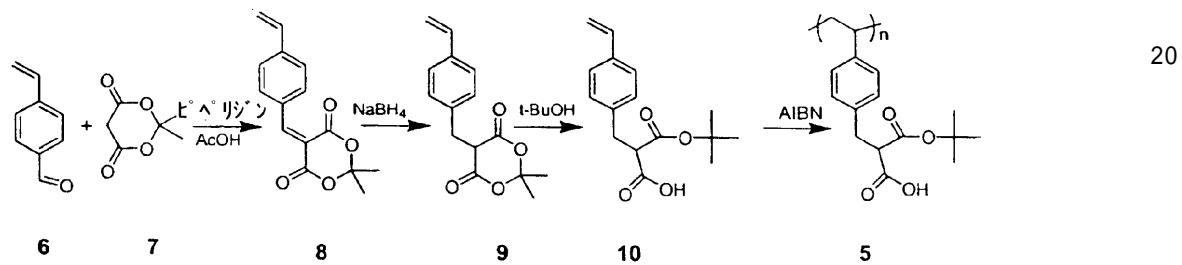
30

## 【化5】

## スキーム 2



## スキーム 3



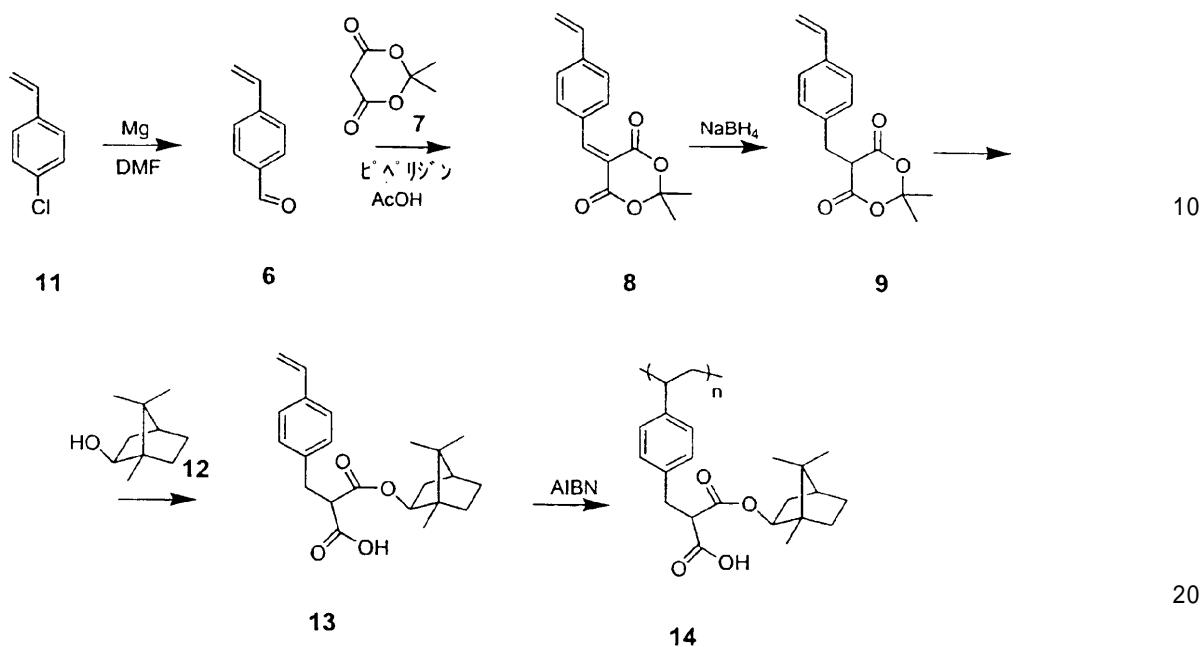
## 【0022】

また、スキーム 3 に概要が示される一般的方法について、スキーム 4 に示されるように、  
ポリ(モノ-イソボルニル2-(4-ビニルベンジル)マロネート)14の合成を例として示す。

## 【0023】

## 【化6】

## スキーム 4



## 【 0 0 2 4 】

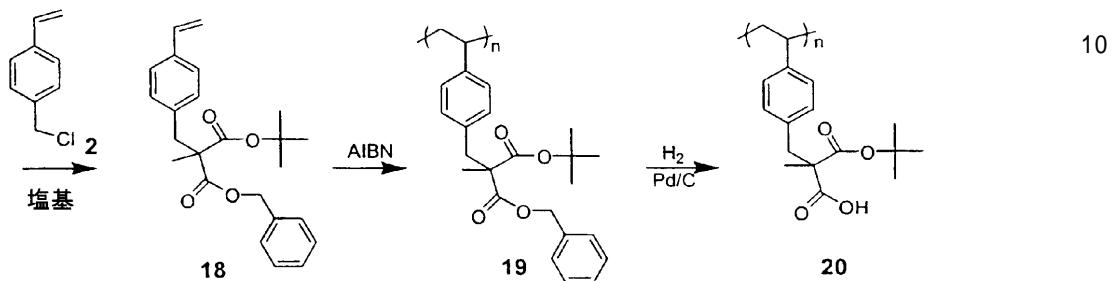
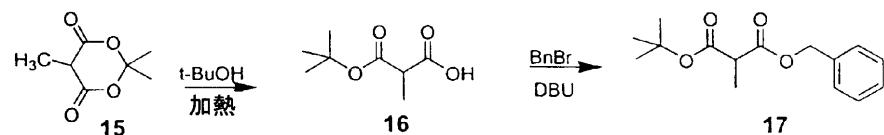
一つの実施態様において、本発明のポリマーはポリ(モノ-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)20である。メチル メルドラム酸から出発するポリ(モノ-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)20の合成は、下記スキーム 5 に示され、また別法がスキーム 6 に示される。

## 【 0 0 2 5 】

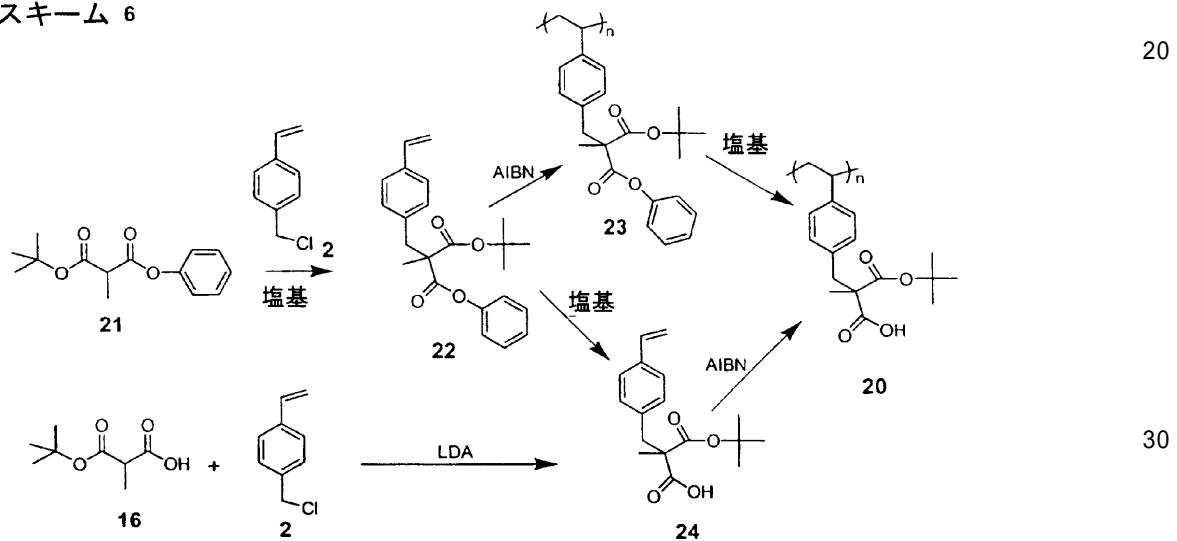
## 【化7】

30

## スキーム 5



## スキーム 6



## 【0026】

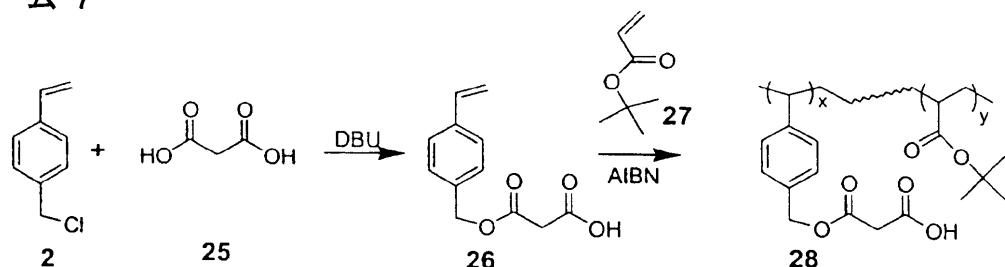
一つの実施態様において、本発明のコポリマーはポリ(モノ(4-ビニルベンジル)マロネート-co-tert-ブチル アクリレート)28である。ステレン-アクリレート コポリマーの製造スキームは下記のスキーム7に示されている。

## 【0027】

## 【化8】

40

## スキーム 7



50

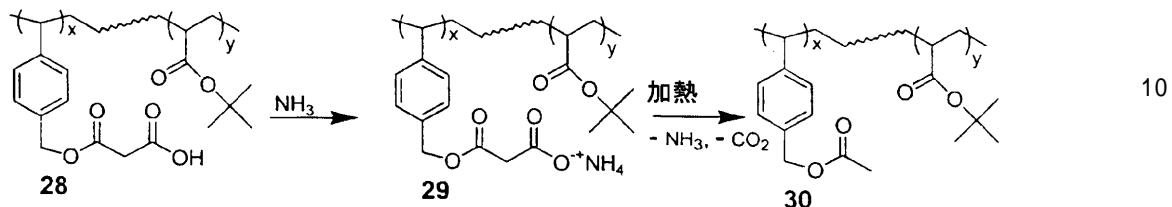
## 【0028】

塩形成（アンモニアとの）及び脱炭酸反応は下記スキーム8に例示されている。

## 【0029】

## 【化9】

## スキーム8



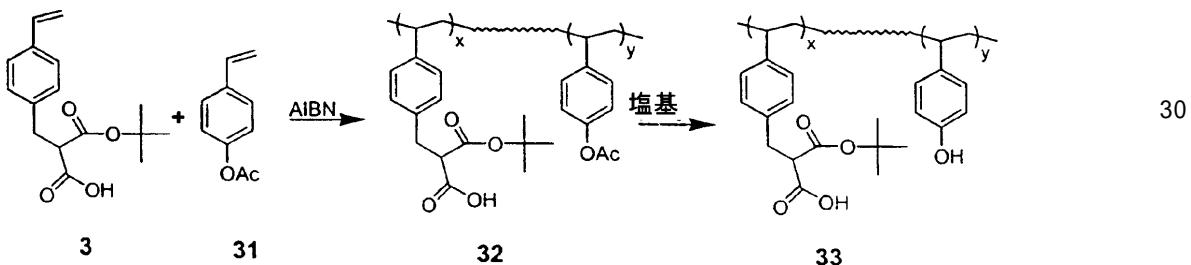
## 【0030】

一つの実施態様において、本発明のポリマーはポリ(モノ-tert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート-co-(4-ヒドロキシスチレン))33である。ポリ(モノ-tert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート-co-(4-ヒドロキシスチレン))33は、モノtert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート10及び4-アセトキシスチレン31の共重合を、フリーラジカル重合、続くアセトキシ基による加水分解により行い、作成することができる。これはスキーム9に示されている。

## 【0031】

## 【化10】

## スキーム9



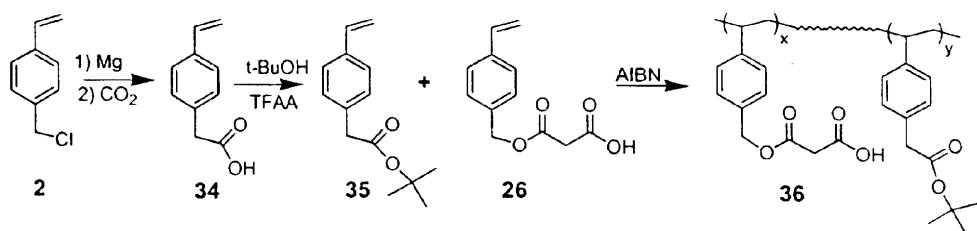
## 【0032】

他の実施態様において、ポリマーは、コポリマー ポリ(モノ(4-ビニルベンジル)マロネート-co-tert-ブチル-4-ビニルフェニルアセテート))36である。このコポリマー ポリ(モノ(4-ビニルベンジル)マロネート-co-tert-ブチル-4-ビニルフェニルアセテート))36は、下記スキーム10に示されるように、モノ-4-ベンジルマロネート26及びtert-ブチル-4-ビニルフェニルアセテート35のフリーラジカル共重合により作成することができ、後者は、4-クロロメチルスチレン2から、グリニヤール反応と続くtert-ブタノールによるエステル化により作成することができる。

## 【0033】

## 【化11】

## スキーム 10



10

## 【0034】

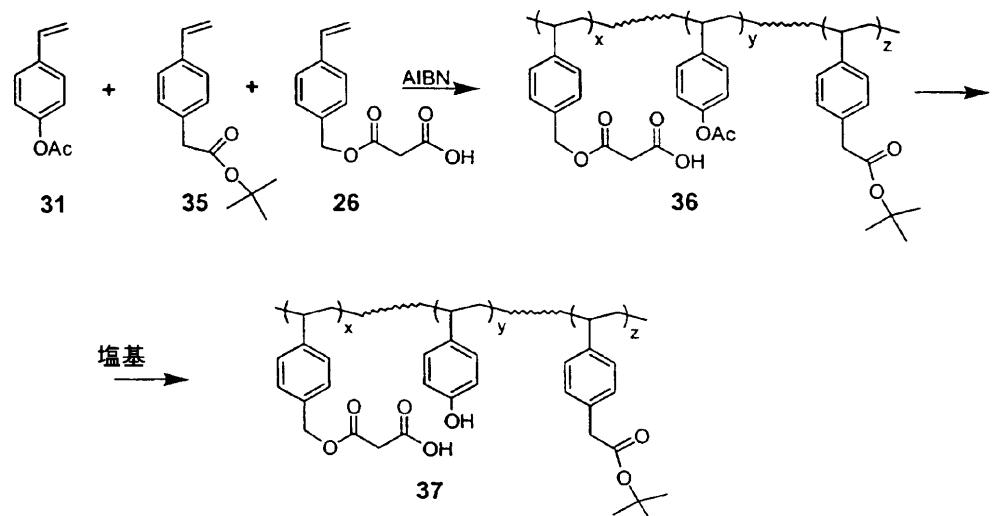
一つの実施態様において、ポリマーはターポリマー ポリ(モノ 4-ビニルベンジル マロネート-co-4-アセトキシスチレン-co-tert-ブチル-4-ビニルフェニルアセテート)37である。このターポリマーは、3つの各モノマー：モノ 4-ビニルベンジル マロネート26、4-アセトキシスチレン31、及びtert-ブチル-4-ビニルフェニルアセテート35、のフリーラジカルターポリマー化により作成することができる。得られたターポリマー36の水酸化アンモニウムによる塩基加水分解により、アセトキシ基の水酸基への加水分解が起こり、ターポリマー ポリ(モノ 4-ビニルベンジル マロネート-co-4-ヒドロキシスチレン-co-tert-ブチル-4-ビニルフェニルアセテート)37が形成される。これはスキーム11に示される。

20

## 【0035】

## 【化12】

## スキーム 11



30

40

## 【0036】

本明細書において使用されるフレーズ“水または水性塩基に溶解性”は、25において水1リットルあたり少なくとも1グラムの量で水または塩基水溶液に溶解する化学組成を意味する。同様に、フレーズ“水または水性塩基に不溶性”とは、25において水1リットルあたり少なくとも1グラムの量で水または塩基水溶液に溶解しようとしたときに、溶解しない (do not go into solution) 化学組成を意味する。

本発明のポリマーのカルボン酸塩官能基及び酸不安定性基は、ポリマー骨格の側鎖に位置することが好ましい。ポリマーは脱炭酸を起こすのに十分に高い温度に加熱すると熱脱炭酸を起こすという特徴を有する。脱炭酸の温度は60 ~ 約190 の範囲であり、好ましくは100 ~ 170 の範囲であり、より好ましくは110 ~ 140 の範囲である。ポリマーはま

50

た、脱炭酸前は水または水性塩基に通常溶解するが、脱炭酸後は水または水性塩基に不溶性になるという特徴を有する。

### 【0037】

#### 水溶性光酸発生剤

水処理可能な光酸発生剤(PAG)は、水溶性環境で機能するか、若しくは水溶性環境で現像でき、照射線に暴露すると酸を発生するものが挙げられる。好ましい光酸発生剤は、以下に限定されないが、アリールジアゾニウム、アリールスルホニウム、アリールヨードニウム、イミドスルホネート、ジアリールヨードニウム、トリアルキルスルホニウム、及びトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。様々なアニオン類を対イオンとして使用することができ、アニオン類としては以下に限定されないが、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロアルセネート(硫酸塩)、ヘキサフルオロホスフェート、及びトリフレートが挙げられる。ジアゾケトン及びポリヒドロキシ芳香族のエステル及び塩もまた使用してもよい。光酸発生剤は、照射線かつ任意に加熱によりポリマーの酸不安定性基を開裂して酸官能基を発生するのに十分ないずれの量で存在してもよい。使用される光酸発生剤は、典型的には、ポリマーの約1～約50%w/wであり、より好ましくは約0.5%～約15.0%w/wである。(High Perform. Polym., 7:503-515 (1995)参照)。

10

### 【0038】

#### 水処理可能なフォトレジスト組成物

本発明の水処理可能なフォトレジスト組成物は、典型的には水、ポリマー及び水溶性光酸発生剤(PAG)を含む。一つの実施態様において、ポリマーは全組成物の5～30質量%のレベルで存在し、一つの実施態様では全組成物の10～25質量%である。

20

本発明の水処理可能なフォトレジスト組成物は、組成物のフィルムをキャストするのに使用することができる。ポリマーの脱炭酸前は、その乾燥フィルムは水または水性塩基に不溶性であり、ポリマーの脱炭酸後には水または水性塩基に不溶性であるが、照射線に暴露し、酸不安定性保護基の開裂温度で加熱することにより、水または水性塩基に溶解性になるという性質を有する。光酸発生剤からの酸は、ポリマーの酸不安定性基を開裂して、酸官能基をその部分に発生させることができる。

### 【0039】

#### フォトレジスト方法

一つの実施態様において、本発明の組成物は、以下の工程を含む、ポジフォトレジストを製造するための基板の被覆に使用される：

30

(a) 熱不安定性官能基及び酸不安定性官能基を有し、熱処理により水不溶性型ポリマーに変換可能であり、かつ照射により水溶性型ポリマーに復帰可能な水溶性ポリマー、水処理可能な光酸発生剤、及び水または水性塩基を含む溶液を基板に塗布して被覆基板を作成する工程；

(b) 前記被覆基板を加熱して、基板から水を除去して前記基板上にフィルムを形成し、また前記水溶性ポリマーを水不溶性型ポリマーに変換する工程；

(c) 前記フィルムを照射線に選択的に暴露して水処理可能な光酸発生剤から酸を発生させて、発生した酸により水不溶性ポリマーを水溶性型ポリマーに復帰させる工程；及び

(d) 前記暴露フィルムを水性現像液で現像して、ポジフォトレジストを製造する工程。

40

### 【0040】

組成物の溶液は、基板に塗布されて被覆を形成し、形成した被覆は、加熱または前焼成され、水性溶媒を除去して目的のレジストフィルムを形成する。基板上に組成物を被覆するには、浸漬、スピンドルコーティング、ロールコーティング、スクリーンプリント、またはアプリケーターコーティング等のプロセスを使用してもよい。層の厚さは通常、約0.1～約10μmの範囲であり、好ましくは約0.5～約2.0μmである。(ポリマー及びPAGは基板に同時にまたはいずれかの順により連続して塗布することができる。)

前活性化焼成条件は、組成物中の成分、その比率及び目的の被覆層の厚さにより異なっていてもよい。通常、前焼成は、約1～60分間、好ましくは約2～10分間、約60～約190、好ましくは約100～約170、より好ましくは約110～約140の範囲である。

50

## 【0041】

形成したレジストフィルムは通常、所定のパターンによるマスクを通じて、約150nm～約600nm、好ましくは約157nm～365nm、より好ましくは193nm～248nmの波長の紫外線または可視光線に暴露して、レジストフィルムを暴露する。照射線源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、好ましくはエキシマーレーザー、超高压水銀ランプ、メタルハライドランプ、アルゴンガスランプ等が挙げられる。レジストフィルムに対する照射線は、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子ビーム等が挙げられる。

## 【0042】

暴露する時間、照射線源からの距離、照射線感受性層等のプロセスパラメーターは、照射線感受性処方及び被覆の性質及び転写するパターンに依存する。組成物は、活性化波長において吸収する増感剤を用いて一定の波長に対して感受性にすることができる。増感剤の例としては、制限されないが、ピレン及びペリレンのようなポリ環状芳香族化合物が挙げられる。アクリジンを含む機能的増感剤のような他の染料もまた入手可能である。増感剤の他の特別な例としては、ベンゾフェノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アンスロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノン、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネンが挙げられる。

10

## 【0043】

レジストフィルムを照射線に暴露した後、通常、基板を約60～約200、好ましくは約100～約170で、約0.1分間～約30分間、好ましくは約0.5分間～約10分間の間、加熱する。水または水性塩基を現像液として使用して、不必要な領域を溶解及び除去することによりポジパターンを現像する。水性塩基は、アルカリ及びアルカリ土類金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウム及びカリウム、及び水酸化アンモニウム及びN-テトラアルキルアンモニウムヒドロキサイドを含む。水性塩基の他の適する例としては、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラテトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、ピロール、ビペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン及び1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンが挙げられる。

20

## 【0044】

組成物の各成分の種類、その混合比率、及び組成物の乾燥被覆の厚さにより現像時間は異なる。通常、現像は、約1～約30分間行ってもよく、また浸漬現像、パドル現像、スピンドル現像および/またはスプレー現像のいずれにより行われてもよい。現像後、組成物を約30～約90秒間水で洗浄し、例えばオーブンまたは空気銃等により空気乾燥する。フォトレジスト組成物を、湿潤または乾燥エッティングプロセスによりエッティングを行ってもよいが、乾燥エッティングプロセスが好ましい。乾燥エッティングとしては、プラズマエッティング及び反応性イオンエッティングのようなプロセスが挙げられ、最も過激なエッティングプロセスとして塩素または塩素と臭素化水素のような他の成分の組み合わせを用いるプロセスが挙げられる。

30

## 【0045】

本発明の組成物において、様々な添加剤を処理の間添加してもよい。例えば、界面活性剤を任意に添加して、被覆性、消泡性及びレベリング性を改良してもよい。また、接着補助剤を、基板への接着性を改良するために添加してもよい。本発明の組成物において、充填剤、着色剤、および/または熱可塑剤を添加してもよい。

40

50

フォトレジスト及びその特性についての一般的考察は、Jones, R. "Resists in Electron-beam Lithography" TRIP, 1 (12) :372-380 (December 1993)に記載されている。

### 【0046】

#### 実施例

下記に示す様々な化合物のキャラクタリゼーションのため、種々の機器技術、例えば核磁気共鳴(NMR)スペクトル法、赤外分光法(IR)、及び質量分析法(MS)を用いる。プロトンNMRによるキャラクタリゼーションには、以下の記号を用いる: s=一重線；d=二重線；t=三重線；q=四重線；J=カップリングコンスタント。IRについては、以下の記号を用いる: s=ストロング(strong)、bw=ブロード/弱い(broad/weak)、w=弱い(weak)；m=ミディアム(medium)。様々なポリマーの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレンを標準として用いて測定し、重量平均及び数平均並びにポリマーの全分子量分布を測定した。数平均分子量( $M_n$ )及び重量平均分子量( $M_w$ )のいずれもこの方法により測定することができる。多分散インデックス(PDI)は、 $M_w/M_n$ の比を示す。

10

### 【0047】

#### 実施例5

モノ-tert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネートの合成；

ベンジル-tert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート3

#### 方法1:

ベンジル-tert-ブチル マロネート1(5.0 g, 19.98 mmol)を10 mlのベンゼン中に溶解した。DBU (3.04 g, 19.98 mmol)及び4-ビニルベンジルクロリド2(3.05 g, 19.98 mmol)をその溶液に添加した。混合物を室温で3日間攪拌した。さらにDBU(1.0 g)を添加し、溶液を50 mlで3日間攪拌した。混合物を希釈塩酸、5 wt %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、脱イオン水で洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$ で乾燥した。乾燥剤を除去後、濾液を減圧下濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製した。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶離剤: ヘキサン/酢酸エチル=1/9体積比)を行い、生成物を分離した( $R_f = 0.64$ 、TLC(ヘキサン/酢酸エチル=8/2体積比))。生成物(1.50 g)を、透明な液体として21 %収率で得た。

20

### 【0048】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1.33 (s, 9H, t-Bu), 3.16 (d, 2H,  $J=7.9$  Hz,  $\text{CCH}_2\text{Ph}$ ), 3.61 (t, 1H,  $J=7.9$  Hz, H(C2)), 5.11 (d, 2H,  $J=5.4$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 5.18 (d, 1H,  $J=10.9$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , cis), 5.67 (d, 1H,  $J=17.6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , trans), 6.66 (q, 1H,  $J=10.9$ , 17.6 Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 7.29 (m, 9H, Ar-H)

30

MS (Cl+)  $m/z = 367$  (100 [ $\text{M}+\text{H}]^+$ ), 311 (99 [ $\text{M}+\text{H}-\text{C}_4\text{H}_8$ ] $^+$ ).

### 【0049】

#### 方法2:

カリウムtert-ブトキシド(2.24 g, 19.98 mmol)を $\text{CaCl}_2$ を入れた乾燥チューブを取り付けた100 mlのフラスコにいれた。Tert-ブタノール(50 ml;  $\text{CaH}_2$ 上で蒸留)をフラスコに添加し、混合物が透明な溶液となるまで攪拌した。ベンジル-tert-ブチル マロネート(5.00 g, 19.98 mmol)をこの溶液にゆっくり添加した。マロネートを添加すると、溶液は固化した。固体物を60 mlで加熱し、透明な溶液を得た。次に、4-ビニルベンジルクロリド(3.05 g, 19.98 mmol)を60 mlでゆっくり添加し、黄色の沈殿を生成させた。混合物を60 mlで2日間攪拌した。エチルエーテル(100 ml)を混合物に添加し、希釈したHCl水溶液で洗浄した。有機相を水で中性になるまで洗浄し、無水  $\text{MgSO}_4$ 上で乾燥した。乾燥剤を重力濾過で除去し、濾液を濃縮して薄い黄色の液体を得た。TLCプレート上には多数のスポットが見られ、生成物がいくつかの成分の混合物であることを示唆した。

40

### 【0050】

ポリ(ベンジル-tert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)4の合成

ベンジル-tert-ブチル-(4-ビニルベンジル)マロネート3(1.00 g, 2.729 mmol)、及びAIBN(0.0224 g, 0.1364 mmol)を5 mLの新たに蒸留したTHFに、 $\text{N}_2$ 雰囲気下で溶解した。乾燥窒素を溶液中に5分間通気した。溶液を60 mlで17時間加熱した。得られた混合物を冷

50

却し、ポリマーを激しく攪拌しながら 150 mL のメタノール中にいれて沈殿させた。得られたポリマーを減圧下、室温で一晩乾燥し、0.75 g の白色固体を 75 % 収率で得た。

【 0051 】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 1.4~2.0 (bm, 12H, t-Bu, CH<sub>2</sub>), 3.1 (bs, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 3.6 (bs, 1H, H(C2)), 5.2 (bd, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 6.5 (bs, 2H, Ar-H), 7.0 (bs, 2H, Ar-H), 7.3 (bs, 5H, OCH<sub>2</sub>Ph)

GPC : Mn=12600, Mw=23700, PDI=1.88

【 0052 】

p-ビニルベンズアルデヒド6

マグネシウム屑(17.26 g, 710 mmol, EM Science)を還流コンデンサー及び添加漏斗を備えつけた3口フラスコに添加し、全体の装置を減圧下乾燥した。室温に冷却した後、装置に窒素を充填した。p-クロロスチレン11 (90 g, 649.4 mmol, Aldrich)のTHF (433 mL, N a/K上で乾燥し、蒸留したもの)溶液を添加漏斗に添加した。この溶液のごく小量及び結晶状ヨウ素及び純粋なp-クロロスチレン(6.0 g, 43.3 mmol)を、マグネシウムに添加し、混合物をヒートガンで温めることにより反応を開始した。反応が開始した後、p-クロロスチレン溶液の残りを滴下した。反応混合物を1時間還流加熱し、次に氷で冷却した。DMF (50.64 g, 693 mmol, CaSO<sub>4</sub>状で乾燥し蒸留したもの)の乾燥THF (173 mL)溶液を滴下した。混合物を2時間攪拌し、一晩放置した。生成物を飽和NH<sub>4</sub>Cl溶液(800 mL)で加水分解し、有機相を分離して水相を三回エーテルで抽出した。混合したエーテル抽出物をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥し、濃縮した。4-tert-ブチルカテコール存在下真空蒸留 (58, 1.2 mmHg)を行い、48.5 g (53%)の無色油状物質を得た。

【 0053 】

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz CDCl<sub>3</sub>, (ppm TMS)): 5.43 (d, <sup>3</sup>J= 11.0 Hz, 1H, =CHtrans), 5.91 (d, <sup>3</sup>J= 17.5 Hz, 1H, =CHcis); 6.76 (dd, <sup>3</sup>J= 11.0 Hz, <sup>3</sup>J= 17.5 Hz, 1H, =CHgem); 7.54, 7.83 (2m, 4H, CHarom); 9.98 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C NMR (77.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, (ppm), APT): 117.4 (=CH<sub>2</sub>), 126.6 (C(3), C(5)), 130.0 (C(2), C(6)), 135.6 (C(1)), 135.8 (=CH), 143.3 (C(4)), 191.6 (C=O).

FT-IR (film, cm<sup>-1</sup>): 3090w, 3010w, 2825m, 2735m, 1705s, 1605s, 1390m, 1310m, 1215m, 1165m, 990m, 920m, 840m, 745m.

CI-MS (CH<sub>4</sub>, m/z): 133 (100, [M+H]<sup>+</sup>).

【 0054 】

2, 2-ジメチル-5-(4-ビニルベンジル)-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン8

ビニルベンズアルデヒド6 (14.3 g, 108 mmol) 及びメルドラム酸7 (15.6 g, 108 mmol)をベンゼン(100 mL)に溶解し、ピペリジン(0.65 mL, 6.5 mmol)及び冰酢酸(1.9 mL, 34.0 mmol)を添加した。水をディーンスタークトラップを用いて共沸により3時間かけて除去した。1.8 mLの水(理論量の93%)をこのとき分離した。反応混合物を冷却し、飽和NaHCO<sub>3</sub>及び水で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上でtert-ブチルカテコール存在下乾燥し、濃縮した。黄色残渣の生成物8を乾燥メタノール(9.50 mL)中に分散し、水素化ホウ素ナトリウム(4.08 g, 108 mmol)を、氷で冷却しながら徐々に添加した。攪拌を10分間継続し、無色溶液を1M HCl(1000 mL)にあけた。固体を濾取し、減圧下乾燥し、tert-ブチルメチルエーテルから再結晶して20.17 g (72%)の生成物を白色粉末として得た (mp = 110 (decomp.)).

【 0055 】

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, (ppm, TMS)): 1.53, 1.74 (2s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.48 (d, <sup>3</sup>J= 5.0 Hz, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>); 3.75 (t, <sup>3</sup>J= 5.0 Hz, 1H, CH(COO)<sub>2</sub>); 5.22 (d, <sup>3</sup>J= 10.9 Hz, 1H, =CH); 5.72 (d, <sup>3</sup>J= 17.7 Hz, 1H, =CHcis); 6.68 (dd, <sup>3</sup>J= 10.9 Hz, <sup>3</sup>J= 17.7 Hz, 1H, =CHgem); 7.28, 7.34 (2d, <sup>3</sup>J= 8.2 Hz, 4H, CHarom)

<sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, (ppm), APT): 27.1, 28.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 31.7 (Ar-CH<sub>2</sub>); 48.0 (CH(COO)<sub>2</sub>); 105.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 113.8 (=CH<sub>2</sub>); 126.3, 129.9 (4 CHarom), 136.5, 136.7 (Carom), 165.2 (C=O).

FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3000w, 2905w, 1785m, 1750s, 1630w, 1360m, 1330s, 1275m, 1205m

10

20

30

40

50

, 1050m, 910m.

CI-MS (CH<sub>4</sub>, m/z): 261 (48, [M+H]<sup>+</sup>), 235 (17), 203 (89, [M+H-アセトン]<sup>+</sup>), 117 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>)

【 0 0 5 6 】

モノ-tert-ブチル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート10の合成

還流コンデンサー及びCaCl<sub>2</sub>を含む乾燥チューブを取り付けた100mLフラスコ中に、2,2-ジメチル-5-(4-ビニルベンジル)-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン 9 (13.00 g 49.9 mmol)、2-メチル-2-プロパノール(CaH<sub>2</sub>上で蒸留したもの, 47 g, 634 mmol)及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(0.55 g, 2.50 mmol; 重合抑制剤として使用)を添加した。混合物を90 で4時間攪拌した。この溶液を減圧下濃縮し、エチルエーテルで希釈した。エーテルを希釈したNaHCO<sub>3</sub>水溶液で抽出した。水相をエチルエーテルで逆洗浄した。水溶液を希釈したHClで酸性化し、白色固体を得た。固体をエチルエーテル中に溶解した。エーテルを水で中性になるまで洗浄し、無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥し、乾燥剤を除去後濃縮して、白色固体を得た(13.08 g, 95 % 収率)。

【 0 0 5 7 】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.39 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.20 (d, 2H, J=7.8 Hz, CCH<sub>2</sub>Ph), 3.61 (t, 1H, J=7.8 Hz, C(O)CH(CO)), 5.23 (d, 1H, J=10.8 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.74 (d, 1H, J=17.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, trans), 6.69 (q, 1H, J=10.8, 17.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7.19 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H), 7.34 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 27.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.5 (CH<sub>2</sub>Ph), 54.1 (C2), 82.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 113.5 (CH=CH<sub>2</sub>), 126.3, 129.0, 136.2, 137.1 (Ar), 136.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 167.9 (COOtBu), 174.5 (COOH)

FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3088 (w, Ar), 3004 (w), 2983(m, CH<sub>2</sub>), 2670 (w, COOH), 1736 (s, C=O of ester), 1701 (s, C=O of acid), 1628 (w), 1514 (w), 1419 (w), 1370 (m), 1291(m), 1257(m), 1146(s), 988(m), 842(w). MS (Cl+) m/z= 277 (23.7 [M+H]<sup>+</sup>), 221 (100 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>). m.p.= 67

【 0 0 5 8 】

ポリ(モノ-tert-ブチル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート) 5の合成

モノ-tert-ブチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート10 (10.03 g, 36.3 mmol) 及びAIBN (0.30 g, 1.81 mmol)を50mLの新たに蒸留したTHFに、N<sub>2</sub>雰囲気下で溶解した。凍結ポンプ融解 (freeze-pump-thaw) を三回行い、窒素をバック再充填した。溶液を次に攪拌しながら60 で一晩加熱した。得られた混合物を冷却し、ポリマーを500mLのヘキサンを素早く攪拌しながら加えて固化した。回収したポリマーを50 mLのTHFに溶解し、ヘキサン(250 mL)とエチルエーテル(250 mL)の混合物中へあけた。ポリマーを減圧下50 で乾燥し、6.6 gの白色固体を61%の収率で得た。

【 0 0 5 9 】

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.8-2.0 (bm, 12H, t-Bu, CH<sub>2</sub>), 2.93 (bs, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 3.44 (bs, 1H, C(2)H), 6.36 (bs, 2H, Ar-H), 6.88 (bs, 2H, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 27.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.2 (CH<sub>2</sub>), 54.0 (C2), 80.5 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.4, 135.3, 145.0 (Ar), 167.9 (COOtBu), 170.1 (COOH)

FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3208 (w, OH), 3009 (m, OH), 2979, 2927 (m, CH<sub>2</sub>), 2616 (w, COOH), 1737 (s, C=O of ester), 1512 (w), 1447 (m), 1369 (m), 1250 (m), 1147 (s), 842 (m)

GPC (ポリスチレン標準): Mn=9790, Mw=20800, PDI=2.13

【 0 0 6 0 】

実施例

ポリ(モノ-イソボルニル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート14の合成

モノ-イソボルニル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート 13

還流コンデンサー及びCaCl<sub>2</sub>を入れた乾燥チューブを取り付けた250 mLフラスコに2,2-ジメチル-5-(4-ビニルベンジル)-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン 9(5.00g 19.2 mmol)、イソボルネオール (isoborneol) 12(14.8 g, 96.1 mmol)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノ

10

20

30

40

50

ール(0.22 g, 0.96 mmol)及び新たに蒸留したTHF(150 mL)を加えた。この混合物を90度で一晩攪拌した。この溶液をエチルエーテルで希釈した。エーテルを0.5 N NaOHで抽出し、水相をエチルエーテルで逆洗浄した。水溶液を次に希釈したHClで酸性化し、白色固体を得た。固体をエチルエーテル中に溶解した。エーテル溶液を水で中性になるまで洗浄し、MgSO<sub>4</sub>上で乾燥し、減圧下濃縮して薄い黃白色固体を得た。この固体をヘキサンから再結晶して白色固体を5.18 g(76%収率)得た。

【0061】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.8-1.8 (m, 16H, isobornyl), 3.20 (d, 2H, J=7.8 Hz, CCH<sub>2</sub>Ph), 3.65 (m, 1H, C(O)CH(CO)), 4.63 (m, 1H, OCH), 5.21 (d, 1H, J=10.5 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.72 (d, 1H, J=17.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, trans), 6.67 (q, 1H, J=10.8, 17.7 Hz, C=CH<sub>2</sub>), 7.15 (d, 2H, J=7.2 Hz, Ar-H), 7.31 (d, 2H, J=7.2 Hz, Ar-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 11.2, 19.5, 20.0, 26.9, 33.5, 38.4, 44.9, 46.3, 48.9 (Isobornyl), 38.4 (CCH<sub>2</sub>Ph), 53.7 (C2), 82.7 (OCH), 113.6 (CH=CH<sub>2</sub>), 126.3, 128.9, 136.2, 137.1 (Ar), 136.4 (CH=CH<sub>2</sub>), 167.9 (COOIsobornyl), 174.5 (COOH)  
FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3090 (w, Ar), 3004 (w), 2955(m, CH<sub>2</sub>), 2880 (w), 2737, 2640 (w, COOH). 1741 (s, C=O of ester), 1710 (s, C=O of acid), 1629 (w): 1514 (w), 1441 (w), 1321 (w), 1250(m), 1197(w), 1184(m), 1048 (w), 909 (w), 861 (w) MS (Cl+) m/z= submitted for analysis m.p.= 83-85

【0062】

ポリ(モノ-イソボルニル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート) 14

モノ-イソボルニル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート 13 (1.50 g, 4.21 mmol) 及びAIBN (0.035 g, 0.21 mmol)を8mLの新たに蒸留したTHF中にN<sub>2</sub>雰囲気下溶解した。凍結ポンプ融解を三回行い、窒素をバック再充填した。溶液を次に攪拌しながら60度で一晩加熱した。得られた混合物を冷却し、ポリマーを氷冷した200mLのヘキサン中へ素早く攪拌しながら加えて固化した。回収したポリマーを5 mLのTHFに溶解し、氷冷したヘキサン(250mL)中へあけた。ポリマーを減圧下50度で乾燥し、0.46 gの白色固体を31%の収率で得た。

【0063】

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 0.4-1.8 (bm, 19H, イソボルニル, CHCH<sub>2</sub>), 3.00 (bs, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 3.51 (bs, 1H, C(2)H), 4.45 (bs, OCH), 6.0-7.2 (bd, 4H, Ar-H). FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3472, 3218 (w, OH), 2975 (s, CH<sub>2</sub>), 2586 (w, COOH), 1733, 1715 (s, C=O), 1512 (w), 1454 (w), 1370 (w), 1243 (m), 1185 (s), 1050 (w), 822 (w)

【0064】

実施例

ポリモノ-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート 20

モノ-tert-ブチル-2-メチルマロネート16の合成

2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン 15 (15 g, 94.85 mmol)を、100 mL フラスコ中にいれた。tert-ブタノール(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>上で蒸留したもの、30 g)をフラスコ中に加え、混合物を75度で24時間、窒素雰囲気下攪拌した。ジオンは最初溶媒に不溶性であるが、徐々に溶解した。溶液を次に減圧下濃縮し、50 mLの2.5質量%のNaOH水溶液にあけた。水溶液をエチルエーテル(50 mL, 二回)洗浄し、10質量%塩酸(pH~4)で酸性化した。溶液は、酸を添加すると濁った。濁った溶液をエチルエーテル(50 mL, 二回)抽出した。抽出物を脱イオン水で中性になるまで洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥した。乾燥剤を濾過により除去後、濾液を濃縮して透明液体を得た(13.5 g, 82%収率)。

【0065】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.40 (d, 3H, J=7.5 Hz, CH<sub>3</sub>(C2)), 1.47 (s, 9H, t-Bu), 3.38 (q, J=7.5 Hz, H(C2))

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 14 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 47 (C2), 82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 169 (COOR), 175 (COOH)

FT-IR: (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3517, 3223 (w, OH), 2978 (m, CH<sub>2</sub>), 1731 (s, C=O of ester)

10

20

30

40

50

), 1715 (C=O of acid), 1458 (m), 1366 (s), 1249 (m), 1150 (s, C(O)O), 1081 (m), 1024 (m), 834 (m) MS (Cl+) m/z=175 (23 [M+H]<sup>+</sup>), 119 (100[M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).

## 【0066】

ベンジル-tert-ブチル-2-メチルマロネート17の合成

モノ-tert-ブチル-2-メチルマロネート (10.00 g, 57.43 mmol)を100 mlのTHF (Na / K上で蒸留した)に溶解した。DBU (9.62 g, 63.18 mmol)を溶液に滴下した。ベンジルプロミド(10.81 g, 63.18 mmol)を次に混合物にゆっくり添加した。DBU及びベンジルプロミド両方の添加により、発熱が見られた。混合物を室温で一晩攪拌した。混合物を減圧下濃縮した。水(50 ml)を添加し、有機相をエチルエーテル (50 ml, 二回)で抽出した。混合した有機相を、10wt % のHCl水溶液、10wt % のNaHCO<sub>3</sub>水溶液及び水で連続して洗浄し、無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥した。乾燥剤を重力濾過により除去し、濾液を濃縮して、薄い黄色液体を得た (10.81 g, 70 % 収率)。 10

## 【0067】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.38 (m, 12H, t-Bu, CH<sub>3</sub>(C2)), 3.38 (q, J=7.2 Hz, H(C2)), 5.17 (d, 2H, J=3.9 Hz, OCH<sub>2</sub>Ph), 7.35 (m, 5H, Ar-H) ; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 13 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 47 (C2), 67 (OCH<sub>2</sub>Ph), 82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 128 (Ar), 136 (Ar), 169 (COOtBu), 170 (COOBz)

FT-IR: (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3072(w, Ar), 2980, 2942 (m, CH<sub>2</sub>), 1750, 1730 (s, C=O of ester), 1457 (m), 1368 (m), 1329 (m), 1226 (m), 1144 (s, C(O)O), 1081 (m), 1026 (w), 848 (w) 20

MS (Cl+) m/z= 265 (77 [M+H]<sup>+</sup>), 209 (100[M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).

## 【0068】

ベンジル-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート18

水素化ナトリウム(ミネラルオイル中60 %, 0.98 g, 23.57 mmol)を100ml フラスコ (窒素雰囲気下 (with a blanket of nitrogen) ) 中に入れた。水素化ナトリウムをシクロヘキサンで二回洗浄した。ジメチルホルムアミド ("DMF"; 40 ml; MgSO<sub>4</sub>上で蒸留した)をそのフラスコに加え、白色の濁った混合物を得た。混合物を室温で15分間攪拌した。ベンジル-tert-ブチル-2-メチルマロネート 17 (5.00 g, 18.92 mmol)をゆっくり添加し、15分間攪拌した。ガスの発生が観察された。その後、4-ビニルベンジルクロリド (2.88 g, 18.920 mmol)をゆっくり添加すると黄色くなった。混合物を室温で4日間攪拌した。混合物を100 mlの水中にあけ、エチルエーテル(100ml, 二回)で抽出した。混合した有機物を2.5 wt % NaOH (30 ml)水溶液で洗浄し、水で中性になるまで洗浄し、次にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥した。乾燥剤を重力濾過により除去し、濾液を濃縮して薄い黄色固体を得た。石油エーテルからの再結晶により白色固体を得た。(5.73 g, 79.6 % 収率) 30

## 【0069】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(C2)), 1.33 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 3.15 (q, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 5.15 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 5.18 (d, 1H, J=10.8 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.66 (d, 1H, J=17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, trans), 6.67 (q, 1H, J=10.8, 17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7.03 (d, 2H, J=8.0 Hz, Ar-H), 7.24 (d, 2H, J=8.0 Hz, Ar-H), 7.35 (s, 5H, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 20 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40 (CCH<sub>2</sub>Ph) 55 (C2), 67 (OCH<sub>2</sub>Ph), 82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 113 (CH=CH<sub>2</sub>), 126, 128, 130, (Ar), 135 (CH=CH<sub>2</sub>), 136 (Ar), 171, 172 (COOtBu, COOBz) 40

FT-IR: (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3062(w, Ar), 2978, 2929 (w, CH<sub>2</sub>), 1725 (s, C=O of ester), 1455 (w), 1368 (w), 1278 (w), 1279 (w), 1178 (m, C(O)O), 1118 (m), 859 (w)

MS (Cl+) m/z= 381 (46 [M+H]<sup>+</sup>), 325 (100 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>)

## 【0070】

ポリ(ベンジル-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)19の合成

ベンジル-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート18(5.00 g, 13.14 mmol)及びAIBN (0.108 g, 0.657 mmol)を25 mLの新たに蒸留したTHFにN<sub>2</sub>雰囲気下溶解した。乾燥窒素を溶液中に5分間通気した。溶液を攪拌しながら60℃に一晩加熱した。得ら 50

れた混合物を冷却し、ポリマーを500mLの冷却したメタノール中へ素早く攪拌しながら加えて固化した。得られたポリマーを30 mLのTHFに溶解し、水(150mL)とメタノール(350 mL)の混合物中へあけた。白い塊状のポリマーが得られ、このポリマーを減圧下、室温で一晩乾燥した。ポリマー (2.9 g)を59% 収率で得た。

## 【 0 0 7 1 】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 1.0-2.0 (bm, 15H, t-Bu, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 3.2 (bs, 2H, CC<sub>2</sub>Ph), 5.2 (bs, 2H, OCH<sub>2</sub>Ph), 6.5 (bs, 2H, Ar-H), 6.9 (bs, 2H, Ar-H), 7.3 (bd, 5H, OCH<sub>2</sub>Ph).

<sup>13</sup>C-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 20 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41 (CCH<sub>2</sub>Ph), 55 (C2), 67 (OCH<sub>2</sub>Ph), 82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128, 129, 130, 136 (Ar), 171, 172 (COOtBu, COOBz) 10

FT-IR (KBr): cm<sup>-1</sup>: 3034 (w, Ar), 2979, 2933 (w, CH<sub>2</sub>), 1729 (s, C=O of ester), 1456 (m), 1369 (m), 1281 (m), 1252 (m), 1154 (m, C(O)O), 1110 (m), 847 (w) GPC (ポリスチレン標準): Mn=12100, Mw=20600, PDI=1.70

## 【 0 0 7 2 】

19を経由した20の合成

ポリ(ベンジル-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル) マロネート19(0.66 g)、酢酸エチル(5 mL)及びパラジウム活性化炭素(Pd 10%, 0.0060g, ポリマーに対して1 wt %)の混合物を、高圧反応装置中にいれた。水素を加え(90 psi)、混合物を室温で2週間攪拌した。パラジウム触媒を濾過により除去し、濾液を減圧下濃縮して、ポリマー20を得た。ポリマーの<sup>1</sup>H-NMRは、89モル%のベンジル基が開裂したことを示した。 20

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): ベンジルエステルピークの低下(7.3 ppm and 5.2 20 ppm)

## 【 0 0 7 3 】

ポリマー 20の別合成ルートを以下に述べる。

tert-ブチル-フェニル-2-メチルマロネート21の合成

モノ-tert-ブチル-2-メチルマロネート 16 (10.00 g, 57.43 mmol)を、100 mLのジクロロメタン(CaH<sub>2</sub>上で蒸留したもの)に溶解した(窒素雰囲気下)。溶液を氷浴で冷却した。その後、1,3-ジシクロヘキルカルボジイミド(11.85 g, 57.43 mmol)をゆっくり添加した。白色固体のジシクロヘキルウレアが沈殿した。触媒量の4-ジメチルアミノピリジン(0.35 g, 2.87 mmol)を添加すると、混合物は薄い黄色に代わり、ピリジニウム塩の形成を示した。フェノール(5.95 g, 63.18 mmol)を次に混合物に添加すると、黄色がかった色の強度が減少した。混合物を一晩室温で攪拌した。酢酸を三滴、混合物に添加し、30分間攪拌した。白色固体を濾過し、濾液を減圧下濃縮した。100 mLの酢酸エチルを添加し、不溶性固体を濾過した。酢酸エチル溶液を次に5 wt % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液、5 wt % クエン酸及び食塩水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>上で乾燥した。乾燥剤を除去後、溶液を濃縮して薄い黄色の液体を得た。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶離剤; ヘキサン/酢酸エチル=1/9体積比)を行い、生成物を分離した(Rf=0.77、TLC (ヘキサン/酢酸エチル=8/2体積比))。生成物(12.16 g)を、透明液体として85%の収率で得た。 30

## 【 0 0 7 4 】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.51 (d, 3H, J=7.5 Hz CH<sub>3</sub>(C2)), 1.52 (s, 9H, tBu), 3.58 (q, J=7.5 Hz, H(C2)), 7.10 (d, 2H, J=7.5 Hz, Ar-H), 7.25 (t, 1H, J=7.5 Hz, Ar-H), 7.40 (t, 2H, J=7.5 Hz, Ar-H). 40

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 13 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 47 (C2), 82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 121, 126, 129, 150 (Ar), 168, 168 (COOtBu, COOPh).

FT-IR: (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3069 (w, Ar), 2981, 2942 (m, CH<sub>2</sub>), 1768, 1736 (s, C=O of ester), 1593 (m), 1493 (m), 1457 (m), 1393 (m), 1333 (m), 1197 (s), 1162 (s, C(O)O), 1073 (m), 1025 (w), 848 (w)

MS (Cl+) m/z= 251 (4[M+H]<sup>+</sup>), 195 (100[M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).

## 【 0 0 7 5 】

tert-ブチル-フェニル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル) マロネート22の合成

水素化ナトリウム(ミネラルオイル中60%, 3.66 g, 87.89 mmol)を250mL フラスコ(窒素 50

雰囲気下 (with a blanket of nitrogen) 中に入れた。水素化ナトリウムをシクロヘキサンで二回洗浄した。ジメチルホルムアミド ("DMF"; 90 ml; MgSO<sub>4</sub>上で蒸留した)をそのフラスコに加え、白色の濁った混合物を得た。混合物を室温で15分間攪拌した。その後、tert-ブチル-フェニル-2-メチルマロネート 21 (11.00 g, 43.94 mmol)をゆっくり添加し、15分間攪拌した。ガスの発生が観察された。その後、4-ビニルベンジルクロリド (6.71 g, 43.94 mmol)をゆっくり添加すると黄色い反応混合物を与えた。混合物を室温で4日間攪拌した。混合物を200 mlの水中にあけ、エチルエーテル(100ml, 二回)で抽出した。混合した有機物を水で中性になるまで洗浄し、次に無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥した。乾燥剤を重力濾過により除去し、濾液を濃縮して薄い黄色オイルを得た。カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、溶離剤；ヘキサン/酢酸エチル=1/9体積比)を行い、生成物を分離した(*R*<sub>f</sub>=0.78、TLC (ヘキサン/酢酸エチル=8/2体積比))。石油エーテルから再結晶を行い、4.05 gの白色固体を得た(25%収率)。

## 【0076】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(C2)), 1.51 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.26 (q, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 5.20 (d, 1H, J=10.8 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.69 (d, 1H, J=17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, trans), 6.68 (q, 1H, J=10.8, 17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7.05 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 3H, Ar-H), 7.36 (m, 4H, Ar-H):

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 20 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41 (CCH<sub>2</sub>Ph), 56 (C2), 82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 113 (CH=CH<sub>2</sub>), 121, 126, 128, 129, 130, 135, 136, 151 (Ar), 136 (CH=CH<sub>2</sub>), 171 (COOtBu, COOBz.)

FT-IR: (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3041 (w, Ar), 2984, 2935 (w, CH<sub>2</sub>), 1761, 1730 (s, C=O of ester), 1629 (w), 1592 (w), 1483 (w), 1368 (w), 1293 (w), 1224 (w), 1193 (s, C(=O)O), 1152 (s), 1091 (s), 856 (m)

MS (Cl+) m/z= 367 (98 [M+H]<sup>+</sup>), 311 (100 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>)

融点 (m.p)=64-66

## 【0077】

ポリ(tert-ブチル-フェニル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート) 23の合成  
フェニル-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート22 (2.50 g, 6.82 mmol)及びAIBN (0.056 g, 0.341 mmol)を新たに蒸留した25 mLのTHFにN<sub>2</sub>雰囲気下、溶解した。凍結ポンプ融解を三回行い、窒素で逆再充填した。溶液を次に攪拌しながら60℃に一晩加熱した。得られた溶液を初めの体積の半分まで濃縮し、300 mLのメタノール中に素早く攪拌しながらあけ、白色ポリマーを得た。このポリマーを10 mLのTHFに溶解し、300 mLのメタノールにあけた。白色の塊状のポリマーが得られ、このポリマーを減圧下、室温で一晩乾燥した。ポリマー(1.17 g)を47%収率で得た。

## 【0078】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm. アセトン-d<sub>6</sub>): 1.0-2.0 (bm, 15H, t-Bu, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 3.2 (bs, 2H, CC<sub>2</sub>Ph), 6.5 (bs, 2H, Ar-H), 6.7-7.5 (bm, 7H, Ar-H)

<sup>13</sup>C-NMR (ppm. アセトン-d<sub>6</sub>): 21 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41 (CCH<sub>2</sub>Ph), 56 (C2), 82 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 122, 127, 129, 130, 131, 134, 152 (Ar), 171 (COOtBu, COOBz)

FT-IR (KBr): cm<sup>-1</sup>: 3044 (w, Ar), 2979, 2933 (m, CH<sub>2</sub>), 1768, 1736 (s, C=O of ester), 1592 (w), 1493 (m), 1457 (m), 1369 (m), 1333 (m), 1277 (m), 1253 (m), 1253 (m), 1194 (s), 1161 (s, C(=O)O), 1107 (m), 1082 (m), 847 (m)

GPC: Mn= 18400, Mw=29800, PDI=1.62

## 【0079】

フェニルエステル23の加水分解による、ポリ(モノ-tert-ブチル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)20の合成

ポリ(tert-ブチルフェニル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)23(5.80 g, 15.83mmol)を60mLのTHFに溶解した。この溶液に、水 (30mL)、水酸化カリウム(1.78 g, 31.7 mmol)及びテトラブチルアンモニウムプロミド(1.02 g, 3.17mmol)を添加した。この混合物を70℃で一晩激しく攪拌した。混合物は初め濁っていたが、反応が進行するにつれて

10

20

30

40

50

、二相の透明な混合物に変化した。得られた混合物を800mLの希釈したHCl中にあけ、白色ポリマーを得た。このポリマーを吸引濾過により集め、THFに溶解し、希釈したHClで酸性化し、1 Lの水にあけた。ポリマーをアセトン中に溶解し、1 Lの水にあけて固化した。得られたポリマーを減圧下、一晩乾燥し、4.24 g の白色粉末を92 %回収率で得た。

## 【0080】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 1.0-2.0 (bm, 15H, t-Bu, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 3.1 (bs, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 6.5 (bs, 2H, Ar-H), 6.9 (bs, 2H, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (ppm. アセトン-d<sub>6</sub>): 20.3 (CH<sub>3</sub>(C2)), 28.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.3 (CCH<sub>2</sub>Ph), 55.7 (C2), 81.6 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 128.2, 130.7, 134.6 (Ar), 171.5 (COOtBu), 173.7 (COOH)

FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3422, 3228 (w, OH), 3024 (m, CH<sub>Ar</sub>), 2981, 2930 (m, CH<sub>2</sub>), 2616 (w, OH), 1729 (s, C=O of ester), 1714 (C=O of acid), 1453 (m), 1369 (m), 1256 (m), 1155 (s), 1183 (m), 836 (w):

GPC (ポリスチレン標準, RI): Mn=7750, Mw=12600, PDI=1.63

## 【0081】

モノ-tert-ブチル 2-メチル-2-(4-ビニルベンジル) マロネート 24の合成

Tert-ブチル-フェニル-2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート 22 (1.00 g, 2.73 mmol)を15mLのエタノール中に溶解した。この溶液に水(1.5 mL)及び水酸化カリウム(0.31 g, 5.46 mmol)を添加した。得られた混合物を75 で二日間攪拌した。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮し、エチルエーテルで希釈した。エーテルを飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で抽出し、エチルエーテルで洗浄した。水相をエチルエーテルで逆抽出し、次に希HClで酸性化して、白色固体を得た。固体をエチルエーテル中に溶解した。エーテル溶液を水で中性になるまで洗浄し、次に無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥した。MgSO<sub>4</sub>を濾過して除き、濾液を減圧下濃縮し、白色固体をえた(0.66 g, 83% 収率)。

## 【0082】

<sup>1</sup>H-NMR (アセトン-d<sub>6</sub>, ppm): 1.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>(C2)), 1.44 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.16 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 5.17 (d, 1H, J=10.8 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.73 (d: 1H, J=17.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, trans), 6.70 (q, 1H, J=10.8, 17.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7.21 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H), 7.38 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H).

<sup>13</sup>C-NMR (アセトン-d<sub>6</sub>, ppm): 20.0 (CH<sub>3</sub>(C2)), 27.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.2 (CCH<sub>2</sub>Ph), 55.6 (C2), 81.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 113.7=CH=CH<sub>2</sub>, 126.6, 131.3, 136.8, 137.4 (Ar), 136.8 (CH=CH<sub>2</sub>), 171.3 (COOtBu), 173.2 (COOH)

FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3239(w, OH), 2984, 2936 (w, CH<sub>2</sub>), 1751 (s, C=O of ester), 1699 (s, C=O of acid), 1628 (w), 1511 (w), 1371 (w), 1288 (m), 1181 (m), 1128 (m), 834 (m). MS (Cl+) m/z= 291 (17.7 [M+H]<sup>+</sup>), 235 (100 [M+H-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>).

融点=101-102

## 【0083】

モノマー24からのポリ(モノ-tert-ブチル 2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)20の合成

モノ-tert-ブチル 2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート 24 (0.62 g, 2.135 mmol)及びAIBN (0.0179 g, 0.107 mmol)を5mLの新たに蒸留したTHFに、N<sub>2</sub>雰囲気下溶解した。

凍結ポンプ融解を三回行い、窒素をバック再充填した。溶液を次に攪拌しながら60 で一晩加熱した。得られた混合物を冷却し、ポリマーを氷冷した50mLのヘキサン中へ素早く攪拌しながら加えて固化した。薄い黄色の固体を得た (0.25 g, 40% 収率)。

## 【0084】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 1.0-2.0 (bm, 15H, t-Bu, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 3.1 (bs, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 6.5 (bs, 2H, Ar-H), 6.9 (bs, 2H, Ar-H).

FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3211 (w, OH), 2980, 2934 (m, CH<sub>2</sub>), 1728 (s, C=O of ester), 1717 (C=O of acid), 1512 (w), 1457 (m), 1369 (m), 1255 (m), 1155 (s), 1118 (m), 846 (w)

GPC: Mn=7030, Mw=11300, PDI=1.61

10

20

20

30

30

40

50

## 【0085】

## 実施例

ポリ(モノ(4-ビニルベンジル)マロネート-co-tert-ブチルアクリレート28の合成

モノ-4-ビニルベンジルマロネート26の合成

マロン酸25 (10.00 g, 96.1 mmol) 及びDBU (14.63 g, 96.130 mmol) の100 mL THF(Na / K合金上で蒸留したもの) 溶液を水浴で冷却した。4-ビニルベンジルクロリド2 (14.67 g, 96.1 mmol) の50mLのTHF溶液を前記溶液に滴下した。水浴を除去し、混合物を室温で一晩攪拌した。混合物は二相になっていた。混合物を次に減圧下濃縮した。得られたオイルをエチルエーテルで希釈し、初めに希釈したHClで、次に脱イオン水で中性になるまで洗浄した。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10wt %) 水溶液を添加し、水相をエチルエーテルで洗浄し、希釈HCl水溶液で酸性化して、エチルエーテルで抽出した。エーテル相を無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥した。MgSO<sub>4</sub>を濾過により除去し、濾液を減圧下濃縮して薄い黄色の液体を得た (0.45 g, 2% 収率)。 10

## 【0086】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 3.48 (s, 2H, H(C2)), 5.19 (s, 2H, ベンジル), 5.26 (d, 1H, J=10.8 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.74 (d, 1H, J=17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>trans), 6.70 (q, 1H, J=10.8, 17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7.31 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar), 7.40 (d, 2H, J=10.8 Hz, Ar)

FT-IR: (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 2400-3400 (bw, OH), 3003 (w, Ar), 2902 (w, CH<sub>2</sub>), 1743 (s, C=O of ester), 1702 (m, C=O of acid), 1624, 1512 (w, Ar), 1326 (m), 1201 (m, C(0)O of ester), 1153 (m), 987 (m) 20

MS (Cl+) m/z= 220 (9, [M+H]<sup>+</sup>), 117 (100, [M+H-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

## 【0087】

ポリ(モノ-4-ビニルベンジルマロネート-co-tert-ブチルアクリレート)28の合成

モノ-4-ビニルベンジルマロネート26 (1.59 g, 7.216 mmol)、tert-ブチルアクリレート27 (1.07 g, 7.216 mmol) 及びAIBN (0.118, 0.719 mmol) を15 mLの新たに蒸留したTHF中にN<sub>2</sub>雰囲気下溶解した。乾燥窒素を溶液に5分間通気した。溶液を60で23時間攪拌しながら加熱した。得られた混合物を冷却し、ポリマーを150 mLヘキサン中に素早く攪拌しながら加えて固化した。得られたポリマーをTHF中に溶解し、150 mLのエチルエーテルに加えて沈殿にした。明るい黄色の固体(1.59 g)を60% 収率で得られた。 30

## 【0088】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 1.0-2.0 (bm), 3.5 (bs), 5.1 (bs), 6.8 (bs), 7.2 (bs)

FT-IR (KBr): cm<sup>-1</sup>: 3443 (w, OH), 2974, 2930 (m, CH<sub>2</sub>), 2573 (w, OH), 1722 (s, C=O of ester), 1320 (m), 1146 (s, C(0)O), 982 (m)

## 【0089】

ポリマー中に組み込まれたモノマーの比率を<sup>1</sup>H-NMRにより、ポリマー骨格の芳香族プロトンとメチレンプロトンとの比を計算することにより、決定した。初期供給比: マロネート/アクリレート=50/50, NMRにより計算されたコポリマー比=61/39. ,

GPC: M<sub>N</sub> = 5420; PDI = 1.94

UV-Vis: 0.15 /μm吸収 @ 248 nm (71% 透過) 40

## 【0090】

## 実施例

4-ビニルフェニル酢酸34の合成

マグネシウム屑(2.63 g, 108 mmol)を、窒素口を有する、温度計、添加漏斗及び還流コンデンサーを取り付けた三つ口フラスコ中にいれた。全てのガラス器具は減圧下ヒートガンで乾燥し、使用直前に冷却した。エチルエーテル(30mL, Na上で蒸留したもの)をフラスコに添加した。添加漏斗に、4-ビニルベンジルクロリド2 (15.26 g, 160 mmol)、及び50mLのエチルエーテルを加えた。約5mLのクロリド溶液及び2、3のヨウ素結晶片をフラスコ中に添加した。混合物を激しく攪拌しながら、反応を開始するために穏やかに温めた。反応が一度開始したら、残りのクロリド溶液を穏やかな還流条件下に滴下した。混合物を次 50

に2時間還流すると、混合物は若干緑色に代わり、未反応マグネシウムが残留した。混合物を、注意深く、碎いたドライアイス(100 g)に添加した。激しい泡立ちが観察された。溶液は白亜質色になった。泡立ちがおさまった後、10wt%HCl水溶液を溶液が酸性になるまで添加した。混合物を、二つの透明な相が得られるまで攪拌した。有機相を飽和炭酸水素ナトリウムで抽出し、エチルエーテルで洗浄した。水相を希釈HClで酸性化し、白色固体を得た。固体をエチルエーテルに溶解した。エーテル溶液を水で中性になるまで洗浄し、無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥した。MgSO<sub>4</sub>を濾過により除去し、濾液を減圧下濃縮して白色固体を得た(8.14 g, 50 % 収率)。

## 【0091】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 3.62 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 5.21 (d, 1H, J=11.1 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.70 (d, 1H, J=17.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, trans), 6.68 (q, 1H, J=11.1, 17.7 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7.24 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H), 7.38 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 40.7 (CCH<sub>2</sub>Ph) 114.0 (CH=CH<sub>2</sub>), 126.4, 129.5, 132.7, 136.3 (Ar), 136.7 (CH=CH<sub>2</sub>), 178.0 (COOH)  
FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3086(m, OH), 3047 (m, Ar), 2978 (m CH<sub>2</sub>) 1721, 1696 (s, C=O of acid), 1513 (w), 1421 (m), 1405 (m), 1343 (w), 1255 (m), 912 (m), 828 (m).  
MS (Cl+) m/z = 163 (78 [M+H]<sup>+</sup>), 117 (100 [M+H-CO-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>).  
m.p.=90 ~ 91

## 【0092】

tert-ブチル 4-ビニルフェニルアセテート35の合成  
4-ビニルフェニル酢酸34 (8.15 g, 50.3 mmol)を、温度計、乾燥チューブを付けた添加漏斗を取り付けた三つ口フラスコ中にいれた。テトラヒドロフラン(80 mL, Na/K合金上で蒸留した)を反応フラスコに添加し、溶液を氷浴で冷却した。トリフルオロ酢酸無水物(15 mL, 106.2 mmol)を、添加漏斗を用いて、反応温度が10 °Cより低く維持されるようにゆっくり添加した。この溶液を5 °Cで2時間攪拌した。2-メチルプロパノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH上で新たに蒸留したもの, 36 mL, 376 mmol)のTHF (50 mL)溶液を、反応温度を10 °Cより低く維持しながら滴下した。溶液をさらに2時間5 °Cで攪拌し、次に室温で一晩攪拌した。エチルエーテル (200 mL)をこの溶液に添加し、170 mLの1.25 N NaOH水溶液を、氷浴で冷却しながら、ゆっくり添加した。この溶液を次に室温で2時間攪拌した。有機相を水で中性になるまで洗浄し、食塩水で洗浄し、次に無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥した。溶媒を減圧下除去し、9.85 gの透明な液体を得た。

## 【0093】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.40 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.46 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>Ph), 5.18 (d, 1H, J=10.8 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, cis), 5.70 (d, 1H, J=17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>, trans), 6.63 (q, 1H, J=10.8, 17.4 Hz, CH=CH<sub>2</sub>), 7.20 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H), 7.32 (d, 2H, J=8.1 Hz, Ar-H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 27.7 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 42.0 (CCH<sub>2</sub>Ph), 80.3 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 113.2 (CH=CH<sub>2</sub>), 126.0, 129.0, 134.0, 135.9 (Ar), 136.2 (CH=CH<sub>2</sub>), 170.3 (COOR).

## 【0094】

実施例  
ポリ(モノ-4-ビニルベンジル マロネート-co-4-ヒドロキシスチレン-co-tert-ブチル-4-ビニルフェニルアセテート)37の合成  
ポリ(モノ-4-ビニルベンジル マロネート-co-4-アセトキシスチレン-co-tert-ブチル 4-ビニルフェニルアセテート)36の合成  
モノ-4-ビニルベンジル マロネート 26 (1.30 g, 5.90 mmol)、4-アセトキシスチレン 31 (0.96 g, 5.90 mmol)、tert-ブチル 4-ビニルフェニルアセテート 35 (1.72 g, 7.87 mmol)及びAIBN (0.16 g, 0.984 mmol)の20 mL THF溶液を、凍結ポンプ融解(三回)により脱気し、窒素によりバック再充填し、攪拌しながら60 °Cに一晩加熱した。得られた混合物を冷却し、200 mLのヘキサンに素早く攪拌しながらあけた。回収したポリマーを20 mLのTHFに再溶解し、200 mLのヘキサンにあけた。白色ポリマー (2.40 g)を60 % 収率で得

た。ポリマー中に取り込まれたモノマーの比を<sup>1</sup>H-NMRにより、アセチル基(2.2 ppm)、マロネートのベンジルプロトン(5.1 ppm)及び二つのマロネートのプロトンとビニルフェニルアセテートのベンジルプロトン(3.5 ppm)の比を計算することによりもとめた。初期供給比：酸/アセトキシ/tert-ブチル=30/30/40, NMRにより計算したターポリマー 比=36/33/31。

【0095】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 1.3-2.0 (b, -CHCH<sub>2</sub>-), 1.4 (bs, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.2 (bs, O(C=O)CH<sub>3</sub>), 3.5 (bs, CCH<sub>2</sub>Ph および O(C=O)CH<sub>2</sub>(C=O)O), 4.6 (HOCH<sub>2</sub>Ph), 5.1 (bs, (C=O)OCH<sub>2</sub>Ph), 6.4-7.3 (bm, Ar-H),

<sup>13</sup>C-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 21.1 (PhO(C=O)CH<sub>3</sub>), 28.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.0 (O(C=O)CH<sub>2</sub>(C=O)O), 42.5 (BzCOOR), 67.2 (PhCH<sub>2</sub>O(C=O)), 82.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 122.1, 128.7, 129.8, 133.3, 149.9 (Ar), 167.4, 168.0 (RO(C=O)CH<sub>2</sub>COOH), 169.6 (PhO(C=O)CH<sub>3</sub>), 171.3 (COOtBu). 10

FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3436 (w, OH), 2978, 2926 (m, CH<sub>2</sub>), 1734 (s, C=O of esters, acids), 1506 (m), 1369 (m), 1217 (s), 1200 (s), 1165 (s), 1144 (s), 1017 (w), 838 (w), 821 (w). GPC(refractive index detector): Mw=11900, Mn=7580

【0096】

ポリ(モノ-4-ビニルベンジルマロネート-co-4-ヒドロキシスチレン-co-tert-ブチル 4-ビニルフェニルアセテート)37の合成

ポリ(モノ-4-ビニルベンジル マロネート-co-4-アセトキシスチレン-co-tert-ブチル 4-ビニルフェニルアセテート)36 (1.70 g)を11グラムのメタノールに溶解した。水酸化アンモニウム(30wt%, 3 g)をこの溶液に添加した。この溶液を室温で一晩室温で攪拌した。100mLの1 wt% HClにあけて、白色固体を得た。固体をTHFに溶解し、希釈HClで酸性化し、100mLの水にあけた。回収したポリマーを再度THF中に溶解し、100mLの水にあけた。得られたポリマーを減圧下乾燥した(1.36 g)。ポリマーの<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C NMRは、マロネートモノマーのモノエステルが部分的に加水分解され、かつ脱炭酸されたことを示した。 20

【0097】

<sup>1</sup>H-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 1.0-2.0 (b, -CHCH<sub>2</sub>-), 1.4 (bs, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.5 (bs, CCH<sub>2</sub>Ph and O(C=O)CH<sub>2</sub>(C=O)O), 4.6 (HOCH<sub>2</sub>Ph), 5.1 (bs, (C=O)OCH<sub>2</sub>Ph), 6.3-7.4 (bm, Ar-H). 30

<sup>13</sup>C-NMR (ppm, アセトン-d<sub>6</sub>): 28.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 40.8 (O(C=O)CH<sub>2</sub>(C=O)O), 42.5 (PhCH<sub>2</sub>COOR), 64.5 (HOCH<sub>2</sub>Ph), 67.2 ((C=O)OCH<sub>2</sub>Ph), 80.6 (O(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 115.6 (?), 127-129, 133, 134, 155.9 (Ar), 167.4, 168.1 (RO(C=O)CH<sub>2</sub>COOH), 171.4 (COOtBu). 30

FT-IR: (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3433 (m, OH), 3024 (m), 2977, 2924 (m, CH<sub>2</sub>), 1733 (s, C=O of esters, acids), 1513 (s), 1452 (m), 1369 (s), 1257 (m), 1144 (s), 1019 (w), 959 (w), 832 (m)

【0098】

実施例

ポリマー5、14及び20の熱重量分析

熱重量分析(TGA)をポリ(モノ-tert-ブチル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート)5、ポリ(モノ-tert-ブチル 2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)20及びポリ(モノ-イソボルニル2-(4-ビニルベンジル)マロネート)14について、パーキンエルマー分析器TGA 7 (Perkin-Elmer TGA 7 Analyzer)を用いて行った。加熱比率を10 /分で50-400 について、及び50 /分で400-800 の範囲で試験を行った。図1はポリマー5及び20のTGAを示す。

重量減少は130 付近で始まり、最初の減少は試料重量の約35%を示した。ポリマー5及び20の脱炭酸による理論的な重量減少はそれぞれ15.9%及び15.2%であった。図2は、ポリマー5及び20と同じ加熱プロフィールにより得られたポリ(モノ-イソボルニル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート)14のTGAを示す。ポリ(モノ-イソボルニル 2-(4-ビニルベンジル)マロネート)14は、明瞭な130 付近で始まる14%の重量減少を示し、次に40%の減少を示した。ポリマー14の脱炭酸について計算した重量減少は12%であり、イソボルニル保護基 40

の開裂及び揮発について計算した減少量は39%であった。

### 【0099】

#### 実施例

ポリ(モノ-tertブチル2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)20のフォトレジスト組成物及び平版印刷評価

フォトレジスト組成物を、ポリ(モノ-tert-ブチル2-メチル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)20(0.2 g)、水(1.7 g)、水酸化アンモニウム(0.1 g)及び水溶性光酸発生剤(PAG)、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウムトリフレート(0.02 g, ポリマーに対して10 wt %)から調製した。3時間攪拌した後、透明な水溶液を得た。

平版印刷評価を、ヘッドウェイスピンコーティング(Headway spin-coater)JBA LS65 1 KW露光系、248 nm帯域フィルター(Acton Research)、及び密着焼き付け法用オプトライイン(Optoline)石英マスクを用いて行った。フォトレジストフィルムを、シリコンウエハ上に被覆し、いくつかの異なる温度で焼いた。前活性化焼成(PAB)条件を、5分間で110-170 10に変化させた。248 nmの光(15 mJ/cm<sup>2</sup>)に暴露した後、フィルムを120 で1分間焼き付け、水で1.5倍に希釈したMF CD-26(商標)(TMAH 2.38%)で現像して、ポジ画像を図3に示すように製造した。

### 【0100】

#### 実施例

ポリ(モノ-イソポルニル2-(4-ビニルベンジル)マロネート)14のフォトレジス組成物及び平版印刷評価

フォトレジスト組成物を、ポリ(モノ-イソポルニル2-(4-ビニルベンジル)マロネート)14、水、水酸化アンモニウム及び水溶性光酸発生剤(PAG)、トリフェニルスルホニウムノナフレート(ポリマーに対して1.5 wt %)から調製した。

平版印刷評価を、ヘッドウェイスピンコーティング(Headway spin-coater)JBA LS651 KW露光系、248 nm帯域フィルター(Acton Research)、及び密着焼き付け法用オプトライイン(Optoline)石英マスクを用いて行った。シリコンウエハをDuv-30(商標)抗反射コーティング(608 nmの厚さ)でプライムし、フォトレジスト組成物により被覆した。前活性化焼成(PAB)条件は160 で5分間であり、0.4 μmの厚さのフィルムが得られた。248 nmの光(15 mJ/cm<sup>2</sup>)に暴露した後、フィルムを140 で1分間焼き付け、非希釈MF CD-26(商標)(TMAH 2.38%)で30秒間現像した。図4~6は、SEM写真(1 μm解像度)であり、ポリマー14組成物により得られたポジ画像を示している。

### 【0101】

#### 実施例

ポリ(モノ-イソポルニル-2-(4-ビニルベンジル)マロネート)14を含むフォトレジスト組成物のエッチ速度研究

エッチ速度をLAM 9400 PTXツールを用いて、450W/45W、圧力20 mTorrの条件で、200 sccm HBr、75 sccm Cl<sub>2</sub>、及び10 sccm He-O<sub>2</sub>により測定した。ポリマー14を含むフォトレジストフィルムのエッチ速度を市販のレジストAPEX-E(商標)及びSPR-510L(商標)と比較した。結果は以下の通りである。

### 【0102】

	ポリマー14組成物	APEX-E(商標)	SPR-510L(商標)
エッチ速度 (A/min)	758	698	443
相対速度	1.09	1.00	0.63

10

20

30

40

50

## 【0103】

## 実施例

ポリ(モノ-4-ビニルベンジル マロネート-co-tert-ブチルアクリレート)28のフォトレジスト組成物及び平版印刷評価

コポリマー 29、ポリ(モノ-4-ビニルベンジル マロネート-co-tert-ブチル アクリレート) 28 (x:y = 6:4) (0.5 g) のアンモニウム塩、4-メトキシフェニルジメチルスルホニウムトリフレート(0.05 g, ポリマーに対して10 wt %)及び2.0グラムの水からなる組成物を調製し、シリコンウェハ上に塗布した。前活性化焼成 (PAB) 条件は、110 で 5 分間であり、0.6  $\mu\text{m}$ の厚さのフィルムが得られた。活性化照射線はDUV (248 nm)、100 mJ/cm<sup>2</sup> であった。後露光焼成 (PEB) は130 で 2 分行い、TMAH現像(2.38 wt %, 30秒間)により、図 7 及び 8 に示されるように光学顕微鏡 (×75) により観察されるポジ画像を得た。上で引用した特許および / または特定の文献は、全てここに参照文献として組み入れるものとする。また、以下の文献についても参照文献として本明細書の一部とする: S. Yamada, et al. "The design and study of aqueous-processable positive tone photoresists", Advances in Resist Technology and Processing XVII, Francis M. Houlahan, Editor, Proceedings of SPIE, Vol. 3999 (February 28-March 1, 2000), and S. Yamada, et al. "Design and study of water-processable positive-tone photoresists", Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1999 V218, 2 (August 22, 1999, New Orleans, Louisiana) P201-PMSE and Volume 81, pages 87-88.

## 【0104】

実施例、または特に明示する場合を除いては、物質の量、濃度、ペプチド中のアミノ酸の数等における全ての数値量は、“約”という語により修飾されていると理解されるべきである。本発明は好ましい実施態様について説明されているが、その様々な変更が当業者が明細書を読むことにより明らかであることは、理解されるべきである。従って、本明細書に記載される本発明は請求の範囲の観点内のそのような改変をカバーすることを意図していることが理解されるべきである。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 ポリマー5及び20の熱重量分析を示す。

【図 2】 ポリマー14のTGAを示す。

【図 3】 ポリマー20のフォトレジスト組成物により得られたポジ画像を示す光学顕微鏡図 (×75) を示す。

【図 4】 ポリマー14のフォトレジスト組成物により得られたポジ画像を示す走査電子顕微鏡図 (SEM) を示す(0.8  $\mu\text{m}$  L/S)。

【図 5】 ポリマー14のフォトレジスト組成物により得られたポジ画像を示すSEMを示す(1.0  $\mu\text{m}$  L/S)。

【図 6】 ポリマー14のフォトレジスト組成物により得られたポジ画像を示すSEMを示す(1.5  $\mu\text{m}$  L/S)。

【図 7】 ポリマー28のフォトレジスト組成物により得られたポジ画像を示す光学顕微鏡図 (×75) を示す。

【図 8】 ポリマー28のフォトレジスト組成物により得られたポジ画像を示す光学顕微鏡図 (×75) を示す。

10

20

30

40

【図1】

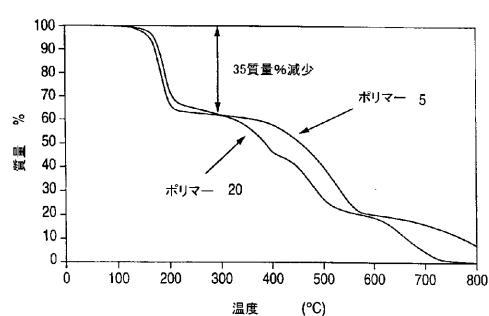


FIGURE 1

【図2】

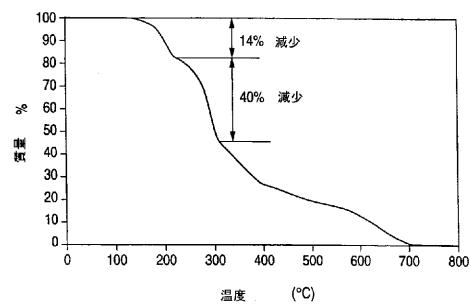


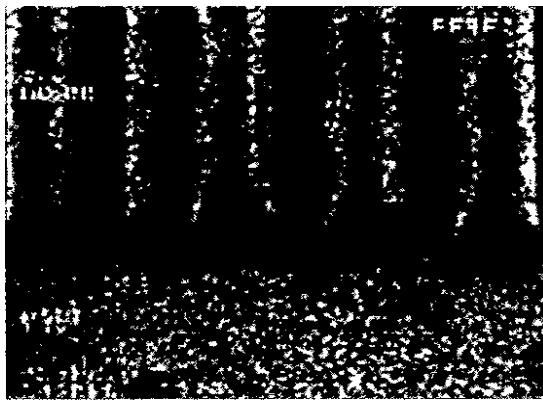
FIGURE 2

【図3】



FIGURE 3

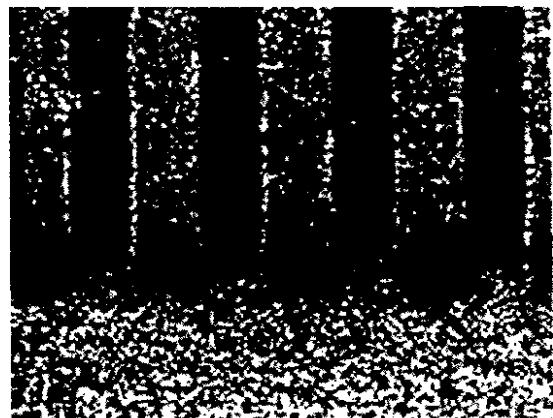
【図4】



0.8 μm L/S

FIGURE 4

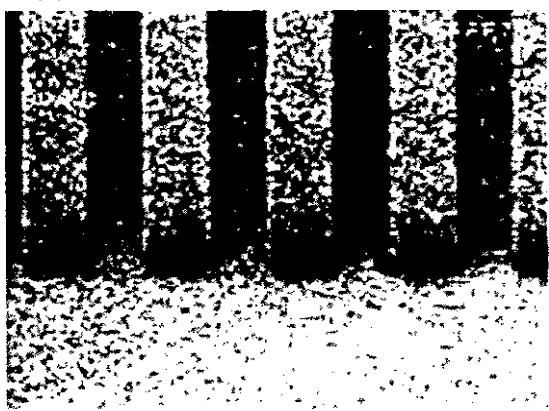
【図5】



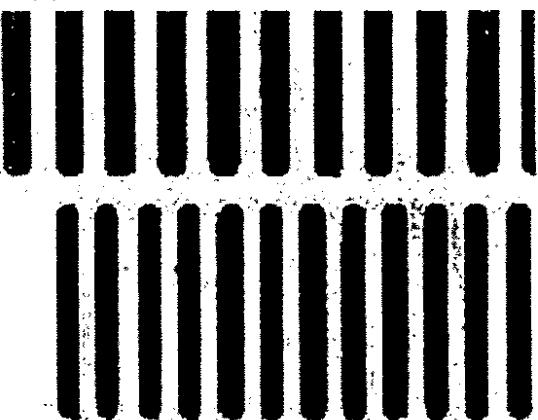
1.0 μm L/S

FIGURE 5

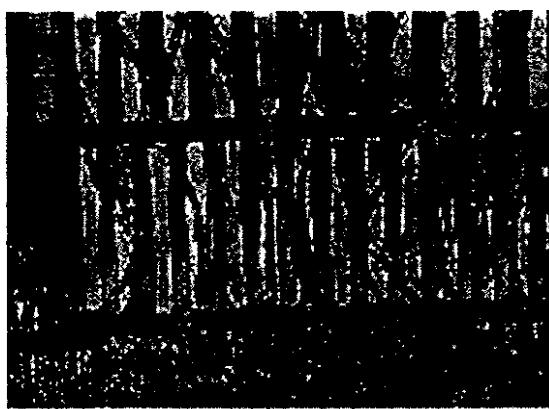
【図6】

1.5  $\mu\text{m}$  L/S**FIGURE 6**

【図7】

**FIGURE 7**

【図8】

**FIGURE 8**

---

フロントページの続き

(72)発明者 ヤマダ シンタロウ

アメリカ合衆国 テキサス州 78751 オースティン デュヴァル ストリート 4505-  
#231

(72)発明者 レイジャー テイモ

スイス ツェーハー5303 ヴェレンリンゲン プルエチエアケルヴェグ 4

(72)発明者 ウィルソン シー グラント

アメリカ合衆国 テキサス州 78746 オースティン ダウニー プレイス 4

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 国際公開第00/005282 (WO, A1)

特開平08-240907 (JP, A)

特開平04-358154 (JP, A)

特開2000-026541 (JP, A)

特表2002-516422 (JP, A)

Shintaro Yamada et al, The design and study of water-processable positive-tone photoreists, POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 米国, American Chemical Society, 1999年 8月22日, Vol.81, 87-88

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027