

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3997382号  
(P3997382)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C07C 69/732 (2006.01)</b>	C O 7 C 69/732 Z
<b>C07C 67/00 (2006.01)</b>	C O 7 C 67/00
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G O 3 F 7/039 6 O 1
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/30 5 O 2 R
<b>C08F 32/08 (2006.01)</b>	C O 8 F 32/08

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-131177 (P2000-131177)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成12年4月28日(2000.4.28)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2001-316334 (P2001-316334A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成13年11月13日(2001.11.13)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成15年6月20日(2003.6.20)		弁理士 小島 隆司
前置審査		(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	渡辺 武
			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

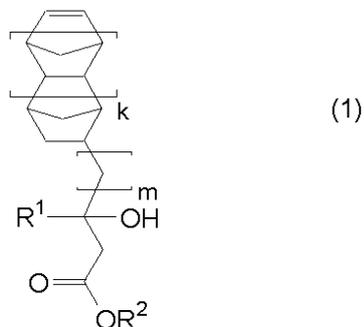
(54) 【発明の名称】 脂環構造を有する新規エステル化合物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

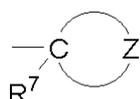
下記一般式(1)で示されるエステル化合物。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>2</sup>は、

【化13】



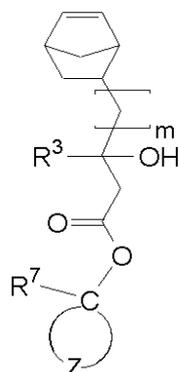
で示される酸不安定基を示す。R<sup>7</sup>は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキ

ル基を示し、Zは、炭素数4～15の2価の炭化水素基を示し、両端で結合する炭素原子と共に環を形成する。 $k$ は0又は1、 $m$ は0～5を満たす整数である。)

【請求項2】

下記一般式(3)で示される請求項1記載のエステル化合物。

【化2】



(3)

10

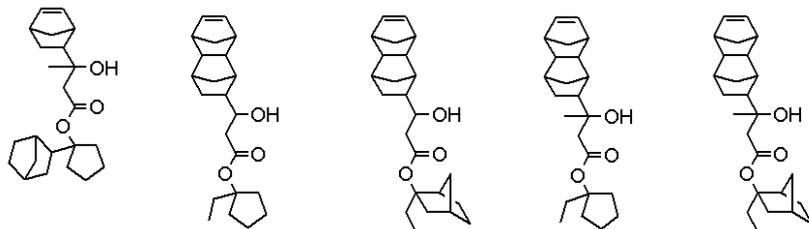
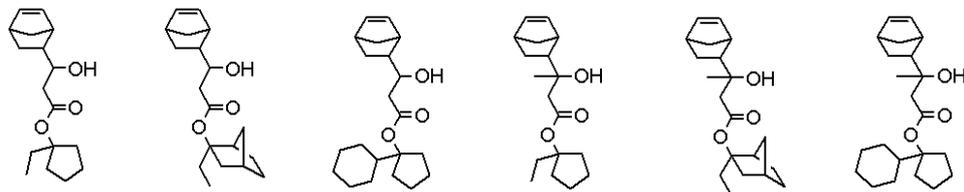
(式中、 $m$ は上記と同様である。 $R^3$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^7$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、Zは、炭素数4～15の2価の炭化水素基を示し、両端で結合する炭素原子と共に環を形成する。)

【請求項3】

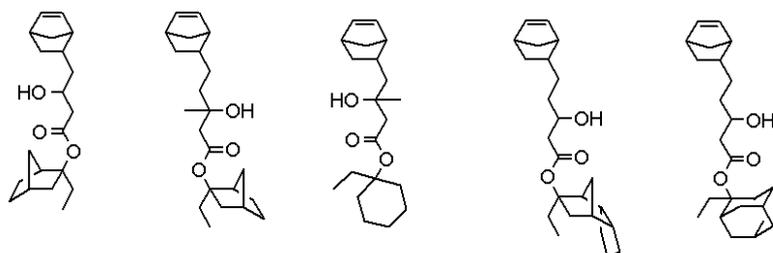
下記式で示される化合物から選ばれる請求項1記載のエステル化合物。

20

【化14】



30

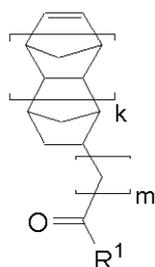


40

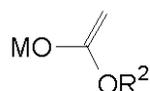
【請求項4】

下記一般式(4)で示されるカルボニル化合物に、下記一般式(5)で示される酢酸エステルの金属エノラートを付加反応させることを特徴とする請求項1又は2記載のエステル化合物の製造方法。

## 【化3】



(4)



(5)

(式中、 $k$ 、 $m$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ は上記と同様である。MはLi、Na、K、Mg Y又はZn Yを示す。Yはハロゲン原子を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【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エステル化合物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【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、 $0.3\mu\text{m}$ 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。

## 【0003】

エキシマレーザー光、特に波長 $193\text{nm}$ 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。

## 【0004】

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。

## 【0005】

## 【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、 $300\text{nm}$ 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、反応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エステル化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

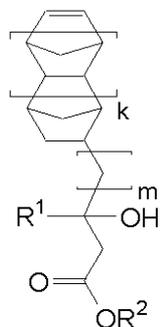
本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述の方法により、下記一般式(1)で示されるエステル化合物が高収率かつ簡便に得られること、更に、このエステル化合物を用いて得られた樹脂をベース樹脂として用いたレジスト材料が、感度、解像性及び基板密着性に優れることを知見した。

## 【 0 0 0 7 】

即ち、本発明は下記のエステル化合物を提供する。

(I) 下記一般式(1)で示されるエステル化合物。

## 【化4】



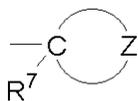
(1)

10

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R<sup>2</sup>は、

20

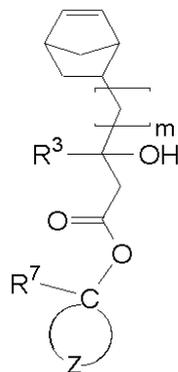
## 【化15】



で示される酸不安定基を示す。R<sup>7</sup>は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、Zは、炭素数4～15の2価の炭化水素基を示し、両端で結合する炭素原子と共に環を形成する。kは0又は1、mは0～5を満たす整数である。)

(II) 下記一般式(3)で示される(I)記載のエステル化合物。

## 【化5】



(3)

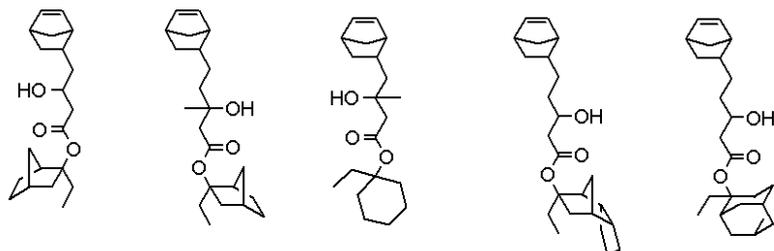
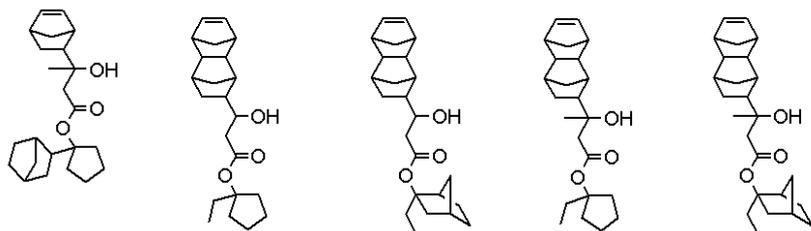
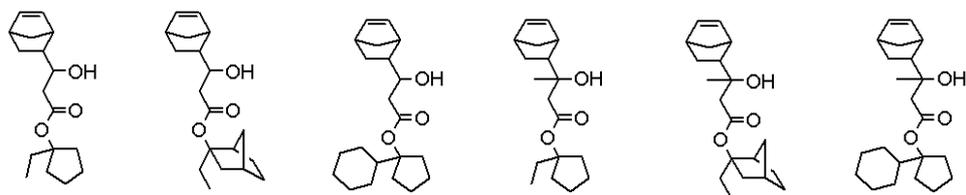
30

(式中、mは上記と同様である。R<sup>3</sup>は水素原子又はメチル基を示す。R<sup>7</sup>は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、Zは、炭素数4～15の2価の炭化水素基を示し、両端で結合する炭素原子と共に環を形成する。)

40

(III) 下記式で示される化合物から選ばれる(I)記載のエステル化合物。

## 【化16】



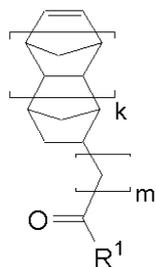
10

20

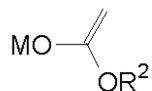
また、本発明は、下記の製造方法を提供する。

(IV) 下記一般式(4)で示されるカルボニル化合物に、下記一般式(5)で示される酢酸エステルの金属エノラートを付加反応させることを特徴とする(I)又は(II)記載のエステル化合物の製造方法。

【化6】



(4)



(5)

30

(式中、k、m、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は上記と同様である。MはLi、Na、K、Mg、Y又はZn、Yを示す。Yはハロゲン原子を示す。)

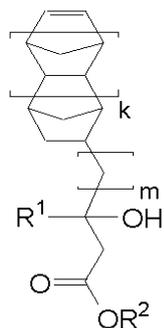
【0008】

以下、本発明につき更に詳細に説明する。

本発明のエステル化合物は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0009】

【化7】



(1)

40

50

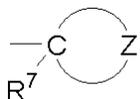
## 【0010】

ここで、 $R^1$ は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、アルキル基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を例示できる。 $R^2$ は酸不安定基を示す。 $k$ は0又は1である。 $m$ は0  $m$  5を満たす整数である。より好ましくは、0  $m$  3である。

$R^2$ の酸不安定基としては、特に下記式で示されるものが好適である。

## 【0011】

## 【化8】



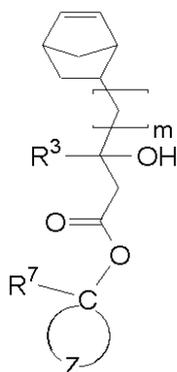
10

## 【0012】

上記一般式(1)で示されるエステル化合物としては、特に下記一般式(3)で示されるエステル化合物であることが好ましい。

## 【0013】

## 【化9】



(3)

20

## 【0014】

ここで、 $m$ は上記と同様である。 $R^3$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^7$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基として具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロペンチルメチル、シクロペンチルエチル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル、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、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル、アダマンチル等を例示できる。 $Z$ は、炭素数4～15のアルキレン基、アルケニレン基等の2価の炭化水素基を示し、両端で結合する炭素原子と共に環を形成し、形成する環として具体的にはシクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスシクロ[4.4.0]デカン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、アダマンタン等を例示できる。

30

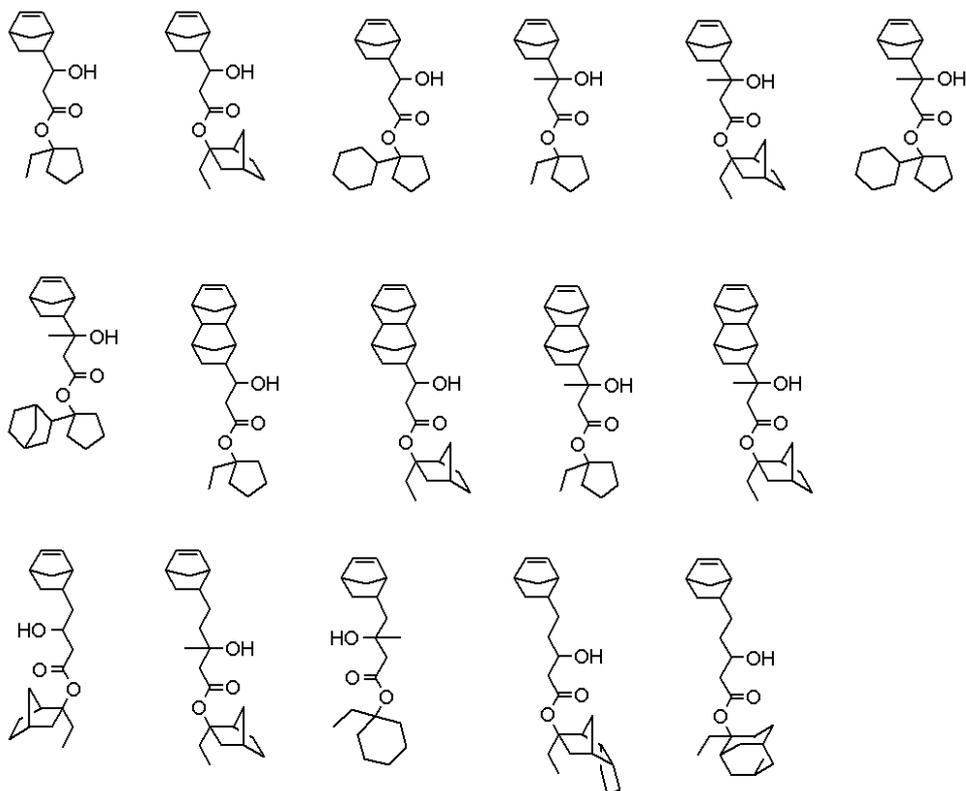
40

## 【0015】

上記一般式(1)及び上記一般式(3)で示されるエステル化合物として、具体的には下記のを例示できる。

## 【0016】

## 【化10】



10

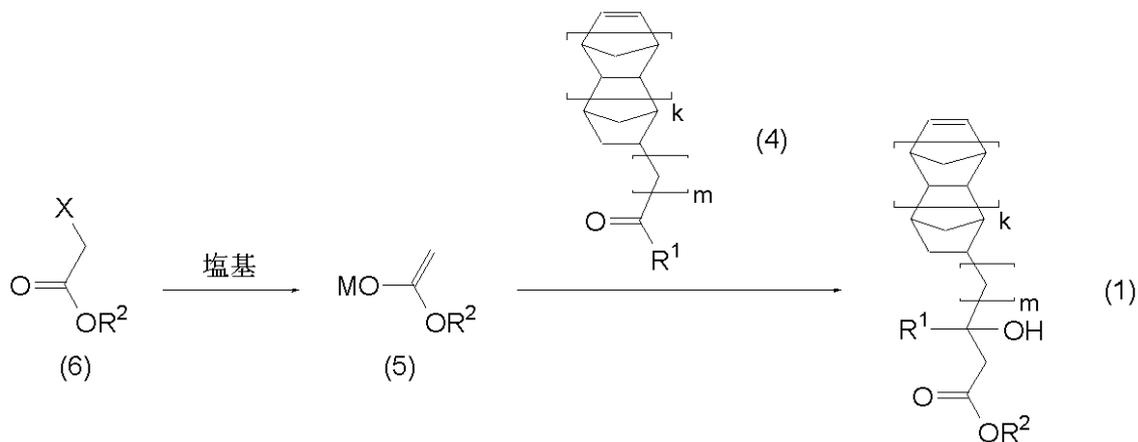
20

## 【0017】

本発明の式(1)のエステル化合物は、下記反応式に示したように、式(6)で示す対応する酢酸エステル(Xが水素原子の場合)又はハロ酢酸エステル(Xがハロゲン原子の場合)に塩基を作用させ、式(5)の金属エノラートを調製し、得られた金属エノラートを、式(4)のカルボニル化合物に求核付加反応させることにより得ることができる。

## 【0018】

## 【化11】



30

40

## 【0019】

ここで、k、m、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、は上記と同様である。MはLi、Na、K、Mg Y又はZn Yを示す。Yはハロゲン原子を示す。Xは水素原子又はハロゲン原子を示す。

## 【0020】

この場合、金属エノラートの調製に用いられる塩基として、具体的にはナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド、カリウムジシクロヘキシルアミド、リチウム2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、リチウムビストリメチルシリルアミド、ナトリウムビストリメチルシリルアミド、カリウムビストリメチルシリルアミド、リチウムイソプロピルシクロヘキシルアミド、プロモマグネシウムジイソプロピルアミド等の金属アミド、ナト

50

リウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド等のアルコキシド、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム等の無機水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウムなどの無機炭酸塩、ボラン、アルキルボラン、水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化カルシウムなどの金属水素化物、トリチルリチウム、トリチルナトリウム、トリチルカリウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、エチルマグネシウムプロマイド等のアルキル金属化合物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛等の金属等（ハロ酢酸エステル及び亜鉛を使用した反応は、いわゆる *Reformatsky* 反応として知られている。）を例示できるが、これに限定されるものではない。

10

**【0021】**

なお、上記式(4)のカルボニル化合物と式(5)の金属エノラートとの付加反応は、前者1モルに対して後者0.8~1.5モルの割合で使用することが好ましい。溶媒としては、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、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などのエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの炭化水素類が好ましく、これらの溶媒を単独もしくは混合して使用することができる。反応温度、時間は使用する出発原料により種々異なるが、例えば、原料として酢酸エステル{式(6)において、Xが水素原子の場合}及びリチウムジイソプロピルアミド、リチウムビストリメチルシリルアミド等の強塩基を用いる場合は、金属エノラートが熱的に不安定なため、反応温度を-80~-30の低温に保ち、反応時間を0.5~3時間程度とするのが好ましい。一方、ハロ酢酸エステル{式(6)において、Xがハロゲン原子の場合}及び亜鉛、マグネシウム等の金属を用いる場合は、通常反応温度を20~80に保ち、反応時間を1~20時間程度とするのが好ましいが、これに制限されるものではない。

20

**【0022】**

本発明のエステ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、その常法に従って行うことができる。

30

**【0023】**

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。

**【0024】****【発明の効果】**

本発明のエステ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。

40

**【0025】****【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。

**【0026】****[合成例]**

本発明のエステル化合物を以下に示す処方で合成した。

50

【合成例1】3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオン酸1-エチルシクロペンチル(monomer 1)の合成

まず、窒素雰囲気下、無水テトラヒドロフラン1kg中、-60℃でリチウムビス(トリメチルシリル)アミド184gと酢酸1-エチルシクロペンチル172gを反応させてリチウムエノラートを調製した。続いて5-ノルボルネン-2-カルバルデヒド122gを徐々に添加、その後1時間かけて-20℃まで昇温し、反応を行った。次に飽和塩化アンモニウム水溶液1kgを添加して反応を停止後、ヘキサン抽出した。有機層を水洗、無水硫酸ナトリウムで脱水、濾過後、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオン酸1-エチルシクロペンチル264gを得た(収率96%)。

10

IR(薄膜):  $\nu = 3502$  (br.),  $3057$ ,  $2966$ ,  $2870$ ,  $1713$ ,  $1709$ ,  $1335$ ,  $1284$ ,  $1254$ ,  $1167$ ,  $1072$   $\text{cm}^{-1}$

主要ジアステレオマーの $^1\text{H-NMR}$  (270MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.44$  (1H, m),  $0.84$  (3H, t,  $J = 4.9$  Hz),  $1.21$  (1H, m),  $1.41$  (1H, m),  $1.50 - 1.80$  (7H, m),  $1.80 - 2.20$  (5H, m),  $2.26$  (1H, dd,  $J = 16.6, 9.2$  Hz),  $2.44$  (1H, dd,  $J = 16.6, 2.4$  Hz),  $2.78$  (1H, m),  $3.08$  (1H, m),  $3.27$  (1H, m),  $3.50$  (1H, m),  $6.03$  (1H, m),  $6.13$  (1H, m) .

【0027】

【合成例2】3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオン酸2-エチル-2-エキソ-ノルボルニル(monomer 2)の合成

20

酢酸1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸2-エチル-2-エキソ-ノルボルニルを用いた以外は合成例1と同様の方法で3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオン酸2-エチル-2-エキソ-ノルボルニルを得た(収率95%)。

IR(薄膜):  $\nu = 3502$  (br.),  $3057$ ,  $2966$ ,  $2872$ ,  $1722$ ,  $1711$ ,  $1330$ ,  $1193$ ,  $1173$ ,  $1132$ ,  $1074$ ,  $1032$   $\text{cm}^{-1}$

主要ジアステレオマーの $^1\text{H-NMR}$  (270MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.45$  (1H, m),  $0.80$  (3H, t,  $J = 7.0$  Hz),  $1.03$  (1H, m),  $1.10 - 2.30$  {  $2.23$  (1H, dd,  $J = 17.0, 7.8$  Hz) を含む14H, m },  $2.44$  (1H, dd,  $J = 17.0, 2.4$  Hz),  $2.53$  (2H, m),  $2.78$  (1H, m),  $3.08$  (1H, m),  $3.14$  (1H, m),  $3.26$  (1H, m),  $6.03$  (1H, m),  $6.13$  (1H, m) .

30

【0028】

【合成例3】3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオン酸1-シクロヘキシルシクロペンチル(monomer 3)の合成

酢酸1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸1-シクロヘキシルシクロペンチルを用いた以外は合成例1と同様の方法で3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオン酸1-シクロヘキシルシクロペンチルを得た(収率94%)。

IR(薄膜):  $\nu = 3496$  (br.),  $3057$ ,  $2931$ ,  $2854$ ,  $1711$ ,  $1448$ ,  $1335$ ,  $1186$ ,  $1155$ ,  $1072$ ,  $1034$   $\text{cm}^{-1}$

40

主要ジアステレオマーの $^1\text{H-NMR}$  (270MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.45$  (1H, m),  $0.80 - 2.15$  (23H, m),  $2.25$  (1H, dd,  $J = 16.5, 9.0$  Hz),  $2.33$  (1H, m),  $2.42$  (1H, dd,  $J = 16.5, 2.4$  Hz),  $2.78$  (1H, m),  $3.07$  (1H, m),  $3.26$  (1H, m),  $6.04$  (1H, m),  $6.13$  (1H, m) .

【0029】

【合成例4】3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)酪酸1-エチルシクロペンチル(monomer 4)の合成

5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドの代わりに5-アセチル-2-ノルボルネンを用いた以外は合成例1と同様の方法で3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル

50

) 酪酸 1 - エチルシクロペンチルを得た (収率 95%)。

IR (薄膜): = 3502 (br.), 3057, 2968, 2873, 1722, 1705, 1459, 1373, 1336, 1211, 1171  $\text{cm}^{-1}$

主要ジアステレオマーの $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ): = 0.86 (3H, t,  $J = 7.3 \text{ Hz}$ ), 1.05 (1H, m), 1.21 (1H, s), 1.37 (1H, m), 1.39 (1H, m), 1.45 - 2.15 (13H, m), 2.28 (1H, d,  $J = 14.7 \text{ Hz}$ ), 2.30 (1H, m), 2.37 (1H, d,  $J = 14.7 \text{ Hz}$ ), 2.70 - 2.85 (2H, m), 2.91 (1H, m), 6.01 (1H, m), 6.17 (1H, m).

【0030】

[合成例 5] 3 - ヒドロキシ - 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニル (monomer 5) の合成

酪酸 1 - エチルシクロペンチルの代わりに酪酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニルを用いた以外は合成例 4 と同様の方法で 3 - ヒドロキシ - 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニルを得た (収率 94%)。

IR (薄膜): = 3502 (br.), 3057, 2966, 2873, 1704, 1702, 1457, 1373, 1331, 1203, 1173, 1132, 1105  $\text{cm}^{-1}$

主要ジアステレオマーの $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ): = 0.82 (3H, t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ ), 1.00 - 1.10 (2H, m), 1.15 - 1.30 { 1.21 (3H, s) を含む (5H, m) }, 1.30 - 1.60 (5H, m), 1.65 (1H, m), 1.70 - 1.90 (2H, m), 1.98 (1H, m), 2.15 - 2.35 { 2.28 (1H, d,  $J = 14.6 \text{ Hz}$ ) を含む (4H, m) } 2.37 (1H, d,  $J = 14.6 \text{ Hz}$ ), 2.58 (1H, m), 2.75 - 2.90 (2H, m), 2.92 (1H, m), 6.01 (1H, m), 6.17 (1H, m).

【0031】

[合成例 6] 3 - ヒドロキシ - 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 1 - シクロヘキシルシクロペンチル (monomer 6) の合成

酪酸 1 - エチルシクロペンチルの代わりに酪酸 1 - シクロヘキシルシクロペンチルを用いた以外は合成例 4 と同様の方法で 3 - ヒドロキシ - 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 1 - シクロヘキシルシクロペンチルを得た (収率 95%)。

IR (薄膜): = 3502 (br.), 3057, 2933, 2854, 1701, 1699, 1450, 1371, 1336, 1209, 1186, 1157  $\text{cm}^{-1}$

主要ジアステレオマーの $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ): = 0.90 - 2.05 { 1.19 (3H, s) を含む (25H, m) }, 2.20 - 2.40 { 2.27 (1H, d,  $J = 14.6 \text{ Hz}$ ), 2.37 (1H, d,  $J = 14.6 \text{ Hz}$ ) を含む (4H, m) }, 2.79 (1H, m), 2.91 (1H, m), 3.11 (1H, m), 6.00 (1H, m), 6.16 (1H, m).

【0032】

[合成例 7] 3 - ヒドロキシ - 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 1 - (2 - ノルボルニル) シクロペンチル (monomer 7) の合成

酪酸 1 - エチルシクロペンチルの代わりに酪酸 1 - (2 - ノルボルニル) シクロペンチルを用いた以外は合成例 4 と同様の方法で 3 - ヒドロキシ - 3 - (5 - ノルボルネン - 2 - イル) 酪酸 1 - (2 - ノルボルニル) シクロペンチルを得た (収率 92%)。

IR (薄膜): = 3502 (br.), 3057, 2954, 2870, 1713, 1454, 1373, 1338, 1207, 1157, 1080  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$ -NMR (270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ): = 0.90 - 3.05 (32H, m), 5.80 - 6.35 (2H, m).

【0033】

[合成例 8] (参考例) 3 - ヒドロキシ - 3 - (8 - テトラシクロ [4.4.0.1

10

20

30

40

50

<sup>2,5,17,10</sup>]ドデセン-3-イル)プロピオン酸 tert-ブチル (monomer 8) の合成

酢酸 1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸 tert-ブチルを、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドの代わりに 8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-カルバルデヒドを用いた以外は合成例 1 と同様の方法で 3-ヒドロキシ-3-(8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル)プロピオン酸 tert-ブチルを得た (収率 93%)。

IR (KBr) : = 3434 (br.), 3049, 2958, 1716, 1394, 1367, 1340, 1313, 1250, 1217, 1151, 1037 cm<sup>-1</sup>

主要ジアステレオマーの <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) : = 0.50 - 0.70 (2H, m), 0.85 (1H, m), 1.10 - 2.60 { 1.44 (9H, s) を含む (19H, m) }, 2.75 - 3.20 (3H, m), 3.52 (1H, m), 5.85 - 6.00 (2H, m) .

【0034】

[合成例 9] 3-ヒドロキシ-3-(8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル)プロピオン酸 1-エチルシクロペンチル (monomer 9) の合成

酢酸 tert-ブチルの代わりに酢酸 1-エチルシクロペンチルを用いた以外は合成例 8 と同様の方法で 3-ヒドロキシ-3-(8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル)プロピオン酸 1-エチルシクロペンチルを得た (収率 92%)。

IR (薄膜) : = 3502 (br.), 3049, 2958, 2879, 1722, 1713, 1460, 1452, 1356, 1313, 1281, 1165, 1080, 1036, 955 cm<sup>-1</sup>

主要ジアステレオマーの <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) : = 0.50 - 0.70 (2H, m), 0.80 - 0.95 (4H, m), 1.10 - 1.30 (3H, m), 1.30 - 2.65 (17H, m), 2.75 - 3.20 (3H, m), 3.52 (1H, m), 5.85 - 6.00 (2H, m) .

【0035】

[合成例 10] 3-ヒドロキシ-3-(8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル)プロピオン酸 2-エチル-2-エキソ-ノルボルニル (monomer 10) の合成

酢酸 tert-ブチルの代わりに酢酸 2-エチル-2-エキソ-ノルボルニルを用いた以外は合成例 8 と同様の方法で 3-ヒドロキシ-3-(8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル)プロピオン酸 2-エチル-2-エキソ-ノルボルニルを得た (収率 90%)。

IR (KBr) : = 3483, 3049, 2962, 2879, 1711, 1466, 1456, 1358, 1313, 1170, 1132, 1038, 972, 953 cm<sup>-1</sup>

主要ジアステレオマーの <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) : = 0.50 - 0.70 (2H, m), 0.75 - 0.95 (4H, m), 1.00 - 2.65 (22H, m), 2.70 - 2.90 (2H, m), 3.01 (1H, m), 3.52 (1H, m), 5.85 - 5.95 (2H, m) .

【0036】

[合成例 11] 3-ヒドロキシ-3-(8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル)酪酸 1-エチルシクロペンチル (monomer 11) の合成  
8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-カルバルデヒドの代わりに 8-アセチル-3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセンを用いた以外は合成例 9 と同様の方法で 3-ヒドロキシ-3-(8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-3-イル)酪酸 1-エチルシクロペンチルを得た (収率 92%)。

IR (薄膜) : = 3502 (br.), 3049, 2958, 2877, 1705, 1

10

20

30

40

50

7 1 3 , 1 4 6 0 , 1 3 7 3 , 1 3 5 4 , 1 3 3 6 , 1 2 0 5 , 1 1 6 9 , 9 5 8 c m<sup>-1</sup>  
 主要ジアステレオマーの<sup>1</sup>H - NMR ( 2 7 0 M H z , i n C D C l<sub>3</sub> ) : = 0 . 7 9  
 ( 1 H , m ) , 0 . 8 7 ( 3 H , t , J = 7 . 3 H z ) , 1 . 1 0 - 1 . 5 0 { 1 . 1 7  
 ( 3 H , s ) を含む ( 8 H , m ) } , 1 . 5 0 - 1 . 8 0 ( 6 H , m ) , 1 . 8 5 - 2 .  
 2 5 ( 9 H , m ) , 2 . 2 6 ( 1 H , d , J = 1 5 . 1 H z ) , 2 . 4 1 ( 1 H , d , J  
 = 1 5 . 1 H z ) , 2 . 7 5 - 2 . 8 5 ( 2 H , m ) , 3 . 6 6 ( 1 H , m ) , 5 . 9 0  
 - 5 . 9 5 ( 2 H , m ) .

【 0 0 3 7 】

[ 合成例 1 2 ] 3 - ヒドロキシ - 3 - ( 8 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup>  
 ] ドデセン - 3 - イル ) 酪酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニル ( m o n o m e r  
 1 2 ) の合成

10

酢酸 1 - エチルシクロペンチルの代わりに酢酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニルを  
 用いた以外は合成例 1 1 と同様の方法で 3 - ヒドロキシ - 3 - ( 8 - テトラシクロ [ 4 .  
 4 . 0 . 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup> ] ドデセン - 3 - イル ) 酪酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボル  
 ニルを得た ( 収率 9 0 % ) .

I R ( 薄膜 ) : = 3 5 0 0 ( b r . ) , 3 0 4 9 , 2 9 6 2 , 2 8 7 3 , 1 7 0 5 , 1  
 4 5 8 , 1 3 7 3 , 1 3 5 4 , 1 3 3 1 , 1 2 4 8 , 1 2 0 1 , 1 1 7 3 , 1 1 3 2 , 1  
 1 0 7 , 9 5 1 c m<sup>-1</sup>

主要ジアステレオマーの<sup>1</sup>H - NMR ( 2 7 0 M H z , i n C D C l<sub>3</sub> ) : = 0 . 8 0  
 ( 1 H , m ) , 0 . 8 2 ( 3 H , t , J = 7 . 3 H z ) , 1 . 0 0 - 2 . 3 0 { 1 . 1 8  
 ( 3 H , s ) , 2 . 2 6 ( 1 H , d , J = 1 5 . 1 H z ) を含む ( 2 5 H , m ) } , 2 .  
 4 1 ( 1 H , d , J = 1 5 . 1 H z ) , 2 . 5 3 ( 1 H , m ) , 2 . 7 5 - 2 . 8 5 ( 2  
 H , m ) , 3 . 7 3 ( 1 H , m ) , 5 . 8 5 - 5 . 9 5 ( 2 H , m ) .

20

【 0 0 3 8 】

[ 合成例 1 3 ] 3 - ヒドロキシ - 4 - ( 5 - ノルボルネン - 2 - イル ) 酪酸 2 - エチル -  
 2 - エキソ - ノルボルニル ( m o n o m e r 1 3 ) の合成

5 - ノルボルネン - 2 - カルバルデヒドの代わりに 2 - ( 5 - ノルボルネン - 2 - イル )  
 アセトアルデヒドを用いた以外は合成例 2 と同様の方法で 3 - ヒドロキシ - 4 - ( 5 - ノ  
 ルボルネン - 2 - イル ) 酪酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニルを得た ( 収率 9 4 %  
 ) .

30

I R ( 薄膜 ) : = 3 4 6 7 ( b r . ) , 3 0 5 7 , 2 9 6 4 , 2 8 7 0 , 1 7 2 4 , 1  
 4 5 7 , 1 4 4 1 , 1 3 3 3 , 1 2 6 5 , 1 1 9 0 , 1 1 7 1 , 1 1 3 2 , 1 1 0 7 , 9  
 5 5 c m<sup>-1</sup>

主要ジアステレオマーの<sup>1</sup>H - NMR ( 2 7 0 M H z , i n C D C l<sub>3</sub> ) : = 0 . 5 3  
 ( 1 H , m ) , 0 . 8 2 ( 3 H , t , J = 7 . 3 H z ) , 1 . 0 0 - 2 . 0 5 ( 1 4 H ,  
 m ) , 2 . 1 5 - 2 . 5 0 ( 5 H , m ) , 2 . 5 3 ( 1 H , m ) , 2 . 7 0 - 2 . 8 5 ( 2  
 H , m ) , 3 . 0 4 ( 1 H , m ) , 3 . 9 5 ( 1 H , m ) , 5 . 9 1 ( 1 H , m ) , 6  
 . 1 1 ( 1 H , m ) .

【 0 0 3 9 】

[ 合成例 1 4 ] 3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 5 - ( 5 - ノルボルネン - 2 - イル ) 吉草  
 酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニル ( m o n o m e r 1 4 ) の合成

40

5 - ノルボルネン - 2 - カルバルデヒドの代わりに 4 - ( 5 - ノルボルネン - 2 - イル )  
 ブタノンを用いた以外は合成例 2 と同様の方法で 3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 5 - ( 5  
 - ノルボルネン - 2 - イル ) 吉草酸 2 - エチル - 2 - エキソ - ノルボルニルを得た ( 収率  
 9 2 % ) .

I R ( 薄膜 ) : = 3 5 0 2 ( b r . ) , 3 0 5 7 , 2 9 6 6 , 2 9 3 7 , 2 8 7 0 , 1  
 7 0 5 , 1 4 5 8 , 1 4 4 1 , 1 3 4 8 , 1 3 3 1 , 1 2 0 0 , 1 1 7 3 , 1 1 3 2 , 1  
 1 0 7 , 9 5 1 c m<sup>-1</sup>

主要ジアステレオマーの<sup>1</sup>H - NMR ( 3 0 0 M H z , i n C D C l<sub>3</sub> ) : = 0 . 4 8  
 ( 1 H , m ) , 0 . 8 2 ( 3 H , t , J = 7 . 6 H z ) , 1 . 0 0 - 2 . 0 5 { 1 . 1 7

50

(3H, s)を含む(20H, m)}, 2.15 - 2.30 (2H, m), 2.32 (1H, d, J = 14.9 Hz), 2.39 (1H, d, J = 14.9 Hz), 2.53 (1H, m), 2.70 - 2.80 (2H, m), 3.80 (1H, t, J = 10.8 Hz), 5.90 (1H, m), 6.10 (1H, m)。

## 【0040】

[合成例15] 3-ヒドロキシ-3-メチル-4-(5-ノルボルネン-2-イル)酪酸1-エチルシクロヘキシル(monomer 15)の合成

酢酸1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸1-エチルシクロヘキシルを、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドの代わりに3-(5-ノルボルネン-2-イル)アセトンを用いた以外は合成例1と同様の方法で3-ヒドロキシ-3-メチル-4-(5-ノルボルネン-2-イル)酪酸1-エチル-1-シクロヘキシルを得た(収率92%)。

10

## 【0041】

[合成例16] 3-ヒドロキシ-5-(5-ノルボルネン-2-イル)吉草酸8-エチル-8-エキソ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル(monomer 16)の合成

酢酸1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸8-エチル-8-エキソ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルを、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドの代わりに3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオンアルデヒドを用いた以外は合成例1と同様の方法で3-ヒドロキシ-5-(5-ノルボルネン-2-イル)吉草酸8-エチル-8-エキソ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルを得た(収率93%)。

20

## 【0042】

[合成例17] 3-ヒドロキシ-5-(5-ノルボルネン-2-イル)吉草酸2-エチル-2-アダマンチル(monomer 17)の合成

酢酸8-エチル-8-エキソ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルの代わりに酢酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた以外は合成例16と同様の方法で3-ヒドロキシ-5-(5-ノルボルネン-2-イル)吉草酸2-エチル-2-アダマンチルを得た(収率92%)。

## 【0043】

[合成例18] (参考例) 3-ヒドロキシ-6-(5-ノルボルネン-2-イル)ヘキサン酸2-(1-アダマンチル)-2-プロピル(monomer 18)の合成

30

酢酸1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸2-(1-アダマンチル)-2-プロピルを、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドの代わりに4-(5-ノルボルネン-2-イル)ブチリルアルデヒドを用いた以外は合成例1と同様の方法で3-ヒドロキシ-6-(5-ノルボルネン-2-イル)ヘキサン酸2-(1-アダマンチル)-2-プロピルを得た(収率93%)。

## 【0044】

[合成例19] (参考例) 3-ヒドロキシ-6-(5-ノルボルネン-2-イル)ヘキサン酸2-(2-ノルボルニル)-2-プロピル(monomer 19)の合成

酢酸1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸2-(2-ノルボルニル)-2-プロピルを、用いた以外は合成例18と同様の方法で3-ヒドロキシ-6-(5-ノルボルネン-2-イル)ヘキサン酸2-(2-ノルボルニル)-2-プロピルを得た(収率92%)。

40

## 【0045】

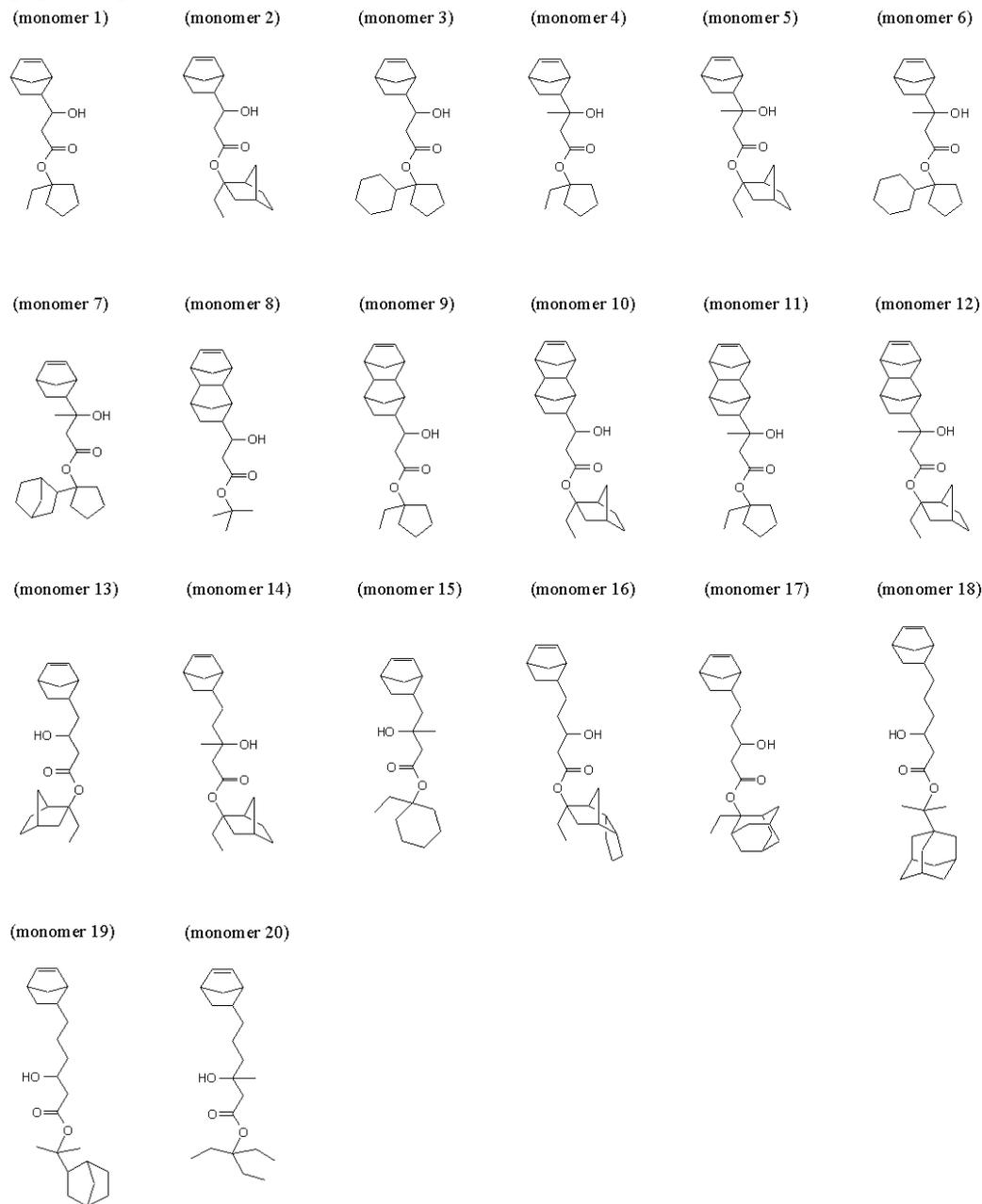
[合成例20] (参考例) 3-ヒドロキシ-3-メチル-6-(5-ノルボルネン-2-イル)ヘキサン酸3-エチル-3-ペンチル(monomer 20)の合成

酢酸1-エチルシクロペンチルの代わりに酢酸3-エチル-3-ペンチルを、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドの代わりに5-(5-ノルボルネン-2-イル)-2-ペンタノンを用いた以外は合成例1と同様の方法で3-ヒドロキシ-3-メチル-6-(5-ノルボルネン-2-イル)ヘキサン酸3-エチル-3-ペンチルを得た(収率91%)。

50

## 【 0 0 4 6 】

## 【 化 1 2 】



## 【 0 0 4 7 】

## [ 参考例 ]

上記合成例で得られたエステル化合物を用いて高分子化合物を合成し、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した際の反応性を調べた。

monomer 1と無水マレイン酸を和光純薬製V65を開始剤に用いて重合させ、[3-ヒドロキシ-3-(5-ノルボルネン-2-イル)プロピオン酸1-エチルシクロペンチル]-[無水マレイン酸]交互共重合体を得た。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。このものをシリコンウエハー上へ回転塗布し、110、90秒間の熱処理を施して、厚さ500nmのレジスト膜を形成した。これをArF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秒間浸漬現像を行い、レジスト膜が完全に溶解する露光量(Eth)を測定したところ、8.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。

## 【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

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フォニウム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テート480重量部

その他：トリブチルアミン0.08重量部

【0049】

[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]交互共重合体を用いて、上記実施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評価したところ、Ethは $12.5 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

10

【0050】

以上の結果より、本発明のエステル化合物を原料とした高分子化合物が、従来品に比べ、極めて高い反応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 長谷川 幸士  
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
- (72)発明者 中島 睦雄  
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 橘 誠一郎  
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 西 恒寛  
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 畠山 潤  
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

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 3 1 6 7 2 0 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 6 1 3 1 3 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 3 0 5 4 4 4 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 0 3 9 6 6 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 4 4 2 4 7 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 3 0 8 4 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 0 3 8 1 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 0 9 5 2 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 0 9 8 6 1 5 ( J P , A )  
Proceedings of SPIE, The International Society for Optical Engineering, Vol.3333, pp45  
4-462

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C 69/732  
C07C 67/08  
C07C 68/06  
C07C 69/66  
C07C 69/96