

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/36370 A1

(51) 国際特許分類: **C07C 69/618, 67/343,**
C08F 212/14, C08L 25/18, G03F 7/039

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07950

(22) 国際出願日: 2000 年 11 月 10 日 (10.11.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/324413
1999 年 11 月 15 日 (15.11.1999) JP
特願平 2000-133334
2000 年 5 月 2 日 (02.05.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイ
エスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP];
〒104-0045 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 王 勇

(WANG, Yong) [CN/JP]. 六鹿泰顕 (MUTSUGA, Ya-
suaki) [JP/JP]. 清水成夫 (SHIMIZU, Shigeo) [JP/JP]. 下
川 努 (SHIMOKAWA, Tsutomu) [JP/JP]. 熊野厚司
(KUMANO, Atsushi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央
区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会
社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka);
〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル
大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): IL, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VINYLPHENYLPROPIONIC ACID DERIVATIVES, PROCESSES FOR PRODUCTION OF THE DERIVATIVES, POLYMERS THEREOF AND RADIOSENSITIVE RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: ビニルフェニルプロピオン酸誘導体、その製造方法その重合体および感放射線性樹脂組成物

(57) Abstract: Vinylphenylpropionic acid derivatives; processes for producing the derivatives; polymers of the same; and radiosensitive resin compositions containing the polymers. The above polymers exhibit low radiation absorption and are useful as the resin component of radiosensitive resin compositions particularly suitable for chemically amplified resists. For example, t-butyl 4-vinylphenylpropionate is produced by (1) reacting t-butyl bromoacetate with tri(n-butyl)phosphine to obtain a quaternary phosphonium salt, (2) reacting this salt with a base to obtain a phosphorus ylide, (3) reacting this ylide with 2,4,6-tris(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxybenzyl)methylstyrene to obtain a quaternary phosphonium salt, and (4) hydrolyzing this salt.

[続葉有]



WO 01/36370 A1



(57) 要約:

この発明は、ビニルフェニルプロピオン酸誘導体、その製造方法、その重合体、及び重合体を含有する感放射線性樹脂組成物に関する。

上記重合体は、放射線に対する吸収が小さく、特に化学増幅型レジストに好適な感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として有用である。

例えば、4-ビニルフェニルプロピオン酸 *t*-ブチルエステルは、① *t*-ブチルプロモアセテートとトリ *n*-ブチルホスフィンとを反応せしめ、②得られた四級ホスホニウム塩を塩基と反応せしめ、③得られたリンイリドを2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)メチルスチレンと反応せしめ、④得られた四級ホスホニウム塩を加水分解することにより製造される。

明 細 書

ビニルフェニルプロピオン酸誘導体、その製造方法
その重合体および感放射線性樹脂組成物

5

技術分野

ビニルフェニルプロピオン酸誘導体、その製造方法その重合体および感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、好ましくは酸分解性置換基を持つビニルフェニルプロピオン酸誘導体、その製造方法、その重合体、並びに当該重合体

10 を含有し、K r FエキシマレーザーあるいはA r Fエキシマレーザー等に代表される遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線のごとき各種の放射線を用いる微細加工に有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

従来の技術

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

15 を得るために、リソグラフィーにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細加工を安定して行うことができるリソグラフィープロセスの開発が強く進められている。そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長（波長 300 nm 以下）の放射線を用いるリソグラフィープロセスが開発されている。

20 このような短波長の放射線としては、例えば、K r Fエキシマレーザー（波長 248 nm ）あるいはA r Fエキシマレーザー（波長 193 nm ）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができる。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン（I B M）社により、「化学増幅型レジスト

25 ト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。

化学増幅型レジストは、ポジ型とネガ型に分けられる。ポジ型化学増幅型レジストは放射線の照射による酸を発生する物質（以下、「感放射線性酸発生剤」と

いう。)と酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂」という。)を基本組成とし、レジスト被膜への放射線の照射(以下、「露光」という。)により感放射線性酸発生剤から酸を発生し、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で酸解離性基の分解反応を行い、現像液に対して露光部が可溶になる現象を利用して、レジストパターンを形成するものである。

酸解離性基含有樹脂は、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を含有する樹脂の該酸性官能基を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基で置換した、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。カルボキシル基を有する酸解離性基含有樹脂としては、*t*-ブチル基またはテトラヒドロピラニル基(THP)で保護されたアクリル酸やメタクリル酸と他のモノマーとの共重合体が一般的に知られている。しかし、*t*-ブチル基またはTHPで保護されたアクリル酸やメタクリル酸のユニットを含有する樹脂は耐ドライエッチング性が悪く、従って耐ドライエッチング性が強いユニットとしか一緒に用いることができなかった。そこで、耐ドライエッチング性に強い酸解離性基含有モノマー、例えば、酸分解性置換基を持つビニルフェニル基で置換された脂肪族カルボン酸誘導体があれば、より数多くのモノマーと共重合でき、レジスト樹脂構造の最適化に有用であると思われる。

従来、4-(2'-クロロエチル)スチレンを出発原料として、ビニルフェニルプロピオン酸の合成が報告されているが(T. Ishizone, et. al, *Macromolecules*, 1999, 32, 1453-1462, S. Watanabe, et. al, *Macromol. Chem.* 1992, 193, 2781-2792)、この合成プロセスはグリニア試薬と二酸化炭素による反応であるため、安価でしかも安全な工業化生産には適さなかった。また、合成原料である4-(2'-クロロエチル)スチレンが安価な工業原料ではなく、安易に製造できるものでもなかった。

また、従来、このような化学増幅型レジストに特有の問題として、露光から露

- 光後の加熱処理までの引き置き時間（以下、「PED」という。）の変動により、レジストパターンの線幅が変化したりあるいはT型形状になったりするなどの問題点が指摘されていたが、近年に至り、ヒドロキシスチレン系繰返し単位、（メタ）アクリル酸 α -ブチルからなる繰返し単位および露光後のアルカリ現像液に
- 5 対する重合体の溶解性を低下させる繰返し単位からなる重合体を用いる感放射線性樹脂組成物（特開平7-209868号公報参照）を始めとして、半導体デバイスへの適用に耐え得る化学増幅型レジストが種々提案されてきた。

- しかしながら、今日における半導体デバイスの微細化の進行に伴い、化学増幅型レジストにおいては、パターンの矩形性を保ちつつ感度を高める観点から、使用される感放射線性樹脂組成物の主体成分である樹脂の放射線に対する吸収が無視できなくなっており、従来の化学増幅型レジストでは、今後要求されるとみられるより微細なパターンサイズの半導体デバイスの製造に適用することが困難となってきた。
- 10

発明の開示

- 15 本発明の目的は、従来技術における前記状況に鑑み、酸分解性置換基を有してもよいビニルフェニルプロピオン酸誘導体を提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明のビニルフェニルプロピオン酸誘導体を製造する工業的に有利な製造方法を提供することにある。

- 本発明のさらに他の目的は、放射線に対する吸収が極めて小さく、特に化学増幅型レジストに好適な感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として有用な重合体を提供することにある。
- 20

- 本発明のさらに他の目的は、重合体を含む、レジスト被膜の上部と下部との実効露光量の差を低減できて、微細なパターンサイズにおいてもパターンの矩形性を確保でき、かつエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線のごとき各種の放射線に対して高感度（低露光エネルギー量）である化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。
- 25

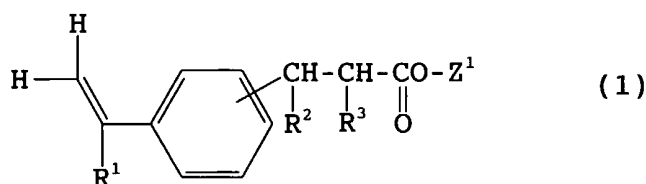
本発明のさらに他の目的は、PEDの変動によりパターンが線幅の変化を生じ

たりT型形状になったりすることがなく、かつ解像性能にも優れた感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

課題を解決するための手段

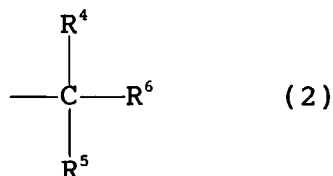
- 5 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第一に、
下記式（1）



10

ここで、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 および R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基を示し、 Z^1 は下記式（2）

15

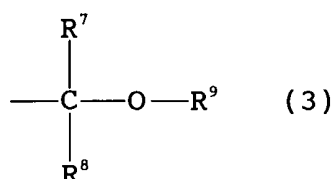


20

ここで R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基であるかあるいは R^4 、 R^5 および R^6 の任意の2つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環状脂肪族基を形成していてもよい、

で表される基であるか、または下記式（3）

25



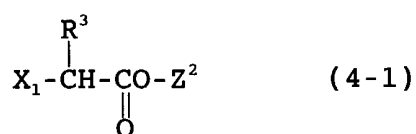
ここで、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素

原子、置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基を示すか、あるいは R^7 、 R^8 および R^9 の任意の 2 つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環状脂肪族基を形成していてもよい、

5 で表される基である、

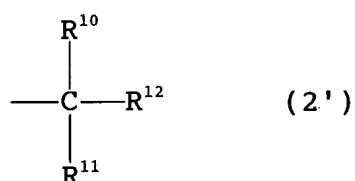
で表されるビニルフェニルプロピオン酸誘導体により達成される。

また、本発明の上記目的および利点は、第二に、(i) 下記式 (4-1)



10

ここで、 R^3 の定義は上記式 (1) に同じであり、 Z^2 は下記式 (2')



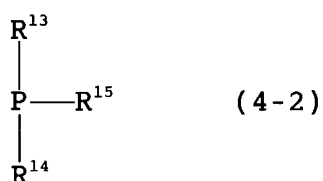
15

ここで R^{10} 、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基であるかあるいは R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の任意の 2 つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環状脂肪族基を形成していてもよい、

20

で表される基であるか、または上記式 (3) で表される基であり、 X_1 は脱離性基である、

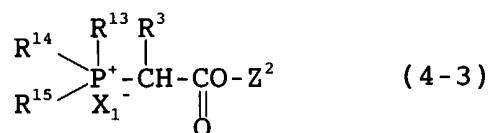
で表される酢酸エステルと下記式 (4-2)



25

ここで、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ、同一でも異なってもよく、

置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキル基である、
 で表されるアルキルホスフィンとを反応させて下記式 (4-3)

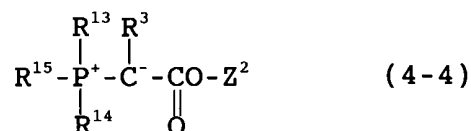


5

ここで、 R^3 の定義は式 (1) に同じであり、 Z^2 および X_1 の定義は式 (4-1) に同じであり、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} の定義は式 (4-2) に同じである、

で表される第 1 の四級ホスホニウム塩を生成せしめ、

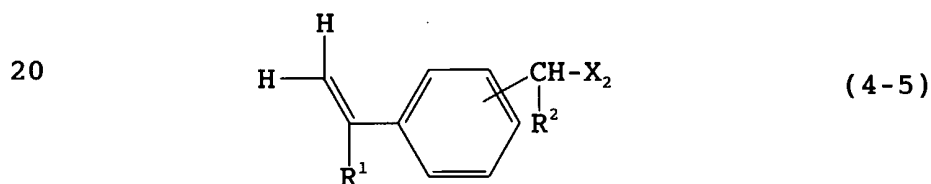
- 10 (ii) 生成された第 1 の四級ホスホニウム塩を塩基と反応せしめて下記式 (4-4)



- 15 ここで R^3 の定義は上記式 (1) に同じであり、 Z^2 の定義は式 (4-1) に同じであり、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} の定義は式 (4-2) に同じである、

で表されるリンイリドを生成せしめ、

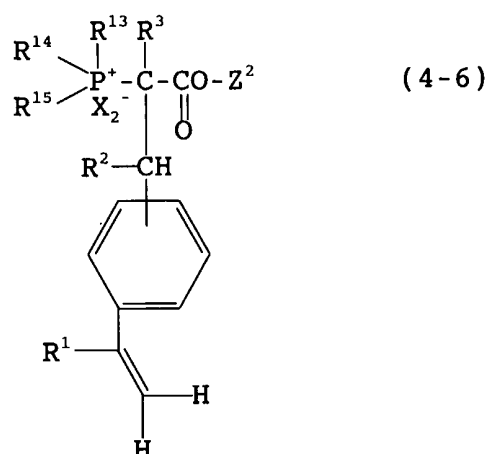
- (iii) 生成されたリンイリドを下記式 (4-5)



ここで、 R^1 および R^2 の定義は上記式 (1) に同じであり、 X_2 は脱離性基である、

- 25 で表されるスチレン誘導体と反応せしめて下記式 (4-6)

5



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 Z^2 の定義
 10 は式(4-1)に同じであり、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} の定義は式(4-2)
 に同じである、

で表される第2の四級ホスホニウム塩を生成せしめ、次いで

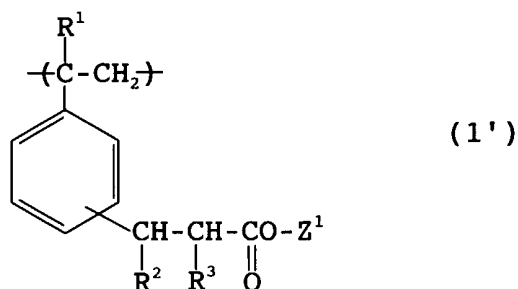
(iv) 生成された四級ホスホニウム塩を加水分解せしめる、

ことを特徴とする、上記式(1)で表されるビニルフェニルプロピオン酸誘導体
 15 の製造方法により達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、

下記式(1'))

20



25

ここで R^1 、 R^2 および Z^1 の定義は式(1)に同じである、
 で表される繰返し単位を含有してなり、かつゲルパーミエーションクロマトグラ
 フィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~500,
 000である重合体によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、最後に、

(A) 本発明の上記重合体および(B) 感放射線性酸発生剤を含有することを

特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

図面の簡単な説明

図 1 は実施例 1 で得られた化合物の核磁気共鳴スペクトル図である。

図 2 は実施例 1 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

5 図 3 は実施例 2 の (1) で得られた化合物の核磁気共鳴スペクトル図である。

図 4 は実施例 2 の (1) で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

図 5 は実施例 2 の (2) で得られた化合物の核磁気共鳴スペクトル図である。

図 6 は実施例 2 の (2) で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

図 7 は実施例 3 で得られた化合物の核磁気共鳴スペクトル図である。

10 図 8 は実施例 3 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

図 9 は実施例 4 で得られた化合物の核磁気共鳴スペクトル図である。

図 10 は実施例 4 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル図である。

発明の好ましい実施態様

以下、本発明について詳細に説明する。

15 ビニルフェニルプロピオン酸誘導体

本発明のビニルフェニルプロピオン酸誘導体は、上記式 (1) で表される。

式 (1) 中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 および R^3 は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基である。

20 置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキル基の該アルキル基は、直鎖状であっても分岐状であっても環状であってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等を挙げることができる。また、置換基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲ
25 ン原子などを挙げることができる。

また、置換されていてもよいフェニル基の置換基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲ

ン原子などを挙げることができる。

- また、式（１）において、 Z^1 は上記式（２）または（３）で表される基である。式（２）における R^4 、 R^5 および R^6 は同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基であるかあるいは R^4 、 R^5 および R^6 の任意の２つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環式脂肪族基を形成していてもよい。

- また、式（１）において、 $-CHR^2CHR^3COOZ^1$ の結合位置は特に限定されないが、原料の得られやすさ、レジスト材料として用いた場合の性能などから、パラ位のものが好ましい。

- また、式（３）における R^7 および R^8 は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基を示し、 R^9 は置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基を示すか、あるいは R^7 、 R^8 および R^9 の任意の２つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環状脂肪族基を形成していてもよい。

式（２）および式（３）に関する、上記の置換されていてもよい炭素数１～８のアルキル基および置換されていてもよいフェニル基としては、式（１）について例示したものと同一ものを挙げることができる。

- また、式（２）および（３）に関する、上記の環式脂肪族基としては、５～７員環特に６員環が好ましく、例えば式（２）に関してはシクロヘキシリデン基をまた式（３）に関しては２－オキサシクロペンチリデン、２－オキサシクロヘキシリデン基を好ましいものとして挙げることができる。

- 上記式（１）中、 $-C(=O)-Z^1$ で表される基は酸の存在下でカルボキシル基

（ $-COOH$ ）を生じる酸解離性基であることが好ましい。かかる酸解離性基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n －プロポキシカルボニル基、 i －プロポキシカルボニル基、 n －ブトキシカルボニル基、２－

- メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、t-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、1-メチル-1-エチルプロポキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、1, 1-ジメチルペンチル
- 5 オキシカルボニル基、1, 1-ジメチル-3-メチルブトキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-ノニルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シク
- 10 ロオクチルオキシカルボニル基、1-メチル-1-シクロヘキシルプロポキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニル基；
- フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；
- ベンジルオキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル基、フ
- 15 エネチルオキシカルボニル基、4-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル基、1-メチル-1-フェニルエトキシカルボニル基、1-フェニル-1-(4'-メチルフェニル)エトキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；
- 1-メトキシエトキシカルボニル基、1-エトキシエトキシカルボニル基、1-n-プロポキシエトキシカルボニル基、1-i-プロポキシエトキシカルボニル
- 20 基、1-n-ブトキシエトキシカルボニル基、1-(2'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-t-ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)エトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシエトキシカルボニル基；
- 25 1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルフェノキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-ナフチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アリーロキシエトキシカルボニル基；
- 1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルベンジルオ

キシ) エトキシカルボニル基、 1-フェネチルオキシエトキシカルボニル基、 1-(4'-t-ブチルフェネチルオキシ) エトキシカルボニル基等の 1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基；

- 5 メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 i-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、 4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基等の直鎖状、 分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシカルボニル基；
- 10 メトキシカルボニルメチル基、 エトキシカルボニルメチル基、 n-プロポキシカルボニルメチル基、 i-プロポキシカルボニルメチル基、 n-ブトキシカルボニルメチル基、 2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、 1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、 t-ブトキシカルボニルメチル基、 シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、 4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の直鎖状、 分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメチル基；

- 15 メトキシカルボニルメチル基、 エトキシカルボニルメチル基、 n-プロポキシカルボニルメチル基、 i-プロポキシカルボニルメチル基、 n-ブトキシカルボニルメチル基、 2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、 1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、 t-ブトキシカルボニルメチル基、 シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、 4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の直鎖状、 分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメチル基；
- 20 フェノキシカルボニルメチル基、 4-t-ブチルフェノキシカルボニルメチル基、 1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；
- 20 ベンジルオキシカルボニルメチル基、 4-t-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基、 フェネチルオキシカルボニルメチル基、 4-t-ブチルフェネチルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；

- 25 2-メトキシカルボニルエチル基、 2-エトキシカルボニルエチル基、 2-n-プロポキシカルボニルエチル基、 2-i-プロポキシカルボニルエチル基、 2-n-ブトキシカルボニルエチル基、 2-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、 2-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、 2-t-ブトキシカルボニルエチル基、 2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、 2-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の直鎖状、 分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルエチル基；

岐状もしくは環状の2-アルコキシカルボニルエチル基；

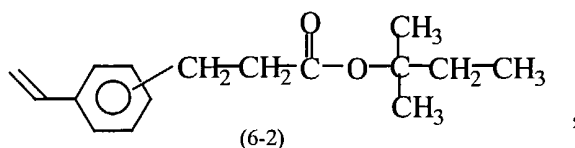
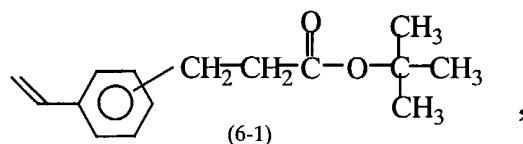
2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリロキシカルボニルエチル基；

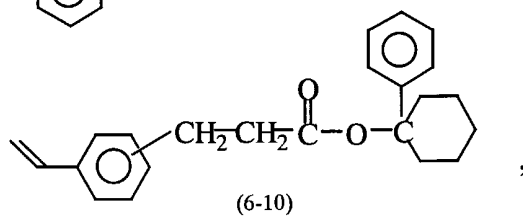
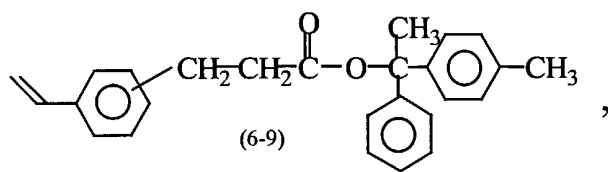
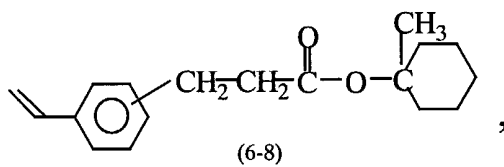
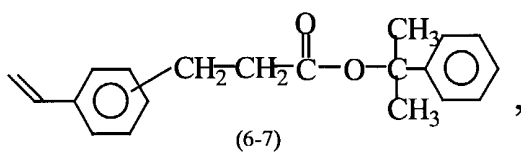
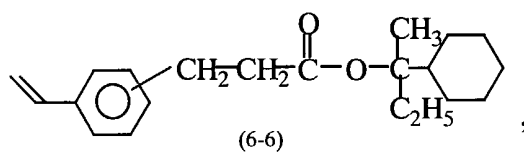
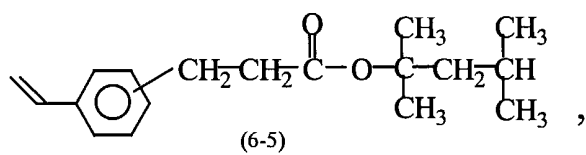
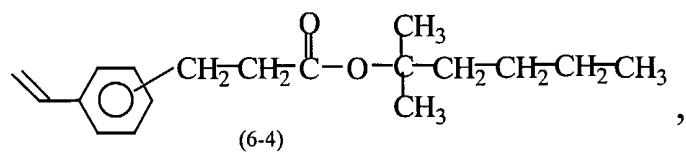
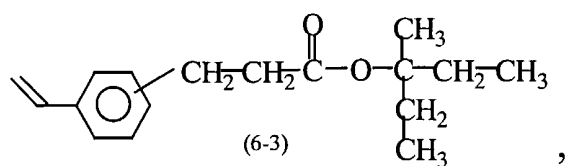
- 5 2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基や、

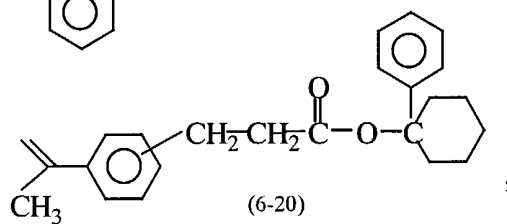
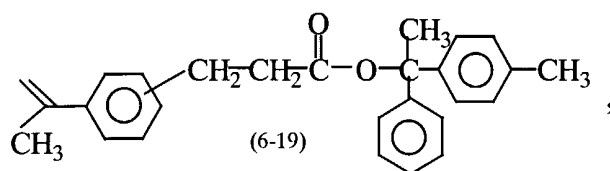
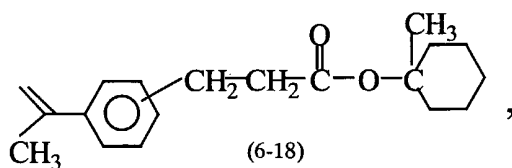
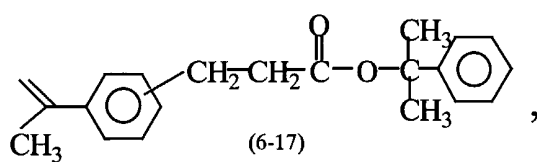
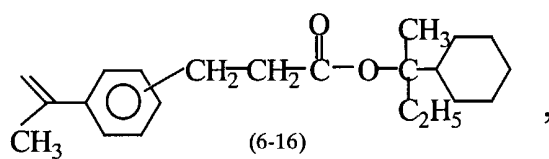
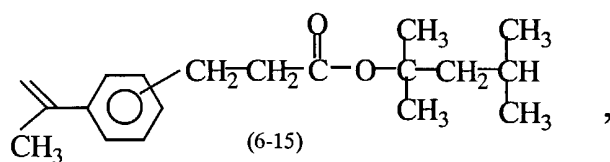
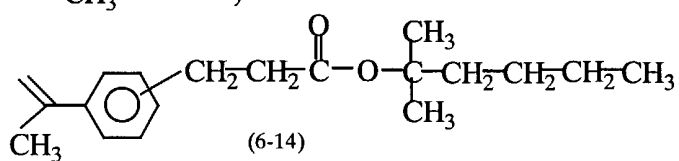
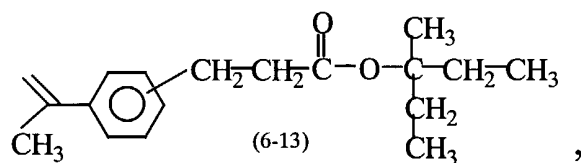
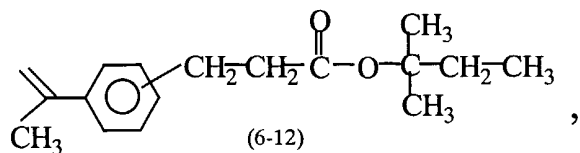
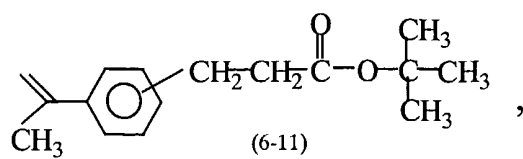
- 10 1-メチル-1-n-ブトキシプロポキシカルボニル基、1-フェニルシクロヘキシルオキシカルボニル基、(シクロヘキシル)(フェノキシ)メトキシカルボニル基、1-フェニル-1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、(シクロヘキシル)(フェニル)(メトキシ)メトキシカルボニル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、2-(2-メチルテトラヒドロフラニル)オキシカルボニル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、2-(2, 15 5-ジメチルテトラヒドロピラニル)オキシカルボニル基、2-(2-フェニルテトラヒドロピラニル)オキシカルボニル基

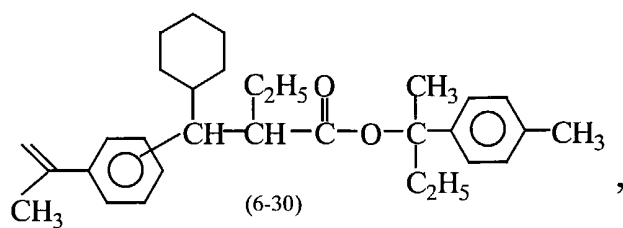
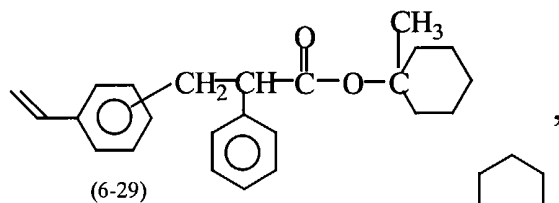
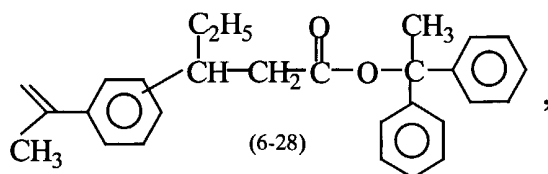
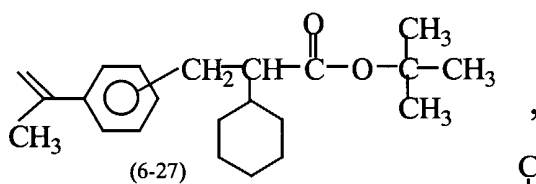
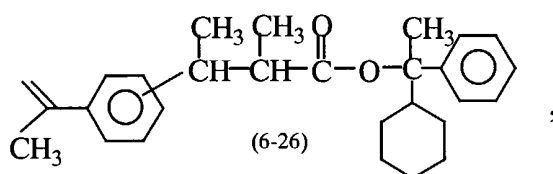
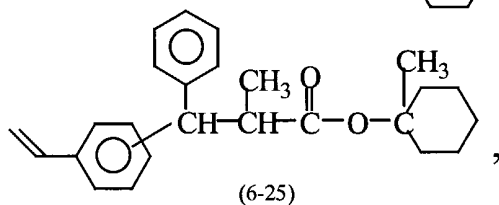
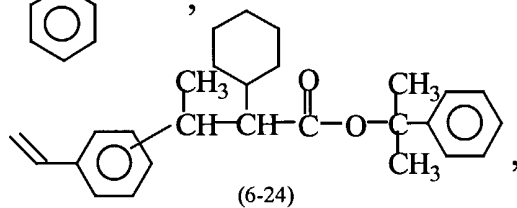
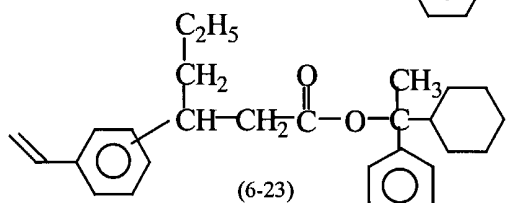
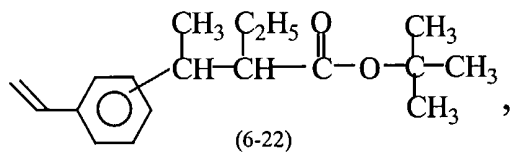
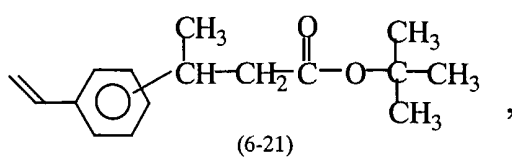
等を挙げることができる。

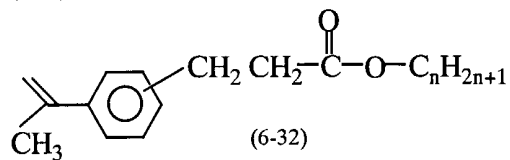
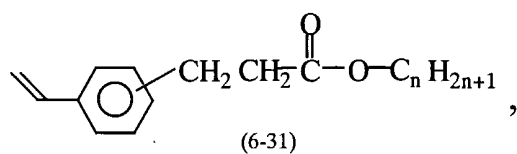
- 上記式(1)で表される化合物としては、例えば下記(6-1)～(6-3)の化合物(式(1)において Z^1 が式(2)の基の化合物)および(7- 20 1)～(7-22)の化合物(式(1)において Z^1 が式(3)の基の化合物)を挙げるができる。中でも、結合位置がパラ位のものが好ましい。



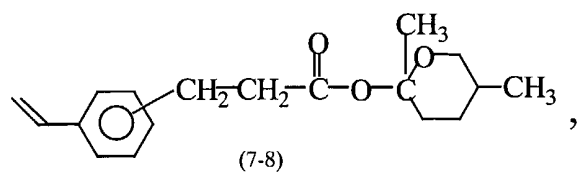
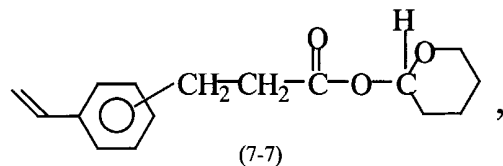
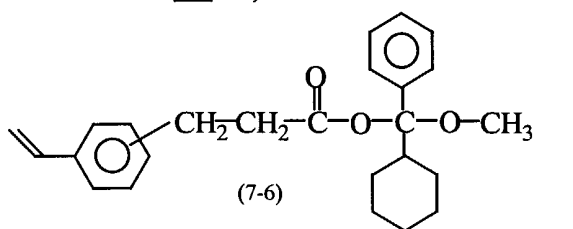
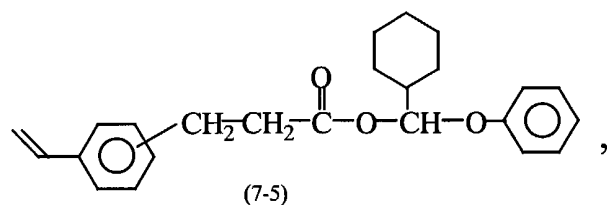
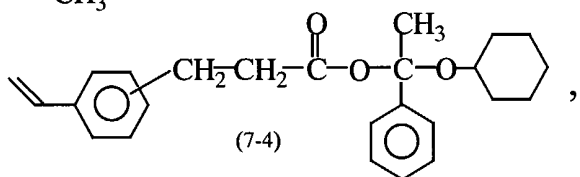
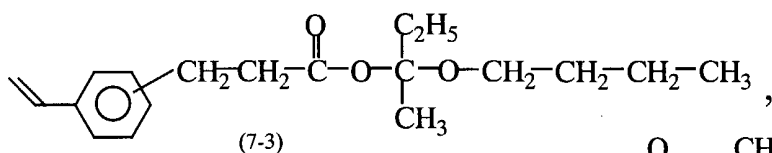
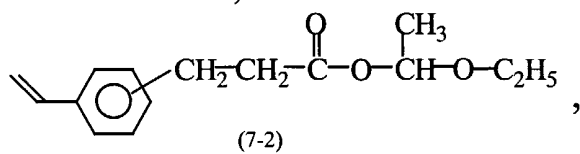
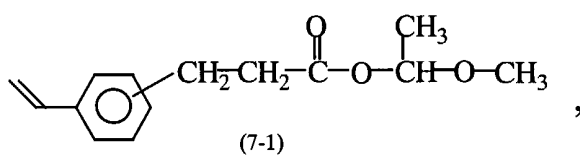


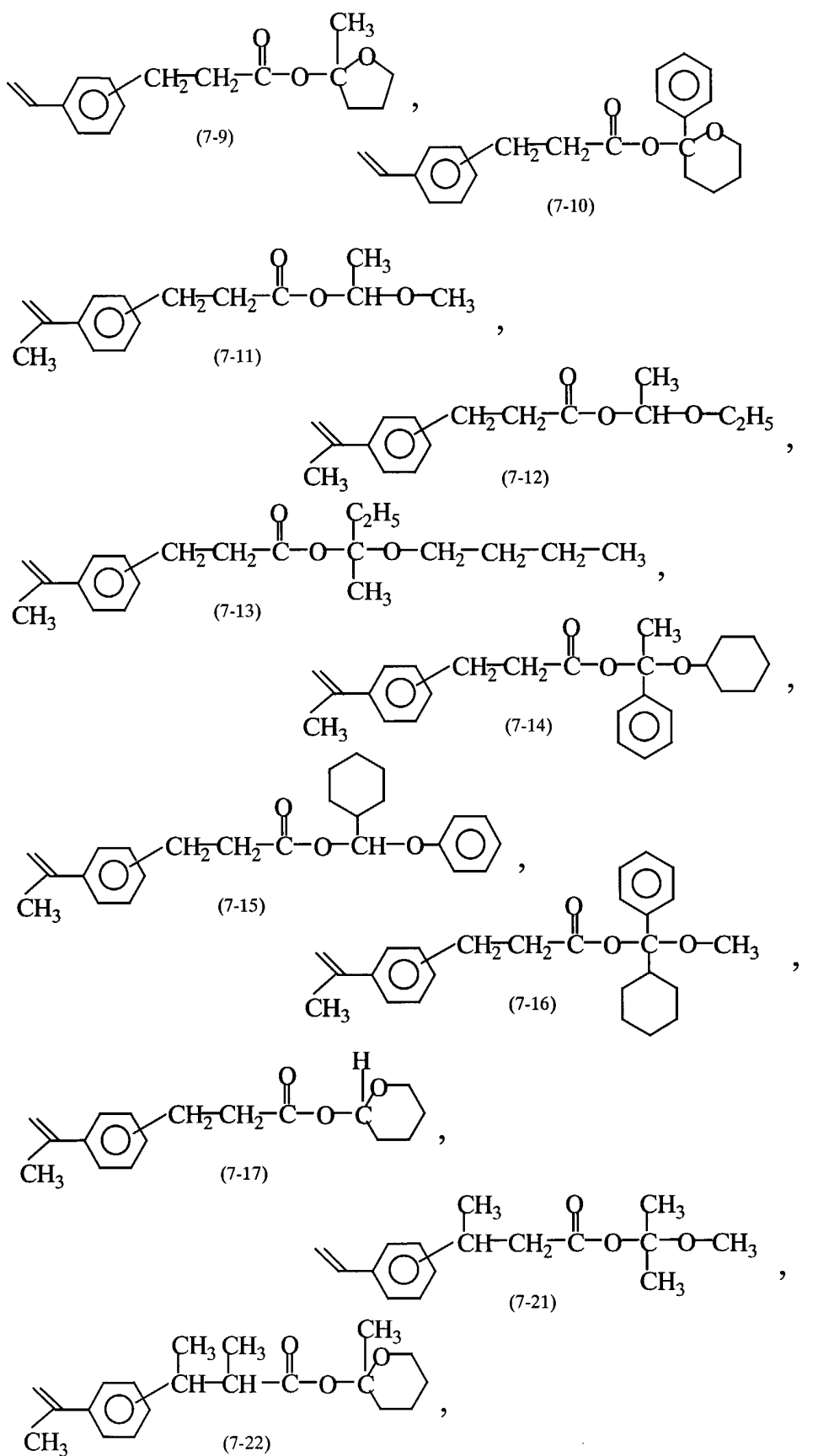






($n = 1 \sim 30$ の整数)





- これらのビニルフェニルプロピオン酸誘導体は酸分解性基を側鎖に持つため、単独か、他のモノマーと重合することにより得られた重合体は酸により疎水性のアルコキシカルボニル基が分解し、親水性の高いオキシカルボニル基になり、重合体の極性変化を実現することができる。また、これらのビニルフェニルプロピオン酸誘導体は耐ドライエッチング性に強いベンゼン環を持つために、レジスト樹脂の設計には様々のモノマーと組合せることができ、レジスト樹脂構造の最適化に有用である。

ビニルフェニルプロピオン酸誘導体の製造

- 本発明のビニルフェニルプロピオン酸誘導体は、上記のごとく、工程 (i) ~ (iv) からなる本発明方法により有利に製造することができる。

工程 (i) では、式 (4-1) で表される酢酸エチルと式 (4-2) で表されるトリアルキルホスフィンとが反応せしめられる。

- 式 (4-1) において、 R^3 の定義は式 (1) に同じであり、具体例としても前記したものと同様のものを挙げるることができる。式 (4-1) において、 Z^2 は、上記式 (2') または (3) で表される基である。式 (2') における R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の定義は、式 (2) における R^4 、 R^5 および R^6 の定義と同じである。式 (4-1) において、 X_1 は脱離性基であり、その例としては、有機合成に通常に使用されているもの、例えば、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メチルスルホニル基や *p*-メチルフェニルスルホニル基などのスルホニル基を挙げるることができる。

工程 (i) で用いられるトリアルキルホスフィンは特に限定されないが、好ましいものとしては、トリエチルホスフィン、トリ *n*-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどが挙げられる。

- 工程 (i) の反応は、好ましくは $-10^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$ 、反応時間は 2 ~ 40 時間で行われる。より望ましい反応温度と反応時間はそれぞれ $+10^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$ 、4 ~ 10 時間である。また、この反応は窒素雰囲気下で行うことが望ましい。工程 (i) の反応に用いられる溶媒としては、水混和性の非プロトン性有機溶媒が好ましく用いられる。かかる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1, 4

ージオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびアセトニトリル等を挙げることができる。工程（i）の反応により、上記式（4-3）で表される第1の四級ホスホニウム塩が生成される。式（4-3）における R^3 、Zおよび X_1 の定義並びにその具体例は前記のとおりである。

- 5 工程（ii）では、工程（i）で生成された第1の四級ホスホニウム塩と塩基とが反応せしめられる。

- 塩基としては、強塩基性から超強塩基性までの種々の塩基が用いられる。例えば、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、カリウム（またはナトリウム、リチウム）メ
10 トキシド、カリウム（またはナトリウム、リチウム）エトキシド、カリウム（またはナトリウム、リチウム）n-プロポキシド、カリウム（またはナトリウム、リチウム）イソプロポキシド、カリウム（またはナトリウム、リチウム）n-ブ
トキシド、カリウム（またはナトリウム、リチウム）sec-ブトキシド、カリ
ウム（またはナトリウム、リチウム）イソブトキシド、カリウム（またはナトリ
15 ウム、リチウム）t-ブトキシド、リチウムジイソプロピルアミド、リチウム（またはナトリウム、カリウム、カルシウム）ハイドライド、メチルリチウムまたはn-ブチル（またはsec-ブチル、t-ブチル）リチウム等を挙げること
ができる。工程（ii）の反応は、好ましくは-80℃～+80℃で行われる。強
塩基の場合では+20℃～+50℃が好ましく、超強塩基の場合では、-20℃
20 かそれ以下の反応温度が望ましい。反応時間は好ましくは0.25～10時間であ
り、より好ましくは0.5～2時間である。

工程（ii）の反応により、前記式（4-4）で表されるリンイリドが生成される。式（4-4）中、 R^3 およびZの定義並びに具体例は前記したとおりである。

- 工程（iii）では、工程（ii）で生成されたリンイリドを式（4-5）で表され
25 るスチレン誘導体と反応せしめる。

式（4-5）において、 R^1 および R^2 の定義および具体例は前記のとおりである。 X_2 は脱離性基であり、その具体例は式（4-1）における X_1 について例示したものと同一ものを挙げることができる。工程（iii）の温度と反応時間は、

好ましくはそれぞれ、 $0^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$ および1～96時間であり、より好ましくは、 $+20^{\circ}\text{C}\sim+50^{\circ}\text{C}$ および2～48時間である。

工程 (iii) の反応により、式 (4-6) で表される第2の四級ホスホニウム塩が生成される。式 (4-6) における R^1 、 R^2 、 R^3 および Z の定義並びに具体

5 例は前記のとおりである。

最後に、工程 (iv) において、工程 (iii) で生成された第2の四級ホスホニウム塩が加水分解に付される。

工程 (iv) の反応の反応温度と反応時間は、好ましくはそれぞれ、 $0^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$ および1～48時間であり、より好ましくは $+20^{\circ}\text{C}\sim+50^{\circ}\text{C}$ および2～
10 24時間である。この反応に用いられるアルカリ水溶液としては通常は無機または有機塩基の水溶液を使用できる。かかる塩基としては、例えば、重炭酸ナトリウム（またはカリウム）、ナトリウム（またはカリウム）、炭酸ナトリウム（またはカリウム）、水酸化ナトリウム（またはカリウム）、アンモニア、テトラメチルアンモニウムカーボネート（またはヒドロキサイド）、テトラブチルアン
15 モニウムカーボネート（またはヒドロキサイド）、トリエチルアミン、1, 5-ジアザビシクロ [4.3.0] ノネン-5、1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-7などが挙げられる。

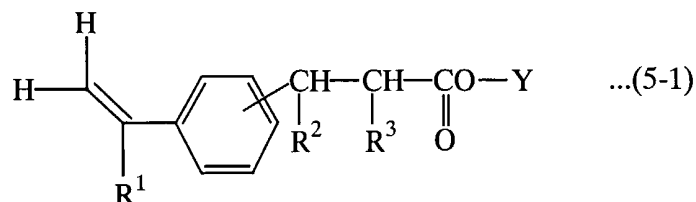
工程 (iv) の加水分解反応の際の反応溶媒としては、水や水と有機溶媒の混合溶媒が用いられる。混合溶媒を使用の場合は、特に、水と混和性の有機溶媒、例
20 えば、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリルなどが望ましい。

工程 (iv) の反応の反応温度および反応時間は、それぞれ $0^{\circ}\text{C}\sim+100^{\circ}\text{C}$ であり、0.25～96時間であり、さらに好ましくは $+20^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$ 、1～
25 24時間である。

なお、上記工程 (i) ～ (iv) からなる製造方法は、ワンポットで実施することができるが、工程 (ii) と工程 (iii) の反応溶媒は工程 (i) の反応溶媒と同一有機溶媒であることができ、また工程 (i) の反応溶媒を含む混合溶媒である

こともできる。

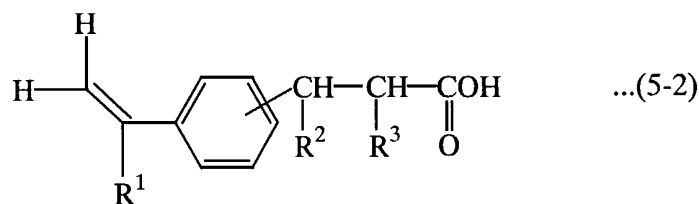
別法として、下記式（５－１）



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式（１）に同じであり、 Y はメチル

5 基またはエチル基である、

で表されるビニルフェニルプロピオン酸メチル（またはエチル）を加水分解に付
して下記式（５－２）



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式（１）のとおり

10 で表されるビニルフェニルプロピオン酸を生成せしめ、次いでこのビニルフェニルプロピオン酸を相当するエステル化剤例えばアルコールでエステル化せしめることにより、本発明のビニルフェニルプロピオン酸誘導体を製造することができる。この別法は、上記式（４－１）で表されるカルボン酸誘導体の化学安定性が劣る場合、特に有用である。

15 上記加水分解反応は、一般に知られているカルボン酸エステルの加水分解方法で実施することができる。また、エステル化反応は、例えば、通常のカルボン酸のエステル化方法や、カルボン酸とオレフィンの付加反応により実施できる。

上記本発明の製造方法および別法の全ての反応では、重合反応を防止する目的で、重合禁止剤の使用が望ましい。重合禁止剤としては、例えば、２，６－ジ

20 ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）メ

シチレン)などの市販されている重合禁止剤が挙げられる。重合禁止剤の適度な使用量は反応中に使用されている溶剤以外の原料総量の0.001%~20重量%であり、より望ましいのは1.1%~10%である。

重合体

- 5 本発明における重合体は、前記式(1')で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1')」という。)を必須単位とする重合体(以下、「(A)重合体」という。)からなる。

(A)重合体中の繰返し単位(1')の含有量は、好ましくは5~80重量%である。

- 10 繰返し単位(1')を与える単量体は、前記式(1)で表されるビニルフェニルプロピオン酸誘導体である。

(A)重合体は、繰返し単位(1')以外に、1個の重合性不飽和結合を有する単官能単量体に由来する単位(以下、「他の繰返し単位(α)」という。)および/または2個以上の重合性不飽和結合を有する多官能単量体に由来する単位

- 15 (以下、「他の繰返し単位(β)」という。)を有することができる。

他の繰返し単位(α)を与える単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル置換で置換されていてもよいスチレン系単量体類；

- 20 *o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン等のヒドロキシル基で置換されたスチレン系単量体類；

o-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、

- 25 *p*-シクロヘキシルオキシスチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシル基で置換されたスチレン系単量体類；

p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、*p*-(1-エトキシエトキシ)スチレン、*p*-(1-*n*-プロポキシエトキシ)スチレン、*p*-(1-*i*-プロポキシ

- エトキシ) スチレン、 $p-(1-n-ブトキシエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-t-ブトキシエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ペンチルオキシエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ヘキシルオキシエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-シクロペンチルオキシエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-ベンジルオキシエトキシ)$ スチレン、 $p-\{1-(1'-ナフチルメトキシ) エトキシ\}$ スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシエトキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシエトキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- 5 $p-(1-メトキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-エトキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-プロポキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-i-プロポキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ブトキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-t-ブトキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ペンチルオキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ヘキシルオキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-シクロペンチルオキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-シクロヘキシルオキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-(1-ベンジルオキシプロポキシ)$ スチレン、 $p-\{1-(1'-ナフチルメトキシ) プロポキシ\}$ スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- 10 $p-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-エトキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-プロポキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-i-プロポキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ブトキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-t-ブトキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ペンチルオキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-n-ヘキシルオキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-シクロペンチルオキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-シクロヘキシルオキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-(1-ベンジルオキシ-1-メチルエトキシ)$ スチレン、 $p-\{1-(1'-ナフチルメトキシ)-1-メチルエトキシ\}$ スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の
- 15
- 20
- 25

- 1-アルコキシ-1-メチルエトキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシ-1-メチルエトキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- p-(1-メトキシブトキシ)スチレン、p-(1-エトキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシブトキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシブトキシ)スチレン、p-(1-t-ブトキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシブトキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシブトキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)ブトキシ}スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシブトキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシブトキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- p-(1-メトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ブトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-t-ブトキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-ベンジルオキシ-2-メチルプロポキシ)スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ)-2-メチルプロポキシ}スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシ-2-メチルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシ-2-メチルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- p-(1-メトキシ-1-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-エトキシ-1-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-n-プロポキシ-1-メチルプロポキシ)スチレン、p-(1-i-プロポキシ-1-メチルプロポキシ)スチレン

- ン、p-(1-n-ブトキシ-1-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシ-1-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシ-1-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシ-1-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ-1-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシ-1-メチルプロポキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシ-1-メチルプロポキシ) スチレン、p-
 5 {1-(1'-ナフチルメトキシ)-1-メチルプロポキシ} スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシ-1-メチルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシ-1-メチルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
 10 p-(1-メトキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-エトキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-n-ブトキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシペンチルオキシ) スチレン、p-
 15 -(1-n-ペンチルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシペンチルオキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) ペンチルオキシ} スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-
 20 -アルコキシペンチルオキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシペンチルオキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
 p-(1-メトキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-(1-エトキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-(1-n-プロポキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-(1-i-プロポキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-
 25 -(1-n-ブトキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-(1-t-ブトキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-(1-n-ペンチルオキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-(1-n-ヘキシルオキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p-(1-シクロペンチルオキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、

- p- (1-シクロヘキシルオキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p- (1-ベンジルオキシ-1-メチルブトキシ) スチレン、p- {1- (1'-ナフチルメトキシ) -1-メチルブトキシ} スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシ-1-メチルブトキシ基で置換されたスチレン系単量体または1
- 5 -アラルキルオキシ-1-メチルブトキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- p- (1-メトキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-エトキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-プロポキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-i-プロポキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ブトキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-t-ブトキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ペンチルオキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ヘキシルオキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-シクロペンチルオキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-シクロヘキシルオキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-ベンジルオキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- {1- (1'-ナフチルメトキシ) -1, 2-ジメチルプロポキシ} スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシ-1, 2-ジメチルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- 15
- 20 p- (1-メトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-エトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-プロポキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-i-プロポキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ブトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-t-ブトキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ペンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-シクロペンチルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-シクロヘキシルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p-
- 25

(1-ベンジルオキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ) スチレン、p- {1-(1'-ナフチルメトキシ)-2, 2-ジメチルプロポキシ} スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルコキシ-2, 2-ジメチルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシ-2, 2-ジメチルプロ

5 ポキシ基で置換されたスチレン系単量体類；

p-（1-メトキシ-1-メチルペンチルオキシ）スチレン、p-（1-エトキシ-1-メチルペンチルオキシ）スチレン、p-（1-n-プロポキシ-1-メチルペンチルオキシ）スチレン、p-（1-i-プロポキシ-1-メチルペンチルオキシ）スチレン、p-（1-n-ブトキシ-1-メチルペンチルオキシ）ス

10 チレン、 $p - (1 - t - \text{ブトキシ} - 1 - \text{メチルペンチルオキシ})$ スチレン、 $p - (1 - n - \text{ペンチルオキシ} - 1 - \text{メチルペンチルオキシ})$ スチレン、 $p - (1 - n - \text{ヘキシルオキシ} - 1 - \text{メチルペンチルオキシ})$ スチレン、 $p - (1 - \text{シクロペンチルオキシ} - 1 - \text{メチルペンチルオキシ})$ スチレン、 $p - (1 - \text{シクロヘキシルオキシ} - 1 - \text{メチルペンチルオキシ})$ スチレン、 $p - (1 - \text{ベンジルオキシ} - 1 - \text{メチルペンチルオキシ})$ スチレン、 $p - \{1 - (1' - \text{ナフチルメトキシ}) - 1 - \text{メチルペンチルオキシ}\}$ スチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環状の 1-アルコキシ-1-メチルペンチルオキシ基で置換されたスチレン系単量体または 1-アラルキルオキシ-1-メチルペンチルオキシ基で置換されたスチレン系単量体類；

20 p- (1-メトキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-
エトキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-プロ
ポキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-i-プロ
ポキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ブトキ
シ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-t-ブトキシ-
25 1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ペンチルオキシ
-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-n-ヘキシルオキシ
-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-シクロペンチル
オキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p- (1-シクロヘキ

- シルオキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p-(1-ベンジ
ルオキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ) スチレン、p-{1-(1'-
ナフチルメトキシ)-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ} スチレン等の直鎖状、
分岐状もしくは環状の1-アルコキシ-1, 2, 2-トリメチルプロポキシ基で
5 置換されたスチレン系単量体または1-アラルキルオキシ-1, 2, 2-トリメ
チルプロポキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- p-メトキシカルボニルオキシスチレン、p-エトキシカルボニルオキシスチレ
ン、p-n-プロピルオキシカルボニルオキシスチレン、p-i-プロピルオキ
シカルボニルオキシスチレン、p-n-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p
10 -2-メチルプロポキシカルボニルオキシスチレン、p-1-メチルプロポキシ
カルボニルオキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、p-
シクロヘキシルオキシカルボニルオキシスチレン等の直鎖状、分岐状もしくは環
状のアルコキシカルボニルオキシ基で置換されたスチレン系単量体類；
- p-メトキシカルボニルメトキシスチレン、p-エトキシカルボニルメトキシス
15 チレン、p-n-プロピルオキシカルボニルメトキシスチレン、p-i-プロピ
ルオキシカルボニルメトキシスチレン、p-n-ブトキシカルボニルメトキシス
チレン、p-2-メチルプロポキシカルボニルメトキシスチレン、p-1-メチ
ルプロポキシカルボニルメトキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルメトキ
シスチレン、p-シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシスチレン等の直鎖状、
20 分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシ基で置換されたスチレン系
単量体類や、
- 4-ビニルフェニルプロピオン酸、3-(4'-ビニルフェニル)-1-プロパ
ノール等のビニル芳香族化合物のほか、
- (メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラ
25 コン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸
あるいはそれらの酸無水物類；
- 前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステ
ル、i-プロピルエステル、n-ブチルエステル、2-メチルプロピルエステル、

- 1-メチルプロピルエステル、t-ブチルエステル、n-ペンチルエステル、n-ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル、イソボロニル
- 5 エステル、トリシクロデカニルエステル、1-アダマンチルエステル、2-メチル-2-アダマンチルエステル、2-エチル-2-アダマンチルエステル、2-n-プロピルアダマンチルエステル、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルエステル、2-メチル-3-ヒドロキシ-1-アダマンチルエステル、2-エチル-3-ヒドロキシ-1-アダマンチルエステル、2-n-プロピル-3-ヒドロキシ-1-アダマンチルエステル、2-i-プロピル-1-アダマンチルエステル、
- 10 8-ヒドロキシテトラシクロドデカン-3-メチルエステル、9-ヒドロキシテトラシクロドデカン-3-メチルエステル等のエステル類；

(メタ) アクリロニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル類；

- 15 (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、N-(メタ) アクリロイルモルファリン等の不飽和アミド類；マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；

- 20 (メタ) アリルアルコール等の不飽和アルコール類や、N-ビニルアニリン、ビニルピリジン類、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等を挙げることができる。

- これらの単官能単量体のうち、スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ-α-メチルスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-(1-メトキシエトキシ) スチレン、p-(1-エトキシエトキシ) スチレン、p-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) エトキシ} スチレン、p-
- 25

(1-メトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-エトキシプロポキシ) スチレン、p-(1-ベンジルオキシプロポキシ) スチレン、p-{1-(1'-ナフチルメトキシ) プロポキシ} スチレン、p-(1-メトキシ-1-メチルエトキシ) スチレン、4-ビニルフェニルプロピオン酸、3-(4'-ビニルフェニル)-1-プロパノール、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸 t-ブチル、
 5 2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-(メタ) アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン、1-(メタ) アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン、3-(メタ) アクリロイルオキシメチル-8-ヒドロキシテトラシクロドデカン、3-(メタ) アクリロイルオキシメチル-9-
 10 ヒドロキシテトラシクロドデカン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-アクリロイルモルファリン、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン等が好ましい。

前記単官能性単量体は、単独でまたは2種以上一緒に使用することができる。

(A) 重合体における他の繰返し単位 (α) の含有量は、好ましくは80重量%以下、より好ましくは5~70重量%である。
 15

また、他の繰返し単位 (β) を与える多官能単量体としては、例えば、2価以上の多価アルコール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等の分子中に2個以上の水酸基を有する化合物と(メタ) アクリル酸とのエステル類；エポキシ樹脂に代表される分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と(メタ)
 20 アクリル酸との付加物類；分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物と(メタ) アクリル酸との縮合物類等を挙げることができ、具体的には、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、トリプロ
 25 ピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、2,5-ジメチ

ルー 2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメ
タノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のエチレングリコール付加
物あるいはプロピルグリコール付加物のジ (メタ) アクリレートのほか、ビスフ
エノール A ジグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸二付加物等のエポキシ
5 (メタ) アクリレート類、N, N'-メチレンビス (メタ) アクリルアミド等を
挙げるることができる。

これらの多官能単量体のうち、特に、エチレングリコールジ (メタ) アクリレ
ート、2, 5-ジメチルー 2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、
トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジグ
10 リシジルエーテルの (メタ) アクリル酸二付加物等が好ましい。

前記多官能単量体は、単独でまたは 2 種以上一緒に使用することができる。

(A) 重合体が他の繰返し単位 (β) を有することにより、適度の架橋構造が
導入されて、重合体分子鎖の運動性が小さくなり、それにより熱変形を抑制して、
耐熱性などを改良することができる。また、多官能単量体により導入される架橋
15 構造が酸解離性を有する場合は、直鎖状樹脂の場合や架橋構造が酸解離性をもた
ない場合と比べて、露光による分子量低下が大きくなり、露光部と未露光部との
現像液に対する溶解速度差が増大する結果、解像度をより向上させることもでき
る。

(A) 重合体における他の繰返し単位 (β) の含有量は、好ましくは 10 重
20 量%以下、より好ましくは 7 重量%以下、特に好ましくは 6 重量%以下である。

(A) 重合体は、例えば、繰返し単位 (1) に対応する単量体を、場合により
他の繰返し単位 (α) および/または他の繰返し単位 (β) に対応する単量体と
共に、例えばラジカル重合開始剤を適宜に選定して、塊状重合、溶液重合、沈殿
重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法、好ましくは溶液重
25 合法により重合することによって製造することができる。

(A) 重合体を製造する重合に使用される好ましいラジカル重合開始剤として
は、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルー 2, 2'-アゾビス (2-メチル
プロピオネート) 等を挙げるることができる。また、反応媒体は適宜選定できるが、

例えば、酢酸 n -ブチル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を用いることができる。

- (A) 重合体を製造する際の重合条件は、反応温度が、好ましくは $50 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $60 \sim 85^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間が、好ましくは $3 \sim 10$ 時間である。

(A) 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「 M_w 」という。) は、 $1,000 \sim 500,000$ である。ただし、(A) 重合体の具体的な M_w は、多官能性単量体による架橋構造の有無に依存する。

- 10 すなわち、多官能性単量体による架橋構造をもたない (A) 重合体の M_w は、好ましくは $1,000 \sim 100,000$ であり、より好ましくは $3,000 \sim 40,000$ 、さらに好ましくは $3,000 \sim 30,000$ である。この場合、(A) 重合体の M_w が $1,000$ 未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下し、一方 $100,000$ を超えると、現像液に対する溶解性が低下する。

多官能性単量体による架橋構造をもたない (A) 重合体の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 M_n 」という。) との比 (M_w/M_n) は、好ましくは $1.0 \sim 5.0$ 、より好ましくは $1.0 \sim 4.0$ 、特に好ましくは $1.0 \sim 3.0$ である。

- 20 また、多官能性単量体による架橋構造を有する (A) 重合体の M_w は、好ましくは $3,000 \sim 500,000$ であり、より好ましくは $5,000 \sim 400,000$ 、特に好ましくは $8,000 \sim 300,000$ である。この場合、(A) 重合体の M_w が $3,000$ 未満であると、レジストとしての感度および耐熱性が低下し、一方 $500,000$ を超えると、レジストとしての現像性が低下する。

- 25 多官能性単量体による架橋構造を有する (A) 重合体の M_w/M_n は、好ましくは $1.5 \sim 20.0$ 、より好ましくは $1.5 \sim 15.0$ である。

(A) 重合体は、放射線に対する吸収が極めて小さく、特に化学増幅型レジストに好適な感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として有用であり、当該感放

射線性樹脂組成物は、レジスト被膜の上部と下部との実効露光量の差を低減でき、微細なパターンサイズにおいてもパターンの矩形性を保持でき、かつ高感度（低露光エネルギー量）であるという優れた特性を有するものとなる。

(B) 感放射線性酸発生剤

- 5 本発明の感放射線性樹脂組成物は、前記（A）重合体、並びに露光により酸を発生する（B）感放射線性酸発生剤（以下、「（B）酸発生剤」という。）を含有することを特徴とする。

- （B）酸発生剤としては、例えば、①オニウム塩、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホニルオキシイミド化合物、⑤ジスルホニルジア
10 ゾメタン化合物、⑥ジスルホニルメタン誘導体等を挙げることができる。

 以下、これらの（B）酸発生剤の例を示す。

①オニウム塩：

- オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（ただし、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、ア
15 ンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

 オニウム塩化合物の具体例としては、

- ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、
 ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホ
 ネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオローｎ－オク
20 タンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムピレンスルホ
 ネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンス
 ルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホ
 ネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、
 ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、
25 ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、ビス
 （４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスル
 ホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）４－トリフルオロメチルベンゼンス
 ルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼ

ンスルホネート、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、

- 5 ジフェニルヨードニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p -トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

- ジ(p -トルイル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウム p -トルエンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウム n -オクタンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(p -トルイル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

- ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム n -ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(3, 4-ジメチルフェニル)ヨードニウム p -トルエンスルホ

- ネート、ジ（3，4－ジメチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、
 ジ（3，4－ジメチルフェニル）ヨードニウム10－カンファースルホネート、
 ジ（3，4－ジメチルフェニル）ヨードニウムn－オクタンスルホネート、ジ
 （3，4－ジメチルフェニル）ヨードニウム2－トリフルオロメチルベンゼンス
 5 ルホネート、ジ（3，4－ジメチルフェニル）ヨードニウム4－トリフルオロメ
 チルベンゼンスルホネート、ジ（3，4－ジメチルフェニル）ヨードニウムパー
 フルオロベンゼンスルホネート、
 p－ニトロフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、
 p－ニトロフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオローn－ブタンスルホネ
 10 ート、p－ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオローn－オクタン
 スルホネート、p－ニトロフェニル・フェニルヨードニウムピレンスルホネート、
 p－ニトロフェニル・フェニルヨードニウムn－ドデシルベンゼンスルホネート、
 p－ニトロフェニル・フェニルヨードニウムp－トルエンスルホネート、p－ニ
 トロフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、p－ニトロフェニ
 15 ル・フェニルヨードニウム10－カンファースルホネート、p－ニトロフェニ
 ル・フェニルヨードニウムn－オクタンスルホネート、p－ニトロフェニル・フ
 ェニルヨードニウム2－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、p－ニトロ
 フェニル・フェニルヨードニウム4－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、
 p－ニトロフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
 20 ジ（3－ニトロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ
 （3－ニトロフェニル）ヨードニウムノナフルオローn－ブタンスルホネート、
 ジ（3－ニトロフェニル）ヨードニウムパーフルオローn－オクタンスルホネ
 ート、ジ（3－ニトロフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ジ（3－ニト
 ロフェニル）ヨードニウムn－ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（3－ニトロ
 25 フェニル）ヨードニウムp－トルエンスルホネート、ジ（3－ニトロフェニル）
 ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ（3－ニトロフェニル）ヨードニウム1
 0－カンファースルホネート、ジ（3－ニトロフェニル）ヨードニウムn－オク
 タンスルホネート、ジ（3－ニトロフェニル）ヨードニウム2－トリフルオロメ

チルベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、

- 5 4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムピレンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、
- 10 4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムn-オクタンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、
- 15 4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ

(4-クロロフェニル)ヨードニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、

ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、

- 20 ト、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムn-オクタンスルホネート、
- 25 ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

- ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオローｎ－オクタンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムピレンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
- 15 ジ（１－ナフチル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムパーフルオローｎ－オクタンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムピレンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムｐ－トルエンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムｎ－オクタンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（１－ナフチル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
- 20
- 25 ビフェニレンヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムパーフルオローｎ－オクタンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムピレンスル

- ホネート、ビフェニレンヨードニウム n - ドデシルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム p - トルエンズルホネート、ビフェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム 10 - カンファースルホネート、
- 5 ム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビフェニレンヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
- 2 - クロロビフェニレンヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、2 - ク
- 10 ロロビフェニレンヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウムピレンズルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウム n - ドデシルベンゼンスルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウム p - トルエンズルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウムベンゼンスルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウム 10 - カンファースル
- 15 ホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウム n - オクタンスルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、2 - クロロビフェニレンヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
- 20 トリフェニルズルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルズルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルズルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリフェニルズルホニウムピレンズルホネート、トリフェニルズルホニウム n - ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルズルホニウム p - トルエンズルホネート、トリフェニルズルホニウムベン
- 25 ゼンスルホネート、トリフェニルズルホニウム 10 - カンファースルホネート、トリフェニルズルホニウム n - オクタンスルホネート、トリフェニルズルホニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルズルホニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルズルホニウム 1 - ナ

フタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブ

- 5 タンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメタンベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

- 4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベ

ンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブ

- 5 タンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオローn-オクタ

- 20 スルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムピレンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムベンゼンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム10-カンファースルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムn-オクタンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、

- ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムパーフルオローｎ－オクタンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムピレンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムベンゼンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウム１０－カンファースルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムｎ－オクタンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ（４－メトキシフェニル）・ｐ－トルイルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
- フェニル・テトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオローｎ－オクタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム１０－カンファースルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムｎ－オクタンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、フェニル・テトラメチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
- ４－ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムトリフルオロメタンスル

- ホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムノナフルオロ
 -n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニ
 ウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テト
 ラメチレンスルホニウムピレンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラ
 5 メチレンスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェ
 ニル・テトラメチレンスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシ
 フェニル・テトラメチレンスルホニウムベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシ
 フェニル・テトラメチレンスルホニウム10-カンファースルホネート、4-ヒ
 ドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、4
 10 -ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベ
 ンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラメチレンスルホニウム4
 -トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・テトラ
 メチレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
 フェニル・ビフェニレンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニ
 15 ル・ビフェニレンスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、フェニ
 ル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、フェ
 ニル・ビフェニレンスルホニウムピレンスルホネート、フェニル・ビフェニレン
 スルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスル
 ホニウムp-トルエンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムベン
 20 ゼンスルホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム10-カンファースル
 ホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムn-オクタンスルホネート、フ
 ェニル・ビフェニレンスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
 ート、フェニル・ビフェニレンスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスル
 ホネート、フェニル・ビフェニレンスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネ
 25 ート、
 (4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンス
 ルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムノナフル
 オロ-n-ブタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルス

- ルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、
- 5 (4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム*n*-オクタンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジ
- 10 フェニルスルホニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、
- 4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(トリフルオロメタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スル
- 15 フィドジ(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(パーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ピレンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(*n*-ドデシルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスル
- 20 ホニオフェニル)スルフィドジ(*p*-トルエンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(ベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(10-カンファースルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(*n*-オクタンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェ
- 25 ニル)スルフィドジ(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィドジ(パーフルオロベンゼンスルホネート)、

- 4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシ-1-ナフチルテ
- 5 トラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシメトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(1'-メトキシエトキシ)-
- 10 1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-メトキシエトキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-エトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロ
- 15 チオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-i-プロポキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-n-ブトキシカルボニルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブトキシカルボニルオキシ-
- 20 -1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ベンジルオキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフル
- 25 オロメタンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

②スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホ

ンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフエナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

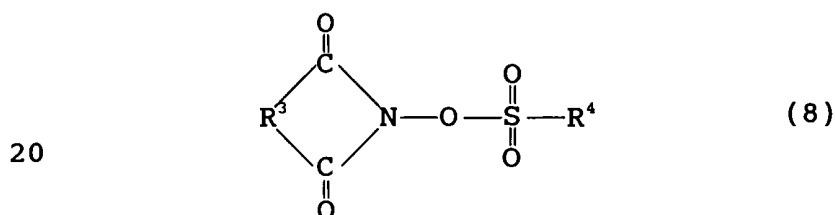
5 ③スルホン酸エステル化合物：

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

- 10 スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス（トリフルオロメタンスルホネート）、ピロガロールトリス（ノナフルオロ n -ブタンスルホネート）、ピロガロールトリス（メタンスルホネート）、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイン n -オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイン n -ドデカンスルホネート等を挙げることができる。
- 15

④スルホニルオキシイミド化合物：

スルホニルオキシイミド化合物としては、例えば、下記式（8）



- （式（8）において、 R^3 は直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、 R^4 は直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基、直鎖状、分岐状もしくは環状のハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。）
- 25

で表される化合物を挙げることができる。

スルホニルオキシイミド化合物の具体例としては、
N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフル

オロメチルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2.

5 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N- (10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (10-カン
10 ファースルホニルオキシ) フタルイミド、N- (10-カンファースルホニルオ
キシ) ジフェニルマレイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) ビシ
クロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (1
0-カンファースルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (10-カンファースルホニル
15 オキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボ
キシイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) ナフチルイミド、

N-(n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2.

20 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

25 N-（p-トルエンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（p-トルエン
スルホニルオキシ）フタルイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ジフェ
ニルマレイミド、N-（p-トルエンスルホニルオキシ）ビスクロ〔2. 2.
1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（p-トルエンスル

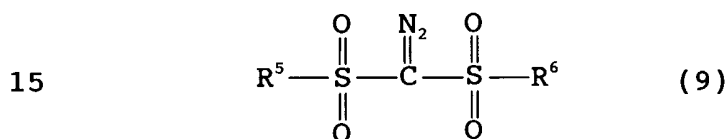
- ホニルオキシ) - 7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、
- 5 N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロ
- 10 メチルベンゼンスルホニルオキシ) - 7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、
- 15 N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロ
- 20 メチルベンゼンスルホニルオキシ) - 7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、
- 25 N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ

- イミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフル
 オロベンゼンスルホニルオキシ）ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-
 オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロベンゼンスルホニル
 5 オキシ）ナフチルイミド、
 N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（1-ナフタレ
 ンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）
 ジフェニルマレイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレ
 10 ンスルホニルオキシ）-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-
 2, 3-ジカルボキシイミド、N-（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ビシク
 ロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N
 -（1-ナフタレンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、
 N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（ノ
 15 ナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（ノナフルオロ
 -n-ブタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ノナフルオロ-
 n-ブタンスルホニルオキシ）ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2,
 3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）
 -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ
 20 イミド、N-（ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ビシクロ [2. 2.
 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ノナフル
 オロ-n-ブタンスルホニルオキシ）ナフチルイミド、
 N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-
 （パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（パーフ
 25 ルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（パーフ
 ルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-
 エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホ
 ニルオキシ）-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-

- ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホンイルオキシ）ビスシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（パーフルオロ-n-オクタンスルホンイルオキシ）ナフチルイミド、N-（ベンゼンスルホンイルオキシ）スクシンイミド、N-（ベンゼンスルホンイルオキシ）フタルイミド、N-（ベンゼンスルホンイルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（ベンゼンスルホンイルオキシ）ビスシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホンイルオキシ）-7-オキサビスシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホンイルオキシ）ビスシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ベンゼンスルホンイルオキシ）ナフチルイミド等を挙げることができる。

⑤ジスルホンジアゾメタン化合物：

ジスルホンジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式（9）



（式（9）において、R⁵およびR⁶は相互に独立に直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基、直鎖状、分岐状もしくは環状のハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。）

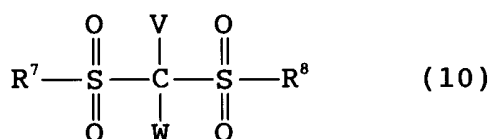
- 20 で表される化合物を挙げることができる。

- ジスルホンジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホンイル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホンイル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホンイル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホンイル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホンイル）ジアゾメタン、メチルスルホンイルp-トルエンスルホンイルジアゾメタン、ビス（4-t-ブチルフェニルスルホンイル）ジアゾメタン、ビス（4-クロロフェニルスルホンイル）ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホンイルp-トルエンスルホンイルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホンイル1-（1', 1'-ジメチルエチルスルホンイル）ジア

ゾメタン、ビス（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（１－メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（３，３－ジメチル－１，５－ジオキサスピロ〔５．５〕ドデカン－８－スルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，４－ジオキサスピロ〔４．５〕デカン－７－スルホニル）ジアゾメタン等を挙げることができる。

⑥ジスルホニルメタン誘導体：

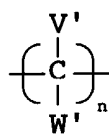
ジスルホニルメタン誘導体としては、例えば、下記式（１０）



10

（式（１０）において、 R^7 および R^8 は相互に独立に１価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する１価の他の有機基を示し、 V および W は相互に独立にアリール基、水素原子、１価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する１価の他の有機基を示し、かつ V および W の少なくとも一方がアリール基であるか、あるいは V と W が相互に連結して少なくとも１個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいは V と W が相互に連結して下記式

15



20

（ただし、 V' および W' は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した V' と W' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在する V' および W' は相互に同一でも異なってもよく、 n は２～１０の整数である。）

25

で表される基を形成している。）

で表される化合物を挙げることができる。

これらの（Ｂ）酸発生剤のうち、①オニウム塩、④スルホニルオキシイミド化合物、⑥ジスルホニルメタン誘導体等が好ましく、特に、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオローｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニル
 5 スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、ビス（１，４－ジオキサスピロ〔４．５〕デカン－７－スルホニル）ジアゾメタン等が好ましい。

前記（Ｂ）酸発生剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。
 10 る。

本発明において、（Ｂ）酸発生剤の使用量は、（Ａ）重合体１００重量部当り、好ましくは０．１～２０重量部、より好ましくは０．５～１５重量部である。

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により（Ｂ）酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学
 15 反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度がより向上するとともに、ＰＥＤの変動によるレジストパターンの線幅変化をさらに抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。

20 酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（１１）



25 （式（１１）において、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの基は例えば水酸基等の官能基により置換されていてもよい。）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（Ｉ）」という。）、同一分子内に窒素原子を２個

有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（Ⅱ）」という。）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ重合体（以下、「含窒素化合物（Ⅲ）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

- 5 含窒素化合物（Ⅰ）としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、メチル・シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、ジメチル・シクロヘキシルアミン、メチル・ジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。
- 10
- 15

- 含窒素化合物（Ⅱ）としては、例えば、エチレンジアミン、*N*, *N*, *N*' ,
- 20 *N*' -テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N*' , *N*' -テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス（4'-アミノフェニル）プロパン、2-（3'-アミノフェニル）-2-（4'-アミノフェニル）プロパン、2-（4'-アミノフェニル）-2-（3'-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4'-アミノフェニル）-2-（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 4-ビス
- 25 [1'-（4''-アミノフェニル）-1'-メチルエチル] ベンゼン、1, 3-

ビス〔1' - (4'' - アミノフェニル) - 1' - メチルエチル〕ベンゼン、ビス
(2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、ビス (2 - ジエチルアミノエチル) エ
ーテル等を挙げることができる。

- 5 含窒素化合物 (Ⅲ) としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミ
ン、N - 2 - ジメチルアミノエチルアクリルアミドの (共) 重合体等を挙げること
ができる。

- 前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N - メチルホルム
アミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミ
ド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリ
10 ドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチル
ウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1,
3 - ジフェニルウレア、トリ - n - ブチルチオウレア等を挙げることができる。

- 前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾー
15 ル、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - フェ
ニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、
4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニル
ピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2,
2', 6', 2'' - ターピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、
20 キノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、
ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モル
ホリン、4 - メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4 - ジメチルピペラジン、1,
4 - ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン等を挙げることができる。

- これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物 (Ⅰ)、含窒素化合物 (Ⅱ)、
25 含窒素複素環化合物等が好ましい。

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上一緒に使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、(A) 重合体100重量部当り、好ましくは15重
量部以下、より好ましくは0.001~10重量部、特に好ましくは0.005

～5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

- 5 本発明の感放射線性樹脂組成物には、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

- このような界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等を挙げることができ、また市販品としては、例えば、
- 10 エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックス F171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロ
- 15 ラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75、No. 95（共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。

- 20 前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上一緒に使用することができる。界面活性剤の配合量は、（A）重合体100重量部当り、好ましくは2重量部以下である。

- また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを（B）酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる
- 25 作用を示し、レジストの見掛けの感度を向上させる効果を有する増感剤を配合することができる。

好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。

増感剤の配合量は、(A) 重合体 100 重量部当り、好ましくは 50 重量部以下である。

また、染料および／または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

さらに、前記以外の添加剤として、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤や、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤等を配合することもできる。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、好ましくは 1～50 重量％、より好ましくは 5～40 重量％になるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μm 程度のフィルターでろ過することにより、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル等の乳酸エステル類；

- 5 ぎ酸n-アミル、ぎ酸i-アミル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、
プロピオン酸i-プロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

- 10 ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

- 15 トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；
メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；
N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；
20 γ-ブチロラクン等のラクトン類等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上一緒に使用することができる。

レジストパターンの形成

- 25 本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、アルミニウムで被覆されたウェハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め70℃～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。

- 露光に使用される放射線としては、(B) 酸発生剤の種類に応じて、例えば、A r F エキシマレーザー (波長 193 nm) あるいはK r F エキシマレーザー (波長 248 nm) 等で代表される遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用する。また、露光量等の露光条件は、
- 5 感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、例えば70～160℃の温度で30秒以上加熱処理 (以下、「PEB」という。) を行うことが好ましい。この場合、PEBの温度が70℃未満では、基板の種類による感度のばらつきが広くなるおそれがある。

- 10 その後、アルカリ現像液に用い、好ましくは10～50℃で10～200秒、より好ましくは15～30℃で15～100秒、さらに好ましくは20～25℃で15～90秒の条件で現像することにより、所定のレジストパターンを形成させる。

- 前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、
- 15 モノー、ジーあるいはトリールアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリールアルコールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、好ましくは1～10重量%、より好ましくは1～5重量%、さらに
- 20 好ましくは1～3重量%の濃度となるよう溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。なお、アルカリ現像液による現像後は、好ましくは水洗して乾燥する。

- 25 レジストパターンの形成に際しては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、予め基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくことができ、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることができ、あるいはこれらの技術を併

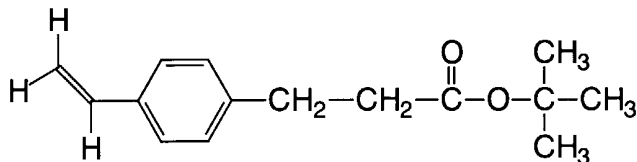
用することもできる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。

5 実施例 1

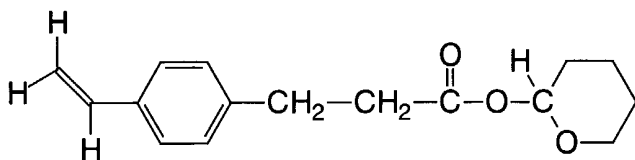
- 容量 1 リットルの三ツ口フラスコに、トリ n-ブチルホスフィン 47 g (0.23 モル) およびテトラヒドロフラン (THF) 90 ml を入れ、窒素気流下、室温で攪拌しながら t-ブチルプロモアセテート 44.8 g (0.23 モル) を滴下し、12 時間攪拌した。その後、反応容器を氷冷し、100 ml の THF に溶解させた t-ブトキシカリウム 30 g (0.27 モル) を滴下して 45 分間攪拌した後、反応器を常温に戻し、2, 4, 6-トリス (3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) メチルスチレン 0.5 g を添加した。続いて p-クロロメチレン 40 g (0.26 モル) を滴下し、40℃ で 12 時間攪拌させた後、10% 炭酸カリウム水溶液 140 g を添加し、40℃ で 8 時間攪拌して加水分解を行った。反応溶液中の THF を減圧留去し、反応生成物を n-ヘキサンで抽出し、飽和食塩水で洗浄して、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、無色透明な液体状の、下記式で表される本発明の化合物 (4-ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル。分子式: $C_{15}H_{20}O_2$) 38 g を得た。収率は、71% であった。元素分析 (重量%) は C 77.32 (計算値 77.55)、H 8.44 (計算値 8.68)。図 1 にこの化合物の核磁気共鳴スペクトル、図 2 に赤外線吸収スペクトルを示す。



実施例 2

- (1) 4-ビニルフェニルプロピオン酸 (上記式 (5-1)) の合成
- 25 容量 1 リットルの三ツ口フラスコに、4-ビニルフェニルプロピオン酸エチル 20 g (0.1 モル) を入れ、THF 100 ml を加えてよく溶解させ、2, 4,

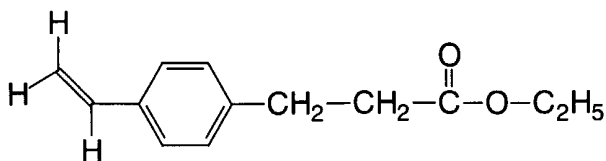
- 6-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)メシチレン0.3 gを添加した。室温で攪拌しながら、1.5 N水酸化ナトリウム水溶液100 mlを滴下し、50℃で1.5時間攪拌した。次いで、THFを減圧留去し、*n*-ヘキサン100 mlで2回抽出した後、攪拌しながら37%濃塩酸15 mlを滴下して、白色沈殿物を生成した。沈殿物を濾別し、冷水で十分に洗浄した後、50℃で12時間真空乾燥させて、4-ビニルフェニルプロピオン酸($C_{11}H_{12}O_2$)12 gを得た。収率は68%であった。元素分析(重量%)はC 74.76(計算値74.98)、H 6.91(計算値6.86)。図3にこの化合物の核磁気共鳴スペクトル、図4に赤外線吸収スペクトルを示す。
- 10 (2) 4-ビニルフェニルプロピオン酸-2'-テトラヒドロピラニルの合成
- 冷却管を装着した容量200 mlの三ツロフラスコに、(1)で得られた4-ビニルフェニルプロピオン酸17.6 g(0.1モル)、2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)メシチレン0.5 gおよび3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン20 mlを入れ、60℃で10時間攪拌させた。その後、反応液を室温に戻し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、下記式で表される本発明の化合物(4-ビニルフェニルプロピオン酸-2'-テトラヒドロピラニル。分子式: $C_{16}H_{20}O_3$)14 gを得た。収率は54%であった。元素分析(重量%)はC 73.73(計算値73.82)、H 7.65(計算値7.74)。図5にこの化合物の核磁気共鳴スペクトル、図6に赤外線吸収スペクトルを示す。
- 20



実施例 3

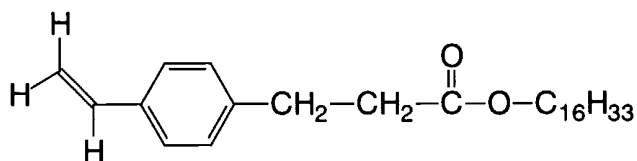
- エチルプロモアセテート38 g(0.23モル)を用いた以外は、実施例1と同様にして、下記式で表される化合物(4-ビニルフェニルプロピオン酸エチル。分子式: $C_{13}H_{16}O_2$)34 gを得た。収率は73%であった。元素分析(重量%)はC 76.78(計算値76.44)、H 7.84(計算値7.90)。図
- 25

7にこの化合物の核磁気共鳴スペクトル、図8に赤外線吸収スペクトルを示す。



実施例 4

- 1-ヘキサデカニルブロモアセテート 84 g (0.23 モル) を用いた以外は、
- 5 実施例 1 と同様にして、下記式で表される化合物 (4-ビニルフェニルプロピオン酸 1-ヘキサデカニル。分子式: $C_{27}H_{44}O_2$) 53 g を得た。収率は 57 % であった。(なお、本合成に用いた 1-ヘキサデカニルブロモアセテートは、ブロモアセチルブロミドと 1-ヘキサデカノールを用いて、通常のエステル合成法で合成にした。) 元素分析 (重量%) は C 80.78 (計算値 80.94)、H
- 10 11.12 (計算値 11.07)。図 9 にこの化合物の核磁気共鳴スペクトル、図 10 に赤外線吸収スペクトルを示す。



実施例 5

- 窒素置換した容量 300 ミリリットルのナスフラスコに、実施例 1 で得た 4-
- 15 ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル 15 g、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン 15 g、p-アセトキシスチレン 20 g、t-ドデシルメルカプタン 0.34 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.68 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 g を加えて、窒素気流下、75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大量のメタノール中に注ぎ、沈殿
- 20 した重合体をデカンテーションにより分離したのち、トリエチルアミン 15 g を添加して反応させて、p-アセトキシスチレン単位中のアセトキシ基を加水分解した。

得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル / 1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン / p-ヒドロキシスチレン共

重合体（共重合重量比＝30／30／40）であり、M_wが14,000で、収率70％であった。この重合体を、重合体（A-1）とする。

実施例6

- 窒素置換した容量300ミリリットルのナスフラスコに、実施例1で得た4-
5 ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル15 g、1-アクリロイルオキシ-3-
ヒドロキシアダマンタン15 g、実施例2（1）で得た4-ビニルフェニルプロ
ピオン酸20 g、t-ドデシルメルカプタン0.32 g、アゾビスイソブチロニ
トリル1.61 gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテル50 gを加え
て、窒素気流下、75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大
10 量のメタノール中に注ぎ、沈殿した重合体をデカンテーションにより分離した。

得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル／1-
アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン／4-ビニルフェニルプロピ
オン酸共重合体（共重合重量比＝30／30／40）であり、M_wが14,000
0で、収率78％であった。この重合体を、重合体（A-2）とする。

15 実施例7

- 窒素置換した容量300ミリリットルのナスフラスコに、実施例1で得た4-
ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル20 g、3-アクリロイルオキシメチル
-8-ヒドロキシテトラシクロドデカン10 g、p-アセトキシスチレン20 g、
t-ドデシルメルカプタン0.32 g、アゾビスイソブチロニトリル1.62 g
20 およびプロピレングリコールモノメチルエーテル50 gを加えて、窒素気流下、
75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大量のメタノール中
に注ぎ、沈殿した重合体をデカンテーションにより分離したのち、トリエチルア
ミン15 gを添加して反応させて、p-アセトキシスチレン単位中のアセトキシ
基を加水分解した。

- 25 得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル／3-
アクリロイルオキシメチル-8-ヒドロキシテトラシクロドデカン／p-ヒドロ
キシスチレン共重合体（共重合重量比＝40／20／40）であり、M_wが14,
000で、収率68％であった。この重合体を、重合体（A-3）とする。

実施例 8

窒素置換した容量 300 ミリリットルのナスフラスコに、実施例 2 (2) で得た 4-ビニルフェニルプロピオン酸 2'-テトラヒドロピラニル 15 g、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン 15 g、p-アセトキシスチレン 20 g、t-ドデシルメルカプタン 0.33 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.63 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 g を加えて、窒素気流下、75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大量のメタノール中に注ぎ、沈殿した重合体をデカンテーションにより分離したのち、トリエチルアミン 15 g を添加して反応させて、p-アセトキシスチレン単位中のアセトキシ基を加水分解した。

得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 2'-テトラヒドロピラニル/1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン/p-ヒドロキシスチレン共重合体（共重合重量比=30/30/40）であり、Mw が 14,000 で、収率 72% であった。この重合体を、重合体 (A-4) とする。

15 実施例 9

窒素置換した容量 300 ミリリットルのナスフラスコに、実施例 2 (2) で得た 4-ビニルフェニルプロピオン酸 2'-テトラヒドロピラニル 15 g、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン 15 g、実施例 2 (1) で得た 4-ビニルフェニルプロピオン酸 20 g、t-ドデシルメルカプタン 0.31 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.57 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 g を加えて、窒素気流下、75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大量のメタノール中に注ぎ、沈殿した重合体をデカンテーションにより分離した。

得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 2'-テトラヒドロピラニル/1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン/4-ビニルフェニルプロピオン酸共重合体（共重合重量比=30/30/40）であり、Mw が 14,000 で、収率 80% であった。この重合体を、重合体 (A-5) とする。

実施例 10

窒素置換した容量 300 ミリリットルのナスフラスコに、実施例 2 (2) で得た 4-ビニルフェニルプロピオン酸 2'-テトラヒドロピラニル 20 g、3-アクリロイルオキシメチル-8-ヒドロキシテトラシクロドデカン 10 g、p-アセトキシスチレン 20 g、t-ドデシルメルカプタン 0.31 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.56 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 g を加えて、窒素気流下、75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大量のメタノール中に注ぎ、沈殿した重合体をデカンテーションにより分離したのち、トリエチルアミン 15 g を添加して反応させて、p-アセトキシスチレン単位中のアセトキシ基を加水分解した。

得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 2'-テトラヒドロピラニル/3-アクリロイルオキシメチル-8-ヒドロキシテトラシクロドデカン/p-ヒドロキシスチレン共重合体（共重合重量比=40/20/40）であり、Mwが14,000で、収率67%であった。この重合体を、重合体（A-6）とする。

実施例 11

窒素置換した容量 300 ミリリットルのナスフラスコに、実施例 1 で得た 4-ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル 12.5 g、1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン 12.5 g、実施例 2 (1) で得た 4-ビニルフェニルプロピオン酸 22.5 g、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート 2.5 g、t-ドデシルメルカプタン 0.97 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.62 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 60 g を加えて、窒素気流下、75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大量のメタノール中に注ぎ、沈殿した重合体をデカンテーションにより分離した。

得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル/1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン/4-ビニルフェニルプロピオン酸/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート共重合体

(共重合重量比=25/25/45/5)であり、Mwが30,000で、収率81%であった。この重合体を、重合体(A-7)とする。

実施例12

窒素置換した容量300ミリリットルのナスフラスコに、実施例1で得た4-
5 ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル 12.5 g、1-アクリロイルオキシ-
3-ヒドロキシアダマンタン 12.5 g、実施例2(1)で得た4-ビニルフェ
ニルプロピオン酸 22.5 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2.
5 g、t-ドデシルメルカプタン 0.97 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.
61 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 60 g を加えて、窒素気
10 流下、75℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷却して大量のメタノ
ール中に注ぎ、沈殿した重合体をデカンテーションにより分離した。

得られた重合体の組成は、4-ビニルフェニルプロピオン酸 t-ブチル/1-
アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン/4-ビニルフェニルプロピ
オン酸/トリシクロデカンジメタノールジアクリレート 2.5 g 共重合体(共重
15 合重量比=25/25/45/5)であり、Mwが30,000で、収率78%
であった。この重合体を、重合体(A-8)とする。

実施例13~22および比較例1

表1(ただし、部は重量に基づく。)に示す各成分を混合して均一溶液とした
のち、孔径0.2 μmのテフロン製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶
20 液を調製した。

次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表2に示
す温度と時間にてPBを行って、膜厚0.5 μmのレジスト被膜を形成した。そ
の後、このレジスト被膜に、(株)ニコン製KrFエキシマレーザーステッパー
(商品名NSR-2205 EX12A、開口数0.55)を用いて、KrFエ
25 キシマレーザ(波長248 nm)をマスクパターンを介し、露光量を変えて露
光した。また一部の実施例では、KrFエキシマレーザに替えて、簡易型の電
子線直描装置(加速電圧50 KeV)を用いて、電子線をマスクパターンを介し、
露光量を変えて露光した。露光後、表2に示す温度と時間にてPEBを行った。

その後、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現像したのち、水で30秒間洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

各実施例および比較例の評価結果を、表3に示す。

ここで、Mwの測定および各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

5 Mw

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

10 感度

設計線幅0.22 μm のライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量で評価した。

解像度

- 15 設計線幅0.22 μm のライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法を解像度とした。

放射線透過率

- 20 組成物溶液を円形石英版にスピンコートしたのち、PBを行って形成したレジスト被膜の波長248 nmにおける透過率を、紫外線吸光度法により測定した。このときのレジスト被膜の膜厚を蝕進式膜厚測定装置により測定し、測定された透過率を膜厚50 μm に規格化して、放射線透過率とした。

PED安定性

- 25 露光直後にPEBを行って現像した場合の最適露光量で露光した試料を、雰囲気中のアンモニア濃度を5 ppbに制御したチャンバー内に2時間引き置いたのち、PEBを行い、現像して、設計線幅0.22 μm のライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を形成したとき、パターン上部の線幅（L_{top}）を走査型電子顕微鏡にて測定して、下記基準で評価した。

$0.22 \times 0.85 < L_{top} < 0.22 \times 1.1$: 良好

$0.22 \times 0.85 \geq L_{top}$: 細り不良

$0.22 \times 1.1 \leq L_{top}$: 太り不良

各実施例および比較例で用いた重合体 (A-1) ~ (A-7) 以外の各成分は、

5 下記の通りである。

他の重合体

a-1 : p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸 t-ブチル共重合体
(共重合重量比 = 60/20/20, Mw = 14,000)

(B) 酸発生剤

- 10 B-1 : トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート
B-2 : N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド
B-3 : ビス(4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート
- 15 B-4 : ビス(4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタン
スルホネート
B-5 : ビス(1,4-ジオキサスピロ [4.5] デカン-7-スルホニル) ジ
アゾメタン

酸拡散制御剤

- 20 C-1 : N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル) エチレン
ジアミン
C-2 : 2-フェニルベンズイミダゾール
C-3 : トリ-n-オクチルアミン
C-4 : 2, 2', 6', 2''-ターピリジン
- 25 C-5 : 4-フェニルピリジン

溶剤

- D-1 : 乳酸エチル
D-2 : 3-エトキシプロピン酸エチル

D-3 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D-4 : 2-ヘプタノン

表 1

5

	重合体 (部)	(B) 酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶剤 (部)
実施例13	A-1 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.2)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例14	A-2 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.2)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例15	A-2 (100)	B-2 (10.0)	C-2 (0.1)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例16	A-3 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.2) C-5 (0.05)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例17	A-4 (100)	B-5 (6.0)	C-3 (0.1)	D-1 (400) D-4 (150)
実施例18	A-5 (100)	B-5 (6.0)	C-1 (0.2)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例19	A-5 (100)	B-1 (10.0)	C-3 (0.1)	D-1 (400) D-2 (150)
実施例20	A-6 (100)	B-5 (6.0)	C-2 (0.1)	D-1 (400) D-3 (150)
実施例21	A-7 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.2)	D-1 (400) D-4 (150)
実施例22	A-8 (100)	B-2 (10.0) B-3 (2.0)	C-4 (0.1)	D-1 (400) D-3 (150)
比較例1	a-1 (100)	B-3 (2.2) B-4 (2.4)	C-1 (0.2)	D-1 (400) D-2 (150)

表 2

	P B		露光光源	P B	
	温度 (℃)	時間 (秒)		温度 (℃)	時間 (秒)
実施例13	140	90	K r F エキシマレーザ -	140	90
実施例14	130	60	K r F エキシマレーザ -	130	90
実施例15	130	90	K r F エキシマレーザ -	110	60
実施例16	130	90	K r F エキシマレーザ -	140	90
実施例17	110	60	K r F エキシマレーザ -	100	90
実施例18	100	60	K r F エキシマレーザ -	100	90
実施例19	110	90	電子線	115	90
実施例20	90	90	K r F エキシマレーザ -	110	90
実施例21	140	90	K r F エキシマレーザ -	140	90
実施例22	130	90	K r F エキシマレーザ -	110	90
比較例1	140	90	K r F エキシマレーザ -	140	90

表 3

5

	感度	解像度 (μm)	放射線透過率 (%)	PED安定性
実施例13	$2.2 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.20	80	良好
実施例14	$2.8 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.18	81	良好
実施例15	$3.0 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.20	85	良好
実施例16	$3.2 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.18	82	良好
実施例17	$2.5 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.18	86	良好
実施例18	$3.3 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.18	87	良好
実施例19	$7 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$	0.18	75	良好
実施例20	$2.7 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.18	88	良好
実施例21	$3.0 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.18	83	良好
実施例22	$3.1 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.18	81	良好
比較例1	$3.6 \times 10^2 \text{ J/m}^2$	0.22	65	太り不良

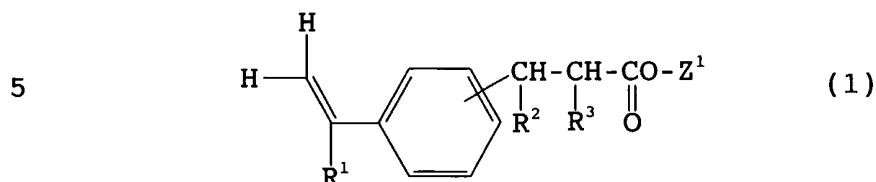
発明の効果

以上のように本発明によれば、新規なビニルフェニルプロピオン酸誘導体を得ることができ、容易に適切な置換基を導入することができる。これらビニルフェニルプロピオン酸誘導体は重合活性を持ち、適切な置換基を導入したビニルフェニルプロピオン酸誘導体を用いることで、用途に応じた物性を持つ重合体を得ることができる。また、これらの新規なビニルフェニルプロピオン酸誘導体を容易に合成する方法も提供する。

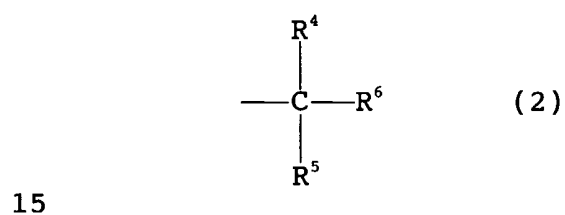
とりわけ、前記式（1'）で表される繰返し単位を必須単位とする重合体は、放射線に対する吸収が極めて小さく、特に化学増幅型レジストに好適な感放射線性樹脂組成物における樹脂成分として有用である。また、当該重合体を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物は、レジスト被膜の上部と下部との実効露光量の差を低減できて、微細なパターンサイズにおいてもパターンの矩形性を確保でき、かつKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等に代表される遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線のごとき各種の放射線に対して高感度（低露光エネルギー量）であり、しかもPEDの変動によりパターンが線幅の変化を生じたりT型形状になったりすることがなく、かつ解像性能にも優れている。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスを製造するための化学増幅型レジストとして極めて好適に使用することができる。

請求の範囲

1. 下記式 (1)

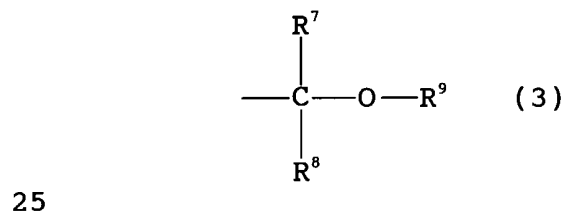


ここで、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 および R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基を示し、 Z^1 は下記式 (2)



ここで R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基であるかあるいは R^4 、 R^5 および R^6 の任意の2つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環状脂肪族基を形成していてもよい、

20 で表される基であるか、または下記式 (3)



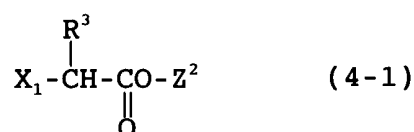
ここで、 R^7 および R^8 は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基を示し、 R^9 は置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基

または置換されていてもよいフェニル基を示すか、あるいは R^7 、 R^8 および R^9 の任意の2つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環状脂肪族基を形成していてもよい、

で表される基である、

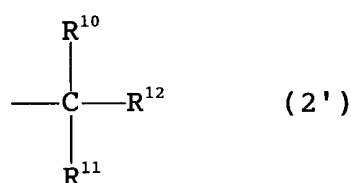
- 5 で表されるビニルフェニルプロピオン酸誘導体。

2. (i) 下記式(4-1)



10

ここで、 R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 Z^2 は下記式(2')



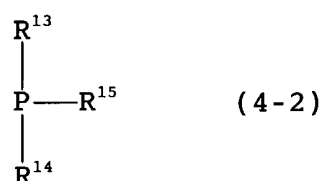
15

ここで R^{10} 、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基または置換されていてもよいフェニル基であるかあるいは R^{10} 、 R^{11} および R^{12} の任意の2つは互いに結合してそれらが結合している炭素原子と一緒になって環状脂肪族基を形成していてもよい、

20

で表される基であるか、または上記式(3)で表される基であり、 X_1 は脱離性基である、

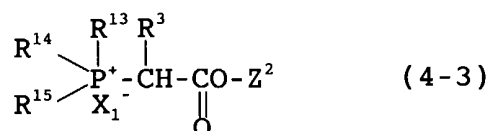
で表される酢酸エステルと下記式(4-2)



25

ここで、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ、同一でも異なってもよく、

置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキル基である、
 で表されるトリアルキルホスフィンとを反応させて下記式 (4-3)

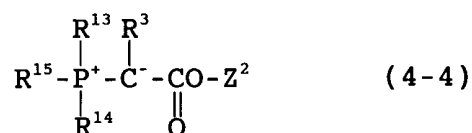


5

ここで、 R^3 の定義は式 (1) に同じであり、 Z^2 および X_1 の定義は式 (4-1) に同じであり、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} の定義は式 (4-2) に同じである、

で表される第 1 の四級ホスホニウム塩を生成せしめ、

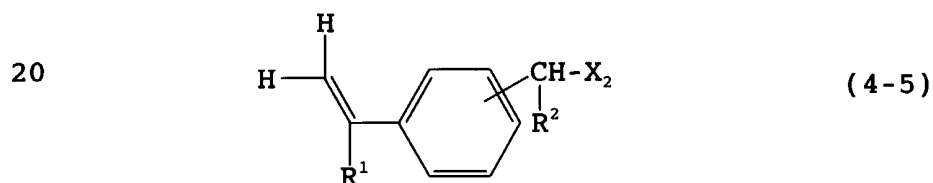
- 10 (ii) 生成された第 1 の四級ホスホニウム塩を塩基と反応せしめて下記式 (4-4)



- 15 ここで R^3 の定義は上記式 (1) に同じであり、 Z^2 の定義は式 (4-1) に同じであり、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} の定義は式 (4-2) に同じである、

で表されるリンイリドを生成せしめ、

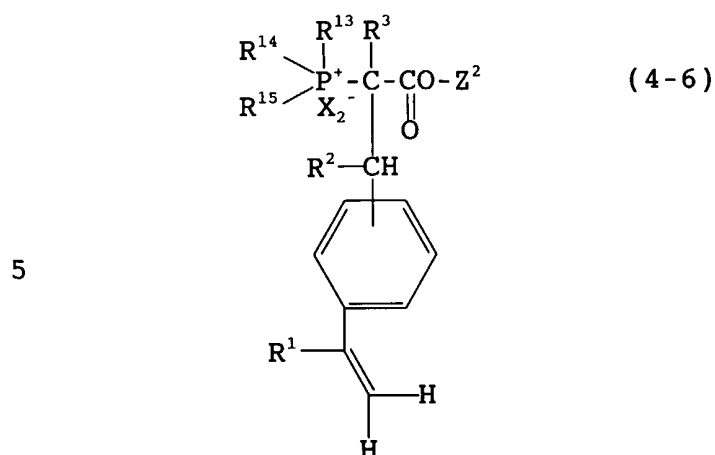
- (iii) 生成されたリンイリドを下記式 (4-5)



20

ここで、 R^1 および R^2 の定義は上記式 (1) に同じであり、 X_2 は脱離性基である、

- 25 で表されるスチレン誘導体と反応せしめて下記式 (4-6)



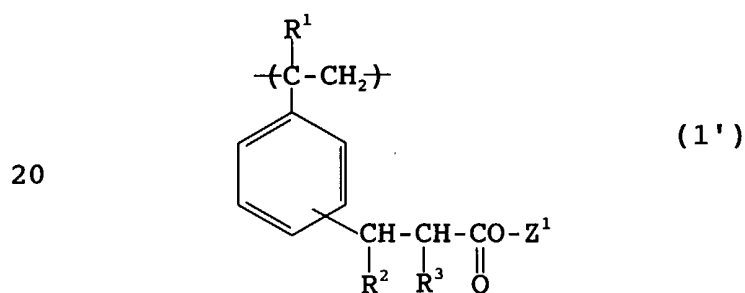
10 ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 の定義は上記式(1)に同じであり、 Z^2 の定義は式(4-1)に同じであり、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} の定義は式(4-2)に同じである、

で表される第2の四級ホスホニウム塩を生成せしめ、次いで

(iv) 生成された四級ホスホニウム塩を加水分解せしめる、

15 ことを特徴とする、上記式(1)で表されるビニルフェニルプロピオン酸誘導体の製造方法。

3. 下記式(1')



ここで R^1 、 R^2 、 R^3 および Z^1 の定義は式(1)に同じである、

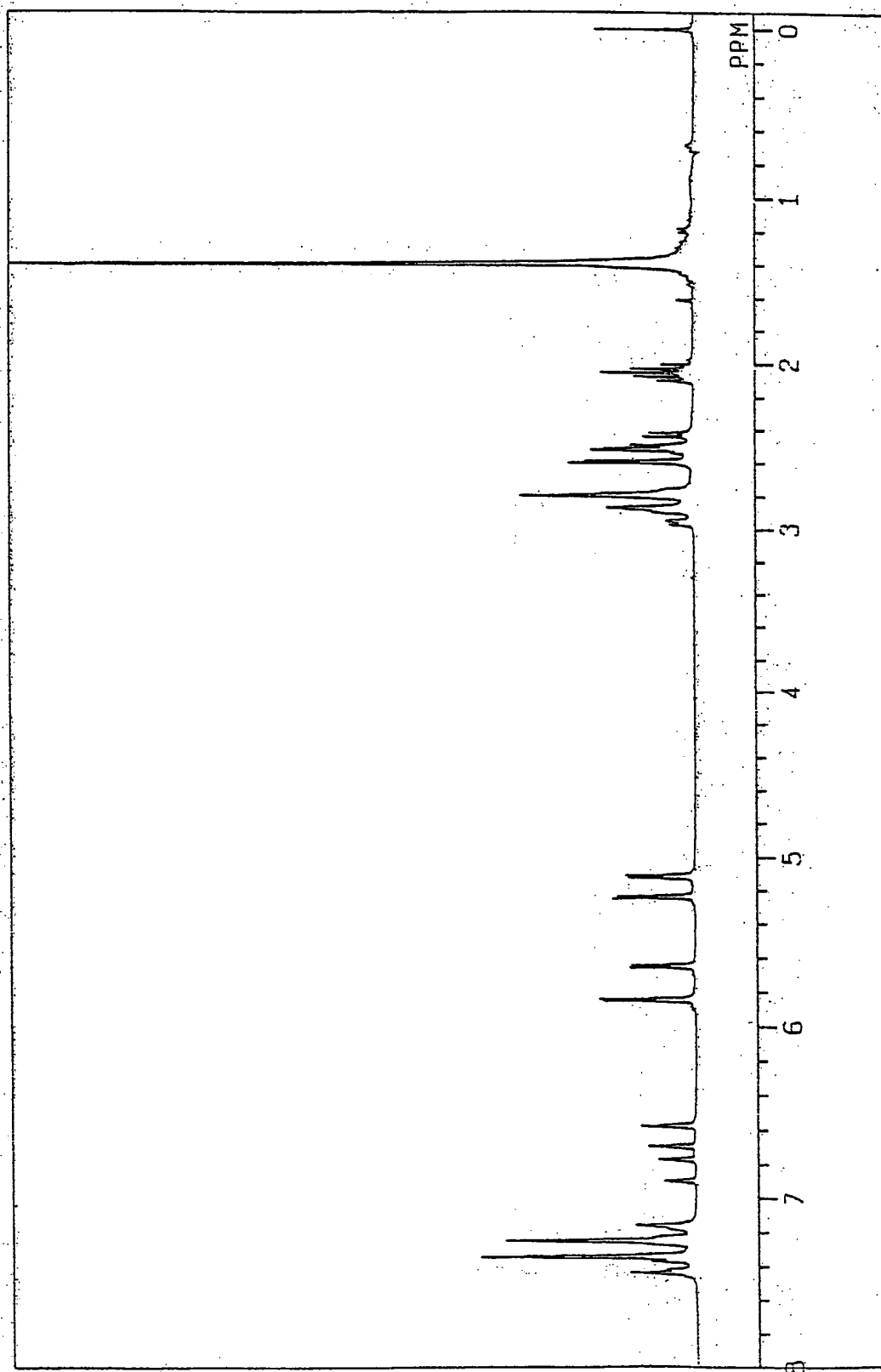
25 で表される繰返し単位を含有してなり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~500,000である重合体。

4. (A) 請求項3記載の重合体および(B) 感放射線性酸発生剤を含有するこ

とを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

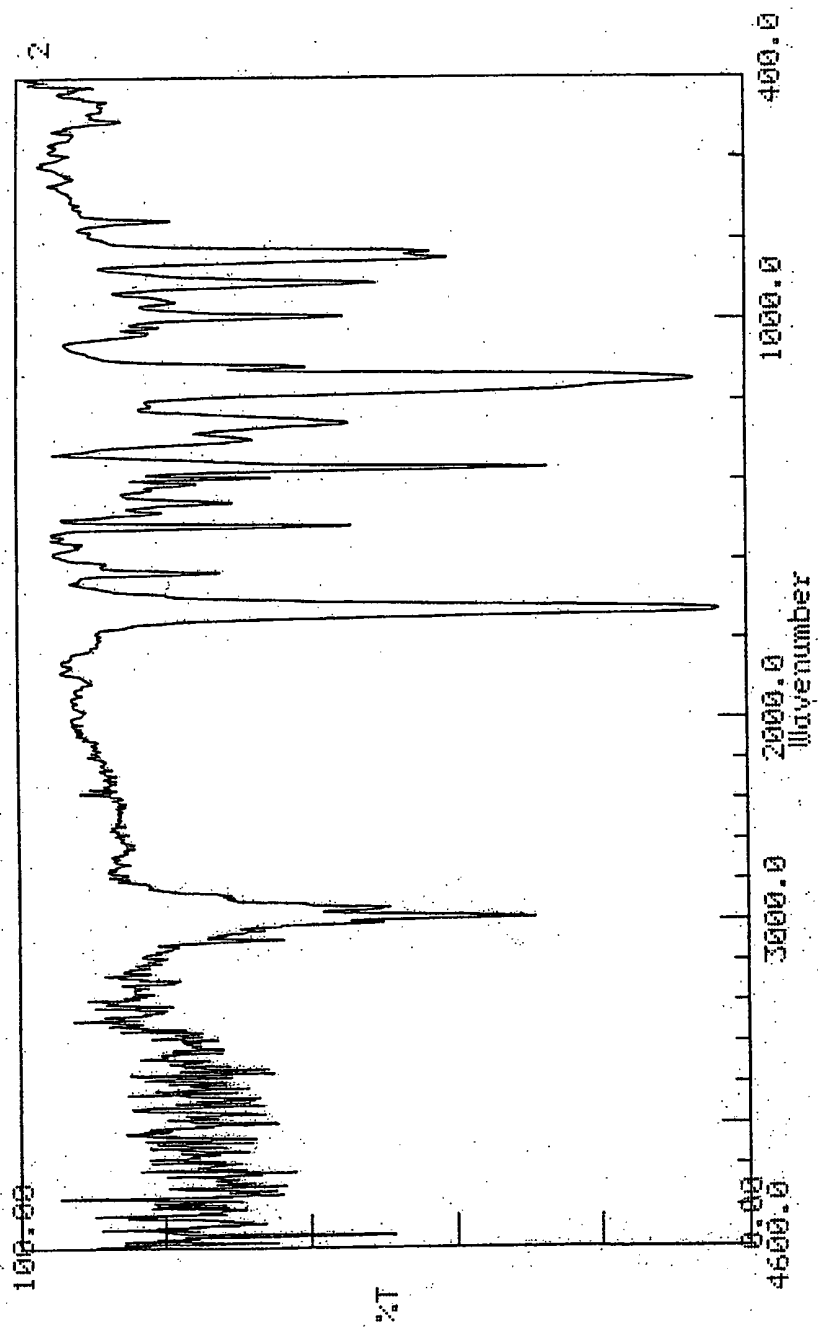
$\frac{1}{10}$

☒ 1



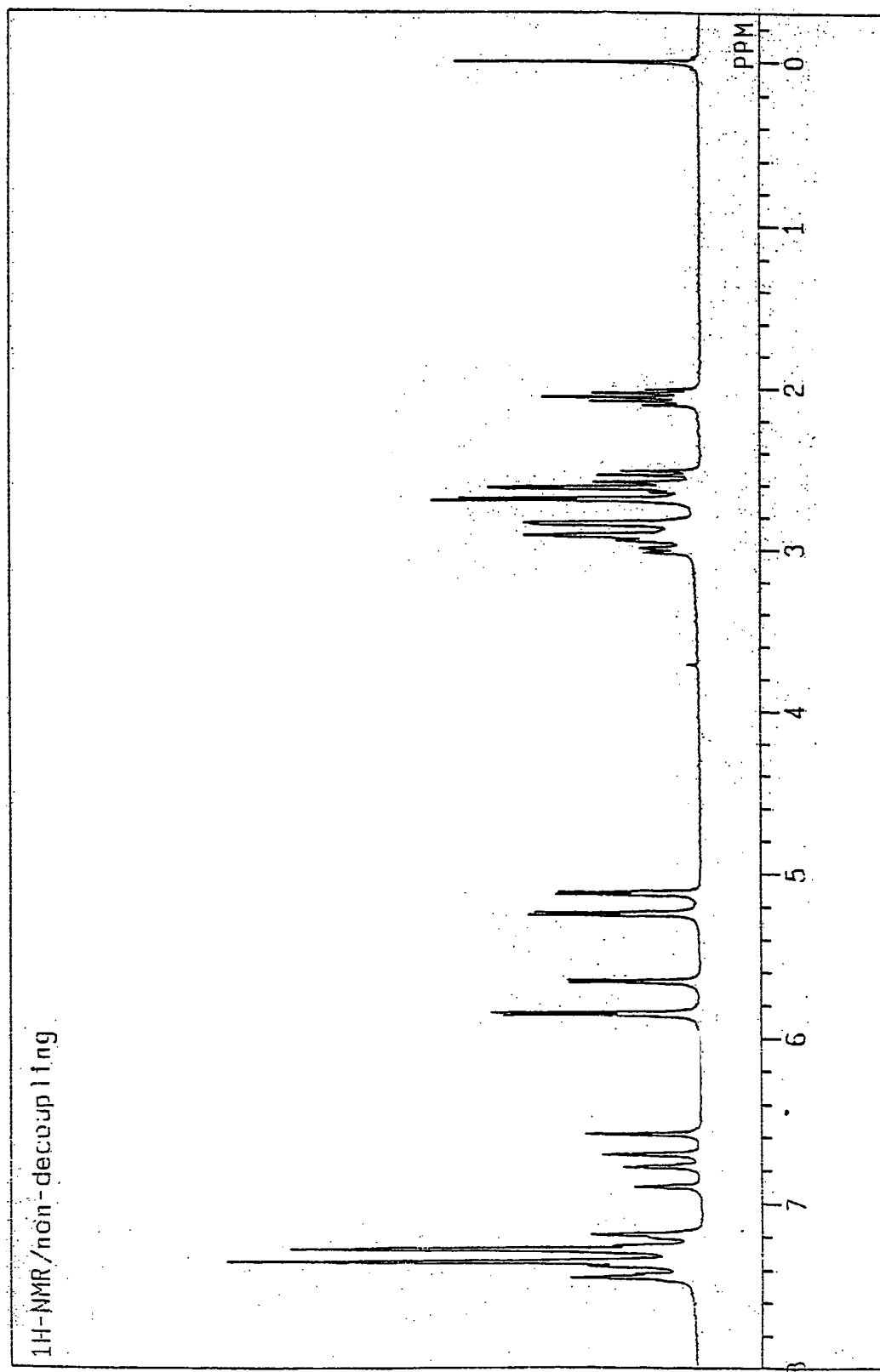
$\frac{2}{10}$

2



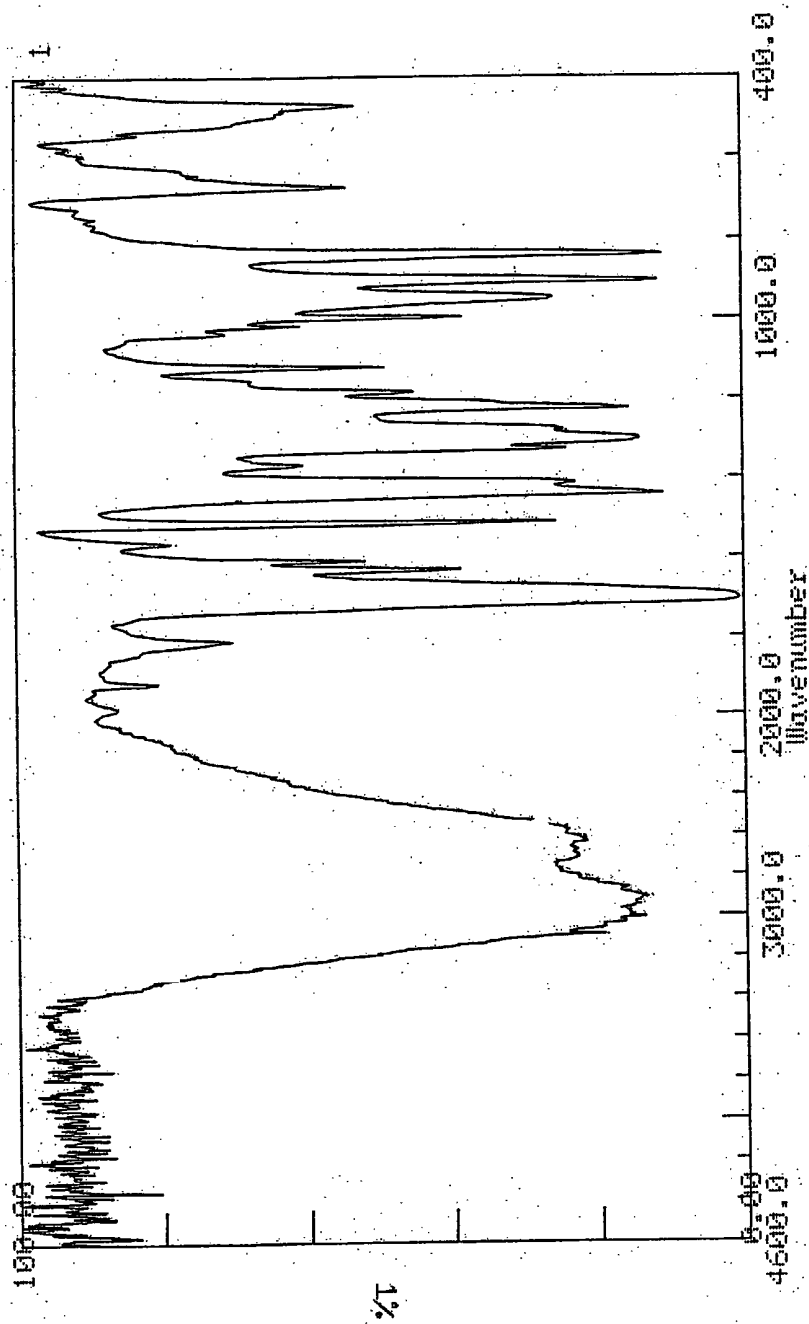
$\frac{3}{10}$

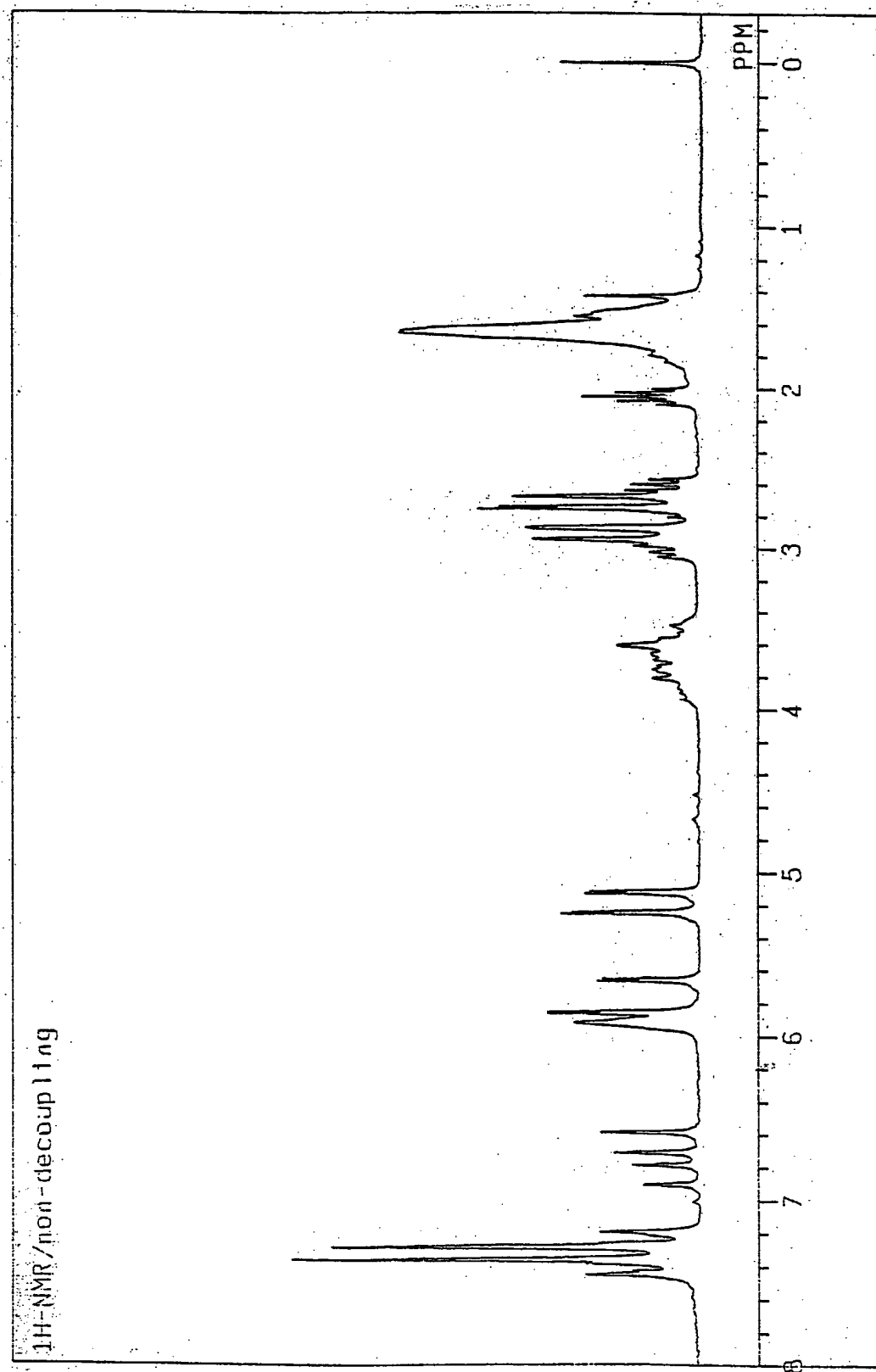
3



4/10

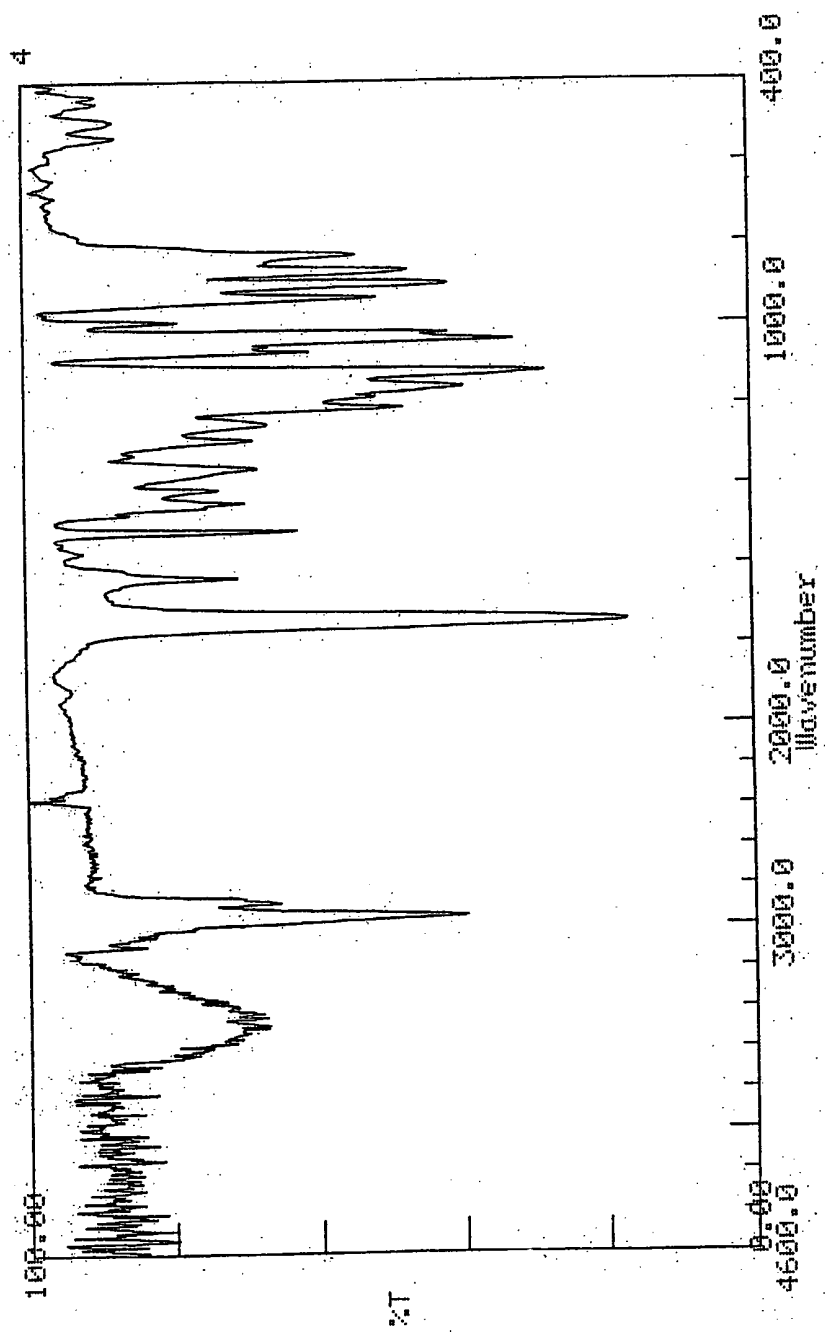
図 4



$\frac{5}{10}$ $\boxtimes 5$ 

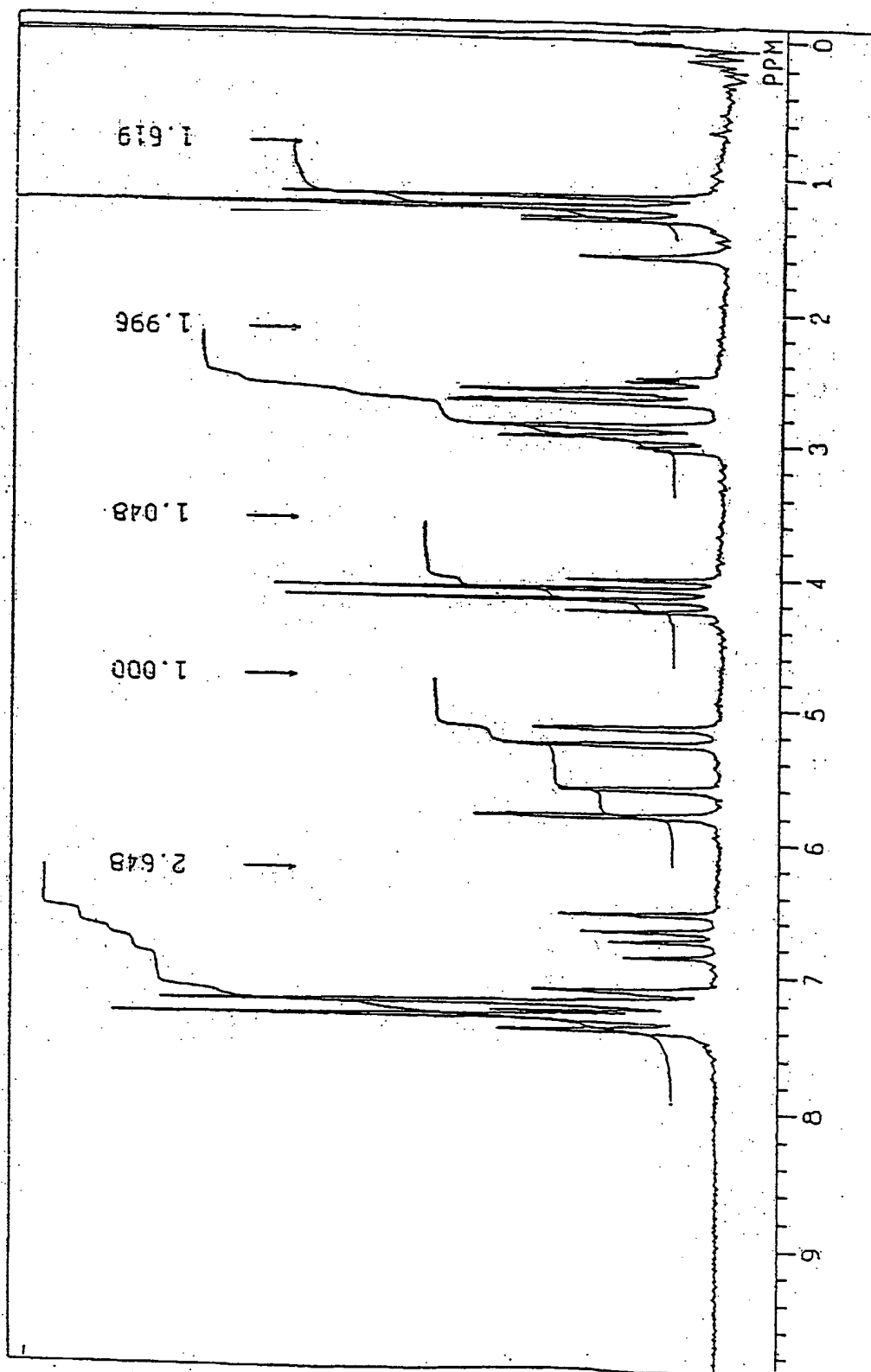
6/10

図 6



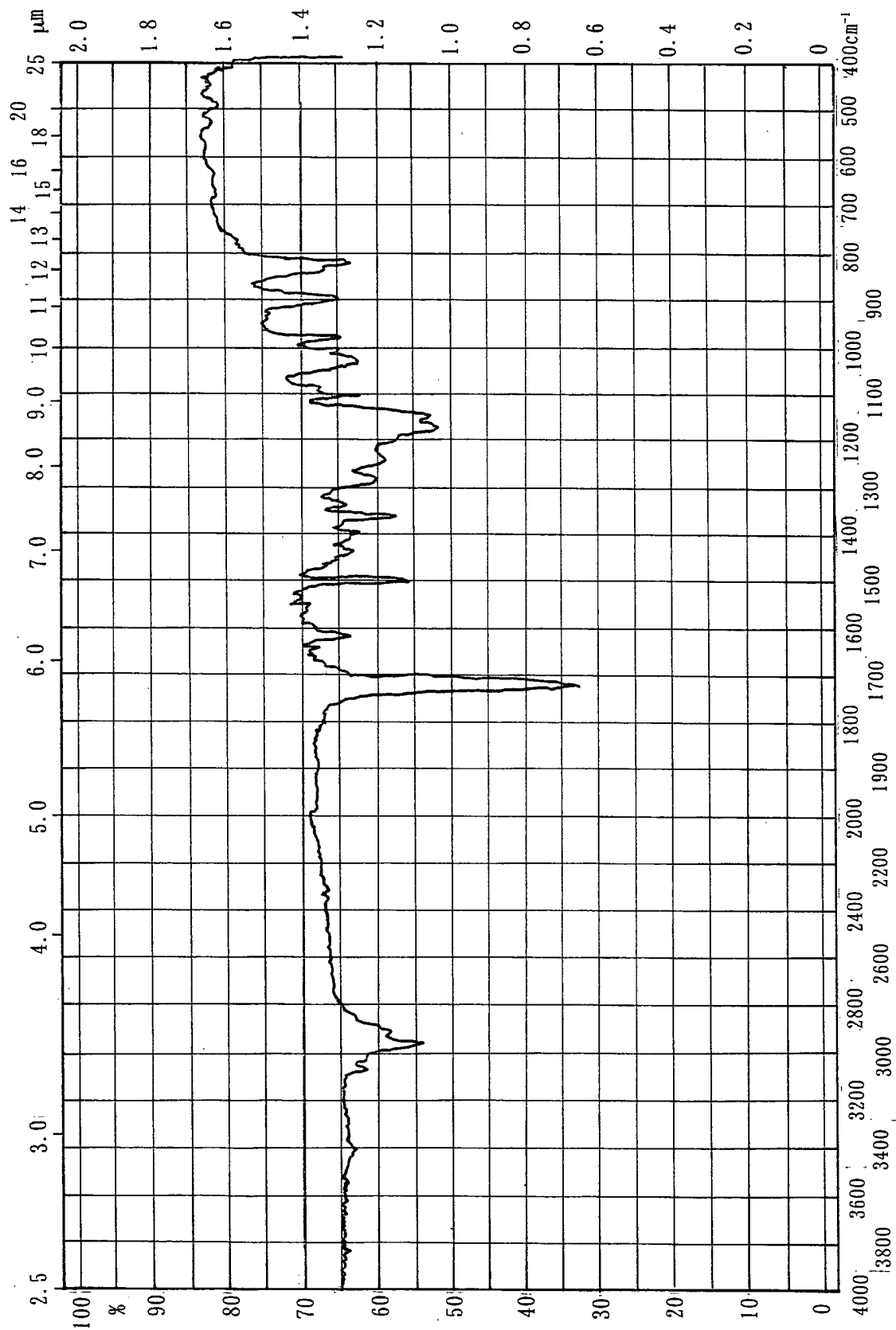
7/10

7



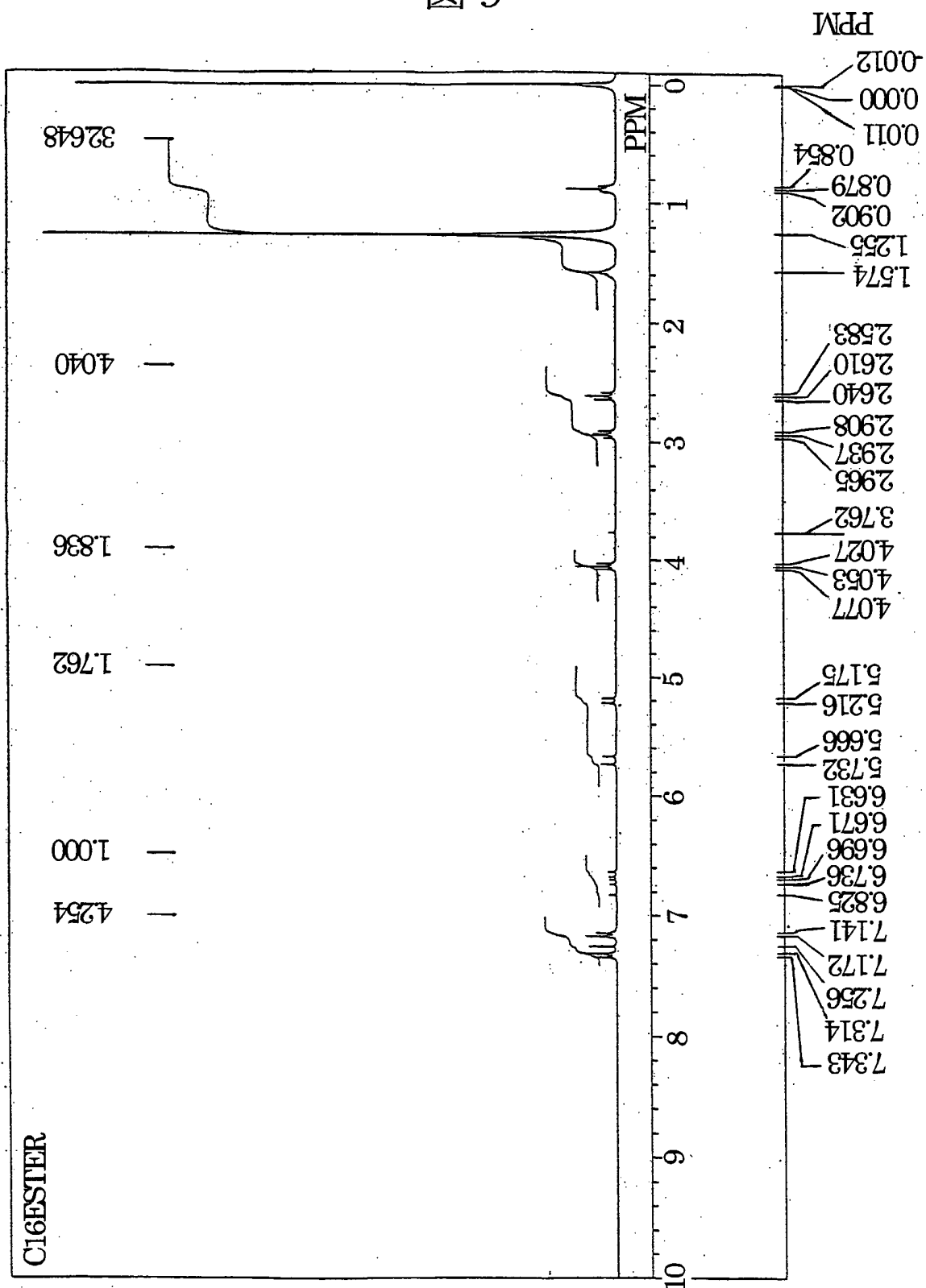
$\frac{8}{10}$

図 8



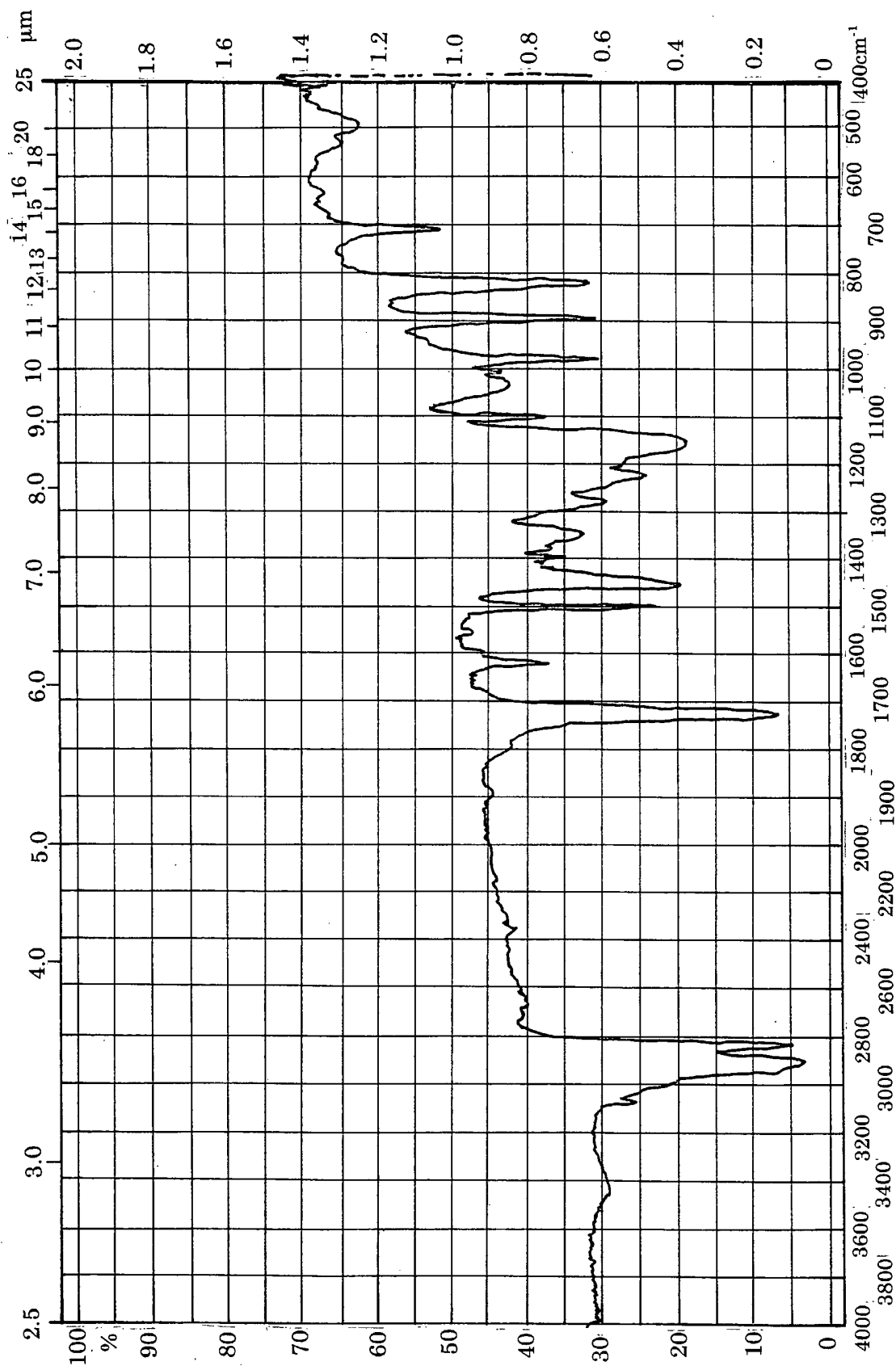
01/6

6



$\frac{10}{10}$

☒ 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C69/618, C07C67/343, C08F212/14, C08L25/18,
G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C69/618, C07C67/343, C08F12/08-12/30,
C08F112/14, C08F212/08-14, C08L25/00-25/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN) , CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Faiz Ahmed Khan et al., "A Novel Sm(II)-Induced Route to Highly Substituted Benzannulated Cyclooctanol Derivatives", Synlett, August 1997, pp.995-997, especially, see compound Nos. 2a, 2c, 2, 9	1 2-4
P,X	L.Angiolini et al., "Synthesis and characterization of poly styrenes containing side-chain tributyltin carboxylate moieties linked to the aromatic ring through a 1,2-ethylene spacer", Polymer, 2000, Vol.41, No.11, pp.3913-3924, especially, see compound No.5	1
A	JP, 5-61197, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 12 March, 1993 (12.03.93) (Family: none)	1-4
A	JP, 5-279425, A (Ciba-Geigy Corporation), 26 October, 1993 (26.10.93) & EP, 546997, A1 & BR, 9204961, A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 January, 2001 (31.01.01)

Date of mailing of the international search report
13 February, 2001 (13.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C69/618, C07C67/343, C08F212/14, C08L25/18,
G03F7/039

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C69/618, C07C67/343, C08F12/08-12/30,
C08F112/14, C08F212/08-14, C08L25/00-25/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	Faiz Ahmed Khan et al., "A Novel Sm(II)-Induced Route to Highly Substituted Benzannulated Cyclooctanol Derivatives", Synlett, 1997, August p995-997, 特に化合物2a, 2c, 2, 9参照	1 2-4
P, X	L. Angiolini et al., "Synthesis and characterization of polystyrenes containing side-chain tributyltin carboxylate moieties linked to the aromatic ring through a 1,2-ethylene spacer", Polymer, 2000, Vol. 41, No. 11, p3913-3924, 特に化合物5参照	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.01.01

国際調査報告の発送日

1 3.02.01

国際調査機関の名称及びあて先

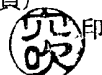
日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子



4H

8413

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-61197, A(日本合成ゴム株式会社) 12. 3月. 1993(12. 03. 93) (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 5-279425, A(チバガイギー アクチェンゲゼルシャフト) 26. 10月. 1993(26. 10. 93) & EP, 546997, A1 & BR, 9204961, A	1-4