

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 29 日 (29.12.2004)

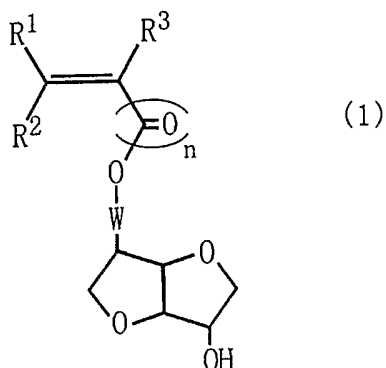
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/113404 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 20/26, 16/26, G03F 7/039
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008399
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 9 日 (09.06.2004)
- (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2003-174691 2003 年 6 月 19 日 (19.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5908501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山 裕 (KOYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒6711262 兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0 - 4 - 2 4 Hyogo (JP). 堤 聖晴 (TSUTSUMI, Kiyoharu) [JP/JP]; 〒6728044 兵庫県姫路市飾磨区下野田 2 - 2 6 9 - 4 0 5 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤 幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 1 6 号 マスダビル 2 0 2 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 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: POLYMERIZABLE MONOMER, POLYMER COMPOUND, RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR

(54) 発明の名称: 重合性単量体、高分子化合物、フォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法

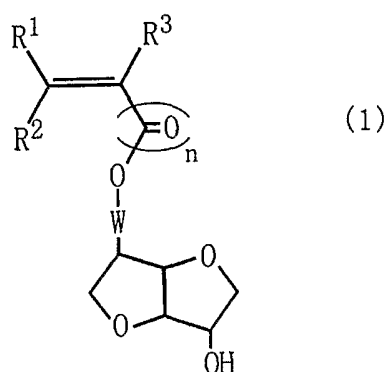


(57) Abstract: Disclosed is a polymerizable monomer represented by the following formula (1): (1) (wherein R¹, R² and R³ respectively represent a hydrogen atom, a fluorine atom, an alkyl group or a fluoroalkyl group; W represents a single bond or a linking group; and n is 0 or 1. When n is 1, at least one of R¹, R² and R³ is a fluorine atom or a fluoroalkyl group. A ring in the formula may have a substituent.) The polymerizable monomer can provide a polymer for photoresists with appropriate hydrophilicity, or appropriate hydrophilicity and transparency.



(57) 要約:

本発明の重合性単量体は、下記式（１）



（式中、R¹、R²、R³は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基を示し、Wは単結合又は連結基を示し、nは0又は1を示す。但し、n = 1の時は、R¹、R²、R³のうち少なくとも1つはフッ素原子又はフルオロアルキル基である。式中の環は置換基を有していてもよい）

で表される。本発明の重合性単量体によれば、フォトレジスト用のポリマーに適度な親水性、又は親水性と透明性とを付与できる。

明 細 書

重合性単量体、高分子化合物、フォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法

5

技術分野

本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用樹脂の単量体成分等として有用な重合性単量体と、この単量体に対応する繰り返し単位を含む高分子化合物、この高分子化合物を含有するフォ
10 レジスト用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法に関する。

背景技術

半導体製造工程で用いられるフォトレジスト用樹脂は、シリコンウエ
15 ハーなどの基板に対して密着性を示す部分と、露光によって光酸発生剤から発生する酸により脱離してアルカリ現像液に対して可溶になる部分が必要である。また、フォトレジスト用樹脂は、ドライエッチングに対する耐性をも具備している必要がある。

特開 2 0 0 0 - 2 6 4 4 6 号公報には、基板密着性を付与し、且つドライエッチング耐性を有する構造として、ラクトン環を含有する脂環式炭化水素骨格が記載されている。また、特開平 9 - 7 3 1 3 7 号公報には、酸脱離性を付与し、且つドライエッチング耐性を有する構造として、第 3 級炭素原子を含有する脂環式炭化水素骨格が提案されている。従
20 って、これらの 2 つの骨格を有する単量体を共重合させれば、フォトレ
25 ジスト用樹脂に必要な機能が集積されたポリマーを得ることが可能である。このような共重合体は、基板密着性、酸脱離性、ドライエッチング

耐性を有するが、脂環式炭化水素骨格を有していることから極性が非常に低く親水性が低いため、フォトレジスト用溶剤に溶解しにくく、また露光後のアルカリ現像液にも溶解しにくいなどの問題が生じやすく、これらのレジスト用樹脂としての性能のバランスが悪い。

- 5 一方、半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、波長 248 nm の KrF エキシマレーザーから波長 193 nm の ArF エキシマレーザーへと移り、次世代の露光光源として波長 157 nm の F₂ エキシマレーザーが有望視されている。従来の KrF エキシマレーザー露光用や ArF エキシマレーザー露光用の
- 10 レジストに用いられる樹脂は、真空紫外光（190 nm 以下の波長の光）に対して十分な透過性を示さない。そこで、このような真空紫外光に対する透過性の高い樹脂として、分子内にフッ素原子を含有する高分子化合物がいくつか提案されている（例えば、特開 2002-6501 号公報、特開 2002-155118 号公報、特開 2002-17973
- 15 1 号公報、特開 2002-220419 号公報、特開 2002-293840 号公報、特開 2002-327013 号公報、特開 2003-2925 号公報など）。しかしながら、これらの樹脂においても、真空紫外光に対する透過性（透明性）は必ずしも充分でない。また、酸脱離性、ドライエッチング耐性、基板密着性、及びレジスト用溶剤やアルカリ
- 20 現像液に対する溶解性（親水性）等の特性をバランスよく備えた樹脂はほとんど無い。

発明の開示

- 本発明の目的は、フォトレジスト用のポリマーに適度な親水性、又は
- 25 親水性と透明性とを付与できる新規な重合性単量体と、該単量体に対応する繰り返し単位を含む高分子化合物、該高分子化合物を含むフォトレ

ジスト用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリマーに適度な親水性、又は親水性と透明性とを付与できると共に、フォトレジストとして要求される諸機能を付与
5 するための他の単量体と容易に共重合できる新規な重合性単量体を提供することにある。

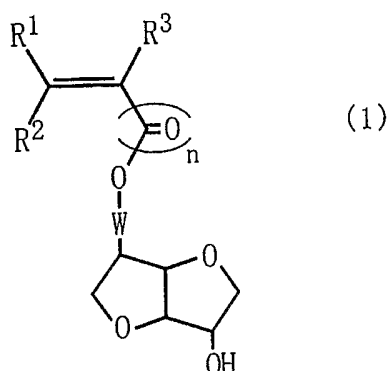
本発明のさらに他の目的は、露光に用いる光に対する透明性、適度な親水性、酸脱離性、耐エッチング性、基板密着性等の諸特性をバランスよく備えた高分子化合物と、該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法を提供することにある。
10

本発明の別の目的は、波長 300 nm 以下、特に真空紫外光に対して高い透明性を有する高分子化合物と、該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法を提供することにある。
15

本発明のさらに別の目的は、微細なパターンを高い精度で形成できるフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、2, 6-ジオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン骨格を有する新規な重合性単量体を見出すと共に、この単量体がフォトレジストとして要求される諸機能を付与しうる他の単量体と容易に共重合できること、及びこの共重合により、露光に用いる光に対する透明性、適度な親水性、酸脱離性、耐エッチング性及び基板密着性等の諸特性をバランスよく備えた高分子化合物を製造しうることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて
20 完成されたものである。
25

すなわち、本発明は、下記式（１）



5

（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基を示し、 W は単結合又は連結基を示し、 n は0又は1を示す。但し、 $n = 1$ の時は、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも1つはフッ素原子又はフルオロアルキル基である。式中の環は置換基を有していてもよい）

で表される重合性単量体を提供する。

好ましい重合性単量体には、 n が1であり、 R^1 及び R^2 が水素原子、 R^3 がトリフルオロメチル基である単量体、 n が0であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子である単量体などが含まれる。

本発明は、また、前記の重合性単量体に対応する繰り返し単位を含む高分子化合物を提供する。この高分子化合物は、さらに、酸脱離性機能を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。

本発明は、さらに、前記の高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらにまた、前記のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

なお、本明細書におけるビニルエーテル系単量体やビニルエステル化合物には、ビニル基の水素原子が置換基で置換された化合物も含まれる

25

ものとする。また、 α ， β -不飽和カルボン酸エステル系単量体を便宜上アクリル酸エステル系単量体又はアクリル系単量体と称することがある。また、本明細書における「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。

本発明によれば、フォトレジスト用のポリマーに適度な親水性、又は親水性と透明性とを付与できる新規な重合性単量体が提供される。また、ポリマーに適度な親水性、又は親水性と透明性とを付与できると共に、フォトレジストとして要求される諸機能を付与するための他の単量体と容易に共重合できる新規な重合性単量体が提供される。

本発明の高分子化合物はフォトレジストとして要求される適度な親水性、又は親水性と透明性（例えば波長300nm以下の光、特に真空紫外光に対する透明性）を発現しうる。また、露光に用いる光に対する透明性、適度な親水性、酸脱離性、耐エッチング性、基板密着性等の諸特性をバランスよく発揮しうる。そのため、該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いた半導体の製造方法によれば、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[重合性単量体]

本発明の重合性単量体は前記式（1）で表され、 n が0の時はビニルエーテル系単量体を示し、 n が1の時はアクリル酸エステル系単量体を示す。この単量体は式中に示される二重結合部位で重合して高分子化合物を与える。この単量体は、環状エーテル構造を2個含む2，6-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン骨格を有しており、しかも該骨格にヒドロキシル基が結合しているため、ポリマーに親水性（レジスト用

溶剤やアルカリ現像液に対する溶解性) 及び基板密着性を付与できる。

また、この単量体は、フォトレジストとして要求される諸機能（例えば、酸脱離性、基板密着性、透明性、耐エッチング性等）を付与するために用いられる各種単量体、例えばフッ素原子含有アクリル系単量体やビニルエーテル系単量体などと共重合しやすい。そのため、例えば真空紫外光等に対する透明性に優れ、しかも酸脱離性、基板密着性、耐エッチング性、及び親水性等の特性をバランスよく具備した高分子化合物を容易に調製することができる。また、特に分子内にフッ素原子を有する化合物（例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも1つがフッ素原子又はフルオロアルキル基である化合物）を用いることにより、ポリマーの光透過性（特に真空紫外光に対する透過性）を向上できる。

式（1）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基を示す。但し、 n が1の時は、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも1つはフッ素原子又はフルオロアルキル基である。前記アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル基などの炭素数1～15程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基などが挙げられる。

前記フルオロアルキル基としては、例えば、前記アルキル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子に置換された、炭素数1～15程度の直鎖状又は分岐鎖状のフルオロアルキル基などが挙げられる。このようなフルオロアルキル基の代表的な例として、例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチル、ヘプタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2, 2

、 3, 3-テトラフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリデカフルオロヘキシル、ヘンイコサフルオロデシル基などが挙げられる。なお、本明細書では、アルキル基とフルオロアルキル基とをまとめて「フッ素化されていてもよいアルキル基」と称することがある。

- 5 R^1 、 R^2 としては、それぞれ、水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のフルオロアルキル基が好ましく、なかでも水素原子が好ましい。 R^3 としては、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のフルオロアルキル基が好ましい。 n が 0 の時は、 R^3 として水素原子が特に好ましく、 n が 1 の時は、 R^3 としてフッ素
10 原子又は炭素数 1～3 のフルオロアルキル基（とりわけトリフルオロメチル基）が特に好ましい。

Wは単結合又は連結基を示す。連結基としては、例えば、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基、エーテル結合（酸素原子）、チオエーテル結合（硫黄原子）、カルボニル基、チオカルボニル基、置換され
15 ていてもよい $-NH-$ 基、これらが複数個結合した 2 価の基などが挙げられる。

前記 2 価の炭化水素基には、2 価の脂肪族炭化水素基、2 価の脂環式炭化水素基、2 価の芳香族炭化水素基及びこれらが 2 以上結合した炭化水素基が含まれる。これらの炭化水素基には 1 価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらが 2 以上結合した炭化水素基）が 1 又は 2 以上結合していてもよい。また、2 価の炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。置換基としては、後述する式（1）中の 2, 6-ジオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン環が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。

- 25 2 価の炭化水素基の代表的な例として、例えば、メチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、ジメチルメチレン、エチルメチルメチレン、

エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン基などのアルキレン基；プロペニレン基などのアルケニレン基；1, 3-シクロペンチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基；シクロプロピレン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン基などのシクロアルキリデン基；フェニレン基などのアリーレン基；ベンジリデン基；及びこれらの基が有する水素原子のうち少なくとも1つがフッ素原子で置換された基などが挙げられる。

—NH—基の置換基としては、メチル、エチル基などのアルキル基（C₁₋₄アルキル基など）、アセチル基などのアシル基（C₁₋₆アシル基など）などが挙げられる。2価の炭化水素基等が複数個結合した2価の基としては、例えば、2価の炭化水素基と酸素原子とが結合した基、2以上の2価の炭化水素基が酸素原子を介して結合した基、エステル基、アミド基などが挙げられる。

式（1）において、式中の環（2, 6-ジオキサビシクロ[3. 3. 0]オクタン環）は置換基を有していてもよい。該置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ（ハロ）アルキル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、保護基で保護されていてもよいアシル基などが挙げられる。

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などのC₁₋₁₀アルキル基（好ましくは、C₁₋

5 アルキル基)などが挙げられる。ハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などのC₁₋₁₀ハロアルキル基(好ましくは、C₁₋₅ハロアルキル基)が挙げられる。アリール基としては、例えば、
5 フェニル、ナフチル基などが挙げられる。アリール基の芳香環は、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基などのC₁₋₄アルキル基、トリフルオロメチル基などC₁₋₅ハロアルキル基、ヒドロキシル基、メトキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル
10 基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基などのアシル基等の置換基を有していてもよい。ヒドロキシ(ハロ)アルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル基など[好ましくは、ヒドロキシ-C₁₋₄アルキル基、ヒドロキシ-C₁₋₄ハロアルキル基等]が挙げられる。
15

前記ヒドロキシル基や、ヒドロキシ(ハロ)アルキル基におけるヒドロキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基、例えば、アルキル基(例えば、メチル、*t*-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など)、アルケニル基(例えば、アリル基など)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、2, 4-ジニ
20 トロフェニル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル基など);置換メチル基(例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル基など)、テトラヒド
25 ロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアルキル基(例えば、1-ヒドロキシエチル基など)等の、ヒドロキシル基とアセタ

ール又はヘミアセタール基を形成可能な基；アシル基（例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基；アセトアセチル基；ベンゾイル基などの芳香族アシル基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基など）、アラルキルオキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基など）など、及び、分子内にヒドロキシル基（ヒドロキシメチル基を含む）が2以上存在するときには、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基（例えば、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基など）などが例示できる。

前記アミノ基の保護基としては、例えば、前記ヒドロキシル基の保護基として例示したアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。また、カルボキシル基、スルホ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ基などのC₁₋₆アルコキシ基など）、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、トリアルキルシリルオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基、アラルキルカルボニルヒドラジノ基などが挙げられる。

前記アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基；アセトアセチル基；ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アシル基の保護基としては有機合成分野で慣用の保護基を使用できる。アシル基の保護された形態としては、例えば、アセタール（ヘミアセタールを含む）などが挙げられる。

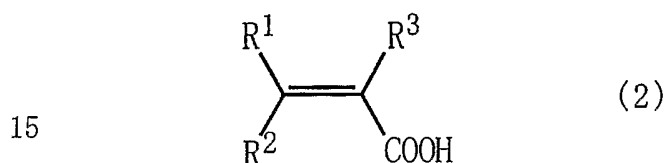
上記の置換基の中でも、フッ素原子、フルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などのC₁₋₁₀フルオロアルキル基、特にC₁₋₅フルオロアルキル基等）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基などのC₁₋₁₀アルキル基等）などが好ましい。前記環における置換基の数は、0～5程度、好ましくは0～3程度である。

式（1）で表される重合性単量体の代表的な例として以下の化合物が挙げられる。n = 1である化合物としては、例えば、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローD-グルシトール 2（又は5）-（2-トリフルオロメチルー2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローD-グルシトール 2（又は5）-（2-フルオロ-2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローL-グルシトール 2（又は5）-（2-トリフルオロメチルー2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローL-グルシトール 2（又は5）-（2-フルオロ-2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローD-マニトール 2（又は5）-（2-トリフルオロメチルー2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローD-マニトール 2（又は5）-（2-フルオロ-2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローL-マニトール 2（又は5）-（2-トリフルオロメチルー2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローL-マニトール 2（又は5）-（2-フルオロ-2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローD-イディトール 2（又は5）-（2-トリフルオロメチルー2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローD-イディトール 2（又は5）-（2-フルオロ-2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドローL-イディトール 2（又は5）-（2-トリフルオロメチルー2-プロペノエート）、1, 4 : 3, 6-

ジアンヒドロ-L-イディトール 2 (又は 5) - (2-フルオロ-2-プロペノエート) などが挙げられる。

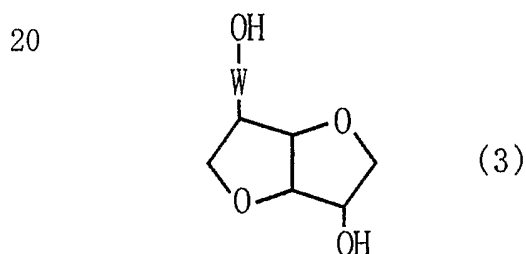
n = 0 である化合物としては、例えば、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール 2 (又は 5) - ビニルエーテル、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-L-グルシトール 2 (又は 5) - ビニルエーテル、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-マニトール モノビニルエーテル、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-L-マニトール モノビニルエーテル、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-イディトール モノビニルエーテル、1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-L-イディトール モノビニルエーテルなどが挙げられる。

上記式 (1) で表される重合性単量体のうち n = 1 である化合物は、例えば、下記式 (2)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は前記に同じ)

で表される不飽和カルボン酸又はその反応性誘導体 (酸ハライド、酸無水物、エステル等) と、下記式 (3)



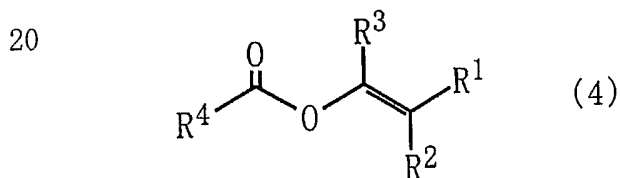
(式中、Wは前記に同じ。式中の環は置換基を有していてもよい)

25 で表されるヒドロキシ化合物 [3, 6-ジアンヒドロヘキシトール (炭素数 6 の糖アルコールの 1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ体) (例えば、

イソソルバイド、イソマンナイド等) など] とを反応させることにより得ることができる。

この反応において、一方の原料として式(2)で表される不飽和カルボン酸を反応に用いる場合には、触媒として、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸などが用いられる。式(2)で表される不飽和カルボン酸の酸ハライド又は酸無水物を反応に用いる場合には、通常、トリエチルアミン、ピリジン、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等の塩基の存在下で反応を行う。また、式(2)で表される不飽和カルボン酸のエステルを反応に用いる場合には、触媒としてエステル交換触媒を用いるのが好ましい。エステル交換触媒としては有機合成の分野で慣用のものを使用できる。式(2)で表される不飽和カルボン酸又はその反応性誘導体の使用量は、式(3)で表されるヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.9~1.3モル程度である。反応は適当な溶媒(例えば、トルエン等)中で行ってもよい。反応温度は、用いる原料によっても異なるが、一般に-10℃~150℃程度の範囲から適宜選択できる。反応生成物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

上記式(1)で表される重合性単量体のうちn=0である化合物は、例えば、イリジウム化合物触媒の存在下、下記式(4)



(式中、R⁴は水素原子、アルキル基又はフェニル基を示す。R¹、R²、R³は前記に同じ)

25 式(4)で表されるビニルエステル化合物と前記式(3)で表されるヒドロキシ化合物とを反応させることにより得ることができる。

式（４）中、 R^4 におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル基、ヘキシル基などの炭素数１～１０程度のアルキル基が挙げられる。 R^4 としては、特に、メチル基などの炭素数１～３のアルキル基及びフェニル基が好ましい。

イリジウム化合物触媒としては、特に限定されないが、イリジウム錯体が好ましく、特に、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、１，５-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素；アセトニトリルなどのニトリル類；テトラヒドロフランなどのエーテル類等を配位子として有する有機イリジウム錯体が好ましく用いられる。有機イリジウム錯体の代表的な例として、ジ- μ -クロロテトラキス（シクロオクテン）二イリジウム（Ⅰ）、ジ- μ -クロロテトラキス（エチレン）二イリジウム（Ⅰ）、ジ- μ -クロロビス（１，５-シクロオクタジエン）二イリジウム（Ⅰ）、ビス（１，５-シクロオクタジエン）イリジウムテトラフルオロボレート、（１，５-シクロオクタジエン）（アセトニトリル）イリジウムテトラフルオロボレートなどが挙げられる。イリジウム化合物触媒の使用量は、式（３）で表されるヒドロキシ化合物１モルに対して、例えば０．０００１～１モル、好ましくは０．００１～０．３モル程度である。

反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。溶媒としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、トルエン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン等の鎖状又は環状エーテル、酢酸エチル等のエステル、アセトン等のケトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド、アセトニトリル等のニトリルなどが挙げられる。式（４）で表される

ビニルエステル化合物の使用量は、式（３）で表されるヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば 0.9 ～ 1.3 モル程度である。

上記反応においては、反応系に塩基を存在させることにより、反応速度が著しく増大する。塩基には無機塩基及び有機塩基が含まれる。無機塩基としては、例えば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩などが挙げられる。有機塩基としては、例えば、酢酸ナトリウムなどのアルカリ金属有機酸塩、ナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、トリエチルアミンなどの第 3 級アミン、ピリジンなどの含窒素芳香族複素環化合物などが挙げられる。塩基の使用量は、式（３）で表されるヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば 0.001 ～ 3 モル、好ましくは 0.005 ～ 2 モル程度である。

反応は重合禁止剤の存在下で行ってもよい。反応温度は、反応成分の種類等に応じて適宜選択でき、例えば 50 ～ 150℃程度である。反応生成物は、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により分離精製できる。

〔高分子化合物〕

本発明の高分子化合物は、上記本発明の重合性単量体に対応する繰り返し単位（モノマー単位）を含んでいる。該繰り返し単位は 1 種であってもよく 2 種以上であってもよい。このような高分子化合物は、上記重合性単量体を重合に付すことにより得ることができる。

本発明の高分子化合物は、レジストとして要求される諸機能を十分にバランスよく具備するため、上記本発明の重合性単量体に対応する繰り返し単位に加えて、他の繰り返し単位を有していてもよい。このような

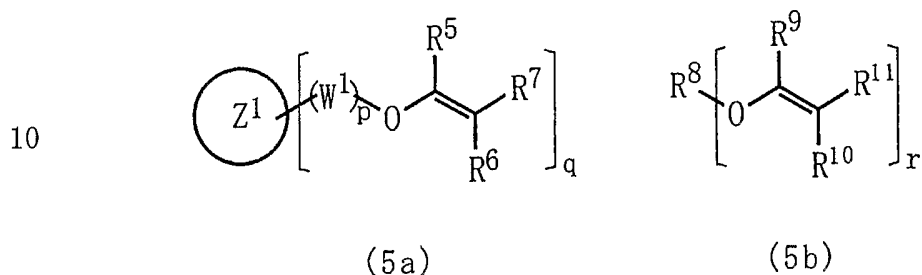
他の繰り返し単位は、該繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体と本発明の重合性単量体とを共重合させることにより製造できる。前記他の繰り返し単位としては、例えば、基板密着性及び／又は親水性機能を高める繰り返し単位、酸脱離性機能を有する繰り返し単位、耐エッチング性機能を有する繰り返し単位、透明性を高める繰り返し単位などが挙げられる。また、本発明の高分子化合物の調製に際しては、共重合を円滑に進行させたり、共重合体組成を均一にするために用いる単量体をモノマーとして用いることもできる。

基板密着性又は親水性機能を高める繰り返し単位は、極性基を有する重合性不飽和単量体をモノマーとして用いることによりポリマーに導入できる。前記極性基として、例えば、保護基を有していてもよいヒドロキシル基、保護基を有していてもよいカルボキシル基、保護基を有していてもよいアミノ基、保護基を有していてもよいスルホ基、ラクトン環含有基などが挙げられる。前記保護基としては有機合成の分野で慣用のもの（例えば、前記例示の保護基）を使用できる。極性基を有する重合性不飽和単量体としてはレジストの分野で公知の化合物を使用できる。

酸脱離性機能を有する繰り返し単位は、例えば、（１）エステルを構成する酸素原子の隣接位に、第３級炭素を有する炭化水素基や２-テトラヒドロフラニル基、２-テトラヒドロピラニル基等が結合した（メタ）アクリル酸エステル誘導体、（２）エステルを構成する酸素原子の隣接位に炭化水素基（脂環式炭化水素基、脂肪族炭化水素基、これらが結合した基など）を有しており、且つ該炭化水素基に-COOR基（Rは第３級炭化水素基、２-テトラヒドロフラニル基又は２-テトラヒドロピラニル基等を示す）が直接又は連結基を介して結合している（メタ）アクリル酸エステル誘導体などをモノマーとして用いることによりポ

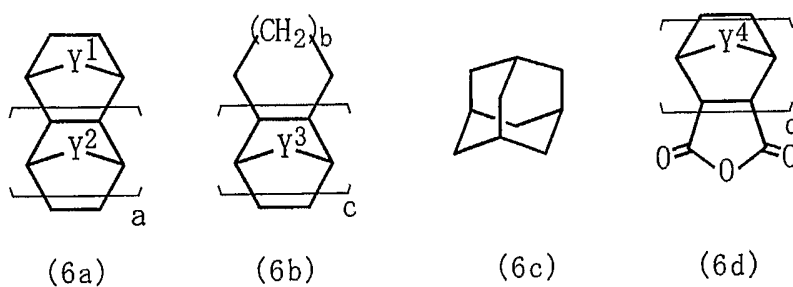
リマーに導入できる。なお、前記Rにおける第3級炭化水素基の第3級炭素の隣接位には少なくとも1つの水素原子が結合した炭素原子が存在する必要がある。このような(メタ)アクリル酸エステル誘導体としてはレジストの分野で公知の化合物を使用できる。

- 5 本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる本発明の単量体以外の重合性不飽和単量体の代表的な例として、下記式(5a)又は(5b)

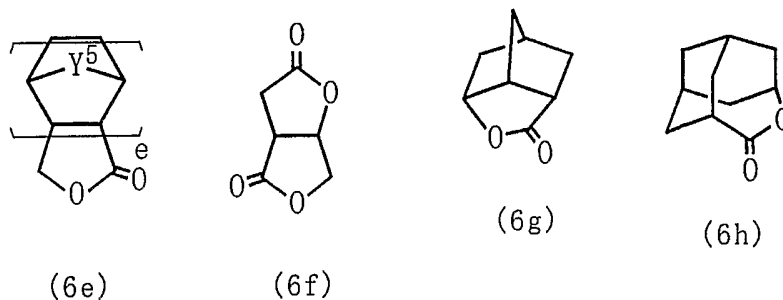


[式(5a)中、環Z¹は下記式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)、(6e)、(6f)、(6g)又は(6h)

15



20



- 25 (式中、Y¹はアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を示し、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵は、それぞれ、アルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は無結

合を示す。a、c、d、eは、それぞれ、0～3の整数を示し、bは1又は2を示す。式中の環は置換基を有していてもよい)

で表される何れかの環を示し、W¹は2価の炭化水素基を示す。R⁵、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。環Z¹、

5 W¹、R⁵、R⁶、R⁷のうち少なくとも2つは、互いに結合して、隣接する1又は2以上の原子と共に環を形成していてもよい。pは0又は1を示し、qは1～8の整数を示す。qが2以上の場合、q個の括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい。式(5b)中、R⁸は置換基を有していてもよいアルキル基を示し、R⁹、R¹⁰及びR¹¹は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹のうち
10 少なくとも2つは、互いに結合して、隣接する1又は2以上の原子と共に環を形成していてもよい。rは1～8の整数を示す。rが2以上の場合、r個の括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい]

で表されるビニルエーテル系単量体が挙げられる。

15 このようなビニルエーテル系単量体、特に脂環式炭素環を有するビニルエーテル系単量体を共重合させることにより、ポリマーの耐エッチング性を向上させることができる。また、分子内に極性基を有するビニルエーテル系単量体を用いることにより、基板密着性及び／又は親水性を高めることができる。これらのビニルエーテル系単量体は1種又は2種
20 以上組み合わせて使用できる。

前記Y¹、Y²、Y³、Y⁴、Y⁵におけるアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～3程度(好ましくは1又は2)のアルキレン基などが挙げられる。式(6a)～(6h)中の環が有していてもよい置換基
25 としては、前記式(1)中の環が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。好ましい置換基として、例えば、フッ素原子、フルオロア

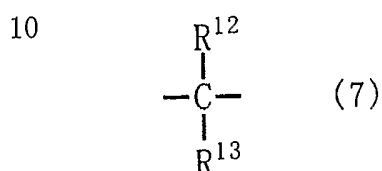
ルキル基（例えば、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などのC₁₋₁₀フルオロアルキル基、特にC₁₋₅フルオロアルキル基等）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基などのC₁₋₁₀アルキル基、特にC₁₋₅アルキル基）などが挙げられる。各環における置換基の数は、0～5程度、好ましくは0～3程度である。環の置換基が2以上の場合、それらが互いに結合して、環を構成する炭素原子と共に4員以上の環、例えばシクロアルカン環、ラクトン環などを形成していてもよい。

W¹は2価の炭化水素基を示す。2価の炭化水素基には、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基及びこれらが2以上結合した炭化水素基が含まれる。これらの炭化水素基には1価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらが2以上結合した炭化水素基）が1又は2以上結合していてもよい。また、2価の炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。該置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子など）、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基などを有していてもよい。前記ヒドロキシル基やカルボキシル基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。また、脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基の環には芳香族性又は非芳香属性の複素環が縮合していてもよい。

2価の炭化水素基の代表的な例として、例えば、メチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、ジメチルメチレン、エチルメチルメチレン、

エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン基などのアルキレン基；プロペニレン基などのアルケニレン基；1, 3-シクロペンチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基；シクロプロピレン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン基などのシクロアルキリデン基；フェニレン基などのアリーレン基；ベンジリデン基；及びこれらの基が有する水素原子のうち少なくとも1つがフッ素原子で置換された基などが挙げられる。

W¹の好ましい例には、例えば、下記式(7)



(式中、R¹²及びR¹³は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。R¹²及びR¹³は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に脂環式環を形成していてもよい)

で表される基が含まれる。

R¹²、R¹³における炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基（炭素数1～20程度のアシル基、炭素数2～20程度のアリール基、炭素数2～20程度のアリール基など）、脂環式炭化水素基（3～20員程度のシクロアルキル基、3～20員程度のシクロアリール基、橋かけ環式炭化水素基など）、芳香族炭化水素基（炭素数6～14程度の芳香族炭化水素基など）、及びこれらが2以上結合した基が挙げられる。前記炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。該置換基としては、前記W¹における2価の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

好ましいR¹²、R¹³には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イ

ソプロピル、ブチル基等の C_{1-10} アルキル基（特に、 C_{1-5} アルキル基）；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の置換基を有していてもよいシクロアルキル基；ノルボルナン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基などの置換基を有していてもよい橋かけ環式基などが含まれる。

- 5 シクロアルキル基や橋かけ環式基が有していてもよい置換基として、前記式 (6a) ~ (6h) 中の環が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

式 (5a) 中、 R^5 、 R^6 、 R^7 における有機基としては、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基（アセチル基等の脂肪族アシル基；ベンゾイル基等の芳香族アシル基など）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基等の C_{1-6} アルコキシ基など）、N, N-ジ置換アミノ基（N, N-ジメチルアミノ基、ピペリジノ基など）など、及びこれらが2以上結合した基などが挙げられ、前記カルボキシル基などは有機合成の分野で公知乃至慣用の保護基で保護されていてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。これらの有機

10

15

20

基のなかでも、炭化水素基、複素環式基などが好ましい。

前記炭化水素基及び複素環式基には、置換基を有する炭化水素基及び複素環式基も含まれる。炭化水素基としては、前記 R^{12} 、 R^{13} における炭化水素基と同様のものが挙げられる。好ましい炭化水素基には、 C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、 C_{2-10} アルキニル基、 C_{3-15} シクロアルキル基、 C_{6-10} 芳香族炭化水素基、 C_{3-15} シクロアルキル- C_{1-4} アルキル基、 C_{7-14} アラルキル基等が含まれる。これらの炭化水素基

25

は置換基を有していてもよく、該置換基として、前記W¹における2価の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

前記R⁵等における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子、イオウ原子又は窒素原子を含む複素環などが挙げられる。複素環式基は、前記炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基等）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基等）などの置換基を有していてもよい。

好ましいR⁵、R⁶、R⁷には、水素原子及び炭化水素基（例えば、C₁₋₁₀アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、C₂₋₁₀アルキニル基、C₃₋₁₅シクロアルキル基、C₆₋₁₀芳香族炭化水素基、C₃₋₁₂シクロアルキル-C₁₋₄アルキル基、C₇₋₁₄アラルキル基など）などが含まれる。R⁵、R⁶、R⁷として、水素原子、メチル基などのC₁₋₃アルキル基が特に好ましい。

環Z¹、W¹、R⁵、R⁶、R⁷のうち少なくとも2つが互いに結合して隣接する1又は2以上の原子と共に形成する環には、非芳香族性の炭素環又は複素環が含まれる。

式(5a)で表されるビニルエーテル化合物の代表的な例には以下の化合物が含まれる。環Z¹が式(6a)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、2-ビニルオキシノルボルナン、5-メトキシカルボニル-2-ビニルオキシノルボルナン、2-[1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル]ノルボルナン、2-(ビニルオキシメチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシペンチル)ノルボルナン、3-ヒドロキシ-4-ビニルオキシテトラシクロ[4

. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-ヒドロキシ-8-ビニルオキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-メトキシカルボニル-8-ビニルオキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-メトキシカルボニル-9-ビニルオキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-ヒドロキシメチル-8-ビニルオキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-ヒドロキシメチル-9-ビニルオキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、8-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、9-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

環 Z¹が式 (6b) で表される基であるビニルエーテル化合物として、
 例えば、ビニルオキシシクロペンタン、ビニルオキシシクロヘキサン、
 シス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、トランス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、
 1-イソプロピル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサン、3-ビニルオキシトリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカン、4-ビニルオキシトリシクロ [6. 2. 1. 0^{2, 7}] ウンデカン、2-ビニルオキシ-7-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-6-オン、(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-シクロヘキシルエチル) ビニルエーテル、[2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-(4-トリフルオロメチルシクロヘキシル)エチル] ビニルエーテル、(1-トリフルオロメチル-1-シクロヘキシルエチル) ビニルエーテル、[1-トリフルオロメチル-1-(4-トリフ

ルオロメチルシクロヘキシル) エチル] ビニルエーテル、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

環 Z^1 が式 (6c) で表される基であるビニルエーテル化合物として、

例えば、1-ビニルオキシアダマンタン、2-ビニルオキシアダマンタン、
 5 2-メチル-2-ビニルオキシアダマンタン、2-エチル-2-ビニルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-5-ビニルオキシアダマンタン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-7-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ジメチル-5-ビニルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル-7-ビニルオキシアダマンタン、1-カルボキシ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-アミノ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-ニトロ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-スルホ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-*t*-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン、4-オキソ-1-ビニルオキシアダマンタン、1-(ビ
 15 ニルオキシメチル) アダマンタン、1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル) アダマンタン、1-(1-エチル-1-ビニルオキシエチル) アダマンタン、1-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル) アダマンタン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

20 環 Z^1 が式 (6d) で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3, 5-ジオン、4-ビニルオキシ-11-オキサペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン-10, 12-ジオン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。
 25

環 Z^1 が式 (6e) で表される基であるビニルエーテル化合物として、

例えば、 α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン、 β -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン、 γ -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ビニルオキシ- γ ， γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α ， γ ， γ -トリメチル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン、 γ ， γ -ジメチル- β -メトキシカルボニル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン、
 5 8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-オン、9-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

10 環 Z¹が式 (6f) で表される基であるビニルエーテル化合物として、
 例えば、4-ビニルオキシ-2，7-ジオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン-3，6-ジオン、及びこれに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

環 Z¹が式 (6g) で表される基であるビニルエーテル化合物として、
 15 例えば、5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げ
 20 られる。

環 Z¹が式 (6h) で表される基であるビニルエーテル化合物として、
 例えば、6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン、6-ヒドロキシ-8-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン、8-
 25 ヒドロキシ-6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロペニル

エーテル類などが挙げられる。

前記式 (5b) 中、 R^8 におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などの炭素数 1 ~ 20 (好ましくは、炭素数 1 ~ 10) 程度の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。前記アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、オキシ基、ヒドロキシ基、置換オキシ基 (例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基など)、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基 (アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など)、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、芳香族炭化水素基、複素環式基などを有していてもよい。前記ヒドロキシ基やカルボキシ基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。

R^9 、 R^{10} 及び R^{11} における有機基としては、 R^5 、 R^6 、 R^7 における有機基と同様のものが挙げられる。好ましい R^9 、 R^{10} 、 R^{11} には、水素原子及び炭化水素基 (例えば、 C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、 C_{2-10} アルキニル基、 C_{3-15} シクロアルキル基、 C_{6-10} 芳香族炭化水素基、 C_{3-12} シクロアルキル- C_{1-4} アルキル基、 C_{7-14} アラルキル基など) などが含まれる。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} として、水素原子、メチル基などの C_{1-3} アルキル基が特に好ましい。前記 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} のうち少なくとも2つが互いに結合して隣接する1又は2以上の原子と共に形成しうる環には、非芳香族性の炭素環又は複素環が含まれる。

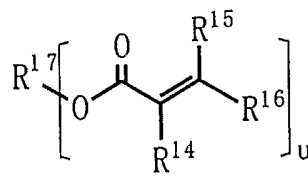
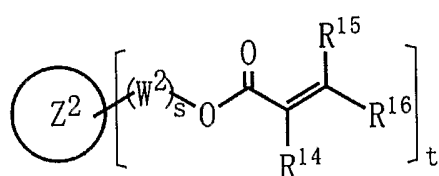
式 (5b) で表されるビニルエーテル化合物の代表的な例として、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエ

ーテル、イソプロピルビニルエーテル、s-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、(2, 2, 2-トリフルオロエチル)ビ
5 ニルエーテル、(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル)ビ
ニルエーテル、(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)ビニルエー
テル、(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル)ビニル
エーテル、(2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル)ビニル
エーテル、(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペン
10 チル)ビニルエーテル、(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフ
ルオロペンチル)ビニルエーテル、(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5
, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチル)ビニルエーテル、
(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロ
ヘプチル)ビニルエーテル、(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7,
15 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル)
ビニルエーテル、(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7
, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11-イコサフルオロウンデシ
ル)ビニルエーテル、(2, 2, 2-トリフルオロー1-トリフルオロ
メチルエチル)ビニルエーテル、(1, 2, 2, 2-テトラフルオロー
20 1-トリフルオロメチルエチル)ビニルエーテル、[1, 1-ビス(ト
リフルオロメチル)エチル]ビニルエーテル、(1-トリフルオロメチ
ル-1-メチルエチル)ビニルエーテル、(2, 2, 2-トリフルオロ
-1-トリフルオロメチル-1-フェニルエチル)ビニルエーテル、(1
1-トリフルオロメチル-1-フェニルエチル)ビニルエーテル、及び
25 これらに対応するイソプロペニルエーテル類、ジヒドロピランなどが挙
げられる。

前記ビニルエーテル系単量体において、(1)式(5a)で表される化合物のうち環 Z^1 が式(6d)、(6e)、(6f)、(6g)又は(6h)で表される環である化合物、(2)式(5a)で表される化合物のうち環 Z^1 が式(6a)、(6b)又は(6c)で表される環であって、且つ環 Z^1 に前記極性基若しくは極性基を含む基が結合しているか、又は W^1 、 R^5 、 R^6 若しくは R^7 が極性基を含む基である化合物、及び(3)式(5b)で表される化合物のうち R^8 、 R^9 、 R^{10} 若しくは R^{11} が極性基を含む基である化合物は、モノマーとして共重合に付すことにより基板密着性及び／又は親水性機能を有する繰り返し単位を形成する。

前記ビニルエーテル系単量体は公知の方法により、又は公知の反応を利用することにより製造できる。また、上記式(1)で表される化合物のうち n が0である化合物の製造法として示した方法に準じて製造することもできる。

本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる本発明の単量体以外の重合性不飽和単量体の他の代表例として、下記式(8a)又は(8b)



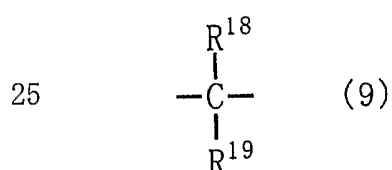
[式(8a)中、環 Z^2 は前記式(6a)、(6b)、(6c)、(6d)、(6e)、(6f)、(6g)又は(6h)で表される何れかの環を示し、 W^2 は2価の炭化水素基を示す。式中の環は置換基を有していてもよい。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基を示す。 s は0又は1を示し、 t は1～8の整数を示す。 t が2以上の場合、 t 個の括弧内の基は同一であってもよく異なって

いてもよい。式(8b)中、 R^{17} は置換基を有していてもよいアルキル基を示す。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は前記に同じ。 u は1～8の整数を示す。 u が2以上の場合、 u 個の括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい]

5 で表されるアクリル酸エステル系単量体が挙げられる。

このようなアクリル酸エステル系単量体のうち、分子内にフッ素原子を含有する化合物をモノマーとして用いる場合には、波長300nm以下の光、特に真空紫外光に対する透明性を高めることができる。また、脂環式炭素環を有するアクリル酸エステル系単量体を用いる場合には、
 10 、ポリマーの耐エッチング性を向上させることができ、分子内に極性基を有するアクリル酸エステル系単量体を用いる場合には、基板密着性及び／又は親水性を高めることができる。さらに、エステル結合を構成する酸素原子に第3級炭素原子が結合しているアクリル酸エステル系単量体や、エステル結合を構成する酸素原子の隣接位に炭化水素基（脂環式炭化水素基、脂肪族炭化水素基、これらが結合した基など）を有しており、且つ該炭化水素基に $-COOR$ 基（ R は第3級炭化水素基、2-テトラヒドロフラニル基又は2-テトラヒドロピラニル基等を示す）が直接又は連結基を介して結合しているアクリル酸エステル系単量体を用いる場合には、酸脱離性機能を付与できる。これらのアクリル系単量体は
 15 1種又は2種以上組み合わせて使用できる。

式(8a)中、 W^2 における2価の炭化水素基としては前記 W^1 における2価の炭化水素基と同様のものが挙げられる。 W^2 の好ましい例には、例えば、下記式(9)



(式中、 R^{18} 及び R^{19} は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。 R^{18} 及び R^{19} は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に脂環式環を形成していてもよい)

で表される基が含まれる。

- 5 R^{18} 、 R^{19} における炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基（炭素数 1～20 程度のアシル基、炭素数 2～20 程度のアリール基、炭素数 2～20 程度のアリール基など）、脂環式炭化水素基（3～20 員程度のシクロアシル基、3～20 員程度のシクロアリール基、橋かけ環式炭化水素基など）、芳香族炭化水素基（炭素数 6～14 程度の芳香族炭化水素基など）、及びこれらが 2 以上結合した基が挙げられる。
- 10 前記炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。該置換基としては、前記 W^1 における 2 価の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

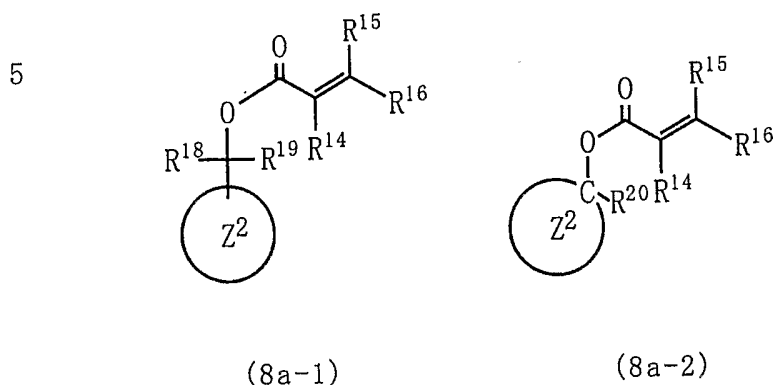
- 好ましい R^{18} 、 R^{19} には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル基などの炭素数 1～15 程度（好ましくは 1～12 程度）の直鎖状又は分岐鎖状アシル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチル、ヘプタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル、ウンデカフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル、トリデカフルオロヘキシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5
- 15
- 20
- 25

5 , 5, 6, 6, 6-ウンデカフロオロヘキシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフロオロヘキシル、ペンタデカフルオロヘプ
チル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデ
カフロオロヘプチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7,
10 7-ドデカフロオロヘプチル、ヘプタデカフルオロオクチル、2, 2,
3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフ
ロオロオクチル、ノナデカフルオロノニル、2, 2, 3, 3, 4, 4,
5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカフロオロノ
ニル、ヘンイコサフルオロデシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5,
10 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフロオ
ロデシル基などの炭素数1~15程度（好ましくは1~12程度、さら
に好ましくは2~10程度）の直鎖状又は分岐鎖状のフルオロアルキル
基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の置換基を有していてもよ
いシクロアルキル基；ノルボルナン-2-イル基、アダマンタン-1-
15 イル基などの置換基を有していてもよい橋かけ環式基などが含まれる。
シクロアルキル基や橋かけ環式基が有していてもよい置換基として、前
記式(6a)~(6h)中の環が有していてもよい置換基と同様のものが挙
げられる。

R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶におけるアルキル基及びフルオロアルキル基として
20 は、それぞれ、前記R¹、R²、R³におけるアルキル基及びフルオロア
ルキル基と同様のものが例示できる。R¹⁴としては、水素原子、フッ素
原子、メチル基等の炭素数1~3のアルキル基、トリフルオロメチル基
等の炭素数1~3のフルオロアルキル基が好ましい。R¹⁵、R¹⁶として
は、それぞれ、水素原子、メチル基等の炭素数1~3のアルキル基、ト
25 リフルオロメチル基等の炭素数1~3のフルオロアルキル基が好ましく
、なかでも水素原子が好ましい。R¹⁷における置換基を有していてもよ

いアルキル基は、前記 R^8 における置換基を有していてもよいアルキル基と同様である。

式 (8a) で表される化合物の中でも、下記式 (8a-1) 又は (8a-2)



10

(式中、環 Z^2 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} は前記に同じ。 R^{20} は水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基を示す) で表される化合物が好ましい。

R^{20} におけるアルキル基及びフルオロアルキル基としては、それぞれ
15、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 におけるアルキル基及びフルオロアルキル基と同様のものが例示できる。

式 (8a-1) で表される化合物の代表例として以下の化合物が例示される。環 Z^2 が式 (6a) で表される環である代表的な化合物としては、例えば、2-[1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル] ノルボルナン、2-[1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1, 2-ジメチルプロピル] ノルボルナン、2-[1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1-メチルペンチル] ノルボルナン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)-5-[1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1-メチルペンチル] ノルボルナン、1, 2, 3, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ウンデカフルオロ-2-[1-(2-トリ

20

25

- フルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルペンチル] ノルボルナン、2-[3, 3, 3-トリフルオロ-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルプロピル] ノルボルナン、2-[3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロ-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルデシル] ノルボルナン、2-[3, 3, 3-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)プロピル] ノルボルナン、2-[3, 3, 3-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)プロピル]-2-トリフルオロメチルノルボルナン、3-[3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロ-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルデシル]-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカン、2-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルペンチル]-7-オキサビシクロ[2.2.1] ヘプタンなどのR¹⁴がトリフルオロメチル基である化合物、及びR¹⁴がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化合物などが挙げられる。
- 20 環Z²が式(6b)で表される環である代表的な化合物としては、例えば、1-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル]シクロヘキサン、1-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル]シクロヘキサン、1-[3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロ-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メ
- 25

チルデシル] シクロヘキサン、3-[1-(2-トリフルオロメチルー
 2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル]-トリシクロ[6. 2
 . 1. 0^{2,7}] ウンデカン、3-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(
 2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチ
 5 ル]-トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカン、3-[3, 3,
 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10
 -ヘプタデカフルオロ-1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノ
 イルオキシ)-1-メチルデシル]-トリシクロ[6. 2. 1. 0^{2,7}
] ウンデカンなどのR¹⁴がトリフルオロメチル基である化合物、及びR
 10 ¹⁴がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化
 合物などが挙げられる。

環Z²が式(6c)で表される環である代表的な化合物としては、例え
 ば、1-[1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)
 -1-メチルエチル] アダマンタン、1-[2, 2, 2-トリフルオロ
 15 -1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1-メ
 チルエチル] アダマンタン、1-フルオロ-3-[1-(2-トリフル
 オロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル] アダマン
 タン、1, 3-ジフルオロ-5-[1-(2-トリフルオロメチルー2
 -プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル] アダマンタン、1, 3,
 20 5-トリフルオロ-7-[1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペ
 ノイルオキシ)-1-メチルエチル] アダマンタン、2, 2, 3, 4,
 4, 5, 6, 6, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ペンタデカフルオ
 ロ-1-[1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)
 -1-メチルエチル] アダマンタン、1-[3, 3, 3-トリフルオロ
 25 -1-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノイルオキシ)-1-メ
 チルプロピル] アダマンタン、1-[3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6

, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロ-1-(2-トリフルオロメチル-
 2-プロペノイルオキシ)-1-メチルオクチル] アダマンタン、1-
 [3, 3, 3-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)
)-1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) プロピ
 5 ル] アダマンタンなどの R^{14} がトリフルオロメチル基である化合物、及
 び R^{14} がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応す
 る化合物などが挙げられる。

式(8a-2)で表される化合物の代表例として以下の化合物が例示され
 る。環 Z^2 が式(6a)で表される環である代表的な化合物としては、例
 10 えば、2-(2, 2, 2-トリフルオロエチル)-2-(2-トリフル
 オロメチル-2-プロペノイルオキシ) ノルボルナン、2-ノナフルオ
 ロブチル-5-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)
 -5-メチルノルボルナン、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6-オクタ
 フルオロ-8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)
 15 -8-メチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、2-(2-ト
 リフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) ノルボルナン、3-ヒド
 ロキシ-4-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) テ
 トラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-ヒドロキシ
 -8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) テトラシ
 20 クロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-ヒドロキシメチル
 -8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) テトラシ
 クロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、3-ヒドロキシメチル
 -9-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) テトラシ
 クロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、8-ヒドロキシ-3-
 25 (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシメチル) テトラシ
 クロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、9-ヒドロキシ-3-

(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン、2-ノナフルオロブチル-5-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) ノルボルナン、2-トリデカフルオロヘキシル-5-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) ノルボルナン、2-トリデカフルオロヘキシル-5-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、3-トリデカフルオロヘキシル-8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6-オクタフルオロ-8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6-オクタフルオロ-8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) -10-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン、2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7-デカフルオロ-9-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカンなどのR¹⁴がトリフルオロメチル基である化合物、及びR¹⁴がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化合物などが挙げられる。

環Z²が式(6b)で表される環である代表的な化合物としては、例えば、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) シクロペンタン、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) シクロヘキサン、シス-5-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) -1, 1, 3-トリメチルシクロヘキサン、トランス-5-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) -1, 1, 3-トリメチルシクロヘキサン、2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) -1-イソプロピル-4-メチルシクロヘキサン、

3- (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) トリシクロ
 [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカン、4- (2-トリフルオロメチル-
 2-プロペノイルオキシ) トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカ
 5 オキサビシクロ [3. 2. 1] オクタン-6-オン、1-ノナフルオロ
 ブチル-4- (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) シ
 クロヘキサン、1-トリデカフルオロヘキシル-4- (2-トリフルオ
 ロメチル-2-プロペノイルオキシ) シクロヘキサン、2-トリデカフ
 ルオロヘキシル-6- (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオ
 10 キシ) パーヒドロナフタレン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3a, 7a-
 オクタフルオロ-5- (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオ
 キシ) パーヒドロインデン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4a,
 8a-デカフルオロ-6- (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイ
 ルオキシ) デカリンなどのR¹⁴がトリフルオロメチル基である化合物、
 15 及びR¹⁴がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応
 する化合物などが挙げられる。

環Z²が式(6c)で表される環である代表的な化合物としては、例え
 ば、2- (2, 2, 2-トリフルオロエチル) -2- (2-トリフルオ
 ロメチル-2-プロペノイルオキシ) アダマンタン、1-フルオロ-4
 20 - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) -4-メチル
 アダマンタン、1, 3-ジフルオロ-6- (2-トリフルオロメチル-
 2-プロペノイルオキシ) -6-メチルアダマンタン、1- (2-トリ
 フルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) アダマンタン、2- (2-
 トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) アダマンタン、2- (2-
 25 2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) -2-メチルアダ
 マンタン、2-エチル-2- (2-トリフルオロメチル-2-プロペノ

イルオキシ) アダマンタン、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロ
 ペノイルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(2-トリフル
 オロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3, 5-ジヒドロキシアダマ
 ンタン、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-
 5 3, 5, 7-トリヒドロキシアダマンタン、5-(2-トリフルオロメ
 チル-2-プロペノイルオキシ)-1, 3-ジメチルアダマンタン、1
 -(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3-ヒドロ
 キシ-5, 7-ジメチルアダマンタン、1-カルボキシ-3-(2-ト
 リフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) アダマンタン、1-アミ
 10 ノ-3-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) アダマ
 ンタン、3-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-
 1-ニトロアダマンタン、3-(2-トリフルオロメチル-2-プロペ
 ノイルオキシ)-1-スルホアダマンタン、1-t-ブチルオキシカル
 ボニル-3-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) ア
 15 ダマンタン、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ
)-4-オキソアダマンタンなどの R^{14} がトリフルオロメチル基である
 化合物、及び R^{14} がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合
 物に対応する化合物などが挙げられる。

環 Z^2 が式(6d)で表される環である代表的な化合物としては、例え
 20 ば、8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-4-
 オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3, 5-ジオン、4-
 -(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-11-オキ
 サペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン-
 10, 12-ジオンなどの R^{14} がトリフルオロメチル基である化合物、
 25 及び R^{14} がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応
 する化合物などが挙げられる。

環 Z^2 が式 (6e) で表される環である化合物として、例えば、 α - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - γ - ブチロラクトン、 β - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - γ - ブチロラクトン、 γ - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - γ - ブチロラクトン、 α - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - γ 、 γ - ジメチル- γ - ブチロラクトン、 α - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - α 、 γ 、 γ - トリメチル- γ - ブチロラクトン、8 - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - 4 - オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}]
 10] デカン-3-オン、9 - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - 4 - オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-オンなどの R^{14} がトリフルオロメチル基である化合物、及び R^{14} がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化合物などが挙げられる。

15 環 Z^2 が式 (6f) で表される環である化合物として、例えば、4 - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - 2, 7 - ジオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン-3, 6 - ジオンなどの R^{14} がトリフルオロメチル基である化合物、及び R^{14} がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化合物などが挙げられる。

20 環 Z^2 が式 (6g) で表される環である化合物として、例えば、5 - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - 3 - オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5 - メチル-5 - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - 3 - オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、9 - メチル-5 - (2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ) - 3 - オキサトリ
 25 シクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オンなどの R^{14} がトリフル

オロメチル基である化合物、及びR¹⁴がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化合物などが挙げられる。

環Z²が式(6h)で表される環である化合物として、例えば、6-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、8-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-6-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、6-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-8-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンなどのR¹⁴がトリフルオロメチル基である化合物、及びR¹⁴がフッ素原子、水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化合物などが挙げられる。

式(8b)で表される化合物の代表例として、例えば、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸メチル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸エチル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸プロピル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸イソプロピル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸s-ブチル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸t-ブチル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸ヘキシル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸(2-ヒドロキシエチル)、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸トリフルオロメチル、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸(2,2,2-トリフルオロエチル)、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸(2,2,3,3-テトラフルオロプロピル)、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル)、2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸(2,2,3

、 3、 4、 4-ヘキサフルオロブチル)、 2-トリフルオロメチル-2-
プロペン酸 (2、 2、 3、 3、 4、 4、 5、 5、 5-ノナフルオロペンチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (2、 2、 3、 3、
4、 4、 5、 5-オクタフルオロペンチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (2、 2、 3、 3、 4、 4、 5、 5、 6、 6、 7、
7、 7-トリデカフルオロヘプチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (2、 2、 3、 3、 4、 4、 5、 5、 6、 6、 7、 7-ドデ
カフルオロヘプチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (3、 3、 4、 4、 5、 5、 6、 6、 7、 7、 8、 8、 9、 9、 10、 10、
10、 10-ヘプタデカフルオロデシル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (2、 2、 3、 3、 4、 4、 5、 5、 6、 6、 7、 7、 8、
8、 9、 9、 10、 10、 11、 11-イコサフルオロウンデシル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (2、 2、 2-トリフルオロ-
1-トリフルオロメチルエチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (1、 2、 2、 2-テトラフルオロ-1-トリフルオロメチル
エチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 [1、 1-ビス (トリフルオロメチル) エチル]、 2-トリフルオロメチル-2-プロ
ペン酸 (1-トリフルオロメチル-1-メチルエチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (2、 2、 2-トリフルオロ-1-トリフル
オロメチル-1-フェニルエチル)、 2-トリフルオロメチル-2-プロペン酸 (1-トリフルオロメチル-1-フェニルエチル) などの R^{14}
がトリフルオロメチル基である化合物、 及び R^{14} がフッ素原子、 水素原子又はメチル基である前記化合物に対応する化合物などが挙げられる。

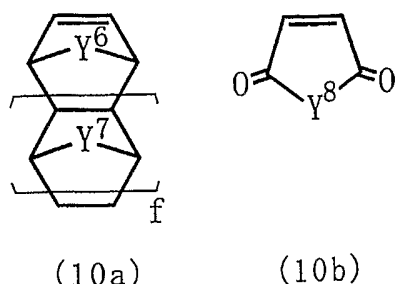
前記アクリル系単量体において、 (1) 式 (8a) で表される化合物のうち環 Z^2 が式 (6d)、 (6e)、 (6f)、 (6g) 又は (6h) で表される環である化合物、 (2) 式 (8a) で表される化合物のうち環 Z^2 が (6a

）、（6b）又は（6c）で表される環であって、且つ環 Z^2 に前記極性基若しくは極性基を含む基が結合しているか、又は W^2 が極性基を含む基である化合物、（3）式（8b）で表される化合物のうち R^{17} が極性基を含む基である化合物は、モノマーとして共重合に付すことにより基板密着性及び／又は親水性機能を有する繰り返し単位を形成する。

また、前記アクリル系単量体において、（1）式（8a）で表される化合物のうち、式中に示されるエステル結合を構成する酸素原子－O－に第3級炭素原子を有する化合物〔例えば、式（8a-1）又は（8a-2）で表される化合物など〕、（2）式（8a）で表される化合物のうち、環 Z^2 に－COOR基（Rは第3級炭化水素基、2-テトラヒドロフラニル基又は2-テトラヒドロピラニル基等を示す）が直接又は連結基を介して結合している化合物、（3）式（8b）で表される化合物のうち、 R^{17} が第3級炭化水素基である化合物、（4）式（8b）で表される化合物のうち、 R^{17} に－COOR基（Rは第3級炭化水素基、2-テトラヒドロフラニル基又は2-テトラヒドロピラニル基等を示す）が直接又は連結基を介して結合している化合物は、モノマーとして共重合に付すことにより酸脱離性機能を有する繰り返し単位を形成する。

前記アクリル系単量体は公知の方法により、又は公知の反応を利用することにより製造できる。例えば、フッ素原子含有又は非含有の不飽和カルボン酸又はその反応性誘導体（酸ハライド、酸無水物、エステル等）とヒドロキシ化合物とを、塩基や酸触媒、エステル交換触媒等を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより、対応する前記アクリル系単量体を得ることができる。

本発明の高分子化合物にレジストとしての諸機能を付与するために用いられる本発明の単量体以外の重合性不飽和単量体の他の例として、下記式（10a）又は（10b）



5

[式 (10a)、(10b) 中、 Y^6 、 Y^7 は、それぞれ、アルキレン基、酸素原子、硫黄原子又は無結合を示す。 Y^8 は酸素原子又は—NH—基を示す。 f は0～3の整数を示す。式中の環を構成する原子は置換基を有していてもよい)

10 で表される環状不飽和単量体が挙げられる。

このような環状不飽和単量体のうち、式 (10a) の化合物によればポリマーの耐エッチング性を向上させることができ、式 (10b) の化合物によれば基板密着性を高めることができる。また、上記環状不飽和単量体において、環にフッ素原子又はフッ素原子含有基を有する場合には、

15 波長 300 nm 以下の光、特に真空紫外光に対する透明性を高めることができ、環に前記極性基又は極性基を含む基が結合している場合には、基板密着性及び／又は親水性を高めることができる。さらに、エステル結合を構成する酸素原子に第3級炭素原子が結合しているようなエステル基を有する場合には、酸脱離性機能を向上できる。これらの環状不飽和単量体は1種又は2種以上組み合わせて使用できる。

20

式中、前記アルキレン基は Y^1 等におけるアルキレン基と同様である。環が有していてもよい置換基としては、環 Z^1 [式 (6a)～(6h) で表される環] が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。環の置換基が2以上の場合、それらが互いに結合して、環を構成する炭素原子と共に4員以上の環、例えばシクロアルカン環、ラクトン環などを

25

形成していてもよい。これらの環は、フッ素原子等の置換基（前記環 Z

¹を構成する原子が有していてもよい置換基と同様の置換基)を有していてもよい。

式(10a)で表される環状不飽和単量体の代表的な例として、例えば、ノルボルネン(=ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン)、5-カルボキシ-5-トリフルオロメチルビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-*t*-ブトキシカルボニル-5-トリフルオロメチルビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、7-オキサ-ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-デセン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン-3-オン、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン-3,5-ジオンなどが挙げられる。

式(10b)で表される環状不飽和単量体の代表的な例として、例えば、無水マレイン酸、2-フルオロ無水マレイン酸、2-トリフルオロメチル無水マレイン酸、マレイミド、*N*-カルボキシマレイミド、*N*-メチルマレイミドなどが挙げられる。

前記環状不飽和単量体において、(1)式(10a)で表される化合物のうち、環に前記極性基又は極性基を含む基が結合している化合物、及び(2)式(10b)で表される化合物は、モノマーとして共重合に付すことにより基板密着性及び／又は親水性機能を有する繰り返し単位を形成する。前記環状不飽和単量体は公知の方法により、又は公知の反応を利用することにより製造できる。

本発明の高分子化合物において、式(1)で表される重合性単量体に対応する繰り返し単位の割合は特に限定されないが、ポリマーを構成する全モノマー単位に対して、一般には1~99モル%、好ましくは3~

95モル%、さらに好ましくは5～80モル%であり、特に5～70モル%程度が好ましい。酸脱離性機能を有する繰り返し単位の割合は、ポリマーを構成する全モノマー単位に対して、例えば5～80モル%、好ましくは10～60モル%程度である。また、式(5a)又は(5b)で表されるビニルエーテル系単量体に対応する繰り返し単位、式(8a)又は(8b)で表されるアクリル酸エステル系単量体に対応する繰り返し単位、式(10a)又は(10b)で表される環状不飽和単量体に対応する繰り返し単位の割合は、各単量体単位の有する機能に応じて適宜選択できる。これらの繰り返し単位の総割合は、ポリマーを構成する全モノマー単位に対して、1～99モル%、好ましくは5～97モル%、さらに好ましくは20～95モル%、特に好ましくは30～95モル%程度である。

本発明の重合性単量体を(共)重合に付して高分子化合物を得るに際し、重合は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合、乳化重合など、アクリル系ポリマー等を製造する際に用いる慣用の方法により行うことができるが、特に溶液重合が好適である。溶液重合の際、均質なポリマーを得るため滴下重合法を用いてもよい。

重合溶媒としては公知の溶媒を使用でき、例えば、エーテル(ジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等グリコールエーテル類などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテルなど)、エステル(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類など)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)、アミド(N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなど)、スルホキシド(ジメチルスルホキシドなど)、アルコール(メタノール、エタノール、プロパノールなど)、炭化水素(ベンゼン、トルエ

ン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素など）、これらの混合溶媒などが挙げられる。また、重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。重合温度は、例えば30～150℃程度の範囲で適宜選択できる。

- 5 重合により得られたポリマーは、沈殿又は再沈殿により精製できる。沈殿又は再沈殿溶媒は有機溶媒及び水の何れであってもよく、また混合溶媒であってもよい。沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハ
10 ロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、エ
15 ーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート
20 、プロピレンカーボネートなど）、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、カルボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

- 高分子化合物の重量平均分子量（ M_w ）は、例えば1000～5000000程度、好ましくは3000～50000程度であり、分子量分布（ M_w/M_n ）は、例えば1.5～2.5程度である。なお、前記 M_n
25 は数平均分子量を示し、 M_n 、 M_w ともにポリスチレン換算の値である

。

[フォトレジスト用樹脂組成物と半導体の製造]

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、上記本発明の高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含んでいる。なお、レジスト性能を損なわない範囲で、前記高分子化合物以外のポリマーを含んでいてもよい。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、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、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度やポリマーにおける各繰り返し単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

フォトレジスト用樹脂組成物は、必要に応じて、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシ

ル基含有樹脂など) などのアルカリ可溶成分、着色剤 (例えば、染料など)、有機溶媒 (例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒
5 など)、塩基性化合物 (ヒンダードアミン化合物など)、界面活性剤、溶解阻止剤、増感剤、安定剤などを含んでいてもよい。

こうして得られるフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜 (レジスト膜) に光線を露光して (又は、さらに露光後ベークを行い) 潜像パターンを形成し
10 、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$
15 m 、好ましくは $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度である。

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー (例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F₂、Kr₂、KrAr、Ar₂等) などが使用される。露光エネルギーは、例えば $0.1 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度である。
20

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物の酸脱離性基の脱離部位が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液
25 による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

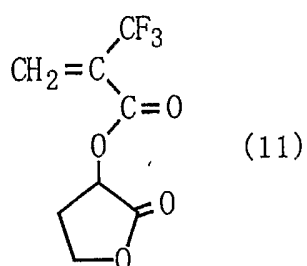
実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、ポリマーの構造式中の括弧の右下の数字は該繰り返し単位（モノマー単位）に対応する単量体の仕込みモル%を示す。重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）は、検出器として屈折率計（RI）を用い、溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）を用いたGPC測定により、標準ポリスチレン換算で求めた。GPCは、昭和電工（株）製のカラムKF-806L（商品名）を3本直列につないだものを使用し、カラム温度40℃、RI温度40℃、溶離液の流速0.8ml/分の条件で行った。

製造例 1

α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン10.2g、トリエチルアミン11.1g及びテトラヒドロフラン100mlの混合液に、2-トリフルオロメチルアクリル酸クロリド17.4gを加え、室温で3時間撹拌した。反応液に酢酸エチルと水を加えて抽出操作を行い、有機層を濃縮して得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式（11）で表される α -(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)- γ -ブチロラクトン13.7gを得た。

20

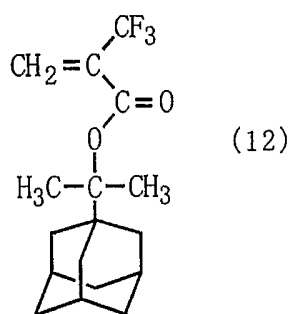


25

製造例 2

温度計を備えた3つ口フラスコに、1-(1-アダマンチル)-1-

メチルエタノール 19.4 g (0.1 mol)、トリエチルアミン 30.3 g (0.3 mol) 及びテトラヒドロフラン 200 ml を入れ、窒素気流下、氷冷しつつ撹拌した。この混合液中に、2-トリフルオロメチルアクリル酸クロリド 22.9 g (0.14 mol) を加え、室温で 2 時間撹拌した。反応後、純水を 500 ml 加え、テトラヒドロフラン及びトリエチルアミンを減圧留去した後、酢酸エチル 1 L を加えて抽出した。有機層を 5 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 500 ml、10 重量%食塩水 500 ml で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式 (12) で表される 1-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル] アダマンタン 28 g (0.089 mol) を得た。なお、原料の 1-(1-アダマンチル)-1-メチルエタノールは、文献 [J. Med. Chem., 14, 535-543 (1971)] に記載の方法に準じて、1-アダマンタンカルボン酸クロリドとメチルマグネシウムブロミドとを反応させて合成したものを用いた。



[1-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル] アダマンタンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.46 (s, 6H), 1.56-1.67 (m, 12H), 1.97 (s, 3H), 6.58 (s, 1H), 6.70 (s, 1H)

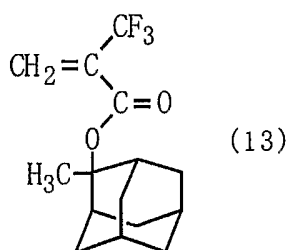
製造例 3

温度計を備えた 3 口フラスコに、2-メチル-2-アダマンタノール

ル 16.6 g (0.1 mol)、トリエチルアミン 30.3 g (0.3 mol) 及びテトラヒドロフラン 200 ml を入れ、窒素気流下、氷冷しつつ撹拌した。この混合液中に、2-トリフルオロメチルアクリル酸クロリド 22.9 g (0.14 mol) を加え、室温で 2 時間撹拌した。

5。反応後、純水を 500 ml 加え、テトラヒドロフラン及びトリエチルアミンを減圧留去した後、酢酸エチル 1 L を加えて抽出した。有機層を 5 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 500 ml、10 重量%食塩水 500 ml で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式

10 (13) で表される 2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-2-メチルアダマンタン 16.1 g (0.056 mol) を得た。



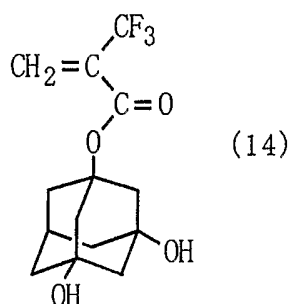
製造例 4

ディーンスターク (Dean Stark) 装置及び温度計を備えた 3 つ口フラスコに、1, 3, 5-アダマンタントリオール 129 g (0.7 mol)、

20、2-トリフルオロメチルアクリル酸 434 g (3.10 mol)、p-メトキシフェノール 1.24 g (0.01 mol)、トルエン 745 ml を入れた。混合物を加熱還流させながら、硫酸 6.86 g (0.07 mol)、トルエン 100 ml の混合物を 5 分かけて滴下し、さらに 3 時間加熱還流することで脱水反応を行った。反応後、10 重量%炭酸ナトリウム水溶液 1580 g を加えて中和した。この混合液に対し、n-ヘキサン 2 L、1 L で各 1 回抽出操作を行い、不純物であるジエステル及び

25

トリエステルを除去した。水層を酢酸エチル 1 L で 4 回抽出した後、酢酸エチル層を液量が 1.2 L になるまで濃縮し、10 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 250 g、20 重量%食塩水 250 g で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、液量が 500 g になるまで濃縮した。濃縮液を氷冷しつつ、n-ヘキサン 1 L を 30 分かけて滴下した後、30 分撹拌した。析出した結晶を濾取し、n-ヘキサン 200 ml で洗浄後、乾燥することにより、下記式 (14) で表される 1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3,5-ジヒドロキシアダマンタン 137 g を得た。



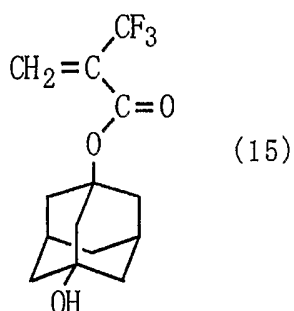
15 [1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3,5-ジヒドロキシアダマンタンのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 1.40-1.50 (m, 5H), 1.54-1.58 (m, 1H), 1.87 (d, 2H), 1.89-1.95 (m, 4H), 2.24 (m, 1H), 4.80 (s, 2H), 6.60 (s, 1H), 6.70 (s, 1H)

20 製造例 5

ディーンスターク (Dean Stark) 装置及び温度計を備えた 3 口フラスコに、1,3-アダマンタンジオール 150 g、2-トリフルオロメチルアクリル酸 125 g、p-メトキシフェノール 18.2 g、トルエン 1500 g を入れた。液温が 80℃ になるように加熱し、硫酸 8.7 g とトルエン 100 g の混合液を 15 分かけて滴下し、さらに 2.5 時間加熱還流することで脱水反応を行った。反応液を室温まで放冷後、5

重量%食塩水を1500g加えて抽出操作を行った。水層を酢酸エチル
各1.5Lで2回抽出し、有機層を全て合わせて溶媒を減圧留去した。
濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィーに付すことにより、下記式(15)
5 15) で表される1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタン37gを得た。



[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタンのスペクトルデータ]

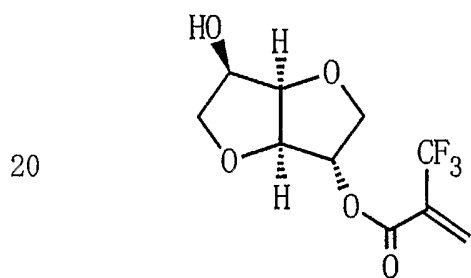
¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.53-1.72(m, 8H), 2.05-2.16(m, 6H), 2.37(s, 2H), 6.35(s, 1H), 6.62(s, 1H)

なお、下記実施例において単量体として用いたγ, γ-ジメチル-α-ビニルオキシ-γ-ブチロラクトンは、α-ヒドロキシ-γ, γ-ジメチル-γ-ブチロラクトンと酢酸ビニルとから、特開2003-73321号公報記載の方法に準じて合成し、減圧蒸留にて精製したものを用いた。また、1, 3-ジヒドロキシ-5-ビニルオキシアダマンタンは、1, 3, 5-アダマンタントリオールと酢酸ビニルとから、特開2003-73321号記載の方法に準じて合成し、生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーに付して精製したものを用いた。さらに、1-ヒドロキシ-3-ビニルオキシアダマンタンは、1, 3-アダマンタジオールと酢酸ビニルとから、特開2003-73321号公報記載の方法に準じて合成し、生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーに付

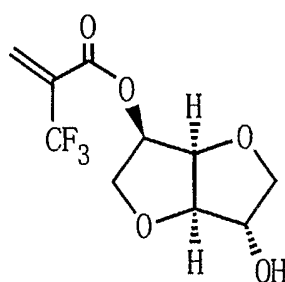
して精製したものを用いた。

実施例 1

イソソルバイド（東京化成工業（株）製）132 g、 α -トリフルオロメチルアクリル酸126 g、硫酸8.9 g、トルエン1.5 Lの混合物を、攪拌しつつ、水を共沸蒸留で除きながら、10時間加熱還流した。
 5 反応液を放冷後、10重量%炭酸ナトリウム水溶液500 mlを加え、有機層を分離した。有機層を10重量%炭酸ナトリウム水溶液500 mlで洗浄した後に減圧濃縮した。濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付すことにより、下記式（A）で表される1, 4 : 3, 6-
 10 ジアンヒドロ-D-グルシトール 2-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノエート） [= 2-O-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル）-1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール] と下記式（B）で表される1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール 5-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノエート） [= 5-O-
 15 O-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル）-1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール] の32 : 68（重量比）の混合物56 gを得た。



(A)



(B)

[1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール 2-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノエート）（A）のスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 2.83(brs, 1H), 3.58(dd, 1H), 3.81(dd,

1H), 4.08 (m, 2H), 4.32 (s, 1H), 4.54 (d, 1H), 4.65 (t, 1H), 5.37 (d, 1H), 6.49 (d, 1H), 6.75 (d, 1H)

MS m/e 269 (M+H), 129

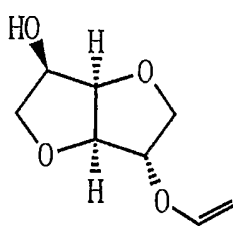
[1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール 5-(2-トリフルオロメチルー2-プロペノエート) (B) のスペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃) δ : 2.83 (brs, 1H), 3.80-4.00 (m, 4H), 4.31 (m, 1H), 4.38 (d, 1H), 4.92 (t, 1H), 5.29 (m, 1H), 6.48 (d, 1H), 6.78 (d, 1H)

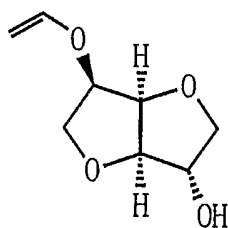
MS m/e 269 (M+H), 129

10 実施例 2

イソソルバイド (東京化成工業 (株) 製) 88 g、酢酸ビニル 60 g、炭酸ナトリウム 38.1 g、トルエン 700 ml、ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) 4.0 g の混合物を、アルゴン雰囲気下、90℃で4時間攪拌した。反応液中の沈殿を
15 濾別し、濾液を減圧濃縮した。濃縮物を蒸留することにより、下記式 (C) で表される 1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール 2-ビニルエーテル [= 2-O-ビニルー1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール] と下記式 (D) で表される 1, 4 : 3, 6-ジア
ンヒドロ-D-グルシトール 5-ビニルエーテル [= 5-O-ビニルー1, 4 : 3, 6-ジア
20 ンヒドロ-D-グルシトール] の混合物 21 g を得た。



(C)



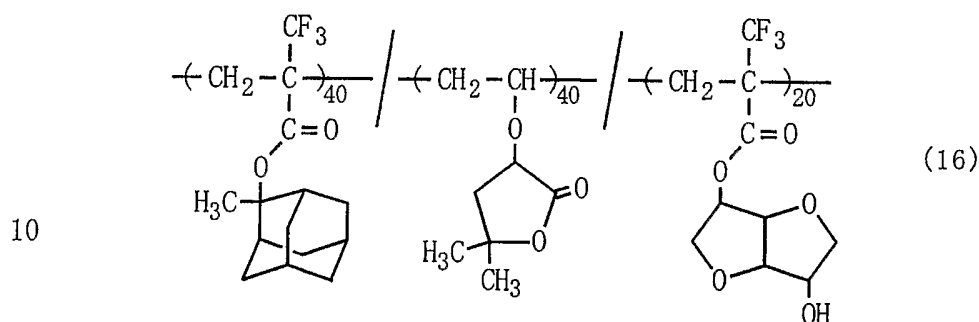
(D)

[1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール 2-ビニルエーテル (C) 及び 1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトール 5-ビニルエーテル (D) のスペクトルデータ]

MS m/e 173 (M+H), 129

5 実施例 3

下記構造の高分子化合物の合成



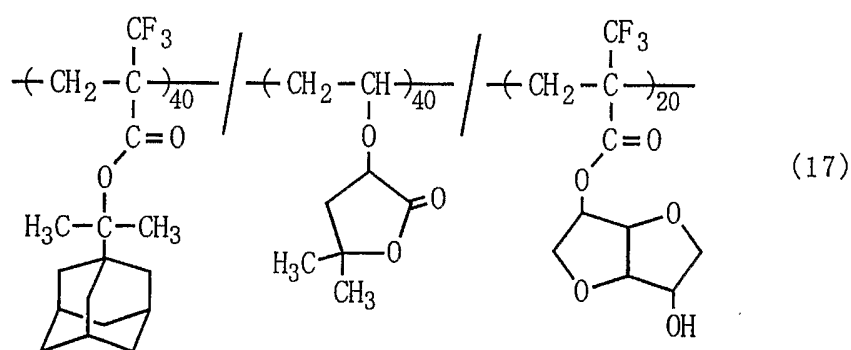
還流管、攪拌子、3方コックを備えた100ml丸底フラスコに、2-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ）-2-メチルアダマンタン4.98g（17.3mmol）、 γ , γ -ジメチル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン2.70g（17.3mmol）、実施例1で得られた2-O-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル）-1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトールと5-O-（2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル）-1, 4 : 3, 6-ジアンヒドロ-D-グルシトールの混合物2.32g（8.6mmol）、及び開始剤〔和光純薬工業（株）製、商品名「V-65」〕0.10gを入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）6.0gに溶解させた。続いて、フラスコ内を乾燥窒素置換した後、反応系の温度を60℃に保ち、窒素雰囲気下、3時間攪拌した。反応液をテトラヒドロフラン30.0gで希釈し、続いてヘキサンと酢酸エチルの重量比9 : 1の混合液500mlに滴下して、生じた沈殿物を濾過することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、テト

25

ラヒドロフラン 35 g に溶解し、続いてヘキサンと酢酸エチルの重量比 9 : 1 の混合液 500 ml に滴下して、生じた沈殿物を濾別することで精製を繰り返した。減圧乾燥後に得られたポリマーは 8.7 g であった。このポリマーを GPC 分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が 8200、分子量分布が 2.11 であった。また、 ^{13}C -NMR (CDCl₃ 中) 分析の結果、ポリマーの組成は 41 : 42 : 17 (モル比) (構造式の左から順) であった。

実施例 4

下記構造の高分子化合物の合成

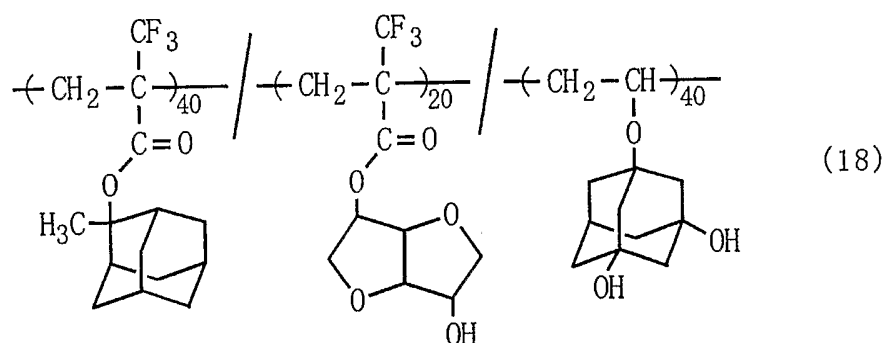


原料モノマーとして、1-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル]アダマンタン 5.21 g (16.5 mmol)、 γ , γ -ジメチル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン 2.57 g (16.5 mmol)、実施例 1 で得られた 2-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールと 5-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールの混合物 2.21 g (7.9 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは 8.2 g であった。このポリマーを GPC 分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が 7800、分子量分布が 2.13 であ

った。また、 ^{13}C -NMR (CDCl_3 中) 分析の結果、ポリマーの組成は 43 : 42 : 15 (モル比) (構造式の左から順) であった。

実施例 5

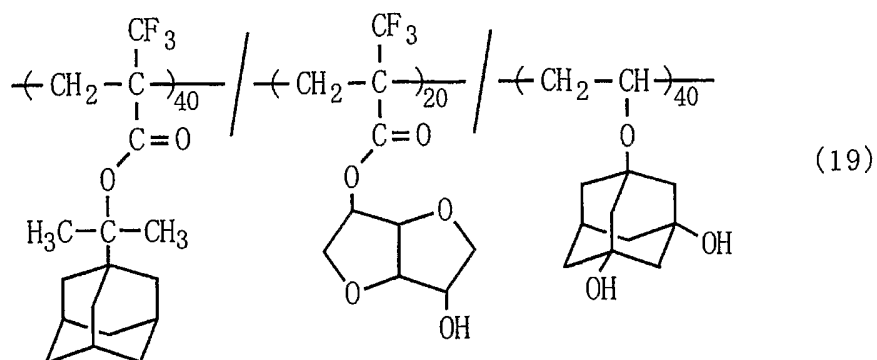
下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-2-メチルアダマンタン 4.56 g (15.8 mmol)、実施例 1 で得られた 2-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアニドロ-D-グルシトールと 5-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアニドロ-D-グルシトールの混合物 2.12 g (7.9 mmol)、3,5-ジヒドロキシー-1-ビニルオキシアダマンタン 3.32 g (15.8 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは 9.2 g であった。このポリマーを GPC 分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が 7500、分子量分布が 2.05 であった。また、 ^{13}C -NMR (CDCl_3 中) 分析の結果、ポリマーの組成は 38 : 22 : 40 (モル比) (構造式の左から順) であった。

実施例 6

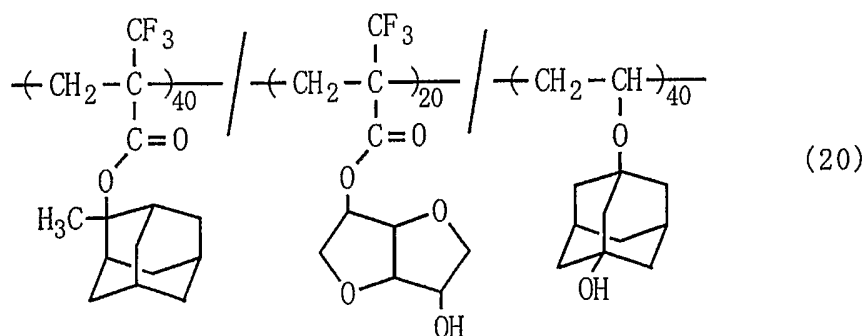
下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、1-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル]アダマンタン4.79g (15.2mmol)、実施例1で得られた2-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールと5-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールの混合物2.03g (7.6mmol)、3,5-ジヒドロキシー-1-ビニルオキシアダマンタン3.18g (15.2mmol)を用いた以外は実施例3と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは9.2gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が7700、分子量分布が2.08であった。また、 ^{13}C -NMR(CDC1₃中)分析の結果、ポリマーの組成は37:22:41(モル比)(構造式の左から順)であった。

実施例 7

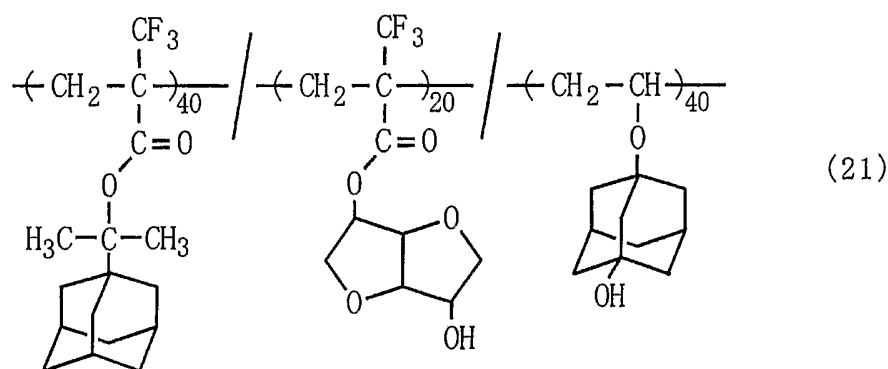
下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-2-メチルアダマンタン4.68g(16.2mmol)、実施例1で得られた2-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアニヒドロ-D-グルシトールと5-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアニヒドロ-D-グルシトールの混合物2.18g(8.1mmol)、3-ヒドロキシ-1-ビニルオキシアダマンタン3.15g(16.2mmol)を用いた以外は実施例3と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは8.2gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が9700、分子量分布が2.18であった。また、 ^{13}C -NMR(CDC1₃中)分析の結果、ポリマーの組成は38:20:42(モル比)(構造式の左から順)であった。

実施例8

下記構造の高分子化合物の合成

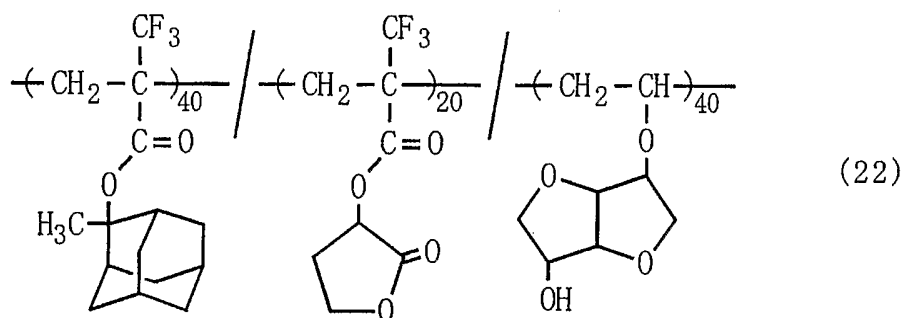


原料モノマーとして、1-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル]アダマンタン4.91g(15.5mmol)、実施例1で得られた2-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-1,4:3,6-ジアニヒドロ-D-グルシトールと5-O-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイル)-

1, 4 : 3, 6-ジアニヒドロ-D-グルシトールの混合物 2.08 g (7.8 mmol)、3-ヒドロキシ-1-ビニルオキシアダマンタン 3.01 g (15.5 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは 8.9 g であつた。このポリマーを GPC 分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が 10200、分子量分布が 2.05 であつた。また、 ^{13}C -NMR (CDCl₃ 中) 分析の結果、ポリマーの組成は 37 : 21 : 42 (モル比) (構造式の左から順) であつた。

実施例 9

下記構造の高分子化合物の合成



15

原料モノマーとして、2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-2-メチルアダマンタン 5.03 g (17.5 mmol)、 α -(α -トリフルオロメチルアクリロイルオキシ)- γ -ブチロラクトン 1.96 g (8.7 mmol)、実施例 2 で得られた 2-オ-ビニル-1, 4 : 3, 6-ジアニヒドロ-D-グルシトールと 5-オ-ビニル-1, 4 : 3, 6-ジアニヒドロ-D-グルシトールの混合物 3.01 g (17.5 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは 8.3 g であつた。このポリマーを GPC 分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が 8500、分子量分布が 2.15 であつた。また、 ^{13}C -NMR (CDCl₃ 中) 分析の結果、ポリマーの組成は 38 : 2

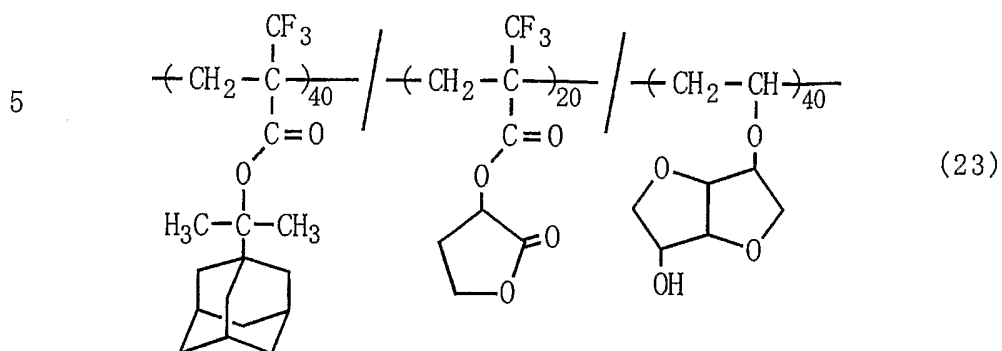
20

25

1 : 4 1 (モル比) (構造式の左から順) であった。

実施例 10

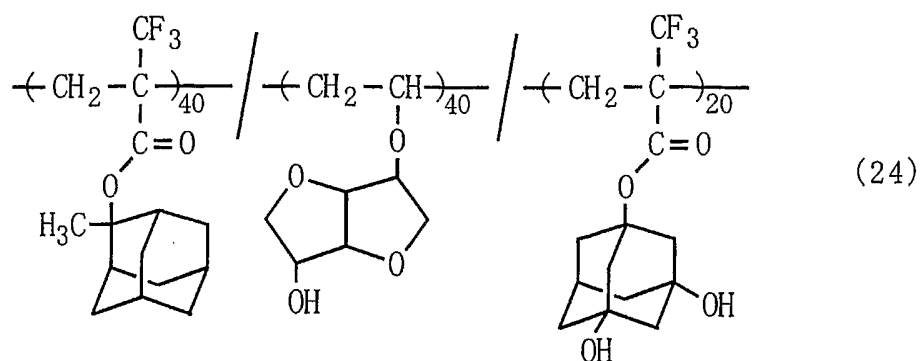
下記構造の高分子化合物の合成



10 原料モノマーとして、1-[1-(2-トリフルオロメチル-2-プロ
ロペノイルオキシ)-1-メチルエチル]アダマンタン5.27g(1
6.7mmol)、 α -(α -トリフルオロメチルアクリロイルオキシ)
- γ -ブチロラクトン1.87g(8.3mmol)、実施例2で得
15 られた2- α -ビニル-1,4:3,6-ジアニヒドロ-D-グルシト
ールと5- α -ビニル-1,4:3,6-ジアニヒドロ-D-グルシト
ールの混合物2.87g(16.7mmol)を用いた以外は実施例3
と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマ
ーは8.1gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポ
リスチレン換算の重量平均分子量が8800、分子量分布が2.08で
20 あった。また、 ^{13}C -NMR(CDC1₃中)分析の結果、ポリマーの
組成は36:22:42(モル比)(構造式の左から順)であった。

実施例 11

下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、2-(2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-2-メチルアダマンタン4.93g(15.6mmol)、実施例2で得られた2-O-ビニル-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールと5-O-ビニル-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールの混合物2.68g(15.6mmol)、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3,5-ジヒドロキシアダマンタン2.39g(7.8mmol)を用いた以外は実施例3と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られた

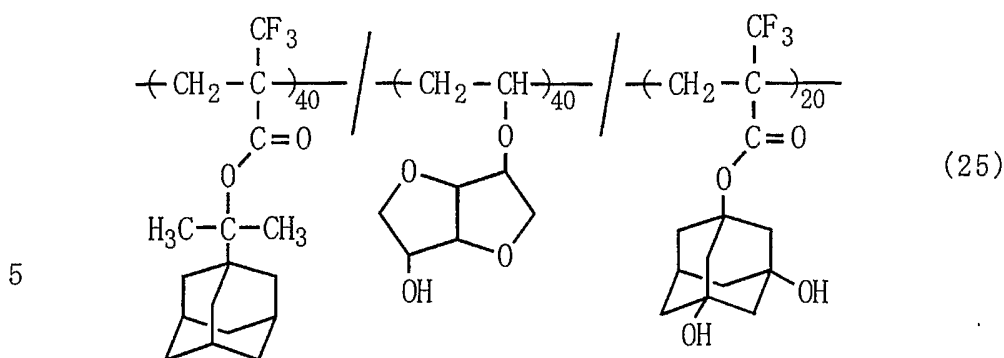
10

15

ポリマーは8.8gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が8300、分子量分布が2.25であった。また、 ^{13}C -NMR(CDC1₃中)分析の結果、ポリマーの組成は37:43:20(モル比)(構造式の左から順)であった。

20 実施例12

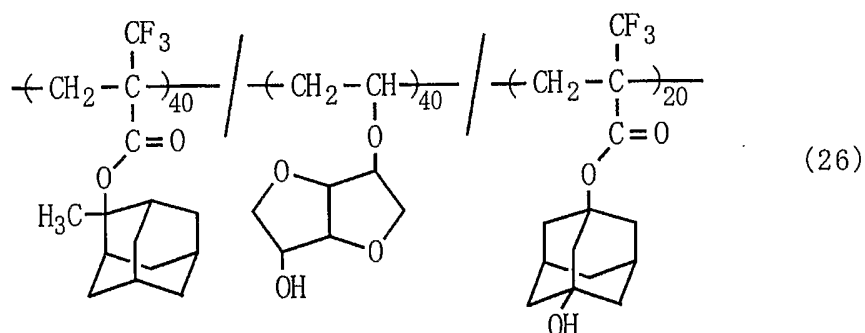
下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、1-〔1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル〕アダマンタン4.70g(16.3mmol)、実施例2で得られた2-O-ビニル-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールと5-O-ビニル-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールの混合物2.81g(16.3mmol)、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3,5-ジヒドロキシアダマンタン2.50g(8.2mmol)を用いた以外は実施例3と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは8.6gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が8200、分子量分布が2.19であった。また、 ^{13}C -NMR(CDC1₃中)分析の結果、ポリマーの組成は36:43:21(モル比)(構造式の左から順)であった。

20 実施例 13

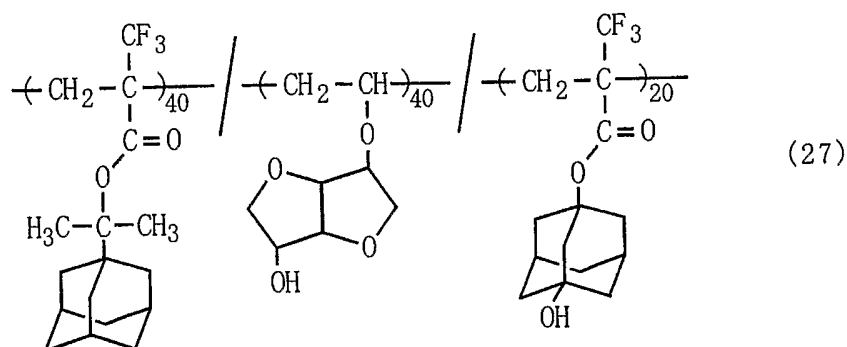
下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、2-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-2-メチルアダマンタン 4.76 g (16.5 mmol)、実施例 2 で得られた 2-O-ビニル-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールと 5-O-ビニル-1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-グルシトールの混合物 2.82 g (16.5 mmol)、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタン 2.40 g (8.3 mmol) を用いた以外は実施例 3 と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは 7.8 g であった。このポリマーを GPC 分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が 10100、分子量分布が 2.15 であった。また、 ^{13}C -NMR (CDCl₃ 中) 分析の結果、ポリマーの組成は 39 : 42 : 19 (モル比) (構造式の左から順) であった。

実施例 14

下記構造の高分子化合物の合成



原料モノマーとして、1-〔1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-1-メチルエチル〕アダマンタン4.99g (15.8mmol)、実施例2で得られた2-オ-ビニル-1,4:3,6-ジアヒドロ-D-グルシトールと5-オ-ビニル-1,4:3,6-ジアヒドロ-D-グルシトールの混合物2.72g (15.8mmol)、1-(2-トリフルオロメチル-2-プロペノイルオキシ)-3-ヒドロキシアダマンタン2.29g (7.9mmol)を用いた以外は実施例3と同様の手順で高分子化合物を合成した。減圧乾燥後に得られたポリマーは8.3gであった。このポリマーをGPC分析したところ、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が10800、分子量分布が2.19であった。また、 ^{13}C -NMR (CDCl₃中)分析の結果、ポリマーの組成は38:40:22 (モル比) (構造式の左から順)であった。

評価試験

(ポリマーの透過率)

上記実施例3~14で得られた各ポリマーについて、該ポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 10gに溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。これらのポリマー溶液をMgF₂基板上にスピンコートにより塗布した後、ホットプレートを用いて100℃で120秒間ベークし

、膜厚 100 nm のポリマー膜を作製した。このポリマー膜の波長 157 nm における光の透過率を真空紫外光度計〔日本分光（株）製、VUV-200S〕を使用して測定したところ、何れの場合も 45% 以上であった。

5 （レジストの調製及びパターンの形成）

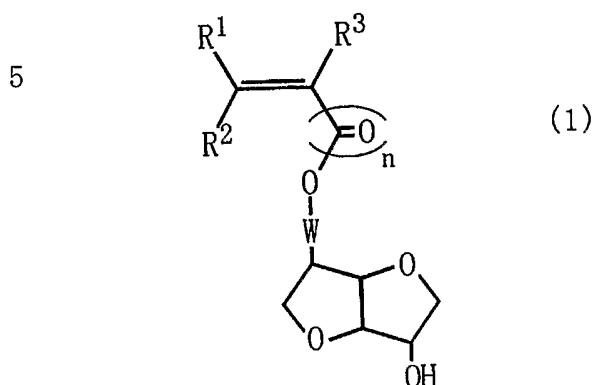
上記実施例 3～14 で得られたポリマーについて、該ポリマー 100 重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 10 重量部とを溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と混合して、ポリマー濃度 17 重量% のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。この組成物をシリコンウエハーにスピニングコーティング法により塗布し、厚み 1.0 μm の感光層を形成した。ホットプレートにより温度 100℃ で 150 秒間プリベークした後、波長 247 nm の KrF エキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量 30 mJ / cm^2 で露光した後、100℃ の温度で 60 秒間ポストベークした。次いで、0.3 M のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により 60 秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.20 μm のライン・アンド・スペースパターンが得られた。

産業上の利用可能性

20 本発明の重合性単量体に対応する繰り返し単位を含む高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を半導体の製造に用いることにより、微細なパターンを精度よく形成することができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフルオロアルキル基を示し、 W は単結合又は連結基を示し、 n は0又は1を示す。但し、 $n=1$ の時は、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも1つはフッ素原子又はフルオロアルキル基である。式中の環は置換基を有していてもよい)

15

で表される重合性単量体。

2. n が1であり、 R^1 及び R^2 が水素原子、 R^3 がトリフルオロメチル基である請求の範囲第1項記載の重合性単量体。

3. n が0であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 が水素原子である請求の範囲第1項記載の重合性単量体。

20

4. 請求の範囲第1項～第3項の何れかの項に記載の重合性単量体に対応する繰り返し単位を含む高分子化合物。

5. さらに、酸脱離性機能を有する繰り返し単位を含む請求の範囲第4項記載の高分子化合物。

25 6. 請求の範囲第4項又は第5項記載の高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

7. 請求の範囲第6項記載のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F20/26, C08F16/26, 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.Cl⁷ C08F20/26, C08F16/26, G03F7/039

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)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2004/41881 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 May, 2004 (21.05.04), Full text (Family: none)	1-7.
A	JP 2002-338633 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Full text & US 2003-87181 A1	1-7
A	JP 2002-229193 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full text (Family: none)	1-7

☒ 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 application or patent 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
20 August, 2004 (20.08.04)Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008399

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-323125 A1 (Nitto Denko Corp.), 20 November, 2001 (20.11.01), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2000-162772 A1 (Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), Full text & GB 2344105 A & FR 2786492 A & DE 19956532 A & CN 1255653 A & US 6482565 B1	1-7
A	JP 9-20781 A (BASF AG.), 21 January, 1997 (21.01.97), Full text & EP 750029 A2 & US 5744057 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F20/26, C08F16/26, 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 C08F20/26, C08F16/26, G03F7/039

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)

CA (STN), REGISTRY (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
PA	WO 2004/41881 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2004. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-338633 A1 (信越化学工業株式会社) 2002. 11. 27, 全文 & US 2003-87181 A1	1-7
A	JP 2002-229193 A1 (富士写真フイルム株式会社) 2002. 08. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

20. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

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)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

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 2001-323125 A1(日東電工株式会社)2001. 11. 20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2000-162772 A1(現代電子産業株式会社)2000. 06. 16, 全文 & GB 2344105 A & FR 2786492 A & DE 19956532 A & CN 1255653 A & US 6482565 B1	1 - 7
A	JP 9-20781 A(ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1997. 01. 21, 全文 & EP 750029 A2 & US 5744057 A1	1 - 7