

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/125585 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/38 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051585
- (22) 国際出願日: 2016年1月20日(20.01.2016)
- (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 2015-018665 2015年2月2日(02.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 荒谷 一弘 (ARATANI, Ichihiro); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門Eビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

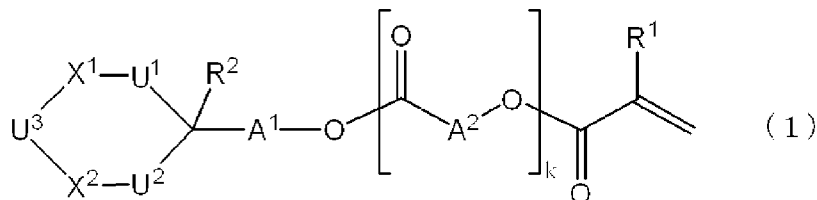
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則48.2(h))

(54) Title: ACRYLIC ACID ESTER DERIVATIVE, MIXTURE, POLYMER COMPOUND, AND PHOTORESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: アクリル酸エステル誘導体、混合物、高分子化合物およびフォトレジスト組成物



(57) Abstract: Provided are a photoresist composition that can form high-resolution photoresist patterns having improved LWR, a polymer compound that can produce the photoresist composition, and a compound and mixture that can produce the polymer compound. The compound is, specifically, an acrylic acid ester derivative represented by general formula (1). (In general formula (1): R¹ represents a hydrogen atom, a methyl group, or a trifluoromethyl group; R² represents a hydrogen atom, an alkyl group or a cycloalkyl group; X¹ represents -S(=O)- or -S(=O)₂-; X² represents -O-, -S(=O)- or -S(=O)₂-; U¹ and U² each independently represents a single bond, or an alkylene group selected from the group consisting of a methylene group and an ethylene group, and said alkylene group may be substituted by at least one substituent group selected from the group consisting of an alkyl group and a cycloalkyl group; U³ represents a cycloalkylene group, or an alkylene group selected from the group consisting of a methylene group, an ethylene group, a trimethylene group and a tetramethylene group, and said cycloalkylene group or alkylene group may be substituted by at least one substituent group selected from the group consisting of an alkyl group and a cycloalkyl group; A¹ represents a single bond or a linear aliphatic hydrocarbon group; A² represents a linear aliphatic hydrocarbon group or an alicyclic hydrocarbon group, and said alicyclic hydrocarbon group may be substituted by an alkyl group; and k represents an integer of 0-2.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/125585 A1



LWRが改善され、且つ高解像度のフォトレジストパターンが形成され得るフォトレジスト組成物を提供し、該フォトレジスト組成物を製造し得る高分子化合物を提供し、並びに該高分子化合物を製造し得る化合物および混合物を提供する。該化合物は、具体的には、下記一般式（1）（一般式（1）中、 R^1 は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。 R^2 は、水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基を表す。 X^1 は、 $-S(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ を表し、 X^2 は、 $-O-$ 、 $-S(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ を表す。 U^1 および U^2 は、それぞれ独立して、単結合、または、メチレン基およびエチレン基からなる群から選択されるアルキレン基を表し、該アルキレン基は、アルキル基およびシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されているもよい。 U^3 は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基およびテトラメチレン基からなる群から選択されるアルキレン基、またはシクロアルキレン基を表し、該アルキレン基およびシクロアルキレン基は、アルキル基およびシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されているもよい。 A^1 は、単結合または鎖状脂肪族炭化水素基を表す。 A^2 は、鎖状脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基は、アルキル基によって置換されているもよい。 k は0～2の整数を表す。）で示されるアクリル酸エステル誘導体である。

明 細 書

発明の名称：

アクリル酸エステル誘導体、混合物、高分子化合物およびフォトレジスト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アクリル酸エステル誘導体、混合物、高分子化合物およびフォトレジスト組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、集積回路素子製造に代表される電子デバイス製造分野においては、電子デバイスの高集積化に対する要求が高まっており、そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィー技術が必要とされている。

微細化の手法としては、一般に、露光光源の短波長化が行われている。具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザーや、ArFエキシマレーザーを用いた半導体素子の量産が開始されている。また、これらエキシマレーザーより短波長の、F₂エキシマレーザー、電子線、EUV（極紫外線）およびX線などについても検討が行われている。

レジスト材料には、これらの露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性などのリソグラフィー特性が求められる。

[0003] このような要求を満たすレジスト材料として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する基材成分と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型レジストが用いられている。化学増幅型レジストの基材成分としては、主に、樹脂（以下、ベース樹脂と称する）が用いられている。

たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、ベース樹脂として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂を含有しており、フォトレジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、該酸

の作用により該ベース樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する（たとえば特許文献 1 参照）。

また、ネガ型の化学増幅型レジストとしては、ベース樹脂として、アルカリ現像液に可溶性の樹脂（アルカリ可溶性樹脂）を含有し、さらに架橋剤が配合されたものが一般的に用いられている。かかるレジスト組成物は、フォトレジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、該酸の作用によりベース樹脂と架橋剤とが反応し、該ベース樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する（たとえば非特許文献 1 および 2 参照）。

[0004] 現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィー等において使用されるレジストのベース樹脂としては、波長 193 nm 付近における透明性に優れることから、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂（アクリル系樹脂）が主に用いられている。

また、フォトレジスト組成物用の高分子化合物としては、アクリロイルオキシ基から連結基を介してノルボルナンラクトン骨格やノルボルナンスルトン骨格を有する構成単位から形成される高分子化合物なども提案されている（特許文献 2 および 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2003-241385 号公報

特許文献2：特開 2001-188346 号公報

特許文献3：国際公開第 2010/001913 号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：SPIE Advances in Resist Technology and Processing XIV, Vol. 3333, p. 417-424 (1998)

非特許文献2：SPIE Advances in Resist technology and Processing XIX, Vol. 4690, p. 94-100 (2002)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述の通り、近年、半導体素子または液晶表示素子の製造においては、リソグラフィー技術の進歩によってパターンの微細化が急速に進んでいる。そのため、解像性およびラインウィドゥスラフネス（LWR）等の種々のリソグラフィー特性がこれまで以上に改善されるようなレジスト材料の開発が切望されている。そのため、フォトレジスト組成物に含有させる高分子化合物の構成単位となり得る新規な化合物の開発そのものが重要となっている。

そこで、本発明の課題は、LWRが改善され、且つ高解像度のフォトレジストパターンが形成され得るフォトレジスト組成物を提供すること、該フォトレジスト組成物を製造し得る高分子化合物を提供すること、並びに該高分子化合物を製造し得るアクリル酸エステル誘導体および混合物を提供することにある。

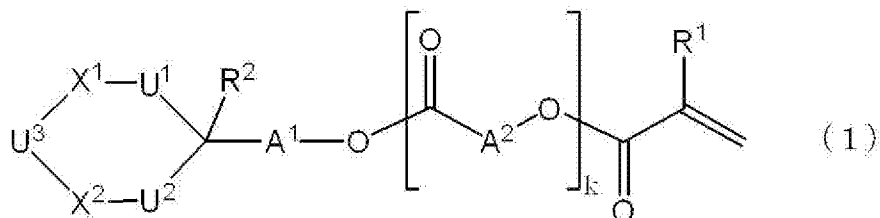
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、特定構造のアクリル酸エステル誘導体またはその混合物に由来する構成単位を有する高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物であれば、LWRが改善され、且つ高解像度のフォトレジストパターンが形成されることを見出した。

[0009] 本発明は、下記〔1〕～〔15〕に関する。

〔1〕 下記一般式（1）

〔化1〕



（一般式（1）中、 R^1 は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。 R^2 は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。

X^1 は、 —S(=O)— または $\text{—S(=O)}_2\text{—}$ を表し、 X^2 は、 —O— 、 —

S (=O) – または – S (=O)₂ – を表す。

U¹ および U² は、それぞれ独立して、単結合、または、メチレン基およびエチレン基からなる群から選択されるアルキレン基を表し、該アルキレン基は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基および炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されているもよい。

U³ は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基およびテトラメチレン基からなる群から選択されるアルキレン基、または炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキレン基を表し、該アルキレン基およびシクロアルキレン基は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基および炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されているもよい。

A¹ は、単結合または炭素数 1 ～ 10 の鎖状脂肪族炭化水素基を表す。

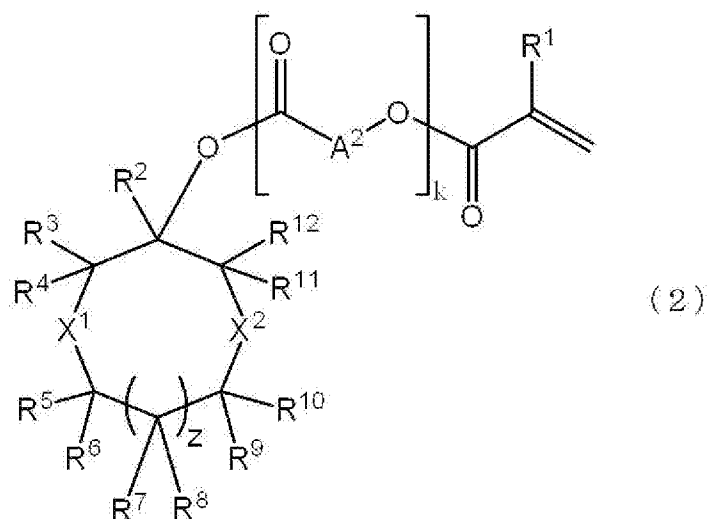
A² は、炭素数 1 ～ 10 の鎖状脂肪族炭化水素基または炭素数 3 ～ 10 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基によって置換されているもよい。

k は 0 ～ 2 の整数を表す。)

で示されるアクリル酸エステル誘導体。

[0010] [2] 下記一般式 (2)

[化2]



(一般式 (2) 中、R¹、R²、X¹、X²、A² および k は、上記 [1] に記載

の通りである。

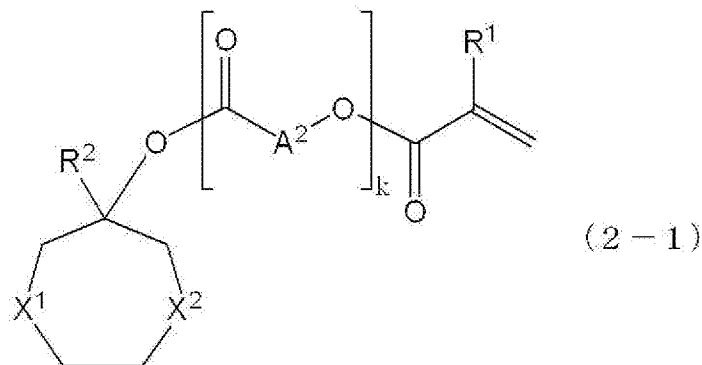
$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は0または1を表す。)

で示される、上記〔1〕のアクリル酸エステル誘導体。

[0011] 〔3〕 下記一般式(2-1)

[化3]

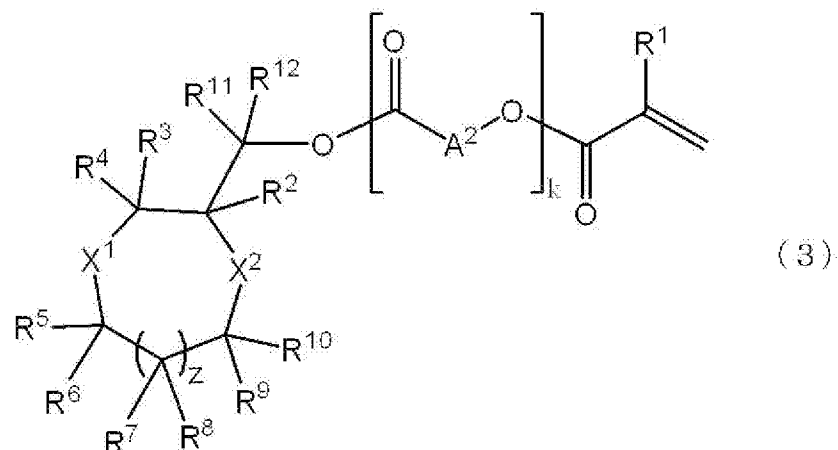


(一般式(2-1)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、上記〔1〕に記載の通りである。)

で示される、上記〔2〕のアクリル酸エステル誘導体。

[0012] 〔4〕 下記一般式(3)

[化4]



(一般式(3)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、上記〔1〕に記載

の通りである。

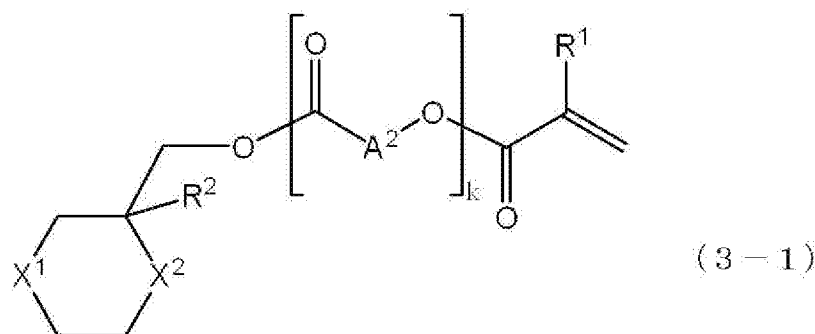
$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は0または1を表す。）

で示される、上記〔1〕のアクリル酸エステル誘導体。

[0013] 〔5〕 下記一般式（3－1）

[化5]



（一般式（3－1）中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、上記〔1〕に記載の通りである。）

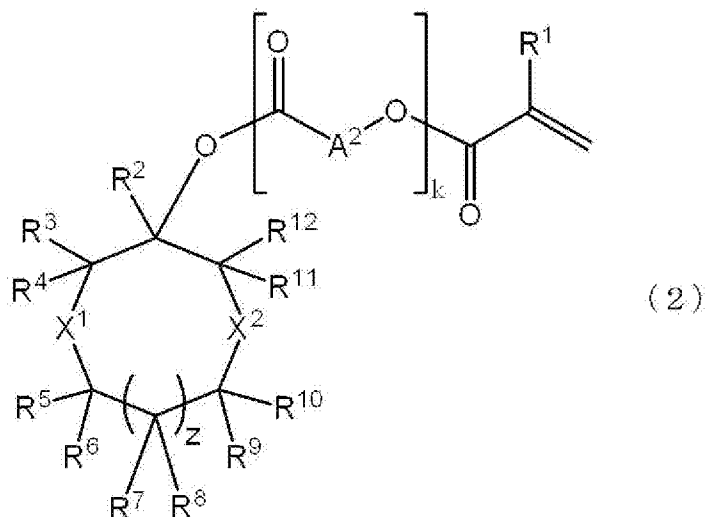
で示される、上記〔4〕のアクリル酸エステル誘導体。

[0014] 〔6〕 X^1 が $-S(=O)_2-$ であり、且つ X^2 が $-O-$ である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかのアクリル酸エステル誘導体。

〔7〕 k が0である、上記〔1〕～〔6〕のいずれかのアクリル酸エステル誘導体。

[0015] 〔8〕 下記一般式（2）

[化6]



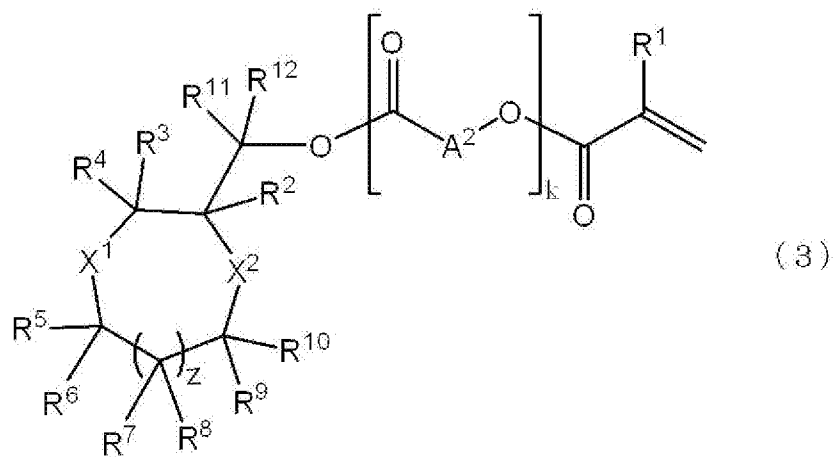
(一般式 (2) 中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、上記 [1] に記載の通りである。

$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は0または1を表す。)

で示されるアクリル酸エステル誘導体、および下記一般式 (3)

[化7]



(一般式 (3) 中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、上記 [1] に記載の通りである。

$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基

または炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

z は 0 または 1 を表す。)

で示されるアクリル酸エステル誘導体の混合物。

[0016] [9] 前記一般式 (2) で示されるアクリル酸エステル誘導体と前記一般式 (3) で示されるアクリル酸エステル誘導体との混合比率 [(2) : (3)] が、モル比で 50 : 50 ～ 95 : 5 である、上記 [8] の混合物。

[10] 前記一般式 (2) および (3) の両方において、 X^1 が $-S(=O)_2-$ であり、且つ X^2 が $-O-$ である、上記 [8] または [9] の混合物。

[11] 前記一般式 (2) および (3) の両方において k が 0 である、上記 [8] ～ [10] のいずれかの混合物。

[12] 上記 [1] ～ [7] のいずれかのアクリル酸エステル誘導体に由来する構成単位を有する高分子化合物。

[13] 上記 [1] ～ [7] のいずれかのアクリル酸エステル誘導体に由来する構成単位を 2 種以上有する高分子化合物。

[14] 上記 [8] ～ [11] のいずれかの混合物に由来する構成単位を有する高分子化合物。

[15] 光酸発生剤、溶剤、および上記 [12] ～ [14] のいずれかの高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物。

発明の効果

[0017] 本発明のアクリル酸エステル誘導体またはその混合物に由来する構成単位を有する高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物によれば、LWR が改善され、且つ高解像度のフォトレジストパターンが形成される。

発明を実施するための形態

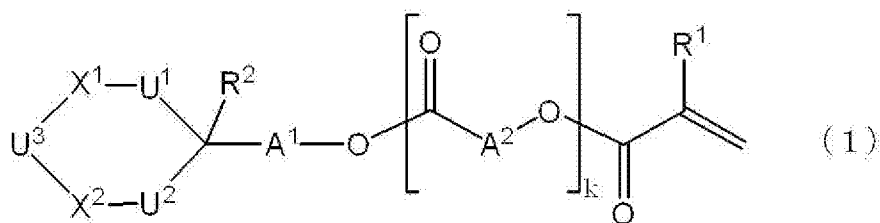
[0018] [アクリル酸エステル誘導体]

本発明のアクリル酸エステル誘導体は、下記一般式 (1) で示される。以下、一般式 (1) で示されるアクリル酸エステル誘導体を、アクリル酸エステル誘導体 (1) と称する。

アクリル酸エステル誘導体（１）は、下記の通り、分子末端に特定の極性基を含む環構造を有する。該アクリル酸エステル誘導体（１）を用いて得られる高分子化合物（つまり該アクリル酸エステル誘導体（１）に由来する構成単位を有する高分子化合物）を用いたフォトレジスト組成物であれば、ＬWRが改善され、且つ高解像度のフォトレジストパターンが形成される。

この効果が発現する原因は明らかではないが、本発明のアクリル酸エステル誘導体は、環構造中の X^1 が、 X^2 と隣接せず、 X^2 とアルキレン基またはシクロアルキレン基を介して結合していることで、アルカリ現像液への溶解性が向上し、さらに環状構造内の極性基と、光酸発生剤から発生した酸とが相互作用し易くなり、酸の拡散長が適度に短くなったことなどが原因ではないかと推定する。

[0019] [化8]



[0020] （一般式（１）中、 R^1 は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。 R^2 は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数３～１０のシクロアルキル基を表す。

X^1 は、 $-S(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ を表し、 X^2 は、 $-O-$ 、 $-S(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ を表す。

U^1 および U^2 は、それぞれ独立して、単結合、または、メチレン基およびエチレン基からなる群から選択されるアルキレン基を表し、該アルキレン基は、炭素数１～１０のアルキル基および炭素数３～１０のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも１つの置換基によって置換されているもよい。

U^3 は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基およびテトラメチレン基からなる群から選択されるアルキレン基、または炭素数３～１０のシクロア

ルキレン基を表し、該アルキレン基およびシクロアルキレン基は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基および炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも 1 つの置換基によって置換されていてもよい。

A¹は、単結合または炭素数 1 ～ 10 の鎖状脂肪族炭化水素基を表す。

A²は、炭素数 1 ～ 10 の鎖状脂肪族炭化水素基または炭素数 3 ～ 10 の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基によって置換されていてもよい。

k は 0 ～ 2 の整数を表す。)

[0021] R¹としては、水素原子、メチル基が好ましい。

R²が表す炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基（「各種」とは、直鎖状およびあらゆる分岐鎖状を含むことを示し、以下同様である。）、各種ブチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基などが挙げられる。該アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、より好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアルキル基である。

R²が表す炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基などが挙げられる。該シクロアルキル基としては、好ましくは炭素数 4 ～ 8 のシクロアルキル基、より好ましくは炭素数 4 ～ 6 のシクロアルキル基である。

以上の中でも、R²としては、解像度および LWR の観点から、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基がより好ましく、水素原子がさらに好ましい。

X¹としては、解像度および LWR の観点から、 $-S(=O)_2-$ が好ましい。また、X²としては、解像度および LWR の観点から、 $-O-$ 、 $-S(=O)_2-$ が好ましい。さらに、解像度および LWR の観点から、X¹が $-S(=O)_2-$ であり、且つ X²が $-O-$ 、 $-S(=O)_2-$ であることが好ましく、X¹が $-S(=O)_2-$ であり、且つ X²が $-O-$ であることがより好ましい。

[0022] U^1 および U^2 が表す前記アルキレン基は、前述の通り、炭素数1～10のアルキル基および炭素数3～10のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよい。該置換基としてのアルキル基およびシクロアルキル基としては、前記 R^2 が表すアルキル基およびシクロアルキル基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

U^1 としては、解像度およびLWRの観点から、メチレン基およびエチレン基からなる群から選択されるアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

また、 U^2 としては、単結合、メチレン基が好ましく、単結合がより好ましく、また、メチレン基もより好ましい。

[0023] U^3 が表す炭素数3～10のシクロアルキレン基としては、例えば、1, 2-シクロブチレン基、1, 2-シクロペンチレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロオクチレン基、1, 2-シクロデシレン基などが挙げられる。

前述の通り、 U^3 が表すアルキレン基およびシクロアルキレン基は、炭素数1～10のアルキル基および炭素数3～10のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基によって置換されていてもよい。該置換基としてのアルキル基およびシクロアルキル基としては、前記 R^2 が表すアルキル基およびシクロアルキル基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

U^3 としては、解像度およびLWRの観点から、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基およびテトラメチレン基からなる群から選択されるアルキレン基が好ましく、メチレン基およびエチレン基なる群から選択されるアルキレン基がより好ましく、エチレン基がさらに好ましい。また、これらが炭素数1～10のアルキル基で置換されていることも好ましく、これらがメチル基で置換されていることもより好ましいが、これらが無置換であることも好ましい。

[0024] A^1 および A^2 が表す炭素数1～10の鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、トリメチレン基、イソプロピリデン基などが挙げられる。該鎖状脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。該鎖状脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～5の鎖状脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1～3の鎖状脂肪族炭化水素基がより好ましく、メチレン基がさらに好ましい。

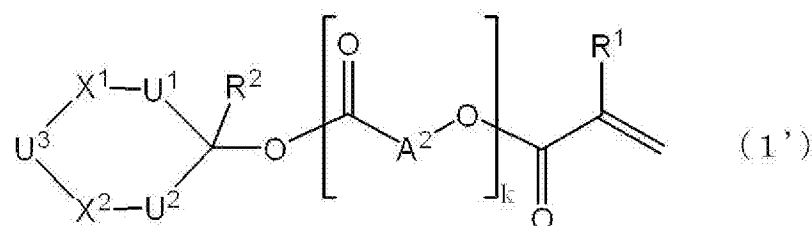
A^2 が表す炭素数3～10の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブチリデン基、1,2-シクロブチレン基、シクロペンチリデン基、1,2-シクロペンチレン基、シクロヘキシリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基などが挙げられる。該脂環式炭化水素基としては、炭素数4～6の脂環式炭化水素基が好ましい。また、該脂環式炭化水素基は、炭素数1～10のアルキル基によって置換されていてもよく、該置換基としてのアルキル基としては、前記 R^2 が表すアルキル基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

以上の中でも、 A^1 としては、単結合、メチレン基、1-メチルエチレン基が好ましく、単結合、メチレン基がより好ましく、単結合がさらに好ましく、またメチレン基もさらに好ましい。

また、 k は0～2の整数を表し、0または1が好ましく、0がより好ましい。

なお、「単結合である」とは、何ら基を介さずに直接結合していることを意味し、例えば A^1 が単結合である場合、前記一般式(1)で示されるアクリル酸エステル誘導体は、下記一般式(1')で示されることになる。

[化9]

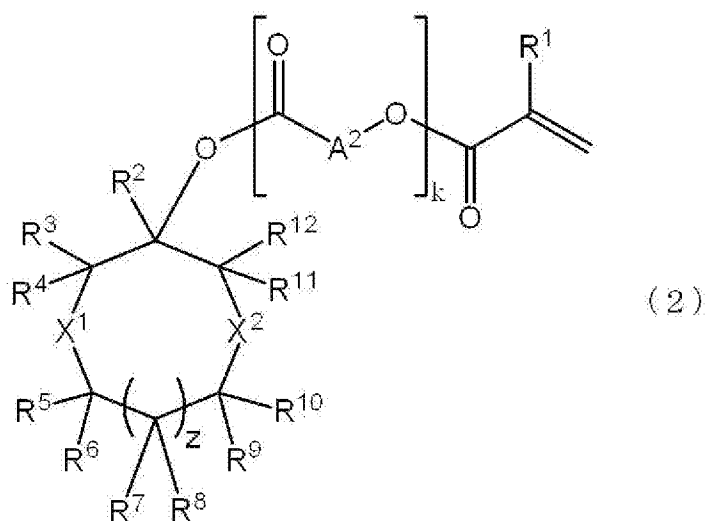


(上記一般式(1')中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 U^1 、 U^2 、 U^3 、 A^2 および

k は、前記一般式（１）中のものと同じである。）

[0025] また、本発明のアクリル酸エステル誘導体（１）の中でも、解像度および LWR の観点から、下記一般式（２）または（３）で示されるアクリル酸エステル誘導体がより好ましく、下記一般式（２－１）または（３－１）で示されるアクリル酸エステル誘導体がさらに好ましい。

[0026] [化10]



（一般式（２）中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、前記一般式（１）中のものと同じである。

$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。

z は 0 または 1 を表す。）

一般式（２）中の R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k の好ましいものは、一般式（１）中において説明したものと同一である。

$R^3 \sim R^{10}$ が表す炭素数 1 ～ 10 のアルキル基および炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基としてはいずれも、前記した一般式（１）中の R^2 が表すアルキル基およびシクロアルキル基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

$R^3 \sim R^{10}$ としては、いずれも、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基がより好ましく、水素原子

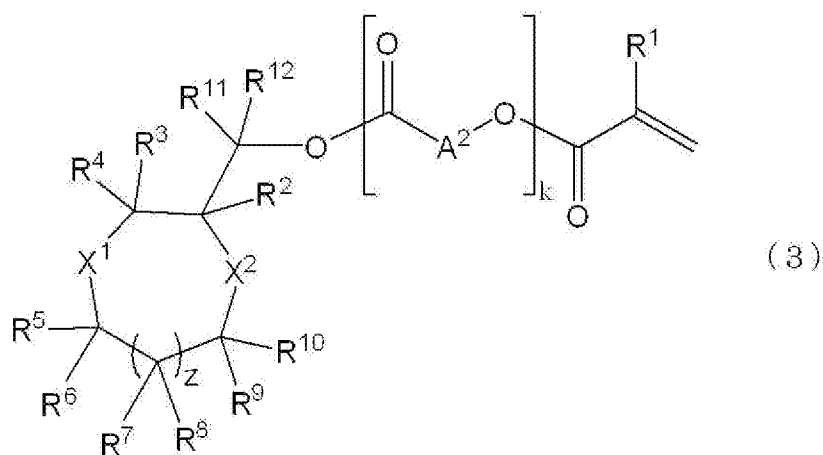
がさらに好ましい。

R^{11} および R^{12} が表す炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数1または2のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R^{11} および R^{12} としては、水素原子が好ましい。

z としては0が好ましい。

[0027] [化11]



(一般式(3)中、 R^1, R^2, X^1, X^2, A^2 および k は、前記一般式(1)中のものと同じである。

$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は0または1を表す。)

一般式(3)中の R^1, R^2, X^1, X^2, A^2 および k の好ましいものは、一般式(1)中において説明したものと同じである。

$R^3 \sim R^{10}$ が表す炭素数1～10のアルキル基および炭素数3～10のシクロアルキル基としてはいずれも、前記した一般式(1)中の R^2 が表すアルキル基およびシクロアルキル基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

$R^3 \sim R^{10}$ としては、いずれも、水素原子、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、水素原子、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、水素原子

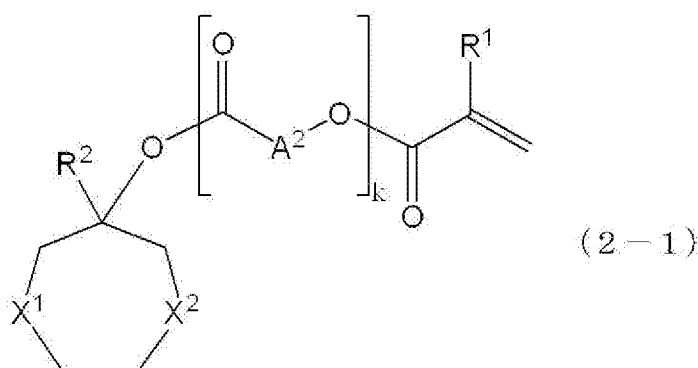
がさらに好ましい。

R^{11} および R^{12} が表す炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、各種プロピル基などが挙げられる。これらの中でも、炭素数1または2のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R^{11} および R^{12} としては、水素原子が好ましい。

z としては0が好ましい。

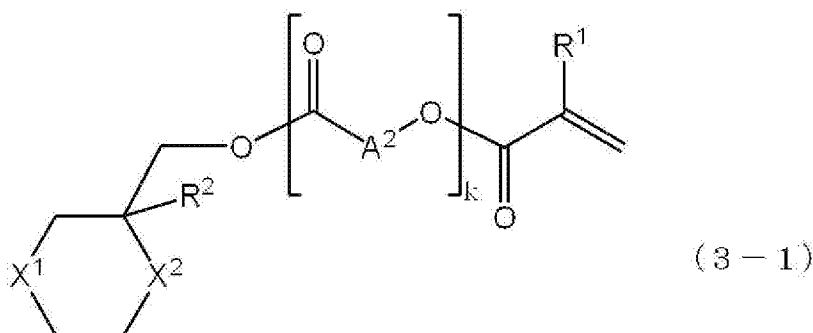
[0028] [化12]



(一般式(2-1)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、前記一般式(1)中のものと同じである。)

一般式(2-1)中の R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k の好ましいものは、一般式(1)中において説明したものと同一である。

[0029] [化13]



(一般式(3-1)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、前記一般式(1)中のものと同じである。)

一般式(3-1)中の R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k の好ましいものは、一般式(1)中において説明したものと同一である。

[0030] [混合物]

本発明は、前記アクリル酸エステル誘導体（１）を２種以上混合した混合物をも提供する。該混合物としては、前記一般式（２）で示されるアクリル酸エステル誘導体〔以下、アクリル酸エステル誘導体（２）と称する。〕と、前記一般式（３）で示されるアクリル酸エステル誘導体〔以下、アクリル酸エステル誘導体（３）と称する。〕との混合物が好ましい。さらに、アクリル酸エステル誘導体（２）およびアクリル酸エステル誘導体（３）それぞれにおいて、各基の好ましいものは前記の通りである。特に、アクリル酸エステル誘導体（２）およびアクリル酸エステル誘導体（３）の両方において、 X^1 が $-S(=O)_2-$ であり、且つ X^2 が $-O-$ である混合物が好ましい。また、アクリル酸エステル誘導体（２）およびアクリル酸エステル誘導体（３）の両方において、 k が０である混合物が好ましい。

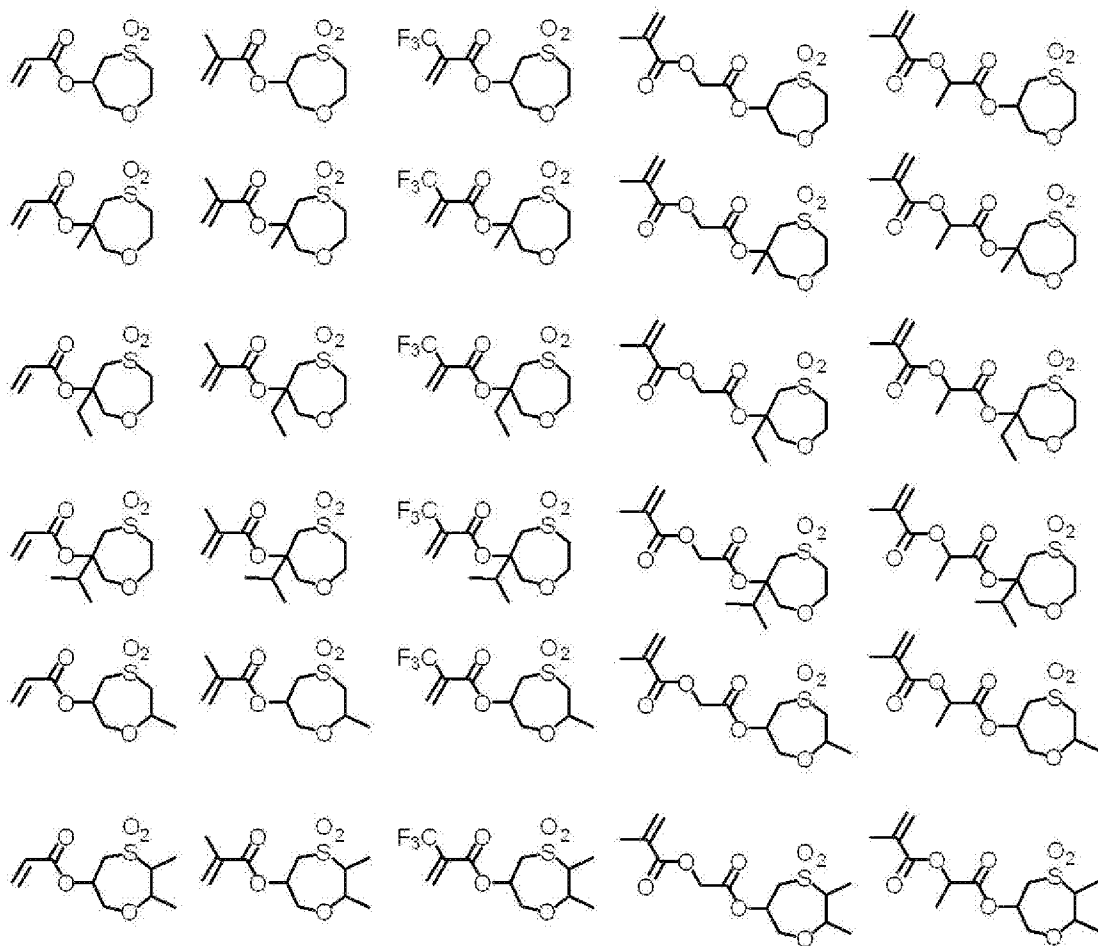
アクリル酸エステル誘導体（２）とアクリル酸エステル誘導体（３）との混合比率〔アクリル酸エステル誘導体（２）：アクリル酸エステル誘導体（３）〕は、解像度およびＬＷＲの観点から、モル比で、好ましくは５０：５０～９５：５、より好ましくは６０：４０～９５：５、さらに好ましくは６０：４０～９０：１０、特に好ましくは７０：３０～９０：１０である。

該混合物を用いて得られる高分子化合物（つまり該混合物に由来する構成単位を有する高分子化合物）を用いたフォトレジスト組成物であれば、ＬＷＲが改善され、且つ高解像度のフォトレジストパターンが形成される。ここで、「混合物に由来する構成単位」とは、混合物が含有する本発明のアクリル酸エステル誘導体に由来する構成単位すべてのことを示す。

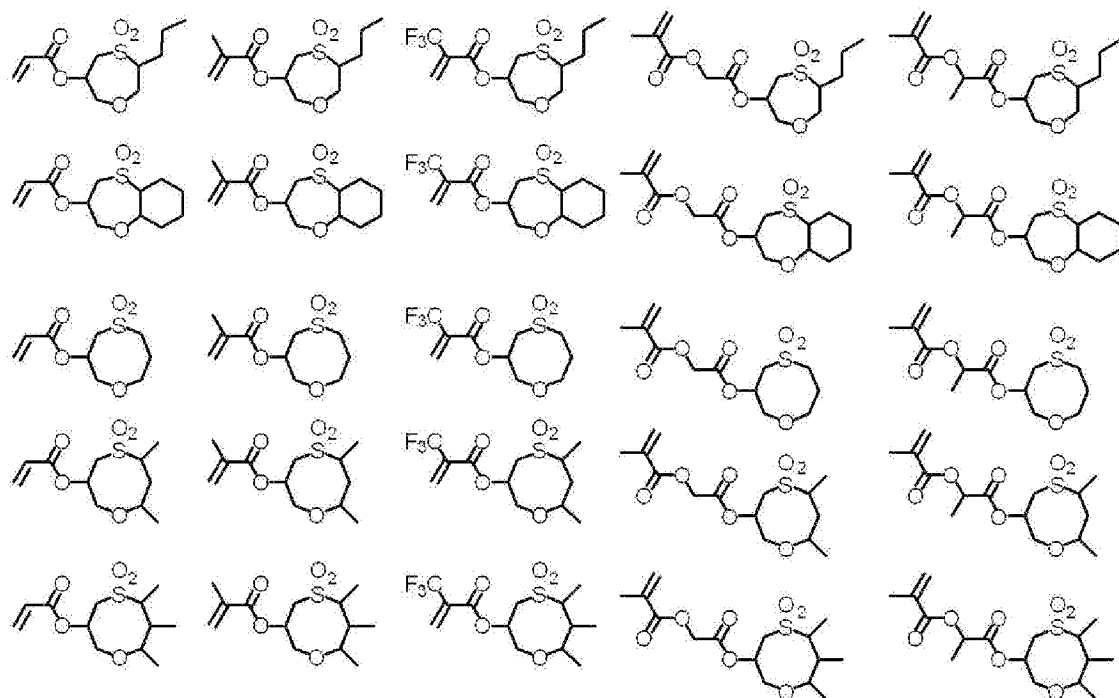
[0031] 本発明のアクリル酸エステル誘導体の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されるものではない。

[0032]

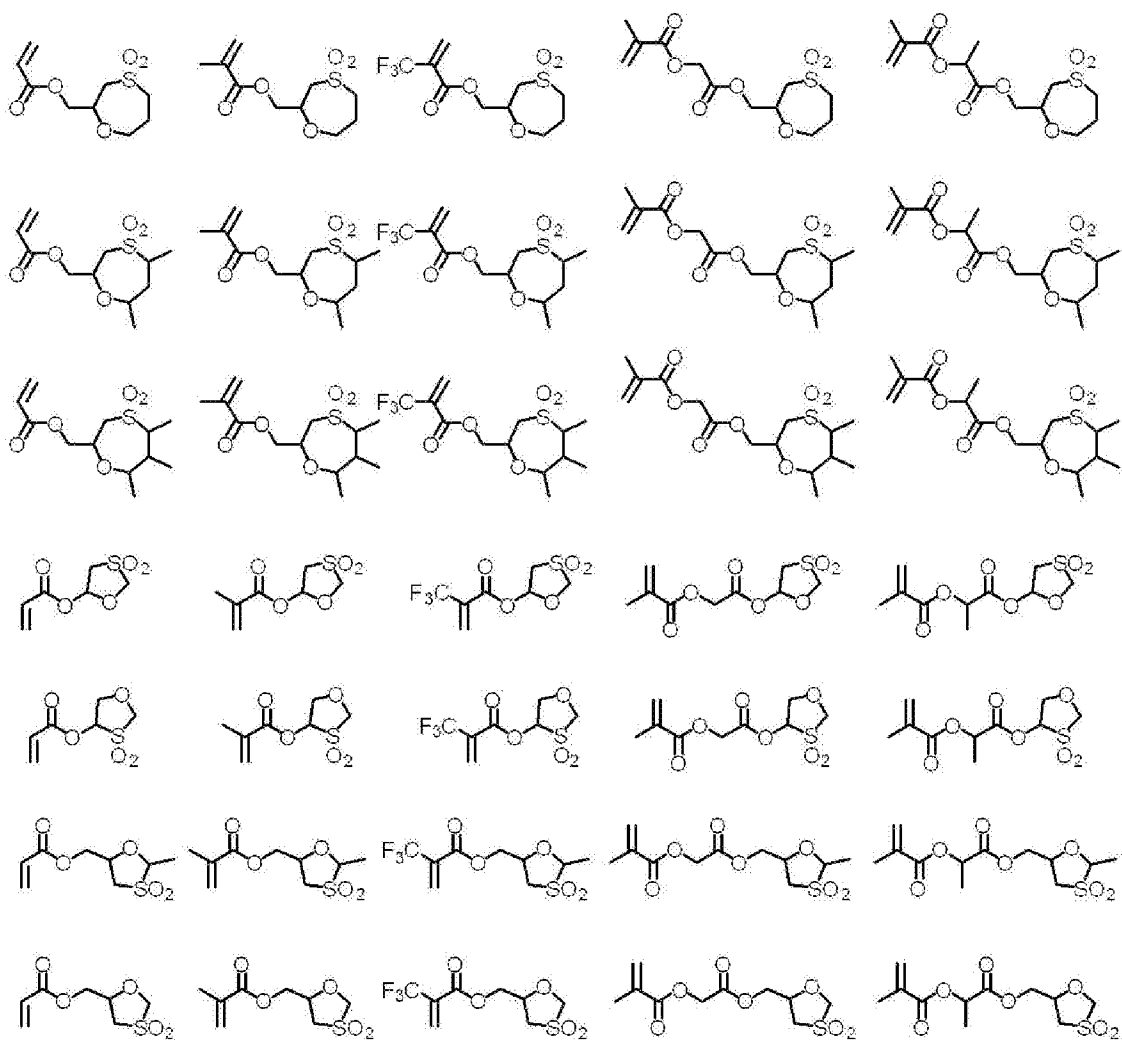
[化14]



[0033] [化15]

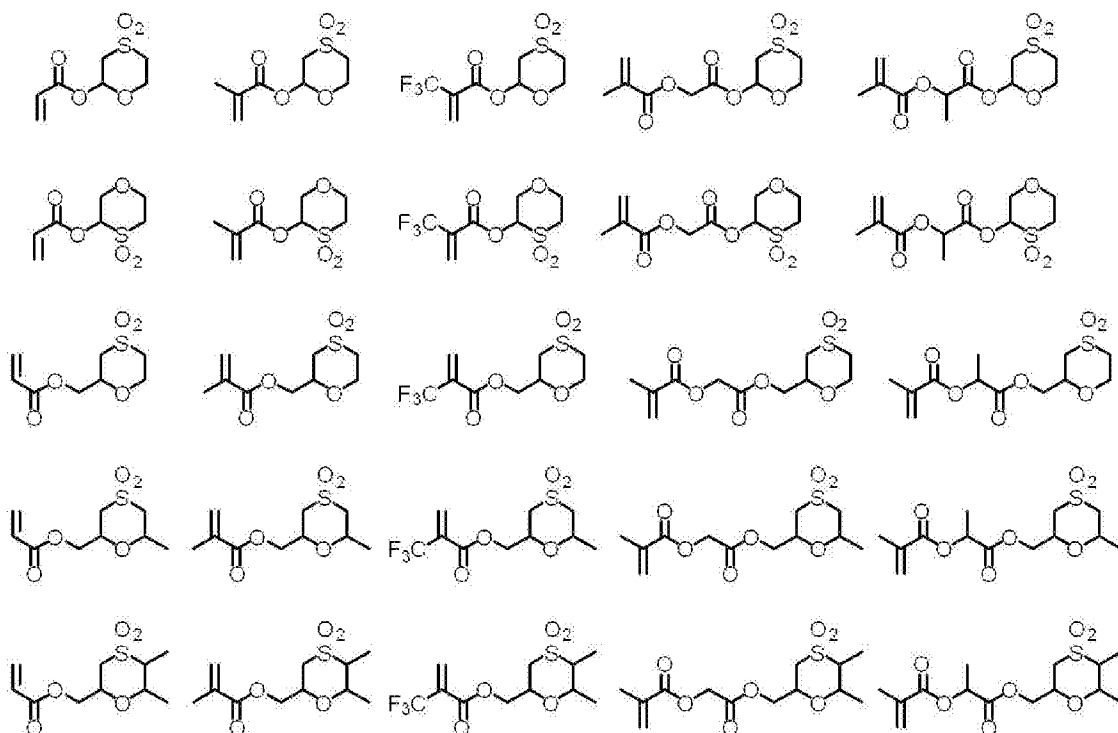


[0034] [化16]

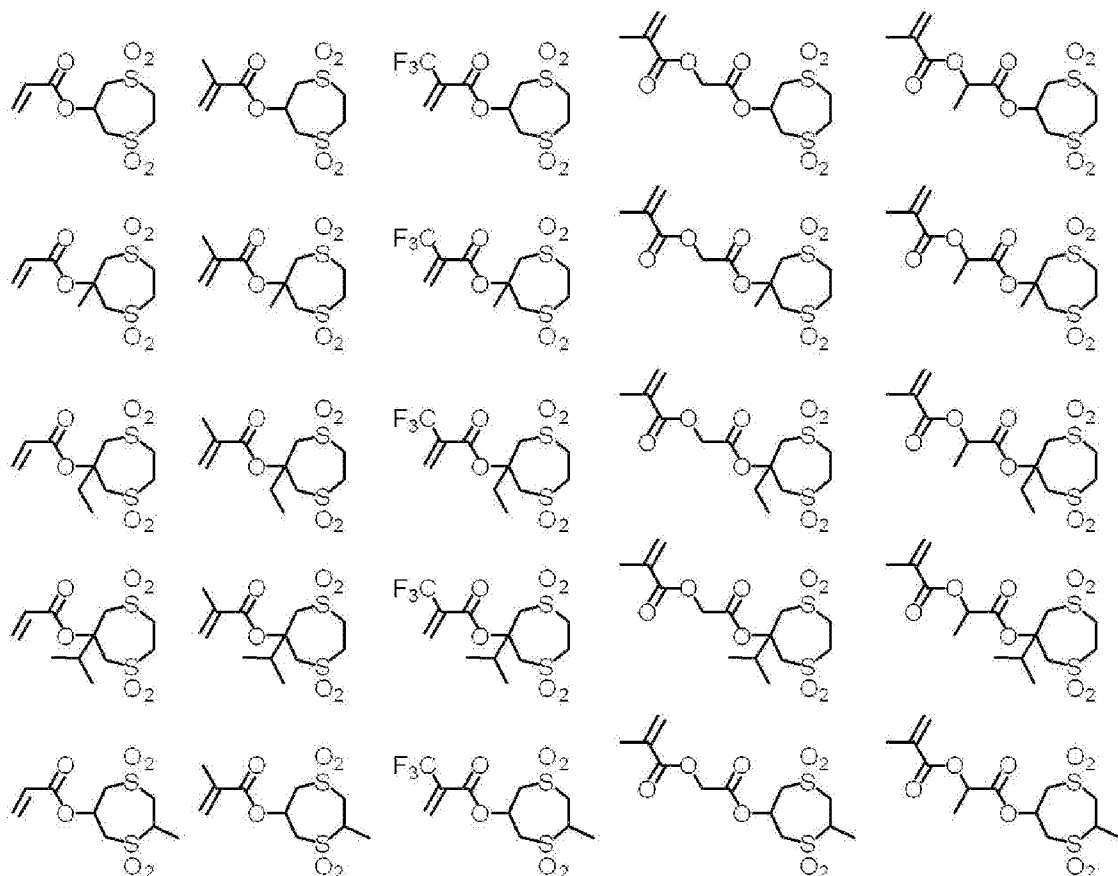


[0035]

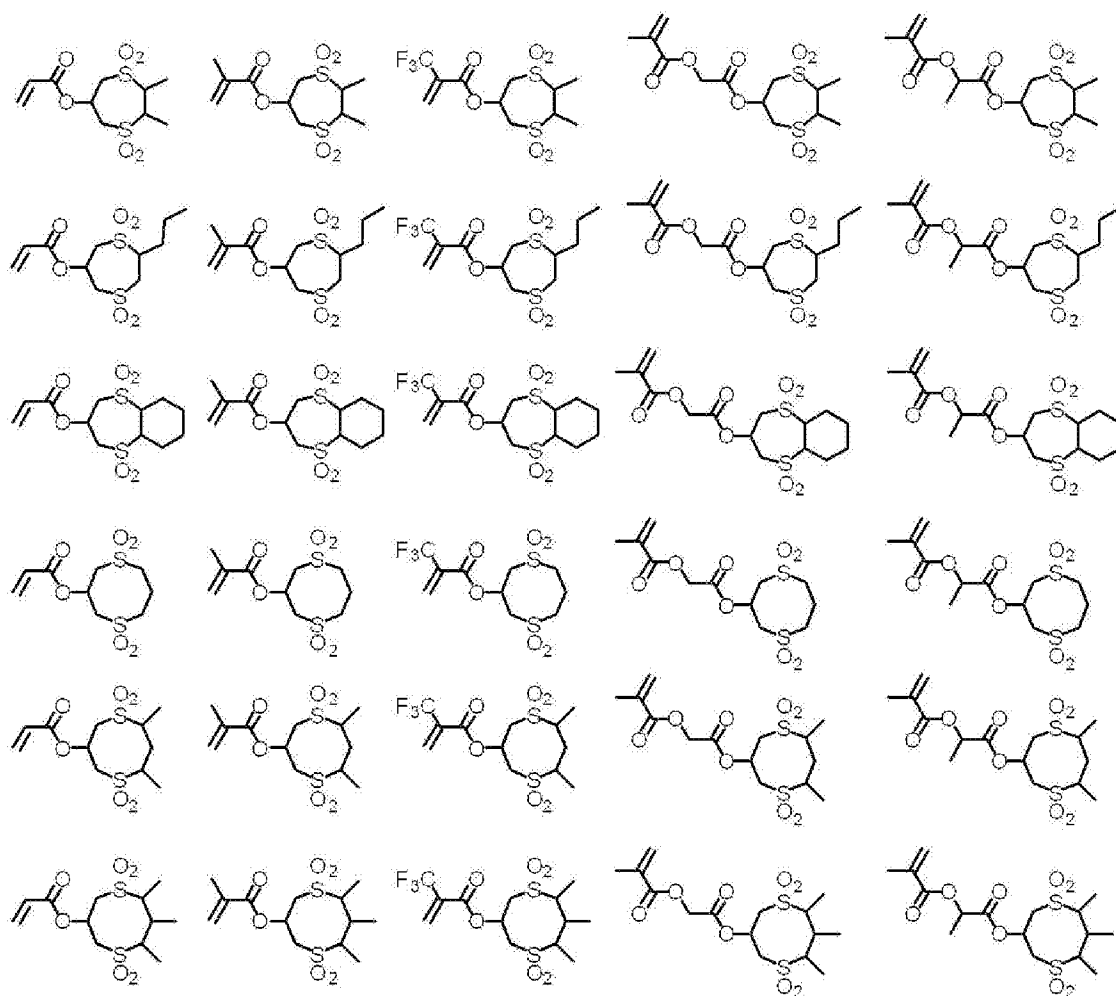
[化17]



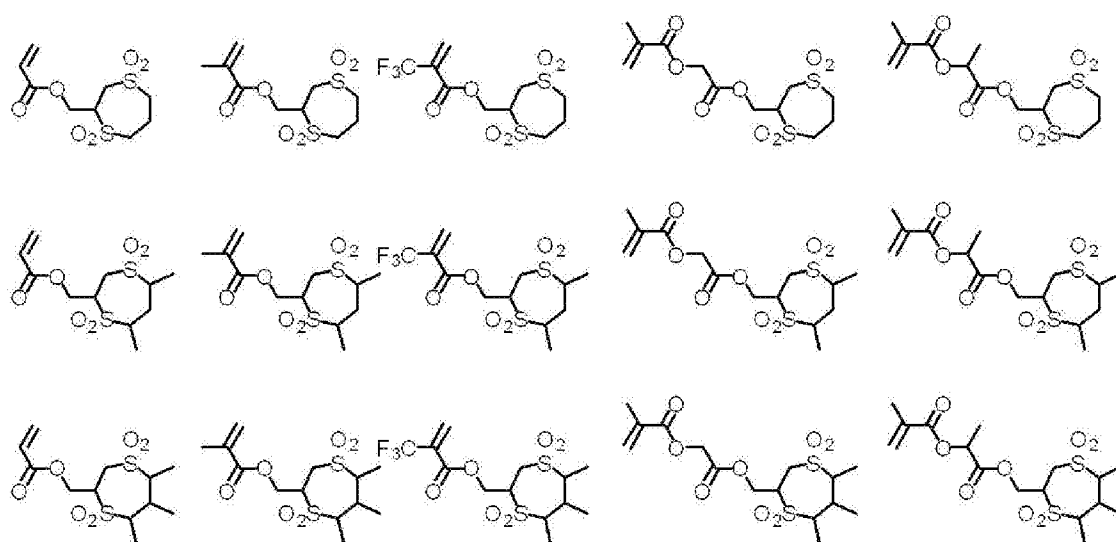
[0036] [化18]



[0037] [化19]

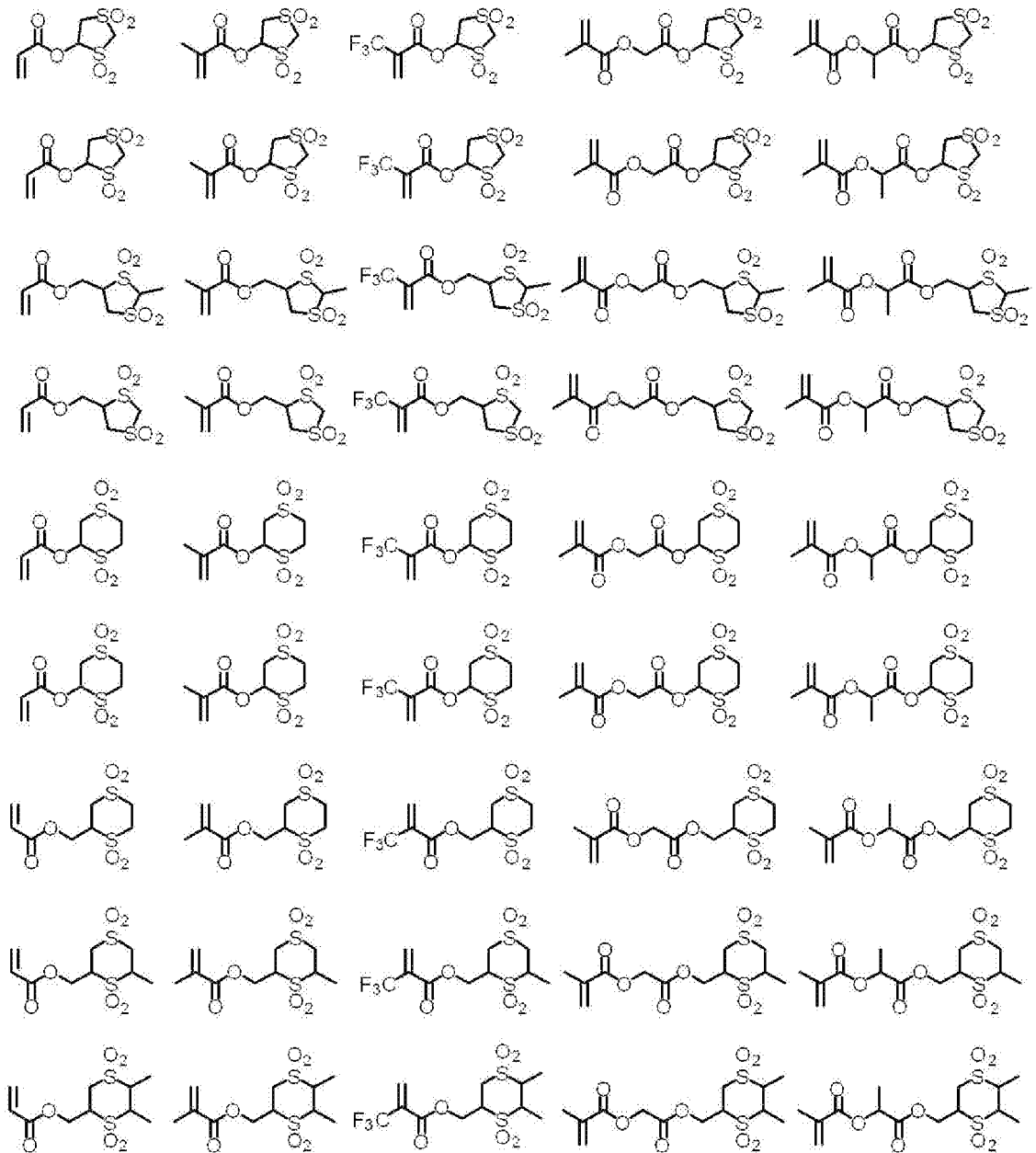


[0038] [化20]



[0039]

[化21]



[0040] (アクリル酸エステル誘導体 (1) の製造方法)

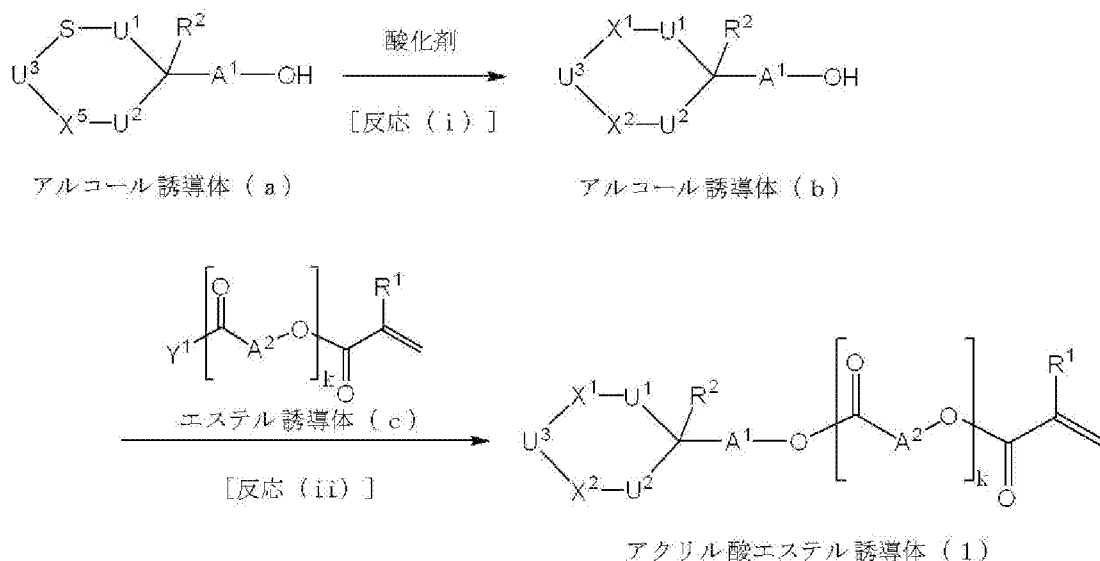
本発明のアクリル酸エステル誘導体 (1) の製造方法に特に制限はなく、公知の化学反応を利用および応用することができる。

例えば、下記化学反応式 1 に示すように、酸化剤によってアルコール誘導体 (a) を酸化してアルコール誘導体 (b) とし [以下、この反応を反応 (i) と称する。]、次いで、アルコール誘導体 (b) とエステル誘導体 (c) とを反応させる [以下、この反応を反応 (ii) と称する。] ことにより、

アクリル酸エステル誘導体 (1) を製造できる。

[化22]

化学反応式 1



[0041] 上記化学反応式 1 中、 R^1 、 R^2 、 A^1 、 A^2 、 U^1 、 U^2 、 U^3 、 X^1 、 X^2 および k は、前記一般式 (1) 中のものと同じであり、好ましいものも同じである。

X^5 は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。なお、アルコール誘導体 (a) 中の X^5 が $-O-$ である場合、アルコール誘導体 (b) 中の X^2 は $-O-$ となる。アルコール誘導体 (a) 中の X^5 が $-S-$ である場合、アルコール誘導体 (b) 中の X^2 は、 $-S(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ となる。

Y^1 は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、または $R^{13}-C(=O)-O-$ を表す。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられるが、取扱い性の容易さなどの観点から、塩素原子が好ましい。該 R^{13} は、炭素数 1~10 (好ましくは 1~5) のアルキル基、炭素数 3~10 (好ましくは 4~6) のシクロアルキル基、炭素数 6~12 (好ましくは 6) のアリール基、炭素数 6~12 (好ましくは 6) のハロゲン置換アリール基、ビニル基、アルキル置換ビニル基 (アルキル基部位の炭素数は 1~10、好ましくは 1~5、より好ましくは 1~3)、メトキシ基またはエトキシ基である。 R^{13} としては、炭素数 1~10 のアルキル基、ビニル基

、１－メチルビニル基、メトキシ基、エトキシ基が好ましく、ｔ－ブチル基、ビニル基、１－メチルビニル基、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0042] (反応(i))

反応(i)は、酸化剤によってアルコール誘導体(a)を酸化する反応であり、アルコール誘導体(b)が得られる。

反応(i)において用いる酸化剤としては、例えば、過酸、過酸化物が挙げられる。過酸としては、例えば、過ギ酸、過酢酸、トリフルオロ過酢酸、過安息香酸、ｍ－クロロ過安息香酸、モノペルオキシフタル酸等の過カルボン酸などの有機過酸；過マンガン酸などの無機過酸；およびこれらの塩が挙げられる。該塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が挙げられる。

過酸として有機過酸を用いる場合、該有機過酸は、平衡過ギ酸、平衡過酢酸などの平衡過酸を利用してもよい。平衡過酸を利用する場合には、例えば、所望の過酸に対応する酸（例えば、過ギ酸に対応するのはギ酸、過酢酸に対応するのは酢酸）と過酸化水素とを組み合わせる反応系に添加すればよい。これにより、反応系において所望の有機過酸（例えば、過ギ酸、過酢酸など）が生成し、酸化剤として機能する。さらに、平衡過酸を用いる場合には、触媒として、硫酸などの強酸を使用してもよい。

また、過酸化物としては、例えば、過酸化水素、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、並びにペルオキシ酸およびその塩などが挙げられる。過酸化水素は希釈せずにそのまま用いてもよいが、取扱い容易性の観点から、適当な溶媒（例えば、水）で希釈して、例えば、２０～６５質量％過酸化水素水、好ましくは２０～４０質量％過酸化水素水として用いることもできる。

[0043] なお、過酸化物として過酸化水素が用いられる場合には、金属化合物が併用されることが多い。過酸化水素と共に金属化合物が併用される場合の具体的な形態（金属化合物の種類やその使用量）については、特開２００７－３１３５５号公報の段落[0036]～[0041]の記載が適宜参照され得

る。

酸化剤としては、好ましくは有機過酸、より好ましくは平衡過酸、さらに好ましくは平衡過酸として得られる過ギ酸である。

酸化剤の使用量に特に制限はないが、経済性および後処理の容易さの観点から、アルコール誘導体 (a) 1 モルに対して、好ましくは 0.5 ~ 10 モル、より好ましくは 0.8 ~ 4 モルである。

[0044] 反応 (i) は、溶媒の存在下または非存在下で実施できるが、溶媒の存在下で行うことが好ましい。

溶媒としては、反応を阻害しない限り特に制限はないが、例えば、水；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、シメンなどの芳香族炭化水素；塩化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル；ギ酸、酢酸などのカルボン酸等が挙げられる。溶媒は、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

反応 (i) を溶媒の存在下で行う場合、溶媒の使用量は、経済性および後処理の容易さの観点から、アルコール誘導体 (a) 1 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 20 質量部、より好ましくは 0.3 ~ 10 質量部である。また、平衡過酸を酸化剤として用いる場合、反応速度および収率の観点からは、溶媒は水を含むことが好ましく、溶媒として水を単独で用いることがより好ましい。

反応 (i) における反応温度は特に制限されず、所望の反応速度、反応の選択性、および酸化剤の種類などを考慮して適宜決定され得るが、好ましくは -40 ~ 100 °C、より好ましくは 10 ~ 80 °C、さらに好ましくは 15 ~ 50 °C である。

[0045] 酸化剤として平衡過酸を用いる場合、溶媒の存在下または非存在下、過酸に対応する酸（例えば、過ギ酸に対応するのはギ酸、過酢酸に対応するのは酢酸）とアルコール誘導体 (a) を含有する混合溶液中へ、過酸化水素を添加（好ましくは滴下）する方法が好ましい。急激な温度上昇をさせない限り

、添加時間（滴下時間）に特に制限はなく、例えば30分～24時間の範囲で適宜調整すればよい。

特に制限されるわけではないが、ガスクロマトグラフィー分析によるアルコール誘導体（a）の消失の確認をもって、反応（i）が終了したと判断できる。

なお、反応（i）は、バッチ方式、セミバッチ方式、連続方式などのいずれの方法でも実施可能である。

[0046] 反応（i）の酸化反応の終了後は、還元剤を添加することにより、反応せずに残存した酸化剤をクエンチすることが好ましい。該還元剤に特に制限はないが、例えば、亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムなどの亜硫酸塩；ジメチルスルフィドおよびジフェニルスルフィドなどのスルフィド等が挙げられる。

反応せずに残存した酸化剤をクエンチするための還元剤の使用量に特に制限はないが、反応系内に残存した酸化剤に対して1～5等量であることが好ましい。

[0047] （反応（ii））

反応（ii）は、アルコール誘導体（b）とエステル誘導体（c）との反応であり、アクリル酸エステル誘導体（1）が得られる。

反応（ii）で用いられるエステル誘導体（c）の具体例としては、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロリド、2-トリフルオロメチルアクリル酸クロリドなどのカルボン酸ハライド；アクリル酸、メタクリル酸、2-トリフルオロメチルアクリル酸などのカルボン酸；アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、アクリル酸ピバリン酸無水物、アクリル酸2, 4, 6-トリクロロ安息香酸無水物、メタクリル酸ピバリン酸無水物、メタクリル酸2, 4, 6-トリクロロ安息香酸無水物、2-トリフルオロメチルアクリル酸無水物、2-トリフルオロメチルアクリル酸ピバリン酸無水物、2-トリフルオロメチルアクリル酸2, 4, 6-トリクロロ安息香酸無水物などの酸無水物等が挙げられる。

エステル誘導体 (c) の使用量は、経済性および後処理の容易さの観点から、アルコール誘導体 (b) 1 モルに対して、0.8～5 モルが好ましく、0.8～3 モルがより好ましい。

[0048] 反応 (ii) は、酸性化合物または塩基性化合物の存在下で実施することが好ましい。

酸性化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、クロロ酢酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。これらの中でも、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸が好ましい。酸性化合物は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

塩基性化合物としては、例えば、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロ[2.2.2]オクタンなどの第三級アミン；ピリジン、2,6-ルチジンなどの含窒素複素環式芳香族化合物などが挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、第三級アミンが好ましく、第三級アミンがより好ましく、トリエチルアミンがさらに好ましい。塩基性化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

反応 (ii) は、塩基性化合物の存在下に実施することがより好ましい。

酸性化合物および塩基性化合物の使用量は、経済性および後処理の観点から、それぞれ、0.1～5 モルが好ましく、0.1～3 モルがより好ましい。

[0049] 反応 (ii) は、溶媒の存在下または非存在下で実施できる。

該溶媒としては、反応を阻害しなければ特に制限はないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、シ

メンなどの芳香族炭化水素；塩化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、t-ブタノール、s-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

反応(ii)を溶媒の存在下で行う場合、溶媒の使用量は、経済性および後処理の容易さの観点から、アルコール誘導体(b) 1質量部に対して0.1～30質量部が好ましく、0.1～15質量部がより好ましい。

[0050] 反応(ii)における反応温度は、アルコール誘導体(b)の種類によっても異なるが、好ましくは-50～150℃、より好ましくは-10～100℃、さらに好ましくは-10～50℃である。また、反応圧力に特に制限はないが、通常、0.01～0.1MPaが好ましく、常圧がより好ましい。

[0051] 反応(ii)の実施方法としては、溶媒の存在下または非存在下、アルコール誘導体(b)および必要に応じて酸性化合物または塩基性化合物を含有する溶液中へ、エステル誘導体(c)を添加（好ましくは滴下）する方法が好ましい。急激な温度上昇をさせない限り、添加時間（滴下時間）に特に制限はなく、例えば30分～24時間の範囲で適宜調整すればよい。

特に制限されるわけではないが、ガスクロマトグラフィー分析によるアルコール誘導体(b)の消失の確認をもって、反応(ii)が終了したと判断できる。

なお、反応(ii)は、バッチ方式、セミバッチ方式、連続方式などのいずれの方法でも実施可能である。

[0052] 反応(ii)は、必要に応じて、水およびアルコールからなる群から選択される少なくとも1種を添加することにより停止させることもでき、また、そうすることが好ましい。該アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなどが挙げられる。水として

は、例えば、イオン交換水、蒸留水、RO (Reverse Osmosis) 水などが挙げられるが、特にこれらに制限されない。

水およびアルコールからなる群から選択される少なくとも1種を添加する場合、その使用量は、アルコール誘導体 (b) に対して過剰量のエステル誘導体 (c) を用いた場合には、残存しているエステル誘導体 (c) 1モルに対して、1モル以上使用することが好ましい。このようにして反応系内に残存しているエステル誘導体 (c) を完全に分解することで、副生物の生成を抑制できる。

[0053] 反応 (ii) によって得られたアクリル酸エステル誘導体 (1) は、必要に応じて常法により分離精製するのが好ましい。

例えば、反応混合物を水洗した後、濃縮し、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、再結晶などの通常の有機化合物の分離精製に用いられる方法により分離精製することができる。また、必要に応じて、ニトロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸などのキレート剤処理、または、ゼータプラス (商品名; スリーエムジャパン株式会社製)、プロテゴ (製品名; 日本マイクロリス株式会社製) などの金属除去フィルター処理により、得られたアクリル酸エステル誘導体 (1) 中の金属含有量を減少させることも可能である。

なお、前記反応 (i) で原料として使用するアルコール誘導体 (a) が2種以上の混合物である場合、以上のようにして得られるアクリル酸エステル誘導体 (1) も2種以上の混合物となる。必要に応じて、それぞれ分離してから後述する高分子化合物の製造に利用してもよいし、混合物のまま後述する高分子化合物の製造に利用してもよい。

[0054] (アルコール誘導体 (a) の入手方法および製造方法)

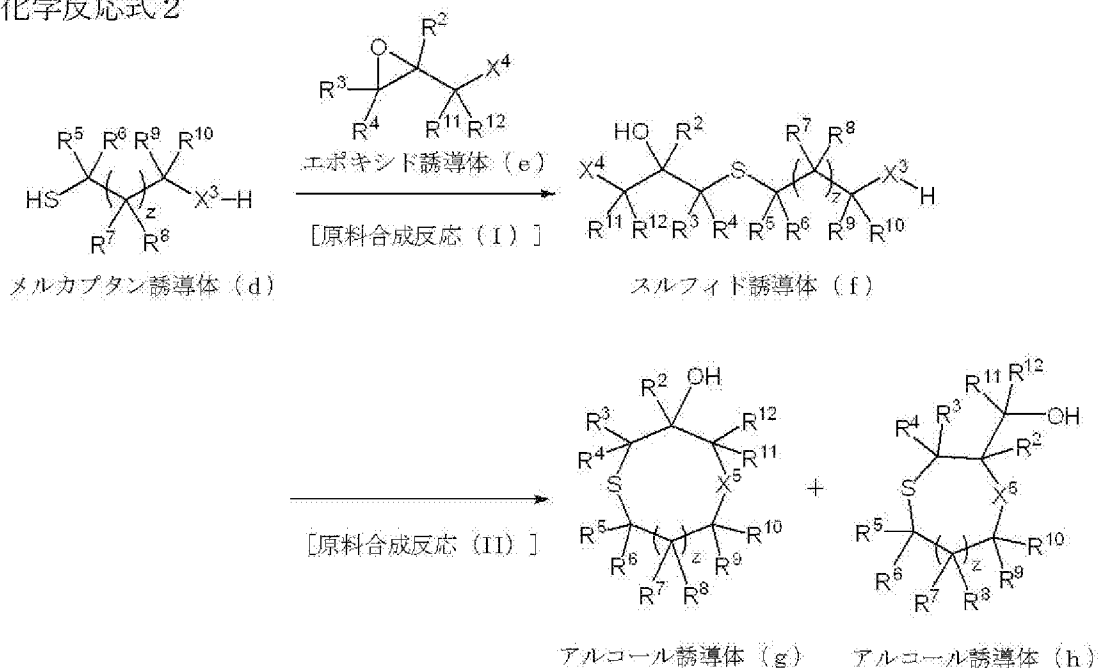
ここで、前記反応 (i) の原料として用いるアルコール誘導体 (a) の入手方法および製造方法について説明する。

反応 (i) において用いられるアルコール誘導体 (a) の入手方法に特に制限はない。工業的に入手してもよいし、公知の化学反応を利用および応用することによって合成することもできる。

例えば、アルコール誘導体（a）の中でも下記一般式で示されるアルコール誘導体（g）およびアルコール誘導体（h）の製造方法を下記化学反応式2に示す。下記化学反応式2に示すように、メルカプタン誘導体（d）とエポキシド誘導体（e）を反応〔以下、この反応を原料合成反応（I）と称する。〕させてスルフィド誘導体（f）を得、その後、スルフィド誘導体（f）を環化させる〔以下、この反応を原料合成反応（II）と称する。〕ことにより、下記アルコール誘導体（g）およびアルコール誘導体（h）に代表されるアルコール誘導体（a）を製造できる。

[0055] [化23]

化学反応式2



[0056] 上記化学反応式2中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{12}$ および z は、前記一般式（2）および（3）中のものと同じであり、好ましいものも同じである。

X^3 は、硫黄原子または酸素原子を表す。また、 X^4 はハロゲン原子である。該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられるが、取扱い容易性の観点などから、塩素原子が好ましい。

また、 X^5 は、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ を表す。

[0057] (原料合成反応 (I))

原料合成反応 (I) は、メルカプタン誘導体 (d) とエポキシド誘導体 (

e) との反応であり、スルフィド誘導体 (f) が得られる。

メルカプタン誘導体 (d) としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、4-メルカプト-2-メチル-1-オール、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオールなどが挙げられる。これらの中でも、工業的な入手容易性および最終的に得られるフォトレジスト組成物の性能（例えば、現像溶液への溶解速度および解像性など）の観点から、2-メルカプトエタノールが好ましい。

また、エポキシド誘導体 (e) としては、例えば、2-（クロロメチル）オキシラン（別名：エピクロロヒドリン）、2-（ブロモメチル）オキシラン、2-（クロロメチル）-2-クロロオキシランなどが挙げられる。これらの中でも、工業的な入手容易性の観点から、2-（クロロメチル）オキシラン（別名：エピクロロヒドリン）が好ましい。

エポキシド誘導体 (e) の使用量に特に制限はないが、経済性および後処理の容易さの観点から、メルカプタン誘導体 (d) 1 モルに対して、0.8～5 モルが好ましく、0.8～3 モルがより好ましい。

[0058] 原料合成反応 (1) は、酸性化合物または塩基性化合物の存在下で実施すること好ましい。

酸性化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、クロロ酢酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。これらの中でも、塩酸、硫酸が好ましい。酸性化合物は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

塩基性化合物としては、例えば、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩；トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジアザビスクロ[2, 2, 2]オクタン

などの第三級アミン；ピリジン、2, 6-ルチジンなどの含窒素複素環式芳香族化合物などが挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属重炭酸塩、第三級アミン、含窒素複素環式芳香族化合物が好ましく、含窒素複素環式芳香族化合物がより好ましく、ピリジンがさらに好ましい。

原料合成反応（1）は、塩基性化合物の存在下に実施することがより好ましい。

酸性化合物および塩基性化合物の使用量に特に制限はないが、経済性および後処理の容易さの観点から、メルカプタン誘導体（d）1モルに対して、0.01～10モルが好ましく、0.01～1モルがより好ましい。

[0059] 原料合成反応（1）は、溶媒の存在下または非存在下で実施できる。

該溶媒としては、反応を阻害しなければ特に制限はなく、例えば、水；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、キシレン、シメンなどの芳香族炭化水素；塩化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、t-ブタノール、s-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの中でも、水、エーテル、アルコール、ニトリル、非プロトン性極性溶媒が好ましい。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

原料合成反応（1）を溶媒の存在下で実施する場合、溶媒の使用量は、経済性および後処理の容易さの観点から、メルカプタン誘導体（d）1質量部に対して0.1～20質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。

[0060] 原料合成反応（1）における反応温度は、メルカプタン誘導体（d）、エポキシド誘導体（e）および溶媒の種類によっても異なるが、好ましくは-50～100℃、より好ましくは-10～50℃、さらに好ましくは0～4

0℃である。また、反応圧力に特に制限はないが、通常、常圧下で実施することが簡便であり好ましい。

原料合成反応（I）の実施方法としては、溶媒の存在下または非存在下、メルカプタン誘導体（d）と必要に応じて使用する酸性化合物または塩基性化合物との混合溶液へ、エポキシド誘導体（e）を添加（好ましくは滴下）する方法が好ましい。急激な温度上昇をさせない限り、添加時間（滴下時間）に特に制限はなく、例えば30分～24時間の範囲で適宜調整すればよい。

[0061] 原料合成反応（I）で得られるスルフィド誘導体（f）を含んだ反応混合液から適宜、スルフィド誘導体（f）を分離精製してもよいが、分離精製することなく、そのまま次の原料合成反応（II）の原料として用いることも可能であり、またそうする方が簡便であり、製造コストの観点からも好ましい。

[0062] （原料合成反応（II））

原料合成反応（II）は、スルフィド誘導体（f）を環化させる反応である。

原料合成反応（II）は、酸性化合物または塩基性化合物の存在下を実施することが好ましい。該酸性化合物および塩基性化合物としては、前記原料合成反応（I）で説明した酸性化合物および塩基性化合物と同じものが使用できる。酸性化合物および塩基性化合物はそれぞれ、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、第三級アミンが好ましく、アルカリ金属水酸化物がより好ましく、水酸化ナトリウムがさらに好ましい。

酸性化合物および塩基性化合物の使用量に特に制限はないが、経済性および後処理の容易さの観点から、スルフィド誘導体（f）1モルに対して、0.01～10モルが好ましく、0.01～3モルがより好ましい。

[0063] 原料合成反応（II）は、溶媒の存在下または非存在下で実施できる。該溶媒としては、反応を阻害しなければ特に制限はない。溶媒としては、前記原

料合成反応（I）で説明した溶媒と同じものが挙げられる。これらの中でも、水、エーテル、アルコール、ニトリル、非プロトン性極性溶媒が好ましく、水またはアルコールがより好ましい。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

原料合成反応（II）を溶媒の存在下を実施する場合、溶媒の使用量は、経済性および後処理の容易さの観点から、スルフィド誘導体（f）1質量部に対して0.1～30質量部が好ましく、0.1～15質量部がより好ましい。

[0064] 原料合成反応（II）における反応温度は、スルフィド誘導体（f）および溶媒の種類によっても異なるが、好ましくは−50～100℃、より好ましくは−10～70℃、さらに好ましくは15～70℃、特に好ましくは30～70℃である。また、反応圧力に特に制限はないが、常圧下で実施することが好ましい。

原料合成反応（II）の実施方法としては、酸性化合物または塩基性化合物と溶媒の混合溶液へ、スルフィド誘導体（f）を添加（好ましくは滴下）する方法が好ましい。急激な温度上昇をさせない限り、添加時間（滴下時間）に特に制限はなく、例えば30分～24時間の範囲で適宜調整すればよい。

[0065] 原料合成反応（II）によって得られた反応混合物からのアルコール誘導体（g）およびアルコール誘導体（h）の分離精製は、有機化合物の分離精製に一般的に用いられる方法により行うことができる。例えば、反応終了後、反応混合物に水を添加した後、有機溶媒で抽出し、得られた有機層を濃縮することにより分離することができる。さらに必要に応じて、再結晶、蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどで精製することにより、アルコール誘導体（g）およびアルコール誘導体（h）をそれぞれ単独で、または混合物として得ることができる。

[0066] [高分子化合物]

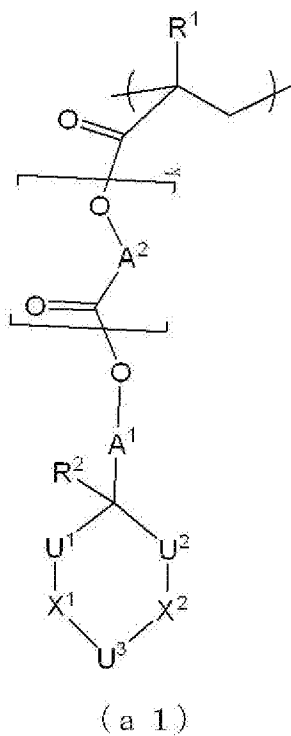
本発明のアクリル酸エステル誘導体（1）もしくは本発明の混合物を単独で重合してなる重合体は、フォトレジスト組成物用の高分子化合物として有

用である。さらに、本発明のアクリル酸エステル誘導体（１）もしくは本発明の混合物と、他の重合性化合物とを共重合してなる共重合体は、フォトレジスト組成物用の高分子化合物として有用である。

本発明の高分子化合物は、本発明の前記アクリル酸エステル誘導体に由来する構成単位を有する。

例えば、本発明の化合物は、下記一般式（a 1）で表される構成単位（a 1）を有する。

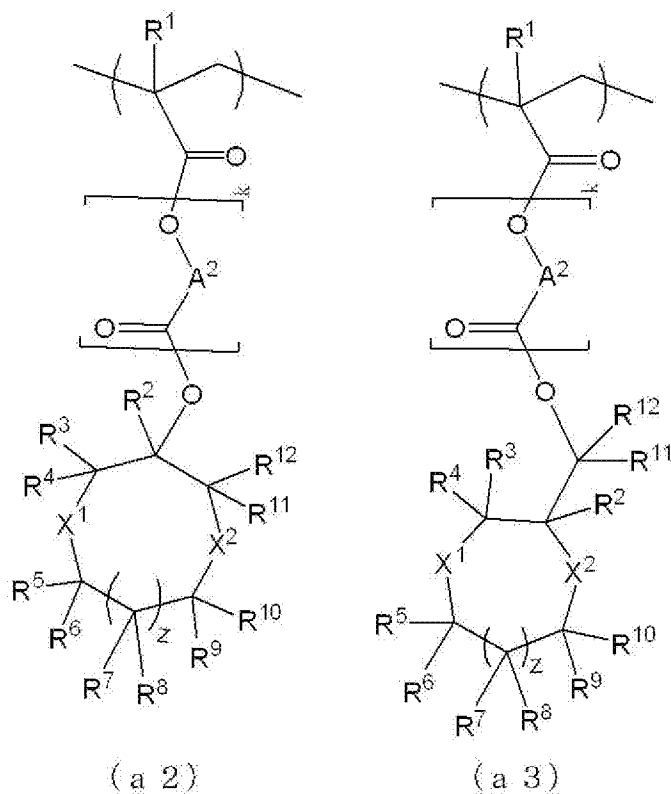
[化24]



（式中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^1 、 A^2 、 U^1 、 U^2 、 U^3 および k は、前記一般式（１）中のものと同じである。）

[0067] また、本発明の高分子化合物は、好ましくは、下記一般式（a 2）で表される構成単位（a 2）および下記一般式（a 3）で表される構成単位（a 3）からなる群から選択される少なくとも１種を有する。

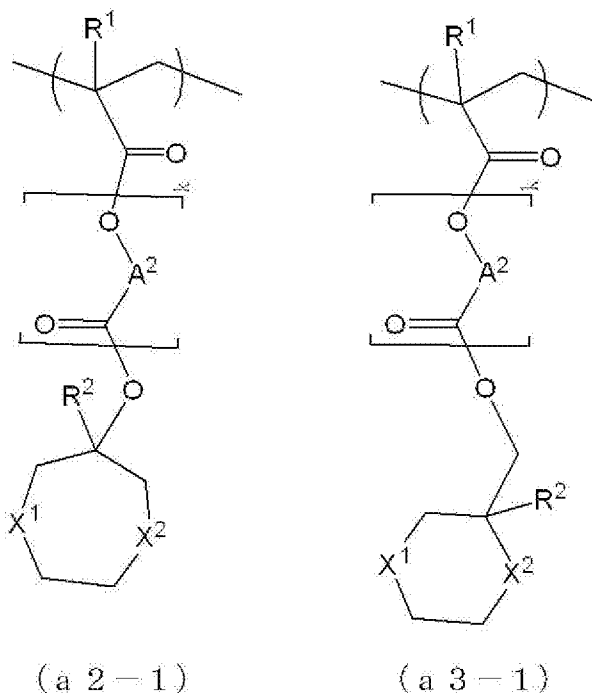
[化25]



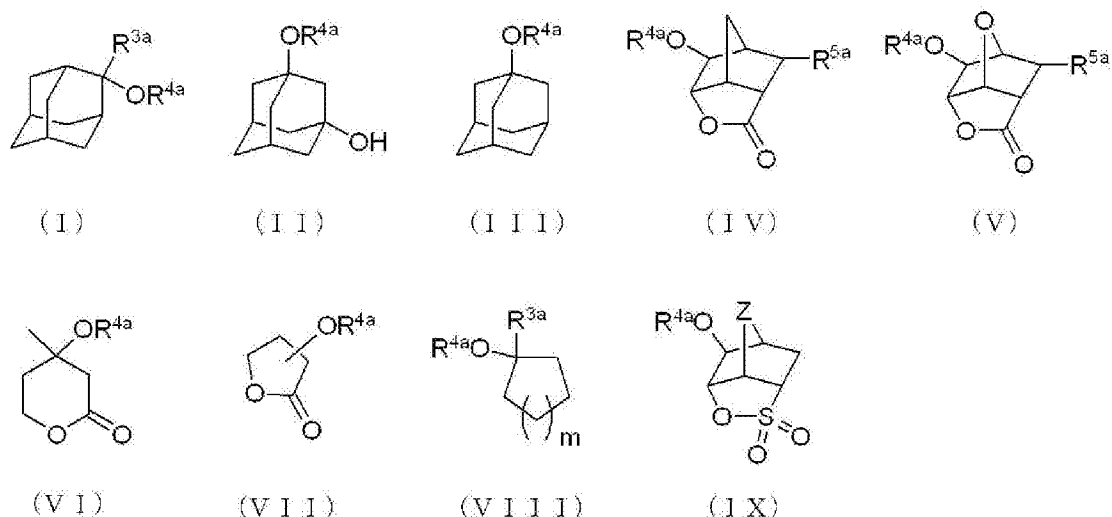
(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 X^1 、 X^2 、 A^2 、 k および z は、前記一般式(2)および(3)中のものと同じである。)

[0068] 本発明の高分子化合物は、より好ましくは、下記一般式(a2-1)で表される構成単位(a2-1)および下記一般式(a3-1)で表される構成単位(a3-1)からなる群から選択される少なくとも1種を有する。

[化26]



[化27]



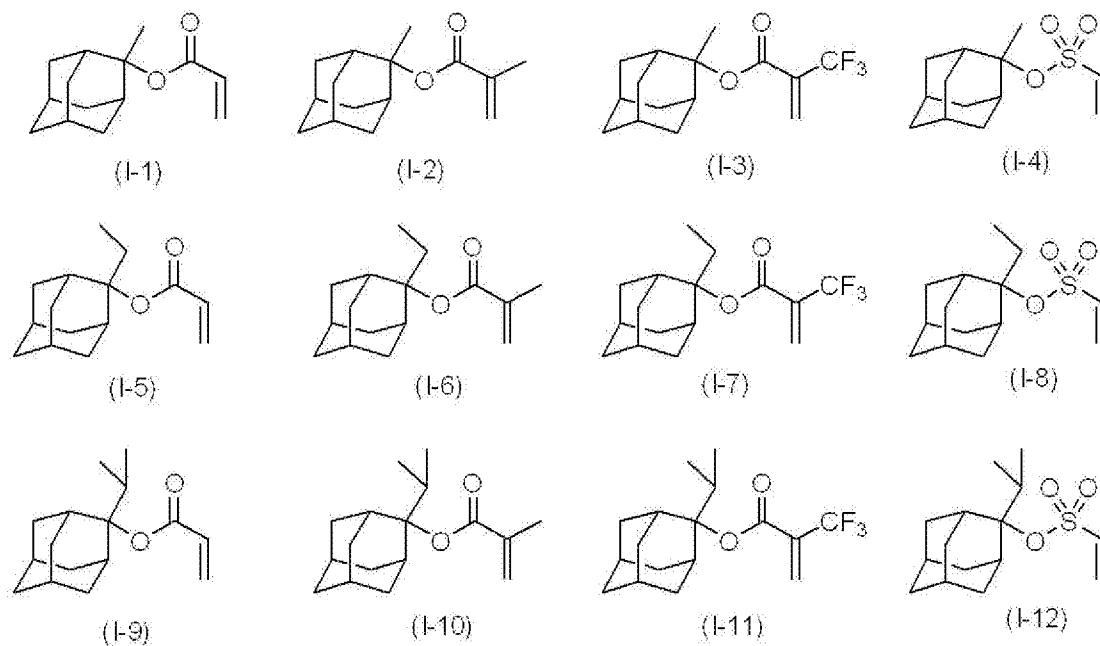
上記一般式 (I) ~ (IX) 中、 R^{3a} は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基または炭素数 3 ~ 10 の環状炭化水素基を表し、 R^{4a} は重合性基含有基を表す。 R^{5a} は水素原子または $-COOR^{6a}$ (R^{6a} は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表す。) を表す。 m は、1 ~ 5 の整数を表す。 Z は、メチレン基、エチレン基または酸素原子を表す。

共重合単量体において、 R^{3a} および R^{6a} が表す炭素数 1 ~ 3 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。 R^{3a} が表す炭素数 3 ~ 10 の環状炭化水素基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。また、 R^{4a} が表す重合性基含有基中の重合性基としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、ビニルスルホニル基などが挙げられる。また、 R^{4a} が表す重合性基含有基としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、 α -フルオロアクリロイル基、トリフルオロメタクリロイル基、2-(アクリロイルオキシ)アセチル基、2-(メタクリロイルオキシ)アセチル基、2-(トリフルオロメタクリロイルオキシ)アセチル基、ビニル基、ビニルスルホニル基、2-(ビニルスルホニルオキシ)アセチル基などが挙げられる。

[0071] 上記一般式 (I) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれら

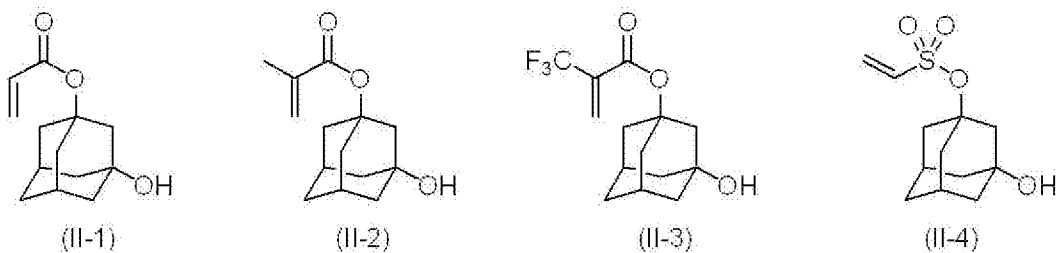
に限定されない。

[化28]



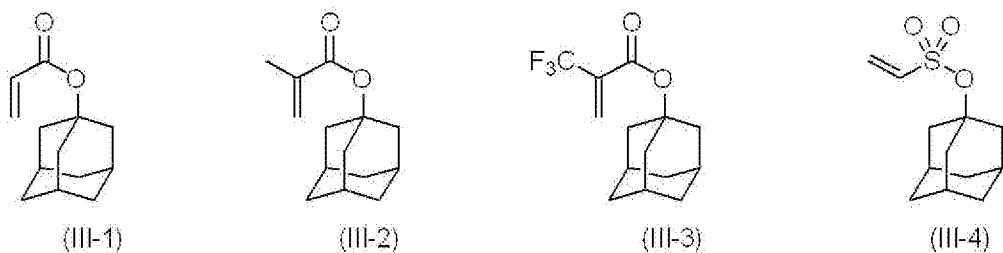
[0072] 上記一般式 (I I) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されない。

[化29]



[0073] 上記一般式 (I I I) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されない。

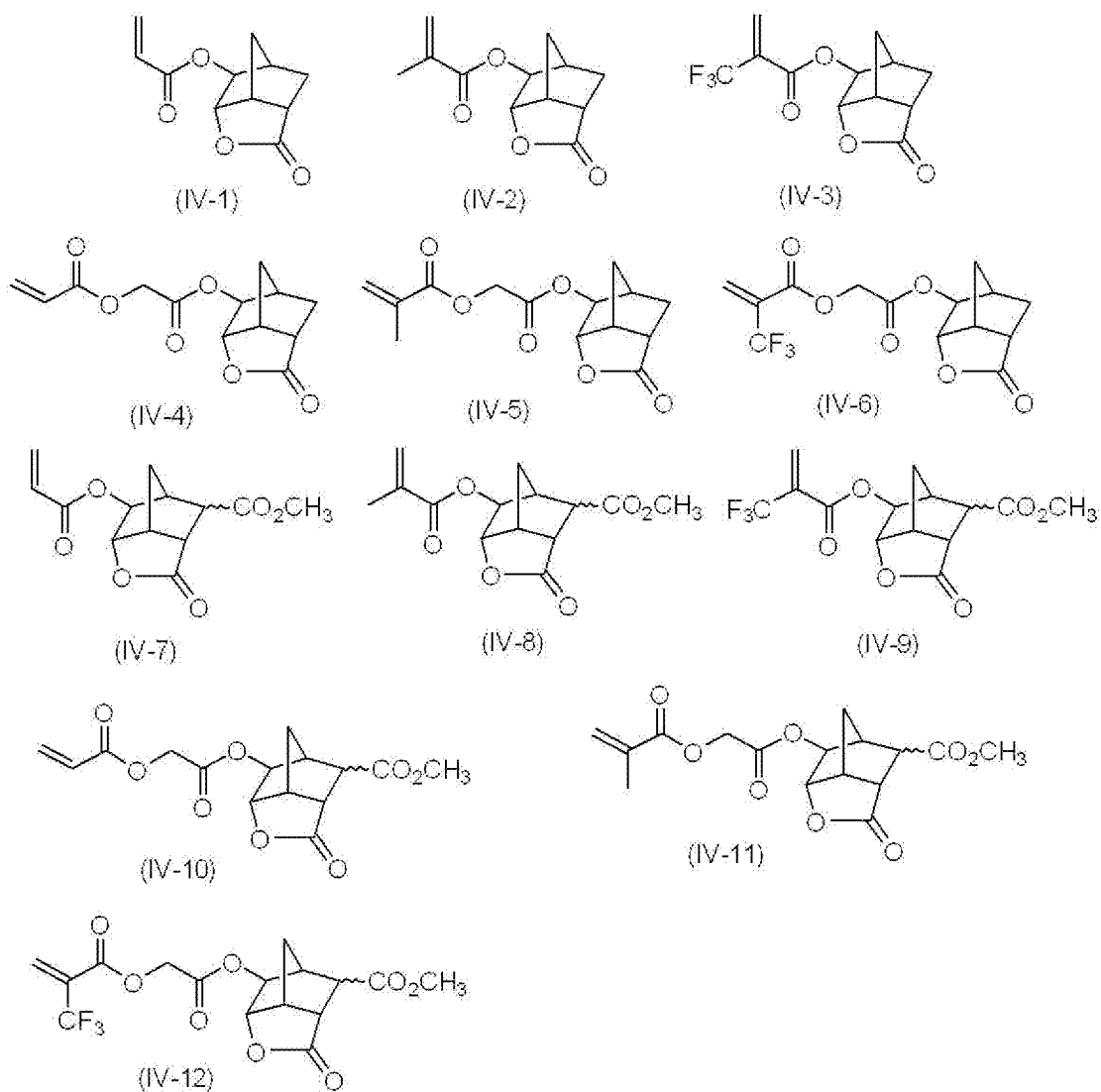
[化30]



[0074] 上記一般式 (I V) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれ

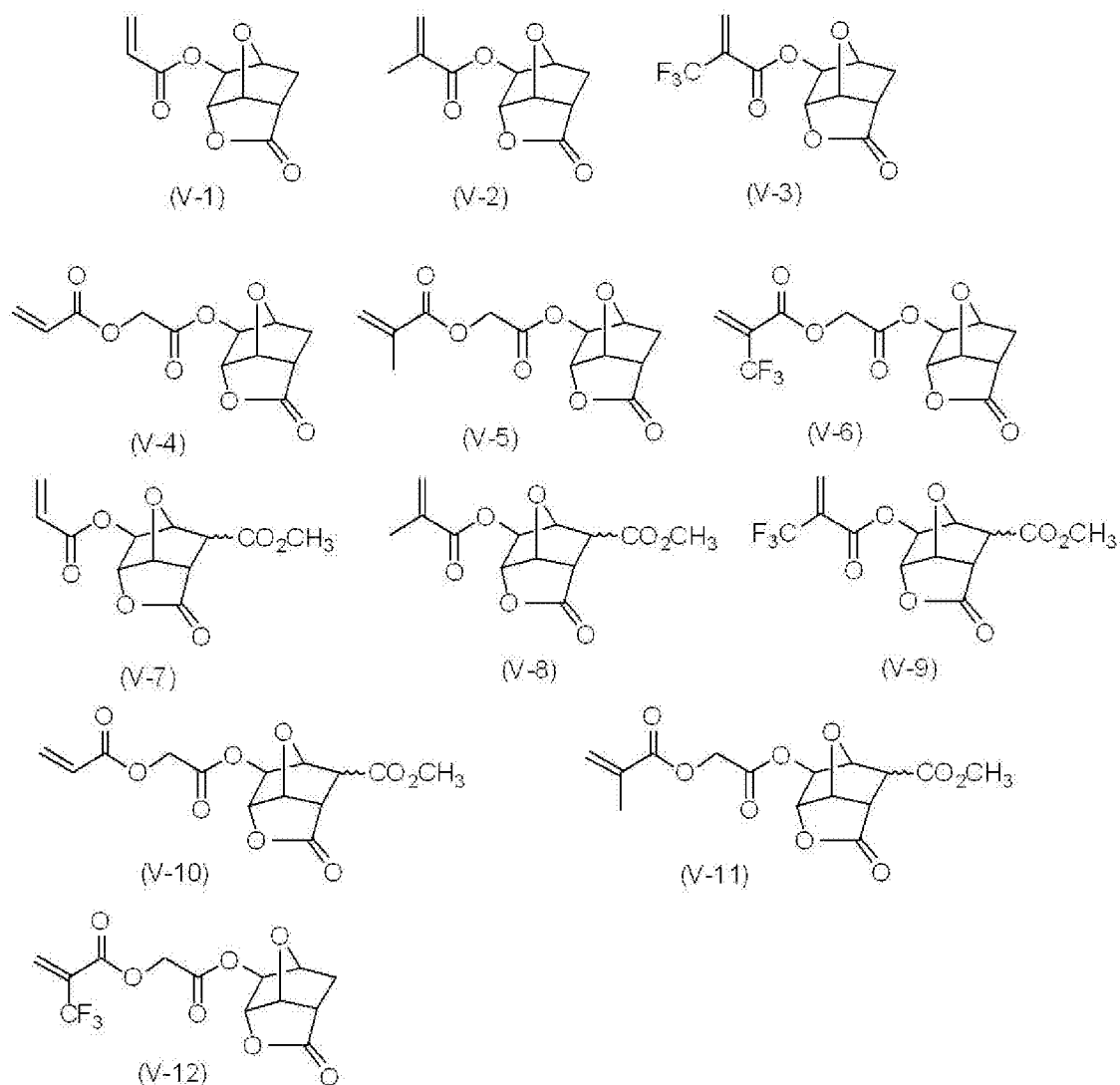
らに限定されない。

[化31]



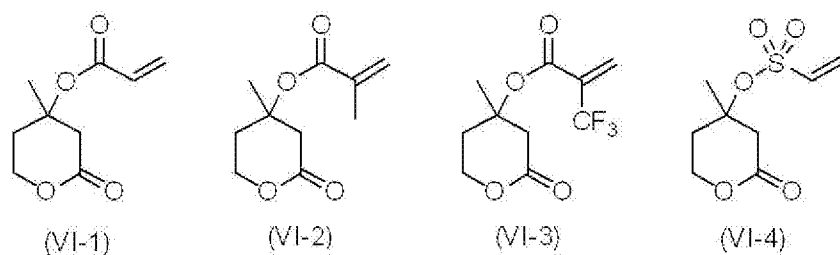
[0075] 上記一般式（V）で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されない。

[化32]



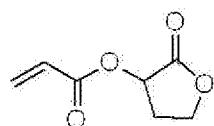
[0076] 上記一般式 (V I) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されない。

[化33]

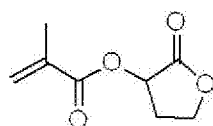


[0077] 上記一般式 (V I I) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されない。

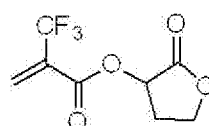
[化34]



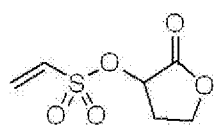
(VII-1)



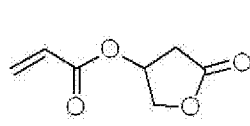
(VII-2)



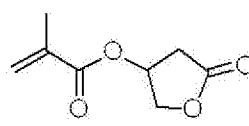
(VII-3)



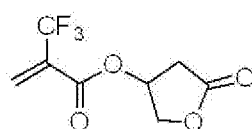
(VII-4)



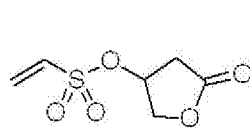
(VII-5)



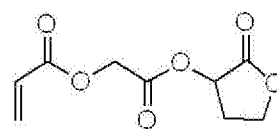
(VII-6)



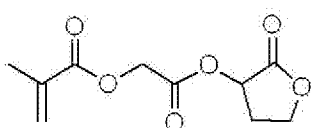
(VII-7)



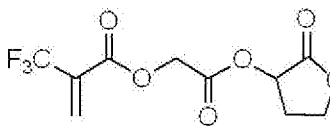
(VII-8)



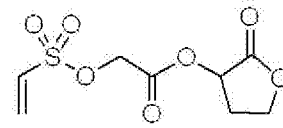
(VII-9)



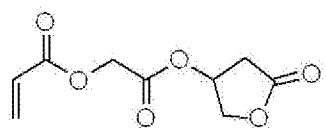
(VII-10)



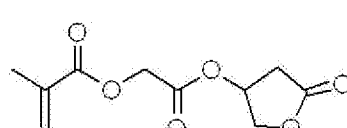
(VII-11)



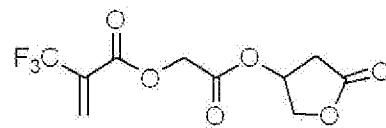
(VII-12)



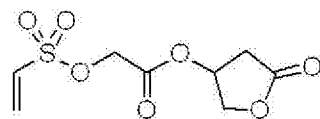
(VII-13)



(VII-14)



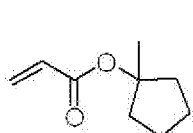
(VII-15)



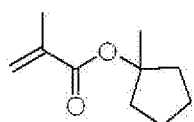
(VII-16)

[0078] 上記一般式 (V I I I) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されない。

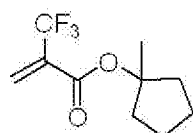
[化35]



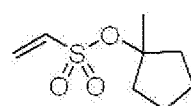
(VIII-1)



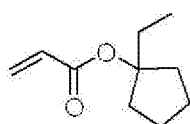
(VIII-2)



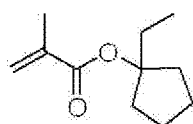
(VIII-3)



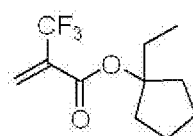
(VIII-4)



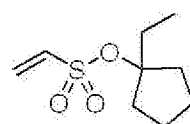
(VIII-5)



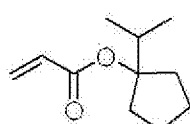
(VIII-6)



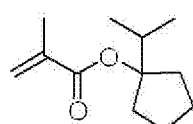
(VIII-7)



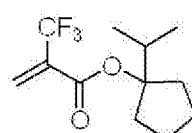
(VIII-8)



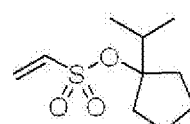
(VIII-9)



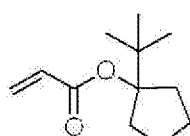
(VIII-10)



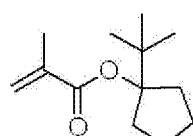
(VIII-11)



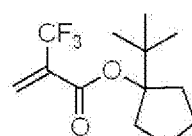
(VIII-12)



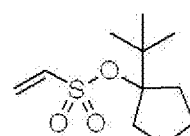
(VIII-13)



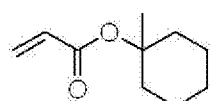
(VIII-14)



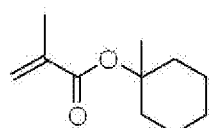
(VIII-15)



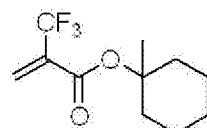
(VIII-16)



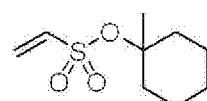
(VIII-17)



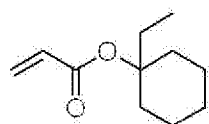
(VIII-18)



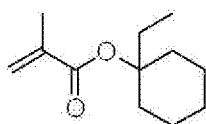
(VIII-19)



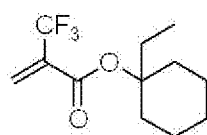
(VIII-20)



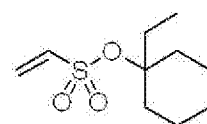
(VIII-21)



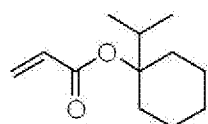
(VIII-22)



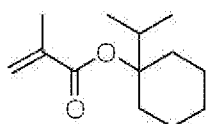
(VIII-23)



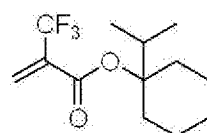
(VIII-24)



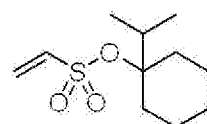
(VIII-25)



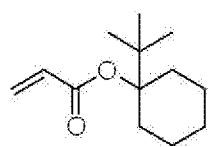
(VIII-26)



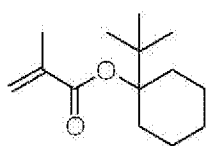
(VIII-27)



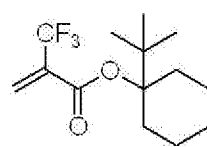
(VIII-28)



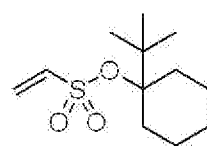
(VIII-29)



(VIII-30)



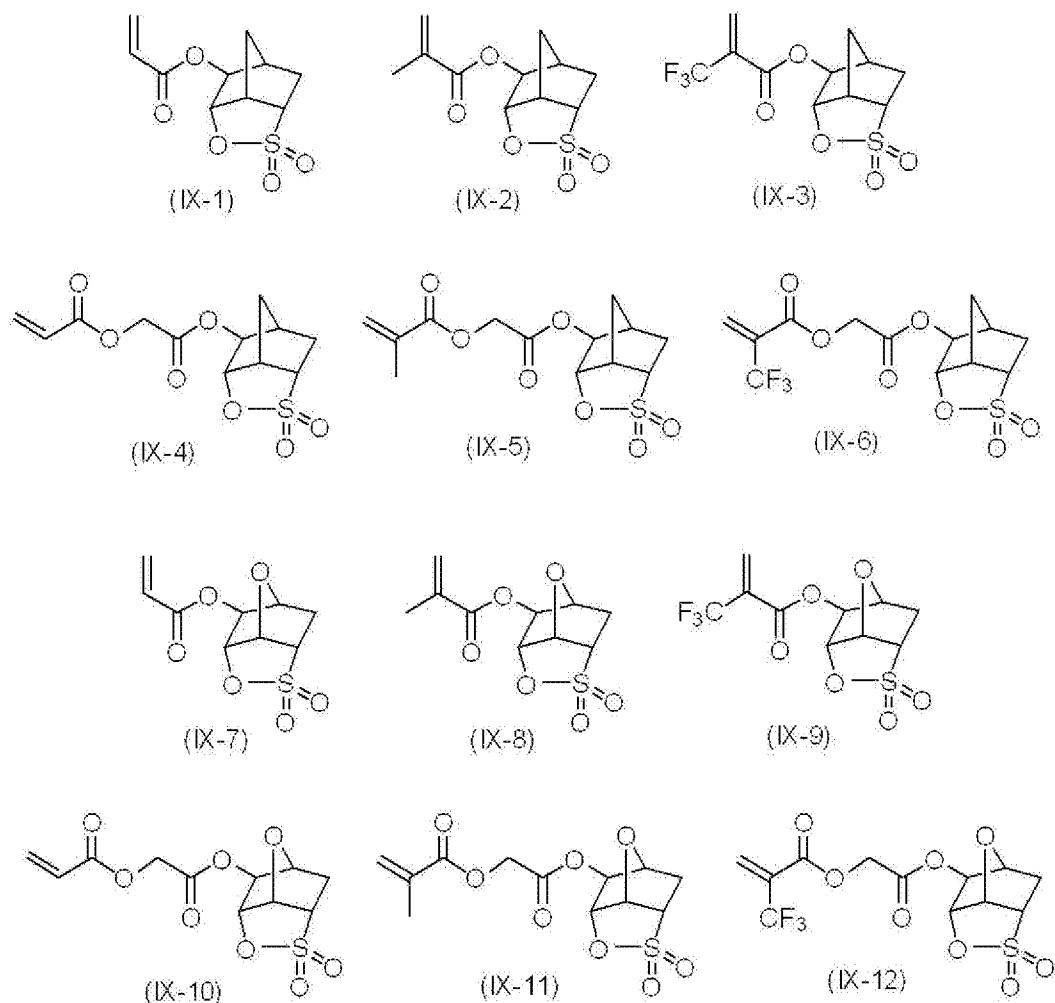
(VIII-31)



(VIII-32)

[0079] 上記一般式 (IX) で示される化合物の具体例を以下に示すが、特にこれらに限定されない。

[化36]



[0080] 以上の共重合単量体は、任意の共重合単量体 1 種を選択することもできるし、任意の組合せで 2 種以上を併用することもできる。

以上の中でも、共重合単量体としては、好ましくは上記一般式 (I)、(II)、(IV)、(V) または (IX) で表される共重合単量体、より好ましくは、上記一般式 (I) または (II) で表される共重合単量体、さらに好ましくは、上記一般式 (I) で表される共重合単量体と上記式 (II) で表される共重合単量体との併用である。

[0081] 《高分子化合物の製造》

本発明の高分子化合物は、常法に従って、ラジカル重合により製造するこ

とができる。特に、分子量分布が小さい高分子化合物を合成する方法としては、リビングラジカル重合などを挙げることができる。

一般的なラジカル重合方法は、必要に応じて1種以上のアクリル酸エステル誘導体(1)および必要に応じて1種以上の上記共重合単量体を、ラジカル重合開始剤および溶媒、並びに必要に応じて連鎖移動剤の存在下に重合させる。

ラジカル重合の実施方法には特に制限はなく、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法など、例えばアクリル系樹脂を製造する際に用いる慣用の方法を使用できる。

[0082] 前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチル- α -クミルパーオキシド、ジ- α -クミルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジイソブチリルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド化合物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、アゾビスイソ酪酸ジメチルなどのアゾ化合物などが挙げられる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、重合反応に用いる本発明のアクリル酸エステル誘導体、共重合単量体、連鎖移動剤、溶媒の種類および使用量、重合温度などの重合条件に応じて適宜選択できるが、全重合性化合物〔本発明のアクリル酸エステル誘導体と共重合単量体の合計量であり、以下同様である。〕1モルに対して、通常、好ましくは0.005~0.2モル、より好ましくは0.01~0.15モルである。

[0083] 前記溶媒としては、重合反応を阻害しなければ特に制限はなく、例えば、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メチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、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メチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレ

ングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル；乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテルなどが挙げられる。

溶媒の使用量は、全重合性化合物1質量部に対して、通常、好ましくは0.5～20質量部、経済性の観点からは、より好ましくは1～10質量部である。

[0084] 前記連鎖移動剤としては、例えばドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物が挙げられる。連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は、全重合性化合物1モルに対して、通常、好ましくは0.005～0.2モル、より好ましくは0.01～0.15モルである。

[0085] 重合温度は、通常、好ましくは40～150℃であり、生成する高分子化合物の安定性の観点から、より好ましくは60～120℃である。

重合反応の時間は、アクリル酸エステル誘導体(1)、共重合単量体、重合開始剤、溶媒の種類および使用量、重合反応の温度などの重合条件により異なるが、通常、好ましくは30分～48時間、より好ましくは1時間～24時間である。

重合反応は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下を実施することが好ましい。

[0086] こうして得られる高分子化合物は、再沈殿などの通常の操作により単離することが可能である。単離した高分子化合物は真空乾燥などで乾燥することもできる。

再沈殿の操作で用いる溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサノンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン

ン、キシレンなどの芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタンなどのニトロ化炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸などのカルボン酸；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；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などのカーボネート；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、ブタノールなどのアルコール；水が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を併用してもよい。

再沈殿の操作で用いる溶媒の使用量は、高分子化合物の種類、溶媒の種類により異なるが、通常、高分子化合物1質量部に対して0.5～100質量部であるのが好ましく、経済性の観点からは、1～50質量部であるのがより好ましい。

[0087] 高分子化合物の重量平均分子量（ M_w ）に特に制限は無いが、好ましくは500～50,000、より好ましくは1,000～30,000、さらに好ましくは4,000～15,000、特に好ましくは4,000～10,000であると、後述するフォトレジスト組成物の成分としての有用性が高い。かかる重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）測定により求めた標準ポリスチレン換算の値である。

また、高分子化合物の分子量分布（ M_w/M_n ）に特に制限は無いが、好ましくは1.0～3.0、より好ましくは1.0～2.0であると、後述するフォトレジスト組成物の成分としての有用性が高い。かかる M_w および M_n は、ゲル浸透クロマトグラフ（GPC）測定により求めた標準ポリスチレン換算の値である。

[0088] [フォトレジスト組成物]

本発明の高分子化合物、光酸発生剤および溶剤、並びに必要なに応じて塩基性化合物、界面活性剤およびその他の添加物を配合することにより、フォト

レジスト組成物を調製する。以下、各成分について説明する。

[0089] <光酸発生剤>

光酸発生剤としては、従来、化学増幅型レジストに通常用いられる公知の光酸発生剤を特に制限なく用いることができる。該光酸発生剤としては、例えば、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系光酸発生剤；オキシムスルホネート系光酸発生剤；ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン系光酸発生剤；ニトロベンジルスルホネート系光酸発生剤；イミノスルホネート系光酸発生剤；ジスルホン系光酸発生剤などが挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、オニウム塩系光酸発生剤が好ましく、さらに、発生する酸の強度が強いという観点から、フッ素含有アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含む下記の含フッ素オニウム塩が好ましい。

[0090] 上記含フッ素オニウム塩の具体例としては、例えば、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；トリ（4-メチルフェニル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；ジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；（4-メチルフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフル

ルオロブタンスルホネート；（４－メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート；トリ（４－*tert*-ブチル）フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

光酸発生剤の配合量は、フォトレジスト組成物の感度および現像性を確保する観点から、前記高分子化合物１００質量部に対して、通常、好ましくは０．１～３０質量部、より好ましくは０．５～１０質量部である。

[0091] ＜溶剤＞

フォトレジスト組成物に配合する溶剤としては、例えば、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メチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、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メチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル；乳酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサンなどのエーテルなどが挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

溶剤の配合量は、高分子化合物１質量部に対して、通常、１～５０質量部であるのが好ましく、２～２５質量部であるのが好ましい。

[0092] ＜塩基性化合物＞

フォトレジスト組成物には、フォトレジスト膜中における酸の拡散速度を

抑制して解像度を向上するために、必要に応じて塩基性化合物をフォトレジスト組成物の特性が阻害されない範囲の量で配合することができる。かかる塩基性化合物としては、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、N-(1-アダマンチル)アセトアミド、ベンズアミド、N-アセチルエタノールアミン、1-アセチル-3-メチルピペリジン、ピロリドン、N-メチルピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、2-ピロリジノン、アクリルアミド、メタクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのアミド；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、ニコチン、キノリン、アクリジン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、ピラジン、ピラゾール、ピロリジン、N-*t*-ブトキシカルボニルピロリジン、ピペリジン、テトラゾール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリエタノールアミンなどのアミンを挙げることができる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

塩基性化合物を配合する場合、その配合量は使用する塩基性化合物の種類により異なるが、光酸発生剤1モルに対して、通常、好ましくは0.01～10モル、より好ましくは0.05～1モルである。

[0093] <界面活性剤>

フォトレジスト組成物には、塗布性を向上させるため、所望により、さらに界面活性剤をフォトレジスト組成物の特性が阻害されない範囲の量で配合することができる。

かかる界面活性剤としては、例えば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 -オクチルフェニルエーテルなどが挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、高分子化合物100質量部に対して、通常、好ましくは2質量部以下である。

[0094] <その他の添加剤>

さらに、フォトレジスト組成物には、その他の添加剤として、増感剤、ハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定剤、消泡剤などを、フォトレジスト組成物の特性が阻害されない範囲の量で配合することができる。

[0095] (フォトレジストパターンの形成方法)

本発明のフォトレジスト組成物を基板に塗布し、通常、好ましくは70～160℃で1～10分間プリベークし、所定のマスクを介して放射線を照射（露光）後、好ましくは70～160℃で1～5分間ポストエクスポージャーベークして潜像パターンを形成し、次いで現像液を用いて現像することにより、フォトレジストパターンを形成することができる。こうして得られるフォトレジストパターンの形状は良好であり、且つLWRは改善されている。つまり、本発明のアクリル酸エステル誘導体を用いることにより、高解像度のフォトレジストパターンが形成される。

[0096] 露光には、種々の波長の放射線、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、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーが使用されるが、これらの中でも、微細加工の観点から、ArFエキシマレーザーを使用するのが好ましい。

露光量は、0.1～1000 mJ/cm²であるのが好ましく、1～500 mJ/cm²であるのがより好ましい。

[0097] 現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水などの無機塩基；エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム

塩などを溶解したアルカリ性水溶液などが挙げられる。これらの中でも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩を溶解したアルカリ性水溶液を使用するのが好ましい。

現像液の濃度は、通常、0.1～20質量%であるのが好ましく、0.1～10質量%であるのがより好ましい。

実施例

[0098] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) の測定並びに分子量分布の算出は、以下の通りに行なった。

(M_w および M_n の測定並びに分子量分布の算出方法)

重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、検出器として示差屈折率計を用い、溶離液としてテトラヒドロフラン (THF) を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定を下記条件にて行ない、標準ポリスチレンで作成した検量線による換算値として求めた。また、重量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で除することにより、分子量分布 (M_w/M_n) を求めた。

GPC測定：カラムとして、「TSK-gel SUPER HZM-H」（商品名：東ソー株式会社製、4.6mm×150mm）2本および「TSK-gel SUPER HZ2000」（商品名：東ソー株式会社製、4.6mm×150mm）3本を直列に連結したものを使用し、カラム温度40℃、示差屈折率計温度40℃、溶離液の流速0.35mL/分の条件で測定した。

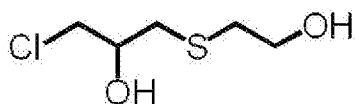
[0099] <合成例1> 1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-クロロ-2-プロパノールの合成

温度計、滴下ロート、および攪拌機を備えた内容積2Lの4口フラスコに、2-メルカプトエタノール515g (6.59mol) およびピリジン1

0.5 g (1.33 mol) を加えた。この溶液に、室温にてエピクロロヒドリン 61.6 g (6.66 mol) を 2 時間かけ滴下した。

滴下終了後、室温にて 2 時間にわたり攪拌し、124.0 g の無色溶液を得た。この溶液を $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、下記の 1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-クロロ-2-プロパノールを 110.0 g (メルカプトエタノール基準で収率 97.8%) 含んでいることを確認した。

[化37]



[0100] <合成例 2> 1, 4-オキサチエパン-6-オールおよび 1, 4-オキサチアン-2-メタノールの合成

攪拌装置、温度計を取り付けた内容積 5 L の 4 口フラスコに、水酸化ナトリウム 28.3 g (7.07 mol) および蒸留水 195.0 g を加え、攪拌しながら内温を 50℃ に調節した。

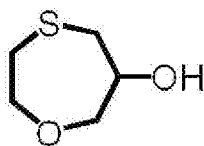
合成例 1 で得られた 1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-クロロ-2-プロパノール 109.6 g (6.42 mol) を含む無色溶液 120.0 g を、滴下ロートより、内温 45～55℃ で、3 時間かけて滴下した。滴下終了後 50℃ で 1 時間攪拌後、反応混合液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-3-クロロ-2-プロパノールは完全に消失していた。

反応混合液を 25℃ に冷却した後、20% 塩酸水溶液にて中和した。酢酸エチル 440.0 g で 2 回抽出を行い、得られた有機層を合わせて減圧下に濃縮した。濃縮液を単蒸留し、留分 39.2 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ および GC-MS 分析により、この留分は下記の 1, 4-オキサチエパン-6-オールおよび 1, 4-オキサチアン-2-メタノールの混合物であり、そのモル比率 (1, 4-オキサチエパン-6-オール : 1, 4-オキサチアン-2-メタノール) が 80 : 20 であることを確認した。

[0101]

[化38]

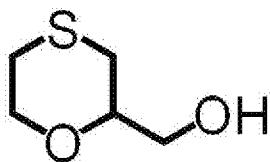


(1, 4-オキサチエパン-6-オール)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3 、TMS、ppm) : 2.74–2.81 (2H, m)、2.77 (1H, dd, $J=4.8, 7.6\text{ Hz}$)、2.92 (1H, dd, $J=4.0\text{ Hz}, 14.8\text{ Hz}$)、3.04 (1H, d, $J=9.6\text{ Hz}$)、3.83–3.93 (4H, m)、4.08 (1H, m)

GC-MS m/z : 134 (95)、116 (91)、90 (50)、75 (61)、60 (100)、46 (65)、45 (64)

[0102] [化39]



(1, 4-オキサチアン-2-メタノール)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3 、TMS、ppm) : 2.26–2.30 (1H, m)、2.62–2.65 (1H, m)、2.70 (1H, dd, $J=2.8\text{ Hz}, 10.8\text{ Hz}$)、2.83–2.87 (1H, m)、2.89–2.94 (1H, m)、3.53–3.59 (1H, m)、3.67–3.73 (1H, m)、3.77 (1H, dd, $J=2.0\text{ Hz}, 11.6\text{ Hz}$)、3.83 (1H, dd, $J=1.2\text{ Hz}, 10.0\text{ Hz}$)、4.23–4.29 (1H, m)

GC-MS m/z : 134 (80)、103 (100)、75 (19)、59 (18)、46 (38)

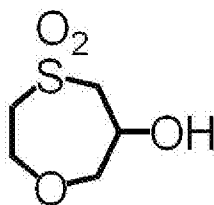
[0103] <合成例3> 4, 4-ジオキサー-1, 4-オキサチエパン-6-オールおよび4, 4-ジオキサー-1, 4-オキサチアン-2-メタノールの合成

攪拌装置、温度計を取り付けた内容積5 Lの4口フラスコに、98%ギ酸486 g (10.3 mol)、蒸留水466 gおよび合成例2で得られた1,4-オキサチエパン-6-オールおよび1,4-オキサチアン-2-メタノールの混合物350 g (混合モル比80:20、合わせて2.59 mol)を加え、攪拌しながら内温を25℃に調節した。これに、30%過酸化水素水溶液601 g (5.30 mol)を滴下ロートより、内温30~35℃で4時間かけて滴下した。滴下終了後35℃で4時間攪拌後、反応混合液をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、1,4-オキサチエパン-6-オールおよび1,4-オキサチアン-2-メタノールは完全に消失していた。

反応混合液を25℃に冷却後、飽和亜硫酸ナトリウム水を滴下し、系内の過剰な過酸化物をクエンチし、その後、炭酸水素カリウムにて中和した。2-ブタノン2800 gで2回抽出を行い、得られた有機層を合わせて減圧下に濃縮し、濃縮液を284 g得た。

GC-MS分析により、濃縮液中に下記の4,4-ジオキサー1,4-オキサチエパン-6-オールおよび4,4-ジオキサー1,4-オキサチアン-2-メタノールがモル比率(4,4-ジオキサー1,4-オキサチエパン-6-オール:4,4-ジオキサー1,4-オキサチアン-2-メタノール)81:19で生成していることを確認した。

[0104] [化40]

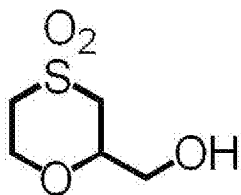


(4,4-ジオキサー1,4-オキサチエパン-6-オール)

GC-MS m/z : 166 (1)、123 (100)、93 (91)、58 (94)、44 (93)

[0105]

[化41]



(4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチアン-2-メタノール)

GC-MS m/z : 166 (1)、135 (100)、107 (80)、
72 (60)、57 (29)、44 (65)

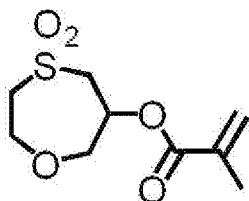
[0106] <実施例1> 6-メタクリロイルオキシ-4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチエパンおよび2-メタクリロイルオキシメチル-4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチアンの合成

攪拌装置、温度計、および滴下ロートを取り付けた内容積3 Lの4口フラスコに、合成例3で得られた4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチエパン-6-オールおよび4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチアン-2-メタノールの混合物275 g (混合モル比=81 : 19、正味量250 g、1.50 mol)、トリエチルアミン251 g (2.48 mol) およびアセトニトリル750 gを加え、攪拌しながら内温を25℃に調節した。これにメタクリロイルクロリド173 g (1.65 mol)を滴下ロートより、内温25～30℃で3時間かけて滴下した。滴下終了後、30℃で4時間攪拌した後、反応混合液をガスクロマトグラフィーにて分析し、4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチエパン-6-オールおよび4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチアン-2-メタノールが消失したことを確認した。

次に、反応液を攪拌しながら、蒸留水183 gを内温25～30℃で1時間かけて滴下した。酢酸エチル1000 gで2回抽出を行い、得られた有機層を合わせて、2%塩酸水300 g、蒸留水300 gでそれぞれ洗浄後、減圧下に濃縮し、濃縮液350 gを得た。濃縮液を蒸留分離精製することで、下記の6-メタクリロイルオキシ-4, 4-ジオキサー1, 4-オキサチエパン180 g (0.768 mol、収率51%) および2-メタクリロイル

オキシメチルー4,4-ジオキサー1,4-オキサチアン45.0g (0.192mol、収率13%)それぞれを得た。

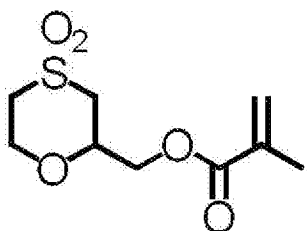
[0107] [化42]



(6-メタクリロイルオキシ-4,4-ジオキサー1,4-オキサチエパン)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、DMSO- d_6 、TMS、ppm) : 1.88 (3H, s)、3.40-3.47 (1H, m)、3.60-3.67 (1H, m)、3.70-3.73 (2H, m)、3.77-3.82 (1H, m)、3.98 (1H, dd, $J=4.4, 13.6\text{ Hz}$)、4.02-4.06 (1H, m)、4.07 (1H, dd, $J=4.8, 13.6\text{ Hz}$)、5.11 (1H, m)、5.73 (1H, brs)、6.07 (1H, brs)

[0108] [化43]



(2-メタクリロイルオキシメチルー4,4-ジオキサー1,4-オキサチアン)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、DMSO- d_6 、TMS、ppm) : 1.89 (3H, s)、3.14-3.21 (2H, m)、3.22-3.27 (1H, m)、3.29-3.34 (1H, m)、3.75-3.77 (1H, m)、3.83-3.87 (1H, m)、3.95-4.05 (1H, m)、4.09-4.12 (1H, m)、4.25-4.31 (1H, m)、

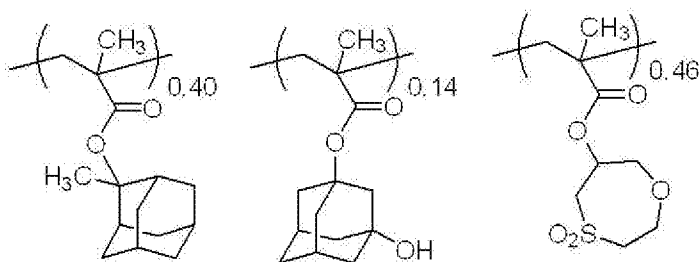
5. 71 (1H, brs)、6. 09 (1H, brs)

[0109] <実施例2>高分子化合物(a)の合成

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた内容積50mlの三口フラスコに2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン4.0g(17.2mmol)、3-ヒドロキシ-1-イル=メタクリレート1.4g(6.0mmol)、6-メタクリロイルオキシ-4,4-ジオキサ-1,4-オキサチエパン4.6g(19.8mmol)およびメチルエチルケトン36.0gを仕込み、窒素バブリングを10分間行なった。窒素雰囲気下で2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.54g(3mmol)を仕込み、80℃にて4時間重合反応を行なった。

得られた反応混合液を、室温下、メタノール500gに攪拌しながら滴下し、生成した沈殿物をろ取した。該沈殿物を、減圧(26.0Pa)下、50℃で8時間乾燥し、下記構成単位(但し、括弧の右下に記載された数値は構成単位のマール比を表し、以下、同様である。)を有する高分子化合物(a)を6.0g得た。得られた高分子化合物(a)の重量平均分子量(Mw)は6,200、分子量分布は1.60であった。

[化44]



高分子化合物(a)

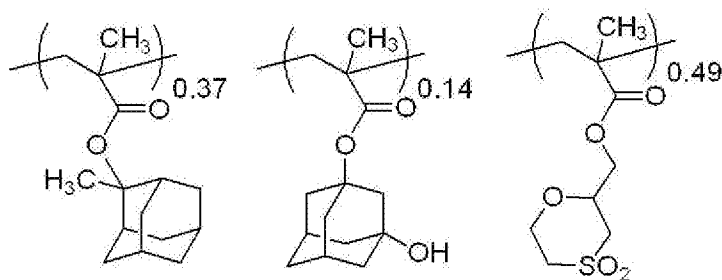
[0110] <実施例3>高分子化合物(b)の合成

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた内容積50mlの三口フラスコに2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン4.0g(17.2mmol)、3-ヒドロキシ-1-イル=メタクリレート1.4g(6.0mmol)、2-メタクリロイルオキシメチル-4,4-ジオキサ-1,

4-オキサチアン4, 6 g (19.8 mmol) およびメチルエチルケトン 36.4 g を仕込み、窒素バブリングを10分間行なった。窒素雰囲気下で2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.54 g (3 mmol) を仕込み、80℃にて4時間重合反応を行なった。

得られた反応混合液を、室温下、メタノール500 g に攪拌しながら滴下し、生成した沈殿物をろ取した。該沈殿物を、減圧(26.0 Pa)下、50℃で8時間乾燥し、下記構成単位を有する高分子化合物(b)を6.5 g 得た。得られた高分子化合物(b)の重量平均分子量(Mw)は5,860、分子量分布は1.60であった。

[化45]



高分子化合物 (b)

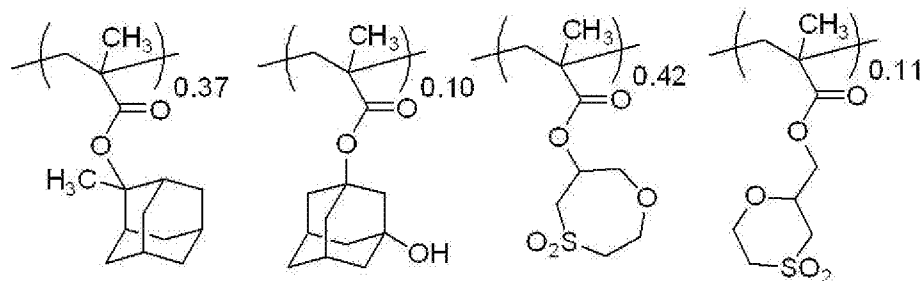
[0111] <実施例4>高分子化合物(c)の合成

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた内容積50 ml の三口フラスコに2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン4.0 g (17.2 mmol)、3-ヒドロキシ-1-イル=メタクリレート1.4 g (6.0 mmol)、6-メタクリロイルオキシ-4,4-ジオキサー1,4-オキサチエパン4.6 g (19.8 mmol)、2-メタクリロイルオキシメチル-4,4-ジオキサー1,4-オキサチアン1.2 g (5.0 mmol) およびメチルエチルケトン37.3 g を仕込み、窒素バブリングを10分間行なった。窒素雰囲気下で2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.54 g (3 mmol) を仕込み、80℃にて4時間重合反応を行なった。

得られた反応混合液を、室温下、メタノール500 g に攪拌しながら滴下し、生成した沈殿物をろ取した。該沈殿物を、減圧(26.0 Pa)下、5

0℃で8時間乾燥し、下記構成単位を有する高分子化合物(c)を7.1g得た。得られた高分子化合物(c)の重量平均分子量(Mw)は6,300、分子量分布は1.62であった。

[化46]



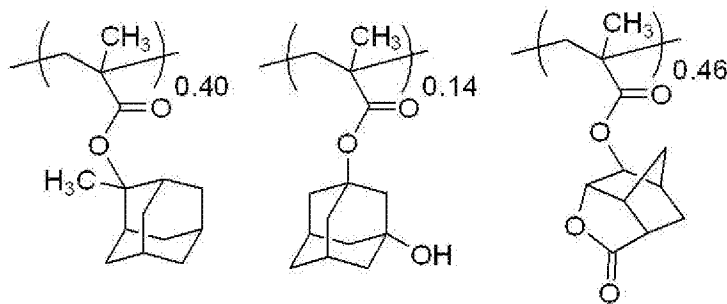
高分子化合物(c)

[0112] <比較合成例1>高分子化合物(d)の合成

電磁攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた内容積50mlの三口フラスコに、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン4.0g(17.2mmol)、3-ヒドロキシ-1-イル=メタクリレート1.4g(6.0mmol)、5-(メタクリロイルオキシ)-2,6-ノルボルナンカルボラクトン4.4g(19.8mmol)およびメチルエチルケトン36.0gを仕込み、窒素バブリングを10分間おこなった。窒素雰囲気下で2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.54g(3mmol)を仕込み、80℃にて4時間重合反応を行なった。

得られた反応混合液を、室温下、メタノール500gに攪拌しながら滴下し、生成した沈殿物をろ取した。該沈殿物を、減圧(26.7Pa)下、50℃で8時間乾燥し、下記構成単位を有する高分子化合物(d)を7.0g得た。得られた高分子化合物(d)の重量平均分子量(Mw)は6,100、分子量分布は1.58であった。

[化47]



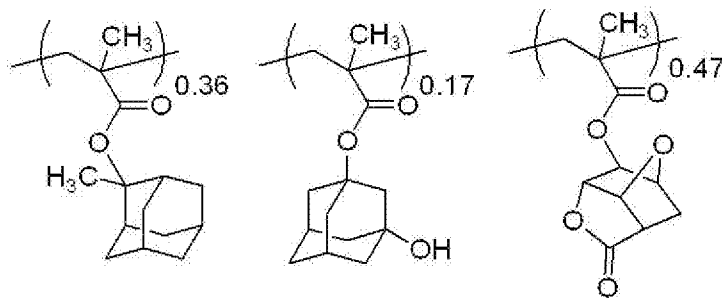
高分子化合物 (d)

[0113] <比較合成例2>高分子化合物 (e) の合成

電磁攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた内容積50mlの三口フラスコに、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン4.0g (17.2mmol)、3-ヒドロキシ-1-イル=メタクリレート1.4g (6.0mmol)、メタクリル酸=2-オキソ-4-オキサヘキサヒドロ-3,5-メタノ-2H-シクロペンタ[b]フラン-6-イル4.2g (19.0mmol) およびメチルエチルケトン36.0gを仕込み、窒素バブリングを10分間おこなった。窒素雰囲気下で2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.54g (3mmol)を仕込み、80℃にて4時間重合反応を行なった。

得られた反応混合液を、室温下、メタノール500gに攪拌しながら滴下し、生成した沈殿物をろ取した。該沈殿物を、減圧(26.7Pa)下、50℃で8時間乾燥し、下記構成単位を有する高分子化合物(e)を7.0g得た。得られた高分子化合物(e)の重量平均分子量(Mw)は5,950、分子量分布は1.70であった。

[化48]



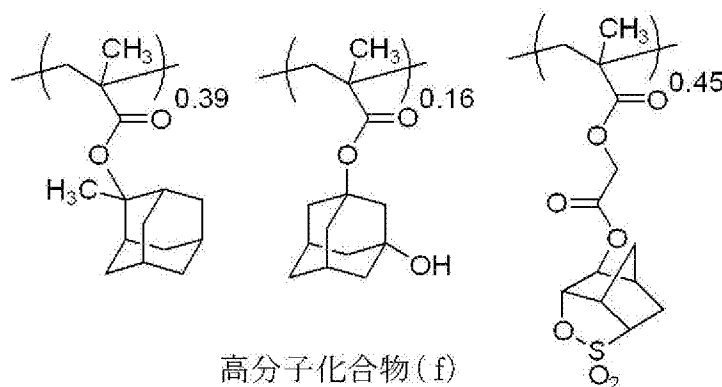
高分子化合物 (e)

[0114] <比較合成例3>高分子化合物 (f) の合成

電磁攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた内容積50mlの三口フラスコに、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン4.0g (17.2mmol)、3-ヒドロキシ-1-イル=メタクリレート1.4g (6.0mmol)、5-(メタクリロイルオキシアセトキシ)-2,6-ノルボルナンサルトン6.3g (19.8mmol) およびメチルエチルケトン36.0gを仕込み、窒素バブリングを10分間おこなった。窒素雰囲気下で2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.54g (3mmol)を仕込み、80℃にて4時間重合反応を行なった。

得られた反応混合液を、室温下、メタノール500gに攪拌しながら滴下し、生成した沈殿物をろ取した。該沈殿物を、減圧(26.7Pa)下、50℃で8時間乾燥し、下記構成単位を有する高分子化合物(f)を6.5g得た。得られた高分子化合物(f)の重量平均分子量(Mw)は6,050、分子量分布は1.63であった。

[化49]



高分子化合物 (f)

[0115] [表1]

表 1

	高分子化合物	M _w	M _w /M _n
実施例 2	高分子化合物 (a)	6, 200	1.60
実施例 3	高分子化合物 (b)	5, 860	1.60
実施例 4	高分子化合物 (c)	6, 300	1.62
比較合成例 1	高分子化合物 (d)	6, 100	1.58
比較合成例 2	高分子化合物 (e)	5, 950	1.70
比較合成例 3	高分子化合物 (f)	6, 050	1.63

[0116] <実施例 5～7 および比較例 1～3>

実施例 2～4 または比較合成例 1～3 で得た高分子化合物 (a)～(f) を 100 質量部、光酸発生剤として「TPS-109」（製品名、成分；ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、みどり化学株式会社製）4.5 質量部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／シクロヘキサノン混合溶剤（質量比＝1：1）1896 質量部を混合し、フォトレジスト組成物を調製した。

これらのフォトレジスト組成物を孔径 0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過した。クレゾールノボラック樹脂（群栄化学工業株式会社製「PS-6937」）6 質量％濃度のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液をスピニング法により塗布して、ホットプレート上で 200℃、90 秒間焼成することにより膜厚 100 nm の反射防止膜（下地膜）を形成させた直径 10 cm のシリコンウェハー上に、該ろ液をそれぞれスピニング法により塗布し、ホットプレート上で 130℃、90 秒間プリバークして膜厚 300 nm のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを用いて二光束干渉法で露光した。引き続き、130℃、90 秒間ポストエクスポージャーバークした後、2.38 質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて 60 秒間現像処理することにより、1：1 のラインアンドスペースパターンを

形成させた。現像済みウェハーを切断したものを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、線幅100nmのラインアンドスペースを1：1で解像した露光量におけるパターンの形状観察と線幅の変動（LWR）の測定を行った。

LWRは、測定モニタ内において、線幅を複数の位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散（ 3σ ）を指標とした。また、パターンの断面形状は、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察し、矩形性が高いものを「○」、矩形性が低いものを「×」として評価した。結果を表2に示す。

[0117] [表2]

表2 露光評価

	使用した高分子化合物	LWR (nm)	パターン 形状
実施例5	高分子化合物（a）	6.5	○
実施例6	高分子化合物（b）	8.0	○
実施例7	高分子化合物（c）	7.3	○
比較例1	高分子化合物（d）	12.0	×
比較例2	高分子化合物（e）	11.2	×
比較例3	高分子化合物（f）	10.4	○

[0118] 以上より、本発明のアクリル酸エステル誘導体を含有する原料を重合して得られた高分子化合物（高分子化合物（a）～（c））を利用したレジスト組成物は、本発明のアクリル酸エステル誘導体を用いず重合して得られた高分子化合物（高分子化合物（d）～（f））を利用したレジスト組成物に比べ、良好な形状のフォトリソパターンを形成できることに加え、LWRが改善されており、高解像度のフォトリソパターンの形成とLWRの低減とを両立させることができた。

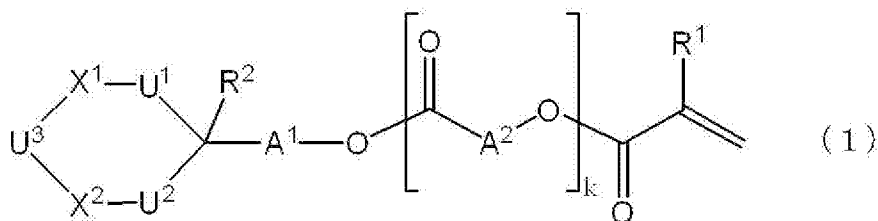
産業上の利用可能性

[0119] 本発明のアクリル酸エステル誘導体は、LWRが改善され、且つ高解像度のレジストパターンを形成するフォトリソ組成物用の高分子化合物の原料として有用であり、半導体やプリント基板の製造において有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）

[化1]



（一般式（１）中、 R^1 は、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を表す。 R^2 は、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基または炭素数３～１０のシクロアルキル基を表す。

X^1 は、 $-S(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ を表し、 X^2 は、 $-O-$ 、 $-S(=O)-$ または $-S(=O)_2-$ を表す。

U^1 および U^2 は、それぞれ独立して、単結合、または、メチレン基およびエチレン基からなる群から選択されるアルキレン基を表し、該アルキレン基は、炭素数１～１０のアルキル基および炭素数３～１０のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも１つの置換基によって置換されていてもよい。

U^3 は、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基およびテトラメチレン基からなる群から選択されるアルキレン基、または炭素数３～１０のシクロアルキレン基を表し、該アルキレン基およびシクロアルキレン基は、炭素数１～１０のアルキル基および炭素数３～１０のシクロアルキル基からなる群から選択される少なくとも１つの置換基によって置換されていてもよい。

A^1 は、単結合または炭素数１～１０の鎖状脂肪族炭化水素基を表す。

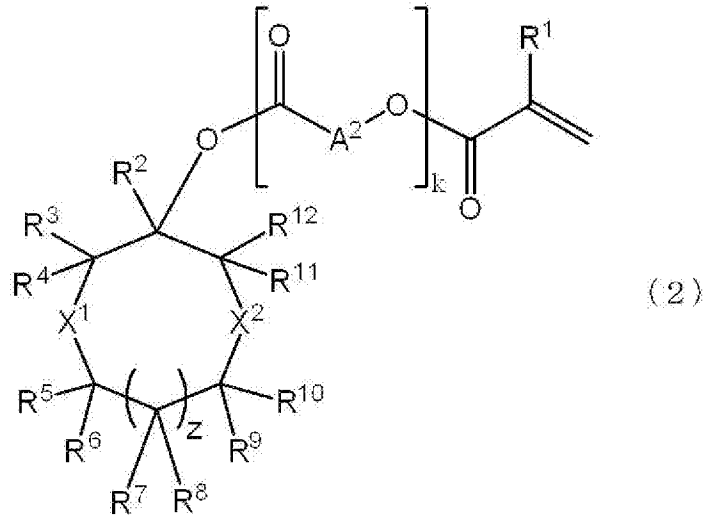
A^2 は、炭素数１～１０の鎖状脂肪族炭化水素基または炭素数３～１０の脂環式炭化水素基を表し、該脂環式炭化水素基は、炭素数１～１０のアルキル基によって置換されていてもよい。

k は 0 ～ 2 の整数を表す。)

で示されるアクリル酸エステル誘導体。

[請求項2] 下記一般式 (2)

[化2]



(一般式 (2) 中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 およびkは、請求項1に記載の通りである。

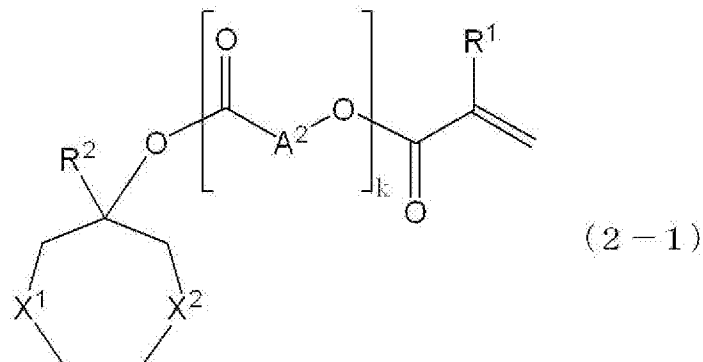
$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は 0 または 1 を表す。)

で示される、請求項1に記載のアクリル酸エステル誘導体。

[請求項3] 下記一般式 (2-1)

[化3]

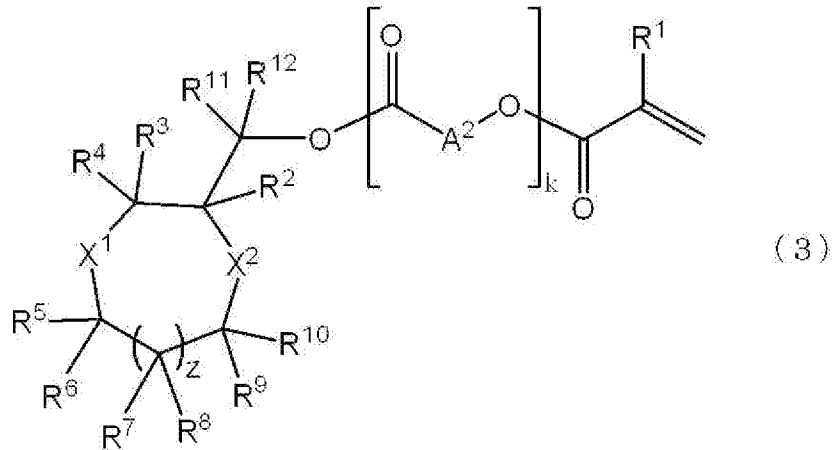


(一般式(2-1)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、請求項1に記載の通りである。)

で示される、請求項2に記載のアクリル酸エステル誘導体。

[請求項4] 下記一般式(3)

[化4]



(一般式(3)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、請求項1に記載の通りである。

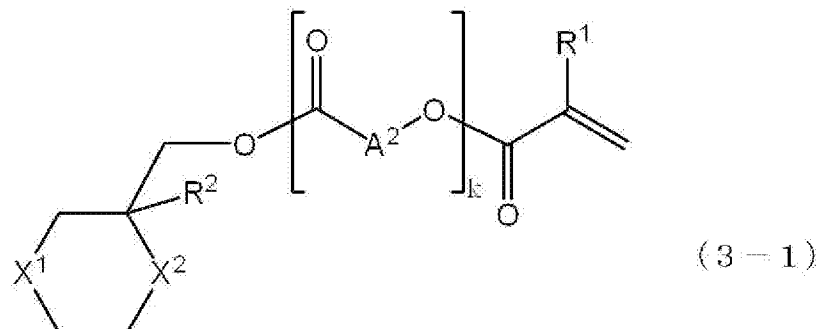
$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は0または1を表す。)

で示される、請求項1に記載のアクリル酸エステル誘導体。

[請求項5] 下記一般式(3-1)

[化5]



(一般式(3-1)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、請求項1に記載の通りである。)

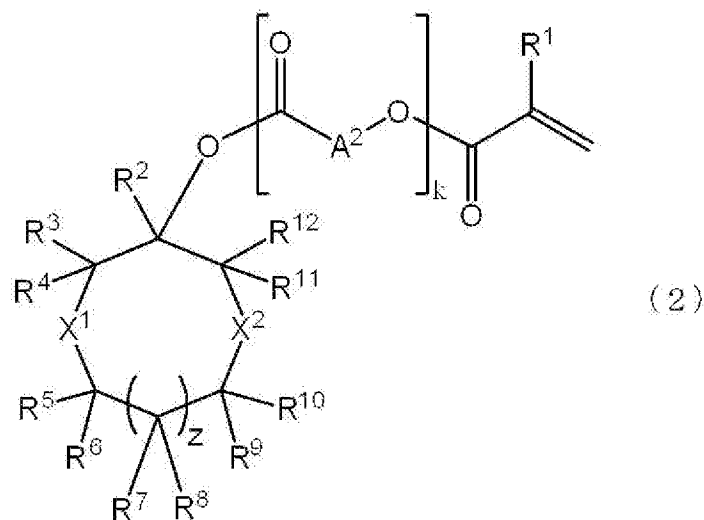
で示される、請求項4に記載のアクリル酸エステル誘導体。

[請求項6] X^1 が $-S(=O)_2-$ であり、且つ X^2 が $-O-$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載のアクリル酸エステル誘導体。

[請求項7] k が0である、請求項1～6のいずれか1項に記載のアクリル酸エステル誘導体。

[請求項8] 下記一般式(2)

[化6]



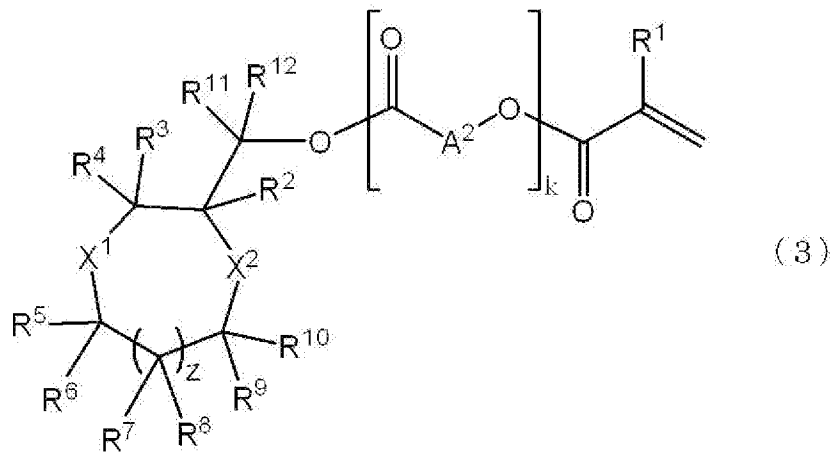
(一般式(2)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、請求項1に記載の通りである。

$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は0または1を表す。)

で示されるアクリル酸エステル誘導体、および下記一般式(3)

[化7]



(一般式 (3) 中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 、 A^2 および k は、請求項1に記載の通りである。

$R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数3～10のシクロアルキル基を表す。また、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

z は0または1を表す。)

で示されるアクリル酸エステル誘導体の混合物。

[請求項9] 前記一般式 (2) で示されるアクリル酸エステル誘導体と前記一般式 (3) で示されるアクリル酸エステル誘導体との混合比率 [(2) : (3)] が、モル比で50 : 50～95 : 5である、請求項8に記載の混合物。

[請求項10] 前記一般式 (2) および (3) の両方において、 X^1 が $-\text{S}(=\text{O})_2-$ であり、且つ X^2 が $-\text{O}-$ である、請求項8または9に記載の混合物。

[請求項11] 前記一般式 (2) および (3) の両方において k が0である、請求項8～10のいずれか1項に記載の混合物。

[請求項12] 請求項1～7のいずれか1項に記載のアクリル酸エステル誘導体由来する構成単位を有する高分子化合物。

[請求項13] 請求項1～7のいずれか1項に記載のアクリル酸エステル誘導体に

由来する構成単位を2種以上有する高分子化合物。

[請求項14] 請求項8～11のいずれか1項に記載の混合物に由来する構成単位を有する高分子化合物。

[請求項15] 光酸発生剤、溶剤、および請求項12～14のいずれか1項に記載の高分子化合物を含有するフォトレジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/38(2006.01) i, G03F7/039(2006.01) i

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)

C08F20/38, G03F7/039

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CA/REGISTRY (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	JP 6-073130 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 March 1994 (15.03.1994), claims; example 24 & US 5356979 A claims; example 24 & US 5550202 A claims; example 24 & EP 550998 A1 & DE 69223230 T2 & DK 550998 T3 & SG 50715 A	1, 7, 12 2-6, 8-11, 13-15
A	JP 2013-041266 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims; examples (Family: none)	1-15

☒ 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
21 June 2016 (21.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051585

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 2009-196941 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims; examples & US 2010/0331508 A1 claims; examples & WO 2009/104726 A1 & KR 10-2010-0117064 A	1-15
A	JP 2011-184390 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-15
A	WO 2009/104722 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; examples & JP 2009-196942 A & US 2011/0060112 A1 claims; examples & US 2012/0316349 A1 & KR 10-2010-0122079 A	1-15
A	JP 2009-196945 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2013-227269 A (Kuraray Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims & WO 2013/146379 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F20/38(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i

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.Cl. C08F20/38, 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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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/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 請求項の番号
X A	JP 6-073130 A (日立化成工業株式会社) 1994. 03. 15, 特許請求の範囲, 実施例 24 & US 5356979 A, 特許請求の範囲, 実施例 24 & US 5550202 A, 特許請求の範囲, 実施例 24 & EP 550998 A1 & DE 69223230 T2 & DK 550998 T3 & SG 50715 A	1, 7, 12 2-6, 8-11, 13-15
A	JP 2013-041266 A (住友化学株式会社) 2013. 02. 28, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15

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

21. 06. 2016

国際調査報告の発送日

28. 06. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

松元 洋

4 J

4166

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求項の番号
A	JP 2009-196941 A (株式会社クラレ) 2009.09.03, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0331508 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2009/104726 A1 & KR 10-2010-0117064 A	1-15
A	JP 2011-184390 A (株式会社クラレ) 2011.09.22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2009/104722 A1 (株式会社クラレ) 2009.08.27, 請求の範囲, 実 施例 & JP 2009-196942 A & US 2011/0060112 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0316349 A1 & KR 10-2010-0122079 A	1-15
A	JP 2009-196945 A (株式会社クラレ) 2009.09.03, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2013-227269 A (株式会社クラレ) 2013.11.07, 特許請求の範囲 & WO 2013/146379 A1	1-15