

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7579516号
(P7579516)

(45)発行日 令和6年11月8日(2024.11.8)

(24)登録日 令和6年10月30日(2024.10.30)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 7 C	69/653 (2006.01)	C 0 7 C	69/653	C S P
C 0 7 C	33/46 (2006.01)	C 0 7 C	33/46	
C 0 7 C	35/52 (2006.01)	C 0 7 C	35/52	
C 0 7 C	39/27 (2006.01)	C 0 7 C	39/27	
C 0 7 C	67/08 (2006.01)	C 0 7 C	67/08	
請求項の数 14 (全70頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2020-563234(P2020-563234)	(73)特許権者	000004466	
(86)(22)出願日	令和1年12月23日(2019.12.23)		三菱瓦斯化学株式会社	
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/050261		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号	
(87)国際公開番号	WO2020/137935	(74)代理人	100079108	
(87)国際公開日	令和2年7月2日(2020.7.2)		弁理士 稲葉 良幸	
審査請求日	令和4年11月14日(2022.11.14)	(74)代理人	100109346	
(31)優先権主張番号	特願2018-244504(P2018-244504)		弁理士 大貫 敏史	
(32)優先日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(74)代理人	100134120	
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 内藤 和彦	
	日本国(JP)	(72)発明者	大松 禎	
(31)優先権主張番号	特願2019-144313(P2019-144313)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号	
(32)優先日	令和1年8月6日(2019.8.6)		三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(72)発明者	松本 正裕	
	日本国(JP)		新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地	
前置審査			三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内	最終頁に続く

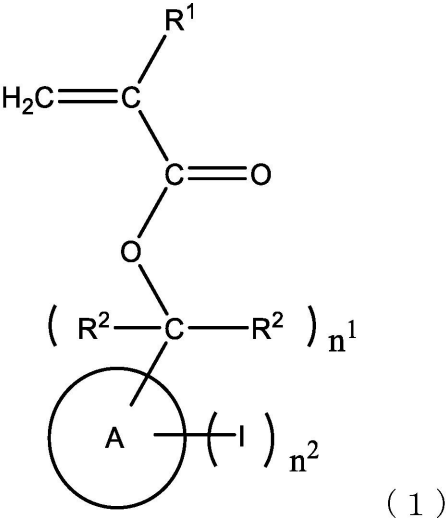
(54)【発明の名称】 化合物、(共)重合体、組成物、パターン形成方法、及び化合物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表される、ヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物。

【化1】



(式(1)中、
R¹は、水素原子、メチル、又はハロゲン基を表し、

R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状の有機基、炭素数 3～20 の分岐状の有機基、又は炭素数 3～20 の環状の有機基を表し、

A は、置換基を有していてもよいアダマンタン、又はヨウ素以外の置換基を有する炭素数 5～30 のアレーンを表し、

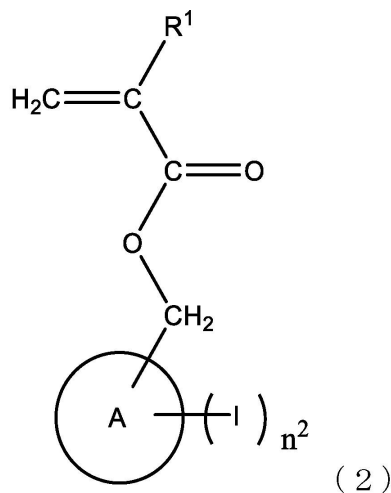
A が置換基を有していてもよいアダマンタンである場合、 n^1 は 0 又は 1 を表し、A がヨウ素以外の置換基を有する炭素数 5～30 のアレーンである場合、 n^1 は 1 を表し、

n^2 は 1～20 の整数を表す。）

【請求項 2】

前記一般式（1）が、一般式（2）である、請求項 1 に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

【化 2】



（式（2）中、 R^1 、A、 n^2 は、請求項 1 で定義したとおりである。）

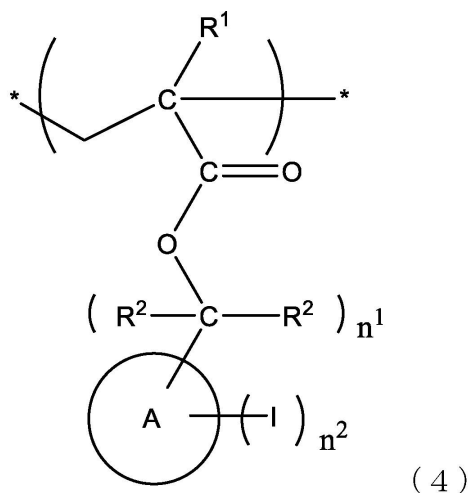
【請求項 3】

n^2 が 2～20 の整数を表す、請求項 1 又は 2 に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

【請求項 4】

一般式（4）で表される繰り返し単位を有する、ヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体。

【化 5】



（式（4）中、

R^1 は、水素原子、メチル基、又はハロゲンを表し、

R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状の有機基、炭素数 3～20

0 の分岐状の有機基、又は炭素数 3 ～ 20 の環状の有機基を表し、

A は、置換基を有していてもよいアダマンタン、又はヨウ素以外の置換基を有する炭素数 5 ～ 30 のアレーンを表し、

A が置換基を有していてもよいアダマンタンである場合、 n^1 は 0 又は 1 を表し、A がヨウ素以外の置換基を有する炭素数 5 ～ 30 のアレーンである場合、 n^1 は 1 を表し、

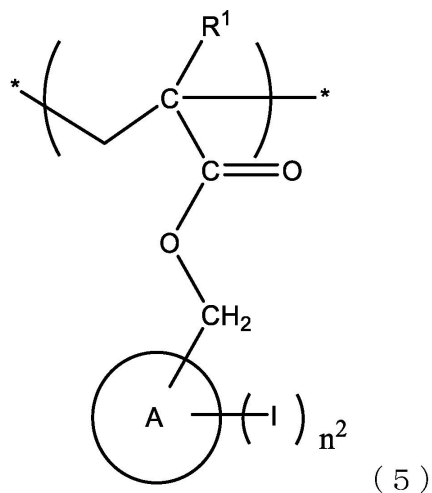
n^2 は 1 ～ 20 の整数を表し、

記号*は隣接する繰り返し単位との結合箇所を表す。）

【請求項 5】

前記一般式（4）が、一般式（5）である、請求項 4 に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体。

【化 6】



（式（5）中、 R^1 、 n^2 、A、記号*は、請求項 4 で定義したとおりである。）

【請求項 6】

n^2 が 2 ～ 20 の整数を表す、請求項 4 又は 5 に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体。

【請求項 7】

請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体を含む組成物。

【請求項 8】

溶媒をさらに含有する、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

酸発生剤をさらに含有する、請求項 7 又は 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

酸拡散制御剤をさらに含有する、請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 7 ～ 10 のいずれかに記載の組成物を用いて膜を形成する工程、
該膜を露光する工程、及び
現像液を用いて、該露光された膜の露光部を除去してパターンを形成する工程、を含む、パターン形成方法。

【請求項 12】

一般式（a）で表されるヨウ素含有ヒドロキシ化合物を、一般式（b）で表される（メタ）アクリル酸化合物と反応させることを含む、請求項 1 に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物の製造方法。

10

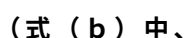
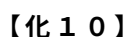
20

30

40

50

(式 (a) 中、 R^2 、 A 、 n^1 、 n^2 は、請求項1で定義したとおりである)



R_Bは、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、及び（メタ）アクリロイルオキシ基からなる群より選択される。）

前記一般式（a）が、一般式（a 1）である、請求項 1 2 に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物の製造方法。

$$\begin{array}{c} \text{HO} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{A} - \text{---} \left(\text{I} \right)_{n^2} \end{array} \quad (a1)$$

(式 (a 1) 中、 A 、 n^2 は、請求項 1 で定義したとおりである)

n^2 が2～20の整数を表す、請求項12又は13に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物の製造方法。

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、化合物、（共）重合体、組成物、パターン形成方法、及び化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

近年、半導体素子や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急速に半導体（パターン）や画素の微細化が進んでいる。画素の微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化がおこなわれている。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（248nm）やArF

r Fエキシマレーザー（193 nm）等の遠紫外線露光が量産の中心になってきており、更には極端紫外線（EUV：Extreme Ultraviolet）リソグラフィー（13.5 nm）の導入が進んできている。また、微細パターンの形成の為に電子線（E B：Electron Beam）も用いられる。

【0003】

これまでの一般的なレジスト材料は、アモルファス膜を形成可能な高分子系レジスト材料である。例えば、ポリメチルメタクリレートや、酸解離性基を有するポリヒドロキシシチレン又はポリアルキルメタクリレート等の高分子系レジスト材料が挙げられる（例えば、非特許文献1参照）。

従来においては、これらレジスト材料の溶液を基板上に塗布することによって作製したレジスト薄膜に、紫外線、遠紫外線、電子線、極端紫外線などを照射することで、10～100 nm程度のラインパターンを形成している。

【0004】

また、電子線又は極端紫外線によるリソグラフィーは、反応メカニズムが通常の光リソグラフィーと異なる。更に、電子線又は極端紫外線によるリソグラフィーにおいては、数nm～十数nmの微細なパターン形成を目標としている。このようにレジストパターン寸法が小さくなると、露光光源に対してさらに高感度であるレジスト材料が求められる。特に極端紫外線によるリソグラフィーでは、スループットの点でさらなる高感度化を図ることが求められている。

上述のような問題を改善するレジスト材料としては、チタン、スズ、ハフニウムやジルコニウム等の金属元素を有する無機レジスト材料が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2015-108781号公報

【非特許文献】

【0006】

【文献】岡崎信次、他8名「リソグラフィ技術その40年」S & T出版、2016年12月9日

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、従来開発されたレジスト組成物は、膜の欠陥が多い、感度不足、エッチング耐性不足又はレジストパターン不良といった課題がある。特に、高解像度と高感度を両立することが求められている。

【0008】

上記事情に鑑み、本発明は、高解像度かつ高感度を有する膜を形成可能な組成物、並びに、これを用いたレジストパターンの形成方法及び絶縁膜の形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上述の課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造を有する化合物及び（共）重合体が、安全溶媒に対する溶解性が高く、且つ、これら化合物等をフォトリソグラフィ用膜形成用途やレジスト用膜形成用途の組成物に用いた場合に、高解像度かつ高感度を有する膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は次のとおりである。

【0010】

[1]

一般式（1）で表される、ヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

10

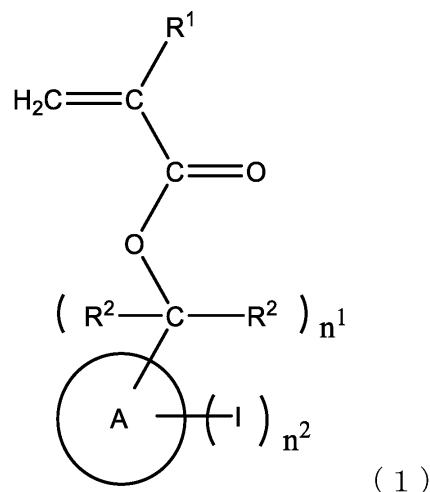
20

30

40

50

【化 1】



10

(式 (1) 中、

 R^1 は、水素原子又はメチル基またはハロゲン基を表し、 R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状の有機基、炭素数 3～20 の分岐状の有機基、又は炭素数 3～20 の環状の有機基を表し、 A は、炭素数 1～30 の有機基を表し、 n^1 は 0 又は 1 を表し、 n^2 は 1～20 の整数を表す。)

20

[1-1]

 n^1 が 0 であり、 A が置換基を有していてもよい炭素数 5～30 の脂環である、[1] に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

[1-2]

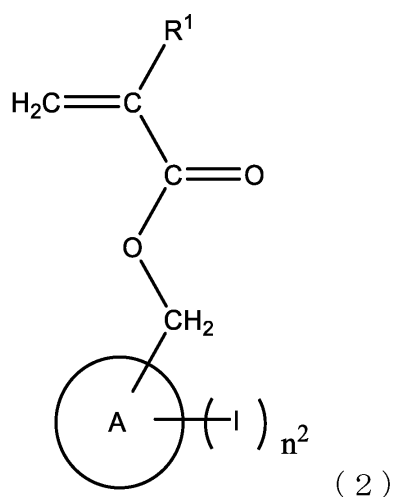
前記置換基を有していてもよい炭素数 5～30 の脂環が、置換基を有していてもよいアダマンタン環である、[1-1] に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

[2]

前記一般式 (1) が、一般式 (2) である、[1] に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

30

【化 2】



40

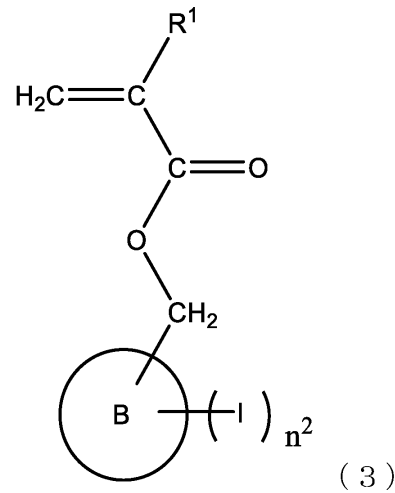
(式 (2) 中、 R^1 、 A 、 n^2 は、[1] で定義したとおりである。)

[3]

前記一般式 (2) が、一般式 (3) である、[2] に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

50

【化 3】



10

(式 (3) 中、

B は、芳香族環を含む炭素数 5 ～ 30 の有機基を表し、

R¹、n² は、[1] で定義したとおりである。)

[3-1]

B が、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の芳香族環である、[3] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物。

20

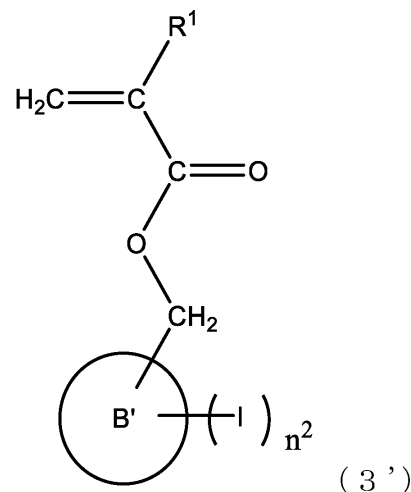
[3-2]

前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の芳香族環が、置換基を有していてもよいベンゼン環である、[3-1] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物。

[4]

前記一般式 (2) が、一般式 (3') である、[2] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物。

【化 4】



30

40

(式 (3') 中、

B' は、脂環を含む炭素数 5 ～ 30 の有機基を表し、

R¹、n² は、[1] で定義したとおりである。)

[4-1]

B' が、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の脂環である、[4] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物。

[4-2]

前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の脂環が、置換基を有していてもよいア

50

ダマンタン環である、〔４－１〕に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

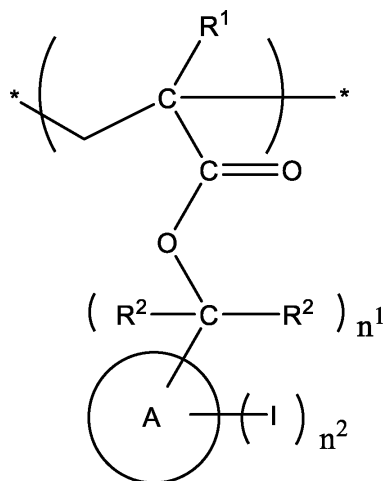
〔５〕

n^2 が２～２０の整数を表す、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物。

〔６〕

一般式（４）で表される繰り返し単位を有する、ヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体。

〔化５〕



10

20

(４)

(式（４）中、

R^1 は、水素原子、メチル基、又はハロゲンを表し、

R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０の直鎖状の有機基、炭素数３～２０の分岐状の有機基、又は炭素数３～２０の環状の有機基を表し、

Aは、炭素数１～３０の有機基を表し、

n^1 は０又は１を表し、

n^2 は１～２０の整数を表し、

記号*は隣接する繰り返し単位との結合箇所を表す。)

30

〔６－１〕

n^1 が０であり、Aが置換基を有していてもよい炭素数５～３０の脂環である、〔６〕に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体。

〔６－２〕

前記置換基を有していてもよい炭素数５～３０の脂環が、置換基を有していてもよいアダマンタン環である、〔６－１〕に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体。

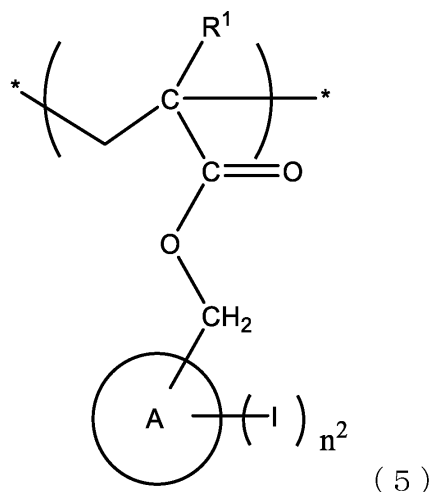
〔７〕

前記一般式（４）が、一般式（５）である、〔６〕に記載のヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体。

40

50

【化 6】



10

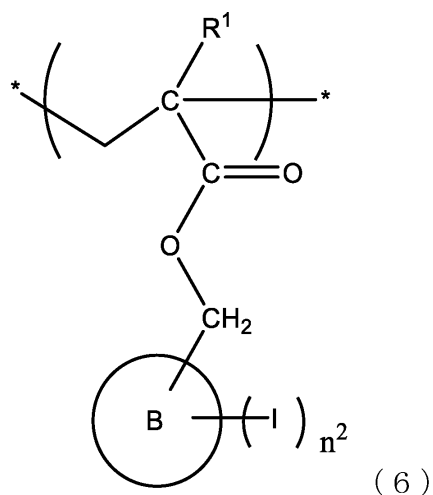
(式 (5) 中、R¹、n²、A、記号*は、[6] で定義したとおりである。)

[8]

前記一般式 (5) が、一般式 (6) である、[7] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体。

【化 7】

20



30

(式 (6) 中、

B は、芳香族環を含む炭素数 5 ～ 30 の有機基を表し、
R¹、n²、記号*は、[6] で定義したとおりである。)

[8 - 1]

B が、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の芳香族環である、[8] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体。

40

[8 - 2]

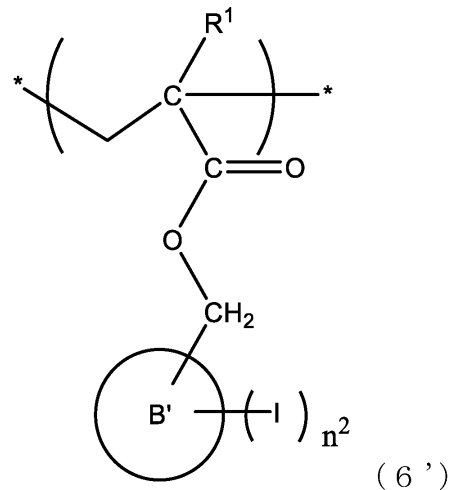
前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の芳香族環が、置換基を有していてもよいベンゼン環である、[8 - 1] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体。

[9]

前記一般式 (5) が、一般式 (6') である、[7] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体。

50

【化 8】



10

(式 (6 ') 中、

B ' は、脂環を含む炭素数 5 ～ 3 0 の有機基を表し、
R¹、n²、記号*は、[6] で定義したとおりである。)

[9 - 1]

B ' が、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 3 0 の脂環である、[9] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体。

20

[9 - 2]

前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 3 0 の脂環が、置換基を有していてもよいアダマンタン環である、[9 - 1] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体。

[1 0]

n² が 2 ～ 2 0 の整数を表す、[6] ～ [9 - 2] のいずれかに記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体。

[1 1]

[6] ～ [1 0] のいずれかに記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体を含む、組成物。

30

[1 2]

溶媒をさらに含有する、[1 1] に記載の組成物。

[1 3]

酸発生剤をさらに含有する、[1 1] 又は [1 2] に記載の組成物。

[1 4]

酸拡散制御剤をさらに含有する、[1 1] ～ [1 3] のいずれかに記載の組成物。

[1 5]

[1 1] ～ [1 4] のいずれかに記載の組成物を用いて膜を形成する工程、
該膜を露光する工程、及び

現像液を用いて、該露光された膜の露光部を除去してパターンを形成する工程、
を含む、パターン形成方法。

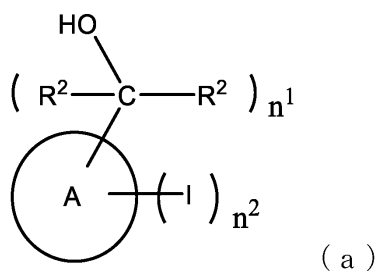
40

[1 6]

一般式 (a) で表されるヨウ素含有ヒドロキシ化合物を、一般式 (b) で表される (メタ) アクリル酸化合物と反応させることを含む、[1] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

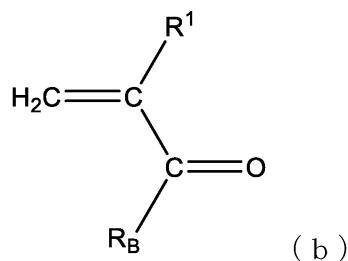
50

【化 9】

(式 (a) 中、 R^2 、 A 、 n^1 、 n^2 は、[1] で定義したとおりである)

10

【化 10】



(式 (b) 中、

20

 R^1 は、[1] で定義したとおりであり、 R_B は、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、及び (メタ) アクリロイルオキシ基からなる群より選択される。)

【16-1】

 n^1 が 0 であり、 A が置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 30 の脂環である、[16] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

【16-2】

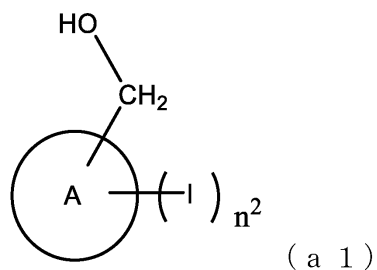
前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ~ 30 の脂環が、置換基を有していてもよいアダマンタン環である、[16-1] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

30

【17】

前記一般式 (a) が、一般式 (a1) である、[16] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

【化 11】



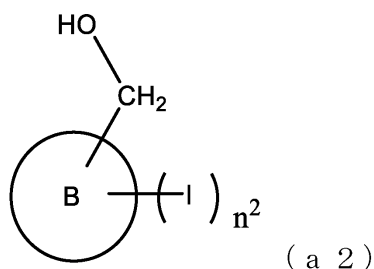
40

(式 (a1) 中、 A 、 n^2 は、[1] で定義したとおりである)

【18】

前記一般式 (a) が、一般式 (a2) である、[16] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

【化 1 2】



(式 (a 2) 中、

B は、芳香族環を含む炭素数 5 ～ 3 0 の有機基を表し、

 n^2 は、[1] で定義したとおりである)

[18-1]

B が、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 3 0 の芳香族環である、[18] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

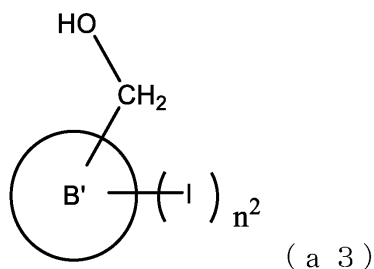
[18-2]

前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 3 0 の芳香族環が、置換基を有していてもよいベンゼン環である、[18-1] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

[19]

前記一般式 (a) が、一般式 (a 3) である、[16] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

【化 1 3】



(式 (a 3) 中、

B' は、脂環を含む炭素数 5 ～ 3 0 の有機基を表し、

 n^2 は、[1] で定義したとおりである)

[19-1]

B' が、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 3 0 の脂環である、[19] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

[19-2]

前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 3 0 の脂環が、置換基を有していてもよいアダマンタン環である、[19-1] に記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

[20]

 n^2 が 2 ～ 2 0 の整数を表す、[16] ～ [19-2] のいずれかに記載のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

[21]

一般式 (a) で表されるヨウ素含有ヒドロキシ化合物。

10

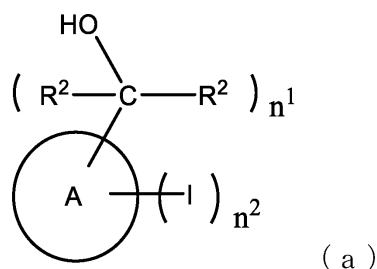
20

30

40

50

【化 1 4】



(式 (a) 中、

R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状の有機基、炭素数 3 ～ 20 の分岐状の有機基、又は炭素数 3 ～ 20 の環状の有機基を表し、

A は、炭素数 1 ～ 30 の有機基を表し、

n^1 は 0 又は 1 を表し、

n^2 は 1 ～ 20 の整数を表す。)

[21-1]

n^1 が 0 であり、A が置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の脂環である、[21] に記載のヨウ素含有ヒドロキシ化合物。

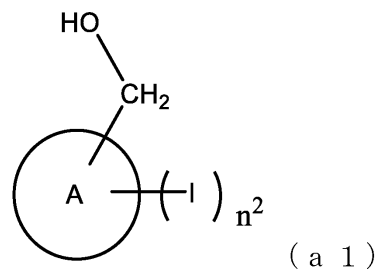
[21-2]

前記置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 30 の脂環が、置換基を有していてもよいアダマンタン環である、[21-2] に記載のヨウ素含有ヒドロキシ化合物。

[22]

前記一般式 (a) が、一般式 (a1) である、[21] に記載のヨウ素含有ヒドロキシ化合物。

【化 1 5】



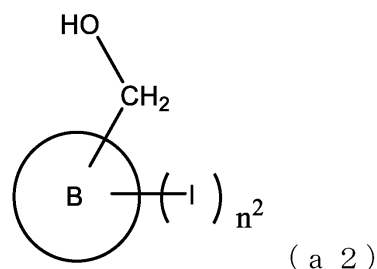
(式 (a1) 中、

A は、A、 n^2 は、請求項 21 で定義したとおりである。)

[23]

前記一般式 (a1) が、一般式 (a2) である、[22] に記載のヨウ素含有ヒドロキシ化合物。

【化 1 6】



(式 (a2) 中、

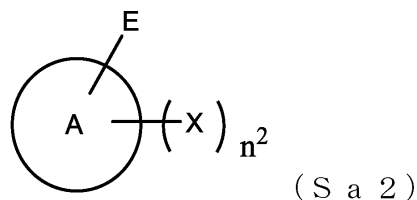
B は、芳香族環を含む炭素数 5 ～ 30 の有機基を表し、

n^2 は、[21] で定義したとおりである。)

10

40

【化 1 9】



(式 (S a 2) 中、A、 n^2 は [1] で定義したとおりであり、

X は式 (S a 1) で定義したとおりであり、

E は、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、エーテル基、チオール基及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1種を有する炭素数 1 ～ 3 0 の炭化水素基である)

10

【発明の効果】

【0 0 1 1】

本発明により高い解像度と感度を有する膜を形成可能な化合物、組成物、並びに、これを用いたレジストパターンの形成方法及び絶縁膜の形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 2】

以下、本発明の実施の形態について説明する（以下、「本実施形態」と称する場合がある）。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されるものではない。

20

【0 0 1 3】

本明細書において、(メタ) アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートを意味する。(メタ) との表現は有するその他の用語も、(メタ) アクリレートと同様に解釈する。

本明細書において、(共) 重合体は、単独重合体及び共重合体を意味する。

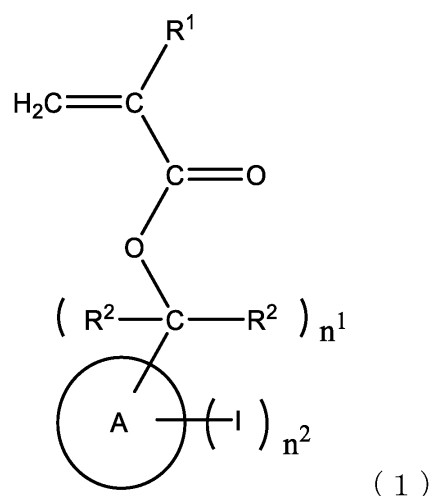
【0 0 1 4】

【ヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物】

本発明のヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物は、下記式 (1) で示される化合物である。

【化 2 0】

30



40

【0 0 1 5】

式 (1) 中、

R^1 は、水素原子又はメチル基またはハロゲン基を表し、

R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 の直鎖状の有機基、炭素数 3 ～ 2 0 の分岐状の有機基、又は炭素数 3 ～ 2 0 の環状の有機基を表し、

A は、炭素数 1 ～ 3 0 の有機基を表し、

50

n^1 は 0 又は 1 を表し、

n^2 は 1 ～ 20 の整数を表す。

【0016】

R^1 は、水素原子またはメチル基またはハロゲン基を用いることができる。ハロゲン基としては公知の原子を用いることができ、F、Cl、Br、I 等を適宜用いることができる。 R^1 は、レジスト向けの樹脂の構成単位として本発明の化合物を使用した場合の露光感度、および材料の安定性の観点からメチル基またはハロゲン基であることが好ましく、また特に露光感度の観点からハロゲン基であることがより好ましく、I であることが更に好ましい。

【0017】

R^2 は、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状の有機基、炭素数 3 ～ 20 の分岐状の有機基、及び炭素数 3 ～ 20 の環状の有機基からなる群から選ばれる 2 つ以上の組み合わせであっても良い。

【0018】

R^2 は、樹脂の T_g の上昇を抑制しヨウ素元素の導入効果を向上させる目的で水素原子であることが好ましい。また、現像液による溶解性を制御する目的で、酸分解性を向上させる狙いで炭素数 1 以上の有機基であることも好ましい。また酸分解性を抑制しつつ特にアルカリ現像液への溶解性を確保し残渣を抑制する目的で水素原子であることも好ましい。

【0019】

R^2 は置換基を有していてもよい。 R^2 としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数 1 ～ 20、炭素数 1 ～ 10 又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基；置換基を有していてもよい、炭素数 2 ～ 20、炭素数 2 ～ 10 又は炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基；置換基を有していてもよい、炭素数 2 ～ 20、炭素数 2 ～ 10 又は炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基；置換基を有していてもよい、炭素数 3 ～ 20、炭素数 3 ～ 10 又は炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基；置換基を有していてもよい、炭素数 3 ～ 20、炭素数 3 ～ 10 又は炭素数 3 ～ 6 のシクロアルケニル基；置換基を有していてもよい、炭素数 3 ～ 20、炭素数 3 ～ 10 又は炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキニル基；置換基を有していてもよい、炭素数 5 ～ 20、炭素数 5 ～ 10 又は炭素数 5 ～ 6 のアリール基；これらの組み合わせ等が挙げられる。

【0020】

R^2 の具体例としては、例えば、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イコシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、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、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロイコシル基、アダマンチル基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、フェニル基、ナフチル基、アントラセン基、フェナントレン基、テトラセン基、クリセン基、トリフェニレン基、ピレン基、ベンゾピレン基、アズレン基、フルオレン基等が挙げられる。これらはエーテル結合、ケトン結合、エステル結合を含んでいても良い。

【0021】

ここで、例示している基は異性体を含む。例えば、プロピル基は、 n -プロピル基とイソプロピル基を含み、ブチル基は、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基を含む。

【0022】

R^2 の置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、チオール基、複素環基、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐状脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、アルキルシリル基や、各種の架橋性基、酸解離性基が挙げられる。

【0023】

「架橋性基」とは、酸、アルカリ、光又は熱により架橋する基であり、触媒存在下、又は無触媒下で架橋する基をいう。前記架橋性基としては、特に限定されないが、例えば、

10

20

30

40

50

アリル基を有する基、(メタ)アクリロイル基を有する基、エポキシ(メタ)アクリロイル基を有する基、ウレタン(メタ)アクリロイル基を有する基、水酸基を有する基、グリシジル基を有する基、含ビニルフェニルメチル基を有する基、スチレン基を有する基、アルキニル基を有する基を有する基、炭素-炭素二重結合を有する基、炭素-炭素三重結合を有する基、及びこれらの基を含む基が挙げられる。

【0024】

「酸解離性基」とは、酸の存在下で開裂して、アルカリ可溶性基(例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基)等を生じる基である。酸解離性基としては、特に限定されないが、例えば、K_rFやA_rF用の化学増幅型レジスト組成物に用いられるヒドロキシル樹脂、(メタ)アクリル酸樹脂等において提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。酸解離性基の具体例としては、例えば、国際公開第2016/158168号に記載のものを挙げる
ことができる。

10

【0025】

Aは置換基を有していてもよい。Aの骨格となる化合物としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数1~30、炭素数1~20、炭素数1~10又は炭素数1~6のアルカン;置換基を有していてもよい、炭素数2~30、炭素数2~20、炭素数2~10又は炭素数2~6のアルケン;置換基を有していてもよい、炭素数2~30、炭素数2~20、炭素数2~10又は炭素数2~6のアルキン;置換基を有していてもよい、炭素数3~30、炭素数3~20、炭素数3~10又は炭素数3~6のシクロアルカン;置換基を有していてもよい、炭素数3~30、炭素数3~20、炭素数3~10又は炭素数3~6のシクロアルケン;置換基を有していてもよい、炭素数3~30、炭素数3~20、炭素数3~10又は炭素数3~6のシクロアルキン;置換基を有していてもよい、炭素数5~30、炭素数5~20、炭素数5~10又は炭素数5~6のアレーン;これらの組み合わせ等が挙げられる。

20

【0026】

Aの骨格となる化合物の具体例としては、例えば、置換基を有していてもよい、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、イコサン、トリアコンタン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロイコサン、シクロトリアコンタン、アダマンタン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、イコセン、トリアコンテン、ベンゼン、フェノール、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、トリフェニレン、ピレン、ペンタセン、ベンゾピレン、コロネン、アズレン、フルオレン、これらの組み合わせ等が挙げられる。これらはエーテル結合、ケトン結合、エステル結合を含んでいても良い。

30

【0027】

Aの骨格となる化合物の置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、チオール基、複素環基、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐状脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、アリー
ル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、アルキルシリル基や、各種の架橋性基、酸解離性基が挙げられる。

40

【0028】

「架橋性基」、「酸解離性基」としては、特に限定されないが、例えば前記R²の説明に記載のものを用いることができる。

【0029】

n¹は0又は1を表し、1であることが好ましい。

【0030】

n²は、1~20の整数であり、好ましくは2~20の整数であり、より好ましくは2

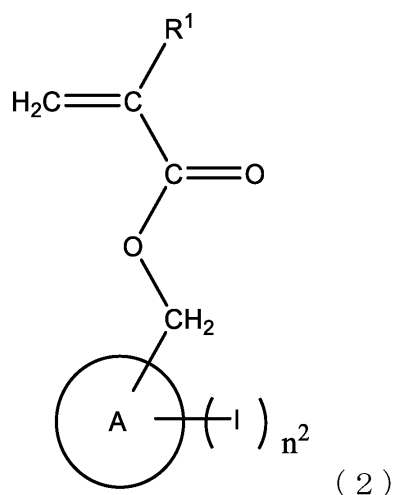
50

～10の整数であり、更に好ましくは2～5の整数である。

【0031】

前記式(1)で表される化合物は、容易反応性の観点から、下記式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【化21】



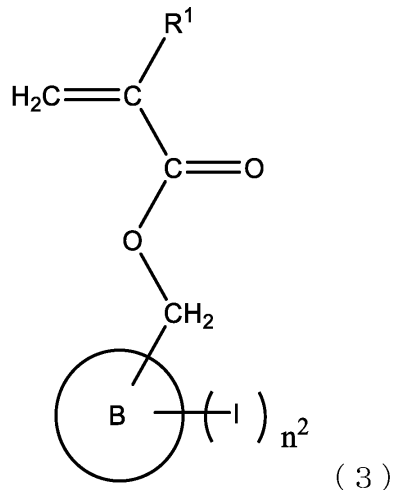
【0032】

式(2)中、 R^1 、 A 、 n^2 は前記式(1)で定義したとおりである。

【0033】

前記式(1)で表される化合物は、エッチング耐性の観点から、下記式(3)で表される化合物であることがより好ましい。

【化22】



【0034】

式(3)中、 B は芳香族環を含む炭素数5～30の有機基を表し、 R^1 、 n^2 は前記式(1)で定義したとおりである。

【0035】

B は置換基を有していてもよい。 B の骨格となる化合物としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数5～30、炭素数5～20、炭素数5～10又は炭素数5～6のアレーン等が挙げられる。

【0036】

B の骨格となる化合物の具体例としては、例えば、置換基を有していてもよい、ベンゼン、フェノール、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、トリフェニレン、ピレン、ペンタセン、ベンゾピレン、コロネン、アズレン、フルオレン

20

40

50

、これらの組み合わせ等が挙げられる。これらはエーテル結合、ケトン結合、エステル結合を含んでも良い。

【0037】

Bの骨格となる化合物の置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、チオール基、複素環基、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐状脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、アルキルシリル基や、各種の架橋性基、酸解離性基が挙げられ、好ましくは、水酸基又は酸解離性基である。

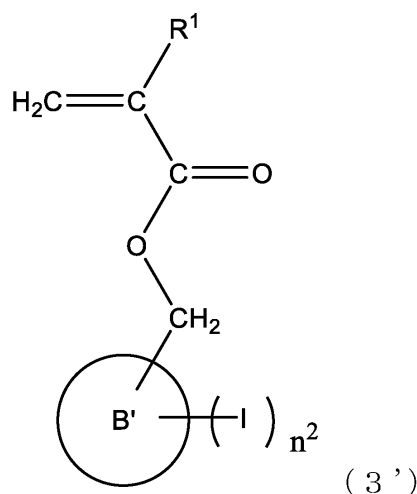
【0038】

「架橋性基」、「酸解離性基」としては、特に限定されないが、例えば前記R²の説明に記載のものを用いることができる。特に限定するものではないが、Bの芳香族環に結合している酸解離性基は、酸の存在下で開裂して水酸基を生じる基であることが好ましい。

【0039】

前記式（1）で表される化合物は、エッチング耐性の観点から、下記式（3'）で表される化合物であることがより好ましい。

【化23】



【0040】

式（3）中、B'は脂環を含む炭素数5～30の有機基を表し、R¹、n²は前記式（1）で定義したとおりである。

【0041】

B'は置換基を有していてもよい。B'の骨格となる化合物としては、例えば、置換基を有していてもよい、炭素数5～30、炭素数5～20、炭素数5～10又は炭素数5～6のシクロアルカン；置換基を有していてもよい、炭素数5～30、炭素数5～20、炭素数5～10又は炭素数5～6のシクロアルケン；置換基を有していてもよい、炭素数5～30、炭素数5～20、炭素数5～10又は炭素数5～6のシクロアルキン；これらの組み合わせ等が挙げられる。

【0042】

B'の骨格となる化合物の具体例としては、例えば、置換基を有していてもよい、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロイコサン、シクロトリアコンタン、アダマンタン、これらの組み合わせ等が挙げられる。これらはエーテル結合、ケトン結合、エステル結合を含んでも良い。

【0043】

B'の骨格となる化合物の置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、チオール基、複素環基、直鎖状脂肪族炭化水素基、分岐状脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、アリー

ル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキロイルオキシ基、アリーロイルオキシ基、アルキルシリル基や、各種の架橋性基、酸解離性基が挙げられる。

【0044】

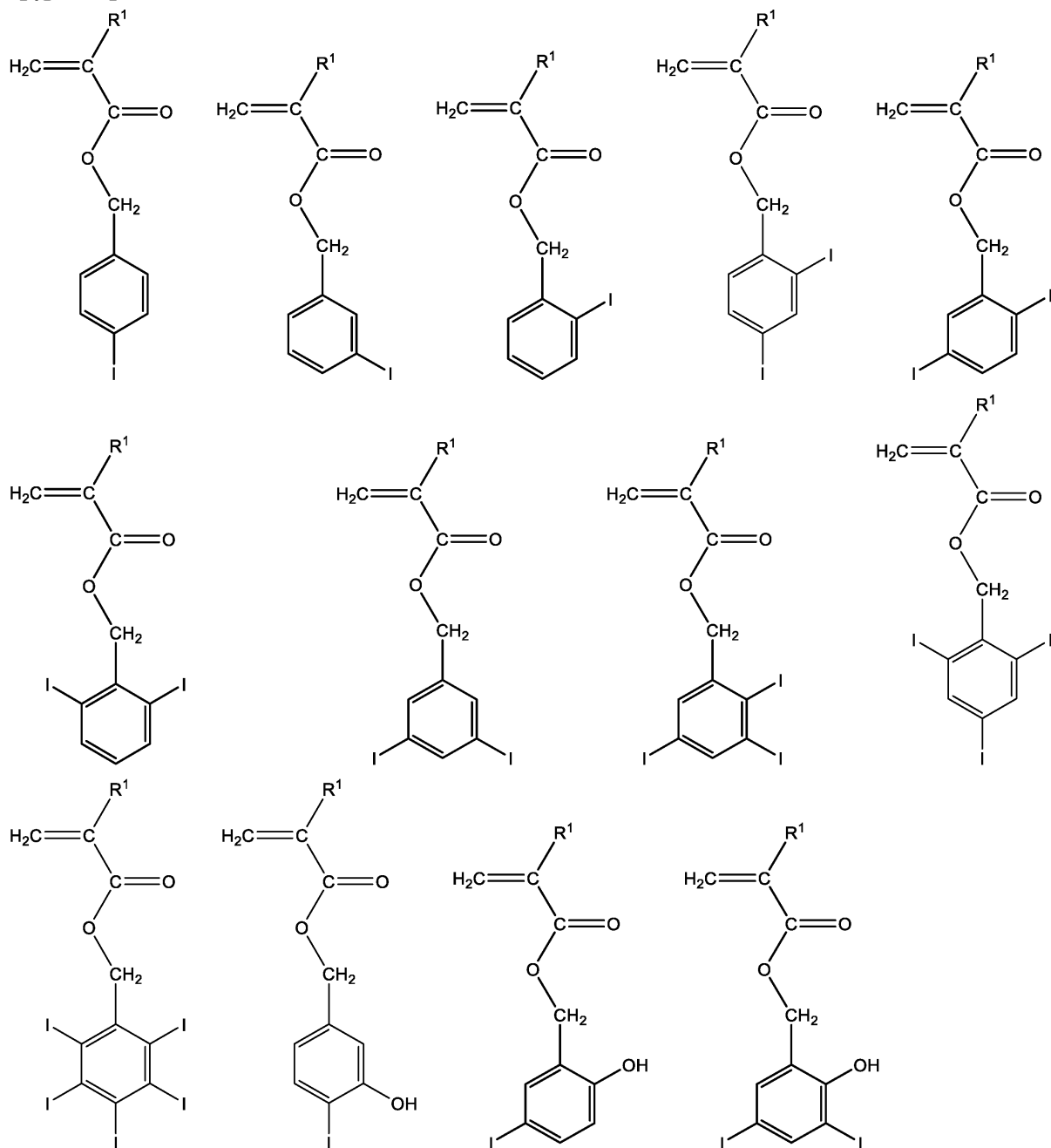
「架橋性基」、「酸解離性基」としては、特に限定されないが、例えば前記 R² の説明に記載のものを用いることができる。

【0045】

本発明のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物の具体例を下記に挙げるが、これらに限定されるものではない。また下記例示中、R¹ は水素原子、又はメチル基を表す。

【0046】

【化24】



10

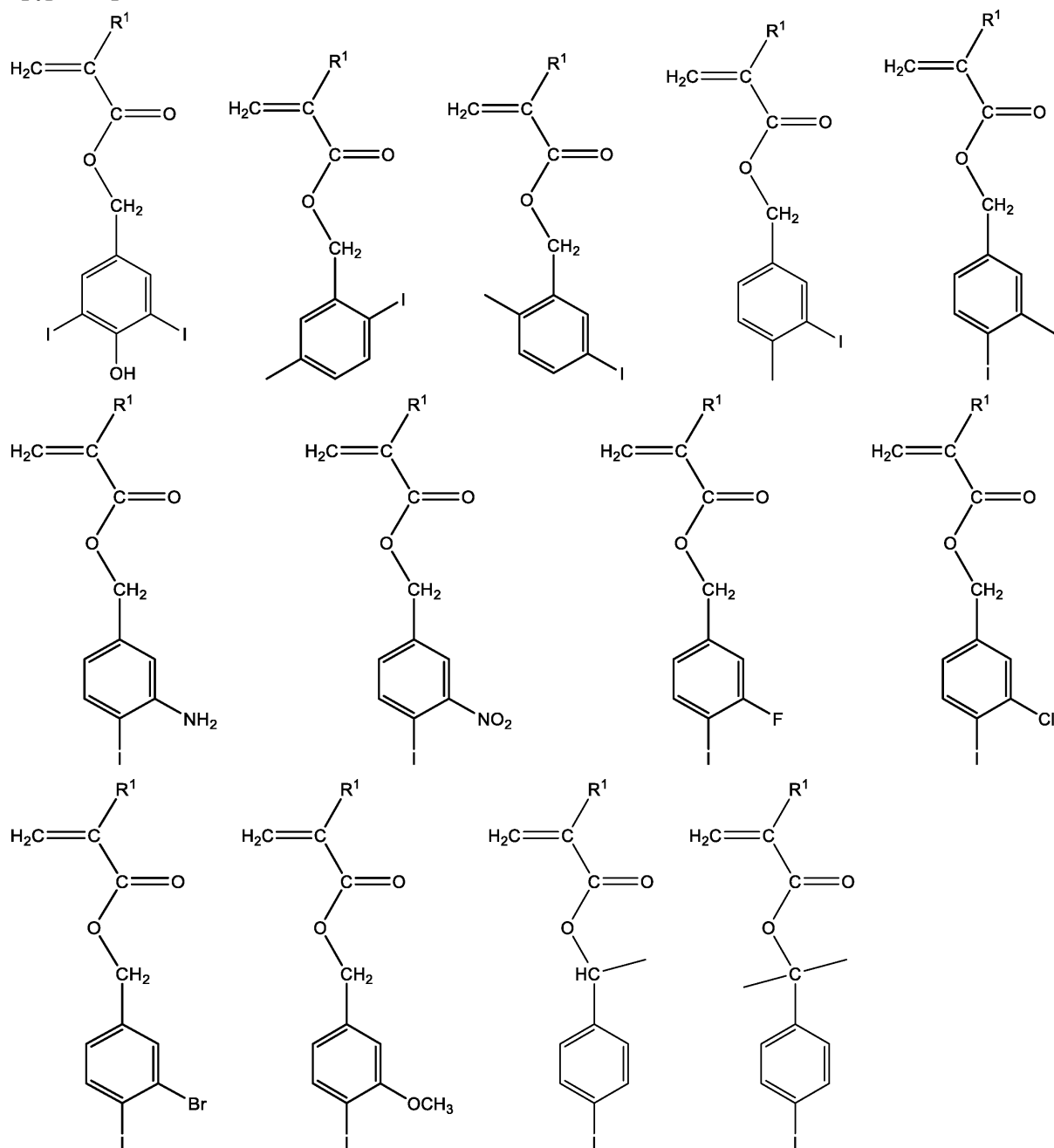
20

30

40

50

【化 2 5】



10

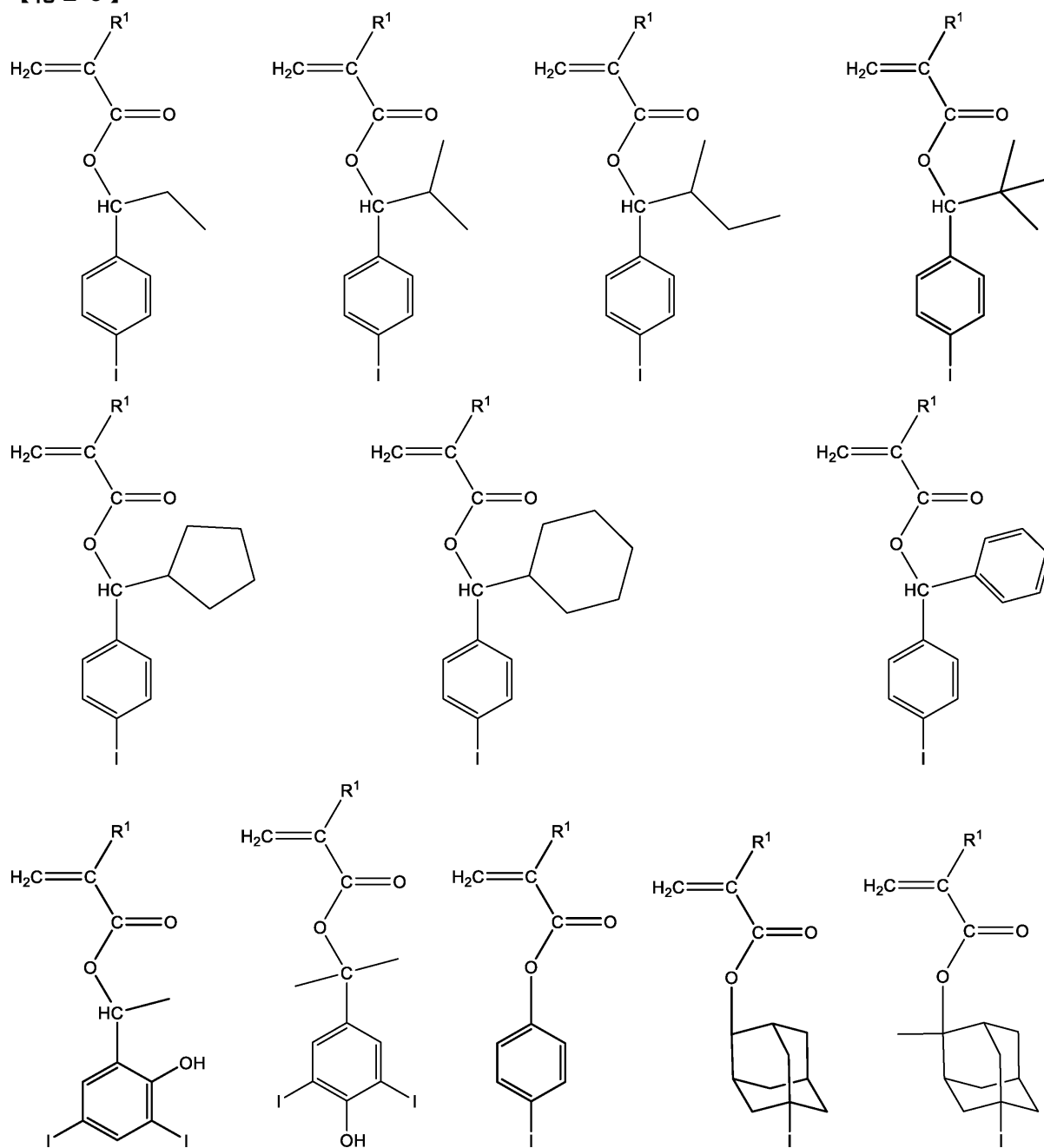
20

30

40

50

【化 2 6】



10

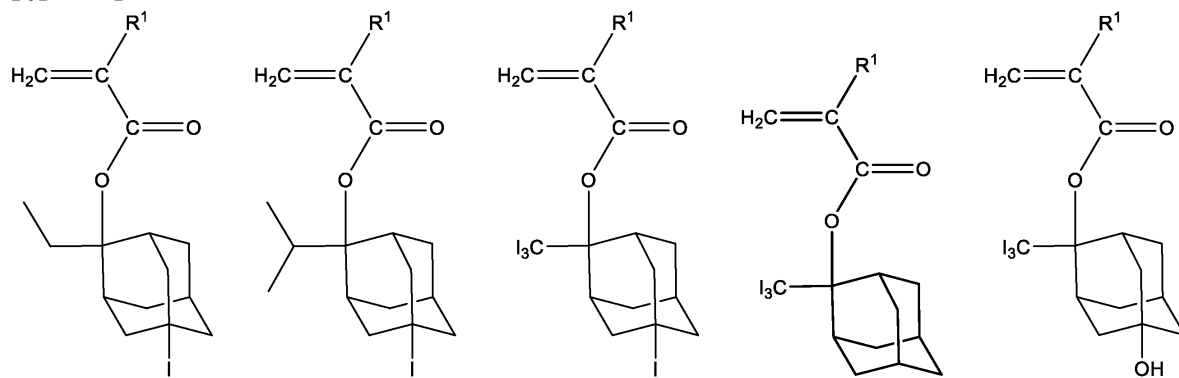
20

30

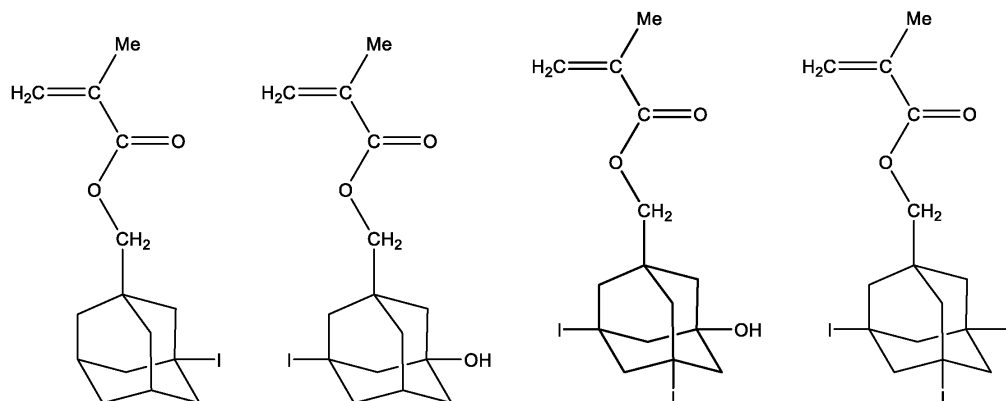
40

50

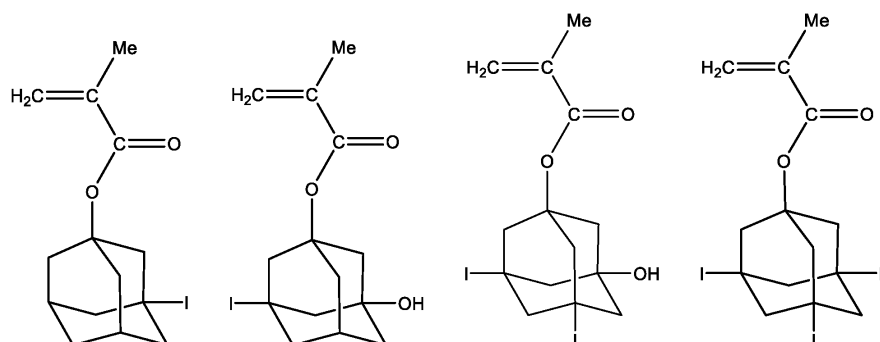
【化 2 7】



10



20

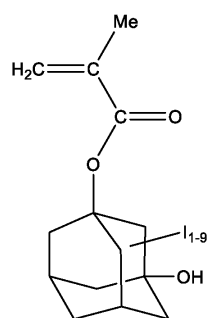
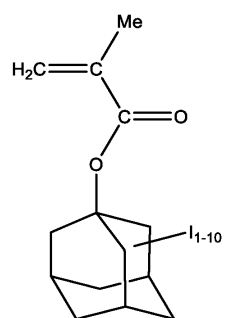
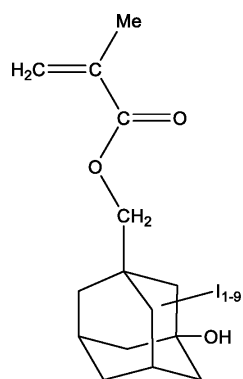
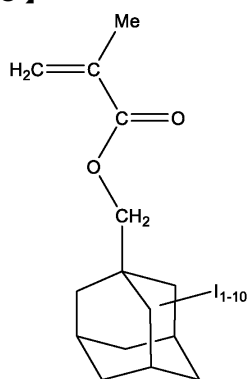


30

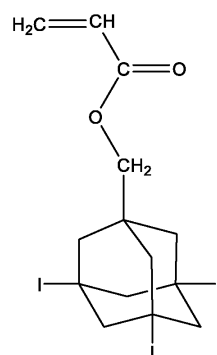
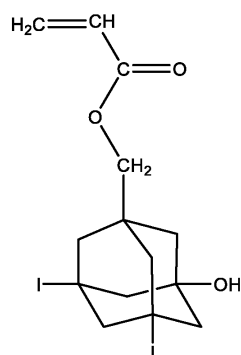
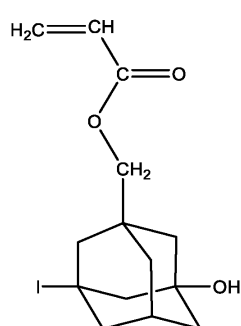
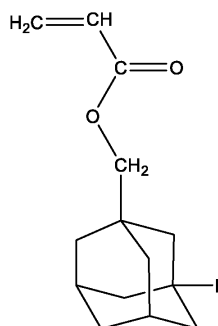
40

50

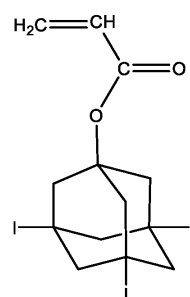
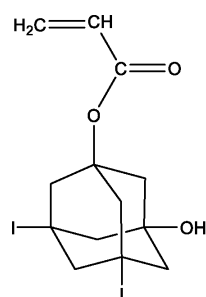
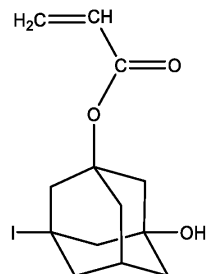
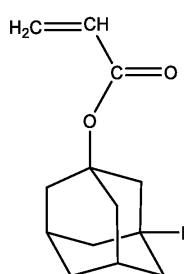
【化 2 8】



10



20

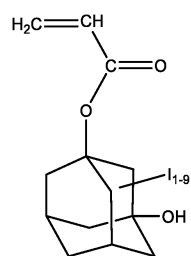
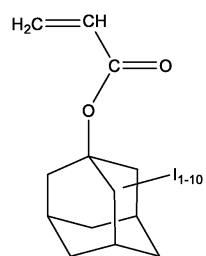
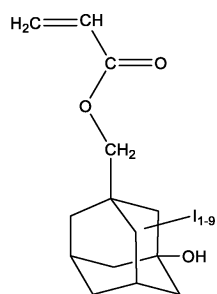
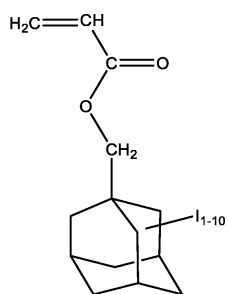


30

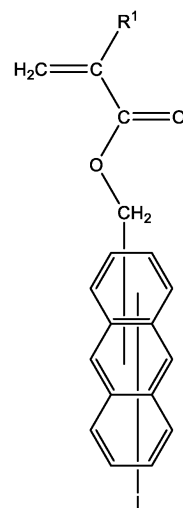
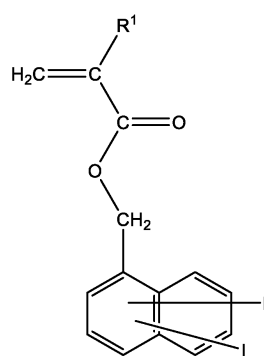
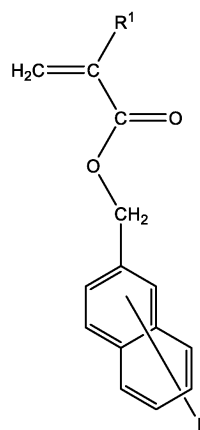
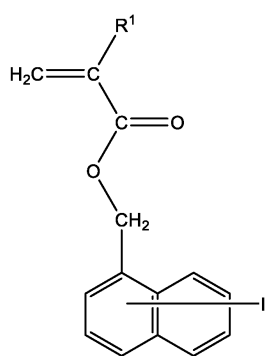
40

50

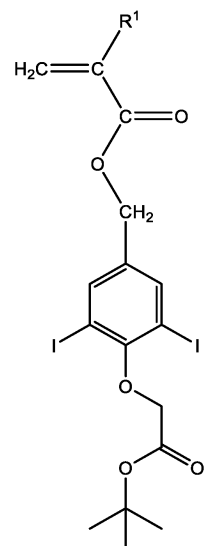
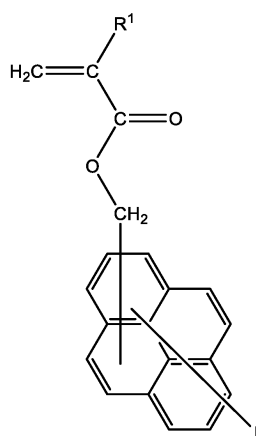
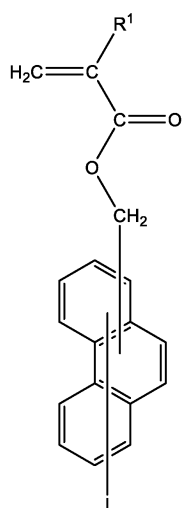
【化 2 9 - 1】



10



20

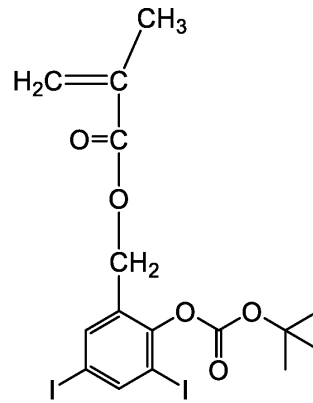
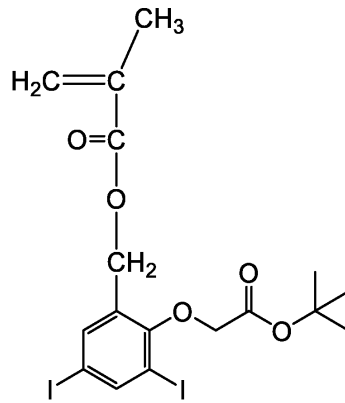
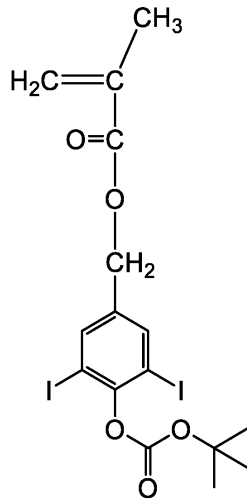


30

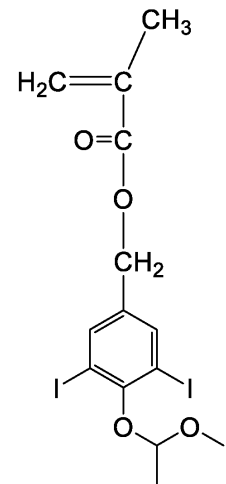
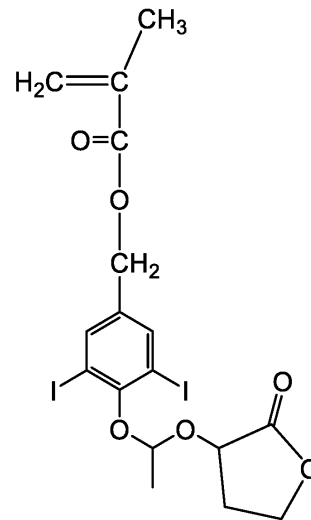
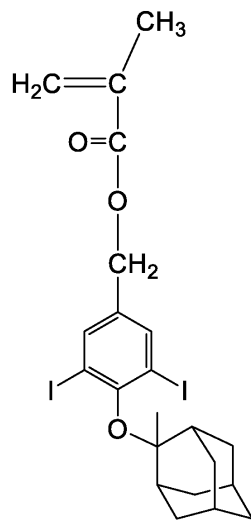
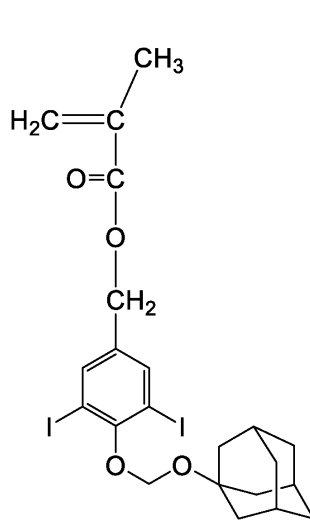
40

50

【化 2 9 - 2】



10

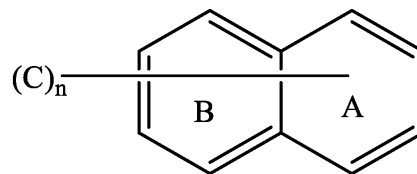


20

【 0 0 4 7】

本明細書に記載の構造式に関して、例えば下記のように、Cとの結合を示す線が環A及び環Bと接触している場合には、Cが環A及び環Bのいずれと結合していてもよいことを意味する。

【化 3 0】



40

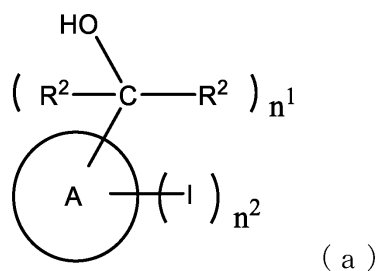
【 0 0 4 8】

本発明の式(1)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物は、公知の方法により合成することができる。例えば、一般式(a)で表されるヨウ素含有ヒドロキシ化合物を、一般式(b)で表される(メタ)アクリル酸化合物と反応させる方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 4 9】

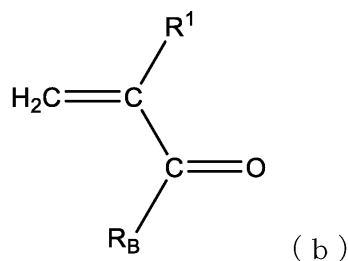
50

【化 3 1】

(式 (a) 中、 R^2 、 A 、 n^1 、 n^2 は式 (1) で定義したとおりである)

10

【化 3 2】



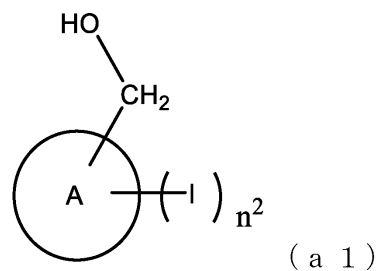
(式 (b) 中、 R^1 は式 (1) で定義したとおりである。また、 R_B はヒドロキシル基、ハロゲン原子、及び (メタ) アクリロイルオキシ基からなる群より選択される。 R_B は、好ましくは、例えば塩素原子などのハロゲン原子である。)

20

【0 0 5 0】

前記一般式 (a) で表される化合物は、一般式 (a 1) で表される化合物であることが好ましい。

【化 3 3】



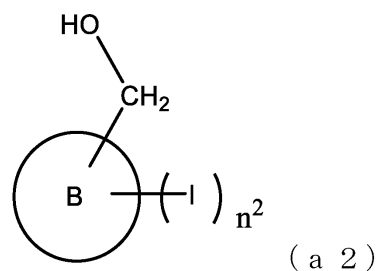
30

(式 (a 1) 中、 A 、 n^2 は、前記式 (1) で定義したとおりである)

【0 0 5 1】

前記一般式 (a) で表される化合物は、一般式 (a 2) で表される化合物であることが好ましい。

【化 3 4】



40

(式 (a 2) 中、

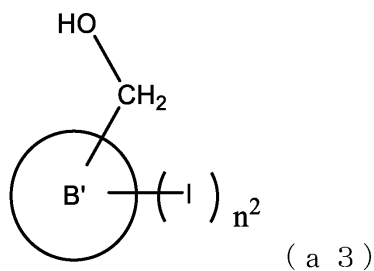
 B は、芳香族環を含む炭素数 5 ～ 30 の有機基を表し、 n^2 は、前記式 (1) で定義したとおりである)

50

【 0 0 5 2 】

前記一般式（a）で表される化合物は、一般式（a 3）で表される化合物であることが好ましい。

【化 3 5】



10

（式（a 3）中、

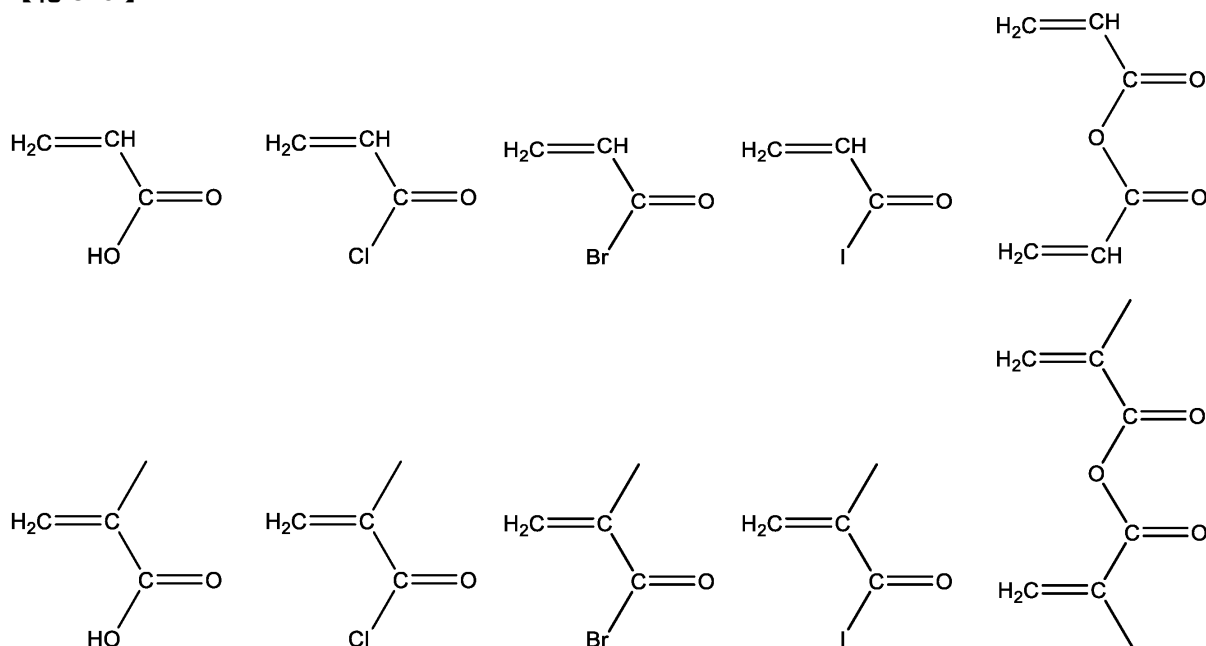
B' は、脂環を含む炭素数 5 ～ 3 0 の有機基を表し、

n² は、前記式（1）で定義したとおりである）

【 0 0 5 3 】

本発明の一般式（b）で表される（メタ）アクリル酸化合物は下記に例示される。

【化 3 6】



これらの（メタ）アクリル酸化合物のうち、（メタ）アクリル酸クロリドが反応性の観点から好ましい。

【 0 0 5 4 】

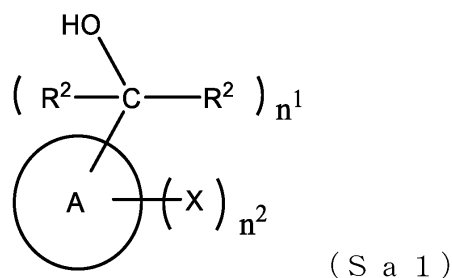
次に、一般式（a）で表されるヨウ素含有ヒドロキシ化合物の合成方法について説明する。一般式（a）で表されるヨウ素含有ヒドロキシ化合物の合成の例としては、一般式（S a 1）又は（S a 2）の化合物に対しヨウ素導入反応を行うことにより合成することができる。一般式（S a 2）の化合物に対しヨウ素導入反応を行う場合には、ヨウ素導入物を一般式（a）の化合物に変換する工程を更に含む。

40

【 0 0 5 5 】

50

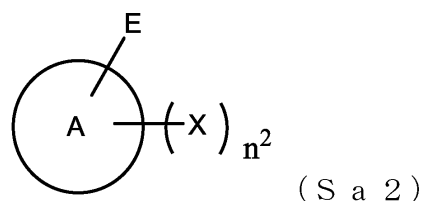
【化 3 7】



(式 (S a 1) 中、 R^2 、 A 、 n^1 、 n^2 は式 (1) で定義したとおりである。

X は水酸基；水酸基、アルデヒド基及びカルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を有する炭素数1～30の脂肪族基若しくは芳香族基；又はハロゲン基（ F 、 Cl 、 Br 等）から選択することができる）

【化 3 8】



(式 (S a 2) 中、 A 、 n^2 は式 (1) で定義したとおりである。

X は式 (S a 1) で定義したとおりである。

E は、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、エーテル基、チオール基及びアミノ基からなる群から選択される少なくとも1種を有する炭素数1～30の炭化水素基である）

【0056】

ヨウ素導入反応としては、Sandmeyer法、Hallex法、ヨウ素化剤またはヨウ素源となる化合物によるヨウ素導入法、ヨウ素化剤またはヨウ素源となる化合物と酸化剤とによるヨウ素導入法、ヨウ素化剤またはヨウ素源となる化合物とラジカル発生剤とによるヨウ素導入法、ヨウ素化剤またはヨウ素源となる化合物とゼオライト等により触媒活性を向上させた系によるヨウ素導入法、水酸基やハロゲン基等の官能基に対して置換反応でヨウ素化を行う方法などを適宜用いることができる。

ヨウ素化剤としては、ヨウ素、ヨウ化カリウム、 HI 、塩化ヨウ素、 N -ヨードスクシンイミドなど公知のヨウ素供給源となる化合物を適宜もちいることができる。また、酸化剤としては、過酸化水素、ヨウ素酸、過ヨウ素酸、硫酸など公知の酸化剤を用いることができる。

【0057】

次に、一般式 (1) で表されるヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物の製造方法について説明する。一般式 (a) で表されるヨウ素含有ヒドロキシ化合物は、一般式 (b) で表される（メタ）アクリル酸化合物に対して、例えば0.5～100モル当量、好ましくは1～20モル当量、さらに好ましくは1.2～5モル当量使用する。この範囲であれば、十分に反応が進行し、目的物である一般式 (1) で表されるヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物の収率が高く、好ましい。

【0058】

この反応に使用する溶媒としては、一般的に入手できる溶媒を使用することができる。例えば、アルコール、エーテル、炭化水素、芳香族系溶剤、ハロゲン系溶媒等を、上記反応を阻害しない範囲において適宜使用する使用することができる。上記反応を阻害しない範囲においては、複数の溶媒を混合して使用することもできる。水は反応を阻害するため、脱水溶媒の使用が好ましい。

【0059】

また、本発明のヨウ素を含有する（メタ）アクリレート化合物を製造する際に用いる溶

媒としては、材料の安定性や反応から最終化合物取得に係る工程での効率向上の目的から、溶解性が良好な溶媒を用いることが好ましい。好ましい溶媒としては、ハンセン溶解度パラメータ (Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, CRC Press, Boca Raton FL, 2007.) における γP 、 γH を指標とすることができ、化合物構造から γP 、 γH を求めることができる。 γP および γH はそれぞれ低い方が良く、 γP 値が 6 以下であることが好ましく、4 以下であることがより好ましく、2 以下であることが更に好ましい。また γH 値が 6 以下であることが好ましく、4 以下であることがより好ましく、2 以下であることが更に好ましい。特に好ましい溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、またはヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系溶剤を主溶媒として用いることが好ましい。

10

【0060】

反応温度及び反応時間は、基質濃度や用いる触媒に依存するが、一般的に反応温度 -20°C ~ 100°C 、反応時間 1 時間 ~ 10 時間、圧力は常圧、減圧又は加圧下で行なうことができる。また、反応は、回分式、半回分式、連続式などの公知の方法を適宜選択して行なうことができる。

【0061】

また、一連の反応には重合禁止剤を添加しても良く、一般的に入手できる市販品を用いることができる。例えば 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソ-N-メチルアニリン、ニトロソナフトール、p-ニトロソフェノール、N, N'-ジメチル-p-ニトロソアニリンなどのニトロソ化合物、フェノチアジン、メチレンブルー、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどの含硫黄化合物、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、4-ヒドロキシジフェニルアミン、アミノフェノールなどのアミン類、ヒドロキシキノリン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどのキノン類、p-メトキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、カテコール、3-tert-ブチルカテコール、2, 2-メチレンビス-(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)などのフェノール類、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド類、シクロヘキサンオキシム、p-キノンジオキシムなどのオキシム類、ジアルキルチオジプロピネートなどが挙げられる。添加量としては、一般式 (b) で表される (メタ) アクリル酸化合物 100 質量部に対して、例えば 0.001 ~ 10 質量部、好ましくは 0.01 ~ 1 質量部である。

20

30

【0062】

反応により得られた一般式 (1) で表されるヨウ素含有 (メタ) アクリレート化合物は、公知の精製方法である濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー、活性炭等による分離精製方法や、これらの組合せによる方法で、所望の高純度モノマーとして単離精製することができる。

【0063】

[ヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体]

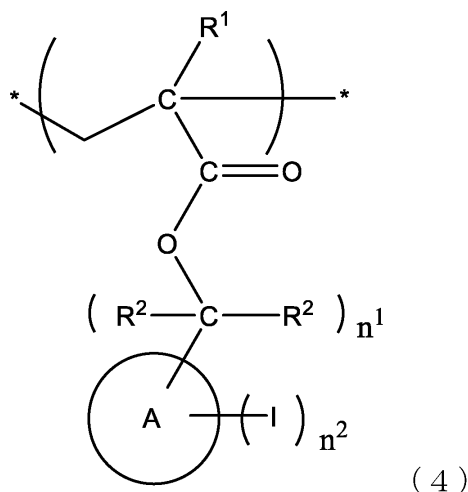
本発明の化合物を重合単位として含む重合体を形成することにより、一つ以上のハロゲン元素、一つ以上の親水性基または一つ以上の分解性基を含有する重合体を形成することができる。その結果、本発明の化合物を構成単位として含む重合体を樹脂成分とするレジスト組成物により、リソグラフィプロセスにおける高感度化、および現像での樹脂の溶解度コントラストの拡大による高解像化を達成できる。

本発明のヨウ素含有 (メタ) アクリレート (共) 重合体は、下記式 (4) で示される繰り返し単位を有する。

40

50

【化 3 9】



10

式(4)中、 R^1 、 R^2 、 A 、 n^1 、 n^2 は前記式(1)で定義したとおりであり、記号*は隣接する繰返し単位との結合箇所を表す。

【0064】

上記式(4)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体は、1以上の本発明の一般式(1)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物を重合すること、又は1以上の本発明の一般式(1)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物を他のモノマーと共に重合することで得ることができる。当該ヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体は、リソグラフィー用膜形成用材料に使用できる。

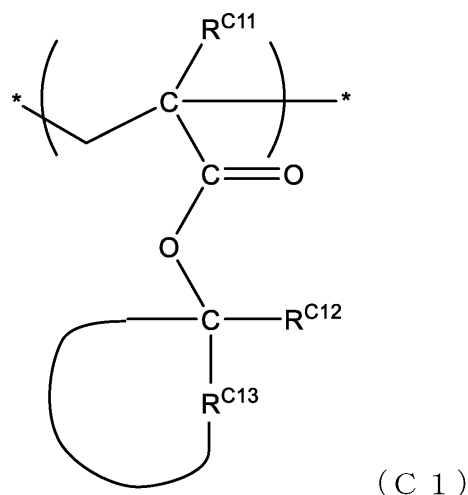
20

【0065】

上記式(4)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート共重合体の、上記式(4)以外の繰返し単位は、特に限定されないが、例えば、国際公開WO2016/125782号、国際公開WO2015/115613号、特開2015/117305号、国際公開WO2014/175275号、特開2012/162498号に記載のもの、あるいは下記式(C1)、(C2)で表される化合物を用いることができる。

【化 4 0】

30



40

(式(C1)中、

 $\text{R}^{\text{C}11}$ は水素又はメチル基を表し、 $\text{R}^{\text{C}12}$ は水素、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、

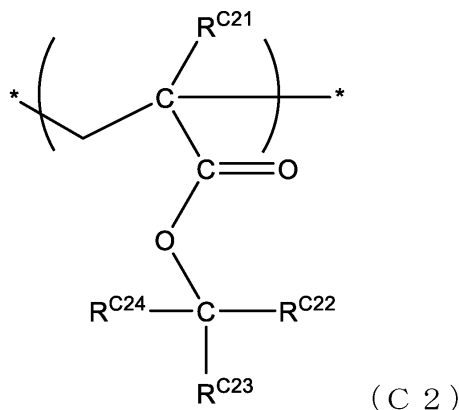
$\text{R}^{\text{C}13}$ は、 $\text{R}^{\text{C}13}$ が結合する炭素原子と一緒に、炭素数4~20のシクロアルキル基又はヘテロシクロアルキル基を表し、

点*は隣接する繰返し単位との結合箇所を表す。)

50

好ましくは、 R^{C12} は、水素、又は炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^{C13} は、 R^{C13} が結合する炭素原子と一緒に、炭素数4～10のシクロアルキル基又はヘテロシクロアルキル基である。 R^{13} は、置換基（例えば、オキソ基）を有していてもよい。

【化41】



10

(式(C2)中、

R^{C21} は水素又はメチル基を表し、

R^{C22} 及び R^{C23} は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基を表し、

R^{C24} は、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～20のシクロアルキル基を表し、

$R^{C22} \sim R^{C24}$ のうちの2つ又は3つは、これらが結合する炭素原子と一緒に、炭素数3～20の脂環構造を形成してもよく、

点*は隣接する繰り返し単位との結合箇所を表す。)

好ましくは、 R^{C22} は炭素数1～3のアルキル基を表し、 R^{C24} は炭素数5～10のシクロアルキル基である。また、 $R^{C22} \sim R^{C24}$ が形成する上記脂環構造は、例えばアダマンチル基などの複数の環を含んでも良い。また、上記脂環構造は、置換基（例えば、水酸基、アルキル基）を有していてもよい。

20

【0066】

一般式(C2)で表される繰り返し単位のモノマー原料としては、限定されないが、例えば2-メチル-2-(メタ)アクリルロイルオキシアダマンタン、2-エチル-2-(メタ)アクリルロイルオキシアダマンタン、2-イソプロピル-2-(メタ)アクリルロイルオキシアダマンタン、2-n-プロピル-2-(メタ)アクリルロイルオキシアダマンタン、1-メチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロペンタン、1-エチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロペンタン、1-メチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロヘキサン、1-エチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロヘキサン、1-メチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロヘプタン、1-エチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロヘプタン、1-メチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロオクタン、1-エチル-1-(メタ)アクリルロイルオキシシクロオクタン、2-エチル-2-(メタ)アクリルロイルオキシデカヒドロ-1,4:5,8-ジメタノナフタレン、2-エチル-2-(メタ)アクリルロイルオキシノルボルナンなどが挙げられる。これらのモノマーとして市販品を使用することができる。

30

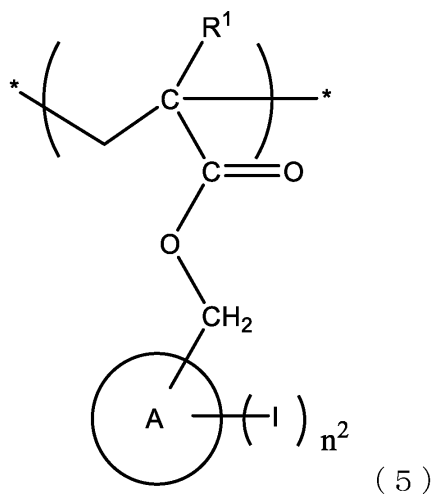
【0067】

一般式(2)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物から得られる一般式(5)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体、一般式(3)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物から得られる一般式(6)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体、及び一般式(3')で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物から得られる一般式(6')で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体も、同様の方法で得ることができる。一般式(5)、及び一般式(6)で表されるヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体は、リソグラフィー用膜形成用材料の性能を向上させるために好ましい。

40

50

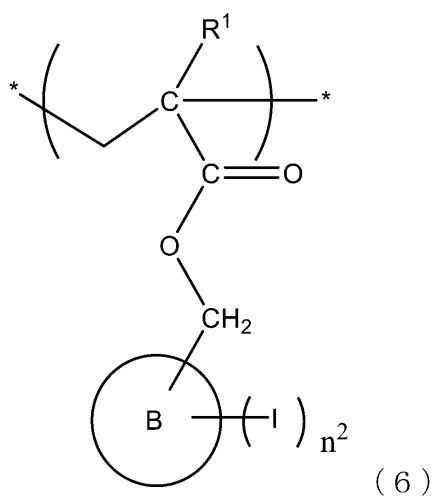
【化 4 2】



10

(式 (5) 中、R¹、n²、A、記号*は、上記式 (4) で定義したとおりである。)

【化 4 3】

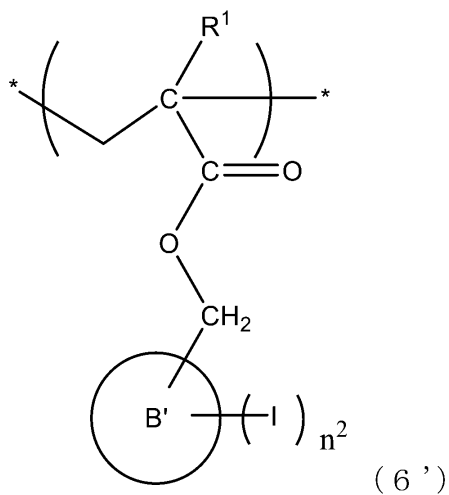


20

(式 (6) 中、

Bは、上記式 (3) で定義したとおりであり、R¹、n²、記号*は、上記式 (4) で定義したとおりである。)

【化 4 4】



30

40

(式 (6 ') 中、

50

B'は、上記式(3')で定義したとおりであり、 $1/R_n^2$ 、記号*は、上記式(4)で定義したとおりである。)

【0068】

次に、ヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体の重合反応による製造方法について説明する。重合反応は、繰り返し単位となるモノマーを溶媒に溶かし、触媒を添加して加熱あるいは冷却しながら行う。反応条件は、開始剤の種類、熱や光などの開始方法、温度、圧力、濃度、溶媒、添加剤などにより任意に設定することができる。本発明のヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体の製造は、アゾイソブチロニトリルや過酸化物などのラジカル発生剤を使用したラジカル重合や、アルキルリチウムやグリニャール試薬などの触媒を利用したイオン重合など、公知の方法で実施することができる。

10

【0069】

重合反応に用いる溶媒としては、一般的に入手できる市販品を用いることができる。例えば、アルコール、エーテル、炭化水素、ハロゲン系溶媒等、種々様々な溶媒を、反応を阻害しない範囲において適宜用いることができる。上記反応を阻害しない範囲においては、複数の溶媒を混合して使用することもできる。

【0070】

重合反応で得られたヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体は、公知の方法により精製を行うことができる。具体的には限外濾過、晶析、精密濾過、酸洗浄、電気伝導度が10mS/m以下の水洗浄、抽出を組み合わせで行うことができる。

【0071】

[ヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物、及び／又はヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体を含む組成物]

20

本実施形態の組成物は、ヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物、及び／又はヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体を含み、特にリソグラフィー技術に好適な組成物である。特に限定されるものではないが、前記組成物は、リソグラフィー用膜形成用途、例えば、レジスト膜形成用途(即ち、“レジスト組成物”)に用いることができる。更には、前記組成物は、上層膜形成用途(即ち、“上層膜形成用組成物”)、中間層形成用途(即ち、“中間層形成用組成物”)、下層膜形成用途(即ち、“下層膜形成用組成物”)等に用いることができる。本実施形態の組成物によれば、高い感度を有する膜を形成でき、かつ良好なレジストパターン形状を付与することも可能である。

30

【0072】

本実施形態の組成物は、リソグラフィー技術を応用した光学部品形成組成物としても使用できる。光学部品は、フィルム状、シート状で使われるほか、プラスチックレンズ(プリズムレンズ、レンチキュラーレンズ、マイクロレンズ、フレネルレンズ、視野角制御レンズ、コントラスト向上レンズ等)、位相差フィルム、電磁波シールド用フィルム、プリズム、光ファイバー、フレキシブルプリント配線用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、光半導体(LED)素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、および有機薄膜トランジスタ(TFT)として有用である。前記組成物は、特に高屈折率が求められている固体撮像素子の部材である、フォトダイオード上の埋め込み膜および平坦化膜、カラーフィルター前後の平坦化膜、マイクロレンズ、マイクロレンズ上の平坦化膜およびコンフォーマル膜として好適に利用できる。

40

【0073】

本実施形態の組成物は、ヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物、及び／又はヨウ素含有(メタ)アクリレート(共)重合体(B)を含み、必要に応じて、基材(A)、溶媒(S)、酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(E)、塩基発生剤(G)等の他の成分を含んでもよい。以下、各成分について説明する。

【0074】

[基材(A)]

本実施形態において「基材(A)」とは、ヨウ素含有(メタ)アクリレート化合物、及

50

び／又はヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体以外の化合物（樹脂を含む）であって、g線、i線、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、極端紫外線（EUV）リソグラフィー（13.5nm）や電子線（EB）用レジストとして適用される基材（例えば、リソグラフィー用基材やレジスト用基材）を意味する。これら基材であれば特に限定されることはなく、本実施形態における基材（A）として使用できる。基材（A）としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ヒドロキシスチレンー（メタ）アクリル共重合体、シクロオレフィンーマレイン酸無水物共重合体、シクロオレフィン、ビニルエーテルーマレイン酸無水物共重合体、及び、チタン、スズ、ハフニウムやジルコニウム等の金属元素を有する無機レジスト材料、並びに、それらの誘導体が挙げられる。その中でも得られるレジストパターンの形状の観点から、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ヒドロキシスチレンー（メタ）アクリル共重合体、及び、チタン、スズ、ハフニウムやジルコニウム等の金属元素を有する無機レジスト材料、並びに、これらの誘導体が好ましい。

【0075】

前記誘導体としては、特に限定されるものではないが、例えば、解離性基を導入したものや架橋性基を導入したもの等が挙げられる。前記解離性基や架橋性基を導入した誘導体は、光や酸等の作用によって解離反応や架橋反応を発現させることができる。

【0076】

「解離性基」とは、開裂して溶解性を変化させるアルカリ可溶性基等の官能基を生じる特性基をいう。アルカリ可溶性基としては、特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、ヘキサフルオロイソプロパノール基等が挙げられ、フェノール性水酸基及びカルボキシル基が好ましく、フェノール性水酸基が特に好ましい。

【0077】

「架橋性基」とは、触媒存在下、又は無触媒下で架橋する基をいう。架橋性基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1～20のアルコキシ基、アリル基を有する基、（メタ）アクリロイル基を有する基、エポキシ（メタ）アクリロイル基を有する基、水酸基を有する基、ウレタン（メタ）アクリロイル基を有する基、グリシジル基を有する基、含ビニルフェニルメチル基を有する基が挙げられる。

【0078】

〔溶媒（S）〕

本実施形態における溶媒は、上述したヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物、及び／又はヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体（B）が少なくとも溶解するものであれば、公知のものを適宜用いることができる。溶媒の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノー*n*−プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノー*n*−ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；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エチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー*n*−プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー*n*−ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*−プロピル、乳酸*n*−ブチル、乳酸*n*−アミル等の乳酸エステル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*−プロピル、酢酸*n*−ブチル、酢酸*n*−アミル、酢酸*n*−ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3−メトキシプロピオン酸メチル、3−メトキシプロピオン酸エチル、3−エトキシプロピオン酸メチル、3−エトキシプロピオン酸エチル、

3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルプロピオン酸ブチル、3-メトキシ-3-メチル酪酸ブチル、アセト酢酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン（CPN）、シクロヘキサノン（CHN）等のケトン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ラクトン等のラクトン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。本実施形態で使用される溶媒は、安全溶媒であることが好ましく、より好ましくは、PGMEA、PGME、CHN、CPN、2-ヘプタノン、アニソール、酢酸ブチル及び乳酸エチルから選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはPGMEA、PGME、CHN、CPN及び乳酸エチルから選ばれる少なくとも一種である。

10

【0079】

本実施形態において固形成分の量と溶媒との量は、特に限定されないが、固形成分の量と溶媒との合計質量に対して、固形成分1～80質量%及び溶媒20～99質量%であることが好ましく、より好ましくは固形成分1～50質量%及び溶媒50～99質量%、さらに好ましくは固形成分2～40質量%及び溶媒60～98質量%であり、特に好ましくは固形成分2～10質量%及び溶媒90～98質量%である。

【0080】

〔酸発生剤（C）〕

本実施形態の組成物において、可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線（EUV）、X線及びイオンビームから選ばれるいずれかの放射線の照射により直接的又は間接的に酸を発生する酸発生剤（C）を一種以上含むことが好ましい。酸発生剤（C）は、特に限定されないが、例えば、国際公開WO2013/024778号に記載のものをを用いることができる。酸発生剤（C）は、単独で又は2種以上を使用することができる。

20

【0081】

酸発生剤（C）の使用量は、固形成分全質量の0.001～49質量%が好ましく、1～40質量%がより好ましく、3～30質量%がさらに好ましく、10～25質量%が特に好ましい。酸発生剤（C）を前記範囲内で使用することにより、高感度でかつ低エッジラフネスのパターンプロファイルが得られる傾向にある。本実施形態では、系内に酸が発生すれば、酸の発生方法は特に限定されない。g線、i線などの紫外線の代わりにエキシマレーザーを使用すれば、より微細加工が可能であり、また高エネルギー線として電子線、極端紫外線、X線、イオンビームを使用すればさらなる微細加工が可能である。

30

【0082】

塩基発生剤（G）

塩基発生剤（G）が光塩基発生剤である場合について説明する。

光塩基発生剤とは、露光により塩基を発生するものであり、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基（塩基性物質）を発生するものであれば特に限定されるものではない。

40

【0083】

本発明に用いることができる光塩基発生剤は、特に限定されず公知のものをを用いることができ、例えば、カルバメート誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体、αコバルト錯体類、イミダゾール誘導体、桂皮酸アミド誘導体、オキシム誘導体等が挙げられる。

【0084】

光塩基発生剤から発生される塩基性物質としては特に限定されないが、アミノ基を有する化合物、特にモノアミンや、ジアミンなどのポリアミン、また、アミジンなどが挙げられる。

発生される塩基性物質は、より塩基性度の高い（共役酸のpKa値が高い）アミノ基を有する化合物が感度及び解像性の観点から好ましい。

50

光塩基発生剤としては、例えば、特開 2009-80452 号公報及び国際公開第 2009/123122 号パンフレットで開示されたような桂皮酸アミド構造を有する塩基発生剤、特開 2006-189591 号公報及び特開 2008-247747 号公報で開示されたようなカルバメート構造を有する塩基発生剤、特開 2007-249013 号公報及び特開 2008-003581 号公報で開示されたようなオキシム構造、カルバモイルオキシム構造を有する塩基発生剤、特開 2010-243773 号公報に記載の化合物等が挙げられるが、これらに限定されず、その他にも公知の塩基発生剤の構造を用いることができる。

【0085】

光塩基発生剤は、1 種類単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

光塩基発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の好ましい含有量は、前述の光酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の好ましい含有量と同様である。

〔酸拡散制御剤（E）〕

本実施形態においては、放射線照射により酸発生剤から生じた酸のレジスト膜中における拡散を制御して、未露光領域での好ましくない化学反応を阻止する作用等を有する酸拡散制御剤（E）を組成物に配合してもよい。酸拡散制御剤（E）を使用することによって、本実施形態の組成物の貯蔵安定性を向上させることができる傾向にある。また、酸拡散制御剤（E）を使用することによって、本実施形態の組成物を用いて形成した膜の解像度を向上させることができるとともに、放射線照射前の引き置き時間と放射線照射後の引き置き時間との変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れたものとなる傾向にある。酸拡散制御剤（E）としては、特に限定されないが、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の放射線分解性塩基性化合物が挙げられる。

【0086】

酸拡散制御剤（E）としては、特に限定されないが、例えば、国際公開 WO 2013/024778 号に記載のものを用いることができる。酸拡散制御剤（E）は、単独で又は 2 種以上を使用することができる。

【0087】

酸拡散制御剤（E）の配合量は、固形成分全質量の 0.001～49 質量％が好ましく、0.01～10 質量％がより好ましく、0.01～5 質量％がさらに好ましく、0.01～3 質量％が特に好ましい。酸拡散制御剤（E）の配合量が前記範囲内であると、解像度の低下、パターン形状、寸法忠実度等の劣化を防止することができる傾向にある。さらに、電子線照射から放射線照射後加熱までの引き置き時間が長くなっても、パターン上層部の形状が劣化することを抑制することができる。また、配合量が 10 質量％以下であると、感度、未露光部の現像性等の低下を防ぐことができる傾向にある。またこのような酸拡散制御剤を使用することにより、レジスト組成物の貯蔵安定性が向上し、また解像度が向上するとともに、放射線照射前の引き置き時間、放射線照射後の引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れたものとなる傾向にある。

【0088】

〔その他の成分（F）〕

本実施形態の組成物には、その他の成分（F）として、必要に応じて、架橋剤、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤及び有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等の各種添加剤を 1 種又は 2 種以上添加することができる。

【0089】

（架橋剤）

本実施形態において、組成物中に、架橋剤を一種以上含めることができる。架橋剤は少なくとも基材（A）又はヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物、及び／又はヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体（B）のいずれかを架橋し得る化合物を意味する。前記架橋剤としては、酸発生剤（C）から発生した酸の存在下で、基材（A）を分子内又は

10

20

30

40

50

分子間架橋し得る酸架橋剤であることが好ましい。このような酸架橋剤としては、例えば基材（A）を架橋し得る１種以上の基（以下、「架橋性基」という。）を有する化合物を挙げることができる。

【００９０】

前記架橋性基としては、例えば（i）ヒドロキシ（炭素数１～６のアルキル基）、炭素数１～６のアルコキシ（炭素数１～６のアルキル基）、アセトキシ（炭素数１～６のアルキル基）等のヒドロキシアルキル基又はそれらから誘導される基；（ii）ホルミル基、カルボキシ（炭素数１～６のアルキル基）等のカルボニル基又はそれらから誘導される基；（iii）ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基等の含窒素基含有基；（iv）グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基等のグリシジル基含有基；（v）ベンジルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基等の、炭素数１～６のアリルオキシ（炭素数１～６のアルキル基）、炭素数１～６のアラルキルオキシ（炭素数１～６のアルキル基）等の芳香族基から誘導される基；（vi）ビニル基、イソプロペニル基等の重合性多重結合含有基等を挙げることができる。本実施形態における架橋剤の架橋性基としては、ヒドロキシアルキル基、及びアルコキシアルキル基等が好ましく、特にアルコキシメチル基が好ましい。

10

【００９１】

前記架橋性基を有する架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開WO 2013/024778号に記載の酸架橋剤を用いることができる。架橋剤は単独で又は２種以上を使用することができる。

20

【００９２】

本実施形態において架橋剤の配合量は、固形成分全質量の５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましく、３０質量％以下がさらに好ましく、２０質量％以下が特に好ましい。

【００９３】

（溶解促進剤）

溶解促進剤は、固形成分の現像液に対する溶解性が低すぎる場合に、その溶解性を高め、現像時の前記化合物の溶解速度を適度に増大させる作用を有する成分である。前記溶解促進剤としては、低分子量のものが好ましく、例えば、低分子量のフェノール性化合物を挙げることができる。低分子量のフェノール性化合物としては、例えば、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等を挙げることができる。これらの溶解促進剤は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

30

【００９４】

溶解促進剤の配合量は、使用する前記固形成分の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の０～４９質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％がさらに好ましく、０質量％が特に好ましい。

【００９５】

（溶解制御剤）

溶解制御剤は、固形成分の現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する成分である。このような溶解制御剤としては、レジスト被膜の焼成、放射線照射、現像等の工程において化学変化しないものが好ましい。

40

【００９６】

溶解制御剤としては、特に限定されないが、例えば、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等を挙げることができる。これらの溶解制御剤は、単独で又は２種以上を使用することができる。

【００９７】

50

溶解制御剤の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

【0098】

(増感剤)

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(C)に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、レジストの見掛けの感度を向上させる成分である。このような増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ピアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等を挙げることができるが、特に限定はされない。これらの増感剤は、単独で又は2種以上を使用することができる。

10

【0099】

増感剤の配合量は使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

【0100】

(界面活性剤)

界面活性剤は、本実施形態の組成物の塗布性やストリーション、レジストの現像性等を改良する作用を有する成分である。界面活性剤は、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤又は両性界面活性剤のいずれでもよい。好ましい界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤が挙げられる。ノニオン系界面活性剤は、本実施形態の組成物の製造に用いる溶媒との親和性がよく、本実施形態の組成物の効果をより高めることができる。ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等が挙げられるが、特に限定されない。これら界面活性剤の市販品としては、以下商品名で、エフトップ(ジェムコ社製)、メガファック(大日本インキ化学工業社製)、フロラード(住友スリーエム社製)、アサヒガード、サーフロン(以上、旭硝子社製)、ペポール(東邦化学工業社製)、KP(信越化学工業社製)、ポリフロ(共栄社油脂化学工業社製)等を挙げることができる。

20

【0101】

界面活性剤の配合量は、使用する前記固形成分の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

30

【0102】

(有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体)

感度劣化防止又はレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。なお、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体は、酸拡散制御剤と併用することもできるし、単独で用いてもよい。有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルなどの誘導体が挙げられ、これらの中でも特にホスホン酸が好ましい。

40

【0103】

有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体は、単独で又は2種以上を使用することができる。有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体の配合量は、使用する前記化合物の種類に応じて適宜調節されるが、固形成分全質量の0～49質量%

50

が好ましく、0～5質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

【0104】

〔その他添加剤〕

さらに、本実施形態の組成物には、必要に応じて、上述した成分以外の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。このような添加剤としては、例えば、染料、顔料、及び接着助剤等が挙げられる。例えば、染料又は顔料を配合すると、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和できるので好ましい。また、接着助剤を配合すると、基板との接着性を改善することができるので好ましい。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げるができる。

10

【0105】

本実施形態の組成物において、任意成分(F)の合計量は、固形成分全質量の0～99質量%とすることができ、0～49質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～5質量%がさらに好ましく、0～1質量%がさらに好ましく、0質量%が特に好ましい。

【0106】

本発明の組成物からレジストパターンを形成するには、組成物溶液を、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハー、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどの基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め50℃～200℃程度の温度で加熱処理を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。塗膜の厚みは、例えば0.1～20μm、好ましくは0.3～2μm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、例えば、光源としては、F2エキシマレーザー（波長157nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）やKrFエキシマレーザー（波長248nm）などの遠紫外線、極端紫外線（波長13nm）、X線、電子線などを適宜選択し使用する。また、露光量などの露光条件は、上記の樹脂および／または化合物の配合組成、各添加剤の種類などに応じて、適宜選定される。

20

【0107】

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に、50～200℃の温度で30秒以上加熱処理を行うことが好ましい。この場合、温度が50℃未満では、基板の種類による感度のばらつきが広がるおそれがある。その後、アルカリ現像液により、通常、10～50℃で10～200秒、好ましくは20～25℃で15～90秒の条件で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

30

【0108】

上記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどのアルカリ性化合物を、通常、1～10重量%、好ましくは1～3重量%の濃度となるよう溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、上記アルカリ性水溶液からなる現像液には、水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。

40

【0109】

本実施形態においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光、PEB後に、有機溶剤を主成分とする現像液により現像処理を行い、レジストパターンを形成することもできる。

現像液に用いられる有機溶剤としては、種々の有機溶剤が広く使用されるが、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤等の溶剤を用いることができる。

現像液は、なかでも、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びエーテル

50

系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有することが好ましい。

【0110】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル（酢酸ペンチル）、酢酸イソアミル（酢酸イソペンチル、酢酸3-メチルブチル）、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、酢酸イソヘキシル、酢酸ヘプチル、酢酸オクチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジ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モノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチル、ブタン酸イソブチル、ブタン酸ペンチル、ブタン酸ヘキシル、イソブタン酸イソブチル、ペンタン酸プロピル、ペンタン酸イソプロピル、ペンタン酸ブチル、ペンタン酸ペンチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸プロピル、ヘキサン酸ブチル、ヘキサン酸イソブチル、ヘプタン酸メチル、ヘプタン酸エチル、ヘプタン酸プロピル、酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロヘプチル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸シクロペンチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、及びプロピル-3-メトキシプロピオネート等を挙げることができる。これらのなかでも、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル、又はブタン酸ブチルが好ましく用いられ、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ヒドロキシイソ酪酸メチルが特に好ましく用いられる。

【0111】

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、及びγ-ブチロラクトン等を挙げることができ、なかでも2-ヘプタノンが好ましい。

【0112】

アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イ

10

20

30

40

50

ソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、4-メチル-2-ヘキサノール、4,5-ジメチル-2-ヘキサノール、6-メチル-2-ヘプタノール、7-メチル-2-オクタノール、8-メチル-2-ノナール、9-メチル-2-デカノール、及び3-メトキシ-1-ブタノール等のアルコール（1価のアルコール）；エチレングリコール、ジエチレングリコール、及びトリエチレングリコール等のグリコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びプロピレングリコールモノフェニルエーテル等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤；等を挙げることができる。これらのなかでもグリコールエーテル系溶剤を用いることが好ましい。

10

20

【0113】

エーテル系溶剤としては、例えば、上記水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤の他、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びジエチレングリコールジエチルエーテル等の水酸基を含有しないグリコールエーテル系溶剤；アニソール、及びフェネトール等の芳香族エーテル溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、及びイソプロピルエーテル等が挙げられる。なかでも、グリコールエーテル系溶剤、及びアニソール等の芳香族エーテル溶剤が好ましい。

30

【0114】

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0115】

炭化水素系溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、パーフルオロヘキサン、及びパーフルオロヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、及びジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；が挙げられる。

40

また、炭化水素系溶剤としては、不飽和炭化水素系溶剤も用いることができ、例えば、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、及びヘキサデセン等の不飽和炭化水素系溶剤が挙げられる。不飽和炭化水素溶剤が有する二重結合又は三重結合の数は特に限定されず、また、炭化水素鎖のどの位置に有してもよい。また、不飽和炭化水素溶剤が二重結合を有する場合には、cis体及びtrans体が混在していてもよい。

なお、炭化水素系溶剤である脂肪族炭化水素系溶剤においては、同じ炭素数で異なる構造の化合物の混合物であってもよい。例えば、脂肪族炭化水素系溶媒としてデカンを使用した場合、同じ炭素数で異なる構造の化合物である2-メチルノナン、2,2-ジメチル

50

オクタン、4-エチルオクタン、及びイソオクタン等が脂肪族炭化水素系溶媒に含まれていてもよい。

また、上記同じ炭素数で異なる構造の化合物は、1種のみが含まれていてもよいし、上記のように複数種含まれていてもよい。

【0116】

上記有機溶剤からなる現像液には、更に塩基性化合物、水溶性有機溶剤や界面活性剤を適宜添加することもできる。

【実施例】

【0117】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0118】

[測定法]

(1) 化合物の構造

化合物の構造は、Bruker社製Advance 600 NMR spectrometerを用いて、以下の条件で、 ^1H -NMR測定を行い、確認した。

周波数：400 MHz

溶媒： CDCl_3 、又は $\text{d}_6\text{-DMSO}$

内部標準：TMS

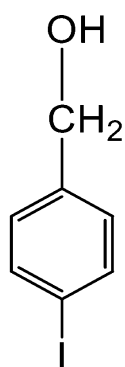
測定温度：23℃

【0119】

(合成例1-1) MAC-4Iの合成

4-ヨードベンズアルデヒド 23g(0.1mol)をメタノール 200mlに溶解し、 NaBH_4 9.5g(0.25mol)を10℃以下で加えた。続いて3時間攪拌して反応させ、メタノールを減圧留去して濃縮した。濃縮物に水と酢酸エチルを加え、有機相を抽出した。この有機相に硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去して4-ヨードベンジルアルコールの粗生成物を得た。得られた4-ヨードベンジルアルコールの粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、以下に示す4-ヨードベンジルアルコール22g(収率94%)を得た。

【化45】



(4-ヨードベンジルアルコール)

【0120】

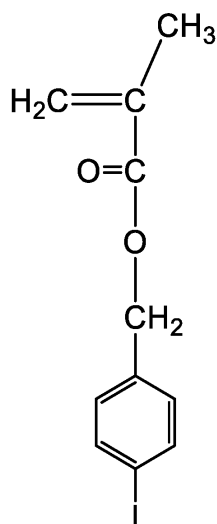
上記で得られた4-ヨードベンジルアルコール11.5g(50mmol)をクロロホルムに溶解し、氷冷下でピリジン4.4g(55mmol)を加え、メタクリル酸クロライド5.7g(55mmol)を滴下し、加えた。続いて氷冷下で1時間、室温3時間で攪拌し反応させた。反応終了後、反応液に水を加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して、有機相に硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製して、以下に示す目的物MAC-4I 13g(収率88%)を得た。

【0121】

得られた化合物(MAC-4I)について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式(MAC-4I)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (CDCl_3) : 7.7 (2H, Ph)、7.1 (2H, Ph)、6.1 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.6 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.1 (2H)、2.0 (3H, $-\text{CH}_3$)

【化46】



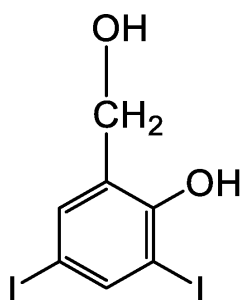
(MAC-4I)

【0122】

(合成例2-1) MAC-2H35Iの合成

3,5-ジヨードサリチルアルデヒド 90g(0.24mol)をメタノール 900mlに溶解し、NaBH₄ 22.8g(0.60mol)を10℃以下で加えた。続いて氷冷下で3時間攪拌したのちに25℃で16時間攪拌して反応させ、メタノールを減圧留去して濃縮した。濃縮物に水と酢酸エチルを加え、有機相を抽出した。この有機相に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去して2-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコールの粗生成物を得た。得られた2-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコールの粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、以下に示す2-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコール82.5g(収率91%)を得た。

【化47】



(2-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコール)

【0123】

上記で得られた2-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコール10g(27mmol)をジクロロメタン100mLに溶解し、氷冷下でピリジン3.1g(39mmol)を加え、メタクリル酸無水物4.1g(27mmol)を滴下し、加えた。続いて氷冷下で4時間、室温18時間攪拌し反応させた。反応終了後、反応液に水を加え、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して、有機相に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製して、以下に示す目的物MAC-2H35I 9g(収率88%)を得た。

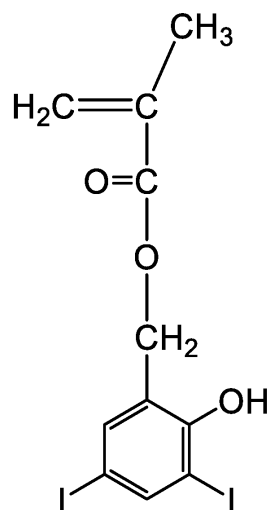
【0124】

得られた化合物(MAC-2H35I)について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式(MAC-2H35I)の化学構造を有する

ことを確認した。

δ (ppm) (CDCl_3) : 7.2~8.0 (2H, Ph)、7.6 (1H, -OH)、6.2 (1H, =CH₂)、5.7 (1H, =CH₂)、5.1 (2H, -CH₂-)、2.0 (3H, -CH₃)

【化48】



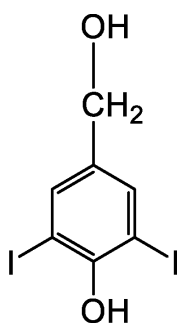
(MAC-2H35I)

【0125】

(合成例3-1) MAC-4H35Iの合成

エタノール2.8Lに塩化カルシウム128g(0.78mol)、NaBH₄ 91.3g(2.4mol)を溶解させ、これに4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンズアルデヒド410g(1.1mol)を氷冷下に加えた。25℃で18時間攪拌して反応させた後、水10Lを加えて塩酸でpHを2.5に調整し、沈殿物をろ過し、水洗後、乾燥し、以下に示す4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコール401g(収率97%)を得た。

【化49】



(4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコール)

【0126】

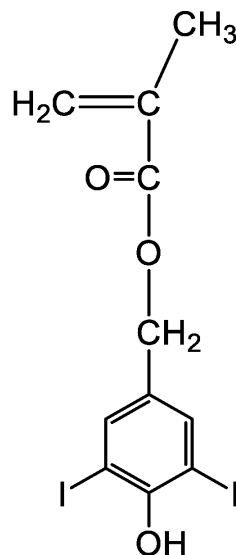
上記で得られた4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコール400g(1.06mol)をトルエン2.8Lに溶解し、メタクリル酸916g(10.6mol)、パラトルエンスルホン酸一水和物20g(0.105mol)、4-メトキシフェノール13mg(0.01mmol)を加え、110℃で還流下、2時間攪拌した。反応後、水4Lを加え有機層を乾燥させ、ヘキサンにて2度再結晶精製をして、以下に示す目的物MAC-4H35I 158g(収率33%)を得た。

【0127】

得られた化合物(MAC-4H35I)について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式(MAC-4H35I)の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (CDCl_3) : 9.7 (1H, -OH)、7.8 (2H, Ph)、6.7 (1H, =CH₂)、5.0 (1H, =CH₂)、5.0 (2H, -CH₂-)、1.9 (3H, -CH₃)

【化 5 0】



(MAC-4H35I)

10

【0128】

(合成例 3-2) MAC-4H35I の合成

4-ヒドロキシベンジルアルコール 45.0 g (0.36 mol)、ヨウ素 92.4 g (0.36 mol) をメタノール 600 mL に溶解し、20℃水浴下にて過酸化水素 6.2 g (0.18 mol) を滴下後、8時間80℃にて攪拌して反応させた。冷却後にチオ硫酸ナトリウム水溶液、食塩水を用いた分液処理により洗浄した後、有機相を抽出した。この有機相に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去して4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコールの粗生成物を得た。得られた4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコールの粗生成物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコール 95 g (収率 70%) を得た。

20

【0129】

上記で得られた4-ヒドロキシ-3,5-ジヨードベンジルアルコールを使用し、合成例 3-1 と同様の方法により MAC-4H35I を得た。

【0130】

(合成例 4-1) MAC-2H35I-BOC の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 200 mL の容器において、上記合成例 2-1 で得られた化合物 (MAC-2H35I) 5.5 g (12.4 mmol) とジ-tert-ブチルジカーボネート (アルドリッチ社製) 2.7 g (12.4 mmol) とをアセトン 100 mL に仕込み、炭酸カリウム (アルドリッチ社製) 1.71 g (12.4 mmol) を加えて、内容物を 20℃で 6 時間攪拌して反応を行って反応液を得た。次に反応液を濃縮し、濃縮液に純水 100 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。

得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことで、下記式 (MAC-2H35I-BOC) で示される目的化合物 (MAC-2H35I-BOC) を 1.5 g 得た。

40

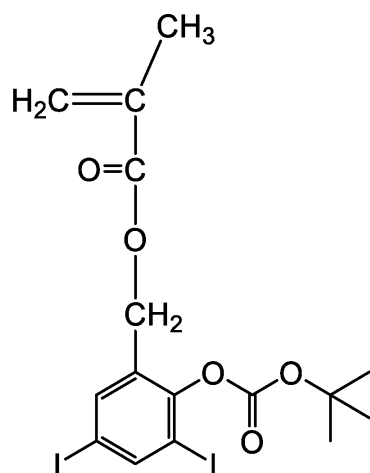
得られた化合物 (MAC-2H35I-BOC) について、前記測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式 (MAC-2H35I-BOC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (CDCl_3): 7.2~8.0 (2H, Ph)、6.2 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.7 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.1 (2H, $-\text{CH}_2-$)、2.0 (3H, $-\text{CH}_3$)、1.4 (9H, $-\text{CH}_3$)

【0131】

50

【化 5 1】



(MAC-2H35I-BOC)

10

【0132】

(合成例 5-1) MAC-2H35I-MeBOC の合成

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 200 mL の容器において、上記合成例 2-1 で得られた化合物 (MAC-2H35I) 5.5 g (12.4 mmol) とブロモ酢酸 *t*-ブチル (アルドリッチ社製) 2.42 g (12.4 mmol) とをアセトン 100 mL に仕込み、炭酸カリウム (アルドリッチ社製) 1.71 g (12.4 mmol) 及び 18-クラウン-6 0.4 g を加えて、内容物を還流下で 3 時間攪拌して反応を行って反応液を得た。次に反応液を濃縮し、濃縮液に純水 100 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って固形物を分離した。

20

得られた固形物を濾過し、乾燥させた後、カラムクロマトによる分離精製を行うことで、下記式 (MAC-2H35I-MeBOC) で示される目的化合物 (MAC-2H35I-MeBOC) を 1.4 g 得た。

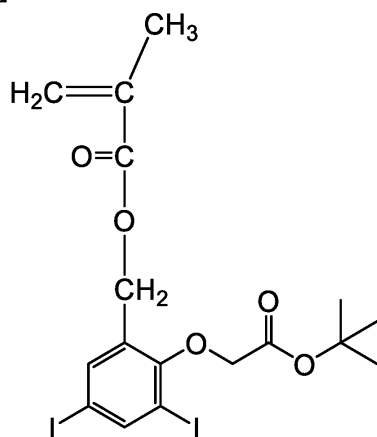
得られた化合物 (MAC-2H35I-MeBOC) について、前記測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式 (MAC-2H35I-MeBOC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (CDCl₃) : 7.8 (2H, Ph)、6.7 (1H, =CH₂)、5.7 (1H, =CH₂)、5.0 (4H, O-CH₂-Ph、O-CH₂-O)、1.9 (3H, -CH₃)、1.4 (9H, -(CH₃)₃)

30

【0133】

【化 5 2】



(MAC-2H35I-MeBOC)

40

【0134】

(合成例 6-1) MAC-4H35I-BOC の合成

化合物 (MAC-2H35I) に代えて化合物 (MAC-4H35I) を用いる他は合成例 4-1 と同様にして、下記式 (MAC-4H35I-BOC) で示される目的化合物

50

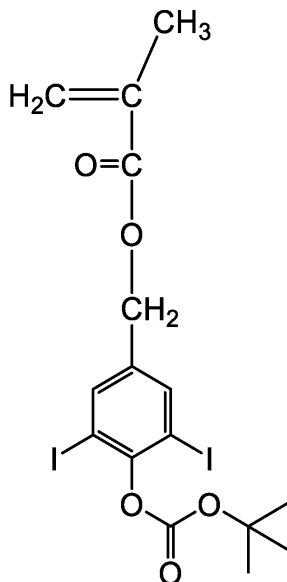
(MAC-4H35I-BOC) を 1.5 g 得た。

得られた化合物 (MAC-4H35I-BOC) について、前記測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式 (MAC-4H35I-BOC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (CDCl_3) : 7.8 (2H, Ph)、6.2 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.7 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.1 (2H, $-\text{CH}_2-$)、2.0 (3H, $-\text{CH}_3$)、1.4 (9H, $-(\text{CH}_3)_3$)

【0135】

【化53】



(MAC-4H35I-BOC)

【0136】

(合成例 7-1) MAC-4H35I-MeBOC の合成

化合物 (MAC-2H35I) に代えて化合物 (MAC-4H35I) を用いる他は合成例 5-1 と同様にして、下記式 (MAC-4H35I-MeBOC) で示される目的化合物 (MAC-4H35I-MeBOC) を 1.5 g 得た。

得られた化合物 (MAC-4H35I-MeBOC) について、前記測定条件で、NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見出され、下記式 (MAC-4H35I-MeBOC) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (CDCl_3) : 7.8 (2H, Ph)、6.8 (2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}$)、6.7 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.7 (1H, $=\text{CH}_2$)、5.1 (2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}$)、2.0 (2H, $-\text{CH}_3$)、1.4 (9H, $-(\text{CH}_3)_3$)

【0137】

10

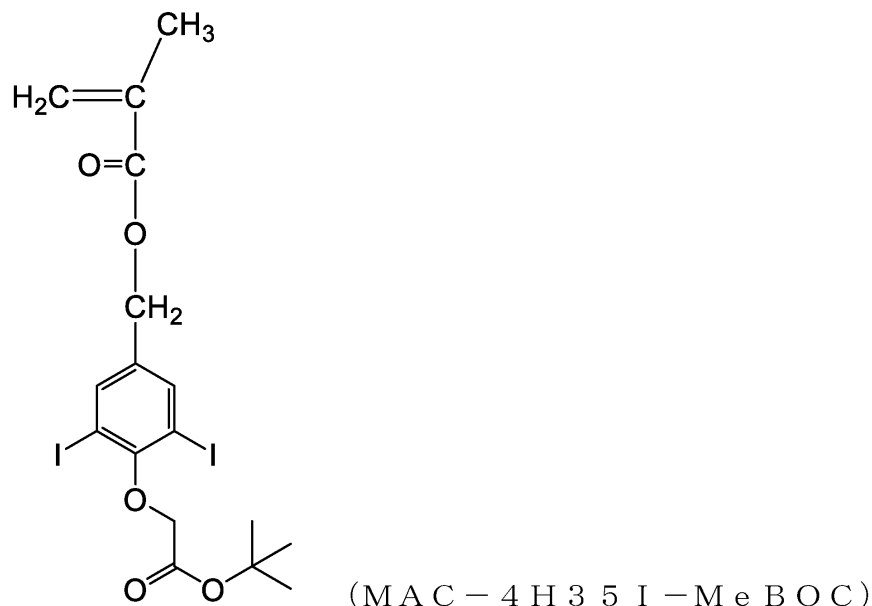
20

30

40

50

【化 5 4】



10

【0138】

(合成例 8-1) ACLAC-2H35I の合成

20

【0139】

ディーンスタークと還流管を備えた 300 mL ナスフラスコで (合成例 2-1) で得られた 2-ヒドロキシ-3, 5-ジヨードベンジルアルコール 10.2 g (27 mmol) をトルエン 100 mL に溶解し、氷冷下で p-トルエンスルホン酸 0.05 g (0.3 mmol) を加え、 α -クロロアクリレート 2.9 g (27 mmol) を滴下し、加えた。続いて 1 時間、還流条件で攪拌し反応させた。反応終了後、反応液に水を加え、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して、有機相に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製して、以下に示す目的物 ACLAC-2H35I 9.3 g (収率 73%) を得た。

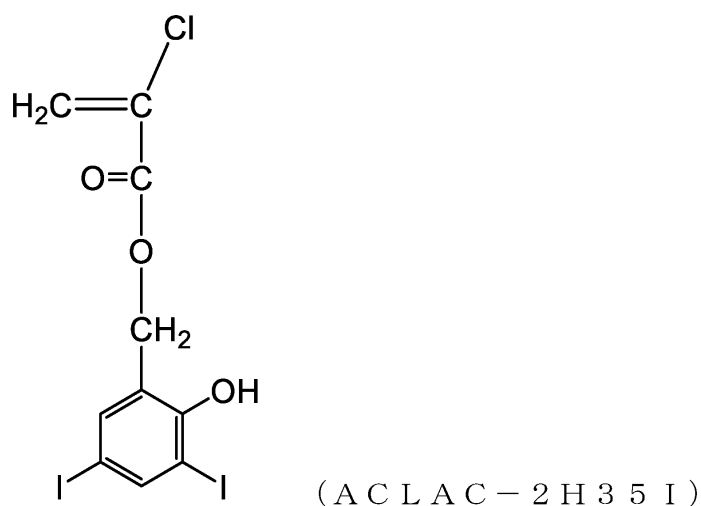
【0140】

30

得られた化合物 (ACLAC-2H35I) について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式 (ACLAC-2H35I) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (CDCl_3) : 7.2~8.0 (2H, Ph)、9.6 (1H, -OH)、6.0 (1H, =CH₂)、6.6 (1H, =CH₂)、5.1 (2H, -CH₂-)

【化 5 5】



40

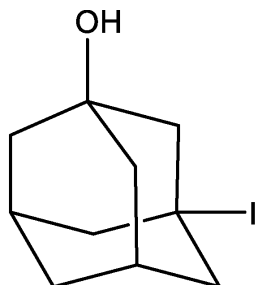
50

【0141】

(合成例9-1) MAC-ADIの合成

1, 3-アダマンタンジオール (三菱ガス化学製) 16.8 g (0.1 mol) をトルエン 200 mL に溶解し、57% ヨウ化水素水溶液 89.8 g (0.4 mol) を加え、80℃で8時間攪拌し反応した。反応後、水を加えて、炭酸水素ナトリウムで洗浄し、有機層を濃縮後にカラムクロマトで分離精製を行うことにより、下記式で表される3-ヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 12 g を得た。

【化56】



(3-ヨード-1-ヒドロキシアダマンタン)

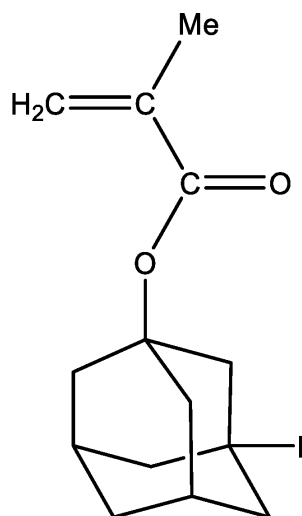
上記で得られた3-ヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 2.78 g (10 mmol) をクロロホルムに溶解し、氷冷下でピリジン 0.96 g (12 mmol) を加え、メタクリル酸クロライド 1.25 g (12 mmol) を滴下し、加えた。続いて氷冷下で1時間、室温3時間で攪拌し反応させた。反応終了後、反応液に水を加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して、有機相に硫酸ナトリウムを加えて乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製して、以下に示す目的物 (MAC-ADI) 2.7 g を得た。

【0142】

得られた化合物 (MAC-ADI) について、前記測定条件でNMR測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式 (MAC-ADI) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (d-DMSO) : 6.4~6.5 (2H、=CH₂)、1.3~3.2 (17H、Ad-H、-C(CH₃)=C)

【化57】



(MAC-ADI)

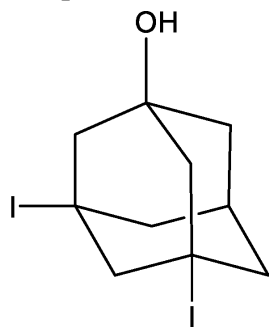
【0143】

(合成例10-1) MAC-ADI 2の合成

1, 3, 5-アダマンタントリオール (三菱ガス化学製) 2.3 g (12.5 mmol) をトルエン 100 mL に溶解し、57% ヨウ化水素水溶液 28.1 g (125 mmol) を加え、80℃で13時間攪拌し反応した。反応後、水を加えて、炭酸水素ナトリウムで洗浄し、有機層を濃縮後にカラムクロマトで分離精製を行うことにより、下記式で表さ

れる 3, 5-ジヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 0.9 g を得た。

【化 58】



(3, 5-ジヨード-1-ヒドロキシアダマンタン)

10

3-ヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 2.78 g に代えて、上記で得られた 3, 5-ジヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 4.04 g (10 mmol) を用いる他は合成例 9-1 と同様にして、下記式 (MAC-ADI 2) で表される目的化合物 (MAC-ADI 2) 3.5 g を得た。

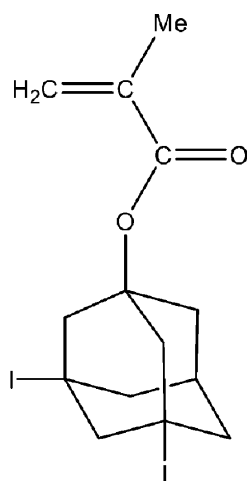
【0144】

得られた化合物 (MAC-ADI 2) について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式 (MAC-ADI 2) の化学構造を有することを確認した。

20

δ (ppm) (d-DMSO) : 6.4~6.5 (2H, =CH₂)、1.5~3.9 (16H, Ad-H, -C(CH₃)=C)

【化 59】



(MAC-ADI 2)

30

【0145】

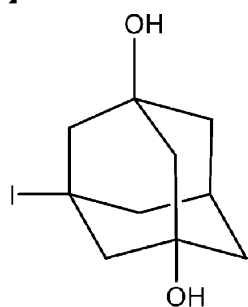
(合成例 11-1) MAC-ADIOH の合成

1, 3, 5-アダマンタントリオール (三菱ガス化学製) 2.3 g (12.5 mmol) をトルエン 100 mL に溶解し、57%ヨウ化水素水溶液 28.1 g (125 mmol) を加え、80℃で13時間攪拌し反応した。反応後、水を加えて、炭酸水素ナトリウムで洗浄し、有機層を濃縮後にカラムクロマトで分離精製を行うことにより、下記式で表される 5-ヨード-1, 5-ジヒドロキシアダマンタン 0.9 g を得た。

40

50

【化 60】



(5-ジョード-1, 3-ヒドロキシアダマンタン)

10

3-ヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 2.78 g に代えて、上記で得られた 5-ヨード-1, 3-ジヒドロキシアダマンタン 4.04 g (10 mmol) を用いる他は合成例 9-1 と同様にして、下記式 (MAC-ADIOH) で表される目的化合物 (MAC-ADI2) 3.5 g を得た。

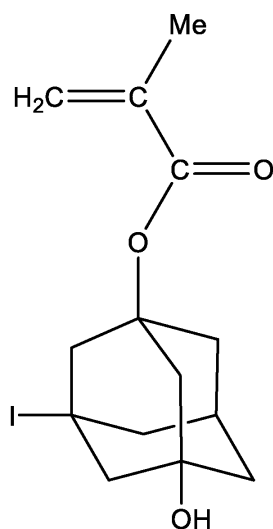
【0146】

得られた化合物 (MAC-ADIOH) について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式 (MAC-ADIOH) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (d-DMSO) : 6.4~6.5 (2H、=CH₂)、1.5~3.9 (14H、Ad-H、-C(CH₃)=C)、4.5 (1H、-OH)

20

【化 61】



(MAC-ADIOH)

30

【0147】

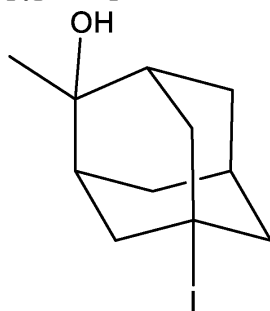
(合成例 12-1) MAC-ADI4H4M の合成

4-メチル-アダマンタン-1, 4-ジオール 2.3 g (12.5 mmol) をトルエン 100 mL に溶解し、57%ヨウ化水素水溶液 11.2 g (50 mmol) を加え、80℃で8時間攪拌し反応した。反応後、水を加えて、炭酸水素ナトリウムで洗浄し、有機層を濃縮後にカラムクロマトで分離精製を行うことにより、下記式で表される 1-ヨード-4-メチル-4-ヒドロキシアダマンタン 1.1 g を得た。

40

50

【化 6 2】



(1-ヨード-4-メチル-4-ヒドロキシアダマンタン)

10

3-ヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 2.78 g に代えて、上記で得られた 1-ヨード-4-メチル-4-ヒドロキシアダマンタン 2.92 g (10 mmol) を用いる他は合成例 9-1 と同様にして、下記式 (MAC-ADI 4H4M) で表される目的化合物 (MAC-ADI 4H4M) 3.1 g を得た。

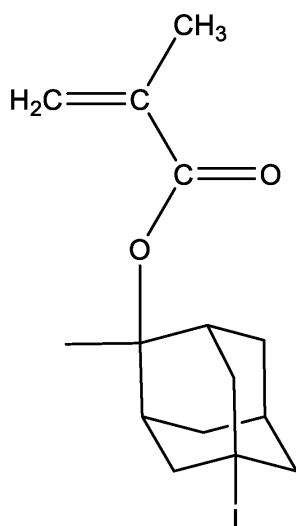
【0148】

得られた化合物 (MAC-ADI 4H4M) について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式 (MAC-ADI 4H4M) の化学構造を有することを確認した。

δ (ppm) (d-DMSO) : 6.4~6.5 (2H, =CH₂)、1.2~2.4 (19H, Ad-H, Ad-CH₃, -C(CH₃)=C)

20

【化 6 3】



(MAC-ADI 4H4M)

30

【0149】

(合成例 13-1) ACLAC-ADI 2 の合成

【0150】

ディーンスタークと還流管を備えた 300 mL ナスフラスコで 3,5-ジヨード-1-ヒドロキシアダマンタン 10.9 g (27 mmol) をトルエン 100 mL に溶解し、氷冷下で p-トルエンスルホン酸 0.05 g (0.3 mmol) を加え、 α -クロロアクリレート 2.9 g (27 mmol) を滴下し、加えた。続いて 1 時間、還流条件で攪拌し反応させた。反応終了後、反応液に水を加え、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄して、有機相に硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにより精製して、以下に示す目的物 ACLAC-ADI 2 8.9 g (収率 65%) を得た。

40

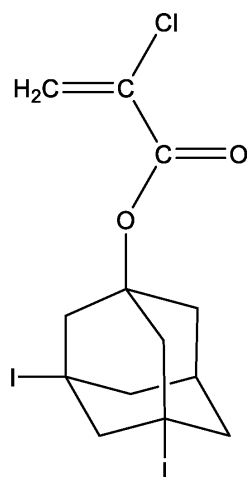
【0151】

得られた化合物 (ACLAC-ADI 2) について、前記測定条件で NMR 測定を行ったところ、以下のピークが見いだされ、下記式 (ACLAC-ADI 2) の化学構造を有することを確認した。

50

δ (ppm) (CDCl_3) : 6.0~6.6 (2H、 $=\text{CH}_2$)、1.5~4.4 (13H、Ad-H)

【化64】



(ACLAC-ADI 2)

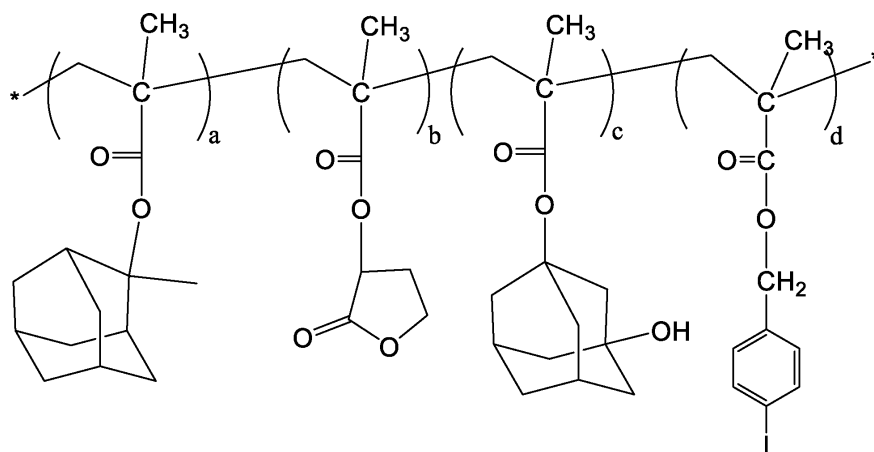
【0152】

(合成実施例1) MAC-4I樹脂の合成

1.5 gのMAC-4Iと、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート3.0 g、 γ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル2.0 gと、ヒドロキシアダマンチルメタクリル酸エステル1.5 gとを45 mLのテトラヒドロフランに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0.20 gを加えた。12時間還流した後、反応溶液を2 lのn-ヘプタンに滴下した。析出した樹脂を濾別、減圧乾燥を行い、白色な粉体状の下記化学式(P-MAC-4I)で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量(Mw)は12000、分散度(Mw/Mn)は1.90であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式(P-MAC-4I)中の組成比(モル比)はa:b:c:d=40:30:15:15であった。なお、下記化学式(P-MAC-4I)は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-4Iは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0153】

【化65】



(P-MAC-4I)

【0154】

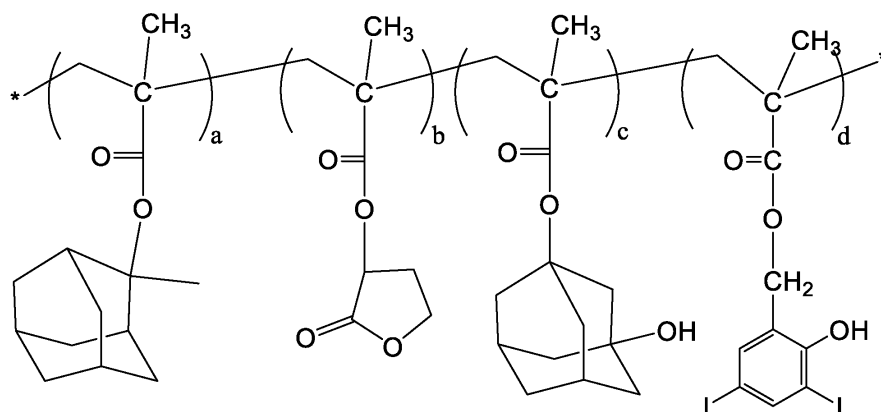
(合成実施例2) MAC-2H35I樹脂の合成

合成実施例1のMAC-4I(1.5 g)に代えてMAC-2H35I(2.2 g)を用いる他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式(P-MAC-2H35I)で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量(Mw)は14000、分散度(Mw/Mn)は2.0

であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式（P-MAC-2H35I）中の組成比（モル比）は $a:b:c:d=40:30:15:15$ であった。なお、下記化学式（P-MAC-2H35I）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-2H35Iは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0155】

【化66】



（P-MAC-2H35I）

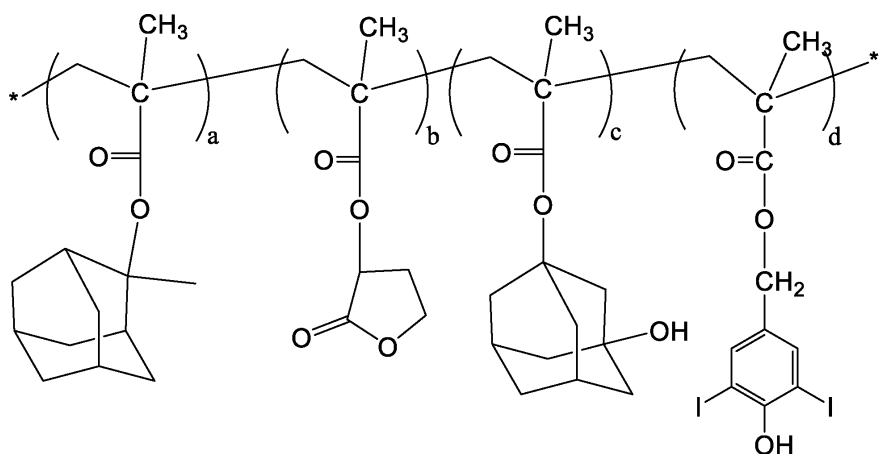
【0156】

（合成実施例3） MAC-4H35I樹脂の合成

合成実施例1のMAC-4I（1.5g）に代えてMAC-4H35I（2.2g）を用いる他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式（P-MAC-4H35I）で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量（Mw）は14000、分散度（Mw/Mn）は2.0であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式（P-MAC-4H35I）中の組成比（モル比）は $a:b:c:d=40:30:15:15$ であった。なお、下記化学式（P-MAC-4H35I）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-4H35Iは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0157】

【化67】



（P-MAC-4H35I）

【0158】

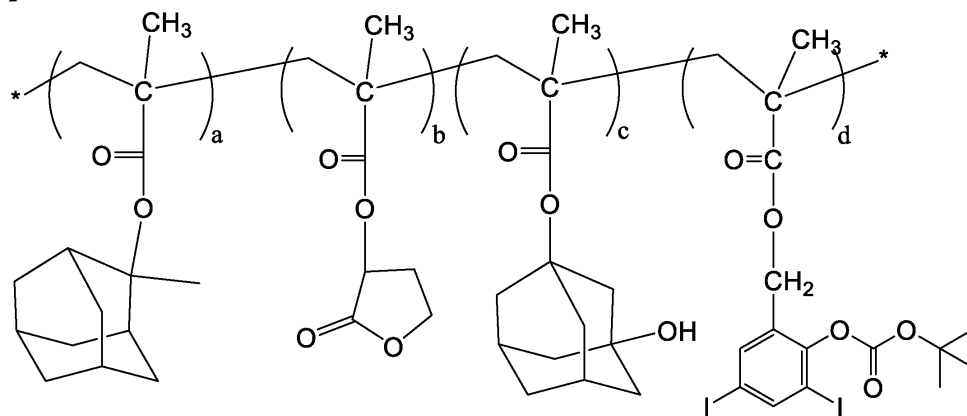
（合成実施例4） MAC-2H35I-BOC樹脂の合成

合成実施例1のMAC-4I（1.5g）に代えてMAC-2H35I-BOC（2.7g）を用いる他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式（P-MAC-2H35I-BOC）

BOC)で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量(Mw)は14200、分散度(Mw/Mn)は2.0であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式(P-MAC-2H35I-BOC)中の組成比(モル比)はa:b:c:d=40:30:15:15であった。なお、下記化学式(P-MAC-2H35I-BOC)は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-2H35I-BOCは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0159】

【化68】



(P-MAC-2H35I-BOC)

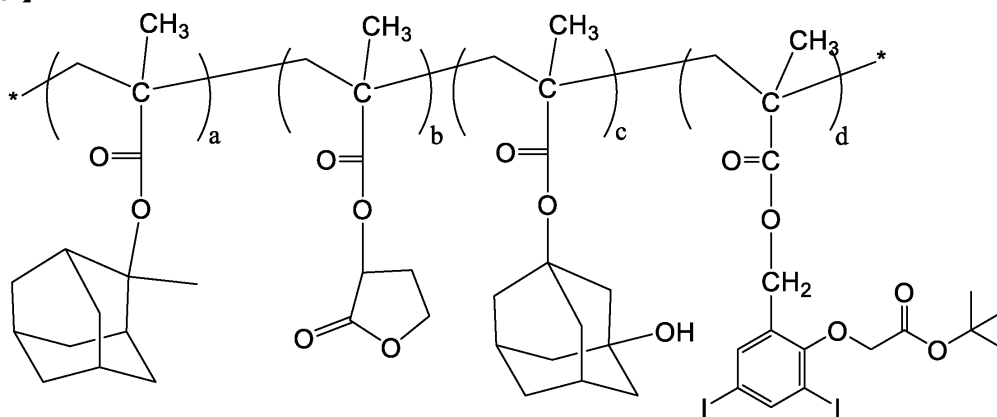
【0160】

(合成実施例5) MAC-2H35I-MeBOC樹脂の合成

合成実施例1のMAC-4I(1.5g)に代えてMAC-2H35I-MeBOC(2.8g)を用いる他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式(P-MAC-2H35I-MeBOC)で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量(Mw)は14300、分散度(Mw/Mn)は2.0であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式(P-MAC-2H35I-MeBOC)中の組成比(モル比)はa:b:c:d=40:30:15:15であった。なお、下記化学式(P-MAC-2H35I-MeBOC)は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-2H35I-MeBOCは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0161】

【化69】



(P-MAC-2H35I-MeBOC)

【0162】

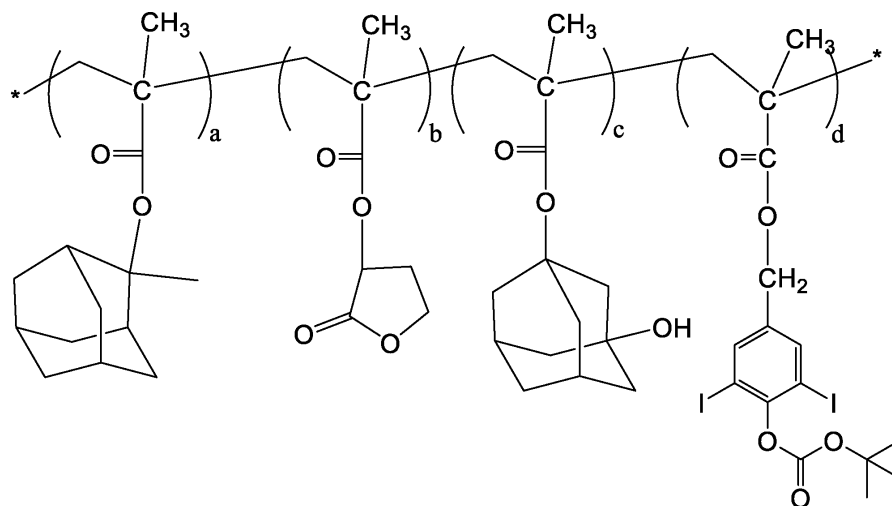
(合成実施例6) MAC-4H35I-BOC樹脂の合成

合成実施例1のMAC-4I(1.5g)に代えてMAC-4H35I-BOC(2.

7 g) を用いる他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-4H35I-BOC) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14300、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-4H35I-BOC) 中の組成比 (モル比) は $a : b : c : d = 40 : 30 : 15 : 15$ であった。なお、下記化学式 (P-MAC-4H35I-BOC) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-4H35I-BOC は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0163】

【化70】



(P-MAC-4H35I-BOC)

【0164】

(合成実施例 7) MAC-4H35I-MeBOC 樹脂の合成

合成実施例 1 の MAC-4I (1.5 g) に代えて MAC-4H35I-MeBOC (2.8 g) を用いる他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-4H35I-MeBOC) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-4H35I-MeBOC) 中の組成比 (モル比) は $a : b : c : d = 40 : 30 : 15 : 15$ であった。なお、下記化学式 (P-MAC-4H35I-MeBOC) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-4H35I-MeBOC は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0165】

10

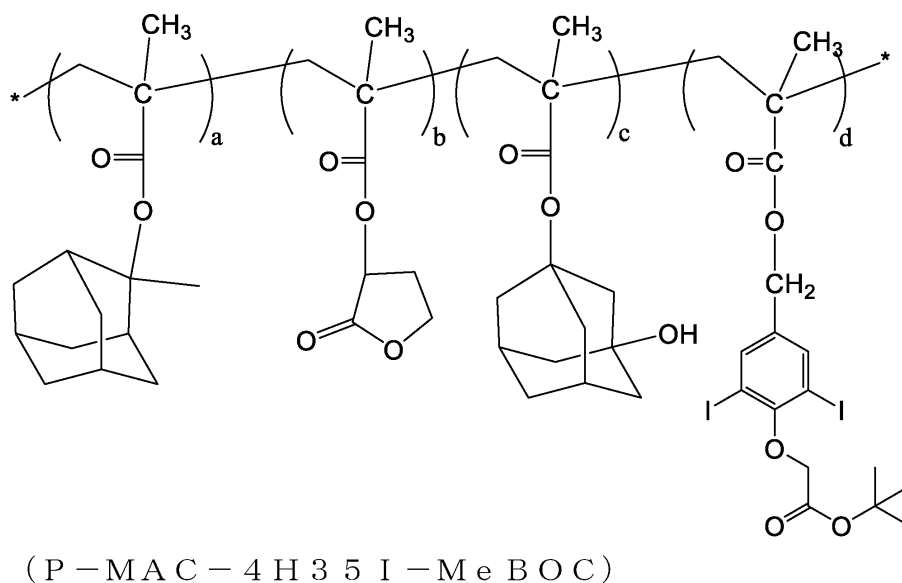
20

30

40

50

【化 7 1】



10

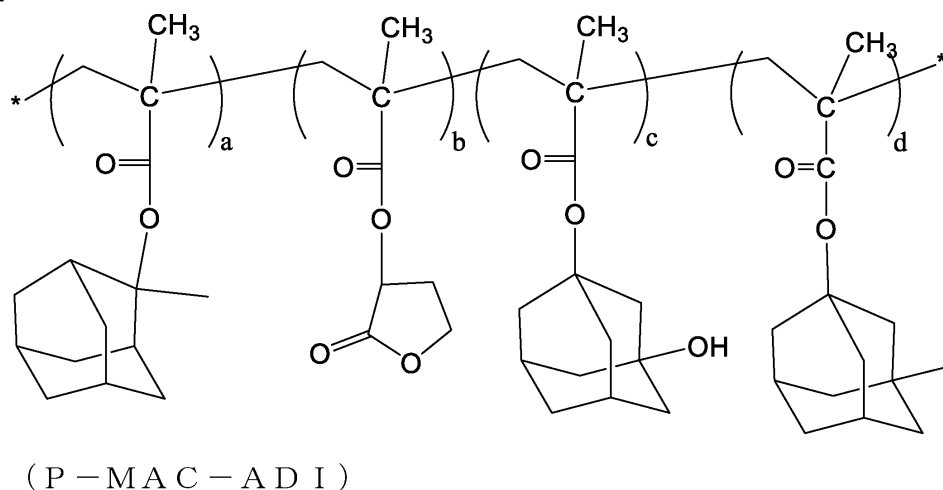
【0166】

(合成実施例 8) MAC-ADI 樹脂の合成

合成実施例 1 の MAC-4I (1.5 g) に代えて MAC-ADI (1.8 g) を用いる他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-ADI) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 1.8 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-ADI) 中の組成比 (モル比) は $a : b : c : d = 40 : 30 : 15 : 15$ であった。なお、下記化学式 (P-MAC-ADI) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-ADI は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

20

【化 7 2】



30

40

【0167】

(合成実施例 9) MAC-ADI 2 樹脂の合成

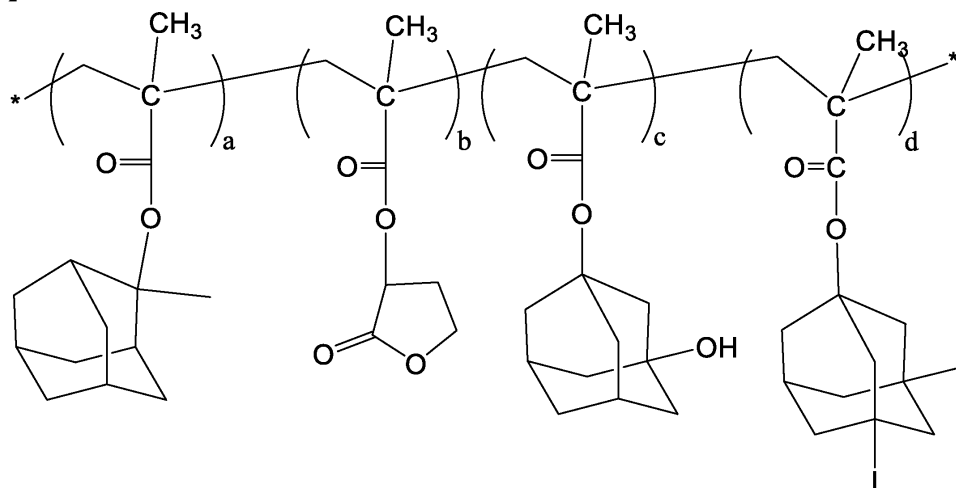
合成実施例 1 の MAC-4I (1.5 g) に代えて MAC-ADI 2 (2.4 g) を用いる他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-ADI 2) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 1.8 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (MAC-ADI 2) 中の組成比 (モル比) は $a : b : c : d = 40 : 30 : 15 : 15$ であった。なお、下記化学式 (P-MAC-ADI 2) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-ADI 2 は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロッ

50

ク共重合体ではない。

【0168】

【化73】



(P-MAC-ADI2)

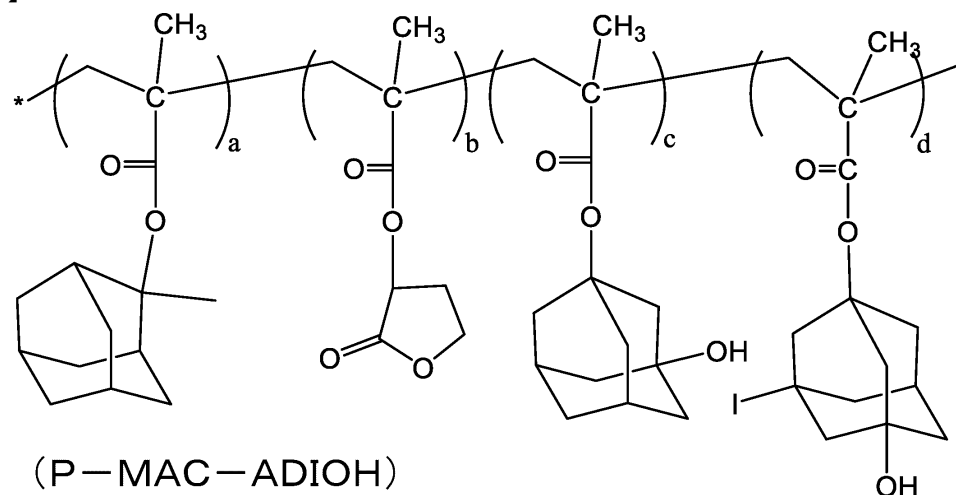
【0169】

(合成実施例10) MAC-ADIOH樹脂の合成

合成実施例1のMAC-4I(1.5g)に代えてMAC-ADIOH(1.8g)を用いる他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式(P-MAC-ADIOH)で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量(Mw)は14400、分散度(Mw/Mn)は1.7であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式(P-MAC-ADIOH)中の組成比(モル比)はa:b:c:d=40:30:15:15であった。なお、下記化学式(P-MAC-ADIOH)は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-ADIOHは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0170】

【化74】



(P-MAC-ADIOH)

【0171】

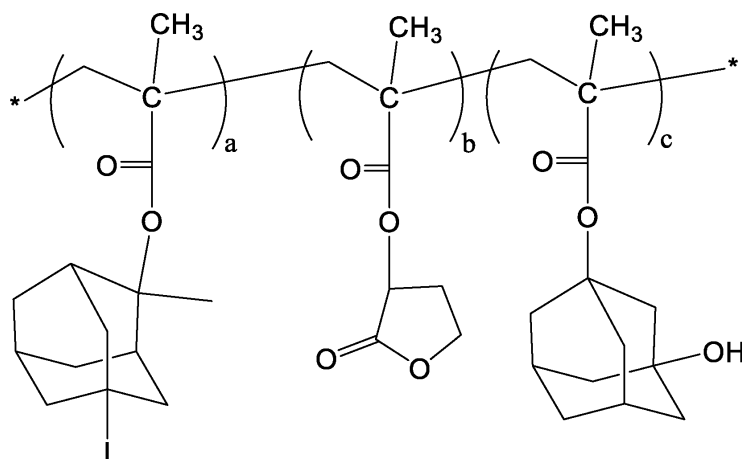
(合成実施例11) MAC-MADI樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-MADI4.7g、 γ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル2.0gと、ヒドロキシアダマンチルメタクリル酸エステル3.0gを用い、合成実施例1と同様の方法で下記化学式(P-MAC-MADI)で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量(Mw)は14400、分散度(Mw/Mn)は1.9であった。ま

た、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式(P-MAC-MADI)中の組成比(モル比)は $a:b:c=40:30:30$ であった。なお、下記化学式(P-MAC-MADI)は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-MADIは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0172】

【化75】



(P-MAC-MADI)

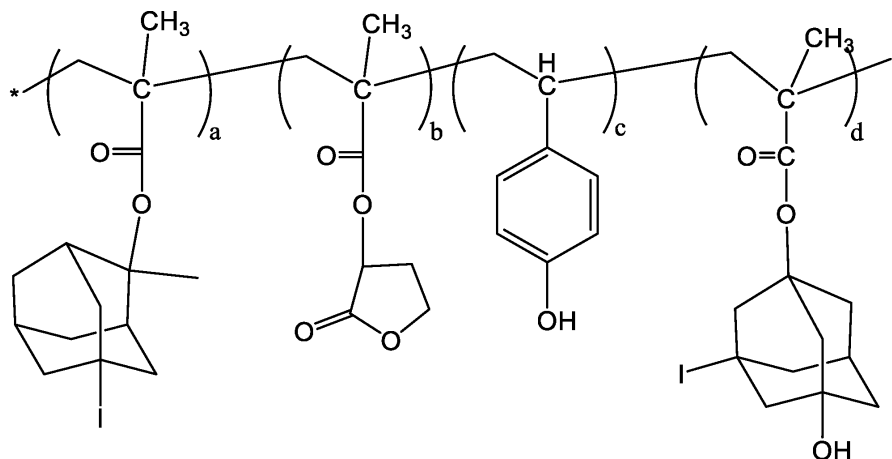
【0173】

(合成実施例12) MAC-MADI-ADIOH樹脂の合成

単量体モノマー原料として2.5gのMAC-ADIOH 1.8gと、MAC-MADI 4.7g、 γ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル2.0gと、ヒドロキシアダマンチルメタクリル酸エステル1.5gを用い合成実施例1と同様の方法で下記化学式(P-MAC-MADI-ADIOH)で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量(Mw)は14400、分散度(Mw/Mn)は2.0であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式(P-MAC-MADI-ADIOH)中の組成比(モル比)は $a:b:c:d=40:30:15:15$ であった。なお、下記化学式(P-MAC-MADI-ADIOH)は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-MADI-ADIOHは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0174】

【化76】



(P-MAC-MADI-ADIOH)

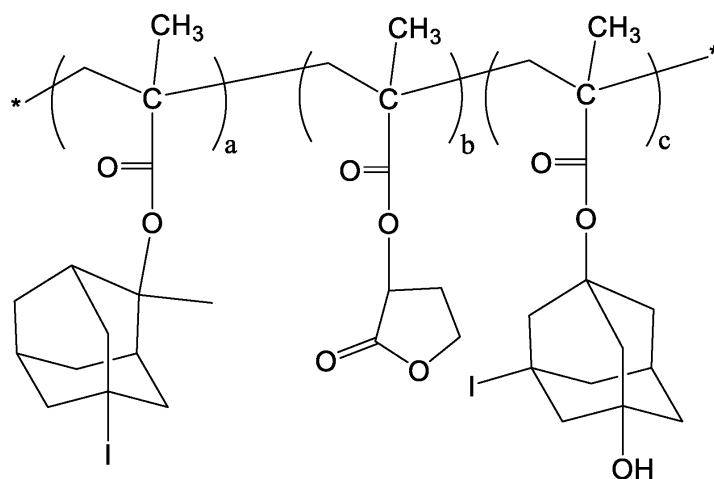
【0175】

(合成実施例 13) MAC-MADI-ADIOH2 樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-MADI 4.7 g、 γ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル 2.0 g と、MAC-ADIOH 3.6 g を用い、他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-MADI-ADIOH2) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-MADI-ADIOH2) 中の組成比 (モル比) は $a : b : c = 40 : 30 : 30$ であった。なお、下記化学式 (P-MAC-MADI-ADIOH2) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-MADI-ADIOH2 は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0176】

【化77】



(P-MAC-MADI-ADIOH2)

【0177】

(合成実施例 14) MAC-MADI-35IST 樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-MADI 4.7 g、 γ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル 2.0 g と、3,5-ジヨード-4-ヒドロキシスチレン 3.7 g を用い、他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-MADI-35IST) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-MADI-35IST) 中の組成比 (モル比) は $a : b : c = 40 : 30 : 30$ であった。なお、下記化学式 (P-MAC-MADI-35IST) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-MADI-35IST は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0178】

10

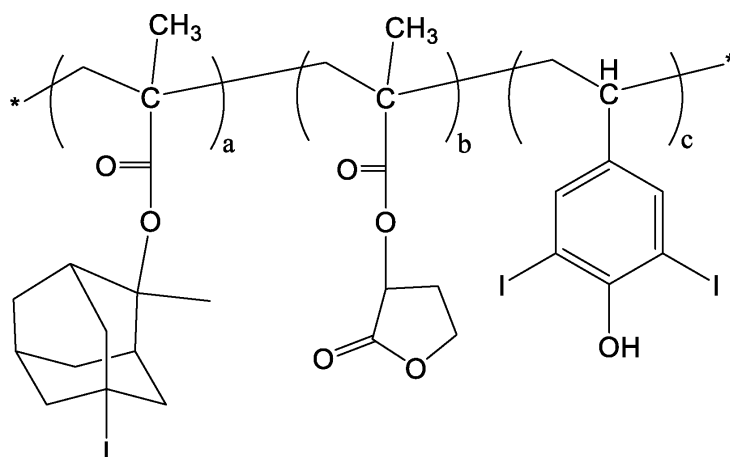
20

30

40

50

【化 7 8】



(P-MAC-MADI-35IST)

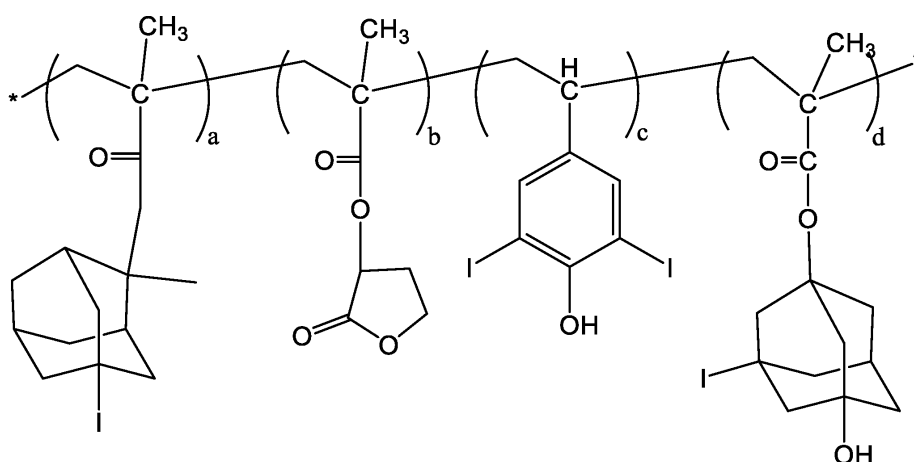
【0179】

(合成実施例 15) MAC-MADI-35IST-ADIOH 樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-MADI 4.7 g、 γ -ブチロラクトンメタクリル酸エステル 2.0 g と、3,5-ジヨード-4-ヒドロキシスチレン 1.9 g、MAC-ADIOH 1.8 g を用い、他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-MADI-35IST-ADIOH) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、¹³C-NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-MADI-35IST-ADIOH) 中の組成比 (モル比) は a : b : c : d = 40 : 30 : 15 : 15 であった。なお、下記化学式 (P-MAC-MADI-35IST-ADIOH) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-MADI-35IST-ADIOH は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0180】

【化 7 9】



(P-MAP-MADI-35IST-ADIOH)

【0181】

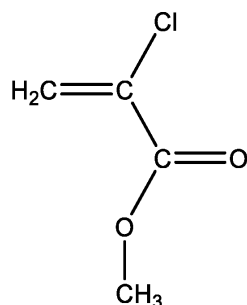
(合成実施例 16) MAC-ADIOH-CLMAA 樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-ADIOH 8.1 g、2-クロロアクリル酸メチルエステル 1.9 g を用い、他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-ADIOH-CLMAA) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、¹³C-NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-ADIOH-CLMAA) 中の組成比 (モル比) は a : b = 50

：50であった。なお、下記化学式（P-MAC-ADIOH-CLMAA）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-MADIOH-CLMAAは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

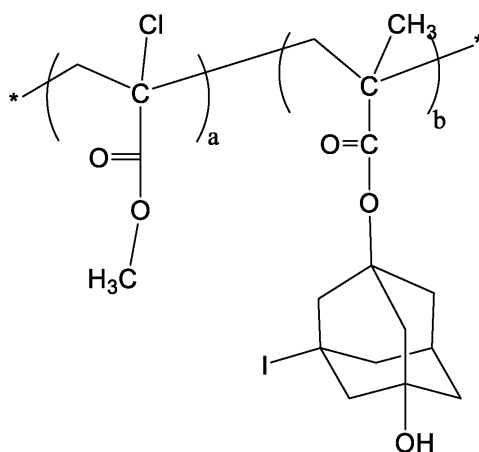
【0182】

【化80】



2-クロロアクリル酸メチルエステル

【化81】



(P-MAC-ADIOH-CLMAA)

【0183】

(合成実施例17) MAC-4H35I-CLMAA樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-4H35I 7, 4 g、2-クロロアクリル酸メチルエステル1.9 gを用い、他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式（P-MAC-4H35I-CLMAA）で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量（Mw）は14400、分散度（Mw/Mn）は2.0であった。また、 ^{13}C -NMRを測定した結果、下記化学式（P-MAC-4H35I-CLMAA）中の組成比（モル比）はa : b = 50 : 50であった。なお、下記化学式（P-MAC-4H35I-CLMAA）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-4H35I-CLMAAは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0184】

10

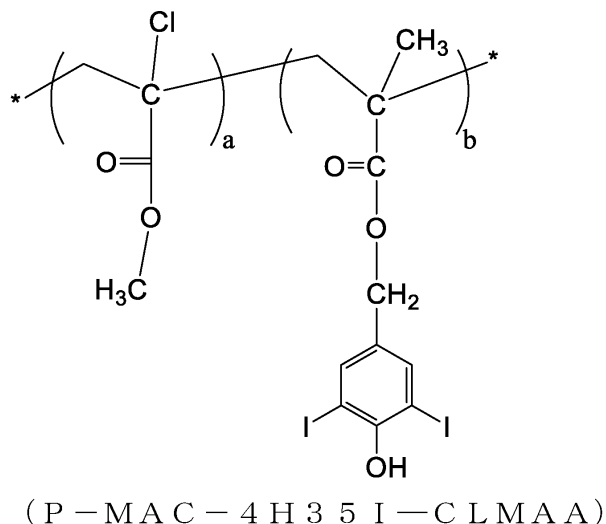
20

30

40

50

【化 8 2】



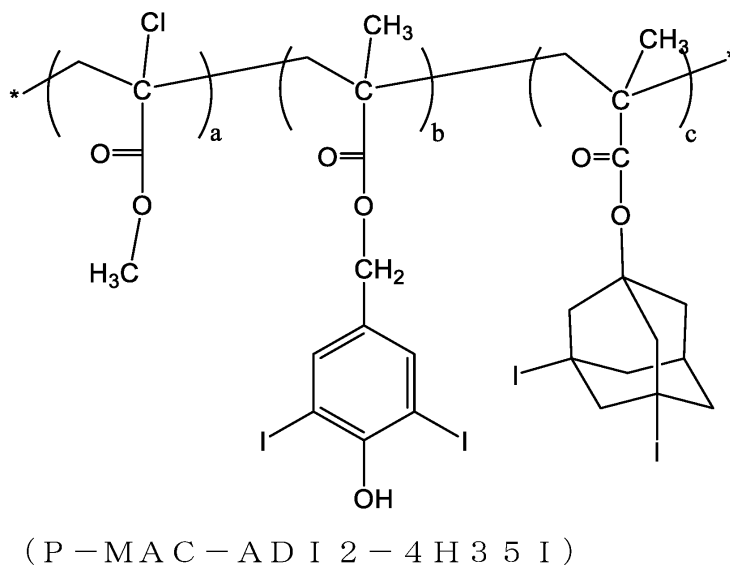
【0185】

(合成実施例 18) MAC-ADI2-4H35I 樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-ADI2 3.9 g、MAC-4H35I 3.7 g、2-クロロアクリル酸メチルエステル 1.9 g を用い、他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-MAC-ADI2-4H35I) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (P-MAC-ADI2-4H35I) 中の組成比 (モル比) は $a : b : c = 25 : 25 : 50$ であった。なお、下記化学式 (P-MAC-ADI2-4H35I) は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-ADI2-4H35I は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0186】

【化 8 3】



【0187】

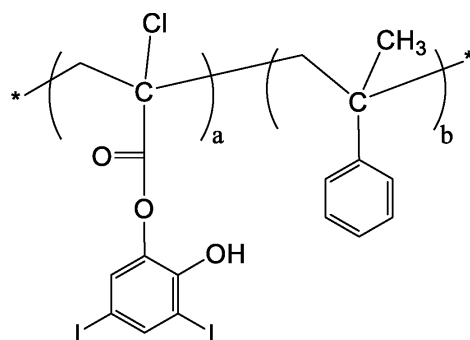
(合成実施例 19) ACLAC-2H35I-AMST 樹脂の合成

単量体モノマー原料としてACLAC-2H35I 7.4 g、 α メチルスチレン 1.9 g を用い、他は合成実施例 1 と同様の方法で下記化学式 (P-ACLAC-2H35I-AMST) で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量 (Mw) は 14400、分散度 (Mw/Mn) は 2.0 であった。また、 ^{13}C -NMR を測定した結果、下記化学式 (P-ACLAC-2H35I-AMST) 中の組成比 (モル比) は $a : b = 50 : 50$ であ

った。なお、下記化学式（P-AC LAC-2 H 3 5 I-AMST）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-AC LAC-2 H 3 5 I-AMSTは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0188】

【化84】



(P-AC LAC-2 H 3 5 I-AMST)

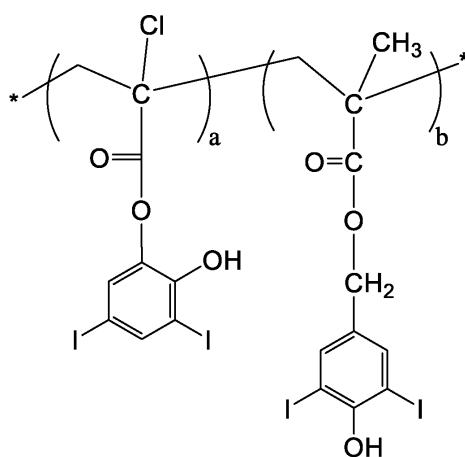
【0189】

(合成実施例20) MAC-4 H 3 5 I-AC LAC-2 H 3 5 I樹脂の合成

単量体モノマー原料としてMAC-4 H 3 5 I 7.4 g、AC LAC-2 H 3 5 I 7.4 gを用い、他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式（P-MAC-4 H 3 5 I-AC LAC-2 H 3 5 I）で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量（Mw）は14400、分散度（Mw/Mn）は2.0であった。また、¹³C-NMRを測定した結果、下記化学式（P-MAC-4 H 3 5 I-AC LAC-2 H 3 5 I）中の組成比（モル比）はa:b=50:50であった。なお、下記化学式（P-MAC-4 H 3 5 I-AC LAC-2 H 3 5 I）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-MAC-4 H 3 5 I-AC LAC-2 H 3 5 Iは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0190】

【化85】



(P-MAC-4 H 3 5 I-AC LAC-2 H 3 5 I)

【0191】

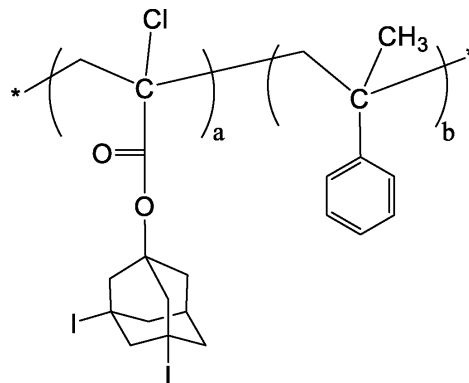
(合成実施例21) AC LAC-ADI2-AMST樹脂の合成

単量体モノマー原料としてAC LAC-ADI2 7.9 g、αメチルスチレン1.9 gを用い、他は合成実施例1と同様の方法で下記化学式（P-AC LAC-ADI2-AMST）で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量（Mw）は14400、分散度（Mw/Mn）は2.0であった。また、¹³C-NMRを測定した結果、下記化学式（P-AC LAC-ADI2-AMST）中の組成比（モル比）はa:b=50:50であった。

なお、下記化学式（P-ACLAC-ADI2-AMST）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-ACLAC-ADI2-AMSTは、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0192】

【化86】



(P-ACLAC-ADI2-AMST)

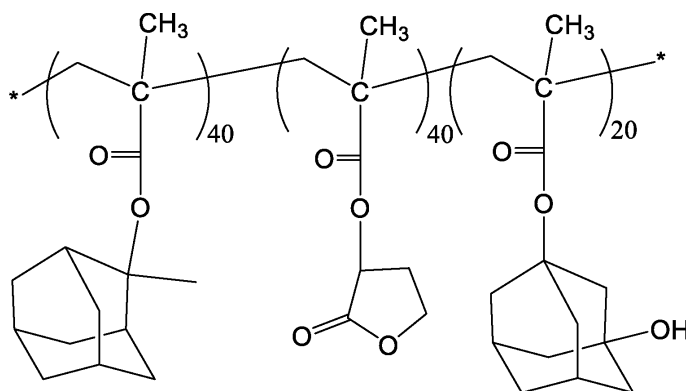
【0193】

(合成比較例1)

MAC-4Iを使用しない以外は合成実施例1と同様に合成し、下記化学式（P-AC-1）で示される樹脂を得た。この樹脂の分子量（Mw）は13500であり、分散度（Mw/Mn）は2.30であった。

【0194】

【化87】



(P-AC-1)

【0195】

前記式（P-AC-1）中、“40”、“40”、“20”は、各構成単位のモル比を示す。式（P-AC-1）は、各構成単位の比率を示すために簡略的に記載されているが、P-AC-1は、各構成単位がそれぞれ独立したブロックを形成しているブロック共重合体ではない。

【0196】

(実施例1)

MAC-4I樹脂（P-MAC-4I）溶液をシリコンウェハー上に塗布し、110～130℃で60秒間ベークして膜厚100nmのフォトリソ層を形成した。ここで、樹脂溶液は上記化学式（P-MAC-4I）の樹脂：5質量部、トリフェニルスルホニウムナフオロメタンスルホネート：1質量部、トリブチルアミン：0.1質量部、PGMEA：92質量部を配合し調製した。

次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500，50keV）で露光し、115℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間現像し、ポジ型のパターンを得た。解像度及

び感度の結果を表 1 に示す。

【0197】

(実施例 2)

MAC-4I 樹脂 (P-MAC-4I) 溶液に代えて MAC-2H35I 樹脂 (P-MAC-2H35I) 溶液を用いる他は実施例 1 と同様の方法でフォトレジスト層を形成した。解像度及び感度の結果を表 1 に示す。

【0198】

(実施例 3)

MAC-4I 樹脂 (P-MAC-4I) 溶液に代えて MAC-4H35I 樹脂 (P-MAC-4H35I) 溶液を用いる他は実施例 1 と同様の方法でフォトレジスト層を形成した。解像度及び感度の結果を表 1 に示す。

【0199】

(比較例 1)

樹脂溶液における化学式 (P-MAC-4I) の樹脂を化学式 (P-AC-1) の樹脂に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂溶液を調製し、フォトレジスト層を形成した。実施例 1 と同様に現像し、ポジ型のパターンを得た。解像度及び感度の結果を表 1 に示す。

【0200】

(経時)

作成したレジスト層を形成する樹脂溶液について、遮光ビンに充填した形態で 40℃30 日の経時試験を行い、経時後の欠陥の評価を以下の方法により実施した。

すなわち、経時試験を行う前後のレジスト層形成用の樹脂溶液をそれぞれ別のシリコンウエハにスピナーで塗布し、更にホットプレートで 110℃、1 分の条件で加熱処理を行い、膜厚 80 nm のレジスト層を形成した。

次いで、極端紫外線 (EUV) 露光装置「EUVES-7000」(製品名、リソテックジャパン株式会社製) で $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ずつ $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ まで露光量を増加させたマスクレスでのショット露光をウエハ全面に実施した後、110℃で 90 秒間ベーク (PEB) し、酢酸イソアミルで 60 秒間現像し、ウエハ上に 80 ショット分のショット露光を行ったウエハを得た。得られた各ショット露光エリアについて、光干渉膜厚計「VM3200」(製品名、株式会社 SCREEN セミコンダクターソリューションズ製) により膜厚を測定し、露光量に対する膜厚のプロファイルデータを取得し、露光量に対する膜厚変動量の傾きが一番大きくなる露光量を感度値 (mJ/cm^2) として算出し、レジストの EUV 感度の指標とした。

更に、作成したレジスト層を形成する樹脂溶液について 40℃30 日間の経時試験を行う前後の樹脂溶液について上記の感度評価を行い、経時前後での感度変化率を以下の指標により求めた。

「変動率」= [(「経時前の樹脂溶液の感度」-「経時後の樹脂溶液の感度」) / 「経時前の樹脂溶液の感度」] × 100

A 変動率が 2% 未満

B 変動率が 2% 以上 5% 未満

C 変動率が 5% 以上 10% 未満

D 変動率が 10% 以上

【0201】

10

20

30

40

50

【表 1】

	樹脂	解像度	感度	経時
実施例 1	P-MAC-4 I	4 0 n m L / S	1 2 μ C / c m ²	A
実施例 2	P-MAC-2H35I	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	B
実施例 3	P-MAC-4H35I	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	A
実施例 4	P-MAC-2H35I-Boc	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	B
実施例 5	P-MAC-2H35I-MeBOC	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	B
実施例 6	P-MAC-4H35I-BOC	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	A
実施例 7	P-MAC-4H35I-MeBOC	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	A
実施例 8	P-MAC-ADI	4 0 n m L / S	1 2 μ C / c m ²	A
実施例 9	P-MAC-ADI2	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	A
実施例 1 0	P-MAC-ADIOH	4 0 n m L / S	1 1 μ C / c m ²	A
実施例 1 1	P-MAC-MADI	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	B
実施例 1 2	P-MAC-MADI-ADIOH	4 0 n m L / S	1 0 μ C / c m ²	A
実施例 1 3	P-MAC-MADI-ADIOH2	4 0 n m L / S	9 μ C / c m ²	A
実施例 1 4	P-MAC-MADI-35IST	4 0 n m L / S	8 μ C / c m ²	A
実施例 1 5	P-MAC-MADI-35IST-ADIOH	4 0 n m L / S	8 μ C / c m ²	A
比較例 1	P-AC-1	8 0 n m L / S	2 6 μ C / c m ²	B

10

20

【0202】

(実施例 16)

(解像性評価)

合成実施例 16 に記載の P-MAC-ADIOH-CLMMA 樹脂 (P-MAC-ADIOH-CLMMA) 溶液をシリコンウェハー上に塗布し、110℃で60秒間ベークして膜厚100nmのフォトレジスト層を形成した。ここで、樹脂溶液は上記化学式 (P-MAC-ADIOH-CLMMA) の樹脂：7 質量部、PGMEA：93.9 質量部を配合し調製した。

次いで、電子線描画装置 (エリオニクス社製；ELS-7500, 50keV) で露光し、115℃で90秒間ベーク (PEB) し、酢酸イソアミルを現像液として用いて60秒間現像し、ポジ型のパターンを得た。解像度及び感度の結果を表2に示す。

30

【0203】

(経時)

合成実施例 16 に記載の P-MAC-ADIOH-CLMMA 樹脂 (P-MAC-ADIOH-CLMMA) 溶液を用い、40℃遮光状態にて30日間経時する前後の、経時処理の有無以外は同じ樹脂溶液を準備し、それぞれウエハ上にスピナーで成膜した後、現像液として酢酸イソアミルを用いた現像処理を行い、経時前後の感度を求め、以下の指標により変化率を導出することで経時性能の評価を行った。

「変動率」= [(「経時前の樹脂溶液の感度」-「経時後の樹脂溶液の感度」) / 「経時前の樹脂溶液の感度」] × 100

40

A 変動量が2%未満

B 変動率が2%以上5%未満

C 変動率が5%以上10%未満

D 変動率が10%以上

【0204】

合成実施例 17 以降の材料について、同様の評価を行った。結果を表に示す。

50

【表 2】

	樹脂	解像度	感度	経時
実施例 1 6	P-MAC-ADIOH-CLMAA	4 0 n m L / S	1 6 μ C / c m ²	A
実施例 1 7	P-MAC-4H35I-CLMAA	4 0 n m L / S	1 5 μ C / c m ²	B
実施例 1 8	P-MAC-ADI2-4H35I	4 0 n m L / S	1 5 μ C / c m ²	A
実施例 1 9	P-ACLAC-2H35I-AMST	4 0 n m L / S	1 4 μ C / c m ²	A
実施例 2 0	P-MAC-4H35I-ACLAC-2H35I	4 0 n m L / S	1 3 μ C / c m ²	B
実施例 2 1	P-ACLAC-ADI2-AMST	4 0 n m L / S	1 3 μ C / c m ²	A

10

【 0 2 0 5 】

上述のように、本実施形態のヨウ素含有（メタ）アクリレート化合物、及び／又はヨウ素含有（メタ）アクリレート（共）重合体を用いることで、高解像度で高感度なリソグラフィ膜を形成できる組成物を得ることができる。

【 0 2 0 6 】

本発明により、高い解像度と感度を有する膜を形成可能な化合物、組成物、並びに、これを用いたレジストパターンの形成方法及び絶縁膜の形成方法を提供することができる。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 C 67/14 (2006.01)
C 0 8 F 220/22 (2006.01)
C 0 8 L 33/16 (2006.01)
G 0 3 F 7/004(2006.01)
G 0 3 F 7/039(2006.01)
G 0 3 F 7/20 (2006.01)
C 0 7 D 307/33 (2006.01)

F I

C 0 7 C 67/14
C 0 8 F 220/22
C 0 8 L 33/16
G 0 3 F 7/004 5 0 1
G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
G 0 3 F 7/039 6 0 1
G 0 3 F 7/20 5 0 1
G 0 3 F 7/20 5 2 1
C 0 7 D 307/33 3 3 0

(72)発明者 由利 道裕

新潟県新潟市北区松浜町3500 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内

(72)発明者 片岡 健太郎

新潟県新潟市北区松浜町3500 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内

(72)発明者 佐藤 隆

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

(72)発明者 越後 雅敏

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内

審査官 藤代 亮

(56)参考文献

特表2015-516972(JP, A)

国際公開第2018/180049(WO, A1)

特開2018-172640(JP, A)

特開2009-275155(JP, A)

特開昭61-060630(JP, A)

SAHA, Sourabh K. et al., Radiopaque Resists for Two-Photon Lithography To Enable Submicron 3D Imaging of Polymer Parts via X-, Appl. Mater. Interfaces, 2018年, 10, Pages 1164-1172

GREEN, Ori et al., Near-Infrared Dioxetane Luminophores with Direct Chemiluminescence Emission Mode, J. Am. Chem. Soc., 2017年, 139, Pages 13243-13248

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 69/653

C 0 7 C 33/46

C 0 7 C 35/52

C 0 7 C 39/27

C 0 7 C 67/08

C 0 7 C 67/14

C 0 8 F 220/22

C 0 8 L 33/16

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/039

G 0 3 F 7/20

C 0 7 D 307/33

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)