

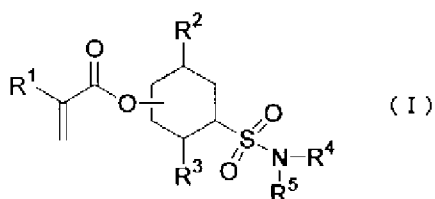
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 8 月 21 日 (21.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/099727 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 311/28 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C07C 303/40 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/051913
- (22) 国際出願日: 2008 年 2 月 6 日 (06.02.2008)
- (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 2007-034297 2007 年 2 月 15 日 (15.02.2007) JP
特願 2007-301164
2007 年 11 月 21 日 (21.11.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY.CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 純子 (SATO, Junko) [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 - 2 8 Niigata (JP). 福本 隆司 (FUKUMOTO, Takashi)
- [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 - 2 8 Niigata (JP). 松田 英樹 (MATSUDA, Hideki) [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 - 2 8 Niigata (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: A-SUBSTITUTED ACRYLATE DERIVATIVE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: α -置換アクリル酸エステル誘導体及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a novel α -substituted acrylate derivative which is useful as a material for a polymer compound for photoresist compositions which is excellent in control of dissolution rate, while maintaining high transparency around 193 nm. Also disclosed is a method for efficiently producing such an α -substituted acrylate derivative. Specifically disclosed is an α -substituted acrylate derivative represented by the following general formula (I). (In the formula, R¹ represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-5 carbon atoms or a fluorinated alkyl group having 1-5 carbon atoms; R² and R³ independently represent a hydrogen atom, an alkyl group or an alkoxy group, or alternatively they may combine together to form an alkylene group optionally containing an oxygen atom or a sulfur atom at an arbitrary position, -O- or -S-; and R⁴ and R⁵ independently represent a hydrogen atom, an alkyl group optionally containing an oxygen atom at an arbitrary position, a cycloalkyl group optionally containing an oxygen atom at an arbitrary position, or an alkoxy carbonyl group.)

pendently represent a hydrogen atom, an alkyl group or an alkoxy group, or alternatively they may combine together to form an alkylene group optionally containing an oxygen atom or a sulfur atom at an arbitrary position, -O- or -S-; and R⁴ and R⁵ independently represent a hydrogen atom, an alkyl group optionally containing an oxygen atom at an arbitrary position, a cycloalkyl group optionally containing an oxygen atom at an arbitrary position, or an alkoxy carbonyl group.)

(57) 要約: 【課題】 193 nm 付近における高い透明性を維持しながら、溶解速度のコントロールに優れたフォトレジスト組成物用高分子化合物の材料として有用である、新規な α -置換アクリル酸エステル誘導体およびその効率的な製造方法を提供する。【解決手段】 下記一般式 (I) 【化 1】 (式中、R¹ は水素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基または炭素数 1 ~ 5 のフッ素化アルキル基を表し、R² および R³ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基もしくはアルコキシ基を表すか、または両者が結合して任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、-O-、若しくは-S-を表し、R⁴ および R⁵ はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。) で示される α -置換アクリル酸エステル誘導体を提供する。

明 細 書

α －置換アクリル酸エステル誘導体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規な α －置換アクリル酸エステル誘導体およびその製造方法に関する。本発明の α －置換アクリル酸エステル誘導体は新規化合物であり、フォトレジスト組成物用高分子化合物の原料として有用である。

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、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）や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特性が求められる。

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ベース樹脂と、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。

ポジ型の化学増幅型レジストは、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ベース樹脂と酸発生剤とを含有しており、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、露光部がアルカリ現像液に対して可溶性へと変化する。一方、未露光部はアルカリ不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像を行うことによりレジストパターンが形成される。

ネガ型の化学増幅型レジストは、アルカリ現像液に対して可溶性のベース樹脂と酸発生剤および架橋剤を含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生

剤から発生した酸の作用により、アルカリ現像液に対して可溶性の樹脂と架橋剤との間で架橋が生じて、アルカリ現像液に対して不溶性へ変化する。一方、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないので、アルカリ現像を行うことによりレジストパターンが形成される。

現在、ArFエキシマレーザーリソグラフィなどにおいて使用されるフォトレジスト組成物のベース樹脂としては、波長193nm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(特許文献1参照)。

例えば、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ベース樹脂として、アダマンチル基を有するアクリル酸エステルを構成単位として重合することにより得られる高分子化合物を用いたフォトレジスト組成物が知られている(非特許文献1、特許文献2参照)。また、ラクトン環を有する構成単位を含む高分子化合物を成分とするフォトレジスト組成物も知られている(特許文献3参照)。

[0003] 特許文献1:特開2003-241385号公報

特許文献2:特開平9-73173号公報

特許文献3:特開2004-46206号公報

非特許文献1:Journal of Photopolymer Science and Technology(ジャーナル オブ フォトポリマー サイエンス アンド テクノロジー), Vol. 9, No. 3, 475-487(1996)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ArF用フォトレジスト組成物として使用される従来のアクリル系樹脂は、カルボン酸が可溶性基として使用されることからpKa約4の高い酸性を示し、pKa約10のフェノールが可溶性基として使用されるKrF用フォトレジスト組成物に比べてアルカリ現像液に対する溶解速度が速くなるため、微細パターン形成の際、パターンの膨潤やパターン倒れが顕著な問題となっていた。

[0005] しかして、本発明の目的は、波長193nm付近における高い透明性を維持しながら、溶解速度のコントロールに優れたフォトレジスト組成物用高分子化合物の材料とし

て有用である、新規な α -置換アクリル酸エステル誘導体およびその効率的な製造方法を提供することにある。

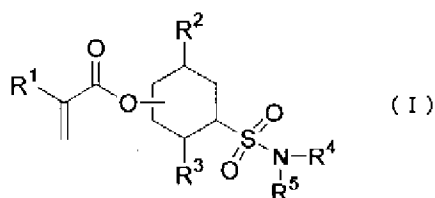
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記した背景技術の問題点を解決するために鋭意検討を行った結果、 α -置換アクリル酸エステル誘導体にフェノールと同等の酸性度をもつスルファモイル基を導入することにより、該化合物を構成単位として重合することにより得られる高分子化合物が波長193nm付近における高い透明性を維持しながら、適度なアルカリ可溶性を有し、溶解速度のコントロールが可能となり、パターンの膨潤やパターン倒れを防止して、解像度に優れたパターンを形成することができるフォトレジスト組成物の成分として有用であることを見出した。

[0007] 即ち、本発明は、

(1) 下記一般式(I)

[0008] [化1]

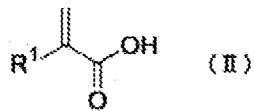


[0009] (式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基もしくはアルコキシ基を表すか、または両者が結合して任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

で示される α -置換アクリル酸エステル誘導体(以下、 α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)と称す。);

[0010] (2) 酸の存在下、下記一般式(II)

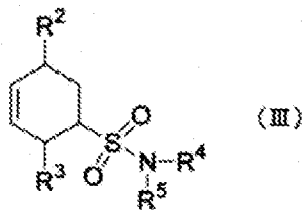
[0011] [化2]



[0012] (式中、 R^1 は前記定義の通りである。)

で示される α -置換アクリル酸(以下、 α -置換アクリル酸(II)と称す。)と、下記一般式(III)

[0013] [化3]

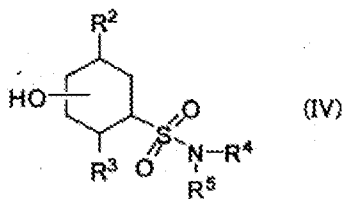


[0014] (式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義の通りである。)

で示されるスルホンアミド誘導体(以下、スルホンアミド誘導体(III)と称す。)を反応させることを特徴とする、 α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の製造方法;および

[0015] (3)スルホンアミド誘導体(III)を酸の存在下、水と反応させて下記一般式(IV)

[0016] [化4]

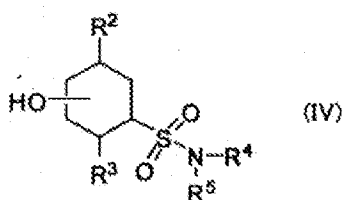


[0017] (式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義のとおりである。)

で示されるアルコール誘導体(以下、アルコール誘導体(IV)と称す。)を製造し(第1工程)、このアルコール誘導体(IV)をエステル化する(第2工程)ことを特徴とする、 α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の製造方法;

[0018] (4)下記一般式(IV)

[化5]



[0019] (式中 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義のとおりである。)

で示されるアルコール誘導体;である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、波長193nm付近における高い透明性を維持しながら、溶解速度のコントロールに優れたフォトレジスト組成物用高分子化合物の材料である新規な α -置換アクリル酸エステル誘導体(I) およびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] R¹が表す炭素数1～5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、炭素数1～5のフッ素化アルキル基としては、例えば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロtert-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロネオペンチル基などが挙げられる。これらのうち、工業的入手の容易さから、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることがより好ましい。

[0022] R²およびR³が表すアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。また、R²とR³の両者が結合して表す、任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアルキレン基としては、例えば-CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-O-(CH₂)₂-, -CH

$-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2$
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3$
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}$
 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_3-$ などが挙げられる。

[0023] R^4 および R^5 が表す任意の位置に酸素原子を含んでもよい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、n-ブチル基、s-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基、;メキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、メキシエトキシメチル基、シクロペンチルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシメチル基、アダマンチルオキシメチル基などが挙げられ、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-ノルボルニル基、2-エチル-2-ノルボルニル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、3-メチルテトラヒドロピラン-3-イル基、テトラヒドロピラン-3-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基などが挙げられ、アルコキシカルボニル基としては、例えばメキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。(以下、これらの R^4 および R^5 が表す置換基の例を、置換基例Aと称す。)

[0024] 本発明の α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)はネガ型フォトレジスト組成物またはポジ型フォトレジスト組成物の樹脂成分として好適に用いられる高分子化合物の構成成分として有用である。 R^4 および R^5 のいずれかが酸解離性溶解抑制基である α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、ポジ型フォトレジスト組成物用高分子化合物

物の露光によりアルカリ現像液に可溶となる構成成分(以下、ポジ型構成成分と称す。)として有用である。 R^4 および R^5 のいずれかが水素原子である α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、ネガ型フォトレジスト組成物用高分子化合物において、架橋剤と反応する構成成分(以下ネガ型構成成分と称す。)として有用である。また、 R^4 および R^5 のいずれもが、酸解離性溶解抑制基以外の置換基または水素原子である α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、ネガ型およびポジ型フォトレジスト組成物用高分子化合物において、基板密着性付与のための構成成分、現像液との親和性を高める構成成分、溶解速度調整用構成成分(以下、ネガ/ポジ型構成成分と称す。)として有用である。

[0025] 以下、ポジ型構成成分、ネガ型構成成分、ネガ/ポジ型構成成分として有用な α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)についてそれぞれ説明する。

ポジ型構成成分として有用な α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、 R^4 および R^5 のいずれか一方、または両方が酸解離性溶解抑制基であることが好ましい。

酸解離性溶解抑制基としては、置換基例Aの内、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘプチル基などの第3級アルキル基;2-メチルー2-アダマンチル基、2-エチルー2-アダマンチル基、2-メチルー2-ノルボルニル基、2-エチルー2-ノルボルニル基、1-メチルー1-シクロペンチル基、1-エチルー1-シクロペンチル基、1-メチルー1-シクロヘキシル基、1-エチルー1-シクロヘキシル基などの第3級シクロアルキル基;メキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、シクロペンチルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシメチル基、アダマンチルオキシメチル基、テトラヒドロピラネ-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基などのアルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

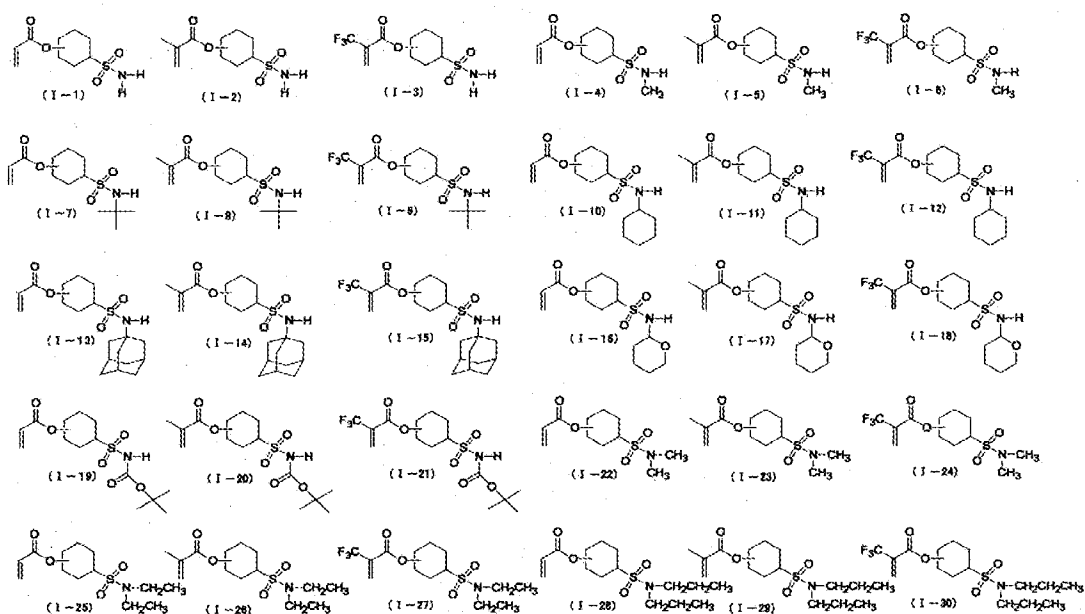
[0026] ネガ型構成成分として有用な α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、 R^4 および R^5 のいずれか一方または両方が水素原子であることが好ましく、両方が水素原子であることがより好ましい。 R^4 および R^5 のうちいずれか一方が水素原子である場合、もう一方が表す置換基としては、置換基例Aなどが挙げられる。

[0027] ネガ/ポジ型構成成分として有用な α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、 R^4

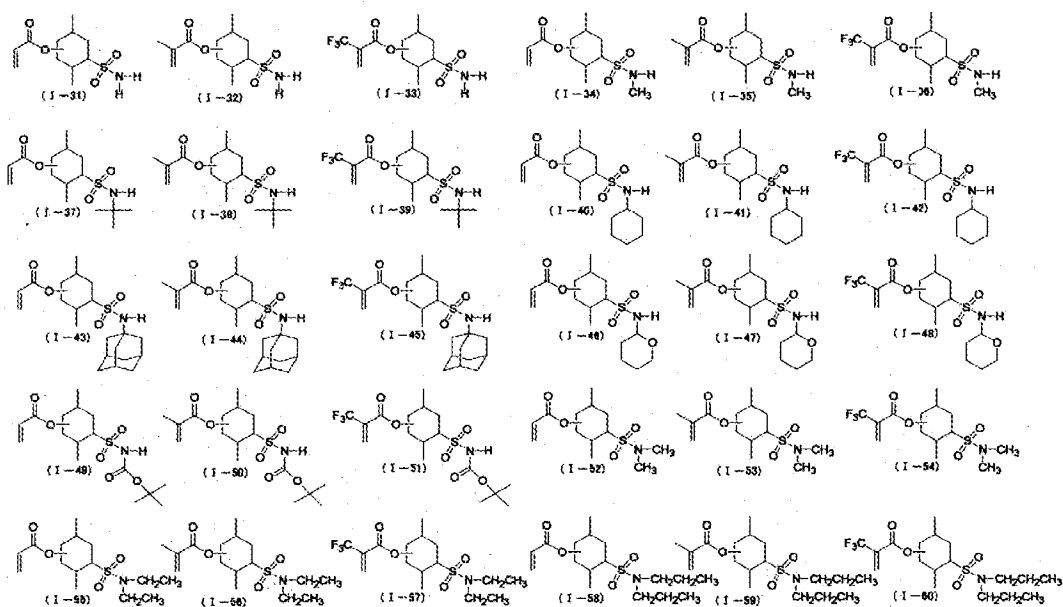
およびR⁵が、酸解離性溶解抑制基以外の置換基、または水素原子であることが好ましく、該置換基として、置換基例Aの内、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-ノルボルネニル基、2-アダマンチル基などが挙げられる。

[0028] α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の具体例としては、下記の(I-1)～(I-150)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

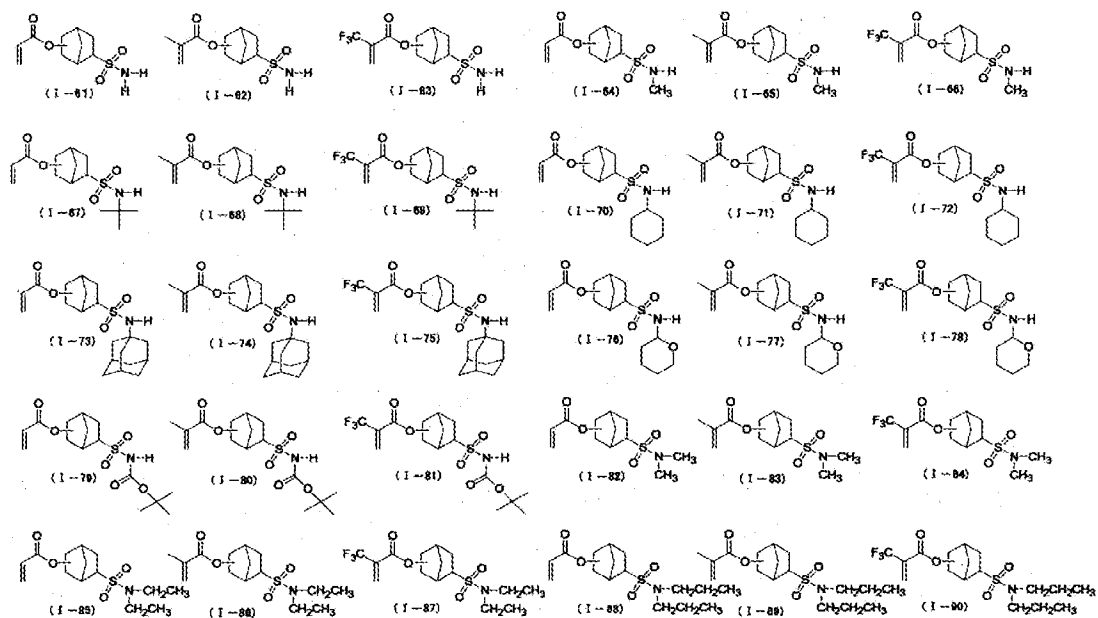
[0029] [化6]



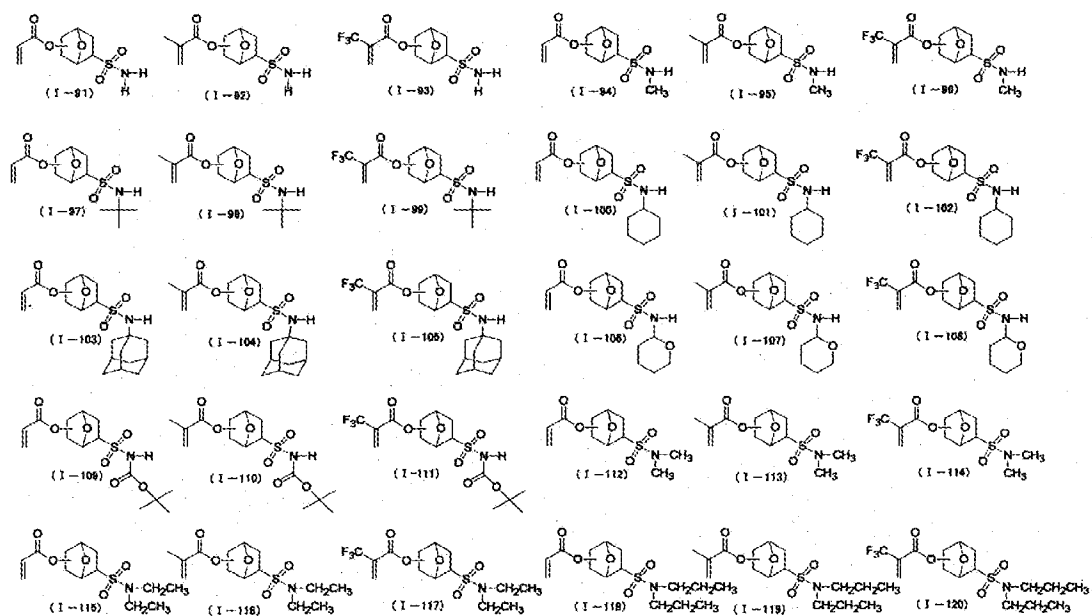
[0030] [化7]



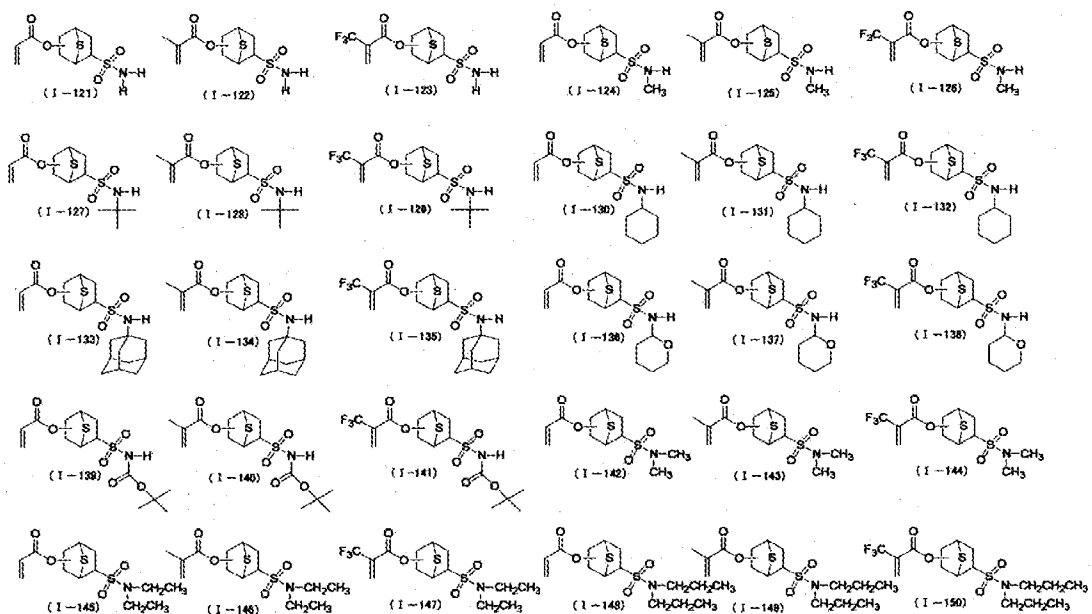
[0031] [化8]



[0032] [化9]



[0033] [化10]



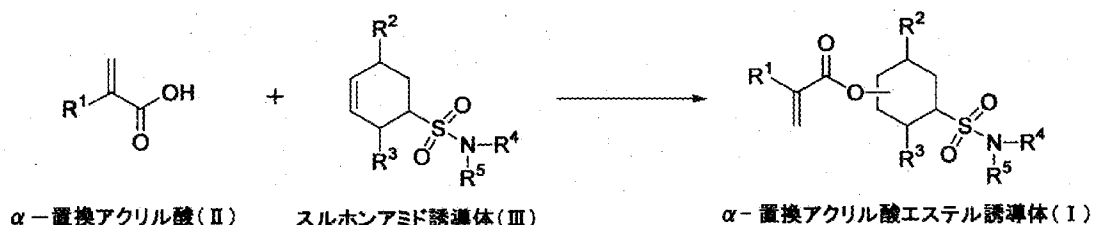
[0034] 本発明の α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の製造方法に特に制限はないが、例えば α -置換アクリル酸(II)とスルホンアミド誘導体(III)とを酸の存在下に反応させる方法(以下、製造法Aと称する);スルホンアミド誘導体(III)を酸の存在下、水と反応させ(第1工程)、次いでエステル化する(第2工程)方法(以下、製造法Bと称する)により製造することができる。

[0035] スルホンアミド誘導体(III)のスルファモイル基は、エキソ体およびエンド体の立体

異性体が存在するが、どちらの立体異性体であっても本反応を適用することができ、いずれか一方、または両者の混合物を用いることができる。

[0036] 以下、製造方法Aおよび製造方法Bについてそれぞれ説明する。

[0037] [化11]



[0038] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義のとおりである。)

[0039] 製造法Aで使用する酸としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエタンスルホン酸、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホン酸などの含フッ素スルホン酸;トリフルオロメタンスルホン酸金属塩、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエタンスルホン酸金属塩、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホン酸金属塩などの含フッ素スルホン酸金属塩;ナフィオン(商品名、デュポン社製)等に代表されるパーフルオロスルホン酸系高分子、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、三フッ化ホウ素などが挙げられ、これらの中でもトリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸金属塩が好ましい。トリフルオロメタンスルホン酸金属塩の例としては、周期律表第3~13族の金属とトリフルオロメタンスルホン酸の塩があげられ、周期律表第3, 4, 11, 13族の金属とトリフルオロメタンスルホン酸の塩が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸銅、トリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム、トリフルオロメタンスルホン酸スカンジウム、トリフルオロメタンスルホン酸イッテルビウム、トリフルオロメタンスルホン酸ハフニウムがより好ましい。

[0040] 製造法Aで使用する酸の量は、スルホンアミド誘導体(III) 1モルに対して、0. 001モル~10モルの範囲が好ましく、0. 005モル~1モルの範囲がより好ましく、副反応抑制の観点からは、0. 005モル~0. 5モルの範囲がさらに好ましい。パーフルオロスルホン酸系高分子の場合、使用量は、スルホンアミド誘導体(III) に対して質量で、0. 01倍以上が好ましく、0. 05倍以上がより好ましく、0. 08倍以上がさらに好ましい。また、副反応抑制の点から、スルホンアミド誘導体(III) に対して質量で、10倍以下

が好ましく、1倍以下がより好ましく、0.5倍以下がさらに好ましい。

[0041] 製造法Aで使用する α -置換アクリル酸(II)の使用量は、スルホンアミド誘導体(II) 1モルに対して、0.8モル～30モルの範囲が好ましく、1.0モル～20モルがより好ましく、1.1モル～10モルの範囲がさらに好ましい。

[0042] 製造法Aでは、重合禁止剤の存在下または非存在下に実施できる。重合禁止剤は特に限定されず、例えばヒドロキノン、メキシフェノール、ベンゾキノン、トルキノン、p-tert-ブチルカテコールなどのキノン系化合物;2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノールなどのアルキルフェノール系化合物;フェノチアジンなどのアミン系化合物などが挙げられる。重合禁止剤は、1種類を用いても、2種類以上を併用しても良い。重合禁止剤を使用する場合、その使用量は、反応混合物全体の質量に対して5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。

[0043] 製造法Aは溶媒の存在下または非存在下で実施することができる。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;ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素;クロロベンゼン、フルオロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素;ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどのエーテル;ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素などが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。溶媒を使用する場合、その使用量は、反応速度や廃溶媒量の観点から、スルホンアミド誘導体(III) 1質量部に対して100質量部以下であるのが好ましく、50質量部以下であるのがより好ましく、10質量部以下であるのがさらに好ましい。

[0044] 製造法Aの反応温度は、使用するスルホンアミド誘導体(III)、 α -置換アクリル酸(II)、酸によって異なるが、通常は0℃～200℃の範囲である。反応温度は、反応速度の観点からは、20℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。また、重合などの副反応の抑制の観点からは、120℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましい。

[0045] 製造法Aの反応圧力には特に制限はないが、常圧下で実施するのが簡便で好まし

い。

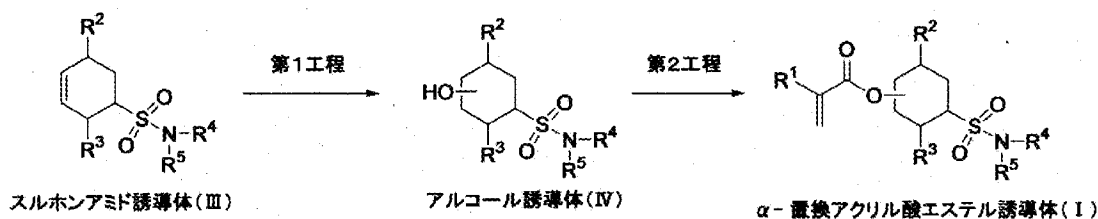
[0046] 製造法Aの反応時間は、使用するスルホンアミド誘導体(III)、 α -置換アクリル酸(II)、酸、反応温度によって異なるが、通常は0.5時間～48時間の範囲が好ましく、1時間～24時間の範囲がより好ましい。

[0047] 製造法Aにおける反応操作方法には特に制限はない。また、反応剤の投入方法・順序にも特に制限はなく、任意の方法・順序で添加することができる。具体的な反応操作方法としては、例えば、回分式反応器に α -置換アクリル酸(II)、酸、必要に応じて重合禁止剤、及び所望により溶媒を仕込み、この混合液に、所定温度でスルホンアミド誘導体(III)を添加する方法が好ましい。

[0048] 製造法Aで得られた反応混合物からの α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の単離、精製は、有機化合物の単離、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、反応混合物をアルカリ性水溶液で中和した後、有機溶剤で抽出し、得られた有機層を濃縮することにより α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)を単離できる。そして、必要に応じて、再結晶、蒸留、シリカゲルクロマトグラフィーなどで精製することにより、純度の高い α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)を得ることができる。また、精製を繰り返すことにより、純度の高い単一のジアステレオマーを得ることもできる。

[0049] 次に、製造法Bについて説明する。

[0050] [化12]



[0051] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義のとおりである。)

[0052] 製造法Bの第1工程で使用する酸としては、硫酸、リン酸などの鉱酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸などの脂肪族スルホン酸；トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの芳香族スルホン酸；ポリスチレンスルホン酸、ポリナフタレンスルホン酸

ン酸、ポリビニルスルホン酸などの高分子有機スルホン酸；ヘテロポリ酸などが挙げられ、これらの中で、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸が好ましく、硫酸、トルエンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸がより好ましい。

[0053] 第1工程における酸の使用量は、スルホンアミド誘導体(III) 1モルに対して、0.001モル～10モルの範囲が好ましく、0.005モル～5モルの範囲がより好ましく、副反応抑制の観点からは、0.01モル～2モルの範囲がさらに好ましい。

[0054] 第1工程における水の使用量は、スルホンアミド誘導体(III) 1モルに対して、0.8モル～30モルの範囲が好ましく、1モル～20モルの範囲がより好ましく、1.1モル～10モルの範囲がさらに好ましい。

[0055] 第1工程は溶媒の存在下または非存在下に実施できる。溶媒としては、酸、スルホンアミド誘導体(III)、および水に対して不活性な溶媒であれば特に制限はないが、例えば、ジオキサン、アセトン、トルエン、スルホランなどが挙げられる。溶媒を使用する場合、その使用量は、反応速度や廃溶媒量の点から、スルホンアミド誘導体(III) 1質量部に対して100質量部以下であるのが好ましく、50質量部以下であるのがより好ましく、10質量部以下であるのがさらに好ましい。

[0056] 第1工程の反応温度は、10℃～180℃、好ましくは30℃～150℃である。

[0057] 第1工程の反応圧力に特に制限はないが、常圧下を実施するのが簡便で好ましい。必要に応じて、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを使用して加圧することもできる。

[0058] 第1工程の反応時間は、使用するスルホンアミド誘導体(III)、酸、反応温度によって異なるが、通常は0.5時間～48時間の範囲が好ましく、1時間～24時間の範囲がより好ましい。

[0059] 第1工程における反応操作方法には特に制限はない。また、反応剤の投入方法・順序にも特に制限はなく、任意の方法・順序で添加することができる。具体的な反応操作方法としては、例えば、回分式反応器に酸、水、および所望により溶媒を仕込み、この混合液に所定温度でスルホンアミド誘導体(III)を添加する方法が好ましい。

[0060] 第1工程で得られた反応混合物からのアルコール誘導体(IV)の単離、精製は、有機化合物の単離、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、反応混合物を中和した後、有機溶剤で抽出し、得られた有機層を濃縮することによりアルコール誘導体(IV)を単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、高純度のアルコール誘導体(IV)を得ることができる。

[0061] 製造法Bの第2工程のエステル化は、(1)第1工程で得たアルコール誘導体(IV)と一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COX}$ (式中 R^1 は前記定義の通りである。Xは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す。)で表される α -置換アクリル酸ハライド(以下、 α -置換アクリル酸ハライド(V)と称する。)を塩基性物質の存在下反応させること(以下、第2工程-aと称する。)、または(2)第1工程で得たアルコール誘導体(IV)と α -置換アクリル酸(II)を酸の存在下反応させること(以下、第2工程-bと称する。)により行う。

[0062] 以下、製造法Bの第2工程-aについて説明する。

[0063] 製造法Bの第2工程-aで使用する α -置換アクリル酸ハライド(V)としては、アクリル酸クロリド、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が挙げられる。 α -置換アクリル酸ハライド(V)の使用量は、アルコール誘導体(IV)1モルに対して0.8モル～5モルの範囲であることが好ましく、経済性および後処理の容易さの観点から0.8モル～3モルの範囲であることがより好ましい。

[0064] 製造法Bの第2工程-aで使用する塩基性物質としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。塩基性物質の使用量は、アルコール誘導体(IV)1モルに対して0.8モル～5モルの範囲であることが好ましく、経済性および後処理の容易さの観点から0.8モル～3モルの範囲であることがより好ましい。

[0065] 製造法Bの第2工程-aでは、重合禁止剤の存在下または非存在下に実施できる。重合禁止剤は特に限定されず、例えばヒドロキノン、メキシフェノール、ベンゾキノン、トルキノン、p-tert-ブチルカテコールなどのキノン系化合物;2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノールなどのアルキルフェノール系化合物;フェノチアジンなどのアミン

系化合物などが挙げられる。重合禁止剤は、1種類を用いても、2種類以上を併用しても良い。重合禁止剤を使用する場合、その使用量は、反応混合物全体の質量に対して5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。

[0066] 製造法Bの第2工程-aは、溶媒の存在下または非存在下で実施できる。溶媒としては、反応を阻害しなければ特に制限はないが、ヘキサン、ヘプタン、および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が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いることも2種類以上を混合して用いることも可能である。溶媒を使用する場合、その使用量は、アルコール誘導体(IV)1質量部に対して0.1~10質量部の範囲であることが好ましく、経済性および後処理の容易さの観点から0.1~5質量部の範囲であることがより好ましい。

[0067] 製造法Bの第2工程-aの反応温度は、-50℃~100℃の範囲であることが好ましい。

[0068] 製造法Bの第2工程-aの反応圧力に特に制限はないが、常圧下を実施するのが簡便で好ましい。

[0069] 製造法Bの第2工程-aの反応時間は、反応温度にもよるが、通常は0.5時間~48時間の範囲が好ましく、1時間~24時間の範囲がより好ましい。

[0070] 製造法Bの第2工程-aは、水またはアルコールの添加により、停止することができる。使用するアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノールなどが挙げられる。水およびアルコールの混合物を使用することも可能である。水またはアルコールの使用量は、過剰の α -置換アクリル酸ハライド(V)1モルに対して1モル以上の量を用いればよい。使用量が少ないと過剰の α -置換アクリル酸ハライド(V)を完全に分解できず、副生成物を生じる場合がある。

[0071] 製造法Bの第2工程-aにおける反応操作方法には特に制限はない。また、反応剤の投入方法、順序にも特に制限はなく、任意の方法、順序で添加することができる。具体的な好ましい反応操作方法としては、例えば、回分式反応器にアルコール誘導

体(IV)、塩基性物質及び所望により溶媒を仕込み、この混合液に所定温度で α -置換アクリル酸ハライド(V)を添加する方法で行う。

- [0072] 製造法Bの第2工程-aにより得られた反応混合物からの α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の単離、精製は、有機化合物の単離、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、反応混合物を中和した後、有機溶剤で抽出し、得られた抽出液を濃縮することにより、 α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)を単離することができる。必要に応じ、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、純度の高い α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)を得ることができる。さらに、精製を繰り返すことにより、純度の高い単一ジアステレオマーを得ることもできる。
- [0073] 次に、製造法Bの第2工程-bについて説明する。
- [0074] 製造法Bの第2工程-bで使用する α -置換アクリル酸(II)としては、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が挙げられる。 α -置換アクリル酸(II)の使用量は、アルコール誘導体(IV)1モルに対して0.8モル～10モルの範囲であることが好ましく、経済性および後処理の容易さの観点から0.8モル～3モルの範囲であることがより好ましい。
- [0075] 製造法Bの第2工程-bで使用する酸としては、硫酸、塩酸などの無機酸；メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。酸の使用量は、アルコール誘導体(IV)1モルに対して0.01モル～5モルの範囲であることが好ましく、原料や生成物の安定性、経済性および後処理の容易さの観点から0.05モル～2モルの範囲であることがより好ましい。
- [0076] 製造法Bの第2工程-bでは、重合禁止剤の存在下または非存在下に実施できる。重合禁止剤は特に限定されず、例えば、ヒドロキノン、メキシフェノール、ベンゾキノン、トルキノン、p-tert-ブチルカテコールなどのキノン系化合物；2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノールなどのアルキルフェノール系化合物；フェノチアジンなどのアミン系化合物などが挙げられる。重合禁止剤は、1種類を用いても、2種類以上を併用してもよい。重合禁止剤を使用する場合、その使用量は、反応混合物全体質量に対

して5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。

[0077] 製造法Bの第2工程－bは、溶媒の存在下、または非存在下で実施できる。溶媒としては、反応を阻害しなければ特に制限はないが、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が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いることも混合して用いることも可能である。溶媒を使用する場合、その使用量は、アルコール誘導体(IV) 1質量部に対して0.1～50質量部の範囲であることが好ましく、経済性および後処理の容易さの観点から0.1～10重量部の範囲であることがより好ましい。

[0078] 製造法Bの第2工程－bの反応温度は、30℃～200℃の範囲であることが好ましく、50℃～150℃の範囲であることがより好ましい。反応温度が低いと反応の進行が極端に遅くなり、反応温度が高いと、生成物の安定性が低くなるためである。

[0079] 製造法Bの第2工程－bの反応圧力に特に制限はないが、常圧または減圧下で行うのが好ましい。

[0080] 製造法Bの第2工程－bの反応時間は、反応温度にもよるが、通常は0.5時間～48時間の範囲が好ましく、1時間～24時間の範囲がより好ましい。

[0081] 製造法Bの第2工程－bにおける反応操作方法には特に制限はない。また、反応試剤の投入方法・順序にも特に制限はなく、任意の方法・順序で添加することができる。例えば、回分式反応器にアルコール誘導体(IV)、酸、 α -置換アクリル酸(II)、必要に応じて重合禁止剤及び溶媒を仕込み、所定温度で、生成する水を共沸脱水する方法で行うのが好ましい。

[0082] 製造法Bの第2工程－bにより得られた反応混合物からの α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)の単離、精製は、有機化合物の単離、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、反応混合物を中和した後、有機溶剤で抽出し、得られた抽出液を濃縮することにより、 α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)を単離することができる。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、純度の高い α -置換アクリル酸エステル誘

導体(I)を得ることができる。さらに、精製を繰り返すことにより、純度の高い単一ジアステレオマーを得ることもできる。

[0083] 製造法Aまたは製造法Bで得られる α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は、単一のジアステレオマーであっても、ジアステレオマー混合物であっても、フォトレジスト組成物用高分子化合物の原料に好適に使用することができる。

[0084] 製造方法Aまたは製造方法Bの原料として使用するスルホンアミド誘導体(III)の製造方法に特に制限はないが、例えば、エチレンスルホニルクロリドとシクロペンタジエンから製造できるノルボルネンスルホニルクロリドとアンモニアとの反応で合成することができる。(ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイエティー(Journal of the American Chemical Society)、1951年、第73巻、3258頁～3260頁参照)

[0085] 《高分子化合物の製造》

高分子化合物は、 α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)を含むラジカル重合性単量体を、例えばジメチルー2, 2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、アゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって重合させることによって得ることができる。

[0086] 該高分子化合物は、下記フォトレジスト組成物を構成する成分として好適に用いることができる。

該高分子化合物は、ポジ型フォトレジスト組成物またはネガ型レジスト組成物に要求される適度なアルカリ可溶性を有する。これは、該高分子化合物中の α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)に由来する構成単位が、スルファモイル基を含んでいるためであると推定される。

また、該高分子化合物は、波長193nm付近の透明性に優れている。これは、該高分子化合物中の α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)に由来する構成単位のシクロヘキサン環およびスルファモイル基のいずれもが比較的透明性に優れる構造であることに起因していると推定される。

[0087] 《フォトレジスト組成物》

フォトレジスト組成物は、前記高分子化合物を含む樹脂成分(A)(以下、(A)成分

という。)と、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B) (以下、(B)成分という。)とを含有する。ネガ型の場合にはさらに架橋剤成分(C) (以下、(C)成分という。)を含有する。さらに、所望により任意成分(以下、(D)成分という。)を添加することもできる。また、かかる成分を有機溶剤(以下、(S)成分という。)に溶解させて製造することができる。

[0088] <(A)成分>

(A)成分としては、前記高分子化合物を含む樹脂成分であれば特に限定されない。(A)成分がアルカリ現像液に対して不溶性から可溶性に変化する場合がポジ型、アルカリ現像液に対して可溶性から不溶性に変化する場合がネガ型である。

[0089] フォトリソスト組成物がポジ型レジスト組成物である場合には、好ましくは、前記(A)成分中に酸解離性溶解抑制基を含有する。

かかるポジ型フォトリソスト組成物において、(A)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して不溶性であり、露光により前記(B)成分から発生した酸が作用すると、酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体のアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、アルカリ現像液に対して不溶性から可溶性に変化する。そのため、レジストパターンの形成において、ポジ型フォトリソスト組成物を用いて得られるレジスト膜に対して選択的露光を行うと、露光部はアルカリ現像液に対して可溶性へ転じる一方で、未露光部はアルカリ現像液に対して不溶性のまま変化しないので、アルカリ現像することができる。

[0090] フォトリソスト組成物がネガ型フォトリソスト組成物である場合には、前記(A)成分は、露光前はアルカリ現像液に対して可溶性である。

かかるネガ型フォトリソスト組成物は、レジストパターン形成時に選択的露光がされると、露光部は、露光により前記(B)成分から発生した酸の作用によりアルカリ現像液に対して可溶性の前記(A)成分と(C)成分とにより架橋が生じてアルカリ不溶性へ変化する一方、未露光部はアルカリ現像液に対して可溶性のまま変化しないため、アルカリ現像を行うことによりレジストパターンが形成される。

[0091] (A)成分において、高分子化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

そして、(A)成分は該高分子化合物以外の樹脂を含むこともできるし、該高分子化合物のみからなっているもよい。(A)成分中、該高分子化合物の割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80～100質量%であり、最も好ましくは100質量%である。

[0092] フォトレジスト組成物中の(A)成分の含有量は、特に限定されず、形成しようとするレジスト膜厚等に応じて調整すればよい。通常、該フォトレジスト組成物の有機溶剤溶液中の(A)成分の濃度が高いほど、形成されるレジスト膜の膜圧が厚いものとなる。

[0093] <(B)成分>

フォトレジスト組成物は、放射線の照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)(以下、(B)成分という。)を含有する。

(B)成分としては、特に限定されず、これまで化学増幅型レジスト用の酸発生剤として提案されているものを使用することができる。このような酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、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類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤などが知られている。これらの酸発生剤は1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、(B)成分としてフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いることが好ましい。

[0094] フォトレジスト組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部である。

[0095] <(C)成分>

(C)成分は、特に限定されず、これまでに知られている化学増幅型のネガ型レジスト組成物に用いられている架橋剤の中から任意に選択して用いることができる。

具体的には、例えば2, 3-ジヒドロキシー-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシー-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8(又は9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチルー2-アダマンタノール、1

, 4-ジオキササン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素又はその含酸素誘導体が挙げられる。

[0096] また、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物、エポキシ基を有する化合物が挙げられる。

これらのうち、メラミンを用いたものをメラミン系架橋剤、尿素を用いたものを尿素系架橋剤、エチレン尿素、プロピレン尿素などのアルキレン尿素を用いたものをアルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリルを用いたものをグリコールウリル系架橋剤、エポキシ基を有する化合物を用いたものをエポキシ系架橋剤という。

(C)成分としては、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤およびエポキシ系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特にグリコールウリル系架橋剤が好ましい。これら架橋剤は市販されていて容易に入手可能である。

[0097] (C)成分は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、(C)成分としては、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基を有するグリコールウリルなどのアミノ系架橋剤を用いると、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。

[0098] (C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して1～50質量部であることが好ましく、3～30質量部がより好ましく、3～15質量部がさらに好ましく、5～10質量部が最も好ましい。(C)成分の含有量が下限値以上であると、架橋形成が十分に進行し、膨潤の少ない良好なレジストパターンが得られる。また、この上限値以下であると、レジスト塗布液の保存安定性が良好であり、感度の経時的劣化が抑制される。

[0099] <(D)成分>

フォトリソ組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるための含窒素有機化合物;感度劣化の防止や、レジストパターン形状、引き置

き経時安定性などの向上のための有機カルボン酸、有機カルボン酸誘導体、リンのオキソ酸、リンのオキソ酸誘導体；レジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂；塗布性を向上させるための界面活性剤；溶解抑制剤；可塑剤；安定剤；着色剤；ハレーション防止剤；染料などを適宜、添加含有させることができる。

[0100] <(S)成分>

フォトレジスト組成物は、材料を(S)成分(有機溶剤)に溶解し製造することができる。

(S)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

[0101] (S)成分の使用量は特に限定しないが、基板等に塗布可能な濃度で、塗布膜厚に応じて適宜設定されるものであるが、一般的にはフォトレジスト組成物の固形分濃度が2～20質量%、好ましくは3～15質量%の範囲内となるように用いられる。

[0102] <<レジストパターン形成方法>>

レジストパターン形成方法は、前記のフォトレジスト組成物を用いて支持体上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを含む。

[0103] レジストパターン形成方法は、例えば以下のようにして行うことができる。

すなわち、まず支持体上に、上記フォトレジスト組成物をスピナーなどで塗布し、80～150℃の温度条件下、プレバーク(PAB)を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施し、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して選択的に露光した後、80～150℃の温度条件下、PEB(露光後加熱)を40～120秒間、好ましくは60～90秒間施す。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理し、好ましくは純水を用いて水リンスを行い、乾燥を行うことにより、レジストパターンを形成できる。

なお、基板とフォトレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

また、露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるフォトリジスト組成物は、特に、ArFエキシマレーザーに対して有効である。

[0104] 本フォトリジスト組成物は、波長193nm付近の透明性に優れているうえに、ポジ型レジストパターンを形成する際、パターンの膨潤やパターン倒れを防止することができ、その結果、解像性に優れたレジストパターンが形成できる。

該フォトリジスト組成物を構成する高分子化合物は、スルファモイル基を有しており、その側鎖末端部が酸解離して生成するSO₂NH₂基は適度なアルカリ可溶性を有している。また、該高分子化合物は、ポジ型フォトリジスト組成物用として知られているフッ素化ヒドロキシアシル基を有する高分子化合物に比べて屈折率が高く、ガラス転移温度(Tg)が高い。これらの理由から、レジストパターンの膨潤やレジストパターン倒れを防止して、解像性に優れたレジストパターンが形成できると考えられる。

[0105] また、本フォトリジスト組成物において、架橋剤成分(C)が配合された場合には、解像性に優れたネガレジストパターンを形成することができる。

従来のネガ型フォトリジスト組成物において、フッ素化ヒドロキシアシル基を有する高分子化合物は、適度なアルカリ可溶性を有する点で優れているとされている。ところが、このフッ素化ヒドロキシアシル基の水酸基は、フッ素化アシル基に起因する立体障害の影響により、架橋反応に寄与しないので、架橋密度の向上を妨げる原因となっている。

一方、本フォトリジスト組成物では、波長193nm付近の優れた透明性を有し、かつ適度なアルカリ可溶性を有するうえに、側鎖末端部のSO₂NH₂基またはSO₂NH₂基が架橋剤成分(C)と架橋反応するので、ネガレジストパターンを形成する際、露光部の架橋密度を容易に向上させることができ、露光部のフォトリジスト組成物のアルカリ不溶性が向上することにより、解像性に優れたネガレジストパターンが形成できる。

実施例

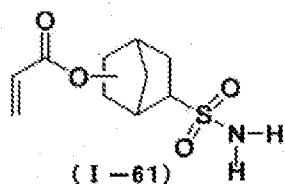
[0106] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0107] <実施例1>

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-61)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積200mlの四つ口フラスコに、ハイドロキノン0.0541g、アクリル酸36.2g(0.5mol)、およびトリフルオロメタンスルホン酸0.19g(0.0013mol)を仕込み、攪拌しながら80℃に昇温した後、同温度で、5-ノルボルネン-2-スルホンアミド17.32g(0.1mol)を3時間かけて添加した。反応混合物を内温80℃～85℃で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。反応混合物に蒸留水30g、ついで酢酸エチル100gを加えた後、25%アンモニア水24.3g(0.36mol)を加えた。このとき反応混合物のpHは7.2であった。反応混合物を有機層と水層に分離し、有機層を蒸留水30gで2回洗浄した後に、濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン/酢酸エチル=50/50)で精製し、下記式(I-61)で表されるアクリル酸エステル(I-61)19.6g(0.08mol)を30:30:40の異性体混合物として得た。(収率80%)

[0108] [化13]



[0109] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 6.38(1H, m), 6.06(1H, m), 5.79(1H, m), 5.52(0.5 $\times$ 1H, s), 5.41(0.3 $\times$ 1H, m), 5.35(0.5 $\times$ 1H, s), 5.28(1H, s), 4.78(0.3 $\times$ 1H, m), 4.70(0.4 $\times$ 1H, m), 3.54(0.3 $\times$ 1H, m), 3.44(0.3 $\times$ 1H, m), 3.02(0.4 $\times$ 1H, m), 2.77(1H, m), 2.48(1H, m), 1.99–1.84(2H, m), 1.80–1.49(3H, m), 1.37(1H, m)

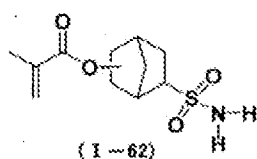
[0110] <実施例2>

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-62)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積200mlの四つ口フラスコに、ハイドロキノン0.0541g、メタクリル酸43.0g(0.5mol)、およびトリフルオロメタンスルホン酸0.19g(0.0013mol)を仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した後、同

温度で、5-ノルボルネン-2-スルホンアミド17.32g(0.1mol)を3時間かけて添加した。反応混合物を内温80℃～85℃で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。この反応混合物に蒸留水30g、ついで酢酸エチル100gを加えた後、25%アンモニア水24.3g(0.36mol)を加えた。このとき、反応混合物のpHは7.2であった。反応混合物を水層と有機層に分離し、有機層を蒸留水30gで2回洗浄した後に濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン/酢酸エチル=50/50)で精製し、下記式(I-62)で表されるメタクリル酸エステル(I-62)21.5g(0.083mol)を33:33:33の異性体混合物として得た。(収率83%)

[0111] [化14]



[0112] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 6.03(1H, m), 5.51(1H, m), 5.47(0.6×1H, s), 5.35(0.33×1H, m), 5.29(0.6×1H, s), 5.24(0.8×1H, s), 4.75(0.33×1H, m), 4.64(0.33×1H, m), 3.53(0.33×1H, m), 3.43(0.33×1H, m), 3.01(0.33×1H, m), 2.75(1H, m), 2.47(1H, m), 2.02–1.88(2H, m), 1.87(3H, s), 1.78–1.50(3H, m), 1.39(1H, m)

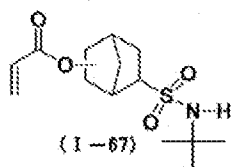
[0113] <実施例3>

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-67)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積200mlの四つ口フラスコに、メキシフェノール0.0214g、アクリル酸13.8g(0.19mol)、トルエン62g、およびトリフルオロメタンスルホン酸0.56g(0.0037mol)を仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した後、同温度で5-ノルボルネン-2-N-*t*-ブチルスルホンアミド14.1g(0.06mol)を3時間かけて添加した。反応混合物を内温80℃～85℃で2時間攪拌した後、室温まで冷却した。この反応混合物に酢酸エチル100gを加え、次いで、10%炭酸ナトリウム水溶液106.7g(0.10mol)を加えた。このとき、反応混合物のpHは7.7であった。反応混合物を水層と有機層に分離し、有機層を蒸留水100gで2回

洗浄した後濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン／酢酸エチル＝50／50）で精製し、下記式(I-67)で表されるアクリル酸エステル(I-67) 10.9g(0.036mol)を36:28:36の異性体混合物として得た。(収率60%)

[0114] [化15]



[0115] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS, ppm) δ : 6.35(1H, m), 6.09(1H, m), 5.80(1H, m), 5.44(0.36 $\times$ 1H, m), 4.81(0.28 $\times$ 1H, m), 4.71(0.36 $\times$ 1H, m), 4.92(0.33 $\times$ 1H, s), 4.19(0.67 $\times$ 1H, s), 3.41(0.36 $\times$ 1H, m), 3.33(0.28 $\times$ 1H, m), 2.88(0.36 $\times$ 1H, m), 2.75(1H, m), 2.49(1H, m), 2.05–1.80(2H, m), 1.70–1.55(3H, m), 1.41(3H, s), 1.36(6H, s), 1.30(1H, m)

[0116] <実施例4>

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-67)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積50mlの三つ口フラスコに、メキシフェノール0.0083g、アクリル酸1.41g(0.02mol)、トルエン5g、およびトリフルオロメタンスルホン酸アルミニウム0.0455g(0.096mmol)を仕込み、70℃まで昇温し、次いで、同温度で、5-ノルボルネン-2-N-t-ブチルスルホンアミド1.16g(0.005mol)を3時間かけて添加した。反応混合物を内温70℃～75℃で8時間攪拌した後、室温まで冷却した。反応混合物にトルエン10gを加え、次いで、5%炭酸ナトリウム水溶液25g(0.012mol)を加えた。このとき反応混合物のpHは9であった。反応混合物を水層と有機層に分離し、有機層を蒸留水20gで1回洗浄した後に濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン／酢酸エチル＝50／50）で精製し、アクリル酸エステル(I-67)0.83g(0.00275mol)を36:28:36の異性体混合物として得た。(収率55%)

[0117] <実施例5>

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-67)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた50mlガラス三つ口フラスコに、5-ノルボルネン-2-N-tert-ブチルスルホンアミド0.23g(0.001mol)、メキシフェノール0.0020g、アクリル酸0.94g(0.013mol)、トルエン10g、p-トルエンスルホン酸・1水和物0.0178g(0.094mmol)を仕込み、攪拌しながら110℃まで昇温した。反応混合物を内温110℃で8時間攪拌した後、室温まで冷却した。この反応混合物に酢酸エチル30gを加え、次いで、10%炭酸ナトリウム水溶液12.8g(0.012mol)を加えた。このとき、反応混合物のpHは7.6であった。反応混合物を水層と有機層に分離し、有機層を蒸留水10gで2回洗浄した後濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン/酢酸エチル=50/50)で精製し、下記式(I-67)で表されるアクリル酸エステル(I-67)0.06g(0.2mmol)を36:28:36の異性体混合物として得た。(収率20%)

[0118] <実施例6>

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-67)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた50mlガラス三つ口フラスコに、5-ノルボルネン-2-N-tert-ブチルスルホンアミド1.26g(0.005mol)、メキシフェノール0.0095g、アクリル酸1.26g(0.017mol)、トルエン7g、メタンスルホン酸0.0599g(0.62mmol)を仕込み、攪拌しながら110℃まで昇温した。反応混合物を内温110℃で7時間攪拌した後、室温まで冷却した。この反応混合物に酢酸エチル30gを加え、次いで、10%炭酸ナトリウム水溶液13.8g(0.013mol)を加えた。このとき、反応混合物のpHは7.8であった。反応混合物を水層と有機層に分離し、有機層を蒸留水10gで2回洗浄した後濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン/酢酸エチル=50/50)で精製し、下記式(I-67)で表されるアクリル酸エステル(I-67)0.23g(0.75mmol)を36:28:36の異性体混合物として得た。(収率15%)

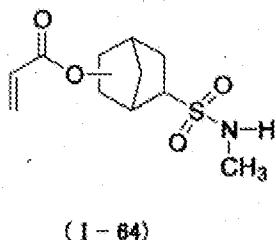
[0119] <実施例7>

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-64)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積500mlの四つ口フラスコに

、ハイドロキノン0.1191g、5-ノルボルネン-2-N-メチルスルホンアミド39.32g (0.21mol)、アクリル酸78.2g (1.09mol)、およびトリフルオロメタンスルホン酸1.16g (0.0077mol)を仕込み、攪拌しながら80℃に昇温した。反応混合物を内温80℃～85℃で8時間攪拌した後、室温まで冷却した。反応混合物に蒸留水70g、ついで酢酸エチル221gを加えた後、25%アンモニア水54.7g (0.80mol)を加えた。このとき反応混合物のpHは8.1であった。反応混合物を有機層と水層に分離し、有機層を蒸留水50gで2回洗浄した後に、濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製し、下記式(I-64)で表されるアクリル酸エステル(I-64)45.2g (0.17mol)を20:30:50の異性体混合物として得た。（収率83%）

[0120] [化16]



[0121] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, TMS, ppm) δ : 6.35(1H, m), 6.05(1H, m), 5.80(1H, m), 5.43(0.20×1H, m), 4.81(0.30×1H, m), 4.69(0.50×1H, m), 3.48(0.20×1H, m), 3.35(0.30×1H, m), 2.93(0.50×1H, m), 2.77(3H, d), 2.72(1H, m), 2.48(1H, m), 2.02-1.82(2H, m), 1.74-1.56(3H, m), 1.42-1.32(1H, m)

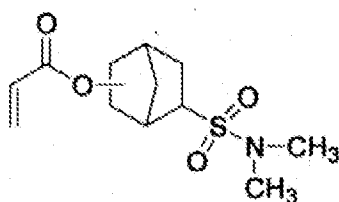
[0122] <実施例8>

α-置換アクリル酸エステル誘導体(I-82)の合成(製造法A)

攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積100mlの三つ口フラスコに、ハイドロキノン0.0140g、5-ノルボルネン-2-N-ジメチルスルホンアミド3.26g (16.2mmol)、アクリル酸5.80g (80.5mmol)、およびトリフルオロメタンスルホン酸0.1107g (0.74mmol)を仕込み、攪拌しながら80℃に昇温した。反応混合物を内温80℃～85℃で11時間攪拌した後、室温まで冷却した。反応混合物に10%炭

酸ナトリウム水溶液30g、ついで酢酸エチル20gを加えた。このとき反応混合物のpHは7.4であった。反応混合物を有機層と水層に分離し、有機層を蒸留水20gで2回洗浄した後に、濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製し、下記式(I-82)で表されるアクリル酸エステル(I-82)3.76g(13.8mmol)を25:33:42の異性体混合物として得た。(収率85%)

[0123] [化17]



(I-82)

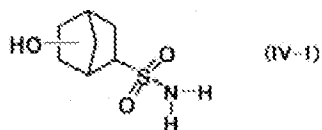
[0124] ¹H-NMR(300MHz、CDCl₃、TMS、ppm) δ:6.38(1H, m), 6.08(1H, m), 5.80(1H, m), 5.55(0.25×1H, m), 4.83(0.33×1H, m), 4.70(0.42×1H, m), 3.38(0.25×1H, m), 3.27(0.33×1H, m), 2.92(0.42×1H, m), 2.88(3H, s), 2.84(3H, s), 2.75(1H, m), 2.50(1H, m), 1.98–1.80(2H, m), 1.70–1.50(3H, m), 1.36–1.28(1H, m)

[0125] <実施例9>

α-置換アクリル酸エステル誘導体(I-61)の合成(製造法B)

(第1工程)攪拌機、温度計および還流冷却管を取り付けた内容積100mlの四つ口フラスコに、50%硫酸水溶液25g(0.127mol)を入れ、次いで、5-ノルボルネン-2-スルホンアミド11.0g(0.064mol)を徐々に加えた。反応混合物を100℃で10時間攪拌した後、室温まで冷却し、この反応混合物に25%アンモニア水17.3g(0.25mol)を加えた。このとき反応混合物のpHは7.4であった。反応混合物に蒸留水10g、酢酸エチル40gを加えた後、反応混合物を水層と有機層に分離した。水層を酢酸エチル45gで2回抽出し、有機層とあわせて濃縮し、アルコール誘導体(IV-1)12.3g(net8.61g:0.045mol)を30:30:40の異性体混合物として得た。(収率70%)

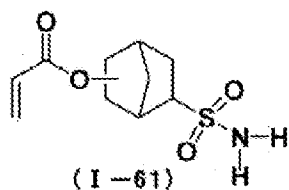
[0126] [化18]

[0127] ¹H-NMR (300MHz, CDCl₃, TMS, ppm)

δ : 5.52 (0.5×1H, s), 5.41 (0.3×1H, m), 5.35 (0.5×1H, s), 5.28 (1H, s), 4.78 (0.3×1H, m), 4.70 (0.4×1H, m), 3.54 (0.3×1H, m), 3.44 (0.3×1H, m), 3.02 (0.4×1H, m), 2.77 (1H, m), 2.48 (1H, m), 1.99–1.84 (2H, m), 1.80–1.49 (3H, m), 1.37 (1H, m)

[0128] (第2工程) 攪拌機、温度計および、ディーンスターク水分分離器を取り付けた内容積100mlの四つ口フラスコに、第1工程で得たアルコール誘導体(IV-1) 12.3g (n et 8.61g : 0.045mol)、トルエン60g、アクリル酸9.73g (0.135mol)、メトキシフェノール0.086g、およびトルエンスルホン酸4.28g (0.023mol)を入れ、反応混合物を減圧下(220mmHg)、80℃で、ディーンスターク水分分離器より水を分離しながら12時間攪拌した後、室温まで冷却した。、反応混合物に蒸留水20gを加え、次いで、25%アンモニア水8.43g (0.124mol)を加えた。このとき反応混合物のpHは8.0であった。反応混合物に酢酸エチル40gを加えた後、反応混合物を水層と有機層に分離し、有機層を蒸留水50gで2回洗浄した後に濃縮し、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開液:ヘキサン/酢酸エチル、50/50)で精製し、α-置換アクリル酸エステル誘導体(I-61) 7.73g (0.032mol)を30:30:40の異性体混合物として得た。(収率70%)

[0129] [化19]

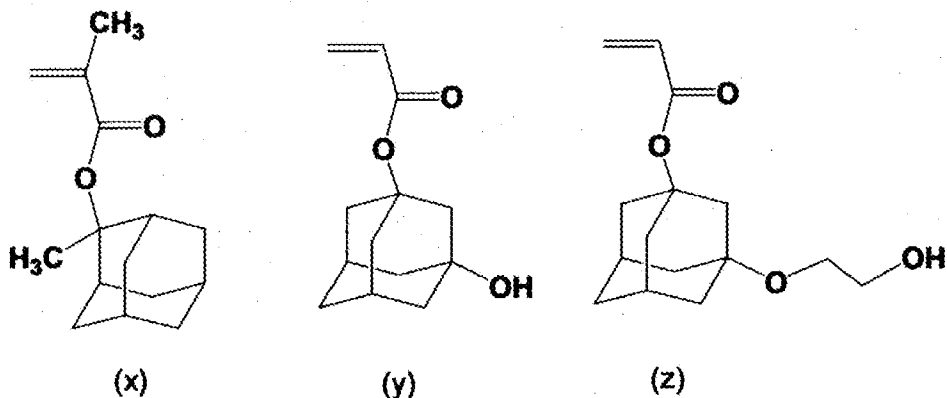
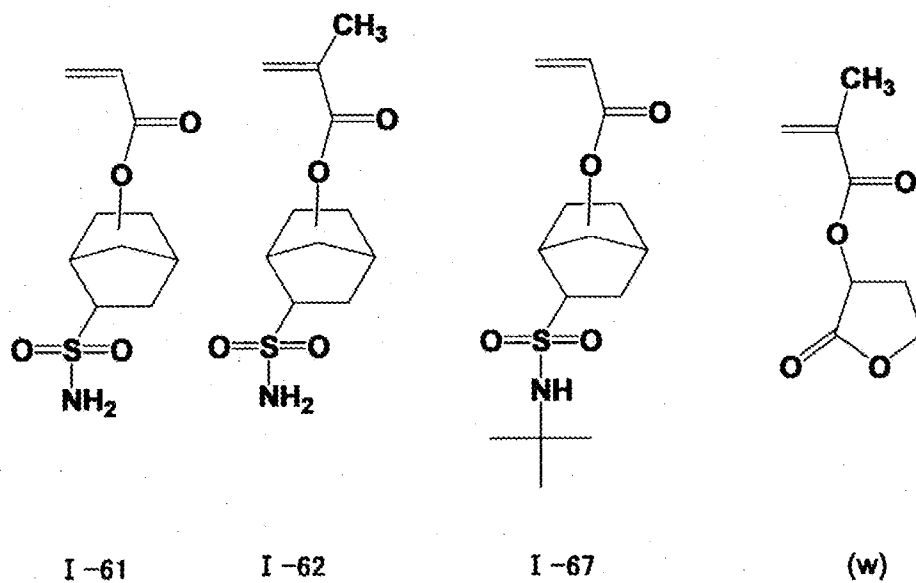


[0130] <高分子化合物の合成例>

以下の合成例において、高分子化合物(A)-1~(A)-5を合成するに際して、下

記モノマーを用いた。

[0131] [化20]

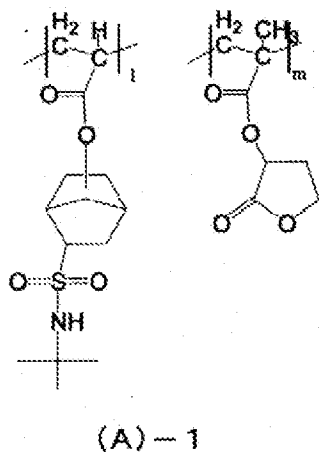


[0132] (高分子化合物(A)-1の合成)

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-67) 2.5gと、モノマー(w) 1.03gと、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.30gとを、テトラヒドロフラン(THF) 35.3g(10wt%)中、70℃で5時間攪拌して重合させた。反応混合液をヘプタン704g(20wt%)中に投入することにより重合体を析出させ、乾燥させて白色粉末(高分子化合物(A)-1) 2.64gを得た。

下記式(A)-1において、組成比l:mは50:50である。高分子化合物(A)-1の質量平均分子量(M_w)は11200、分散度(M_w/M_n)は4.70であった。

[0133] [化21]



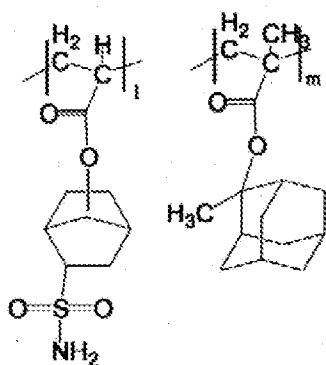
[0134] (高分子化合物(A)-2の合成)

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-61) 4.28gと、モノマー(x) 4.07gと、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF) 150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃に加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。反応液は透明であった。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをヘプタン1000mlに投入し、重合体を析出させ、濾過した。更に、得られた重合体をTHF 40mLに溶解し、水450ml/メタノール50mlに注ぎ込むことにより樹脂を析出させ、濾過した。得られた重合体を、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)-2) 3.40gを得た。

下記式(A)-2において、組成比l:mは50:50である。高分子化合物(A)-2の質量平均分子量(M_w)は4800、分散度(M_w/M_n)は2.16であった。

[0135] [化22]



(A) - 2

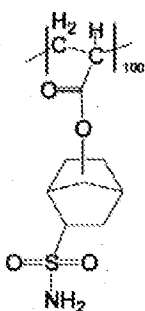
[0136] (高分子化合物(A)-3の合成)

α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-61) 4.0gと、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、和光純薬社製) 0.11gとを、テトラヒドロフラン(THF) 32mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃に加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。最終的にTHF中に重合体が析出した。得られた重合体を、再析出させ、乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)-3) 2.18gを得た。

高分子化合物(A)-3の質量平均分子量(M_w)は5920、分散度(M_w/M_n)は3.68であった。

[0137] [化23]



(A) - 3

[0138] (高分子化合物(A)-4の合成)

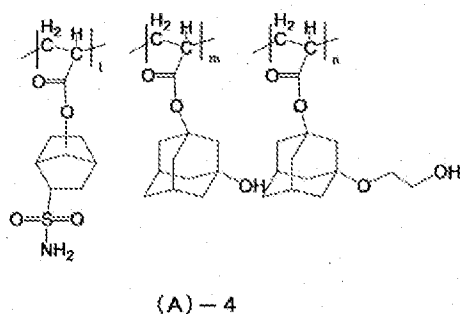
α -置換アクリル酸エステル誘導体(I-61) 3.43gと、モノマー(y) 3.10gと、モノマー(z) 1.86gと、重合開始剤としてアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V-601、

和光純薬社製)0.12gとを、テトラヒドロフラン(THF)60mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、70℃に加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。次に、この反応液をエバポレーターで濃縮・乾固させた後、これをTHF40mLに溶解し、ヘプタン1000mlに注ぐことにより重合体を析出させ、濾過し乾燥させて白色固体(高分子化合物(A)－4)6.97gを得た。

下記式(A)－4において、組成比l:m:nは39:40:21である。高分子化合物(A)－4の質量平均分子量(Mw)は5000、分散度(Mw/Mn)は1.89であった。

[0139] [化24]



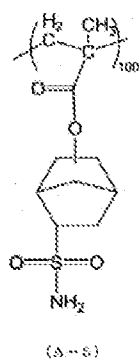
[0140] (高分子化合物(A)－5の合成)

モノマー(I－62)5.0gと、重合開始剤であるアゾビスイソ酪酸ジメチル(商品名:V－601、和光純薬社製)0.21gとを、テトラヒドロフラン(THF)150mlに溶解させた。

次いで、窒素バブリングを約10分間行い、80℃のオイルバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。最終的にTHF中に樹脂が析出した。得られた樹脂を、ジメチルスルホキシド(DMSO)50mlに溶解した後、イソブタノール(IBA)500ml中に滴下し、これにヘプタン500mlを加えて結晶を析出させ、ろ過して乾燥させることにより、白色固体(高分子化合物(A)－5)4.04gを得た。

高分子化合物(A)－5は、下記式(A)－5で表される。高分子化合物(A)－5の質量平均分子量(Mw)は13000、分散度(Mw/Mn)は4.2であった。

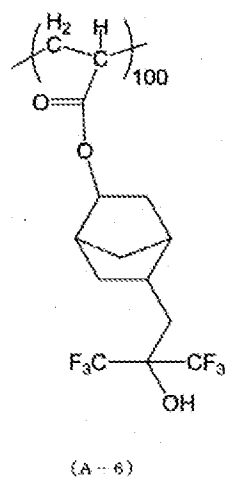
[0141] [化25]



[0142] 比較重合体として、下記化学式(A)-6で表される高分子化合物を用いた(質量平均分子量(Mw)は5000、分散度(Mw/Mn)は1.34)。

なお、質量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算基準で求めた。組成比は¹³C-NMRで算出したモル比を示す。

[0143] [化26]



[0144] <ポジ型フォトレジスト組成物>

表1に示す各成分を混合し、溶解してポジ型フォトレジスト組成物を調製した。

[0145] [表1]

表 1

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	(S)成分
調製例1	(A)-1 [100]	(B)-1 [8]	(D)-1 [1.2]	(S)-1 [2000]
調製例2	(A)-2 [100]	(B)-1 [8]	(D)-1 [1.2]	(S)-1 [2000]

[0146] 表1中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

。

(A)－1、(A)－2:それぞれ上記の高分子化合物(A)－1、(A)－2。

(B)－1:(4－メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート

(D)－1:トリ－n－ペンチルアミン

(S)－1:プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)

[0147] (リソグラフィー特性の評価)

得られたポジ型フォトリソレジスト組成物を用いて、以下に示すリソグラフィー特性の評価を行った。

有機系反射防止膜組成物「ARC29A」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に均一に塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。

該反射防止膜上に、表1のポジ型レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、100℃で60秒間のプレベーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

ついで、ArF露光装置NSR－S302(ニコン社製;NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、「ライン幅120nm、スペース幅120nm、ライン幅:スペース幅=1:1」をターゲットとするマスクパターンを介して、選択的に照射した。

そして、100℃で60秒間の露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに23℃にて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30秒間現像し、その後30秒間水洗し、乾燥して、表2に示す各露光量において、ライン幅120nm、ピッチ120nmのラインアンドスペース(1:1)のレジストパターンの解像が確認された。

[0148] [表2]

表 2

	露光量 (mJ / cm^2)
調製例1	45
調製例2	29

[0149] <ネガ型レジスト組成物>

表3に示す各成分を混合し、溶解してネガ型フォトリソレジスト組成物を調製した。

[0150] [表3]

表 3

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分	(S)成分
調製例3	(A)－3 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [1000] (S)－2 [1000]
調製例4	(A)－4 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
調製例5	(A)－5 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]
比較例1	(A)－6 [100]	(B)－2 [2]	(C)－1 [5]	(D)－2 [0.4]	(S)－1 [2000]

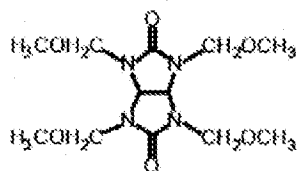
[0151] 表3中の各略号は以下の意味を有する。また、[]内の数値は配合量(質量部)である。

(A)－3～(A)－6:それぞれ上記の高分子化合物(A)－3～(A)－6。

(B)－2:トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

(C)－1:テトラメトキシメチル化グリコールウリル(製品名:ニカラックMX-270、三和ケミカル社製)

[0152] [化27]



[0153] (D)－2:トリイソプロパノールアミン

(S)－1:プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)

(S)－2:ジメチルスルホキシド(DMSO)

[0154] (残膜特性の評価)

得られたネガ型フォトレジスト組成物を用いて、以下に示す残膜特性の評価を行った。

有機系反射防止膜組成物「ARC29」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に均一に塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。

該有機系反射防止膜上に、表3のネガ型フォトレジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、80℃で60秒間のプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。

次いで、該レジスト膜に対して、ArF露光装置NSR－S302(製品名、Nikon社製; NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、 $1\sim 30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。

そして、100℃で60秒間の露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに23℃にて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、その後30秒間水洗し、レジスト膜の厚さを測定した。

そして、露光量 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ のときの残膜率(現像後のレジスト膜厚/成膜時(露光前)のレジスト膜厚)を求めた結果を表4に示す。

[0155] [表4]

表 4

	残膜率(%)
調製例3	42
調製例4	85
調製例5	90
比較例1	0

[0156] 比較例1の組成物の場合では、 $1\sim 30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で残膜率は常に0%であ

り、架橋反応が進行せず、ネガ型レジスト組成物として機能しないことがわかった。

これに対し、本実施例においては、残膜特性が優れており、ネガ型レジスト組成物として機能することが確認された。

[0157] (リソグラフィー特性の評価)

調製例4のネガ型フォトレジスト組成物を用いて、以下に示すリソグラフィー特性の評価を行った。

有機系反射防止膜組成物「ARC29」(商品名、ブリュワーサイエンス社製)を、スピナーを用いて8インチシリコンウェーハ上に均一に塗布し、ホットプレート上で205℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚77nmの有機系反射防止膜を形成した。

該有機系反射防止膜上に、調製例4のネガ型フォトレジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、80℃で60秒間のプレバーク(PAB)処理を行い、乾燥することにより、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。

次いで、該レジスト膜に対して、ArF露光装置NSR-S302(製品名、Nikon社製; NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯照明)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を、ラインアンドスペース(1:1)のマスクパターンを介して、選択的に照射した。

そして、100℃で60秒間の露光後加熱(PEB)処理を行い、さらに23℃にて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、その後30秒間水洗し、乾燥して、表5に示すライン幅のラインアンドスペースのレジストパターンの解像が確認された。

[0158] [表5]

	露光量 (mJ/cm ²)	ライン幅 (nm)
調製例4	27.0	140

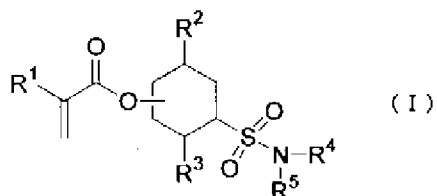
産業上の利用可能性

[0159] 本発明の α -置換アクリル酸エステル誘導体(I)は電子デバイス製造用のフォトレジスト組成物の原料として有用である。

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)

[化1]



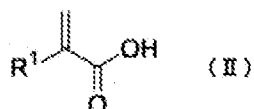
(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基もしくはアルコキシ基を表すか、または両者が結合して任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

で示される α -置換アクリル酸エステル誘導体。

[2] R^1 が水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^2 および R^3 がそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、または両者が結合して $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2CH_2-$ のいずれかである請求項1記載の α -置換アクリル酸エステル誘導体。

[3] 酸の存在下、下記一般式(II)

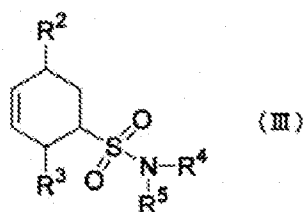
[化2]



(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5のフッ素化アルキル基を表す。)

で示される α -置換アクリル酸と、下記一般式(III)

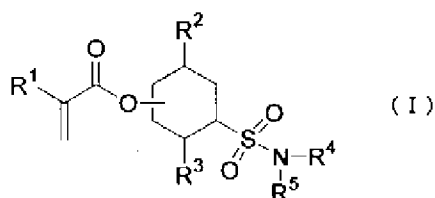
[化3]



(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基もしくはアルコキシ基を表すか、または両者が結合して任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

で示されるスルホンアミド誘導体を反応させることを特徴とする、下記一般式(I)

[化4]



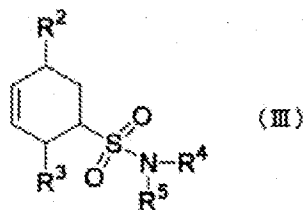
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義のとおりである。)

で示される α -置換アクリル酸エステル誘導体の製造方法。

[4] 酸が含フッ素スルホン酸またはその金属塩である請求項3記載の α -置換アクリル酸エステル誘導体の製造方法。

[5] 下記一般式(III)

[化5]

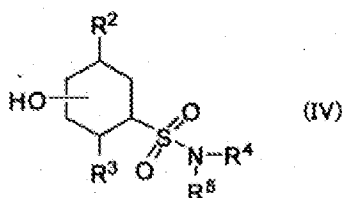


(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基もしくはアルコキシ基を表すか、または両者が結合して任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

よいアルキレン基、 $-O-$ 、若しくは $-S-$ を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。)

で示されるスルホンアミド誘導体を酸の存在下、水と反応させて下記一般式(IV)

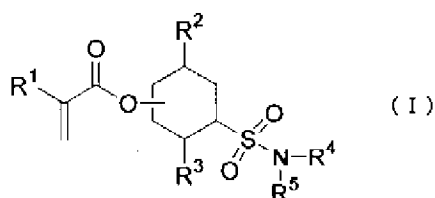
[化6]



(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義のとおりである。)

で示されるアルコール誘導体を製造し(第1工程)、次いで該アルコール誘導体をエステル化する(第2工程)ことを特徴とする、下記一般式(I)

[化7]

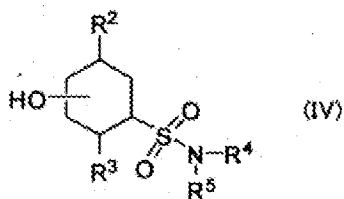


(式中、 R^1 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~5のフッ素化アルキル基を表す。 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記定義のとおりである。)

で示される α -置換アクリル酸エステル誘導体の製造方法。

[6] 下記一般式(IV)

[化8]



(式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基もしくはアルコキシ基を表すか、または両者が結合して任意の位置に酸素原子または硫黄原子を含んでも

よいアルキレン基、 $-\text{O}-$ 、若しくは $-\text{S}-$ を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して水素原子、任意の位置に酸素原子を含んでもよいアルキル基、任意の位置に酸素原子を含んでもよいシクロアルキル基またはアルコキシカルボニル基を表す。)で示されるアルコール誘導体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/051913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C311/28(2006.01)i, C07C303/40(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C311/28, C07C303/40, G03F7/039, C07B61/00

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Corrado C. et al., [4+2] Cycloaddition reactions of N-sulphinylcarboxamides. I. Reactions with symmetrically substituted alkenes, Gazzetta Chimica Italiana, 1982, Vol.112, No.11-12, p.469-473	6
X	Hans H. et al., Synthese und Reaktionen von N-Sulfinyl-urethanen, Chemische Berichte, 1968, Vol.101, No.10, p.3567-3578	6
Y	JP 2005-23304 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 January, 2005 (27.01.05), Full text & US 2005/3303 A1	1,2

☒ 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
07 March, 2008 (07.03.08)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2008 (01.04.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/051913

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-243264 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September, 2006 (14.09.06), Full text (Family: none)	1,2
Y	JP 6-263717 A (Hoechst AG.), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims; Par. No. [0007] & EP 602377 A1 & US 5442087 A & US 5529886 A	1,2
Y	JP 2001-51408 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Claims; Par. Nos. [0004], [0008] & EP 1077392 A1 & JP 2001-51407 A	1,2
A	JP 4-110947 A (Konica Corp.), 13 April, 1992 (13.04.92), (Family: none)	1-6
A	JP 10-10737 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16.01.98), (Family: none)	1-6
A	JP 7-28242 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 January, 1995 (31.01.95), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C311/28(2006.01)i, C07C303/40(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C07C311/28, C07C303/40, G03F7/039, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Corrado C. et al., [4+2] Cycloaddition reactions of N-sulphinylcarboxamides. I. Reactions with symmetrically substituted alkenes, Gazzetta Chimica Italiana, 1982, Vol.112, No.11-12, p.469-473	6
X	Hans H. et al., Synthese und Reaktionen von N-Sulfinyl-urethanen, Chemische Berichte, 1968, Vol.101, No.10, p.3567-3578	6

☒ 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

0 7 . 0 3 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

吉住 和之

4 H

3 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-23304 A (信越化学工業株式会社) 2005. 01. 27, 全文 & US 2005/3303 A1	1, 2
Y	JP 2006-243264 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 09. 14, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 6-263717 A (ヘキスト・アクチングゼルシャフト) 1994. 09. 20, 特許請求の範囲、【0007】 & EP 602377 A1 & US 5442087 A & US 5529886 A	1, 2
Y	JP 2001-51408 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 02. 23, 特許請求の範囲、【0004】、【0008】 & EP 1077392 A1 & JP 2001-51407 A	1, 2
A	JP 4-110947 A (コニカ株式会社) 1992. 04. 13, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-10737 A (富士写真フイルム株式会社) 1998. 01. 16, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-28242 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 01. 31, (ファミリーなし)	1-6