



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G03F 7/039, 7/004	A1	(11) 国際公開番号 WO 96/12216 (43) 国際公開日 1996年4月25日(25.04.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02114 (22) 国際出願日 1995年10月13日(13.10.95) (30) 優先権データ 特願平6/274457 1994年10月13日(13.10.94) JP 特願平7/21250 1995年1月13日(13.01.95) JP 特願平7/84729 1995年3月16日(16.03.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 阿部信紀(ABE, Nobunon)(JP/JP) 杉本達也(SUGIMOTO, Tatsuya)(JP/JP) 和田泰昌(WADA, Yasumasa)(JP/JP) 〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社内 Kanagawa, (JP) 松野修吾(MATSUNO, Shugo)(JP/JP) 田中秀行(TANAKA, Hideyuki)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : RESIST COMPOSITION (54) 発明の名称 レジスト組成物 (57) Abstract A resist composition containing a polymer (a) having acid-cleavable groups and a compound (b) capable of yielding an acid when irradiated with active rays of light, wherein the polymer (a) has groups containing an allyloxy group having at least two substituents as the acid-cleavable group; and another resist composition containing a resin binder (A), a compound (B) capable of yielding an acid when irradiated with active rays of light, and a compound (C) having an acid-cleavable group, wherein the compound (C) has a group containing an allyloxy group having at least one substituent as the acid-cleavable group. These compositions are excellent in sensitivity, resolution, heat resistance, and pattern formation.		

(57) 要約

酸により開裂可能な基を有する重合体 (a)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (b) を含有するレジスト組成物において、該重合体 (a) が、酸により開裂可能な基として、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する重合体であるレジスト組成物、及び樹脂結合剤 (A)、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (B)、及び酸により開裂可能な基を有する化合物 (C) を含有するレジスト組成物において、酸により開裂可能な基を有する化合物 (C) が、少なくとも1個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する化合物であるレジスト組成物が提供される。これらのレジスト組成物は、感度、解像度、耐熱性、パターン形状などに優れている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	MC	モナコ	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	モザンビーク	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン			VN	ヴェトナム
		LI	リヒテンシュタイン				

明細書

レジスト組成物

5 技術分野

本発明は、半導体素子の微細加工用レジスト組成物に関し、さらに詳しくは、遠紫外線クリプトンフルオライドレーザー光、電子線などの照射によるパターン形成が可能なレジスト材料に関する。

10 背景技術

半導体素子を製造する場合、シリコンウエハ表面にレジストを塗布して感光膜を作り、光を照射して潜像を形成し、ついでそれを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィー技術によって画像を得ている。

15 ところで、IC、LSI、更にVLSIへと半導体の高集積化、高密度化、小型化、高速化が進むにつれて、素子の微細加工に対する要求は高まり、現在では $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線や可視光線を用いる従来のリソグラフィーでは、このような微細パターンの形成が
20 きわめて困難であり、歩留りの低下も著しい。

このため、波長 $350\sim 450\text{nm}$ の近紫外線光を利用する従来のフォトリソグラフィーに代えて、露光の解像度を高めるために、近紫外線より波長の短い遠紫外線（短波長紫外線）やクリプトンフルオライドレーザー（以下、KrFエキシマレーザーという）光など
25 を用いるリソグラフィー技術が研究されている。

従来の近紫外線を利用するリソグラフィーでは、基材高分子とし

てノボラック系樹脂が広く用いられている。しかし、ノボラック系樹脂は、遠紫外線やKrFエキシマレーザーのような波長の短い光を殆ど透過しないため、十分な感度が得られないことや、パターン形状が悪いといった問題点が知られている。

- 5 そのため、近年、感度化と高解像度化を目的に、光または電子線などの活性光線（即ち、活性化放射線）の照射により酸を発生する化合物（即ち、光酸発生剤）と、酸触媒で分解し現像液に対して可溶化する化合物とを組み合わせたレジストシステムが注目されている。例えば、光酸発生剤と組み合わせる感酸化合物として、アセター
- 10 ル化合物（特開昭48-89003号公報）、エノールエーテル化合物（特開昭55-12995号公報）などが提案されている。また、基材高分子、光酸発生剤、及び光によって生成した酸を触媒として反応し、基材高分子の溶解性などを変化させる物質（感酸化合物）の3成分系からなる微細加工用レジスト組成物が開発されている。
- 15 そして、基材高分子（樹脂結合剤）として、主鎖にオルトエステル基を有する重合体（特開昭56-17345号公報）、カルボン酸の*tert*-ブチルエステルまたはフェノールの*tert*-ブチルカーボネート基を有する重合体（特公平2-27660号公報）などを使用することが提案されている。しかし、これらの方法では、
- 20 感度、保存安定性、経時安定性、解像性、パターン形状などの点で、いまだ不十分であり、十分に満足できるレジスト組成物を得ることができなかった。

- 透過率を向上させるために、水素添加ポリビニルフェノール誘導体を基材高分子として用いる方法（特開平5-249673号公報）
- 25 が提案されている。この方法によれば、解像性はある程度向上するものの、より高度化しているレジストの要求特性、特に解像性やパ

ターン形状、及び耐エッチング性に対しては、更なる改良が求められている。

また、最近の例として、高感度化、熱安定性化を図るために、アルカリ可溶性樹脂に酸または塩基により分解される保護基として t-ブトキシカルボニル基、t-アミルオキシカルボニル基、t-ブチル基、t-ヘキシル基、アリル基、2-シクロヘキシル基等を結合させる方法（特開平4-158363号公報）や分子内に tert-アミルエステル構造を有する化合物を使用する方法（特開平4-269754号公報）などが提案されている。しかしながら、前記したとおり、より高度化しているレジストの要求特性、特に解像性やパターン形状、及び耐エッチング性に対しては、更なる改良が求められている。

さらに、重要なことは、上記いずれのレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜も、熱安定性に関しては、実用レベルには十分に応えることができず、レジストパターンを基板（例えば、シリコン基板）に転写する際のエッチング工程において発生する熱によりレジストの形状劣化が生じ、レジスト形状を正確に基板に転写することができないという問題があった。

この問題に関して、アルカリ可溶性樹脂に酸または塩基により分解される保護基として、反応に利用可能な陽子を有する第2カルボニウム・イオン中間体を開裂の際に形成するような基を用いることにより、熱安定性（耐熱性）を向上させたレジスト組成物が提案されている（特開平5-19139号公報）。しかし、例えば、t-ブチル基を酸不安定性基として有するレジストと比べた場合、上記公報記載のレジスト膜の熱的特性の向上は認められるものの、レジスト膜として必要な感度に関しては、著しく劣ったものとなり実用

的ではない。

このように保護基を検討することで感度についてはだいぶ改善されているものの、より高度化しているレジストの要求特性、特に解像性、耐熱性、レジストパターンの形状、耐エッチング性などに対しては、更なる改善が求められている。

発明の開示

本発明の目的は、感度、解像度、耐熱性、パターン形状、耐エッチング性などが著しく改善されたレジスト組成物を提供することにある。

発明者らは、前記の問題を解決すべく鋭意研究した結果、酸により開裂可能な基を有する重合体（基材高分子または樹脂結合剤）、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物（光酸発生剤）を含有するレジスト組成物において、該重合体として、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する重合体を用いることにより、前記目的を達成できることを見いだした。

また、本発明者らは、樹脂結合剤、光酸発生剤、及び酸により開裂可能な基を有する化合物を含有するレジスト組成物において、酸により開裂可能な基を有する化合物として、少なくとも1個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する化合物を用いることにより、前記目的を達成できることを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、酸により開裂可能な基を有する重合体（a）、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物（b）を含有するレジスト組成物において、該重合体（a）が、酸により開裂可能な基として、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオ

キシ基を含む基を有する重合体であることを特徴とするレジスト組成物が提供される。

また、本発明によれば、樹脂結合剤（A）、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物（B）、及び酸により開裂可能な基を有する化合物（C）を含有するレジスト組成物において、酸により開裂可能な基を有する化合物（C）が、少なくとも1個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する化合物であるレジスト組成物が提供される。

10 発明を実施するための最良の形態

置換アリルオキシ基を含む基

本発明において、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基は、酸により分解される酸不安定性基として機能する限り如何なる基であってもよく、その具体例としては、次式（1）で表される基が挙げられる。



（式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも2つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^3 と R^5 、及び R^1 と R^5 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。各置換基とも炭素数は、それぞれ12以下である。Aは、単結合または二価の有機基である。）

即ち、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基は、直

接あるいは二価の有機基を介して重合体に結合する。

式(1)中の $R^1 \sim R^6$ の具体例としては、水素原子、ニトロ基、シアノ基のほか、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基などの置換可アルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ヘキセニル基、2-シクロブテニル基、2-シクロペンテニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、2-シクロヘキセニル基、3-メチル-2-シクロヘキセニル基などの置換可アルケニル基；2, 4-シクロペンタジエニル基、1-メチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、3-メチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、3, 4-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、2, 5-シクロヘキサジエニル基、3, 5-ジメチル-2, 5-シクロヘキサジエニル基、などの置換可シクロアルカジエニル基；ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-1-イル基、1-ブテン-2-イル基、2-ブテン-2-イル基などの置換化ビニル基等が挙げられる。なお、前記置換基の具体例中、プロピルは、*n*-プロピル、イソプロピルを表し、ブチルは、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチルを表し、アミルは、ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1-エチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピルを表す。更に、 R^1 と R^4 は、結合して、例えば、シクロヘキサン、シクロペンテンなどの環を形成していてもよく、同様に R^3 と R^5 、 R^4

とR⁶も環を形成していてもよい。ただし、環化すると感度の低下が起こる可能性もあり余り好ましくない。

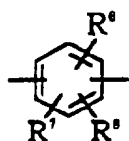
前記式(1)中のR¹～R⁶の水素原子以外の置換基として好ましい例は、ハロゲン原子や炭素数1～4各置換基であり、とりわけ炭素数1～4のアルキル基や炭素数1～4のアルケニル基が好ましい。

式(1)のAは、単結合または二価の有機基であり、その好ましい例としては次式(2)で表される基が挙げられる。



(式中、Bは、単結合または炭素数1～10の二価の有機基であり、Yは、単結合、炭素数1～4の二価の有機基、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ であり、Zは、 $-CO-$ であり、nは、0～3の整数である。ただし、nが1～3のときは、Zが式(1)中の酸素原子と結合し、nが0であるときは、Bが式(1)中の酸素原子と結合する。)

式(2)において、Bの二価の有機基の具体例としては、メチレン、エチレン、プロパン-1, 3-ジイル、プロパン-1, 2-ジイル、ブタン-1, 4-ジイル、ブタン-2, 2-ジイル、ペンタン-1, 5-ジイル、ヘキサン-1, 6-ジイル、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、2-メチルシクロヘキシレンなどの直鎖・分岐または環状の置換可アルキレン；ビニレン、プロペニレン、ブチニレン、ヘキシニレン、2-クロロペンチニレン、3-エチルヘキセニレン、シクロヘキセニレン、2-クロロシクロヘキセニレン、 $-CH=CH-CH=CH-$ 、 $-CH_2C=CHCH_2CH=CH-$ 、 $-CCl=CH-CH=CCl-$ などの直鎖・分岐または環状の置換可アルケニレンなどのほか、これらの残基の中または一端に式(3)



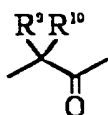
(3)

(式中、 $R^6 \sim R^8$ は、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基である。)

で表される二価の基や、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ などの二価の基が結合して $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-O-CH_2-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 、 $-CH_2-C_6H_4-$ のような形になってもよい。

式(2)において、Yの二価の有機基としては、メチレン、エチレン、ビニレン、プロペニレン、ブチニレンなどの炭素数1～4のアルキレンやアルケニレンが具体例として挙げられる。

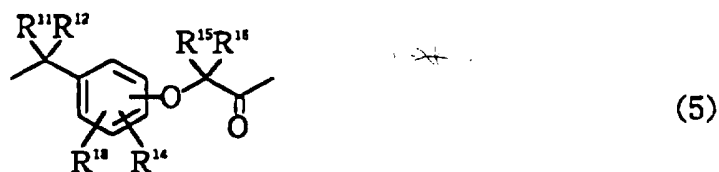
中でもAの好ましい例としては、単結合のほか、 $-CH_2CO-$ 、 $-CH(CH_3)CO-$ 、 $-C(CH_3)_2CO-$ 、 $-CCl_2CO-$ 、 $-CH(Ph)CO-$ (式中(Ph)はフェニル基を表わす。以下同じ。)、 $-C(Ph)_2CO-$ などのような次式(4)で表される二価の基、



(4)

(式中、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可フェニル基、置換可アラルキル基であり、各置換基とも炭素数は10以下である。

$-CH_2-C_6H_4-O-CH_2CO-$ 、 $-CH(C_2H_5)-C_6H_4-O-CH_2CO-$ 、 $-CH_2-(C_6H_4(CH_3))-O-CH(CH_3)CO-$ 、 $-CHCl-C_6H_4-O-CH_2CO-$ などのような次式(5)



- 5 (式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換可アルキル基、置換可アルケニル基であり、各基とも炭素数は4以下である。)で表される二価の基などである。

- 式(4)及び(5)の置換基の具体例として、ハロゲン原子、置換可アルキル基、置換可アルケニル基については、式(1)の $R^1 \sim R^6$ と同様のものが挙げられ、置換可アラルキル基としては、ベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基、4-メチルベンジル基、フェネチル基、3-メチルフェネチル基、2, 4, 6-トリメチルフェネチル基、4-ヒドロキシフェネチル基などが挙げられる。

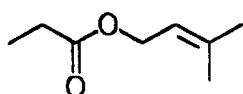
- 本発明の置換アリルオキシ基は、置換基が2以上であるものであるが、1-位の置換基は、2つとも水素原子であるもの(1-位無置換体)、または2つとも置換基であるもの(1, 1-ジ置換体)の方が、1-位に1つだけ置換基を有するもの(1-位モノ置換体)よりも高い感度や解像度を実現する上で好ましい。即ち、前記式(1)においては R^1 と R^2 は、共に水素原子または置換基であるのが好ましい。

- このような式(1)で表わされる基の具体例としては、3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ基、1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ基、1, 1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチルオキシ基、1, 1-ジメチル-2-ペンテニルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-シクロヘキセニルオキシカルボニルメチルオキシ基、4-(3-メチル

- 2 - ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) ベンジルオキシ基、
 4 - (1 - メチル - 2 - ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)
 ベンジルオキシ基、 2 - (1 , 1 - ジメチル - 2 - プロペニルオキ
 シカルボニルメチルオキシ) ベンジルオキシ基、 4 - (1 , 1 - ジ
 5 メチル - 2 - ペンテニルオキシカルボニルメチルオキシ) ベンジル
 オキシ基などが例示される。

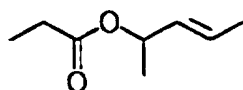
また、少なくとも 1 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む
 基を有する化合物 (C) において、該基は、式 (1) 中、 $R^1 \sim R^5$ の
 うち少なくとも 1 つが水素原子以外の置換基であるものである。

10 置換アリルオキシ基の具体例として、式 (6) ~ (15) で表さ
 れる基を例示することができる。

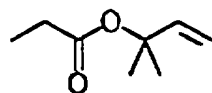


(6)

15

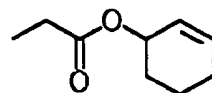


(7)



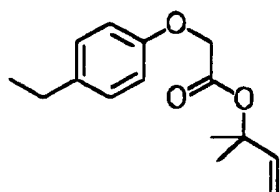
(8)

20



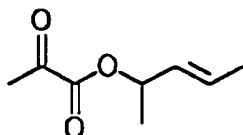
(9)

25

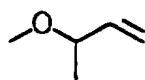


(10)

5

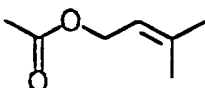


(11)

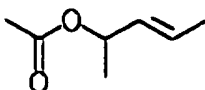


(12)

10

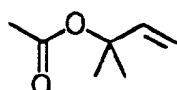


(13)



(14)

15



(15)

20 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a)

本発明で用いられる重合体 (a) は、樹脂結合剤として機能するものであり、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を含有する重合体である。先述したとおり、置換アリルオキシ基は、直接または二価の有機基を介して重合体と結合している。

25 この重合体 (a) は、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (b) に由来する酸の存在下に置換アリルオキシ基が開裂してアル

カリ可溶性になる

このような重合体（a）の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、（1）原料となる樹脂（以下、基体樹脂ということがある）を合成した後、常法により置換アリルオキシ基を含む基を
5 導入する方法、（2）予め置換アリルオキシ基を含む基が導入された単量体を単独でアニオン重合やカチオン重合する方法や、予め置換アリルオキシ基を含む基が導入された単量体と他の単量体と共にアニオン重合やカチオン重合する方法が挙げられる。（1）の方法において、置換アリルオキシ基を含む基導入する方法としては、
10 目的とする置換アリルオキシ基に対応するハロゲン化カルボン酸の置換アリルエステルを塩基性条件下で樹脂の水酸基と縮合反応させる方法などが挙げられる。（2）の方法において、カチオン重合をする場合は、通常、低温下で反応させる。

上記（1）方法で重合体（a）を合成する際に用いられる基体樹脂は、単独重合体であっても共重合体であってもよく、このような
15 重合体の具体例としては、ポリビニルフェノール樹脂、部分水素添加ポリビニルフェノール樹脂などのようなビニルフェノール樹脂、ノボラック樹脂、部分水素添加ノボラック樹脂のようなフェノール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ビニルフェノール類と、
20 スチレン、スチレン誘導体、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸エステル誘導体などビニルフェノール類以外の単量体との共重合体、2種類以上のビニルフェノール類の共重合体やこれらの水素添加物等、フェノールまたはビニルフェノール由来の構造単位を有する樹脂が挙げられる。これらの中でもポリビニルフェノール
25 ル樹脂、部分水素添加ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール類を用いた単独重合体や共重合体のような部分水素添加されても

よいビニルフェノール由来の構造単位を有する樹脂（以下、総称して「ビニルフェノール系樹脂」という）が好ましく、特に部分水素添加ポリビニルフェノール樹脂が好ましい。ビニルフェノール系樹脂を用いる場合、ビニルフェノール類由来の構造単位の比率は、共
5 重合体全体に対して上限は特に制限されず、下限は通常 5 %、好ましくは 15 %、より好ましくは 25 % である。また、水素添加ビニルフェノール系樹脂を用いる場合、水素添加率は樹脂の構成成分により異なるが、樹脂中の芳香族性の不飽和結合に対して上限通常 50 %、好ましくは 35 %、より好ましくは 20 % であり、下限通常 1
10 %、好ましくは 3 %、より好ましくは 5 % の範囲である。

（２）の方法で樹脂を重合する際に用いられる置換アリルオキシ基を有する単量体としては、例えば、置換アリルオキシスチレン化合物のようなビニルフェノールの水酸基の水素原子が置換アリル基に置換された化合物、置換アリルオキシカルボニルオキシスチレン
15 化合物や置換アリルオキシカルボニルアルキルオキシスチレン化合物などのようにビニルフェノールの水酸基の水素原子が「置換アリルオキシ基を有する基」によって置換された化合物、あるいは置換アリルオキシ基を含む基が結合した不飽和カルボン酸化合物などが例示される。また、共重合体を得る場合の重合可能な他の単量体と
20 しては、置換可ビニルフェノールや置換化スチレンなどが挙げられる。

上記方法により得られる重合体（a）の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、解像度の点から上限は、好ましくは 100,000、より好ましくは 20,000 であり、成膜性の点から下限
25 は、好ましくは 1,000、より好ましくは 2,000 である。

重合体（a）中の置換アリルオキシ基の割合は、樹脂の 1 構造単

位に、通常、0.01～0.99個の範囲で導入されているが、上限は好ましくは0.6個、より好ましくは0.35個であり、下限は好ましくは0.05個、より好ましくは0.1個である。

5 ビニルフェノール系樹脂のフェノール性水酸基の水素原子を置換アリルオキシ基で置換した樹脂結合剤の置換率は、重合体中のフェノール性水酸基の割合により異なるが、通常1～99%であり、好ましくは5～60%、より好ましくは10～35%である。

10 また、重合体(a)として、酸により開裂可能な基を有する重合体(a)は、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が結合した芳香族ビニル化合物由来の構造単位を有する(共)重合体を挙げることができる。この共重合体としては、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が結合した芳香族ビニル化合物由来の構造単位と、不飽和カルボン酸化合物由来の構造単位とを有する共重合体を挙げることができる。

15 好ましい共重合体としては、下記の式(16)で表される構造単位、下記の式(17)で表される構造単位、及び下記の式(18)で表される構造単位を含む共重合体が挙げられる。





〔式中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4の
置換可アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、及びニトロ基から選
択され、 R_4 は、前記の式(1)で表される少なくとも2個の置換基
を持つ置換アリルオキシ基を含む基であり、 R_6 は、水素原子、水酸
基、炭素数1～4の置換可アルキル基、ハロゲン原子であり、 R_7 は、
直鎖、分岐もしくは環状の置換可アルキル基、または下記の式(20)



(式中、 R_7 は、置換可アルキル基または置換可アルケニル基であ
り、 $R_8 \sim R_{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子または置換可アルキル基
であり、 $R_8 \sim R_{11}$ のうち少なくとも一つは水素原子である。 D は、
二価の有機基である。)である。 k 、 m 、及び n は、各構造単位の
割合を表し、共重合体中の各構造単位の割合の合計を1としたとき
に、 $0 < k < 0.95$ 、 $0 < m < 0.95$ 、 $0.05 \leq n \leq 0.60$ 、
 $0.1 \leq k / (k + m) < 1$ の関係を有する。]

また、重合体(a)として、少なくとも2個の置換基を持つ置換
アリルオキシ基を含む基が結合した不飽和カルボン酸化合物由来の
構造単位を有する(共)重合体を挙げることができる。この共重合
体としては、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を
含む基が結合した不飽和カルボン酸化合物由来の構造単位と、芳香
族ビニル化合物由来の構造単位とを含む共重合体を挙げることがで
きる。好ましい共重合体としては、前記の式(17)で表される構

造単位と、下記の式（１９）で表される構造単位を含む共重合体が挙げられる。



5

〔式中、 R_1 は、前記の式（１８）と同じであり、 R_2 は、前記の式（１）で表される少なくとも２個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基である。 m 及び p は、各構造単位の割合を表し、共重合体中の各構造単位の割合の合計を１としたときに、 $0.40 \leq m \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq p \leq 0.60$ の関係を有する。〕

10

前記式（１６）、（１７）、及び（１８）で表される構造単位を必須の構成単位として有している共重合は、ブロック共重合体であってもランダム共重合体であってもよい。

この重合体の重量平均分子量は、下限が通常１，０００、好ましくは２，０００であり、上限は通常１００，０００、好ましくは２０，０００である。この範囲をはずれると解像性が低下することがある。

15

式（１６）、（１７）、及び（１８）において、 R_1 、 R_2 及び R_3 の具体例としては、水素原子；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、 t -ブチル基などの炭素数１～４のアルキル基やこれらのアルキル基のひとつ以上の水素原子がハロゲン原子、アルコキシ基等で置換された置換体；フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；シアノ基；ニトロ基が挙げられる。

20

式（１６）、（１７）、及び（１８）で表される構造単位の割合は、それぞれ k 、 m 、 n で表され、重合体中の構成単位の割合の合計が１であるとき、通常、 $0 < k < 0.95$ 、 $0 < m < 0.95$ 、

25

0. 05 ≤ n ≤ 0. 60、0. 1 ≤ k / (k + m) < 1 である。

式 (16) で表される構造単位の割合 k が少ないと感度と解像性の低下、パターン形状の悪化を招き、逆に多すぎるとコントラストが低下する傾向にある。また、式 (17) で表される構造単位の割合 m が少ないと耐エッチング性が低下し、逆に多すぎると現像液に対するレジスト未露光部の溶解性が増大する。したがって、式 (16) と式 (17) で表される構造単位のうち、式 (16) で表される単位の割合 (k / (k + m)) は、下限が通常 0. 1 以上、好ましくは 0. 2 以上、より好ましくは 0. 3 以上であり、上限は、通常 1 未満、好ましくは 0. 8 以下、より好ましくは 0. 7 以下である。

式 (16) と (17) で表される構造単位の合計の樹脂全体に対する割合 ((k + m) / (k + m + n)) は、前記条件を満たす限りにおいて特に制限されないが、好ましくは 0. 40 ~ 0. 95、より好ましくは 0. 60 ~ 0. 85 である。この割合が少なすぎると (即ち、式 (18) の単位が多すぎる場合には) エッチング耐性が低下することがあり、逆にこの割合が多すぎると (即ち、式 (18) の単位が少なすぎる場合には) 光透過率が減少し感度と解像性が低下する恐れがある。従って、式 (18) で表される構造単位の割合 n は、全構造単位の割合の合計を 1 としたとき、下限が 0. 05、好ましくは 0. 1 であり、上限は、通常 0. 6、より好ましくは 0. 5 である。

また、樹脂中の式 (16) で表される構造単位の割合が高ければ (通常、(k / (k + m)) で表される割合だが 0. 3 以上)、必ずしも前記式 (18) 中の置換基 R₅ は酸不安定性基として有用な基でなくてもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-クロロエチル基など

のような、通常、酸不安定性基として機能しない1位が無置換の置換可アルキル基を用いることができる。

一方、樹脂中の式(16)で表される構造単位の割合が低い場合(通常、 $(k/(k+m))$ で表される割合が0.3未満)、 R_5 は、
 5 酸不安定性基であるのが望ましく、そのような基としては、前記式(1)で表される基が好ましい例として例示される。また、式(18)で表される構造単位の R_5 として1位が無置換の置換可アルキル基を有するものと R_5 として式(20)で表される基を有するものとが重合体中に存在してもよい。

10 本発明の効果を損なわない範囲において、式(16)、(17)及び(18)で表される構造単位以外の構造単位(以下、その他の構造単位という)が重合体中に存在してもよい。ここで言う本発明の効果を損なわない範囲とは、重合体中の構成単位の割合の合計を1としたとき、その他の構造単位の割合は通常上限が0.2、好ま
 15 しくは0.1である。

本発明で樹脂成分として用いられる前記式(16)、(17)及び(18)で表される構造単位を含有する重合体は、常法に従って合成することができる。たとえば、次式(21)



(式中、 R_2 は、水素原子、炭素数1～4の置換可アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基である。)

25 で表されるヒドロキシスチレン系単量体と、次式(22)



5 (式中、 R_4 及び R_5 は、前記式(18)と同じである。)

とを共重合させたのち、常法により、式(21)由来の一部のヒドロキシル基の酸素原子に前記式(1)で表される基を導入する方法が挙げられる。

前記式(1)で表される基を導入する方法は、導入される式(1)
 10 で表される基の二価の有機基Aの種類によって異なる。例えば、式(21)で表される単量体と式(22)で表される単量体との共重合体に塩基性条件下で、多置換アリルハライド反応させれば前記式(1)のAが単結合であるものが得られ、ハロゲン化有機酸の多置換アリルエステルを反応させれば、前記式(1)のAが前記式(4)
 15 で表される基であるものが得られ、また、ハロゲン化アルキルフェノキシ有機酸の多置換アリルエステルを反応させれば前記式(1)のAが前記式(5)で表される基であるものが得られる。

式(21)で表される単量体としては、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-
 20 4-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-3-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレンなどが挙げられる。

式(22)で表される単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、 t -
 25 アルミルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-

ヒドロキシプロピルアクリレート、クロロメチルアクリレート、1-メチルシクロペンチルアクリレート、1-メチルシクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-アミルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ブromoエチルメタクリレート、1-メチルシクロペンチルメタクリレート、1-メチルシクロヘキシルメタクリレートなどが例示される。

10 これらのなかでも、直鎖のアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートおよび前記式（20）で表される基を有する（メタ）アクリレートが好ましい例である。

また、前記式（1）で表される基を導入する際に用いられる多置換アリルハライドの例としては、1, 1-ジメチルアリルブロマイド、1, 2-ジメチルアリルブロマイド、2, 3-ジメチルアリル
15 ブロマイド、3, 3-ジメチルアリルブロマイド、1-メチル-3-エチルアリルブロマイドなどが例示され、また、ハロゲン化有機酸の多置換アリルエステルの例としては、3-メチル-2-ブテニル
20 ブロモアセテート、1-メチル-2-ブテニル ブロモアセテート、1, 1-ジメチル-2-プロペニル ブロモアセテート、1, 1-ジメチル-2-ペンテニル ブロモアセテート、2-シクロヘキセニル
25 ブロモアセテート、3-メチル-2-ブテニル クロロオキサレート、2-ブテニル ブロモアセテート、1-メチル-2-プロペニル ブロモアセテートなどが挙げられる。ハロゲン化アルキルフェノキシ有機酸の多置換アリルエステルの具体例としては、1-メチル-2-ブテニル （4-ブromoメチル）フェノキシアセ

テート、3-メチル-2-ブテニル (4-ブロモメチル) フェノキシアセテート、1, 1-ジメチル-2-プロペニル (4-ブロモメチル) フェノキシアセテート、1, 1-ジメチル-2-ペンテニル (4-ブロモメチル) フェノキシアセテートなどが挙げられる。

式(16)、(17)及び(18)の構造単位を有する重合体の具体例としては、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/メチルアクリレート共重合体、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/3-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレート共重合体、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルアクリレート共重合体、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/ n -ブチルメタクリレート、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エチルメタクリレート、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4/ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート、4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/ n -ブチルメタクリレート、4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)

- シ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エチルメタクリレート、
4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)
スチレン/4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキシエチルメタク
リレート、4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチ
5 ルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロ
ヘキシルメタクリレート、4-(1, 1-ジメチル-2-プロペニ
ルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチ
レン/メチルメタクリレート共重合体、4-(1, 1-ジメチル-
2-プロペニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒ
10 ドロキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、4-(1, 1-
ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチ
レン/4-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、
4-(1, 1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチル
オキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリ
15 レート共重合体、4-(1, 1-ジメチル-2-プロペニルオキシ
カルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-
メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体、4-(2-シク
ロヘキセニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/3-ヒド
ロキシスチレン/エチルメタクリレート共重合体、4-[4-(3-
20 -メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) ベンジル
オキシ] スチレン/4-ヒドロキシスチレン/メチルメタクリレー
ト共重合体、4-[4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボ
ニルメチルオキシ) ベンジルオキシ] スチレン/4-ヒドロキシス
チレン/1-メチルシクロペンチルメタクリレート共重合体、4-
25 [4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)
ベンジルオキシ] スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチル

シクロヘキシルメタクリレート共重合体、4-[4-(1,1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチルオキシ)ベンジルオキシ]スチレン/3-ヒドロキシスチレン/n-プロピルメタクリレート共重合体、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルカルボニルオキシメチルオキシ)スチレン/2-ヒドロキシスチレン/メチルアクリレート共重合体、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルオキシメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート共重合体などが例示される。

前記の式(17)及び(19)で表される構造単位を有する共重合体は、好ましくは、前記式(17)の構造単位を与えることができる単量体と、式(1)で表される基を有する(メタ)アクリル酸系化合物とを共重合することにより得ることができる。即ち、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基の水素原子が、一般式(1)でAが二価の有機基であるような置換アリルオキシ基(置換アリルオキシ基を含む基)によって置換された化合物である。本発明の目的を損なわない範囲内において、第三成分として、式(18)で表される構造単位などの他の構造単位が存在していてもよい。具体例としては、4-ヒドロキシスチレン/3-メチル-2-ブテニル(メタ)クリレート共重合体などを挙げることができる。式(17)及び(19)で表される各構造単位の割合m及びpは、感度、解像度、パターン形状などの特性からみて、これらの合計を1としたとき、通常、 $0.40 \leq m \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq p \leq 0.60$ である。

光酸発生剤 (b)

本発明において用いられる活性光線の照射により酸を生成可能な化合物(b)は、活性光線(活性化放射線)に照射(露光)される

とブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質（以下、PAG
という）であれば特に制限はなく、オニウム塩、ハロゲン化有機化
合物、キノンジアジド化合物、 α , α ビス（スルホニル）ジアゾメ
タン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化
5 合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化
合物、有機酸イミド化合物など公知のものをを用いることができる。

オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、トリフ
ェニルヨードニウム、トリフレートなどのヨードニウム塩、トリフ
ェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニ
10 ウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などが挙げられる。

ハロゲン化有機化合物としては、ハロゲン含有オキサジアゾール
系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセト
フェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲ
ン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、
15 ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化
合物、ハロゲン含有トリアゾール系化合物、ハロゲン含有2-ピロ
ン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有
脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スル
フェニルハライド化合物などが挙げられる。具体的には、トリス（2, -
20 3-ジブロモプロピル）ホスファート、トリス（2, 3-ジブロモ
-3-クロロプロピル）ホスフェート、テトラブロモクロロブタン、
ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシク
ロドデカン、ヘキサブロモビフェニル、アリルトリブロモフェニル
エーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェ
25 ノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス（クロロエチル）
エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス（ブロモエチル）

エーテル、ビスフェノールAのビス(2, 3-ジクロロプロピル)
 エーテル、ビスフェノールAのビス(2, 3-ジブロモプロピル)
 エーテル、テトラクロロビスフェノールAのビス(2, 3-ジクロ
 ロプロピル) エーテル、テトラブロモビスフェノールAのビス(2,
 5 3-ジブロモプロピル) エーテル、テトラクロロビスフェノールS、
 テトラブロモビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールSの
 ビス(クロロエチル) エーテル、テトラブロモビスフェノールSの
 ビス(ブロモエチル) エーテル、ビスフェノールSのビス(2, 3-
 ジクロロプロピル) エーテル、ビスフェノールSのビス(2, 3-
 ジブロモプロピル) エーテル、トリス(2, 3-ジブロモプロピ
 10 ル) イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-
 ジブロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-(2-ヒドロキ
 シエトキシ)-3, 5-ジブロモフェニル) プロパンなどのハロゲ
 ン系難燃剤やジクロロジフェニルトリクロロエタン、ペンタクロロ
 フェノール、2, 4, 6-トリクロロフェニル 4-ニトロフェ
 15 ニルエーテル、2, 4-ジクロロフェニル 3'-メトキシ-4'-
 ニトロフェニルエーテル、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、4,
 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、1, 1-ビス(4-クロロフェ
 ニル) エタノール、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2,
 20 2, 2-トリクロロエタノール、2, 3, 4', 5-テトラクロロ
 ジフェニルスルフィド、2, 4, 4', 5-テトラクロロジフェニ
 ルスルホンなどの有機クロロ系農薬などを例示することができる。

キノンジアジド化合物の具体例としては、1, 2-ベンゾキノ
 ンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジ
 25 アジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジ
 アジド-5-スルホン酸エステル、2, 1-ナフトキノンジ
 アジド-4-スル

ホン酸エステル、2, 1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸
エステルのようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルや1,
2-ベンゾキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,
2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,
5 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1,
2-ナフトキノン-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1,
2-ベンゾキノン-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等の
キノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物としては、未
10 置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニ
ル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α ,
 α -ビス(スルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。

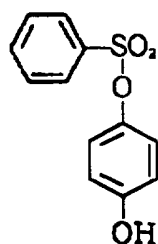
α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物の具体例
としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル
15 基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基
を有する α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタンなどが挙げ
られる。

スルホン化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対
称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香
20 族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化
合物などが挙げられる。

有機酸エステルとしては、カルボン酸エステル、スルホン酸エス
テル、リン酸エステルなどが挙げられ、有機酸アミドとしては、カ
ルボン酸アミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどが挙げられ、
25 有機酸イミドとしては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リ
ン酸イミドなどが挙げられる。

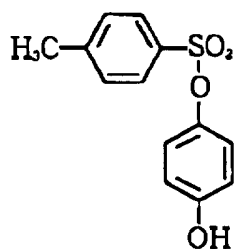
有機酸エステルの内、特に、スルホン酸エステルが有効である。
スルホン酸エステルの好ましい具体例としては、下記の式(23)～(27)のような多価フェノールの部分スルホン酸エステル化合物を用いることができる。

5



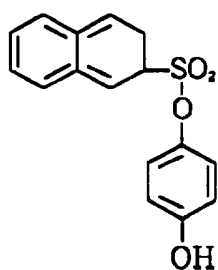
(23)

10



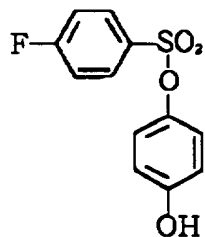
(24)

15



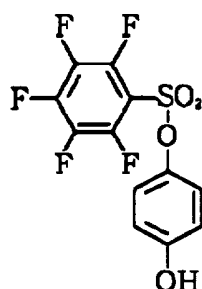
(25)

20



(26)

25



(27)

5

このようなスルホン酸エステルは、師範の化合物から常法にしたがって合成することができる。

これらのPAGは、単独で使用しても2種類以上を混合して用いてもよい。これらのPAGの配合量は、本発明で用いる酸により開裂可能な基を有する重合体(a) 100重量部に対して、下限は通常0.01重量部、好ましくは0.2重量部であり、上限は通常50重量部、好ましくは30重量部である。0.01重量部未満ではパターンの形成が不可能となり、50重量部を超えると現像残が発生し易くなったり、パターン形状が悪化するなどの問題が生じ、いずれの場合もレジストの性能上好ましくない。

15

有機溶剤など

本発明のレジスト組成物は、溶剤に溶解させて用いる。溶剤は、一般にレジスト組成物用の溶剤として使用されているものを用いることができ、具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ブ

20

25

ロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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ブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒などが例示され、これらは単独または2種類以上を混合して用いてもよい。これらの有機溶剤は、各成分が均一に溶解するに足る量で使用される。

本発明においては、添加剤として、レジスト組成物に一般に添加されているもの、例えば、界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤など相溶性のある添加剤を含有させることができる。

本発明のレジスト組成物は、現像液として、通常、アルカリ水溶

液を用いるが、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液；ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑止剤などを添加することができる。

15 本発明のレジスト組成物は、上述のような重合体（a）、光酸発生剤（b）のほか、必要に応じて添加剤を含むものであり、通常これらを溶剤に溶解させたものをレジスト組成物溶液として用いられる。

20 例えば、この溶液をシリコンウエハーなどの基板表面に常法により塗布した後、溶剤を乾燥除去することによりレジスト膜を形成することができる、このときの塗布方法としては、特にスピンコーティングが賞用される。

パターン形成のための露光は、遠紫外線やKrFエキシマレーザー、電子線をレジスト膜へ照射することに行われ、さらに熱処理（露光後ベーク）を行うと、より高感度化することができる。

次に、樹脂結合剤（A）、光酸発生剤（B）及び酸により開裂可

能な基を有する化合物 (C) の 3 成分を必須成分として含むレジスト組成物について説明する。

樹脂結合剤 (A)

本発明で用いられる樹脂結合剤 (A) は、アルカリ現像液に可溶
5 な樹脂、あるいは酸不安定性基を有し、その分解によりアルカリ現像液に可溶となり得る樹脂であればどのようなものでも使用可能である。例えば、ノボラック樹脂、部分水素添加ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリヒドロキシスチレンなどが挙げられ、さらにフェノール性水酸基を有する単量体とスチレン
10 誘導体、(メタ) アクリル酸誘導体などとの共重合体、フェノール性水酸基を有する単量体を 2 種類以上共重合させた樹脂などであってもよい。

また、上記樹脂を酸不安定性基や酸不安定性基を含む基によって修飾した樹脂 (以下、修飾樹脂という) でもよく、解像性の良好な
15 コントラストの高い特性を得るためには、修飾樹脂のほうが好ましい。酸不安定性基は、酸により開裂可能な基として公知のものが挙げられ、具体的には *t*-ブチル、*t*-アミル、1-メチルシクロペンチルあるいは1-メチルシクロヘキシルなどの3級アルキルのエーテル、エステル、またはカーボネートが挙げられる。そのほか、置
20 換基を有するアリル基のエーテル、エステルまたはカーボネートも有用な酸不安定性基となる。

上述の樹脂の分子量は、特に制限されるものではないが、解像度の点から上限は好ましくは100,000、より好ましくは30,000であり、成膜性の点から下限は好ましくは1,000、より
25 好ましくは2,000である。本発明で用いられる樹脂は、常法によって得ることができるものでよい。

光酸発生剤 (B)

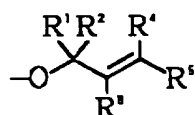
活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (B) としては、前記のものが使用できる。

化合物 (C)

- 5 本発明で用いられる酸により開裂可能な基を有する化合物 (C) は、少なくとも1個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する化合物であり、この置換アリルオキシ基を含む基としては、酸により分解される酸不安定性基として機能する限り如何なる基であつてもよく、その具体例としては、前記式 (1) で表される基を
10 挙げることができる。

化合物 (C) の場合には、置換アリルオキシ基が直接化合物に結合しているものの方が合成が容易であり、その場合、置換アリルオキシ基を含む基は、下記の式 (28) で表される置換アリルオキシ基基である。

15



(28)

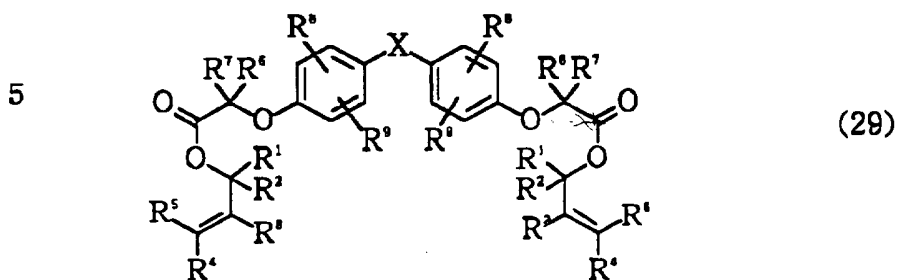
20

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、かつ、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ のうち少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、及び R^4 と R^5 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。各置換基とも炭素数は、それぞれ12以下である。)

- 化合物 (C) は、芳香族化合物または少なくとも2個の環を有する炭素数10以上の有機化合物に、少なくとも1個の置換基を持つ置換アリルオキシ基が直接あるいは二価の有機基を介して結合した
25

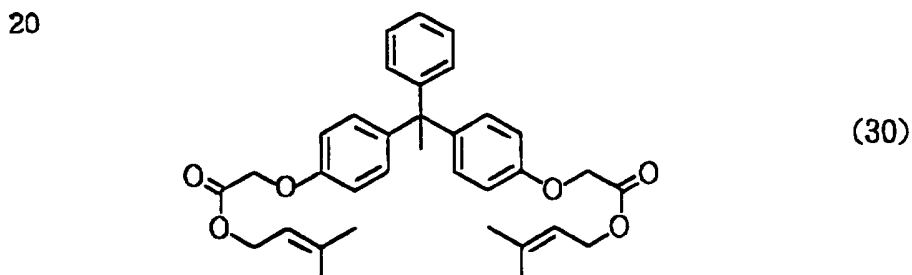
構造の化合物であることが好ましい。

本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例としては、次式(29)で表される化合物を挙げることができる。

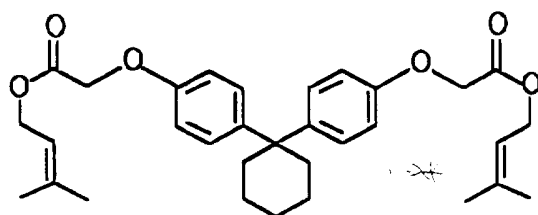


(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、
 10 ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^5$ のうちの少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^3 と R^5 、 R^1 と R^6 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。 $R^6 \sim R^7$ は、水素原子または置換可アルキル基である。 $R^6 \sim R^7$ は、
 15 水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、またはニトロ基である。 X は、二価の有機基である。各置換基とも炭素数はそれぞれ12以下である。)

このような化合物の具体例としては、式(30)～(46)の化合物を挙げることができる。

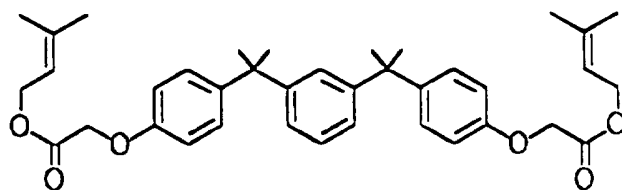


34



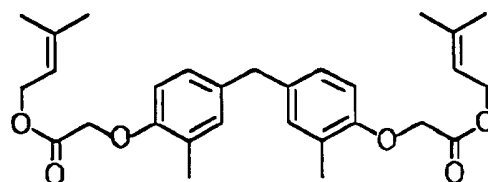
(31)

5



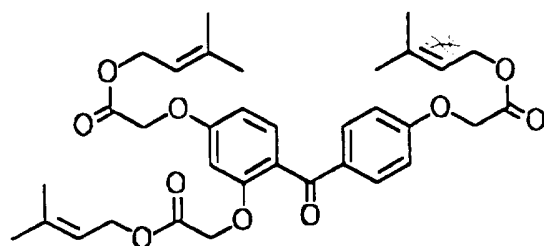
(32)

10



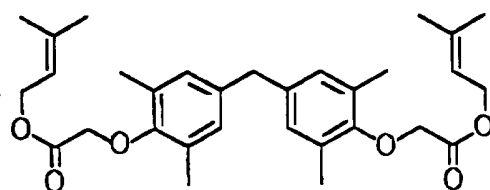
(33)

15



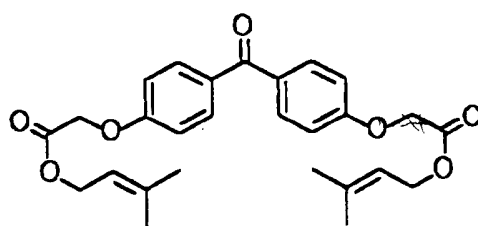
(34)

20



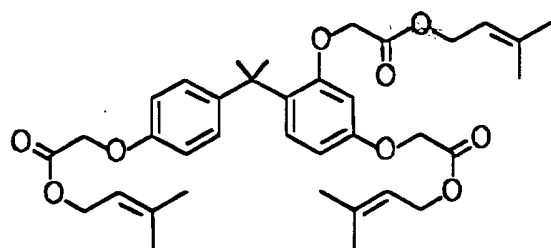
(35)

25



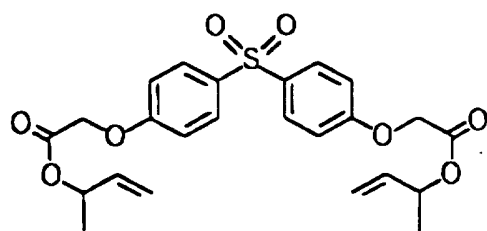
(36)

35



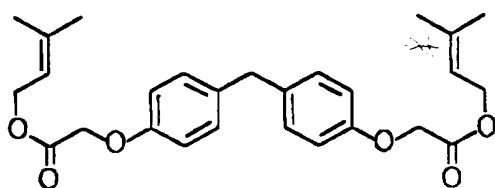
(37)

5



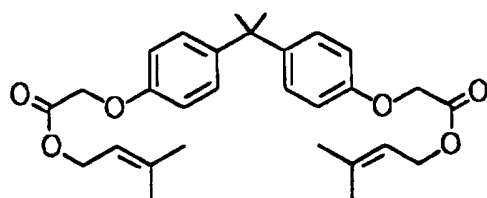
(38)

10



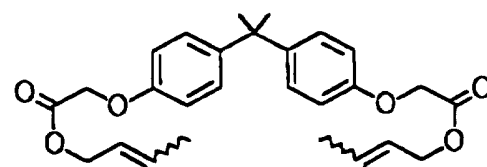
(39)

15



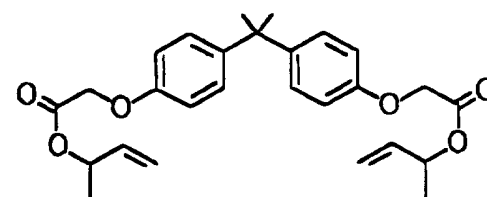
(40)

20

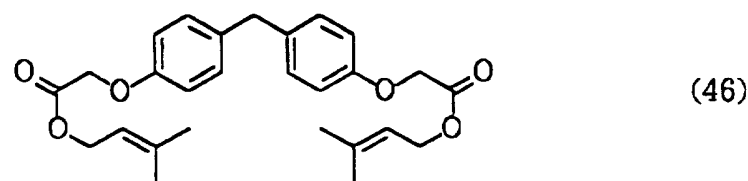
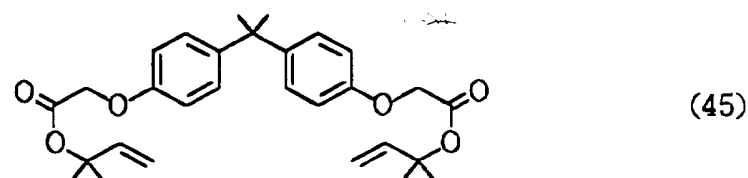
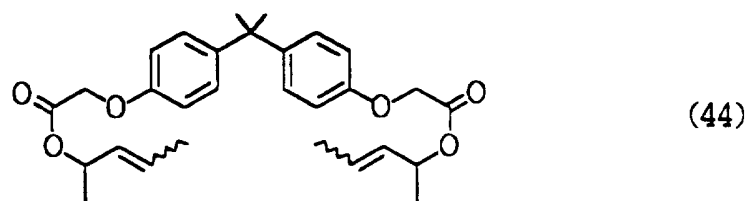
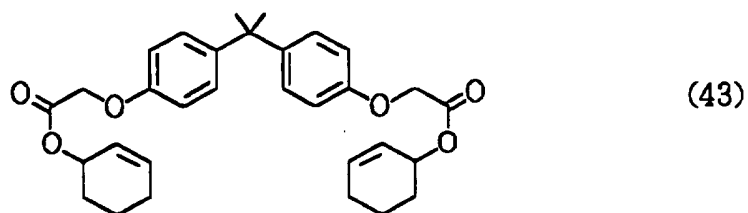


(41)

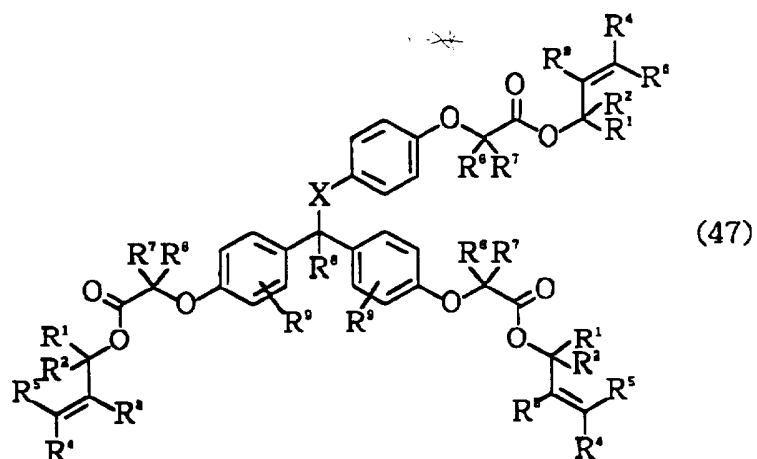
25



(42)

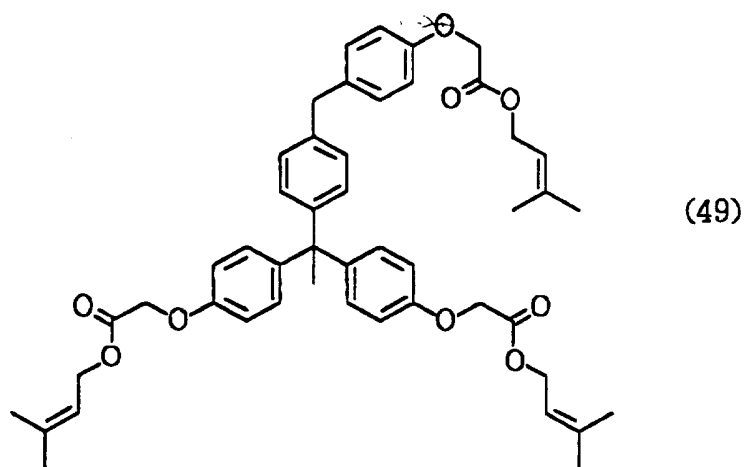
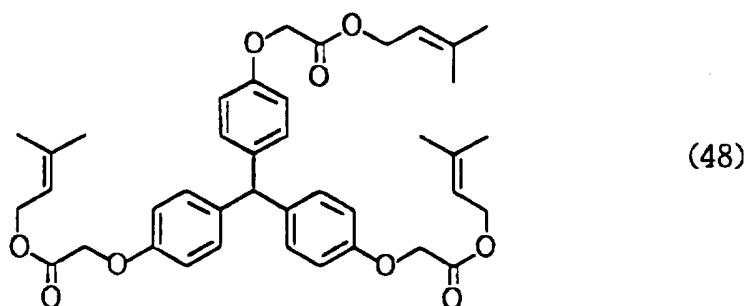


本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例としては、次式（４７）で表される化合物を挙げることができる。

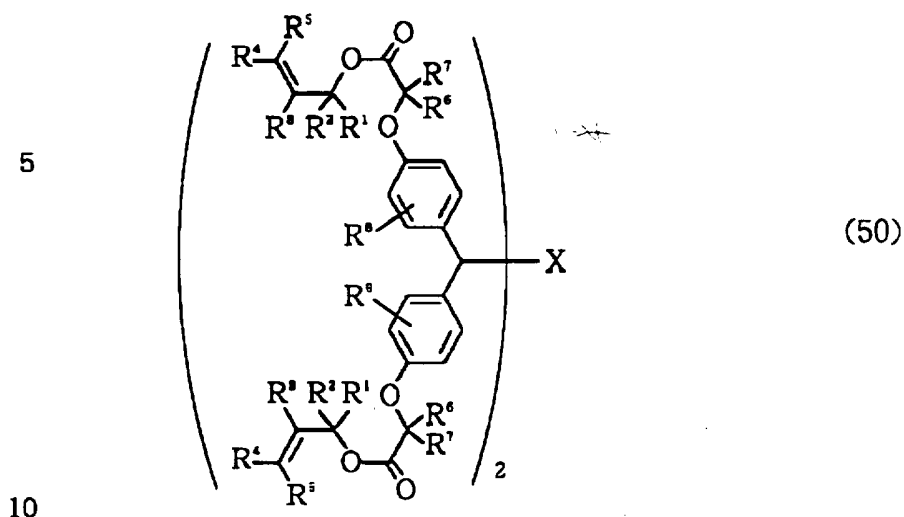


(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^5$ のうちの少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^2 と R^5 、 R^3 と R^6 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。 $R^6 \sim R^8$ は、水素原子またはアルキル基であり、 R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基であり、 X は、二価の有機基である。各置換基とも炭素数はそれぞれ12以下である。)

このような化合物の具体例としては、式(48)～(49)の化合物を挙げることができる。

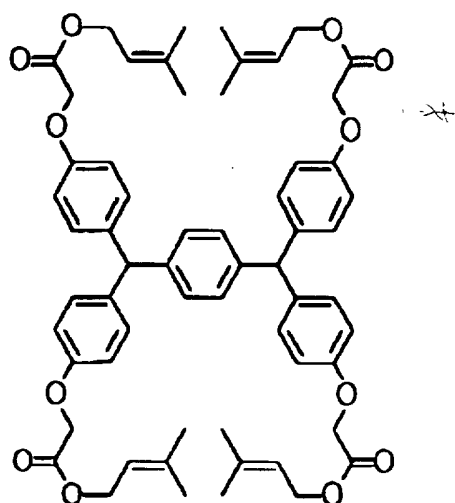


本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例としては、次式(50)で表される化合物を挙げることができる。

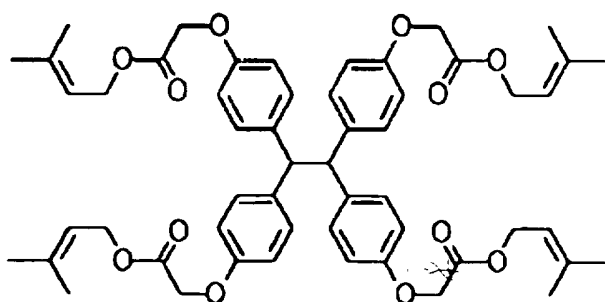


(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^5$ のうちの少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^8 と R^5 、 R^4 と R^6 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。 $R^6 \sim R^7$ は、水素原子またはアルキル基であり、 $R^8 \sim R^9$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基であり、 X は、単結合または二価の有機基である。各置換基とも炭素数はそれぞれ12以下である。)

20 このような化合物の具体例としては、式(51)～(52)の化合物を挙げることができる。

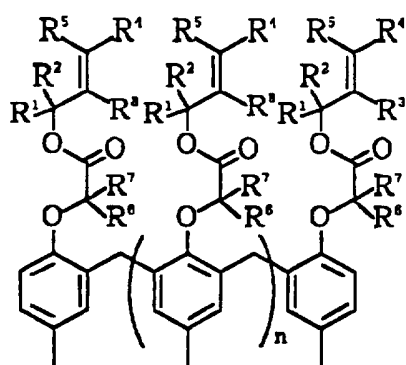


(51)



(52)

本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例と
 しては、次式(53)で表される化合物を挙げることができる。

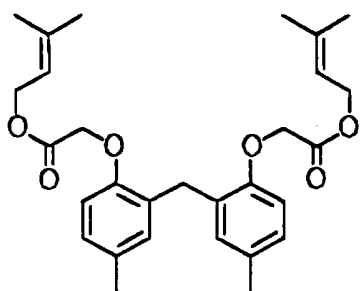


(53)

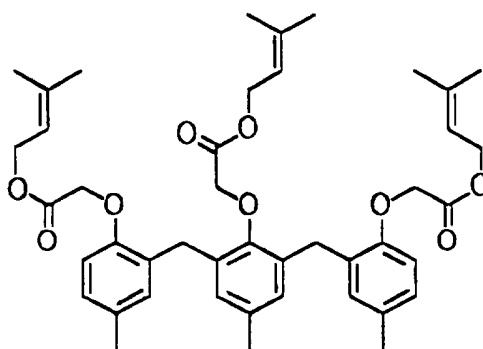
(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、
 ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置
 換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^5$
 のうちの少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、
 R^3 と R^6 、 R^5 と R^8 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。

R⁶ ~ R⁷ は、水素原子またはアルキル基である。n は、整数であり、好ましくは 1 ~ 10 である。各置換基とも炭素数は、それぞれ 12 以下である。)

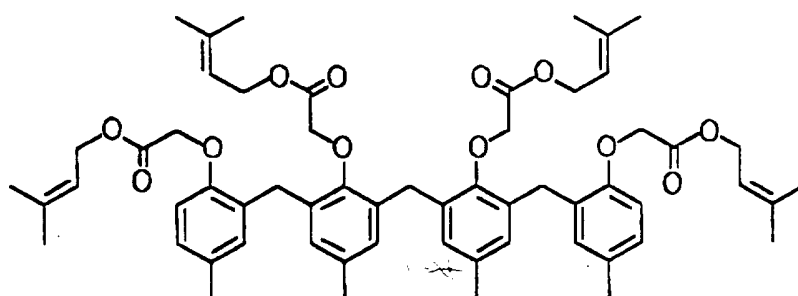
このような化合物の具体例としては、式 (54) ~ (57) の化合物を挙げることができる。



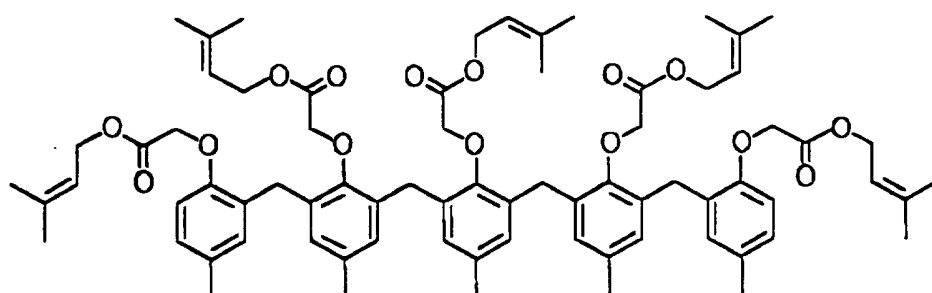
(54)



(55)



(56)



(57)

本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例としては、次式（５８）で表される化合物を挙げることができる。



5

（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ のうちの少なくとも１つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^3 と R^5 、 R^4 と R^6 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。各置換基とも炭素数は、それぞれ１２以下である。 R^6 は、少なくとも２個の環を有する炭素数１０以上の一価の有機基である。）

10

このような化合物の具体例としては、式（５９）～（６１）の化合物を挙げることができる。

15



20

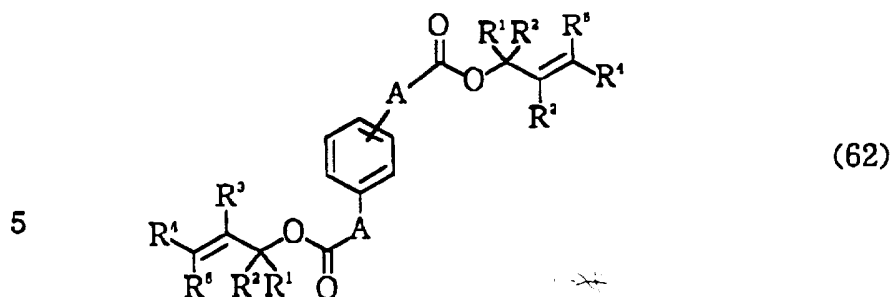


25



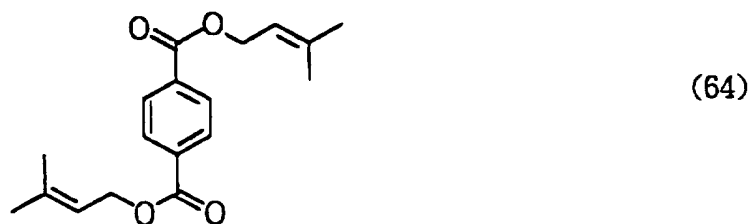
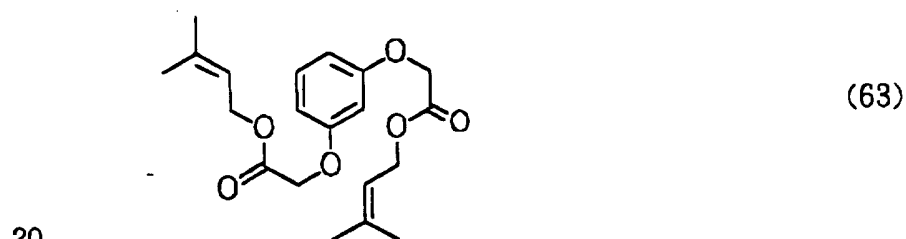
本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例と

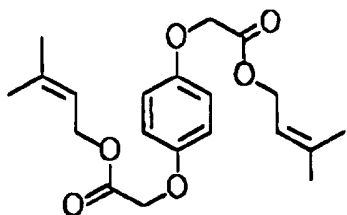
しては、次式（62）で表される化合物を挙げることができる。



（式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、
ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置
換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^6$
10 のうちの少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、
 R^8 と R^5 、 R^4 と R^5 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。
 A は、単結合または二価の有機基である。各置換基とも炭素数は、
それぞれ12以下である。）

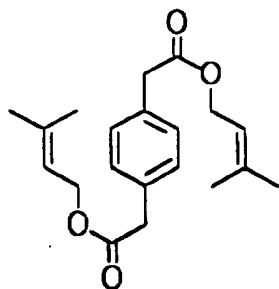
15 このような化合物の具体例としては、式（63）～（66）の化
合物を挙げるることができる。





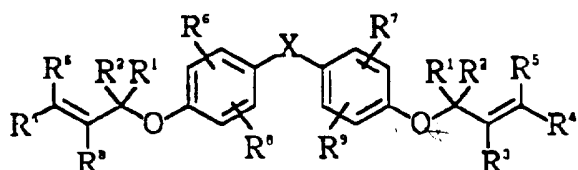
(65)

5



(66)

10 本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例としては、次式(67)で表される化合物を挙げることができる。

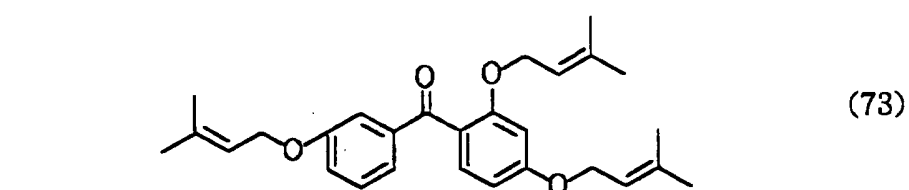
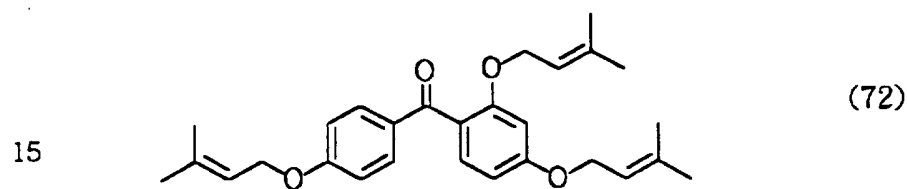
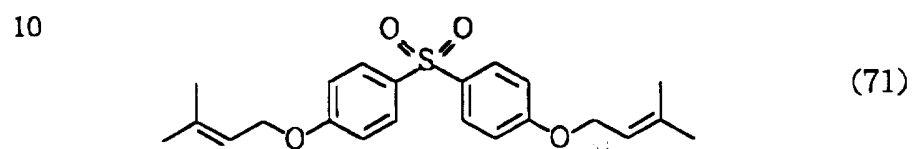
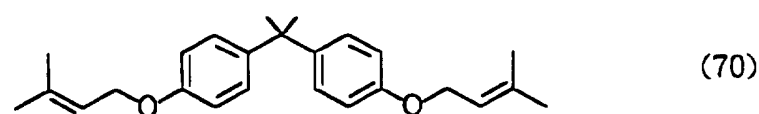
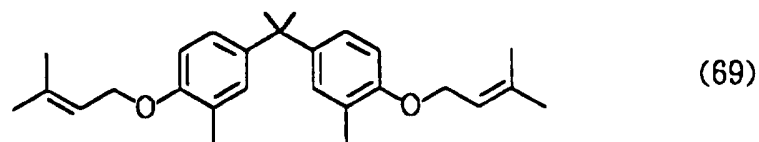
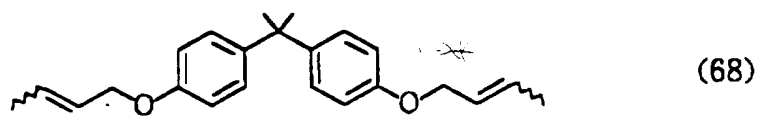


(67)

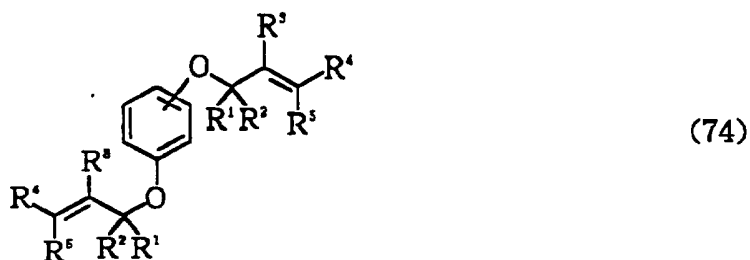
15

(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^5$ のうちの少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^2 と R^5 、 R^3 と R^6 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。 $R^6 \sim R^9$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、ニトロ基であり、 X は、二価の有機基である。各置換基とも炭素数はそれぞれ12以下である。)

20 25 このような化合物の具体例としては、式(68)～(73)の化合物を挙げることができる。



本発明の好ましい置換アリルオキシ基を有する化合物の具体例としては、次式（74）で表される化合物を挙げることができる。



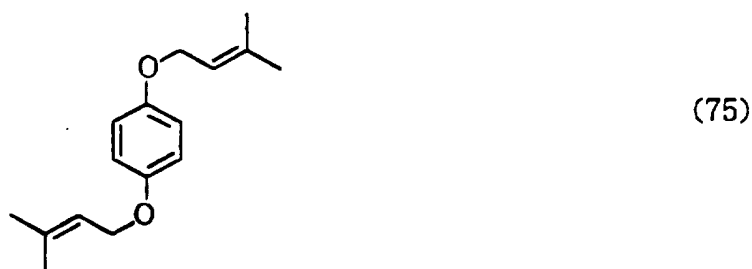
5

(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、 $R^1 \sim R^6$ のうちの少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^3 と R^6 、 R^2 と R^5 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。 X は、二価の有機基である。各置換基とも炭素数はそれぞれ12以下である。)

10

このような化合物の具体例としては、式(75)～(76)の化合物を挙げることができる。

15



20



前記一般式において、 $R^1 \sim R^6$ の置換基の具体例は、式(1)と同様の基が挙げられ、中でも炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

25

一般式(29)における $R^6 \sim R^9$ 、一般式(47)における $R^6 \sim$

R⁸、及び一般式(50)及び(53)におけるR⁶～R⁷の置換基としては、水素原子のほか、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

これらの一般式において、Xで表される二価の有機基の具体例としては、-SO₂-、-C(=O)-、次式(77)、



(式中、mは、0または1である。)

次式(78)、



(式中、R¹¹～R¹²は、水素原子、アルキル基、フェニル基、またはR¹¹とR¹²とが一緒になって環を形成してもよい。各置換基とも炭素数は、それぞれ12以下である。)

15 が挙げられ、式(78)のR¹¹及びR¹²の好ましい例としては、水素原子、メチル基、フェニル基、及びR¹¹とR¹²とが一緒になってシクロヘキシル環を形成したものが挙げられる。

一般式(62)においてAで表される二価の有機基の具体例としては、前記式(78)や次式(79)



(式中、R¹¹～R¹²は、水素原子または炭素数12以下のアルキル基である。)

25 が挙げられる。

上記各置換基としてアルキル基を選択する場合、合成の容易さか

らメチル基が特に好ましい。

前記化合物のうち、特に、式(40)～(45)、(48)、(52)、(58)、(65)、(71)、(72)、及び(76)は好ましい化合物である。

- 5 本発明において用いられる置換アリルオキシ基を含む基を有する化合物(C)は、単独で使用しても2種類以上を混合して用いても良い。これらの化合物の配合量は、樹脂結合剤(A)100重量部に対して、下限は通常2重量部、好ましくは8重量部であり、上限は100重量部、好ましくは80重量部である。2重量部未満では
- 10 パターンの形成が不可能となる場合があり、また、100重量部を超えると成膜性が悪化するなどの弊害が生じるため、いずれも好ましくない。

- 本発明のレジスト組成物の配合割合は、成分(A)100重量部に対して、成分(B)が0.01～60重量部、好ましくは0.2
- 15 ～30重量部であり、成分(C)が2～100重量部、好ましくは8～80重量部である。成分(B)の割合が過小であるとパターンの形成が不可能となり、過大であると現像残が発生し、また、パターン形状が悪化する。

- 酸により開裂可能な基を有する化合物(C)は、活性光線の照射
- 20 により酸を生成可能な化合物(B)に由来する酸の存在下に置換アリルオキシ基が開裂して、樹脂結合剤(A)をアルカリ可溶性にするか、そのアルカリ可溶性を高めるものである。

- 成分(A)～(C)を含むレジスト組成物は、有機溶剤に均一に溶解して使用される。溶剤やその他の添加剤、現像方法などは、前
- 25 記したのと同様である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

〔参考例 1〕 3-メチル-2-ブテニル プロモアセテートの合成

5 3-メチル-2-ブテン-1-オール 43.9 g (0.51 mol)、
トリエチルアミン 51.6 g (0.51 mol)、ジクロロメタン
300 ml を 1 リットル フラスコ に仕込み 0℃ に冷却した。これを
0℃ 下で 攪拌しながら、プロモアセチルブロマイド 100.9 g (0.
50 mol) を 1 時間かけて滴下し、さらに室温で 3 時間攪拌を続
10 けた。得られた反応液から固形分をろ過し、3 回水洗後、蒸留し、
66.5 g の 3-メチル-2-ブテニル プロモアセテートを得た。

〔参考例 2〕 1-メチル-2-ブテニル プロモアセテートの合成

3-メチル-2-ブテン-1-オールの代わりに 3-ペンテン-
2-オール 43.9 g (0.51 mol) を用いる他は、参考例 1
15 と同様の方法により 48.5 g の 1-メチル-2-ブテニル プロ
モアセテートを得た。

〔参考例 3〕 1,1-ジメチル-2-プロペニル プロモアセテ
ートの合成

3-メチル-2-ブテン-1-オールの代わりに 2-メチル-3-
20 -ブテン-2-オール 43.9 g (0.51 mol) を用いる他は、
参考例 1 と同様の方法により 25.4 g の 1,1-ジメチル-2-
プロペニル プロモアセテートを得た。

〔参考例 4〕 2-シクロヘキセニル プロモアセテートの合成

3-メチル-2-ブテン-1-オールの代わりに 2-シクロヘキ
25 セン-1-オール 50.0 g (0.51 mol) を用いる他は、参
考例 1 と同様の方法により 50.4 g の 2-シクロヘキセニル プ

ロモアセテートを得た。

[参考例 5] 3-メチル-2-ブテニル 4-(プロモメチル) フェノキシアセテートの合成

参考例 1 で得られた 3-メチル-2-ブテニル プロモアセテート 20.7 g (0.10 mol)、4-ヒドロキシベンジルアルコール 12.4 g (0.10 mol)、無水炭酸カリウム 15.2 g (0.11 mol)、ヨウ化カリウム 18.3 g (0.11 mol)、アセトン 150 ml を 500 ml のフラスコに仕込み、攪拌しながら 7 時間還流させた。得られた反応液から固形分をろ過し、3 回水洗後、濃縮し、3-メチル-2-ブテニル 4-(ヒドロキシメチル) フェノキシアセテート 24.0 g を得た。次に、ここで得られたアセテート 24.0 g (0.096 mol)、臭化ナトリウム 20.6 g (0.20 mol)、ピリジン 9.4 g (0.12 mol)、ジメチルホルムアミド 150 ml を 500 ml のフラスコに仕込み、0℃に冷却した。これを 0℃下で攪拌しながら、メシルクロライド 13.7 g (0.12 mol) を 1 時間かけて滴下し、さらに 0℃で 6 時間攪拌を続けた。得られた反応液から固形分をろ過し、3 回水洗後、濃縮後、カラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：n-ヘキサン/酢酸エチル = 10/1）に付し、3-メチル-2-ブテニル 4-(プロモメチル) フェノキシアセテート 11.8 g を得た。

[参考例 6] 1,1-ジメチル-2-プロペニル (4-プロモメチル) フェノキシアセテートの合成

参考例 1 で得られたエステルの代わりに参考例 3 で得られた 1,1-ジメチル-2-プロペニル プロモアセテート 20.7 g (0.10 mol) を用いる以外は、参考例 5 と同様の方法により 10.9 g の 1,1-ジメチル-2-プロペニル (4-プロモメチル)

フェノキシアセテートを得た。

[参考例 7] 3-メチル-2-ブテニル クロロオキザレートの合成

オキザリルクロライド 25.4 g (0.20 mol)、n-ヘプ
5 タン 250 ml を 1 リットルナス型フラスコに仕込み、室温で窒素
をバブリングさせながら、3-メチル-2-ブテン-1-オール
21.5 (0.25 mol) を 3 時間かけて滴下し、さらに 2 時間
攪拌を続ける。その後、反応液を濃縮し、蒸留を行い、11.6 g
の 3-メチル-2-ブテニル クロロオキザレートを得た。

10 [参考例 8] 2-ブテニル ブロモアセテートの合成

3-メチル-2-ブテン-1-オールの代わりに 2-ブテン-1-
オール 36.8 g (0.51 mol) を用いる他は、参考例 1 と
同様の方法により 50.2 g の 2-ブテニル ブロモアセテートを
得た。

15 [参考例 9] 1-メチル-2-プロペニル ブロモアセテートの合
成

3-メチル-2-ブテン-1-オールの代わりに 3-ブテン-2-
オール 36.8 g (0.51 mol) を用いる他は、参考例 1 と
同様の方法により 27.2 g の 1-メチル-2-プロペニル ブロ
20 モアセテートを得た。

[参考例 10] 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル
化 水素添加ポリヒドロキシスチレンの合成

10%水素添加ポリヒドロキシスチレン 12.0 g (Mw = 4,
900)、DMF 100 ml を 500 ml フラスコに仕込み溶解さ
25 せた。ここに、3-メチル-2-ブテニル ブロモアセテート 4.
1 g (0.02 mol)、無水炭酸カリウム 6.9 g (0.05 mol)、

ヨウ化カリウム 8.3 g (0.05 mol) を添加し、窒素気流下 50℃ で 10 時間攪拌した。その後反応液を冷却し、塩類をろ過で除いた後、水中に注ぎ析出した沈殿物を回収した。この沈殿物を 0.1% 塩酸及び水で 3 回ずつ洗浄し、乾燥後 13.7 g の重合体 3-メチルー 2-ブテニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリヒドロキシスチレンを得た。得られた重合体は GPC 分析の結果、 $M_w = 5,640$ であった。また、この重合体の ^1H-NMR スペクトル解析の結果、ヒドロキシル基の修飾率は 15% であった。

[参考例 11] 4-ヒドロキシスチレン / t-ブチル メタクリレート共重合体の合成

4-ヒドロキシスチレン 72.1 g (0.60 mol)、t-ブチル メタクリレート 17.1 g (0.12 mol)、アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g (0.009 mol)、ジオキサン 150 ml を 500 ml フラスコに仕込み、窒素気流下 80℃ で 20 時間攪拌を行った。得られた反応液を 5 リットルのキシレン中に投入し、生じた沈殿物をろ過した。得られた沈殿物を 200 ml のジエチルエーテルに溶解させ、3 リットルの n-ヘキサンに投入し、生じた沈殿物をろ過した (再沈操作)。この再沈操作を 3 回繰り返し、乾燥後 26.3 g の 4-ヒドロキシスチレン / t-ブチル メタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は GPC 分析の結果、 $M_w = 6,410$ であった。また、この重合体の ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-ヒドロキシスチレン / t-ブチル メタクリレートの共重合比率は 71 / 29 であった。

[合成例 1] 3-メチルー 2-ブテニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリビニルフェノールの合成

10% 水素添加ポリビニルフェノール 12.0 g ($M_w = 4,950$)、

ジメチルホルムアミド 100 ml を 500 ml フラスコに仕込み、溶解させた。ここに参考例 1 で得た 3-メチル-2-ブテニル プロモアセテート 6.2 g (0.03 mol)、無水炭酸カリウム 6.9 g (0.05 mol)、ヨウ化カリウム 8.3 g (0.05 mol) を添加し、50℃で8時間攪拌した。その後、反応液を冷却し、水中に注ぎ、析出した沈殿物をろ別した。この沈殿物を 0.1% 塩酸及び水で3回ずつ洗浄し、乾燥後、13.1 g の 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC 分析の結果、 $M_w = 6,310$ であった。また、この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は 26% であった。

〔合成例 2〕 1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールの合成

参考例 1 で得られたエステルの代わりに参考例 2 で得られた 1-メチル-2-ブテニル プロモアセテート 6.2 g (0.03 mol) を用いるほかは、合成例 1 と同様の方法により 11.8 g の 1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC 分析の結果、 $M_w = 6,270$ であった。また、この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は 25% であった。

〔合成例 3〕 1,1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニル化水素添加ポリビニルフェノールの合成

参考例 1 で得られたエステルの代わりに参考例 2 で得られた 1,1-ジメチル-2-プロペニル プロモアセテート 6.2 g (0.03 mol) を用いるほかは合成例 1 と同様の方法により 12.2 g の 1,1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニル化水素添加

ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,290$ であった。また、この樹脂を ^1H-NMR スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は26%であった。

〔合成例4〕 2-シクロヘキセニルオキシカルボニルメチル化水素

5 添加ポリビニルフェノールの合成

参考例1で得られたエステルの代わりに参考例4で得られた2-シクロヘキセニル ブロモアセテート6.6g (0.03mol)を用いる他は、合成例1と同様の方法により10.9gの2-シクロヘキセニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,340$ であった。また、この樹脂を ^1H-NMR スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は25%であった。

〔合成例5〕 4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)ベンジル化水素添加ポリビニルフェノールの合成

15 参考例1で得られたエステルの代わりに参考例5で得られた2-メチル-2-ブテニル 4-(プロモメチル)フェノキシアセテート9.4g (0.03mol)を用いる他は、合成例1と同様の方法により17.4gの4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)ベンジル化水素添加ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC分析の結果、 $M_w = 7,510$ であった。また、この樹脂を ^1H-NMR スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は25%であった。

〔合成例6〕 4-(1,1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチルオキシ)ベンジル化水素添加ポリビニルフェノールの

25 合成

参考例1で得られたエステルの代わりに参考例6で得られた1,

1-ジメチル-2-プロペニル 4-(ブロモメチル)フェノキシ
アセテート 9.4 g (0.03 mol) を用いる他は、合成例 1 と
同様の方法により 17.2 g の 4-(1,1-ジメチル-2-プロ
ペニルオキシカルボニルメチルオキシ)ベンジル化水素添加ポリビ
5 ニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC 分析の結果、 M_w
= 7,420 であった。また、この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで
解析したところ、水酸基の修飾率は 24% であった。

〔合成例 7〕 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化
ポリビニルフェノールの合成

10 10% 水素添加ポリビニルフェノールの代わりに、ポリビニルフ
ェノール ($M_w = 4,800$) を 12.0 g を用いる他は、合成例
1 と同様の方法により 12.1 g の 3-メチル-2-ブテニルオキ
シカルボニルメチル化ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂
は、GPC 分析の結果、 $M_w = 6,220$ であった。また、この樹
15 脂を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は 28
% であった。

〔合成例 8〕 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルカルボニ
ル化ポリビニルフェノールの合成

ポリビニルフェノール ($M_w = 4,800$) 12.0 g、THF 100 ml
20 を 300 ml ナス型フラスコに仕込み、溶解後、トリエチルアミン
10.1 g (0.1 mol) を添加する。この溶液を 0℃ に冷却し、
攪拌しながら参考例 7 で得られた 3-メチル-2-ブテニル クロ
ロオキサレート 12.4 g (0.07 mol) を 1 時間かけて滴下
し、その後更に 0℃ で 3 時間攪拌を続けた。反応終了後、反応液中
25 の析出物を濾過により除去し、3% 炭酸水素ナトリウム水溶液中に
注ぎ、沈殿物を濾別した。この沈殿物を 0.1% 塩酸、水でそれぞ

れ 3 回つつ洗浄、真空乾燥後、15.9 g の 3-メチル-2-ブテ
ニルオキシカルボニルカルボニル化ポリビニルフェノールが得られ
た。得られた樹脂は、GPC 分析の結果、 $M_w = 6,420$ であっ
た。また、この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで解析したところ、水
5 酸基の修飾率は 31% であった。

〔合成例 9〕 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニル化ポリビ
ニルフェノールの合成

ポリビニルフェノール ($M_w = 4,800$) 12.0 g、THF 200 ml
を 500 ml ナス型フラスコに仕込み、溶解後、トリエチルアミン
10 9.1 g (0.09 mol) を加えて -30°C に冷却した。ここに
3-メチル-2-ブテニル クロロフォーマート 7.4 g (0.05 mol)
を -30°C で 1 時間かけて滴下し、滴下後、更に -30°C で 5 時間
の攪拌を行った。その後、反応液を 3% 炭酸水素ナトリウム水溶液
中に注ぎ、析出した沈殿物を濾別した。この沈殿物を 0.1% 塩酸
15 及び水で 3 回つつ洗浄し、乾燥後、13.8 g の 3-メチル-2-
ブテニルオキシカルボニル化ポリビニルフェノールを得た。得られ
た樹脂は GPC 分析の結果、 $M_w = 6,090$ であった。また、こ
の樹脂を $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾
率は 29% であった。

20 〔合成例 10〕 3-メチル-2-ブテニル化ポリビニルフェノール
の合成

ポリビニルフェノール ($M_w = 4,800$) 12.0 g、アセト
ン 100 ml を 300 ml のナス型フラスコに仕込み、溶解させた。
溶解後、1-ブロモ-3-メチル-2-ブテン (東京化成社製) 11.
25 9 g (0.08 mol)、無水炭酸カリウム 15.2 g (0.11 mol)、
ヨウ化カリウム 18.3 g (0.11 mol) を加え、6 時間還流

を行った。反応液を冷却後、塩類を濾過し、5リットルの水中に注いだ。生じた沈殿物を濾過、乾燥し、13.7gの3-メチル-2-ブテニル化ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂はGPC分析の結果、 $M_w = 5,660$ であった。また、この樹脂を ^1H-NMR スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は32%であった。

5 [合成例11] 2-ブテニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールの合成

参考例1で得られたエステルの代わりに参考例8で得られた2-ブテニル プロモアセテート5.8g(0.03mol)を用いる
10 ほかは、合成例1と同様の方法により12.8gの2-ブテニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,250$ であった。また、この樹脂を ^1H-NMR スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は28%であった。

15 [合成例12] 1-メチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールの合成

参考例1で得られたエステルの代わりに参考例9で得られた1-メチル-2-プロペニル プロモアセテート5.8g(0.03mol)を用いるほかは、合成例1と同様の方法により12.5gの1-メ
20 チル-2-プロペニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,200$ であった。また、この樹脂を ^1H-NMR スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は27%であった。

[合成例13] 2-プロペニル化ポリビニルフェノールの合成

25 1-ブロモ-3-メチル-2-ブテンの代わりにアリルブロマイド9.7g(0.08mol)を用いる以外は合成例10と同様の

方法で13.1gの2-プロペニル化ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂はGPC分析の結果、 $M_w = 5,440$ であった。また、この樹脂を ^1H-NMR スペクトルで解析したところ、水酸基の修飾率は36%であった。

5 [合成例14] 4-ヒドロキシスチレン/3-メチル-2-ブテニル メタクリレート共重合体の合成

4-ヒドロキシスチレン72.1g (0.60mol)、3-メチル-2-ブテニル メタクリレート92.5g (0.60mol)、マゾビスイソブチロニトリル1.5g (0.009mol)、ジオキサン300mlを1リットルのフラスコに仕込み、窒素気流下、20℃で20時間攪拌を行った。得られた反応液を5リットルのキシレンに投入し、生じた沈殿をろ過した。得られた固形分をアセトン300mlに溶解させ、4リットルのn-ヘキサンに投入し、生じた沈殿をろ過した(再沈操作)。この再沈操作を3回繰り返した後、乾燥し、103.5gの4-ヒドロキシスチレン/3-メチル-2-ブテニル メタクリレート共重合体を得た。得られた共重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 8,800$ であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、共重合比率は53/47であった。

15 [実施例1~10、比較例1~3]

20 合成例1~13で得られた各樹脂100部(合成例1~10の樹脂を用いた系が実施例1~10であり、合成例11~13の樹脂を用いた系が比較例1~3である。)、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート5部、フッ素系界面活性剤0.01部を乳酸エチル440部に溶解させ、0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター(日本ミリポア社製)で濾過してレジスト
25 溶液を調製した。

このレジスト溶液をシリコンウェハー上にスピンコートした後、
90℃で90秒間のベークを行うことにより膜厚1.0 μm のレジ
スト膜を形成した。このウェハーをエキシマステッパー（NA=0.
45）とテスト用レクチルを用いて露光を行った。

- 5 ついで、合成例11～13の樹脂を含むレジスト溶液を塗布した
ウェハについては110℃で60秒間のベークを行い、合成例1～
10の樹脂を塗布したレジスト溶液を用いたものについては90℃
で60秒間のベークを行った。その後、各ウェハについてテトラメ
チルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象を行い、
10 ポジ型パターンを得た。

得られたレジスト膜の感度と解像度は表1に示す通りであった。

15

20

25

表 1

		樹 脂	感度 (*1)	解像度 (*2)
5 10	実 施 例	1 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリビニルフェノール	12	0.250
		2 1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリビニルフェノール	29	0.275
		3 1, 1-ジメチル-2-プロベニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリビニルフェノール	8	0.250
		4 2-シクロヘキセニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリビニルフェノール	38	0.325
		5 4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルオキシ)メチル化 水素添加ポリビニルフェノール	32	0.275
		6 4-(1, 1-ジメチル-2-プロベニルオキシカルボニルメトキシ)ベンジル化 水素添加ポリビニルフェノール	28	0.275
		7 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化 ポリビニルフェノール	10	0.250
		8 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルカルボニル化 ポリビニルフェノール	8	0.275
		9 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニル化 ポリビニルフェノール	7	0.250
		10 3-メチル-2-ブテニル化 ポリビニルフェノール	10	0.275
15 20	比 較 例	1 2-ブテニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリビニルフェノール	36	0.375
		2 1-メチル-2-プロベニルオキシカルボニルメチル化 水素添加ポリビニルフェノール	20	0.375
		3 2-プロベニル化 ポリビニルフェノール	パターン 得られず	

(*1) 感度の単位は mJ / cm^2 である。

25 (*2) 解像度の単位は μm である。

無置換のアリルオキシ基を有する樹脂結合剤を含む組成物（比較

例 3) ではパターンが得られず、レジストとしての使用は不可能であった。

特に樹脂結合剤の置換アリルオキシ基の置換基の数が 2 以上の系 (実施例 1 ~ 10) は、置換基が一つの系 (比較例 1, 2) より露光時のベーク温度が低い (露光条件が弱い) にも拘らず、高い感度
5 を示している。また、1-位無置換体や 1, 1-ジ置換体の系 (実施例 1, 3) は、1-位モノ置換体の系 (実施例 2) より、優れた感度や解像性を示している。

[実施例 11]

10 樹脂として、合成例 14 で得られた 4-ヒドロキシスチレン / 3-メチル-2-ブテニル メタクリレート共重合体を用いたこと以外は、前記実施例 1 ~ 10 と同様に操作を行った。その結果、露光後のベーク温度 90℃ / 60 秒の条件で感度が 8 $\mu\text{J} / \text{cm}^2$ で、解像度が 0.25 μm であった。

15 実施例 3 及び実施例 11 で用いたレジスト組成物を使用し、5 μm の L & S のパターンを得た。それぞれのパターンについて、UV キュアの有無における耐熱性テストを行ったところ、耐熱温度は、表 2 に示すとおりとなった。なお、耐熱温度とは、パターンエッジが変形しはじめる温度を指す。

20 < UV キュア条件 >

500 mW 低圧水銀灯 90℃ / 1 分

< 耐熱テスト条件 >

設定温度のホットプレート上で 5 分間処理

表 2

実施例	UV キュア無し	UV キュア有り
3	115℃	180℃以上
11	125℃	180℃以上

5

以上のように、本発明の組成物はレジストとして優れた特性が得られることが判った。

更に、本発明の樹脂結合剤は、酸不安定性基となる置換アリルオキシ基由来の $C=C$ が存在するため、従来の不飽和結合のない酸不安定性基では不可能であった UV キュアが可能となり、その結果エッチング時に発生する熱によるパターンダレ（熱フロー）が起こりにくいという効果も得られる。

〔合成例 15〕 4-（3-メチルー2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン／4-ヒドロキシスチレン／n-ブチルメタクリレート共重合体の合成

15

①重合工程

4-ヒドロキシスチレン 72.1 g (0.60 mol)、n-ブチルメタクリレート 17.0 g (0.12 mol)、アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g (0.009 mol)、ジオキサン 150 ml を 500 ml のフラスコに仕込み、窒素気流下、80℃で20時間攪拌を行った。得られた反応液を5リットルのキシレンに投入し、生じた沈殿を濾過した。得られた固型分をジエチルエーテル 200 ml に溶解させ、3リットルの n-ヘキサンに投入し、生じた沈殿を濾過した（再沈操作）。この再沈操作を3回繰り返したのち、乾燥し、23.6 g の 4-ヒドロキシスチレン／n-ブチルメタクリレート重合体を得た。得られた重合体は、GPC 分析の結果、 $M_w = 5$,

25

600であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析の結果、4-ヒドロキシスチレン/ n -ブチル メタクリレート重合体の重合比率は68/32であった。

②修飾工程

- 5 さきに得られた4-ヒドロキシスチレン/ n -ブチル メタクリレート重合体23.6g、アセトン150mlを500mlフラスコに仕込み、溶解させた。これに参考例1で得た3-メチル-2-ブテニル プロモアセテート7.7g (0.037mol)、無水炭酸カリウム6.9g (0.05mol)、ヨウ化カリウム8.3g
10 (0.05mol)を加え、50℃で8時間攪拌を行った。得られた反応液から塩類を除去した後、5リットルの n -ヘキサンに投入し、生じた沈殿物を濾過した。得られた固型分をジエチルエーテル100mlに溶解させ、5リットルのヘキサンに投入し、生じた沈殿を濾過した(再沈操作)。この再沈操作を2回繰り返した後、乾
15 燥し、28.3gの4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/ n -ブチル メタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 5,660$ であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル解析の結果、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニル
20 メチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/ n -ブチル メタクリレートの比率は、23/49/28であった。

[合成例16] 4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エチル メタクリレート重合体の合成

25 ①重合工程

エチル メタクリレート13.7g (0.12mol)を用いる

他は合成例 15 ①と同様の操作により 21.9 g の 4-ヒドロキシ
スチレン/エチル メタクリレート重合体を得た。得られた重合体
は、GPC 分析の結果、 $M_w = 6,150$ であった。また、 ^1H-NMR
スペクトル解析の結果、4-ヒドロキシスチレン/エチル

5 メタクリレート重合体の重合比率は 71/29 であった。

②修飾工程

さきに得られた 4-ヒドロキシスチレン/エチル メタクリレー
ト重合体 21.9 g を用いる他は、合成例 15 ②と同様の操作によ
り、乾燥し、26.4 g の 4-(3-メチル-2-ブテニルオキシ
10 カルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エ
チル メタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC
分析の結果、 $M_w = 6,150$ であった。また、 ^1H-NMR スペク
トル解析の結果、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニ
ルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エチル
15 メタクリレートの比率は、20/51/29 であった。

[合成例 17] 4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニル
メチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキ
シエチル メタクリレート重合体の合成

①重合工程

20 2-ヒドロキシエチル メタクリレート 15.6 g (0.12 mol)
を用いる他は合成例 15 ①と同様の操作により 22.2 g の 2-ヒ
ドロキシエチル メタクリレート/4-ヒドロキシスチレン重合体
を得た。得られた重合体は、GPC 分析の結果、 $M_w = 6,300$
であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-ヒドロキ
25 シスチレン/2-ヒドロキシエチル メタクリレート重合体の重合
比率は 74/26 であった。

②修飾工程

さきに得られた4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキシエチル
メタクリレート重合体22.2gを用いる他は、合成例15②と同
様の操作により、乾燥し、26.5gの4-(3-メチル-2-ブ
5 テニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシ
スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体を得た。
得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,350$ であった。
また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-(3-メチル-2-
ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキ
10 シスチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレートの比率は、23
/52/25であった。

[合成例18] 4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニル
メチルオキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシ
クロヘキシルメタクリレート重合体の合成

15 ①重合工程

1-メチルシクロヘキシルメタクリレートg21.8(0.12mol)
を用いる他は合成例15①と同様の操作により25.9gの4-ヒ
ドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート重
合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,450$
20 であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-ヒドロキ
シスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタクリレート重合体の
重合比率は77/23であった。

②修飾工程

さきに得られた4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキ
25 シルメタクリレート重合体25.9gを用いる他は、合成例15
②と同様の操作により、乾燥し、30.1gの4-(3-メチル-

2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシル メタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,450$ であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシル メタクリレートの比率は、23/52/25であった。

[合成例19] 4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/n-ブチルメタクリレート重合体の合成

合成例15①と同じ操作で得られた4-ヒドロキシスチレン/n-ブチルメタクリレート重合体を用いる他は、合成例15②と同様の操作により、乾燥し、28.0gの4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 5,800$ であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/n-ブチルメタクリレートの重合比率は、25/47/28であった。

[合成例20] 4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エチルメタクリレート重合体の合成

合成例16①と同じ操作で得られた4-ヒドロキシスチレン/エチルメタクリレート重合体を用いる他は、合成例16②と同様の操作により、乾燥し、26.2gの4-(1-メチル-2-ブテニル

ルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エチル メタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,160$ であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/エチル メタクリレートの比率は、29/44/27であった。

[合成例 21] 4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキシエチル メタクリレート重合体の合成

10 合成例 17①と同じ操作で得られた4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキシエチル メタクリレート重合体を用いる他は、合成例 17②と同様の操作により、乾燥し、25.8gの4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキシエチル メタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,250$ であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/2-ヒドロキシエチル メタクリレートの比率は、25/46/29であった。

20 [合成例 22] 4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシル メタクリレート重合体の合成

合成例 18①と同じ操作で得られた4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシル メタクリレート重合体を用いる他は、合成例 18②と同様の操作により、乾燥し、29.8gの4-(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ) スチレン/

4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシル メタクリレート共重合体を得た。得られた重合体は、GPC分析の結果、 $M_w = 6,350$ であった。また、 ^1H-NMR スペクトル解析の結果、4-（1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ）スチレン/4-ヒドロキシスチレン/1-メチルシクロヘキシルメタ
5 クリレートの重合比率は、24/50/26であった。

[実施例12～19、比較例4]

上記合成例15～22および比較例として特開平5-249673号公報記載の実施例1の方法に従って調整されたト-ブチルアセテート改質ポリ（4-ビニルフェノール）（GPC分析による重量平均
10 分子量（ M_w ）= 6,000）をそれぞれ100部、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート5部、フッ素系界面活性剤0.01部を乳酸エチル440部に溶解させ、0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルター（日本ミリポア社製）で濾
15 過してレジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液をシリコンウェハー上にスピンコートした後、90℃で90秒間のベークを行うことにより膜厚1.0 μm のレジスト膜を形成した。このウェハーをKrFエキシマステッパー（NA = 0.45）とテスト用レクチルを用いて露光を行った。ついで、
20 90℃で60秒間のベークを行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現像を行い、ポジ型パターンを得た。結果を表3に示す。

表 3

		樹 脂 構 成 (*1)				感度 (*2)	解像度 (*3)	パター- 形状 (*4)	
		式 (16)	式 (18)	Mw	k / m / n				
									R ₄
5	実 施 例	12	3-メチル- 2-ブテニルオキシ カルボニルメチル オキシ	n-ブチル	5,660	23 / 49 / 28	12	0.250	良好
		13		エチル	6,150	20 / 51 / 29	11	0.250	良好
		14		2-ヒドロキシエチル	6,350	23 / 52 / 25	15	0.275	良好
		15		1-メチルシクロヘキシル	6,450	23 / 52 / 25	16	0.250	良好
		16	1-メチル- 2-ブテニルオキシ カルボニルメチル オキシ	n-ブチル	5,800	25 / 47 / 28	10	0.250	良好
	17	エチル		6,150	29 / 44 / 27	11	0.275	良好	
	18	2-ヒドロキシエチル		6,250	25 / 46 / 29	14	0.275	良好	
	19	1-メチルシクロヘキシル		6,350	24 / 50 / 26	15	0.275	良好	
	比較例 4		—	—	6,000	—	18	0.325	不良

(*1) 実施例12～19の樹脂は、共通して、式(16)、(17)のR₁及びR₂は水素原子で、式(18)のR₃はメチル基である。比較例の樹脂は、t-ブチルアセテート改質ポリ(4-ビニルフェノール)である。

(*2) 感度の単位はmJ/cm²である。

(*3) 解像度の単位はμmである。

(*4) パターン形状は、側壁が垂直でボトム部がきれいな場合を良好とし、T-トップ形状で、側壁が垂直ではなく、ボトム部分に現像残が多い場合を不良とした。

この結果から、本発明の樹脂を用いると理想的感度、高解像性、および良好なパターン形状が得られることが判った。また、本発明の樹脂は、前記式(16)の置換アリルオキシ基に由来するC=Cが存在するため、従来の不飽和結合のない酸不安定性基を有する樹脂では不可能であったUVキュアが可能となり、その結果、エッチ

ング時に発生する熱によるパターンだれが起こりにくいという効果
(耐エッチング性、耐熱性)もあることが判った。

[合成例 23] ビスフェノール A ビス(3-メチル-2-ブテニ
ル) エーテルの合成

- 5 1-ブロモ-3-メチル-2-ブテン 17.9 g (0.12 mol)、
ビスフェノール A 11.4 g (0.05 mol) を 300 ml フラ
スコに仕込み、DMF 100 ml に溶解させた後、無水炭酸カリウ
ム 16.6 g (0.12 mol)、よう化カリウム 19.9 g (0.
12 mol) を添加し、40℃で10時間攪拌を行った。その後反
10 応液を冷却し、塩類のろ過および濃縮を行った。得られた粗生成物
をジクロロメタン 100 ml に溶解させ、5%水酸化カリウム水溶
液、飽和食塩水でそれぞれ3回ずつ洗浄し、硫酸マグネシウムで乾
燥後、溶媒溜去を行い、14.7 g のビスフェノール A
ビス(3-メチル-2-ブテニル) エーテル(前記式(70))
15 を得た。

[合成例 24] O, O'-ビス(3-メチル-2-ブテニル) 化
ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホンの合成

- ビスフェノール A の代わりにビス(4-ヒドロキシフェニル) ス
ルホン 12.5 g (0.05 mol) を使用する以外は合成例 23
20 と同様の方法により、15.8 g の O, O'-ビス(3-メチル-
2-ブテニル) 化 ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン(前
記式(71))を得た。

[合成例 25] ハイドロキノン ビス(3-メチル-2-ブテニル)
エーテルの合成

- 25 ビスフェノール A の代わりにハイドロキノン 5.5 g (0.05 mol)
を用いるほかは、合成例 23 と同様の方法により 10.0 g のハイ

ドロキノン ビス(3-メチル-2-ブテニル) エーテル(前記式(75))を得た。

[合成例26] O, O'-ビス(2-ブテニルオキシカルボニルメチル)ビスフェノールAの合成

- 5 参考例8で得られたプロモエステル17.4g(0.09mol)、
ビスフェノールA11.4g(0.05mol)をDMF100ml
に溶解させ、さらに無水炭酸カリウム16.6g(0.12mol)、
よう化カリウム19.9g(0.12mol)を添加し、50℃で
10 10時間攪拌した。その後、反応液を冷却し、塩類のろ過を行い、
濃縮を行った。得られた粗生成物をジクロロメタン50mlに溶解
し、5%炭酸カリウム水溶液、飽和食塩水でそれぞれ3回ずつ洗浄
し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒溜去を行い、18.1gのO,
O'-ビス(2-ブテニルオキシカルボニルメチル)ビスフェノール
A(前記式(46))を得た。

- 15 [合成例27] O, O'-ビス(1-メチル-2-プロペニルオキシ
カルボニルメチル)ビスフェノールAの合成

参考例8で得られたプロモエステルの代わりに参考例9で得られ
たプロモエステルを17.4g(0.09mol)使用する他は、
合成例25と同様の方法により18.3gのO, O'-ビス(1-
20 メチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチル)ビスフェノール
A(前記式(42))を得た。

[合成例28] O, O'-ビス(3-メチル-2-ブテニルオキシ
カルボニルメチル)ビスフェノールAの合成

- 25 参考例8で得られたプロモエステルの代わりに参考例1で得られ
たプロモエステルを18.6g(0.09mol)使用する他は、
合成例25と同様の方法により19.0gのO, O'-ビス(3-

メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル)ビスフェノールA
(前記式(40))を得た。

[合成例29] O, O'-ビス(1-メチル-2-ブテニルオキシ
カルボニルメチル)ビスフェノールAの合成

- 5 参考例8で得られたプロモエステルの代わりに参考例2で得られ
たプロモエステルを18.6g(0.09mol)使用する他は、
合成例25と同様の方法により18.9gのO, O'-ビス(1-
メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル)ビスフェノールA
(前記式(44))を得た。

- 10 [合成例30] O, O'-ビス(1, 1-ジメチル-2-プロペニ
ルオキシカルボニルメチル)ビスフェノールAの合成

参考例8で得られたプロモエステルの代わりに参考例3で得られ
たプロモエステルを18.6g(0.09mol)使用する他は、
合成例25と同様の方法により18.6gのO, O'-ビス(1,
15 1-ジメチル-2-プロペニルオキシカルボニルメチル)ビスフェ
ノールA(前記式(45))を得た。

[合成例31] O, O'-^{*}ビス(2-シクロヘキセニルオキシカル
ボニルメチル)ビスフェノールAの合成

- 参考例8で得られたプロモエステルの代わりに参考例4で得られ
20 たプロモエステルを19.7g(0.09mol)使用する他は、
合成例25と同様の方法により19.7gのO, O'-ビス(2-
シクロヘキセニルオキシカルボニルメチル)ビスフェノールA(前
記式(43))を得た。

- [合成例32] トリス(4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカ
25 ルボニルメチルオキシ)フェニル)メタンの合成

ビスフェノールAの代わりにトリス(4-ヒドロキシフェニル)

メタンを9.7 g (0.033 mol) 使用する他は、合成例 27 と同様の方法により14.7 gのトリス(4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)メタン(前記式(48))を得た。

- 5 [合成例 33] 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)エタンの合成

ビスフェノール A の代わりに1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを10.0 g (0.025 mol) 使用する他は、合成例 27 と同様の方法により14.9 gの1, 1, 2, 2-テトラキス(4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル)エタン(前記式(52))を得た。

- 10 [合成例 34] O, O', O''-トリス(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル)化 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) p-クレゾールの合成

ビスフェノール A の代わりに2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) p-クレゾールを11.5 g (0.033 mol) 使用する他は、合成例 27 と同様の方法により21.9 gのO, O', O''-トリス(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル)化 2, 6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル) p-クレゾール(前記式(55))を得た。

- 20 [合成例 35] 3-メチル-2-ブテニル 1-アダマンタンカルボキシレートの合成

3-メチル-2-ブテン-1-オール2.6 g (0.03 mol)、
25 トリエチルアミン3.1 g (0.025 mol)、THF 20 ml
をフラスコに仕込み溶解させる。これを攪拌しながら1-アダマン

タンカルボニル クロライド 5.0 g (0.025 mol) を THF 40 ml に溶解したものを 1 時間かけて滴下し、さらに 5 時間攪拌を続けた。反応液から塩類をろ過により除去した後濃縮を行った。次に、得られた粗生成物を 70 ml の酢酸エチルに溶解させ、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水でそれぞれ 3 回ずつ洗浄を行い、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒溜去を行い、4.9 g の 3-メチル-2-ブテニル 1-アダマンタンカルボキシレート (前記式 (61)) を得た。

10 [合成例 36] O, O'-ビス (3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ハイドロキノンの合成

ビスフェノール A の代わりに ~~ハイドロキノン~~ を 5.5 g (0.05 mol) 使用する以外は、合成例 27 と同様の方法により 15.9 g の O, O'-ビス (3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ハイドロキノン (前記式 (65)) を得た。

15 [実施例 2.0 ~ 3.3]

参考例 10 の方法で得られた 15% 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリヒドロキシスチレン (Mw = 5,640) 100 部、合成例 23 ~ 36 で得られた特定化合物各 40 部、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート 5 部、フッ素系界面活性剤 0.01 部を乳酸エチル 460 部に溶解させ、0.1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製フィルター (日本ミリポア社製) で濾過してレジスト溶液を調製した。

20 このレジスト溶液をシリコンウェハー上にスピンコートした後、90℃で90秒間のベークを行うことにより膜厚 1.0 μ m のレジスト膜を形成した。これらのウェハーをエキシマステッパー (NA = 0.45) とテスト用レクチルを用いて露光を行った。

ついで、合成例 26、27 の特定化合物を含むレジスト溶液を塗布したウェハーについては 110℃で 60 秒間のベークを行い、合成例 23～25、28～36 の特定化合物を含むレジスト溶液を塗布したウェハーについては 90℃で 60 秒間のベークを行った。その後、各ウェハーについてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で浸漬現像を行い、ポジ型パターンを得た。

得られたレジスト膜の感度と解像度は表 4 に示す通りであった。

10

15

20

25

表 4

		樹脂	特定化合物	感度 (*1)	解像度 (*2)
5		20	ビスフェノール-A ビス(3-メチル-2-ブテニル) エーテル 式(70)	12	0.275
		21	0,0'-ビス(3-メチル-2-ブテニル)化 ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン 式(71)	17	0.300
		22	ハイドロキノン ビス(3-メチル-2-ブテニル) エーテル 式(75)	10	0.275
10		23	0,0'-ビス(2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(41)	21	0.350
		24	0,0'-ビス(1-メチル-2-プロベニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(42)	15	0.325
		25	0,0'-ビス(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(40)	9	0.250
15	実 施 例	26	0,0'-ビス(1-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(44)	14	0.275
		27	0,0'-ビス(1,1-ジメチル-2-プロベニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(45)	7	0.275
		28	0,0'-ビス(2-シクロヘキセニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(43)	12	0.325
20		29	トリス(4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチルオキシ)フェニル) メタン 式(48)	15	0.275
		30	1,1,2,2-テトラキス(4-(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニル メチルオキシ)フェニル) エタン 式(52)	17	0.300
		31	0,0',0"-トリス(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル)化 2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)p-クレゾール 式(55)	24	0.275
25		32	3-メチル-2-ブテニル 1-アダマンタンカルボキシレート 式(61)	10	0.275
		33	0,0'-ビス(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ハイドロキノン 式(65)	11	0.250

(*1) 感度の単位は mJ / cm^2 である。

(* 2) 解像度の単位は μm である。

樹脂種 a : 15 % 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニル
メチル化水素添加ポリヒドロキシスチレン

[実施例 3 4]

- 5 参考例 1 1 で得られた 4-ヒドロキシスチレン / t-ブチルメタ
クリレート の共重合体 (共重合比率 71 : 29、 $M_w = 6,410$)
を 100 部、合成例 2 8 で得られた特定化合物 40 部、光酸発生剤
としてトリフェニルスルホニウムトリフレート 5 部、フッ素系界面
活性剤 0.01 部を乳酸エチル 460 部に溶解させ、 $0.1\mu\text{m}$ の
10 ポリテトラフルオロエチレン製フィルター (日本ミリポア社製) で
濾過してレジスト溶液を調製した。

- このレジスト溶液をシリコンウェハー上にスピンコートした後、
90℃ で 90 秒間のベークを行うことにより膜厚 $1.0\mu\text{m}$ のレジ
スト膜を形成した。このウェハーをエキシマステッパー ($NA = 0.$
15 45) とテスト用レクチルを用いて露光を行った。ついで、90℃
で 60 秒間のベークを行い、その後、テトラメチルアンモニウムヒ
ドロキシド水溶液で浸漬現像を行い、ポジ型パターンを得た。

[実施例 3 5]

- ノボラック樹脂 (m-クレゾール / p-クレゾール = 5 / 5、 M_w
20 $= 4,850$) を 100 部、合成例 2 8 で得られた特定化合物 50
部、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート 5 部、
フッ素系界面活性剤 0.01 部を乳酸エチル 460 部に溶解させ、
 $0.1\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製フィルター (日本ミリ
ポア社製) で濾過してレジスト溶液を調製した。

- 25 このレジスト溶液をシリコンウェハー上にスピンコートした後、
 105°C で 90 秒間のベークを行うことにより膜厚 $1.0\mu\text{m}$ のレ

ジスト膜を形成した。このウェハーを電子線描画装置（加速電圧：30 keV）を用いて電子線描画を行った。ついで、90℃で60秒間のベークを行い、その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で浸漬現像を行い、ポジ型パターンを得た。

- 5 実施例34及び35で得られたレジスト膜の感度と解像度は表5に示す通りであった。

表5

		樹脂	特定化合物	感度	解像度 (*2)
10	実 施 例	34	b 0,0'-ビス(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(40)	10 mJ/cm ²	0.275
		35	c 0,0'-ビス(3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル) ビスフェノール-A 式(40)	2.2 μC/cm ²	0.180

(*1) 解像度の単位はμmである。

- 15 樹脂種 a : 15% 3-メチル-2-ブテニルオキシカルボニルメチル化水素添加ポリヒドロキシスチレン

b : 4-ヒドロキシスチレン / t-ブチルメタクリレート
共重合体 (71 : 29)

c : ノボラック樹脂

- 20 [実施例36]

実施例34で用いたレジスト組成物を使用し、実施例34と同様の方法で5μmライン&スペースのレジストパターンを得た。そのレジストパターンについてUVキュア処理（90℃/高圧水銀灯照射1.5分）を行い、未処理のレジストパターンとの耐熱性試験を行った。その結果、未処理のパターンでは110℃以上で形状の劣化が認められたが、処理したものは160℃でも形状劣化が認めら

78

れなかった。結果を表 6 に示す。

表 6

5	レジスト組成物	UV 処理の有無	パターン形状劣化開始温度
	実施例 24 を用いた 5 μ m パターン	有り	160℃以上
		無し	110℃

以上のように、本発明の組成物はレジストとして非常に優れた特性が得られることが判った。

10 産業上の利用可能性

本発明によれば、感度、解像度、耐熱性、パターン形状などに優れたレジスト組成物を提供することができる。本発明のレジスト組成物は、紫外線、KrFエキシマレーザー光などの照射によるパターン形成が可能であり、半導体素子の微細加工用レジストとして好適である。

20

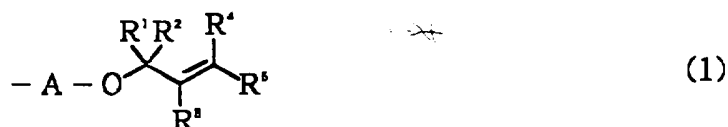
25

請求の範囲

1. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a)、及び活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (b) を含有するレジスト組成物において、該重合体 (a) が、酸により開裂可能な基として、少なくとも 2 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する重合体であることを特徴とするレジスト組成物。

2. 少なくとも 2 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する重合体が、置換アリルオキシ基を直接または二価の有機基を介して結合した構造を有する重合体である請求項 1 記載のレジスト組成物。

3. 少なくとも 2 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が、下記の式 (1) で表される基である請求項 1 記載のレジスト組成物。



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジエニル基、及び置換可ビニル基から選択され、かつ、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 2 つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^3 と R^5 、及び R^4 と R^5 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。各置換基とも炭素数は、それぞれ 12 以下である。A は、単結合または二価の有機基である。)

4. 式 (1) において、 $R^1 \sim R^5$ が、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、または炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基で

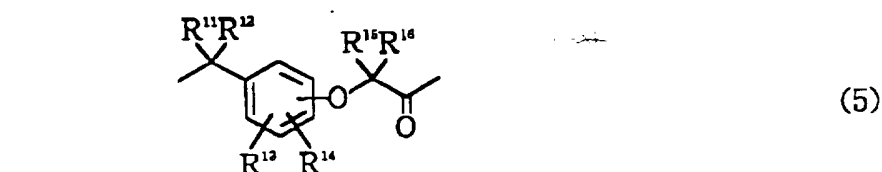
ある請求項 3 記載のレジスト組成物。

5. 式 (1) において、A が、単結合、下記の式 (4) で表される二価の有機基、



(式中、R⁹ 及び R¹⁰ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可フェニル基、及び置換可アラルキル基から選択され、各置換基とも炭素数は 10 以下である。)

または下記の式 (5) で表される二価の有機基



(式中、R¹¹ ~ R¹⁶ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換可アルキル基、及び置換可アルケニル基から選択され、各置換基とも炭素数は 4 以下である。)

である請求項 3 記載のレジスト組成物。

20 6. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a) が、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (b) に由来する酸の存在下に置換アリルオキシ基が開裂してアルカリ可溶性になるものである請求項 1 記載のレジスト組成物。

7. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a) が、ビニルフェノール系樹脂のフェノール性水酸基の 1 ~ 99 % が置換アリルオキシ基を含む基で置換された構造を有するものである請求項 1 記載

のレジスト組成物。

8. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a) が、置換アリ
ルオキシ基を含む基を有する部分水素添加されてもよいフェノール
またはビニルフェノール由来の構造単位を有する樹脂である請求項
5 7 記載のレジスト組成物。

9. ビニルフェノール系樹脂が、ポリビニルフェノール樹脂、
部分水素添加ポリビニルフェノール樹脂、ノボラック樹脂、部分水
素添加ノボラック樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ビニルフェ
ノール類と他の単量体との共重合体、ビニルフェノール類と他の単
10 量体との共重合体の部分水素添加物、少なくとも2種のビニルフェ
ノール類の共重合体、または少なくとも2種のビニルフェノール類
の共重合体の部分水素添加物である請求項7記載のレジスト組成物。

10. ビニルフェノール類と他の単量体との共重合体が、ビニ
ルフェノール類と、スチレン、スチレン誘導体、(メタ)アクリル
15 酸エステル、及び(メタ)アクリル酸エステル誘導体からなる群よ
り選ばれる少なくとも1種の単量体との共重合体である請求項9記
載のレジスト組成物。

11. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a) が、少なく
とも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が結合した芳
20 香族ビニル化合物由来の構造単位を有する(共)重合体である請求
項1記載のレジスト組成物。

12. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a) が、少なく
とも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が結合した芳
香族ビニル化合物由来の構造単位と、不飽和カルボン酸化合物由来
25 の構造単位とを有する共重合体である請求項11記載のレジスト組
成物。

13. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a) が、下記の式 (16) で表される構造単位、下記の式 (17) で表される構造単位、及び下記の式 (18) で表される構造単位を含む共重合体である請求項 12 記載のレジスト組成物。

5



10



15



〔式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 の置換可アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、及びニトロ基から選択され、 R_4 は、前記の式 (1) で表される少なくとも 2 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基であり、 R_5 は、水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 4 の置換可アルキル基、ハロゲン原子であり、 R_6 は、直鎖、分岐もしくは環状の置換可アルキル基、または下記の式 (20)

25



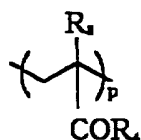
(式中、 R_7 は、置換可アルキル基または置換可アルケニル基であり、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{12}$ は、水素原子、ハロゲン原子または置換可アルキル基

であり、 $R_8 \sim R_{11}$ のうち少なくとも一つは水素原子である。Dは、二価の有機基である。)である。 k 、 m 、及び n は、各構造単位の割合を表し、共重合体中の各構造単位の割合の合計を1としたときに、 $0 < k < 0.95$ 、 $0 < m < 0.95$ 、 $0.05 \leq n \leq 0.60$ 、 $0.1 \leq k / (k + m) < 1$ の関係を有する。]

14. 酸により開裂可能な基を有する重合体(a)が、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が結合した不飽和カルボン酸化合物由来の構造単位を有する(共)重合体である請求項1記載のレジスト組成物。

15. 15. 酸により開裂可能な基を有する重合体(a)が、少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が結合した不飽和カルボン酸化合物由来の構造単位と、芳香族ビニル化合物由来の構造単位とを含む共重合体である請求項14記載のレジスト組成物。

16. 16. 酸により開裂可能な基を有する重合体(a)が、前記の式(17)で表される構造単位と、下記の式(19)で表される構造単位を含む共重合体である請求項15記載のレジスト組成物。



[式中、 R_3 は、水素原子、炭素数1～4の置換可アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはニトロ基であり、 R_4 は、前記の式(1)で表される少なくとも2個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基である。式(17)及び式(19)中の m 及び p は、各構造単位の割合を表し、共重合体中の各構造単位の割合の合計を1としたときに、 $0.40 \leq m \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq p \leq 0.60$ の関係

を有する。]

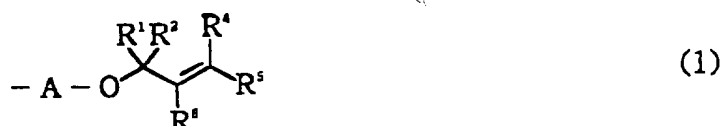
17. 酸により開裂可能な基を有する重合体 (a) 100 重量部に対して、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (b) を 0.01~50 重量部の割合で含有する請求項 1 記載のレジスト組成物。

18. 各成分を均一に溶解するに足る量の有機溶剤を更に含む混合物である請求項 1 記載のレジスト組成物。

19. 樹脂結合剤 (A)、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (B)、及び酸により開裂可能な基を有する化合物 (C) を含有するレジスト組成物において、酸により開裂可能な基を有する化合物 (C) が、少なくとも 1 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する化合物であることを特徴とするレジスト組成物。

20. 少なくとも 2 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基を有する重合体が、置換アリルオキシ基を直接または二価の有機基を介して結合した構造を有する化合物である請求項 19 記載のレジスト組成物。

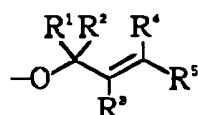
21. 少なくとも 2 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が、下記の式 (1) で表される基である請求項 19 記載のレジスト組成物。



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、かつ、

$R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも2つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^3 と R^5 、及び R^4 と R^5 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。各置換基とも炭素数は、それぞれ12以下である。 A は、単結合または二価の有機基である。)

- 5 22. 少なくとも1個の置換基を持つ置換アリルオキシ基を含む基が、下記の式(28)で表される基である請求項19記載のレジスト組成物。



(28)

10

- (式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換可アルキル基、置換可アルケニル基、置換可アルカジェニル基、及び置換可ビニル基から選択され、かつ、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つは、水素原子以外の置換基である。 R^1 と R^4 、 R^3 と R^5 、及び R^4 と R^5 は、それぞれ独立して環を形成していてもよい。各置換基とも炭素数は、それぞれ12以下である。)
- 15

23. 樹脂結合剤(A)が、アルカリ可溶性樹脂である請求項19記載のレジスト組成物。

24. アルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂、部分水素添加ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、部分水素添加ポリヒドロキシスチレン、フェノール性水酸基を有する単量体とスチレン、スチレン誘導体、(メタ)アクリル酸エステル、及び(メタ)アクリル酸エステル誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体との共重合体、またはこれらの2種以上の混合物である請求項
- 20
- 25 23記載のレジスト組成物。

25. 樹脂結合剤(A)が、アルカリ可溶性樹脂を酸不安定性

基により修飾した樹脂である請求項 19 記載のレジスト組成物。

26. 酸により開裂可能な基を有する化合物 (C) が、芳香族化合物または少なくとも 2 個の環を有する炭素数 10 以上の有機化合物に、少なくとも 1 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基が直接
5 あるいは二価の有機基を介して結合した構造の化合物である請求項 19 記載のレジスト組成物。

27. 少なくとも 1 個の置換基を持つ置換アリルオキシ基が、1, 1-ジ置換体または 1-位無置換体である請求項 19 記載のレジスト組成物。

10 28. 酸により開裂可能な基を有する化合物 (C) が、活性光線の照射により酸を生成可能な化合物 (B) に由来する酸の存在下に置換アリルオキシ基が開裂して、樹脂結合剤 (A) をアルカリ可溶性にするか、そのアルカリ可溶性を高めるものである請求項 19 記載のレジスト組成物。

15 29. 成分 (A) 100 重量部に対して、成分 (B) 0.01 ~ 60 重量部、及び成分 (C) 2 ~ 100 重量部を含有する請求項 19 記載のレジスト組成物。

30. 各成分を均一に溶解するに足る量の有機溶剤を更に含む混合物である請求項 19 記載のレジスト組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ G03F7/039, G03F7/004

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ G03F7/039, G03F7/004

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 63-25646, A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), February 3, 1988 (03. 02. 88) & US, 4804612, A	1 - 30
Y	JP, 3-150567, A (Mitsubishi Kasei Corp.), June 26, 1991 (26. 06. 91) (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 4-246651, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), September 2, 1992 (02. 09. 92) (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 5-249677, A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), September 28, 1993 (28. 09. 93) (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 5-323612, A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), December 7, 1993 (07. 12. 93) (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 6-3823, A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), January 14, 1994 (14. 01. 94) (Family: none)	1 - 30

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 18, 1996 (18. 01. 96)

Date of mailing of the international search report

January 30, 1996 (30. 01. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Inf. Cl^o G 03 F 7 / 039 , G 03 F 7 / 004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o G 03 F 7 / 039 , G 03 F 7 / 004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使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)

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
Y	J P, 63-25646, A (東京応化工業株式会社), 3. 2月. 1988 (03. 02. 88) & US, 4804612, A	1-30
Y	J P, 3-150567, A (三菱化成株式会社), 26. 6月. 1991 (26. 06. 91) (ファミリーなし)	1-30
Y	J P, 4-246651, A (日本合成ゴム株式会社), 2. 9月. 1992 (02. 09. 92) (ファミリーなし)	1-30

☒ 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」 先行文献ではあるが、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

18. 01. 96

国際調査報告の発送日

30.01.96

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

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)

安田 佳与子

2H 9019

電話番号 03-3561-1101 内線 3231

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, 5-249677, A (沖電気工業株式会社), 28. 9月. 1993 (28. 09. 93) (ファミリーなし)	1-30
Y	JP, 5-323612, A (沖電気工業株式会社), 7. 12月. 1993 (07. 12. 93) (ファミリーなし)	1-30
Y	JP, 6-3823, A (沖電気工業株式会社), 14. 1月. 1994 (14. 01. 94) (ファミリーなし)	1-30