

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261372号

(P4261372)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8F 8/00 (2006.01)** CO8F 8/00  
**CO8F 6/06 (2006.01)** CO8F 6/06

請求項の数 20 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-586199 (P2003-586199)	(73) 特許権者	504290251
(86) (22) 出願日	平成15年4月10日 (2003.4.10)		デュポン・エレクトロニック・テクノロジー・エル・ピー
(65) 公表番号	特表2005-535737 (P2005-535737A)		アメリカ合衆国テキサス州75254, ダラス, プレストン・ロード 14785, スウィート480
(43) 公表日	平成17年11月24日 (2005.11.24)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/011261	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開番号	W02003/089480		弁理士 社本 一夫
(87) 国際公開日	平成15年10月30日 (2003.10.30)	(74) 代理人	100076691
審査請求日	平成16年11月25日 (2004.11.25)		弁理士 増井 忠次
(31) 優先権主張番号	10/126,563	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成14年4月19日 (2002.4.19)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 純度の高いヒドロキシル含有ポリマーを調製するための無水液相方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記工程を含む、溶解した無水純ヒドロキシル含有ポリマーの組成物を調製するための液相方法：

(A) 置換スチレン、アルキルアクリレート、エチレン不飽和共重合性モノマー（単数もしくは複数）およびこれらの混合物からなる群から選ばれるモノマー（単数もしくは複数）を、ポリマーと第一溶媒との混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、開始剤の存在下第一溶媒中で重合し；

(B) 前記ポリマーと第一溶媒との混合物を分離により精製し（その際、追加第一溶媒が前記混合物に添加され、前記混合物は加熱および/または攪拌され、前記混合物は沈降され、前記第一溶媒はデカントされ、さらに第一溶媒が添加され、この分離を少なくとももう1回繰り返す）；

(C) 工程(B)の前記精製混合物をエステル交換し（その際、前記混合物は、ヒドロキシル含有ポリマーと第一溶媒とを含む反応混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、触媒の存在下前記第一溶媒の沸点で還流される）；

(E) 触媒を除去し、かくて実質的に無触媒のヒドロキシル含有ポリマー溶液を与えるために、工程(C)からの前記精製反応混合物をイオン交換材料に通し；

(F) 工程(E)からの前記ヒドロキシル含有ポリマー溶液にフォトレジスト相溶性溶媒を添加し、ついで前記第一溶媒を実質的にすべて除去して前記フォトレジスト相溶性溶媒中に溶解した実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーを与えるに十分な時間少なくとも

10

20

も前記第一溶媒の沸点の温度で、前記第一溶媒を蒸留して除き；そして

(G) 前記溶解した純粋なヒドロキシル含有ポリマーを、アセタール化に供し、その際、前記溶解したヒドロキシル含有ポリマーを、溶解したアセタール誘導ヒドロキシル含有ポリマーを生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、酸触媒の存在下ビニルエーテルと反応させる。

【請求項2】

下記工程を含む、溶解した無水純ヒドロキシル含有ポリマーの組成物を調製するための液相方法：

(A) 置換スチレン、アルキルアクリレート、エチレン不飽和共重合性モノマー（単数もしくは複数）およびこれらの混合物からなる群から選ばれるモノマー（単数もしくは複数）を、ポリマーと第一溶媒との混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、開始剤の存在下第一溶媒中で重合し；

10

(B) 前記ポリマーと第一溶媒との混合物を分離により精製し（その際、追加第一溶媒が前記混合物に添加され、前記混合物は加熱および/または攪拌され、前記混合物は沈降され、前記第一溶媒はデカントされ、さらに第一溶媒が添加され、この分離を少なくとももう1回繰り返す）；

(C) 工程(B)の前記精製混合物をエステル交換し（その際、前記混合物は、ヒドロキシル含有ポリマーと第一溶媒とを含む反応混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、触媒の存在下前記第一溶媒の沸点で還流される）；

(E) 触媒を除去し、かくて実質的に無触媒のヒドロキシル含有ポリマー溶液を与えるために、工程(C)からの前記精製反応混合物をイオン交換材料に通し；

20

(F) 工程(E)からの前記ヒドロキシル含有ポリマー溶液にフォトレジスト相溶性溶媒を添加し、ついで前記第一溶媒を実質的にすべて除去して前記フォトレジスト相溶性溶媒中に溶解した実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーを与えるに十分な時間少なくとも前記第一溶媒の沸点の温度で、前記第一溶媒を蒸留して除き；そして

(G') 前記溶解した純粋なヒドロキシル含有ポリマーを、芳香族塩基の存在下ジアルキルジカーボネートの使用によりアルコールシスに供し、酸反応活性基もぶらさげて含むヒドロキシル含有ポリマーを製造する。

【請求項3】

下記工程を含む、溶解した無水純ヒドロキシル含有ポリマーの組成物を調製するための液相方法：

30

(A) 置換スチレン、アルキルアクリレート、エチレン不飽和共重合性モノマー（単数もしくは複数）およびこれらの混合物からなる群から選ばれるモノマー（単数もしくは複数）を、ポリマーと第一溶媒との混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、開始剤の存在下第一溶媒中で重合し；

(C) 工程(A)の前記混合物をエステル交換し（その際、前記混合物は、ヒドロキシル含有ポリマーと第一溶媒とを含む反応混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、触媒の存在下前記第一溶媒の沸点で還流される）；

(D) 工程(C)からの前記反応混合物を精製し（その際、第二溶媒が前記反応混合物に混合され、前記第二溶媒は不混和性である）、層を分離させ、前記第二溶媒ならびに溶解した副生物およびそれに溶解した低重量平均分子量ポリマーを除去し；

40

(E) 触媒を除去し、かくて実質的に無触媒のヒドロキシル含有ポリマー溶液を与えるために、工程(D)からの前記精製反応混合物をイオン交換材料に通し；

(F) 工程(E)からの前記ヒドロキシル含有ポリマー溶液にフォトレジスト相溶性溶媒を添加し、ついで前記第一溶媒を実質的にすべて除去して前記フォトレジスト相溶性溶媒中に溶解した実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーを与えるに十分な時間少なくとも前記第一溶媒の沸点の温度で、前記第一溶媒を蒸留して除き；そして

(G) 前記溶解した純粋なヒドロキシル含有ポリマーを、アセタール化に供し、その際、前記溶解したヒドロキシル含有ポリマーを、溶解したアセタール誘導ヒドロキシル含有ポリマーを生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、酸触媒の存在下ビニ

50

ルエーテルと反応させる。

【請求項 4】

下記工程を含む、溶解した無水純ヒドロキシル含有ポリマーの組成物を調製するための液相方法：

(A) 置換スチレン、アルキルアクリレート、エチレン不飽和共重合性モノマー（単数もしくは複数）およびこれらの混合物からなる群から選ばれるモノマー（単数もしくは複数）を、ポリマーと第一溶媒との混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、開始剤の存在下第一溶媒中で重合し；

(C) 工程 (A) の前記混合物をエステル交換し（その際、前記混合物は、ヒドロキシル含有ポリマーと第一溶媒とを含む反応混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、触媒の存在下前記第一溶媒の沸点で還流される）；

(D) 工程 (C) からの前記反応混合物を精製し（その際、第二溶媒が前記反応混合物に混合され、前記第二溶媒は不混和性である）、層を分離させ、前記第二溶媒ならびに溶解した副生物およびそれに溶解した低重量平均分子量ポリマーを除去し；

(E) 触媒を除去し、かくて実質的に無触媒のヒドロキシル含有ポリマー溶液を与えるために、工程 (D) からの前記精製反応混合物をイオン交換材料に通し；

(F) 工程 (E) からの前記ヒドロキシル含有ポリマー溶液にフォトレジスト相溶性溶媒を添加し、ついで前記第一溶媒を実質的にすべて除去して前記フォトレジスト相溶性溶媒中に溶解した実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーを与えるに十分な時間少なくとも前記第一溶媒の沸点の温度で、前記第一溶媒を蒸留して除き；そして

(G') 前記溶解した純粋なヒドロキシル含有ポリマーを、芳香族塩基の存在下ジアルキルジカーボネートの使用によりアルコールシスに供し、酸反応活性基もぶらさげて含むヒドロキシル含有ポリマーを製造する。

【請求項 5】

下記工程を含む、溶解した無水純ヒドロキシル含有ポリマーの組成物を調製するための液相方法：

(A) 置換スチレン、アルキルアクリレート、エチレン不飽和共重合性モノマー（単数もしくは複数）およびこれらの混合物からなる群から選ばれるモノマー（単数もしくは複数）を、ポリマーと第一溶媒との混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、開始剤の存在下第一溶媒中で重合し；

(C) 工程 (A) の前記混合物をエステル交換し（その際、前記混合物は、ヒドロキシル含有ポリマーと第一溶媒とを含む反応混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、触媒の存在下前記第一溶媒の沸点で還流される）；

(E) 触媒を除去し、かくて実質的に無触媒のヒドロキシル含有ポリマー溶液を与えるために、工程 (C) からの前記反応混合物をイオン交換材料に通し；

(F) 工程 (E) からの前記ヒドロキシル含有ポリマー溶液にフォトレジスト相溶性溶媒を添加し、ついで前記第一溶媒を実質的にすべて除去して前記フォトレジスト相溶性溶媒中に溶解した実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーを与えるに十分な時間少なくとも前記第一溶媒の沸点の温度で、前記第一溶媒を蒸留して除き；そして

(G) 前記溶解した純粋なヒドロキシル含有ポリマーを、アセタール化に供し、その際、前記溶解したヒドロキシル含有ポリマーを、溶解したアセタール誘導ヒドロキシル含有ポリマーを生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、酸触媒の存在下ビニルエーテルと反応させる。

【請求項 6】

下記工程を含む、溶解した無水純ヒドロキシル含有ポリマーの組成物を調製するための液相方法：

(A) 置換スチレン、アルキルアクリレート、エチレン不飽和共重合性モノマー（単数もしくは複数）およびこれらの混合物からなる群から選ばれるモノマー（単数もしくは複数）を、ポリマーと第一溶媒との混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、開始剤の存在下第一溶媒中で重合し；

(C) 工程 (A) の前記混合物をエステル交換し (その際、前記混合物は、ヒドロキシル含有ポリマーと第一溶媒とを含む反応混合物を生成するに十分な時間ならびに十分な温度および圧力で、触媒の存在下前記第一溶媒の沸点で還流される) ;

(E) 触媒を除去し、かくて実質的に無触媒のヒドロキシル含有ポリマー溶液を与えるために、工程 (C) からの前記反応混合物をイオン交換材料に通し ;

(F) 工程 (E) からの前記ヒドロキシル含有ポリマー溶液にフォトレジスト相溶性溶媒を添加し、ついで前記第一溶媒を実質的にすべて除去して前記フォトレジスト相溶性溶媒中に溶解した実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーを与えるに十分な時間少なくとも前記第一溶媒の沸点の温度で、前記第一溶媒を蒸留して除き ; そして

(G') 前記溶解した純粋なヒドロキシル含有ポリマーを、芳香族塩基の存在下ジアルキルジカーボネートの使用によりアルコールシスに供し、酸反応活性基もぶらさげて含むヒドロキシル含有ポリマーを製造する。

10

【請求項 7】

前記第二溶媒が、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、リグロイン、低級アルキルハロハイドロカーボンおよびこれらの混合物からなる群から選ばれる、請求項 3 または 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第二溶媒が、ヘプタンである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

溶解した前記アセタール誘導ヒドロキシル含有ポリマー生成の後に追加工程があり、その際、溶液は、その酸性度を削除するために中性化される、請求項 1、3、及び 5 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 10】

前記中性化工程後に追加工程があり、その際、溶解した化学的に増幅されたレジスト組成物を直接製造するために、溶解した前記中性化アセタール誘導ヒドロキシル含有ポリマーに光酸発生剤が添加される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記工程 (A) にて重合されるモノマーが、アセトキシスチレンモノマーであり、重合温度が、30 ~ 100 である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

30

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法により製造される組成物。

【請求項 13】

請求項 9 に記載の方法により製造される組成物。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の方法により製造される組成物。

【請求項 15】

前記方法工程が本質的に 1 つの反応器中で実施され、全体に無水の液体状態で実施される、請求項 10 に記載の方法により製造される組成物。

【請求項 16】

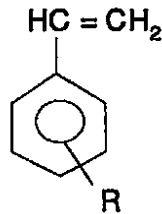
前記組成物が、5000 ppm 未満の水を含む、請求項 13 に記載の方法により製造される組成物。

40

【請求項 17】

前記置換スチレンが、下記式

## 【化 1】



(式中、Rは、 $-OC(O)R_1$ または $-OR_1$ であり、ここで、 $R_1$ は、直鎖もしくは枝分れ鎖のアルキル $C_1 \sim C_5$ である)

を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 18】

前記ジアルキルジカーボネートが、ジ-tert-ブチルジカーボネートである、請求項 2、4、及び 6 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 19】

前記重合に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから選択されるビニルモノマーも含まれる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 20】

前記ヒドロキシル含有ポリマーが、ポリヒドロキシスチレンである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の開示】

## 【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は、ホモポリマー、ならびにターポリマーおよびテトラポリマーなどのコポリマーを含む実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーを、実質的に無水の液相操作で調製するための方法に関する。ついで、これらのポリマーは、フォトレジスト組成物にそのようなものとして使用するために転化される。

## 【0002】

先行技術の説明

石版技術を用いて製造されるマイクロ電子デバイスにおいて、高回路密度に対する業界の要求がある。チップごとの部品数を増大させる 1 つの方法は、チップ上のひとつひとつの最小サイズを減少させることであり、それは高石版分解を必要とする。現在用いられている中UVスペクトル範囲（例、350 nm ~ 450 nm）よりも短い波長放射（例、深UV、例、190 ~ 315 nm）の使用が、高分解の可能性を与える。しかし、深UV放射では、同じエネルギー放射線量で移送される光子はほとんどなく、同じ所望の光化学応答を成就するためには高曝露放射線量が要求される。さらに、現在の石版工具は、深UVスペクトル領域において非常に減衰した出力を有する。

## 【0003】

感度を向上させるために、米国特許第4,491,628号（1985年1月1日）およびNalamasu等による“An Overview of Resist Processing for Deep UV Lithography”, 3.. Photopolymer Sci. Technol. 4,299 (1991)に開示されるものなど、酸触媒され、化学的に増幅されたレジスト組成物がいくつか開発されている。レジスト組成物は、一般に感光性酸発生剤および酸感受性ポリマーを含む。そのポリマーは、ポリマー主鎖に結合し、陽子に対して反応性である酸感受性側鎖（ペンダント）基を有する。放射線へのイメージ曝露で、光酸発生剤は陽子を生じる。レジストフィルムは加熱され、陽子は、ポリマー主鎖からの側基の触媒開裂を生じる。陽子は、開裂反応で消費されず、追加の開裂反応を触媒し、それによりレジストの光化学応答を化学的に増幅する。開裂ポリマーは、アルコールおよび水性塩基などの極性展開剤に溶解性であり、一方未曝露ポリマーは、アニソールなどの無極性

10

20

30

40

50

有機溶媒に溶解性である。かくて、レジストは、展開剤溶媒の選択により、マスクの陽画もしくは陰画を生じることができる。化学的に増幅されたレジスト組成物は、一般に適格な石版感度を有するが、ある用途では、その性能を、(i)熱分解および塑性流れの意味でその熱安定性を増大させること、および(ii)空中浮揚化学汚染物の存在下でのその安定性を増大させることにより、改善することができる。例えば、ある半導体製造方法において、後画像現像温度(例、エッチング、移植など)は、200に達することができる。Brunsvold等の米国特許第4,939,070号(1990年7月3日発行)および第4,931,379号(1990年6月5日発行)は、後画像現像段階で増大した熱安定性を有する化学的に増幅された酸感受性レジスト組成物を開示している。Brunsvoldのレジスト組成物は、酸感受性側鎖基の開裂後水素結合網状構造を形成し、ポリマーの熱安定性を増大させる。Brunsvoldは、開裂反応に先立つ水素結合部分を避けるが、それはそのような水素結合が酸感受性側鎖を受諾不可能なまでに不安定にすることが既知であるからである。Brunsvoldのレジストは好適な熱安定性を有するが、それらは低感度も有し、したがってある用途では不適格である。

10

#### 【0004】

化学汚染物に関しては、MacDonald等のSPIE 14662. (1991)は、作像メカニズムの触媒的性質ゆえに、化学的に増幅されたレジストシステムが微量の塩基性有機物質などの空中浮揚化学汚染物に対して感受性であると報告した。これらの物質は、フィルムにおける結果として得られる現像画像を低下させ、現像画像のライン幅制御の損失を生じる。この問題は、フィルムを基体に適用することと画像の現像との間に延長された可変時間がある製造方法において、過大視される。そのような空中浮揚汚染物からレジストを保護するために、コーティッドフィルムをとり巻く空気は、そのような物質を除去するために慎重に過される。あるいは、レジストフィルムは、保護ポリマー層でオーバーコートされる。しかし、これらはやっかいな方法である。

20

#### 【0005】

したがって、半導体製造に使用する高熱安定性および空中浮揚化学汚染物の存在下での安定性を有する酸感受性の、化学的に増幅されたフォトレジスト組成物に対する当業界の需要があった。明らかに、これは、(i)感光性酸発生剤ならびに(ii)ヒドロキシシスチレンおよびアクリレート、メタクリレートもしくはアクリレートとメタクリレートとの混合物を含むポリマーを含む感光性レジスト組成物に関するU. S. 5,625,020に概要が述べられている発明において達成された。そのレジストは、高石版感度および高熱安定性を有する。そのレジストは、空中浮揚化学汚染物の存在下での驚くべき安定性も示す。しかし、この組成物に関する問題の1つは、第3欄、10~30行および実施例1(U. S. 5,625,020の)に概要が述べられているようなポリマーを調製する方法が、乏しい転化率および反復単位におけるいくつかの基の化学開裂を生じることがあった。かくて、本発明の目的の1つは、フォトレジスト組成物に用いられるポリマーを調製するための改善された方法である。

30

#### 【0006】

本発明の方法は、早くて、清潔で、無水であり、かつ容易な方法でそれに用いられる触媒の分析を可能とする方法を提供する。さらに、溶解したポリマーを、所望ならさらに処理して、あらかじめポリマーを単離することなく直接用いることができるフォトレジスト組成物を提供することができる。

40

#### 【0007】

先行技術

下記参考文献を、一般的な背景情報として開示する。

1. U. S. 4,898,915は、酸触媒エステル交換によりポリ(アセトキシシスチレン)からポリ(ビニルフェノール)を調製する方法を開示している。

#### 【0008】

2. U. S. 5,239,015は、フォトレジストおよび光学用途のための低光学濃度ポリマーおよびコポリマーを調製する方法を開示している。

50

3. U. S. 5,625,007は、フォトレジストおよび光学用途のための低光学ポリマーおよびコポリマーを調製する方法を開示している。

【0009】

4. U. S. 5,625,020は、感光性酸発生剤およびヒドロキシスチレンとアクリレート、メタクリレートもしくはアクリレートとメタクリレートとの混合物との反応生成物を含むポリマーを含むフォトレジスト組成物を調製する方法を開示している。

【0010】

5. BarclayのEP 0813113 A1は、保護されたポリマーの保護を解く水性エステル交換を開示している。

6. WO 94 14858 Aは、基を保護することなくヒドロキシスチレンを重合することを開示している。

10

【0011】

他の重要な特許は、U. S. 4,679,843 ; U. S. 4,822,862 ; U. S. 4,912,173 ; U. S. 4,962,147 ; U. S. 5,087,772 ; および U. S. 5,304,610 ; U. S. 5,789,552 ; U. S. 5,939,511 および U. S. 5,945,251である。

【0012】

本明細書に記載される参考文献の内容はすべて参照により本明細書中に援用する。

#### 発明の要旨

本発明は、(1) p-ヒドロキシスチレン (PHS) もしくは置換p-ヒドロキシスチレン (SPHS) の単独、もしくは(2) アルキルアクリレート (AA) および/または(3) エチレン不飽和共重合性モノマー (EUCM) などの他のモノマーと組み合わせたホモポリマー、コポリマーおよびターポリマーなどのヒドロキシル含有ポリマーを調製するための新規な、“ワンポット” 費用効果的な方法に関する。この独特かつ新規な方法は、生成されるポリマーにより多工程を包含し、その工程は、成就されたとき、溶解した高い純度を有するヒドロキシル含有ポリマーを生む。工程は、(1) 遊離ラジカル開始剤の存在下アルコール溶媒中での置換スチレン (ホモポリマーを製造するなら) もしくは置換スチレンおよび/またはAAおよび/またはEUCMの重合でスタートする。(2) アルコール溶媒での分離による工程(1)からの生成物の精製。(3) 触媒の存在下工程(2)からの生成物のエステル交換。(4) 蒸留条件下、アルコール溶媒と不混和性の別の溶媒による工程(3)からの生成物の精製。(5) 工程(3)からの生成物のイオン交換による触媒除去。(6) 工程5の生成物の“溶媒交換”(これにおいて、前記アルコール溶媒は除去され、フォトレジスト型溶媒と取り替えられる)。いくつかの好ましい実施態様には、p-ヒドロキシスチレン (PHS) の実質的に純粋なホモポリマー、p-ヒドロキシスチレン、tert-ブチルアクリレートのコポリマー、ならびにp-ヒドロキシスチレン、tert-ブチルアクリレートおよびスチレンのターポリマーが含まれる。これらのヒドロキシル含有ポリマーは、マイクロ電子工業におけるフォトレジストなどを含む幅広い用途を有する。

20

30

【0013】

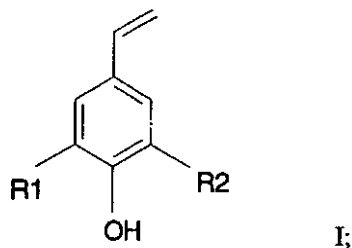
#### 発明の具体的な説明

かくて、本発明は、一部分、フォトレジスト組成物に用いられるポリマーを製造するための新規な方法を提供する。本方法は、先行技術に対する改善であり、極めて有効である。特に、本発明は、下記式Iのモノマー：

40

【0014】

## 【化 1】



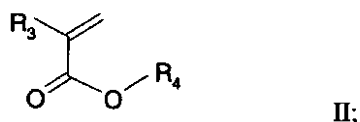
【 0 0 1 5 】

10

の単独、もしくは下記式IIを有するアクリレートモノマー：

【 0 0 1 6 】

## 【化 2】



【 0 0 1 7 】

20

との組合せで、および／またはスチレン、4-メチルスチレン、スチレンアルコキシドからなる群から選ばれる1つ以上のエチレン不飽和共重合性モノマー（EUCM）（アルキル部分は、 $C_1 \sim C_5$ の直鎖もしくは枝分れ鎖無水マレイン酸、マレイン酸ジアルキル、フマル酸ジアルキルおよび塩化ビニルであり、アルキルは1～4の炭素原子を有する）とのヒドロキシル含有ポリマーを調製するための方法を提供し、前記方法は下記工程を含む。

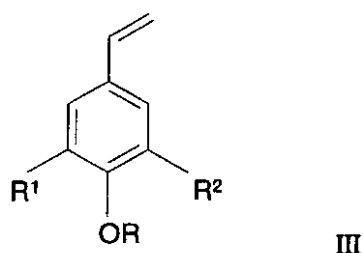
【 0 0 1 8 】

工程1：重合

この工程において、下記式IIIの置換スチレンモノマー：

【 0 0 1 9 】

## 【化 3】



30

【 0 0 2 0 】

（式中、Rは、 $-C(O)R^5$ もしくは $-R^5$ である）は、単独（ホモポリマーを調製するなら）もしくは前記モノマーIIIおよび／または1つ以上の前記共重合性モノマー（EUCM）とともに、カルボキシアルアルコール溶媒中かつ遊離ラジカル開始剤の存在下、好適な温度で、対応する組成のポリマーを製造するのに十分な時間、好適な重合条件に供される。

40

【 0 0 2 1 】

上記式I、IIおよびIIIにおいて、下記が定義である：

i)  $R^1$ および $R^2$ は、同じもしくは異なり、独立して下記のものからなる群から選ばれる：水素；フッ素、塩素もしくは臭素；式 $C_nH_xF_y$ を有するアルキルもしくはフルオロアルキル基（式中、 $n$ は1～4の整数であり、 $x$ および $y$ は0～ $2n+1$ の整数であり、 $x$ と $y$ の和は $2n+1$ である）；およびフェニルもしくはトリル；

ii)  $R^3$ は、下記のものからなる群から選ばれる：水素；およびメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソ-プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチルもしくは $t$ -ブチル；

50



iii)  $R^4$ は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、ベンジル、シクロヘキシル、9-アントラセニル、2-ヒドロキシエチル、シンナミル、アダマンチル、メチルもしくはエチルアダマンチル、イソボルニル、2-エトキシエチル、*n*-ヘプチル、*n*-ヘキシル、2-ヒドロキシプロピル、2-エチルブチル、2-メトキシプロピル、2-(2-メトキシエトキシル)、2-ナフチル、2-フェニルエチル、フェニルなどである。

【0022】

iv)  $R^5$ は、 $C_1 \sim C_5$ アルキルで、直鎖もしくは枝分れ鎖である。

式IIIのモノマーから式Iのホモポリマーを調製することも、本発明の範囲内にある。1つの好ましい実施態様として、ポリヒドロキシスチレン(PHS)を、本明細書に記載される新規な方法によりアセトキシスチレンモノマー(ASM)から調製することができる。

10

【0023】

かくて、本発明の範囲は、(a)式IIIのモノマーから誘導される式Iのホモポリマー；(b)式IIおよび式IIIのモノマーから誘導されるコポリマー；(c)式IIIのモノマーおよびEUCMから誘導されるコポリマー；ならびに(d)式II、式IIIのモノマーおよびEUCMから誘導されるターポリマーを包含する。

【0024】

本明細書に記載される式II(アクリレートモノマー)に関連して、いくつかの好ましいアクリレートモノマーは、(1)MAA-メチルアダマンチルアクリレート、(2)MAMA-メチルアダマンチルメタクリレート、(3)EAA-エチルアダマンチルアクリレート、(4)EAMA-エチルアダマンチルメタクリレート、(5)ETCDA-エチルトリシクロデカニルアクリレート、(6)ETCDMA-エチルトリシクロデカニルメタクリレート、(7)PAMA-プロピルアダマンチルメタクリレート、(8)MBAMA-メトキシブチルアダマンチルメタクリレート、(9)MBAA-メトキシブチルアダマンチルアクリレート、(10)イソボルニルアクリレート、(11)イソボルニルメタクリレート、(12)シクロヘキシルアクリレート、および(13)シクロヘキシルメタクリレートである。

20

【0025】

ポリヒドロキシスチレン(PHS)および上記アクリレートモノマーの1つ以上を有するコポリマーは、本発明の新規な方法により製造できる材料のいくつかである。

この工程1における別の実施態様において、反応混合物は、追加の補助溶媒も含んでもよい。補助溶媒は、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトンおよび1,4-ジオキサンからなる群から選ばれる。

30

【0026】

カルボキシルアルコール溶媒は、1~4の炭素原子を有するアルコールであり、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノールおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる。溶媒(および/または第二溶媒)の使用量は、決定的ではなく、所望の最終結果を達成するならいかなる量でもよい。

【0027】

遊離ラジカル開始剤は、所望の最終結果を達成するならいずれの開始剤でもよい。開始剤を、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-アミルペルオキシピバレート、ジイソノナノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、琥珀酸ペルオキシド、ジ(*n*-プロピル)ペルオキシジカーボネート、ジ(*sec*-ブチル)ペルオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-アミルペルオキシネオデカノエート、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートおよびこれらの組合せからなる群から選んでもよい。

40

【0028】

好ましい実施態様として、開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)

50

、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-アミルペルオキシピバレートおよびこれらの組合せからなる群から選ばれる。

【0029】

開始剤の量は、所望の最終結果を達成するならいかなる量でもよい。しかし、好ましい実施態様として、前記開始剤は、前記モノマーI、IIおよび前記共重合性モノマーの総モルに基づいて約3モル%以下で存在する。

【0030】

重合条件は、所望の最終結果を生じるならいかなる温度および圧力でもよい。一般に、温度は、約30～約100、好ましくは約40～約100、もっとも好ましくは約45～約90である。圧力は、大気圧でも、減圧でも、過圧でもよい。重合時間は決定的ではないが、一般に対応する組成のポリマーを製造するために少なくとも1分間かけて行われる。

【0031】

工程2：精製

工程1の重合後かつ工程3のエステル交換前に、工程1からのポリマーは、精製手順に供されるが、その際同じ型のカルボキシルアルコール溶媒(第一溶媒)を用いて、多工程分離方法によりポリマーを精製する。追加の第一溶媒は、工程1のポリマー混合物に添加され、結果として得られるスラリーを激しく攪拌および/または沸騰(約66)まで数分間加熱し、ついで25ほどまで冷却し、放置する。これは、スラリーに相分離を生じさせ、ついで液体は、遠心分離、ろ過、デカンテーションもしくは類似の手段により除去される。本方法は、もはや精製が確認されなくなるまで、例えば、デカントされた溶媒の小さな試料が蒸発乾固で実質的に残留物を示さなくなるまで、少なくとももう1回繰り返される。この分離方法、すなわち、加熱、冷却、分離および溶媒交換は、一般に2～10回実施される。

【0032】

モノマーの重合から製造された粗ポリマーの不純度の重要な測度の1つは、多分散度である。一般に、例えば、約3未満の低値を有することが、望ましい；低値は、重合反応が鎖長においてより均一であったことを示す。この精製工程の独特性は、生成された所望のポリマーが溶媒にある程度まで溶解せず、望ましくない低分子量平均のポリマーおよび望ましくないモノマーが溶媒に溶解性であることである。かくて、新規な精製/分離は、これらの望ましくない材料の除去を与える。一般に、粗ポリマーの多分散度は、精製処理前の原粗ポリマーの値の少なくとも約10%この値を減少させる目的で、この精製/分離工程の前、間および後に、測定される。好ましくは、多分散度が約2.0以下である生成物を与えることが望ましい。多分散度とは、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定して、数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の比率を意味すると、理解すべきである。

【0033】

工程3：エステル交換

エステル交換工程では、工程2からのポリマー/溶媒混合物は、前記アルコール溶媒中触媒量のエステル交換触媒の存在下、エステル交換条件に供される。触媒は、ポリマーもしくは前記アルキルアクリレートモノマーII、あるいは前記共重合性モノマー(EUCM)と実質的に反応しないようなものである。触媒は、(無水)アンモニア、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、セシウムメトキシド、セシウムエトキシド、セシウムイソプロポキシドおよびこれらの組合せからなる群から選ばれ、これにおいて、カルボキシルアルコキシド陰イオンは、カルボキシルアルコール溶媒と類似する。触媒がリチウムヒドロキシド、ナトリウムヒドロキシド、カリウムヒドロキシド、セシウムヒドロキシドおよび

これらの組合せなどのアルカリ金属ヒドロキシドでもあり得ることを理解すべきである。用いられるモノマーが-ORなら(それは-OR<sup>5</sup>であるが)、触媒は、HCLのような鉱酸などの強酸である。

【0034】

触媒の使用量は、前記ポリマーの組成に存在するモノマー I の約 0.1 モル% ~ 約 2 モル% である。

好ましい実施態様において、触媒は、前記アルコール溶媒中の溶液として工程 (b) で添加される。

【0035】

工程 (b) の温度は、生成されるエステル交換された副生物エステルが反応混合物から連続的に除去されて I、II および前記共重合性モノマーのポリマーを生成するようなものである。そのような温度は、約 50 ~ 約 200 であり得る。好ましい実施態様において、エステル交換反応は、前記アルコール溶媒の還流温度で実施される。

【0036】

工程 4 : 精製

この精製工程は、触媒除去工程 (5) の前にくる。この工程 4 により、第二層が生成されるまで前記アルコール溶媒と不混和性である第二溶媒が、アルコール溶液中のポリマーに添加される。ついで、混合物は、数分間激しく攪拌もしくは沸騰まで加熱され、ついで冷却するまで放置される。分離した第二相が生成され、ついで、それは、デカンテーションもしくは類似の手段により除去され、本方法は、もはや精製が確認されなくなるまで、例えば、デカントされた第二 (非アルコール) 溶媒の小さな試料が蒸発乾固で残留物を示さなくなるまで、繰り返される。このようにして、副生物および低重量平均分子量材料が除去される。

【0037】

ついで、ポリマーのアルコール溶液は、蒸留に供され、アルコールに混和性であった残りの第二溶媒を除去する。第二溶媒の除去は、多くの場合、共沸蒸留により成就される ; 共沸混合物はアルコールもしくは第二溶媒の沸騰温度以下で沸騰する。

【0038】

この工程の方法に有用な典型的な第二溶媒には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、リグロイン、低級アルキルハロハイドロカーボン、すなわち、塩化メチレンなどが含まれる。

【0039】

工程 5 : 触媒除去

工程 3 に用いられる触媒の性質の観点から、それがシステムから除去されることが決定的である。この工程において、所望の最終結果を成就するために、陽イオン交換樹脂、好ましくは酸性の陽イオン交換樹脂が用いられる。水素形のスルホン化スチレン / ジビニルベンゼン陽イオン交換樹脂などの酸性のイオン交換樹脂が、本方法に好ましく利用される。好適な酸性交換樹脂は、Rohm and Haas Company から市販されており、例えば、AMBERLY ST 15 酸性イオン交換樹脂である。これらの Amberlyst 樹脂は、典型的に 80,000 ~ 200,000 ppb ほどのナトリウムおよび鉄を含む。本発明の方法に利用する前に、金属イオンレベルを低下させるために、イオン交換樹脂を水で、ついで鉱酸溶液で処理しなければならない。ポリマー溶液から触媒を除去するとき、イオン交換樹脂をポリマー溶液溶媒と同じ、もしくは少なくとも相溶性である溶媒でリンスすることが重要である。工程 (c) における手順は、U. S. 5,284,930 および U. S. 5,288,850 に開示される手順に類似するものでもよい。

【0040】

工程 6 : 溶媒交換

この工程において、精製ポリマーは、フォトレジスト相溶性溶媒である第三もしくは非プロトン性 / 有機溶媒と溶媒交換され、アルコール溶媒は、蒸留により除去される。この第三溶媒は、グリコールエーテル、グリコールエーテルアセテート、およびヒドロキシル

もしくはケト基を有さない脂肪族エステルの中から選ばれる少なくとも1つの部材である。溶媒の例には、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)などのグリコールエーテルアセテート、ならびにエチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネートなどのエステルが含まれ、その中ではPGMEAが好ましい。これらの溶媒を、単独でもこれらの混合物の形で用いてもよい。

#### 【0041】

第三溶媒のさらなる例には、ブチルアセテート、アミルアセテート、シクロヘキシルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、3-エトキシエチルプロピオネート、3-エトキシメチルプロピオネート、3-メトキシメチルプロピオネート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ジアセトンアルコール、メチルピルベート、エチルピルベート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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、3-メチル-3-メトキシブタノール、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチrolakton、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、プロピルラクテートおよびテトラメチレンスルホンが含まれる。これらの中で、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートおよびアルキルラクテートが、特に好ましい。溶媒を、単独でも2つ以上の混入物で用いてもよい。好例の有用な溶媒混合物は、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとアルキルラクテートとの混合物である。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートのアルキル基は、好ましくは1~4の炭素原子のもの、例えば、メチル、エチルおよびプロピルであり、メチルおよびエチルが特に好ましいことが注目される。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートには1,2-および1,3-置換のものが含まれるので、それぞれには置換位置の組合せにより3つの異性体が含まれ、それらは単独でも混入物としてでもよい。アルキルラクテートのアルキル基は、好ましくは1~4の炭素原子のもの、例えば、メチル、エチルおよびプロピルであり、メチルおよびエチルが特に好ましいことも注目される。

#### 【0042】

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが溶媒として用いられるとき、それは、好ましくは総溶媒の少なくとも50重量%である。アルキルラクテートが溶媒として用いられるときも、それは、好ましくは総溶媒の少なくとも50重量%である。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとアルキルラクテートとの混合物が溶媒として用いられるとき、その混合物は、好ましくは総溶媒の少なくとも50重量%である。この溶媒混合物において、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが60~95重量%であり、アルキルラクテートが40~50重量%であることも好ましい。プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートの低比率は、非能率的な塗布の問題を招き、一方その高比率は、不十分な溶解を与え、粒子および異物の生成を生じであろう。アルキルラクテートの低比率は、不十分な溶解を与え、多くの粒子および異物の問題を生じ、一方その高比率は、適用するにはあまりにも高い粘度を有し、貯蔵安定性を失う組成物に至るであろう。

#### 【0043】

通常、溶媒は、化学的に増幅された陽レジスト組成物中の固定分100重量部につき、約300~2,000重量部、好ましくは約400~1,000重量部の量で用いられる。濃度は、既存の方法によるフィルム生成が可能である限り、この範囲に限定されない。

#### 【0044】

工程7：追加反応ブロッキング

10

20

30

40

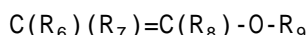
50

ついで、工程 6 からの溶解した（すなわち、第三溶媒）実質的に純粋なヒドロキシル含有ポリマーは、追加反応に供され、官能／ヒドロキシル基を保護するために保護もしくはブロッキング基（ときには酸反応活性基ともいう）を前記ポリマーに与える。場合によっては、このブロッキングは、完全にブロックされることも部分的にブロックされることもあり得る。この工程において、工程 6 からの溶解したポリマーを、触媒の存在下非プロトン性溶媒（すなわち、第三溶媒）中でビニルエーテル化合物および／またはジアルキルジカーボネートと反応させる。ポリマーをビニルエーテルと反応させるとき、酸触媒の存在下で実施し、ついで塩基をそれに添加して中性化し、かくて反応を停止する；これは、一般にアセタリ化と呼ばれ、その際アセタリ誘導ヒドロキシル含有ポリマーが生成される。工程 6 からのポリマーをジアルキルジカーボネートと反応させるとき、これは、反応触媒として用いられる塩基触媒の存在下無水物（ジカーボネート）の使用によるアルコールシスである。

10

#### 【 0 0 4 5 】

保護基としての使用に適するビニルエーテルには、下記式内のものが含まれる：



式中、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は、独立して水素原子、あるいは 1 ～ 6 の炭素原子を含む直鎖、枝分れ、環式もしくは複素環式アルキル基を表し、 $R_9$ は、1 ～ 10 の炭素原子を含む直鎖、枝分れ、環式もしくは複素環式アルキルあるいはアラルキル基を表し、それはハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシカルボニル基および／またはアルキルカルボニルアミノ基で置換されていてもよい。

20

#### 【 0 0 4 6 】

前述の一般式により表されるビニルエーテル化合物には、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、2-クロロ-エチルビニルエーテル、1-メトキシエチルビニルエーテル、1-ベンジルオキシエチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；およびイソプロペニルメチルエーテル、イソプロペニルエチルエーテルなどのイソプロペニルエーテルが含まれる。

#### 【 0 0 4 7 】

環状ビニルエーテルの好適な例には、3,4-ジヒドロ-2-*H*-ピランなどが含まれ、ジビニルエーテルの好適な例には、ブタンジオール-1,4-ジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテルなどが含まれる。

30

#### 【 0 0 4 8 】

これらのビニルエーテル化合物は、単独もしくはその組合せで用いられる。全部のビニルエーテル化合物は、好ましくは、フェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基を有するアルカリ溶解性ポリマーのフェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基に対して 0.1 ～ 0.7 モル当量の比率で用いられる。

#### 【 0 0 4 9 】

本発明に用いられるジアルキルジカーボネートの好適な例には、ジ-*tert*-ブチルジカーボネートが含まれる。ビニルエーテル化合物についてと同様、ジアルキルジカーボネートの使用量は、好ましくは、フェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基を有するアルカリ溶解性ポリマーのフェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基に対して 0.1 ～ 0.7 モル当量である。

40

#### 【 0 0 5 0 】

本発明において、少なくとも 1 つのビニルエーテル化合物および少なくとも 1 つのジアルキルジカーボネートを、前述の単一のアルカリ溶解性ポリマー保護のために同時に用いることができる。

#### 【 0 0 5 1 】

合成されるレジスト材料を、例えば、KrF excimer レーザー放射で曝露されたレジスト組成物の部材として用いるなら、248 nm、すなわち、KrF excimer レーザーの曝露波長で吸収を示さない触媒を用いることが好ましい。したがって、酸を反応触媒として用いるとき、酸は、好ましくはベンゼン環を持たないことである。本発明において反応触媒と

50

して用いることができる酸の例には、塩酸、硫酸などの鉱酸、メタンスルホン酸、樟脳スルホン酸などの有機スルホン酸、もしくはトリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などのハロカルボキシル酸が含まれる。酸の使用量は、好ましくは、フェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基を有するポリマーのフェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基に対して 0.1 ~ 1.0 ミリモル当量である。

#### 【0052】

(+/-) 樟脳スルホン酸をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中でその溶液の形で反応触媒として用いる場合、前記溶液を加熱もしくは長期間貯蔵するなら、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートは加水分解されてプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) を発生し、それにより反応は有意に阻害される。したがって、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中の (+/-) 樟脳スルホン酸の溶液を、使用直前に調製すべきである。

#### 【0053】

ジアルキルジカーボネートをフェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基を有するアルカリ溶解性ポリマーと反応させる化合物として用いるとき、塩基は反応触媒として用いられ、一方ビニルエーテル化合物をフェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基を有するアルカリ溶解性ポリマーと反応させる化合物として用いるとき、塩基は反応停止剤として用いられる。これらの塩基として、場合によっては分解性もしくは分解性でない、かつ化学的に増幅されたレジスト中に従来の添加剤として用いられている通常の塩基が、好ましく用いられる。これらの塩基の例には、アンモニア、トリエチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどの有機アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) に代表されるアンモニウムヒドロキシド、トリフェニルスルホニウムヒドロキシドに代表されるスルホニウムヒドロキシド、ジフェニルヨードニウムヒドロキシドに代表されるヨードニウムヒドロキシド、およびトリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムカンファネート、トリフェニルスルホニウムカンフォレートなどのこれらのヨードニウムヒドロキシドの共役塩が含まれる。これらの反応塩基触媒もしくは反応停止剤は、好ましくはレジスト組成物に生成されたとき、レジスト感度に影響を及ぼさないものであり、特に、光分解性塩基が好ましい。アミンがレジスト組成物に存在するとき、感度が低下するかもしれないので、注意すべきである。さらに、無機塩基は好ましくないが、それはそれらの多くがシリコンウェファーなどの基体を汚染する金属イオンを含むからである。ポリマーが本発明のレジスト組成物を調製する方法によって単離も精製もされないなら、その単離および精製工程におけるポリマーの不安定性の主なる原因は、削除できる。塩基を反応停止剤として用いるなら、ポリマーの安定性はさらに改善され、ポリマーが保護基としてアセテートを有する場合ですら、室温での 2 ヶ月以上のその安定性が確認される。

#### 【0054】

フェノールヒドロキシルもしくはカルボキシル基を有するアルカリ溶解性ポリマーをビニルエーテル化合物もしくはジアルキルジカーボネートと反応させるための条件は、先行技術におけるものと同じでもよく、反応を、先行技術におけるものと同じ条件下で実施してもよい。この反応において、反応システムに水が存在するなら、ビニルエーテルはホルムアルデヒドとアルコールに分解され、ビニルエーテル化合物による保護度は、設定値よりも低くなる。ポリマーの度合いの低下は、展開剤中のレジストフィルム厚さ損失に有意な影響を及ぼすので、好ましくは湿分を反応システムにおいて最小限にすべきである。すなわち、反応システムにおける湿分を可能な限り低く制御するなら、保護度は狭い範囲内となり、従来の反応に比べて保護度における変化を有意に減少させる。したがって、反応前の反応溶液の湿分は、湿分が約 5,000 ppm 未満、好ましくは約 1,000 ppm 未満であることを確認するために、カールフィッシャー法で測定すべきである。例えば、湿分が 5,000 よりも多いなら、例えば、ビニルエーテル化合物の必要量を増大させることにより、保護度が設定値内にあるように注意を払うべきである。反応温度および反応時間は、例えば、それぞれ 25 °C でおおよそ 6 時間であるが、保護基がケタールなら、例え

10

20

30

40

50

ば、それぞれ 0 および 2 時間である。

【 0 0 5 5 】

単一のアルカリ溶解性ポリマーをビニルエーテル化合物とジアルキルジカーボネートの両方で保護するなら、通常ポリマーは、酸触媒の存在下ビニルエーテル化合物での保護反応に供され、ついで塩基触媒の存在下ジアルキルジカーボネートでの保護反応に供される。

【 0 0 5 6 】

使用可能な塩基には、放射線過敏塩基もしくは放射線に過敏ではない通常の塩基が含まれる。これらの塩基は、必ずしもレジスト組成物に必要とはされないが、処理工程が遅滞して実施される場合ですらその添加はパターン特性の劣化を防ぐことができるので、その添加は好ましい。さらに、その添加は、透明コントラストにおける改善ももたらす。

【 0 0 5 7 】

塩基として好適な放射線過敏塩基化合物中、特に好ましい例には、例えば、トリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムフェノレート、トリス-(4-メチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、トリス-(4-メチルフェニル)スルホニウムアセテート、トリス-(4-メチルフェニル)スルホニウムフェノレート、ジフェニルヨードニウムヒドロキシド、ジフェニルヨードニウムアセテート、ジフェニルヨードニウムフェノレート、ビス-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、ビス-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス-(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムフェノレートなどが含まれる。

【 0 0 5 8 】

さらに、放射線に過敏でない塩基化合物には、例えば、(a) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのアンモニウム塩、(b) n-ヘキシルアミン、ドデシルアミン、アニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデカンなどのアミン、ならびに(c) 3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ルチジンおよび2,6-ジ-tert-ブチルピリジンなどの塩基性複素環式化合物が含まれる。

【 0 0 5 9 】

これらの塩基化合物は、単独もしくはこれらの組合せで用いることができる。塩基化合物の添加量は、光酸発生化合物の量と光酸発生剤の光酸発生能力により決定される。通常、塩基化合物は、光酸発生化合物の量に対して10～110モル%、好ましくは25～95モル%の比率で用いられる。

【 0 0 6 0 】

工程 8：中性化

本発明のこの工程において、塩基の使用により酸触媒を不活性化する工程は、重要な工程である。すなわち、工程 7 の反応を終えた後、貯蔵安定性を有するポリマー溶液が得られるように、塩基（例えば、トリフェニルスルホニウムアセテートなど）が添加され、それにより酸触媒は中性化され、不活性化されて反応を停止する。理論的には、酸に当量の塩基の添加で酸を不活性化するのに十分であるが、貯蔵安定性は約10%過剰の塩基を添加することによりさらに保証されるので、酸1当量に対して約1.1当量の塩基添加が好ましい。この過剰の塩基は、レジストを調製するための添加剤として添加される別の塩基の量を決定するために、考慮される。

【 0 0 6 1 】

この中性化工程において、本明細書で先に述べたイオン交換材料を用いることも可能である。

工程 9：光酸発生剤添加

レジスト組成物は、化学線への曝露で酸を発生できる光酸発生化合物（光酸発生剤）ならびに、必要なら、塩基および光学的ならびに機械的特徴、フィルム成形性、基体への接着性などの改善のための添加剤を、場合によっては溶液の形で、レジスト材料溶液（前述のようにして調製された）に直接添加することにより、レジスト材料を単離することなく

10

20

30

40

50

、調製される。組成物の粘度は、必要なら、溶媒の添加により調整される。レジスト組成物を調製するのに用いられる溶媒は、工程6で用いられた第三溶媒の型に必ずしも限定されず、レジスト組成物の調製に従来用いられているいずれの溶媒を用いることも可能である。さらに、化学的に増幅されたレジストに従来用いられている光酸発生化合物および他の添加剤のいずれも用いることができる。レジスト組成物中の総固形分は、溶媒に対して、好ましくは9～50重量%、より好ましくは15～25重量%である。

#### 【0062】

光酸発生剤は、高エネルギー放射線に曝露されると酸を発生することができる化合物である。好ましい光酸発生剤は、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタンおよびN-スルホニルオキシイミドである。これらの光酸発生剤は、下で説明されるが、それらを単独でも2つ以上の混入物として用いてもよい。

#### 【0063】

スルホニウム塩は、スルホネートを有するスルホニウム陽イオンの塩である。好例のスルホニウム陽イオンには、トリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニル-メチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル-2-ナフチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、4-メトキシフェニル-ジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、2-オキソシクロヘキシルシクロヘキシル-メチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウムおよびトリベンジルスルホニウムが含まれる。好例のスルホネートには、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4,4-トルエンスルホニルオキシベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、樟脳スルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネートおよびメタンスルホネートが含まれる。前記例の組合せに基づくスルホニウム塩が含まれる。

#### 【0064】

ヨードニウム塩は、スルホネートを有するヨードニウム陽イオンの塩である。好例のヨードニウム陽イオンは、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-tert-ブトキシフェニルフェニルヨードニウムおよび4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムを含むアリチオドニウム陽イオンである。好例のスルホネートには、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、4,4-トルエンスルホニルオキシ-ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、樟脳スルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネートおよびメタンスルホネートが含まれる。前記例の組合せに基づくヨードニウム塩が含まれる。

#### 【0065】

好例のスルホニルジアゾメタン化合物には、ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2-メチルプロピルスルホニル)

10

20

30

40

50



）ジアゾメタン、ビス（1,1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ペルフルオロイソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2,4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2-ナフチルスルホニル）ジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、tert-ブチルカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタン2-ナフチルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、4-メチルフェニルスルホニル-2-ナフトイルジアゾメタン、メチルスルホニルベンゾイルジアゾメタンおよびtert-ブトキシカルボニル-4-メチルフェニルスルホニルジアゾメタンなどのビススルホニルジアゾメタン化合物およびスルホニルカルボニルジアゾメタン化合物が含まれる。

10

**【0066】**

N-スルホニルオキシイミド光酸発生剤には、イミド骨格とスルホネートとの組合せが含まれる。好例のイミド骨格は、サクシンイミド、ナフタレンジカルボキシル酸イミド、フタルイミド、シクロヘキシルジカルボキシル酸イミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシル酸イミドおよび7-オキサビシクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボキシル酸イミドである。好例のスルホネートには、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、樟脳スルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネートおよびメタンスルホネートが含まれる。

20

**【0067】**

ベンゾインスルホネート光酸発生剤には、ベンゾイントシレート、ベンゾインメシレートおよびベンゾインブタンスルホネートが含まれる。

ピロガロールトリスルホネート光酸発生剤には、ピロガロール、フルオログリシン、カテコール、レソルシノール、ヒドロキノンが含まれ、これらにおいてすべてのヒドロキシル基は、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、樟脳スルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネートおよびメタンスルホネートと取り替えられる。

30

**【0068】**

ニトロベンジルスルホネート光酸発生剤には、2,4-ジニトロベンジルスルホネート、2-ニトロベンジルスルホネートおよび2,6-ジニトロベンジルスルホネートが含まれ、好例のスルホネートには、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクタンスルホネート、2,2,2-トリフルオロエタンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネート、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート、樟脳スルホネート、オクタンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ブタンスルホネートおよびメタンスルホネートが含まれる。やはり有用なのは、ベンジル側のニトロ基がトリフルオロメチル基と取り替えられている類似のニトロベンジルスルホネート化合物である。

40

**【0069】**

スルホン光酸発生剤には、ビス（フェニルスルホニル）メタン、ビス（4-メチルフェニルスルホニル）メタン、ビス（2-ナフチルスルホニル）メタン、2,2-ビス（フェニルスルホニル）プロパン、2,2-ビス（4-メチルフェニルスルホニル）プロパン、2,2-ビス（2-ナフチルスルホニル）プロパン、2-メチル-2-（p-トルエンスルホニル）プロピオフェノン、2-シクロヘキシルカルボニル-2-（p-トルエンスルホニル）プロパンおよび2,4-ジメチル-2-（p-トルエンスルホニル）ペンタン-3-オンが含まれる。

50

## 【 0 0 7 0 】

グリオキシム誘導体の形の光酸発生剤には、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(tert-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ペルフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(シクロヘキシルスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシムおよびビス-o-(樟脳スルホニル)-ジメチルグリオキシムが含まれる。

10

## 【 0 0 7 1 】

これらの光酸発生剤中、スルホニウム塩、ビススルホニルジアゾメタン化合物およびN-スルホニルオキシイミド化合物が好ましい。

20

発生させる最適な酸の陰イオンはポリマー中に導入される酸反応活性基の分裂の容易性に応じて異なるが、一般に、非揮発性で極端に拡散しない陰イオンが選ばれる。好ましい陰イオンには、ベンゼンスルホン酸陰イオン、トルエンスルホン酸陰イオン、4,4-トルエンスルホニルオキシベンゼンスルホン酸陰イオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸陰イオン、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸陰イオン、ノナフルオロブタンスルホン酸陰イオン、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸陰イオンおよび樟脳スルホン酸陰イオンが含まれる。

## 【 0 0 7 2 】

化学的に増幅された陽レジスト組成物において、光酸発生剤の適量は、組成物中の固形分100重量部につき0~20重量部、特に1~10重量部である。光酸発生剤は、単独でも2つ以上の混入物で用いてもよい。レジストフィルムの透過率は、曝露波長で低透過率を有する光酸発生剤を用いて、光酸発生剤の添加量を調整することにより制御できる。

30

## 【 0 0 7 3 】

上に記載した全工程に関連して、全工程が無水基準で、すなわち、起こり得る副反応を避け、ポリマー生成物を単離してついで追加の加工工程を実施する必要もなくレジスト組成物への従来の直接ルートを与えるメカニズムを与えるために、水位が約5,000ppm未満のところで、実施されることが決定的である。

## 【 0 0 7 4 】

上に記載した精製工程2および4に関連して、これらの工程の両方が、これらの工程のいずれか一方を用いる、もしくはこれらの工程のいずれも用いないことは、本発明の範囲内にあることを理解すべきである。

40

## 【 0 0 7 5 】

本発明を、説明の目的で与え、本発明の範囲をなんら制限しない下記実施例によりさらに説明する。

実施例（概説）

下記実施例において、下記略語が用いられる：

ASM：p-アセトキシスチレンモノマー

t-BPP：tert-ブチルペルオキシピバレート

THF：テトラヒドロフラン

50

GPC：ゲル透過クロマトグラフィー

GC：ガスクロマトグラフィー

FTIR：フーリエ変換赤外分光法

NMR：核磁気共鳴分光法、通常陽子、 $^1\text{H}$ ；および／または炭素  $13$ 、 $^{13}\text{C}$ 核

DSC：示差走査熱量測定法

UV-Vis：紫外-可視分光法

特性決定に用いる一般的分析技術：下記を含む種々の分析技術を用いて、本発明のコポリマーおよびターポリマーの特性を決定した：

NMR： $^1\text{H}$ および $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを、それぞれ  $400$  および  $100$  MHzで  $5\text{ mm}$  プローブを用いてBruker  $400\text{ MHz}$  分光計に記録した。

10

【0076】

GPC：GPCを、屈折率検出を装備したWatersゲル透過クロマトグラフに実施した。

GC：GC分析を、DB-1カラムを装備したHewlett Packard Model 5890シリーズIIガスクロマトグラフに実施した。

【0077】

FTIR：FTIRを、Mattson Genesis Series FTIRに記録した。

DSC：Perkin Elmer 7700 DSCを用いて、本発明のコポリマーおよびターポリマーの $T_g$ （ガラス転移温度）を測定した。加熱速度は、 $10$  / 分、一般に $50 \sim 400$  の範囲の温度に維持した。窒素もしくは空気の流量を、 $20\text{ mL}$  / 分に維持する。

【0078】

20

試料のUV-Visを、Hewlett Packard Vectra 486/33VL UV-Vis分光計を用いて行った。

実施例 1

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中のポリ（4-ヒドロキシスチレン）

機械的攪拌器、冷却器、窒素入口およびサーモウエルを装着した四つ口 $12$ リットルフラスコに、4-アセトキシスチレン（ $2752.3\text{ g}$ 、 $16.97$ モル）およびメタノール（ $3075.0\text{ g}$ ）を添加した。フラスコを窒素でパージし、ついで $1$ 時間かけて加熱還流（ $66$ ）した。ついで、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（ $146.0\text{ g}$ 、 $0.59$ モル）を、メタノール（ $250\text{ g}$ ）中スラリーとしてホット反応器に添加した。反応器を $2$ 時間還流で加熱し、ついで2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（ $24.3\text{ g}$ 、 $0.1$ モル）の追加装填を実施した。反応器を追加の $6$ 時間加熱し、ついで室温まで冷却した。

30

【0079】

固形分を、下記のごとく溶媒の連続交換により抽出した。反応器を、攪拌しながら $60$ に加熱した。熱を除去し、反応器を攪拌なしで $44.3$ に冷却させた。溶媒の上層（ $899\text{ g}$ ）を吸引により除去し、メタノール（ $1495\text{ g}$ ）と取り替えた。反応器を再び $60$ に加熱し、攪拌なしで $41.9$ に冷却した。上層（ $1700\text{ g}$ ）を再び吸引により除去し、メタノール（ $1705\text{ g}$ ）と取り替えた。反応器を再び $60$ に加熱し、攪拌なしで $46.2$ に冷却した。上層（ $1633\text{ g}$ ）を再び吸引により除去し、メタノール（ $1765\text{ g}$ ）と取り替えた。反応器を再び $60$ に加熱し、攪拌なしで $45.0$ に冷却した。上層（ $1905\text{ g}$ ）を再び吸引により除去し、メタノール（ $1955\text{ g}$ ）と取り替えた。反応器を再び $60$ に加熱し、攪拌なしで $46.0$ に冷却した。上層（ $2145\text{ g}$ ）を再び吸引により除去し、メタノール（ $2215\text{ g}$ ）と取り替えた。反応器を再び $60$ に加熱し、攪拌なしで $46.0$ に冷却した。上層（ $2241\text{ g}$ ）を再び吸引により除去し、メタノール（ $1700\text{ g}$ ）と取り替えた。各抽出間の固形分全部を、表IのGPCにより分子量について分析した。ついで、反応器を室温まで冷却した。

40

【0080】

精製ポリ（4-アセトキシスチレン）を、下記のごとくポリ（4-ヒドロキシスチレン）に転化した。反応器にDean Starkトラップおよび冷却器を装着した。メタノール（ $64.2\text{ g}$ 、 $0.30$ モル）中 $25.0$ 重量%のナトリウムメトキシド溶液を、反応器に添加し

50

た。ついで、反応器を加熱還流（64）した。上部蒸留物を除去し、等重量のメタノールと取り替えた。反応器を、7.5時間還流で加熱した。ついで、反応器を室温まで冷却した。ついで、この溶液を室温で、40mL/分でAmberlyst A15のカラム（2' x 16'）を通し、触媒を除去し、かくて金属汚染を避けた。

#### 【0081】

溶媒を、下記のごとく、メタノールからプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に交換した。溶液を、蒸留ヘッドおよび受け器、サーモウエル、機械的攪拌器ならびに窒素入口を装着した四つ口12リットルフラスコに添加した。反応器を真空下（120トル～10トル）25～48に加熱して、メタノールを除去した。反応器に、メタノールを除去したとき、全部で4975gのPGMEAを添加した。存在する固形分の量を密度により測定し、溶液をPGMEAで35.0重量%に調整した。総収量1634gのポリマー（81.7%理論収量）を得た。

10

#### 【0082】

##### 実施例2

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中のポリ（4-ヒドロキシスチレン）

機械的攪拌器、冷却器、窒素入口およびサーモウエルを装着した四つ口12リットルフラスコに、4-アセトキシスチレン（2752.3g、16.97モル）およびメタノール（3081.0g）を添加した。フラスコを窒素でパージし、ついで1時間かけて加熱還流（66）した。ついで、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)（146.1g、0.59モル）を、メタノール（250g）中スラリーとしてホット反応器に添加した。反応器を2時間還流で加熱し、ついで2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)（24.4g、0.01モル）の追加装填を実施した。反応器を追加の6時間加熱し、ついで室温まで冷却した。

20

#### 【0083】

固形分を、下記のごとく溶媒の連続交換により抽出した。反応器を、攪拌しながら60に加熱した。熱を除去し、反応器を攪拌なしで45.0に冷却させた。溶媒の上層（1129g）を吸引により除去し、メタノール（1817g）と取り替えた。反応器を再び60に加熱し、攪拌なしで47.0に冷却した。上層（1627g）を再び吸引により除去し、メタノール（1624g）と取り替えた。反応器を再び60に加熱し、攪拌なしで44.0に冷却した。上層（1668g）を再び吸引により除去し、メタノール（1613g）と取り替えた。反応器を再び60に加熱し、攪拌なしで47.0に冷却した。上層（1514g）を再び吸引により除去し、メタノール（1745g）と取り替えた。反応器を再び60に加熱し、攪拌なしで45.0に冷却した。上層（1822g）を再び吸引により除去し、メタノール（2288g）と取り替えた。反応器を再び60に加熱し、攪拌なしで43.0に冷却した。上層（2241g）を再び吸引により除去し、メタノール（1607g）と取り替えた。各抽出間の固形分全部を、表1のGPCにより分子量について分析した。ついで、反応器を室温まで冷却した。

30

#### 【0084】

精製ポリ（4-アセトキシスチレン）を、下記のごとくポリ（4-ヒドロキシスチレン）に転化した。反応器にDean Starkトラップおよび冷却器を装着した。メタノール（64.2g、0.30モル）中25.0重量%のナトリウムメトキシド溶液を、反応器に添加した。ついで、反応器を加熱還流（64）した。上部蒸留物を除去し、等重量のメタノールと取り替えた。反応器を、7.5時間還流で加熱した。ついで、反応器を室温まで冷却した。ついで、この溶液を室温で、40mL/分でAmberlyst A15のカラム（2' x 16'）を通し、金属汚染を除去した。

40

#### 【0085】

溶媒を、下記のごとく、メタノールからプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に交換した。溶液を、蒸留ヘッドおよび受け器、サーモウエル、機械的攪拌器ならびに窒素入口を装着した四つ口12リットルフラスコに添加した。反応器を真空

50

下(120トル~10トル)25 ~ 48 に加熱して、メタノールを除去した。反応器に、メタノールを除去したとき、全部で4000gのPGMEAを添加した。存在する固形分の量を密度により測定し、溶液をPGMEAで35.0重量%に調整した。総収量1708gのポリマー(85.4%理論収量)を得た。

【0086】

【表1】

抽出によるポリ(4-アセトキシスチレン)精製物の分子量分析

試料	実施例1			実施例2		
	重量平均分子量	数平均分子量	多分散度	重量平均分子量	数平均分子量	多分散度
もとの固体	9,556	5,083	1.88	8,866	4,501	1.97
第一抽出	9,845	5,594	1.76	9,830	5,093	1.93
第二抽出	10,009	5,888	1.70	10,049	5,742	1.75
第三抽出	10,371	6,285	1.65	10,112	5,879	1.72
第四抽出	9,921	6,162	1.61	10,327	5,969	1.73
第五抽出	10,362	6,476	1.60	9,394	5,559	1.69

【0087】

実施例3

ポリ(ヒドロキシスチレン-コ-エトキシエトキシスチレン)

PGMEA中1.30kg、34.5重量%のポリヒドロキシスチレン溶液を含む3リットル四つ口丸底フラスコに、樟脳スルホン酸400mgを窒素雰囲気下で添加し、混合物を均質性のために23で2時間攪拌した。ついで、溶液を5に冷却し、127gのエチルビニルエーテルを、窒素下5 ~ 10の反応温度で(2時間)攪拌しながら滴下させた。添加後、混合物を5で追加の6時間攪拌した。PGMEAで前処理した33gのAmberlyst A-21を反応混合物に添加し、25で2時間攪拌した。樹脂をろ過により除去し、1.43kg、39.3%のポリ(ヒドロキシスチレン-コ-エトキシエトキシスチレン)コポリマー溶液を得た。コポリマーの特性決定と比率測定は、NMRにより実施された。ヒドロキシスチレン/エトキシエトキシスチレン比は、60/40であると測定され、分子量はGPC(ポリスチレン標準)により、多分散度1.77でMw = 10,819と測定された。

【0088】

実施例4

ポリ(ヒドロキシスチレン-コ-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン)

PGMEA中1.03kg、35.1重量%のポリヒドロキシスチレン溶液を含む2リットル丸底フラスコに、11gのPGMEA中p-ジメチルアミノピリジン0.72gを窒素下で添加し、混合物を23で1時間攪拌した。ジ-t-ブチルジカーボネイト124.4gを23で溶液に添加し、窒素下23で6時間攪拌した。溶液中に副生物として生成した二酸化炭素除去のために、真空を、23で1時間攪拌しながら、20mmHgで溶液に適用した。PGMEAで前処理した30gのDowex Mac-3を反応混合物に添加し、23で2時間攪拌した。樹脂をろ過により除去し、1.14kg、36.6重量%のポリ(ヒドロキシスチレン-コ-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン)コポリマー溶液を得た。コポリマーの特性決定と比率測定は、NMRにより実施された。ヒドロキシスチレン/t-ブトキシカルボニルオキシスチレン比は、82/18であると測定され、分子量はGPCにより、多分散度1.67でMw = 11,711と測定された。

【0089】

実施例5

下記実施例は、4-ヒドロキシスチレン/スチレン/tert-ブチルアクリレート(80/10/10)のターポリマーの精製について、本発明の工程4精製の使用を説明する。8467gの4-アセトキシスチレン、685gのスチレンおよび829gのtert-ブチルアクリレートを、982gのtert-ブチルペルオキシピバレートを触媒として用いて、11870gのメタノール中で重合する。ポリマーの試料を、分析目的で単離する。残りを154gのナトリウムメトキシドで処理し、結果として得られるメチルアセテートを蒸留により除去する。第二試料を分析のために取り出す。5030gのヘプタンを添加し、第二層を注目する。混合物を還流温度で2時間加熱し、冷却させる。ヘプタンを分離し、デカンテーションにより除去する。4.7kgのヘプタンを添加し、混合物を再び還流温度に3時間加熱し、冷却させる。この手順を、三回目は3.57kgのヘプタンで、繰り返す。ヘプタン層の除去後、メタノール溶液を蒸留して残りのヘプタンを除去し、極微量の金属イオンをすべて除去するためにAmberlyst 15のカラムを通過させる。ポリマーの小部分を水による沈殿により単離し、減圧下窒素パージで乾燥させる。 $T_g = 159.4$ 。残りのポリマーを実施例1に記載されるように処理する。

【0090】

#### 実施例6

樹脂の沈殿前にヘプタン抽出を用いないことを除いて、実施例5の手順を繰り返す。その場合、 $T_g = 150.7$ 。

【0091】

#### 実施例7

下記実施例は、4-ヒドロキシスチレン/スチレン/tert-ブチルアクリレート(75/15/10)のターポリマーの精製について、本発明の工程4の使用を説明する。1680gの4-アセトキシスチレン、217gのスチレン、2464gのメタノール中175gのtert-ブチルアクリレートおよび300gのテトラヒドロフランを、280gのVAZO 52 (DuPont)で重合する。ポリマーの試料を、分析目的で単離する。残りを30.5gのナトリウムメトキシドで処理し、結果として得られるメチルアセテートを蒸留により除去する。第二試料を分析のために取り出す。 $T_g = 146.9$ 。1.2kgのヘプタンを添加し、第二層を注目する。混合物を還流温度で2時間加熱し、冷却させる。第二層は生成せず、追加の1.1kgのヘプタンを添加する。混合物を還流温度に加熱し、ついで冷却させる。全部で1.4kgのヘプタンをデカンテーションにより除去する。1.4kgのヘプタンをメタノール溶液に添加し、混合物を還流温度に2時間加熱し、冷却させる。1.7kgのヘプタンをデカンテーションにより除去し、1.7kgの新しいヘプタンと取り替える。混合物を還流温度に2時間加熱し、冷却させる。ヘプタン層をデカンテーションにより除去し、メタノール溶液を沸騰させて残りのヘプタンを除去する。ポリマーの試料を水による沈殿により単離し、減圧下窒素パージで乾燥させる。 $T_g = 152.3$ 。残りのポリマーを実施例1に記載されるように処理する。

【0092】

#### 参考例8

下記実施例は、4-ヒドロキシスチレン/スチレン/tert-ブチルアクリレート(55/25/20)のターポリマーの精製および精製ターポリマーのエチルラクテートへの抽出について、本発明の工程4の使用を説明する。1443.4gの4-アセトキシスチレン、424.3gのスチレン、2279gのメタノール中411.0gのtert-ブチルアクリレートを、244.0gのtert-ブチルペルオキシピバレートで重合する。エステル交換を、774gのメタノール中26.7gのナトリウムメトキシドで成就する。金属イオンを、Amberlyst 15樹脂を用いて除去し、ポリマーのメタノール溶液を調製する。試料を分析のために取り出す。 $T_g = 132.6$ 。溶液をヘプタンで3回抽出する：(1)3323gのヘプタンを添加し、混合物を30分間攪拌し、ついで30分間放置する。ヘプタン層(2553g)を除去し、(2)3345gの新しいヘプタンと取り替える。混合物を30分間攪拌し、30分間放置する。ヘプタン層(3755g)を除去し、(3)3316gの新しいヘプタンと取り替える。混合物を30分間攪拌し、30分間放置する。ヘプ

タン層 ( 3 6 7 8 g ) を除去し、メタノール層を蒸留して残りのヘプタンを除去する。第二試料を分析のために取り出す。 $T_g = 139.5$ 。1119.36 g のエチルラクテートを添加し、全体を 370 ~ 380 トルで真空蒸留に供する。ポット温度が 48.7 ( 上部温度が 32 ) に達したとき、追加の 743.72 g のエチルラクテートを添加し、ポット温度が 73.1 ( 上部温度が 43 ) に達するまで蒸留を再び続ける。追加の 727.29 g のエチルラクテートを添加し、ポット温度が 81.2 ( 上部温度が 49 ) に達するまで蒸留を再び続ける。

#### 【 0 0 9 3 】

##### 実施例 9

下記実施例は、4-ヒドロキシスチレン / tert-ブチルアクリレート ( 7 5 / 2 5 ) のコポリマーの精製について、本発明の工程 4 の使用を説明する。1048 g の4-アセトキシスチレン、1578 g のメタノール中 272 g の tert-ブチルアクリレートを、63.2 g の VAZO 52 (DuPont) で重合する。ポリマーの試料を、分析目的で単離する。残りを 19.0 g のナトリウムメトキシドで処理し、結果として得られるメチルアセテートを蒸留により除去する。第二試料を分析のために取り出す。 $T_g = 138.6$ 。823 g のヘプタンを添加し、第二層を注目する。混合物を室温で 1 時間攪拌し、ついで 1 時間放置する。全部で 475 g のヘプタンをデカンテーションにより除去し、838 g の新しいヘプタンと取り替える。混合物を再び室温で 1 時間攪拌し、ついで 1 時間放置する。全部で 929 g のヘプタンをデカンテーションにより除去し、8343 g の新しいヘプタンと取り替える。全部で 1008 g のヘプタンをデカンテーションにより除去する。メタノール溶液を沸騰させて残りのヘプタンを除去する。ポリマーの試料を水による沈殿により単離し、減圧下窒素パージで乾燥させる。 $T_g = 144.7$ 。残りのポリマーを実施例 1 に記載されるように処理する。

#### 【 0 0 9 4 】

##### 実施例 10

下記実施例は、市販のポリ ( 4-ヒドロキシスチレン ) の精製について、本発明の工程 4 の使用を説明する。初期の試料は  $T_g = 165.3$  を有した。583 g のメタノール中 250 g のポリ ( 4-ヒドロキシスチレン ) の溶液をヘプタンで 3 回抽出する： ( 1 ) 343 g のヘプタンを添加し、混合物を 30 分間攪拌し、ついで 30 分間放置する。ヘプタン層 ( 289 g ) を除去し、( 2 ) 352 g の新しいヘプタンと取り替える。混合物を 30 分間攪拌し、30 分間放置する。ヘプタン層 ( 324 g ) を除去し、( 3 ) 348 g の新しいヘプタンと取り替える。混合物を 30 分間攪拌し、30 分間放置する。ヘプタン層 ( 364 g ) を除去し、メタノール層を蒸留して残りのヘプタンを除去する。ポリマーの試料を水による沈殿により単離し、減圧下窒素パージで乾燥させる。 $T_g = 172.6$ 。残りのポリマーを実施例 1 に記載されるように処理する。

#### 【 0 0 9 5 】

特定の反応条件、反応体および装置を、当業者が本発明を実施できるように前述したが、当業者は、本発明の明白な拡大である改変および調整をなし得るであろう。本発明のそのような明白な拡大もしくは同価は、特許請求の範囲に示されるように、本発明の範囲内であることが意図される。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 シーハン, マイケル・ティー

アメリカ合衆国テキサス州 7 8 4 1 4 - 6 1 3 6 , コーパス・クリスティ, タラファヤ・ドライブ  
6 1 4 5

(72)発明者 ソニック, ジェームス・アール

アメリカ合衆国テキサス州 7 8 4 1 4 , コーパス・クリスティ, セント・デニス 6 3 0 9

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 国際公開第 0 1 / 0 4 0 3 2 1 ( W O , A 1 )

特開平 0 8 - 2 5 3 5 2 8 ( J P , A )

特開平 0 6 - 0 4 9 1 3 6 ( J P , A )

国際公開第 0 2 / 0 0 0 7 3 6 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 5 - 5 2 6 8 8 5 ( J P , A )

特表 2 0 0 5 - 5 2 3 3 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 8/00- 8/50

C08F 6/00- 6/28