

(21)申請案號：113133739

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C08F220/38 (2006.01)

C07D335/02 (2006.01)

C07D333/48 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/27

日本

2019-059909

2019/03/27

日本

2019-059910

2019/03/27

日本

2019-060490

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION  
(JP)

日本

(72)發明人：向井一晁 MUKAI, KAZUAKI (JP)；城健 JO, TAKERU (JP)；加門良啓 KAMON, YOSHIHIRO (JP)；佐久間諭 SAKUMA, SATOSHI (JP)；安齋竜一 ANSAI, RYUICH (JP)

(74)代理人：卓俊傑；卓孟儀；劉亞君

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 49 頁

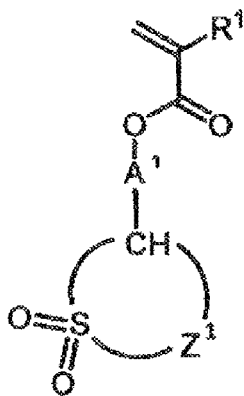
(54)名稱

(甲基)丙烯酸酯及其製造方法

(57)摘要

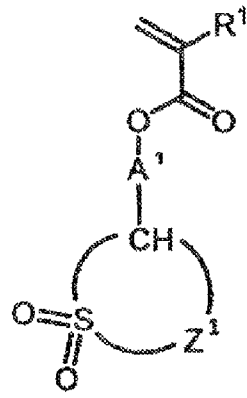
一種聚合物，包含基於式 (1) 所表示的單體的構成單元 (1)，且基於具有多環結構的單體的構成單元的含量為 35 莫耳%以下。式 (1) 中，R<sup>1</sup> 表示氫原子或甲基；A<sup>1</sup> 表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中，A<sup>1</sup> 不具有三級碳原子；Z<sup>1</sup> 表示包含與 A<sup>1</sup> 鍵結的碳原子以及 -SO<sub>2</sub>- 而形成碳數 3 ~ 6 的含硫環式烴基的原子團。

[化 1]



(1)

特徵化學式：



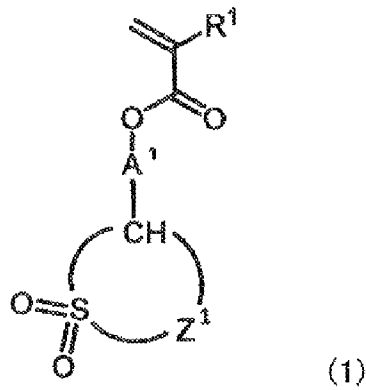
(1)

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】(甲基)丙烯酸酯及其製造方法

【中文】一種聚合物，包含基於式(1)所表示的單體的構成單元(1)，且基於具有多環結構的單體的構成單元的含量為35莫耳%以下。式(1)中， $R^1$ 表示氫原子或甲基； $A^1$ 表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中， $A^1$ 不具有三級碳原子； $Z^1$ 表示包含與 $A^1$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~6的含硫環式烴基的原子團。

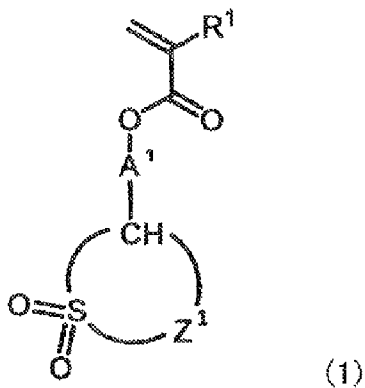
[化 1]



【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】(甲基)丙烯酸酯及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種一種聚合物、包含所述聚合物的抗蝕劑組成物、使用所述抗蝕劑組成物製造形成了圖案的基板的方法、(甲基)丙烯酸酯及所述(甲基)丙烯酸酯的製造方法。

本申請案主張基於 2019 年 3 月 27 日於日本提出申請的日本專利特願 2019-059909 號、日本專利特願 2019-059910 號、及日本專利特願 2019-060490 號的優先權，並將其內容引用於此。

【先前技術】

【0002】含有磺醯基的(甲基)丙烯酸酯（以下，有時稱為「含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯」）作為含硫單體而為人所知。使含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯均聚而成的聚合物、或使含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯與其他單體共聚而成的共聚物例如可用作介電性高的材料、折射率高的材料、或者具有抗炎症效果的醫療用接著劑。

【0003】作為此種含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯的製造方法，已知有利用(甲基)丙烯酸酯與醇的酯交換反應的方法（例如專利文獻 1）。

【0004】半導體製造中所使用的微影的曝光光源的短波長化取得進展，作為下一代的曝光光源，正在推進使用波長 193 nm 的 ArF 準分子雷射或更高能量的波長 13.5 nm 的極紫外線（extreme ultraviolet，EUV）的半導體元件的量產。

關於適用於該些曝光光源的抗蝕劑用聚合物，就對基板的密

接性或對極性溶媒的親和性的觀點而言，理想的是包含極性基。作為包含此種極性基的單體，以往多使用包含內酯基的(甲基)丙烯酸酯。

含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯具有高極性，從而期待亦可適用作構成抗蝕劑用聚合物的單體（原料單體）。

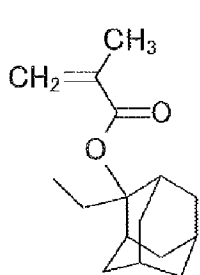
【0005】於使用含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯作為單體來製造抗蝕劑用聚合物時，若於含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯中混入了高分子量體，則存在當顯影時所述高分子量體成為不溶解成分而產生缺陷的情況。因此，需要盡可能地減少所述高分子量體的含量。

【0006】作為可適宜地應對微影技術中的照射光的短波長化及圖案的微細化的抗蝕劑組成物，已知的是化學增幅型抗蝕劑組成物。化學增幅型抗蝕劑組成物包含酸脫離性基藉由酸的作用而脫離的抗蝕劑用聚合物以及光酸產生劑。

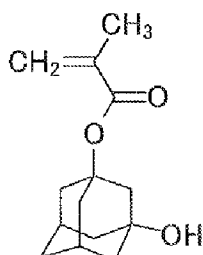
近年來，圖案的微細化迅速發展，期望開發一種可進一步改善感度、圖案形成性、線寬粗糙度（line width roughness，LWR）等各種微影特性的抗蝕劑材料。

【0007】於專利文獻 2 的比較例中記載了一種聚合物，其是將以莫耳比計為 30：20：40：10 的比例包含式（a1-1-2）所表示的單體：式（a2-1-1）所表示的單體：式（a3-1-1）所表示的單體：式（I-2）所表示的單體的混合物聚合而獲得。另外，使用含有該聚合物以及酸產生劑的抗蝕劑組成物來形成抗蝕劑圖案時，結果顯示出於圖案側面產生粗糙、線寬粗糙度（LWR）差的情況。

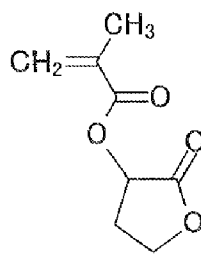
## 【0008】[化 1]



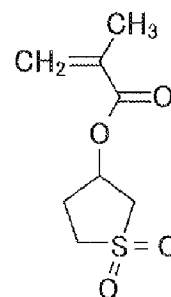
(a1-1-2)



(a2-1-1)



(a3-1-1)



(I-2)

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0009】[專利文獻 1]日本專利特開 2007-153763 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-234166 號公報

## 【發明內容】

## 【0010】[發明所欲解決之課題]

於如專利文獻 1 般藉由酯交換法製造含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯的情況下，為了使平衡向生成物側傾斜，將因反應而產生的甲醇等醇藉由蒸餾予以抽出。因此，需要使反應溫度為高溫。

【0011】由本發明者等人進行的研究的結果表明，含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯的聚合性高，若於酯交換反應中暴露於高溫，則因含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯的聚合等而生成高分子量體。

於專利文獻 1 中記載了藉由再結晶或清洗等對生成物進行精製，但此種方法無法充分去除所述高分子量體。

【0012】另外，對於包含具有酸脫離性基的聚合物的抗蝕劑組成物，藉由提昇聚合物的顯影液溶解性，可有望改善 LWR。

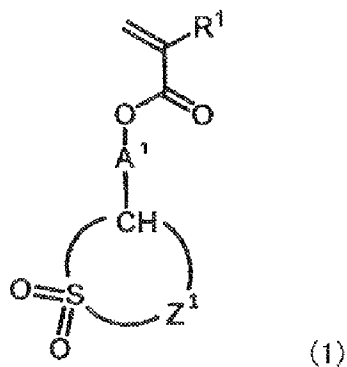
【0013】本發明的目的在於提供一種顯影液溶解性優異的聚合物；提供一種包含所述聚合物的抗蝕劑組成物；提供一種使用所述抗蝕劑組成物的形成了圖案的基板的製造方法；提供一種減少了高分子量體的(甲基)丙烯酸酯；或者提供一種減少了高分子量體的(甲基)丙烯酸酯的製造方法。

[解決課題之手段]

【0014】本發明具有以下態樣。

[1] 一種聚合物，包含基於下述式(1)所表示的單體的構成單元(1)，且基於具有多環結構的單體的構成單元的含量為35莫耳%以下。

【0015】[化2]



【0016】式(1)中，R<sup>1</sup>表示氫原子或甲基；A<sup>1</sup>表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中，A<sup>1</sup>不具有三級碳原子；Z<sup>1</sup>表示包含與A<sup>1</sup>鍵結的碳原子以及-SO<sub>2</sub>-而形成碳數3~6的含硫環式烴基的原子團。

[2] 如所述[1]所述的聚合物，其更包含具有酸脫離性基的構成單元(2)。

[3] 如所述[2]所述的聚合物，其中所述構成單元(2)包含構

成單元 (2i)，所述構成單元 (2i) 具有含脂環式烴基的酸脫離性基。

[4] 如所述[3]所述的聚合物，其中所述構成單元 (2) 包含構成單元 (2ii)，所述構成單元 (2ii) 具有含單環的脂環式烴基的酸脫離性基。

[5] 如所述[1]至[4]中任一項所述的聚合物，其中相對於全部構成單元，所述構成單元 (1) 為 15 莫耳%以上。

[6] 如所述[1]至[5]中任一項所述的聚合物，其更包含具有內酯骨架的構成單元 (3)。

[7] 一種抗蝕劑組成物，包含如所述[1]至[6]中任一項所述的聚合物、及藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物。

[8] 一種形成了圖案的基板的製造方法，包括：將如所述[7]所述的抗蝕劑組成物塗佈於基板的被加工面上而形成抗蝕劑膜的步驟；對所述抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及對曝光後的抗蝕劑膜使用顯影液進行顯影的步驟。

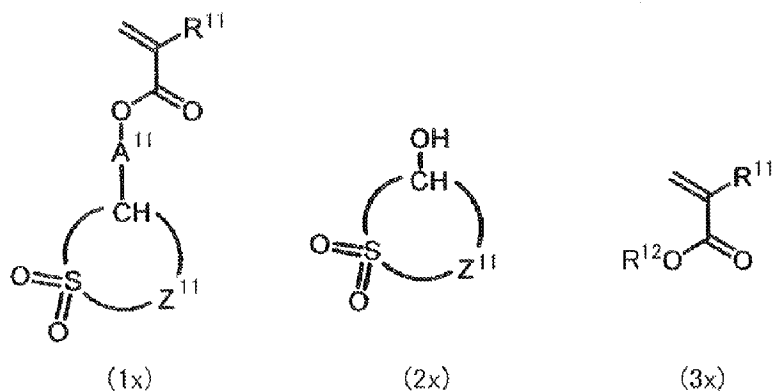
**【0017】** [9] 一種(甲基)丙烯酸酯的製造方法，所述(甲基)丙烯酸酯由下述式 (1x) 表示，所述(甲基)丙烯酸酯的製造方法具有以下的步驟 1、步驟 2。

步驟 1：藉由由下述式 (2x) 所表示的醇與由下述式 (3x) 所表示的(甲基)丙烯酸酯的酯交換反應，獲得包含由下述式 (1x) 所表示的(甲基)丙烯酸酯 (1x) 的溶液的步驟。

步驟 2：於藉由所述步驟 1 獲得的包含所述(甲基)丙烯酸酯

(1x)的溶液中加入不良溶媒而使高分子量體析出，從而將所述高分子量體去除的步驟。

【0018】[化 3]



【0019】式(1x)中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基； $A^{11}$ 表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中， $A^{11}$ 不具有三級碳原子； $Z^{11}$ 表示包含與 $A^{11}$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~6的含硫環式烴基的原子團。

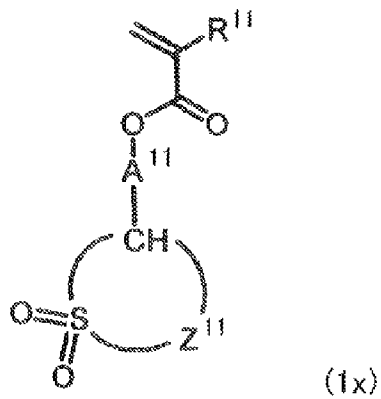
式(2x)中， $Z^{11}$ 表示包含與羥基鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~6的含硫環式烴基的原子團。

式(3x)中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基， $R^{12}$ 表示直鏈或分支狀的碳數1~10的烷基。

[10] 如所述[9]所述的(甲基)丙烯酸酯的製造方法，其中於所述步驟2中，使用烴系溶媒作為不良溶媒。

【0020】[11] 一種(甲基)丙烯酸酯，由下述式(1x)表示，其中，分子量5000以上的高分子量體的含量為0.1質量%以下。

【0021】[化 4]



【0022】式(1x)中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基； $A^{11}$ 表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中， $A^{11}$ 不具有三級碳原子； $Z^{11}$ 表示包含與 $A^{11}$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~6的含硫環式烴基的原子團。

#### [發明的效果]

【0023】根據本發明，可提供一種顯影液溶解性良好的聚合物、包含所述聚合物的抗蝕劑組成物、及使用所述抗蝕劑組成物的形成了圖案的基板的製造方法。

根據本發明，可提供一種減少了高分子量體的含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯。

#### 【實施方式】

【0024】以下，對本發明的實施形態進行詳細說明。

以下用語的定義於本說明書及申請專利範圍中均適用。

於本說明書中，「(甲基)丙烯酸」是指丙烯酸及甲基丙烯酸的其中一者或兩者。

於本說明書中，「構成單元」是指藉由單體的聚合反應而形成的原子團。

於本說明書中，有時將式(1)所表示的單體記載為單體(1)。其他式所表示的單體亦同樣如此。

於本說明書中，有時將式(1)所表示的化合物記載為化合物(1)。關於其他式所表示的化合物，亦同樣如此。

**【0025】** < 聚合物 >

本實施形態的聚合物(以下，亦稱為「聚合物 A」)包含基於下式(1)所表示的單體(1)的構成單元(1)。相對於聚合物 A 的全部構成單元，基於具有多環結構的單體的構成單元的含量為 35 莫耳%以下。

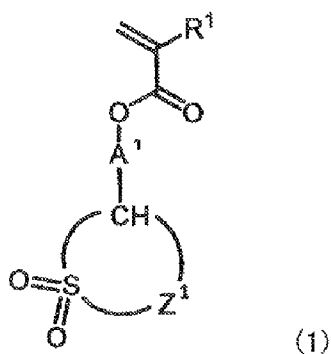
聚合物 A 較佳為更包含一種以上的具有酸脫離性基的構成單元(2)。聚合物 A 亦可包含一種以上的除構成單元(1)及構成單元(2)以外的其他構成單元。

聚合物 A 適宜用作抗蝕劑用聚合物。

**【0026】** [構成單元(1)]

構成單元(1)是單體(1)的乙烯性雙鍵開裂而形成的構成單元。

**【0027】** [化 5]



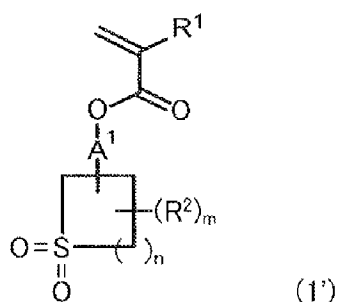
【0028】於式(1)中， $R^1$ 為氫原子或甲基。

$A^1$ 為包含酯鍵的連接基或單鍵。其中， $A^1$ 不包含三級碳原子。作為所述連接基，例如可列舉 $-A^2-C(=O)O-$ 、或 $-A^3-O-C(=O)-$ 。所述 $A^2$ 、 $A^3$ 為碳數1~5的二價鏈式烴基。作為 $A^2$ 、 $A^3$ 的鏈式烴基可為直鏈狀，亦可為分支狀。 $A^2$ 、 $A^3$ 較佳為碳數1~3的伸烷基。 $A^2$ 、 $A^3$ 不包含三級碳原子。

【0029】 $Z^1$ 是包含與 $A^1$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~6的含硫環式烴基(4員環~7員環)的原子團。就環式結構的穩定性的觀點而言，該含硫環式烴基的碳數較佳為4~6。另外，於構成該含硫環式烴基環的碳原子上亦可鍵結有取代基。作為所述取代基，可列舉：碳數1~10的直鏈狀或分支狀的烷基、羥基、胺基、醛基、氯基、溴基、碘基。

【0030】單體(1)較佳為於構成含硫環式烴基環的碳原子上未鍵結取代基、或者作為取代基而鍵結有碳數1~6的烷基的態樣。該態樣的單體由下述式(1')表示。

【0031】[化6]



【0032】於式(1')中， $R^1$ 、 $A^1$ 與式(1)中的 $R^1$ 、 $A^1$ 相同。

$n$ 表示1~4的整數。與 $A^1$ 鍵結的雜環例如於 $n$ 為1時為4

員環，於  $n$  為 4 時為 7 員環。就穩定性及合成的容易性的方面而言， $n$  較佳為 2。

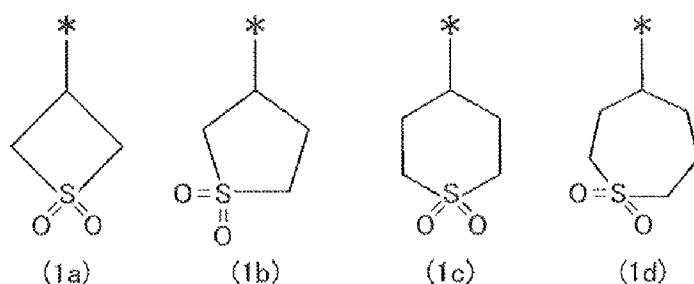
$R^2$  表示鍵結於構成所述雜環的碳原子的取代基。其中， $R^2$  不鍵結於與所述  $A^1$  鍵結的碳原子。

$m$  個  $R^2$  分別獨立地表示碳數 1~6 的烷基。烷基可為直鏈狀，亦可為分支狀。於  $m$  為 2 以上的情況下，1 分子中存在有多個的  $R^2$  彼此可相同，亦可不同。

$M$  為 0 以上且  $(n+1)$  以下的整數，較佳為 0 以上且  $n$  以下的整數，更佳為 0 或 1，最佳為 0。

【0033】作為與所述  $A^1$  鍵結的基的例子，可列舉下述式 (1a) ~ 式 (1d) 所表示的基。式中 \* 表示與  $A^1$  的鍵結鍵。

【0034】[化 7]



【0035】作為單體 (1)，較佳為以下態樣： $R^1$  為氫原子或甲基， $A^1$  為單鍵，且於  $A^1$  上鍵結有所述式 (1a) ~ 式 (1d) 所表示的基的任一者。

式 (1a) ~ 式 (1d) 所表示的基中，就穩定性及合成的容易性的方面而言，特佳為式 (1b) 所表示的基。

聚合物 A 中所含的構成單元 (1) 可為一種，亦可為兩種以

上。

【0036】相對於聚合物 A 的全部構成單元，構成單元（1）較佳為 15 莫耳%以上，更佳為 20 莫耳%以上，進而較佳為 25 莫耳%以上。就感度及解析度的方面而言，上限較佳為 70 莫耳%以下，更佳為 60 莫耳%以下，進而較佳為 50 莫耳%以下。

例如，相對於聚合物 A 的全部構成單元，構成單元（1）較佳為 15 莫耳%~70 莫耳%，更佳為 20 莫耳%~60 莫耳%，進而較佳為 25 莫耳%~60 莫耳%，特佳為 25 莫耳%~50 莫耳%。

【0037】[構成單元（2）]

構成單元（2）為基於具有酸脫離性基的單體（以下，亦稱為單體（2））的構成單元。所謂酸脫離性基，是指具有藉由酸的作用而開裂的鍵且藉由所述鍵的開裂而酸脫離性基的一部分或全部自聚合物脫離的基。對於正型的化學增幅型抗蝕劑組成物，藉由曝光後的加熱，於曝光部中聚合物的酸脫離性基與酸發生反應而脫離，從而可溶於鹼性顯影液中。

單體（2）較佳為(甲基)丙烯酸酯化合物。作為具有酸脫離性基的(甲基)丙烯酸酯化合物，可使用公知的化合物。

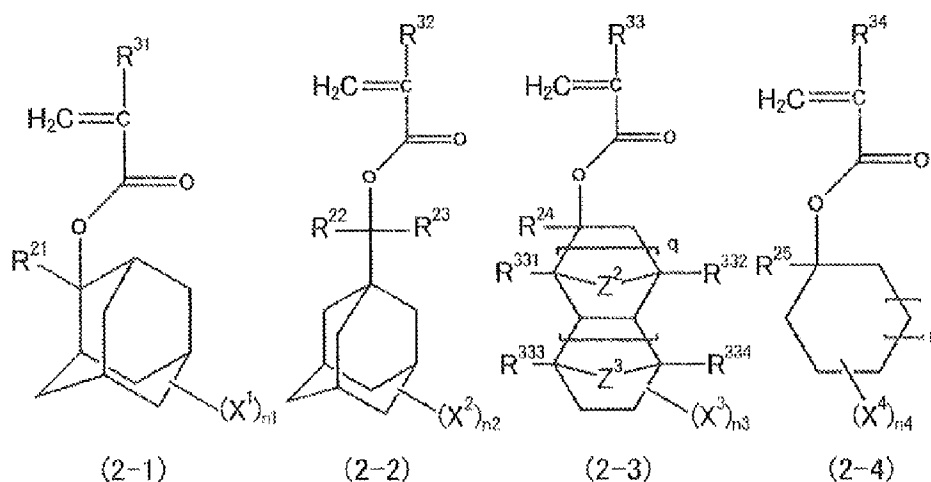
就微影製程中的耐乾式蝕刻性的方面而言，單體（2）較佳為包含具有含脂環式烴基的酸脫離性基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

所述脂環式烴基可為單環亦可為多環。所述脂環式烴基亦可包含雜原子。所述雜原子較佳為選自由 O、S 及 N 所組成的群組中的一種以上。構成環的原子數較佳為 5~22。

就抗蝕劑的感度或解析度優異而言，更佳為在與構成丙烯酸酯的酯鍵的氧原子的鍵結部位具有三級碳原子的丙烯酸酯。作為具體例，可列舉下式的單體 (2-1) ~ 單體 (2-4)。

特別是當與構成單元 (1) 組合時，就容易獲得顯影液溶解性的提昇效果的方面而言，更佳為單體 (2-4)。

【0038】 [化 8]



【0039】 式 (2-1) ~ 式 (2-4) 中， $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$  分別獨立地表示氫原子或甲基。

$R^{21}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$  分別獨立地表示碳數 1~5 的烷基。烷基可為直鏈狀，亦可為分支狀。

$R^{22}$ 、 $R^{23}$  分別獨立地表示碳數 1~3 的烷基。烷基可為直鏈狀，亦可為分支狀。

$R^{331}$ 、 $R^{332}$ 、 $R^{333}$ 、 $R^{334}$  分別獨立地表示氫原子或碳數 1~6 的烷基。烷基可為直鏈狀，亦可為分支狀。

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  分別獨立地表示碳數 1~6 的烷基。烷基可為直鏈狀，亦可為分支狀。

$n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$  分別獨立地表示 0~4 的整數。於  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  或  $n_4$  為 2 以上的情況下，1 分子中存在有多個的  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  或  $X^4$  彼此可相同，亦可不同。

$Z^2$ 、 $Z^3$  分別獨立地表示 -O-、-S-、-NH- 或  $-(CH_2)_k$ 。k 表示 1~6 的整數。

q 表示 0 或 1。

r 表示 0~3 的整數。

**【0040】** 聚合物 A 中所含的構成單元 (2) 可為一種，亦可為兩種以上。

相對於聚合物 A 的全部構成單元，構成單元 (2) 較佳為 20 莫耳%~80 莫耳%，更佳為 30 莫耳%~70 莫耳%，進而較佳為 40 莫耳%~60 莫耳%。若為所述範圍的下限值以上，則容易獲得良好的感度，若為上限值以下，則容易獲得作為抗蝕劑的良好的平衡，從而容易獲得與基板的良好密接性。

**【0041】** 構成單元 (2) 較佳為包含具有含脂環式烴基的酸脫離性基的構成單元 (2i)。所述脂環式烴基可為單環亦可為多環。所述脂環式烴基亦可包含雜原子。所述雜原子較佳為選自由 O、S 及 N 所組成的群組中的一種以上。構成環的原子數較佳為 5~22。

相對於構成單元 (2) 的總莫耳數，構成單元 (2i) 的含量較佳為 25 莫耳%以上，更佳為 35 莫耳%以上，進而較佳為 50 莫耳%以上，特佳為 75 莫耳%以上。亦可為 100 莫耳%。若構成單元 (2i) 的含量為所述下限值以上，則當與構成單元 (1) 組合時，

容易獲得顯影液溶解性的提昇效果。

【0042】構成單元(2)更佳為包含具有含單環的脂環式烴基的酸脫離性基的構成單元(2ii)。所述單環的脂環烴基較佳為不包含雜原子。所述單環的脂環式烴基的構成環的原子數更佳為5~8，進而較佳為5~6。例如，更佳為基於所述單體(2-4)的構成單元。

相對於構成單元(2)的總莫耳數，構成單元(2ii)的含量較佳為25莫耳%以上，更佳為35莫耳%以上，進而較佳為50莫耳%以上，特佳為75莫耳%以上。亦可為100莫耳%。若構成單元(2ii)的含量為所述下限值以上，則當與構成單元(1)組合時，容易獲得顯影液溶解性的提昇效果。

【0043】相對於聚合物A的全部構成單元，基於具有多環結構的單體的構成單元的含量為35莫耳%以下，更佳為30莫耳%以下。若具有多環結構的構成單元為35莫耳%以下，則聚合物A的顯影液溶解性優異。

【0044】[其他構成單元]

作為其他構成單元，可使用化學增幅型抗蝕劑組成物中公知的構成單元。例如可列舉具有內酯骨架的構成單元、具有親水性基的構成單元。

【0045】(具有內酯骨架的構成單元(以下，亦稱為內酯單元))

內酯骨架是指包含具有-O-C(=O)-的環的單環或多環的原子團。所述具有-O-C(=O)-的環可為具有-C(=O)-O-C(=O)-的環。

內酯骨架較佳為4員環~20員環，更佳為5員環~10員環。

內酯骨架可為僅內酯環的單環，亦可於內酯環上縮合有芳香族或非芳香族的烴環或雜環。

**【0046】** 作為具有內酯骨架的單體，較佳為(甲基)丙烯酸酯化合物。特別是就對基板等的密接性優異的方面而言，較佳為選自由具有經取代或未經取代的  $\delta$ -戊內酯環 ( $\delta$ -valerolactone ring) 的(甲基)丙烯酸酯、及具有經取代或未經取代的  $\gamma$ -丁內酯環 ( $\gamma$ -butyrolactone ring) 的(甲基)丙烯酸酯所組成的群組中的至少一種，特佳為具有未經取代的  $\gamma$ -丁內酯環的單體。

**【0047】** 作為具有內酯骨架的單體的具體例，可列舉： $\beta$ -(甲基)丙烯醯氧基- $\beta$ -甲基- $\delta$ -戊內酯、4,4-二甲基-2-亞甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -(甲基)丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -(甲基)丙烯醯氧基- $\beta$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -(甲基)丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯、2-(1-(甲基)丙烯醯氧基)乙基-4-丁內酯 (2-(1-(meth)acryloxy)ethyl-4-butanolide)、(甲基)丙烯酸泛醯內酯、5-(甲基)丙烯醯氧基-2,6-降冰片烷羧內酯 (5-(meth)acryloyl-2,6-norbornane carbolactone)、8-甲基丙烯醯氧基-4-氧雜三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3-酮、9-甲基丙烯醯氧基-4-氧雜三環 [5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷-3-酮等。

聚合物 A 中所含的內酯單元可為一種，亦可為兩種以上。

**【0048】** 於聚合物 A 包含內酯單元的情況下，相對於聚合物 A 的全部構成單元，該內酯單元的含量較佳為 10 莫耳%~70 莫耳%，更佳為 20 莫耳%~60 莫耳%，進而較佳為 30 莫耳%~50 莫耳%。若為所述範圍，則容易獲得對基板的密接性的提昇效果。

**【0049】**（具有親水性基的構成單元（以下，亦稱為親水性單元））

本說明書中的「親水性基」選自由 $-C(CF_3)_2-OH$ 、羥基、氰基、甲氧基、羧基及胺基所組成的群組中的一種以上。

作為具有親水性基的單體，較佳為(甲基)丙烯酸酯化合物、具有羥基的苯乙烯衍生物。

**【0050】**作為具有親水性基的單體的具體例，可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-正丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-或 3-氰基-5-降冰片酯、(甲基)丙烯酸 2-氰基甲基-2-金剛烷酯、對羥基苯乙烯、二羥基苯乙烯等。

就相對於基板等的密接性的方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸 3-羥基金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 3,5-二羥基金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-或 3-氰基-5-降冰片酯、(甲基)丙烯酸 2-氰基甲基-2-金剛烷酯等。

聚合物 A 中所含的親水性單元可為一種，亦可為兩種以上。

**【0051】**具有親水性基的構成單元有助於提昇聚合物 A 對顯影液的潤濕性。相對於聚合物 A 的全部構成單元，具有親水性基的構成單元的含量較佳為 0 莫耳%~40 莫耳%，更佳為 5 莫耳%~30 莫耳%，進而較佳為 10 莫耳%~20 莫耳%。若為所述範圍，則容易獲得作為抗蝕劑的良好的平衡。

**【0052】**作為聚合物 A 的較佳態樣，可列舉下述 (i) ~ (iv) 的態樣。

(i) 一種聚合物，包含構成單元(1)及構成單元(2)，其中，相對於全部構成單元，構成單元(1)為 15 莫耳%~70 莫耳%，構成單元(2)為 20 莫耳%~80 莫耳%，且該些的合計為 35 莫耳%~100 莫耳%。

(ii) 一種聚合物，包含構成單元(1)、構成單元(2)及內酯單元，其中，相對於全部構成單元，構成單元(1)為 15 莫耳%~70 莫耳%，內酯單元為 10 莫耳%~70 莫耳%，構成單元(1)與內酯單元的合計為 25 莫耳%~85 莫耳%，構成單元(2)為 20 莫耳%~80 莫耳%，構成單元(1)與構成單元(2)以及內酯單元的合計為 45 莫耳%~100 莫耳%。

(iii) 一種聚合物，包含構成單元(1)、構成單元(2)及親水性單元，其中，相對於全部構成單元，構成單元(1)為 15 莫耳%~70 莫耳%，親水性單元為 0 莫耳%~40 莫耳%，構成單元(1)與親水性單元的合計為 15 莫耳%~80 莫耳%，構成單元(2)為 20 莫耳%~80 莫耳%，構成單元(1)與構成單元(2)以及親水性單元的合計為 35 莫耳%~100 莫耳%。

(iv) 一種聚合物，包含構成單元(1)、構成單元(2)、內酯單元及親水性單元，其中，相對於全部構成單元，構成單元(1)為 15 莫耳%~70 莫耳%，內酯單元為 10 莫耳%~70 莫耳%，親水性單元為 0 莫耳%~40 莫耳%，構成單元(1)與內酯單元以及親水性單元的合計為 25 莫耳%~85 莫耳%，構成單元(2)為 25 莫耳%~80 莫耳%，構成單元(1)、構成單元(2)、內酯單元以及親

水性單元的合計為 50 莫耳%~100 莫耳%。

【0053】聚合物 A 例如可藉由溶液聚合法來製造，所述溶液聚合法是於聚合溶媒的存在下，使用聚合起始劑使單體進行自由基聚合。

聚合物 A 的重量平均分子量較佳為 1,000~100,000，更佳為 3,000~50,000，進而較佳為 5,000~30,000。

【0054】<抗蝕劑組成物>

本實施形態的抗蝕劑組成物較佳為包含聚合物 A、抗蝕劑溶媒、以及藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物。聚合物 A 可為一種，亦可併用兩種以上。

相對於抗蝕劑組成物（溶劑除外），聚合物 A 的含量並無特別限定，較佳為 70 質量%~99.9 質量%。

【0055】作為抗蝕劑溶媒，例如可列舉環戊酮、環己酮、丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）、丙二醇單甲醚（PGME）等。抗蝕劑溶媒可為一種，亦可併用兩種以上。

抗蝕劑溶媒的使用量亦取決於所形成的抗蝕劑膜的厚度，但較佳為相對於聚合物 A 的 100 質量份而為 100 質量份~10,000 質量份的範圍。

【0056】藉由光化射線或放射線的照射而產生酸的化合物可自能夠用作化學增幅型抗蝕劑組成物的光酸產生劑的化合物中任意選擇。光酸產生劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

作為光酸產生劑，例如可列舉：鎘鹽化合物、磺醯亞胺化合物、磺化合物、磺酸酯化合物、醌二疊氮化合物、重氮甲烷化合物

等。

相對於聚合物 A 的 100 質量份，光酸產生劑的使用量較佳為 0.1 質量份～20 質量份，更佳為 0.5 質量份～10 質量份。

【0057】抗蝕劑組成物視需要亦可包含含氮化合物、酸化合物（有機羧酸、磷的含氧酸或其衍生物）、界面活性劑、此外的淬滅劑、增感劑、防暈光劑、保存穩定劑、消泡劑等各種添加劑。所述添加劑可使用抗蝕劑組成物領域中公知的添加劑。

【0058】〈形成了圖案的基板的製造方法〉

對本實施形態的形成了圖案的基板的製造方法的一例進行說明。

首先，於矽晶圓等被加工基板的表面（被加工面）上，藉由旋塗等塗佈抗蝕劑組成物。然後，藉由烘烤處理（預烘烤）等使塗佈有抗蝕劑組成物的被加工基板乾燥，藉此於基板上形成抗蝕劑膜。

接著，介隔光罩對抗蝕劑膜照射 250 nm 以下的波長的光來形成潛像（曝光）。作為照射光，較佳為 KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、F<sub>2</sub> 準分子雷射、EUV 準分子雷射，特佳為 ArF 準分子雷射。另外，亦可照射電子束。

另外，亦可進行液浸曝光，所述液浸曝光是於所述抗蝕劑膜與曝光裝置的最終透鏡之間介隔存在有純水、全氟-2-丁基四氫呋喃、全氟三烷基胺等高折射率液體的狀態下照射光。

【0059】曝光後，適當進行熱處理（曝光後烘烤，PEB（post exposure

bake)), 並使顯影液與抗蝕劑膜接觸而將抗蝕劑膜的一部分溶解。於正型顯影製程中, 利用鹼性顯影液將曝光部溶解去除。

聚合物 A 中, 藉由曝光所產生的酸而酸脫離性基的鍵開裂, 曝光部於鹼性顯影液中的溶解速度增加。

作為鹼性顯影液, 可使用鹼性水溶液。例如, 可列舉: 氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類; 乙胺、正丙胺等一級胺類; 二乙胺、二-正丁胺等二級胺類; 三乙胺、甲基二乙胺等三級胺類; 二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類; 氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨等四級銨鹽; 吡咯、哌啶等環狀胺類等的水溶液。

顯影後, 利用純水等適當地對基板進行沖洗處理。如此般於被加工基板上形成抗蝕劑圖案。

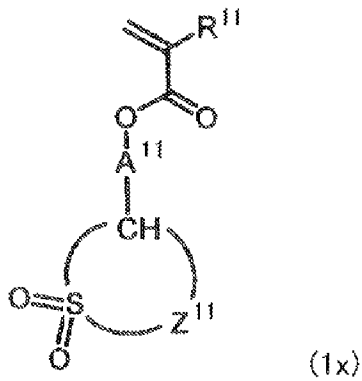
形成了抗蝕劑圖案的基板適當地進行熱處理(後烘烤)來強化抗蝕劑, 並選擇性地對不具有抗蝕劑的部分進行乾式蝕刻。

乾式蝕刻後, 利用剝離劑將抗蝕劑去除, 藉此獲得形成了微細圖案的基板。

#### 【0060】<(甲基)丙烯酸酯>

本實施形態的(甲基)丙烯酸酯為下述式(1x)所表示的含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯(化合物(1x)), 且其特徵在於: 分子量 5000 以上的高分子量體的含量為 0.1 質量%以下。

#### 【0061】[化 9]



【0062】式(1x)中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基； $A^{11}$ 表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中， $A^{11}$ 不具有三級碳原子； $Z^{11}$ 表示包含與 $A^{11}$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~6的含硫環式烴基的原子團。

【0063】此處，對分子量5000以上的高分子量體的含量作出規定的本實施形態的(甲基)丙烯酸酯亦存在應稱為「(甲基)丙烯酸酯組成物」而非「(甲基)丙烯酸酯」的情況，但於本實施形態的(甲基)丙烯酸酯中，亦有以0.1質量%以下的極少量包含分子量5000以上的高分子量體(以下，有時簡稱為「高分子量體」)、或者該高分子量體的含量為檢測極限以下而幾乎不包含該高分子量體者。另外，由於所述(甲基)丙烯酸酯為高分子量體含量0.1質量%以下且製成「(甲基)丙烯酸酯製品」而進一步用於各種用途者，因此於本實施形態中，將如此般包含極少量的高分子量體或者幾乎不包含高分子量體的(甲基)丙烯酸酯稱為「(甲基)丙烯酸酯」。

另外，如上所述，所謂高分子量體含量為0.1質量%以下，是指為高分子量體分析中的檢測極限以下，且包括實質上高分子量體含量0質量%。

**【0064】** [化合物 (1x) ]

於所述式 (1x) 中， $A^{11}$  為包含酯鍵的連接基或單鍵。其中， $A^{11}$  不具有三級碳原子。作為  $A^{11}$  的包含酯鍵的連接基與作為所述  $A^1$  的包含酯鍵的連接基相同。就原料獲取容易性與合成容易性的觀點而言， $A^{11}$  較佳為單鍵。

$R^{11}$  為氫原子或甲基，較佳為甲基。

**【0065】**  $Z^{11}$  為包含與  $A^{11}$  鍵結的碳原子以及  $-SO_2-$  而形成碳數 3~6 的含硫環式烴基 (4 員環~7 員環) 的原子團。就環式結構的穩定性的觀點而言，該含硫環式烴基的碳數較佳為 4~6。另外，於構成該含硫環式烴基環的碳原子上亦可鍵結有取代基。作為所述取代基，可列舉碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的烷基、羥基、胺基、醛基、氯基、溴基、碘基。

**【0066】** 就原料的獲取容易性、化合物的穩定性的觀點而言，該含硫環式烴基更佳為包含磺醯基的環為 5 員環的 2-環丁砜、3-環丁砜結構，其中最佳為 3-環丁砜結構。

作為化合物 (1x)，最佳為 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯。

**【0067】** [高分子量體]

於本實施形態中，(甲基)丙烯酸酯中的高分子量體的含量可藉由後述實施例一項中記載的方法進行分析，其檢測極限為 0.03 質量%以下。

**【0068】** 本實施形態的(甲基)丙烯酸酯中的高分子量體是指於後述的(甲基)丙烯酸酯的製造方法的步驟 1 中，作為目標物 (化合物

(1x)) 的具有磺醯基的(甲基)丙烯酸酯或作為化合物 (1x) 的製造原料的後述化合物(3x)由於其高聚合性而聚合或共聚而生成的分子量體。其分子量為 5000 以上，藉由後述實施例一項中記載的方法而測定的重量平均分子量 (Mw) 為  $3 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$  左右。若為分子量未滿 5000 的高分子量體，則可溶於溶媒中，因此藉由再結晶等殘存於母液中而被去除，故不會成為後述步驟 2 中的去除對象。

**【0069】**本實施形態的(甲基)丙烯酸酯中的高分子量體的含量為 0.1 質量%以下且越少越佳，較佳為 0.05 質量%以下，更佳為 0.03 質量%以下，最佳為檢測極限以下。

**【0070】**如此般減少了高分子量體的含量的本實施形態的(甲基)丙烯酸酯可藉由後述本實施形態的(甲基)丙烯酸酯的製造方法來製造。

**【0071】** [用途]

減少了高分子量體含量的本實施形態的(甲基)丙烯酸酯不受高分子量體影響，可發揮含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯原本的優異特性。例如可有效用於塑膠原料、塗料、接著劑等多種用途。

特別是本實施形態的含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯可有效用於抗蝕劑用途，例如可有效用作構成 ArF 抗蝕劑用聚合物的單體。藉由使用減少了高分子量體含量的單體，可改善抗蝕劑用聚合物的微影特性。例如，可提昇抗蝕劑用聚合物的溶解性與顯影性，防止由高分子量體導致的顯影時的缺陷。另外，藉由磺醯基而可提昇

對基板的密接性、對極性溶媒的親和性。

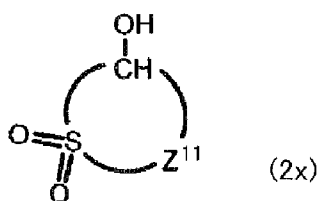
本實施形態的含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯可適宜地用作構成所述聚合物 A 的所述單體 (1)。

**【0072】** <(甲基)丙烯酸酯的製造方法>

本實施形態的(甲基)丙烯酸酯的製造方法為製造所述式 (1x) 所表示的(甲基)丙烯酸酯的方法，且包括以下的步驟 1、步驟 2。

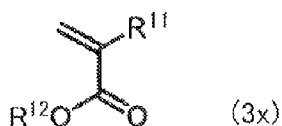
**【0073】** 步驟 1：藉由下述式 (2x) 所表示的醇與下述式 (3x) 所表示的(甲基)丙烯酸酯的酯交換反應，獲得包含所述式 (1x) 所表示的(甲基)丙烯酸酯的溶液的步驟。

**【0074】** [化 10]



**【0075】** 式 (2x) 中，Z<sup>11</sup> 表示包含與羥基鍵結的碳原子以及 -SO<sub>2</sub>- 而形成碳數 3~6 的含硫環式烴基的原子團。

**【0076】** [化 11]



**【0077】** 式 (3x) 中，R<sup>11</sup> 表示氫原子或甲基，R<sup>12</sup> 表示直鏈或分支狀的碳數 1~10 的烷基。

**【0078】** 步驟 2：於藉由步驟 1 獲得的包含所述式 (1x) 所表示的(甲基)丙烯酸酯的溶液中加入不良溶媒而使高分子量體析出，從而

將所述高分子量體去除的步驟。

**【0079】** [步驟 1：反應步驟]

於步驟 1 中，藉由所述式 (2x) 所表示的醇化合物 (2x) 與所述式 (3x) 所表示的(甲基)丙烯酸酯化合物 (3x) 的反應而獲得化合物 (1x)。

**【0080】** 於化合物 (2x) 中， $Z^{11}$  為包含與羥基鍵結的碳原子以及  $-SO_2-$  而形成碳數 3~6 的含硫環式羥基的原子團。就環式結構的穩定性的觀點而言，該含硫環式羥基的碳數較佳為 4~6。另外，於構成該含硫環式羥基的環的碳原子上亦可鍵結有取代基。作為所述取代基，可列舉碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的烷基、羥基、胺基、醛基、氯基、溴基、碘基。

就原料的獲取容易性而言，該含硫環式羥基更佳為包含磺醯基的環為 5 員環的 2-環丁磺、3-環丁磺結構。其中最佳為 3-環丁磺結構。

作為化合物 (2x)，最佳為 3-羥基環丁磺。

**【0081】** 於化合物 (3x) 中， $R^{11}$  為氫原子或甲基，較佳為甲基。

**【0082】**  $R^{12}$  為直鏈或分支狀的碳數 1~10 的烷基。作為直鏈或分支狀的碳數 1~10 的烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、2-乙基己基等。

於酯交換反應中需要藉由蒸餾將源自原料酯的醇去除，因此較佳為酯交換反應中生成的副產醇的沸點低。就該觀點而言， $R^{12}$  較佳為甲基。

即，作為化合物(3x)，較佳為丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

【0083】於步驟 1 中，化合物(1x)藉由酯交換反應而製造。酯交換反應的條件並無特別限制，藉由公知的方法進行即可。例如，於日本專利特開 2007-153763 號公報中揭示了使 3-羥基環丁砜與甲基丙烯酸甲酯反應而獲得 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯的方法。

【0084】為了產率良好地獲得化合物(1x)，化合物(2x)較佳為於脫水後使用。作為脫水的方法，較佳為將化合物(2x)溶解於有機溶媒中並進行加熱，藉由有機溶媒與水的共沸來除去水的方法。作為共沸有機溶媒，可利用苯、甲苯、乙基苯、甲基乙基酮、1,4-二噁烷、己烷、環己烷等。另外，於化合物(3x)與水共沸的情況下，亦可將化合物(2x)溶解於化合物(3x)中並藉由共沸進行脫水。

【0085】於酯交換反應中可使用觸媒，亦可不使用觸媒。為了產率良好地獲得化合物(1x)，較佳為使用觸媒。於使用觸媒的情況下，可利用鈦觸媒或錫觸媒。作為鈦觸媒，可列舉：四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四正丙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、四異丁氧基鈦等。作為錫觸媒，可列舉：二正丁基氧化錫、二正辛基氧化錫、二-2-乙基己基氧化錫等。就反應後的觸媒的去除性的觀點而言，較佳為使用鈦觸媒。

【0086】就效率良好地獲得化合物(1x)的方面而言，相對於化合物(2x)1 莫耳，觸媒的使用量較佳為 0.001 莫耳以上，更佳為 0.01 莫耳以上。另外，就觸媒的去除性或成本的方面而言，相對於化合物(2x)1 莫耳，觸媒的使用量較佳為 0.05 莫耳以下，更佳為 0.03

莫耳以下。酯交換觸媒可一次加入，亦可分開加入。

例如，相對於化合物(2x)1 莫耳，觸媒的使用量較佳為 0.001 莫耳~0.05 莫耳，更佳為 0.01 莫耳~0.03 莫耳。

**【0087】**於酯交換反應中，化合物(3x)的使用量並無特別限定，但就產率良好地獲得化合物(1x)的方面而言，相對於化合物(2x)的 1 莫耳而較佳為 0.5 莫耳以上，更佳為 0.8 莫耳以上，進而較佳為 1.0 莫耳以上。特別是於藉由與化合物(3x)的共沸來去除副產醇的情況下，若化合物(3x)的使用量少，則無法充分除去副產醇，因此有反應率降低之虞。另外，就酯交換反應的釜效率、抑制對反應後的處理步驟的負荷的方面而言，相對於化合物(2x)的 1 莫耳，化合物(3x)的使用量較佳為 12 莫耳以下，更佳為 10 莫耳以下，進而較佳為 8 莫耳以下。

例如，相對於化合物(2x)的 1 莫耳，化合物(3x)的使用量較佳為 0.5 莫耳~12 莫耳，更佳為 0.8 莫耳~10 莫耳，進而較佳為 1 莫耳~8 莫耳。

**【0088】**為了於反應體系中抑制化合物(3x)或化合物(1x)的聚合，較佳為添加聚合抑制劑。聚合抑制劑的種類並無特別限定，可使用一種，亦可使用兩種以上。

**【0089】**作為聚合抑制劑，可列舉：對苯二酚、對甲氧基苯酚、2,4-二甲基-6-第三丁基苯酚、2,6-第三丁基-4-甲基苯酚、第三丁基兒茶酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚等酚系化合物；N,N-二異丙基對苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基對苯二胺、N,N-二-2-萘基對

苯二胺等胺系化合物；4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基、4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基、4-乙醯胺-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯等 N-氧基系化合物等。

**【0090】**另外，為了防止聚合，亦較佳為於酯交換反應中使含氧的氣體起泡。導入的含氧的氣體的量可適當設定。特佳為使用空氣作為含氧的氣體。

**【0091】**酯交換反應的溫度並無特別限定，但為了去除副產醇或提昇反應速度，較佳為 30°C 以上，更佳為 60°C 以上。另外，為了抑制化合物（3x）或化合物（1x）的聚合，較佳為 160°C 以下，更佳為 140°C 以下。

例如，酯交換反應的溫度較佳為 30°C～160°C，更佳為 60°C～140°C。

**【0092】**就效率良好地獲得化合物（1x）的方面而言，酯交換反應的時間較佳為 0.5 小時以上，更佳為 1 小時以上。另外，為了抑制化合物（3x）或化合物（1x）的聚合，較佳為 50 小時以下，更佳為 30 小時以下。

例如，酯交換反應的時間較佳為 0.5 小時～50 小時，更佳為 1 小時～30 小時。

**【0093】**作為反應後的後處理，於使用觸媒時，可進行使觸媒失活的操作。特別是於將化合物（1x）用於抗蝕劑用途的情況下，較佳為盡可能減少金屬的混入。因此，於使用金屬作為觸媒的情況下，

較佳為使觸媒失活並加以去除。作為其方法，例如可列舉以下的方法。

即，將反應液一邊攪拌一邊冷卻至約 70°C 以下後，添加與所添加的觸媒為相同量以上的水、吸附劑、以及作為過濾助劑的矽藻土，使觸媒成為金屬氧化物而失活並使其析出。於添加結束後繼續攪拌 1 小時～5 小時左右。所析出的金屬氧化物可藉由加壓過濾或減壓過濾等去除。

**【0094】 [步驟 2：精製步驟]**

於步驟 2 中，於包含藉由步驟 1 而製造的化合物 (1x) 的溶液中加入不良溶媒，使高分子量體析出，並將所析出的高分子量體去除。再者，該步驟 2 中藉由不良溶媒進行的高分子量體的析出是於不使化合物 (1x) 析出的情況下使高分子量體析出，與高分子量體不會析出的後述清洗操作或再結晶操作不同。

**【0095】**可加入的不良溶媒並無特別限制，可列舉：戊烷、己烷、庚烷、環戊烷、環己烷、辛烷、甲苯、二甲苯等烴系溶媒；二乙醚、二異丙醚、第三丁基甲醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶媒；乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸丁酯等酯系溶媒；甲醇、乙醇、2-丙醇等醇系溶媒等。不良溶媒可單獨使用一種，亦可混合使用兩種以上。

更佳為使用高分子量體的溶解度低的烴系溶媒。其中，就容易藉由蒸餾等去除的方面而言，進而較佳為戊烷、己烷、庚烷等碳數 5～7 的飽和烴系溶媒。

【0096】不良溶媒的添加量可根據高分子量體的量、溶解度來適當決定。為了使高分子量體的溶解度下降而析出，相對於反應中使用的化合物(2x)的質量，不良溶媒的添加量較佳為 0.2 質量倍以上，更佳為 0.5 質量倍以上。另外，就經濟性、釜效率而言，相對於反應中使用的化合物(2x)的質量，較佳為 5 質量倍以下，更佳為 3 質量倍以下。

例如，相對於反應中使用的化合物(2x)的質量，不良溶媒的添加量較佳為 0.2 質量倍～5 質量倍，更佳為 0.5 質量倍～3 質量倍。

【0097】所析出的高分子量體的去方法並無特別限制，於蒸餾殘渣的形式下，可列舉分離、加壓過濾、減壓過濾、離心分離等。考慮化合物(1x)的沸點及性狀、垢(scale)、高分子量體的量等而適當使用合適的手法即可。為了於去除過程中不再產生高分子量體，理想的是使用作為不加熱的手法的加壓過濾或減壓過濾、離心分離。

於高分子量體的分離後，藉由減壓蒸餾等進行濃縮而將不良溶媒去除即可。

【0098】步驟 2 視需要可包括化合物(1x)的精製操作。作為化合物(1x)的精製方法，可列舉清洗、加熱處理、過濾、蒸餾、再結晶等。該些可單獨實施，亦可將兩種以上組合實施。精製可於高分子量體的析出步驟之前實施，亦可於該步驟之後實施，亦可於該步驟的前後均實施。

【0099】化合物(2x)具有磺醯基，因此極性高而易溶於水。因此，藉由使用水或者溶解有5質量%~30質量%的氯化鈉、硫酸銨、硫酸鈉等無機鹽的水溶液作為清洗液來進行清洗，可將化合物(2x)去除至水層中。清洗次數可適當決定。就減少金屬混入化合物(1x)的方面而言，較佳為包括利用水進行清洗的步驟。

【0100】所述清洗可於不添加溶媒的情況下實施，亦可利用溶媒進行稀釋。為了減少化合物(1x)的水解及向水層中的流出，較佳為利用溶媒進行稀釋。溶媒並無特別限制，可列舉：戊烷、己烷、庚烷、環戊烷、環己烷、辛烷、甲苯、二甲苯等烴系溶媒；二乙醚、二異丙醚、第三丁基甲醚、四氫呋喃、二噁烷等醚系溶媒；乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸丁酯等酯系溶媒等。該些溶媒可單獨使用一種，亦可混合使用兩種以上。溶媒使用量可根據化合物(1x)的溶解度、清洗液的量來適當決定。

【0101】於藉由蒸餾對化合物(1x)進行精製的情況下，較佳為添加聚合抑制劑，且一邊適當導入空氣等含氧的氣體一邊以1.3 kPa(10 mmHg)以下的真空度實施。特別是就熱歷程少的方面而言，較佳為藉由薄膜蒸餾等手法來實施。

【0102】於藉由再結晶對化合物(1x)進行精製的情況下，使用如下溶媒：藉由於室溫至40°C之間將所述化合物(1x)溶解並冷卻至室溫以下而使結晶析出。作為再結晶中所使用的溶媒，可單獨或混合使用以下溶媒：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶媒；乙酸

乙酯、乙酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯等酯系溶媒；二乙醚、二異丙醚、第三丁基甲醚等醚系溶媒。另外，為了提昇再結晶的回收率，亦可於所述醇系溶媒、所述酯系溶媒或所述醚系溶媒中混合使用難以溶解結晶的己烷、辛烷、庚烷等烴系溶媒；氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷等鹵素系溶媒；水。就容易進行溶媒的再利用的方面而言，較佳為單獨使用醇系溶媒。另外，就使結晶析出時的漿料濃度適當、提昇回收率的方面而言，更佳為醇系溶媒與烴系溶媒的混合溶媒。

就抑制黏度的增加或使步驟通過性良好的觀點而言，漿料濃度較佳為 25 質量%以下，更佳為 20 質量%以下。另外，就經濟性、釜效率的方面而言，較佳為 5 質量%以上，更佳為 10 質量%以上。

例如，漿料濃度較佳為 5 質量%~25 質量%，更佳為 10 質量%~20 質量%。

**【0103】**於再結晶時，較佳為於 30°C 以上將化合物 (1x) 溶解於溶媒中，並將其緩慢冷卻，當內溫變為 5°C~10°C 時加入晶種來促進結晶化。伴隨結晶化，內溫因潛熱而上升，但將其冷卻，當內溫變為 10°C 以下時分離結晶。結晶的分離可使用離心過濾器、加壓過濾器進行。於結晶的分離後藉由溶媒進行清洗。

於再結晶後，較佳為使用混和或溶解於水中的溶媒來分離結晶，然後利用水清洗。藉此，可去除結晶上所附著的大部分溶媒，即便濕結晶的溫度上升至室溫附近，亦幾乎無溶解的可能性。

#### [實施例]

**【0104】**以下使用實施例進一步詳細說明本發明，但本發明並不限

定於該些實施例。

**【0105】** <<實施例 (I) >>

反應追蹤是藉由氣相層析法來實施。

< 重量平均分子量的測定方法 >

聚合物的重量平均分子量 (Mw) 及分子量分佈 (Mw/Mn) 是藉由凝膠滲透層析法 (gel permeation chromatography) 並利用聚苯乙烯換算而求出。溶離液使用的是四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)。

**【0106】** < 共聚組成比的測定方法 >

對於各例中所獲得的聚合物，藉由氫譜核磁共振 ( $^1\text{H}$ -nuclear magnetic resonance,  $^1\text{H}$ -NMR) 的測定求出基於各單體的構成單元的組成比 (單位：莫耳%)。

於該測定中，使用日本電子 (股) 製造的 ECS-400 型超導傅立葉變換 (Fourier transform, FT) -NMR 裝置，於直徑 5 mm $\phi$  的樣品管中放入約 5 質量%的樣品溶液 (溶媒為氘代氯仿)，以觀測頻率 400 MHz、單脈衝模式 (single pulse mode) 進行 64 次累計。測定溫度是於 60°C 下進行。

**【0107】** < 顯影液溶解性的評價方法 (濁度的測定方法) >

使用濁度計 (奧貝克海力格 (Orbeco-Hellige) 公司製造，製品名：TB200)，藉由下述測定方法測定濁度 Th (80) 及濁度 Tm (80)。Th (80) 是於低極性的有機溶媒中的溶解性的指標，Tm (80) 是於高極性的有機溶媒中的溶解性的指標。濁度越高，表示於有機溶媒中的溶解性越低。換言之，濁度越高則極性越高，有於鹼性顯

影液中的溶解性優異的傾向。

**【0108】** [濁度 Th ( 80 ) 的測定方法]

(1) 將作為測定對象的聚合物溶解於 PGMEA/ $\gamma$ -丁內酯=75 質量%/25 質量%的混合溶媒中，製備濃度 20 質量%的 PGMEA/ $\gamma$ -丁內酯溶液（以下稱為試樣溶液）。

(2) 於所述 (1) 中製備的試樣溶液中添加正庚烷來作為混合液，確定出所述混合液的濁度成為 10 NTU 時的正庚烷相對於所述試樣溶液的添加量 (Xh 質量%)。

(3) 將相當於所述 Xh 質量%的 80%的量的正庚烷添加於所述 (1) 中製備的試樣溶液中，於 25°C 下攪拌 4 小時，獲得測定溶液。

(4) 將所述測定溶液於 25°C 下的濁度設為 Th ( 80 )。

[濁度 Tm ( 80 ) 的測定方法]

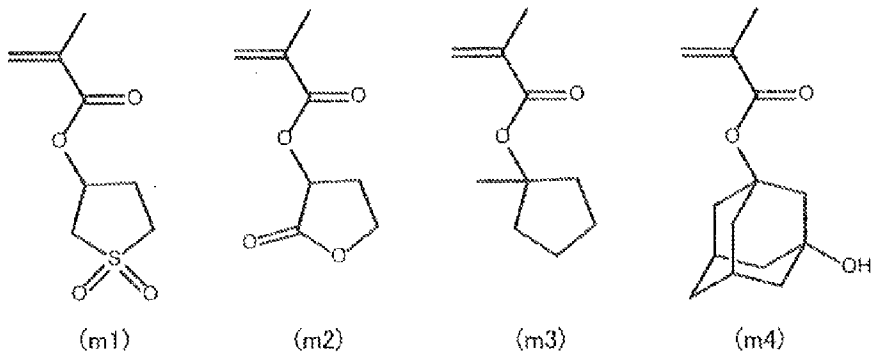
(5) 於所述 (1) 中製備的試樣溶液中添加甲醇作為混合液，確定出所述混合液的濁度成為 5.0 NTU 時的甲醇相對於所述試樣溶液的添加量 (Xm 質量%)。

(6) 將相當於所述 Xm 質量%的 80%的量的甲醇添加於所述 (1) 中製備的試樣溶液中，於 25°C 下攪拌 4 小時，獲得測定溶液。

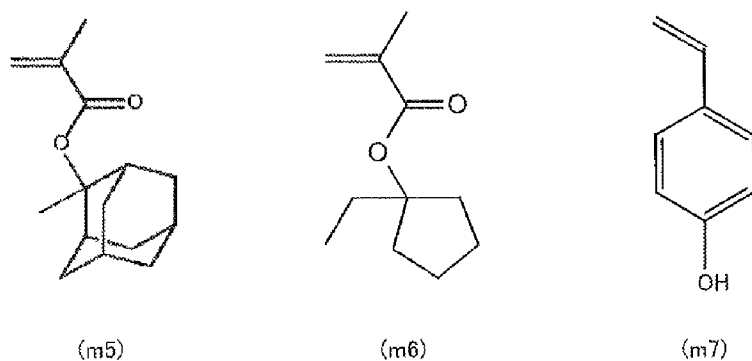
(7) 將所述測定溶液於 25°C 下的濁度設為 Tm ( 80 )。

**【0109】** 於以下的實施例、比較例中使用下述單體 ( m1 ) ~ 單體 ( m7 )。

**【0110】** [化 12]



## 【0111】[化 13]



## 【0112】[實施例 1-1]

於氮氣環境下，於具備氮氣導入口、攪拌機、冷凝器及溫度計的燒瓶中放入 PGMEA 8.1 質量份及  $\gamma$ -丁內酯 32.5 質量份，一邊攪拌一邊將熱水浴的溫度提高至 80°C。然後，利用滴液漏斗，歷時 4 小時向燒瓶內滴加下述混合物 1，進而保持 80°C 的溫度 3 小時，獲得反應溶液。

(混合物 1 的組成)

單體 (m1) 8.17 質量份 (20 莫耳%)，

單體 (m2) 10.20 質量份 (30 莫耳%)，

單體 (m3) 13.44 質量份 (40 莫耳%)，

單體 (m4) 4.72 質量份 (10 莫耳%)，

溶媒：PGMEA 8.9 質量份、 $\gamma$ -丁內酯 35.7 質量份及

聚合起始劑：二甲基-2,2'-偶氮雙異丁酸酯（和光純藥工業公司製造，V601（商品名））3.91 質量份。

**【0113】**將所獲得的反應溶液一邊攪拌一邊滴加至約 10 倍量的甲醇及水的混合溶媒（甲醇/水=80/20 容量比）中，獲得為白色的析出物的沈澱。將沈澱過濾分離，再次投入至與上述相同量的甲醇中，一邊攪拌一邊進行沈澱的清洗。然後，將清洗後的沈澱過濾分離，獲得聚合物濕粉。將聚合物濕粉於減壓下以 60°C 乾燥約 36 小時，獲得乾燥粉末狀的聚合物。

將所獲得的聚合物的重量平均分子量（Mw）、分子量分佈（Mw/Mn）示於表 1（以下相同）。

對於所獲得的聚合物，藉由所述方法測定濁度。將結果示於表 1（以下相同）。

再者，表 1 所示的共聚組成比為投料比，但藉由所述方法對所獲得的聚合物的共聚組成比進行測定而得的結果為構成單元（m1）為 20.2 莫耳%、構成單元（m2）為 30.1 莫耳%、構成單元（m3）為 39.7 莫耳%、構成單元（m4）為 10.0 莫耳%，與投料比大致相同。

**【0114】**將上述中所獲得的乾燥粉末狀的聚合物 15.0 質量份、PGMEA 105.0 質量份、及作為光酸產生劑的三苯基銻三氟甲磺酸鹽 0.3 質量份混合而製成均勻溶液後，利用孔徑 0.1  $\mu\text{m}$  的薄膜過濾器進行過濾，製造抗蝕劑組成物。

**【0115】**[實施例 1-2、比較例 1-1]

將實施例 1-1 中單體的投料組成變更為表 1 所示。其他與實施例 1-1 同樣地進行而製造聚合物並進行評價。

另外，使用所獲得的聚合物，與實施例 1-1 同樣地製造抗蝕劑組成物。

**【0116】** [比較例 2-1、比較例 2-2]

將實施例 1-1 中單體的投料組成變更為表 1 所示。其他與實施例 1-1 同樣地進行而製造聚合物並進行評價。

另外，使用所獲得的聚合物，與實施例 1-1 同樣地製造抗蝕劑組成物。

**【0117】** [實施例 3-1、實施例 4-1、比較例 3-1]

將實施例 1-1 中單體的投料組成變更為表 1 所示。其他與實施例 1-1 同樣地進行而製造聚合物並進行評價。

另外，使用所獲得的聚合物，與實施例 1-1 同樣地製造抗蝕劑組成物。

**【0118】** [表 1]

	單體組成(莫耳比)							分子量		濁度(NTU)	
	m1	m2	m3	m4	m5	m6	m7	Mw	Mw/Mn	Th(80)	Tm(80)
實施例 1-1	20	30	40	10	-	-	-	9700	1.76	6.9	4.4
實施例 1-2	60	-	40	-	-	-	-	9700	1.77	6.4	4.0
比較例 1-1	-	60	40	-	-	-	-	9600	1.80	4.0	3.4
比較例 2-2	20	30	-	10	40	-	-	9500	1.82	5.3	3.6
比較例 2-2	60	-	-	-	40	-	-	9600	1.79	5.5	3.6
實施例 3-1	20	30	20	-	30	-	-	9800	1.78	5.7	3.7
比較例 3-1	20	30	10	-	40	-	-	9700	1.77	5.4	3.5
實施例 4-1	30	-	-	-	-	40	30	9700	1.80	7.3	4.4

**【0119】** 如表 1 所示，實施例 1-1、實施例 1-2、實施例 3-1、實施例 4-1 的聚合物的濁度高，因此極性高，於鹼性顯影液中的溶解性

優異。

**【0120】** <<實施例 (II) >>

於以下的實施例及比較例中，3-羥基環丁砜使用的是依照專利文獻 1（日本專利特開 2007-153763 號公報）的手法合成者。

甲基丙烯酸甲酯使用的是三菱化學股份有限公司製造的丙烯酸酯 M（製品名）。

四丁氧基鈦使用的是關東化學股份有限公司製造的製品。

4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基使用的是富士軟片和光純藥公司製造的製品。

矽藻土使用的是岸田化學（Kishida Chemical）股份有限公司製造的矽藻土 545（製品名）。

**【0121】** 酯交換反應中的反應率是根據氣相層析儀（以下稱為「GC」）。裝置：安捷倫科技（Agilent Technologies）（股）的安捷倫（Agilent）6890GC，管柱：HP-5）的測定中的波峰面積並藉由下式而算出。

$$\text{反應率 (\%)} = (A/B) \times 100$$

此處，A 表示基於校準曲線的化合物（1）的定量值，B 表示基於校準曲線的化合物（1）與化合物（2）的定量值的合計。

**【0122】** 高分子量體的含量是根據凝膠滲透層析法（以下稱為「GPC」）。裝置：東曹（Tosoh）（股）HLC-8320GPC，管柱：昭和

(Shodex) LF-804 (3 根), 溶離液: 四氫呋喃) 的測定中的波峰面積值並藉由基於校準曲線的定量值而算出。

**【0123】** 高分子量體的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 是根據 GPC (裝置: 東曹 (Tosoh) (股) HLC-8320GPC, 管柱: 昭和 (Shodex) LF-804 (3 根), 溶離液: 四氫呋喃) 的測定中的溶出時間並使用基於標準聚苯乙烯的校準曲線而算出。

**【0124】** < 實施例 5-1 >

[步驟 1]

於具備迪安-斯塔克 (Dean-Stark) 的 100 mL 的玻璃製燒瓶中, 加入 3-羥基環丁砜 20.1 g (147 mmol)、甲基丙烯酸甲酯 103.1 g (1.0 mol)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (以下稱為「HO-TEMPO」) 0.12 g, 對該些進行加熱回流, 藉由迪安-斯塔克將溶液中的水分去除。接著, 加入四丁氧基鈦 1.5 g (4 mmol), 一邊以 20 mL/min 吹入空氣, 一邊對反應液進行加熱而於內溫  $100^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$  下使其回流。對於因反應而產生的甲醇, 藉由與甲基丙烯酸甲酯的共沸並使用迪安-斯塔克來除去, 同時攪拌 2.5 小時。此期間抽出的甲醇與甲基丙烯酸甲酯的混合液為 45.8 g。藉由 GC 分析而得的反應率為 91%。然後, 於冷卻至室溫後加入水 1.6 g 與矽藻土 6.9 g, 攪拌 1 小時, 將獲得的混合液利用濾紙減壓過濾。進行了 GPC 分析與  $M_w$  測定, 結果檢測出 1.15 質量%的  $M_w 4.6 \times 10^5$  的高分子量體。

**【0125】** [步驟 2]

於所獲得的濾液中加入甲苯 30 mL，並加入水 15 mL 來清洗有機層，使用分液漏斗排出水層。然後加入水 20 mL 來清洗有機層，使用分液漏斗排出水層。接著，加入己烷 24 g 並攪拌，使凝膠狀的高分子量體析出。加入硫酸鎂以使其乾燥後，使用濾紙進行減壓過濾，使用蒸發器對濾液進行濃縮，獲得粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯 22.1 g。GPC 分析的結果為未檢測出分子量 5000 以上的高分子量體。

於所獲得的粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯中加入 2-丙醇 66.2 g 與庚烷 33.1 g，一邊攪拌一邊冷卻，當低於 20°C 時加入晶種使結晶析出。對所獲得的結晶進行過濾，利用庚烷與水來清洗結晶，並進行減壓乾燥而獲得精製甲基丙烯酸 3-環丁砜酯 12.9 g。GPC 分析的結果為未檢測出分子量 5000 以上的高分子量體。

#### 【0126】< 實施例 5-2 >

##### [步驟 1]

於具備攪拌機、溫度計、迪安-斯塔克的 3 L 的玻璃製燒瓶中，加入 3-羥基環丁砜 351 g (2.6 mol)、甲基丙烯酸甲酯 1770 g (17.7 mol)、HO-TEMPO 2.2 g，對該些進行加熱回流，藉由迪安-斯塔克將溶液中的水分去除。接著，加入四丁氧基鈦 26 g (77 mmol)，一邊以 20 mL/min 吹入空氣，一邊對反應液進行加熱而於內溫 100°C~110°C 下使其回流。對於因反應而產生的甲醇，藉由與甲基丙烯酸甲酯的共沸並使用迪安-斯塔克來除去，同時攪拌 8 小時。此期間抽出的甲醇與甲基丙烯酸甲酯的混合液為 902 g。藉由 GC

分析而得的反應率為 88%。然後，於冷卻至室溫後加入水 28 g 與矽藻土 121 g，攪拌 1 小時，將獲得的混合液利用濾紙減壓過濾。進行了 GPC 分析與 Mw 測定，結果檢測出 0.08 質量%的  $M_w 4.0 \times 10^5$  的高分子量體。

**【0127】** [步驟 2]

於所獲得的濾液中加入甲苯 900 mL，並加入水 200 mL 來清洗有機層，分離水層 242 g。接著加入水 200 mL 來清洗有機層，分離水層 204 g。接著，加入己烷 650 mL 並進行攪拌，使凝膠狀的高分子量體析出。加入硫酸鎂以使其乾燥後，使用濾紙進行減壓過濾，使用蒸發器對濾液進行濃縮，獲得粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯 406 g。GPC 分析的結果為未檢測出分子量 5000 以上的高分子量體。

將所獲得的粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯保溫於 26°C，同時加入 2-丙醇 1181 g 與庚烷 592 g，一邊攪拌一邊冷卻，當低於 20°C 時加入晶種使結晶析出。對所獲得的結晶進行過濾，利用庚烷與水來清洗結晶，並進行減壓乾燥而獲得精製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯 219 g。GPC 分析的結果為未檢測出分子量 5000 以上的高分子量體。

**【0128】** < 實施例 5-3 >

[步驟 1]

於具備攪拌機、溫度計、迪安-斯塔克的 10 L 的玻璃製可分離式燒瓶中，加入 3-羥基環丁砜 1394 g (10.2 mol)、甲基丙烯酸

甲酯 7269 g (72.6 mol)、HO-TEMPO 4.4 g，對該些進行加熱回流，藉由迪安-斯塔克將溶液中的水分去除。接著，加入四丁氧基鈦 70 g (0.2 mol)，一邊以 20 mL/min 吹入空氣，一邊對反應液進行加熱而於內溫 100°C~110°C 下使其回流。對於因反應而產生的甲醇，藉由與甲基丙烯酸甲酯的共沸並使用迪安-斯塔克來除去，同時攪拌 6 小時。此期間抽出的甲醇與甲基丙烯酸甲酯的混合液為 1477 g。藉由 GC 分析而得的反應率為 67%。繼而，冷卻至 70°C 以下，加入四丁氧基鈦 35 g (0.1 mol)，一邊以 20 mL/min 吹入空氣，一邊對反應液進行加熱而於內溫 100°C~110°C 下使其回流。對於因反應而產生的甲醇，藉由與甲基丙烯酸甲酯的共沸並使用迪安-斯塔克來除去，同時攪拌 7.5 小時。此期間抽出的甲醇與甲基丙烯酸甲酯的混合液為 2081 g。藉由 GC 分析而得的反應率為 87%。再次冷卻至 70°C 以下，加入四丁氧基鈦 3.5 g (0.01 mol)，一邊以 20 mL/min 吹入空氣，一邊對反應液進行加熱而於內溫 100°C~110°C 下使其回流。攪拌了 3.5 小時，藉由 GC 分析而得的反應率為 87%。此期間抽出的甲醇與甲基丙烯酸甲酯的混合液為 525 g。其後，於冷卻至 70°C 以下後加入水 16 g 與矽藻土 483 g，攪拌 1 小時，將獲得的混合液利用濾紙加壓過濾。進行了 GPC 分析與 Mw 測定，結果檢測出 0.21 質量%的  $M_w 4.2 \times 10^5$  的高分子量體。

#### 【0129】[步驟 2]

於所獲得的濾液中加入甲苯 3000 g，並加入水 812 g 來清洗有機層，將水層分離 965 g。接著加入水 837 g 來清洗有機層，分

離水層 852 g。接著，加入己烷 2020 g 並進行攪拌，使凝膠狀的高分子量體析出。藉由使用濾紙進行加壓過濾而將高分子量體去除，使用蒸發器對濾液進行濃縮，獲得粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯 1641 g。GPC 分析的結果為未檢測出分子量 5000 以上的高分子量體。

將所獲得的粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯保溫於 22°C，同時加入 2-丙醇 4690 g 與庚烷 2380 g，一邊攪拌一邊冷卻，當低於 17°C 時加入晶種使結晶析出。對所獲得的結晶進行過濾，利用庚烷與水來清洗結晶，並進行減壓乾燥而獲得精製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯 1000 g。GPC 分析的結果為未檢測出分子量 5000 以上的高分子量體。

**【0130】** < 比較例 5-1 >

使用 3-羥基環丁砜 20.0 g (147 mmol)、甲基丙烯酸甲酯 118.0 g (1.2 mol)、HO-TEMPO 0.12 g、四乙氧基鈦 0.7 g (4 mmol)，與實施例 5-1 同樣地進行步驟 1。對濾液進行了 GPC 分析與 Mw 測定，結果檢測出 0.29 質量%的  $M_w 4.8 \times 10^5$  的高分子量體。

**【0131】** 於所獲得的濾液中加入甲苯 30 mL，並加入水 15 mL 來清洗有機層，使用分液漏斗排出水層。然後加入水 15 mL 來清洗有機層，使用分液漏斗排出水層。加入硫酸鎂以使其乾燥後，使用濾紙進行減壓過濾，使用蒸發器對濾液進行濃縮，獲得粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯 25.6 g。GPC 分析的結果為檢測出 0.22 質量%的高分子量體。於該粗製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯中加入 38.9 g

的 2-丙醇，結果析出了凝膠狀的高分子量體，直接再加入 2-丙醇 38.4 g、庚烷 38.5 g，當低於 20°C時加入晶種實施再結晶，獲得精製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯 21.3 g。藉由 GPC 的分析結果為檢測出 0.11 質量%的分子量 5000 以上的高分子量體。

【0132】於該些例子中，將各步驟中的高分子量體的 Mw 測定與 GPC 分析的結果示於以下的表 2。

表 2 中，所謂步驟 1 後表示反應結束後的分析結果，所謂步驟 2 後表示加入不良溶媒使高分子量體析出並去除且進行濃縮後的分析結果，所謂再結晶後表示藉由再結晶精製而獲得的精製 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯的分析結果。

N.D.表示未檢測出。

【0133】 [表 2]

	高分子量體 (Mw)	高分子量體含量 (重量%)		
		步驟 1 後	步驟 2 後	再結晶步驟後
實施例 5-1	$4.6 \times 10^5$	1.15	N.D.	N.D.
實施例 5-2	$4.0 \times 10^5$	0.08	N.D.	N.D.
實施例 5-3	$4.2 \times 10^5$	0.21	N.D.	N.D.
比較例 5-1	$4.8 \times 10^5$	0.29	-	0.11

【0134】如表 2 的結果所示，實施例 5-1～實施例 5-3 中所獲得的 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯為未檢測出分子量 5000 以上的高分子量體的高純度的物質。

另一方面，於未進行步驟 2 的比較例 5-1 中，於所獲得的 3-環丁砜基甲基丙烯酸酯中包含 0.11 質量%的分子量 5000 以上的高分子量體。

根據該些結果可知，於精製步驟中可藉由利用不良溶媒使高

分子量體析出來將高分子量體去除，可將分子量 5000 以上的高分子量體的含量減少至 0.1 重量%以下。

[產業上之可利用性]

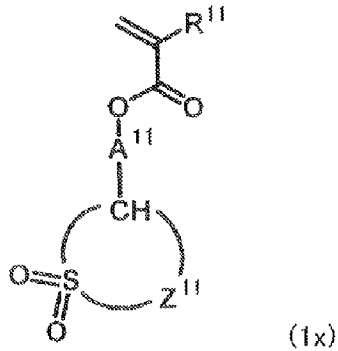
**【0135】**根據本實施形態，可獲得顯影液溶解性良好的聚合物、包含所述聚合物的抗蝕劑組成物、及使用所述抗蝕劑組成物的形成了圖案的基板的製造方法。

根據本實施形態，可獲得減少了高分子量體的含磺醯基的(甲基)丙烯酸酯。

本實施形態的(甲基)丙烯酸酯的高分子量體含量減少，可有效用於塑膠、塗料、接著劑等多種用途。另外，適宜作為構成抗蝕劑用聚合物的單體，可有效用於改善微影特性。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種(甲基)丙烯酸酯，由下述式(1x)表示，其中分子量5000以上的高分子量體的含量為0.1質量%以下，



式(1x)中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基； $A^{11}$ 表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中， $A^{11}$ 不具有三級碳原子； $Z^{11}$ 表示包含與 $A^{11}$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~6的含硫環式烴基的原子團。

【請求項2】如請求項1所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

所述式(1x)中， $R^{11}$ 表示氫原子。

【請求項3】如請求項1所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

所述式(1x)中， $R^{11}$ 表示甲基。

【請求項4】如請求項1所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

所述式(1x)中， $A^{11}$ 表示包含酯鍵的連接基。

【請求項5】如請求項1所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

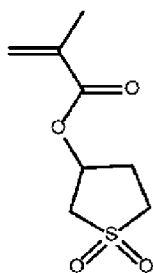
所述式(1x)中， $A^{11}$ 表示單鍵。

【請求項6】如請求項1所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

所述式(1x)中， $Z^{11}$ 表示包含與 $A^{11}$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數4的含硫環式烴基的原子團。

【請求項7】如請求項6所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

所述(甲基)丙烯酸酯為由下述式(m1)表示的(甲基)丙烯酸酯，



(m1)

【請求項8】如請求項6所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

於構成所述碳數 4 的含硫環式烴基的碳原子上鍵結有取代基，

所述取代基為選自由碳數 1~10 的直鏈狀或分支狀的烷基、  
 羥基、胺基、醛基、氯基、溴基以及碘基所組成的群組中的至少一  
 者。

【請求項9】如請求項1所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

所述分子量 5000 以上的高分子量體的含量為 0.05 質量%以  
 下。

【請求項10】如請求項9所述的(甲基)丙烯酸酯，其中

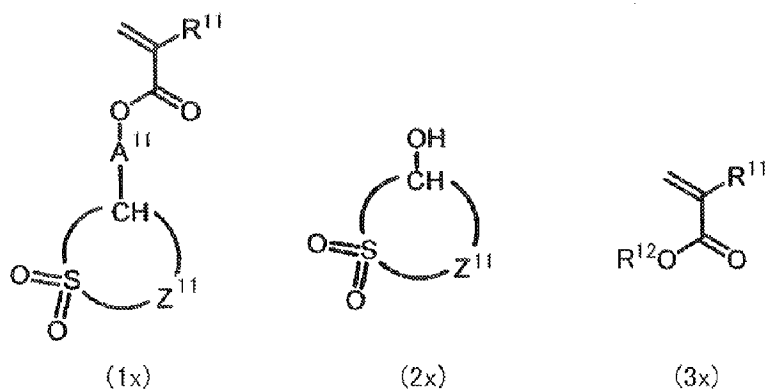
所述分子量 5000 以上的高分子量體的含量為 0.03 質量%以  
 下。

【請求項11】一種(甲基)丙烯酸酯的製造方法，所述(甲基)丙烯酸  
 酯由下述式(1x)表示，所述(甲基)丙烯酸酯的製造方法具有以下的  
 步驟1、步驟2，

步驟 1：藉由由下述式(2x)所表示的醇與由下述式(3x)所

表示的(甲基)丙烯酸酯的酯交換反應，獲得包含由下述式(1x)所表示的(甲基)丙烯酸酯(1x)的溶液的步驟；

步驟 2：於藉由所述步驟 1 獲得的包含所述(甲基)丙烯酸酯(1x)的溶液中加入不良溶媒而使高分子量體析出，從而將所述高分子量體去除的步驟；



式(1x)中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基； $A^{11}$ 表示包含酯鍵的連接基或單鍵，其中， $A^{11}$ 不具有三級碳原子； $Z^{11}$ 表示包含與 $A^{11}$ 鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~4的含硫環式烴基的原子團；

式(2x)中， $Z^{11}$ 表示包含與羥基鍵結的碳原子以及 $-SO_2-$ 而形成碳數3~4的含硫環式烴基的原子團；

式(3x)中， $R^{11}$ 表示氫原子或甲基， $R^{12}$ 表示直鏈或分支狀的碳數1~10的烷基。

**【請求項12】**如請求項11所述的(甲基)丙烯酸酯的製造方法，其中於所述步驟2中，使用烴系溶媒作為所述不良溶媒。