

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5655755号
(P5655755)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F	7/039	(2006.01)	G O 3 F	7/039	6 O 1
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	G O 3 F	7/004	5 O 3 A
H O 1 L	21/027	(2006.01)	H O 1 L	21/30	5 O 2 R
C O 8 F	220/12	(2006.01)	C O 8 F	220/12	
C O 8 F	212/08	(2006.01)	C O 8 F	212/08	

請求項の数 11 (全 79 頁)

(21) 出願番号	特願2011-218939 (P2011-218939)
(22) 出願日	平成23年10月3日(2011.10.3)
(65) 公開番号	特開2013-80032 (P2013-80032A)
(43) 公開日	平成25年5月2日(2013.5.2)
審査請求日	平成25年10月29日(2013.10.29)

(73) 特許権者	000002060	信越化学工業株式会社
		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人	100079304	弁理士 小島 隆司
(74) 代理人	100114513	弁理士 重松 沙織
(74) 代理人	100120721	弁理士 小林 克成
(74) 代理人	100124590	弁理士 石川 武史
(72) 発明者	島山 潤	新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

最終頁に続く

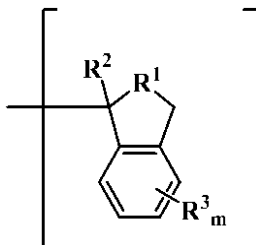
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト材料並びにこれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カルボキシル基の水素原子が下記一般式(1)で示される酸不安定基によって置換されている樹脂をベース樹脂にしていることを特徴とするポジ型レジスト材料。

【化1】



(1)

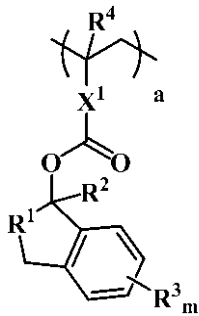
(式中、 R^1 はメチレン基又はエチレン基、 R^2 は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、又は炭素数2~10のアルケニル基であり、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。 R^3 はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 m は1~4の整数である。)

【請求項2】

下記一般式(2)で示される繰返し単位aを有する重量平均分子量が1,000~5,000,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項

1 記載のポジ型レジスト材料。

【化 2】



(2)

10

(式中、R¹ ~ R³、mは前述の通りである。X¹は単結合、又は - C (= O) - O - R⁵ - 、フェニレン基又はナフチレン基であり、R⁵は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基、エーテル基又はラクトン環を有していてもよい。R⁴は水素原子又はメチル基である。)

【請求項 3】

一般式 (2) で示される繰返し単位 a に加えて、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シアノ基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、及び環状の - O - C (= O) - S - 基又は - O - C (= O) - NH - 基から選ばれる密着性基を有する繰返し単位 b を共重合した重量平均分子量が 1, 000 ~ 500, 000 の範囲である高分子化合物 (但し、0 < a < 1.0、0 < b < 1.0、0.05 a + b < 1.0 の範囲である。) をベース樹脂にしていることを特徴とする請求項 2 記載のレジスト材料。

20

【請求項 4】

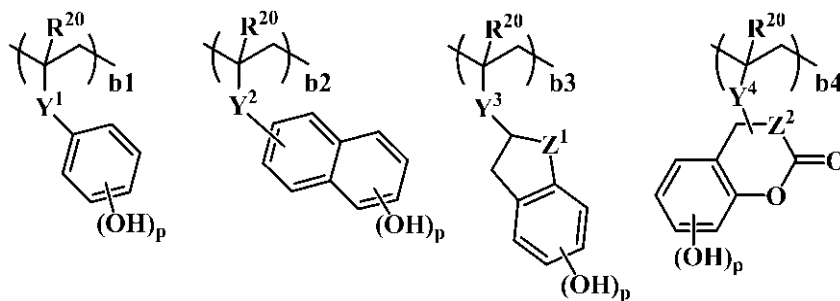
繰返し単位 b が、フェノール性水酸基を有する繰返し単位である請求項 3 記載のレジスト材料。

【請求項 5】

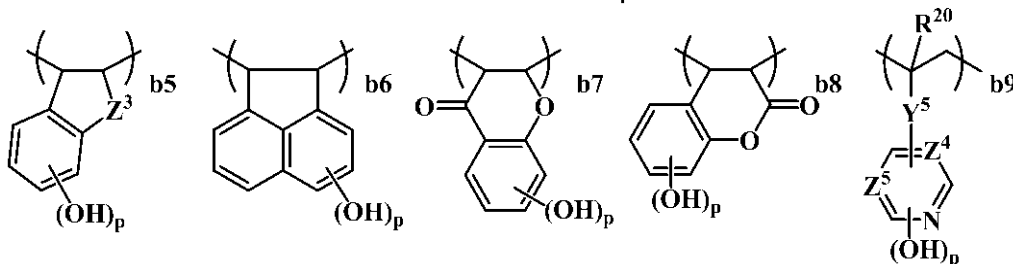
フェノール性水酸基を有する繰返し単位が、下記一般式 (3) で示される b₁ ~ b₉ から選ばれることを特徴とする請求項 4 記載のレジスト材料。

30

【化 3】



(3)



40

(式中、Y¹、Y²、Y⁵は単結合、又は - C (= O) - O - R²¹ - であり、Y³、Y⁴は - C (= O) - O - R²² - であり、R²¹、R²²は単結合、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。R

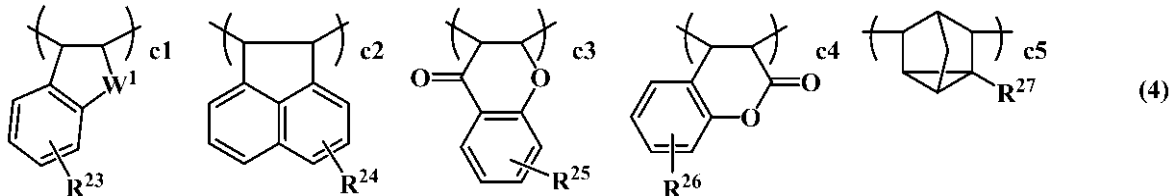
50

2^0 は同一又は異種の水素原子又はメチル基である。 Z^1 、 Z^2 はメチレン基又はエチレン基、 Z^3 はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子、 Z^4 、 Z^5 はC H又は窒素原子である。 p は1又は2である。)

【請求項6】

高分子化合物が、更に下記一般式(4)で示されるインデン、アセナフチレン、クロモン、クマリン、ノルボルナジエン及びこれらの誘導体c1～c5から選ばれる繰り返し単位を共重合してなることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【化4】



10

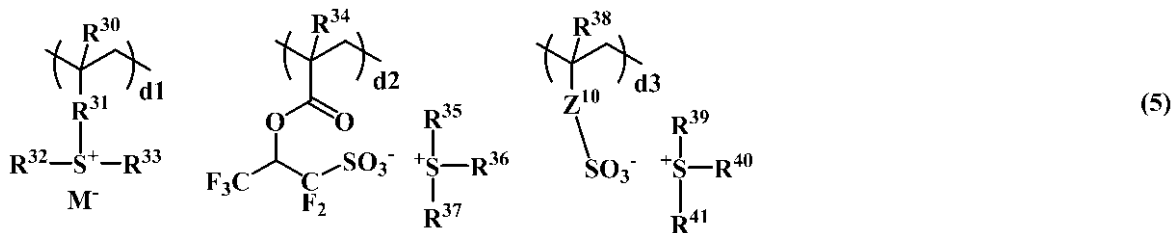
(式中、 R^{23} ～ R^{27} は水素原子、それぞれ炭素数1～30のアルキル基、一部又は全てがハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基又はアルコキシカルボニル基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、又は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基である。 W^1 はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。)

20

【請求項7】

高分子化合物が、一般式(2)で示される繰り返し単位a、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シアノ基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、及び環状の-O-C(=O)-S-基又は-O-C(=O)-NH-基から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位bに加えて、下記一般式(5)で示されるスルホニウム塩d1～d3のいずれかを共重合してなることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載のレジスト材料。

【化5】



30

(式中、 R^{30} 、 R^{34} 、 R^{38} は水素原子又はメチル基、 R^{31} は単結合、フェニレン基、-O-R⁴²-、又は-C(=O)-Y¹⁰-R⁴²-である。Y¹⁰は酸素原子又はNH、R⁴²は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでもよい。R³²、R³³、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹は同一又は異種の炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでもよく、又は炭素数6～12のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。Z¹⁰は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-R⁴³-、又は-C(=O)-Z¹¹-R⁴³-である。Z¹¹は酸素原子又はNH、R⁴³は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでもよい。M⁻は非求核性対向イオンを表す。0 d1 0.3、0 d2 0.3、0 d3 0.3、0 < d1 + d2 + d3 0.3の範囲である。)

40

50

【請求項 8】

更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 9】

更に、溶解制御剤を含有するものであることを特徴とする請求項 8 記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 10】

更に、添加剤として塩基性化合物及び/又は界面活性剤を配合してなることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物を用いたポジ型レジスト材料、及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。特にフラッシュメモリ市場の拡大と記憶容量の増大化が微細化を牽引している。最先端の微細化技術としては ArF リソグラフィーによる 65 nm ノードのデバイスの量産が行われており、次世代の ArF 液浸リソグラフィーによる 45 nm ノードの量産準備が進行中である。次世代の 32 nm ノードとしては、水よりも高屈折率の液体と高屈折率レンズ、高屈折率レジスト膜を組み合わせた超高 NA レンズによる液浸リソグラフィー、波長 13.5 nm の真空紫外光 (EUV) リソグラフィー、ArF リソグラフィーの 2 重露光 (ダブルパターンングリソグラフィー) などが候補であり、検討が進められている。

【0003】

電子ビーム (EB) や X 線などの非常に短波長な高エネルギー線においてはレジスト材料に用いられている炭化水素のような軽元素は吸収がほとんどなく、ポリヒドロキシステレンベースのレジスト材料が検討されている。

EB 用レジスト材料は、実用的にはマスク描画用途に用いられてきた。近年、マスク製作技術が問題視されるようになってきた。露光に用いられる光が g 線の時代から縮小投影露光装置が用いられており、その縮小倍率は 1/5 であったが、チップサイズの拡大と、投影レンズの大口径化共に 1/4 倍率が用いられるようになってきたため、マスクの寸法ズレがウエハー上のパターンの寸法変化に与える影響が問題になっている。パターンの微細化と共に、マスクの寸法ズレの値よりもウエハー上の寸法ズレの方が大きくなってきていることが指摘されている。マスク寸法変化を分母、ウエハー上の寸法変化を分子として計算された Mask Error Enhancement Factor (MEEF) が求められている。45 nm 級のパターンでは、MEEF が 4 を超えることも珍しくない。縮小倍率が 1/4 で MEEF が 4 であれば、マスク製作において実質等倍マスクと同等の精度が必要であることが言える。

【0004】

マスク製作用露光装置は線幅の精度を上げるため、レーザービームによる露光装置から電子ビーム (EB) による露光装置が用いられてきた。更に EB の電子銃における加速電圧を上げることによってより一層の微細化が可能になることから、10 keV から 30 keV、最近では 50 keV が主流であり、100 keV の検討も進められている。

【0005】

ここで、加速電圧の上昇と共に、レジスト膜の低感度化が問題になってきた。加速電圧

10

20

30

40

50

が向上すると、レジスト膜内での前方散乱の影響が小さくなるため、電子描画エネルギーのコントラストが向上して解像度や寸法制御性が向上するが、レジスト膜内を素抜けの状態では電子が通過するため、レジスト膜の感度が低下する。マスク露光機は直描の一筆書きで露光するため、レジスト膜の感度低下は生産性の低下につながり好ましいことではない。高感度化の要求から、化学増幅型レジスト材料が検討されている。

【0006】

マスク製作用EBリソグラフィーのパターンの微細化と共に、高アスペクト比による現像時のパターン倒れ防止のためにレジスト膜の薄膜化が進行している。光リソグラフィーの場合、レジスト膜の薄膜化が解像力向上に大きく寄与している。これはCMPなどの導入により、デバイスの平坦化が進行したためである。マスク作製の場合、基板は平坦であり、加工すべき基板（例えばCr、MoSi、SiO₂）の膜厚は遮光率や位相差制御のために決まってしまう。薄膜化するためにはレジスト膜のドライエッチング耐性を向上させる必要がある。

10

【0007】

ここで、一般的にはレジスト膜の炭素密度とドライエッチング耐性について相関があるといわれている。吸収の影響を受けないEB描画においては、エッチング耐性に優れるノボラックポリマーをベースとしたレジスト材料が開発されている。

特許第3865048号公報（特許文献1）に示されるインデン共重合、特開2006-169302号公報（特許文献2）に示されるアセナフチレン共重合は炭素密度が高いだけでなく、シクロオレフィン構造による剛直な主鎖構造によってエッチング耐性の向上が示されている。

20

【0008】

波長5～20nmの軟X線（EUV）露光において、炭素原子の吸収が少ないことが報告されている。炭素密度を上げることがドライエッチング耐性の向上だけでなく、軟X線波長領域における透過率向上にも効果的である。

微細化の進行と共に、酸の拡散による像のぼけが問題になっている。寸法サイズ45nm以降の微細パターンでの解像性を確保するためには、従来提案されている溶解コントラストの向上だけでなく、酸拡散の制御が重要であることが提案されている。しかしながら、化学増幅型レジスト材料は、酸の拡散によって感度とコントラストを上げているため、ポストエクスポージャーバーク（PEB）温度や時間を短くして酸拡散を極限まで抑えようとすると感度とコントラストが著しく低下する。酸不安定基の種類と酸拡散距離とは密接な関係があり、極めて短い酸拡散距離で脱保護反応が進行する酸不安定基の開発が望まれている。

30

【0009】

特開2007-171895号公報（特許文献3）には、フォトレジスト下層膜用途の共重合モノマーとして、インダン、アセナフテン、フルオレン、9,10-ジヒドロアントラセンがペンダントされたメタクリルエステルが例示されている。一方、1-インダン、1-テトラヒドロナフタレンの（メタ）アクリル酸エステルの酸不安定基が提案されている。このものは、酸不安定基中に芳香族を有するため、エッチング耐性とEUVでの透過率を向上させる。特開2007-279699号公報（特許文献4）では、エステルの結合部分が2級あるいは3級のものが示されており、ヒドロキシシスチレンと共重合されたレジスト材料が提案されている。2級の1-インダン、1-テトラヒドロナフタレンでは脱保護の活性化エネルギーが高く、PEB温度を変えたときの寸法変化（PEB温度依存差異が大きい）問題があり、一方、3級の1-インダン、1-テトラヒドロナフタレンでは、活性化エネルギーが非常に低く、耐熱性が低く、重合中の加熱によって脱保護反応が生じたりする問題が生じた。

40

芳香族基含有のジメチルカルビノール型保護基として、ジメチルベンゼン（特許第3438103号公報、特許文献5）、ジメチルナフタレン（特開2011-123463号公報、特許文献6）、芳香族含有カルビノールエステルやメチルインダンのような3級エステルの酸不安定基（特開2010-122579号公報、特許文献7）が提案されてい

50

る。このものは、脱保護によって生じるベンジルカチオン型の安定性が非常に高いために、非常に脱保護しやすい酸不安定基であるが、熱安定性が低く酸に対して敏感すぎて酸拡散の制御ができないために限界解像性が低い問題を有している。

【0010】

芳香族基含有のジメチルカルビノール型保護基の脱保護しやすい欠点を改善するために、2級の芳香族基含有が提案されている(特開2008-96951号公報、特許文献8)。しかしながら、3級のカルビノールタイプの保護基に比べると、2級の酸不安定基は非常に脱保護しにくく、PEB温度マージンが低下する問題がある。

芳香族含有の酸不安定基はエッチング耐性を向上させるメリットがあるが、熱安定性に優れて適度な脱保護反応性を有する酸不安定基の開発が望まれている。

10

【0011】

感度とエッジラフネスと解像度のトレードオフの関係が報告されている。感度を上げるとエッジラフネスと解像度が劣化し、酸拡散を抑えると解像度が向上するがエッジラフネスと感度が低下する。

バルキーな酸が発生する酸発生剤を添加して酸拡散を抑えることは有効であるが、前述の通りエッジラフネスと感度が低下する。そこで、ポリマーに重合性オレフィンを含むオニウム塩の酸発生剤を共重合することが提案されている。特開平4-230645号公報(特許文献9)、特開2005-84365号公報(特許文献10)、特開2006-045311号公報(特許文献11)には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンを有するスルホニウム塩、ヨードニウム塩が提案されている。重合性の酸発生剤を共重合したベースポリマーを用いたフォトレジストは、酸拡散が小さくかつ酸発生剤がポリマー内に均一分散しているためにエッジラフネスも小さく、解像度とエッジラフネスの両方の特性を同時に向上させることができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特許第3865048号公報

【特許文献2】特開2006-169302号公報

【特許文献3】特開2007-171895号公報

【特許文献4】特開2007-279699号公報

30

【特許文献5】特許第3438103号公報

【特許文献6】特開2011-123463号公報

【特許文献7】特開2010-122579号公報

【特許文献8】特開2008-96951号公報

【特許文献9】特開平4-230645号公報

【特許文献10】特開2005-84365号公報

【特許文献11】特開2006-045311号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

40

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のポジ型レジスト材料を上回る高解像度でラインエッジラフネスが小さく、露光後のパターン形状が良好であり、更に優れたエッチング耐性を示すレジスト膜を与えるポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物を用いたポジ型レジスト材料、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、近年要望される高解像度、エッジラフネス(ラインウイドスラフネス; LWR、ラインエッジラフネス; LER)が小さく、エッチング形状が良好で、優れたエッチング耐性を示すポジ型レジスト材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、これにはフッ

50

素化されたインダンあるいはテトラヒドロナフタレンを含む3級エステルを有する、特に(メタ)アクリル酸及びその誘導体、スチレンカルボン酸、ビニルナフタレンカルボン酸から選ばれる繰り返し単位を有するポリマーをポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として用いれば極めて有効であることを知見し、本発明を完成させたものである。

【0015】

前述に示すように、インダンあるいはテトラヒドロナフタレンを含む3級エステルの酸不安定基は、3級アルキル基の酸不安定基に比べて酸触媒による脱保護反応の活性化エネルギーが非常に低く、50 ぐらいの低温でも脱保護反応が進行する。脱保護反応の活性化エネルギーが低すぎる酸不安定基を有するポリマーをレジストベースポリマーとして使った場合、PEB温度が低すぎて温度の均一性のコントロールが難しくなったり、酸の拡散の制御が困難になる。酸拡散距離の制御ができない場合、現像後のパターンの寸法均一性や、限界解像性が低下する。酸拡散コントロールのためには適度なPEB温度が必要であり、80~100 の範囲が適当である。

10

【0016】

低活性化エネルギー保護基を用いた場合のもう一つの問題としては、光酸発生剤(PAG)を共重合させるポリマーの場合に重合中に保護基が脱離してしまうことが挙げられる。オニウム塩のPAGは基本的には中性であるが、重合中の加熱によってオニウム塩に一部解離が起こり、重合中の加熱によって保護基の脱保護が起こることがある。特に低活性化エネルギー保護基を用いた場合、重合中の脱保護が顕著である。

20

【0017】

インダンあるいはテトラヒドロナフタレンを含む3級エステルの酸不安定基は、ベンゼン環を有するのでエッチング耐性に優れる利点があるが、PAGを共重合させた場合、重合中の脱離が生じる。ベンゼン環に電子吸引基を付けると脱保護の活性化エネルギーが高くなる。電子吸引基によって脱保護の中間体のベンジルカチオンの安定性が低下するためと考えられる。非常に脱保護しやすい保護基に電子吸引基を付けて脱保護反応の反応性を落として最適化することができる。

【0018】

波長13.5nmのEUVに対してフッ素原子は高い吸収を持ち、これによって感度が向上する増感効果があると言われている。保護基にフッ素原子を導入することによって感度の向上が見込まれる。しかしながら、3級アルキル基の酸不安定基にフッ素を導入すると、フッ素の電子吸引効果により脱保護反応の中間体カチオンの安定性が非常に低くなるために、これによるオレフィンの生成が起こらずに脱保護反応が起こらなくなる。しかしながら、フッ素を含有する芳香族基を有する3級の酸不安定基は、中間体のカチオンの安定性が最適となり、適度な脱保護の反応性を示すのである。

30

【0019】

以上のことから、本発明者らは、酸拡散を抑えて溶解コントラストとエッチング耐性を向上させるために上記ポリマーをポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として用いることにより、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスが良好であり、更に優れたエッチング耐性を示す、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクの微細パターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料が得られることを知見したものである。

40

【0020】

本発明のポジ型レジスト材料は、特に、最適な脱保護反応によってレジスト膜の溶解コントラストが高く、酸拡散を抑える効果が高く、高解像性を有し、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好で、より優れたエッチング耐性を示すものとなる。従って、これらの優れた特性を有することから実用性が極めて高く、超LSI用レジスト材料マスクパターン形成材料として非常に有効である。

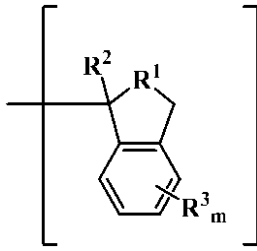
【0021】

50

即ち、本発明は、下記ポジ型レジスト材料並びにこれを用いたパターン形成方法を提供する。

< 1 > カルボキシル基の水素原子が下記一般式(1)で示される酸不安定基によって置換されている樹脂をベース樹脂にしていることを特徴とするポジ型レジスト材料。

【化1】



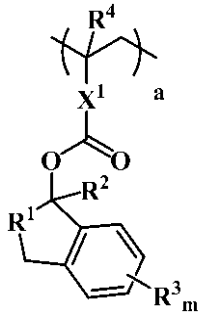
(1)

10

(式中、 R^1 はメチレン基又はエチレン基、 R^2 は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、又は炭素数2~10のアルケニル基であり、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。 R^3 はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 m は1~4の整数である。)

< 2 > 下記一般式(2)で示される繰り返し単位aを有する重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物をベース樹脂にしていることを特徴とする< 1 >記載のポジ型レジスト材料。

【化2】



(2)

20

30

(式中、 R^1 ~ R^3 、 m は前述の通りである。 X^1 は単結合、又は $-C(=O)-O-R^5-$ 、フェニレン基又はナフチレン基であり、 R^5 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基、エーテル基又はラクトン環を有していてもよい。 R^4 は水素原子又はメチル基である。)

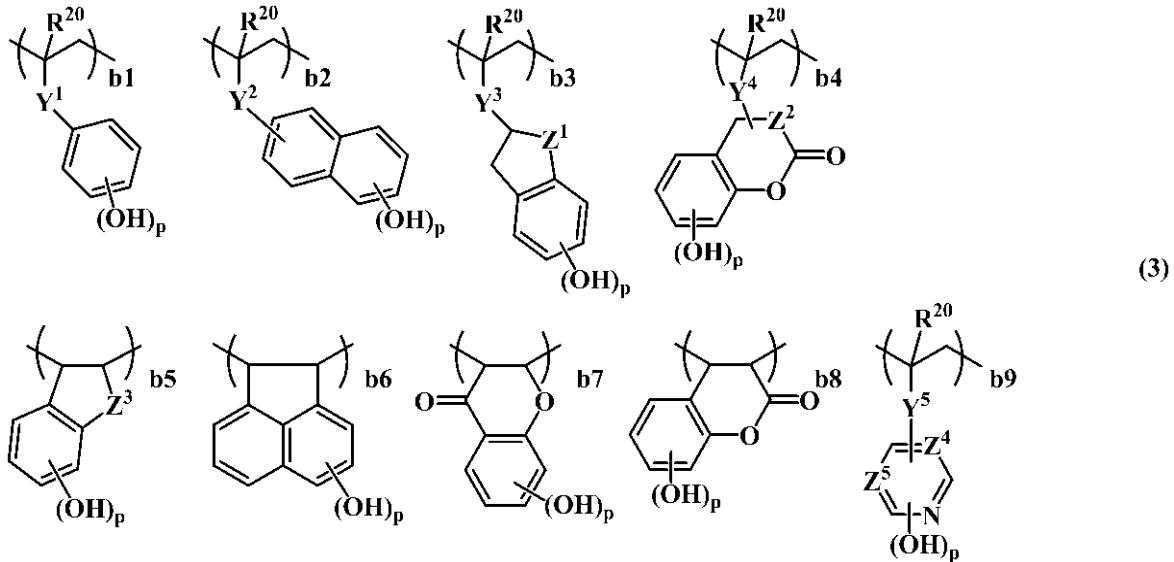
< 3 > 一般式(2)で示される繰り返し単位aに加えて、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シアノ基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、及び環状の $-O-C(=O)-S-$ 基又は $-O-C(=O)-NH-$ 基から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位bを共重合した重量平均分子量が1,000~500,000の範囲である高分子化合物(但し、 $0 < a < 1.0$ 、 $0 < b < 1.0$ 、 $0.05 < a + b < 1.0$ の範囲である。)をベース樹脂にしていることを特徴とする< 2 >記載のレジスト材料。

40

< 4 > 繰り返し単位bが、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位である< 3 >記載のレジスト材料。

< 5 > フェノール性水酸基を有する繰り返し単位が、下記一般式(3)で示される b_1 ~ b_9 から選ばれることを特徴とする< 4 >記載のレジスト材料。

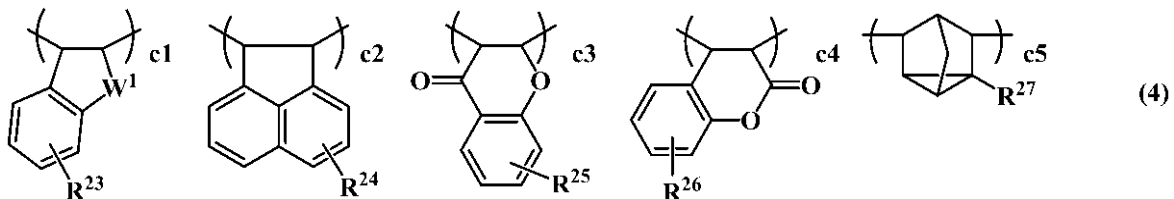
【化 3】



(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^5 は単結合、又は $-C(=O)-O-R^{21}-$ であり、 Y^3 、 Y^4 は $-C(=O)-O-R^{22}-$ であり、 R^{21} 、 R^{22} は単結合、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。 R^{20} は同一又は異種の水素原子又はメチル基である。 Z^1 、 Z^2 はメチレン基又はエチレン基、 Z^3 はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子、 Z^4 、 Z^5 はCH又は窒素原子である。 p は 1 又は 2 である。)

< 6 > 高分子化合物が、更に下記一般式 (4) で示されるインデン、アセナフチレン、クロモン、クマリン、ノルボルナジエン及びこれらの誘導体 $c1 \sim c5$ から選ばれる繰り返し単位を共重合してなることを特徴とする < 3 > ~ < 5 > のいずれかに記載のレジスト材料。

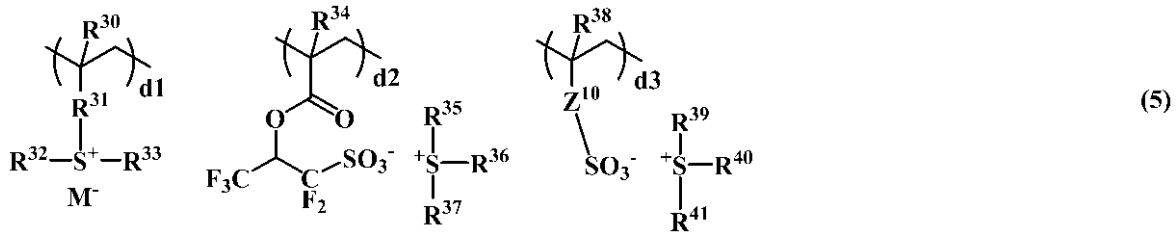
【化 4】



(式中、 $R^{23} \sim R^{27}$ は水素原子、それぞれ炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、一部又は全てがハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基又はアルコキシカルボニル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基、ハロゲン原子、又は 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール基である。 W^1 はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。)

< 7 > 高分子化合物が、一般式 (2) で示される繰り返し単位 a、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シアノ基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、及び環状の $-O-C(=O)-S-$ 基又は $-O-C(=O)-NH-$ 基から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位 b に加えて、下記一般式 (5) で示されるスルホニウム塩 $d1 \sim d3$ のいずれかを共重合してなることを特徴とする < 3 > ~ < 6 > のいずれかに記載のレジスト材料。

【化5】



(式中、 R^{30} 、 R^{34} 、 R^{38} は水素原子又はメチル基、 R^{31} は単結合、フェニレン基、 $-O-R^{42}-$ 、又は $-C(=O)-Y^{10}-R^{42}-$ である。 Y^{10} は酸素原子又はNH、 R^{42} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} は同一又は異種の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z^{10} は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{43}-$ 、又は $-C(=O)-Z^{11}-R^{43}-$ である。 Z^{11} は酸素原子又はNH、 R^{43} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンを表す。 $0 \leq d1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d2 \leq 0.3$ 、 $0 \leq d3 \leq 0.3$ 、 $0 < d1 + d2 + d3 \leq 0.3$ の範囲である。)

< 8 > 更に、有機溶剤及び酸発生剤を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料であることを特徴とする< 1 > ~ < 7 >のいずれかに記載のポジ型レジスト材料。

< 9 > 更に、溶解制御剤を含有するものであることを特徴とする< 8 >記載のポジ型レジスト材料。

< 10 > 更に、添加剤として塩基性化合物及び/又は界面活性剤を配合してなることを特徴とする< 8 >又は< 9 >記載のポジ型レジスト材料。

< 11 > < 1 > ~ < 10 >のいずれかに記載のポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後、高エネルギー線で露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0022】

以上のような本発明のポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料の用途としては、例えば、半導体回路形成におけるリソグラフィだけでなく、マスク回路パターン形成、あるいはマイクロマシーン、薄膜磁気ヘッド回路形成にも応用することができる。

【発明の効果】

【0023】

本発明のポジ型レジスト材料は、露光前後のアルカリ溶解速度コントラストが大幅に高く、高解像性を有し、露光後のパターン形状とエッジラフネスが良好で、その上特に酸拡散速度を抑制し、優れたエッチング耐性を示す。従って、特に超LSI製造用あるいはフォトマスクの微細パターン形成材料、EUV露光用のパターン形成材料として好適なポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料を得ることができる。

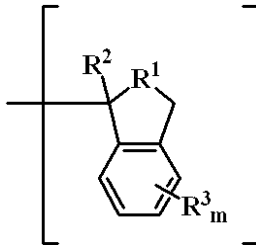
【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係るレジスト材料は、カルボキシル基の水素原子が下記一般式(1)で示される酸不安定基によって置換されている樹脂をベース樹脂にしていることを特徴とするレジスト材料である。

【化6】



(1)

(式中、 R^1 はメチレン基又はエチレン基、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数2～10のアルケニル基であり、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。 R^3 はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 m は1～4の整数である。)

10

【0025】

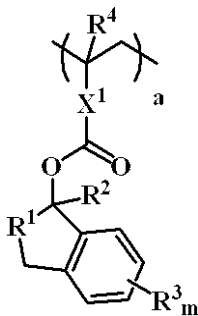
この場合、 R^2 として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、オキソノルボルニル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、エチニル基、プロピニル基、チエニル基、フリル基が挙げられる。

【0026】

一般式(1)で示される酸不安定基は、好ましくは(メタ)アクリル酸もしくはその誘導体(以下、(メタ)アクリレートと総称する)、スチレンカルボン酸、ビニルナフタレンカルボン酸のカルボキシル基の水素原子を置換したものであり、下記一般式(2)で示される繰り返し単位 a を有する重量平均分子量が1,000～500,000の範囲である高分子化合物であることが好ましい。

20

【化7】



(2)

30

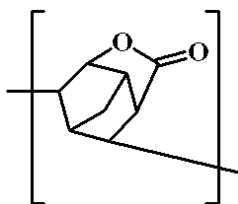
(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 m は前述の通りである。 X^1 は単結合、又は $-C(=O)-O-R^5-$ 、フェニレン基又はナフチレン基であり、 R^5 は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基($-COO-$)、エーテル基($-O-$)又はラクトン環を有していてもよい。 R^4 は水素原子又はメチル基である。)

【0027】

40

なお、ラクトン環を有する炭素数1～10のアルキレン基としては、下記式

【化8】



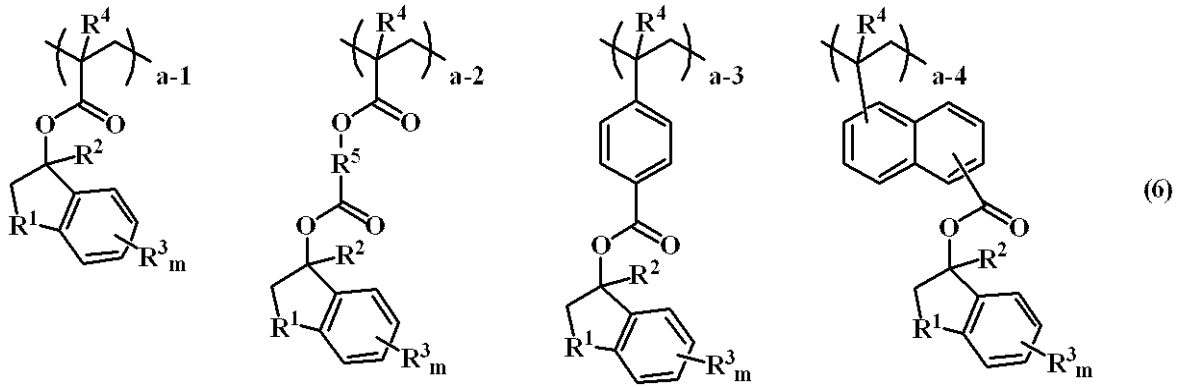
のものが挙げられる。

50

【 0 0 2 8 】

一般式(2)で表される繰り返し単位 a は、下記一般式(6)中の a-1 ~ a-4 で表すことができる。

【 化 9 】



10

(式中、R¹ ~ R⁵、mは前述と同様である。)

これらの酸脱離基は、特にKrF、EB、EUVリソグラフィーに適用することができる。

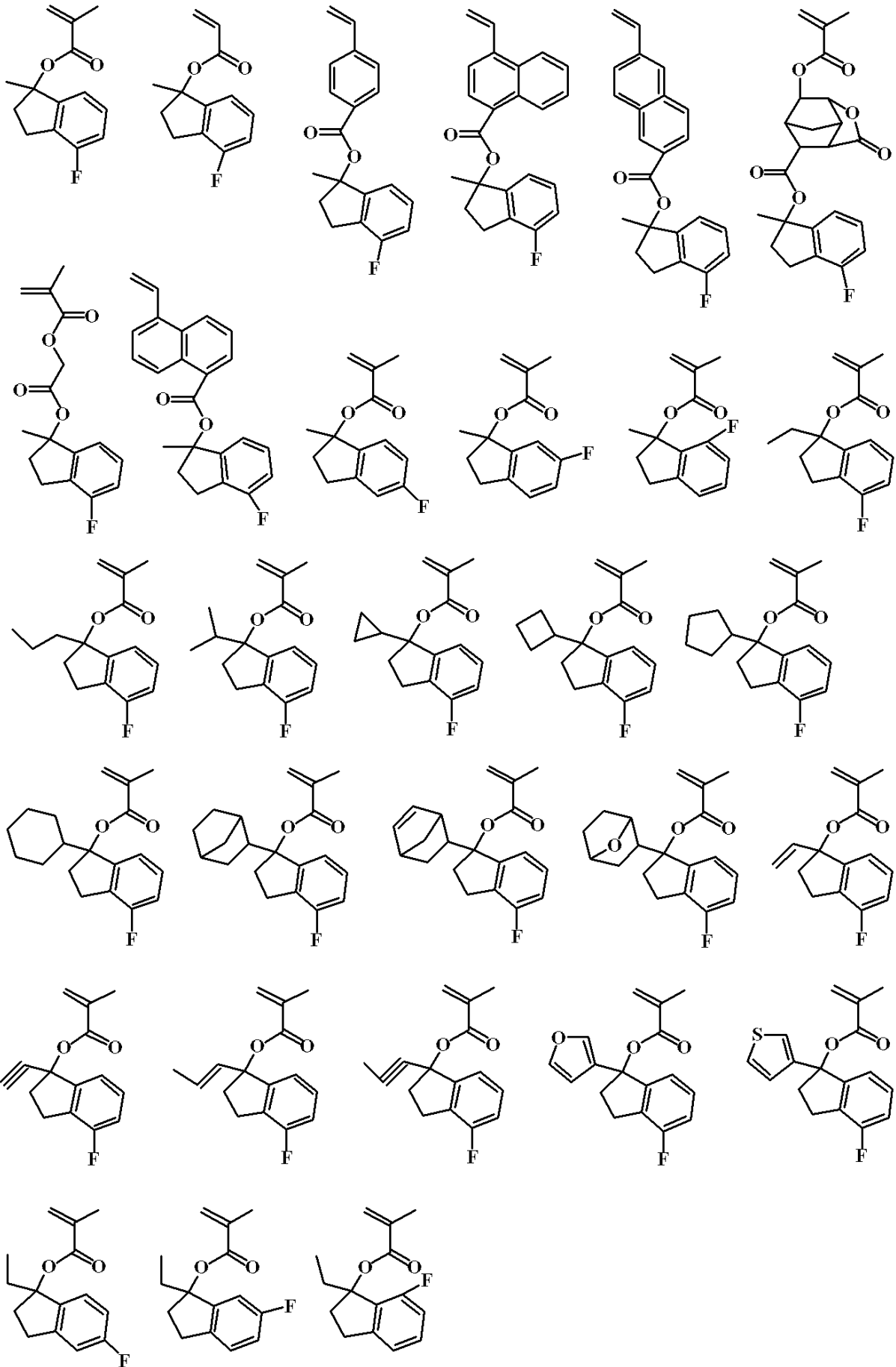
【 0 0 2 9 】

一般式(6)中の繰り返し単位 a-1 ~ a-4 を得るためのモノマーは、具体的には下記に例示することができる。

20

【 0 0 3 0 】

【化10】



【0031】

10

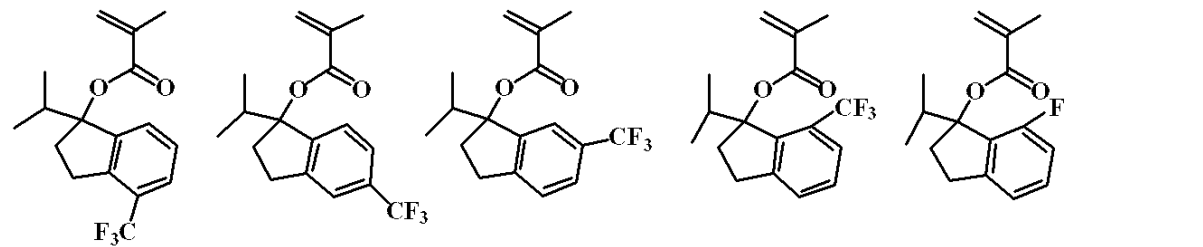
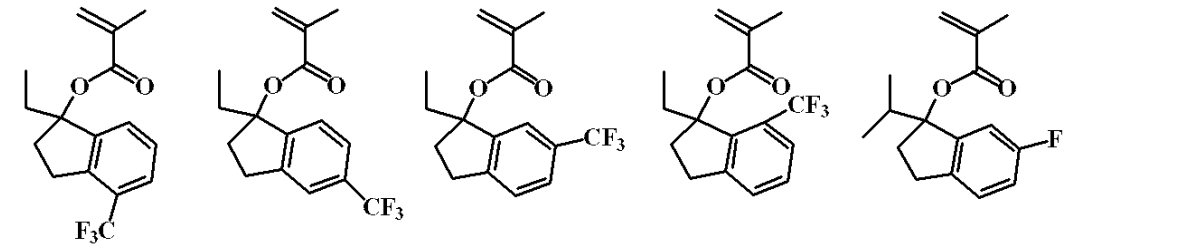
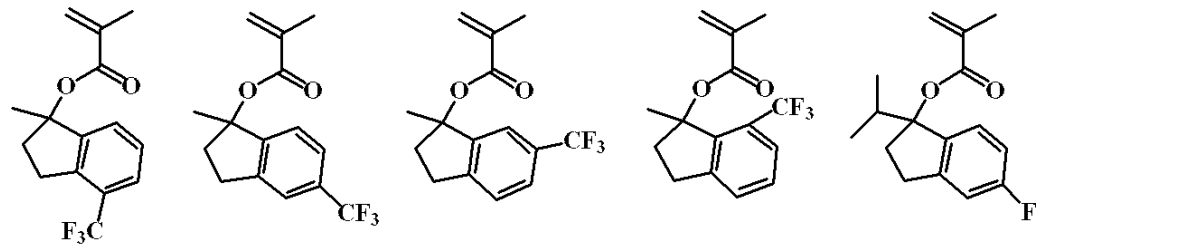
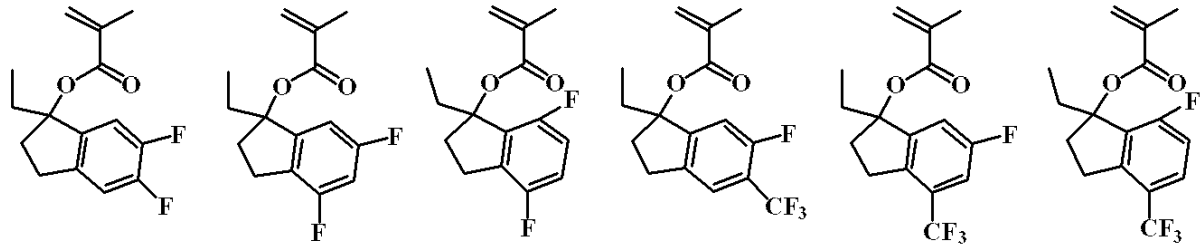
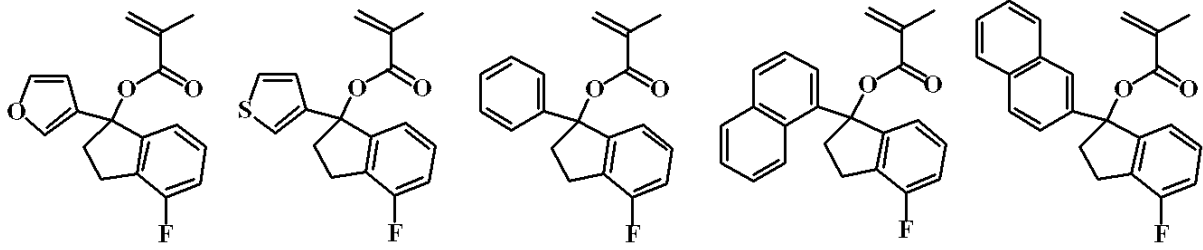
20

30

40

50

【化 1 1】



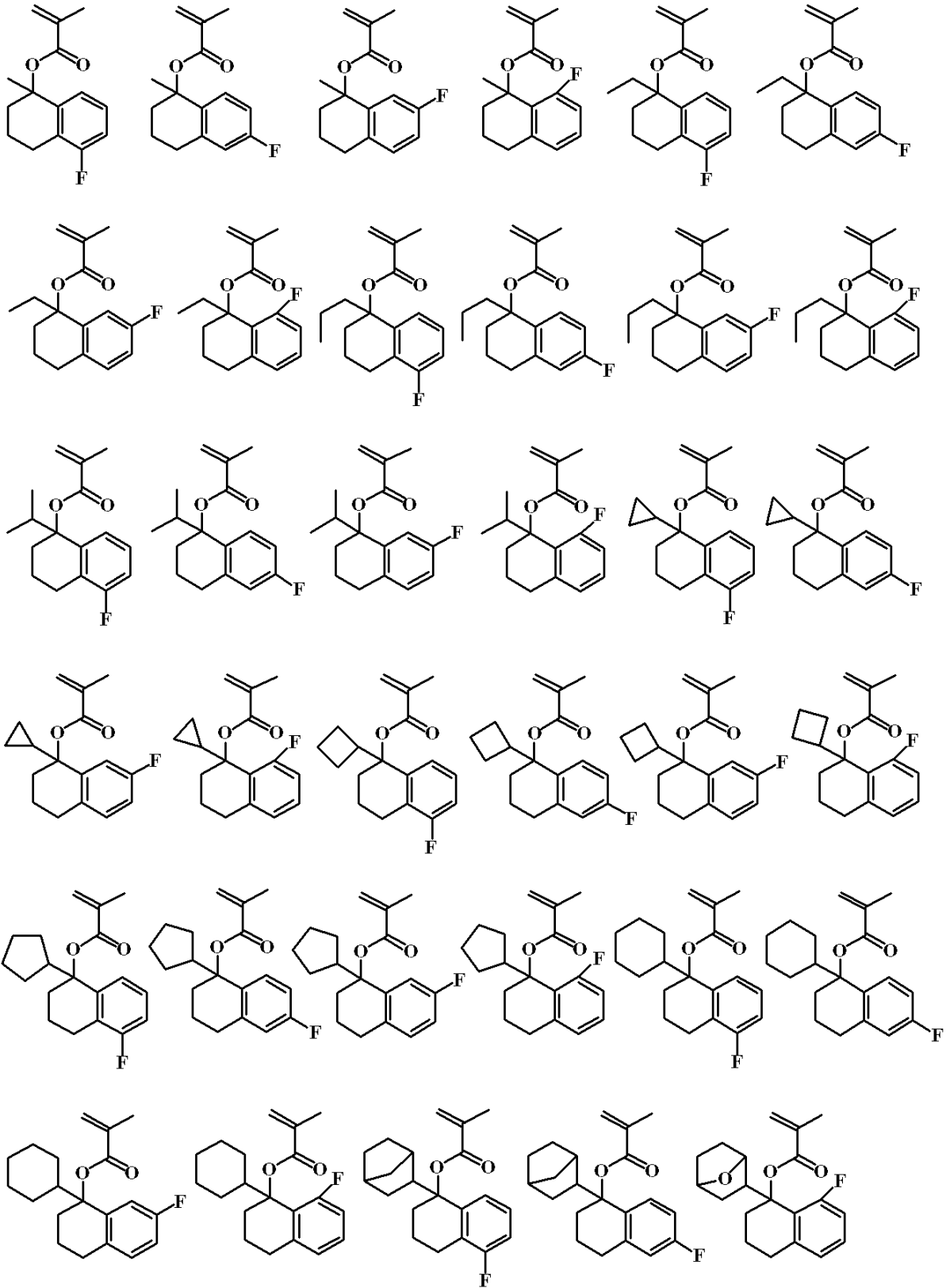
【 0 0 3 2 】

10

20

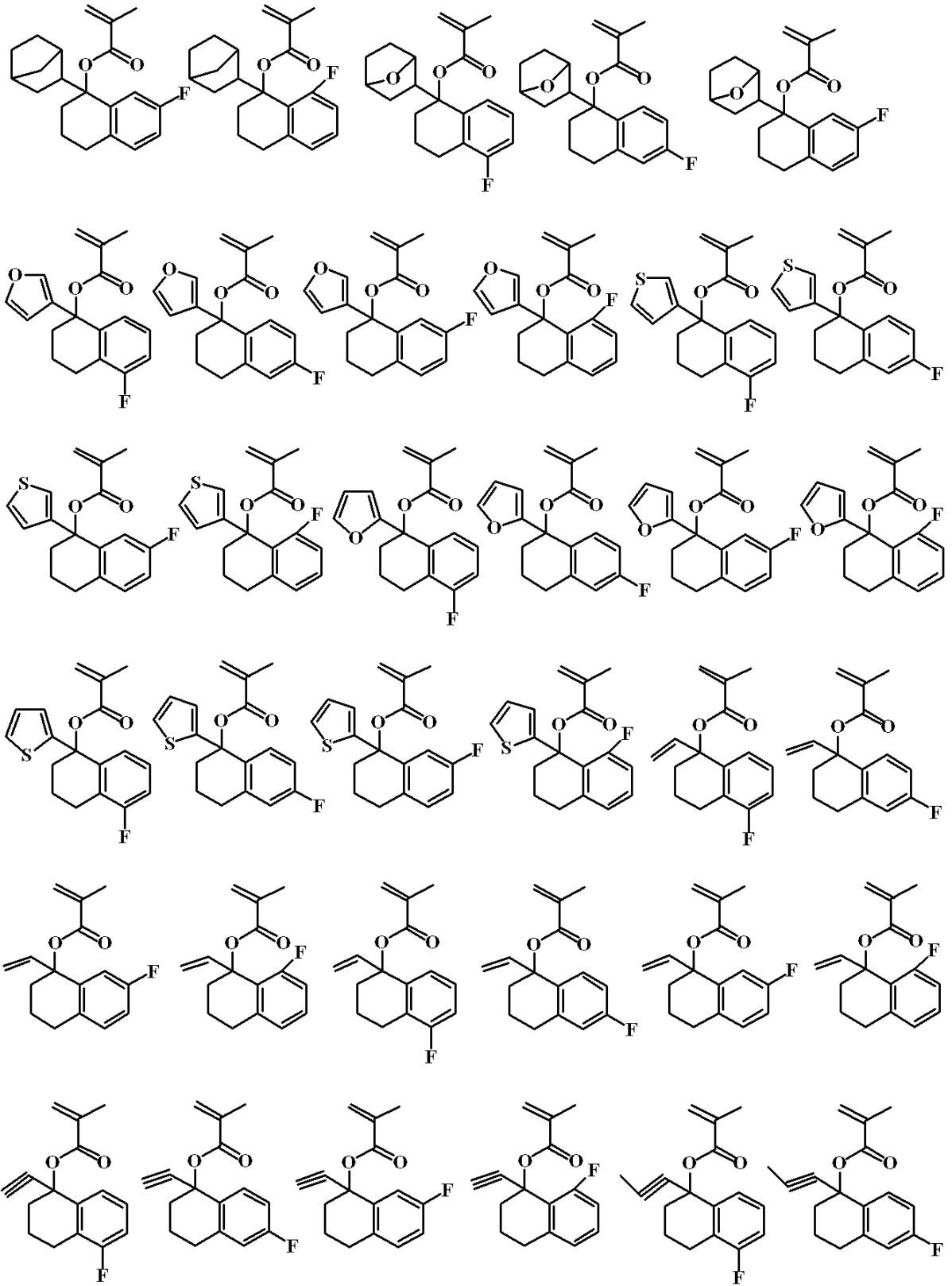
30

【化 1 2】



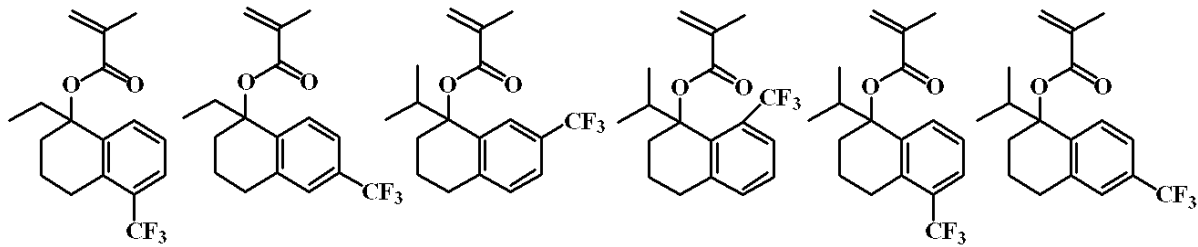
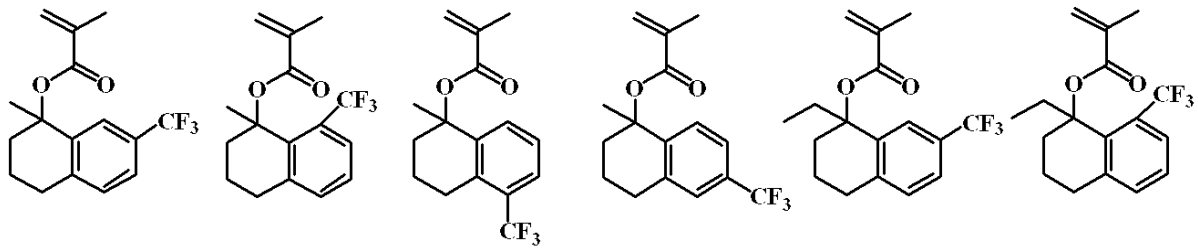
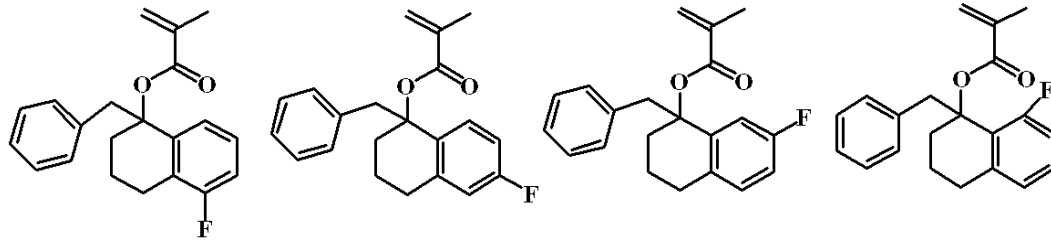
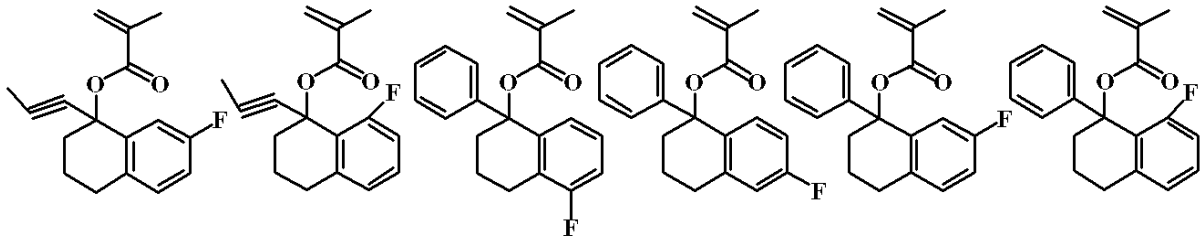
【 0 0 3 3 】

【化 1 3】



【 0 0 3 4】

【化 1 4】



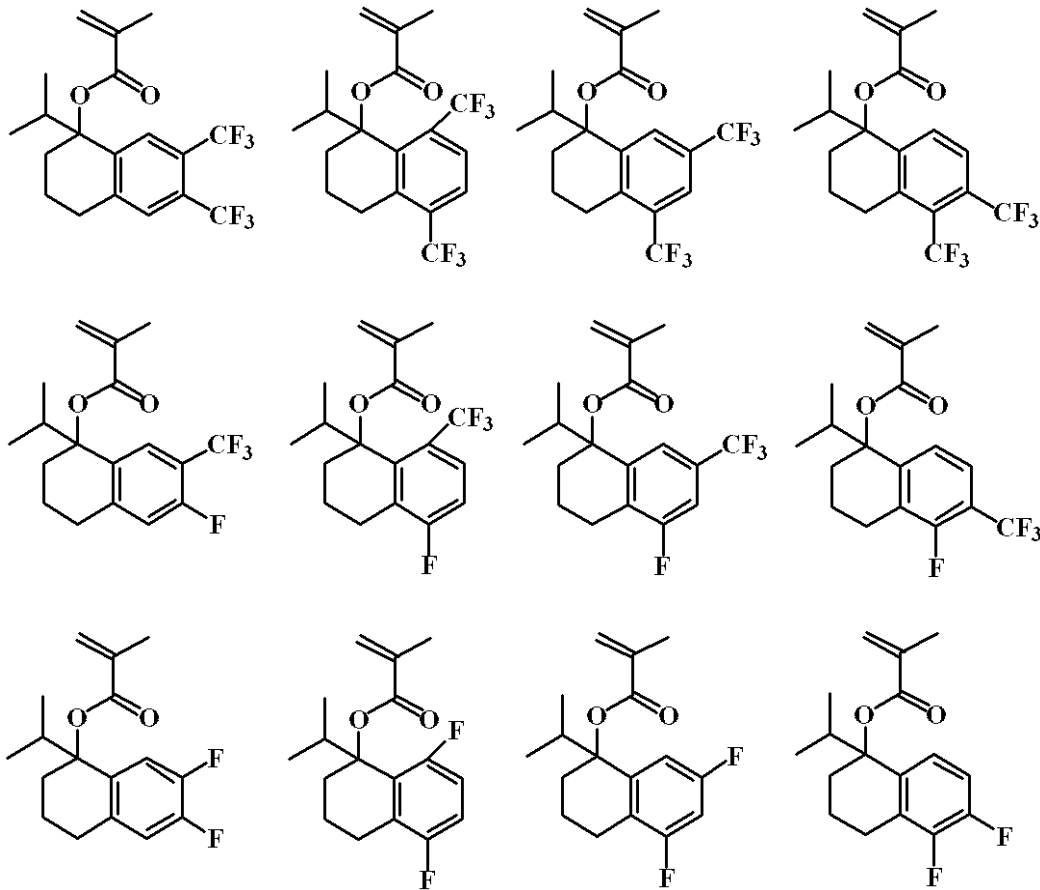
【 0 0 3 5 】

10

20

30

【化 1 5】



10

20

【0036】

本発明の繰り返し単位 a を得るための重合性酸不安定エステル化合物は、例えばフルオロアルキルインダノールと、メタクリル酸クロリドとの反応によって得ることができる。

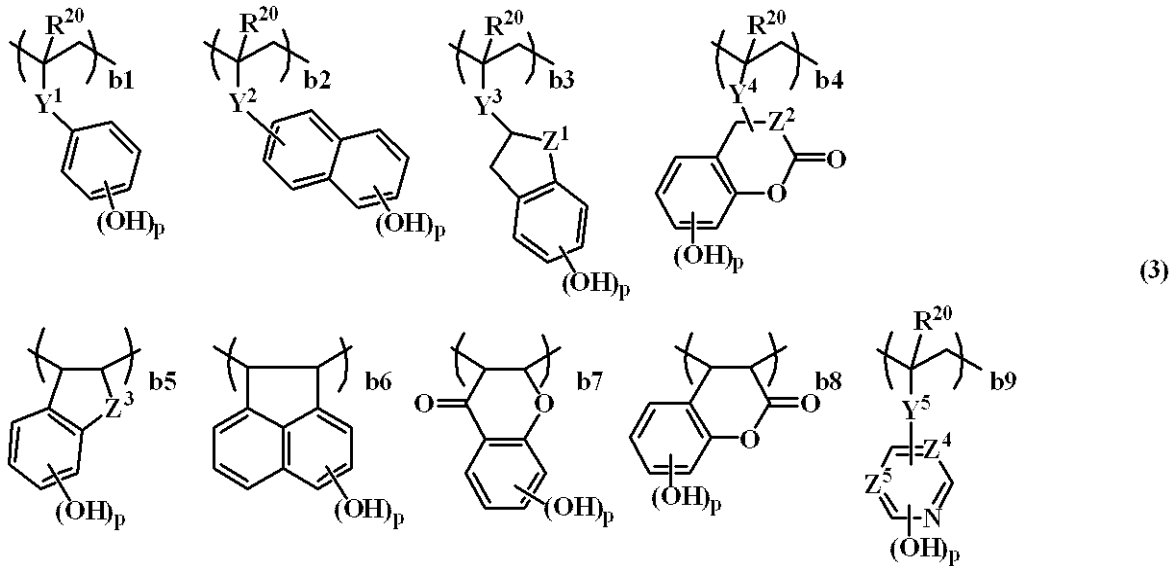
【0037】

本発明に係る上記式 (1) の酸不安定基を有する高分子化合物は、上記式 (2) の (メタ) アクリレート、スチレンカルボン酸、ビニルナフタレンカルボン酸から選ばれる繰り返し単位 a に加えて、ヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シアノ基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、及び環状の -O-C(=O)-S- 基又は -O-C(=O)-NH- 基から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位 b が共重合されたものであることが好ましい。この場合、この繰り返し単位 b としては、電子ビーム及び E U V 露光によって増感効果があるフェノール性水酸基を有するものが好ましく、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (3) で示される b 1 ~ b 9 から選ばれることが好ましい。

30

【0038】

【化 1 6】



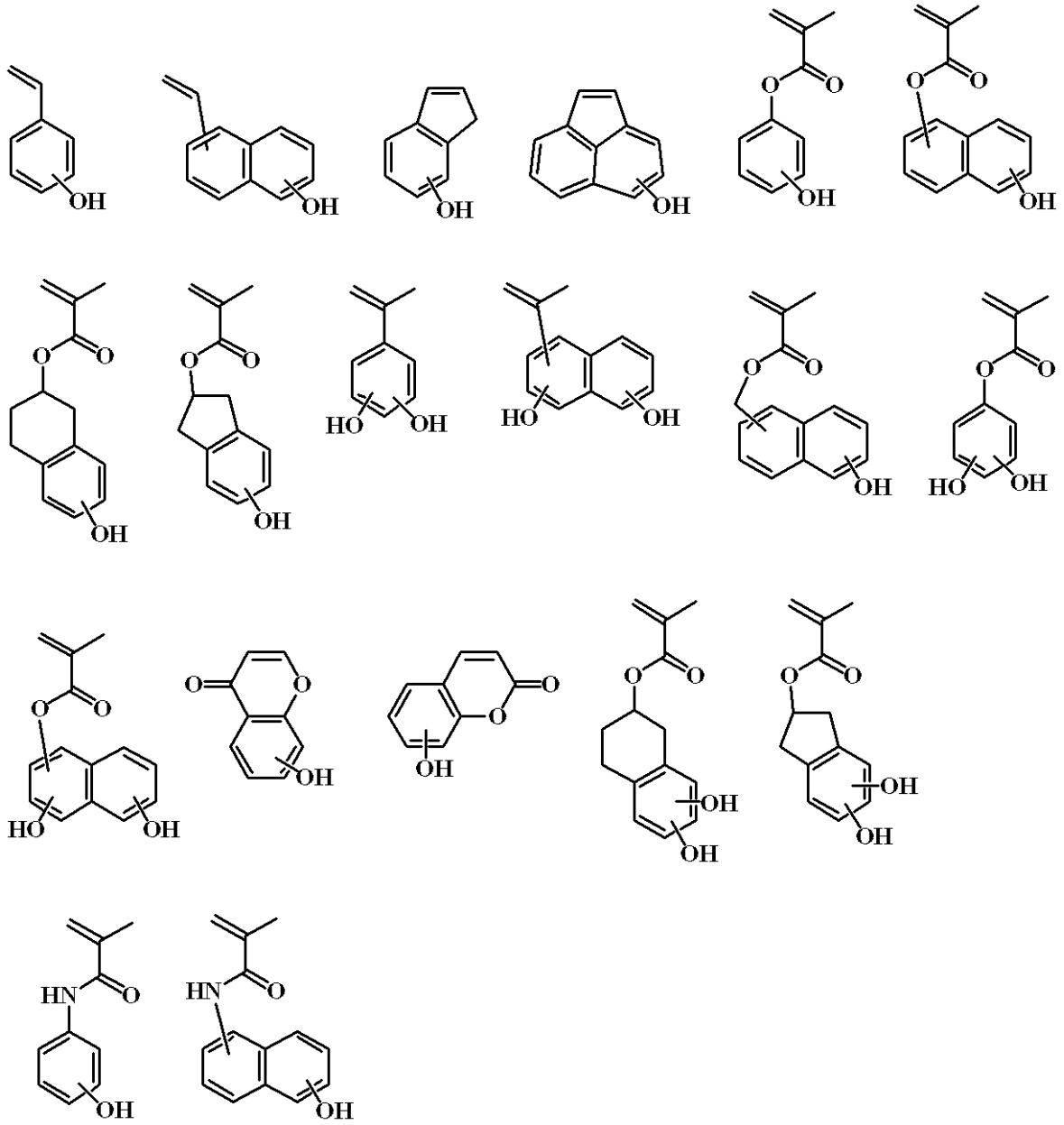
(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^5 は単結合、又は $-C(=O)-O-R^{21}-$ であり、 Y^3 、 Y^4 は $-C(=O)-O-R^{22}-$ であり、 R^{21} 、 R^{22} は単結合、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基又はエステル基を有していてもよい。 R^{20} は同一又は異種の水素原子又はメチル基である。 Z^1 、 Z^2 はメチレン基又はエチレン基、 Z^3 はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子、 Z^4 、 Z^5 はCH又は窒素原子である。 p は1又は2である。)

【0039】

上記フェノール性水酸基を有する繰り返し単位 b1～b9を得るためのモノマーは、具体的には下記に例示することができる。

【0040】

【化 17】



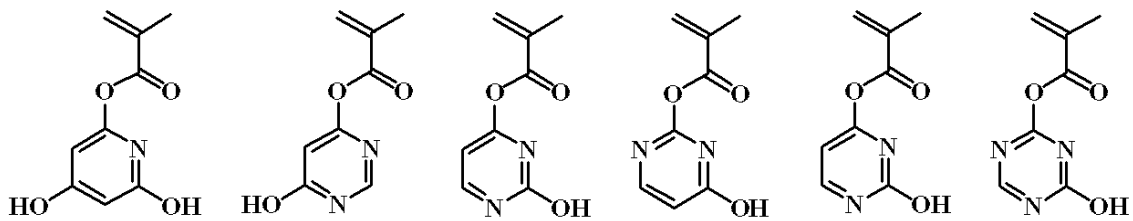
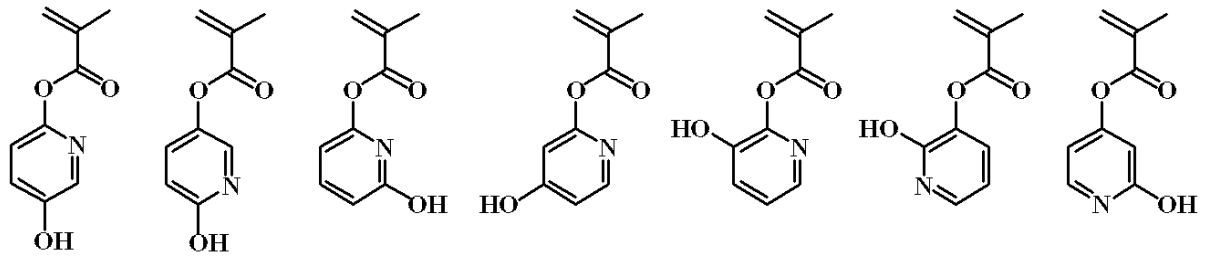
10

20

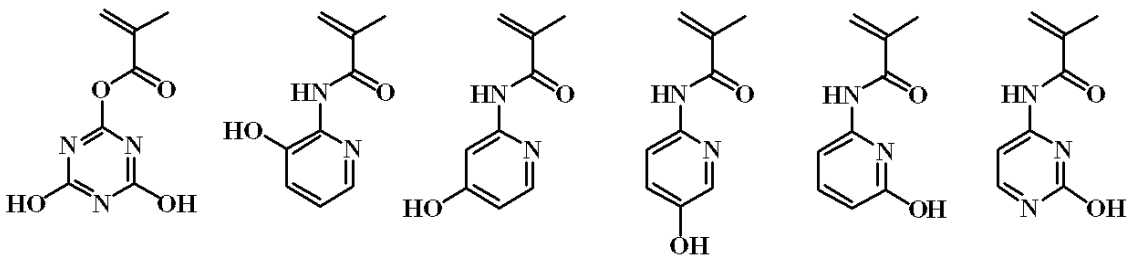
30

【 0 0 4 1 】

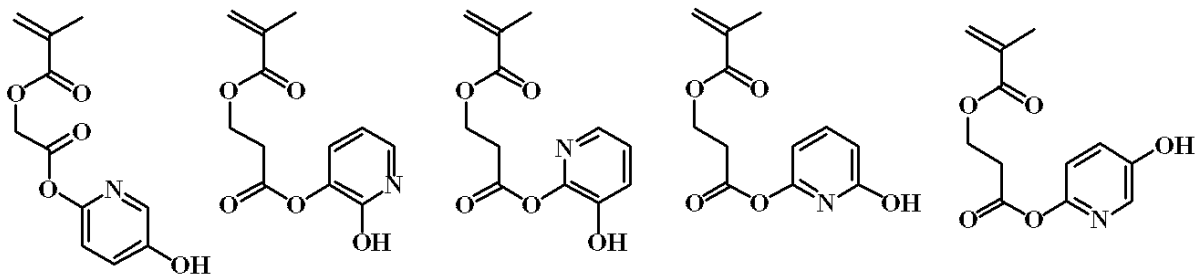
【化18】



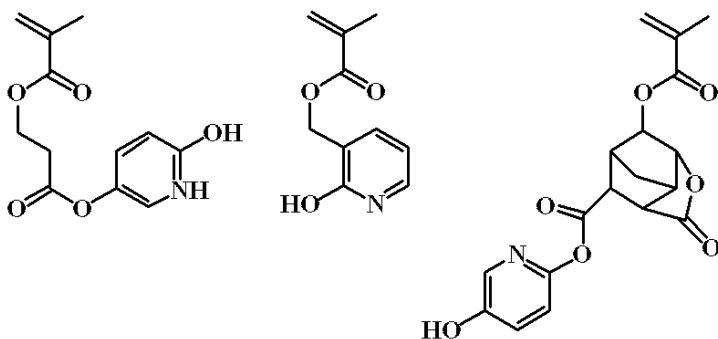
10



20



30



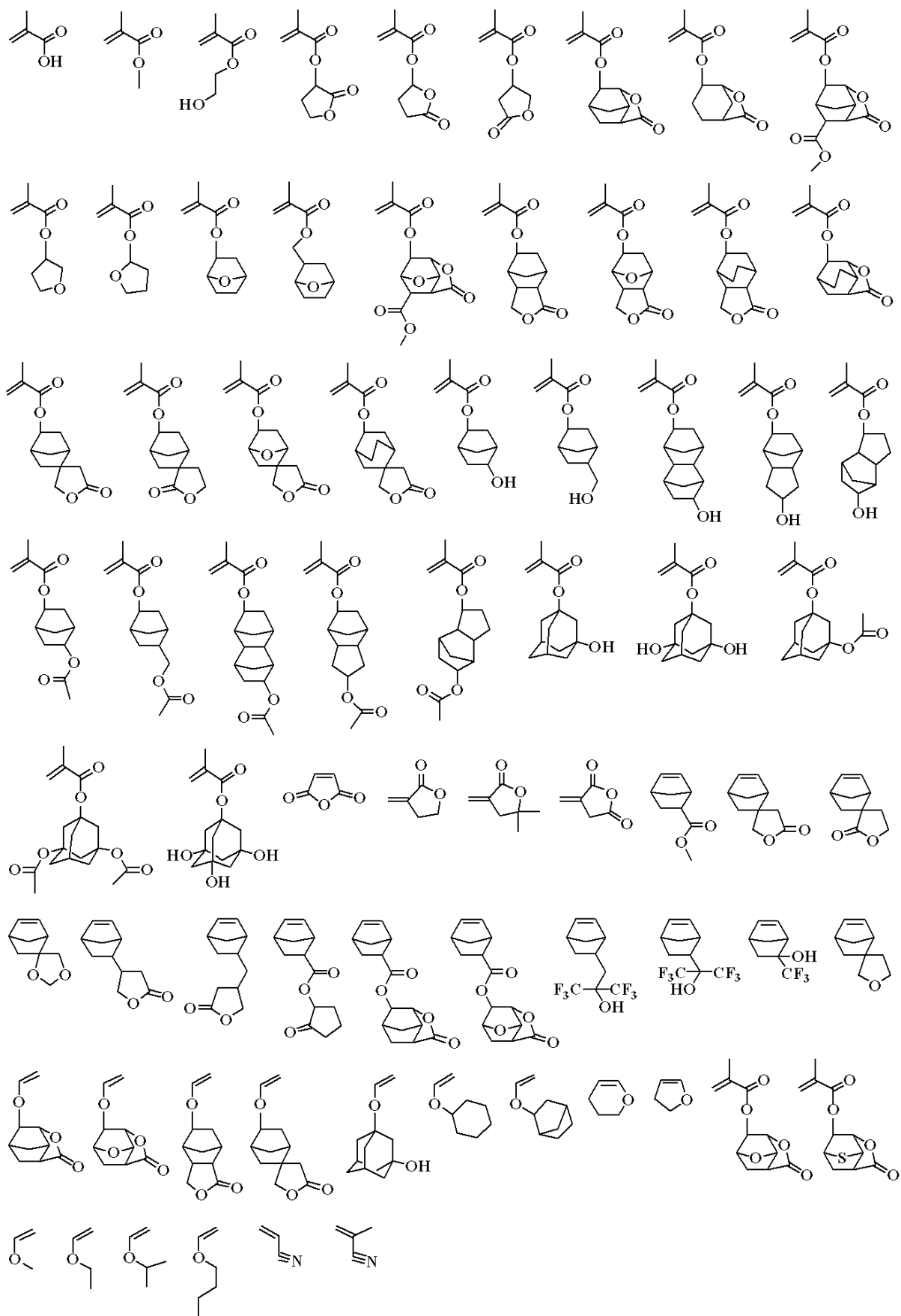
40

【0042】

また、フェノール性水酸基以外のヒドロキシ基、ラクトン環、エーテル基、エステル基、カルボニル基、シアノ基、スルホン酸エステル基、スルホンアミド基、及び環状の - O - C(=O) - S - 基又は - O - C(=O) - NH - 基から選ばれる密着性基を有する繰り返し単位 b を得るためのモノマーとしては、具体的には下記に例示することができる。

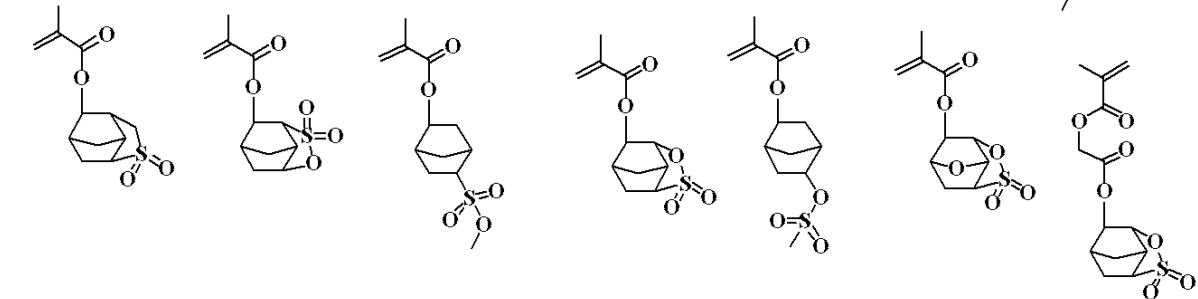
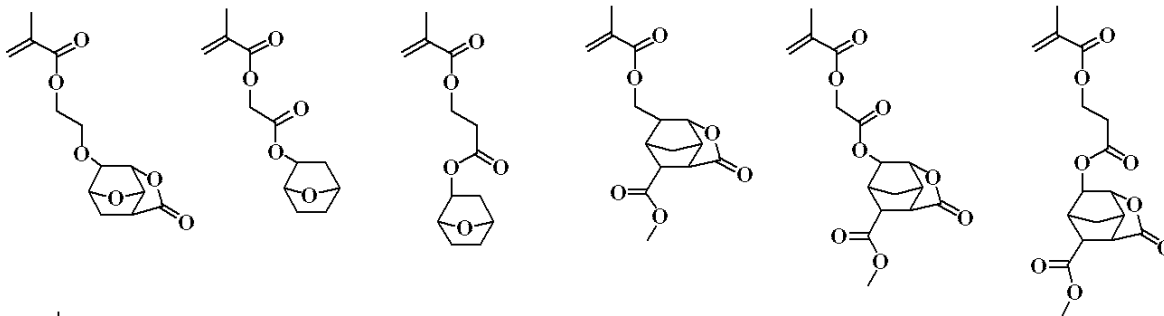
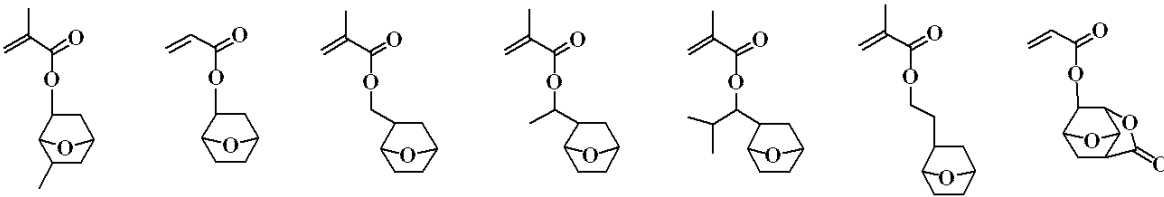
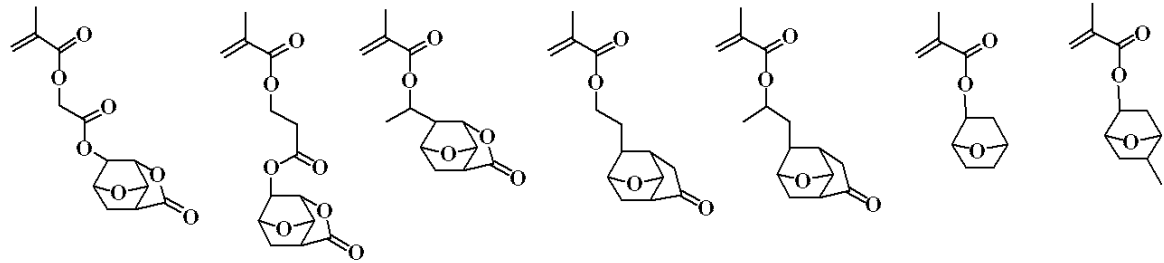
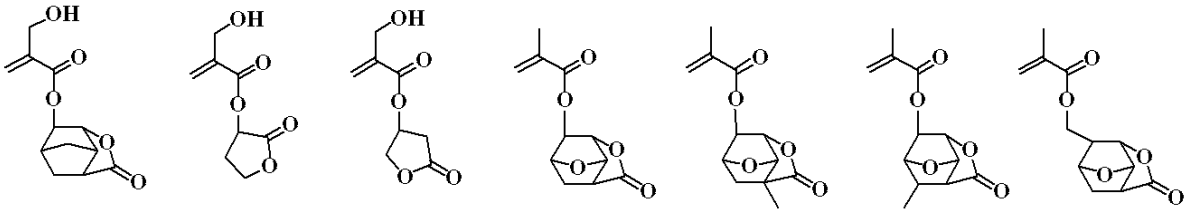
【0043】

【化 1 9】



【 0 0 4 4 】

【化 20】



【0045】

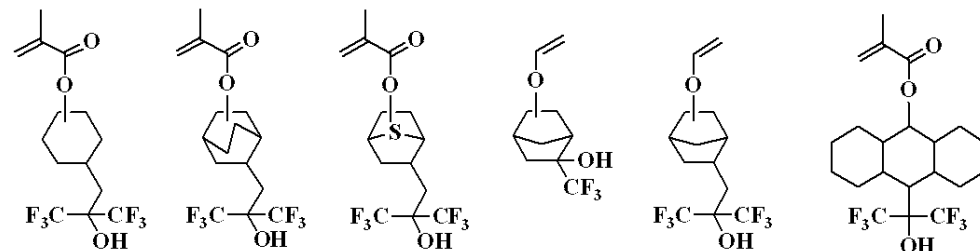
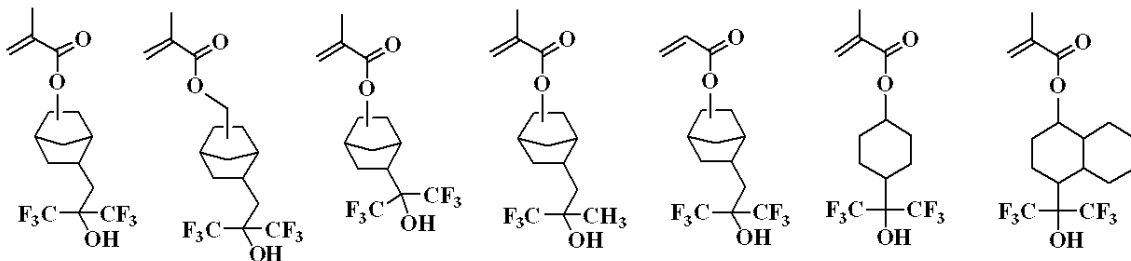
10

20

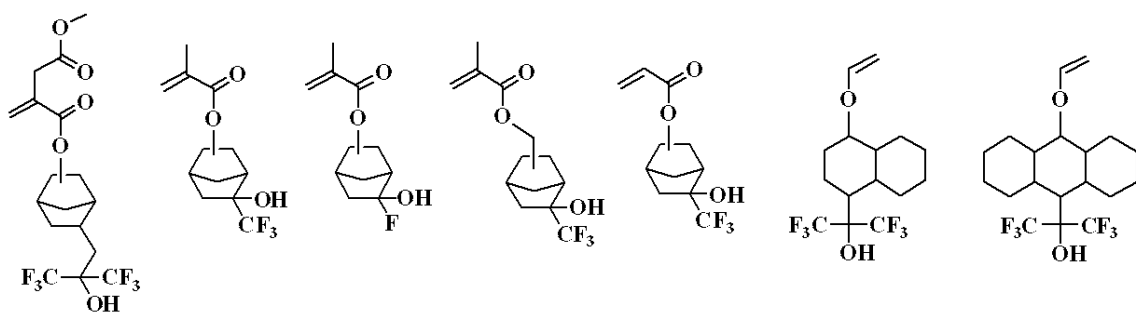
30

40

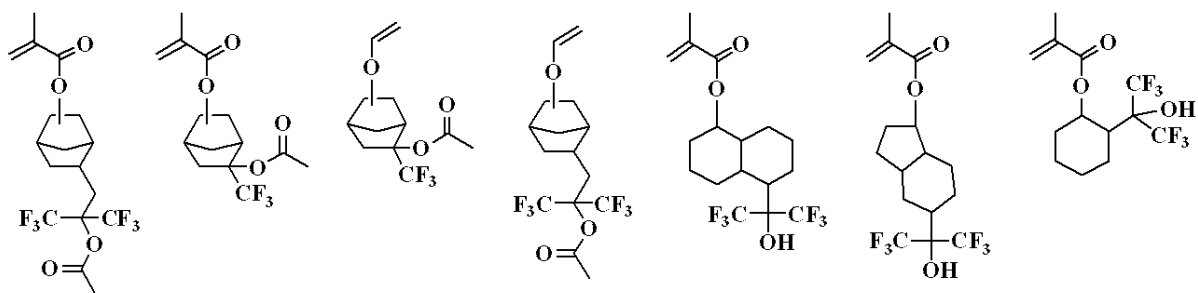
【化 2 1】



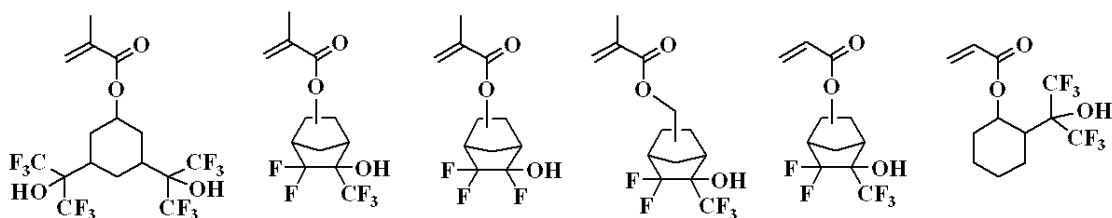
10



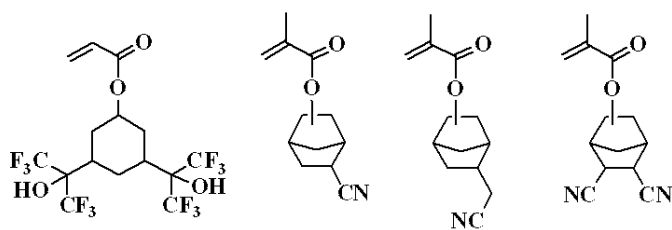
20



30

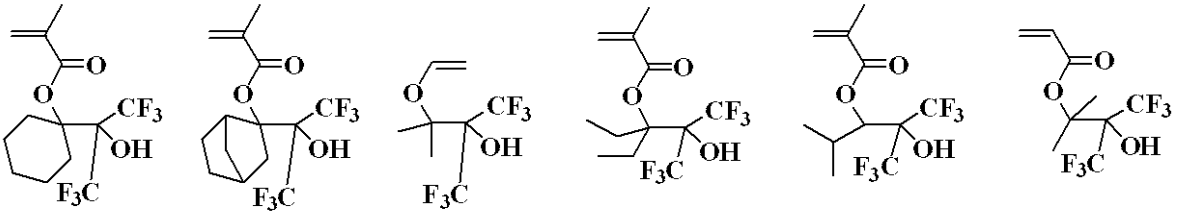
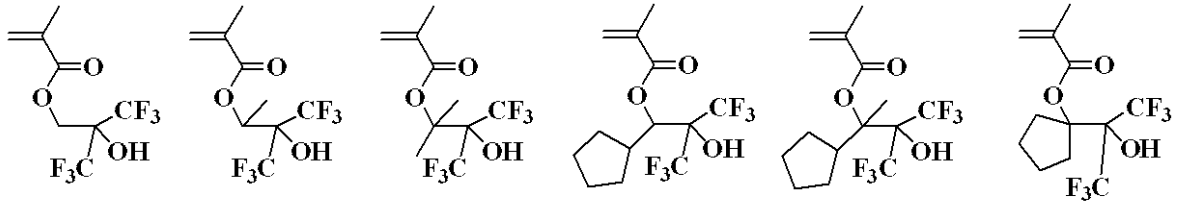


40

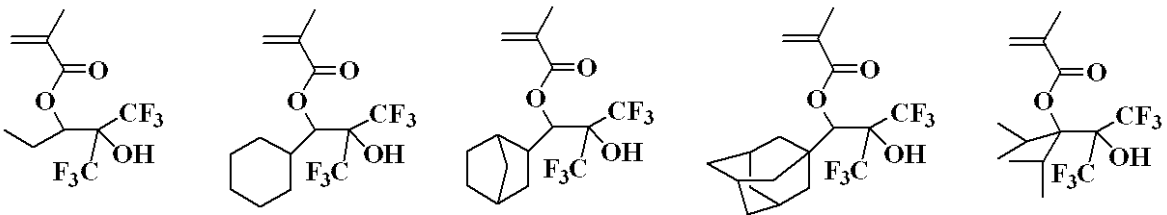


【 0 0 4 6 】

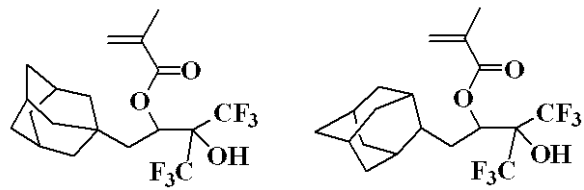
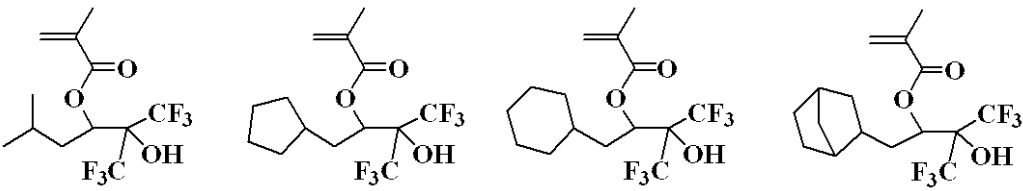
【化 2 2】



10



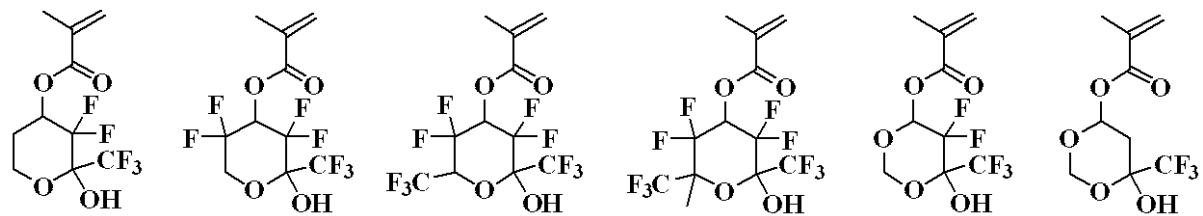
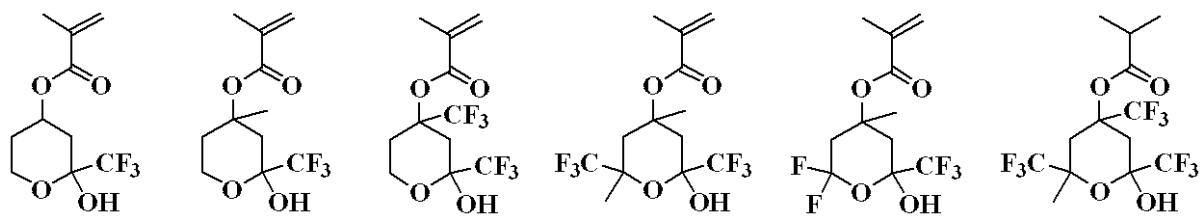
20



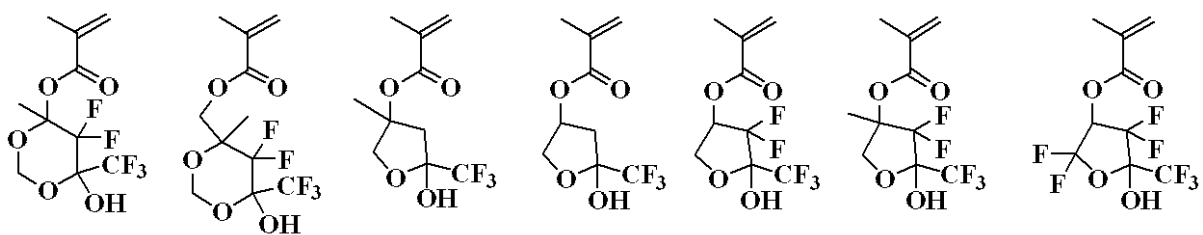
30

【 0 0 4 7 】

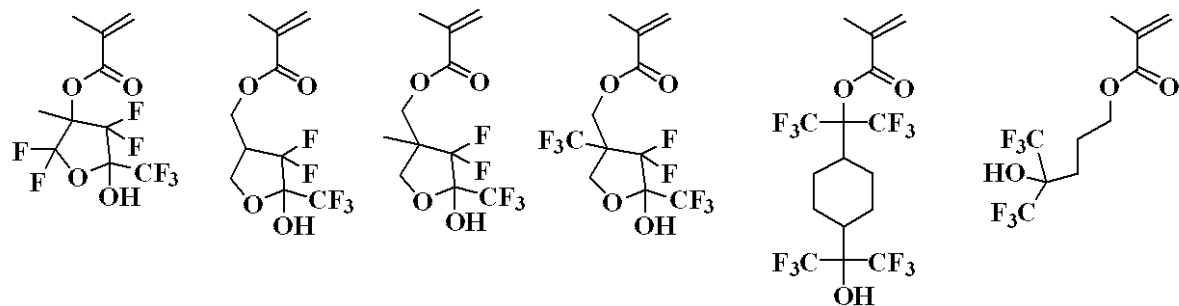
【化 2 3】



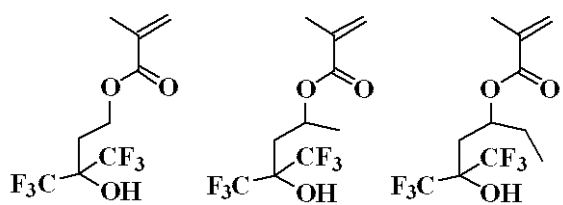
10



20

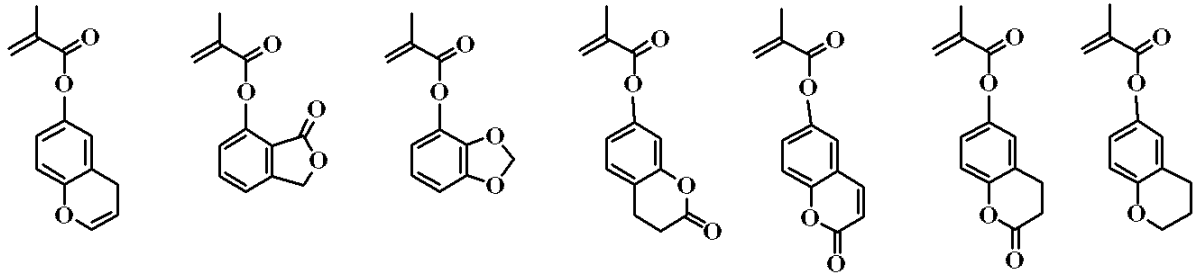
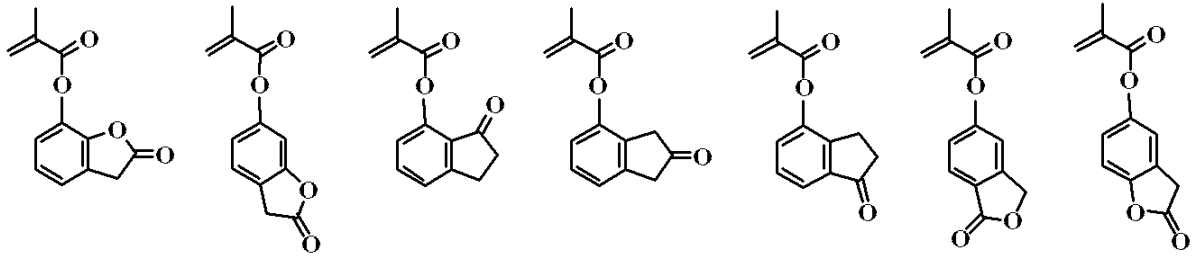


30

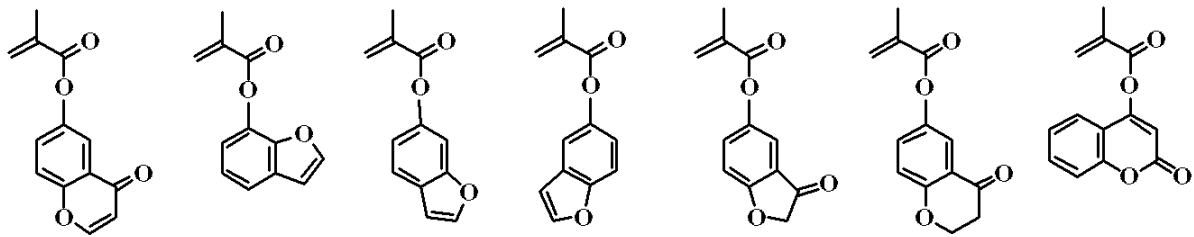


【 0 0 4 8 】

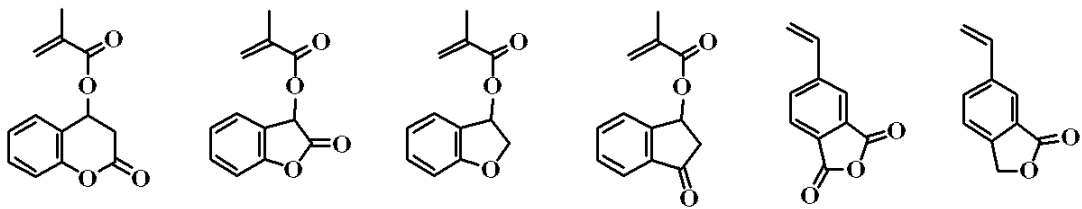
【化 2 4】



10



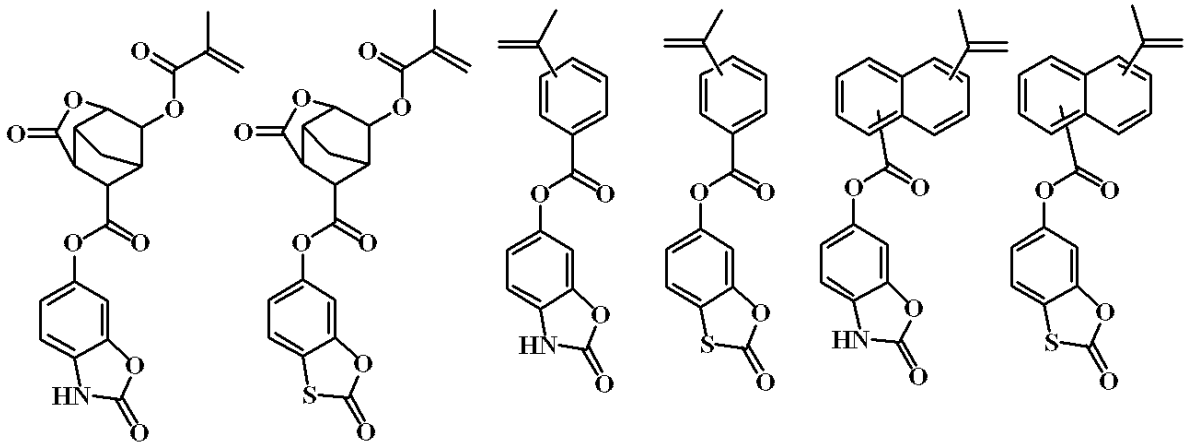
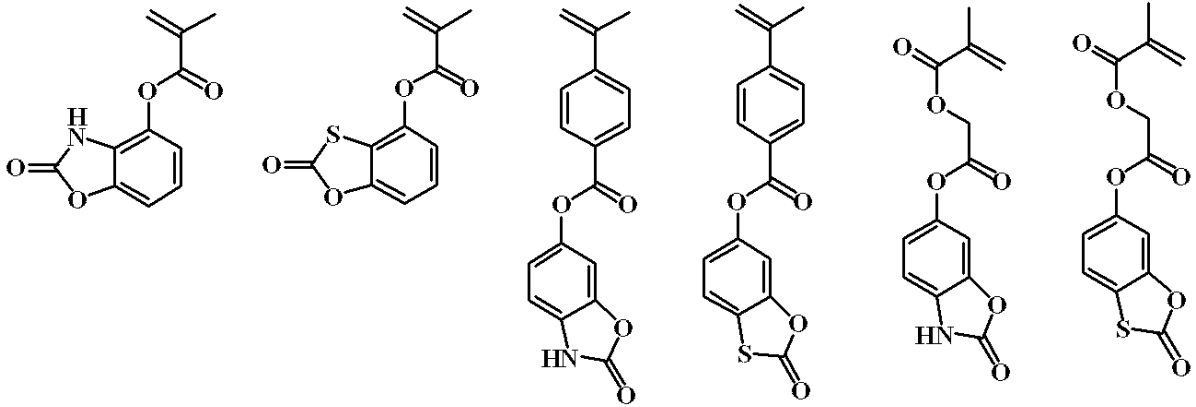
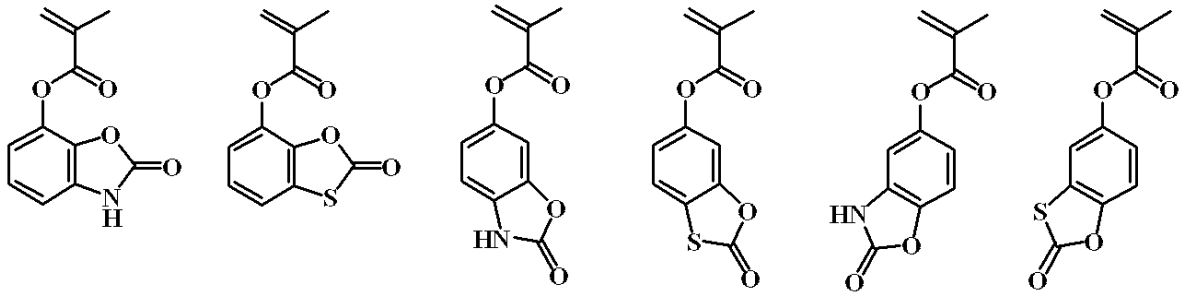
20



30

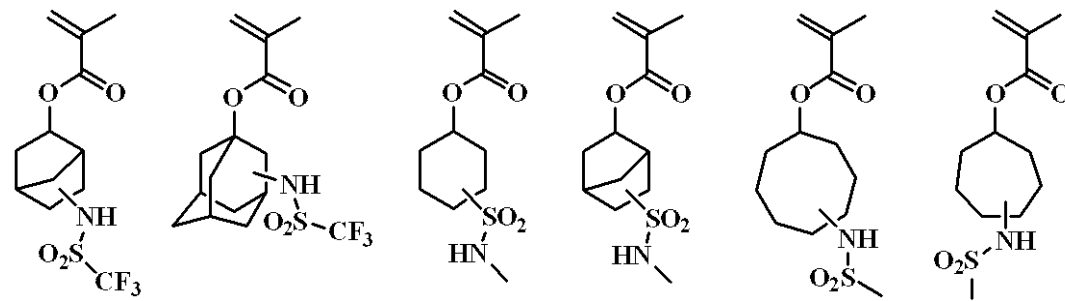
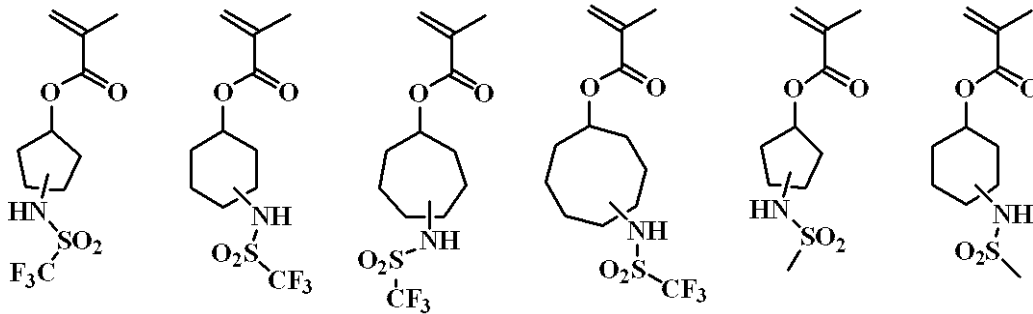
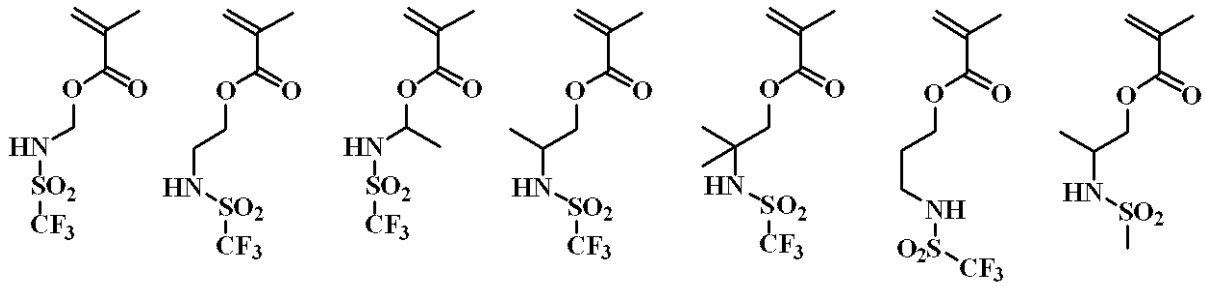
【 0 0 4 9 】

【化 2 5】



【 0 0 5 0 】

【化 26】



【0051】

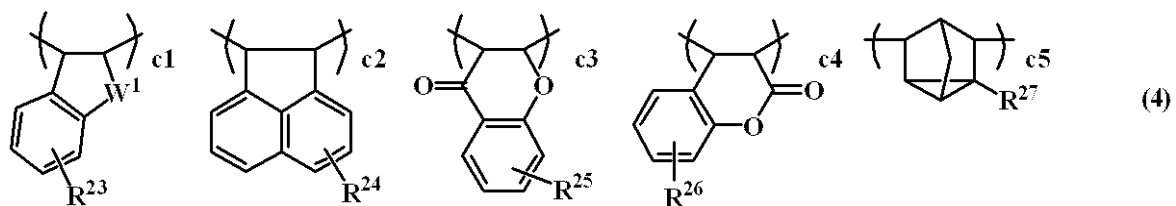
ヒドロキシ基を有するモノマーの場合、重合時にヒドロキシ基をエトキシエトキシ基などの酸によって脱保護し易いアセタールで置換しておいて、重合後に弱酸と水によって脱保護を行ってもよい、アセチル基、ホルミル基、ピバロイル基等で置換しておいて重合後にアルカリ加水分解を行ってもよい。

【0052】

本発明に係る高分子化合物は、更に繰り返し単位 c として下記一般式(4)で示されるインデン、アセナフチレン、クロモン、クマリン、ノルボルナジエン及びこれらの誘導体 $c1 \sim c5$ から選ばれる繰り返し単位を共重合してなることが好ましい。

【0053】

【化 27】



(式中、 $R^{23} \sim R^{27}$ は水素原子、それぞれ炭素数1～30のアルキル基、一部又は全てがハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルカノイル基又はアルコキシカルボニル基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、又は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基である。 W^1 はメチレン基、酸素原子又は硫黄原

10

20

30

40

50

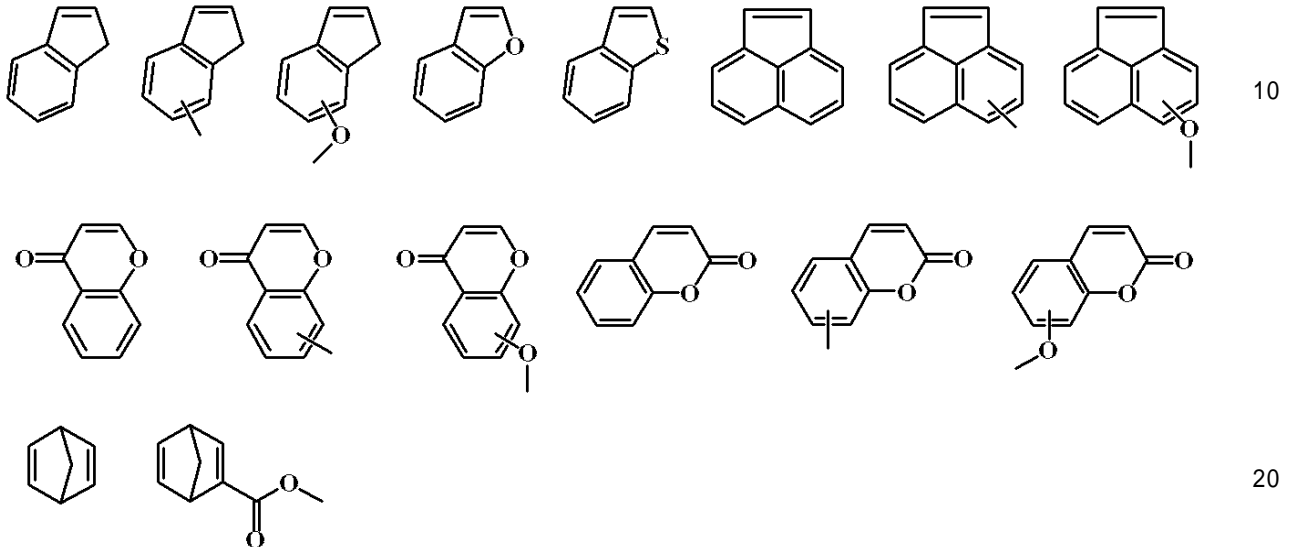
子である。)

【0054】

この場合、インデン、アセナフチレン、クロモン、クマリン、ノルボルナジエン及びこれらの誘導体 c 1 ~ c 5 を得るためのモノマーは、具体的には下記に例示することができる。

【0055】

【化28】



【0056】

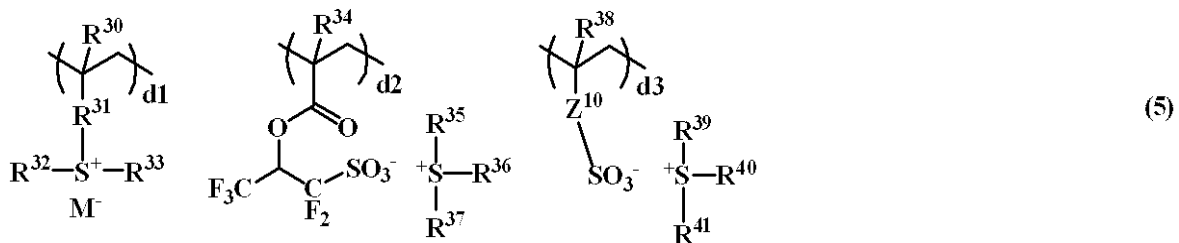
更に、重合性オレフィンに有するオニウム塩の酸発生剤 d を共重合することもできる。

特開平 4 - 230645 号公報、特開 2005 - 84365 号公報、特開 2006 - 045311 号公報には、特定のスルホン酸が発生する重合性オレフィンに有するスルホニウム塩、ヨードニウム塩が提案されている。特開 2006 - 178317 号公報には、スルホン酸が主鎖に直結したスルホニウム塩が提案されている。

【0057】

本発明では、更に繰り返し単位 d として下記一般式 (5) で示されるスルホニウム塩を持つ繰り返し単位 d 1 ~ d 3 を共重合することができる。

【化29】



(式中、 R^{30} 、 R^{34} 、 R^{38} は水素原子又はメチル基、 R^{31} は単結合、フェニレン基、 $-O-R^{42}-$ 、又は $-C(=O)-Y^{10}-R^{42}-$ である。 Y^{10} は酸素原子又は NH、 R^{42} は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基 ($-CO-$)、エステル基 ($-COO-$)、エーテル基 ($-O-$) 又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z^{10} は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-R^{43}-$ 、又は $-C(=O)-Z^{11}-R^{43}-$ である。 Z^{11} は酸素原子又は NH、 R^{43} は炭素数 1 ~ 6 の直鎖

10

20

30

40

50

状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルケニレン基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。M⁻は非求核性対向イオンを表す。0 ≤ d₁ ≤ 0.3、0 ≤ d₂ ≤ 0.3、0 ≤ d₃ ≤ 0.3、0 ≤ (d₁ + d₂ + d₃) ≤ 0.3の範囲である。)

【0058】

M⁻の非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、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、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドなどのメチド酸を挙げることができる。

10

【0059】

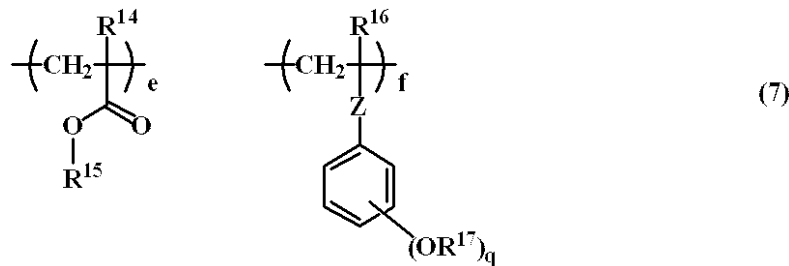
ポリマー主鎖に酸発生剤を結合させることによって酸拡散を小さくし、酸拡散のぼけによる解像性の低下を防止できる。また、酸発生剤が均一に分散することによってエッジラフネス(LE R、LWR)が改善される。

【0060】

本発明は酸不安定基を有する繰り返し単位としてaの繰り返し単位を有することを必須とするが、下記一般式(7)で示される酸不安定基R¹⁵で置換された(メタ)アクリル酸エステルの繰り返し単位e、酸不安定基R¹⁷で置換されたヒドロキシスチレンの繰り返し単位fを追加共重合することもできる。

20

【化30】



30

(式中、R¹⁴、R¹⁶は水素原子又はメチル基を表し、R¹⁵、R¹⁷は一般式(1)で示される基以外の酸不安定基である。Zは単結合あるいはエステル基、アミド基である。qは1又は2である。)

【0061】

繰り返し単位a、b、c、d、e、f以外に共重合できる繰り返し単位gとしては、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピレン、メチレンインダンなどに由来する繰り返し単位が挙げられる。

【0062】

酸不安定基(一般式(7)のR¹⁵、R¹⁷の酸不安定基)は、種々選定されるが、同一でも異なってもよく、特に下記式(A-1)~(A-3)で置換された基で示されるものが挙げられる。

40

【0063】

【化 3 1】



10

【0064】

式(A-1)において、 R^{L30} は炭素数4~20、好ましくは4~15の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(A-3)で示される基を示し、3級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。A1は0~6の整数である。

20

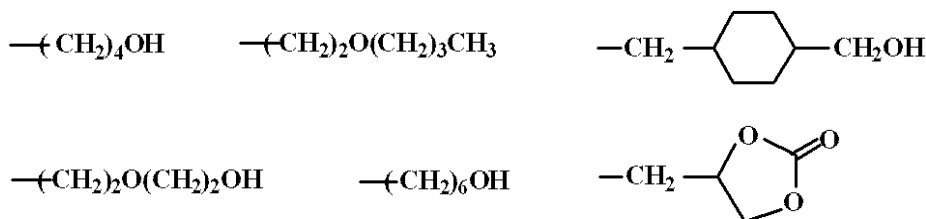
【0065】

式(A-2)において、 R^{L31} 、 R^{L32} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^{L33} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

30

【0066】

【化 3 2】



40

【0067】

R^{L31} と R^{L32} 、 R^{L31} と R^{L33} 、 R^{L32} と R^{L33} とは結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に参与する R^{L31} 、 R^{L32} 、 R^{L33} はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、好ましくは環の炭素数は3~10、特に4~10である。

【0068】

上記式(A-1)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基

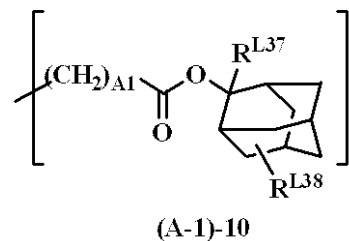
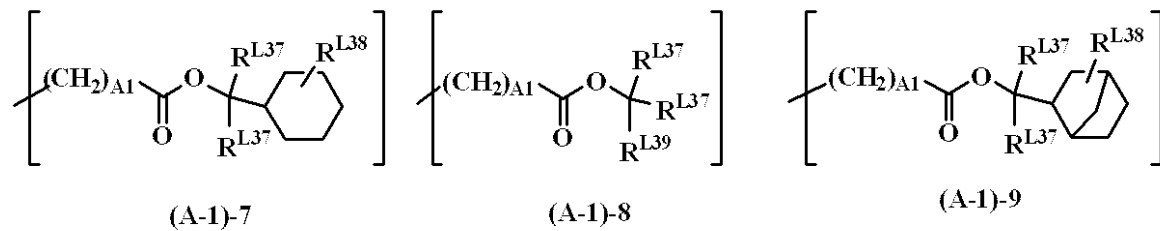
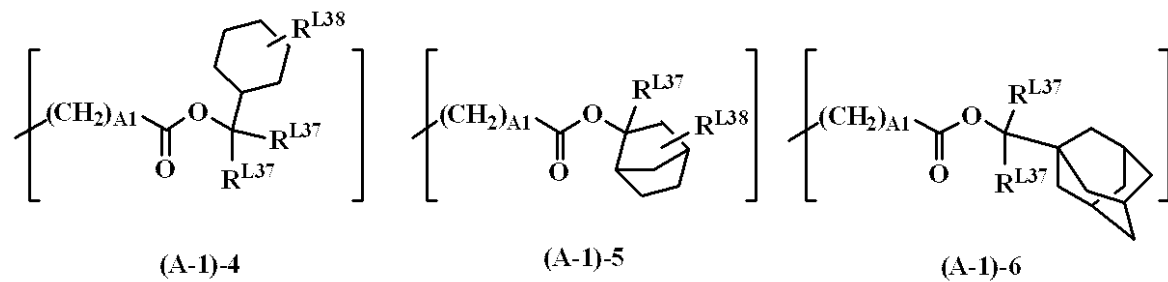
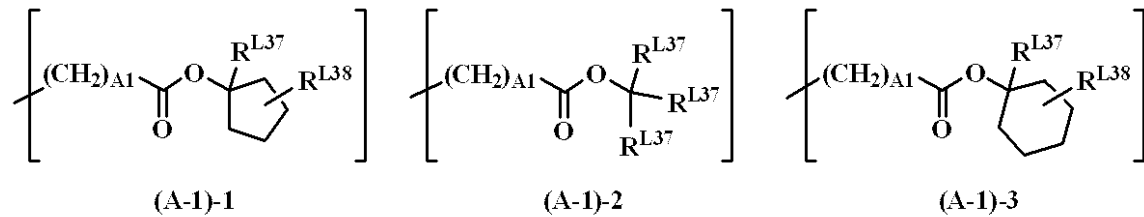
50

、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0069】

更に、下記式(A-1)-1~(A-1)-10で示される置換基を挙げることもできる。

【化33】



【0070】

ここで、 R^{L37} は互いに同一又は異種の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、 R^{L38} は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

また、 R^{L39} は互いに同一又は異種の炭素数2~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基である。

A1は上記の通りである。

【0071】

上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下

10

20

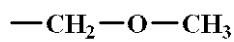
30

40

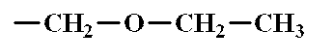
50

記式 (A-2) - 1 ~ (A-2) - 35 のものを例示することができる。

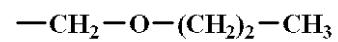
【化 3 4】



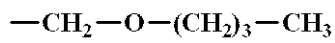
(A-2)-1



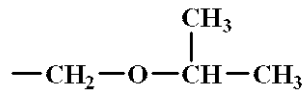
(A-2)-2



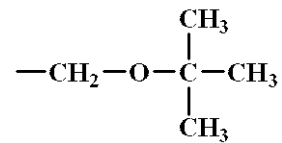
(A-2)-3



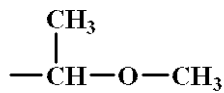
(A-2)-4



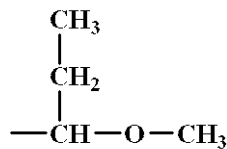
(A-2)-5



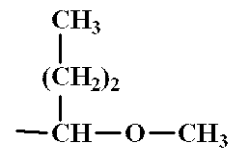
(A-2)-6



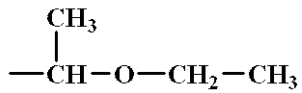
(A-2)-7



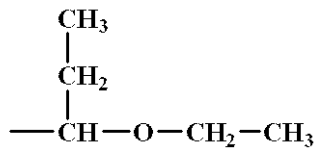
(A-2)-8



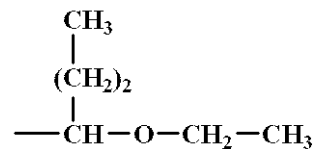
(A-2)-9



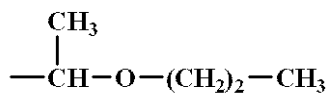
(A-2)-10



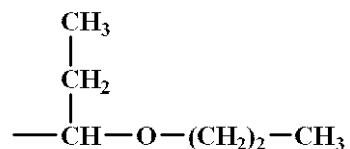
(A-2)-11



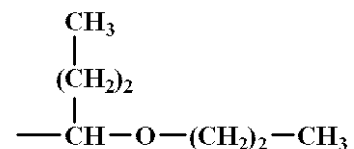
(A-2)-12



(A-2)-13



(A-2)-14



(A-2)-15

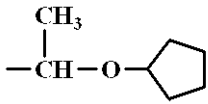
【 0 0 7 2 】

10

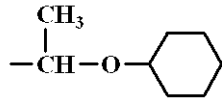
20

30

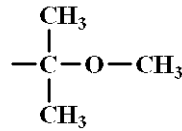
【化 3 5】



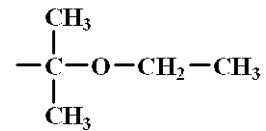
(A-2)-16



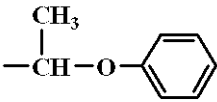
(A-2)-17



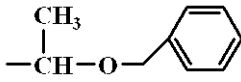
(A-2)-18



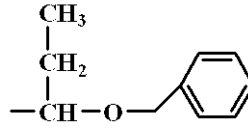
(A-2)-19



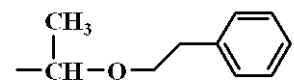
(A-2)-20



(A-2)-21

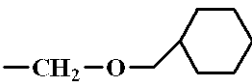


(A-2)-22

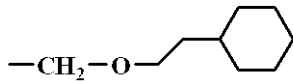


(A-2)-23

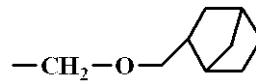
10



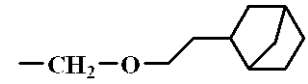
(A-2)-24



(A-2)-25

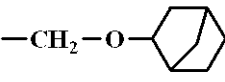


(A-2)-26

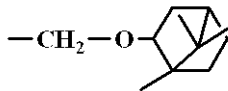


(A-2)-27

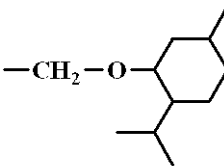
20



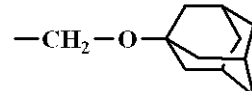
(A-2)-28



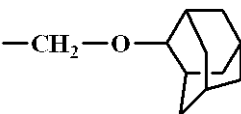
(A-2)-29



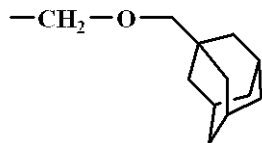
(A-2)-30



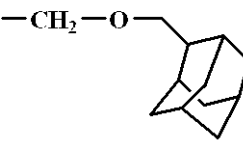
(A-2)-31



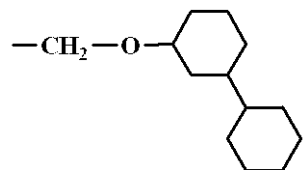
(A-2)-32



(A-2)-33



(A-2)-34



(A-2)-35

30

【0073】

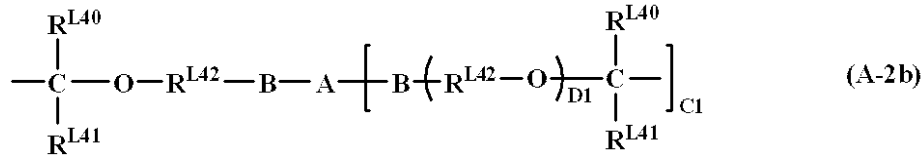
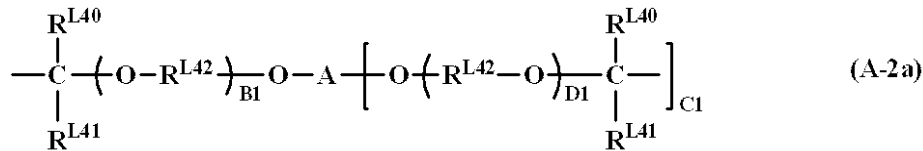
上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

40

【0074】

また、一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【化 3 6】



10

【0075】

式中、 R^{L40} 、 R^{L41} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{L40} と R^{L41} は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に關与する R^{L40} 、 R^{L41} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{L42} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 B1 、 D1 は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 C1 は1～7の整数である。 A は、 $(\text{C1} + 1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

20

【0076】

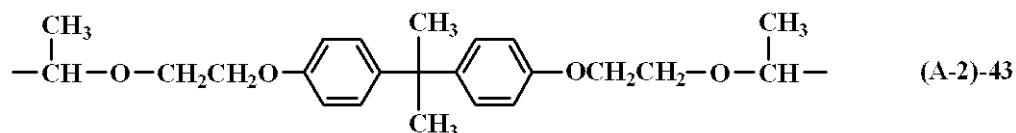
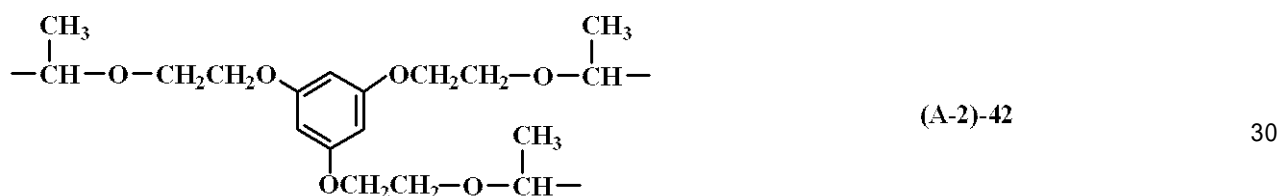
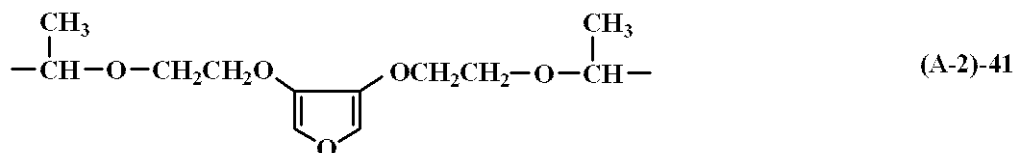
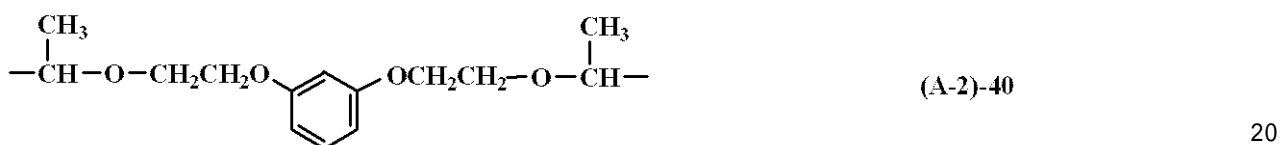
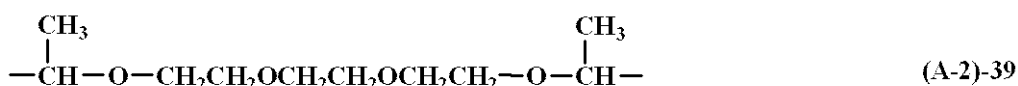
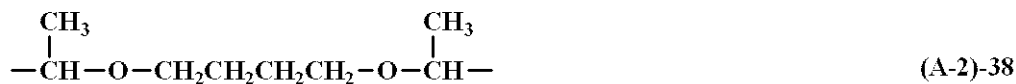
この場合、好ましくは、 A は2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 C1 は好ましくは1～3の整数である。

【0077】

一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-36～(A-2)-43のものが挙げられる。

30

【化 3 7】



【0078】

次に、式(A-3)において R^{L34} 、 R^{L35} 、 R^{L36} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{L34} と R^{L35} 、 R^{L34} と R^{L36} 、 R^{L35} と R^{L36} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3~20の環を形成してもよい。

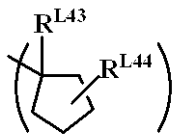
【0079】

式(A-3)で示される3級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

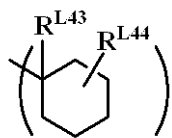
【0080】

また、3級アルキル基としては、下記に示す式(A-3)-1~(A-3)-18を具体的に挙げることができる。

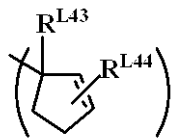
【化 3 8】



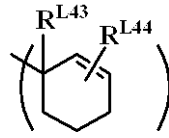
(A-3)-1



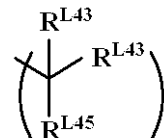
(A-3)-2



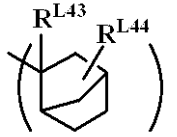
(A-3)-3



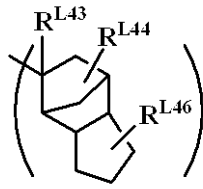
(A-3)-4



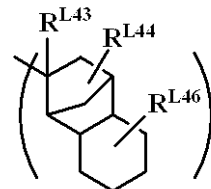
(A-3)-5



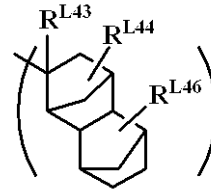
(A-3)-6



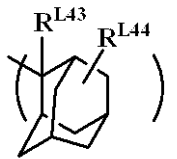
(A-3)-7



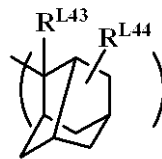
(A-3)-8



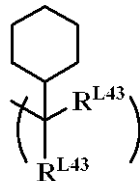
(A-3)-9



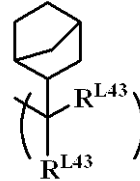
(A-3)-10



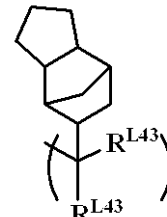
(A-3)-11



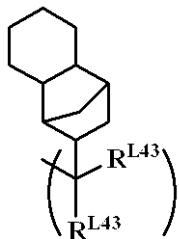
(A-3)-12



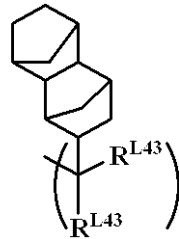
(A-3)-13



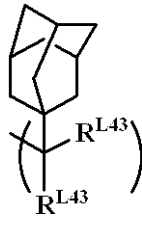
(A-3)-14



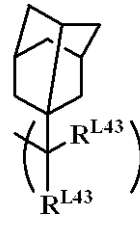
(A-3)-15



(A-3)-16



(A-3)-17



(A-3)-18

【 0 0 8 1】

式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18 中、 R^{L43} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基、ナフチル基等のアリール基を示す。 R^{L44} 、 R^{L46} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{L45} は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。

【 0 0 8 2】

更に、下記式 (A-3)-19、(A-3)-20 に示すように、2 価以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{L47} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。

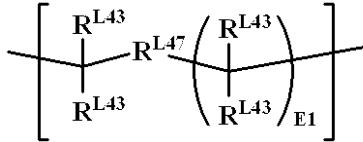
10

20

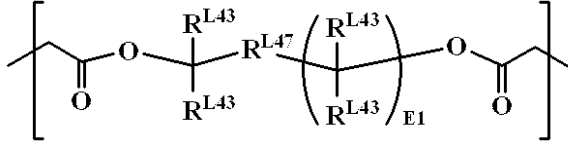
30

40

【化39】



(A-3)-19



(A-3)-20

10

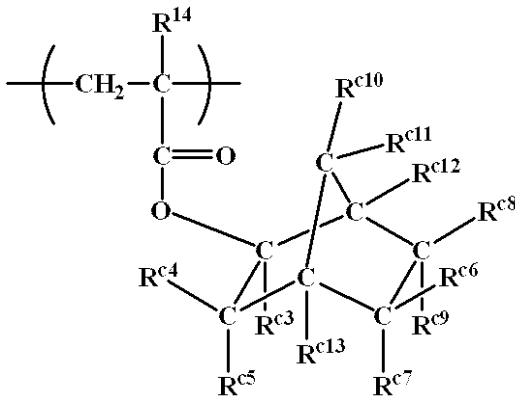
【0083】

式(A-3)-19、(A-3)-20中、 R^{L43} は前述と同様、 R^{L47} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。E1は1~3の整数である。

【0084】

特に(A-3)の酸不安定基としては下記(A-3)-21に示されるエキソ体構造を有する(メタ)アクリル酸エステルの繰り返し単位が好ましく挙げられる。

【化40】



(A-3)-21

20

30

(式中、 R^{14} は前述の通り、 R^{c3} は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6~20の置換されていてよいアリール基を示す。 $R^{\text{c4}} \sim R^{\text{c9}}$ 及び R^{c12} 、 R^{c13} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、 R^{c10} 、 R^{c11} は水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。 R^{c4} と R^{c5} 、 R^{c6} と R^{c8} 、 R^{c6} と R^{c9} 、 R^{c7} と R^{c9} 、 R^{c7} と R^{c13} 、 R^{c8} と R^{c12} 、 R^{c10} と R^{c11} 又は R^{c11} と R^{c12} は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。また R^{c4} と R^{c13} 、 R^{c10} と R^{c13} 又は R^{c6} と R^{c8} は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。また、本式により、鏡像体も表す。)

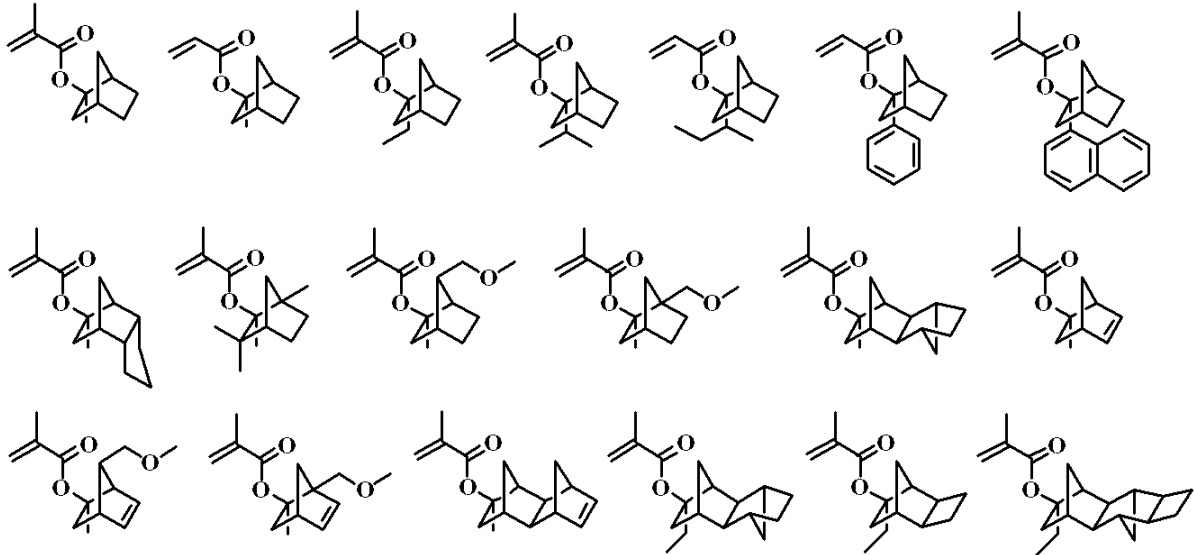
40

【0085】

ここで、一般式(A-3)-21に示すエキソ構造を有する繰り返し単位を得るためのエステル体のモノマーとしては特開2000-327633号公報に示されている。具体的には下記に挙げることができるが、これらに限定されることはない。

【0086】

【化 4 1】



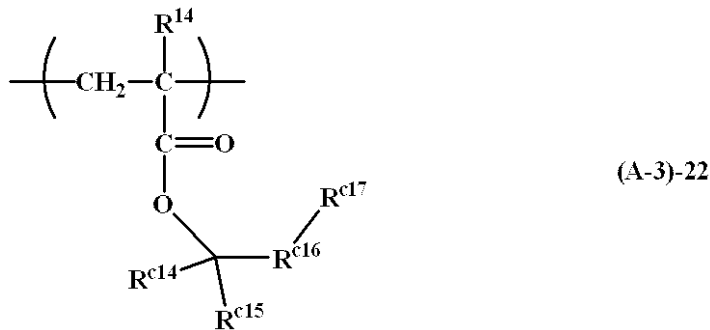
10

【0087】

次に式(A-3)に示される酸不安定基としては、下記式(A-3)-22に示されるフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの酸不安定基を挙げることができる。

20

【化 4 2】



30

(式中、 R^{14} は前述の通りである。 R^{c14} 、 R^{c15} はそれぞれ独立に炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。 R^{c14} 、 R^{c15} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^{c16} はフランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基から選ばれる2価の基を示す。 R^{c17} は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

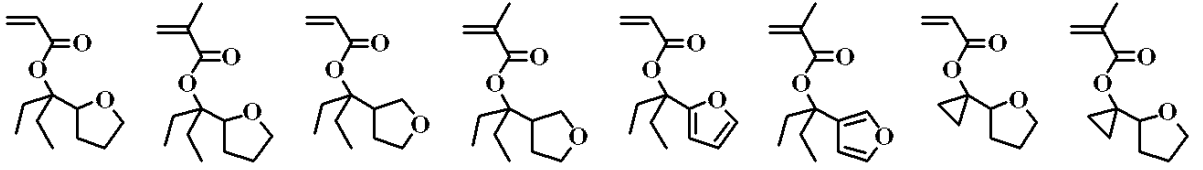
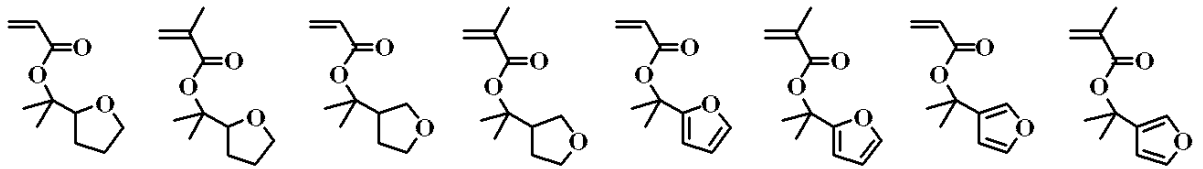
【0088】

フランジイル基、テトラヒドロフランジイル基又はオキサノルボルナンジイル基を有する酸不安定基で置換された繰り返し単位を得るためのモノマーは下記に例示される。なお、Acはアセチル基、Meはメチル基を示す。

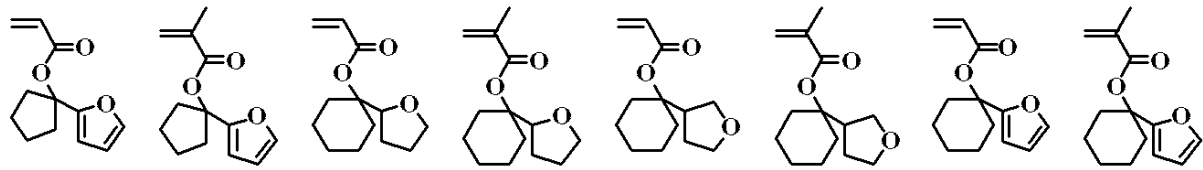
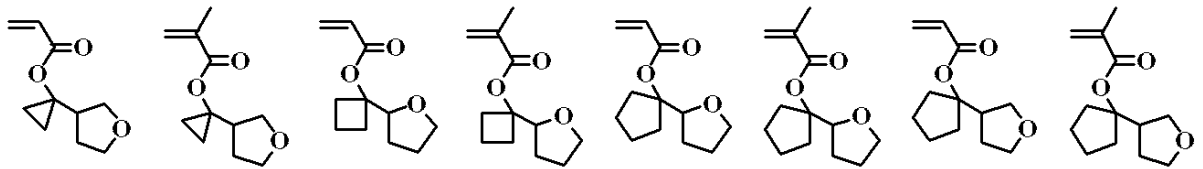
40

【0089】

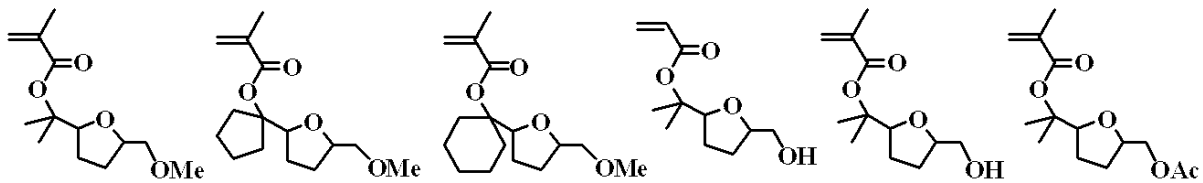
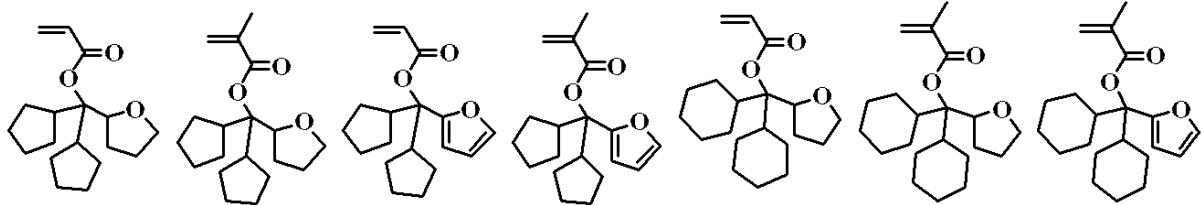
【化 4 3】



10



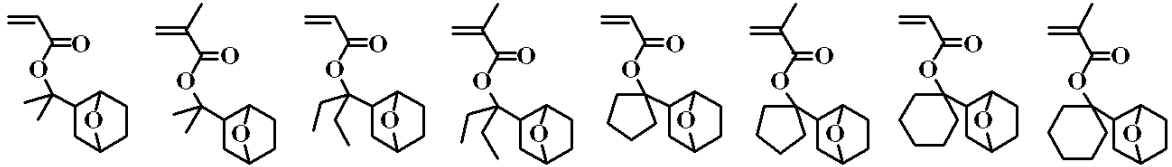
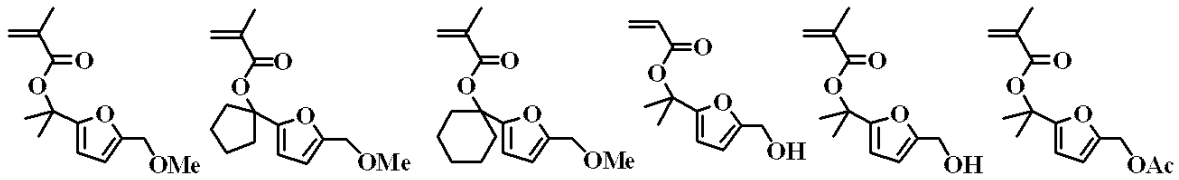
20



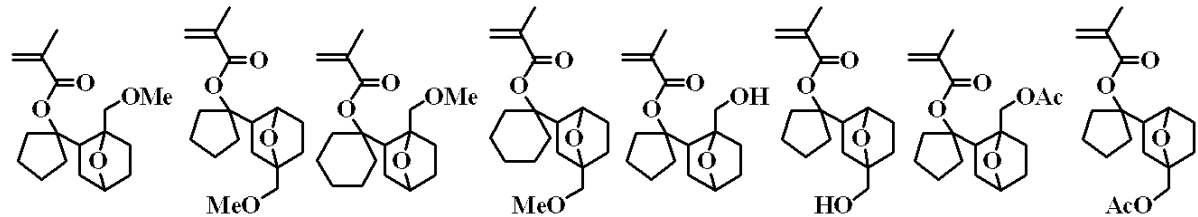
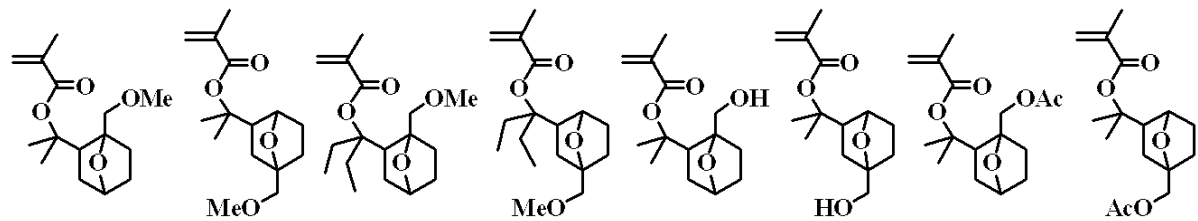
30

【 0 0 9 0 】

【化 4 4】



10



20

【0091】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては、繰り返し単位 a ~ g を与えるモノマーのうち所望のモノマーを、有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を加え加熱重合を行い、共重合体の高分子化合物を得ることができる。

【0092】

重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50 ~ 80 に加熱して重合できる。反応時間としては2 ~ 100時間、好ましくは5 ~ 20時間である。

30

【0093】

ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレンを共重合する場合は、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレンの代わりにアセトキシスチレン、アセトキシビニルナフタレンを用い、重合後上記アルカリ加水分解によってアセトキシ基を脱保護してポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシポリビニルナフタレンにする方法もある。

40

【0094】

アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また反応温度としては-20 ~ 100、好ましくは0 ~ 60であり、反応時間としては0.2 ~ 100時間、好ましくは0.5 ~ 20時間である。

【0095】

ここで、繰り返し単位 a ~ g の割合は、下記の通りである。

a は $0 < a < 1.0$ 、好ましくは $0.1 \leq a \leq 0.9$ 、更に好ましくは $0.15 \leq a \leq 0.8$

b は $0 < b < 1.0$ 、好ましくは $0.1 \leq b \leq 0.9$ 、更に好ましくは $0.15 \leq b \leq 0.8$

50

8、
 c は $0 < c < 1.0$ 、好ましくは $0 < c < 0.9$ 、更に好ましくは $0 < c < 0.8$ 、
 d は $0 < d < 0.3$ 、好ましくは $0 < d < 0.2$ 、更に好ましくは $0 < d < 0.15$ 、
 e は $0 < e < 0.5$ 、好ましくは $0 < e < 0.4$ 、更に好ましくは $0 < e < 0.3$ 、
 f は $0 < f < 0.5$ 、好ましくは $0 < f < 0.4$ 、更に好ましくは $0 < f < 0.3$ 、
 g は $0 < g < 0.5$ 、好ましくは $0 < g < 0.4$ 、更に好ましくは $0 < g < 0.3$
 であり、 $0.2 < a + b + c < 1.0$ 、特に $0.3 < a + b + c < 1.0$ であることが好ましく、 $a + b + c + d + e + f + g = 1$ である。

なお、例えば、 $a + b + c = 1$ とは、繰り返し単位 a 、 b 、 c を含む高分子化合物において、繰り返し単位 a 、 b 、 c の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して 100 モル% であることを示し、 $a + b + c < 1$ とは、繰り返し単位 a 、 b 、 c の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して 100 モル% 未満で a 、 b 、 c 以外に他の繰り返し単位を有していることを示す。

【0096】

本発明のレジスト材料に用いられる高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が $1,000 \sim 500,000$ 、好ましくは $2,000 \sim 30,000$ である。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまふ。

なお、重量平均分子量 (M_w) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いたポリスチレン換算による測定値である。

【0097】

更に、本発明のポジ型レジスト材料に用いられる高分子化合物においては、多成分共重合体の分子量分布 (M_w / M_n) が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は $1.0 \sim 2.0$ 、特に $1.0 \sim 1.5$ と狭分散であることが好ましい。

また、組成比率や分子量分布や分子量が異なる 2 つ以上のポリマーをブレンドすることも可能である。

【0098】

本発明の高分子化合物は、ポジ型レジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適で、このような高分子化合物をベース樹脂とし、これに有機溶剤、酸発生剤、溶解制御剤、塩基性化合物、界面活性剤等を目的に応じ適宜組み合わせ合わせて配合してポジ型レジスト材料を構成することによって、露光部では前記高分子化合物が触媒反応により現像液に対する溶解速度が加速されるので、極めて高感度のポジ型レジスト材料とすることができ、レジスト膜の溶解コントラスト及び解像性が高く、露光余裕度があり、プロセス適応性に優れ、露光後のパターン形状が良好でありながら、より優れたエッチング耐性を示し、特に酸拡散を抑制できることから粗密寸法差が小さく、これらのことから実用性が高く、超 LSI 用レジスト材料として非常に有効なものとすることができる。特に、酸発生剤を含有させ、酸触媒反応を利用した化学増幅ポジ型レジスト材料とすると、より高感度のものとすることができると共に、諸特性が一層優れたものとなり極めて有用なものとなる。

【0099】

また、ポジ型レジスト材料に溶解制御剤を配合することによって、露光部と未露光部との溶解速度の差を一層大きくすることができ、解像度を一層向上させることができる。

【0100】

更に、塩基性化合物を添加することによって、例えばレジスト膜中での酸の拡散速度を抑制し解像度を一層向上させることができるし、界面活性剤を添加することによってレジスト材料の塗布性を一層向上あるいは制御することができる。

【 0 1 0 1 】

本発明のポジ型レジスト材料には、本発明のパターン形成方法に用いる化学増幅ポジ型レジスト材料を機能させるために酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物（光酸発生剤）を含有してもよい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシイミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

酸発生剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0122]～[0142]に記載されている。なお、ベース樹脂として上述した繰り返し単位dを共重合した高分子化合物を用いた場合、酸発生剤の配合を省略し得る。

10

【 0 1 0 2 】

本発明のレジスト材料は、更に、有機溶剤、塩基性化合物、溶解制御剤、界面活性剤、アセチレンアルコール類のいずれか1つ以上を含有することができる。

有機溶剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0144]～[0145]に記載のシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピ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、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類及びその混合溶剤が挙げられ、塩基性化合物としては段落[0146]～[0164]に記載の1級、2級、3級のアミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物を挙げることができ、界面活性剤は段落[0165]～[0166]、溶解制御剤としては特開2008-122932号公報の段落[0155]～[0178]、アセチレンアルコール類は段落[0179]～[0182]に記載されている。特開2008-239918号公報記載のポリマー型のクエンチャーを添加することもできる。このものは、コート後のレジスト表面に配向することによってパターン後のレジストの矩形性を高める。ポリマー型クエンチャーは、液浸露光用の保護膜を適用したときのパターンの膜減りやパターントップのラウンディングを防止する効果もある。

20

30

【 0 1 0 3 】

なお、酸発生剤の配合量は、ベース樹脂100質量部に対し0.01～100質量部、特に0.1～80質量部とすることが好ましく、有機溶剤の配合量は、ベース樹脂100質量部に対し50～10,000質量部、特に100～5,000質量部であることが好ましい。また、ベース樹脂100質量部に対し、溶解制御剤は0～50質量部、特に0～40質量部、塩基性化合物は0～100質量部、特に0.001～50質量部、界面活性剤は0～10質量部、特に0.0001～5質量部の配合量とすることが好ましい。

40

【 0 1 0 4 】

本発明のポジ型レジスト材料、例えば有機溶剤と、一般式(1)で示される酸脱離基を有する高分子化合物と、酸発生剤、塩基性化合物を含む化学増幅ポジ型レジスト材料を種々の集積回路製造に用いる場合は、特に限定されないが公知のリソグラフィ技術を適用することができる。

【 0 1 0 5 】

例えば、本発明のポジ型レジスト材料を、集積回路製造用の基板(Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等)あるいはマス

50

ク回路製造用の基板（Cr、CrO、CrON、MoSi、SiO₂等）上にスピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により塗布膜厚が0.1~2.0 μmとなるように塗布する。これをホットプレート上で60~150、10秒~30分間、好ましくは80~120、30秒~20分間プリベークする。次いで、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、エキシマレーザー、線、シンクロトロン放射線、真空紫外線（軟X線）等の高エネルギー線から選ばれる光源で目的とするパターンを所定のマスクを通じてもしくは直接露光を行う。露光量は1~200 mJ/cm²程度、特に10~100 mJ/cm²、又は0.1~100 μC/cm²程度、特に0.5~50 μC/cm²となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で60~150、10秒~30分間、好ましくは80~120、30秒~20分間ポストエクスポージャーベーク（PEB）する。

10

【0106】

更に、0.1~10質量%、好ましくは2~10質量%、特に2~8質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH）、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAH）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、3秒~3分間、好ましくは5秒~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより、光を照射した部分は現像液に溶解し、露光されなかった部分は溶解せず、基板上に目的のポジ型のパターンが形成される。なお、本発明のレジスト材料は、特に高エネルギー線の中でも電子線、真空紫外線（軟X線）、X線、線、シンクロトロン放射線による微細パターンニングに最適である。

20

【0107】

一般的に広く用いられているTMAH水溶液よりも、アルキル鎖を長くしたTEAH、TPAH、TBAHは現像中の膨潤を低減させてパターンの倒れを防ぐ効果がある。特許第3429592号公報には、アダマンタンメタクリレートのような脂環構造を有する繰り返し単位と、t-ブチルメタクリレートのような酸不安定基を有する繰り返し単位を共重合し、親水性基が無くて撥水性の高いポリマーの現像のために、TBAH水溶液を用いた例が提示されている。

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）現像液は2.38質量%の水溶液が最も広く用いられている。これは0.26Nに相当し、TEAH、TPAH、TBAH水溶液も同じ規定度であることが好ましい。0.26NとなるTEAH、TPAH、TBAHの質量は、それぞれ3.84質量%、5.31質量%、6.78質量%である。

30

EB、EUVで解像される32 nm以下のパターンにおいて、ラインがよれたり、ライン同士がくっついたり、くっついたラインが倒れたりする現象が起きている。これは、現像液中に膨潤して膨らんだライン同士がくっつくのが原因と考えられる。膨潤したラインは、現像液を含んでスポンジのように軟らかいために、リンスの応力で倒れ易くなっている。アルキル鎖を長くした現像液はこのような理由で、膨潤を防いでパターン倒れを防ぐ効果がある。

【0108】

有機溶剤現像によってネガ型のパターンを得ることもできる。現像液としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、酢酸フェニル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピ

40

50

オン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸 2 - フェニルエチルから選ばれる 1 種以上を挙げることができる。

【 0 1 0 9 】

現像の終了時には、リンスを行う。リンス液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数 3 ~ 1 0 のアルコール、炭素数 8 ~ 1 2 のエーテル化合物、炭素数 6 ~ 1 2 のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。

【 0 1 1 0 】

具体的に、炭素数 6 ~ 1 2 のアルカンとしては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンなどが挙げられる。炭素数 6 ~ 1 2 のアルケンとしては、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどが挙げられる。炭素数 6 ~ 1 2 のアルキンとしては、ヘキシリン、ヘプチン、オクチンなどが挙げられる。炭素数 3 ~ 1 0 のアルコールとしては、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1 - ブチルアルコール、2 - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、tert - アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 1 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、4 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロヘキサノール、1 - オクタノールなどが挙げられる。

炭素数 8 ~ 1 2 のエーテル化合物としては、ジ - n - ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ - sec - ブチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - sec - ペンチルエーテル、ジ - tert - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテルから選ばれる 1 種以上の溶剤が挙げられる。

前述の溶剤に加えてトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、tert - ブチルベンゼン、メシチレン等の芳香族系の溶剤を用いることもできる。

【実施例】

【 0 1 1 1 】

以下、合成例、比較合成例及び実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、重量平均分子量 (Mw) はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いたポリスチレン換算による測定値である。

【 0 1 1 2 】

[モノマー合成例]

本発明の重合性酸不安定化合物を以下のように合成した。

[モノマー合成例 1] (モノマー 1) の合成

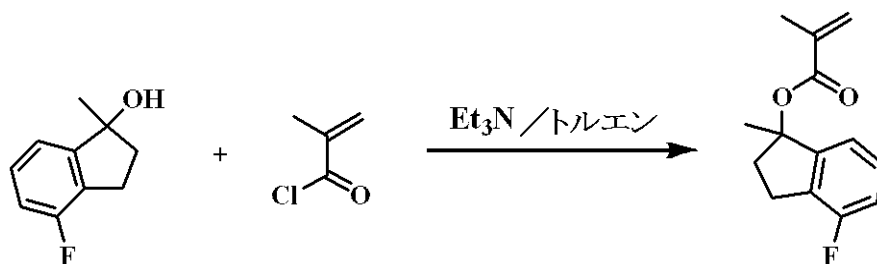
10

20

30

40

【化45】



モノマー1

10

メタクリル酸クロリド 120 g、5 - フルオロ - 1 - メチルインダン - 1 - オール 180 g とトルエン 1,500 g の混合物に、氷冷、攪拌下、トリエチルアミン 111 g を添加した。その後、室温にて 16 時間攪拌した。通常の水系後処理 (aqueous work-up)、溶剤留去により粗生成物を得た。カラムクロマトグラフィーにより精製を行い、目的物のモノマー 1 を得た。

【0113】

同様の方法でモノマー 2 ~ 8 を得た。

この場合、モノマー 5 ~ 8 については、5 - フルオロ - 1 - メチルインダン - 1 - オールを、

20

モノマー 5 は 5 - フルオロ - 1 - エチルインダン - 1 - オール、

モノマー 6 は 5 - フルオロ - 1 - シクロプロピルインダン - 1 - オール、

モノマー 7 は 7 - フルオロ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - メチルナフタレン - 1 - オール、

モノマー 8 は 5 - トリフルオロメチル - 1 - メチルインダン - 1 - オールに換えて合成を行った。

一方、モノマー 2 ~ 4 については、

モノマー 2 は 5 - フルオロ - 1 - メチルインダン - 1 - オールとメタクリル酸 - 5 - カルボン酸 - 4 - オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン - 5 - オン - 2 - イルとの

30

反応、

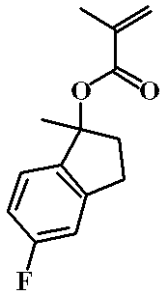
モノマー 3 は 5 - フルオロ - 1 - メチルインダン - 1 - オールと 4 - ビニル安息香酸との反応、

モノマー 4 は 5 - フルオロ - 1 - メチルインダン - 1 - オールと 5 - ビニル - 1 - ナフトエ酸との反応

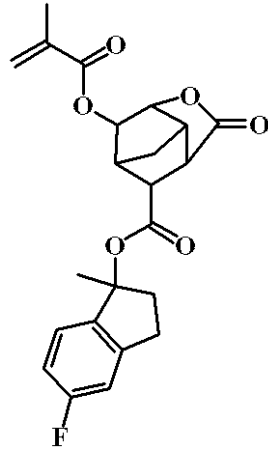
に換えて合成を行った。

【0114】

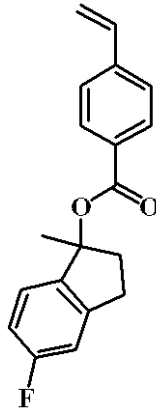
【化46】



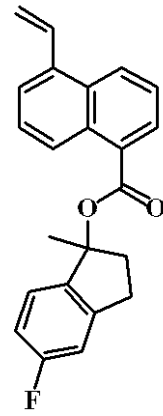
モノマー1



モノマー2

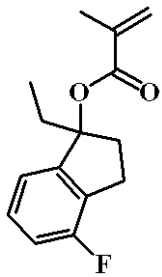


モノマー3

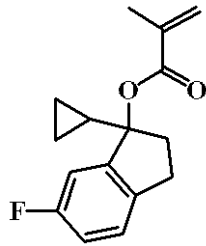


モノマー4

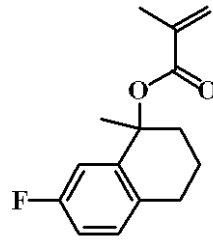
10



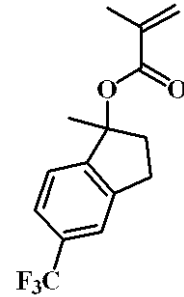
モノマー5



モノマー6



モノマー7



モノマー8

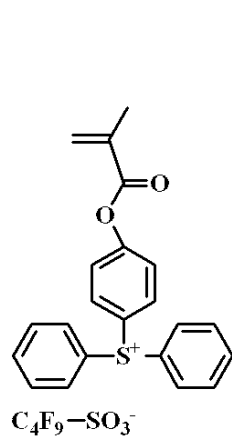
20

【0115】

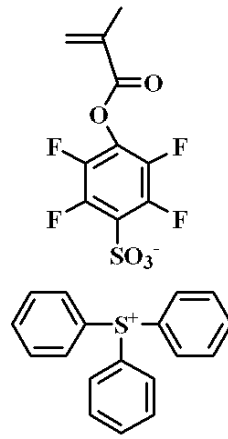
また、PAGモノマー1～7は、以下の通りである。

30

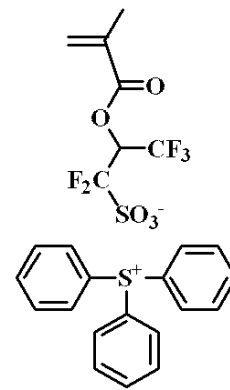
【化47】



PAGモノマー1

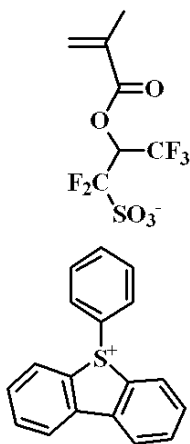


PAGモノマー2

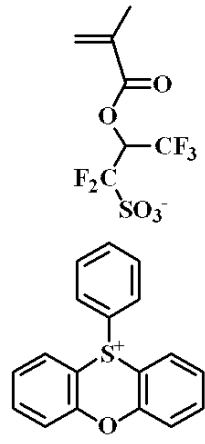


PAGモノマー3

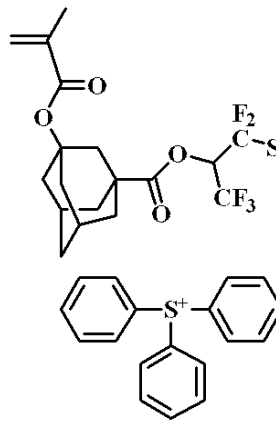
10



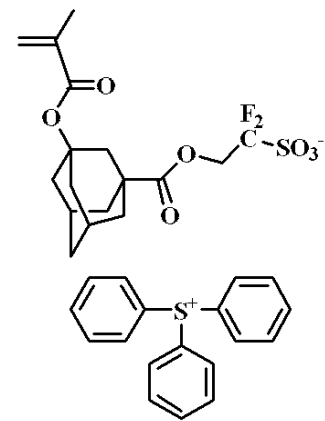
PAGモノマー4



PAGモノマー5



PAGモノマー6



PAGモノマー7

20

30

【0116】

[ポリマー合成例]

[ポリマー合成例1]

2 Lのフラスコにモノマー1を7.0 g、4-アセトキシスチレンを11.3 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、 60°C まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、 70°C で5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、 60°C で乾燥を行い、白色重合体を得た。

40

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー1 : 4-ヒドロキシスチレン = 0.30 : 0.70

重量平均分子量(Mw) = 8,700

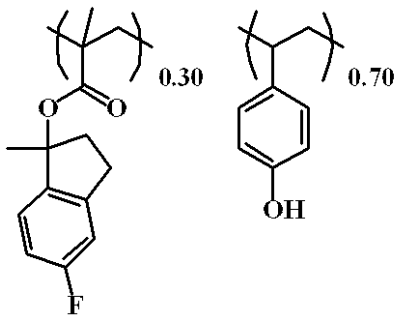
分子量分布(Mw/Mn) = 1.88

この高分子化合物を(ポリマー1)とする。

50

【 0 1 1 7 】

【 化 4 8 】



ポリマー1

10

【 0 1 1 8 】

[ポリマー合成例 2]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 5 . 4 g 、メタクリル酸 3 - ヒドロキシフェニルを 1 3 . 7 g 、溶剤としてテトラヒドロフランを 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、 60°C まで昇温後、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 60°C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C , ^1H - NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果と

20

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 3 - ヒドロキシフェニル = 0 . 2 3 : 0 . 7 7

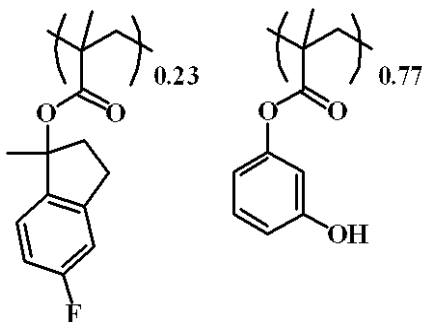
重量平均分子量 (Mw) = 8 , 2 0 0

分子量分布 (Mw / Mn) = 1 . 9 3

この高分子化合物を (ポリマー 2) とする。

【 0 1 1 9 】

【 化 4 9 】



ポリマー2

30

【 0 1 2 0 】

[ポリマー合成例 3]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 5 . 4 g 、メタクリル酸 (5 - ヒドロキシインダン - 2 - イル) を 1 6 . 8 g 、溶剤としてテトラヒドロフランを 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、 60°C まで昇温後、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 60°C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C , ^1H - NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果と

40

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 (5 - ヒドロキシインダン - 2 - イル) = 0 . 2 3 : 0 . 7 7

重量平均分子量 (Mw) = 8 , 1 0 0

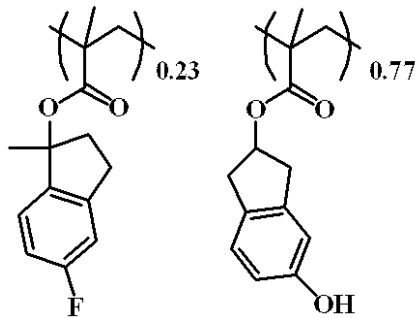
50

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.86

この高分子化合物を (ポリマー3) とする。

【0121】

【化50】



ポリマー3

10

【0122】

[ポリマー合成例4]

2 Lのフラスコにモノマー1を7.0 g、メタクリル酸(5-ヒドロキシインダン-2-イル)を8.7 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー1:メタクリル酸(5-ヒドロキシインダン-2-イル):メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル = 0.30 : 0.40 : 0.30

重量平均分子量(Mw) = 8,600

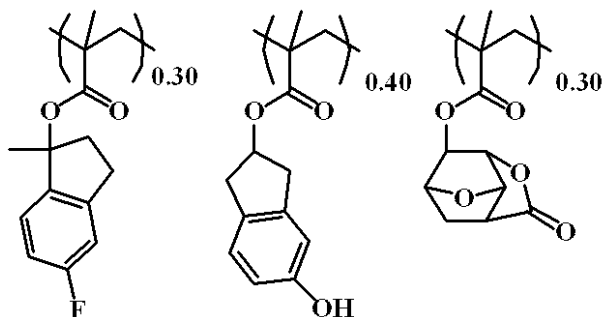
30

分子量分布(Mw / Mn) = 1.81

この高分子化合物を(ポリマー4)とする。

【0123】

【化51】



ポリマー4

40

【0124】

[ポリマー合成例5]

2 Lのフラスコにモノマー1を5.4 g、インデンを1.7 g、4-アセトキシスチレンを10.8 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に

50

沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、70 で5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60 で乾燥を行い、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー1：インデン：4-ヒドロキシスチレン = 0.23 : 0.10 : 0.67

重量平均分子量(Mw) = 7,100

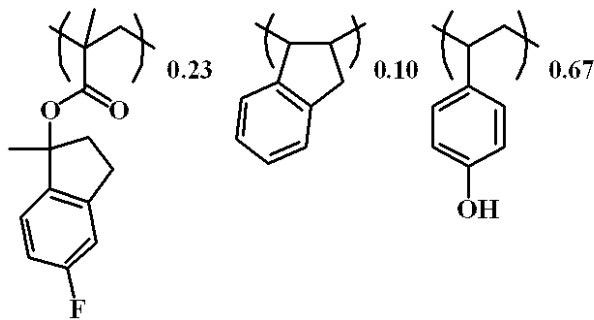
分子量分布(Mw/Mn) = 1.95

10

この高分子化合物を(ポリマー5)とする。

【0125】

【化52】



ポリマー5

20

【0126】

[ポリマー合成例6]

2 Lのフラスコにモノマー1を6.5 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを5.3 g、4-アセトキシスチレンを6.8 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、70 で5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60 で乾燥を行い、白色重合体を得た。

30

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー1：メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル：4-ヒドロキシスチレン = 0.28 : 0.30 : 0.42

重量平均分子量(Mw) = 7,600

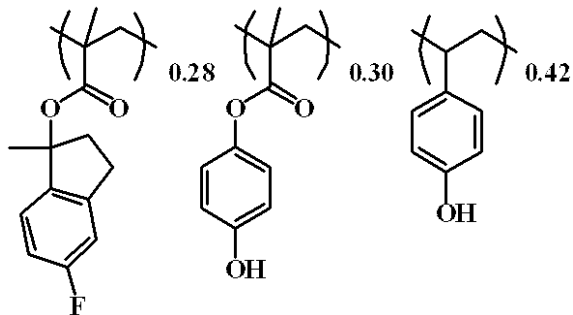
分子量分布(Mw/Mn) = 1.74

40

この高分子化合物を(ポリマー6)とする。

【0127】

【化53】



ポリマー6

10

【0128】

[ポリマー合成例7]

2 Lのフラスコにモノマー1を6.1 g、メタクリル酸1-ヒドロキシナフタレン-5-イルを6.8 g、メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イルを7.5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

20

共重合組成比(モル比)

モノマー1:メタクリル酸1-ヒドロキシナフタレン-5-イル:メタクリル酸テトラヒドロ-2-オキソフラン-3-イル=0.26:0.30:0.44

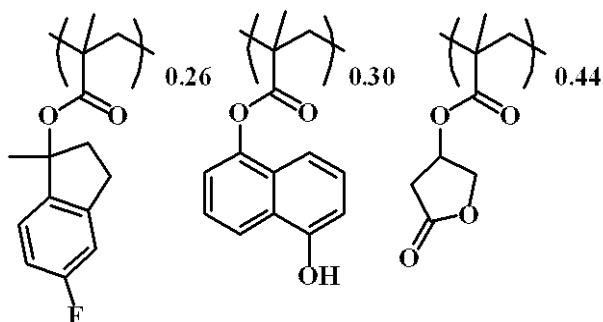
重量平均分子量(M_w)=8,600

分子量分布(M_w/M_n)=1.83

この高分子化合物を(ポリマー7)とする。

【0129】

【化54】



ポリマー7

30

【0130】

[ポリマー合成例8]

2 Lのフラスコにモノマー1を5.4 g、4-アセトキシスチレンを10.7 g、アセナフチレンを1.7 g、溶剤としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、70 °Cで5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60 °Cで乾燥を行い、白色重合体を得た。

40

50

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー1 : 4-ヒドロキシスチレン : アセナフチレン = 0.23 : 0.67 : 0.10

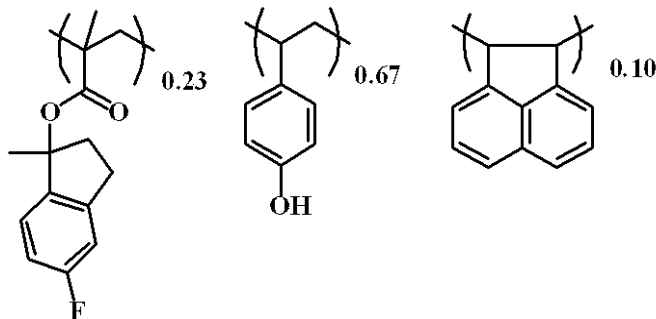
重量平均分子量 (Mw) = 6,200

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.83

この高分子化合物を(ポリマー8)とする。

【0131】

【化55】



ポリマー8

10

【0132】

[ポリマー合成例9]

2 Lのフラスコにモノマー1を5.6 g、7-アセトキシインデンを2.0 g、4-アセトキシスチレンを10.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、 60°C まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 60°C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、 70°C で5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、 60°C で乾燥を行い、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー1 : 7-ヒドロキシインデン : 4-ヒドロキシスチレン = 0.24 : 0.10 : 0.66

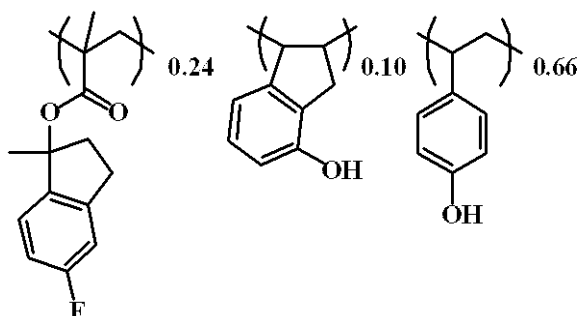
重量平均分子量 (Mw) = 6,100

分子量分布 (Mw/Mn) = 1.72

この高分子化合物を(ポリマー9)とする。

【0133】

【化56】



ポリマー9

20

30

40

50

【 0 1 3 4 】

[ポリマー合成例 1 0]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 5 . 4 g、4 - アセトキシスチレンを 8 . 3 g、6 - ヒドロキシクマリンを 2 . 7 g、クマリンを 1 . 5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 2 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、- 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、6 0 °C まで昇温後、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール 1 0 0 m L 及びテトラヒドロフラン 2 0 0 m L の混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン 1 0 g、水 1 0 g を加え、7 0 °C で 5 時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 1 0 0 m L に溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、6 0 °C で乾燥を行い、白色重合体を得た。

10

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : 4 - ヒドロキシスチレン : 6 - ヒドロキシクマリン : クマリン = 0 . 2 3 : 0 . 5 2 : 0 . 1 5 : 0 . 1 0

重量平均分子量 (Mw) = 6 , 6 0 0

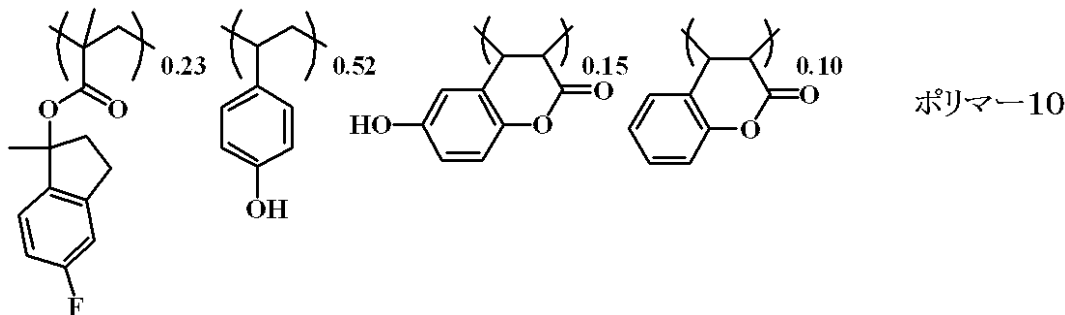
分子量分布 (Mw / Mn) = 1 . 9 8

この高分子化合物を (ポリマー 1 0) とする。

20

【 0 1 3 5 】

【化 5 7】



30

【 0 1 3 6 】

[ポリマー合成例 1 1]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 5 . 4 g、メタクリル酸 (5 - ヒドロキシ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル) を 1 5 . 5 g、クロモンを 1 . 6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 2 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、- 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、6 0 °C まで昇温後、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、6 0 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

40

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 (5 - ヒドロキシ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル) : クロモン = 0 . 2 3 : 0 . 6 7 : 0 . 1 0

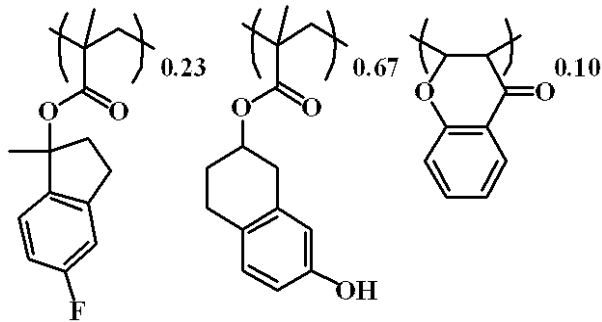
重量平均分子量 (Mw) = 6 , 4 0 0

分子量分布 (Mw / Mn) = 1 . 6 1

この高分子化合物を (ポリマー 1 1) とする。

【 0 1 3 7 】

【化58】



ポリマー11

10

【0138】

[ポリマー合成例12]

2 Lのフラスコにモノマー3を6.8 g、4-アセトキシスチレンを10.7 g、クロモンを1.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、70 °Cで5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60 °Cで乾燥を行い、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C、¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

モノマー3：4-ヒドロキシスチレン：クロモン = 0.23：0.67：0.10

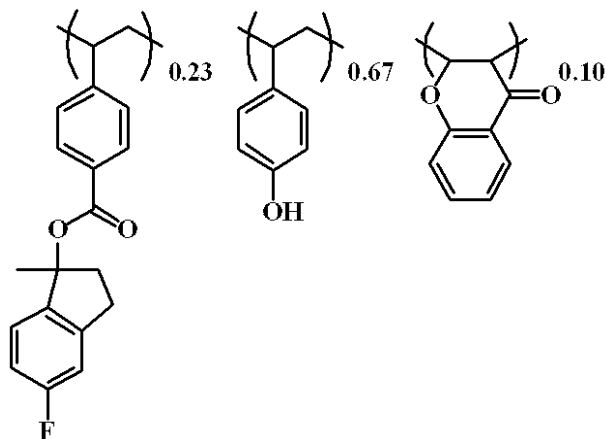
重量平均分子量（M_w） = 8,500

分子量分布（M_w/M_n） = 1.75

この高分子化合物を（ポリマー12）とする。

【0139】

【化59】



ポリマー12

30

40

【0140】

[ポリマー合成例13]

2 Lのフラスコにモノマー4を8.0 g、4-アセトキシスチレンを10.4 g、クマリンを1.8 g、溶剤としてテトラヒドロフランを20 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mL

50

の混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン 10 g、水 10 g を加え、70 で 5 時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 100 mL に溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60 で乾燥を行い、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 4 : 4 - ヒドロキシスチレン : クマリン = 0.23 : 0.65 : 0.12

重量平均分子量 (Mw) = 7,600

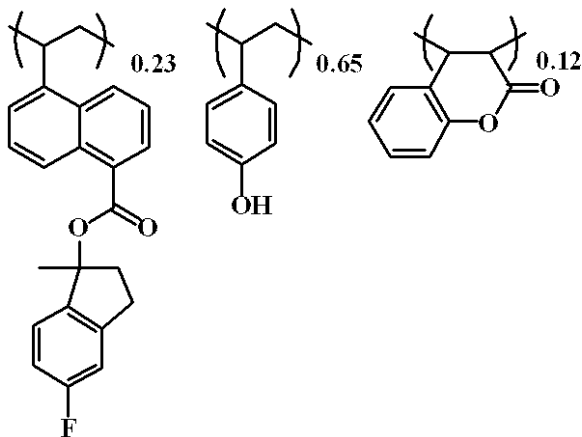
分子量分布 (Mw / Mn) = 1.75

この高分子化合物を (ポリマー 13) とする。

10

【0141】

【化60】



ポリマー13

20

【0142】

[ポリマー合成例 14]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 7.0 g、メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニルを 5.3 g、メタクリル酸 3 - オキシ - 2,7 - ジオキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン - 9 - イルを 6.7 g、PAG モノマー 1 を 6.5 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1.2 g 加え、60 まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

30

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル : メタクリル酸 3 - オキシ - 2,7 - ジオキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン - 9 - イル : PAG モノマー 1 = 0.30 : 0.30 : 0.30 : 0.10

重量平均分子量 (Mw) = 8,300

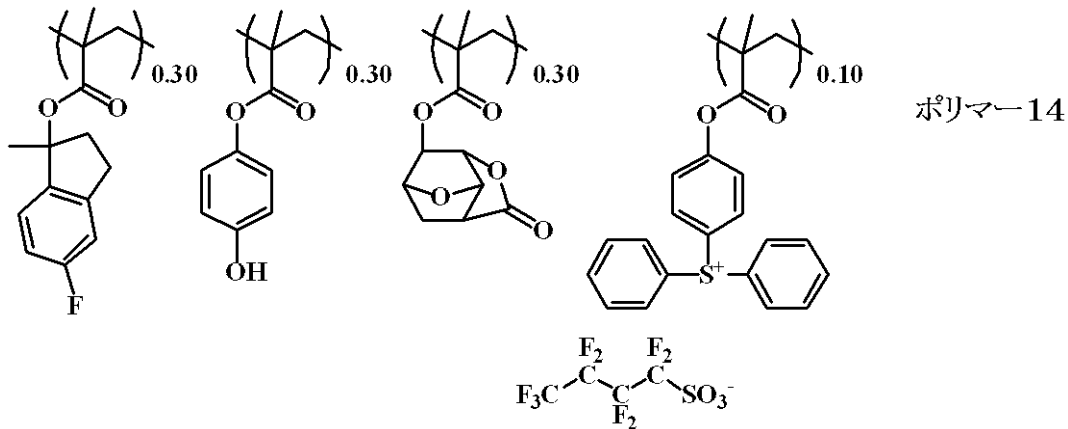
分子量分布 (Mw / Mn) = 1.81

この高分子化合物を (ポリマー 14) とする。

40

【0143】

【化61】



10

【0144】

[ポリマー合成例15]

2 Lのフラスコにモノマー1を7.0 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを5.3 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー2を5.7 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60 °Cまで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °Cで減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー1:メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー2 = 0.30:0.30:0.30:0.10

重量平均分子量(Mw) = 8,100

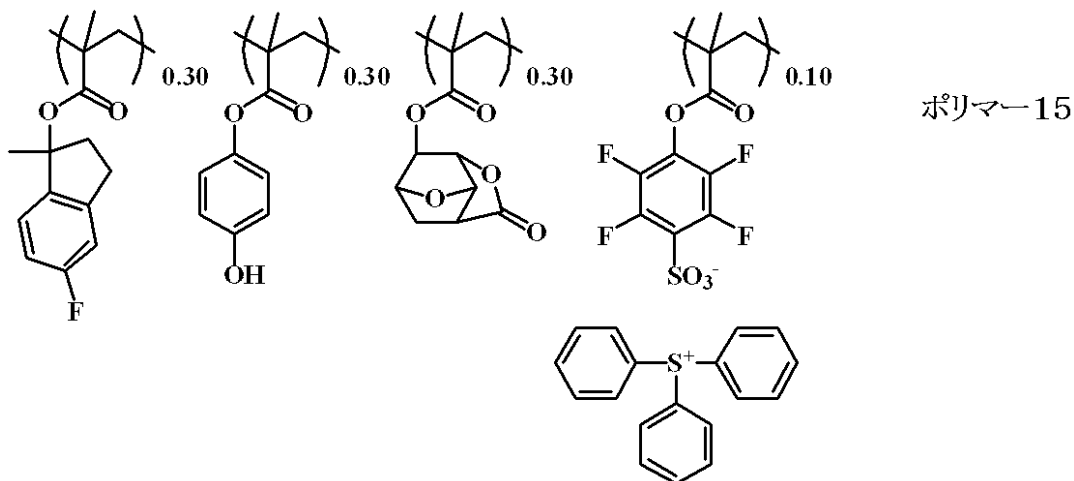
30

分子量分布(Mw/Mn) = 1.61

この高分子化合物を(ポリマー15)とする。

【0145】

【化62】



40

【0146】

[ポリマー合成例16]

2 Lのフラスコにモノマー1を7.0 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを5.3 g、

50

3 g、メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 9 - イルを 6 . 7 g、PAGモノマー 3 を 5 . 6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、- 70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ¹³C, ¹H - NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル : メタクリル酸 3 - オキソ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 9 - イル : PAGモノマー 3 = 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 10

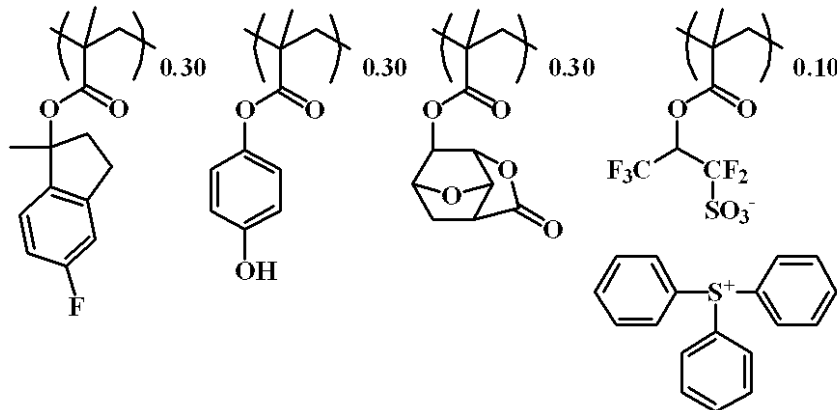
重量平均分子量 (Mw) = 7,200

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.77

この高分子化合物を (ポリマー 16) とする。

【 0 1 4 7 】

【 化 6 3 】



ポリマー 16

【 0 1 4 8 】

[ポリマー合成例 17]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 3 . 5 g、メタクリル酸 - 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニルを 4 . 1 g、メタクリルアミド 3 - ヒドロキシフェニルを 5 . 4 g、メタクリル酸 - 2, 7 - ジヒドロ - 2 - オキソベンゾ [C] フラン - 5 - イルを 6 . 5 g、PAGモノマー 3 を 5 . 6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、- 70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ¹³C, ¹H - NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 - 3 - エチル - 3 - エキソテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカニル : メタクリルアミド 3 - ヒドロキシフェニル : メタクリル酸 - 2, 7 - ジヒドロ - 2 - オキソベンゾ [C] フラン - 5 - イル : PAGモノマー 3 = 0 . 15 : 0 . 15 : 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 10

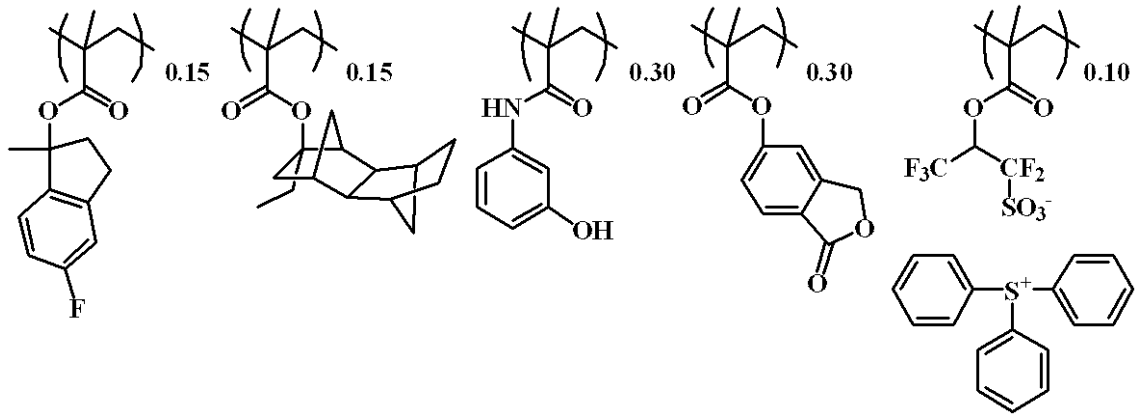
重量平均分子量 (Mw) = 7,600

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.74

この高分子化合物を (ポリマー 17) とする。

【0149】

【化64】



10

ポリマー17

【0150】

[ポリマー合成例18]

2 Lのフラスコにモノマー1を7.0 g、6-アセトキシ-2-ビニルナフタレンを6.4 g、メタクリル酸3-オキシ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー3を5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体をメタノール100 mL及びテトラヒドロフラン200 mLの混合溶剤に再度溶解し、トリエチルアミン10 g、水10 gを加え、70℃で5時間アセチル基の脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン100 mLに溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、60℃で乾燥を行い、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

30

共重合組成比(モル比)

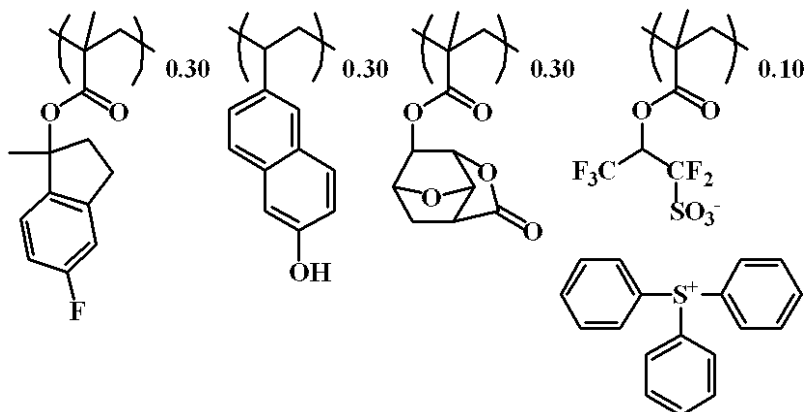
モノマー1:6-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン:メタクリル酸3-オキシ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー3 = 0.30:0.30:0.30:0.10

重量平均分子量(M_w) = 8,900分子量分布(M_w/M_n) = 1.89

この高分子化合物を(ポリマー18)とする。

【0151】

【化65】



40

ポリマー18

50

【 0 1 5 2 】

[ポリマー合成例 1 9]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 7 . 0 g、メタクリル酸 (5 - ヒドロキシインダン - 2 - イル) を 6 . 5 g、メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 9 - イル を 6 . 7 g、P A G モノマー 3 を 5 . 6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、- 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、6 0 °C まで昇温後、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、6 0 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H - NMR、及び G P C 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 (5 - ヒドロキシインダン - 2 - イル) : メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 9 - イル : P A G モノマー 3 = 0 . 3 0 : 0 . 3 0 : 0 . 3 0 : 0 . 1 0

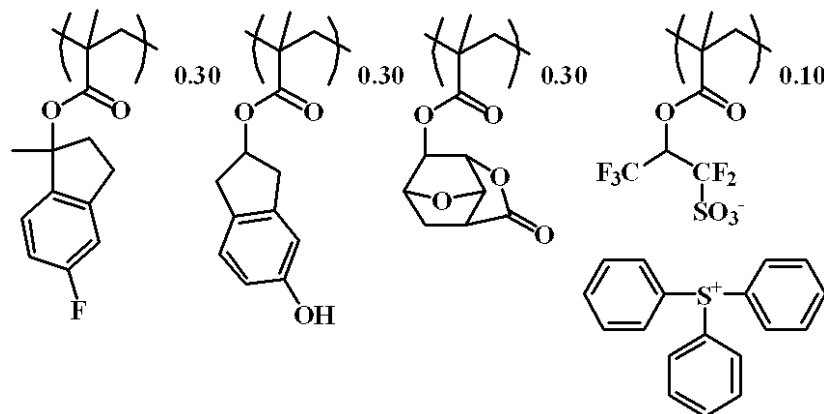
重量平均分子量 (M_w) = 7 , 7 0 0

分子量分布 (M_w / M_n) = 1 . 6 6

この高分子化合物を (ポリマー 1 9) とする。

【 0 1 5 3 】

【 化 6 6 】



ポリマー19

【 0 1 5 4 】

[ポリマー合成例 2 0]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 7 . 0 g、メタクリル酸 (5 , 8 - ジヒドロキシ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル) を 7 . 4 g、メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 9 - イル を 6 . 7 g、P A G モノマー 3 を 5 . 6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 4 0 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、- 7 0 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) を 1 . 2 g 加え、6 0 °C まで昇温後、1 5 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、6 0 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H - NMR、及び G P C 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 (5 , 8 - ジヒドロキシ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロナフタレン - 2 - イル) : メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 9 - イル : P A G モノマー 3 = 0 . 3 0 : 0 . 2 0 : 0 . 4 0 : 0 . 1 0

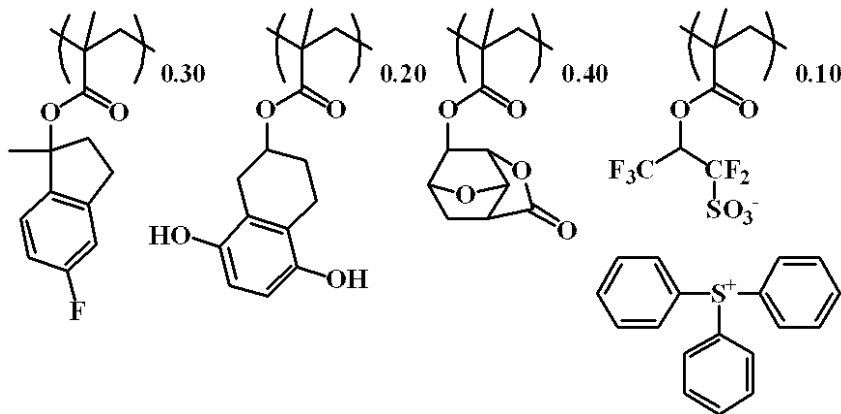
重量平均分子量 (Mw) = 7,600

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.79

この高分子化合物を (ポリマー20) とする。

【0155】

【化67】



ポリマー20

10

【0156】

[ポリマー合成例21]

2 Lのフラスコにモノマー1を7.0 g、メタクリル酸(6-ヒドロキシシクマリン-3-イル)を7.4 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー3を5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー1:メタクリル酸(6-ヒドロキシシクマリン-3-イル):メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー3 = 0.30:0.20:0.40:0.10

30

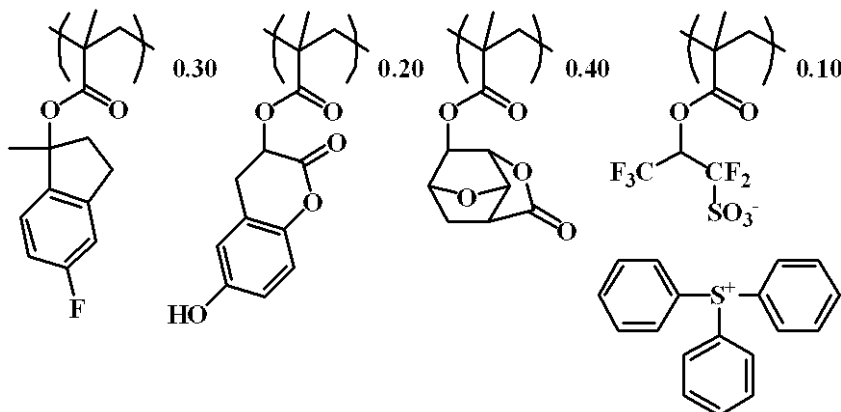
重量平均分子量(Mw) = 8,100

分子量分布(Mw / Mn) = 1.89

この高分子化合物を(ポリマー21)とする。

【0157】

【化68】



ポリマー21

40

【0158】

[ポリマー合成例22]

50

2 Lのフラスコにモノマー2を12.4 g、メタクリル酸2-ヒドロキシピリジル-6-イルを5.4 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー3を5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー2:メタクリル酸2-ヒドロキシピリジル-6-イル:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー3 = 0.30:0.30:0.30:0.10

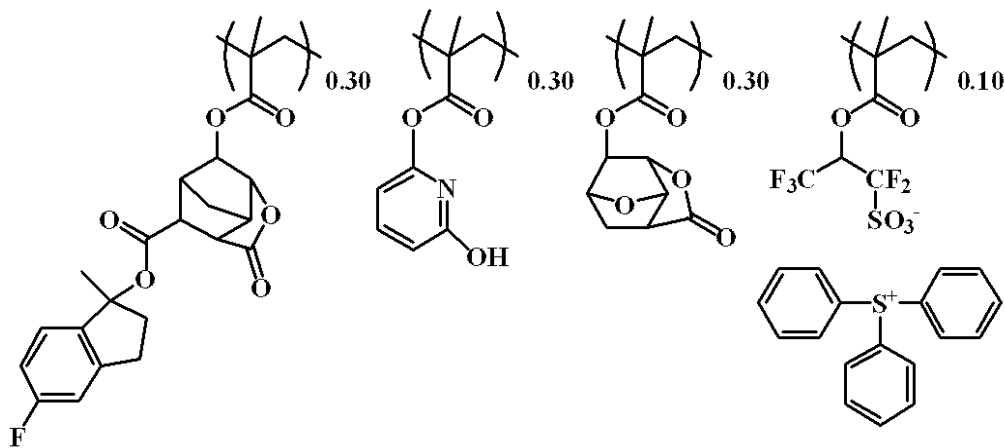
重量平均分子量(M_w) = 8,300

分子量分布(M_w/M_n) = 1.75

この高分子化合物を(ポリマー22)とする。

【0159】

【化69】



ポリマー22

【0160】

[ポリマー合成例23]

2 Lのフラスコにモノマー5を7.4 g、メタクリル酸-4-ヒドロキシ-1-ナフタレンを4.5 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー3を5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー5:メタクリル酸-4-ヒドロキシ-1-ナフタレン:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー3 = 0.30:0.20:0.40:0.10

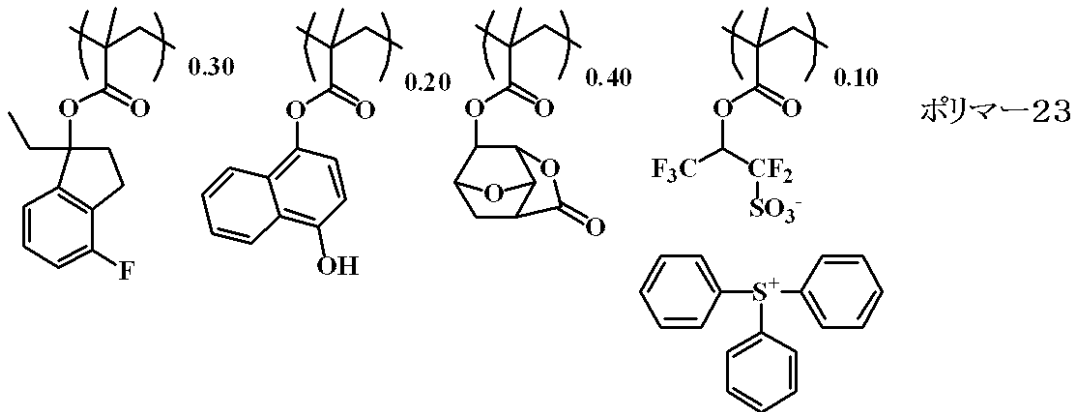
重量平均分子量(M_w) = 7,500

分子量分布(M_w/M_n) = 1.75

この高分子化合物を（ポリマー23）とする。

【0161】

【化70】



10

【0162】

[ポリマー合成例24]

2 Lのフラスコにモノマー6を7.8 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを5.3 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー3を5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

モノマー6：メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル：メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル：PAGモノマー3 = 0.30 : 0.30 : 0.30 : 0.10

30

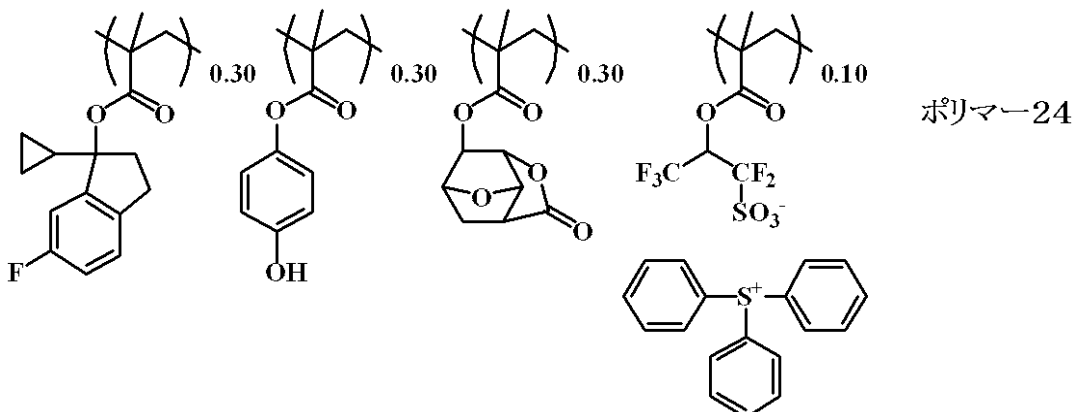
重量平均分子量（Mw）= 7,600

分子量分布（Mw/Mn）= 1.95

この高分子化合物を（ポリマー24）とする。

【0163】

【化71】



40

【0164】

[ポリマー合成例25]

2 Lのフラスコにモノマー7を7.4 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを5.3 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノ

50

ナン - 9 - イルを 6.7 g、PAGモノマー 3 を 5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 7 : メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル : メタクリル酸 3 - オキソ - 2 , 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン - 9 - イル : PAGモノマー 3 = 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 10

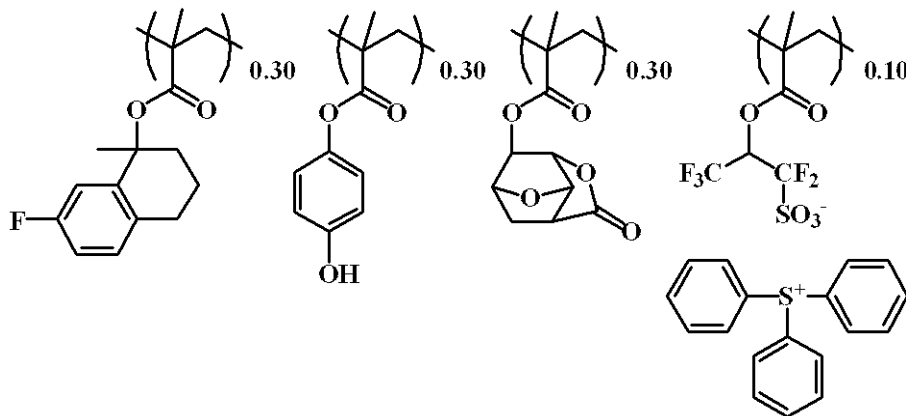
重量平均分子量 (Mw) = 7,300

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.93

この高分子化合物を (ポリマー 25) とする。

【0165】

【化72】



ポリマー 25

【0166】

[ポリマー合成例 26]

2 L のフラスコにモノマー 1 を 3.5 g、メタクリル酸 - 3 - エチル - 3 - シクロオクタンを 3.4 g、メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニルを 5.3 g、メタクリル酸 - 2 , 7 - ジヒドロ - 2 - オキソベンゾ [C] フラン - 5 - イルを 6.5 g、PAGモノマー 4 を 5.6 g、溶剤としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) を 1.2 g 加え、60 °C まで昇温後、15 時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール 1 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 °C で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比 (モル比)

モノマー 1 : メタクリル酸 - 3 - エチル - 3 - シクロオクタン : メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル : メタクリル酸 - 2 , 7 - ジヒドロ - 2 - オキソベンゾ [C] フラン - 5 - イル : PAGモノマー 4 = 0 . 15 : 0 . 15 : 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 10

重量平均分子量 (Mw) = 7,600

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.71

この高分子化合物を (ポリマー 26) とする。

【0167】

10

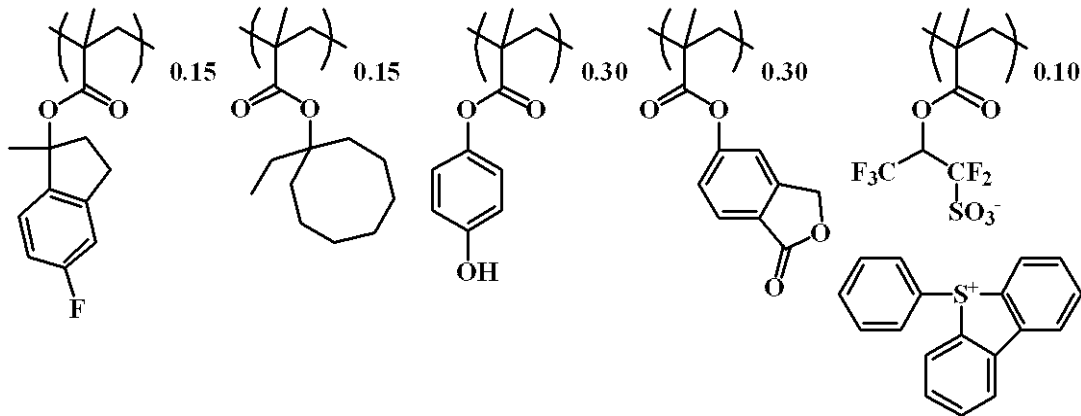
20

30

40

50

【化73】



ポリマー26

10

【0168】

[ポリマー合成例27]

2 Lのフラスコにモノマー8を7.1 g、4-アミノキシスチレンを2.0 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを5.3 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー5を5.7 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

20

得られた重合体を¹³C、¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー8 : 4-アミノキシスチレン : メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル : メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル : PAGモノマー5 = 0.20 : 0.10 : 0.30 : 0.30 : 0.10

30

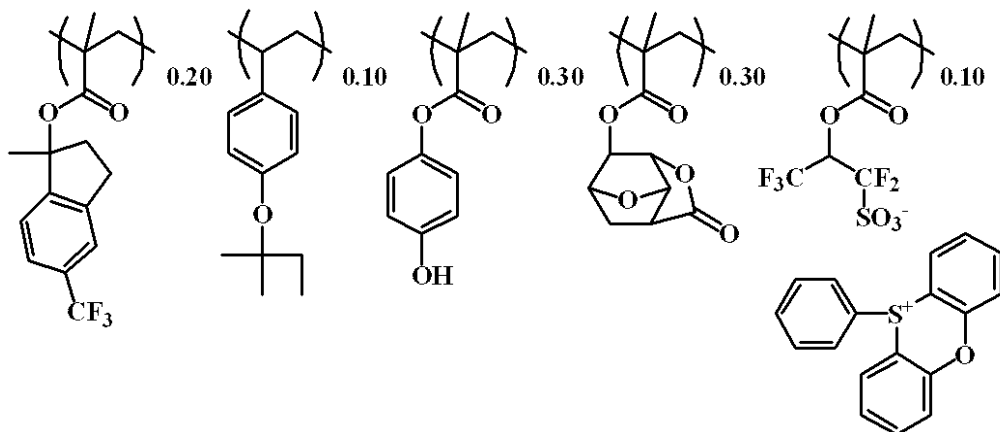
重量平均分子量(M_w) = 7,600

分子量分布(M_w/M_n) = 1.96

この高分子化合物を(ポリマー27)とする。

【0169】

【化74】



ポリマー27

40

【0170】

[ポリマー合成例28]

50

2 Lのフラスコにモノマー1を5.9 g、メタクリル酸4-tブトキシフェニルを2.3 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを5.3 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー6を7.4 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

10

共重合組成比(モル比)

モノマー1:メタクリル酸4-tブトキシフェニル:メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー6=0.20:0.10:0.30:0.30:0.10

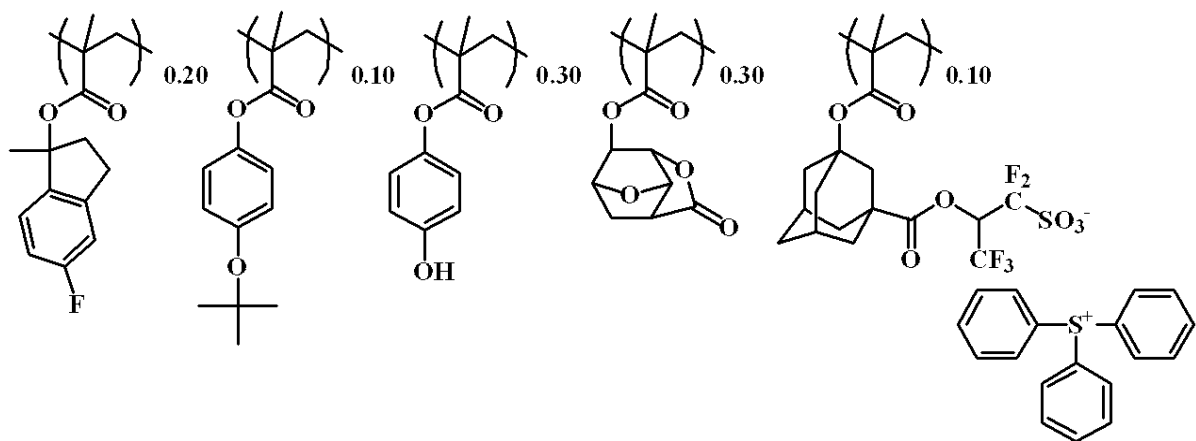
重量平均分子量(Mw)=7,300

分子量分布(Mw/Mn)=1.93

この高分子化合物を(ポリマー28)とする。

【0171】

【化75】



20

30

ポリマー28

【0172】

[ポリマー合成例29]

2 Lのフラスコにモノマー1を4.7 g、メタクリル酸-3-シクロヘキシル-3-シクロペンタンを3.5 g、メタクリル酸4-ヒドロキシフェニルを4.3 g、メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イルを6.7 g、PAGモノマー7を6.7 g、溶剤としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を1.2 g加え、60℃まで昇温後、15時間反応させた。この反応溶液をイソプロピルアルコール1 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。

40

得られた重合体を¹³C, ¹H-NMR、及びGPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比(モル比)

モノマー1:メタクリル酸-3-シクロヘキシル-3-シクロペンタン:メタクリル酸4-ヒドロキシフェニル:メタクリル酸3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-9-イル:PAGモノマー7=0.20:0.15:0.25:0.30:0.10

50

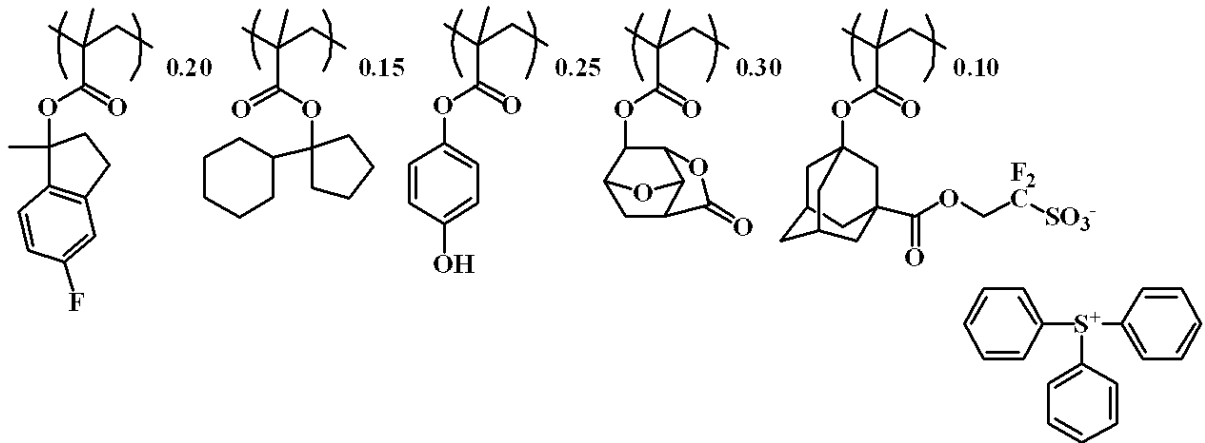
重量平均分子量 (Mw) = 7,400

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.71

この高分子化合物を (ポリマー29) とする。

【0173】

【化76】



10

ポリマー29

【0174】

[比較合成例1]

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比 (モル比)

ヒドロキシスチレン : メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル = 0.70 : 0.30

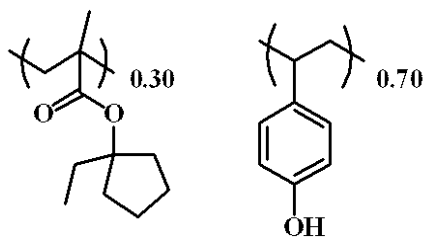
重量平均分子量 (Mw) = 9,300

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.86

この高分子化合物を (比較ポリマー1) とする。

【0175】

【化77】



30

比較ポリマー1

【0176】

[比較合成例2]

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比 (モル比)

ヒドロキシスチレン : メタクリル酸1-ジメチルフェニル = 0.67 : 0.33

重量平均分子量 (Mw) = 8,300

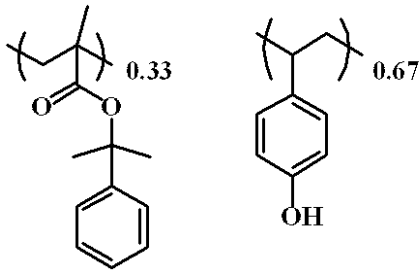
分子量分布 (Mw / Mn) = 1.97

この高分子化合物を (比較ポリマー2) とする。

【0177】

40

【化78】



比較ポリマー2

【0178】

10

[比較合成例3]

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比(モル比)

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸1-ジメチル-2-ナフタレン = 0.72 : 0.28

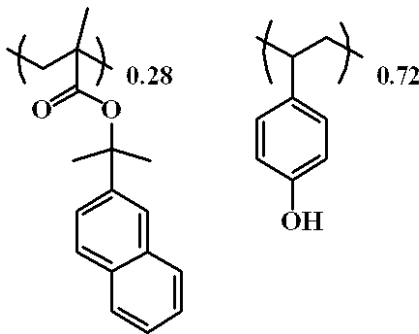
重量平均分子量(Mw) = 8,600

分子量分布(Mw/Mn) = 1.91

この高分子化合物を(比較ポリマー3)とする。

【0179】

【化79】



20

比較ポリマー3

【0180】

[比較合成例4]

30

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比(モル比)

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸1-フェニルエチル = 0.65 : 0.35

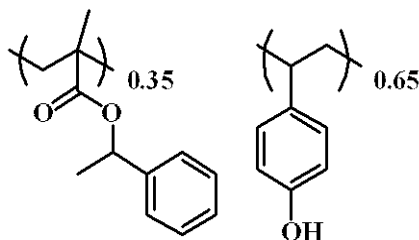
重量平均分子量(Mw) = 8,300

分子量分布(Mw/Mn) = 1.97

この高分子化合物を(比較ポリマー4)とする。

【0181】

【化80】



40

比較ポリマー4

【0182】

[比較合成例5]

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比(モル比)

ヒドロキシスチレン：メタクリル酸テトラヒドロナフタレン-1-イル = 0.70 : 0.30

50

30

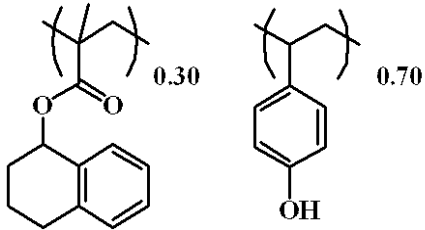
重量平均分子量 (Mw) = 7,200

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.71

この高分子化合物を (比較ポリマー5) とする。

【0183】

【化81】



比較ポリマー5

10

【0184】

[比較合成例6]

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比 (モル比)

ヒドロキスチレン : メタクリル酸インダン - 1 - イル = 0.70 : 0.30

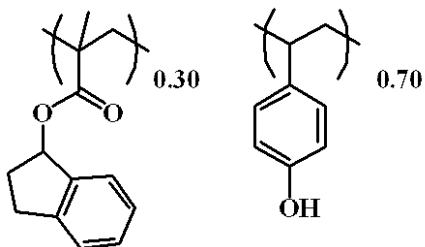
重量平均分子量 (Mw) = 7,300

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.79

この高分子化合物を (比較ポリマー6) とする。

【0185】

【化82】



比較ポリマー6

30

【0186】

[比較合成例7]

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比 (モル比)

ヒドロキスチレン : メタクリル酸 - 1 - メチルインダン - 1 - イル = 0.70 : 0.30

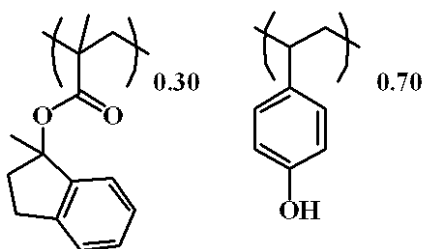
重量平均分子量 (Mw) = 7,600

分子量分布 (Mw / Mn) = 1.73

この高分子化合物を (比較ポリマー7) とする。

【0187】

【化83】



比較ポリマー7

40

【0188】

[比較合成例8]

50

上記ポリマー合成例と同様の方法で下記ポリマーを合成した。

共重合組成比（モル比）

メタクリル酸 1 - エチルシクロペンチルエステル：メタクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル
：メタクリル酸 3 - オキシ - 2, 7 - ジオキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0^{4,8}] ノナン
- 9 - イル：PAG モノマー 3 = 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 30 : 0 . 10

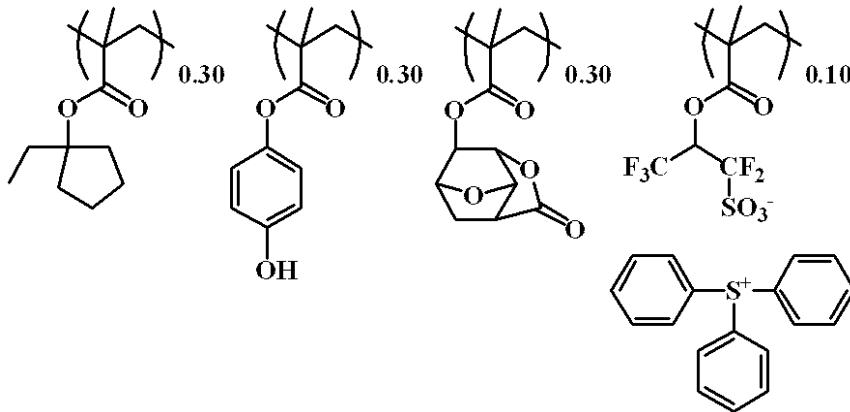
重量平均分子量（Mw）= 7, 900

分子量分布（Mw / Mn）= 1 . 89

この高分子化合物を（比較ポリマー 8）とする。

【 0 1 8 9 】

【 化 8 4 】



10

20

【 0 1 9 0 】

[実施例、比較例]

上記で合成した高分子化合物を用いて、界面活性剤として住友スリーエム（株）製界面活性剤の FC - 4 4 3 0 を 1 0 0 p p m 溶解させた溶剤に表 1, 2 に示される組成で溶解させた溶液を、0 . 2 μ m サイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

表 1, 2 中の各組成は次の通りである。

ポリマー 1 ~ 2 9 : 上記ポリマー合成例 1 ~ 2 9 で得られた高分子化合物

比較ポリマー 1 ~ 8 : 上記比較合成例 1 ~ 8 で得られた高分子化合物

有機溶剤：P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

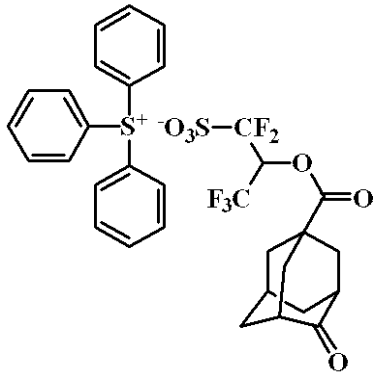
C y H（シクロヘキサノン）

【 0 1 9 1 】

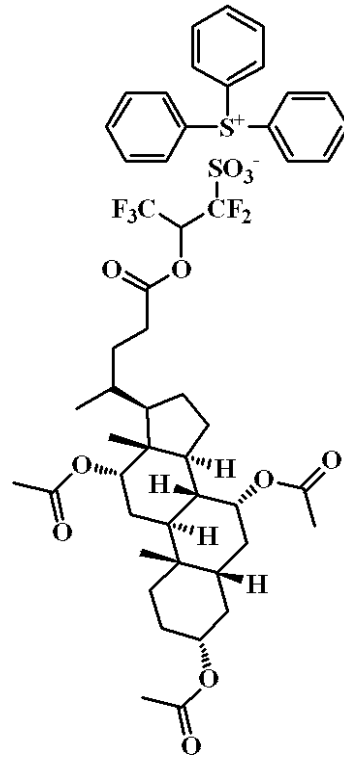
酸発生剤：P A G 1、P A G 2（下記構造式参照）

30

【化 8 5】



PAG 1

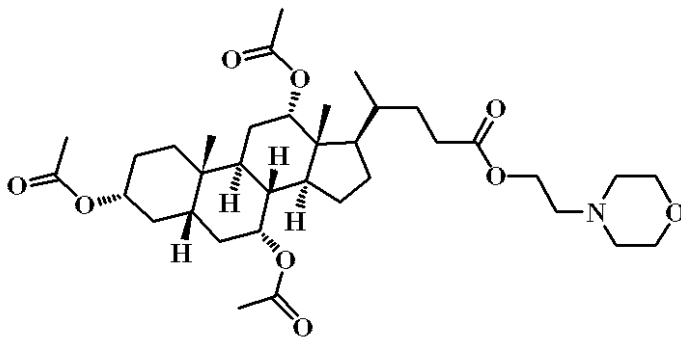


PAG 2

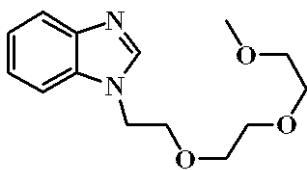
【 0 1 9 2】

塩基性化合物：Amine 1、Amine 2、Amine 3（下記構造式参照）

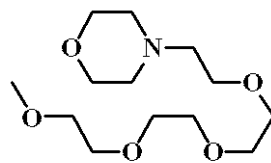
【化 8 6】



Amine 1



Amine 2

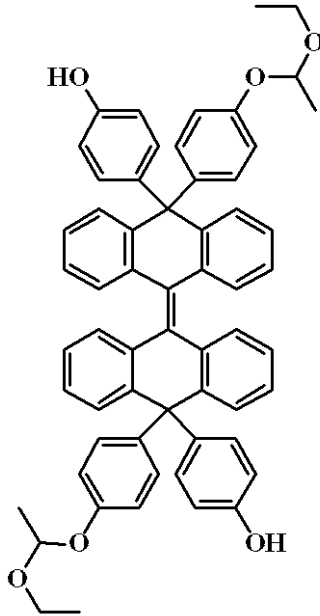


Amine 3

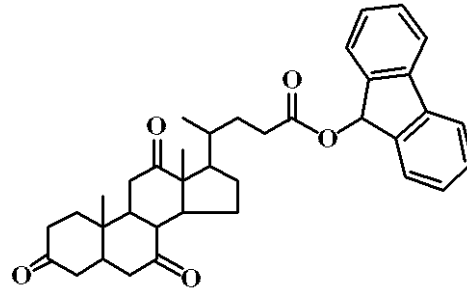
【 0 1 9 3】

溶解制御剤：DRI 1、DRI 2（下記構造式参照）

【化 8 7】



DRI 1



DRI 2

10

【 0 1 9 4 】

20

電子ビーム描画評価

描画評価では、上記で合成した高分子化合物を用いて、表 1, 2 に示される組成で溶解させた溶液を、0.2 μm サイズのフィルターで濾過してポジ型レジスト材料を調製した。

得られたポジ型レジスト材料を HMDS (ヘキサメチルジシラザン) ベーパーブライムされた直径 6 インチの Si 基板上に、クリーントラック Mark 5 (東京エレクトロン(株)製)を用いてスピコートし、ホットプレート上で 110 で 60 秒間プリベークして 100 nm のレジスト膜を作製した。これに、(株)日立製作所製 HL-800D を用いて HV 電圧 50 keV で真空チャンバー内描画を行った。

描画後直ちにクリーントラック Mark 5 (東京エレクトロン(株)製)を用いてホットプレート上で 60 秒間ポストエクスポージャーベーク (PEB) を行い、2.38 質量% の TMAH 水溶液で 30 秒間パドル現像を行い、ポジ型のパターンを得た。

30

得られたレジストパターンを次のように評価した。

120 nm のラインアンドスペースを 1:1 で解像する露光量における、最小の寸法を解像力とし、120 nm LS のラインウイドスラフネス (LWR) を SEM で測定した。

レジスト組成と EB 露光における感度、解像度の結果を表 1, 2 に示す。

【 0 1 9 5 】

【表 1】

ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基 (質量部)	溶解 制御剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	LWR (nm)
ポリマー1 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	26	85	7.0
ポリマー2 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	31	85	7.0
ポリマー3 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	34	85	7.0
ポリマー4 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	39	85	7.2
ポリマー5 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	31	85	6.9
ポリマー6 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	34	85	6.3
ポリマー7 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	34	85	6.4
ポリマー8 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	34	85	6.5
ポリマー9 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	33	85	6.6
ポリマー10 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	33	85	6.0
ポリマー11 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	38	85	6.0
ポリマー12 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	38	90	7.2
ポリマー13 (100)	PAG 1 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	85	40	90	8.0
ポリマー14 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	40	80	5.2
ポリマー15 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	40	82	5.0
ポリマー16 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	36	75	4.3
ポリマー17 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	34	75	4.4
ポリマー18 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	35	70	5.0
ポリマー19 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	34	65	4.7
ポリマー20 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	33	70	4.5
ポリマー21 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	38	70	4.1
ポリマー22 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	39	70	4.4
ポリマー23 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	80	39	70	4.3
ポリマー24 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	75	37	70	4.1
ポリマー25 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	39	70	4.1
ポリマー26 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	70	37	65	4.1

10

20

30

40

【表 2】

ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基 (質量部)	溶解 制御剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	PEB温度 (°C)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	LWR (nm)
ポリマー27 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	80	41	65	4.2
ポリマー28 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	38	65	4.2
ポリマー16 (100)	—	Amine 2 (0.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	43	75	4.3
ポリマー16 (100)	—	Amine 3 (0.7)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	45	75	4.4
ポリマー16 (100)	—	Amine 1 (1.5)	DRI 1 (10)	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	31	80	4.1
ポリマー16 (100)	—	Amine 1 (1.5)	DRI 2 (10)	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	34	80	4.1
ポリマー29 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	85	40	80	4.5
比較 ポリマー1 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	90	25	110	7.2
比較 ポリマー2 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	80	30	120	7.9
比較 ポリマー3 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	80	45	100	8.8
比較 ポリマー4 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	95	55	95	8.5
比較 ポリマー5 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	90	42	95	7.9
比較 ポリマー6 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	90	45	95	8.2
比較 ポリマー7 (100)	PAG 2 (10)	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA (2,000)	80	32	95	7.9
比較 ポリマー8 (100)	—	Amine 1 (1.5)	—	PGMEA(500) CyH(1,500)	90	52	80	5.3

10

20

30

【0197】

耐ドライエッチング性評価

耐ドライエッチング性の試験では、上記各ポリマー2gをシクロヘキサノン10gに溶解させて0.2 μm サイズのフィルターで濾過したポリマー溶液をSi基板にスピコートで成膜し、300nmの厚さの膜にし、以下のような条件で評価した。

40

CHF₃/CF₄系ガスでのエッチング試験：

東京エレクトロン(株)製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を測定し、1分あたりのエッチング速度を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	1,000W
ギャップ	9mm
CHF ₃ ガス流量	30ml/min
CF ₄ ガス流量	30ml/min

50

Ar ガス流量 100 ml / min
時間 60 sec

この評価では、膜厚差の少ないもの、即ち減少量が少ないものがエッチング耐性があることを示している。

耐ドライエッチング性の結果を表3に示す。

【0198】

【表 3】

	CHF ₃ /CF ₄ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
ポリマー1	95
ポリマー2	103
ポリマー3	103
ポリマー4	107
ポリマー5	94
ポリマー6	103
ポリマー7	100
ポリマー8	91
ポリマー9	94
ポリマー10	95
ポリマー11	95
ポリマー12	94
ポリマー13	84
ポリマー14	94
ポリマー15	97
ポリマー16	98
ポリマー17	96
ポリマー18	92
ポリマー19	91
ポリマー20	98
ポリマー21	100
ポリマー22	101
ポリマー23	98
ポリマー24	96
ポリマー25	96
ポリマー26	95
ポリマー27	93
ポリマー28	92
ポリマー29	91
比較ポリマー1	122
比較ポリマー2	110
比較ポリマー3	95
比較ポリマー4	111
比較ポリマー5	100
比較ポリマー6	103
比較ポリマー7	111
比較ポリマー8	116

10

20

30

40

【0199】

表1, 2の結果より、本発明に係る高分子化合物を用いたレジスト材料は、十分な解像

50

力と感度とエッジラフネスを満たし、ポリマー型の酸発生剤を共重合した場合は、従来型の酸不安定基を用いても解像性能とエッジラフネスの性能が一段向上し、ポリマー型の酸発生剤を含まない本発明の実施例よりも優れる場合があるが、本発明の酸不安定基に酸発生剤を共重合することによる相乗効果によって極めて優れた解像性能と小さなエッジラフネスを示した。また、表3の結果より、エッチング後の膜厚差が小さいことから優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 幸士

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開2011-158891(JP,A)

特開2010-122579(JP,A)

特開2011-178988(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

C08C 19/00-19/44

C08F 6/00-246/00

C08F 301/00

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