(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年2月24日(24.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/039212 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/38 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/030330

(22) 国際出願日： 2021年8月19日(19.08.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-139195 2020年8月20日(20.08.2020) JP

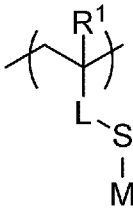
(71) 出願人: 東洋合成工業株式会社(**TOYO GOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2720012 千葉県市川市上妙典１６０３番地 Chiba (JP). 国立大学法人大阪大学(**OSAKA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 榎本 智至(**ENOMOTO, Satoshi**); 〒2720012 千葉県市川市上妙典１６０３番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP). 古澤 孝弘(**KOZAWA, Takahiro**); 〒5650871 大阪府吹田市山田丘１番１号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 町田 康平(**MACHIDA, Kohei**); 〒2720012 千葉県市川市上妙典１６０３番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: ＳＫ特許業務法人, 外(**SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM** et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾３－１２－４０ 広尾ビル４階 Tokyo (JP).

(54) **Title:** POLYMER, RESIST COMPOSITION CONTAINING SAID POLYMER, METHOD FOR MANUFACTURING MEMBER USING SAME, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR FORMING REVERSAL PATTERN

(54) 発明の名称： ポリマー、該ポリマーを含有するレジスト組成物、それを用いた部材の製造方法、パターン形成方法及び反転パターンの形成方法



（１）

(57) **Abstract:** Provided are: a polymer used in a resist composition which has high absorption efficiency and which is superior in the characteristics of sensitivity, resolution, and pattern performance, and whereby the effects of decreased sensitivity and worsening of pattern roughness that occur due to a decrease in energy application density are mitigated in patterning formed by particles and irradiation with electromagnetic waves or a particle beam having high photon energy; a resist composition containing the polymer; and a method for manufacturing a member using the polymer and the resist composition. The polymer includes: a unit A that has an onium salt structure and generates acid by irradiating a particle beam or an electromagnetic wave; and a unit B having a structure that bonds as a result of acid catalyst reaction. The unit A is indicated by formula (1). (In general formula (1), R^1 is any one selected from the group consisting of a hydrogen atom, a linear, branched, or cyclic C1–6 alkyl group, and a linear, branched, or cyclic C1 – 6 alkenyl group. At least one hydrogen atom in an alkyl group or alkenyl group in R^1 can be substituted with a substituent. L is any one selected from the group consisting of a direct bond, a carbonyl oxy group, a carbonyl amino group, a phenylene diyl group, a naphthalene diyl group, a phenylene diyl oxy group, a naphthalene diyl oxy group, a phenylene diyl carbonyl oxy group, a naphthalene diyl carbonyl oxy group, a phenylene diyl oxy carbonyl group, and a naphthalene diyl oxy carbonyl group. Sp is a direct bond, a linear, branched, or cyclic C1 – 6 alkylene group that may have a substituent, or a linear, branched, or cyclic C1–6 alkenylene group that may have a substituent. At least one methylene group among the Sp can be substituted by a divalent heteroatom-containing group. M^+ represents a sulfonium ion or an iodonium ion. X^- represents a monovalent anion having an organic

WO 2022/039212 A1

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

group including at least one selected from the group consisting of a hydroxyl group and a sulfonyl group.)

(57) 要約：粒子及び光子エネルギーの高い粒子線又は電磁波の照射により形成するパターニングにおいて、エネルギー付与密度が低下することで生じる感度の低下とパターンラフネスの悪化の影響を緩和し、吸収効率が大きく、感度、解像度及びパターン性能の特性に優れたレジスト組成物に用いられるポリマー、該ポリマーを含有するレジスト組成物、並びに、それらを用いた部材の製造方法を提供する。 オニウム塩構造を有し、粒子線又は電磁波の照射により酸を発生するユニットＡと、酸触媒反応により結合する構造を有するユニットＢと、を含み、前記ユニットＡが下記式（１）で示されるポリマーとする。（前記一般式（１）中、 R^1は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキル基；及び、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、該R^1中の前記アルキル基及びアルケニル基中の少なくとも１つの水素原子が置換基で置換されていてもよく、 Ｌは、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、フェニレンジイル基、ナフタレンジイル基、フェニレンジイルオキシ基、ナフタレンジイルオキシ基、フェニレンジイルカルボニルオキシ基、ナフタレンジイルカルボニルオキシ基、フェニレンジイルオキシカルボニル基及びナフタレンジイルオキシカルボニル基からなる群より選択されるいずれかであり、 Ｓｐは、直接結合；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキレン基；及び置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニレン基；のいずれかであり、上記Ｓｐ中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、 M^+はスルホニウムイオン又はヨードニウムイオンであり、 X^-は、ヒドロキシル基及びスルファニル基からなる群より選択される少なくとも１つを含む有機基を有する１価のアニオンである。）

明　細　書

発明の名称 ：

ポリマー、該ポリマーを含有するレジスト組成物、それを用いた部材の製造方法、パターン形成方法及び反転パターンの形成方法

技術分野

[0001] 本発明のいくつかの態様は、レジスト組成物に用いられるポリマーに関する。また、本発明のいくつかの態様は、上記ポリマーを含有するレジスト組成物、該レジスト組成物を用いた部材の製造方法、パターン形成方法及び反転パターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、フォトレジストを用いるフォトリソグラフィ技術を駆使して、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）及び有機ＥＬディスプレイ（ＯＬＥＤ）等の表示装置の製造並びに半導体素子の形成が盛んに行われている。上記の電子部品や電子製品のパッケージ等には、活性エネルギー線として波長３６５ｎｍのｉ線、それより長波長のh線（４０５ｎｍ）及びｇ線（４３６ｎｍ）等の光が広く用いられている。

[0003] デバイスの高集積化が進み、リソグラフィ技術の微細化に対する要求が高まっており、ＫｒＦエキシマレーザ（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザ（波長１９３ｎｍ）、極短紫外線（ＥＵＶ、波長１３．５ｎｍ）及び電子線（ＥＢ）のような非常に波長の短い光が露光に使用される傾向にある。これらの波長の短い光、特にＥＵＶ又は電子線を用いたリソグラフィ技術はシングルパターニングでの製造が可能であることから、ＥＵＶ又は電子線等に対し高い感応性を示すレジスト組成物の必要性は、今後更に高まると考えられる。

[0004] 露光光源の短波長化に伴い、レジスト組成物には、露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性のリソグラフィ特性の向上が求められている。このような要求を満たすレジスト組成物として化学増幅型レ

ジストが知られている（特許文献１）。

しかしながら、従来の化学増幅型レジストにおいては、レジストの解像線幅が微細化するにつれて、レジストパターン倒れ及びラインパターンのラインエッジラフネス（ＬＷＲ）の低減を十分に抑制することは難しい。

[0005] レジストのＬＷＲの低減及び高解像度化を達成するために、酸発生剤として分子量が大きく嵩高い酸アニオンやポリマーに結合した酸アニオンを有するものを用いることで熱による酸の拡散を低減する方法が知られている。（特許文献２、３）

[0006] レジストパターン倒れを抑制するために、ネガ型化学増幅型レジストにおいては架橋密度を上げることが提案されている。しかし、現像時に膨潤してブリッジ等のディフェクトが発生することがあり、解像度及びパターン性能を維持して高い感度で架橋密度を上げることは難しい。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平９－９０６３７号公報

特許文献2：特開２０１１－５３６２２号公報

特許文献3：特開２０１０－２７６９１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明のいくつかの態様は、粒子線又は電磁波、特に電子線又はＥＵＶ等の照射により酸発生剤から生じる酸を利用するだけではなく、酸触媒反応と同時に電子線又はＥＵＶ等の照射により起こる反応を直接利用することで、酸拡散を大幅に抑制して解像度及びパターン性能の特性に優れたレジスト組成物に用いるポリマーを提供することを課題とする。

本発明のいくつかの態様は、上記ポリマーを含有するレジスト組成物、該レジスト組成物を用いた部材の製造方法、パターン形成方法及び反転パターンの形成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ヒドロキシル基及びスルファニル基からなる群より選択される少なくとも１つを有する１価の有機基をアニオンに有する特定のオニウム塩構造を有するユニットＡと、特定の構造を有するユニットＢと、を含むポリマーをレジスト組成物のポリマーとして用いることで、高感度であり且つラインワイズラフネス（ＬＷＲ）を抑制できることを見出し、本発明のいくつかの態様を完成するに至った。

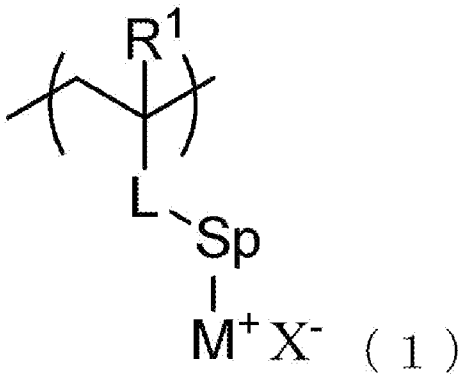
より詳しくは、上記ポリマーを含むレジスト組成物は粒子線又は電磁波等を照射されることで以下となることを知見として得た。まず、上記ユニットＡが分解しイオン性から非イオン性となる大きな極性変換が起こる。それと共に、上記ユニットＡの分解により酸を発生し、その発生した酸により、上記ユニットＢが有するヒドロキシル基同士、及び／又は、上記ユニットＡと上記ユニットＢとの間で分子内架橋反応が起こる。上記ユニットＡが有するオニウム塩構造のアニオンが、ヒドロキシル基又はスルファニル基を含む有機基を有するアニオンであることで、上記アニオンの一部が該アニオン中のヒドロキシル基若しくはスルファニル基と上記ユニットＢと酸触媒反応によって結合してポリマーに取り込まれ、ポリマーアニオンの酸となる。そのため、上記ポリマーを含むレジスト組成物は、酸拡散を抑制でき、高感度であり且つラインワイズラフネス（ＬＷＲ）を抑制できる。

[0010] 上記課題を解決する本発明の一つの態様は、ヒドロキシル基及びスルファニル基からなる群より選択される少なくとも１つを有する１価の有機基をアニオンに有する特定のオニウム塩構造を有し、粒子線又は電磁波照射により酸を発生するユニットＡと、酸触媒反応により結合する構造を有するユニットＢと、を含むポリマーである。

なお、上記ユニットＡは下記式（１）で示される。

[0011]

[化1]



（１）

[0012] （上記一般式（１）中、R^1は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキル基；及び、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、該R^1中の上記アルキル基及びアルケニル基中の少なくとも１つの水素原子が置換基で置換されていてもよく、

Ｌは、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、フェニレンジイル基、ナフタレンジイル基、フェニレンジイルオキシ基、ナフタレンジイルオキシ基、フェニレンジイルカルボニルオキシ基、ナフタレンジイルカルボニルオキシ基、フェニレンジイルオキシカルボニル基及びナフタレンジイルオキシカルボニル基からなる群より選択されるいずれかであり、

Ｓｐは、直接結合；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキレン基；及び置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニレン基；のいずれかであり、上記Ｓｐ中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

M^+はスルホニウムイオン又はヨードニウムイオンであり、

X^-は、ヒドロキシル基及びスルファニル基からなる群より選択される少なくとも１つを有する１価の有機基をアニオンに有する１価のアニオンである。）

[0013] 本発明の一つの態様は、上記ポリマーを含有するレジスト組成物である。

また、本発明の一つの態様は、上記レジスト組成物を用いて基板上にレジ

スト膜を形成するレジスト膜形成工程と、粒子線又は電磁波を用いて、上記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、を含む部材の製造方法である。

[0014] 本発明の一つの態様は、上記レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、粒子線又は電磁波を用いて、上記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、を含むパターン形成方法である。

[0015] 本発明の一つの態様は、上記レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、粒子線又は電磁波を用いて、上記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、上記フォトレジストパターンの少なくとも凹部を被覆するように反転パターン用組成物を塗布して得られた塗膜をエッチングして上記フォトレジストパターン表面を露出させる工程と、上記露出したレジストパターン表面部分の上記レジスト膜を除去して反転パターンを得る工程と、を含む反転パターンの形成方法である。

発明の効果

[0016] 本発明のいくつかの態様に係るポリマーは、レジスト組成物として用いたときに、粒子線又は電磁波等の照射により分解してイオン性から非イオン性となる事で生じる極性変換に加えて、同時に酸を発生する。その発生した酸により、上記ユニットＢが有するヒドロキシル基同士、及び／又は、上記ユニットＡと上記ユニットＢとの間で分子内架橋反応が起こる。また、発生する酸のアニオンがヒドロキシル基及びスルファニル基の少なくともいずれかを有することでポリマー内のユニットＢと反応しポリマーアニオンの酸となる。そのため、嵩高いアニオンを用いなくともこのポリマーアニオンの酸を利用することで酸拡散を抑制したポリマーの分子内架橋反応とすることができる。

それにより、本発明のいくつかの態様に係るポリマーを用いてパターン形成をすると、感度及びラインエッジラフネス（ＬＷＲ）の特性に優れる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明において、「粒子線又は電磁波」とは、電子線及び極端紫外線だけでなく、紫外線等を含むが、好ましくは電子線又は極端紫外線である。

本発明において、「粒子線又は電磁波照射」とは、ポリマーの少なくとも一部を粒子線又は電磁波に照射することである。粒子線又は電磁波にポリマーの一部が照射されることでポリマーの特定部分が励起又はイオン化され、活性種が生じる。該活性種により上記ユニットの一部が分解するか、該活性種が上記ユニットに付加するか、及び、該活性種により上記ユニットの水素が脱離されるか等の少なくともいずれかの２次反応を起こし、ラジカル又は酸が発生する。ここで「活性種」とは、ラジカルカチオン、ラジカル及び電子等のことである。

以下、本発明について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0018] ＜１＞ポリマー

本発明のいくつかの態様であるポリマーは、特定のオニウム塩構造を有する酸を発生するユニットＡと、酸触媒反応により結合する構造を有するユニットＢと、を含むポリマーである。

[0019] 上記ユニットＡ及び上記ユニットＢを含むポリマーは、ポリマーの少なくとも一部に粒子線又は電磁波を照射することで、上記ユニットＡの還元により上記ユニットＡからアニオンと第１ラジカルとが発生する。発生したアニオンの一部はプロトンと結合することで酸となる。酸が触媒となって、上記ユニットＢ同士、及び／又は、上記ユニットＡと上記ユニットＢとの間の反応によりエーテル又はチオエーテル化することで架橋反応が起こり得る。さらに、上記ユニットＢ以外のユニットがヒドロキシル基及びスルファニル基のうち少なくとも１つを有する場合、該ユニットのヒドロキシル基及びスルファニル基のうち少なくとも１つと、上記ユニットＢ及び/又は上記ユニット

Ａのヒドロキシル基及びスルファニル基の少なくとも１つとの間でも架橋反応が起こり得る。

上記発生した酸アニオン又はユニットＡのアニオンの一部は、上記酸により該アニオンのヒドロキシル基及びスルファニル基のうち少なくとも１つと上記ユニットＢとで結合し、ポリマー酸となり得る。

[0020] また、ユニットＡより生じた第１ラジカルは、第１ラジカル同士、及び／又は、ラジカルを発生するユニットをポリマーに含む場合に発生する第２ラジカルと上記第１ラジカル同士とが結合を形成し、上記ユニットＡ同士、及び／又は、上記ユニットＡとラジカルを発生するユニット（例えば後述のユニットＣ）との間で分子内架橋反応が起こり得る。上記酸により該アニオンのヒドロキシル基及びスルファニル基のうち少なくとも１つと上記ユニットＢとの結合が形成されることによって、酸拡散を抑制することができるため上記ポリマーはＬＷＲ特性に優れる。

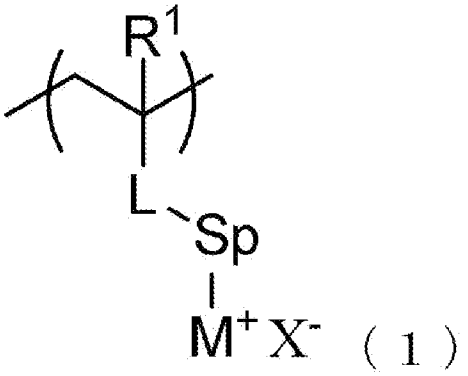
[0021]（ユニットＡ）

上記ユニットＡとしては、特定のオニウム塩構造を有する。具体的には、該オニウム塩構造は、ポリマーの少なくとも一部に粒子線又は電磁波を照射することにより極性変換するものであり、且つ、オニウム塩のアニオン部分にヒドロキシル基及びスルファニル基のうち少なくとも１つを含む有機基を有することが好ましい。すなわち、オニウム塩構造としては、アニオン部分にヒドロキシル基及びスルファニル基のうち少なくとも１つを有し、且つ、オニウム塩の還元により酸を発生させるものであれば特に制限はない。具体的には、例えば、下記式（１）で示されるものが挙げられる。

本発明において、「極性変換」とは、粒子線又は電磁波の照射により、直接的に又は間接的に、イオン性から非イオン性に極性が変化することを示す。

[0022]

[化2]



（１）

[0023] 上記一般式（１）中、M^+はスルホニウムイオン又はヨードニウムイオンであり、X^-は、ヒドロキシル基及びスルファニル基からなる群より選択される少なくとも１つを含む有機基を有する１価のアニオンである。

[0024] Ｌは、ポリマーを構成する主鎖と上記オニウム塩構造とを結合できれば特に制限はないが、例えば、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、フェニレンジイル基、ナフタレンジイル基、フェニレンジイルオキシ基、ナフタレンジイルオキシ基、フェニレンジイルカルボニルオキシ基、ナフタレンジイルカルボニルオキシ基、フェニレンジイルオキシカルボニル基及びナフタレンジイルオキシカルボニル基からなる群より選択されるいずれかが挙げられる。

Ｌとしては、容易に合成できる点からカルボニルオキシ基等が好ましい。

[0025] Ｓｐは、上記Ｌと上記オニウム塩とのスペーサーとなり得るものであれば特に制限はないが、例えば、直接結合；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキレン基；及び置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニレン基；のいずれかであり、上記Ｓｐ中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

[0026] Ｓｐの炭素数１～６の直鎖アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、ｎ－ブチレン基、ｎ－ペンチレン基及びｎ－ヘキシレン基等が挙げられる。

Ｓｐの炭素数１～６の分岐アルキレン基としては、イソプロピレン基、イソブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、イソペンチレン基、ｔｅｒｔ－ペンチレン基、２－エチルヘキシレン基等が挙げられる。

[0027] Ｓｐの炭素数１～６の環状のアルキレン基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基及びシクロヘキシレン基等が挙げられる。

Ｓｐ中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。２価のヘテロ原子含有基としては、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－ＮＨ－、－ＮＨ－、－Ｎ（R^{Sp}）－、－Ｎ（Ar^{Sp}）－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－SO_2－等からなる群より選ばれる基等が挙げられる。上記R^{Sp}としては、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキル基が挙げられ、Ar^{Sp}としては、フェニル基及びナフチル基等の炭素数１２以下のアリール基が挙げられる。なお、上記Ｓｐのアルキレン基の炭素数は、Ｓｐが有してもよい置換基の炭素数は含まない。

[0028] Ｓｐが有してもよい置換基（以下、「第１の置換基」ともいう）としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；直鎖又は環状の炭素数１～１２のアルキル基；該アルキル基の少なくとも１つのメチレン基に代えて－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－ＮＨ－、－ＮＨ－、－Ｎ（R^{Sp}）－、－Ｎ（Ar^{Sp}）－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－SO_2^-からなる群より選ばれる１種のヘテロ原子含有基を骨格に含んだアルキル基；アリール基；及びヘテロアリール基等が挙げられる。

Ｓｐの第１の置換基としてのアルキル基、ヘテロ原子含有基を骨格に含んだアルキル基としては、上記Ｓｐのアルキレン基が１価となったアルキル基が挙げられる。

Ｓｐの第１の置換基としてのアリール基としては、上記Ar^{Sp}と同様のも

のが挙げられる。

Ｓｐの第１の置換基としてのヘテロアリール基としては、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン及びピラジン等の骨格を有する基が挙げられる。

Ｓｐは、直接結合でもよいが、ユニットＡ同士がラジカル再結合する点及びユニットＢ同士が架橋反応する点等から、分子が動きやすいようにスペーサー構造となるものが好ましい。好ましくは、アルキレン基、アルキレンオキシ基及びアルキレンカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0029] Ｒ[1]は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキル基；及び、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、該Ｒ[1]中の上記アルキル基及びアルケニル基中の少なくとも１つの水素原子が置換基で置換されていてもよい。Ｒ[1]が有してもよい置換基は、上記第１の置換基と同様のものが挙げられる。

[0030] Ｒ[1]の炭素数１～６の直鎖アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基及びｎ－ヘキシル基等が挙げられる。

Ｒ[1]の炭素数１～６の分岐アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、２－エチルエキシル基等が挙げられる。

Ｒ[1]の炭素数１～６の環状のアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0031] Ｒ[1]の直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基としては、上記に示す直鎖アルキル基、分岐アルキル基及び環状アルキル基の炭素－炭素一重結合の少なくとも１つが、炭素－炭素二重結合に置換されたものが挙げられる。

また、Ｒ[1]の上記アルキル基及びアルケニル基中の少なくとも１つの水素原子がフッ素原子に置換されたフッ化アルキル基及びフッ化アルケニル基であってもよい。全部の水素原子が上記第１の置換基で置換されたものであって

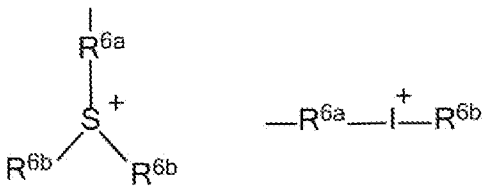
もよい。フッ化アルキル基としては、トリフルオロメチル基等が好ましい。

[0032] 上記ユニットＡとして好ましくは、上記式（１）においてR^1が水素原子又は直鎖のアルキル基であり、Ｌがカルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基又はフェニレンジイル基であるものが挙げられる。

また、上記ユニットＡとして、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、Ｓｐが直接結合であり、R^1はメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びアリール基の少なくともいずれかを有するユニットはＬＷＲの観点から好ましい。上記第１の置換基を有するR^1として特に好ましいのは、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ハロゲン化メチル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等）及びベンジル基等が挙げられる。

[0033] M^+としては、Ｓｐに結合する結合手を有するスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンであり、具体的には、下記一般式（ａ１）及び（ａ２）に示されるもの等が挙げられる。

[0034] [化3]



（ａ１） （ａ２）

[0035] 上記一般式中、R^{6a}は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキレン基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニレン基；置換基を有していてもよい炭素数６～１４のアリーレン基；置換基を有していてもよい炭素数４～１２のヘテロアリーレン基；及び直接結合；からなる群より選択されるいずれかである。

R^{6a}の直鎖、分岐又は環状のアルキレン基としては、上記Ｓｐのアルキレン基と同様のものが挙げられる。

R^{6a}の直鎖、分岐又は環状のアルケニレン基としては、上記Ｓｐのアルケニ

レン基と同様のものが挙げられる。

[0036] R^{6a}の炭素数６～１４のアリーレン基としては、フェニレン基及びナフチレン基等が挙げられる。

R^{6a}の炭素数４～１２のヘテロアリーレン基としては、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、プリン、キノリン、イソキノリン、クロメン、チアントレン、ジベンゾチオフェン、フェノチアジン、フェノキサジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン及びカルバゾール等の骨格を有する２価の基等が挙げられる。

R^{6b}のアルキル基、アルケニル基、アリール基及びヘテロアリール基としては、上記R^{6a}のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基が１価となったものが挙げられる。

[0037] R^{6a}及びR^{6b}の置換基としては、上記Ｓｐが有してもよい第１の置換基と同様の置換基が等が挙げられる。

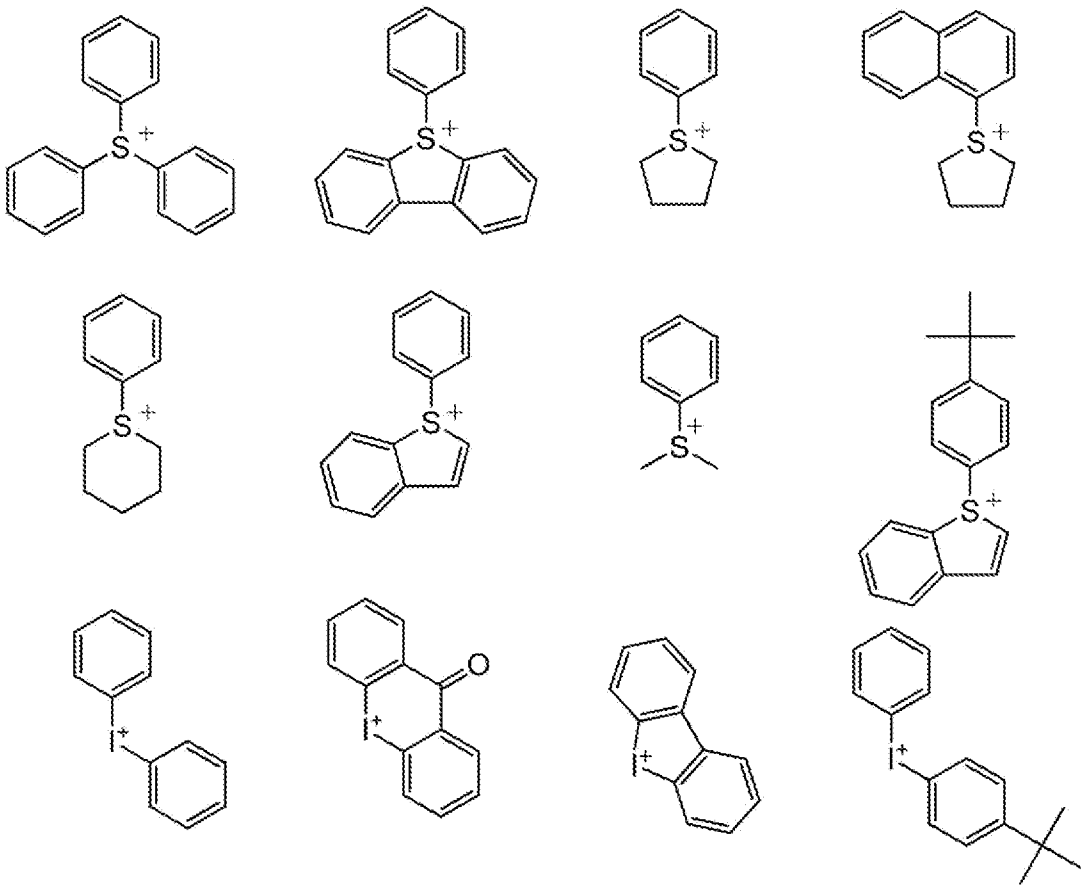
上記式（ａ１）において、R^{6a}及び２つのR^{6b}のうちのいずれか２つが、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合している硫黄原子と共に環構造を形成してもよい。

上記２価の窒素原子含有基としては、上記２価のヘテロ原子含有基のうち、窒素原子を含有するものが挙げられ、具体的には、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－ＮＨ－、－ＮＨ－、－Ｎ（R^{Sp}）－及び－Ｎ（Ar^{Sp}）－等が挙げられる。

[0038] M^+としてのスルホニウムカチオンとしては、例えば下記に示される構造を有し、いずれかの位置で上記Ｓｐと結合する結合手を有するものが挙げられる。なお、下記に示す化合物は、上記R^{6a}及びR^{6b}に相当する部分に第１の置換基と同様の置換基を有していてもよい。

[0039]

[化4]



[0040] X^-は、ヒドロキシル基及びスルファニル基のうち少なくとも１つを含む有機基を有する１価のアニオンである。

上記ヒドロキシル基は、１級アルコール、２級アルコール及び３級アルコールからなる群より選択されるいずれか由来であり、スルファニル基は、１級チオール、２級チオール及び３級チオールからなる群より選択されるいずれか由来であることが好ましい。

上記ヒドロキシル基は、上記ユニットＢと結合する上で立体的観点から、１級アルコール、２級アルコール、１級チオール及び２級チオールからなる群より選択されるいずれか由来であることがより好ましい。

酸触媒によるユニットＢとの反応性の点から、上記水酸基はフェノール性水酸基でないことが好ましい。

[0041] X^-は、ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルサルフェートアニオン；ヒドロキシル基及びはスルファニル基を少なくと

も１つ有するアリールサルフェートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルスルホネートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアリールスルホネートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルカルボキシレートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアリールカルボキシレートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するジアルキルスルホニルイミドアニオン；及びヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するトリアルキルスルホネートメチドアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するテトラキスフェニルボレートアニオン；からなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。

[0042] また、X^-中のアルキル基及びアリール基の水素原子の少なくとも１つがフッ素原子、及び／又はヨウ素原子に置換されていてもよいが、上記ユニットＢと結合する上で反応性の観点からフッ素原子及びヨウ素原子の置換が少ない方が好ましい。

X^-は、ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルスルホネートアニオン又はヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアリールスルホネートアニオンのいずれかであることがより好ましい。なお、上記アルキルスルホネートアニオンのアルキル基及び上記アリールスルホネートアニオンのアリール基が有する水素原子の少なくとも１つはフッ素原子に置換されていてもよい。

[0043] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するアルキルサルフェートアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルサルフェートアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

アルキルサルフェートアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0044] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するアリールサルフェートアニオ

ンとしては、炭素数４～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するアリールサルフェートアニオンとしては、炭素数４～１２が好ましい。

アリールサルフェートアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0045] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するアルキルスルホネートアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルスルホネートアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

アルキルスルホネートアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0046] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するアリールスルホネートアニオンとしては、炭素数４～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するアリールスルホネートアニオンとしては、炭素数４～１２が好ましい。

アリールスルホネートアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0047] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するアルキルカルボキシレートアニオンとしては、炭素数２～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルカルボキシレートアニオンとしては、炭素数２～１２が好ましい。

アルキルカルボキシレートアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0048] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するアリールカルボキシレートアニオンとしては、炭素数５～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するアリールカルボキシレートアニオンとしては、炭素数５～１２が好ましい。

アリールカルボキシレートアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基

とを複数有してもよい。

[0049] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するジアルキルスルホニルイミドアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するジアルキルスルホニルイミドアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

ジアルキルスルホニルイミドアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0050] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するトリアルキルスルホネートメチドアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

上記スルファニル基を少なくとも１つ有するトリアルキルスルホネートメチドアニオンとしては、炭素数１～１２が好ましい。

トリアルキルスルホネートメチドアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0051] 上記ヒドロキシル基を少なくとも１つ有するテトラキスフェニルボレートアニオンとしては、炭素数２５～３０が好ましい。

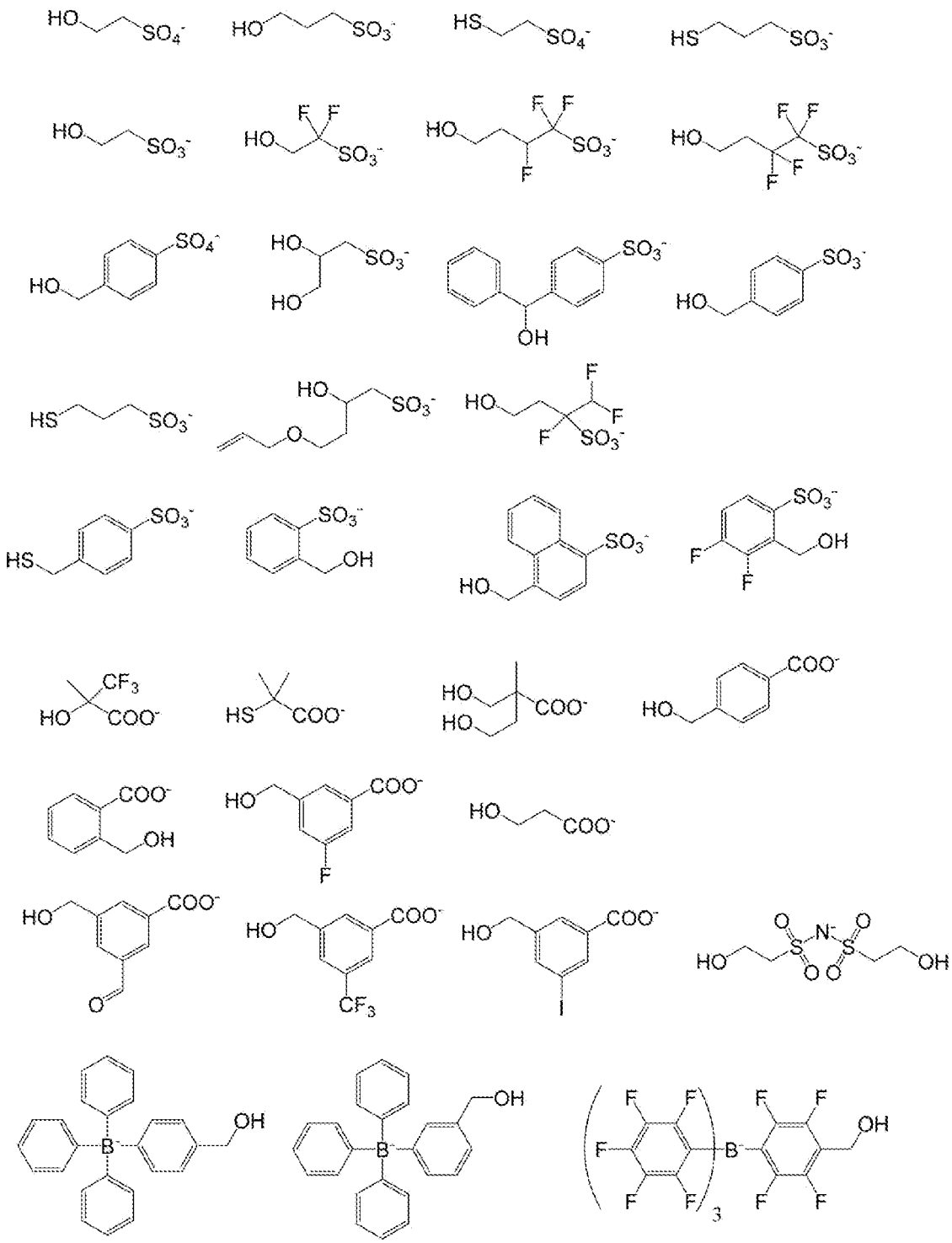
上記スルファニル基を少なくとも１つ有するテトラキスフェニルボレートアニオンとしては、炭素数２５～３０が好ましい。

テトラキスフェニルボレートアニオンは、ヒドロキシル基とスルファニル基とを複数有してもよい。

[0052] 上記X^-としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

[0053]

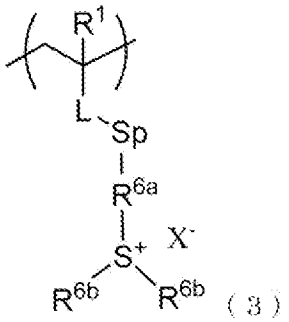
[化5]



[0054] 上記ユニットＡとして、下記式（３）で示されるものが好ましい。

[0055]

[化6]



(3)

[0056] 上記一般式（IV）中、Ｌ、Ｓｐ及びＸ⁻は、上記一般式（１）のＬ、Ｓｐ及びＸ⁻のそれぞれと同様であり、R^{6a}及びR^{6b}は、上記一般式（ａ１）のR^{6a}及びR^{6b}のそれぞれと同様である。

[0057] また、本発明の一つの態様であるポリマーは、上記一般式（１）のM^+X^-が下記一般式（１１）又は下記式（１２）で示されるいずれかのオニウム塩構造であるユニットＡを有することが好ましい。この構成のポリマーをレジスト組成物に用いるときに、上記粒子線又は電磁波（以下、「第１活性エネルギー線」ともいう）の照射後に上記第１活性エネルギー線よりも低いエネルギーである第２活性エネルギー線を露光することが好ましい。上記第２活性エネルギーは紫外線又は可視光等であることが好ましい。アセタール部位又はチオアセタール部位（以下、「アセタール部位又はチオアセタール部位」を「（チオ）アセタール部位」ともいう）を有する特定のオニウム塩構造を有するユニットＡと、酸触媒反応により結合する構造を有するユニットＢと、を含むポリマーをレジスト組成物のポリマーとして用い、上記ポリマーを有するレジスト組成物に上記第１活性エネルギー線を照射することで、上記ユニットＡのオニウム塩構造が分解し酸が発生する。この酸を触媒として上記第１活性エネルギー線が照射された上記組成物中の上記ユニットＡのオニウム塩構造が（チオ）アセタール部位を持つ場合、酸により構造変化することで上記第２活性エネルギー線に吸収を持つケトン誘導体へ変換される。上記ケトン誘導体が生成した上記組成物に、上記第２活性エネルギー線を露光することで、高効率で酸が発生し、高感度化する。

[0058] 本発明のひとつの態様であるポリマーに係るユニットＡにおいて、上記一

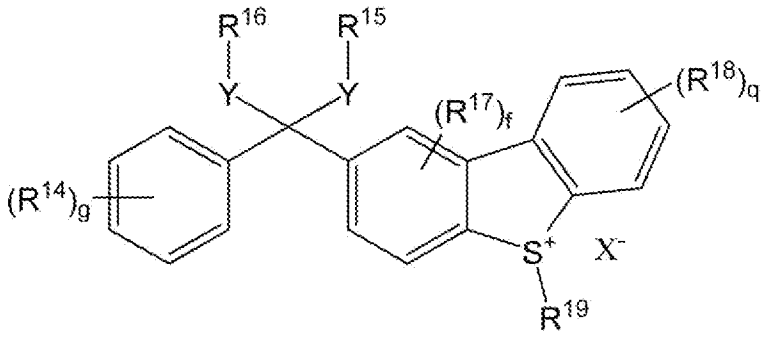
般式（１１）及び（１２）のオニウム塩が、（チオ）アセタール部位とジベンゾチオフェニウム骨格との特定の構造を有することで、上記第１活性エネルギー線に対する分解効率が高く、且つ、上記第１活性エネルギー線照射後の上記第２活性エネルギー線照射に対して高い吸収を有する。

また、本発明のひとつの態様であるポリマーに係るユニットＡのオニウム塩構造が上記一般式（１１）及び（１２）で示されるオニウム塩構造の場合、ユニットＡは紫外線又は可視光等の上記第２活性エネルギー線に顕著な吸収を持たない。一方で、上記第１活性エネルギー線により発生した酸により、上記オニウム塩構造は光酸発生剤としての機能を損なうことなく、上記オニウム塩構造の（チオ）アセタール部位が脱保護しケトン誘導体へ変換される。該ケトン誘導体は縮環構造を有するジベンゾチオフェニウム構造を含むことで共役長が長くなるため、容易に吸収波長が長波長化して上記第２活性エネルギー線に吸収を持つ。該ケトン誘導体は、レジスト膜中、上記第１活性エネルギー線を照射した露光部に生成しているため、上記第２活性エネルギーをさらに照射することで上記第１活性エネルギー線による露光部で酸発生量を増大させることができる。

なお、本発明において上記第２活性エネルギー線としては、３６５ｎｍ以上の波長を有する紫外線又は可視光等が好ましい。第２活性エネルギー線としては、４２０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。また、第１活性エネルギー線としては、上記第２活性エネルギー線より高いエネルギーであることが好ましく、ユニットＡのオニウム塩から酸等の活性種を発生させることができれば特に制限はないが、例えば、ＫｒＦエキシマレーザー光、ＡｒＦエキシマレーザー光、電子線又は極端紫外線（ＥＵＶ）等が好ましく挙げられる。

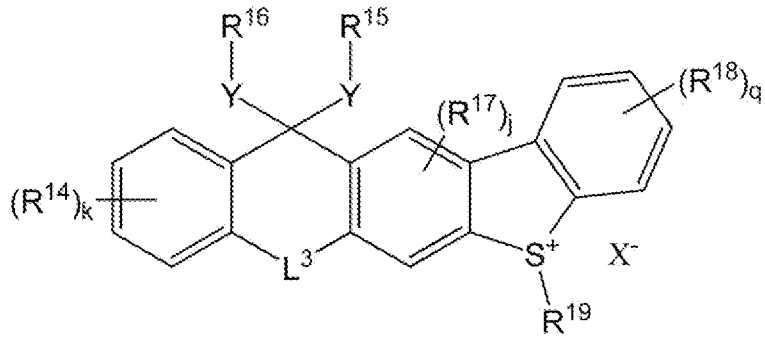
[0059]

[化7]



(11)

[化8]



(12)

[0060] 上記式（１１）及び（１２）中、上記Ｒ^{14}は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アリールスルファニルカルボニル基、ヘテロアリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、（ポリ）アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基及びジアルキルアミノ基、からなる群より選択されるいずれかである。

Ｒ^{17}及びＲ^{18}は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロアリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アリールスルファニルカルボニル基、ヘテロアリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルス

ルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、（ポリ）アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかである。

上記R^{14}、R^{17}及びR^{18}が炭素を有する場合の炭素原子数が１～１２であり、かつ、上記R^{14}、R^{17}及びR^{18}が水素原子を有するとき、該水素原子が置換基（以下、「第２の置換基」ともいう）で置換されていてもよい。

[0061] R^{14}、R^{17}及びR^{18}におけるアルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状でよく、具体的には、下記第２の置換基としてのR^{e}のアルキル基と同様のものが挙げられる。また、R^{14}、R^{17}及びR^{18}におけるアルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基等のアルキル基部分もR^{1}におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{14}、R^{17}及びR^{18}におけるアリール基及びヘテロアリール基としては、R^{19}のアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。R^{17}及びR^{18}における上記アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等のアリール基部分はR^{19}におけるアリール基と同様のものが挙げられる。R^{17}及びR^{18}における上記ヘテロアリールカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基等のヘテロアリール基部分はR^{1}におけるヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。なお、R^{17}及びR^{18}においては上記ヘテロアリールカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基等のヘテロアリール基部分を有しない置換基であることが合成の観点から好ましい。

なお上記式（１１）及び（１２）で示されるオニウム塩構造がR^{14}を２つ以上有するとき、R^{14}のうち２つが互いに連結して環構造を形成していてもよい。

[0062] R^{14}、R^{17}及びR^{18}における（ポリ）アルキレンオキシ基としては、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基等が挙げられる。

R^{17}及びR^{18}におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨ

ウ素原子等が挙げられる。

[0063] R^{14}、R^{17}及びR^{18}が炭素を有する場合の炭素原子数は１～１２が好ましく、且つ、これらは第２の置換基を有しても良い。また、R^{2}、R^{3}及びR^{4}のアルキル基中の炭素－炭素一重結合が、炭素－炭素二重結合に置き換わっていてもよい。

R^{14}、R^{17}及びR^{18}が有してもよい第２の置換基としては、ヒドロキシ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アルキル基（－R^{e}）、アルコキシ基（－OR^{e}）、アシル基（－COR^{e}）、アルコキシカルボニル基（－$COOR^{e}$）、アリール基（－Ａｒ）、アリーロキシ基（－ＯＡｒ）、アミノ基、アルキルアミノ基（－NHR^{e}）、ジアルキルアミノ基（－$N(R^{e})_{2}$）、アリールアミノ基（－ＮＨＡｒ）、ジアリールアミノ基（－$N(Ar)_{2}$）、Ｎ－アルキル－Ｎ－アリールアミノ基（－$NR^{e}Ar$）ホスフィノ基、シリル基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基（－Ｓｉ－$(R^{e})_{3}$）、該トリアルキルシリル基のアルキル基の少なくとも１つがＡｒで置換されたシリル基、アルキルスルファニル基（－SR^{e}）及びアリールスルファニル基（－ＳＡｒ）等を挙げることができるが、これらに制限されない。

R^{e}及びＡｒについては以下に説明する。

[0064] 上記第２の置換基中の上記R^{e}は、炭素原子数１以上のアルキル基であることが好ましい。また、炭素原子数２０以下であることがより好ましい。炭素原子数１以上のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基及びｎ－デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、２－エチルエキシル基等の分岐状アルキル基；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、アダマンタン－１－イル基、アダマンタン－２－イル基、ノルボルナン－１－イル基及びノルボルナン－２－イル基等の脂環式アルキル基；これらの水素の１つがトリメチルシリル基、トリエチルシリル基及びジメチルエチルシリル基等のトリアルキルシ

リル基で置換されたシリル基置換アルキル基；これらの水素原子の少なくとも１つがシアノ基又はフルオロ基等で置換されたアルキル基；等が好ましく挙げられる。上記アルキル基中の炭素－炭素一重結合が、炭素－炭素二重結合に置き換わっていてもよい。

[0065] 上記第２の置換基中のＡｒは、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましい。ヘテロアリール基とは、環構造中にヘテロ原子を１つ以上含むアリール基である。上記Ａｒの具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ペンタレニル基、インデニル基、インダセニル基、アセナフチル基、フルオレニル基、ヘプタレニル基、ナフタセニル基、ピレニル基、クリセニル基、テトラセニル基、フラニル基、チエニル基、ピラニル基、スルファニルピラニル基、ピロリル基、イミダゾイル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾイル基、及びピリジル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾフラニル基、イソクロメニル基、クロメニル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾイル基、キサンテニル基、アクアジニル基及びカルバゾイル基等の炭素原子数２０以下のものが好ましく挙げられる。

[0066] Ｒ^{14}、Ｒ^{17}及びＲ^{18}が上記第２の置換基を有する場合、Ｒ^{14}、Ｒ^{17}及びＲ^{18}の炭素原子数は第２の置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数１～１２であることが好ましい。

[0067] 本発明の一つの態様であるポリマーに係るオニウム塩構造は、Ｒ^{14}を少なくとも１つ有することが好ましい。また、少なくとも１つのＲ^{14}がヒドロキシ基又はアルコキシ基であることが好ましい。さらに、Ｒ^{14}は（チオ）アセタール部位の結合位置に対しオルト位又はパラ位であることが好ましい。オニウム塩構造のＲ^{14}としてヒドロキシ基又はアルコキシ基をオルト位又はパラ位に有することで、ケトン誘導体となった際に第２活性エネルギー線の吸収が大きくなる傾向がある。特にヒドロキシ基の場合、アルカリ現像液に対する親和性が向上するため、現像においてオニウム塩の溶解性が向上することからより好ましい。

一般的に、オニウム塩構造のカチオンに置換基を付加することでオニウム塩カチオン構造が立体的に大きくなると、疎水性が向上して現像時に溶解阻害効果が生じることがある。そのため、アルカリ現像液に対する親和性が低い傾向である疎水性置換基を有することなく（チオ）アセタール部位が脱保護した後のケトン誘導体の吸収波長が長波長化して第２活性エネルギー線の吸収が大きくなる構成とすることが好ましい。また、塩基性を示す置換基は発生酸を失活させて酸解離性基の分解を阻害するため、塩基性を示す置換基を導入する構成は好ましくない。以上のことから、本発明の一つの態様であるポリマーに係るオニウム塩構造のカチオンは、R^{14}、R^{17}及びR^{18}に芳香環や脂環式構造等を含む置換基を有さず、発生酸と反応するアミノ基等の塩基性基を有しないことが好ましく、また、上記オニウム塩構造のカチオン部分の分子量が５００以下であることが好ましい。本発明の一つの態様であるポリマーに係るオニウム塩構造のカチオンは、R^{14}を含め、R^{17}及びR^{18}においてもアミノ基等の塩基性基を有しないことがさらに好ましい。

R^{14}を複数有する場合は、R^{14}の少なくとも１つがヒドロキシ基又はアルコキシ基であり、且つ、（チオ）アセタール部位の結合位置に対しオルト位又はパラ位であるのが好ましい。また、R^{14}を複数有する場合、R^{14}の少なくとも１つがヒドロキシ基又はアルコキシ基であればそれ以外のR^{4}はヒドロキシ基又はアルコキシ基でなくてもよい。酸によって生じたケトン誘導体の吸収波長を長波長化する観点から、２つ以上のR^{14}が結合する芳香環に対して電子供与する置換基であることがより好ましい。さらに好ましくは、（チオ）アセタール部位の結合位置に対しオルト位又はパラ位の２つ以上の位置でR^{14}としてヒドロキシ基又はアルコキシ基を有することが好ましい。

[0068] R^{19}は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数６～１４のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数４～１２のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかである。

[0069] R^{19}における直鎖、分岐鎖又は環状の炭素原子数１～１２のアルキル基として具体的には、それぞれ、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、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、アダマンタン－１－イル基、アダマンタン－２－イル基、ノルボルナン－1－イル基及びノルボルナン－２－イル基等のアルキル基等が挙げられる。

[0070] R^{19}のアルキル基において、少なくとも１つのメチレン基に代えて、２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。該２価のヘテロ原子含有基としては、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－ＮＨ－、－ＮＨ－、－Ｎ（R^{e}）－、－Ｎ（Ａｒ）－、－Ｓ－、－ＳＯ－及び－SO_2－からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む基である。ただし、スルホニウム基の硫黄原子（S^{+}）はヘテロ原子含有基に直接結合せずに、２価の炭化水素基と結合していることが好ましい。R^{e}及びＡｒについては後述する。

R^{19}のアルケニル基は、上記アルキル基の少なくとも１つの炭素－炭素一重結合が、炭素－炭素二重結合に置換されたものが挙げられる。

[0071] R^{19}における置換基を有していてもよい炭素原子数６～１４のアリール基として具体的には、単環芳香族炭化水素基、及び、該単環芳香族炭化水素が少なくとも２環縮合した縮合多環芳香族炭化水素基等を挙げることができる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。

上記単環芳香族炭化水素基としては、ベンゼン等の骨格を有する基が挙げられる。

上記縮合多環芳香族炭化水素基としては、インデン、ナフタレン、アズレン、アントラセン及びフェナントレン等の骨格を有する基が挙げられる。

[0072] R^{19}における置換基を有してもよい炭素原子数４～１２のヘテロアリール基としては、上記アリール基の少なくとも１つの炭素原子に代えて、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくともいずれかを骨格に含むものが挙げられる。

[0073] 上記ヘテロアリール基としては、単環芳香族複素環基、及び、該単環芳香族複素環の少なくとも１つが上記芳香族炭化水素基又は脂肪族複素環基等と縮合した縮合多環芳香族複素環基等を挙げることができる。これら芳香族複素環基は、置換基を有していてもよい。

上記単環芳香族複素環基としては、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン及びピラジン等の骨格を有する基が挙げられる。

[0074] 縮合多環芳香族複素環基としては、インドール、プリン、キノリン、イソキノリン、クロメン、フェノキサジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン及びカルバゾール等の骨格を有する基が挙げられる。

[0075] R^{19}における置換基（以下、「第３の置換基」ともいう）としては、上記第２の置換基と同様のものが挙げられる。

[0076] R^{19}のアルキル基等が上記第３の置換基を有し、且つオニウム塩が低分子化合物である場合、R^{19}の炭素原子数は第３の置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数１～２０であることが好ましい。

[0077] 上記R^{19}と、上記R^{2}が結合するベンゼン環及び上記R^{3}が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、

上記「窒素原子含有基」としては、例えばアミノジイル基（－ＮＨ－）、アルキルアミノジイル基（－NR^{e}－）、アリールアミノジイル基（－ＮＡｒ－）等の窒素原子を含む２価の基が挙げられる。R^{e}及びＡｒについては上記第３の置換基のR^{e}及びＡｒと同様である。

[0078] R^{19}としては、安定性の向上の点からアリール基が好ましい。

[0079] 上記R^{19}と、上記R^{18}が結合するベンゼン環及び上記R^{17}が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよい。

[0080] 上記R^{14}、R^{17}及びR^{18}がメチレン基を有するとき該メチレン基の少なくとも１つが２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。ただし、－Ｏ－Ｏ－、－Ｓ－Ｓ－及び－Ｏ－Ｓ－等のヘテロ原子の連続した繋がりを有しないことが好ましい。該メチレン基の少なくとも１つが２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよいR^{14}、R^{17}及びR^{18}としては、例えば、２－メトキシエトキシ基、２－エトキシエトキシ基、２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ基、２－（２－エトキシエトキシ）エトキシ基、２－メトキシプロポキシ基及び３－メトキシプロポキシ基等のポリアルキレンオキシ基；２－メチルチオエチルチオ及び２－エチルチオエチルチオ基等のポリアルキレンチオ基；及び２－メチルチオエトキシ基及び２－エトキシエチルチオ基等のポリアルキレンオキシチオ基；等が挙げられる。しかしながら、本発明のいくつかの態様はこれに限定されない。

[0081] 上記R^{15}及びR^{16}は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルケニル基；置換基を有してもよい炭素原子数６～１４のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数４～１２のヘテロアリール基；が好ましく、これらは上記R^{19}のそれぞれと同じ選択肢から選択されることが好ましい。

R^{15}及びR^{16}としての置換基（以下、「第４の置換基」ともいう）は、上記第２の置換基と同様のものが挙げられる。

上記R^{15}及びR^{16}は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよく、

上記R^{15}及びR^{16}中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

合成の観点から、上記R^{15}及びR^{16}は同じであることが好ましい。

[0082] L^{3}は、直接結合；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルキレン基；炭素原子数２～１２のアルケニレン基；スルフィニル基、スルホニル基

及びカルボニル基；からなる群より選択されるいずれかである。

[0083] R^{14}、R^{18}及びR^{19}の中のいずれかの１つの水素は、上記一般式（１）中のＳｐとの結合に置き換えられる。

[0084] Ｙは酸素原子又は硫黄原子である。

[0085] ｑは０～４の整数であり、ｆは０～３の整数であり、ｇは１～５の整数であり、ｊは０～２の整数であり、ｋは１～４の整数である。

ただし、上記R^{19}と、上記R^{18}が結合するベンゼン環及び上記R^{17}が結合するベンゼン環のいずれかとが、上記硫黄原子と共に環構造を形成する場合は、上記一般式（１１）においてｑが０～３又はｊが０～２であり、上記一般式（１２）においてｑが０～３又はｊが０～１である。

上記一般式（１１）及び（１２）におけるベンゼン環の少なくとも１つは、ヘテロ原子を環中に有する６員環のヘテロ芳香環であってもよく、上記一般式（１１）及び（１２）におけるR^{14}に結合するベンゼン環が上記ヘテロ芳香環のときｋが０～４であってもよい。

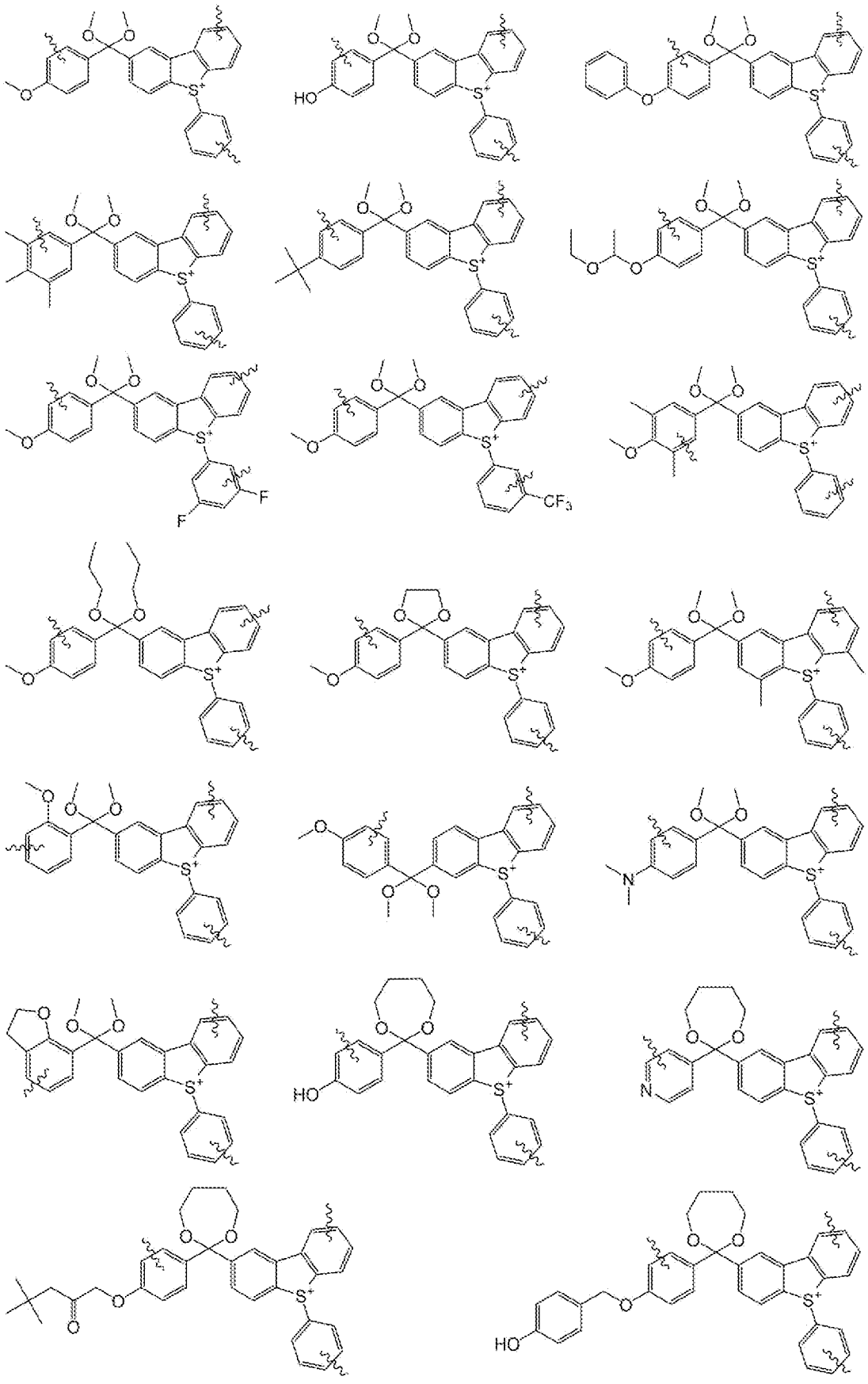
上記一般式（１１）及び（１２）においてR^{14}を２つ以上有するとき、R^{14}のうち２つが互いに連結して環構造を形成していてもよい。

X^-は上記一般式（１）のX^-と同じ選択肢から選択される。

[0086] 本発明のいくつかの態様であるポリマーにおいてユニットＡに含まれるオニウム塩構造は、下記に示すスルホニウムカチオンを有するものが例示できる。下記に示すスルホニウムカチオン中の波線は、上記式（１）中のＳｐと結合部位を示し、同一構造中に複数の波線を有する場合はいずれかが上記Ｓｐと結合するものとする。しかしながら、本発明のいくつかの態様はこれに限定されない。

[0087]

[化9]



[0088] 上記ユニットＡのアニオンは、フォトレジストパターン形成においてコントラストを向上する点から親水性の高いものであることが好ましい。具体的には、アルキルサルフェートアニオン、アリールサルフェートアニオン、アルキルスルホネートアニオン、アリールスルホネートアニオン、アルキルカルボキシレートアニオン、アリールカルボキシレートアニオン等が挙げられる。これらアニオンは、ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有する。

[0089] 本発明の一つの態様であるポリマーは、上記ポリマー中に上記ユニットＡを２種以上有してもよい。例えば、１つは光酸発生剤ユニットＡ（以下、「ユニットＡ１」ともいう）として、もう一方は光崩壊性塩基ユニットＡ（以下、「ユニットＡ２」ともいう）として使用することも好ましい。上記光崩壊性塩基ユニットＡ２のX^-は、アルキルカルボキシレートアニオン、アリールカルボキシレートアニオンであることが好ましい。上記光崩壊性塩基ユニットＡ２は、上記光酸発生剤ユニットＡ１と組み合わせて使用することが好ましい。なお、上記ポリマーがユニットＡ２を有することでＬＷＲが小さくなる効果を有するため、高い解像度が求められる場合に有効である。

また、上記ポリマー中に上記ユニットＡを２種以上有する場合、M^+X^-部分が同じでR^1やＬ等の置換基が異なるユニットを用いてもよい。

[0090] 本発明のいくつかの態様であるポリマーに係るオニウム塩は、３６５ｎｍのモル吸光係数が１．０×１０^{5}ｃｍ^2／ｍｏｌ未満であることが好ましく、１．０×１０^{4}ｃｍ^2／ｍｏｌ未満であることがより好ましい。

また、本発明のいくつかの態様であるポリマーに係るオニウム塩の（チオ）アセタール部位が脱保護したケトン誘導体は、３６５ｎｍのモル吸光係数が１．０×１０^{5}ｃｍ^2／ｍｏｌ以上であることが好ましく、１．０×１０^{6}ｃｍ^2／ｍｏｌ以上であることがより好ましい。

上記ケトン誘導体の３６５ｎｍのモル吸光係数は、本発明のいくつかの態様であるポリマーに係るオニウム塩の３６５ｎｍのモル吸光係数が５倍以上となることが好ましく、１０倍以上となることがより好ましく、２０倍以上

となることがさらに好ましい。

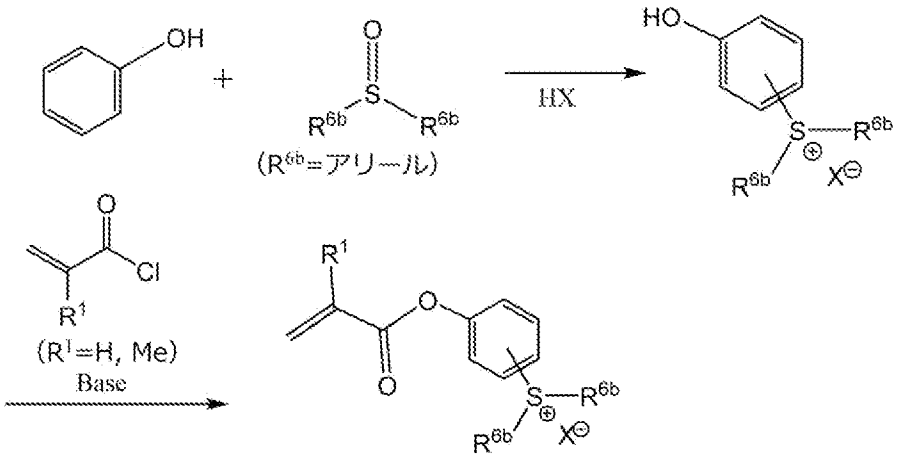
上記特性とするには、上記式（１１）又は（１２）で表されるオニウム塩とすればよい。

[0091]（ユニットＡ用モノマーの合成方法）

本発明のひとつの態様であるポリマーに係るユニットＡに含まれるスルホニウム塩構造の合成方法について説明する。本発明においてはこれに限定されない。

[0092] 目的とするスルホニウム塩構造が（チオ）アセタール部位を含まない（メタ）アクリレートモノマーの場合、例えば、下記に示す合成方法が挙げられる。まず、R^{6b}基を有するジアリールスルホキシドとヒドロキシル基を有するベンゼン（R^{6a}基）とをブレンステッド酸を用いてフリーデル・クラフツ反応させ、ヒドロキシアリールジアリールスルホキシドを得る。次いで、塩基性触媒と（メタ）アクリル酸クロライドを用いて目的のスルホニウム塩を得る。この場合、上記R^{1}、R^{6a}及びR^{6b}は、ここに例示した以外の置換基であっても上述したR^{1}、R^{6a}及びR^{6b}の範囲であれば同様に得ることができる。

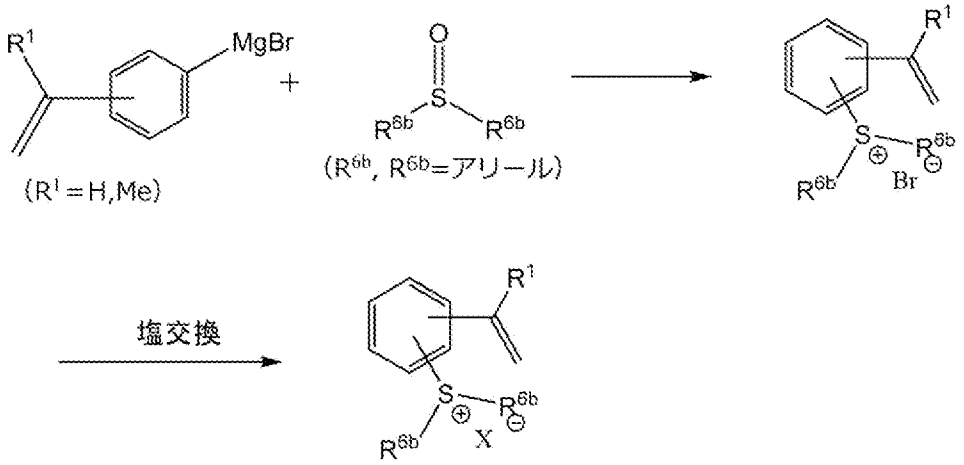
[0093] [化10]



[0094] 目的とするスルホニウム塩構造が（チオ）アセタール部位を含まないビニルもしくはイソプロペニルモノマーの場合、例えば、下記に示す合成方法が挙げられる。まず、任意にR^{6b}基を有するジアリールスルホキシドとビニル基もしくはイソプロペニル基を有するグリニャール試薬（R^{6a}基）を用いて

Ｒ^{6b}基を有するスルホキシド体と反応させてスルホニウム塩構造とした後、対応するアニオンを有する塩を用いて塩交換することにより目的のスルホニウム塩構造を得る。この場合、上記Ｒ^{1}、Ｒ^{6a}及びＲ^{6b}は、ここに例示した以外の置換基であっても上述したＲ^{1}、Ｒ^{6a}及びＲ^{6b}の範囲であれば同様に得ることができる。

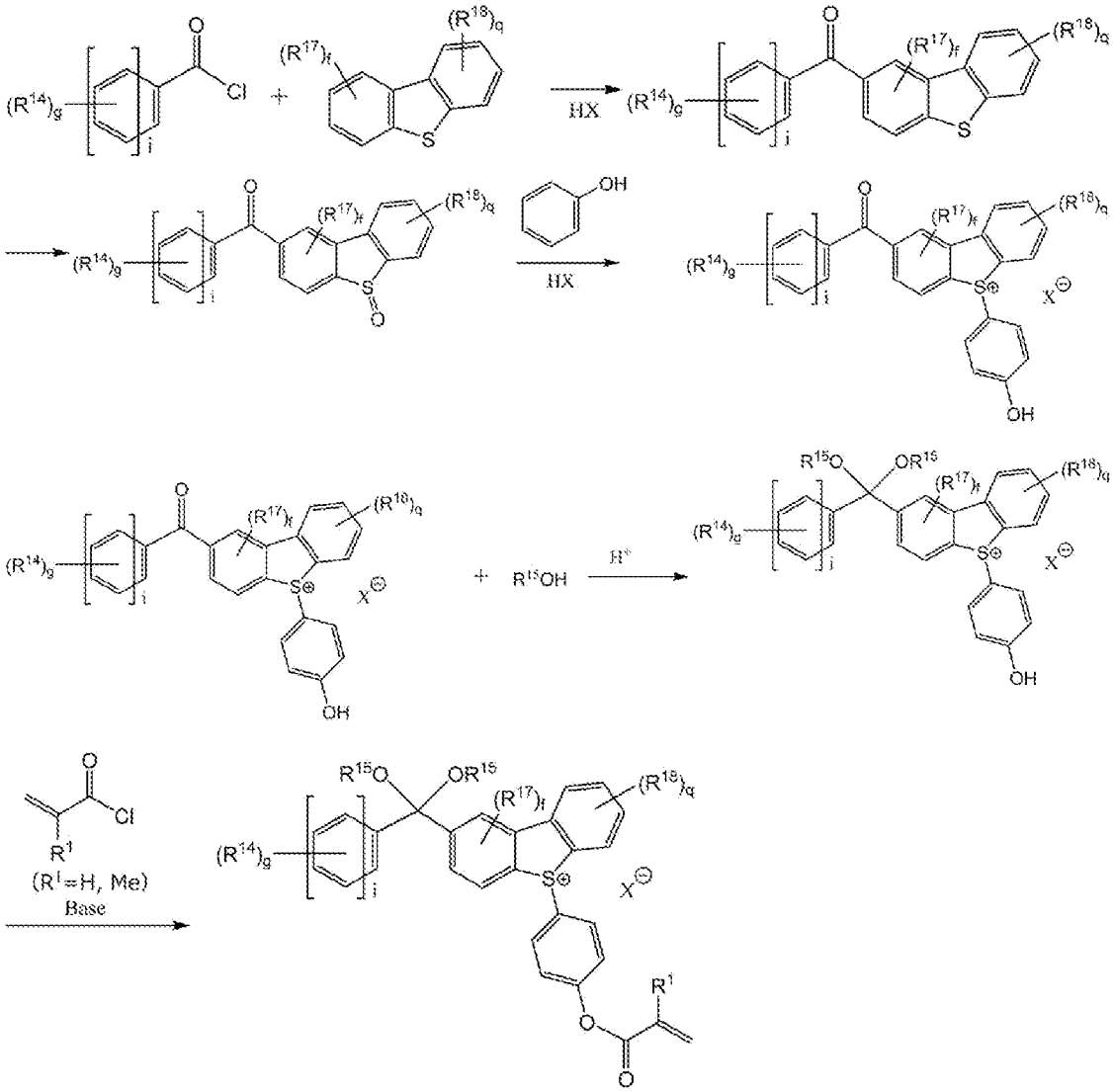
[0095] [化11]



[0096] 目的とするスルホニウム塩構造が（チオ）アセタール部位を含む場合、例えば、下記に示す合成方法が挙げられる。まず、任意のＲ^{17}基及びＲ^{18}基を有するジベンゾチオフェンと任意にＲ^{14}基を有するベンゾイルクロリド（下記式においてｉ＝１である）とをルイス酸を用いてフリーデル・クラフツ反応させ、ベンゾフェノン誘導体を得る。次いで、スルフィドを酸化してスルホキシドとした後にヒドロキシル基を有するベンゼンとブレンステッド酸をフリーデル・クラフツ反応によりスルホニウムとし、酸触媒を用いてアルコール（Ｒ^{15}ＯＨ）を用いてカルボニル基をアセタール化する。次いで、塩基性触媒と（メタ）アクリル酸クロライドを用いて目的のするオニニウム塩を得る。この場合、上記Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{17}及びＲ^{18}は、ここに例示した以外の置換基であっても上述したＲ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{17}及びＲ^{18}の範囲であれば同様に得ることができる。

[0097]

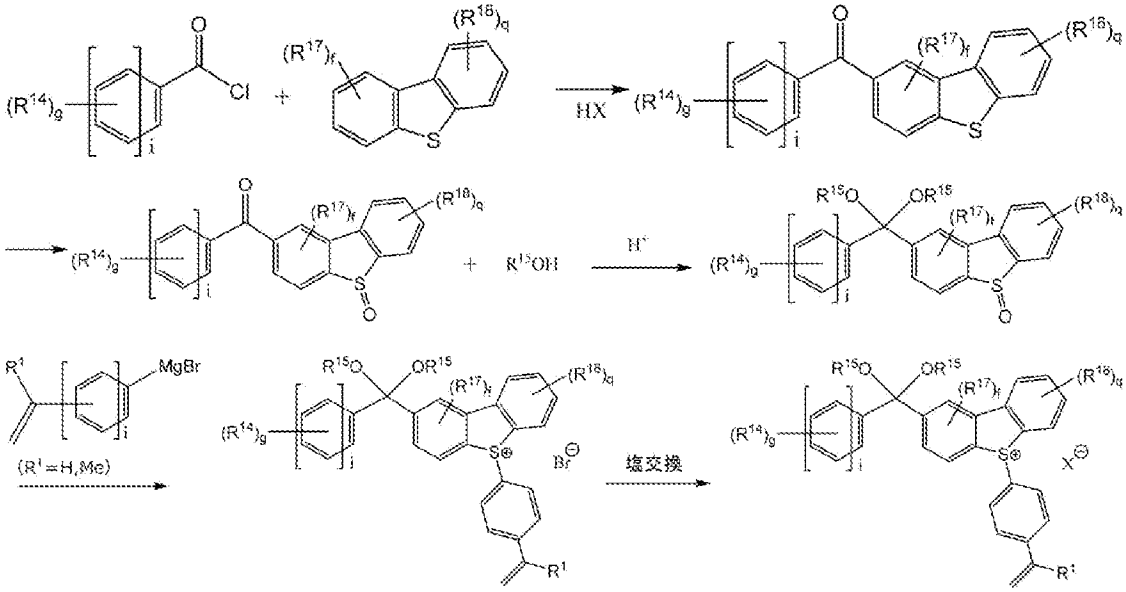
[化12]



[0098] 目的とするスルホニウム塩構造が（チオ）アセタール部位を含む場合、例えば、下記に示す合成方法が挙げられる。まず、任意のＲ１７基及びＲ１８基を有するジベンゾチオフェンと任意にＲ１４基を有するベンゾイルクロリド（下記式においてｉ＝１である）とをルイス酸を用いてフリーデル・クラフツ反応させ、ベンゾフェノン誘導体を得る。次いで、スルフィドを酸化してスルホキシドとした後にヒドロキシル基を有するベンゼンとブレンステッド酸をフリーデル・クラフツ反応によりスルホニウムとした後に酸触媒を用いてアルコール（Ｒ１５ＯＨ）を用いてカルボニル基をアセタール化する。次いで、グリニャール試薬を用いてスルホニウム塩構造とした後、対応するアニオンを

有する塩を用いて塩交換することにより目的のスルホニウム塩構造を得る。

[0099] [化13]

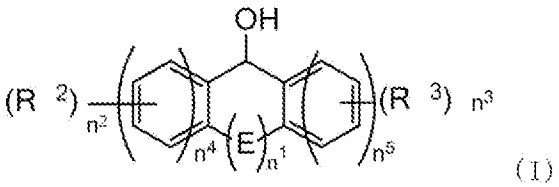


[0100] （ユニットＢ）

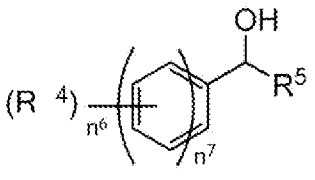
上記ユニットＢは、酸触媒反応により２分子間で結合する構造を有していれば特に制限はないが、例えば、上記一般式（Ｉ）又は（II）で示される化合物が該化合物のいずれかの位置で上記式（１）のＳｐ基と結合したユニットが好ましい。

下記一般式（Ｉ）又は（II）で示される化合物の少なくともいずれかが、該化合物のいずれかの位置で下記式（２）の＊部分に結合したものをユニットＢとしてポリマーに含む。上記ポリマーが上記ユニットＢを含有することで、粒子線又は電磁波に対する感度を向上させることが可能となる。

[0101] [化14]



(I)



(II)

[0102] [化15]



（２）

[0103] 上記式（２）中、Ｒ[1]、Ｌ及びＳｐは、上記一般式（１）と同様である。

[0104] 上記一般式（Ｉ）中、Ｒ[2]及びＲ[3]は、それぞれ独立に、水素原子；電子供与性基；及び電子吸引性基；からなる群より選択されるいずれかである。Ｒ[2]及びＲ[3]のうち少なくとも一つは上記電子供与性基であると、酸反応性が向上するため好ましい。

Ｅは、直接結合；酸素原子；硫黄原子；及びメチレン基；からなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。

[0105] ｎ[1]は、０又は１の整数である。ｎ[4]及びｎ[5]は、それぞれ１～２の整数である。ｎ[4]＋ｎ[5]は２～４である。

ｎ[4]が１のときｎ[2]は０～４の整数である。ｎ[4]が２のときｎ[2]は０～６の整数である。

ｎ[5]が１のときｎ[3]は０～４の整数である。ｎ[5]が２のときｎ[3]は０～６の整数である。

ｎ[2]が２以上でＲ[2]が電子供与性基又は電子吸引性基であるとき、２つのＲ[2]が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに環構造を形成してもよい。

ｎ[3]が２以上でＲ[3]が電子供与性基又は電子吸引性基であるとき、２つのＲ[3]が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに環構造を形成してもよい。

上記式（Ｉ）において環構造を形成するための２価の窒素原子含有基は、上

記式（ａ１）における２価の窒素原子含有基と同様のものが挙げられる。

[0106] 上記一般式（II）中、R^4は、それぞれ独立に、水素原子；電子供与性基；及び電子吸引性基；からなる群より選択されるいずれかである。R^4のうち少なくとも一つは上記電子供与性基とすることで酸反応性が向上するため好ましい。

R^5は、水素原子；置換基を有してもよいアルキル基；及び置換基を有してもよいアルケニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、上記R^5中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

また、R^5は該R^5を有するヒドロキシメチレン基が結合したベンゼン環と共に環構造を形成してもよい。

[0107] R^5のアルキル基としては炭素数１～１２の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。具体的にはR^{6b}と同様のアルキル基を上げることができる。

R^5が有する置換基としては、上記Ｓｐが有する上記第１の置換基と同様のものが挙げられる。

[0108] n^6は０～７の整数であり、

n^7は１又は２である。n^7が１のときn^6は０～５の整数である。n^7が２のときn^6は０～７の整数である。

[0109] n^6が２以上でR^4が電子供与性基又は電子吸引性基であるとき、２つのR^4が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに環構造を形成してもよい。

上記式（II）において環構造を形成するための２価の窒素原子含有基は、上記式（ａ１）における２価の窒素原子含有基と同様のものが挙げられる。

[0110] R^2、R^3及びR^4の電子供与性基としては、アルキル基（－R^{13}）、該アルキル基（－R^{13}）の炭素－炭素一重結合の少なくとも１つが炭素－炭素二重結合に置換されたアルケニル基；、並びに、水酸基が結合するメチン炭素が結合した芳香環の位置に対してオルト位又はパラ位に結合するアルコキシ基（－

ＯＲ^{13}）及びアルキルチオ基（－ＳＲ^{13}）；等が挙げられる。

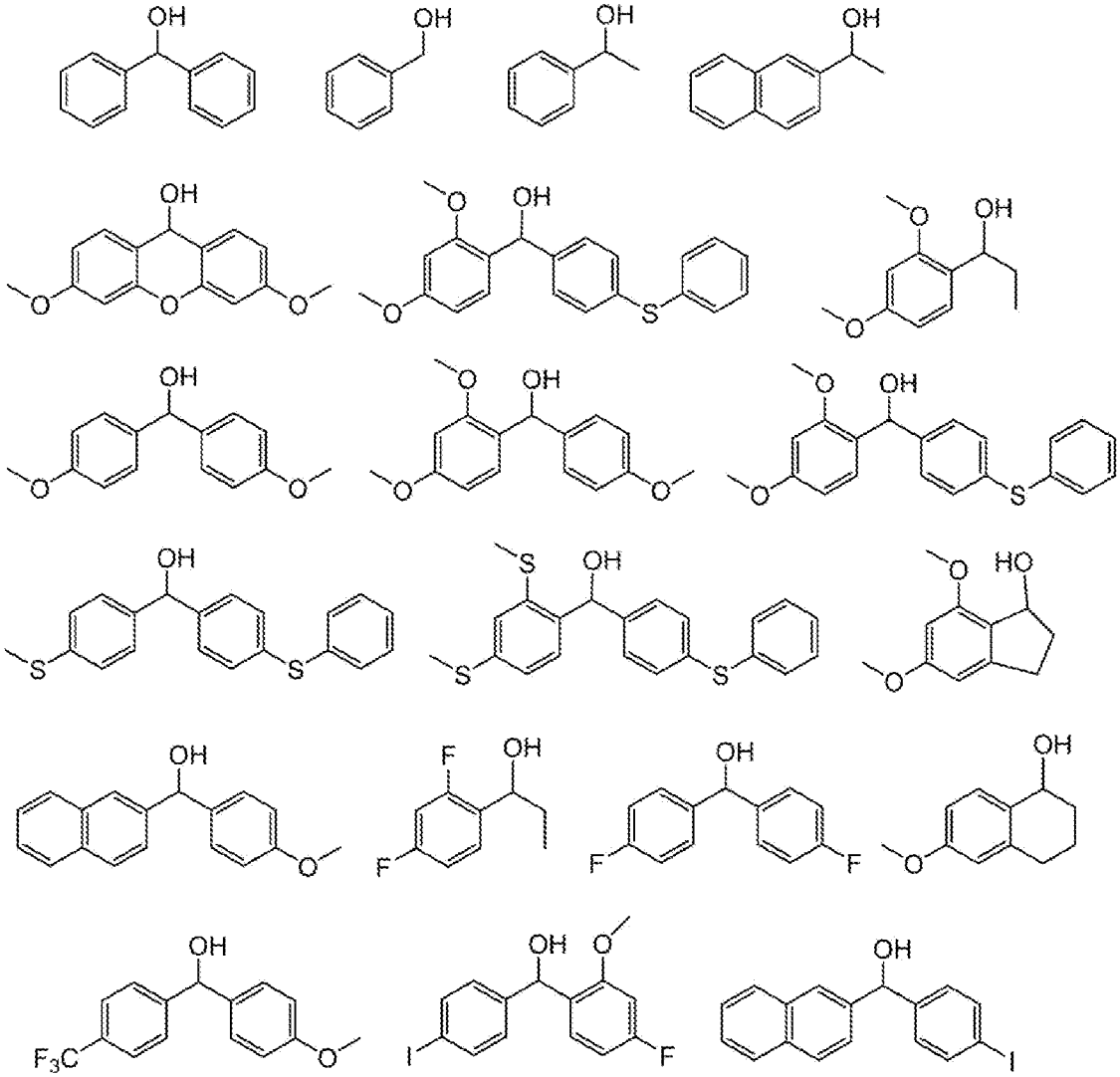
[0111] 上記Ｒ^{13}は、炭素数１以上のアルキル基であることが好ましい。炭素数１以上のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基及びｎ－デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、２－エチルエキシル基等の分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンタン－１－イル基、アダマンタン－２－イル基、ノルボルナン－1－イル基及びノルボルナン－２－イル基等の脂環式アルキル基；これらの水素の１つがトリメチルシリル基、トリエチルシリル基及びジメチルエチルシリル基等のトリアルキルシリル基で置換されたシリル基置換アルキル基；上記アルキル基において、上記化合物（Ｉ）又は（II）が有する芳香環に直接結合していない炭素原子が持つ水素原子の少なくとも１つがシアノ基又はフルオロ基等で置換されたアルキル基；等が好ましく挙げられる。上記Ｒ^{13}は炭素数が４以下であることが好ましい。

[0112] Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}の電子吸引性基としては、－Ｃ（＝Ｏ）Ｒ^{13a}（Ｒ^{13a}は置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキル基である。）；－Ｃ（＝Ｏ）Ｒ^{13b}（Ｒ^{13b}は置換基を有していてもよい炭素数６～１４のアリール基である。）；－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ^{13a}；－ＳＯ$_2$Ｒ^{13a}；－ＳＯ$_2$Ｒ^{13b}；ニトロ基；ニトロソ基、トリフルオロメチル基、水酸基に対してメタ位に置換された－ＯＲ^{13a}；水酸基に対してメタ位に置換された－ＯＲ^{13b}；水酸基に対してメタ位に置換された－ＳＲ^{13a}；水酸基に対してメタ位に置換された－ＳＲ^{13b}；及び上記－Ｃ（＝Ｏ）Ｒ^{13a}、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ^{13a}、－ＳＯ$_2$Ｒ^{13a}及び－ＳＲ^{13a}中の炭素－炭素一重結合の少なくとも１つが炭素－炭素二重結合に置換された基又は炭素－炭素三重結合に置換された基；等が挙げられる。

Ｒ^{13a}とＲ^{13b}が有してもよい置換基としては、上記Ｓｐが有する上記第１の置換基と同様のものが挙げられる。

[0113] 上記一般式（Ｉ）又は（II）で示される化合物として、例えば具体的に下記に示されるものが挙げられる。

[0114] [化16]



[0115] 本発明のポリマーの一つの態様であるポリマーは、上記一般式（Ｉ）又は（II）で表される化合物のいずれかが、該化合物のいずれかの位置で上記式（２）の＊部分に結合したユニットＢとしてポリマーに含まれた態様である。その場合、上記式（２）の＊部分に結合する位置は、R^2、R^3及びR^4のいずれかが好ましい。例えば、上記一般式（Ｉ）で表される化合物の場合、R^2中の１つのＨに代えて、上記式（２）の＊部分に結合する結合手を有することが好ましい。

[0116] 上記ユニットＢとして好ましくは、上記式（２）においてR^1が水素原子又

は直鎖のアルキル基であり、Ｌカルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基又はフェニレンジイル基であるものが挙げられる。

また、上記ユニットＢとして、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、Ｓｐが直接結合であり、R^1がメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びアリール基の少なくともいずれか１つ以上を有するユニットはＬＷＲの観点から好ましい。上記第１の置換基を有するR^1として特に好ましいのは、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ハロゲン化メチル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等）及びベンジル基等が挙げられる。

本発明の一つの態様であるポリマーは、上記ポリマー中に上記ユニットＢを２種以上有してもよい。

[0117] （ユニットＣ）

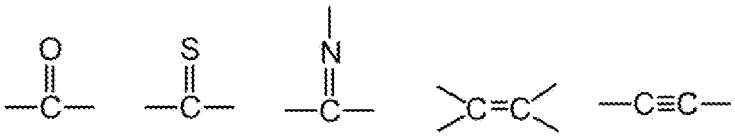
上記ユニットＣは、炭素原子と炭素原子との多重結合及び炭素原子とヘテロ原子との多重結合からなる群より選択される少なくとも１つの多重結合を含有するラジカル発生構造を有するユニットであり、ポリマーの少なくとも一部に粒子線又は電磁波で照射することで第２ラジカルを発生させるものであれば特に制限はない。

粒子線又は電磁波等を照射することにより上記ユニットＡと上記ユニットＣとの間で分子内架橋反応が起こり得る。

上記ユニットＣにおける多重結合は、粒子線又は電磁波の影響でラジカルカチオンを発生し、該ラジカルカチオンが第２ラジカルとカチオンとに分解すれば特に制限はないが、ベンゼン系芳香族内に含まれるものでなく、且つ、下記に示される結合の少なくともいずれかであることが好ましい。ベンゼン系芳香族とは、ベンゼンだけでなく、ナフタレン及びアズレン等のベンゼン骨格を有する芳香族も含まれる。「ベンゼン系芳香族内に含まれる多重結合でない」とは、これら芳香族が有する多重結合でないことをいう。

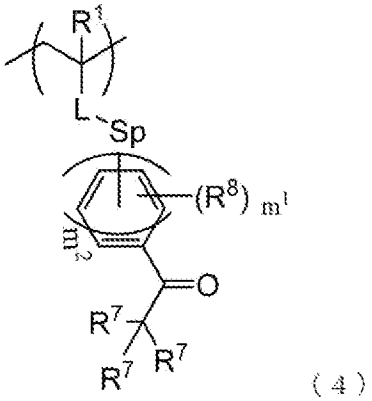
[0118]

[化17]



[0119] 上記多重結合を含有するラジカル発生構造としては、具体的には、アルキルフェノン骨格、アシルオキシム骨格及びベンジルケタールからなる群より選択されるいずれかを有するユニットが挙げられる。これら骨格を有すれば、任意の置換基を有してもよく、アルキルフェノン骨格を有するユニットとしてはα－アミノアセトフェノン骨格等も包含される。より具体的には、下記一般式（４）の少なくともいずれかで示されるものが好ましく挙げられる。

[0120] [化18]



（４）

[0121] 上記一般式（４）中、R^1、Ｌ及びＳｐは上記一般式（１）のＬ及びＳｐと同様のものが挙げられる。

R^7は、それぞれ独立に、水素原子；ヒドロキシ基；－R^a（R^aは置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキル基である。）；－ＯＲ^a；及び該R^a中の炭素－炭素一重結合の少なくとも１つが炭素－炭素二重結合に置換された基；及び－R^b（R^bは置換基を有していてもよい炭素数６～１４のアリール基である。）；からなる群より選択されるいずれかである。２つ以上のR^3は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

R^aとしては、R^{13a}のアルキル基と同様のものが挙げられる。R^bとしては、R^{13b}のアリール基と同様のものが挙げられる。

[0122] R^aとR^bが有してもよい置換基としては、上記Ｓｐが有する置換基と同様のものが挙げられる。

ただし、上記式（４）においてR^7の３つが水素原子でないのが好ましい。また、上記式（４）においては、３つのR^7のうち少なくとも１つがＯＨであることが好ましい。上記ユニットＣとしてＯＨを有することで、ユニットＢとユニットＣとの間での架橋反応も起こり得る。

[0123] R^8は、－R^a；－R^b；－OR^a；－SR^a；－OR^b；－SR^b；－ＯＣ（＝Ｏ）R^a；－ＯＣ（＝Ｏ）R^b；－Ｃ（＝Ｏ）OR^a；－Ｃ（＝Ｏ）OR^b；－ＯＣ（＝Ｏ）OR^a；－ＯＣ（＝Ｏ）OR^b；－ＮＨＣ（＝Ｏ）R^a；－NR^aＣ（＝Ｏ）R^a；－ＮＨＣ（＝Ｏ）R^b；－NR^bＣ（＝Ｏ）R^b；－NR^aＣ（＝Ｏ）R^b；－NR^bＣ（＝Ｏ）R^a；－Ｎ（R^a）$_2$；－Ｎ（R^b）$_2$；－Ｎ（R^a）（R^b）；－SO_3R^a；－SO_3R^b；－SO_2R^a；－SO_2R^b；該－R^a中の炭素－炭素一重結合の少なくとも１つが炭素－炭素二重結合に置換された基；及びニトロ基；からなる群より選択されるいずれかである。

上記式（４）においてm^1が２以上のとき、２つのR^8は単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

[0124] m^2は１～３の整数であり、m^2が１のときm^1は０～４の整数であり、m^2が２のときm^1は０～６の整数であり、m^2が３のときm^1は０～８の整数である。

[0125] 上記ユニットＣとして好ましくは、上記式（４）においてR^1が水素原子又は直鎖のアルキル基であり、Ｌはカルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基又はフェニレンジイル基であるものが挙げられる。

また、ユニットＣとして、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、Ｓｐが直接結合であり、R^1がメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びアリール基の少なくともいずれか１つ以上を有するユニットはＬＷＲの観点か

ら好ましい。上記第１の置換基を有するR[1]として特に好ましいのは、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ハロゲン化メチル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等）及びベンジル基等が挙げられる。

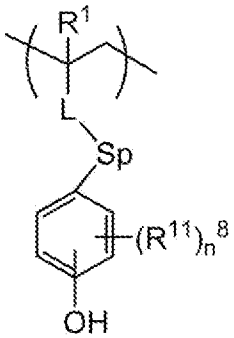
本発明の一つの態様であるポリマーは、上記ポリマー中に上記ユニットＣを２種以上有してもよい。

[0126]（ユニットＤ）

本発明の一つの態様におけるポリマーは、上記ユニットＡ～Ｃの他に、アリールオキシ基を有するユニット（以下、「ユニットＤ」ともいう）をさらに含有することも好ましい。上記ユニットＤとしては、フェノール構造が該構造のいずれかの位置で上記式（２）の＊部分に結合したユニットが好ましい。

ユニットＤは、上記ユニットＡが発生した酸の発生効率を向上させることができれば特に制限はないが、例えば具体的には、下記に示されるユニットが挙げられる。

[0127] [化19]



[0128] 上記一般式中、R[11]の各々は、独立して、水素原子及びアルキル基からなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。R[11]としてのアルキル基は置換基を有していてもよい。

上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｎ－イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ブチル基、ペンチル基等の炭素数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。

上記アルキル基が有しても良い置換基としては、ヒドロキシ基、スルホニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

R^{11}が有してもよい置換基としては、上記Ｓｐが有する上記第１の置換基と同様のものが挙げられる。

上記式において、２つ以上のR^{11}が水素原子でないとき、該R^{11}が水素原子でない２つのR^{11}は単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

n^{8}は４である。

[0129] ユニットＤとして具体的には、４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート等のモノマーから構成されるものが挙げられる。

上記ポリマーが上記ユニットＤを含有することで、酸の発生効率を向上させることが可能となる。

[0130] 上記ユニットＤとして好ましくは、上記式（２）においてR^{1}が水素原子又は直鎖のアルキル基であり、Ｌはカルボニルオキシ基又はフェニレンジイル基であるものが挙げられる。

また、ユニットＤとして、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、Ｓｐが直接結合であり、R^{1}がメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びアリール基の少なくともいずれか１つ以上を有するユニットはＬＷＲの観点から好ましい。上記第１の置換基を有するR^{1}として特に好ましいのは、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ハロゲン化メチル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等）及びベンジル基等が挙げられる。

本発明の一つの態様であるポリマーは、上記ポリマー中に上記ユニットＤを２種以上有してもよい。

[0131] （ユニットＥ）

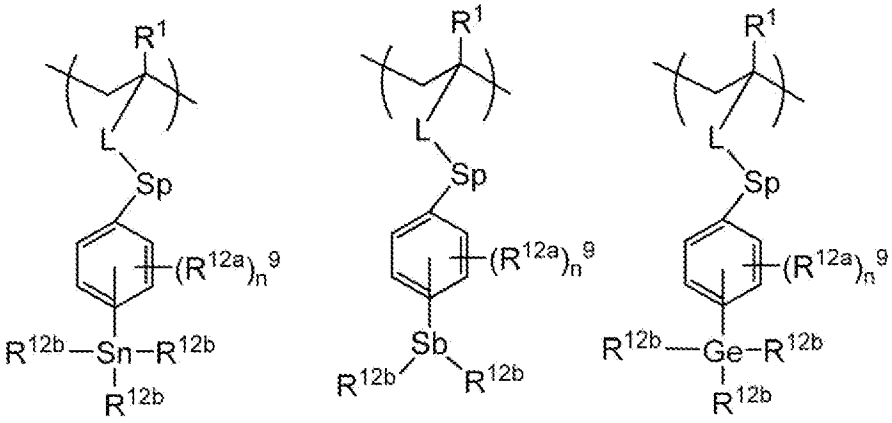
本発明の一つの態様におけるポリマーは、上記ユニットＡ～Ｄの他に、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｇｅ、Ｂｉ及びＴｅからなる群より選択される金属原子を有する有機金属化合物含有ユニットＥ（以下、「ユニットＥ」ともいう）をさらに含有することも好ましい。

上記ユニットＥに含有される金属原子は、ＥＵＶ又は電子線に対して高い吸収を有するものであれば特に限定はされず、上記金属原子以外に周期表第１０～１６属の原子であってもよい。

上記ユニットＥとしては、アルキル及びアリールスズ、アルキル及びアリールアンチモニー、アルキル及びアリールゲルマン、又はアルキル及びアリールビスムチン構造が該構造のいずれかの位置で上記式（２）の＊部分に結合したユニットであることが好ましい。

ユニットＥは、ＥＵＶ照射による２次電子発生効率が高く上記ユニットＡ及びユニットＢの分解効率を上げることが出来る。ユニットＥとしては、ＥＵＶ吸収の高い上記金属原子を含んでいれば特に制限はないが、例えば具体的には下記に示されるユニットが挙げられる。

[0132] [化20]



[0133] 上記一般式中、R^{12a}の各々は、独立して、水素原子及びアルキル基からなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。R^{12a}としてのアルキル基は置換基を有していてもよい。

上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｎ－イソプロピル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ブチル基、ペ

ンチル基等の炭素数１～５の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。

上記アルキル基が有しても良い置換基としては、ヒドロキシ基、スルホニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

上記式において、２つ以上のR^{12a}が水素原子でないとき、該R^{12a}が水素原子でない２つのR^{12a}は単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

上記式において、２つのR^{12b}は単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

n^9は０～４の整数である。

[0134] 上記一般式中、R^{12b}は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素数６～１４のアリール基；置換基を有していてもよい炭素数４～１２のヘテロアリール基；及び直接結合；からなる群より選択されるいずれかである。

R^{12b}の直鎖、分岐又は環状のアルキル基としては、上記R^{2b}のアルキル基と同様のものが挙げられる。

R^{12b}の直鎖、分岐又は環状のアルケニル基としては、上記R^{2b}のアルケニル基と同様のものが挙げられる。

[0135] R^{12b}の炭素数６～１４のアリール基としては、上記R^{2b}のアリール基と同様のものが挙げられる。R^{12b}の炭素数４～１２のヘテロアリール基としては、上記R^{2b}のヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。

２つ以上のR^{12a}は単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。また、３つのR^{12b}のうちのいずれか２つが互いに結合して、これらが結合している金属原子と共に環構造を形成してもよい。

R^{12a}とR^{12b}が有してもよい置換基としては、上記Ｓｐが有する上記第１の置換基と同様のものが挙げられる。

[0136] ユニットＥとして具体的には、４－ビニルフェニル－トリフェニルスズ、４－ビニルフェニル－トリブチルスズ、４－イソプロペニルフェニル－トリフェニルスズ、４－イソプロペニルフェニル－トリメチルスズ、アクリル酸トリメチルスズ、アクリル酸トリブチルスズ、アクリル酸トリフェニルスズ、メタクリル酸トリメチルスズ、メタクリル酸トリブチルスズ、メタクリル酸トリフェニルスズ、４－ビニルフェニル－ジフェニルアンチモニー、４－イソプロペニルフェニル－ジフェニルアンチモニー、４－ビニルフェニル－トリフェニルゲルマン、４－ビニルフェニル－トリブチルゲルマン、４－イソプロペニルフェニル－トリフェニルゲルマン及び４－イソプロペニルフェニル－トリメチルゲルマン等のモノマーから構成されるユニットが挙げられる。

上記ポリマーが上記ユニットＥを含有することで、粒子線又は電磁波を照射した際に2次電子の発生効率を向上させることが可能となる。

[0137] 上記ユニットＥとして好ましくは、上記式（２）においてR^{1}が水素原子又は直鎖のアルキル基であり、Ｌはカルボニルオキシ基又はフェニレンジイル基であるものが挙げられる。

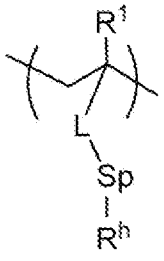
また、ユニットＥとして、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、Ｓｐが直接結合であり、R^{1}がメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びアリール基の少なくともいずれか１つ以上を有するユニットはＬＷＲの観点から好ましい。上記第１の置換基を有するR^{1}として特に好ましいのは、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ハロゲン化メチル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等）及びベンジル基等が挙げられる。

本発明の一つの態様であるポリマーは、上記ポリマー中に上記ユニットＥを２種以上有してもよい。

[0138] （ユニットＦ）

本発明の一つの態様におけるポリマーは、ハロゲン原子を有する下記式（７）で示されるユニットＦをさらに有することが好ましい。

[0139] [化21]



（７）

[0140] 上記一般式（７）中、R^1、Ｌ及びＳｐは、それぞれ上記一般式（２）のR^1、Ｌ及びＳｐと同じ選択肢から選択されることが好ましい。

R^hは、置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキル基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキレンオキシ基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルケニル基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルケニレンオキシ基；置換基を有していても良い炭素数６～１４のアリール基；及び置換基を有していてもよい炭素数４～１２のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、且つ、炭素原子に置換している水素原子の一部又は全てが、フッ素原子又はヨウ素原子に置換されている。

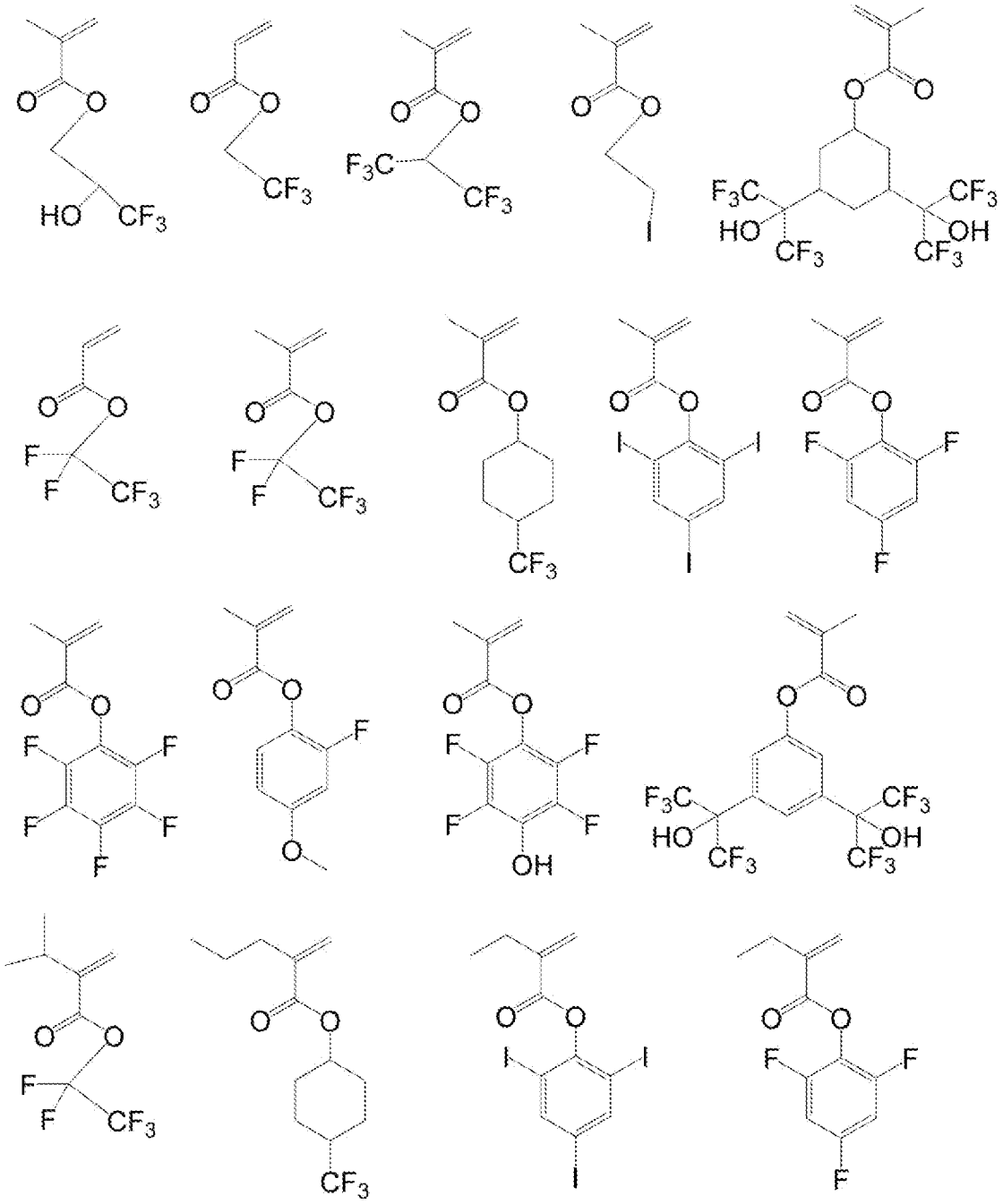
R^hのアルキル基、アルケニル基、アルキレンオキシ基のアルキレン基、アルケニレンオキシ基のアルケニレン基、アリール基及びヘテロアリール基は、上記Ｓｐと同様のものが挙げられる。

また、これらの置換基もＳｐの置換基と同様のものが挙げられる。

[0141] ユニットＦとして具体的には、下記に示すモノマーから得られるユニットが挙げられる。

[0142]

[化22]



[0143] 上記ユニットＦとして好ましくは、上記式（７）においてＲ[1]が水素原子又は直鎖のアルキル基であり、Ｌカルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基又はフェニレンジイル基であるものが挙げられる。

また、ユニットＦとして、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、Ｓｐが直接結合であり、Ｒ[1]がメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びア

リール基の少なくともいずれか１つ以上を有するユニットはＬＷＲの観点から好ましい。上記第１の置換基を有するR[1]として特に好ましいのは、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ハロゲン化メチル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等）及びベンジル基等が挙げられる。

本発明の一つの態様であるポリマーは、上記ポリマー中に上記ユニットＦを２種以上有してもよい。

[0144] （その他のユニット）

本発明の一つの態様におけるポリマーは、上記ユニットＡ～Ｆの他に、本発明の効果を損なわない範囲で、レジスト組成物として通常用いられるユニットを有していてもよい。

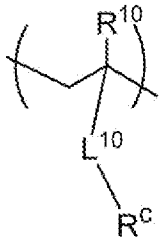
例えば、上記式（２）の＊部分にエーテル基、ラクトン骨格、エステル基、ヒドロキシ基、エポキシ基、グリシジル基、オキセタニル基等を含有する骨格を有するユニット（以下、「ユニットＧ」ともいう）が挙げられる。

また、上記式（２）の＊部分にアルコール性ヒドロキシ基を有する骨格を有するユニット（以下、「ユニットＨ」ともいう）が挙げられる。該ユニットＨは、上記ユニットＡ～Ｇとは異なるものである。上記ユニットＨが上記ポリマーに含まれることで分子内架橋反応の割合が高まる傾向があるため好ましい。

エポキシ基、グリシジル基及びオキセタニル基等を含有する骨格を有するユニットは、上記ユニットＡから発生する酸が強酸を用いた場合、カチオン重合も起こり得るため好ましい。

[0145] 本発明の一つの態様におけるポリマーは、下記一般式（８）で示されるユニットＩを有していてもよい。ユニットＩは上記ユニットＡ～Ｈとは異なるユニットである。本発明の一つの態様におけるポリマーがユニットＩを有することで、粒子線又は電磁波の照射により発生するラジカルの作用でポリマー主鎖が切断されやすくなり、露光境界のポリマー鎖を短くすることができ、ＬＷＲを小さくできる効果を有する。

[0146] [化23]



（８）

[0147] 上記一般式（８）中、各置換基は以下であることが好ましい。

R^{10}が直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキル基；及び、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、該R^{10}中の上記アルキル基及びアルケニル基中の少なくとも１つの水素原子が置換基で置換されていてもよく、L^{10}は直接結合であり、R^{c}は上記第１の置換基を有していてもよい炭素数６～１２のアリール基であるもの。R^{10}の炭素数１～６のアルキル基及び炭素数１～６のアルケニル基は上記R^{1}の炭素数１～６のアルキル基及び炭素数１～６のアルケニル基と同様の選択肢から選択される。

あるいは、R^{10}がメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びアリール基の少なくともいずれかを有し、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、R^{c}が水素原子又は上記第１の置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキル基であるもの。

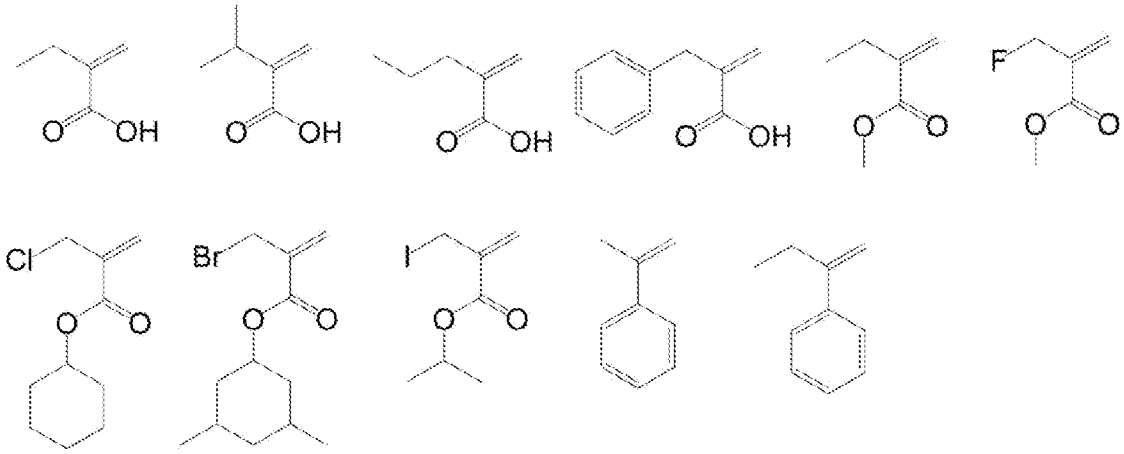
また、Ｌがカルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基であり、R^{c}が水素原子又は直鎖、分岐若しくは環状の炭素数１～６のアルキル基であり、R^{10}がメチル基であり、且つ、該メチル基が上記第１の置換基のうち、炭素数１～４アルキル基、ハロゲン原子及びアリール基の少なくともいずれかを有するもの。上記第１の置換基を有するR^{10}として特に好ましいのは、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ハロゲン化メチル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基等）及びベンジル基等が挙げられる。

なお、上記ユニットIは、上記ユニットＡ～Ｈとは異なるユニットである。

[0148] 上記ユニットＩは、例えば、α－メチルスチレン誘導体、２－エチルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－ベンジルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－プロピルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－イソプロピルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－ブチルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－ｓｅｃ－ブチルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－フルオロメチルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－クロロメチルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－ブロモメチルアクリル酸及びそのエステル誘導体、２－ヨードメチルアクリル酸及びそのエステル誘導体等のモノマーから誘導されたユニットが挙げられる。

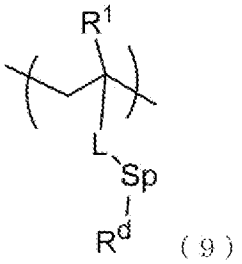
上記ユニットＩとして具体的には、下記に示すモノマー由来のものが挙げられる。

[0149] [化24]



[0150] 本発明の一つの態様におけるポリマーは、下記一般式（９）で示されるユニットＪを有していてもよい。

[0151] [化25]



（９）

[0152] 上記式（９）中、Ｒ[1]、Ｌ及びＳｐは、それぞれ上記一般式（２）のＲ[1]、Ｌ

、及びＳｐと同じ選択肢から選択される。

Ｒ^{d}は、置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキルシリル基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキルオキシシリル基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルケニルシリル基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルケニルオキシシリル基；から選択される。炭素原子の一部がケイ素原子及び酸素原子に置換されることで、結合する水素又は炭素が酸素に置き換わったシロキサン結合を含んでいても良い。

上記ユニットＪは、ケイ素を含むことで酸素プラズマのエッチング耐性を高めることができる。さらにポリマー中にユニットJとしてシラン構造を有する場合、上記ユニットＢが酸触媒存在下で反応することで水が生じ、該水によりユニットＪが加水分解してシラノールとなりシロキサン結合を形成して架橋することで感度や基板密着性を向上できる効果を有するため好ましい。

なお、上記ユニットＪは、上記ユニットＡ～Ｉとは異なるユニットである。

[0153] ユニットＪは、例えば、４－トリメチルシリルスチレン、４－トリメトキシシリルスチレン、３－メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、８－メタクリルオキシオクチルトリメトキシシラン、３－（３，５，７，９，１１，１３，１５－ヘプタイソブチルペンタサイクリック［９，５，１^{3,9}，１^{5,15}，１^{7,13}］オクタシロキサン－１－イル）プロピルメタクリレート、３－アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、８－アクリルオキシオクチルトリメトキシシラン、３－（３，５，７，９，１１，１３，１５－ヘプタイソブチルペンタサイクリック［９，５，１^{3,9}，１^{5,15}，１^{7,13}］オクタシロキサン－１－イル）プロピルメタクリレート等のモノマーから誘導され

たユニットが挙げられる。

[0154] 本発明の一つの態様におけるレジスト組成物は、粒子線又は電磁波の照射により分子内架橋反応が起こることを特徴とする。そのため、ユニットＡ以外のオニウム塩構造を有するユニットＫを含んでいてもよい。ユニットＫとしては、上記ユニットＡにおけるアニオンX^-が下記Y^-となったものが挙げられる。なお、Y^-はヒドロキシル基及びスルファニル基のいずれも含まない有機基を有する１価のアニオンである。

[0155] Y^-としては、アルキルサルフェートアニオン、アリールサルフェートアニオン、アルキルスルホネートアニオン、アリールスルホネートアニオン、アルキルカルボキシレートアニオン、アリールカルボキシレートアニオン、テトラフルオロボレートアニオン、ヘキサフルオロホスフォネートアニオン、ジアルキルスルホニルイミドアニオン、トリアルキルスルホネートメチドアニオン、テトラキスフェニルボレートアニオン及びヘキサフルオロアンチモネートアニオンからなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。

また、Y^-として１価の金属オキソニウムアニオン、及び、これを含む水素酸アニオンからなる群より選択されるいずれかが挙げられる。また、Y^-中のアルキル基及びアリール基の水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されていてもよく、上記第１の置換基を有していてもよい（但し、ヒドロキシル基は除く）。Y^-の炭素数は置換基を合わせて１～６が好ましい。

金属オキソニウムアニオンとしては、NiO_2^-及びSbO_3^-等が挙げられる。また、VO_4^{3-}、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、MoO_4^{2-}、SnO_3^{2-}、TeO_3^{2-}、TeO_4^{2-}、TaO_3^{2-}及びWO_4^{2-}等の２～３価のものに対し、H^+、スルホニウムイオン、ヨードニウムイオン及び１～２価の金属カチオン等を適宜付加して価数を１価としたものであってもよい。上記１～２価の金属カチオンとしては、通常のものでよく、例えばNa^+、Sn^{2+}、Ni^{2+}等が挙げられる。

[0156] 該ユニットＫから発生する酸として強酸（Y^-が$CF_3SO_3^-$等）を用いて有機溶剤水溶液を現像液として用いる場合は、その他のユニットとして酸解

離性基を有するユニットを本発明におけるポリマーのユニットとして含まないことが好ましい。理由としては、その他のユニットとして酸解離性基を有するユニットを本発明におけるポリマーのユニットとして含む場合、上記ユニットＫの分解により生じる酸の作用により上記ポリマーは水溶性現像液への溶解性が高まる傾向があるためである。

[0157] 上記ユニットＫを光崩壊性塩基として用いてもよい（ユニットＫを光崩壊性塩基として用いる場合は「ユニットＫ２」ともいう）。上記ユニットＫ２のアニオンは、Y^-のうち、アルキルカルボキシレートアニオン及びアリールカルボキシレートアニオンからなる群より選択されるいずれかであることが好ましい。なお、これらはヒドロキシル基及びスルファニル基のいずれも含まない有機基を有する１価のアニオンであり、上記アルキルカルボキシレートアニオンのアルキル基及び上記アリールカルボキシレートアニオンのアリール基が有する水素原子の少なくとも１つはフッ素原子に置換されていてもよい。なお、上記ポリマーがユニットＫ２を有することでＬＷＲが小さくなる効果を有するため、高い解像度が求められる場合に有効である。

[0158] 本発明の一つの態様であるポリマーは、上記ポリマー中に上記ユニットＫを２種以上有してもよい。

[0159] 本発明の一つの態様におけるポリマーは、上記ユニットＡが１に対して、モル比でそれぞれ、上記ユニットＢが０．２～５であることが好ましく、上記ユニットＣが０～３であることが好ましく、上記ユニットＤが０～２であることが好ましく、上記ユニットＥが０～２であることが好ましく、上記ユニットＦが０～２であることが好ましく、上記ユニットＧが０～２であることが好ましく、上記ユニットＨが０～２であることが好ましく、上記ユニットＩが０～０．５であることが好ましく、上記ユニットＪが０～４であることが好ましく、上記ユニットＫが０～２であることが好ましい。

なお、上記ポリマーが、ユニットＡ１と、ユニットＡ２及びユニットＫ２からなる少なくともいずれかと、を光崩壊性塩基として含む場合、ユニットＡ１が１に対して、ユニットＡ２及びユニットＫ２の合計がモル比で０．１

～１．０であることが好ましく、モル比で０．３～０．６がさらに好ましい。

本発明の一つの態様におけるポリマーは、上記それぞれのユニットを構成するモノマー成分を原料として用い、上記配合割合となるように通常の方法で重合することにより得ることができる。また、オニウム塩構造を有するユニットを含むポリマー（「前駆体ポリマー」とする）を先に合成し、上記前駆体ポリマーにおいて、上記オニウム塩構造のアニオン部分を塩交換して、目的のアニオンを有するユニットＡを含むポリマーとしてもよい。

本発明のひとつの態様における上記ポリマーの分子量は特に制限されない。

[0160] ＜２＞レジスト組成物

本発明の一つの態様のレジスト組成物は、上記ポリマーを含有することを特徴とする。

上記ポリマー以外に、多置換アルコール化合物、有機金属化合物及び有機金属錯体等の成分を任意に含有していてもよい。以下、各成分について説明する。

レジスト組成物中の上記ポリマーの配合量は、固形分全体で７０～１００質量％であることが好ましい。

（多置換アルコール化合物）

本発明の一つの態様のレジスト組成物は、上記ポリマーのみ含有する構成であってもよいが、上記ポリマーに加えて、その他の成分、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エリトリトール、アラビトール、１，４－ベンゼンジメタノール及び２，３，５，６－テトラフルオロ－１，４－ベンゼンジメタノール等分子内に２つ以上のヒドロキシル基を持つ化合物をさらに含有してもよい。レジスト組成物にこれらを含有することで、架橋反応の効率が向上し、粒子線又は電磁波に対する感度を高めることができる。

[0161] （有機金属化合物及び有機金属錯体）

本発明の一つの態様のレジスト組成物は、有機金属化合物及び有機金属錯体のいずれかをさらに含有することが好ましい。

上記金属は、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｉ、Ｘｅ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｔｌ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｐｏ、Ａｔ、Ｒｎ及びＲａからなる群より選択される少なくとも１種であることが、上記ユニットＡ及び上記ユニットＢを増感できることから好ましい。

[0162] 上記有機金属化合物としては、テトラアリール錫、テトラアルキル錫、ビス（アルキルホスフィン）白金等が挙げられる。

有機金属錯体としては、アクリル酸ハフニウム（IV）、アクリル酸ジルコニウム（IV）、アクリル酸ビスマス（III）、酢酸ビスマス（III）、シュウ酸スズ（II）等が挙げられる。

上記有機金属化合物及び有機金属錯体のレジスト組成物中の配合量は、ユニットＡに対して０～０．５モル当量であることが好ましい。

[0163] （その他の成分）

本発明の一つの態様のレジスト組成物は、いずれの態様においても、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を配合してもよい。配合可能な成分としては、公知の添加剤、例えば、含フッ素はっ水ポリマー、酸拡散制御剤、有機カルボン酸、界面活性剤、充填剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤、光安定剤、酸化防止剤、イオン補足剤及び有機溶剤等から選ばれる少なくとも１つを添加してもよい。

上記含フッ素はっ水ポリマーとしては、液浸露光プロセスに通常用いられるものが挙げられ、上記ポリマーよりもフッ素原子含有率が大きい方が好ましい。それにより、レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する場合に、含フッ素はっ水ポリマーのはっ水性に起因して、レジスト膜表面に上記含フッ素はっ水ポリマーを偏在化させることができる。

[0164] 上記酸拡散制御剤は、光酸発生剤から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を制御する効果

を奏する。そのため、得られるレジスト組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れたレジスト組成物が得られる。

[0165] 酸拡散制御剤としては、例えば、同一分子内に窒素原子を１個有する化合物、２個有する化合物、窒素原子を３個有する化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。上記酸拡散制御剤は上記ポリマーのユニットを構成するモノマーとして用い、上記ポリマーに含んでもよい。

また、酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0166] 酸拡散制御剤として具体的には、特許３５７７７４３号、特開２００１－２１５６８９号、特開２００１－１６６４７６号、特開２００８－１０２３８３号、特開２０１０－２４３７７３号、特開２０１１－３７８３５号及び特開２０１２－１７３５０５号等に記載の化合物が挙げられる。

[0167] 酸拡散制御剤の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して０．０１～３０質量部であることが好ましく、０．５～２０質量部であることがより好ましく、１～１０質量部であることがさらに好ましい。

上記界面活性剤は、塗布性を向上させるために用いることが好ましい。界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー等が挙げられる。

界面活性剤の含有量は、ポリマー成分１００質量部に対して０．０００１～１２質量部であることが好ましく、０．０００５～１質量％であることが

より好ましい。

[0168] 有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、β－メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、γ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が好ましい。これらの有機溶剤は単独又は組み合わせて用いられる。

[0169] ＜３＞レジスト組成物の調製方法

本発明の一つの態様のレジスト組成物の調製方法は特に制限はなく、上記ポリマー及びその他の任意成分を混合、溶解又は混練する等の公知の方法により調製することができる。

上記ポリマーは、上記ユニットＡ及びユニットＢを構成するモノマー、並びに、必要によりその他のユニットを構成するモノマーを通常の方法により適宜重合して合成できる。しかしながら、本発明に係るポリマーの製造方法はこれに限定されない。

[0170] レジスト組成物成分は、上記有機溶剤に溶解し、固形分濃度として、１～４０質量％で溶解することが好ましい。より好ましくは１～３０質量％、更に好ましくは３～２０質量％である。このような固形分濃度の範囲とすることで、上記の膜厚を達成できる。

[0171] 本発明のひとつの態様の組成物は、上記組成物の各成分を混合することにより得られ、混合方法は特に限定されない。

[0172] ＜４＞部材の製造方法

本発明の一つの態様は、上記レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、粒子線又は電磁波を用いて、上記レジスト膜をパターン状に露光するフォトリソグラフィ工程と、露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、を含む部材の製造方法である。

上記部材としては、デバイスやマスク等が挙げられる。

[0173] フォトリソグラフィ工程において露光に用いる粒子線又は電磁波としては、それぞれ電子線、ＥＵＶが挙げられる。

光の照射量は、光硬化性組成物中の各成分の種類及び配合割合、並びに塗膜の膜厚等によって異なるが、１Ｊ／ｃｍ^{2}以下又は１０００μＣ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。

上記レジスト組成物は、ポリマー中に増感ユニット（ユニットＣ）として含むか、又は、増感化合物とし含む場合、粒子線又は電磁波の照射後に、紫外線等で第２の露光を行うことも好ましい。

[0174] また、本発明のひとつの態様は、前記フォトリソグラフィ工程において、前記粒子線又は電磁波の露光後に前記粒子線又は電磁波よりも低いエネルギーである第２活性エネルギー線を照射する工程、を含むデバイスの製造方法である。

[0175] 第１活性エネルギー線及び第２活性エネルギー線としては、本発明のいくつかの態様であるポリマーに係るオニウム塩が、第２活性エネルギー線に顕著な吸収を持たなければ特に制限はないが、第１活性エネルギー線の波長は第２活性エネルギー線よりも短い、又は、光子若しくは粒子線のエネルギーが高いことが好ましい。下記に各活性エネルギー線を例示するが、第１活性エネルギー線の波長が第２活性エネルギー線よりも短い、又は、光子若しくは粒子線のエネルギーが高ければこれに限定されない。

第１活性エネルギー線としては、レジスト膜照射後に該レジスト膜中に酸等の活性種を発生させることができれば特に制限はないが、例えば、ＫｒＦエキシマレーザ光、ＡｒＦエキシマレーザ光、電子線又は極端紫外線（ＥＵ

Ｖ）等が好ましく挙げられる。

[0176] 第２活性エネルギー線としては、第１活性エネルギー線の照射後にレジスト膜中に発生した酸により、本発明のいくつかの態様であるポリマーに係るオニウム塩の（チオ）アセタール部位が脱保護して生成したケトン誘導体を活性化して酸等の活性種を発生させ得る光であればよい。例えば、ＫｒＦエキシマレーザ光、ＵＶ、可視光線等を意味し、特にＵＶ光のうち３６５ｎｍ（ｉ線）～４３６ｎｍ（ｇ線）領域の光を用いることが好ましい。

[0177] 本発明のひとつの形態のデバイスの製造方法は、第１活性エネルギーを照射する工程と、第２活性エネルギー線を照射する工程と、の間に電熱線又はレーザーにより加熱する工程を有することが好ましい。この工程を有することで、ユニットＡのオニウム塩の分解効率が向上し、さらなる感度向上につながり得る。加熱する工程はホットプレート等で実施することができ、デバイスの製造方法においてはプレベークの実施が該工程に相当する。

[0178] 本発明の一つの態様の部材の製造方法は、上記フォトレジストパターンの少なくとも凹部を被覆するように反転パターン用組成物を塗布して得られた塗膜をエッチングして上記フォトレジストパターン表面を露出させる工程と、上記露出したレジストパターン表面部分の上記レジスト膜を除去して反転パターンを得る工程と、をさらに含むことが好ましい。

反転パターン用組成物としては、公知の反転パターン用組成物を用いることができ、例えば、国際公開ＷＯ２０１５／０２５６６５号公報に記載のシロキサンポリマーを含む組成物等が挙げられる。

[0179] また、本発明の一つの態様は、上記レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

粒子線又は電磁波を用いて、上記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、

露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、を含む反転パターンの形成方法である。

[0180] また、本発明の一つの態様は、上記レジスト組成物を用いて基板上にレジ

スト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

粒子線又は電磁波を用いて、上記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、

露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、

上記フォトレジストパターンの少なくとも凹部を被覆するように反転パターン用組成物を塗布して得られた塗膜をエッチングして上記フォトレジストパターン表面を露出させる工程と、

上記露出したレジストパターン表面部分の上記レジスト膜を除去して反転パターンを得る工程と、を含む反転パターンの形成方法である。

上記レジスト組成物を用いること以外は通常の反転パターンの形成方法を用いればよい。

上記基板としては、Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ＴｉＮ、ＷＳｉ及びＢＰＳＧ（Boron Phosphorus Silicon Glass）等の無機基板；例えば、有機反射防止膜等が塗布されるＳＯＧ（Spin on Glass）等の塗布系無機基板等がデバイスの製造方法の場合は好ましく挙げられる。

また、マスクの製造方法の場合は、上記基板として、Ｃｒ、ＣｒＯ、ＣｒＯＮ、$MoSi_2$及びSiO_2等の無機基板が好ましく上げられ、該無機基板にＴａＯ等のＥＵＶ吸収層を有していることがより好ましい。マスク製造用の基板は、通常のマスクに用いられる基板と同様の構成とすればよく、例えば透過型マスクの場合は対象の透過光に対して透明であるのが好ましく、反射型マスクの場合は対象の光（ＥＵＶ等の電磁波等）に対して高い反射率を有することが好ましい。

[0181] パターン形成工程における現像は、通常の現像液を用いることができ、現像液として例えばアルカリ現像液、中性現像液及び有機溶剤現像液等が挙げられる。

また、上記以外の現像液として、水溶性有機溶剤を含む水溶性現像液も好ましく用いられる。上記水溶性有機溶剤としては、水と任意の割合で混合す

る炭素数１以上の有機化合物が挙げられ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、テトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキサン、ジグライム、トリグライム、アセトニトリル、アセトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等が具体的に挙げられる。

[0182] 上記水溶性現像液は１種以上の水溶性有機溶剤を含むことで水溶液となっていればよく、非水溶性有機溶媒をさらに混合していても良い。上記非水溶性有機溶剤としては、例えば、水と混和しないアルコール類、水と混和しないエーテル類、水と混和しないニトリル類、水と混和しないケトン類、水と混和しない酢酸エチル等のエステル類及び塩化メチレン等の有機ハロゲン化合物等が挙げられる。

[0183] 上記基板としては、特に限定されず公知のものを用いることができる。例えば、シリコン、窒化シリコン、チタン、タンタル、パラジウム、銅、クロム、アルミニウム等の金属製の基板；ガラス基板；等が挙げられる。

本発明のひとつの態様において、ＬＳＩ作成のための層間絶縁膜等を得るために用いるフォトリソグラフィ工程の露光に用いる活性エネルギー線としては、ＵＶ、ＫｒＦエキシマレーザ光、ＡｒＦエキシマレーザ光、電子線又は極端紫外線（ＥＵＶ）等が好ましく挙げられる。

[0184] 第１活性エネルギー線の照射量は、光硬化性組成物中の各成分の種類及び配合割合、並びに塗膜の膜厚等によって異なるが、１Ｊ／ｃｍ^{2}以下又は１０００μＣ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。

本発明のひとつの態様において、上記レジスト組成物により形成されたレジスト膜の膜厚は１０～２００ｎｍであることが好ましい。上記レジスト組成物は、スピンコート、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基板上に塗布され、６０～１５０℃で１～２０分間、好ましくは８０～１２０℃で１～１０分

間プリベークして薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は５～２００ｎｍであり、１０～１００ｎｍであることが好ましい。

実施例

[0185] 以下、本発明のいくつかの態様を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

[0186] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ１の合成＞

（合成例１）ジベンゾチオフェン－９－オキシドの合成

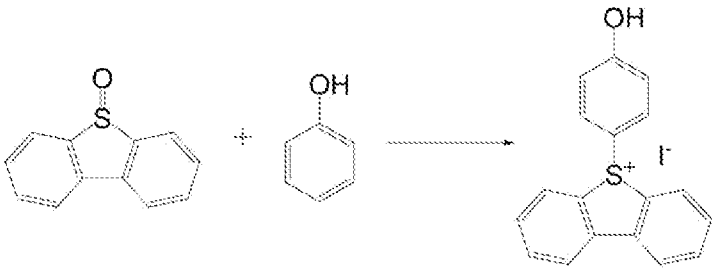
[0187] [化26]



[0188] ジベンゾチオフェン７．０ｇをギ酸２１．０ｇに溶解して３５℃とする。これに３５質量％過酸化水素水４．１ｇを滴下して２５℃で５時間撹拌する。冷却後、反応液を純水５０ｇに滴下し固体を析出させる。析出した固体をろ別し、純水２０ｇで２回洗浄した後、アセトンを用いて再結晶する。これをろ過した後に乾燥することでジベンゾチオフェン－９－オキシドを７．６ｇ得る。

[0189] （合成例２）９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－ヨージドの合成

[0190] [化27]

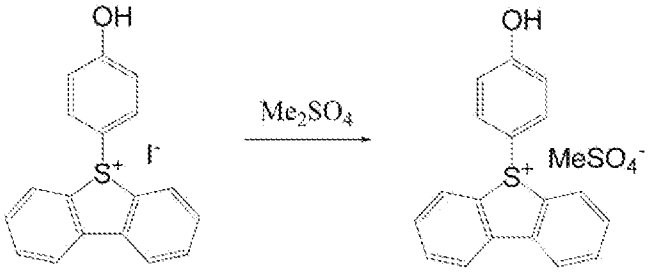


[0191] 上記合成例１で得たジベンゾチオフェン－９－オキシド４．０ｇとフェノール２．８ｇとをメタンスルホン酸１６ｇに溶解して２５℃とする。これに五酸化二リン１．５ｇを添加して室温で１５時間撹拌する。その後純水６０

ｇを添加してさらに５分撹拌後、酢酸エチル２０ｇで２回洗浄する。これを分液して、得られた水層にヨウ化カリウム３．６ｇと塩化メチレン３０ｇとを添加して室温で２時間撹拌する。その後これを分液して、得られた有機層を純水４０ｇで４回洗浄する。回収した有機層を濃縮し、ジイソプロピルエーテル１００ｇに滴下して固体を析出させる。析出した固体をろ別して乾燥することで９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－ヨージドを６．６ｇ得る。

[0192] （合成例３）９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートの合成

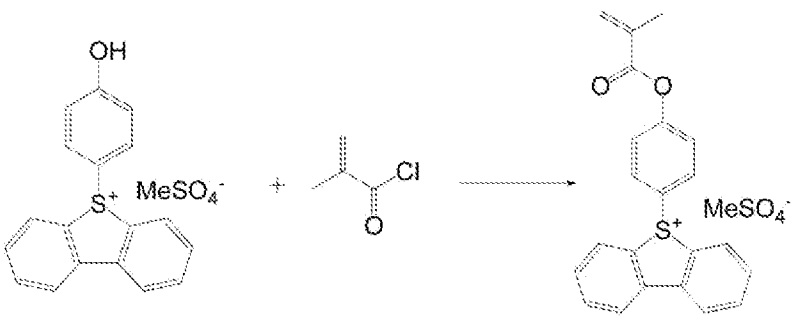
[0193] [化28]



[0194] 上記合成例２で得た９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－ヨージド６．０ｇとジメチル硫酸２．３ｇとをメタノール１５ｇに溶解して２５℃として室温で４時間撹拌する。その後酢酸エチル４５ｇを添加して固体を析出させる。析出した固体をろ別して乾燥することで９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートを４．９ｇ得る。

[0195] （合成例４）９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェート(化合物ａ１)の合成

[0196] [化29]

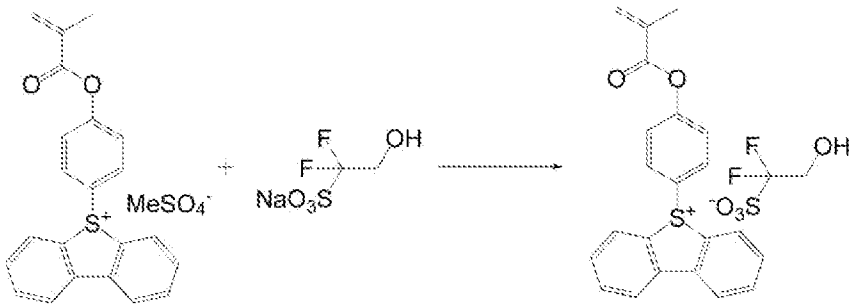


（化合物ａ１）

[0197] 上記合成例３で得た９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェート４．０ｇとメタクリル酸クロライド１．９ｇとを塩化メチレン２５ｇに溶解して２５℃とする。これに、トリエチルアミン１．４ｇを塩化メチレン７ｇに溶解した溶液を滴下して２５℃で２時間撹拌する。撹拌後、純水２０ｇを添加してさらに１０分撹拌した後に分液する。有機層を純水２０ｇで２回洗浄した後に、回収した有機層を濃縮し、ジイソプロピルエーテル６０ｇに滴下することで固体を析出させる。析出した固体をろ別した後に乾燥させて９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェート（化合物ａ１）を３．０ｇ得る。

[0198] （合成例５）９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフルオロ－２-ヒドロキシエチルスルホネート（化合物Ａ１）の合成

[0199] [化30]



（化合物Ａ１）

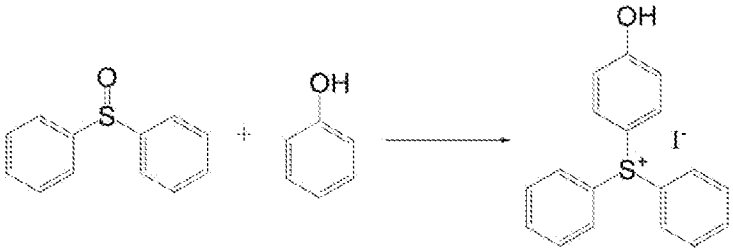
[0200] 上記合成例４で得た９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェート４．０ｇと１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム３．２ｇとを塩化メチレン２５ｇと純水２０ｇに添加して２５℃で１時間撹拌する。撹拌後に分液し、再度1，1－ジフルオロ－２－ヒドロキシスルホン酸ナトリウム１．６ｇと純水２０ｇを添加して２５℃で３０分撹拌する。撹拌後に分液し、回収した有機層を濃縮する。得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝９０／１０（体積比））により精製することで、９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフ

ルオロ‐２-ヒドロキシエチルスルホネート（化合物Ａ１）３．０ｇを得る。

[0201] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ２の合成＞

（合成例６）（４－ヒドロキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－ヨージドの合成

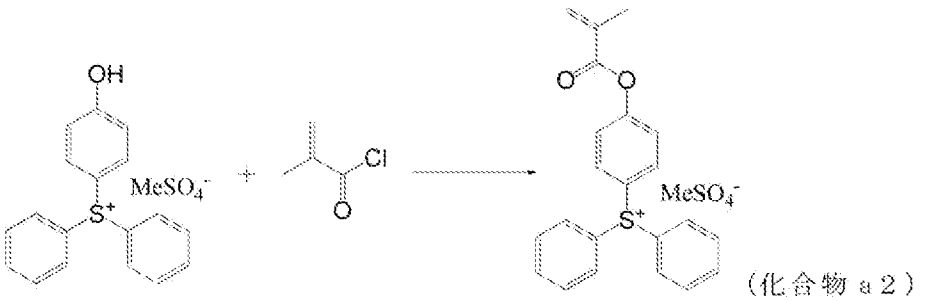
[0202] [化31]



[0203] ジベンゾチオフェン－９－オキシドに代えてジフェニルスルホキシドを用いる以外は上記合成例２と同様の操作を行うことで、（４－ヒドロキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－ヨージドを５．９ｇ得る。

[0204] （合成例７）（４－メタクリルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－トリフルオロメタンスルホネート(化合物ａ２)の合成

[0205] [化32]



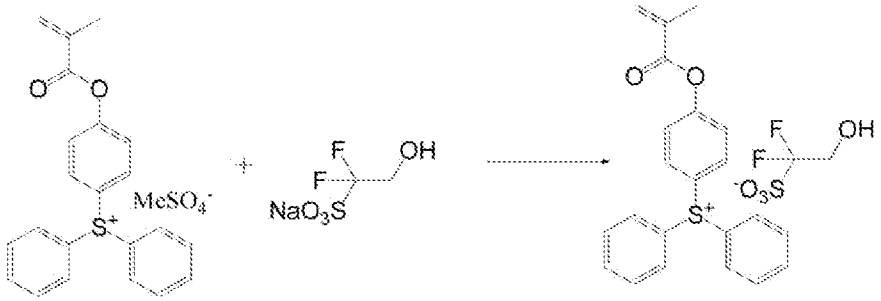
（化合物ａ２）

[0206] ９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートに代えて（４－ヒドロキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－メチルサルフェートを用い、ジイソプロピルエーテルを用いて固体を析出させる代わりにシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝９／１）とする以外は上記合成例４と同様の操作を行うことで、９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェート(化合物ａ２)を３．８ｇ得る。

[0207] （合成例８）９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウ

ム－１，１－ジフルオロ－２-ヒドロキシエチルスルホネート（化合物Ａ２）の合成

[0208] [化33]



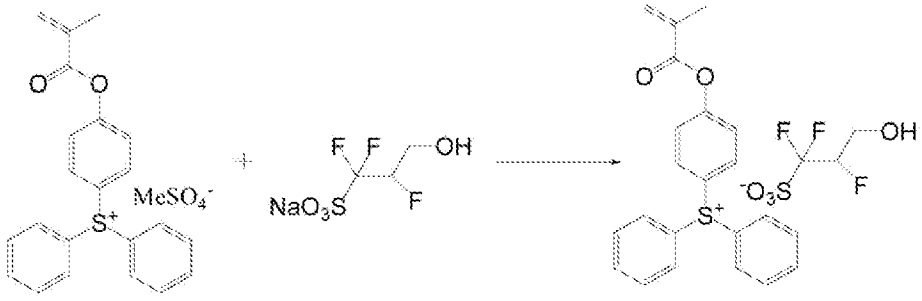
（化合物Ａ２）

[0209] ９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートに代えて（４－メタクリルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－メチルサルフェートを用いる以外は上記合成例５と同様の操作を行うことで、９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム－１，１，ジフルオロ－２-ヒドロキシエチルスルホネート（化合物Ａ２）を３．０ｇ得る。

[0210] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ３の合成＞

（合成例９）９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム－１，１，２－トリフルオロ－３-ヒドロキシプロピルスルホネート（化合物Ａ３）の合成

[0211] [化34]



（化合物Ａ３）

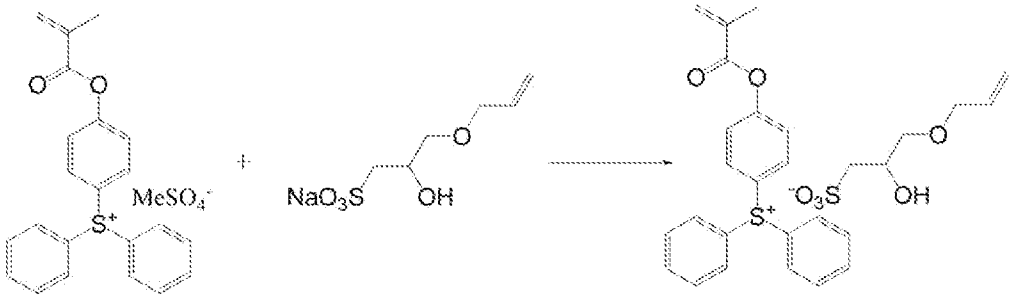
[0212] ９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートに代えて（４－メタクリルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－メチルサルフェートを用い、１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシ

エタンスルホン酸ナトリウムに代えて１，１，２－トリフルオロ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は上記合成例５と同様の操作を行うことで、９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム－１，１，２－トリフルオロ－３-ヒドロキシプロピルスルホネート（化合物Ａ３）を３．０ｇ得る。

[0213] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ４の合成＞

（合成例１０）９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム－３-アリルオキシ－２－ヒドロキシプロピルスルホネート（化合物Ａ４）の合成

[0214] [化35]



（化合物Ａ４）

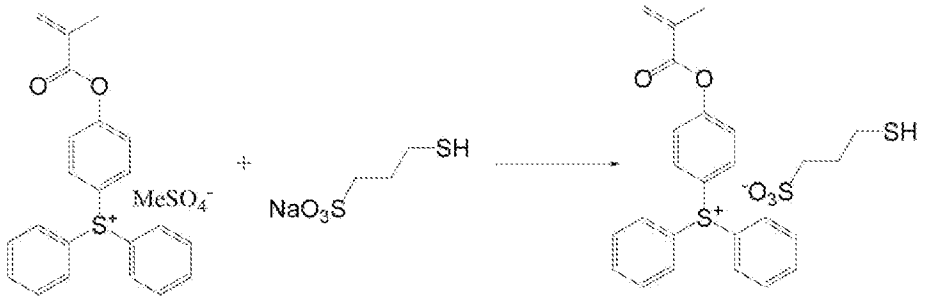
[0215] ９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートに代えて（４－メタクリルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－メチルサルフェートを用い、１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウムに代えて３-アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は上記合成例５と同様の操作を行うことで、９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム３-アリルオキシ－２－ヒドロキシプロピルスルホネート（化合物Ａ４）を３．０ｇ得る。

[0216] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ５の合成＞

（合成例１１）９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム－３-メルカプトプロピルスルホネート（化合物Ａ５）の合成

[0217]

[化36]



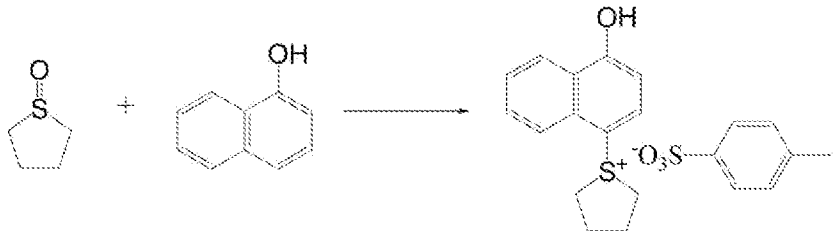
（化合物Ａ５）

[0218] ９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートに代えて（４－メタクリルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウム－メチルサルフェートを用い、１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウムに代えて３-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は上記合成例５と同様の操作を行うことで、９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウム－３-メルカプトプロピルスルホネート（化合物Ａ５）を３．０ｇ得る。

[0219] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ６の合成＞

（合成例１２）５－（４－ヒドロキシナフチル）テトラメチレンスルホニウム－ｐ－トルエンスルホネートの合成

[0220] [化37]

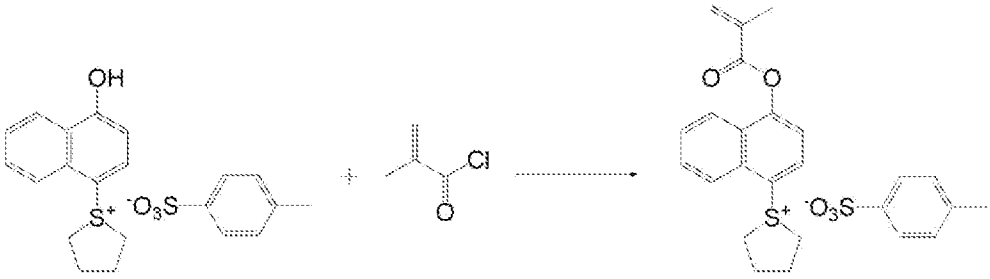


[0221] ジベンゾチオフェン－９－オキシドに代えてテトラメチレンスルホキシドを用い、フェノールに代えて１－ナフトールを用い、ヨウ化カリウムの代わりにｐ－トルエンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は上記合成例２と同様の操作を行うことで、５－（４－ヒドロキシナフチル）テトラメチレンスルホニウム－ｐ－トルエンスルホネートを３．５ｇ得る。

[0222] （合成例１３）５－（４－メタクリルオキシナフチル）テトラメチレンスル

ホニウムーｐ－トルエンスルホネートの合成

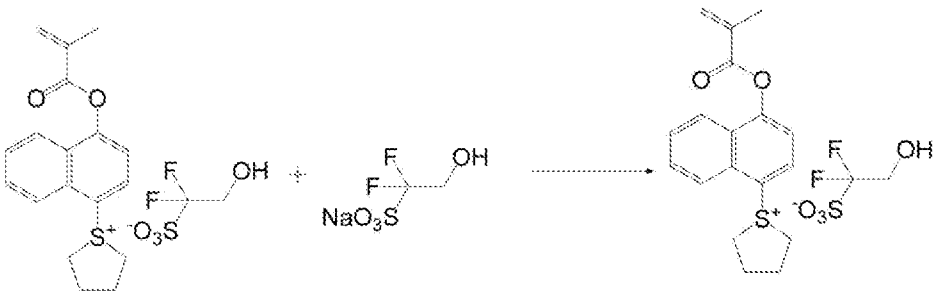
[0223] [化38]



[0224] ９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウムーメチルサルフェートに代えて５－（４－ヒドロキシナフチル）テトラメチレンスルホニウムートリフルオロメタンスルホンネートを用いる以外は上記合成例４と同様の操作を行うことで、（５－（４－メタクリルオキシナフチル）テトラメチレンスルホニウムーｐ－トルエンスルホネートを５．１ｇ得る。

[0225] （合成例１４）５－（４－メタクリルオキシナフチル）テトラメチレンスルホニウムー１，１－ジフルオロ‐２-ヒドロキシエチルスルホネート（化合物Ａ６）の合成

[0226] [化39]



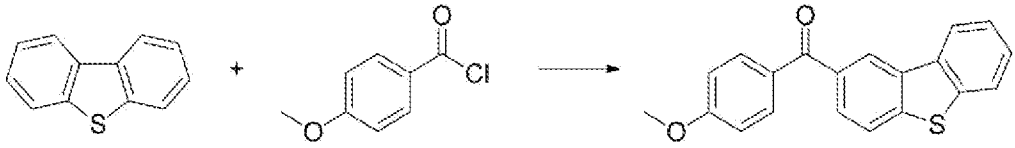
（化合物Ａ６）

[0227] ９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウムーメチルサルフェートに代えて（４－メタクリルオキシ）フェニルジフェニルスルホニウムーメチルサルフェートを用いる以外は上記合成例５と同様の操作を行うことで、９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウムー１，１－ジフルオロ‐２-ヒドロキシエチルスルホネート（化合物Ａ６）を３．０ｇ得る。

[0228] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ７の合成＞

（合成例１５）２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェンの合成

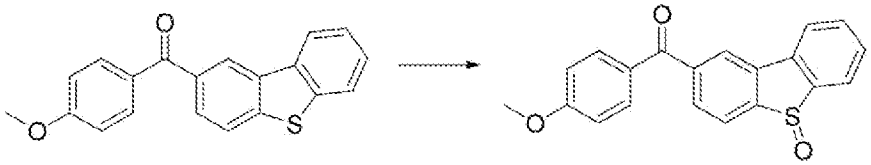
[0229] [化40]



[0230] 塩化アルミニウム５．０ｇを塩化メチレン５０ｇに添加して０℃とする。これにジベンゾチオフェン５ｇを添加した後に４－メトキシベンゾイルクロリド４．６ｇを塩化メチレン９．２ｇに溶解して３０分かけて滴下する。滴下後２５℃で１時間撹拌し、純水６０ｇを添加してさらに５分撹拌後、トルエン２０ｇで２回洗浄する。得られた有機層を溶媒留去する。得られた残留物をアセトン３０ｇ用いた再結晶によって精製することで、２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェンを６．１ｇ得る。

[0231] （合成例１６）２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン－５－オキシドの合成

[0232] [化41]

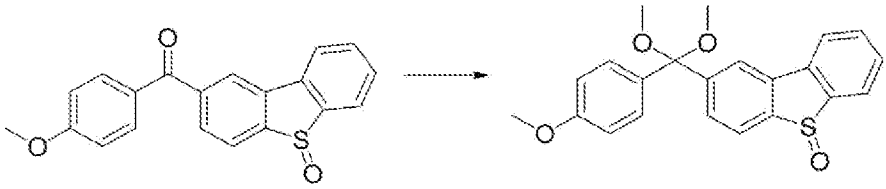


[0233] 上記合成例１５で得られた２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン６．０ｇをギ酸３０ｇに溶解し、これに３５質量％過酸化水素水３．５ｇを氷冷下で滴下する。その後、室温に昇温して５時間撹拌する。撹拌後、反応液に純水８０ｇを滴下し固体を析出させる。析出した固体をろ別し、純水１０ｇで３回洗浄した後に乾燥することで粗結晶を得る。粗結晶をアセトン１００ｇとエタノール２００ｇを用いて再結晶させ、２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン－５－オキシドを４．３ｇ得る。

[0234] （合成例１７）２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチルジベンゾチオフェン－５－オキシドの合成

[0235]

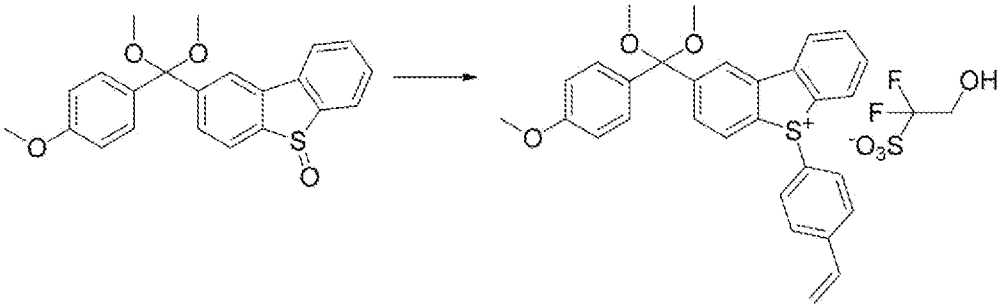
[化42]



[0236] 合成例１６で得られた２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン－５－オキシド５．０ｇをメタノール２０ｇに添加し、これにオルトギ酸トリメチル５．０ｇと濃硫酸２０ｍｇを添加して６０℃で３時間撹拌する。撹拌後、反応溶液を塩化メチレン６０ｇと３質量％炭酸水素ナトリウム水溶液１０ｇとの混合溶液に加え１０分間撹拌して有機層を回収する。得られた有機層を水で３回洗浄後に塩化メチレンを留去することで２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチルジベンゾチオフェン－５－オキシドを４．６ｇ得る。

[0237] （合成例１８）４－ビニルフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホネート（化合物Ａ７）の合成

[0238] [化43]



（化合物Ａ７）

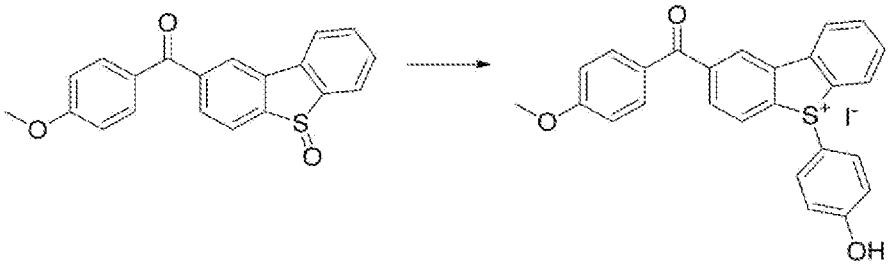
[0239] 上記合成例１７で得た２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチルジベンゾチオフェン－５－オキシド４．０ｇとトリメチルシリルクロライド１．１ｇとトリエチルアミン１．８ｇとを塩化メチレン１５．５ｇに溶解した溶液中に、１．０ｍｏｌ／Ｌの４－ビニルフェニルマグネシウムブロミドのＴＨＦ溶液１５ｍｌを１０℃以下で滴下し、その後２５℃で１時間撹拌する。撹拌後、１０質量％塩化アンモニウム水溶液３０ｇを５℃以下で添加

してさらに１０分撹拌した後、塩化メチレン４０ｇと１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム２．７ｇを添加して２５℃で２時間程度撹拌する。これを分液して水で３回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝９０／１０（体積比））により精製することで４－ビニルフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホネート（化合物Ａ７）を２．６ｇ得る。

[0240] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ８の合成＞

（合成例１９）４－ヒドロキシフェニル－２－［（４－メトキシ）ベンゾイル］ジベンゾチオフェニウム－ヨージドの合成

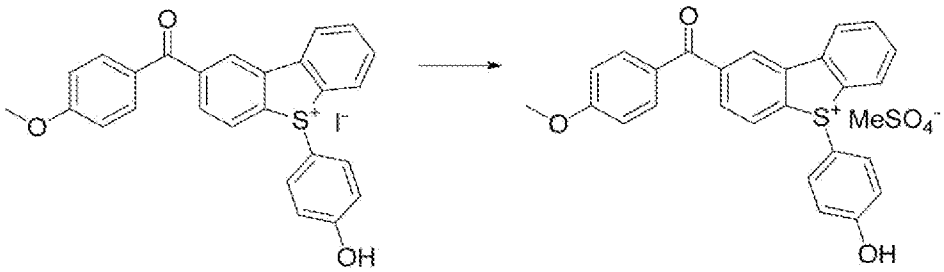
[0241] [化44]



ジベンゾチオフェン－９－オキシドに代えて２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン－５－オキシドを用いる以外は上記合成例２と同様の操作を行うことで、４－ヒドロキシフェニル－２－［（４－メトキシ）ベンゾイル］ジベンゾチオフェニウム－ヨージドを３．０ｇ得る。

[0242] （合成例２０）４－ヒドロキシフェニル－２－［（４－メトキシ）ベンゾイル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートの合成

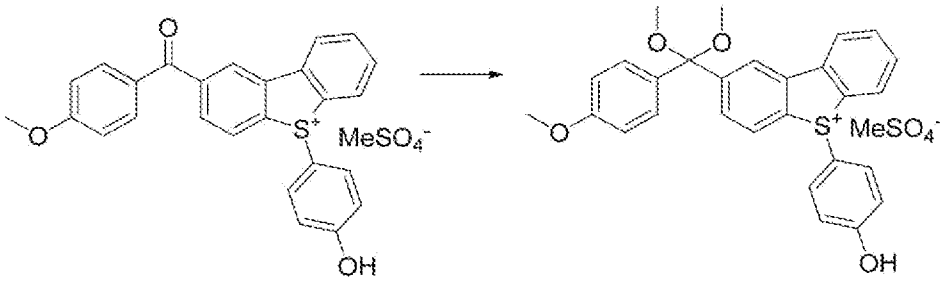
[0243] [化45]



[0244] ９－（４－ヒドロキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－ヨージドに代えて上記合成例１９で得た４－ヒドロキシフェニル－２－［（４－メトキシ）ベンゾイル］ジベンゾチオフェニウム－ヨージドを用いる以外は上記合成例３と同様の操作を行うことで、４－ヒドロキシフェニル－２－［（４－メトキシ）ベンゾイル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートを３．０ｇ得る。

[0245] （合成例２１）４－ヒドロキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートの合成

[0246] [化46]

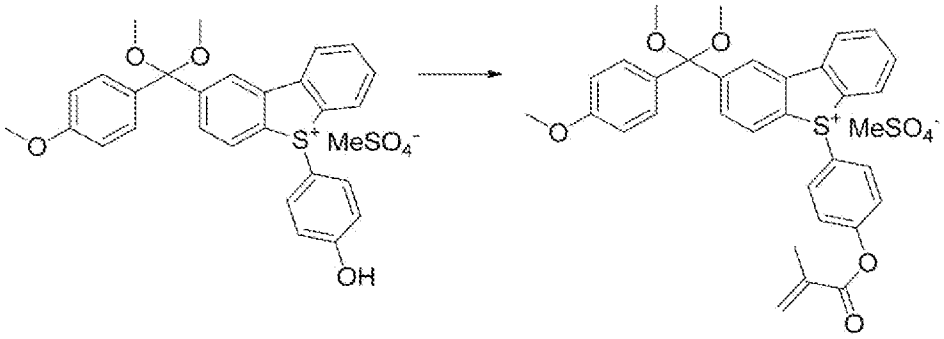


[0247] ２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン－５－オキシドに代えて上記合成例２０で得た４－ヒドロキシフェニル－２－［（４－メトキシ）ベンゾイル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートを用いる以外は上記合成例１７と同様の操作を行うことで、）４－ヒドロキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートを３．０ｇ得る。

[0248] （合成例２２）４－メタクリルオキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートの合成

[0249]

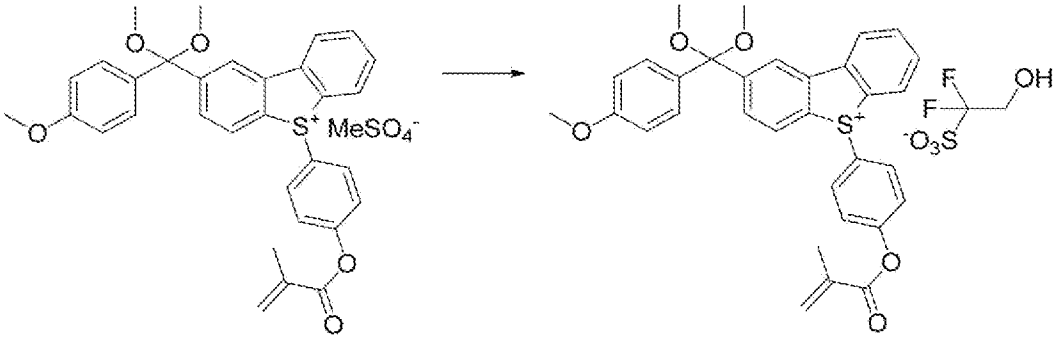
[化47]



[0250] ９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートに代えて上記合成例２１で得た４－ヒドロキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートを用いる以外は上記合成例４と同様の操作を行うことで、４－メタクリルオキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートを３．０ｇ得る。

[0251] （合成例２３）４－メタクリルオキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホネート（化合物Ａ８）の合成

[0252] [化48]



（化合物Ａ８）

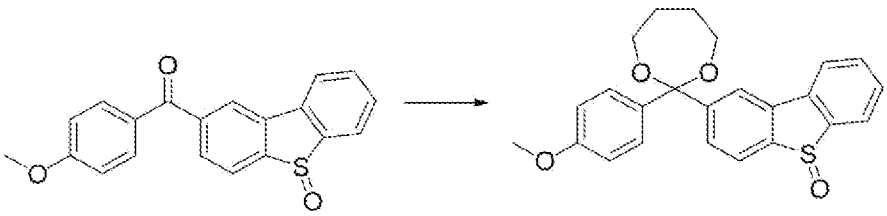
[0253] ９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートに代えて上記合成例２２で得た４－メタクリルオキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－メチルサルフェートを用いる以外は上記合成例５と同様の操作を行

うことで、４－メタクリルオキシフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホネート（化合物Ａ８）を３．０ｇ得る。

[0254] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ９の合成＞

（合成例２４）２－［メトキシフェニル－［１，３］ジオキセパン－２－イル］ジベンゾチオフェン－５－オキシドの合成

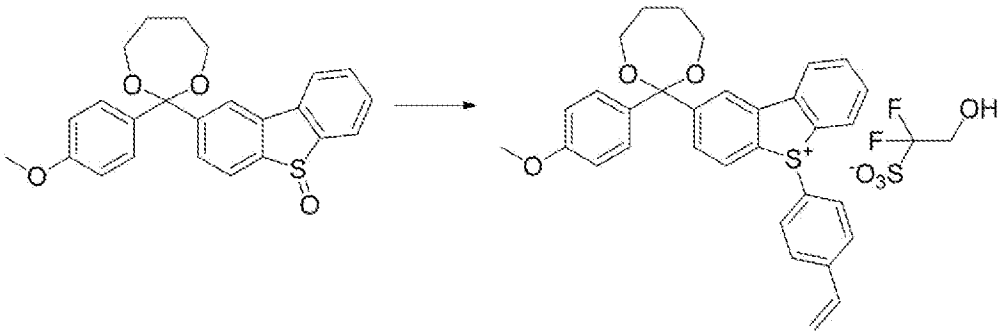
[0255] [化49]



[0256] メタノールに代えて１，４－ブタンジオールを用いる以外は上記合成例１７と同様の操作を行うことで、２－［メトキシフェニル－［１，３］ジオキセパン－２－イル］ジベンゾチオフェン－５－オキシドを３．０ｇ得る。

[0257] （合成例２５）４－ビニルフェニル－２－［メトキシフェニル－［１，３］ジオキセパン－２－イル］ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホネート（化合物Ａ９）の合成

[0258] [化50]



（化合物Ａ９）

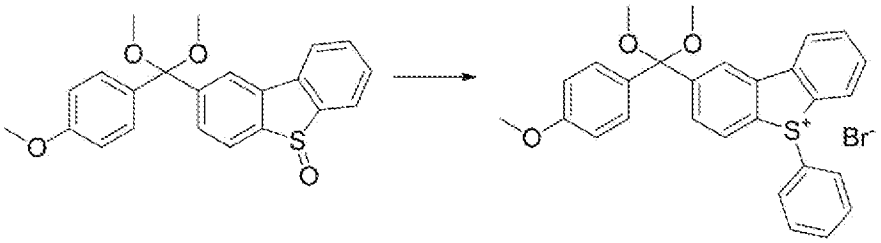
[0259] ２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチルジベンゾチオフェン－５－オキシドメタノールに代えて上記合成例２４で得た２－［メトキシフェニル－［１，３］ジオキセパン－２－イル］ジベンゾチオフェン－５－オキシドを用いる以外は上記合成例１８と同様の操作を行うことで、４－ビニ

ルフェニル－２－［メトキシフェニル－［１，３］ジオキセパン－２－イル］ジベンゾチオフェニウム－１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホネート（化合物Ａ９）を３．０ｇ得る。

[0260] ＜ユニットＡを構成する化合物Ａ１０の合成＞

（合成例２６）フェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－ブロミドの合成

[0261] [化51]

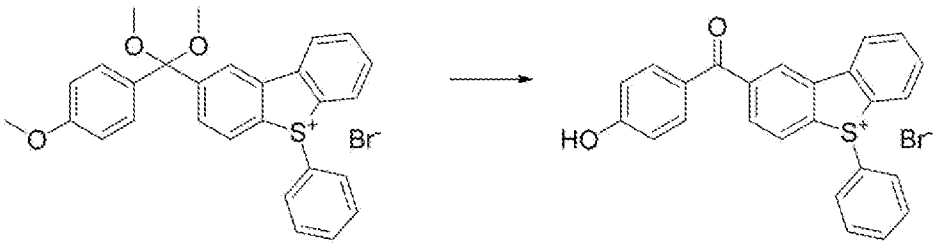


[0262] 上記合成例１７で得た２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチルジベンゾチオフェン－５－オキシド４．０ｇとトリメチルシリルクロライド１．１ｇとトリエチルアミン１．８ｇとを塩化メチレン１５．５ｇに溶解した溶液中に、１．０ｍｏｌ／Ｌの４－ビニルフェニルマグネシウムブロミドのＴＨＦ溶液１５ｍｌを１０℃以下で滴下し、その後２５℃で１時間撹拌する。撹拌後、１０質量％塩化アンモニウム水溶液３０ｇを５℃以下で添加してさらに１０分撹拌して塩化メチレン４０ｇを添加して２５℃で２時間程度撹拌する。これを分液して水で３回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝９０／１０（体積比））により精製することで、フェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）メチル］ジベンゾチオフェニウム－ブロミドを３．０ｇ得る。

[0263] （合成例２７）フェニル－２－（４－ヒドロキシベンゾイル）ジベンゾチオフェニウム－ブロミドの合成

[0264]

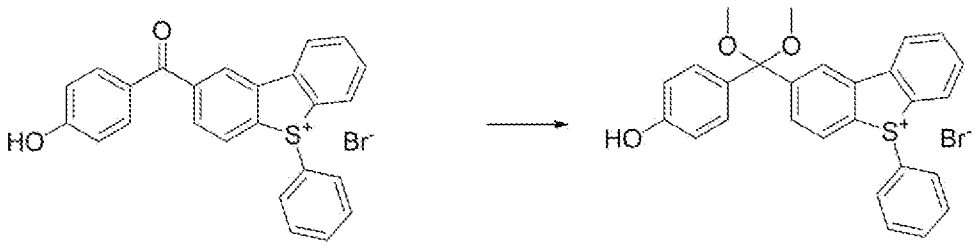
[化52]



[0265] 上記合成例２６で得たフェニル－２－［ジメトキシ－（４－メトキシフェニル）］メチルジベンゾチオフェニウム－ブロミド３．０ｇを酢酸３０ｍｌに添加して１１０℃とした後に４８％臭化水素酸水溶液２．２ｇを滴下して１８時間攪拌する。その後、２５℃に冷却してから純水６０ｍｌと塩化メチレン４０ｇを添加して撹拌する。これを分液して水で３回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝８０／２０（体積比））により精製することでフェニル－２－（４－ヒドロキシベンゾイル）ジベンゾチオフェニウム－ブロミドを１．４ｇ得る。

[0266] （合成例２８）フェニル－２－［ジメトキシ－（４－ヒドロキシフェニル）］メチルジベンゾチオフェニウム－ブロミドの合成

[0267] [化53]

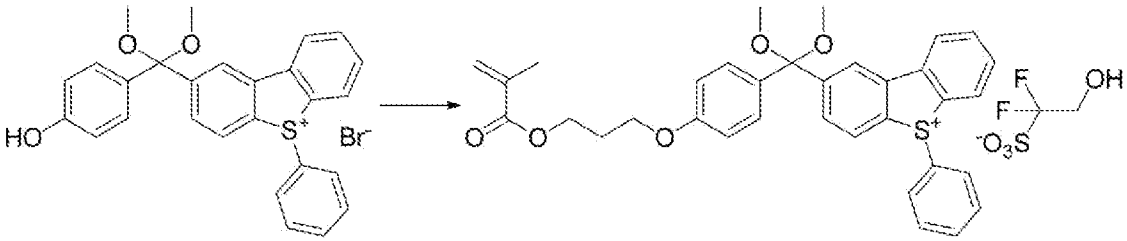


[0268] ２－（４－メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン－５－オキシドに代えて上記合成例２７で得たフェニル－２－（４－ヒドロキシベンゾイル）ジベンゾチオフェニウム－ブロミドを用いる以外は上記合成例１７と同様の操作を行うことでフェニル－２－［ジメトキシ－（４－ヒドロキシフェニル）］メチルジベンゾチオフェニウム－ブロミドを１．５ｇ得る。

[0269] （合成例２９）フェニル－２－｛ジメトキシ－［４－（３－メタクリルオキシ）プロピルオキシフェニル］メチル｝ジベンゾチオフェニウム－１，１－

ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホネート（化合物Ａ１０）の合成

[0270] [化54]



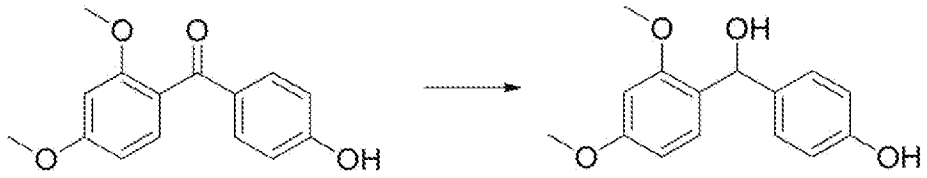
（化合物Ａ１０）

[0271] 上記合成例２８で得たフェニル－２－［ジメトキシ－（４－ヒドロキシフェニル）］メチルジベンゾチオフェニウム－ブロミド１．５ｇと３－トリフルオロメタンスルホニルプロパンメタクリレート１．１０ｇをアセトニトリル１０ｍｌに溶解した後に、炭酸カリウム２．１ｇを添加して７０℃で３時間攪拌する。その後、塩化メチレン３０ｍｌと純水１５ｍと１，１－ジフルオロ－２－ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム１．３ｇｌを添加して撹拌する。これを分液して水で３回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝８０／２０（体積比））により精製することでフェニル－２－｛ジメトキシ－［４－（１－エトキシエチル）オキシフェニル］メチル｝ジベンゾチオフェニウム－ノナフルオロブタンスルホネート（化合物Ａ１０）を１．０ｇ得る。

[0272] ＜ユニットＢを構成する化合物Ｂ１の合成＞

（合成例３０）２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンゾヒドロールの合成

[0273] [化55]

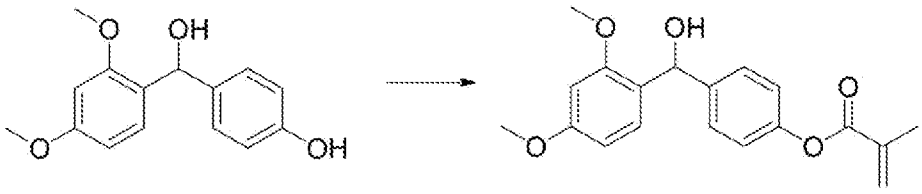


[0274] ２，４－ジメトキシ－４’－ヒドロキシベンゾフェノン６．０ｇをＴＨＦ３２ｇに溶解し、これに水素化リチウムアルミニウム２．２ｇを添加し室温で

３時間攪拌する。その後、純水６ｇを水素の発生を確認しながら添加後さらに１０分攪拌する。５質量％シュウ酸ナトリウム水溶液を添加して１０分撹拌後に酢酸エチル３０ｇを添加して分液する。これを水１０ｇで３回洗浄後に回収した有機層を濃縮することで２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンゾヒドロール５．９ｇを得る。

[0275] （合成例３１）２，４－ジメトキシ－２’－メタクリルオキシヒドロキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ１）の合成

[0276] [化56]



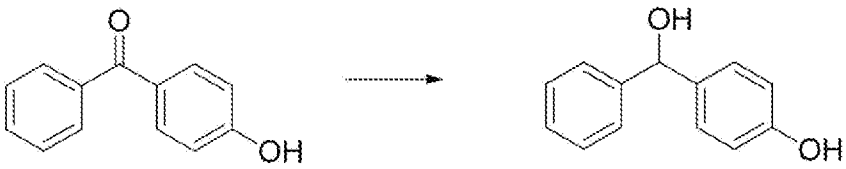
（化合物Ｂ１）

[0277] 合成例３０で得た２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンゾヒドロール４．０ｇとメタクリル酸無水物４．２ｇとを塩化メチレン４０ｇに溶解して２５℃とする。これに、トリエチルアミン２．８ｇを塩化メチレン７ｇに溶解した溶液を滴下して２５℃で２時間撹拌する。撹拌後、純水２０ｇを添加してさらに１０分撹拌した後に分液する。有機層を純水２０ｇで２回洗浄した後に回収した有機層を濃縮し、得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１５／８５（体積比））により精製することで、２，４－ジメトキシ－２’－メタクリルオキシヒドロキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ１）を２．６ｇ得る。

[0278] ＜ユニットＢを構成する化合物Ｂ２の合成＞

（合成例３２）２－ヒドロキシベンゾヒドロールの合成

[0279] [化57]

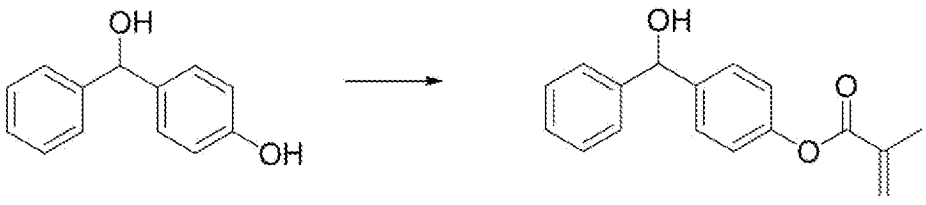


[0280] ２，４－ジメトキシ－４’－ヒドロキシベンゾフェノンに代えて２－ヒドロキシベンゾフェノンを用いる以外は上記合成例３０と同様の操作を行うこと

で、２－ヒドロキシベンゾヒドロールを３．５ｇ得る。

[0281] （合成例３３）２－メタクリルオキシヒドロキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ２）の合成

[0282] [化58]



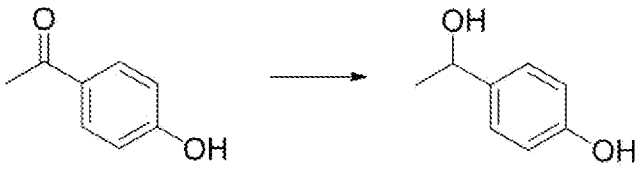
（化合物Ｂ２）

[0283] ２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンゾヒドロールに代えて合成例３２で得た２－ヒドロキシベンゾヒドロールを用い、濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製すること以外は上記合成例３１と同様の操作を行うことで、２－メタクリルオキシヒドロキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ２）を３．５ｇ得る。

[0284] ＜ユニットＢを構成する化合物Ｂ３の合成＞

（合成例３４）１－（４－ヒドロキシフェニル）エタノールの合成

[0285] [化59]

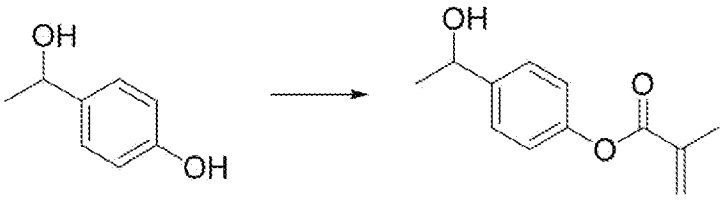


[0286] ２，４-ジメトキシ－４’－ヒドロキシベンゾフェノンに代えて４‐ヒドロキシアセトフェノンを用いる以外は上記合成例３０と同様の操作を行うことで、１－（４－ヒドロキシフェニル）エタノールを２．７ｇ得る。

[0287] （合成例３５）１－（４－メタクリルオキシフェニル）エタノール（化合物Ｂ３）の合成

[0288]

[化60]



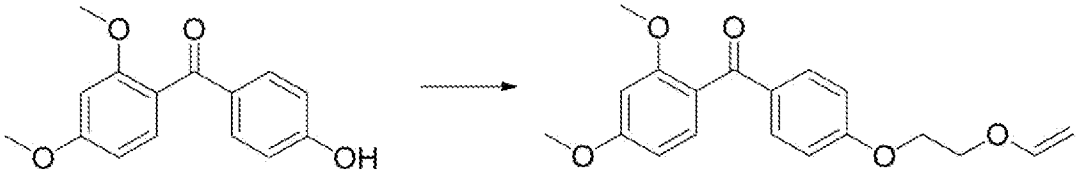
（化合物Ｂ３）

[0289] ２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンズヒドロールに代えて合成例３４で得た２－ヒドロキシベンズヒドロールを用い、濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製すること以外は上記合成例３１と同様の操作を行うことで、２－メタクリルオキシヒドロキシベンズヒドロール　（化合物Ｂ３）を３．５ｇ得る。

[0290] ＜ユニットＢを構成する化合物Ｂ４の合成＞

（合成例３６）２，４－ジメトキシ－４’－（２－ビニルオキシ）エトキシベンゾフェノンの合成

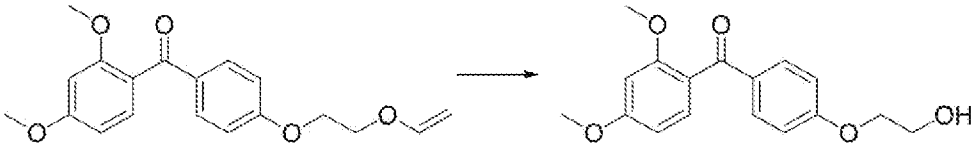
[0291] [化61]



[0292] ２，４－ジメトキシ－４’－ヒドロキシ－ベンゾフェノン４．０ｇと２－クロロエチルビニルエーテル４．８ｇと炭酸カリウム６．４ｇとをジメチルホルムアミド２４ｇに溶解する。混合物を１１０℃で１５時間攪拌する。そして、混合物を２５℃に冷却し、水６０ｇの添加後さらに攪拌した後トルエン２４ｇで抽出し、水１０ｇで３回洗浄後に回収した有機層を濃縮し、得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製することで、２，４－ジメトキシ－４’－（２－ビニルオキシ）エトキシベンゾフェノン５．４ｇを得る。

[0293] （合成例３７）２，４－ジメトキシ－４’－（２－ヒドロキシ）エトキシベンゾフェノンの合成

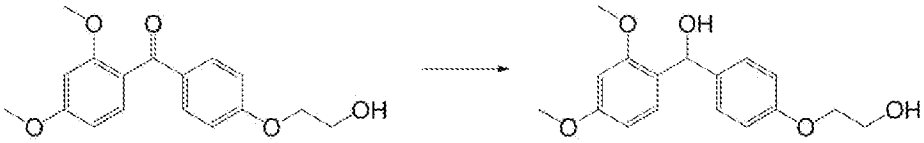
[0294] [化62]



[0295] 合成例３６で得た２，４－ジメトキシ－４’－（２－ビニルオキシ）エトキシベンゾフェノン５．４ｇとピリジニウム－ｐ－トルエンスルホン酸０．４２ｇと純水４．２ｇとをアセトン３６ｇに溶解する。混合物を３５℃で１２時間攪拌する。そして、３質量％炭酸ナトリウム水溶液添加後に混合物をさらに攪拌後に酢酸エチル４２ｇで抽出し、水１０ｇで３回洗浄後に回収した有機層を濃縮することで、２，４－ジメトキシ－４’－（２－ヒドロキシ）エトキシベンゾフェノン４．３ｇを得る。

[0296] （合成例３８）２，４－ジメトキシ－４’－（２－ヒドロキシ）エトキシベンゾヒドロールの合成

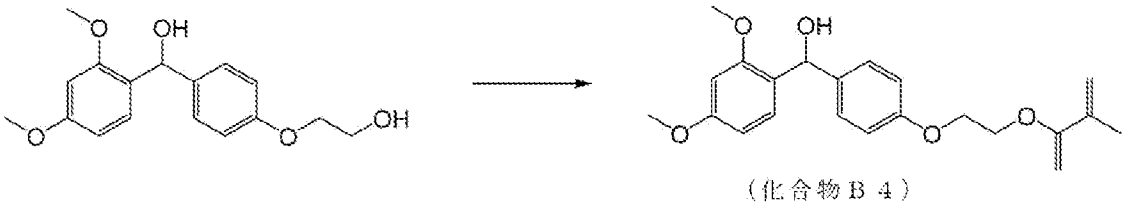
[0297] [化63]



[0298] ２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンズヒドロールに代えて合成例３７で得た２，４－ジメトキシ－４’－（２－ヒドロキシ）エトキシベンゾフェノンを用いる以外は上記合成例３０と同様の操作を行うことで、２，４－ジメトキシ－４’－（２－ヒドロキシ）エトキシベンゾヒドロールを２．７ｇ得る。

[0299] （合成例３９）２，４－ジメトキシ－４’－（２－メタクリルオキシ）エトキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ４）の合成

[0300] [化64]



（化合物Ｂ４）

[0301] ２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンズヒドロールに代えて合成例３８で得た２，４－ジメトキシ－４’－（２－ヒドロキシ）エトキシベンゾヒドロールを用い、濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製すること以外は上記合成例３１と同様の操作を行うことで、２，４－ジメトキシ－４’－（２－メタクリルオキシ）エトキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ４）を３．５ｇ得る。

[0302] ＜ユニットＢを構成する化合物Ｂ５の合成＞

（合成例４０）１－（３－ヒドロキシ－４－メトキシフェニル）メタノールの合成

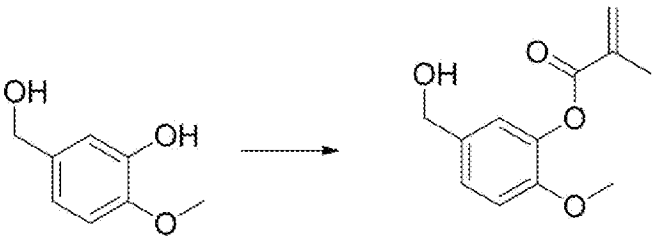
[0303] [化65]



[0304] ２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンズヒドロールに代えて３－ヒドロキシ－４－メトキシベンズアルデヒドを用いる以外は上記合成例３０と同様の操作を行うことで、１－（４－ヒドロキシフェニル）メタノールを２．７ｇ得る。

[0305] （合成例４１）１－（３－メタクリルオキシ－４－メトキシフェニル）メタノール（化合物Ｂ５）の合成

[0306] [化66]



（化合物Ｂ５）

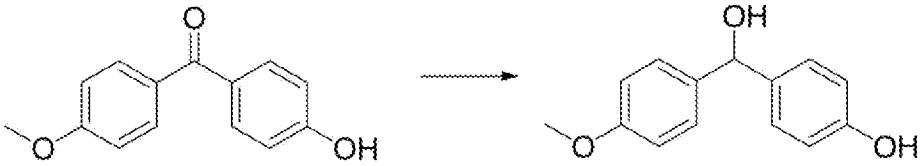
[0307] ２，４－ジメトキシ－２’－ヒドロキシベンズヒドロールに代えて合成例４０で得た１－（４－ヒドロキシフェニル）メタノールルを用い、濃縮して得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製すること以外は上記合成例３１と同様の操作を行

うことで、１－（３－メタクリルオキシ－４－メトキシフェニル）メタノール（化合物Ｂ５）を２．１ｇ得る。

[0308] ＜ユニットＢを構成する化合物Ｂ６の合成＞

（合成例４２）４－ヒドロキシ－４’－メトキシベンゾヒドロールの合成

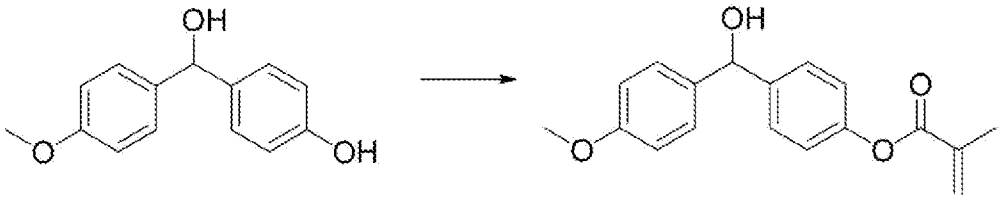
[0309] [化67]



[0310] ２，４－ジメトキシ－４’－ヒドロキシベンゾフェノンに代えて４－ヒドロキシ－４’－メトキシベンゾフェノンを用いる以外は上記合成例３０と同様の操作を行うことで４－ヒドロキシ－４’－メトキシベンゾヒドロールを３．５ｇ得る。

[0311] （合成例４３）４－メタクリルオキシ－４’－メトキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ６）の合成

[0312] [化68]



（化合物Ｂ６）

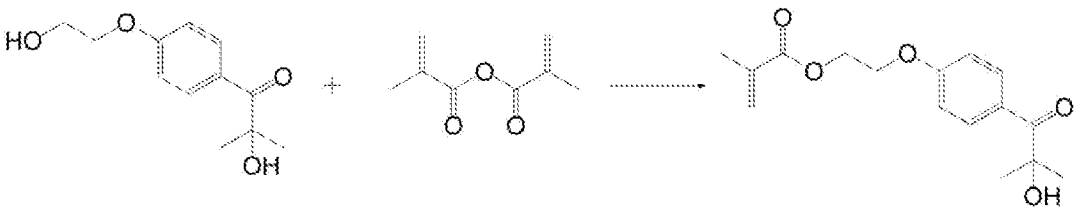
[0313] ４－ヒドロキシベンゾヒドロールに代えて合成例４２で得た４－ヒドロキシ－４’－メトキシベンゾヒドロールを用いる以外は上記合成例３１と同様の操作を行うことで、）４－メタクリルオキシ－４’－メトキシベンゾヒドロール（化合物Ｂ６）を３．５ｇ得る。

[0314] ＜ユニットＣを構成する化合物Ｃ１の合成＞

（合成例４４）１－[４－（２－メタクリルオキシ）エトキシフェニル]－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパノン（化合物Ｃ１）の合成

[0315]

[化69]



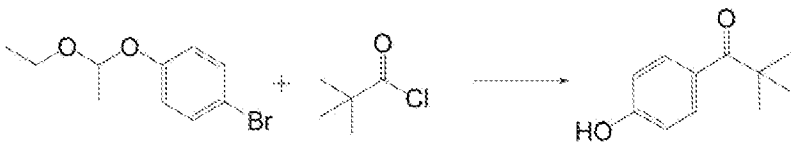
（化合物Ｃ１）

[0316] １－[４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル]－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（イルガキュア２９５９）４．０ｇとメタクリル酸無水物４．６ｇとを塩化メチレン４０ｇに溶解して２５℃とする。これに、トリエチルアミン３．０ｇを塩化メチレン７ｇに溶解した溶液を滴下して２５℃で２時間撹拌する。撹拌後、純水２０ｇを添加してさらに１０分撹拌した後に分液する。有機層を純水２０ｇで２回洗浄した後に回収した有機層を濃縮し、得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製することで、１－[４－（２－メタクリルオキシ）エトキシフェニル]－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパノン（化合物Ｃ１）を４．９ｇ得る。

[0317] ＜ユニットＣを構成する化合物Ｃ２の合成＞

（合成例４５）１－（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンの合成

[0318] [化70]

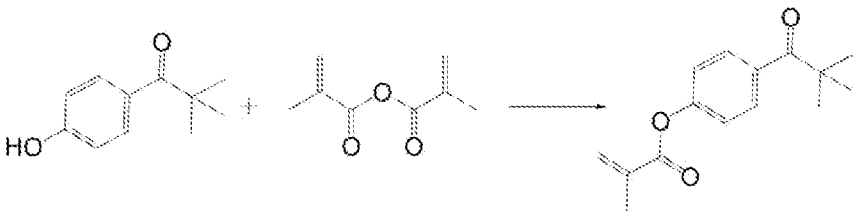


[0319] あらかじめ水分を除去したフラスコにマグネシウム２．０ｇとＴＨＦ１０ｇとを加える。これに、４－（２－エトキシ）エトキシフェニルブロミド １０．０ｇをＴＨＦ５０．０ｇに溶解した溶液を室温で１時間かけて滴下する。滴下後に室温で１時間撹拌した後、得られた４－（２－エトキシ）エトキシフェニルマグネシウムブロミド溶液を別途準備したピバル酸クロライド ９．８ｇとＴＨＦ４０ｇとを加えたフラスコ中に５℃で３０分間かけて滴下す

る。滴下後、３０分撹拌した後に３質量％塩酸１５０ｇを加えて、さらに１０分間撹拌する。その後、ＴＨＦを留去し、酢酸エチル１５０ｇを用いて抽出する。これを分液し、得られた有機層を純水６０ｇで３回洗浄する。その後、分液して得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル/ヘキサン＝２０／８０（体積比））により精製することで、１－（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンを５．８ｇ得る。

[0320] （合成例４６）１－（４－メタクリルオキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ２）の合成

[0321] [化71]



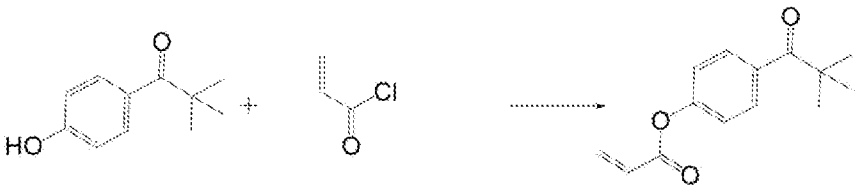
（化合物Ｃ２）

[0322] 上記合成例４５で得た１－（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノン４．０ｇとメタクリル酸無水物４．１ｇとを塩化メチレン３２ｇに溶解して２５℃とする。これに、トリエチルアミン２．７ｇを塩化メチレン７ｇに溶解した溶液を滴下して２５℃で２時間撹拌する。撹拌後、純水２０ｇを添加してさらに１０分撹拌した後に分液する。有機層を純水２０ｇで２回洗浄した後に回収した有機層を濃縮し、得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製することで、１－（４－メタクリルオキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ２）を４．６ｇ得る。

[0323] ＜ユニットＣを構成する化合物Ｃ３の合成＞

（合成例４７）１－（４－アクリルオキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ３）の合成

[化72]



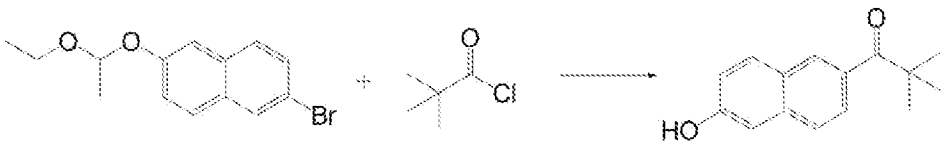
（化合物Ｃ３）

[0324] メタクリル酸無水物に代えてアクリル酸クロライドを用いる以外は上記合成例４６と同様の操作を行うことで、１－（４－アクリルオキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ３）を５．３ｇ得る。

[0325] ＜ユニットＣを構成する化合物Ｃ４の合成＞

（合成例４８）１－（６－ヒドロキシナフタレン－２－イル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンの合成

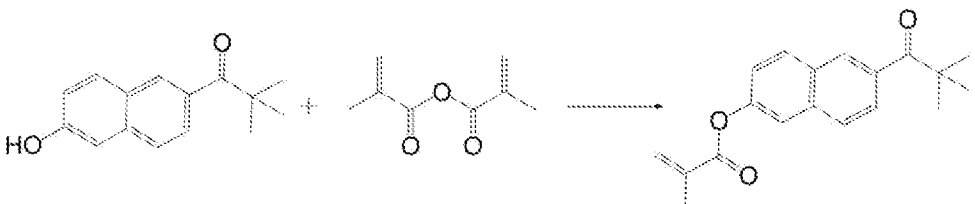
[0326] [化73]



[0327] ４－（２－エトキシ）エトキシフェニルブロミドに代えて２－ブロモ－６－（２－エトキシ）エトキシナフタレンを用いる以外は上記合成例４５と同様の操作を行うことで、１－（６－ヒドロキシナフタレン－２－イル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンを６．９ｇ得る。

[0328] （合成例４９）１－（６－メタクリルオキシナフタレン－２－イル）－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ４）の合成

[0329] [化74]



（化合物Ｃ４）

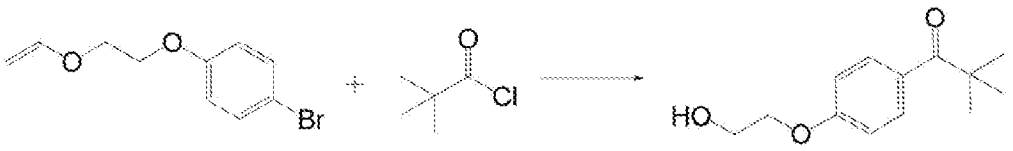
[0330] １－（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンに代えて１－（６－ヒドロキシナフタレン－２－イル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンを用いる以外は上記合成例４６と同様の操作を行うことで、

１－（６－メタクリルオキシナフタレン－２－イル）－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ４）を５．３ｇ得る。

[0331] ＜ユニットＣを構成する化合物Ｃ５の合成＞

（合成例５０）１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２，２－ジメチル－１－プロパノンの合成

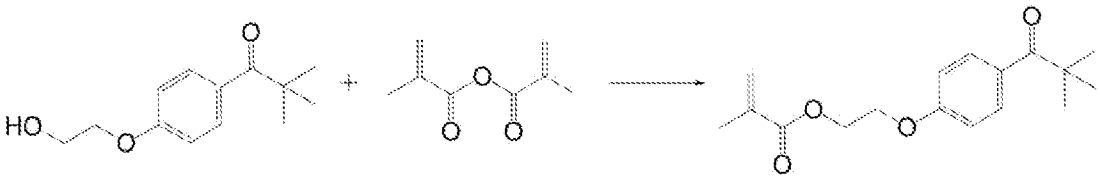
[0332] [化75]



[0333] ４－（２－エトキシ）エトキシフェニルブロミドに代えて４－（２－ビニルオキシ）エトキシフェニルブロミドを用いる以外は上記合成例４５と同様の操作を行うことで、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２，２－ジメチル－１－プロパノンを６．３ｇ得る。

[0334] （合成例５１）１－[４－（２－メタクリルオキシ）エトキシフェニル]－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ５）の合成

[0335] [化76]



（化合物Ｃ５）

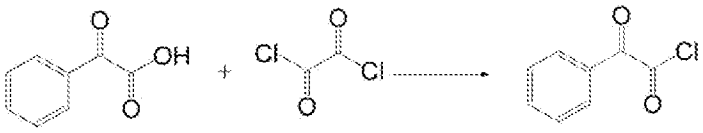
[0336] １－（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンに代えて１－（２－ヒドロキシエトキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンを用いる以外は上記合成例４６と同様の操作を行うことで、１－[４－（２－メタクリルオキシ）エトキシフェニル]－２，２－ジメチル－１－プロパノン（化合物Ｃ５）を５．６ｇ得る。

[0337] ＜ユニットＣを構成する化合物Ｃ６の合成＞

（合成例５２）フェニルグリオキシ酸クロライドの合成

[0338]

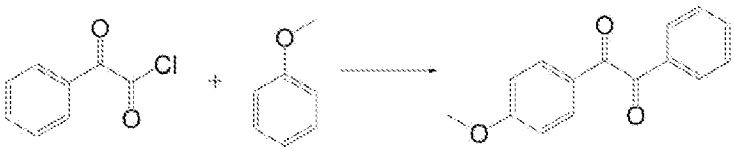
[化77]



[0339] フェニルグリオキシ酸５．０ｇをアニソール３５ｇに溶解して５０℃とする。これに塩化オキサリル５．１ｇを１０分間かけて滴下し５０℃で２時間撹拌する。これを、７０℃として過剰の塩化オキサリルを留去した後に減圧下でアニソールを留去し濃縮することで、フェニルグリオキシ酸クロライドのアニソール溶液を２６．３ｇ得た。

[0340] （合成例５３）１－（４－メトキシフェニル）－２－フェニルエタンジオンの合成

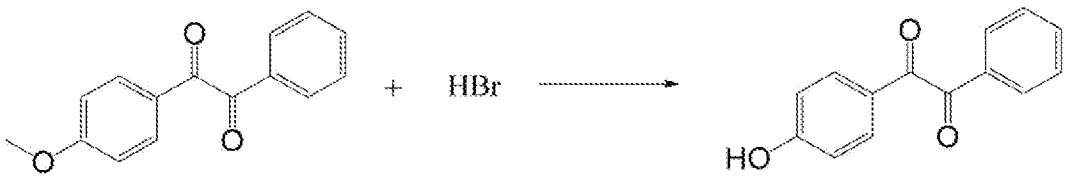
[0341] [化78]



[0342] 合成例５２で得たフェニルグリオキシ酸クロライドのアニソール溶液２５．０ｇを塩化メチレン３５ｇに溶解して０℃とする。これに塩化アルミニウム４．３ｇを添加して０℃で２時間撹拌する。これに純水３５ｇを加えて１０分間撹拌後に分液する。得られた有機層を純水３０ｇで２回洗浄した後に回収した有機層を濃縮し、得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル/ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製することで、１－（４-メトキシフェニル）－２－フェニルエタンジオンを５．６ｇ得る。

[0343] （合成例５４）１－（４－ヒドロキシフェニル）－２－フェニルエタンジオンの合成

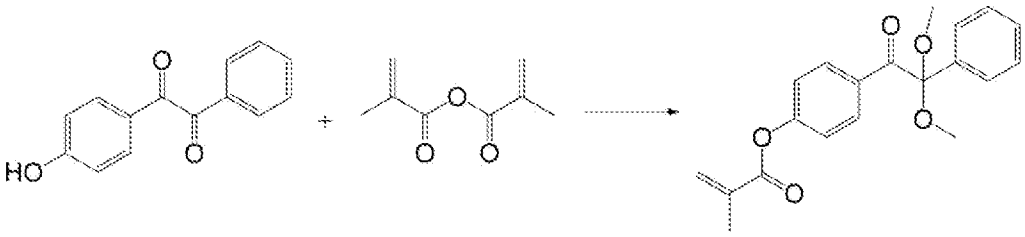
[0344] [化79]



[0345] １－（４-メトキシフェニル）－２－フェニルエタンジオン５．０ｇを酢酸９５ｍｌに溶解する。これに、４８質量％ＨＢｒ水溶液３３．２ｇを７０℃で１０分間かけて滴下する。滴下後、１１０℃で７０時間攪拌する。その後、水１５０ｇを添加して結晶化する。これをろ過し、結晶を水２５０ｇで洗浄した後、乾燥することで１－（４－ヒドロキシフェニル）－２－フェニルエタンジオンを４．１ｇ得る。

[0346] （合成例５５）２，２－ジメトキシ－１－（４－メタクリルオキシフェニル）エタン－１－オン（化合物Ｃ６）の合成

[0347] [化80]



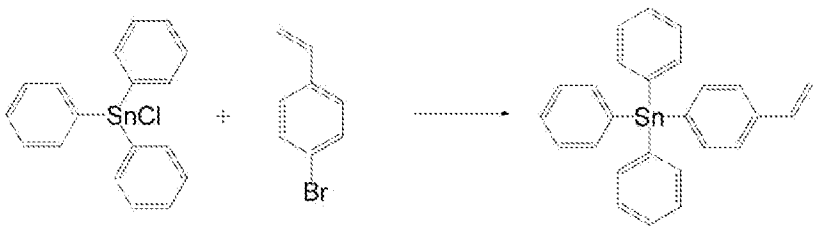
（化合物Ｃ６）

[0348] １－（４－ヒドロキシフェニル）－２－フェニルエタンジオン４．０ｇと硫酸０．１０ｇとをメタノール１２ｇに溶解して２５℃とする。これにオルト蟻酸トリメチル２．２ｇを滴下して３時間攪拌する。トリエチルアミン０．６ｇを３０℃で添加して５分間攪拌後、溶媒を留去する。得られた残渣にアセトニトリル２５ｇ、トリエチルアミン４．５ｇ及びジメチルアミノピリジン０．１１ｇを添加した後、アセトニトリル５．０ｇで希釈したメタクリル酸無水物６．８ｇを室温で滴下する。滴下後、２５℃にて２時間攪拌した後、３質量％$NaHCO_3$水溶液６４ｇを添加して５分間攪拌する。その後、酢酸エチル３２ｇで抽出し、水１０ｇで３回洗浄後に回収した有機層を濃縮し、得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製することで、２，２－ジメトキシ－１－（４－メタクリルオキシフェニル）エタン－１－オン（化合物Ｃ６）を４．３ｇ得る。

[0349] ＜ユニットＥを構成する化合物Ｅ１の合成＞

（合成例５６）４－ビニルフェニル－トリフェニルスズ（化合物Ｅ１）の合成

[0350] [化81]



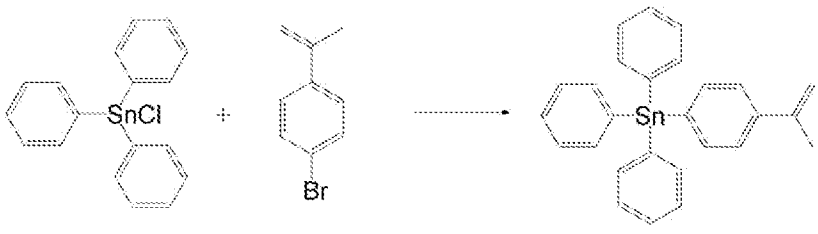
（化合物Ｅ１）

[0351] あらかじめ水分を除去したフラスコにマグネシウム１．２ｇとＴＨＦ６ｇとを加える。これに、４－ビニルブロモベンゼン ６．０ｇをＴＨＦ１２．０ｇに溶解した溶液を１時間かけて滴下する。滴下後に１時間撹拌した後、得られた４－ビニルフェニルマグネシウムブロミド溶液を別途準備した塩化トリフェニルスズ ７．３ｇとＴＨＦ３６ｇとを加えたフラスコ中に５℃で３０分間かけて滴下する。滴下後、３０分撹拌した後に１質量％塩化アンモニウム水溶液６００ｇを加えて、さらに１０分間撹拌する。その後、ＴＨＦを留去し、トルエン６０ｇを用いて抽出する。これを分液し、得られた有機層を純水６０ｇで３回洗浄する。その後、分液して得られた有機層を溶媒留去した後にカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル/ヘキサン＝５／９５（体積比））により精製することで、４－ビニルフェニル－トリフェニルスズ(化合物Ｅ１)を５．６ｇ得る。

[0352] ＜ユニットＥを構成する化合物Ｅ２の合成＞

（合成例５７）４－イソプロペニルフェニル－トリフェニルスズ（化合物Ｅ２）の合成

[0353] [化82]



（化合物Ｅ２）

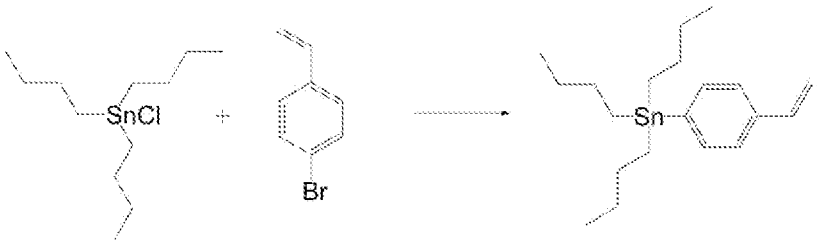
[0354] ４－ビニルブロモベンゼンに代えて４－イソプロペニルブロモベンゼンを

用いる以外は上記合成例５６と同様の操作を行うことで、４－イソプロペニルフェニル－トリフェニルスズ(化合物Ｅ２)を７．１ｇ得る。

[0355] ＜ユニットＥを構成する化合物Ｅ３の合成＞

（合成例５８）４－ビニルフェニル－トリブチルスズ（化合物Ｅ３）の合成

[0356] [化83]



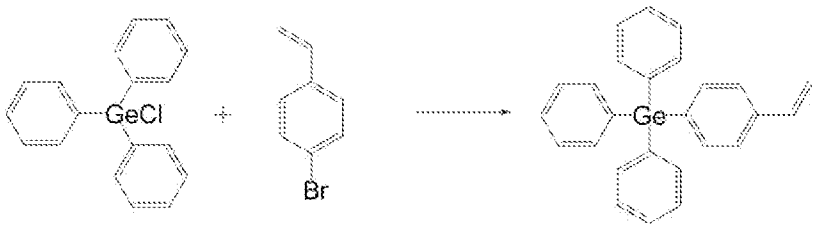
（化合物Ｅ３）

[0357] 塩化トリフェニルスズに代えて塩化トリブチルスズを用いる以外は上記合成例５６と同様の操作を行うことで、４－ビニルフェニル－トリブチルスズ(化合物Ｅ３)を５．１ｇ得る。

[0358] ＜ユニットＥを構成する化合物Ｅ４の合成＞

（合成例５９）４－ビニルフェニル－トリフェニルゲルマン（化合物Ｅ４）の合成

[0359] [化84]



（化合物Ｅ４）

[0360] 塩化トリフェニルスズに代えて塩化トリフェニルゲルマニウムを用いる以外は上記合成例５６と同様の操作を行うことで、４－ビニルフェニル－トリブチルゲルマン(化合物Ｅ４)を３．１ｇ得る。

[0361] ＜ユニットＦを構成する化合物Ｆ１の合成＞

（合成例６０）１-トリフルオロメチル－２－ブロモエタノールの合成

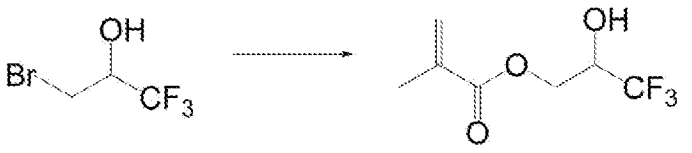
[0362] [化85]



[0363] 1－ブロモ－３，３，３－トリフルオロアセトン６．０ｇをＴＨＦ２８ｇに溶解し、これに水素化リチウムアルミニウム０．３ｇを添加し室温で３時間攪拌する。その後、純水６ｇを水素の発生を確認しながら添加後さらに１０分攪拌する。５質量％シュウ酸ナトリウム水溶液を添加して１０分撹拌後に酢酸エチル３０ｇを添加して分液する。これを水１０ｇで３回洗浄後に回収した有機層を濃縮することで１-トリフルオロメチル－２－ブロモエタノール５．９ｇを得る。

[0364] （合成例６１）１-トリフルオロメチル－２－メタクリルオキシエタノール（化合物Ｆ１）の合成

[0365] [化86]



（化合物Ｆ１）

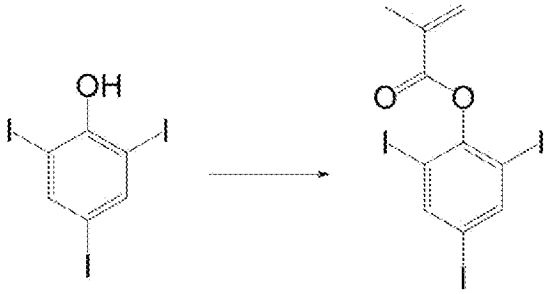
[0366] １-トリフルオロメチル－２－ブロモエタノール５．０ｇをＤＭＦ２０ｇに溶解し、これに炭酸カリウム３．９ｇとメタクリル酸３．３ｇを添加し８０℃で３時間攪拌する。その後、純水２０ｇを添加後さらに１０分攪拌する。酢酸エチル３０ｇを添加して分液した後に１質量％塩酸水溶液１０ｇで洗浄後、水１０ｇで３回洗浄後に回収した有機層を濃縮すること得られた有機層をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル/ヘキサン＝１０／９０（体積比））により精製することで、１-トリフルオロメチル－２－メタクリルオキシエタノール（化合物Ｆ１）４．２ｇを得る。

[0367] ＜ユニットＦを構成する化合物Ｆ２の合成＞

（合成例６２）１，３，５－トリヨードフェニルメタクリレート（化合物Ｆ２）の合成

[0368]

[化87]



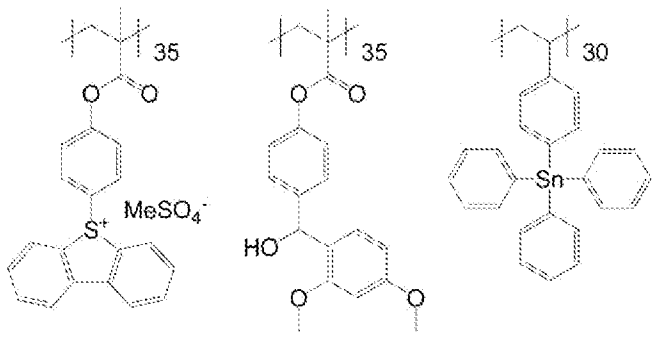
（化合物Ｆ２）

[0369] １－（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－ジメチル－１－プロパノンに代えて１，３，５－トリヨードフェノールを用いる以外は上記合成例４６と同様の操作を行うことで、１，３，５－トリヨードフェニルメタクリレート（化合物Ｆ２）を４．３ｇ得る。

[0370] ＜ポリマー１の合成＞

（合成例６３）ポリマーａ１の合成

[0371] [化88]



（ポリマーａ１）

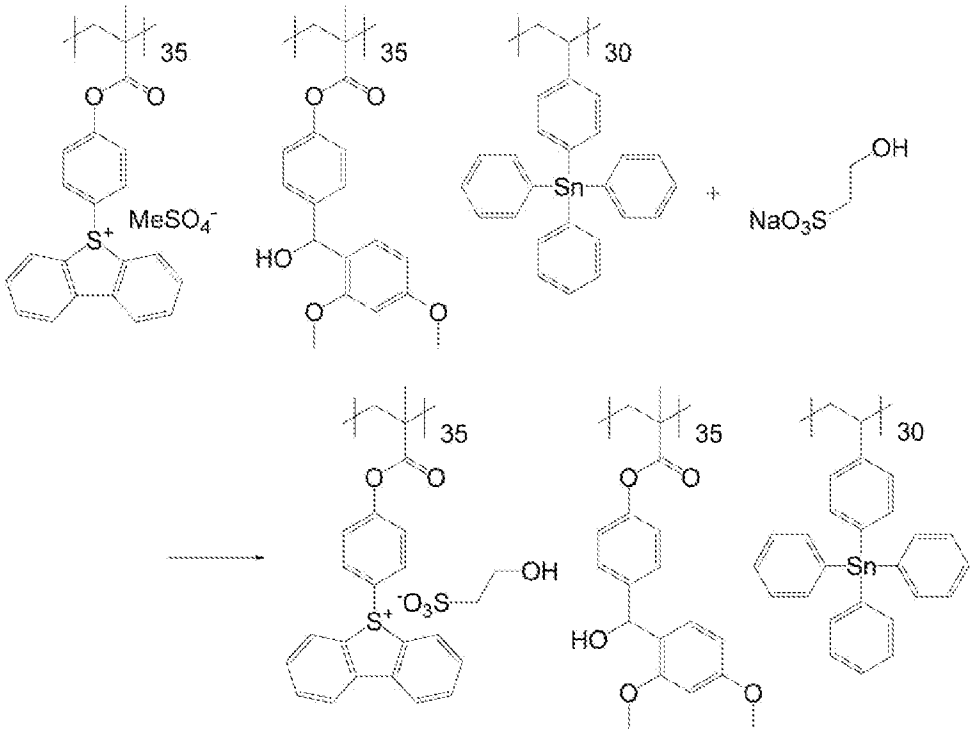
[0372] ユニットＡを構成する化合物a１を３．０ｇ、ユニットＢを構成する化合物Ｂ１を１．８ｇ及びユニットＥを構成する化合物Ｅ１を２．１ｇ並びに、重合開始剤としてジメチル－２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）０．７１ｇとα－チオグリセロール０．１５ｇとを、シクロヘキサノン９ｇとγ－ブチロラクトン１３ｇとの混合溶液に溶解して脱酸素する。これをあらかじめ８０℃に加熱したγ－ブチロラクトン４ｇとシクロヘキサノン４ｇとの混合液に４時間かけて滴下する。滴下後に２時間撹拌してその後に冷却する。冷却後に９０ｇの酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過した後に２０質量％メタノール水溶液４０ｇ中で１０分撹拌後にろ過し、

真空乾燥することで目的のポリマー１を５．３ｇ得る。

上記及び下記にポリマーのユニット比の開示があるが、本発明のいくつかの態様のポリマーはこれに限定されない。

[0373] （合成例６４）ポリマー１の合成

[化89]

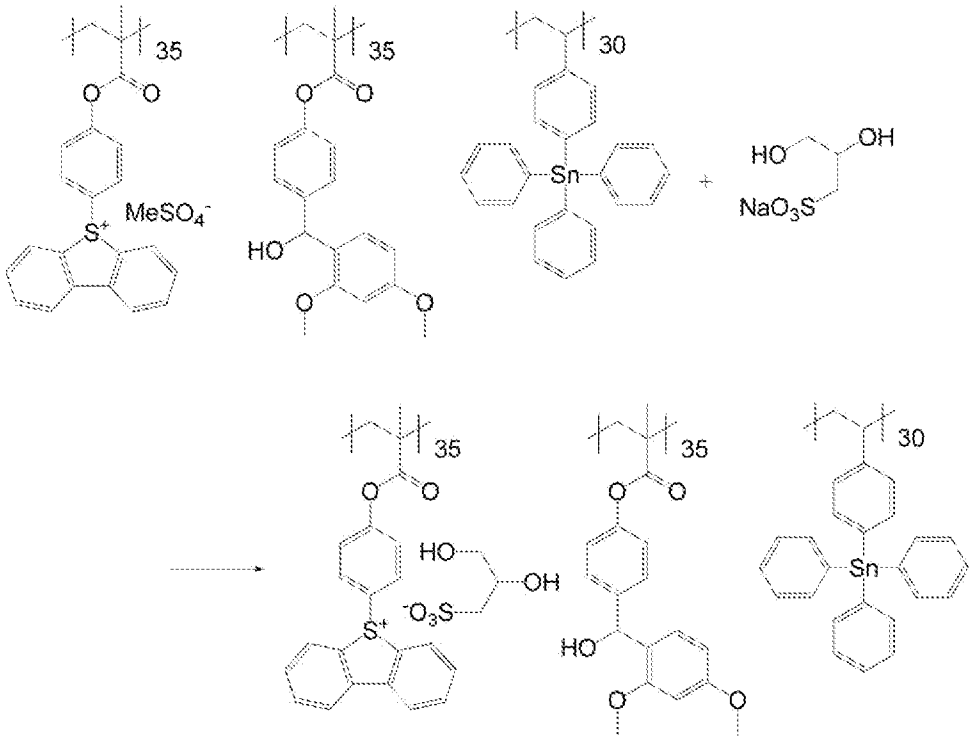


（ポリマー１）

[0374] 上記合成例６３で得たポリマーａ１を２．０ｇと２－ヒドロキシスルホン酸ナトリウム１．０ｇとを塩化メチレン３０ｇと純水１０ｇとの混合溶液に添加して２５℃で１時間撹拌する。撹拌後に分液し、再度２-ヒドロキシスルホン酸ナトリウム１．０ｇと純水１０ｇを添加して２５℃で３０分撹拌する。これを３回繰り返した後に分液し、回収した有機層を濃縮する。得られた有機層を溶媒留去した後にイソプロピルアルコールで分散洗浄することによりポリマー１を１．５ｇを得る。

[0375] （合成例６５）ポリマー２の合成

[化90]

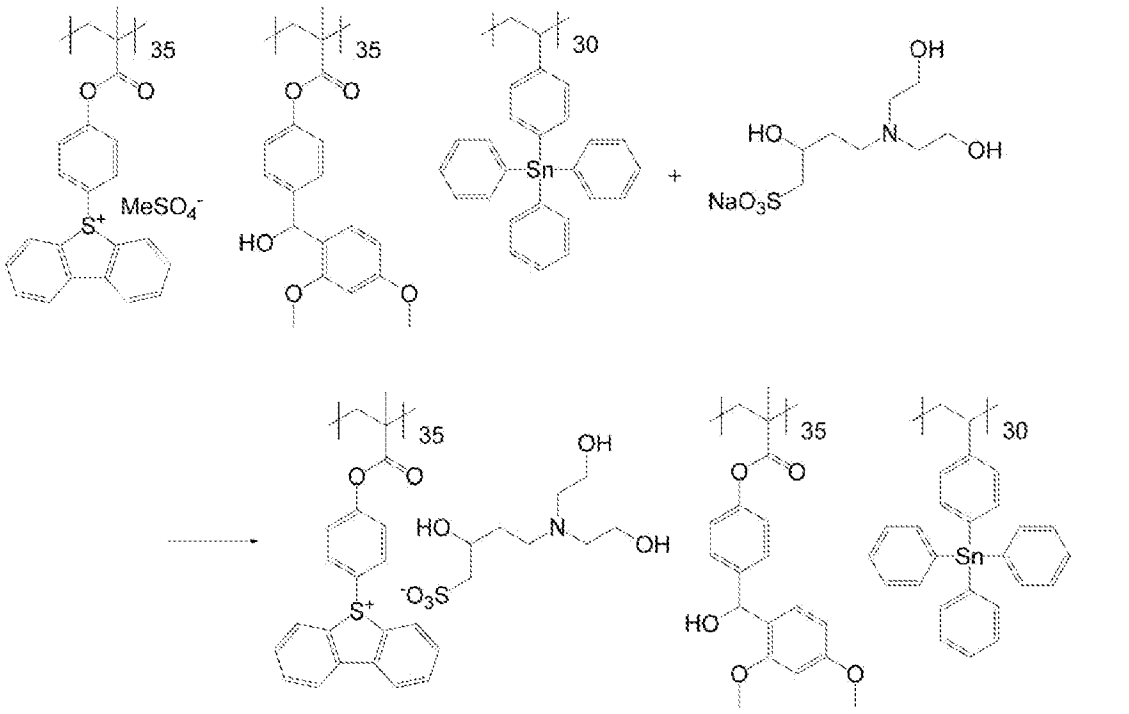


（ポリマー２）

[0376] ２-ヒドロキシスルホン酸に代えて２，３-ジヒドロキシプロパンスルホン酸を用いる以外は上記合成例６４と同様の操作を行うことで、ポリマー２を１．４ｇ得る。

[0377] （合成例６６）ポリマー３の合成

[化91]



（ポリマー３）

[0378] ２－ヒドロキシスルホン酸に代えて３－［Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）アミノ］－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸を用いる以外は上記合成例４８と同様の操作を行うことで、ポリマー３を１．６ｇ得る。

[0379] ＜ポリマー４～１３及び比較ポリマー１、２の合成＞

（合成例６７）ポリマー４～１３及び比較ポリマー１，２の合成

上記合成例４６に倣い、ユニットＡを構成する上記化合物Ａ１～Ａ５、ａ１及びａ２、ユニットＢを構成する上記化合物Ｂ１、Ｂ２及びＢ４、ユニットＣを構成する上記化合物Ｃ１、Ｃ２及びＣ６、ユニットＤを構成する下記化合物Ｄ、ユニットＥを構成する上記化合物Ｅ１～Ｅ３、ユニットＦを構成する上記化合物Ｆ１～Ｆ２を用いて、ポリマー４～１３、比較ポリマー１及び２を合成した。合成した各ポリマーの詳細を表１に示す。

化合物Ｄ：４－ヒドロキシフェニルメタクリレート

[0380]

[表1]

	ユニットA 組成比 (mol%)	ユニットB 組成比 (mol%)	ユニットC 組成比 (mol%)	ユニットD 組成比 (mol%)	ユニットE 組成比 (mol%)	ユニットF 組成比 (mol%)
ポリマー4	化合物A1	化合物B1			化合物E1	
	35	35			30	
ポリマー5	化合物A2	化合物B1			化合物E1	
	35	35			30	
ポリマー6	化合物A3	化合物B1			化合物E1	
	35	35			30	
ポリマー7	化合物A4	化合物B1			化合物E1	
	35	35			30	
ポリマー8	化合物A5	化合物B1			化合物E1	
	35	35			30	
ポリマー9	化合物A1	化合物B2	化合物C1		化合物E2	
	25	25	25		25	
ポリマー10	化合物A1	化合物B4	化合物C2		化合物E3	
	25	25	25		25	
ポリマー11	化合物A2	化合物B4	化合物C6		化合物E3	
	25	25	25		25	
ポリマー12	化合物A4	化合物B1		化合物D		化合物F1
	25	25		25		25
ポリマー13	化合物A4	化合物B1		化合物D		化合物F2
	25	25		25		25
比較ポリマー1	化合物a1	化合物B1			化合物E1	
	35	35			30	
比較ポリマー2	化合物a2	化合物B1			化合物E1	
	35	35			30	

[0381] ＜レジスト組成物の調製＞

上記ポリマーのうちポリマー１、４～６、８と、比較ポリマー１～２のいずれか５０ｍｇをシクロヘキサノン、乳酸エチル及びγ－ブチロラクトンを５：５：１の比率で混合した溶媒に溶解して、実施例１～５及び比較例１～２のレジスト組成物サンプル１～７を調製する。用いたポリマーを表２及び表３に示す。

[0382] ＜現像液の調製＞

現像液を以下のようにして調製した。

（１）上記各ポリマー１、４～６、８及び比較ポリマー１～２を溶解したレジスト組成物サンプル１～７を用いて、スピンコート法によって膜厚１００ｎｍとなるように組成物を塗布したフィルムを準備する。

（２）アセトニトリル濃度が０～８０質量％のアセトニトリル水溶液を準備する。

（３）上記（１）で得られた各フィルムを各アセトニトリル水溶液に含浸さ

せ、３０秒以内でフィルムに塗布した組成物が完全に溶解するアセトニトリル水溶液のアセトニトリルの最低濃度を求める。

（４）上記（３）で求めたアセトニトリル水溶液を各レジスト組成物サンプルに対する現像液とする。

[0383] ＜電子線感度評価＞

シリコンウェハ上に上記レジスト組成物サンプル１をスピンコートする。これを１１０℃のホットプレート上に１分間プレベークすることで、厚さ３０ｎｍの塗布膜が形成された基板を得る。該基板の塗布膜に対し、電子線描画装置（エリオニクス ＥＬＳ－Ｆ１００Ｔ）を用いて、１２５ｋｅＶの電子線により１６０ｎｍピッチの５０ｎｍラインパターンを描画する。電子線照射後の基板を９０℃のホットプレートで1分間Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ（ＰＥＢ）する。その後、各ポリマーに最適化した上記の現像液のアセトニトリル濃度を５質量%増加したパターニング用の現像液を用いて１分間現像し、その後に純水でリンスすることで５０ｎｍのラインパターンを得る。このときの照射量をE_{max}[μＣ／ｃｍ^2]として電子線照射による感度を求める。得られた５０ｎｍラインパターンを走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（（株）日立ハイテク製　Ｓ－５５００）を用いて観察してＬＷＲを測定する。

上記サンプル２～７に対しても、上記と同様にして感度とＬＷＲの評価を行う。レジスト組成物サンプル１（比較例１）の感度とＬＷＲとを基準値として各レジスト組成物サンプル２～７の感度とＬＷＲとを位比較し、相対感度及び相対ＬＷＲとして得た結果を表２に示す。

[0384]

[表2]

	レジスト組成物サンプル	ポリマー	相対感度(E_{max})	相対LWR
実施例1	サンプル2	ポリマー1	0.85	0.61
実施例2	サンプル3	ポリマー4	0.80	0.63
実施例3	サンプル4	ポリマー5	0.50	0.65
実施例4	サンプル5	ポリマー6	0.52	0.67
実施例5	サンプル6	ポリマー8	0.50	0.65
比較例1	サンプル1	比較ポリマー1	1.0	1.0
比較例2	サンプル7	比較ポリマー2	0.65	1.2

[0385] 実施例１及び２の結果より、いずれのポリマーもユニットＡのアニオンにヒドロキシル基を有するポリマーであるため、該アニオンのヒドロキシル基がユニットＢと反応することが出来る。そのため、実施例１及び２では、反応効率が向上し、比較例１より１５％以上の高感度化が出来る。さらに、ユニットＡのアニオンにヒドロキシル基を有するポリマーは、ユニットＢと反応することで酸アニオンがポリマーの一部となり、酸拡散制御性が大幅に向上することができ比較例１よりも３０％以上の低ＬＷＲ化が出来る。

[0386] 実施例３及び４は、比較例２と同様のカチオン構造であるが、比較例２と比較してさらに１５％以上の高感度化が出来る。比較例２は比較例１と比べて感度が上がる半面、比較例１よりもＬＷＲが２０％大きくなっている。しかし、実施例３及び４はユニットＡのアニオンにヒドロキシル基を有するポリマーを用いているため、比較例１と比較しても感度もよく、また３０％以上の低ＬＷＲ化が出来る。

[0387] 実施例５の結果より、チオールを有するアニオンのヒドロキシル基を有するアニオンと同様に基準実施例よりも感度の向上及び低ＬＷＲ化することが出来る。

[0388] ＜ポリマー１４～２０の合成＞

（合成例６８）ポリマー１４～２１の合成

上記合成例４６に倣い、ユニットＡを構成する上記化合物Ａ７～Ａ１０、ユニットＢを構成する上記化合物Ｂ１、Ｂ２及びＢ４、ユニットＣを構成する上記化合物Ｃ１、Ｃ２及びＣ６、ユニットＥを構成する上記化合物Ｅ１、ユニットＫを構成する下記化合物Ｋを用いて、ポリマー１４～２１を合成した。合成した各ポリマーの詳細を表３に示す。

化合物Ｋ：９－（４－メタクリルオキシフェニル）ジベンゾチオフェニウム－２，４，６－トリフルオロベンゾエート

[0389] [表3]

	ユニットA 組成比 (mol%)	ユニットB 組成比 (mol%)	ユニットC 組成比 (mol%)	ユニットE 組成比 (mol%)	ユニットK 組成比 (mol%)
ポリマー14	化合物A7	化合物B1		化合物E1	
	35	35		30	
ポリマー15	化合物A8	化合物B1		化合物E1	
	35	35		30	
ポリマー16	化合物A9	化合物B1		化合物E1	
	35	35		30	
ポリマー17	化合物A10	化合物B1		化合物E1	
	35	35		30	
ポリマー18	化合物A8	化合物B1	化合物C1	化合物E1	
	25	25	25	25	
ポリマー19	化合物A8	化合物B6	化合物C1	化合物E1	
	25	25	25	25	
ポリマー20	化合物A10	化合物B6	化合物C1	化合物E1	
	25	25	25	25	
ポリマー21	化合物A8	化合物B1		化合物E1	化合物K
	35	35		20	10

[0390] ［実施例６～１３］

＜レジスト組成物の調製＞

上記ポリマー４、１４～２１のいずれか５０ｍｇをシクロヘキサノン、乳酸エチル及びγ－ブチロラクトンを５：５：１の比率で混合した溶媒に溶解して、実施例６～１４のレジスト組成物サンプル８～１６を調製する。用いたポリマーを表４に示す。

[0391] ＜現像液の調製＞

現像液を以下のようにして調製した。

（１）上記各ポリマー４、１４～２０を溶解したレジスト組成物サンプル８

～１５を用いて、スピンコート法によって膜厚１００ｎｍとなるように組成物を塗布したフィルムを準備する。

（２）アセトニトリル濃度が０～８０質量％のアセトニトリル水溶液を準備する。

（３）上記（１）で得られた各フィルムを各アセトニトリル水溶液に含浸させ、３０秒以内でフィルムに塗布した組成物が完全に溶解するアセトニトリル水溶液のアセトニトリルの最低濃度を求める。

（４）上記（３）で求めたアセトニトリル水溶液を各レジスト組成物サンプルに対する現像液とする。

[0392] ＜電子線－ＵＶ感度評価＞

シリコンウェハ上に上記レジスト組成物サンプル８をスピンコートする。これを１１０℃のホットプレート上に１分間プレベークすることで、厚さ３０ｎｍの塗布膜が形成された基板を得る。該基板の塗布膜に対し、電子線描画装置（エリオニクス　ＥＬＳ－Ｆ１００Ｔ）を用いて、１２５ｋｅＶの電子線により１６０ｎｍピッチの５０ｎｍラインパターンを描画する。電子線照射後の基板を９０℃のホットプレートで1分間Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ（ＰＥＢ）する。その後、３９５ｎｍのＵＶ－ＬＥＤによって１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量で全面照射した。その後各ポリマーに最適化した上記の現像液のアセトニトリル濃度を５質量％増加したパターニング用の現像液を用いて１分間現像し、その後に純水でリンスすることで５０ｎｍのラインパターンを得る。このときの照射量をE_{max}［μＣ／ｃｍ^2］として電子線照射による感度を求める。得られた５０ｎｍラインパターンを走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（（株）日立ハイテク製　Ｓ－５５００）を用いて観察してＬＷＲを測定する。

上記サンプル９～１６に対しても、上記と同様にして感度とＬＷＲの評価を行う。レジスト組成物サンプル８の感度とＬＷＲとを基準値として各レジスト組成物サンプル９～１６の感度とＬＷＲとを比較し、相対感度及び相対ＬＷＲとして得た結果を表４に示す。

[0393] [表4]

	レジスト組成物サンプル	ポリマー	相対感度(E_{max})	相対LWR
実施例6	サンプル8	ポリマー4	1.0	1.0
実施例7	サンプル9	ポリマー14	0.75	1.0
実施例8	サンプル10	ポリマー15	0.72	1.0
実施例9	サンプル11	ポリマー16	0.83	0.9
実施例10	サンプル12	ポリマー17	0.65	1.0
実施例11	サンプル13	ポリマー18	0.85	1.1
実施例12	サンプル14	ポリマー19	0.87	0.9
実施例13	サンプル15	ポリマー20	0.80	1.1
実施例14	サンプル16	ポリマー21	0.90	0.75

[0394] ユニットA、B及びEの組成比が同じ実施例6と実施例7～10とを比較した。実施例7～10に含まれる化合物A7～A10のアニオンが有するヒドロキシル基は、電子線照射により発生した酸で、ユニットBと酸触媒反応により結合する。また、ユニットB同士も酸触媒反応により結合する。さらに、上記酸触媒反応により発生する水によってユニットA中のオニウム塩のアセタール部位が加水分解してケトン誘導体となる事で光吸収が長波長化し、ポリマーが395nmのUV吸収を有するように変化する。そのため、EB照射後のUV全面露光によりさらに酸発生することで実施例6と同じ組成であっても実施例7～10の感度が向上する。

[0395] 実施例6と実施例7～13とを比較すると、UV照射に対する感度が向上してもUV照射による酸拡散の影響はLWRが良好であることからほとんどないことが推測される。実施例6と実施例7～13とを比較して同程度のLWRでパターニングが出来るため感度とLWRのトレードオフが生じない。

[0396] 実施例8と実施例14とを比較すると、ユニットKを添加することでユニットAから発生した酸の作用を抑制するため感度が低くなるが、酸拡散を抑

制することでＬＷＲが小さくなる傾向があることがわかる。これは高い解像度が求められる場合に有効である。

産業上の利用可能性

[0397] 本発明のいくつかの態様により、ＥＵＶ等の粒子線又は電磁波の吸収効率が大きく、感度、解像度及びパターン性能の特性に優れたポリマー、該ポリマーを含有するレジスト組成物を提供することができる。

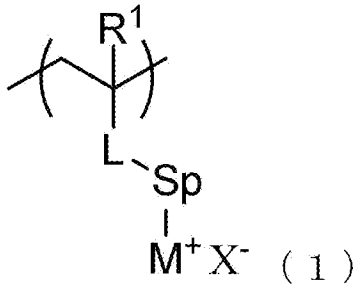
請求の範囲

[請求項1] オニウム塩構造を有し、粒子線又は電磁波の照射により酸を発生するユニットＡと、

酸触媒反応により結合する構造を有するユニットＢと、を含み、

前記ユニットＡが下記式（１）で示されるポリマー。

[化1]



（１）

（前記一般式（１）中、

Ｒ[1]は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキル基；及び、直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、該Ｒ[1]中の前記アルキル基及びアルケニル基中の少なくとも１つの水素原子が置換基で置換されていてもよく、

Ｌは、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、フェニレンジイル基、ナフタレンジイル基、フェニレンジイルオキシ基、ナフタレンジイルオキシ基、フェニレンジイルカルボニルオキシ基、ナフタレンジイルカルボニルオキシ基、フェニレンジイルオキシカルボニル基及びナフタレンジイルオキシカルボニル基からなる群より選択されるいずれかであり、

Ｓｐは、直接結合；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキレン基；及び置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニレン基；のいずれかであり、前記Ｓｐ中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

M^+はスルホニウムイオン又はヨードニウムイオンであり、

X^-は、ヒドロキシル基及びスルファニル基からなる群より選択される少なくとも１つを含む有機基を有する１価のアニオンである。）

[請求項2] 前記有機基の少なくとも１つの前記ヒドロキシル基が、１級アルコール、２級アルコール及び３級アルコールからなる群より選択されるいずれか由来であり、

前記有機基の少なくとも１つの前記スルファニル基が、１級チオール、２級チオール及び３級チオールからなる群より選択されるいずれか由来である請求項１記載のポリマー。

[請求項3] 前記有機基の少なくとも１つの前記ヒドロキシル基が、１級アルコール及び２級アルコールからなる群より選択されるいずれか由来であり、

前記有機基の少なくとも１つの前記スルファニル基が、１級チオール及び２級チオールからなる群より選択されるいずれか由来である請求項１又は２に記載のポリマー。

[請求項4] X^-が、ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルサルフェートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアリールサルフェートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルスルホネートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアリールスルホネートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルカルボキシレートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアリールカルボキシレートアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するジアルキルスルホニルイミドアニオン；ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するトリアルキルスルホネートメチドアニオン；並びにヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するテトラキスフェニルボレートアニオン；から

なる群より選択されるいずれかであり、

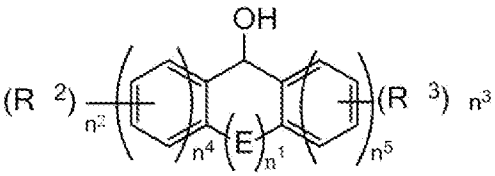
X^-中のアルキル基及びアリール基の水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されていてもよい請求項１～３のいずれか一項に記載のポリマー。

[請求項5] X^-が、ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアルキルスルホネートアニオン、並びに、ヒドロキシル基及びスルファニル基を少なくとも１つ有するアリールスルホネートアニオンのいずれかであり、

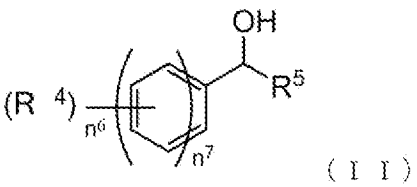
X^-中のアルキル基及びアリール基の水素原子の少なくとも１つがフッ素原子に置換されていてもよい、請求項４に記載のポリマー。

[請求項6] 前記ユニットＢが、下記一般式（Ｉ）又は（ＩＩ）で示される化合物が該化合物のいずれかの位置で下記式（２）のＳｐ基と結合したユニットである請求項１～５のいずれか一項に記載のポリマー。

[化2]



（Ｉ）



（ＩＩ）

（前記一般式（Ｉ）中、

R^2及びR^3は、それぞれ独立に、水素原子；電子供与性基；及び電子吸引性基；からなる群より選択されるいずれかであり、

Ｅは、直接結合；酸素原子；硫黄原子；及びメチレン基；からなる群より選択されるいずれかであり、

n^1は、０又は１の整数であり、

n^4及びn^5は、それぞれ１～２の整数であり、n^4+n^5は２～４で

あり、

n^4が１のときn^2は０～４の整数であり、n^4が２のときn^2は０～６の整数であり、

n^5が１のときn^3は０～４の整数であり、n^5が２のときn^3は０～６の整数であり、

n^2が２以上でR^2が電子供与性基又は電子吸引性基であるとき、２つのR^2が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに環構造を形成してもよく、

n^3が２以上でR^3が電子供与性基又は電子吸引性基であるとき、２つのR^3が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに環構造を形成してもよい。

前記一般式（ＩＩ）中、

R^4は、それぞれ独立に、水素原子；電子供与性基；及び電子吸引性基；からなる群より選択されるいずれかであり、

R^4のうち少なくとも一つは前記電子供与性基であり、

R^5は、水素原子；置換基を有してもよいアルキル基；及び置換基を有してもよいアルケニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、前記R^5中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、前記R^5は該R^5を有するヒドロキシメチレン基が結合したベンゼン環と共に環構造を形成してもよく、

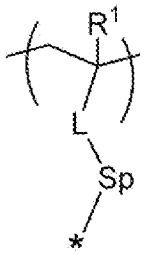
n^6は０～７の整数であり、

n^7は１又は２であり、n^7が１のときn^6は０～５の整数であり、n^7が２のときn^6は０～７の整数であり、

n^6が２以上でR^4が電子供与性基又は電子吸引性基であるとき、２つのR^4が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介

して、互いに環構造を形成してもよい。）

[化3]



（２）

（前記式（２）中、

Ｒ[1]、Ｌ及びＳｐは、それぞれ前記一般式（１）のＲ[1]、Ｌ及びＳｐと同じ選択肢から選択され、

＊は前記一般式（Ｉ）又は（ＩＩ）で示される化合物との結合部位を示す。）

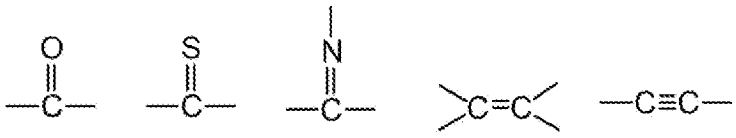
[請求項7] 前記ポリマーがユニットＣをさらに含み、

該ユニットＣが、炭素原子と炭素原子との多重結合及び炭素原子とヘテロ原子との多重結合からなる群より選択される少なくとも１つの多重結合を含有するラジカル発生構造を有し、粒子線又は電磁波の照射により第２ラジカルを発生するユニットＣであり、

前記ラジカル発生構造中の多重結合はベンゼン系芳香族内に含まれる多重結合でない、請求項１～６のいずれか一項に記載のポリマー。

[請求項8] 前記多重結合が、下記に示される結合の少なくともいずれかである請求項７に記載のポリマー。

[化4]

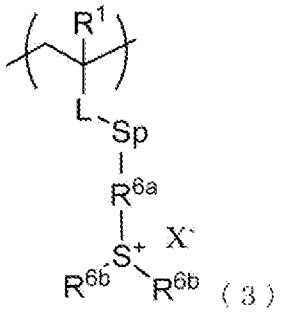


[請求項9] 前記ユニットＣが、アルキルフェノン骨格、アシルオキシム骨格及びベンジルケタール骨格からなる群より選択されるいずれかを有する請求項７又は８に記載のポリマー。

[請求項10] 前記ユニットＡが下記式（３）で示される請求項１～９のいずれか

一項に記載のポリマー。

[化5]



（３）

（前記一般式（３）中、

Ｒ[1]、Ｌ、Ｓｐ及びＸ[－]は、それぞれ前記一般式（１）のＲ[1]、Ｌ、Ｓｐ及びＸ[－]と同じ選択肢から選択され、

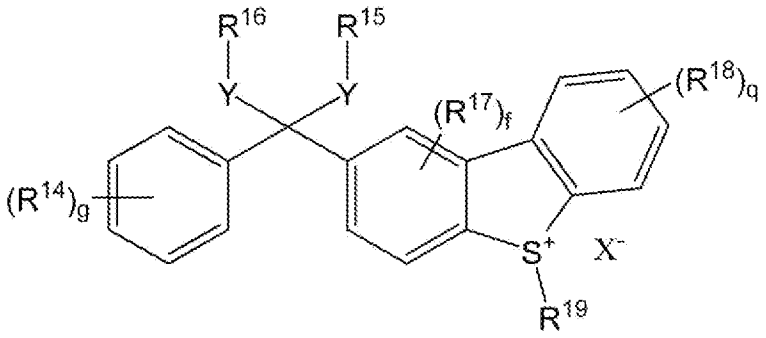
Ｒ[6a]は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキレン基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニレン基；置換基を有していてもよい炭素数６～１４のアリーレン基；置換基を有していてもよい炭素数４～１２のヘテロアリーレン基；及び直接結合；からなる群より選択されるいずれかであり、前記Ｒ[6a]中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

Ｒ[6b]は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～６のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素数６～１４のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素数４～１２のヘテロアリール基からなる群より選択されるいずれかであり、前記Ｒ[6b]中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

Ｒ[6a]及び２つのＲ[6b]のうち２つは、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合している硫黄原子と環構造を形成してもよい。）

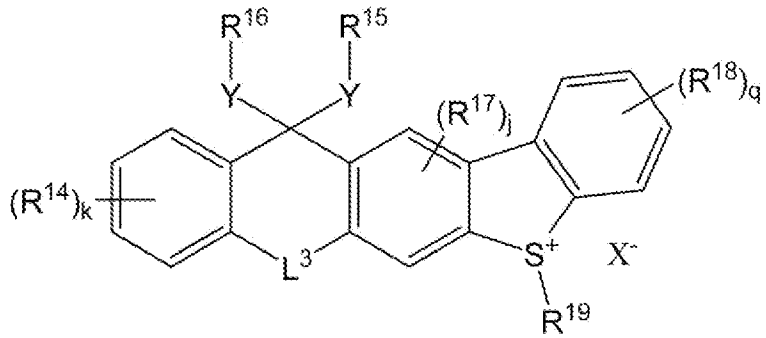
[請求項11] 前記M^+X^-が下記一般式（１１）又は下記式（１２）で示されるいずれかである請求項１～９のいずれか一項に記載のポリマー。

[化6]



(11)

[化7]



(12)

（前記式（１１）及び（１２）中、

前記R^{14}は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アリールスルファニルカルボニル基、ヘテロアリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、（ポリ）アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基及びジアルキルシアノ基からなる群より選択されるいずれかであり、

R^{17}及びR^{18}は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロアリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アリ

ールスルファニルカルボニル基、ヘテロアリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、（ポリ）アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、

前記R^{14}、R^{17}及びR^{18}が炭素を有する場合の炭素原子数が１～１２であり、かつ、前記R^{14}、R^{17}及びR^{18}が水素原子を有するとき、該水素原子が置換基で置換されていても良く、

R^{19}は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数６～１４のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数４～１２のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

前記R^{19}と、前記R^{18}が結合するベンゼン環及び前記R^{17}が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、

前記R^{14}、R^{17}及びR^{18}がメチレン基を有するとき該メチレン基の少なくとも１つが２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

前記R^{15}及びR^{16}は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルケニル

基；置換基を有してもよい炭素原子数６～１４のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数４～１２のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

前記R^{15}及びR^{16}は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよく、

前記R^{15}及びR^{16}中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

L^{3}は、直接結合；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルキレン基；炭素原子数２～１２のアルケニレン基；スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、

R^{14}、R^{18}及びR^{19}の中のいずれかの１つの水素は、前記式（１）中のＳｐとの結合に置き換えられ、

Ｙは酸素原子又は硫黄原子であり、

ｑは０～４の整数であり、

ｆは０～３の整数であり、

ｇは１～５の整数であり、

ｊは０～２の整数であり、

ｋは１～４の整数であり、

（ただし、前記R^{19}と、前記R^{18}が結合するベンゼン環及び前記R^{17}が結合するベンゼン環のいずれかとが、前記硫黄原子と共に環構造を形成する場合は、前記式（１１）においてｑが０～３又はｊが０～２であり、前記式（１２）においてｑが０～３又はｊが０～１である）

前記式（１１）及び（１２）におけるベンゼン環の少なくとも１つは、ヘテロ原子を環中に有する６員環のヘテロ芳香環であってもよく、

前記式（１１）及び（１２）におけるR^{14}に結合するベンゼン環が

前記ヘテロ芳香環のときｋが０～４であってもよく、

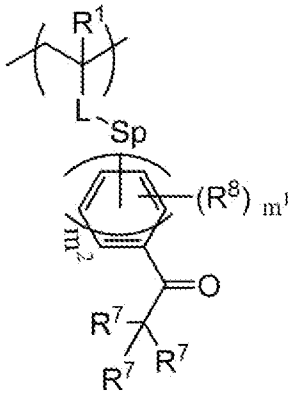
前記式（１１）及び（１２）においてＲ^{14}を２つ以上有するとき、

Ｒ^{14}のうち２つが互いに連結して環構造を形成していてもよく、

Ｘ$^{-}$は前記式（１）のＸ$^{-}$と同じ選択肢から選択される。）

[請求項12] 前記ユニットＣが下記一般式（４）の少なくともいずれかで示されるものである請求項７～１１のいずれか一項に記載のポリマー。

[化8]



（４）

（前記一般式（４）中、

Ｒ^{1}、Ｌ、Ｓｐ及びＸ$^{-}$は、それぞれ前記一般式（１）のＲ^{1}、Ｌ、Ｓｐ及びＸ$^{-}$と同じ選択肢から選択され、

Ｒ^{7}は、それぞれ独立に、水素原子；ヒドロキシ基；－Ｒ^{a}（Ｒ^{a}は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキル基であり、Ｒ^{a}中の少なくとも１つのメチレン基が２価のヘテロ原子含有基で置換されていていてもよい。）；－ＯＲ^{a}；及び該Ｒ^{a}中の炭素－炭素一重結合の少なくとも１つが炭素－炭素二重結合に置換された基；及び、－Ｒ^{b}（Ｒ^{b}は、置換基を有していてもよい炭素数６～１４のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数４～１２のヘテロアリール基である。）；からなる群より選択されるいずれかであり、

２つのＲ^{7}は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを

介して、互いに環構造を形成してもよく、

R^8は、－R^a；－R^b；－OR^a；－SR^a；－OR^b；－SR^b；－$OC(=O)R^a$；－$OC(=O)R^b$；－$C(=O)OR^a$；－$C(=O)OR^b$；－$OC(=O)OR^a$；－$OC(=O)OR^b$；－$NHC(=O)R^a$；－$NR^aC(=O)R^a$；－$NHC(=O)R^b$；－$NR^bC(=O)R^b$；－$NR^aC(=O)R^b$；－$NR^bC(=O)R^a$；－$N(R^a)_2$；－$N(R^b)_2$；－$N(R^a)(R^b)$；－SO_3R^a；－SO_3R^b；－SO_2R^a；－SO_2R^b；該－R^a中の炭素－炭素一重結合の少なくとも１つが炭素－炭素二重結合に置換された基；及びニトロ基；からなる群より選択されるいずれかであり、m^2は１～３の整数であり、m^2が１のときm^1は０～４の整数であり、m^2が２のときm^1は０～６の整数であり、m^2が３のときm^1は０～８の整数であり、

m^1が２以上のとき、２つのR^8は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、２価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに環構造を形成してもよい。）

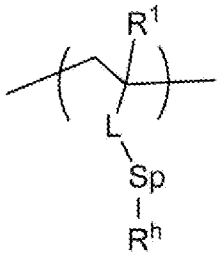
[請求項13] 前記ユニットＣが前記一般式（４）で示されるものであり、前記一般式（４）中のR^7の少なくとも１つがヒドロキシ基である請求項１２に記載のポリマー。

[請求項14] アリールオキシ基を有するユニットＤをさらに含む請求項１～１３いずれか一項に記載のポリマー。

[請求項15] Ｓｎ、Ｓｂ、Ｇｅ、Ｂｉ及びＴｅからなる群より選択される金属原子を有する有機金属化合物含有ユニットＥをさらに含む請求項１～１４のいずれか一項に記載のポリマー。

[請求項16] ハロゲン原子を有する下記式（７）で示されるユニットＦをさらに含む請求項１～１５のいずれか一項に記載のポリマー。

[化9]



（７）

（前記一般式（７）中、

Ｒ[1]、Ｌ及びＳｐは、それぞれ前記一般式（１）のＲ[1]、Ｌ及びＳｐと同じ選択肢から選択され、

Ｒ[h]は、置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキル基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルキレンオキシ基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルケニル基；置換基を有していても良い直鎖、分岐又は環状の炭素数１～１２のアルケニレンオキシ基；置換基を有していても良い炭素数６～１４のアリール基；及び置換基を有していてもよい炭素数４～１２のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

且つ、炭素原子に置換している水素原子の一部又は全てが、フッ素原子又はヨウ素原子に置換されている。）

[請求項17] 請求項１～１６のいずれか一項に記載のポリマーを含有するレジスト組成物。

[請求項18] 有機金属化合物及び有機金属錯体のいずれかをさらに含有し、

前記金属は、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｉ、Ｘｅ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ、Ｔｌ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｐｏ、Ａｔ、Ｒｎ及びＲａからなる群より選択される少なくとも１種である請求項１７に記載のレジスト組成物。

[請求項19] 請求項１７又は１８に記載のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

粒子線又は電磁波を用いて、前記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、

露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、

を含む部材の製造方法。

[請求項20] 前記パターン形成工程における現像を水溶性有機溶剤を含む水溶液を用いて行う請求項１９に記載の部材の製造方法。

[請求項21] 前記フォトリソグラフィ工程において、前記粒子線又は電磁波の露光後に前記粒子線又は電磁波よりも低いエネルギーである第２活性エネルギー線を照射する、請求項１９又は２０に記載の部材の製造方法。

[請求項22] 前記フォトレジストパターンの少なくとも凹部を被覆するように反転パターン用組成物を塗布して得られた塗膜をエッチングして前記フォトレジストパターン表面を露出させる工程と、

前記露出したレジストパターン表面部分の前記レジスト膜を除去して反転パターンを得る工程と、をさらに含む請求項１９～２１のいずれか一項に記載の部材の製造方法。

[請求項23] 前記粒子線が電子線であり、前記電磁波が極端紫外線である、請求項１９～２２のいずれか一項に記載の部材の製造方法。

[請求項24] 請求項１７又は１８に記載のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

粒子線又は電磁波を用いて、前記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、

露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、を含むパターン形成方法。

[請求項25] 前記パターン形成工程における現像を水溶性有機溶剤を含む水溶液を用いて行う請求項２４に記載のパターン形成方法。

[請求項26] 前記フォトリソグラフィ工程において、前記粒子線又は電磁波の露

光後に前記粒子線又は電磁波よりも低いエネルギーである第２活性エネルギー線を照射する、請求項２４又は２５に記載のパターン形成方法。

[請求項27] 請求項１７又は１８に記載のレジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

粒子線又は電磁波を用いて、前記レジスト膜を露光するフォトリソグラフィ工程と、

露光されたレジスト膜を現像してフォトレジストパターンを得るパターン形成工程と、

前記フォトレジストパターンの少なくとも凹部を被覆するように反転パターン用組成物を塗布して得られた塗膜をエッチングして前記フォトレジストパターン表面を露出させる工程と、

前記露出したフォトレジストパターン表面部分の前記レジスト膜を除去して反転パターンを得る工程と、を含む反転パターンの形成方法。

[請求項28] 前記パターン形成工程における現像を水溶性有機溶剤を含む水溶液を用いて行う請求項２７に記載の反転パターンの形成方法。

[請求項29] 前記フォトリソグラフィ工程において、前記粒子線又は電磁波の露光後に前記粒子線又は電磁波よりも低いエネルギーである第２活性エネルギー線を照射する、請求項２７又は２８に記載の反転パターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/030330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/38(2006.01)i; ***G03F 7/038***(2006.01)i; ***G03F 7/20***(2006.01)i
FI: C08F220/38; G03F7/038; G03F7/20 501

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F220/38; G03F7/038; G03F7/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-168712 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 28 September 2015 (2015-09-28) claims 1-17, paragraphs [0002], [0092]-[0099], [0106]-[0107], [0117]-[0135], [0149], [0174]-[0198] resin X2-1, X2-2	1-5, 10, 14, 16-17, 19, 23-24
Y		20, 25
A		6-9, 11-13, 15, 18, 21-22, 26-29
Y	JP 2011-191734 A (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD) 29 September 2011 (2011-09-29) paragraphs [0003]-[0004], [0006], [0008]	20, 25
A	JP 2017-207532 A (TOYO GOSEI KOGYO KK) 24 November 2017 (2017-11-24) paragraph [0158]	1-29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 October 2021	**09 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/030330

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-168712 A	28 September 2015	(Family: none)	
JP 2011-191734 A	29 September 2011	US 2011/0159447 A1 paragraphs [0006]-[0007], [0011]-[0012] US 2015/0160560 A1 KR 10-2011-0074672 A	
JP 2017-207532 A	24 November 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/030330

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/38(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
FI: C08F220/38; G03F7/038; G03F7/20 501

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F220/38; G03F7/038; G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2015-168712 A (住友化学株式会社) 28.09.2015 (2015-09-28) 請求項1-17,[0002],[0092]-[0099],[0106]-[0107],[0117]-[0135],[0149],[0174]-[0198]樹脂X2-1,X2-2	1-5,10,14,16-17,19,23-24
Y		20,25
A		6-9,11-13,15,18,21-22,26-29
Y	JP 2011-191734 A (東京応化工業株式会社) 29.09.2011 (2011-09-29) [0003]-[0004],[0006],[0008]	20,25
A	JP 2017-207532 A (東洋合成工業株式会社) 24.11.2017 (2017-11-24) [0158]	1-29

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
27.10.2021	09.11.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
中村　英司 4J 4772
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/030330

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-168712 A	28.09.2015	（ファミリーなし）	
JP 2011-191734 A	29.09.2011	US 2011/0159447 A1 [0006]-[0007],[0011]-[0012] US 2015/0160560 A1 KR 10-2011-0074672 A	
JP 2017-207532 A	24.11.2017	（ファミリーなし）	