

(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
2024年3月28日(28.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/062998 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/38 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033450

(22) 国際出願日: 2023年9月13日(13.09.2023)

(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 2022-150870 2022年9月22日(22.09.2022) 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 1 6 0 3 番地 Chiba (JP). 国立

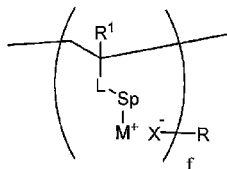
大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 榎本 智至 (ENOMOTO, Satoshi); 〒2720012 千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP). 町田 康平 (MACHIDA, Kohei); 〒2720012 千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 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).

(74) 代理人: 栗原浩之, 外(KURIHARA, Hiroyuki et al.); 〒1410031 東京都品川区西五反田 8 丁

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

(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及びパターン形成方法



(1)

(57) Abstract: Provided are: a polymer which mitigates sensitivity decrease caused by a decrease in energy application density in patterning performed by irradiation with strong particle beams or electromagnetic waves of particles and photon energy and which is used in a resist composition having excellent development contrast characteristics and etching resistance; a resist composition containing said polymer; a method for manufacturing a member using said resist composition; and a pattern formation method. The polymer includes: a unit A which has an onium salt structure and generates acid by irradiation with particle beams or electromagnetic waves; and an organometallic compound-containing unit B having a metal atom selected from the group consisting of Sn, Sb, Ge, Bi, and Te, wherein the unit A is a polymer represented by formula (1). (In general formula (1), R¹ is one selected from the group consisting of a hydrogen atom, a linear, branched, or cyclic C1 – C6 alkyl group, and a linear, branched, or cyclic C2 – C6 alkenyl group, and at least one hydrogen atom in the alkyl group and alkenyl group in R¹ may be substituted with a substituent; L is 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 one among a direct bond, a linear, branched, or cyclic C1–C6 alkylene group which may

目 2 番 1 2 号 アール五反田 5 A 栗原
国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

have a substituent, and a linear, branched, or cyclic C2-C6 alkenylene group which may have a substituent, and at least one methylene group in Sp may be substituted with a divalent heteroatom-containing group; M⁺ is a sulfonium cation group or an iodonium cation group; X⁻ is a monovalent anion group; f is an integer of 2-4, and f X⁻ bonded to R, f M⁺ corresponding to X⁻, f R¹, f L, and f Sp may be respectively the same as or different from each other; and R is a C1-C6 f-valent hydrocarbon group which may have a substituent, at least one hydrogen atom in R may be substituted with a substituent, and at least one methylene group in R may be substituted with a divalent heteroatom-containing 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ンニングにおいて、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を緩和し、現像コントラスト特性及びエッチング耐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、該レジスト組成物を用いた部材の製造方法、並びに、パターン形成方法を提供する。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、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、R¹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2~6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R¹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2~6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⁺はスルホニウムカチオン基又はヨードニウムカチオン基であり、X⁻は1価のアニオン基であり、fは2~4の整数であり、前記Rに結合するf個のX⁻、該X⁻に対応するf個のM⁺、f個のR¹、f個のL及びf個

のS pは、それぞれ互いに同じであっても異なってもよく、Rは、置換基を有していてもよい炭素数1～6のf価の炭化水素基であり、R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、R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。)

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及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明のひとつの態様は、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及びパターン形成方法に関する。

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ン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、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。

[0006] 化学増幅レジストのレジストパターン倒れを抑制するためにはレジストの膜厚を薄くすることが提案されている（非特許文献１）。非特許文献１において、レジスト膜厚を薄くしてパターン特性を向上させる方法としてスズ等の金属を含むレジストが提案されている。

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

非特許文献１：Proc. of SPIE Vol. 11854 11854
OA-4（２０２１）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 非特許文献１の方法では、レジスト中の金属の高いエッチング耐性を利用してエッチング工程でパターン転写することができるが、十分なエッチング耐性の点で課題がある。また、非特許文献１では、ネガ型レジストのためポジ型のレジストパターンに活用するのは難しい。

本発明のひとつの態様は、感度高く、現像コントラスト特性に優れ、且つ、高いエッチング耐性を有する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及びパターン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、特定の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、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、下記(a)～(d)のことは見出し、本発明のいくつかの態様を完成するに至った。

(a) ポリマーが上記ユニットAを含むことで、粒子線又は電磁波、特に電子線又はEUV等の照射によりユニットAのオニウム塩から生じる酸を反応に利用できるだけでなく、酸の発生によりポリマーが分解してポリマーの分子量が小さくなり現像液に溶解しやすくなること。

(b) ポリマーが上記ユニットBを含むことで、エッチング耐性を有すること。

(c) ユニットBで用いる金属のルイス酸性によりユニットAから生じる酸と反応することで酸触媒反応を抑制できるため、酸拡散を制御できること。

(d) 上記ユニットA及び上記ユニットBを含むポリマーを、有機溶媒を現像液として用いるポジ型レジスト組成物に用いた場合に、高い現像コントラストを保持して露光部を溶解できること。

[0010] 上記ユニットAは、f価アニオンと、該f価アニオンに対応するカチオン基を有するf個のユニットとを有し、該f個のユニットA同士が上記f価アニオンとの結合を介して形成されたユニット群であることを特徴とする。上記ユニットA及び上記ユニットBを有するポリマーとすることで、該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と以下となる。

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

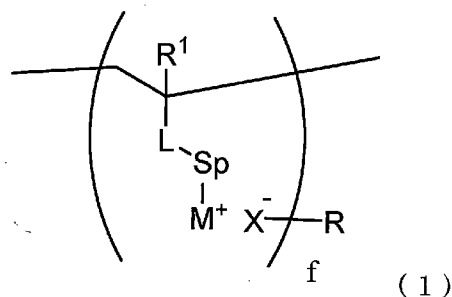
変換が起こる。それと共に、上記ユニットAの分解によりf価アニオンがプロトン化されて酸を発生する。それにより、f価アニオンを介して形成されたポリマーが分解してポリマー分子間の架橋構造が解消されることでポリマー分子量が小さくなりポリマーの溶解性が変化する。

上記ポリマーを含むレジスト組成物は、ユニットAの分解による極性変換に加えてポリマーが分解することで溶解性を大きく変えることができるため、酸拡散を利用しなくとも、高感度で、高い現像コントラストを保持したパターンニングを得ることができる。

上記ポリマーは、有機溶媒を現像液として用いるポジ型レジスト組成物に用いた場合、高い現像コントラストを保持して露光部を溶解することができる。

[0011] 上記課題を解決する本発明のひとつの態様は、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、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Bと、を含み、上記ユニットAが下記式(1)で示されるポリマーである。

[0012] [化1]



[0013] 上記一般式(1)中、R¹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2～6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R¹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い。

[0014] 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る。

[0015] S p は、直接結合；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；及び置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数 2～6 のアルケニレン基；のいずれかであり、前記 S p 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。

[0016] M⁺ はスルホニウムカチオン基又はヨードニウムカチオン基である。

R は、置換基を有していてもよい炭素数 1～6 の f 価の炭化水素基であり、R 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、R 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。

X⁻ は 1 価のアニオン基である。

f は 2～4 の整数であり、前記 R に結合する f 個の X⁻、該 X⁻ に対応する f 個の M⁺、f 個の R¹、f 個の L 及び f 個の S p は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい。

[0017] 本発明のひとつの態様は、上記ポリマーを含有するレジスト組成物である。

また、本発明のひとつの態様は、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、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液を用いて現像することで露光部を溶解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。

[0018] 本発明のひとつの態様は、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、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

液を用いて現像することで露光部を溶解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。

[0019] 以下、本発明の種々の態様を例示する。以下に示す態様は互いに組み合わせ可能である。

[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、

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Bと、を含み、

前記ユニットAが上記式(1)で示されるポリマー。

[2]

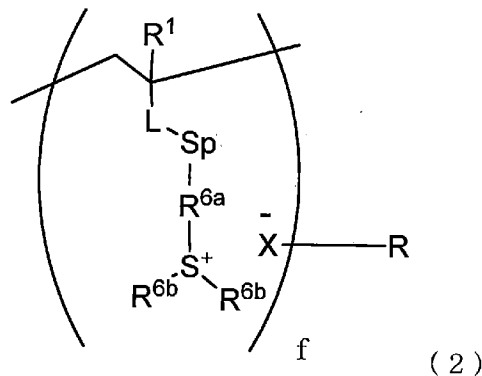
X⁻が、アルキルサルフェートアニオン；アリールサルフェートアニオン；アルキルスルホネートアニオン；アリールスルホネートアニオン；アルキルカルボキシレートアニオン；アリールカルボキシレートアニオン；ジアルキルスルホニルイミドアニオン；トリアルキルスルホネートメチドアニオン；テトラキスフェニルボレートアニオン；からなる群より選択されるいずれかであり、

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、置換基で置換されていてもよく、X⁻中のアルキル基における少なくとも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[1]に記載のポリマー。

[3]

前記ユニットAが下記式(2)で示される[1]又は[2]に記載のポリマー。

[化2]



(前記一般式(2)中、

R^1 、 L 、 Sp 、 X^- 及び f は、それぞれ前記一般式(1)の R^1 、 L 、 Sp 、 X^- 及び f 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2～6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、

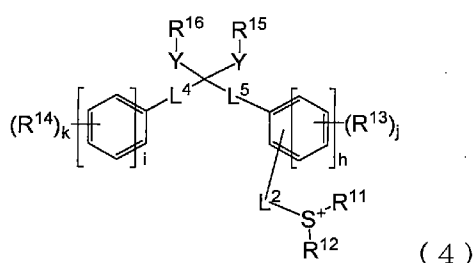
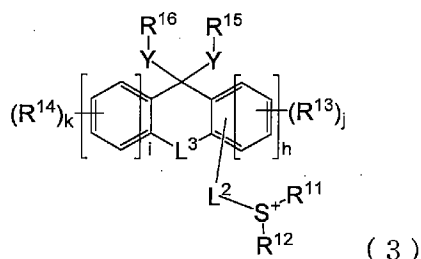
R^{6b} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数1～6のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数2～6のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素数4～12のヘテロアリール基からなる群より選択されるいずれかであり、前記 R^{6b} 中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

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く、前記 R に結合する f 個の X^- 、 f 個の R^{6a} 、 f 個の R^{6b} 、 f 個の R^1 、 f 個の L 及び f 個の Sp は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい)

[4]

前記M⁺が下記一般式（3）又は下記式（4）で示されるいずれかである [1] ～ [3] のいずれか一つに記載のポリマー。

[化3]



（前記式（3）中、R¹¹及びR¹²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2～12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R¹¹、R¹²及びスルホニウム基が結合したアリール基のうちいずれか2つ以上は、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、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、

前記R¹¹及びR¹²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、

R¹³及びR¹⁴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、アルキレンオキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキレンオキシカルボニル基、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、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、アルキルスルフィニル基、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、（メタ）アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオ

キシ基、アミノ基、シアノ基、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、炭素有する場合の炭素原子数が1～12であり、且つ、これらは置換基を有していてもよく、

1つの R^{14} が、直接結合、メチレン基、酸素原子、硫黄原子及び2価の窒素原子含有基からなる群より選択されるいずれかを介して該 R^{14} が結合するアリール基と共に互いに環構造を形成していてもよく、

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2～12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^2 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；炭素原子数6～14のアリーレン基；炭素原子数4～12のヘテロアリーレン基；及びこれらの基が酸素原子、硫黄原子又は2価の窒素原子含有基を介して結合した基；からなる群より選択されるいずれかであり、

L^3 は、直接結合、メチレン基、硫黄原子、2価の窒素原子含有基、及び酸素原子からなる群より選択され、

Yは酸素原子又は硫黄原子であり、

hは1～2の整数であり、

iは1～3の整数であり、

jは、hが1のとき0～3、hが2のとき0～5の整数であり、

k は、i が 1 のとき 0～4、i が 2 のとき 0～6、i が 3 のとき 0～8 の整数であり、

R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} の中のいずれかの 1 つの水素並びに R^{14} が結合するアリール環上の水素原子が、上記式 (1) 中の S_p との結合に置き換えられ、

前記式 (4) 中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及び Y は独立して各々に、前記式 (3) の $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及び Y 各々と同じ選択肢から選択され、

h は 1～2 の整数であり、

i は 1～3 の整数であり、

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

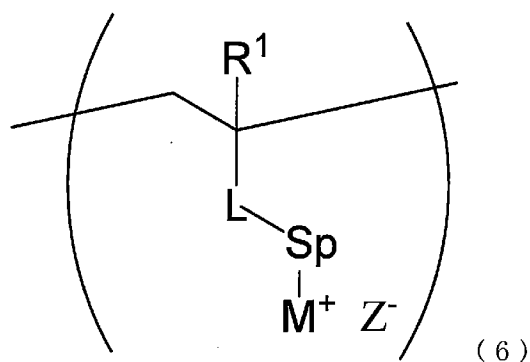
k は、i が 1 のとき 0～5、i が 2 のとき 0～7、i が 3 のとき 0～9 の整数であり、

L^4 及び L^5 は独立して各々に、直接結合、炭素原子数が 2 のアルケニレン基、炭素原子数が 2 のアルキニレン基、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。))

[5]

ユニット D をさらに有し、上記ユニット D が下記式 (6) で示される [1] ～ [4] のいずれか一項に記載のポリマー。

[化4]



(上記一般式 (6) 中、 R^1 、 L 、 S_p 、 M^+ は、上記一般式 (1) に記載の R^1 、 L 、 S_p 、 M^+ と同様の選択肢から選択され、 Z^- は 1 価のアニオンである。)

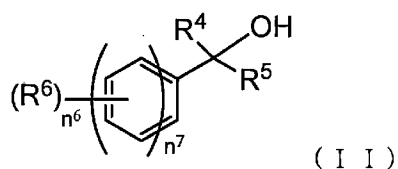
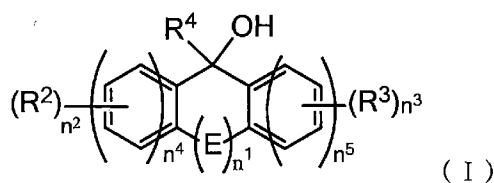
[6]

前記ユニット A に対するユニット D のモル比が 0 ～ 20 である [1] ～ [5] のいずれか一つに記載のポリマー。

[7]

ユニット C をさらに有し、前記ユニット C が、下記一般式 (I) 又は (I I) 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 (5) の S p 基と結合したユニットである [1] ～ [6] のいずれか一つに記載のポリマー。

[化 5]



(前記一般式 (I) 中、

R² 及び R³ 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、

R⁴ は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、

n¹ は、0 又は 1 の整数であり、

n⁴ 及び n⁵ は、それぞれ 1 ～ 2 の整数であり、n⁴ + n⁵ は 2 ～ 4 であり、

n⁴ が 1 のとき n² は 0 ～ 4 の整数であり、n⁴ が 2 のとき n² は 0 ～ 6 の整数であり、

n⁵ が 1 のとき n³ は 0 ～ 4 の整数であり、n⁵ が 2 のとき n³ 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 (I I) 中、

R^4 は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、

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、

R^6 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、

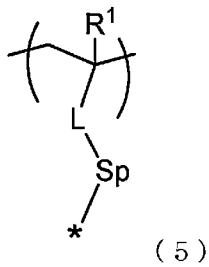
R^6 のうち少なくとも一つは前記電子供与性基であり、

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6]



(前記式(5)中、
R¹、L及びSpは、それぞれ前記一般式(1)のR¹、L及びSpと同じ選択枝から選択され、
*は前記一般式(1)又は(11)で示される化合物との結合部位を示す。
)

[8]

[1]～[7]のいずれか一つに記載のポリマーを含有するレジスト組成物。

[9]

[8]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液を用いて現像することで露光部を溶解してフォトリソ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。

[10]

前記現像液が有機溶剤である[9]に記載の部材の製造方法。

[11]

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さらに照射する、[9]又は[10]に記載の部材の製造方法。

[1 2]

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、[9] ~ [1 1] のいずれか一つに記載の部材の製造方法。

[1 3]

[8] 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液を用いて現像することで露光部を溶解してフォトリソ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。

[1 4]

前記現像液が有機溶剤である [1 3] に記載のパターン形成方法。

[1 5]

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さらに照射する、[1 3] 又は [1 4] に記載のパターン形成方法。

発明の効果

[0020] 本発明のひとつの態様のポリマーは、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極性変換することに加えて、 f 価アニオンがプロトン化されて酸を発生する。それにより、アニオンを介して形成されたポリマーが分解してポリマー分子間の架橋構造が解消されることでポリマーの溶解性が変化する。そのため、上記ポリマーを含むレジスト組成物は、ユニット A の分解による極性変換に加えてポリマーが分解することで溶解性を大きく変えることができ、本発明のひとつの態様に係るポリマーを用いてパターン形成をすると、感度及び現像コントラスト特性に優れる。

発明を実施するための形態

[0021] 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。

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変化して疎水性が向上することを示す。

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。

[0022] <1>ポリマー

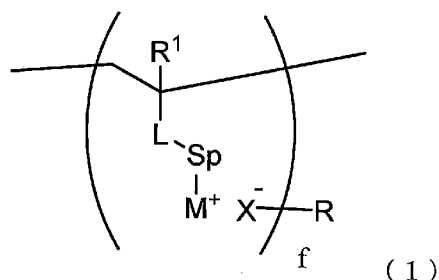
本発明のひとつの態様であるポリマーは、特定のオニウム塩構造を有し、粒子線又は電磁波の照射により酸を発生するユニットAと、S n、S b、G e、B i 及びT e からなる群より選択される金属原子を有する有機金属化合物含有ユニットBと、を含むポリマーである。

[0023] (ユニットA)

上記ユニットA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に照射することにより極性変換するものである。すなわち上記ユニットAは、f 価アニオンと、該f 価アニオンに対応するカチオン基を有するf 個のユニットとを有し、該f 個のユニット同士が上記f 価アニオンで結合されたユニット群であることを特徴とする。

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。

[0024] [化7]



[0025] 上記一般式(1)中、 M^+ はスルホニウムカチオン基又はヨードニウムカチオン基である。

[0026] 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、直接結合の他、例えば、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等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。

[0027] 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2～6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。

[0028] 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。

[0029] S_p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。

S_p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るとしてもよい。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。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く、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るS_p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。

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。

[0030] S_p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—SO₂—からなる群より選ばれる1種の2価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。

なお、上記R^{Sp}及びA^{rSp}は第1の置換基になり得る。S_pが上記第1の置換基を有する場合、S_pの炭素原子数は第1の置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数1～6であることが好ましい。

S_pの第1の置換基としてのアルキル基、上記2価の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S_p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。

S_pの第1の置換基としてのアリール基としては、上記A^{rSp}と同様のものが挙げられる。

S_p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。

S_pは、直接結合でもよいが、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。

[0031] R¹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2～6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R¹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。R¹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。

[0032] R¹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。

R¹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。

R¹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。

[0033] R¹の直鎖、分岐又は環状の炭素数2～6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、R¹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。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。

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。R¹が上記第1の置換基を有する場合、R¹の炭素原子数は第1の置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数1～6であることが好ましい。

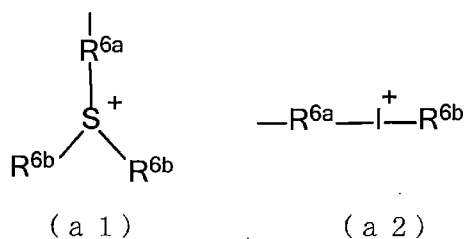
[0034] 上記ユニットAとして好ましくは、上記式(1)においてR¹が水素原子又は直鎖のアルキル基であり、Lカルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基又はフェニレンジイル基であるものが挙げられる。

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、S_pが直接結合であり、R¹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R¹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。

[0035] M⁺としては、S_pに結合する結合手を有するスルホニウムカチオン基又はヨードニウムカチオン基であり、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。

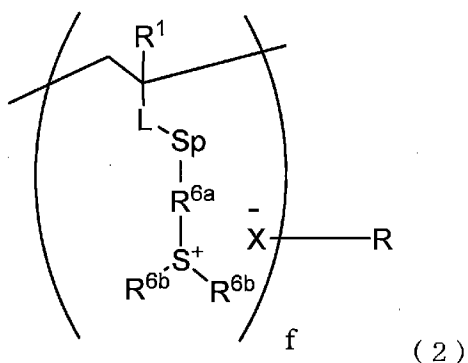
[0036]

[化8]



[0037] 本発明のひとつの態様のポリマーにおいて、上記ユニットAとして下記式(2)で示されるものが好ましい。

[0038] [化9]



[0039] 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2～6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 S p 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 S p のアルケニレン基と同様のものが挙げられる。

[0040] 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。

[0041] R^{6a} 及び R^{6b} の置換基としては、上記 S_p が有してもよい第1の置換基と同様の置換基等が挙げられる。 R^{6a} 及び R^{6b} が上記第1の置換基を有する場合、 R^{6a} 及び R^{6b} の炭素原子数は第1の置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数1～6であることが好ましい。

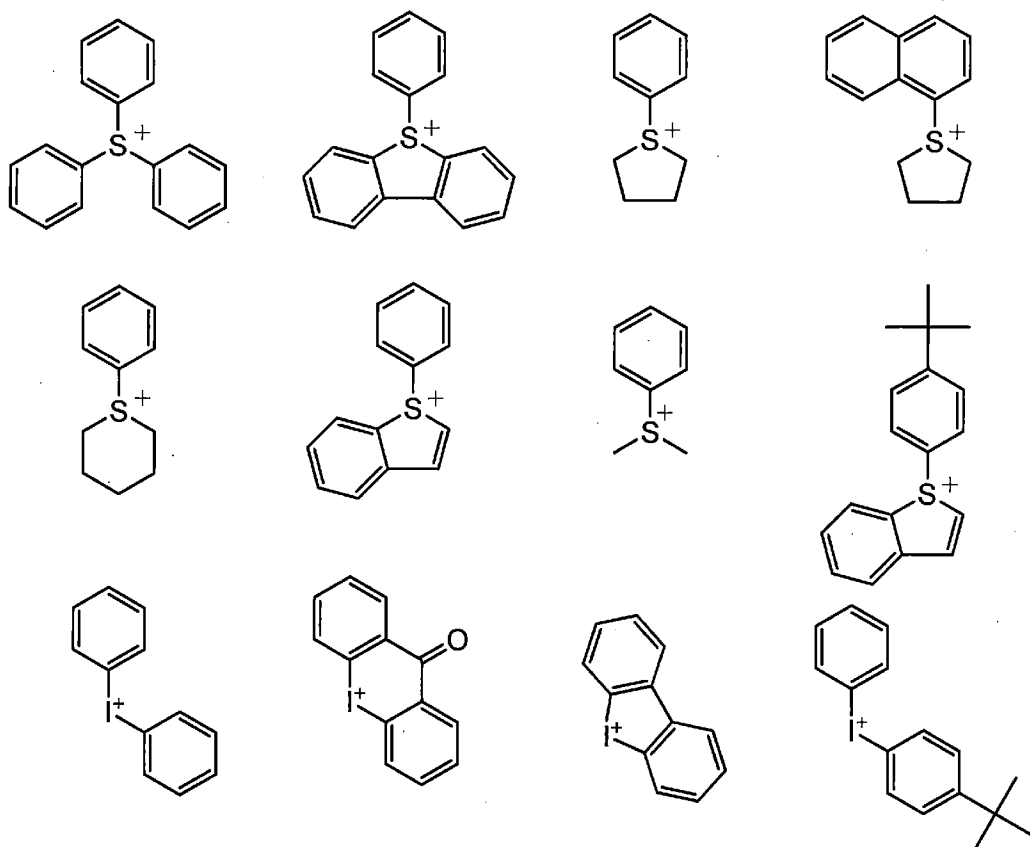
上記式(a1)において、 R^{6a} 及び2つの R^{6b} のうちのいずれか2つが、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、2価の窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合している硫黄原子と共に環構造を形成してもよい。

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。

[0042] M^+ としてのスルホニウムカチオン基としては、例えば下記に示される構造のいずれかの位置で上記 S_p と結合する結合手を有する1価の基が挙げられる。なお、下記に示す化合物は、上記 R^{6a} 及び R^{6b} に相当する部分に上記置換基を有していてもよい。

[0043]

[化10]



[0044] ユニットAのアニオンはf価のアニオンである。具体的には、 $R(X^-)_f$ で示されるf価アニオンである。

Rは、炭素数1～6のf価の炭化水素基であり、R中の少なくとも1つの水素原子が置換基（以下、「第2の置換基」ともいう）で置換されていてもよい。fが2であるときの2価の炭化水素基としては、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基等が挙げられる。fが3であるときの3価の炭化水素基としては、上記2価の置換基を3価にしたものが挙げられる。上記第2の置換基としては、上記第1の置換基に加え、アミノ基等も挙げられる。上記第2の置換基としては、フッ素原子等が好ましい。

[0045] X^- は1価のアニオン基であり、アルキルサルフェートアニオン；アリー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；アリーールカルボキシレートアニオン；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；等からなる群より選択されるいずれかが挙げられる。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、上記第2の置換基で置換されていてもよい。

f 価アニオン中の f 個の X⁻は同じでも異なってもよい。

R 及び X⁻中にメチレン基を有する場合、該メチレン基の少なくとも1つが上記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は S_pにおける2価のヘテロ原子含有基と同じものが挙げられる。

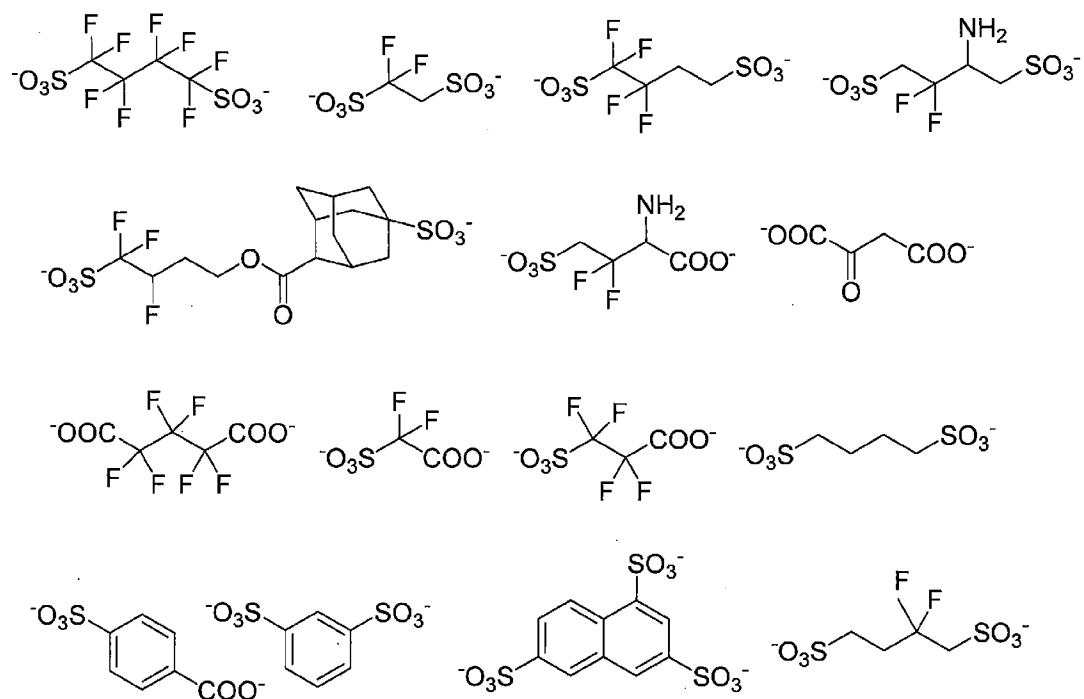
[0046] 上記アルキルサルフェートアニオン、上記アルキルスルホネートアニオン、ジアルキルスルホニルイミドアニオン、トリアルキルスルホネートメチドアニオンは、炭素数1～12が好ましい。アリールサルフェートアニオン及びアリールスルホネートアニオンは、炭素数4～12が好ましい。

アルキルカルボキシレートアニオンは、炭素数2～12が好ましい。アリールカルボキシレートアニオンは、炭素数5～12が好ましい。テトラキスフェニルボレートアニオンは、炭素数25～30が好ましい。

[0047] 上記ユニットAはf価のアニオンを有する。上記f価のアニオンとしては具体的には下記が挙げられるが、これに限定されない。

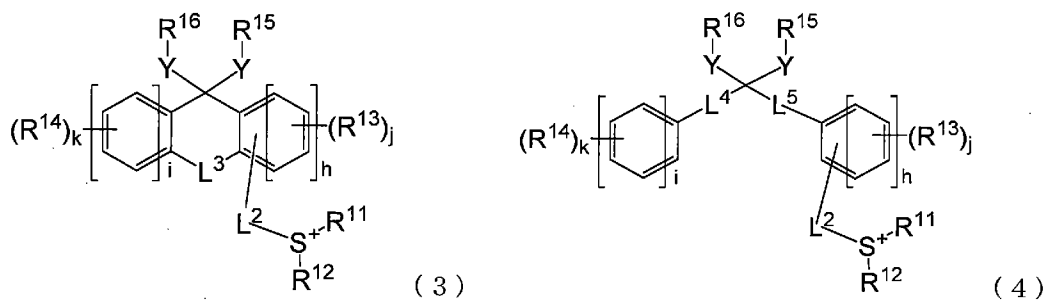
[0048]

[化11]



[0049] 本発明のひとつの態様のポリマーにおいて、上記ユニットA中の上記M⁺が下記一般式(3)又は下記式(4)で示されるいずれかであることも、感度の観点から好ましい。上記M⁺がアセタール部位又はチオアセタール部位を有することで、フォトリソグラフィ工程において、上記粒子線又は電磁波の露光後に、上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さらに照射すると、上記ユニットAの分解が促進されるため、高感度となり得る。

[0050] [化12]



[0051] 具体的には、上記ユニットAのオニウム塩の M^+ がアセタール部位又はチオアセタール部位を有することで、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、粒子線又は電磁波等の上記第1活性エネルギー線により発生した酸により、上記オニウム塩は光酸発生剤として機能を損なうことなく、上記アセタール部位又はチオアセタール部位が脱保護し上記オニウム塩はケトン誘導体へ変換される。該ケトン誘導体は、上記第1活性エネルギー線及び第2活性エネルギー線に吸収を持つ。

[0052] そのため、上記 M^+ が上記一般式(3)又は上記式(4)で示されるいずれかである本発明のひとつの態様のポリマーは、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第1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イオン性から非イオン性となる大きな極性変換が起こり、酸が発生する。さらに、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のオニウム塩構造は、酸により構造変化することで第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、紫外線又は可視光等の第2活性エネルギー線を照射することで高効率で酸が発生するため、上記組成物は高感度化及びLWR等のパターン特性に優れる。このことから、本発明のひとつの態様のポリマーは、上記第1活性エネルギー線の照射後、上記第1活性エネルギー線の照射した部分に上記第2活性エネルギー線の照射を行う2段照射を有する工程に用いることが好ましい。上記ケトン誘導体は、レジスト膜中、上記第1活性エネルギー線を照射した照射部に生成しているため、第2活性エネルギー線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照射部で酸発生量を増大させることができる。

[0053] 上記式(3)中、 R^{11} 及び R^{12} 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2～12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。

上記 R^{11} 及び R^{12} 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。上記 2 価のヘテロ原子含有基としては、上記 S_p における 2 価のヘテロ原子含有基と同様のものが挙げられる。

[0054] 上記 R^{11} 、 R^{12} 及びスルホニウム基が結合したアリール基のうちいずれか 2 つ以上は、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、これらが結合す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 2 価の基が挙げられる。

[0055] R^{11} 及び R^{12} における置換基（以下、「第 3 の置換基」ともいう）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（ $-NHA_r$ ）、ジアリールアミノ基（ $-N(A_r)_2$ ）、 N -アルキル- N -アリールアミノ基（ $-NR^eAr$ ）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（ $-SA_r$ ）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。

[0056] 上記第 3 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。

[0057] 上記第3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ことが好ましい。上記アリール基又はヘテロアリール基の具体例としては、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、ペントレニル基、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、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、キサントニル基、アクアジニル基、カルバゾイル基、フラン基、チオフェン基、ピロール基、イミダゾール基、ピラン基、ピリジン基、ピリミジン基及びピラジン基等の炭素原子数20以下のものが好ましく挙げられる。

[0058] 上記第3の置換基は、さらに第3の置換基を有する基としてもよく、該基はさらに第2の置換基を有してもよい。R¹¹及びR¹²のアルキル基等が上記第3の置換基を有する場合、R¹¹及びR¹²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。第3の置換基がさらに第3の置換基を有する場合又は上記基がさらに第3の置換基を有す

る場合において R^{11} 及び R^{12} の炭素原子数は、複数の第3の置換基を含めて炭素原子数1～20であることが好ましい。 R^{11} 及び R^{12} が第3の置換基を有し、該第3の置換基がさらに第3の置換基を有する場合の R^{11} 及び R^{12} としては、例えばグリコール鎖やチオグリコール鎖を有する基が挙げられる。

[0059] R^{13} 及び 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、アルキレンオキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキレンオキシカルボニル基、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、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、アルキルスルフィニル基、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、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、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、炭素を有する場合の炭素原子数が1～12であり、且つ、これらは置換基(以下、「第4の置換基」ともいう)を有していてもよい。

[0060] 1つの R^{14} が、直接結合、メチレン基、酸素原子、硫黄原子及び2価の窒素原子含有基からなる群より選択されるいずれかを介して該 R^{14} が結合するアリール基と共に互いに環構造を形成していてもよい。

[0061] R^{13} 及び R^{14} における第4の置換基としては、上記第4の置換基と同様のものが挙げられる。

[0062] R^{13} 及び R^{14} のアルキル基等が上記第4の置換基を有する場合、 R^{13} 及び R^{14} の炭素原子数は第4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。

[0063] R^{13} 及び R^{14} のアルキル基を有するとき、該アルキル基のメチレン基の少なくとも1つが上記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つが上記2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい R^{13} 及び R^{14} 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。

[0064] 好ましい R^{14} としては、アリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、上記第4の置換基を有するアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基等であることが、ケトン誘導体となった際の第2活性エネルギー線の吸収が大きくなるため酸発生効率の観点から好ましい。

R^{14} がアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、上記第4の置換基を有するアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であるときの R^{14} はアセタール部位又はチオアセタール部位の結合位置に対しパラ位であることが好ましい。これらの置換基がパラ位であるとき、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。

[0065] 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2～12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ことが好ましい。

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つのメチレン基が上記2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

[0066] R^{15} 及び R^{16} における置換基は、上記第3の置換基と同様のものが挙げら

れる。

[0067] L^2 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；炭素原子数6～14アリーレン基；炭素原子数4～12のヘテロアリーレン基；及びこれらの基が酸素原子、硫黄原子又は上記2価の窒素原子含有基を介して結合した基；からなる群より選択されることが好ましい。

[0068] L^3 は、直接結合、メチレン基、硫黄原子、上記2価の窒素原子含有基、及び酸素原子からなる群より選択されることが好ましい。

[0069] Yは酸素原子又は硫黄原子である。

hは1～2の整数であり、iは1～3の整数である。

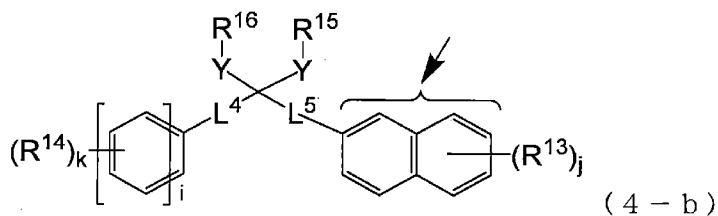
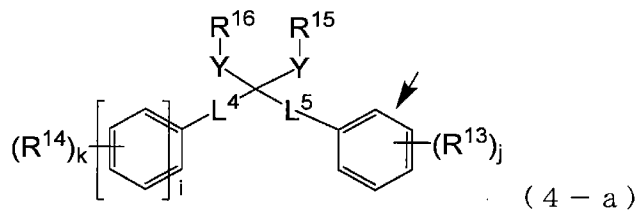
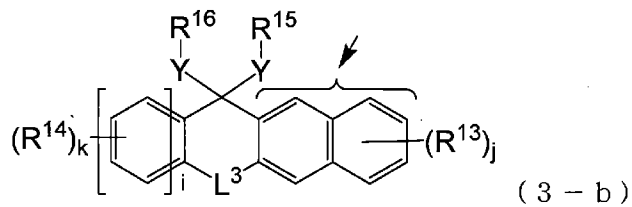
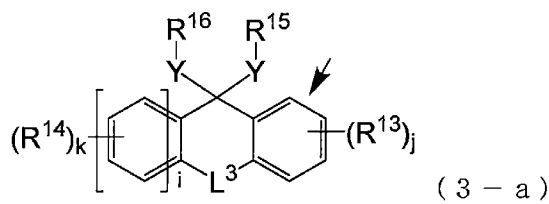
jは、hが1のとき0～3、hが2のとき0～5の整数である。

kは、iが1のとき0～4、iが2のとき0～6、iが3のとき0～8の整数である。

[0070] 本発明のひとつの態様において、ユニットAにおけるオニウム塩構造はモノカチオンであることが好ましい。上記一般式(3)及び上記一般式(4)中のhが1～2のときにおいても、スルホニウムカチオンはモノカチオンであることが好ましい。上記一般式(3)中の L^2 は、hが1～2のそれぞれにおいて、下記一般式(3-a)～(3-b)の矢印で示すアリーレン上の任意の1つの水素原子と置き換わる。上記一般式(4)中の L^2 も同様に、hが1～2のそれぞれにおいて、下記一般式(4-a)～(4-b)の矢印で示すアリーレン上の任意の1つの水素原子と置き換わる。

[0071]

[化13]



[0072] R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} の中のいずれかの1つの水素並びに R^{14} が結合するアリール環上の水素原子が、上記式(1)中のSpとの結合に置き換えられる。

上記式(4)中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及びY及は独立して各々に、上記式(3)の $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及びY各々と同じ選択枝から選択される。

hは1～2の整数であり、iは1～3の整数である。

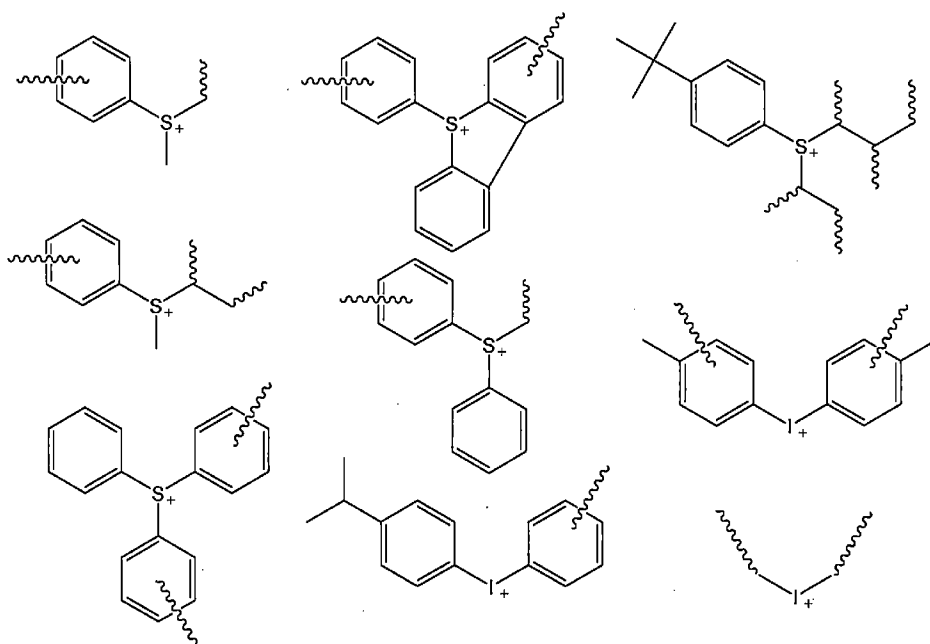
jは、hが1のとき0～4、hが2のとき0～6の整数である。

kは、iが1のとき0～5、iが2のとき0～7、iが3のとき0～9の整数である。

L^4 及び L^5 は独立して各々に、直接結合、炭素原子数が2のアルケニレン基、炭素原子数が2のアルキニレン基、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。

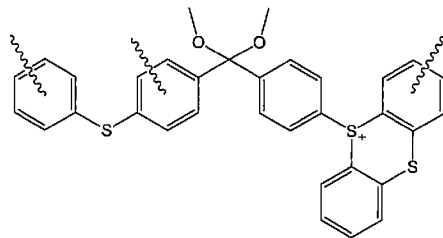
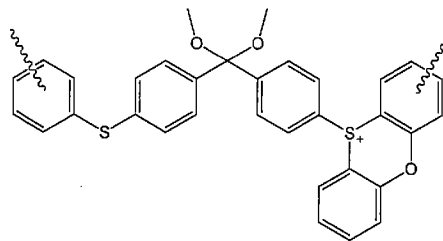
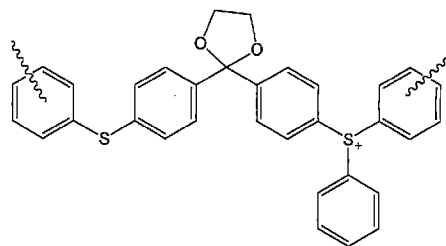
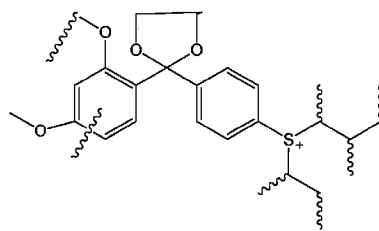
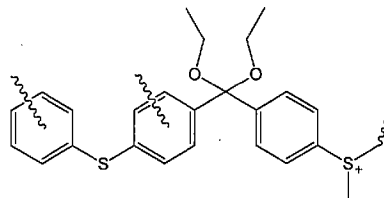
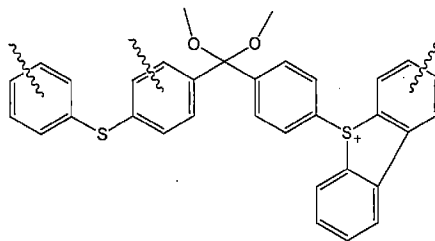
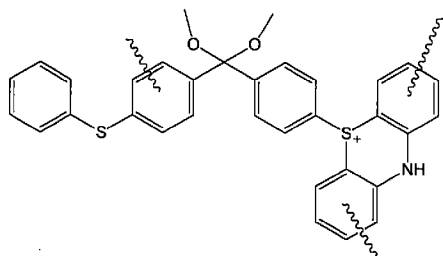
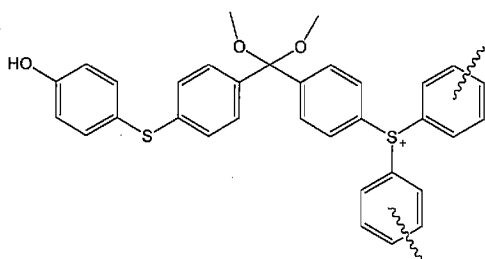
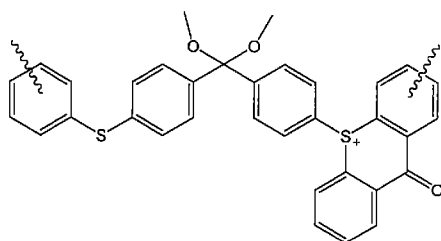
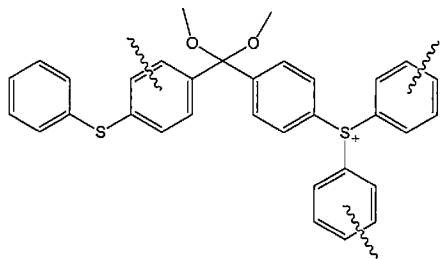
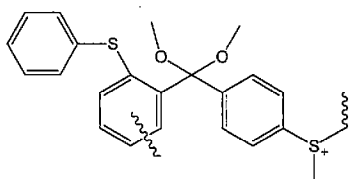
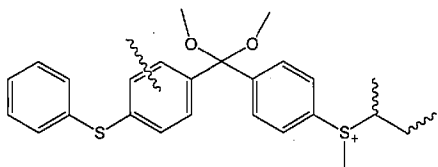
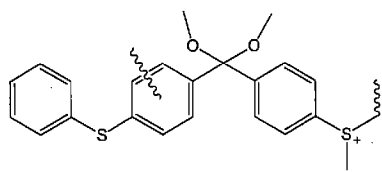
[0073] 本発明のひとつの態様においてユニットAに含まれるオニウム塩構造のカチオン (M^+) は、下記に示すスルホニウムカチオンを有するものが例示できる。下記に示すスルホニウムカチオン中の波線は、上記式(1)中のS pと結合部位を示し、同一構造中に複数の波線を有する場合はいずれかが上記S pと結合することが好ましい。しかしながら、本発明のいくつかの態様はこれに限定されない。

[0074] [化14]

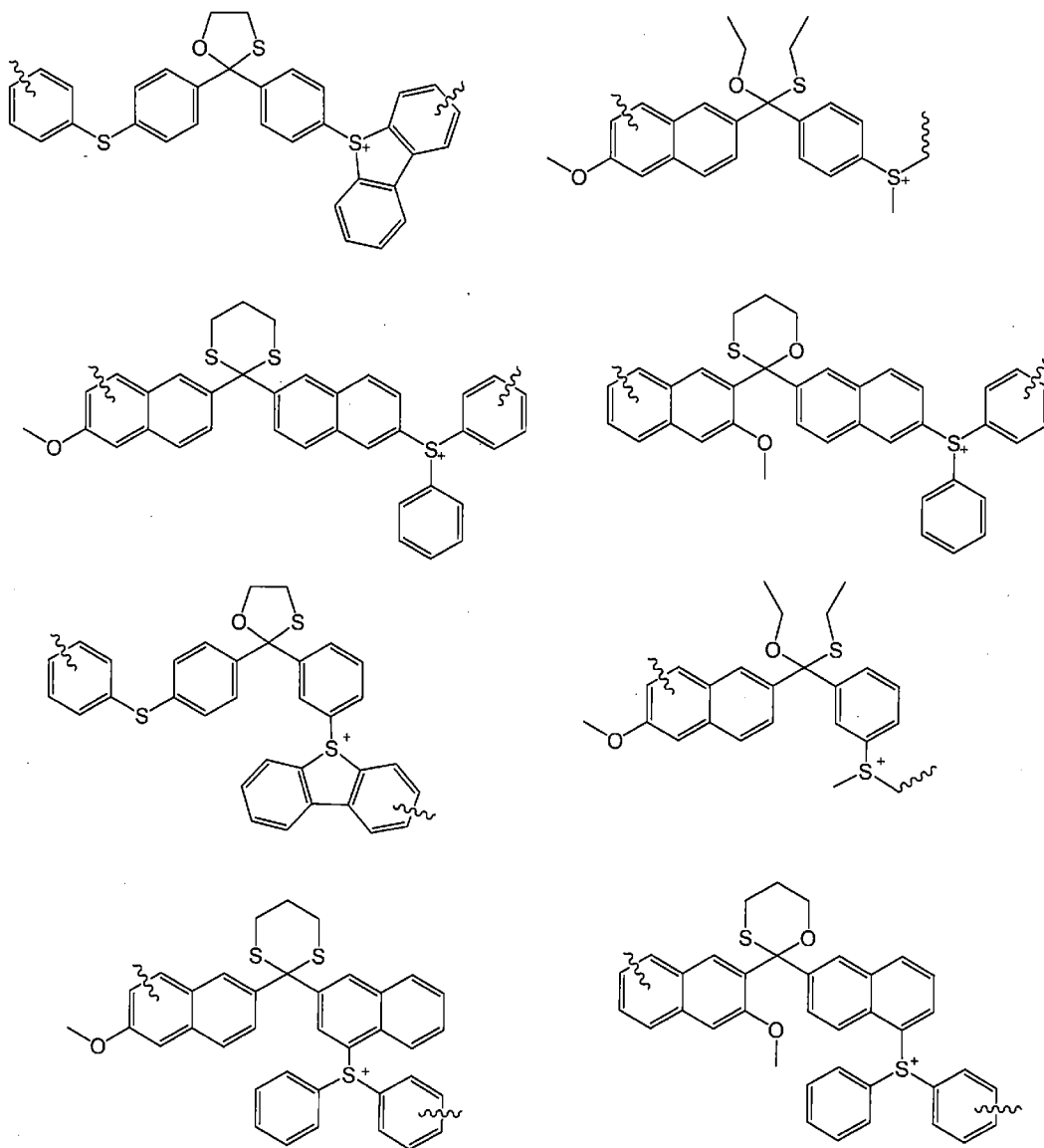


[0075]

[化15]

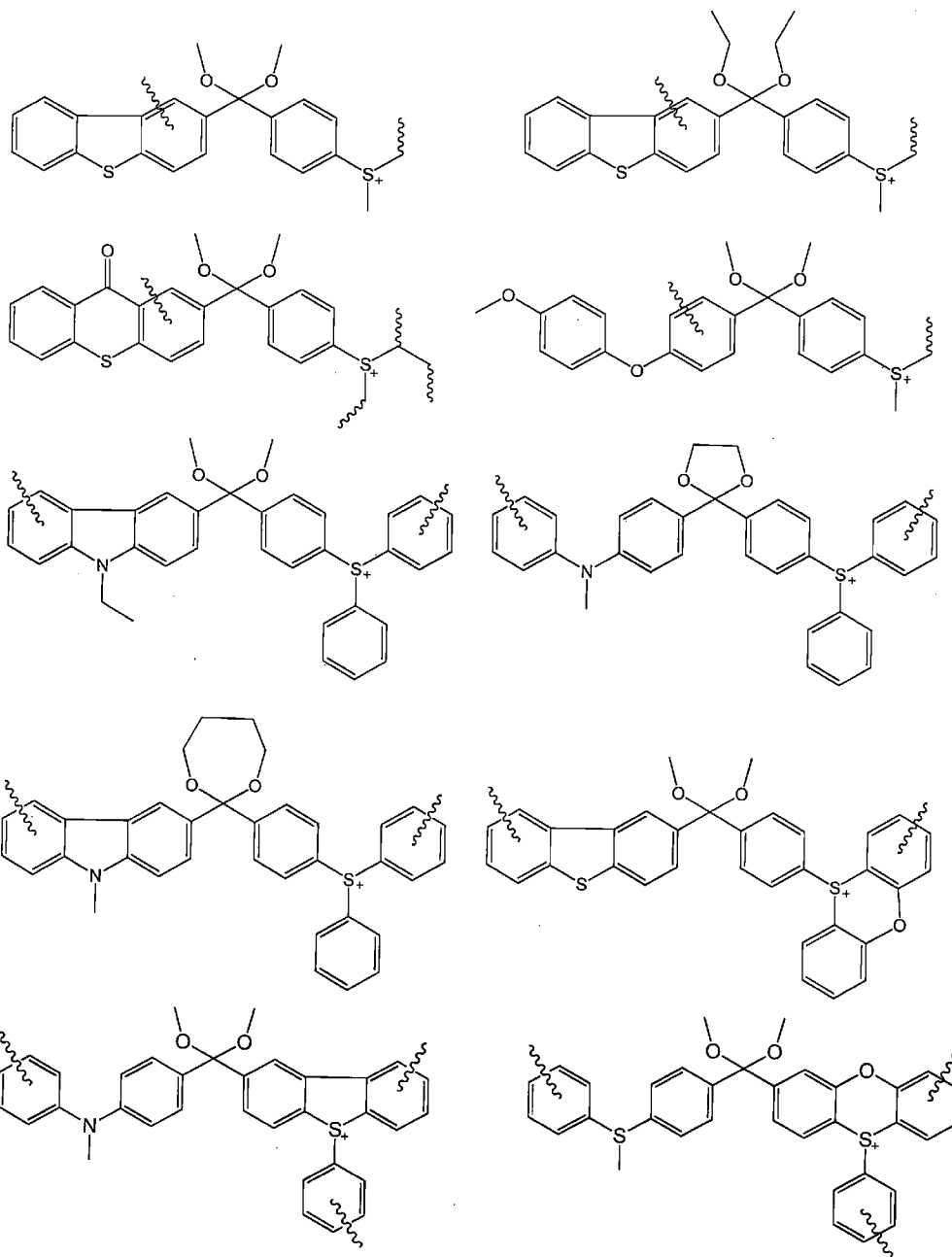


[0076] [化16]



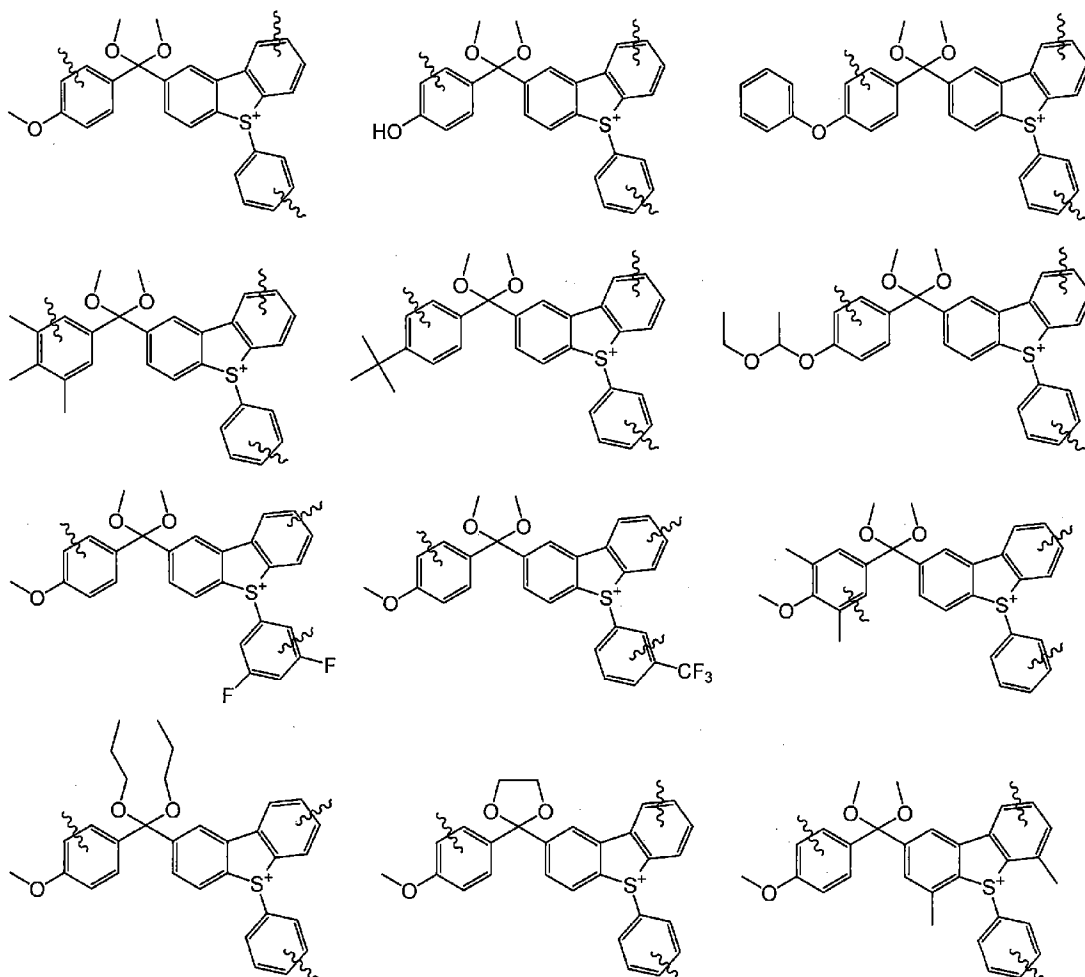
[0077]

[化17]



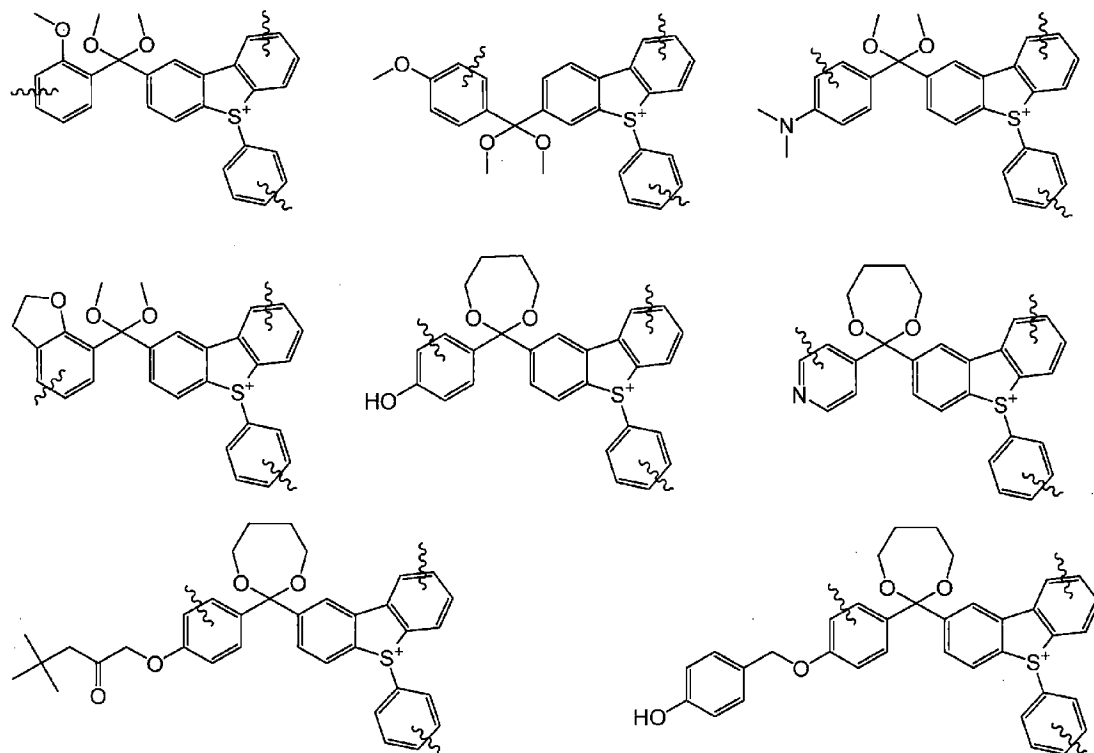
[0078]

[化18]



[0079]

[化19]



[0080] 上記ユニットAのアニオンはf 価のアニオンであれば特に限定はないが、フォトレジストパターン形成において現像コントラストを向上する点から、具体的にはテトラフルオロコハク酸ジアニオン、ヘキサフルオログルタル酸ジアニオン、オクタフルオロアジピン酸ジアニオン、2, 2-ジフルオロ(2-オキシスルホニル)酢酸ジアニオン、L-システイン酸ジアニオン、オキサロ酢酸ジアニオン、スルホコハク酸ジアニオン、スルホコハク酸トリアニオン、クエン酸トリアニオン等が挙げられる。

[0081] 本発明のひとつの態様は、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として、もう一方は光崩壊性塩基ユニットA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Aは、上記光酸発生剤ユニットAよりも酸強度が低いものを上記光酸発生剤ユニットAと組み合わせて使用することが好ましい。

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、オニウム塩構造部分が同じでR¹やL等の置換基が異なるユニットを用いてもよい。

[0082] 本発明のひとつの態様に係るユニットAが含まれるオニウム塩構造は、365nmのモル吸光係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 未満であることが好ましく、 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 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に係るユニットAに含まれるオニウム塩構造がアセタール部位又はチオアセタール部位を有する場合、該アセタール部位又は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 $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 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、本発明のひとつの態様に係るユニットAに含まれるオニウム塩構造の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(3)又は(4)で表されるカチオンを有するオニウム塩とすればよい。

[0083] (ユニットB)

本発明のひとつの態様におけるポリマーは、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を(以下、「ユニットB」ともいう)をさらに含有する。

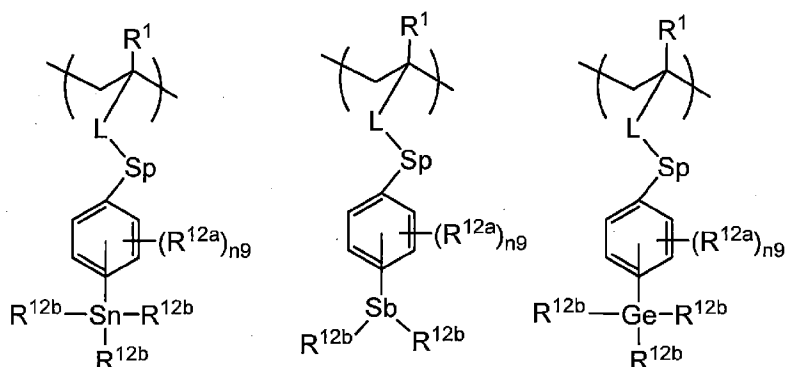
上記ユニットBに含有される金属原子は、EUV又は電子線に対して高い吸収を有するものであれば特に限定はされず、上記金属原子以外に周期表第10～16属の原子であってもよい。

上記ユニットB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マチン構造が該構造のいずれかの位置で下記式(5)の*部分に結合したユニットであることが好ましい。式(5)については、後述のユニットC部分で説明する。

ユニットB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の分解効率を上げることができる。ユニットB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。

[0084] [化20]



[0085] 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。

[0086] 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 2 ～ 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。

[0087] 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 S_p が有する上記第 1 の置換基と同様のものが挙げられる。

[0088] 上記ユニット B として好ましくは、下記式 (5) 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 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、 S_p 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romo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。

[0089] ユニットB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。

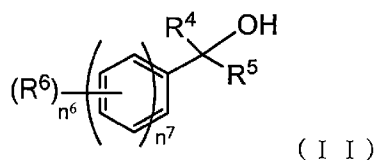
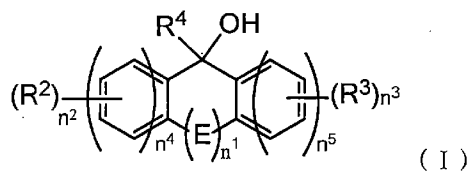
上記ポリマーが上記ユニットBを含有することで、粒子線又は電磁波を照射した際に2次電子の発生効率を向上させることが可能となる。

本発明のひとつの態様は、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。

[0090] (ユニットC)

本発明のひとつの態様のポリマーは、ユニットCをさらに有し、上記ユニットC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(5)のSp基と結合したユニットであることが好ましい。

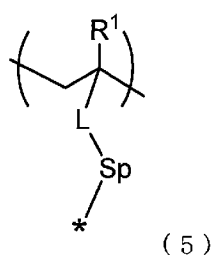
[0091] [化21]



[0092] 上記ユニットCは、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下記式(5)の S_p 基と結合したユニットが好ましい。

上記ユニットCを含有する上記ポリマーは、ユニットAの分解によって発生した酸の作用でヒドロキシル基が脱離することで疎水性が向上し、現像コントラストを向上させることが可能となる。

[0093] [化22]



[0094] 上記式(5)中、 R^1 、L及び S_p は、上記一般式(Ⅰ)の R^1 、L及び S_p と同様である。

[0095] 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。

R^4 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る。 R^4 におけるアルキル基及びアルケニル基は R^1 と同様のものが挙げられる。

ヒドロキシル基の β 位に水素を有することで、酸の作用により分子内で効率よく脱水反応を起こして疎水性が向上し現像コントラストを向上するため、 R^4 は、1級アルキル基、2級アルキル基、1級アルケニル基及び2級アルケニル基等が好ましく挙げられる。

[0096] n^1 は、0又は1の整数であることが好ましい。 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であることが好ましい。

n^4 が1のとき n^2 は0～4の整数であることが好ましい。 n^4 が2のとき n^2 は0～6の整数であることが好ましい。

n^5 が1のとき n^3 は0～4の整数であることが好ましい。 n^5 が2のとき n^3 は0～6の整数であることが好ましい。

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(1)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 R^{6a} 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。

[0097] 上記一般式(II)中、 R^6 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^6 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。

[0098] 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 S_p が有する上記第1の置換基と同様の

ものが挙げられる。

[0099] n^6 は0～7の整数であることが好ましい。 n^7 は1又は2であることが好ましい。 n^7 が1のとき n^6 は0～5の整数であることが好ましい。 n^7 が2のとき n^6 は0～7の整数であることが好ましい。

[0100] 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 R^{6a} 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。

[0101] R^2 、 R^3 及び R^6 の電子供与性基としては、アルキル基($-R^a$)、該アルキル基($-R^a$)の炭素-炭素二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($-OR^a$)及びアルキルチオ基($-SR^a$)；等が挙げられる。

[0102] 上記 R^a 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^a は炭素数が 4 以下であることが好ましい。

[0103] R^2 、 R^3 及び R^6 の電子吸引性基としては、 $-C(=O)R^{17a}$ (R^{17a} 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。) ; $-C(=O)R^{17b}$ (R^{17b} 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。) ; $-C(=O)OR^{17a}$; $-SO_2R^{17a}$; $-SO_2R^{17b}$; 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 $-OR^{17a}$; 水酸基に対してメタ位に置換された $-OR^{17b}$; 水酸基に対してメタ位に置換された $-SR^{17a}$; 水酸基に対してメタ位に置換された $-SR^{17b}$; 及び上記 $-C(=O)R^{17a}$ 、 $-C(=O)OR^{17a}$ 、 $-SO_2R^{17a}$ 及び $-SR^{17a}$ 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^{17a} と R^{17b} が有してもよい置換基としては、上記 S_p が有する上記第 1 の置換基と同様のものが挙げられる。

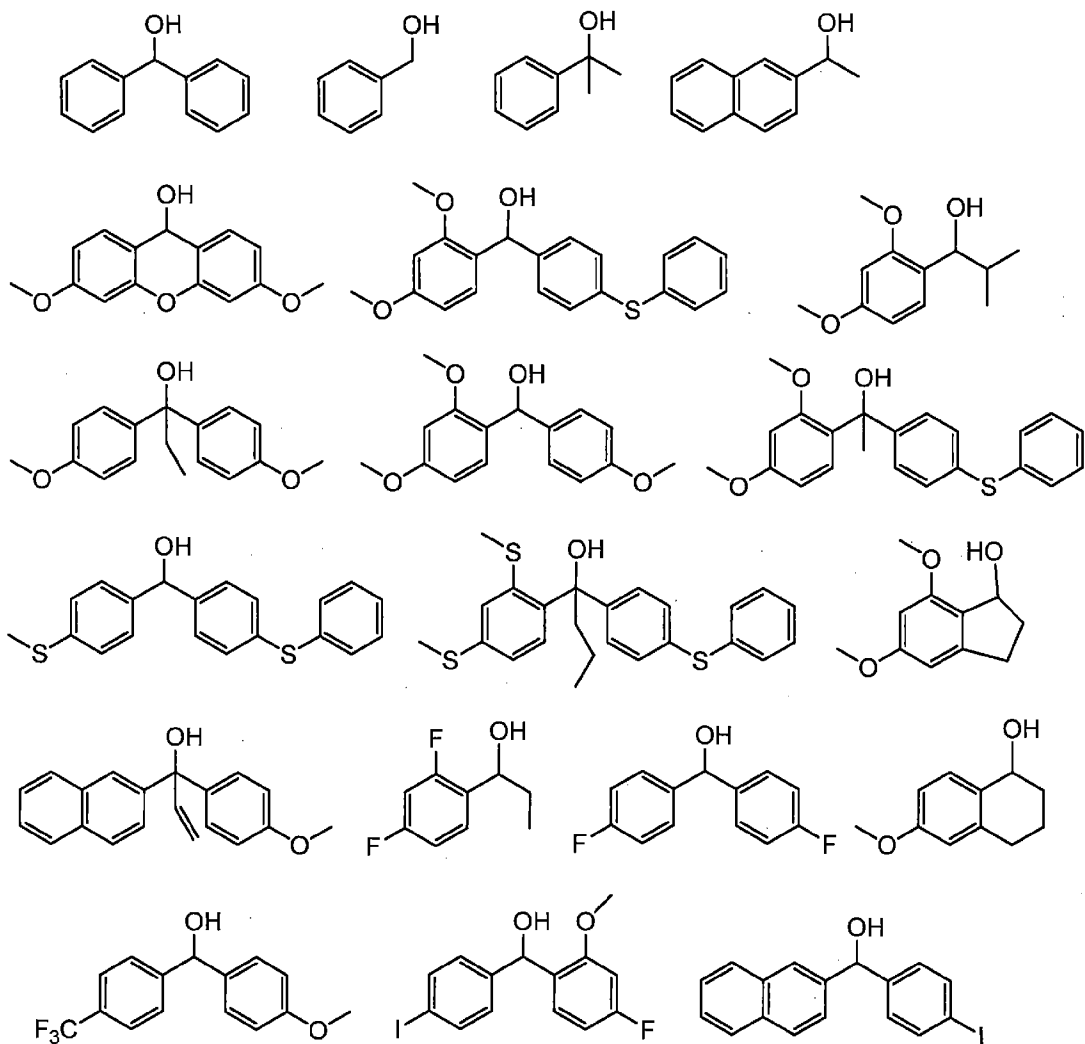
[0104] 上記一般式 (I) 又は (II) における R^4 及び R^5 中の置換基は、上記第 1 の置換基と同様のものが挙げられる。

なお、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれが置換基を有する場合、置換基を含めて炭素数 1 ~ 14 であることが好ましい。

[0105] 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。

[0106]

[化23]



[0107] 本発明のポリマーのひとつの態様は、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（5）の*部分に結合したユニットCとしてポリマーに含まれた態様である。その場合、上記式（5）の*部分に結合する位置は、 R^2 、 R^3 及び R^6 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（5）の*部分に結合する結合手を有することが好ましい。

[0108] 上記ユニットCとして好ましくは、上記式(5)においてR¹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、R¹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R¹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romo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。

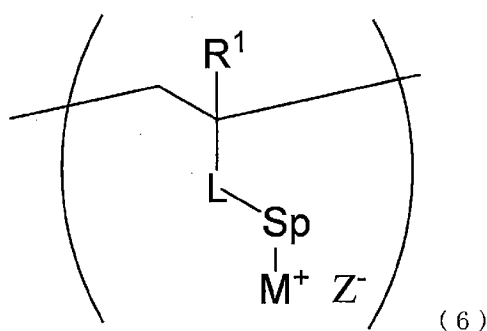
本発明のひとつの態様は、上記ポリマー中に上記ユニットCを2種以上有してもよい。

[0109] (ユニットD)

本発明のひと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Dを含んでいてもよい。

上記ユニットDが下記式(6)で示されるユニットであってもよい。

[0110] [化24]



[0111] 上記一般式(6)中、R¹、L、Sp、M⁺は、上記一般式(1)に記載のR¹、L、Sp、M⁺と同様の選択肢から選択され、Z⁻は1価のアニオンである。

[0112] Z⁻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、ヘキサフルオロアンチモネートアニオン、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、Z⁻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。また、Z⁻中のアルキル基中の少なくともメチレン基が上記2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。上記Z⁻中の総炭素原子数は0～20が好ましく、より好ましくは0～10が好ましい。

金属オキソニウムアニオンとしては、NiO₂⁻及びSbO₃⁻等が挙げられる。また、VO₄³⁻、SeO₃²⁻、SeO₄²⁻、MoO₄²⁻、SnO₃²⁻、TeO₃²⁻、TeO₄²⁻、TaO₃²⁻及びWO₄²⁻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⁺、Sn²⁺、Ni²⁺等が挙げられる。

[0113] 本発明のひとつの態様は、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。

[0114] 本発明のひとつの態様におけるポリマーがユニットDをさらに有することで、ユニットAによる架橋密度を調整することができ、ユニットDをさらに有する該ポリマーはレジスト組成物への溶解性に優れる効果を有する。

[0115] (その他のユニット)

本発明のひとつの態様におけるポリマーは、上記ユニットA～Dの他に、下記ユニットE～K等を有していてもよい。

ユニットE：上記式(5)の*部分にアリールオキシ基を有するユニット

ユニットF：上記式(5)の*部分に少なくとも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

ユニットG：上記式(5)の*部分にハロゲン原子を含む構造を有するユニ

ット

ユニットH：上記式（5）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

ユニットI：上記式（5）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

ユニットJ：上記式（5）の*部分に直鎖、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2～6のアルケニル基を有するユニット

ユニットK：上記式（5）の*部分にケイ素原子を含む構造を有するユニット

[0116] 上記各ユニットE～Kは、上記ユニットA～Dと異なるユニットであり、ユニットE～Kは互いに異なるユニットである。各ユニットE～Kとして具体的には、WO 2022/39212号公報に開示されるユニットが挙げられる。

[0117] （ポリマー）

本発明のひとつの態様におけるポリマーは、上記ユニットA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0～20であることが好ましく、より好ましくは1～10であり、2～5が更に好ましい。その他の各ユニットE～Kがそれぞれ0～2であることが好ましい。

[0118] 上記ユニットAはポリマーのユニット全体の5～50モル%であることが好ましく、10～20モル%であることがより好ましい。上記ユニットBは10～90モル%であることが好ましく、30～50モル%であることが好ましい。上記ユニットDは10～50モル%であることが好ましく、20～40モル%であることが好ましい。

本発明のひと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、本発明のひとつの態様におけるポリマーは、1価アニオンを有する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、前記前駆体ポリマーにおいて、f価アニオンを有する塩を用いて塩交換し、上記オニウム塩構造の1価アニオンを目的のf価アニオンに塩交換した上記ユニットAを含むポリマーとしてもよい。該塩交換において、全ての1価アニオンをf価アニオンとなるように塩交換してもよいが、一部の1価アニオンを残すようにしてもよい。一部の1価アニオンを残すように塩交換することで、ユニットA以外のオニウム塩構造を有するユニットDを含むポリマーを得ることができる。

[0119] <2>レジスト組成物

本発明のひと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の特徴とする。上記ポリマー以外に、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。

本発明のひとつの態様のレジスト組成物は、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、トリオクチルアミン等のクエンチャー、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、イオン補足剤及び溶剤等から選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

[0120] <3>レジスト組成物の調製方法

本発明のひと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。

[0121] <4>部材の製造方法

本発明のひとつの態様は、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液を用いて現像することで露光部を溶解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。

[0122] 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、 $1\text{ J}/\text{cm}^2$ 以下又は $1000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

上記レジスト組成物は、上記 M^+ が上記式(3)又は(4)で示されるいずれかを上記ユニットAとしてポリマーに含むとき、粒子線又は電磁波の照射後に、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さらに照射することも好ましい。上記第2活性エネルギー線としては紫外線等が挙げられる。第2活性エネルギー線をさらに照射することにより、感度が向上する。

[0123] また、本発明のひとつの態様は、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、粒子線又は電磁線を用いて、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液を用いて現像することで露光部を溶解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、を含むパターンの形成方法である。

[0124] パターン形成工程における現像は、有機溶剤を用いることが好ましい。

前述したように、本発明のひとつの態様のポリマーは、粒子線又は電磁線の露光により、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f価アニオンがプロトン化されて酸を発生する。それにより、アニオンを介して形成されたポリマーが分解してポリマー分子間の架橋構造が解消されることでポリ

マーの溶解性が変化する。そのため、上記ポリマーを含むレジスト組成物は、上記ユニットAの分解による極性変換に加えてポリマーが分解することで溶解性を大きく変えることができるため、酸拡散を用いることが無くても、高感度で有機溶媒を現像液として高い現像コントラストを保持して露光部を溶解することでポジ型のパターニングを得ることができる。

[0125] ポジ型のパターニングを得るための現像液としての有機溶剤は、有機溶剤現像液として用いられる公知の有機溶剤の中から適宜選択できる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ニトリル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤等が挙げられる。

ケトン系溶剤としては、アセトン、2-ヘプタノン、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

エステル系溶剤としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

ニトリル系溶剤としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、バレロニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。

[0126] アルコール系溶剤としては、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール等のアルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等が挙げられる。

エーテル系溶剤としては、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフ

ラン等が挙げられる。

[0127] 有機溶剤の中には、構造中に上記各溶剤を特徴づける官能基を複数種含む有機溶剤も存在するが、その場合は、当該有機溶剤が有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。たとえば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。

[0128] 本発明における現像液は、上記ポリマーを含むレジスト組成物の組成により適宜調製して用いることが好ましい。現像液は上記有機溶剤を2種以上組み合わせる用いてもよい。

本発明のひとつの態様の部材の製造方法における現像液は、本発明のひとつの態様のレジスト組成物に適した有機溶剤を適宜選択して用いることができる。現像液の選択は特に制限はないが、例えば、以下のようにして選択することが好ましい。

(1) 上記ポリマーを乳酸エチル及びγ-ブチロラクトンを9:1の比率で混合した溶媒に溶解したレジスト組成物サンプルを用いて、所定の膜厚となるように組成物を塗布したフィルムを準備する。

(2) 現像液として、各種有機溶剤を準備する。

(3) 上記(1)で得られた各フィルムを各種有機溶剤含浸させる。その後、乾燥して、膜厚を測定する。

(4) 上記(3)で求めた膜厚測定より、残膜率が所望の割合となる有機溶媒を上記レジスト組成物サンプルに対する現像液として選択する。

[0129] 本発明においては、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、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アセテート(PGMEA)等が好ましい。

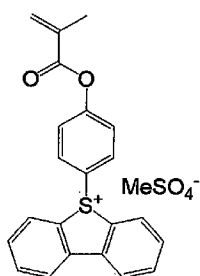
実施例

[0130] 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。

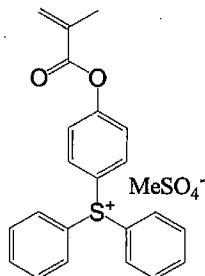
[0131] 下記化合物A1～A5、化合物B1～B2、化合物B5、化合物C1～C

2はWO2022/039212号公報の実施例を参考に合成した。下記化合物B3～B4は特開2023-122060号公報の実施例を参考に合成した。

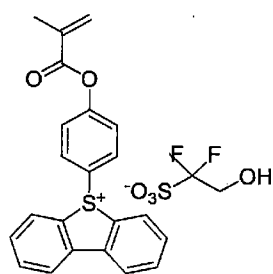
[0132] [化25]



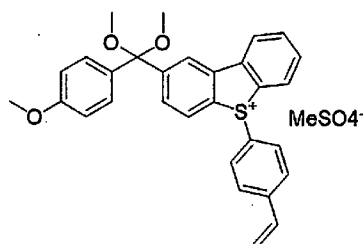
(化合物 A 1)



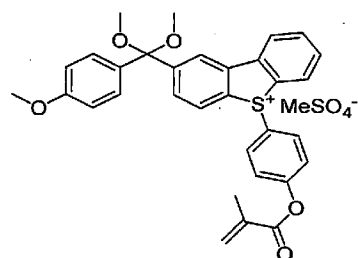
(化合物 A 2)



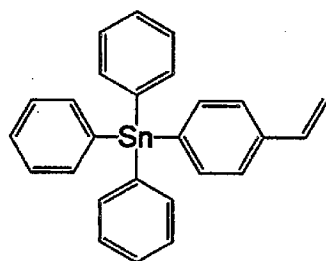
(化合物 A 3)



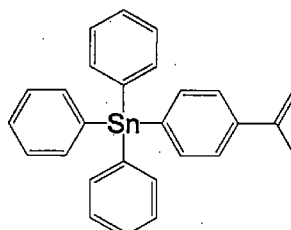
(化合物 A 4)



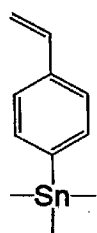
(化合物 A 5)



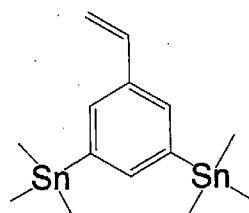
(化合物 B 1)



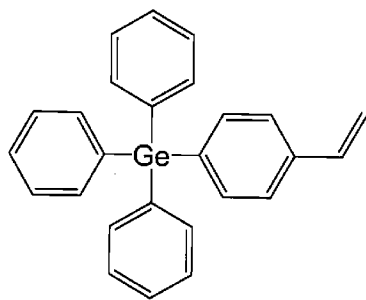
(化合物 B 2)



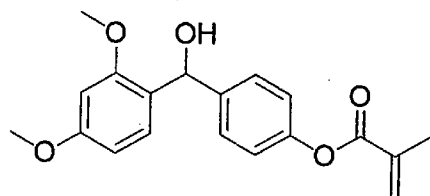
(化合物 B 3)



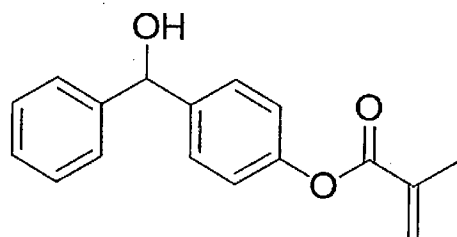
(化合物 B 4)



(化合物 B 5)



(化合物 C 1)



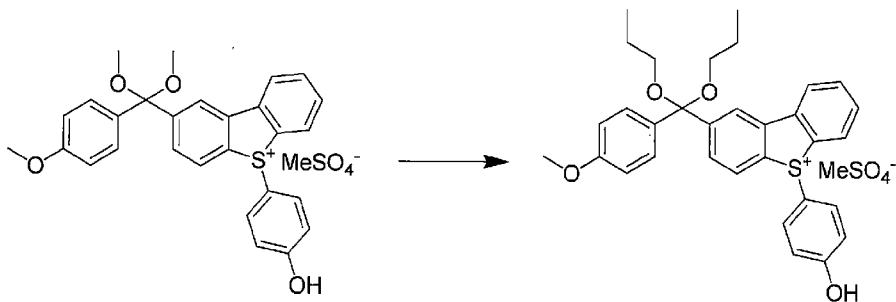
(化合物 C 2)

[0133] <ユニット A を構成する化合物 A 6 の合成>

(合成例 1) 4-ヒドロキシフェニル-2-[ジプロピオキシ-(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

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 2.5 g を 1-プロパノール 20 g に添加し、これにオルトギ酸トリメチル 5.0 g と濃硫酸 20 mg を添加して 60℃ で 3 時間攪拌する。攪拌後、反応溶液を塩化メチレン 60 g と 3 質量%炭酸水素ナトリウム水溶液 10 g との混合溶液に加え 10 分間攪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 4-ヒドロキシフェニル-2-[ジプロピオキシ-(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 2.0 g 得る。なお、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は WO 2022/039212 号公報を参考に合成した。

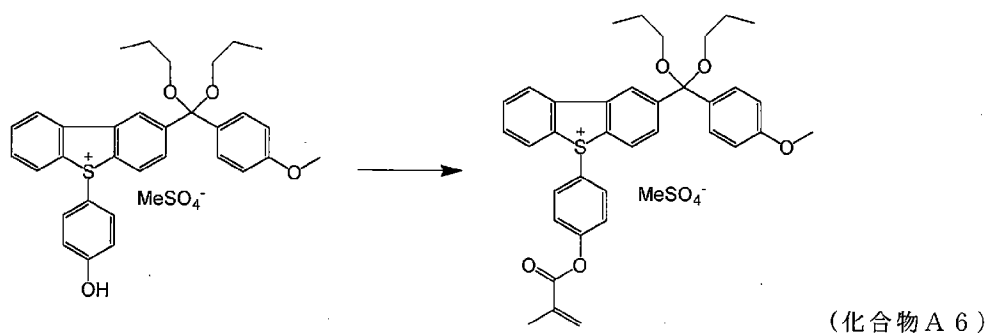
[0134] [化26]



[0135] (合成例2) 4-メタクロキシフェニル-2-[ジプロピオキシ-(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(化合物A6)の合成

上記合成例1で得た4-ヒドロキシフェニル-2-[ジプロピオキシ-(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4.0gとメタクリル酸クロリド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時間攪拌する。攪拌後、純水20gを添加してさらに10分攪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4-メタクロキシフェニル-2-[ジプロピオキシ-(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(化合物A6)を3.8g得る。

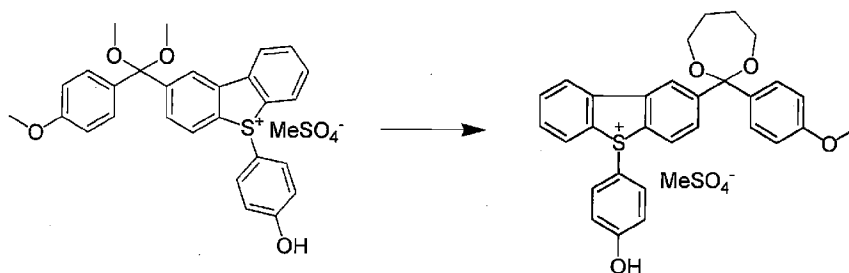
[0136] [化27]



[0137] (合成例3) 4-ヒドロキシフェニル-2-[1,3-ジオキセパン-2-イル-(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

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に代えて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、さらにメタノールを1,4-ブタンジオールに代える以外は上記合成例1と同様の操作を行うことで4-ヒドロキシフェニル-2-[1,3-ジオキセパン-2-イル-(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2.0g得る。なお、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は、WO2022/039212号公報を参考に合成した。

[0138] [化28]



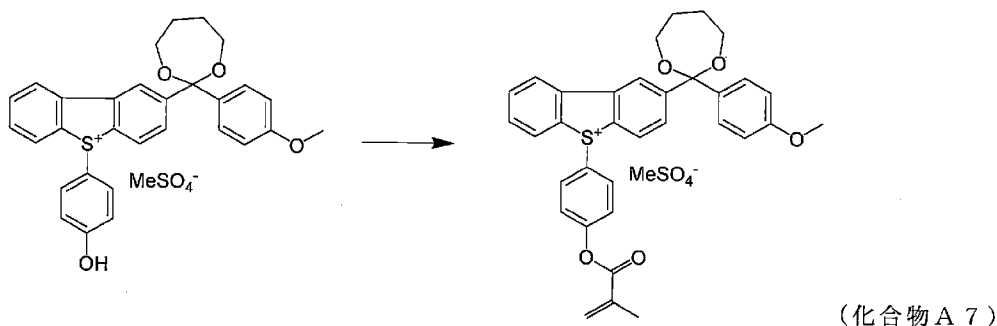
[0139] <ユニットAを構成する化合物A7の合成>

(合成例4) 4-メタクロキシフェニル-2-[1,3-ジオキセパン-2-イル-(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(化合物A7)の合成

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上記合成例3で得た4-ヒドロキシフェニル-2-[1,3-ジオキセパン-2-イル-(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2と同様の操作を行うことで、4-メタクロキシフェニル-2-[1,3-ジオキセパン-2-

ーイルー（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（化合物A 7）を3.8 g 得る。

[0140] [化29]

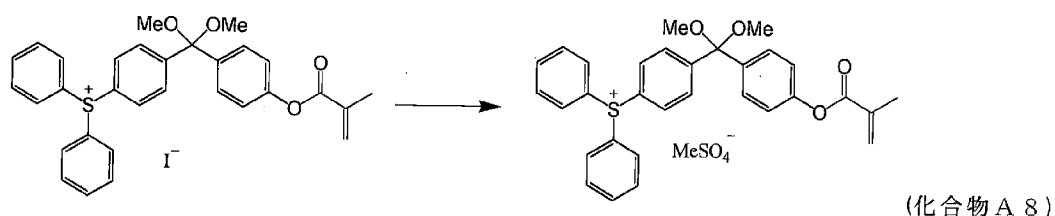


[0141] <ユニットAを構成する化合物A 8の合成>

(合成例5) {4－[ジメトキシ－（４－メタクロキシフェニル）メチル]フェニル}ジフェニルスルホニウム－メチルサルフェート（化合物A 8）の合成

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{4－[ジメトキシ－（４－メタクロキシフェニル）メチル]フェニル}ジフェニルスルホニウム－ヨージド3.0 gとジメチル硫酸2.3 gとをメタノール15 gに溶解して25℃として室温で4時間攪拌する。その後、ジイソプロピルエーテル45 g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{4－[ジメトキシ－（４－メタクロキシフェニル）メチル]フェニル}ジフェニルスルホニウム－メチルサルフェート（化合物A 8）を2.3 g得る。なお、{4－[ジメトキシ－（４－メタクロキシフェニル）メチル]フェニル}ジフェニルスルホニウム－ヨージドは特開2023-122060号公報の実施例を参考に合成した

[0142] [化30]

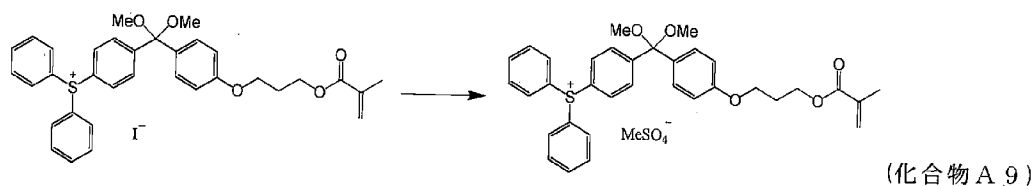


[0143] <ユニットAを構成する化合物A9の合成>

(合成例6) (4- {ジメトキシ-[4- (3-メタクロキシプロピル-1-オキシ) フェニル]メチル} フェニル) ジフェニルスルホニウム-メチルサルフェート (化合物A9) の合成

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 (4- {ジメトキシ-[4- (3-メタクロキシプロピル-1-オキシ) フェニル]メチル} フェニル) ジフェニルスルホニウム-ヨージドを用いる以外は上記合成例5と同様の操作を行うことによって、(4- {ジメトキシ-[4- (3-メタクロキシプロピル-1-オキシ) フェニル]メチル} フェニル) ジフェニルスルホニウム-メチルサルフェート (化合物A9) を2.3g 得る。なお、(4- {ジメトキシ-[4- (3-メタクロキシプロピル-1-オキシ) フェニル]メチル} フェニル) ジフェニルスルホニウム-ヨージドは特開2023-122060号公報を参考に合成した。

[0144] [化31]

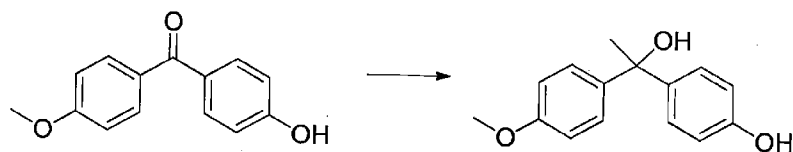


[0145] <ユニットCを構成する化合物C3の合成>

(合成例7) 4-ヒドロキシ-4'-メトキシ- α -メチルベンズヒドロールの合成

4-ヒドロキシ-4'-メトキシベンゾフェノン6.0gをTHF32gに溶解し、これに2.0Mメチルマグネシウムブロミド/THF溶液39mlを添加し室温で3時間攪拌する。その後、10℃以下に冷却して純水6gを添加して、さらに10分攪拌する。攪拌後に酢酸エチル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4-ヒドロキシ-4'-メトキシ- α -メチルベンズヒドロール5.1gを得る。

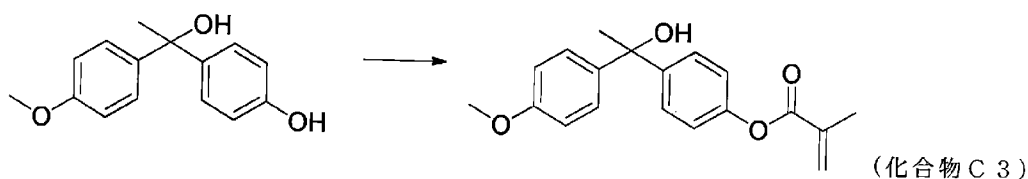
[0146] [化32]



[0147] (合成例8) 4-メタクリルオキシ-4'-メトキシ- α -メチルベンズヒドロール (化合物C3) の合成

上記合成例7で得た4-ヒドロキシ-4'-メトキシ- α -メチルベンズヒドロール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時間攪拌する。攪拌後、純水20gを添加してさらに10分攪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、4-メタクリルオキシ-4'-メトキシ- α -メチルベンズヒドロール (化合物C3) を3.1g得る。

[0148] [化33]



[0149] <ポリマーの合成>

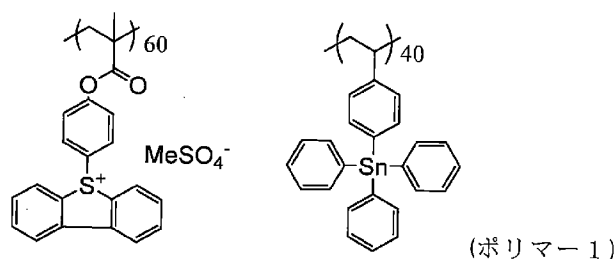
(合成例9) ポリマー1の合成

ユニットAを構成する上記化合物A1を3.0gと、ユニットBを構成する上記化合物B1を2.0gと、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時間攪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分攪拌後にろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー1を4.5g得る。

下記ポリマー1のユニット比は一例であり、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。他のポリマーにおいても、実施例開示のユニット比は一例であり、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。

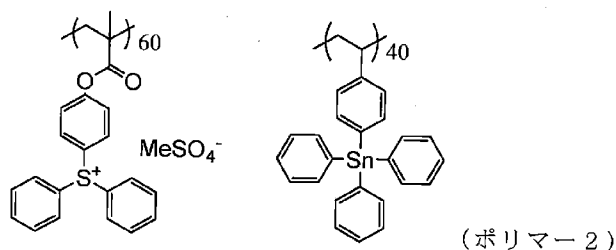
[0150] [化34]



[0151] (合成例10) ポリマー2の合成

ユニットAを構成する上記化合物A1に代えて上記化合物A2を用いる以外は上記合成例9と同様にしてポリマー2を4.5g得る。

[0152] [化35]

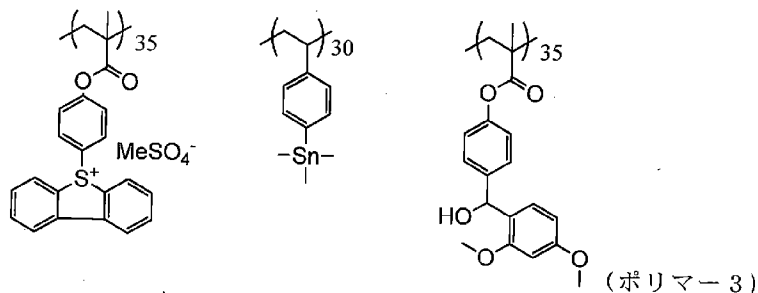


[0153] (合成例11) ポリマー3の合成

ユニットBを構成する上記化合物B1に代えて上記化合物B3を用い、またユニットCを構成する上記化合物C1を用いる以外は上記合成例9と同様にしてポリマー3を3.1g得る。

[0154]

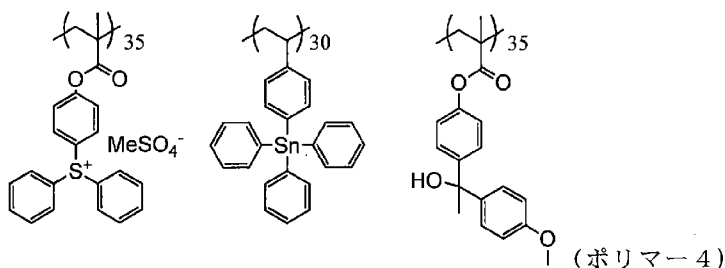
[化36]



[0155] (合成例 1 2) ポリマー 4 の合成

ユニット A を構成する上記化合物 A 1 に代えて上記化合物 A 2 を用い、またユニット C を構成する上記化合物 C 3 を用いる以外は上記合成例 9 と同様にしてポリマー 4 を 5.3 g 得る。

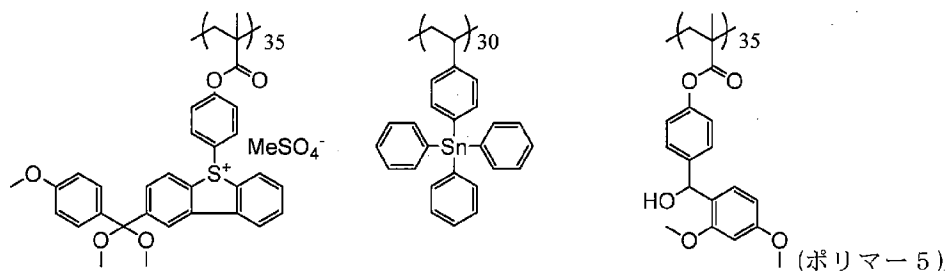
[0156] [化37]



[0157] (合成例 1 3) ポリマー 5 の合成

ユニット A を構成する化合物 A 5 を 3.0 g と、ユニット B を構成する化合物 B 1 を 2.1 g と、ユニット C を構成する化合物 C 1 を 1.6 g と、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) 0.71 g と、 α -チオグリセロール 0.15 g とを、シクロヘキサノン 9 g と γ -ブチロラクトン 13 g 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 4 g とシクロヘキサノン 4 g との混合液に 4 時間かけて滴下する。滴下後に 2 時間攪拌してその後に冷却する。冷却後に 90 g 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 40 g 中で 10 分攪拌後にろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 5 を 5.3 g 得る。

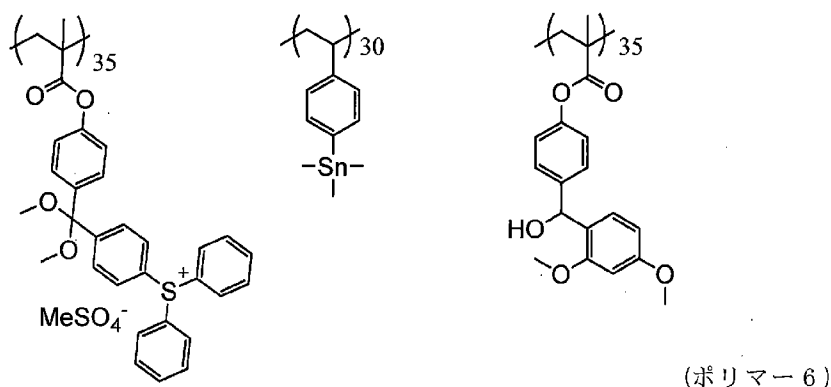
[0158] [化38]



[0159] (合成例 14) ポリマー 6 の合成

ユニット A を構成する化合物 A 8 を 3.0 g と、ユニット B を構成する化合物 B 3 を 2.1 g と、ユニット C を構成する化合物 C 1 を 1.6 g と、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) 0.71 g と、 α -チオグリセロール 0.15 g とを、シクロヘキサノン 9 g と γ -ブチロラクトン 13 g 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 4 g とシクロヘキサノン 4 g との混合液に 4 時間かけて滴下する。滴下後に 2 時間攪拌してその後を冷却する。冷却後に 90 g のヘキサン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 40 g 中で 10 分攪拌後にろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 6 を 5.3 g 得る。

[0160] [化39]

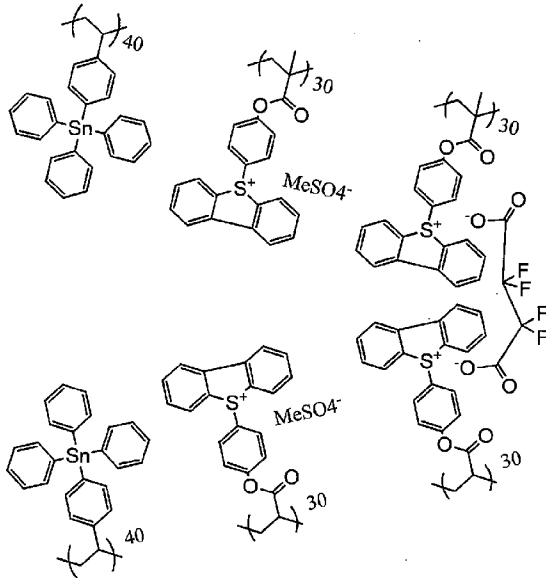


[0161] (合成例 15) ポリマー 1 a の合成

上記合成例 9 で得たポリマー 1 を 2.0 g とテトラフルオロコハク酸二ナトリウム 0.1 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25℃ で

1時間撹拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー1aを1.8g得る。

[0162] [化40]



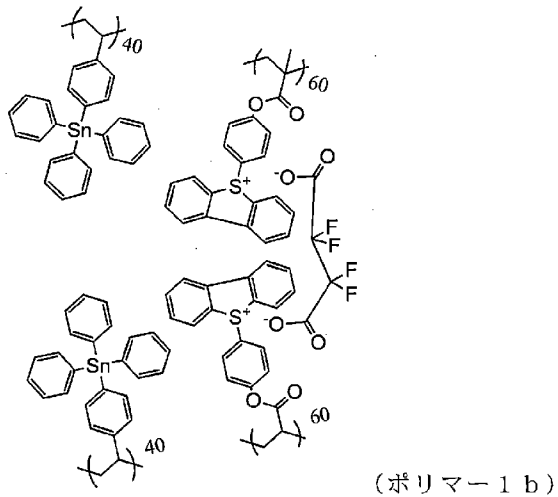
(ポリマー1a)

[0163] (合成例16) ポリマー1bの合成

上記合成例9で得たポリマー1を2.0gとテトラフルオロコハク酸二ナトリウム0.2g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。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー1bを1.2g得る。

[0164]

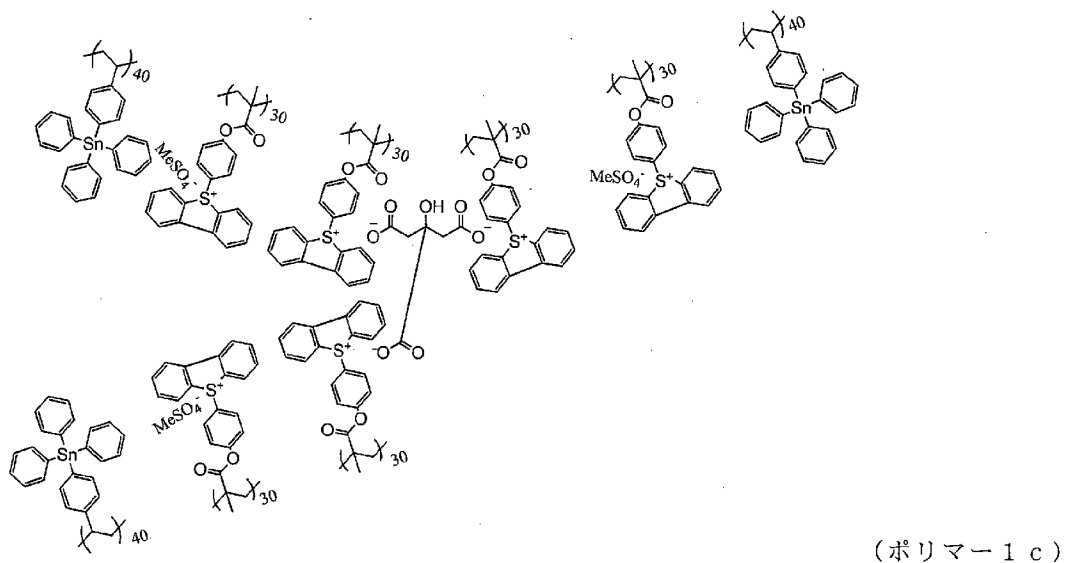
[化41]



[0165] (合成例 17) ポリマー 1 c の合成

上記合成例 9 で得たポリマー 1 を 2.0 g とクエン酸三ナトリウム 0.066 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25℃ で 1 時間攪拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 1 c を 1.8 g 得る。

[0166] [化42]

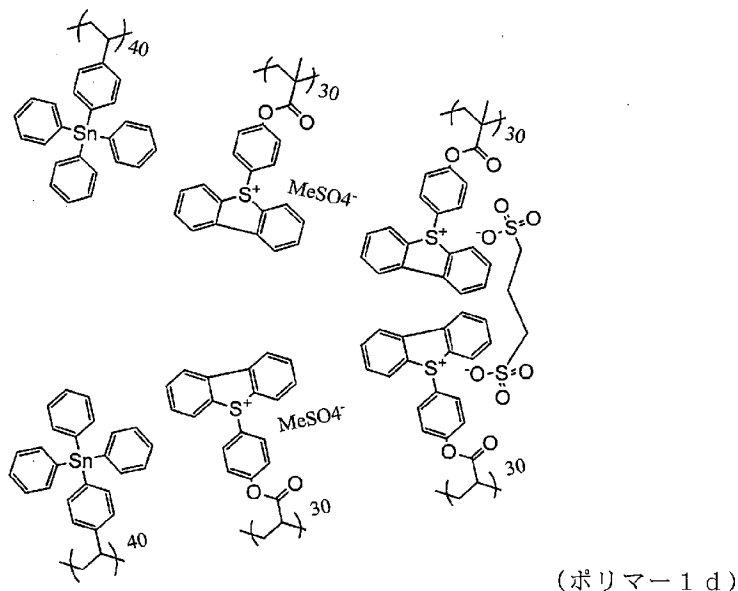


[0167] (合成例 18) ポリマー 1 d の合成

上記合成例 9 で得たポリマー 1 を 2.0 g と 1,2-エタンジスルホン酸

二ナトリウム 0.1 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25 °C で 1 時間攪拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 1 d を 1.8 g 得る。

[0168] [化43]

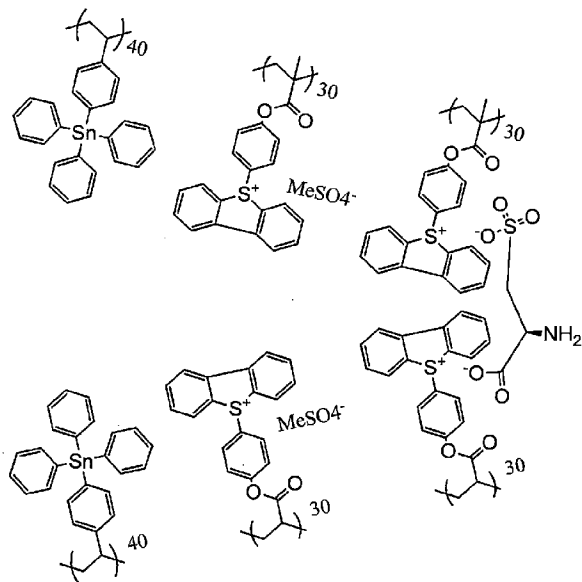


[0169] (合成例 19) ポリマー 1 e の合成

上記合成例 9 で得たポリマー 1 を 2.0 g と L-システイン酸二ナトリウム 0.1 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25 °C で 1 時間攪拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 1 e を 1.8 g 得る。

[0170]

[化44]



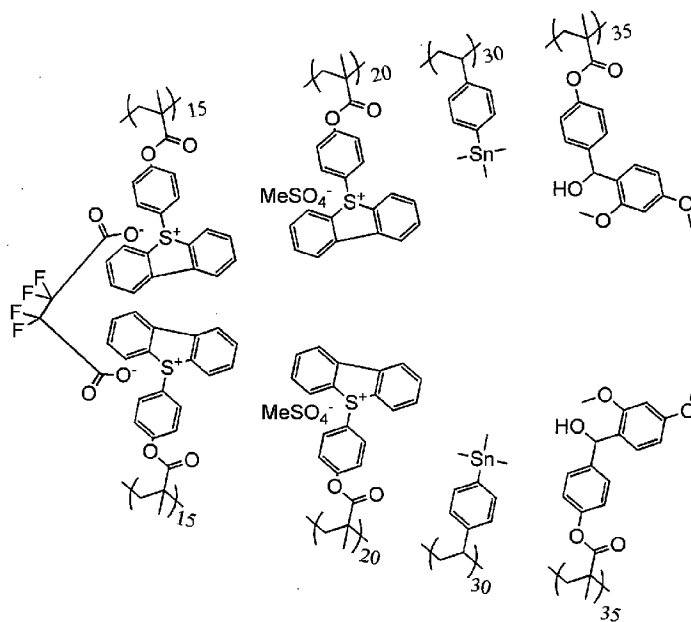
(ポリマー 1 e)

[0171] (合成例 20) ポリマー 3 a の合成

上記合成例 11 で得たポリマー 3 を 2.0 g とテトラフルオロコハク酸二ナトリウム 0.067 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25℃ で 1 時間攪拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 3 a を 1.8 g 得る。

[0172]

[化45]



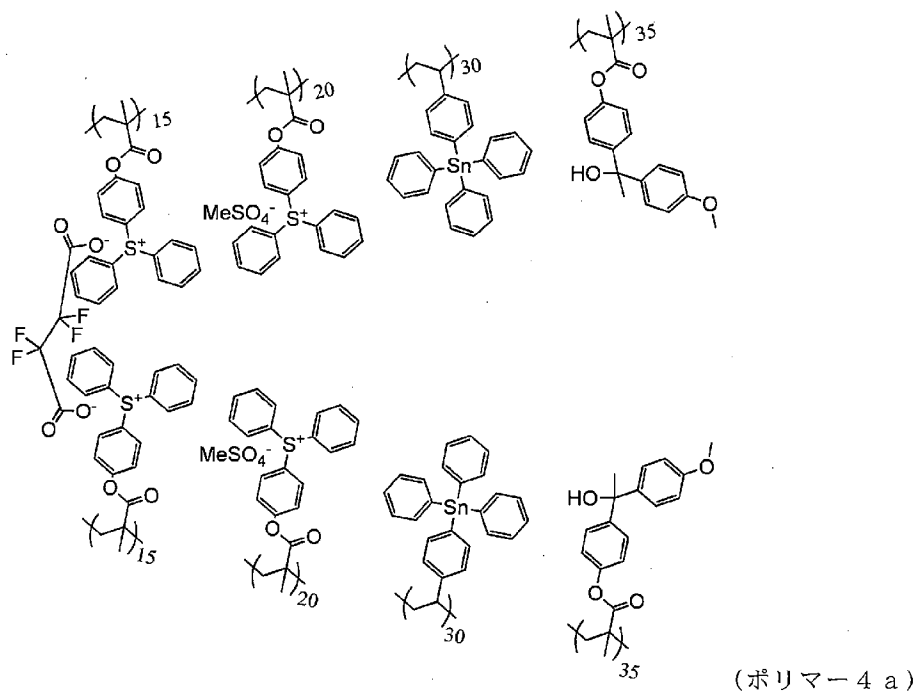
(ポリマー 3 a)

[0173] (合成例 2 1) ポリマー 4 a の合成

上記合成例 1 2 で得たポリマー 4 を 2.0 g とテトラフルオロコハク酸二ナトリウム 0.07 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25℃ で 1 時間攪拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 4 a を 1.8 g 得る。

[0174]

[化46]

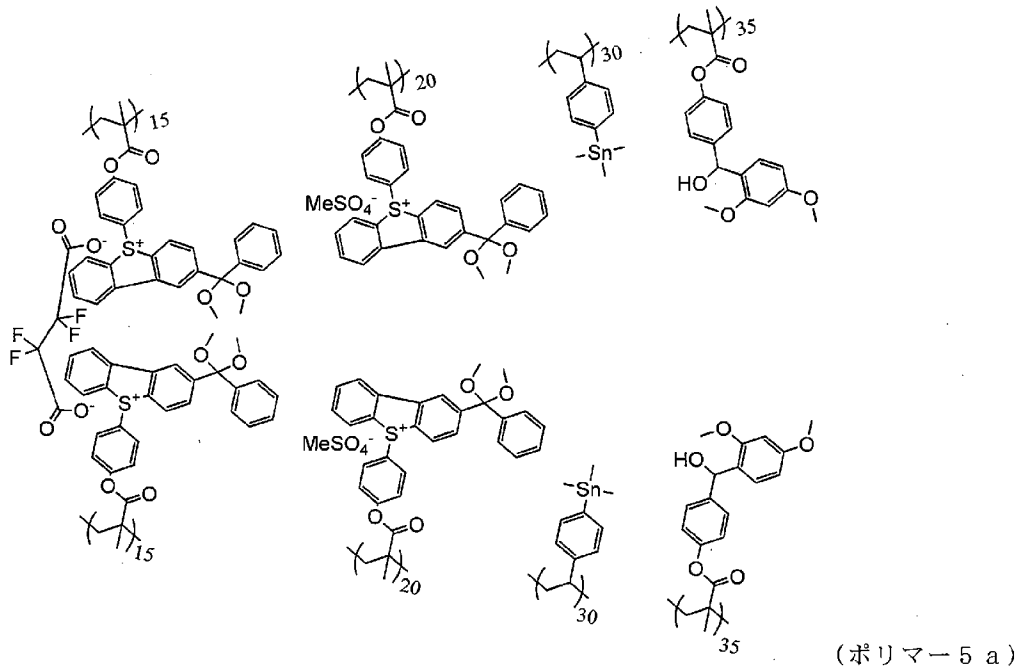


[0175] (合成例 2 2) ポリマー 5 a の合成

上記合成例 1 3 で得たポリマー 5 を 2.0 g とテトラフルオロコハク酸二ナトリウム 0.05 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25℃ で 1 時間攪拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 5 a を 1.8 g 得る。

[0176]

[化47]

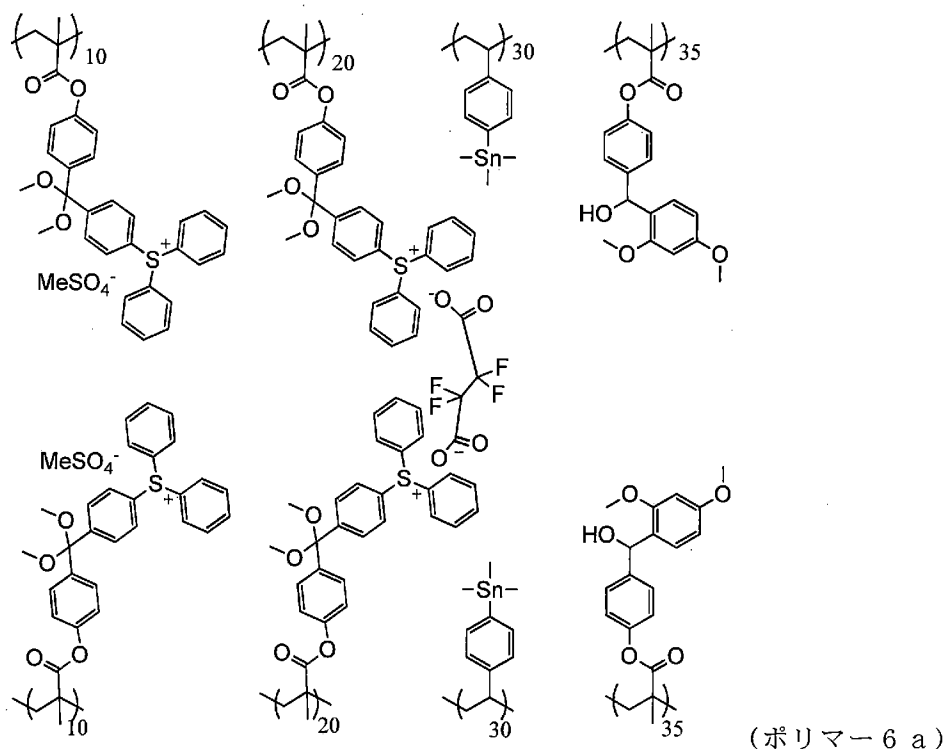


[0177] (合成例 2 3) ポリマー 6 a の合成

上記合成例 1 4 で得たポリマー 6 を 2.0 g とテトラフルオロコハク酸二ナトリウム 0.05 g とを塩化メチレン 25 g と純水 20 g に添加して 25℃ で 1 時間攪拌する。その後に分液し、回収した有機層を酢酸エチルに滴下することで再沈殿する。これをろ過し、真空乾燥することで目的のポリマー 6 a を 1.8 g 得る。

[0178]

[化48]



[0179] 上記ポリマーは核磁気共鳴装置(NMR)を用いて、 ^{13}C -NMRによる一般的な定量手法により組成比を測定した。

上記ポリマー1 a～6 aのユニットAに対するユニットDのアニオン比率は陰イオンクロマトグラフィーによる一般的な定量手法により算出した。

[0180] <レジスト組成物の調製>

上記ポリマーのうちポリマー1 a、1 b、1 e、3 a、4 a、5 a、並びに、比較サンプルとしてポリマー1、3及び4のいずれかのポリマー50 mgを、乳酸エチル及びγ-ブチロラクトンを9：1の比率で混合した溶媒に溶解して、実施例1～5のレジスト組成物サンプル1～5及び比較例1～3のレジスト組成物サンプル6～8を調製する。

[0181] <現像液の調製>

現像液を以下のようにして調製した。

(1) 上記各ポリマーを乳酸エチル及びγ-ブチロラクトンを9：1の比率で混合した溶媒に溶解したレジスト組成物サンプル1～6を用いて、スピン

コート法によって膜厚200nmとなるように組成物を塗布したフィルムを準備する。

(2) 現像液として酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、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アセテート(PGMEA)を準備する。

(3) 上記(1)で得られた各フィルムを現像液に30秒含浸させる。その後、スピンコーターに設置して2000rpmで30秒間回転して乾燥して、膜厚を測定する。

(4) 上記(3)で求めた膜厚測定より、残膜率が70%以上となる有機溶媒を各レジスト組成物サンプルに対する現像液とする。

[0182] <EUV露光評価>

6インチシリコンウェハ上にレジスト組成物サンプル1を滴下してスピンコートした後に、110℃のホットプレートで1分間ベークすることで膜厚200nmのフィルムを形成した。得られたフィルムに対し、EUV露光装置(Energetiq Technology社製、EQ-10m)を用いてEUVを照射した後に、あらかじめサンプルごとに設定した現像液に30秒含浸して現像した。現像した後、スピンコーターに設置して2000rpmで20秒間回転して乾燥することで1×1cm²のパターンを得た。得られたパターンを接触式膜厚計(株式会社小坂研究所製、Surfcorde ET-200)により露光部の膜厚測定を行い、感度曲線を作成することで感度(E₀)を求めた。E₀は露光部の膜厚が初期膜厚の5%以下の膜厚となったときの露光量と定義してサンプル1の感度を比較する。さらに、未露光部の膜厚を測定して現像後の残膜率を計算する。

上記レジスト組成物サンプル2～10に対しても、上記レジスト組成物サンプル1と同様にして感度評価と残膜率を計算する。レジスト組成物サンプル1の感度を基準値として各レジスト組成物サンプル2～10の感度を比較し、相対感度(E₀)及び未露光部の残膜率を計算した結果を表1に示す。相対感度(E₀)は数値が小さいほど感度が高いことを示す。

[0183] [表1]

	レジスト組成物 サンプル	ポリマー	現像液	相対感度(E_0)	未露光部 残膜率(%)
実施例1	サンプル1	ポリマー1a	酢酸ブチル	1.0	>70
実施例2	サンプル2	ポリマー1b	酢酸ブチル	1.8	>90
実施例3	サンプル3	ポリマー1e	酢酸ブチル	1.1	>70
実施例4	サンプル4	ポリマー3a	PGMEA	0.95	>70
実施例5	サンプル5	ポリマー4a	PGMEA	0.90	>70
実施例6	サンプル6	ポリマー5a	酢酸ヘキシル	0.90	>70
比較例1	サンプル7	ポリマー1	酢酸ブチル	1.0	30
比較例2	サンプル8	ポリマー3	PGEMA	0.90	20
比較例3	サンプル9	ポリマー4	PGMEA	0.90	30
比較例4	サンプル10	ポリマー5	酢酸ヘキシル	0.90	20

[0184] 実施例1～3と比較例1、実施例4と比較例2、実施例5と比較例3、及び、実施例6と比較例4のそれぞれの組み合わせは、オニウム塩構造アニオンの価数が異なる以外はポリマーの組成は同様である。

実施例1～6と比較例1～4の比較より、オニウム塩構造を有するユニットのアニオンの価数以外は同様のポリマーの組成であっても、本発明にひとつの態様のポリマーは、ユニットAを有することで、つまり多価のアニオンを有することで、未露光部の有機溶媒への溶解性が大幅に低下することがわかる。本発明のひとつの態様のポリマーは、EUV露光によりユニットAのカチオン部分が分解して酸となり、アニオンの価数が減少することとカチオンの分解による極性変換とによって露光部が有機溶媒に溶解し、2価以上のアニオンを持たない比較例1～4と比べて大きな現像コントラストを生じることが可能となる。

[0185] 本発明のひとつの態様のポリマーは、ユニットAが2価以上の多価アニオンを有することで、ポリマーをイオン結合によって繋いでいるため、1価のアニオンを有するオニウム塩構造を有するユニットを含む比較ポリマーよりもイオン性が高く、且つ、大きなポリマーサイズとなるため有機溶媒への溶

解性は低い。一方で、本発明のひとつの態様のポリマーにEUVやEBを露光することでユニットAが分解して酸となるためイオン性が低下し、さらにポリマーサイズが小さくなることで有機溶媒に溶解しやすくなる。

[0186] 実施例1と実施例2の比較より、ユニットAの組成を高くすることでレジスト組成物中のイオン性の割合が高くなるため、実施例2のポリマー1bは実施例1のポリマー1aより有機溶媒に溶けにくくなり未露光部の残膜率が向上することがわかる。しかし、実施例2のポリマー1bは実施例1のポリマー1bよりも多くのユニットAを分解する必要があるため相対感度が低下する傾向がある。この結果から、ポリマー1c及びポリマー3eのような3価以上の多価アニオンは、少ない導入量でポリマーのイオン性の割合を高くできるため、未露光部のポリマーの有機溶媒に対する溶解性を効果的に低下することが期待できる。

[0187] <EUV-UV露光評価>

6インチシリコンウェハ上にレジスト組成物サンプル4を滴下してスピコートした後に、110℃のホットプレートで1分間ベークすることで膜厚200nmのフィルムを形成した。得られたフィルムに対し、EUV露光装置(Energetiq Technology社製、EQ-10m)を用いてEUVを照射した後に、395nmのUV-LEDによって1000mJ/cm²の露光量で全面照射した。その後、あらかじめサンプルごとに設定した現像液に60秒含浸して現像した。現像した後、スピコーターに設置して2000rpmで30秒間回転して乾燥することで1×1cm²のパターンを得た。

得られたパターンを接触式膜厚計(株式会社小坂研究所製、Surfco order ET-200)により露光部の膜厚測定を行い、感度曲線を作成することで感度(E₀)を求めた。E₀は露光部の膜厚が初期膜厚の5%以下の膜厚となったときの露光量と定義してレジスト組成物サンプル4の感度を比較する。さらに、未露光部の膜厚を測定して現像後の残膜率を計算する。レジスト組成物サンプル6に対しても、上記と同様にして感度評価と残膜率

を計算する。レジスト組成物サンプル4の感度を基準値としてレジスト組成物サンプル6の感度を比較し、相対感度及び未露光部の残膜率の計算結果を表2に示す。相対感度 (E_0) は数値が小さいほど感度が高いことを示す。

[0188] [表2]

	レジスト組成物 サンプル	ポリマー	現像液	相対感度(E_0)	未露光部 残膜率(%)
実施例7	サンプル4	ポリマー3a	PGMEA	1.0	>70
実施例8	サンプル6	ポリマー5a	酢酸ヘキシル	0.70	>70

[0189] 上記表1においては実施例4と実施例6との比較では、ポリマー3aとポリマー5aはEUV露光に対し同程度の感度である。しかしながら、表2においては実施例7と実施例8との比較ではポリマー5aの方が感度がよい。これは、化合物A5をユニットAとするポリマー5aは、EUV照射後に発生した酸によりアセタール基が脱保護されてポリマーの吸収ピーク波長が長波長化することによる。長波長化したポリマーに対し、395nmのUVを照射することでさらに酸を発生することになるため、化合物A1をユニットAとするポリマー3aよりも感度が高くなる。

[0190] 本発明のひとつの態様のポリマーは、有機金属化合物含有ユニットBを含むポリマーであるため、EUVやEBを照射した後、有機溶媒を現像液として現像することで露光部を溶解することができる。さらにユニットAとして上記式(3)及び(4)のいずれかを含むことで、UVを照射することにより感度が向上するためEUVの露光量を低減してパターンを形成することができる。本発明のいくつかの態様であるポリマー及び該ポリマーを含有するレジスト組成物は、パターン形成に必要なエネルギー量を低減することができることから有効である。

また、本発明のひとつの態様のポリマーはユニットBを有するため、エッチング耐性に優れることが期待できる。

実施例で評価したポリマー以外であっても、上記ユニットA及び上記ユニットBを有するポリマーであれば、実施例で評価したポリマーと同様に感度

、現像コントラスト特性及びエッチング特性に対して優れた効果を有する。

産業上の利用可能性

[0191] 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、現像コントラスト特性、及びエッチング耐性に優れたポリマー、及び、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。

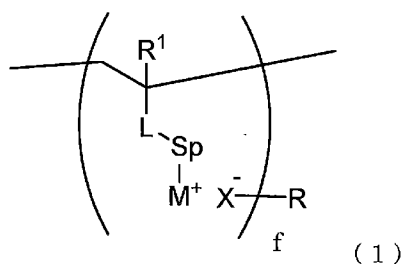
請求の範囲

[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、

S n、S b、G e、B i 及びT e 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]



（前記一般式（1）中、

R¹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2～6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R¹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2～6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^+ はスルホニウムカチオン基又はヨードニウムカチオン基であり、

X^- は1価のアニオン基であり、

f は2～4の整数であり、前記 R に結合する f 個の X^- 、該 X^- に対応する f 個の M^+ 、 f 個の R^1 、 f 個の L 及び f 個の S_p は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよく、

R は、置換基を有していてもよい炭素数1～6の f 価の炭化水素基であり、 R 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、 R 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。）

[請求項2]

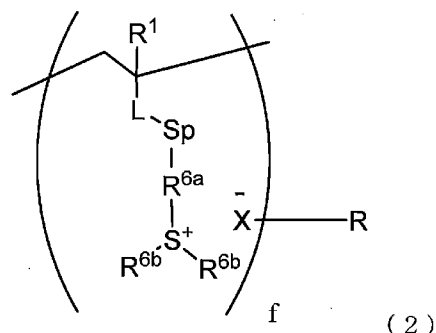
X^- が、アルキルサルフェートアニオン；アリールサルフェートアニオン；アルキルスルホネートアニオン；アリールスルホネートアニオン；アルキルカルボキシレートアニオン；アリールカルボキシレートアニオン；ジアルキルスルホニルイミドアニオン；トリアルキルスルホネートメチドアニオン；テトラキスフェニルボレートアニオン；からなる群より選択されるいずれかであり、

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、置換基で置換されていてもよく、 X^- 中のアルキル基における少なくとも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請求項1に記載のポリマー。

[請求項3]

前記ユニットAが下記式(2)で示される請求項1又は2に記載のポリマー。

[化2]



(前記一般式(2)中、

R^1 、 L 、 S_p 、 X^- 及び f は、それぞれ前記一般式(1)の R^1 、 L 、 S_p 、 X^- 及び f 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2～6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、

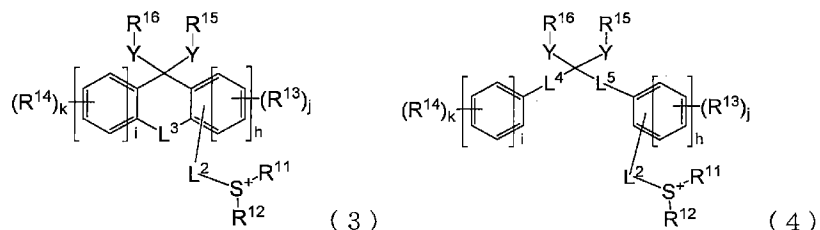
R^{6b} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数1～6のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素数2～6のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素数4～12のヘテロアリール基からなる群より選択されるいずれかであり、前記 R^{6b} 中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

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く、

前記 R に結合する f 個の X^- 、 f 個の R^{6a} 、 f 個の R^{6b} 、 f 個の R^1 、 f 個の L 及び f 個の S_p は、それぞれ互いに同じであっても異なってもよい)

[請求項4] 前記 M^+ が下記一般式(3)又は下記式(4)で示されるいずれかである請求項1～3のいずれか一項に記載のポリマー。

[化3]



(前記式 (3) 中、 R^{11} 及び R^{12} 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 2 ～ 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^{11} 、 R^{12} 及びスルホニウム基が結合したアリール基のうちいずれか 2 つ以上は、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、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、

前記 R^{11} 及び R^{12} 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^{13} 及び 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、アルキレンオキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキレンオキシカルボニル基、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、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、アルキルスルフィニル基、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、(メタ) アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ (ポリ) アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、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

れかであり、炭素有する場合の炭素原子数が1～12であり、且つ、これらは置換基を有していてもよく、

1つの R^{14} が、直接結合、メチレン基、酸素原子、硫黄原子及び2価の窒素原子含有基からなる群より選択されるいずれかを介して該 R^{14} が結合するアリール基と共に互いに環構造を形成していてもよく、

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2～12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^2 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；炭素原子数6～14アリーレン基；炭素原子数4～12のヘテロアリーレン基；及びこれらの基が酸素原子、硫黄原子又は2価の窒素原子含有基を介して結合した基；からなる群より選択されるいずれかであり、

L^3 は、直接結合、メチレン基、硫黄原子、2価の窒素原子含有基、及び酸素原子からなる群より選択され、

Yは酸素原子又は硫黄原子であり、

hは1～2の整数であり、

iは1～3の整数であり、

jは、hが1のとき0～3、hが2のとき0～5の整数であり、

k は、 i が 1 のとき $0 \sim 4$ 、 i が 2 のとき $0 \sim 6$ 、 i が 3 のとき $0 \sim 8$ の整数であり、

R^{11} 、 R^{12} 及び R^{14} の中のいずれかの 1 つの水素並びに R^{14} が結合するアリール環上の水素原子が、上記式 (1) 中の S_p との結合に置き換えられ、

前記式 (4) 中、 $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及び Y 及びは独立して各々に、前記式 (3) の $R^{11} \sim R^{16}$ 、 L^2 及び Y 各々と同じ選択肢から選択され、

h は $1 \sim 2$ の整数であり、

i は $1 \sim 3$ の整数であり、

j は、 h が 1 のとき $0 \sim 4$ 、 h が 2 のとき $0 \sim 6$ の整数であり、

k は、 i が 1 のとき $0 \sim 5$ 、 i が 2 のとき $0 \sim 7$ 、 i が 3 のとき $0 \sim 9$ の整数であり、

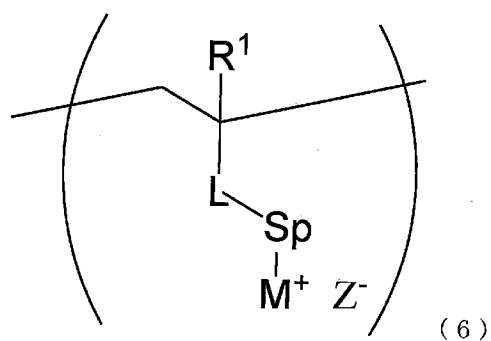
L^4 及び L^5 は独立して各々に、直接結合、炭素原子数が 2 のアルケニレン基、炭素原子数が 2 のアルキニレン基、及びカルボニル基からなる群より選択されるいずれかである

。))

[請求項5]

ユニット D をさらに有し、前記ユニット D が下記式 (1) で示される請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のポリマー。

[化4]



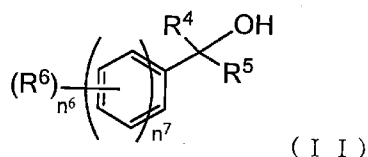
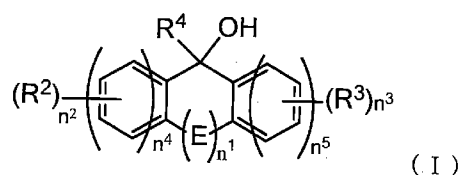
(前記一般式 (6) 中、 R^1 、 L 、 S_p 、 M^+ は、上記一般式 (1) に記載の R^1 、 L 、 S_p 、 M^+ と同様の選択肢から選択され、 Z^- は 1

価のアニオンである。)

[請求項6] 前記ユニットAに対するユニットDのモル比が0～20である請求項1～5のいずれか一項に記載のポリマー。

[請求項7] ユニットCをさらに有し、前記ユニットC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(5)のSp基と結合したユニットである請求項1～6のいずれか一項に記載のポリマー。

[化5]



(前記一般式(Ⅰ)中、

R²及びR³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、

R⁴は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、

n¹は、0又は1の整数であり、

n⁴及びn⁵は、それぞれ1～2の整数であり、n⁴+n⁵は2～4であり、

n⁴が1のときn²は0～4の整数であり、n⁴が2のときn²は0～6の整数であり、

n⁵が1のときn³は0～4の整数であり、n⁵が2のときn³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(11)中、

R^4 は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、

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、

R^6 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、

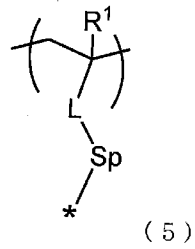
R^6 のうち少なくとも一つは前記電子供与性基であり、

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6]



(前記式(5)中、

R¹、L及びS_pは、それぞれ前記一般式(1)のR¹、L及びS_pと同じ選択枝から選択され、

*は前記一般式(1)又は(11)で示される化合物との結合部位を示す。)

[請求項8] 請求項1～7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9] 請求項8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液を用いて現像することで露光部を溶解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10] 前記現像液が有機溶剤である請求項9に記載の部材の製造方法。

[請求項11] 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さらに照射する、請求項9又は10に記載の部材の製造方法。

[請求項12] 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9～11のいずれか一項に記載の部材の製造方法。

[請求項13] 請求項8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液を用いて現像することで露光部を溶解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14] 前記現像液が有機溶剤である請求項13に記載のパターン形成方法。

[請求項15] 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さらに照射する、請求項13又は14に記載のパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/38(2006.01)i; **C08F 8/00**(2006.01)i; **C08F 212/14**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **G03F 7/32**(2006.01)i

FI: C08F220/38; C08F8/00; G03F7/004; G03F7/004 503Z; G03F7/32; G03F7/20 501; G03F7/20 521; C08F212/14

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; C08F8/00; C08F212/14; G03F7/004; G03F7/20; G03F7/32

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 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-176096 A (TOYO GOSEI CO., LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29) entire text	1-15
A	JP 2020-101593 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 02 July 2020 (2020-07-02) entire text	1-15
A	JP 2019-182813 A (TOYO GOSEI CO., LTD.) 24 October 2019 (2019-10-24) entire text	1-15
A	JP 2017-207532 A (TOYO GOSEI CO., LTD.) 24 November 2017 (2017-11-24) entire text	1-15
A	ENOMOTO, Satoshi et al. Incorporation of chemical amplification in dual insolubilization resists. The Japan Society of Applied Physics, 2019, 58, 056504, https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab0645 entire text	1-15

☒ 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

31 October 2023

Date of mailing of the international search report

07 November 2023

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

International application No.

PCT/JP2023/033450

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ENOMOTO, Satoshi et al. Effect of an organotin compound on radiation-induced reactions of extreme-ultraviolet resists polarity change and radical crosslinking, Japanese Journal of Applied Physics, 58. The Japan Society of Applied Physics, 2019, 016504, https://doi.org/10.7567/1347-4065/aae986 entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/033450

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-176096	A	29 October 2020	(Family: none)	
JP	2020-101593	A	02 July 2020	US 2020/0201176 A1 entire text KR 10-2020-0076613 A	
JP	2019-182813	A	24 October 2019	(Family: none)	
JP	2017-207532	A	24 November 2017	(Family: none)	

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; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 212/14(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/32(2006.01)i FI: C08F220/38; C08F8/00; G03F7/004; G03F7/004 503Z; G03F7/32; G03F7/20 501; G03F7/20 521; C08F212/14		
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; C08F8/00; C08F212/14; G03F7/004; G03F7/20; G03F7/32 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
A	JP 2020-176096 A（東洋合成工業株式会社）29.10.2020（2020-10-29） 全文	1-15
A	JP 2020-101593 A（東京エレクトロン株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 全文	1-15
A	JP 2019-182813 A（東洋合成工業株式会社）24.10.2019（2019-10-24） 全文	1-15
A	JP 2017-207532 A（東洋合成工業株式会社）24.11.2017（2017-11-24） 全文	1-15
A	ENOMOTO, Satoshi et al., Incorporation of chemical amplification in dual insolubilization resists, The Japan Society of Applied Physics, 2019, 58, 056504, https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab0645 全文	1-15
☒ 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、一般的な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 31.10.2023		国際調査報告の発送日 07.11.2023
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） 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	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
A	ENOMOTO, Satoshi et al., Effect of an organotin compound on radiation-induced reactions of extreme-ultraviolet resists polarity change and radical crosslinking, Japanese Journal of Applied Physics, 58, The Japan Society of Applied Physics, 2019, 016504, https://doi.org/10.7567/1347-4065/aae986 全文	1-15

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/JP2023/033450

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-176096	A	29.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2020-101593	A	02.07.2020	US 2020/0201176 A1	
				全文	
				KR 10-2020-0076613 A	
JP	2019-182813	A	24.10.2019	(ファミリーなし)	
JP	2017-207532	A	24.11.2017	(ファミリーなし)	