

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6280529号
(P6280529)

(45) 発行日 平成30年2月14日 (2018. 2. 14)

(24) 登録日 平成30年1月26日 (2018. 1. 26)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

G03F 7/004 503A
 G03F 7/039 601
 C08F 20/10
 G03F 7/20 502
 G03F 7/20 521

請求項の数 12 外国語出願 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2015-198573 (P2015-198573)
 (22) 出願日 平成27年10月6日 (2015. 10. 6)
 (65) 公開番号 特開2016-95497 (P2016-95497A)
 (43) 公開日 平成28年5月26日 (2016. 5. 26)
 審査請求日 平成27年11月17日 (2015. 11. 17)
 (31) 優先権主張番号 62/062, 348
 (32) 優先日 平成26年10月10日 (2014. 10. 10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591016862
 ローム アンド ハース エレクトロニッ
 ク マテリアルズ エルエルシー
 Rohm and Haas Elect
 ronic Materials LLC
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ
 ート 455
 (74) 代理人 110000589
 特許業務法人センダ国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物及び電子デバイスを形成する関連方法

(57) 【特許請求の範囲】

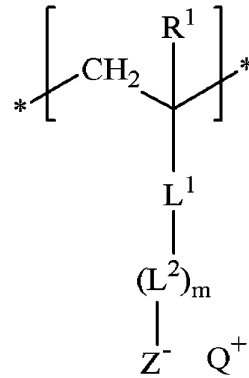
【請求項 1】

フォトレジスト組成物であって、

50 ~ 100 モル% の光酸発生繰返し単位を含む第1のポリマーであって、前記光酸発生繰返し単位の各々が、(a) 光酸発生官能基と、(b) 第3級カルボン酸エステル、第2級カルボン酸エステルの第2級炭素が少なくとも1つの非置換もしくは置換C₆-
40 アリールで置換されている第2級カルボン酸エステル、アセタール、ケタール、ラク
トン、スルトン、ベータ-フッ素化エステル、アルファ、ベータ-フッ素化エステル、ポ
リアルキレングリコール、アルファ-フッ素化アルコール、及びこれらの組み合わせから
なる群から選択される塩基溶解度向上官能基と、を含む、第1のポリマーと、酸の作用下
でアルカリ現像液中での溶解度の変化を呈する第2のポリマーと、を含む、

前記第1のポリマーの光酸発生繰返し単位が、構造

【化 1】



10

を有し、式中、

R^1 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、H、F、 $-\text{CN}$ 、 C_{1-10} アルキル、または C_{1-10} フルオロアルキルであり、

L^1 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、非置換 C_{6-18} アリーレン、または置換 C_{6-18} アリーレンであり、

m が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、0または1であり、

L^2 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換 C_{1-20} ヒドロカルビレンであり、前記置換 C_{1-20} ヒドロカルビレンが、任意に、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^2$ 、 $-\text{PR}^2$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^2)\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}(\text{R}^2)-$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2-$ 、または $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ である1つ以上の鎖内二価ヘテロ原子含有基を含んでもよく、式中、 R^2 が、Hまたは C_{1-12} ヒドロカルビルであり、

20

Z^- が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、スルホネート($-\text{SO}_3^-$)、スルホンアミデート(スルホンアミドのアニオン、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{R}^3$ (式中、 R^3 がHまたは非置換もしくは置換 C_{1-12} ヒドロカルビルである))、またはスルホンイミデート(スルホンイミドのアニオン、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{N}^-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^3$ (式中、 R^3 がHまたは非置換もしくは置換 C_{1-12} ヒドロカルビルである))であり、

30

Q^+ が光酸発生カチオンであり、

L^1 、 L^2 (m が1である場合)、及び Q^+ のうちの少なくとも1つが、前記塩基溶解度向上官能基を含む、

前記フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

前記光酸発生繰り返し単位の前記光酸発生官能基が、アニオン及びカチオンを含む、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

前記第 1 のポリマーが 95 ~ 100 モル%の前記光酸発生繰り返し単位を含み、前記光酸発生繰り返し単位が単一のモノマーに由来する、請求項 1 または 2 に記載のフォトレジスト組成物。

40

【請求項 4】

前記第 1 のポリマーが 95 ~ 100 モル%の前記光酸発生繰り返し単位を含み、前記光酸発生繰り返し単位が少なくとも2つの異なるモノマーに由来する、請求項 1 または 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

R^1 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、Hまたはメチルであり、

L^1 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ であり、

m が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において、1であり、

50

L^2 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、フッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンであり、前記フッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンが、任意に、 $-OC(O)-$ 、または $-C(O)O-$ である 1 つ以上の鎖内二価ヘテロ原子含有基を含んでもよく、

Z^- が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において、スルホネート ($-SO_3^-$) であり、

Q^+ が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) スルホニウムイオン、または非置換もしくは置換ジ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) ヨードニウムイオンである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

10

【請求項 6】

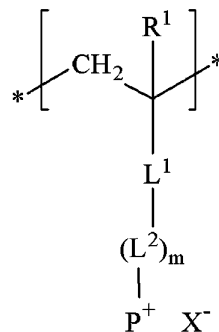
フォトレジスト組成物であって、

50 ~ 100 モル%の光酸発生繰り返し単位を含む第 1 のポリマーであって、前記光酸発生繰り返し単位の各々が、(a) 光酸発生官能基と、(b) 第 3 級カルボン酸エステル、第 2 級カルボン酸エステルの第 2 級炭素が少なくとも 1 つの非置換もしくは置換 C_{6-40} アリールで置換されている第 2 級カルボン酸エステル、アセタール、ケタール、ラクトン、スルトン、アルファ - フッ素化エステル、ベータ - フッ素化エステル、アルファ、ベータ - フッ素化エステル、ポリアルキレングリコール、アルファ - フッ素化アルコール、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基溶解度向上官能基と、を含む、第 1 のポリマーと、酸の作用下でアルカリ現像液中での溶解度の変化を呈する第 2 のポリマーと、を含む、

20

前記第 2 のポリマーの光酸発生繰り返し単位が、構造

【化 2】



30

を有し、式中、

R^1 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、H、F、 $-CN$ 、 C_{1-10} アルキル、または C_{1-10} フルオロアルキルであり、

L^1 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、 $-O-$ 、 $-C(O)-O-$ 、非置換 C_{6-18} アリーレン、または置換 C_{6-18} アリーレンであり、

m が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、0 または 1 であり、

L^2 が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換 C_{1-20} ヒドロカルビレンであり、前記置換 C_{1-20} ヒドロカルビレンが、任意に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2$ 、 $-PR^2$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-N(R^2)C(O)-$ 、 $-C(O)N(R^2)-$ 、 $-OC(O)N(R^2)-$ 、 $-N(R^2)C(O)O-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-N(R^2)S(O)_2-$ 、 $-S(O)_2N(R^2)-$ 、 $-OS(O)_2-$ 、または $-S(O)_2O-$ である 1 つ以上の鎖内二価ヘテロ原子含有基を含んでもよく、式中、 R^2 が、H または C_{1-12} ヒドロカルビルであり、

40

P^+ が、前記光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) スルホニウムイオン、または非置換もしくは置換ジ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) ヨードニウムイオンを含む一価基であり、

50

X^- が、一価アニオンであり、

L^1 、 L^2 (m が 1 である場合)、及び Q^+ のうちの少なくとも 1 つが、前記塩基溶解度向上官能基を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

R^1 が、前記光酸発生繰返し単位の各々において独立して、H またはメチルであり、

L^1 が、前記光酸発生繰返し単位の各々において、 $-C(O)-O-$ であり、

P^+ が、前記光酸発生繰返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) スルホニウムイオンを含む一価基であり、

X^- が、前記光酸発生繰返し単位の各々において、スルホネート ($-SO_3^-$) を含む、請求項 6 に記載のフォトレジスト組成物。

10

【請求項 8】

前記光酸発生繰返し単位の前記光酸発生官能基が、アニオン及びカチオンを含む、請求項 6 または 7 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 9】

前記第 1 のポリマーが 95 ~ 100 モル% の前記光酸発生繰返し単位を含み、前記光酸発生繰返し単位が単一のモノマーに由来する、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

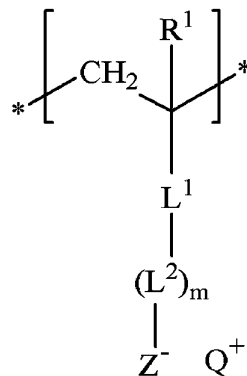
前記第 1 のポリマーが 95 ~ 100 モル% の前記光酸発生繰返し単位を含み、前記光酸発生繰返し単位が少なくとも 2 つの異なるモノマーに由来する、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

20

【請求項 11】

前記第 1 のポリマーの前記光酸発生繰返し単位が、構造

【化 3】



30

を有し、式中、

R^1 が、前記光酸発生繰返し単位の各々において独立して、H またはメチルであり、

L^1 が、前記光酸発生繰返し単位の各々において、 $-C(O)-O-$ であり、

m が、前記光酸発生繰返し単位の各々において、1 であり、

L^2 が、前記光酸発生繰返し単位の各々において独立して、フッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンであり、前記フッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンが、任意に、 $-OC(O)-$ 、または $-C(O)O-$ である 1 つ以上の鎖内二価ヘテロ原子含有基を含んでもよく、

40

Z^- が、前記繰返し単位の各々において、スルホネート ($-SO_3^-$) であり、

Q^+ が、前記光酸発生繰返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) スルホニウムイオン、または非置換もしくは置換ジ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) ヨードニウムイオンであり、

L^1 、 L^2 (m が 1 である場合)、及び Q^+ のうちの少なくとも 1 つが、前記塩基溶解度向上官能基を含み、

前記第 2 のポリマーが、10 ~ 65 モル% の酸不安定繰返し単位、0 ~ 50 重量% の

50

塩基不安定繰返し単位、0～40モル%の塩基可溶繰返し単位、及び0～15モル%の光酸発生繰返し単位を含み、

前記フォトレジスト組成物が、乾燥重量に基づいて、

20～80重量%の前記第1のポリマーと、

10～60重量%の前記第2のポリマーと、

0.5～10重量%のクエンチャーと、を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の前記フォトレジスト組成物。

【請求項12】

電子デバイスを形成する方法であって、

(a) 基材上に請求項1～11のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物の層を適用することと、

(b) 前記フォトレジスト組成物層を活性化放射線にパターン様式で露光することと、

(c) 前記露光されたフォトレジスト組成物層を現像してレジストレリーフ像を提供することと、を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光酸発生ポリマーを含むフォトレジスト組成物に関する。

【0002】

序文

集積回路の特徴サイズが縮小し続けているため、次世代のリソグラフィプロセスは、厳しい要求に適合するように努力し、ムーアの法則を拡張する。増大した光酸発生剤(PAG)不均一性及び酸拡散は、限定されたフォトレジスト解像度、悪化した線幅粗度(LWR)(例えば、Nakamura et al., Proc. SPIE 2013, 8682, 86821H-1を参照のこと)、限定された露光寛容度、及び化学増幅レジストの一般的に低下したフォトリソグラフィ性能を有することが長年認識されている。これまでに、ポリマー結合PAG(PBP)システムは、PAG均一性を増大させ、酸拡散を制御するために実施されている(例えば、Oh et al., Proc. SPIE 2008, 7140 714031(1～9ページ)、及びAoiらの米国特許第5,945,250号B2を参照のこと)。より最近では、マトリックス中の高濃度のPAGは、特にPBPシステムと混合されたときにリソグラフィ性能をさらに向上させることが示されている(Thackerayらの米国特許出願公開第2014/0080062号A1)。これらの進歩にもかかわらず、限界寸法均一性の減少、コンタクトホール露光寛容度の増大、線-空間露光寛容度の増大、及び線幅粗度の減少のうちの1つ以上を提供するフォトレジスト組成物が未だ必要とされている。

【発明の概要】

【0003】

一実施形態は、50～100モル%の光酸発生繰返し単位を含む第1のポリマーであって、光酸発生繰返し単位の各々が、(a)光酸発生官能基と、(b)第3級カルボン酸エステル、第2級炭素が少なくとも1つの非置換もしくは置換C₆₋₄₀アリールで置換されている第2級カルボン酸エステル、アセタール、ケタール、ラクトン、スルトン、アルファ-フッ素化エステル、ベータ-フッ素化エステル、アルファ、ベータ-フッ素化エステル、ポリアルキレングリコール、アルファ-フッ素化アルコール、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基溶解度向上官能基と、を含む、第1のポリマーと、酸の作用下でアルカリ現像液中での溶解度の変化を呈する第2のポリマーと、を含むフォトレジスト組成物である。

【0004】

別の実施形態は、(a)基材上にフォトレジスト組成物の層を適用することと、(b)フォトレジスト組成物層を活性化放射線にパターン様式で露光することと、(c)露光されたフォトレジスト組成物層を現像してレジストレリーフ像を提供することと、を含む、

電子デバイスを形成する方法である。

【0005】

これら及び他の実施形態は、以下に詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】5 - (3, 5 - ジメチル - 4 - (2 - ((1R, 3S, 5r, 7r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキソエトキシ)フェニル) - 5H - ジベンゾ[b, d]チオフエン - 5 - イウム((1S, 4S) - 7, 7 - ジメチル - 2 - オキソピシクロ[2.2.1]ヘプタン - 1 - イル)メタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

10

【図2】2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル4 - トシレーートの調製のための合成スキームである。

【図3】2 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 1, 3 - ジメチルベンゼンの調製のための合成スキームである。

【図4】5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - ジベンゾチオフエン - 5 - イウムヨージドの調製のための合成スキームである。

【図5】5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5H - ジベンゾ[b, d]チオフエン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

【図6】5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 1 - (2 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル)フェニル) - ジベンゾチオフエニウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

20

【図7】5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((1R, 3S, 5r, 7r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 1 - (2 - ((1R, 3S, 5r, 7r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル)フェニル) - 5H - ジベンゾ[b, d]チオフエン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ)アセトキシ)エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

30

【図8】5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - ((1R, 3S, 5r, 7r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)エチル)フェニル) - 5H - ジベンゾ[b, d]チオフエン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

【図9】5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 1 - (2 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル)フェニル) - ジベンゾチオフエニウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートのホモポリマーの調製のための合成スキームである。

40

【図10】5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((1R, 3S, 5r, 7r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 1 - (2 - ((1R, 3S, 5r, 7r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル)フェニル) - 5H - ジベンゾ[b, d]チオフエン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ)アセトキシ)エタンスルホネートのホモポリマーの調製のための合成スキームである。

【図11】5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - ((1R, 3S, 5r, 7r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル)エチル)フェニル) - 5H - ジベンゾ[b, d]チオフエン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタ

50

ンスルホネートのホモポリマーの調製のための合成スキームである。

【図12】5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートと 5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) アセトキシ) エタンスルホネートのコポリマーの調製のための合成スキームである。

【図13】5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートと 5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートのコポリマーの調製のための合成スキームである。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明者らは、フォトレジスト組成物のフォトリソグラフィー性能は、少なくとも50モル%の繰り返し単位が光酸発生繰り返し単位である第1のポリマーと酸の作用下でアルカリ現像液中での溶解度の変化を呈する第2のポリマーの組み合わせにより改善され得ることを決定している。第1のポリマーにおいて、光酸発生繰り返し単位の各々は、光酸発生官能基及び塩基溶解度向上官能基を含む。フォトリソグラフィー性能の改善は、限界寸法均一性の減少、クリア線量エネルギーの減少、及びコントラスト勾配の増大のうちの1つ以上として現れ得る。

【0008】

したがって、一実施形態は、50～100モル%の光酸発生繰り返し単位を含む第1のポリマーであって、光酸発生繰り返し単位の各々が、(a) 光酸発生官能基及び(b) 第3級カルボン酸エステル、第2級炭素が少なくとも1つの非置換もしくは置換C₆₋₄₀アリールで置換されている第2級カルボン酸エステル、アセタール、ケタール、ラクトン、スルトン、アルファ-フッ素化エステル、ベータ-フッ素化エステル、アルファ、ベータ-フッ素化エステル、ポリアルキレングリコール、アルファ-フッ素化アルコール、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基溶解度向上官能基を含む、第1のポリマーと、酸の作用下でアルカリ現像液中での溶解度の変化を呈する第2のポリマーと、を含むフォトレジスト組成物である。

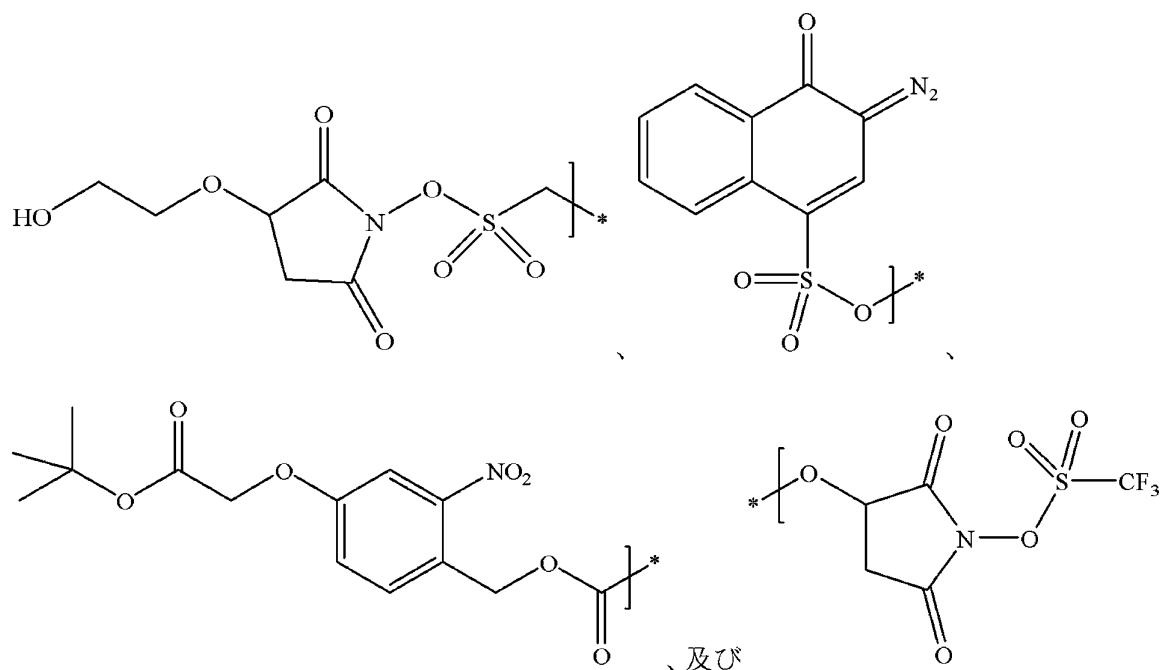
【0009】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーは、100モル%の全繰り返し単位に基づいて、60～100モル%の光酸発生繰り返し単位、具体的には70～100モル%の光酸発生繰り返し単位、より具体的には80～100モル%の光酸発生繰り返し単位、なおより具体的には90～100モル%の光酸発生繰り返し単位、さらにより具体的には95～100モル%の光酸発生繰り返し単位を含む。本明細書で使用されるとき、「繰り返し単位」という用語は、重合可能なモノマーの残基である二価の単位を指す。逆に、「繰り返し単位」は、一価の基、例えば、重合開始剤に由来する末端基を含まない。

【0010】

第1のポリマーの光酸発生繰り返し単位は、光酸発生官能基を含む。光酸発生官能基は、アニオンまたはカチオンを含まないという意味で、化学的に中性であり得る。化学的に中性の光酸発生官能基の例として、

【化 1】



が挙げられる。

【0011】

上に示される例が一価であるが、光酸発生官能基は、光酸発生繰り返し単位の構造に応じて、二価、三価、または四価であってもよい。

【0012】

あるいは、第1のポリマーの光酸発生官能基は、カチオン及びアニオンを含み得る。例えば、カチオンは、ジヒドロカルビルヨードニウムイオン基またはトリヒドロカルビルスルホニウム基を含み得る。例えば、アニオンは、スルホネート ($-SO_3^-$)、スルホンアミデート (スルホンアミドのアニオン、 $-S(O)_2N^-R^3$ (式中、 R^3 がHまたは非置換もしくは置換 C_{1-12} ヒドロカルビルである)、またはスルホニイミデート (スルホニイミドのアニオン、 $-S(O)_2N^-S(O)_2R^3$ (式中、 R^3 がHまたは非置換もしくは置換 C_{1-12} ヒドロカルビルである)) を含み得る。本明細書で使用されるとき、「ヒドロカルビル」という用語は、単独で使用されるか、または別の用語の接頭辞、接尾辞、または断片として使用されるかにかかわらず、それが具体的に「置換ヒドロカルビル」と特定されない限り、炭素及び水素のみを含有する残基を指す。ヒドロカルビル残基は、脂肪族または芳香族、直鎖、環式、二環式、分岐状、飽和、または不飽和であり得る。それは、脂肪族、芳香族、直鎖、環式、二環式、分岐状、飽和、及び不飽和炭化水素基の組み合わせも含有することもできる。ヒドロカルビル残基が置換されると記載される場合、それは、炭素及び水素に加えてヘテロ原子を含有することができる。

【0013】

光酸発生官能基に加えて、第1のポリマーの各光酸発生繰り返し単位は、塩基溶解度向上官能基を含む。塩基溶解度向上官能基は、塩基溶解性である官能基 (例えば、ポリアルキレングリコール、アルファ-フッ素化アルコール)、酸触媒脱保護後に塩基溶解性である官能基 (例えば、第3級エステル、アセタール、ケタール、第2級カルボン酸エステルであって、この第2級炭素が少なくとも1つの非置換もしくは置換 C_{6-40} アリールで置換される)、及び塩基触媒脱保護後に塩基溶解性である官能基 (例えば、フッ素化エステル、ラクトン、スルトン) を含む。塩基溶解度向上官能基の例として、第3級カルボン酸エステル、第2級炭素が少なくとも1つの非置換もしくは置換 C_{6-40} アリールで置換されている第2級カルボン酸エステル、アセタール、ケタール、ラクトン、スルトン、アルファ-フッ素化エステル、ベータ-フッ素化エステル、アルファ、ベータ-フッ素化

10

20

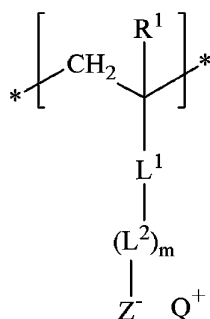
30

40

50

【 0 0 1 4 】

【化 2】



【 0 0 1 5 】

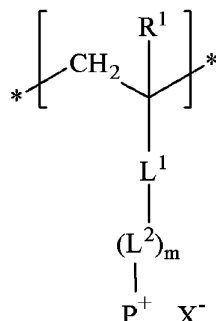
ポリマー結合アニオン及び非ポリマー結合カチオンを含む光酸発生繰り返し単位の特定の実施形態では、 R^1 は、繰り返し単位の各々において独立して、Hまたはメチルであり、 L^1 は、繰り返し単位の各々において $-C(O)-O-$ であり、 m は、繰り返し単位の各々において1であり、 L^2 は、繰り返し単位の各々において独立して、フッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンであり、このフッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンが、任意に、 $-O-$ 、 $-OC(O)-$ 、または $-C(O)O-$ である1つ以上の鎖内二価ヘテロ原子含有基を含んでもよく、 Z^- は、繰り返し単位の各々において、スルホネート($-SO_3^-$)であり、 Q^+ は、繰り返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ(C_{1-60} -ヒドロカルビル)スルホニウムイオン、または非置換もしくは置換ジ(C_{1-60} -ヒドロカルビル)スルホニウムイオンであり、 X は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 n は、1以上であり、 Y は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 p は、1以上であり、 W は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 q は、1以上であり、 U は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r は、1以上であり、 V は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s は、1以上であり、 T は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t は、1以上であり、 U' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r' は、1以上であり、 V' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s' は、1以上であり、 T' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t' は、1以上であり、 U'' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'' は、1以上であり、 V'' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'' は、1以上であり、 T'' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'' は、1以上であり、 U''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''' は、1以上であり、 V''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''' は、1以上であり、 T''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''' は、1以上であり、 U'''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''' は、1以上であり、 V'''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''' は、1以上であり、 T'''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''' は、1以上であり、 U''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''' は、1以上であり、 V''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''' は、1以上であり、 T''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''''' は、1以上であり、 U'''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''''' は、1以上であり、 V'''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''''' は、1以上であり、 T'''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''''' は、1以上であり、 U''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''''' は、1以上であり、 V''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''''' は、1以上であり、 T''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''''''' は、1以上であり、 U'''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''''''' は、1以上であり、 V'''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''''''' は、1以上であり、 T'''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''''''' は、1以上であり、 U''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''''''' は、1以上であり、 V''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''''''' は、1以上であり、 T''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''''''''' は、1以上であり、 U'''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''''''''' は、1以上であり、 V'''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''''''''' は、1以上であり、 T'''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''''''''' は、1以上であり、 U''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''''''''' は、1以上であり、 V''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''''''''' は、1以上であり、 T''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''''''''''' は、1以上であり、 U'''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''''''''''' は、1以上であり、 V'''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''''''''''' は、1以上であり、 T'''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''''''''''' は、1以上であり、 U''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''''''''''' は、1以上であり、 V''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''''''''''' は、1以上であり、 T''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''''''''''''' は、1以上であり、 U'''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''''''''''''' は、1以上であり、 V'''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''''''''''''' は、1以上であり、 T'''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''''''''''''' は、1以上であり、 U''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''''''''''''' は、1以上であり、 V''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''''''''''''' は、1以上であり、 T''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''''''''''''''' は、1以上であり、 U'''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''''''''''''''' は、1以上であり、 V'''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''''''''''''''' は、1以上であり、 T'''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''''''''''''''' は、1以上であり、 U''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''''''''''''''' は、1以上であり、 V''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''''''''''''''' は、1以上であり、 T''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t''''''''''''''''' は、1以上であり、 U'''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r'''''''''''''''''' は、1以上であり、 V'''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s'''''''''''''''''' は、1以上であり、 T'''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 t'''''''''''''''''' は、1以上であり、 U''''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 r''''''''''''''''''' は、1以上であり、 V''''''''''''''''''' は、 $-O-$ 、 $-O-C(O)-$ 、または $-C(O)O-$ であり、 s''''''''''''''''''' は、

- 60 - ヒドロカルビル) ヨードニウムイオンである。R¹ が H であり、L¹ が - C (O) - O - である場合、繰返し単位は、アクリレートエステルである。R¹ がメチルであり、L¹ が - C (O) - O - である場合、繰返し単位は、メタクリレートエステルである。

【 0 0 1 6 】

いくつかの実施形態では、光酸発生官能基は、ポリマー結合カチオン及び非ポリマー結合アニオンを含む。例えば、光酸発生繰返し単位は、構造

【 化 3 】



10

を有し、式中、R¹ は、繰返し単位の各々において独立して、H、F、- C N、C₁ - 10 アルキル、または C₁ - 10 フルオロアルキルであり、L¹ は、繰返し単位の各々において独立して、- O -、- C (O) - O -、非置換 C₆ - 18 アリーレン、または置換 C₆ - 18 アリーレンであり、m は、繰返し単位の各々において独立して、0 または 1 であり、L² は、繰返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換 C₁ - 20 ヒドロカルビレンであり、この置換 C₁ - 20 ヒドロカルビレンが、任意に、- O -、- S -、- N R²、- P R² -、- C (O) -、- O C (O) -、- C (O) O -、- O C (O) O -、- N (R²) C (O) -、- C (O) N (R²) -、- O C (O) N (R²) -、- N (R²) C (O) O -、- S (O) -、- S (O)₂ -、- N (R²) S (O)₂ -、- S (O)₂ N (R²) -、- O S (O)₂ -、または - S (O)₂ O - である 1 つ以上の鎖内二価ヘテロ原子含有基を含んでもよく、式中、R² が、H または C₁ - 12 ヒドロカルビルであり、P⁺ は、繰返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ (C₁ - 60 - ヒドロカルビル) スルホニウムイオン、または非置換もしくは置換ジ (C₁ - 60 - ヒドロカルビル) ヨードニウムイオンを含む一価基であり、X⁻ は、一価アニオンであり、L¹、L² (m が 1 である場合)、及び Q⁺ のうちの少なくとも 1 つは、塩基溶解度向上官能基を含む。

20

30

【 0 0 1 7 】

ポリマー結合カチオン及び非ポリマー結合アニオンを含む光酸発生繰返し単位の特定の実施形態では、R¹ は、繰返し単位の各々において独立して、H またはメチルであり、L¹ は、繰返し単位の各々において、- C (O) - O - であり、P⁺ は、繰返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ (C₁ - 60 - ヒドロカルビル) スルホニウムイオンを含む一価基であり、X⁻ は、繰返し単位の各々においてスルホネート (- S O₃⁻) を含む。R¹ が H であり、L¹ が - C (O) - O - である場合、繰返し単位は、アクリレートエステルである。R¹ がメチルであり、L¹ が - C (O) - O - である場合、繰返し単位は、メタクリレートエステルである。

40

【 0 0 1 8 】

第 1 のポリマーのいくつかの実施形態では、第 1 のポリマーの光酸発生繰返し単位は、単一のモノマーに由来する。あるいは、第 1 のポリマーの光酸発生繰返し単位は、少なくとも 2 つの異なるモノマーに由来し得る。

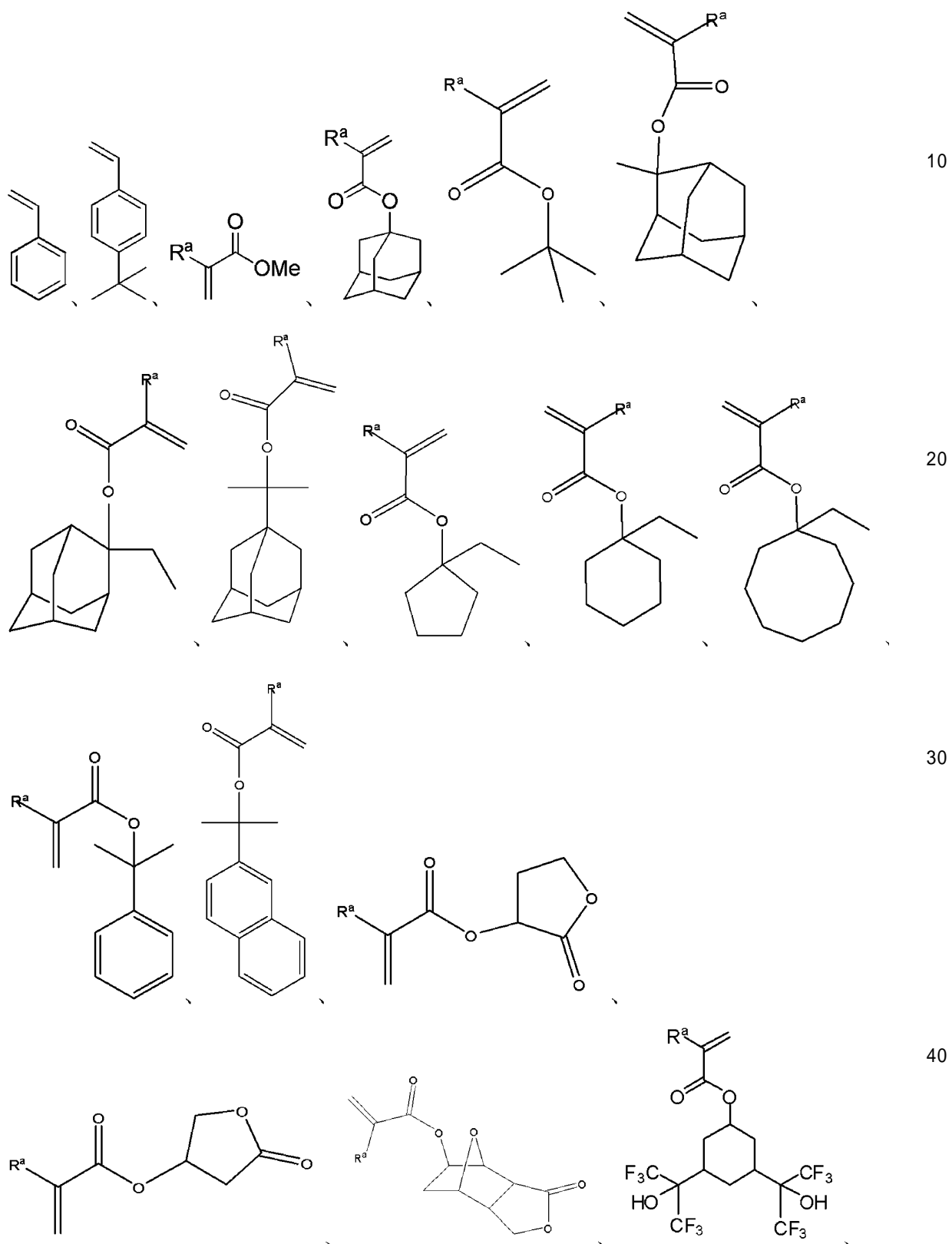
【 0 0 1 9 】

第 1 のポリマーは、100 モル % の全繰返し単位に基づいて、50 ~ 100 モル % の光酸発生繰返し単位を含む。第 1 のポリマーが 100 モル % 未満の光酸発生繰返し単

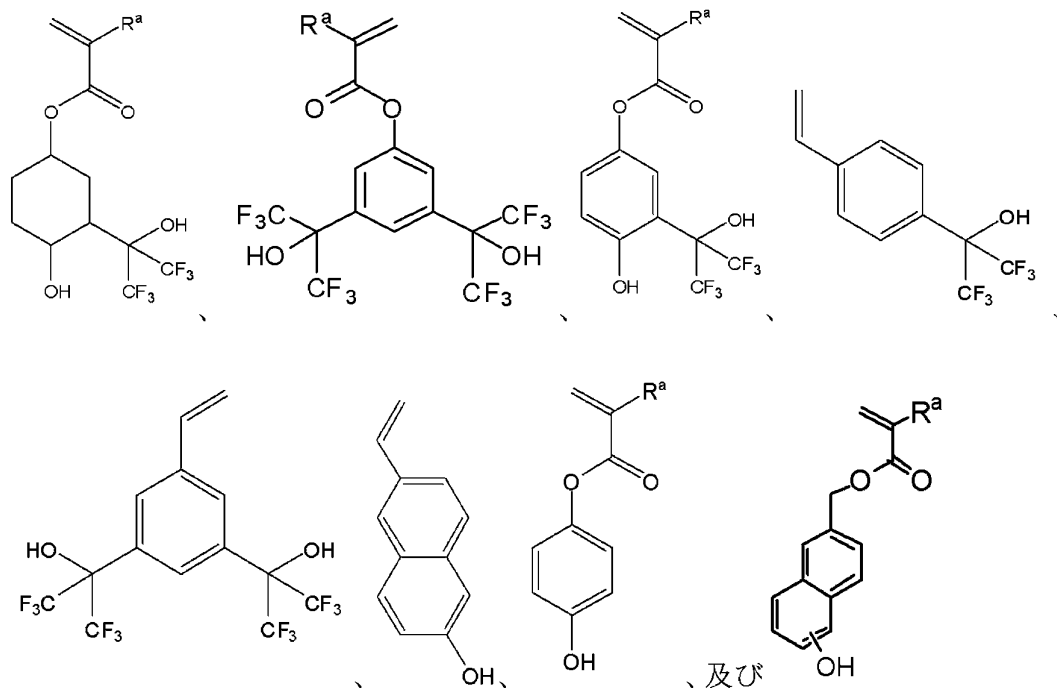
50

位を含む場合、他の繰り返し単位は、光酸発生官能基を含んでも含まなくてもよく、それらは、塩基溶解度向上官能基を含んでも含まなくてもよい。かかる他の繰り返し単位が由来し得るモノマーの例は、

【化4-1】



【化 4 - 2】



10

20

であり、

式中、 R^a の各出現は、独立して、 H 、 F 、 $-CN$ 、 C_{1-10} アルキル、または C_{1-10} フルオロアルキルである。

【0020】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーは、少なくとも95モル%の光酸発生繰り返し単位を含み、光酸発生繰り返し単位は、単一のモノマーに由来する。他の実施形態では、第1のポリマーは、少なくとも95モル%の光酸発生繰り返し単位を含み、光酸発生繰り返し単位は、少なくとも2つの異なるモノマーに由来する。

【0021】

いくつかの実施形態では、第1のポリマーは、2,500~10,000ダルトン、具体的に3,000~7,000ダルトンの重量平均分子量を有する。

30

【0022】

第1のポリマーに加えて、フォトレジスト組成物は、第2のポリマーを含む。第2のポリマーは、酸の作用下でアルカリ現像液中での溶解度の変化を呈する。酸は、フォトレジスト組成物中の光酸発生官能基の活性化放射線への露光により発生し得る。光酸発生官能基は、光酸発生繰り返し単位中に、第2のポリマー中に、または非ポリマー結合光酸発生剤に存在し得る。第2のポリマーの溶解度の変化は、光発生酸の第2のポリマー中の酸不安定官能基との反応のためであり得る。例えば、第2のポリマーは、第3級カルボン酸エステル、第2級カルボン酸エステルを含んでもよく、この第2級炭素は、少なくとも1つの非置換もしくは置換 C_{6-40} アリール、アセタール、ケタール、またはこれらの組み合わせで置換される。第2のポリマーの溶解度のさらなる変化は、第2のポリマー官能基のアルカリ現像液中の塩基でのイオン化またはそれとの反応のためであり得る。例えば、第2のポリマー中の第3級カルボン酸エステルは、酸と反応してカルボン酸及び第3級アルコールを形成することができ、カルボン酸は、塩基と反応してカルボキシレートアニオンを形成することができる。

40

【0023】

極めて特定の実施形態では、第2のポリマーは、1~70モル%の酸不安定繰り返し単位、0~60モル%の塩基不安定繰り返し単位、0~60モル%の塩基可溶繰り返し単位、及び0~50モル%の光酸発生繰り返し単位を含み、第2のポリマー中の酸不安定繰り返し単位、塩基不安定繰り返し単位、塩基可溶繰り返し単位、及び光酸発生繰り返し単位

50

の合計は、100モル%である。

【0024】

第1のポリマー及び第2のポリマーに加えて、フォトレジスト組成物は、任意に、光破壊可能クエンチャー、光速度及び/もしくは酸拡散を調節するためのアミンもしくはアミド添加剤、溶媒、界面活性剤、またはこれらの組み合わせをさらに含む。

【0025】

フォトレジスト組成物は、アミンまたはアミド化合物を含んでもよい。これらの化合物は、「クエンチャー」と呼ばれることもあるが、光破壊可能クエンチャーとは化学的にはっきり異なる。アミンまたはアミド化合物は、 C_{1-30} 有機アミン、イミン、もしくはアミドを含むか、または強塩基（例えばヒドロキシドまたはアルコキシド）もしくは弱塩基（例えばカルボキシレート）の C_{1-30} 第4級アンモニウム塩であり得る。アミンまたはアミド化合物の例として、アミン、例えば、トレーガー塩基；ヒンダードアミン、例えば、ジアザビスクロウンデセン（DBU）及びジアザビスクロノネン（DBN）；N-保護アミン、例えば、N-t-ブチルカルボニル-1,1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルアミン；及びイオン性化合物、例えば、第4級アルキルアンモニウム塩、例えば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）及びテトラブチルアンモニウムラクトートが挙げられる。

【0026】

光破壊可能クエンチャーの例として、トリフェニルスルフォニウムヒドロキシド、トリフェニルスルフォニウム3-ヒドロキシアダマンタンカルボキシレート、トリフェニルスルフォニウムカンフルスルホネート、及びt-ブチルフェニルジベンゾチオフェニウム1-アダマンタンカルボキシレートが挙げられる。

【0027】

成分の溶解、分配、及びコーティングに一般に好適な溶媒は、アニソール；エステル、例えば、乳酸エチル、メチル2-ヒドロキシブチレート（HBM）、n-ブチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート（プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、PGMEAとも呼ばれる）、メトキシエチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、及びガンマ-ブチロラクトン；アルコール、例えば、1-メトキシ-2-プロパノール（プロピレングリコールメチルエーテル、PGMEとも呼ばれる）及び1エトキシ-2プロパノール；ケトン、例えば、シクロヘキサノン及び2ヘプタノン；ならびにこれらの組み合わせを含む。

【0028】

界面活性剤は、フッ素化及び非フッ素化界面活性剤を含み、好ましくは非イオン性である。フッ素化非イオン性界面活性剤の例として、ペルフルオロ C_4 界面活性剤、例えば3M Corporationから入手可能なFC-4430及びFC-4432界面活性剤、ならびにフルオロジオール、例えばOmnovaのPOLYFOX（商標）PF-636、PF-6320、PF-656、及びPF-6520フルオロ界面活性剤が挙げられる。

【0029】

フォトレジスト組成物の極めて特定の実施形態では、第2のポリマーは、10～65モル%の酸不安定繰返し単位、0～50重量%の塩基不安定繰返し単位、0～40モル%の塩基可溶繰返し単位、及び1～15モル%、具体的には2～10モル%の光酸発生繰返し単位を含み、第1のポリマーの光酸発生繰返し単位は、構造

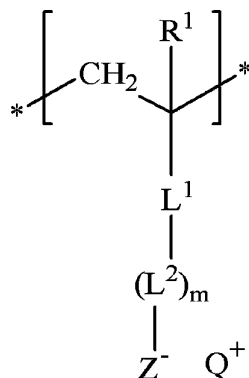
10

20

30

40

【化 5】



10

を有し、式中、 R^1 は、光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、 H またはメチルであり、 L^1 は、光酸発生繰り返し単位の各々において、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ であり、 m が、光酸発生繰り返し単位の各々において、1 であり、 L^2 は、光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、フッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンであり、このフッ素置換 C_{2-20} ヒドロカルビレンが、任意に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{O})-$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ である 1 つ以上の鎖内二価ヘテロ原子含有基を含んでもよく、 Z^- は、繰り返し単位の各々において、スルホネート ($-\text{SO}_3^-$) であり、 Q^+ は、光酸発生繰り返し単位の各々において独立して、非置換もしくは置換トリ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) スルホニウムイオン、または非置換もしくは置換ジ (C_{1-40} - ヒドロカルビル) ヨードニウムイオンであり、 L^1 、 L^2 (m が 1 である場合)、及び Q^+ のうちの少なくとも 1 つは、塩基溶解度向上官能基を含み、フォトレジスト組成物は、乾燥重量に基づいて、20 ~ 80 重量%の第 1 のポリマー、10 ~ 60 重量%の第 2 のポリマー、及び 0.5 ~ 10 重量%のクエンチャーを含む。

20

【0030】

フォトレジスト組成物を使用して、フォトレジストを含むフィルムを形成することができ、基材上のフィルムは、コーティングされた基材を構成する。かかるコーティングされた基材は、(a) 基材であって、その表面上にパターン化される 1 つ以上の層を有する基材、及び (b) パターン化される 1 つ以上の層上にフォトレジスト組成物の層を含む。好ましくは、パターン化は、248 nm 未満、具体的には 193 nm または 13.4 nm の波長の紫外線照射を用いて行われる。電子デバイスを形成する方法は、(a) 基材上にフォトレジスト組成物の層を適用することと、(b) フォトレジスト組成物層を活性化放射線にパターン様式で露光することと、(c) 露光したフォトレジスト組成物層を現像してレジストレリーフ像を提供することとを含む。いくつかの実施形態では、放射線は、紫外線 (UV)、超紫外線 (EUV)、または電子ビーム (e ビーム) 放射線である。

30

【0031】

パターンの現像は、いずれかのポジティブトーン現像 (PTD) により達成することができ、パターン様式で露光された領域は、水性塩基現像液、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液の作用により除去される。ポジティブトーン現像液の例は、0.26 標準 TMAH 水溶液である。あるいは、同じパターン様式の露光は、有機溶媒現像液を用いて現像されて、ネガティブトーン現像 (NTD) を提供することができ、パターンの非露光領域は、ネガティブトーン現像液の作用により除去される。ネガティブトーン現像に有用な溶媒は、溶解、分配、及びコーティングにも有用な溶媒を含む。ネガティブトーン現像液の溶媒の例として、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA)、メチル 2 - ヒドロキシイソブチレート (HBM)、 n - ブチルアセテート、メトキシエチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、及びガンマ - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。したがって、パターンを作成する方法は、フォトレジスト組成物層を化学放射線にパターン様式で露光することと、パターンを、水性アルカリ性現像液での処理により現像して

40

50

ポジティブトーンレリーフ像を形成するか、または有機溶媒現像液での処理により現像してネガティブトーンレリーフ像を形成することを含む。

【0032】

基材は、任意の寸法及び形状であってよく、好ましくはフォトリソグラフィに有用な基材、例えば、シリコン、二酸化シリコン、シリコンオンインシュレーター（SOI）、歪みシリコン、ヒ化ガリウム；コーティングした基材、例えば、窒化シリコン、酸窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタルでコーティングした基材；極薄ゲート酸化膜、例えば、酸化ハフニウム；金属または金属コーティングした基材、例えば、チタン、タンタル、銅、アルミニウム、タングステン、これらの合金でコーティングした基材；及びこれらの組み合わせである。本明細書中の基材の表面は、例えば、半導体製造のための基材上の1つ以上のゲートレベル層または他の限界寸法層を含む、パターン化される限界寸法層を含んでもよい。基材は、例えば、直径200ミリメートル、300ミリメートル以上などの寸法、またはウエハ製作に有用な他の寸法を有する円形ウエハとして形成され得る。

10

【0033】

本発明は、以下の非限定的な実施例によりさらに例示される。

【0034】

実施例1

図1は、5-(3,5-ジメチル-4-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-2-オキソエトキシ)フェニル)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェン-5-イウム((1S,4S)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

20

【0035】

5-(3,5-ジメチル-4-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-2-オキソエトキシ)フェニル)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェン-5-イウム((1S,4S)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メタンスルホネート。5-(3,5-ジメチル-4-(2-((1R,3S,5r,7r)-2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-2-オキソエトキシ)フェニル)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェン-5-イウム((1S,4S)-7,7-ジメチル-2-オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)メタンスルホネートクロリド(19.4g、35.6mmol)及びカンフルスルホネートナトリウム(9.52g、37.4mmol)を、ジクロロメタン(200mL)及び水(200mL)中に溶解し、室温で一晩攪拌した。層を分離し、有機相を水(6×150mL)で洗浄し、濃縮した。粗固体を最小量のジクロロメタン中に溶解し、メチルtert-ブチルエーテル(500mL)中に沈殿させ、濾過し、乾燥させて、白色の固体として表題化合物(19.0g、72%)を得た。¹H NMR(500MHz、(CD₃)₂CO) : 8.52(d、J=7.8Hz、2H)、8.33(d、J=7.8Hz、2H)、7.97(dt、J=8.4、0.9Hz、2H)、7.76(dt、J=8.1、0.9Hz、2H)、7.32(s、2H)、4.56(s、2H)、2.86(d、J=17.7Hz、1H)、2.72(t、J=7.5Hz、1H)、2.35(d、J=17.7Hz、1H)、2.22(s、6H)、2.13~2.28(m、2H)、1.44~1.97(m、26H)、1.26(d、J=9Hz、1H)。

30

40

【0036】

実施例2

図2は、2-(2-メトキシエトキシ)エチル4-トシレートの調製のための合成スキームである。

【0037】

2-(2-メトキシエトキシ)エチル4-トシレート。水(350mL)中の水酸化ナトリウム(62g、1.55mol)をテトラヒドロフラン(350mL)中の2-(2

50

- メトキシエトキシ)エタノール(110 g、912 mmol)に激しく攪拌しながら0で一度に慎重に添加し、5分間攪拌した。次いで、テトラヒドロフラン(350 mL)中の塩化トシル(209 g、1.09 mol)を10分間にわたって添加し、室温まで温め、4時間攪拌した。反応混合物を水(350 mL)で希釈し、メチルtert-ブチルエーテル(2×700 mL)で抽出した。合わせた有機層を1 M水酸化ナトリウム水溶液(2×500 mL)、水(3×500 mL)で洗浄し、スルホン酸ナトリウム上で乾燥させ、濃縮して、透明な油として表題化合物(221 g、88%)を得た。¹H NMR(500 MHz、(CD₃)₂CO) : 7.81(d、J = 8.0 Hz、2H)、7.49(d、J = 8.0 Hz、2H)、4.14~4.19(m、2H)、3.63~3.68(m、2H)、3.49~3.53(m、2H)、3.39~3.44(m、2H)、3.26(s、3H)、3.47(s、3H)。

10

【0038】

実施例3

図3は、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)-1,3-ジメチルベンゼンの調製のための合成スキームである。

【0039】

2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)-1,3-ジメチルベンゼン。ジメチルホルムアミド(200 mL)をナトリウムヒドリド(油中の60重量%としての18 g、450 mmol)に添加した。次に、ジメチルホルムアミド(100 mL)中の2,6-ジメチルフェノール(50 g、409 mmol)を滴加し、50℃まで加熱し、ここで、ジメチルホルムアミド(200 mL)中の2-(2-メトキシエトキシ)エチル4-トシレート(113 g、413 mmol)を滴加し、一晩攪拌した。反応混合物をメチルtert-ブチルエーテル(1 L)で希釈し、水(1 L)で洗浄した。水層をメチルtert-ブチルエーテル(500 mL)で戻し抽出し、合わせた有機物を1 M水酸化カリウム(3×300 mL)、塩酸(1重量%、2×500 mL)、水(2×500 mL)、塩水(1250 mL)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濃縮して、透明な油として表題化合物(90.5 g、90%)を得た。¹H NMR(300 MHz、(CD₃)₂CO) : 6.99(d、J = 7.8 Hz、2H)、6.88(t、J = 7.8 Hz、1H)、3.90~3.94(m、2H)、3.75~3.80(m、2H)、3.64~3.68(m、2H)、3.50~3.54(m、2H)、3.31(s、3H)、2.26(s、6H)。

20

30

【0040】

実施例4

図4は、5-(4-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)-3,5-ジメチルフェニル)-ジベンゾチオフェン-5-イウムヨージドの調製のための合成スキームである。

【0041】

5-(4-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)-3,5-ジメチルフェニル)-ジベンゾチオフェン-5-イウムヨージド。イートン試薬(60 mL)を、ジクロロメタン(60 mL)中の酸化ジベンゾチオフェン(20.0 g、0.1 mol)及び2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)-1,3-ジメチルベンゼン(24.7 g、0.11 mol)の溶液に0℃で添加し、室温まで温め、一晩攪拌した。反応混合物を0℃まで冷却し、水(300 mL)の添加により緩徐に反応停止処理し、メチルtert-ブチルエーテル(2×250 mL)で洗浄した。有機層を捨て、水(100 mL)中のヨウ化ナトリウム(30 g、0.200 mmol)を激しく攪拌しながら水層に添加した。沈殿物を濾過し、大量の水で洗浄し、最小量のアセトン中に懸濁し、室温で1時間攪拌し、濾過して、灰白色の固体として表題化合物(30.2 g、57%)を得た。¹H NMR(500 MHz、(CD₃)₂SO) : 8.52(d、J = 8.0 Hz、2H)、8.33(d、J = 8.0 Hz、2H)、7.96(t、J = 7.5 Hz、2H)、7.75(d、J = 7.5 Hz、2H)、7.31(s、2H)、3.94(vis t、J = 5

40

50

、5 Hz、2 H)、3.67 (vis t、J = 5.0 Hz、2 H)、3.55 (vis t、6.0 Hz、2 H)、3.42 (vis t、J = 4.5 Hz、2 H)、3.21 (s、3 H)、2.20 (s、6 H)。

【0042】

実施例 5

図 5 は、5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

【0043】

5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート。5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - ジベンゾチオフェン - 5 - イウムヨージド (13.0 g、24.3 mmol) 及びトリエチルアンモニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート (8.22 g、24.8 mmol) を、ジクロロメタン (150 mL) 及び水 (150 mL) 中に溶解し、室温で一晩撹拌した。層を分離し、有機層を水 (8 × 150 mL) で洗浄し、減圧下で濃縮して、白色の吸湿性固体として表題化合物 (15.1 g、97%) を得て、これを不活性窒素雰囲気下で保管した。

¹H NMR (500 MHz、(CD₃)₂CO) : 8.52 (d、J = 8.0 Hz、2 H)、8.38 (d、J = 8.5 Hz、2 H)、8.00 (t、J = 7.5 Hz、2 H)、7.80 (t、J = 8.0 Hz、2 H)、7.51 (s、2 H)、6.13 ~ 6.16 (m、1 H)、5.67 ~ 5.69 (m、1 H)、4.77 t、J = 15.5 Hz、2 H)、4.02 ~ 4.05 (m、2 H)、3.73 ~ 3.77 (m、2 H)、3.58 ~ 3.62 (m、2 H)、3.44 ~ 3.49 (m、2 H)、3.25 (s、3 H)、2.26 (s、6 H)、1.13 (s、3 H)。

【0044】

実施例 6

図 6 は、5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - ジベンゾチオフェニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

【0045】

5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - ジベンゾチオフェニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート。5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - ジベンゾチオフェニウムクロリド (37.8 g、47.4 mmol) 及び N, N, N - トリメチル - 1 - フェニルメタンアミニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート (18.9 g、49.8 mmol) を、DCM (250 mL) 及び水 (250 mL) 中に溶解し、25 で一晩撹拌した。層を分離し、水相をジクロロメタン (100 mL) で抽出し、合わせた有機層を水 (8 × 200 mL) で洗浄し、減圧下で濃縮して、灰白色の固体として表題化合物 (36.0 g、77%) を得た。¹H NMR (500 MHz、(CD₃)₂CO) : (8.52 ~ 8.56 (m、2 H)、8.37 (d、J = 8 Hz、1 H)、8.31 (d、J = 8.5 Hz、1 H)、7.99 ~ 8.06 (m、2 H)、7.78 ~ 7.85 (m、3 H)、7.63 (dd、J = 9、1.5 Hz、1 H)、7.31 (d、J = 9 Hz、1 H)、6.16 ~ 6.19 (m、1 H)、5.64 ~ 6.69 (m、1 H)、5.62 (s、2 h)、4.7

2 ~ 4 . 7 9 (m、2 H)、4 . 5 0 ~ 4 . 6 5 (m、2 H)、4 . 4 2 ~ 4 . 4 7 (m、1 H)、3 . 9 6 (s、3 H)、2 . 9 9 ~ 3 . 0 7 (m、1 H)、2 . 6 3 ~ 2 . 7 0 (m、1 H)、2 . 1 0 ~ 2 . 3 0 (m、4 H)、(1 . 4 2 ~ 2 . 0 9 (m、3 1 H))。

【 0 0 4 6 】

実施例 7

図 7 は、5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1 , 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) アセトキシ) エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

【 0 0 4 7 】

5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1 , 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) アセトキシ) エタンスルホネート。5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - ((2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1 , 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - ジベンゾチオフェニウムクロリド (4 0 . 0 g、5 0 . 2 m m o l) 及び N , N , N - トリメチル - 1 - フェニルメタンアミニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) アセトキシ) エタンスルホネート (2 3 . 0 g、5 2 . 6 m m o l) を、ジクロロメタン (3 0 0 m L) 及び水 (3 0 0 m L) 中に溶解し、室温で一晩攪拌した。層を分離し、有機相を水 (7 × 2 5 0 m L) で洗浄し、濃縮して、白色の固体として表題化合物 (4 3 . 4 g、8 3 %) を得た。¹ H N M R (3 0 0 M H z、(C D ₃) ₂ S O) : 8 . 5 2 (d、J = 7 . 8 H z、2 H)、8 . 3 1 (d、J = 8 . 1 H z、1 H)、8 . 2 6 (d、J = 8 . 1 H z、1 H)、7 . 9 7 (t、J = 7 . 8 H z、2 H)、7 . 7 5 (t、J = 7 . 8 H z、2 H)、7 . 7 1 (d、J = 2 . 4 H z、1 H)、7 . 3 5 (d d、J = 9 . 0、2 . 4 H z、1 H)、7 . 2 2 (d、J = 9 . 0 H z、1 H)、6 . 1 2 ~ 6 . 1 7 (m、1 H)、5 . 7 6 ~ 5 . 8 2 (m、1 H)、4 . 8 7 (s、2 H)、4 . 6 3 (t、J = 1 5 . 6 H z、2 H)、4 . 5 9 (s、2 H)、4 . 3 5 (t、J = 7 . 5 H z、1 H)、3 . 8 2 (s、3 H)、2 . 9 2 ~ 3 . 1 0 (m、2 H)、2 . 5 6 ~ 2 . 6 8 (m、1 H)、1 . 3 5 ~ 2 . 2 5 (m、3 6 H)。

【 0 0 4 8 】

実施例 8

図 8 は、5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートの調製のための合成スキームである。

【 0 0 4 9 】

5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート。5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b ,

d]チオフエン-5-イウムクロリド(40.0g、59.2mmol)及びN,N,N-トリメチル-1-フェニルメタンアミニウム1,1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホネート(23.6g、62.2mmol)を、ジクロロメタン(300mL)及び水(300mL)中に溶解し、室温で一晩攪拌した。層を分離し、有機相を水(7×250mL)で洗浄し、半分の体積まで濃縮し、メチルtert-ブチルエーテル(1.5L)中に沈殿させた。沈殿物を濾過し、メチルtert-ブチルエーテル(2×500mL)で洗浄し、乾燥させて、白色の固体として表題化合物(39.1g、76%)を得た。¹H NMR(300MHz、(CD₃)₂SO): 8.53(d、J=7.8Hz、2H)、8.34(d、J=8.1Hz、2H)、8.27(d、J=7.8Hz、2H)、7.97(t、J=7.5Hz、2H)、7.75(dt、J=7.8、2.7Hz、1H)、7.68(d、J=1.8Hz、1H)、7.38(dd、J=9.0、2.1Hz、1H)、7.23(d、J=9.0Hz、1H)、6.12(viss、1H)、5.77(viss、1H)、4.64(t、J=15.6Hz、2H)、4.60(s、2H)、4.25(d、J=7.2Hz、1H)、4.05~4.21(m、2H)、3.82(s、3H)、3.36~3.51(m、2H)、2.14~2.20(m、1H)、1.38~2.04(m、17H)。

【0050】

実施例9

概して、ポリマー分子量を、開始剤末端基とPAG単位の炭素のうちの1個との統合により2秒間の緩和遅延で動作するVarian300 Megahertz NMR分光計で得られた¹³C NMRスペクトルから決定した。

【0051】

図9は、5-(4-メトキシ-3-(4-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-1-(2-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-2-オキソエトキシ)-1,4-ジオキソブタン-2-イル)フェニル)-ジベンゾチオフエニウム1,1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートのホモポリマーの調製のための合成スキームである。

【0052】

5-(4-メトキシ-3-(4-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-1-(2-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-2-オキソエトキシ)-1,4-ジオキソブタン-2-イル)フェニル)-ジベンゾチオフエニウム1,1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートのホモポリマー。5-(4-メトキシ-3-(4-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-1-(2-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-2-オキソエトキシ)-1,4-ジオキソブタン-2-イル)フェニル)-ジベンゾチオフエニウム1,1-ジフルオロ-2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホネート(10.0g、10.2mmol)を、乳酸エチル/ガンマ-ブチロラクトン(3/7 v/v、15.0g)中に溶解した。開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(1.00g)を、アセトニトリル/テトラヒドロフラン(2/1 v/v、1.00g)中に溶解した。モノマー及び開始剤溶液を、80℃まで予熱したフラスコに4時間にわたって滴加し、続いて開始剤を追加した。反応混合物を2時間攪拌し、室温まで冷却し、メタノール(17g)で希釈し、ジイソプロピルエーテル(800g)中に沈殿させた。ポリマーを濾過し、乾燥させて、白色の固体として表題化合物(8.00g、80%、重量平均分子量3972)を得た。

【0053】

実施例10

図10は、5-(4-メトキシ-3-(4-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-1-(2-(2-メチルアダマンタン-2-イル)オキシ)-2-オキソエトキシ)-1,4-ジオキソブタン-2-イル)フェニル)-5H-ジベンゾ[*b*,*d*]チオフエン-5-イウム1

、1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) アセトキシ) エタンスルホネートのホモポリマーの調製のための合成スキームである。

【 0 0 5 4 】

5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1 , 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) アセトキシ) エタンスルホネートのホモポリマー。5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 1 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - 10
メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 1 , 4 - ジオキソブタン - 2 - イル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ) アセトキシ) エタンスルホネート (1 . 0 0 g 、 0 . 9 5 3 m m o l) を、乳酸エチル / ガンマ - ブチロラクトン (3 / 7 v / v 、 1 . 5 0 g) 中に溶解した。2 , 2 ' - アゾビス (2 . 4 - ジメチルバレロニトリル) (0 . 1 5 0 g) を、アセトニトリル / テトラヒドロフラン (2 / 1 v / v 、 0 . 1 5 0 g) 中に溶解した。モノマー及び開始剤溶液を、75 まで予熱したフラスコに滴加し、8 時間撹拌した。反応混合物を室温まで冷却し、アセトン (0 . 9 0 0 g) で希釈し、アセトン / ジイソプロピルエーテル (1 : 1 2 5 . 0 g) 由来の粘着性固体として沈殿させ、上清を移し、アセトン (2 . 4 0 g) 及びメタノール (0 . 5 0 0 g) 中に 20
再溶解し、ジイソプロピルエーテル (2 0 × 反応体積) 中に沈殿させた。ポリマーを濾過し、乾燥させて、白色の固体として表題化合物 (0 . 5 5 0 g 、 5 5 % 、 重量平均分子量 3 , 0 0 0 ダルトン) を得た。

【 0 0 5 5 】

実施例 1 1

図 1 1 は、5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートのホモポリマーの調製のための合成スキームである。 30

【 0 0 5 6 】

5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートのホモポリマー。5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - (((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - 40
ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート (1 5 . 0 g 、 1 7 . 3 m m o l) を、乳酸エチル / ガンマ - ブチロラクトン (3 / 7 v / v 、 6 0 . 0 g) 中に溶解した。2 , 2 ' - アゾビス (2 . 4 - ジメチルジメチルバレロニトリル) (2 . 2 5 g) を、アセトニトリル / テトラヒドロフラン (2 / 1 v / v 、 2 . 2 5 g) 中に溶解した。モノマー及び開始剤溶液を、90 まで予熱したフラスコに4 時間にわたって滴加した。反応混合物を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン (1 0 × 反応体積) 及びアセトン (5 × 反応体積) で希釈し、ジイソプロピルエーテル (2 0 0 0 g) 中に沈殿させた。ポリマーを濾過し、乾燥させて、表題化合物 (7 . 9 6 g 、 5 3 % 、 重量平均分子量 3 , 4 7 6 ダルトン) を白色の固体として得た。

【 0 0 5 7 】

実施例 1 2

10

20

30

40

50

図12は、5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートと5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 1 - (2 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル)フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ)アセトキシ)エタンスルホネートのコポリマーの調製のための合成スキームである。

【0058】

5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートと5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 1 - (2 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル)フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ)アセトキシ)エタンスルホネートのコポリマー。5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネート (3.00 g、8.25 mmol) 及び5 - (4 - メトキシ - 3 - (4 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 1 - (2 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 1, 4 - ジオキソブタン - 2 - イル)フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (2 - (メタクリロイルオキシ)アセトキシ)エタンスルホネート (7.00 g、6.67 mmol) を、乳酸エチル/ガンマ - ブチロラクトン (3/7 v/v、15.0 g) 中に溶解した。2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルジメチルバレロニトリル) (1.50 g) を、アセトニトリル/テトラヒドロフラン (2/1 v/v、1.50 g) 中に溶解した。モノマー及び開始剤溶液を、75 まで予熱したフラスコに4時間にわたって滴加した。反応混合物を室温まで冷却し、メタノール/ジイソプロピルエーテル (1:1、20 × 反応体積) 由来の粘着性固体として沈殿し、アセトン (20.0 mL) 及びメタノール (0.300 g) 中に再溶解し、ジイソプロピルエーテル/メタノール (19:1 v/v、2,000 mL) から再沈殿させ、濾過し、乾燥させて、白色の固体として表題化合物 (6.00 g、60%、重量平均分子量 2,500) を得た。

【0059】

実施例13

図13は、5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートと5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキシエトキシ) - 2 - オキシ - 1 - (2 - オキシテトラヒドロフラン - 3 - イル)エチル)フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネートのコポリマーの調製のための合成スキームである。

【0060】

5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ)エトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェン - 5 - イウム1, 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ)エタンスルホネート及び5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - ((1 R, 3 S, 5 r, 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル)オキシ) - 2 - オキシ

10

20

30

40

50

エトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートのコポリマー。 5 - (4 - (2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート (4 . 5 0 g 、 1 2 . 4 m m o l) 及び 5 - (4 - メトキシ - 3 - (2 - (2 - ((1 R , 3 S , 5 r , 7 r) - 2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) オキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 2 - オキソ - 1 - (2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) エチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート (1 0 . 5 g 、 1 2 . 1 m m o l) を、乳酸エチル / ガンマ - ブチロラクトン (3 / 7 v / v 、 6 0 . 0 g) 中に溶解した。 2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルジメチルバレロニトリル) (2 . 2 5 g) を、アセトニトリル / テトラヒドロフラン (2 / 1 v / v 、 2 . 2 5 g) 中に溶解した。モノマー及び開始剤溶液を、 7 5 まで予熱したフラスコに 4 時間にわたって滴加した。反応混合物を室温まで冷却し、テトラヒドロフラン (5 × 反応体積) 及びアセトン (5 × 反応体積) で希釈し、ジイソプロピルエーテル (2 0 × 反応体積) から沈殿させ、濾過し、乾燥させて、白色の固体として表題化合物 (1 1 . 0 g 、 7 3 % 、 重量平均分子量 2 , 7 0 0 ダルトン) を得た。

【 0 0 6 1 】

実施例 1 4

酸発生剤単位を有するテトラポリマーの調製。ヒール溶液を、 2 - フェニルプロパン - 2 - イルメタクリレート (0 . 3 9 g) 、 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルメタクリレート (0 . 3 3 g) 、 3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (0 . 5 7 g) 、 及び 5 - (4 - (2 - (1 - エチルシクロペンチルオキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート (0 . 3 1 g) を 1 2 . 8 1 g の乳酸エチル / ガンマ - ブチロラクトン (7 / 3 v / v) 中に溶解することにより作製した。供給溶液を、 2 - フェニルプロパン - 2 - イルメタクリレート (1 8 5 . 5 4 g 、 0 . 9 6 7 m o l) 、 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルメタクリレート (2 0 4 . 2 7 g 、 1 . 2 6 m o l) 、 3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (1 2 7 . 9 8 g 、 0 . 2 9 m o l) 、 及び 5 - (4 - (2 - (1 - エチルシクロペンチルオキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネート (8 1 . 5 g 、 0 . 1 3 2 m o l) を 6 0 6 g の乳酸エチル : ガンマ - ブチロラクトン (3 0 / 7 0 v / v) 中に溶解することにより調製した。開始剤溶液を、 6 5 . 9 6 g の開始剤 (2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)) を 6 6 g のアセトニトリル / テトラヒドロフラン (2 / 1 v / v) 中に溶解することにより調製した。重合を、水凝縮器及びフラスコ中の反応を監視するための温度計を装着した 2 L の 3 首丸底フラスコ中で行った。内容物を、オーバーヘッド攪拌器を用いて攪拌した。反応器にヒール溶液を充填し、内容物を 7 5 まで加熱した。供給溶液及び開始剤溶液を、シリンジポンプを用いて 4 時間にわたって反応器に供給した。次いで、内容物をさらに 2 時間攪拌し、これにより反応を、ヒドロキノン (2 . 0 g) を用いて反応停止処理した。内容物を室温まで冷却し、 1 0 × (重量) ジイソプロピルエーテル / メタノール 9 5 / 5 (w / w) から 2 回沈殿させた。得られたポリマーを 5 0 で 2 4 時間の各沈殿ステップ後に真空下で乾燥させて、 5 , 2 0 0 ダルトンの重量平均分子量、 1 . 5 の分散性、ならびに 3 6 . 0 モル % 、 4 7 . 5 モル % 、 1 1 . 0 モル % 、 及び 5 . 5 モル % の各モノマーのモノマー組成を有する 5 0 0 g のポリマーを得た。

【 0 0 6 2 】

実施例 15

酸発生剤単位を有するテトラポリマーの調製。5 - (4 - (2 - (1 - エチルシクロペンチルオキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートの代わりに、等モルの 5 - フェニル - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートを使用したことを除いては、実施例 14 のプロセスを繰り返した。得られたポリマーは、6 , 3 0 0 ダルトンの重量平均分子量、1 . 4 の分散性、ならびに 3 6 . 5 モル %、4 7 . 5 モル %、1 2 . 0 モル %、及び 5 モル % のそれぞれのモノマー含有量を有した。

【 0 0 6 3 】

実施例 16

酸発生剤単位を有するテトラポリマー (T B P P D B T S - F 2) の調製。5 - (4 - (2 - (1 - エチルシクロペンチルオキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートの代わりに、等モルの 5 - (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェン - 5 - イウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートを使用したことを除いては、実施例 14 のプロセスを繰り返した。得られたポリマーは、5 , 2 0 0 ダルトンの重量平均分子量、1 . 6 の分散性、ならびに 3 4 モル %、5 1 モル %、9 モル %、及び 6 モル % のそれぞれのモノマー含有量を有した。

【 0 0 6 4 】

実施例 17

酸発生剤単位を有するテトラポリマーの調製。5 - (4 - (2 - (1 - エチルシクロペンチルオキシ) - 2 - オキソエトキシ) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - 5 H - ジベンゾ [b , d] チオフェニウム 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - (メタクリロイルオキシ) エタンスルホネートの代わりに、等モル量の実施例 9 のモノマーを使用したことを除いては、実施例 14 のプロセスを繰り返した。得られたポリマーは、5 , 2 0 0 ダルトンの重量平均分子量、1 . 5 の分散性、ならびに 3 8 モル %、4 6 モル %、1 0 モル %、及び 6 モル % のそれぞれのモノマー含有量を有した。

【 0 0 6 5 】

実施例 18

酸発生剤単位を有しないターポリマーの調製。ヒール溶液を、2 - フェニルプロパン - 2 - イルメタクリレート (1 . 9 4 g)、2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルメタクリレート (1 . 7 g)、3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (2 . 8 1 g) を 7 2 g の乳酸エチル : ガンマ - ブチロラクトン (3 0 / 7 0 v / v) 中に溶解することにより作製した。供給溶液を、2 - フェニルプロパン - 2 - イルメタクリレート (3 3 . 0 8 g)、2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルメタクリレート (3 5 . 9 7 g)、3 , 5 - ビス (1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヒドロキシプロパン - 2 - イル) シクロヘキシルメタクリレート (2 3 . 9 1 g) を 9 4 g の乳酸エチル : ガンマ - ブチロラクトン (3 0 / 7 0 v / v) 中に溶解することにより調製した。開始剤溶液を、1 1 g の開始剤 (2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)) を 1 1 g のアセトニトリル / テトラヒドロフラン (2 / 1 v / v) 中に溶解することにより調製した。重合を、水凝縮器及びフラスコ中の反応を監視するための温度計を装着した 2 L の 3 首丸底フラスコ中で行った。内容物を、オーバーヘッド攪拌器を用いて攪拌した。反応器にヒール溶液を充填し、内容物を 7 5 °C まで加熱した。供給溶液及び開始剤溶液を、シリンジポンプを用いて 4 時間にわたって反応器に供給した。次いで、内容物をさらに 2 時間攪拌し、その後、反応を、ヒドロキノン (1 . 0 g) を用いて反応停止処理した。内容物を室温まで冷却し、1 0 × (重量) イソプロピルエーテル / メタノール 9 5 / 5 (w / w) から 2 回沈殿させた。得られたポリマーを 5 0 °C で 2 4 時間の各沈殿ステップ後に真空

10

20

30

40

50

下で乾燥させて、5,000ダルトンの重量平均分子量、1.5の分散性、ならびに43モル%、46モル%、及び11モル%のそれぞれのモノマー含有量を有する100gのポリマーを得た。

【0066】

実施例19

フォトレジスト組成物の調製及び処理。フォトレジスト組成物の調製で使用した非ポリマー光酸発生剤及び光破壊可能クエンチャー（集合的に「添加剤」）を表1に要約する。フォトレジスト組成物を表2に要約する。実施例19のポジティブトーンフォトレジスト組成物を、成分1、乳酸エチル中の実施例17のポリマーの5.33gの10重量%溶液；成分2、乳酸エチル中の添加剤A-1の10.373gの2重量%溶液；成分3、乳酸エチル中のテトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンの0.320gの0.5重量%溶液；成分4、乳酸エチル中の添加剤A-2の0.356gの2重量%溶液；成分5、乳酸エチル中のフッ素化界面活性剤（Omnova PF656）の0.107gの0.5重量%溶液；成分6、4.737gの乳酸エチル；及び成分7、8.775gの2-ヒドロキシイソブチル酸メチルエステルを合わせることにより調製した。調合したレジストを0.01マイクロメートル（ μm ）のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルタに通した。このようにして調製したレジストを、シリコンウエハ上にスピンコートし、ソフトベークして、担体溶媒を除去し、フォトマスクを通してEUV放射線に露光した。次いで、画像化されたレジスト層を110で60秒間ベークし、その後、水性アルカリ性組成物で現像した。

【0067】

10

20

【表 1】

表1

添加剤	構造
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	
A-5	
A-6	
A-7	

10

20

30

40

以下の表 2 について、成分 1 ～ 7 は、実施例 19 における記述に対応する。成分量を括弧内にグラム単位で表す。

【 0 0 6 9 】

【表 2】

表2

実施例	成分1 ポリマー	成分2 PAG/ ポリPAG	成分3 消光剤	成分4 PDQ	成分5 界面 活性剤	成分6 溶媒	成分7 溶媒
19 (C)	実施例17 [5.330]	A-1 [10.37]	[0.320]	A-2 [0.356]	[0.107]	[4.737]	[8.775]
20 (C)	実施例16 [9.378]	A-1 [14.79]	[0.563]	A-2 [0.626]	[0.188]	[9.826]	[14.63]
21 (C)	実施例15 [15.92]	—	[0.478]	—	[0.318]	[25.76]	[17.52]
22 (C)	実施例14 [55.4]	A-3 [94.24]	[13.30]	—	[1.109]	[48.17]	[87.75]
23 (C)	実施例18 [6.292]	A-4 [8.148]	[1.443]	—	[0.126]	[12.23]	[11.76]
24 (C)	実施例18 [7.283]	A-5 [13.31]	[0.954]*	—	[0.146]	[13.61]	[14.70]
25 (C)	実施例18 [6.458]	A-6 [17.47]	[0.846]*	—	[0.129]	[10.40]	[14.70]
26 (I)	実施例14 [8.850]	実施例9 [17.64]	[2.120]	—	[0.177]	[6.570]	[14.63]
27 (I)	実施例14 [5.272]	実施例9 [10.507]	[0.618]	A-7 [0.451]	[0.105]	[4.271]	[8.775]
28 (I)	実施例16 [5.700]	実施例9 [11.14]	[1.308]	—	[0.114]	[9.974]	[11.76]
29 (I)	実施例18 [5.700]	実施例9 [11.14]	[1.308]	—	[0.114]	[9.974]	[11.76]
30 (C)	実施例16 [7.980]	—	[0.239]	—	[0.160]	[19.861]	[11.76]

*トリイソプロパノールアミン

【 0 0 7 0 】

限界寸法均一性。限界寸法均一性 (C D U) は、全て最良露光 / 最良焦点で取られた、各視界 (F O V) につき 36 個のコンタクトホールを測定する 10 個の F O V に対して計算された 3 S i g m a (3 標準偏差) である。各データ点は、変動及びノイズを消去するために、各リソグラフィースロットで実行される標準 E U V フォトレジストに事前に正規化されている。表 3 及び 4 に提示される結果は、最低の (最良の) C D U 値が、50 ~ 100 モル % の光酸発生繰り返し単位を含むポリマーを有する発明実施例 26 及び 27 フォトレジストにより示されることを示す。これらの発明実施例は、50 モル % 未満の光酸発生繰り返し単位を有するポリマーを有し、非ポリマー結合光酸発生剤を有するか、または有しない比較実施例よりも性能が優れていた。表 3 及び 4 において、実施例 26 及び 27 の C D U を 1 に正規化し、「」で指定する。この実施例よりも性能が 0 ~ 15 % 劣っている比較実施例を「」で指定し、この実施例よりも性能が 15 ~ 35 % 劣っている比較実施例を「」で指定し、この実施例よりも性能が 35 % 超劣っている比較実施例を「」で指定する。表 3 において、「ポリ P A G」は、50 ~ 100 モル % の光酸発生繰り返し単位を含むポリマーを指し、「ポリマー結合 P A G」は、50 モル % 未満の量の光酸発生繰り返し単位を含むポリマーを指し、「遊離 P A G」は、非ポリマー結合光酸発生剤を指す。

【 0 0 7 1 】

【表 3】

表3

実施例	PAGの種類	CDU正規化
実施例26	ポリPAG+ポリマー結合PAG	◇
比較実施例19	ポリマー結合PAG+遊離PAG	■
比較実施例20	ポリマー結合PAG+遊離PAG	□
比較実施例21	ポリマー結合PAG	□
比較実施例22	ポリマー結合PAG+遊離PAG	■

【0072】

10

【表 4】

表4

実施例	PAGの種類	CDU正規化
実施例27	ポリPAG+ポリマー結合PAG	◇
比較実施例19	ポリマー結合PAG+遊離PAG	●
比較実施例20	ポリマー結合PAG+遊離PAG	■
比較実施例21	ポリマー結合PAG	■
比較実施例22	ポリマー結合PAG+遊離PAG	●

【0073】

20

コンタクトホール露光寛容度。露光寛容度% (EL%) を、1:1 ハーフピッチで30 nmのコンタクトホールについて100 nmの焦点深度(DoF) に制限した10% 限界寸法(CD) 境界を有する線量及び焦点(FEM) を通してCDデータから計算した。表5に提示される結果は、最大の(最良の)露光寛容度が、50モル%未満の光酸発生繰り返し単位を有するポリマーと組み合わせた50~100モル%の光酸発生繰り返し単位を含むポリマーを含有する発明実施例26により示されることを示す。この発明実施例は、50モル%未満の光酸発生繰り返し単位を有するポリマー及び非ポリマー結合光酸発生剤を有する比較実施例よりも性能が優れていた。表5において、実施例26の露光寛容度を1に正規化し、「」で指定する。この実施例よりも性能が010%劣っている比較実施例を「」で指定し、この実施例よりも性能が10~20%劣っている比較実施例を「」で指定し、この実施例よりも性能が20%超劣っている比較実施例を「」で指定する。

30

【0074】

【表 5】

表5

実施例	PAGの種類	CDU正規化
実施例26	ポリPAG+ポリマー結合PAG	◇
比較実施例19	ポリマー結合PAG+遊離PAG	■
比較実施例20	ポリマー結合PAG+遊離PAG	□
比較実施例22	ポリマー結合PAG+遊離PAG	■

40

【0075】

線幅粗度。LWR値を、800ボルト(V)の加速電圧、8.0ピコアンペア(pA)のプローブ電流で動作し、1.0デジタルズームで200Kx倍率を用いて、フレーム数を64に設定した、Hitachi 9380 CD-SEMを用いたトップダウン走査電子顕微鏡(SEM)により決定した。LWRを40 nmのステップで2 μmの線の長さ にわたって測定し、測定した領域の平均LWRとして報告した。表6に提示される結果は、最低の(最良の)LWR値が発明実施例28及び29により示されることを示す。表6において、実施例28及び29のLWRは、比較実施例よりも顕著な改善を示す。LWRが20~40%改善したものを「」で指定し、LWRが40%を超えて改善したものを

50

「 」で指定する。発明実施例 28 のフォトレジストは、50 ～ 100 モル % の光酸発生繰返し単位を含むポリマーの形態の光酸発生剤、及び 50 ～ 100 モル % の光酸発生繰返し単位を含むポリマーを含有する。発明実施例 29 のフォトレジスト組成物は、50 ～ 100 モル % の光酸発生繰返し単位を含むポリマーの形態の光酸発生剤を含有する。比較実施例 30 のフォトレジスト組成物は、50 モル % 未満の光酸発生繰返し単位を含むポリマーの形態の光酸発生剤を含有する。比較実施例 23、24、及び 25 のフォトレジスト組成物は、遊離光酸発生剤の形態の光酸発生剤を含有する。

【 0 0 7 6 】

【表 6】

表6

比較実施例	24nmでのLWR改善 (実施例28との比較)	24nmでのLWR改善 (実施例29との比較)
30	□	□
23	■	■
24	□	□
25	□	□

10

【 0 0 7 7 】

線及び空間露光寛容度。露光寛容度 % (EL %) 値を、1 : 1 のハーフピッチで 25 nm の線及び空間について 100 nm の焦点深度 (Dof) に制限した 10 % 限界寸法 (CD) 境界を有する線量及び焦点 (FEM) を通して CD データから計算した。表 7 に提示される結果は、最大の (最良の) 露光寛容度が発明実施例 28 により示されることを示す。改善された性能を「 」で印付け、同様の性能を「 」で指定し、劣った性能を

20

「▶」

で印付ける。

【 0 0 7 8 】

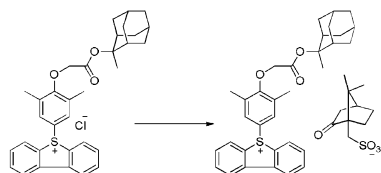
【表 7】

表7

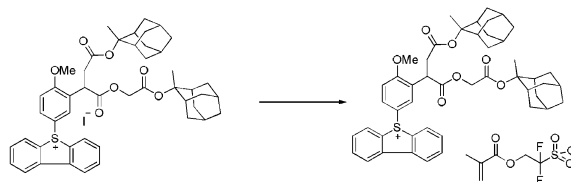
実施例	PAGの種類	EL
実施例28	ポリPAG+ポリマー結合PAG	◇
実施例29	ポリPAG	●
比較実施例23	遊離PAG	▶
比較実施例24	遊離PAG	▶
比較実施例25	遊離PAG	▶

30

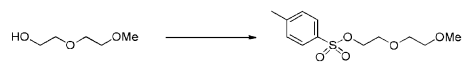
【図 1】



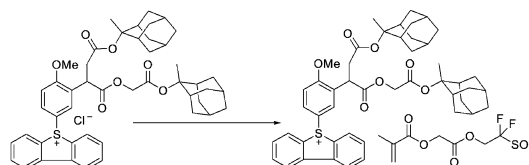
【図 6】



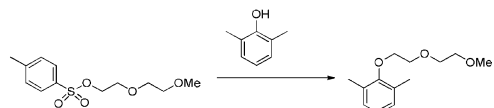
【図 2】



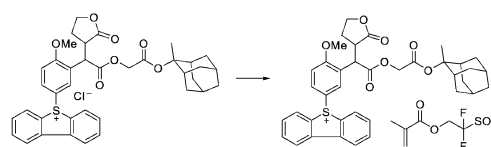
【図 7】



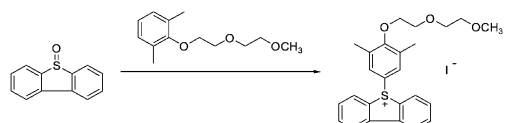
【図 3】



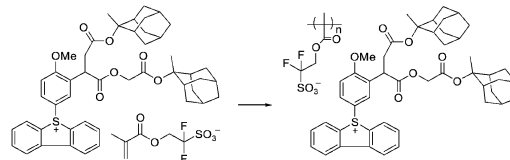
【図 8】



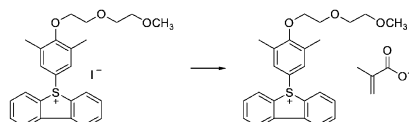
【図 4】



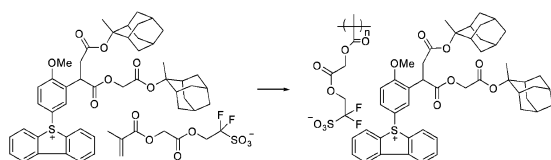
【図 9】



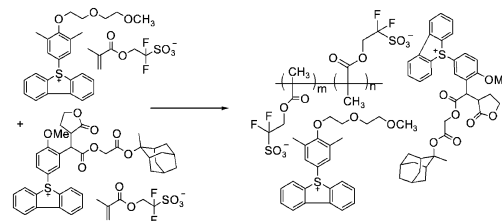
【図 5】



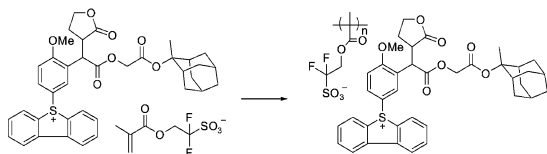
【図 10】



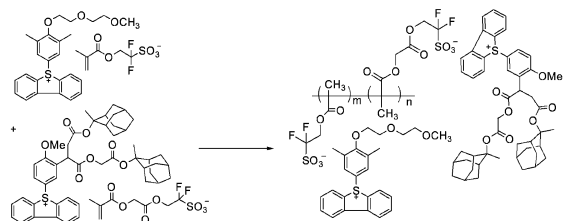
【図 13】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

- (72)発明者 ボール・ジェイ・ラボーム
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ヴィップル・ジェイン
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 スザンヌ・エム・コーリー
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ジェームズ・ダブリュ・サッカリー
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ジェームズ・エフ・キャメロン
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 エイミー・エム・クウォック
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 デイヴィット・エイ・ヴァレリー
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

審査官 高橋 純平

- (56)参考文献 特開2013-227466(JP,A)
特開2009-242789(JP,A)
特開2014-130222(JP,A)
特開2014-067029(JP,A)
特開2014-067030(JP,A)
特開2009-263487(JP,A)
特開2010-077404(JP,A)
国際公開第2013/111667(WO,A1)
特開2013-067777(JP,A)
特開2012-102323(JP,A)
特開2010-095643(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18