

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-38604

(P2015-38604A)

(43) 公開日 平成27年2月26日(2015.2.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO3F 7/039 (2006.01)</b>	GO3F 7/039 601	
<b>HO1L 21/027 (2006.01)</b>	HO1L 21/30 502R	

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2014-144245 (P2014-144245)	(71) 出願人	591016862
(22) 出願日	平成26年7月14日 (2014.7.14)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
(31) 優先権主張番号	13/943,007		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
(32) 優先日	平成25年7月16日 (2013.7.16)	(71) 出願人	502141050
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー
			アメリカ合衆国 ミシガン州 48674, ミッドランド, ダウ センター 2040
		(74) 代理人	110000589
			特許業務法人センダ国際特許事務所

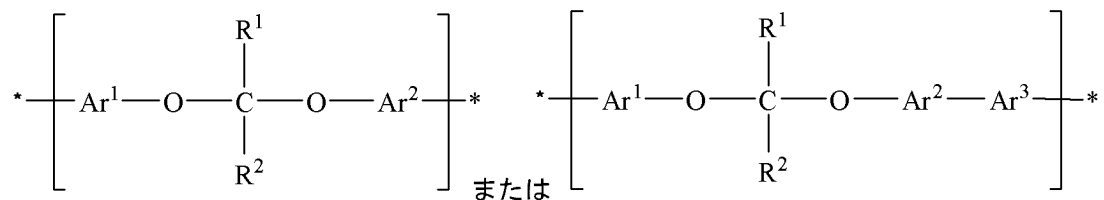
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物、コーティング基板、および電子デバイスを製造する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 化学増幅フォトレジストにおいて、入射放射線による露光および現像前ベークにおいてポリマー骨格の鎖切断を受けるポリマーを提供する

【解決手段】 下記の構造を有する複数の繰り返し単位を含むポリマー、ならびに光活性成分を含むフォトレジスト組成物。



10

(式中、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の各存在は独立して水素、非置換もしくは置換された C<sub>1-18</sub> 直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された C<sub>3-18</sub> シクロアルキル、非置換もしくは置換された C<sub>6-18</sub> アリール、または非置換もしくは置換された C<sub>3-18</sub> ヘテロアリールであり；R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は任意に互いに共有結合して、-R<sup>1</sup>-C-R<sup>2</sup>- を含む環を形成し；Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、および Ar<sup>3</sup> の各存在は独立して非置換もしくは置換された C<sub>6-18</sub> アリーレン、または非置換もしくは置換された C<sub>3-18</sub> ヘテロアリーレンである)

【選択図】 なし

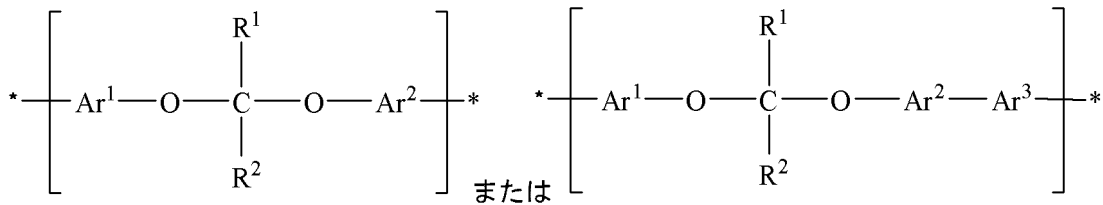
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

構造

## 【化 1】



10

(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  の各存在は独立して水素、非置換もしくは置換された  $\text{C}_{1-18}$  直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された  $\text{C}_{3-18}$  シクロアルキル、非置換もしくは置換された  $\text{C}_{6-18}$  アリール、または非置換もしくは置換された  $\text{C}_{3-18}$  ヘテロアリールであり； $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は任意に互いに共有結合して、 $-\text{R}^1 - \text{C} - \text{R}^2 -$  を含む環を形成し； $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、および  $\text{Ar}^3$  の各存在は独立して非置換もしくは置換された  $\text{C}_{6-18}$  アリーレン、または非置換もしくは置換された  $\text{C}_{3-18}$  ヘテロアリーレンである)

を有する複数の繰り返し単位を含むポリマー；ならびに

光酸発生剤、光塩基発生剤、光開始剤、およびそれらの組み合わせから選択される光活性成分

20

を含む、フォトレジスト組成物。

## 【請求項 2】

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、または  $\text{Ar}^3$  の少なくとも 1 つの存在が、ヒドロキシル、アセタール、ケタール、エステル、およびラクトンから選択される少なくとも 1 つの官能基で置換される、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 3】

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、または  $\text{Ar}^3$  の少なくとも 1 つの存在が、少なくとも 1 つのヒドロキシルで置換される、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 4】

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、または  $\text{Ar}^3$  の少なくとも 1 つの存在が、少なくとも 1 つの第三級エステルで置換される、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

30

## 【請求項 5】

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、および  $\text{Ar}^3$  の各存在が独立して 1, 3 - フェニレンまたは 1, 4 - フェニレンである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 6】

$\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  が互いに共有結合せずに、 $-\text{Ar}^1 - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{Ar}^2 -$  を含む環構造を形成する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 7】

$\text{R}^1$  の各存在が水素であり、

$\text{R}^2$  の各存在が非置換または置換されたフェニルである、

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

40

## 【請求項 8】

$\text{R}^1$  の各存在が水素であり、

$\text{R}^2$  の各存在がフェニル、ヒドロキシフェニル、オルト - メトキシフェニル、メタ - メトキシフェニル、またはパラ - メトキシフェニルである、

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 9】

(a) 表面上でパターン化される 1 つ以上の層を有する基板；および (b) パターン化される 1 つ以上の層の上の請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物の層を

50

含む、コーティング基板。

【請求項 10】

(a) 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物の層を基板に塗布する工程；(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に露光する工程；(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工程、および(d) レジストレリーフパターンを下層基板にエッチングする工程を含む、電子デバイスを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ポリアセタールおよびポリケタールを含むフォトレジスト組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ(メタクリレート)系およびポリ(ヒドロキシスチレン)系の化学的に増幅されたフォトレジストは、解像度、線幅粗度、および感度(RLSトレードオフ)のトレードオフトライアングルによって定義される性能限界に達している。配合を変化させることによって重要な特性の1つ(例えば感度)を改善する試みは、トライアングルの残っている特性の1つまたは両方(例えば線端粗度および解像度)を低下させることであるという実験的証拠が存在する。この効果は、極紫外線(EUV)および電子ビーム照射源を使用する

【0003】

ポリ(メタクリレート)系およびポリ(ヒドロキシスチレン)系の化学的に増幅されたフォトレジストに関連するRLSトレードオフを断ち切る1つの方法は、入射放射線による露光および現像前バークにおいてポリマー骨格の鎖切断を受けるポリマーを提供することである。

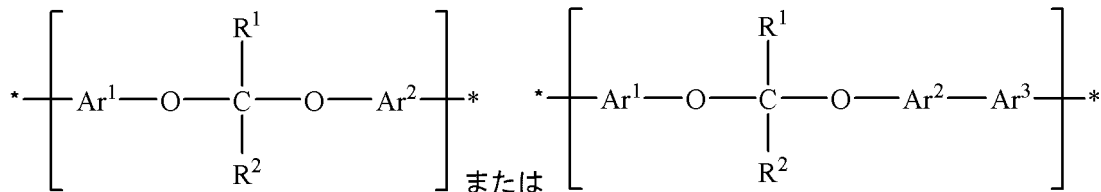
【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

一実施形態は、構造

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の各存在は独立して水素、非置換もしくは置換されたC<sub>1-18</sub>直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換されたC<sub>3-18</sub>シクロアルキル、非置換もしくは置換されたC<sub>6-18</sub>アリアル、または非置換もしくは置換されたC<sub>3-18</sub>ヘテロアリアルであり；R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は任意に互いに共有結合して、-R<sup>1</sup>-C-R<sup>2</sup>-を含む環を形成し；Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>およびAr<sup>3</sup>の各存在は独立して非置換もしくは置換されたC<sub>6-18</sub>アリーレン、または非置換もしくは置換されたC<sub>3-18</sub>ヘテロアリーレンである)を有する複数の繰り返し単位を含むポリマーと、光酸発生剤、光塩基発生剤、光開始剤、およびそれらの組合せから選択される光活性成分とを含むフォトレジスト組成物である。

【0005】

別の実施形態は、(a) 基板の表面上でパターン化される1つ以上の層を有する基板と、(b) パターン化される1つ以上の層の上のフォトレジスト組成物の層とを含む、コー

10

20

30

40

50

ティング基板である。

【0006】

別の実施形態は、(a) フォトレジスト組成物の層を基板に塗布する工程と、(b) フォトレジスト組成物の層を活性化放射線にパターン様に (patternwise) 露光する工程と、(c) 露光されたフォトレジスト組成物の層を現像してレジストリリーフ像を提供する工程と、(d) 下部の基板にレジストリリーフパターンをエッチングする工程と、を含む、電子デバイスを製造する方法である。

【0007】

これらおよび他の実施形態を以下に詳細に記載する。

【図面の簡単な説明】

10

【0008】

【図1】図1は、(a) 24ナノメートル限界寸法(CD)、 $E_{size} = 13.4 \text{ mJ/cm}^2$ 、線幅粗度(LWR) = 8.1ナノメートルでのフォトレジスト15；(b) 22ナノメートルCD、 $E_{size} = 26.4 \text{ mJ/cm}^2$ 、線幅粗度(LWR) = 5.7ナノメートルでのフォトレジスト16；および(c) 22ナノメートルCD、 $E_{size} = 19.6 \text{ mJ/cm}^2$ 、線幅粗度(LWR) = 8.6ナノメートルでのフォトレジスト14についての行間画像を示す。

【図2】図2は、フォトレジスト15についての線量(ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>で表す)の関数としてy軸における限界寸法(CD、マイクロメートル)対x軸における焦点(マイクロメートル)のプロットであり、24ナノメートル特徴をプリントしている。

20

【図3】図3は、フォトレジスト15についての線量(ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>で表す)の関数としてy軸におけるCD(マイクロメートル)対x軸における焦点(マイクロメートル)のプロットであり、26ナノメートル特徴をプリントしている。

【図4】図4は、フォトレジスト16についての線量(ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>で表す)の関数としてy軸におけるCD(マイクロメートル)対x軸における焦点(マイクロメートル)のプロットであり、22ナノメートル特徴をプリントしている。

【図5】図5は、フォトレジスト16についての線量(ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>で表す)の関数としてy軸におけるCD(マイクロメートル)対x軸における焦点(マイクロメートル)のプロットであり、26ナノメートル特徴をプリントしている。

30

【図6】図6は、フォトレジスト14についての線量(ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>で表す)の関数としてy軸におけるCD(マイクロメートル)対x軸における焦点(マイクロメートル)のプロットであり、22ナノメートル特徴をプリントしている。

【図7】図7は、フォトレジスト14についての線量(ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>で表す)の関数としてy軸におけるCD(マイクロメートル)対x軸における焦点(マイクロメートル)のプロットであり、24ナノメートル特徴をプリントしている。

【図8】図8は、y軸における5%増分(15.7 mJ/cm<sup>2</sup>、16.5 mJ/cm<sup>2</sup>、および17.3 mJ/cm<sup>2</sup>、下部から上部)およびx軸における50ナノメートル増分(50、100および150ナノメートル)における焦点での線量の関数として比較のメタクリレート系、光酸発生剤含有EUVフォトレジスト17における22ナノメートル特徴をプリントすることによって得た逆さまの画像を示す。中心の正方形は最適な焦点および最適な線量に対応する。

40

【図9】図9は、y軸における5%増分(25.2 mJ/cm<sup>2</sup>、26.4 mJ/cm<sup>2</sup>、および27.6 mJ/cm<sup>2</sup>、下部から上部)およびx軸における50ナノメートル増分(3100、3150および3200ナノメートル)における焦点での線量の関数として本発明のポリアセタール系、光酸発生剤含有EUVフォトレジスト16における22ナノメートル特徴をプリントすることによって得た逆さまの画像を示す。中心の正方形は最適な焦点および最適な線量に対応する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

50

本発明者らは、ポリマー骨格、および任意にポリマーに対して不安定な官能基ペンダント中で、酸に不安定なアセタールまたはケタール基を含有する芳香族ポリアセタールおよびポリケタールポリマーを調製した。入射放射線による露光および現像前ベーク (post-exposure bake、PEB) 時に、ポリマーは、任意の酸に不安定なペンダント基の切断と共にポリマー骨格の鎖切断を受ける。フォトレジスト組成物に利用される場合、ポリマーは、メタクリレートポリマー系フォトレジスト組成物と比較して優れた解像度、線幅粗度 (LWR)、およびプロセスウインドウを提供する。同時に、ポリマーは、それらをリソグラフィーに特に有用にする他の特性を示す。これらの特性は、高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) および高いリングパラメータおよび低い Ohnishi パラメータ (全て改良されたエッチ耐性に関連する)、フォトレジスト配合物に一般的な溶媒中の溶解度、ポリマー骨格熱安定性、ならびに脱保護および脱重合後の水性塩基性現像液中の溶解度を含む。

10

## 【0010】

この出願はポリマーを含むフォトレジスト組成物を記載している。ポリマー自体は、同時出願の米国特許出願番号第\_\_ [代理人整理番号 DOW007US] に記載されている。同時出願の米国特許出願番号第\_\_ [代理人整理番号 DOW0009US] はポリマーが調製されるモノマーを記載している。同時出願の米国特許出願番号第\_\_ [代理人整理番号 DOW0008US] はポリマーを調製する方法を記載している。

## 【0011】

本明細書で使用される場合、簡潔さのためおよび他に記載されていることを除いて、「アセタール」という用語は、「アセタール」および「ケタール」の総称であると理解され、「オリゴアセタール」という用語は、「オリゴアセタール」および「オリゴケタール」の総称であると理解され、「ポリアセタール」という用語は、「ポリアセタール」および「ポリケタール」の総称であると理解される。本明細書で使用される場合、「複数」という用語は、少なくとも3つを意味する。また、「ポリマー」という用語は、最低で3つの繰り返し単位を含むオリゴマーを包含すると理解される。所望の数の繰り返し単位はポリマーの意図する使用に依存する。例えば、ポリマーがフォトレジスト組成物に使用される場合、ポリマーは、少なくとも5つの繰り返し単位、特に5~200の繰り返し単位を含むことが好適であり得る。本明細書に使用される場合、「置換された」とは、ハロゲン (すなわち、F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、アミノ、チオール、カルボキシル、カルボキシレート、アミド、ニトリル、硫化物、二硫化物、ニトロ、 $C_{1-18}$  アルキル、 $C_{1-18}$  アルコキシ、 $C_{6-18}$  アリール、 $C_{6-18}$  アリールオキシ、 $C_{7-18}$  アルキルアリール、または  $C_{7-18}$  アルキルアリールオキシなどの少なくとも1つの置換基を含むことを意味する。本明細書の式に対して開示される任意の基または構造は、他に指定されない限り、このように置換されていてもよいことは理解される。また、「フッ素化された」とは、基に導入された1つ以上のフッ素原子を有することを意味する。例えば、 $C_{1-18}$  フルオロアルキル基が示される場合、フルオロアルキル基は、1つ以上のフッ素原子、例えば単一のフッ素原子、2つのフッ素原子 (例えば1,1-ジフルオロエチル基など)、3つのフッ素原子 (例えば2,2,2-トリフルオロエチル基など)、または炭素の各々の遊離価におけるフッ素原子 (例えば  $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、または  $-C_4F_9$  などの全フッ素置換された基) を含んでもよい。

20

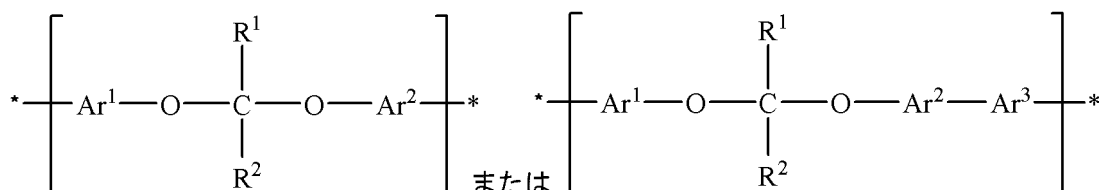
30

40

## 【0012】

一実施形態は、構造

## 【化2】



50

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  の各存在は独立して水素、非置換もしくは置換された  $C_{1-18}$  直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  シクロアルキル、非置換もしくは置換された  $C_{6-18}$  アリール、または非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  ヘテロアリールであり； $R^1$  および  $R^2$  は任意に互いに共有結合して、 $-R^1-C-R^2-$  を含む環を形成し； $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および  $Ar^3$  の各存在は独立して非置換もしくは置換された  $C_{6-18}$  アリーレン、または非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  ヘテロアリーレンである)

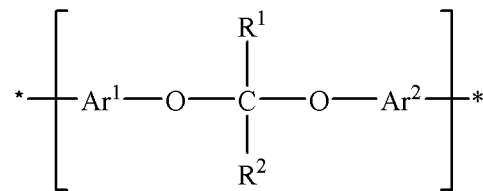
を有する複数の繰り返し単位を含むポリマーと、光酸発生剤、光塩基発生剤、光開始剤、およびそれらの組合せから選択される光活性成分とを含むフォトレジスト組成物である。

10

【0013】

ポリマーが構造

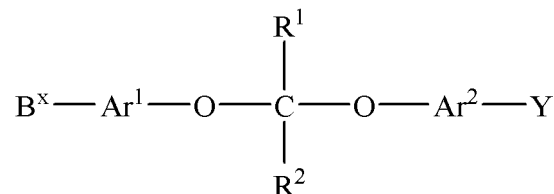
【化3】



を有する複数の繰り返し単位を含む場合、繰り返し単位は、構造

20

【化4】

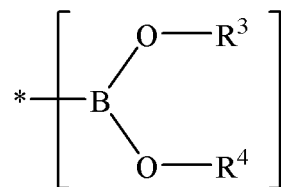


(式中、 $B^x$  はホウ素原子により  $Ar^1$  に結合したホウ素含有官能基であり； $Y$  はクロロ、プロモ、ヨード、トリフラート、メシラート、またはトシレートであり； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、および  $Ar^2$  は上記で定義した通りである)

30

を有する1つ以上のビス(アリール)アセタール化合物の Suzuki 重縮合によって形成され得る。 $B^x$  基の例としては  $-BF_3 \cdot M^+$  が挙げられ、 $M^+$  の各存在は独立してアルカリ金属カチオン、または非置換もしくは置換されたアンモニウムイオン； $-B(OH)_2$ ；および

【化5】



40

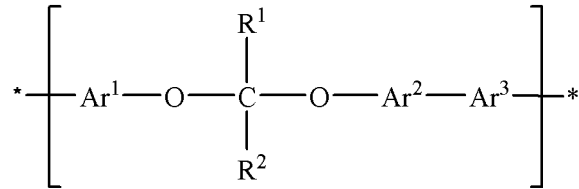
(式中、 $R^3$  および  $R^4$  は各々独立して  $C_{1-18}$  アルキル、 $C_{3-18}$  シクロアルキル、または  $C_{6-18}$  アリールであり； $R^3$  および  $R^4$  は任意に互いに共有結合して、 $-R^3-O-B-O-R^4-$  を含む環を形成する)

である。

【0014】

構造

【化6】



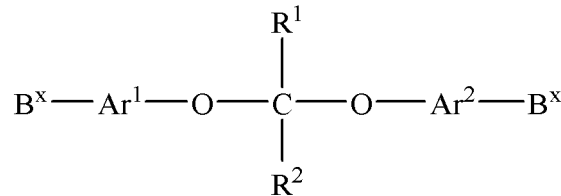
を有する複数の繰り返し単位を含むポリマーを形成する少なくとも2つの方法が存在する。

【0015】

10

第1の方法は、構造

【化7】



(式中、 $\text{B}^x$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ 、および $\text{Ar}^2$ は上記に定義された通りであり、 $\text{B}^x$ の各存在は独立して定義され、ビス(脱離基)アリーレンは構造

20

 $\text{Y} - \text{Ar}^3 - \text{Y}$ 

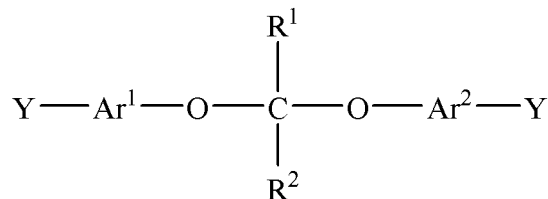
(式中、 $\text{Y}$ および $\text{Ar}^3$ は上記に定義され、 $\text{Y}$ の各存在は独立して定義される)を有する)

を有するビス(アリール)アセタール化合物のSuzuki重縮合を含む。

【0016】

第2の方法は、構造

【化8】



30

(式中、 $\text{Y}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Ar}^1$ 、および $\text{Ar}^2$ は上記に定義され、 $\text{Y}$ の各存在は独立して定義され、ビス(脱離基)アリーレンは構造

 $\text{B}^x - \text{Ar}^3 - \text{B}^x$ 

(式中、 $\text{B}^x$ および $\text{Ar}^3$ は上記に定義され、 $\text{B}^x$ の各存在は独立して定義される)を有する)

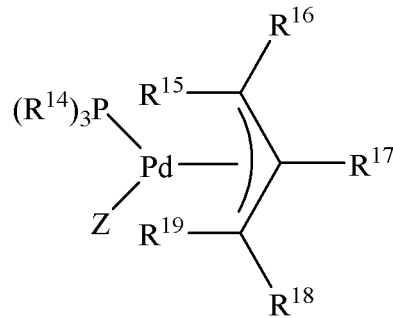
を有するビス(アリール)アセタール化合物のSuzuki重縮合を含む。

【0017】

40

Suzuki重縮合および得られるポリマーの概説は、Schluterら、Macromol. Rapid Commun. 2009、30、653およびJ. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2001、39、1533により発行されている。本発明者らは、重合のための特定の活性触媒が、構造

## 【化9】



10

(式中、 $R^{14}$ の各存在は独立して非置換もしくは置換された $C_{1-18}$ 直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された $C_{3-18}$ シクロアルキル、非置換もしくは置換された $C_{6-18}$ アリール、または非置換もしくは置換されたフェロセニルであり； $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ は独立して水素、 $C_{1-6}$ 直鎖もしくは分枝アルキル、 $C_{3-6}$ シクロアルキル、またはフェニルであり；Zは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ(-CN)、シアネート(-OCN)、イソシアネート(-NCO)、チオシアネート(-SCN)、イソチオシアネート(-NCS)、ニトロ(-NO<sub>2</sub>)、ニトリル(-ON=O)、アジド(-N=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>)、およびヒドロキシルからなる群から選択される)

を有するものを含むことを決定した。このような触媒を調製する方法はC. C. C. Johansson Seechurn、S. L. Parisel、およびT. J. Calacot、J. Org. Chem. 2011、76、7918-7932に記載されている。

20

## 【0018】

このポリマーの1つの利点は、それらの調製に使用されるSuzuki重縮合が、アセタール含有骨格が最後の工程で形成されるポリアセタール合成と不適合である官能基を許容することである。特に、このポリマーにおいて、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、または $Ar^3$ (存在する場合)の少なくとも1つの存在は、ヒドロキシル、アセタール、ケタール、エステルまたはラクトンなどの少なくとも1つの官能基と置換されてもよい。

## 【0019】

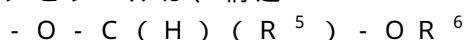
一部の実施形態において、ポリマーの繰り返し単位の少なくとも1つにおいて、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ および $Ar^3$ (存在する場合)の少なくとも1つは、ヒドロキシルで置換される。一部の実施形態において、ポリマー中の少なくとも10モルパーセントの繰り返し単位は少なくとも1つのヒドロキシルを含む。範囲内で、少なくとも1つのヒドロキシルを含むポリマー中の繰り返し単位のモルパーセントは最大40、60、80、90または95であってもよい。一部の実施形態において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および $Ar^3$ (存在する場合)の少なくとも1つは、少なくとも40モルパーセントの複数の繰り返し単位においてヒドロキシルで置換される。一部の実施形態において、40~99モルパーセントの複数の繰り返し単位において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および $Ar^3$ (存在する場合)の少なくとも1つはヒドロキシルで置換され、1~60モルパーセントの複

30

40

## 【0020】

アセタールは、構造



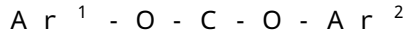
(式中、 $R^5$ および $R^6$ は独立して非置換もしくは置換された $C_{1-18}$ 直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された $C_{3-18}$ シクロアルキル、非置換もしくは置

50



換された  $C_{6-18}$  アリール、および非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  ヘテロアリールからなる群から選択され；任意に  $R^5$  または  $R^6$  はポリマー骨格に共有結合する（例えば、 $R^1$  もしくは  $R^2$  への結合、またはアセタールの酸素末端が既に結合されていない  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および  $Ar^3$  の1つへの結合により）

を有する一価アセタールであり得る。これらの実施形態において、アセタールは環構造の一部である。環構造は

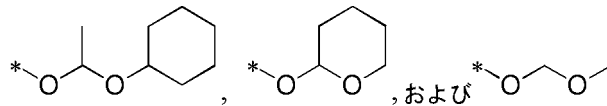


を含んでも、または含まなくてもよい。

【0021】

一部の実施形態において、 $R^5$  および  $R^6$  は互いに共有結合して環構造を形成する。構造  $-O-C(H)(R^5)-OR^6$  を有する一価アセタールの特定の例としては

【化10】

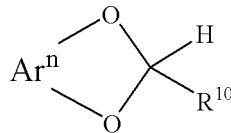


が挙げられる。

【0022】

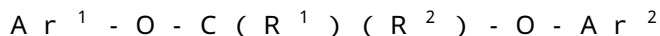
アセタールはまた、構造

【化11】



（式中、 $Ar^n$  は、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、もしくは  $Ar^3$ （存在する場合）、または  $Ar^1$  と  $Ar^2$  の組合せ（例えば、1つのアセタール酸素が  $Ar^1$  に直接結合され、他が  $Ar^2$  に直接結合される場合）または  $Ar^2$  と  $Ar^3$  の組合せであり； $R^{10}$  は、非置換もしくは置換された  $C_{1-18}$  直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  シクロアルキル、非置換もしくは置換された  $C_{6-18}$  アリール、および非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  ヘテロアリールからなる群から選択される）

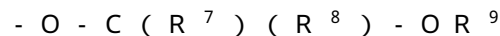
に示されるように、酸素原子を介して  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、または  $Ar^3$  に結合される二価環状アセタールであり得る。一部の実施形態において、環状アセタールは



を含む環構造の部分である。他の実施形態において、環状アセタールはこのような環構造の部分ではない。

【0023】

ケタールは、構造



（式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、および  $R^9$  は独立して非置換もしくは置換された  $C_{1-18}$  直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  シクロアルキル、非置換もしくは置換された  $C_{6-18}$  アリール、および非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  ヘテロアリールからなる群から選択される）

を有する一価ケタールであってもよい。任意に  $R^7$ 、 $R^8$ 、または  $R^9$  は共有結合してポリマー骨格を形成するのでアセタールは環構造の部分である。

【0024】

ケタールはまた、構造

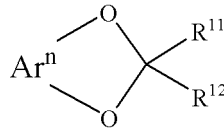
10

20

30

40

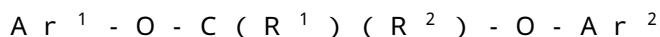
## 【化 1 2】



(式中、 $Ar^n$ は、 $Ar^1$ もしくは $Ar^2$ 、または $Ar^1$ と $Ar^2$ の組合せであり(例えば、1つのケタール酸素が $Ar^1$ に直接結合され、他が $Ar^2$ に直接結合される場合) ;  $R^{11}$ および $R^{12}$ は独立して非置換もしくは置換された $C_{1-18}$ 直鎖もしくは分枝アルキル、非置換もしくは置換された $C_{3-18}$ シクロアルキル、非置換もしくは置換された $C_{6-18}$ アリール、および非置換もしくは置換された $C_3-C_{18}$ ヘテロアリールからなる群から選択される)

10

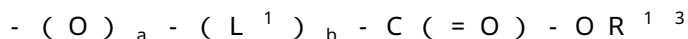
に示されるように、酸素原子を介して $Ar^1$ または $Ar^2$ に結合される環状ケタールであり得る。一部の実施形態において、環状ケタールは



を含む環構造の部分である。他の実施形態において、環状ケタールはこのような環構造の部分ではない。

## 【0025】

エステルは構造



(式中、 $a$ は0または1であり、 $b$ は0または1であり、但し、 $a$ が1である場合、 $b$ は1であり ;  $R^{13}$ は、非置換もしくは置換された $C_{1-20}$ 直鎖もしくは分枝アルキル(例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $t$ -ブチル、ジフェニルメチル、2-フェニルプロパン-2-イル、1,1-ジフェニルエタン-1-イル、トリフェニルメチル)、非置換もしくは置換された $C_{3-20}$ シクロアルキル(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキサン-1-イル、エチルシクロヘキサン-1-イル、1-ノルボルニル、1-アダマンチル、2-メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、1-アダマンチル、2-メチルアダマンタン-2-イル)、非置換もしくは置換された $C_{6-20}$ アリール(例えば、フェニル、1-ナフチル、および2-ナフチル)、および非置換もしくは置換された $C_{3-20}$ ヘテロアリール(例えば、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、2-ピリジル、3-ピリジル、および4-ピリジル)からなる群から選択され ;  $L^1$ は、非置換もしくは置換された $C_{1-20}$ 直鎖もしくは分枝アルキレン(例えば、メタン-1,1-ジイル(- $CH_2$ -)、エタン-1,2-ジイル(- $CH_2CH_2$ -)、エタン-1,1-ジイル(- $CH(CH_3)$ -)、プロパン-2,2-ジイル(- $C(CH_3)_2$ -))、非置換もしくは置換された $C_{3-20}$ シクロアルキレン(例えば、1,1-シクロペンタンジイル、1,2-シクロペンタンジイル、1,1-シクロヘキサンジイル、1,4-シクロヘキサンジイル)、非置換もしくは置換された $C_{6-20}$ アリーレン(例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,5-ナフチレン、2,6-ナフチレン)、および非置換もしくは置換された $C_{3-20}$ ヘテロアリーレン(例えば、イミダゾ-2,4-イレン、2,4-ピリジレン、2,5-ピリジレン)からなる群から選択される)

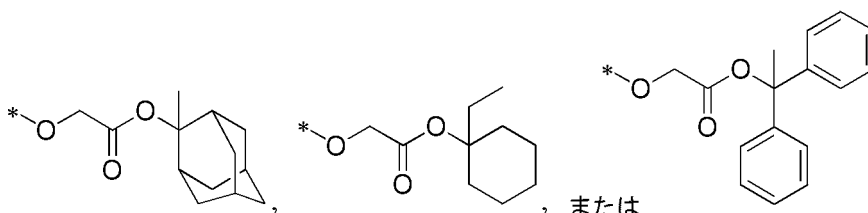
20

30

40

を有し得る。一部の実施形態において、 $R^{13}$ および $L^1$ は互いに共有結合してラク톤を形成する。一部の実施形態において、 $R^{13}$ は、第三炭素原子、例えば

## 【化 1 3】



, または

50

を介して、隣接するエステル酸素に結合する。

【0026】

あるいは、エステルは、構造

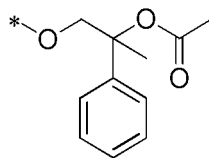


(式中、cは0または1であり、dは0または1であり、但し、cが1である場合、dは1であり；R<sup>14</sup>は、非置換もしくは置換されたC<sub>1-20</sub>直鎖もしくは分枝アルキル(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ジフェニルメチル、2-フェニルプロパン-2-イル、1,1-ジフェニルエタン-1-イル、およびトリフェニルメチル)、非置換もしくは置換されたC<sub>3-20</sub>シクロアルキル(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ノルボニル、1-アダマンチル、2-メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、2-メチルアダマンタン-2-イル)、非置換もしくは置換されたC<sub>6-20</sub>アリール(例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル)、および非置換もしくは置換されたC<sub>3-20</sub>ヘテロアリー

ル(例えば、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル)からなる群から選択され；L<sup>2</sup>は、非置換もしくは置換されたC<sub>1-20</sub>直鎖もしくは分枝アルキレン(例えば、メタン-1,1-ジイル(-CH<sub>2</sub>-)、エタン-1,2-ジイル(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、エタン-1,1-ジイル(-CH(CH<sub>3</sub>)-)、プロパン-2,2-ジイル(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)、2-メチルプロパン-1,2-ジイル(-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-)、ジフェニルメチレン(-C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-)、1-フェニルメタン-1,1-ジイル(-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-)、2-フェニルプロパン-1,2-ジイル(-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-)、1,1-ジフェニルエタン-1,2-ジイル(-CH<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-)、非置換もしくは置換されたC<sub>3-20</sub>シクロアルキレン(例えば、1,1-シクロペンタンジイル、1,2-シクロペンタンジイル、1,1-シクロヘキサンジイル、1,4-シクロヘキサンジイル、エチルシクロヘキサン-1,4-ジイル、4-メチルアダマンタン-1,4-ジイル)、非置換もしくは置換されたC<sub>6-20</sub>アリーレン(例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,4-ナフチレン、1,5-ナフチレン、2,6-ナフチレン)、および非置換もしくは置換されたC<sub>3-20</sub>ヘテロアリーレン(例えば、イミダゾ-2,4-イレン、2,4-ピリジレン、2,5-ピリジレン)からなる群から選択される)

を有し得る。一部の実施形態において、R<sup>14</sup>およびL<sup>2</sup>は互いに共有結合してラク톤を形成する。構造-(O)<sub>c</sub>-(L<sup>2</sup>)<sub>d</sub>-O-C(=O)-R<sup>14</sup>を有するエステルの特定の例は

【化14】

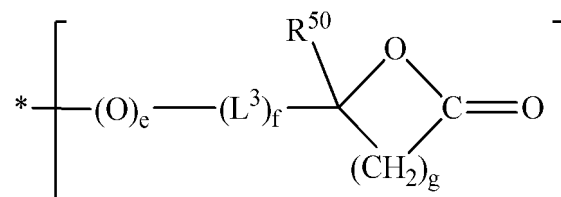


である。

【0027】

ラク톤は、構造

【化15】



(式中、eは0または1であり；fは0または1であり；gは1、2、3、または4(特に2)であり；R<sup>50</sup>は水素、非置換もしくは置換されたC<sub>1-18</sub>直鎖もしくは分枝

10

20

30

40

50

アルキル、非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  シクロアルキル、非置換もしくは置換された  $C_{6-18}$  アリール、または非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  ヘテロアリールであり；  $L^3$  は、非置換もしくは置換された  $C_{1-20}$  直鎖もしくは分枝アルキレン（例えば、非置換もしくは置換された  $C_{3-20}$  シクロアルキレン（例えば、1, 1 - シクロペンタンジイル、1, 2 - シクロペンタンジイル、1, 1 - シクロヘキサジイル、1, 4 - シクロヘキサジイル）、非置換もしくは置換された  $C_{6-20}$  アリーレン（例えば、1, 3 - フェニレン、1, 4 - フェニレン、1, 4 - ナフチレン、1, 5 - ナフチレン、2, 6 - ナフチレン）、および非置換もしくは置換された  $C_{3-20}$  ヘテロアリーレン（例えば、イミダゾ - 2, 4 - イレン、2, 4 - ピリジレン、2, 5 - ピリジレン）からなる群から選択さる）

を有し得る。

【0028】

一部の実施形態において、ポリマーの繰り返し単位の少なくとも1つにおいて、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  および  $Ar^3$ （存在する場合）の少なくとも1つはヒドロキシルで置換される。一部の実施形態において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および  $Ar^3$ （存在する場合）の少なくとも1つは複数の繰り返し単位の少なくとも40モルパーセントにおいてヒドロキシルで置換される。一部の実施形態において、複数の繰り返し単位の40～99モルパーセントにおいて、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および  $Ar^3$ （存在する場合）の少なくとも1つはヒドロキシルで置換され、複数の繰り返し単位の1～60モルパーセントにおいて、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  および  $Ar^3$  の少なくとも1つはアセタールまたはケタールで置換される。好ましいアセタールは  $-O-C(H)(R^5)-OR^6$  であり、 $R^5$  はメチルであり、 $R^6$  はシクロヘキシルである。一部の実施形態において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および  $Ar^3$  の各存在は独立して1, 3 - フェニレンまたは1, 4 - フェニレンである。

【0029】

断片化を促進するためにポリマーが酸に曝露される適用に使用される場合、ポリマーは、 $Ar^1$  と  $Ar^2$  環との間の酸に強い (acid-robust) 結合を排除することが好適であり得る。したがって、一部の実施形態において、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は、酸に強い結合を介して互いに共有結合せずに、 $-Ar^1-O-C-O-Ar^2-$  を含む環構造を形成する。

【0030】

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および  $Ar^3$  の特定の例としては、非置換もしくは置換された1, 2 - フェニレン、非置換または置換された1, 3 - フェニレン、非置換もしくは置換された1, 4 - フェニレン、非置換もしくは置換された4, 4' - ビフェニレン、非置換もしくは置換された4, 4'' - p - テルフェニレン、非置換もしくは置換された3, 3'' - p - テルフェニレン、非置換もしくは置換された4, 4'' - m - テルフェニレン、非置換もしくは置換された4, 4'' - p - テルフェニレン、非置換もしくは置換された4, 4'' - o - テルフェニレン、非置換もしくは置換された2, 2'' - o - テルフェニレン、非置換もしくは置換された1, 4 - ナフチレン、非置換もしくは置換された2, 7 - ナフチレン、非置換もしくは置換された2, 6 - ナフチレン、非置換もしくは置換された1, 5 - ナフチレン、非置換もしくは置換された2, 3 - ナフチレン、非置換もしくは置換された1, 7 - ナフチレン、非置換もしくは置換された1, 8 - ナフチレン、非置換もしくは置換されたイミダゾ - 2, 4 - イレン、2, 4 - ピリジレン、2, 5 - ピリジレン、非置換もしくは置換された1, 8 - アントラセニレン、非置換もしくは置換された9, 10 - アントラセニレン、非置換もしくは置換された2, 7 - フェナントレニレン、非置換もしくは置換された9, 10 - フェナントレニレン、非置換もしくは置換された3, 6 - フェナントレニレン、非置換もしくは置換された2, 7 - プレニレン、非置換もしくは置換された1, 6 - プレニレン、非置換もしくは置換された1, 8 - プレニレン、非置換もしくは置換された2, 5 - フラニレン、非置換もしくは置換された3, 4 - フラニレン、非置換もしくは置換された2, 3 - フラニレン、非置換もしくは置換された2, 5 - チオフラニレン、非置換もしくは置換された3, 4 - チオフラニレン、非置換もしくは置換

10

20

30

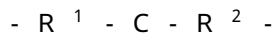
40

50

された 2, 3 - チオフラニレン、非置換もしくは置換された 2, 5 - オキサゾリレン、非置換もしくは置換された 2, 7 - フルオレニレン、非置換もしくは置換された 2, 5 - ベンゾフラニレン、非置換もしくは置換された 2, 7 - ベンゾフラニレン、非置換もしくは置換された 5, 7 - ベンゾフラニレン、非置換もしくは置換された 5, 7 - [ 1, 3 - ベンゾオキサゾール ]、非置換もしくは置換されたジチエノ [ 3, 2 - b : 2', 3' - d ] チオフェン、および非置換もしくは置換された 2, 7 - キサンテニレン ( x a n t h e n y l e n e ) が挙げられる。一部の実施形態において、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、および  $Ar^3$  (存在する場合) の各存在は独立して 1, 3 - フェニレンまたは 1, 4 - フェニレンである。

【0031】

ポリマー繰り返し単位において、 $R^1$  および  $R^2$  の各々は独立して水素、非置換もしくは置換された  $C_{1-18}$  直鎖もしくは分枝アルキル (例えば、メチル、エチル、1 - プロピル、2 - プロピル、1 - ブチル、2 - ブチル、1 - メチル - 2 - プロピル、ジフェニルメチル、2 - フェニルプロパン - 2 - イル、1, 1 - ジフェニルエタン - 1 - イル、およびトリフェニルメチル)、非置換もしくは置換された  $C_{3-20}$  シクロアルキル (例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、1 - ノルボルニル、1 - アダマンチル、2 - メチルピシクロ [ 2.2.1 ] ヘプタン - 2 - イル、2 - メチルアダマンタン - 2 - イル) ; 非置換もしくは置換された  $C_{6-18}$  アリール (例えば、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、アントラセニル)、または非置換もしくは置換された  $C_{3-18}$  ヘテロアリール (例えば、2 - イミダゾリル、4 - イミダゾリル、2 - ピリジル、3 - ピリジル、4 - ピリジル) であり ;  $R^1$  および  $R^2$  は任意に互いに共有結合して

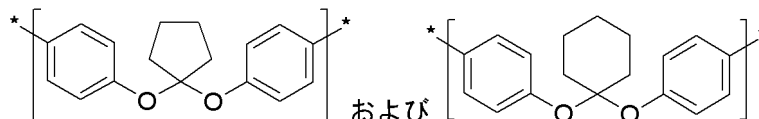


を含む環を形成する。

【0032】

一部の実施形態において、 $R^1$  および  $R^2$  の少なくとも 1 つは水素またはメチルである。一部の実施形態において、 $R^1$  は水素であり、 $R^2$  は、フェニル、ヒドロキシフェニル、オルト - メトキシフェニル、メタ - メトキシフェニル、およびパラ - メトキシフェニルから選択される。一部の実施形態において、 $R^1$  は水素であり、 $R^2$  は非置換もしくは置換されたフェニルである。 $R^2$  が置換されたフェニルである場合、それは、ヒドロキシ基、アセタール基、エステル基 (ラクトンを含む)、もしくはアセタール生成重縮合によるポリアセタール形成と不適合であるか、または望ましくないポリマー架橋を生じる他のこのような基で置換されてもよい。同時出願の明細書に記載されているように、本発明者らは、このような基が、ポリアセタールがビス (アリール) アセタールから合成される *Suzuki* 重縮合反応において許容されることを決定した。 $R^1$  および  $R^2$  が互いに共有結合して、 $-R^1-C-R^2-$  を含む環を形成する、ポリマー繰り返し単位の 2 つの特定の例は

【化 16】



である。

【0033】

一部の実施形態において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^2$ 、または  $Ar^3$  の少なくとも 1 つの存在は少なくとも 1 つのヒドロキシルで置換される。

【0034】

一部の実施形態において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、または  $Ar^3$  の少なくとも 1 つの存在は少なくとも 1 つの第三級エステルで置換される。エステル脱離基は、例えば、第三級アルキル基、第三級アリールアルキル基、または第三級ヘテロアリールアルキル基であってもよい。

10

20

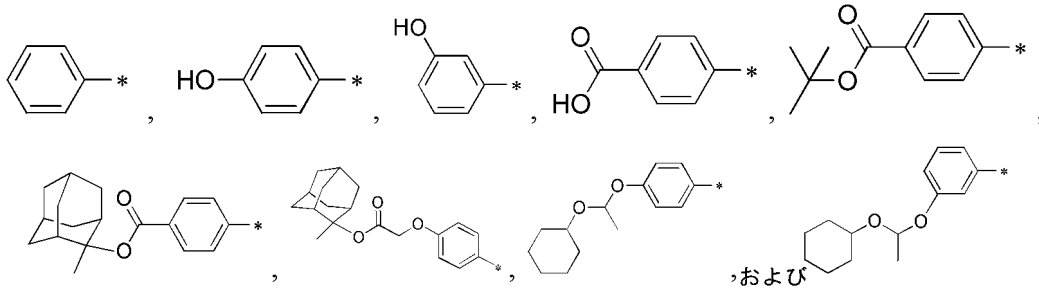
30

40

50

## 【0035】

一部の実施形態において、ポリマーは、末端基 - Ar<sup>4</sup> でエンドキャップされ、ここで、各 Ar<sup>4</sup> は独立して非置換もしくは置換された C<sub>6-18</sub> アリーレン、または非置換もしくは置換された C<sub>3-18</sub> ヘテロアリーレンである。Ar<sup>4</sup> の特定の例としては、



10

が挙げられる。

## 【0036】

一部の実施形態において、少なくとも1つのエンドキャッピング試薬は Ar<sup>4</sup> - X または Ar<sup>4</sup> - B<sup>x</sup> の形態であり、ここで、X および B<sup>x</sup> は上記に定義され、(1) ポリマーのハロゲンおよび/またはホウ素含有量を減少させる方法ならびに/あるいは(2) 溶解度および基質付着性を含むポリマー特性を調節する方法として重合反応の完了後に加えられる。一部の実施形態において、適切な量のエンドキャッピング試薬は最初のモノマー濃度に対して0.01~5当量、特に最初のモノマー濃度に対して0.1~0.3当量である。

20

## 【0037】

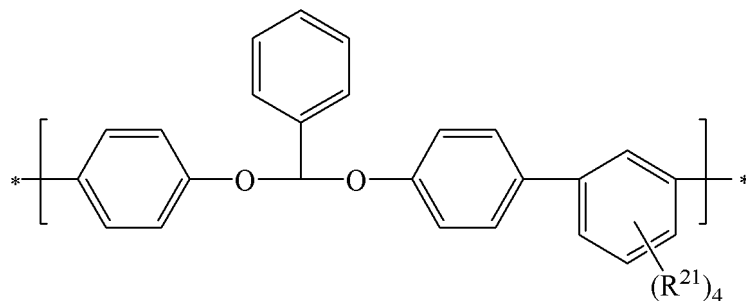
一部の実施形態において、少なくとも1つのエンドキャッピング試薬は Ar<sup>4</sup> - X または Ar<sup>4</sup> - B<sup>x</sup> の形態であり、ここで、X および B<sup>x</sup> は上記に定義され、(1) 分子量を限定する方法、(2) 最終ポリマーのハロゲンおよび/またはホウ素含有量を減少させる方法ならびに/あるいは(3) 溶解度および基質付着性を含む特定のポリマー特性を調節する方法として重合過程の開始または間に加えられる。適切な量のエンドキャッピング試薬は、モノマー反応性と比較してエンドキャッピング試薬の標的分子量および/または相対反応性に依存し、最初のモノマー濃度に対して0.0001~1当量の範囲である。

30

## 【0038】

一部の実施形態において、ポリマーは、構造

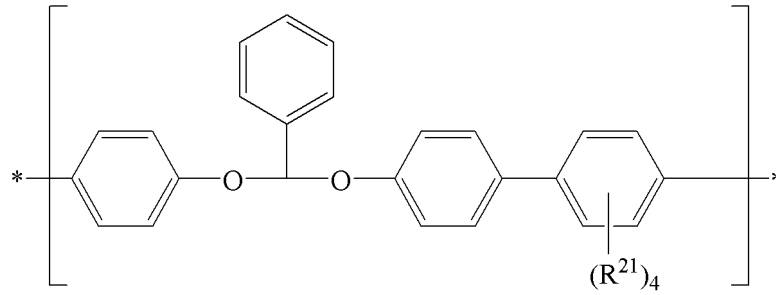
## 【化18】



40

(式中、R<sup>21</sup>の1つの存在はヒドロキシルであり、R<sup>21</sup>の他の3つの存在は水素であり；またはR<sup>21</sup>の2つの存在はヒドロキシルであり、R<sup>21</sup>の他の2つの存在は水素であり；またはR<sup>21</sup>の3つの存在はヒドロキシルであり、R<sup>21</sup>の他の存在は水素であり；またはR<sup>21</sup>の4つ全ての存在はヒドロキシルであり；またはヒドロキシルであるR<sup>21</sup>の前述の存在のいずれかは代わりにアセタールまたはエスエルであてもよい)；

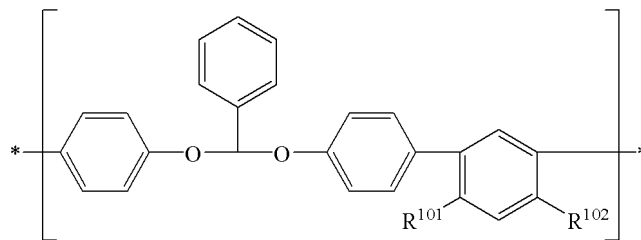
## 【化 19】



10

(式中、 $R^{21}$ の1つの存在はヒドロキシルであり、 $R^{21}$ の他の3つの存在は水素であり；または $R^{21}$ の2つの存在はヒドロキシルであり、 $R^{21}$ の他の2つの存在は水素であり；または $R^{21}$ の3つの存在はヒドロキシルであり、 $R^{21}$ の他の存在は水素であり； $R^{21}$ の4つ全ての存在はヒドロキシルであり；またはヒドロキシルである $R^{21}$ の前述の存在のいずれかは代わりにアセタールまたはエステルであってもよい)；

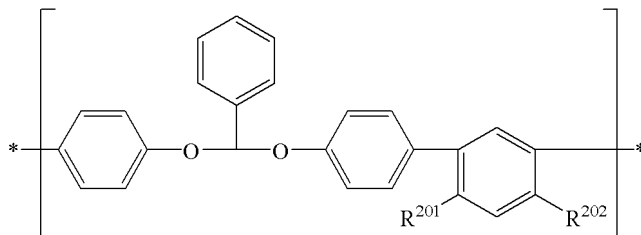
## 【化 20】



20

(式中、 $R^{101}$ は水素またはヒドロキシルであり、 $R^{101}$ が水素である場合、 $R^{102}$ はヒドロキシルであり、または $R^{101}$ がヒドロキシルである場合、 $R^{102}$ は水素である)；

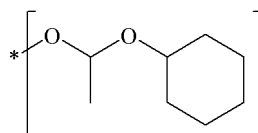
## 【化 21】



30

(式中、 $R^{201}$ は水素または $-OCHVE$ であり、 $R^{201}$ が水素である場合、 $R^{202}$ は $-OCHVE$ であり、または $R^{201}$ が $-OCHVE$ である場合、水素であり、ここで、 $-OCHVE$ は

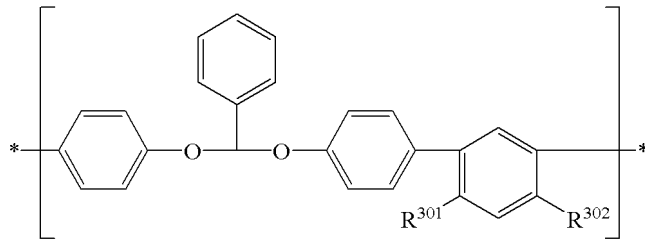
## 【化 22】



40

である)；

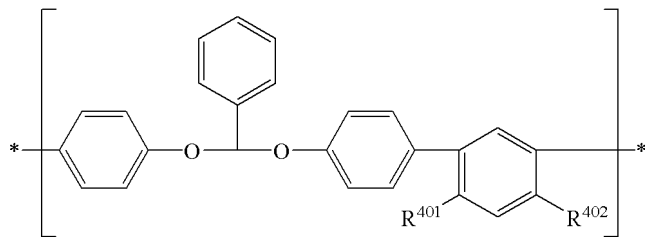
## 【化23】



(式中、 $R^{301}$  は  $-O-C(=O)-CH_3$  (酢酸塩) もしくは  $-OCHVE$  であり、 $R^{301}$  が  $-OC(=O)-CH_3$  (酢酸塩) である場合、 $R^{302}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{301}$  が  $-OCHVE$  である場合、 $-OC(=O)-CH_3$  (酢酸塩) である) ;

10

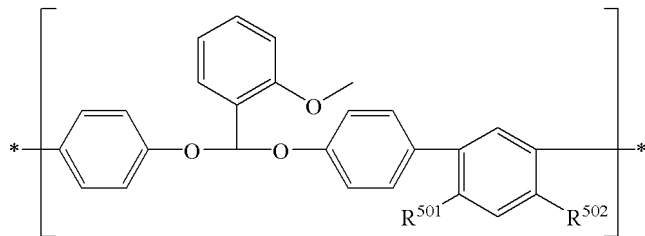
## 【化24】



(式中、 $R^{401}$  および  $R^{402}$  は各々独立してヒドロキシルまたは  $-OCHVE$  である) ;

20

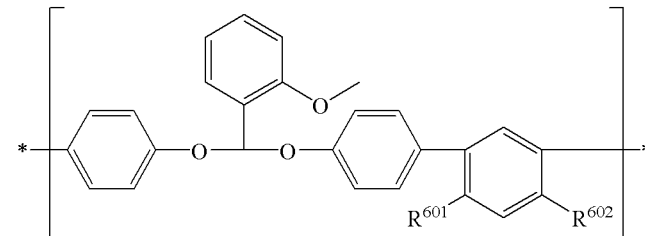
## 【化25】



(式中、 $R^{501}$  は水素またはヒドロキシルであり、 $R^{501}$  が水素である場合、 $R^{502}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{501}$  がヒドロキシルである場合、 $R^{502}$  は水素である) ;

30

## 【化26】

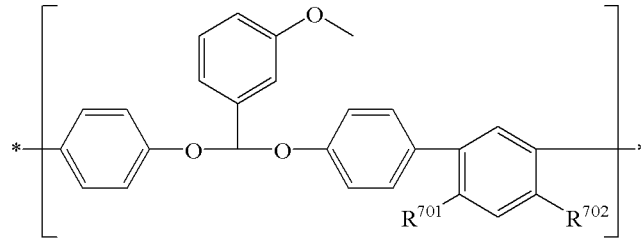


(式中、 $R^{601}$  は水素または  $-OCHVE$  であり、 $R^{601}$  が水素である場合、 $R^{602}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{601}$  が  $-OCHVE$  である場合、水素である) ;

40

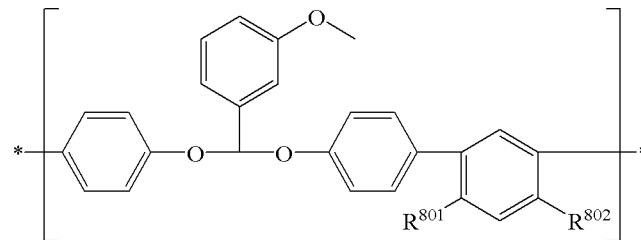


## 【化27】



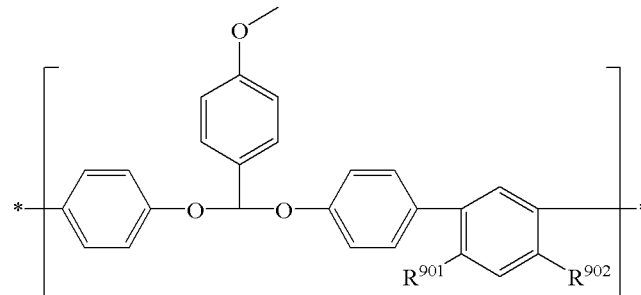
(式中、 $R^{701}$  は水素またはヒドロキシルであり、 $R^{701}$  が水素である場合、 $R^{702}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{701}$  がヒドロキシルである場合、 $R^{702}$  は水素である) ;

## 【化28】



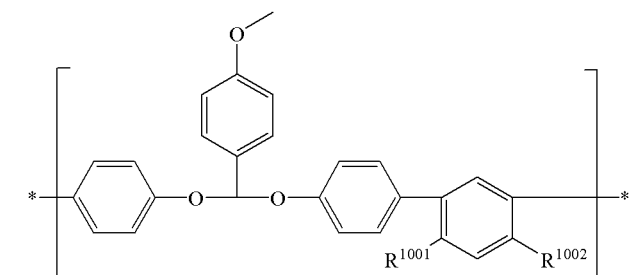
(式中、 $R^{801}$  は水素もしくは  $-OCHVE$  であり、 $R^{801}$  が水素である場合、 $R^{802}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{801}$  が  $-OCHVE$  である場合、水素である) ;

## 【化29】



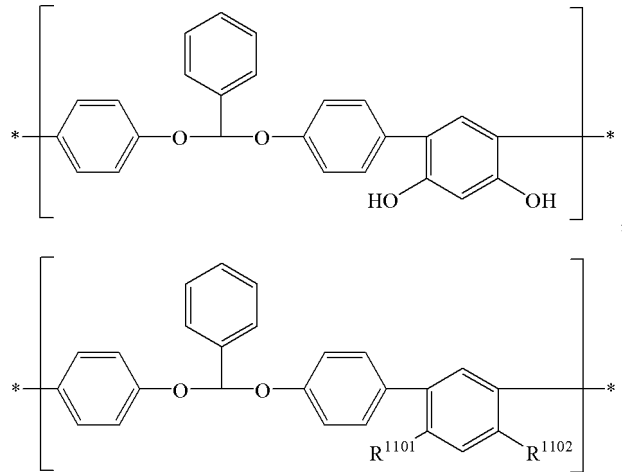
(式中、 $R^{901}$  は水素もしくはヒドロキシルであり、 $R^{901}$  が水素である場合、 $R^{902}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{901}$  がヒドロキシルである場合、 $R^{902}$  は水素である) ;

## 【化30】



(式中、 $R^{1001}$  は水素もしくは  $-OCHVE$  であり、 $R^{1001}$  が水素である場合、 $R^{1002}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{1001}$  が  $-OCHVE$  である場合、水素である) ;

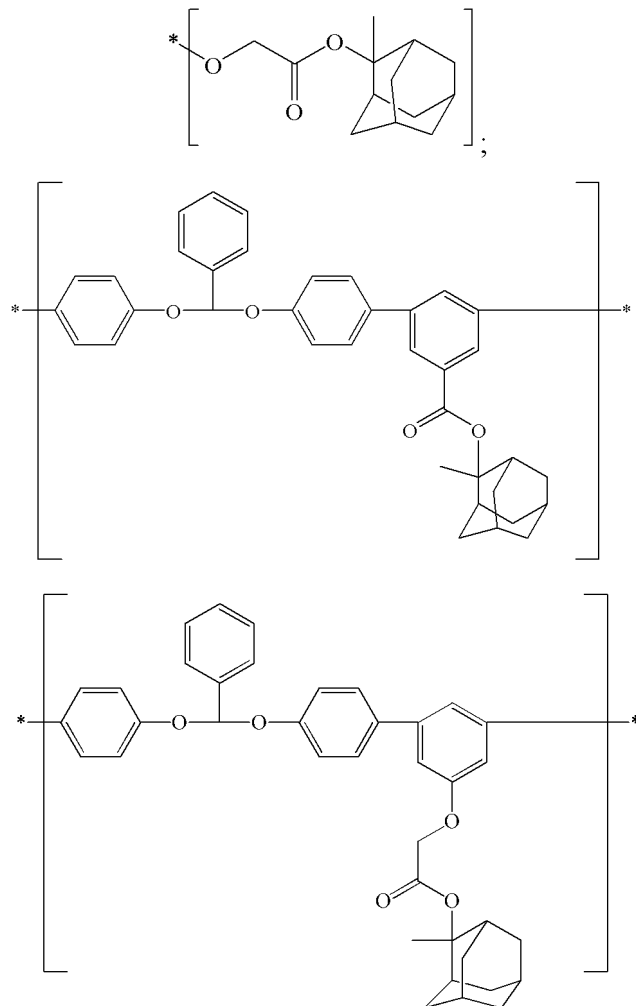
## 【化 3 1】



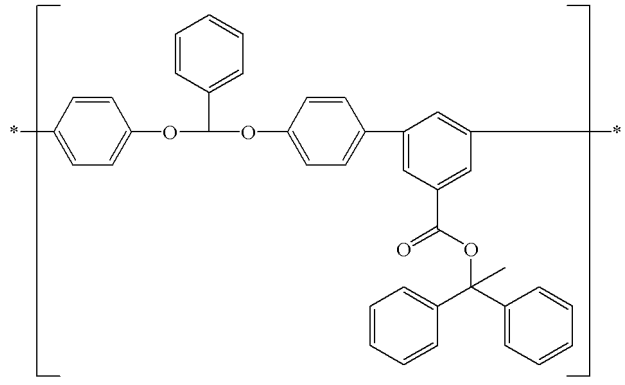
(式中、 $R^{1101}$  は水素または  $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$  であり、 $R^{1102}$  が水素である場合、 $R^{1101}$  は  $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$  であり、 $R^{1102}$  が  $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$  である場合、水素であり、ここで、 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$  は、

【化 3 2 - 1】

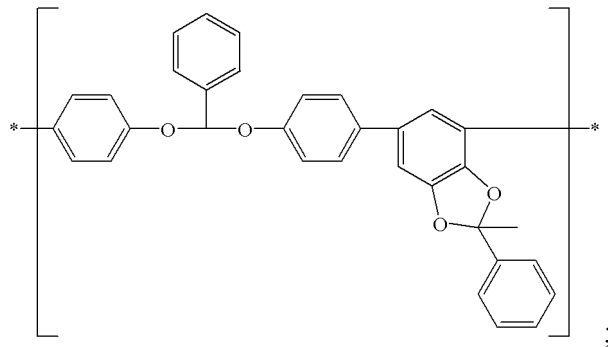
20



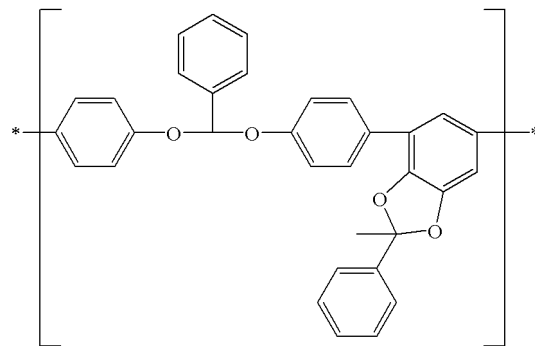
## 【化32-2】



10



20



30

である) ;

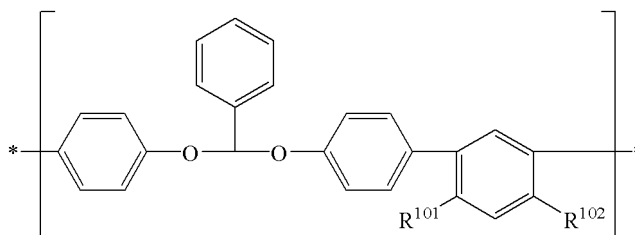
およびこれらの組合せを有する複数の繰り返し単位を含む。

## 【0039】

ポリマーの特定の例には、

構造

## 【化33】



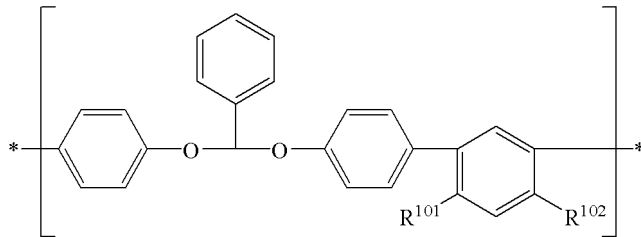
40

(式中、 $R^{101}$  は水素またはヒドロキシルであり、 $R^{101}$  が水素である場合、 $R^{102}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{101}$  がヒドロキシルである場合、 $R^{102}$  は水素である)

を有する繰り返し単位を含むポリマー；

構造

## 【化 3 4】

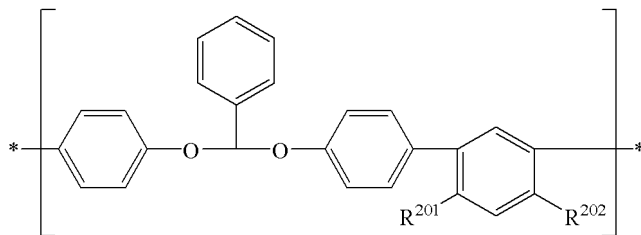


(式中、 $R^{101}$  は水素もしくはヒドロキシルであり、 $R^{101}$  が水素である場合、 $R^{102}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{101}$  がヒドロキシル (好ましくは全繰り返し単位の 40 ~ 99 モルパーセントの量) である場合、 $R^{102}$  は水素である)

を有する繰り返し単位を含むポリマー；

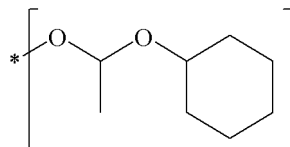
および構造

## 【化 3 5】



(式中、 $R^{201}$  は水素もしくは  $-OCHVE$  であり、 $R^{201}$  が水素である場合、 $R^{202}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{201}$  が  $-OCHVE$  である場合、水素であり、ここで、 $-OCHVE$  は

## 【化 3 6】

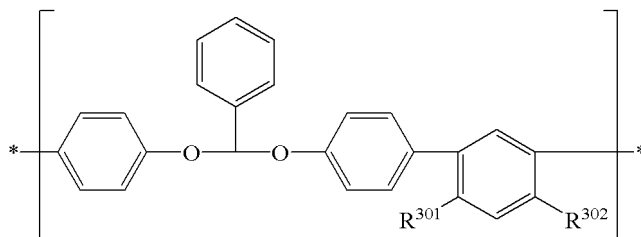


(好ましくは全繰り返し単位の 1 ~ 60 モルパーセントの量) である)

を有する繰り返し単位；

構造

## 【化 3 7】

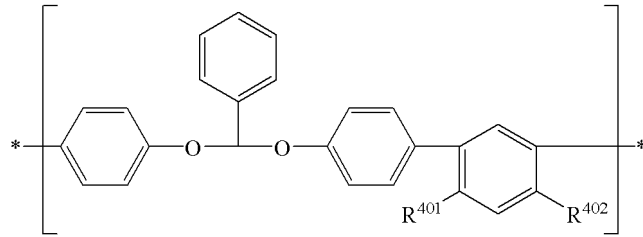


(式中、 $R^{301}$  は  $-O-C(=O)-CH_3$  (酢酸塩) もしくは  $-OCHVE$  であり、 $R^{301}$  が  $-OC(=O)-CH_3$  (酢酸塩) である場合、 $R^{302}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{301}$  が  $-OCHVE$  である場合、 $-OC(=O)-CH_3$  (酢酸塩) である)

を有する繰り返し単位を含むポリマー；

構造

## 【化 3 8】



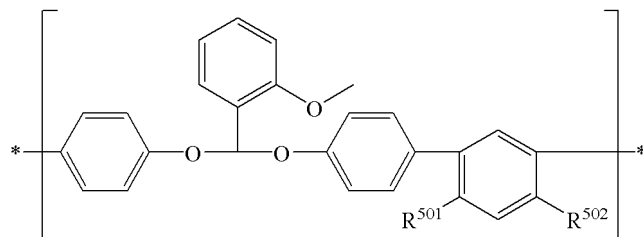
(式中、 $R^{401}$  および  $R^{402}$  は各々独立してヒドロキシルまたは  $-OCHVE$  である (好ましくは  $R^{401}$  および  $R^{402}$  の全モルの約 1 ~ 約 60 モルパーセントは  $-OCHVE$  であり、 $R^{401}$  および  $R^{402}$  の全モルの 40 ~ 99 モルパーセントはヒドロキシルである))

10

を有する繰り返し単位を含むポリマー；

構造

## 【化 3 9】



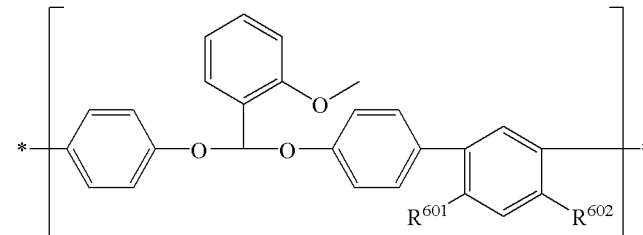
20

(式中、 $R^{501}$  は水素もしくはヒドロキシルであり、 $R^{501}$  が水素である場合、 $R^{502}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{501}$  がヒドロキシル (好ましくは全繰り返し単位の 40 ~ 99 モルパーセントの量) である場合、 $R^{502}$  は水素である)

を有する繰り返し単位を含むポリマー、

および構造

## 【化 4 0】



30

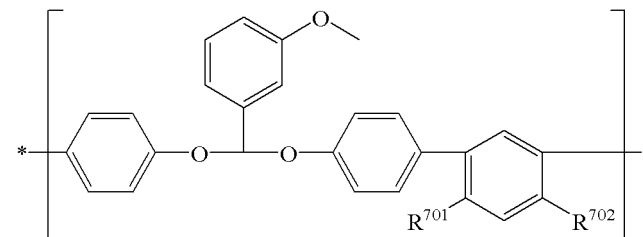
(式中、 $R^{601}$  は水素または  $-OCHVE$  であり、 $R^{601}$  が水素である場合、 $R^{602}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{601}$  が  $-OCHVE$  (好ましくは全繰り返し単位の 1 ~ 60 モルパーセントの量) である場合、水素である)

を有する繰り返し単位；

構造

40

## 【化 4 1】



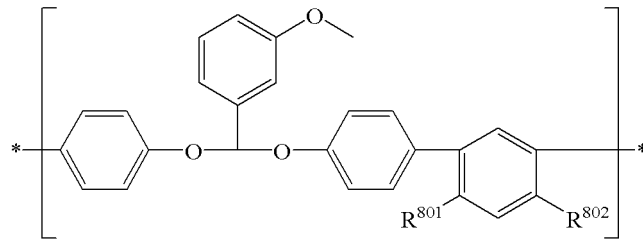
(式中、 $R^{701}$  は水素またはヒドロキシルであり、 $R^{701}$  が水素である場合、 $R^{702}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{701}$  がヒドロキシル (好ましくは全繰り返し単位

50

の 40 ~ 99 モルパーセントの量) である場合、 $R^{702}$  は水素である)  
を有する繰り返し単位を含むポリマー;

および構造

【化 4 2】



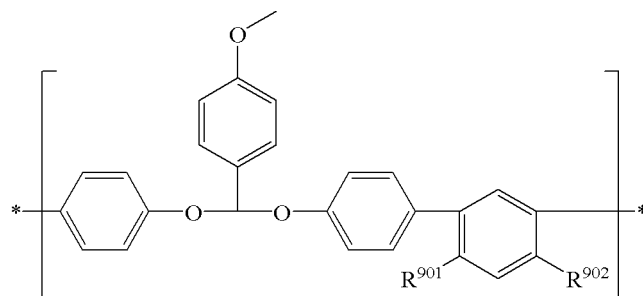
10

(式中、 $R^{801}$  は水素もしくは  $-OCHVE$  であり、 $R^{801}$  が水素である場合、 $R^{802}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{801}$  が  $-OCHVE$  (好ましくは全繰り返し単位の 1 ~ 60 モルパーセントの量) である場合、水素である)

を有する繰り返し単位;

構造

【化 4 3】



20

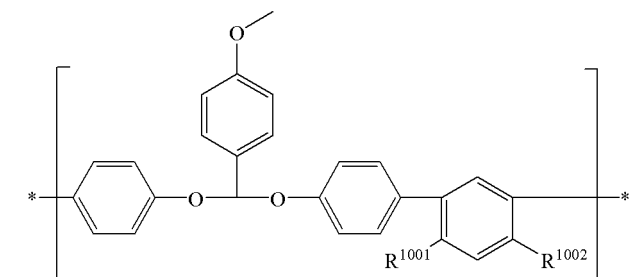
(式中、 $R^{901}$  は水素またはヒドロキシルであり、 $R^{901}$  が水素である場合、 $R^{902}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{901}$  がヒドロキシルである (好ましくは全繰り返し単位の 40 ~ 99 モルパーセントの量) 場合、 $R^{902}$  は水素である)

を有する繰り返し単位を含むポリマー、

および構造

30

【化 4 4】



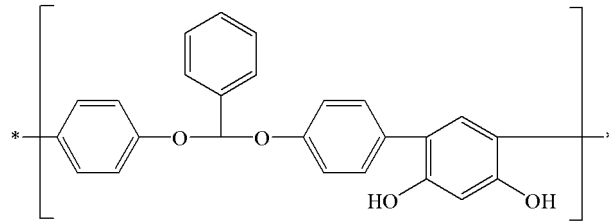
40

(式中、 $R^{1001}$  は水素もしくは  $-OCHVE$  であり、 $R^{1001}$  が水素である場合、 $R^{1002}$  は  $-OCHVE$  であり、または  $R^{1001}$  が  $-OCHVE$  (好ましくは全繰り返し単位の 1 ~ 60 モルパーセントの量) である場合、水素である)

を有する繰り返し単位;

構造

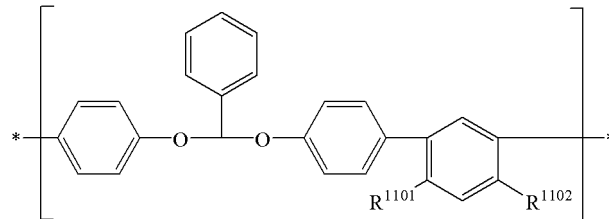
## 【化 4 5】



を有する繰り返し単位を含むポリマー、  
および構造

10

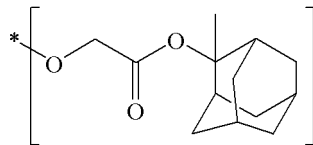
## 【化 4 6】



(式中、 $R^{1101}$  は水素もしくは  $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$  であり、 $R^{1102}$  が水素である場合、 $R^{1101}$  は  $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$  であり、または  $R^{1101}$  が  $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$  である場合、水素であり、ここで、 $-CH_2-C(=O)-O-Ad$  は

20

## 【化 4 7】

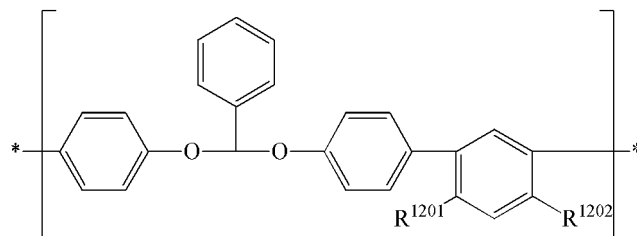


(式中、アダマンチル基はメチル置換された 2 位を介して結合する) である)  
を有する繰り返し単位；

30

構造

## 【化 4 8】

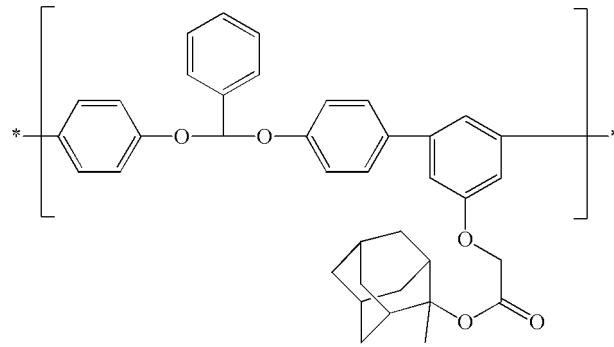


(式中、 $R^{1201}$  は水素もしくはヒドロキシであり、 $R^{1202}$  が水素である場合、 $R^{1201}$  はヒドロキシルであり、または  $R^{1201}$  がヒドロキシルである場合、 $R^{1202}$  は水素である)

40

を有する繰り返し単位を含むポリマー、  
および構造

【化 4 9】

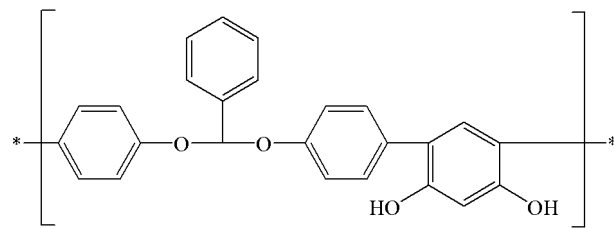


10

(式中、アダマンチル基はメチル置換された2位を介して結合する)  
を有する繰り返し単位；

構造

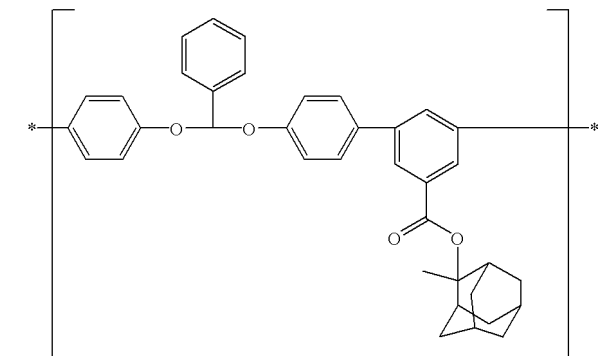
【化 5 0】



20

を有する繰り返し単位を含むポリマー、  
構造

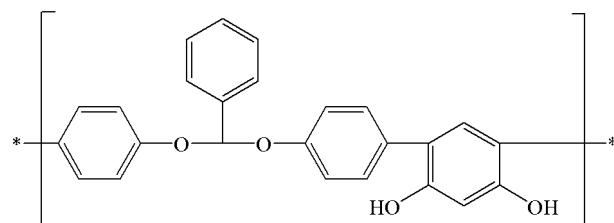
【化 5 1】



30

を有する繰り返し単位、  
構造

【化 5 2】

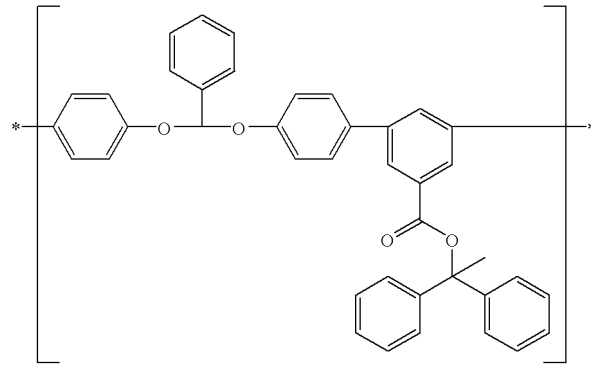


40

を有する繰り返し単位を含むポリマー、  
構造



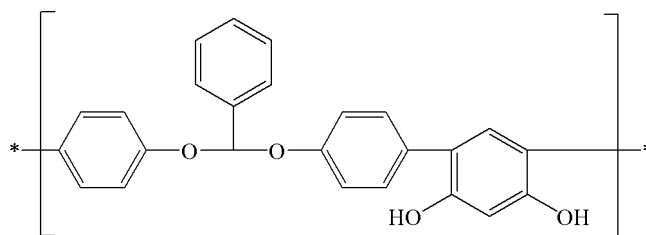
【化 5 3】



10

を有する繰り返し単位、  
および構造

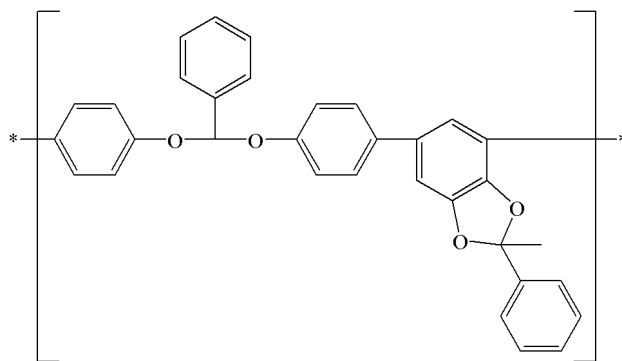
【化 5 4】



20

を有する繰り返し単位を含むポリマー；  
および構造

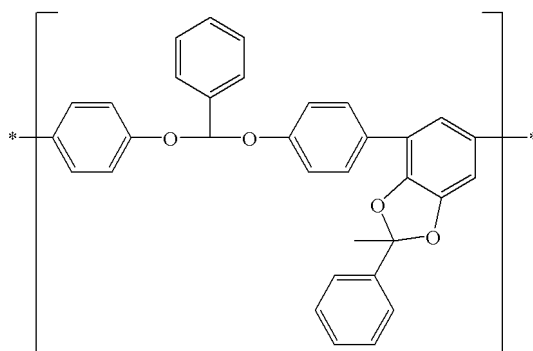
【化 5 5】



30

を有する繰り返し単位、  
および構造

【化 5 6】



40

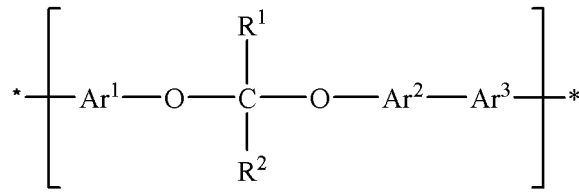
を有する繰り返し単位  
が含まれる。

50

## 【0040】

非常に特定の実施形態において、ポリマーは、以下の構造

## 【化57】



(式中、 $\text{Ar}^1$  および  $\text{Ar}^2$  の各存在は 1, 4 - フェニレンであり;  $\text{Ar}^3$  の各存在はヒドロキシル置換 1, 3 - フェニレンであり;  $\text{R}^1$  の各存在は水素であり;  $\text{R}^2$  の各存在はフェニル、ヒドロキシフェニル、オルト - メトキシフェニル、メタ - メトキシフェニル、またはパラ - メトキシフェニルである)

を有する複数の繰り返し単位を含む。

## 【0041】

ポリマーは、光酸発生剤、光塩基発生剤、光開始剤、結合した光酸発生剤との(メタ)アクリレート系ポリマー、ポリヒドロキシスチレン系ポリマー、およびそれらの組合せから選択される光活性成分をさらに含んでもよいフォトレジスト組成物に利用されてもよい。

## 【0042】

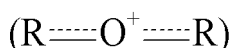
光酸発生剤には一般に、フォトレジストを調製する目的に適したこれらの光酸発生剤が含まれる。光酸発生剤としては、例えば、非イオン性オキシムおよび種々のオニウムイオン塩が挙げられる。オニウムイオンとしては、例えば、非置換および置換されたアンモニウムイオン、非置換および置換されたホスホニウムイオン、非置換および置換されたアルソニウムイオン、非置換および置換されたスチボニウムイオン、非置換および置換されたビスムトニウムイオン、非置換および置換されたオキシニウムイオン、非置換および置換されたスルホニウムイオン、非置換および置換されたセレノニウムイオン、非置換および置換されたテルロニウムイオン、非置換および置換されたフルオロニウムイオン、非置換および置換されたクロロニウムイオン、非置換および置換されたブロモニウムイオン、非置換および置換されたヨードニウムイオン、非置換および置換されたアミノジアゾニウムイオン(置換されたアジ化水素)、非置換および置換されたヒドロシアノニウムイオン(置換されたシアン化水素)、非置換および置換されたジアゼニウムイオン( $\text{R}_2\text{N} = \text{N}^+ \text{R}$ )、非置換および置換されたイミニウムイオン( $\text{R}_2\text{C} = \text{N}^+ \text{R}_2$ )、2つの二重結合置換基( $\text{R} = \text{N}^+ = \text{R}$ )を有する第四級アンモニウムイオン、ニトロニウムイオン( $\text{NO}_2^+$ )、ビス(トリアリールホスフィン(*triarylposphine*))イミニウムイオン( $(\text{Ar}_3\text{P})_2\text{N}^+$ )、1つの三重結合置換基( $\text{R} - \text{NH}^+$ )を有する非置換または置換された第三級アンモニウム、非置換および置換されたニトリリウムイオン( $\text{RC} = \text{NR}^+$ )、非置換および置換されたジアゾニウムイオン( $\text{N} = \text{N}^+ \text{R}$ )、2つの部分的二重結合置換基

## 【化58】



を有する第三級アンモニウムイオン、非置換および置換されたピリジニウムイオン、1つの三重結合置換基および1つの単結合置換基( $\text{R} - \text{N}^+ \text{R}$ )を有する第四級アンモニウムイオン、1つの三重結合置換基( $\text{R} - \text{O}^+$ )を有する第三級オキシニウムイオン、ニトロソニウムイオン( $\text{N} = \text{O}^+$ )、2つの部分的二重結合置換基

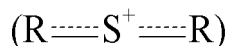
## 【化59】



を有する第三級オキシニウムイオン、ピリリウムイオン( $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$ )、1つの三重

結合置換基 ( R S<sup>+</sup> ) を有する第三級スルホニウムイオン、2つの部分的二重結合置換基

【化60】



を有する第三級スルホニウムイオン、およびチオニトロソニウムイオン ( N S<sup>+</sup> ) が挙げられる。

【0043】

一部の実施形態において、オニウムイオンは、非置換および置換されたジアリールヨードニウムイオン ( diaryliodonium ion )、ならびに非置換および置換されたトリアリールスルホニウムイオンから選択される。適切なオニウム塩の例は、Crivelloらによる米国特許第4,442,197号、Crivelloによる同第4,603,101号、およびZweifelらによる同第4,624,912号に見られ得る。

10

【0044】

適切な酸発生剤は、化学的に増幅されるフォトレジストの分野において知られており、例えば：オニウム塩、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、( p - tert - ブトキシフェニル ) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス ( p - tert - ブトキシフェニル ) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネート；ニトロベンジル誘導体、例えば、2 - ニトロベンジル - p - トルエンスルホネート、2,6 - ジニトロベンジル - p - トルエンスルホネート、および2,4 - ジニトロベンジル - p - トルエンスルホネート；スルホン酸エステル、例えば、1,2,3 - トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3 - トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、および1,2,3 - トリス ( p - トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン；ジアゾメタン誘導体、例えば、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス ( p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン；グリオキシム誘導体、例えば、ビス - O - ( p - トルエンスルホニル) - ジメチルグリオキシム、およびビス - O - ( n - ブタンスルホニル) - ジメチルグリオキシム；N - ヒドロキシミド化合物の硫酸エステル誘導体、例えば、N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル；およびハロゲン含有トリアジン化合物、例えば、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4,6 - ビス (トリクロロメチル) - 1,3,5 - トリアジン、および2 - (4 - メトキシナフチル) - 4,6 - ビス (トリクロロメチル) - 1,3,5 - トリアジンが含まれる。特定の例と共に適切な酸発生剤は、Hashimotoらによる米国特許第8,431,325号、37欄、11 ~ 47行および41 ~ 91欄にさらに記載されている。

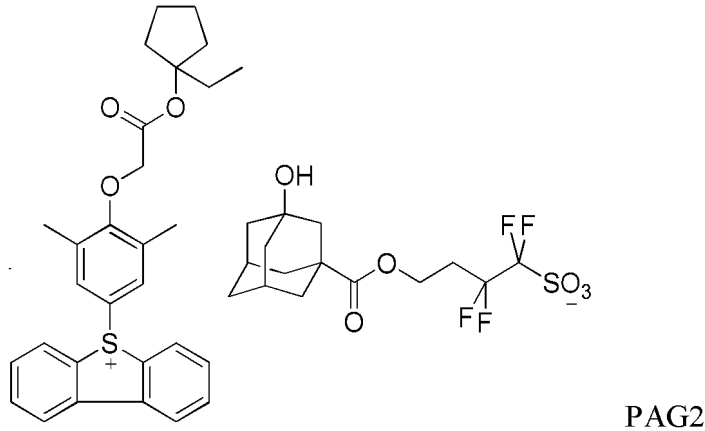
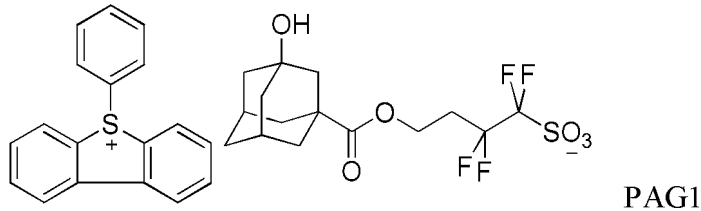
20

30

【0045】

2つの特異的PAGは以下のPAG1およびPAG2であり、その調製は2012年9月15日に出願された米国特許出願第61/701,588号に記載されている。

## 【化 6 1】



10

20

## 【0046】

他の適切なスルホネートPAGはスルホン化エステルおよびスルホニルオキシケトンを含む。ベンゾイントシラート、*t*-ブチルフェニル - ( *p*-トルエンスルホニルオキシ) - アセテートおよび *t*-ブチル - ( *p*-トルエンスルホニルオキシ) - アセテートを含む、適切なスルホネートPAGの開示について、*J. of Photopolymer Science and Technology*、4(3) : 337 - 340 (1991)を参照のこと。好ましいスルホネートPAGはまた、*Sintara* による米国特許第5,344,742号に開示されている。

## 【0047】

他の有用な酸発生剤には、ニトロベンジルエステルのファミリー、および *s*-トリアジン誘導体が含まれる。適切な *s*-トリアジン酸発生剤は、例えば、米国特許第4,189,323号に開示されている。

30

## 【0048】

ハロゲン化非イオン性光酸発生化合物はまた、例えば、1,1-ビス[*p*-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン(DDT) ; 1,1-ビス[*p*-メトキシフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン ; 1,2,5,6,9,10-ヘキサブROMシクロデカン ; 1,10-ジブROMデカン ; 1,1-ビス[*p*-クロロフェニル]-2,2-ジクロロエタン ; 4,4-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール(ケルセン) ; ヘキサクロロジメチルスルホネート ; 2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン ; *o,o*-ジエチル-*o*-(3,5,6トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオネート ; 1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン(hexachlorocyclohexane) ; N(1,1-ビス[*p*-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエチル)アセトアミド ; トリス[2,3-ジブROMプロピル]イソシアヌレート ; 2,2-ビス[*p*-クロロフェニル]-1,1-ジクロロエチレン ; トリス[トリクロロメチル]*s*-トリアジン ; およびそれらの異性体、類似体、相同体、および残留化合物などが好適である。適切な光酸発生剤はまた、欧州特許出願第0164248号および同第0232972号に開示されている。深紫外線露光に特に好ましい酸発生剤には、1,1-ビス(*p*-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン(DDT) ; 1,1-ビス(*p*-メトキシフェノール)-2,2,2-トリクロロエタン ; 1,1-ビス(クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール ; トリス(1,2,3-メタンスルホニ

40

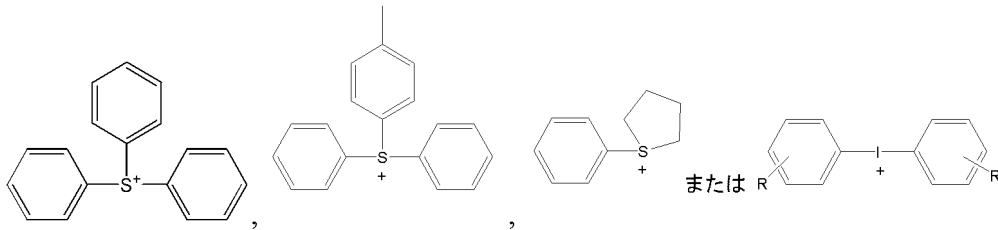
50

ル)ベンゼン; およびトリス(トリクロロメチル)トリアジンが含まれる。

【0049】

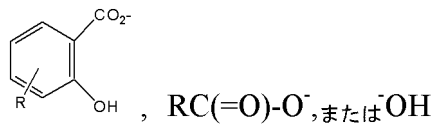
光酸発生剤にはさらに光分解性塩基が含まれる。光分解性塩基には、光分解性カチオン、および好ましくは、例えば $C_{1-20}$ カルボン酸などの弱( $pK_a > 2$ )酸のアニオンと対になる、PAGを調製するのに有用なものが含まれる。例示的なこのようなカルボン酸には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸、コハク酸、シクロヘキシルカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、および他のこのようなカルボン酸が含まれる。例示的な光分解性塩基には、カチオンがトリフェニルスルホニウムまたは以下のうちの1つである、以下の構造のカチオンとアニオンを組み合わせたものが含まれる:

【化62】



式中、Rは独立してH、 $C_{1-20}$ アルキル、 $C_{6-20}$ アリール、または $C_{6-20}$ アルキルアリールであり、アニオンは、

【化63】



式中、Rは独立してH、 $C_{1-20}$ アルキル、 $C_{1-20}$ アルコキシル、 $C_{6-20}$ アリール、または $C_{6-20}$ アルキルアリールである。

【0050】

フォトレジストには、例えば、2-ニトロベンジル基およびベンゾイン基などの非イオン性光分解性発色団に基づいたものを含む、光塩基発生剤が含まれ得る。例示的な光塩基発生剤はオルト-ニトロベンジルカルバメートである。

【0051】

フォトレジストには光開始剤が含まれ得る。光開始剤はフリーラジカルの生成によって架橋剤の重合を開始するためのフォトレジスト組成物に使用される。適切なフリーラジカル光開始剤には、例えば、アゾ化合物、硫黄含有化合物、金属塩および錯体、オキシム、アミン、多核化合物、有機カルボニル化合物および米国特許第4,343,885号、13欄、26行~17欄、18行に記載されているものなどのそれらの混合物; および9,10-アントラキノン; 1-クロロアントラキノン; 2-クロロアントラキノン; 2-メチルアントラキノン; 2-エチルアントラキノン; 2-tert-ブチルアントラキノン; オクタメチルアントラキノン; 1,4-ナフトキノン; 9,10-フェナントレンキノン; 1,2-ベンズアントラキノン; 2,3-ベンズアントラキノン; 2-メチル-1,4-ナフトキノン; 2,3-ジクロロナフトキノン; 1,4-ジメチルアントラキノン; 2,3-ジメチルアントラキノン; 2-フェニルアントラキノン; 2,3-ジフェニルアントラキノン; 3-クロロ-2-メチルアントラキノン; レテネキノン; 7,8,9,10-テトラヒドロナフタレンキノン; および1,2,3,4-テトラヒドロベンズ(a)アントラセン-7,12-ジオンが含まれる。他の光開始剤は、米国特許第2,760,863号に記載されており、ベンゾイン、ピパロイン、アシロインエーテル、例えばベンゾインメチルおよびエチルエーテルなどの隣接ケトアルドニルアルコール; アルファ-メチルベンゾイン、アルファ-アリルベンゾイン、およびアルファ-フェニルベンゾインを含むアルファ-炭化水素置換芳香族アシロインが含まれる。米国特許第2,850,445号; 同第2,875,047号; および同第3,097,096号に開示されている光

10

20

30

40

50

還元性色素および還元剤ならびにフェナジン、オキサジン、およびキノクラスの色素；ベンゾフェノン、水素供与体との2，4，5-トリフェニルイミダゾリル二量体、および米国特許第3，427，161号；同第3，479，185号および同第3，549，367号に記載されているものなどのそれらの混合物もまた、光開始剤として使用されてもよい。

**【0052】**

フォトレジスト組成物にはさらに、界面活性剤が含まれ得る。例示的な界面活性剤には、フッ素化および非フッ素化界面活性剤が含まれ、好ましくは非イオン性である。例示的なフッ素化非イオン性界面活性剤には、3M Corporationから入手可能なFC-4430およびFC-4432界面活性剤などのペルフルオロC<sub>4</sub>界面活性剤；およびOmnova製のPOLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656、およびPF-6520フッ素系界面活性剤などのフルオロジオールが含まれる。

10

**【0053】**

フォトレジスト組成物にはさらに、非光分解性塩基である消光剤が含まれ得る。それらには例えば、水酸化物、カルボキシレート、アミン、イミンおよびアミドに基づいたものが含まれる。このような消光剤には、C<sub>1-30</sub>有機アミン、イミンまたはアミド、強塩基（例えば、水酸化物またはアルコキシド）または弱塩基（例えば、カルボキシレート）のC<sub>1-30</sub>第四級アンモニウム塩が含まれる。例示的な消光剤には、トレーガー塩基などのアミン；ジアザビシクロウンデカン（DBU）、ジアザビシクロノネン（DBM）、およびテトラヒドロキシイソプロピルジアミンおよびtert-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレートなどのヒンダードアミン；テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）、テトラメチルアンモニウム2-ヒドロキシ安息香酸（TMAOHA）、およびテトラブチルアンモニウムラクテートなどの第四級アルキルアンモニウム塩を含むイオン性消光剤が含まれる。適切な消光剤はさらに、Hashimotoらによる米国特許第8，431，325号に記載されている。

20

**【0054】**

フォトレジスト組成物は典型的に調合およびコーティングのための溶媒に溶解される。例示的な溶媒には、アニソール；1-メトキシ-2-プロパノール、および1-エトキシ-2-プロパノールを含むアルコール；n-ブチルアセテート、エチルラクテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、メトキシエトキシプロピオネート、およびエトキシエトキシプロピオネートを含むエステル；シクロヘキサノンおよび2-ヘプタノンを含むケトン；ならびにそれらの混合物が含まれる。溶媒量は、例えば、フォトレジスト組成物の全重量に基づいて、70～99重量パーセント、具体的には85～98重量パーセントであり得る。

30

**【0055】**

一部の実施形態において、溶液中のフォトレジスト組成物は、固体の全重量に基づいて、50～99重量パーセント、具体的には55～95重量パーセント、より具体的には65～90重量パーセントの量のポリマーを含む。フォトレジスト中の組成物のこの文脈に使用される「ポリマー」とは、本明細書に開示されるアセタールポリマーのみ、またはアセタールポリマーとフォトレジストに有用な別のポリマーの組合せを意味することが理解される。光分解性塩基は、固体の全重量に基づいて、0.01～5重量パーセント、具体的には0.1～4重量パーセント、より具体的には0.2～3重量パーセントの量でフォトレジストに存在してもよい。界面活性剤は、固体の全重量に基づいて、0.01～5重量パーセント、具体的には0.1～4重量パーセント、より具体的には0.2～3重量パーセントの量で含まれてもよい。光酸発生剤は、固体の全重量に基づいて、0～50重量パーセント、具体的には1.5～45重量パーセント、より具体的には2～40重量パーセントの量で含まれる。全固体には、溶媒を除いて、ポリマー、光分解性塩基、消光剤、界面活性剤、任意に加えられるPAG、および任意選択の添加剤が含まれることは理解される。

40

**【0056】**

50

本発明は、(a)表面上にパターン化される1つ以上の層を有する基板；および(b)パターン化される1つ以上の層の上の本明細書に記載されるフォトレジスト組成物のいずれかの層を含む、コーティング基板を含む。

【0057】

基板は、シリコンまたは化合物半導体（例えば、III-VまたはII-VI）、ガラス、石英、セラミック、銅などの半導体などの材料であってもよい。典型的に、基板は、1つ以上の層およびその表面に形成されるパターン化された特徴を有する、単結晶シリコンまたは化合物半導体ウェハなどの半導体ウェハである。任意に、下層の底基板材料自体は、例えば、底基板材料においてトレンチを形成することが望まれる場合、パターン化され得る。底基板材料の上に形成される層は、例えば、アルミニウム、銅、モリブデン、タンタル、チタン、タングステン、およびこのような金属の合金、窒化物またはケイ化物、ドーパされたアモルファスシリコンまたはドーパされたポリシリコンの層などの1つ以上の導電層、酸化ケイ素、窒化ケイ素、シリコンオキシ窒化物または金属酸化物の層などの1つ以上の誘電体層、単結晶シリコン、下層などの半導体層、底反射防止層などの反射防止層、ならびにそれらの組合せを含んでもよい。層は、種々の技術、例えば、プラズマエンハンスドCVD、低圧CVDまたはエピタキシャル成長、スパッタリングまたは蒸発、電気めっきまたはスピンコーティングなどの物理的気相成長（PVD）などの化学蒸着（CVD）により形成されてもよい。

10

【0058】

本発明はさらに、(a)本明細書に記載されるフォトレジスト組成物のいずれかの層を基板に塗布する工程；(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に露光する工程；(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工程、および(d)レジストレリーフパターンを下層基板にエッチングする工程を含む、電子デバイスを製造する方法を含む。

20

【0059】

フォトレジスト組成物を基板に塗布する工程は、スピンコーティング、噴霧コーティング、浸漬コーティング、およびドクターブレードを含む、任意の適切な方法によって達成され得る。一部の実施形態において、フォトレジスト組成物の層を塗布する工程は、コーティングトラックを使用して溶媒中でフォトレジストをスピンコーティングすることによって達成され、フォトレジスト組成物はスピニングウェハ上に分配される。分配の間、ウェハは、4,000回転/分（rpm）、特に500~3,000rpm、より特に1,000~2,500rpmまでの速度で回転され得る。コーティングしたウェハは溶媒を除去するために回転され、フィルムから残留溶媒および自由体積を除去するためにホットプレートに戻され、それを均一な密度にする。

30

【0060】

次いでパターン様の露光はステッパーなどの露光ツールを使用して実施され、フィルムはパターンマスクを介して照射され、それによってパターン様に露光される。一部の実施形態において、方法は、極紫外線（EUV）または電子ビーム（e-beam）放射を含む高解像可能な波長にて活性化放射線を生成する先進的露光ツールを使用する。活性化放射線を使用する露光は露光領域においてPAGを分解し、酸を生じ、副産物による分解を生じ、次いで酸は、現像前ベーク（PEB）工程の間、ポリマーにおいて化学変化をもたらす（酸感受性基を非ブロック化して塩基可溶性基を生成するか、または露光領域において架橋反応を触媒する）ことは理解されるであろう。このような露光ツールの解像は30ナノメートル未満であってもよい。

40

【0061】

露光したフォトレジスト層を現像する工程は、次いで、フィルム（フォトレジストがポジ型である）の露光した部分を選択的に除去できるまたはフィルム（フォトレジストが露光領域において架橋可能である、すなわちネガ型）の露光されていない部分を除去できる適切な現像液を用いて、露光した層を処理することによって達成される。一部の実施形態において、フォトレジストは酸感受性（脱保護可能）基を有するポリマーに基づいてポジ

50

型であり、現像液は好ましくは、例えば、水性0.26標準水酸化テトラメチルアンモニウムなどの金属イオンを含まない水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液である。あるいは、ネガ型現像（NTD）は適切な有機溶媒現像液の使用によって行われ得る。NTDはフォトレジスト層の露光されていない領域の除去を生じ、これらの領域の極性の反転に起因して露光された領域を後方のままにする。適切なNTD現像液には、例えば、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素およびそれらの混合物が含まれる。他の適切な溶媒には、フォトレジスト組成物に使用されるものが含まれる。一部の実施形態において、現像液は2-ヘプタノンまたは酢酸n-ブチルなどの酢酸ブチルである。現像がポジ型であるかまたはネガ型であるかに関わらず、パターンが現像によって形成する。

【0062】

1つ以上のこのようなパターン形成プロセスに使用される場合、フォトレジストは、メモリデバイス、プロセッサチップ（中央処理装置またはCPUを含む）、グラフィックチップおよび他のこのようなデバイスなどの電子および光電子デバイスを製造するために使用され得る。

【0063】

本発明を以下の実施例によってさらに例示する。

【実施例】

【0064】

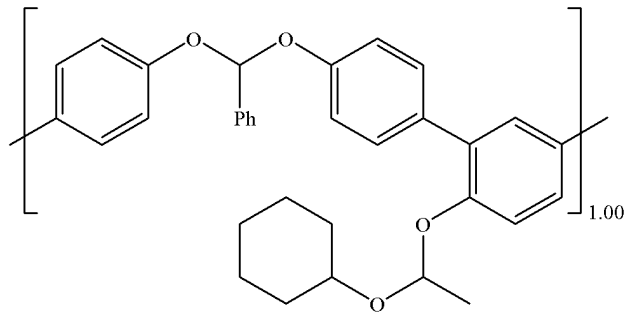
以下のポリマーをリソグラフィー試験に使用した（各構造単位についての下付文字はポリマー内のその単位のモル分率を表す）。

10

20

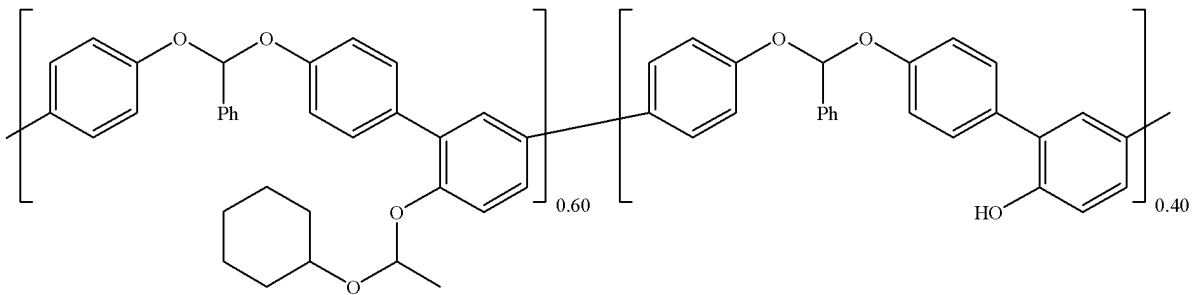


【化 6 4】



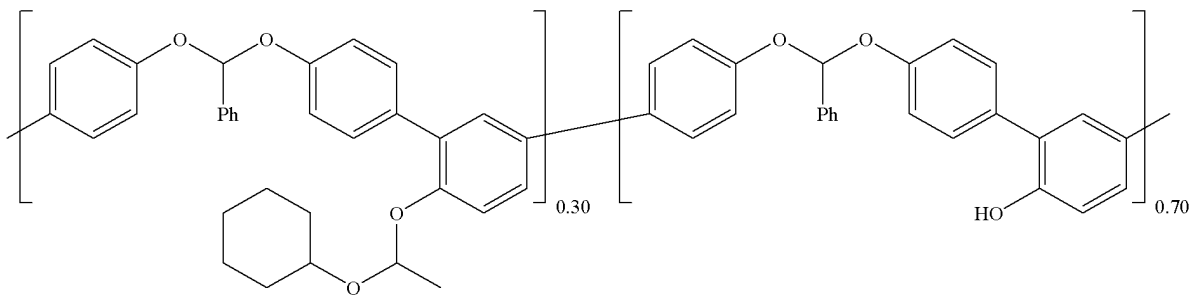
10

pBEBA-2,4-DBP-CHVE (100%)



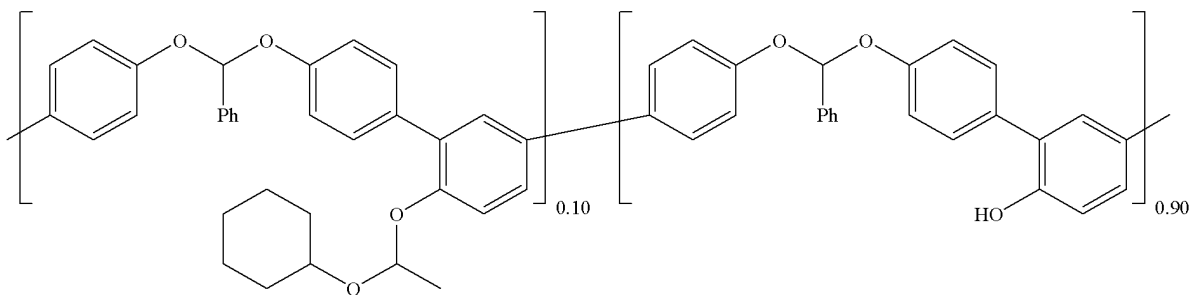
20

pBEBA-2,4-DBP-CHVE (60%)



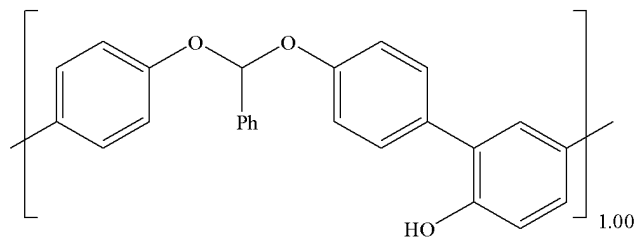
30

pBEBA-2,4-DBP-CHVE (30%)



40

pBEBA-2,4-DBP-CHVE (10%)



pBEBA-2,4-DBP-CHVE (0%)

【 0 0 6 5】

50

これらのポリマーの合成および特徴付けは、同時出願の米国特許出願番号\_\_ [ 代理人整理番号 D O W 0 0 0 7 U S ] に記載されている。

【 0 0 6 6 】

フォトレジスト組成物のリソグラフィー評価は3つの試験手順を利用した：(1)剥離試験、(2)コントラスト曲線および $E_0$ 測定、ならびに(3)リソグラフィー処理。

【 0 0 6 7 】

剥離試験において、配合した試料を、1500回転/分(rpm)にてTEL ACT-8 (Tokyo Electron)トラックを使用して200ミリメートルのヘキサメチルジシラザン(HMDS)を塗布したシリコンウェハ上でスピンコーティングして、60ナノメートル厚のレジスト膜を得る。次いでコーティングしたレジストを90にて60分間、ソフトベークする。剥離試験を、60秒間、0.26Nの水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を用いて実施し、続いて脱イオン水でリンスする。次いで膜を110にて60秒間ベークする。現像後の膜厚の損失を以下の表1に示す。

10

【 0 0 6 8 】

コントラスト曲線および $E_0$ 測定について、配合したレジストを0.01マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルタに通して、有機下層(Dow Chemical AR9-900)で既にコーティングした200ミリメートルのシリコンウェハ上でコーティングして60ナノメートル厚の膜を得た。次いでレジストを90にて60秒間ソフトベークし、増加する線量でEUV Micro Exposure Tool (eMET; EUV放射、13.4ナノメートル)を使用して露光した。90にて60秒間の現像前ベークの後、コントラスト曲線を生成し、続いて60秒間、0.26Nの水酸化テトラメチルアンモニウムで処理した。いくつかのレジスト試料についての $E_0$ 値を表4に記載する。

20

【 0 0 6 9 】

リソグラフィー処理について、各レジストを以下のように処理した。有機下層(Dow Chemical AR9-900)を有する200ミリメートルのシリコンウェハ上でTEL ACT-8 (Tokyo Electron)コーティングトラックまたは類似の装置を使用してフォトレジストをスピンコーティングし、90にて60秒間ベークして、約60ナノメートル厚のレジスト膜を形成する。得られたフォトレジスト層をパターン化したマスクを介して露光して、22~26ナノメートルの1:1行/空間特徴(eMET; EUV放射、13.4ナノメートル)を画像化した。露光したウェハを90にて60秒間、現像前ベークし、0.26Nの水酸化テトラメチルアンモニウム現像水溶液を用いて現像して、ポジ型フォトレジストパターンを形成する。レジスト14~16についての1:1行間パターンを図1に示す。レジスト15(図1a)は8.1ナノメートルの線幅粗度(LWR)で24ナノメートルの最小解像度を示す。レジスト16(図1b)は5.87ナノメートルの最小LWRで22ナノメートルの解像能力を示し、レジスト14(図1c)は8.6ナノメートルのLWRで22ナノメートルの解像度を示した。レジストの各々についてのサイジング線量( $E_{size}$ )を表4に記載する。これらのレジストのプロセスウインドウ比較を図2~7に示す。

30

【 0 0 7 0 】

フォトレジスト1。ポジ型フォトレジスト組成物を、ポリマーpBEBA-2, 4-D BP-CHVE (100%)、(5.5kDa)のシクロヘキサノン中の8.26グラムの10重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の5-フェニル-5H-ジベンゾ[b, d]チオフェニウム3-ヒドロキシアダマンタン-アセトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロブタン-1-スルホネート(PDBT-ADOH)の8.26gの2重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中のテトラヒドロキシイソプロピルジアミン(THIPDA; CAS Reg. No. 102-60-3)の1.48グラムの0.5重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤(OMNOVA (商標) PF656)のシクロヘキサノン中の0.165gの0.5重量パーセント溶液および21.8グラムのシクロヘキサノンと混合することによって調製した。試料を水接触角および剥離について試験した。結果を

40

50

表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

フォトレジスト 2。60 ナノメートル厚の膜を 2.5 % の固体溶液でコーティングした。シクロヘキサノン中のポリマー p B E B A - 2 , 4 - D B P - C H E V ( 6 0 % ) ( 6 . 0 2 k D a ) の 3 . 7 4 グラムの 1 0 % 溶液を、11.2 グラムのシクロヘキサノンおよびフッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商 標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 0 7 5 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液を用いてさらに希釈した。試料を水接触角および剥離について試験した。結果を表 1 に示す。裸シリコンでコーティングした場合、レジストは基板に対して不十分な接着を示したが、AR9-900 でコーティングした場合、十分に接着した。

10

【 0 0 7 2 】

フォトレジスト 3。60 ナノメートル厚の膜を 2.5 % 固体溶液でコーティングした。0.25 グラムのポリマー p B E B A - 2 , 4 - D B P - C H E V ( 3 0 % ) ( 6 . 0 3 k D a ) を 9 . 7 グラムのシクロヘキサノンに溶解し、フッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商 標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 0 5 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液を添加した。試料を水接触角および剥離について試験した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

フォトレジスト 4。60 ナノメートル厚の膜を 2.5 % 固体溶液でコーティングした。0.3 グラムのポリマー p B E B A - 2 , 4 - D B P - C H E V ( 1 0 % ) ( 5 . 2 0 k D a ) を 11 . 6 4 グラムのシクロヘキサノンに溶解し、フッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商 標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 0 6 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液を添加した。試料を膜の質および水接触角について試験した。結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 7 4 】

フォトレジスト 5。60 ナノメートル厚の膜を 2.5 % 固体溶液でコーティングした。0.3 グラムのポリマー p B E B A - 2 , 4 - D B P ( 0 % ) ( 1 4 . 4 k D a ) を 1 1 . 6 4 グラムのシクロヘキサノンに溶解し、フッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商 標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 0 6 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液を添加した。試料を膜の質および水接触角について試験した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 7 5 】

表 1 において、「保護 %」はフォトレジストに使用されるポリマーにおけるフェノール基の保護のパーセントを示し；「剥離 ( )」は、上記の剥離試験によって引き起こされる膜厚の損失を示し；「注釈」は現像液により湿潤するフォトレジスト層の能力を記載しており；「水接触角 ( ° )」は裸シリコン基板上でのフォトレジスト溶液の接触角を示し；「248 nm における n / k」は W o o l a m V U V - V A S E エリブソメーターを使用して 248 ナノメートルで測定した、光学定数 n および k の比を示す。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

表 1

40

フォトレジスト番号	保護 %	剥離 (Å)	注釈	水接触角 (°)	248 nm における n / k
1	100	-	不十分な現像液湿潤能力	86°	1.66/0.27
2	60	-	不十分な現像液湿潤能力	86°	1.65/0.28
3	30	0	現像液湿潤能力 OK	83°	1.87/0.35
4	10	-	不十分な膜質	72°	-
5	0	20	現像液湿潤能力 OK	70°	-

50

## 【 0 0 7 7 】

フォトレジスト 6。シクロヘキサノン中の p B E B A - 2 , 4 - D B P - C H E V ( 3 0 % ) の 3 . 0 1 グラムの 1 0 % 溶液を、シクロヘキサノン中の 5 - フェニル - 5 H - ジベンゾ [ b , d ] チオフェニウム 3 - ヒドロキシアダマンタン - アセトキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホネートの 3 . 1 グラムの 2 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中のテトラヒドロキシイソプロピルジアミンの 2 . 4 1 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 0 7 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液および 7 . 6 8 グラムのシクロヘキサノンに溶解した。

## 【 0 0 7 8 】

フォトレジスト 7。シクロヘキサノン中の p B E B A - 2 , 4 - D B P - C H E V ( 3 0 % ) の 3 . 1 2 グラムの 1 0 % 溶液を、シクロヘキサノン中の 5 - フェニル - 5 H - ジベンゾ [ b , d ] チオフェニウム 3 - ヒドロキシアダマンタン - アセトキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホネートの 3 . 1 1 グラムの 2 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート の 0 . 5 5 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 0 6 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液および 8 . 2 グラムのシクロヘキサノンに溶解した。

## 【 0 0 7 9 】

フォトレジスト 8。シクロヘキサノン中の p B E B A - 2 , 4 - D B P - C H V E ( 3 0 % ) の 3 . 0 2 グラムの 1 0 % 溶液を、シクロヘキサノン中の 5 - フェニル - 5 H - ジベンゾ [ b , d ] チオフェニウム 3 - ヒドロキシアダマンタン - アセトキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホネートの 3 . 0 2 グラムの 2 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート の 2 . 4 1 7 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 0 6 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液および 6 . 5 グラムのシクロヘキサノンに溶解した。

## 【 0 0 8 0 】

フォトレジスト 9。ポリマー p B E B A - 2 , 4 - D B P - C H V E ( 3 0 % ) のシクロヘキサノン中の 6 . 1 7 グラムの 1 0 重量パーセント溶液を、シクロヘキサノン中の 5 - フェニル - 5 H - ジベンゾ [ b , d ] チオフェニウム 3 - ヒドロキシアダマンタン - アセトキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホネートの 6 . 1 6 グラムの 2 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート の 2 . 2 3 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤 ( O M N O V A ( 商標 ) P F 6 5 6 ) のシクロヘキサノン中の 0 . 1 4 グラムの 0 . 5 重量パーセント溶液、0 . 7 9 グラムのシクロヘキサノン、および 1 4 . 6 2 グラムのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと混合した。

## 【 0 0 8 1 】

表 2 において、「 Q B 型」とは消光剤ベースの識別を示し；「 Q B 量 ( w t % ) 」は、フォトレジスト組成物中のポリマーの重量に基づいた消光剤ベースの重量パーセントであり；「 E U V E <sub>0</sub> ( m J / c m <sup>2</sup> ) 」はドーズ・トゥー・クリア ( d o s e - t o - c l e a r ) 値であり、ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup> の単位で表される。表 2 の結果は、フォトスピードでロードしている消光剤ベースの効果を実証する。

## 【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

フォトレジスト 番号	QB 型	QB 量 (固体の%)	EUUV E <sub>0</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )
6	テトラヒドロキシイソプロ ピルジアミン	3.22	>12
7	<i>tert</i> -ブチル-4-ヒドロ キシ-1-ピペリジンカル ボキシレート	0.744	<2
8	<i>tert</i> -ブチル-4-ヒドロ キシ-1-ピペリジンカル ボキシレート	1.488	4.2
9	<i>tert</i> -ブチル-4-ヒドロ キシ-1-ピペリジンカル ボキシレート	3.22	5.5

10

## 【0083】

20

100%脱保護ポリマーは20 の高い剥離を示した。これは低い阻害および高い R<sub>m</sub><sub>i</sub><sub>n</sub> を導く。より低い剥離をする目的で、異なる嵩高さ (bulker) の光酸発生剤を使用してポリマーをポジ型レジストとして配合した。フォトレジスト組成物を追跡し、その結果を表3にまとめる。

## 【0084】

フォトレジスト10。60ナノメートル膜を2.5%の固体溶液でコーティングした。0.3グラムの pBEB A - 2, 4 - DBP (0%) (14.4 kDa) を 11.64 グラムのシクロヘキサノンに溶解し、フッ素化した界面活性剤 (OMNOVA (商標) PF 656) のシクロヘキサノン中の 0.06 グラムの 0.5 重量パーセント溶液をそれに添加した。水酸化テトラメチルアンモニウムを使用して試料を剥離について試験した。

30

## 【0085】

フォトレジスト11。ポジ型フォトレジスト組成物を、pBEB A - 2, 4 - DBP (0%) (14.4 kDa) のシクロヘキサノン中の 4.13 グラムの 10 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の 5 - フェニル - 5 H - ジベンゾ [b, d] チオフェニウム 3 - ヒドロキシアダマンタン - アセトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホネート (PDBT - ADOH) の 4.2 グラムの 2 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の *tert* - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレートの 1.48 グラムの 0.5 重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤 (OMNOVA (商標) PF 656) のシクロヘキサノン中の 0.08 グラムの 0.5 重量パーセント溶液、および 10.909 g のシクロヘキサノンを混合することによって調製した。PDBT - ADOH の調製は、2012年9月15日に出願された米国特許出願番号第 61 / 701, 588 号の実施例 1 に記載されている。

40

## 【0086】

フォトレジスト12。ポジ型フォトレジスト組成物を、pBEB A - 2, 4 - DBP (0%) (14.4 kDa) のシクロヘキサノン中の 3.6 グラムの 10 重量パーセント溶液、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 4 - ((4R) - 4 - ((8R, 9S, 10S, 13R, 14S, 17R) - 10, 13 - ジメチル - 3, 7, 12 - トリオキソヘキサデカヒドロ - 1H - シクロペンタ [a] フェナントレン - 17 - イル) ペンタノイルオキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタン - 1 - スルホ

50

ネート（表3におけるECP PDBT-DHC）の6.59グラムの2重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中のtert-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレートの1.35グラムの0.5重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤（OMNOVA（商標）PF656）のシクロヘキサノン中の0.07グラムの0.5重量パーセント溶液、および8.42グラムのシクロヘキサノンとを混合することによって調製した。ECP PDBT-DHCの調製は、2012年9月15日に出願された米国特許出願番号第61/701,588号の実施例7に記載されている。

【0087】

フォトレジスト13。ポジ型フォトレジスト組成物を、pBEBA-2,4-DBP（0%）（ $M_w$ :12.2kDa）のシクロヘキサノン中の7.25グラムの10重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の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)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェニウム3-ヒドロキシアダマンタン-アセトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロブタン-1-スルホネート（ECP PDBT-ADOH;20%PDBT-ADOH相当）の13.47グラムの2重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中のtert-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレートの3.49グラムの0.5重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤（OMNOVA（商標）PF656）のシクロヘキサノン中の0.19グラムの0.5重量パーセント溶液、および1.27グラムのシクロヘキサノンおよび24.39グラムのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合することによって調製した。ECP PDBT-ADOHの調製は、2012年9月15日に出願された米国特許出願番号第61/701,588号の実施例6に記載されている。

10

20

【0088】

フォトレジスト14。ポジ型フォトレジスト組成物を、0.74グラムのpBEBA-2,4-DBP（0%）（ $M_w$ 12.2kDa）、乳酸エチル中の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)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェニウム4-(3-ヒドロキシ-アダマンタン-1-カルボニルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロブタン-1-スルホネート（ECP PDBT-ADOH）の12.53グラムの2重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中のtert-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレートの2.64グラムの0.5重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤（OMNOVA（商標）PF656）のシクロヘキサノン中の0.15グラムの0.5重量パーセント溶液、14.5グラムのシクロヘキサノン、および19.5グラムのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合することによって調製した。

30

【0089】

表3において、「PAG型」とは光酸発生剤の識別を指し；「ECP PDBT-DHC」は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)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェニウム4-(4R)-4-(8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-ジメチル-3,7,12-トリオキソヘキサデカヒドロ-1H-シクロペンタ[a]フェナントレン-17-イル)ペンタノイルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロブタン-1-スルホネート；ECP PDBT-ADOHは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)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェニウム4-(3-ヒドロキシ-アダマンタン-1-カルボニルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロブタン-1-スルホネートである。「PAG量(wt%)」とは、フォトレジスト組成物中のポリマーの重量に基づいた光酸発生剤の重量パーセントを指す。表3の結果は剥離に対するPAG疎水性の効果を実証する。十分に疎水性のPAGにより、現像液の浸透性に対してより高い抑制が導かれる。

40

【0090】

【表 3】

表 3

フォトレジスト番号	PAG 型	PAG 量 (固体の%)	剥離 (Å)
10	なし	0%	20
11	PDBT-ADOH	16.52%	50
12	ECP PDBT-DHC	26.37%	35
13	ECP PDBT-ADOH	21.55%	12
14	ECP PDBT-ADOH	25.08%	17

10

## 【0091】

選択したフォトレジスト組成物を線幅と線間について Albany eMET として試験した。

20

## 【0092】

フォトレジスト 15。ポジ型フォトレジスト組成物を、ポリマー pBEB A - 2, 4 - DBP - CHVE (30%) ( $M_w$  9.5 kDa) のシクロヘキサノン中の 6.17 グラムの 10 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の 5 - フェニル - ジベンゾチオフェニウム 4 - (3 - ヒドロキシ - アダマンタン - 1 - カルボニルオキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタンスルホネートの 6.16 グラムの 2 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレートの 2.23 グラムの 0.5 重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤 (OMNOVA (商標) PF656) のシクロヘキサノン中の 0.14 グラムの 0.5 重量パーセント溶液、0.79 グラムのシクロヘキサノン、および 14.62 グラムのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合することによって調製した。

30

## 【0093】

フォトレジスト 16。ポジ型フォトレジスト組成物を、0.77 グラムの pBEB A - 2, 4 - DBP (0%) ( $M_w$  12.2 kDa)、乳酸エチル中の 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) - 5H - ジベンゾ [b, d] チオフェニウム 4 - (3 - ヒドロキシ - アダマンタン - 1 - カルボニルオキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロブタンスルホネートの 10.8 グラムの 2 重量パーセント溶液、シクロヘキサノン中の tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレートの 2.8 グラムの 0.5 重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤 (OMNOVA (商標) PF656) のシクロヘキサノン中の 0.154 グラムの 0.5 重量パーセント溶液、6.028 グラムのシクロヘキサノン、および 19.65 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合することによって調製した。

40

## 【0094】

表 4 において、「 $E_{size}$  または  $E_s$  ( $mJ/cm^2$ )」は、レジスト特徴の適切な寸法を生成するのに必要とされる露光エネルギーの量であり、ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup> で表され；「LWR」は、ナノメートル (nm) で表され、記載した限界寸法 (CD) および最適な焦点および記載したサイジングエネルギー ( $E_{size}$ ) において平滑な理想的な形状から特徴的なエッジ (逆さまから見て) から 3 (3 標準偏差) とて計算

50

される線幅粗度である。図1は、(a) 24ナノメートル限界寸法におけるフォトレジスト15、(b) 22ナノメートル限界寸法におけるフォトレジスト16、および(c) 22ナノメートル限界寸法におけるフォトレジスト14についての行間画像を示す。図2~7は、線量(ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>)の関数として限界寸法(CD(マイクロメートル))対焦点(マイクロメートル)の各プロットである。

【0095】

行間実験の結果は、骨格開裂可能なポリマーを含有するレジストが、5.7の最小LWRでsub-26ナノメートル線を解像できることを実証する(フォトレジスト16)。

【0096】

【表4】

表4

フォトレジスト 番号	保護 %	剥離 (Å)	EUV E <sub>0</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	EUV E <sub>size</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	LWR
15	30	35	4.2	13.4 : 24 nm CD	8.1
16	0	12	7.8	26.4 : 22 nm CD	5.7
14	0	17	6.6	19.6 : 22 nm CD	8.6

【0097】

フォトレジスト17。ポジ型フォトレジスト組成物を、乳酸エチル中のターポリマー(P P M A / a - G B L M A / D i H F A ; 2012年9月15日に出願された米国特許出願番号第61/701,588号の実施例23に記載される合成)の19.79グラムの10%溶液、乳酸エチル中の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)-5H-ジベンゾ[b,d]チオフェニウム4-(3-ヒドロキシ-アダマンタン-1-カルボニルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロブタンスルホネートの42.75グラムの2重量パーセント溶液、乳酸エチル中のテトラヒドロキシイソプロピルジアミンの3.996グラムの0.5重量パーセント溶液、フッ素化した界面活性剤(OMNOVA(商標)PF656)の乳酸エチル中の0.4グラムの0.5重量パーセント溶液、21.21グラムの乳酸エチル、および36.63グラムの2-ヒドロキシイソ酪酸メチルエステルを混合することによって調製した。作製したレジストを、0.01マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレンフィルタを通過させた。フォトレジストをシリコンウェハ上でスピニングし、110にて90秒間ソフトベークして、担体溶媒を除去し、フォトマスクを介してEUV放射線に露光した。画像化したレジスト層を次いで、100にて60秒間、現像前ベークし、0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシドで30秒間現像した。

【0098】

画像化したフォトレジスト17層を、Lawrence Berkeley National Laboratory(LBNL)eMETで生成した。画像化したフォトレジスト16層をAlbany eMETで生成した。最適焦点および最適線量におけるフォトレジスト16およびフォトレジスト17についての22ナノメートルの限界寸法画像をそれぞれ図8および9に示す。結果を表5に示す。本発明のポリアセタール系光酸発生剤含有EUVフォトレジスト16は、ポリ(メタクリレート)系光酸発生剤含有フォトレジスト17(図8)(これは厳密なパターンの崩壊が22ナノメートル限界寸法において起こるので、LWRおよびE1計算は不可能である)と比べて、22ナノメートル限界寸法(図9)において優れた解像能力、線幅粗度(LWR)、およびプロセスウインドウを

10

20

30

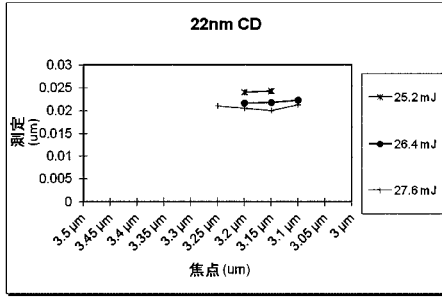
40

50

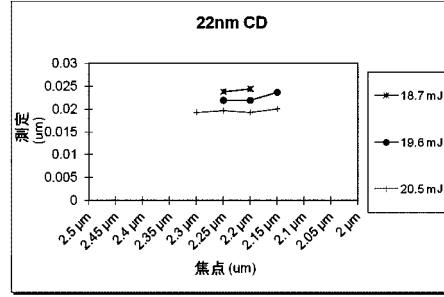




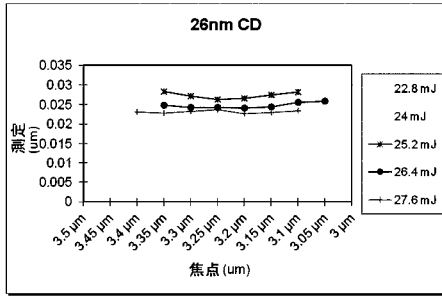
【 图 4 】



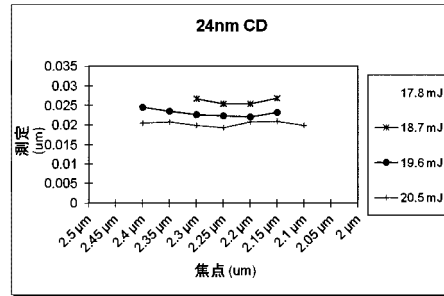
【 图 6 】



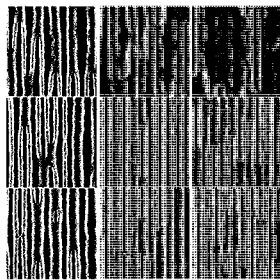
【 图 5 】



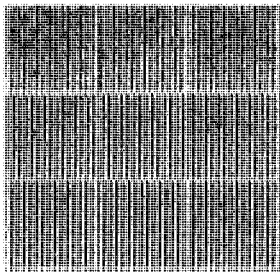
【 图 7 】



【 图 8 】



【 图 9 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 マティアス・エス・オーバー  
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド ウィスパーリング・オーク・サークル  
5 0 0 7
- (72)発明者 ヴィブル・ジェイン  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 1 5 8 1 ウェストボロー ウィンザー・リッジ・ドラ  
イブ 1 7 0 3
- (72)発明者 ジョン・ビー・エティエンヌ  
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 8 5 8 マウント・プレザント イースト・ゲイロード・スト  
リート 1 0 3 0

【外国語明細書】

2015038604000001.pdf