

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4610335号
(P4610335)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 232/00	(2006.01)	CO8F 232/00
CO8F 214/18	(2006.01)	CO8F 214/18
CO8F 216/12	(2006.01)	CO8F 216/12
GO3F 7/039	(2006.01)	GO3F 7/039 6O1
HO1L 21/027	(2006.01)	HO1L 21/30 5O2R

請求項の数 14 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2004-527971 (P2004-527971)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年8月8日(2003.8.8)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-535753 (P2005-535753A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年11月24日(2005.11.24)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/025022		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02004/014964		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成16年2月19日(2004.2.19)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成18年8月8日(2006.8.8)		7
(31) 優先権主張番号	60/402, 350	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成14年8月9日(2002.8.9)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
(31) 優先権主張番号	60/440, 504		弁理士 阿部 和夫
(32) 優先日	平成15年1月16日(2003.1.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジストとして有用な縮合4員環状炭素を有する多環式基を有するフッ素化ポリマーおよび微細平版印刷のための方法

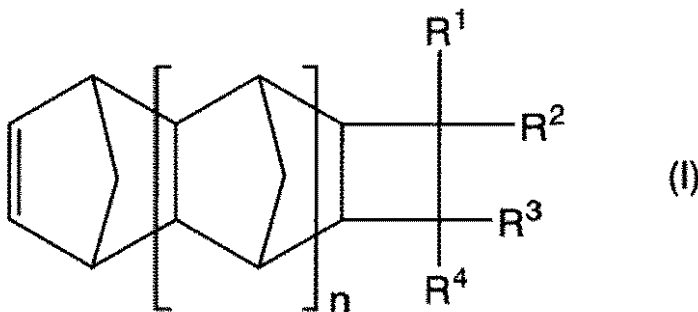
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と、

(b) 構造

【化1】



(式中、nは、0、1または2であり、
R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、H、OR⁵、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、C(R_f)(R_f')OR⁵、R⁶YまたはOR⁶Yであり、

Y は、COZ または SO₂Z であり、

R⁵ は、水素または酸に不安定な保護基であり、

R_f および R_f' は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して (CF₂)_m (式中、m は 2 ~ 10) であり、

R⁶ は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

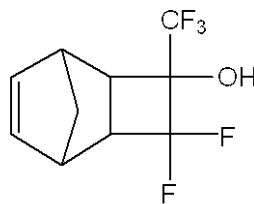
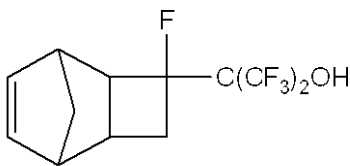
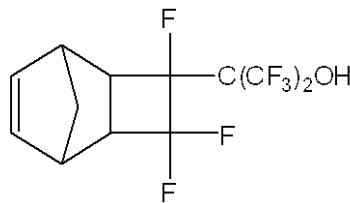
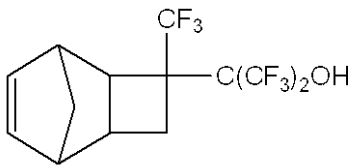
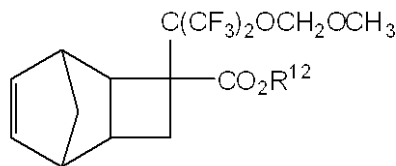
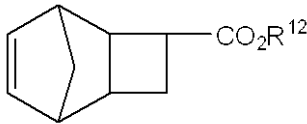
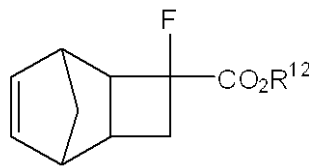
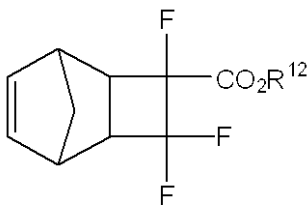
Z は、OH、ハロゲンまたは OR⁷ であり、

R⁷ は、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、R¹、R²、R³ および R⁴ の少なくとも 1 個が Y、OR⁵、C(R_f)(R_f')OR⁵、R⁶Y または OR⁶Y であることを条件とし、そして R¹ (または R³) が OH である場合、R² (または R⁴) が OH でもハロゲンでもないことを条件とする)

を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも 1 個の反復単位とから誘導される反復単位を含み、

構造 (I) を有する前記化合物が、

【化 2】



(式中、R^{1 2} は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基である)

よりなる群から選択されることを特徴とするポリマー。

【請求項 2】

前記エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも 1 個のフッ素原子を有する少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物が、2 ~ 20 個の炭素原子を含むフルオロオレ

10

20

30

40

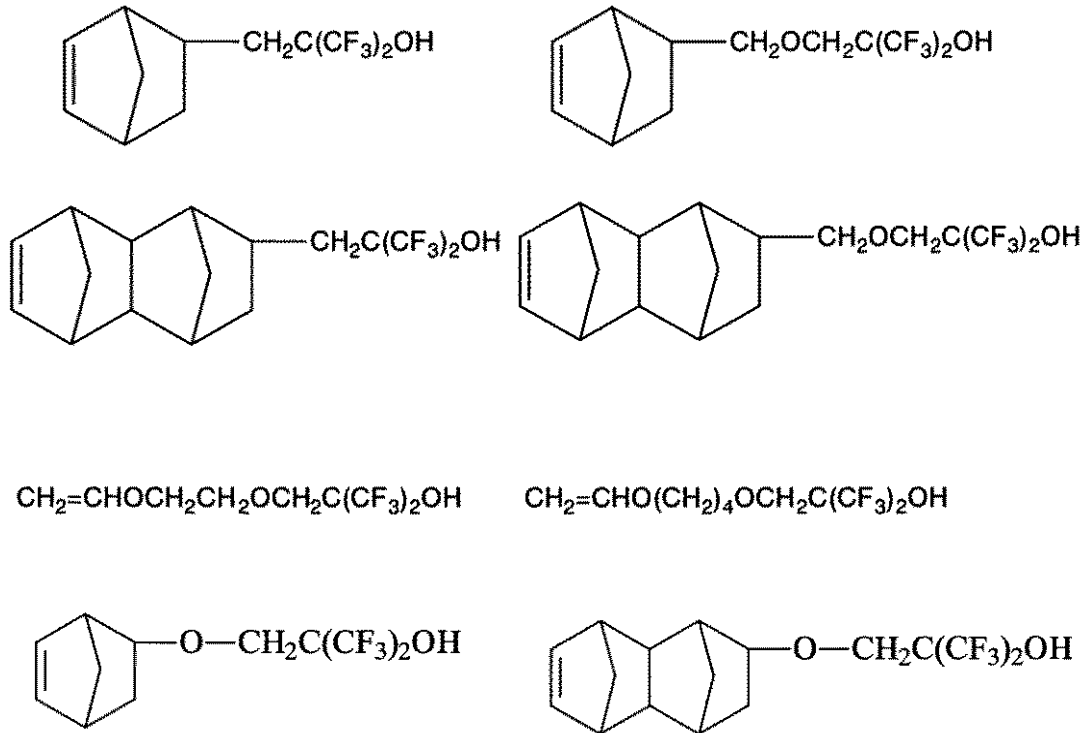
50

フィンであることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のポリマーであって、

【化 3】



10

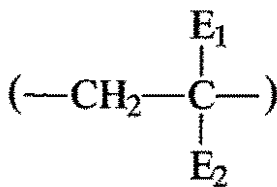
20

よりなる群から選択される、フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基を含有する単位を更に含むことを特徴とするポリマー。

【請求項 4】

構造単位

【化 4】



(式中、 E_1 は H または C_{1-2} アルキルであり、 E_2 は SO_3E であり、 E および E_3 は独立して H、非置換 C_{1-2} アルキルおよびヘテロ原子置換 C_{1-2} アルキルの群から選択される)

の少なくとも 1 種の酸含有基または保護された酸含有基を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 5】

(1)

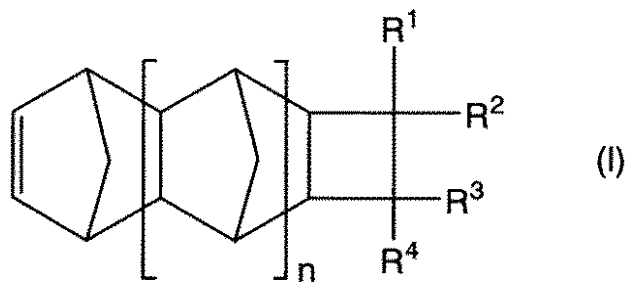
(a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも 1 個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも 1 個の反復単位と、

(b) 構造

30

40

【化5】

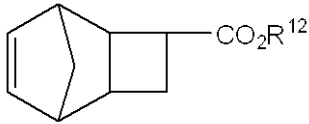
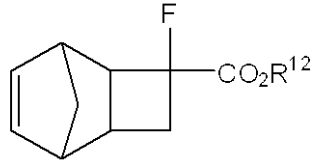
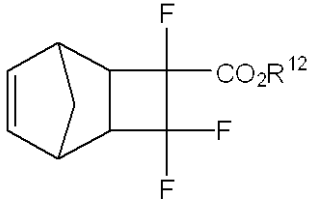


10

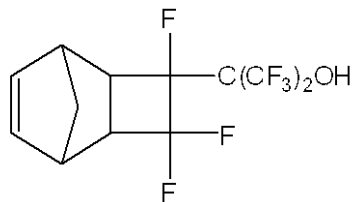
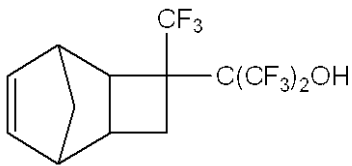
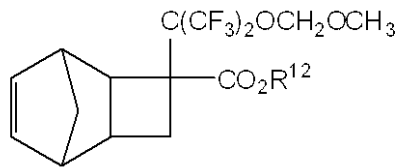
(式中、 n は、0、1または2であり、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、 OR^5 、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、 $C(R_f)(R_f')$ OR^5 、 R^6Y または OR^6Y であり、
Yは、 COZ または SO_2Z であり、
 R^5 は、水素または酸に不安定な保護基であり、
 R_f および R_f' は、1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2~10)であり、
 R^6 は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~20個の炭素原子を
有するアルキレン基であり、
Zは、OH、ハロゲンまたは OR^7 であり、
 R^7 は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1個が OR^5 、Y、 $C(R_f)(R_f')$ OR^5 、 R^6Y または OR^6Y であることを条件とし、そして R^1 (または R^3)がOHである場合、 R^2 (または R^4)がOHでもハロゲンでもないことを条件とする)
を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と
を含むフッ素含有ポリマーであって、
前記フッ素含有ポリマー中の構造(I)を有するモノマーが、

20

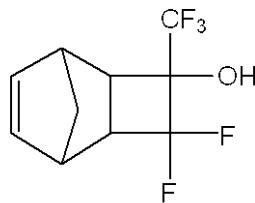
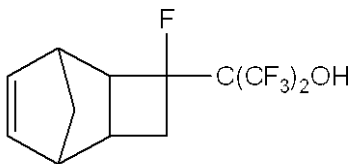
【化6】



10



20



30

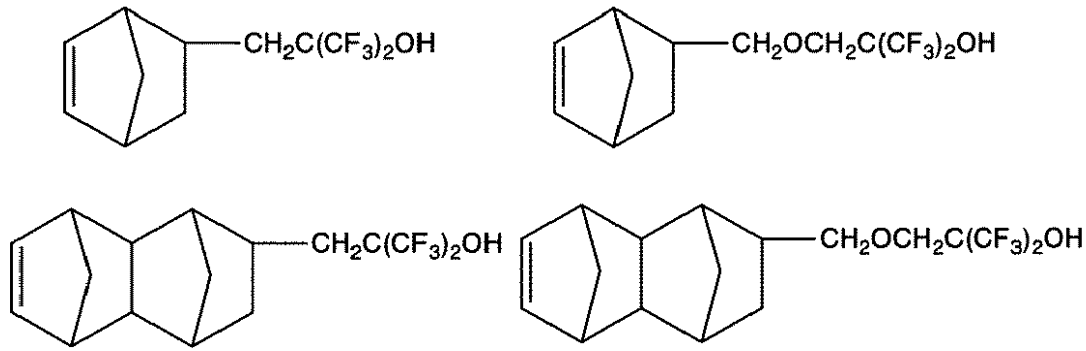
(式中、 R^{12} は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基である)
 よりなる群から選択されるフッ素含有ポリマーおよび

(2) 光酸発生剤
 を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

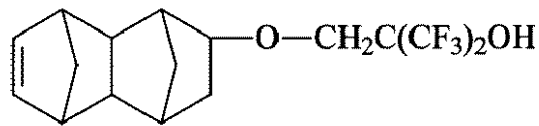
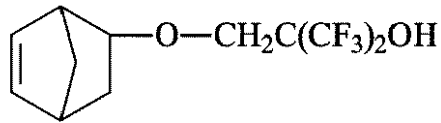
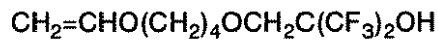
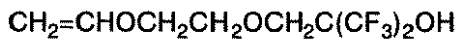
【請求項6】

前記フッ素含有ポリマーが

【化7】



10



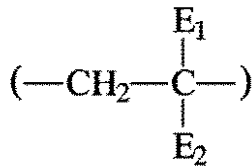
20

よりなる群から選択される、フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基を含有する単位を更に含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項7】

前記フッ素含有ポリマーが、構造単位

【化8】



30

(式中、 E_1 はHまたは C_{1-12} アルキルであり、 E_2 は SO_3E であり、Eおよび E_3 は独立してH、非置換 C_{1-12} アルキルおよびヘテロ原子置換 C_{1-12} アルキルの群から選択される)

の少なくとも1種の酸含有基または保護された酸含有基を更に含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

40

【請求項8】

前記フッ素含有ポリマーが極性モノマーから誘導される少なくとも1つの基を更に含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項9】

溶解抑制剤を更に含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項10】

溶媒を更に含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項11】

塩基、界面活性剤、解像度向上剤、定着剤、残留物減少剤、塗布助剤、可塑剤およびT

50

g (ガラス転移温度)調整剤よりなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を更に含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】

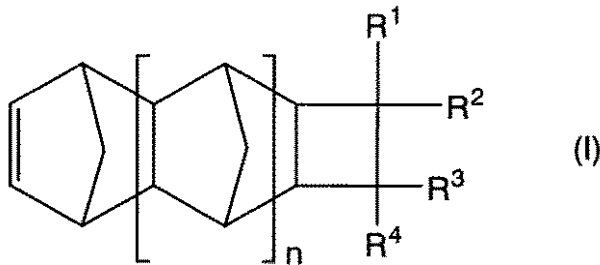
(1) 基材および

(2)

(a) (i) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と、

(ii) 構造

【化9】



10

(式中、nは0、1または2であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、 OR^5 、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であり、

Yは COZ または SO_2Z であり、

R^5 は、水素または酸に不安定な保護基であり、

R_f および $R_{f'}$ は、1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、mは2~10)であり、

R^6 は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

Zは、OH、ハロゲンまたは OR^7 であり、

R^7 は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1個が、Y、 OR^5 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であることを条件とし、そして R^1 (または R^3)がOHである場合、 R^2 (または R^4)がOHでもハロゲンでもないことを条件とする)

を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と

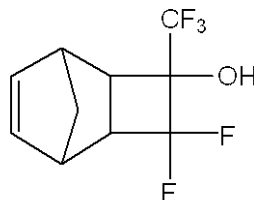
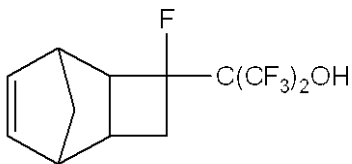
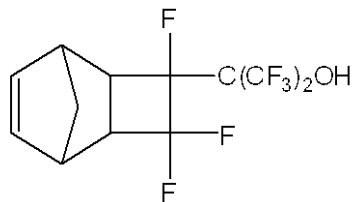
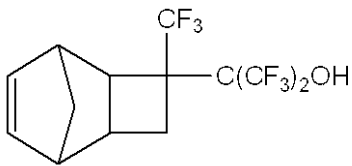
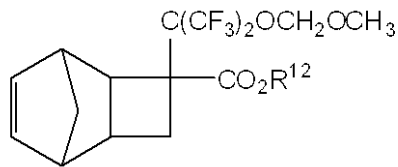
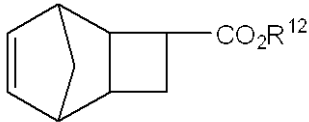
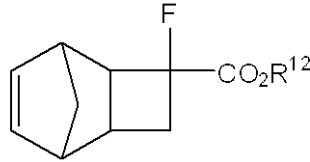
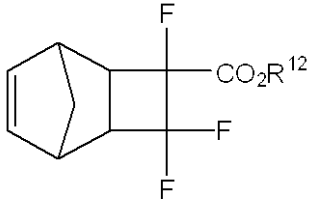
から誘導される反復単位を含むフッ素含有ポリマーであって、

前記フッ素含有ポリマー中の構造(I)を有するモノマーが、

20

30

【化 1 0】



(式中、 R^{12} は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基である)
よりなる群から選択されるフッ素含有ポリマーおよび

(b) 光酸発生剤

を含むフォトレジスト組成物

を基材に適用することにより被覆された基材を製造する方法。

【請求項 13】

前記基材がマイクロエレクトロニックウェハであることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記マイクロエレクトロニックウェハが、ケイ素、酸化ケイ素、窒素化ケイ素および窒素化ケイ素よりなる群から選択される材料を含むことを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 種のフッ素化オレフィン、縮合 4 員環状炭素を有する少なくとも 1 種の多環式エチレン性不飽和モノマーおよび任意選択的に他の成分を含むフッ素含有ポリマーに関する。本ポリマーは、半導体素子の製造における画像形成のための光画像形成組成物および特にフォトレジスト組成物（ポジティブワーキングおよび/またはネガテ

10

20

30

40

50

ィブワーキング)のために有用である。本ポリマーは、レジストおよび潜在的に多くの他の用途において基樹脂として有用である(特に短波長、例えば157nmで)高UV透過性を有するフォトリソ組成物中で特に有用である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0002】

193nm以下の波長、特に157nmで用いるためのレジスト組成物であって、短波長で高透過性のみでなく、良好なプラズマエッチング抵抗および接着剤特性を含む重要な他の特性も有するレジスト組成物が決定的に必要とされている。

【課題を解決するための手段】

10

【0003】

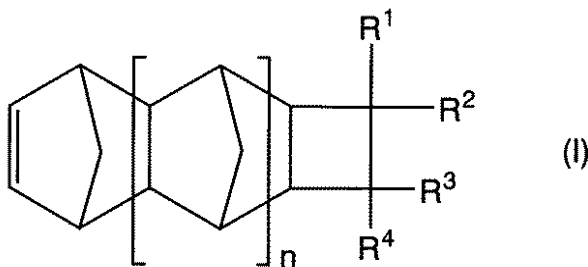
第1の態様において、本発明は、

(a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と、

(b) 構造

【0004】

【化1】



20

【0005】

(式中、nは0、1または2であり、

R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、H、OR⁵、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、C(R_f)(R_f')OR⁵、R⁶YまたはOR⁶Yであり、

30

Yは、COZまたはSO₂Zであり、

R⁵は、水素または酸に不安定な保護基であり、

R_fおよびR_f'は、1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して(CF₂)_m(式中、mは2~10)であり、

R⁶は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

Zは、OH、ハロゲンまたはOR⁷であり、

R⁷は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、R¹、R²、R³およびR⁴の少なくとも1個が、OR⁵、Y、C(R_f)(R_f')OR⁵、R⁶YまたはOR⁶Yであることを条件とし、そしてR¹(またはR³)がOHである場合、R²(またはR⁴)がOHでもハロゲンでもないことを条件とする)

40

を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位とを含むことを特徴とするフッ素含有ポリマーを提供する。

【0006】

第2の態様において、本発明は、

(1)

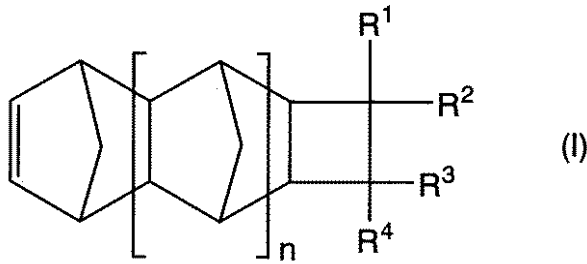
(a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と、

(b) 構造

50

【 0 0 0 7 】

【 化 2 】



10

【 0 0 0 8 】

(式中、nは0、1または2であり、

R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、H、OR⁵、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1～10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、C(R_f)(R_f')OR⁵、R⁶YまたはOR⁶Yであり、

Yは、COZまたはSO₂Zであり、

R⁵は、水素または酸に不安定な保護基であり、

R_fおよびR_f'は、1～10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して(CF₂)_m(式中、mは2～10)であり、

20

R⁶は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1～20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

Zは、OH、ハロゲンまたはOR⁷であり、

R⁷は、1～20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、R¹、R²、R³およびR⁴の少なくとも1個が、OR⁵、Y、C(R_f)(R_f')OR⁵、R⁶YまたはOR⁶Yであることを条件とし、そしてR¹(またはR³)がOHである場合、R²(またはR⁴)がOHでもハロゲンでもないことを条件とする)

を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と

を含むフッ素含有ポリマーおよび

(2) 光活性成分

30

を含むフォトレジスト組成物を提供する。

【 0 0 0 9 】

第3の態様において、本発明は、

(1) 基材および

(2)

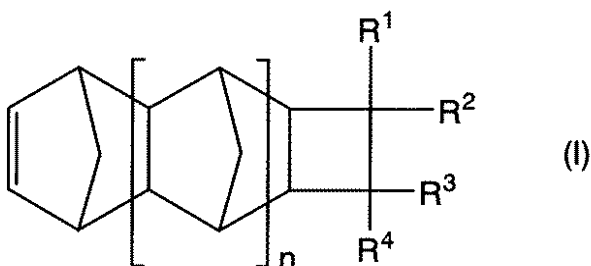
(a) (i) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と、

(ii) 構造

【 0 0 1 0 】

【 化 3 】

40



【 0 0 1 1 】

50

(式中、 n は0、1または2であり、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、 OR^5 、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であり、
 Y は、 COZ または SO_2Z であり、
 R^5 は、水素または酸に不安定な保護基であり、
 R_f および $R_{f'}$ は、1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2~10)であり、
 R^6 は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、
 Z は、OH、ハロゲンまたは OR^7 であり、
 R^7 は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1個が、 OR^5 、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であることを条件とし、そして R^1 (または R^3)がOHである場合、 R^2 (または R^4)がOHでもハロゲンでもないことを条件とする)
を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と
を含むフッ素含有ポリマーおよび

10

(c) 光活性成分

を含むフォトレジスト組成物

を含む被覆された基材を提供する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

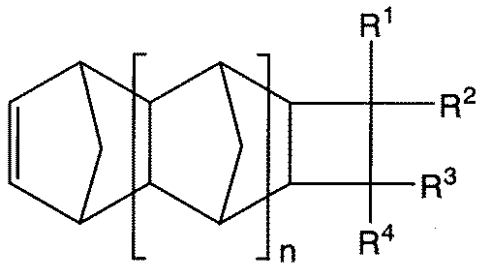
【0012】

(フッ素化(コ)ポリマー)

本発明のフッ素含有ポリマーまたはコポリマーは、エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位および構造

【0013】

【化4】



(I)

30

【0014】

(式中、 n は0、1または2であり、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、 OR^5 、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であり、
 Y は COZ または SO_2Z であり、
 R^5 は水素または酸に不安定な保護基であり、
 R_f および $R_{f'}$ は1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2~10)であり、
 R^6 はハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、
 Z はOH、ハロゲンまたは OR^7 であり、
 R^7 は1~20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 およ

40

50

び R^4 の少なくとも 1 個が OR^5 、 Y 、 $C(R_f)(R_f')OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であることを条件とし、そして R^1 (または R^3) が OH である場合、 R^2 (または R^4) が OH でもハロゲンでもないことを条件とする)

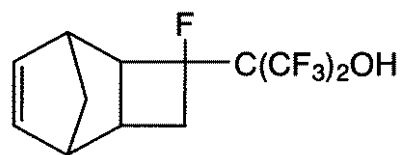
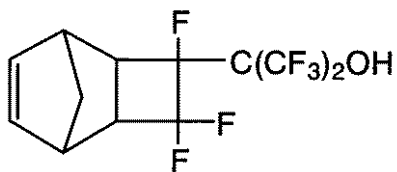
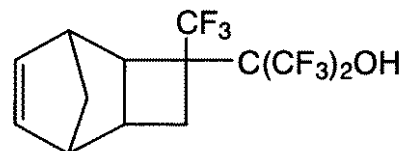
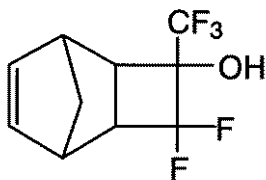
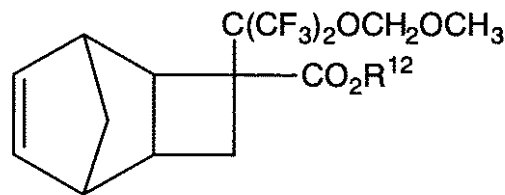
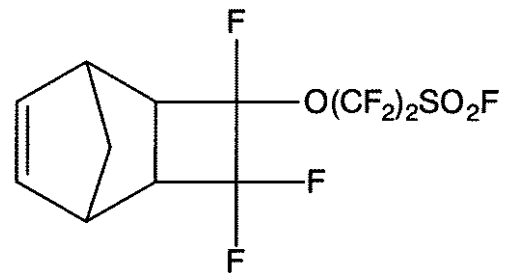
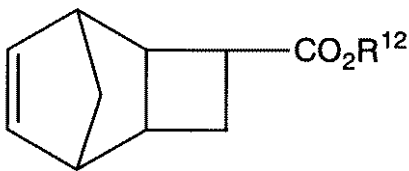
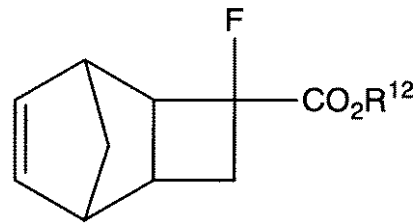
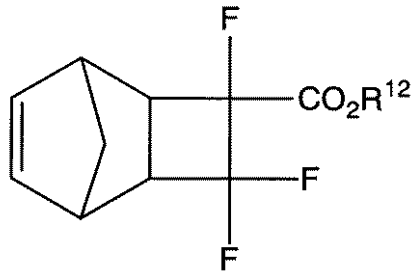
を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも 1 個の反復単位を含む。

【0015】

構造 (I) および本発明の範囲内の代表的なモノマーの例証的であるが非限定的な幾つかの例を以下で提示する。

【0016】

【化 5】



【0017】

式中、 R^{12} は、第三級カチオンを形成できるか、または第三級カチオンに転位できる 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、より典型的には、4 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基、最も典型的には *t*-ブチルである。

【0018】

構造 (I) ($n = 0$) の化合物は、構造 (II) の不飽和化合物と以下の式で示し実施

10

20

30

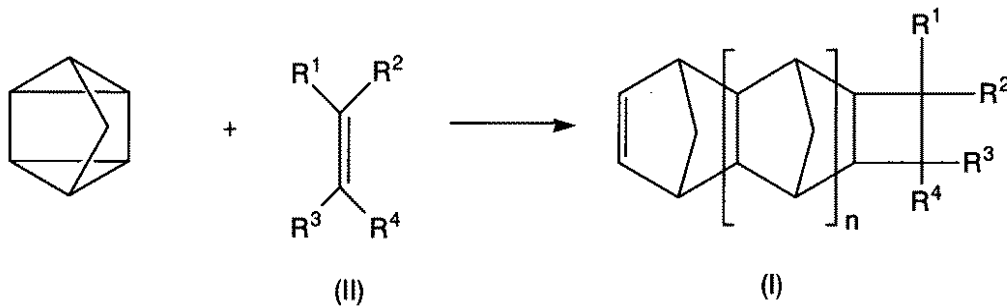
40

50

例により例示されたようなクアドリシクラン（テトラシクロ[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]ヘプタン）の付加環化反応によって調製してもよい。

【0019】

【化6】



10

【0020】

反応は、ジエチルエーテルなどの不活性溶媒の存在しない状態で、または存在下で約0 ~ 200約、より典型的には約30 ~ 約150 の範囲の温度で行ってもよい。1種または複数種の試薬または溶媒の沸点または沸点より上で行われる反応に関して、密閉反応器は、典型的には、揮発性成分の損失を避けるために用いられる。技術上知られているように、より高いn値（すなわち、n = 1または2）の構造（I）の化合物はn = 0である構造（I）の化合物とシクロペンタジエンとの反応によって調製してもよい。構造（I）の化合物は、中間体（R₅はベンゾエート基である）から形成してもよい。こうした中間体は、クアドラシクランとフルオロアルキルベンゾエートの反応生成物であることが可能であり、その特定の例は1, 1, 3, 3, 3ペンタフルオロ-2-プロピベンゾエートである。典型的には、芳香族中間体が形成される時、芳香族基は重合の前に加水分解によって除去される。

20

【0021】

フッ素含有コポリマーもエチレン性不飽和炭素に結合された少なくとも1個のフッ素原子を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位を含む。フルオロオレフィンには2 ~ 20個の炭素原子を含む。代表的なフルオロオレフィンには、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニル、パーフルオロ-(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン)、CF₂=CF₂ (式中、tは1または2である) およびR_f' 'OCF=CF₂ (式中、R_f' 'は1 ~ 10個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基である) が挙げられるが、それらに限定されない。好ましいモノマーはテトラフルオロエチレンである。

30

【0022】

本発明のコポリマーは追加の1種または複数種のモノマーを更に含んでもよい。例えば、本発明のコポリマーはフルオロアルコール基も含んでよい。フルオロアルコール基は、構造

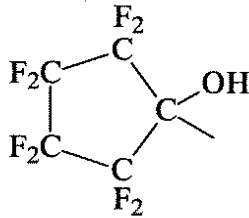
40



(式中、R_f およびR_f' は1 ~ 10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して(CF₂)_m (式中、mは2 ~ 10)である)を有するフルオロアルコール基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導することが可能である。「合一して」という言葉は、分離した別個のフッ素化アルキル基ではなく、それらが一緒に5員環に関して以下で例示するような環構造を形成することを意味する。

【0023】

【化 7】



【 0 0 2 4 】

R_f および $R_{f'}$ は、ヒドロキシルプロトンが水酸化ナトリウム水溶液または水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液などの塩基性媒体中で実質的に除去されるように、フルオロアルコール官能基のヒドロキシル(-OH)に酸性度を付与するのに十分なフッ素化度が存在しなければならないこと除き、本発明により制限なしに部分フッ素化アルキル基であることが可能である。本発明による好ましい場合、ヒドロキシル基が $5 < pK_a < 11$ の pK_a 値を有するようにフルオロアルコール官能基のフッ素化アルキル基中に十分なフッ素置換が存在する。好ましくは、 R_f および $R_{f'}$ は独立して1~5個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、最も好ましくは、 R_f および $R_{f'}$ は両方ともトリフルオロメチル(CF_3)である。

10

【 0 0 2 5 】

本発明のフッ素化ポリマー、フォトレジストおよびプロセスは、構造
 $-XCH_2C(R_f)(R_{f'})OH$
 (式中、 R_f および $R_{f'}$ は上述した通りであり、Xは元素の周期律表(CAS版)の第VA族または第VIA族からの元素、例えば、酸素、硫黄、窒素およびリンである)を有するフルオロアルコール官能基を含有するモノマーを更に含んでもよい。酸素は好ましいX基である。

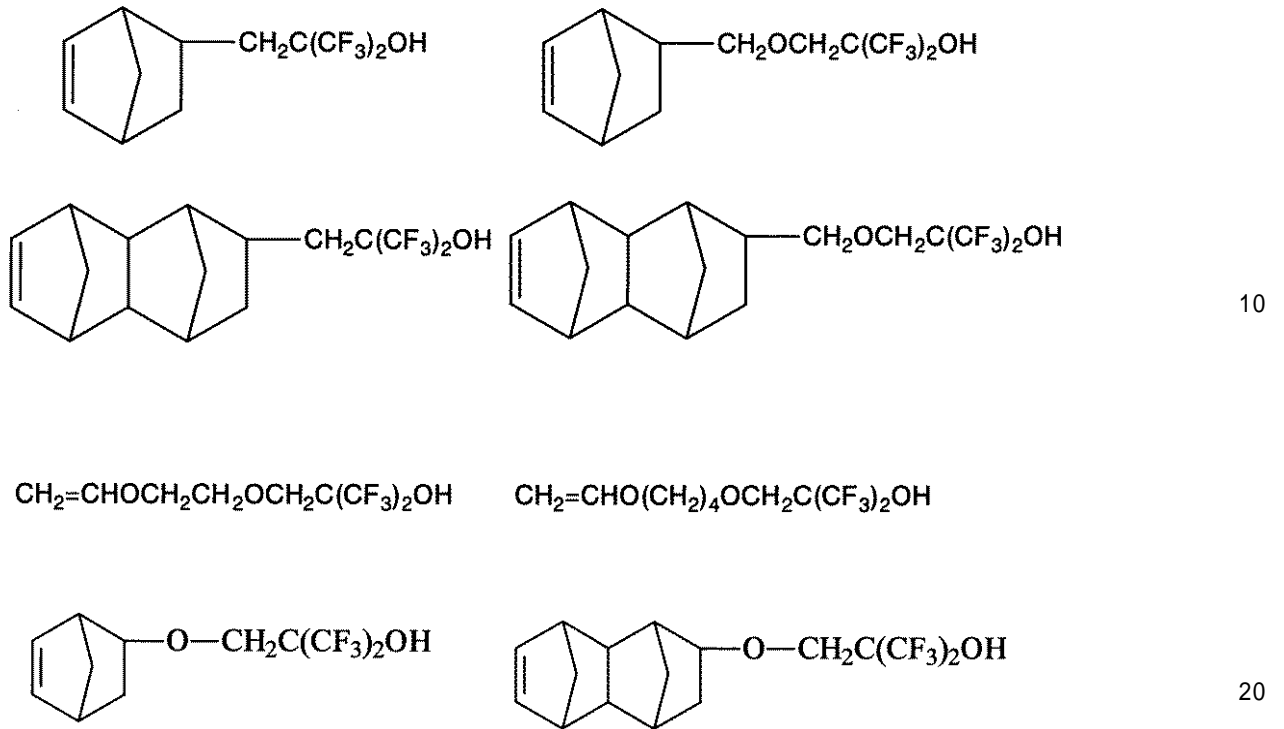
20

【 0 0 2 6 】

本発明の範囲内のフルオロアルコール官能基を含有する代表的なモノマーの例証的であるが非限定的な幾つかの例を以下で提示する。

【 0 0 2 7 】

【化8】



【0028】

コポリマーは、以下の構造単位の少なくとも1個の酸含有基または保護された酸含有基を更に含むことが可能である。

【0029】

【化9】



【0030】

式中、 E_1 はHまたは C_{1-12} アルキルであり、 E_2 は CO_2E_3 、 SO_3E または他の酸性基であり、 E および E_3 は独立してH、非置換 C_{1-12} アルキルおよびヘテロ原子置換 C_{1-12} アルキルの群から選択される。適するヘテロ原子は、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンおよびリン原子である。ヘテロ原子が酸素である時、置換基は、2-ヒドロキシエチルアクリレート中のようなヒドロキシシル基または2-メトキシエチルアクリレート中のようなエーテル基であってもよい。ヘテロ原子がNである時、置換基は2-シアノエチルアクリレート中のようなシアノ基であってもよい。アルキル基は、1~12個の炭素原子、好ましくは1~8個の炭素原子を含有することが可能である。特にフォトレジスト組成物中の結合剤として、使用中の水性処理性(水性現像)のために好ましい酸含有ポリマーはカルボン酸含有コポリマーである。カルボン酸基のレベルは、典型的には水性アルカリ現像剤における良好な現像のために必要とされる量を最適化することにより所定のフォトレジスト組成物について決定される。追加のモノマーはアクリレートであってもよい。t-ブチルアクリレートなどの第三級アルキルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレートおよび2-メチル-2-ノルボルニルアクリレートは、上述したように画像形成のための酸感受性官能基を提供しうる。アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート

、2-メトキシエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、グリシジルアクリレートおよび2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートなどの他のアクリレートは、特にフォトレジスト組成物中で用いられる時、ポリマーの粘着性または溶解度を修正するために用いてもよい。一実施形態において、t-ブチルアクリレートは酸に不安定なt-ブチルエステル基を提供するためにポリマーに組み込んでよい。

【0031】

酢酸ビニルなどの極性モノマーも水性現象を助けるため、またはポリマー特性を修正するためにコポリマーに組み込んでよい。

【0032】

ポリマーのフルオロアルコール基および/または他の酸基は、フッ素化アルコール基および/または他の酸基(すなわち、保護された基)をこの保護された形態にある間に酸性度を示さないように保護する保護基を含有することが可能である。一つの例証的例として、t-ブチル基はt-ブチルエステル中の保護基であり、この保護基は遊離酸を保護する。脱保護(保護された酸の遊離酸への転化)を受ける際、エステルは対応する酸に転化される。

【0033】

アルファアルコキシアルキルエーテル基は、フォトレジスト組成物中で高度の透過性を維持するためにフルオロアルコール基のための好ましい保護基である。結果としての保護されたフルオロアルコール基は構造

$-C(R_f)(R_{f'})O-CH_2OCH_2R^8$
 を有する。この保護されたフルオロアルコールにおいて、 R_f および $R_{f'}$ は上述した通りであり、 R^8 は水素あるいは1~10個の炭素原子を有する直鎖または分枝のアルキル基である。保護された酸基中の保護基として有効であるアルファアルコキシアルキルエーテル基の例証的であるが非限定的な例はメトキシメチルエーテル(MOM)である。この特定の保護基を有する保護されたフルオロアルコールは、クロロメチルメチルエーテルとフルオロアルコールの反応によって得ることが可能である。

【0034】

本発明のフルオロアルコール官能基(保護されている、または未保護)は、単独で用いることが可能であるか、あるいはカルボン酸官能基(未保護)またはカルボン酸官能基のt-ブチルエステル(保護されている)などの1個または複数の他の酸基と組み合わせて用いることが可能である。

【0035】

本発明において、しばしばであるが常にとは限らず、保護された基を有する成分はポリマーに組み込まれた保護された酸基を有する反復単位である。しばしば、保護された酸基は、本発明のコポリマーを形成するために重合される1種または複数種のコモノマー中に存在する。あるいは、本発明において、コポリマーは、酸含有コモノマーとの共重合によって形成することが可能であり、それから後で、得られた酸含有コポリマー中の酸官能基は、適切な手段によって保護された酸基を有する誘導体に部分的または全体的に転化することが可能である。

【0036】

本発明のフッ素含有コポリマーを重合するために好ましいプロセスはラジカル付加重合である。ジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシ-ジカーボネートなどの適するいかなる重合開始剤も適切な条件下で用いることが可能である。重合圧力は、約50~約10,000 psig、好ましくは約200~約1,000 psigの範囲であることが可能である。重合温度は、約30~約120、好ましくは約40~約80の範囲であることが可能である。適する溶媒には、1,1,2-トリクロロフルオロエタン、および1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンなどの非クロロフルオロカーボン溶媒が挙げられる。重合プロセスは、半バッチ合成によって更に強化される。半バッチ合成において、モノマー混合物の一部は反応容器に入れ、その後、分割的または連続的に、残りのモノマーおよび開始剤は重合プロセス全体を通して容器に添加される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

(フォトレジストの現像)

(P A C 触媒による除去のための保護基)

(光活性成分 (P A C))

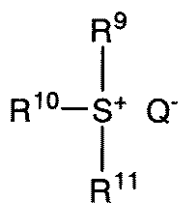
本発明のフォトレジスト組成物は、現像プロセス中に化学線を露光すると酸または塩基のいずれかを生成させることができる少なくとも1種の光活性成分 (P A C) を含有してもよい。化学線を露光すると酸が生成する場合、P A C は光酸発生剤 (P A G) と呼ぶ。化学線を露光すると塩基が生成する場合、P A C は光塩基発生剤 (P B G) と呼ぶ。

【 0 0 3 8 】

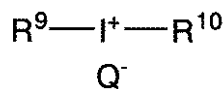
本発明のために適する光酸発生剤には、1) スルホニウム塩 (構造 I I I)、2) ヨードニウム塩 (構造 I V) および3) 構造 V などのヒドロキサム酸エステルが挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 3 9 】

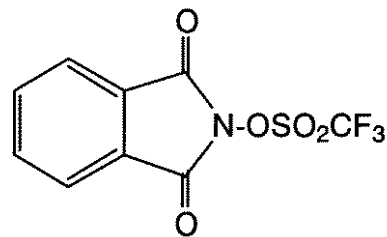
【 化 1 0 】



III



IV



V

【 0 0 4 0 】

構造 I I I ~ I V において、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は独立して置換または非置換 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリールあるいは置換または非置換 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアリールまたはアラキルである。代表的なアリール基には、フェニル、ナフチルおよびアントラセニルが挙げられるが、それらに限定されない。適するヘテロ原子置換基には、1個または複数の酸素、窒素、ハロゲンまたは硫黄原子が挙げられるが、それらに限定されない。ヘテロ原子が酸素である時、置換基はヒドロキシル (- O H) または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキルオキシ (例えば $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}$) を含有してもよい。構造 I I I ~ I V 中のアニオン Q^- には、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモネート)、 CF_3SO_3^- (トリフルオロメチルスルホネート = トリフレート) および $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ (パーフルオロブチルスルホネート) が挙げられるが、それらに限定されない。

【 0 0 4 1 】

(現像のための官能基)

フォトレジスト組成物中で用いるために、フッ素含有コポリマーは、 365nm の波長を有する紫外線を像露光した後にレリーフ画像を作るためにフォトレジストを現像可能にするのに十分な官能基を含有するべきである。幾つかの好ましい実施形態において、十分な官能基は、上述したように酸基および/または保護された酸基から選択される。こうした酸基または保護された酸基は、 365nm の波長を有する十分な紫外線を露光すると、未露光部分が塩基性溶液に不溶でありながら、露光されたフォトレジスト部分を塩基性溶液に可溶性にすることが見出された。

【 0 0 4 2 】

現像のために、フッ素含有コポリマー内の1個または複数の基は、光活性化合物 (P A C)、親水性の酸基または塩基の基から光分解で発生する酸または塩基の触媒作用によって生じることが出来る保護された酸基を有する1種または複数種の成分を含有するべきである。

【 0 0 4 3 】

所定の保護された酸基は、像露光すると光酸が生成する時、酸が保護された酸基の脱

10

20

30

40

50

保護および水性条件下での現像のために必要である親水性酸基の生成に触媒作用を及ぼすように酸に不安定であることに基づいて通常選択される基である。更に、フッ素含有コポリマーも保護されていない酸官能基を含有してよい。

【0044】

塩基性現像剤の例には、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液および水酸化アンモニウム溶液が挙げられるが、それらに限定されない。典型的には、塩基性現像剤は、0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム（現像は通常120秒にわたり25で）または1重量%炭酸ナトリウム（現像は通常2分にわたり30の温度で）を含有する全くの水溶液などの水性アルカリ液である。

【0045】

処理可能な水性フォトレジストが被覆されるか、または基材に塗布され、UV線を像様露光される時、フォトレジスト組成物の現像は、フォトレジスト（または他の光画像形成可能な塗料組成物）を水性アルカリ現像剤中で処理可能にするのに十分な酸基（例えばカルボン酸基）および/または露光すると少なくとも部分的に脱保護される保護された酸基を結合剤が含有することを必要とする場合がある。

【0046】

本発明の一実施形態において、1個または複数の保護された酸基を有するコポリマーは、光発生済み酸にさらされると親水性基としてカルボン酸を生じさせる。こうした保護された酸基には、A)第三カチオンを形成できるか、または第三カチオンに転位できるエステル、B)ラク톤のエステル、C)アセタールエステル、D)環式ケトンエステル、E)環式エーテルエステルおよびF)MEMA（メトキシエトキシエチルメタクリレート）ならびに非キメラ支援のゆえに容易に加水分解できる他のエステルが挙げられるが、それらに限定されない。カテゴリ-A)の特定の幾つかの例は、t-ブチルエステル、2-メチル-2-アダマンチルエステルおよびイソボルニルエステルである。カテゴリ-B)の特定の幾つかの例は、-ブチロラクトン-3-イル、-ブチロラクトン-2-イル、マバロンラクトン、3-メチル- -ブチロラクトン-3-イル、3-テトラヒドロフラニルおよび3-オキシシクロヘキシルである。カテゴリ-C)の特定の幾つかの例は、2-テトラヒドロピラニル、2-テトラヒドロフラニルおよび2,3-プロピレンカーボネート-1-イルである。カテゴリ-C)の追加の例には、例えば、エトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテルおよびアセトキシエトキシエチルビニルエーテルなどのビニルエーテルの付加からの種々のエステルが挙げられる。

【0047】

典型的な酸基は、実施例により例示されたようにヘキサフルオロイソプロパノール含有モノマーの使用によって組み込んでもよいヘキサフルオロイソプロパノール基である。ヘキサフルオロイソプロパノール基の一部または全部は、例えば、酸に不安定なアルコキシメチルエーテルまたはt-ブチルカーボネートとして保護してもよい。

【0048】

光発生済み酸基または塩基にさらされると親水性基としてアルコールを生じさせる保護された酸基を有する成分の例には、t-ブトキシカルボニル（t-BOC）、t-ブチルエーテルおよび3-シクロヘキセニルエーテルが挙げられるが、それらに限定されない。

【0049】

ネガティブワーキングフォトレジスト層の場合、フォトレジスト層は、UV線に露光されない部分において現像中に除去されるが、超臨界流体または有機溶媒のいずれかを用いて現像中に露光された部分においては実質的に侵されない。

【0050】

（溶解抑制剤および添加剤）

種々の溶解抑制剤を本発明において用いることが可能である。理想的には、遠および極UVレジスト（例えば193nmレジスト）のための溶解抑制剤（DI）は、所定のDI添加剤を含むレジスト組成物の溶解抑制、プラズマエッチング抵抗および粘着性挙動を含む多数の材料要求を満足させるように設計または選択されるべきである。幾つかの溶解抑

10

20

30

40

50

制化合物はレジスト組成物中で可塑剤としても役立つ。

【0051】

様々な胆汁酸塩エステル（すなわちコール酸エステル）は、本発明の組成物中のDIとして特に有用である。胆汁酸塩エステルは深UVレジストのための有効な溶解抑制剤であることが知られ、1983年のレイヒマニス（Reichmanis）らによる研究により始まった（レイヒマニス（E. Reichmanis）ら、「2-ニトロベンジルエステル深UVレジストの感光性に及ぼす置換基の影響（The Effect of Substituents on the Photosensitivity of 2-Nitrobenzyl Ester Deep UV Resists）」、J. Electrochem. Soc. 1983年、130, 1433-1437）。胆汁酸塩エ

10

【0052】

本発明のための適する添加剤および/または溶解抑制剤である代表的な胆汁酸および胆汁酸誘導体には、コール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、t-ブチルデオキシコラート、t-ブチルリトコラートおよびt-ブチル-3-アセチルリトコラートが挙げられるが、それらに限定されない。

20

【0053】

本発明は、溶解抑制剤として胆汁酸エステルおよび関連化合物の使用に限定されない。種々のジアゾナフトキノン（DNQ）およびジアゾクマリン（DC）などの溶解抑制剤の他のタイプは幾つかの用途で本発明において用いることが可能である。ジアゾナフトキノンおよびジアゾクマリンは、より高いUV波長（例えば、365nmおよび恐らく248nm）で画像形成のために設計されたレジスト組成物中で一般に適する。これらの溶解抑制剤は、193nm以下の波長でのUV線による画像形成のために設計されたレジスト組成物中で一般に好ましくない。これらの化合物がこのUV領域内で強く吸収し、これらの低UV波長で大部分の用途のために通常十分に透過でないからである。

30

【0054】

（溶媒）

本発明のフォトレジストは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエチルアセテートおよびエチル3-エトキシプロピオネートなどのエーテルエステル；シクロヘキサノン、2-ヘプタノンおよびメチルエチルケトンなどのケトン；酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸メチルおよび酢酸エチルなどのエステル；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルおよび2-メトキシエチルエーテル（ジグリム）などのグリコールエーテル；トルエンおよびシクロベンゼンなどの非置換および置換芳香族炭化水素；ならびにCFC-113（1,1,2-トリクロロトリフルオロメタン、本願特許出願人）および1,2-ビス（1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ）エタンなどのフッ素化溶媒を含む適する溶媒にフォトレジストの成分を溶解させることにより塗料組成物として調製される。高沸点溶媒は、キシレンなどの非置換または置換芳香族炭化水素；ベンジルエチルエーテルおよびジヘキシルエーテルなどのエーテル；ジエチレングリコールモノメチルエーテルおよびジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル；アセトニルアセトンおよびイソホロンなどのケトン；1-オクタノール、1-ノナノールおよびベンジルアルコールなどのアルコール；酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどのエステル；ならびにγ-ブチロラクトンおよびε-バレロラクトンなどのラクトンを含め、添加してもよい。あるいは、超臨界CO₂は溶媒として有用である場合がある。これらの溶媒は、単独で、または2種以上の混合物で用いてもよい。典型的に

40

50

は、フォトレジストの固形物含有率は、フォトレジスト組成物の全重量の5～50重量%の間で異なる。

【0055】

(他の成分)

本発明の組成物は任意の追加成分を含有することが可能である。添加できる追加成分の例には、塩基、界面活性剤、解像度向上剤、定着剤、残留物減少剤、塗布助剤、可塑剤およびTg(ガラス転移温度)調整剤が挙げられるが、それらに限定されない。

【0056】

(プロセス工程)

微細平版印刷について、フォトレジスト組成物は、半導体工業で典型的に用いられるマクロエレクトロニックウェハなどの適する基材に塗布される。例には、シリコンウェハおよびSiONウェハが挙げられるが、それらに限定されない。その後、溶媒は蒸発によって除去される。

【0057】

(像様露光)

本発明のフォトレジスト組成物は、電磁スペクトルの紫外線領域、特に365nmの波長において感光性である。本発明のフォトレジスト組成物の像様露光は、好ましくは、365nm、248nm、193nm、157nm以下の波長の、多くの異なるUV波長で行われるが、それらに限定されない。像様露光は好ましくは、248nm、193nm、157nm以下の波長の紫外線で行われ、より好ましくは、193nm、157nm以下の波長の紫外線で行われ、なおより好ましくは157nm以下の波長の紫外線で行われる。像様露光は、レーザーまたは相当装置でデジタル的に、またはフォトマスクの使用で非デジタル的に行うことが可能である。レーザーによるデジタル画像形成は好ましい。本発明の組成物のデジタル画像形成のために適するレーザー装置には、UV出力が193nmであるアルゴンフッ素エキシマレーザー、UV出力が248nmであるクリプトンフッ素化エキシマレーザーおよび出力が157nmであるフッ素(F2)レーザーが挙げられるが、それらに限定されない。上で論じたように、像様露光のためのより低い波長のUV線の使用がより高い解像度(下方解像度限界)に対応するので、より低い波長(例えば、193nmまたは157nm以下)の使用は、より高い波長(例えば、248nm以上)の使用より一般に好ましい。詳しくは、157nmでの画像形成は、この理由で193nmでの画像形成より好ましい。

【0058】

本フォトレジストは、365nm(Iライン)、248nm(KrFレーザー)および特に193nm(ArFレーザー)および157nm(F2レーザー)微細平版印刷のために有用である。これらのフォトレジストは、サブマイクロメートル範囲の機構サイズの画像形成を見込む際に重要である。

【0059】

(基材)

本発明において用いられる基材は、例示的に、ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素および窒化ケイ素または半導体製造において用いられる他の種々の材料であることが可能である。好ましい実施形態において、基材は、マイクロエレクトロニックウェハの形を取ることが可能である。マイクロエレクトロニックウェハは、ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素および窒化ケイ素から作製することが可能である。

【0060】

10

20

30

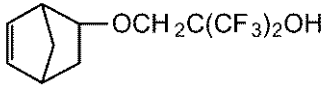
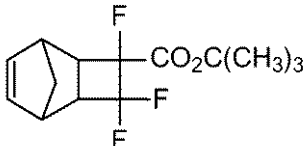
40

【表 1】

		<u>用語解説</u>	
<u>分析/測定</u>			
bs		ブロードー重線	
δ		指定溶媒中で測定される NMR 化学シフト	
g		グラム	
h		時間	
NMR		核磁気共鳴	10
^1H NMR		陽子 NMR	
^{13}C NMR		炭素 13NMR	
^{19}F NMR		フッ素 19NMR	
s		一重線	
sec.		秒	
m		多重線	
mL		ミリリットル	20
mm		ミリメートル	
T_g		ガラス転移温度	
M_n		所定のポリマーの数平均分子量	
M_w		所定のポリマーの重量平均分子量	

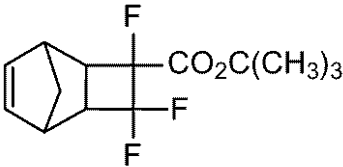
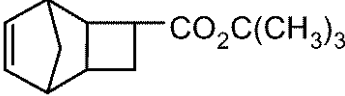
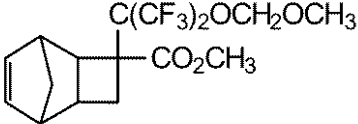
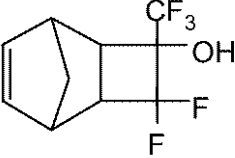
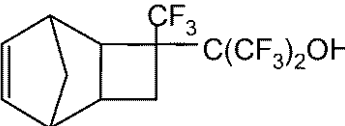
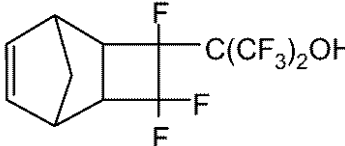
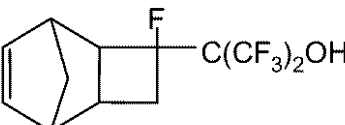
【 0 0 6 1 】

【表 2】

P=Mw/Mn	所定のポリマーの多分散性	
吸収係数	AC=A/b、ここで、A 吸光度= $\text{Log}_{10}(1/T)$ および b=フィルム厚さ(マイクロメートル)、ここで、T=以下で定義する透過率	
透過率	透過率、T=試料によって透過された放射強度対、試料上に入射した放射強度の比、特定波長λ (例えば nm)について測定される	
RT	室温	
<u>化学品/モノマー</u>		10
CFC-113	1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、本願特許出願人	
DMF	ジメチルホルムアミド	
MAdA	2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、カリフォルニア州ミルピータスの OHKA アメリカ(OHKA America, Inc)	
NB-F-OH		
Perkadox [®] 16 N	ジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、 ニューヨーク州バートのヌーリー・ケミカル (Noury Chemical Corp.)	20
Solkane [®] 365 mfc	1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、ドイツ、ハノーバーの ソルベー・フラー(Solvay Fluor)	
t-BuAc	t-ブチルアクリレート、ウィスコンシン州ミルウォーキーの アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical Company)	
TCB	トリクロロベンゼン、ウィスコンシン州ミルウォーキーの アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical Company)	
TCN-(F) ₂ (F, CO ₂ t-Bu)		30

【 0 0 6 2 】

【表 3】

TCN-(F) ₂ (F, CO ₂ t-Bu)		
TCN-(CO ₂ t-Bu)		10
TCN-(CO(O)CH ₃ , C(CF ₃) ₂ OCH ₂ OCH ₃)		
TCN-(F) ₂ (CF ₃ , OH)		20
TCN-(CF ₃ , C(CF ₃) ₂ OH)		
TCN-(F) ₂ (F, C(CF ₃) ₂ OH)		30
TCN-(F, C(CF ₃) ₂ OH)		
TFE	テトラフルオロエチレン、本願特許出願人	
THF	テトラヒドロフラン、ウィスコンシン州ミルウォーキーの アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical Company)	

【 0 0 6 3 】

【表4】

紫外線

極 UV	10nm~200nm の範囲である紫外線の電磁スペクトルの領域
遠 UV	200nm~300nm の範囲である紫外線の電磁スペクトルの領域
UV	10nm~390nm の範囲である電磁スペクトルの紫外線領域
近 UV	300nm~390nm の範囲である紫外線の電磁スペクトルの領域

【実施例】

10

【0064】

特に明記がない限り、すべての温度は であり、すべての質量測定はグラムであり、すべての百分率は、成分モノマー反復単位のもル%として表現されるポリマー組成を除き重量%である。

【0065】

ガラス転移温度 (T_g) は、20 /分の加熱速度を用いる DSC (示差走査熱分析) によって決定し、データは第2熱から報告している。用いた DSC 装置は、デラウェア州ウィルミントンの T A インスツルメンツ (T A I n s t r u m e n t s (W i l m i n g t o n , D E)) によって製造されたモデル DSC 2910 である。

【0066】

20

157nm 画像形成感度の評価は、157nm 動作のために構成された「ラムダ・フィジク・コンプレックス (L a m b d a - P h y s i k C o m p e x)」102 エキシマレーザを用いて行うことが可能である。真空紫外線透過率測定は、D₂ 光源が装備された「マクファーソン (M c P h e r s o n)」分光計を用いて行う。試料は C a F₂ 基材上で幾つかの厚さで回転被覆し、透過率への基材の寄与はスペクトル分割によって近似的に除去される。

【0067】

より詳しくは、ポリマーのためのすべての吸収係数測定は以下に記載した手順を用いて行うことが可能である。

【0068】

30

1. 最初に、ブリューワー・シー (B r e w e r C e e) (ミズーリ州ローラ (R o l l a , M O)) の「スピニコータ/ホットプレート (S p i n c o a t e r / H o t p l a t e)」モデル 100CB で試料をシリコンウェハ上に回転被覆する。

【0069】

a) 2~4 個のシリコンウェハを異なる速度 (例えば、2000、3000、4000、6000 rpm) で回転させて、異なるフィルム厚さを得る。その後、被覆されたウェハを 120 で 30 分にわたり焼成する。その後、乾燥させたフィルムの厚さをガエトナー・サイエンティフィック (G a e r t n e r S c i e n t i f i c) (イリノイ州シカゴ (C h i c a g o , I L)) の L 116A 楕円偏光計 (400~1200 オングストローム範囲) で測定する。その後、2つの回転速度をこのデータから選択して、分光計測定のために C a F₂ 基材を回転させる。

40

【0070】

b) 2つの C a F₂ 基材 (直径 1 インチ x 厚さ 0.80 インチ) を選択し、632 重水素源、658 光電子増倍器および「ケイスレー (K e i t h l e y)」485 ピコアンメータを用いる「マクファーソン (M c P h e r s o n)」(マサチューセッツ州ケムスフォード (C h e m s f o r d , M A)) 分光計で各々を標準データファイルとして走らせる。

【0071】

c) シリコンウェハデータ a) から二つの速度を選択して (例えば、2000 rpm と 4000 rpm)、C a F₂ 標準基材上で試料材料を回転させて、所望のフィルム厚さ達

50

成する。その後、各々を120℃で30分にわたり焼成し、試料スペクトルを「マクファーソン(McPherson)」分光計で集める。その後、試料ファイルを標準CaF₂ファイルによって分割する。

【0072】

d) その後、得られた吸光率ファイルをフィルム厚さについて調節して(CaF₂上の試料フィルムをCaF₂ブランクで除す)、吸光率/ミクロン(abs/mic)を与え、それはGRAMS386ソフトウェアおよび「カレイダグラフ(KALEIDAGRAPH)ソフトウェアを用いて行う。

【0073】

「クリアリング線量」という用語は、所定のフォトレジストフィルムが露光後に現像されるのを可能にする最小露光エネルギー密度(例えば、mJ/cm²の単位)を示す。

【0074】

(実施例1)

(TCN-(CO₂t-Bu)の調製)

100mLのt-Buアクリレートと88gのクアドリシクランの混合物を90℃で96時間にわたり加熱することにより、TCN-(CO₂t-Bu)を調製した。粗製品(159g)の蒸留は27g(14%)のTCN-(CO₂t-Bu)を生じさせた。沸点79~83℃/1.3mm。

【0075】

(実施例2)

(TCN-(F₂)(F、CO₂-t-Bu)の調製)

「フィッシャー/ポーター(Fisher/Porter)」ガラス圧力容器にクアドリシクラン(15.1g、163ミリモル)および攪拌棒を投入した。液体を-78℃に冷却し、容器を排気した。トリフルオロアクリロイルフルオリド(19g、150ミリモル)をガストラップ内で凝縮させ、真空下で容器に移送した。攪拌された内容物を放置してゆっくり暖めた。混合物を45℃で36時間にわたり加熱した。混合物を室温に冷却し、小体積の低沸点材料を真空下でトラップに移送した。粗付加体酸弗化物をエーテル(70mL)で処理し、サーモウェル、スターラーおよび添加口が装備された(N₂下にある)三口フラスコにカニューラにより添加した。溶液を-20℃に冷却し、エーテル(130mL)/THF(40mL)中のカリウムt-ブトキシド(17.7g、150ミリモル)の溶液で分割して処理し、反応温度を添加中(40分)に-15℃で保持した。混合物を放置してゆっくり室温に暖めた。反応混合物を氷内で冷却し、その後、エーテル(400mL)と氷水(400mL)の混合物に添加した。水相のpHは約8であった。有機層をブラインで洗浄し、乾燥させ(Na₂SO₄、MgSO₄)、取り除いた。クゲルロール(Kugelrohr)蒸留は、沸点50~65℃の無色油35.6g(87%)を生じさせた。モノマー試料がより高沸点の残留物を含まないことを確実にするために、モノマー試料を再蒸留して、35.0gの材料を生じさせた。¹H NMR(C₆D₆): 5.73~5.62(m, a=2.00)、3.35(bds, a=0.64)、2.81~2.72(重なりm, a=1.72)、2.42~2.28(m, a=1.01)、2.12~2.06(m)および2.50~1.99(重なりm, a=1.03)、1.69(d, ABパターンのアップフィールド部分、J=9.8Hz, a=0.63)、1.34(s, a=3.55, OC(CH₃)₃, 副異性体)、1.28(s, OC(CH₃)₃, 主異性体)および1.25(d, ABパターンのアップフィールド部分、主異性体、組み合わせa=6.92)、1.15(d, ABパターンのアップフィールド部分、副異性体, a=0.40)。¹⁹F NMR(C₆D₆)は二つのABパターンを示した。-101.86(ddd, J=5.4, 14.2, 216, a=35.5, 副異性体)、-107.05(ddd, J=2.7, 6.0, 16.3, 218, a=62.9, 副異性体)、-119.00でアップフィールド分枝(J=2.7, 217, a=63.3)、-120.8(m'sのd, J=3.8, 216, a=36.3)、-160.67(m'sのd, J=2.2, 26.7, a=59.9)、-186.76(m, a=3

10

20

30

40

50

4.1)。スペクトルは、立体異性付加体の約63/37混合物と一致した。GC/MSは2/1の比で2成分を示した。2成分は、非常に似た切断パターンを示し、所望のt-ブチルエステルと一致するm/e = 274およびM-CH₃イオンによるM⁺を示した。

【0076】

(実施例3)

(TCN-(C(O)OCH₃, C(CF₃)₂OCH₂OCH₃)の調製)

29g(0.1モル)のCH₂=CC(O)OCH₃[C(CF₃)₂OCH₂OCH₃]と11mLのクアドリシクラン(純度80%、残りはノルボルナジエン)の混合物を90~110で48時間にわたり還流させた。反応混合物の蒸留は14g(47%)のTCN-(C(O)OCH₃, C(CF₃)₂OCH₂OCH₃)を生じさせた。沸点: 120~122 / 0.65mm。IR: 1738(C=O)cm⁻¹。

10

【0077】

(実施例4)

(TCN-(F-CO₂t-Bu)の調製)

100mLの乾燥エーテル中の30gのCH₂=CFC(O)F(35%のDMFを含有)(0.22モル)と35mLのクアドリシクランの混合物を100で16時間にわたり保持した。粗反応混合物を精留して、25g(純度80%、収率52%)のシクロ付加体を生じさせた。沸点57~82 / 20mm。この材料を50mLの乾燥DMFに溶解させ、-20に冷却し、100mLの乾燥DMF中の13gの乾燥カリウムt-ブトキシドの溶液を-20~-15で内部温度を維持する速度でゆっくり添加した。反応混合物を室温に暖め、一晚攪拌した。反応混合物を500mLの水で希釈し、CH₂Cl₂(1×100mLおよび1×50mL)で抽出した。組み合わせ有機層を500mLの水(3×150mL)中の50mLの塩酸の溶液で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させた。溶媒を真空下で除去し、残留物を蒸留して、沸点85~94 / 0.55mmの8.9gの留分(TCN-(F-CO₂t-Bu)純度80%、残りはDMF)および2種の異性体の混合物(比3:1)として11.5gのTCN-(F, CO₂t-Bu)を生じさせた。沸点94~96 / 0.55mmHg。¹⁹F NMR: -145.16(m)主、-170.54(m)副。

20

【0078】

(実施例5)

(TFE、NB-F-OHおよびTCN-(F)₂(F, CO₂t-Bu)ポリマーの合成)

200mLのステンレススチール圧力容器に36.5gのNB-F-OH、32.9gのTCN-(F)₂(F, CO₂t-Bu)、50mLの「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365mfcおよび2.55gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16N開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、45.5gのTFEを投入した。その後、容器を50で18時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は363psiから336psiに低下した。容器を室温に冷却し、1気圧にベントした。追加の「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365mfcを用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン(650mLのヘキサンへの30~35mL部分)に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ88~90で真空炉内で一晚乾燥させた。42.5gの白色ポリマーが単離された。GPC分析: M_n3500、M_w7200、T_g195(DSC)。分析検出: C46.10、H3.86、F39.14。¹⁹F NMR(、CDCl₃) -77.6(NB-F-OHからの6F)、-95~-125(TFEからの4FおよびTCN-(F)₂(F, CO₂-t-Bu)からの2F)、-160および-187(TCN-(F)₂(F, CO₂-t-Bu)からの1F)。

40

【0079】

(実施例6)

50

(TFE、NB-F-OHおよびTCN-(CO₂t-Bu)ポリマーの合成)

200 mLのステンレススチール圧力容器に46.4 gのNB-F-OH、26.4 gのTCN-(CO₂t-Bu)、50 mLの「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 mfcおよび2.55 gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16 N開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、52 gのTFEを投入した。その後、容器を50 で18時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は383 psiから363 psiに低下した。容器を室温に冷却し、1気圧にベントした。追加の「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 mfcを用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン(650 mLのヘキサンへの30~35 mL部分)に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ88~90 で真空炉内で一晚乾燥させた。19.3 gの白色ポリマーが単離された。GPC分析: M_n 4900、M_w 6700、T_g 162 (DSC)。分析検出: C 51.52、H 4.72、F 32.53。

10

【0080】

(実施例7)

(TFEおよびTCN-(C(O)OCH₃, C(CF₃)₂OCH₂OCH₃)ポリマーの合成)

75 mLのステンレススチール圧力容器に13.8 gのTCN-(C(O)OCH₃, C(CF₃)₂OCH₂OCH₃)、25 mLの「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 mfcおよび0.32 gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16 N開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、6 gのTFEを投入した。その後、容器を50 で18時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は193 psiから180 psiに低下した。容器を室温に冷却し、1気圧にベントした。追加の「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 mfcを用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン(650 mLのヘキサンへの30~35 mL部分)に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ88~90 で真空炉内で一晚乾燥させた。1.3 gの白色ポリマーが単離された。GPC分析: M_n 3100、M_w 5300、T_g 155 (DSC)。分析検出: C 46.57、H 3.96、F 34.42。

20

30

【0081】

(実施例8)

(TFE、NB-F-OHおよびTCN-(F, CO₂t-Bu)ポリマーの合成)

200 mLのステンレススチール圧力容器に40.6 gのNB-F-OH、21.7 gのTCN-(F, CO₂t-Bu)、50 mLの「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 mfcおよび2.23 gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16 N開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、45.5 gのTFEを投入した。その後、容器を50 で18時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は345 psiから304 psiに低下した。容器を室温に冷却し、1気圧にベントした。追加の「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 mfcを用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン(650 mLのヘキサンへの30~35 mL部分)に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ88~90 で真空炉内で一晚乾燥させた。23.6 gの白色ポリマーが単離された。GPC分析: M_n 4700、M_w 10000、T_g 171 (DSC)。分析検出: C 48.14、H 4.34、F 36.48。¹⁹F NMR(、CDC 1₃) - 75.7 (NB-F-OHからの6F)、- 95~-125 (TFEからの4F)、- 139~-143および- 166~-169 (TCN-(F, CO₂t-Bu)からの1F)。

40

50

【0082】

(実施例9)

以下の溶液を調製し、磁氣的に一晩攪拌した。

【0083】

【表5】

成分	重量(グラム)	
実施例5の TFE/NB-F-OH/TCN-(F) ₂ (F,CO ₂ t-Bu)ポリマー	2.964	
2-ヘプタノン	20.749	10
0.45 μm PTFE シリンジフィルタを通して濾過された 2-ヘプタノンに溶解させたトリフェニルスルホニウムノナフレート		
6.82%(重量)溶液	2.287	

【0084】

ブリューワー・サイエンス (Brewer Science Inc.) モデル100 CB コンビネーション スピンコート/ホットプレートを用いて回転被覆を直径4インチのタイプ「P」<100> 配向シリコンウェハ上で行った。リソウ・テク・ジャパン (Litho Tech Japan Co.) のレジスト現像分析装置 (モデル790) で現像を行った。 20

【0085】

6 mL のヘキサメチルジシラザン (HMDS) プライマーを沈着させ、5000 rpm で10秒にわたり回転させることによりウェハを作製した。その後、0.45 μm PTFE シリンジフィルタを通して濾過した後の上の溶液約2~3 mL を沈着させ、2500 rpm で60秒にわたり回転させ、150 で60秒にわたり焼成した。

【0086】

248 nm でエネルギーの約30%を通す248 nm 干渉フィルタを通して「オリエル (ORIEL)」モデル82421 ソーラーシミュレーター (1000ワット) からの広帯域UV線を通すことにより得られた光に被覆されたウェハを露光することにより248 nm 画像形成を達成した。露光時間は30秒であり、45 mJ/cm² の非減衰線量を提供した。異なる中性光学密度の18位置を有するマスクを用いることにより、多様な露光線量を生じさせた。露光後、露光されたウェハを125 で60秒にわたり焼成した。 30

【0087】

水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液 (「シプレイ (Shipley)」LDD-26W、0.26 N 溶液) 中で60秒にわたりウェハを現像し、ポジティブ画像をもたらした。

【0088】

(実施例10)

(TCN-(F)₂(CF₃,OH)の調製)

「フィッシャー/ポーター (Fisher/Porter)」ガラス圧力容器にクアドリシクリン (1.0 g、10.9 ミリモル) および1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-プロペニルベンゾエート (2.52 g、10 ミリモル) を投入した。密封した容器を110 で24時間、その後、120 で9日にわたり加熱した。冷却した混合物をクゲルロール (Kugelrohr) 蒸留に供して、0.83 g の出発1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-プロペニルベンゾエートおよび沸点98~100 / 0.05 mm の1.63 g の無色油を生じさせた。¹⁹F NMR (C₆D₆) は、-67.93 (d、J=11.4、a=0.12)、-72.98 (dd、J=16.9、1.6、a=0.13)、二つのABパターン、-99.0 (J=214.7、および6.0 Hz、14.7 Hz の二重線カップリング、a=0.042)、-118.81 (J=215、他 50

の幾つかのカップリング、 $a = 0.041$) および -101.6 (四重線の二重線に加えて $J = 222$ 、 $J = 6.0$ 、 17.4 、 $a = 0.044$)、 -114.82 ($J = 221$ 、他のカップリングは解像されなかった。 $a = 0.046$) を示した。 ^1H NMR (C_6D_6): 8.10 および 8.02 (m's、 $a = 2.00$ 、オルトH's)、 7.06 (m) および $7.00 \sim 6.92$ (m、組み合わせ $a = 3.12$)、ビニル一重線の2組、 5.73 、 5.68 、および $5.62 \sim 5.56$ ($a = 2.03$)、 3.16 および 3.14 (重なりbd一重線、 $a = 1.00$ 、ブリッジヘンド)、 2.75 (bds、重なりm、 $a = 0.95$)、 2.66 (bds、 $a = 0.52$)、 $2.58 \sim 2.47$ (重なりm's、 $a = 1.02$)、 2.27 (m、 $a = 0.54$)、 CH_2AB パターンの2組、 2.09 、 1.15 (d、 $J = 10.1\text{ Hz}$)、および 1.72 、 1.00 (d、 $J = 9.7\text{ Hz}$)。 ^1H および ^{19}F NMR データは、 $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$ 、クアドリシクランと $1, 1, 3, 3, 3$ -ペンタフルオロ-2-プロペニルベンゾエートのシクロ付加体と一致している。

10

【0089】

上述したよう得られた $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$ の蒸留した試料 (1.63 g 、 4.71 ミリモル) をメタノール (15 mL) および水 (10 mL) 中の水酸化カリウム (0.80 g 、 12 ミリモル) の溶液に添加した。混合物を室温で 4.5 時間にわたり迅速に攪拌した。メタノールの大部分を減圧下で除去した。水 (15 mL) を添加し、塩酸の添加によって pH を約 7.0 に調節した。生成物を塩化メチレン ($2 \times 20\text{ mL}$) で抽出し、抽出物を乾燥させ取り除いて、 1.07 g の殆ど無色の油を生じさせた。 ^{19}F NMR (C_6D_6): -74.02 (d、 $J = 7.1\text{ Hz}$ 、 $a = 2.77$)、 -79.25 (dd、 $J = 2.0$ 、 14.7)、AB パターンの2組、 -103.05 (ddd、 $J = 6.5$ 、 13.7 、 213 、 $a = 0.93$)、 -105.34 (dddq、 $J = 218$ 、 15 、 5.4 、 15 、 $a = 1.02$)、 -119.19 (d、 $J = 217.5$ 、 $a = 1.01$)、 -123.07 (m's の d、 $J = 213$ 、 $a = 0.93$)。 ^1H NMR (C_6D_6): 5.67 (dd、 $J = 3.3$ 、 5.8) および 5.54 ($J = 3.3$ 、 5.8 、異性体 A に関するビニル一重線)、 5.62 (二次オーダー AB パターン、組み合わせビニル一重線領域 = 2.00)、 2.80 (bds、 $a = 0.49$)、 2.69 (m) および 2.67 (s、組み合わせ $a = 1.51$)、 2.46 (bds、 $a = 0.50$)、 2.28 (m、 $a = 0.50$)、 2.16 (m、 $a = 0.55$)、 $2.02 \sim 1.96$ (重なりm、 $a = 1.02$)、 1.93 (bds、 $a = 0.51$)、 1.81 (d、 $J = 10$ 、 $a = 0.53$)、 1.71 (重なりd's、 J 約 7.2 、 $a = 0.48$)、 1.11 (d、 J 約 10) および 1.08 (d、 J 約 10 、組み合わせ $a = 1.02$)。 $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OH})$ のエクソ環形状を含有する2異性体のほぼ $50/50$ 混合物と一致。

20

30

【0090】

標記モノマーの第2の調製において、「フィッシャー/ポーター (Fisher/Porter)」ガラス圧力容器にクアドリシクラン (18.0 g 、 195 ミリモル) および $1, 1, 3, 3, 3$ -ペンタフルオロ-2-プロペニルベンゾエート (32.86 g 、 130.3 ミリモル) を投入した。密封した容器を 125°C で 144 時間にわたり加熱した。反応混合物を冷却し、残留 C_7H_8 を減圧下で除去した。クゲルロール (Kugelrohr) 蒸留は、沸点 $23 \sim 60 / 0.05\text{ mm}$ の 13.5 g の低沸点液 ($1, 1, 3, 3, 3$ -ペンタフルオロ-2-プロペニルベンゾエートの初期投入量の 41%) および沸点 $92 \sim 97 / 0.03\text{ mm}$ の 27.3 g の無色油 (理論の 60.9%) を生じさせた。 ^{19}F および ^1H NMR スペクトルは上述した通りであり、 $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$ に一致した。

40

【0091】

上述したよう得られた $\text{TCN}-(\text{F})_2(\text{CF}_3, \text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)$ の蒸留した試料 (27.3 g 、 79.1 ミリモル) をメタノール (250 mL) および水 (167 mL) 中の水酸化カリウム (13.35 g 、 203 ミリモル) の溶液に添加した。混合物を室

50

温で4.5時間にわたり迅速に攪拌した。メタノールの大部分を減圧下で除去した。水(150 mL)を添加し、塩酸の添加によってpHを約7.0に調節した。生成物を塩化メチレン(3 × 150 mL)で抽出し、抽出物を乾燥させ取り除いて、20.7 gの殆ど無色の油を生じさせた。クゲルロール(kugelrohr)蒸留は、沸点35 ~ 38 / 0.05 mmの19.6 g(約100%)の無色油を生じさせた。上述したように記録された¹⁹F NMRおよび¹H NMRは、TCN-(CF₃)₂(CF₃, OH)のエクソ環形状を含有する2異性体のほぼ50/50混合物に一致した。

【0092】

(実施例11)

(TCN-(CF₃), C(CF₃)₂OH)の調製a) CH₂=C(CH₃)C(O)Clの調製

蒸留ヘッドが装着された丸底フラスコに入れたフタロイルジクロリド45 gに、28 gのCH₂=C(CF₃)C(O)OH(98%、米国フロリダ州アラチュアのシンクレスト・ラボラトリーズ(Synquest Laboratories (Alachua, FL)))を添加した。反応混合物を150 に至るまで加熱し、製品を同時に蒸留し、製品を集め[28 g(88%)の留分86 ~ 100]、特に精製せずに次工程で用いた。

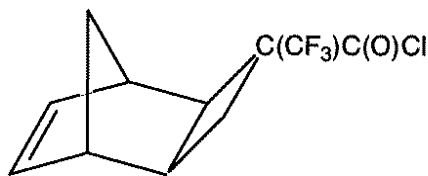
【0093】

b) CH₂=C(CF₃)C(O)Clとクアドリシクランの反応

100 mLの乾燥エーテル中の22 gのクアドリシクランの溶液に28 gのCH₂=C(CF₃)C(O)Clを10 ~ 20 で添加した(反応は発熱である)。反応混合物を12時間にわたり25 ~ 35 で維持した。その後、溶媒を真空下で除去し、残留物を減圧下で蒸留して、36 g(71%)のシクロ付加体Aを生じさせた。

【0094】

【化11】

**A**

【0095】

沸点102 ~ 108 / 15 mmHg。検出：C 52.25、H 3.89、F 22.49。

【0096】

c) TCN-(CF₃), C(CF₃)₂OH)の調製

温度計、添加漏斗およびドライアイスコンデンサが装着された1 Lフラスコに入れた65 gの乾燥CsFと100 mLの乾燥アセトニトリルの混合物に200 mLの乾燥CH₃CN中のAの溶液をゆっくり添加した。反応混合物を周囲温度で1時間攪拌し、+10に冷却し、その後、110 gのトリフルオロメチルトリメチルシラン(シンクレスト・ラボラトリーズ(Synquest Laboratories))を10 ~ 15 でゆっくり添加した。反応混合物を周囲温度にもっていき、14時間にわたり攪拌した。400 mLの10%塩酸を15 ~ 20 で反応混合物にゆっくり添加した(pH < 1)。反応混合物をCH₂Cl₂(3 × 100 mL)で抽出し、組み合わせ有機層をMgSO₄上で乾燥させ、その後、溶媒を真空下で除去した。残留物を減圧下で蒸留して、TCN-(CF₃), C(CF₃)₂OH)の沸点74 ~ 75 / 0.75 mmHgの30 g(24%)の留分を生じさせた。NMRデータによると、製品は60 : 40の比の2異性体の混合物であった。¹⁹F NMR(CDCl₃)主：-61.27(3F, m)、-68.73(

10

20

30

40

50

3 F、m)、 - 71.21 (3 F、m) ; 副 : - 70.55 (3 F、m)、 - 71.35 (3 F、m)、 - 72.56 (3 F、m)。検出 : C 43.80、H 3.20、F 48.48。

【0097】

(実施例12)

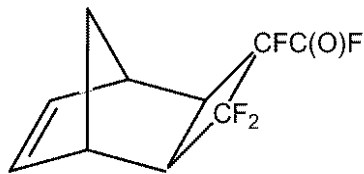
(TCN - (F)2 (F, C(CF3)2OH)の調製)

クアドリシクランとCF₂ = CFC(O)Fのシクロ付加体の調製

「フィッシャー/ポーター (Fisher/Porter)」ガラス圧力容器にクアドリシクラン (15.1 g、163ミリモル) および攪拌棒を投入した。液体を - 78 に冷却し、容器を排気した。トリフルオロアクリロイルフルオリド (19 g、150ミリモル) をガストラップ内で凝縮させ、真空下で容器に移送した。攪拌された内容物を放置してゆっくり暖め、その後、24時間にわたり45 で維持した。混合物を室温に冷却し、小体積の低沸点材料を真空下で反応器からトラップに移送した。残りの反応塊は、NMR分析に基づいて > 95%と推定された純度の特性分析されたシクロ付加体Bであった。¹⁹F (C₆D₅) + 36.35 (a = 59.3、COF)、+ 29.22 (a = 33.9、COF)、- 100.15 (a = 36.8) および - 105.35 (a = 64.2) でABパターンの低フィールド部分、- 118.6 (主) および - 119.25 (副) でABパターンのアップフィールド部分、- 165.87 (a = 50.9) および - 188.0 (a = 31.1) でCF。

【0098】

【化12】



B

【0099】

b) TCN - (F)2 (F, C(CF3)2OH)の調製

温度計、添加漏斗およびドライアイスコンデンサが装着された500 mL フラスコに入れた35 gの乾燥CsFと200 mLの乾燥THFの混合物に50 mLの乾燥THF中のBの溶液および49 gのトリフルオロメチルトリメチルシラン (シンクエスト (Synquest)) を10 ~ 15 でゆっくり添加した。反応混合物を周囲温度にもっていき、14時間にわたり攪拌した。500 mLの10%塩酸を15 ~ 20 で反応混合物にゆっくり添加した (pH < 1)。反応混合物をCH₂Cl₂ (3 x 100 mL) で抽出し、組み合わせ有機層を10% HClで2回洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、その後、溶媒を真空下で除去した。残留物を減圧下で蒸留して、TCN - (F)2 (F, C(CF3)2OH)の沸点46 ~ 48 / 0.05 mmHgの32 g (60%)の留分を生じさせた。NMRデータによると、製品は65 : 35の比の2異性体の混合物であった。¹⁹F NMR (CDCl₃) 主 : - 73.38 (3 F、m)、- 73.90 (3 F、m)、- 102.82 (1 F、dm ; 217 Hz)、- 120.87 (1 F、dq d、217、16.4 ; 6.6 Hz)、- 160.58 (1 F、m) ; 副 : - 71.70 (3 F、m)、- 72.56 (3 F、m)、- 106.03 (1 F、dm ; 225.5 Hz)、- 117.53 (1 F、dd ; 225.5 ; 9.8 Hz)。検出 : C 41.43、H 2.70。

【0100】

(実施例13)

(TCN - (F, C(CF₃)₂OH)の調製)

a) 2-フルオロアクリロイルフルオリド (CH₂ = CFC(O)F)の調製

メカニカルスターラー、ドライアイスコンデンサおよび熱電対が装着された3 Lフラスコに乾燥DMF (1.3 L)、ヒドロキノン (6 g) および亜鉛 (130 g)を入れた。ヨウ化ナトリウム (160 g)をN₂流れ下で攪拌しつつ一度にフラスコに添加した。反応混合物を室温で15分にわたり攪拌した (内部温度を29 に上げた)。テトラフルオロオキシタン (130 g)を35 の温度で始めて反応混合物に滴下した。添加は1時間で完了した。内部温度を殆どの時間36 ~ 42 の間で保持したが、反応の終わりに約5分にわたり47 に上げた。添加後に混合物を35 ~ 25 で3時間にわたり攪拌した。製品を減圧 (約5 mmHg)で蒸留し、直列のドライイストラップおよび液体N₂トラップ内で集めた。合計で79.5 gの液体を得た。それはNMR分析に基づいて約65%の製品、30% DMFおよび5%の不純物を含有していた。計算収率: 52%。

10

【0101】

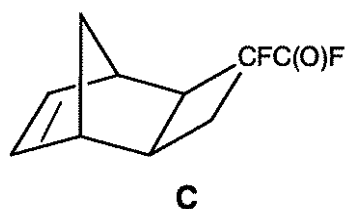
b) クアドリシクランとCH₂ = CFC(O)Fのシクロ付加体の調製

400 mLのシャーカー管に100 mLの乾燥エーテル中の79 gのCH₂ = CFC(O)Fの冷たい溶液 (30%のDMFおよび0.6 gのヒドロキノンを含有していた)を投入し、その後、65 gの冷たいクアドリシクラン (純度90%、10%のノルボルナジエンおよびMeObut)を添加した。反応を16時間にわたり110 で保持した。溶媒および揮発分を真空下で粗製品から除去して、純度70%の111 gの粗シクロ付加体Cを生じさせた。残りはDMF (約15%)およびその他 (15%)であった。2種の異性体が存在した。¹⁹F NMR - 26.3 (d, J = 26 Hz, 1F)、-150.7 (5重線, J = 26 Hz, 1F): 他の異性体 - 20.2 (d, J = 20 Hz, 1F)、-171.2 (qq, J = 19, 7 Hz, 1F) ppm。特に精製せずに粗製品を反応(c)の次工程のために用いた。

20

【0102】

【化13】



30

【0103】

c) TCN - (F, C(CF₃)₂OH)の調製

ドライアイスコンデンサ、温度計、添加漏斗およびマグネチックスターラーが装着された500 mLフラスコにドライボックス内の乾燥させたCsF (15 g, 0.1 mol)およびCH₃CN (150 mL)を投入した。CH₃CN (50 mL)中の111 gの粗シクロ付加体C (工程bからの約0.42 mol)の溶液を5分にわたり添加した。反応混合物を周囲温度で15分にわたり攪拌し、その後、5 に冷却した。120 g (0.85 mol)のトリフルオロメチルトリメチルシラン (シンクエスト (Synquest))を1時間40分にわたりゆっくり添加した。得られた混合物を25 に至るまで2時間にわたり暖め、25 で16時間にわたり攪拌した。反応混合物の液体をデカントし、固形物を50 mLの乾燥CH₃CNで洗浄した。組み合わせ有機部分を500 mLの5%塩酸に添加した。得られた混合物を室温で45分にわたり攪拌した。混合物をCH₂Cl₂ (3 x 200 mL)で抽出した。組み合わせ抽出物をHCl (5%, 4 x 150 mL)で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させた。溶媒をロトペーパーで除去して、155 gの粗製品を残した。それを真空下で蒸留して、5 gの留分1 (沸点 < 42 / 0.05 mmHg)および沸点51 ~ 63 / 0.05 mmHg (主として61 ~ 61 / 0.05 mmHg)の101.7 gの留分2を生じさせた。留分1と留分2の両方は、TCN - (F, C(CF₃)

40

50

2 OH) のトリメチルシリルエーテルを含有していた。それらを THF (200 mL) 中の Bu_4NF (80 g) で室温で一晩処理した。HCl (5%、300 mL) を添加し、有機層を単離した。水層をエーテル (2 × 200 mL) で抽出した。エーテル抽出物を有機層と組み合わせ、水 (3 × 100 mL) で洗浄し、 Na_2SO_4 上で乾燥させ、濃縮して、液体を生じさせた。液体の減圧蒸留は、沸点 50 ~ 55 / 0.05 mmHg の 77 g の TCN - (F, C(CF₃)₂OH) を生じさせた。(オキセタンからアルコールへの) 総合的収率は 25% であった。製品は、1 : 1 の比の 2 異性体の混合物であった。¹⁹F NMR - 72.5 (dm、J = 147 Hz、6 F)、- 171.8 (m、1 F) : 他の異性体 - 73.8 (dm、J = 363 Hz、1 F)、- 145.6 (m、1 F) ppm。

10

【0104】

(実施例 14)

(TFE および TCN - (F)₂(CF₃, OH) ポリマーの合成)

200 mL のステンレススチール圧力容器に 28.8 g の TCN - (F)₂(CF₃, OH)、40 mL の「ソルカン (Solkan)」(登録商標) 365 mfc および 1.02 g の「パーカドックス (Perkadox)」(登録商標) 16N 開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、20 g の TFE を投入した。その後、容器を 50 で 18 時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は 220 psi から 199 psi に低下した。容器を室温に冷却し、1 気圧にベントした。追加の「ソルカン (Solkan)」(登録商標) 365 mfc を用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン (650 mL のヘキサンへの 30 ~ 35 mL 部分) に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ 88 ~ 90 で真空炉内で一晩乾燥させた。9.97 g の白色ポリマーが単離された。GPC 分析: M_n 5300、 M_w 9300、 T_g 222 (DSC)。¹⁹F NMR (、THF-d₈) - 73.5 および - 79.5 (CF₃)、- 95 ~ - 125 (CF₂)。

20

【0105】

(実施例 15)

(TFE および TCN - (CF₃, C(CF₃)₂OH) ポリマーの合成)

200 mL のステンレススチール圧力容器に 42.5 g の TCN - (CF₃, C(CF₃)₂OH)、50 mL の「ソルカン (Solkan)」(登録商標) 365 mfc および 1.08 g の「パーカドックス (Perkadox)」(登録商標) 16N 開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、22 g の TFE を投入した。その後、容器を 50 で 18 時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は 219 psi から 211 psi に低下した。容器を室温に冷却し、1 気圧にベントした。追加の「ソルカン (Solkan)」(登録商標) 365 mfc を用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン (650 mL のヘキサンへの 30 ~ 35 mL 部分) に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ 88 ~ 90 で真空炉内で一晩乾燥させた。9.7 g の白色ポリマーが単離された。GPC 分析: M_n 4200、 M_w 6200、 T_g 209 (DSC)。¹⁹F NMR (、THF-d₈) - 60.9 および - 67.8 (CF₃)、- 75.5 (C(CF₃)₂OH)、- 95 ~ - 125 (CF₂)。分析検出: C 41.87、H 2.95、F 49.76。

30

40

【0106】

(実施例 16)

(TFE および TCN - (F)₂(F, C(CF₃)₂OH) ポリマーの合成)

200 mL のステンレススチール圧力容器に 37.4 g の TCN - (F)₂(F, C(CF₃)₂OH)、50 mL の「ソルカン (Solkan)」(登録商標) 365 mfc および 1.0 g の「パーカドックス (Perkadox)」(登録商標) 16N 開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、20 g

50

の T F E を投入した。その後、容器を 50 で 18 時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は 208 p s i から 181 p s i に低下した。容器を室温に冷却し、1 気圧にベントした。追加の「ソルカン (S o l k a n e) 」(登録商標) 365 m f c を用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン (650 m L のヘキサンへの 30 ~ 35 m L 部分) に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ 88 ~ 90 で真空炉内で一晩乾燥させた。17.8 g の白色ポリマーが単離された。G P C 分析 : M_n 4800、 M_w 7400、 T_g 228 (D S C)。 ^{19}F N M R (、T H F - d 8) - 156 ~ - 160 (C F) および - 185 (C F)、- 70.6 および - 72.5 (C (C F ₃) ₂ O H)、- 95 ~ - 125 (C F ₂)。分析検出 : C 39.57、H 2.47、F 53.05。

10

【 0 1 0 7 】

(実施例 17)

(T F E および T C N - (F) , C (C F ₃) ₂ O H) ポリマーの合成)

200 m L のステンレススチール圧力容器に 60.8 g の T C N - (F) , C (C F ₃) ₂ O H)、50 m L の「ソルカン (S o l k a n e) 」(登録商標) 365 m f c および 1.59 g の「パーカドックス (P e r k a d o x) 」(登録商標) 16 N 開始剤を投入した。容器を密閉し、ドライアイス中で冷却し、窒素でパージし、排気し、30 g の T F E を投入した。その後、容器を 50 で 18 時間にわたり内容物と合わせて攪拌する一方で、内部圧力は 257 p s i から 240 p s i に低下した。容器を室温に冷却し、1 気圧にベントした。追加の「ソルカン (S o l k a n e) 」(登録商標) 365 m f c を用いて容器内容物を除去して、リンスした。組み合わせた反応器溶液とリンス液を過剰のヘキサン (650 m L のヘキサンへの 30 ~ 35 m L 部分) に添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、数時間にわたり空気乾燥させ、その後、若干窒素パージしつつ 88 ~ 90 で真空炉内で一晩乾燥させた。16.5 g の白色ポリマーが単離された。G P C 分析 : M_n 4700、 M_w 9300、 T_g 205 (D S C)。 ^{19}F N M R (、T H F - d 8) - 167.8、- 168.9、- 140.7 および - 143.8 (環 C F)、- 71 ~ - 76 (C (C F ₃) ₂ O H)、- 95 ~ - 125 (C F ₂)。分析検出 : C 44.647、H 3.13、F 44.82。

20

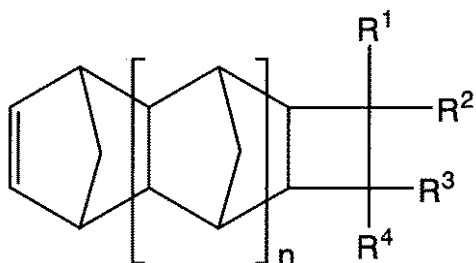
本出願は、特許請求の範囲に記載の発明を含め、以下の発明を包含する。

30

(1) (a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも 1 個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも 1 個の反復単位と、

(b) 構造

【 化 9 】



(I)

40

(式中、n は、0、1 または 2 であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、 OR^5 、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、 $C(R_f)(R_f')$ OR^5 、 $R^6 Y$ または $OR^6 Y$ であり、

Y は、 COZ または $SO_2 Z$ であり、 R^5 は、水素または酸に不安定な保護基であり、 R_f および R_f' は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアル

50

キル基であるか、あるいは合—して $(CF_2)_m$ (式中、 m は 2 ~ 10) であり、

R^6 は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

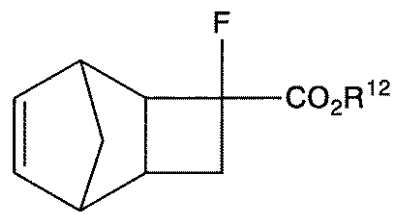
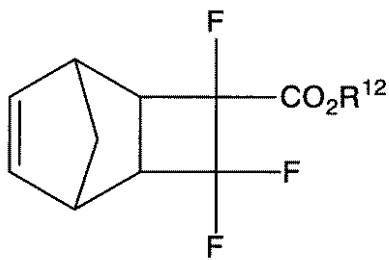
Z は、OH、ハロゲンまたは OR^7 であり、

R^7 は、1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 個が Y、 OR^5 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であることを条件とし、そして R^1 (または R^3) が OH である場合、 R^2 (または R^4) が OH でもハロゲンでもないことを条件とする)

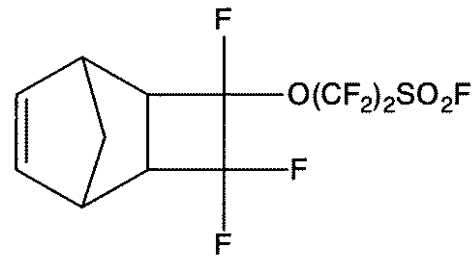
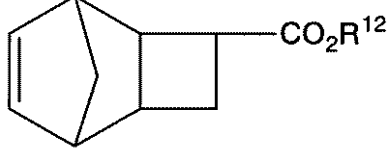
を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも 1 個の反復単位とから誘導される反復単位を含むことを特徴とするポリマー。

10

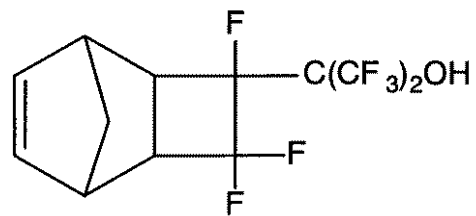
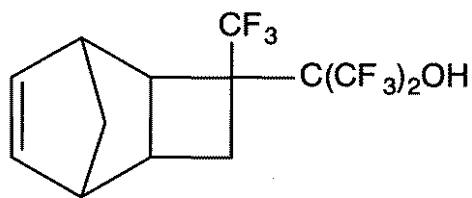
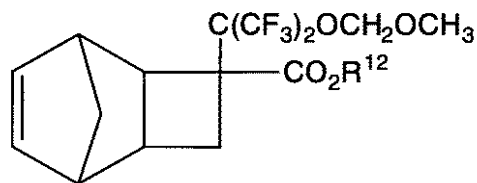
(2) 構造(I)を有する前記化合物が、
【化10】



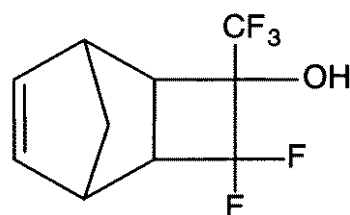
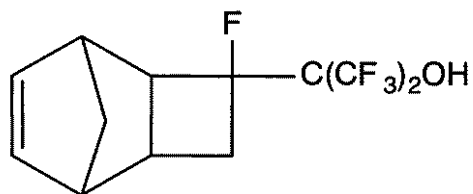
20



30



40



(式中、 R^{12} は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基である)
よりなる群から選択されることを特徴とする (1) に記載のポリマー。

(3) 前記エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも 1 個のフッ素原子を

50

有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物が、2～20個の炭素原子を含むフルオロオレフィンであることを特徴とする(1)に記載のポリマー。

(4) 前記フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニル、パーフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、 $CF_2=CF_2(CF_2)_tCF=CF_2$ (式中、 t は1または2である)および $R_f'OCF=CF_2$ (式中、 R_f' は1～10個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基である)よりなる群から選択されることを特徴とする(3)に記載のポリマー。

(5) 前記フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレンであることを特徴とする(4)に記載のポリマー。 10

(6) フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基を含有する単位を更に含むことを特徴とする(1)に記載のポリマー。

(7) 前記フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基が、構造
 $-C(R_f)(R_f')OH$

(式中、 R_f および R_f' は、1～10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2～10)である)を有するフルオロアルコール基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導されることを特徴とする(6)に記載のポリマー。

(8) R_f および R_f' がパーフルオロアルキル基であることを特徴とする(7)に記載のポリマー。 20

(9) 構造

$-XCH_2C(R_f)(R_f')OH$

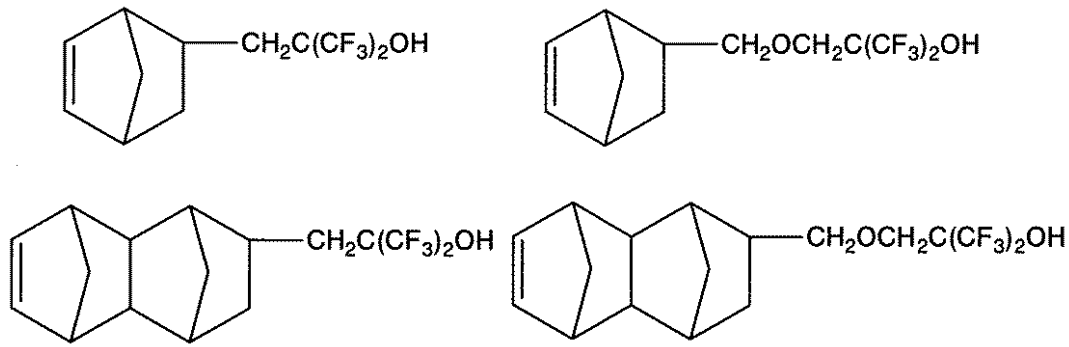
(式中、 R_f および R_f' は、1～10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2～10)であり、 X は元素の周期律表の第VA族または第VIA族からの元素である)を有するフルオロアルコール基を含有する単位を更に含むことを特徴とする(1)に記載のポリマー。

(10) X が、酸素、硫黄、窒素およびリンよりなる群から選択されることを特徴とする(9)に記載のポリマー。

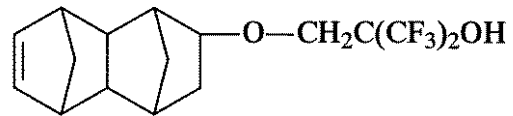
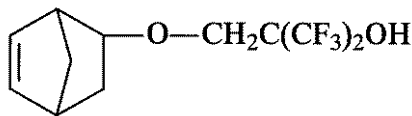
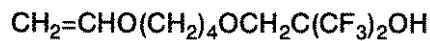
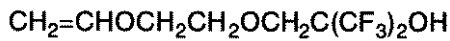
(11) X が酸素であることを特徴とする(10)に記載のポリマー。 30

(12) フルオロアルコール基または前記保護されたフルオロアルコール基が、

【化 1 1】



10

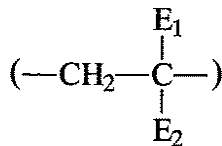


20

よりなる群から選択されるモノマーから誘導されることを特徴とする(7)に記載のポリマー。

(13) 構造単位

【化 1 2】



30

(式中、 E_1 は H または C_{1-12} アルキルであり、 E_2 は CO_2E_3 、 SO_3E または他の酸性基であり、 E および E_3 は独立して H、非置換 C_{1-12} アルキルおよびヘテロ原子置換 C_{1-12} アルキルの群から選択される)

の少なくとも1種の酸含有基または保護された酸含有基を更に含むことを特徴とする(1)に記載のポリマー。

(14) 前記ヘテロ原子が、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンおよびリン原子よりなる群から選択されることを特徴とする(13)に記載のポリマー。

(15) 前記ヘテロ原子が酸素であり、前記ヘテロ原子置換 C_{1-12} アルキルがヒドロキシル基を更に含むことを特徴とする(14)に記載のポリマー。

40

(16) 前記酸含有基または保護された酸含有基がカルボン酸含有モノマーから誘導されることを特徴とする(13)に記載のポリマー。

(17) 前記酸含有基または保護された酸含有基が、*t*-ブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-ノルボルニルアクリレートおよびアクリル酸よりなる群から選択されるモノマーから誘導されることを特徴とする(13)に記載のポリマー。

(18)

極性モノマーから誘導される少なくとも1つの基を更に含むことを特徴とする(1)に記載のポリマー。

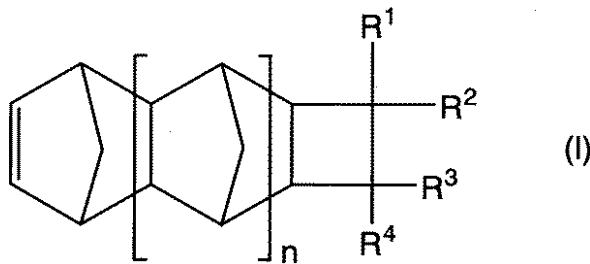
(19) (1)

50

(a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と、

(b) 構造

【化13】



10

(式中、 n は、0、1または2であり、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、H、 OR^5 、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であり、

Yは、 COZ または SO_2Z であり、

R^5 は、水素または酸に不安定な保護基であり、

R_f および $R_{f'}$ は、1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2~10)であり、

20

R^6 は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

Zは、OH、ハロゲンまたは OR^7 であり、

R^7 は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも1個が OR^5 、Y、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であることを条件とし、そして R^1 (または R^3)がOHである場合、 R^2 (または R^4)がOHでもハロゲンでもないことを条件とする)

を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位とを含むフッ素含有ポリマーおよび

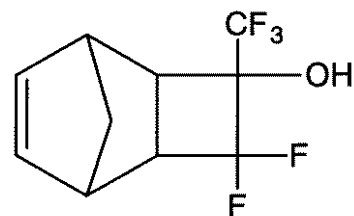
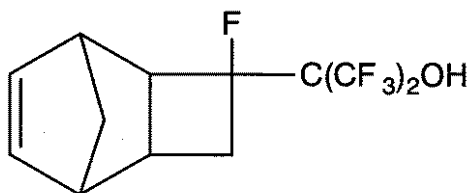
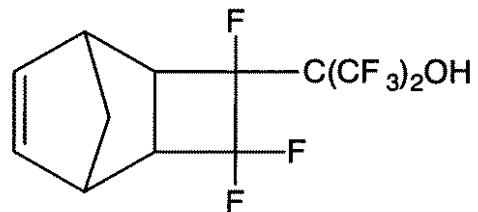
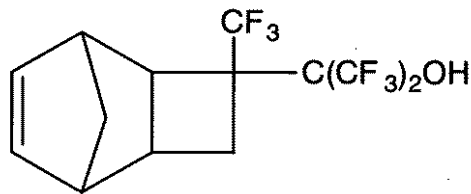
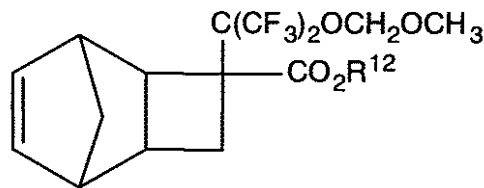
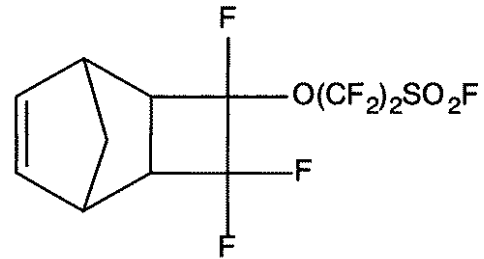
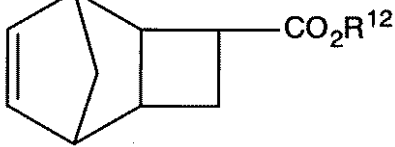
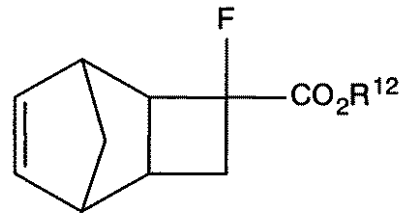
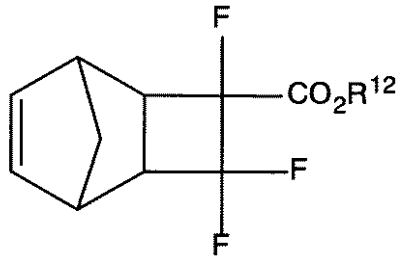
30

(2) 光活性成分

を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

(20) 前記フッ素含有ポリマー中の構造(I)を有するモノマーが、

【化 1 4】



(式中、 R^{12} は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基である)

よりなる群から選択されることを特徴とする (19) に記載のフォトレジスト組成物。

(21) (a) が 2 ~ 20 個の炭素原子を含むフルオロオレフィンであることを特徴とする (19) に記載のフォトレジスト組成物。

(22) 前記フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニル、パーフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、パーフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} (\text{CF}_2)_t \text{CF} = \text{CF}_2$ (式中、 t は 1 または 2 である) および $\text{R}_f' \text{OCF} = \text{CF}_2$ (式中、 R_f' は 1 ~ 10 個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基である) よりなる群から選択されることを特徴とする (21) に記載のフォトレジスト組成物。

(23) 前記フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレンであることを特徴とする (

10

20

30

40

50

22)に記載のフォトレジスト組成物。

(24) 前記フッ素含有ポリマーがフルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基を含有する単位を更に含むことを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(25) 前記フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基が構造
 $-C(R_f)(R_{f'})OH$

(式中、 R_f および $R_{f'}$ は1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2~10)である)を有するフルオロアルコール基を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導されることを特徴とする(24)に記載のフォトレジスト組成物。

(26) R_f および $R_{f'}$ はパーフルオロアルキル基であることを特徴とする(25)に記載のフォトレジスト組成物。

(27) 前記フッ素含有ポリマーが、構造

$-XCH_2C(R_f)(R_{f'})OH$

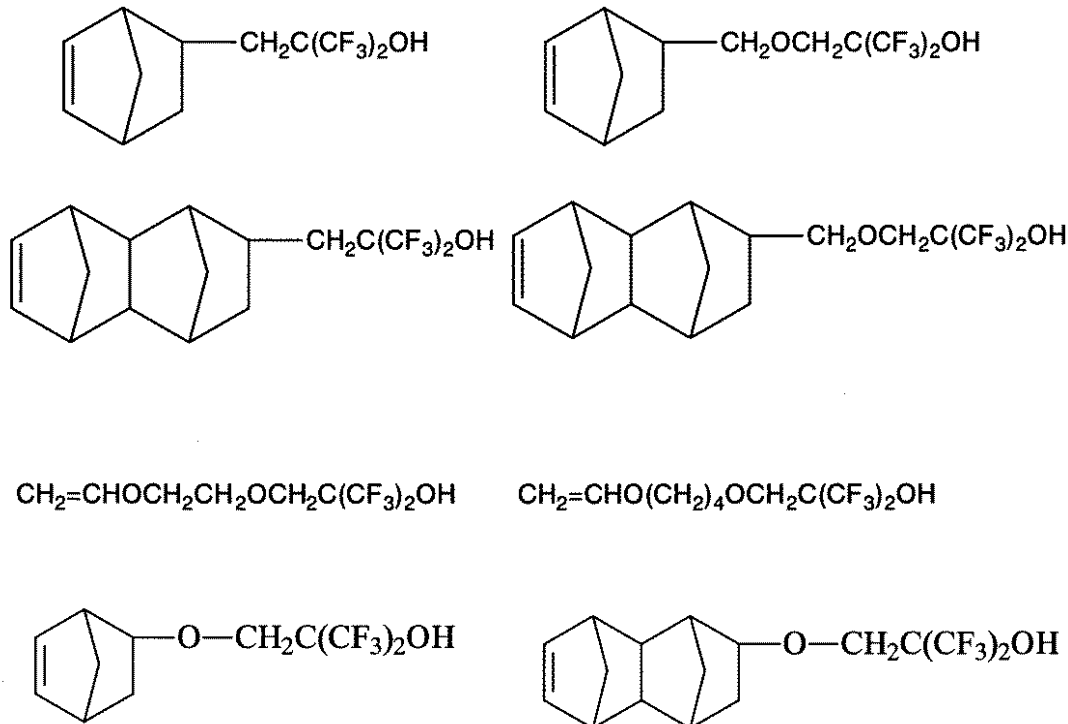
(式中、 R_f および $R_{f'}$ は1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2~10)であり、 X は元素の周期律表の第VA族および第VIA族からの元素である)を有するフルオロアルコール基を更に含むことを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(28) X が酸素、硫黄、窒素およびリンよりなる群から選択されることを特徴とする(27)に記載のフォトレジスト組成物。

(29) X が酸素であることを特徴とする(28)に記載のフォトレジスト組成物。

(30) 前記フルオロアルコール官能基または保護されたフルオロアルコール基を含有するモノマーが、

【化15】



よりなる群から選択されることを特徴とする(25)に記載のフォトレジスト組成物。

(31) 前記フッ素含有ポリマーが、構造単位

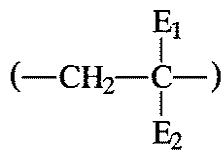
10

20

30

40

【化 16】



(式中、E₁はHまたはC₁~C₁₂アルキルであり、E₂はCO₂E₃、SO₃Eまたは他の酸性基であり、EおよびE₃は独立してH、非置換C₁~C₁₂アルキルおよびヘテロ原子置換C₁~C₁₂アルキルの群から選択される)

の少なくとも1種の酸含有基または保護された酸含有基を更に含むことを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(32) 前記ヘテロ原子が、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンおよびリン原子よりなる群から選択されることを特徴とする(31)に記載のフォトレジスト組成物。

(33) 前記ヘテロ原子が酸素であり、前記ヘテロ原子置換C₁~C₁₂アルキルがヒドロキシル基を更に含むことを特徴とする(32)に記載のフォトレジスト組成物。

(34) 前記酸含有基または保護された酸含有基がカルボン酸含有モノマーであることを特徴とする(31)に記載のフォトレジスト組成物。

(35) 前記酸含有基または保護された酸含有基がt-ブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-ノルボルニルアクリレートおよびアクリル酸よりなる群から選択されることを特徴とする(34)に記載のフォトレジスト組成物。

(36) 前記フッ素含有ポリマーが極性モノマーから誘導される少なくとも1つの基を更に含むことを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(37) 前記光活性成分が光酸発生剤であることを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(38) 溶解抑制剤を更に含むことを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(39) 溶媒を更に含むことを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(40) 前記溶媒がエーテルエステル、ケトン、エステル、グリコールエーテル、置換炭化水素、芳香族炭化水素、フッ素化溶媒および超臨界CO₂よりなる群から選択されることを特徴とする(39)に記載のフォトレジスト組成物。

(41) 塩基、界面活性剤、解像度向上剤、定着剤、残留物減少剤、塗布助剤、可塑剤およびT_g(ガラス転移温度)調整剤よりなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を更に含むことを特徴とする(19)に記載のフォトレジスト組成物。

(42) (1) 基材および

(2)

(a) (i) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と、

(ii) 構造

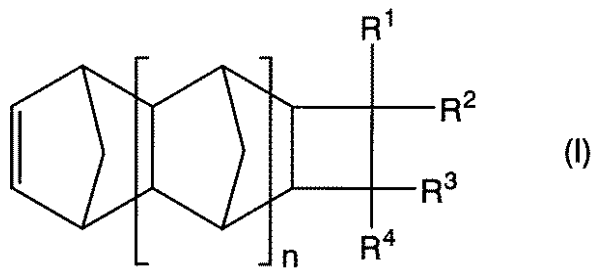
10

20

30

40

【化 17】



10

(式中、 n は0、1または2であり、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、 H 、 OR^5 、ハロゲン、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、 Y 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または OR^6Y であり、
 Y は COZ または SO_2Z であり、
 R^5 は、水素または酸に不安定な保護基であり、
 R_f および $R_{f'}$ は、1~10個の炭素原子を有する同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_m$ (式中、 m は2~10)であり、
 R^6 は、ハロゲンまたはエーテル酸素で任意選択的に置換された1~20個の炭素原子を
 有するアルキレン基であり、
 Z は、 OH 、ハロゲンまたは OR^7 であり、
 R^7 は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であるが、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および
 R^4 の少なくとも1個が、 Y 、 OR^5 、 $C(R_f)(R_{f'})OR^5$ 、 R^6Y または
 OR^6Y であることを条件とし、そして R^1 (または R^3)が OH である場合、 R^2 (ま
 たは R^4)が OH でもハロゲンでもないことを条件とする)
 を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される少なくとも1個の反復単位と
 から誘導される反復単位を含むフッ素含有ポリマーおよび

20

(b) 光活性成分

を含むフォトレジスト組成物

30

を含むことを特徴とする被覆された基材。

(43) 前記基材がマイクロエレクトロニックウェハであることを特徴とする(42)に記載の被覆された基材。

(44) 前記マイクロエレクトロニックウェハが、ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素および窒化ケイ素よりなる群から選択される材料を含むことを特徴とする(43)に記載の被覆された基材。

(45) クアドラシクランとフルオロアルキルベンゾエート化合物の反応生成物。

フロントページの続き

- (72)発明者 アンドリュー イー． フェイリング
アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン ブックリッジ ドライブ 7
- (72)発明者 フランク エル． シャット ザ サード
アメリカ合衆国 19806 デラウェア州 ウィルミントン デラウェア アベニュー 240
7
- (72)発明者 バチャessleraf アレキサンドロピッチ ペトロフ
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン カッパ コート 2
- (72)発明者 ブルース エドムント スマート
アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン ベートーベン ドライブ 22
- (72)発明者 ウィリアム ブラウン ファーナム
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ドューベリー ドライブ 123

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開2003-252928(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44

C08F 6/00 - 246/00

C08F 301/00