

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 19 年 9 月 27 日 (2007.9.27)

【公表番号】特表 2007-520587(P2007-520587A)

【公表日】平成 19 年 7 月 26 日 (2007.7.26)

【年通号数】公開・登録公報 2007-028

【出願番号】特願 2006-528161(P2006-528161)

【国際特許分類】

C 0 8 F 220/10 (2006.01)

G 0 3 F 7/039 (2006.01)

H 0 1 L 21/027 (2006.01)

C 0 8 F 2/38 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 220/10

G 0 3 F 7/039 6 0 1

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

C 0 8 F 2/38

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 8 月 10 日 (2007.8.10)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a. アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位と、

b. フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも 5 個の炭素原子を含む官能基と

を含むことを特徴とする低多分散性アクリルポリマー。

【請求項 2】

a. i. アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位、および

ii. フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であって、該保護された酸基の保護基が少なくとも 5 個の炭素原子を含む官能基

を含む低分散性ポリマーと、

b. 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

【請求項 3】

a. 基材を、

i. 請求項 1 に記載の低多分散性ポリマー、

ii. 光活性成分、および

iii. 溶媒

を含む混合物でコートする工程と、

b. 該溶媒を蒸発させる工程と

を含むことを特徴とするコートされた基材の形成方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法によって製造されることを特徴とするコートされた基材。

【請求項 5】

- a . 基材を、
 - i . 請求項 1 に記載の低多分散性ポリマー、
 - i i . 光活性成分、および
 - i i i . 溶媒

を含む混合物でコートする工程と、

- b . 該溶媒を蒸発させて該基材上にフォトレジスト層を形成する工程と、

c . 該フォトレジスト層を化学線に像露光して画像形成および非画像形成区域を形成する工程と、

d . 画像形成および非画像形成区域を有する該露光されたフォトレジスト層を現像して画像形成された基材を形成する工程と

を含む基材上へのフォトレジスト画像の形成方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法によって製造されることを特徴とする画像形成された基材。

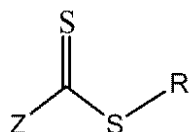
【請求項 7】

アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択される 1 つまたは複数のアクリルモノマーを含むモノマー混合物をフリーラジカル源および連鎖移動剤の存在下に重合させてアクリルポリマーを製造する工程であって、

少なくとも 1 つのモノマーがフルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも 5 個の炭素原子を含む官能基を含有し、

該連鎖移動剤が 0 . 1 ~ 5 0 0 の範囲の移動定数を有し、かつ、該連鎖移動剤が次の構造

【化 1】



(式中、

R = アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アルコキシ、またはジアルキルアミノであり、そして

Z = H、アルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシ、アシルオキシ、カルバモイル、シアノ、ジアルキル - もしくはジアリール - ホスホナト、またはジアルキル - もしくはジアリール - ホスフィナトである) を有する工程を含むことを特徴とする低多分散性ポリマーの製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の方法によって製造されるポリマーであって、前記ポリマーが $M_w / M_n < 1.4$ を有することを特徴とするポリマー。

【請求項 9】

2 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 3 - ヒドロキシ - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンを含むことを特徴とする組成物。

【請求項 10】

3 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (2 - メチルプロペノイル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタンを含むことを特徴とする

組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

【表 1】

SEC 分析

サンプル#	M _w	M _n	多分散性
13-1	3,250	2,480	1.31
13-2	6,320	5,060	1.25
13-3	9,250	7,830	1.18
13-4	10,800	9,250	1.17
13-5	11,500	9,830	1.17
沈殿	11,600	9,840	1.18

UV分析: THF, 1.00g/リットル; A_{311.0}=0.656

¹³C NMR は、2,3-NBFOHMA/MAMA/PinMac/HADMA =37.3/13.6/12.4/36.7

と一致した

本出願は、特許請求の範囲に記載された発明を含め、以下の発明を包含する。

(1) a. アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位と、

b. フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも5個の炭素原子を含む官能基と

を含むことを特徴とする低多分散性アクリルポリマー。

(2) 前記アクリルモノマーが $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{CO}_2\text{R}''$ であり、そして

R' は H、F、1～5個の炭素原子のアルキル基、1～5個の炭素原子のフルオロアルキル基であり、かつ、

R'' は、任意選択的に少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含有する、C₁～C₂₀ 非環式脂肪族基、環式 C₅～C₅₀ もしくは多環式 C₇～C₅₀ アルキル基、または式 -C(R¹)(R²)-[C(R³)(R⁴)]_m-C(R⁵)(R⁶)-OH (式中、m = 0、1、2、3、4 もしくは 5 である) の官能基であり、

R¹ および R² は独立して C₁～C₆ アルキル、エーテル酸素で置換された C₁～C₆ アルキルであるか、または R¹ および R² は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3～8 員環を形成し、ただし、R¹ および R² に結合した炭素は橋頭位にはなく、

R³ および R⁴ は独立して H、C₁～C₆ アルキル、エーテル酸素で置換された C₁～C₆ アルキルであるか、または R³ および R⁴ は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3～8 員環を形成し、

R⁵ および R⁶ は独立して H、C₁～C₆ アルキル、エーテル酸素で置換された C₁～C₆ アルキルであるか、または R⁵ および R⁶ は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された 3～8 員環を形成し、または

R¹ および R⁵ は -[C(R³)(R⁴)]_m- と一緒になって 4～8 員環を形成し、ただし、R¹ および R² に結合した炭素は橋頭位にはないことを特徴とする (1) に記載の低多分散性アクリルポリマー。

(3) 前記アクリルモノマーが $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'''$ であり、R'

、' が $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基または1つまたは複数のヒドロキシ、ハロゲン、エーテル酸素、エステルもしくはケトンカルボニル基によって置換された $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基であることを特徴とする(1)に記載の低多分散性アクリルポリマー。

(4) 前記アクリルモノマーが PinMAc (2-メチル-2-プロペン酸、2-ヒドロキシ-1,1,2-トリメチルプロピルエステル)、PinAc、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-プロピル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル(メタ)アクリレート、-(-ブチロラクトン)-(メタ)アクリレート、-(-ブチロラクトン)-(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート、8-メチルトリシクロ-[5.2.1]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、8-エチルトリシクロ[5.2.1]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、2-(4-メトキシブチル)-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、メバロラクトン(メタ)アクリレート、PinAc、PinMAc、4-ヒドロキシ-1-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1-メチルシクロペンチル(メタ)アクリレート、1-エチルシクロペンチル(メタ)アクリレート、3-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)-エンド-2-(2-メチルプロペノイル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、3-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)-エンド-2-(プロペノイル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプタン、および5-(メタ)アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトンよりなる群から選択されることを特徴とする(1)に記載の低多分散性アクリルポリマー。

(5) 前記官能基が構造

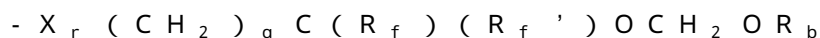


(式中、 R_f および R_f' は1~10個の炭素原子の同じもしくは異なるフルオロアルキル基であるか、または一緒になって $(CF_2)_n$ であり、 n は2~10の整数であり、 X はS、O、NおよびPよりなる群から選択され、そして

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは1である)

を有するフルオロアルコール官能基であることを特徴とする(1)に記載の低多分散性ポリマー。

(6) 前記官能基が保護されたフルオロアルコール



(式中、 R_f および R_f' は1~10個の炭素原子の同じもしくは異なるフルオロアルキル基であるか、または一緒になって $(CF_2)_n$ であり、 n は2~10の整数であり、 X はS、O、NおよびPよりなる群から選択され、

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは1であり、そして

R_b は $C_1 \sim C_{11}$ アルキルである)

であることを特徴とする(1)に記載の低多分散性ポリマー。

(7) a.i. アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択されるアクリルモノマーから誘導される繰り返し単位、および

i.i. フルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であって、該保護された酸基の保護基が少なくとも5個の炭素原子を含む官能基

を含む低分散性ポリマーと、

b. 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

(8) 前記アクリルモノマーが $CH_2 = CR'CO_2R''$ であり、そして

R' はH、F、1~5個の炭素原子のアルキル基、1~5個の炭素原子のフルオロアルキル基であり、かつ、

R'' は、任意選択的に少なくとも1つのヒドロキシ官能基を含有する、 $C_1 \sim C_{20}$ 非環式脂肪族基、環式 $C_5 \sim C_{50}$ もしくは多環式 $C_7 \sim C_{50}$ アルキル基、または式-

$C(R^1)(R^2) - [C(R^3)(R^4)]_m - C(R^5)(R^6) - OH$ の官能基であり、式中、 $m = 0, 1, 2, 3, 4$ もしくは 5 であり、

R^1 および R^2 は独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^1 および R^2 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された $3 \sim 8$ 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはなく、

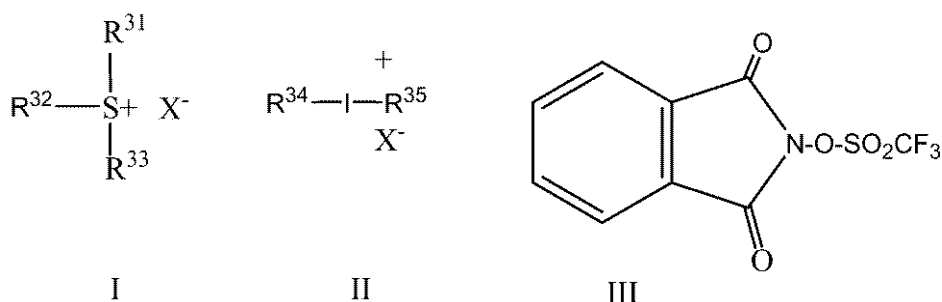
R^3 および R^4 は独立して H 、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^3 および R^4 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された $3 \sim 8$ 員環を形成し、

R^5 および R^6 は独立して H 、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキルであるか、または R^5 および R^6 は一緒になって、任意選択的にエーテル酸素で置換された $3 \sim 8$ 員環を形成し、または

R^1 および R^5 は $-[C(R^3)(R^4)]_m-$ と一緒になって $4 \sim 8$ 員環を形成し、ただし、 R^1 および R^2 に結合した炭素は橋頭位にはないことを特徴とする(7)に記載のフォトレジスト。

(9) 前記光活性成分が構造 I のスルホニウム塩、構造 II のヨードニウム塩および構造 III のヒドロキサム酸エステル

【化2】



(式中、 $R^{31} \sim R^{35}$ は独立して置換もしくは非置換アリールまたは置換もしくは非置換 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたはアラルキルであり、 X^- 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)、または $C_4F_9SO_3^-$ (パーフルオロブチルスルホネート)である)

の群から選択されることを特徴とする(8)に記載のフォトレジスト。

(10) 溶媒をさらに含むことを特徴とする(9)に記載のフォトレジスト。

(11) a. 基材を、

i. (1)に記載の低多分散性ポリマー、

ii. 光活性成分、および

iii. 溶媒

を含む混合物でコートする工程と、

b. 該溶媒を蒸発させる工程と

を含むことを特徴とするコートされた基材の形成方法。

(12) (11)に記載の方法によって製造されることを特徴とするコートされた基材。

(13) a. 基材を、

i. (1)に記載の低多分散性ポリマー、

ii. 光活性成分、および

iii. 溶媒

を含む混合物でコートする工程と、

b. 該溶媒を蒸発させて該基材上にフォトレジスト層を形成する工程と、

c. 該フォトレジスト層を化学線に像露光して画像形成および非画像形成区域を形成

する工程と、

d. 画像形成および非画像形成区域を有する該露光されたフォトレジスト層を現像して画像形成された基材を形成する工程と

を含む基材上へのフォトレジスト画像の形成方法。

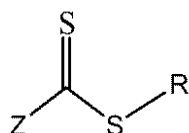
(14) (13)に記載の方法によって製造されることを特徴とする画像形成された基材。

(15) アクリレートおよびメタクリレートエステルの群から選択される1つまたは複数のアクリルモノマーを含むモノマー混合物をフリーラジカル源および連鎖移動剤の存在下に重合させてアクリルポリマーを製造する工程であって、

少なくとも1つのモノマーがフルオロアルコール、保護されたフルオロアルコールおよび保護された酸基の群から選択される官能基であり、該保護された酸基の保護基が少なくとも5個の炭素原子を含む官能基を含有し、

該連鎖移動剤が0.1～500の範囲の移動定数を有し、かつ、該連鎖移動剤が次の構造

【化3】



(式中、

R = アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アルコキシ、またはジアルキルアミノであり、そして

Z = H、アルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、炭素環もしくは複素環、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシ、アシルオキシ、カルバモイル、シアノ、ジアルキル - もしくはジアリール - ホスホナト、またはジアルキル - もしくはジアリール - ホスフィナトである)

を有する工程を含むことを特徴とする低多分散性ポリマーの製造方法。

(16) (15)に記載の方法によって製造されるポリマーであって、前記ポリマーが $M_w / M_n < 1.4$ を有することを特徴とするポリマー。

(17) 前記重合が酸捕捉剤の存在下で実施されることを特徴とする(15)に記載の方法。

(18) 前記酸捕捉剤が塩基であることを特徴とする(17)に記載の方法。

(19) 前記重合が約60～約100の温度で行われることを特徴とする(15)に記載の方法。

(20) 前記連鎖移動剤がトリチオカーボネートであることを特徴とする(15)に記載の方法。

(21) 2 - (2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 3 - ヒドロキシ - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含むことを特徴とする組成物。

(22) 3 - (2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) - エンド - 2 - (2 - メチルプロペノイル) - ビシクロ[2.2.1]ヘプタンを含むことを特徴とする組成物。