

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-51872

(P2023-51872A)

(43)公開日 令和5年4月11日(2023.4.11)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/20 5 2 1

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全49頁)

(21)出願番号 特願2022-157205(P2022-157205)

(22)出願日 令和4年9月30日(2022.9.30)

(31)優先権主張番号 17/490,738

(32)優先日 令和3年9月30日(2021.9.30)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(71)出願人 591016862

ローム アンド ハース エレクトロニック
マテリアルズ エルエルシーRohm and Haas Elect
ronic Materials LLC
アメリカ合衆国、マサチューセッツ 0
1 7 5 2、マールボロ、フォレスト・ス
トリート 4 5 5

(74)代理人 110000589

弁理士法人センダ国際特許事務所

(72)発明者 リウ、ツォン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0
1 7 5 2 マールボロ、フォレスト ス
トリート 4 5 5

(72)発明者 バク、ジョンクン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトレジスト組成物及びパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 フォトレジスト組成物及びパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 ポリマー、光酸発生剤、ラクトン環の環を形成する原子として第三級炭素原子を含む添加剤、及び溶媒を含む、フォトレジスト組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

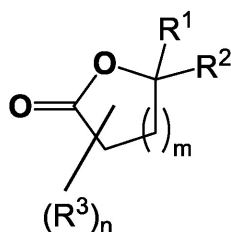
【請求項 1】

ポリマーと、
光酸発生剤と、
ラクトン環の環を形成する原子として第三級炭素原子を含む添加剤と、
溶媒とを含むフォトレジスト組成物。

【請求項 2】

前記添加剤が、式 (1)：

【化 1】



(1)

10

であって、

式中、式 (1) において、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ ヘテロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{6\sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロアリールであり；

20

R^1 及び R^2 のそれぞれは、それらの構造の一部として、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、及び $-N(R^{1a})-$ (式中、 R^{1a} は、水素、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキルである) から選択される 1 つ以上の基を更に任意選択的に含み、；

各 R^3 は、独立して置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ ヘテロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{6\sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロアリールであり；

30

各 R^3 は、それらの構造の一部として、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、及び $-N(R^{2a})-$ (式中、 R^{2a} は、水素、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキルである) から選択される 1 つ以上の基を更に任意選択的に含み；

R^1 、 R^2 、又は R^3 のうちのいずれか 2 つは、共に任意選択的に単結合又は二価連結基を介して環を形成し；

n が 2 以上である場合、任意の 2 つの R^3 基は、共に任意選択的に単結合又は二価連結基を介して環を形成し；

40

m は、1～5 の整数であり；並びに

n は、0～2 の整数である ($m+1$)、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

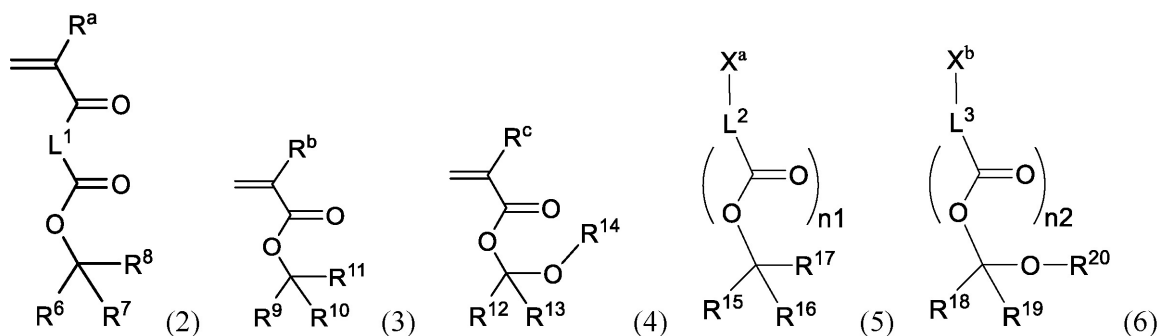
前記添加剤が、200℃以上の沸点を有する、請求項 1 又は 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

前記ポリマーが、式 (2)、(3)、(4)、(5)、又は (6)：

50

【化 2】



10

の 1 つ以上で表されるモノマーに由来する酸不安定性の繰り返し単位を含み、
式中、式 (2) ~ (6) において、

R^a 及び R^c は、それぞれ独立して水素、フッ素、シアノ、又は置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 10}$ アルキルであり；

L^1 は、二価連結基であり；

$R^6 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{2 \sim 20}$ アルケニル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルケニル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルケニル、置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロアリールであって、 $R^6 \sim R^{11}$ のそれぞれは、それらの構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み；

20

但し、 $R^6 \sim R^8$ のうちの 1 つ以下が水素であり、且つ $R^6 \sim R^8$ のうちの 1 つが水素である場合には、他の $R^6 \sim R^8$ のうちの少なくとも 1 つが置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 20}$ アリール又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロアリールであり；但し、 $R^9 \sim R^{11}$ のうちの 1 つ以下が水素であり、且つ $R^9 \sim R^{11}$ のうちの 1 つが水素である場合には、他の $R^9 \sim R^{11}$ のうちの少なくとも 1 つが置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 20}$ アリール又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロアリールであり；

$R^6 \sim R^8$ のうちのいずれか 2 つは、共に任意選択的に環を形成し、前記環は、その構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み、前記環は置換又は非置換であり；

30

$R^9 \sim R^{11}$ のうちのいずれか 2 つは、共に任意選択的に環を形成し、前記環は、その構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み、前記環は置換又は非置換であり；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、及び R^{19} は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロアリールであって、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、及び R^{19} のそれぞれは、それらの構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み；

R^{14} は、置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルキルであって、 R^{14} は、その構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み；

40

$R^{12} \sim R^{14}$ のうちのいずれか 2 つは、共に任意選択的に環を形成し、前記環は、その構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み、前記環は置換又は非置換であり；

$R^{15} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロアリールであって、 $R^{15} \sim R^{17}$ のそれぞれは、それらの構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み；

但し、 $R^{15} \sim R^{17}$ のうちの 1 つ以下が水素であり、且つ $R^{15} \sim R^{17}$ のうちの 1 つ

50

が水素である場合には、他の $R^{15} \sim R^{17}$ のうちの少なくとも 1 つが置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールであり；

任意の 2 つの $R^{15} \sim R^{17}$ は、共に任意選択的に環を形成し、前記環は、その構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み、前記環は置換又は非置換であり、

R^{20} は、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルであって、 R^{20} は、その構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み；

任意の 2 つの $R^{18} \sim R^{20}$ は、共に任意選択的に環を形成し、前記環は、その構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含み、前記環は置換又は非置換であり；

X^a 及び X^b は、それぞれ独立してノルボルニル又はビニルから選択される重合性基であり；

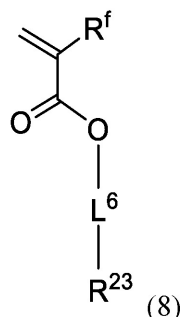
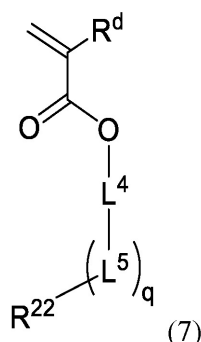
n_1 及び n_2 は、それぞれ独立して 0 又は 1 であり、並びに

L^2 及び L^3 は、それぞれ独立して単結合又は二価連結基であり、但し、 X^a がビニルである場合、 L^2 は単結合でなく、且つ X^b がビニルである場合、 L^3 は単結合でない、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

前記ポリマーが、式 (7) 又は (8)：

【化 3】



の 1 つ以上のモノマーに由来する繰り返し単位を含み、

式中、式 (7) 及び (8) において、

R^d 及び R^f は、それぞれ独立して水素、フッ素、シアノ、又は置換若しくは非置換 $C_1 \sim 10$ アルキルであり；

L^4 及び L^6 は、それぞれ独立して単結合又は二価連結基であり；

L^5 は、二価連結基であり；

q は、0 又は 1 であり；

R^{22} は、1 個以上のヘテロ原子を含む置換又は非置換有機基であり；並びに

R^{23} は、置換若しくは非置換 $C_4 \sim 20$ ラクトン含有基、又は置換若しくは非置換 $C_4 \sim 20$ スルトン含有基である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

前記ポリマーが、光酸発生剤を含む繰り返し単位を含み、

前記光酸発生剤が、非ポリマー化合物であるか、又は

前記ポリマーが、非ポリマー化合物である第 1 の光酸発生剤と第 2 の光酸発生剤とを含む繰り返し単位を含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

光分解性クエンチャー又は塩基性クエンチャーを更に含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 8】

パターンを形成するための方法であって、

請求項 1～7 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物の層を基板に塗布し、フォ

10

20

30

40

50

トレジスト組成物層を提供することと、

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露光し、露光されたフォトレジスト組成物層を提供することと、

前記露光されたフォトレジスト組成物層を現像し、前記パターンを提供することを含む方法。

【請求項 9】

前記活性化放射線が、248nmの波長を有する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記フォトレジスト組成物層が、5 マイクロメートル超の厚さを有する、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトレジスト組成物、及びそのようなフォトレジスト組成物を使用するパターン形成方法に関する。本発明は、半導体製造業界におけるリソグラフィー用途に特に適用性を見出す。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト材料は、半導体基板上に配置された金属、半導体又は誘電体層などの 1 つ以上の下位層に画像を転写するために典型的に使用される感光性組成物である。半導体デバイスの集積密度を高め、ナノメートル範囲の寸法を有する構造の形成を可能にするために、高解像度性能を有するフォトレジスト及びフォトリソグラフィー処理ツールが開発され続けてきた。

【0003】

現在のリソグラフィー技術では、低い製造コストで限界寸法の更なる微細化を実現できないことが多い。例えば、NANDフラッシュの製造業者は、複数のメモリセルの層を積層して、より大きいストレージ容量を実現しながら、1 ビット当たりの低い製造コストを維持する技術を検討している。低い製造コストを維持しながら重要なフィーチャを小型化することで、NAND用途向けの積層 3D 構造が開発された。こうした 3D NAND デバイスは、従来の 2D 平面 NAND デバイスよりも高密度であり、高速であり、且つ安価である。3D NAND アーキテクチャは、垂直チャネルと垂直ゲートアーキテクチャを含み、メモリセルとビット線又はワード線との間に電気接続を形成するために段差構造（「階段」として知られている）が用いられる。3D NAND フラッシュメモリを構築する際、製造業者は、階段の形成に使用される複数のトリミング及びエッチングサイクルを可能にする厚いレジストを使用して階段の数を増やす。限界寸法（CD）における後続のトリミング・エッチングのばらつきが段階的にウェハー全体に堆積されるため、それぞれの工程で良好なフィーチャプロファイルを維持することが課題である。

【0004】

いくつかのセットの階段を形成するために厚い KrF フォトレジストの単一マスク露光を使用する「階段」形成のプロセスは、比較的費用効果の高い手法と見なされる。しかしながら、マイクロメートルスケールのフィーチャを印刷するために、KrF リソグラフィーに厚膜を使用することには、固有の技術的課題を伴う。厚いレジスト膜をパターン形成するには、入射放射線が膜の下部に到達できるように、露光波長において十分な膜透過度が必要となる。更に、3D NAND 用途で使用される厚いレジスト膜には、複数のレジスト厚さのトリミング及び乾式エッチングサイクルが施される。厚いレジスト膜をトリミング及びエッチング処理に曝すと、膜構造の均一性に影響を与える可能性があり、粗い膜表面が形成され、膜内に不要な空壁が形成される可能性がある。適切な厚いレジスト膜は、それぞれの膜厚をトリミング及びエッチング処理した後に膜の物理的構造を維持することが可能でなければならない。

【0005】

10

20

30

40

50

従って、露光波長における良好な透明度、厚さのトリミング及びエッチング後の特性の優れた保持、及び基板－フォトレジスト界面における改善された接着性を有する、厚いフォトレジストに適し得る化学組成物が引き続き必要とされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第8,431,325号明細書

【特許文献2】米国特許第4,189,323号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

10

【0007】

ポリマー、光酸発生剤、ラクトン環の環を形成する原子として第三級炭素原子を含む添加剤、及び溶媒を含むフォトレジスト組成物が提供される。

【0008】

本発明のフォトレジスト組成物の層を基板に塗布し、フォトレジスト組成物層を提供すること、フォトレジスト組成物層を活性化放射線にパターン露光し、露光したフォトレジスト組成物層を提供すること、及び露光したフォトレジスト組成物層を現像してパターンを提供することを含む、パターンを形成する方法も提供される。

【発明を実施するための形態】

【0009】

20

ここから、例示的な実施形態を詳細に言及し、その例を本明細書に示す。これに関連して、この例示的な実施形態は異なる形態を有する場合があります、本明細書に明記される記載に限定するものと解釈すべきではない。従って、例示的な実施形態は、本記載の態様を説明するために、図を参照することによって単に以下に記載される。本明細書で使用される場合、用語「及び／又は」は、関連する列挙された項目の1つ以上の任意の及び全ての組合せを包含する。「のうちの少なくとも1つ」などの表現は、要素のリストに先行する場合、要素の全リストを修飾し、リストの個々の要素を修飾しない。

【0010】

本明細書で使用される場合、用語「1つの(a)」、「1つの(an)」及び「その(the)」は、量の制限を意味せず、本明細書で特に示さない限り、又は文脈によって明らかに矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を包含すると解釈されるべきである。

30

「又は」は、特に明記しない限り、「及び／又は」を意味する。量に関連して用いられる修飾語句「約」は、表示値を含み、前後関係（例えば、特定の量の測定と関連する誤差の程度を含む）によって決定される意味を有する。本明細書で開示される全ての範囲は終点を含み、終点は互いに独立して組み合わせることができる。接尾辞「(s)」は、それが修飾する用語の単数形及び複数形の両方を含み、それによってその用語の少なくとも1つを含むことを意図する。「任意選択の」又は「任意選択的に」は、その後に記載される事象又は状況が起こり得るか又は起こり得ないこと、並びに事象が起こる場合及び事象が起こらない場合をその記載が含むことを意味する。用語「第1」、「第2」などは、本明細書では、順番、量、又は重要性を意味せず、むしろ1つの要素を別の要素から区別するために用いられる。要素が別の要素の「上に」と言及される場合、他の要素と直接接触してもよく、又は介在要素がこれらの間に存在してもよい。対照的に、要素が別の要素の「直接上に」と言及される場合、介在要素が存在しない。態様の記載される成分、要素、制限、及び／又は特徴は、様々な態様において任意の適切な方法で組み合わせられ得ることを理解されたい。

40

【0011】

特に定義しない限り、本明細書で用いられる全ての用語（技術用語及び科学用語を含む）は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。一般に使用される辞書で定義されるような用語は、関連技術分野及び本開示との関連でそれらの意味と一致する意味を有すると解釈すべきであり、本明細書で明確にその

50

ように定義しない限り、理想的な意味で又は過度に形式的な意味で解釈されないことが更に理解されるであろう。

【0012】

本明細書で使用される場合、「化学線」又は「放射線」は、例えば、水銀ランプの輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子ビーム及びイオンビームなどの粒子線などを意味する。更に、本発明において、「光」は化学線又は放射線を意味する。

【0013】

フッ化クリプトンレーザー（KrFレーザー）は、特定のタイプのエキシマレーザーであり、エキシプレックスレーザーと称することもある。「エキシマ」は「励起二量体」の略であり、一方で「エキシプレックス」は「励起錯体」の略である。エキシマレーザーは、希ガス（アルゴン、クリプトン、又はキセノン）とハロゲンガス（フッ素又は塩素）の混合物を使用し、電気刺激と高圧の適切な条件下で、コヒーレントな誘導放射線（レーザー光）を紫外線領域で放出する。

10

【0014】

更に、本明細書における「露光」には、特に明記しない限り、水銀ランプ、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、極紫外線（EUV光）などによる露光のみならず、電子ビーム及びイオンビームなどの粒子線による書き込みも含まれる。

【0015】

本明細書で使用される場合、用語「炭化水素」は、少なくとも1個の炭素原子及び少なくとも1個の水素原子を有する有機化合物又は有機基を指し；「アルキル」は、特定の数の炭素原子を有し、且つ価数が1の直鎖又は分岐鎖飽和炭化水素を指し；「アルキレン」は、価数が2のアルキル基を指し；「ヒドロキシアルキル」は、少なくとも1個のヒドロキシ基（-OH）で置換されたアルキル基を指し；「アルコキシ」は、「アルキル- O -」を指し；「カルボニル」及び「カルボン酸基」は、式「 $\text{-C}(\text{O})\text{-OH}$ 」を有する基を指し；「シクロアルキル」は、全ての環員が炭素である1個以上の飽和環を有する一価の基を指し；「シクロアルキレン」は、価数が2のシクロアルキル基を指し；「アルケニル」は、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖の一価炭化水素基を指し；「アルケノキシ」は、「アルケニル- O -」を指し；「アルケニレン」は、価数が2のアルケニル基を指し；「シクロアルケニル」は、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む、少なくとも3個の炭素原子を有する非芳香族環式二価炭化水素基を指し；「アルキニル」は、少なくとも1個の炭素-炭素三重結合を有する一価炭化水素基を指し；用語「芳香族基」は、ヒュッケル則を満たし、環内に炭素原子を含み、任意選択的に環内の炭素の代わりにN、O及びSから選択される1個以上のヘテロ原子を含み得る単環式又は多環式環系を指し；「アリール」は、環員が全て炭素であり、少なくとも1個のシクロアルキル環又はヘテロシクロアルキル環に縮合した芳香環を有する基を含み得る一価の芳香族単環式又は多環式環系を指し；「アリーレン」は、価数が2のアリール基を指し；「アルキルアリール」は、アルキル基で置換されているアリール基を指し；「アリールアルキル」は、アリール基で置換されているアルキル基を指し；「アリールオキシ」は、「アリール- O -」を指し；並びに「アリールチオ」は、「アリール- S -」を指す。

20

30

40

【0016】

接頭辞「ヘテロ」は、化合物又は基が、炭素原子の代わりにヘテロ原子である少なくとも1個の構成要素（例えば、1、2、3又は4個以上のヘテロ原子）を含み、ヘテロ原子は、それぞれ独立してN、O、S、Si又はPであることを意味し；「ヘテロ原子含有基」は、少なくとも1個のヘテロ原子を含む置換基を指し；「ヘテロアルキル」は、炭素の代わりに少なくとも1個のヘテロ原子を有するアルキル基を指し；「ヘテロシクロアルキル」は、炭素の代わりに環員として少なくとも1個のヘテロ原子を有するシクロアルキル基を指し；「ヘテロシクロアルキレン」は、価数が2のヘテロシクロアルキル基を指す。

【0017】

50

用語「ヘテロアリール」は、N、O、S、Si、又はPからそれぞれ独立して選択される1～4個のヘテロ原子（単環式の場合）、1～6個のヘテロ原子（二環式の場合）、又は1～9個のヘテロ原子（三環式の場合）を有する、芳香族4～8員の単環式環系、8～12員の二環式環系、又は11～14員の三環式環系を意味する（例えば、炭素原子と、単環式、二環式、又は三環式の場合ではそれぞれ1～3個、1～6個、又は1～9個のN、O又はSのヘテロ原子）。ヘテロアリール基の例としては、ピリジル、フリル（フリル又はフラニル）、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、ピリミジニル、チオフェニル又はチエニル、キノリニル、インドリル、チアゾリルなどが挙げられる。

【0018】

用語「ハロゲン」は、フッ素（フルオロ）、塩素（クロロ）、臭素（ブロモ）、又はヨウ素（ヨード）である一価の置換基を意味する。接頭辞「ハロ」は、水素原子の代わりにフルオロ、クロロ、ブロモ、又はヨード置換基のうちの1個以上を含む基を意味する。ハロ基の組合せ（例えば、ブロモ及びフルオロ）、又はフルオロ基のみが存在していてもよい。例えば、用語「ハロアルキル」は、少なくとも1個のハロゲンで置換されたアルキル基を指す。本明細書で使用される場合、「置換C₁～8ハロアルキル」は、少なくとも1個のハロゲンで置換され、ハロゲンでない1個以上の他の置換基で更に置換されたC₁～8アルキル基を指す。ハロゲン原子による基の置換は、ハロゲン原子が炭素原子と置き換えられていないため、ヘテロ原子含有基と見なすべきでないことを理解されたい。

【0019】

「フッ素化」は、基に組み込まれた1個以上のフッ素原子を有することを意味すると理解されるものとする。例えば、C₁～18フルオロアルキル基が示されている場合、そのフルオロアルキル基は、1個以上のフッ素原子、例えば、単一のフッ素原子、2個のフッ素原子（例えば、1,1-ジフルオロエチル基のような）、3個のフッ素原子（例えば、2,2,2-トリフルオロエチル基のような）、又は炭素のそれぞれの自由原子価におけるフッ素原子（例えば、-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、又は-C₄F₉などのペルフルオロ基のような）を含むことができる。「置換フルオロアルキル基」は、フッ素原子を含まない追加の置換基によって更に置換されたフルオロアルキル基を意味すると理解されるものとする。

【0020】

必要に応じて、特に明示的に提示されない限り、前述の置換基のそれぞれが任意選択的に置換され得る。用語「任意選択的に置換された」は、置換又は非置換を指す。「置換された」は、指定された原子の通常の価数を超えないという条件で、化学構造の少なくとも1個の水素原子が、典型的に一価の別の末端置換基で置き換えられていることを意味する。置換基がオキソ（即ち、O）である場合、炭素原子上の2個のジェミナルの水素原子が、末端オキソ基によって置き換えられる。置換基又は変数の組合せが許容される。「置換」位置に存在し得る例示的な置換基には、ニトロ（-NO₂）、シアノ（-CN）、ヒドロキシ（-OH）、オキソ（O）、アミノ（-NH₂）、モノ-若しくはジ-（C₁～6）アルキルアミノ、アルカノイル（例えば、アシルなどのC₂～6アルカノイル基）、ホルミル（-C(O)H）、カルボン酸若しくはそのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩；C₂～6アルキルエステル（-C(O)O-アルキル若しくは-O-C(O)-アルキル）及びC₇～13アリールエステル（-C(O)O-アリール若しくは-O-C(O)-アリール）などのエステル（アクリレート、メタクリレート、及びラクトンを含む）；アミド（-C(O)NR₂（式中、Rは水素若しくはC₁～6アルキルである））、カルボキサミド（-CH₂C(O)NR₂（式中、Rは水素若しくはC₁～6アルキルである））、ハロゲン、チオール（-SH）、C₁～6アルキルチオ（-S-アルキル）、チオシアノ（-SCN）、C₁～6アルキル、C₂～6アルケニル、C₂～6アルキニル、C₁～6ハロアルキル、C₁～9アルコキシ、C₁～6ハロアルコキシ、C₃～12シクロアルキル、C₅～18シクロアルケニル、C₂～18ヘテロシクロアルケニル、少なくとも1個の芳香環を有するC₆～12アリール（例えば、フェニル、ピフェニル、ナフチルなどであり、各環は、置換若しくは非置換のいずれかの芳香族である）1～3個の別個の環若し

10

20

30

40

50

くは縮合環及び6～18個の環炭素原子を有するC₇～19アリールアルキル、1～3個の別個の環若しくは縮合環及び6～18個の環炭素原子を有するアリールアルコキシ、C₇～12アルキルアリール、C₃～12ヘテロシクロアルキル、C₃～12ヘテロアリール、C₁～6アルキルスルホニル(—S(O)₂—アルキル)、C₆～12アリールスルホニル(—S(O)₂—アリール)、又はトシル(CH₃C₆H₄SO₂—)が含まれるが、それらに限定されない。基が置換されている場合、示されている炭素原子の数は、任意の置換基の炭素原子を除いた、基における炭素原子の総数である。例えば、基—CH₂CH₂CNは、シアノ置換C₂アルキル基である。

【0021】

本明細書で使用される場合、「酸不安定基」は、任意選択的に且つ典型的には熱処理を伴う酸の触媒作用によって結合が開裂し、カルボン酸基又はアルコール基などの極性基の形成が生じる基を指し、ポリマー上に形成され、任意選択的に且つ典型的には、開裂した結合に接続した部分がポリマーから切断される。他の系では、非ポリマー化合物には、酸の触媒作用によって開裂し、非ポリマー化合物の開裂部分上にカルボン酸基又はアルコール基などの極性基の形成を生じ得る酸不安定基が含まれ得る。このような酸は、典型的には露光後ベーク(PEB)中に結合開裂が生じる光生成酸であるが、しかしながら、実施形態はこれに限定されるものではなく、例えば、このような酸は熱的に生成され得る。好適な酸不安定基としては、例えば、三級アルキルエステル基、二級若しくは三級アリールエステル基、アルキル及びアリール基の組合せを有する二級若しくは三級エステル基、三級アルコキシ基、アセタール基、又はケタール基が挙げられる。酸不安定基は、一般に、当技術分野において「酸開裂可能基」、「酸開裂可能保護基」、「酸不安定保護基」、「酸脱離基」、「酸分解可能基」、及び「酸感受性基」とも称する。

【0022】

本明細書で使用される場合、別途定義されない限り、「二価連結基」は、—O—、—S—、—Te—、—Se—、—C(O)—、—N(R^a)—、—S(O)—、—S(O)₂—、—C(S)—、—C(Te)—、—C(Se)—、置換若しくは非置換C₁～30アルキレン、置換若しくは非置換C₃～30シクロアルキレン、置換若しくは非置換C₃～30ヘテロシクロアルキレン、置換若しくは非置換C₆～30アリーレン、置換若しくは非置換C₃～30ヘテロアリーレン、又はこれらの組合せのうちの1つ以上を含む二価の基を指し、式中、R^aは、水素、置換若しくは非置換C₁～20アルキル、置換若しくは非置換C₁～20ヘテロアルキル、置換若しくは非置換C₆～30アリール、又は置換若しくは非置換C₃～30ヘテロアリールである。典型的には、二価連結基は、—O—、—S—、—C(O)—、—N(R^a)—、—S(O)—、—S(O)₂—、置換若しくは非置換C₁～30アルキレン、置換若しくは非置換C₃～30シクロアルキレン、置換若しくは非置換C₃～30ヘテロシクロアルキレン、置換若しくは非置換C₆～30アリーレン、置換若しくは非置換C₃～30ヘテロアリーレン、又はこれらの組合せのうちの1つ以上を含み、式中、R^aは、水素、置換若しくは非置換C₁～20アルキル、置換若しくは非置換C₁～20ヘテロアルキル、置換若しくは非置換C₆～30アリール、又は置換若しくは非置換C₃～30ヘテロアリールである。より典型的には、二価連結基は、—O—、—C(O)—、—C(O)O—、—N(R^a)—、—C(O)N(R^a)—、置換若しくは非置換C₁～10アルキレン、置換若しくは非置換C₃～10シクロアルキレン、置換若しくは非置換C₃～10ヘテロシクロアルキレン、置換若しくは非置換C₆～10アリーレン、置換若しくは非置換C₃～10ヘテロアリーレン、又はこれらの組合せのうちの少なくとも1つを含み、式中、R^aは、水素、置換若しくは非置換C₁～10アルキル、置換若しくは非置換C₁～10ヘテロアルキル、置換若しくは非置換C₆～10アリール、又は置換若しくは非置換C₃～10ヘテロアリールである。

【0023】

フォトレジスト組成物に由来する厚膜(「厚膜フォトレジスト」)は、3D NAND電子デバイスを製造するための階段構造パターンなどの表面のフィーチャを生成するエッチマスクとして使用することができる。3D NAND電子デバイスを作成するのに使

10

20

30

40

50

用されるパターン形成方法には、248 nmの放射線照射で使用するために、5マイクロメートル以上の厚さを有する厚いフォトレジスト膜が典型的に求められる。フォトレジストの膜厚が増大するにつれて、フォトレジストのフォトスピードが不十分となり、248 nmの光の透過率が低下する可能性があるという問題に悩まされる。更に、膜厚が厚くなると、フォトレジスト-基板界面におけるフォトレジスト膜の基板への接着性が低下するが、このことは、増大した膜応力によって引き起こされる可能性がある。

【0024】

本発明は、ポリマー；光酸発生剤（PAG）、ラクトン環の環を形成する原子として第三級炭素原子を含む添加剤、溶媒を含むフォトレジスト組成物に関し、更なる任意選択の成分を含み得る。本発明者らは、本発明の特定のフォトレジスト組成物を使用して、改善されたリソグラフィ特性、例えば、向上したフォトスピード、フォトレジスト-基板界面における改善された接着性、及び減少した基板表面からの剥離を有するフォトレジスト膜を調製することができることを見出した。

10

【0025】

ラクトン環の環を形成する原子として第三級炭素原子を含むラクトン環は、開環反応を経て、強酸触媒、例えば熱又は光生成酸の存在下で、アルケニルカルボン酸を形成することができる。得られたアルケニルカルボン酸は、開環反応を経ていない添加剤と比較して、塩基性現像液中での溶解度が向上する。向上した溶解度により、本発明のフォトレジスト組成物に由来する厚膜の塩基性現像液中の溶解速度を増大させることができ、これにより迅速なフォトスピードがもたらされる。

20

【0026】

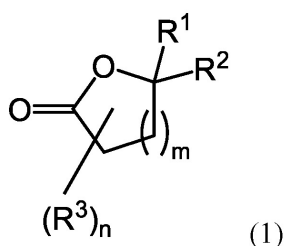
理論に束縛されるものではないが、添加剤は、本発明のフォトレジスト組成物において可塑剤として機能する可能性がある。これは、本発明のフォトレジスト組成物から得られた厚膜は、可塑剤を含んでおり、続いて発生した酸（例えば、光酸）が膜内に素早く拡散することでフォトスピードが増大するためである。更に、添加剤によって本発明のフォトレジスト組成物に由来する膜が可塑化する場合、得られた厚膜は応力が低く、これによって膜の剥離量が減少する。

【0027】

本発明のフォトレジスト組成物の添加剤は、式（1）：

【化1】

30



(1)

で表される化合物であってよく、

式中、 m は、1～5、典型的には1～3、好ましくは1又は2の整数であってよい。

40

【0028】

式（I）において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ ヘテロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{6\sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロアリールである。置換又は非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル基及び置換又は非置換 $C_{1\sim 20}$ ヘテロアルキル基は、それぞれ直鎖又は分枝鎖であってよい。置換又は非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル基、置換又は非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキル基、置換又は非置換 $C_{6\sim 20}$ アリール基、及び置換又は非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロアリール基は、それぞれ単環式又は多環式であってよい。いくつかの態様では、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して置換又は非置換 $C_{1\sim 6}$ ア

50

ルキル、好ましくは置換又は非置換 $C_1 \sim 3$ アルキル、及びより好ましくは非置換 $C_1 \sim 3$ アルキル、典型的にはメチルである。 R^1 及び R^2 のそれぞれは、それらの構造の一部として、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、及び $-N(R^{1a})-$ から選択される1つ以上の基を更に任意選択的に含んでよく、式中、 R^{1a} は、水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルである。

【0029】

式(1)において、各 R^3 は、独立して置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ ヘテロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールであってよい。置換又は非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル及び置換又は非置換 $C_1 \sim 20$ ヘテロアルキルは、直鎖又は分枝鎖であってよい。置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールは、単環式又は多環式であってよい。各 R^3 は、その構造の一部として、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、及び $-N(R^{2a})-$ から選択される1つ以上の基を更に任意選択的に含んでよく、式中、 R^{2a} は、水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルである。いくつかの態様では、各 R^3 は、独立して置換又は非置換 $C_1 \sim 6$ アルキル、好ましくは置換又は非置換 $C_1 \sim 3$ アルキル、及びより好ましくは非置換 $C_1 \sim 3$ アルキル、典型的にはメチルであってよい。

10

20

【0030】

式(1)において、 R^1 、 R^2 、又は R^3 のうちのいずれか2つは、共に任意選択的に単結合又は二価連結基を介して環を形成してもよい。いくつかの態様では、 n が2以上である場合、任意の2つの基 R^3 は、共に任意選択的に二価連結基を介して環を形成してもよい。

【0031】

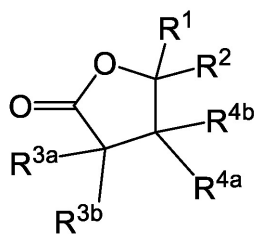
式(1)において、 n は、0～2の整数である($m+1$)。例えば、 n は、0～12、典型的には0～6、好ましくは0～4の整数であってよい。基 R^3 が式(1)のラクトン環の所与の位置に存在しない場合は、水素原子が存在することを理解されたい。

30

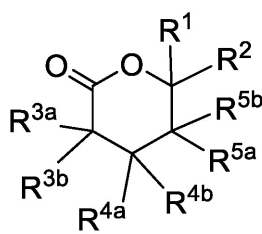
【0032】

いくつかの態様では、添加剤は、式(1a)又は(1b)：

【化2】



(1a)



(1b)

40

のうちの1つ以上で表される化合物であってよい。

【0033】

式(1a)及び(1b)において、 R^1 及び R^2 は、式(1)で定義されたものと同じである。

【0034】

式(1a)において、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、及び R^{4b} は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ ヘテロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシ

50

クロアルキル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールであってよい。いくつかの態様では、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、及び R^{4b} のうちの少なくとも1つが水素ではない。一実施形態では、 R^{4a} 及び R^{4b} のうちの1つ以上は、置換又は非置換 $C_1 \sim 20$ アルキルであり、置換 $C_1 \sim 20$ アルキルは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-N(R^{1c})-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ シクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロシクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 30$ アリーレン、置換若しくは非置換二価 $C_7 \sim 30$ アリールアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリーレン、又は置換若しくは非置換二価 $C_4 \sim 30$ ヘテロアリールアルキルのうちの1つ以上で置換され、式中、 R^{1c} は、水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルである。

10

【0035】

式(1a)において、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、及び／又は R^{4b} のうちのいずれか2つ以上は、共に任意選択的に単結合又は二価連結基を介して環基を形成してもよく、環基は、単環式、非縮合多環式、又は縮合多環式である。

【0036】

式(1b)において、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、及び R^{5b} は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ ヘテロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールであってよい。いくつかの態様では、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、及び R^{5b} のうちの少なくとも1つが水素ではない。他の態様では、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{5a} 、及び R^{5b} のうちの少なくとも1つが水素ではない。一実施形態では、 R^{5a} 及び R^{5b} のうちの1つ以上は、置換又は非置換 $C_1 \sim 20$ アルキルであり、置換 $C_1 \sim 20$ アルキルは、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-N(R^{1d})-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ シクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロシクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 30$ アリーレン、置換若しくは非置換二価 $C_7 \sim 30$ アリールアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリーレン、又は置換若しくは非置換二価 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリールアルキルのうちの1つ以上で置換され、式中、 R^{1d} は、水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルである。

20

30

【0037】

式(1b)において、 R^{3a} 、 R^{3b} 、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{5a} 、及び／又は R^{5b} のうちのいずれか2つ以上は、共に任意選択的に単結合又は二価連結基を介して環基を形成してもよく、環基は、単環式、非縮合多環式、又は縮合多環式である。

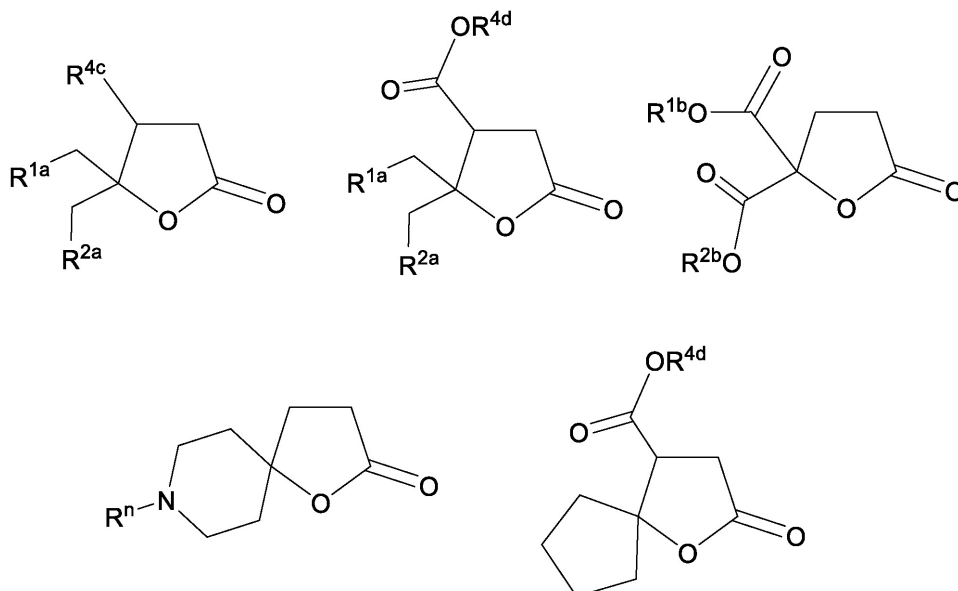
【0038】

例示的な添加剤としては、下記の式：

40

50

【化 3】



10

のものが挙げられ、

式中、 R^{4a} は、式(1a)で定義された通りであり、 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{2a} 、 R^{2b} 、 R^{4c} 、 R^{4d} 、及び R^n は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ ヘテロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{6\sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロアリールである。 R^{3aa} 、 R^{3bb} 、及び／又は R^{4a} のうちのいずれか2つ以上は、共に任意選択的に単結合又は二価連結基を介して環基を形成してもよく、環基は、単環式、非縮合多環式、又は縮合多環式である。 R^{3aa} 、 R^{3bb} 、及び／又は R^{4aa} のうちのいずれか2つ以上は、共に任意選択的に単結合又は二価連結基を介して環基を形成してもよく、環基は、単環式、非縮合多環式、又は縮合多環式である。

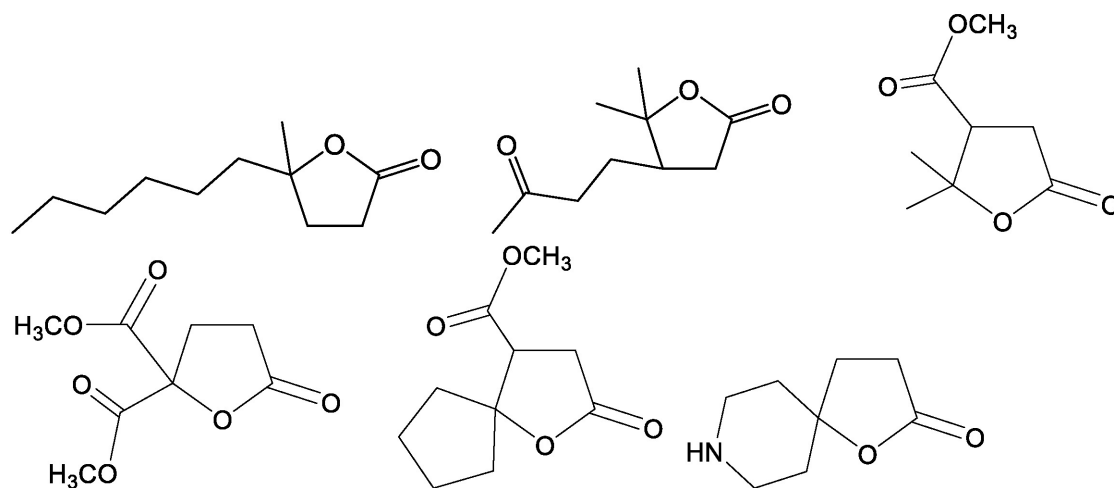
20

【0039】

特に有用な添加剤としては、以下の化合物：

30

【化 4】



40

のうちの1つ以上が挙げられ得るが、これに限定されない。

【0040】

いくつかの態様では、添加剤は、例えば、周囲圧力又は大気圧で測定した場合、 200°C 以上の沸点を有し得る。本明細書で使用される場合、「周囲圧力」は、約1気圧であ

50

る。例えば、添加剤は、周囲圧力で $200^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ の沸点を有し得る。

【0041】

添加剤は、典型的には、フォトレジスト組成物の全固形分を基準として、 $1 \sim 40$ 重量%、典型的には $5 \sim 35$ 重量%、より典型的には $10 \sim 30$ 重量%の量でフォトレジスト組成物中に存在する。「全固形分」には、ポリマー、PAG、添加剤、及び他の非溶媒成分が含まれることが理解されよう。

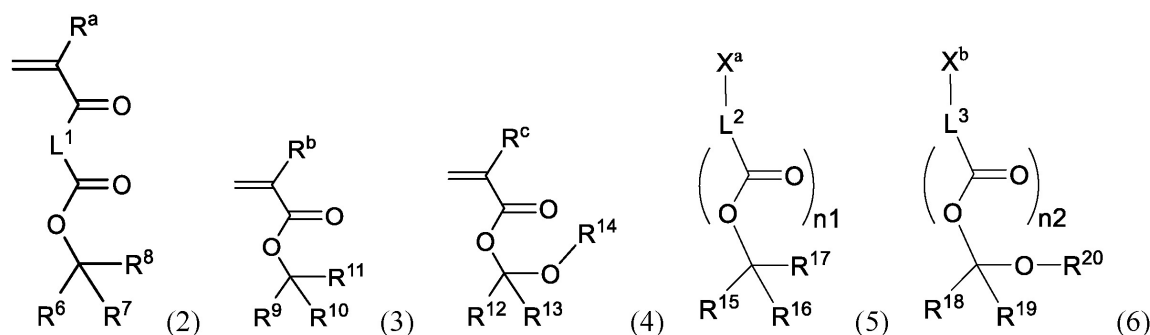
【0042】

本発明の添加剤は、当技術分野における任意の方法を用いて調製してもよく、又は市販されていてもよい。例えば、添加剤は、市販のラクトン化合物を1つ以上の官能基を含むように化学修飾することによって調製してもよい。例えば、市販のラクトンとしては、テトラヒドロ-2, 2-ジメチル-5-オキソ-3-フランカルボン酸（テレピン酸）、2-カルボキシテトラヒドロ-5-オキソ-2-フラン酢酸、2-オキソ-1-オキサスピロ[4, 4]ノナン-4-カルボン酸、5-ヘキシルジヒドロ-5-メチル-2(3H)-フランオン、4-ヒドロキシ-4-メチル-3-(3-オキソブチル)-吉草酸 γ ラクトン、カンファン酸、又は1-オキサ-8-アザスピロ(4.5)デカン-2-オンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0043】

フォトレジスト組成物は、ポリマーを含む。いくつかの態様では、ポリマーは、酸不安定基を含む繰り返し単位を含んでもよく、これは、露光後のベーク条件で光により生成された酸によって開裂することができる。フォトレジスト組成物のポリマーは、式(2)、(3)、(4)、(5)、又は(6)：

【化5】



のうちの1つ以上によって表されるモノマーに由来する、酸不安定性の繰り返し単位を含み得る。

【0044】

式(2)、(3)、及び(4)において、 R^a 、 R^b 、及び R^c は、それぞれ独立して水素、フッ素、シアノ、又は置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 10}$ アルキルであってよい。好ましくは、 R^a 、 R^b 、及び R^c は、それぞれ独立して水素、フッ素、又は置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 5}$ アルキル、典型的にはメチルであってよい。

【0045】

式(2)において、 L^1 は、二価連結基である。例えば、 L^1 は、 $1 \sim 10$ 個の炭素原子及び少なくとも1個のヘテロ原子を含んでもよい。典型的な例では、 L^1 は、 $-OCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2O-$ 、又は $-N(R^{2a})-$ であってよく、式中、 R^{2a} は、水素又は $C_{1 \sim 6}$ アルキルである。

【0046】

式(2)及び(3)において、 $R^6 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{2 \sim 20}$ アルケニル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルケニル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルケニル、置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim$

$R^6 \sim R^8$ のうちの1つ以下が水素であってよく、且つ $R^9 \sim R^{11}$ のうちの1つ以下が水素であってよく、但し、 $R^6 \sim R^8$ のうちの1つが水素である場合には、他の $R^6 \sim R^8$ のうちの少なくとも1つが置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールであり、且つ $R^9 \sim R^{11}$ のうちの1つが水素である場合には、他の $R^9 \sim R^{11}$ のうちの少なくとも1つが、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールである。好ましくは、 $R^6 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_1 \sim 6$ アルキル又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 10$ シクロアルキルである。 $R^6 \sim R^{11}$ のそれぞれは、それらの構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含んでもよい。

【0047】

例えば、 $R^6 \sim R^{11}$ のうちのいずれか1つ以上は、独立して式 $-CH_2C(O)CH(3 \sim n)Y_n$ 、又は $-CH_2C(O)OCH(3 \sim n)Y_n$ の基であってよく、式中、各 Y は、独立して置換又は非置換 $C_3 \sim 10$ ヘテロシクロアルキルであり、 n は、1又は2である。例えば、各 Y は、独立して式 $-O(C^{a1})(C^{a2})O-$ の基を含む置換又は非置換 $C_3 \sim 10$ ヘテロシクロアルキルであってよく、式中、 C^{a1} 及び C^{a2} は、それぞれ独立して水素又は置換若しくは非置換アルキルであり、 C^{a1} 及び C^{a2} は、共に任意選択的に環を形成する。

【0048】

式(2)において、 $R^6 \sim R^8$ のうちのいずれか2つは、共に任意選択的に環を形成してもよく、その構造の一部として二価連結基を更に含んでもよく、環は、置換又は非置換であってよい。

【0049】

式(3)において、 $R^9 \sim R^{11}$ のうちのいずれか2つは、共に任意選択的に環を形成してもよく、その構造の一部として二価連結基を更に含んでもよく、環基は、置換又は非置換であってよい。

【0050】

式(4)及び(6)では、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、及び R^{19} は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールであってよく；並びに、 R^{14} 及び R^{20} は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルである。好ましくは、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{15} 、及び R^{16} は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルであってよい。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、及び R^{19} のそれぞれは、それらの構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含んでもよい。

【0051】

式(4)において、 $R^{12} \sim R^{14}$ のうちのいずれか2つは、共に任意選択的に環を形成してもよく、その構造の一部として二価連結基を更に含んでもよく、環基は、置換又は非置換であってよい。

【0052】

式(5)において、 $R^{15} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールであってよいが、但し、 $R^{15} \sim R^{17}$ のうちの1つ以下が水素であってよく、且つ $R^{15} \sim R^{17}$ のうちの1つが水素である場合には、他の $R^{15} \sim R^{17}$ のうちの少なくとも1つが置換若しくは非置換 $C_6 \sim 20$ アリール又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロアリールである。 $R^{15} \sim R^{17}$ のそれぞれは、それらの構造の一部として二価連結基を更に任意選択的に含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0053】

例えば、 $R^{15} \sim R^{17}$ のうちのいずれか1つ以上は、独立して式 $-CH_2C(O)CH(3 \sim n)Y_n$ 、又は $-CH_2C(O)OCH(3 \sim n)Y_n$ の基であってよく、式中、各Yは、独立して置換又は非置換 $C_{3 \sim 10}$ ヘテロシクロアルキルであり、nは、1又は2である。例えば、各Yは、独立して式 $-O(C^{a1})(C^{a2})O-$ の基を含む置換又は非置換 $C_{3 \sim 10}$ ヘテロシクロアルキルであってよく、式中、 C^{a1} 及び C^{a2} は、それぞれ独立して水素又は置換若しくは非置換アルキルであり、 C^{a1} 及び C^{a2} は、共に任意選択的に環を形成する。

【0054】

式(5)において、 $R^{15} \sim R^{17}$ のうちのいずれか2つは、共に任意選択的に環を形成し、その構造の一部として二価連結基を更に含んでもよく、環基は、置換又は非置換であってよい。

10

【0055】

式(5)及び(6)において、 X^a 及び X^b は、それぞれ独立してビニル及びノルボルニルから選択される重合性基である。

【0056】

式(5)及び(6)において、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立して単結合又は二価連結基であるが、但し、 X^a がビニルである場合、 L^2 は単結合でなく、且つ X^b がビニルである場合、 L^3 は単結合でない。好ましくは、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 30}$ アリーレン又は置換若しくは非置換 $C_{6 \sim 30}$ シクロアルキレンである。式(5)及び(6)において、 n_1 は0又は1であり、 n_2 は0又は1である。 n_1 が0である場合、 L^2 基が酸素原子に直接結合していることを理解されたい。 n_2 が0である場合、 L^3 基が酸素原子に直接結合していることを理解されたい。

20

【0057】

式(6)において、 $R^{18} \sim R^{20}$ のうちのいずれか2つは、共に任意選択的に環を形成してもよく、その構造の一部として二価連結基を更に含んでもよく、環基は、置換又は非置換であってよい。

【0058】

いくつかの態様では、 $R^6 \sim R^{20}$ のそれぞれは、それらの構造の一部として、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、及び $N(R')-S(O)_2-$ から選択される1つ以上の二価連結基を任意選択的に含んでよく、式中、 R' は、水素、置換若しくは非置換 $C_{1 \sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_{3 \sim 20}$ ヘテロシクロアルキルであってよい。

30

【0059】

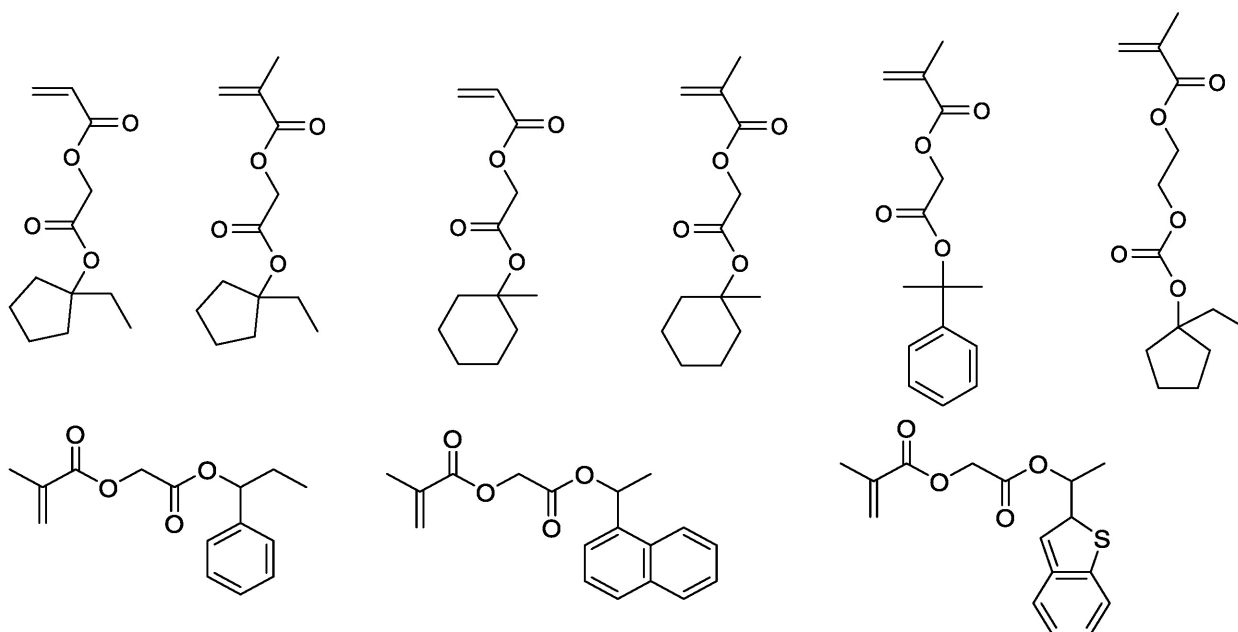
いくつかの態様では、酸不安定基を含む繰り返し単位において、酸不安定基は三級アルキルエステルであってよい。例えば、三級アルキルエステル基を含む繰り返し単位は、式(2)、(3)、又は(5)の1つ以上のモノマーに由来してもよく、 $R^6 \sim R^{11}$ のいずれもが水素でなく、 n_1 は1である。

【0060】

式(2)の例示的なモノマーとしては、以下：

40

【化 6】



10

のうちの1つ以上が挙げられる。

20

【0061】

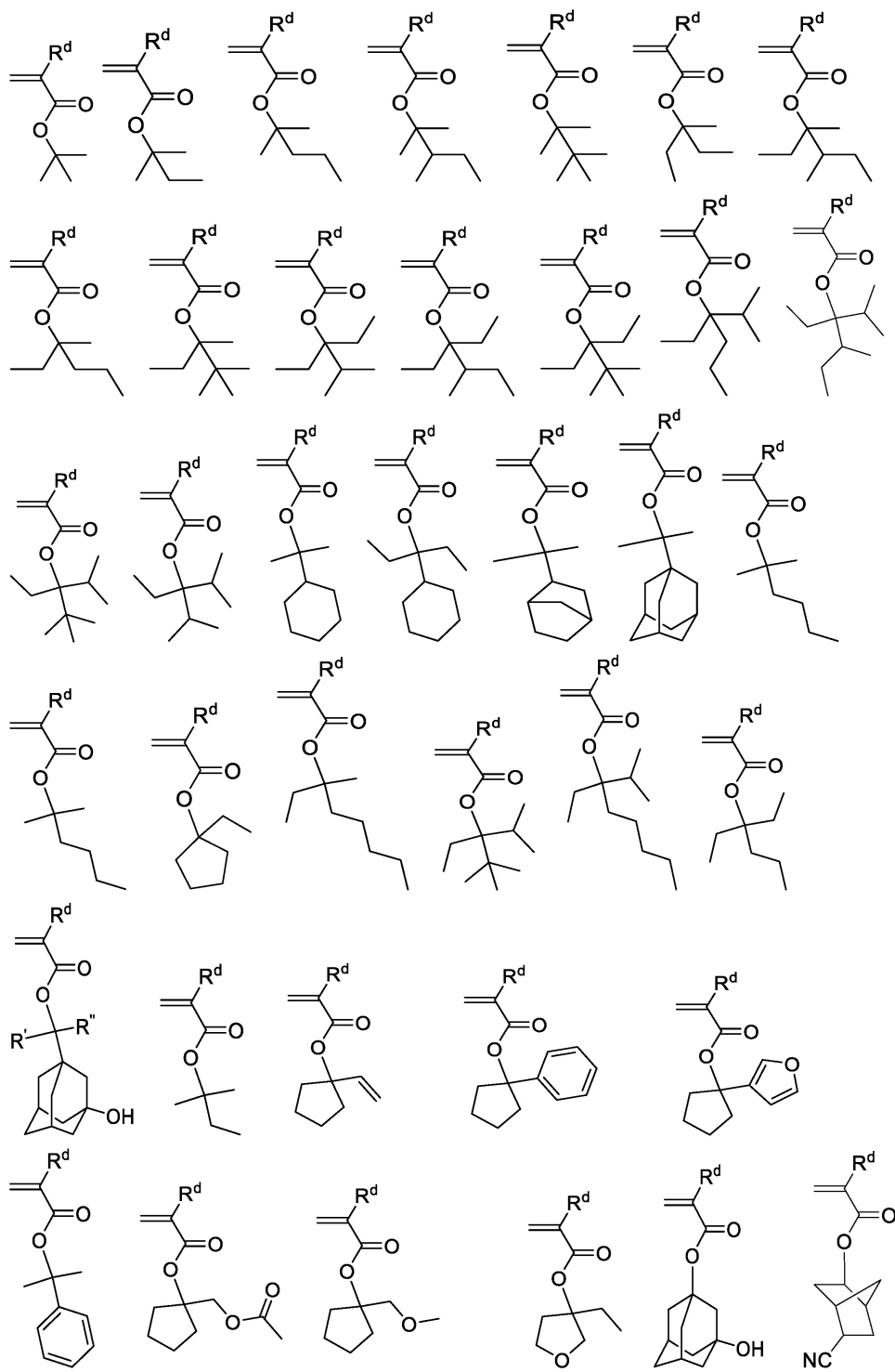
式(3)の例示的なモノマーとしては、以下：

30

40

50

【化 7】



10

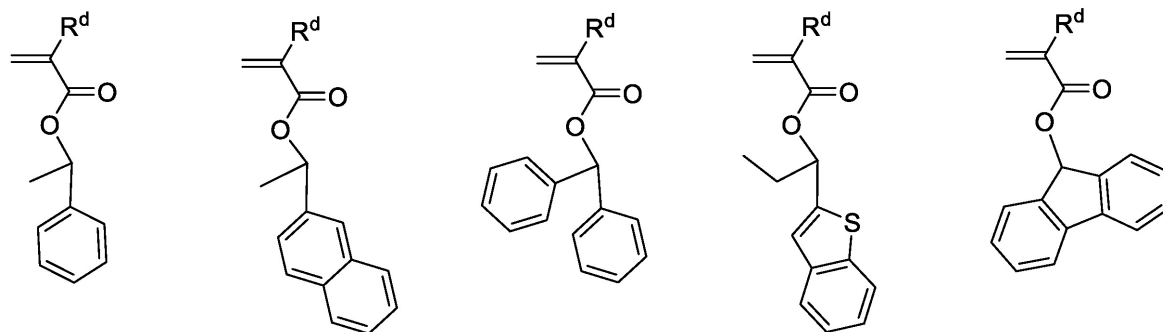
20

30

40

50

【化 8】



10

のうちの1つ以上が挙げられ、

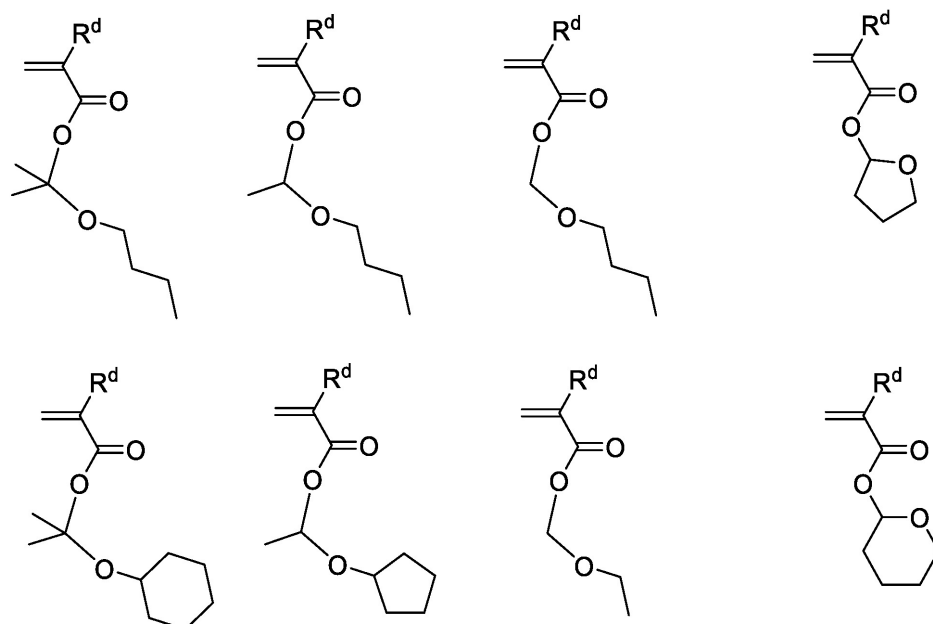
式中、 R^d は、式(3)において R^b に関して本明細書で定義される通りであり； R' 及び R'' は、それぞれ独立して置換若しくは非置換 $C_{1\sim 20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_{2\sim 20}$ アルケニル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ シクロアルケニル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロシクロアルケニル、置換若しくは非置換 $C_{6\sim 20}$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 20}$ ヘテロアリールである。

20

【0062】

式(4)の例示的なモノマーとしては、以下：

【化 9】



30

のうちの1つ以上が挙げられ、

式中、 R^d は、 R^c に関して上記に定義される通りである。

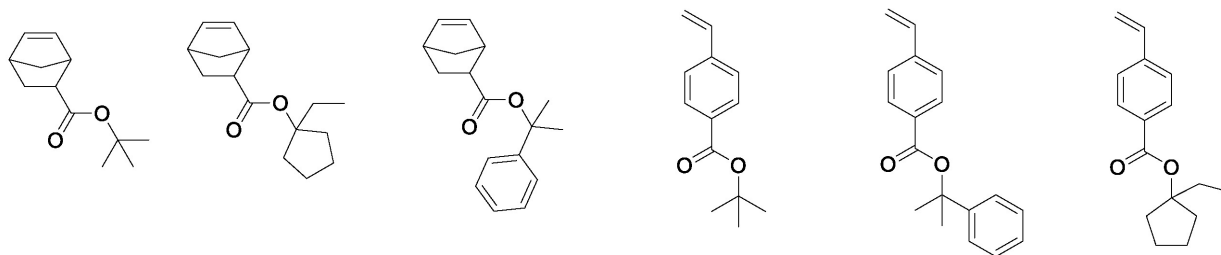
40

【0063】

式(5)の例示的なモノマーとしては、以下：

50

【化 1 0】



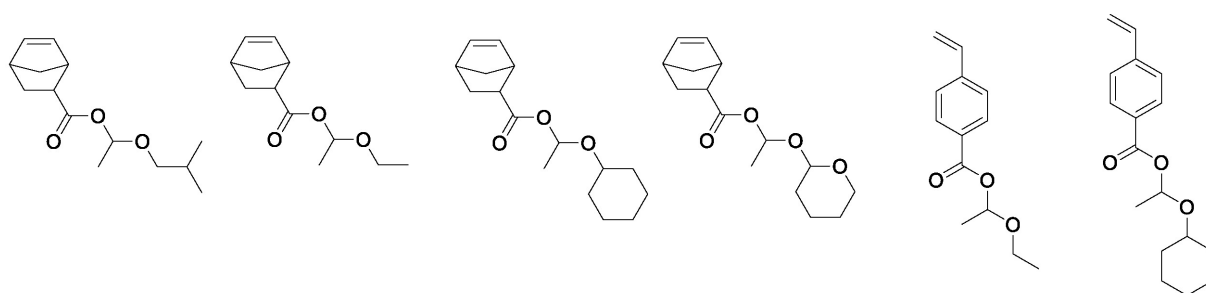
のうちの 1 つ以上が挙げられる。

10

【 0 0 6 4】

式 (6) の例示的なモノマーとしては、以下：

【化 1 1】



20

のうちの 1 つ以上が挙げられる。

【 0 0 6 5】

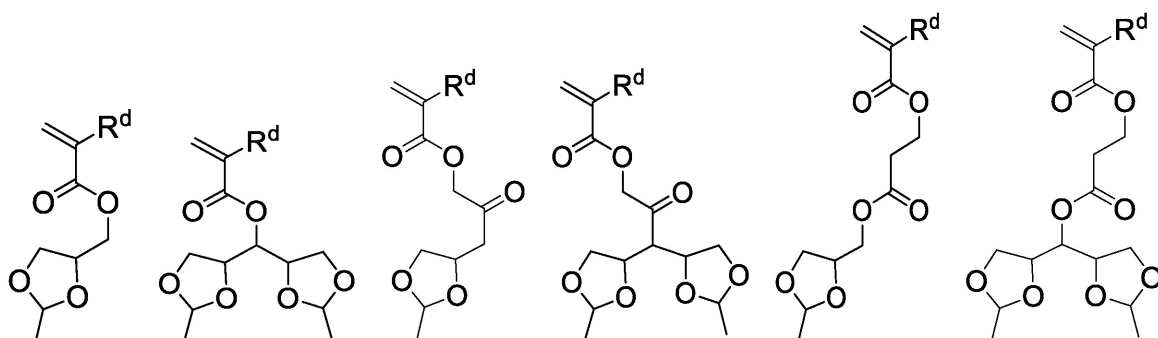
更に別の例では、ポリマーは、例えば、以下の構造：

30

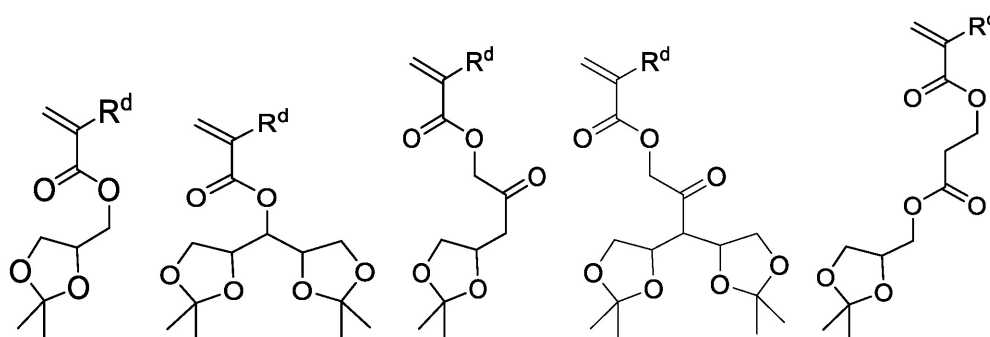
40

50

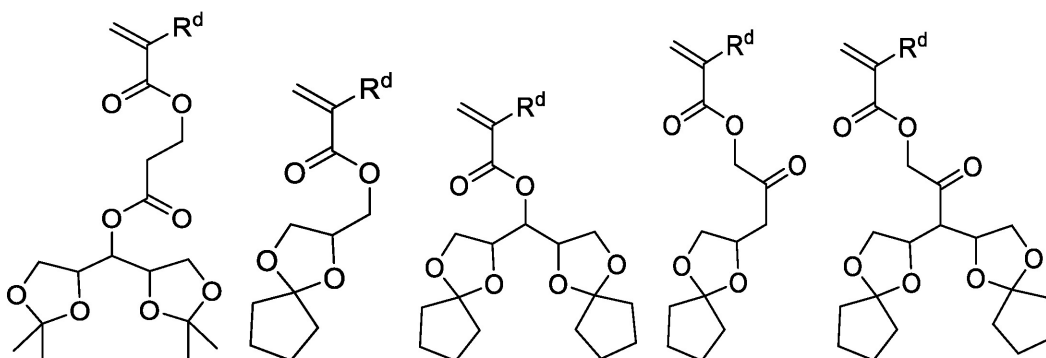
【化 1 2】



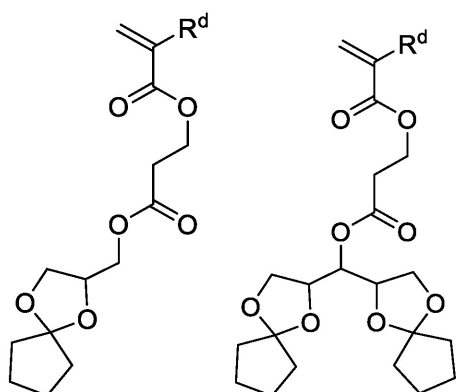
10



20



30



40

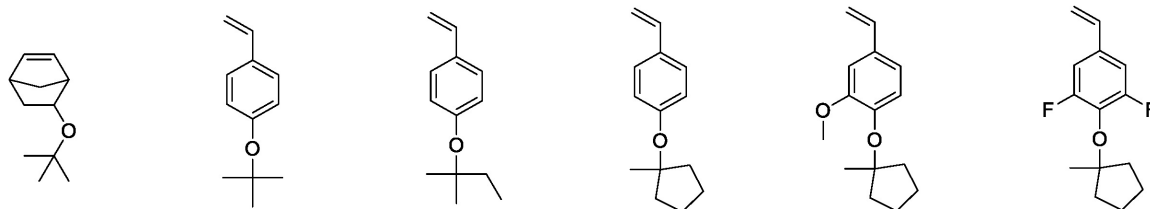
のうちの1つ以上を有する環状アセタール基又は環状ケタール基を有する1つ以上のモノマーに由来する、酸に不安定な繰り返し単位を有してもよく、式中、 R^d は、 R^a に関して上記に定義された通りである。

【0066】

いくつかの態様では、ポリマーは、三級アルコキシ基、例えば、以下：

50

【化 1 3】



の 1 つ以上のモノマーを含む酸不安定基を有する繰り返し単位を有してもよい。

【0067】

10

酸不安定基を有する繰り返し単位は、典型的には、ポリマー中の全繰り返し単位を基準として、5～80モル%、より典型的には15～75モル%、更により典型的には20～60モル%の量でポリマー中に存在する。

【0068】

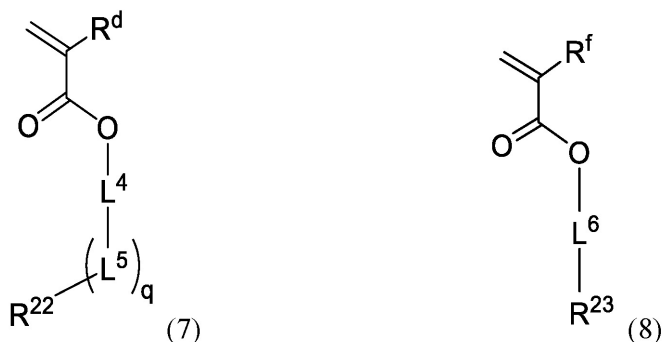
ポリマーは、1つ以上の追加の繰り返し単位を任意選択的に含み得る。追加の繰り返し単位は、例えば、エッチ速度及び溶解性などのフォトレジスト組成物の特性を調整するための1つ以上の追加の単位であってよい。例示的な追加の単位としては、(メタ)アクリレートモノマー、ビニル芳香族モノマー、ビニルエーテルモノマー、ビニルケトンモノマー、及び／又はビニルエステルモノマーのうちの1つ以上に由来するものが挙げられ得る。ポリマー中に存在する場合、1つ以上の追加の繰り返し単位は、ポリマーの全繰り返し単位を基準として、最大で90モル%、典型的には3～50モル%の量で使用され得る。

20

【0069】

ポリマーは、式(7)又は(8)：

【化 1 4】



30

の 1 つ以上のモノマーに由来する繰り返し単位を更に含んでもよく、

式中、 R^d 及び R^f は、それぞれ独立して水素、フッ素、シアノ、又は置換若しくは非置換 $C_{1\sim10}$ アルキルである。

【0070】

40

式(7)において、 L^4 は単結合又は二価連結基である。 L^4 の例示的な二価連結基としては、置換若しくは非置換 $C_{1\sim20}$ アルキレン、置換若しくは非置換 $C_{3\sim20}$ シクロアルキレン、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim20}$ ヘテロシクロアルキレンのうちの1つ以上が挙げられる。

【0071】

式(7)において、 L^5 は二価連結基である。 L^5 の例示的な二価連結基としては、置換又は非置換 $C_{1\sim20}$ アルキレン、置換又は非置換 $C_{3\sim20}$ シクロアルキレン、置換又は非置換 $C_{3\sim20}$ ヘテロシクロアルキレン、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、及び $N(R^{22a})-S(O)_2$ のうちの1つ以上が挙げられ、式中、 R^{22a} は、水素、置換若しくは非置換 $C_{1\sim20}$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_{3\sim20}$ シクロ

50

アルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルであってよい。

【0072】

式(7)において、 q は0又は1である。

【0073】

L^4 が単結合である場合、 $R^{22} - L^5$ 部分がカルボニル基に隣接する酸素原子に直接結合している(即ち、 $-C(O) - O - L^5 - R^{22}$)ということを理解されたい。同様に、 q が0である場合、 R^{22} 部分が基 L^4 に直接結合している(即ち、 $-C(O) - O - L^4 - R^{22}$)ということを理解されたい。 L^4 が単結合であり、且つ q が0である場合、 R^{22} 部分がカルボニル基に隣接する酸素原子に直接結合している(即ち、 $-C(O) - O - R^{22}$)ということを理解されたい。

10

【0074】

式(7)において、 R^{22} は、1個以上のヘテロ原子を含む置換又は非置換有機基である。本発明の1個以上のヘテロ原子を含む例示的な有機基としては、ニトロ($-NO_2$)、シアノ($-CN$)、アミノ($-NR^{22b}R^{22c}$)であって、式中、 R^{22b} 及び R^{22c} は、それぞれ独立して水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 10$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 12$ アリール、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 12$ ヘテロアリールである)、ヒドロキシル($-OH$)、カルボキシル($-C(O) - OH$)、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルコキシ、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 24$ アリールオキシ、チオール($-SH$)、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 24$ アリールチオール、スルホニル、又はこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0075】

いくつかの態様では、式(7)のモノマーに由来する繰り返し単位は、ヒドロキシ置換 $C_1 \sim 30$ アルキル基、ヒドロキシ置換 $C_3 \sim 30$ シクロアルキル基、ヒドロキシ置換 $C_6 \sim 30$ アリール基、ヒドロキシ置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリール基、又はこれらの組合せを含み、そのそれぞれが更に任意選択的に置換されている。

【0076】

式(8)において、 L^6 は単結合又は二価連結基である。 L^6 の例示的な二価連結基としては、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 30$ アルキレン、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 30$ ヘテロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ シクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロシクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 30$ アリーレン、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリーレン、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、又は $-N(R^{23a}) - S(O)_2-$ のうちの1つ以上が挙げられ、式中、 R^{23a} は、水素、置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ ヘテロシクロアルキルであってよい。

30

【0077】

L^6 が単結合である場合、 R^{23} 部分は、カルボニル基に隣接する酸素原子に直接結合している(即ち、 $-C(O)O - R^{23}$)ということを理解されたい。

【0078】

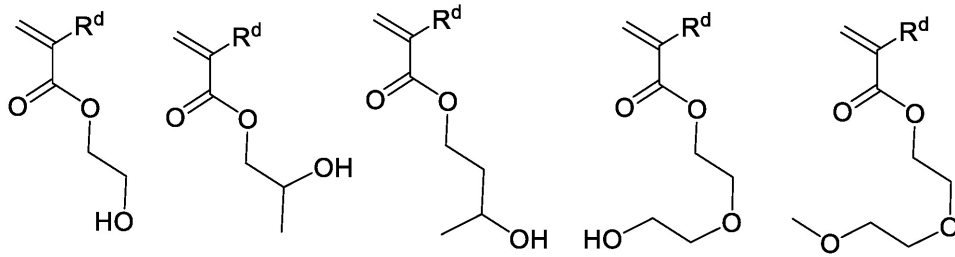
式(8)において、 R^{23} は、置換若しくは非置換 $C_4 \sim 20$ ラクトン含有基、又は置換若しくは非置換 $C_4 \sim 20$ スルトン含有基である。 $C_4 \sim 20$ ラクトン含有基及び $C_4 \sim 20$ スルトン含有基は、単環式、多環式、又は縮合多環式であってよい。

40

【0079】

式(7)の例示的なモノマーとしては、以下：

【化 1 5】



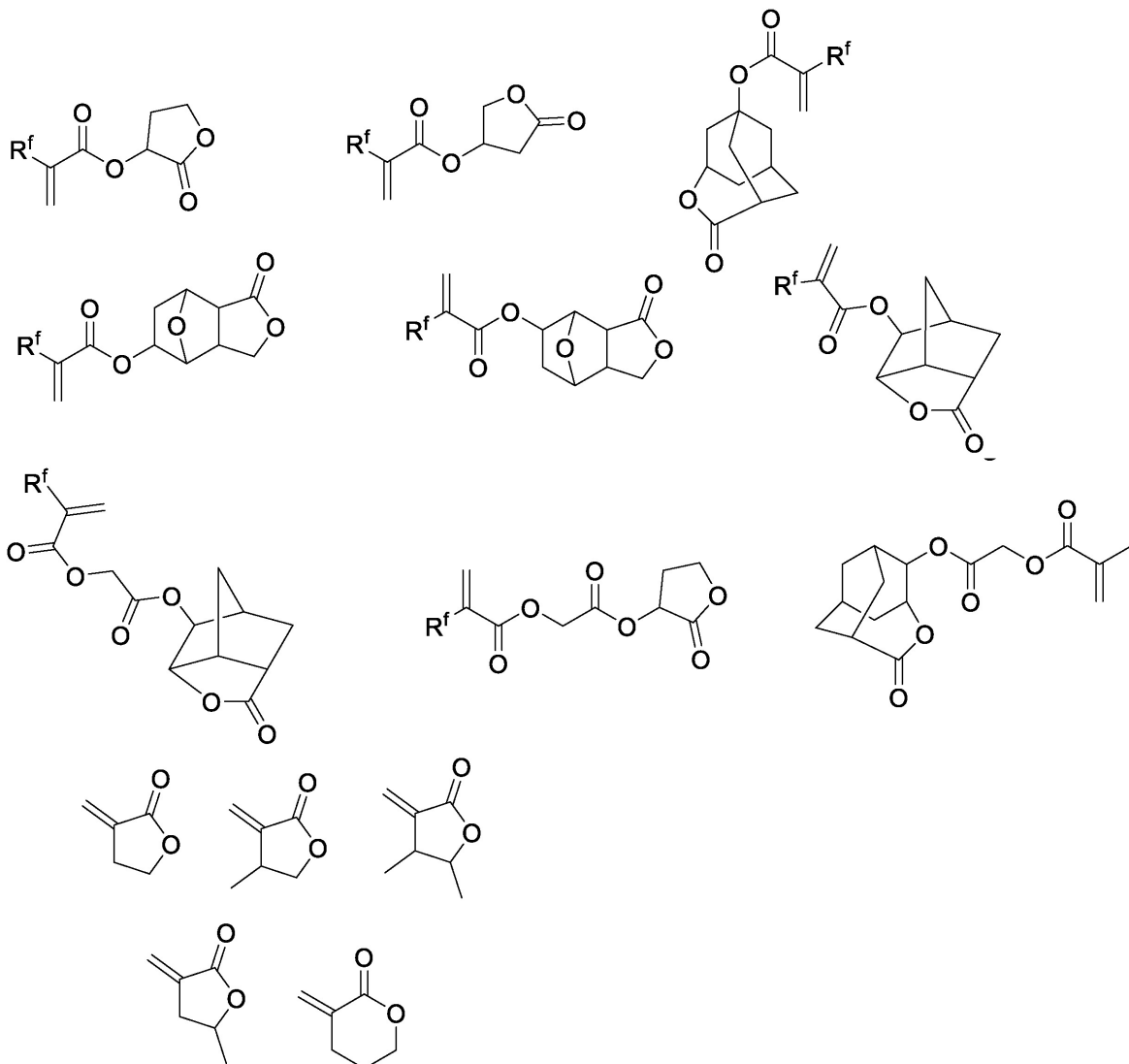
のうちの1つ以上を挙げてもよく、

式中、 R^d は、式（7）に関して定義された通りである。

【0080】

式（8）の例示的なモノマーとしては、以下：

【化 1 6】



のうちの1つ以上を挙げてもよく、

式中、 R^f は、式（8）に関して定義された通りである。

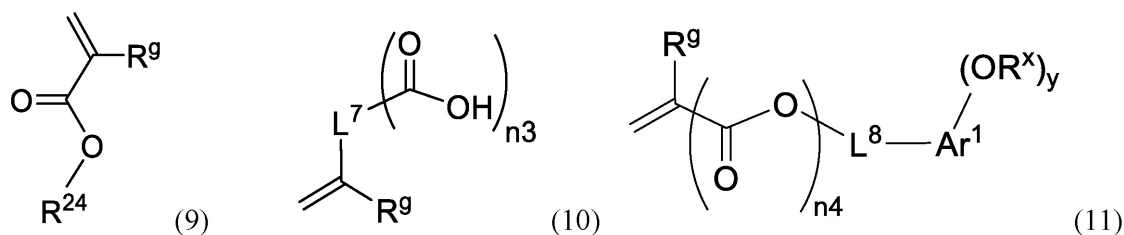
【0081】

存在する場合、ポリマーは、典型的には、ポリマー中の全繰り返し単位を基準として、5～60モル%、典型的には20～55モル%、より典型的には25～50モル%を組み合わせた量で、式（7）及び／又は（8）のモノマーに由来する繰り返し単位を含む。

【0082】

いくつかの態様では、ポリマーは、12以下のpKaを有する塩基可溶性繰り返し単位を更に含んでもよい。例えば、塩基可溶性繰り返し単位は、式(9)、(10)、又は(11)：

【化17】



10

の1つ以上のモノマーに由来し得る。

【0083】

式(9)～(11)において、各R^gは、水素、フッ素、シアノ、又は置換若しくは非置換C₁～10アルキルであってよい。好ましくは、R^gは、水素、フッ素、又は置換若しくは非置換C₁～5アルキル、典型的にはメチルであってよい。

【0084】

式(9)において、R²⁴は、置換若しくは非置換C₁～100若しくはC₁～20アルキル、典型的にはC₁～12アルキル；置換若しくは非置換C₃～30若しくはC₃～20シクロアルキル；又は置換若しくは非置換ポリ(C₁～3アルキレンオキシド)であってよい。好ましくは、置換C₁～100又はC₁～20アルキル、置換C₃～30又はC₃～20シクロアルキル、及び置換ポリ(C₁～3アルキレンオキシド)は、ハロゲン、C₁～4フルオロアルキル基、典型的にはフルオロメチルなどのフルオロアルキル基、スルホンアミド基-NH-S(O)₂-Y¹(式中、Y¹は、F若しくはC₁～4ペルフルオロアルキルである(例えば、-NH-SO₂CF₃))、又はフルオロアルコール基(例えば、-C(CF₃)₂OH)のうちの1つ以上によって置換されている。

20

【0085】

式(10)において、L⁷は、例えば、任意選択的に-O-、-S-、-C(O)-、及び-NR¹⁰²- (式中、R¹⁰²は、水素及び任意選択的に置換されたC₁～10アルキルから選択される)から選択される1つ以上の連結部分を含む、任意選択的に置換されたC₁～6アルキレン又はC₃～20シクロアルキレンなどの脂肪族炭化水素、及び芳香族炭化水素、並びにこれらの組合せから選択される単結合又は多価連結基を表す。例えば、ポリマーは、式(10)の1つ以上のモノマーに由来する繰り返し単位を更に含んでもよく、式中、L⁷は、置換又は非置換C₁～20アルキレン、典型的にはC₁～6アルキレン；置換又は非置換C₃～20シクロアルキレン、典型的にはC₃～10シクロアルキレン；及び置換又は非置換C₆～24アリーレンから選択される単結合又は多価連結基である。

30

【0086】

式(10)において、n₃は、1～5、典型的には1の整数である。n₃が1である場合、基L⁷が二価連結基であることを理解されたい。n₃が2である場合、基L⁷が三価連結基であることを理解されたい。同様に、n₃が3である場合、基L⁷が四価連結基であり、n₃が4である場合、基L⁷が五価連結基であり、n₃が5である場合、基L⁷が六価連結基であることを理解されたい。従って、式(10)の文脈では、用語「多価連結基」は、二価、三価、四価、五価、及び／又は六価連結基のいずれかを指す。いくつかの態様では、nが2以上である場合、カルボン酸基(-C(O)-OH)は、連結基L⁷の同一の原子に結合し得る。他の態様では、nが2以上である場合、カルボン酸基(-C(O)-OH)は、連結基L⁷の異なる原子に結合し得る。

40

【0087】

式(11)において、L⁸は単結合又は二価連結基を表す。好ましくは、L⁸は、単

50

結合、置換若しくは非置換 $C_{6\sim 30}$ アリーレン、又は置換若しくは非置換 $C_{6\sim 30}$ シクロアルキレンであってよい。

【0088】

式(11)において、 n_4 は0又は1である。 n_4 が0である場合、 $-OC(O)-$ で表される部分は、 L^8 がアルケニル(ビニル)炭素原子に直接結合するような単結合であるということを理解されたい。

【0089】

式(11)において、 Ar^1 は、N、O、S、又はこれらの組合せから選択される1つ以上の芳香環ヘテロ原子を任意選択的に含む置換 $C_{5\sim 60}$ 芳香族基であり、芳香族基は、単環式、非縮合多環式、又は縮合多環式であってよい。 $C_{5\sim 60}$ 芳香族基が多環式である場合、環又は環基は、縮合(ナフチルなど)、非縮合、又はこれらの組合せであってよい。多環式 $C_{5\sim 60}$ 芳香族基が非縮合である場合、環又は環基は、直接連結されていてもよく(ビアリール、ビフェニルなど)、又はヘテロ原子によって架橋されていてもよい(トリフェニルアミノ又はジフェニレンエーテルなど)。いくつかの態様では、多環式 $C_{5\sim 60}$ 芳香族基は、縮合環及び直接連結されている環(ビナフチルなど)の組合せを含み得る。

10

【0090】

式(11)において、 y は、1～12、好ましくは1～6、典型的には1～3の整数であってよい。各 R^x は、独立して水素又はメチルであってよい。

【0091】

ポリマーに塩基可溶性繰り返し単位をもたらすために使用され得るモノマーの非限定的な例としては、以下：

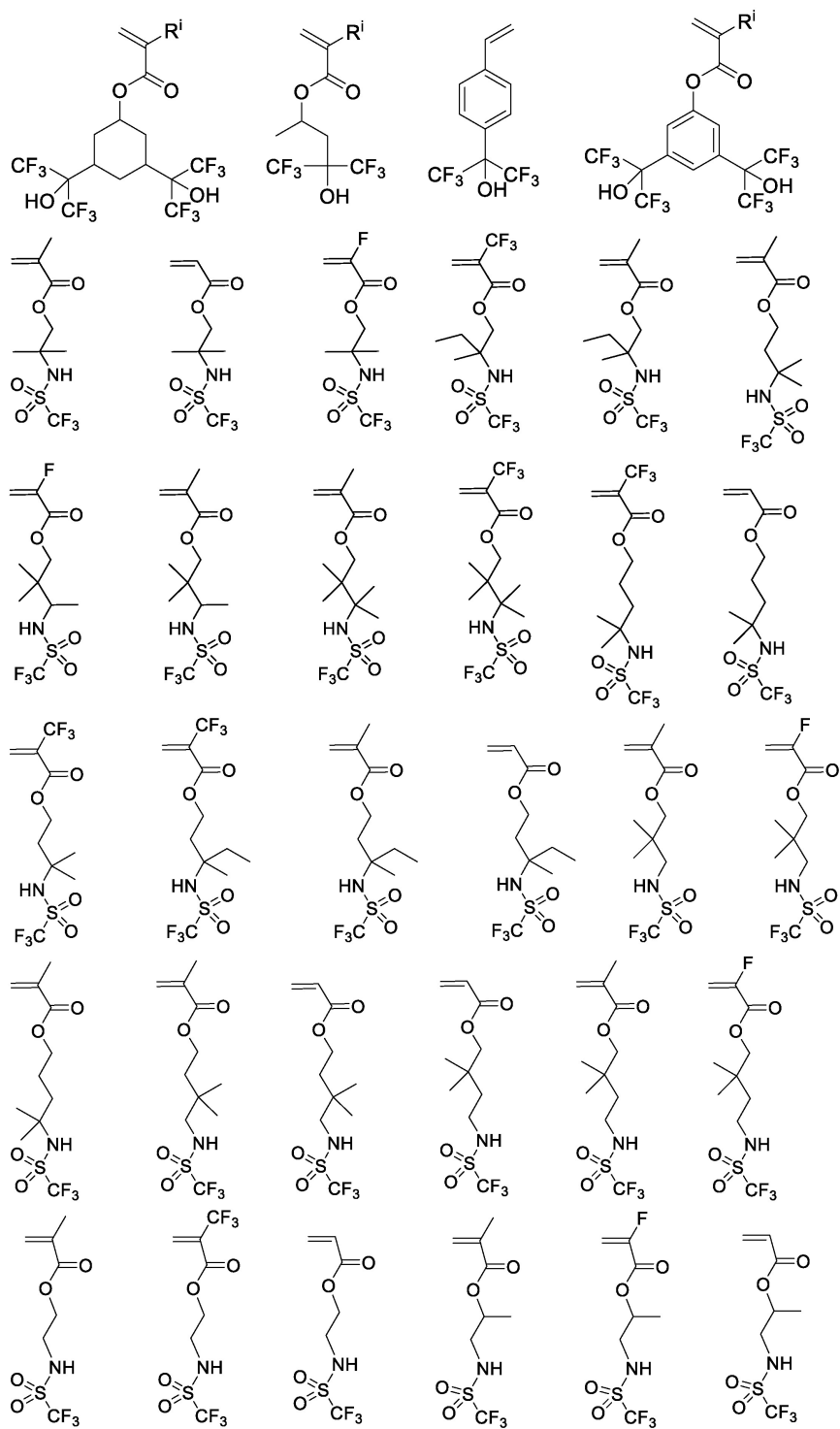
20

30

40

50

【化 1 8】



10

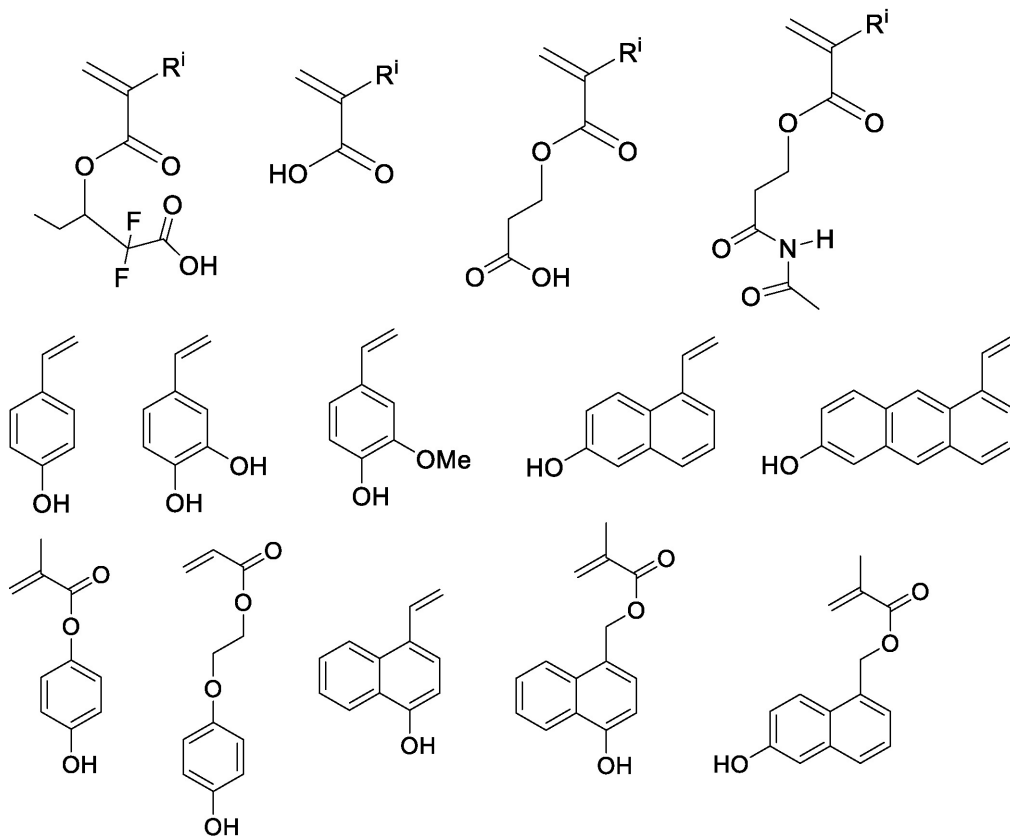
20

30

40

50

【化 1 9】



10

20

のうちの 1 つ以上が挙げられ、

式中、 Y^1 は、上記に記載される通りであり、 R^i は、式 (9) ~ (11) で R^g に関して定義される通りである。

【0092】

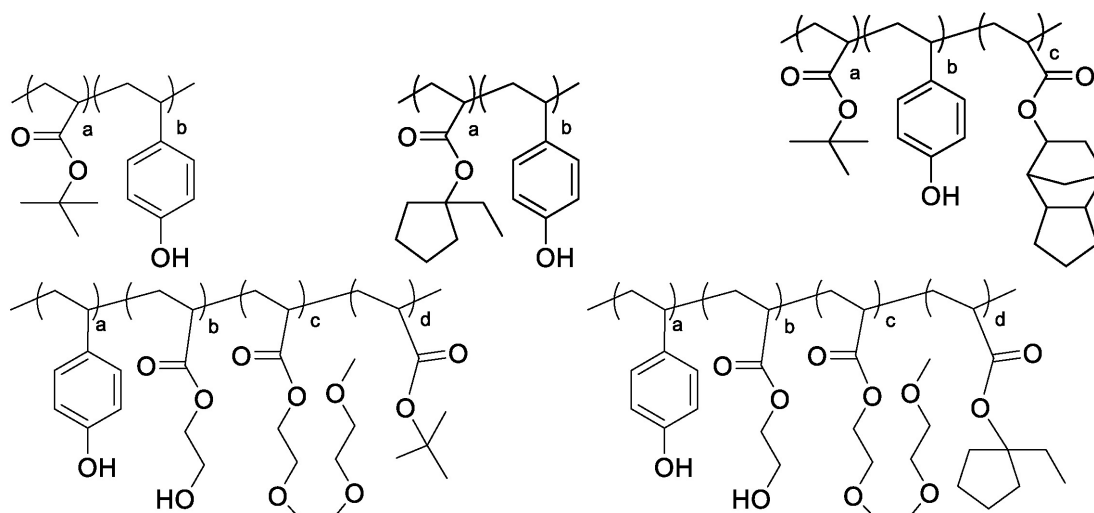
存在する場合、ポリマーは、典型的には、ポリマー中の全繰り返し単位を基準として、1 ~ 60 モル%、典型的には 5 ~ 50 モル%、より典型的には 5 ~ 40 モル%の量で塩基可溶性繰り返し単位を含む。

30

【0093】

本発明の非限定的な例示的なポリマーとしては、以下：

【化 2 0】



40

のうちの 1 つ以上が挙げられ、

50

式中、 a 、 b 、 c 、及び d は、対応するポリマーの繰り返し単位のリモル分率を表す。

【0094】

ポリマーは、典型的には、1,000~50,000ダルトン(Da)、好ましくは2,000~30,000Da、より好ましくは4,000~25,000Da、更により好ましくは5,000~25,000Daの重量平均分子量(M_w)を有する。 M_w と数平均分子量(M_n)の比である第1のポリマーの多分散指数(PDI)は、典型的には1.1~3、より典型的には1.1~2である。分子量値は、ポリスチレン標準を使用するゲル透過クロマトグラフィー(GPC)によって測定する。

【0095】

ポリマーは、当技術分野における任意の適切な方法を用いて調製され得る。例えば、好適な溶媒及び反応開始剤を使用して、本明細書に記載される繰り返し単位に対応する1つ以上のモノマーを組み合わせるか、又は別々に供給して、反応器中で重合させてもよい。例えば、ポリマーは、有効温度における加熱、有効波長における化学線による放射、又はこれらの組合せなどにより、任意の好適な条件下でそれぞれのモノマーを重合することによって得ることができる。

10

【0096】

フォトレジスト組成物は、光酸発生剤(PAG)を更に含む。好適なPAGは、露光後バーク(PEB)中に、フォトレジスト組成物のポリマー上に存在する酸不安定基の開裂を引き起こす酸を生成することができる。PAGは、非ポリマー形態であってもポリマー形態であってもよく、例えば、上記に記載したポリマーの重合された繰り返し単位中に存在してもよく、又は別のポリマーの一部として存在してもよい。いくつかの実施形態では、PAGは、非重合性PAG化合物として、重合性PAGモノマーに由来するPAG部分を有するポリマーの繰り返し単位として、又はその組合せとして組成物中に含まれ得る。

20

【0097】

好適な非ポリマー系PAG化合物は、式 G^+A^- を有してもよく、式中、 G^+ は、2つのアルキル基、2つのアリール基、又はアルキル基とアリール基との組合せで置換されたヨードニウムカチオン；及び3つのアルキル基、3つのアリール基、又はアルキル基とアリール基との組合せで置換されたスルホニウムカチオンから選択される有機カチオンであり、 A^- は、非重合性有機アニオンである。特に好適な非ポリマー系有機アニオンとしては、共役酸が-1.5~1のpKaを有するものが挙げられる。特に好ましいアニオンは、フッ素化アルキルスルホネート及びフッ素化スルホンイミドのアニオンである。

30

【0098】

有用な非ポリマー系PAG化合物は、化学増幅フォトレジストの技術分野で知られており、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；ジ-tert-ブチルフェニルヨードニウムペルフルオロブタンスルホネート、及びジ-tert-ブチルフェニルヨードニウムカンファースルホネートが挙げられる。非イオン性スルホネート及びスルホニル化合物も光酸発生剤として機能することが知られており、例えば、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、及び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、及び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)- α -ジメチルグリオキシム、及びビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム；N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体、例えば、N-

40

50

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；並びに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、及び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-トリアジンである。好適な非重合性光酸発生剤は、(特許文献1) Hashimoto et al.、37列、11~47行及び41~91列に更に記載されている。他の好適なスルホネートPAGとしては、(特許文献2) 及び(特許文献1)に記載されるように、スルホン化エステル及びスルホニルオキシケトン、ニトロベンジルエステル、s-トリアジン誘導体、ベンゾイントシレート、t-ブチルフェニルα-(p-トルエンスルホニルオキシ)アセテート、及びt-ブチルα-(p-トルエンスルホニルオキシ)アセテートが挙げられる。

10

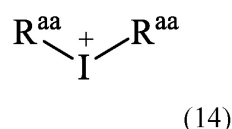
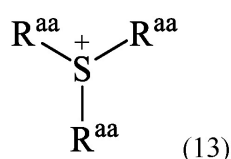
【0099】

典型的には、フォトレジスト組成物が非ポリマー系光酸発生剤を含む場合、非ポリマー系光酸発生剤は、フォトレジスト組成物の全固形分を基準として、0.3~65重量%、より典型的には1~20重量%の量でフォトレジスト組成物中に存在する。

【0100】

いくつかの実施形態では、 G^+ は、式(13)のスルホニウムカチオン又は式(14)のヨードニウムカチオン：

【化21】



20

であってよい。

【0101】

式(13)及び(14)において、各 R^{aa} は、独立して置換若しくは非置換 $C_1 \sim 20$ アルキル、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 20$ シクロアルキル、置換若しくは非置換 $C_2 \sim 20$ アルケニル、置換若しくは非置換 $C_6 \sim 30$ アリール、置換若しくは非置換 $C_3 \sim 30$ ヘテロアリール、置換若しくは非置換 $C_7 \sim 20$ アリールアルキル、又は置換若しくは非置換 $C_4 \sim 20$ ヘテロアリールアルキルである。各 R^{aa} は、別々であってもよく、又は環を形成するように単結合若しくは二価連結基を介して別の基 R^{aa} に結合されてもよい。各 R^{aa} は、その構造の一部として二価連結基を任意選択的に含み得る。各 R^{aa} は、独立して、例えば三級アルキルエステル基、二級若しくは三級アリールエステル基、アルキル基とアリール基との組み合わせを有する二級若しくは三級エステル基、三級アルコキシ基、アセタール基、又はケタール基から選択される酸不安定基を任意選択的に含み得る。

30

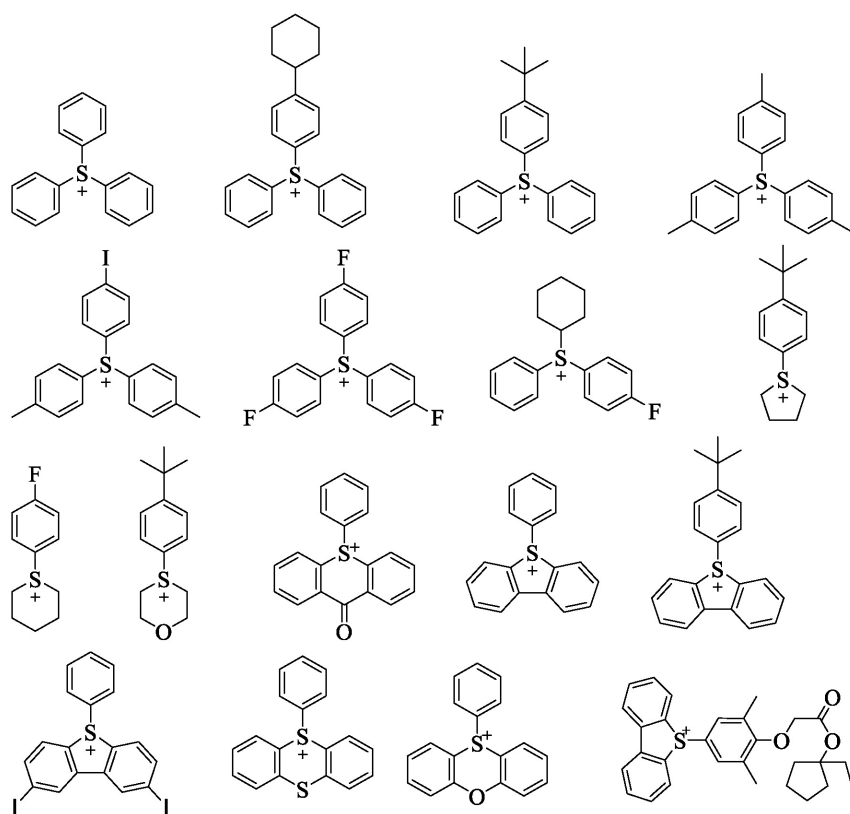
【0102】

式(13)の例示的なスルホニウムカチオンとしては、以下：

40

50

【化 2 2】



10

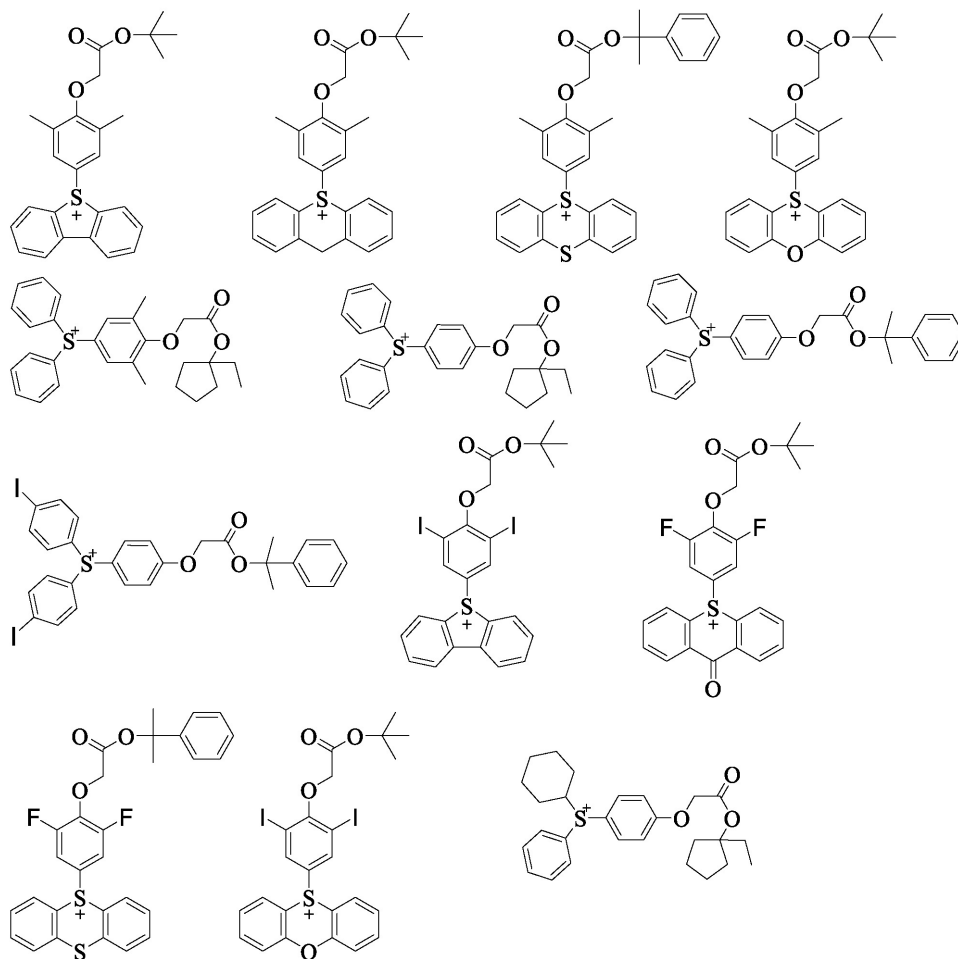
20

30

40

50

【化 2 3】



10

20

のうちの1つ以上を挙げてもよい。

【0103】

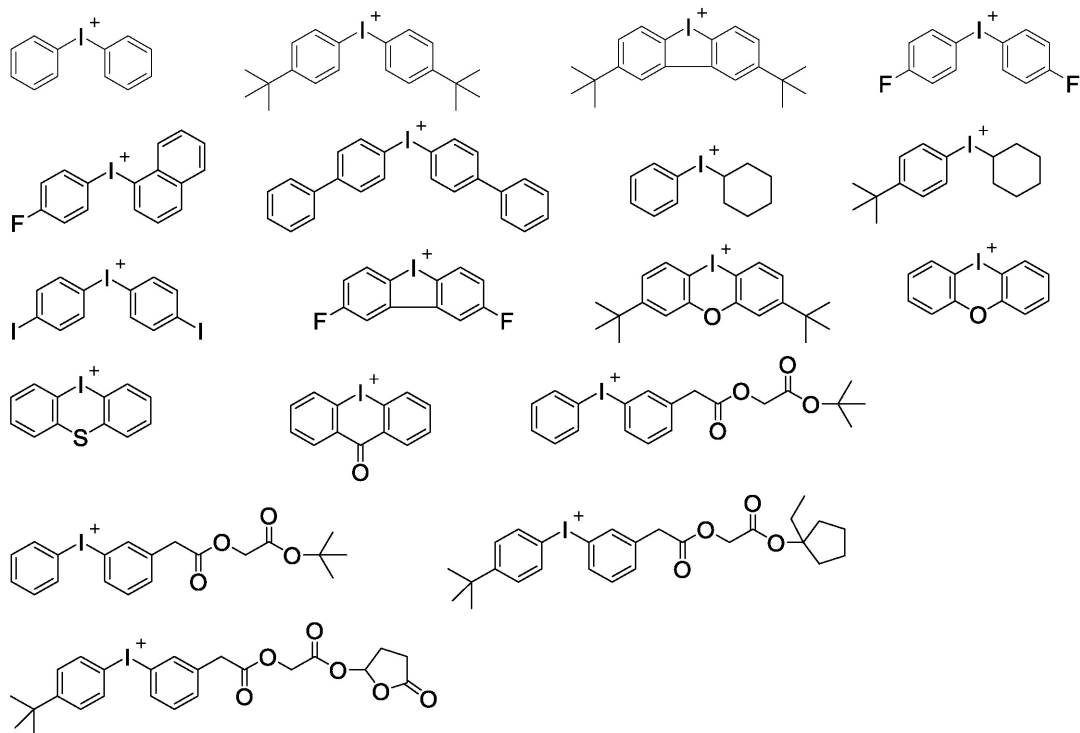
式(14)の例示的なヨードニウムカチオンとしては、以下：

30

40

50

【化 2 4】



10

20

のうちの1つ以上を挙げてもよい。

【0104】

オニウム塩であるPAGは、典型的には、スルホンアミデート基、スルホンイミデート基、メチド基、又はボレート基などのスルホネート基又は非スルホネート型基を有する有機アニオンを含む。

【0105】

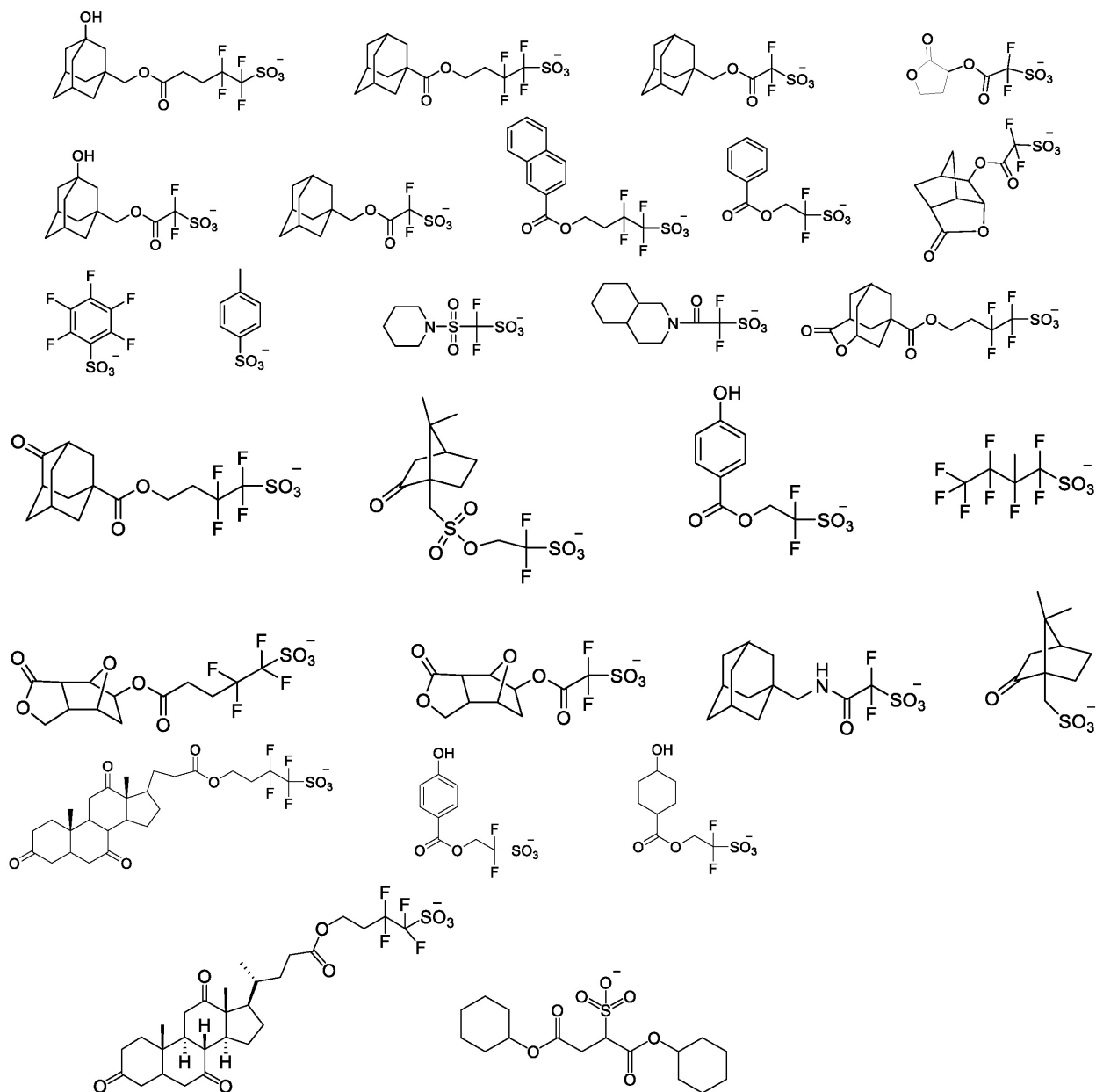
スルホネート基を有する例示的な有機アニオンとしては、以下：

30

40

50

【化 2 5】



10

20

30

のうちの1つ以上が挙げられる。

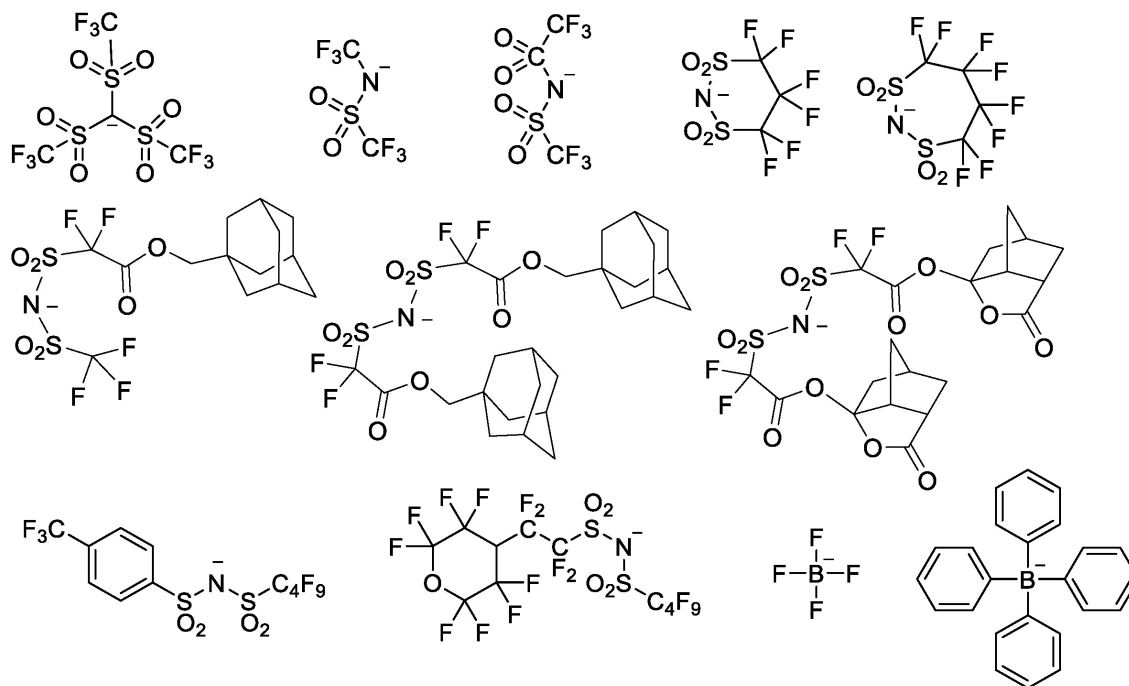
【0106】

例示的な非スルホン化アニオンとしては、以下：

40

50

【化 2 6】



10

20

のうちの1つ以上が挙げられる。

【0107】

フォトレジスト組成物は、複数のPAGを任意選択的に含み得る。複数のPAGは、ポリマー系、非ポリマー系であってよく、又はポリマー系PAGと非ポリマー系PAGとの両方を含んでもよい。好ましくは、複数のPAGのそれぞれが、非ポリマー系である。

【0108】

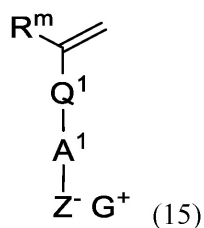
1つ以上の態様では、フォトレジスト組成物は、アニオンにスルホネート基を含む第1の光酸発生剤を含んでもよく、フォトレジスト組成物は、非ポリマー系の第2の光酸発生剤を含んでもよく、第2の光酸発生剤は、スルホネート基を含まないアニオンを含んでもよい。

30

【0109】

いくつかの態様では、ポリマーは、PAG含有部分を含む繰り返し単位、例えば、式(15)：

【化 2 7】



40

の1つ以上のモノマーに由来する繰り返し単位を更に任意選択的に含み得る。

【0110】

式(15)において、 R^m は、水素、フッ素、シアノ、又は置換若しくは非置換 $C_{1\sim 10}$ アルキルであってよい。好ましくは、 R^m は、水素、フッ素、又は置換若しくは非置換 $C_{1\sim 5}$ アルキル、典型的にはメチルである。 Q^1 は、単結合又は二価連結基であってよい。好ましくは、 Q^1 は、1～10個の炭素原子及び少なくとも1個のヘテロ原子、より好ましくは $-C(O)-O-$ を含み得る。

【0111】

50

式(15)において、 A^1 は、置換若しくは非置換 $C_{1\sim 30}$ アルキレン、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 30}$ シクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_{3\sim 30}$ ヘテロシクロアルキレン、置換若しくは非置換 $C_{6\sim 30}$ アリーレン、又は置換若しくは非置換 $C_{3\sim 30}$ ヘテロアリーレンのうちの1つ以上であってよい。好ましくは、 A^1 は、任意選択的に置換される二価 $C_{1\sim 30}$ ペルフルオロアルキレン基であってよい。

【0112】

式(15)において、 Z^- はアニオン部分であり、その共役酸は、典型的には $-1.5 \sim 1$ の pK_a を有する。例えば、 Z^- は、スルホネート、カルボキシレート、スルホンアミドのアニオン、スルホンイミドのアニオン、又はメチドアニオンであってよい。特に好ましいアニオン部分は、フッ素化アルキルスルホネート及びフッ素化スルホンイミドのアニオンである。

10

【0113】

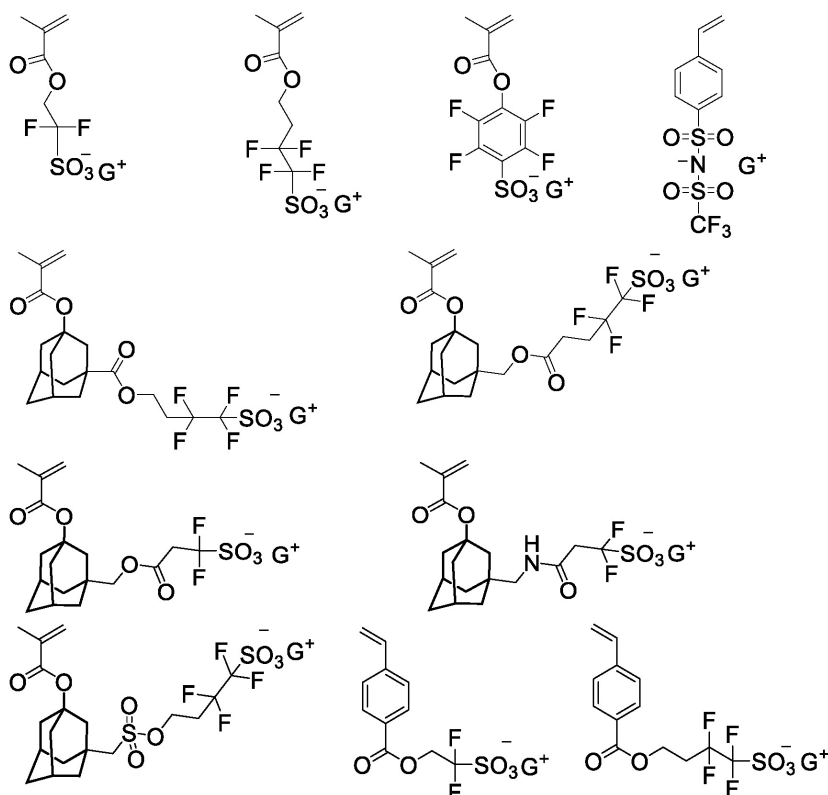
式(15)において、 G^+ は、上記で定義されたような有機カチオンである。いくつかの実施形態では、 G^+ は、2つのアルキル基、2つのアリール基、若しくはアルキル基とアリール基との組合せで置換されたヨードニウムカチオン；又は3つのアルキル基、3つのアリール基、若しくはアルキル基とアリール基との組合せで置換されたスルホニウムカチオンである。

【0114】

式(15)の例示的なモノマーとしては、以下：

【化28】

20



30

40

のうちの1つ以上を挙げてもよく、

式中、 G^+ は、本明細書で定義されるような有機カチオンである。

【0115】

使用される場合、 PAG 部分を含む繰り返し単位は、ポリマー中の全繰り返し単位を基準として、 $1 \sim 15$ モル%、典型的には $1 \sim 8$ モル%、より典型的には $2 \sim 6$ モル%の量でポリマー中に含まれ得る。

【0116】

フォトレジスト組成物は、組成物の成分を溶解させ、それを基板上にコーティングす

50

ることを容易にするための溶媒を更に含む。好ましくは、溶媒は、電子デバイスの製造に従来使用される有機溶媒である。適切な溶媒としては、例えば、ヘキサン及びヘプタンなどの脂肪族炭化水素；トルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン及び1-クロロヘキサンなどのハロゲン化炭化水素；メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、及びジアセトンアルコール（4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン）などのアルコール；プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン及びアニソールなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノン（CHO）などのケトン；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、乳酸エチル（EL）、ヒドロキシイソブチレートメチルエステル（HBM）及びアセト酢酸エチルなどのエステル；γ-ブチロラクトン（GBL）及びε-カプロラクトンなどのラクトン；N-メチルピロリドンなどのラクタム；アセトニトリル及びプロピオニトリルなどのニトリル；炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジフェニル、及び炭酸プロピレンなどの環状又は非環状炭酸エステル；ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドなどの極性非プロトン性溶媒；水；並びにこれらの組合せが挙げられる。これらのうち、好ましい溶媒は、PGME、PGMEA、EL、GBL、HBM、CHO及びこれらの組合せである。

10

20

30

40

50

【0117】

フォトレジスト組成物中の総溶媒含有量（即ち、全ての溶媒の累積溶媒含有量）は、フォトレジスト組成物の全固形分を基準として、典型的には40～99重量%、例えば、60～99重量%、又は85～99重量%である。所望の溶媒含有量は、例えば、コーティングされたフォトレジスト層の所望の厚さ及びコーティング条件に依存する。

【0118】

ポリマーは、典型的に、フォトレジスト組成物の全固形分を基準として、10～99.9重量%、典型的には25～99重量%、より典型的には40～95重量%の量でフォトレジスト組成物中に存在する。「全固形分」には、ポリマー、PAG、添加剤、及び他の非溶媒成分が含まれることが理解されよう。

【0119】

いくつかの態様では、フォトレジスト組成物は、1つ以上の塩基不安定基を含む物質（「塩基不安定物質」）を更に含み得る。本明細書で言及される塩基不安定基は、露光工程及び露光後バーク工程後、水性アルカリ性現像液の存在下、開裂反応を経てヒドロキシル、カルボン酸、スルホン酸などの極性基を提供することができる官能基である。塩基不安定基は、塩基不安定基を含むフォトレジスト組成物の現像工程前に大きく反応しない（例えば、結合切断反応が起こらない）。そのため、例えば、塩基不安定基は、露光前ソフトバーク工程、露光工程、及び露光後バーク工程の間は実質的に不活性となる。「実質的に不活性」とは、塩基不安定基（又は部分）の5%以下、典型的には1%以下が、露光前ソフトバーク工程、露光工程、及び露光後バーク工程中に分解、開裂又は反応することを意味する。塩基不安定基は、例えば、0.26規定（N）の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液などの水性アルカリ性フォトレジスト現像液を用いた典型的なフォトレジスト現像条件下で反応性を有する。例えば、0.26NのTMAH水溶液を、単一パドル現像又は動的現像に使用してもよく、例えば、0.26NのTMAH現像液が、10～120秒（s）などの適切な時間で、画像化されたフォトレジスト層上に分注される。例示的な塩基不安定基は、エステル基、典型的にはフッ素化エステル基である。好ましくは、塩基不安定物質は、フォトレジスト組成物のポリマー及び他の固形成分と実質的に混和せず、且つフォトレジスト組成物のポリマー及び他の固形成分よりも表面エネルギーが低い。これにより、塩基不安定物質は、基板上にコーティングされると、フォトレジスト組成物の他の固形成分から、形成されたフォトレジスト層の上面に分離され得る。

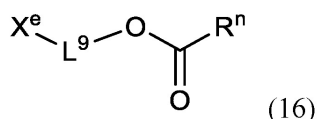
【0120】

いくつかの態様では、塩基不安定物質は、本明細書では塩基不安定ポリマーとも称されるポリマー系材料であってよく、1つ以上の塩基不安定基を含む1つ以上の繰り返し単位を含み得る。例えば、塩基不安定ポリマーは、同一又は異なる2つ以上の塩基不安定基を含む繰り返し単位を含み得る。好ましい塩基不安定ポリマーは、2つ以上の塩基不安定基を含む少なくとも1つの繰り返し単位、例えば2つ又は3つの塩基不安定基を含む繰り返し単位を含む。

【0121】

塩基不安定ポリマーは、式(16)：

【化29】



10

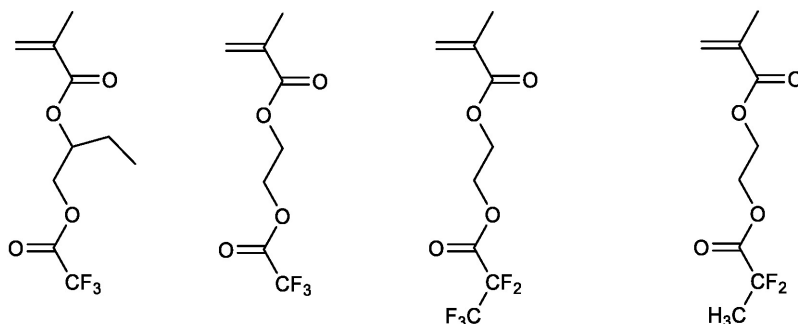
の1つ以上のモノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーであってよく、

式中、 X^e は、ビニル及び(メタ)アクリルから選択される重合性基であり、 L^9 は、二価連結基であり；及び R^n は、置換又は非置換 $\text{C}_{1\sim 20}$ フルオロアルキルであるが、但し、式(16)のカルボニル($-\text{C}(=\text{O})-$)に結合する炭素原子が、少なくとも1個のフッ素原子で置換されている。

【0122】

式(16)の例示的なモノマーとしては、以下：

【化30】



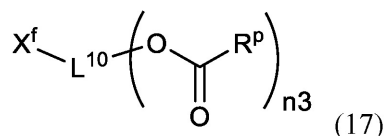
30

のうちの1つ以上を挙げてもよい。

【0123】

塩基不安定ポリマーは、2つ以上の塩基不安定基を含む繰り返し単位を含み得る。例えば、塩基不安定ポリマーは、式(17)：

【化31】



40

の1つ以上のモノマーに由来する繰り返し単位を含んでもよく、

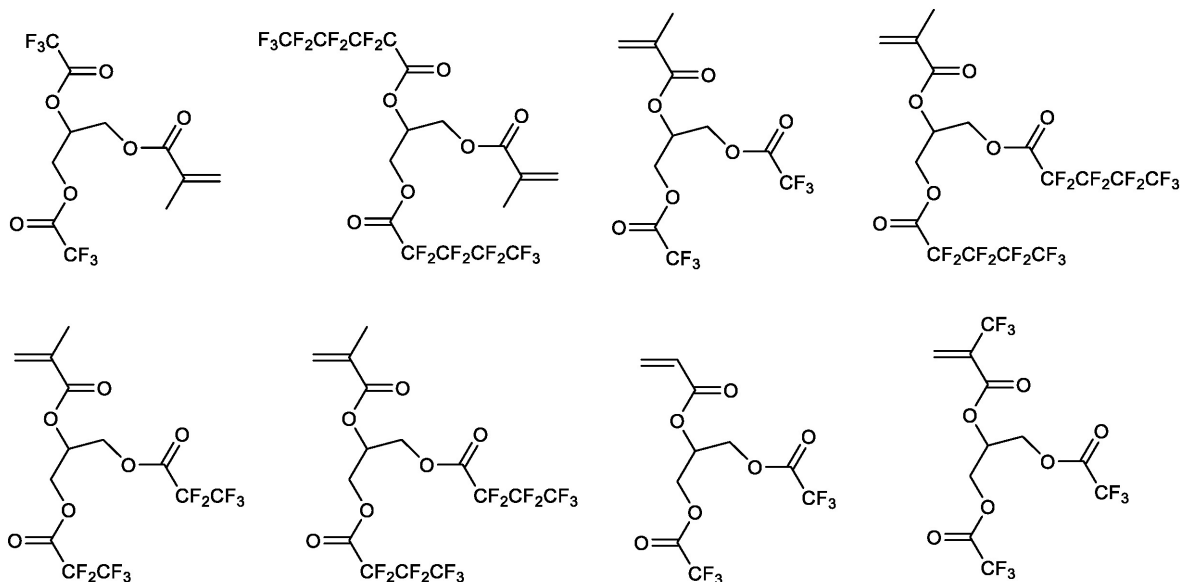
式中、 X^f 及び R^p は、それぞれ X^e 及び R^n に関して式(16)で定義された通りであり； L^{10} は、置換若しくは非置換 $\text{C}_{1\sim 20}$ アルキレン、置換若しくは非置換 $\text{C}_{3\sim 20}$ シクロアルキレン、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、又は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ のうちの1つ以上を含む多価連結基であり；及び $n3$ は、2以上、例えば、2又は3の整数であってよい。

【0124】

式(17)の例示的なモノマーとしては、以下：

50

【化 3 2】



10

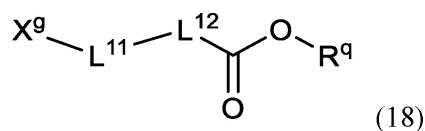
のうちの1つ以上を挙げてもよい。

【0 1 2 5】

20

塩基不安定ポリマーは、1つ以上の塩基不安定基を含む繰り返し単位を含み得る。例えば、塩基不安定ポリマーは、式(18)：

【化 3 3】



の1つ以上のモノマーに由来する繰り返し単位を含んでもよく、

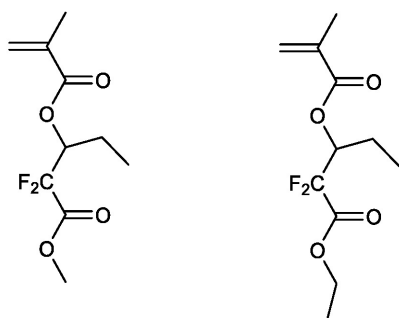
式中、 X^g 及び R^q は、それぞれ X^e 及び R^n に関して式(16)で定義された通りであり； L^{11} は、二価連結基であり；及び L^{12} は、置換又は非置換 $\text{C}_{1\sim 20}$ フルオロアルキレンであって、式(18)のカルボニル($-\text{C}(=\text{O})-$)に結合する炭素原子が、少なくとも1個のフッ素原子で置換されている。

30

【0 1 2 6】

式(18)の例示的なモノマーとしては、以下：

【化 3 4】



40

のうちの1つ以上を挙げてもよい。

【0 1 2 7】

本発明の更に好ましい態様では、塩基不安定ポリマーは、1つ以上の塩基不安定基及び1つ以上の酸不安定基、例えば、1つ以上の酸不安定エステル部分（例えば、 t -ブチ

50

ルエステル)又は酸不安定アセタール基を含み得る。例えば、塩基不安定ポリマーは、塩基不安定基及び酸不安定基を含む繰り返し単位、即ち、塩基不安定基及び酸不安定基の両方が同一の繰り返し単位に存在する繰り返し単位を含み得る。別の例では、塩基不安定ポリマーは、塩基不安定基を含む第1の繰り返し単位と、酸不安定基を含む第2の繰り返し単位とを含み得る。本発明の好ましいフォトレジストは、フォトレジスト組成物から形成されたレジストレリーフ像に伴う欠陥を減少させることができる。

【0128】

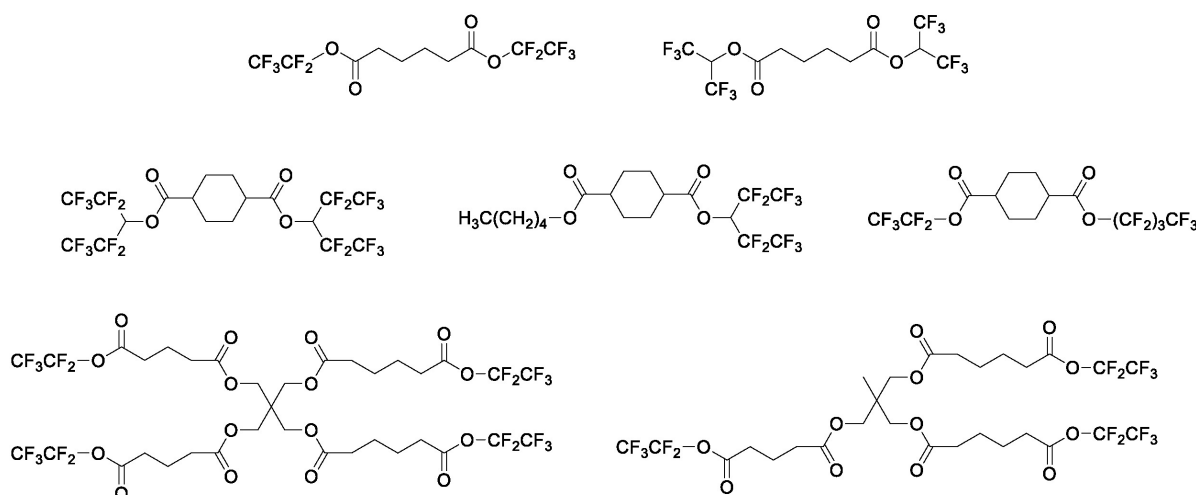
塩基不安定ポリマーは、第1及び第2のポリマーについて本明細書に記載されるようなものを含む、当技術分野における任意の好適な方法を用いて調製され得る。例えば、塩基不安定ポリマーは、有効温度における加熱、有効波長における化学線による照射、又はそれらの組合せなどにより、任意の適切な条件下でそれぞれのモノマーを重合することによって得てもよい。これに加えて、又はこの代わりに、1つ以上の塩基不安定基を、適切な方法を用いてポリマーの主鎖にグラフト化してもよい。

10

【0129】

いくつかの態様では、塩基不安定物質は、1つ以上の塩基不安定エステル基、好ましくは1つ以上のフッ素化エステル基を含む単一の分子である。単一分子である塩基不安定物質は、典型的には、50～1,500Daの範囲の M_W を有する。例示的な塩基不安定物質としては、以下：

【化35】



20

30

のうちの1つ以上が挙げられる。

【0130】

存在する場合、塩基不安定ポリマーは、典型的には、フォトレジスト組成物の全固形分を基準として、0.01～10重量%、より典型的には1～5重量%の量でフォトレジスト組成物中に存在する。

【0131】

塩基不安定ポリマーに加えて、又はその代わりに、フォトレジスト組成物は、上記に記載されるフォトレジストポリマーの他に、それと異なる1つ以上のポリマーを更を含み得る。例えば、フォトレジスト組成物は、上記で説明した通りであるが、組成が異なる追加のポリマー、又は上記で説明したものと類似しているが、必須繰り返し単位のそれぞれを含まないポリマーを含み得る。これに加えて、又はその代わりに、1つ以上の追加のポリマーとしては、フォトレジスト技術において周知のもの、例えば、ポリアクリレート、ポリビニルエーテル、ポリエステル、ポリノルボルネン、ポリアセタール、ポリエチレングリコール、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリフェノール、ノボラック、スチレン系ポリマー、ポリビニルアルコール、又はそれらの組合せから選択されるものを挙げてもよい。

40

50

【0132】

フォトレジスト組成物は、1つ以上の追加の任意選択の添加剤を更に含む得る。例えば、任意選択の添加剤としては、化学線及びコントラスト染料、ストリーション防止剤、可塑剤、速度促進剤、増感剤、光分解性クエンチャー（PDQ）（光分解性塩基としても知られている）、塩基性クエンチャー、熱酸発生剤、界面活性剤など、又はそれらの組合せを挙げてもよい。存在する場合、任意選択の添加剤は、典型的には、フォトレジスト組成物の全固形分を基準として、0.01～10重量%の量でフォトレジスト組成物中に存在する。

【0133】

PDQは、放射線照射すると弱酸を発生する。光分解性クエンチャーから発生する酸は、レジストマトリックス中に存在する酸不安定基と素早く反応するほど十分に強力なものではない。例示的な光分解性クエンチャーは、例えば光分解性カチオンを含み、好ましくは、例えばC₁～20カルボン酸又はC₁～20スルホン酸のアニオンなどの弱酸（pK_a>1）のアニオンと対になる強酸発生剤化合物を調製するのに有用なものも含む。例示的なカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸、コハク酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などが挙げられる。例示的なスルホン酸としては、p-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸などが挙げられる。好ましい実施形態では、光分解性クエンチャーは、ジフェニルヨードニウム-2-カルボキシレートなどの光分解性有機双性イオン化合物である。

【0134】

光分解性クエンチャーは、非ポリマー形態であっても又はポリマー結合形態であってもよい。ポリマー形態の場合、光分解性クエンチャーは、第1のポリマー又は第2のポリマーの重合単位に存在する。光分解性クエンチャーを含有する重合単位は、典型的には、ポリマーの全繰返し単位を基準として、0.1～30モル%、好ましくは1～10モル%、より好ましくは1～2モル%の量で存在する。

【0135】

例示的な塩基性クエンチャーには、例えば、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソプロパノールアミン、テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン；n-tert-ブチルジエタノールアミン、トリス（2-アセトキシエチル）アミン、2,2',2'',2'''-(エタン-1,2-ジイルビス（アザントリイル）)テトラエタノール、2-(ジブチルアミノ)エタノール、及び2,2',2'''-ニトリロトリエタノールなどの直鎖脂肪族アミン；1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジン、tert-ブチル1-ピロリジンカルボキシレート、tert-ブチル2-エチル-1H-イミダゾール-1-カルボキシレート、ジ-tert-ブチルピペラジン-1,4-ジカルボキシレート、及びN-(2-アセトキシエチル)モルホリンなどの環状脂肪族アミン；ピリジン、ジ-tert-ブチルピリジン、及びピリジニウムなどの芳香族アミン；N,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）ピバルアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N¹,N¹,N³,N³-テトラブチルマロンアミド、1-メチルアゼパン-2-オン、1-アリルアゼパン-2-オン、及びtert-ブチル1,3-ジヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-2-イルカルバメートなどの直鎖及び環状アミド並びにその誘導体；スルホネート、スルファメート、カルボキシレート、及びホスホネートの四級アンモニウム塩などのアンモニウム塩；一級及び二級アルジミン並びにケチミンなどのイミン；任意選択的に置換されたピラジン、ピペラジン及びフェナジンなどのジアジン；任意選択的に置換されたピラゾール、チアジアゾール及びイミダゾールなどのジアゾール；並びに2-ピロリドン及びシクロヘキシルピロリジンなどの任意選択的に置換されたピロリドンが含まれる。

【0136】

塩基性クエンチャーは、非ポリマー形態であっても又はポリマー結合形態であってもよい。ポリマー形態である場合、クエンチャーはポリマーの繰返し単位に存在し得る。クエンチャーを含む繰返し単位は、典型的には、ポリマーの全繰返し単位を基準とし

10

20

30

40

50

て、0.1～30モル%、好ましくは1～10モル%、より好ましくは1～2モル%の量で存在する。

【0137】

例示的な界面活性剤は、フッ素化及び非フッ素化界面活性剤を含み、イオン性又は非イオン性であってよく、非イオン性界面活性剤が好ましい。例示的なフッ素化非イオン性界面活性剤としては、3M Corporationから入手可能なFC-4430及びFC-4432界面活性剤などのペルフルオロC₄界面活性剤；並びにOmnovaのPOLYFOX PF-636、PF-6320、PF-656、及びPF-6520フルオロ界面活性剤などのフルオロジオールが挙げられる。一態様では、フォトレジスト組成物は、フッ素含有繰り返し単位を含む界面活性剤ポリマーを更に含む。

10

【0138】

ここから、本発明のフォトレジスト組成物を用いたパターン形成方法について説明する。フォトレジスト組成物をコーティングすることができる好適な基板には、電子デバイス基板が含まれる。多種多様の電子デバイス基板、例えば、半導体ウェハー；多結晶シリコン基板；マルチチップモジュールなどのパッケージング基板；フラットパネルディスプレイ基板；有機発光ダイオード（OLED）などの発光ダイオード（LED）用の基板などを本発明で使用してもよく、半導体ウェハーが典型的である。そのような基板は、典型的には、シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、シリコンゲルマニウム、ヒ化ガリウム、アルミニウム、サファイア、タングステン、チタン、チタン-タングステン、ニッケル、銅及び金のうちの1つ以上から構成される。好適な基板は、集積回路、光センサー、フラットパネルディスプレイ、光集積回路、及びLEDの製造において使用されるようなウェハーの形態であってよい。そのような基板は、任意の適切なサイズであってよい。典型的なウェハー基板の直径は200～300ミリメートル（mm）であるが、本発明に従って、より小さい直径及びより大きい直径のウェハーを適切に用いることができる。基板は、形成されているデバイスの動作中の又は動作可能な部分を任意選択的に含み得る1つ以上の層又は構造を含み得る。

20

【0139】

典型的には、ハードマスク層、例えば、スピンオンカーボン（SOC）、非晶質炭素、若しくは金属ハードマスク層、CVD層、例えば窒化シリコン（SiN）、酸化シリコン（SiO）、若しくは酸窒化シリコン（SiON）層、有機若しくは無機下層、又はそれらの組合せなどの1つ以上のリソグラフィー層が、本発明のフォトレジスト組成物をコーティングする前に基板の上面に提供される。そのような層は、オーバーコートされたフォトレジスト層と共にリソグラフィー材料スタックを形成する。

30

【0140】

任意選択的に、フォトレジスト組成物をコーティングする前に、接着促進剤の層を基板表面に塗布してもよい。接着促進剤が所望される場合、シラン、典型的にはトリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ヘキサメチルジシラザンなどのオルガノシラン、又はγ-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノシランカップリング剤などの、任意のポリマー膜に好適な接着促進剤を使用してもよい。特に好適な接着促進剤としては、DuPont Electronics & Imaging（Marlborough, Massachusetts）から入手可能な、AP 3000、AP 8000、及びAP 9000Sの名称で販売されているものが挙げられる。

40

【0141】

フォトレジスト組成物は、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ドクターブレードイングなどを含む、任意の好適な方法によって基板上にコーティングしてもよい。例えば、フォトレジストの層の塗布は、コーティングトラックを使用して溶媒中の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することができる。コーティングトラックにおいて、回転するウェハー上にフォトレジストが分配される。分配中、基板上にフォトレジスト組成物の層を得るために、典型的には、15～120秒の期間で最大4,000回転／分（rpm）、例えば200～3,000 rpm、例

50

例えば1,000～2,500rpmの速度でウェハーを回転させる。スピン速度及び／又は組成物の全固形分を変更することによって、コーティングされた層の厚さを調節できることは、当業者によって理解されるであろう。本発明の組成物から形成されるフォトリソ組成物層は、典型的には、乾燥層厚みが3～30マイクロメートル(μm)、好ましくは5～30 μm 超、より好ましくは6～25 μm である。

【0142】

フォトリソ組成物は、典型的には、層中の溶媒含有量を最小にするように次にソフトベークされ、それによって不粘着性コーティングが形成され、層の基板への接着性が改善される。ソフトベークは、例えば、ホットプレート上又はオープン中で行われ、ホットプレートが典型的である。ソフトベークの温度及び時間は、例えばフォトリソ組成物及び厚さに依存する。ソフトベーク温度は、典型的には80～170℃、より典型的には90～150℃である。ソフトベーク時間は、典型的には10秒～20分、より典型的には1分～10分、更により典型的には1分～2分である。加熱時間は、組成物の成分に基づいて当業者により容易に決定することができる。

【0143】

次に、露光領域と非露光領域との間で溶解性の違いを生み出すために、フォトリソ層を活性化放射線にパターン露光する。本明細書において、組成物に対して活性化する放射線にフォトリソ組成物を露光することについての言及は、放射線がフォトリソ組成物に潜像を形成することができることを示す。露光は、典型的には、レジスト層の露光領域と非露光領域とにそれぞれ対応する、光学的に透明な領域と光学的に不透明な領域とを有する、パターン形成されたフォトマスクを通して行われる。代わりに、そのような露光は、電子ビームリソグラフィーに典型的に用いられる直接描画法では、フォトマスクなしで行われ得る。活性化放射線は、典型的には、サブ400nm、サブ300nm若しくはサブ200nm波長を有し、248nm(KrF)、193nm(ArF)、13.5nm(EUV)の波長、又は電子ビームリソグラフィーが好ましい。活性化放射線は、248nmの放射線であることが好ましい。この方法は、液浸又は乾式(非液浸)リソグラフィー技術に利用されている。露光エネルギーは、典型的には1平方センチメートル当たり1～200ミリジュール(mJ/cm^2)、好ましくは10～100 mJ/cm^2 、より好ましくは20～50 mJ/cm^2 であり、露光装置及びフォトリソ組成物の成分に依存する。

【0144】

フォトリソ層を露光した後に、露光されたフォトリソ層の露光後ベーク(PEB)を行う。PEBは、例えば、ホットプレート上又はオープン中で行うことができ、ホットプレートが典型的である。PEBの条件は、例えば、フォトリソ組成物及び層の厚さに依存する。PEBは、典型的には、70～150℃、好ましくは75～120℃の温度で30～120秒間行われる。極性が切り替えられた領域(露光領域)と切り替えられていない領域(非露光領域)とによって画定される潜像が、フォトリソに形成される。

【0145】

次に、露光したフォトリソ層を好適な現像液で現像すると、現像液に可溶性の層の領域が選択的に除去されるが、残った不溶性の領域が、結果としてフォトリソパターンのレリーフ像を形成する。ポジ型現像(PTD)プロセスの場合では、現像中にフォトリソ層の露光領域が除去され、非露光領域が残る。逆に、ネガ型現像(NTD)プロセスでは、フォトリソ層の露光領域が残る、現像中に非露光領域が除去される。現像液の塗布は、フォトリソ組成物の塗布に関して上記で説明したような任意の適切な方法によって達成することができ、スピンコーティングが典型的である。現像時間は、フォトリソの可溶性領域を除去するのに効果的な時間であり、5～60秒間が典型的である。現像は、典型的には室温で行われる。

【0146】

PTDプロセスに好適な現像液には、水性塩基現像液、例えば、水酸化テトラメチル

アンモニウム（TMAH）などの水酸化第四級アンモニウム溶液、好ましくは0.26規定（N）のTMAH、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが含まれる。NTDプロセスに好適な現像液は、有機溶媒系であり、現像液中の有機溶媒の累積含有量が、現像液の総重量を基準として、50重量%以上、典型的には95重量%以上、98重量%以上、又は100重量%であることを意味する。NTD現像液に好適な有機溶媒には、例えば、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素、及びそれらの混合物から選択されるものが含まれる。現像液は、典型的には、2-ヘプタノン又は酢酸n-ブチルである。

【0147】

コーティングされた基板は、本発明のフォトレジスト組成物から形成され得る。そのようなコーティングされた基板は、（a）その表面上にパターン形成された1つ以上の層を有する基板；及び（b）パターン形成された1つ以上の層上のフォトレジスト組成物の層を含む。

10

【0148】

フォトレジストパターンは、例えば、エッチマスクとして使用してもよく、それによって、公知のエッチング技術により、典型的には反応性イオンエッチングなどの乾式エッチングにより、1つ以上の連続した下位層にパターンを転写することが可能となる。フォトレジストパターンは、例えば、下位ハードマスク層にパターン転写するために使用してもよく、これを次にハードマスク層の下の1つ以上の層にパターン転写するためのエッチングマスクとして使用する。フォトレジストパターンがパターン転写中に消耗されない場合、公知の技術、例えば、酸素プラズマ灰化によって基板から除去してもよい。フォトレジスト組成物は、1つ以上のそのようなパターン形成プロセスに使用される場合、メモリデバイス、プロセッサチップ（CPU）、グラフィックチップ、光電子チップ、LED、OLEDなどの半導体デバイス、並びに他の電子デバイスを製造するために使用され得る。

20

【0149】

以下の実施例によって本発明を更に例示する。

【実施例】

【0150】

実施例1及び比較実施例1

30

実施例1及び比較実施例1のフォトレジスト組成物を、表1に示される成分を組み合わせることによって調製し、量は、フォトレジスト組成物の全非溶媒成分の100重量%（即ち、全固形分の100重量%）を基準とした重量パーセント（重量%）で表す。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、及びγ-ブチロラクトン（gBL）の75：20：5の重量比の溶媒混合物中でフォトレジスト組成物を調製した。

【0151】

40

50

【表 1】

表 1

	ポリマー	PAG	クエンチャー	添加剤	界面活性剤
比較実施例 1 (43%全固形分)	P1 (98.122 %)	PAG1 (1.870 %)	Q1 (0.00458%) Q2 (0.00397%)	--	SLA (0.050%)
実施例 1 (44%全固形分)	P1 (88.309 %)	PAG1 (1.870 %)	Q1 (0.00458%) Q2 0.00397%	A1 (10%)	SLA (0.050%)

10

【0152】

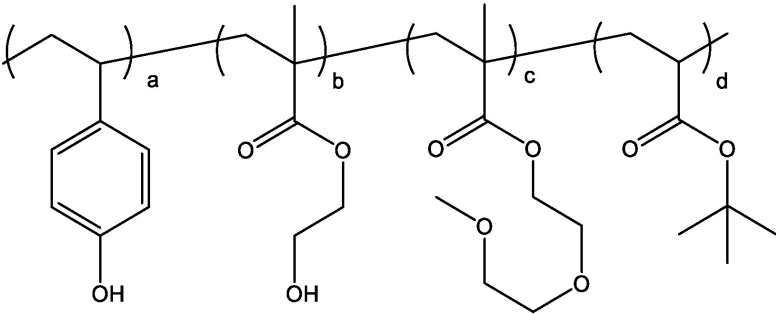
添加剤（A1）は、γ-メチルデカラクトンであった。界面活性剤（SLA）は、POLYFOX PF-656（Omnova Solutions Inc.）であった。

【0153】

ポリマー（P1）は、以下の構造：

20

【化36】



30

を有し、

式中、100mol%の全繰り返し単位を基準として、aは64.2mol%であり、bは5.1mol%であり、cは24.3mol%であり、及びdは24.3mol%である。ポリマー1は、21kDaのM_w及び1.69のPDIを有していた。

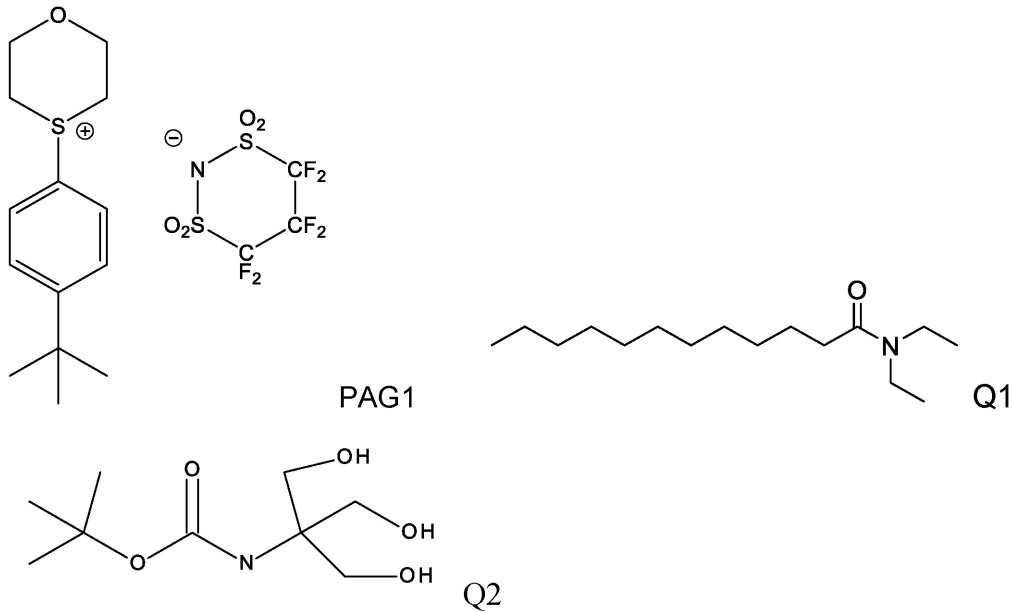
【0154】

光酸発生剤（PAG1）、クエンチャー（Q1）、及びクエンチャー（Q2）の構造は、以下の通りである。

40

50

【化 3 7】



10

【0155】

フォトスピード。KrFの対比及びリソグラフィーの評価を、TEL Mark 8トラック（東京エレクトロン株式会社）を使用して、200mmのシリコンウェハー上で実施した。シリコンウェハーをHMDSで下塗りし（60秒間で125℃）、次に実施例1又は比較実施例1のフォトレジスト組成物でスピンコーティングした。コーティングされたウェハーを150℃で200秒間バークし、約15μmの膜厚のフォトレジスト層を得た。次に、フォトレジストをコーティングしたウェハーを、0.6NA/0.65σの開口径を用いるASML 300 KrFステッパを使用して、マスクなしでKrF放射線（248nm）に露光した。露光したウェハーに露光後バークを110℃で120秒間行い、0.26Nの水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）溶液（DuPont Electronics & Imaging）を使用して120秒間で現像し、レジストパターンを形成した。異なる露光線量（mJ/cm²）における残ったフォトレジスト層の厚さ（μm）を、F50-UVX Film Mapping System（Filmetrics）を使用して測定した。残った膜厚を露光線量の関数としてプロットすることによってデータを評価し、KrFのポジ型対比曲線を得た。対比曲線を使用して、膜を完全にクリアするために必要な最小線量であるクリアリング線量（E₀）を求めた。

20

30

【0156】

それぞれの配合物のE₀の値を、表2に示す。

【0157】

【表2】

表2

	添加剤	E ₀ (mJ/cm ²)
比較実施例1	--	28
実施例1	A1 (10%)	16

40

【0158】

表2に示したデータで実証されるように、本発明の添加剤は、実施例1のフォトレジスト組成物のE₀クリアリング線量を増大させた。従って、本発明の実施例1は、比較実施例1を用いたときのフォトスピードと比較して、より早いフォトスピードを達成した。

【0159】

剥離。200mmのシリコンウェハーをHMDSで下塗りし（60秒間で125℃）

50

、実施例 1 又は比較実施例 1 のフォトレジスト組成物でスピンコーティングした。ウェハーを 150℃で 200 秒間ベークし、約 15 μm の厚さの膜を得た。次に、フォトレジストをコーティングしたウェハーを、0.6 NA / 0.65 σ を用いるバイナリマスクを備えた ES4 ステッパー（キャノン株式会社）を使用して、248 nm の放射線に露光した。露光したウェハーに露光後ベークを 110℃で 120 秒間行い、次に 0.26 N の TMAH 溶液を使用して 120 秒間で現像した。15 kV で動作する AMRAY 4200 走査型電子顕微鏡（KLA-Tencor）を使用して、分離したラインパターンの断面画像を得た。俯瞰画像により、実施例 1 の γ-メチルーデカラクトン添加剤によって、KrF のパターン形成のための厚いフォトレジストの接着性能が改善されたことが明らかとなった。

10

【0160】

実施例 2 及び比較実施例 2

実施例 2 及び比較実施例 2 のフォトレジスト組成物を、表 3 に示されるような成分を組み合わせることによって調製し、量は、フォトレジスト組成物の全非溶媒成分の 100 重量%（即ち、全固形分の 100 重量%）を基準とした重量パーセント（重量%）で表す。PGMEA 及び PGME の 60 : 40 の重量比の溶媒混合物中でフォトレジスト組成物を調製した。

【0161】

【表 3】

表 3

20

	ポリマー	PAG	クエンチャー	添加剤	界面活性剤
比較実施例 2 (37.3%全固形分)	P1 (85.992%)	PAG1 (1.092%)	Q1 (0.00922%) Q2 (0.00799%)	A2 (12.899%)	SLA (0.050%)
実施例 2 (37.3%全固形分)	P1 (85.992%)	PAG1 (1.092%)	Q1 (0.00922%) Q2 (0.00799%)	A3 (12.899%)	SLA (0.050%)

30

【0162】

P1、PAG1、Q1、Q2、及び SLA の構造は、上記で定義されたものと同じである。

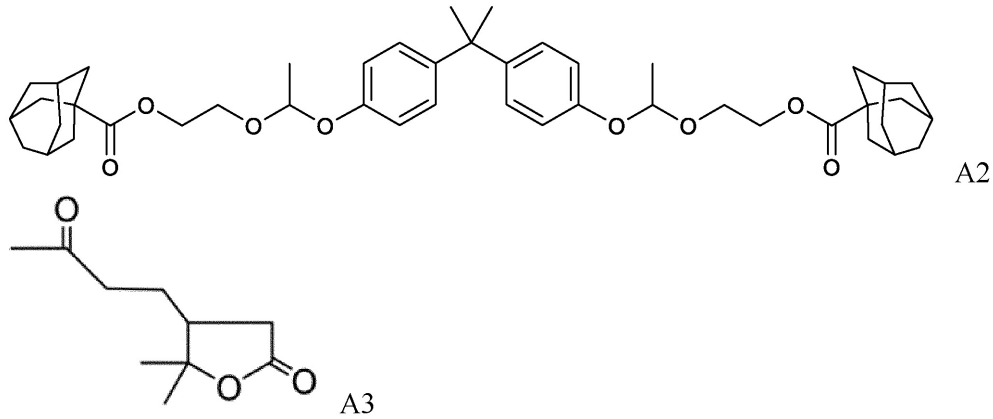
【0163】

添加剤（A2）及び（A3）は、以下の構造を有していた。

40

50

【化 3 8】



10

【0164】

フォトスピードの評価。実施例 2 及び比較実施例 2 の KrF の対比及びリソグラフィー評価を、実施例 1 及び比較実施例 1 について上記に記載されるように行った。

【0165】

これらの実験から、実施例 2 の E0 クリアリング線量が $14 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であるのに対し、比較実施例 2 の E0 クリアリング線量は $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であったことが分かった。データで実証されるように、式 A3 を有する置換ラクトン添加剤は、実施例 2 のフォトレジスト組成物のフォトスピードを増大させた。

20

【0166】

本開示は、実用的で例示的な実施形態であると現在考えられるものに関して説明してきたが、本発明は、開示された実施形態に限定されるものではなく、むしろ添付の特許請求の範囲の趣旨及び範囲内に含まれる様々な修正及び同等のアレンジを包含することが意図されることを理解されたい。

【外国語明細書】

[2023051872000045.pdf](#)

[2023051872000046.pdf](#)

[2023051872000047.pdf](#)

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
 キャメロン、ジェイムズ エフ.
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
(72)発明者 リウ、シェン
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455
(72)発明者 浅妻 務
 新潟県阿賀野市女堂300
(72)発明者 ミンチー、リー
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ, フォレスト ストリート 455