

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6474528号
(P6474528)

(45) 発行日 平成31年2月27日 (2019.2.27)

(24) 登録日 平成31年2月8日 (2019.2.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 221/14 (2006.01)
G O 3 F 7/004 (2006.01)
G O 3 F 7/039 (2006.01)
G O 3 F 7/20 (2006.01)

C O 7 D 221/14 C S P
 G O 3 F 7/004 5 O 3 A
 G O 3 F 7/039 6 O 1
 G O 3 F 7/20 5 2 1

請求項の数 17 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2018-501258 (P2018-501258)
 (86) (22) 出願日 平成28年8月11日 (2016.8.11)
 (65) 公表番号 特表2018-523640 (P2018-523640A)
 (43) 公表日 平成30年8月23日 (2018.8.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/046541
 (87) 国際公開番号 W02017/034814
 (87) 国際公開日 平成29年3月2日 (2017.3.2)
 審査請求日 平成30年1月12日 (2018.1.12)
 (31) 優先権主張番号 62/208,077
 (32) 優先日 平成27年8月21日 (2015.8.21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 517095467
 ヘレウス プレシヤス メタルズ ノース
 アメリカ デイクム エルエルシー
 アメリカ合衆国 オハイオ州 ヴァンダリ
 ア インドストリアル パーク ドライブ
 970
 (74) 代理人 100166338
 弁理士 関口 正夫
 (74) 代理人 100152054
 弁理士 仲野 孝雅
 (72) 発明者 チャン ヨンチアン
 アメリカ合衆国 オハイオ州 45458
 センタービル モーガン グレイ コー
 ト 10248

最終頁に続く

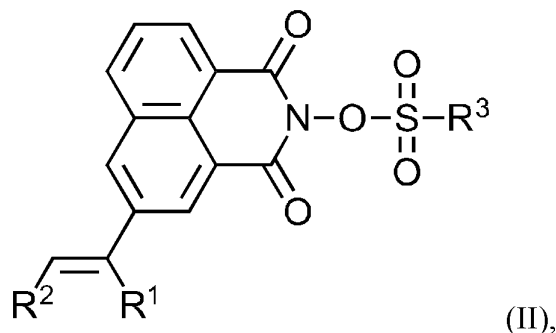
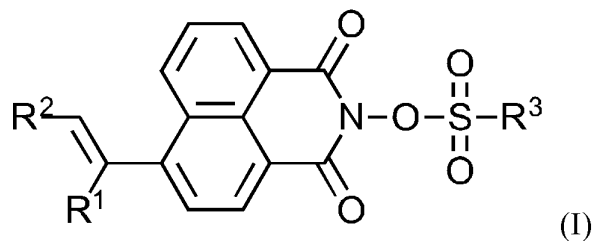
(54) 【発明の名称】 レジスト塗布における光酸発生剤としてのスルホン酸誘導体化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 (I) または式 (I I) :

【化 1】



10

(式中、式 (I) および (II) における R^1 および R^2 のうち的一方が水素であり、 R^1 および R^2 のうち他方が、少なくとも 1 つの $-C(=O)-O-$ 部分を含む 2 ～ 18 個の炭素数を有する脂肪族基であり、 R^3 が、1 つまたは複数のハロゲン原子によって置換されていてもよい、1 ～ 6 個の炭素数を有する脂肪族基；

20

式 (I) および (II) における R^1 および R^2 のうち的一方が水素であり、 R^1 および R^2 のうち他方が、1 つまたは複数の水素原子が脂肪族基またはアルコキシ基によって置換されていてもよい、4 ～ 18 個の炭素数を有するアリールまたはヘテロアリール基であり、 R^3 が、1 つまたは複数のハロゲン原子によって置換されていてもよい、1 ～ 18 個の炭素数を有する脂肪族基；

式 (I) および (II) における R^1 および R^2 が結合して脂環式基を形成し、式 (I) および (II) における R^3 が、1 つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、1 ～ 18 個の炭素数を有する脂肪族基；

30

式 (I) および (II) における R^1 および R^2 のうち的一方が水素であり、 R^1 および R^2 のうち他方が、 $-C(=O)-NR_a-$ または $-C(=O)-NR_aR_b$ であり、ここで R_a および R_b は各々独立して 1 ～ 10 個の炭素数を有する脂肪族基であり、 R_a および R_b は同じであっても、異なってもよく、結合して脂環式基を形成することができ、式 (I) および (II) における R^3 は、1 つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、1 ～ 18 個の炭素数を有する脂肪族基；ならびに

式 (I) および (II) における R^1 および R^2 のうち的一方が水素であり、 R^1 および R^2 のうち他方が、 $-CN$ または少なくとも 1 つの $-O-$ を含む 1 ～ 18 個の炭素数を有する脂肪族基であり、式 (I) および (II) における R^3 が、1 つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、2 ～ 18 個の炭素数を有する脂肪族基

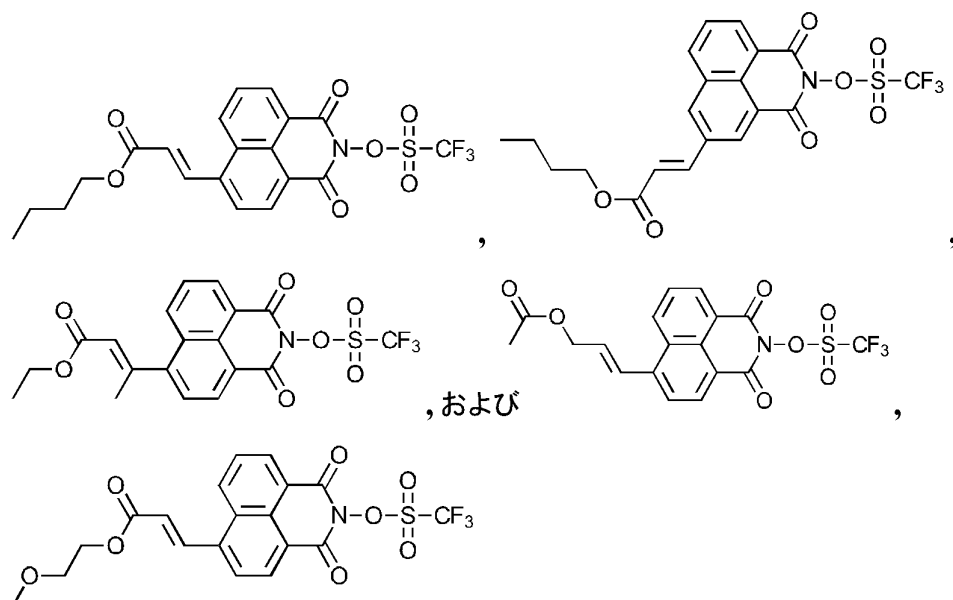
40

からなる群から選択される)

によって表されるスルホン酸誘導体化合物 (i)。

【請求項 2】

【化 3】

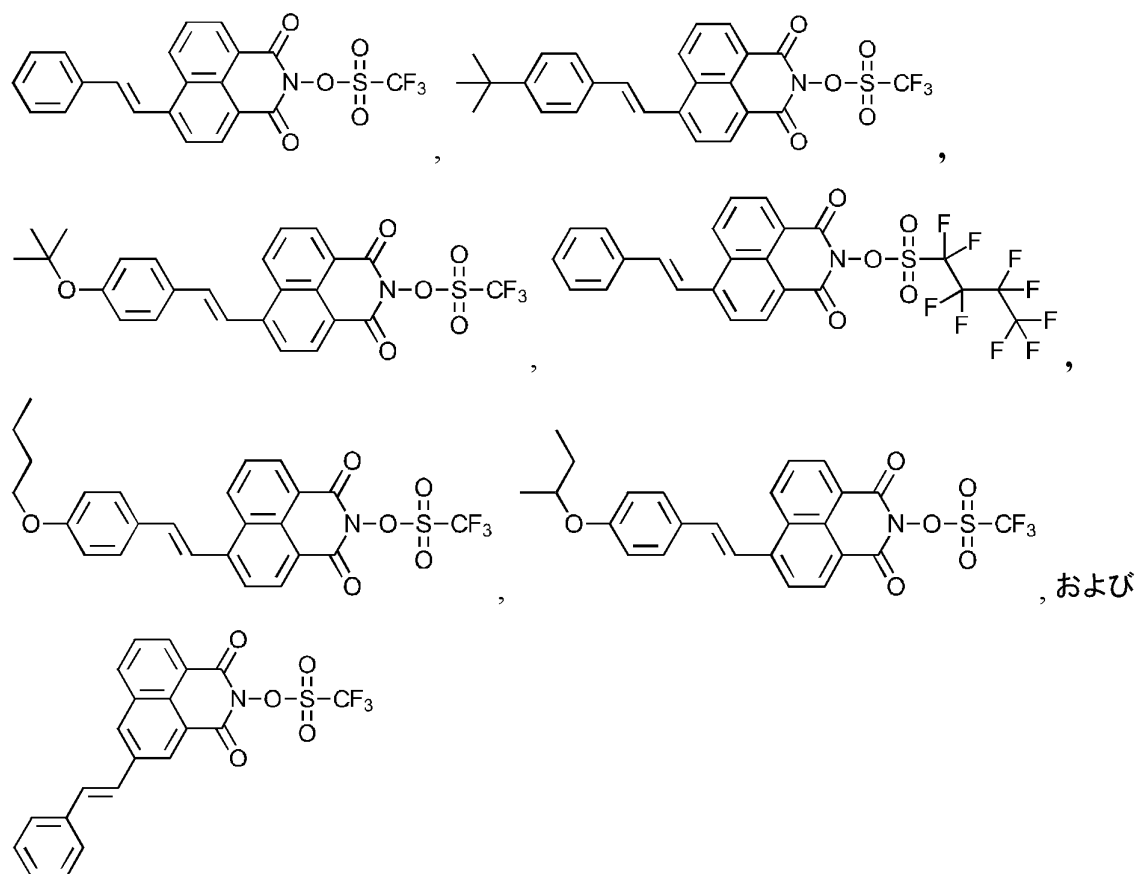


からなる群から選択される、請求項 1 に記載のスルホン酸誘導体化合物。

【請求項 3】

20

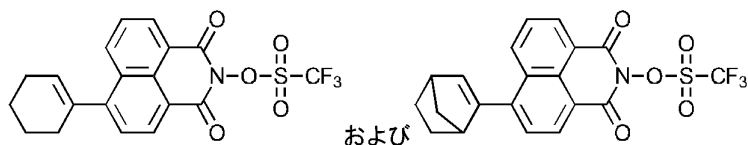
【化 4】



からなる群から選択される、請求項 1 に記載のスルホン酸誘導体化合物。

【請求項 4】

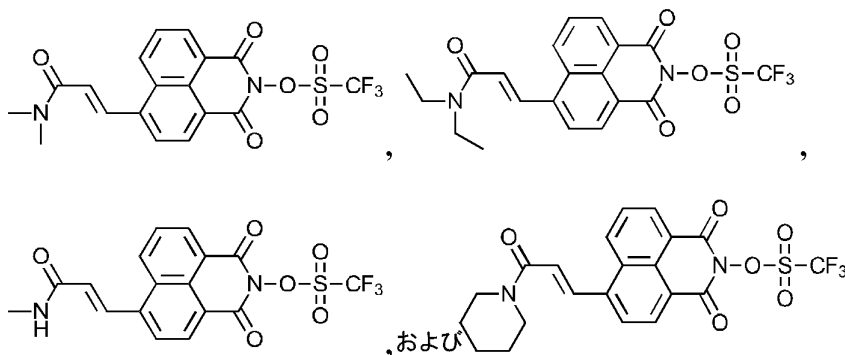
【化 5】



からなる群から選択される、請求項 1 に記載のスルホン酸誘導体化合物。

【請求項 5】

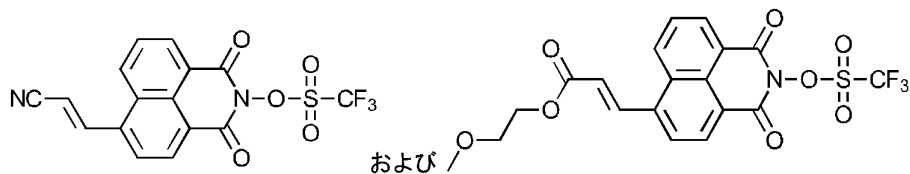
【化 6】



からなる群から選択される、請求項 1 に記載のスルホン酸誘導体化合物。

【請求項 6】

【化 7】



からなる群から選択される、請求項 1 に記載のスルホン酸誘導体化合物。

【請求項 7】

(i) 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つのスルホン酸誘導体化合物 (i) ;

(ii) 酸の存在下で水溶液中での溶解度を変化させることができる少なくとも 1 つの化合物 (ii) ;

(iii) 有機溶媒 (iii) ; および任意に

(iv) 添加剤 (iv)

を含む組成物。

【請求項 8】

少なくとも 1 つの化合物 (ii) が、ヒドロキシ基の少なくとも一部が保護基によって置換されているポリ (ヒドロキシスチレン) 樹脂である、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記保護基が、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、tert-アミルオキシカルボニルオキシ基およびアセタール基またはそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つの化合物 (ii) が、酸によって触媒される場合、それ自体で架橋反応するおよび／または少なくとも 1 つの添加剤と架橋反応する成分である、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

少なくとも1つの有機溶媒 (i i i) が、ケトン、エーテルおよびエステルまたはそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 7 ～ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記有機溶媒 (i i i) が P G M E A である、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

基板の表面上にパターン化された構造を製造する方法であって、

(a) 請求項 7 に記載の組成物の層を基板の表面上に塗布し、前記有機溶媒 (i i i) を少なくとも部分的に除去する工程；

(b) 前記層の選択された領域を電磁放射線に曝露し、それによって前記電磁放射線に曝露された領域において化合物 (i) から酸を放出する工程；

(c) 任意に、層を加熱して、酸が放出されている領域における化合物 (i i) の、水溶液中での溶解度を変化させる工程；および

(d) 任意に、前記層を少なくとも部分的に除去する工程を含む、方法。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法によって得ることができる複合物。

【請求項 15】

基板およびパターン化されたまたはパターン化されていない構造において前記基板の表面に塗布されたコーティングを含む複合物であって、前記コーティングは、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に定義されている酸発生化合物 (i) を含む、複合物。

【請求項 16】

官能基の光誘起重合、光誘起架橋、光誘起分解、光誘起脱保護、光誘起色変化もしくは光誘起変換またはそれらの少なくとも2つの任意の組み合わせのための、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の化合物の使用。

【請求項 17】

保護コーティング、色変化用途スマートカード、3 D ラピッドプロトタイピングもしくは添加剤製造、犠牲コーティング、接着剤、反射防止コーティング、ホログラム、ガルバノおよびメッキマスク、イオン注入マスク、エッチレジスト、化学増幅レジスト、光感受性用途、P C B (プリント回路基板) パターニング、M E M S 製造、フラットパネルディスプレイ上の T F T 層パターニング、フレキシブルディスプレイ上の T F T 層パターニング、L C D 用のカラーフィルタもしくはブラックマトリクスにおけるディスプレイ用のピクセルパターニング、またはパッケージングプロセスにおける半導体パターニング、ならびに半導体製造における T S V 関連パターニングにおける、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のスルホン酸誘導体化合物 (i) の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2015年8月21日に出願された米国仮出願第62／208,077号に対する優先権を主張し、その内容は参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本開示は、新規の光酸発生剤化合物 (「 P A G 」) およびそのような P A G 化合物を含む組成物に関する。特に、本開示の P A G 化合物は有機溶媒中で優れた溶解度を有し、従来の P A G 化合物より、フォトリソグラフィプロセスにおいて高い感度および良好な性能を示す。

【背景技術】

【0003】

フォトリソは基板への画像の転写のための感光膜である。それらはネガ型画像また

10

20

30

40

50

はポジ型画像を形成する。基板上にフォトレジストをコーティングした後、コーティングは、パターン化されたフォトマスクを通して、紫外線などの活性化エネルギー源に曝されて、フォトレジストコーティングにおいて潜像を形成する。フォトマスクは、下側の基板に転写されることが望まれる画像を規定する活性化放射線に対して不透過性および透過性の領域を有する。

【0004】

化学増幅型のフォトレジストは、半導体の製造における超微細パターンを形成するためのプロセスにおいて高感度を達成するのに有用であることが証明されている。これらのフォトレジストは、PAGを、酸に不安定な構造を有するポリマーマトリクスと混合することによって作製される。このようなフォトレジストの反応機構によれば、光酸発生剤は光源により照射されると酸を発生し、曝されたまたは照射された部分におけるポリマーマトリクスの主鎖または分枝鎖は、いわゆる「露光後ベーク (post exposure bake)」(PEB)において発生した酸と反応し、分解または架橋され、その結果、ポリマーの極性が変化する。極性のこの変化の結果、照射され、露光された領域と露光されていない領域との間で現像液の溶解度の差が生じ、それによって基板上にマスクのポジ型またはネガ型画像を形成する。酸拡散はフォトレジスト感度およびスループットを増加させるだけでなく、ショットノイズ統計値に起因するラインエッジラフネスを制限するのにも重要である。

【0005】

化学的に増幅されたフォトレジストにおいて、画像化に必要な溶解度を変化させる化学的性質は露光によって直接引き起こされず、むしろ露光により、後の露光後ベーク (PEB) 工程の間に溶解度を変化させる化学反応を促進する安定な触媒種が生成される。「化学増幅」という用語は、各々の光化学的に生成した触媒分子が多くの溶解度を変化させる反応事象を促進し得るという事実に起因する。変化させる反応の見かけの量子効率触媒生成の量子効率に平均触媒鎖長を乗じたものである。最初の曝露線量は、化学反応事象の後の連鎖によって「増幅」される。触媒についての触媒鎖長は、劇的な曝露増幅をもたらすように非常に長くてもよい (最大で数百の反応事象)。

【0006】

化学増幅は、レジスト感度を非常に改善することができる点で有益であるが、潜在的な欠点がないわけではない。例えば、触媒分子は数百の反応部位の周囲に移動するため、必ずしもその触媒分子を、画像化放射線に曝された領域に制限するわけではない。レジスト感度と画像化忠実度との間に潜在的なトレードオフが存在する。例えば、増幅されたフォトレジストはフォトマスクを通して露光され、露光された領域において酸触媒を生成する。第1の工程で生成された潜在的な酸画像は、化学反応を発生させるPEBにおいてウェハの温度を上昇させることによって可溶性および不溶性領域の画像に変換される。いくつかの酸は最初に露光された領域から移動し、「臨界寸法バイアス」問題を引き起こす。ベーク後、画像は溶媒で現像される。現像された形状幅は、露光された領域から露光されていない領域への酸拡散の結果として公称マスク寸法より大きくなり得る。増幅されたレジストのヒストリーのほとんどに関して、このトレードオフはほとんど懸念されていなかった。なぜなら、触媒拡散距離は印刷された形状サイズに対してわずかであったためである。しかし形状サイズが減少すると、拡散距離はほぼ同じままであり、重要な懸念事項として触媒拡散が現れた。

【0007】

ポリマーの溶解度を変化させる十分な酸を生成するために、特定の露光時間が必要とされる。N-ヒドロキシナフタルイミドトリフラート (「NIT」) のような公知のPAG分子に関して、この露光時間は、(365 nmまたはそれ以上におけるその低吸収のために) かなり長い。しかしながら、このようなPAGの濃度を増加させることは、PAGの溶解度が制限因子であるため、より短い露光時間をもたらさない。別の可能性は、光を吸収し、エネルギーをPAGに移動させ、次いで酸を遊離させる増感剤を加えることである。しかしながら、このような増感剤は、エネルギーを近接してPAGに移動できるように

10

20

30

40

50

するためにはかなり高濃度で使用されなければならない。そのような高濃度において、増感剤は、多くの場合、吸収が非常に高くなり、現像後にレジストプロファイルの形状に対してマイナスの効果を与える。

【0008】

より高い感度はまた、酸の光発生に基づいた効果が使用される任意の用途においても必要とされる。レジスト塗布に加えて、これらの用途は、官能基の光誘起重合、光誘起架橋、光誘起分解、光誘起脱保護、光誘起色変化もしくは光誘起変換またはそれらの少なくとも2つの任意の組み合わせのためであり得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

したがって、当該分野において、より活性な分子が配合物に付与されることを意味する、良好な溶解度を示すPAGについての必要性があり、これらの化合物を含む組成物は、電磁放射線に対して、特に200～500nmの波長を有する電磁放射線に対して高い感度を有し、同時に、従来技術から公知のフォトリソレジスト組成物と比較して高い解像度でパターン化された構造の製造を可能にする。

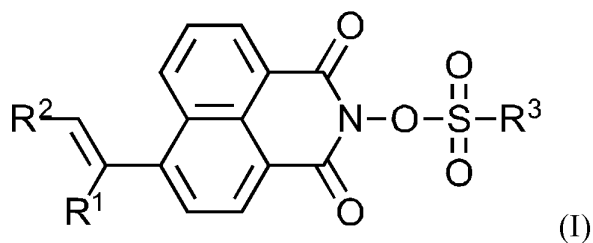
【課題を解決するための手段】

【0010】

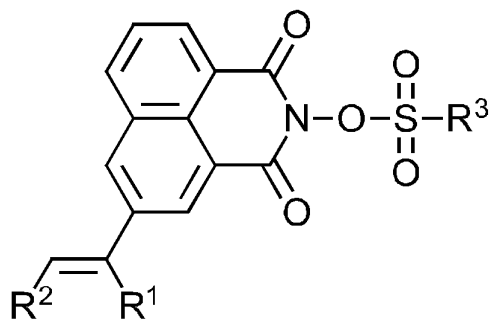
本開示は、式(I)または式(II)：

【化1】

20



(I)



(II)

30

(式中、同じであっても、異なってもよく、結合して脂環式または複素環式基を形成することができる R^1 および R^2 は、水素原子；シアノ基；1つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、1～18個の炭素数を有する脂肪族、脂環式または複素環式基； $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-S-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-CN-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NR_a-$ 、および $-C(=O)-NR_aR_b$ (式中、 R_a および R_b は、各々独立して、1～10個の炭素数を有する脂肪族基であり、 R_a および R_b は、同じであっても、異なってもよく、結合して脂環式または複素環式基を形成することができる) からなる群から選択される少なくとも1つの部分を含む、1～18個の炭素数を有する脂肪族基(ここで脂肪族基は任意に少なくとも1つのハロゲン原子を含む)；ならびに1つまたは複数の水素原子が、ハロゲン原子、脂肪族、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルチオ、ビスアルキルアミノ、アシルオキシ、アシルチオ、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニル、アルキルスルフィニル、脂環式、複素環式、アリー

40

50

ル、アルキルアリール、シアノ、またはニトロ基によって置換されていてもよい、4～18個の炭素数を有するアリールまたはヘテロアリール基からなる群から独立して選択され； R^3 は、1つまたは複数のハロゲン原子によって置換されていてもよい、1～18個の炭素数を有する脂肪族、脂環式または複素環式基； $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-S-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-CN$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-C(=O)-NR_a-$ 、 $-O-C(=O)-NR_aR_b$ （式中、 R_a および R_b は上記に定義されている通りである）からなる群から選択される少なくとも1つの部分を含む、1～18個の炭素数を有する脂肪族または脂環式基（ここで脂肪族基は任意に少なくとも1つのハロゲン原子を含む）；ならびに1つまたは複数の水素原子が、ハロゲン原子、脂肪族、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルチオ、ビスアルキルアミノ、アシルオキシ、アシルチオ、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニル、アルキルスルフィニル、脂環式、複素環式、アリール、アルキルアリール、シアノ、またはニトロ基によって置換されていてもよい、4～18個の炭素数を有するアリールまたはヘテロアリール基からなる群から選択される）

10

のいずれかによって表されるスルホン酸誘導体化合物を提供することによってこの必要性を満たす。

【0011】

いくつかの実施形態において、本開示はまた、画像化に効果的な量の本開示による1つまたは複数のPAGおよび樹脂を含むレジスト組成物を提供する。

20

【0012】

他の実施形態において、本開示は、サブ0.2またはサブ0.1ミクロンの寸法などのサブクォーターミクロン以下の寸法の高解像度のパターン化されたフォトレジスト画像（例えば、本質的に垂直側壁を有するパターン化された線）を形成する方法を含む、本開示のフォトレジストのレリーフ画像を形成する方法を提供する。

【0013】

本開示は、本開示のフォトレジストおよびレリーフ画像が上にコーティングされているマイクロ電子ウエハまたはフラットパネルディスプレイ基板などの基板を含む製造品をさらに提供する。本開示の他の態様は以下に開示される。

【0014】

30

本発明は、添付の図面と併せて読んで以下の詳細な説明から最適に理解される。一般的な実務に従って、図面の様々な特徴は縮尺通りではないことが強調される。むしろ、様々な特徴の寸法は明確さのために任意に拡大または縮小される。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】365nmにてUVランプを照射したときの化合物D-2のUV-Visスペクトルであり、エネルギー(mJ/cm^2)の照射線量の増加に伴う強度の減少を示す。

【図2】化合物D-2の光反応定数を与えるエネルギーの照射線量に伴う吸光度の変化の自然対数のプロットである。

【図3】化合物D-1を使用した代表的なフォトレジスト組成物についての様々な線幅と線間(L/S)サイズ(5、6、7、8、9および10 μm)を有するパターン化されたマスクからのパターン画像である。

40

【図4】PGMEA中の化合物NIT、D-1およびD-2ならびにアセトニトリル中のD-4(0.001%w/v)のUV-Visスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

定義

他に示されない限り、明細書および特許請求の範囲を含む、本出願に使用される以下の用語は、以下に与えられる定義を有する。明細書および添付の特許請求の範囲に使用される場合、単数形「一つの(a、an)」および「その」は、文脈が明確に他を示さない限

50

り、複数の参照を含むことに留意されなければならない。

【0017】

範囲を含む、重量、pH、温度、時間、濃度および分子量などの全ての数字表示は、10%まで変化する近似値である。必ずしも明確に示さないが、全ての数字表示は「約」という用語が前に来ることは理解されるべきである。また、必ずしも明確に示さないが、本明細書に記載される試薬は、単に例示であり、そのようなものの等価物は当該分野において公知であることは理解されるべきである。

【0018】

本開示を参照して、本明細書の説明に使用される技術および科学用語は、具体的に他に定義されていない限り、当業者によって一般的に理解されている意味を有する。したがって、以下の用語は以下の意味を有すると理解される。

10

【0019】

本明細書に使用される場合、「部分」という用語は、分子の特定のセグメントまたは官能基を指す。化学部分は、多くの場合、分子に組み込まれているかまたは付加されている認識された化学的実体である。

【0020】

本明細書に使用される場合、「脂肪族」という用語は、アルキル、アルケニル、アルキニルという用語を包含し、それらの各々は以下に記載されるように任意に置換される。

【0021】

本明細書に使用される場合、「アルキル」基とは、1～20個（例えば、2～18、3～18、1～8、1～6、1～4または1～3個）の炭素原子を含有する飽和脂肪族炭化水素基を指す。アルキル基は、直鎖、分枝、環状またはそれらの任意の組み合わせであってもよい。アルキル基の例としては、限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘプチルまたは2-エチルヘキシルが挙げられる。アルキル基は、1つ以上の置換基で置換されていてもよい（すなわち任意に置換される）か、または以下に記載されるように多環式 (multicyclic) であってもよい。

20

【0022】

他に具体的に限定されない限り、本明細書に使用される場合、「アルキル」という用語ならびに「アルコキシ」および「チオアルキル」などの派生語は、それらの範囲内に、直鎖、分枝鎖および環状部分を含む。

30

【0023】

本明細書に使用される場合、「アルケニル」基とは、2～20個（例えば、2～18、2～8、2～6または2～4個）の炭素原子および少なくとも1つの二重結合を含有する脂肪族炭素基を指す。アルキル基と同様に、アルケニル基は、直鎖、分枝もしくは環状またはそれらの任意の組み合わせであってもよい。アルケニル基の例としては、限定されないが、アリル、イソプレニル、2-ブテニルおよび2-ヘキセニルが挙げられる。アルケニル基は以下に記載されるように1つ以上の置換基で任意に置換されていてもよい。

【0024】

本明細書に使用される場合、「アルキニル」基とは、2～20個（例えば、2～8、2～6または2～4個）の炭素原子を含有し、少なくとも1つの三重結合を有する脂肪族炭素基を指す。アルキニル基は、直鎖、分枝もしくは環状またはそれらの任意の組み合わせであってもよい。アルキニル基の例としては、限定されないが、プロパルギルおよびブチニルが挙げられる。アルキニル基は、以下に記載される1つ以上の置換基で任意に置換されていてもよい。

40

【0025】

本明細書に使用される場合、「脂環式」という用語は、少なくとも3個の炭素原子を含む脂肪族環化合物または基を指し、隣接する原子の対の間の結合は全て、指定した種類の単結合（2つの電子を含む）であってもよい、またはそれらのいくつかは二重もしくは三重結合（それぞれ4または6個の電子を有する）であってもよい。

50

【0026】

「ハロゲン」は、周期表の17族の原子であり、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を含む。

【0027】

本明細書に使用される場合、単独で使用されるか、または「アラルキル」、「アラルコキシ」または「アリールオキシアルキル」のような大きな部分の一部として使用される「アリール」基とは、単環式（例えばフェニル）、二環式（例えばインデニル、ナフタレニル、テトラヒドロナフチル、テトラヒドロインデニル）、および三環式（例えばフルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、またはテトラヒドロアントラセニル、アントラセニル）環系を指し、単環式環系は芳香族であるか、または二環式もしくは三環式環系の環の少なくとも1つが芳香族である。二環式基および三環式基は、ベンゾ縮合された2～3員炭素環を含む。例えば、ベンゾ縮合された基は、2つ以上のC₄～₈炭素環部分と縮合されたフェニルを含む。アリールは、任意に以下に記載される1つ以上の置換基で置換される。

10

【0028】

本明細書に使用される場合、「アラルキル」または「アリールアルキル」基とは、アリール基で置換されているアルキル基（例えば、C₁～₄アルキル基）を指す。「アルキル」および「アリール」の両方は上記に定義されている。アラルキル基の例はベンジルである。アラルキルは、以下に記載されるように1つ以上の置換基で任意に置換されている。

【0029】

本明細書に使用される場合、「シクロアルキル」基とは、3～10個（例えば5～10個）の炭素原子の飽和炭素環式単環式または二環式（縮合または架橋）環を指す。シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、ノルボリニル、キュービル（cubyl）、オクタヒドロインデニル、デカヒドロナフチル、ビシクロ[3.2.1]オクチル、ビシクロ[2.2.2]オクチル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、ビシクロ[3.3.2]デシル、ビシクロ[2.2.2]オクチル、アダマンチル、アザシクロアルキルまたは（（アミノカルボニル）シクロアルキル）シクロアルキルが挙げられる。

20

【0030】

本明細書に使用される場合、「ヘテロアリール」基という用語は、4～18個の環原子を有する単環式、二環式、または三環式環系を指し、環原子の1つ以上はヘテロ原子（例えば、N、O、Sまたはそれらの組み合わせ）であり、単環式環系は芳香族であるか、または二環式もしくは三環式環系における環の少なくとも1つは芳香族である。ヘテロアリール基は2～3個の環を有するベンゾ縮合された環系を含む。例えば、ベンゾ縮合された基は、1つまたは2つの4～8員ヘテロシクロ脂肪族部分（例えば、インドリジル、インドリル、イソインドリル、3H-インドリル、インドリニル、ベンゾ[b]フリル、ベンゾ[b]チオフェニル、キノリニルまたはイソキノリニル）とのベンゾ縮合を含む。ヘテロアリールのいくつかの例は、アゼチジニル、ピリジル、1H-インダゾリル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、テトラゾリル、ベンゾフリル、イソキノリニル、ベンゾチアゾリル、キサンテン、チオキサンテン、フェノチアジン、ジヒドロインドール、ベンゾ[1,3]ジオキサール、ベンゾ[b]フリル、ベンゾ[b]チオフェニル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、プリル、シンノリル、キノリル、キナゾリル、シンノリル、フタラジル、キナゾリル、キノキサリル、イソキノリル、4H-キノリジル、ベンゾ-1,2,5-チアジアゾリルまたは1,8-ナフチリジルである。

30

40

【0031】

限定されないが、単環式ヘテロアリールとしては、フリル、チオフェニル、2H-ピロリル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル（thazolyl）、イミダゾリル、ピラゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、1,3,4-チアジアゾリル、2H-ピラニル、4H-ピラニル、ピリジル、ピリダジル、ピリミジル、ピラゾリル、ピラジル、

50

または 1, 3, 5-トリアジルが挙げられる。単環式ヘテロアリールは標準的な化学命名法に従って番号付けされる。

【0032】

限定されないが、二環式ヘテロアリールとしては、インドリジル、インドリル、イソインドリル、3H-インドリル、インドリニル、ベンゾ [b] フリル、ベンゾ [b] チオフェニル、キノリニル、イソキノリニル、インドリジル、イソインドリル、インドリル、ベンゾ [b] フリル、ベンゾ (b e x o) [b] チオフェニル、インダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、プリニル、4H-キノリジル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、フタラジル、キナゾリル、キノキサリル、1, 8-ナフチリジル、またはプテリジルが挙げられる。二環式ヘテロアリールは標準的な化学命名法に従って番号付けされる。

10

【0033】

ヘテロアリールは以下に記載されるように 1 つ以上の置換基で任意に置換される。

【0034】

本明細書に使用される場合、「ヘテロアリールアルキル」基とは、ヘテロアリール基で置換されているアルキル基（例えば、C₁ - 4 アルキル基）を指す。「アルキル」および「ヘテロアリール」の両方は上記に定義されている。ヘテロアリールアルキルは以下に記載されるように 1 つ以上の置換基で任意に置換される。

【0035】

本明細書に使用される場合、「アシル」基とは、ホルミル基または R^x - C (O) - (「アルキルカルボニル」とも称される - アルキル - C (O) - など) (ここで「アルキル」は以前に定義されている) を指す。

20

【0036】

本明細書に使用される場合、「アシルオキシ」という用語は、直鎖アシルオキシ、分枝鎖アシルオキシ、シクロアシルオキシ、環状アシルオキシ、ヘテロ原子-非置換アシルオキシ、ヘテロ原子-置換アシルオキシ、ヘテロ原子-非置換 C_n - アシルオキシ、ヘテロ原子-置換 C_n - アシルオキシ、アルキルカルボニルオキシ、アリールカルボニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニルオキシ、およびカルボキシレート基を含む。

【0037】

本明細書に使用される場合、「アルコキシ」基とは、アルキル - O - 基 (ここで「アルキル」は以前に定義されている) を指す。

30

【0038】

本明細書に使用される場合、「カルボキシ」基とは、末端基として使用される場合、- COOH、- COOR^x、- OC (O) H、- OC (O) R^x を指すか、または内部基として使用される場合、- OC (O) - もしくは - C (O) O - を指す。

【0039】

本明細書に使用される場合、「アルコキシカルボニル」とは、- COOR (式中、R は上記に定義されているアルキルである)、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどを意味する。

40

【0040】

本明細書に使用される場合、「スルホニル」基とは、末端に使用される場合、- S (O)₂ - R^x を指し、内部に使用される場合、- S (O)₂ - を指す。

【0041】

「アルキルチオ」という用語は、直鎖アルキルチオ、分枝鎖アルキルチオ、シクロアルキルチオ、環状アルキルチオ、ヘテロ原子-非置換アルキルチオ、ヘテロ原子-置換アルキルチオ、ヘテロ原子-非置換 C_n - アルキルチオ、およびヘテロ原子-置換 C_n - アルキルチオを含む。特定の実施形態において、低級アルキルチオが意図される。

【0042】

本明細書に使用される場合、「アミン」または「アミノ」という用語は、窒素原子が少

50

なくとも1つの炭素またはヘテロ原子に共有結合している化合物を含む。「アミン」または「アミノ」という用語はまた、 $-\text{NH}_2$ を含み、置換部分も含む。その用語は、窒素が少なくとも1つのさらなるアルキル基に結合している基および化合物を含む「アルキルアミノ」を含む。その用語は、窒素原子が少なくとも2つの独立して選択されるさらなるアルキル基に結合している「ジアルキルアミノ」基を含む。その用語は、窒素が少なくとも1つまたは2つの独立して選択されるアリール基にそれぞれ結合している「アリールアミノ」および「ジアリールアミノ」基を含む。

【0043】

「ハロアルキル」という用語は、1個から最大で可能な数までのハロゲン原子で置換されたアルキル基を指す。「ハロアルコキシ」および「ハロチオアルキル」という用語は、1個から5個以下のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基およびチオアルキル基を指す。

10

【0044】

「任意に置換されている」という語句は、「置換されているまたは置換されていない」という語句と交換可能に使用される。本明細書に記載されるように、本開示の化合物は、概して上記に示されているように、または本開示の特定のクラス、サブクラスおよび種によって例示されているように1つ以上の置換基で任意に置換されていてもよい。本明細書に記載されるように、上記の部分または以下に導入されている部分のいずれかは、本明細書に記載される1つ以上の置換基で任意に置換されていてもよい。特定の基の各々の置換基は、ハロ、シアノ、オキソアルコキシ、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、アリール、ハロアルキル、およびアルキルのうちの1～3個でさらに任意に置換される。例えば、アルキル基はアルキルスルファニルで置換されていてもよく、アルキルスルファニルは、ハロ、シアノ、オキソアルコキシ、ヒドロキシ、アミノ、ニトロ、アリール、ハロアルキルおよびアルキルのうちの1～3個で任意に置換されていてもよい。

20

【0045】

概して、「置換されている」という用語は、「任意に」という用語が前にあるかないかに関わらず、指定した置換基による所与の構造における水素基の置換を指す。特定の置換基は定義において上記されており、化合物およびその実施例の説明において以下に記載されている。他に示されない限り、任意に置換されている基は、基の各置換可能位置において置換基を有してもよく、任意の所与の構造における1つより多い位置が、指定した基から選択される1つより多い置換基で置換され得る場合、置換基は全ての位置において同じであっても、異なってもよい。ヘテロシクロアルキルなどの環置換基は、シクロアルキルなどの別の環に結合され、スピロ二環式環系（例えば、両方の環が1つの共通の原子を共有する）を形成することができる。当業者が認識しているように、本開示によって想定される置換基の組み合わせは、安定または化学的に実現可能な化合物の形成を生じるそれらの組み合わせである。

30

【0046】

図は二重結合における構造に関して1つのみの異性体を示しているが、これは、この異性体のみを意味しているのではなく、むしろ全ての異性体についての代表として1つの異性体を示すことを意味している。したがって、*cis*—および*trans*—異性体ならびにその2つの混合物は化合物および構造の概要に含まれる。

40

【0047】

本明細書全体にわたって開示されている化合物の修飾または誘導体は、本開示の方法および組成物と共に有用であると意図される。誘導体が調製されてもよく、そのような誘導体の特性は、当業者に公知の任意の方法によってそれらの所望の特性についてアッセイされてもよい。特定の態様において、「誘導体」とは、化学的修飾の前の化合物の所望の効果を保持したままである化学的に修飾された化合物を指す。

【0048】

スルホン酸誘導体光酸発生剤化合物

本開示によるスルホン酸誘導体化合物は、以下により詳細に説明するように光酸発生剤

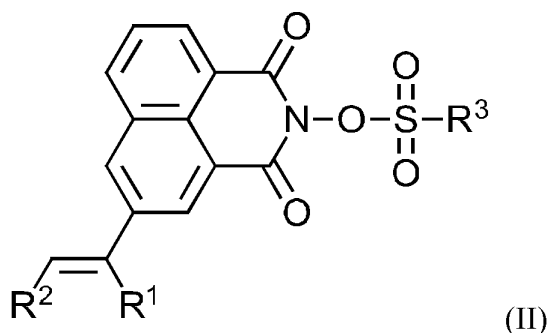
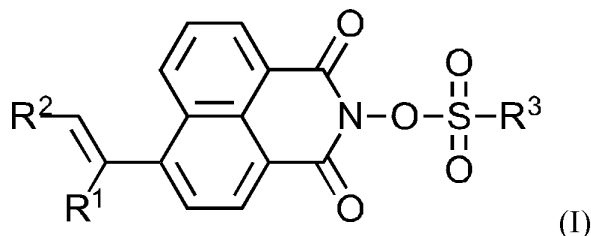
50

として使用され得る。驚くべきことに、本開示のPAG化合物は、優れた溶解度および電磁放射線に対する、特に150～500nmの範囲、好ましくは300～450nmの範囲、より好ましくは350～440nmの範囲の波長、より好ましくは365nm（i線）、405（h線）および436nm（g線）の波長を有する電磁放射線に対する光反応性によって特徴付けられることが発見されている。

【0049】

本開示によるスルホン酸誘導体化合物は、式（I）または式（II）：

【化2】



（式中、同じであっても、異なってもよく、結合して脂環式基を形成することができるR¹およびR²は、

水素原子；

シアノ基；

1つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、1～18個の炭素数を有する脂肪族基；

—O—、—S—、—C(=O)—、—C(=O)—O—、—C(=O)—S—、—O—C(=O)—O—、—CN、—C(=O)—NH—、—C(=O)—NR_a—、および—C(=O)—NR_aR_b（式中、R_aおよびR_bは、各々独立して、1～10個の炭素数を有する脂肪族基であり、R_aおよびR_bは、同じであっても、異なってもよく、結合して脂環式を形成することができる）からなる群から選択される少なくとも1つの部分を含む、1～18個の炭素数を有する脂肪族基（ここで脂肪族基は任意に少なくとも1つのハロゲン原子を含む）；ならびに

1つまたは複数の水素原子が、ハロゲン原子、脂肪族、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルチオ、ビスアルキルアミノ、アシルオキシ、アシルチオ、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニル、アルキルスルフィニル、脂環式、複素環式、アリール、アルキルアリール、シアノ、またはニトロ基によって置換されていてもよい、4～18個の炭素数を有するアリールまたはヘテロアリール基からなる群から独立して選択され；

R³は、1つまたは複数のハロゲン原子によって置換されていてもよい、1～18個の炭素数を有する脂肪族基；

—O—、—S—、—C(=O)—、—C(=O)—O—、—C(=O)—S—、—O—C(=O)—O—、—CN、—C(=O)—NH—、—O—C(=O)—NH—、—C(=O)—NR_a—、—O—C(=O)—NR_a—および—C(=O)—NR_aR_b（式中、R_aおよびR_bは上記に定義されている通りである）からなる群から選択される少なくとも1つの部分を含む、1～18個の炭素数を有する脂肪族基（ここで脂肪族基は任意に少な

くとも1つのハロゲン原子を含む) ; ならびに

1つまたは複数の水素原子が、ハロゲン原子、脂肪族、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アルキルチオ、ビスアルキルアミノ、アシルオキシ、アシルチオ、アシルアミノ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニル、アルキルスルフィニル、脂環式、複素環式、アリール、アルキルアリール、シアノ、またはニトロ基によって置換されているもよい、4～18個の炭素数を有するアリールまたはヘテロアリール基からなる群から選択される)

のいずれかによって表されるN-ヒドロキシナフタルイミドスルホネート誘導体である。

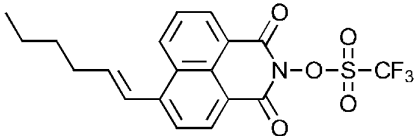
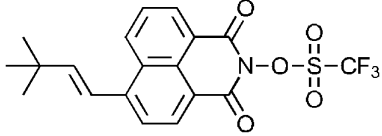
【0050】

いくつかの実施形態において、式 (I) および (II) における R^1 および R^2 のうちの一方は水素であり、 R^1 および R^2 のうちの他方は、1つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されているもよい1～18個の炭素数を有する脂肪族基である。好ましい例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、およびn-デシルが挙げられる。この実施形態において、式 (I) および (II) における R^3 は、好ましくは、1つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されているもよい1～18個の炭素数を有する脂肪族基である。好ましくは、 R^1 または R^2 のいずれかは、少なくとも1つのフッ素原子によって置換されている、1～6個の炭素数を有する脂肪族基、より好ましくは、1～4個の炭素数を有する脂肪族基である。このようなPAG化合物の例には表1におけるものが含まれる：

【0051】

【表1】

表1

	D-6
	D-7

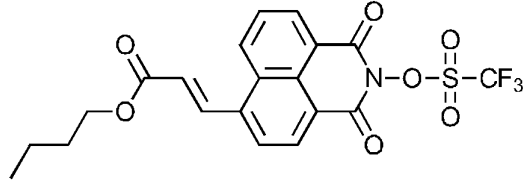
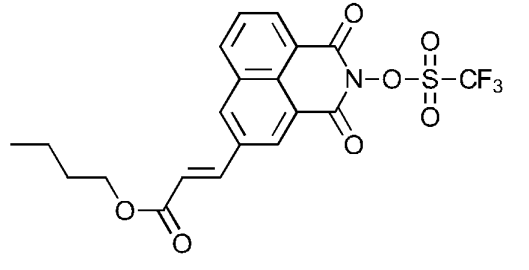
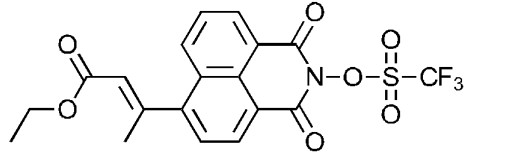
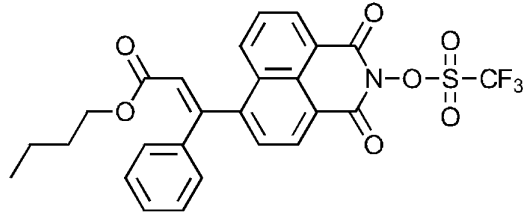
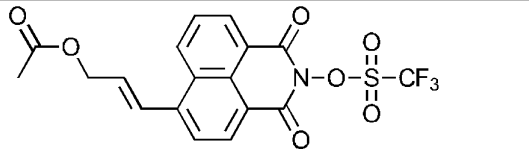
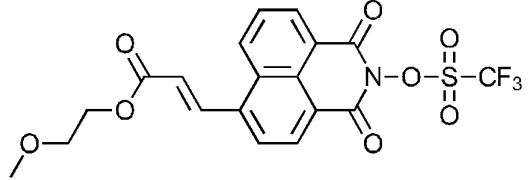
【0052】

他の実施形態において、式 (I) および (II) における R^1 および R^2 のうちの一方は水素であり、 R^1 および R^2 のうちの他方は、少なくとも1つの-C(=O)-O-部分を含む2～18個の炭素数を有する脂肪族基である。一実施形態において、式 (I) および (II) における R^1 および R^2 のうちの一方は、少なくとも1つの-C(=O)-O-部分を含む2～18個の炭素数を有する脂肪族基であり、 R^3 は、1つまたは複数のハロゲン原子によって置換されているもよい1～18個の炭素数を有する脂肪族基である。この実施形態において、好ましくは、 R^3 は、少なくとも1つのフッ素原子によって置換されている、1～6個の炭素数を有する脂肪族基、より好ましくは、1～4個の炭素数を有する脂肪族基である。このようなPAG化合物の例には表2におけるものが含まれる：

【0053】

【表 2】

表 2:

	D-1	
	D-11	10
	D-18	20
	D-19	
	D-21	30
	D-23	40

【0054】

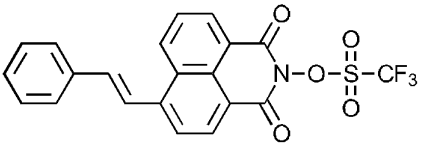
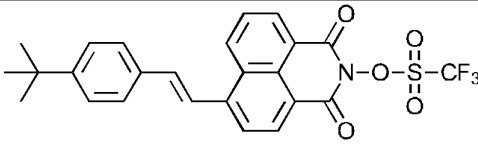
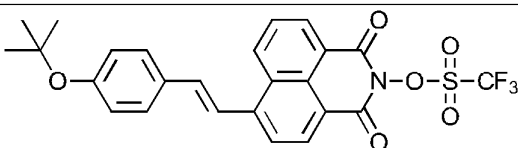
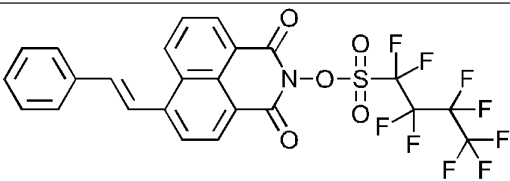
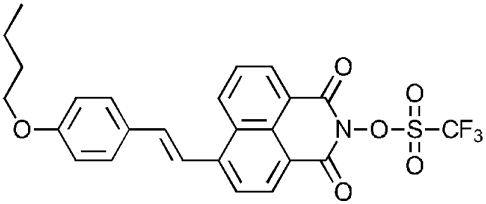
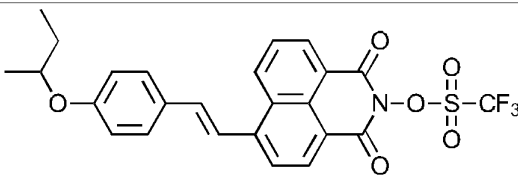
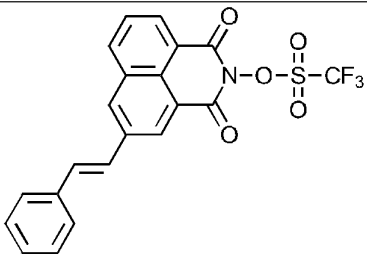
さらに他の実施形態において、式（I）および（I I）における R^1 および R^2 のうちの一方は水素であり、 R^1 および R^2 のうちの他方は、1つまたは複数の水素原子が脂肪族基またはアルコキシ基によって置換されているいてもよい、4～18個の炭素数を有するアリールまたはヘテロアリール基であり、 R^3 は、1つまたは複数のハロゲン原子によって置換されているいてもよい、1～18個の炭素数を有する脂肪族基である。アリールまたはヘテロアリール基が脂肪族基またはアルコキシ基によって置換されているこのような実施形態において、好ましくは、脂肪族基（およびアルコキシ基の脂肪族部分）は、1～6個の炭素数、より好ましくは1～4個の炭素数を有する。この実施形態において、好ましくは

、 R^3 は、少なくとも 1 つのフッ素原子によって置換されている、1 ～ 6 個の炭素数を有する脂肪族基、より好ましくは、1 ～ 4 個の炭素数を有する脂肪族基である。このような PAG 化合物の例には表 3 におけるものが含まれる：

【 0 0 5 5 】

【表 3】

表 3:

	D-2	
	D-3	
	D-4	
	D-5	
	D-9	
	D-10	
	D-12	

【 0 0 5 6 】

さらに他の実施形態において、式 (I) および (I I) における R^1 および R^2 は結合

10

20

30

40

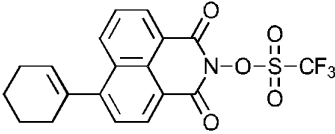
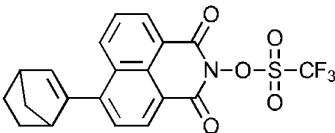
50

して脂環式基を形成する。いくつかの実施形態において、脂環式基は二環式基である。この実施形態において、式（I）および（II）における R^3 は、1つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、1～18個の炭素数を有する脂肪族基である。このようなPAG化合物の例には表4におけるものが含まれる：

【0057】

【表4】

表4

	D-16
	D-17

10

【0058】

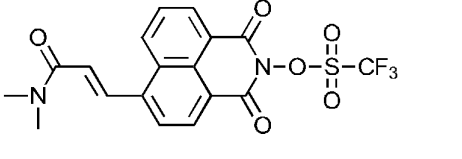
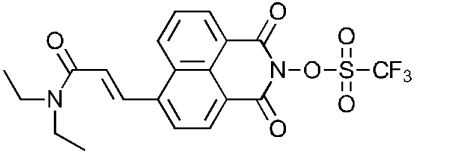
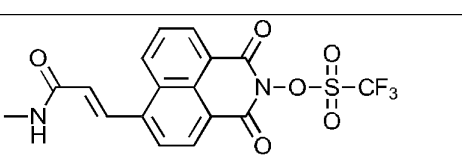
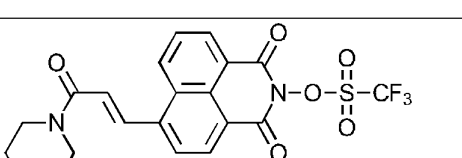
さらに他の実施形態において、式（I）および（II）における R^1 および R^2 のうちの一方は水素であり、 R^1 および R^2 のうちの他方は、 $-C(=O)-NR_a-$ または $-C(=O)-NR_aR_b$ （式中、 R_a および R_b は各々独立して1～10個の炭素数を有する脂肪族基であり、 R_a および R_b は同じであっても、異なってもよく、結合して脂環式基を形成することができる）である。この実施形態において、式（I）および（II）における R^3 は、1つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、1～18個の炭素数を有する脂肪族基である。このようなPAG化合物の例には表5におけるものが含まれる：

【0059】

20

【表 5】

表 5

	D-8
	D-14
	D-15
	D-20

10

20

【0060】

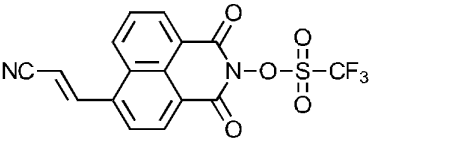
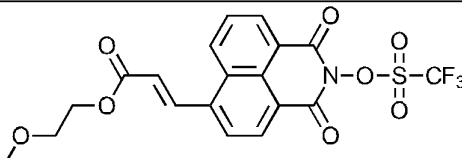
さらに他の実施形態において、式（I）および（II）における R^1 および R^2 のうちの一方は水素であり、 R^1 および R^2 のうちの他方は、 $-CN$ または少なくとも1つの $-O-$ を含む1～18個の炭素数を有する脂肪族基である。この実施形態において、式（I）および（II）における R^3 は、1つまたは複数の水素原子がハロゲン原子によって置換されていてもよい、2～18個の炭素数を有する脂肪族基である。このようなPAG化合物の例には表6におけるものが含まれる：

30

【0061】

【表 6】

表 6

	D-13
	D-22

40

【0062】

本開示による式（I）および（II）の化合物の最も好ましい実施形態において、 R^3 は $-CF_3$ である。

50

【0063】

本開示によるPAGは、フォトリソグラフィプロセスに高度の効率性を付与し、レジスト組成物の露光された領域と露光されていない領域との間に向上したコントラストおよび解像度をもたらす。PAGおよびUV照射によって供給されるエネルギーの量は、それらが所望の重縮合を可能にするのに十分であるように選択される。

【0064】

本開示のPAGは、好適には、ポジ型に作用するまたはネガ型に作用する化学的に増幅されたフォトレジスト、すなわちレジストのコーティング層の露光領域を、露光されていない領域より現像液に可溶性にしない、光酸により促進された架橋反応を受けるネガ型に作用するレジスト組成物、およびレジストのコーティング層の露光領域を、露光されていない領域より水性現像液に可溶性にする1つ以上の組成物成分の酸不安定基の光酸により促進された脱保護反応を受けるポジ型に作用するレジスト組成物に使用されてもよい。

10

【0065】

本開示のフォトレジストについての好ましいイメージング波長は、サブ300nm波長、例えば248nm、およびサブ200nm波長、例えば193nmならびにEUV、より好ましくは200～500nmの範囲、好ましくは300～450nmの範囲、さらにより好ましくは350～440nmの範囲、最も好ましくは365nm（i線）、405（h線）および436nm（g線）の波長を含む。

【0066】

式（I）および（II）の化合物の調製（実施例においてさらに詳述している）

20

本開示のN-ヒドロキシナフタルイミドスルホネート誘導体化合物を製造する方法について特に制限はなく、任意の公知の合成が式（I）および（II）の化合物を作製するために使用され得る。2つの例示的な経路が以下のスキーム1に示される。3位にて三重結合置換を有する化合物が、3-ブロモ無水物から出発することによって同様に合成され得る。出発無水物（4-ブロモ-1, 8-ナフタル酸無水物および3-ブロモ-1, 8-ナフタル酸無水物）は市販されている。

【0067】

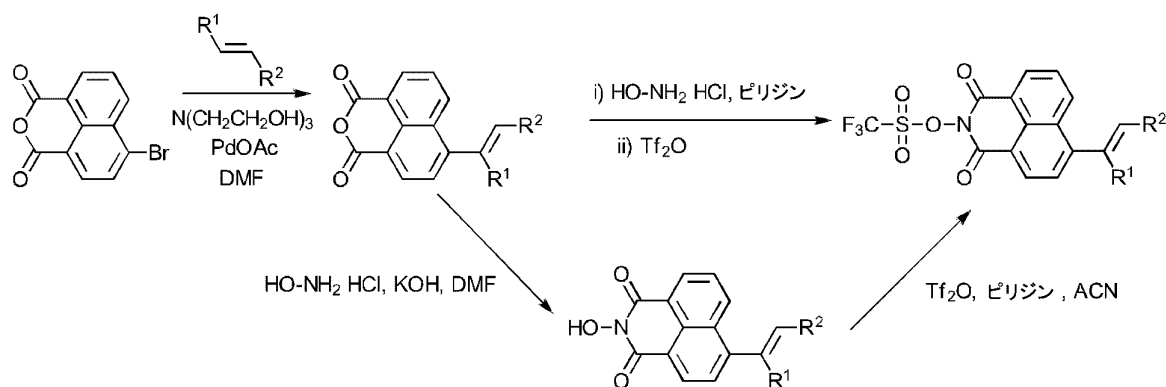
スキーム1に示されるように、4-ブロモ-1, 8-ナフタル酸無水物とアルケンとの間のヘック（Heck）カップリングにより、二重結合基を有するナフタル酸無水物が得られる。アルケンのE-異性体のみが明確さのためにスキームに示されていることに留意されたい。これらの無水物は、2つの異なる手法を介して最終的なN-ヒドロキシナフタルイミドスルホネート誘導体に変換される。二重結合基を含む全てのナフタル酸化合物について、Z-またはE-異性体のうちの1つのみがスキーム1に示される。実際の実験により、二重結合置換について様々な割合でZ-異性体、E-異性体またはZ-異性体とE-異性体の混合物を生成できる。第1の手法は2.2当量のtriflic無水物を使用したワンポット反応を含む。第2の手法はN-ヒドロキシリイミド中間体の単離を可能にし、1.25当量のみでのtriflic無水物が必要とされる。

30

【0068】

【化 3】

スキーム1



10

【0069】

組成物

本開示の組成物は、(i) 式(I) および (II) から選択される少なくとも1つの光酸発生剤；(ii) 酸の存在下で水溶液中の溶解度を変化させることができる少なくとも1つの化合物；(iii) 有機溶媒；および任意に (iv) 添加剤を含む。

【0070】

式(I) および (II) の光酸発生剤を含む本開示による組成物は、様々な用途におけるフォトレジストとしての使用、特に、フラットパネルディスプレイ（この場合、フォトレジストはコーティングされたガラス基板であってもよい、またはインジウムスズ酸化物の層であってもよい）および半導体デバイス（この場合、フォトレジストはシリコンウエハ基板上にコーティングされてもよい）を含む、電子デバイスの製造に適している。式(I) および (II) の光酸発生剤を含む組成物は、官能基の光誘起重合、光誘起架橋、光誘起分解、光誘起脱保護、光誘起色変化もしくは光誘起変換またはそれらの少なくとも2つの任意の組み合わせに適している。200～500 nm、好ましくは300～450 nmの範囲、より好ましくは350～440 nmの範囲、さらにより好ましくは365 nm (i 線)、436 nm (g 線) または405 nm (h 線) の波長を有する電磁放射線による照射を含む、種々の放射線が使用されてもよく、365 nmの波長を有する電磁放射線が特に好ましい。

20

30

【0071】

本開示によるフォトレジスト組成物は、成分(ii) として、現像液溶液中に可溶性であってもよい、または不溶性であってもよい、1つまたは複数のフォトレジストポリマーまたはコポリマーを含む。本開示によるフォトレジスト組成物はポジ型またはネガ型の組成物のためのものであってもよい。ポジ型組成物の場合、成分(ii) の溶解度は、本開示による化合物から放出された酸と反応すると増加する。この場合、酸不安定基を有するフォトレジストポリマーまたはコポリマーは、水性溶液中に不溶性であるが、溶液中に可溶性になるように酸の存在下で触媒的に脱保護される成分(ii) として使用される。ネガ型組成物の場合、成分(ii) の溶解度は、本開示による化合物から放出された酸と反応すると減少する。この場合、フォトレジストポリマーまたはコポリマーは、現像溶液中で可溶性であるが、水性溶液中で不溶性になるように酸の存在下で架橋される成分(ii) として使用される。したがって、フォトレジストポリマーまたはコポリマーは、酸の存在下で現像溶液中での溶解度を変化させることができる。好ましくは、現像溶液は水溶液であり、より好ましくは、それは水性溶液である。

40

【0072】

ポジ型組成物における成分(ii) として使用され得るフォトレジストポリマーの例としては、限定されないが、芳香族ポリマー、例えば酸不安定基で保護されたヒドロキシシチレンのホモポリマーまたはコポリマー；アクリレート、例えばペンダント脂環式基を含

50

有する少なくとも1つの単位を有し、ポリマー骨格および／または脂環式（a c l i c y c l i c）基からつり下がっている酸不安定基を有するポリ（メタ）アクリレート、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィン無水マレイン酸コポリマー、シクロオレフィンビニルエーテルコポリマー、シロキサン；シルセスキオキサン、カルボシラン；ならびに多面体オリゴマーシルセスキオキサン、炭水化物、および他のかご型化合物を含むオリゴマーが挙げられる。前述のポリマーまたはオリゴマーは、必要に応じて、塩基性水溶性基、酸不安定基、極性官能基、およびケイ素含有基により適切に官能化される。

【0073】

本開示のポジ型組成物における成分（i i）として使用され得るコポリマーの例としては、限定されないが、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）-メチルアダマンチルメタクリレート（PHS-MA dMA）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）-2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート（PHS-EA dMA）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）-2-エチル-2-シクロペンチルメタクリレート（PHS-EC pMA）、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）-2-メチル-2-シクロペンチルメタクリレート（PHS-MC pMA）またはPHS-EVEが挙げられる。

【0074】

好ましくは、ポジ型組成物における少なくとも1つの成分（i i）は、ヒドロキシ基の少なくとも一部が保護基によって置換されているポリ（ヒドロキシスチレン）樹脂である。好ましい保護基は、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、tert-アミルオキシカルボニルオキシ基およびアセタール基からなる群から選択される。さらに、「酸解離基含有樹脂」として記載されている欧州特許第1586570 A1号の段落[0068]～[0114]における全てのポリマーおよびコポリマーが成分（i i）として適している。これらの樹脂に関する欧州特許第1586570 A1号の開示は本開示の一部を形成する参照によって本明細書に組み込まれる。

【0075】

好ましいネガ型組成物は、酸に曝露すると、硬化、架橋または固化する材料の混合物を含む。好ましいネガ型組成物は、成分（i i）としてフェノール性ポリマーまたは非芳香族ポリマーなどのポリマーバインダー、添加剤（i v）として架橋成分および成分（i）として本開示による光酸発生剤成分を含む。このようなネガ型フォトレジスト組成物のための適切なポリマーバインダーおよび架橋剤、ならびにそれらの使用は、欧州特許第0164248（A）号および米国特許第5,128,232号に開示されている。成分（i i）として使用するための好ましいフェノール性ポリマーとしては、ノボラックおよびポリ（ビニルフェノール）が挙げられる。ノボラック樹脂はフェノールとアルデヒドの熱可塑性縮合生成物である。ノボラック樹脂を形成するための、アルデヒド、特にホルムアルデヒドと縮合するための適切なフェノールの例としては、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノールおよびチモールが挙げられる。酸触媒縮合反応は約500～100,000ダルトンの様々な分子量であり得る適切なノボラック樹脂の形成を生じる。ポリビニルフェノール樹脂は、カチオン触媒の存在下で、対応するモノマーのブロック重合、エマルジョン重合または溶液重合によって形成され得る熱可塑性ポリマーである。ポリビニルフェノール樹脂の生成に有用なビニルフェノールは、例えば、市販のクマリンまたは置換クマリンの加水分解、続いて、得られたヒドロキシ桂皮酸の脱炭酸によって調製され得る。有用なビニルフェノールはまた、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水によって、または置換もしくは非置換ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応から得られるヒドロキシ桂皮酸の脱炭酸によって調製されてもよい。このようなビニルフェノールから調製された好ましいポリビニルフェノール樹脂は約2,000～約60,000ダルトンの範囲の分子量を有する。成分（i v）として使用するための好ましい架橋剤としては、メラミン、グリコールウリル、ベンゾグアナミン系材料および尿素系材料を含む、アミン系材料が挙げられる。メラミン-ホルムアルデヒドポリマーが、多くの場合、特に適している。このような架橋剤は市販されており、例えば、メラミ

ンポリマー、グリコールウリルポリマー、尿素系ポリマーおよびベンゾグアナミンポリマー、例えば、Cymel（商標）301、303、1170、1171、1172、1123および1125ならびにBeetle（商標）60、65および80という商標名でCyttecによって販売されているものがある。

【0076】

成分（i i i）として、本開示による組成物は少なくとも1つの有機溶媒を含む。有機溶媒は、成分（i i i）および成分（i）を溶解して均一な溶液を生成できる任意の溶媒であってもよく、従来の化学的に増幅される樹脂用の溶媒として使用される公知の材料から選択される1つ以上の溶媒が使用されてもよい。有機溶媒の特定の例としては、ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンおよび2-ヘプタノン、水、多価アルコールおよびその誘導体、例えばエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールまたはモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノアセテートのモノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル、環状エーテル、例えばジオキサン、ならびにエステル、例えば乳酸メチル、乳酸エチル（EL）、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、およびエトキシプロピオン酸エチルが挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で使用されてもよい、または2つ以上の異なる溶媒を含有する混合溶媒として使用されてもよい。特に好ましい有機溶媒（i i i）は、ケトン、エーテルおよびエステルからなる群から選択される。

【0077】

さらに、本開示による組成物はまた、任意に、成分（i）、（i i）および（i i i）とは異なる少なくとも1つの添加剤を含んでもよい。例えば、他の任意選択の添加剤としては、化学線およびコントラスト染料、アンチストリエーション剤（anti-striation agent）、可塑剤、速度向上剤、増感剤、架橋剤、モノマー、ポリマー、バインダー、安定剤、吸収剤、充填剤などが挙げられる。このような任意選択の添加剤は、典型的に、比較的高い濃度、例えばレジストの乾燥成分の全重量の5～80重量%の量であってもよい充填剤、バインダー、ポリマー、モノマーおよび染料を除いてフォトレジスト組成物中に少量の濃度で存在する。

【0078】

本開示によるフォトレジスト組成物に典型的に利用される1つの添加剤は塩基性クエンチャーである。塩基性クエンチャーは、フォトレジスト層の露光されていない（暗）領域であることを意図する領域に到達する迷光によって下層のフォトレジスト層の表面領域において発生した酸を中和する目的のためである。これにより、露光されていない領域における望ましくない脱保護反応を制御することによって、焦点がぼけた領域における焦点深度および露光寛容度の改善が可能となる。結果として、プロファイル、例えば、形成したレジストパターンにおけるネッキングおよびT-トップピングの不規則が最小化または回避され得る。

【0079】

塩基性クエンチャーと、下層のフォトレジスト層の暗領域において発生した酸との間の効果的な相互作用を可能にするために、塩基性クエンチャーは非界面活性剤の種類であるべきである。すなわち、塩基性クエンチャーは、例えば、保護皮膜組成物の他の成分に対する低い表面自由エネルギーに起因して保護被膜層の上面へ移動する種類にすべきではない。このような場合、塩基性クエンチャーは、酸脱保護を防ぐために発生した酸との相互作用のためにフォトレジスト層界面で感知されない。したがって、塩基性クエンチャーは、保護皮膜層を介して均一に分散されるか、界面において傾斜または分離層を形成するかに関わらず、保護被膜層／フォトレジスト層界面に存在する種類であるべきである。このような分離層は、保護皮膜組成物の他の成分に対して高い表面自由エネルギーを有する塩基性クエンチャーの選択によって達成され得る。

【0080】

適切な塩基性クエンチャーとしては、例えば、直鎖アミドおよび環状アミドならびにそれらの誘導体、例えばN, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピバル酸アミド、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-オンおよび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；芳香族アミン、例えばピリジンおよびジ-tert-ブチルピリジン；脂肪族アミン、例えばトリイソプロパノールアミン、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(アザネトリール))テトラエタノールおよび2-(ジブチルアミノ)エタノール、2, 2', 2'''-ニトリロトリエタノール；環式脂肪族アミン、例えば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およびN(2-アセトキシ-エチル)モルホリンが挙げられる。これらの塩基性クエンチャーのうち、1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジンおよびトリイソプロパノールアミンが好ましい。塩基性クエンチャーの含有量は、例えば、下層のフォトレジスト層における光酸発生剤の含有量に依存するが、それは典型的に、保護被膜層組成物の全固形物に基づいて、0.1~5wt%、好ましくは0.5~3wt%、より好ましくは1~3wt%の量で存在する。

10

20

【0081】

別の概念は塩基性部分をPAG分子に結合することである。この場合、クエンチャーは、PAGの一部であり、照射により形成された酸と近接する。これらの化合物は、電磁放射線に対して、特に、200~500nmの範囲の波長を有する電磁放射線に対して、より特には、365nm(i線)の波長を有する電磁放射線に対して高い感度を有し、同時に、添加剤としてクエンチャーを含有する従来技術から公知のフォトレジスト組成物と比較して、より高い解像度でパターン化された構造の製造を可能にする。この概念に従う化合物は例えばD-8、D-14、D-15およびD-20である。

【0082】

本開示のレジストの樹脂バインダー成分は、典型的に、レジストの露光したコーティング層を、アルカリ性水溶液などで現像可能にするのに十分な量で使用される。より特には、樹脂バインダーは好適には、レジストの全固形物の50~約90重量パーセントを含む。光活性成分は、レジストのコーティング層における潜像の生成を可能にするのに十分な量で存在すべきである。より特には、光活性成分は好適には、レジストの全固形物の約1~40重量パーセントの量で存在する。典型的には、より少ない量の光活性成分が化学的に増幅されたレジストに適している。

30

【0083】

好ましい実施形態によれば、本開示による組成物は、

(i) 0.05~15wt%、好ましくは0.1~12.5wt%、最も好ましくは1~10wt%の式(I)または(II)の少なくとも1つの光酸発生剤化合物、

40

(ii) 塩基可溶性または不溶性であってもよい、5~50wt%、好ましくは7.5~45wt%、最も好ましくは10~40wt%の少なくとも1つのフォトレジストポリマーまたはコポリマー、および

(iv) 0~10wt%、好ましくは0.01~7.5wt%、最も好ましくは0.1~5wt%のさらなる添加剤

を含み、組成物の残りは有機溶媒(iii)である。

【0084】

本開示による化合物において、電磁放射線に対する曝露により放出される酸基についてのクエンチャーとして役立つ塩基性官能基は光酸発生剤化合物の一部であるので、クエンチャーとして別の塩基性成分を加える必要はない(従来技術から公知のフォトレジスト組

50

成物においては必要である)。本開示による組成物の好ましい実施形態によれば、この組成物は、好ましくは5wt%未満、より好ましくは1wt%未満、さらにより好ましくは0.1wt%未満、最も好ましくは0wt%の、成分(i)～(iv)とは異なる塩基性化合物、例えば水酸化物、カルボキシレート、アミン、イミンおよびアミドを含む。

【0085】

本開示のフォトレジストは概して、本開示のPAGが、このようなフォトレジストの形成に使用される従来の光活性化合物と置き換えられることを除いて公知の手順に従って調製される。例えば、本開示のレジストは、例えば、2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル；乳酸エチルまたは乳酸メチルなどの乳酸塩(乳酸エチルが好ましい)；プロピオン酸塩、特にプロピオン酸メチルおよびプロピオン酸エチル；酢酸メチルセロソルブなどのセロソルブエステル；トルエンまたはキシレンのような芳香族炭化水素；またはメチルエチルケトン、シクロヘキサノンおよび2-ヘプタノンなどのケトンなどの適切な溶媒中にフォトレジストの成分を溶解することによってコーティング組成物として調製され得る。典型的には、フォトレジストの固形含有量はフォトレジスト組成物の全重量の5～35重量パーセントで変化する。

【0086】

本開示のフォトレジストは公知の手順に従って使用され得る。本開示のフォトレジストは乾燥フィルムとして塗布されてもよいが、それらは、好ましくはコーティング層が接着しなくなるまで、溶媒を除去するために加熱することによって乾燥された、好ましくは液体コーティング組成物として基板に塗布され、フォトマスクを介して活性化放射線に曝露され、任意に、レジストコーティング層の露光領域と露光されていない領域との間の溶解度の差を生じさせるか、または向上させるために露光後ベークされ、次いで、好ましくはアルカリ性現像水溶液で現像されてレリーフ画像を形成する。本開示のレジストが塗布され、適切に処理される基板は、マイクロ電子ウエハなどの、フォトレジストに関するプロセスに使用される任意の基板であってもよい。例えば、基板は、ケイ素、二酸化ケイ素またはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロ電子ウエハであってもよい。ヒ化ガリウム、セラミック、石英または銅基板も利用されてもよい。液晶ディスプレイおよび他のフラットパネルディスプレイ用途に使用される基板、例えば、ガラス基板、インジウムスズ酸化物でコーティングされた基板などもまた、適切に利用されてもよい。液体コーティングレジスト組成物は、スピニング、ディッピングまたはローラーコーティングなどの任意の標準的な手段によって塗布されてもよい。曝露エネルギーは、レジストコーティング層におけるパターン化された画像を生じるように放射線高感度システムの光活性成分を効果的に活性化するのに十分でなければならない。適切な曝露エネルギーは典型的に約1～300mJ/cm²の範囲である。上記で説明したように、好ましい曝露波長は193nmなどのサブ200nmを含む。適切な露光後ベーク温度は、約50℃またはそれ以上、より具体的には約50～140℃である。酸により硬化するネガ型レジストに関して、現像後ベークは、所望の場合、現像により形成したレリーフ画像をさらに硬化するために、数分またはそれ以上の間、約100～150℃の温度で利用されてもよい。現像および任意の現像後硬化の後、現像によって露出した基板表面が、次に、例えば、当該分野において公知の手順に従ってフォトレジストの露出した基板領域を化学エッチングまたはめっきをして選択的に処理されてもよい。適切なエッチャントとしては、フッ化水素酸エッチング液および酸素プラズマエッチングなどのプラズマガスエッチングが挙げられる。

【0087】

複合物

本開示は、基板と、パターン化された構造で基板の上に塗布されるコーティングとを含む複合物を製造する方法であって、

(a) 本開示による組成物の層を基板の表面上に塗布し、有機溶媒(iii)を少なくとも除去する工程と、

(b) 層の選択した領域を電磁放射線に曝露し、それにより電磁放射線に曝露した領域

10

20

30

40

50

において化合物（i）から酸を放出する工程と、

（c）任意に、層を加熱して、酸が放出されている領域における化合物（i i）の水溶液中の溶解度を変化させる工程と、

（d）任意に、層を少なくとも部分的に除去する工程とを含む、方法を提供する。

【0088】

方法の工程（a）において、本開示に係る組成物の層は基板の表面上に塗布され、続いて有機溶媒（i i i）が少なくとも部分的に除去される。

【0089】

基板は、任意の寸法および形状であってもよく、好ましくは、ケイ素、二酸化ケイ素、シリコン・オン・インシュレーター（SOI）、ストレインド・シリコン、ヒ化ガリウム、窒化ケイ素、オキシ窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタル、極薄ゲート酸化物、例えば酸化ハフニウムでコーティングされたものを含むコーティング基板、チタン、タンタル、銅、アルミニウム、タングステン、それらの合金でコーティングされたものを含む金属または金属コーティング基板、およびそれらの組み合わせなどのフォトリソグラフィーに有用なものである。好ましくは、本明細書における基板の表面は、例えば、1つ以上のゲートレベル層を含むパターン化される限界寸法層、または半導体製造のための基板上の他の限界寸法層を含む。そのような基板は、好ましくは、例えば、20 cm、30 cmもしくはそれ以上の直径などの寸法、またはウエハ製造に有用な他の寸法を有する円形ウエハとして形成される、ケイ素、SOI、ストレインド・シリコン、および他のそのような基板材料を含んでもよい。

【0090】

基板上への本開示による組成物の塗布は、スピニングコーティング、カーテンコーティング、噴霧コーティング、浸漬コーティング、ドクターブレードなどを含む任意の適切な方法によって達成されてもよい。フォトレジストの層の塗布は、好ましくは、フォトレジストがスピニングウエハに分配されるコーティングトラックを使用してフォトレジストをスピニングコーティングすることによって達成される。スピニングコーティングプロセスの間、ウエハは、最大4,000 rpm、好ましくは約500～3,000 rpm、より好ましくは1,000～2,500 rpmの速度で回転され得る。コーティングされたウエハは有機溶媒（i i i）を除去するために回転され、フィルムから残留溶媒および自由体積を除去するためにホットプレートでバークされて、それを均一な濃さにする。

【0091】

方法の工程（b）において、層の選択した領域を電磁放射線に曝露し、それにより電磁放射線に曝露した領域において化合物（i）から酸を放出する。上記のように、365 nm（i線）、436 nm（g線）または405 nm（h線）の波長を有する電磁放射線による曝露を含む、種々の曝露放射線が使用されてもよく、365 nmの波長を有する電磁放射線が特に好ましい。

【0092】

このようなパターン様式（pattern-wise）曝露は、フィルムがパターンマスクを通して照射され、それによってパターン様式が曝露される、ステッパーなどの曝露手段を使用して実施されてもよい。この方法は好ましくは、極紫外線（EUV）またはe-ビーム放射を含む高分解能を可能にする波長において活性化放射線を生成する高度な曝露手段を使用する。活性化放射線を使用する曝露は、曝露領域におけるフォトレジスト層に含まれる本開示による成分を分解し、酸および分解副産物を生成し、次いで酸がポリマー化合物（i i）の化学変化をもたらす（酸感受性基を脱ブロック化して塩基可溶性基を生成するか、または曝露領域で架橋反応を触媒する）ことが理解されるであろう。このような曝露手段の解像度は30 nm未満であってもよい。あるいは、照射は配合物の表面を横切って移動する電磁放射線ビームを使用して実施されてもよく、それにより照射領域はビームの移動によって選択される。

【0093】

方法の工程（c）において、任意に、層を加熱して、酸が放出されている領域における化合物（i i）の水溶液中の溶解度を変化させることができる。このいわゆる「露光後ベーク」において、コーティング層の露光領域と露光していない領域との溶解度の差が生じるか、または向上される。典型的には、露光後ベーク条件は、約50℃以上の温度、より具体的には10秒～30分間、好ましくは30～200秒間、約50℃～約160℃の範囲の温度を含む。本開示による方法の特定の実施形態によれば、方法の工程（b）の後および（d）の前に熱処理は実施されない。

【0094】

方法の工程（d）において、任意に、層は、水溶液、好ましくは塩基性水溶液で少なくとも部分的に除去される。これは、露光されたフォトレジスト層を、（フォトレジストがポジ型である場合）フィルムの露光された部分を選択的に除去することができるか、または（フォトレジストがネガ型である場合）フィルムの露光されていない部分を除去することができる適切な現像液で処理することによって達成され得る。好ましくは、フォトレジストは酸感受性（脱保護可能）基を有するポリマーに基づいてポジ型であり、現像液は好ましくは金属イオンを含まないテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液である。

【0095】

本開示に従って作製された複合物は、基板と、パターン化された構造で基板の表面上に塗布されるコーティングとを含み、コーティングは本開示による化合物を含むことを特徴とする。

【0096】

官能基の光誘起重合、光誘起架橋、光誘起分解および光誘起変換のための式（i）および（I I）の光酸発生剤化合物の使用もまた、本開示の範囲内である。本開示による化合物は、保護コーティング、スマートカード、3Dラピッドプロトタイピングもしくは添加剤製造、犠牲コーティング、接着剤、反射防止コーティング、ホログラム、ガルバノおよびメッキマスク、イオン注入マスク、エッチレジスト、化学増幅レジスト、光感受性用途、PCB（プリント回路基板）パターンニング、MEMS製造、フラットパネルディスプレイ上のTF T層パターンニング、フレキシブルディスプレイ上のTF T層パターンニング、LCD用のカラーフィルタもしくはブラックマトリクスにおけるディスプレイ用のピクセルパターンニング、またはパッケージングプロセスにおける半導体パターンニング、ならびに半導体製造保護コーティング、スマートカード、3Dラピッドプロトタイピングもしくは添加剤製造、犠牲コーティング、接着剤、反射防止コーティング、ホログラム、ガルバノおよびメッキマスク、イオン注入マスク、エッチレジスト、化学増幅レジスト、光感受性用途またはカラーフィルタにおけるTSV関連パターンニングにおける使用に特に適している。

【0097】

以下の実施例は、上記の開示を例示することを意図しており、その範囲を狭めると解釈されるべきではない。当業者は、実施例が本開示を実施することができる他の多くの方法を示唆していることを容易に認識するであろう。本発明の範囲内にとどまりながら、多くの変形および修飾を行うことができることを理解されたい。

【実施例】

【0098】

実施例1：性能

光反応性

フォトレジスト組成物は、典型的に、PAG、ポリマー、添加剤および溶媒を含む。フォトレジスト組成物の性能は主にPAGおよびポリマー成分の特性に依存する。高性能フォトレジスト組成物を配合するために、より多くの感光性PAGが典型的に選択される。PAGの感光性は、典型的に、発生した酸の強度およびPAGの光反応性に直接関連する。同じ潜伏性の酸を生成する一連のPAGについて、それらの感光性はそれらの光反応性のみに関連する。したがって、PAGの感光性を評価することは、その光反応性を研究することによって達成することができる。光反応性が高いほど感光度は高くなる。光反応性

は、（所望の酸を生成しない副反応を避けるために）低露光強度下でのその希釈溶液中の P A G の光分解によって調べることができる。照射時の P A G の濃度の変化は、最大吸収波長における P A G の吸光度を測定することによって決定することができる。

【0099】

P A G の光分解は、室温にて空気中のアセトニトリル中で実施した。618 nm にて最大吸収を有する、酸指示色素であるテトラブロモフェノールブルー（T B P B N a）のナトリウム塩を A l d r i c h（指示薬グレード）から購入し、受け取ったまま使用した。365 nm にて C o l e - P a r m e r U V 15 W ベンチランプ（E W - 97605 - 50）を使用して P A G 溶液（ 3×10^{-5} M）の照射を行った。光強度は、E I T I n c 製の U V P o w e r P u c k I I 放射計を使用して測定した。U V - V i s 10
スペクトルは、T h e r m o S c i e n t i f i c E v o l u t i o n 201 U V - 可視分光光度計で測定した。

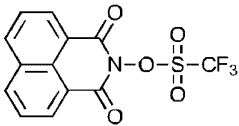
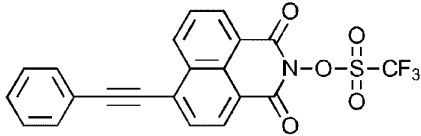
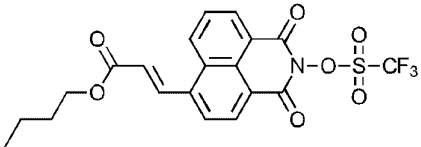
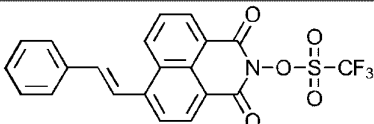
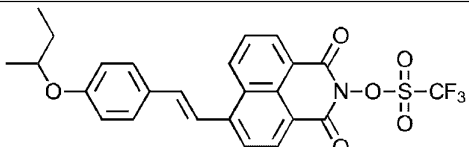
【0100】

N I T、比較化合物 A、D - 1 および D - 2 の光分解をアセトニトリル中で試験した。照射時の D - 2 の U V - V i s スペクトル変化を図 1 に示す。397 nm における吸収帯は照射により徐々に減少し、エネルギーの曝露線量の増加に伴う光反応の進行を示している。光反応が一次であると仮定して、エネルギーの曝露線量による吸光度の変化の自然対数のプロットにより、D - 2 の光反応定数（すなわち線形傾向線の傾き）を与える（図 2）。他の化合物の光反応定数を同じ照射条件下で同様に決定した。A、D - 1 および D - 20
2 の定数を、1 に正規化した N I T の定数と比較すると、相対的光反応性が得られる（表 7）。本開示による P A G（例えば D - 2）についての光反応性は N I T の光反応性より約 8 倍高く、比較化合物 A の光反応性より約 3 倍高い。照射時の酸の形成を、618 nm における酸指示薬である T B P B N a のスペクトル変化を観察することによって確認した。

【0101】

【表 7】

表 7: 溶解度および光反応性の比較

PAG	PGMEA*中の溶解度 (w/w%)	365 nmにおける相対的光反応性	溶解度×光反応性
 NIT**	1.7%	1.0	1.7%
 WO 2014/073409 A1からの比較化合物 A	1.0%	2.5	2.5%
 D-1	6.9%	1.8	12.4%
 D-2	1.6%	8.2	13.1%
 D-10	4.3%	8.7	37.4%

* = プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

** = N-ヒドロキシナフタルイミドトリフラート (NIT)

【0102】

レジスト評価

本開示の化合物 D-1 を含むフォトリソレジスト組成物を以下のこの一般的手順に従って調製した：50 g の PHS-EVE ポリマー溶液（PGMEA 中の約 30 wt % のポリマー含量；EVE でブロックされた OH 基の約 35 %、 $M_w = 32,000$ 、 $M_w/M_n = 1.88$ ）および 50 g の PGMEA を予め混合する。この混合物に 1.3 mmol の PAG を加え、0.0263 g（20 mol % の PAG）のトリエチルアミンをクエンチャーとして使用した。固体が完全に溶解するまで混合物を攪拌した。次いで、組成物を、フォトリソグラフィーによる後のパターン研究のために暗所に保存した。

【0103】

パターン化された構造の調製

上記組成物を使用して、以下のこの一般的手順によって、フォトリソグラフィーによってパターン化された構造を調製した。組成物をスピコート（1500rpm、40秒、ACE-200モデル）によるHMDS前処理により裸のシリコンウエハ（直径4インチ）上にコーティングした。コーティングを、120℃で1.5分間、ホットプレート（Wise Therm HP-30D）上でソフトベークした後、Jesung JSM-4Sを使用してLEDランプから10μmのフォトマスクを用いて40mJ/cm²のi線照射で曝露した。放射線に曝露された領域におけるコーティングを除去して、ウエハを2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液中に1分間浸漬することによってパターン化された構造を生成した。組成物についての得られたパターン化された構造（図3）を高分解能電子顕微鏡によって注意深く分析して、実際のCDパターンサイズを得た。これは、本発明による化合物が良好なPAGとして作用することを示す。

10

【0104】

UV-Visスペクトル

図4に示されるように、本開示のPAG化合物は、有機溶媒中での優れた溶解度および水銀ランプのi線において強力な吸収作用を有する。化合物D-1、D-2およびD-4はそれぞれ、363nm、397nmおよび415nmにて強力な吸収帯を示す。水銀ランプのi線におけるそれらの吸光度は、例えば、性能についての従来技術の市販のPAGベンチマークである、NITの吸光度よりはるかに大きい。化合物D-4は大きなg線吸光度を示す。したがって、本開示の化合物は、従来技術と比べてフォトリソグラフィーにおいてPAGとして、より高いi線およびg線感度ならびにより良い性能を示す。

20

【0105】

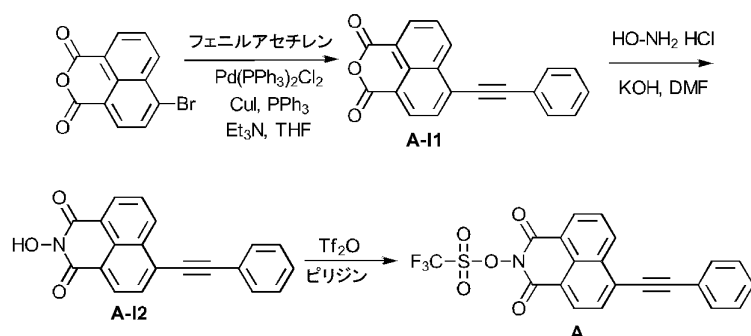
PAG化合物の調製

実施例2、3、4および5は、本開示によるスルホン酸誘導体の合成の例を記載している。

【0106】

実施例2：比較化合物Aの合成

【化4】



30

40

【0107】

無水中間体A-I1を、十分に確立されたフェニルアセチレンを用いたSonogashiraカップリングに従って75%の収率で合成した。A-I1をさらに精製せずに後の反応において使用したことに留意されたい。

【0108】

1Lのフラスコに、A-I1（81g、271.5mmol）、250mLのDMF、およびH₂NOH·HCl（18.4g、285.1mmol）を入れた。スラリー混合物に48%のKOH溶液（16.0g、285.1mmol）を滴下して加え、添加の間、温度を25℃以下に維持した。添加後、反応混合物を室温にて4時間攪拌した。250mLのDI水を加えた。混合物を室温にて2時間攪拌した。濾過およびDI水による洗浄

50

により、黄色の固体を得た。固体を真空下で一晩 60℃にて乾燥させて、80g（収率：94%）のヒドロキシイミド A-I 2 を得た。A-I 2 をさらに精製せずに後の反応において使用したことに留意されたい。Mp：194～199℃。

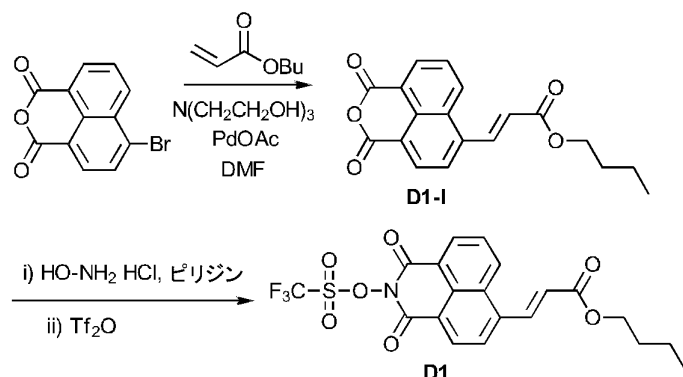
【0109】

500mL のフラスコに、A-I 2（55g、175.5mmol）、アセトニトリル（200mL）およびピリジン（23.6g、298.4mmol）を入れた。混合物を 0℃に冷却し、次いで添加の間、triflic 無水物（74.3g、263.3mmol）を 5℃未満で滴下して加えた。添加後、反応混合物を室温に加温し、室温にて一晩攪拌した。混合物を 30 分間加熱還流し、室温に冷却した。200mL の DI 水を混合物に加え、室温にて 10 分間攪拌した。濾過により、黄色の固体を得、それを 1L の CH₂Cl₂ に溶解し、溶液をシリカゲルのショートパッドに通した。溶液を、100g の CH₂Cl₂ が残るまでロータリーエバポレーターに供した。濾過により、黄色の固体を得、それを真空下で 50℃にて一晩乾燥させて、46g（収率：59%）の A を得た。Mp：193～195℃。¹H NMR（300MHz, DMSO）δ：8.94（d, 1H），8.70（d, 1H），8.63（d, 1H），8.18（d, 1H），8.10（dd, 1H）7.82（m, 2H），7.52（m, 3H）。

【0110】

実施例 3：化合物 D1 の合成

【化 5】



【0111】

1L のフラスコに、4-ブromo-1,8-ナフタル酸無水物（150g、0.541mol）、アクリル酸ブチル（butyl acrylate）（83.3g、0.65mol）、トリエタノールアミン（164.4g、1.624mol）、Pd（OAc）₂（1.22g、0.00541mol）および 165g の DMF を入れた。混合物を 100～105℃に加熱し、窒素下で 22 時間攪拌した。混合物を室温までゆっくり冷却した。1L の DI 水を加えた。濾過により、暗褐色の固体を得、それを CAN から再結晶して、淡黄色の結晶として 77g（収率：44%）の D1-I を得た。D1-I をさらに精製せずに後の反応に使用したことに留意されたい。Mp：149～150℃。

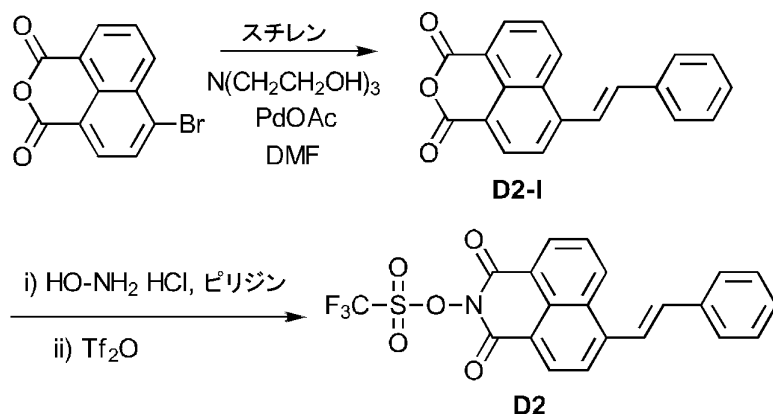
【0112】

1L のフラスコに、D1-I（77g、0.2374mol）、H₂NOH·HCl（16.08g、0.249mol）、およびピリジン（187.8g、2.374mol）を入れた。混合物を 4 時間加熱還流した。TLC モニタリングにより、反応が D1-I を消失させたことが示された。反応混合物を、氷塩浴を使用して -6℃に冷却した。この混合物に triflic 無水物（147.2g、0.5223mol）を滴下して加え、添加の間、温度を 10℃未満に維持した。添加を 1.5 時間で完了した。2L の DI 水を加え、得られた混合物を室温にて 1 時間攪拌した。濾過により、110g の黄色の固体を得た。200g の ACN および 200g の MeOH から再結晶により、淡黄色の粉末として 84g（収率：75%）の化合物 D1 を得た。Mp：151～152℃。

【0113】

実施例 4：化合物 D 2 の合成

【化 6】



10

【0114】

無水中間体 D 2 - I を、アクリル酸ブチルをスチレンに置き換えて D 1 - I と同じ手順に従って 86% の収率で同様に合成した。D 2 - I を、さらに精製せずに後の反応に使用したことに留意されたい。Mp : 224 - 226 °C。

【0115】

1 L のフラスコに、D 2 - I (69 g、0.230 mol)、H₂NOH・HCl (15.6 g、0.241 mol) およびピリジン (181.7 g、2.30 mol) を入れた。混合物を 4 時間加熱還流した。TLC モニタリングにより、反応が D 2 - I を消失させたことが示された。反応混合物を、氷塩浴を使用して 0 °C に冷却した。この混合物に triflic 無水物 (142.5 g、0.506 mol) を滴下して加え、添加の間、温度を 10 °C 未満に維持した。添加を 2.5 時間で完了した。2 L の DI 水を加え、得られた混合物を室温にて 1 時間攪拌した。濾過により、83 g の黄色の固体を得た。1000 g の CH₂Cl₂ および 1000 g の MeOH から再結晶により、黄色の粉末として 65 g (収率 : 63%) の化合物 D 2 を得た。Mp : 182 - 184 °C。¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ : 9.11 (d, 1H), 8.65 (d, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.31 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 7.99 (dd, 1H), 7.85 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 7.45 (m, 3H)。

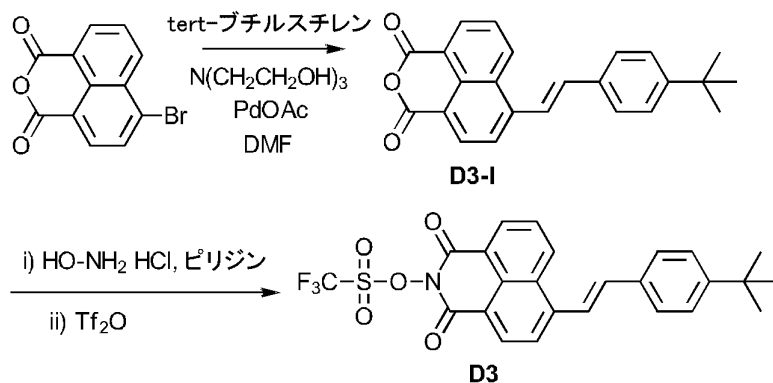
20

30

【0116】

実施例 5：化合物 D 3 の合成

【化 7】



40

無水中間体 D 3 - I を、スチレンを tert-ブチルスチレンに置き換えて D 2 - I と同じ手順に従って 76% の収率で同様に合成した。D 3 - I を、さらに精製せずに後の反応に使用したことに留意されたい。Mp : 289 - 292 °C。

【0117】

1 L のフラスコに、D 3 - I (4.5 g、0.0129 mol)、H₂NOH・HCl

50

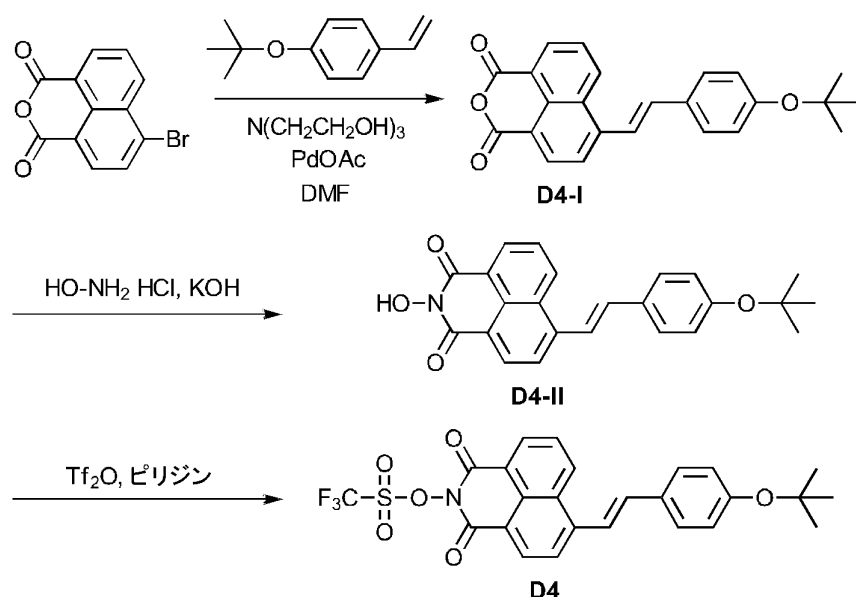
(0.874 g、0.0135 mol) およびピリジン (10.43 g、0.132 mol) を入れた。混合物を4時間加熱還流した。TLCモニタリングにより、反応がD3-Iを消失させたことが示された。反応混合物を、氷塩浴を使用して0℃に冷却した。この混合物にtriflic無水物 (8.18 g、0.0290 mol) を滴下して加え、添加の間、温度を10℃未満に維持した。添加を25分で完了した。50 mLのDI水を加え、得られた混合物を室温にて20分間攪拌した。濾過により、6.3 gの黄色の固体を得た。50 gのACNから再結晶により、黄色の粉末として5.3 g (収率：80%) の化合物D3を得た。Mp：227–229℃。¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ：9.15 (d, 1H), 8.69 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.01 (dd, 1H), 7.82 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 6.99 (d, 2H), 1.29 (s, 9H)。

10

【0118】

実施例6：化合物D4の合成

【化8】



20

30

【0119】

無水中間体D4-Iを、スチレンを4-(tert-butoxy)スチレンに置き換えてD2-Iと同じ手順に従って81%の収率で同様に合成した。D4-Iを、さらに精製せずに後の反応に使用したことに留意されたい。

【0120】

250 mLのフラスコに、D4-I (11.0 g、0.0295 mol)、H₂NOH·HCl (2.095 g、0.0325 mol) および35 gのDMFを入れた。スラリー混合物を、氷塩浴を使用して4℃に冷却した。このスラリーに4分で50%のKOH溶液 (1.82 g、0.0325 mol) を滴下して加えた。冷浴を除去した後、溶液を室温にて一晩攪拌した。50 mLのDI水を加え、混合物を1時間攪拌した。濾過し、60℃にて高真空下で一晩乾燥させて、黄色の固体として11 g (収率：96%) のD4-Iを得た。

40

【0121】

250 mLのフラスコに、D4-II (11.0 g、0.0284 mol)、44 mLのACNおよびピリジン (3.59 g、0.0454 mol) を入れた。スラリー混合物を、氷水浴を使用して0℃に冷却した。このスラリーにtriflic無水物 (10.01 g、0.0355 mol) を滴下して加えた。添加速度を制御して、溶液温度を10℃未満に維持した。添加後、混合物を室温にて4時間攪拌した。次いで100 gのDI水を加えて反応をクエンチした。濾過により、橙色の固体を得、それを500 mLのCH₂Cl₂に溶解した。溶液をシリカゲルのパッドに通した。溶媒の除去により、橙色の固体と

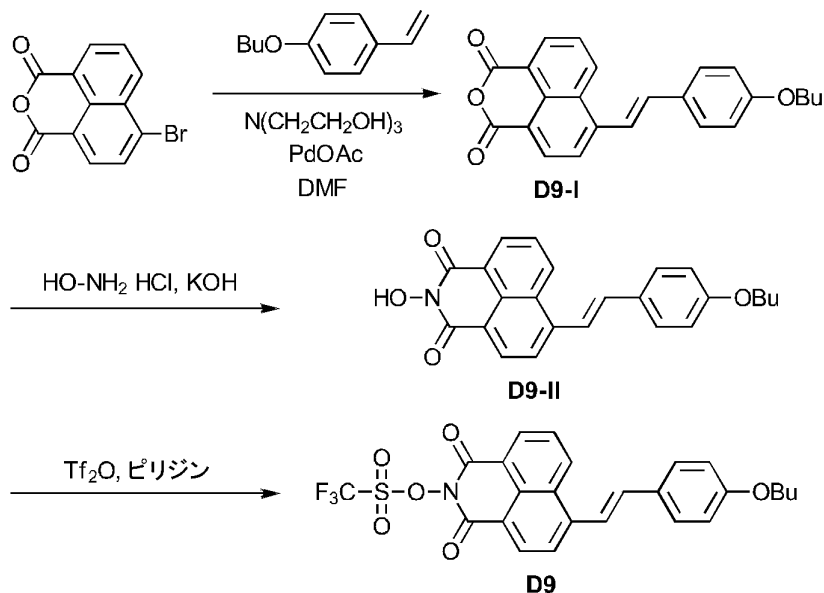
50

して11.9 g (収率: 81%) のD4を得た。Mp: 160°C (dec.)。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.60 (dd, 2H), 8.52 (d, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.48 (d, 2H), 7.28 (d, 1H), 6.98 (d, 2H), 1.32 (s, 9H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 159.1, 158.9, 157.0, 143.9, 136.6, 132.8, 132.7, 132.0, 131.1, 129.8, 128.1, 127.0, 124.2, 124.0, 121.9, 121.3, 119.6, 116.5, 79.3, 28.9。

【0122】

実施例7: 化合物D9の合成

【化9】



無水中間体D9-Iを、スチレンを4-(1-ブトキシ)スチレンに置き換えてD2-Iと同じ手順に従って84%の収率で同様に合成した。D9-Iを、さらに精製せずに後の反応に使用したことに留意されたい。

【0123】

250 mLのフラスコに、D9-I (12.0 g、0.0322 mol)、 $H_2NOH \cdot HCl$ (2.286 g、0.0354 mol) および40 gのDMFを入れた。スラリー混合物を、氷塩浴を使用して4°Cに冷却した。このスラリーに4分で50%のKOH溶液 (1.989 g、0.0354 mol) を滴下して加えた。冷浴を除去した後、溶液を室温にて一晩攪拌した。50 mLのDI水を加え、混合物を1時間攪拌した。濾過し、60°Cにて高真空中で一晩乾燥させて、黄色の固体として12.1 g (収率: 97%) のD9-IIを得た。

【0124】

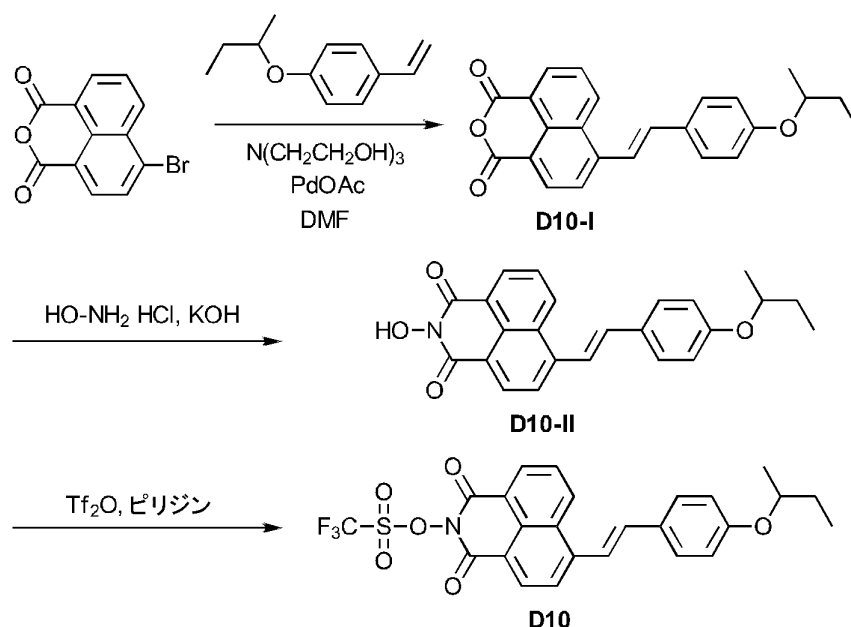
250 mLのフラスコに、D9-II (5.0 g、0.0129 mol)、20 mLのACNおよびピリジン (1.63 g、0.0206 mol) を入れた。スラリー混合物を、氷水浴を使用して0°Cに冷却した。このスラリーにtriflic無水物 (4.55 g、0.0161 mol) を滴下して加えた。添加速度を制御して、溶液温度を10°C未満に維持した。添加後、混合物を室温にて4時間攪拌した。次いで50 gのDI水を加えて反応をクエンチした。濾過により、橙色の固体を得、それを100 gの CH_2Cl_2 に溶解した。溶液をシリカゲルのパッドに通した。溶媒の除去により、橙色の固体として5.5 g (収率: 82%) のD9を得た。Mp: 171–2°C。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.62 (dd, 2H), 8.52 (d, 1H), 7.94 (d, 1H), 7.80 (dd, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.48 (d, 2H),

7. 24 (d, 1H), 6. 88 (d, 2H), 3. 98 (t, 2H), 1. 78 (五重項, 2H), 1. 45 (六重項, 2H), 0. 92 (t, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ : 160. 3, 159. 2, 158. 9, 144. 1, 136. 6, 132. 79, 132. 75, 132. 0, 129. 8, 128. 8, 128. 7, 128. 2, 126. 9, 123. 8, 121. 9, 120. 1, 115. 0, 67. 9, 31. 3, 19. 3, 13. 9.

【0125】

実施例8：化合物D10の合成

【化10】



無水中間体D10-Iを、スチレンを4-(2-ブトキシ)スチレンに置き換えてD2-Iと同じ手順に従って82%の収率で同様に合成した。D10-Iを、さらに精製せずに後の反応に使用したことに留意されたい。

【0126】

1 Lのフラスコに、D10-I (30. 0 g、0. 0806 mol)、 $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ (5. 715 g、0. 0886 mol) および120 gのDMFを入れた。スラリー混合物を、氷塩浴を使用して4℃に冷却した。このスラリーに5分で50%のKOH溶液 (4. 97 g、0. 0886 mol) を滴下して加えた。冷浴を除去した後、溶液を室温にて一晩攪拌した。50 mLのDI水を加え、混合物を1時間攪拌した。濾過し、60℃にて高真空下で一晩乾燥させて、黄色の固体として31. 2 g (収率：100%) のD10-I Iを得た。

【0127】

1 Lのフラスコに、D10-I I (31. 2 g、0. 0805 mol)、120 gのACNおよびピリジン (10. 2 g、0. 129 mol) を入れた。スラリー混合物を、氷水浴を使用して0℃に冷却した。このスラリーにtriflic無水物 (28. 4 g、0. 101 mol) を滴下して加えた。添加速度を制御して、溶液温度を10℃未満に維持した。添加後、混合物を室温にて4時間攪拌した。次いで50 gのDI水を加えて反応をクエンチした。濾過により、橙色の固体を得、それを670 gの CH_2Cl_2 に溶解した。溶液をシリカゲルのパッドに通した。溶媒の除去により、橙色の固体として29. 5 g (収率：70%) のD10を得た。Mp：146-7℃。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 8. 52 (dd, 2H), 8. 42 (d, 1H), 7. 82 (d, 1H), 7. 65 (t, 1H), 7. 55 (d, 1H), 7. 42 (d, 2H), 7. 20 (d, 1H), 6. 85 (d, 2H), 4. 28 (m, 1H), 1. 65 (m, 2H), 1. 24 (d, 3H), 0. 92 (t, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3)

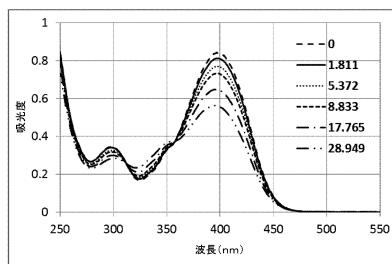
δ : 159.5, 159.1, 158.8, 144.0, 136.6, 132.7, 132.6, 131.9, 129.7, 128.9, 128.6, 128.0, 126.8, 123.6, 121.8, 120.8, 119.8, 119.2, 116.2, 75.2, 29.2, 19.2, 9.7。

【0128】

特定の実施形態および実施例を参照して上記に例示し、記載したが、それにも関わらず本開示は示した詳細な説明に限定されることを意図していない。むしろ、様々な修飾が特許請求の範囲の等価物の範囲内で、かつ本開示の趣旨から逸脱せずに詳細になされてもよい。例えば、この文書に列挙されている広範な全ての範囲は、その広範な範囲内のそれらの全ての狭い範囲内も含むことは明確に意図される。さらに、1つの実施形態の特徴は別の実施形態に組み込まれてもよい。

10

【図1】



【図3】



【図2】

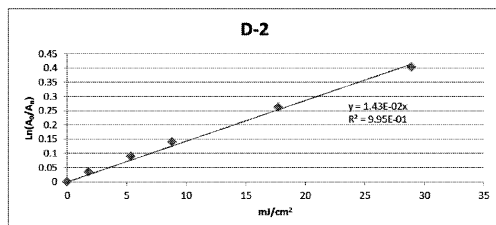
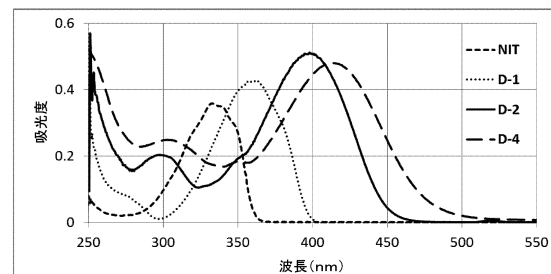


FIG. 2

【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 カンポ ダリン
アメリカ合衆国 オハイオ州 45424 フーバー ハイツ マーラー ドライブ 4411
- (72)発明者 シャーマ ラム ビー.
アメリカ合衆国 オハイオ州 45458 センタービル ストーンミード ウェイ 9951
- (72)発明者 クンツ マルティン
ドイツ国 76337 ヴァルトブロン シュレンウェグ 14

審査官 神谷 昌克

- (56)参考文献 国際公開第2014/073409 (WO, A1)
国際公開第2015/001804 (WO, A1)
国際公開第2014/084269 (WO, A1)
国際公開第2011/087011 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D
G03F
CAplus/REGISTRY (STN)