

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4725739号  
(P4725739)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>GO3F</b>	<b>7/039</b> (2006.01)	GO3F	7/039 601
<b>CO8F</b>	<b>20/12</b> (2006.01)	CO8F	20/12
<b>HO1L</b>	<b>21/027</b> (2006.01)	HO1L	21/30 502R
<b>CO8F</b>	<b>2/38</b> (2006.01)	CO8F	2/38
<b>CO8F</b>	<b>4/40</b> (2006.01)	CO8F	4/40

請求項の数 21 (全 65 頁)

(21) 出願番号	特願2006-517641 (P2006-517641)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(86) (22) 出願日	平成16年6月25日 (2004.6.25)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(65) 公表番号	特表2007-526496 (P2007-526496A)	(74) 代理人	100062409 弁理士 安村 高明
(43) 公表日	平成19年9月13日 (2007.9.13)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/020351	(72) 発明者	ベノアット, デイディエル アメリカ合衆国 カリフォルニア 951 23, サン ホセ, レイク マクルー ア ドライブ 856
(87) 国際公開番号	W02005/003198		
(87) 国際公開日	平成17年1月13日 (2005.1.13)		
審査請求日	平成19年5月8日 (2007.5.8)		
(31) 優先権主張番号	60/483, 310		
(32) 優先日	平成15年6月26日 (2003.6.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジストポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

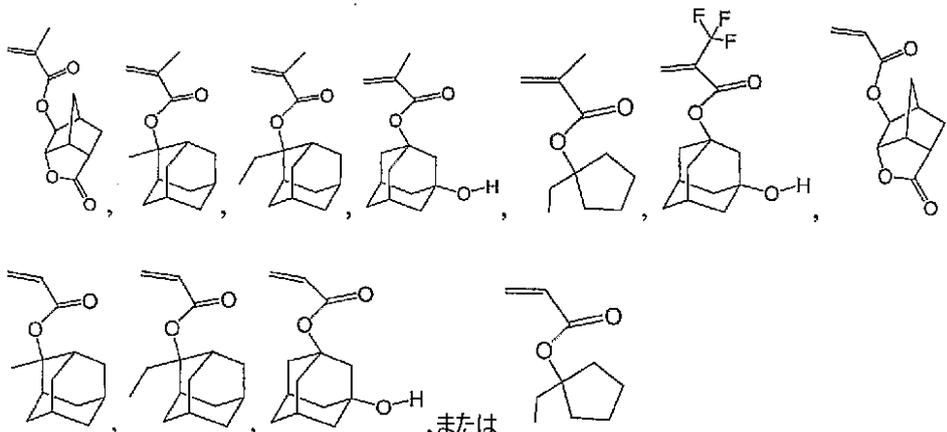
【請求項1】

光酸発生剤と、式

[ A ]<sub>x</sub> [ B ]<sub>y</sub> [ C ]<sub>z</sub>

(式中、A、BおよびCはそれぞれ個別に

【化1】



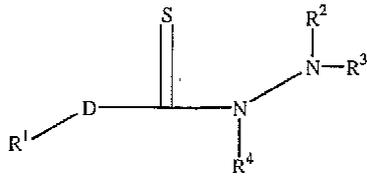
の1つであり、A、BおよびCはそれぞれ異なり、

式中、x、yおよびzがそれぞれ個別に5~90である)を含むポリマー樹脂を含むフ

フォトレジスト組成物であって、

該ポリマーが式：

【化 2】



( R<sup>1</sup> は、付加断片化反応においてそのフリーラジカル形として放出可能ないずれかの基であり；

R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ならびにその組合せから成る群より選択され、場合により R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は共に二重結合、場合により置換されたアルケニル部分を形成し；

R<sup>4</sup> は、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ならびにその組合せから成る群より選択され；そして場合により R<sup>4</sup> は R<sup>2</sup> および / または R<sup>3</sup> と結合して環構造を形成し、該環が 3 ~ 50 個の非水素原子を有し；

D は硫黄、セレン、またはテルルのいずれかである )  
を有する連鎖移動剤 ( C T A ) の存在下でリビングフリーラジカル工程 ( L F R P ) によって調製され、ここで、

該ポリマーの、0.1%のトリフルオロ酢酸を含有する N, N - ジメチルホルムアミドを溶出液として使用する高速 G P C システムを用いて測定した多分散性指数が 1.2 ~ 1.4 である、

フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーの M<sub>w</sub> が 3,000 ~ 20,000 である、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

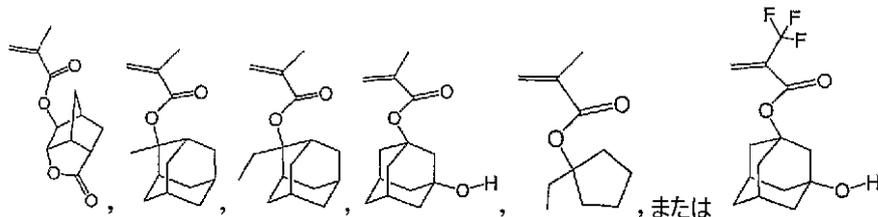
【請求項 3】

前記ポリマーの M<sub>w</sub> が 3,000 ~ 10,000 である、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

A、B および C はそれぞれ個別に

【化 3】



の 1 つである；

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】

A、B および C はそれぞれ個別に

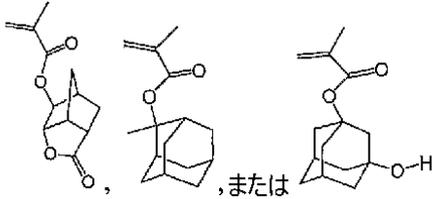
10

20

30

40

## 【化4】



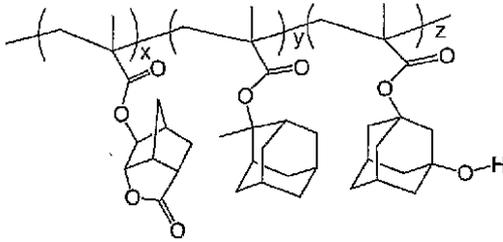
の1つである；

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6】

前記式が

## 【化5】



である、請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項7】

前記ポリマーの $M_w$ が3,000～10,000である、請求項6に記載のフォトレジスト組成物。

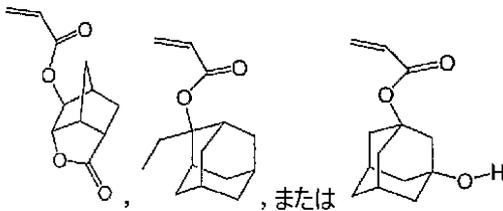
## 【請求項8】

前記ポリマーの多分散性指数が1.3である、請求項6に記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項9】

A、BおよびCはそれぞれ個別に

## 【化6】



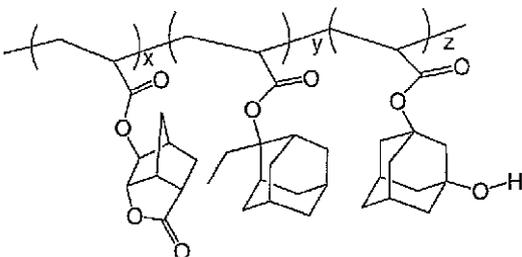
の1つである；

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10】

前記式が

## 【化7】



である、請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項11】

前記ポリマーの $M_w$ が3,000～12,000である、請求項10に記載のフォトレジ

10

20

30

40

50

スト組成物。

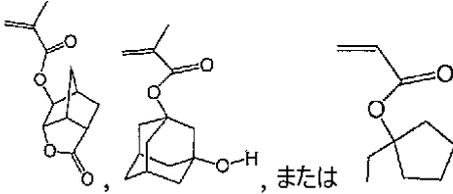
【請求項 1 2】

光酸発生剤と、式

$[A]_x [B]_y [C]_z$

(式中、A、BおよびCはそれぞれ個別に

【化 8】



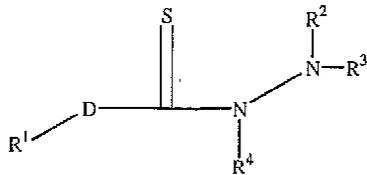
10

の1つであり、A、BおよびCはそれぞれ異なり、

式中、x、yおよびzがそれぞれ個別に5～90である)を含むポリマー樹脂を含むフォトレジスト組成物であって、

該ポリマーが式：

【化 2 A】



20

(R<sup>1</sup>は、付加断片化反応においてそのフリーラジカル形として放出可能ないずれかの基であり；

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ならびにその組合せから成る群より選択され、場合によりR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は共に二重結合、場合により置換されたアルケニル部分を形成し；

R<sup>4</sup>は、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ならびにその組合せから成る群より選択され；そして場合によりR<sup>4</sup>はR<sup>2</sup>および/またはR<sup>3</sup>と結合して環構造を形成し、該環が3～50個の非水素原子を有し；

30

Dは硫黄、セレン、またはテルルのいずれかである)

を有する連鎖移動剤(CTA)の存在下でリビングフリーラジカル工程(LFRP)によって調製される、

フォトレジスト組成物。

【請求項 1 3】

前記ポリマーの多分散性指数が1.7未満である、請求項12に記載のフォトレジスト組成物。

40

【請求項 1 4】

前記ポリマーの多分散性指数が1.2～1.4である、請求項12に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 5】

前記ポリマーのM<sub>w</sub>が3,000～20,000である、請求項12に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 6】

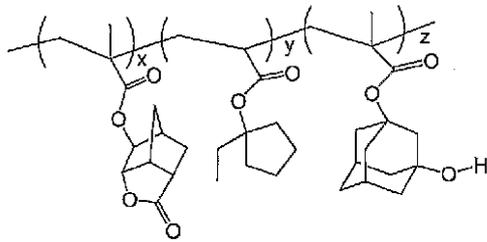
前記ポリマーのM<sub>w</sub>が3,000～10,000である、請求項12に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 7】

50

前記式が

【化 9】



である、請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のフォトレジスト組成物。

10

【請求項 1 8】

前記ポリマーの  $M_w$  が 3,000 ~ 12,000 である、請求項 1 7 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 9】

前記ポリマーの多分散性指数が 1.1 ~ 1.2 である、請求項 1 7 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 2 0】

前記ポリマーの末端位置がチオカルボニルチオ部分を含む、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 2 1】

20

前記ポリマーの末端位置が式

【化 1 0】



(式中、 $R'$  は CN または COOMe である) を有する終端基を含む、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。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

30

(発明の背景)

集積回路デバイスの製造によって代表されるマイクロファブリケーションの分野において、 $0.20\ \mu\text{m}$  以下の線幅を用いたマイクロファブリケーションを可能にするリソグラフィ技術は、集積度を向上させるために要求されている。

【0002】

従来のリソグラフィ工程は、i 線放射などの近紫外線を利用する。しかしながら、近紫外線を用いてサブクォーターミクロンの線幅を用いたマイクロファブリケーションを実施することは非常に困難である。

【0003】

したがって、 $0.20\ \mu\text{m}$  以下の線幅を用いたマイクロファブリケーションを可能にするために、より短い波長を用いた放射の利用が研究されている。水銀ランプの輝線スペクトルおよびエキシマレーザによって代表される深紫外線、X 線、電子ビームなどは、より短い波長を用いた放射として与えることができる。これらのうち、KrF エキシマレーザ (波長:  $248\ \text{nm}$ ) および ArF エキシマレーザ (波長:  $193\ \text{nm}$ ) は注目を集めている。

40

【0004】

エキシマレーザ放射に利用できるレジストとして、照射 (以下「露光」と呼ぶ) 時に酸を生成する、酸解離性官能基を有する成分と酸を生成する成分 (以下「光酸発生剤」と呼ぶ) との間の化学増幅効果を利用する多数のレジストが提案されている。そのようなレジストは以下、化学増幅レジストと呼ぶ。

50

## 【 0 0 0 5 】

特許文献 1 は、カルボン酸の t - ブチルエステル基またはフェノールの t - ブチル炭酸基および光酸発生剤を有するポリマーを含有する化学増幅レジストを開示する。ポリマー中の t - ブチルエステル基または t - ブチル炭酸基は、露光時に発生した酸の作用によって解離され、それによりポリマーはカルボキシル基またはフェノール性ヒドロキシル基などの酸性基を有する。結果として、レジストフィルムの露光範囲は、アルカリ性現像剤中でただちに溶解するようになる。

## 【 0 0 0 6 】

一般に、従来の KrF 化学増幅レジストは、ベース樹脂としてフェノール樹脂を含有する。しかしながらフェノール樹脂は、芳香族環による ArF レーザ光線のその強力な吸収のために、ArF レーザ光線の十分な量がレジストフィルム下部に効果的に到達せず、照射線量がレジストフィルム上部では増加して、下部で減少するので、ArF フォトレジストで使用するには十分でない。結果として、現像後のレジストパターンは台形であり、上部では厚く、下部では薄いレジストパターンを生じる。一般に十分な解像度が得られない。現像後のレジストパターンが台形形状であるならば、所望の寸法精度は、エッチングステップまたはイオンインプランテーションステップなどの続いたステップで達成できない。その上、レジストパターンの上部の形状が長方形でない場合、ドライエッチングによるレジストの除去速度が上昇し、それによってエッチング条件を制御することが困難である。

## 【 0 0 0 7 】

レジストパターンの形状は、レジストフィルムの放射透過を上昇させることによって改良できる。たとえば(メタ)アクリレート樹脂、たとえばポリメチルメタクリレートは、(メタ)アクリレート樹脂が深紫外線に対して高い透明性を有するために、放射透過の観点から非常に望ましい樹脂である。特許文献 2 はたとえば、メタクリレート樹脂を使用する化学増幅レジストを開示している。しかしながら、この組成物はマイクロファブリケーション性能において十分に機能するが、芳香族環の非存在のために組成物は不十分なドライエッチング耐性を有する。このことは、高い精度でエッチング実施することを困難にする。したがって、放射に対する透明性およびドライエッチング耐性の両方を有する組成物は、この方法では提供されない。

## 【 0 0 0 8 】

放射に対する透明性を損なうことなく、化学増幅レジストのドライエッチング耐性を改善する手段として、レジストポリマー中の樹脂成分に、芳香族環の代わりに脂肪族環を導入する方法が研究されている。たとえば、特許文献 3 は、脂肪族環を有する(メタ)アクリレート樹脂を使用する化学増幅レジストを開示している。

## 【 0 0 0 9 】

ArF フォトレジスト性能をさらに改善するために、上述の樹脂に 1 つ以上の反復単位が導入されている。たとえば、特許文献 4 は、ラクトン骨格を有する反復単位を包含することによって樹脂を使用する化学増幅レジストを開示している。特許文献 5 は、上述よりはむしろ反復単位を包含することによって樹脂を使用する化学増幅レジストを開示している。

【特許文献 1】特公平 2 - 2 7 6 6 0 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 2 2 6 4 6 1 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 2 3 4 5 1 1 号公報

【特許文献 4】特許第 3 0 4 2 6 1 8 号公報

【特許文献 5】特開平 2 0 0 2 - 2 9 6 7 8 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

しかしながら、これまでに述べた(メタ)アクリレートベースフォトレジスト樹脂は、従来のフリーラジカル重合工程によって調製される。その中のモノマーがその化学構造に

10

20

30

40

50

関して分子サイズおよび極性の両方が全く異なるため、従来のフリーラジカル重合によるそれらの共重合は、樹脂の分子特徴において複数の欠点を生じる：(1) 広範な多分散(2) ポリマー鎖間のモノマードリフト(3) 重合再現性の制御の困難さ。

【0011】

したがって現在入手可能なフォトレジストポリマー樹脂の上で確認した欠点の1つ以上を克服するポリマー樹脂への要求が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

(発明の簡単な要約)

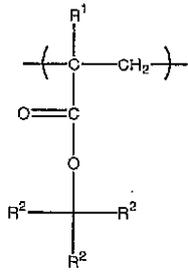
1つの局面において、本発明は、フォトレジスト組成物であって：

10

(B) 光酸発生剤と、(A) 式

【0013】

【化16】



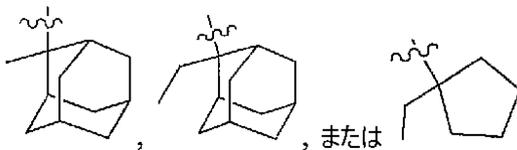
(1)

20

(式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を示し、各 R<sup>2</sup> はそれぞれ、少なくとも1個の R<sup>2</sup> 基が1~4個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基であるか、あるいはいずれか2個の R<sup>2</sup> 基が、橋または非架橋、非置換または置換、2価脂環式炭化水素基を形成し、残りの R<sup>2</sup> 基が、1~4個の炭素原子を有する直鎖または分岐、非置換または置換、アルキル基であるか、あるいは -C(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub> が、

【0014】

【化17】



30

のうちの1個であり、

【0015】

【化18】



が、エステル酸素に結合炭素結合が直接結合することを示すという条件下において、1~4個の炭素原子を有する直鎖または分岐、非置換または置換アルキル基あるいは4~20個の炭素原子を有する架橋または非架橋、非置換または置換、1価脂環式炭化水素基を示す)

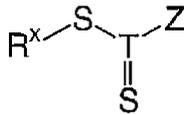
40

を有するポリマー樹脂とを含む、フォトレジスト組成物に関し；

ここでポリマーはリビングフリーラジカル工程によって、式

【0016】

## 【化19】



(式中、 $\text{R}^x$  は、そのフリーラジカル形として放出されるために十分に不安定である基であり、 $\text{T}$  は炭素またはリンであり、 $\text{Z}$  は可逆性フリーラジカル付加断片化反応に向けて  $\text{C}=\text{S}$  二重結合を活性化するいずれかの基である) を有する連鎖移動剤 (CTA) の存在下で調製される。

## 【0017】

ある実施形態において、 $\text{Z}$  は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびその組合せから成る群より選択される。

## 【0018】

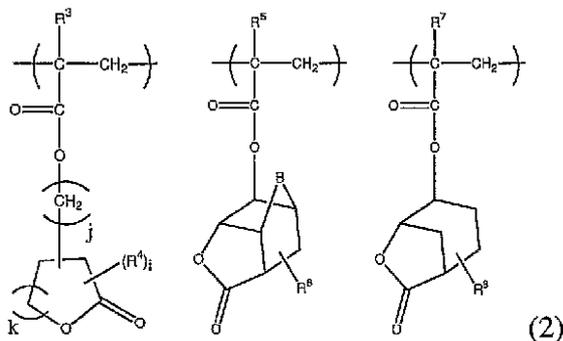
他の実施形態において、 $\text{Z}$  は、水素、場合により置換されたアルキル、場合により置換されたアリール、場合により置換されたアルケニル、場合により置換されたアシル、場合により置換されたアロイル、場合により置換されたアルコキシ、場合により置換されたヘテロアリール、場合により置換されたヘテロシクリル、場合により置換されたアルキルスルホニル、場合により置換されたアルキルスルフィニル、場合により置換されたアルキルホスホニル、場合により置換されたアリールスルフィニル、および場合により置換されたアリールホスホニルから成る群より選択される。

## 【0019】

さらなる局面において、フォトレジストポリマー組成物のポリマー樹脂は

## 【0020】

## 【化20】



(式中、式中、 $\text{R}^3$  は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^4$  は1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基あるいは1個以上のアルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシまたはオキシ基によって置換された、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基であり、2個以上の $\text{R}^4$ 基は存在する場合、同じまたは異なっており、 $i$ は0~(3+k)の整数であり、 $j$ は0または1であり、 $k$ は1~3の整数であり、 $\text{R}^5$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{B}$ はメチレン基、酸素原子、または硫黄原子であり、 $\text{R}^6$ は水素原子、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、あるいは1つ以上のアルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシまたはオキシ基によって置換された、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基を示し、 $\text{R}^7$ は水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^8$ は水素原子、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、あるいは1個以上のアルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシまたはオキシ基によって置換された1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基を示す) から成る群より選択される少なくとも第2の反復単位をさらに含むことが可能である。

## 【0021】

フォトレジスト組成物のポリマー樹脂は、式

10

20

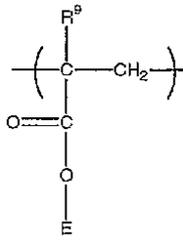
30

40

50

【 0 0 2 2 】

【 化 2 1 】



( 式中、E は非架橋または架橋、非置換または置換脂環式炭化水素に由来する基を表し、  
R<sup>9</sup> は水素原子、トリフルオロメチルまたはメチル基である )  
を有する、少なくとも 1 個の追加の反復単位をさらに含むことができる。

10

【 0 0 2 3 】

フォトレジスト組成物のポリマー樹脂は一般に、約 2,000 ~ 約 30,000 の分子量を有する。加えて、ポリマー樹脂は一般に約 1.5 以下の多分散性を有する。最後に、本発明の方法によって調製されたポリマー樹脂は一般に、明細書を通して開示される方法によって開裂できる CTA 断片を含む。

【 0 0 2 4 】

別の局面において、本発明は、光酸発生剤および式

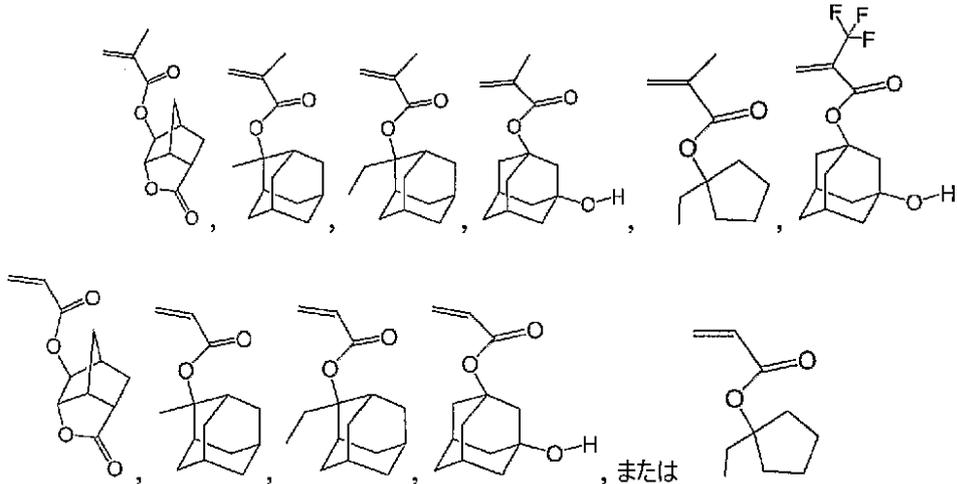
$$[A]_x [B]_y [C]_z \quad (I)$$

( 式中、A、B および C はそれぞれ個別に

20

【 0 0 2 5 】

【 化 2 2 】



30

の 1 つである )

を有するポリマー樹脂を含むフォトレジスト組成物に関する。さらに詳細には、「x」は両方の数値を含めて約 0 ~ 約 200 であり、「y」は両方の数値を含めて約 1 ~ 約 200  
、「z」は両方の数値を含めて約 1 ~ 約 200 である。一般に、本発明のポリマーは、ランダムコポリマーであり、パッチ工程で、または半連続重合反応条件下で調製できる。

40

【 0 0 2 6 】

本発明のポリマーのある局面において、x が少なくとも 1 の値を有する。

【 0 0 2 7 】

発明の他の側面において、フォトレジスト組成物のポリマーは、約 1.7 未満の多分散性指数を有し、さらに詳細には約 1.2 ~ 約 1.4 である。本発明のポリマーの分子量 (M<sub>w</sub>) は、約 2,000 ~ 約 30,000 の範囲を有する。

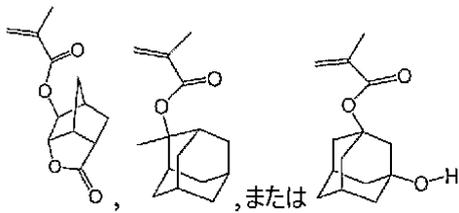
【 0 0 2 8 】

1 つの実施形態において、A、B および C はそれぞれ個別に

50

【0029】

【化23】

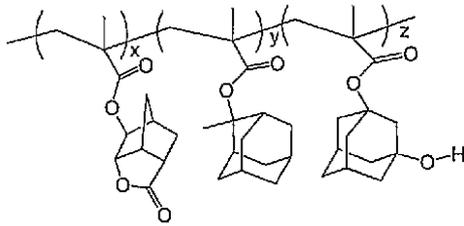


から選択され、 $x$ は少なくとも1である。詳細な実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ異なる(A B C)。たとえば異なるメタクリル酸モノマー(A、BおよびC)を用いて調製されたポリマーの例は

10

【0030】

【化24】



(II)

20

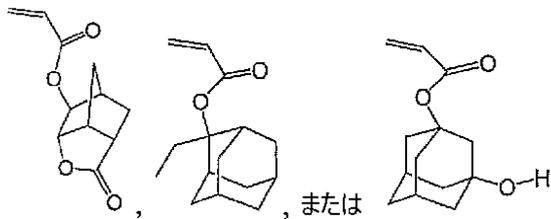
である。当業者によって、ポリマー式 $[A]_x[B]_y[C]_z$ において、A、BおよびCのモノマーサブユニットがその各不飽和オレフィン部分を通じて、結果としてのポリマー樹脂に重合されたことが理解されるはずである。

【0031】

別の実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ個別に

【0032】

【化25】

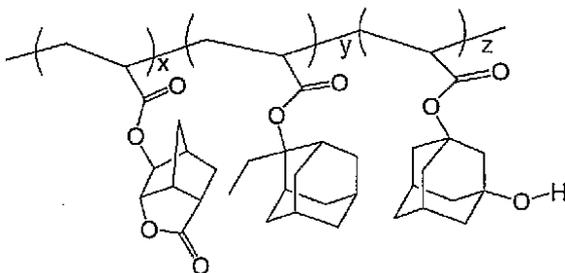


30

から選択され、式中 $x$ は少なくとも1である。たとえば、3つの異なるアクリル酸モノマー(A、BおよびC)から調製されたポリマーはポリマー樹脂によって

【0033】

【化26】



(III)

40

として示すことができる。

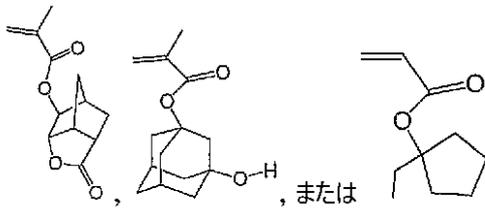
【0034】

なお別の実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ個別に、

50

【 0 0 3 5 】

【 化 2 7 】



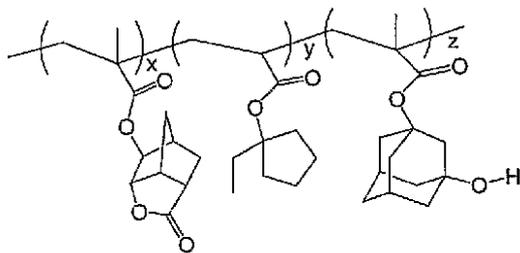
から選択され、式中  $x$  は少なくとも 1 である。たとえば、3 つの異なるアクリル酸モノマー（A、B および C）から調製されたポリマーは

10

ポリマー樹脂によって

【 0 0 3 6 】

【 化 2 8 】



(IV)

20

として示すことができる。したがって、立体的にかさ高いエステル基を有するアクリルおよびメタクリル型エステルの両方、ならびにその混合物が調製され、本発明に含まれており、たとえばコーティング用途、たとえばフォトレジスト材料において有用である。

【 0 0 3 7 】

本発明のある局面において、フォトレジスト組成物のポリマー樹脂はアルカリに不溶性であるか、またはやや不溶性であるが、酸の作用によってアルカリ溶解性となる。

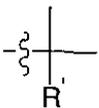
【 0 0 3 8 】

本発明の他の局面において、フォトレジスト組成物のポリマー樹脂（アクリル酸またはメタクリル酸誘導体）の末端位置は、チオカルボニルチオ部分を含む。チオカルボニルチオ部分は、開裂条件を受けることも可能であるため、1 つの実施形態において、ポリマーの末端位置は、

30

【 0 0 3 9 】

【 化 2 9 】



（式中、 $R'$  は CN または COOMe である）を有する終端基を含む。あるいは末端位置は、選択した条件によって、水素原子、モノマー単位によって、または R A F T 基を用いてキャッピングできる。

40

【 0 0 4 0 】

複数の実施形態が開示されているが、本発明のなお他の実施形態が、本発明の例示的な実施形態を提示および説明する以下の詳細な説明から当業者に明らかになるであろう。理解されるように、本発明は本発明の精神および範囲からすべて逸脱することなく、各種の明白な局面での改良が可能である。したがって、図面および詳細な説明は、本質的に例示であると見なされ、制限的でないものとする。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 4 1 】

（ 詳細な説明 ）

50

193または157nmでの強い吸収は、レジスト中への光透過を制限し、レジスト下部での完全なレジスト露光を可能にしない。完全なレジスト露光がないため、レジストは正しく造影できない。レジストが確実に完全な露光されるように十分薄く作成されている場合、プラズマエッチングまたはイオンインプランテーションなどの次の処理ステップに耐えるほど十分に厚くないことがある。この問題を埋め合わせるために、レジスト設計者は、十分に薄いレジストがさらに光反応性である第2のレジスト上に蒸着される多層レジストを用いることが多い。これらの複合レジストは有効であるが、現像中の露光範囲のアンダーカットまたは拡張によって解像度が損なわれる。本発明は、レジストの下部へ光を透過させるために十分に薄く、同時にエッチングおよび/または他の露光後処理ステップに十分に耐えられる十分な厚さである、単層または多層薄膜レジストを作成する材料および方法を提供する。従来の水性現像剤は、放射エネルギー源への露光後に露光されたベース溶解性ポリマーを除去するために使用できる。

10

## 【0042】

フォトリソグラフィックパターンを形成する能力は、レーリーの式によって定義され、式中、Rは光学系の解像度または線幅を示す。レーリーの式は：

$$R = k \lambda / NA$$

であり、式中、 $\lambda$ は露出光の波長であり、NAはレンズの開口数であり、kは工程因子である。レーリーの式より、より高い解像度を実現するために、またはより小さいRを得るためには、露出光の波長 $\lambda$ の値を減少させる必要があることが理解されるはずである。たとえば、高圧水銀灯が365nmの波長において、定義された放射帯（「i線」）を放出することが公知である。水銀灯は、64Mビット以下の集積度を有するダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ（DRAM）を製造するための光源として使用されてきた。同様に、248nmの波長にて放射エネルギーを放出するKrFエキシマレーザは、256ビットDRAMデバイスの大量生産で一般に使用されている。この製造工程は、0.25ミクロン未満の加工寸法を必要とする。1Gビットより高い集積度を有するDRAMの製造には、さらに短い波長が必要である。そのようなデバイスは、0.2ミクロン未満の加工寸法を必要とするであろう。この目的で、222nmの波長を有するKrClレーザ193nmの波長を有するArFレーザ、157nmの波長を有するF<sub>2</sub>レーザなどの他のエキシマレーザが現在調査されている。

20

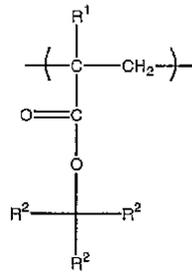
## 【0043】

1つの局面において、本発明は、フォトレジスト組成物であって、光酸発生剤と、式

30

## 【0044】

## 【化30】



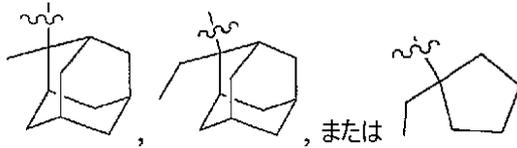
(1)

40

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、各R<sup>2</sup>はそれぞれ、少なくとも1個のR<sup>2</sup>基が1~4個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基であるか、あるいはいずれか2個のR<sup>2</sup>基が、2個のR<sup>2</sup>基が結合する炭素原子と組合せて共に、4~20個の炭素原子を有する架橋または非架橋、非置換または置換、2価脂環式炭化水素基を形成し、残りのR<sup>2</sup>基が、1~4個の炭素原子を有する直鎖または分岐、非置換または置換アルキル基であるか、あるいは-C(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>が、

## 【0045】

## 【化 3 1】



のうちの 1 個であり、

## 【 0 0 4 6】

## 【化 3 2】



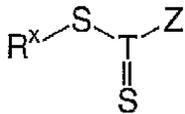
が、エステル酸素に結合炭素結合が直接結合することを示すという条件下において、1～4 個の炭素原子を有する直鎖または分岐、非置換または置換アルキル基あるいは 4～20 個の炭素原子を有する架橋または非架橋、非置換または置換、1 価脂環式炭化水素基を示す)

を有するポリマー樹脂とを含む、フォトレジスト組成物を提供し；

ここでポリマーはリビングフリーラジカル工程によって、式

## 【 0 0 4 7】

## 【化 3 3】



(式中、 $\text{R}^{\times}$  は、そのフリーラジカル形として放出されるために十分不安定である基であり、 $\text{T}$  は炭素またはリン酸であり、 $\text{Z}$  は可逆性フリーラジカル付加断片化反応に向けて  $\text{C}=\text{S}$  二重結合を活性化するいずれかの基である) を有する連鎖移動剤 (CTA) の存在下で調製される。

## 【 0 0 4 8】

ある実施形態において、 $\text{Z}$  は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびその組合せから成る群より選択される。

## 【 0 0 4 9】

他の実施形態において、 $\text{Z}$  は、水素、場合により置換されたアルキル、場合により置換されたアリール、場合により置換されたアルケニル、場合により置換されたアシル、場合により置換されたアロイル、場合により置換されたアルコキシ、場合により置換されたヘテロアリール、場合により置換されたヘテロシクリル、場合により置換されたアルキルスルホニル、場合により置換されたアルキルスルフィニル、場合により置換されたアルキルホスホニル、場合により置換されたアリールスルフィニル、および場合により置換されたアリールホスホニルから成る群より選択される。

## 【 0 0 5 0】

さらなる局面において、フォトレジスト組成物は、光酸発生剤と、式

## 【 0 0 5 1】

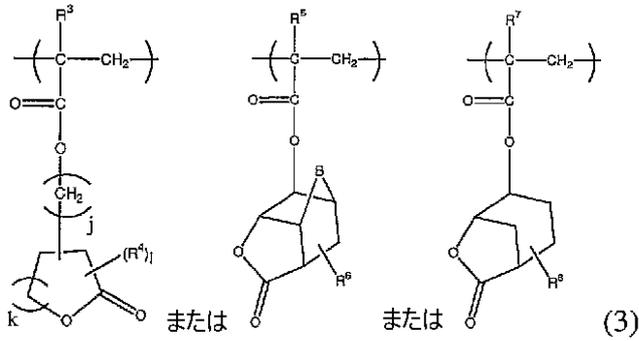
10

20

30

40

## 【化34】



10

(式中、式中、 $R^3$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^4$  は1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基あるいは1個以上のアルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシまたはオキシ基によって置換された、1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基であり、2個以上の $R^4$ 基は存在する場合、同じまたは異なっており、 $i$ は0～(3+k)の整数であり、 $j$ は0または1であり、 $k$ は1～3の整数であり、 $R^5$ は水素原子またはメチル基を示し、 $B$ はメチレン基、酸素原子、または硫黄原子であり、 $R^6$ は水素原子、1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、あるいは1つ以上のアルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシまたはオキシ基によって置換された1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基を示し、 $R^7$ は水素原子またはメチル基を示し、 $R^8$ は水素原子、1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、あるいは1個以上のアルキルオキシ、アルキルカルボニルオキシまたはオキシ基によって置換された1～6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基を示す)

20

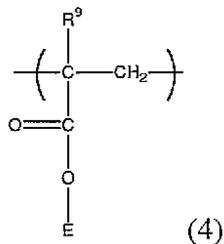
を有する少なくとも第2の反復単位をさらに含むことができるポリマー樹脂とを含む。

## 【0052】

フォトレジスト組成物のポリマー樹脂は、式

## 【0053】

## 【化35】



30

(式中、 $E$ は非架橋または架橋、非置換または置換脂環式炭化水素に由来する基を表し、 $R^9$ は水素原子、トリフルオロメチルまたはメチル基である)

を有する、少なくとも1個の追加の反復単位をさらに含むことができる。

## 【0054】

フォトレジスト組成物のポリマー樹脂は一般に、約2,000～約30,000の分子量を有する。加えて、ポリマー樹脂は一般に約1.5以下の多分散性を有する。最後に、本発明の方法によって調製されたポリマー樹脂は一般に、明細書を通して開示される方法によって開裂できるCTA断片を含む。

40

## 【0055】

すべてのモノマー(および本明細書で示したポリマーに由来するモノマー単位)の組合せが本発明の範囲内であることが理解されるはずである。

## 【0056】

フォトレジスト組成物の1つの局面において、ポリマー樹脂はアルカリに不溶性であるか、またはやや不溶性であるが、酸の作用によってアルカリ溶解性となる。上述のように

50

、一般式(1)を有するポリマー樹脂は、本明細書を通じて述べるようにCTAの存在下でLFRPによって調製される。このポリマー樹脂は以下、「ポリマー樹脂(A)」と呼ぶ。

【0057】

「アルカリに不溶性またはやや不溶性」という用語は本明細書で使用するように、フォトレジスト組成物の樹脂(A)のみより成るレジスト膜を、フォトレジスト組成物の樹脂(A)を含む放射感受性樹脂組成物より作成されたレジスト膜を使用してレジストパターンを作成するときに採用されたアルカリ性現像条件下で現像する場合の現像後に、初期膜厚の50%以上が残る特徴を指す。

【0058】

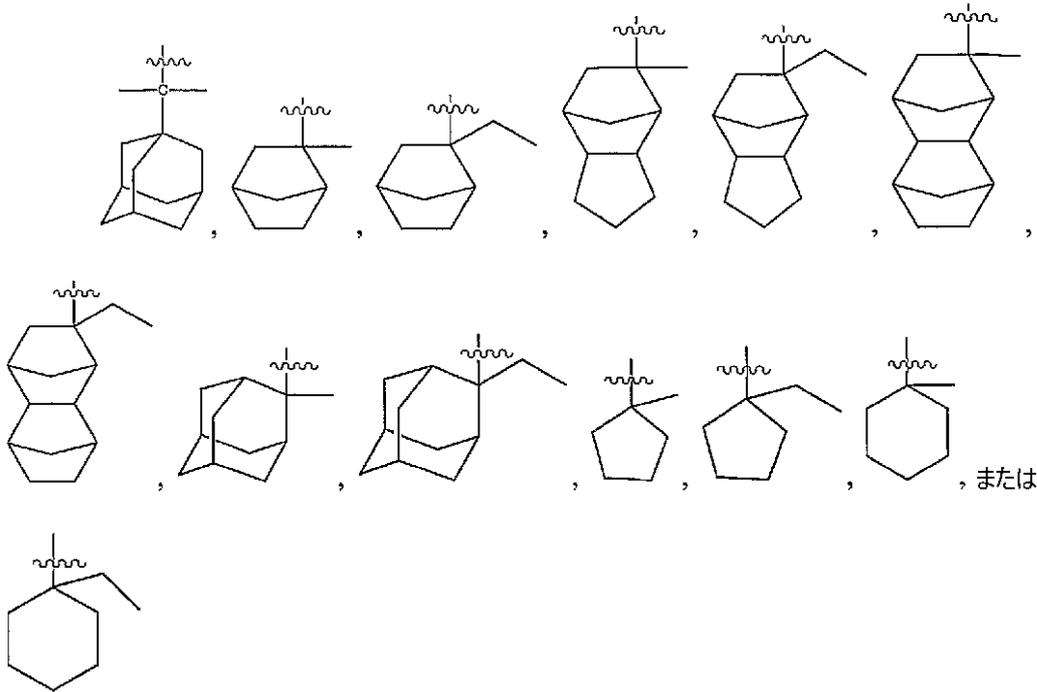
フォトレジスト組成物のポリマー樹脂(A)は、本明細書を通して述べられる1つ以上の追加の反復モノマー単位を含むことができる。たとえば、これらの反復単位は、上述の式(3)を有する反復単位のような、上記の反復単位を含む。フォトレジスト組成物のポリマー樹脂(A)は、上述の式(4)を有する反復単位を含むこともできる。

【0059】

反復単位(1)における、-C(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>によって示された基の具体的な例としての、t-ブチル基および以下の式、またはその置換形

【0060】

【化36】



上で確認した-C(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>基は、個別に、またはフォトレジスト組成物のポリマー樹脂(A)内の1つ以上の追加のモノマーと組合せてのどちらかで存在できることが理解されるはずである。

【0061】

式(3)を有する反復単位の具体的な例は

【0062】

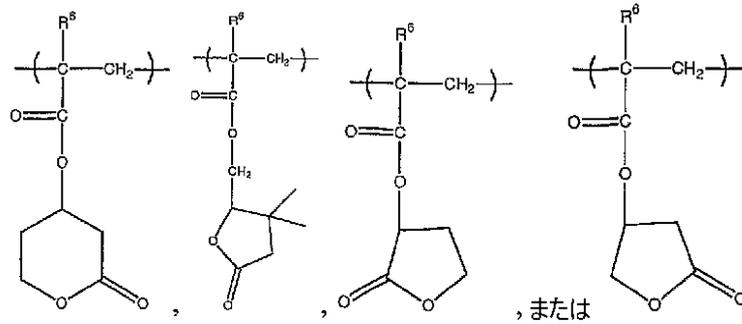
10

20

30

40

## 【化 3 7】



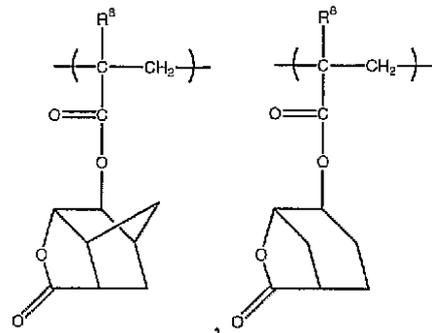
を含み、 $R^6$  は上で定義したとおりである。

## 【0063】

あるいは式(3)を有する反復単位の例は

## 【0064】

## 【化 3 8】



を含み、 $R^8$  は上で定義したとおりである。

## 【0065】

式(4)のEは、非架橋または架橋脂環式炭化水素に由来する基、さらに好ましくはシクロヘキサン、ノルボルナン、トリシクロデカン、アダマンタンに由来する基、またはこれらの基がメチル基によって置換された1つ以上の水素を含む化合物である。

## 【0066】

式(4)におけるE構造の適切な例は、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシシクロペンチル基、4-ヒドロキシシクロヘキシル基、5-ヒドロキシ-2-ノルボルニル基、8-ヒドロキシ-3-トリシクロデカニル基、8-ヒドロキシ-3-テトラシクロドデカニル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基、3-オキソシクロペンチル基、4-オキソシクロヘキシル基、5-オキソ-2-ノルボルニル基、8-オキソ-3-トリシクロデカニル基、8-オキソ-3-テトラシクロドデカニル基、4-オキソ-1-アダマンチル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノ-n-プロピル基、4-シアノ-n-ブチル基、3-シアノシクロペンチル基、4-シアノシクロヘキシル基、5-シアノ-2-ノルボルニル基、8-シアノ-3-トリシクロデカニル基、8-シアノ-3-テトラシクロドデカニル基、3-シアノ-1-アダマンチル基、2-ヒドロキシ-2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチル基、3-ヒドロキシ-3,3-ジ(トリフルオロメチル)-n-プロピル基、4-ヒドロキシ-4,4-ジ(トリフルオロメチル)-n-ブチル基、5-[2-ヒドロキシ-2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチル]-2-ノルボルニル基、8-[2-ヒドロキシ-2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチル]-3-トリシクロデカニル基、8-[2-ヒドロキシ-2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチル]-3-テトラシクロドデカニル基、および3-[2-ヒドロキシ-2,2-ジ(トリフルオロメチル)エチル]-1-アダマンチル基を含む。

10

20

30

40

50

## 【0067】

上で確認したE基のうち、5 - ヒドロキシ - 2 - ノルボルニル基、8 - ヒドロキシ - 3 - トリシクロデカニル基、3 - ヒドロキシ - 1 - アダマンチル基、5 - シアノ - 2 - ノルボルニル基、8 - シアノ - 3 - トリシクロデカニル基、3 - シアノ - 1 - アダマンチル基、5 - [ 2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジ (トリフルオロメチル) エチル ] - 2 - ノルボルニル基、8 - [ 2 - ヒドロキシ - 2 , 2 - ジ (トリフルオロメチル) エチル ] - 3 - トリシクロデカニル基は特に興味深い。

## 【0068】

フォトレジスト組成物の樹脂 ( A ) における反復単位 ( 1 ) のパーセンテージは、反復単位の総含有量の約 10 ~ 約 80 mol %、さらに詳細には約 20 ~ 約 70 mol %、なおさらに詳細には約 20 ~ 約 60 mol % である。フォトレジスト組成物の樹脂 ( A ) の反復単位 ( 3 ) または ( 4 ) の総パーセンテージは、反復単位の総含有量の約 20 ~ 約 80 mol %、さらに詳細には約 20 ~ 約 60 mol %、なおさらに詳細には約 30 ~ 約 60 mol % である。フォトレジスト組成物の樹脂 ( A ) 中に含有させることができる、本明細書を通して述べる他の反復単位の含有率は一般に、反復単位の総含有量の約 50 mol % 以下、さらに詳細には 30 mol % 以下である。

10

## 【0069】

フォトレジスト組成物の樹脂 ( A ) は、LFRPによって調製できる。不飽和モノマーの重合は、本明細書を通して述べるように、適切な溶媒中で、連鎖移動剤 ( CTA ) と、ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、またはアゾ化合物などのラジカル重合開始剤との存在下で実施される。

20

## 【0070】

ゲル透過クロマトグラフィー ( GPC ) によって決定された樹脂 ( A ) のポリスチレン換算重量平均分子量 ( 以下「 $M_w$ 」と呼ぶ ) は一般に、約 1,000 ~ 約 100,000、さらに詳細には約 1,000 ~ 約 50,000、なおさらに詳細には約 2,000 ~ 30,000、そしてなおさらに詳細には約 4,000 ~ 約 12,000 である。

## 【0071】

フォトレジスト組成物のポリマー樹脂 ( A ) の  $M_w$  のゲル透過クロマトグラフィー ( GPC ) によって決定されたポリスチレン換算数平均分子量 ( 以下「 $M_n$ 」と呼ぶ ) に対する比 (  $M_w / M_n$  ) は一般に約 1 ~ 約 1.8、さらに詳細には約 1 ~ 約 1.5、たとえば約 1.6 である。

30

## 【0072】

フォトレジスト組成物の樹脂 ( A ) は、ハロゲンまたは金属などの不純物をほぼ全く含有しないことが好ましい。そのような不純物の量が少なくなればなるほど、たとえばフォトレジストなどのコーティングで利用されるときポリマー樹脂の感度、解像度、処理安定性、パターン形状などが良好になる。フォトレジスト組成物の樹脂 ( A ) は、再沈殿、水による洗浄、液 - 液抽出などの化学精製工程、または化学精製工程の組合せおよび限外濾過または遠心分離などの物理精製工程を使用して精製できる。

## 【0073】

本発明は、少なくとも一部は、248 nm 以下、すなわち 193 nm または 157 nm の波長で使用するための感光性組成物が光酸発生剤と、立体的にかさ高いエステル基を含むアクリル酸またはメタクリル酸ベースのフォトレジスト組成物のポリマー樹脂とを組合せることによって調合できるという発見にも基づいている。1つの局面において、エステル部分は、5個以上の炭素原子を有する単環式、2環式、3環式または4環式非芳香族環であり、環状構造内にラク톤をさらに含むことができる。フォトレジスト組成物での光分解による酸の生成は、ポリマー樹脂におけるエステル基の開裂を誘発する。塩基を用いた処理によって除去できるポリマー性カルボン酸を生じさせる。

40

## 【0074】

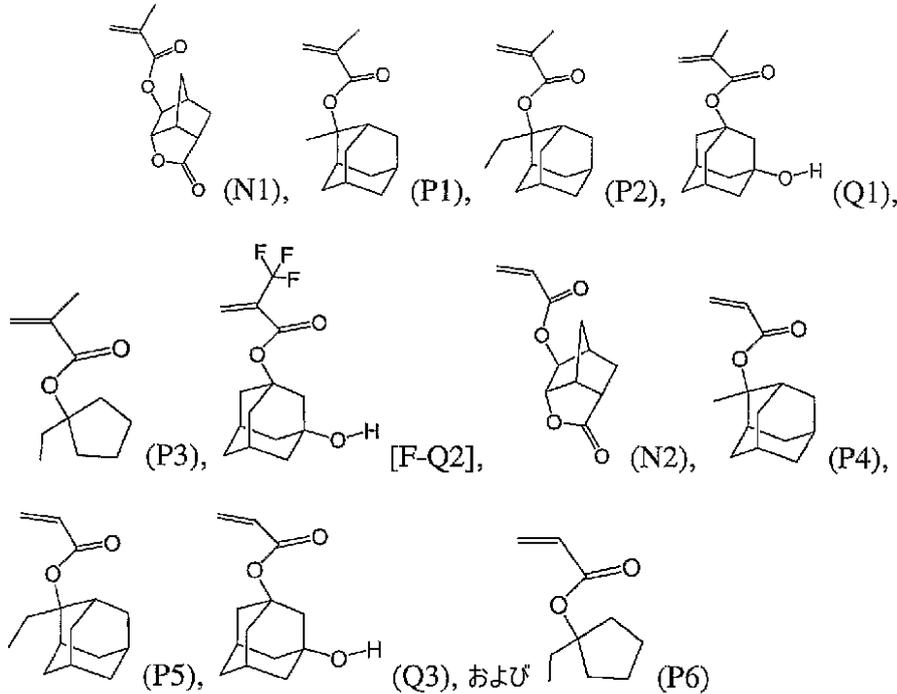
適切な立体的にかさ高いエステル基は、明細書を通して述べるエステル基を含み、たとえばシクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタンおよびノルボルナンを含む。式 [ A

50

]<sub>x</sub>[ B ]<sub>y</sub>[ C ]<sub>z</sub>を有するフォトレジスト組成物のポリマー樹脂を調製するために使用するモノマーの例は、

【 0 0 7 5 】

【 化 3 9 】



10

20

を含む。フォトレジスト組成物のポリマー樹脂の合成に有用なモノマーは、たとえば対応するヒドロキシルアダマンタンまたはノルボルナンを、塩化アシルまたは無水酢酸などのメタクリル酸またはアクリル酸誘導体のどちらかと反応させることによって生成できる。

【 0 0 7 6 】

通例、上で確認したモノマーの2つ以上が、バッチ工程、連続または半連続供給工程のいずれかで重合される。

【 0 0 7 7 】

なお別の局面において、フォトレジスト組成物のポリマー樹脂は、式



を有し、式中、A、BおよびCはそれぞれ個別に、本明細書を通して述べるモノマーの1つである。

【 0 0 7 8 】

本発明の1つの局面において、「x」は両方の数値を含めて約0～約200であり、「y」は両方の数値を含めて約1～約200、「z」は両方の数値を含めて約1～約200である。別の局面において、「x」、「y」および「z」は、約5～約90、約10～約75、および約25～約50の範囲内である。フォトレジスト組成物のポリマー樹脂のある局面において、xは少なくとも1の値を有する。

40

【 0 0 7 9 】

本発明の別の局面において、「y」および「z」は0であり、「x」は、一般に約10を超える値を有する0でない整数であり、したがって、本出願を通して確認するモノマーのホモポリマーを提供する。ある局面において、ホモポリマーは本発明の方法によって調製される。他の局面において、ホモポリマーはN1またはN2のホモポリマーを含まない。明細書を通して述べるように、ホモポリマーは約2,000～約30,000の重量平均分子量を有する。したがって、「x」は約10～約150である。本発明のそのようなホモポリマーは、約2未満の、さらに詳細には約1.7未満の、なおさらに詳細には約1.1～約1.4の多分散性を有する。

【 0 0 8 0 】

50

本発明のなお別の局面において、「x」は少なくとも1であり、 $x + y + z$ は合計で少なくとも10に等しい。別の局面において、「x」、「y」および「z」はそれぞれ個別に約5～約90、約10～約75、および約25～約50の範囲である。一般に $x + y + z$ は、少なくとも約10、さらに詳細には少なくとも約20、およびさらに詳細には少なくとも約25に等しい。

## 【0081】

概して、本発明のポリマー樹脂は一般に、約2,000～約30,000の重量平均分子量( $M_w$ )を有する。本発明のある局面において、ポリマー樹脂の分子量は約2,000～約20,000、約3,000～約12,000、また約3,000～約8,000である。

10

## 【0082】

本発明に含まれる新規なポリマーの別の重要な特徴は、その狭い多分散性である「多分散性」および「多分散性指数」(PDI)という用語は、当業界で認識され、重量平均分子量の数平均分子量に対する比を指す。

## 【0083】

フォトレジスト組成物のポリマー樹脂は通例、約2より小さい、一般に約1.7未満のPDI値を有し、特に約1.2～約1.4である。ある例において、PDI値は約1.1～約1.2またはそれ以下である。

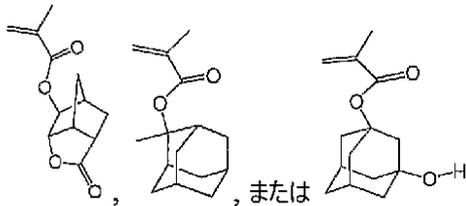
## 【0084】

1つの実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ個別に

20

## 【0085】

## 【化40】

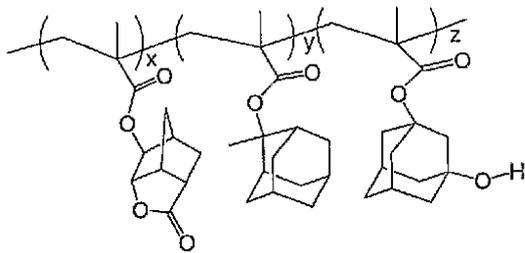


から選択され、xは少なくとも1である。詳細な実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ異なる(A、B、C)。1つの局面において、モノマーA、BおよびCの比は重量パーセントに基づいて、それぞれ50、35および15として調合される。さらに詳細には、ポリマー樹脂の例は、上に挙げた3つの異なるメタクリル酸モノマー(A、BおよびC)のそれぞれを利用して、式

30

## 【0086】

## 【化41】



40

を有する。再度、当業者によって、ポリマー式 $[A]_x [B]_y [C]_z$ において、A、BおよびCのモノマーサブユニットがその各不飽和オレフィン性部分によって、結果として生じるポリマー樹脂に重合されることが理解されるはずである。式(II)に関連するポリマー樹脂は一般に、約3,000～12,000の $M_w$ および約1.1～約1.2のPDIを有する。

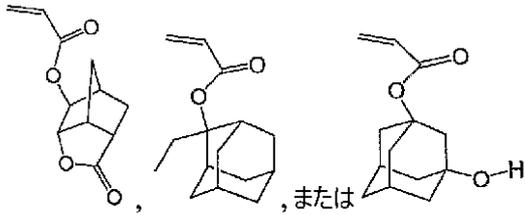
## 【0087】

別の局面において、A、BおよびCはそれぞれ個別に

## 【0088】

50

【化42】

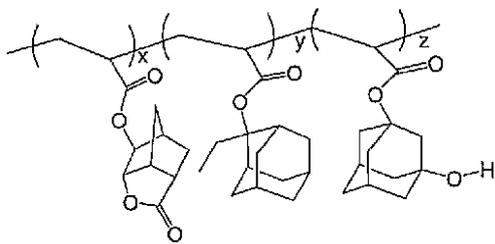


から選択され、 $x$ は少なくとも1である。詳細な実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ異なる(A B C)。1つの局面において、モノマーA、BおよびCの比は重量パーセントに基づいて、それぞれ55、35および10として調合される。たとえば、上の3つの異なるアクリル酸モノマー(A、BおよびC)から調製されたポリマーは、式

10

【0089】

【化43】



(III)

20

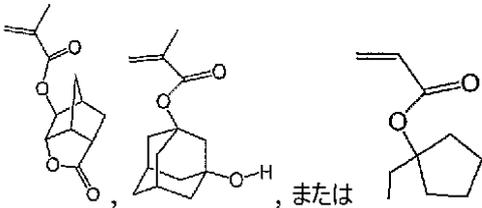
を有するポリマー樹脂として示すことができる。式(III)に関連するフォトレジスト組成物のポリマー樹脂は一般に、約3,000~10,000の $M_w$ および約1.3のPDIを有する。

【0090】

なお別の実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ個別に

【0091】

【化44】

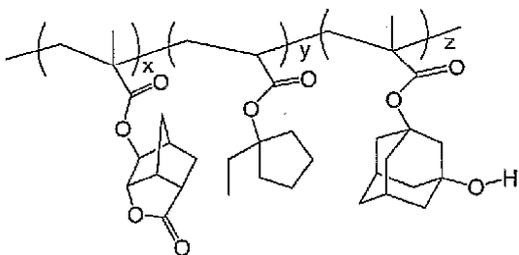


30

から選択され、 $x$ は少なくとも1である。詳細な実施形態において、A、BおよびCはそれぞれ異なる(A B C)。1つの局面において、モノマーA、BおよびCの比は重量パーセントに基づいて、それぞれ55、35および10である。たとえば、アクリル酸モノマーおよびメタクリル酸モノマー(A、BおよびC)から調製されたポリマーは、ポリマー樹脂によって

【0092】

【化45】



(IV)

40

として示すことができる。

50

## 【0093】

したがって立体的にかさ高いエステル基を有するアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、およびその混合物は、本発明の方法によって重合され、本発明によって含まれ、たとえばコーティング用途、たとえばフォトレジスト材料において有用である。

## 【0094】

本発明は、化学増幅タイプの感光性ポリマー樹脂を提供する。ポリマー樹脂は、ArFレーザーリソグラフィ、KrFレーザーリソグラフィなどのエキシマレーザーリソグラフィが利用されるフォトレジスト系での使用に適切である。フォトレジスト組成物のポリマー樹脂は、フォトレジストで使用したときに解像度、プロフィール、感度、ドライエッチ耐性、付着などの優れた特性を提供する。

10

## 【0095】

モノマー（たとえばA、BおよびC）の重合は、バルク重合などの従来の方法に従って、または半連続重合によって実施できる。たとえばポリマー樹脂（I）は、必要なモノマーを有機溶媒に溶解させ、次にアゾ化合物などの重合開始剤の存在下で重合反応を実施することによって得られる。重合工程中の連鎖移動剤（CTA）の使用は好都合でありうる。

## 【0096】

本発明の重合反応に適した有機溶媒はたとえばケトン、エーテル、極性非プロトン性溶媒、エステル、芳香族溶媒ならびに直鎖および環状の両方の脂肪族炭化水素を含む。ケトンの例は、メチルエチルケトン（2-ブタノン）（MEK）、アセトンなどを含む。エーテルの例は、メトキシメチルエーテルまたはエチルエーテルなどの、テトラヒドロフランアルコキシアシルエーテル、1,4ジオキサンなどを含む。極性非プロトン性溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを含む。適切なエステルは、エチルアセテート、メチルアセテートなどのアルキルアセテートを含む。芳香族溶媒は、トルエン、キシレンなどのアルキルアリーール、およびクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族を含む。炭化水素タイプの溶媒はたとえば、ヘキサン、シクロヘキサンなどを含む。

20

## 【0097】

使用できる重合条件は、約20～約110の範囲の、さらに具体的には約50～約90の範囲の、なおさらに具体的には約60～約80の範囲の重合温度を含む。雰囲気は制御可能であり、窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気が好都合である。ポリマーの分子量は、モノマーのCTAに対する比を調整することによって制御される。一般にモノマーのCTAに対するモル比は、約5:1～約200:1の範囲、さらに具体的には約10:1～約100:1の範囲、最も詳細には10:1～約50:1である。

30

## 【0098】

加熱時の自発的なフリーラジカル発生から、または1つの局面においては、フリーラジカル開始剤（ラジカル源発生剤）から生じうるフリーラジカル源が、重合混合物中に提供される。後者の場合、開始剤は、許容される重合速度（たとえば以下に挙げるような、ある期間内での商業的に重要な変換）のために、十分高い濃度にて重合混合物に添加される。反対に、フリーラジカル開始剤のCTAに対する高すぎる比は、制御されていない特徴を備えたポリマー材料をもたらすラジカル間カップリング反応によって、望ましくないデッドポリマー形成に好都合となるであろう。重合のためのフリーラジカル開始剤のCTAに対するモル比は通例、約0.5:1～約0.02:1の範囲、たとえば0.2:1である。

40

## 【0099】

「フリーラジカル源」という表現は本発明の文脈内で、適切な作業条件（熱活性化、照射、酸化還元条件など）でのラジカル種の形成をもたらすことができる、ありとあらゆる化合物または化合物の混合物を広範に指す。

## 【0100】

重合条件は、約0.5時間～約72時間、さらに詳細には約1時間～約24時間の範囲の、なおさらに詳細には約2時間～約12時間の範囲でありうる反応時間も含む。モノマ

50

ーからポリマーへの変換は、少なくとも約50%、さらに詳細には少なくとも約75%、なおさらに詳細には少なくとも約90%以上である。

【0101】

本発明で利用される開始剤は、市販のフリーラジカル開始剤でありうる。しかしながら一般に、重合温度にて短い半減期を有する開始剤が特に利用される。開始工程の速度が得られるポリマーの多分散性指数に影響を及ぼすことができるため、そのような開始剤が利用される。すなわち制御されたりビング重合の動力学は、すべての鎖の開始が実質的に同時に発生するならば、より少ない多分散性ポリマーサンプルが調製されるようになっている。さらに具体的には、適切なフリーラジカル開始剤はたとえば、アルキルペルオキシド、置換アルキルペルオキシド、アリールペルオキシド、置換アリールペルオキシド、アシ  
10  
ルペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシド、置換アルキルヒドロペルオキシド、アリールヒドロペルオキシド、置換アリールヒドロペルオキシド、ヘテロアルキルペルオキシド、置換ヘテロアルキルペルオキシド、ヘテロアルキルヒドロペルオキシド、置換ヘテロアルキルヒドロペルオキシド、ヘテロアリールペルオキシド、置換ヘテロアリールペルオ  
20  
キシド、ヘテロアリールヒドロペルオキシド、置換ヘテロアリールヒドロペルオキシド、アルキルペルエステル、置換アルキルペルエステル、アリールペルエステル、置換アリールペルエステル、アゾ化合物およびハライド化合物を含む、熱、酸化還元、または光開始剤を含む。具体的な開始剤は、クメンヒドロペルオキシド(CHP)、t-ブチルヒドロ  
30  
ペルオキシド(TBHP)、t-ブチルペルベンゾアート(TBPB)、ナトリウムカーボナートペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド(BPO)、ラウロイルペルオキシド(LPO)、メチルエチルケトンペルオキシド45%、カリウムペルサルフェート、アンモニウムペルサルフェート、2,2-アゾビス(2,4-ジメチル-バレロニトリル)(VAZO(R)-65)、1,1-アゾビス(シクロ-ヘキサンカルボニトリル)(VAZO(R)-40)、2,2-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロ  
40  
ロライド(VAZO(R)-044)、2,2-アゾビス(2-アミジノ-プロパン)ジヒドロクロライド(VAZO(R)-50)および2,2-アゾビス(2-アミド-プロパン)ジヒドロクロライドを含む。ペルサルフェート/サルファイトおよびFe(2+)/ペルオキシドなどの酸化還元対も有用である。開始は、実施される実施形態に応じて、当業界で既知であるように熱またはUV光によってもよい(たとえばUV光は、本明細書で述べるような改良開始剤あるいはRAFTまたはMADIX 技法に使用できる)。当業者は、本発明の範囲内で適正な開始剤を選択できる。

【0102】

連鎖移動剤(CTA)は当業界で既知であり、フリーラジカル重合の制御を補助するために使用される。結局、多くの異なるタイプのCTAを以下でさらに説明するようにポリマーの末端に包含させることができる。本発明において有用な適切なCTAの例は、参照により本明細書に組み入れられている、US Patent No. 6,512,021、WO98/01478、WO99/35177、WO99/31144、WO99/05099およびWO98/58974に述べられているものを含む。

【0103】

追加の例は、US Patent Nos. 6,395,850、6,518,364  
40  
、2003年4月3日に提出された "Cleaving and Replacing Thio Control Agent Moieties from Polymers made by Living-Type Free Radical Polymerization" という題のUS Patent Application Serial No. 10/407,405 (attorney docket number 2000-089CIP3) および2002年3月22日に提出されたUS Patent Application Serial No. 10/104,740に述べられているCTAを含み、その教示は参照にその全体が本明細書に組み入れられている。

【0104】

フリーラジカル重合のための可逆性制御剤の使用および機構は、今や一般に既知であり

10

20

30

40

50

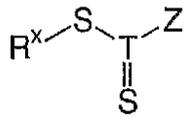
、RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer、可逆性付加断片化移動)と造語されている、たとえば、それぞれ参照により本明細書に組み入れられている、U.S. Patent No. 6,153,705、WO98/01478、WO99/35177、WO 99/31144、およびWO 98/58974を参照。最近、最短の可能な反応時間および低い温度での高い変換を含む商業的に許容される条件下で、所望のモノマーを重合するためにただちに利用できる新しい薬剤が開示されている、たとえばそれぞれ参照により本明細書に組み入れられている、U.S. Patents 6,380,335、6,395,850、および6,518,364を参照。

【0105】

本発明で有用な一般にCTAは、一般式：

【0106】

【化46】



(式中、R<sup>×</sup>は一般に、そのフリーラジカル形として放出されるために十分に不安定であるいずれかの基であり、Tは炭素またはリンであり、Zは可逆性フリーラジカル付加断片化反応に向けてC=S二重結合を活性化するいずれかの基であり、アミノおよびアルコキシから成る群より選択される)

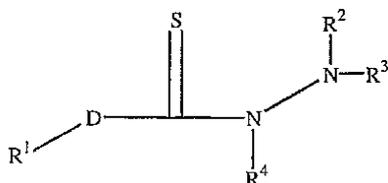
を有する。他の実施形態において、Zは、炭素原子(ジチオエステル)、窒素原子(ジチオカルバメート)、硫黄原子(トリチオカーボネート)または酸素原子(ジチオカーボネート)を通じてC=Sに結合される。Zの具体的な例は、それぞれ参照により本明細書に組み入れられている、WO98/01478、WO99/35177、WO99/31144、およびWO98/58974に見出せる。ある実施形態において、Zはヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびその組合せから成る群より選択される。さらに具体的には、Zは水素、場合により置換されたアルキル、場合により置換されたアリール、場合により置換されたアルケニル、場合により置換されたアシル、場合により置換されたアロイル、場合により置換されたアルコキシ、場合により置換されたヘテロアリール、場合により置換されたヘテロシクリル、場合により置換されたアルキルスルホニル、場合により置換されたアルキルスルフィニル、場合により置換されたアルキルホスホニル、場合により置換されたアリールスルフィニル、および場合により置換されたアリールホスホニルから成る群より選択される。

【0107】

本発明で有用な特に適切なCTAは、その内容が参照により組み入れられている、US Patent No. 6,380,335で確認されたCTAを含む。さらに具体的には、明細書を通じて利用されるモノマーと組み合される特に興味深いCTAは、一般式：

【0108】

【化47】



(式中、DはS、TeまたはSeである)によって特徴付けられる。1つの局面において、Dは硫黄である。R<sup>1</sup>は一般に、以下のスキームAで示すように、付加断片反応時にそのフリーラジカル形(R<sup>1</sup>・)の下で容易に放出できるいずれかの基である(DをSとし

10

20

30

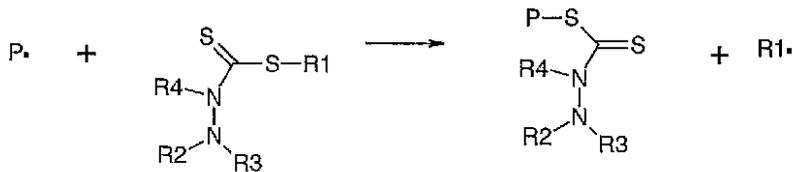
40

50

て示す) :

【0109】

【化48】



スキーム A

スキーム Aにおいて、P・はフリーラジカル、通例はポリマー鎖などのマクロラジカルである。さらに具体的には、R<sup>1</sup>はヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびその組合せから成る群より選択される。なおさらに具体的には、R<sup>1</sup>は、場合により置換されたアルキル、場合により置換されたアリール、場合により置換されたアルケニル、場合により置換されたアルコキシ、場合により置換されたヘテロシクリル、場合により置換されたアルキルチオ、場合により置換されたアミノおよび場合により置換されたポリマー鎖から成る群より選択される。そしてなおさらに具体的に、R<sup>1</sup>は -CH<sub>2</sub>Ph、-CH(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CH(CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN、-CH(Ph)CN、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R (アルキル、アリールなど) および -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph から成る群より選択される。

【0110】

またCTAのR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ならびにその組合せから成る群より選択される。さらに具体的にはR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して水素、場合により置換されたアルキル、場合により置換されたアリール、場合により置換されたアルケニル、場合により置換されたアシル、場合により置換されたアロイル、場合により置換されたアルコキシ、場合により置換されたヘテロアリール、場合により置換されたヘテロシクリル、場合により置換されたアルキルスルホニル、場合により置換されたアルキルスルフィニル、場合により置換されたアルキルホスホニル、場合により置換されたアリールスルフィニル、および場合により置換されたアリールホスホニルから成る群より選択できる。R<sup>2</sup>および/またはR<sup>3</sup>の具体的な実施形態は上の定義に挙げ、加えてペルフルオロフェニルなどの過フッ素化芳香族環を含む。また場合により、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は共に窒素原子から離れて二重結合アルケニル部分を形成することが可能であり、その場合、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は共に、場合により置換されたアルケニル部分である。

【0111】

最後にCTAのR<sup>4</sup>は水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、および置換ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ならびにその組合せから成る群より選択される；そして場合により、R<sup>4</sup>はR<sup>2</sup>および/またはR<sup>3</sup>と結合して環構造を形成し、前記環は3～50個の非水素原子を有する。特にR<sup>4</sup>は、水素、場合により置換されたアルキル、場合により置換されたアリール、場合により置換されたアルケニル、場合により置換されたアシル、場合により置換されたアリール、アミノ、チオ、場合により置換されたアリールオキシおよび場合により置換されたアルコキシから成る群より選択される。具体的なR<sup>4</sup>基はメチルおよびフェニルを含む。

【0112】

本明細書で使用するように「構造を有する」という表現は、制限的であると意図するものではなく、「含む」という用語が普通に使用されるのと同じ方法で使用される。「から成る群より独立して選択される」という用語は本明細書では、引用された要素、たとえばR基などが同じまたは異なっている(たとえば式(1)の構造におけるR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はすべて置換されたアルキル基であるか、またはR<sup>2</sup>はヒドリドであり、R<sup>3</sup>はメチルなど

10

20

30

40

50

である)ことを示すために使用される。

【0113】

「場合による」または「場合により」は、次に述べられる事象または状況が起こるまたは起こらないことを、そして説明が、前記事象または状況が起こる例および起こらない例を含むことを意味する。たとえば「場合により置換されたヒドロカルビル」という表現は、ヒドロカルビル部分は置換されるか、または置換されないことを、そして説明が非置換ヒドロカルビルおよび置換があるヒドロカルビルの両方を含むことを意味する。

【0114】

「アルキル」という用語は本明細書で使用するよう、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、オクチル、デシルなどはもちろんのこと、シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基などの、必ずではないが、通例1~約24個の炭素原子を含有する分岐または非分岐不飽和炭化水素基を指す。一般に、再び必ずではないが、アルキル基は本明細書では、1~約12個の炭素原子を含有する。「低級アルキル」という用語は、1~6個の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子のアルキル基を意味する。「置換アルキル」は、1つ以上の置換基によって置換されたアルキルを指し、「ヘテロ原子含有アルキル」および「ヘテロアルキル」という用語は、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子によって置換されたアルキルを指す。

10

【0115】

「アルケニル」という用語は本明細書で使用するよう、エテニル、n-プロベニル、イソプロベニル、n-ブテニル、イソブテニル、オクテニル、デセニルなどの、必ずではないが、通例、2~約24個の炭素原子および少なくとも1個の二重結合を含有する分岐または非分岐炭化水素基を指す。一般に、再び必ずではないが、アルケニル基は本明細書では、2~約12個の炭素原子を含有する。「低級アルケニル」という用語は、2~6個の炭素原子、好ましくは2~4個の炭素原子のアルケニル基を意味する。「置換アルケニル」は、1つ以上の置換基によって置換されたアルケニルを指し、「ヘテロ原子含有アルケニル」および「ヘテロアルケニル」という用語は、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子によって置換されたアルケニルを指す。

20

【0116】

「アルキニル」という用語は本明細書で使用するよう、エチニル、n-プロピニル、イソプロピニル、n-ブチニル、イソブチニル、オクチニル、デシニルなどの、必ずではないが、通例、2~約24個の炭素原子および少なくとも1個の三重結合を含有する分岐または非分岐炭化水素基を指す。一般に、再び必ずではないが、アルキニル基は本明細書では、2~約12個の炭素原子を含有する。「低級アルキニル」という用語は、2~6個の炭素原子、好ましくは3または4個の炭素原子のアルキニル基を意味する。「置換アルキニル」は、1つ以上の置換基によって置換されたアルキニルを指し、「ヘテロ原子含有アルキニル」および「ヘテロアルキニル」という用語は、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子によって置換されたアルキニルを指す。

30

【0117】

「アルコキシ」という用語は本明細書で使用するよう、単一の末端エーテル結合によって結合されたアルキル基を意味する；すなわち「アルコキシ」基は、アルキルが上で定義された-O-アルキルとして示される。「低級アルコキシ」基は、1~6個の、さらに好ましくは1~4個の炭素原子を含有するアルコキシ基を意味する。

40

「アリーロキシ」という用語は同様の方法で使用され、アリールは以下で定義する通りである。

【0118】

同様に、「アルキルチオ」という用語は本明細書で使用するよう、単一の末端チオエーテル結合によって結合されたアルキル基を意味する；すなわち「アルキルチオ」基は、アルキルが上で定義された-S-アルキルとして示される。「低級アルキルチオ」基は、1~6個の、さらに好ましくは1~4個の炭素原子を含有するアルキルチオ基を意味する。

50

## 【0119】

「アレニル」という用語は本明細書では、従来の意味において、構造 -  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$  を有する分子セグメントを指すために使用される。「アレニル」基は、1つ以上の非水素置換基によって置換されていないか、または置換されている。

## 【0120】

「アリール」という用語は本明細書で使用するように、別途規定しない限り、共に縮合された、共有結合された、またはメチレンまたはエチレン部分などの共通基に結合された、1個の芳香族環または複数の芳香族環を含有する芳香族置換基を指す。共通の結合基は、ベンゾフェノンに見られるようなカルボニル、ジフェニルエーテルに見られるような酸素原子、またはジフェニルアミンに見られるような窒素原子でもある。好ましいアリール基は、1個の芳香族環あるいは2個の縮合または結合芳香族環、たとえばフェニル、ナフチル、ピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、ベンゾフェノンなどを含有する。特定の実施形態において、アリール置換基は1～約200個の炭素原子、通例は1～約50個の炭素原子、そして好ましくは1～約20個の炭素原子を有する。「置換アリール」は、1つ以上の置換基（たとえばトリル、メシチルおよびペルフルオロフェニル）によって置換されたアリール部分を指し、「ヘテロ原子含有アリール」および「ヘテロアリール」という用語は、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子によって置換されたアリールを指す。

10

## 【0121】

「アラルキル」という用語は、アリール置換基を備えたアルキル基を指し、「アラルキレン」という用語は、アリール置換基を備えたアルキレン基を指す；「アルカリアル」という用語は、アルキル置換基を有するアリール基を指し、「アルカリーレン」という用語は、アルキル置換基を備えたアリーレン基を指す。

20

## 【0122】

「ハロ」および「ハロゲン」という用語は、従来の意味において、クロロ、プロモ、フルオロまたはヨード置換基を指すのに使用される。「ハロアルキル」、「ハロアルケニル」または「ハロアルキニル」（または「ハロゲン化アルキル」、「ハロゲン化アルケニル」または「ハロゲン化アルキニル」）という用語はそれぞれ、基内の水素原子の少なくとも1個がハロゲン原子によって置換されたアルキル、アルケニルまたはアルキニル基を指す。

30

## 【0123】

「ヘテロ原子含有」という用語は、「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル基」においてと同様に、1個以上の炭素原子が炭素以外の原子、たとえば窒素、酸素、硫黄、リンまたはケイ素によって置換された分子または分子断片を指す。同様に「ヘテロアルキル」という用語は、ヘテロ原子含有であるアルキル置換基を指し、「ヘテロシクリル」という用語は、ヘテロ原子含有である環状置換基を指し、「ヘテロアリール」という用語は、ヘテロ原子含有であるアリール置換基を指すなどである。「ヘテロ原子含有」という用語が考えられるヘテロ原子含有基のリストの前に現れる場合、その用語がその基の各構成要素に適用されることを意味する。すなわち「ヘテロ原子含有アルキル、アルケニルおよびアルキニル」という表現は、「ヘテロ原子含有アルキル、ヘテロ原子含有アルケニルおよびヘテロ原子含有アルキニル」として解釈される。

40

## 【0124】

「ヒドロカルビル」は、アルキル基、アルケニル基、アリール基などの分岐または非分岐、飽和または不飽和種を含む、1～約30個の炭素原子、好ましくは1～約24個の炭素原子、最も好ましくは1～約12個炭素原子を含有する1価ヒドロカルビルラジカルを指す。「低級ヒドロカルビル」という用語は、1～6個の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子のヒドロカルビル基を意味する。「置換ヒドロカルビル」は、1つ以上の置換基によって置換されたヒドロカルビルを指し、「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」および「ヘテロヒドロカルビル」という用語は、少なくとも1個の炭素原子がヘテロ原子によって置換されたヒドロカルビルを指す。

50

## 【0125】

「置換された」とは、「置換ヒドロカルビル」、「置換アリール」、「置換アルキル」、「置換アルケニル」などにおいてと同様に、上述の定義で示唆されたように、ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、アルキル、アルケニルまたは他の部分において、炭素原子に結合した少なくとも1個の水素原子がヒドロキシル、アルコキシ、チオ、ホスフィノ、アミノ、ハロ、シリルなどの基である1つ以上の置換基によって置換されていることを意味する。「置換された」という用語が考えられる置換基のリストの前に現れる場合、その用語がその基の各構成要素に適用されることを意味する。すなわち、「置換アルキル、アルケニルおよびアルキニル」という表現は、「置換アルキル、置換アルケニルおよび置換アルキニル」として解釈される。同様に「場合により置換されたアルキル、アルケニルおよびアルキニル」は、「場合により置換されたアルキル、場合により置換されたアルケニルおよび場合により置換されたアルキニル」として解釈される。

10

## 【0126】

本明細書で使用するように、「シリル」という用語は - Si Z<sub>1</sub> Z<sub>2</sub> Z<sub>3</sub> ラジカルを指し、ここで Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、および Z<sub>3</sub> はそれぞれ、ヒドリドならびに場合により置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アラルキル、アルカリール、ヘテロシクリル、アルコキシ、アリーロキシおよびアミノから成る群より独立して選択される。

## 【0127】

本明細書で使用するように、「ホスフィノ」という用語は基 - P Z<sub>1</sub> Z<sub>2</sub> を指し、ここで Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> はそれぞれ、ヒドリドならびに場合により置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アラルキル、アルカリール、ヘテロシクリルおよびアミノから成る群より独立して選択される。

20

## 【0128】

本明細書で使用するように、「アミノ」という用語は基 - N Z<sub>1</sub> Z<sub>2</sub> を指し、ここで Z<sub>1</sub> および Z<sub>2</sub> はそれぞれ、ヒドリドならびに場合により置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アラルキル、アルカリールおよびヘテロシクリルから成る群より独立して選択される。

## 【0129】

本明細書で使用するように、「チオ」という用語は基 - S Z<sub>1</sub> を指し、ここで Z<sub>1</sub> はヒドリドならびに場合により置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アラルキル、アルカリールおよびヘテロシクリルから成る群より選択される。

30

## 【0130】

本明細書で使用するように、元素周期律表の元素および族への言及は、基を番号付けするための新しい IUPAC 体系について述べた Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1995 によって公表された表に対してである。

## 【0131】

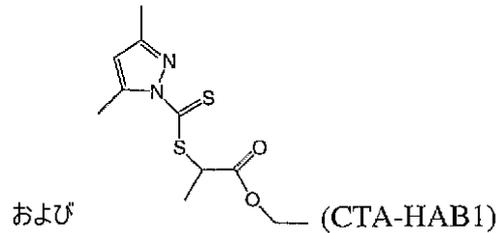
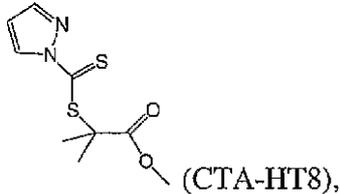
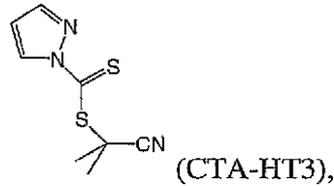
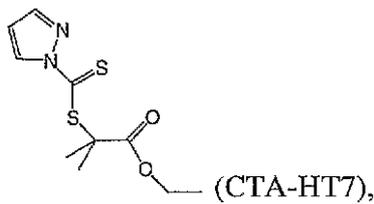
ある実施形態において、R<sup>4</sup> は R<sup>2</sup> または R<sup>3</sup> のどちらかと結合して、置換または非置換ピラゾール部分を形成する。

## 【0132】

C T A の例はたとえば、

40

## 【0133】



10

## 【0134】

一部の実施形態において、上述のフォトレジスト組成物の得られたポリマーは、たとえばチオ基（CTAから）を有する1つ以上の末端を有するであろう。ポリマーを対象とする用途に応じて、チオ基は望ましくない。それゆえ本発明は、ポリマー樹脂末端からCTAが除去されたポリマー樹脂も提供する。

## 【0135】

明細書を通して述べたある実施形態において、得られたポリマーは、CTA部分（ジチオカルボニル部分などのCTAの一部）を末端に含有し、末端は主鎖の端部、スターアーム、コーム端、分岐端、またはグラフトのいずれかにある。CTAの除去は、以下に述べる複数の方法によって実施できる。力学的には、フリーラジカル鎖移動反応は、外部ラジカル源の添加によって、ジチオCTA部分などの残基をポリマー端から分断すると考えられる。

20

## 【0136】

1つの実施形態において、CTA部分（たとえばチオカルボニルチオ部分、チオ基）をポリマー末端から開裂させることによって、ある例では少なくともCTAの硫黄含有部分をポリマー末端（存在する場合）位置から除去することが好都合である。1つの実施形態において、これはフリーラジカル開始剤および不安定水素原子を保持する化合物を使用して、ジチオカルボニルまたはジチオホスホリル基のラジカル還元によって実施できる。方法は、ポリマー鎖端から望ましくない基を実質的に除去し、それを水素原子によって置換する。たとえば、参照によりその全体が本明細書に組み入れられている、WO 02/090397を参照。

30

## 【0137】

別の局面において、CTAは過剰な開始剤の使用によって置換可能であり、それにより開始剤の断片化生成物は、2003年4月3日に提出された、"Cleaving and Replacing Thio Control Agent Moieties from Polymers made by Living-Type Free Radical Polymerization"という題のUS Patent Application Serial No. 10/407,405 (attorney docket number 2000-089CIP3)に述べられているように、ポリマーの末端にてCTAを置換し、その教示は参照によりその全体が本明細書に組み入れられている。

40

## 【0138】

なお別の局面において、CTAは、2003年4月3日に提出された、"Cleaving and Replacing Thio Control Agent Moieties from Polymers made by Living-Type Free Radical Polymerization"という題のUS Patent Application Serial No. 10/407,405 (attor

50

ney docket number 2000-089 CIP 3) に述べられているように、RAFT 剤と組合せた開始剤の使用によって置換可能であり、その教示は参照によりその全体が本明細書に組み入れられている。

【0139】

また別の局面において、CTAは、2003年6月26日に提出された、"Removal of the Thiocarbonylthio or Thiophosphorylthio End Group of Polymers and Further Functionalization Thereof" という題のUS Patent Application Serial No. 10/609,255 (attorney docket number 2003-042) に述べられているように、ラジカル源によって導入される非ホモ重合性モノマーによって置換可能であり、その教示は参照によりその全体が本明細書に組み入れられている。

10

【0140】

特定の理論に縛られたくはないが、ポリマーからのチオ基の開裂がスキーム1および2で以下に述べる1組の反応を通じて進行すると考えられる：



スキーム1



スキーム2

ここでPはポリマーを示し、Tは炭素またはリンであり、Sは硫黄であり、 $I_2$ はフリーラジカル源であり、 $I \cdot$ は $I_2$ 分解に由来するフリーラジカルであり、Zは上で定義した通りである。スキーム1は、ラジカル $I \cdot$ を生成するフリーラジカル開始剤の活性化を示す；スキーム2は、ポリマーラジカル $P \cdot$ を生成するジチオ終端ポリマー上での付加断片化を表す。

20

【0141】

一部の実施形態において、外部ラジカル源は、上に挙げたいずれかの開始剤などの一般的なラジカル開始剤である。その正確な性質には関わらず、本発明による手順で使用されるフリーラジカル源は、フリーラジカルの生成を可能にする開裂反応条件で利用され、それは1つの実施形態において、熱活性化を介して、すなわち反応媒体の温度を通常はほぼ室温(約20)~約200、そして具体的には約40~約180、さらに具体的には約50~約120の範囲の温度まで上昇させることによって実施される。他の実施形態において、フリーラジカルは光活性化を介して生成される。これはベンゾインエーテル、およびベンゾフェノンなどのUV光によって活性化できるフリーラジカル源を含む。ガンマ線および電子ビームなどの高エネルギー放射もラジカルを生成することが既知である。

30

【0142】

利用されるフリーラジカル源は、反応媒体中に1回の単一の増分として導入できる。しかしながらそれは数回に分けて、あるいは連続的にのどちらかによって、段階的に導入することもできる。

【0143】

使用できる開裂反応条件は、温度、圧力、雰囲気、反応時間および反応成分の比などの条件を含む。有用な温度は、ほぼ室温(約20)~約200、具体的には約40~約180、さらに具体的には約50~約120の範囲の温度である。一部の実施形態において、雰囲気は制御可能であり、窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気が利用される。他の実施形態において、周囲雰囲気が使用される。開裂反応条件は、周囲条件での開放または閉鎖雰囲気および圧力も含む。開裂反応が閉鎖雰囲気で実施され、温度が室温以上である実施形態において、圧力はいずれかの加熱溶媒の結果として上昇しうる。一部の実施形態において、光制御も望ましい。具体的には、反応は可視光中で、またはUV光の下で実施できる。

40

【0144】

50

フリーラジカル源の量は、その有効性、源が導入される方法、および所望の最終生成物によって変わる。利用されるフリーラジカル源は、源によって放出可能なフリーラジカルの量は、開裂が望ましいポリマー中の基の全モル量に対して、約1%～約800%(モル)、具体的には約50%～約400%(モル)、さらに具体的には約100%～約300%(モル)、そしてさらに具体的には約200%～約300%であるような量で導入できる。一部の実施形態において、完全な除去またはできるだけ完全な除去が望ましく、これらの実施形態においては、過剰なフリーラジカル源が導入される。

## 【0145】

過剰なフリーラジカル源は、かご効果によって引き起こされる考えられるフリーラジカル損失と同様に、以下で挙げる工程(たとえばスキーム5)などの、フリーラジカル工程において公知である副反応の原因となるものである。利用可能な場合は、活性ラジカルの、フリーラジカル源分解時に発生した全ラジカルに対する比として定義されるフリーラジカル源効率因子  $f$  を使用して、 $I_2$  の濃度を調整できる。

## 【0146】

半減期(フリーラジカル源の半分が消費された後の時間として定義される)が約10分～20時間である限り、最も既知のフリーラジカル源が使用できる。

## 【0147】

フリーラジカル源として使用できる代表的な開始剤は、アルキルペルオキシド、置換アルキルペルオキシド、アリールペルオキシド、置換アリールペルオキシド、アシルペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシド、置換アルキルヒドロペルオキシド、アリールヒドロペルオキシド、置換アリールヒドロペルオキシド、ヘテロアルキルペルオキシド、置換ヘテロアルキルペルオキシド、ヘテロアルキルヒドロペルオキシド、置換ヘテロアルキルヒドロペルオキシド、ヘテロアリールペルオキシド、置換ヘテロアリールペルオキシド、ヘテロアリールヒドロペルオキシド、置換ヘテロアリールヒドロペルオキシド、アルキルペルエステル、置換アルキルペルエステル、アリールペルエステル、置換アリールペルエステル、ジアルキルペルジカーボネート、無機ペルオキシド、ヒポニトリットおよびアゾ化合物から選択される。具体的な開始剤はラウロイルおよびベンゾイルペルオキシド(BPO)およびAIBNを含む。一部のアゾ化合物は、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオナート)、1-[ (シアノ-1-メチルエチル)アゾ ]ホルムアミド、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジサルフェート二水和物、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物、2,2'-アゾビス{2-[2-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]および2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)プロピオンアミド]}を含む。これは、ベンゾインエーテル、およびベンゾフェノンなどのUVによって活性化可能な開始剤を含む。他の開始剤は、ガンマ線および電子ビームなどの高エネルギーによって活性化できる。半減期は、反応温度を必要な範囲に設定することによって調整できる。後者は、供給者情

10

20

30

40

50

報パッケージまたは文献(たとえばThe Chemistry of Free Radical Polymerization, G. Moad, D. H. Salomon, Eds. Pergamon Pub. 1995)を通じて入手できる、開始剤の分解速度の温度依存性によって決定される。分解速度、それゆえラジカル生成は、開始剤が特に酸化特性を有するときに、ペルオキシドなどの還元剤の添加によっても調節できる:たとえばメタビスルファイト、アスコルビン酸、サルファイト-ホルムアミド付加体、アミン、および低酸化状態金属などは、ラジカル流を加速するために、ペルオキシドタイプ開始剤と共に使用できる。

【0148】

開裂反応条件は、約0.5時間~約72時間、さらに詳細には約1時間~約24時間の範囲、なおさらに詳細には約2時間~約12時間の範囲である反応時間も含む。たとえばポリマーからのチオ基の開裂は、少なくとも約50%、さらに具体的には少なくとも約75%、さらに具体的には少なくとも約85%、なおさらに具体的には少なくとも約95%である。チオ基の置換は、少なくとも約50%、さらに具体的には少なくとも約75%、さらに具体的には少なくとも約85%、なおさらに具体的には少なくとも約95%である。

10

【0149】

チオ基は、各種のRAFT剤などを用いて上述したように各種の異なる部分と置換できる。1つの実施形態において、WO 02/090397 (Rhodia Chimieに譲渡された)に述べられているように、CTAのチオ部分は水素原子によって置換できる。別の実施形態において、チオ基は非ホモ重合性モノユニットによって置換できる。なお別の実施形態において、ポリマー末端をキャップするためにフリーラジカル源のみが導入される。

20

【0150】

開裂反応混合物は、通例は溶媒である反応媒体を使用できる。開裂反応条件は、反応媒体を攪拌または還流することも含む。得られたポリマーラジカルP・は次に、スキーム3、4および5で以下に示すように3つの方法の1つでキャッピングできる:



スキーム3



スキーム4



スキーム5

スキーム3は、スキーム2で生成されたポリマーラジカルとスキーム1で生成されたフリーラジカルのラジカルカップリングを示し、これは得られたキャップポリマーP-Iを生成する。スキーム4は、スキーム2で生成されたポリマーラジカルと、新しいフリーラジカル源と同様に開裂ポリマーを生成するフリーラジカル開始剤との間の移動反応を示す。スキーム5は、2つのポリマーラジカル間のカップリング反応を示す。

30

【0151】

1つの実施形態において、スキーム3および4は所望の反応である。スキーム5は、バルクポリマーサンプルの分子量の増加および分子量分布の拡大に寄与する副反応である。説明した開裂反応条件が、たとえば分子量特性( $M_w$ および多分散性指数)をほとんど、または全く変更せずに、ジチオ化合物の定量的開裂を引き起こすことが見出されている。

40

【0152】

1つの実施形態において、ポリマーは開始剤などのフリーラジカル源を用いて開裂反応条件で処理されるので、反応3および4が好ましい。これらの条件は、源によって放出できるフリーラジカルの量が、開裂が望ましいポリマー内の基の全モル量に対して約200%~約500%(モル)、具体的には約200%~約300%(モル)であるような量で、ラジカル源を導入することを含む。

【0153】

50

得られたポリマーは、ポリマーを具体的な用途にとってさらに望ましくする新しい基を、その末端に有する。たとえば、上のポリマーは、臭気が問題を呈するホームおよびパーソナルケア製品などの、修飾前のポリマー中に存在する量での硫黄の存在を許容しない用途にとってさらに望ましい。

【0154】

CTA末端基を持つ、または持たない反応生成物は、重合反応の完了後に再沈殿などによって精製することが好都合である。代表的な沈殿剤は、イソプロピル、メチル、エチル、およびブチルアルコールなどの低分子量アルコールを含む。

【0155】

本発明は、エネルギー源への露光時に酸を発生する光酸発生剤（以下、「光酸発生剤（B）」と呼ぶ）を含むフォトレジストポリマー組成物である。

10

【0156】

光酸発生剤（B）は、樹脂（A）中に酸解離性基を発生させて、露光時に発生された酸の作用によって解離させる。結果として、レジスト膜の露光範囲は、アルカリ性現像剤にただちに溶解するようになり、それによってポジティブ調のレジストパターンが形成される。

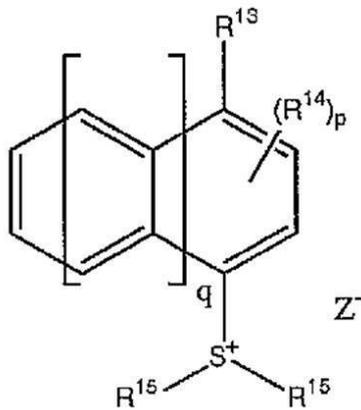
【0157】

本発明の有用な光酸発生剤（B）は、以下の式（5）によって示される化合物を含む：

【0158】

【化50】

20



30

式中、R<sup>13</sup>は水素原子、ヒドロキシル基、1～10個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、1～10個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルコキシ基、あるいは2～11個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルコキシカルボニル基を示し、R<sup>14</sup>は水素原子または1～10個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基を示し、pは0～3の整数であり、R<sup>15</sup>はそれぞれ個別に、1～10個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、1個以上の置換基を有するフェニル基またはナフチル基を示し、あるいは2個のR<sup>15</sup>基が共に、2～10個の炭素原子を有する置換または非置換2価基を形成し、qは0～2の整数であり、Z<sup>-</sup>は、たとえばC<sub>a</sub>F<sub>2a+1</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を有するアニオンを示し、ここでaは1～10の整数である。

40

【0159】

式（5）でR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、またはR<sup>15</sup>によって示される、約1～約10個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基の例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、およびn-デシル基が代表的である。

【0160】

式（5）でR<sup>13</sup>によって示される、約1～約10個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ

50

基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、および*n*-デシルオキシ基を含む。

【0161】

式(5)で $R^{13}$ によって示される、約2~約11個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルコキシカルボニル基の例は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、および*n*-デシルオキシカルボニル基を含む。

10

【0162】

式(5)の $R^{13}$ の具体的な基は、水素原子、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基などを含む。

【0163】

式(5)の基 $R^{14}$ として、水素原子およびメチル基は具体的には示されない。

【0164】

ある実施形態において、*p*は0または1のどちらかである。

20

【0165】

以下の基は、式(5)の $R^{15}$ によって示される置換または非置換フェニル基の例として与えられる：*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、および4-エチルフェニル基などの、約1~約10個の炭素原子を有する1つ以上の直鎖、分岐、または環状アルキル基によって置換できるフェニル基またはアルキル置換フェニル基；ならびにフェニル基またはアルキル置換フェニル基の、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、およびアルコキシカルボニルオキシ基などの1つ以上の基による置換によって得られる基。

30

【0166】

フェニル基またはアルキル置換フェニル基の置換基として作用できるアルコキシル基の例は、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、およびシクロヘキシルオキシ基などの、約1~約20個の炭素原子を有する直鎖、分岐、または環状アルコキシル基が代表的である。

【0167】

アルコキシアルキル基の例は、たとえばメトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、および2-エトキシエチル基などの、約2~約21個の炭素原子を有する直鎖、分岐、または環状アルコキシアルキル基が代表的である。

40

【0168】

アルコキシカルボニル基の例は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、およびシクロヘキシルオキシカルボニル基などの、約2~約21個の炭素原子を有する直鎖、分岐、または環状アルコキシカルボニル基である。

【0169】

50

アルコキシカルボニルオキシ基の例は、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、およびシクロペンチルオキシカルボニル基、およびシクロヘキシルオキシカルボニル基などの、約2～約21個の炭素原子を有する直鎖、分岐、または環状アルコキシカルボニルオキシ基を含む。

【0170】

$R^{15}$ によって示される置換または非置換ナフチル基の例は、ナフチル基ならびに、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、および4-メチル-2-ナフチル基などの、ナフチル基内の水素原子の、約1～約10個の炭素原子を有する直鎖、分岐、または環状アルキル基による置換によって得られたナフチル基誘導体はもちろんのこと、ナフチル基またはアルキル置換ナフチル基内の1つ以上の水素原子を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、またはアルコキシカルボニルオキシによってさらに置換することによって得られた基も含む。

【0171】

ナフチル基またはアルキル置換ナフチル基の置換基であるアルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、およびアルコキシカルボニルオキシ基の例は、フェニル基およびアルキル置換フェニル基について例示した基を与えることができる。

【0172】

約2～約10個の炭素原子を有する2価基は、2個の $R^{15}$ 基によって形成され、式内で硫黄原子と共に5または6員環状構造を形成する基、特に5員環状構造(具体的には、テトラヒドロチオフェン環状構造)を形成する基でありうる。

【0173】

上で確認した2価基の適切な置換基の例は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、およびアルコキシカルボニルオキシ基などの、フェニル基およびアルキル置換フェニル基の適切な置換基として例示した基が代表的である。

【0174】

特に式(5)の $R^{15}$ は、メチル基、エチル基、またはフェニル基でありうる。テトラヒドロチオフェン環状構造を有する2価基は、硫黄原子を含む2個の $R^{15}$ 基から形成される。

【0175】

式(5)の「*q*」は、0または1のいずれかでありうる。

【0176】

式(5)において $Z^{-}$ によって示される $C_a F_{2a+1} S O_3^{-}$ 内の $C_a F_{2a+1}$ 基は、直鎖または分岐のどちらかである、数「*a*」の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基である。

【0177】

「*a*」は、約4～約8でありうる。

【0178】

10

20

30

40

50

酸発生剤(5)の具体的な例は：

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム  
 ノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムペルフルオロ - n -  
 オクタンスルホナート、1 - ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナ  
 ート、1 - ナフチルジメチルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 -  
 ナフチルジメチルスルホニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - ナフチル  
 ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、1 - ナフチルジエチルスルホニ  
 ウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 - ナフチルジエチルスルホニウムペルフル  
 フロ - n - オクタンスルホナート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウ  
 ムトリフルオロメタンスルホナート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチルジメチルスルホニウ  
 ムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロ  
 メタンスルホナート、4 - メチル - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムノナフルオロ - n  
 - ブタンスルホナート、4 - メチル - 1 - ナフチルジエチルスルホニウムペルフルオロ -  
 n - オクタンスルホナート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラ  
 ヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 -  
 ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナ  
 ート、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムペ  
 ルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - (4 - n - ブトキシフェニル)テトラヒド  
 ロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、1 - (4 - n - ブトキシフェニル)  
 テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 - (4 - n - ブ  
 トキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナ  
 ート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオ  
 ロメタンスルホナート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオ  
 フェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 - (4 - ヒドロキシナフタレン -  
 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 -  
 (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタン  
 スルホナート、1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム  
 ノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 - (4 - メトキシナフタレン - 1 - イル)テ  
 トラヒドロチオフェニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - (4 - エトキ  
 シナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナ  
 ート、1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオ  
 ロ - n - ブタンスルホナート、1 - (4 - エトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチ  
 オフェニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - (4 - n - ブトキシナフタ  
 レン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、1 - (  
 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n  
 - ブタンスルホナート、1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチ  
 オフェニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - (4 - メトキシメトキシナ  
 フタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、1  
 - (4 - メトキシメトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフル  
 オロ - n - ブタンスルホナート、1 - (4 - メトキシメトキシナフタレン - 1 - イル)テ  
 トラヒドロチオフェニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 - (4 - エトキ  
 シメトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスル  
 ホナート、1 - (4 - エトキシメトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニ  
 ウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 - (4 - エトキシメトキシナフタレン -  
 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1 -  
 [4 - (1 - メトキシエトキシ)ナフタレン - 1 - イル] - テトラヒドロチオフェニウム  
 トリフルオロメタンスルホナート、1 - [4 - (1 - メトキシエトキシ)ナフタレン - 1  
 - イル]テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、1 - [4  
 - (1 - メトキシエトキシ)ナフタレン - 1 - イル]テトラヒドロチオフェニウムペルフル  
 フロ - n - オクタンスルホナート、1 - [4 - (2 - メトキシエトキシ)ナフタレン -

10

20

30

40

50



含む。

【0179】

特に光酸発生剤(5)は、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムペルフルオロ-n-オクタンスルホナート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムペルフルオロ-n-オクタンスルホナート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムペルフルオロ-n-オクタンスルホナート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムペルフルオロ-n-オクタンスルホナート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムペルフルオロ-n-オクタンスルホナートなどを含む。

10

【0180】

式(5)を有する酸発生剤以外の酸発生剤(以下「他の酸発生剤」と呼ぶ)の例は、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホナート化合物などを含む。

【0181】

これらの他の酸発生剤の例を以下に与える：  
オニウム塩：

20

オニウム塩の例は、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、およびピリジニウム塩を含む。

【0182】

オニウム塩の具体例は：ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムペルフルオロ-n-オクタンスルホナート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホナート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムペルフルオロ-n-オクタンスルホナート、シクロヘキシル-2-オキソシクロヘキシルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル-2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートおよび2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含む。

30

ハロゲン含有化合物：

ハロゲン含有化合物の例は、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、およびハロアルキル基含有ヘテロシクリル化合物を含む。

【0183】

ハロゲン含有化合物の具体例は、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、および1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどの(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体、ならびに1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタンを含む。

40

ジアゾケトン化合物：

ジアゾケトン化合物の例は、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノ化合物、およびジアゾナフトキノ化合物を含む。

【0184】

ジアゾケトン化合物の例は、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホナートまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホナート、ならびに1,1,1-トリス(4

50

- ヒドロキシフェニル) エタンの 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホナートおよび 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホナートを含む。

スルホン化合物：

スルホン化合物の例は、ケトスルホン、スルホニルスルホン、およびこれらの化合物のジアゾ化合物を含む。

【0185】

スルホン化合物の具体例は、4 - トリスフェンアシルスルホン、メシチルフェンアシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどを含む。

スルホナート化合物：

スルホナート化合物の例は、アルキルスルホナート、アルキルイミドスルホナート、ハロアルキルスルホナート、アリールスルホナート、およびイミノスルホナートを含む。

10

【0186】

スルホン化合物の具体例は、ベンゾイントシラート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホナート)、ニトロベンジル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホナート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1] - ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、ペルフルオロ - n - オクタンスルホニルビスクロ[2.2.1] - ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、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ナート、N - ヒドロキシスクシンイミドノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、N - ヒドロキシスクシンイミドペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホナート、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、および 1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドペルフルオロ - n - オクタンスルホナートを含む。

20

【0187】

これらの酸発生剤のうち、以下の化合物が特に興味深い：ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、ビス(4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、シクロヘキシル - 2 - オキソシクロヘキシル - メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル - 2 - オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、2 - オキソシクロヘキシル dimethylスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、ペルフルオロ - n - オクタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、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ナート、N - ヒドロキシスクシンイミドノナフルオロ - n - ブタンスルホナート、N - ヒドロキシスクシンイミドペルフルオロ - n - オクタンスルホナート、および 1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホナート。

30

40

【0188】

フォトレジスト組成物において、酸発生剤(B)は、個別に、あるいは2つ以上の酸発生剤と組合せて使用できる。

【0189】

本発明のフォトレジスト組成物において、フォトレジストの感度および現像性を確保するために、酸発生剤(B)の量は通常、ポリマー樹脂(A)の100重量部または樹脂(A1)および樹脂(A2)の混合物の重量部に対して、約0.1~約20重量部、さらに詳細には約0.5~約10重量部である。酸発生剤(B)の量が約0.1重量部未満であ

50

る場合、得られたレジストの感度および現像性は減少する。酸発生剤の量が20重量部を超える場合、フォトレジスト組成物の放射に対する透過性の低下のために、長方形レジストパターンを得ることが困難である。

#### 添加剤

酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環式添加剤、界面活性剤、および増感剤などの各種のタイプの添加剤は場合により、本発明の放射感受性ポリマー樹脂フォトレジスト組成物に添加できる。

#### 【0190】

酸拡散制御剤は、フォトレジスト膜組成物における露光時に酸発生剤(B)から発生した酸の拡散現象を制御し、それにより非露光範囲における望ましくない化学反応を妨害する。

10

#### 【0191】

酸拡散制御剤の添加は、得られた放射感受性樹脂フォトレジスト組成物の貯蔵安定性およびレジストの解像度をさらに改善する。その上、酸拡散制御剤の添加は、露光と現像との間の露光後遅延(PED)の変化によるレジストパターンの線幅の変化を防止するのに役立ち、それにより著しく優れた処理安定性を備えた組成物が得られる。

#### 【0192】

酸拡散制御剤として、レジストパターンを作成するための露光または加熱中に化合物の塩基性が変化しない窒素含有有機化合物が好ましい。

#### 【0193】

そのような窒素含有有機化合物の例は、以下の式(6)の化合物を含む(以下、「窒素含有化合物(a)」と呼ぶ)：

20



式中、各 $R^{16}$ は個別に、水素原子、置換または非置換、直鎖、分岐、または環状アルキル基、置換または非置換アリール基、あるいは置換または非置換アラールキル基、分子中に2個の窒素原子を有する化合物(以下、「窒素含有化合物(b)」と呼ぶ)；分子中に3個以上の窒素原子を有するポリアミノ化合物およびポリマー(以下、集合的に「窒素含有化合物(c)」と呼ぶ)；およびアミド基含有化合物、尿素化合物、および他の窒素含有ヘテロシクリル化合物でありうる。

#### 【0194】

窒素含有化合物(a)の例は、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、およびシクロヘキシルアミンなどの、モノ(シクロ)アルキルアミン；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、およびジシクロヘキシルアミンなどの、ジ(シクロ)アルキルアミン；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、およびトリシクロヘキシルアミンなどの、トリ(シクロ)アルキルアミン；およびアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、およびナフチルアミンなどの、芳香族アミンを含む。

30

40

#### 【0195】

窒素含有化合物(b)の例は、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミ

50

ノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン、1, 3 - ビス[1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル]ベンゼン、ビス(2 - ジメチルアミノエチル)エーテル、およびビス(2 - ジエチルアミノエチル)エーテルを含む。

【0196】

窒素含有化合物(c)の例は、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、および2 - ジメチルアミノエチルアクリルアミドのポリマーを含む。

【0197】

アミド基含有化合物の例は、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - オクチルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - ノニルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - デシルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、およびN - メチルピロリドンなどの、N - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物を含む。

【0198】

尿素化合物の例は、尿素、メチル尿素、1, 1 - ジメチル尿素、1, 3 - ジメチル尿素、1, 1, 3, 3 - テトラメチル尿素、1, 3 - ジフェニル尿素、およびトリ - n - ブチルチオ尿素を含む。

【0199】

窒素含有ヘテロシクリル化合物の例は：イミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、および2 - フェニルベンズイミダゾールなどの、イミダゾール；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチンアミド、キノリン、4 - ヒドロキシキノリン、8 - オキシキノリン、およびアクリジンなどの、ピリジン；ピペラジンおよび1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジンなどの、ピペラジン；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノキサリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、モルホリン、4 - メチルモルホリン、1, 4 - ジメチルピペラジン、および1, 4 - ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンを含む。

【0200】

窒素含有有機化合物のうち、窒素含有化合物(a)、アミド基含有化合物、窒素含有ヘテロシクリル化合物は特に興味深い。

【0201】

酸拡散制御剤は、個別に、あるいは2つ以上の混合物として使用できる。

【0202】

酸解離性基を有する脂環式添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、および基

10

20

30

40

50

材への付着を改善する。

【0203】

そのような脂環式添加剤の例は：

t - ブチル 1 - アダマンタンカルボキシラート、t - ブトキシカルボニルメチル 1 - アダマンタンカルボキシラート、ジ - t - ブチル 1, 3 - アダマンタンジカルボキシラート、t - ブチル 1 - アダマンタンアセテート、t - ブトキシカルボニルメチル 1 - アダマンタンアセテート、およびジ - t - ブチル 1, 3 - アダマンタンジアセテートなどの、アダマンタン誘導体；t - ブチルデオキシコレート、t - ブトキシカルボニルメチルデオキシコレート、2 - エトキシエチルデオキシコレート、2 - シクロヘキシルオキシエチルデオキシコレート、3 - オキソシクロヘキシルデオキシコレート、テトラヒドロピラニルデオキシコレート、およびメバロノラクトンデオキシコレートなどの、デオキシコレート；および t - ブチルリトコレート、t - ブトキシカルボニルメチルリトコレート、2 - エトキシエチルリトコレート、2 - シクロヘキシルオキシエチルリトコレート、3 - オキソシクロヘキシルリトコレート、テトラヒドロピラニルリトコレート、およびメバロノラクトンリトコレートなどの、リトコレートを含む。

10

【0204】

脂環式添加剤は個別に、あるいは2つ以上の混合物として使用できる。

【0205】

界面活性剤は、適用性、ストリエーション、現像性を改善することが多い。

【0206】

界面活性剤の適切な例は、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n - ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、およびポリエチレングリコールジステアレートなどの非イオン性界面活性剤；および市販の KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 製)、POLYFLOW No. 75, No. 95 (Kyo-eisha Chemical Co., Ltd. 製)、FTOP EF301, EF303, EF352 (Tohkem Products Corporation 製)、MEGAFAC F171, F173 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 製)、Fluorad FC430, FC431 (Sumitomo 3M Ltd. 製)、Asahi Guard AG710、および Surflon S-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-106 (Asahi Glass Co., Ltd. 製) などの市販の製品を含む。

20

30

【0207】

界面活性剤は個別に、あるいは2つ以上の混合物として使用できる。

【0208】

増感剤は、放射エネルギーを吸収して、エネルギーを酸発生剤 (B) に伝達し、それにより露光時に発生する酸の量を増加させる。したがって増感剤は、放射感受性樹脂組成物の見かけの感度を改善する。

【0209】

増感剤の例は、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ナフタレン、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン、アントラセン、およびフェノチアジンなどを含む。

40

【0210】

増感剤は個別に、あるいは2つ以上の混合物として使用できる。

【0211】

染料または顔料の添加は、露光範囲における潜像を描出するのに役立ち、それにより露光中のハレーションの影響を減少させる。付着改良剤の使用は、基材への付着を改良する。

【0212】

他の添加剤として、後で述べるアルカリ溶解性樹脂、酸解離性保護基を含有する低分子

50

量アルカリ溶解度制御剤、ハレーション抑制剤、保存安定剤、消泡剤などが本発明の範囲内で考慮される。

【0213】

(組成物溶液の調製)

本発明の放射感受性フォトレジスト樹脂組成物は、全固体含有率が通常、約5～約50重量%、好ましくは約10～約25重量%となるようにフォトレジスト組成物を溶媒に溶解させることと、たとえば孔径約0.2 μmのフィルタを使用して溶液を濾過することによって、組成物溶液に作成される。

【0214】

フォトレジスト組成物溶液の調製に有用な溶媒の例は、2-ブタノン、2-ペンタノン、3メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、および2-オクタノンなどの、直鎖または分岐ケトン；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、およびイソフォロンなどの、環状ケトン；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、およびプロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテートなどの、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；メチル2-ヒドロキシプロピオナート、エチル2-ヒドロキシプロピオナート、n-プロピル2-ヒドロキシプロピオナート、i-プロピル2-ヒドロキシプロピオナート、n-ブチル2-ヒドロキシプロピオナート、i-ブチル2-ヒドロキシプロピオナート、sec-ブチル2-ヒドロキシプロピオナート、およびt-ブチル2-ヒドロキシプロピオナートなどの、アルキル2-ヒドロキシプロピオナート；メチル3-メトキシプロピオナート、エチル3-メトキシプロピオナート、メチル3-エトキシプロピオナート、およびエチル3-エトキシプロピオナートなどの、アルキル3-アルコキシプロピオナート；同様にn-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピ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エチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルエチルプロピオナート、エチルエトキシアセテート、エチルヒドロキシアセテート、メチル2-ヒドロキシ-3-メチルブチラート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオナート、3-メチル-3-メトキシブチルブチラート、エチルアセテート、n-プロピルアセテート、n-ブチルアセテート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、メチルピルベート、エチルピルベート、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、ベンジルアセテート、エチルベンゾアート、ジエチルオキサラート、ジエチルマレアート、ガンマ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、およびプロピレンカーボネートなどの他の溶媒も含む。

【0215】

10

20

30

40

50

溶媒は個別に、あるいは2つ以上の混合物として使用できる。

【0216】

直鎖または分岐ケトン、環状ケトン、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキル2-ヒドロキシプロピオナート、アルキル3-アルコキシプロピオナート、ガンマ-ブチロラクトンなどの使用は特に適切である。

【0217】

(レジストパターンの作成)

本発明の放射感受性フォトレジスト樹脂組成物は、化学増幅レジストとして有用である。

【0218】

化学増幅レジストでは、樹脂(A)中の酸解離性基は、エネルギーへの露光時に酸発生剤(B)から発生する酸の作用によって解離し、それによりカルボキシル基を生成する。結果として、アルカリ性現像剤中のレジストの露光部分の溶解度は上昇し、それにより露光部分はアルカリ性現像剤に溶解して、除去されてポジティブ調レジストパターンを生成する。

【0219】

レジストパターンは本発明の放射感受性フォトレジスト樹脂組成物から、フォトレジスト組成物溶液をたとえば、ケイ素ウェファまたは回転コーティング、キャストコーティング、およびロールコーティングなどのレジスト膜を作成するための適切な塗布方法を使用してアルミニウムをコーティングされたウェファなどの基材に塗布することによって作成される。次にレジスト膜は場合によってプレバーク(以下「PB」と呼ぶ)され、規定のレジストパターンを作成するために露光される。露光に使用される放射として、可視光、紫外線、深紫外線、X線、電子ビームなどが、酸発生剤(B)のタイプに応じて適切に選択される。ArFエキシマレーザ(波長: 193nm)、KrFエキシマレーザ(波長: 248nm)、およびF<sub>2</sub>エキシマレーザ(波長: 157nm)などの深紫外線を使用することが特に好ましい。

【0220】

本発明において、露光後バーク(以下「PEB」と呼ぶ)を実施することが好ましい。PEBは、酸解離性基の円滑な解離を可能にする。PEBの加熱温度は通常、約30~約200、好ましくは約50~約170であるが、加熱条件は放射感受性樹脂組成物の組成物に応じて変更できる。

【0221】

本発明の放射感受性樹脂組成物の最大の潜在力を引き出すために、たとえば特公平6-12452号公報で開示されているように、有機または無機反射防止膜を基材の上で形成させる。その上、特公平5-188598号公報などに開示されているように、環境雰囲気中で塩基性不純物などの影響を防止するために保護膜をレジスト膜上に形成させる。これらの技法は組合せて利用できる。

【0222】

次にアルカリ性現像剤を使用して露光レジスト膜を現像し、規定のレジストパターンを作成する。

【0223】

現像に使用するアルカリ現像剤の例は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、水性アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチル水酸化アンモニウム、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、または1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネンなどの、少なくとも1個のアルカリ性化合物を水に溶解させることによって調製されたアルカリ性水溶液を含む。

【0224】

10

20

30

40

50

アルカリ性水溶液の濃度は一般に、約 10 重量% 以下である。アルカリ性水溶液の濃度が 10 重量% を超える場合、未露光部が現像剤中に溶解することがある。

【0225】

有機溶媒をアルカリ性水溶液に添加することができる。

【0226】

現像溶液で有用な有機溶媒の適切な例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチル *i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、および 2, 6-ジメチルシクロヘキサノンなどの、ケトン；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、および 1, 4-ヘキサジメチロールなどの、アルコール；テトラヒドロフランおよびジオキサンなどの、エーテル；エチルアセテート、*n*-ブチルアセテート、および *i*-アミルアセテートなどの、エーテル；トルエンおよびキシレンなどの、芳香族炭化水素；フェノール、アセトニルアセトンおよびジメチルホルムアミドを含む。

10

【0227】

有機溶媒は個別に、あるいは 2 つ以上の混合物として使用できる。

【0228】

使用される有機溶媒の量は好ましくは、アルカリ性水溶液の 100 体積% 以下である。有機溶媒の量が 100 体積% を超える場合、現像性の低下のために露光部分が現像されないままのことがある。

20

【0229】

アルカリ性水溶液に界面活性剤を添加できる。

【0230】

レジスト膜は一般に、アルカリ性水溶液を使用した現像後に水で洗浄される。

【実施例】

【0231】

(ポリマー合成)

(本発明に含まれるメタクリレートおよびアクリレートモノマーのリビング重合の手順)

以下は、所望の公称組成(表 I、列 H を参照)を備え、100% 転化率にて異なる分子量( $M_w$ )を有することを目標としたポリマーを作成するモノマー重合のための、CTA と使用する一般手順である(表 1、列 C を参照)。重合は有機溶媒、すなわち MEK (2-ブタノン)(3 回の凍結-ポンプ-融解サイクルによって脱気した)中で実施し、開始剤 MAIB (WAKO による V601、2, 2'-ジメチルアゾビス(メチルプロピオナート))を使用して反応を維持した。原液はモノマー、CTA および開始剤を秤量し、続いて、真空を用いて無酸素ボックス内へ循環させることによって作成して、そこへ精製 MEK を添加した。

30

【0232】

同様の条件は、他のコモノマー混合物および他の CTA に使用できる。標的分子量は、モノマーの CTA に対するモル比として設定する。供給時間も変更できる(表 I、G 列)。供給時間は PDI と同様に、標的分子量、ポリマー組成物(反応性比、および続いてのモノマードリフトによる)をもたらす。

40

【0233】

たとえばアクリレートを用いた CTA H-AB-1 の反応条件は一般に、3 時間の供給時間と、それに続く 65 での 6 時間の継続加熱を必要とする。それに対して、メタクリレートを用いた CTA H-T-3 の反応条件は一般に、6 時間の供給時間と、それに続く 80 での 2 時間の継続加熱を必要とする。

【0234】

(CTA-H T3 を制御剤として使用して、公称組成 N1/P1/Q1 (50/35/15) および 100% 転化率で 6000 g/mol を標的とする  $M_w$  を備えたポリマーを

50

調製する実施例)

原液 ( s s ) は :

- 1) 「モノマー混合物」 : 17.830 g N1 + 16.708 g P1 + 6.315 g Q1 + 145 mL MEK
- 2) 「MAIB溶液」 : 1.271 g MAIB + 30 mL MEK
- 3) 「CTA溶液」 : 原液 8.804 mLを得るために 1.417 g CTA-H-T-3 + 7.044 mL MEK
- 4) 「MEK」 (純) : 29.150 mL MEK

である。

【0235】

反応 :

- 1) 磁気攪拌棒および還流冷却器を装備した 500 mL ガラス反応フラスコをグローブボックス内へ循環させた。
- 2) 「CTA溶液」のすべて ( 8.804 mL )、および「MEK」のすべてを、「MAIB溶液」 1.918 mL および「モノマー混合物」 19.285 mL (これらの溶液それぞれの 10%) と同様に反応フラスコに添加した。
- 3) 次に反応フラスコをグローブボックスから除去して、混合物は、3回の凍結 - ポンプ - 融解サイクルによって、それに続く高純度の窒素またはアルゴンによる系のバックフィル (および不活性ガスのバブラーの下での放置) によって脱気した。
- 4) 次に「モノマー混合物」および「MAIB溶液」を2台の供給ポンプに充填し、これを反応フラスコに連結した (2つの原液の密封ボトルを不活性ガスバブラーの下に配置した)。
- 5) フラスコを 85 の油浴中に沈漬し、攪拌を 400 rpm に設定した。
- 6) 反応混合物が 85 に達したら、「モノマー混合物」 173.57 mL および「MAIB溶液」 17.27 mL の半連続添加を開始し、85 の内部温度を維持しながら次の6時間に渡って、一連の 100 等量注入を添加した。
- 7) 85 での反応混合物の加熱を、供給終了を過ぎてさらに 2 時間継続した。
- 8) 次にリアクタを室温に冷却した (約 45 ~ 50 分)。溶媒 (MEK) の半分を除去することによって反応混合物を濃縮した。次に混合物をイソプロパノール 2 L 中へゆっくり沈殿させて、追加のイソプロパノール 500 mL で洗浄し、真空下で 45 にて 2 日間乾燥させた。
- 9) 乾燥ポリマー 35.2 g を  $M_w = 6200 \text{ g/mol}$ 、および  $PDI = 1.30$  で単離した (サンプル 11693911)。他のサンプルを、沈殿後 0.5 グラム ~ 50 グラム収量の範囲のポリマーの単離物を用いて調製した。

【0236】

(CTA-HAB1 を制御剤として使用して、公称組成 N2 / P5 / Q3 (55 / 35 / 10) および  $15000 \text{ g/mol}$  を標的とする  $M_w$  を備えたポリマーを調製する実施例)

原液 ( s s ) は :

- 1) 「モノマー混合物」 : 20.95 g N2 + 18.86 g P5 + 4.47 g Q3 + 110 mL MEK
- 2) 「MAIB溶液」 : 0.636 g MAIB + 15 mL MEK
- 3) 「CTA溶液」 : 0.763 g CTA-H-AB-1 + 3.79 mL MEK
- 4) 「MEK」 (純) : 91 mL MEK

である。

【0237】

反応 :

- 5) 磁気攪拌棒および還流冷却器を装備した 500 mL ガラス反応フラスコをグローブボックス内へ循環させた。
- 6) 「CTA溶液」のすべて、および「MEK」のすべてを、「MAIB溶液」 0.46

10

20

30

40

50

1 mL および「モノマー混合物」15.0 mL (これらの溶液それぞれの10%)と同様に反応フラスコに添加した。

7) 次に反応フラスコをグローブボックスから除去して、混合物は、3回の凍結 - ポンプ - 融解サイクルによって、それに続く高純度の窒素またはアルゴンによる系のバックフィル (および不活性ガスのバブラーの下での放置) によって脱気した。

8) 次に「モノマー混合物」および「MAIB溶液」を2台の供給ポンプに充填し、これを反応フラスコに連結した (2つの原液の密封ボトルを不活性ガスバブラーの下に配置した)。

9) フラスコを70 の油浴中に沈漬し、攪拌を400 rpmに設定した。

10) 反応混合物が65 に達したら、「モノマー混合物」135 mL および「MAIB溶液」4.145 mLの半連続添加を開始し、65 の内部温度を維持しながら次の3時間に渡って、一連の100等量注入を添加した。

11) 65 での反応混合物の加熱を、供給終了を過ぎてさらに3時間継続した。

12) 次にリアクタを室温に冷却して (約45 ~ 50分)、反応混合物をイソプロパノール2 L中へゆっくり沈殿させて、追加のイソプロパノール500 mLで洗浄し、真空下で45 にて2日間乾燥させた。

13) 乾燥ポリマー26 gを $M_w = 6900$ 、および $PDI = 1.35$ で単離した (サンプル11692711 (A4))。他のサンプルを、沈殿後0.5グラム ~ 50グラム収量の範囲のポリマーの単離物を用いて調製した。

#### 【0238】

(ライブラリ形式でCTA-HT3を制御剤として使用して異なる分子量にて公称組成N1/P1/Q1 (50/35/15)を備えたポリマーを調製する実施例 (116959))

原液 (ss) は不活性雰囲気中で調製し、通例は：

1) 「モノマー混合物」：17.215 g N1 + 16.13 g P1 + 6.097 g

Q1 + 140 mL MEK

2) 「MAIB溶液」：1.896 g MAIB + 50 mL MEK

3) 「CTA溶液」：原液5.143 mLを得るために1.242 g CTA-HT-3 + 3.6 mL MEK

4) 「MEK」(純)：29.150 mL MEK

である。

#### 【0239】

反応：

5) 事前に、「CTA溶液」のすべて (ss-CTA-HT3) を半連続並列加圧リアクタの24個の各リアクタ容器に等しく添加した (表3、ss-CTA-HT3)。

6) 3個の各ライン (2、3および4) に溶媒 (MEK)、ss-MAIBおよびモノマー溶液をそれぞれ充填してから、リアクタ容器を密封した。

7) リアクタ容器を、高純度アルゴンを用いた不活性サイクル下での加圧、圧力解放、およびバックフィルによって脱気した。

8) 24個のリアクタ容器それぞれに分配した溶液を ( $\mu$ Lで) 表3に示す。「MEK」すべて (ライン2) を、「ss-MAIB溶液」(ライン3) および「ss-モノマー混合物」(ライン4) の10%と同様に反応フラスコに添加した。

9) 温度を80 に設定し、攪拌を400 rpmに設定した。

10) 反応混合物が79 に達したら、残りの「モノマー混合物」(ライン4) および「MAIB溶液」(ライン3) の半連続添加を開始し、80 の内部温度を維持しながら次の6時間に渡って、一連の100等量注入を添加した。

11) 80 での反応混合物の加熱を、供給終了を過ぎてさらに2時間継続した。

12) リアクタ容器を室温への冷却のために放置し、開いて溶液を回収した。溶媒 (MEK) の半分を除去するために、反応混合物を濃縮した。

#### 【0240】

(ライブラリ形式でCTA-HT3を制御剤として使用して異なる分子量にて公称組成N1/P1/Q1(50/35/15)を備えたポリマーを調製する実施例(116964))

原液は不活性雰囲気中で調製し:

- 1) 「モノマー混合物」: 16.506 g N1 + 15.466 g P1 + 5.846 g Q1 + 80 mL MEK
- 2) 「MAIB溶液」: 原液32.967 mLを得るために2.388 g MAIB + 30 mL MEK
- 3) 「CTA溶液」: 原液4.615 mLを得るために1.300 g CTA-H-T-3 + 3 mL MEK
- 4) 「MEK」(純): 11.776 mL MEK

である。

#### 【0241】

反応:

5) 事前に、「CTA溶液」のすべて(ss-CTA-HT3)を半連続並列加圧リアクタの8個の各リアクタ容器に等しく添加した(表5、ss-CTA-HT3)。

6) 3個の各ライン(2、3および4)に溶媒(MEK)、ss-MAIBおよびメタクリレート原液(ss-メタクリレート)をそれぞれ充填してから、リアクタ容器を密封した。

7) リアクタ容器を、高純度アルゴンを用いた不活性サイクル下での加圧、圧力解放、およびバックフィルによって脱気した。

8) 8個のリアクタ容器それぞれに分配した溶液を(マイクロリットルで)表5に示す。「MEK」すべて(ライン2)を、「ss-MAIB溶液」(ライン3)および「ss-メタクリレート」の10%と同様にリアクタ容器に添加した。

9) 温度を80 に設定し、攪拌を400 rpmに設定した。

10) 反応混合物が79 に達したら、残りの「モノマー混合物」(ライン4)および「MAIB溶液」(ライン3)の半連続添加を開始し、80 の内部温度を維持しながら次の6時間に渡って、一連の100等量注入を添加した。

11) 80 での反応混合物の加熱を、反応終了まで継続した。

12) リアクタ容器を室温への冷却のために放置し、開いて溶液を回収した。溶媒(MEK)の半分を除去するために、反応混合物を濃縮した。単離したポリマーの物理的結果を116964について表5および6に示す。

#### 【0242】

(ライブラリ形式でCTA-HAB1を制御剤として使用して100%転化率で $M_w = 8,500 \text{ g/mol}$ を標的とする公称組成N1/Q1/P6(45/15/40)を備えたサンプルB15(11695004)の調製)

B15を包含する全ライブラリ116950について調製された原液

- 1) モノマー混合物「ss-B15」: 30 mL MEK中の3.82963 g N1 + 1.357287 g Q1 + 2.576706 g P6
- 2) 「MAIB溶液」: 1.906579 g MAIB + 45 mL MEK
- 3) 「CTA溶液」: 284.118 mg CTA-H-AB-1 + 2 mL MEK
- 4) 「MEK」(純): 55.559 mL MEK

バイアル11695004では、分配される量は:

- 1) 「ss-B15」: 6577.054 uL
- 2) 「MAIB溶液」: 433.4494 uL
- 3) 「CTA-HAB1」: 341.8227 uL
- 4) 「MEK」: 647.6735 uL

であった。

#### 【0243】

反応条件:

10

20

30

40

50

- 1) CTA 溶液 (バイアル 4 の「CTA - HAB 1」の 341.8 uL) を事前に Symyx 's 半連続並列重合リアクタ (SCPPR) のリアクタ容器に添加した。
- 2) リアクタのラインそれぞれに溶媒、MAIB およびメタクリレート溶液で充填してから密封した。
- 3) バイアルを、高純度アルゴンを用いた不活性サイクル下での加圧、圧力解放、およびバックフィルによって脱気する。
- 4) 上で示したように 11695004 の合成のために溶液を分配した。「MEK」すべて (647.6735 uL) を、「MAIB 溶液」(43.34 uL) の 10% および「モノマー混合物」(657.70 uL) の 10% と同様に反応フラスコに添加した。
- 5) 温度を 80 に設定し、攪拌を 400 rpm に設定して、リアクタを 120 psi で加圧する。
- 6) 反応混合物が 79 に達したら、残りの「モノマー混合物」(ライン 4) および「MAIB 溶液」(ライン 3) の半連続添加を開始し、80 の内部温度を維持しながら次の 6 時間に渡って添加した。
- 7) 80 での反応混合物の加熱を、供給終了を過ぎてさらに 2 時間継続した。
- 8) リアクタ容器を室温への冷却のために放置し、開いて溶液を回収した。
- 9) イソプロパノール中への沈殿後、ポリマー約 880 mg を回収した (沈殿後終了の 70%)。狭校正 GPC は、 $M_w$  # 7, 000 g/mol および PDI # 1.17 を与えた。従来の GPC は、 $M_w$  # 7, 000 g/mol および PDI # 1.29 を与えた。

10

## 【0244】

20

表 1、2、3、4、5 および 6 重合工程 (G) :

- 1 : ラジカル源の 10% (ssMAIB、V601、MAIB) およびモノマーの 10% を最初に装填し、供給 3 時間 (100 注入) と、続いての反応 6 時間
- 2 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB、V601) およびモノマーの 10% を最初に装填し、供給 6 時間 (100 注入) と、続いての反応 2 時間
- 3 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB、V601) およびモノマーの 10% を最初に装填し、続いての供給 5 時間 (100 注入) のみ
- 4 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB、V601) およびモノマーの 10% を最初に装填し、続いての供給 12 時間 (100 注入) のみ
- 5 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB、V601) およびモノマーの 10% を最初に装填し、供給 3 時間 (100 注入) と、続いての反応 2 時間
- 6 : ポリマーを MEK (20% w/w) に、ラジカル源 (AIBN、ラウロイルペルオキシドまたは MAIB) 4 当量の存在下で溶解させて、85 にて 1 時間加熱した。次にポリマーをイソプロパノール中への沈殿によって生成する。
- 7 : 80 にて 3 時間のバッチ工程重合
- 8 : 供給を 7 時間に渡って実施し、続いてさらに 1 時間の反応。
- 9 : 80 にて 8 時間のバッチ工程重合
- 10 : 供給を 8 時間に渡って実施した。
- 11 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB) およびモノマーの 10% を最初に装填し、供給 9 時間 (100 注入) と、続いての反応 3 時間
- 12 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB) およびモノマーの 10% を最初に装填し、続いて 8 時間の連続供給 (100 注入)。
- 13 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB) およびモノマーの 10% を最初に装填し、供給 15 時間 (100 注入) と、続いての反応 5 時間
- 14 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB) およびモノマーの 10% を最初に装填し、続いて 20 時間の連続供給 (100 注入)。
- 15 : ラジカル源の 10% (ss-MAIB) およびモノマーの 10% を最初に装填し、供給 3 時間 (100 注入) と、続いての反応 1 時間

30

40

## 【0245】

【 表 1 - 1 】

表 1: 重合工程条件

参照 (A)	サンプル 番号 (B)	CTA (C)	MAIB/ CTA (D)	開裂 (E)	温度 (F)	100%転化 率での 標的 Mw	工程 (G)	標的組成 (H)
11692711	A4	HT7	0.3	-	60	7000	1	N2 : 55 P5: 35 Q3: 10
11692712	A5	HT7	-	ラウロイル ペルオキシド	80	7000	6	N2 : 55 P5: 35 Q3: 10
11693911	A1	HT3	0.5	-	80	6000	2	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15
11694211	A2	HT3	-	ラウロイル ペルオキシド	80	6000	6	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15
11342201	A2b	HT3	-	MAIB	65	6000	6	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15
11342202	A2c	HT3	-	AIBN	80	6000	6	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15

【 0 2 4 6 】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

参照 (A)	サンプル 番号 (B)	CTA (C)	MAIB/ CTA (D)	開裂 (E)	温度 (F)	100%転化 率での 標的 Mw	工程 (G)	標的組成 (H)
11693316	B4	HAB1	0.3	-	80	12000	3	N2 : 55 P5: 35 Q3: 10
11692003	B6	HT7	-	ラウロイル ペルオキシド	65	20000	6	N2 : 55 P5: 35 Q3: 10
11693320	B6b	HAB1	0.3	-	65	20000	1	N2 : 55 P5: 35 Q3: 10
11694001	B1	HT3	0.3	-	80	3000	4	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15
11693012	B3	HT7	-	ラウロイル ペルオキシド	80	9000	6	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15
11691323	B3b	HT3	0.5	-	80	10000	2	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15

【 0 2 4 7 】

10

20

30

40

【表 1 - 3】

参照 (A)	サンプル 番号 (B)	CTA (C)	MAIB/ CTA (D)	開裂 (E)	温度 (F)	100%転化 率での 標的 Mw	工程 (G)	標的組成 (H)
11691305	B3c	HT3	0.1	-	80	10000	5	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15
11694501	B7	HT3	0.5	-	80	2400	2	N1 : 60 P1: 40
11694507	B8	HT3	0.5	-	80	6700	2	N1 : 60 P1: 40
11694515	B9	HT3	0.5	-	80	11000	2	N1 : 60 P1: 40
11695307	B9b	HT3	0.5	-	80	13000	2	N1 : 60 P1: 40
11695308	B9c	HT3	0.5	-	80	15000	2	N1 : 60 P1: 40
11695706	B10	HT3	0.5	-	80	12000	2	N1 : 60 P1: 40
11695010	B11	HT3	0.5	-	80	5500	2	N1 : 50 P2: 13 P1: 37

【 0 2 4 8 】

10

20

30

40

【 表 1 - 4 】

参照 (A)	サンプル 番号 (B)	CTA (C)	MAIB/ CTA (D)	開裂 (E)	温度 (F)	100%転化 率での 標的 Mw	工程 (G)	標的組成 (H)
11695012	B12	HT3	0.5	-	80	8500	2	N1 : 50 P2: 13 P1:37
11695701	B12b	HT3	0.5	-	80	9000	2	N1 : 50 P2: 13 P1:37
11695014	B13	HT3	0.5	-	80	5500	2	N1 : 60 P2: 10 P1:30
11695015	B14	HT3	0.5	-	80	5000	2	N1 : 50 P2: 40 Q1:10
11695004	B15	HAB1	0.4	-	80	7000	2	N1 : 50 P6: 40 Q1:10
10639564		HT7	0.2	-	65	10000	7	N2 : 55 P5: 35 Q3: 10

【 0 2 4 9 】

10

20

30

40

【表 1 - 5】

参照 (A)	サンプル 番号 (B)	CTA (C)	MAIB/ CTA (D)	開裂 (E)	温度 (F)	100%転化 率での 標的 Mw	工程 (G)	標的組成 (H)
11690741		HT7	0.2	-	65	10000	8	N2 : 55 P5: 35 Q3: 10
10639561		HT7	0.2	-	65	10000	7	N1 : 50 P1: 35 Q1: 15

10

20

30

40

【表 2 - 1】

表 2: 表1のポリマー樹脂の物理的特性

	従来の GPC		高速校正 GPC		<sup>1</sup> H NMR 組成
	Mw	PDI	Mw	PDI	
11692711	6900	1.35	7000	1.30	N2 : 51 P5: 37 Q3: 12
11692712	7800	1.34	7500	1.25	N2 : 51 P5: 38 Q3: 11
11693911	6200	1.5	6300	1.32	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11694211	7400	1.29	7600	1.18	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11342201	6800	1.35	7404	1.23	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11342202	6500	1.36	7156	1.23	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11693316	4300	1.22	4500	1.16	N2 : 50 P5: 38 Q3: 12
11692003	12500	1.45	12400	1.28	N2 : 49 P5: 38 Q3: 13
11693320	10500	1.53	11000	1.24	N2 : 49 P5: 38 Q3: 13
11694001	3500	1.25	3600	1.31	N1 : 50 P1: nd Q1: nd
11693012	8700	1.4	8700	1.22	N1 : 48 P1: nd Q1: nd
11691323	7800	1.4	7800	1.28	N1 : 47 P1: nd Q1: nd
11691305	10300	1.51	10500	1.27	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11694501	3100	1.3	3500	1.27	N1 : 58 P1: 42

10

20

30

40

【 0 2 5 1 】

【表 2 - 2】

	従来の GPC		高速校正 GPC		<sup>1</sup> H NMR 組成
	Mw	PDI	Mw	PDI	
11694507	6500	1.57	6300	1.31	N1 : 59 P1: 41
11694515	9100	1.67	9100	1.39	N1 : 59 P1: 41
11695307	8900	1.35	9000	1.31	N1 : 58 P1: 42
11695308	10100	1.44	10000	1.28	N1 : 59 P1: 41
11695703	11700	1.75	12300	1.39	N1 : 59 P1: 41
11695010	5000	1.4	5500	1.19	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695012	7200	1.47	7200	1.29	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695701	8800	1.6	9000	1.31	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695014	5300	1.45	5500	1.28	N1 : nd P2: nd P1:nd
11695015	4500	1.39	5300	1.25	N1 : nd P2: nd Q1:nd
11695004	7000	1.29	7000	1.17	N1 : 43 P6: nd Q1:nd
11692005	nd	nd	8100	1.14	N1 : 46 P1: nd Q1: nd
11691705	6500	1.26	7100	1.14	N2 : 49 P5: 38 Q3: 13
10639564	nd	nd	3500	1.27	N2 : 59 P5: 32 Q3: 9
11690741	nd	nd	4600	1.13	N2 : 52 P5: 36 Q3: 13

10

20

30

40

【 0 2 5 2 】

【表 2 - 3】

	従来の GPC		高速校正 GPC		<sup>1</sup> H NMR 組成
	Mw	PDI	Mw	PDI	
10699561	nd	nd	36000	1.6	Ni : nd PI: nd QI: nd

nd = 決定されず

10

サイズ排除クロマトグラフィーは、高速スクリーニングのための自動化高速 GPC システムを使用して実施した（参照により本明細書に組み入れられている WO 99/51980 を参照）。従来の自動 GPC システムは、二次スクリーニングに利用した。現在の機構では、0.1% のトリフルオロ酢酸を含有する N, N - ジメチルホルムアミドを高速 GPC システムの溶出液として使用したのに対して、従来のシステムおよびポリスチレンベースカラムには THF を使用した。得られた分子量結果はすべて、直鎖ポリスチレン標準に対する。NMR は Bruker 分光計 (300 MHz) を使用して、溶媒として CDCl<sub>3</sub> (クロロホルム - d) を用いて実施した。

【0253】

20

3 個のカラムを利用した高速校正 GPC (PLgel, 5 μm Mixed D300 × 7.5 mm) THF 1.0 mL / 分; 検出器 RI、UV 220 および 290 nm; 校正用標準: Esical PS - 2。

【0254】

3 個のカラムを利用した従来の校正 GPC (PLgel, 10 μm Mixed - B300 × 7.5 mm) THF 1.0 mL / 分; 検出器 RI、UV 280 nm; 校正用標準: Esical PS - 1。

【0255】

(表 3: 配列形式で分配した原液 (ss) のマイクロリットルでの量: 半連続並列重合反応 (SCPPR) によるポリマー樹脂の調製)

30

【0256】

【表 3】

バイアル	2-ブタン	ss-MAIB	ss-メタクリレート	ss-CTA-HT3
	ライン 2	ライン 3	ライン 4	
1	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
2	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
3	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
4	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
5	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
6	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
7	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
8	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
9	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
10	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
11	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
12	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
13	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
14	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
15	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
16	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
17	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
18	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
19	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
20	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128
21	88.36388	1364.563	6171.411	375.6622
22	958.4765	682.2815	6171.411	187.8311
23	1248.514	454.8543	6171.411	125.2207
24	1426.999	314.8991	6171.411	86.69128

10

20

(表 4 : 80 におけるライブラリ 116959 を用いた重合結果)

重合はすべて、80、初期モル比 MAIB / CTA = 0.5、制御剤としての CTA - H - T - 3 で、50% N1、35% P1 および 15% Q1 のモルパーセントでの標的組成を用いて実施した。

30

【0257】

11698401 および 11698402 はバッチ工程として、シュレンク管内で実施した。

【0258】

転化率は、11698401 および 11698402 (NML の%) について、ラマン分光法 ( $1600\text{ cm}^{-1}$  での振動ピークの消失を測定) および  $^1\text{H}$  NMR によって評価した。

【0259】

40

【表 4 - 1】

参照 (A)	工程 (G)	標的 Mw	転化率 (%)	Mw	PDi
11698401	9	3,000	90 *	4400	1.62
11698402	9	9,000	85 *	8800	1.57
11695901	2	3,000	86	3800	1.34
11695902	2	6,000	85	6000	1.35
11695903	2	9,000	81	7800	1.33
11695904	2	12,000	70	10500	1.3
11695905	10	3,000	92	3600	1.36
11695906	10	6,000	85	5700	1.32
11695907	10	9,000	75	7100	1.34
11695908	10	12,000	82	9700	1.27
11695909	11	3,000	94	3900	1.59
11695910	*				
11695911	*				
11695912	*				
11695913	4	3,000	90	4670	1.61

10

20

【 0 2 6 0 】

【表 4 - 2】

参照 (A)	工程 (G)	標的 Mw	転化率 (%)	Mw	PDi
11695914	*				
11695915	*				
11695916	4	12,000	43	10720	1.41
11695917	13	3,000	97	3500	1.33
11695918	13	6,000	97	6100	1.35
11695919	13	9,000	97	8000	1.39
11695920	13	12,000	92	10800	1.38
11695921	14	3,000	95	4300	1.4
11695922	14	6,000	93	5700	1.35
11695923	14	9,000	83	7200	1.36
11695924	*				

30

40

\* 機械的障害、結果なし

11698401 および 11698402 はバッチ工程で調製した。

(表 5 : S C P P R を使用した配列形式に分配した原液の u L での量)

【 0 2 6 1 】

## 【表 5】

表 5: 原液の体積 (SCPPRを使用した配列形式に分配した原液の $\mu\text{L}$ での量)

バイアル	ストリップ	MEK	ss-MAIB	ss- メタクリレート	ss-CTA-HT3	
		ライン 2	ライン 3	ライン 4		
1		6.904158	1023.422	6486.679	482.9943	10
2	1	760.1124	511.7111	6486.679	241.4971	
3		1011.182	341.1407	6486.679	160.9981	
4		1165.686	236.1744	6486.679	111.4602	
17		6.904158	1023.422	6486.679	482.9943	
18	3	760.1124	511.7111	6486.679	241.4971	
19		1011.182	341.1407	6486.679	160.9981	
20		1165.686	236.1744	6486.679	111.4602	

(表 6: 80 においてライブラリ 116964 を用いた重合結果)

重合はすべて、80、初期モル比 MAIB / CTA = 0.5、制御剤としての CTA - H - T - 3 で、50% N1、35% P1 および 15% Q1 のモルパーセントでの標的組成を用いて実施した。

【0262】

転化率は、ラマン分光法 ( $1600\text{ cm}^{-1}$  の振動ピークの消失を測定) によって評価した。

【0263】

【表 6】

Symyx 参照 (A)	工程 (G)	標的 Mw	転化率 (%)	Mw	PDI
11695901	15	3,000	86	3800	1.33
11695902	15	6,000	87	6100	1.35
11695903	15	9,000	85	8400	1.37
11695904	15	13,000	80	10500	1.37
11695917	2	3,000	97	3740	1.29
11695918	2	6,000	97	6200	1.30
11695919	2	9,000	97	8200	1.31
11695920	2	13,000	95	11200	1.33

半連続重合リアクタ (SCPPR) を利用する一般的な合成に関するさらなる情報については、たとえば、その内容が参照により本明細書に全体が組み入れられている、2001年6月1日に提出された「Parallel Semicontinuous or Continuous Reactors」という題の US Patent Application No. 09/873,176 (attorney docket number 1998-014) を参照。

【0264】

(フォトレジストの実施例)

以下で本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。しかしながらこれらの実施例は、本発明を制限するとして解釈されるべきではない。実施例において、「部」は別途示さない限り「重量部」を指す。

【0265】

実施例および比較実施例における測定および評価は、以下の手順に従って実施した。

【0266】

$M_w$  :

$M_w$  は、以下の条件下でGPCカラム (Tosoh Corp. 製、G2000HXL x 2、G3000HXL x 1、G4000HXL x 1) を用いて、ゲル透過クロマトグラフィ (GPC) によって測定した。流速：1.0 ml / 分、溶出液：テトラヒドロフラン、カラム温度：40、標準参照物質：単分散ポリスチレン。

10

【0267】

対照ポリマーを調製する実施例：

対照ポリマー R - 1 を調製する実施例：MEK 200 g を含有して、還流冷却器および機械式スターラーを装備した2リットル3口フラスコに、絶えず攪拌しながら、P5 85.18 g、Q3 20.2 g、N2 94.62 g、MAIB 8.37 g、および MEK 400 g を含有する溶液を80 にて4時間に渡って窒素流下で添加した。得られた重合溶液を80 にてさらに2時間加熱し、次に室温に冷却して、イソプロパノール 4000 g 中でゆっくり沈殿させて、さらにイソプロパノール 800 g で2回洗浄し、60 の真空下で2日間乾燥させた。 $M_w = 7300 \text{ g / mol}$ 、および  $PDI = 1.76$ 、P5 (38.5%)、Q3 (11.9%)、N2 (49.6%) ( $^{13}\text{C NMR}$  による) を有する乾燥ポリマー (R - 1) 158 g を単離した。

20

【0268】

対照ポリマー R - 2 を調製する実施例：MEK 19.2 g を含有して、還流冷却器および機械式スターラーを装備した2リットル3口フラスコに、絶えず攪拌しながら、P1 6.54 g、Q1 2.47 g、N1 6.98 g、MAIB 1.29 g、および MEK 26 g を含有する溶液を80 にて3時間に渡って窒素流下で添加した。次に MEK 0.32 g 中の MAIB 0.32 g を添加し、得られた重合溶液を80 にてさらに2時間加熱した。室温まで冷却したときに、重合溶液をイソプロパノール 260 g 中にゆっくりと沈殿させて、さらにイソプロパノール 52 g で2回洗浄し、60 の真空下で2日間乾燥させた。 $M_w = 6100 \text{ g / mol}$ 、および  $PDI = 2.01$ 、P1 (35.5%)、Q1 (15.6%)、N1 (48.9%) ( $^{13}\text{C NMR}$  による) を有する乾燥ポリマー (R - 2) 13 g を単離した。

30

【0269】

光酸発生剤 (B)

B - 1 : トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート  
酸拡散制御剤

C - 1 : トリヒドロキシエチルアミン

C - 2 : N - ヒドロキシエチルピペリジン

溶媒

D - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D - 2 : エチルラクテート

パターン寸法の測定：

パターン寸法は、走査型電子顕微鏡 (HITACHI, S - 4200) によって測定した。ラインアンドスペースパターンでは、ライン - アンド - スペース (1L1S) パターンの正方形断面のラインの中央の長さをライン寸法と見なした。ホールアンドスペースパターンでは、ホール - アンド - スペース (1H1S) の最大正方形断面パターンの中央の長さを孔径と見なした。

40

【0270】

感度：

50

厚さ  $0.34 \mu\text{m}$  のレジストコーティングを得るために、表面に厚さ  $820 \text{ \AA}$  の ARC 25 膜 (Brewer Science Corp. 製) がコーティングされたケイ素ウエファに、溶液組成物をスピコーティングによって塗布して、表 8 に示した条件下でホットプレート上で後焼成した。コーティングは、ArF エキシマレーザ露光装置 (Nikon Corp. 製、レンズ開口数:  $0.55$ 、波長:  $193 \text{ nm}$ ) を使用して、マスクパターンを通じて放射に露光させた。表 8 に示した条件下で PEB を実施した後、レジスト膜を  $2.38$  重量% テトラメチル水酸化アンモニウム水溶液中で  $25^\circ\text{C}$  にて  $60$  秒間現像し、水で洗浄して、乾燥させてポジティブ調レジストパターンを形成した。ラインアンドスペースパターンでは、 $1:1$  線幅 (マスクバイアス:  $0 \text{ nm}$ ) を用いて  $0.14 \mu\text{m}$  ライン - アンド - スペースパターン (1L1S) を形成できる最適線量を感度と見なした。ホールアンドスペースパターンでは、 $0.20 \mu\text{m}$  ホールアンドスペースパターンマスク (マスクバイアス:  $-40 \text{ nm}$ ) を用いて  $0.16 \mu\text{m}$  ホールパターン (1H1S) を形成できる最適線量を感度と見なした。

10

## 【0271】

解像度:

最適線量にて解像されたレジストパターンの最小寸法を解像度と見なした。

## 【0272】

露光寛容度 (EL)

ラインアンドスペースパターンでは、EL は  $(E_{-10} - E_{+10}) / E_{0p}$  と定義され、式中、 $E_{0p}$  は最適線量 (感度) を示し、 $E_{-10}$  および  $E_{+10}$  は、それぞれ  $0.126 \mu\text{m}$  ( $= 0.14 \times 90\%$ ) および  $0.154 \mu\text{m}$  ( $= 0.14 \times 110\%$ ) の線幅を用いてライン - アンド - スペースパターン (1L1S) を形成するための線量を表す。ホール - アンド - スペースパターンでは、EL は  $(E_{+10} - E_{-10}) / E_{0p}$  と定義され、式中、 $E_{0p}$  は最適線量 (感度) を表し、 $E_{-10}$  および  $E_{+10}$  は、それぞれ  $0.144 \mu\text{m}$  ( $= 0.16 \times 90\%$ ) および  $0.176 \mu\text{m}$  ( $= 0.16 \times 110\%$ ) の孔径を用いてホール - アンド - スペースパターン (1H1S) を形成するための線量を表す。

20

## 【0273】

パターン構成:

ラインアンドスペースパターンでは、線幅  $0.14 \mu\text{m}$  を用いたライン - アンド - スペース (1L1S) パターンの正方形断面の下部 ( $L_b$ ) および上部 ( $L_a$ ) の長さを走査型電子顕微鏡によって測定した。ホールアンドスペースパターンでは、直径  $0.16 \mu\text{m}$  を用いたホール - アンド - スペース (1H1S) パターンの最大正方形断面の下部 ( $L_b$ ) および上部 ( $L_a$ ) の直径を走査型電子顕微鏡によって測定した。 $L_a / L_b$ 、 $L_a / L_b = 1$  によって判定されたパターン構成は、理想的なパターン形状を示す。 $L_a / L_b$  が 1 に近づくほど、より優れたパターン形状が判定される。

30

## 【0274】

フォトレジスト調合物:

フォトレジスト調合物を表 7 に示す。

## 【0275】

リソグラフィー性能評価条件:

リソグラフィー性能評価条件を表 8 に示す。

40

## 【0276】

リソグラフィー性能評価の結果:

リソグラフィー性能評価の結果を表 9 に示す。

## 【0277】

(表 7 カッコ内の単位 (重量部))

## 【0278】

【表 7】

	樹脂	光酸発生剤	酸拡散制御剤	溶媒
比較例 1	R-1 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.15)	D-1 (477) D-2 (204)
実施例 1-1	No11692711 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.15)	D-1 (477) D-2 (204)
実施例 1-2	No11692711 (100)	B-1 (2)	C-1 (0.122)	D-1 (477) D-2 (204)
比較例 2	R-2 (100)	B-1 (2.5)	C-2 (0.212)	D-1 (646) D-2 (276)
実施例 2-1	No11694211 (100)	B-1 (2.5)	C-2 (0.212)	D-1 (646) D-2 (276)
実施例 2-2	No11694211 (100)	B-1 (2.5)	C-2 (0.108)	D-1 (646) D-2 (276)
実施例 2-3	No11342201 (100)	B-1 (2.5)	C-2 (0.212)	D-1 (646) D-2 (276)
実施例 2-4	No11342201 (100)	B-1 (2.5)	C-2 (0.152)	D-1 (646) D-2 (276)

10

20

【 0 2 7 9 】

【表 8】

表 8

	レジスト 膜厚  ( $\mu\text{m}$ )	基材	パターン	PB		PEB	
				温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)
比較例 1	0.34	ARC25	ホール・アンド ・スペース	100	90	100	90
実施例 1-1	0.34	ARC25	ホール・アンド ・スペース	100	90	100	90
実施例 1-2	0.34	ARC25	ホール・アンド ・スペース	100	90	100	90
比較例 2	0.34	ARC25	ライン・アンド ・スペース	130	90	130	90
実施例 2-1	0.34	ARC25	ライン・アンド ・スペース	130	90	130	90
実施例 2-2	0.34	ARC25	ライン・アンド ・スペース	130	90	130	90
実施例 2-3	0.34	ARC25	ライン・アンド ・スペース	130	90	130	90
実施例 2-4	0.34	ARC25	ライン・アンド ・スペース	130	90	130	90

10

20

【 0 2 8 0 】

【表 9】

表 9

	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	解像度 ( $\mu\text{m}$ )	露光寛容度 (%)	パターン構成
比較例 1	28	0.125	11	1.22
実施例 1-1	30	0.11	14.5	1.14
実施例 1-2	26	0.11	14	1.12
比較例 2	25	0.115	10.5	0.84
実施例 2-1	42	0.105	13	0.91
実施例 2-2	25	0.105	12.5	0.90
実施例 2-3	30	0.100	13.5	0.93
実施例 2-4	25	0.100	13.5	0.94

40

本発明の放射感受性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザ（波長：193nm）によって代表される深紫外線などの活性放射に反応する化学増幅レジストとして使用するとき、優れた解像度を示す。樹脂組成物は、パターン構成および露光寛容度に優れている。

50

樹脂組成物は、さらなる小型化が期待されている集積回路デバイスの製造に適切に使用できる。

【 0 2 8 1 】

本発明は好ましい実施形態に関して述べられてきたか、当業者は、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、形式上そして詳細に変更を行えることを認識するであろう。

## フロントページの続き

- (72)発明者 サファー, アダム  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94703, バークリー, バージニア ストリート 16  
09
- (72)発明者 チャン, ハン-ティン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94550, リバモア, ガーネット ドライブ 220
- (72)発明者 シャルモ, ドミニク  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 95008, キャンベル, ブレースブリッジ コート 1  
238
- (72)発明者 西村 功  
三重県四日市市川尻町100 JSR株式会社 気付
- (72)発明者 征矢野 晃雅  
三重県四日市市川尻町100 JSR株式会社 気付
- (72)発明者 岡本 健司  
三重県四日市市川尻町100 JSR株式会社 気付
- (72)発明者 王 勇  
三重県四日市市川尻町100 JSR株式会社 気付

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開2003-020312(JP,A)  
国際公開第02/026836(WO,A1)  
特開2000-275838(JP,A)  
特開2002-357905(JP,A)  
特開2003-084436(JP,A)  
特開2003-149817(JP,A)  
特開2003-173026(JP,A)  
特開2005-320549(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039  
C08F 2/38  
C08F 20/12  
H01L 21/027  
C08F 4/40