

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号  
**特開2018-172640**  
**(P2018-172640A)**

(43) 公開日 **平成30年11月8日(2018.11.8)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 220/22 (2006.01)</b>	C08F 220/22	2H197
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 601	2H225
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 503A	4J100
<b>G03F 7/20 (2006.01)</b>	G03F 7/20 503	
	G03F 7/20 521	

審査請求 有 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2018-38262 (P2018-38262)  
 (22) 出願日 平成30年3月5日 (2018.3.5)  
 (31) 優先権主張番号 15/475, 630  
 (32) 優先日 平成29年3月31日 (2017.3.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591016862  
 ローム アンド ハース エレクトロニク  
 マテリアルズ エルエルシー  
 Rohm and Haas Elect  
 ronic Materials LLC  
 アメリカ合衆国、マサチューセツ  
 ヲ 1  
 752、マールボロ、フォレスト・スト  
 ート 455  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所

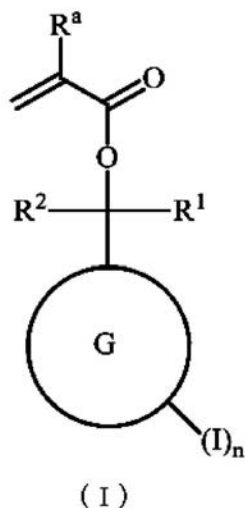
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸開裂性モノマー及びこれを含むポリマー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ヨウ素含有モノマーから誘導されたコポリマーの提供。

【解決手段】式(I)を有するモノマーの重合生成物を含むコポリマー。



式(I)において、「G」は環状構造を表し、「I」は、ヨウ素を表す。

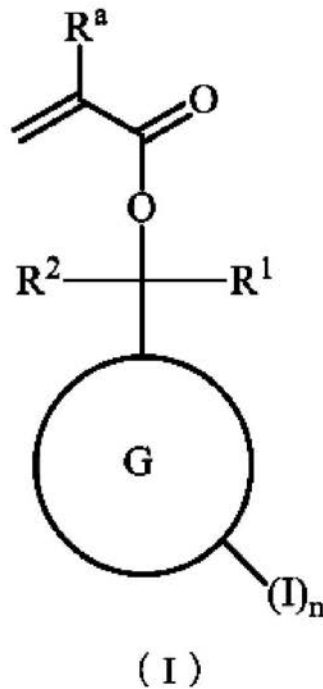
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I) を有するモノマーであって、

## 【化 1】



10

20

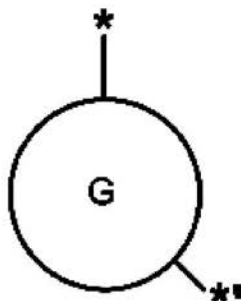
式 (I) において、

$R^a$  は、H、F、 $-CN$ 、 $C_{1-10}$  アルキル基、または  $C_{1-10}$  フルオロアルキル基であり、

$R^1$  及び  $R^2$  は各々独立して、非置換もしくは置換  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  シクロアルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  アルケニルアルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  アルキニルアルキル基、または非置換もしくは置換の  $C_{6-30}$  アリール基であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は、O 及び S から選択される少なくとも 1 つの結合基を任意に含み、 $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって環を任意に形成し、

30

## 【化 2】



40

は、単環もしくは多環式非置換もしくは置換  $C_{6-30}$  アリーレン基、または単環もしくは多環式非置換もしくは置換  $C_{3-30}$  ヘテロアリーレン基を表し、「\*」及び「\*」は、隣接する基または原子への結合点を示し、

「I」は、ヨウ素を表し、

n は、1、2、3、4、5、6、7、8、及び 9 である、モノマー。

## 【請求項 2】

前記  $C_{6-30}$  アリーレン基が、単環式  $C_{6-30}$  アリーレン基、縮合二環式  $C_{6-30}$  アリーレン基、または単結合  $C_{6-30}$  アリーレン基である、請求項 1 に記載のモノマ

50

一。

【請求項 3】

$R^1$  及び  $R^2$  の各々が、非置換  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基である、請求項 1 または 2 に記載のモノマー。

【請求項 4】

$R^1$  及び  $R^2$  の一方が、非置換  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基であり、 $R^1$  及び  $R^2$  の他方が、少なくとも 1 個のフッ素原子で置換された  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基である、請求項 3 に記載のモノマー。

【請求項 5】

$n$  が、1、2、または 3 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のモノマー。

10

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のモノマーの重合生成物を含むコポリマー。

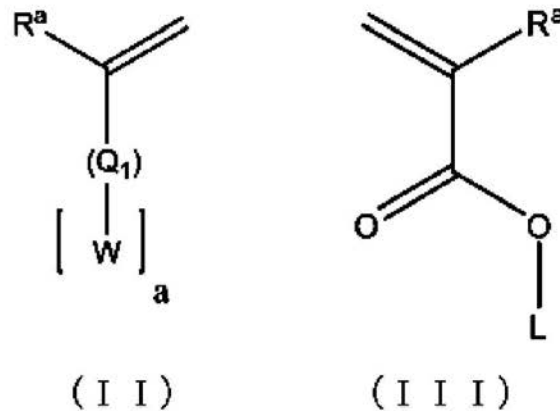
【請求項 7】

塩基可溶性モノマー、ラクトン含有モノマー、またはそれらの組み合わせの重合生成物をさらに含む、請求項 6 に記載のコポリマー。

【請求項 8】

前記塩基可溶性モノマーが、式 (I I) で表され、前記ラクトン含有モノマーが、式 (I I I) で表され、

【化 3】



20

30

式中、

各  $R^a$  は独立して、H、F、 $C_{1-10}$  アルキル基、または  $C_{1-10}$  フルオロアルキル基であり、

$Q^1$  は、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{3-20}$  シクロアルキル、 $C_{6-20}$  アリール及び  $C_{7-20}$  アラルキルから選択されるエステル含有基または非エステル含有基であり、

W は、 $-C(=O)-OH$ 、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-NH-SO_2-Y^1$  (式中、 $Y^1$  は、F または  $C_{1-4}$  ペルフルオロアルキルである)、芳香族  $-OH$ 、または上記のいずれかとビニルエーテルとの付加物を含む塩基反応性基であり、

a は、1 ~ 3 の整数であり、

40

L は、単環式、多環式、または縮合多環式  $C_{4-20}$  ラクトン含有基である、請求項 7 に記載のコポリマー。

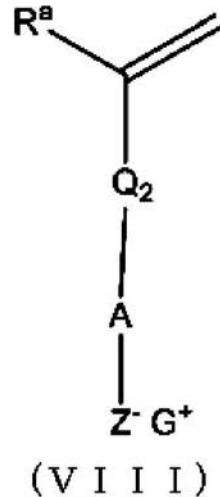
【請求項 9】

光酸発生剤を含むモノマーの重合生成物をさらに含む、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のコポリマー。

【請求項 10】

重合可能な基を含む前記光酸発生剤モノマーが、式 (V I I I) で表され、

【化4】



10

式中、

$\text{R}^a$  は独立して、H、F、 $\text{C}_{1-10}$ アルキル基、または $\text{C}_{1-10}$ フルオロアルキル基であり、

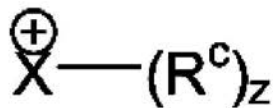
$\text{Q}_2$  は、単結合または $\text{C}_{1-20}$ アルキレン、 $\text{C}_{3-20}$ シクロアルキレン、 $\text{C}_{6-20}$ アリーレン、及び $\text{C}_{7-20}$ アラルキレン基から選択されるエステル含有または非エステル含有フッ素化または非フッ素化基であり、

A は、 $\text{C}_{1-20}$ アルキレン、 $\text{C}_{3-20}$ シクロアルキレン、 $\text{C}_{6-20}$ アリーレン、及び $\text{C}_{7-20}$ アラルキレンから選択されるエステル含有または非エステル含有、フッ素化または非フッ素化基であり、

Z は、スルホネート、スルホンアミドのアニオン、またはスルホンイミドのアニオンを含むアニオン性部分であり、

$\text{G}^+$  は、式(IV)を有し、

【化5】



30

(IV)

式中、

X は、SまたはIであり、

各 $\text{R}^c$  は、非置換もしくは置換、ハロゲン化または非ハロゲン化であり、かつ独立して $\text{C}_{1-30}$ アルキル、多環式もしくは単環式 $\text{C}_{3-30}$ シクロアルキル、多環式もしくは単環式 $\text{C}_{4-30}$ アリアルであり、XがSである場合、前記 $\text{R}^c$ のうちの1つは、1つの隣接する $\text{R}^c$ に単結合によって任意に結合し、

z は、2または3であり、XがIである場合、zは2であり、またはXがSである場合、zは3である、請求項9に記載のコポリマー。

40

【請求項11】

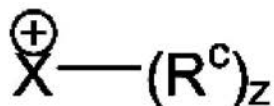
請求項6～10のいずれか1項に記載のコポリマーを含むフォトレジスト組成物。

【請求項12】

式 $\text{G}^+ \text{A}^-$ を有する非重合性光酸発生剤モノマーをさらに含み、

式中、 $\text{G}^+$  は、式(IV)を有し、

【化6】



(IV)

式中、

Xは、SまたはIであり、

各  $\text{R}^{\text{c}}$  は、非置換もしくは置換、ハロゲン化または非ハロゲン化であり、かつ独立して  $\text{C}_{1-30}$  アルキル、多環式もしくは単環式  $\text{C}_{3-30}$  シクロアルキル、多環式もしくは単環式  $\text{C}_{4-30}$  アリールであり、XがSである場合、前記  $\text{R}^{\text{c}}$  のうちの1つは、1つの隣接する  $\text{R}^{\text{c}}$  に単結合によって任意に結合し、

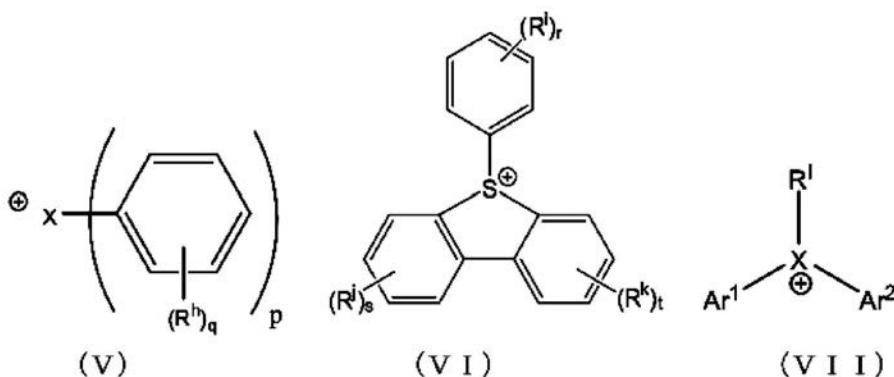
zは、2または3であり、XがIである場合、zは2であり、またはXがSである場合、zは3であり、

$\text{A}^{-}$  は、非重合性有機アニオンである、請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項13】

$\text{G}^{+}$  が、式(V)、(VI)、または(VII)を有し、

【化7】



式中、

Xは、IまたはSであり、

$\text{R}^{\text{h}}$ 、 $\text{R}^{\text{i}}$ 、 $\text{R}^{\text{j}}$ 、及び $\text{R}^{\text{k}}$ は、非置換もしくは置換され、かつ各々独立して、ヒドロキシ、ニトリル、ハロゲン、 $\text{C}_{1-30}$  アルキル、 $\text{C}_{1-30}$  フルオロアルキル、 $\text{C}_{3-30}$  シクロアルキル、 $\text{C}_{1-30}$  フルオロシクロアルキル、 $\text{C}_{1-30}$  アルコキシ、 $\text{C}_{3-30}$  アルコキシカルボニルアルキル、 $\text{C}_{3-30}$  アルコキシカルボニルアルコキシ、 $\text{C}_{3-30}$  シクロアルコキシ、 $\text{C}_{5-30}$  シクロアルコキシカルボニルアルキル、 $\text{C}_{5-30}$  シクロアルコキシカルボニルアルコキシ、 $\text{C}_{1-30}$  フルオロアルコキシ、 $\text{C}_{3-30}$  フルオロアルコキシカルボニルアルキル、 $\text{C}_{3-30}$  フルオロアルコキシカルボニルアルコキシ、 $\text{C}_{3-30}$  フルオロシクロアルコキシ、 $\text{C}_{5-30}$  フルオロシクロアルコキシカルボニルアルキル、 $\text{C}_{5-30}$  フルオロシクロアルコキシカルボニルアルコキシ、 $\text{C}_{6-30}$  アリール、 $\text{C}_{6-30}$  フルオロアリール、 $\text{C}_{6-30}$  アリールオキシ、 $\text{C}_{6-30}$  フルオロアリールオキシ、または  $-\text{O}-\text{C}(\text{R}^{\text{l}1}\text{R}^{\text{l}2})-\text{O}-$  (式中、 $\text{R}^{\text{l}1}$  及び  $\text{R}^{\text{l}2}$  は各々独立して、水素または  $\text{C}_{1-30}$  アルキル基である) を含む  $\text{C}_{2-30}$  アセタール基であり、各々は非置換であるか、もしくは置換され、

$\text{Ar}^1$  及び  $\text{Ar}^2$  は独立して、 $\text{C}_{10-30}$  縮合もしくは単結合した多環式アリール基であり、

$\text{R}^{\text{l}}$  は、XがIである場合、孤立電子対であり、またはXがSである場合、 $\text{C}_{6-20}$  アリール基であり、pは、2または3の整数であり、XがIである場合、pは2であり、XがSである場合、pは3であり、

q及びrは、各々独立して0~5の整数であり、

10

20

30

40

50

s 及び t は、各々独立して 0 ~ 4 の整数である、請求項 1 2 に記載のフォトリソグラフィ組成物。

【請求項 1 4】

コーティング基板であって、(a) その表面上にパターン化される 1 つ以上の層を有する基板と、(b) 前記パターン化される 1 つ以上の層上の請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のフォトリソグラフィ組成物の層と、を含む、コーティング基板。

【請求項 1 5】

電子デバイスを形成する方法であって、

(a) 基板の表面上に、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のフォトリソグラフィ組成物の層を塗布することと、

(b) 前記フォトリソグラフィ組成物層を活性化放射線でパターン露光させることと、

(c) 前記露光されたフォトリソグラフィ組成物層を現像して、レジストレリーフ画像を提供することと、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は概して、光酸発生剤を含むポリマー組成物に関する。具体的には、本開示は、ヨウ素含有モノマーから誘導されたコポリマーを提供する。

【背景技術】

【0002】

極端紫外線リソグラフィ (EUVL) は、 $< 20 \text{ nm}$  のフィーチャサイズで、ボリューム半導体製造のための光学リソグラフィを置換するための最先端技術選択肢の 1 つである。非常に短い波長 ( $13.4 \text{ nm}$ ) は、複数の技術世代で要求される高解像度の鍵となる要因である。さらに、走査露光、投影光学系、マスクフォーマット、及びレジスト技術などのシステム全体のコンセプトは、現在の光学技術で使用されているものと非常によく似ている。従来のリソグラフィ世代と同様に、EUVL は、レジスト技術、露光ツール技術、及びマスク技術で構成されている。重要な課題は、EUV 電源電力及びスループットである。EUV 電源のいかなる改善も、現在の厳しいレジスト感度仕様に直接影響する。実際に、EUVL 撮像における主要な問題は、レジスト感度であり、感度が低いほど、必要とされる電源電力がより大きいか、またはレジストを完全に露光するのに必要な露光時間がより長い。電力レベルが低いほど、ノイズは印刷ラインのラインエッジラフネス (LER) に影響する。

【0003】

EUV 感度を改善することが鍵となる要因である。EUV 光吸収断面積及び二次電子生成収率は、EUV 感度の重要な要素であることが示されている。EUV フォトリソグラフィ感度を増加させる 1 つの方法は、 $13.5 \text{ nm}$  におけるその吸収断面積を増加させることであり、これは、既知の原子吸光を用いて理論的に計算することができる材料の原子特性である。炭素、酸素、水素、及び窒素などのレジスト材料を構成する典型的な原子は、 $13.5 \text{ nm}$  で非常に弱い吸収を有する。フッ素原子は、わずかにより高い吸収を有し、高 EUV 吸収フォトリソグラフィの探索に使用されている。

【0004】

ヨウ素は、EUV 照射において顕著に高い吸収断面積を有する。最近の特許出願 JP 2015-161823 は、ヨウ素含有モノマー及びリソグラフィ処理に有用な対応するポリマーを開示している。しかしながら、これらのモノマーのいずれも、酸によって容易に開裂することができなかった。したがって、リソグラフィ処理に有用であり得るヨウ素含有ポリマーを製造するための新たなヨウ素含有高吸収モノマーに対する必要性が依然として存在する。

【発明の概要】

【0005】

実施形態は、式 (I) を有するモノマーであって、

10

20

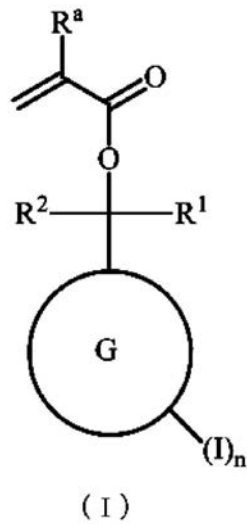
30

40

50

【0006】

【化1】



10

【0007】

式(I)において、

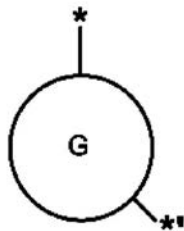
$R^a$  は、H、F、 $-CN$ 、 $C_{1-10}$ アルキル基、または $C_{1-10}$ フルオロアルキル基であり、

20

$R^1$  及び  $R^2$  は各々独立して、非置換もしくは置換  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  シクロアルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  アルケニルアルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  アルキニルアルキル基、または非置換もしくは置換の  $C_{6-30}$  アリール基であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は、O 及び S から選択される少なくとも1つの結合基を任意に含み、 $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって環を任意に形成し、

【0008】

【化2】



30

【0009】

は、単環もしくは多環式非置換もしくは置換  $C_{6-30}$  アリーレン基、または単環もしくは多環式非置換もしくは置換  $C_{3-30}$  ヘテロアリーレン基を表し、「\*」及び「\*」は、隣接する基または原子への結合点を示し、

「I」は、ヨウ素を表し、

40

n は、1、2、3、4、5、6、7、8、及び9である、モノマーを提供する。

【0010】

別の実施形態は、式(I)を有するモノマーと、式(II)を有するモノマーとは異なる少なくとも1つの不飽和モノマーとの重合生成物を含む、コポリマーを提供する。

【0011】

さらに別の実施形態は、重合性基を含む光酸発生剤モノマーと、式(I)を有するモノマーとの重合生成物を含む、コポリマーを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

ここで、例示的な実施形態を詳細に参照し、その実施形態の例は、添付の図面に示され

50

ており、全体を通じて同様の参照符号は同様の要素を示す。これに関して、本例示的な実施形態は、異なる形態を有してもよく、本明細書に記載された説明に限定されると解釈されるべきではない。したがって、例示的な実施形態は、本明細書の態様を説明するために、図面を参照して以下で単に説明される。本明細書で使用される場合、「及び/または」という用語は、関連する列挙された項目のうちの一つ以上の任意の及び全ての組み合わせを含む。「少なくとも一つ」のような表現は、要素のリストの前にあるとき、要素のリスト全体を修飾し、リストの個々の要素を変更しない。

【0013】

ある要素が別の要素の「上に」と言及される場合、それは他の要素と直接接触することができ、またはその間に介在要素が存在し得ることが理解される。対照的に、ある要素が別の要素の「直接上に」と言及されている場合、介在要素は存在しない。

10

【0014】

第1、第2、第3などの用語は、様々な要素、構成要素、領域、層、及び/またはセクションを説明するために本明細書で使用することができるが、これらの要素、構成要素、領域、層及び/またはセクションはこれらの用語によって限定されるべきではない。これらの用語は、ある要素、構成要素、領域、層、またはセクションを別の要素、構成要素、領域、層、またはセクションと区別するためにのみ使用される。したがって、以下に説明する第1の要素、構成要素、領域、層、またはセクションは、本実施形態の教示から逸脱することなく、第2の要素、構成要素、領域、層、またはセクションと呼ぶことができる。

【0015】

本明細書で使用される用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、限定することを意図するものではない。本明細書で使用されるように、単数形「a」、「an」及び「the」は、文脈上他に明白に示されていない限り、複数形も含むことが意図される。

20

【0016】

本明細書で使用される場合、用語「含む (comprises)」及び/もしくは「含む (comprising)」、または「含む (includes)」及び/もしくは「含む (including)」は、記載された特徴、領域、整数、工程、操作、要素及び/または構成要素の存在を特定するが、一つ以上の他の特徴、領域、整数、工程、操作、要素、構成要素、及び/またはそれらの群の存在または追加を排除するものではないことがさらに理解されよう。

30

【0017】

本明細書で使用される「約」または「およそ」は、記載された値を含み、問題の測定値及び特定の量の測定に関連する誤差（すなわち、測定システムの限界）を考慮して、当業者によって決定されるような特定の値に対する許容可能な偏差範囲内を意味する。例えば、「約」は、一つ以上の標準偏差内、または示された値の $\pm 30\%$ 、 $20\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 内を意味し得る。

【0018】

他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての用語（技術用語及び科学用語を含む）は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。一般的に使用される辞書に定義されているような用語は、関連する技術及び本開示の文脈における意味と一致する意味を有すると解釈されるべきであり、本明細書において明確に定義されていない限り、理想化されたまたは過度に正式な意味で解釈されないことがさらに理解されよう。

40

【0019】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、「アルキル基」という用語は、指定された数の炭素原子を有し、少なくとも1個の原子価を有する直鎖もしくは分枝鎖飽和脂肪族炭化水素から誘導される基を指す。

【0020】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、「フルオロアルキル基」という用

50



語は、1個以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を指す。

【0021】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、「アルコキシ基」という用語は、「アルキル-O-」を指し、用語「アルキル」は上記と同じ意味を有する。

【0022】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、「フルオロアルコキシ基」という用語は、1個以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアルコキシ基を指す。

【0023】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「シクロアルキル基」は、全ての環員が炭素である1つ以上の飽和環を有する1価の基を指す。

10

【0024】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「アルケニル基」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖もしくは分枝鎖の1価の炭化水素基を指す。

【0025】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、「アルケニルアルキル基」という用語は、「アルケニル-アルキル-」を指し、用語「アルケニル」及び「アルキル」は上記と同じ意味を有する。

【0026】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「アルキニル基」は、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を有する直鎖もしくは分枝鎖の1価の炭化水素基を指す。

20

【0027】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、「アルキニルアルキル基」という用語は、「アルキニル-アルキル-」を指し、用語「アルキニル」及び「アルキル」は上記と同じ意味を有する。

【0028】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「アリール」は、単独でまたは組み合わせて使用され、少なくとも1つの環を含み、特定の数の炭素原子を有する芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素を指す。用語「アリール」は、少なくとも1つのシクロアルキルまたはヘテロシクロアルキル環に縮合した芳香族またはヘテロ芳香環を有する基を含むと解釈され得る。「アリール」基は、窒素(N)、酸素(O)、P(リン)及び硫黄(S)から独立して選択される1つ以上のヘテロ原子を含み得る。

30

【0029】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、「アリールオキシ基」という用語は、「アリール-O-」を指し、用語「アリール」は上記と同じ意味を有する。

【0030】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「アラルキル基」は、化合物に結合しているアルキル基に共有結合した置換または非置換アリール基を指す。

【0031】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「アルキレン基」は、少なくとも2つの原子価を有する直鎖もしくは分枝の飽和脂肪族炭化水素基を指し、任意に、アルキレン基の原子価が超えないならば、示されている場合には1個以上の置換基で置換されていてもよい。

40

【0032】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「シクロアルキレン基」は、少なくとも2つの原子価を有する環式炭化水素基を指し、任意に、シクロアルキレン基の原子価が超えないならば、示されている場合には1個以上の置換基で置換されていてもよい。

【0033】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「アリーレン基」は、芳香族環中の2個の水素を除去することによって得られる原子価が少なくとも2である官能基を

50

指し、任意に、アリーレン基の原子価が超えないならば、示されている場合には1個以上の置換基で置換されていてもよい。

【0034】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「アラルキレン基」は、アルキル置換芳香族化合物から2つの水素を除去して得られる原子価が少なくとも2である官能基を指し、任意に、アラルキレン基の原子価が超えないならば、示されている場合には1個以上の置換基で置換されていてもよい。

【0035】

本明細書で使用されるように、別途定義がない場合、用語「ヘテロアリーレン基」は、ヘテロ芳香族環中の2個の水素を除去することによって得られる原子価が少なくとも2である官能基を指し、任意に、ヘテロアリーレン基の原子価が超えないならば、示されている場合には1個以上の置換基で置換されていてもよい。

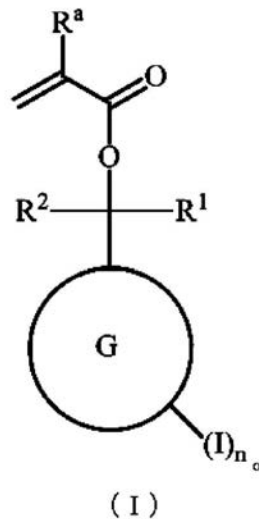
10

【0036】

本開示の実施形態は、式(I)を有するモノマーを提供する。

【0037】

【化3】



20

30

【0038】

式(I)において、

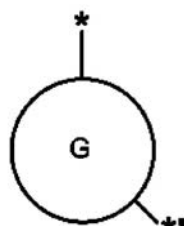
$R^a$  は、H、F、-CN、 $C_{1-10}$ アルキル基、または $C_{1-10}$ フルオロアルキル基であり得、

$R^1$  及び  $R^2$  は各々独立して、非置換もしくは置換  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  シクロアルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  アルケニルアルキル基、非置換もしくは置換  $C_{3-10}$  アルキニルアルキル基、または非置換もしくは置換の  $C_{6-30}$  アリール基であり得、 $R^1$  及び  $R^2$  は、O及びSから選択される少なくとも1つの結合基を任意に含み、 $R^1$  及び  $R^2$  は、一緒になって環を任意に形成し得、

40

【0039】

【化4】



【0040】

50

は、単環もしくは多環式非置換もしくは置換  $C_{6-30}$  アリーレン基、または単環もしくは多環式非置換もしくは置換  $C_{3-30}$  ヘテロアリーレン基を表し、「\*」及び「\*」は、隣接する基または原子への結合点を示し得、

「I」は、ヨウ素を表し、

n は、1、2、3、4、5、6、7、8、及び9であり得る。

【0041】

上記モノマーにおいて、 $C_{6-30}$  アリーレン基が、単環式  $C_{6-30}$  アリーレン基、縮合二環式  $C_{6-30}$  アリーレン基、または単結合  $C_{6-30}$  アリーレン基であり得る。 $C_{6-30}$  アリーレン基は、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、及び1,4-フェニレン基であり得る。縮合二環式  $C_{6-30}$  アリーレン基は、二置換ナフタレン基、二置換アントラセン基、または二置換フェナントレン基であり得る。単結合  $C_{6-30}$  アリーレン基は、二置換ビフェニレン基または二置換テルフェニレン基であり得る。 $C_{3-30}$  ヘテロアリーレン基は、単環式  $C_{3-30}$  ヘテロアリーレン基、縮合二環式  $C_{3-30}$  ヘテロアリーレン基、または単結合  $C_{3-30}$  ヘテロアリーレン基であり得る。

10

【0042】

一実施形態において、 $R^1$  及び  $R^2$  の各々は、非置換もしくは置換  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基であり得る。例えば、 $R^1$  及び  $R^2$  の両方が非置換もしくは置換の直鎖  $C_{1-10}$  アルキル基であり得、 $R^1$  及び  $R^2$  の一方が非置換もしくは置換の直鎖  $C_{1-10}$  アルキル基であり得、 $R^1$  及び  $R^2$  の他方が非置換もしくは置換の分枝  $C_{1-10}$  アルキル基であり得、または  $R^1$  及び  $R^2$  の両方が非置換もしくは置換の分枝  $C_{1-10}$  アルキル基であり得る。実施例において、 $R^1$  及び  $R^2$  の一方が非置換  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基であり得、 $R^1$  及び  $R^2$  の他方が少なくとも1個のフッ素原子で置換された  $C_{1-10}$  直鎖もしくは分枝アルキル基であり得る。

20

【0043】

$R^1$  及び  $R^2$  の各々は、O 及び S から選択される結合基を含み得る。結合基は、 $R^1$  及び  $R^2$  の内部に存在してもよく、または隣接する基との結合部位に存在してもよい。結合基が内部に存在する場合、基  $R^1$  及び  $R^2$  の例は、 $CH_3OCH_2-$ 、 $CH_3OCH_2CH_2-$ 、 $CH_3CH_2OCH_2-$  である。結合基がそれらの結合部位に存在する場合、基  $R^1$  及び  $R^2$  の例は、 $CH_3O-$ 、 $CH_3CH_2O-$ 、及び  $CH_3CH_2CH_2O-$  である。

30

【0044】

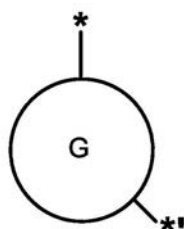
一実施形態において、基  $R^1$  及び  $R^2$  は一緒になって、任意に環を形成してもよい。例えば、 $R^1$  がメチルであり、 $R^2$  が n-プロピルである場合、 $R^1$  及び  $R^2$  はシクロペンタン環を形成してもよい。別の実施例では、 $R^1$  がエチルであり、 $R^2$  が n-プロピルである場合、 $R^1$  及び  $R^2$  はシクロヘキサン環を形成してもよい。

【0045】

式 (I) において、変数 n は、二価基に結合したヨウ素原子の数を表す。

【0046】

【化5】



40

【0047】

ヨウ素原子の数 n は、この基の性質に依存して変化することができ、1、2、3、4、5、6、7、8、または9であり得る。例えば、n は、1、2、または3であり得る。

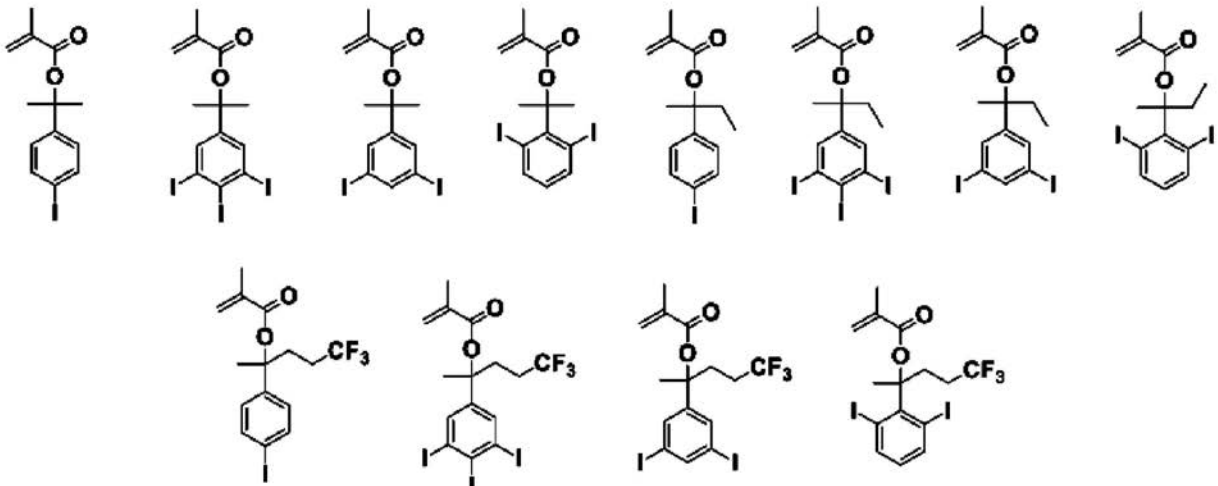
【0048】

50

式 ( I ) を有するモノマーの具体例は、以下の化学式で表すことができる。

【 0 0 4 9 】

【 化 6 】



10

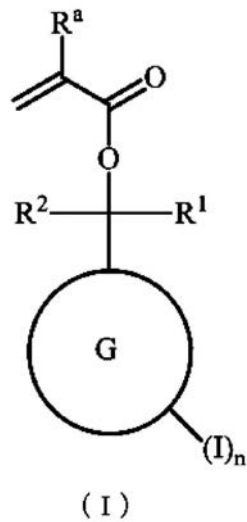
【 0 0 5 0 】

別の実施形態は、式 ( I ) を有するモノマーと、式 ( I ) を有するモノマーとは異なる少なくとも 1 つの不飽和モノマーとの重合生成物を含む、コポリマーを提供する。

20

【 0 0 5 1 】

【 化 7 】



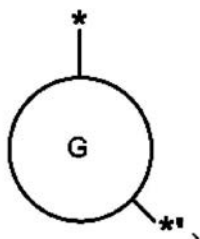
30

【 0 0 5 2 】

式 ( I ) において、 $R^a$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、

【 0 0 5 3 】

【 化 8 】



40

【 0 0 5 4 】

「 I 」、及び n は、上記のものと同じである。

【 0 0 5 5 】

50

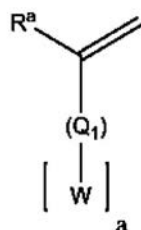
式 ( I ) を有するモノマーとは異なる不飽和モノマーは、塩基可溶性モノマー、ラクトン含有モノマー、またはそれらの組み合わせであり得る。

【 0 0 5 6 】

例えば、不飽和モノマーは、式 ( I I ) の塩基可溶性モノマーであってもよい。

【 0 0 5 7 】

【 化 9 】



( I I )

10

【 0 0 5 8 】

式 ( I I ) において、 $\text{Q}_1$  は、 $\text{C}_{1-20}$  アルキル、 $\text{C}_{3-20}$  シクロアルキル、 $\text{C}_{6-20}$  アリール及び  $\text{C}_{7-20}$  アラルキルから選択されるエステル含有基または非エステル含有基であり得る。一実施形態において、エステルが含まれる場合、エステルは、 $\text{Q}_1$  と二重結合への結合点との間に結合的連結を形成し得る。このように、 $\text{Q}_1$  がエステル基である場合、式 ( I I ) は、(メタ)アクリレートモノマーであり得る。別の実施形態では、エステルが含まれない場合、 $\text{Q}_1$  は芳香族であり得、その結果、式 ( I I ) は、例えばスチレン系モノマーまたはビニルナフトエ酸モノマーであり得る。 $\text{Q}_1$  は、フッ素化されていてもよいし、フッ素化されていなくてもよい。また、式 ( I I ) において、 $a$  は、1 ~ 3 の整数であってもよく、例えば  $a$  は、1 または 2 であってもよい。

20

【 0 0 5 9 】

また、式 ( I I ) において、 $\text{W}$  は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{Y}^1$  (式中、 $\text{Y}^1$  は、 $\text{F}$  または  $\text{C}_{1-4}$  ペルフルオロアルキルであり)、芳香族  $-\text{OH}$ 、または上記のいずれかとビニルエーテルとの付加物を含む塩基反応性基であり得る。実施形態において、 $\text{Q}$  が非芳香族である場合 (例えば、式 ( I I ) がエステル結合アルキルまたはシクロアルキル基  $\text{Q}$  を有する (メタ)アクリレート構造を含む場合)、 $\text{W}$  は  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  であり得る。別の実施形態において、 $\text{Q}$  が芳香族である場合 (例えば、 $\text{Q}$  がエステル結合または非エステル結合のいずれかであり、フェニルまたはナフチルなどの芳香族基である)、 $\text{W}$  は  $\text{OH}$  または  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$  であり得る。塩基反応性基のいずれかは、酸分解性アセタール脱離基 (例えば、一般構造  $-\text{O}-\text{CH}(\text{R}')-\text{OR}'$ ) を有し、式中、 $\text{R}'$  は、メチル、エチル、または他のアルキル基である) によってさらに保護され得ることが意図される。そのような基は、例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、 $t$ -ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、1-アダマンタンカルボン酸の2-ビニルオキシエチルエステル、2-ナフトイルエチルビニルエーテル、または他のそのようなビニルエーテルのようなビニルエーテルの付加物である。

30

40

【 0 0 6 0 】

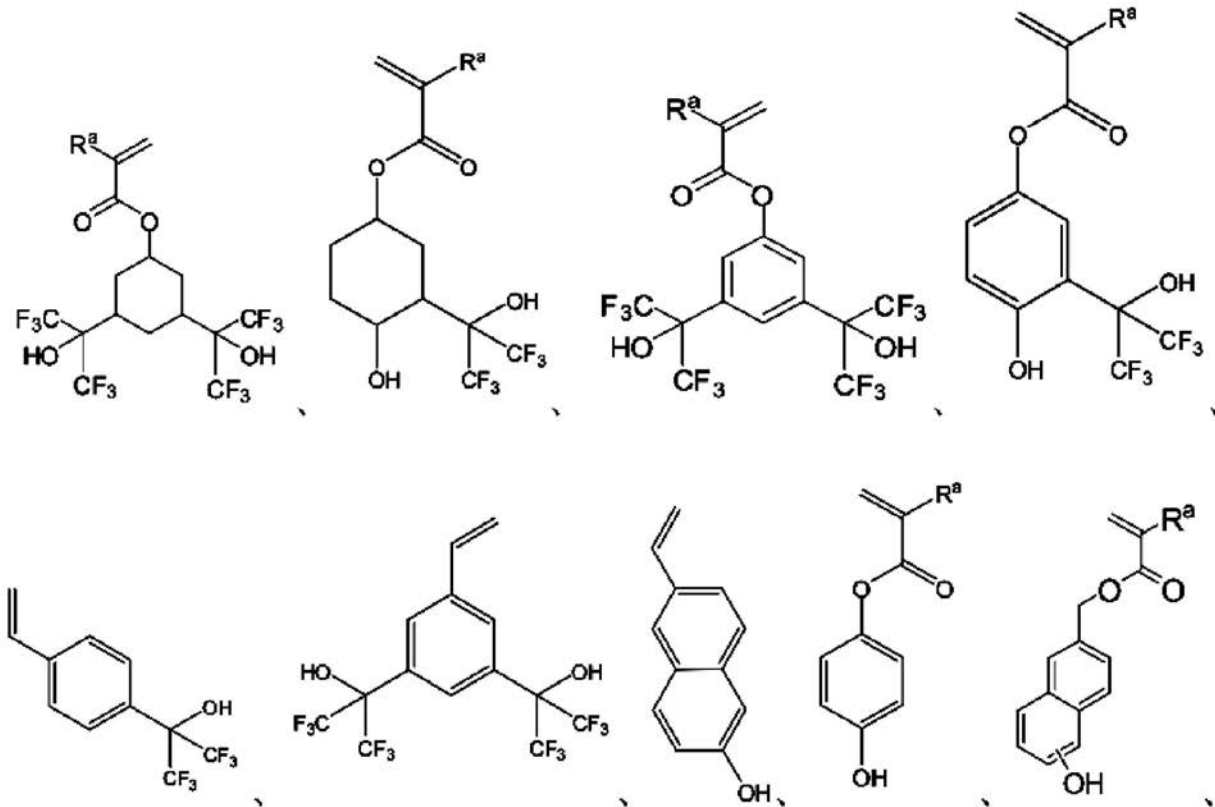
$\text{W}$  は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OCF}_2\text{R}$  または  $-\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{R}$  の形態のフッ素化エステルを含む塩基反応性基であってもよく、式中、 $\text{R}$  は、 $\text{C}_{1-10}$  アルキル基または  $\text{C}_{1-10}$  フルオロアルキル基である。

【 0 0 6 1 】

式 ( I I ) を有する例示的な塩基可溶性モノマーは、

【 0 0 6 2 】

【化 1 0】



10

20

【0063】

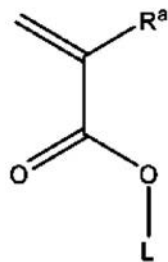
または上記のうちの少なくとも1つを含む組み合わせを含み得、式中、R<sup>a</sup>は、H、F、C<sub>1</sub>-6アルキル、またはC<sub>1</sub>-6フルオロアルキルである。

【0064】

不飽和モノマーは、式(III)のラクトン含有モノマーであり得る。

【0065】

【化 1 1】



(III)

30

【0066】

式(III)において、Lは、単環式、多環式、または縮合多環式C<sub>4</sub>-20ラクトン含有基であり得る。そのようなラクトン基は、基板へのポリマーの接着性、及び塩基性現像剤中のポリマーの溶解を緩和することを改善するために含まれ得る。一実施形態において、Lは、単環式環炭素を介して(メタ)アクリレート部分に結合した単環式C<sub>4</sub>-6ラクトンであってもよく、またはLは、ノルボルナン型構造に基づくC<sub>6</sub>-10縮合多環式ラクトンであってもよい。

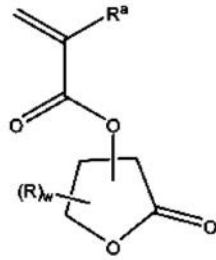
40

【0067】

一実施形態において、ラクトン含有モノマーは、式(IIIa)を有し得、

【0068】

## 【化 1 2】



(III a)

## 【0069】

10

式中、

$R^a$  は、H、F、 $C_{1-6}$  アルキル、または  $C_{1-6}$  フルオロアルキルであり、R は、 $C_{1-10}$  アルキル、シクロアルキル、またはヘテロシクロアルキルであり、w は、0 ~ 6 の整数である。

## 【0070】

式 (III a) において、R は、分個であってもよく、またはラクトン環及びノもしくはは1つ以上のR基に結合していてもよく、メタクリレート部分はラクトン環に直接またはRを介して間接的に結合していてもよいことが理解されよう。

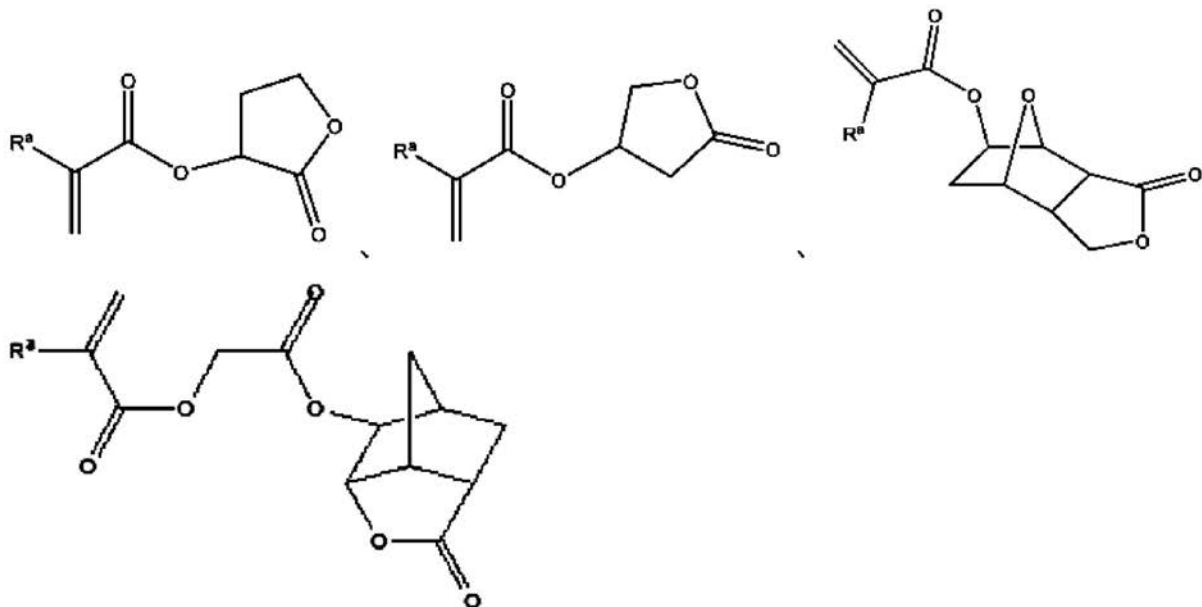
## 【0071】

式 (III) 及び (III a) の例示的なラクトン含有モノマーは、

20

## 【0072】

## 【化 1 3】



30

## 【0073】

40

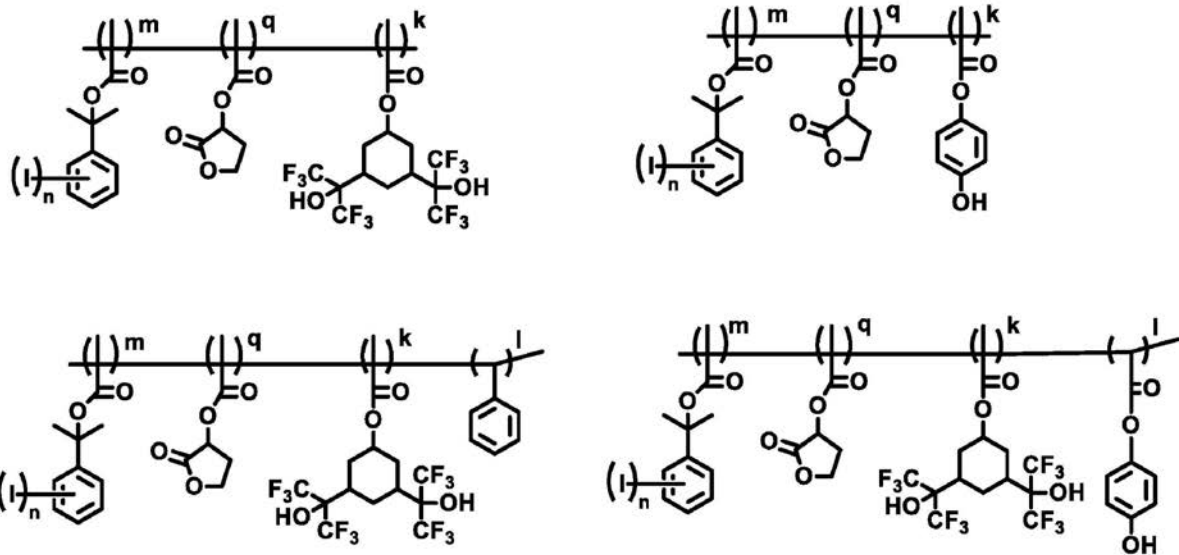
または上記のうちの少なくとも1つを含む組み合わせを含み得、式中、 $R^a$  は、H、F、 $C_{1-6}$  アルキル、または  $C_{1-6}$  フルオロアルキルである。

## 【0074】

一実施形態において、コポリマーは、以下の構造を有する重合生成物を含むことができ、

## 【0075】

【化 1 4】



10

【 0 0 7 6】

式中、

k、l、m、及びqは、対応する繰り返し単位のリモル分率を、

「I」は、ヨウ素であり、変数nは、上記と同じである。

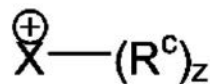
20

【 0 0 7 7】

別の実施形態は、上記コポリマー及び式  $G^+ A^-$  を有する非重合性光酸発生剤モノマーを含むフォトレジスト組成物をさらに提供し、式中、 $A^-$  は、非重合性有機アニオンであり、 $G^+$  は、式 (IV) を有する。

【 0 0 7 8】

【化 1 5】



(IV)

30

【 0 0 7 9】

式 (IV) において、

Xは、SまたはIであり得、

各  $R^{\text{C}}$  は、ハロゲン化されていても非ハロゲン化されていてもよく、かつ独立して  $C_1 - C_{30}$  アルキル基、多環式もしくは単環式  $C_3 - C_{30}$  シクロアルキル基、多環式もしくは単環式  $C_4 - C_{30}$  アリール基であり、

XがSである場合、 $R^{\text{C}}$  基のうちの1つは、任意に、1つの隣接する  $R^{\text{C}}$  基に単結合により結合し、zは、2または3であり、

XがIである場合、zは2であり、またはXがSである場合、zは3である。

40

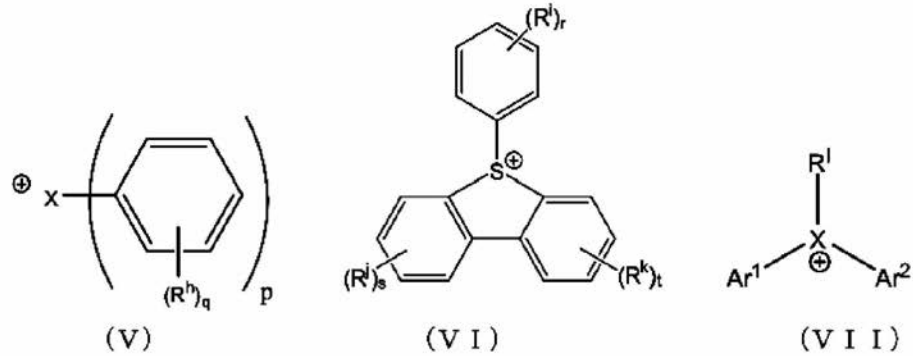
【 0 0 8 0】

例えば、カチオン  $G^+$  は、式 (V)、(VI)、または(VII) を有し得、

【 0 0 8 1】



## 【化 16】



10

## 【0082】

式中、

Xは、IまたはSであり、

R<sup>h</sup>、R<sup>i</sup>、R<sup>j</sup>、及びR<sup>k</sup>は、非置換もしくは置換され、かつ各々独立して、ヒドロキシ、ニトリル、ハロゲン、C<sub>1-30</sub>アルキル、C<sub>1-30</sub>フルオロアルキル、C<sub>3-30</sub>シクロアルキル、C<sub>1-30</sub>フルオロシクロアルキル、C<sub>1-30</sub>アルコキシ、C<sub>3-30</sub>アルコシカルボニルアルキル、C<sub>3-30</sub>アルコシカルボニルアルコキシ、C<sub>3-30</sub>シクロアルコキシ、C<sub>5-30</sub>シクロアルコシカルボニルアルキル、C<sub>5-30</sub>シクロアルコシカルボニルアルコキシ、C<sub>1-30</sub>フルオロアルコキシ、C<sub>3-30</sub>フルオロアルコシカルボニルアルキル、C<sub>3-30</sub>フルオロアルコシカルボニルアルコキシ、C<sub>3-30</sub>フルオロシクロアルコキシ、C<sub>5-30</sub>フルオロシクロアルコシカルボニルアルキル、C<sub>5-30</sub>フルオロシクロアルコシカルボニルアルコキシ、C<sub>6-30</sub>アリール、C<sub>6-30</sub>フルオロアリール、C<sub>6-30</sub>アリールオキシ、またはC<sub>6-30</sub>フルオロアリールオキシであり、各々は非置換であるか、もしくは置換され、

20

Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は独立して、C<sub>10-30</sub>縮合もしくは単結合した多環式アリール基であり、

R<sup>1</sup>は、XがIである場合、孤立電子対であり、またはXがSである場合、C<sub>6-20</sub>アリール基であり、

pは、2または3の整数であり、XがIである場合、pが2であり、XがSである場合、pが3であり、

30

q及びrは、各々独立して0～5の整数であり、

s及びtは、各々独立して0～4の整数である。

## 【0083】

式(V)、(VI)、または(VII)において、R<sup>h</sup>、R<sup>i</sup>、R<sup>j</sup>、及びR<sup>k</sup>のうちの少なくとも1つは、酸開裂性基であり得る。実施形態において、酸開裂性基は、(i)第三級C<sub>1-30</sub>アルコキシ(例えば、tert-ブトキシ基)、第三級C<sub>3-30</sub>シクロアルコキシ基、第三級C<sub>1-30</sub>フルオロアルコキシ基、(ii)第三級C<sub>3-30</sub>アルコシカルボニルアルキル基、第三級C<sub>5-30</sub>シクロアルコシカルボニルアルキル基、第三級C<sub>3-30</sub>フルオロアルコシカルボニルアルキル基、(iii)第三級C<sub>3-30</sub>アルコシカルボニルアルコキシ基、第三級C<sub>5-30</sub>シクロアルコシカルボニルアルコキシ基、第三級C<sub>3-30</sub>フルオロアルコシカルボニルアルコキシ基、または(iv)部分-O-C(R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)-O-(式中、R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>は、各々独立して水素またはC<sub>1-30</sub>アルキル基である)を含むC<sub>2-30</sub>アセタール基であり得る。

40

## 【0084】

本明細書に開示されるコポリマー及び非重合性光酸発生剤モノマーを含むフォトレジスト組成物は、フォトレジストを含む層を提供するために使用され得る。コーティング基板は、フォトレジスト組成物から形成されてもよい。そのようなコーティング基板は、(a)その表面上にパターン化される1つ以上の層を有する基板と、(b)パターン化される1つ以上の層の上のフォトレジスト組成物の層と、を含む。

50

## 【0085】

基板は、任意の寸法及び形状であってもよく、フォトリソグラフィに有用なもの、例えば、シリコン、二酸化シリコン、シリコンオンインシュレータ(SOI)、ストレインドシリコン、ヒ化ガリウム、窒化シリコン、酸窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、酸化ハフニウムのような極薄ゲート酸化物で被覆された基板を含むコーティング基板、金属またはチタン、タンタル、銅、アルミニウム、タングステン、それらの合金、及びそれらの組み合わせで被覆された基板を含む金属コーティング基板が好ましい。好ましくは、本明細書の基板の表面は、例えば、半導体製造のための基板上の1つ以上のゲートレベル層または他の臨界寸法層を含む、パターン化される臨界寸法層を含む。そのような基板は好ましくは、例えば20cm、30cm以上の直径のような寸法、またはウェハ組み立て製造に有用な他の寸法を有する円形ウェハとして形成される、シリコン、SOI、ストレインドシリコン及び他のそのような基板材料を含み得る。

10

## 【0086】

また、電子デバイスの形成方法は、(a)上記フォトレジスト組成物の層を基板の表面に塗布(キャスト)することと、(b)フォトレジスト組成物層を活性化放射線でパターン露光させることと、(c)露光されたフォトレジスト組成物層を現像して、レジストリーフ画像を提供することと、を含む。

## 【0087】

塗布は、スピンコーティング、スプレーコーティング、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行われ得る。フォトレジストの層を塗布することは、フォトレジストがスピンしているウェハ上に分注されるコーティングトラックを使用して溶媒中のフォトレジストをスピコートすることによって好ましくは達成される。分注の間、ウェハは、4,000rpmまで、好ましくは約200~3,000rpm、より好ましくは1,000~2,500rpmの速度で回転させることができる。コーティングウェハを回転させて溶媒を除去し、ホットプレート上でバークしてフィルムから残留溶媒及び自由体積を除去し、均一に緻密させる。

20

## 【0088】

キャスト溶媒は、当業者に公知の任意の適切な溶媒であり得る。例えば、キャスト溶媒は、脂肪族炭化水素(例えば、ヘキサン、ヘプタンなど)、芳香族炭化水素(例えば、トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素(例えば、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1-クロロヘキサンなど)、アルコール(メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソ-プロパノール、tert-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノールなど)、水、エーテル(例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソールなど)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど)、エステル(例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(「PGMEA」)、乳酸エチル、アセト酢酸エチルなど)、ラクトン(例えば、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトンなど)、ニトリル(例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルなど)、非プロトン性双極性溶媒(例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなど)、またはそれらの組み合わせであり得る。キャスト溶媒の選択は、特定のフォトレジスト組成物に依存し、知識及び経験に基づいて当業者によって容易に作製され得る。

30

40

## 【0089】

次いで、ステップなどの露光装置を用いてパターンマスクを介して膜を照射することによりパターン露光を行い、パターン露光が達成される。本方法は、極端紫外線(「EUV」)または電子ビーム照射を含む高分解能が可能な波長で活性化放射線を生成する高度な露光ツールを使用することが好ましい。活性化放射線を用いた露光は、露光された領域のPAGを分解し、酸及び分解副生成物を生成し、次いで、酸または副生成物がポリマー及びナノ粒子の化学変化をもたらすことが理解されよう(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、または代替的に、露光領域で架橋反応を触媒する)。そのよう

50

な露光ツールの解像度は、30nm未満であり得る。

【0090】

次いで、露光されたフォトレジスト層を現像することは、露光された層を膜の露光された部分を選択的に除去（ここで、フォトレジストはポジティブトーンである）、または膜の未露光部分を除去（ここで、フォトレジストは露光される領域で架橋可能である、つまりネガティブトーン）し得る適切な現像剤で処理することによって達成される。好ましくは、フォトレジストは、ナノ粒子の溶解を阻害するペンダント及び/もしくは遊離酸基または副生成物（照射後の結合PAGまたは遊離PAGに由来する）を有するポリマーに基づくネガティブトーンであり、現像剤は溶媒系であることが好ましい。現像によってパターンが形成される。溶媒現像剤は、本分野において公知の任意の適切な現像剤であり得る。例えば、溶媒現像剤は、脂肪族炭化水素（例えば、ヘキサン、ヘプタンなど）、芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化炭化水素（例えば、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1-クロロヘキサンなど）、アルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソ-プロパノール、tert-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノールなど）、水、エーテル（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソールなど）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど）、エステル（例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（「PGMEA」）、乳酸エチル、アセト酢酸エチルなど）、ラクトン（例えば、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなど）、ニトリル（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリルなど）、非プロトン性双極性溶媒（例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなど）、またはそれらの組み合わせであり得る。一実施形態において、溶媒現像剤は、溶媒の混和性混合物、例えばアルコール（イソ-プロパノール）とケトン（アセトン）との混合物であってもよい。現像剤溶媒の選択は、特定のフォトレジスト組成物に依存し、知識及び経験に基づいて当業者によって容易に作製され得る。

10

20

【0091】

フォトレジストは、1つ以上のこのようなパターン形成プロセスで使用される場合、メモリデバイス、プロセッサチップ（CPU）、グラフィックチップ、及び他のそのようなデバイスなどの電子及びオプトエレクトロニクスデバイスを製造するために使用される。

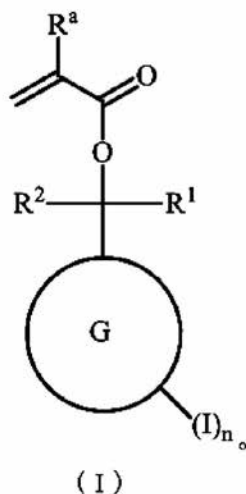
30

【0092】

さらに別の実施形態は、重合性基を含む光酸発生剤モノマーと式(I)を有するモノマーとの重合生成物を含むコポリマーを提供する。

【0093】

【化17】



40

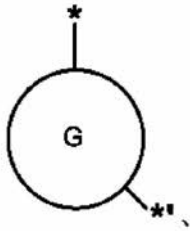
50

【 0 0 9 4 】

式 ( I ) において、 $R^a$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、

【 0 0 9 5 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 9 6 】

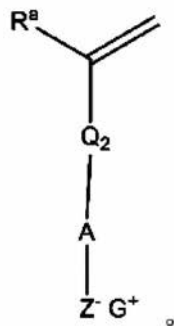
「 I 」及び  $n$  は、上記のものと同じである。

【 0 0 9 7 】

重合性基を含む光酸発生剤モノマーは、式 ( V I I I ) で表され得る。

【 0 0 9 8 】

【 化 1 9 】



( V I I I )

20

【 0 0 9 9 】

式 ( V I I I ) において、各  $R^a$  は独立して、 $H$ 、 $F$ 、 $C_{1-10}$  アルキル基、または  $C_{1-10}$  フルオロアルキル基であり得る。本明細書を通して使用される「フルオロ」または「フッ素化」は、1つ以上のフッ素基が関連する基に結合していることを意味する。例えば、この定義により、特に指定しない限り、「フルオロアルキル」は、モノフルオロアルキル、ジフルオロアルキルなど、及びアルキル基の実質的に全ての炭素原子がフッ素原子で置換されたペルフルオロアルキルを包含し、同様に、「フルオロアリール」は、モノフルオロアリール、ペルフルオロアリールなどを意味する。これに関連して「実質的に全て」は、炭素に結合した全ての原子の90%以上、好ましくは95%以上、さらにより好ましくは98%以上がフッ素原子であることを意味する。

30

【 0 1 0 0 】

式 ( V I I I ) において、 $Q_2$  は、単結合または  $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{3-20}$  シクロアルキル、 $C_{6-20}$  アリール、及び  $C_{7-20}$  アラルキルから選択されるエステル含有または非エステル含有フッ素化または非フッ素化基である。例えば、エステルが含まれる場合、エステルは、 $Q_2$  と二重結合への結合点との間に結合的連結を形成する。このように、 $Q_2$  がエステル基である場合、式 ( V I I I ) は (メタ) アクリレートモノマーであり得る。エステルが含まれない場合、 $Q_2$  は芳香族であり得、その結果、式 ( V I I I ) は、例えばスチレン系モノマーまたはビニルナフトエ酸モノマーであり得る。

40

【 0 1 0 1 】

また、式 ( V I I I ) において、 $A$  は、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{3-20}$  シクロアルキル、 $C_{6-20}$  アリール、または  $C_{7-20}$  アラルキルから選択されるエステル含有または非エステル含有フッ素化または非フッ素化基である。有用な  $A$  基は、フッ素化芳香族部

50

分、直鎖フルオロアルキル、または分枝フルオロアルキルエステルを含み得る。例えば、Aは、 $-(C(R^e)_2)_x(=O)O)_c-(C(R^f)_2)_y(CF_2)_z-$ 基、またはo-、m-、もしくはp-置換- $C_6R^g_4$ -基であり得、式中、各 $R^e$ 、 $R^f$ 及び $R^g$ は各々独立して、H、F、 $C_{1-6}$ フルオロアルキル、または $C_{1-6}$ アルキルであり、cは、0または1であり、xは、1~10の整数であり、y及びzは、独立して0~10の整数であり、y+zの合計は、少なくとも1である。

## 【0102】

また、式(VIII)において、 $Z^-$ は、スルホンアミド( $-SO_2(N^-)R'$ )のアニオンである、スルホネート( $-SO_3^-$ )を含むアニオン性基であり、式中、 $R'$ は、 $C_{1-10}$ アルキルもしくは $C_{6-20}$ アリール、またはスルホンイミドのアニオンである。 $Z^-$ がスルホンイミドである場合、スルホンイミドは、一般構造 $A-SO_2-(N^-)-SO_2-Y^2$ を有する非対称スルホンイミドであり得、式中、Aは上記の通りであり、 $Y^2$ は直鎖もしくは分枝 $C_{1-10}$ フルオロアルキル基である。例えば、 $Y^2$ 基は、トリフルオロメタンスルホン酸またはペルフルオロブタンズルホン酸などの対応するペルフルオロアルカンスルホン酸に由来し得る $C_{1-4}$ ペルフルオロアルキル基であり得る。

10

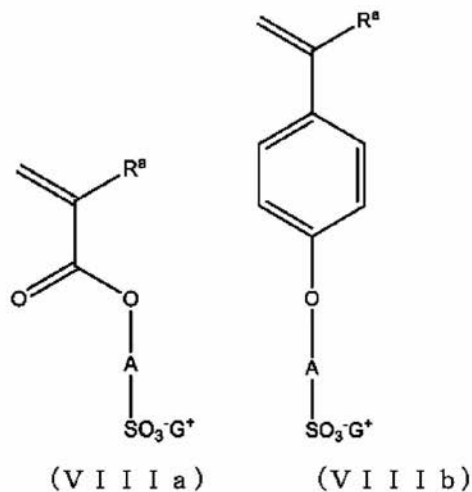
## 【0103】

一実施形態において、式(VIII)のモノマーは、式(VIIIa)または(VIIIb)の構造を有し得、

## 【0104】

## 【化20】

20



30

## 【0105】

式中、A及び $R^a$ は、式(VIII)について定義した通りである。

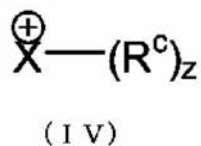
## 【0106】

式(VIII)、(VIIIa)、及び(VIIIb)において、 $G^+$ は、式(IV)を有し得、

## 【0107】

## 【化21】

40



## 【0108】

式中、X、 $R^c$ 、及びzは、上の実施形態に記載されているものと同じである。

## 【0109】

重合生成物は、塩基可溶性モノマー、ラクトン含有モノマー、またはそれらの組み合わせをさらに含み得る。一実施形態において、塩基可溶性モノマーは、上記式(II)で表

50

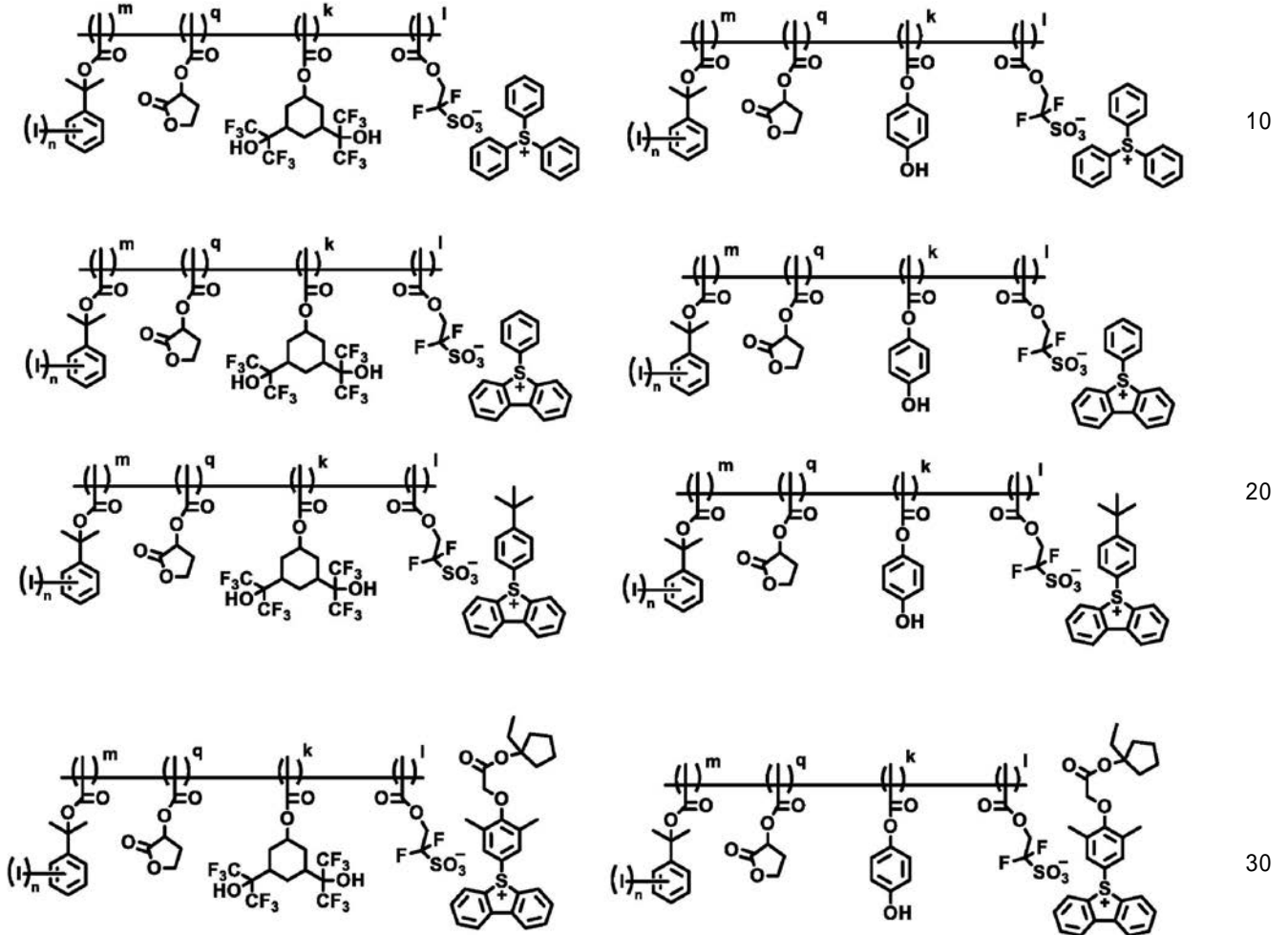
され得、ラクトン含有モノマーは、上記式 ( I I I ) で表され得る。

【 0 1 1 0 】

一実施形態において、コポリマーは、以下の構造のいずれかを有する重合生成物を含むことができ、

【 0 1 1 1 】

【 化 2 2 】



【 0 1 1 2 】

式中、

k、l、m、及びqは、対応する繰り返し単位のモル分率を表し、

「I」は、ヨウ素であり、変数nは、上記と同じである。

【 0 1 1 3 】

別の実施形態は、上記コポリマーを含むフォトレジスト組成物及び ( a ) その表面上にパターン化される1つ以上の層を有する基板と、 ( b ) パターン化される1つ以上の層の上の上記フォトレジスト組成物の層と、を含むコーティング基板を提供する。

【 0 1 1 4 】

さらに別の実施形態は、

( a ) 基板の表面上に上記フォトレジスト組成物の層を塗布することと、

( b ) フォトレジスト組成物層を活性化放射線でパターン露光させることと、

( c ) 露光された該フォトレジスト組成物層を現像して、レジストレリーフ画像を提供することと、を含む電子デバイスを形成する方法を提供する。

【 0 1 1 5 】

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。ただし、これらの実施例は例示であり、本開示はこれに限定されない。

【 実施例 】

10

20

30

40

50

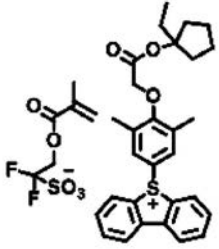

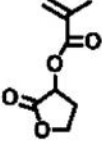
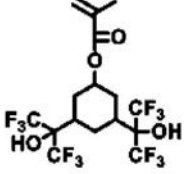
## 【0116】

これらの実施例で使用されるモノマーの略語及び化学構造を表1に示す。ECPPDBT F2と称するモノマーの合成は、米国特許公開第2014/0080058A1号に記載されている。

## 【0117】

## 【表1】

表1

モノマーの頭字語	化学構造
ECPPDBT F2	
PPMA	
$\alpha$ -GBLMA	
DiHFA	

10

20

30

## 【0118】

## モノマー合成

2つのモノマーの合成が記載されている。本明細書で使用されるグリニャール試薬溶液は、Aldrichから購入し、受け取ったものを使用した。4-IPBMAと称するモノマーの合成スキームを図1に要約する。窒素雰囲気下、オープン乾燥フラスコに、100 mLのTHF及び100 mLの0.3 Mの臭化エチルマグネシウムのTHF溶液を入れた。グリニャール溶液を0℃に冷却し、窒素雰囲気下で、200 mLのTHF中の4-ヨードベンゾフェノン(1, 50.0 g、0.2 mol)の溶液を滴下して添加した。反応混合物を室温まで加温し、撹拌を4時間継続した。反応混合物に塩化アンモニウム水溶液(100 mL、1 M)を添加した。得られた混合物を100 mLの塩化メチレンで2回抽出した。抽出物からの合わせた有機相を減圧下で濃縮して、油状の粗生成物2-(4-ヨードフェニル)ブタン-2-オール(2)を得、これをさらに精製することなく次の工程で使用した。収量：61 g。

40

## 【0119】

次の工程で、メタクリロイルクロリド(6.20 g、59.3 mol)の100 mLの塩化メチレン溶液を、0℃の2-(4-ヨードフェニル)ブタン-2-オール(15.0 g、54.2 mol)及びトリエチルアミン(6.2 g、61.3 mol)からなる100 mLの塩化メチレン溶液に滴下して添加した。添加が完了した後、混合物を室温まで加

50

温し、16時間攪拌した。薄層クロマトグラフィー（TLC）試験は、不完全な転化を示した。さらに0.3当量の塩化メタクロリル及び0.3当量のトリエチルアミンを添加し、混合物をさらに12時間攪拌した。反応混合物を水（3×150 mL）で洗浄し、有機相を濃縮した。得られた残渣を10 mLの塩化メチレンに溶解し、溶離液として最初にヘプタンを用いてシリカゲルの短いプラグに通し、次いで塩化メチレンを用いて生成物を含む画分を回収した。純生成物の合わせた画分に、100 mgのジブチルヒドロキシルエン（BHT）阻害剤を添加し、溶媒を減圧下で完全に除去して、10.5 gのモノマー4-IPBMA（3）を生成し、生成物を乾燥させた。収量：10.5 g。

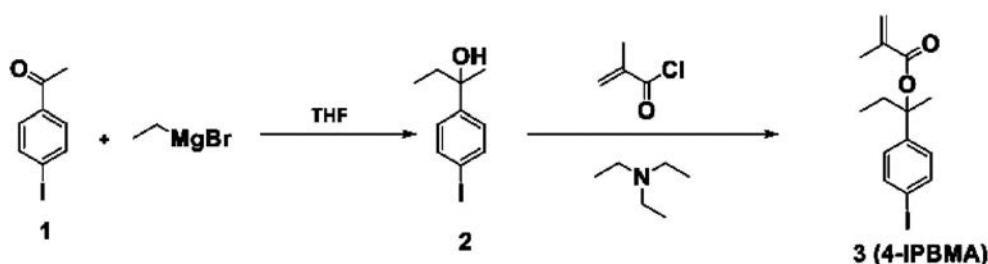
【0120】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), : 7.75 (d, 2H, ArH), 7.25 (d, 2H, ArH), 6.20 (s, 1H, CH=CH), 5.70 (s, 1H, CH=CH), 2.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 - 1.54 (m, 5H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 0.8 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ )。 10

【0121】

【化23】

図1



20

【0122】

3-IPPMAと称するモノマーの合成スキームを図2に要約する。

【0123】

0 及び窒素雰囲気下で250 mLの乾燥THF中の3-ヨード安息香酸メチル（4, 30 g、0.122 mol）の溶液に、100 mLの0.3 Mの臭化メチルマグネシウムのエーテル溶液をゆっくり添加した。グリニャール試薬の添加が完了した後、混合物をゆっくりと室温に加温し、攪拌をさらに3時間継続した。次に、塩化アンモニウム水溶液（50 mL、0.5 M）を反応混合物に添加した。有機溶媒を蒸留により除去し、生成物を150 mLの塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン溶液を100 mLの水で2回洗浄した。有機相からの溶媒を蒸留により完全に除去して、生成物2-(3-ヨードフェニル)プロパン-2-オール5を無色油状物として得、これをさらに精製することなく次の工程で使用した。収量：32 g（95%）。 30

【0124】

次の工程において、反応フラスコに、150 mLの2-(3-ヨードフェニル)プロパン-2-オール（5, 32 g、0.115 mol）の塩化メチレン溶液を入れた。溶液を0に冷却した。反応フラスコに塩化メタクロリル（18.0 g、0.17 mol）及びトリエチルアミン（20 g、0.20 mol）を添加し、混合物を室温で16時間攪拌した。有機相を水（3×100 mL）で洗浄し、溶媒を減圧下で完全に除去した。粗物質を150 mLの塩化メチレンに溶解し、100 mLの0.5 Mの炭酸ナトリウム水溶液で2回洗浄した。有機相を濃縮し、溶出液として塩化メチレン/ヘプタンを用いて塩基性酸化アルミニウムの短いパッドに通した。生成物を含む溶媒画分を集め、溶媒を減圧下で完全に除去して、生成物を無色油状物として得た。収量：34 g（90%）。 40

【0125】

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), : 7.80 (s, 1H, ArH), 7.65 (d, 1H, ArH), 7.46 (d, 1H, ArH), 7.18 (t, 1H, ArH), 6.12 (s, 1H, CH=CH), 5.65 (s, 1H, CH=CH), 2.10 (s, 3H 50

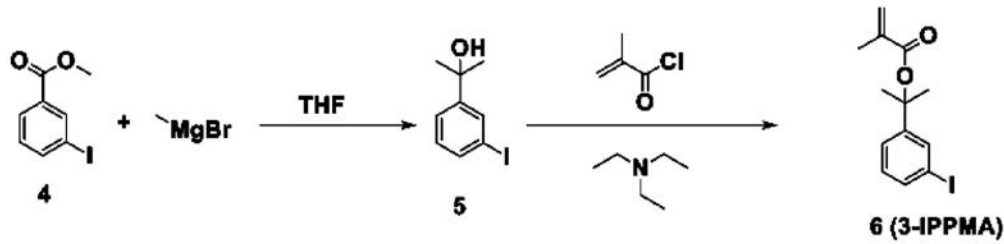


,  $\text{CH}_3$ ), 1.70 (s, 6H, 2 $\text{CH}_3$ ).

【0126】

【化24】

図2



10

【0127】

コポリマー合成

この実施例は、3つの本発明のコポリマー及び2つの比較コポリマーの合成を説明する。コポリマー1は、モノマー4-IPBMA、-GBLMA、DiHFAからモル供給比38.5/49.5/12で調製した。45.92gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(「PGMEA」)に、4-IPBMA(7.97g、24.13mmol)、-GBLMA(5.21g、31.0mmol)及びDiHFA(3.32g、7.0mmol)を溶解して供給溶液を作製した。1.68gのアゾ開始剤ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.からV-601として得た)を10.8gのPGMEAに溶解して開始剤溶液を調製した。

20

【0128】

重合は、水凝縮器及び温度計を備えた3つ口丸底フラスコ中で行い、フラスコ内の反応を監視した。反応器に4-IPBMA(0.46g、1.40mmol)、-GBLMA(0.38g、2.23mmol)、DiHFA(0.67g、1.33mmol)及び17.52gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(「PGMEA」)を入れ、内容物を75に加熱した。供給溶液及び開始剤溶液をシリンジポンプを用いて4時間にわたって反応器に供給した。次いで内容物をさらに2時間攪拌した。内容物を室温に冷却し、テトラヒドロフラン(「THF」)で25重量パーセントに希釈し、10倍量(重量)のヘプタンとイソプロパノールの7:3(w/w)混合物に沈殿させた。得られたコポリマー1を濾過により単離し、50で24時間真空乾燥した。

30

【0129】

表2に記載のポリマーは、表2に指定されているようなモノマータイプ及びモル供給比を使用したことを除いて、コポリマー1を製造するために用いたものと同様の手順を用いて調製した。

【0130】

## 【表 2】

表 2

コポリマー	単位 1 (モル%)	単位 2 (モル%)	単位 3 (モル%)	単位 4 (モル%)
1	4-IPBMA (38.5)	$\alpha$ -GBLMA (49.5)	DiHFA (12.0)	
2	3-IPBMA (38.5)	$\alpha$ -GBLMA (49.5)	DiHFA (12)	
3	3-IPBMA (38.0)	$\alpha$ -GBLMA (46.0)	DiHFA (11)	ECPPDBT F2 (5.0)
4 (比較)	PPMA (38.5)	$\alpha$ -GBLMA (49.5)	DiHFA (12)	
5 (比較)	PPMA (38.0)	$\alpha$ -GBLMA (46.0)	DiHFA (11)	ECPPDBT F2 (5.0)

10

## 【0131】

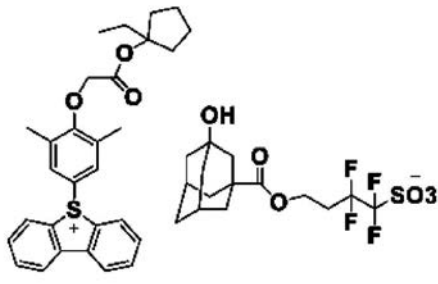
フォトレジストの調製と処理

20

コポリマー 1 ~ 3 を含有するフォトレジスト組成物は、各々独立して表 3 にまとめたように配合した。表 3 中の成分量は、溶媒を除いた全固形分に基づく。非重合性光酸発生剤は、以下の化学構造を有する ECPPDBT AdOH-TFBS であった。

## 【0132】

【化 25】



30

## 【0133】

クエンチャーはトリオクチルアミン (TOA) であった。界面活性剤は、POLYFOX (商標) PF-656 として得られたフッ素化界面活性剤であった。

## 【0134】

2 つの本発明の組成物と 1 つの比較用フォトレジスト組成物の組成を表 3 にまとめる。ここで、成分量は、溶媒を除いた全固形分に基づく重量パーセントとして表される。

## 【0135】

40

【表 3】

表 3

フォトレジスト	コポリマー	PAG	クエンチャー	界面活性剤
1	65.31% コポリマー1	32.0% ECPPDBT AdOH-TFBS	4%	0.1%
2	65.31% コポリマー2	32.0% ECPPDBT AdOH-TFBS	4%	0.1%
3	65.31% コポリマー3	32.0% ECPPDBT AdOH-TFBS	4%	0.1
4 (比較)	65.31% コポリマー4	32.0% ECPPDBT AdOH-TFBS	4%	0.1
5 (比較)	65.31% コポリマー4	32.0% ECPPDBT AdOH-TFBS	4%	0.1%

10

## 【0136】

表3の全ての配合物は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを溶媒として使用した。レジストを110で90秒間ソフトベークし、100で60秒間露光後ベースで処理した。厚い有機反射防止層上にレジストを塗布することにより、248ナノメートルのコントラスト曲線が生成された。レジストをCanon TELACTツールで248ナノメートルで露光した。露光後ベークの後、0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液を用いてレジストを60秒間現像した。膜厚の値は、KLA Tencore OPTIPROBE (商標) 7341熱波ツールを用いて測定した。この評価の結果を表4に示す。ここで、「248nm E<sub>0</sub>」はクリアになるまでの248ナノメートルの露光量であり、ミリジュール/センチメートル<sup>2</sup>で表す。

20

## 【0137】

## コントラスト曲線測定

EUV露光源(13.5nm)を用いたコントラスト曲線測定は、LithoTech Japan EUVES-9000フラッド露光ツールを用いて行った。レジストを有機下層またはシリコンウェーハのいずれかにスピンコートし、110で90秒間ベークして40~50nm厚のフォトレジスト膜を形成した。レジストを段階的に増加させた13.5nm照射線の照射量で露光し、100で60秒間の露光後ベークを行い、0.26Nの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で60秒間現像して、露光領域と非露光領域とのレリーフ画像パターンを形成した。KLA Thermawave-7エリブソメータを用いて、各露光領域での厚さを測定し、対露光量でプロットした。露光量対クリア値(E<sub>0</sub>)は、残ったフィルムの厚さの10%以下で計算した。分かるように、「ヨード不含」PPMA酸開裂可能な繰り返し単位を有するターポリマーを含む比較フォトレジスト4と比較して、4-IPBMAまたは3-IPBMA酸開裂可能繰り返し単位を有するターポリマーを含有するフォトレジスト1及び2は、EUV露光下でより高い光感度を有する。「ヨード不含」PPMA酸開裂可能な繰り返し単位を含むポリマー結合PAGを含む比較フォトレジスト5と比較して、3-IPBMAを含むポリマー結合PAGを含むフォトレジスト3は、EUV露光下でより高い感光速度を有する。

30

40

## 【0138】

【表 4】

表 4

フォトレジスト	248 nm $E_0$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	EUV $E_0$ (mJ/cm <sup>2</sup> )
1	9.2	1.7
2	9.4	1.6
3	8.4	1.6
4 (比較)	7.2	2.1
5 (比較)	4.8	2.1

10

## 【0139】

本開示は、現時点で実用的な例示的实施形態と考えられるものに関連して記載されているが、本発明は開示された実施形態に限定されるものではなく、むしろ添付の請求項の精神及び範囲内に含まれる様々な修正及び同等の構成を包含することが意図されることを理解されたい。

20

## フロントページの続き

(72)発明者 イマッド・アカッド

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 ジェームス・ダブリュ・サッカレー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

Fターム(参考) 2H197 CA10 CE01 GA01 HA03

2H225 AF23P AF29P AF48P AF68P AF91P AH14 AH38 AH39 AJ53 AJ54

AL03 AL11 AM66P AN63P BA26P BA32P CA12 CB02 CB14 CC03

CC15

4J100 AL08P AL08Q AL08R AL08S BA03R BA11Q BA56S BB05P BB07S BB18R

BC04R BC43P BC53Q CA05 CA06 JA38

【外国語明細書】

2018172640000001.pdf