

(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2013-232016

(P2013-232016A)

(43) 公開日 平成25年11月14日(2013.11.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	2H125
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	4J100
C08F 20/18 (2006.01)	C08F 20/18	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2013-166405 (P2013-166405)	(71) 出願人	591016862
(22) 出願日	平成25年8月9日 (2013.8.9)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク
(62) 分割の表示	特願2010-89034 (P2010-89034)		ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
	の分割		アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01
原出願日	平成12年2月21日 (2000.2.21)		752, マールボロ, フォレスト・ストリ
(31) 優先権主張番号	09/253171		ート 455
(32) 優先日	平成11年2月20日 (1999.2.20)	(74) 代理人	110000589
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人センダ国際特許事務所
		(72) 発明者	ジェームズ・エフ・キャメロン
			アメリカ合衆国マサチューセッツ州021
			15, ボストン, コモンウェルス・アペニ
			ュー・362

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光酸発生剤のブレンドを含むフォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】樹脂バインダーおよび光酸発生剤のブレンドを含む新しいフォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】樹脂バインダーおよび、組成物の露光されたコーティング層を現像することができるのに十分な量の光酸発生化合物の混合物を含み、該光酸発生化合物の混合物は、第1の光酸発生剤および第2の光酸発生剤を含み、第1および第2の光酸発生剤は、光活性化されると、少なくとも約0.5だけpKa値が異なる第1の光酸および第2の光酸をそれぞれ発生するフォトレジスト組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

a) アルキルアクリレート単位を含む樹脂バインダー、および
b) 該組成物の露光されたコーティング層を現像するのに十分な量の光酸発生化合物の混合物であって、

該光酸発生化合物の混合物は、第 1 および第 2 の光酸発生化合物を含み、該第 1 および第 2 の光酸発生化合物は、光活性化により、それぞれ第 1 および第 2 の光酸を生成し、

該第 1 および第 2 の光酸発生化合物により発生した光酸は、パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロ(4-エチル)シクロヘキサンスルホン酸、または電子吸引基で置換されている芳香族スルホン酸を含み、

該第 1 および第 2 の光酸の大きさが少なくとも 40 立方オングストローム異なる光酸発生化合物の混合物

を含む、化学的に増幅されたポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロ(4-エチル)シクロヘキサンスルホン酸、または電子吸引基で置換されている芳香族スルホン酸が強い光酸である、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロ(4-エチル)シクロヘキサンスルホン酸、または電子吸引基で置換されている芳香族スルホン酸が大きい光酸である、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

第 1 および第 2 の光酸発生化合物が、光活性化により、大きさが少なくとも 50 立方オングストローム異なる光酸を生成する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

a) アルキルアクリレート単位を含む樹脂バインダー、および
b) 該組成物の露光されたコーティング層を現像するのに十分な量の光酸発生化合物の混合物であって、

該光酸発生化合物の混合物は、第 1 および第 2 の光酸発生化合物を含み、該第 1 および第 2 の光酸発生化合物は、光活性化により、それぞれ第 1 および第 2 の光酸を生成し、

強い光酸が、パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロ(4-エチル)シクロヘキサンスルホン酸、または電子吸引基で置換されている芳香族スルホン酸であり、

該第 1 および第 2 の光酸の pK_a 値が少なくとも 0.5 異なる光酸発生化合物の混合物を含む、化学的に増幅されたポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項 6】

第 1 および第 2 の酸発生化合物が、光活性化により、 pK_a 値が少なくとも 1 異なる光酸を生成する、請求項 5 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

第 1 および第 2 の光酸発生化合物がオニウム化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 8】

第 1 および第 2 の光酸発生化合物がヨードニウム化合物である請求項 7 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 つの表面に請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物のコーティング層を有する基体を含む製品。

【請求項 10】

基体が、マイクロエレクトロニクスウエハ基板またはフラットパネルディスプレイ基板

10

20

30

40

50

である請求項9記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、光酸発生化合物 (photoacid generator compound) のブレンドを含む新規なフォトレジスト組成物に関する。本発明の組成物は、ディープU・V・フォトレジストとして非常に有用である。

【背景技術】

【0002】

背景

フォトレジストは、イメージを基体に転写するための感光性フィルムである。フォトレジストは、ネガイメージまたはポジイメージを形成する。基体にフォトレジストをコーティングした後、このコーティングを、パターンが形成されたフォトマスクを通して、活性化エネルギーの供給源 (例えば紫外線光) にさらして、フォトレジストコーティング中に潜像 (latent image) を形成する。フォトマスクは、下にある基体に転写されることを所望されるイメージを規定する、活性化放射線に対して不透明な領域および透明な領域を有する。レジストコーティング中の潜像の現像によって、レリーフイメージ (relief image) が与えられる。フォトレジストの使用は一般に、例えばDoforestによる「フォトレジスト材料およびプロセス」、McGraw Hill Book Company, New York (1975) およびMoreauによる「半導体リソグラフィー、原理、実際および材料 (Semiconductor Lithography, Principals, Practices and Materials)」、Plenum Press, New York (1988) によって記載されている。

【0003】

公知のフォトレジストは、多くの現存の工業的用途のために十分な解像度および大きさを有する形を提供することができる。しかしながら、多くの他の用途のためには、サブミクロンの寸法の高解像度のイメージを与えることができる新しいフォトレジストへの要求がある。

フォトレジスト組成物の構成を変えて、機能特性についての性能を改善する種々の試みがなされてきた。中でも、種々の光活性化化合物が、フォトレジスト組成物における使用について報告されてきた。例えば、米国特許第4,450,360号および欧州特許出願615163号参照。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第4,450,360号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第615163号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Doforest著、「フォトレジスト材料およびプロセス」、McGraw Hill Book Company, New York (1975)

【非特許文献2】Moreau著、「半導体リソグラフィー、原理、実際および材料 (Semiconductor Lithography, Principals, Practices and Materials)」、Plenum Press, New York (1988)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

比較的最近では、ディープU・V放射線を用いてイメージを描くことができるフォトレジストに対する興味が増している。そのようなフォトレジストは、長波長露光で可能なよりも小さい形のイメージを形成する可能性を提供する。当業者に認識されるように、「ディープU・V放射線 (deep U・V radiation)」とは、約350nm以下の範囲、より典型的には約300nm以下の範囲の波長を有する露光放射線をいう。多数のディープU・Vレジストが報告されているが、高度に解像された細かい線イメージならびに容認できる光速度 (photospeed) および他のリソグラフィ特性を提供できる新しいディープU・Vレジストについての要求が明らかにある。250nm以下の波長、例えばKrF放射線 (約248nm) または200nm以下の波長、例えばArF放射線 (約193nm) でイメージを描くことができるレジストに、特に興味もたれる。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

(発明の概要)

本出願人は、フォトレジスト組成物に配合して、優れたリソグラフィ特性、特に化学的に増幅されたポジ型として作用するレジストを提供することができる光酸発生化合物 (「PAG」) の新規なブレンドまたは混合物を発見した。好ましいPAGブレンドは、ディープU・V放射線、特に248nmの放射線にさらされると光活性化されることのできる。

【0008】

20

本発明の第1の態様においては、異なる強度の酸を光発生 (photogenerate) させるPAGブレンドが提供される。より詳細には、好ましいPAGブレンドは、光活性化すると強酸を発生する少なくとも1種のPAGならびに、光活性化すると比較的弱い酸を発生する少なくとも1種のPAGを含む。典型的には、ブレンドのうちの「強い」および「弱い」光発生した酸は、pKa値 (以下で詳細に議論するように、Taftパラメータ計算により決定した) が、少なくとも約1もしくは1.5だけ異なり、さらに典型的には、少なくとも約2またはそれ以上pKaが異なる。本発明のブレンドのうちの典型的な「強い」光発生された酸は、約-1以下のpKa (Taftパラメータ計算) を有し、より典型的には約-2、-3またはそれ以下のpKaを有する。本発明のブレンドのうちの典型的な「弱い」光発生された酸は、約-2、-1、0またはそれ以上のpKa (Taftパラメータ計算) を有する。

30

【0009】

例えば、好ましい「強い」光発生された酸の実例としては、パーフルオロ置換されたアルキルスルホン酸、例えばパーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロ(4-エチル)シクロヘキサンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。さらなる適当な「強い」光発生された酸としては、電子吸引基、例えばフルオロ、ニトロ、シアノおよびトリフルオロメチルで置換されている芳香族スルホン酸が挙げられる。本発明のブレンドにおいて使用するのに適当な「強い」光発生された酸としては、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸、2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、3-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸およびビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸、特に3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸が挙げられる。

40

【0010】

好ましい「弱い」光発生された酸としては、例えば、電子吸引基、例えばフルオロで置換されていないか、または最小の電子吸引基での置換 (例えば1つだけか、または2つの電子吸引基での置換) を有するアルキルスルホン酸が挙げられる。シクロアルキルスルホン酸が、特に適当な「弱い」酸であり、例えばシクロヘキサンスルホン酸、アダマンタンスルホン酸、カンファー (camphor) スルホン酸等が挙げられる。そのような酸を提供するために使用できるPAGとしては、例えばオニウム塩、例えばヨードニウム塩、

50

スルホニウム塩等；イミドスルホネート；スルホネートエステル；および、光活性化されるとハロ酸（例えばHBr）を発生する非イオン性ハロゲン化合物が挙げられる。

【0011】

さらなる態様においては、本発明は、光活性化されると異なる大きさの酸を発生するPAGブレンドを提供する。より詳細には、本発明のこの態様においては、好ましいPAGブレンドは、光活性化されると「大きい」酸を発生する少なくとも1種のPAGおよび光活性化されると比較的「小さい」酸を発生する少なくとも1種のPAGを含む。典型的には、ブレンドの中の「大きい」および「小さい」光発生された酸は、少なくとも約25もしくは30立方オングストローム（すなわち、オングストローム³）だけ大きさが異なり、より典型的には、少なくとも約40もしくは50立方オングストロームだけ大きさが異なる。本発明のブレンドの中の典型的な「大きい」光発生された酸は、少なくとも約155もしくは160立方オングストロームの体積、より好ましくは少なくとも約170、180もしくは190立方オングストロームの体積を有する。本発明のブレンドの中の、典型的な「小さい」光発生された酸は、約155もしくは150立方オングストローム未満の体積、より好ましくは約130もしくは140立方オングストローム以下の体積を有する。光発生された酸の大きさは、よく知られていて以下でさらに議論する標準的なコンピュータに基づく分析によって容易に決定できる。

10

【0012】

本発明の両方の態様を合わせたPAGブレンドがまた提供され、このブレンドは、酸の強度および大きさの両方が異なる酸を発生するPAGを含む。例えば、光活性化されると大きい（または小さい）強酸を発生する少なくとも1種のPAGおよび、光活性化されると小さい（または、強酸が小さければ大きい）弱酸を発生する少なくとも1種のPAGを含むPAGブレンドが提供される。

20

【0013】

しかしながら、本発明の少なくとも幾つかの態様においては、ブレンドのうちの2つのPAGが、光発生された酸の大きさまたは強度だけが異なることが好ましい。すなわち、例えば本発明のこの態様においては、ブレンドの成分が、先に議論した大きさの異なる光酸を発生するなら、これらの光発生された酸は、同様の酸強度、例えば0.5以下のpKa（Tafelパラメータ計算）差を有する。同様に、本発明のこの態様においては、ブレンドの成分が先に議論した強度の異なる光酸を発生するなら、これらの光発生された酸は、同様の大きさ、例えば約25もしくは20立方オングストローム未満の大きさの差を有する。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

理論に縛られることはないが、光発生された大きい酸は、露光後でかつ現像の前に、フォトレジスト層を（小さい酸に比べて）ゆっくりと拡散すると考えられる。そのような拡散（特に、露光されていないレジスト層領域への拡散）は、現像されたイメージの解像度を制限することができる。また、光発生された強い酸は、（弱い酸に比べて）向上された光速度を提供できると考えられる。

本発明のPAG混合物の成分を選択的にブレンドすることは、PAGブレンドを含む特定のレジストのために選択された特性の最適バランスを提供できることがわかった。

40

【0015】

本発明のPAGブレンドを含むフォトレジスト組成物がまた提供される。本発明のPAGブレンドは、種々のレジスト系において使用することができる。特に、本発明のPAGブレンドは好ましくは、化学的に増幅されたポジ型として作用するレジストに配合され、レジストは、光酸に対して不安定な基（photoacid-labile group）、特に酸に対して不安定なペンダント基を有するポリマー、例えばアルキルアクリレートモノマーの縮合により得ることができるポリマー（例えばアルキルアクリレートフェノールコポリマー）、またはアルキルアクリレート繰り返し単位を含み、本質的にもしくは完全にフェノールもしくは他の芳香族単位を含まないポリマーを含む。他に示されてい

50

なければ、ここで使用するアクリレートという語は、一般にビニルエステルをいい、置換された化合物、例えばメタクリレート等を含む。

【0016】

本発明のPAGブレンドを含むフォトレジスト組成物は、レジストに、著しく改善されたリソグラフィ特性を与えることができる。たとえば、以下の実施例2, 3および4に示された比較の結果参照。中でも、本発明のレジストは、解像度を下げると認識されている基体（例えばホウ素リン酸ケイ酸ガラス：boron phosphorus silicate glass）上に高度に解像されたレジストレリーフイメージを提供できることがわかった。以下の実施例4に示した結果参照。

【0017】

本発明はまた、本発明のフォトレジストのレリーフイメージを形成する方法を提供し、サブミクロンの寸法の（半ミクロン以下の寸法ですらある）、高解像度でパターンが形成されたフォトレジストイメージ（例えば本質的に、垂直の側壁を有する、パターンが形成された線）を形成する方法を含む。

本発明はさらに、本発明のフォトレジストがコーティングされた基体およびレリーフイメージを有する基体、例えばマイクロエレクトロニクスのウエハまたは平面パネルディスプレイ基体を含む製品を提供する。本発明の他の態様は以下に記載する。

【0018】

本明細書において示される光酸のpKa値は、Taftパラメータ分析により決定された値であり、この分析はこの分野で公知であり、以下に記載されている：J. Cameronら、「光酸発生剤のディープUVレジスト性能への構造的効果（Structural Effects of Photoacid Generators on Deep UV Resist Performance）」、Society of Plastic Engineers, Inc. Proceedings., 「フォトポリマーズ、原理、プロセスおよび材料（Photopolymers, Principles, Practices and Materials）」, 11th International Conference, pp. 120 - 139 (1997); およびJ. P. Gutthrie, Can. J. Chem., 56: 2342 - 2354 (1978)。

本明細書において示される光酸の大きさは、最適化された化学結合の長さおよび角度を提供する標準のコンピュータモデリングにより決定された体積の大きさを示す。光酸の大きさを測定するための好ましいコンピュータプログラムは、Alchemy 2000（Triposから入手可能）である。光酸の大きさのコンピュータに基づく測定についてのさらなる議論のためには、T. Omoteら、Polymers for Advanced Technologies, 「光誘導されたアシドリシスに基づくテトラヒドロピラニル基により保護された光反応性フッ素化ポリイミド（Photoreactive Fluorinated Polyimide Protected by a Tetrahydropyranyl Group Based on Photo-induced Acidolysis）」, volume 4, pp. 277 - 287 参照。

【0019】

（発明の詳細な説明）

先に議論したように、第1の態様において、例えばpKa値によって評価される、異なる強度の酸を光発生するPAGブレンドが提供される。さらなる態様においては、光活性化されると大きさの異なる酸を発生するPAGブレンドが提供される。

本発明のPAGブレンドおよびフォトレジスト組成物において、種々のPAGを使用することができる。

【0020】

オニウム塩が一般に、本発明に従い使用するのに好ましいPAGである。適当なオニウム塩の例としては、例えば八口オニウム塩、第4級アンモニウム、ホスホニウムおよびアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩ならびにスルホキソニウム塩もしくはセレニウム塩が挙げられる。オニウム塩は、米国特許第4,442,197号；4,603,101号；

10

20

30

40

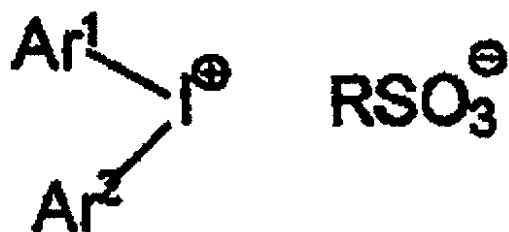
50

および 4, 624, 912 号のような文献に記載されている。

一般に好ましいヨドニウム塩としては、ヨドニウム塩光酸発生剤、例えば欧州特許出願公開公報 0708368 A1 に開示された化合物が挙げられる。そのような塩としては、以下の式で示されるものを挙げるができる：

【0021】

【化1】



10

【0022】

(ここで、Ar¹およびAr²はそれぞれ独立して、置換もしくは非置換のアリール基を表す)。アリール基の好ましい例としては、C₆₋₁₄の単環もしくは縮合環のアリール基が挙げられる。アリール基上の置換基の好ましい例としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。適当なアニオン置換基Rとしては、例えばRがアダマンタン、アルキル(例えばC₁₋₁₂アルキル)およびパーフルオロアルキル[例えばパーフルオロ(C₁₋₁₂アルキル)、特にパーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロノナンスルホネート等のパーフルオロ対アニオン]である場合が挙げられる。

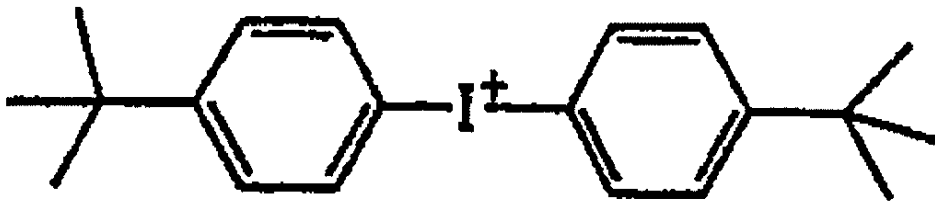
20

2つの特に適当なヨドニウムPAGは、次のPAG1および2である：

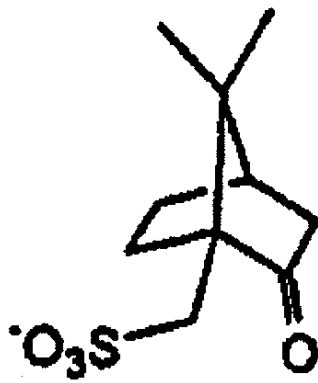
【0023】

【化 2】

1

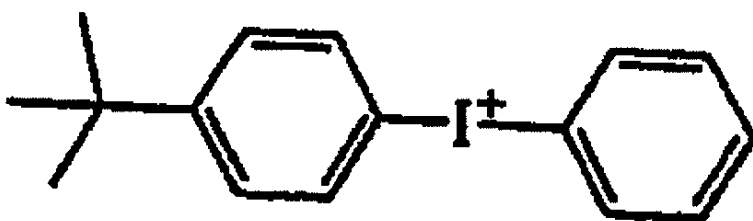


10

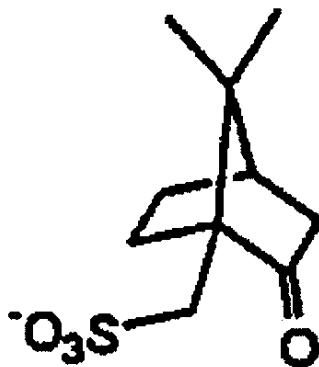


20

2



30



40

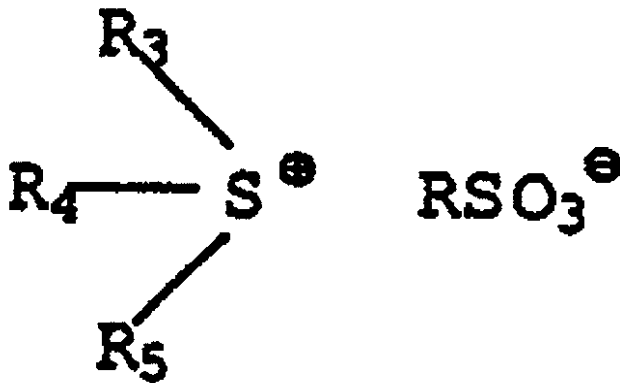
【 0 0 2 4 】

50

そのような化合物は、欧州特許出願 9 6 1 1 8 1 1 1 . 2 (公開番号 0 7 8 3 1 3 6) (上記の P A G 1 の合成を詳述する) に開示されたようにして製造することができる。また適当なものは、上記したカンファースルホネート基以外のアニオンと複合化された上記の 2 つのヨードニウム化合物である。特に好ましいアニオンとしては、式 RSO_3^- を有するものが挙げられ、ここで、R はアダマンタン、アルキル (例えば C_{1-12} アルキル) およびパーフルオロアルキル、例えばパーフルオロ (C_{1-12} アルキル) 、特に、パーフルホロオクタンズルホネート、パーフルオロノナンズルホネート等のパーフルオロ対アニオンである。

スルホニウム塩は、本発明の P A G ブレンドおよびレジストのための特に適当な光酸発生剤であり、例えば以下の式の化合物である：

【 0 0 2 5 】
【 化 3 】



【 0 0 2 6 】

(ここで、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して、置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基を表す)。上記式のそれぞれについて、置換もしくは非置換のアルキル基およびアリール基の好ましい例としては、 C_{6-14} アリール基、 C_{1-5} アルキル基およびその置換された誘導体が挙げられる。アルキル基における置換基の好ましい例としては、 C_{1-8} アルコキシ基、 C_{1-8} アルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびハロゲン原子が挙げられる。アリール基における置換基の好ましい例としては、 C_{1-8} アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、 C_{1-8} ハロアルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、および C_{1-8} アルキルチオ基が挙げられる。 R^3 、 R^4 および R^5 のうちの 2 つは、その単結合または置換基を介して互いに結合されることができる。上記のスルホニウムの式の R は、ヨードニウム P A G 1 および 2 について先に定義したのと同じであることができ、すなわち、アダマンタン、アルキル (例えば C_{1-12} アルキル) およびパーフルオロアルキル、例えばパーフルオロ (C_{1-12} アルキル) 、特に、パーフルホロオクタンズルホネート、パーフルオロノナンズルホネート等のパーフルオロ対アニオンであることができる。

本発明のブレンドおよびレジストにおいて使用するためのさらなる好ましい光酸発生剤としては、例えば以下の式の化合物のようなイミドスルホネートが挙げられる：

【 0 0 2 7 】

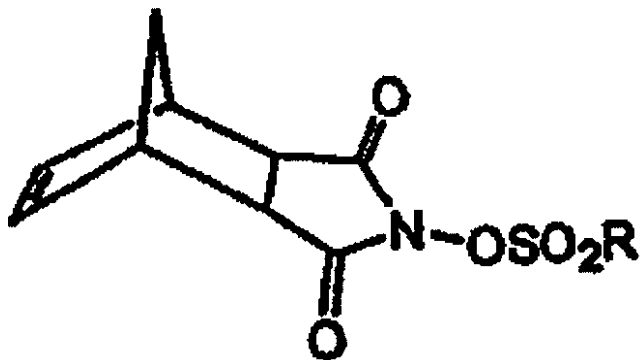
10

20

30

40

【化4】



10

【0028】

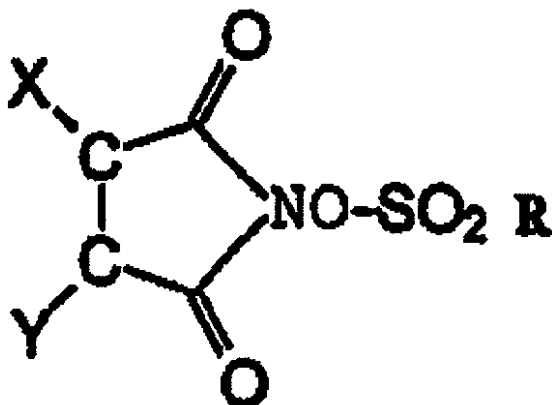
[ここで、各 R^1 および $R^{1'}$ は、夫々独立して、水素または C_{1-12} アルキル、より好ましくは水素またはメチルであり； R はアルキル（例えば C_{1-12} アルキル）、カンファー、アダマンタンおよび、典型的には5～約12個の環構成原子を有する他のシクロアルキルならびに、パーフルオロアルキル例えばパーフルオロ（ C_{1-12} アルキル）、特に、パーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネート等のようなパーフルオロ化された基である]。その式の R は、ヨードニウムおよびスルホニウム P A G について先に定義したのと同じであることができる。この種類の特に好ましい光酸発生剤は、 N -[(パーフルオロオクタンスルホニル)オキシ]-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドである。

20

国際特許出願 W O 9 4 / 1 0 6 0 8 に開示された N -スルホニルオキシイミド、例えば以下の式の化合物を含む、 N -スルホニルオキシイミド光酸発生剤がまた、本発明の P A G ブレンドおよび組成物において使用するのに適している：

【0029】

【化5】



30

40

【0030】

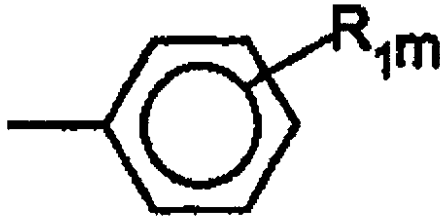
{ここで、炭素原子は、単結合、二重結合または芳香族結合を有する2つの炭素構造を形成するか、あるいは、3つの炭素構造を形成し、すなわち、環は代わりに5員環もしくは6員環であり； R は $-C_n H_{2n+1}$ （ここで、 $n=1\sim 8$ ）、 $-C_n F_{2n+1}$ （ここで、 $n=1\sim 8$ ）、カンファー置換基、-2(9,10-ジエトキシアントラセン)、 $-(CH_2)_n-Z$ または $-(CF_2)_n-Z$ （ここで、 $n=1\sim 4$ であり、 Z は H 、 C_{1-6} アルキル、カンファー置換基、-2(9,10-ジエトキシアントラセン)またはアリール例えばフェニルであり； X および Y は(1)1個以上のヘテロ原子を含むことができる

50

単環もしくは多環を形成するか、(2)縮合した芳香族環を形成するか、(3)独立して水素、アルキルもしくはアリアルであることができるか、(4)別のスルホニルオキシイミド含有残基に結合することができるか、または(5)ポリマー鎖もしくは主鎖に結合することができるか、あるいは次の構造を形成する：

【0031】

【化6】



10

【0032】

[ここでR₁は、H、アセチル(m=1~3)、アセトアミド(m=1~3)、1~4個の炭素原子を有するアルキル(m=1~3)、NO₂(m=1~2)、F(m=1~5)、Cl(m=1~2)、CF₃(m=1~2)およびOCH₃(m=1~2)(mは、さもなければ、1~5であることができる)ならびにそれらの組合せからなる群より選択され、XおよびYは(1)1個以上のヘテロ原子を含むことができる単環もしくは多環を形成するか、(2)縮合した芳香族環を形成するか、(3)独立して水素、アルキルもしくはアリアルであることができるか、(4)別のスルホニルオキシイミド含有残基に結合することができるか、または(5)ポリマー鎖もしくは主鎖に結合することができる]。]

20

【0033】

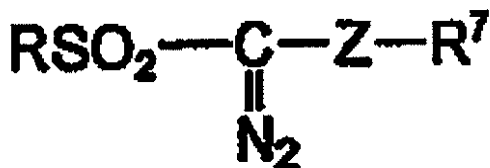
本発明のある態様においては、上記のN-スルホニルオキシイミドは、本発明のPAGブレンドおよびレジストから除かれるか、または少なくとも上記のN-スルホニルオキシイミドは、スルホニウム塩PAG、特にトリフェニルスルホニウム塩と組合せて、またはヨードニウム塩PAG、特にジフェニルヨードニウム塩PAGと組合せての使用から除かれる。ある態様においては、本発明のPAGブレンドおよびレジストから除かれるものは、ジフェニル-ヨードニウムトリフレート(triflate)、ジ-(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、またはフタルイミドトリフレートの混合物である。

30

本発明のブレンドおよびレジストにおいて使用するのに適当な別の種類の光酸発生剤としては、ジアゾスルホニル化合物、例えば米国特許第5,558,976号に開示されたものが挙げられる。これらの光酸発生剤の典型的な例としては、次のものが挙げられる：

【0034】

【化7】



40

【0035】

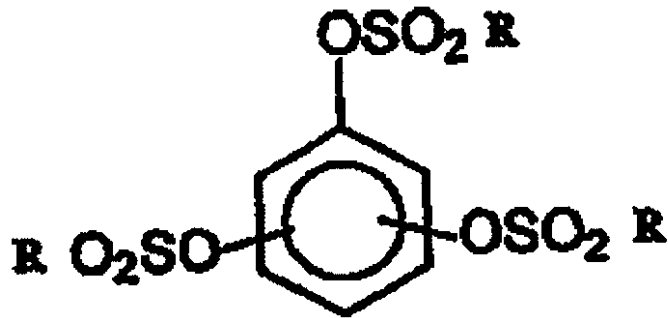
[ここで、Rは適当には、任意的にハロゲン、C₁₋₈アルキル、C₁₋₈アルコキシもしくはC₁₋₈ハロアルキルで置換されたフェニル；C₁₋₈アルキル；C₁₋₈アルコキシまたはC₁₋₈ハロアルキルであり；R⁷はRと同じ(例えば、Zがスルホニルである対称的な化合物)または異なることができ、Rについて特定した基のほかに、R⁷は、1~10個の炭素

50

原子を有する直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基であることができ、Zはスルホニル基またはカルボニル基]；

【0036】

【化8】



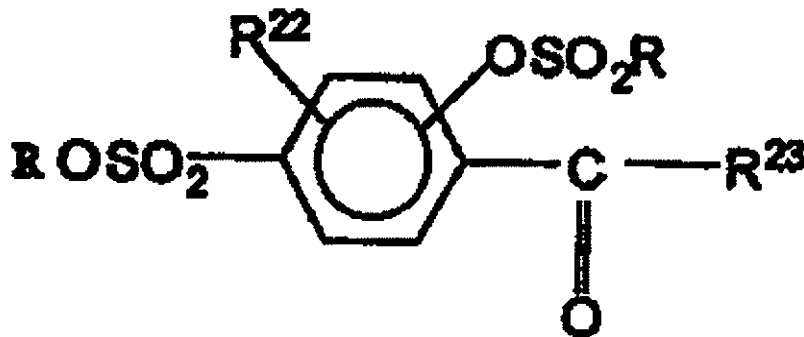
10

【0037】

(ここで、Rは前記と同義である)；および

【0038】

【化9】



20

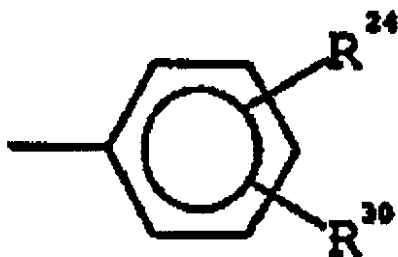
30

【0039】

{ここで、R²²は、水素、ヒドロキシルまたは式RSO₂O- (ここでRは前記と同義である)で表される基であり、R²³は、1~5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐したアルキル基または、式

【0040】

【化10】



40

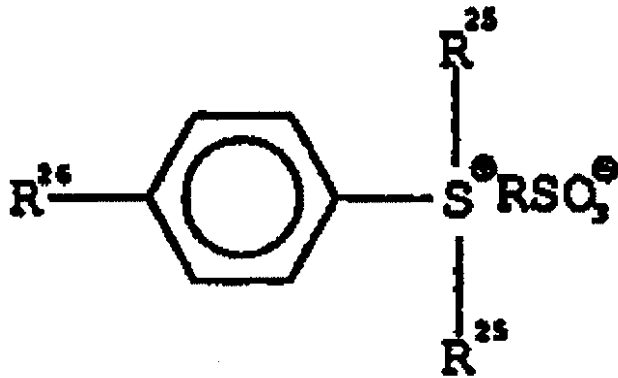
【0041】

[ここで、R²⁴およびR³⁰は独立して、水素原子、ハロゲン原子、1~5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐したアルキル基、1~5個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐したアルコキシ基または、式

50

【 0 0 4 2 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 4 3 】

(ここで、各 R^{25} は独立して、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐したアルキル基、フェニル基、置換されたフェニル基またはアルアルキル基であり、 R^{26} は、水素原子、ヒドロキシ、ハロゲン原子または1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基または、適当には1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルコキシ基である) を有する基である]

20

で表される基である }

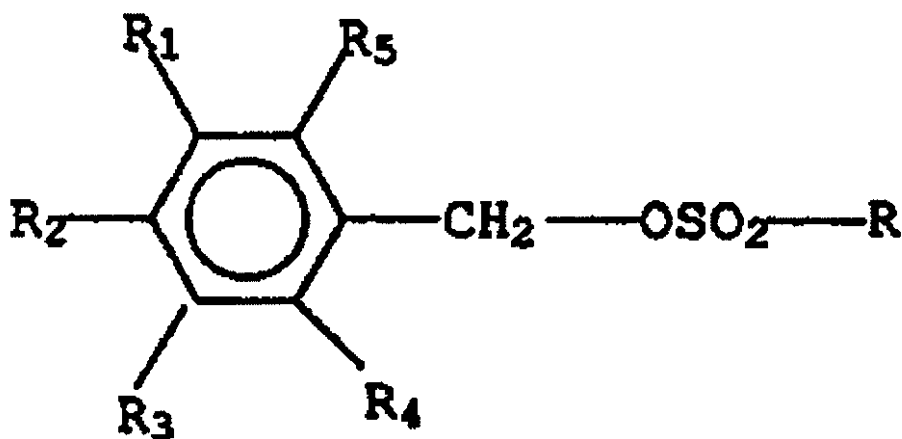
である。

【 0 0 4 4 】

ニトロベンジルベースの光酸発生剤がまた、本発明のブレンドおよびレジストの P A G 成分として使用することができ、そのようなものとしては、E P O 出願公開公報 N o . E P 0 7 1 7 3 1 9 A 1 に開示されたものが挙げられる。適当なニトロベンジルベースの化合物としては、以下の式の化合物が挙げられる :

【 0 0 4 5 】

【 化 1 2 】



30

40

【 0 0 4 6 】

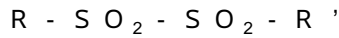
[ここで、各 R_1 、 R_2 および R_3 は独立して、水素および1 ~ 4 個の炭素原子を有する低級アルキル基から成る群より選択され ; R_4 および R_5 は独立して、 CF_3 および NO_2 から成る群より選択され ; R は任意的に置換された炭素環式アリアル、特に任意的に置換されたフェニル、例えば2, 3 および4 位の置換基が、水素および C_{1-4} アルキルから選ばれ、かつ環の5 位および6 位の置換基が CF_3 、 NO_2 および $\text{SO}_3\text{R}'$ から選ばれる (R'

50

は、任意的に置換された C_{1-12} アルキルもしくはアリールであり、そのような任意の置換基は C_{1-4} アルキル、 C_{1-4} アルコキシ、 NO_2 または CF_3 であるフェニルであることができる) フェニルである]。

ジスルホン誘導体がまた、本発明に従い使用されるのに適当な非イオン性光酸発生剤である。適当な化合物は、例えば欧州特許出願公開公報 0708368A1 に開示されている。そのような物質は、以下の式で示すことができる：

【0047】



[ここで、R および R' はそれぞれ、同じまたは異なることができ、それぞれ R について先に定義したのと同じであることができ、または R は Ar^3 (ここで、各 Ar は独立して置換または非置換のアリール基を表す) であることができる]。アリール基の好ましい例としては、 C_{6-14} 単環もしくは縮合環のアリール基が挙げられる。アリール基上の置換基の好ましい例としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲンが挙げられる。

10

【0048】

ハロゲン化された非イオン性の光酸発生化合物がまた、本発明のブレンドおよびレジストにおいて使用するのに適当であり、そのようなものとしては、例えば 1, 1 - ビス [p - クロロフェニル] - 2, 2, 2 - トリクロロエタン (DDT) ; 1, 1 - ビス [p - メトキシフェニル] - 2, 2, 2 - トリクロロエタン ; 1, 2, 5, 6, 9, 10 - ヘキサプロモシクロデカン ; 1, 10 - ジプロモデカン ; 1, 1 - ビス [p - クロロフェニル] - 2, 2 - ジクロロエタン ; 4, 4 - ジクロロ - 2 - (トリクロロメチル) ベンズヒドロール (ケルタン (Kethane)) ; ヘキサクロロジメチルスルホン ; 2 - クロロ - 6 - (トリクロロメチル) ピリジン ; o, o - ジエチル - o - (3, 5, 6 - トリクロロ - 2 - ピリジル) ホスホロチオネート ; 1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサクロロシクロヘキサン ; N (1, 1 - ビス [p - クロロフェニル] - 2, 2, 2 - トリクロロエチル) アセトアミド ; トリス [2, 3 - ジプロモプロピル] イソシアヌレート ; 2, 2 - ビス [p - クロロフェニル] - 1, 1 - ジクロロエチレン ; トリス [トリクロロメチル] s - トリアジン ; およびそれらの異性体、類似体、同族体および残基化合物が挙げられる。適当な光酸発生剤がまた、欧州特許出願 Nos. 0164248 および 0232972 に開示されている。ディーブ U . V . 露光のために特に好ましい酸発生剤としては、1, 1 - ビス [p - クロロフェニル] - 2, 2, 2 - トリクロロエタン (DDT) ; 1, 1 - ビス [p - メトキシフェニル] - 2, 2, 2 - トリクロロエタン ; 1, 1 - ビス [クロロフェニル] - 2, 2, 2 - トリクロロエタノール ; トリス (1, 2, 3 - メタンスルホニル) ベンゼン ; および トリス (トリクロロメチル) トリアジンが挙げられる。

20

30

【0049】

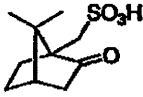


本発明の PAG ブレンドは、2 より多い異なる PAG を含むことができ、例えば 1 つの種類もしくはタイプの複数の PAG がレジスト配合物中に存在することができる。しかしながら、PAG ブレンドが 2 個以下の別個の光酸発生剤からなることがしばしば好ましい。

40

本発明の PAG ブレンドおよびレジストの幾つかの特に好ましい光酸をすぐ下に示し、pKa 値 (Tafel パラメータ計算) および / または体積サイズ値 (立方オングストロム) をその酸のすぐ下に挙げる。

【0050】

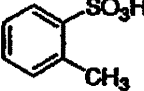
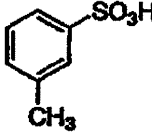

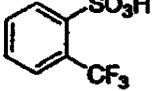
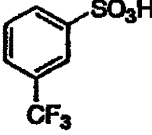

【化13】

	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$
	$\text{pK}_a = -5.21$	$\text{pK}_a = -5.00$	$\text{pK}_a = -4.71$
	79立方オンゲストローム	154立方オンゲストローム	244立方オンゲストローム
108立方オンゲストローム	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$
	$\text{pK}_a = -1.89$	$\text{pK}_a = -1.68$	$\text{pK}_a = -1.41$
	68立方オンゲストローム		
208立方オンゲストローム			
	$\text{pK}_a = -1.77$	$\text{pK}_a = -1.69$	$\text{pK}_a = -1.54$
	193立方オンゲストローム	143立方オンゲストローム	185立方オンゲストローム

10

【0051】

【化14】

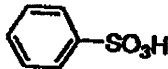
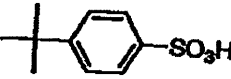
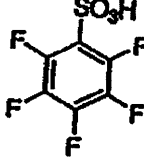
		
$\text{pK}_a = -2.70$	$\text{pK}_a = -2.73$	$\text{pK}_a = -2.66$
140立方オンゲストローム		137立方オンゲストローム
		
$\text{pK}_a = -2.87$	$\text{pK}_a = -3.21$	$\text{pK}_a = -3.27$
151立方オンゲストローム		

20

30

【0052】

【化15】

		
$\text{pK}_a = -2.87$	$\text{pK}_a = -2.58$	$\text{pK}_a = -3.31$

40

【0053】

先に議論したように、本発明のPAGブレンドは、ポジ型として作用する化学的に増幅されたレジスト組成物において好ましく使用される。そのような組成物は、溶解阻止剤成分、例えば光酸に不安定な部分を有する樹脂を含む。

溶解阻止剤成分は、任意の種々の酸に不安定な基、例えば酸感受性エステル、カーボネート、アセタール、ケタール等を含むことができ、これらの基は適当には、ポリマー主鎖

50

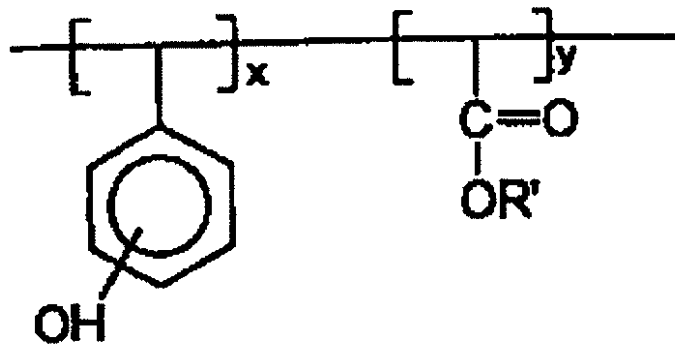
からのペンダント基であることができる。ポリマー主鎖の一部をなす、酸に不安定な基がまた使用できる。好ましいデブロッキング (deblocking) 樹脂バインダーがまた、欧州特許出願公開公報 E P 0 8 1 3 1 1 3 A 1、欧州特許出願 9 7 1 1 5 5 3 2 (米国特許第 5, 8 6 1, 2 3 1 号に対応) および米国特許第 5, 2 5 8, 2 5 7 号 (S i n t a ら) に開示されている。適当な非ブロッキング樹脂および化学的に増幅されたフォトレジストにおけるその使用が、米国特許 Nos. 4, 9 6 8, 5 8 1; 4, 8 8 3, 7 4 0; 4, 8 1 0, 6 1 3; 4, 4 9 1, 6 2 8 および 5, 4 9 2, 7 9 3 に記載されている。

【0054】

本発明のレジストにおいて使用するのに好ましいデブロッキング樹脂としては、フェノール単位および非フェノール単位の両方を含むポリマーが挙げられる。例えば、そのようなポリマーの1つの好ましい群は、実質的に、本質的にまたは完全にポリマーの非フェノール単位においてのみ、酸に不安定な基を有する。1つの好ましいポリマーバインダーは、以下の式の繰り返し単位 x および y を有する：

【0055】

【化16】



【0056】

(ここで、ヒドロキシル基は、ポリマー全体を通してオルト位、メタ位もしくはパラ位に存在し、 R^1 は、1～約18個の炭素原子、より典型的には1から6ないし約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキルである)。tert-ブチル基が一般に好ましい R^1 基である。 R^1 基は任意的に、例えば1個以上のハロゲン(特にF、ClまたはBr)、 C_{1-8} アルコキシ、 C_{2-8} アルケニル等で置換されていることができる。ポリマーの示されたフェノール単位はまた任意的に、そのような基で置換されていることができる。単位 x および y は、ポリマー中で規則的に交互になることができるか、またはポリマー中にランダムに散在することができる。そのようなコポリマーは容易に形成することができる。例えば、上記式の樹脂については、ビニルフェノールおよび置換もしくは非置換のアルキルアクリレート、例えばtert-ブチルアクリレート等を、当分野で公知のフリーラジカル条件下で縮合することができる。アクリレート単位の中の置換されたエステル部分、すなわち $R^1-O-C(=O)-$ は、樹脂の中で酸に不安定な基として働き、樹脂を含むフォトレジストのコーティング層が露光されると、光酸が誘導する開裂を受ける。好ましくは、コポリマーは、約3,000～約50,000、より好ましくは約10,000～約30,000のMwを有し、約3以下の分子量分布、より好ましくは約2以下の分子量分布を有する。そのようなコポリマーはまた、そのようなフリーラジカル重合または他の公知の処理法で製造することができ、約3,000～約50,000のMwおよび約3以下の分子量分布、より好ましくは約2以下の分子量分布を有する。

【0057】

さらなる好ましいデブロッキング樹脂は、ポリマーのフェノール単位と非フェノール単位の両方に、酸に不安定な基を有する。1つの好ましいポリマーバインダーは、以下の式の繰り返し単位 a 、 b および c を有する：

【0058】

10

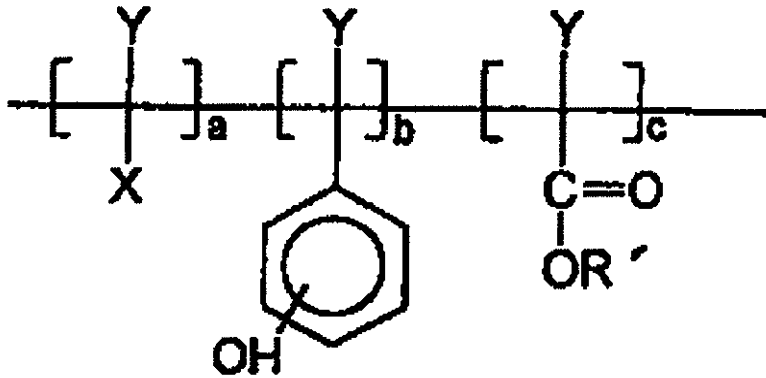
20

30

40

50

【化 17】



10

【0059】

(ここで、R'基は、他の好ましいポリマーについて先に定義した、光酸に対して不安定な基であり；Xは、光酸に対して不安定な基を含むかまたは含まないことができる別の繰り返し単位であり；各Yは独立して、水素またはC₁₋₆アルキルであり、好ましくは水素またはメチルである)。値a、bおよびcはポリマー単位のマolar量を示す。これらのポリマー単位は、ポリマー中で規則的に交互になることができるか、またはポリマー中にランダムに散在することができる。適当なX基は、脂肪族基もしくは芳香族基、例えばフェニル、シクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニルアクリレート、メタクリレート、イソボルニルメタクリレート等であることができる。そのようなポリマーは、前記ポリマーについて記載したのと同じ方法で形成でき、形成されたコポリマーは反応によりフェノール性の酸に対して不安定な基を提供する。

20

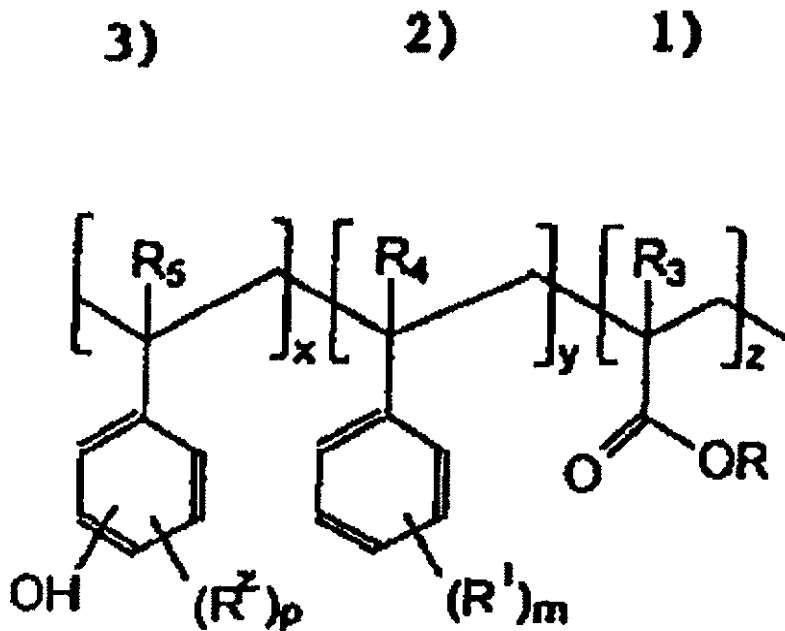
【0060】

さらなる好ましいデプロッキング樹脂は、以下の少なくとも3個の別個の繰り返し単位を含む：1) 酸に対して不安定な基を含む単位；2) 反応性の基ならびにヒドロキシ基を含まない単位；および3) 樹脂バインダーとしてポリマーを含むフォトレジストの水性現像性に寄与する芳香族単位もしくは他の単位。特に好ましいこのタイプのデプロッキングポリマーは、以下の式Iに対応する：

30

【0061】

【化 1 8】



10

20

【0062】

[ここで、単位1)のRは、好ましくは1～約10個の炭素原子、より典型的には1～約6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキルである]。分岐したアルキル、例えばtert-ブチルが一般に好ましいR基である。またポリマーは、例えば、ポリマー合成中に種々のアクリレートモノマーを用いることによって、異なるR基の混合物を含むことができる。

【0063】

上記式Iの単位2)のR¹基は、夫々独立して、例えばハロゲン(特にF、ClおよびBr)、好ましくは1～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル、好ましくは1～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ、好ましくは2～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルケニル、好ましくは2～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキニル、好ましくは1～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキルチオ、シアノ、ニトロ等であり；mは、0(フェニル環が完全に水素置換されている)～5の整数であり、好ましくは0、1または2である。また、隣接する炭素上の2つのR¹基は、一緒になって、それらが結合する環炭素原子とともに、環当たり4～約8個の環構成原子を有する1つ、2つまたはそれ以上の縮合芳香族環もしくは脂環式環を形成することができる。例えば、2つのR¹基が一緒になって、(示されたフェニルと共に)ナフチルまたはアセナフチル環を形成することができる。単位1)の場合のように、ポリマー合成中に種々の置換もしくは非置換のビニルフェニルモノマーを使用することによって、ポリマーは、異なるR¹基を有するかまたはR¹を有しない(すなわちm=0)異なる単位2)の混合物を含むことができる。

30

40

【0064】

上記式Iの単位3)のR²基は、夫々独立して、例えばハロゲン(特にF、ClおよびBr)、好ましくは1～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキル、好ましくは1～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルコキシ、好ましくは2～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルケニル、好ましくは1～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のスルホニル例えばメシル(CH₃SO₂O-)、置換もしくは非置換のアルキルエステル例えばRCOO-(Rは好ましくは、好ましくは1～約10個の炭素原子を有するアルキル基)で表されるもの、好ましくは2～約8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキニル、好ましくは1～約8個の炭素原子を有す

50

る置換もしくは非置換のアルキルチオ、シアノ、ニトロ等であり； p は、0（フェニル環が、1つのヒドロキシ置換基を有する）～4の整数であり、好ましくは0、1または2である。また、隣接する炭素上の2つの R^2 基は、一緒になって、それらが結合する環炭素原子とともに環当たり4～約8個の環構成原子を有する1つ、2つまたはそれ以上の縮合芳香族環もしくは脂環式環を形成することができる。例えば、2つの R^2 基が一緒になって、式Iに示されたフェノールと共にナフチルまたはアセナフチル環を形成することができる。単位1)の場合のように、ポリマー合成中に種々の置換もしくは非置換のビニルフェニルモノマーを使用することによって、ポリマーは、異なる R^2 基を有するかまたは R^2 基を有しない（すなわち $p=0$ ）異なる単位3)の混合物を含むことができる。上記式Iに示されたように、単位3)のヒドロキシル基は、コポリマー全体にわたって、オルト位、メタ位またはパラ位にあることができる。パラもしくはメタ置換が一般に好ましい。

10

【0065】

各 R^3 、 R^4 および R^5 置換基は独立して、水素または、好ましくは1～約8個の炭素原子、より典型的には1～約6個の炭素原子、より好ましくは1～約3個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキルであることができる。上記した置換基（すなわち、上記式Iの置換基 R および R^1 から R^5 まで）は、1個以上の利用可能な位置で、1個以上の適当な基、たとえばハロゲン（特にF、ClまたはBr）； C_{1-8} アルキル； C_{1-8} アルコキシ； C_{2-8} アルケニル； C_{2-8} アルキニル；アリール例えばフェニル；アルカノイル例えばアシル等の C_{1-6} アルカノイル等によって置換されることができる。典型的には、置換基は、1、2または3個の利用可能な位置で置換される。

20

【0066】

上記式Iにおいて、 x 、 y および z はそれぞれ、コポリマー中の単位3)、2)および1)のモル分率またはパーセントである。これらのモル分率は、かなり広い値にわたって適当に変わることができ、例えば、 x は、適当には約10～90パーセント、より好ましくは約20～90パーセントであることができ； y は、適当には約1～75パーセント、より好ましくは約2～60パーセントであることができ；かつ z は、適当には約1～75パーセント、より好ましくは約2～60パーセントであることができる。

【0067】

上記式Iの好ましいコポリマーとしては、ポリマー単位だけが、上記の単位1)、2)および3)の一般構造に対応し、モルパーセント x 、 y および z の合計が100に等しいものが挙げられる。しかしながら、好ましいポリマーはまたさらなる単位を含むことができ、このとき x 、 y および z の合計は100未満である。しかし、好ましくはこれらの単位1)、2)および3)がコポリマーの主要部分を構成し、例えば x 、 y および z の合計が少なくとも約50パーセント（すなわち、少なくともポリマーの50モルパーセントが、単位1)、2)および3)からなる）、より好ましくは、 x 、 y および z の合計が少なくとも約70パーセント、なおさらに好ましくは x 、 y および z の合計が少なくとも約80もしくは90パーセントである場合である。上記式Iのコポリマーのラジカル合成の詳細な開示については、欧州特許出願公開公報EP 0 8 1 3 1 1 3 A 1参照。

30

【0068】

さらなる樹脂バインダーは、アセタールエステルおよび/またはケタールエステルデプロッキング基を有するものを含む。そのような樹脂は、Shipley社およびU. KumarのEP 0 8 2 9 7 6 6 A 2に開示されている。例えば、適当な樹脂としては、ヒドロキシスチレン、スチレンおよび酸に対して不安定な成分、例えば1-プロピルオキシ-1-エチルメタクリレート等から形成されたターポリマーが挙げられる。

40

さらなる好ましいポリマーは、1998年8月28日に開示された、同時係属の共通に譲渡されたU.S.特許出願番号09/143,462に開示されている。

【0069】

本発明のポリマーは、種々の方法によって製造できる。1つの適当な方法はフリーラジカル重合であり、例えば不活性雰囲気（例えば N_2 またはアルゴン）下で、昇温条件（例えば約70以上）で、ラジカル開始剤の存在中で先に議論したようにして、選ばれたモ

50

ノマーを反応させて種々の単位を提供することによって行う。しかし、反応温度は、使用される特定の試薬の反応性と反応溶媒（溶媒が使用されるなら）の沸点に応じて変えることができる。適当な反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。任意の特定の系についての適当な反応温度は、本発明の開示に基づき、経験的に当業者によって容易に決定できる。本発明のポリマーを与えるために反応させることができるモノマーは、本発明の開示に基づき、当業者によって容易に特定できる。例えば、適当なモノマーとしては、アクリレート（メタクリレートを含む）、*t*-ブチルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水イタコン酸等が挙げられる。本発明のコポリマーを製造するために、種々のフリーラジカル開始剤を使用できる。例えば、アゾ化合物、例えばアゾ-ビス-2,4-ジメチルペンタンニトリルが使用できる。パーオキシド、パーエステル、過酸およびパーサルフェートがまた使用できる。

10

【0070】

特記がなければ、本発明のレジストの樹脂バインダー成分として使用されるポリマーは、典型的には、重量平均分子量（ M_w ）1,000～約100,000、より好ましくは約2,000～約30,000、なおさらに好ましくは約2,000～15,000もしくは20,000を有し、分子量分布（ M_w/M_n ）約3以下、より好ましくは約2以下を有する。本発明のポリマーの分子量（ M_w または M_n ）は適当には、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される。

好ましいポリマーはまた、フォトレジストにおけるポリマーの使用を容易にするのに十分な高い T_g を示す。かくして、好ましくはポリマーは、典型的なソフトバーク（soft bake）（溶媒除去）温度より高い T_g 、例えば約100より上の T_g 、より好ましくは約110より上の T_g 、なおさらに好ましくは約120より上の T_g を有する。

20

【0071】

193nmイメージング（imaging）用途のためには、好ましくはレジスト樹脂バインダー成分は、いかなるフェニルまたは他の芳香族基をも実質的に含まない。例えば、193nmイメージングにおける使用のために好ましいポリマーは、約1モルパーセント未満の芳香族基、より好ましくは約0.1、0.02、0.04および0.08モルパーセント未満、なおさらに好ましくは約0.01モルパーセント未満の芳香族基を含む。特に好ましいポリマーは、芳香族基を全く含まない。芳香族基は、200nm以下の放射線を著しく吸収することができ、よって193nmでイメージングされるフォトレジストに使用されるポリマーのためには望ましくない。

30

【0072】

本発明のフォトレジストはまた、他の物質を含むことができる。例えば、化学線染料およびコントラスト染料（actinic and contrast dye）、耐光条剤（anti-striation agent）、可塑剤、加速剤（speed enhancer）等の他の光学的添加剤が挙げられる。そのような光学的添加剤は典型的には、充填剤および染料（比較的多い濃度、例えばレジストの乾燥成分の全重量の5～30重量%の量で存在することができる）以外はフォトレジスト組成物中に少量濃度で存在する。好ましい添加剤は、塩基性化合物、例えばテトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）、テトラブチルアンモニウムラクテート、またはテトラブチルアンモニウムアセテートであり、これらは、現像したイメージの解像度を上げることができる。193nmでイメージングしたレジストについては、好ましい添加される塩基は、ヒンダードアミン、例えばジアザピシクロウンデセン、ジアザピシクロノネン、またはジ-ターブチルエタノールアミンである。そのようなアミンは、適当には、レジスト組成物の全固形分（溶媒を除く全成分）に基づき、約0.03～5から10重量%の量で存在することができる。

40

【0073】

PAGブレンド成分は、レジストのコーティング層中に潜像を生成させることができるのに十分な量でフォトレジスト配合物中に存在すべきである。より詳細には、PAGブレンドは、適当にはレジスト組成物の全固形分の約0.5～40重量%、より典型的には約0.5～10重量%の量で存在する。ブレンド中の別個のPAGは、適当にはレジスト組

50

成物中に約等モル量で存在することができ、または、各PAGは異なるモル量で存在することができる。しかし、各種類またはタイプのPAGが、レジスト配合物中に存在する全PAGの少なくとも約20～25モル%の量で存在するのが典型的に好ましい。

本発明のレジストの樹脂バインダー成分は、典型的には、レジストの露光されたコーティング層を例えばアルカリ水性溶液で現像可能にするのに十分な量で使用される。より詳細には、樹脂バインダーは、適当には、レジストの全固形分の50～約90重量%を構成する。

【0074】

本発明のフォトレジストは一般に、本発明の光活性成分を、そのようなフォトレジストの配合物で使用される従来の光活性化化合物の代わりに用いる以外は、公知の方法に従って製造される。例えば、本発明のレジストは、フォトレジストの成分を適当な溶媒に溶かすことによってコーティング組成物として製造することができる。そのような溶媒としては、例えばグリコールエーテル、例えば2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ラクテート、例えば乳酸エチルまたは乳酸メチル(乳酸エチルが好ましい)；プロピオネート、特にプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびエチルエトキシプロピオネート；セロソルブエステル、例えばメチルセロソルブアセテート；芳香族炭化水素、例えばトルエンまたはキシレン；ケトン、たとえばメチルエチルケトンまたはシクロヘキサノン等が挙げられる。典型的には、フォトレジストの固形分は、フォトレジスト組成物の全重量の5～35重量%で変化する。

10

20

【0075】

本発明のフォトレジストは、公知の手順に従って使用することができる。本発明のレジストはドライフィルムとして適用できるが、好ましくは、液体コーティング組成物として基体に施用され、熱によって乾燥されて溶媒を、好ましくはコーティング層がタックフリーになるまで除去し、フォトマスクを通して活性化放射線で露光し、任意的に露光後ベークしてレジストコーティング層の露光した領域と露光しない領域との溶解性の差を作るかまたは増加させ、次いで好ましくは水性アルカリ現像液を用いて現像してレリーフイメージを形成することができる。

【0076】

基体は適当には、マイクロエレクトロニクスのウエハのようなフォトレジストに関するプロセスで使用される任意の基体であることができる。例えば、基体は、ケイ素、二酸化ケイ素、またはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロエレクトロニクスウエハであることができる。砒化ガリウム、セラミック、石英または銅基体をまた使用できる。液晶ディスプレイおよび他のフラットパネルディスプレイ用途に使用される基体、例えばガラス基体、インジウムスズオキシドコーティングされた基体等がまた適当に使用される。先に議論したように、高度に解像されたレジストレリーフイメージが、細かなイメージをパターン形成するのが困難な基体、例えばホウ素リン酸ケイ酸ガラス上にも形成できることがわかった。液体コーティングレジスト組成物は、任意の標準の手段、例えばスピニング、ディッピングまたはローラーコーティングによって施用できる。

30

【0077】

また、基体表面上に直接レジスト組成物を施用するよりむしろ、反射防止コーティング組成物のコーティング層をまず基体表面に施用し、フォトレジストコーティング層を、下にある反射防止コーティングの上に施用することができる。多数の反射防止コーティング組成物を使用でき、例えば欧州特許出願公開公報Nos. 0542008A1および0813114A2(両方共、Shipley社)に開示された組成物が挙げられる。248nmでイメージングされるレジストのためには、アントラセン単位を有する樹脂バインダーを含む反射防止組成物が好ましく使用できる。

40

【0078】

露光エネルギーは、放射線に感受性な系の光活性成分を有効に活性化して、レジストコーティング層にパターン付けられたイメージを生成するのに十分であるべきである。適当

50

な露光エネルギーは、典型的には、約 $10 \sim 300 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にある。ディープ U・V 範囲における露光波長がしばしば好ましくは本発明のフォトレジストのために使用され、特に 250 nm 以下または 200 nm 以下、例えば約 248 nm または 193 nm の露光波長が使用される。好ましくは、露光されたレジストコーティング層は、露光後でかつ現像前に、熱的に処理され、適当な露光後ベーク温度は、例えば約 50 以上、より詳細には約 $50 \sim 160$ である。現像後、現像により露出された基体表面を次に、選択的に加工処理することができ、例えば、従来公知の手順に従ってフォトレジストのはがされた基体領域を、化学的エッチングまたはメッキすることができる。適当なエッチング剤としては、フッ化水素酸エッチング溶液およびプラズマガス腐食、例えば酸素プラズマ腐食が挙げられる。

ここに記載した参考文献はすべて、本明細書に組み込まれて参照される。以下の限定されない実施例は、本発明の例示である。

【実施例】

【0079】

実施例 1： レジストの製造（比較のレジストおよび本発明のレジスト）

3つのフォトレジスト組成物を製造し、それぞれレジスト 1、2 および 3 と称する。レジスト 1、2 および 3 のそれぞれは、以下の同じ成分を含有する：1) ヒドロキシスチレン、スチレンおよび tert-ブチルアクリレートの重合した単位を有するターポリマー樹脂；2) テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ターポリマーの 0.3 重量%）、カリックスレゾルシナレン（calixresorcinarene）（ターポリマーの 3 重量%）および界面活性剤（Silwet L7604、全固形分の 0.5 重量%）からなる添加剤。レジスト 1（比較）は、ジ-（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート PAG（ポリマーの 5 重量%）の単一 PAG を含んでいた。レジスト 2 は、ジ-（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート PAG（ポリマーの 2.5 重量%）およびジ-（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウム o-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート PAG（ポリマーの 2.5 重量%）の 2つの化合物から成る PAG ブレンドを含んでいた。レジスト 3（比較）は、ジ-（4-t-ブチルフェニル）ヨードニウム o-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート PAG（ポリマーの 5 重量%）の単一 PAG を含んでいた。

レジスト 1、2 および 3 のそれぞれを、乳酸エチルの溶媒を用いて 16 重量% 固形分で製造し、ロールして溶解し、次いで $0.2 \mu\text{m}$ で濾過した。

【0080】

実施例 2： リソグラフィーの結果

これらのレジストのリソグラフィー評価を行い、以下のように分析した：

レジスト 1、2 および 3 を室温にした。下塗りしていないシリコンウエハ上にコーティングし、 225 で 60 秒間ベークし、 600 オングストローム厚さのフィルムの反射防止組成物コーティング層を得た。この有機反射防止組成物コーティングの上にレジスト 1、2 および 3 をコーティングした。レジスト 1、2 および 3 は、 130 で 60 秒間のソフトベーク後に、約 6000 オングストロームのレジストコーティングを与えるようにコーティングされた。Eo 光速度を、GCA XLS7800 ディープ UV ステッパー（ 248.4 nm フッ化クリプトンレーザー、開口度 0.53 、 0.74 部分干渉性）で、オープン-フィールドマスク（open-field mask）を用いて、 $0.1 \sim 10.0 \text{ mJ/cm}^2$ の線量範囲にて、各レジストでコーティングしたウエハを露光することによって測定した。各露光フィルムを 130 で 90 秒間露光後ベークした後、ダブルパドルモード（double puddle mode）（ $20/20$ 秒プロセス）で、Ad-10（ 2.38% TMAH）現像液を用いて 40 秒間現像した。レジスト 1、2 および 3 の Eo 光速度は、それぞれ 4.3 、 3.8 および 3.3 mJ/cm^2 であった。レジストを次に、 $3 \times \text{EO}$ で開始し、 $0.1 \times \text{EO}$ づつ（ 16 工程）で増大させ、約 $4.6 \times \text{EO}$ で終わる露光範囲にわたって、かつ $0.15 \mu\text{m}$ 増分にて、機械測定した 0 焦点に中心を合わせた、 $1.8 \mu\text{m}$ の焦点範囲にわたって、密な分離したコンタクトホール形状（c

10

20

30

40

50

ontacthole feature)を形成することによって、イメージング性能について試験した。イメージングしたウエハを、走査電子顕微鏡(SEM)にて、 $0.25\mu\text{m}1:1$ コンタクトホールについての露光寛容度(exposure latitude)(EL)について分析した。結果をすぐ下の表1に示す。

【0081】

【表1】

サンプル	EO	表1 (エネルギー mJ/cm^2)			EL	Es/EO
		E0.22	E0.20	E0.18		
レジスト1	4.3	15.96	15.03	14.10	12.4%	3.50
レジスト2	3.8	14.58	13.60	12.61	14.5%	3.58
レジスト3	3.3	13.00	12.49	11.98	8.2%	3.79

10

【0082】

2. 焦点寛容度(focus latitude)

焦点寛容度分析を、レジスト1、2および3のそれぞれについて、コンタクトホールの $0.2\mu\text{m}$ ターゲットCDにわたって行った。結果をすぐ下の表2に示す。

【0083】

【表2】

20

表2
焦点寛容度

サンプル	0.25ミクロンコンタクトホール
レジスト1	0.35ミクロン
レジスト2	0.75ミクロン
レジスト3	0.5ミクロン

30

【0084】

表1および2からわかるように、レジスト2(本発明のPAGブレンドを含む)は、最高の露光寛容度および焦点寛容度を示した。故に、本発明のそのレジストは、改善されたリソグラフィープロセスウィンドウ(lithographic process window)を提供する。

【0085】

実施例3: さらなるリソグラフィーの結果

2つのフォトリソレジストを製造し、レジスト4および5と称する。レジスト4および5のそれぞれは、以下の同じ成分を含有していた: 1) ヒドロキシスチレン、スチレンおよびtert-ブチルアクリレートの重合した単位を有するターポリマー樹脂; 2) テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(ターポリマーの0.125重量%)および界面活性剤(Fluorad FC-430、全固形分の0.1重量%)からなる添加剤。レジスト4(比較)は、ジ-(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムo-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートPAG(ポリマーの2重量%)の単一PAGを含んでいた。レジスト5は、ジ-(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネートPAG(ポリマーの0.76重量%)およびジ-(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムo-トリフル

50

オロメチルベンゼンスルホネート P A G (ポリマーの 1 . 2 5 重量%) の 2 つの化合物から成る P A G ブレンドを含んでいた。

【 0 0 8 6 】

レジスト 4 および 5 のそれぞれを、乳酸エチルの溶媒を用いて 1 6 重量% 固形分で製造し、ロールして溶解し、次いで 0 . 2 μ m で濾過した。

先の実施例 2 に記載したように、レジスト 4 および 5 をそれぞれコーティングし、ソフトベークし、2 4 8 nm 放射線でイメージングし、露光後ベークし、現像した。レジスト 4 および 5 を露光して、0 . 2 5 μ m および 0 . 2 0 μ m のライン/スペース (l i n e / s p a c e) (1 / s) 対および孤立線 (i s o l a t e d l i n e) (I s o) の両方を得た。露光寛容度の結果を以下の表 3 に示す。

10

【 0 0 8 7 】

【表 3】

表 3

サンプル	1 : 1	I s o	1 : 1	I s o
	0 . 2 5 μ m l / s	0 . 2 5 μ m	0 . 2 0 μ m l / s	0 . 2 0 μ m
レジスト 4	7 . 9 %	1 0 . 5 %	2 . 7 %	2 . 2 %
レジスト 5	1 4 . 1 %	1 3 . 0 %	8 . 3 %	8 . 7 %

【 0 0 8 8 】

20

上記表 3 の結果からわかるように、レジスト 5 (本発明の P A G ブレンドを含む) は、レジスト 4 に比べて、特にプロセスウィンドウの広がり (例えば露光寛容度) が重要である、より小さい形について、著しく改善された露光寛容度を示した。さらに、レジスト 5 は、レジスト 4 に比べて、著しく高品質のレリーフイメージプロファイルを示した。

【 0 0 8 9 】

実施例 4 : ホウ素リン酸ケイ酸ガラス基体への適用

3 つのフォトレジスト組成物を製造し、それぞれレジスト 6、7 および 8 と称する。レジスト 6、7 および 8 のそれぞれは、6 5 モル% のヒドロキシスチレン単位および 3 5 モル% の t e r t - ブチルアクリレート単位からなるコポリマー樹脂; ポリマー重量に対して 0 . 4 重量% のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド; 全固形分に対して 0 . 4 重量% の S i l w e t L 7 6 0 4 を含んでいた。レジスト 6 は、樹脂に対して 5 重量% のジ - (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネートの P A G を含んでいた。レジスト 7 は、樹脂に対して 2 . 5 重量% のジ - (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネートおよび樹脂に対して 2 . 5 重量% のジ - (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネートからなる P A G ブレンドを含んでいた。レジスト 8 は、樹脂に対して 1 重量% のジ - (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネートおよび樹脂に対して 4 重量% のジ - (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロオクタンスルホネートからなる P A G ブレンドを含んでいた。

30

【 0 0 9 0 】

40

レジスト 6、7 および 8 のそれぞれを、乳酸エチルの溶媒を用いて 1 6 重量% 固形分で製造し、ロールして溶解し、次いで 0 . 2 μ m で濾過した後、ホウ素リン酸ケイ酸ガラス基体上にコーティングし、1 3 0 で 6 0 秒間ベークし、2 4 8 nm で露光し、1 5 0 / 9 0 秒間の露光後ベークをし、3 0 秒 / 3 0 秒ダブルパドルアルカリ水性溶液現像した。レジスト 7 および 8 は、(レジスト 6 に比べて) 速い光速度を与え、現像した 0 . 2 5 μ m コンタクトホールレリーフイメージのフーティング (f o o t i n g) がなく、かつホウ素リン酸ケイ酸ガラス基体上の定在波が非常に減少された。比較のレジスト 6 のレリーフイメージは、著しいフーティングおよび著しい定在波を示した。

本発明の前述の記載は、単にその実例にすぎず、以下の請求の範囲に示された本発明の意図および範囲から離れることなく変形および変更を行うことができることが理解される

50

o

フロントページの続き

(72)発明者 ジェームズ・マイケル・モリ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 1 8 , ボストン , ユニオン・パーク・ストリート・1 4
 , アpartment・ナンバー・4

(72)発明者 ジョージ・ダブリュー・オースラ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 4 5 1 , ハーバード , メッタコメット・パス・2 9

(72)発明者 ジェームズ・ダブリュー・サッカレー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 8 4 , ブレインツリー , アッシュ・ストリート・4 5

F ターム(参考) 2H125 AF27P AF38P AF39P AF70P AH12 AJ13Y AJ44Y AJ48Y AM27P AM86P
AN25P AN57P AN67P BA26P BA28P BA32P BA33P CA12 CA22 CA24
CB08 CC03 CC15 CD01P CD05P CD35
4J100 AA15S AA20S AB02Q AB04Q AB07R AJ02S AL03P AL04S AL08S BA03R
BC12S