

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5782224号
(P5782224)

(45) 発行日 平成27年9月24日 (2015. 9. 24)

(24) 登録日 平成27年7月24日 (2015. 7. 24)

(51) Int. Cl. F I
G O 3 F 7 / 0 3 9 (2006. 01) G O 3 F 7 / 0 3 9 6 O 1

請求項の数 3 外国語出願 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2009-263091 (P2009-263091)	(73) 特許権者	591016862
(22) 出願日	平成21年11月18日 (2009. 11. 18)		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
(65) 公開番号	特開2010-152343 (P2010-152343A)		Rohm and Haas Elect ronic Materials LLC
(43) 公開日	平成22年7月8日 (2010. 7. 8)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 1 7 5 2、マールボロ、フォレスト・ストリ ート 4 5 5
審査請求日	平成24年11月15日 (2012. 11. 15)		
(31) 優先権主張番号	61/116, 288	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成20年11月19日 (2008. 11. 19)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ダヤン・ワン
前置審査			アメリカ合衆国マサチューセッツ州 O 1 7 4 9、ハドソン、ローレル・ドライブ・6 8
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物およびフォトリソグラフィ方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (i) 光酸不安定基を含む 1 種以上の樹脂、
 (i i) 光活性成分、および
 (i i i) 前記 1 種以上の樹脂とは異なる 1 種以上の物質であって、
 $-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)_2$ 、
 $-C(CH_2CH_3)(CH(CH_3)_2)_2$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)_2$ 、
 $-C(CH_3)(C(CH_3)_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_2C(CH_3)_3$ 、および
 $-C(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)_2$ からなる群から選択される分岐エステル基を含む
 光酸不安定基とカルボキシ基を含む 1 種以上の物質、
 を含む；

前記 1 種以上の物質の光酸不安定基の脱保護活性化エネルギーが、前記 1 種以上の樹脂
 の光酸不安定基の脱保護活性化エネルギーより低いまたはこれと同じであり；および
 前記 1 種以上の物質が、前記 1 種以上の樹脂と実質的に非混和性である
 フォトレジスト組成物を基体上に適用し；並びに

(b) フォトレジスト組成物を活性化する放射線でフォトレジスト層を液浸露光する；
 ことを含む、
 フォトレジスト組成物を処理する方法。

【請求項 2】

前記 1 種以上の樹脂の光酸不安定基より分岐した炭素鎖を含む光酸不安定基を前記 1 種

10

20

以上の物質を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 1 種以上の物質が樹脂である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液浸リソグラフィプロセスで特に有用な新規のフォトレジスト組成物に関する。一態様においては、本発明の好ましいフォトレジスト組成物は特定の現像剤溶解速度を有しうる。別の態様においては、好ましいフォトレジスト組成物は、異なる光酸不安定基を有する複数の異なる樹脂を有しうる。

10

【背景技術】

【0002】

フォトレジストは画像を基体に転写するために使用される感光膜である。フォトレジストの塗膜層が基体上に形成され、次いで、フォトレジスト層はフォトリソマスクを通して活性化放射線源に曝露される。フォトリソマスクは活性化放射線に対して不透明な領域および活性化放射線に対して透明な他の領域を有する。活性化放射線への露光は、フォトレジスト塗膜の光誘起化学変換をもたらす、それによりフォトリソマスクのパターンをフォトレジストで被覆された基体に転写する。露光に続いて、フォトレジストは現像されて、基体の選択的な処理を可能にするレリーフイメージを生じさせる。米国特許出願公開第 2006/0246373 号を参照。

20

【0003】

半導体産業の成長は、IC デバイスの集積密度が平均二年ごとに二倍になることを示すムーアの法則により進展している。これは、フィーチャーサイズを常に低減させつつ、パターンおよび構造をリソグラフィで転写する必要性を強制している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2006/0246373 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

現在利用可能なフォトレジストは多くの用途に適しているが、現在のレジストは、特に、高性能用途、例えば、高解像サブクォーターミクロン、さらにはサブテンス (sub-tenth) ミクロンフィーチャーの形成において顕著な欠点も示しうる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

ここで、本発明者らは、新規のフォトレジスト組成物および方法を提供する。より詳細には、ある態様においては、好ましいフォトレジストは、

(i) 光酸不安定基を含む 1 種以上の樹脂、

(ii) 光活性成分、および

40

(iii) 前記 1 種以上の樹脂とは異なっていて、光酸不安定基を含む 1 種以上の物質、を含むことができ；

前記 1 種以上の物質の光酸不安定基の脱保護活性化エネルギーが、前記 1 種以上の樹脂の光酸不安定基の脱保護活性化エネルギーより低いまたはこれとほぼ同じである。好ましくは、1 種以上の物質は 1 種以上の樹脂と実質的に非混和性である。

この態様においては、1 種以上の物質の光酸不安定基の脱保護活性化エネルギーは 1 種以上の樹脂の光酸不安定基の脱保護活性化エネルギーよりも低いのも好ましい。例えば、1 種以上の物質の光酸不安定基は、1 種以上の樹脂の光酸不安定基が反応する (特に、脱保護して、-COOH のようなより酸性の基を提供する) 温度より低い温度 (例えば、少なくとも 5、10、15、20、25、30、35、40、45 もしくは 50、または

50

それより低い)で反応する(特に、脱保護して、 $-COOH$ のようなより酸性の基を提供する)。このような反応性の相違はリソグラフィー処理中のフォトレジスト層の露光後ベーク工程中に生じうる。

例えば、ある実施形態においては、1種以上の樹脂は(例えば、アクリル酸 t -ブチルの重合により提供されうるような)エステル光酸不安定基を含むことができ、および1種以上の物質はアセタール光酸不安定基を含むことができる。

別の実施形態においては、1種以上の樹脂と1種以上の物質との双方は、それぞれ、エステル光酸不安定基を含むことができるが、1種以上の物質は、より高度に分岐した炭素鎖のような、より高度に分岐したエステル基(例えば、式 $-C(=O)OR$ の光酸不安定基、式中、 R は1種以上の樹脂よりもより高度に分岐した1種以上の物質のエステル基である)を含む。

10

別の態様においては、

(i) 1種以上の樹脂

(ii) 光活性成分、および

(iii) 少なくとも1オングストローム/秒のダークフィールド溶解速度(dark field dissolution rate)を提供するのに十分な量の酸性基を含む1種以上の物質、

を含むフォトレジストが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

20

この態様においては、1種以上の物質の好適な酸性基には、例えば、フッ素化アルコール(例えば、 $(CF_3)_2(OH)-$)、スルホンアミド、ヘテロ置換された炭素環式アリール(例えば、ヒドロナフチル)およびカルボキシ(例えば、 $-COOH$)から選択される1種以上の酸性基を含む1種以上の物質があげられる。好ましくは、1種以上の物質は、少なくとも2、3、4または5オングストローム/秒のダークフィールド溶解速度を提供するのに十分な量の酸性基を含む。所望の現像剤溶解速度を提供する特定の物質(例えば、樹脂)中の酸性基の量は経験的に決定されうる。本明細書において言及される場合、フォトレジスト組成物の1種以上の物質のダークフィールド現像剤速度は次のように決定される: 1種以上の物質は乳酸エチル中に3重量パーセントの流体組成物として配合される。乳酸エチル配合物はシリコンマイクロエレクトロニクスウェハ上に被覆され、真空ホットプレートを使用するような、ソフトベーク条件(110で60秒間)で溶媒除去される。ソフトベークされた層は次いで0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像剤で(パドル)モードで処理され、石英結晶マイクロバランスまたは溶解速度モニターを用いるような標準的な手順によって、層の厚み損失が測定される。

30

特に好ましい本発明のフォトレジストはフォトレジスト組成物から形成されるレジストレリーフイメージに関連する低減された欠点を示しうる。特定の実施形態においては、形成されたレジストレリーフイメージの線間のマイクロ架橋が最小化されうるかまたは回避されうる。

【0008】

本発明の全ての態様においては、好ましくは、1種以上の物質は1種以上の樹脂と実質的に非混和性である。本明細書において言及される場合、1種以上のフォトレジスト樹脂と実質的に非混和性である1種以上の物質は、水性アルカリ現像による欠点の低減をもたらすフォトレジストに添加される物質であることができる。

40

【0009】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好適な実質的に非混和性の物質には、ケイ素および/またはフッ素置換を含む組成物があげられる。

【0010】

本発明における使用に好ましい1種以上の物質は酸性基、例えば、カルボキシ、フッ素化アルコール(例えば、 $(CF_3)_2C(OH)-$)、スルホンアミド、および/またはヘテロ置換された炭素環式アリール部分を含む。

50

【 0 0 1 1 】

化学増幅型フォトレジストの樹脂成分において使用される本明細書において記載されるような基をはじめとする、光酸不安定エステルまたはアセタール基のような光酸不安定基を含む実質的に非混和性の物質のものも好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好ましい実質的に非混和性の物質は、フォトレジスト組成物を配合するために使用されるのと同じ有機溶媒中に可溶性であることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに特に好ましい実質的に非混和性の物質は、フォトレジスト樹脂成分の 1 種以上の樹脂よりも、より低い表面エネルギーおよび / またはより小さい流体力学的体積も有しうる。より低い表面エネルギーは、適用されたフォトレジスト塗膜層の頂部または上部への、実質的に非混和性の物質の分離または移動を容易にすることができる。さらに、相対的により小さなより高い流体力学的体積も好まれうる、というのは、それは、適用されたフォトレジスト塗膜層の上部領域への、1 種以上の実質的に非混和性の物質の効果的な移動 (より高い拡散係数) を容易にできるからである。

【 0 0 1 4 】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好ましい実質的に非混和性の物質はフォトレジスト現像剤組成物 (例えば、0.26N のアルカリ水溶液) にも可溶性でありうる。よって、上述の光酸不安定基に加えて、他の水性塩基可溶性基、例えば、ヒドロキシル、フルオロアルコール (例えば、 $-CH(CF_3)_2$)、カルボキシなどが、実質的に非混和性の物質に含まれうる。

【 0 0 1 5 】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好適な実質的に非混和性の物質は、粒子の形態でもありうる。このような粒子は個々の粒子の形態で、すなわち、分離した個別のポリマー粒子として重合されるポリマーを含むことができる。このようなポリマー粒子は典型的には、線状またはラダーシリコンポリマーのような、線状またはラダーポリマーとは異なる 1 以上の特徴を有する。例えば、このようなポリマー粒子は、特定されたサイズおよび低い分子量分布を有することができる。より詳細には、好ましい態様においては、約 5 ~ 3000 オングストローム、より好ましくは約 5 ~ 2000 オングストローム、さらにより好ましくは約 5 ~ 約 1000 オングストローム、さらにより好ましくは約 10 ~ 約 500 オングストローム、さらにより好ましくは 10 ~ 50 または 200 オングストロームの平均粒子サイズ (寸法) を有する複数のポリマー粒子が本発明のフォトレジストにおいて使用されうる。多くの用途について、特に好ましい粒子は約 200 または 100 オングストローム未満の平均粒子サイズを有する。

【 0 0 1 6 】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好適な実質的に非混和性の追加の物質は、例えば、シルセスキオキサン物質、 SiO_2 基を有する物質などをはじめとする Si 成分を有することができる。好ましい実質的に非混和性のケイ素含有物質にはポリヘドラルオリゴマーシルセスキオキサンもあげられる。

【 0 0 1 7 】

好ましい物質には次のものがあげられる：

分岐光酸不安定基：

上述のように、特定の態様においては、1 種以上の物質の光酸不安定基は 1 種以上の樹脂の光酸不安定基よりも高度に分岐してよい。この態様における 1 種以上の物質において使用するのに好適な高度に分岐した光酸不安定エステル基は米国特許第 6,136,501 号に開示されている。例えば、好適に分岐した光酸不安定エステル基は、約 5 以上の炭素原子を有し、少なくとも 2 つの分岐炭素原子、すなわち、少なくとも 2 つのセカンダリー、ターシャリー、もしくはクオタナリー炭素原子を有する、場合によって置換され

10

20

30

40

50

たアルキル部分を含むことができる。そのアルキル部分是非環式または単環脂環式基であることができる。好適なアルキル部分には、1、2もしくは3つのターシャリー炭素原子および/または1、2もしくは3つのクオタナリー炭素を有するものがあげられる。本明細書において「セカンダリー」炭素との言及は、炭素原子が2つの非水素置換基（すなわち、 CH_2RR^1 、式中、Rおよび R^1 は同じかまたは異なっており、それぞれは水素ではない）を有することを示し；本明細書において「ターシャリー」炭素との言及は、炭素原子が3つの非水素置換基（すなわち、 $\text{CHR R}^1\text{R}^2$ 、式中、R、 R^1 および R^2 は同じかまたは異なっており、それぞれは水素ではない）を有することを示し；並びに、本明細書において「クオタナリー」炭素との言及は、炭素原子が4つの非水素置換基（すなわち、 $\text{CRR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 、式中、R、 R^1 、 R^2 および R^3 は同じかまたは異なっており、それぞれは水素ではない）を有することを示す。これらの用語セカンダリー、ターシャリーおよびクオタナリーの詳細については、例えば、モリソンおよびボイド有機化学、特に85ページ（第3版、Allyn and Bacon）を参照されたい。本明細書において、「アルキル」との言及は、アルキリデン、アルキレンなどのような結合したまたは分岐した炭素鎖を包含するものであると理解されるべきでもある。さらに、本開示の目的のためには、エステル結合のケト酸素（すなわち、 $\text{C}=\text{O}$ ）は本明細書においては、「カルボニル酸素」と称され、結合された酸素（すなわち $\text{C}=\text{O}(\text{O})$ ）は本明細書においては「カルボキシル酸素」と称される。上記構造に示されるように、クオタナリー炭素がエステルカルボキシル酸素に直接結合している（すなわち、他の介在原子なしに共有結合している）のが多くの場合好ましい。

10

20

【0018】

酸性基：

上述のように、本発明における使用に好ましい1種以上の物質は、酸性基、例えば、カルボキシ、フッ素化アルコール（例えば、 $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH})-$ ）、スルホンアミド、および/またはヘテロ置換された炭素環式アリール部分を含む。これらの酸性基は以下でさらに詳述される。

【0019】

カルボキシ基

このような基は $-\text{COOH}$ の官能基を有する部分、例えば、1以上の $-\text{COOH}$ 基で置換された C_{1-25} アルキルを含む。

30

【0020】

スルホンアミド基

好ましいフォトレジスト組成物は、場合によって置換されたスルホンアミド基、例えば、 $\text{RS}(\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$ （Rは非水素置換基、特に $-\text{OH}$ （ $-\text{SO}_3\text{H}$ を提供するため）、場合によって置換された C_{1-20} アルキル、および電子求引基、例えば、ハロゲン、特にフルオロ、またはハロアルキル、例えばフルオロアルキル、例えば $\text{F}_3\text{C}-$ である）などの基を含む1種以上の物質を含むことができる。式 $\text{RS}(\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$ においては、Xはスペーサー（例えば、化学結合または1～8の炭素鎖）であり、および各 R' は独立して水素または非水素置換基、例えば、場合によって置換された C_{1-20} アルキル、例えば、上記Rについて定義されたような基である。

40

【0021】

よって、ここで「スルホンアミド」との言及は、スルホノ（ SO_2 ）部分が直接窒素に結合されている（例えば、式 $\text{RS}(\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$ におけるXが化学結合である）もの、およびスルホノ（ SO_2 ）部分が、スルホンアミド基の窒素から、1、2、3またはそれより多い原子（例えば、炭素原子、例えば、式 $\text{RS}(\text{O})(\text{X})\text{NR}'_2$ におけるXが $(-\text{CH}_2-)_1-3$ である）で間隔を開けられているものを含むと理解されるべきである。

【0022】

本発明の特定の態様においては、スルホノ（ SO_2 ）部分が、スルホンアミド部分の最も近い窒素から、1、2、3またはそれより多い非窒素原子で間隔を開けられているスル

50

ホンアミド基を含む物質を含むフォトレジスト組成物が好ましい。

【0023】

ヘテロ置換された炭素環式アリール

樹脂に組み込むのに好ましい置換された炭素環式アリール単位はナフチル基、および他の置換された炭素環式アリール部分、例えば、ヘテロ置換されたフェニル、アントラセニル、アセナフチル、フェナントリルなどである。概して、複数の縮合環（例えば、2または3つの縮合環、その少なくとも1つは炭素環式アリールである）を有するヘテロ置換された炭素環式アリール基、例えば、ヘテロ置換されたナフチル、アントラセニル、アセナフチル、フェナントリルなどが好ましい。

【0024】

炭素環式基は様々なヘテロ置換基を有することができ、酸素 - 含有置換基および硫黄 - 含有置換基が概して好ましい。例えば、本発明の樹脂の好ましいヘテロ置換された炭素環式アリール基には、ヒドロキシ（-OH）、チオ（-SH）、アルコール（例えば、ヒドロキシ C_{1-6} アルキル）、チオアルキル（例えば、 $HS-C_{1-6}$ アルキル）、アルカノイル（例えば、 C_{1-6} アルカノイル、例えば、ホルミルまたはアシル）、アルキルスルフィド、例えば、 C_{1-6} アルキルスルフィド、カルボキシラート（例えば、 C_{1-12} エステル）、アルキルエーテル、例えば、 C_{1-8} エーテルなどの1種以上を有する上記アリール基が挙げられる。好ましくは、ヘテロ含有置換基の少なくとも1つのヘテロ原子は水素置換基を有する（例えば、アルコキシよりもヒドロキシが好ましい）。炭素環式環に直接結合されたヘテロ原子をヘテロ基が有すること（例えば、ヒドロキシもしくはチオ環置換基）、またはヘテロ原子が、活性化された炭素の置換基である、例えば、 $-CH_2OH$ もしくは $-CH_2SH$ または他の第1級ヒドロキシもしくはチオアルキルの環置換基であることも好ましい。

【0025】

本発明のフォトレジストにおける使用に好適なヘテロ置換された炭素環式アリール単位を有する物質（これは実質的に非混和性の物質であり得る）は、置換された炭素環式アリール単位に加えて、繰り返し単位、特に、非芳香族単位、例えば、アクリラートまたは場合によって置換された環式オレフィン（特に炭素脂環式基またはヘテロ脂環式基）の重合により提供されるような非芳香族単位、例えば、場合によって置換された重合されたノルボルネンも含むことができる。好ましくは、樹脂繰り返し単位の少なくとも1種は光酸不安定部分、例えば、光酸不安定エステルまたはアセタール部分を含む。193nmで画像形成されるフォトレジストにおける使用のために、特に好ましい実質的に非混和性の樹脂は、ヒドロキシナフチル基または他のヘテロ置換された炭素環式アリール基以外の芳香族部分を実質的に含まない。

【0026】

追加の好ましいポリマー単位は、無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸のような酸無水物；または好適なアクリラートの重合により提供されるようなラクトン、例えば、アクリルオキシ - ノルボルナン - ブチロラクトンなどの重合により提供されうる。

【0027】

本発明のフォトレジストにおける使用のためのヘテロ置換された炭素環式アリール単位を有する物質（これは実質的に非混和性の物質であり得る）は、比較的広範囲の量のヒドロキシナフチル単位または他のヘテロ置換された炭素環式アリール基を好適に含むことができる。良好なりソグラフィーの結果は、非常に少量のヒドロキシナフチル単位を含む樹脂の使用により実現されうる。例えば、本発明のフォトレジストにおいて使用するための樹脂（これは実質的に非混和性の物質であり得る）は、樹脂の全単位を基準にして約50または40モルパーセント未満のヘテロ置換された炭素環式アリール単位、またはポリマーの全単位を基準にして約30、20、15もしくは10モルパーセント未満のヘテロ置換された炭素環式アリール単位を好適に含むことができる。確かに、実質的に非混和性の樹脂は、樹脂の全単位を基準にして約0.5、1、2、3、4、5、6、7または8モルパーセントのヒドロキシナフチル単位を好適に含むことができる。典型的には、樹脂は、

10

20

30

40

50

全樹脂単位を基準にして少なくとも約 1、2、3、4 または 5 モルパーセントのヘテロ置換された炭素環式アリール単位、例えば、ヒドロキシナフチル単位を含むことができる。全樹脂単位を基準にして、約 5、10、20、30、40 もしくは 45、以上または以下のヘテロ置換された炭素環式アリール単位、例えばヒドロキシナフチル単位を含む樹脂が概して好ましい。

【0028】

193 nm で画像形成される本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好ましいヘテロ置換された炭素環式アリール単位を有する物質（これは実質的に非混和性の物質であり得る）は、好適に、ヘテロ置換された炭素環式アリール単位以外のフェニルまたは他の芳香族基を実質的に含まないことができる。例えば、好ましいポリマーはヘテロ置換された炭素環式アリール単位以外の芳香族基を約 5 モルパーセント未満しか含まず、より好ましくはヘテロ置換された炭素環式アリール単位以外の芳香族基を約 1 または 2 モルパーセント未満しか含まない。

【0029】

論じられたように、ヘテロ置換された炭素環式アリール物質の様々な部分、樹脂単位、および本発明のフォトレジストの他の成分は場合によって置換されうる。「置換される」置換基は 1 以上の利用可能な位置、典型的には 1、2 または 3 つの位置で、1 種以上の好適な基、例えば、ハロゲン（特に F、Cl または Br）；シアノ；C₁₋₈ アルキル；C₁₋₈ アルコキシ；C₁₋₈ アルキルチオ；C₁₋₈ アルキルスルホニル；C₂₋₈ アルケニル；C₂₋₈ アルキニル；ヒドロキシル；ニトロ；アルカノイル、例えば、C₁₋₆ アルカノイル、例えば、アシルなどにより置換されうる。

【0030】

樹脂への組み込みに好ましい置換された炭素環式アリール単位は、ヒドロキシ（-OH）、チオ（-SH）、アルコール（例えば、ヒドロキシ C₁₋₆ アルキル）、チオアルキル（例えば、HSC₁₋₆ アルキル）、アルカノイル（例えば、C₁₋₆ アルカノイル、例えば、ホルミルまたはアシル）、アルキルスルフィド、例えば、C₁₋₆ アルキルスルフィド、カルボキシラート（例えば、C₁₋₁₂ エステル）、アルキルエーテル、例えば、C₁₋₈ エーテルなどの 1 以上で置換されたナフチル基である。好ましくは、ヘテロ含有置換基の少なくとも 1 つのヘテロ原子は水素置換基を有する（例えば、ヒドロキシはアルコキシよりも好ましい）。炭素環式環に直接結合したヘテロ原子をヘテロ基が有する（例えば、ヒドロキシもしくはチオ環置換基）か、またはヘテロ原子が、活性化された炭素の置換基である、例えば、-CH₂OH もしくは -CH₂SH、または他の第 1 級ヒドロキシもしくはチオアルキルであるのも好ましい。

【0031】

フッ素化アルコール

1 以上のフッ素原子で置換された C₁₋₂₅ アルキルをはじめとする広範囲のフッ素化アルコール基が使用されうる。特に好ましいフッ化アルコール基は (CF₃)₂C(OH)- である。

【0032】

本発明のリソグラフィシステム (lithographic system) の好ましい画像形成波長には、サブ-300 nm 波長、例えば、248 nm、およびサブ-200 nm 波長、例えば、193 nm が挙げられる。1 種以上の実質的に非混和性の物質に加えて、特に好ましい本発明のフォトレジストは光活性成分（例えば、1 種以上の光酸発生剤化合物）および下記のものから選択される 1 種以上の樹脂を含むことができる：

1) 248 nm での画像形成に特に好適な化学増幅ボジ型レジストを提供できる酸不安定基を含むフェノール樹脂。この種の特に好ましい樹脂には：i) ビニルフェノールおよびアクリル酸アルキルの重合単位を含むポリマーであって、重合されたアクリル酸アルキル単位が光酸の存在下でデブロッキング (deblocking) 反応を受けうるポリマー。光酸誘起デブロッキング反応を受けうる代表的なアクリル酸アルキルには、例えば、アクリル酸 t-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル、アクリル酸メチルアダマンチル、メタ

10

20

30

40

50

クリル酸メチルアダマンチル、および光酸誘起反応を受けうる他の非環式アルキルおよび脂環式アクリラート、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 6, 042, 997 号および第 5, 492, 793 号におけるポリマーが挙げられる； i i) ビニルフェノール、場合によって置換され、ヒドロキシまたはカルボキシ環置換基を含まないビニルフェニル（例えば、スチレン）、および上記ポリマー i) について記載されるデプロッキング基のもののようなアクリル酸アルキルの重合単位を含むポリマー、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 6, 042, 997 号に記載されるポリマー；並びに i i i) 光酸と反応できるアセタールまたはケタール部分を含む繰り返し単位を含み、および場合によってフェニルまたはフェノール性基のような芳香族繰り返し単位を含むポリマー；このようなポリマーは参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 5, 929, 176 号および第 6, 090, 526 号に記載されている；並びに i) および / または i i) および / または i i i) のブレンドが挙げられる；

10

2) 酸不安定基を含まないフェノール樹脂、例えば、ポリ(ビニルフェノール)およびノボラック樹脂、これはジアゾナフトキノン光活性化化合物と共に I - 線および G - 線フォトレジストにおいて使用されることができ、例えば、米国特許第 4, 983, 492 号；第 5, 130, 410 号；第 5, 216, 111 号；および第 5, 529, 880 号に記載されている；

3) フェニルまたは他の芳香族基を実質的にまたは完全に含まず、サブ - 200 nm の波長、例えば、193 nm での画像形成に特に好適な化学増幅ポジ型レジストを提供できる樹脂。特に好ましいこの種の樹脂には i) 非芳香族環式オレフィン（環内二重結合）、例えば、場合によって置換されたノルボルネンの重合単位を含むポリマー、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 5, 843, 624 号および第 6, 048, 664 号に記載されたポリマー； i i) アクリル酸アルキル単位、例えば、アクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、および他の非環式アルキルおよび脂環式アクリラートを含むポリマー；このようなポリマーは参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 6, 057, 083 号；欧州特許出願公開第 EP 0 100 891 3 A 1 号および EP 0 093 054 2 A 1 号；および米国特許出願第 09 / 143, 462 号に記載されており、並びに i i i) 重合された酸無水物単位、特に重合された無水マレイン酸および / または無水イタコン酸単位を含むポリマー、例えば、参照により本明細書に組み込まれる欧州特許出願公開第 EP 0 100 891 3 A 1 号および米国特許第 6, 048, 662 号に開示されるポリマー；並びに i) および / または i i) および / または i i i) のブレンドが挙げられる；

20

30

4) ヘテロ原子、特に酸素および / または硫黄を含む繰り返し単位（ただし、酸無水物は除く、すなわち、この単位はケト環原子を含まない）を含み、かつ望ましくは実質的にまたは完全に芳香族単位を含まない樹脂。好ましくは、ヘテロ脂環式単位はこの樹脂骨格に縮合されており、さらに好ましいのは、樹脂が、ノルボルネン基の重合により提供されるような縮合炭素脂環式単位、および / または無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸の重合により提供されるような酸無水物単位を含むものである。このような樹脂は国際出願第 PCT / US 01 / 14914 号および米国特許出願第 09 / 567, 634 号に開示されている。

40

5) ポリ(シルセスキオキサン)をはじめとする Si 置換を含み、下塗り層と共に使用されうる樹脂。このような樹脂は米国特許第 6, 803, 171 号に開示されている。

6) フッ素置換を含む樹脂(フルオロポリマー)、例えば、テトラフルオロエチレン、フッ素化芳香族群、例えば、フルオロ - スチレン化合物、ヘキサフルオロアルコール部分を含む化合物などの重合により提供されうる樹脂。このような樹脂の例は、例えば、国際出願第 PCT / US 99 / 21912 号に開示されている。

【0033】

本発明の好ましいフォトレジストには化学増幅ポジ型フォトレジストおよび化学増幅ネガ型フォトレジストの双方が挙げられる。典型的に好ましい化学増幅ポジ型レジストは、光酸不安定エステルまたはアセタール基などの光酸不安定基を含む 1 種以上の樹脂を含む

50

。

【0034】

本発明は、本発明のフォトレジストを使用して、フォトレジストレリーフイメージを形成し、電子素子を製造する方法をさらに提供する。本発明は、本発明のフォトレジスト組成物で被覆された基体を含む新規の製造物品も提供する。

【0035】

本発明の別の態様が以下に開示される。

上述のように、特に好ましい本発明のフォトレジストは水性アルカリ現像後の低減された欠点を示すことができる。このような欠点には、現像によりフォトレジストが除かれた領域における低減された有機残留物、およびイメージのレジスト線または他のフィーチャー間の低減されたマイクロ架橋が挙げられうる。

10

【0036】

上述のように、レジスト樹脂成分と実質的に非混和性である本発明のフォトレジストの好適な物質は簡単な試験により容易に特定されうる。特に、ここで言及される場合、好ましい実質的に非混和性の物質は、実質的に非混和性の候補物質が存在しないが、同じ方法で処理される同じフォトレジストシステムに関する比較のフォトレジストに対して、水性アルカリ現像による欠点の発生または量の低減をもたらしうる。欠点（またはその不存在）の評価は走査型電子顕微鏡を用いてなされうる。液浸流体中のフォトレジスト物質の検出は米国特許出願公開第2006/0246373号の実施例2に記載されるように行われることができ、フォトレジストへの曝露前および後の液浸流体の質量分析を含む。このような分析において、露光中に、液浸流体は試験されるフォトレジスト組成物層に約60秒間直接接触する。好ましくは、1種以上の実質的に非混和性の物質の添加は、そのような実質的に非混和性の物質を使用しない同じフォトレジストに対して、液浸流体中に存在するフォトレジスト物質（質量分析により検出される酸または有機物質）について、少なくとも10パーセントの低減をもたらし、より好ましくは1種以上の実質的に非混和性の物質は、実質的に非混和性の物質を含まない同じフォトレジストに対して、液浸流体中に存在するフォトレジスト物質（酸および/または有機物質）について、少なくとも20、50、または100、200、500または1000パーセントの低減をもたらす。

20

【0037】

好ましい本発明のフォトレジストは、米国特許出願公開第2006/0246373号の実施例2に記載された分析方法によって、露光中に60秒で、 $1.6 \times E^{-10}$ （モル/ cm^2 / 秒）未満の光酸発生剤物質しか脱イオン水または他のオーバーコーティング液浸流体中に漏出させないことができる。

30

【0038】

好ましい本発明のフォトレジストは好ましい水接触角を有することができる。ここで言及される場合、静的、後退、前進転落、デベロッパー静的（*developer static*）のような水接触角はBurnett et al., J. Vac. Sci. Techn. B, 23(6) 2721-2727ページ（2005年11月/12月）に開示される手順に従って決定されうる。好ましいフォトレジスト（ソフトベークにより除去される溶媒を用いてスピコートされた層として決定される場合）は少なくとも65°、より好ましくは少なくとも70°の後退角を有しうる。さらに、好ましい実質的に非混和性の物質（ソフトベークによって除去される溶媒を用いてスピコートされた層として決定される場合）は少なくとも65°、より好ましくは少なくとも70°の後退角を有しうる。

40

。

【0039】

特に好ましい物質（これは1種以上のポリマーと実質的に非混和性であり得る）には高次のポリマー、例えば、コポリマー、ターポリマー、テトラポリマーおよびペンタポリマーが挙げられる。フッ素置換を含むようなポリマーが特に好ましい。好ましいフッ素置換には、ペルフルオロ基、例えば、 F_3C- 、 F_3CCF_2- およびフッ素化アルコール、例えば、 $(F_3C)_2C(OH)-$ が挙げられる。好ましい樹脂1種以上の物質は、1，

50

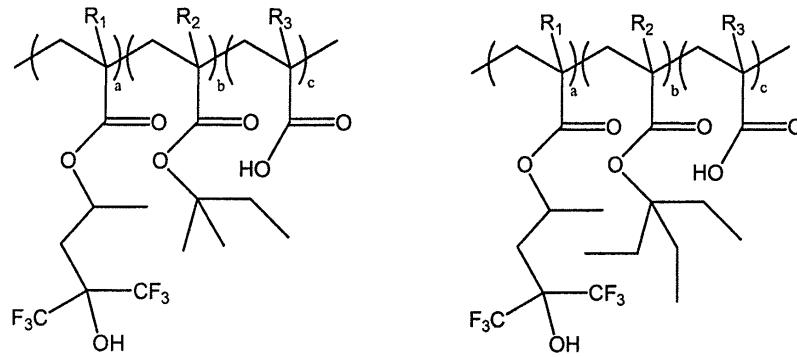
000 ~ 100, 000、より典型的には約1,000から約20,000または30,000のMwをはじめとする広範囲の分子量を有することができる。

【0040】

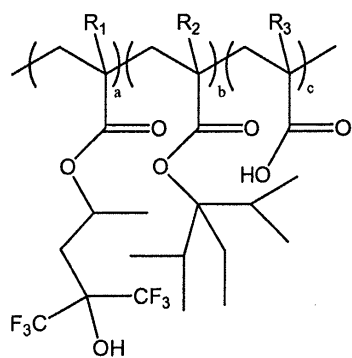
本発明のフォトレジストにおいて使用するのに特に好ましい実質的に非混和性の樹脂には、次のものがあげられる。また、以下に示される分岐エステル基部分（すなわち、 $-C(CH_2CH_3)(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_2CH_3)_3$ 、 $-C(CH(CH_3)_2)_3$ 、 $-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$ など）は特に好ましい分岐基である。

【0041】

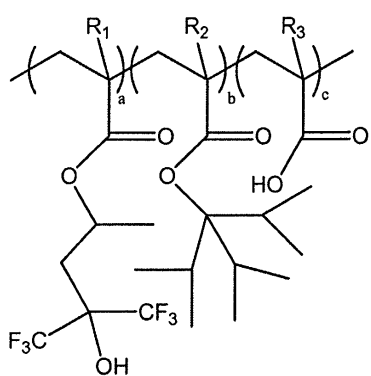
【化1】



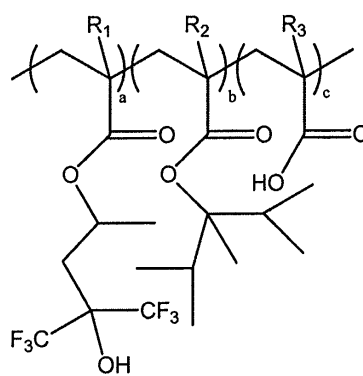
【化 2】



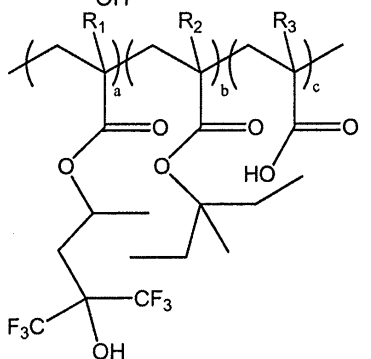
10



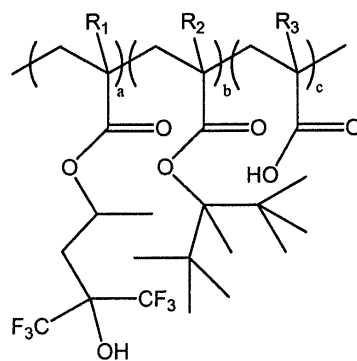
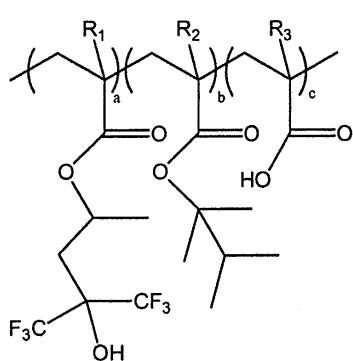
20



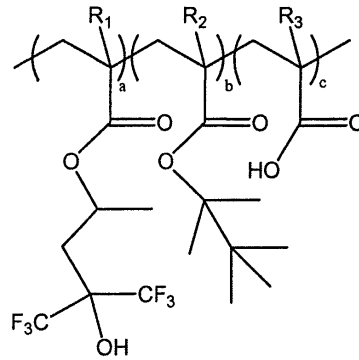
30



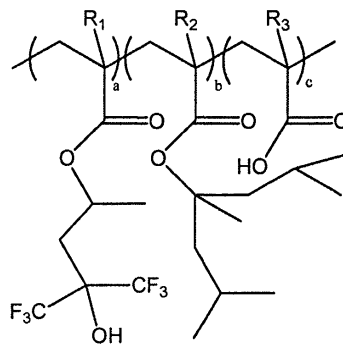
40



【化3】



10



20

【0042】

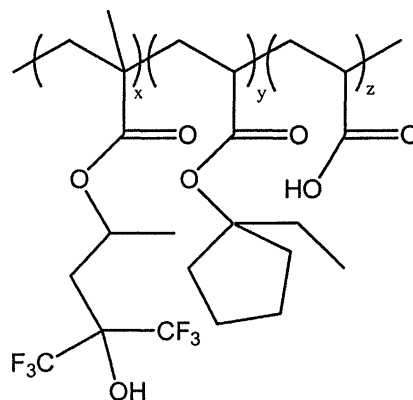
式中、上記構造のそれぞれにおける $R_1 \sim R_3$ は水素またはメチルである。

【0043】

本発明のフォトレジストにおける使用に特に好ましい追加の実質的に非混和性の樹脂には、次のものがあげられる（下記の - (エチル)シクロペンチル基は別の特に好ましい分岐基である）：

【0044】

【化4】



30

【0045】

上述のように、好適な実質的に非混和性の物質には、Si含有物質が挙げられる。特に好ましい実質的に非混和性の物質には、ナノ構造組成物が挙げられ、これはHybrid Plastics（カリフォルニア州のファウンテンバレイ）、シグマ/アルドリッチなどのようなグループから市販されている。このような物質には、有機基で包まれたSi-Oコアを有するモレキュラーシリカ；シラノール；並びにシルセスキオキサンケージ構造化合物を含み、シリコン、スチレン系、アクリル系、ノルボルネンのような脂環式などであり得るポリマーおよび樹脂が挙げられうる。

【0046】

実質的に非混和性の物質として有用な（有機粒子をはじめとする）粒子には、カルボキ

50

シ置換を有するSi含有およびフッ素化合物が挙げられる。このような粒子は市販されており、または、例えば、1種以上のモノマーを所望の場合には架橋剤および開始剤化合物と一緒に反応させることにより容易に合成されうる。反応したモノマーは所望のように置換、例えば、フッ素、Si基、光酸不安定基、例えば、光酸不安定エステルまたはアセタール、他の塩基可溶性基、例えば、アルコールなどを有することができる。生じるポリマー粒子にモノマーの1種が光酸不安定基を提供する、複数の異なるモノマーを使用して製造されるこのような粒子の代表的な合成に従う実施例1を参照。

【0047】

実質的に非混和性の物質はフォトレジスト組成物中で比較的少量で存在することができ、依然として効果的な結果を提供できる。例えば、1種以上の実質的に非混和性の物質は、流体フォトレジスト組成物の全重量を基準にして約0.1～20重量パーセントで好適に存在することができる。好適な量は後述の実施例においても提供される。

10

【0048】

上述のように、本発明に従って使用するのに好ましいフォトレジストには、ポジ型またはネガ型化学増幅フォトレジスト、すなわち、光酸により推進される架橋反応を受けて、レジストの塗膜層の露光された領域を、未露光領域よりも低い現像剤可溶性にするネガ型レジスト組成物、並びに1種以上の組成物成分の酸不安定基の脱保護反応の光酸による推進を受けて、レジストの塗膜層の露光された領域を、未露光領域よりも水性現像剤中でより可溶性にするポジ型レジスト組成物が挙げられる。エステルのカルボキシル酸素に共有結合したターシャリー非環式アルキル炭素（例えば、t-ブチル）またはターシャリー脂環式炭素（例えば、メチルアダマンチル）を含むエステル基は、多くの場合、本発明のフォトレジストに使用される樹脂の好ましい光酸不安定基である。アセタール光酸不安定基も好ましい。

20

【0049】

本発明の好ましいフォトレジストは、典型的には、樹脂成分および光活性成分を含む。好ましくは樹脂は、水性アルカリ現像可能性をレジスト組成物に付与する官能基を有する。例えば、極性官能基、例えば、ヒドロキシルまたはカルボキシラートを含む樹脂バインダーが好ましい。好ましくはレジスト組成物中で、樹脂成分はレジストを水性アルカリ溶液で現像可能にするのに十分な量で使用される。

【0050】

200nmを超える波長で、例えば、248nmで画像形成するためには、フェノール樹脂が典型的に好ましい。好ましいフェノール樹脂は、触媒の存在下での対応するモノマーのブロック重合、乳化重合または溶液重合により形成されうるポリ（ビニルフェノール）である。ポリビニルフェノール樹脂の製造に有用なビニルフェノールは、例えば、市販のクマリンまたは置換クマリンの加水分解、続いて、得られたヒドロキシケイヒ酸の脱カルボキシル化により製造されうる。有用なビニルフェノールは対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水によって、または置換もしくは非置換のヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応から得られるヒドロキシケイヒ酸の脱カルボキシル化によっても製造されうる。このようなビニルフェノールから製造される好ましいポリビニルフェノール樹脂は約2,000～約60,000ダルトンの分子量範囲を有する。

30

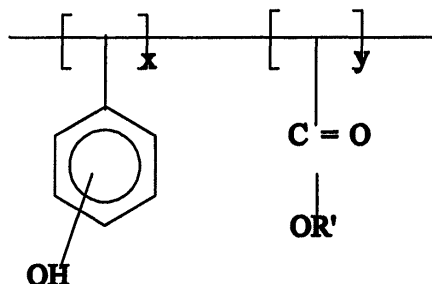
40

【0051】

フェノール系単位および非フェノール系単位の双方を含むコポリマーを含む樹脂成分と光活性成分とを混合物で含む化学増幅型フォトレジストも、200nmを超える波長で、例えば、248nmで画像形成するのに好ましい。例えば、そのようなコポリマーのある好ましいグループは、実質的に、本質的にまたは完全にコポリマーの非フェノール系単位上にだけ酸不安定基を有し、特にアルキルアクリラート光酸不安定基を有し、すなわち、フェノール系-アクリル酸アルキルコポリマーである。特に好ましいコポリマーバインダーは、次式の繰り返し単位xおよびyを有する：

【0052】

【化5】



【0053】

10

式中、コポリマーにおいて、ヒドロキシル基はオルト、メタもしくはパラ位に存在し、 R' は1～約18の炭素原子、より典型的には1～約6から8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-ブチルは概して好ましい R' 基である。 R' 基は場合によっては、例えば1以上のハロゲン（特に、F、ClもしくはBr）、 $C_1 - 8$ アルコキシ、 $C_2 - 8$ アルケニルなどで置換されうる。単位xおよびyはコポリマー中で規則的に交互になっていることができるか、またはポリマーにおいてランダムに分布することができる。このようなコポリマーは容易に形成されうる。例えば、上記式の樹脂について、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ラート、例えば、アクリル酸t-ブチルなどが、当該技術分野で知られているようにフリーラジカル条件下で縮合されうる。置換エステル部分、すなわち、アクリラート単位中の $R' - O - C(=O)$ - 部分は樹脂の酸不安定基として機能し、この樹脂を含むフォトレジストの塗膜層の露光により光酸誘起切断を受けうる。好ましくは、コポリマーは約8,000～約50,000、より好ましくは、約15,000～約30,000のMw、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しうる。非フェノール樹脂、例えば、アクリル酸t-ブチル、またはメタクリル酸t-ブチルのようなアクリル酸アルキルと、ビニルノルボルナニルまたはビニルシクロヘキサノール化合物のような脂環式ビニルとのコポリマーも本発明の組成物における樹脂バインダーとして使用されうる。このようなコポリマーはこのようなフリーラジカル重合または他の公知の手順によって製造されることもでき、好適には約8,000～約50,000のMwおよび約3以下の分子量分布を有しうる。

20

30

【0054】

本発明のポジ型化学増幅フォトレジストにおける使用に好適な、酸不安定デブロッキング基を有する他の樹脂は、シブレイカンパニーの欧州特許出願公開第0829766A2号（アセタールを有する樹脂およびケタール樹脂）、並びにシブレイカンパニーの欧州特許出願公開第EP0783136A2号（1）スチレン；2）ヒドロキシスチレン；および3）酸不安定基、特にアクリル酸アルキル酸不安定基、例えば、アクリル酸t-ブチルもしくはメタクリル酸t-ブチルの単位を含むターポリマーおよび他のコポリマー）に開示されている。概して、酸感受性エステル、カーボナート、エーテル、イミドなどの様々な酸不安定基を有する樹脂が好適でありうる。光酸不安定基はより典型的にはポリマー骨格からペンダントでありうるが、ポリマー骨格と一体になった酸不安定基を有する樹脂も使用されうる。

40

【0055】

上述のように、サブ-200nmの波長、例えば193nmでの画像形成のために、実質的に、本質的にまたは完全にフェニルまたは他の芳香族基を含まない1種以上のポリマーを含むフォトレジストが好ましくは使用される。例えば、サブ-200nmでの画像形成のために好ましいフォトレジストポリマーは約5モルパーセント未満の芳香族基、より好ましくは約1または2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の芳香族基、さらにより好ましくは約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完全に芳香族基を含まない。芳香族基はサブ-200nmの放射線を高度に吸収することができ、よって

50

このような短波長の放射線で画像形成されるフォトレジストに使用されるポリマーとして望ましくない。

【 0 0 5 6 】

実質的にまたは完全に芳香族基を含まず、本発明の P A G と配合されることができてサブ - 2 0 0 n m の画像形成のためのフォトレジストを提供することができる好適なポリマーは、欧州特許出願公開第 E P 9 3 0 5 4 2 A 1 号並びに米国特許第 6 , 6 9 2 , 8 8 8 号および第 6 , 6 8 0 , 1 5 9 号 (全てシブレイカンパニー) に開示されている。

【 0 0 5 7 】

実質的にまたは完全に芳香族基を含まない好適なポリマーは、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、アクリル酸エチルフェンキル、メタクリル酸エチルフェンキルなどの重合により提供されうるような光酸不安定アクリレート単位などのアクリレート単位 ; ノルボルネン化合物、または環内炭素 - 炭素二重結合を有する他の脂環式化合物の重合により提供されうるような縮合非芳香族脂環式基 ; 無水マレイン酸および / または無水イタコン酸の重合により提供されうるような酸無水物 ; などを好適に含む。

【 0 0 5 8 】

好ましい本発明のネガ型組成物は、酸に曝露すると硬化し、架橋しまたは固化する 1 種以上の物質 (架橋剤成分、例えば、メラミン樹脂のようなアミンベースの物質など) 、および本発明の光活性成分を含む。特に好ましいネガ型組成物はフェノール樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。このような組成物およびその使用は、欧州特許出願公開第 0 1 6 4 2 4 8 号および第 0 2 3 2 9 7 2 号並びに米国特許第 5 , 1 2 8 , 2 3 2 号 (T h a c k e r a y らへの) に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するのに好ましいフェノール樹脂には、上述のようなノボラックおよびポリ (ビニルフェノール) が挙げられる。好ましい架橋剤には、アミンベースの物質、例えば、メラミン、グリコールウリル、ベンゾグアナミンベースの物質および尿素ベースの物質が挙げられる。メラミン - ホルムアルデヒド樹脂が概して最も好ましい。このような架橋剤は市販されており、例えばメラミン樹脂は C y t e c により、商品名 C y m e l 3 0 0 、 3 0 1 および 3 0 3 で販売されている。グリコールウリル樹脂は C y t e c により、C y m e l 1 1 7 0 、 1 1 7 1 、 1 1 7 2 の商品名で販売されており、尿素ベースの樹脂は B e e t l e 6 0 、 6 5 および 8 0 の商品名で販売されており、ベンゾグアナミン樹脂は C y m e l 1 1 2 3 および 1 1 2 5 の商品名で販売されている。

【 0 0 5 9 】

サブ - 2 0 0 n m の波長、例えば、1 9 3 n m で画像形成するために、好ましいネガ型フォトレジストはシブレイカンパニーへの国際公開第 W O 0 3 0 7 7 0 2 9 号に開示されている。

【 0 0 6 0 】

本発明のフォトレジストは他の物質を含むこともできる。例えば、他の任意である添加剤には、化学線 (a c t i n i c) およびコントラスト染料 (c o n t r a s t d y e) 、抗ストリーション剤 (a n t i - s t r i a t i o n a g e n t) 、可塑剤、速度向上剤、増感剤 (s e n s i t i z e r) (例えば、より長波長、例えば、I 線 (すなわち、3 6 5 n m) または G 線波長での本発明の P A G の使用のため) などが挙げられる。このような任意である添加剤は、比較的高濃度、例えば、レジストの乾燥成分の全重量の 5 ~ 3 0 重量パーセントの量で存在できる充填剤および染料を除いて、典型的には、フォトレジスト組成物中で低濃度で存在できる。

【 0 0 6 1 】

本発明のレジストの好ましい任意である添加剤は、現像されたレジストレリーフイメージの解像度を向上させうる添加される塩基、例えばカプロラクタムである。添加される塩基は好適には比較的少量、例えば、P A G に対して約 1 ~ 1 0 重量パーセント、より典型的には 1 ~ 約 5 重量パーセントで使用される。他の好適な塩基性添加剤には、スルホン酸アンモニウム塩、例えば、p - トルエンスルホン酸ピペリジニウムおよび p - トルエンス

10

20

30

40

50

ルホン酸ジシクロヘキシルアンモニウム；アルキルアミン、例えば、トリプロピルアミンおよびドデシルアミン；アリールアミン、例えば、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンなどが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

本発明のレジストの樹脂成分は、露光されたレジストの塗膜層を例えば水性アルカリ溶液で現像可能にするのに十分な量で典型的には使用される。より詳細には、樹脂バインダーは好適にはレジストの全固形分の 5 0 ~ 約 9 0 重量パーセントを構成できる。光活性成分はレジストの塗膜層中での潜像の形成を可能にするのに十分な量で存在するべきである。より詳細には、光活性成分は好適には、レジストの全固形分の約 1 ~ 4 0 重量パーセントの量で存在できる。典型的には、より少ない量の光活性成分が化学増幅型レジストに好適でありうる。

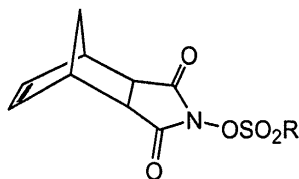
10

【 0 0 6 3 】

本発明のレジスト組成物は光酸発生剤（すなわち P A G ）も含み、この光酸発生剤は、好適には、活性化放射線への露光によってレジストの塗膜層中に潜像を形成するのに十分な量で使用される。193 nm および 248 nm での画像形成に好ましい画像形成のための P A G には、イミドスルホナート、例えば次式の化合物が挙げられる：

【 0 0 6 4 】

【 化 6 】



20

【 0 0 6 5 】

式中、R はカンフル、アダマンタン、アルキル（例えば、 C_{1-12} アルキル）およびペルフルオロアルキル、例えば、ペルフルオロ（ C_{1-12} アルキル）、特にペルフルオロオクタンスルホナート、ペルフルオロノナンスルホナートなどである。特に好ましい P A G は N - [(ペル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。

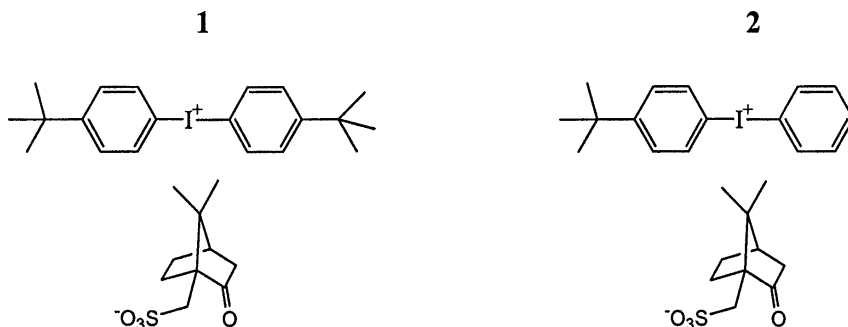
30

【 0 0 6 6 】

スルホナート化合物、特にスルホナート塩も好適な P A G である。193 nm および 248 nm での画像形成に好適な 2 種の薬剤は、次の P A G 1 および 2 である：

【 0 0 6 7 】

【 化 7 】



40

【 0 0 6 8 】

このようなスルホナート化合物は、上記 P A G 1 の合成を詳述する欧州特許出願第 9 6 1 1 8 1 1 1 . 2 号（公開番号 0 7 8 3 1 3 6 ）に開示されるように製造されうる。

【 0 0 6 9 】

上記カンフルスルホナートグループ以外のアニオンと複合体を形成した上記 2 種のヨードニウム化合物も好適である。特に好ましいアニオンには、式 RSO_3^- （式中、R はア

50

ダマンタン、アルキル（例えば、 C_{1-12} アルキル）およびペルフルオロアルキル、例えば、ペルフルオロ（ C_{1-12} アルキル）である）アニオン、特にペルフルオロオクタンスルホナート、ペルフルオロブタンスルホナートなどが挙げられる。

【0070】

他の公知のPAGも、本発明に従って使用されるフォトレジストにおいて使用されうる。特に193nmの画像形成について、向上した透明性を提供するためには、芳香族基を含まないPAG、例えば、上記イミドスルホナートが概して好ましい。

【0071】

本発明のフォトレジストは他の任意である物質も含むことができる。例えば、他の任意である添加剤には、抗ストリレーション剤、可塑剤、速度向上剤などが挙げられる。このような任意である添加剤は、比較的高濃度、例えば、レジスト乾燥成分の全重量の約5～30重量パーセントの量で存在できる充填剤および染料を除いて、典型的にはフォトレジスト組成物中に低濃度で存在できる。

【0072】

本発明に従って使用されるフォトレジストは、概して、公知の手順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好適な溶媒、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タート；ラクタート、例えば、乳酸エチルもしくは乳酸メチル、乳酸エチルが好ましい；プロピオナート、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ナート；セロソルブエステル、例えば、メチルセロソルブアセタート；芳香族炭化水素、例えば、トルエンもしくはキシレン；または、ケトン、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンおよび2-ヘプタノンなどに溶解することによりコーティング組成物として製造されうる。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重量パーセントで変化する。このような溶媒の混合物も好適である。

【0073】

液体フォトレジスト組成物はスピニング、ディッピング、ローラーコーティング、または他の従来のコーティング技術などによって基体に適用されうる。スピンコーティングの場合、コーティング溶液の固形分は、使用される特定のスピニング装置、溶液の粘度、スピナーの速度およびスピニングに割り当てられる時間量に基づいて、所望の膜厚を提供するように調節されうる。

【0074】

本発明に従って使用されるフォトレジスト組成物は好適には、フォトレジストでコーティングするのを伴うプロセスで従来使用されている基体に適用される。例えば、組成物は、マイクロプロセッサおよび他の集積回路部品の製造のためのシリコンウェハまたは二酸化ケイ素で被覆されたシリコンウェハ上に適用されうる。アルミニウム-酸化アルミニウム、ガリウムヒ素、セラミック、石英、銅、ガラス基体なども好適に使用される。フォトレジストは、反射防止層、特に有機反射防止層上にも好適に適用されうる。

【0075】

表面上へのフォトレジストのコーティングに続いて、それは加熱により乾燥させられることができ、好ましくはフォトレジスト塗膜が粘着性でなくなるまで溶媒を除去することができる。

【0076】

フォトレジスト層（存在する場合には上塗りバリア組成物層を有する）は、次いで、液浸リソグラフィシステムにおいて露光され、すなわち、露光ツール（特に投影レンズ）とフォトレジストで被覆された基体との間の空間が液浸流体、例えば、水、または向上した屈折率の流体を提供できる1種以上の添加剤、例えば、硫酸セシウムを混ぜた水で占められている。好ましくは、液浸流体（例えば、水）は気泡をなくするように処理されており、例えば、水はナノ気泡をなくするように脱ガス処理されうる。

【0077】

本明細書における「液浸露光」または他の類似の用語についての言及は、露光ツールと塗布されたフォトレジスト組成物層との間にあるこのような流体層（例えば、水または添加剤含有水）を用いて露光が行われることを示す。

【0078】

フォトレジスト組成物層は、次いで、露光ツールおよびフォトレジスト組成物の成分に応じて、典型的に約 $1 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲の露光エネルギーの活性化放射線に露光され好適にパターン形成される。本明細書において、フォトレジストを活性化する放射線にフォトレジスト組成物を露光することについての言及は、その放射線が光活性成分の反応を引き起こす（例えば、光酸発生剤化合物から光酸を生じさせる）などによってフォ

10

【0079】

上述のように、フォトレジスト組成物は好ましくは短い露光波長、特にサブ - 400 nm 、サブ - 300 nm およびサブ - 200 nm の露光波長により光活性化され、EUV および 157 nm 、並びにI線（ 365 nm ）、 248 nm および 193 nm が特に好ましい露光波長である。

【0080】

露光に続いて、組成物の膜層は好ましくは約 $70 \sim 160$ の温度範囲でベークされる。その後、膜は現像され、好ましくは水性塩基現像剤、例えば、水酸化第4級アンモニウム溶液、例えば、水酸化テトラ - アルキルアンモニウム溶液；様々なアミン溶液、好ましくは、 0.26 N の水酸化テトラメチルアンモニウム、例えば、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、トリエチルアミンまたはメチルジエチルアミン；アルコールアミン、例えば、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミン；環式アミン、例えばピロール、ピリジンなどで処理することにより現像される。概して、現像は当該技術分野で知られている手順に従う。

20

【0081】

基体上のフォトレジスト塗膜の現像に続いて、現像された基体は、レジストの除かれた領域上で、例えば、当該技術分野で知られた手順に従ってレジストが除かれた基体領域を化学エッチングするかまたはめっきすることにより選択的に処理されることができる。マイクロ電子基体の製造、例えば、二酸化ケイ素ウェハの製造のために、好適なエッチング剤には、ガスエッチング剤、例えば、ハロゲンプラズマエッチング剤、例えば、プラズマ流れとして適用される、塩素またはフッ素ベースのエッチング剤、例えば、 Cl_2 または $\text{CF}_4 / \text{CHF}_3$ エッチング剤が挙げられる。このような処理の後、レジストは処理された基体から公知の剥離手順を用いて取り除かれる。

30

【0082】

本明細書において言及される全ての文献は参照により本明細書に組み込まれる。次の非制限的な実施例は本発明の例示である。本明細書において言及される全ての文献はその全体が参照により組み込まれる。

【実施例】

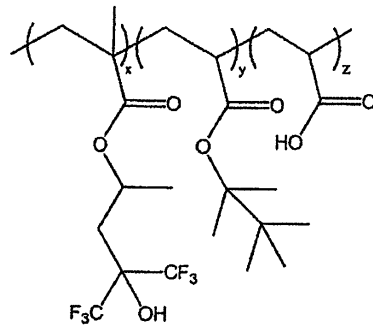
【0083】

実施例1：カルボキシ樹脂製造

以下の構造を有するカルボキシターポリマー樹脂が後述のように製造された：

40

【化 8】



x/y/z = 70/28/2 (重量)

10

【0084】

A. モノマーおよび開始剤混合物：7.00 g の $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (第1モノマー)、2.80 g の $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (第2モノマー) および 2.0 g の無水酢酸 (第3モノマー)、0.42 g の *Trigno x-23* (開始剤) および 17.0 g の *PGMEA* (溶媒) を供給バイアルに秤量して入れる。

B. 反応器：反応器中に 30 g の *PGMEA*、85 に維持する。

C. A を B に供給：A は一定の供給速度で 120 分で B に供給される。

D. 保持温度：A を B に供給後、反応器の温度はさらに 2 時間 85 に維持され、次いで、反応器の温度を自然に室温まで冷却させる。

20

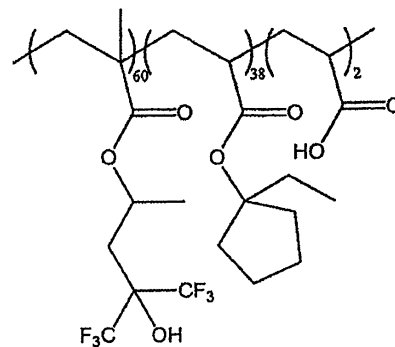
反応器からのカルボキシ樹脂はさらなる精製なしにフォトレジスト組成物において使用されうる。

【0085】

実施例 2：追加のカルボキシ樹脂製造

実施例 1 における手順と類似の手順によって、次のカルボキシ樹脂が製造される：

【化 9】



重量比

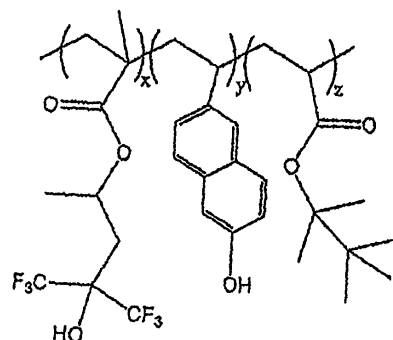
30

【0086】

実施例 3：ヘテロ置換された炭素環式アリール樹脂製造

次の構造を有するヒドロキシナフチルターポリマー樹脂が後述のように製造された：

【化 10】



x/y/z = 65/10/25

40

50

【0087】

1. 反応器：20 g のプロピレンプロピレングリコールメチルエーテルアセタート（PGMEA）を、マグネチック攪拌バーを備えた100 ml のフラスコに入れ、攪拌しながら、還流凝縮器を備え付けたそのフラスコを85 °C の浴中に置く。反応器を乾燥窒素でパージする。

2. モノマー/開始剤溶液：6.5 g の4,4,4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-1-メチル-3-(トリフルオロメチル)ブチル-2-メタクリラート、および1.0 g のヒドロキシビニルナフタレン、および2.5 g のアクリル酸2,3,3-トリメチルを好適なバイアルに秤量して入れる。次いで、そのバイアルに10.0 g のPGMEAを添加する。そのバイアルを振とうして、全てのモノマーを溶解して、次いでそのバイアルを氷浴中に置き、モノマー溶液を0 °C に冷却する。次いで、0.3 g のtert-ブチルペルオキシネオデカノアート（Noury Chemicalsからの開始剤Trigano x 23）をモノマーバイアルに添加して、そのバイアルを振とうして開始剤を溶解させる。そのモノマー/開始剤溶液を氷浴中に置く。

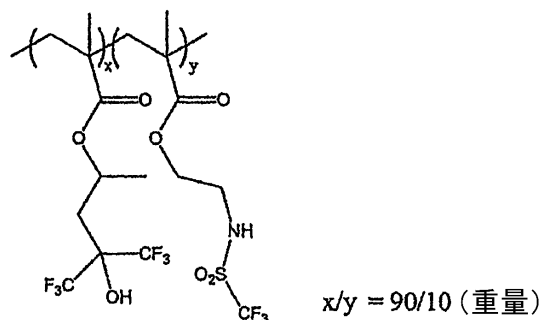
3. 重合：モノマー/開始剤バイアルを氷浴中に維持しつつ、好適な供給ポンプを用いてモノマー/開始剤溶液を反応器に90分間で供給する。モノマー/開始剤溶液を供給後、反応器は85 °C でさらに3時間攪拌しつつ保たれる。反応器は、次いで、自然に室温まで冷却された。反応器内に得られるポリマーの濃度は概して23~25%であり、Mw：10,000~12,000である。

【0088】

実施例4：スルホンアミド樹脂製造

以下の構造を有するスルホンアミドコポリマー樹脂が後述のように製造された：

【化11】



【0089】

A. モノマーおよび開始剤混合物：7.00 g の $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ （第1モノマー）、2.80 g の $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}\text{SO}_2\text{CF}_3$ （第2モノマー）、0.42 g の Trigano x-23（開始剤）および17.0 g のPGMEA（溶媒）を供給バイアルに秤量して入れる。

B. 反応器：反応器中に30 g のPGMEA、85 °C に維持する。

C. AをBに供給：Aは一定の供給速度で120分でBに供給される。

D. 保持温度：AをBに供給後、反応器の温度はさらに2時間85 °C に維持され、次いで、反応器の温度を自然に室温まで冷却させる。

反応器からのスルホンアミド樹脂はさらなる精製なしにフォトレジスト組成物において使用されう。

【0090】

実施例5：フォトレジスト製造および処理

次の物質を特定された量で混合することにより、フォトレジスト組成物が製造される：

1. 樹脂成分：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして、6.79重量%の量の（2-メチル-2-アダマンチルメタクリラート/ベータ-ヒドロキシ-ガンマ-ブチロラクトンメタクリラート/シアノ-ノルボルニルメタクリラート）のターポリマー；

2．光酸発生剤化合物：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0．284重量%の量の、t-ブチルフェニルテトラメチレンスルホニウムペルフルオロブタンスルホネート；

3．塩基添加剤：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0．017重量%の量の、N-アルキルカプロラクタム；

4．界面活性剤：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0．0071重量%の量の、R08（フッ素含有界面活性剤、大日本インキ化学工業株式会社から入手可能）。

5．実質的に非混和性の添加剤：上記実施例1に記載されるように製造された実施例1のポリマー、フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0．213重量%の量。

6．溶媒成分：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、約90パーセント流体組成物を提供する。

10

【0091】

このフォトレジスト組成物はシリコンウェハ上にスピコートされ、真空ホットプレート上で乾燥させられ、ソフトプレートを除き、次いで乾燥したフォトレジスト層に直接接触している水性液浸流体を用いる液浸リソグラフィプロセスで露光される。この液浸システムにおいては、フォトレジスト層はパターン形成された193nmでコントロールのフォトレジスト層について 24.1 mJ/cm^2 、および 23.4 mJ/cm^2 の線量で放射線に露光される。

フォトレジスト層は、次いで露光後ベーク（例えば、約120）され、0．26N水性アルカリ現像液で現像される。

20

露光後ベークの後で現像前のレジスト成分の漏出を評価するために、液浸流体はレジスト中の光酸およびその光分解副生成物についてLC/質量分析計（60秒の漏出時間が試験される）によって評価される。

フロントページの続き

- (72)発明者 チュンイ・ウー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 5 4 5 , シュルーズベリー , ベス・ロード・7
- (72)発明者 チャン・バイ・スー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 7 7 2 , サウスボロ , デービス・ロード・7
- (72)発明者 ジョージ・ジー・パークレー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 5 2 2 , ジェファーソン , メイン・ストリート・1 5 6 6

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 0 3 4 5 2 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 9 9 7 0 9 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 3 4 2 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 3 7 3 7 9 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 9 3 1 3 7 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 3 2 9 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 8 8 7 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 7 4 1 4 3 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 3 0 9 2 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 9 1 6 4 4 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 3 0 4 5 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 1 1 1 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 6 8 9 3 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 3 5 9 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 9 1 1 5 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
C A / R E G I S T R Y (S T N)