(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2010-77441
(P2010-77441A)
(43)公開日　平成22年4月8日(2010.4.8)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 212/14	(2006.01)	C08F 212/14		2H125
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039	601	4J100
G03F 7/038	(2006.01)	G03F 7/038	601	

審査請求 有　請求項の数 67　ＯＬ　外国語出願　（全 24 頁）

(21)出願番号　特願2009-259996 (P2009-259996)
(22)出願日　平成21年11月13日 (2009.11.13)
(62)分割の表示　特願2003-154310 (P2003-154310)の分割
原出願日　平成15年5月30日 (2003.5.30)
(31)優先権主張番号　60/384330
(32)優先日　平成14年5月30日 (2002.5.30)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　591016862
ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ，エル．エル．シー．
アメリカ合衆国、マサチューセッツ　０１７５２、マールボロ、フォレスト・ストリート　４５５
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(72)発明者　ジョージ・ジー・バークレー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０１５２２，ジェファーソン，メイン・ストリート・１５６６
(72)発明者　ヤング・シー・バエ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０１６０５，ウースター，ニザム・ドライブ・８
最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規樹脂およびそれを含有するフォトレジスト組成物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】１９３ｎｍ放射線のような２００ｎｍ以下の放射線を用いて効果的にイメージ形成することができる新規な樹脂およびかかる樹脂を含有するフォトレジストを提供する。
【解決手段】１個またはそれ以上のヘテロ原子含有基で置換された炭素環式アリール基、特に１個またはそれ以上の酸素または硫黄原子含有基で置換された炭素環式アリール単位を有する反復単位を有している樹脂。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
フォトレジストレリーフイメージの作成方法であって、
ａ）フォトレジスト組成物の被覆層を基体表面に適用し、前記フォトレジスト組成物は光活性成分と、ヘテロ置換炭素環式アリール基を有する樹脂とを含有するものであり、
ｂ）得られたフォトレジスト組成物層を２００ｎｍ未満の波長をもつ活性化放射線に露光させ、露光したフォトレジスト組成物被覆層を現像する
ことを含むフォトレジストレリーフイメージの作成方法。
【請求項２】
フォトレジスト層を約１９３ｎｍの波長をもつ放射線に露光させる請求項１に記載の方法。
【請求項３】
樹脂がヘテロ置換基を有する多環炭素環式アリール基を含有する単位を有しているものである請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
樹脂がヘテロ置換ナフチル基を有するものである請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
樹脂がヘテロ置換基をもつアントラセニル基、アセナフチル基またはフェナントリル基を有するものである請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
樹脂がヒドロキシ部分および／またはチオ部分で置換された炭素環式アリール基を含有する単位を有しているものである請求項１から５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
樹脂がヒドロキシナフチル基を有する単位を有しているものである請求項１または２に記載の方法。
【請求項８】
ポリマーがフォト酸レイビル基を有するものである請求項１から７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
フォト酸レイビル基がエステル基またはアセタール基である請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
樹脂が重合されたアクリレート単位を有しているものである請求項１から９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
重合されたアクリレート単位がフォト酸レイビルエステル基を有するものである請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
樹脂がコポリマーである請求項１から１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
樹脂がターポリマー、テトラポリマーまたはペンタポリマーである請求項１から１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
フォトレジスト層がオキシ窒化ケイ素または窒化ケイ素の層の表面に存在するものである請求項１から１３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
フォトレジスト組成物が化学的に増幅されたポジティブ作用性フォトレジストである請求項１から１４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
フォトレジストがネガティブ作用性組成物である請求項１から７または１２から１４の

いずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
光活性成分と、ヘテロ置換炭素環式アリール基を有する樹脂であって該ヘテロ置換炭素環式アリール基以外の芳香族基を実質的に有していない樹脂とを含有しているフォトレジスト組成物。
【請求項１８】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で約５０モル％含有するものである請求項１７に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項１９】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で約４０モル％含有するものである請求項１７に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２０】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で約３０モル％含有するものである請求項１７に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２１】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で約２０モル％含有するものである請求項１７に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２２】
置換炭素環式アリール基が置換ナフチル基である請求項１７から２１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２３】
置換炭素環式アリール基がヒドロキシナフチル基である請求項１７から２１のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２４】
ポリマーがフォト酸レイビル基を有するものである請求項１７から２３のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２５】
フォト酸レイビル基がエステル基またはアセタール基である請求項２４に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２６】
樹脂が重合されたアクリレート単位を有しているものである請求項１７から２５のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２７】
重合されたアクリレート単位がフォト酸レイビルエステル基を含有するものである請求項２６に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２８】
樹脂がコポリマーである請求項１７から２７のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項２９】
樹脂がターポリマー、テトラポリマーまたはペンタポリマーである請求項１７から２７のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３０】
フォトレジストが化学的に増幅されたポジティブ作用性レジストである請求項１７から２９のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３１】
フォトレジストがネガティブ作用性レジストである請求項１５から２３または２８から２９のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３２】
光活性成分と、ヒドロキシナフチル基含有単位を有する樹脂とを含有しているフォトレジスト組成物。

【請求項３３】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約５０モル％含有するものである請求項３２に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３４】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約４０モル％含有するものである請求項３２に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３５】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約３０モル％含有するものである請求項３２に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３６】
樹脂が該樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約２０モル％含有するものである請求項３２に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３７】
樹脂がフォト酸レイビル基を有するものである請求項３２から３６のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３８】
フォト酸レイビル基がエステル基またはアセタール基である請求項３７に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項３９】
ポリマーが重合されたアクリレート単位を有しているものである請求項３２から３８のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項４０】
重合されたアクリレート単位がフォト酸レイビルエステル基を含有するものである請求項３９に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項４１】
樹脂がコポリマーである請求項３２から４０のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項４２】
樹脂がターポリマー、テトラポリマーまたはペンタポリマーである請求項３２から４０のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項４３】
フォトレジストが化学的に増幅されたポジティブ作用性レジストである請求項３２から４２のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項４４】
フォトレジストがネガティブ作用性レジストである請求項３２から３６または４１から４２のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。
【請求項４５】
オキシ窒化ケイ素または窒化ケイ素層と、該窒化ケイ素または窒化ケイ素層上の請求項１７から４４のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物の被覆層とを有しているマイクロエレクトロニックデバイス基体。
【請求項４６】
請求項１７から４４のいずれか一項に記載のフォトレジストの被覆層をその上に有する基体を含む製造物品。
【請求項４７】
基体がマイクロエレクトロニックウェハー基体である請求項４６に記載の製造物品。
【請求項４８】
ヘテロ置換炭素環式アリール基を有するポリマーであって、該ヘテロ置換炭素環式アリール基以外の芳香族基を実質的に含有していないポリマー。
【請求項４９】
ポリマーが樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で

約５０モル％含有するものである請求項４９に記載のポリマー。
【請求項５０】
ポリマーが樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で約４０モル％含有するものである請求項４９に記載のポリマー。
【請求項５１】
ポリマーが樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で約３０モル％含有するものである請求項４９に記載のポリマー。
【請求項５２】
樹脂が樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール基含有単位を最大で約２０モル％含有するものである請求項４９に記載のポリマー。
【請求項５３】
置換炭素環式アリール基が置換ナフチル基である請求項４９から５３のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項５４】
置換炭素環式アリール基がヒドロキシナフチル基である請求項４９から５３のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項５５】
ポリマーがフォト酸レイビル基を有するものである請求項４９から５５のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項５６】
フォト酸レイビル基がエステル基またはアセタール基である請求項５６に記載のポリマー。
【請求項５７】
ポリマーが重合されたアクリレート単位を有しているものである請求項４９から５７のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項５８】
重合されたアクリレート単位がフォト酸レイビルエステル基を有するものである請求項５８に記載のポリマー。
【請求項５９】
ポリマーがコポリマーである請求項４９から５９のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項６０】
ポリマーがターポリマー、テトラポリマーまたはペンタポリマーである請求項４９から５９のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項６１】
ヒドロキシナフチル基含有単位を有するポリマー。
【請求項６２】
さらに重合されたノルボレン基を有するものである請求項６２に記載のポリマー。
【請求項６３】
さらにフォト酸レイビル基を有するものである請求項６２または６３に記載のポリマー。
【請求項６４】
ポリマーが樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約５０モル％含有するものである請求項６２から６４のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項６５】
ポリマーが樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約４０モル％含有するものである請求項６２から６４のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項６６】
ポリマーが樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約３０モル％含有するものである請求項６２から６４のいずれか一項に記載のポリマー。
【請求項６７】

樹脂が樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル基含有単位を最大で約２０モル％含有するものである請求項４９に記載のポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

（１．発明の技術分野）

本発明は、ヘテロ置換基（特に、ヒドロキシ基またはチオ基）を有する炭素環式アリール単位を含有している新規な樹脂およびかかる樹脂を含有するフォトレジストに関する。本発明の好ましいフォトレジストは、ヒドロキシナフチル基を有する樹脂を含有するものであることが好ましい。

【背景技術】

【０００２】

（２．背景）

フォトレジストは、基体にイメージを転写するのに使用される感光性膜である。フォトレジストの被覆層が基体上に形成され、次いで該フォトレジスト層が活性化放射線の光源にフォトマスクを通して露光される。フォトマスクは、活性化放射線に対して不透明な領域と、活性化放射線に対して透明な領域とを有する。活性化放射線に露光すると、フォトレジスト被膜の光誘起化学変化が生じ、それによってフォトレジストで被覆された基体にフォトマスクのパターンが転写される。露光後に、フォトレジストを現像して基体の選択的な処理を可能にするレリーフイメージが得られる。

【０００３】

フォトレジストはポジティブ作用性であるかまたはネガティブ作用性であり得る。大部分のネガティブ作用性フォトレジストついては、その活性化放射線に露光される被覆層部分が、フォトレジスト組成物の光活性化合物と重合性反応剤との間の反応において重合するかまたは架橋する。その結果として、露光された被覆部分は露光されなかった部分よりも現像液溶液に溶けにくくなる。ポジティブ作用性フォトレジストについては、露光部分が現像液溶液に溶けやすくなり、これに対して露光されなかた領域は比較的現像液に溶けにくいままである。フォトレジスト組成物は、Ｄｅｆｏｒｅｓｔ著、「Ｐｈｏｔｏｒｅｓｉｓｔ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ａｎｄ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ」、ＭｃＧｒａｗ Ｈｉｌｌ Ｂｏｏｋ Ｃｏｍｐａｎｙ（Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ）発行、第２章、１９７５年（非特許文献１）および Ｍｏｒｅａｕ著、「Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ, Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ, Ｐｒａｃｔｉｃｅｓ ａｎｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ」、Ｐｌｅｎｕｍ Ｐｒｅｓｓ（Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ）発行、第２章および第４章（非特許文献２）に記載されている。

【０００４】

現在利用できるフォトレジストは多数の用途に適しているが、現行のレジストはまた、特に高解像サブハーフミクロンおよびサブクォターミクロンの特性の形成などの高性能用途において顕著な欠点を示し得る。

【０００５】

その結果、短波長の放射線、例えば２００ｎｍ未満、例えば約１９３ｎｍの波長の露光放射線を用いてイメージ形成できるフォトレジストに関心が高まっている。かかる短い露光波長を使用すると、より小さい要素の形成を可能にし得る。従って、１９３ｎｍの露光によって良好に解像されたイメージを生成するフォトレジストは、小さい寸法の回路パターンに対する絶え間ない工業的な要求に応じる極めて小さい（例えば、０．２５μｍ以下）要素の形成を可能にし、例えばより大きい回路密度および高められたデバイス性能を提供することができる。

オキシ窒化ケイ素（ＳｉＯＮ）層および他の無機物例えばSi_3N_4被膜が、半導体デバイスの製造において、例えばエッチング停止層および無機反射防止層として採用されている。例えば、米国特許第６，１２４，２１７号（特許文献１）、同第６，１５３，５０４号（特許文献２）、および同６，２４５，６８２号公報（特許文献３）参照。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】米国特許第６，１２４，２１７号明細書
【特許文献２】米国特許第６，１５３，５０４号明細書
【特許文献３】米国特許第６，２４５，６８２号明細書
【非特許文献】
【０００７】
【非特許文献１】Ｄｅｆｏｒｅｓｔ著、「Ｐｈｏｔｏｒｅｓｉｓｔ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ａｎｄ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ」、ＭｃＧｒａｗ Ｈｉｌｌ Ｂｏｏｋ Ｃｏｍｐａｎｙ（Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ）発行、第２章、１９７５年
【非特許文献２】Ｍｏｒｅａｕ著、「Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ，Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ，Ｐｒａｃｔｉｃｅｓ ａｎｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ」、Ｐｌｅｎｕｍ Ｐｒｅｓｓ（Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ）発行、第２章および第４章
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明者らは、今般、１個またはそれ以上のヘテロ原子含有基で置換された炭素環式アリール単位、特に１個またはそれ以上の酸素または硫黄原子含有基で置換された炭素環式アリール単位を有する反復単位を有している新規な樹脂を提供する。かかる樹脂はフォトレジスト組成物の構成成分として特に有用である。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明者らは、かかる置換炭素環式アリール単位をポリマーに組み込むと、該ポリマーを含有するフォトレジストのリソグラフ性能において顕著な向上を得ることができることを知見した。特に、本発明者らは、フォトレジスト中にヒドロキシナフチル基などの置換炭素環式アリール基を含有する樹脂を使用すると、著しく高められた平滑な輪郭（すなわち、軽減されたラインエッジ粗さ）をもつレリーフイメージの現像を可能にし得ることを知見した。例えば、下記の実施例に挙げた比較結果を参照のこと。
【００１０】
本発明者らはまた、本発明のフォトレジストがＳｉＯＮ層をはじめとする無機表面層に接着できることも知見した。例えば、下記の実施例６に挙げた結果を参照のこと。本発明者らは、従来のフォトレジストはかかる無機表面被膜に比較的接着しにくく、パターン化イメージの低解像度をもたらすことを知見した。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】実施例３の酸化物エッチング結果を表す図である。
【図２】実施例４の酸化物エッチング結果を表す図である。
【図３】実施例５のフォトレジストの走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を表す。
【図４】実施例５のフォトレジストの走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を表す。
【図５】実施例６のフォトレジストの走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を表す。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
樹脂中に組み込むのに好ましい置換炭素環式アリール単位は、ナフチル基およびその他の置換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基、アントラセニル基、アセナフチル基、フェナントリル基などである。一般に多重縮合環（例えば、２または３個の環が縮合した縮合環であって、その少なくとも一つは炭素環式アリールである）を有するヘテロ置換炭素環式アリール基、例えばヘテロ置換ナフチル基、ヘテロ置換アントラセニル基、ヘテロ置換アセナフチル基、ヘテロ置換フェナントリル基などが好ましい。
【００１３】

炭素環式基は、種々様々なヘテロ原子含有置換基を有していていもよく、一般に酸素および硫黄含有置換基が好ましい。例えば、本発明の樹脂の好ましいヘテロ置換炭素環式アリール基としては、ヒドロキシ（－ＯＨ）基、チオ（－ＳＨ）基、アルコール基（例えば、ヒドロキシル$Ｃ_{1-6}$アルキル基）、チオアルキル基（例えば、$ＨＳＣ_{1-6}$アルキル基）、アルカノイル基（例えば、$Ｃ_{1-6}$アルカノイル基、例えばホルミル基またはアシル基）、アルキルスルフィド基例えば$Ｃ_{1-6}$アルキルスルフィド基、カルボキシレート基（例えば、$Ｃ_{1-12}$エステル基）、アルキルエーテル基、例えば$Ｃ_{1-8}$エーテル基などの１種またはそれ以上を有するアリール基が挙げられる。ヘテロ原子含有置換基のヘテロ原子の少なくとも一つは水素置換基であることが好ましい（例えば、ヒドロキシ基がアルコキシ基よりも好ましい）。また、ヘテロ基が、炭素環式環に直接結合されているヘテロ原子（例えば、ヒドロキシまたはチオ環置換基）を有するか、あるいはヘテロ原子が活性化された炭素の置換基、例えば　－$ＣＨ_2$ＯＨ　または　－$ＣＨ_2$ＳＨの環置換基、あるいは一級ヒドロキシ基またはチオアルキル基であることが好ましい。

【００１４】

本発明の好ましい樹脂は、置換炭素環式アリール単位の反復単位の他に、反復単位、特にアクリレートまたは置換されていてもよい重合されたノルボルネンなどの置換されていてもよい環状オレフィン（特に、炭素脂環式基またはヘテロ脂環式基）の重合によって得られるような非芳香族単位を含有している。ポジティブ作用性レジストに使用される樹脂については、樹脂反復単位の少なくとも一つは、フォト酸レイビル部分、例えばフォト酸レイビルエステルまたはアセタール部分を含有することが好ましい。特に好ましい樹脂は、ヒドロキシナフチル基またはその他のヘテロ置換炭素環式アリール基以外の芳香族部分を実質的に含有していないものである。

【００１５】

別の好ましいポリマー単位は、酸無水物、例えば無水マレイン酸または無水イタコン酸；あるいは適当なアクリレートの重合によって提供されるラクトン類、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って提供し得る。

【００１６】

本発明のフォトレジストは、光活性成分としての光酸発生剤化合物（ＰＡＧ）の１種またはそれ以上を含有することが好ましい。本発明のフォトレジストに使用するのに好ましいＰＡＧ類としては、オニウム塩化合物、例えばヨードニウムおよびスルホニウム化合物；並びに非イオン性ＰＡＧ類、例えばイミドスルホネート化合物、Ｎ－スルホニルオキシイミド化合物；ジアゾスルホニル化合物およびその他のスルホンＰＡＧＳ、例えばα，α－メチレンジスルホン、ジスルホンヒドラジンおよびジスルホニルアミン塩；ニトロベンジル化合物、ハロゲン化、特に弗素化非イオン性ＰＡＧＳが挙げられる。

【００１７】

また、本発明のフォトレジストは、複数の樹脂の配合物を含有していてもよく、該樹脂の少なくとも１種はヒドロキシナフチル単位またはその他のヘテロ置換炭素環式アリール基を含有するものである。前記の樹脂配合物のそれぞれの構成要素は、ヒドロキシナフチル単位またはその他のヘテロ－置換炭素環式アリール基を含有するものであることが好ましい。

【００１８】

本発明のフォトレジストとしては、ポジティブ作用性組成物およびネガティブ作用性組成物の両方が挙げられる。ネガティブ作用性組成物は、別の架橋剤成分、例えばアミン系物質、例えばメラミン樹脂またはベンゾグアナミン樹脂を含有することが適当である。

【００１９】

また、本発明は、レリーフイメージの形成方法、例えばそれぞれの線が垂直な側壁または本質的に垂直な側壁と、約０．４０ミクロン以下、あるいは約０．２５、０，２０、０．１５または０．１０ミクロン以下の線幅とを有する複数の線（密であるかまたは隔離されたもの）のパターンなどの高解像度のレリーフイメージの形成方法を包含する。かかる方法では、本発明のレジストの被覆層は、短波長の放射線、特に２００ｎｍ以下の放射線

、特別には１９３ｎｍの放射線、および１００ｎｍよりも短い波長をもつさらに高いエネルギーの放射線および他の高エネルギー放射線、例えばＥＵＶ、電子ビーム、イオンビームまたはＸ線を用いてイメージ形成されることが好ましい。本発明はさらに、基体、例えばその表面に適用された本発明のフォトレジストおよびレリーフイメージを有するマイクロエレクトロニックウェハーなどの基体を含む製造物品に関する。また、本発明はかかる物品の製造方法も提供する。本発明の別の態様を以下に説明する。

【００２０】

（発明の詳細な説明）

前記のように、今般、ヒドロキシナフチル基などのヘテロ置換（特に、ヒドロキシおよびチオ）炭素環式アリール部分を有している新規な樹脂が提供される。かかる樹脂は、高められたリソグラフ性能、例えば現像されたレリーフイメージの低減されたラインエッジ粗さをフォトレジスト組成物に付与することができる。本発明のフォトレジストはまた、下地表面、特に下地無機被覆層、例えばＳｉＯＮ　および／またはSi_3N_4を含有する無機被覆層に対して高められた接着力を提供することができる。

【００２１】

本明細書において、ヘテロ置換炭素環式アリール基とは、ヘテロ原子、特に酸素原子または硫黄原子を有する環置換基を１個またはそれ以上、典型的に１個、２個または３個有する炭素環式アリール基を意味する。すなわち、かかる用語「ヘテロ置換（ｈｅｔｅｒｏ－ｓｕｂｓｔｉｔｕｔｅｄ）」とは、１個またはそれ以上のヘテロ原子、特に１個または２個の酸素原子および／または硫黄原子を含有する部分であって、炭素環式アリール基の環置換基である部分を表す。

【００２２】

本明細書において、ヒドロキシナフチル基またはその他の同様の用語は、ヒドロキシ環置換基を少なくとも１個有するナフチル基を意味する。該ナフチル基は、適当ならば、２個以上のヒドロキシ基、例えば２個または３個のヒドロキシ環置換基を有していてもよいが、一般的には該ナフチル基は１個のヒドロキシ置換基を有することが好ましい。

【００２３】

樹脂は、ヒドロキシナフチル単位またはその他のヘテロ置換炭素環式アリール基を比較的幅広い範囲の量で含有することが適当であり得る。高められたリソグラフ結果は、極めて少い量のヒドロキシナフチル単位を含有する樹脂を使用して実現し得る。例えば、樹脂は、樹脂の全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール単位を約５０または４０モル％よりも少なく、あるいは場合によってはポリマーの全単位を基準としてヘテロ置換炭素環式アリール単位を約３０、２０、１５または１０モル％よりも少なく含有することが適当であり得る。実際に、樹脂は樹脂の全単位を基準としてヒドロキシナフチル単位を約０．５、１、２、３、４、５、６、７または８モル％含有していてもよい。典型的には、樹脂は、全樹脂単位を基準としてヘテロ置換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少なくとも約１、２、３、４または５モル％含有するであろう。一般的には、全樹脂単位を基準としてヘテロ置換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少なくともまたは最大で約１０、２０、３０、４０または４５モル％含有する樹脂が好ましい。

【００２４】

前記のように、本発明の樹脂は、ヘテロ置換炭素環式アリール単位の他に種々様々な別の単位を含有していていてもよい。好ましい追加の単位としては、重合されたアクリレートおよび環状オレフィン基が挙げられる。

【００２５】

好ましい重合された環状オレフィン基としては、樹脂の主鎖にペンダントしているかまたは好ましくはしばしば縮合している炭素脂環式基またはヘテロ脂環式基を有する重合された環状オレフィン基が挙げられる。

【００２６】

ポリマー主鎖に縮合されるかかる好ましい炭素脂環式基（すなわち、該基は全て炭素で

ある環構成要素を有する）は、該ポリマー主鎖を構成する少なくとも２個の炭素脂環式環構成要素（典型的には２個の隣り合った炭素環原子）を有する。好ましい縮合炭素脂環式基は、置換されていてもよいノルボルネン基などの環状オレフィンン（環内二重結合）化合物の重合によって得ることができる。その他の適当な炭素脂環式基は、ビニルアダマンチル基またはイソボルニル基などの重合によって提供し得る。

【００２７】

樹脂主鎖に縮合されるかかる好ましいヘテロ脂環式基（すなわち、非芳香族性であり、且つ環内Ｎ原子、Ｏ原子またはＳ原子を少なくとも１個、好ましくはＯ原子またはＳ原子を１個または２個有する）は、樹脂主鎖の部分として少なくとも２個のヘテロ脂環式環原子（典型的には２個の隣り合った環原子）を有する。

【００２８】

かかる縮合炭素脂環式またはヘテロ脂環式基は、環内二重結合をもつ環状モノマーを重合することによって樹脂中に適切に組み込むことができる。適当でしかも好ましいヘテロ脂環式および炭素脂環式樹脂基はまた、Ｂａｒｃｌａｙらの米国特許第６，３０６，５５４に記載されている。

【００２９】

ポジティブ作用性フォトレジストに使用する樹脂については、該樹脂またはその他のレジスト成分は、レジスト被覆層の露光領域と非露光領域の間に十分な溶解性の差を提供できるフォト酸レイビルのエステル基またはアセタール基などのフォト酸レイビル基を含有するものであることが好ましい。例えば、樹脂は、重合したｔｅｒｔ－ブチルアクリレート単位、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート単位、メチルアダマンチルアクリレート単位および／またはメチルアダマンチルメタクリレート単位などを含有することが適当であり得る。特に明記しない限りは、本明細書では、アクリレート基またはアクリレート化合物とは、メタクレート化合物などの置換アクリレート化合物を包含する。

【００３０】

好ましい重合されたアクリレート基は、脂環式基を含有していてもよい。本明細書において、樹脂の「脂環式脱離基」という用語は、下記の基：すなわちポリマーに共有結合している脂環式基を意味し、かかるポリマーが該ポリマーと光活性成分（特に１種またはそれ以上の光酸発生剤）を含有するフォトレジストに配合される場合には、該脂環式基は、フォトレジストの被覆層を、典型的には露光後熱処理（例えば、９０℃、１００℃または１１０℃で０．５分、１分またはそれ以上）を伴う活性化放射線（例えば、１９３ｎｍ）に露光した際に発生する酸に暴露した際にポリマーから解離され得るか又は解離される（すなわち、解離されたポリマーに対する共有結合）。

【００３１】

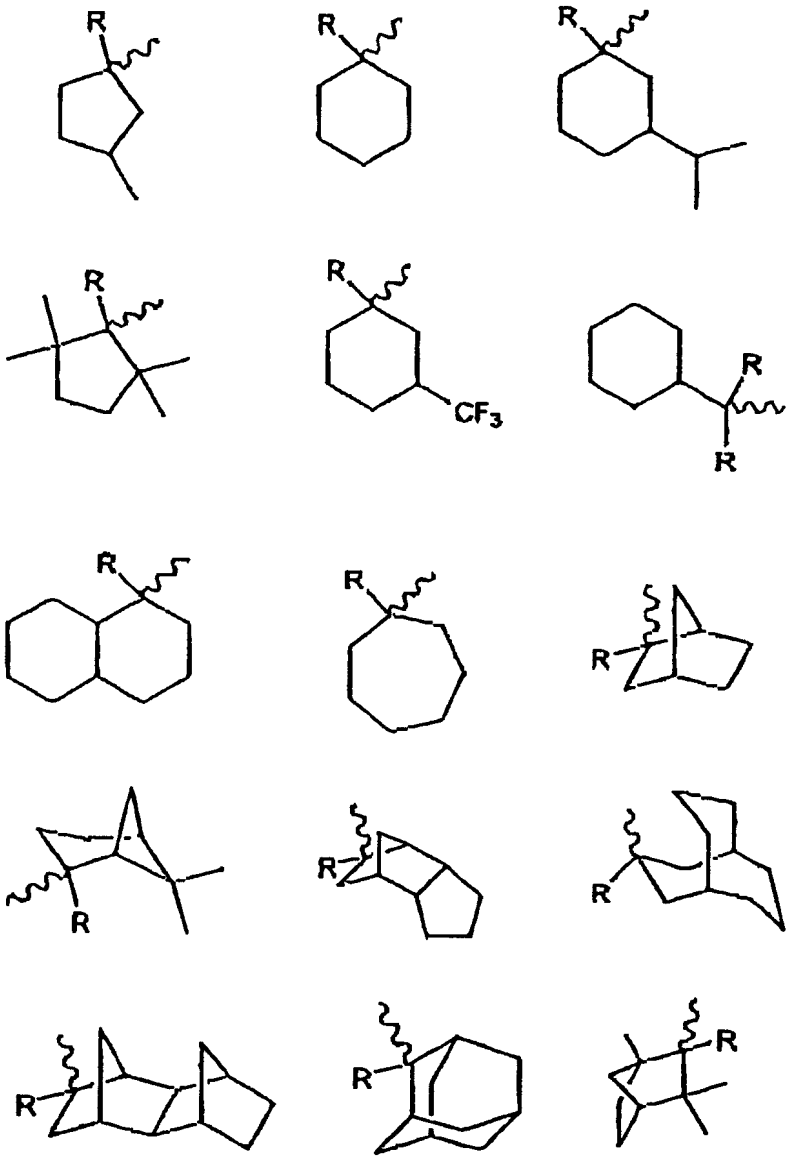
脂環式アクリレート化合物は、エステル部分がメチルアダマンチル基などの脂環式基であるビニルエステルを含有する。該ビニル基は、特にα－ビニル炭素において例えばC_{1-8}アルキル基で置換されていてもよく、従ってメタクリレート類が包含される。

【００３２】

ポジティブ作用性フォトレジストにおける使用については、フォト酸レイビルエステル基、例えばｔｅｒｔ－ブチルエステル、または第三級脂環式基含有エステルを含有する樹脂が好ましい場合が多い。かかるフォト酸レイビルエステルは、炭素脂環式単位、ヘテロ脂環式単位またはその他のポリマー単位から直接にペンダントしていてもよいし（例えば、この場合には、フォト酸レイビル基は、式　－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲで示される基であって、式中のＲがｔｅｒｔ－ブチル基またはその他の非環状アルキル基であるか、あるいは第三級脂環式基であり且つポリマー単位に直接に結合されている基である）、あるいは該エステル部分は、ヘテロ脂環式または炭素脂環式ポリマー単位から、例えば、場合によってはアルキレン結合（例えば、式中、Ｒはｔｅｒｔ－ブチル基またはその他の非環状アルキル基であるか、あるいは第三級脂環式基である、－$(CH_2)_{1-8}$Ｃ（＝０）ＯＲによって隔てられていてもよい）。かかるフォト酸レイビル基はまた、適当ならば利用できる位置に弗素置換基を有していてもよい。

【００３３】
好ましい第三級脂環式炭化水素エステルフォト酸レイビル部分は、多環式基、例えばアダマンチル基、エチルフェンチル基またはトリシクロデカニル部分である。本明細書においては、「第三級脂環式エステル基」という用語またはその他の同様の用語は、第三級脂環式環状炭素がエステル酸素に共有結合していることを示す、すなわち、式中、Ｔは脂環式基Ｒ'の第三級環炭素である、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－ＴＲ'を示す。少なくとも多くの場合に、好ましくは前記の脂環式部分の第三級環炭素は、下記に具体的に示す好ましいポリマーによって例示されるように、前記エステル酸素に共有結合されるであろう。しかし、前記エステル酸素に結合された第三級炭素もまた、脂環式環に対し環外に位置し、典型的には脂環式環が環外第三級炭素の複数の置換基のうちの一つである場合には環外に位置する。典型的には、前記エステル酸素に結合された第三級炭素は、脂環式環それ自体でおよび／または炭素を１個から約１２個、より典型的には１個から約８個、さらに典型的には１、２，３または４個有するアルキル基の１個、２個または３個で置換されるであろう。前記の脂環式基はまた、芳香族置換基を含有しないことが好ましいであろう。該脂環式基は、適当ならば、単環式基、または多環式基、特に二環式基または三環式基であってもよい。
【００３４】
本発明のポリマーのフォト酸レイビルエステル基の好ましい脂環式部分（例えば、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－ＴＲ'の基ＴＲ'）は、かなり嵩高である。かかる嵩高な脂環式基を、本発明のコポリマーに使用した場合には、高められた解像度を得ることが知見された。
【００３５】
さらに具体的には、フォト酸レイビルエステル基の好ましい脂環式部分は、少なくとも約１２５Å^{3}または約１３０Å^{3}の分子容、さらに好ましくは少なくとも約１３５、１４０、１５０、１５５、１６０、１６５、１７０、１７５、１８０、１８５、１９０、１９５または２００Å^{3}の分子容をもつであろう。約２２０または２５０Å^{3}よりも大きい脂環式基は、少なくとも幾つかの用途においてはあまり好ましくないかもしれない。本明細書において、分子容とは、標準的なコンピューターモデリングによって測定される容量サイズであって最適化学結合長および角度を提供する容量サイズを表す。本明細書に挙げた分子容を測定するための好ましいコンピュータープログラムは、Ｔｒｉｐｏｓ社から入手できるＡｌｃｈｅｍｙ ２０００である。分子サイズのコンピューターを使った測定に関するさらなる論議については、Ｔ Ｏｍｏｔｅｉ ｅｔ ａｌ，Ｐｏｌｙｍｅｒｓ ｆｏｒ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ，ｖｏｌｕｍｅ ４，ｐｐ．２７７－２８７を参照のこと。
【００３６】
フォト酸レイビル単位の特に好ましい第三級脂環式基としては、下記の基が挙げられる。式中の波線はエステル基のカルボキシル酸素に対する結合を表し、且つＲは適当に置換されていてもよいアルキル基、特にＣ$_{1-8}$アルキル基、例えばメチル基、エチル基などである。
【００３７】

【化１】



【００３８】

本発明のレジストに使用されるポリマーもまた、別個のフォト酸レイビル基を含有していてもよい、すなわち、ポリマーは別個のエステル部分置換基を有するエステル基を２個以上含有していてもよく、例えば、一方のエステルは脂環式部分を含有していてもよく、他方のエステルはｔ－ブチル基などの脂環式部分を含有していてもよいし、あるいは該ポリマーは、エステル基と、フォト酸レイビルの別の官能基、例えばアセタール基、ケタール基および／またはエーテル基との両方を含有していてもよい。

【００３９】

いずれにせよ、ポジティブ作用性レジストに使用するためには、本発明のポリマーは、フォト酸レイビル基を含有する反復単位を１個またはそれ以上含有することが好ましい。一般に、フォト酸レイビル基（１個または複数個）がヘテロ置換炭素環式アリール基以外のポリマー単位の成分である場合が好ましい。

【００４０】

好ましいポリマーはまた、ラクトン単位、例えば重合されたアクリレートの部分であるラクトンを含有していてもよいし、または他の不飽和分子から重合された他のラクトンを

含有していてもよい。α－ブチロラクトン基を含有するポリマー単位が適している。シアノ部分を有する樹脂反復単位もまた適しており、例えばアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの重合によって提供し得る。

【００４１】

本発明の好ましいポリマーは、別個の反復単位を２個、３個、４個または５個含有する、すなわち、本明細書に記載の脂環式基を１個またはそれ以上を含有するコポリマー、ターポリマー、テトラポリマーおよびペンタポリマーが好ましい。

【００４２】

本発明のポリマーは、１９３ｎｍでイメージ形成されるフォトレジストに使用されることが好ましく、しかもヘテロ置換炭素環式アリール単位以外のフェニル基またはその他の芳香族基を実質的に含有していないことが適当であろう。例えば、好ましいポリマーは、ヘテロ置換炭素環式アリール単位以外の芳香族基を約５モル％よりも少なく含有し、さらに好ましくはヘテロ置換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％未満含有する。

【００４３】

前記のように、樹脂単位の種々の部分は、場合によっては置換されていてもよい。「置換された」置換基は、１個所またはそれ以上の利用できる位置で、典型的には１、２または３個所の位置で、適当な基、例えばハロゲン原子（特にＦ、ＣｌまたはＢｒ原子）；シアノ基；C_{1-8}アルキル基；C_{1-8}アルコキシ基；C_{1-8}アルキルチオ基；C_{1-8}アルキルスルホニル基；C_{2-8}アルケニル基；C_{2-8}アルキニル基；ヒドロキシル基；ニトロ基；アルカノイル基、例えばC_{1-6}アルカノイル基、例えばアシル基；などの１個またはそれ以上で置換されていてもよい。

【００４４】

樹脂に配合するのに好ましい置換炭素環式アリール単位は、ヒドロキシ基（－ＯＨ）、チオ基（－ＳＨ）、アルコール基（例えば、ヒドロキシC_{1-6}アルキル基）、チオアルキル基（例えば、ＨＳC_{1-6}アルキル基）、アルカノイル基（例えば、C_{1-6}アルカノイル基、例えばホルミル基またはアシル基）、アルキルスルフィド基、例えばC_{1-6}アルキルスルフィド基、カルボキシレート基（例えば、C_{1-12}エステル基）、アルキルエーテル基　例えばC_{1-8}エーテル基などの１個またはそれ以上で置換されたナフチル基である。ヘテロ原子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ことが好ましい（例えば、ヒドロキシ基がアルコキシ基よりも好ましい）。該ヘテロ基が炭素環式環に直接に結合したヘテロ原子（例えば、ヒドロキシまたはチオ環置換基）を有するか、あるいはヘテロ原子が、活性化された炭素の置換基、例えば環置換基　－CH_2ＯＨもしくは　－CH_2ＳＨ、またはその他の第一級ヒドロキシもしくはチオアルキル基であることが好ましい。

【００４５】

本発明のポリマーは、種々様々な方法で調製することができる。一つの適当な方法は付加反応であり、該付加反応としては、フリーラジカル重合、例えばラジカル開始剤の存在下に不活性雰囲気（例えば、N_2またはアルゴン）でおよび高められた温度、例えば約７０℃以上で前記の種々の単位を提供する選択されたモノマーの反応によるラジカル重合を挙げ得る。しかし、反応温度は、採用される具体的な反応剤の反応性や反応溶媒の沸点（溶媒が使用される場合）に応じて変化させてもよい。適当な反応溶媒としては、例えば、テトラヒドロフランまたはさらに適当にはハロゲン化溶媒、例えば弗素化溶媒または塩素化溶媒などが挙げられる。具体的な系に適した反応温度は、本明細書の開示に基づいて当業者が実験的に容易に決定することができる。種々様々なラジカル開始剤を使用してもよい。例えば、アゾ－ビス－２，４－ジメチルペンタンニトリルなどのアゾ化合物を使用してもよい。過酸化物、過エステル、過酸および過硫酸塩もまた使用することができる。代表的な好ましい反応条件および操作については下記の実施例２を参照のこと。

【００４６】

本発明の樹脂において重合させ得る好ましいヘテロ置換炭素環式アリール反応剤の合成

は、以下の実施例１に挙げる。一般に、かかるビニル置換基を有するヘテロ置換炭素環式アリール単位は、本発明の樹脂を形成するために好ましい反応剤である。

【００４７】

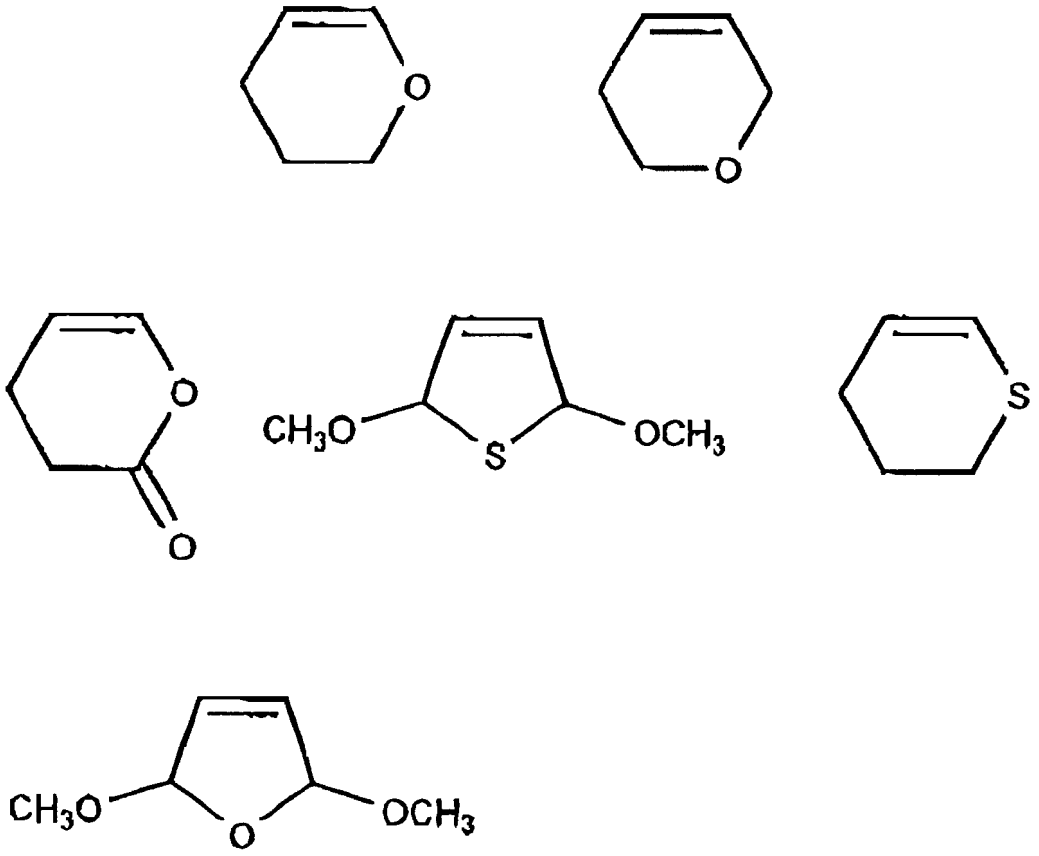
本発明のポリマーを提供するために反応させることができる他のモノマーは、当業者が特定することができる。例えば、フォト酸レイビル単位を得るために、適当なモノマーとしては、例えばエステル基のカルボキシ酸素上に適当な置換基（例えば、第三級脂環式基、ｔ－ブチル基など）を含有するメタクリレートまたはアクリレートが挙げられる。本発明のレジストに有用なポリマーの合成に適した第三級脂環式基をもつアクリレートモノマーもまた、Ｂａｒｃｌａｙらの米国特許第６，３０６，５５４号公報に記載されている。無水マレイン酸は、縮合酸無水物ポリマー単位を得るために好ましい反応剤である。例えばα－ブチロラクトンであるビニルラクトンもまた好ましい反応剤である。

【００４８】

本発明のポリマーを得るために重合させることができる幾つかの適当なビニル（環内二重結合）複素環式モノマーとしては下記のモノマーを挙げることができる：

【００４９】

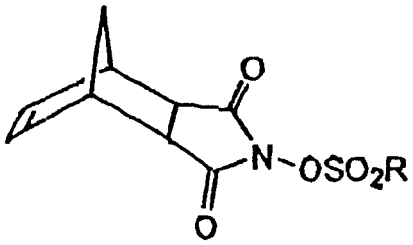
【化２】



【００５０】

好ましくは、本発明のポリマーは、約８００または１，０００から１００，０００、さらに好ましくは約２，０００から約３０，０００、さらにより好ましくは約２，０００から１５，０００または２０，０００の重量平均分子量（Ｍｗ）と、約３以下の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）、さらに好ましくは約２以下の分子量分布とを有する。本発明のポリマーの分子量（ＭｗまたはＭｎ）はゲル透過クロマトグラフィーで測定することが適当である。

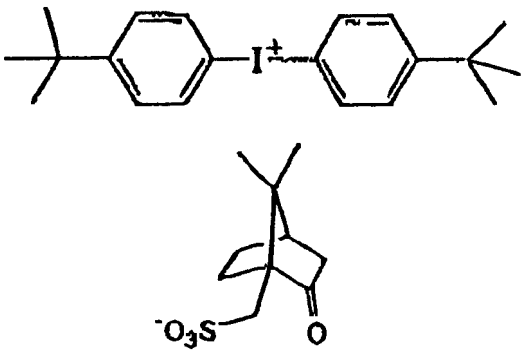
【００５１】
化学増幅ポジティブ作用性フォトレジスト配合物に使用される本発明のポリマーは、所望のレジストレリーフイメージを形成できるのに十分な量の光発生酸不安定性基を含有すべきである。例えば、かかる酸不安定性基の適当な量は、ポリマー単位全体の少なくとも１モル％、さらに好ましくは約２から７モル％、さらに典型的にはポリマー単位全体の約３から３０、４０、５０または６０モル％である。
【００５２】
本発明のフォトレジストは、一般的に光活性成分と、前記のポリマーを含有する樹脂バインダー成分とを含有している。
【００５３】
前記の樹脂成分は、前記レジストの被覆層を水性アルカリ現像液を用いて現像可能にするのに十分な量で使用すべきである。
【００５４】
本発明のレジスト組成物はまた、活性化放射線に露光するとレジストの被覆層に潜像を生じるのに十分な量で好適に使用される光酸発生剤（すなわち、「ＰＡＧ」）も含有する。１９３ｎｍおよび２４８ｎｍイメージ形成においてイメージ形成するのに好ましいＰＡＧとしては、次の式で示される化合物などのイミドスルホネートが挙げられる。
【００５５】
【化３】



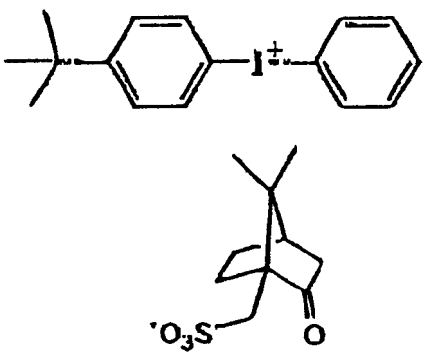
【００５６】
式中、Ｒはカンファー、アダマンタン、アルキル基（例えばＣ１－１２アルキル基）およびパーフルオロアルキル基、例えばパーフルオロ（Ｃ１－１２）アルキル基、特にパーフルオロオクタンスルホネート基、パーフルオロノナンスルホネート基などである。特に好ましいＰＡＧは、Ｎ－［（パーフルオロオクタンスルホニル）オキシ］－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボキシイミドである。
【００５７】
スルホネート化合物はまた、適当なＰＡＧ類、特にスルホン酸塩でもある。１９３ｎｍおよび２４８ｎｍイメージ形成に適した２種類の反応剤は、下記のＰＡＧ１および２である。
【００５８】

【化４】

1



2



【００５９】
かかるスルホネート化合物は、欧州特許出願第９６１１８１１１．２号（公告番号第０７８３１３６号）明細書に記載のようにして調製することができ、該明細書には前記のＰＡＧ１の合成が詳述されている。

【００６０】
また、前記のカンファースルホネート基以外のアニオンと複合させた前記の２種類のヨードニウム化合物も適している。特に、好ましいアニオンとしては、式中、Ｒはアダマンタン、アルキル基（例えばC_{1-12}アルキル基）およびパーフルオロアルキル基、例えばパーフルオロ（C_{1-12}）アルキル基、特にパーフルオロオクタンスルホネート基、パーフルオロノナンスルホネート基などである、式　RSO_3^-　で示されるアニオンが挙げられる。

【００６１】
また、アニオン、例えば前記のスルホネートアニオン、特にパーフルオロブタンスルホネートなどのパーフルオロアルキルスルホネートと複合させたトリフェニルスルホニウムＰＡＧも好ましい。

【００６２】
他の公知のＰＡＧＳもまた、本発明のレジストに使用してもよい、特に１９３ｎｍイメージ形成については、高められた透明性を得るために、一般的に芳香族基を含有していないＰＡＧＳ、例えば前記のイミドスルホネートが好ましい。

【００６３】
本発明のレジストの好ましい任意の添加剤は、付加された塩基、特にテトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）、またはテトラブチルアンモニウムラクテートであり、これらは現像されたレジストレリーフイメージの解像度を高めることができる。１９３ｎｍでイメージ形成されるレジストに関しては、好ましい付加塩基は、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドの乳酸塩並びに種々の他のアミン、例えばトリイソプロパノールアミン、ジアゾビシクロウンデセンまたはジアゾビシクロノネンである。前記の付加塩基は、比較的少量で、例えば全固形物に対して約０．０３から５重量％の量で使用するのが適当である。

【００６４】
前記のように、ネガティブ作用性フォトレジストは、ヘテロ置換炭素環式アリール単位を有する樹脂および光活性成分のほかに、架橋剤成分を含有するのが適当である。適当な架橋剤成分は、アミン系物質、例えばメラミン樹脂またはベンゾグアナミン樹脂を含有していてもよい。

【００６５】
本発明のフォトレジストはまた、別の任意の物質を含有していてもよい。例えば、他の

任意の添加剤としては、アンチストリエーション剤、可塑剤、速度促進剤などが挙げられる。かかる任意の添加剤は、例えばレジスト乾燥成分の全重量の約５から３０重量％の比較的高い濃度で存在させてもよい充填剤および顔料を除いて、フォトレジスト組成物中に低濃度で存在する。

【００６６】

本発明のレジストは、当業者が容易に調製できる。例えば、本発明のレジスト組成物は、フォトレジストの種々の成分を適当な溶媒、例えば２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよびプロピオン酸３－エトキシエチルに溶解することによって調製することができる。典型的には、前記組成物の固形分は、フォトレジスト組成物の全重量の約５から３５重量％の範囲で変化する。樹脂バインダーおよび光活性成分は、フィルム被覆層を得且つ良好な特性の潜像およびレリーフイメージを形成するのに十分な量で存在させるべきである。

【００６７】

本発明の組成物は、一般的に知られている方法に従って使用される。本発明の液状被覆剤組成物は、例えば回転塗布法、浸漬塗りまたはロール塗りあるいはその他の慣用の塗布法によって基体に適用される。回転塗布する場合には、被覆剤溶液の固形分を調整して、利用する特定の回転装置、被覆剤溶液の粘度、回転装置の速度および回転時間に基づいて所望の膜厚を得ることができる。

【００６８】

本発明のレジスト組成物は、フォトレジストを用いた塗布を伴う方法で慣用される基体に適切に塗布される。例えば、本発明のレジスト組成物は、マイクロプロセッサーおよびその他の集積回路要素の製造を製造するためのシリコンウェハーまたは二酸化ケイ素が塗布されたシリコンウェハー全体に適用してもよい。アルミニウム－酸化アルミニウム、砒比ガリウム、セラミック、石英、銅、ガラス基体なども適切に使用される。

【００６９】

フォトレジストを表面に適用した後に、加熱して好ましくはフォトレジスト被膜が不粘着性になるまで溶媒を除去することによって乾燥させる。その後に、慣用の方法でマスクを通してイメージ形成する。露光は、フォトレジスト系の光活性成分を効果的に活性化させて、レジスト被覆層にパターン化イメージを生じるのに十分に行われ、さらに詳しくは、露光エネルギーは、典型的には、露光装置およびフォトレジスト組成物の成分に応じて約１から１００ｍＪ／ｃｍ^2　の範囲内にある。

【００７０】

前記のように、本発明のレジスト組成物の被覆層は、短い露光波長、特に３００ｎｍ以下および２００以下の露光波長で光活性化するのが好ましい。前記のように、１９３ｎｍが特に好ましい露光波長である。２４８ｎｍの放射線による露光もまた好ましい。しかし、本発明のレジスト組成物はまた、それよりも長い波長でイメージ形成することも適当であり得る。例えば、本発明の樹脂は、必要ならば適当なＰＡＧおよび増感剤を用いて処方することができ、しかもより長い波長、例えば２４８ｎｍまたは３６５ｎｍでイメージ形成することができる。

【００７１】

露光の後に、前記組成物の薄膜層は、約７０℃から約１６０℃の範囲の温度で焼付けることが好ましい。その後に、薄膜を現像する。露光させたレジスト薄膜は、極性現像液、好ましくは水性現像液、例えばテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液などの四級アンモニウムヒドロキシド溶液；種々のアミン溶液、好ましくは０．２６Ｎテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、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；環状アミン、例えばピロール、ピリジンなどを用いることによってポジティブ作用性になる。一般に、現像は当該

技術で認められている方法に従う。

【００７２】

基体上のフォトレジスト被膜を現像した後に、現像された基体は、レジストのない領域について、例えば、レジストがない基体領域を当該技術において知られている方法に従って化学的にエッチングするかまたはメッキすることによって選択的に処理し得る。マイクロエレクトロニック基体の製造、例えば二酸化ケイ素ウェハーの製造については、適当なエッチング剤としては、気体エッチング剤、例えばハロゲンプラズマエッチング剤、例えば塩素または弗素系エッチング剤や、プラズマ流として適用されるＣｌ$_2$またはＣＦ$_4$／ＣＨＦ$_3$エッチング剤が挙げられる。かかる処理の後に、レジストは公知の剥離法を使用して処理した基体から除去し得る。

【００７３】

本明細書に記載の文献は全て、参照により本明細書に組み入れられる。本発明を限定されない下記の実施例により例証する。

【実施例】

【００７４】

実施例１：　６－ヒドロキシ－２－ビニルナフタレン（ＨＶＮ）の合成

６－ヒドロキシ－２－ビニルナフタレン（ＨＶＮと略記する）の合成は、６－ヒドロキシ－２－ナフトアルデヒドから出発して３工程で行った。最初の工程では、６－ヒドロキシ－２－ナフトアルデヒド（ＨＮＡＬと略記する）をエチルビニルエーテルで保護して６－（１－エトキシエトキシ）－２－ナフトアルデヒド（ＥＥＮＡＬと略記する）を得た。次いで、ＥＥＮＡＬのウィッティヒ反応を行って６－（１－エトキシエトキシ）－２－ビニルナフタレンを得た。最後に、これをピリジニウムｐ－トルエンスルホネートを使用して脱保護して６－ヒドロキシ－２－ビニルナフタレン（ＨＶＮと略記する）を得た。

【００７５】

６－（１－エトキシエトキシ）－２－ナフトアルデヒド：　磁気攪拌装置、滴下ロートおよび還流冷却器を取り付けた５００ｍＬ三ツ口フラスコに、ＨＮＡＬ　２５ｇ（０．１４６２モル）と酢酸エチル３００ｍＬを加えた。６－ヒドロキシ－２－ナフトアルデヒドは、室温で３時間攪拌した後でも完全には溶解しなかった。これにＰＰＴＳ　３．３０ｇ（０．０１３１モル）を加え、得られた溶液混合物を７０℃に加熱した。この温度で、エチルビニルエーテル２１ｇ（０．２９１２モル）を滴加した。エチルビニルエーテルを数滴加えると反応混合物は均一になった。エチルビニルエーテルの添加完了の後に、反応温度を室温まで下げ、次いで反応混合物を一夜攪拌した。得られた粗生成物　をカラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル；溶出液：ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$）で精製して、精製６－（１－エトキシエトキシ）－２－ナフトアルデヒド２６ｇを得た（収率：７３％）。

【００７６】

６－（１－エトキシエトキシ）－２－ビニルナフタレン：　オーバーヘッド機械攪拌装置を取り付けた１Ｌ三ツ口フラスコに、窒素雰囲気下でメチルトリフェニルホスホニウムブロミド４５ｇ（０．１２６モル）を加えた。これに無水ＴＨＦ　３００ｍＬとカリウムｔｅｒｔ－ブトキシド１６．０２ｇ（０．１４２８モル）を加えた。１時間攪拌した後に、ＴＨＦ　５０ｍＬに溶解した６－（１－エトキシエトキシ）－２－ナフトアルデヒド２０ｇ（０．０８１９　モル）を管（ｃａｎｎｕｌａｒ）を使用して滴加し、次いでこの反応混合物を一夜攪拌した。一夜攪拌した後に、脱イオン水（２００ｍＬ）を注射器を用いて加え、分液した。水性相をエーテル（１００ｍＬで２回）抽出し、抽出液を一緒にしてＭｇＳ０$_4$で乾燥した。濾過し、濃縮した後に、得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル；溶出液：ヘキサン／ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$　４０／６０から１０／９０）で精製して、精製６－（１－エトキシエトキシ）－２－ビニルナフタレン１９．１２ｇを得た（収率９６％）。

【００７７】

６－ヒドロキシ－２－ビニルナフタレン：　６－（１－エトキシエトキシ）－２－ビニルナフタレン１８ｇ（０．０７４３モル）をエタノール８０ｍＬに溶解した。これにピリ

ジニウムｐ－トルエンスルホネート１．６ｇ（０．００６４モル）を加えた。この反応混合物を５０℃で攪拌した。３時間後に、ＴＬＣ分析（充填剤：シリカ；溶出液：CH_2Cl_2）により反応が終結したことが示された。反応混合物を室温に冷却し、次いで溶媒を減圧下で除去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル；溶出液：CH_2Cl_2）で精製して、精製６－ヒドロキシ－２－ビニルナフタレン１１．１５ｇを得た（収率６２％）。

【００７８】

実施例２：　ＨＶＮ／ＭＡＤＡ／ＮＬＡターポリマー（６－ヒドロキシ－２－ビニルナフタレン（ＨＶＮ）；２－メチル－２－アダマンチルアクリレート（ＭＡＤＡ）；およびアクリルオキシ－ノルボルナン－ブチロラクトン（ＮＬＡ）の重合単位からなるポリマー）の合成

ＨＶＮ　１．６６ｇ、２－メチル－２－アダマンチルアクリレート（ＭＡＤＡ）　４．２９ｇ、アクリルオキシ－ノルボルナン－ブチロラクトン（ＮＬＡ）　４．０５ｇ　および　Ｖ６０１（ジメチル－２，２－アゾジイソブチレート）０．２２４２ｇ　をＴＨＦ３０ｍＬに溶解した。この混合物を、窒素を２０分間吹き込むことによって脱気し、次いで７５℃の油浴に入れて重合を開始させた。１２時間重合を行った後に、重合混合物をヘキサン／イソプロパノールの８０／２０（容量／容量）混合物中で沈殿させた。２回目の沈殿をヘキサン／イソプロパノールの５０／５０（容量／容量）混合物中で行った。濾過した後に、僅かに黄色を帯びた粉末が得られ、これを真空オーブン中で５０℃で一夜乾燥してＨＶＮ／ＭＡＤＡ／ＮＬＡターポリマー９ｇを得た（収率９０％）。

別のコポリマーを同様の方法を使用して調製し、得られた結果を以下に要約する。ＭＶＮは２－ビニル－６－メトキシナフタレンである。

【００７９】

【表１】

コポリマー	組成	収率	Mw	Mw/Mn	193 nmでのOD
VN/EEMA	60/40	62%	9,160	1.39	3.8
MVN/EEMA	60/40	76%	12,114	1.62	
HVN/EEMA	60/40	73%	15,085	1.61	3.2
HVN/EEA	60/40	90%	19,900	2.03	-
HVN/NLA/MADA	20/40/40	90%	16,200	3.64	1.1

【００８０】

実施例３：

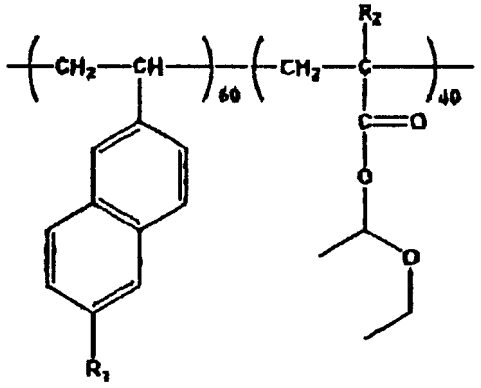
２－ビニルナフタレン（ＶＮ）と１－エトキシエチルメタクリレート（ＥＥＭＡ）との、ＶＭを６０モル％含有するコポリマーを調製した。このコポリマーをＳｉウェハー表面に回転塗布し、酸化物エッチング条件下（C_4F_8／Ａｒ／ＣＯ／O_2；１５００Ｗ；４５ｍＴ）で６０秒間エッチングし、次いで表面の粗さを原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を使用して測定した。このコポリマーは５．４６ｎｍのｒｍｓ粗さ（Ｒｑ）を示した。

【００８１】

次いで、下記の諸成分をもつ別の群のポリマーを調製し、その表面粗さを酸化物エッチング条件下でエッチングした後に調べた。

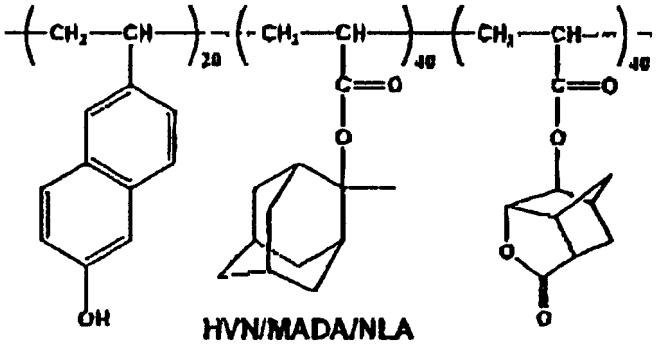
【００８２】

【化５】



VN/EEMA: $R_1 = H$ および $R_2 = CH_3$
MVN/EEMA: $R_1 = OCH_3$ および $R_2 = CH_3$
HVN/EEMA: $R_1 = OH$ および $R_2 = CH_3$
HVN/EEA: R_1 =および $R_2 = H$

【００８３】
これらのコポリマーをＳｉウェハーに５００ｎｍ以下の膜厚で回転塗布し、次いで酸化物エッチング条件下で６０秒間エッチングした。これらの条件下で、５０から１００ｎｍの厚みの損失が認められた。次いで、部分的にエッチングされたウェハーをＡＦＭを使用して調べて、エッチング後粗さに対する置換基の効果を調べた。結果を図１に要約する。
【００８４】
実施例４：
ＨＶＮ／ＭＡＤＡ／ＮＬＡ（２０／４０／４０）ターポリマーを調製し、そのリソグラフ性能を評価した。ＨＶＮ／ＭＡＤＡ／ＮＬＡ （２０／４０／４０）のＴｇは１４７℃であると測定され、それは５０／５０ ＭＡＤＡ／ＮＬＡ（Ｔｇ＝１１５℃）のＴｇよりも著しく高かった。
【００８５】
【化６】



HVN/MADA/NLA

【００８６】
ＭＡＤＡ／ＮＬＡコポリマーへのＨＶＮ ２０モル％の組み込みは１９３ｍｎで吸光度に僅かな増大を生じた（１．１０μｍ$^{-1}$）が、得られたターポリマーは元のＭＡＤＡ／ＮＬＡコポリマーよりも優れたエッチング後平滑性およびリソグラフ性能を示した。ＨＶＮ／ＭＡＤＡ／ＮＬＡのエッチング後粗さをＡＦＭを使用して測定した。結果を、アクリル系１９３ｎｍレジスト（ＭＡＭＡ／ＢＬＭ）と、フェノール／ｔ－ブチルアクリレートコポリマーを含有するレジストの結果と共に図２に示す。
【００８７】
実施例５：
ＨＶＮ／ＭＡＤＡ／ＮＬＡ（２０／４０／４０）ターポリマーのリソグラフ性能を、ＰＡＧとしてＴＢＰＴＭＳＰＦＢｕＳを２．３２％使用し且つ塩基としてＮ－アリルカプロラクタムを０．１８％使用して試験した。処理または配合の最適化を行うことなく種々の膜厚を持つ得られた１：１．５ライン／スペースのパターン断面ＳＥＭイメージを図３に

示す。適度に吸収するレジスト（ＯＤ～１．１μｍ$^{-1}$）を用いた場合でも、レジストの厚みを減らした場合には真っ直ぐな側壁プロフィールを得ることができることが明確に例証された。

【００８８】

また、ＨＶＮ／ＭＡＤＡ／ＮＬＡ （２０／４０／４０）ターポリマーレジストも上記と同じ配合および処理条件を使用してＴ＝１００ｎｍで試験した。図４に示すように、１：１ライン／スペースパターンが最適化することなく１３０ｎｍまで容易に解像された。

【００８９】

実施例６：

ＨＶＮ／ＭＡＭＡ／ＮＬＡ（１０／５０／４０）コポリマーも合成し、スルホニウムＰＡＧ３％およびＮ－アリルカプロラクタム０．１８％と配合した。リソグラフ性能を、有機反射防止下地基体と無機（ＳｉＯＮ）下地基体の両方について試験し、結果を図５で比較した。ＨＶＮ／ＭＡＭＡ／ＮＬＡ系レジストは無機基体、すなわちＳｉＯＮに対して優れた接着力を示すことが認められるべきである。

【００９０】

実施例７： 本発明のフォトレジストの調製

本発明のレジストを、下記の成分を混合することにより調製した。成分の量は固形分（溶媒を除く全成分）の重量％として表し、レジストは８５重量％液状配合物として配合した：

成分：量

樹脂：残部

ＰＡＧ：５

塩基性添加剤：０．３

界面活性剤：０．１

溶媒：８５％の配合物となる量

【００９１】

前記のレジストにおいて、樹脂は前記の実施例５のポリマーである。ＰＡＧはトリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネートである。塩基性添加剤はテトラブチルアンモニウムラクテートである。界面活性剤はＲ０８である。溶媒は乳酸エチルである。

【００９２】

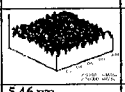
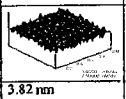
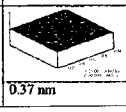
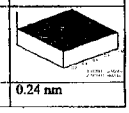
配合したレジスト組成物を、ＨＭＤＳ蒸気で下塗りした４インチシリコンウェハー上に回転塗布し、真空熱板により１２０℃で９０秒間ソフトベークした。得られたレジスト被覆層を、フォトマスクを通して１９３ｎｍで露光し、次いで露光した被覆層を１００℃で露光後ベークした。次いで、イメージ形成されたレジスト層をテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で処理することによって現像した。

【００９３】

本発明の前記の記載は本発明を単に説明するだけのものであり、特許請求の範囲に記載の本発明の範囲から逸脱することなく変更および修正を行うことができることが理解される。

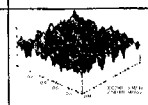
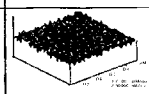
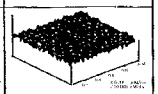
【図１】

酸化物エッチング条件下でエッチングした後のAFM画像

資料	VN/EEMA	MVN/EEMA	HVN/EEMA	HVN/EEA
AFM 画像				
Rq	5.46 nm	3.82 nm	0.37 nm	0.24 nm

【図２】

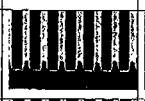
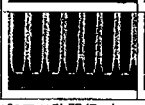
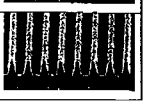
酸化物エッチング条件下でエッチングした後のAFM画像

資料	MAMA/BLM*	HVN/MADA/NLA	t-ブチルアクリレート/フェノール
AFM 画像			
Rq	7.4	3.38 nm	2.18 nm

BLM:β-ブチロラクトンメタクリレート

【図３】

HVN/MADA/NLA系レジストのリスグラフ性能

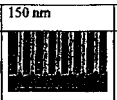
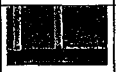
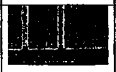
	140 nm	130 nm	120 nm
T = 200 nm E = 26.2 mJ/cm^2			
T = 250 nm E = 29.8 mJ/cm^2			
T = 300 nm E = 29.8 mJ/cm^2			

* ソフトベークおよび露光後ベークは共に120℃で60秒間行った。

**ISI 193 マイクロステッパー (0.60NA, 0.70σ)

【図４】

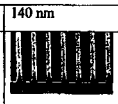
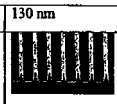
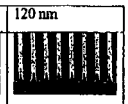
T=100nmのHVN/MADA/NLA系レジストを用いて得られたSEM画像

	160 nm	150 nm	140 nm	130 nm
1:1 33 mJ/cm^2				
1:1.5 24 mJ/cm^2				
Iso 24 mJ/cm^2				

*ISI 193 マイクロステッパー (0.60NA, 0.70σ)

【図５】

T=250nmのHVN/MADA/NL(10/50/40)レジストを用いて得られたSEM画像

	150 nm	140 nm	130 nm	120 nm
AR19 47.2 mJ/cm^2				
SiON 47.2 mJ/cm^2				

*ISI 193 マイクロステッパー (0.60NA, 0.70σ)

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 2H125 AF17P AF36P AH06 AH17 AJ13Y AJ42Y AJ55Y AN57P AN67P BA26P
BA31P CB09 CC03 CC15
4J100 AB07R AL08P AL08Q BA03R BA06Q BA11Q BC09P BC53Q CA04 CA05
DA01 DA04 DA25 JA38

【外国語明細書】
2010077441000001.pdf
2010077441000002.pdf
2010077441000003.pdf
2010077441000004.pdf