

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-519346

(P2005-519346A)

(43) 公表日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/039

G03F 7/004

F I

G03F 7/039 501

G03F 7/004 501

テーマコード (参考)

2H025

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2003-575187 (P2003-575187)
 (86) (22) 出願日 平成15年3月6日 (2003.3.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年9月1日 (2004.9.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/007091
 (87) 国際公開番号 W02003/077034
 (87) 国際公開日 平成15年9月18日 (2003.9.18)
 (31) 優先権主張番号 60/361, 999
 (32) 優先日 平成14年3月6日 (2002.3.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

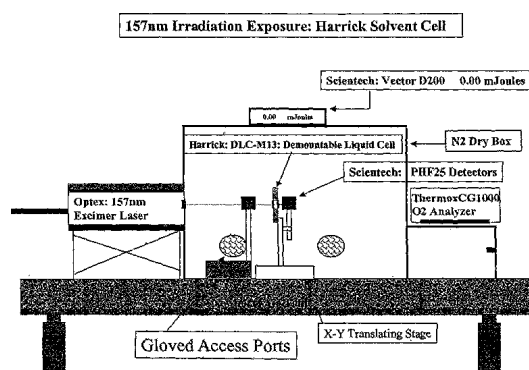
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者
 フレンシユ、ロジャー・ハークエイル
 アメリカ合衆国デラウェア州19803ウ
 イルミントン・アセスロード1516

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外で高い透明性を有するフッ素含有化合物

(57) 【要約】

本発明は、高い透明性および優れた放射線耐久性のおかげで157nmリソグラフィーに使用するのに好適である放射線耐久性有機組成物およびその調製方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

140～260nmの波長において＜1の吸光度／マイクロメートルにより特徴づけられる有機組成物であって、20ppm未満の水と、90ppm未満の酸素と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ—CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、—CH₂CH₃基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス(CH—O—CH)は存在しない、X—R_f^a [OR_f^b] n OR_f^c Y〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつR_f^a、R_f^b、およびR_f^cは、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

iii) C_nF_{2n-v+2}H_v〔式中、n=2～10、v<n+1、フッ素の数は水素の数に等しいかまたはそれよりも多く、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在しない〕、

iv) C_nF_{2n+1}CFHCFHCF_mF_{2m+1}〔式中、nは1～4に等しく、かつmは1～4に等しい〕、

v) CF₃CH₂CF₂CH₃、

vi) F[CF(CF₃)CF₂O]_nCFHCF₃〔式中、n=1～5〕、

vii) F[CF(CF₃)CF₂O]_nCF₂CF₃〔式中、n=1～5〕、

viii) HCF₂(OCF₂)_n(OCF₂CF₂)_mOCF₂H〔式中、n+m=1～8〕、ならびに

ix) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した水素は存在せず、—CH₂CH₃基は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC—H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる組成物。

【請求項 2】

前記1種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ—N—メチルモルホリン、C_nF_{2n+1}CFHCFHCF_mF_{2m+1}〔式中、nは1～4に等しく、かつmは1～4に等しい〕、およびHCF₂(OCF₂)_n(OCF₂CF₂)_mOCF₂H〔式中、n+m=1～8〕よりなる群から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記1種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ—N—メチルモルホリン、CF₃CFHCFHCF₂CF₃、CF₃CH₂CF₂CH₃、およびHCF₂O(CF₂O)_n(CF₂CF₂O)_mCF₂H〔式中、n+m=2～6〕よりなる群から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

前記1種もしくはそれ以上の化合物のうちの少なくとも1種が液体である請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

140～260nmの波長において＜1の吸光度／マイクロメートルにより特徴づけられる有機組成物を調製する方法であって、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ—CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子

10

20

30

40

50

を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

i i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、 $-CH_2CH_3$ 基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス($CH-O-CH$)は存在しない、 $X-R_f^a [OR_f^b] n OR_f^c Y$ 〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

i i i) $C_n F_{2n-v+2} H_v$ 〔式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v<n+1$ 、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない〕、

i v) $C_n F_{2n+1} CFHCFHC_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ 10
 m は1～4に等しい〕、

v) $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 、

v i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CFHCF_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

v i i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2CF_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

v i i i) $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_m OCF_2H$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕、ならびに

i x) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個($CH-CH$)よりも長い連続した水素は存在せず、 $-CH_2CH_3$ 基は存在せず、かつ6個($CF-CF-CF-CF-CF-CF$)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC-H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロ 20
カーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、
よりなる群から選択される化合物を、1種もしくはそれ以上の光化学活性種を抽出するための1つもしくはそれ以上の手段を用いた処理に、少なくとも該1種もしくはそれ以上の光化学活性種の所望の濃度が達成されるまで、付すことを含んでなる方法。

【請求項6】

前記1種もしくはそれ以上の光化学活性種が水分を含んでなり、かつ所望の濃度が20 30
ppm以下である請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記1種もしくはそれ以上の光化学活性種が酸素を含んでなり、かつ所望の濃度が90 40
ppm以下である請求項5に記載の方法。

【請求項8】

前記1種もしくはそれ以上の光化学活性種が水分および酸素を含んでなり、かつ所望の濃度がそれぞれ20ppm以下および90ppm以下である請求項5に記載の方法。

【請求項9】

前記1種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $C_n F_{2n+1} CFHCFHC_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、および $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_m OCF_2H$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕よりなる群から選択される請求項5に記載の方法。

【請求項10】 40

前記1種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $CF_3CFHCFHCFCF_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 、および $HCF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m CF_2H$ 〔式中、 $n+m=2\sim 6$ 〕よりなる群から選択される請求項5に記載の方法。

【請求項11】

前記1種もしくはそれ以上の化合物のうちの少なくとも1種が液体である請求項5に記載の方法。

【請求項12】

前記手段が、前記化合物をモレキュラーシーブに接触させることを含んでなる請求項5に記載の方法。

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ
 -N-メチルモルホリン、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2$ 、 CF_3 、 CF_3CH_2 、 CF_2CH_3 50

、および $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{H}$ 〔式中、 $n+m=2\sim 6$ 〕よりなる群から選択される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物のうちの少なくとも 1 種が液体である請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記放射線源および前記ターゲットのうちの前記少なくとも一方が、前記光透過性組成物中に液浸される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

放射線源とターゲットの両方が、前記光透過性組成物中に液浸される請求項 15 に記載の方法。 10

【請求項 21】

基材上に光学画像を形成する方法であって、

140～260nm の範囲の電磁放射線を放射することのできる線源から電磁放射線を放射することと、

該放射線の少なくとも一部分を受容するように配置されたターゲット上で該放射線を受容することと

を含んでなり、

1 種もしくはそれ以上の光透過性組成物が、該放射線源と該ターゲットとの間に配置され、該光透過性組成物のうちの少なくとも 1 種が、1 種もしくはそれ以上の光化学活性種を抽出するための 1 つもしくはそれ以上の手段で処理された組成物を含んでなり、該組成物が、 20

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個 ($\text{CH}-\text{CH}$) よりも長い連続した隣接 $\text{C}-\text{H}$ 結合は存在せず、6 個 ($\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}$) よりも長い連続した隣接 $\text{C}-\text{F}$ 結合は存在せず、かつ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在しない、2～10 個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個よりも長い連続した隣接 $\text{C}-\text{H}$ 結合は存在せず、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス ($\text{CH}-\text{O}-\text{CH}$) は存在しない、 $\text{X}-\text{R}_f^a[\text{OR}_f^b]_n\text{OR}_f^c\text{Y}$ 〔式中、X および Y は、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素 1～3 個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、 30

iii) $\text{C}_n\text{F}_{2n-y+2}\text{H}_v$ 〔式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v<n+1$ 、2 個よりも長い連続した隣接 $\text{C}-\text{H}$ 結合は存在せず、6 個よりも長い連続した隣接 $\text{C}-\text{F}$ 結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない〕、

iv) $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CFHCFHCF}_m\text{F}_{2m+1}$ 〔式中、 n は 1～4 に等しく、かつ m は 1～4 に等しい〕、

v) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、

vi) $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CFHCF}_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

vii) $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

viii) $\text{HCF}_2(\text{OCF}_2)_n(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m\text{OCF}_2\text{H}$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕、ならびに 40

ix) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個 ($\text{CH}-\text{CH}$) よりも長い連続した水素は存在せず、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、かつ 6 個 ($\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}$) よりも長い連続した隣接 $\text{C}-\text{F}$ 結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接した $\text{C}-\text{H}$ 結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される 1 種もしくはそれ以上の化合物を含んでなる方法。

【請求項 22】

光化学活性種が水分を含んでなり、かつ所望の濃度が 20ppm 以下である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

光化学活性種が酸素を含んでなり、かつ所望の濃度が 90 ppm 以下である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

1 種もしくはそれ以上の光化学活性種が水分および酸素を含んでなり、かつ所望の濃度がそれぞれ 20 ppm 以下および 90 ppm 以下である請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $C_n F_{2n+1} C F H C F H C_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は 1 ～ 4 に等しく、かつ m は 1 ～ 4 に等しい〕、および $H C F_2 (O C F_2)_n (O C F_2 C F_2)_m O C F_2 H$ 〔式中、 $n + m = 1 \sim 8$ 〕よりなる群から選択される請求項 21 に記載の方法。

10

【請求項 26】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $C F_3 C F H C F H C F_2 C F_3$ 、 $C F_3 C H_2 C F_2 C H_3$ 、および $H C F_2 O (C F_2 O)_n (C F_2 C F_2 O)_m C F_2 H$ 〔式中、 $n + m = 2 \sim 6$ 〕よりなる群から選択される請求項 21 に記載の方法。

【請求項 27】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物のうちの少なくとも 1 種が液体である請求項 21 に記載の方法。

20

【請求項 28】

前記手段が、前記化合物をモレキュラーシーブに接触させることを含んでなる請求項 21 に記載の方法。

【請求項 29】

前記手段が、不活性ガスでスパージングすることを含んでなる請求項 21 に記載の方法。

【請求項 30】

前記手段が、前記化合物をモレキュラーシーブに接触させることと、前記化合物を不活性ガスでスパージングすることとを含んでなる請求項 21 に記載の方法。

【請求項 31】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物のうちの少なくとも 1 種が液体である請求項 21 に記載の方法。

30

【請求項 32】

前記放射線源および前記ターゲットのうちの前記少なくとも一方が、前記光透過性組成物中に液浸される請求項 21 に記載の方法。

【請求項 33】

放射線源とターゲットの両方が、前記光透過性組成物中に液浸される請求項 21 に記載の方法。

【請求項 34】

基材上に光学画像を形成する方法であって、

40

140 ～ 260 nm の範囲の電磁放射線を放射することのできる線源から電磁放射線を放射することと、

該放射線の少なくとも一部分を受容するように配置されたターゲット上で該放射線を受容することと
を含んでなり、

該ターゲットまたは該線源のうちの少なくとも一方が、該放射線源と該ターゲットとの間に配置された 1 マイクロメートルあたり < 5 の吸光度により特徴づけられる 1 種もしくはそれ以上の光透過性フッ素化有機液体中に液浸され、該光透過性フッ素化有機化合物のうちの少なくとも 1 種が、1 種もしくはそれ以上の光化学活性種を抽出するための 1 つもしくはそれ以上の手段を用いた処理に付されたものである方法。

50

【請求項 35】

前記 1 種もしくはそれ以上の光化学活性種が水分を含んでなり、かつ所望の濃度が 20 p p m 以下である請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

前記 1 種もしくはそれ以上の光化学活性種が酸素を含んでなり、かつ所望の濃度が 90 p p m 以下である請求項 34 に記載の方法。

【請求項 37】

前記 1 種もしくはそれ以上の光化学活性種が水分および酸素を含んでなり、かつ所望の濃度がそれぞれ 20 p p m 以下および 90 p p m 以下である請求項 34 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトリソグラフィー技術による造形品の製造に使用するのに好適な材料の開発に関し、より詳細には、真空紫外として知られる電磁スペクトルの領域におけるフォトリソグラフィーによる回路の製造に関する。最も詳細には、本発明は、260 nm 以下の波長における、とりわけ 157 nm および 193 nm におけるフォトリソグラフィーに関する。とくに、本発明は、高い透明性および優れた光化学的安定性のおかげで真空紫外フォトリソグラフィーに使用するのにとりわけ好適である新しい有機組成物およびその調製方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

小型化しつづける回路素子の製造にフォトリソグラフィーの方法を適合化させる方向にエレクトロニクス産業が推移するにつれて、所要のより高解像度の画像が得られるように光の波長を絶えず短波化させる手段がとられる。

【0003】

いわゆる「真空紫外」(VUV)の波長を利用するフォトリソグラフィープロセスは、現在開発途上にあり、157 ナノメートル (nm) および 193 nm フォトリソグラフィーにかなりの注目が集まっている。真空紫外線は、いくつかの通常は安定な材料中の化学結合を破壊して高反応性遊離基を生成させるのに十分な高エネルギーをもつ。当業者であればわかるであろうが、少数の遊離基を発生させると、遊離基連鎖反応によりホスト材料の化学的安定性に破滅的な影響を及ぼすことができる。材料の光化学分解における遊離基の役割は、周知である。ヒドロキシラジカル、酸素ラジカル、および有機ラジカルをはじめとする多くのタイプの遊離基が存在する。これらの遊離基は、前駆体分子が十分なエネルギーを吸収して非イオンのに解離し中性電荷であるが不対電子を保有する種を生成する場合に発生する。

30

【0004】

非特許文献 1 には、157 nm で水を光分解することにより水素ラジカルとヒドロキシドラジカルが生成されることが開示されている。

【0005】

非特許文献 2 には、170 nm 未満の波長で酸素が光解離を起こして活性酸素原子になることが説明されている。このほかに、真空紫外においてポリエチレン、ポリスチレン、およびポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate) で生じる結合切断反応が開示されている。非特許文献 3 には、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマーに 147 nm 光を照射したときのラジカル生成と光酸化が説明されている。

40

【0006】

非特許文献 4 には、185、193、248、および 254 nm の光を、テフロン (Teflon (登録商標)) PTFE、テフロン (Teflon (登録商標)) FEP、テフロン (Teflon (登録商標)) PFA、テフゼル (Tefzel (登録商標))、およびポリビニリデンフルオリドのようなポリマーに照射することが開示されている。窒

50

素パーキングされた水にポリマー表面を接触させた状態にしたとき、かなりの表面反応が検出された。表面反応性は、185、193、および248 nmではとりわけ顕著であったが、254 nmではあったとしてもかなり少なかった。テフロン（Teflon（登録商標））PTFEおよびテフロン（Teflon（登録商標））PFAのような過フッ素化ポリマーは、テフゼル（Tefzel（登録商標））およびポリビニリデンフルオリドのような部分フッ素化ポリマーよりも容易に反応した。水の不在下では、有意な光化学過程は観測されなかった。また、酸素を水に飽和させることにより、表面化学過程は完全に抑制された。水は、約190～200 nmで吸収を開始し、191～207 nmよりも短い波長の光子は、液体の水の閾値イオン化エネルギーを超える十分なエネルギーを有するとさらに教示されている。

10

【0007】

多くの手段により生成される酸素ラジカルは、膨大な範囲の材料とかなりの反応性を持ち、個々の状況に依存して水の存在下および不在下の両方で分解を引き起こすことが当技術分野で非常によく知られている。酸化の防止は、それ自体、大きくかつ複雑な技術であり、長い歴史をもつ。

【0008】

VUVに使用するのに好適な有機高分子組成物を同定することに、当技術分野でかなりの重点が置かれてきた。たとえば、157 nmで高い透明性を有するフッ素化高分子組成物が開示されている特許文献1および特許文献2を参照されたい。スピンコーティング時のポリマー用溶媒として、高分子フィルム用可塑剤として、または接着剤配合物中で、利用される低分子量有機組成物には、あまり重点が置かれてこなかった。このほか、たとえば、光学ステッパーの投影レンズと、フォトリソグラフィ画像を受容および検知するフォトレジスト被覆基材（典型的にはシリコンウェーハ）と、の間に流体媒体を使用する非特許文献5に開示されているように、液浸フォトリソグラフィにおいて液浸媒体として有機流体またはゲルを利用することも可能である。しかし、ポリマーであろうとまたは低分子有機組成物であろうと、材料が線源とターゲットとの間の光路中に存在する場合、材料は透明かつ耐久性である必要がある。

20

【0009】

材料をVUVフォトリソグラフィに役立てるには、とりわけ157 nmおよび193 nmにおいて高い透明性を呈することが必要であるが、それで十分というわけではなく、さらに、高い光化学的安定性（当技術分野で放射線耐久性として知られる）を呈しなければならない。放射線耐久性とは、特定の周波数の電磁線への暴露に付されたときに透明性を保持する材料の性質である。フォトリソグラフィの多くの態様において、商業上の要件として、透明材料は、有意な累積放射線量に付される間、高い透明度を保持することが必要とされる。

30

【0010】

一般式 $C_n F_{2n+2-x} H_x$ を有するヒドロフルオロカーボンは、当技術分野で周知であり、公知の方法により容易に調製される。そのような方法の1つは、非特許文献6に記載されているように、触媒としてニッケルまたはパラジウムを用いてフルオロオレフィンまたはヒドロフルオロカーボンオレフィンの二重結合に水素を付加する方法である。他の選択肢として、該ヒドロフルオロカーボンは、前掲の非特許文献7、または代わりに非特許文献8に記載されているように、LiAlH₄またはZnのような無機還元剤でフルオロカーボン中またはヒドロフルオロカーボン中のBr、Cl、およびI原子をHに還元することにより調製することも可能である。さらに他の方法では、該ヒドロフルオロカーボンは、前掲の非特許文献9に記載されているように、トリブチルスズヒドريدのような有機還元剤を用いて調製することも可能である。

40

【0011】

$F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF_2CF_3$ は、非特許文献10に記載されているように、当技術分野で公知である。 $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCFHCF_3$ （式中、 $n=1\sim5$ ）は、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF_2CF_3$ の合成の中間体に由来し

50

、この場合、 —COOH 末端基は、フッ素ガスで —F に変換されるのではなく、水素に熱分解される。 $\text{X—R}_f^a [\text{OR}_f^b] \text{nOR}_f^c \text{Y}$ (式中、 X および Y は、水素またはフッ素であることが可能であり、 R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である)は、同様に前掲の非特許文献10に記載されているように、 $\text{F} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}] \text{nCF}_2 \text{CF}_3$ の公知の変形例である。 $\text{HCF}_2 (\text{OCF}_2)_n (\text{OCF}_2 \text{CF}_2)_m \text{OCF}_2 \text{H}$ (式中、 $n+m=1\sim 8$)は、該 $\text{X—R}_f^a [\text{OR}_f^b] \text{nOR}_f^c \text{Y}$ の合成の変形例であり、この場合、末端基は、フッ素化されるのではなく、前掲の非特許文献11に記載されているように末端基が H に変換されずにたまたま CH_2OH に還元されて、他の化学組成に変換される。一般式で示唆される変形例のすべてが公知であるとは限らないし、または容易に生成しうるとも限らない：
たとえば、1つが $\text{H} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}] \text{nCF}_2 \text{H}$ を有するクラスii。

10

【0012】

$\text{CF}_3 \text{CH}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_3$ は、 CCl_4 と $\text{CH}_2=\text{CClCH}_3$ を反応させて $\text{CCl}_3 \text{CH}_2 \text{CCl}_2 \text{CH}_3$ を得てからフッ化水素酸中で処理して塩素を置換することにより合成されることが知られている。非特許文献12を参照されたい。

【0013】

【特許文献1】国際公開第0185811号パンフレット

【特許文献2】国際公開第137044号パンフレット

【非特許文献1】ティッツェ (Titze) 著、157nmでの H_2O の光解離 (Photodissociation von H_2O bei 157 nm)、マックス・プランク研究所 (Max Planck Inst.)、独国ゲッティンゲン (Göttingen, Germany)、1984年

20

【非特許文献2】アー・ツェー・フォツァ (A. C. Fozza)、ヨット・エー・クレンベルグ・サピエハ (J. E. Klemberg-Sapieha)、およびエム・エル・ウェルトハイマー (M. R. Wertheimer) 著、プラズマおよびポリマー (Plasmas and Polymers)、第4巻、第2/3号、1999年、p. 183-206

【非特許文献3】バイ・エヌ・バシレッツ (V. N. Vasilets)、アイ・ヒラタ (I. Hirata)、エイチ・イワタ (H. Iwata)、ワイ・イカダ (Y. Ikada)、ポリマー科学誌：第A部：ポリマー化学 (Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry)、第36巻、p. 2215-2222 (1998年)

30

【非特許文献4】エヌ・イチノセ (N. Ichinose) およびエス・カワニシ (S. Kawanishi)、巨大分子 (Macromolecules)、1996年、第29巻、p. 4155-4157

【非特許文献5】スウィットケス (Switkes) およびロスチャイルド (Rothschild) 著、真空化学技術誌B (J. Vac. Sci. Technol. B)、第19巻 (第6号)、p. 2353-6、2001年11月/12月

【非特許文献6】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 174および175

40

【非特許文献7】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 182

【非特許文献8】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 189

50

【非特許文献9】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 197

【非特許文献10】現代のフルオロポリマー (Modern Fluoropolymers)、ジェイ・シャイエス (J. Scheirs) 編、第24章、「ペルフルオロポリエーテル (合成、キャラクタリゼーション、および用途) (Perfluoropolyethers (Synthesis, Characterization, and Applications))」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク (New York)、1997年

10

【非特許文献11】現代のフルオロポリマー (Modern Fluoropolymers)、ジェイ・シャイエス (J. Scheirs) 編、第24章、「ペルフルオロポリエーテル (合成、キャラクタリゼーション、および用途) (Perfluoropolyethers (Synthesis, Characterization, and Applications))」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク (New York)、1997年、p. 441

【非特許文献12】アール・ベルトッキオ (R. Bertocchio)、エイ・ランツ (A. Lantz)、エル・ウェドリンガー (L. Wedlinger)、化学抄録 (Chem. Abstracts)、127:161495

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、140～260nmの波長において<1の吸光度/マイクロメートルにより特徴づけられる有機組成物であって、20ppm未満の水と、90ppm未満の酸素と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個 (CH-CH) よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個 (CF-CF-CF-CF-CF-CF) よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ-CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、-CH₂CH₃基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス (CH-O-CH) は存在しない、 $X-R_f^a [OR_f^b]_n OR_f^c Y$ [式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である]、

iii) $C_n F_{2n-v+2} H_v$ [式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v<n+1$ 、フッ素の数は水素の数に等しいかまたはそれよりも多く、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在しない]、

iv) $C_n F_{2n+1} CFHCFH C_m F_{2m+1}$ [式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい]、

v) $CF_3 CH_2 CF_2 CH_3$ 、

40

vi) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CFHCF_3$ [式中、 $n=1\sim 5$]、

vii) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CF_2 CF_3$ [式中、 $n=1\sim 5$]、

viii) $HCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 H$ [式中、 $n+m=1\sim 8$]、ならびに

ix) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個 (CH-CH) よりも長い連続した水素は存在せず、-CH₂CH₃基は存在せず、かつ6個 (CF-CF-CF-CF-CF-CF) よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC-H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、

よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる組成物を提供す

50

る。

【0015】

本発明はさらに、140～260nmの波長において＜1の吸光度／マイクロメートルにより特徴づけられる有機組成物を調製する方法であって、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ—CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、—CH₂CH₃基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス(CH—O—CH)は存在しない、 $X-R_f^a [OR_f^b] n OR_f^c Y$ 〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

iii) $C_n F_{2n-v+2} H_v$ 〔式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v<n+1$ 、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在しない〕、

iv) $C_n F_{2n+1} CFHC FHC_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、

v) $CF_3 CH_2 CF_2 CH_3$ 、

vi) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CFHC F_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

vii) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CF_2 CF_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

viii) $HCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 H$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕、ならびに

x) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した水素は存在せず、—CH₂CH₃基は存在せず、かつ6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC—H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される化合物を、1種もしくはそれ以上の光化学活性種を抽出するための1つもしくはそれ以上の手段を用いた処理に、少なくとも該1種もしくはそれ以上の光化学活性種の所望の濃度が達成されるまで、付すことを含んでなる方法を提供する。

【0016】

本発明はさらに、基材上に光学画像を形成する方法であって、

a) 140～260nmの範囲の電磁放射線を放射することのできる線源から電磁放射線を放射することと、

b) 該放射線の少なくとも一部分を受容するように配置されたターゲット上で該放射線を受容することとを含んでなり、

1種もしくはそれ以上の光透過性組成物が、該放射線源と該ターゲットとの間に配置され、該光透過性組成物のうちの少なくとも1種が、20ppm未満の水と、90ppm未満の酸素と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ—CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス(CH—O—CH)は存在しない、 $X-R_f^a [OR_f^b] n OR_f^c Y$ 〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

i i i) $C_n F_{2n-v+2} H_v$ [式中、 $n = 2 \sim 10$ 、 $v < n + 1$ 、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない]、

i v) $C_n F_{2n+1} CFHCFHC_m F_{2m+1}$ [式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい]、

v) $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 、

v i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CFHCF_3$ [式中、 $n = 1 \sim 5$]、

v i i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2CF_3$ [式中、 $n = 1 \sim 5$]、

v i i i) $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_mOCF_2H$ [式中、 $n + m = 1 \sim 8$]、ならびに

i x) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個($CH-CH$)よりも長い連続した水素は存在せず、 $-CH_2CH_3$ 基は存在せず、かつ6個($CF-CF-CF-CF-CF-CF$)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC-H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる組成物を含んでなる方法を包含する。

【0017】

本発明はさらに、基材上に光学画像を形成する方法であって、

140～260nmの範囲の電磁放射線を放射することのできる線源から電磁放射線を放射することと、

該放射線の少なくとも一部分を受容するように配置されたターゲット上で該放射線を受容することと

を含んでなり、

1種もしくはそれ以上の光透過性組成物が、該放射線源と該ターゲットとの間に配置され、該光透過性組成物のうちの少なくとも1種が、1種もしくはそれ以上の光化学活性種を抽出するための1つもしくはそれ以上の手段で処理された組成物を含んでなり、該組成物が、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個($CH-CH$)よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個($CF-CF-CF-CF-CF-CF$)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ $-CH_2CH_3$ 基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

i i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、 $-CH_2CH_3$ 基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス($CH-O-CH$)は存在しない、 $X-R_f^a[OR_f^b]_nOR_f^cY$ [式中、 X および Y は、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である]、

i i i) $C_n F_{2n-y+2} H_v$ [式中、 $n = 2 \sim 10$ 、 $v < n + 1$ 、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない]、

i v) $C_n F_{2n+1} CFHCFHC_m F_{2m+1}$ [式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい]、

v) $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 、

v i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CFHCF_3$ [式中、 $n = 1 \sim 5$]、

v i i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2CF_3$ [式中、 $n = 1 \sim 5$]、

v i i i) $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_mOCF_2H$ [式中、 $n + m = 1 \sim 8$]、ならびに

i x) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個($CH-CH$)よりも長い連続した水素は存在せず、 $-CH_2CH_3$ 基は存在せず、かつ6個($CF-CF-CF-CF-CF-CF$)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれに

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

を含んでなり、

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 9 】

【 0 0 2 0 】

【 0 0 2 1 】

v) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、

v i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCFHCF_3$ 〔式中、 $n=1\sim5$ 〕、
 v i i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF_2CF_3$ 〔式中、 $n=1\sim5$ 〕、
 v i i i) $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_mOCF_2H$ 〔式中、 $n+m=1\sim8$ 〕、ならびに

i x) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個($CH-CH$)よりも長い連続した水素は存在せず6個($CF-CF-CF-CF-CF-CF$)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC-H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、
 よりなる群から選択される化合物を含んでなる。

【0022】

上記の化合物は、140～260nmの領域において所望に応じた低い吸光度により特徴づけられる。表1は、以上に挙げた組成物に包含される市販の化合物の選択例で157nmにおいて測定した吸光度を示す。

【0023】

【表1】

表1. 吸光度/マイクロメートル(A/ μm)

実施例	商品名	販売業者	化学式	A/ μm @157 nm
1	フロリナート™FC-40*	ミネソタ州セントポールのスリーエム	$-N(CF_2CF_2CF_2CF_3)_3$	0.21
2	パートレル™XF	デラウェア州ウィルミントン のデュポン・フルオロ プロダクツ	$CF_3CFHCFHCF_2CF_3$	0.0026
5	H-ガルデン® ZT 85	ニュージャージー州ソロフ エアのアウジモント・ユウ エスエイ・インコーポレー テッド	$HCF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2H$	0.0037
12	ソルカン™ 365 mfc	ミズーリ州セントルイスの ソルベイル・フルオリド	$CF_3CH_2CF_2CH_3$	0.0025

* フロリナート™FC-40は、 $N(CF_2CF_2CF_2CF_3)_3$ を主成分とする過フッ素化アミンの混合物である

【0024】

表1に列挙された流体サンプルの透過率測定は、図3に示されるハリック・サイエンティフィック・コーポレーション(Harrick Scientific Corp.)(Harrick Scientific Corporation 88 Broadway Ossining, NY)製の取外し可能な液体セルモデルDL C-M13を用いて行った。透過率測定を行うことができるVUV-VaseモデルVU-302分光エリプソメーター(ネブラスカ州リンカーンのジェイ・エイ・ウールマン社(J. A. Woolman Co., Inc. Lincoln, NE))にDL C-M13を取り付けた。
 ウィンドウ間にテフロン(Teflon(登録商標))リングを挿入することにより平行CaF₂ウィンドウ間に形成されたセル中に試験対象の液体試料を保持した。厚さ6および25マイクロメートルのテフロン(Teflon(登録商標))リングを用いて、同一サンプルの2つのアリコートを通して2つの光路長を提供した。セルに充填する間、直径8mmのウィンドウアパーチャー中にバブルが生じないように注意した。

【0025】

式1で定義されるように、試料厚さ1マイクロメートルあたりの吸光度A(μm^{-1})は、本明細書の目的上、試験波長におけるCaF₂ウィンドウの透過率をその波長における試験サンプル(ウィンドウ+実験試料)の透過率で割った比の10を底とする対数を試験試料の厚さ(t)(本明細書に報告された実験の場合、以上で論じたように6または2

10

20

30

40

50

5 マイクロメートルのいずれかである) で割った値として定義される。

【0026】

【数1】

$$\text{式 1. } A(\mu\text{m}^{-1}) = A/\mu\text{m} = \frac{\text{Log}_{10} [T_{\text{基板}}/T_{\text{サンプル}}]}{t}$$

10

【0027】

本明細書中で利用した液体サンプルの場合、多重反射の影響を取り除くために、6 および 25 μm セルの両方を用いて吸光度を決定した。両方のセル厚さ (t_1 および t_2) で分光透過率を測定し、サンプルの光路長の増加に伴う透過率 (T_1 および T_2) の減少分から、式2を用いて吸光度/マイクロメートルを得る。

【0028】

【数2】

$$\text{式 2. } A/\mu\text{m} = \frac{\log_{10}(T_1) - \log_{10}(T_2)}{t_2 - t_1}$$

20

【0029】

さらなる研究において、実際の商業的实施時に遭遇すると予想されるのと同じような強度および持続時間で157 nmレーザー放射線を照射したとき、本発明を実施するのに好適な有機化合物は、入手したままもしくは合成したままの状態では、実用的な商業用途でその有効寿命を制限する可能性のある速度で光化学的暗色化 (PCD) およびバブル生成を起こすことが判明した。したがって、157 nmまたは193 nmフォトリソグラフィーでの使用を目的とした有機化合物の有効寿命を増大させるためのおよびバブルの生成を抑制するための手段を見いだすことが強く奨励される。

30

【0030】

当業者であればわかるであろうが、PCDおよびバブル生成が起こると、フォトリソグラフィーで利用される透明材料の使用価値はかなり損なわれる。VUV波長における光化学的不安定性は、VUVフォトリソグラフィーに使用するための候補材料に固有のものであり、望ましくないレベルのPCDおよび/またはバブルを生じる可能性がある。これは、157 nm照射に伴う非常に高いフォトンエネルギーでとくに問題となる。しかしながら、当業者であればわかるであろうが、汚染物質 (このうちのいくつかは、対象となる波長でかなり吸収性をもつ可能性がある) のレベルがたとえ低くても、光化学活性を呈してPCDおよびバブルの原因となる可能性がある。したがって、可能性のある光化学活性源の抽出により、PCD、バブル生成、またはその両方が改良されうるかを調べることに、かなり関心をもたれる。

40

【0031】

本明細書で関心の対象となる短波長においてとりわけ疑われる2つの光化学活性種は、酸素および水分である。なぜなら、それらは自然界に遍在するからである。

【0032】

さらに研究を進めることにより、本発明に係る好ましい有機化合物は、入手したままもしくは合成したままでは、一般に20 ppm超、通常50 ppm超、多くの場合200 ppm超の水分含有率、および一般に90 ppm領域の酸素含有率を呈することが判明している。液体から水分を抽出するための手段を、本発明を実施するのに好適な有機化合物に

50

【 0 0 3 3 】

【 0 0 3 4 】

10

20

30

【 0 0 3 5 】

40

化合物は、好ましくは液体である。

【0036】

本発明の他の実施形態では、本発明の組成物の調製方法を提供する。本発明を実施するのに好適な液体有機化合物は、当技術分野で周知であり、発表された方法を参照しながら以上に記載した方法に従って調製することが可能である。本発明の方法では、「入手したまま」または「合成したまま」の状態の本発明の液体有機化合物（すなわち有機液体）を、光化学活性種を抽出するための1つもしくはそれ以上の手段に付す。特定のタイプの汚染物質の抽出を行うための当技術分野で公知の方法は、本発明を実施するのに好適であるが、1つの問題が他の問題に置き換わるようなさらなる汚染を回避すべく非常にクリーンな条件下でこれらの方法を実施するように注意しなければならない。

10

【0037】

本発明の方法の一実施形態では、光化学活性種は水分である。当技術分野で公知である水分の抽出手段はいずれも、本発明を実施するうえで許容できる。好適な手段としては、真空下もしくは乾燥パージガス下またはその両方でオープン加熱すること、乾燥剤床を有する再循環空気オープン中で加熱すること、乾燥パージガスの存在下で還流させること、パージガス（好ましくは、窒素またはアルゴンのような不活性ガス）でスパーキングすること、室温またはそれ以下の温度で該液体を乾燥雰囲気暴露すること、モレキュラーシーブのような乾燥剤に該液体を接触させると、該液体を蒸発させてモレキュラーシーブのような乾燥剤上を通過させ、続いて、凝縮させること、または該液体をイソシアネートのような化学乾燥剤に接触させ、そして分別蒸留すること、が挙げられるが、これらに限定されるものではない。該フッ素化有機化合物を乾燥剤に接触させる場合、通常、抽出ステップの終了時に分離ステップを追加することが必要であろう。当業者であればわかるであろうが、すべての乾燥方法が、本発明の実施に好適なあらゆる化合物に好適であるとは限らない。たとえば、有機液体が易燃性である場合、加熱法は、いくつかの他の手段よりも望ましくない可能性がある。本発明者らは、所望の乾燥状態を達成するのに利用しうる乾燥方法になんら制限を課そうとするものではないが、ただし、利用する方法は、除去されるようも多く望ましくない汚染物質を導入することがなく、精製される化合物の有意な分解を引き起こすことがなく、しかも安全に実施されるものでなければならない。したがって、有機液体から水分を抽出するための当業者に公知の方法はいずれも、好適である。

20

【0038】

該好ましい有機液体をモレキュラーシーブに接触させ、続いて、それにより乾燥された有機液体を該モレキュラーシーブから分離するために濾過を行うことが、本発明を実施するのに好適である。タイプ3A、4A、および5Aモレキュラーシーブが好ましい。なぜなら、それらのキャピティーは、有機蒸気および流体から水を選択吸収するのに有利なサイズを有しているからである。

30

【0039】

さらなる実施形態では、光化学活性種は酸素である。当業者には当然のことながら、酸素汚染は、VUV放射線の高エネルギーでさらなる光化学的不安定性源になる。酸素は、もちろん、有機物から金属まで多くの材料中において多くの分解機構に深く関連している。不活性ガス（好ましくは、窒素またはアルゴン）でスパーキングする技術は、本発明の組成物から酸素を除去するのに有効な手段であることが判明している。酸素の除去に好適な他の方法としては、真空下または無酸素パージガス下でオープン加熱すること、酸素スカベンジャーに接触させること、凝固、高真空吸引、および解凍のサイクルを繰り返すこと、または減圧蒸留することが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらはすべて、本発明で使用するのに好適なフッ素化有機化合物から酸素を抽出するための有効な手段である。本発明者らは、所望の酸素濃度を達成するのに利用しうる酸素抽出方法になんら制限を課そうとするものではないが、ただし、利用する方法は、除去されるようも多く望ましくない汚染物質を導入することがなく、精製される化合物の有意な分解を引き起こすことがなく、しかも安全に実施されるものでなければならない。したがって、有機液体から酸素を抽出するための当業者に公知の方法はいずれも、好適である。

40

50

【0040】

本発明の方法の最も好ましい実施形態では、窒素またはアルゴンのような不活性ガスでスパージングすることと、本発明の有機化合物をモレキュラーシーブに接触させることとを組み合わせることにより、フッ素化有機化合物を光化学活性種（とりわけ、酸素および水分）の抽出に付す。

【0041】

スパージングは、本発明の方法を実施するのに、とりわけ酸素を除去するのに、好ましい方法である。本発明を実施するのに有効であることが判明しているスパージングの一方方法は、次のとおりである。乾燥した低酸素含有率窒素（たとえば、マセソン（M a t h e s s o n）からボンベガスとして販売されているかまたは液体窒素のボイルオフにより得られる99.998%またはそれよりも良好な窒素）をグローブボックスに供給する。約10mlの液体アリコート（Alicat）を20mlガラスシンチレーションバイアル中に入れる。窒素スパージングされたドライボックスにサンプルを移す。バイアルを作業表面上にフラットに固定し、プラスチックキャップをバイアルから取り外し、使い捨てガラスピペットを溶媒中に降下させ、次に、グローブボックスのときと同一の乾燥した低酸素供給源からピペットを介して窒素を供給する。バイアルから溶媒が飛び散らない範囲で溶媒の激しいバブリングを保持するように、流量を調整する。蒸発による大きな溶媒損失が起こらない状態で酸素含有率およびおそらく水含有率を有意に減少させるのに十分に長い30～60秒間にわたり激しいスパージングを継続させる。

【0042】

本発明の目的では、「乾燥雰囲気」または「乾燥パージガス」中に見られるような「乾燥」という用語は、雰囲気またはパージガスが、本発明の好ましい有機液体から水分を抽出するうえで効果的に機能しうる程度に十分に低い水分含有率であることを意味するにすぎない。好ましくは、乾燥パージガスまたは乾燥雰囲気などは、本発明に従って水分抽出に使用する前にあらかじめ実際の乾燥ステップに付されたものであろう。

【0043】

好ましい実施形態において、本明細書中では酸素および水分の両方をフッ素化有機化合物から抽出するが、両方でなくどちらか一方を抽出することもまた有利であることは、当業者であればわかるであろう。本発明を実施する際、任意の他の光化学活性種が抽出されるか否かにかかわらず、任意の1種の光化学活性種を抽出することは有益であろう。したがって、本発明者らは、水分含有率が20ppm以下であるかまたは酸素含有率が90ppm以下であるが、水分および酸素の両方が所望の濃度範囲内にあることはない実施形態を利用可能であると考えている。これらの実施形態は、それほど好ましいものではない。

【0044】

本発明はさらに、基材上に光学画像を形成する方法であって、

140～260nmの範囲の電磁放射線を放射することのできる線源から電磁放射線を放射することと、

該放射線の少なくとも一部分を受容するように配置されたターゲット上で該放射線を受容することと

を含んでなり、

1種もしくはそれ以上の光透過性組成物が、該放射線源と該ターゲットとの間に配置され、該光透過性組成物のうちの少なくとも1種が、20ppm未満の水と、90ppm未満の酸素と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ—CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在せず、しかもエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス(CH—O—CH)は存在しない、X—R_f^a [OR_f^b]ⁿ OR_f^c Y〔式中、

10

20

30

40

50

XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

i i i) $C_n F_{2n-y+2} H_v$ 〔式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v<n+1$ 、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない〕、

i v) $C_n F_{2n+1} CFHCFHC_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、

v) $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 、

v i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CFHCF_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

v i i) $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2CF_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

v i i i) $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_mOCF_2H$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕、ならびに

よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる組成物を含んでなる方法を包含する。

【0045】

好ましくは、該光源と該ターゲットとの間に配置される該組成物は、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $C_n F_{2n+1} CFHCFHC_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、および $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_mOCF_2H$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物を含んでなり、20ppm未満の水分含有率および90ppm未満の酸素含有率を有する。より好ましくは、該光源と該ターゲットとの間に配置される該組成物は、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $CF_3CFHCFHCFCF_2CF_3$ 、 $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 、もしくは $HCF_2O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_mCF_2H$ 〔式中、 $n+m=2\sim 6$ 〕、またはそれらの混合物を含んでなり、20ppm未満の水分含有率を有する。本発明の有機化合物は、好ましくは液体である。

【0046】

構造 $X-R_f^a[OR_f^b]_nOR_f^cY$ を有する線状ペルフルオロポリエーテルは、分子量が増加するにつれてUV線に対して高い耐久性を示し、上側実用限界は、不都合なほど高い粘度であろうと予想される。これには、 $n=\sim 100$ までの $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCFHCF_3$ 、 $n=\sim 100$ までの $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCF_2CF_3$ 、 $n+m=\sim 100$ までの $HCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_mOCF_2H$ 、および $n+m=\sim 100$ までの $FCF_2(OCF_2)_n(OCF_2CF_2)_mOCF_2F$ が包含されよう。

【0047】

本発明のフォトリソグラフィ法の一実施形態では、フォトマスク（典型的には、電子ビームイメージングによりガラス上にパターン化されたクロム金属回路を含んでなる）を通過した F_2 エキシマーレーザーからの157nm放射線は、フォトレジスト上で回路パターンの画像を形成する。フォトレジスト組成物用の種々の材料については、マイクロリソグラフィ入門(Introduction to Microlithography)、第2版、エル・エフ・トンプソン(L. F. Thompson)、シー・ジー・ウィルソン(C. G. Willson)、およびエム・ジェイ・ボウデン(M. J. Bowden)、米国化学会(American Chemical Society)、ワシントン(Washington, DC)、1994年に記載されている。

【0048】

本発明の組成物は、それを光源とターゲットとの間に配置するようにする任意の数の方法で利用することが可能である。特定の有機流体は、スピンコーティング操作時にポリマー用の溶媒として利用される。溶媒は、高分子フィルムを可塑化する働きをいう。溶媒は、接着剤配合物中で利用することも可能である。あるいは、以上に開示したように、本明細書中に記載されている本発明の好ましい実施形態では、有機流体またはゲルは、液浸

10

20

30

40

50

フォトリソグラフィーで液浸媒質として利用することが可能である。しかし、ポリマーであろうとまたは低分子量有機組成物であろうと、組成物が線源とターゲットとの間の光路中に存在する場合、組成物は透明かつ耐久性である必要がある。

【0049】

本発明の好ましい一実施形態では、本発明の組成物は、157nmフォトリソグラフィーで利用されるペリクル中に存在する。本発明の第2の好ましい実施形態では、本発明の組成物は、193nmフォトリソグラフィーで利用されるペリクル中に存在する。ペリクルは、得られる画像の欠陥レベルを低下させるべくフォトマスク物体平面が微粒子で汚染されないようにフォトマスクまたは他のテンプレートパターンを覆うように配置される自立性ポリマー膜であり、典型的には、0.8マイクロメートルの厚さである。ペリクル膜は、画像形成用のリソグラフィー波長で高い透明性を有するものでなければならず、かつリソグラフィー照射への繰返し暴露下で適正な寿命を呈するものでなければならない。「適正な」という用語は、もちろん、特定用途の経済性により決定された相対的用語である。

【0050】

フルオロカーボンポリマーは、VUV波長で使用されるペリクルの形成に使用するのに好適である。ペリクルを作製しうる一方法は、当技術分野で周知の方法に従って溶液からスピニングする方法である。スピニングされたままのペリクル膜は、10重量%までの残留溶媒を含んでいる可能性があり、これは容易に除去されず、フィルムにいくらかの可塑化を提供するために望ましい場合さえある。当業者であればわかるであろうが、リソグラフィー波長で透明性が欠如している比較的低濃度の溶媒は、ペリクルの透明性に破滅的な影響を及ぼす可能性がある。同様に、残留溶媒が光化学的不安定性を呈する場合、ペリクル膜の耐久性は減少するであろう。本発明の組成物は、157nmまたは193nmフォトリソグラフィーで利用されるペリクルを作製するための溶媒としてとくに有用な高い透明性と高い放射線耐久性を兼ね備えている。

【0051】

スピニングによりフォトレジスト層を作製するときの溶媒として本発明の組成物を利用する場合にも、類似の考慮点および利点が考えられよう。この理由は、レジスト膜をスピニングする場合、残留溶媒が常に残存することにある。この残留溶媒が光を強く吸収する場合、レジスト膜の上部および底部における光吸収は、不十分なパターンを生じるのに十分な程度に不均等になる。さらに、残留溶媒が光化学的に不安定である場合、フォトレジスト層はVUV放射線に暴露されたときに欠陥を呈する可能性がある。本発明の流体は、残留物として残存したときにフォトレジスト層中で顕著に吸収を増大させることがないので、きわめて魅力的なスピニング溶媒である。

【0052】

さらに好ましい実施形態では、スウィットケス (Switkes) らの前掲引用文献中に記載されているように、本発明の組成物は、液浸フォトリソグラフィーに利用される。液浸フォトリソグラフィーでは、少なくとも線源またはターゲットのいずれかが、本発明の光透過性組成物中に液浸される。好ましくは、線源とターゲットの両方が浸漬される。スウィットケス (Switkes) が論じている液浸媒質に課せられる要件の中には、数十マイクロメートルの作業距離を可能にするのに十分な程度に透明であること、および157nmまたは193nm照射下で高い放射線耐久性を有すること、が含まれる。本発明の組成物は高い透明性と高い放射線耐久性を兼ね備えているので、157nmまたは193nmの波長における液浸リソグラフィー用途にとりわけ好適である。

【0053】

このほかのさらなる実施形態では、本発明の組成物は、レンズ、導光路に使用されるシート、層、コーティング、およびフィルム、157nmまたは193nmフォトリソグラフィーに使用するのに好適である反射防止コーティングおよび層、ウィンドウ、保護コーティング、ならびにグルーの製造に有用である。

【0054】

本発明の組成物は、157nmまたは193nmにおける吸光度が低いおかげで反射防止コーティングおよび光学用接着剤の形成にとりわけ有用である。本発明の組成物を用いれば、比較的高い屈折率を有する透明基材の表面から反射される光を減少させることができる。反射光のこの減少は、同時に、透明基材材料を透過する光の増加につながる。

【0055】

本発明の組成物は、真空UV領域で使用するためのレンズおよびビームスプリッターのような透過光学素子の製造に有用である。

【0056】

これらの組成物はまた、色収差を減少させるようにデザインされる複合レンズの要素として使用することも可能である。現時点では、 CaF_2 およびおそらくヒドロキシル非含有シリカだけが、157nmまたは193nmにおいて透過集束素子に使用するのに十分な透明性を有すると考えられる。さまざまな屈折率および分散を有する第2の材料を用いて色消しレンズを作製することができることもまた一般に知られている（たとえば、アール・キングスレイク（R. Kingslake）、アカデミック・プレス・インコーポレーテッド（Academic Press, Inc.）、1978年、レンズ設計の基礎（Lens Design Fundamentals）、p. 77を参照されたい）。 CaF_2 と組み合わせて本発明の組成物を用いることにより、この材料と本願に記載されている他の類似の材料とから色消しレンズを構築できると予想される。

【0057】

本明細書に記載の抽出法（とりわけ、水分および酸素の抽出法）は、液浸リソグラフィーに使用するためのフッ素化有機液体を調製するのにとりわけ有用である。本明細書に教示されている抽出法は、本明細書に開示されている特定の組成物に限定されるものではなく、VUVにおける液浸リソグラフィー用の液浸媒質として使用可能であると考えられる任意のフッ素化有機液体に適用した場合に優れた結果が得られる可能性がある。したがって、本明細書にとくに開示されているものよりも好ましくないフッ素化有機組成物（たとえば、5までの吸光度／マイクロメートルを呈するもの）でさえも、以上に記載の方法に従って抽出した場合、PCDおよびバブル生成に改良が見られるであろう。本方法を適用することにより、利用可能であると考えられる任意のそのような液体の水分含有率を20ppm以下まで、かつ酸素含有率を90ppm以下まで減少させることができる。

【0058】

本発明を実施する中で、いくつかの場合には、測定されるPCD速度が受容された線量に依存し、最高速度は低い初期線量で記録されることが判明している。さらに、本発明を実施する中で、透明性が実質的に消失するまでPCDが無制限に進行することはないことが判明している。それどころか、いくつかの場合には、高い透過レベルに保持された漸近値に近づくまで、線量の増加に伴って減少した速度で暗色化が起これ、線量を増加させてもそれ以上の暗色化は観測されない。さらに、本発明を実施する中で、少なくとも特定の場合には、漸近レベルに達した後、157nm照射への暴露を中止すると、さらなる暗色化が起こることが判明している。しかしながら、157nm放射線に再暴露すると、実際には、暗色化度が減少し、先の場合と同様に透明漸近レベルに再び到達する。

【0059】

これらの現象について、以下の本発明に係るいくつかの特定の実施形態により具体的に説明する。

【0060】

本発明についてさらに説明するが、本発明は、以下の特定の実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0061】

これ以降の実施例の目的では、表2および3に明記されているように6μmまたは25μmセルを使用したことだけは異なるが以上に記載した方法および装置を用いて、試験試料の吸光度をレーザー照射前に決定し、次に、157nmにおけるレーザー照射後に、再

10

20

30

40

50

び決定する。レーザーのパワー出力および暴露の継続時間に従って、157nm放射線の線量を決定する。2つの吸収読取り値の差を受容された線量で割って、線形PCD速度であるとして本明細書の目的で定義されたパラメーターを得る。次に、一方の試料を他方の試料と比較する目的で、線形PCD速度を利用する。本明細書中では、これを「10%PCD」線量と呼ぶ。

【0062】

PCD速度を計算するために、誘導された吸光度/ μm を所与の照射線量(D)で割った値を計算する。これらは式3から計算される。式中、 T_1 は、厚さtのセルでの初期透過率であり、 T_2 は、線量Dを照射した後の最終透過率である。

【0063】

【数3】

$$\text{式 3.} \quad A_i/D = \frac{\log_{10}(T_1) - \log_{10}(T_2)}{t} / D$$

【0064】

式4により与えられるように、厚さ $t = 0.8$ マイクロメートルのサンプルで10%の透過率低下 ΔT を生じさせるのに必要な誘導された吸収の比から、ジュール/ cm^2 単位の157nmの線量で10%PCD寿命を計算する。10%PCD寿命の増加は、増大した放射線耐久性に対応する。

【0065】

【数4】

$$\text{式 4.} \quad \text{寿命} = \frac{A_i}{\text{PCD 速度}} = \frac{\text{Log}_{10} \left(\frac{T_{\text{初期}}}{(T_{\text{初期}} - \Delta T)} \right)}{t \text{ PCD 速度}}$$

【0066】

水濃度は、当技術分野で一般に利用されるカール・フィッシャー法により決定した。本発明の好ましい組成物をモレキュラーシーブで乾燥させる効果を表4に示す。

【0067】

157nmにおけるレーザー照射は、ラムダ・フィジック（フロリダ州フォートローダーデールのラムダ・フィジック・ユウエスエイ・インコーポレーテッド）（Lambda Physik (Lambda Physik USA, Inc, Fort Lauderdale, FL)）製のオブテックス（Optex）F₂エキシマーレーザーを用いて窒素パージングされたドライボックス内で行った。実際には、以上に記載のDCLセルを以上に記載のエリプソメーターからドライボックス中のホルダーに単に移動させてレーザーの経路中に試験サンプルを入れた。レーザーパルス速度は50Hzであり、1mJ/ cm^2 /パルスのエネルギー密度または3ジュール/ cm^2 /分で出力した。ここに報告されている線量はすべて、照射面積1 cm^2 あたりのジュール数である。線量が、測定セルに入射する全線量ではなく、サンプル自体に入射する実際の線量を表すように、報告された線量は、CaF₂ウィンドウに関連づけられる損失が補正されている。

【0068】

すべての実験測定にあてはまることであるが、測定値の確度は、サンプルおよび測定装置の関数である。分光透過率および吸光度の測定の固有感度は、サンプルの光路長および測定時に光がサンプルを透過するときに生じる透過率低下により影響を受ける。透過率低

10

20

30

40

50

下が減少するにつれて、吸光度測定の数値は減少する。～0.1%の透過率差は、測定法の限界に近い。そのような場合、測定される透過率低下を計測器の感度よりも大きい状態に保持するために、経路長を長くしてサンプルを厚くすることが必要とされる。

【0069】

【表2】

表 2: 10% PCD 寿命および入手したままの有機化合物の水分含有率

実施例	溶媒	厚さ um	初期線量 (J/cm ²)	10% PCD 寿命 (J/cm ²)	水分含有率 (入手したまま) ppm
比較例 2	CF ₃ CFHCFHCF ₂ CF ₃ パートレル™XF	6	3	9.9	72
比較例 3	CF ₃ CFHCFHCF ₂ CF ₃ パートレル™XF	6	6	52.7	72
比較例 4	CF ₃ CFHCFHCF ₂ CF ₃ パートレル™XF	6	20	47.5	72
比較例 5	HCF ₂ O(CF ₂ O) _n (CF ₂ CF ₂ O) _m CF ₂ H H-ガルデン® ZT 85	25	15	バブル	257
比較例 6	HCF ₂ O(CF ₂ O) _n (CF ₂ CF ₂ O) _m CF ₂ H H-ガルデン® ZT 85	25	30	バブル	257
比較例 7	HCF ₂ O(CF ₂ O) _n (CF ₂ CF ₂ O) _m CF ₂ H H-ガルデン® ZT 85	25	15	バブル	257

10

20

【0070】

本発明の目的のために、本明細書中で行った実験比較は、各特定のケースで測定された初期PCD速度で行った。初期線量は必ずしも同一ではなかった。

30

【0071】

【表3】

表 3: 処理されたサンプルの 10% PCD 寿命

実施例	溶媒	厚さ um	前処理	線量 (J/cm ²)	10% PCD 寿命 (J/cm ²)	水含有率 (ppm)
1	パートレル™XF	6	スパージ	6	128.2	0.71
2	パートレル™XF	6	スパージ	20	200.4	0.71
3	H-ガルデン® ZT 85	25	スパージ	6J	497	0.94
4	H-ガルデン® ZT 85	25	モレキュラー シーブ	12.5	457	0.94
5	H-ガルデン® ZT 85	25	モレキュラー シーブ	25.4	868	0.94
6	H-ガルデン® ZT 85	25	モレキュラー シーブ	12.75J	569	0.94

40

【0072】

【表 4】

表 4: 3A モレキュラーシーブによる乾燥の効果

実施例番号	内容	PPM H ₂ O	
		入手したまま	乾燥
7	H-ガルデン®	257	0.94
8	ソルカン™ 365mfc	218	12
9	バートレル™ XF	72	0.71

10

【0073】

比較例 1

6 μm および 25 μm 離間して配置された CaF_2 ウィンドウを有する液体サンプルセルを使用した。セルを空にした状態およびセルに $\sim\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、フロリナート (Fluorinert™) FC-40 を満たした状態で透過光強度を測定した。 $\sim\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、フロリナート (Fluorinert™) FC-40 は、157 nm において $A/\mu\text{m} = 0.21$ を有することがわかった。

【0074】

入手したままの FC-40 のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、1.1 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。この材料は、 <0.2 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を有していた。

20

【0075】

比較例 2

6 μm および 25 μm 離間して配置された CaF_2 ウィンドウを有する液体サンプルセルを使用した。セルにバートレル (Vertrel (登録商標)) XF を満たした状態で透過光強度を測定した。バートレル (Vertrel (登録商標)) XF は、157 nm において $A/\mu\text{m} = 0.0026$ を有することがわかった。

【0076】

入手したままのバートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、3 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、9.9 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を示した。

30

【0077】

比較例 3 および 実施例 1

入手したままのバートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、6 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、52.7 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を示した。

40

【0078】

激しく 1 分間スパージングされたバートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、6 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、128.2 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を示した。

【0079】

比較例 4 および 実施例 2

入手したままのバートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、20 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、47.5 ジュール/ cm^2 の 10

50

% P C D 寿命を示した。

【0080】

激しく1分間スパージングされたバートル (Vertrel (登録商標)) X F のサンプルを、6マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $20 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、 $200.4 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 10% P C D 寿命を示した。

【0081】

実施例 3

6マイクロメートルおよび25マイクロメートル離間して配置された CaF_2 ウィンドウを有する液体サンプルセルを使用した。セルに H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 を満たした状態で透過光強度を測定した。H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 は、 157 nm において $A / \mu \text{m} = 0.0037$ を有することがわかった。 10

【0082】

激しく1分間スパージングされた H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $6 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、 $497 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 10% P C D 寿命を示した。

【0083】

比較例 5

入手したままの H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $15 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。液体セル中にバブルが生成した。 20

【0084】

比較例 6

入手したままの H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $30 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。液体セル中にバブルが生成した。

【0085】

比較例 7

前処理の施されていない H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $30 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。液体セル中にバブルが生成した。 30

【0086】

実施例 4

長さ約2フィート×直径1インチの Hastelloy チューブに 3 A モレキュラーシーブを充填し、 310°C のチューブオープン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1~2グラムの乾燥した 3 A モレキュラーシーブを、Hastelloy チューブのバックエンドから、 10 ml の H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 溶媒がすでに入っている 1 オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と 3 A モレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。 40

【0087】

0.45 ミクロン ガラスシリンジフィルターを用いて H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 サンプルを濾過した。このように処理された H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 157 nm 放射線で照射した。 12.5 ジュ 50

ール／ cm^2 の初期線量それに続く36ジュール／ cm^2 の最終線量により照射を行って、48.5ジュール／ cm^2 の全線量を生成させた。初期線量を超えた領域での10%PCD寿命は、457ジュール／ cm^2 であった。

【0088】

相対透過率 v s 線量を図4に示す。図1に示されるようなレーザー照射設備に組み込まれた焦電ディテクター（サイエンテック（Scientech）PHF-25、コロラド州ボルダーのサイエンテック・インコーポレーテッド（Scientech, Inc. Boulder, CO））および電力計／比率計（Scientech model Vector D200）を用いて、レーザー放射線量の増加に伴う相対サンプル透過率の in situ 変動を測定した。図4は、初期12.5ジュール線量の照射時の透過率の急激な減少を示す。初期線量の照射後、点Mで分光学的測定に供すべくサンプルを取り出し、次に、後続の照射線量を照射するためにレーザー照射装置中に再配置した。

10

【0089】

光化学的暗色化の大きい初期過渡現象は、図4の相対透過率 v s 線量により示されるように、その後、特定の線量を超えると安定化されることから、長期線量照射にわたり透過率の安定性を必要とする用途（たとえば、液浸リソグラフィーまたは液体ペリクル）では、使用直前に材料をプレコンディショニングすることにより、非常に長期にわたり安定した透明性を生成しうることが実証された。

【0090】

実施例5

20

H-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85を用いて、実施例4の方法を再び繰り返した。25.4ジュール／ cm^2 の初期線量それに続く87.5ジュール／ cm^2 の最終線量によりレーザー照射を行って、113ジュール／ cm^2 の全線量を生成させた。25.4ジュールの初期線量を超えた領域での10%PCD寿命は、868ジュール／ cm^2 であった。

【0091】

相対透過率 v s 線量を実施例4のときと同様に決定し、図5に示す。ここで、Mは、照射の同一の中断を表す。87.5ジュールの最終線量照射時の相対透過率 v s 線量は、ほぼ一定である。

【0092】

30

実施例6

実施例4の方法および材料を繰り返し用いて、試験に供するH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85の試料を作製した。12.75ジュール／ cm^2 の初期線量それに続く12.25ジュール／ cm^2 の最終線量により照射を行って、25ジュール／ cm^2 の全線量を生成させた。12.75ジュールの初期線量を超えた領域での10%PCD寿命は、569ジュール／ cm^2 であった。

【0093】

相対透過率 v s 線量を図6に示す。Mは、図4および5のときと同じように照射の同一の比較的短い中断を表す。TDは、初期線量と最終線量の間の16時間の中断を表す。

【0094】

40

実施例7

1オンスサンプルバイアルに10mlのH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85溶媒を充填し、ただちに、ゴムセプタムで蓋をした。このH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85のカール・フィッシャー分析を行ったところ、257ppmの水が見いだされた。したがって、販売業者により供給されたままで通常の実験室条件下の通常ガラス容器中で取り扱われるH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85は、約257ppmの水を含有すると予想される。

【0095】

長さ約2フィート×直径1インチのハステロイチューブに3Aモレキュラーシーブを充填し、310℃のチューブオープン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、

50

最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1～2グラムの乾燥した3Aモレキュラーシーブを、ハステロイチューブのバックエンドから、10mlのH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85溶媒がすでに入っている1オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と3Aモレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。カール・フィッシャー分析に供すべくサンプルをシリンジで取り出して分析にかけたところ、水は0.94ppmであった。

【0096】

10

実施例8

1オンスサンプルバイアルに10mlのソルカン（SolkanTM）365mfc溶媒を充填し、ただちに、ゴムセプタムで蓋をした。このソルカン（SolkanTM）365mfcのカール・フィッシャー分析を行ったところ、218ppmの水が見いだされた。したがって、販売業者により供給されたままで通常の実験室条件下の通常ガラス容器中で取り扱われるソルカン（SolkanTM）365mfcは、約218ppmの水を含有すると予想される。

【0097】

長さ約2フィート×直径1インチのハステロイチューブに3Aモレキュラーシーブを充填し、310℃のチューブオーブン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1～2グラムの乾燥した3Aモレキュラーシーブを、ハステロイチューブのバックエンドから、10mlのソルカン（SolkanTM）365mfc溶媒がすでに入っている1オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と3Aモレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。カール・フィッシャー分析に供すべくサンプルをシリンジで取り出して分析にかけたところ、水は12ppmであった。

20

【0098】

30

実施例9

1オンスサンプルバイアルに10mlのバートレル（VertrelTM）XF溶媒を充填し、ただちに、ゴムセプタムで蓋をした。このバートレル（VertrelTM）XFのカール・フィッシャー分析を行ったところ、72ppmの水が見いだされた。したがって、販売業者により供給されたままで通常の実験室条件下の通常ガラス容器中で取り扱われるバートレル（VertrelTM）XFは、約72ppmの水を含有すると予想される。

【0099】

長さ約2フィート×直径1インチのハステロイチューブに3Aモレキュラーシーブを充填し、310℃のチューブオーブン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1～2グラムの乾燥した3Aモレキュラーシーブを、ハステロイチューブのバックエンドから、10mlのバートレル（VertrelTM）XF溶媒がすでに入っている1オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と3Aモレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。カール・フィッシャー分析に供すべくサンプルをシリンジで取り出して分析にかけたところ、水は0.71ppmであった。

40

【図面の簡単な説明】

【0100】

50

【図1】試験試料を157nmレーザー照射に暴露するために利用した装置の概略配置図を示す。

【図2】試料の157nmレーザー照射に関与する光路を示す。

【図3】Herrick DLC液体試料セルの概略図であり、環状スパーサー、ウィンドウ、および関連部品を示す。

【図4】実施例4に記載されているようにレーザー照射線量の関数としてHーガルデン（HーGal den（登録商標））ZT85の相対分光透過率を示す。

【図5】実施例5に記載されているようにレーザー照射線量の関数としてHーガルデン（HーGal den（登録商標））ZT85の相対分光透過率を示す。

【図6】実施例6に記載されているようにレーザー照射線量の関数としてHーガルデン（HーGal den（登録商標））ZT85の相対分光透過率を示す。 10

【図1】

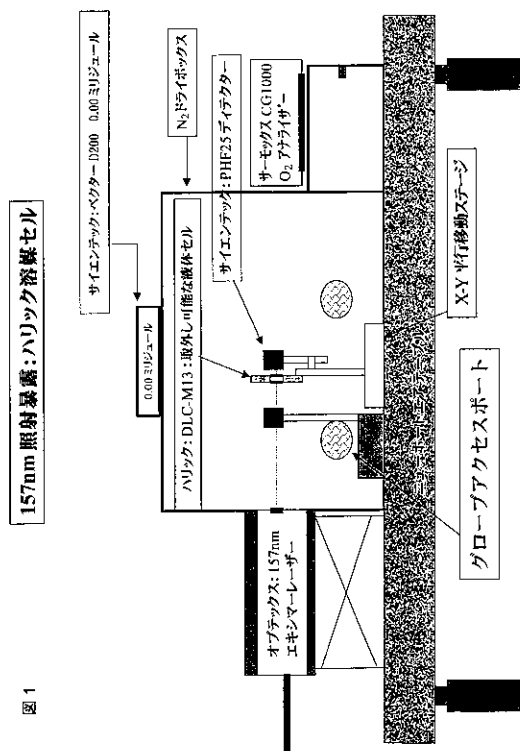


図1

【図2】

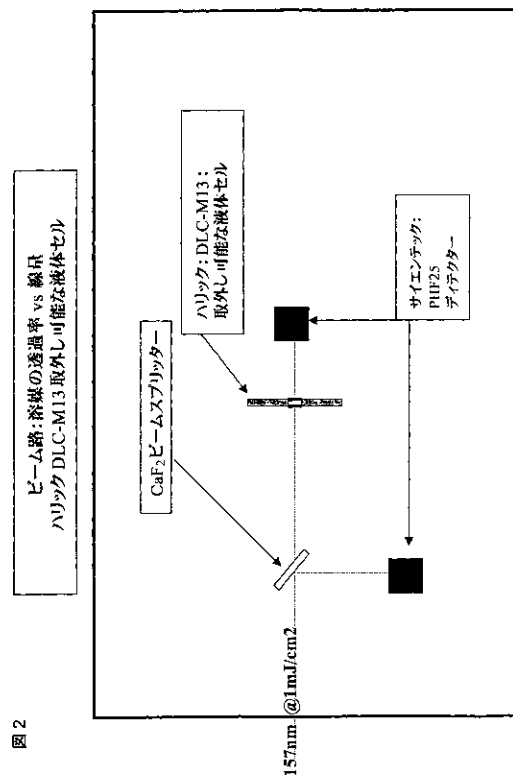


図2

【図 3】

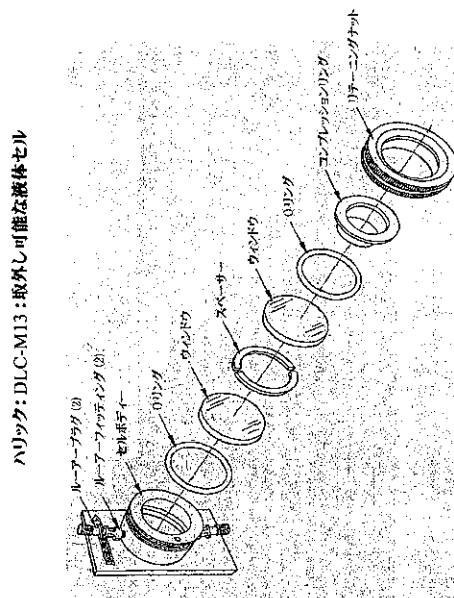


図 3

【図 4】

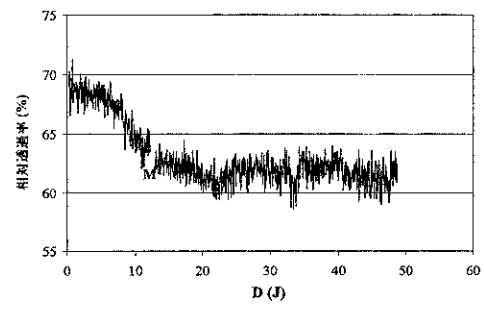


図 4

【図 5】

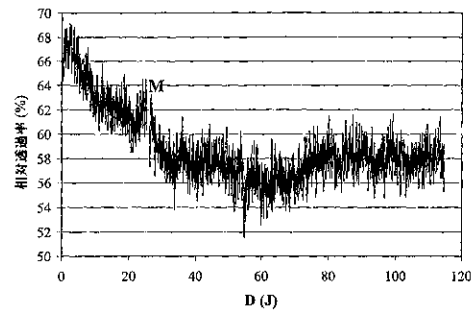


図 5

【図 6】

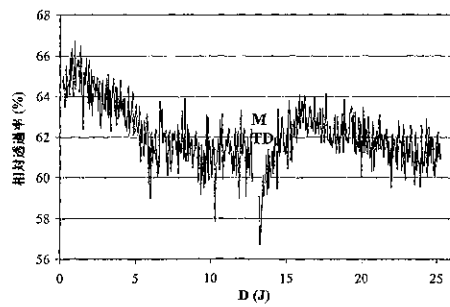


図 6

【手続補正書】

【提出日】平成16年3月22日(2004.3.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

20 ppm 未満の水と、 90 ppm 未満の酸素と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個($\text{CH}-\text{CH}$)よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個($\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}$)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス($\text{CH}-\text{O}-\text{CH}$)は存在しない、 $\text{X}-\text{R}_f^a[\text{OR}_f^b]_n\text{OR}_f^c\text{Y}$ 〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

iii) $\text{C}_n\text{F}_{2n-v+2}\text{H}_v$ 〔式中、 $n=2\sim10$ 、 $v<n+1$ 、フッ素の数は水素の数に等しいかまたはそれよりも多く、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない〕、

iv) $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CFHCFHCF}_m\text{F}_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、

v) $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、

vi) $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CFHCF}_3$ 〔式中、 $n=1\sim5$ 〕、

vii) $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF}_2\text{CF}_3$ 〔式中、 $n=1\sim5$ 〕、

viii) $\text{HCF}_2(\text{OCF}_2)_n(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m\text{OCF}_2\text{H}$ 〔式中、 $n+m=1\sim8$ 〕、ならびに

ix) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個($\text{CH}-\text{CH}$)よりも長い連続した水素は存在せず、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、6個($\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}$)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC-H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる、有機組成物。

【請求項2】

前記1種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CFHCFHCF}_m\text{F}_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、および $\text{HCF}_2(\text{OCF}_2)_n(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m\text{OCF}_2\text{H}$ 〔式中、 $n+m=1\sim8$ 〕よりなる群から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記1種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、および $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{H}$ 〔式中、 $n+m=2\sim6$ 〕よりなる群から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記1種もしくはそれ以上の化合物のうちの少なくとも1種が液体である請求項1に記載の組成物。

光学画像形成用途に使用するための有機組成物を調製する方法であって、

i i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、 $-CH_2CH_3$ 基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス($CH-O-CH$)は存在しない、 $X-R_f^a [OR_f^b] n OR_f^c Y$ 〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1~3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

i v) $C_n F_{2n+1} C F H C F H C_m F_{2m+1}$ [式中、 n は 1 ~ 4 に等しく、かつ m は 1 ~ 4 に等しい]、

v i i i) $\text{HCF}_2(\text{OCF}_2)_n(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m\text{OCF}_2\text{H}$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕、ならびに

【請求項 6】

【請求項 7】

【請求項 8】

【請求項 9】

【請求項 10】

【請求項 1 1】

【請求項 1 2】

【請求項 13】

【請求項 14】

【請求項 15】

【請求項 16】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $C_n F_{2n+1} CFHCFH C_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は 1 ～ 4 に等しく、かつ m は 1 ～ 4 に等しい〕、および $HCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 H$ 〔式中、 $n+m=1 \sim 8$ 〕よりなる群から選択される請求項 15 に記載

の方法。

【請求項 17】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物が、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、および $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{H}$ 〔式中、 $n+m=2\sim 6$ 〕よりなる群から選択される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

前記 1 種もしくはそれ以上の化合物のうちの少なくとも 1 種が液体である請求項 15 に記載の方法。

【請求項 19】

前記放射線源および前記ターゲットのうちの前記少なくとも一方が、前記光透過性組成物中に液浸される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 20】

放射線源とターゲットの両方が、前記光透過性組成物中に液浸される請求項 15 に記載の方法。

【請求項 21】

前記処理された組成物が、20 ppm 未満の水と、90 ppm 未満の酸素とを含んでなる、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 22】

前記手段が、前記化合物をモレキュラーシープに接触させることを含んでなる請求項 15 に記載の方法。

【請求項 23】

前記手段が、不活性ガスでスパージングすることを含んでなる請求項 15 に記載の方法

。

【請求項 24】

前記手段が、前記化合物をモレキュラーシープに接触させることと、前記化合物を不活性ガスでスパージングすることとを含んでなる請求項 15 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトリソグラフィ技術による造形品の製造に使用するのに好適な材料の開発に関し、より詳細には、真空紫外として知られる電磁スペクトルの領域におけるフォトリソグラフィによる回路の製造に関する。最も詳細には、本発明は、260 nm 以下の波長における、とりわけ 157 nm および 193 nm におけるフォトリソグラフィに関する。とくに、本発明は、高い透明性および優れた光化学的安定性のおかげで真空紫外フォトリソグラフィに使用するのにとりわけ好適である新しい有機組成物およびその調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

小型化しつづける回路素子の製造にフォトリソグラフィの方法を適合化させる方向にエレクトロニクス産業が推移するにつれて、所要のより高解像度の画像が得られるように光の波長を絶えず短波化させる手段がとられる。

【0003】

いわゆる「真空紫外」(VUV)の波長を利用するフォトリソグラフィプロセスは、現在開発途上にあり、157 ナノメートル (nm) および 193 nm フォトリソグラフィ

ーにかなりの注目が集まっている。真空紫外線は、いくつかの通常は安定な材料中の化学結合を破壊して高反応性遊離基を生成させるのに十分な高エネルギーをもつ。当業者であればわかるであろうが、少数の遊離基を発生させると、遊離基連鎖反応により宿主材料の化学的安定性に破滅的な影響を及ぼすことができる。材料の光化学分解における遊離基の役割は、周知である。ヒドロキシラジカル、酸素ラジカル、および有機ラジカルをはじめとする多くのタイプの遊離基が存在する。これらの遊離基は、前駆体分子が十分なエネルギーを吸収して非イオンのに解離し中性電荷であるが不対電子を保有する種を生成する場合に発生する。

【0004】

非特許文献1には、157nmで水を光分解することにより水素ラジカルとヒドロキシドラジカルが生成されることが開示されている。

【0005】

非特許文献2には、170nm未満の波長で酸素が光解離を起こして活性酸素原子になることが説明されている。このほかに、真空紫外においてポリエチレン、ポリスチレン、およびポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate) で生じる結合切断反応が開示されている。非特許文献3には、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマーに147nm光を照射したときのラジカル生成と光酸化が説明されている。

【0006】

非特許文献4には、185、193、248、および254nmの光を、テフロン (Teflon (登録商標)) PTFE、テフロン (Teflon (登録商標)) FEP、テフロン (Teflon (登録商標)) PFA、テフゼル (Tefzel (登録商標))、およびポリビニリデンフルオリドのようなポリマーに照射することが開示されている。窒素パージングされた水にポリマー表面を接触させた状態にしたとき、かなりの表面反応が検出された。表面反応性は、185、193、および248nmではとりわけ顕著であったが、254nmではあったとしてもかなり少なかった。テフロン (Teflon (登録商標)) PTFEおよびテフロン (Teflon (登録商標)) PFAのような過フッ素化ポリマーは、テフゼル (Tefzel (登録商標)) およびポリビニリデンフルオリドのような部分フッ素化ポリマーよりも容易に反応した。水の不在下では、有意な光化学過程は観測されなかった。また、酸素を水に飽和させることにより、表面化学過程は完全に抑制された。水は、約190~200nmで吸収を開始し、191~207nmよりも短い波長の光子は、液体の水の閾値イオン化エネルギーを超える十分なエネルギーを有するとさらに教示されている。

【0007】

多くの手段により生成される酸素ラジカルは、膨大な範囲の材料とかなりの反応性を持ち、個々の状況に依存して水の存在下および不在下の両方で分解を引き起こすことが当技術分野で非常によく知られている。酸化の防止は、それ自体、大きくかつ複雑な技術であり、長い歴史をもつ。

【0008】

VUVに使用するのに好適な有機高分子組成物を同定することに、当技術分野でかなりの重点が置かれてきた。たとえば、157nmで高い透明性を有するフッ素化高分子組成物が開示されている特許文献1および特許文献2を参照されたい。スピンコーティング時のポリマー用溶媒として、高分子フィルム用可塑剤として、または接着剤配合物中で、利用される低分子量有機組成物には、あまり重点が置かれてこなかった。このほか、たとえば、光学ステッパーの投影レンズと、フォトリソグラフィー画像を受容および検知するフォトレジスト被覆基材 (典型的にはシリコンウェーハ) と、の間に流体媒体を使用する非特許文献5に開示されているように、液浸フォトリソグラフィーにおいて液浸媒体として有機流体またはゲルを利用することも可能である。しかし、ポリマーであろうとまたは低分子有機組成物であろうと、材料が線源とターゲットとの間の光路中に存在する場合、材料は透明かつ耐久性である必要がある。

【0009】

材料をVUVフォトリソグラフィーに役立てるには、とりわけ157nmおよび193nmにおいて高い透明性を呈することが必要であるが、それで十分というわけではなく、さらに、高い光化学的安定性（当技術分野で放射線耐久性として知られる）を呈しなければならない。放射線耐久性とは、特定の周波数の電磁線への暴露に付されたときに透明性を保持する材料の性質である。フォトリソグラフィーの多くの態様において、商業上の要件として、透明材料は、有意な累積放射線量に付される間、高い透明度を保持することが必要とされる。

【0010】

一般式 $C_n F_{2n+2-x} H_x$ を有するヒドロフルオロカーボンは、当技術分野で周知であり、公知の方法により容易に調製される。そのような方法の1つは、非特許文献6に記載されているように、触媒としてニッケルまたはパラジウムを用いてフルオロオレフィンまたはヒドロフルオロカーボンオレフィンの二重結合に水素を付加する方法である。他の選択肢として、該ヒドロフルオロカーボンは、前掲の非特許文献7、または代わりに非特許文献8に記載されているように、LiAlH₄またはZnのような無機還元剤でフルオロカーボン中またはヒドロフルオロカーボン中のBr、Cl、およびI原子をHに還元することにより調製することも可能である。さらに他の方法では、該ヒドロフルオロカーボンは、前掲の非特許文献9に記載されているように、トリブチルスズヒドリドのような有機還元剤を用いて調製することも可能である。

【0011】

$F[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2 CF_3$ は、非特許文献10に記載されているように、当技術分野で公知である。 $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CFHCF_3$ （式中、 $n=1\sim5$ ）は、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2 CF_3$ の合成の中間体に由来し、この場合、 $-COOH$ 末端基は、フッ素ガスで $-F$ に変換されるのではなく、水素に熱分解される。 $X-R_f^a[OR_f^b]_n OR_f^c Y$ （式中、 X および Y は、水素またはフッ素であることが可能であり、 R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である）は、同様に前掲の非特許文献10に記載されているように、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2 CF_3$ の公知の変形例である。 $HC F_2 (OC F_2)_n (OC F_2 CF_2)_m OC F_2 H$ （式中、 $n+m=1\sim8$ ）は、該 $X-R_f^a[OR_f^b]_n OR_f^c Y$ の合成の変形例であり、この場合、末端基は、フッ素化されるのではなく、前掲の非特許文献11に記載されているように末端基がHに変換されずにたまたま CH_2OH に還元されて、他の化学組成に変換される。一般式で示唆される変形例のすべてが公知であるとは限らないし、または容易に生成しうるとも限らない：たとえば、1つが $H[CF(CF_3)CF_2O]_n CF_2 H$ を有するクラスii。

【0012】

$CF_3 CH_2 CF_2 CH_3$ は、 CCl_4 と $CH_2=CClCH_3$ を反応させて $CCl_3 CH_2 CCl_2 CH_3$ を得てからフッ化水素酸中で処理して塩素を置換することにより合成されることが知られている。非特許文献12を参照されたい。

【0013】

【特許文献1】国際公開第0185811号パンフレット

【特許文献2】国際公開第137044号パンフレット

【非特許文献1】ティッツェ（Titzze）著、157nmでのH₂Oの光解離（Photodissoziation von H₂O bei 157 nm）、マックス・プランク研究所（Max Planck Inst.）、独国ゲッティンゲン（Göttingen, Germany）、1984年

【非特許文献2】アー・ツェー・フォツァ（A. C. Fozza）、ヨット・エー・クレンベルグ・サピエハ（J. E. Klemberg-Sapieha）、およびエム・エル・ウェルトハイマー（M. R. Wertheimer）著、プラズマおよびポリマー（Plasmas and Polymers）、第4巻、第2／3号、1999年、p. 183-206

【非特許文献3】ブイ・エヌ・バシレッツ (V. N. Vasilets)、アイ・ヒラタ (I. Hirata)、エイチ・イワタ (H. Iwata)、ワイ・イカダ (Y. Ikada)、ポリマー科学誌：第A部：ポリマー化学 (Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry)、第36巻、p. 2215-2222 (1998年)

【非特許文献4】エヌ・イチノセ (N. Ichinose) およびエス・カワニシ (S. Kawanishi)、巨大分子 (Macromolecules)、1996年、第29巻、p. 4155-4157

【非特許文献5】スウィットケス (Switkes) およびロスチャイルド (Rothschild) 著、真空化学技術誌B (J. Vac. Sci. Technol. B)、第19巻 (第6号)、p. 2353-6、2001年11月/12月

【非特許文献6】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 174および175

【非特許文献7】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 182

【非特許文献8】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 189

【非特許文献9】エム・ハドリッキー (M. Hudlicky) 著、有機フッ素化合物の化学 (Chemistry of Organic Fluorine Compounds)、第2版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York)、1976年、p. 197

【非特許文献10】現代のフルオロポリマー (Modern Fluoropolymers)、ジェイ・シャイエルス (J. Scheirs) 編、第24章、「ペルフルオロポリエーテル (合成、キャラクタリゼーション、および用途) (Perfluoropolyethers (Synthesis, Characterization, and Applications))」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク (New York)、1997年

【非特許文献11】現代のフルオロポリマー (Modern Fluoropolymers)、ジェイ・シャイエルス (J. Scheirs) 編、第24章、「ペルフルオロポリエーテル (合成、キャラクタリゼーション、および用途) (Perfluoropolyethers (Synthesis, Characterization, and Applications))」、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク (New York)、1997年、p. 441

【非特許文献12】アール・ベルトッキオ (R. Bertocchio)、エイ・ランツ (A. Lantz)、エル・ウェドリンガー (L. Wedlinger)、化学抄録 (Chem. Abstracts)、127:161495

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、20 ppm未満の水と、90 ppm未満の酸素と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個 (CH-CH) よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個 (CF-CF-CF-CF-CF-CF) よりも長い連続した

隣接 C—F 結合は存在せず、かつ $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在しない、2～10 個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

i i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個よりも長い連続した隣接 C—H 結合は存在せず、 $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス (CH—O—CH) は存在しない、 $\text{X—R}_f^a [\text{OR}_f^b]_n \text{OR}_f^c \text{Y}$ [式中、X および Y は、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素 1～3 個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である]、

i i i) $\text{C}_n \text{F}_{2n-v+2} \text{H}_v$ [式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v < n+1$ 、フッ素の数は水素の数に等しいかまたはそれよりも多く、2 個よりも長い連続した隣接 C—H 結合は存在せず、6 個よりも長い連続した隣接 C—F 結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない]、

i v) $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{CFHCFCFHC}_m \text{F}_{2m+1}$ [式中、 n は 1～4 に等しく、かつ m は 1～4 に等しい]、

v) $\text{CF}_3 \text{CH}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_3$ 、

v i) $\text{F} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}]_n \text{CFHCFCF}_3$ [式中、 $n=1\sim 5$]、

v i i) $\text{F} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}]_n \text{CF}_2 \text{CF}_3$ [式中、 $n=1\sim 5$]、

v i i i) $\text{HCF}_2 (\text{OCF}_2)_n (\text{OCF}_2 \text{CF}_2)_m \text{OCF}_2 \text{H}$ [式中、 $n+m=1\sim 8$]、ならびに

i x) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個 (CH—CH) よりも長い連続した水素は存在せず、 $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、6 個 (CF—CF—CF—CF—CF—CF) よりも長い連続した隣接 C—F 結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接した C—H 結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される 1 種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる、有機組成物を提供する。

【0015】

本発明はさらに、光学画像形成用途に使用するための有機組成物を調製する方法であって、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個 (CH—CH) よりも長い連続した隣接 C—H 結合は存在せず、6 個 (CF—CF—CF—CF—CF—CF) よりも長い連続した隣接 C—F 結合は存在せず、かつ $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在しない、2～10 個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

i i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個よりも長い連続した隣接 C—H 結合は存在せず、 $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス (CH—O—CH) は存在しない、 $\text{X—R}_f^a [\text{OR}_f^b]_n \text{OR}_f^c \text{Y}$ [式中、X および Y は、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素 1～3 個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である]、

i i i) $\text{C}_n \text{F}_{2n-v+2} \text{H}_v$ [式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v < n+1$ 、2 個よりも長い連続した隣接 C—H 結合は存在せず、6 個よりも長い連続した隣接 C—F 結合は存在せず、かつ CH_2CH_3 基は存在しない]、

i v) $\text{C}_n \text{F}_{2n+1} \text{CFHCFCFHC}_m \text{F}_{2m+1}$ [式中、 n は 1～4 に等しく、かつ m は 1～4 に等しい]、

v) $\text{CF}_3 \text{CH}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_3$ 、

v i) $\text{F} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}]_n \text{CFHCFCF}_3$ [式中、 $n=1\sim 5$]、

v i i) $\text{F} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2 \text{O}]_n \text{CF}_2 \text{CF}_3$ [式中、 $n=1\sim 5$]、

v i i i) $\text{HCF}_2 (\text{OCF}_2)_n (\text{OCF}_2 \text{CF}_2)_m \text{OCF}_2 \text{H}$ [式中、 $n+m=1\sim 8$]、ならびに

i x) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2 個 (CH—CH) よりも長い連続した水素は存在せず、 $\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 基は存在せず、かつ 6 個 (CF—CF—CF—CF—CF—CF) よりも長い連続した隣接 C—F 結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれに

も、すぐ隣接したC-H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される化合物を、1種もしくはそれ以上の光化学活性種を抽出するための1つもしくはそれ以上の手段を用いた処理に、少なくとも該1種もしくはそれ以上の光化学活性種の所望の濃度が達成されるまで、付すことを含んでなる方法を提供する。

【0016】

本発明はさらに、基材上に光学画像を形成する方法であって、

a) 140～260nmの範囲の電磁放射線を放射することのできる線源から電磁放射線を放射することと、

b) 該放射線の少なくとも一部分を受容するように配置されたターゲット上で該放射線を受容することと、
を含んでなり、

1種もしくはそれ以上の光透過性組成物が、該放射線源と該ターゲットとの間に配置され、該光透過性組成物のうちの少なくとも1種が、1種もしくはそれ以上の光化学活性種を抽出するための1つもしくはそれ以上の手段で処理された組成物と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH-CH)よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個(CF-CF-CF-CF-CF-CF)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつ-CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、-CH₂CH₃基は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス(CH-O-CH)は存在しない、 $X-R_f^a [OR_f^b]^n OR_f^c Y$ 〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

iii) $C_n F_{2n-v+2} H_v$ 〔式中、 $n=2\sim 10$ 、 $v<n+1$ 、2個よりも長い連続した隣接C-H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在しない〕、

iv) $C_n F_{2n+1} CFHC FHC_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、

v) $CF_3 CH_2 CF_2 CH_3$ 、

vi) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CFHC F_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

vii) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CF_2 CF_3$ 〔式中、 $n=1\sim 5$ 〕、

viii) $HCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 H$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕、ならびに

ix) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH-CH)よりも長い連続した水素は存在せず、-CH₂CH₃基は存在せず、かつ6個(CF-CF-CF-CF-CF-CF)よりも長い連続した隣接C-F結合は存在せず、しかも窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC-H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる方法を提供する

—
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明は、VUVフォトリソグラフィに利用するのにとりわけ好適であることが判明した透明フッ素化有機材料に関する。広くは140～260nmの波長域における用途が対象となるが、技術開発の現状で主要な関心の対象となる2つの波長は、157nmおよび193nmである。157nm電磁放射線は、波長がより短いため、193nmよりも過酷な条件を呈する。

【0020】

本明細書に教示される方法および原理は、157nmおよび193nmの両方のフォト

リソグラフィーに好適な透明フッ素化有機材料に適用しうるが、本明細書に包含される特定の組成物のうちの1つまたは他の1つが、157nmまたは193nmの波長の一方または他方で使用するのにより好適である可能性があることは当業者であればわかるであろう。これ以降に続く説明の過程で、包含される材料が一方の波長で使用するのに好適である可能性もあるしまたは両方の波長で有用である可能性もあることを示すために、本明細書全体にわたり「157nmまたは193nm」という用語を使用する。したがって、本発明の目的では、「または」という用語は、157nmのみまたは193nmのみに限定するものではなく、「またはその両方」を意味するようにも解釈しうる。

【0021】

本発明を実施する中で、特定の組成物が157nm、193nm、またはその両方において良好な透明性を呈することが判明した。これらの組成物は、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ—CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状ヒドロフルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、かつエーテル酸素の両側に水素を有するシーケンス(CH—O—CH)は存在しない、 $X-R_f^a [OR_f^b] n OR_f^c Y$ 〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつ R_f^a 、 R_f^b 、および R_f^c は、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

iii) $C_n F_{2n-v+2} H_v$ 〔式中、 $n=2\sim10$ 、 $v<n+1$ 、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在しない〕、

iv) $C_n F_{2n+1} CFHC FHC_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、

v) $CF_3 CH_2 CF_2 CH_3$ 、

vi) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CFHC F_3$ 〔式中、 $n=1\sim5$ 〕、

vii) $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CF_2 CF_3$ 〔式中、 $n=1\sim5$ 〕、

viii) $HCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 H$ 〔式中、 $n+m=1\sim8$ 〕、ならびに

ix) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した水素は存在せず6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ窒素または酸素のいずれにも、すぐ隣接したC—H結合は存在しない、環状、線状、もしくは分枝状のペルフルオロカーボンアミンおよびヒドロフルオロカーボンアミンならびにエーテルアミン、よりなる群から選択される化合物を含んでなる。

【0022】

上記の化合物は、140～260nmの領域において所望に応じた低い吸光度により特徴づけられる。表1は、以上に挙げた組成物に包含される市販の化合物の選択例で157nmにおいて測定した吸光度を示す。

【0023】

【表1】

表 1. 吸光度／マイクロメートル($A/\mu\text{m}$)

実施例	商品名	販売業者	化学式	$A/\mu\text{m}@157\text{ nm}$
1	フロリナート TM FC-40*	ミネソタ州セントポールのスリーエム	$-\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$	0.21
2	パートレル TM XF	デラウェア州ウィルミントン のデュボン・フルオロ プロダクツ	$\text{CF}_3\text{CFHCFHCFHCF}_2\text{CF}_3$	0.0026
5	H-ガルデン [®] ZT 85	ニュージャージー州ソロフ エアのアウジモント・ユウ エスエイ・インコーポレー テッド	$\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{H}$	0.0037
12	ソルカン TM 365 mfc	ミズーリ州セントルイスの ソルベイ・フルオリド	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$	0.0025

* フロリナートTM FC-40 は、 $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ を主成分とする過フッ素化アミンの混合物である

【0024】

表 1 に列挙された流体サンプルの透過率測定は、図 3 に示されるハリック・サイエンティフィック・コーポレーション (Harrick Scientific Corp.) (Harrick Scientific Corporation 88 Broadway Ossining, NY) 製の取外し可能な液体セルモデル DLC-M13 を用いて行った。透過率測定を行うことができる VUV-Vase モデル VU-302 分光エリプソメーター (ネブラスカ州リンカーンのジェイ・エイ・ウールマン社 (J. A. Woolman Co., Inc. Lincoln, NE)) に DLC-M13 を取り付けた。ウィンドウ間にテフロン (Teflon (登録商標)) リングを挿入することにより平行 CaF₂ ウィンドウ間に形成されたセル中に試験対象の液体試料を保持した。厚さ 6 および 25 マイクロメートルのテフロン (Teflon (登録商標)) リングを用いて、同一サンプルの 2 つのアリコートを通して 2 つの光路長を提供した。セルに充填する間、直径 8 mm のウィンドウアパーチャー中にバブルが生じないように注意した。

【0025】

式 1 で定義されるように、試料厚さ 1 マイクロメートルあたりの吸光度 $A (\mu\text{m}^{-1})$ は、本明細書の目的上、試験波長における CaF₂ ウィンドウの透過率をその波長における試験サンプル (ウィンドウ + 実験試料) の透過率で割った比の 10 を底とする対数を試験試料の厚さ (t) (本明細書に報告された実験の場合、以上で論じたように 6 または 25 マイクロメートルのいずれかである) で割った値として定義される。

【0026】

【数 1】

$$\text{式 1. } A(\mu\text{m}^{-1}) = A/\text{um} = \frac{\text{Log}_{10} [T_{\text{基板}}/T_{\text{サンプル}}]}{t}$$

【0027】

本明細書中で利用した液体サンプルの場合、多重反射の影響を取り除くために、6 および 25 μm セルの両方を用いて吸光度を決定した。両方のセル厚さ (t_1 および t_2) で分光透過率を測定し、サンプルの光路長の増加に伴う透過率 (T_1 および T_2) の減少分

から、式 2 を用いて吸光度／マイクロメートルを得る。

【0028】

【数 2】

$$\text{式 2. } A/\mu\text{m} = \frac{\log_{10}(T_1) - \log_{10}(T_2)}{t_2 - t_1}$$

【0029】

さらなる研究において、実際の商業的实施時に遭遇すると予想されるのと同じような強度および持続時間で 157 nm レーザー放射線を照射したとき、本発明を実施するのに好適な有機化合物は、入手したままもしくは合成したままの状態では、実用的な商業用途でその有効寿命を制限する可能性のある速度で光化学的暗色化（PCD）およびバブル生成を起こすことが判明した。したがって、157 nm または 193 nm フォトリソグラフィーでの使用を目的とした有機化合物の有効寿命を増大させるためのおよびバブルの生成を抑制するための手段を見いだすことが強く奨励される。

【0030】

当業者であればわかるであろうが、PCD およびバブル生成が起こると、フォトリソグラフィーで利用される透明材料の使用価値はかなり損なわれる。VUV 波長における光化学的不安定性は、VUV フォトリソグラフィーに使用するための候補材料に固有のものであり、望ましくないレベルの PCD および／またはバブルを生じる可能性がある。これは、157 nm 照射に伴う非常に高いフォトンエネルギーでとくに問題となる。しかしながら、当業者であればわかるであろうが、汚染物質（このうちのいくつかは、対象となる波長でかなり吸収性をもつ可能性がある）のレベルがたとえ低くても、光化学活性を呈して PCD およびバブルの原因となる可能性がある。したがって、可能性のある光化学活性源の抽出により、PCD、バブル生成、またはその両方が改良されうるかを調べることに、かなり関心をもたれる。

【0031】

本明細書で関心の対象となる短波長においてとりわけ疑われる 2 つの光化学活性種は、酸素および水分である。なぜなら、それらは自然界に遍在するからである。

【0032】

さらに研究を進めることにより、本発明に係る好ましい有機化合物は、入手したままもしくは合成したままでは、一般に 20 ppm 超、通常 50 ppm 超、多くの場合 200 ppm 超の水分含有率、および一般に 90 ppm 領域の酸素含有率を呈することが判明している。液体から水分を抽出するための手段を、本発明を実施するのに好適な有機化合物に適用した場合、水分含有率は、容易に、20 ppm 以下、好ましくは 15 ppm 以下、より好ましくは 10 ppm 以下、ときにはおよび最も好ましくは 1 ppm 以下まで減少することがさらに判明している。驚くべきことに、こうして調製された水分減少化合物の 157 nm および 193 nm における PCD 速度は、出発原料のときの何分の一かに減少することが判明している。

【0033】

また、酸素濃度を減少させるのに有効な手段で本発明を実施するのに好適なフッ素化有機化合物を処理することが、バブル生成の減少だけでなく PCD の減少にも有効であることが判明している。

【0034】

本発明の好ましい実施形態では、本発明を実施するのに好適な入手したままのフッ素化有機化合物よりも PCD 速度が減少しかつバブル生成が減少するおかげで延長された有効寿命を呈する 157 nm または 193 nm リソグラフィーに使用するのに好適な組成物が

本発明の方法の一実施形態では、光化学活性種は水分である。当技術分野で公知である水分の抽出手段はいずれも、本発明を実施するうえで許容できる。好適な手段としては、

真空下もしくは乾燥パージガス下またはその両方でオープン加熱すること、乾燥剤床を有する再循環空気オープン中で加熱すること、乾燥パージガスの存在下で還流させること、パージガス（好ましくは、窒素またはアルゴンのような不活性ガス）でスパージングすること、室温またはそれ以下の温度で該液体を乾燥雰囲気暴露すること、モレキュラーシーブのような乾燥剤に該液体を接触させると、該液体を蒸発させてモレキュラーシーブのような乾燥剤上を通過させ、続いて、凝縮させること、または該液体をイソシアネートのような化学乾燥剤に接触させ、そして分別蒸留すること、が挙げられるが、これらに限定されるものではない。該フッ素化有機化合物を乾燥剤に接触させる場合、通常、抽出ステップの終了時に分離ステップを追加することが必要であろう。当業者であればわかるであろうが、すべての乾燥方法が、本発明の実施に好適なあらゆる化合物に好適であるとは限らない。たとえば、有機液体が易燃性である場合、加熱法は、いくつかの他の手段よりも望ましくない可能性がある。本発明者らは、所望の乾燥状態を達成するのに利用しうる乾燥方法になんら制限を課そうとするものではないが、ただし、利用する方法は、除去されるようも多く望ましくない汚染物質を導入することがなく、精製される化合物の有意な分解を引き起こすことがなく、しかも安全に実施されるものでなければならない。したがって、有機液体から水分を抽出するための当業者に公知の方法はいずれも、好適である。

【0038】

該好ましい有機液体をモレキュラーシーブに接触させ、続いて、それにより乾燥された有機液体を該モレキュラーシーブから分離するために濾過を行うことが、本発明を実施するのに好適である。タイプ3A、4A、および5Aモレキュラーシーブが好ましい。なぜなら、それらのキャビティーは、有機蒸気および流体から水を選択吸収するのに有利なサイズを有しているからである。

【0039】

さらなる実施形態では、光化学活性種は酸素である。当業者には当然のことながら、酸素汚染は、VUV放射線の高エネルギーでさらなる光化学的不安定性源になる。酸素は、もちろん、有機物から金属まで多くの材料中において多くの分解機構に深く関連している。不活性ガス（好ましくは、窒素またはアルゴン）でスパージングする技術は、本発明の組成物から酸素を除去するのに有効な手段であることが判明している。酸素の除去に好適な他の方法としては、真空下または無酸素パージガス下でオープン加熱すること、酸素スカベンジャーに接触させること、凝固、高真空吸引、および解凍のサイクルを繰り返すこと、または減圧蒸留することが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらはすべて、本発明で使用するのに好適なフッ素化有機化合物から酸素を抽出するための有効な手段である。本発明者らは、所望の酸素濃度を達成するのに利用しうる酸素抽出方法になんら制限を課そうとするものではないが、ただし、利用する方法は、除去されるようも多く望ましくない汚染物質を導入することがなく、精製される化合物の有意な分解を引き起こすことがなく、しかも安全に実施されるものでなければならない。したがって、有機液体から酸素を抽出するための当業者に公知の方法はいずれも、好適である。

【0040】

本発明の方法の最も好ましい実施形態では、窒素またはアルゴンのような不活性ガスでスパージングすることと、本発明の有機化合物をモレキュラーシーブに接触させることとを組み合わせることにより、フッ素化有機化合物を光化学活性種（とりわけ、酸素および水分）の抽出に付す。

【0041】

スパージングは、本発明の方法を実施するのに、とりわけ酸素を除去するのに、好ましい方法である。本発明を実施するのに有効であることが判明しているスパージングの一方法は、次のとおりである。乾燥した低酸素含有率窒素（たとえば、マセソン（Matheson）からボンベガスとして販売されているかまたは液体窒素のボイルオフにより得られる99.998%またはそれよりも良好な窒素）をグローブボックスに供給する。約10mlの液体アリコート（Alicat）を20mlガラスシンチレーションバイアル中に入れる。窒素パージングされたドライボックスにサンプルを移す。バイアルを作業表面上にフラットに固

定し、プラスチックキャップをバイアルから取り外し、使い捨てガラスピペットを溶媒中に降下させ、次に、グローブボックスのときと同一の乾燥した低酸素供給源からピペットを介して窒素を供給する。バイアルから溶媒が飛び散らない範囲で溶媒の激しいバブリングを保持するように、流量を調整する。蒸発による大きな溶媒損失が起こらない状態で酸素含有率およびおそらく水含有率を有意に減少させるのに十分に長い30～60秒間にわたり激しいスパーキングを継続させる。

【0042】

本発明の目的では、「乾燥雰囲気」または「乾燥パージガス」中に見られるような「乾燥」という用語は、雰囲気またはパージガスが、本発明の好ましい有機液体から水分を抽出するうえで効果的に機能しうる程度に十分に低い水分含有率であることを意味するにすぎない。好ましくは、乾燥パージガスまたは乾燥雰囲気などは、本発明に従って水分抽出に使用する前にあらかじめ実際の乾燥ステップに付されたものであろう。

【0043】

好ましい実施形態において、本明細書中では酸素および水分の両方をフッ素化有機化合物から抽出するが、両方でなくどちらか一方を抽出することもまた有利であることは、当業者であればわかるであろう。本発明を実施する際、任意の他の光化学活性種が抽出されるか否かにかかわらず、任意の1種の光化学活性種を抽出することは有益であろう。したがって、本発明者らは、水分含有率が20ppm以下であるかまたは酸素含有率が90ppm以下であるが、水分および酸素の両方が所望の濃度範囲内にあることはない実施形態を利用可能であると考えている。これらの実施形態は、それほど好ましいものではない。

【0044】

本発明はさらに、基材上に光学画像を形成する方法であって、

140～260nmの範囲の電磁放射線を放射することのできる線源から電磁放射線を放射することと、

該放射線の少なくとも一部分を受容するように配置されたターゲット上で該放射線を受容することと

を含んでなり、

1種もしくはそれ以上の光透過性組成物が、該放射線源と該ターゲットとの間に配置され、該光透過性組成物のうちの少なくとも1種が、20ppm未満の水と、90ppm未満の酸素と、

i) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個(CH—CH)よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個(CF—CF—CF—CF—CF—CF)よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつ—CH₂CH₃基は存在しない、2～10個の炭素原子を有する環状、線状、もしくは分枝状フルオロカーボン、

ii) 水素よりも多くのフッ素が存在し、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在せず、しかもエーテル酸素の両側に水素を有するシキレンス(CH—O—CH)は存在しない、X—R_f^a[OR_f^b]_nOR_f^cY〔式中、XおよびYは、水素またはフッ素であることが可能であり、かつR_f^a、R_f^b、およびR_f^cは、炭素1～3個の線状もしくは分枝状フルオロカーボン基である〕、

iii) C_nF_{2n-y+2}H_v〔式中、n=2～10、v<n+1、2個よりも長い連続した隣接C—H結合は存在せず、6個よりも長い連続した隣接C—F結合は存在せず、かつCH₂CH₃基は存在しない〕、

iv) C_nF_{2n+1}CFHCFHCFHCF_{2m+1}〔式中、nは1～4に等しく、かつmは1～4に等しい〕、

v) CF₃CH₂CF₂CH₃、

vi) F[CF(CF₃)CF₂O]_nCFHCF₃〔式中、n=1～5〕、

vii) F[CF(CF₃)CF₂O]_nCF₂CF₃〔式中、n=1～5〕、

viii) HCF₂(OCF₂)_n(OCF₂CF₂)_mOCF₂H〔式中、n+m=1～8〕、ならびに

よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物とを含んでなる組成物を含んで

なる方法を包含する。

【0045】

好ましくは、該光源と該ターゲットとの間に配置される該組成物は、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $C_n F_{2n+1} CFHCFH C_m F_{2m+1}$ 〔式中、 n は1～4に等しく、かつ m は1～4に等しい〕、および $HCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 H$ 〔式中、 $n+m=1\sim 8$ 〕よりなる群から選択される1種もしくはそれ以上の化合物を含んでなり、20ppm未満の水分含有率および90ppm未満の酸素含有率を有する。より好ましくは、該光源と該ターゲットとの間に配置される該組成物は、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロ-N-メチルモルホリン、 $CF_3 CFHCFHCF_2 CF_3$ 、 $CF_3 CH_2 CF_2 CH_3$ 、もしくは $HCF_2 O (CF_2 O)_n (CF_2 CF_2 O)_m CF_2 H$ 〔式中、 $n+m=2\sim 6$ 〕、またはそれらの混合物を含んでなり、20ppm未満の水分含有率を有する。本発明の有機化合物は、好ましくは液体である。

【0046】

構造 $X-R_f^a [OR_f^b]_n OR_f^c Y$ を有する線状ペルフルオロポリエーテルは、分子量が増加するにつれてUV線に対して高い耐久性を示し、上側実用限界は、不都合なほど高い粘度であろうと予想される。これには、 $n=\sim 100$ までの $F [CF (CF_3) CF_2 O]_n CFHCF_3$ 、 $n=\sim 100$ までの $F [CF (CF) CF_2 O]_n CF_2 CF_3$ 、 $n+m=\sim 100$ までの $HCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 H$ 、および $n+m=\sim 100$ までの $FCF_2 (OCF_2)_n (OCF_2 CF_2)_m OCF_2 F$ が包含されよう。

【0047】

本発明のフォトリソグラフィ法の一実施形態では、フォトマスク（典型的には、電子ビームイメージングによりガラス上にパターン化されたクロム金属回路を含んでなる）を通過した F_2 エキシマーレーザーからの157nm放射線は、フォトレジスト上で回路パターンの画像を形成する。フォトレジスト組成物用の種々の材料については、マイクロリソグラフィ入門（Introduction to Microlithography）、第2版、エル・エフ・トンプソン（L. F. Thompson）、シー・ジー・ウィルソン（C. G. Willson）、およびエム・ジェイ・ボウデン（M. J. Bowden）、米国化学会（American Chemical Society）、ワシントン（Washington, DC）、1994年に記載されている。

【0048】

本発明の組成物は、それを光源とターゲットとの間に配置するようにする任意の数の方法で利用することが可能である。特定の有機流体は、スピンコーティング操作時にポリマー用の溶媒として利用される。溶媒は、高分子フィルムを可塑化する働きをしうる。溶媒は、接着剤配合物中で利用することも可能である。あるいは、以上に開示したように、本明細書中に記載されている本発明の好ましい実施形態では、有機流体またはゲルは、液浸フォトリソグラフィで液浸媒質として利用することが可能である。しかし、ポリマーであろうとまたは低分子量有機組成物であろうと、組成物が線源とターゲットとの間の光路中に存在する場合、組成物は透明かつ耐久性である必要がある。

【0049】

本発明の好ましい一実施形態では、本発明の組成物は、157nmフォトリソグラフィで利用されるペリクル中に存在する。本発明の第2の好ましい実施形態では、本発明の組成物は、193nmフォトリソグラフィで利用されるペリクル中に存在する。ペリクルは、得られる画像の欠陥レベルを低下させるべくフォトマスク物体平面が微粒子で汚染されないようにフォトマスクまたは他のテンプレートパターンを覆うように配置される自立性ポリマー膜であり、典型的には、0.8マイクロメートルの厚さである。ペリクル膜は、画像形成用のリソグラフィ波長で高い透明性を有するものでなければならず、かつリソグラフィ照射への繰返し暴露下で適正な寿命を呈するものでなければならない。「適正な」という用語は、もちろん、特定用途の経済性により決定された相対的用語である。

。

【0050】

フルオロカーボンポリマーは、VUV波長で使用されるペリクルの形成に使用するのに好適である。ペリクルを作製する一方法は、当技術分野で周知の方法に従って溶液からスピニングする方法である。スピニングされたままのペリクル膜は、10重量%までの残留溶媒を含んでいる可能性があり、これは容易に除去されず、フィルムにいくらかの可塑化を提供するために望ましい場合さえある。当業者であればわかるであろうが、リソグラフィー波長で透明性が欠如している比較的低濃度の溶媒は、ペリクルの透明性に破滅的な影響を及ぼす可能性がある。同様に、残留溶媒が光化学的不安定性を呈する場合、ペリクル膜の耐久性は減少するであろう。本発明の組成物は、157nmまたは193nmフォトリソグラフィーで使用されるペリクルを作製するための溶媒としてとくに有用な高い透明性と高い放射線耐久性を兼ね備えている。

【0051】

スピニングによりフォトレジスト層を作製するときの溶媒として本発明の組成物を利用する場合にも、類似の考慮点および利点が考えられよう。この理由は、レジスト膜をスピニングする場合、残留溶媒が常に残存することにある。この残留溶媒が光を強く吸収する場合、レジスト膜の上部および底部における光吸収は、不十分なパターンを生じるのに十分な程度に不均等になる。さらに、残留溶媒が光化学的に不安定である場合、フォトレジスト層はVUV放射線に暴露されたときに欠陥を呈する可能性がある。本発明の流体は、残留物として残存したときにフォトレジスト層中で顕著に吸収を増大させることがないので、きわめて魅力的なスピニング溶媒である。

【0052】

さらに好ましい実施形態では、スウィットケス (Switkes) らの前掲引用文献中に記載されているように、本発明の組成物は、液浸フォトリソグラフィーに利用される。液浸フォトリソグラフィーでは、少なくとも線源またはターゲットのいずれかが、本発明の光透過性組成物中に液浸される。好ましくは、線源とターゲットの両方が浸漬される。スウィットケス (Switkes) が論じている液浸媒質に課せられる要件の中には、数十マイクロメートルの作業距離を可能にするのに十分な程度に透明であること、および157nmまたは193nm照射下で高い放射線耐久性を有すること、が含まれる。本発明の組成物は高い透明性と高い放射線耐久性を兼ね備えているので、157nmまたは193nmの波長における液浸リソグラフィー用途にとりわけ好適である。

【0053】

このほかのさらなる実施形態では、本発明の組成物は、レンズ、導光路に使用されるシート、層、コーティング、およびフィルム、157nmまたは193nmフォトリソグラフィーに使用するのに好適である反射防止コーティングおよび層、ウィンドウ、保護コーティング、ならびにグルーの製造に有用である。

【0054】

本発明の組成物は、157nmまたは193nmにおける吸光度が低いおかげで反射防止コーティングおよび光学用接着剤の形成にとりわけ有用である。本発明の組成物を用いれば、比較的高い屈折率を有する透明基材の表面から反射される光を減少させることができる。反射光のこの減少は、同時に、透明基材材料を透過する光の増加につながる。

【0055】

本発明の組成物は、真空UV領域で使用するためのレンズおよびビームスプリッターのような透過光学素子の製造に有用である。

【0056】

これらの組成物はまた、色収差を減少させるようにデザインされる複合レンズの要素として使用することも可能である。現時点では、 CaF_2 およびおそらくヒドロキシル非含有シリカだけが、157nmまたは193nmにおいて透過集束素子に使用するのに十分な透明性を有すると考えられる。さまざまな屈折率および分散を有する第2の材料を用いて色消しレンズを作製することができることもまた一般に知られている（たとえば、アー

ル・キングスレイク (R. Kingslake)、アカデミック・プレス・インコーポレーテッド (Academic Press, Inc.)、1978年、レンズ設計の基礎 (Lens Design Fundamentals)、p. 77を参照されたい)。CaF₂と組み合わせて本発明の組成物を用いることにより、この材料と本願に記載されている他の類似の材料とから色消しレンズを構築することができると予想される。

【0057】

本明細書に記載の抽出法（とりわけ、水分および酸素の抽出法）は、液浸リソグラフィーに使用するためのフッ素化有機液体を調製するのにとりわけ有用である。本明細書に教示されている抽出法は、本明細書に開示されている特定の組成物に限定されるものではなく、VUVにおける液浸リソグラフィー用の液浸媒質として使用可能であると考えられる任意のフッ素化有機液体に適用した場合に優れた結果が得られる可能性がある。したがって、本明細書にとくに開示されているものよりも好ましくないフッ素化有機組成物（たとえば、5までの吸光度／マイクロメートルを呈するもの）でさえも、以上に記載の方法に従って抽出した場合、PCDおよびバブル生成に改良が見られるであろう。本方法を適用することにより、利用可能であると考えられる任意のそのような液体の水分含有率を20 ppm以下まで、かつ酸素含有率を90 ppm以下まで減少させることができる。

【0058】

本発明を実施する中で、いくつかの場合には、測定されるPCD速度が受容された線量に依存し、最高速度は低い初期線量で記録されることが判明している。さらに、本発明を実施する中で、透明性が実質的に消失するまでPCDが無制限に進行することはないことが判明している。それどころか、いくつかの場合には、高い透過レベルに保持された漸近値に近づくまで、線量の増加に伴って減少した速度で暗色化が起これ、線量を増加させてもそれ以上の暗色化は観測されない。さらに、本発明を実施する中で、少なくとも特定の場合には、漸近レベルに達した後、157 nm照射への暴露を中止すると、さらなる暗色化が起こることが判明している。しかしながら、157 nm放射線に再暴露すると、実際には、暗色化度が減少し、先の場合と同様に透明漸近レベルに再び到達する。

【0059】

これらの現象について、以下の本発明に係るいくつかの特定の実施形態により具体的に説明する。

【0060】

本発明についてさらに説明するが、本発明は、以下の特定の実施形態に限定されるものではない。

【実施例】

【0061】

これ以降の実施例の目的では、表2および3に明記されているように6 μmまたは25 μmセルを使用したことだけは異なるが以上に記載した方法および装置を用いて、試験試料の吸光度をレーザー照射前に決定し、次に、157 nmにおけるレーザー照射後に、再び決定する。レーザーのパワー出力および暴露の継続時間に従って、157 nm放射線の線量を決定する。2つの吸収読取り値の差を受容された線量で割って、線形PCD速度であるとして本明細書の目的で定義されたパラメーターを得る。次に、一方の試料を他方の試料と比較する目的で、線形PCD速度を利用する。本明細書中では、これを「10% PCD」線量と呼ぶ。

【0062】

PCD速度を計算するために、誘導された吸光度／μmを所与の照射線量（D）で割った値を計算する。これらは式3から計算される。式中、T₁は、厚さtのセルでの初期透過率であり、T₂は、線量Dを照射した後の最終透過率である。

【0063】

【数3】

$$\text{式 3.} \quad A_i / D = \frac{\log_{10}(T_1) - \log_{10}(T_2)}{t} / D$$

【0064】

式4により与えられるように、厚さ $t = 0.8$ マイクロメートルのサンプルで10%の透過率低下 ΔT を生じさせるのに必要な誘導された吸収の比から、ジュール/cm² 単位の157 nmの線量で10%PCD寿命を計算する。10%PCD寿命の増加は、増大した放射線耐久性に対応する。

【0065】

【数4】

$$\text{式 4.} \quad \text{寿命} = \frac{A_i}{\text{PCD 速度}} = \frac{\text{Log}_{10} \left(\frac{T_{\text{初期}}}{(T_{\text{初期}} - \Delta T)} \right)}{t \text{ PCD 速度}}$$

【0066】

水濃度は、当技術分野で一般に利用されるカール・フィッシャー法により決定した。本発明の好ましい組成物をモレキュラーシーブで乾燥させる効果を表4に示す。

【0067】

157 nmにおけるレーザー照射は、ラムダ・フィジック（フロリダ州フォートローダーデールのラムダ・フィジック・ユウエスエイ・インコーポレーテッド）（Lambda Physik (Lambda Physik USA, Inc, Fort Lauderdale, FL)）製のオプテックス（Optex）F₂ エキシマーレーザーを用いて窒素パージングされたドライボックス内で行った。実際には、以上に記載のDCLセルを以上に記載のエリプソメーターからドライボックス中のホルダーに単に移動させてレーザーの経路中に試験サンプルを入れた。レーザーパルス速度は50 Hzであり、1 mJ/cm² /パルスのエネルギー密度または3ジュール/cm² /分で出力した。ここに報告されている線量はすべて、照射面積1 cm²あたりのジュール数である。線量が、測定セルに入射する全線量ではなく、サンプル自体に入射する実際の線量を表すように、報告された線量は、CaF₂ ウィンドウに関連づけられる損失が補正されている。

【0068】

すべての実験測定にあてはまることであるが、測定値の確度は、サンプルおよび測定装置の関数である。分光透過率および吸光度の測定の固有感度は、サンプルの光路長および測定時に光がサンプルを透過するときに生じる透過率低下により影響を受ける。透過率低下が減少するにつれて、吸光度測定の確度は減少する。～0.1%の透過率差は、測定法の限界に近い。そのような場合、測定される透過率低下を計測器の感度よりも大きい状態に保持するために、経路長を長くしてサンプルを厚くすることが必要とされる。

【0069】

【表2】

表 2: 10% PCD 寿命および入手したままの有機化合物の水分含有率

実施例	溶媒	厚さ um	初期線量 (J/cm ²)	10% PCD 寿命 (J/cm ²)	水分含有率 (入手したまま) ppm
比較例 2	CF ₃ CFHCFHCF ₂ CF ₃ パートレル TM XF	6	3	9.9	72
比較例 3	CF ₃ CFHCFHCF ₂ CF ₃ パートレル TM XF	6	6	52.7	72
比較例 4	CF ₃ CFHCFHCF ₂ CF ₃ パートレル TM XF	6	20	47.5	72
比較例 5	HCF ₂ O(CF ₂ O) _n (CF ₂ CF ₂ O) _m CF ₂ H H-ガルデン [®] ZT 85	25	15	バブル	257
比較例 6	HCF ₂ O(CF ₂ O) _n (CF ₂ CF ₂ O) _m CF ₂ H H-ガルデン [®] ZT 85	25	30	バブル	257
比較例 7	HCF ₂ O(CF ₂ O) _n (CF ₂ CF ₂ O) _m CF ₂ H H-ガルデン [®] ZT 85	25	15	バブル	257

【0070】

本発明の目的のために、本明細書中で行った実験比較は、各特定のケースで測定された初期PCD速度で行った。初期線量は必ずしも同一ではなかった。

【0071】

【表3】

表 3: 処理されたサンプルの 10% PCD 寿命

実施例	溶媒	厚さ um	前処理	線量 (J/cm ²)	10% PCD 寿命 (J/cm ²)	水含有率 (ppm)
1	パートレル TM XF	6	スパージ	6	128.2	0.71
2	パートレル TM XF	6	スパージ	20	200.4	0.71
3	H-ガルデン [®] ZT 85	25	スパージ	6J	497	0.94
4	H-ガルデン [®] ZT 85	25	モレキュラー シーブ	12.5	457	0.94
5	H-ガルデン [®] ZT 85	25	モレキュラー シーブ	25.4	868	0.94
6	H-ガルデン [®] ZT 85	25	モレキュラー シーブ	12.75J	569	0.94

【0072】

【表4】

表 4: 3A モレキュラーシーブによる乾燥の効果

実施例番号	内容	PPM H ₂ O	
		入手したまま	乾燥
7	H-ガルデン [®]	257	0.94
8	ソルカン [™] 365mfc	218	12
9	パートレル [™] XF	72	0.71

【0073】

比較例 1

6 μm および 25 μm 離間して配置された CaF_2 ウィンドウを有する液体サンプルセルを使用した。セルを空にした状態およびセルに $\sim\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、フロリナート (Fluorinert[™]) FC-40 を満たした状態で透過光強度を測定した。 $\sim\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 、フロリナート (Fluorinert[™]) FC-40 は、157 nm において $A/\mu\text{m} = 0.21$ を有することがわかった。

【0074】

入手したままの FC-40 のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、1.1 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。この材料は、 <0.2 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を有していた。

【0075】

比較例 2

6 μm および 25 μm 離間して配置された CaF_2 ウィンドウを有する液体サンプルセルを使用した。セルにパートレル (Vertrel (登録商標)) XF を満たした状態で透過光強度を測定した。パートレル (Vertrel (登録商標)) XF は、157 nm において $A/\mu\text{m} = 0.0026$ を有することがわかった。

【0076】

入手したままのパートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、3 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、9.9 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を示した。

【0077】

比較例 3 および 実施例 1

入手したままのパートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、6 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、52.7 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を示した。

【0078】

激しく 1 分間スパージングされたパートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、6 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、128.2 ジュール/ cm^2 の 10% PCD 寿命を示した。

【0079】

比較例 4 および 実施例 2

入手したままのパートレル (Vertrel (登録商標)) XF のサンプルを、6 マイクロメートルスパーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、20 ジュール/ cm^2 の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、47.5 ジュール/ cm^2 の 10

% P C D 寿命を示した。

【0080】

激しく1分間スパージングされたバートル (Vertrel (登録商標)) X F のサンプルを、6マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $20 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、 $200.4 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 10% P C D 寿命を示した。

【0081】

実施例 3

6マイクロメートルおよび25マイクロメートル離間して配置された CaF_2 ウィンドウを有する液体サンプルセルを使用した。セルに H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 を満たした状態で透過光強度を測定した。H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 は、 157 nm において $A / \mu\text{m} = 0.0037$ を有することがわかった。

【0082】

激しく1分間スパージングされた H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $6 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。このサンプルは、 $497 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 10% P C D 寿命を示した。

【0083】

比較例 5

入手したままの H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $15 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。液体セル中にバブルが生成した。

【0084】

比較例 6

入手したままの H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $30 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。液体セル中にバブルが生成した。

【0085】

比較例 7

前処理の施されていない H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 $30 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 157 nm 放射線で照射した。液体セル中にバブルが生成した。

【0086】

実施例 4

長さ約2フィート×直径1インチの Hastelloy チューブに 3 A モレキュラーシーブを充填し、 310°C のチューブオープン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1~2グラムの乾燥した 3 A モレキュラーシーブを、Hastelloy チューブのバックエンドから、 10 ml の H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 溶媒がすでに入っている 1 オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と 3 A モレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。

【0087】

0.45 ミクロン ガラスシリンジフィルターを用いて H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 サンプルを濾過した。このように処理された H-ガルデン (H-Galden (登録商標)) Z T 8 5 のサンプルを、25マイクロメートルスペーサーを有する液体サンプルセル中に充填し、次に、 157 nm 放射線で照射した。 $12.5 \text{ ジュール} / \text{cm}^2$ の 10% P C D 寿命を示した。

ール／ cm^2 の初期線量それに続く36ジュール／ cm^2 の最終線量により照射を行って、48.5ジュール／ cm^2 の全線量を生成させた。初期線量を超えた領域での10%PCD寿命は、457ジュール／ cm^2 であった。

【0088】

相対透過率 v s 線量を図4に示す。図1に示されるようなレーザー照射設備に組み込まれた焦電ディテクター（サイエンテック（Scientech）PHF-25、コロラド州ボルダーのサイエンテック・インコーポレーテッド（Scientech, Inc. Boulder, CO））および電力計／比率計（Scientech model Vector D200）を用いて、レーザー放射線量の増加に伴う相対サンプル透過率の $\ln$ s i t u 変動を測定した。図4は、初期12.5ジュール線量の照射時の透過率の急激な減少を示す。初期線量の照射後、点Mで分光学的測定に供すべくサンプルを取り出し、次に、後続の照射線量を照射するためにレーザー照射装置中に再配置した。

【0089】

光化学的暗色化の大きい初期過渡現象は、図4の相対透過率 v s 線量により示されるように、その後、特定の線量を超えると安定化されることから、長期線量照射にわたり透過率の安定性を必要とする用途（たとえば、液浸リソグラフィーまたは液体ペリクル）では、使用直前に材料をプレコンディショニングすることにより、非常に長期にわたり安定した透明性を生成しうることが実証された。

【0090】

実施例5

H-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85を用いて、実施例4の方法を再び繰り返した。25.4ジュール／ cm^2 の初期線量それに続く87.5ジュール／ cm^2 の最終線量によりレーザー照射を行って、113ジュール／ cm^2 の全線量を生成させた。25.4ジュールの初期線量を超えた領域での10%PCD寿命は、868ジュール／ cm^2 であった。

【0091】

相対透過率 v s 線量を実施例4のときと同様に決定し、図5に示す。ここで、Mは、照射の同一の中断を表す。87.5ジュールの最終線量照射時の相対透過率 v s 線量は、ほぼ一定である。

【0092】

実施例6

実施例4の方法および材料を繰り返し用いて、試験に供するH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85の試料を作製した。12.75ジュール／ cm^2 の初期線量それに続く12.25ジュール／ cm^2 の最終線量により照射を行って、25ジュール／ cm^2 の全線量を生成させた。12.75ジュールの初期線量を超えた領域での10%PCD寿命は、569ジュール／ cm^2 であった。

【0093】

相対透過率 v s 線量を図6に示す。Mは、図4および5のときと同じように照射の同一の比較的短い中断を表す。TDは、初期線量と最終線量の間の16時間の中断を表す。

【0094】

実施例7

1オンスサンプルバイアルに10mlのH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85溶媒を充填し、ただちに、ゴムセプタムで蓋をした。このH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85のカール・フィッシャー分析を行ったところ、257ppmの水が見いだされた。したがって、販売業者により供給されたままで通常の実験室条件下の通常ガラス容器中で取り扱われるH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85は、約257ppmの水を含有すると予想される。

【0095】

長さ約2フィート×直径1インチのハステロイチューブに3Aモレキュラーシーブを充填し、310℃のチューブオープン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、

最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1～2グラムの乾燥した3Aモレキュラーシーブを、ハステロイチューブのバックエンドから、10mlのH-ガルデン（H-Galden（登録商標））ZT85溶媒がすでに入っている1オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と3Aモレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。カール・フィッシャー分析に供すべくサンプルをシリンジで取り出して分析にかけたところ、水は0.94ppmであった。

【0096】

実施例8

1オンスサンプルバイアルに10mlのソルカン（SolkanTM）365mfc溶媒を充填し、ただちに、ゴムセプタムで蓋をした。このソルカン（SolkanTM）365mfcのカール・フィッシャー分析を行ったところ、218ppmの水が見いだされた。したがって、販売業者により供給されたままで通常の実験室条件下の通常ガラス容器中で取り扱われるソルカン（SolkanTM）365mfcは、約218ppmの水を含有すると予想される。

【0097】

長さ約2フィート×直径1インチのハステロイチューブに3Aモレキュラーシーブを充填し、310℃のチューブオーブン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1～2グラムの乾燥した3Aモレキュラーシーブを、ハステロイチューブのバックエンドから、10mlのソルカン（SolkanTM）365mfc溶媒がすでに入っている1オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と3Aモレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。カール・フィッシャー分析に供すべくサンプルをシリンジで取り出して分析にかけたところ、水は12ppmであった。

【0098】

実施例9

1オンスサンプルバイアルに10mlのバートル（VertrelTM）XF溶媒を充填し、ただちに、ゴムセプタムで蓋をした。このバートル（VertrelTM）XFのカール・フィッシャー分析を行ったところ、72ppmの水が見いだされた。したがって、販売業者により供給されたままで通常の実験室条件下の通常ガラス容器中で取り扱われるバートル（VertrelTM）XFは、約72ppmの水を含有すると予想される。

【0099】

長さ約2フィート×直径1インチのハステロイチューブに3Aモレキュラーシーブを充填し、310℃のチューブオーブン中に配置し、窒素ガスで一晩パージングした。翌朝、最初に窒素パージガスを液体窒素冷却トラップに通し、実験の残りの部分が行えるように適度に乾燥していることを確認した。次に、チューブ炉を停止し、乾燥窒素のパージを保持しながらモレキュラーシーブを室温まで戻した。約1～2グラムの乾燥した3Aモレキュラーシーブを、ハステロイチューブのバックエンドから、10mlのバートル（VertrelTM）XF溶媒がすでに入っている1オンスサンプルバイアルに、直接注いだ。ただちに、ゴムセプタムでバイアルに蓋をし、次に、溶媒と3Aモレキュラーシーブとが良好な接触を行えるように一晩ローリングさせた。カール・フィッシャー分析に供すべくサンプルをシリンジで取り出して分析にかけたところ、水は0.71ppmであった。

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図1】試験試料を157nmレーザー照射に暴露するために利用した装置の概略配置図を示す。

【図2】試料の157nmレーザー照射に関与する光路を示す。

【図3】Herrick DLC液体試料セルの概略図であり、環状スペーサー、ウィンドウ、および関連部品を示す。

【図4】実施例4に記載されているようにレーザー照射線量の関数としてHーガルデン（HーGalden（登録商標））ZT85の相対分光透過率を示す。

【図5】実施例5に記載されているようにレーザー照射線量の関数としてHーガルデン（HーGalden（登録商標））ZT85の相対分光透過率を示す。

【図6】実施例6に記載されているようにレーザー照射線量の関数としてHーガルデン（HーGalden（登録商標））ZT85の相対分光透過率を示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 03/07091
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C17/00 G03F7/20 G03F1/14 G02B1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C G03F C08F G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 092670 A (FRENCH ROGER HARQUAIL ; DU PONT (US); WHELAND ROBERT CLAYTON (US)) 21 November 2002 (2002-11-21) the whole document	1-11, 15-27, 32-37
P, X	EP 1 256 591 A (AUSIMONT SPA) 13 November 2002 (2002-11-13) paragraphs '0016!', '0033!', '0034!'; claims 6, 7A, 9	1-5, 7-11, 13
A	US 5 916 708 A (WINTER MARTIN ET AL) 29 June 1999 (1999-06-29) column 8, line 40 ~ line 47	1-37
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 November 2003		Date of mailing of the international search report 14/11/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ludi, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/07091

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SWITKES M ET AL: "RESOLUTION ENHANCEMENT OF 157 NM LITHOGRAPHY BY LIQUID IMMERSION" PROCEEDINGS OF THE SPIE, SPIE, BELLINGHAM, VA, US, vol. 4691, 5 March 2002 (2002-03-05), pages 459-465, XP009014679 ISSN: 0277-786X the whole document -----	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US 03/07091

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02092670	A	21-11-2002	WO 02092670 A2	21-11-2002
EP 1256591	A	13-11-2002	IT MI20010921 A1	07-11-2002
			EP 1256591 A1	13-11-2002
			EP 1256592 A1	13-11-2002
			JP 2002348315 A	04-12-2002
			JP 2003040938 A	13-02-2003
			US 2002183459 A1	05-12-2002
			US 2002177667 A1	28-11-2002
US 5916708	A	29-06-1999	DE 19619233 A1	20-11-1997
			EP 0807986 A1	19-11-1997
			JP 10050343 A	20-02-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジョーンズ, デイビッド・ジョセフ

アメリカ合衆国デラウェア州19808ウイルミントン・タンガードドライブ2731

(72)発明者 ウエランド, ロバート・クレイトン

アメリカ合衆国デラウェア州19807ウイルミントン・トワデルミルロード510

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB15 AB20 AC08 AD03 BF07 BG00 CB41 CC20