

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261303号
(P4261303)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

G03F 7/039 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

F 1

G03F 7/039 601
H01L 21/30 502R

請求項の数 10 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-346258 (P2003-346258)
 (22) 出願日 平成15年10月3日 (2003.10.3)
 (65) 公開番号 特開2004-280049 (P2004-280049A)
 (43) 公開日 平成16年10月7日 (2004.10.7)
 審査請求日 平成18年8月17日 (2006.8.17)
 (31) 優先権主張番号 60/415,855
 (32) 優先日 平成14年10月3日 (2002.10.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 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、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水酸化され、光酸で切斷可能な基を有するフォトレジスト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォトレジストであって、

a) 下式 :

$$-\text{CO}_2 - \text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) - [\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_n - \text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6) - \text{OH}$$

の少なくとも 1 種のヒドロキシエステル官能基で官能化されたポリマーと、

[式中、

 $n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；
 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；
 $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；
 $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は $-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_n-$ と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する]

b) 光活性成分と

10

20

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

【請求項 2】

前記ポリマーはフルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基をさらに含み、前記フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基は、構造 - C (R_f) (R_{f'}) OH - [式中、 R_f および R_{f'} は、炭素原子 1 個から約 10 個の同じまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは R_f と R_{f'} は合一して (CF₂)_n であり、但し、 n は 2 から 10 である] を有するフルオロアルコール基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物から誘導されることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトレジスト。

【請求項 3】

R_f および R_{f'} は CF₃ であることを特徴とする請求項 2 に記載のフォトレジスト。

10

【請求項 4】

前記ヒドロキシエステル官能基は PinAc または PinMac であることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトレジスト。

【請求項 5】

フォトレジストであって、

a) 下式 :



から誘導される少なくとも 1 種の反復単位を含むポリマーと、

20

[式中、

X = H、 C₁ ~ C₆ アルキル、 F 、または F 置換 C₁ ~ C₆ アルキルであり；

n = 0、 1、 2、 3、 4 または 5 であり；

R¹、 R² = C₁ ~ C₆ アルキル、エーテル酸素で置換された C₁ ~ C₆ アルキル；または、 R¹ と R² は合一して、 R¹ および R² に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

R³、 R⁴ = H、 C₁ ~ C₆ アルキル、エーテル酸素で置換された C₁ ~ C₆ アルキル；または、 R³ と R⁴ は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

R⁵、 R⁶ = H、 C₁ ~ C₆ アルキル、またはエーテル酸素で置換された C₁ ~ C₆ アルキル；または、 R⁵ と R⁶ は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R¹ と R⁵ は - [C(R³)(R⁴)]_n - と合一して、 R¹ および R² に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、 4 から 8 員環を形成する]

30

b) 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

【請求項 6】

前記ポリマーは、エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも 1 個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位をさらに含むことを特徴とする請求項 5 に記載のフォトレジスト。

【請求項 7】

40

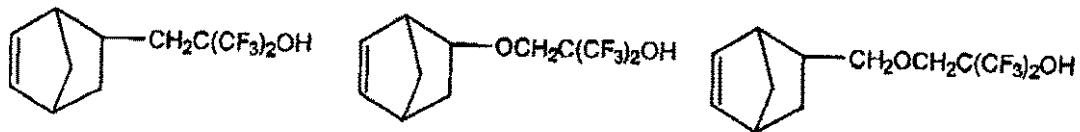
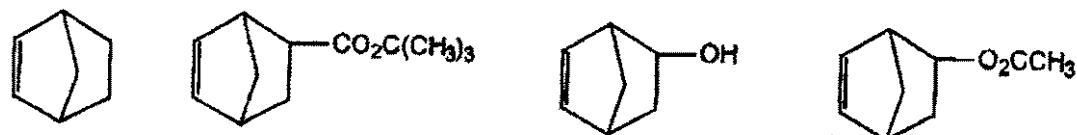
前記エチレン性不飽和化合物は、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール) 、ペルフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン) 、 CF₂ = CFO (CF₂)_t CF = CF₂ (但し、 t は 1 または 2 である) 、および R_f OCF = CF₂ (但し、 R_f は、炭素原子 1 個から約 10 個の飽和フルオロアルキル基である) からなる群から選択されることを特徴とする請求項 6 に記載のフォトレジスト。

【請求項 8】

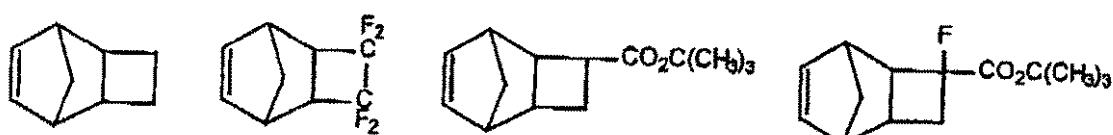
前記ポリマーは、多環式エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位を含み、前記多環式エチレン性不飽和化合物は、

50

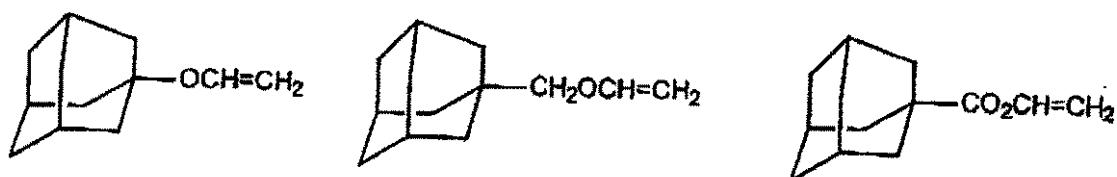
【化1】



10



20



からなる群から選択されることを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト。

【請求項9】

前記ポリマーは、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-ノルボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、および2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートからなる群から選択されるモノマー、ならびに対応するメタクリレートモノマーから誘導される反復単位をさらに含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト。

【請求項10】

前記ポリマーはNB-F-OHから誘導される反復単位をさらに含むことを特徴とする請求項5に記載のフォトレジスト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、半導体デバイス製作における像形成のための、光像形成、およびフォトレジスト(ポジ型および/またはネガ型)の使用に関する。本発明は、レジストのベース樹脂として有用であり、その他多くの用途のベース樹脂としても可能性のある、新規なヒドロキシエステル含有ポリマー組成物にも関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーは、像形成および感光性システムの成分として、特に光像形成システムにおいて使用されている(例えば、非特許文献1を参照)。こうしたシステムでは、紫外(UV)線または他の電磁放射線が光活性成分を含有する材料に当たり、その材料に物理的また

50

は化学的变化を引き起こす。これにより有用な像または潜像が生成し、これを半導体デバイス製作に有用な像に処理することができる。

【0003】

ポリマー自身を光活性としてもよいが、通常、光感光性組成物は、ポリマー以外に1種または複数種の光活性成分を含有している。電磁放射線（例えば、紫外線）に曝されると光活性成分が働いて、光感光性組成物のレオロジー状態、溶解度、表面特性、屈折率、色調、電磁特性またはその他のこうした物理的または化学的特性を変化させる（例えば、非特許文献1を参照）。

【0004】

半導体デバイスでサブミクロンレベルの非常に微細なフィーチャを像形成するには、遠紫外（UV）または極紫外（UV）の電磁放射線が必要である。半導体の製作には、通常、ポジ型レジストが利用される。ノボラックポリマーとジアゾナフトキノンを溶解阻害剤として用いたUV 365 nm（I線）でのリソグラフィは現在確立されているチップ技術であり、約0.35~0.30ミクロンの解像限界を有する。p-ヒドロキシスチレンポリマーを用いた遠UV 248 nmでのリソグラフィが知られており、これは解像限界が0.35~0.18ミクロンである。波長の短縮化に伴う解像限界の低下（すなわち、193 nmでの像形成で、解像限界は0.18~0.065ミクロン）のために、将来のより短波長でのフォトリソグラフィに対する強い意欲がある。（アルゴンフッ素（ArF）エキシマレーザから得られる）193 nmの露光波長を用いたフォトリソグラフィは、将来的設計基準0.18および0.13ミクロンを用いたマイクロエレクトロニクス製作の有力な候補である。（F₂レーザ源を使用して得られる）157 nmの露光波長を用いたフォトリソグラフィは、将来的設計基準0.100ミクロン以下を用いたマイクロエレクトロニクス製作に使用することができる。従来の近UVおよび遠UV有機フォトレジストは、波長193 nm以下の不透明性のために、これらの波長において単層方式で使用することができない。

【0005】

【特許文献1】国際公開第00/067072号パンフレット(Feiring and Feldman, 11/9/2000)

【非特許文献1】Introduction to Microlithography, Second Edition by L. F. Thompson, C.G. Willson, and M. J. Bowden, American Chemical Society, Washington, DC, 1994

【非特許文献2】E. Reichmanis et al., "The Effect of Substituents on the Photoensitivity of 2-Nitrobenzyl Ester Deep UV Resists", J. Electrochem. Soc. 1983, 130, 1433-1437

【非特許文献3】Posner et al. Tetrahedron, vol. 32, page 2281 (1976)

【非特許文献4】Davies et al. J. Chem. Soc. Perkin I, page 433 (1973)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

193および157 nmでの性能が改良されたフォトレジストに対する必要性が引き続き存在しており、そのようなフォトレジストを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、特定のヒドロキシエステル官能基を含むポリマーおよびフォトレジストに関する。詳細には、本発明は、フォトレジストであって、

a) 下式：



の少なくとも1種のヒドロキシエステル官能基で官能化されたポリマーと、
[式中、

10

20

30

40

50

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は - [$C(R^3)(R^4)$] n - と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する】

b) 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジストに関する。

【0008】

本発明はまた、フォトレジストであって、

a) 下式：



から誘導される少なくとも 1 種の反復単位を含むポリマーと、

[式中、

$X = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、F、または F 置換 $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は - [$C(R^3)(R^4)$] n - と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する】

b) 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジストに関する。

【0009】

本発明はまた、コポリマーであって、

a) 下式：



からなる少なくとも 1 種の官能基を含む反復単位と、

[式中、

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8

10

20

30

40

50

員環を形成し；または、R¹とR⁵は-[C(R³)(R⁴)]n-と合一して、R¹およびR²に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4から8員環を形成する】

b) 多環式エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

c) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも1個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と
を含むことを特徴とするコポリマーに関する。

【0010】

本発明はまた、フォトレジストであって、

a) ポリマーであって、

i) 下式：



の少なくとも1種のヒドロキシエステル官能基で官能化された反復単位と、

[式中、

n=0、1、2、3、4または5であり；

R¹、R²=C₁～C₆アルキル、エーテル酸素で置換されたC₁～C₆アルキル；または、R¹とR²は合一して、R¹およびR²に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

R³、R⁴=H、C₁～C₆アルキル、エーテル酸素で置換されたC₁～C₆アルキル；または、R³とR⁴は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

R⁵、R⁶=H、C₁～C₆アルキル、またはエーテル酸素で置換されたC₁～C₆アルキル；または、R⁵とR⁶は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；または、R¹とR⁵は-[C(R³)(R⁴)]n-と合一して、R¹およびR²に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4から8員環を形成する】

i i) 多環式エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

i i i) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも1個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と
を含むポリマー、および

b) 光活性成分

を含むことを特徴とするフォトレジストに関する。

【0011】

別の実施形態では、本発明は、基板上にフォトレジスト像を作成する方法であって、順に、

(W) 基板にフォトレジスト組成物を塗布する工程であって、

a) 下式：



の少なくとも1種のヒドロキシエステル官能基で官能化されたポリマーと、

[式中、

n=0、1、2、3、4または5であり；

R¹、R²=C₁～C₆アルキル、エーテル酸素で置換されたC₁～C₆アルキル；または、R¹とR²は合一して、R¹およびR²に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

R³、R⁴=H、C₁～C₆アルキル、エーテル酸素で置換されたC₁～C₆アルキル；または、R³とR⁴は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

R⁵、R⁶=H、C₁～C₆アルキル、またはエーテル酸素で置換されたC₁～C₆アルキル；または、R⁵とR⁶は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；または、R¹とR⁵は-[C(R³)(R⁴)]n-と合一して、R¹お

10

20

30

40

50

および R² に結合している炭素が橋頭位でないという条件で、4から8員環を形成する】

b) 少なくとも1種の光活性成分と、

c) 溶剤と

を含むフォトレジスト組成物を塗布する工程と、

(X) 塗布されたフォトレジスト組成物を乾燥して溶剤を実質的に除去し、これにより基板上にフォトレジスト層を形成する工程と、

(Y) フォトレジスト層を像様露光して像形成領域および非像形成領域を形成する工程と、

(Z) 像形成領域および非像形成領域を有する露光されたフォトレジスト層を現像して、基板上にレリーフ像を形成する工程と

を含むことを特徴とする方法に関する。

10

【0012】

本発明はまた、被覆された基板であって、

a) 基板、および

b) フォトレジスト組成物であって、

i) 下式：



の少なくとも1種のヒドロキシエステル官能基で官能化されたポリマーと、

[式中、

20

n = 0、1、2、3、4または5であり；

R¹、R² = C₁ ~ C₆ アルキル、エーテル酸素で置換された C₁ ~ C₆ アルキル；または、R¹ と R² は合一して、R¹ および R² に結合している炭素が橋頭位でないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

R³、R⁴ = H、C₁ ~ C₆ アルキル、エーテル酸素で置換された C₁ ~ C₆ アルキル；または、R³ と R⁴ は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

R⁵、R⁶ = H、C₁ ~ C₆ アルキル、またはエーテル酸素で置換された C₁ ~ C₆ アルキル；または、R⁵ と R⁶ は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；または、R¹ と R⁵ は - [C(R³)(R⁴)]_n - と合一して、R¹ および R² に結合している炭素が橋頭位でないという条件で、4から8員環を形成する】

30

i i) 光活性成分と

を含むフォトレジスト組成物

を含むことを特徴とする被覆された基板に関する。

現像工程 (Z) は、ネガ型またはポジ型とすることができます。

【発明の効果】

【0013】

本発明のフォトレジスト組成物は、極紫外線、遠紫外線、および近紫外線に対する高透過性、高いプラズマエッティング抵抗性、ならびに設計基準 0.18 および 0.13 μm とこれ以下を用いたマイクロエレクトロニクスデバイス製作に適した予想高解像度特性を含めた、望ましい特性のバランスが特に優れている。本発明のフォトレジスト組成物は、193 および 157 nm での光透過性が特に優れている。本発明の新規コポリマーはまた、193 および 157 nm ならびに UV の他の波長で予想される高透過性を含めた特性において優れている。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、保護酸基としての役割を果たすことができる、少なくとも1種のヒドロキシエステル官能基で官能化されているポリマーおよびコポリマーを提供する。本発明のポリマーおよびコポリマーは、193 および 157 nm で使用するフォトレジスト成分として有用である。こうした保護酸基は、光活性成分 (PAC) から光分解で生成する酸または

50

塩基の触媒作用によって、特に水性条件でレジスト塗膜の現像を可能にする親水性酸基を生成することができる。

【0015】

本発明のヒドロキシエステル官能基は下式を有する：



[式中、

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は $-[C(R^3)(R^4)]_n$ と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する]

【0016】

本発明の好ましい実施形態では、

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、5 または 6 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、または、 R^3 と R^4 は合一して 5 または 6 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、または、 R^5 と R^6 は合一して 5 または 6 員環を形成し；

$n = 0, 1, 2$ または 3 である。

【0017】

式、 $\text{-CO}_2\text{-C(R}^1\text{)(R}^2\text{)}\text{-[C(R}^3\text{)(R}^4\text{)]}_n\text{-C(R}^5\text{)(R}^6\text{)}$ - OH のヒドロキシエステル官能基は、当分野の技術者に知られた任意のいくつかの方法で、ポリマーおよびコポリマーに組み込むことができる。例えば、酸官能性ポリマーは、ジオール、HO-C(R¹)(R²)-[C(R³)(R⁴)]_n-C(R⁵)(R⁶) - OH、と反応して対応するエステルを生成する。

【0018】

別法として、本発明のヒドロキシエステル官能基は、単独重合で、または他のモノマーと重合して所望のヒドロキシエステル官能化ポリマーを形成したエチレン性不飽和化合物に組み込むことができる。例えば、アクリレート、H₂C=C(H)CO₂-C(R¹)(R²)-[C(R³)(R⁴)]_n-C(R⁵)(R⁶)-OH、は単独重合または別のアクリレートと共に重合してアクリレートポリマーを形成することができ、あるいはスチレン系などの別のモノマーと共に重合することができる。

【0019】

適当なアクリレートコモノマーには、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-ノルボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、ならびに対応するメタクリレートモノマーが含まれる。こうしたアクリレートおよびメタクリレートモノマーはまた、フルオロオレフィンや多環式オレフィンなど、その他のエチレン性不飽和化合物と重合させることもできる。

【0020】

10

20

30

40

50

適当なヒドロキシエステルには、2-プロペン酸、2-ヒドロキシ-1,1,2-トリメチルプロピルエステル(PinAc)および対応するメタクリレートモノマー(PinMac)、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールのモノアクリレートおよびモノメタクリレート誘導体が含まれる。適当なヒドロキシエステルはまた、シクロヘキサンон、シクロペンタノンおよびメチルエチルケトンなどの多様な脂肪族および脂環式ケトンの還元二量化生成物から製造することもできる。ヒドロキシエステルが PinAc であることが特に好ましい。本発明の好ましい実施形態では、フォトレジスト組成物は、少なくとも1種の多環式エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位をさらに含む。このエチレン性不飽和基は、ノルボルネンのように多環部分に含まれてもよく、1-アダマンタンカルボン酸ビニルエステルなどのように多環部分にぶら下がっていてもよい。

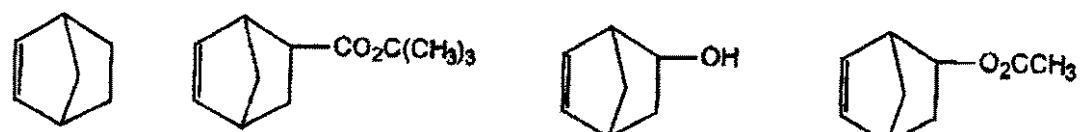
10

【0021】

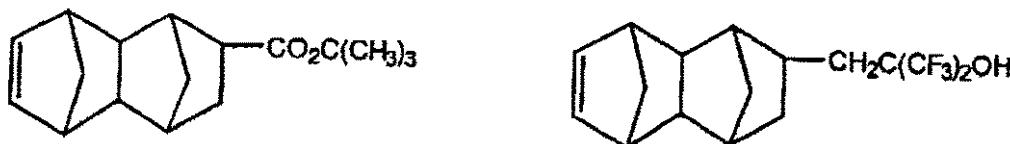
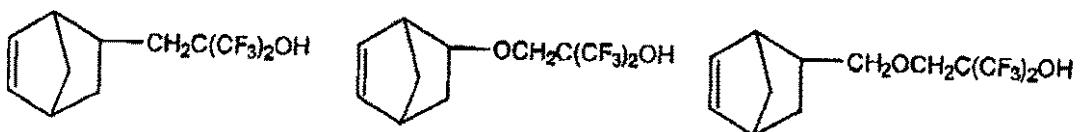
本発明で使用する適当な多環式エチレン性不飽和化合物には以下に示す化合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。

【0022】

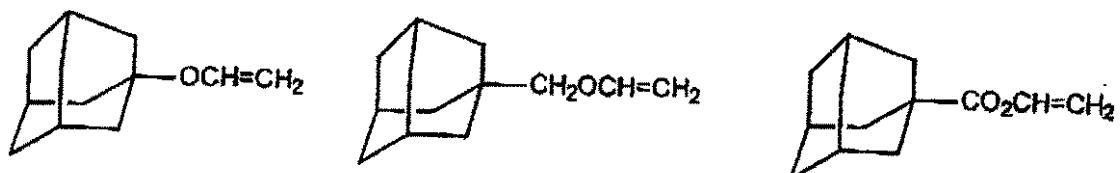
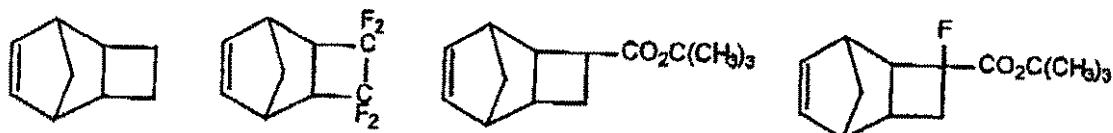
【化1】



20



30



40

【0023】

本発明のフォトレジストおよびコポリマーはまた、フルオロアルキル基がフルオロアルコール官能基の一部として存在する、フルオロアルコールまたは保護されたフルオロアルコールを含んだ少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位を含むことができる。これらのフルオロアルキル基は、R_f および R_{f'} と表され、部分フッ素化アルキル基または完全フッ素化アルキル基（すなわち、ペルフルオロアルキル基）とすることができます。一般的には、R_f および R_{f'} は、炭素原子1個から約10個の同じまたは異なるフルオロアルキル基であり、または、これらは合一して (CF₂)_n (但し、n は2から10) である。（最後の文において、用語「合一して」とは、R_f および R_{f'} が独立、個別のフッ素化アルキル基ではなく、これらが一緒に環構造を形成することを

50

意味する。)

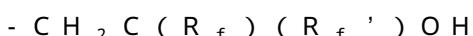
【0024】

R_f および R_f' は、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液などの塩基性媒体中で水酸基プロトンが実質的に外れているように、フルオロアルコール官能基の水酸基 (-OH) に酸性度を付与するのに十分なフッ素化度がなければならないことを除いて、制約なしに部分フッ素化アルキル基とすることができます。水酸基の pK_a 値が $5 < pK_a < 11$ となるように、フルオロアルコール官能基のフッ素化アルキル基が十分にフッ素置換されていることが好ましい。 R_f および R_f' は、それぞれ独立に炭素原子 1 個から 5 個のペルフルオロアルキル基であることが好ましく、 R_f および R_f' の両方がトリフルオロメチル (CF_3) であることが特に好ましい。

10

【0025】

適当なフルオロアルコール官能基の構造は、



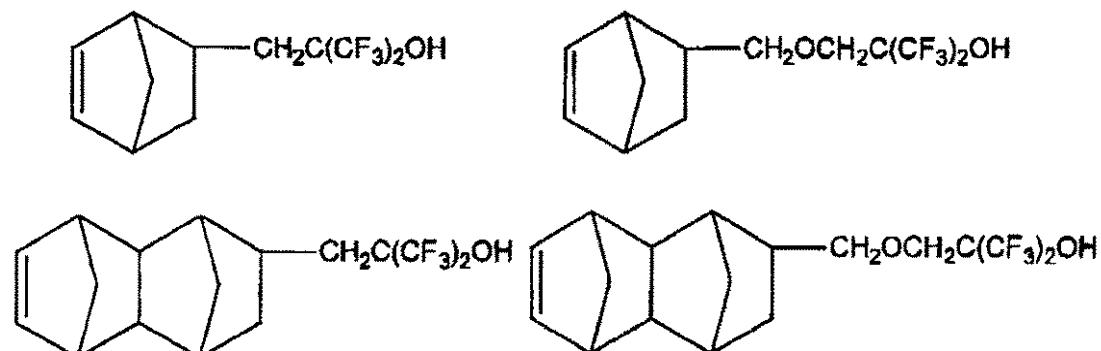
であり、式中、 R_f および R_f' は、炭素原子 1 個から約 10 個の同じまたは異なるフルオロアルキル基であるか、または、合一して $(CF_2)_n$ (但し、 n は 2 から 10) である。

【0026】

フルオロアルコール官能基を含み本発明の範囲内にあるコモノマーの代表例を以下に例示するが、それだけに限らない。

【0027】

【化2】



20

30



【0028】

フルオロアルコール官能基を含む適当なコモノマーには多環式化合物もある。

【0029】

本発明の好ましい実施形態では、フォトレジストは、エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも 1 個のフッ素原子を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位を含む。本発明に適當な代表的なエチレン性不飽和化合物には、それだけに限らないが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロ - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール)、ペルフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン)、 $CF_2 = CFO(CF_2)_tCF = CF_2$ (但し、 t は 1 または 2 である)、および $R_fOCF = CF_2$ (但し、 R_f は、炭素原子 1 個から約 10 個の飽和フルオロアルキル基である) が含まれる。好ましいコモノマーは、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、および $R_fOCF = CF_2$ (但し、 R_f は、炭素原子 1 個から約 10 個

40

50

の飽和フルオロアルキル基)である。

【0030】

以下のセクションでは、本発明のフォトレジスト組成物をその成分の観点から説明する。

【0031】

(光活性成分(PAC))

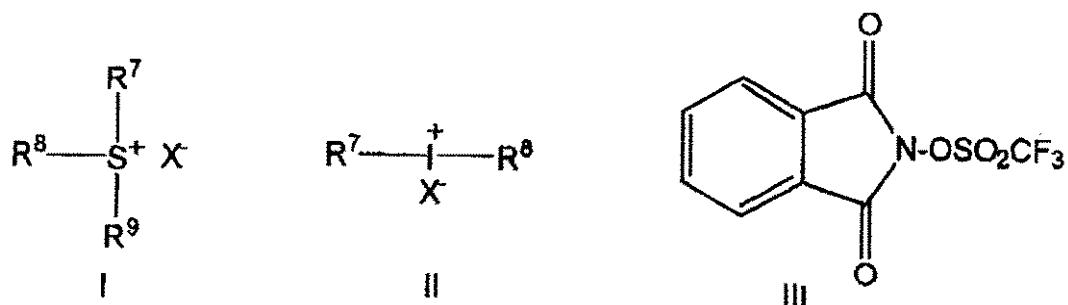
本発明のフォトレジスト組成物は、少なくとも1種の光活性成分(PAC)を含有している。この光活性成分は、通常、化学線への曝露で酸または塩基を供給できる化合物である。化学線への曝露で酸が生成される場合は、PACは光酸発生剤(PAG)と呼ばれる。化学線への曝露で塩基が生成される場合は、PACは光塩基発生剤(PBG)と呼ばれる。10

【0032】

本発明の適当な光酸発生剤には、それだけに限らないが、1)スルホニウム塩(構造I)、2)ヨードニウム塩(構造II)、および3)構造IIIなどのヒドロキサム酸エステルが含まれる。

【0033】

【化3】



【0034】

構造I～IIIでは、R⁷～R⁹は、それぞれ独立に、置換または非置換アリール、あるいは置換または非置換C₁～C₂₀アルキルアリール(アラルキル)である。代表的なアリール基には、それだけに限らないが、フェニルおよびナフチルが含まれる。適当な置換基には、それだけに限らないが、水酸基(-OH)およびC₁～C₂₀アルキルオキシ(例えば、C₁₀H₂₁O)が含まれる。構造I～IIIのアニオンX⁻は、それだけに限らないが、SbF₆⁻(ヘキサフルオロアンチモネート)、CF₃SO₃⁻(トリフルオロメチルスルホネート=トリフラーート)、およびC₄F₉SO₃⁻(スルホン酸ペルフルオロブチル)とすることができます。30

【0035】

(溶解阻害剤および添加剤)

本発明では、様々な溶解阻害剤を利用することができる。理想的には、遠および超UVレジスト(例えば、193nmレジスト)用の溶解阻害剤(DI)は、所与のDI添加剤を含むレジスト組成物の溶解阻害、プラズマエッティング抵抗性、および接着挙動を含めた、複数の材料ニーズを満足させるように設計/選択すべきである。ある種の溶解阻害化合物はまた、レジスト組成物で可塑剤としての役割も果たす。40

【0036】

様々な胆汁酸塩エステル(すなわちコール酸塩エステル)が、本発明の組成物のDIとして特に有用である。胆汁酸塩エステルは、1983年のReichmann等の仕事を始めとして、短波長UVレジストの効果的な溶解阻害剤として知られている(例えば、非特許文献2を参照)。胆汁酸塩エステルは、天然資源から入手可能であること、脂環式炭素の含有率が高いことを含めた様々な理由から、そして、特にこれらが電磁スペクトルの(実質的に遠および超UV域もある)短波長および真空UV域で透過性を有する(例えば、通常、これらは193nmで高い透過性を有する)ことから、DIとして特に魅力50

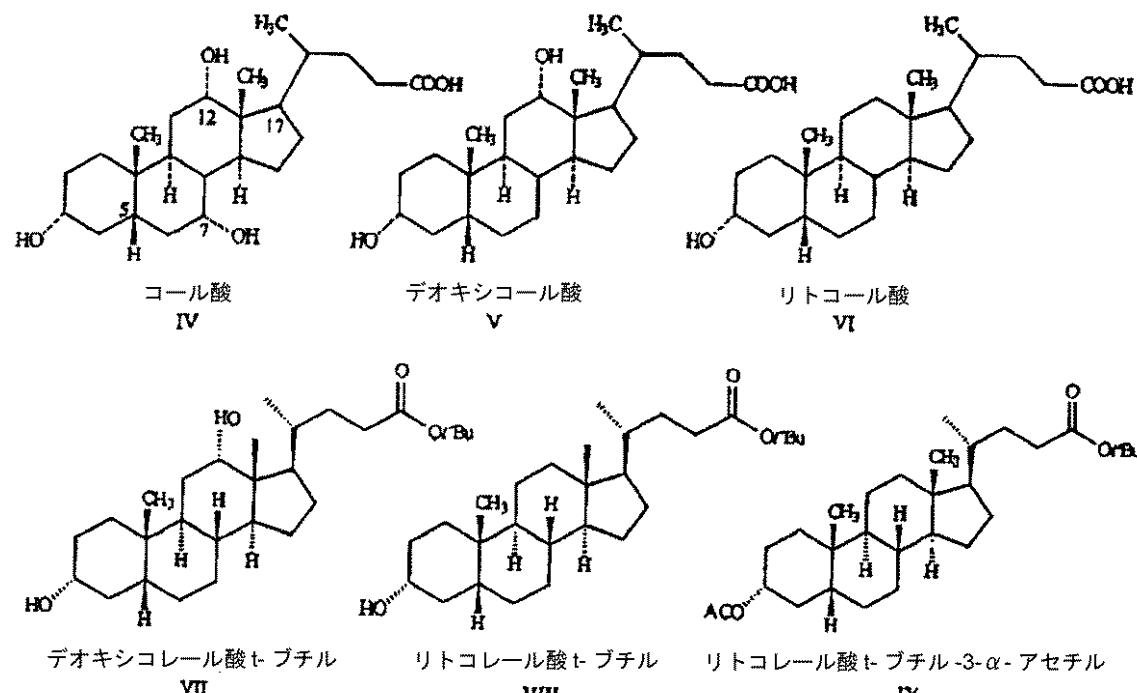
的な選択肢である。さらに、水酸基の置換および官能化に応じて疎水性から親水性までの広い範囲で相溶性を有するように設計できるということからも、胆汁酸塩エステルはD Iの魅力的な選択肢である。

【0037】

本発明の添加剤および/または溶解阻害剤として適当な、代表的な胆汁酸および胆汁酸誘導体には、それだけに限らないが、以下に例示するものが含まれる。これらは、コレール酸(IV)、デオキシコレール酸(V)、リトコレール酸(VI)、デオキシコレール酸 α -ブチル(VII)、リトコレール酸 α -ブチル(VIII)、およびリトコレール酸 α -ブチル-3- α -アセチル(IX)である。胆汁酸エステルは、化合物VII~IXを含めて、本発明において好ましい溶解阻害剤である。

【0038】

【化4】



【0039】

様々なジアゾナフトキノン(DNQ)およびジアゾクマリン(DC)などの、別の種類の溶解阻害剤は、いくつかの用途において本発明で利用することができる。一般に、ジアゾナフトキノンおよびジアゾクマリンは、長波長のUV線(例えば、365 nm、および多分248 nm)での像形成用に設計されたレジスト組成物に適している。一般に、これらの溶解阻害剤は、193 nm以下の波長のUV線を用いた像形成用に設計されたレジストでは好ましくない。これらの化合物はこのUV域で強く吸収し、通常、これら短UV波長でのほとんどの用途に十分な透過性を持っていないからである。

【0040】

(ネガ型フォトレジスト実施形態用の成分)

本発明のいくつかの実施形態は、ネガ型フォトレジストである。これらネガ型フォトレジストは、酸不安定基を含む少なくとも1種のバインダポリマー、および光発生酸を供給できる少なくとも1種の光活性成分を含む。このレジストを像様に露光すると、光発生酸が供給されて、これが酸不安定基を極性の官能基に転換する(例えば、エステル官能基(極性が低い)から酸官能基(極性が高い)への転換)。次いで、有機溶剤または臨界流体(中程度から低い極性を有する)で現像を行い、その結果、露光域が残り未露光域が除去されるネガ型システムが形成される。

【0041】

本発明のネガ型組成物に、様々な異なる架橋剤、または任意選択の光活性成分を必要に

10

20

30

40

50

応じて用いることができる。（架橋剤は、架橋の結果現像液への不溶化をもたらす実施形態では必要であるが、中／低極性の有機溶剤または臨界流体で不溶の極性基が露光域に形成される結果現像液への不溶化をもたらす好ましい実施形態では任意選択である。）適当な架橋剤には、それだけに限らないが、4,4'-ジアジドジフェニルスルフィドおよび3,3'-ジアジドジフェニルスルホンなどの様々なビスアジドが含まれる。架橋剤を含有するネガ型レジスト組成物はまた、適当な官能基（例えば、不飽和C=C結合）も含むことが好ましい。この官能基は、UV露光で発生した反応種（例えば、ニトレン）と反応して、現像液に不溶性の、分散性の、または実質的に膨潤する架橋ポリマーを生成させることができる。その結果、この組成物にネガ型の特性が付与される。

【0042】

10

（他の成分）

本発明の組成物は、任意選択の追加の成分を含有することができる。添加できる追加成分の例には、それだけに限らないが、解像度エンハンサー、定着剤、残渣抑制剤、塗布助剤、可塑剤、およびTg（ガラス転移温度）調節剤が含まれる。

【0043】

（プロセス工程）

（像様露光）

本発明のフォトレジスト組成物は、電磁スペクトルの紫外域、特に365nmで感光する。本発明のレジスト組成物の像様露光は、それだけに限らないが、365nm、248nm、193nm、157nm、およびより短波長を含めた、多くの異なるUV波長で行うことができる。像様露光は、248nm、193nm、157nm、およびより短波長の紫外線で行うことが好ましく、193nm、157nm、およびより短波長の紫外線で行うことがさらに好ましい。像様露光は、レーザまたは同等の装置を用いてデジタルで行うこともでき、あるいはフォトマスクを用いて非デジタルで行うこともできる。本発明の組成物のデジタル像形成用の適当なレーザ装置には、それだけに限らないが、193nmのUV出力を持つアルゴン-フッ素エキシマレーザ、248nmのUV出力を持つクリプトン-フッ素エキシマレーザ、および157nmの出力を持つフッ素(F₂)レーザが含まれる。上記のように、より短波長のUV線を像様露光に用いることは、より高い解像度（より低い解像限界）に相当するので、より短波長（例えば、193nmまたは157nm、またはそれ以下）を用いることは、一般に、より長波長（例えば、248nm以上）を用いることより好ましいことである。

20

【0044】

30

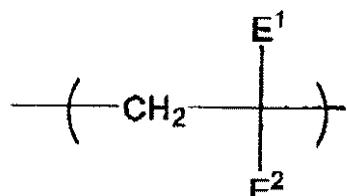
（現像）

本発明のレジスト組成物は、UV線への像様露光の後の現像のために十分な官能基を含有しなければならない。水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、あるいは水酸化アンモニウムまたは置換された水酸化アンモニウム溶液などの塩基性現像液を用いて水性の現像が可能なように、この官能基は酸または保護された酸であることが好ましい。本発明のヒドロキシエステル基は、保護酸基として働くことができる。本発明のレジスト組成物中のいくつかのポリマーは、構造単位：

40

【0045】

【化5】



【0046】

からなる少なくとも1種の酸含有または保護酸含有モノマーをさらに含んでもよい。

50

【0047】

但し、E¹は、HまたはC₁～C₁₂アルキル、FまたはCF₃であり；E²は、CO₂E³、SO₃E³、または他の酸性官能基であり；E³は、H、あるいは非置換または水酸基置換C₁～C₁₂アルキルである。アルキル基は、1個から12個の炭素原子を含むことができ、好ましくは1個から8個である。使用時に水性処理（水性現像）できる好ましい酸含有バインダポリマーは、カルボン酸含有コポリマーである。カルボン酸基の濃度は、所与の組成について、水性アルカリ性現像液中で良好な現像に必要な量を最適化することによって求める。

【0048】

フルオロアルコール基は、ポリマー中に存在する場合は、保護基を含むことができる。この保護基は、この保護形態にある間、フルオロアルコール基がその酸性を呈することから保護するものである。-アルコキシアルキルエーテル基は、フォトレジスト組成物の高度の透過性を維持するための、フルオロアルコールの好ましい保護基である。得られる保護フルオロアルコール基の構造は以下の通りである。



この保護フルオロアルコールでは、R_fおよびR'_fは上記の通りであり、R¹⁰は、水素、あるいは炭素原子1個から10個の線状または分枝アルキル基である。一例として、それだけに限らないが、-アルコキシアルキルエーテル基の例にはメトキシメチルエーテルがある。この保護基を有するフルオロアルコールは、フルオロアルコールとクロロメチルメチルエーテルとの反応で得られる。

10

20

【0049】

水性処理可能なフォトレジストを、基板に塗布、または別 の方法で施して、UV線に像様露光した場合、フォトレジスト組成物の現像には、バインダ材料が、十分な酸基（例えば、カルボン酸基）および/または露光で少なくとも部分的に脱保護される保護酸基を含んでおり、水性アルカリ性現像液中でフォトレジスト（または他の光像形成性コーティング組成物）を処理可能にすることが必要である。ポジ型フォトレジスト層の場合、フォトレジスト層は、紫外線に露光した部分が現像時に除去されるが、未露光部分は、0.262N水酸化テトラメチルアンモニウムを含有する完全水溶液（25℃で通常120秒の現像を用いる）、または1重量%炭酸ナトリウム（温度30℃で通常2分以下の現像を用いる）などの、アルカリ性水溶液による現像時に実質的に影響を受けない。ネガ型フォトレジスト層の場合、フォトレジスト層は、UV線に未露光の部分が現像時に除去されるが、露光部分は、臨界流体、有機溶剤、またはアルカリ性水溶液を用いた現像時に実質的に影響を受けない。

30

【0050】

本明細書で用いる臨界流体とは、その臨界温度付近またはそれより高い温度に加熱され、その臨界圧力付近またはそれより高い圧力に圧縮された、1種または複数種の物質である。本発明の臨界流体は、少なくとも、この流体の臨界温度より15℃低い温度より高い温度にあり、かつ、少なくとも、この流体の臨界圧力より5気圧低い圧力より高い圧力にある。現像液としての使用も含めて、本発明の臨界流体として二酸化炭素を使用することができる。本発明の現像液として、様々な有機溶剤も使用できる。これらには、それだけに限らないが、ハロゲン化溶剤および非ハロゲン化溶剤が含まれる。ハロゲン化溶剤が好ましく、フッ素化溶剤がより好ましい。

40

【0051】

（基板）

本発明で使用される基板には、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、および半導体製作で用いられる様々な他の材料が含まれる。

【0052】

用語集

分析 / 測定

b s

広い一重線

50

指定溶剤で測定された NMR 化学シフト

g	グラム	
NMR	核磁気共鳴	
¹ H NMR	プロトンNMR	
¹³ C NMR	炭素 ¹³ NMR	
¹⁹ F NMR	フッ素 ¹⁹ NMR	
s	一重線	
s e c .	秒	
m	多重線	
m L	ミリリットル	10
mm	ミリメートル	
T _g	ガラス転移温度	
M _n	所与のポリマーの数平均分子量	
M _w	所与のポリマーの重量平均分子量	
P = M _w / M _n	所与のポリマーの多分散性	
吸収係数	A C = A / b、但し吸光度 A = Log ₁₀ (1 / T)、および b = 膜厚(ミクロン)、ここで T = 以下に規定する透過率。	
透過率	透過率 T = 試料へ入射した放射強度に対する、試料を透過した 放射強度の比であり、規定波長(例えば、nm)で測定する。	

【0053】

20

化学薬品／モノマー

M A d A	2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレート(2 - プロパン酸、 2 - メチルトリシクロ[3.3.1.1 ₃ , 7]デシ - 2 - イルエステル) [CAS登録番号 249562 - 06 - 9] O H K A A m e r i c a , I n c . , M i l p i t a s , C A	
M E K	2 - ブタノン A l d r i c h C h e m i c a l C o . , M i l w a u k e e , W I	
P e r k a d o x (登録商標) 16 N	ペルオキシジカルボン酸 ジ - (4 - t - プチルシクロヘキシル) N o u r y C h e m i c a l C o r p . , B u r t , N Y	30
P G M E A	プロピレングリコールメチルエーテルアセテート A l d r i c h C h e m i c a l C o . , M i l w a u k e e , W I	
P i n A c	2 - プロパン酸、2 - ヒドロキシ - 1 , 1 , 2 - トリメチル プロピルエステル [CAS登録番号 97325 - 36 - 5]	
S o l k a n e 3 6 5 m f c	1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロブタン S o l v a y F l u o r , H a n n o v e r , G e r m a n y	40
t - B u A c	t - プチルアクリレート A l d r i c h C h e m i c a l C o . , M i l w a u k e e , W I	
T C B	トリクロロベンゼン A l d r i c h C h e m i c a l C o . , M i l w a u k e e , W I	
T F E	テトラフルオロエチレン E . l . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o m p a n y , W i l m i n g t o n , D E	50

T H F

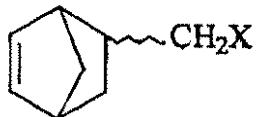
テトラヒドロフラン
A l d r i c h C h e m i c a l C o . ,
M i l w a u k e e , W I

【 0 0 5 4 】

【化6】

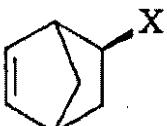
NB-Me-OH
NB-Me-F-OH
NB-Me-F-OMOM

X=OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃



NB-OAc
NB-OH
NB-F-OH
NB-F-OMOM

X=OCOCH₃
X=OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OH
X=OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃



VE-F-OH
VE-F-OMOM

CH₂=CHOCH₂CH₂OCH₂C(CF₃)₂OH
CH₂=CHOCH₂CH₂OCH₂C(CF₃)₂OCH₂OCH₃

10

【 0 0 5 5 】

N B - O A c および N B - O H は、文献記載の通り調製した（例えば、非特許文献 3 および 4 を参照）。N B - F - O H 、 N B - F - O M O M 、 N B - M e - F - O H および N B - M e - F - O M O M は、文献記載の通り調製した（例えば、特許文献 1 を参照）。

20

【 0 0 5 6 】

紫外

極 U V 1 0 ナノメートルから 2 0 0 ナノメートル範囲の紫外の電磁スペクトル
領域

遠 U V 2 0 0 ナノメートルから 3 0 0 ナノメートル範囲の紫外の電磁スペクトル
領域

U V 1 0 ナノメートルから 3 9 0 ナノメートル範囲の紫外の電磁スペクトル
領域

30

近 U V 3 0 0 ナノメートルから 3 9 0 ナノメートル範囲の紫外の電磁スペクトル
領域

【 0 0 5 7 】

(実施例)

特に指定しない限り、すべての温度は摂氏度、すべての質量測定値はグラム、すべての百分率は重量百分率である。

【 0 0 5 8 】

特に指定しない限り、実施例に記載の構造に見られる n は、ポリマーの反復単位の数を表す。明細書全体で、構造に見られる p は、ポリマーの反復単位の数を表す。

【 0 0 5 9 】

ガラス転移温度 (T_g) は、加熱速度 2 0 / 分を用いて、D S C (示差走査熱量測定法) で求めた。データは、第 2 加熱から報告した。使用した D S C ユニットは、T A I n s t r u m e n t s 、 W i l m i n g t o n 、 D E 製作の M o d e l D S C 2 9 1 0 である。

40

【 0 0 6 0 】

用語「クリアリング線量 (c l e a r i n g d o s e) 」は、所与のフォトレジスト膜が露光後に現像処理可能である最小露光エネルギー密度（例えば、単位は m J / c m² ）を示す。

【実施例 1】

【 0 0 6 1 】

50

(ピナコールと塩化アクリロイルからのPinAcの合成)

オーバーヘッドスターラ、滴下漏斗、還流コンデンサ、窒素雰囲気、およびサーモウェルを備えた3口丸底フラスコに、ピナコール(23.6g、0.20モル)、エーテル(150mL)、およびトリエチルアミン(10.6g、0.105モル；新たに蒸留したもの)を仕込んだ。塩化アクリロイル(9.05g、0.10モル)を、室温(22～27)で滴下し、発熱を吸収するように添加速度を調整した。混合物を室温で18時間にわたって攪拌した。

【0062】

この混合物を冷水(100mL)に加え、得られた混合物全量を濾過した。有機層を追加の水(50mL)で洗い、乾燥(Na₂SO₄、MgSO₄)し、ストリップして黄色油分5.8gを得た。クーゲルロール蒸留により、沸点35～45/0.05mmで3.44g、沸点60～80/0.5mmで約1.0gの2つの留分を得た。

【0063】

粗黄色油分のNMR(C₆D₆)は、約6モル%のビスアクリレートが混入した、所望のエステル／残留ジオールの約2/1混合物と一致した。

水で洗って残留ピナコールを除去した。

【実施例2】

【0064】

(ピナコールと塩化アクリロイルからのPinAcの合成)

オーバーヘッドスターラ、滴下漏斗、サーモウェル、および窒素雰囲気を備えた3口丸底フラスコに、ピナコール(47.2g、0.40モル)とエチレンギリコールジメチルエーテル(175mL)を仕込んだ。この溶液を-15に冷却し、メチルリチウムのエーテル溶液(125mL、1.6M、0.20モル)を滴下した。添加終了の後、混合物を0に暖め、10分間にわたって攪拌した。混合物を-20に冷却し、塩化アクリロイル(19.0g、0.21モル)を0.5時間かけて滴下した。-20で15分間保持した後、フェノチアジン0.5g、モノメチルヒドロキノン0.5gおよびTEMPO 0.1gの混合物を加えた。次いで、混合物に水(4mL)を滴下し、0に暖め、ワークアップ前に15分間にわたって攪拌した。

【0065】

混合物を濾過(N₂圧)して固形分を除去した。固形分を追加のエーテル(75mL)で洗い、このエーテルを最初のろ液と合わせた。フェノチアジン0.5g、モノメチルヒドロキノン0.5gおよびTEMPO 0.1gの混合物の別の1つをこのろ液に加えた。蒸発させて濃黄色油分28.4gを得た。これをクーゲルロール蒸発して、沸点45～55/0.2mmの無色油分17.3gを得た。¹H NMRで、モノアダクト約92%、ビス(アクリレート)約8%であることが分かった。2回の操作を合わせたクーゲルロール蒸発材料を回転バンド蒸留にかけ、沸点40～42/0.05mmの純生成物17.1gを得た。

【実施例3】

【0066】

(TFE、NB-F-OHおよびPinAcのポリマー)

容量約270mLの金属製圧力容器に、NB-F-OH 71.05g、PinAc 0.8gおよびSolkane 365mfc 25mLを仕込んだ。容器を閉じ、約-15に冷却し、窒素で400psi(28kg/cm²)に加圧し、数回ガス抜きした。反応器内容物を50に加熱した。TFEを圧力340psi(23.8kg/cm²)まで加え、必要に応じてTFEを加えることによって、重合中ずっと圧力340psi(23.8kg/cm²)が保持されるように圧力調節器を設定した。NB-F-OH 82.57gとPinAc 9.58gをSolkane 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度0.10mL/分で12時間かけて反応器に注入した。モノマー供給液と同時に、Perkadox(登録商標)16N7.3gと酢酸メチル60mLをSolkane 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度2.0mL/分で6分間かけて、次いで

10

20

30

40

50

速度0.1mL/分で8時間かけて反応器に注入した。反応時間16時間後、容器を室温まで冷却し、1気圧までガス抜きした。回収したポリマー溶液を、かき混ぜながら過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、自然乾燥した。得られた固形分をTHFとSol kane 365mfcの混合物に溶解し、過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、真空乾燥機で一昼夜乾燥して57.4gの白色ポリマーを得た。その¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、TFE 39%、NB-F-OH 47%およびPinAc 14%であることが分かった。DSC: Tg = 135。GPC: Mn = 4800; Mw = 8400; Mw/Mn = 1.77。分析値: C, 44.86; H, 3.85; F, 38.27。

【実施例4】

10

【0067】

(TFE、NB-F-OHおよびPinAcのポリマー)

容量約270mLの金属製圧力容器に、NB-F-OH 6.6g、PinAc 1.72gおよびSol kane 365mfc 25mLを仕込んだ。容器を閉じ、約-15℃に冷却し、窒素で400psi(28kg/cm²)に加圧し、数回ガス抜きした。反応器内容物を50℃に加熱した。TFEを圧力320psi(22.4kg/cm²)まで加え、必要に応じてTFEを加えることによって、重合中ずっと圧力320psi(22.4kg/cm²)が保持されるように圧力調節器を設定した。NB-F-OH 78.54gとPinAc 13.14gをSol kane 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度0.10mL/分で12時間かけて反応器に注入した。モノマー供給液と同時に、Perkadox(登録商標)16N7.3gと酢酸メチル60mLをSol kane 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度2.0mL/分で6分間かけて、次いで速度0.1mL/分で8時間かけて反応器に注入した。反応時間16時間後、容器を室温まで冷却し、1気圧までガス抜きした。回収したポリマー溶液を、かき混ぜながら過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、自然乾燥した。得られた固形分をTHFとSol kane 365mfcの混合物に溶解し、過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、真空乾燥機で一昼夜乾燥して51.6gの白色のポリマーを得た。DSC: Tg = 143。GPC: Mn = 6200; Mw = 9900; Mw/Mn = 1.59。分析値: C, 46.77; H, 4.56; F, 33.94。

20

【実施例5】

30

【0068】

(TFE、NB-F-OH、t-BuAcおよびPinAcのポリマー)

容量約270mLの金属製圧力容器に、NB-F-OH 71.05g、t-BuAc 0.48g、PinAc 0.22gおよびSol kane 365mfc 25mLを仕込んだ。容器を閉じ、約-15℃に冷却し、窒素で400psi(28kg/cm²)に加圧し、数回ガス抜きした。反応器内容物を50℃に加熱した。TFEを圧力340psi(23.8kg/cm²)まで加え、必要に応じてTFEを加えることによって、重合中ずっと圧力340psi(23.8kg/cm²)が保持されるように圧力調節器を設定した。NB-F-OH 82.57g、t-BuAc 5.33g、およびPinAc 3.58gをSol kane 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度0.10mL/分で12時間かけて反応器に注入した。モノマー供給液と同時に、Perkadox(登録商標)16N7.3gと酢酸メチル60mLをSol kane 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度2.0mL/分で6分間かけて、次いで速度0.1mL/分で8時間かけて反応器に注入した。反応時間16時間後、容器を室温まで冷却し、1気圧までガス抜きした。回収したポリマー溶液を、かき混ぜながら過剰量のヘプタンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘプタンで洗い、自然乾燥した。得られた固形分をTHFとSol kane 365mfcの混合物に溶解し、過剰量のヘプタンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘプタンで洗い、真空乾燥機で一昼夜乾燥して45.3gの白色のポリマーを得た。その¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、TFE 34%、NB-F-OH 45%、t-BuAc 12%およびPinAc 8%であることが分かった。DSC: Tg = 14

40

50

1 。 GPC: Mn = 6800; Mw = 10100; Mw/Mn = 1.49。分析値: C、46.14; H、4.43; F、36.91。

【実施例 6】

【0069】

(T F E、N B - F - O H、M A d A およびP i n A c のポリマー)

容量約270mLの金属製圧力容器に、N B - F - O H 71.05g、M A d A 0.72g、P i n A c 0.30gおよびS o l k a n e 365mfc50mLを仕込んだ。容器を閉じ、約-15℃に冷却し、窒素で400psi(28kg/cm²)に加圧し、数回ガス抜きした。反応器内容物を50℃に加熱した。T F Eを圧力325psi(22.8kg/cm²)まで加え、必要に応じてT F Eを加えることによって、重合中ずっと圧力325psi(22.8kg/cm²)が保持されるように圧力調節器を設定した。N B - F - O H 85.59g、M A d A 7.64g、およびP i n A c 3.00gをS o l k a n e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度0.10mL/分で12時間かけて反応器に注入した。モノマー供給液と同時に、P e r k a d o x(登録商標)16N 7.3gと酢酸メチル60mLをS o l k a n e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度2.0mL/分で6分間かけて、次いで速度0.1mL/分で8時間かけて反応器に注入した。反応時間16時間後、容器を室温まで冷却し、1気圧までガス抜きした。回収したポリマー溶液を、かき混ぜながら過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、自然乾燥した。得られた固形分をT H FとS o l k a n e 365mfcの混合物に溶解し、過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、真空乾燥機で一昼夜乾燥して45.6gの白色ポリマーを得た。その¹³C N M Rスペクトルから、ポリマー組成は、T F E 37%、N B - F - O H 49%、M A d A 11%およびP i n A c 3%であることが分かった。DSC: Tg = 158℃。GPC: Mn = 5300; Mw = 9300; Mw/Mn = 1.76。分析値: C、45.56; H、4.07; F、38.82。

【実施例 7】

【0070】

(T F E、N B - F - O H、M A d A およびP i n A c のポリマー)

容量約270mLの金属製圧力容器に、N B - F - O H 71.05g、M A d A 0.39g、P i n A c 0.56gおよびS o l k a n e 365mfc50mLを仕込んだ。容器を閉じ、約-15℃に冷却し、窒素で400psi(28kg/cm²)に加圧し、数回ガス抜きした。反応器内容物を50℃に加熱した。T F Eを圧力325psi(22.8kg/cm²)まで加え、必要に応じてT F Eを加えることによって、重合中ずっと圧力325psi(22.8kg/cm²)が保持されるように圧力調節器を設定した。N B - F - O H 85.59g、M A d A 3.82g、およびP i n A c 5.97gをS o l k a n e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度0.10mL/分で12時間かけて反応器に注入した。モノマー供給液と同時に、P e r k a d o x(登録商標)16N 7.3gと酢酸メチル60mLをS o l k a n e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度2.0mL/分で6分間かけて、次いで速度0.1mL/分で8時間かけて反応器に注入した。反応時間16時間後、容器を室温まで冷却し、1気圧までガス抜きした。回収したポリマー溶液を、かき混ぜながら過剰量のヘプタンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘプタンで洗い、自然乾燥した。得られた固形分をT H FとS o l k a n e 365mfcの混合物に溶解し、過剰量のヘプタンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘプタンで洗い、真空乾燥機で一昼夜乾燥して50.5gの白色ポリマーを得た。その¹³C N M Rスペクトルから、ポリマー組成は、T F E 36%、N B - F - O H 46%、M A d A 4%およびP i n A c 12%であることが分かった。DSC: Tg = 127℃(非常に弱い転移)。GPC: Mn = 4900; Mw = 8900; Mw/Mn = 1.84。分析値: C、45.36; H、4.03; F、38.04。

【実施例 8】

【0071】

(T F E、N B - F - O H、M A d A およびP i n A c のポリマー)

10

20

30

40

50

容量約270mLの金属製圧力容器に、NB-F-OH 7.3g、MAdA 3.96g、PinAc 2.06g、テトロヒドロフラン連鎖移動剤7.2gおよびSolkan e 365mfc 35mLを仕込んだ。容器を閉じ、約-15℃に冷却し、窒素で400psi(28kg/cm²)に加圧し、数回ガス抜きした。反応器内容物を50℃に加熱した。TFEを圧力270psi(18.9kg/cm²)まで加え、必要に応じてTFEを加えることによって、重合中ずっと圧力270psi(18.9kg/cm²)が保持されるように圧力調節器を設定した。NB-F-OH 58.0g、MAdA 28.6g、およびPinAc 14.91gをSolkan e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度0.10mL/分で12時間かけて反応器に注入した。モノマー供給液とともに、Perkadox(登録商標)16N7.3gと酢酸メチル60mLをSolkan e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度2.0mL/分で6分間かけて、次いで速度0.1mL/分で8時間かけて反応器に注入した。反応時間16時間後、容器を室温まで冷却し、1気圧までガス抜きした。回収したポリマー溶液を、かき混ぜながら過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、自然乾燥した。得られた固形分をTHFとSolkan e 365mfcの混合物に溶解し、過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、真空乾燥機で一昼夜乾燥して62.6gの白色ポリマーを得た。DSC: Tg = 157℃。GPC: Mn = 6700; Mw = 12900; Mw/Mn = 1.84。分析値: C、56.04; H、6.33; F、22.91。

【実施例9】

【0072】

(TFE、NB-F-OH、MAdAおよびPinAcのポリマー)

容量約270mLの金属製圧力容器に、NB-F-OH 7.3g、MAdA 5.28g、PinAc 1.03g、テトロヒドロフラン連鎖移動剤7.2gおよびSolkan e 365mfc 35mLを仕込んだ。容器を閉じ、約-15℃に冷却し、窒素で400psi(28kg/cm²)に加圧し、数回ガス抜きした。反応器内容物を50℃に加熱した。TFEを圧力270psi(18.9kg/cm²)まで加え、必要に応じてTFEを加えることによって、重合中ずっと圧力270psi(18.9kg/cm²)が保持されるように圧力調節器を設定した。NB-F-OH 58.0g、MAdA 38.13g、およびPinAc 7.45gをSolkan e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度0.10mL/分で12時間かけて反応器に注入した。モノマー供給液とともに、Perkadox(登録商標)16N7.3gと酢酸メチル60mLをSolkan e 365mfcで100mLに希釈した溶液を、速度2.0mL/分で6分間かけて、次いで速度0.1mL/分で8時間かけて反応器に注入した。反応時間16時間後、容器を室温まで冷却し、1気圧までガス抜きした。回収したポリマー溶液を、かき混ぜながら過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、自然乾燥した。得られた固形分をTHFとSolkan e 365mfcの混合物に溶解し、過剰量のヘキサンにゆっくり加えた。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗い、真空乾燥機で一昼夜乾燥して54.6gの白色ポリマーを得た。DSC: Tg = 175℃。GPC: Mn = 7900; Mw = 14300; Mw/Mn = 1.82。分析値: C、58.07; H、6.20; F、21.94。

【実施例10】

【0073】

(TFE、NB-F-OH、およびPinAcのポリマーの配合および像形成)

以下の溶液を調製し、一昼夜磁気攪拌し、使用前に0.45μmのPTFEシリンジフィルタを通して濾過した。

成分	重量(グラム)
実施例5のTFE/NB-F-OH/PinAcポリマー	1.938
2-ヘプタノン	12.356
水酸化テトラブチルアンモニウムの1.0重量%乳酸エチル溶液を2-ヘプタノンで1/1に希釈して調製した溶液	1.21
0.45μmのPTFEシリンジフィルタを通して濾過した	50

ヘプタノンに溶解したトリフェニルスルホニウムノナフラート
(triphenylsulfonium nonaflate)
の6.82重量%溶液

1.496

【0074】

すべての像形成露光は、Exitech 157 nmマイクロステッパーを用いて行った。レジスト配合物を、初めにヘキサメチルジシラザン(HMDS)を90で気相下塗りした8インチ(20.3 cm)Siウェーハ上にスピンドルコーティングした。得られた膜を150で60秒間ソフトベーク、すなわち露光前ベーク(PAB)し、次いでPrometrix干渉計を用いて膜厚を測定した。これは、J.A.Woollam VU301可変角分光偏光解析装置を用いた可変角分光偏光解析法の測定で求めたCauchy係数を利用している。Exitechステッパーでのオープンフレーム露光(通常、100露光線量を行う)、あるいは開口数(N.A.)=0.6および部分干渉性(Δ)=0.7のバイナリマスク、またはN.A.=0.6およびΔ=0.3のレベンソン型強位相シフトマスクを用いた像形成の後、ウェーハを110で60秒間露光後ベーク(PEB)し、次いでShipley LDD-26W水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%を用いて60秒間のパドル現像を行った。次いで、オープンフレーム露光したウェーハを、Prometrix干渉計での厚み測定にかけ、露光線量に対する厚み低下を求めた。次いで、像形成したウェーハを、JEOL 7550トップダウンおよび傾斜走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて検査し、場合によっては横断面を作製してHitachi 4500SEMを用いて検査した。

【0075】

このレジスト配合物を、速度2032 rpmで8インチ(20.3 cm)Siウェーハ上にスピンドルコーティングし、150で60秒間PABした後に測定厚み2152の膜を得た。次いでこの膜を、Exitechステッパーで位相シフトマスクを用いて157 nmの放射線に露光して潜像を得た。露光の後、膜を110で60秒間PEBし、次いでShipley LDD-26W現像液を用いて室温で60秒間パドル現像した。得られた像を、JEOL 7550 SEMを用いて検査した。露光線量55 mJ/cm²で、像は、解像度100 nmの稠密および隔離フィーチャ(dense and isolated features)を示すことが見出された。

【実施例11】

【0076】

(TFE、NB-F-OH、t-BuAc、およびPinAcのポリマーの配合および像形成)

以下の溶液を調製し、一昼夜磁気攪拌し、使用前に0.45 μmのPTFEシリジフィルタを通して濾過した。

成分	重量(グラム)
実施例6のTFE/NB-F-OH/tBA/PinAcポリマー	1.368
2-ヘプタノン	8.726
水酸化テトラブチルアンモニウムの1.0重量%乳酸エチル溶液を2-ヘプタノンで1/1に希釈して調製した溶液	0.850
0.45 μmのPTFEシリジフィルタを通して濾過した	
ヘプタノンに溶解したトリフェニルスルホニウムノナフラート (triphenylsulfonium nonaflate) の6.82重量%溶液	1.056

【0077】

PEBを130とした以外は、実施例10の一般的な像形成手法を用いた。このレジスト配合物を、速度2032 rpmで8インチ(20.3 cm)Siウェーハ上にスピンドルコーティングし、150で60秒間PABした後に測定厚み2152の膜を得た。次いでこの膜を、Exitechステッパーで位相シフトマスクを用いて157 nmの放射線に露光して潜像を得た。露光の後、膜を130で60秒間PEBし、次いでShipley

ey L D D - 2 6 W 現像液を用いて室温で 60 秒間パドル現像した。得られた像を、 J E O L 7 5 5 0 S E M を用いて検査した。露光線量 42 mJ/cm^2 で、像は、解像度 100 nm の稠密および隔離フィーチャを示すことが分かった。

【実施例 12】

【0078】

(T F E 、 N B - F - O H 、 M A d A 、 および P i n A c のポリマーの配合および像形成)

使用するポリマーを実施例 6 の T F E / N B - F - O H / M A d A / P i n A c ポリマーとした以外は、実施例 10 のようにして溶液を調製した。

【0079】

P E B を 105 とした以外は、実施例 11 の一般的な像形成手法を用いた。このレジスト配合物を、8インチ(20.3 cm) Si ウェーハ上にスピンドルコートィングし、150 で 60 秒間 P A B した後に測定厚み 2158 の膜を得た。次いでこの膜を、Exit e c h ステッパーで位相シフトマスクを用いて 157 nm の放射線に露光して潜像を得た。露光の後、膜を 105 で 60 秒間 P E B し、次いで S h i p l e y L D D - 2 6 W 現像液を用いて室温で 60 秒間パドル現像した。得られた像を、 J E O L 7 5 5 0 S E M を用いて検査した。露光線量 74 mJ/cm^2 で、像は、100 nm の稠密フィーチャおよび 60 nm の隔離フィーチャを示すことが分かった。

【実施例 13】

【0080】

(T F E 、 N B - F - O H 、 M A d A 、 および P i n A c のポリマーの配合および像形成)

使用するポリマーを実施例 7 の T F E / N B - F - O H / M A d A / P i n A c ポリマーとした以外は、実施例 11 のようにして溶液を調製した。

【0081】

P E B を 10 とした以外は、実施例 11 の一般的な像形成手法を用いた。このレジスト配合物を、8インチ(20.3 cm) Si ウェーハ上にスピンドルコートィングし、150 で 60 秒間 P A B した後に測定厚み 2158 の膜を得た。次いでこの膜を、Exit e c h ステッパーで位相シフトマスクを用いて 157 nm の放射線に露光して潜像を得た。露光の後、膜を 105 で 60 秒間 P E B し、次いで S h i p l e y L D D - 2 6 W 現像液を用いて室温で 60 秒間パドル現像した。得られた像を、 J E O L 7 5 5 0 S E M を用いて検査した。露光線量 74 mJ/cm^2 で、像は、100 nm の稠密フィーチャおよび 60 nm の隔離フィーチャを示すことが分かった。

【実施例 14】

【0082】

(T F E 、 N B - F - O H 、 M A d A 、 および P i n A c のポリマーの配合および像形成)

以下の溶液を調製し、一昼夜磁気攪拌し、使用前に $0.45 \mu\text{m}$ の P T F E シリンジフィルタを通して濾過した。

成分	重量(グラム)	40
実施例 9 の T F E / N B - F - O H / M A d A / P i n A c ポリマー	0.869	
2-ヘプタノン	5.822	
水酸化テトラブチルアンモニウムの 1.0 重量% 乳酸エチル溶液を 2-ヘプタノンで 1/1 に希釈して調製した溶液	0.360	
0.45 μm の P T F E シリンジフィルタを通して濾過した ヘプタノンに溶解したトリフェニルスルホニウムノナflate (t r i p h e n y l s u l f o n i u m n o n a f l a t e)		
の 6.82 重量% 溶液	0.449	

【0083】

P E B を 120 とした以外は、実施例 11 の一般的な像形成手法を用いた。このレジ

50

スト配合物を、速度 1918 r p m で 8 インチ (20.3 cm) Si ウェーハ上にスピニングし、150°で 60 秒間 P A B した後に測定厚み 2145 nm の膜を得た。次いでこの膜を、Exit ech ステッパーで位相シフトマスクを用いて 157 nm の放射線に露光して潜像を得た。露光の後、膜を 120°で 60 秒間 P E B し、次いで Shipley LDD - 26 W 現像液を用いて室温で 60 秒間 パドル現像した。得られた像を、JEOL 7550 SEM を用いて検査した。露光線量 58 mJ / cm² で、像は、100 nm の稠密フィーチャおよび 50 nm の隔離フィーチャを示すことが見出された。

【0084】

本発明を、その好ましい実施形態に関して詳細に示し説明したが、当分野の技術者なら、特許請求の範囲に規定した本発明の精神および範囲を逸脱することなく、形態および詳細の様々な変更を行うことができることを理解するであろう。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] フォトレジストであって、

a) 下式：



の少なくとも 1 種のヒドロキシエステル官能基で官能化されたポリマーと、

[式中、

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は $-[\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)]_n-$ と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する]

b) 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

[2] 前記ポリマーは、フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基をさらに含むことを特徴とする [1] に記載のフォトレジスト。

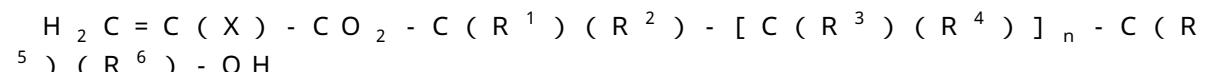
[3] 前記フルオロアルコール基または保護されたフルオロアルコール基は、構造 $-\text{C}(\text{R}_f)(\text{R}_f')\text{OH}$ - [式中、 R_f および R_f' は、炭素原子 1 個から約 10 個の同じまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは R_f と R_f' は合一して $(\text{CF}_2)_n$ であり、但し、 n は 2 から 10 である] を有するフルオロアルコール基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物から誘導されることを特徴とする [2] に記載のフォトレジスト。

[4] R_f および R_f' は CF_3 であることを特徴とする [3] に記載のフォトレジスト。

[5] 前記ヒドロキシエステル官能基は Pinac または Pinac であることを特徴とする [1] に記載のフォトレジスト。

[6] フォトレジストであって、

a) 下式：



から誘導される少なくとも 1 種の反復単位を含むポリマーと、

[式中、

$\text{X} = \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、F、または F 置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり；

10

20

30

40

50

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は - [$C(R^3)(R^4)$] n - と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する】

b) 光活性成分と

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

[7] 前記ポリマーは、エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも 1 個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位をさらに含むことを特徴とする [6] に記載のフォトレジスト。

[8] 前記エチレン性不飽和化合物は、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロ - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール) 、ペルフルオロ - (2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン) 、 $C_F_2 = C F O (C F_2)_t$ $C F = C F_2$ (但し、 t は 1 または 2 である) 、および $R_f O C F = C F_2$ (但し、 R_f は、炭素原子 1 個から約 10 個の飽和フルオロアルキル基である) からなる群から選択されることを特徴とする [7] に記載のフォトレジスト。

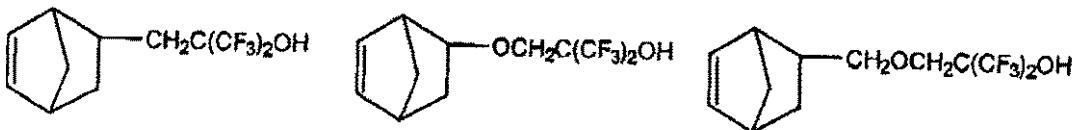
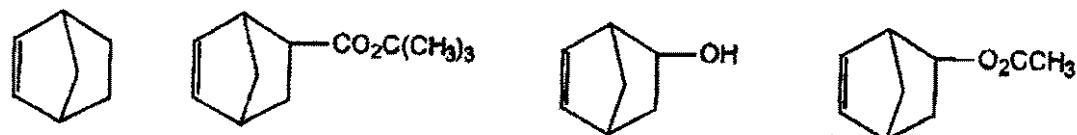
[9] 前記ポリマーは、多環式エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位を含むことを特徴とする [6] に記載のフォトレジスト。

[10] 前記多環式エチレン性不飽和化合物は、

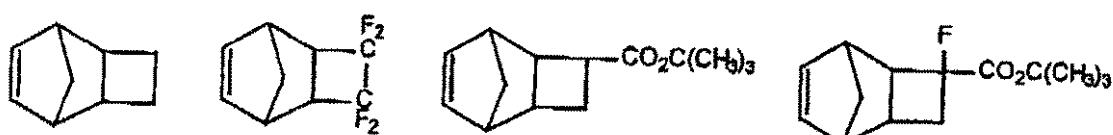
10

20

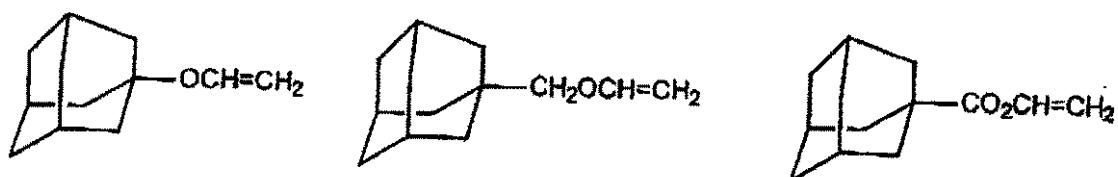
【化2】



10



20



からなる群から選択されることを特徴とする[9]に記載のフォトレジスト。

[11] 前記ポリマーは、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブロピルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-ノルボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、および2,2,2-トリフルオロエチルアクリレートからなる群から選択されるモノマー、ならびに対応するメタクリレートモノマーから誘導される反復単位をさらに含むことを特徴とする[6]に記載のフォトレジスト。

[12] 前記モノマーは、t-ブチルアクリレートおよび2-メチル-2-アダマンチルアクリレートからなる群から選択されることを特徴とする[6]に記載のフォトレジスト。

[13] 前記ポリマーはNB-F-OHから誘導される反復単位をさらに含むことを特徴とする[6]に記載のフォトレジスト。

[14] コポリマーであって、

30

a) 下式：



の少なくとも1種のヒドロキシエステル官能基を含む反復単位と、

[式中、

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

$\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル

40

50

; または、R³とR⁴は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；

R⁵、R⁶ = H、C₁ ~ C₆アルキル、またはエーテル酸素で置換されたC₁ ~ C₆アルキル；または、R⁵とR⁶は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された3から8員環を形成し；または、R¹とR⁵は-[C(R³)(R⁴)]n-と合一して、R¹およびR²に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4から8員環を形成する】

b) 多環式エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

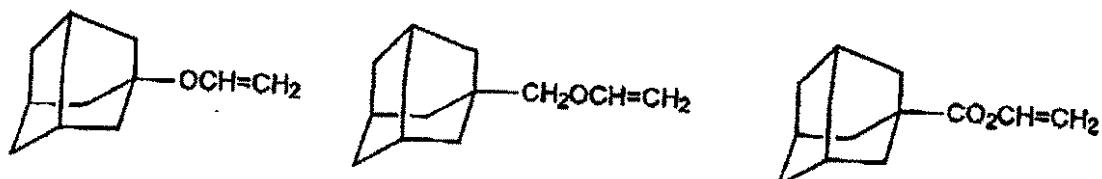
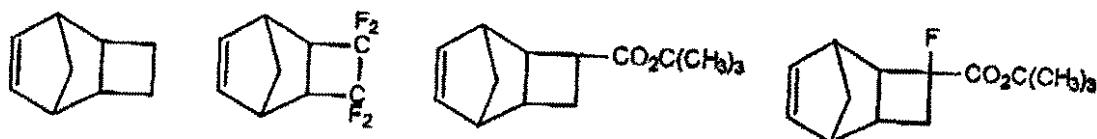
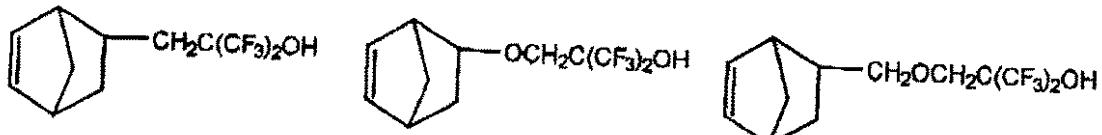
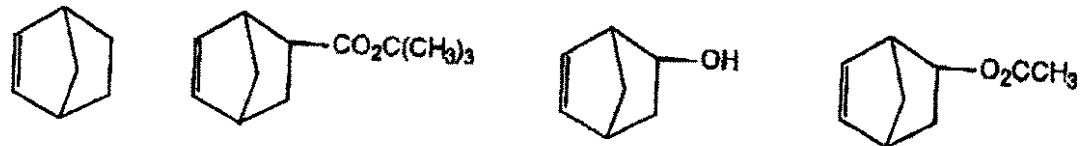
c) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも1個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と
を含むことを特徴とするコポリマー。

[15] 前記c)のエチレン性不飽和化合物は、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、ペルフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、CF₂=CFO(CF₂)_tCF=CF₂(但し、tは1または2である)、およびR_f'OCF=CF₂(但し、R_f'は、炭素原子1個から約10個の飽和フルオロアルキル基である)からなる群から選択されることを特徴とする[14]に記載のコポリマー。

[16] 前記エチレン性不飽和化合物はテトラフルオロエチレンであることを特徴とする[15]に記載のコポリマー。

[17] 前記多環式エチレン性不飽和化合物は、

【化3】



からなる群から選択されることを特徴とする[14]に記載のコポリマー。

[18] フォトレジスト組成物であって、

a) ポリマーであって、

i) 下式：

-CO₂-C(R¹)(R²)-[C(R³)(R⁴)]_n-C(R⁵)(R⁶)-

10

20

30

40

50

O H

の少なくとも 1 種のヒドロキシエステル官能基で官能化された反復単位と、

[式中、

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は $- [C(R^3)(R^4)]_n -$ と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する】

i i) 多環式エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

i i i) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも 1 個のフッ素原子を含むエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と
を含むポリマー、および

b) 光活性成分

を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

[19] 前記光活性成分は光酸発生剤であることを特徴とする [18] に記載のフォトレジスト組成物。

[20] 溶解阻害剤をさらに含むことを特徴とする [18] に記載のフォトレジスト組成物。

[21] 溶剤をさらに含むことを特徴とする [18] に記載のフォトレジスト組成物。

[22] 前記溶剤は、エーテルエステル、ケトン、エステル、グリコールエーテル、非置換または置換炭化水素、芳香族炭化水素、フッ素化溶剤および超臨界 CO_2 からなる群から選択されることを特徴とする [21] に記載のフォトレジスト組成物。

[23] 塩基、界面活性剤、解像度エンハンサー、定着剤、残渣抑制剤、塗布助剤、可塑剤、および T_g (ガラス転移温度) 調節剤からなる群から選択される少なくとも 1 種の添加剤をさらに含むことを特徴とする [18] に記載のフォトレジスト組成物。

[24] 基板上にフォトレジスト像を作製する方法であって、順に、

(W) 基板にフォトレジスト組成物を塗布する工程であって、

a) 下式：

$- CO_2 - C(R^1)(R^2) - [C(R^3)(R^4)]_n - C(R^5)(R^6) -$

O H

の少なくとも 1 種のヒドロキシエステル官能基で官能化されたポリマーと、

[式中、

$n = 0, 1, 2, 3, 4$ または 5 であり；

$R^1, R^2 = C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^1 と R^2 は合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^3, R^4 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、エーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^3 と R^4 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；

$R^5, R^6 = H, C_1 \sim C_6$ アルキル、またはエーテル酸素で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル；または、 R^5 と R^6 は合一して、任意選択でエーテル酸素で置換された 3 から 8 員環を形成し；または、 R^1 と R^5 は $- [C(R^3)(R^4)]_n -$ と合一して、 R^1 および R^2 に結合している炭素が橋頭位にないという条件で、4 から 8 員環を形成する】

b) 少なくとも 1 種の光活性成分と、

10

20

30

50

- c) 溶剤と
を含むフォトレジスト組成物を塗布する工程と、
(X) 塗布されたフォトレジスト組成物を乾燥して溶剤を実質的に除去し、これにより
基板上にフォトレジスト層を形成する工程と、
(Y) フォトレジスト層を像様露光して像形成領域および非像形成領域を形成する工程
と、
(Z) 像形成領域および非像形成領域を有する露光されたフォトレジスト層を現像して
、基板上にレリーフ像を形成する工程と
を含むことを特徴とする方法。
- [25] a) 基板と、
b) [18] に記載のフォトレジスト組成物と
を含むことを特徴とする被覆された基板。
- [26] 前記基板は、シリコン、酸化シリコン、酸窒化シリコン、および窒化シリコン
からなる群から選択されることを特徴とする [25] に記載の被覆された基板。

10

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム ブラウン ファーンハム
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン デューベリー ドライブ 123
(72)発明者 アンドリュー エル. フェアリング
アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン バッククリッジ ドライブ 7
(72)発明者 フランク エル. シャド ザ サード
アメリカ合衆国 19806 デラウェア州 ウィルミントン デラウェア アベニュー 240
7
(72)発明者 キウ ウエイミン
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州 ウィルミントン チャールストン ドライブ 30
3

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2001-081141(JP,A)
特開2002-090997(JP,A)
特開2002-072484(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 039
H 01 L 21 / 027
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)