

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578971号
(P4578971)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int. Cl.	F 1
CO8F 214/18	(2006.01) CO8F 214/18
CO8F 232/00	(2006.01) CO8F 232/00
CO8F 234/02	(2006.01) CO8F 234/02
GO3F 7/039	(2006.01) GO3F 7/039 601
HO1L 21/027	(2006.01) HO1L 21/30 502R

請求項の数 14 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2004-529165 (P2004-529165)
(86) (22) 出願日	平成15年8月19日 (2003.8.19)
(65) 公表番号	特表2005-536589 (P2005-536589A)
(43) 公表日	平成17年12月2日 (2005.12.2)
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/026088
(87) 国際公開番号	W02004/016664
(87) 国際公開日	平成16年2月26日 (2004.2.26)
審査請求日	平成18年8月2日 (2006.8.2)
(31) 優先権主張番号	60/404,374
(32) 優先日	平成14年8月19日 (2002.8.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イ・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】 フォトレジストとして有用なフッ素化ポリマーおよび微細平版印刷のための方法

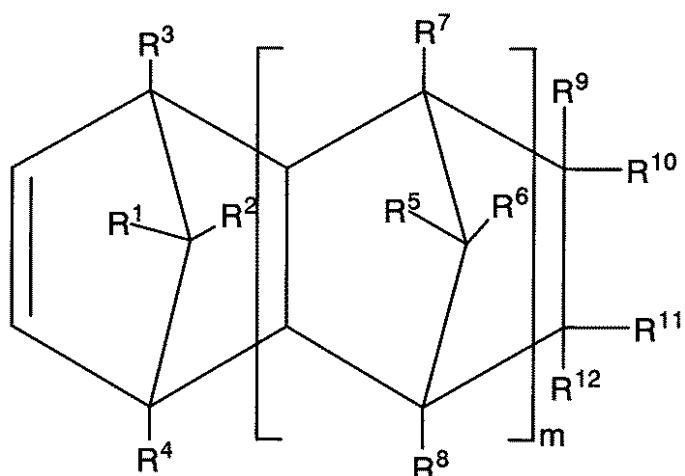
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

(b) 構造

【化 1】



10

20

(式中、mは0、1または2であり、

R¹～R¹⁻²は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシリ、OHまたはO₂C-R¹⁻³であり、ここで、R¹⁻³はC₁～C₂₀炭化水素基であり、R¹～R¹⁻²の少なくとも1個はOHまたはO₂C-R¹⁻³である)

のエチレン性不飽和環式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フッ素含有コポリマー。

【請求項2】

R¹～R¹⁻¹がそれぞれ水素であり、mは0であり、R¹⁻²がOHまたはO₂C-R¹⁻¹（式中、R¹⁻³はC₁～C₂₀炭化水素基である）であることを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有コポリマー。 10

【請求項3】

t-ブチルアクリレートまたはメチルアダマンチルアクリレートから誘導される反復単位を更に含むことを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有コポリマー。

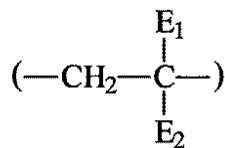
【請求項4】

ノルボルニルフルオロアルコールまたは保護されたノルボルニルフルオロアルコールである反復単位を更に含むことを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有コポリマー。

【請求項5】

酸含有構造単位または保護された酸含有構造単位

【化2】



(式中、E₁はHまたはC₁～C₁₂アルキルであり、E₂はCO₂E₃またはSO₃E₃であり、E₃およびE₄は、Hあるいは非置換C₁～C₁₂アルキルまたはヘテロ原子置換C₁～C₁₂アルキルである)

を更に含むことを特徴とする請求項1に記載のフッ素含有コポリマー。

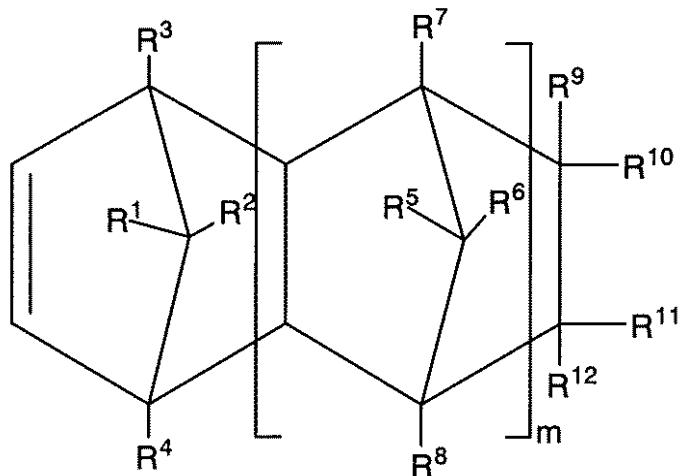
【請求項6】

30 (a)

(i) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

(ii) 構造

【化3】



(式中、mは0、1または2であり、

$R^{1-m}R^{1-m}$ は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシリ、OHまたは O_2C-R^{1-m} であり、ここで、 R^{1-m} は C_1-C_{10} 炭化水素基であり、 $R^{1-m}R^{1-m}$ の少なくとも1個はOHまたは O_2C-R^{1-m} である)

のエチレン性不飽和環式化合物から誘導される反復単位とを含むフッ素含有コポリマー、および

(b) 光活性成分

を含むことを特徴とするフォトトレジスト組成物。

【請求項7】

$R^{1-m}R^{1-m}$ がそれぞれ水素であり、mは0であり、 R^{1-m} がOHまたは O_2C-R^{1-m} (式中、 R^{1-m} は C_1-C_{10} 炭化水素基である)であることを特徴とする請求項6に記載のフォトトレジスト組成物。 10

【請求項8】

前記フッ素含有コポリマーが構造

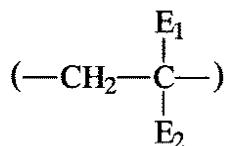
$-C(R_f)(R_f')OH$

(式中、 R_f および R_f' は1~10個の炭素原子を有する、同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_n$ (n は2~10である)である)を有するフルオロアルコール基を含有するエチレン性不飽和化合物から誘導されるフルオロアルコール基を更に含むことを特徴とする請求項6に記載のフォトトレジスト組成物。 20

【請求項9】

前記フッ素含有コポリマーが、酸含有構造単位または保護された酸含有構造単位

【化4】



(式中、 E_1 はHまたは C_1-C_{12} アルキルであり、 E_2 は CO_2E_3 または SO_3E であり、 E および E_3 は、Hあるいは非置換 C_1-C_{12} アルキルまたはヘテロ原子置換 C_1-C_{12} アルキルである) 30

を更に含むことを特徴とする請求項6に記載のフォトトレジスト組成物。

【請求項10】

前記光活性成分が光酸発生剤であることを特徴とする請求項6に記載のフォトトレジスト組成物。

【請求項11】

溶解抑制剤を更に含むことを特徴とする請求項6に記載のフォトトレジスト組成物。

【請求項12】

溶媒を更に含むことを特徴とする請求項6に記載のフォトトレジスト組成物。

【請求項13】

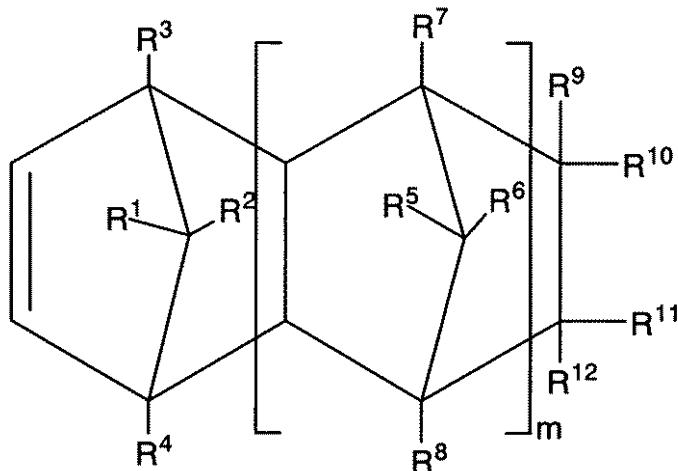
(a) 基材および

(b) (i)

(a') エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、 40

(b') 構造

【化5】



10

(式中、mは0、1または2であり、

R¹～R¹²は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシル、OHまたはO₂C-R¹³であり、ここで、R¹³はC₁～C₂₀炭化水素基であり、R¹～R¹²の少なくとも1個はOHまたはO₂C-R¹³である)

のエチレン性不飽和環式化合物から誘導される反復単位と

20

を含むフッ素含有コポリマーおよび

(i) 光活性成分

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材。

【請求項14】

基材上にフォトレジスト画像を作製する方法であって、

(A)

(1.) 請求項1に記載のフッ素含有コポリマー

(2.) 光活性成分および

(3.) 溶媒

30

を含むフォトレジスト組成物を基材上に塗布する工程と、

(B) 前記フォトレジスト組成物を乾燥させて前記溶媒を実質的に除去して、前記基材上にフォトレジスト層を形成する工程と、

(C) 前記フォトレジスト層を像様露光して、画像形成領域と非画像形成領域を形成する工程と、

(D) 前記画像形成領域と非画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、前記基材上にレリーフ画像を形成する工程と

を順に含むことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、少なくとも一種のフッ素化オレフィン、ヒドロキシル側基またはエステル化ヒドロキシ側基を有する少なくとも1種の多環式エチレン性不飽和モノマーおよび任意選択的に他の成分を含むフッ素含有ポリマーに関する。本ポリマーは、半導体素子の製造における画像形成のための光画像形成組成物および特にフォトレジスト組成物(ポジティブワーキングおよび/またはネガティブワーキング)のために有用である。本ポリマーは、フォトレジスト組成物の結合剤として、および潜在的に多くの他の用途において(特に短波長、例えば157nmで)高UV透過性を有するフォトレジスト組成物中で特に有用である。

【0002】

50

【特許文献1】国際公開第2000067072号パンフレット

【非特許文献1】レイヒマニス(E. Reichmanis)ら著「2-ニトロベンジルエステル深UVレジストの感光性に及ぼす置換基の影響(The Effect of Substituents on the Photosensitivity of 2-Nitrobenzyl Ester Deep UV Resists)」, J. Electrochem. Soc. 1983年, 130, 1433-1437

【非特許文献2】ポスナー(Posner)ら「Tetrahedron」, vol. 32, 頁2281(1976)

【非特許文献3】デービス(Davies)ら「J. Chem. Soc. Perkin I」頁433(1973)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

193 nm以下の波長、特に157 nmでの微細平版印刷のためのフォトレジスト組成物であって、これらの短波長で高透過性のみでなく、良好なプラズマエッチング抵抗および接着剤特性を含む重要な他の適する特性も有するフォトレジスト組成物中で有用なポリマーが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、

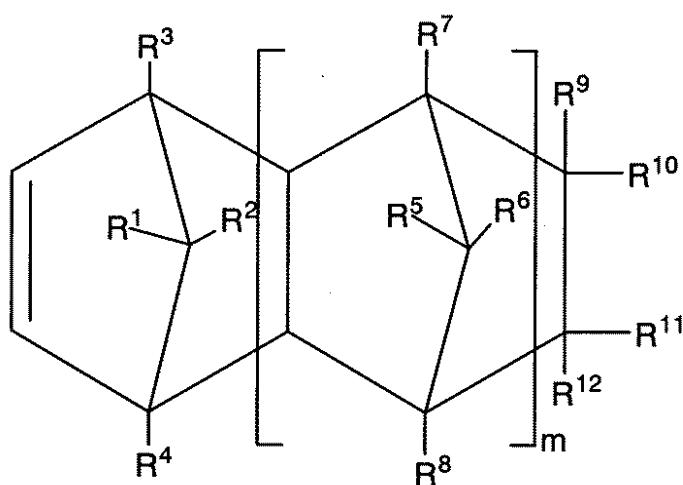
20

(a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

(b) 構造

【0005】

【化1】



30

【0006】

40

(式中、mは0、1または2であり、

$R^1 \sim R^{12}$ は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシル、OHまたは $O_2C - R^{13}$ であり、ここで、 R^{13} は $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基であり、 $R^1 \sim R^{12}$ の少なくとも1個はOHまたは $O_2C - R^{13}$ である)

のエチレン性不飽和環式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フッ素含有コポリマーを提供する。

【0007】

本発明は、本発明のコポリマーおよび光活性成分から調製されたフォトレジスト組成物および基材上にフォトレジスト画像を作製する方法ならびに製造の画像形成可能な物品も提供する。

50

【発明を実施するための最良の形態】

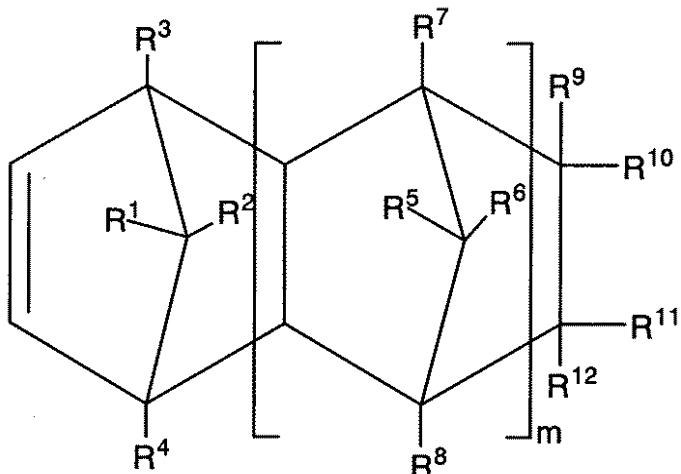
【0008】

(フッ素含有コポリマー)

フッ素含有コポリマーは、構造

【0009】

【化2】



10

20

【0010】

(式中、mは0、1または2であり、

R¹～R¹²は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシル、OHまたはO₂C-R¹³であり、ここで、R¹³はC₁～C₂₀炭化水素基であり、R¹～R¹²の少なくとも1個はOHまたはO₂C-R¹³である)のエチレン性不飽和環式化合物から誘導される反復単位を含む。

【0011】

好ましくは、R¹³は直鎖または分枝アルキル基である。好ましくは、R¹³は1～10個の炭素原子を含有する。典型的には、R¹³はメチル、エチルまたはプロピルである。典型的には、R¹～R¹²がハロゲンである場合、ハロゲンは塩素、フッ素または臭素である。

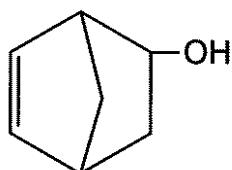
30

【0012】

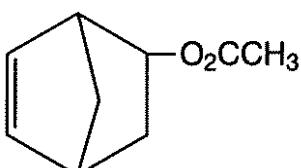
代表的且つ好ましいエチレン性不飽和多環式化合物は、ノルボル-5-エン-2-オール(略してNB-OH)およびノルボルン-5-エン-2-オールアセテート(略してNB-OAc)である。

【0013】

【化3】



NB-OH



40

【0014】

本明細書に記載されたエチレン性不飽和環式モノマーは多環式であり、ヒドロキシル側基またはエステル化ヒドロキシル側基を有する。こうしたモノマーは技術上知られているプロセスによって調製される。こうした一つの方法において、ビニルエステル、例えば、酢酸ビニルをシクロペンタジエンと反応させることが可能である。別のプロセスにおいて

50

、酢酸などのカルボン酸をノルボルナジエンと反応させることが可能である。これらのプロセスは、エステル化ヒドロキシル基を有する多環式エチレン性不飽和化合物を生じさせる。エステル化ヒドロキシル基は、アルコール水溶液中で水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは水酸化テトラメチルアンモニウムによる処理などの既知のプロセスによってヒドロキシル基に転化することが可能である。

【0015】

フッ素含有コポリマーは、エチレン性不飽和炭素原子に結合した少なくとも1個のフッ素原子を含有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物（フルオロオレフィン）から誘導される反復単位を更に含む。フルオロオレフィンは2～20個の炭素原子を含み、好みしくは、オレフィン不飽和は末端位置にある。こうしたフルオロオレフィンにおいて、オレフィン連結の末端炭素は少なくとも1個のフッ素原子に結合され、オレフィン連結の残りの炭素は、水素、フッ素、塩素、臭素、炭素原子数10以下のオメガ-ヒドロパーフルオロアルキル基または炭素原子数10以下のパーフルオロアルキル基に単に結合される。

10

【0016】

代表的なフルオロオレフィンには、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニル、パーフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、 $CF_2=O$ (CF_2)_t $CF=CF_2$ (式中、tは1または2である) および $R_fOCF=CF_2$ (式中、 R_f は1～10個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基である) が挙げられるが、それらに限定されない。好みしいフルオロオレフィンはテトラフルオロエチレンである。

20

【0017】

少なくとも1種の多環式コモノマー（すなわち、少なくとも2個の環を含むコモノマー、例えばノルボルネン）の存在は、3つの主たる理由でフォトレジスト用途のために重要である。すなわち、1) 多環式モノマーは比較的高い炭素対水素比 (C : H) を有し、それは、一般に良好なプラズマエッチング抵抗を有するこれらの多環式モノマーの反復単位を含むポリマーをもたらす。2) 重合すると好みしくは完全に飽和されることが可能である多環式モノマーから誘導される反復単位を有するポリマーは一般に良好な透過性の特性を有する。3) 多環式モノマーから調製されたポリマーは、加工中に改善された寸法安定性のために通常は比較的高いガラス転移温度を有する。多環式構造上におけるヒドロキシル基またはエステル化ヒドロキシル基の存在は、改善された接着性などの追加の特性を提供することが可能である。

30

【0018】

ポリマー技術の当業者に周知されているように、エチレン性不飽和化合物はラジカル重合を受けて、エチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位を有するポリマーをもたらす。ラジカル重合プロセスは、エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物および少なくとも1種のエチレン性不飽和環式化合物から誘導される反復単位を含むポリマーを調製するために用いてよい。

40

【0019】

ヒドロキシル側基を有する多環式反復単位を含む本発明のポリマーは、ヒドロキシル側基を有する多環式エチレン性不飽和モノマー（例えばNB-OH）を重合することにより調製してもよい。しかし、脂肪族ヒドロキシル基が重合中に望ましくない連鎖移動を引き起こし得ることが技術上知られている。従って、エステル化ヒドロキシル基を有する多環式エチレン性不飽和モノマー、例えばNB-OAcを重合することが好みしい場合がある。それから、ポリマー中のエステル化ヒドロキシル基の1個または複数は、アルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウムまたは水酸化テトラメチルアンモニウムを用いる加水分解などによる既知のプロセスによってヒドロキシル基に転化させることが可能である。加水分解プロセスは、典型的には、水およびメタノールなどの脂肪族アルコールの存在下で溶

50

液中で行われる。ポリマーのエステル化ヒドロキシル基の全部または一部を転化してもよい。

【0020】

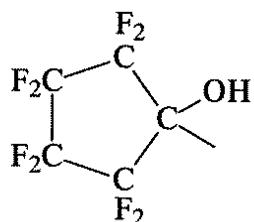
本発明のポリマーは、他の成分から誘導される1個または複数の追加の反復単位を更に含むことが可能である。例えば、本発明のポリマーはフルオロアルコールも含んでよい。フルオロアルコール基は、構造



(式中、 R_f および R_f' は1~10個の炭素原子を有する、同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(CF_2)_n$ (n は2~10である) である) を有するフルオロアルコール基を含有するエチレン性不飽和化合物から誘導することが可能である。 R_f および R_f' は、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(すなわちパーフルオロアルキル基)であることが可能である。「合一して」という言葉は、分離した別個のフッ素化アルキル基ではなく、それらが一緒に5員環の場合に以下で例示するような環構造を形成することを意味する。

【0021】

【化4】



10

20

【0022】

R_f および R_f' は、ヒドロキシルプロトンが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溶液などの塩基性媒体中で実質的に除去されるように、フルオロアルコール官能基のヒドロキシル(-OH)に酸性度を付与するのに十分なフッ素化度が存在しなければならないこと除き、本発明により制限なしに部分フッ素化アルキル基であることが可能である。本発明による好ましい場合、ヒドロキシル基が5~11のpKa値を有す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中に十分なフッ素置換が存在する。好ましくは、 R_f および R_f' は独立して1~5個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、最も好ましくは、 R_f および R_f' は両方ともトリフルオロメチル(CF_3)である。

30

【0023】

フルオロアルコール官能基を含有する本発明のフッ素化ポリマー、フォトレジストおよびプロセスは、構造



(式中、 R_f および R_f' は上述した通りであり、 X は元素の周期律表(CAS版)の第VIA族または第VIA族からの元素、例えば、酸素、硫黄、窒素およびリンである)を有することも可能である。酸素は好ましいX基である。

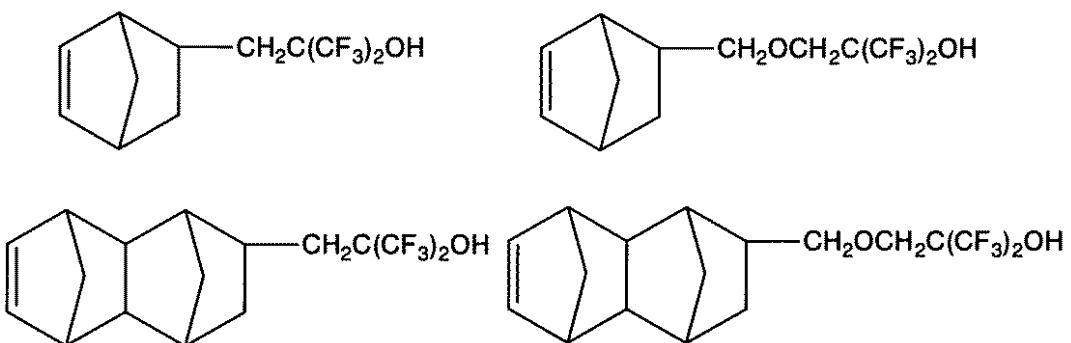
40

【0024】

本発明の範囲内のフルオロアルコール官能基を含有する代表的なコモノマーの例証的であるが非限定的な幾つかの例を以下で提示する。

【0025】

【化5】



10



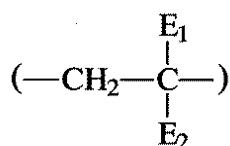
20

【0026】

コポリマーは、以下の酸含有構造単位または保護された酸含有構造単位を更に含むことが可能である。

【0027】

【化6】



30

【0028】

式中、 E_1 は H または $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキルであり、 E_2 は CO_2E_3 、 SO_3E または他の酸性基であり、 E および E_3 は H 、非置換 $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキルまたはヘテロ原子置換 $\text{C}_{1\sim 12}$ アルキルである。適するヘテロ原子には、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンおよびリン原子が挙げられる。ヘテロ原子が酸素である時、置換基はヒドロキシル基を含有することが可能である。アルキル基は、1~12個の炭素原子、好ましくは1~8個の炭素原子を含有することが可能である。フォトレジスト中の結合剤として、使用中の水性処理性（水性現像）のために好ましい酸含有ポリマーはカルボン酸含有コポリマーである。カルボン酸基のレベルは、水性アルカリ現像剤における良好な現像のために必要とされる量を最適化することにより所定の組成物について決定される。

40

【0029】

酸含有構造単位はアクリレートから誘導することが可能である。 t -ブチルアクリレートなどの第三級アルキ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は、画像形成のための酸感受性官能基を提供しうる。アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよびプロピルアクリレートなどの他のアクリレートはポリマーの粘着性または溶解度を修正するために用いることが可能である。一実施形態において、 t -ブチルアクリレートをポリマーに組み込むことが可能であり、それは酸に不安定な t -ブチルエステル基を導入する。

50

【0030】

酢酸ビニルなどの追加の極性モノマーも水性現像を助けるため、またはポリマー特性を修正するためにコポリマーに組み込むことが可能である。酢酸ビニルモノマーのビニルアルコールへの加水分解も有用でありうる。

【0031】

ポリマーのフルオロアルコール基および/または他の酸基は、フッ素化アルコール基および/または他の酸基(すなわち、保護された基)をこの保護された形態にある間に酸性度を示さないように保護する保護基を含有することが可能である。例証的な一つの例として、t-ブチル基はt-ブチルエステル中の保護基であり、この保護基は遊離酸を保護する。脱保護(保護された酸の遊離酸への転化)を受ける際、エステルは対応する酸に転化される。

10

【0032】

アルファ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中で高度の透過性を維持するためにフルオロアルコール基のための好ましい保護基である。結果としての保護されたフルオロアルコール基は構造



を有する。

【0033】

この保護されたフルオロアルコールにおいて、 R_f および R_f' は上述した通りであり、 R^{1-4} は、水素あるいは1~10個の間の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキル基である。保護された酸基中の保護基として有効であるアルファアルコキシアルキルエーテル基の例証的であるが非限定的な例はメトキシメチルエーテル(MOM)である。この特定の保護基を有する保護されたフルオロアルコールは、クロロメチルメチルエーテルとフルオロアルコールの反応によって得ることが可能である。

20

【0034】

本発明のフルオロアルコール官能基(保護されている、または未保護)は、単独で用いることが可能であるか、あるいはカルボン酸官能基(未保護)またはカルボン酸官能基のt-ブチルエステル(保護されている)などの1個または複数の他の酸基と組み合わせて用いることが可能である。

【0035】

30

本発明において、しばしばであるが常にとは限らず、保護された基を有する成分は、組成物の基コポリマー樹脂に組み込まれた保護された酸基を有する反復単位である。しばしば、保護された酸基は、本発明のコポリマーを形成するために重合される1種または複数種のコモノマー中に存在する。あるいは、本発明において、コポリマーは、酸含有コモノマーとの共重合によって形成することが可能であり、それから後で、得られた酸含有コポリマー中の酸官能基は、適切な手段によって保護された酸基を有する誘導体に部分的または全体的に転化することが可能である。

【0036】

本発明のフッ素含有コポリマーを重合するために好ましいプロセスはラジカル付加重合である。ジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシ-ジカーボネートなどの適するいかなる重合開始剤も適切な条件下で用いることが可能である。重合圧力は、約50~約10,000psi、好ましくは約200~約1,000psiの範囲であることが可能である。重合温度は、約30~約120、好ましくは約40~約80の範囲であることが可能である。適する溶媒には、1,1,2-トリクロロフルオロエタン、および1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンなどの非クロロフルオロカーボン溶媒が挙げられる。重合プロセスは、半バッチ合成によって更に強化される。半バッチ合成において、モノマー混合物の一部は反応容器に入れ、その後、分割的または連続的に、残りのモノマーおよび開始剤は重合プロセス全体を通して容器に添加される。

40

【0037】

(フォトレジストの現像)

50

(PAC触媒による除去のための保護基)

(光活性成分(PAC))

本発明のフォトレジスト組成物は、現像プロセス中に化学線に露光すると酸または塩基のいずれかを生成させることができる少なくとも1種の光活性成分(PAC)を含有する。化学線に露光すると酸が生成する場合、PACは光酸発生剤(PAG)と呼ぶ。化学線に露光すると塩基が生成する場合、PACは光塩基発生剤(PBG)と呼ぶ。

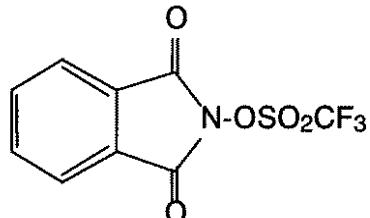
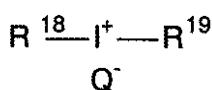
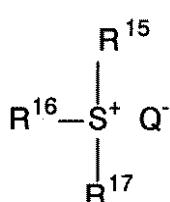
【0038】

本発明のために適する光酸発生剤には、1)スルホニウム塩(構造III)、2)ヨードニウム塩(構造IV)および3)構造Vなどのヒドロキサム酸エステルが挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0039】

【化7】



III

IV

V

20

【0040】

構造III～IVにおいて、R¹⁵～R¹⁹は独立して置換または非置換C₆～C₂₀アリールあるいは置換または非置換C₇～C₄₀アルキルアリールまたはアラルキルである。代表的なアリール基には、フェニル、ナフチルおよびアントラセニルが挙げられるが、それらに限定されない。適するヘテロ原子置換基には、1個または複数の酸素、窒素、ハロゲンまたは硫黄原子が挙げられるが、それらに限定されない。ヘテロ原子が酸素である時、置換基はヒドロキシル(-OH)またはC₁～C₂₀アルキルオキシ(例えばC₁～H₂₁O)を含有することが可能である。構造III～IV中のアニオンQ⁻には、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=トリフレート)およびC₄F₉SO₃⁻(パーカルオロブチルスルホネート)が挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0041】

(現像のための官能基)

フォトレジスト組成物中で用いるために、フッ素含有コポリマーは、365nmの波長を有する紫外線に像様露光した後にレリーフ画像を作るためにフォトレジストを現像可能にするのに十分な官能基を含有するべきである。幾つかの好ましい実施形態において、十分な官能基は、上述したように酸基および/または保護された酸基から選択される。こうした酸基または保護された酸基は、365nmの波長を有する十分な紫外線に露光すると、未露光部分が塩基性溶液に不溶でありながら、露光されたフォトレジスト部分を塩基性溶液に可溶性にすることが見出された。

40

【0042】

現像のために、フッ素含有コポリマー内の1個または複数の基は、光活性化合物(PAC)、親水性の酸基または塩基の基から光分解で発生する酸または塩基の触媒作用によって生じることができる保護された酸基を有する1種または複数種の成分を含有するべきである。

【0043】

所定の保護された酸基は、像様露光すると光酸が生成する時、酸が脱保護および水性条件下での現像のために必要である親水性酸基の生成に触媒作用を及ぼすように酸に不安定であることに基づいて通常選択される基である。更に、フッ素含有コポリマーは保護され

50

ていない酸官能基も含有してよい。

【0044】

塩基性現像剤の例には、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液または水酸化アンモニウム溶液が挙げられるが、それらに限定されない。詳しくは、塩基性現像剤は、0.262N水酸化テトラメチルアンモニウム（現像は通常2分にわたり25度）または1重量%炭酸ナトリウム（現像は通常2分にわたり30度の温度で）を含有する完全な水溶液などの水性アルカリ液である。

【0045】

処理可能な水性フォトレジストが基材に被覆されるか、または塗布され、UV線に像様露光される時、フォトレジスト組成物の現像は、フォトレジスト（または他の光画像形成可能な塗料組成物）を水性アルカリ現像剤中で処理可能にするのに十分な酸基（例えばカルボン酸基）および/または露光すると少なくとも部分的に脱保護される保護された酸基を結合剤材料が含有することを必要とする場合がある。

10

【0046】

本発明の一実施形態において、1個または複数の保護された酸基を有するコポリマーは、光発生された酸にさらされると親水性基としてカルボン酸を生じさせる。こうした保護された酸基には、A) 第三級カチオンを形成できるか、または第三級カチオンに転位できるエステル、B) ラクトンのエステル、C) アセタールエステル、D) -環式ケトンエステル、E) -環式エーテルエステルおよびF) MEEMA（メトキシエトキシエチルメタクリレート）ならびに非キメラ支援のゆえに容易に加水分解できる他のエステルが挙げられるが、それらに限定されない。カテゴリーA)の特定の幾つかの例は、t-ブチルエステル、2-メチル-2-アダマンチルエステルおよびイソボルニルエステルである。

20

【0047】

特に好ましい酸性基は、実施例によって例示されたようにヘキサフルオロイソプロパノール含有モノマーの使用によって導入できるヘキサフルオロイソプロパノール基である。ヘキサフルオロイソプロパノール基の一部または全部は、例えば、酸に不安定なアルコキシメチルエーテルまたはt-ブチルカーボネートとして保護してもよい。

【0048】

光発生された酸基または塩基にさらされると親水性基としてアルコールを生じせる保護された酸基を有する成分の例には、t-ブトキシカルボニル（t-BOC）、t-ブチルエーテルおよび3-シクロヘキセニルエーテルが挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0049】

ネガティブワーキングフォトレジスト層の場合、フォトレジスト層は、UV線に露光されない部分において現像中に除去されるが、臨界流体または有機溶媒のいずれかを用いて現像中に露光された部分においては実質的に侵されない。

【0050】

（溶解抑制剤および添加剤）

種々の溶解抑制剤を本発明において用いることが可能である。理想的には、遠および極UVレジスト（例えば193nmレジスト）のための溶解抑制剤（DI）は、所定のDI添加剤を含むレジスト組成物の溶解抑制、プラズマエッティング抵抗および粘着性挙動を含む多数の材料要求を満足させるように設計/選択されるべきである。幾つかの溶解抑制化合物はレジスト組成物中で可塑剤としても役立つ。

40

【0051】

様々な胆汁酸塩エステル（すなわちコール酸エステル）は、本発明の組成物中のDIとして特に有用である。胆汁酸塩エステルは深UVレジストのための有効な溶解抑制剤であることが知られ、1983年のレイヒマニス（Reichmanns）による研究により始まった（非特許文献1）。胆汁酸塩エステルは、天然源からの入手可能性、高脂環式炭素含有率を含む幾つかの理由ならびに特に電磁スペクトルの（本質的には遠および極UV領域もある）深および真空UV領域内のそれらの透過性のためにDIとして特に魅

50

力的な選択である。典型的には、それらは 193 nm で高度に透過性である。更に、胆汁酸塩エステルは、ヒドロキシル置換および官能化に応じて広範囲の疎水性から親水性の適合性を有するように設計できることからも魅力的な D I の選択である。

【 0052 】

本発明のための添加剤および / または溶解抑制剤として適する代表的な胆汁酸および胆汁酸誘導体には、コール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、t - プチルデオキシコラート、t - プチルリトコラートおよび t - プチル - 3 - アセチルリトコラートが挙げられるが、それらに限定されない。

【 0053 】

本発明は、溶解抑制剤として胆汁酸エステルおよび関連化合物の使用に限定されない。種々のジアゾナフトキノン (DNQ) およびジアゾクマリン (DC) などの溶解抑制剤の他のタイプは幾つかの用途で本発明において用いることが可能である。ジアゾナフトキノンおよびジアゾクマリンは、より高い UV 波長 (例えば、365 nm および恐らく 248 nm) で画像形成のために設計されたレジスト組成物中で一般に適する。これらの溶解抑制剤は、193 nm 以下の波長での UV 線による画像形成のために設計されたレジスト組成物中で一般に好ましくない。これらの化合物がこの UV 領域内で強く吸収し、これらの低 UV 波長で大部分の用途のために通常十分に透過でないからである。

【 0054 】

(溶媒)

本発明のフォトレジストは、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2 - エトキシエチルアセテート、2 - メトキシエチルアセテートおよびエチル 3 - エトキシプロピオネットなどのエーテルエステル ; シクロヘキサン、2 - ヘプタノンおよびメチルエチルケトンなどのケトン ; 酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸メチルおよび酢酸エチルなどのエステル ; プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルおよび 2 - メトキシエチルエーテル (ジグリム) などのグリコールエーテル ; ヘキサン、トルエンおよびシクロベンゼンなどの非置換および置換炭化水素ならびに芳香族炭化水素 ; および CFC - 113 (1,1,2 - トリクロロトリフルオロメタン、本願特許出願人) および 1,2 - ビス (1,1,2,2 - テトラフルオロエトキシ) エタンなどのフッ素化溶媒などの適する溶媒にフォトレジストの成分を溶解させることにより塗料組成物として調製される。例えば、キシレンまたは他の非置換または置換芳香族炭化水素 ; ベンジルエチルエーテルおよびジヘキシルエーテルなどのエーテル ; ジエチレングリコールモノメチルエーテルおよびジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル ; アセトニルアセトンおよびイソホロンなどのケトン ; 1 - オクタノール、1 - ノナノールおよびベンジルアルコールなどのアルコール ; 酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンなどのエステル ; および - ブチロラクトンおよび - バレロラクトンなどのラクトンなどの高沸点溶媒を添加することが可能である。あるいは、超臨界 CO₂ は溶媒として有用である場合がある。これらの溶媒は、単独で、または 2 種以上の混合物で用いてもよい。典型的には、フォトレジストの固体物含有率は、フォトレジスト組成物の全重量の 5 ~ 50 重量 % の間で異なる。

【 0055 】

(他の成分)

本発明の組成物は任意の追加成分を含有することが可能である。添加できる追加成分の例には、塩基、界面活性剤、解像度強化剤、定着剤、残留物減少剤、塗料助剤、可塑剤および Tg (ガラス転移温度) 調整剤が挙げられるが、それらに限定されない。

【 0056 】

(プロセス工程)

微細平版印刷について、フォトレジスト組成物は、半導体工業で典型的に用いられるマクロエレクトロニックウェハなどの適する基材に塗布される。その後、溶媒は蒸発によって除去される。

10

20

30

40

50

【0057】

(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線領域、特に 365 nm の波長において感光性である。本発明のフォトレジスト組成物の像様露光は、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm およびそれ以下の波長に限定されないが、それらを含む多くの異なる UV 波長で行うことが可能である。像様露光は、好ましくは、248 nm、193 nm、157 nm またはそれ以下の波長の紫外線で行われ、より好ましくは、193 nm、157 nm またはそれ以下の波長の紫外線で行われ、なおより好ましくは、157 nm またはそれ以下の波長の紫外線で行われる。像様露光は、レーザまたは相当装置でデジタル的に、またはフォトマスクの使用で非デジタル的に行うことが可能である。レーザによるデジタル画像形成は好ましい。本発明の組成物のデジタル画像形成のために適するレーザ装置には、UV 出力が 193 nm であるアルゴンフッ素エキシマレーザ、UV 出力が 248 nm であるクリプトンフッ素エキシマレーザまたは出力が 157 nm であるフッ素 (F2) レーザが挙げられるが、それらに限定されない。上で論じたように、像様露光のためのより低い波長の UV 線の使用がより高い解像度 (下方解像度限界) に対応するので、より低い波長 (例えば、193 nm または 157 nm 以下) の使用は、より高い波長 (例えば、248 nm 以上) の使用より一般に好ましい。詳しくは、157 nm での画像形成は、193 nm での画像形成より好ましい。

【0058】

本発明のフォトレジストは、365 nm (I ライン)、248 nm (KrF レーザ) および特に 193 nm (ArF レーザ) および 157 nm (F2 レーザ) 微細平版印刷のために有用である。193 nm および 157 nm での画像形成のために、ポリマーが芳香族基を実質的に含まないことが好ましい。これらの芳香族基が、これらの波長で大幅な量の光を吸収するからである。これらのフォトレジストは、サブマイクロメートル範囲の機構サイズの画像形成を見込む際に重要である。

【0059】

(基材)

本発明において用いられる基材は、ケイ素、酸化ケイ素、オキシ窒化ケイ素および窒化ケイ素または半導体製造において用いられる他の種々の材料であることが可能である。好ましい実施形態において、基材はマイクロエレクトロニックウェハの形を取ることが可能である。マイクロエレクトロニックウェハは、ケイ素、酸化ケイ素、オキシ窒化ケイ素または窒化ケイ素から作製することが可能である。

【0060】

【表1】

用語解説分析/測定

bs	ブロードー重線	
δ	指定溶媒中で測定される NMR 化学シフト	
g	グラム	
NMR	核磁気共鳴	
^1H NMR	陽子 NMR	10
^{13}C NMR	炭素 13NMR	
^{19}F NMR	フッ素 19NMR	
s	一重線	
sec.	秒	
m	多重線	
mL	ミリリットル	
mm	ミリメートル	20
T_g	ガラス転移温度	
M_n	所定のポリマーの数平均分子量	
M_w	所定のポリマーの重量平均分子量	
$P=M_w/M_n$	所定のポリマーの多分散性	
吸収係数	$AC=A/b$ 、ここで、A 吸光度= $\text{Log}_{10}(1/T)$ および b=フィルム厚さ (マイクロメートル)、ここで、T=以下で定義する透過率	
透過率	透過率、T=試料によって透過された放射強度対、試料上に入射した放射強度の比、特定波長 λ (例えば nm)について測定される	30

化学品/モノマー

CFC-113	1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、本願特許出願人
MAdA	2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、カリフォルニア州 ミルピータスの OHKA アメリカ(OHKA American, Inc.)

【0061】

【表2】

Perkadox® 16 N	ジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、 ニューヨーク州パートのヌーリー・ケミカル(Noury Chemical Corp.)	
Solkane® 365 mfc	1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタン、ドイツハノーバーの ソルベー・フラー(Solvay Fluor)	
t-BuAc	t-ブチルアクリレート、ウィスコンシン州ミルウォーキーの アルドリッヂ・ケミカル(Aldrich Chemical Company)	
TFE	テトラフルオロエチレン、本願特許出願人	10
THF	テトラヒドロフラン、ウィスコンシン州ミルウォーキーの アルドリッヂ・ケミカル(Aldrich Chemical Company)	

【0062】

【化8】

NB-Me-OH	X=OH		20
NB-Me-F-OH	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OH		
NB-Me-F-OMOM	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OCH ₂ OCH ₃		
NB-OAc	X=OCOCH ₃		30
NB-OH	X=OH		
NB-FOH	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OH		
NB-F-OMOM	X=OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OCH ₂ OCH ₃		
VE-F-OH	CH ₂ =CHOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OH		
VE-F-OMOM	CH ₂ =CHOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C(CF ₃) ₂ OCH ₂ OCH ₃		

【0063】

(非特許文献2)、および(非特許文献3)によって記載されたようにNB-OAcおよびNB-OHを調製した。PCT国際出願(特許文献1)(11/9/2000)においてフェアリング(Feiring)およびフェルドマン(Feldman)によって記載されたようにNB-F-OH、NB-F-OMOM、NB-Me-F-OHおよびNB-Me-F-OMOMを調製した。

【0064】

【表3】

紫外線		40
極UV	10nm~200nmの範囲である紫外線の電磁スペクトルの領域	
遠UV	200nm~300nmの範囲である紫外線の電磁スペクトルの領域	
UV	10nm~390nmの範囲である電磁スペクトルの紫外線領域	
近UV	300nm~390nmの範囲である紫外線の電磁スペクトルの領域	

【実施例】

【0065】

特に明記がない限り、すべての温度は T_g であり、すべての質量測定はグラムであり、すべての百分率は、成分モノマー反復単位のモル%として表現されるポリマー組成を除き重量%である。

【0066】

ガラス転移温度 (T_g) は、20 /分の加熱速度を用いるDSC(示差走査熱分析)によって決定し、データは第2熱から報告している。用いたDSC装置は、デラウェア州ウィルミントンのTAインストルメンツ(TA Instruments (Wilmington, DE))によって製造されたモデルDSC2910である。

【0067】

157nm画像形成感度の評価は、157nm動作のために構成された「ラムダ・フィジク・コンペックス(Lambda-Physik Complex)」102エキシマレーザを用いて行うことが可能である。真空紫外線透過率測定は、 D_2 光源が装備された「マクファーソン(McPherson)」分光計を用いて行う。試料は CaF_2 基材上で幾つかの厚さで回転被覆し、透過率への基材の寄与はスペクトル分割によって近似的に除去される。

【0068】

より詳しくは、ポリマーのためのすべての吸収係数測定は以下に記載した手順を用いて行うことが可能である。

【0069】

1. 最初に、ブリューワー・シー(Brewer Cee)(ミズーリ州ローラ)の「スピンドル/ホットプレート(Spincoater/Hotplate)」モデル100CBで試料をシリコンウェハ上に回転被覆する。

a) 2~4個のシリコンウェハを異なる速度(例えば、2000、3000、4000、6000 rpm)で回転させて、異なるフィルム厚さを得る。その後、被覆されたウェハを120°で30分にわたり焼成する。その後、乾燥させたフィルムの厚さをガートナー・サイエンティフィック(Gaertner Scientific)(イリノイ州シカゴ)のL116A橜円偏光計(400~1200オングストローム範囲)で測定した。その後、2つの回転速度をこのデータから選択して、分光計測定のために CaF_2 基材を回転させる。

b) 2つの CaF_2 基材(直径1インチ×厚さ0.80インチ)を選択し、632重水素源、658光電子増倍器および「ケイスレー(Keithley)」485ピコアンメータを用いる「マクファーソン(McPherson)」(マサチューセッツ州ケムスフォード)分光計、234/302モノクロメータで各々を標準データファイルとして走らせる。

c) シリコンウェハデータa)から2つの速度を選択して(例えば、2000 rpmと4000 rpm)、 CaF_2 標準基材上で試料材料を回転させて、所望のフィルム厚さ達成する。その後、各々を120°で30分にわたり焼成し、試料スペクトルを「マクファーソン(McPherson)」分光計で集める。その後、試料ファイルを標準 CaF_2 ファイルによって分割する。

d) その後、得られた吸光率ファイルをフィルム厚さについて調節して(CaF_2 上の試料フィルムを CaF_2 ブランクで除す)、吸光率/ミクロン(abc/mic)を与える、それはGRAMS 386ソフトウェアおよび「カレイダグラフ(KALEIDAGRAPH)」ソフトウェアを用いて行う。

【0070】

「クリアリング線量」という用語は、所定のフォトレジストフィルムが露光後に現像されるのを可能にする最小露光エネルギー密度(例えば、 mJ/cm^2 の単位)を示す。

【0071】

(実施例1)

(TFEとNB-OAcのポリマー)

200mLの圧力容器に45.6gのNB-OAc、75mLの1,1,2-トリクロ

10

20

30

40

50

ロフルオロエタンおよび1.2 gの「パークアドックス(Perkadox)」(登録商標)16 Nを投入した。容器を密閉し、冷却し、排気し、窒素で数回バージし、その後、45 gのTFEを投入した。容器を50で18時間にわたり振とうした。容器を冷却し、内容物を過剰のメタノールにゆっくり注ぎ込んだ。沈殿したポリマーをメタノールで洗浄し、真空炉内で一晩乾燥させて、13.2 gのポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、TFE 43%およびNB-OAc 57%であることが判明した。DSC: Tg = 185、GPC: Mn = 6000、Mw = 9100、Mw/Mn = 1.50、分析検出: C 55.50%、H 5.96%、F 25.17%。

【0072】

(実施例2)

10

(TFE、NB-FOH、NB-F-OMOMおよびNB-OAcのポリマー)

200mLの圧力容器に34.8 gのNB-F-OH、20.0 gのNB-F-OMOM、9.12 gのNB-OAc、75mLの1,1,2-トリクロロフルオロエタンおよび1.0 gの「パークアドックス(Perkadox)」(登録商標)16 Nを投入した。容器を密閉し、冷却し、排気し、窒素で数回バージし、その後、36 gのTFEを投入した。容器を50で18時間にわたり振とうした。容器を冷却し、内容物を過剰のヘキサンにゆっくり注ぎ込んだ。沈殿したポリマーをヘキサンで洗浄し、真空炉内で一晩乾燥させて、8.8 gのポリマーを生じさせた。DSC: Tg = 143、GPC: Mn = 4500、Mw = 6300、Mw/Mn = 1.40、分析検出: C 44.58%、H 4.11%、F 40.55%。

20

【0073】

(実施例3)

(TFE、NB-FOH、NB-F-OMOMおよびNB-OHのポリマー)

実施例2で調製されたポリマーの7.2 g部分を室温で100mLのTHFに溶解させた。6mLのメタノールおよび6mLの水中の水酸化ナトリウム1.2 gの溶液を添加した。得られた溶液を室温で一晩攪拌した。1Lの氷水および10mLの濃塩酸に溶液をゆっくり注ぎ込むことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを水で洗浄し、真空炉内で85で一晩乾燥させ、5.8 gの製品を生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、TFE 46%、NB-FOH 28%、NB-F-OMOM 13%およびNB-OH 13%であることが判明した。DSC: Tg = 137、GPC: Mn = 4600、Mw = 6300、Mw/Mn = 1.38、分析検出: C 43.70%、H 3.89%、F 37.44%。157 nmでのポリマー吸光率は1.49 μm⁻¹であることが判明した。

30

【0074】

(実施例4)

(TFE、NB-FOH、NB-F-OMOMおよびNB-OAcのポリマー)

200mLの圧力容器に17.4 gのNB-FOH、20.0 gのNB-F-OMOM、9.12 gのNB-OAc、75mLの1,1,2-トリクロロフルオロエタンおよび1.0 gの「パークアドックス(Perkadox)」(登録商標)16 Nを投入した。容器を密閉し、冷却し、排気し、窒素で数回バージし、その後、42 gのTFEを投入した。容器を50で18時間にわたり振とうした。容器を冷却し、内容物を過剰のヘキサンにゆっくり注ぎ込んだ。沈殿したポリマーをヘキサンで洗浄し、真空炉内で一晩乾燥させて、13.5 gのポリマーを生じさせた。DSC: Tg = 141、GPC: Mn = 5900、Mw = 8600、Mw/Mn = 1.45、分析検出: C 44.53%、H 4.03%、F 40.63%。

40

【0075】

(実施例5)

(TFE、NB-FOH、NB-F-OMOMおよびNB-OHのポリマー)

実施例4のポリマーの12 g部分を室温で100mLのTHFに溶解させた。10mLのメタノールおよび10mLの水中の水酸化ナトリウム2 gの溶液を添加した。得られた

50

溶液を室温で一晩攪拌した。1 Lの氷水および10 mLの濃塩酸に溶液をゆっくり注ぎ込むことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを水で洗浄し、真空炉内で85度で一晩乾燥させ、10.4 gの製品を生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、TFE 48%、NB-F-OH 19%、NB-F-OMOM 15%およびNB-OH 18%であることが判明した。DSC: Tg = 137、GPC: Mn = 5900、Mw = 8700、Mw/Mn = 1.47、分析検出: C 44.11%、H 4.02%、F 39.75%。

【0076】

(実施例6)

(TFE、NB-FOH、NB-F-OMOMおよびNB-OAcのポリマー)

10

200 mLの圧力容器に34.8 gのNB-FOH、10.0 gのNB-F-OMOM、13.7 gのNB-OAc、75 mLの1,1,2-トリクロロフルオロエタンおよび1.0 gの「パークドックス(Perkadox)」(登録商標)16 Nを投入した。容器を密閉し、冷却し、排気し、窒素で数回バージし、その後、36 gのTFEを投入した。容器を50度で18時間にわたり振とうした。容器を冷却し、内容物を過剰のヘキサンにゆっくり注ぎ込んだ。沈殿したポリマーをヘキサンで洗浄し、真空炉内で一晩乾燥させて、10.7 gのポリマーを生じさせた。DSC: Tg = 151、GPC: Mn = 4800、Mw = 6800、Mw/Mn = 1.42、分析検出: C 45.32%、H 4.05%、F 39.32%。

【0077】

20

(実施例7)

(TFE、NB-FOH、NB-F-OMOMおよびNB-OHのポリマー)

実施例6のポリマーの9.6 g部分を室温で120 mLのTHFに溶解させた。8 mLのメタノールおよび8 mLの水中の水酸化ナトリウム1.6 gの溶液を添加した。得られた溶液を室温で一晩攪拌した。1 Lの氷水および10 mLの濃塩酸に溶液をゆっくり注ぎ込むことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを水で洗浄し、真空炉内で85度で一晩乾燥させ、7.85 gの製品を生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、TFE 49%、NB-F-OH 27%、NB-F-OMOM 7%およびNB-OH 18%であることが判明した。DSC: Tg = 147、GPC: Mn = 4600、Mw = 6600、Mw/Mn = 1.44、分析検出: C 44.86%、H 4.10%、F 37.15%。157 nmでのポリマー吸光率は1.25 μm⁻¹であることが判明した。

30

【0078】

(実施例8)

(TFE、NB-OAcおよびt-BuAcのポリマー)

容量約270 mLの金属圧力容器に36.1 gのNB-OAc、1.6 gのt-ブチルアクリレートおよび50 mLのソルカン(Solkan)365を投入した。容器を密閉し、約-15度に冷却し、窒素で400 psiに加圧し、数回ベントした。反応器内容物を50度に加熱した。TFEを330 psiの圧力に添加し、必要に応じてTFEを添加することにより、重合全体を通して圧力を330 psiで維持するように圧力調節器を設定した。ソルカン(Solkan)365 mfcで100 mLに希釈された39.6 gのNB-F-OAcおよび11.1 gのt-ブチルアクリレートの溶液を0.10 mL/分の速度で12時間にわたり反応器にポンプで送った。モノマー原料溶液とともに、ソルカン(Solkan)365 mfcで100 mLに希釈された7.3 gの「パークドックス(Perkadox)」(登録商標)16 Nおよび60 mLの酢酸メチルの溶液を2.0 mL/分の速度で6分にわたり、その後、0.1 mL/分の速度で8時間にわたり反応器にポンプで送った。16時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧にベントした。回収されたポリマー溶液を攪拌しつつ過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、空気乾燥させた。得られた固体物をTHFとソルカン(Solkan)365 mfcの混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、真空炉内一晩乾燥させて32.3 gの白色ポリマ

40

50

ーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、T F E 3 2 %、N B - O A c 4 3 %およびt - B u A c 2 5 %であることが判明した。D S C : T g = 1 5 7 、G P C : M n = 6 1 0 0 、M w = 9 8 0 0 、M w / M n = 1 . 6 2 、分析検出 : C 5 8 . 7 7 %、H 6 . 4 1 %、F 1 7 . 7 6 %。

【0079】

(実施例9)

(T F E、N B - O H およびt - B u A c のポリマー)

実施例8のポリマーの3 0 . 6 4 g部分を2 0 0 m LのT H Fに溶解させた。2 5 m L水および2 5 m Lのメタノール中の水酸化ナトリウム8 . 0 gの溶液を滴下した。得られた混合物を室温で一晩攪拌した。溶液を過剰の水性1 %塩酸に注ぎ込んだ。沈殿物を濾過し、水で洗浄した。ポリマーを2 0 0 m Lのアセトンに溶解させ、4 m Lの3 6 %水性塩酸で処理した。溶液を濾過し、過剰の水に注ぎ込んだ。沈殿物を濾過し、水で洗浄し、乾燥させて、2 5 . 8 gのポリマーを生じさせた。D S C : T g = 1 2 7 、G P C : M n = 5 6 0 0 、M w = 8 7 0 0 、M w / M n = 1 . 7 5 、分析検出 : C 5 8 . 5 1 %、H 6 . 2 9 %、F 1 9 . 6 5 %。

【0080】

(実施例10)

(T F E、N B - F O H、N B - O A c およびt - B u A c のポリマー)

容量約2 7 0 m Lの金属圧力容器に3 2 . 6 gのN B - F O H、1 9 . 0 gのN B - O A c、1 . 6 gのt - ブチルアクリレートおよび4 0 m Lのソルカン(S o l k a n e)3 6 5を投入した。容器を密閉し、約-1 5に冷却し、窒素で4 0 0 p s iに加圧し、数回ベントした。反応器内容物を5 0に加熱した。T F Eを3 3 0 p s iの圧力に添加し、必要に応じてT F Eを添加することにより、重合全体を通して圧力を3 3 0 p s iで維持するように圧力調節器を設定した。ソルカン(S o l k a n e)3 6 5 m f cで1 0 0 m Lに希釈された3 5 . 2 4 gのN B - F O H、2 1 . 1 1 gのN B - O A cおよび1 1 . 1 gのt - ブチルアクリレートの溶液を0 . 1 0 m L/分の速度で1 2 時間にわたり反応器にポンプで送った。モノマー原料溶液と同時に、ソルカン(S o l k a n e)3 6 5 m f cで1 0 0 m Lに希釈された7 . 3 gの「パークアドックス(Perkadox)」(登録商標)1 6 Nおよび6 0 m Lの酢酸メチルの溶液を2 . 0 m L/分の速度で6分にわたり、その後、0 . 1 m L/分の速度で8時間にわたり反応器にポンプで送った。1 6時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧にベントした。回収されたポリマー溶液を攪拌しつつ過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、空気乾燥させた。得られた固体物をT H Fとソルカン(S o l k a n e)3 6 5 m f cの混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、真空炉内一晩乾燥させて4 2 . 8 gの白色ポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、T F E 3 1 %、N B - F O H 2 0 %、N B - O A c 2 3 %およびt - B u A c 2 5 %であることが判明した。D S C : T g = 1 5 1 、G P C : M n = 5 6 0 0 、M w = 8 7 0 0 、M w / M n = 1 . 5 6 、分析検出 : C 5 1 . 9 5 %、H 4 . 9 4 %、F 2 7 . 6 7 %。

【0081】

(実施例11)

(T F E、N B - F O H、N B - O H およびt - B u A c のポリマー)

実施例1 0 のポリマーの4 0 . 0 g部分を2 0 0 m LのT H Fに溶解させた。2 5 m Lの水および2 5 m Lのメタノール中の水酸化ナトリウム8 . 8 gの溶液を滴下した。得られた混合物を室温で一晩攪拌した。溶液を過剰の水性1 %塩酸に注ぎ込んだ。沈殿物を濾過し、水で洗浄した。ポリマーを2 0 0 m Lのアセトンに溶解させ、4 m Lの3 6 %水性塩酸で処理した。溶液を濾過し、過剰の水に注ぎ込んだ。沈殿物を濾過し、水で洗浄し、乾燥させて、3 5 . 0 gのポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、T F E 3 2 %、N B - F O H 2 6 %、N B - O H 1 8 %およびt - B u A c 2 6 %であることが判明した。D S C : T g = 1 6 6 、G P C : M n = 4 0 0 0 、M w

10

20

30

40

50

= 7800、Mw/Mn = 1.95、分析検出：C 51.51%、H 5.20%、F 29.67%。

【0082】

(実施例12)

(TFE、NB-OAcおよびMAdAのポリマー)

容量約270mLの金属圧力容器に41.045gのNB-OAc、6.60gのMAdAおよび25mLのソルカン(Solkan)365を投入した。容器を密閉し、約-15℃に冷却し、窒素で400psiに加圧し、数回ベントした。反応器内容物を50℃に加熱した。TFEを280psiの圧力に添加し、必要に応じてTFEを添加することにより、重合全体を通して圧力を280psiで維持するように圧力調節器を設定した。ソルカン(Solkan)365mfで100mLに希釈された31.67gのNB-OAcおよび45.83gのMAdAの溶液を0.10mL/分の速度で12時間にわたり反応器にポンプで送った。モノマー原料溶液と同時に、ソルカン(Solkan)365mfで100mLに希釈された7.3gの「パークアドックス(Perkadox)」(登録商標)16Nおよび60mLの酢酸メチルの溶液を2.0mL/分の速度で6分にわたり、その後、0.1mL/分の速度で8時間にわたり反応器にポンプで送った。16時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧にベントした。反応器内容物は固体と液体の混合物であった。液体を放置して蒸発させ、残留物をTHFに溶解させ、過剰のヘキサン中に沈殿させた。沈殿物をTHFに再溶解させ、ヘキサン中に沈殿させ、ヘキサンで洗浄し、真空炉内一晩乾燥させて31.8gの白色ポリマーを生じさせた。¹³ C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、TFE 12%、NB-OAc 36%およびMAdA 52%であることが判明した。DSC: Tg = 171℃、GPC: Mn = 6100、Mw = 21000、Mw/Mn = 3.46、分析検出：C 71.34%、H 8.33%、F 4.91%。

【0083】

(実施例13)

(TFE、NB-OH、NB-OAcおよびMAdAのポリマー)

実施例12のポリマーの30g部分を200mLのTHFおよび25mLのメタノールに溶解させた。水酸化テトラメチルアンモニウム(44g、水中の25%溶液)を添加した。得られた混合物を室温で一晩攪拌した。反応混合物を2相に分離した。最上相を3.6Lの1%水性塩酸にゆっくり添加した。ポリマーを濾過し、THFに溶解させ、2mLの濃塩酸で処理し、3.6Lの水に注ぎ込んだ。沈殿物を濾過し、真空炉内で乾燥させて、27.7gの製品を生じさせた。DSC: Tg = 169℃、GPC: Mn = 5400、Mw = 19800、Mw/Mn = 3.70、¹³C NMR分析によると、ポリマー組成が、TFE 12%、NB-OH 23%、NB-OAc 10%およびMAdA 56%であることが示された。分析によると、NB-OAcの一部がNB-OHに転化されたことが示された。

【0084】

(実施例14)

以下の溶液を調製し、磁気的に一晩攪拌した。

【0085】

10

20

30

40

【表4】

成分	重量(グラム)	
実施例3のTFE/NB-FOH/NB-F-OMOM/NB-OHポリマー	0.490	
2-ヘプタノン	5.121	
t-ブチルリトコレート	0.090	
0.45 μ mPTFEシリジンジフィルタを通して濾過された2-ヘプタノンに溶解させたトリフェニルスルホニウムノナフレートの6.82%(重量)溶液	0.299	10

【0086】

ポジティブ画像形成のための方法

ブリューワー・サイエンス(Brewer Science Inc.)モデル100CBコンビネーションスピンドルコータ/ホットプレートを用いて回転被覆を直径4インチのタイプ「P」<100>配向シリコンウェハ上で行った。リソウ・テク・ジャパン(Litho Tech Japan Co.)のレジスト現像分析装置(モデル790)で現像を行った。

【0087】

6mLのヘキサメチルジシラザン(HMDS)プライマーを沈着させ、5000rpmで10秒にわたり回転させることによりウェハを作製した。その後、0.45 μ mPTFEシリジンジフィルタを通して濾過した後の上の実施例14の溶液約2~3mLを沈着させ、3000rpmで60秒にわたり回転させ、120で60秒にわたり焼成した。

【0088】

248nmでエネルギーの約30%を通す248nm干渉フィルタを通して「オリエル(ORIEL)」モデル82421ソーラーシミュレーター(1000ワット)からの広帯域UV線を通すことにより得られた光を被覆されたウェハに露光することにより248nm画像形成を達成した。露光時間は30秒であり、20.5mJ/cm²の非減衰線量を提供した。異なる中性光学密度の18位置を有するマスクを用いることにより、多様な露光線量を生じさせた。露光後、露光されたウェハを120で120秒にわたり焼成した。

【0089】

水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液(OHKA NMD-3、2.38%TMAH溶液)中で60秒にわたりウェハを現像した。

【0090】

(実施例15)

実施例7で調製されたTFE/NB-FOH/NB-F-OMOM/NB-OHポリマーを用いたことを除き、実施例14のように溶液を調製した。露光後に100の焼成温度を用いたことを除き、実施例14のように溶液を回転被覆し処理した。ポジティブ画像が形成された。

【0091】

(実施例16)

以下の溶液を調製し、磁気的に一晩攪拌した。

【0092】

10

20

30

40

【表5】

成分	重量(グラム)	10
実施例 11 の TFE/NB-FOH/ t-BuAc /NB-OH ポリマー	1.159	
2-ヘプタノン	8.243	
0.45 μ mPTFE シリンジフィルタを通して濾過された2-ヘプタノン に溶解させたトリフェニルスルホニウムノナフレートの 6.82% (重量)溶液	0.598	

【0093】

t - ブチルリトコレートがなかったことと、2500 rpmの回転速度を上の溶液について用いたことを除き、試料調製は実施例 14 のようであった。露光時間が 180 秒であり、270 . 1 mJ / cm² の非減衰線量を提供したことを除き、実施例 14 のように画像形成を行った。露光後、ウェハを 100 度 60 秒にわたり焼成した。水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液 (「シブレイ (Shiley)」 LDD - 26W 、0 . 26N) 中で 60 秒にわたりウェハを現像し、ポジティブ画像をもたらした

【0094】

(実施例 17)

以下の溶液を調製し、磁気的に一晩攪拌した。

20

【0095】

【表6】

成分	重量(グラム)	
実施例 11 の TFE/NB-F-OH/ t-BuAc /NB-OH ポリマー	0.535	
2-ヘプタノン	4.121	
t-ブチルリトコレート	0.045	
0.45 μ mPTFE シリンジフィルタを通して濾過された2-ヘプタノン に溶解させたトリフェニルスルホニウムノナフレートの 6.82% (重量)溶液	0.299	30

【0096】

ポジティブ画像をもたらすために t - ブチルリトコレートの添加したことを除き、この溶液を実施例 16 のように調製した。

【0097】

(実施例 18)

以下の溶液を調製し、磁気的に一晩攪拌した。

【0098】

【表7】

40

成分	重量(グラム)
実施例 13 の TFE/NB-OH/NB-OAc/MAdA ポリマー	0.580
2-ヘプタノン	4.121
0.45 μ mPTFE シリンジフィルタを通して濾過された2-ヘプタノン に溶解させたトリフェニルスルホニウムノナフレートの 6.82% (重量)溶液	0.299

【0099】

50

露光時間が15秒であり、22.5mJ/cm²の非減衰線量を提供し、露光後の焼成温度が135であったことを除き、実施例16のように溶液を処理し、2.2mJ/cm²のクリアリング線量でポジティブ画像をもたらした。

【0100】

(実施例19)

以下の溶液を調製し、磁気的に一晩攪拌した。

【0101】

【表8】

成分	重量(グラム)	10
実施例13のTFE/NB-F-OH/t-BuAc/NB-OHポリマー	0.460	
2-ヘプタノン	4.121	
t-ブチルリトコレート	0.120	
0.45μmPTFEシリンジフィルタを通して濾過された2-ヘプタノン に溶解させたトリフェニルスルホニウムノナフレートの6.82% (重量)溶液	0.299	

【0102】

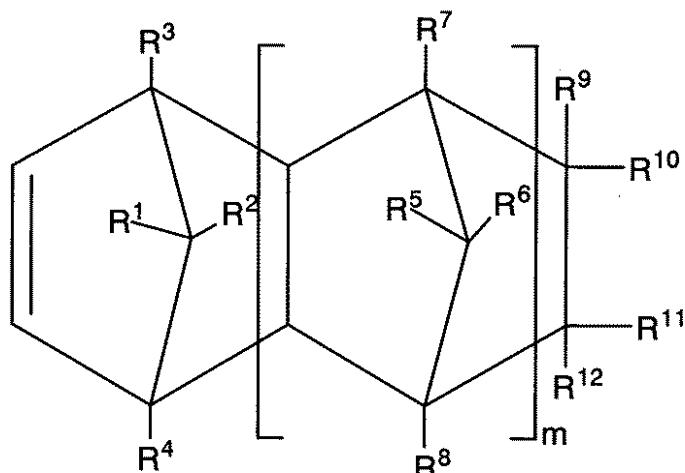
t-ブチルリトコレートを添加したことを除き、この溶液を実施例18のように処理し、2.2mJ/cm²のクリアリング線量でポジティブ画像をもたらした。

本出願は、特許請求の範囲に記載の発明を含め、以下の発明を包含する。

(1) (a) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

(b) 構造

【化6】



(式中、mは0、1または2であり、

R¹～R¹²は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシル、OHまたはO₂C-R¹³であり、ここで、R¹³はC₁～C₂₀炭化水素基であり、R¹～R¹²の少なくとも1個はOHまたはO₂C-R¹³である)

のエチレン性不飽和環式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フッ素含有コポリマー。

(2) R¹～R¹¹がそれぞれ水素であり、mは0であり、R¹²がOHまたはO₂C-R¹³(式中、R¹³はC₁～C₂₀炭化水素基である)であることを特徴とする(1)に記載のフッ素含有コポリマー。

(3) R¹³が1～10個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキル基であることを

10

20

30

40

50

特徴とする(2)に記載のフッ素含有コポリマー。

(4) R^{1-3} がメチル、エチルまたはプロピルであることを特徴とする(3)に記載のフッ素含有コポリマー。

(5) 前記ハロゲンが塩素、フッ素または臭素であることを特徴とする(1)に記載のフッ素含有コポリマー。

(6) 反復単位(a)が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、パーフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、 $C_F_2 = C_F O (C_F_2)_t C_F = C_F_2$ (式中、tは1または2である)または $R_f O C F = C F_2$ (式中、 R_f は1~10個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基である)から誘導されることを特徴とする(1)に記載のフッ素含有コポリマー。
10

(7) 反復単位(a)がテトラフルオロエチレンから誘導されることを特徴とする(6)に記載のフッ素含有コポリマー。

(8) t-ブチルアクリレートまたはメチルアダマンチルアクリレートから誘導される反復単位を更に含むことを特徴とする(1)に記載のフッ素含有コポリマー。

(9) ノルボルニルフルオロアルコールまたは保護されたノルボルニルフルオロアルコールである反復単位を更に含むことを特徴とする(1)に記載のフッ素含有コポリマー。

(10) 構造

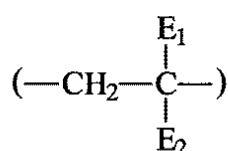
- $C(R_f)(R_f')OH$

20

(式中、 R_f および R_f' は1~10個の炭素原子を有する、同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して $(C_F_2)_n$ (nは2~10である)である)を有するフルオロアルコール基を含有するエチレン性不飽和化合物から誘導されるフルオロアルコール基を更に含むことを特徴とする(1)に記載のフッ素含有コポリマー。

(11) 酸含有構造単位または保護された酸含有構造単位

【化7】



30

(式中、 E_1 はHまたは C_{1-2} アルキルであり、 E_2 は CO_2E_3 または SO_3E であり、Eおよび E_3 は、Hあるいは非置換 C_{1-2} アルキルまたはヘテロ原子置換 C_{1-2} アルキルである)

を更に含むことを特徴とする(1)に記載のフッ素含有コポリマー。

(12) 前記ヘテロ原子がS、OまたはNであることを特徴とする(11)に記載のフッ素含有コポリマー。

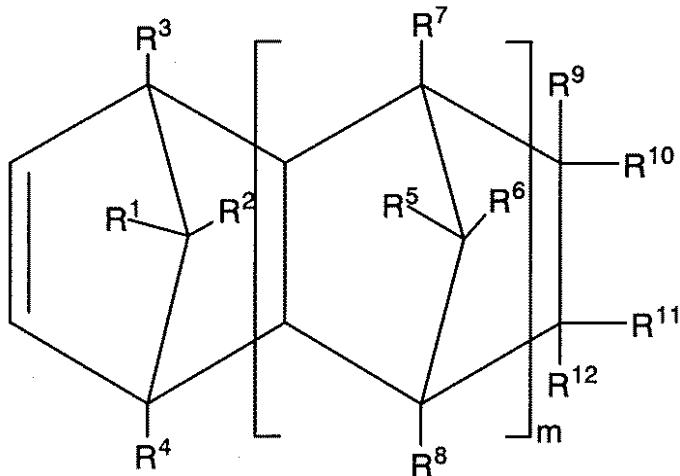
(13) (a)

(i) エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

(ii) 構造

40

【化8】



10

(式中、mは0、1または2であり、

R¹～R¹²は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシリ、OHまたはO₂C-R¹³であり、ここで、R¹³はC₁～C₂₀炭化水素基であり、R¹～R¹²の少なくとも1個はOHまたはO₂C-R¹³である)

20

のエチレン性不飽和環式化合物から誘導される反復単位とを含むフッ素含有コポリマー、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。

(14) R¹～R¹¹がそれぞれ水素であり、mは0であり、R¹²がOHまたはO₂C-R¹³（式中、R¹³はC₁～C₂₀炭化水素基である）であることを特徴とする（13）に記載のフォトレジスト組成物。

(15) R¹³が1～10個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキル基であることを特徴とする（14）に記載のフォトレジスト組成物。

(16) R¹³がメチル、エチルまたはプロピルであることを特徴とする（15）に記載のフォトレジスト組成物。

30

(17) 前記ハロゲンが塩素、フッ素または臭素であることを特徴とする（13）に記載のフォトレジスト組成物。

(18) 反復単位(i)が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、パーフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、CF₂=CFO(CF₂)_tCF=CF₂（式中、tは1または2である）またはR_fOCAF=CF₂（式中、R_fは1～10個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基である）から誘導されることを特徴とする（13）記載のフォトレジスト組成物。

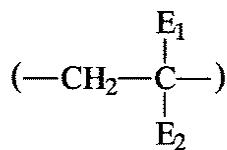
40

(19) 前記フッ素含有コポリマーが構造
-C(R_f)(R_f')OH

（式中、R_fおよびR_f'は1～10個の炭素原子を有する、同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一して(CF₂)_n（nは2～10である）である）を有するフルオロアルコール基を含有するエチレン性不飽和化合物から誘導されるフルオロアルコール基を更に含むことを特徴とする（13）に記載のフォトレジスト組成物。

(20) 前記フッ素含有コポリマーが、酸含有構造単位または保護された酸含有構造単位

【化9】



(式中、E₁はHまたはC₁～C₁₂アルキルであり、E₂はCO₂E₃またはSO₃Eであり、EおよびE₃は、Hあるいは非置換C₁～C₁₂アルキルまたはヘテロ原子置換C₁～C₁₂アルキルである)

10

を更に含むことを特徴とする(13)に記載のフォトレジスト組成物。

(21) 前記ヘテロ原子がS、OまたはNであることを特徴とする(20)に記載のフォトレジスト組成物。

(22) 前記光活性成分が光酸発生剤であることを特徴とする(13)に記載のフォトレジスト組成物。

(23) 溶解抑制剤を更に含むことを特徴とする(13)に記載のフォトレジスト組成物。

(24) 溶媒を更に含むことを特徴とする(13)に記載のフォトレジスト組成物。

(25) (a) 基材および

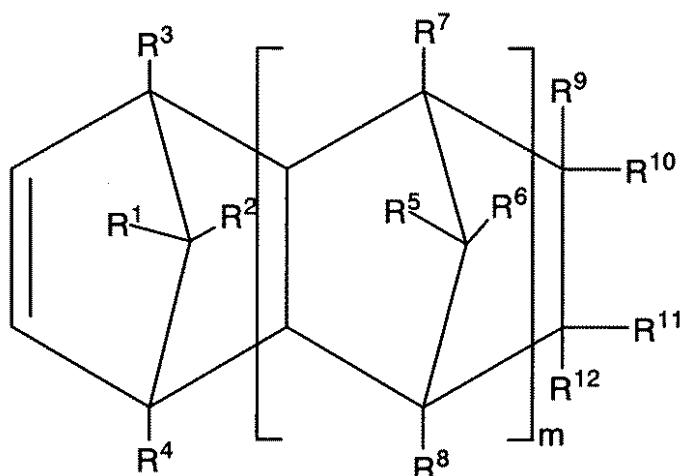
(b) (i)

20

(a') エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個のフッ素原子を有するエチレン性不飽和化合物から誘導される反復単位と、

(b') 構造

【化10】



(式中、mは0、1または2であり、

R¹～R¹²は、独立して、H、ハロゲン、カルボキシル、OHまたはO₂C-R¹³であり、ここで、R¹³はC₁～C₂₀炭化水素基であり、R¹～R¹²の少なくとも1個はOHまたはO₂C-R¹³である)

30

のエチレン性不飽和環式化合物から誘導される反復単位と

を含むフッ素含有コポリマーおよび

(ii) 光活性成分

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材。

(26) 前記基材がSiONを含むことを特徴とする(25)に記載の被覆された基材。

(27) 前記基材がケイ素を含むことを特徴とする(25)に記載の被覆された基材。

40

50

(2 8) 基材上にフォトレジスト画像を作製する方法であって、

(A)

(1 .) (1) に記載のフッ素含有コポリマー

(2 .) 光活性成分および

(3 .) 溶媒

を含むフォトレジスト組成物を基材上に塗布する工程と、

(B) 前記フォトレジスト組成物を乾燥させて前記溶媒を実質的に除去して、前記基材上にフォトレジスト層を形成する工程と、

(C) 前記フォトレジスト層を像様露光して、画像形成領域と非画像形成領域を形成する工程と、

(D) 前記画像形成領域と非画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、前記基材上にレリーフ画像を形成する工程と

を順に含むことを特徴とする方法。

フロントページの続き

(72)発明者 アンドリュー エドワード フェイリング
アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン バックリッジ ドライブ 7
(72)発明者 フランク エル. シャット 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 ウィリアム ブラウン ファーナム
アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ドューベリー ドライブ 123
(72)発明者 ジェラルド フェルドマン
アメリカ合衆国 19802 デラウェア州 ウィルミントン チャニング ロード 4403

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 国際公開第00/067072 (WO, A1)
特開2001-209181 (JP, A)
特開平11-265067 (JP, A)
特開平11-242337 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08C 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14