

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4991074号
(P4991074)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 503A

C07C 245/16 (2006.01)

C07C 245/16

C07C 317/28 (2006.01)

C07C 317/28

請求項の数 18 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-562263 (P2001-562263)
 (86) (22) 出願日 平成13年2月27日 (2001.2.27)
 (65) 公表番号 特表2003-527355 (P2003-527355A)
 (43) 公表日 平成15年9月16日 (2003.9.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/006284
 (87) 国際公開番号 WO2001/063363
 (87) 国際公開日 平成13年8月30日 (2001.8.30)
 審査請求日 平成20年1月22日 (2008.1.22)
 (31) 優先権主張番号 60/185,717
 (32) 優先日 平成12年2月27日 (2000.2.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591016862
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ、エル.エル.シー.
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 01
 752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
 (74) 代理人 100102668
 弁理士 佐伯 肇生
 (72) 発明者 ジェームズ エフ カメロン
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01
 2139 ケンブリッジ ユニット 1
 クリントン・ストリート 28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光反応性酸発生剤およびそれを含有してなるフォトレジスト

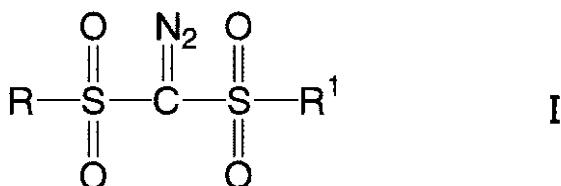
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂バインダおよび組成物の露光された被膜層が現像されるに充分な量のジアゾジスルホン光反応性酸発生剤組成物を含むフォトレジスト組成物であつて、

光反応性酸発生剤が次の化学式 I :

【化 1】



10

(R および R¹ はそれぞれ独立して、任意に置換されたアルキル；任意に置換されたアルコキシ；任意に置換されたアルキルチオ；任意に置換されたカルボサイクリックアリール；任意に置換されたアラルキル；任意に置換されたヘテロアリール；任意に置換されたヘテロアリサイクリック；任意に置換されたアリサイクリック基；任意に置換されたナフチル；任意に置換されたチエニル；任意に置換されたクマリニル；任意に置換されたキノリニル；任意に置換されたフリル；任意に置換されたチアゾリル；任意に置換されたオキサ

20

ゾリル；任意に置換されたベンゾフラニル；任意に置換されたベンゾチアゾリル；または、任意に置換されたテトラヒドロフラニルであるが；

R および R¹ の少なくとも一つが、チエニル；または、アダマンチルである）で表わされる化合物である、フォトレジスト組成物。

【請求項 2】

R または R¹ のうち少なくとも一つがアダマンチルである請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

組成物がポジ型フォトレジストである請求項 1 又は 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

組成物が化学增幅ポジ型フォトレジストである請求項 1 又は 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

樹脂バインダがフェノリック単位および光反応性酸で不安定となるアルキルアクリレート単位を含むポリマーを含む請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

樹脂バインダが、1) フェノリック単位、2) フェニル単位、および3) 光反応性酸で不安定となるアルキルアクリレート単位を含むポリマーを含む請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

フォトレジストに芳香族単位を含むポリマーが実質的に含まれない請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 8】

組成物がネガ型フォトレジストである請求項 1 又は 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 9】

組成物が化学增幅ネガ型フォトレジストである請求項 1 又は 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

基板上にフォトレジストリーフ像を形成させるための方法であって：

(a) 基板上に請求項 1 から 9 までのいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物からなる被膜層を塗布し、そして、

(b) パターンを有する活性化照射によりフォトレジスト被膜層を露光させ、露光したフォトレジスト層を現像してレリーフ像を得る方法。

【請求項 11】

フォトレジスト被膜層を波長が 300 nm 未満の照射線で露光させる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

フォトレジスト被膜層を波長が 248 nm の照射線で露光させる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

フォトレジスト被膜層を波長が 200 nm 未満の照射線で露光させる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

フォトレジスト被膜層を波長が 193 nm の照射線で露光させる請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

少なくとも一つの面に請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物の被膜層を有する製造物品。

【請求項 16】

少なくとも一つに面に請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のフォトレジストの被膜層を

10

20

30

40

50

有するマイクロエレクトロニクスウェーハまたはフラットパネルディスプレイ基板を含む製造物品。

【請求項 17】

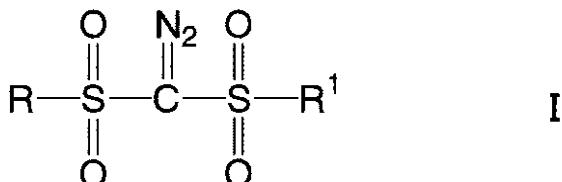
少なくともその一つに面に請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のフォトレジストの被膜層を有するプリント回路基板を含む製造物品。

【請求項 18】

ジアゾジスルホン光反応性酸発生剤化合物であって、次の化学式 I :

【化 2】

10



(R および R¹ はそれぞれ独立して、任意に置換されたアルキル；任意に置換されたアルコキシ；任意に置換されたアルキルチオ；任意に置換されたカルボサイクリックアリール；任意に置換されたアラルキル；任意に置換されたヘテロアリール；任意に置換されたヘテロアリサイクリック；任意に置換されたアリサイクリック基；任意に置換されたナフチル；任意に置換されたチエニル；任意に置換されたクマリニル；任意に置換されたキノリニル；任意に置換されたフリル；任意に置換されたチアゾリル；任意に置換されたオキサゾリル；任意に置換されたベンゾフラニル；任意に置換されたベンゾチアゾリル；または、任意に置換されたテトラヒドロフラニルであるが；

20

R および R¹ の少なくとも一つが、チエニル；または、アダマンチルである)

で表わされる化合物である、光反応性酸発生剤化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、新規な光反応性酸発生剤化合物 (P A G s) およびそれらの化合物を含むフォトレジスト組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、置換されたジスルホン化合物に 30 関し、これには、二つの置換されたスルホン基にはさまれた、ジアゾ、置換されたメチレン、またはヒドラジン部分を有するジスルホン化合物が含まれる。

30

【0002】

(背景技術)

フォトレジストは、基板に像を転写するための感光性の膜である。それらはネガまたはポジの像を形成する。基板上にフォトレジストを塗布してから、その被膜を紫外光線のような活性化エネルギー源によりパターンを有するフォトマスクを介して露光させると、フォトレジスト被膜に潜像が形成される。このフォトマスクには活性化照射線を透過しない領域と透過する領域があり、それによって下層の基板に所望の像が転写される。このレジスト被膜の潜像パターンを現像すると、レリーフ像が得られる。フォトレジストの使用に関しては、たとえば、デフォレスト (D e f o r e s t) による『フォトレジスト材料および製造工程 (P h o t o r e s i s t M a t e r i a l a n d P r o c e s s e s) 』 (ニューヨーク、マグロービル社 (M c G r a w H i l l B o o k C o m p a n y, N e w Y o r k) 、 1 9 7 5) 、および、モロー (M o r e a u) による『半導体リソグラフィー、原理、動作および材料 (S e m i c o n d u c t o r L i t h o g r a p h y, P r i n c i p a l s, P r a c t i c e s a n d M a t e r i a l s) 』 (ニューヨーク、プレナム・プレス社 (P l e n u m P r e s s, N e w Y o r k) 、 1 9 8 8) に概説的に記載されている。

40

【0003】

50

公知のフォトレジストは、現在の多くの商業的用途には充分な解像度とサイズ特性を与えることができる。しかしながら、サブミクロンの単位でより高い解像度を与える新規なフォトレジストを必要としている用途も多い。

【0004】

官能的性質の機能を向上させる目的で、フォトレジスト組成物の構成を変更する各種の試みがなされてきた。とりわけ、フォトレジスト組成物で使用するための、光活性を有する化合物が数多く報告されている。例えば、米国特許第4,450,360号および欧洲特許出願第615163号を参照されたい。

【0005】

ごく最近になって、ある種の「化学的に増幅された」フォトレジスト組成物が報告されるようになってきた。そのようなフォトレジストはネガ型でもポジ型でもよく、光で生成した酸の単位あたりで、複数の架橋反応（ネガ型レジストの場合）または脱保護反応（ポジ型レジストの場合）を起こす原理によっている。言い換えれば、光で生成した酸が触媒的に働くのである。ポジ型の化学増幅レジストの場合、ある種のカチオン性光開始剤を用いて、フォトレジストバインダに結合しているある種の「ロック」基を脱離させたり、フォトレジストバインダの主鎖を構成するある種の基を脱離させたりしている。たとえば、米国特許第5,075,199号、同第4,968,851号、同第4,883,740号、同第4,810,613号、同第4,491,628号、および、カナダ国特許出願第2,001,384号を参照されたい。そのようなレジストの被膜層を露光させてロック基を選択的に脱離させることで、極性官能基、たとえばカルボキシル、フェノールまたはイミド基を生成させると、その結果、レジストの被膜層中の露光された領域と露光されない領域の間で溶解特性に差が生じることになる。

【0006】

（発明の開示）

本発明者らは、新規な光反応性酸発生剤化合物（PAGs）を発見したが、これらはポジ型、ネガ型のいずれのフォトレジスト組成物においても使用することができる。本発明のPAGsにはジスルホン基が含まれ、これには、二つの置換されたスルホン基にはさまれた、ジアゾ、置換されたメチレン、またはヒドラジン部分を有するジスルホン化合物が含まれる。

【0007】

さらに詳しくは、本発明の第1の態様では、以下のものの1または複数の置換基を有する、置換されたジアゾジスルホンPAGsが提供されるが、それらとしては、1または複数の電子吸引性の環置換基を有するフェニル；任意に置換されたアリサイクリック基、特に、2、3、4またはそれ以上のリングが融合、橋かけその他で結合しているポリサイクリック基、たとえば、アダマンチル、ピナニル、フェンシル、トリシクロデカンなど；任意に置換されたナフチル；任意に置換されたチエニル；任意に置換されたクマリニル；任意に置換されたキノリニル；任意に置換されたフリル；任意に置換されたチアゾリル；任意に置換されたオキサゾリル；任意に置換されたベンゾフラニル；任意に置換されたベンゾチアゾリル；または、任意に置換されたテトラヒドロフラニルがある。

【0008】

本発明で特に好ましく置換されたジアゾジスルホンPAGsには、次の化学式Iのものが含まれる：

【0009】

【化13】

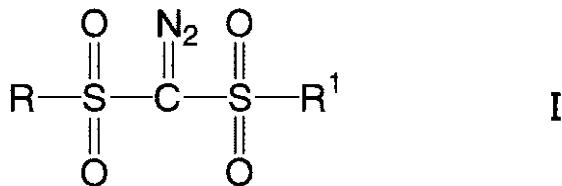
10

20

20

30

40



【0010】

RおよびR¹、RおよびR¹の少なくとも一つは、1または複数のフェニル環電子吸引性の環置換基を有するフェニル；任意に置換されたアリサイクリック基；任意に置換されたナフチル；任意に置換されたチエニル；任意に置換されたクマリニル；任意に置換されたキノリニル；任意に置換されたフリル；任意に置換されたチアゾリル；任意に置換されたオキサゾリル；任意に置換されたベンゾフラニル；任意に置換されたベンゾチアゾリル；または、任意に置換されたテトラヒドロフラニルである。化学式Iについては以下においてさらに詳しく述べる。

10

【0011】

本発明のさらなる態様においては、置換された-, -メチレンジスルホンPAGsも提供されるが、ここで、二つのスルホン部分にはさまれるメチレン（たとえば、C(R²)(R³)、R²およびR³については以下の化学式IIで示す）は、非水素置換基によって1置換または2置換されているのが好ましい。

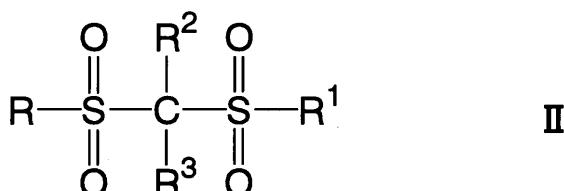
20

【0012】

本発明で好ましい置換された-, -メチレンジスルホンPAGsには、次の化学式IIのものが含まれる：

【0013】

【化14】



30

【0014】

RおよびR¹は同一であっても異なっていてもよく、水素以外のものであり；R²およびR³は同一であっても異なっていてもよく、水素または水素以外の置換基であってよく；そして、R²およびR³のうち少なくとも一つは水素以外のものであるのが好ましいが、R²およびR³のいずれもが水素以外のものであればより好ましい。化学式IIについては以下においてさらに詳しく述べる。

40

【0015】

本発明のさらなる態様においては、置換されたジスルホンヒドラジン（二つのスルホン部分にはさまれたヒドラジン部分）PAGsが提供されるが、ここで、二つのスルホン部分にはさまれるヒドラジン部分（たとえば、下記の化学式IIIにおける-N(R²)-N(3)-）は、非水素置換基によって1置換または2置換されているのが好ましい。

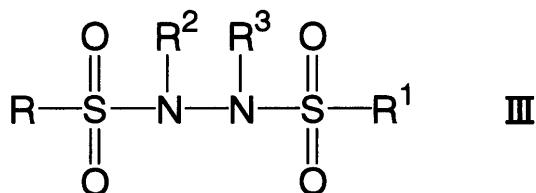
50

【0016】

本発明で好ましい置換されたジスルホンヒドラジン P A G s には、次の化学式 I I I のものが含まれる：

【0017】

【化15】



10

【0018】

R および R¹ は同一であっても異なっていてもよく、水素以外のものであり；

R² および R³ は同一であっても異なっていてもよく、水素または水素以外の置換基であってよく；

そして、R² および R³ のうち少なくとも一つは水素であるのが好ましいが、R² および R³ のいずれもが水素であればより好ましい。化学式 I I I については以下においてさらに詳しく述べる。

【0019】

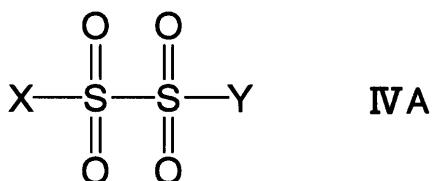
本発明の好ましい化合物にはまた、スルホン基の間に炭素がないかあるいは他の原子がはさまれているジスルホン化合物も含まれる。好ましいジスルホン化合物には、以下に示す化学式 I V A および I V B の非対称 P A G s および対称 P A G s のいずれもが含まれる。

【0020】

【化16】

20

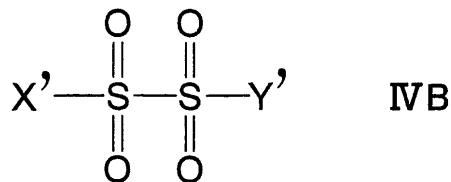
30



40

【0021】

【化17】



【0022】

10

化学式 IV A では、X と Y は異なっていて、以下のものからなる群より選択されるが、それらは、任意に置換された 1 - ナフチルおよび任意に置換された 2 - ナフチルを含む任意に置換されたナフチル；ペントフルオロフェニル；任意に置換されたチエニル（任意に置換された 2 - チエニルを含む）；ペルフルオロアルキル、特に、ペルフルオロ C_{1 - 12} アルキルまたはペルフルオロ C_{1 - 8} アルキル、たとえば C_{F3} など；2, 2, 2 - トリフルオロエチル；任意に置換された o - (トリフルオロメチル) フェニル；任意に置換されたアダマンチル（特に、1 - アダマンチル）；任意に置換されたカンホリル（特に 10 - カンホリル）；任意に置換されたシクロヘキシル；および、任意に置換された t - ブチルであるが、ただし X がカンホリルで Y がナフチルであるものを除く；

そして、

20

化学式 IV B では、X' と Y' は同一であって、以下のものから選択されるが、それらは、ペルフルオロアルキル、特に、ペルフルオロ C_{1 - 12} アルキルまたはペルフルオロ C_{1 - 8} アルキル、たとえば C_{F3} など；任意に置換されたカンホリル（特に 10 - カンホリル）；任意に置換された o - (トリフルオロメチル) フェニル；任意に置換されたチエニル（任意に置換された 2 - チエニルを含む）；任意に置換されたアダマンチル（特に、1 - アダマンチル）；および、任意に置換された t - ブチルである。

【0023】

本発明の PAGs は、ポジ型またはネガ型の化学増幅フォトレジストに好適に使用されるが、それらはすなわち、ネガ型レジスト組成物では、光反応性酸により促進される架橋反応が起こり、レジストの被膜層で露光された部分が非露光部分よりも現像剤に溶解しにくくなるし、またポジ型レジスト組成物では、1 または複数の組成物成分の酸に不安定な基で光反応性酸により促進される脱保護反応が起こり、レジストの被膜層で露光された部分が非露光部分よりも水性現像剤に溶解しやすくなるのである。好適なイメージング波長としては、サブ 300 nm 波長たとえば 248 nm、およびサブ 200 nm 波長たとえば 193 nm、それにサブ 170 nm たとえば 157 nm がある。

30

【0024】

本発明はまた、本発明のフォトレジストからレリーフ像を形成させる方法も提供するが、これには、サブミクロン、さらにはサブハーフミクロンまたはサブクオーターミクロン単位での高解像度パターンフォトレジスト像（たとえば、実質的に垂直な側壁を有するパターン線）を形成する方法が含まれる。

40

【0025】

本発明はさらに、本発明のフォトレジストおよびレリーフ像をその上にコーティングしたマイクロエレクトロニクスウェーハやフラットディスプレイ基板のような基板を含む製造用物品を提供する。本発明のその他の態様については以下に記す。

【0026】

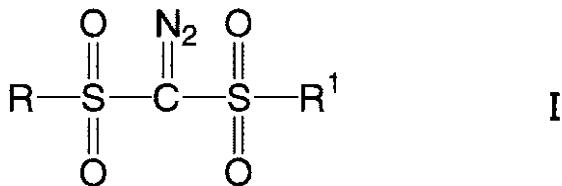
（発明を実施するための最良の形態）

先に述べたように、本発明で好ましい、置換されたジアゾジスルホン PAGs には、次の化学式 I のものが含まれる：

【0027】

【化 18】

50



【0028】

R および R¹ は、それぞれ独立して次のものから選ばれる、すなわち、任意に置換された
10 アルキルであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の
炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルコキシであって、好ましくは 1 から約 20
の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたア
ルキルチオであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12
の炭素原子を有するもの；任意に置換されたカルボサイクリックアリールであって、たと
えば、フェニル、ナフチル、アセナフチルなど；任意に置換されたアラルキルであって
、好ましくは 7 から約 18 の炭素原子を有し、たとえばベンジル；任意に置換されたヘテ
ロアリールまたはヘテロアリサイクリックであって、1 から 3 のリング、3 から 8 のリン
グメンバー、および 1 から 3 のヘテロ原子を有するもの；フェニル環電子吸引性置換基を
1 以上有するフェニル；任意に置換されたアリサイクリック基；任意に置換されたナフチ
ル；任意に置換されたチエニル；任意に置換されたクマリニル；任意に置換されたキノリ
ニル；任意に置換されたフリル；任意に置換されたチアゾリル；任意に置換されたオキサ
ゾリル；任意に置換されたベンゾフラニル；任意に置換されたベンゾチアゾリル；または
、任意に置換されたテトラヒドロフラニルであるが；

R および R¹ の少なくとも一つが、フェニル環電子吸引性置換基を 1 以上有するフェニル
；任意に置換されたアリサイクリック基；任意に置換されたナフチル；任意に置換された
チエニル；任意に置換されたクマリニル；任意に置換されたキノリニル；任意に置換され
たフリル；任意に置換されたチアゾリル；任意に置換されたオキサゾリル；任意に置換され
たベンゾフラニル；任意に置換されたベンゾチアゾリル；または、任意に置換されたテ
トラヒドロフラニルである。

【0029】

化学式 I の PAGs のフェニルの R および / または R¹ 置換基に含まれるのは、好ましく
は次の環置換基の 1 または複数であるが、それらは、ハロゲン (F、Cl、Br、または
I)；ニトロ；シアノ；スルホノ；アルカノイル；および、1 または複数の電子吸引性置
換基、たとえば、ニトロ、シアノ、スルホノ、アルカノイル、およびハロゲン (すなわち
、ハロアルキル) で置換されたその他のアルキル、たとえばトリフルオロメチル、ペルフ
ルオロ C₁ - C₄ アルキルのようなペルハロアルキルなどなどである。

【0030】

本発明で好ましい、置換された , - メチレンジスルホン PAGs には、次の化学式 I
I のものが含まれる：

【0031】

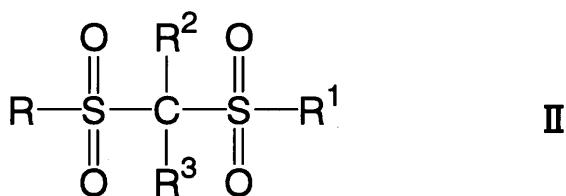
【化19】

10

20

30

40



【0032】

R および R¹ は、同一でも異なっていてもよい非水素置換基であって、例をあげれば、任意に置換されたアルキルであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルコキシであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルチオであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルフィニルであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルホニルであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたカルボサイクリックアリールであって、たとえば、フェニル、ナフチル、アセナフチルなど；任意に置換されたアラルキルであって、好ましくは 7 から約 18 の炭素原子を有し、たとえばベンジル；任意に置換されたヘテロアリールまたはヘテロアリサイクリックであって、1 から 3 のリング、3 から 8 のリングメンバー、および 1 から 3 のヘテロ原子を有するもの；または、任意に置換されたアリサイクリック基で、好ましくは 8 から約 20 の炭素原子を有し、たとえば、アダマンチル、ピナニル、フェンシリル、トリシクロデカンであり；R² および R³ は同一であっても異なっていてもよく、水素または水素以外の置換基であってよく、例をあげれば、任意に置換されたアルキルであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルコキシであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルチオであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルフィニルであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルホニルであって、好ましくは 1 から約 20 の炭素原子、より好ましくは 1 から約 12 の炭素原子を有するもの；任意に置換されたカルボサイクリックアリールであって、たとえば、フェニル、ナフチル、アセナフチルなど；任意に置換されたアラルキルであって、好ましくは 7 から約 18 の炭素原子を有し、たとえばベンジル；任意に置換されたヘテロアリールまたはヘテロアリサイクリックであって、1 から 3 のリング、3 から 8 のリングメンバー、および 1 から 3 のヘテロ原子を有するもの；または、任意に置換されたアリサイクリック基で、好ましくは 8 から約 20 の炭素原子を有し、たとえば、アダマンチル、ピナニル、フェンシリル、トリシクロデカン；

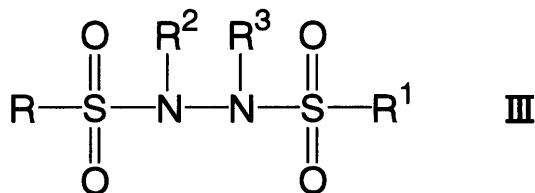
そして、R² および R³ のうち少なくとも一つは水素以外のものであるのが好ましいが、R² および R³ のいずれもが水素以外のものであればより好ましい。

【0033】

本発明で好ましい、置換されたジスルホンヒドラジン P A G s には、次の化学式 I I I のものが含まれる：

【0034】

【化20】



10

【0035】

RおよびR¹は、同一でも異なっていてもよいが水素以外のものであって、例をあげれば、任意に置換されたアルキルであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルコキシであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルチオであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルフィニルであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルホニルであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたカルボサイクリックアリール；任意に置換されたアラルキルであって、好ましくは7から約18の炭素原子を有し、たとえばベンジル；任意に置換されたヘテロアリール；任意に置換されたヘテロアリサイクリック；または、任意に置換されたアリサイクリック基であり；

R²およびR³は同一であっても異なっていてもよく、水素または水素以外の置換基であってよく、例をあげれば、任意に置換されたアルキルであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルコキシであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルチオであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルフィニルであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたアルキルスルホニルであって、好ましくは1から約20の炭素原子、より好ましくは1から約12の炭素原子を有するもの；任意に置換されたカルボサイクリックアリールであって、たとえば、フェニル、ナフチル、アセナフチルなど；任意に置換されたアラルキルであって、好ましくは7から約18の炭素原子を有し、たとえばベンジル；任意に置換されたヘテロアリールまたはヘテロアリサイクリックであって、1から3のリング、3から8のリングメンバー、および1から3のヘテロ原子を有するもの；または、任意に置換されたアリサイクリック基で、好ましくは8から約20の炭素原子を有し、たとえば、アダマンチル、ピナニル、フェンシリル、トリシクロデカン；

そして、R²およびR³のうち少なくとも一つは水素であるのが好ましいが、R²およびR³のいずれもが水素であればより好ましい。

【0036】

本発明の好ましい化合物にはまた、スルホン基の間に炭素がないかあるいは他の原子がはさまれているジスルホン化合物が含まれる。好ましいジスルホン化合物には、以下に示す化学式IVAおよびIVBの非対称PAGsおよび対称PAGsのいずれもが含まれる：

【0037】

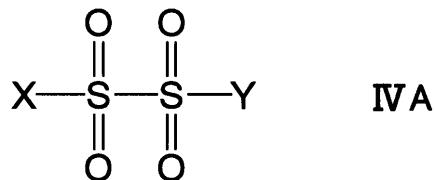
20

30

40

50

【化21】



10

【0038】

ここで、化学式IVAでは、XとYは異なっていて、以下のものからなる群より選択されるが、それらは、任意に置換された1-ナフチルおよび任意に置換された2-ナフチルを含む任意に置換されたナフチル；ペンタフルオロフェニル；2,2,2-トリフルオロエチル；任意に置換されたチエニル（任意に置換された2-チエニルを含む）；ペルフルオロアルキル、特に、ペルフルオロC₁₋₁₂アルキルまたはペルフルオロC₁₋₈アルキル、たとえばCF₃など；任意に置換されたo-(トリフルオロメチル)フェニル；任意に置換されたアダマンチル（特に、1-アダマンチル）；任意に置換されたカンホリル（特に10-カンホリル）；任意に置換されたシクロヘキシリル；および、任意に置換されたt-ブチルであるが、ただしXがカンホリルでYがナフチルであるものを除く；

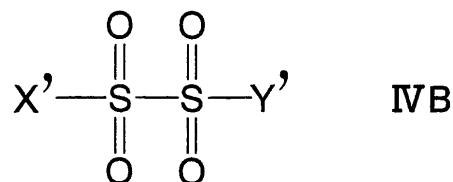
20

【0039】

好適なジスルホンPAGsとしてはさらに、次の化学式IVBのものが含まれる：

【0040】

【化22】



30

【0041】

化学式IVBでは、X' と Y' は同一であって、以下のものから選択されるが、それらは、ペルフルオロアルキル、特に、ペルフルオロC₁₋₁₂アルキルまたはペルフルオロC₁₋₈アルキル、たとえばCF₃など；2,2,2-トリフルオロエチル；任意に置換されたカンホリル（特に10-カンホリル）；任意に置換されたo-(トリフルオロメチル)フェニル；任意に置換されたチエニル（任意に置換された2-チエニルを含む）；任意に置換されたアダマンチル（特に、1-アダマンチル）；および、任意に置換されたt-ブチルである。

40

【0042】

本発明のフォトレジストで特に好ましいものは、本発明の1または複数のPAGs（上記の化学式I、I'、III、IVAおよび/またはIVBのPAGsの1または複数を含む）をイメージングに有効な量で含むものであり、以下の群より選択される：

【0043】

1) 248nmでイメージングするのに特に適した化学增幅されたポジ型レジストを与える

50

ることが可能な、酸に不安定な基を有するフェノール樹脂。このタイプの樹脂で特に好ましいものとしては、i) ビニルフェノールとアルキルアクリレートの重合単位を有するポリマーで、重合させたアルキルアクリレート単位が光反応性酸の存在下で脱ブロック反応できるもの。光反応性酸で誘起されて脱ブロック反応することが可能なアルキルアクリレートを例示すれば、たとえば、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレート、および光誘導反応が可能なその他の非環状アルキルアクリレートおよびアリサイクリックアクリレートがあり、そのようなポリマーについては、米国特許第6,042,997号および同第5,492,792号（ここに引用することにより、本明細書に取入れたものとする）に記載されている；ii) ビニルフェノール、任意に置換されたビニルフェニル（たとえばスチレン）でヒドロキシまたはカルボキシリング置換基を含まないもの、および上のポリマーI）に記載した脱ブロック基を有するアルキルアクリレートの重合単位を有するポリマーであり、たとえば米国特許第6,042,997号（ここに引用することにより、本明細書に取入れたものとする）に記載されているもの；およびiii) 光反応性酸と反応するアセタールまたはケタール部分を含む繰返し単位、および随意にフェニルまたはフェノール性基のような芳香族繰返し単位を有するポリマーで、たとえば米国特許第5,929,176号および同第6,090,526号（ここに引用することにより、本明細書に取入れたものとする）に記載されているポリマー；

【0044】

2) サブ200nm波長、たとえば193nmでイメージングするのに特に適した化学増幅されたポジ型レジストを与えることが可能な、フェニルまたはその他の芳香族基を実質的または完全に含まない樹脂。このタイプの樹脂で特に好ましいものとしては、i) たとえば任意に置換されたノルボルネンのような、非芳香族のサイクリックオレフィン（エンドサイクリック二重結合）の重合単位を有するポリマーで、たとえば米国特許第5,843,624号および同6,048,664号（ここに引用することにより、本明細書に取入れたものとする）に記載されているようなポリマー；ii) アルキルアクリレート、たとえばt-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレートおよびその他の非サイクリックアルキルおよびアリサイクリックアクリレートのようなアルキルアクリレート単位を含むポリマーで、たとえば米国特許第6,057,083号、欧州特許公開出願EP第01008913A1号、同EP第00930542A1号、および米国特許第6,136,501号（これら全てが、ここに引用することにより、本明細書に取入れたものとする）に記載されているようなポリマー；およびiii) 無水マレイン酸単位を含むポリマー。

【0045】

先に述べたように、本発明のPAGsの各種の置換基は任意に置換することができる。置換された部分（化学式Iの置換されたRおよびR¹基；化学式IIの置換されたR、R¹、R²およびR³基；化学式IIIの置換されたR、R¹、R²およびR³基；化学式IVおよびIVBの置換されたX、Y、X'、Y'基を含む）を、1または複数の位置で好適に置換することができるが、置換基としてはたとえば、F、Cl、Brおよび/またはIのようなハロゲン、ニトロ、シアノ、スルホノ、アルキルでC₁₋₁₆アルキル、好ましくはC₁₋₈アルキル、フルオロアルキル（たとえばトリフルオロメチル）のようなハロアルキルおよびペルフルオロC₁₋₄アルキルのようなペルハロアルキル、アルコキシでC₁₋₁₆アルコキシ、好ましくはC₁₋₈アルコキシで1または複数の酸素結合を有するもの、アルケニルでC₂₋₁₂アルケニル、好ましくはC₂₋₈アルケニル、フェニルまたはナフチルのようなアリールおよびハロ、アルコキシ、アルケニル、アルキニルおよび/またはアルキル（それぞれの基は上で記したような数の炭素を有しているのが好ましい）で置換されたアリールのような置換されたアリールがある。置換されたアリール基としては、置換されたフェニル、アントラセニルおよびナフチルが好ましい。

【0046】

本明細書で用いる場合、アルキル、アルケニルおよびアルキニルという用語は、特に断ら

10

20

30

40

50

ない限り、サイクリック基および非サイクリック基のいずれをも指しているが、当然のことながら、サイクリック基では少なくとも3個の炭素のリングメンバーを含んでいる。本発明の化合物のアルケニルおよびアルキニル基は、1または複数の不飽和結合を有しているが、典型的には1から約3または4個の不飽和結合を含む。また、本明細書で用いる場合、アルケニルおよびアルキニルという用語は、サイクリック基および非サイクリック基のいずれをも指しているが、直鎖状または分岐状の非サイクリック基が一般的にはより好ましい。本発明のPAG化合物のアルコキシ基は、1または複数の酸素結合、典型的には1から約5または6個の酸素結合を有している。本発明の化合物のアルキルチオ基は、1または複数のチオエーテル結合、典型的には1から約5または6個のチオエーテル結合を有している。本発明のPAG化合物のアルキルスルフィニル基は、1または複数のスルフィニル(SO)結合、典型的には1から約5または6個のスルフィニル結合を有している。本発明のPAG化合物のアルキルスルホニル基は、1または複数のスルホニル(SO₂)結合、典型的には1から約5または6個のスルホニル結合を有している。本発明のPAG化合物のアルキルアミノ基は、1または複数の第一、第二および/または第三アミン基で、好ましくは1から約3または4個のアミン基を有しているのが好ましい。好適なアルカノイル基には、1または複数のカルボニル基を、典型的には1から約4または5個のカルボニル基を有している。アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、アルカノイルおよびその他の基は、直鎖状または分岐状であるのが好ましい。本明細書で用いる場合、カルボサイクリックアリールという用語は、1から3個の個別または融合したリングと6から約18個の炭素リングメンバーを有する非ヘテロ系芳香族基を指し、これにはたとえば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アセナフチル、フェナントラシルなどが含まれる。フェニルおよびナフチルが好適な場合が多い。ヘテロ芳香族またはヘテロアリール基で好適なものには、1から3個のリング、それぞれのリングに3から8個のメンバー、1から約3個のヘテロ原子(N、OまたはS)が含まれる。特に好適なヘテロ芳香族またはヘテロアリール基をあげてみれば、クマリニル、キノリニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、およびベンゾチアゾールがある。

【0047】

本発明のPAGsは容易に調製することができる。たとえば化学式IのPAGsは、以下の実施例で一般的に説明する方法で調製可能であり、そこでは、置換されたスルホンをカリウムビス(トリメチルシリル)アミドおよび他のスルホン試薬と反応させてジスルホン中間体とし、次いでこれをアジドで処理して、所望のジアゾ-ジスルホン化合物としている。化学式IIのPAGsも同様の方法で調製できるが、ただし、アジド反応ステップは含まれない。スルホン基の間に挟まれたメチレンが水素以外であるような化学式IIIのPAGsを得るには、メチレン中間体を適切な塩基、たとえばヒドリド(たとえばNaH)で処理し、次いでさらに適切なアルキル化試薬またはアリール試薬、たとえばヨウ化メチルなどと反応させればよい。化学式IIIのヒドラジンPAGsを得るには、ヒドラジンを等モル量の第一の置換された反応性スルホン(たとえば置換されたスルホニルクロリド)と反応させ、次いでさらに等モル量の第二の置換された反応性スルホンと反応させればよいが、ここで、第一および第二の置換されたスルホンは同一であっても異なっていてもよい。

【0048】

先に論じたように、本発明のPAGsは、フォトレジスト組成物における照射線感受性成分として有用であり、これにはポジ型およびネガ型両方の化学增幅レジスト組成物が含まれる。

【0049】

典型的には本発明のフォトレジストは、樹脂バインダおよび先に述べた本発明の光活性成分が含まれる。この樹脂バインダには、レジスト組成物に対してアルカリ水性現像性を付与するような官能基が含まれているのが好ましい。たとえば、ヒドロキシルまたはカルボキシレートのような極性の官能基を含む樹脂バインダが好ましい。レジスト組成物中では

10

20

30

40

50

、レジストが水性アルカリ溶液で現像できるようにするのに充分な量の樹脂バインダを使用するのが好ましい。たとえば、樹脂バインダとして好ましいのはフェノール系樹脂であって、これらとしてはノボラック樹脂として業界では知られているフェノール・アルデヒド縮合物、アルケニルフェノールのホモポリマーおよびコポリマー、それにN-ヒドロキシフェニル・マレイミドのホモポリマーおよびコポリマーがある。

【0050】

ノボラック樹脂を製造するのに、アルデヒド、特にホルムアルデヒドと縮合させるのに好適なフェノールの例としては、フェノール；m-クレゾール；o-クレゾール；p-クレゾール；2,4-キシレノール；2,5-キシレノール；3,4-キシレノール；3,5-キシレノール；チモールおよびそれらの混合物がある。酸触媒による縮合反応によって、好適なノボラック樹脂が生成するが、その分子量は約500から100,000ダルトンと幅がある。ポリ(ビニルフェノール)も調製できるが、これについてはたとえば、米国特許第4,439,516号に開示されている。好適な樹脂バインダおよびその製法については、米国特許第5,128,230号にも開示されている。

10

【0051】

ポリ(ビニルフェノール)は、適当な触媒の存在下で、相当するモノマーを塊状重合、乳化重合あるいは溶液重合させることによって合成することができる。ポリビニルフェノール樹脂を製造するのに有用なビニルフェノールは、たとえば、市販されているクマリンまたは置換クマリンを加水分解し、次いで得られたヒドロキシケイヒ酸の脱カルボキシル化をすることによって調製できる。有用なビニルフェノールはまた、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水や、置換または非置換のヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応で得られるヒドロキシケイヒ酸を脱カルボキシル化させることによっても調製することができる。そのようなビニルフェノールから得られるポリビニルフェノール樹脂で好適なものは、その分子量が約2,000から約60,000ダルトンの範囲にある。

20

【0052】

フェノールおよび非芳香族系サイクリックアルコール単位を含むコポリマーもまた、本発明のレジスト用の樹脂バインダとしては好ましく、ノボラック樹脂またはポリ(ビニルフェノール)樹脂の部分水素化によって好適に調製することができる。そのようなコポリマーおよびフォトレジスト組成物へのその利用については、サッカレイ(Thackeray)らによる米国特許第5,128,232号に開示されている。

30

【0053】

好ましい樹脂バインダとしてはさらに、ビスヒドロキシメチル化化合物およびブロック・ノボラック樹脂から形成される樹脂がある。米国特許第5,130,410号および同第5,128,230号に、そのような樹脂とそのフォトレジスト組成物への使用が開示されているので、参照されたい。さらに、類似または異なった2種以上の組成物の樹脂バインダをブレンドまたは併用することで、フォトレジスト組成物のリソグラフィックな性質をさらに調節することもできる。たとえば、樹脂をブレンドすることで、感光速度や熱的性質を調整したり、現像液中でのレジストの溶解挙動を調節したりすることができる。

【0054】

本発明の光反応性酸発生剤と共に使用するのに特に好ましいその他の樹脂としては、上で論じたものがあり、たとえば、フェノリック/アクリレートのコポリマーおよびターポリマー、および芳香族単位を実質上含まない(すなわち、ポリマー単位全体の5、4、3、2または1モルパーセント以下)樹脂がある。

40

【0055】

本発明の光反応性酸発生剤化合物は、化学增幅ポジ型レジストで使用するのが好ましい。多くのそのようなレジスト組成物がたとえば、米国特許第4,968,581号、同第4,883,740号、同第4,810,613号および同第4,491,628号、およびカナダ特許出願第2,001,384号に記載されている(化学增幅ポジ型レジストの製造および使用に関するこれら特許の教示は、ここに引用することにより、本明細書に取入れたものとする)。本発明に関しては、これらの先行技術のレジスト組成物を照射線感

50

受性成分として本発明の光活性成分で置換することによって、变成してある。

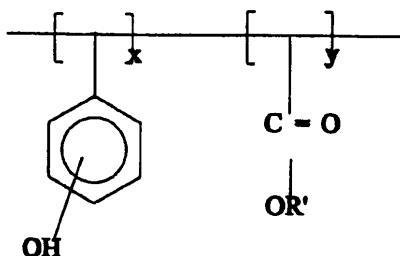
【0056】

本発明で特に好適な化学增幅フォトレジストは、本発明による光活性成分と、フェノール性単位および非フェノール性単位の両方を含むコポリマーからなる樹脂バインダとを混合物として含むものである。たとえば、そのようなコポリマー中にある基として好ましいのは、実質的、本質的あるいは完全にコポリマー中の非フェノール性単位の上だけにある酸に不安定な基であって、特にアルキルアクリレートの光反応性酸不安定基であるので、つまり、フェノール-アルキルアクリレートコポリマーということになる。特に好適なコポリマーバインダは、次式のような繰返し単位 x および y を有している：

【0057】

【化23】

10



20

【0058】

コポリマー全体にわたってヒドロキシル基がオルト、メタ、パラ位のいずれかに存在し、また R' は1から約18の炭素原子、より典型的には1から約6ないし8の炭素原子を持つ置換または非置換のアルキルである。 t e r t - ブチルが一般的には好ましい R' 基である。 R' 基は、任意に置換されてもよく、その置換基は1または複数のハロゲン(特にF、ClまたはBr)、C₁-8アルコキシ、C₂-8アルケニルなどである。 x および y の単位は通常、コポリマーの中で規則的に交互になっているか、あるいはポリマー全体にわたってランダムに散らばっていてもよい。そのようなコポリマーは容易に合成することができる。たとえば、上の化学式の樹脂ならば、ビニルフェノールと、置換または非置換のアルキルアクリレートたとえば t - ブチルアクリレートなどを、当業者公知のフリーラジカル条件で縮合させればよい。置換エステル部分、すなわちアクリレート単位の R^1 - O - C (=O) - である部分が、樹脂の酸不安定基としてはたらき、この樹脂を含むフォトレジストの被膜層を露光させると、光反応性酸により誘起される切断反応が起きる。コポリマーの M_w が約8,000から約50,000、より好ましくは約15,000から約30,000で、分子量分布が約3以下、より好ましくは約2以下であるのが、好ましい。本発明の組成物における樹脂バインダとしては、非フェノール性樹脂、たとえば、 t - ブチルアクリレートまたは t - ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレートと、ビニルノルボルナニルまたはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニルアリサイクリックとからのコポリマーもまた、使用することができる。このようなコポリマーもまた、フリーラジカル重合やその他の公知の方法によって調製することができ、その M_w が約8,000から約50,000、分子量分布が約3以下であれば好適である。

30

【0059】

本発明のポジ型化学增幅レジストのために好適な、また別の樹脂バインダとしては、フェノリックおよび非芳香族系サイクリックアルコール単位を含むものがあり、ここではコポリマーのヒドロキシル基の少なくとも一部は、酸不安定基に結合している。酸不安定部分

40

50

として好ましいのは、アセテート基であって、これには、式 $(\text{CH}_3)_3\text{COC(O)CH}_2$ - であらわされる *t* - ブチルアセテート基；式 $(\text{CH}_3)_3\text{CC(O)O}$ - であらわされる *t* - ブチルオキシカルボニル (*t* - *Boc*) 基のようなオキシカルボニル基；それにアセタールおよびケタールが含まれる。そのようなコポリマーを含む化学增幅ポジ型フォトレジストについては、シンタ (Sinta) らの米国特許第 5,258,257 号に開示されている。

【0060】

これらとは別の、本発明のポジ型化学增幅フォトレジストにおいて使用できる酸に不安定な脱ブロック性の基を有する好ましい樹脂は、シップラー社 (Shiple Company) による欧州特許出願第 0829766A2 号 (アセタールおよびケタール樹脂) 、およびシップラー社 (Shiple Company) による欧州特許出願 EP 第 0783136A2 号 (単位として、1) スチレン、2) ヒドロキシスチレン、および 3) 酸不安定基、特に *t* - ブチルアクリレートまたは *t* - ブチルメタクリレートのようなアルキルアクリレートである酸に不安定な基、を含むターポリマーおよびその他のコポリマー) に開示されている。一般的に言って、各種の酸に不安定な基を含む樹脂が適していて、たとえばそれらは、酸に感受性のあるエステル、カーボネート、エーテル、イミドなどである。光反応性酸に不安定な基はポリマー主鎖にペンドントさせているのがより典型的であるが、酸に不安定な基をポリマーの主鎖に組込んであるような樹脂もまた使用できる。

【0061】

本発明の PAGs (上に記した、化学式 I、II、III、IVA および IVB の PAGs を含む) はまた、1 または複数の光反応性酸に不安定な基を含むポリマーおよび、実質的、本質的あるいは完全にフェノールやその他の芳香族基を含まないポリマーと共に使用するのが好ましい。このようなフォトレジスト組成物は、サブ 200 nm 照射、たとえば 193 nm 照射でイメージングするのに特に有用である。

【0062】

たとえば、好適なポリマーに含まれるのは、芳香族基が 5 モル% 未満、より好ましくは芳香族基が約 1 または 2 モル% 未満、より好ましくは芳香族基が約 0.1、0.02、0.04 および 0.08 モル% 未満、そしてさらにより好ましくは芳香族基が約 0.01 モル% 未満である。完全に芳香族基を含まないポリマーが特に好ましい。芳香族基はサブ 200 nm の照射の吸収性が非常に高く、そのために、そのような短波長照射でイメージングをするフォトレジストにおいて使用するポリマーにとっては好ましくないである。

【0063】

芳香族基を実質的または完全に含まず、本発明の PAG と組合せてサブ 200 nm イメージングのためのフォトレジストを製造するのに適したポリマーについては、シップラー社 (Shiple Company) による欧州出願 EP 第 930542A1 号に開示されている。

【0062】

本発明によるネガ型組成物として好ましいものには、酸との接触で硬化、架橋あるいは固化する物質と、本発明の光活性成分との混合物が含まれる。

【0063】

特に好適なネガ型組成物に含まれるのは、フェノール樹脂のような樹脂バインダ、架橋剤成分、および本発明の光活性成分である。これらの成分およびその使用については、欧州特許出願第 0164248 号、同第 0232972 号、およびサッカレイ (Thackeray) による米国特許第 5,128,232 号に開示されている。樹脂バインダ成分として使用するのに好適なフェノール樹脂としては、先に論じたような、ノボラックおよびポリ(ビニルフェノール)がある。架橋剤として好ましいのは、アミン系の物質で、たとえば、メラミン、グリコルリル、ベンゾグアミン系物質および尿素系物質がある。一般的にはメラミン・ホルムアルデヒド樹脂が最も好ましい。このような架橋剤は市場で入手可能であり、たとえば、メラミン樹脂はアメリカン・サイアナミド社 (American Cyanamid) からサイメル (Cymel) 300、301 および 303 の商品

10

20

30

40

50

名で販売されている。グリコルリル樹脂はアメリカン・サイアナミド社 (A m e r i c a n C y a n a m i d) からサイメル (C y m e l) 1170, 1171、1172の商品名で販売されているし、尿素系樹脂はビートル (B e e t l e) 60、65および80の商品名で、ベンゾグアナミン樹脂はサイメル (C y m e l) 1123および1125の商品名で販売されている。

【0066】

本発明のフォトレジストには、その他の物質も含めることができる。たとえば、その他の任意添加剤に含まれるものとしては、光化学色素 (a c t i n i c d y e)、コントラスト色素、アンチストリエーション剤 (a n t i - s t r i a t i o n a g e n t)、可塑剤、加速剤、増感剤 (たとえば、i線 (すなわち365nm) やg線波長のような長波長で本発明のP A Gを使用するため)などがある。このような任意添加剤は通常フォトレジスト組成物中には低濃度でしか加えないが、ただし、フィラーおよび色素は比較的高濃度で使用され、これらはレジスト成分の全乾燥重量の5から30重量%で存在させてもよい。

【0067】

本発明のレジストの任意添加物として好ましいものの一つは、添加塩基、特に水酸化テトラブチルアンモニウム (T B A H) で、これによって現像したレジストのレリーフ像の解像度を上げることができる。この添加塩基は比較的少量を使用するのがよく、たとえばP A Cの約1から10重量%、より典型的には1から約5重量%で用いられる。その他の塩基性添加物としては、スルホン酸アンモニウム塩、たとえばp - トルエンスルホン酸ピペリジニウムおよびp - トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルアンモニウム；アルキルアミン、たとえばトリプロピルアミンおよびドデシルアミン；アリールアミン、たとえばジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンなどがある。

【0068】

本発明のレジストの樹脂バインダ成分は、レジストの露光された被膜層が水性アルカリ溶液で現像されるのに充分な量で通常使用される。さらに詳しくは、樹脂バインダがレジストの全固形分の50から約90重量%を占めるのが好ましい。光活性成分は、レジストの被膜層に潜像を発生させるのに充分な量で存在させるべきである。さらに詳しくは、光活性成分がレジストの全固形分の約1から40重量%の量で存在するのが好ましい。化学増幅レジストの場合には通常、光活性成分の使用量はこれより少ない方がよい。

【0069】

本発明のフォトレジストは一般的に、以下のような公知の方法によって調製されるが、ただし、そのようなフォトレジストの配合で使用されていた先行技術の光活性化合物に代えて、本発明のP A Gを用いる。たとえば、本発明のレジストはフォトレジストの成分を好適な溶媒に溶解させることによって塗料組成物として調製することができるが、それらの溶媒の例をあげれば、グリコールエーテル、たとえば2 - メトキシエチルエーテル (ジグライム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど；乳酸エステル、たとえば乳酸エチルまたは乳酸メチル、乳酸エチルの方が好ましい；プロピオン酸エステル、たとえばプロピオン酸メチルおよびプロピオン酸エチルなど；セロソルブエステル、たとえばメチルセロソルブアセテートなど；芳香族炭化水素、たとえばトルエンまたはキシレンなど；あるいは、ケトン、たとえばメチルエチルケトン、シクロヘキサンおよび2 - ヘプタノンなどである。フォトレジストの固形分含量は典型的には、フォトレジスト組成物の全重量の5から35重量%の間である。

【0070】

本発明のフォトレジストは、公知の方法にしたがって使用することができる。本発明のフォトレジストは乾燥膜として使用されるが、好ましくはフォトレジストを基板上に液状塗料組成物として塗布し、加熱して溶媒を除去・乾燥させて好ましくは被膜層をタックフリーの状態とし、フォトマスクを介して活性照射線で露光させ、任意に露光後ペークをおこなってレジストの被膜層上の露光領域と非露光領域の間の溶解性の差を発生または拡大さ

10

20

30

40

50

せ、そして次いで好ましくは水性アルカリ現像剤で現像してレリーフ像を得る。

【0071】

その上に本発明のレジストを塗布し好適に加工するための基板としては、フォトレジストを含むプロセスで使用される基板ならどのようなものでもよいが、たとえばマイクロエレクトロニクスウェーハなどがある。たとえば基板は、シリコン、二酸化シリコンまたはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロエレクトロニクスウェーハなどであってもよい。ヒ化ガリウム、セラミック、水晶あるいは銅基板も使用できる。銅クラッド積層板のようなプリント回路基板もまた好適に使用される。本発明のフォトレジストは、スルーホールプレーティングやその他の開口プレーティングのような、回路板をイメージングするのに特に有用である。典型的なプリント回路基板では、1または複数の銅の層が樹脂層たとえばエポキシ層と交互に重ね合わせてある。 10

【0072】

液晶ディスプレイやその他のフラットパネルディスプレイ用途で使用される基板もまた好適に使用されるが、それらの例としては、ガラス基板、インジウム酸化錫を塗布した基板などがある。

【0073】

液状の塗料レジスト組成物を塗布するには、スピンドル法、ディッピング法、ローラーコーティング法など、どのような標準的な手段を用いてもよい。本発明のフォトレジストは、特にプリント回路板の製造に用いる場合には、加工してからドライフィルムレジストとして用いてもよい。露光エネルギーは、照射線感受性システムの光活性成分を有効に活性化させ、レジストの被膜層にパターン像を作るのに充分な大きさでなければならない。好適な露光エネルギーは通常、約1から300mJ/cm²の範囲である。先に述べたように、好適な露光波長は、サブ300nmたとえば248nm、およびサブ200nmたとえば193nmおよび157nmである。露光後ベーク温度として好適なのは約50以上であるが、約50から140であればより好ましい。酸硬化性のネガ型レジストの場合には、所望により現像後ベークを約100から150で数分以上かけておこない、現像により形成されたレリーフ像をさらに硬化させる。現像および何らかの現像後の硬化がすむと、次いで、現像により露出された基板表面を選択的に加工することになるが、それにはたとえば、業界公知の方法を用いて、フォトレジストから露出させた基板の部分に化学的なエッティングやめっきをおこなう。好適なエッティング剤には、フッ化水素酸エッティング溶液や、酸素プラズマエッティングのようなプラズマガスエッティングがある。 20 30

【0074】

全ての文献は、ここに引用することにより、本明細書に取入れたものとする。以下の実施例で本発明を説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

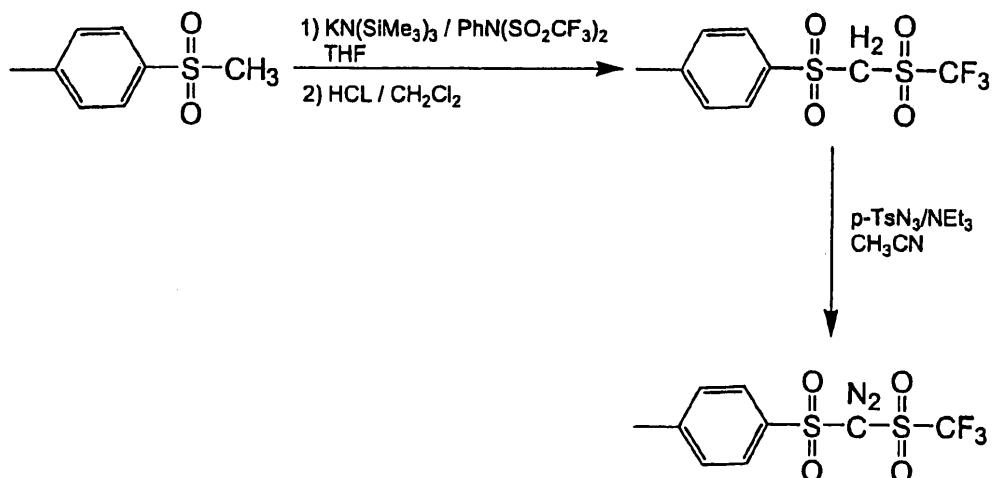
【0075】

実施例1～2：PAGの合成

実施例1：p-トルエンスルホニル-トリフルオロメタンスルホニル-ジアゾメタンの調製

【0076】

【化24】



【0077】

窒素雰囲気下で、カリウムビス(トリメチルシリル)-アミド(20.99g、0.105モル)を180mlの無水THFに溶解し、この溶液を氷浴中で0~5℃に冷却する。この溶液に、p-トリルメチルスルホン(8.51g、0.05モル)を一度に加え、混合物を25分間攪拌する。この温度で、N-フェニルトリフルオロメタンスルホンイミド(17.84g、0.05モル)を一度に加える。氷浴を外し、この混合物を2.5時間還流させてから、室温にまで冷却し、濾過して、50mlのエーテルで一度洗い流す。真空中で乾燥させると、目的のカリウム塩が14.73g(86.5%)、白色の固体物として得られる。

【0078】

200mlのジクロロメタンに塩を懸濁させたものに、20mlの濃塩酸を加え、その混合物を18時間攪拌してから、相分離させ、水層はジクロロメタン(130ml)で一度抽出する。有機層を合わせてからMgSO₄上で脱水し、溶媒を除去して、残存物を真空中で乾燥させると、p-トルエンスルホニル-トリフルオロメタンスルホニル-メタンが白色固体物(12.9g、99%)として得られる。

【0079】

粗製のp-トルエンスルホニル-トリフルオロメタンスルホニル-メタン(5g、0.017モル)を窒素雰囲気下でアセトニトリル(200ml)に溶解し、この溶液を氷浴で冷却して0℃にする。トシリアルジド(16.3g、0.083モル)、次いでトリエチルアミン(4.6ml、0.063モル)を一度に加え、この反応混合物をその温度で24時間攪拌する。水(1L)を加えてから、ジクロロメタン(300ml)で混合物を2回抽出し、有機層を合わせてから1N塩酸、飽和重炭酸ナトリウム、および水で洗浄する。MgSO₄上で脱水してから、溶媒を除去し、得られた黄橙色の油状物をシリカゲル上で、酢酸エチル/シクロヘキサン(1:5)を溶離液としてクロマトグラフィーにかけると、p-トルエンスルホニルトリフルオロメタンスルホニル-ジアゾメタンがやや黄色の固体物として得られた。この構造は¹H / ¹³C-NMRおよびIRスペクトル法によって確認した。

【0080】

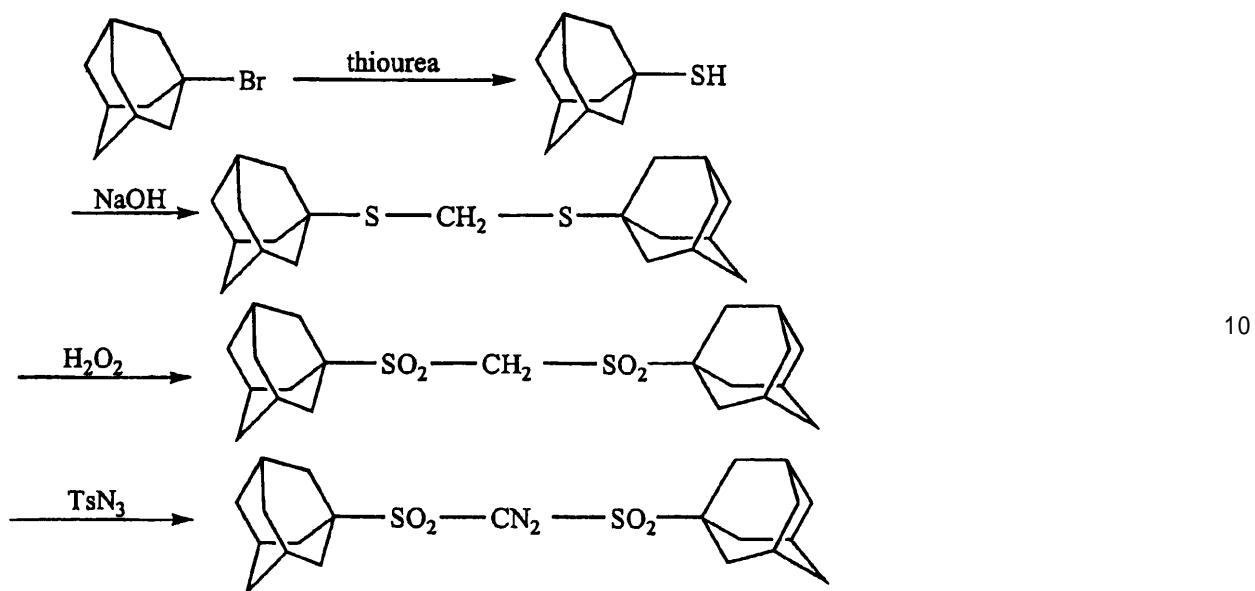
実施例2: ビス(1-アダマンチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタンの調製

【化25】

10

20

40



【0081】

臭化物からチオールの調製：

1 L のフラスコ中で、1-ブロモアダマンタン (32.25 g、0.15 モル)、チオ尿素 (22.8 g、0.3 モル) および酢酸 (150 ml) を混合し、この反応液を 90 度で 5 時間加熱した。この間に、固体物はすべて溶解し、均一な溶液となった。この反応液を室温にまで放冷しすると、大量の白色沈殿物が生成した。濾過をすると約 50 g の白色固体物が得られた。この固体物を NaOH の 5 % 水 / エタノール溶液 (370 ml、水 : エタノール = 300 : 70) 中で一夜攪拌した。反応液を濃塩酸で pH = 5 になるまで酸性化すると、大量の白色固体物が生成した。エーテル / ベンゼン (1 : 1) 200 ml を加え、この反応液を濾過した。反応液をエーテル / ベンゼン (1 : 1) で抽出した (150 ml × 6 回)。有機層を合わせて、MgSO₄ 上で脱水した。濾過をしてから蒸発させると、12 g の白色固体物 (0.071 モル、収率 48 %) が得られた。¹H および ¹³C - NMR により構造を確認した。

参考：クラー (K h u l l a r) K. K. およびバウアー (B a u e r) L. J. Org. Chem. 36 : 3038 (1971)。

【0082】

チオールのカップリング反応および酸化反応

250 ml 三口フラスコ中に、上で合成したチオール (12 g、0.071 モル) と 50 ml の EtOH を入れ、これに 50 ml の EtOH に溶解した KOH (5.86 g、0.08 モル) を徐々に加えた。塩化メチレン (4.5 g、0.035 モル) を一度に加え、この反応液を 50 度で一夜還流させた。

【0083】

一夜の反応がすんでから、反応液を氷浴で 0 度にまで冷却した。さらに 75 ml の EtOH を追加してから、NaWO₄ · 2H₂O (1.56 g、0.0047 モル) を一度に加えた。15 分経過してから、H₂O₂ (72.5 ml、0.71 モル) を、滴下ロートを使用して滴下した。この反応サイズの場合、滴下時間は 45 分であった。添加初期には発熱があるが、反応の間、温度を 12 度以下に保った。滴下終了してから 10 分後に、氷浴を外し、室温で 45 分間攪拌してから、50 度で 16 時間 (一夜) 加熱した。一夜の反応がすんでから、¹H - NMR を測定すると、スルホンおよびスルホン - スルホキシドの両方が存在していることが認められた。反応液を室温まで冷却し、33 g の MCPBA (0.11 モル) を、間隔を 10 分ずつあけながら 5 回にわけて添加した。反応液を室温で一夜攪拌しておいた。濾過をすると、生成物が白色固体物として得られた。この固体物を 3

10

20

30

40

50

0.0 m l エタノール中で 10 分間還流させ、次いで室温にまで冷却してから冷蔵庫に一夜入れておいた。濾過をすると、白色の固体物 (5.61 g、23ミリモル、収率 85%) が得られた。このものの構造は ¹H および ¹³C - NMR により確認した。

【0084】

ジアゾ移行反応：

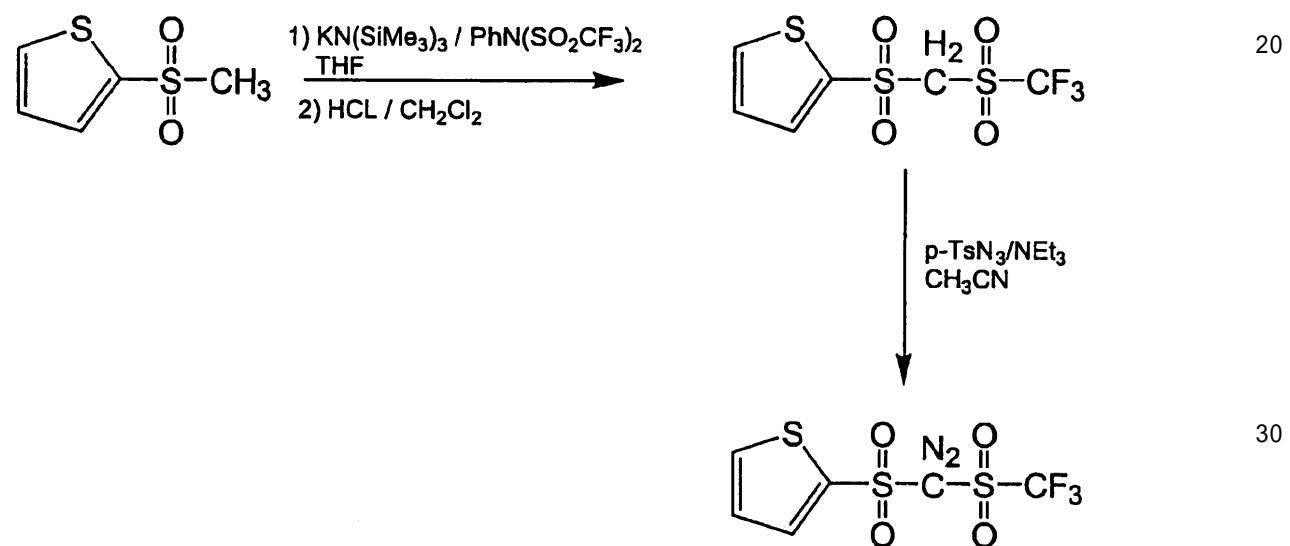
1 L の三口フラスコ中で、NaOH (344 mg、8.3ミリモル) およびビススルホン (3.13 g、7.6ミリモル) を 500 m l のアセトニトリル / H₂O (7:3) に溶解させ、均一な溶液とした。この反応液を氷浴で冷却してから、トシリアジド (1.51 g、7.6ミリモル) を加えた。添加後 1 時間、この反応液を室温で攪拌しておいてから、150 m l のアセトニトリルを留去した。反応液を冷蔵庫中で一夜放置した。濾過により白色固体物 (0.75 g) が得られた。濃縮と結晶化を数回繰り返すと、生成物がさらに得られた。このステップの収率は 60% と推測される。この構造は ¹H および ¹³C - NMR、および IR によって確認できる。

【0085】

実施例 3：2 - チエニルスルホニル - トリフルオロメタンスルホニル - ジアゾメタンの調製

【0086】

【化26】



【0087】

窒素雰囲気下で、カリウムビス(トリメチルシリル) - アミド (10.92 g、0.052 モル) を 100 m l の無水 THF に溶解し、この溶液を氷浴中で 0 ~ 5 °C に冷却する。この溶液に、2 - チエニルメチルスルホン (5 g、0.03 モル) を一度に加え、混合物を 25 分間攪拌する。この温度で、N - フェニルトリフルオロメタンスルホニミド (9.08 g、0.025 モル) を一度に加える。氷浴を外し、この混合物を 2 時間還流させてから、室温にまで冷却し、濾過して、50 m l のエーテルで一度洗い流す。真空下で乾燥させると、目的のカリウム塩が 6.4 g (77%)、白色の固体物として得られる。130 m l のジクロロメタンに塩を懸濁させたものに、9 m l の濃塩酸を加え、その混合物を 21 時間攪拌してから、相分離させ、水層はジクロロメタンで一度抽出する。有機層を合わせてから MgSO₄ 上で脱水し、溶媒を除去して、残存物を真空下で乾燥させると、2 - チエニルスルホニルトリフルオロメタンスルホニル - メタンが白色固体物 (5.6 g、99%) として得られる。

【0088】

粗製の 2 - チエニルスルホニル - トリフルオロメタンスルホニル - メタン (5.6 g、0.019 モル) を窒素雰囲気下でアセトニトリル (250 m l) に溶解し、この溶液を氷浴で冷却して 0 °C にする。トシリアジド (18.76 g、0.095 モル)、次いでトリ

40

50

エチルアミン (5.3 ml、0.038モル) を一度に加え、この反応混合物をその温度で24時間攪拌する。水 (450 ml) およびジクロロメタン (200 ml) を加えてから相分離させ、水層はジクロロメタン (150 ml) で2回抽出し、有機層を合わせて1N塩酸、飽和重炭酸ナトリウム、および水で洗浄する。MgSO₄上で脱水してから溶媒を除去すると、粗製物がオレンジ色の油状物として得られるが、このものをシリカゲル上で酢酸エチル/シクロヘキサン (1:4) を溶離液としてクロマトグラフィーにかけると、2-チエニルトリフルオロメタンスルホニル-ジアゾメタンがやや黄色の固体物として得られた (400 mg、6.5%)。この構造は¹H / ¹³C-NMRおよびIRスペクトル法によって確認した。

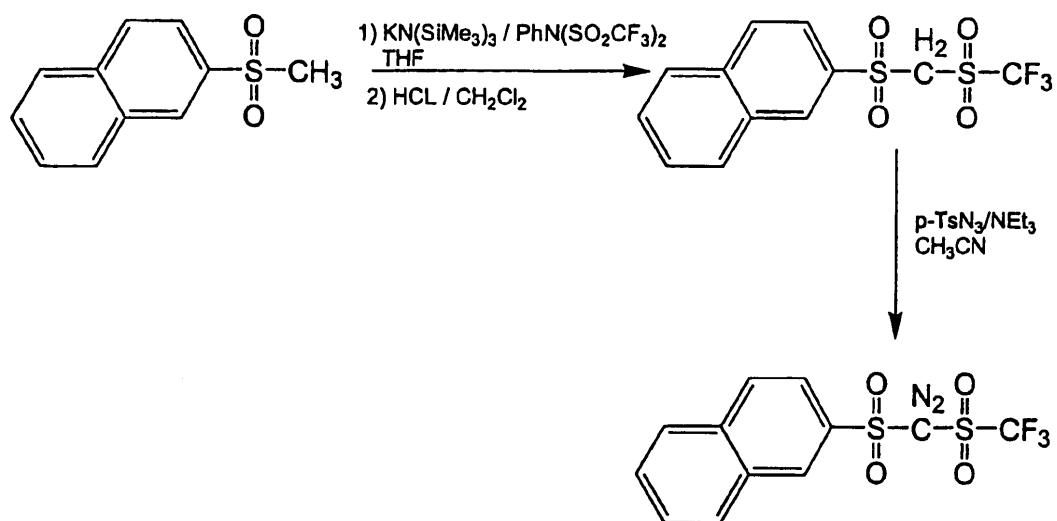
【0089】

10

実施例4：2-ナフタレンスルホニル-トリフルオロメタンスルホニル-ジアゾメタンの調製

【0090】

【化27】



【0091】

30

窒素雰囲気下で、カリウムビス(トリメチルシリル)-アミド (20.99 g、0.105モル) を180 mlの無水THFに溶解し、この溶液を氷浴中で0~5℃に冷却する。この溶液に、2-ナフチルメチルスルホン (10.4 g、0.05モル) を一度に加え、混合物を25分間攪拌する。この温度で、N-フェニルトリフルオロメタンスルホニイミド (17.84 g、0.05モル) を一度に加える。氷浴を外し、この混合物を2.5時間還流させてから、室温にまで冷却し、濾過して、50 mlのエーテルで一度洗い流す。真空下で乾燥させると、目的のカリウム塩が16.7 g (92%)、白色の固体物として得られる。200 mlのジクロロメタンに塩を懸濁させたものに、20 mlの濃塩酸を加え、その混合物を18時間攪拌してから、相分離させ、水層はジクロロメタン (130 ml) で一度抽出する。有機層を合わせてからMgSO₄上で脱水し、溶媒を除去して、残存物を真空下で乾燥させると、2-ナフタレンスルホニル-トリフルオロメタンスルホニル-メタンが白色固体物 (12.8 g、86%) として得られる。

【0092】

40

粗製の2-ナフタレンスルホニル-トリフルオロメタンスルホニル-メタン (5 g、0.014モル) を窒素雰囲気下でアセトニトリル (150 ml) に溶解し、この溶液を氷浴で冷却して0℃にする。トシリアジド (8.3 g、0.042モル)、次いでトリエチルアミン (3.9 ml、0.028モル) を一度に加え、この反応混合物をその温度で24時間攪拌する。水 (400 ml) およびジクロロメタン (200 ml) を加えてから相分離させ、水層はジクロロメタン (150 ml) で2回抽出し、有機層を合わせて1N塩酸、飽和重炭酸ナトリウム、および水で洗浄する。MgSO₄上で脱水し、溶媒を除去する

50

と、粗製物がオレンジ色の油状物として得られる。

【0093】

実施例5：フォトレジストの調製とリソグラフ加工

以下の成分を混合することで本発明のフォトレジストを調製するが、ここでの量はレジスト組成物の全重量に対する重量%として表されている：

【0094】

レジスト成分	量(重量%)	
樹脂バインダ	15	
光反応性酸発生剤	4	
乳酸エチル	81	10

【0095】

この樹脂バインダは、ビニルフェノール単位60モル%、スチレン単位20モル%、そしてt-ブチルアクリレートが20モル%を重合させたものからなるターポリマーである。光反応性酸発生剤は、上記の実施例1の、p-トルエンスルホニル-トリフルオロメタンスルホニル-ジアゾメタンである。これら樹脂とPAG成分は乳酸エチル溶媒中で混合しておく。

【0096】

こうして配合したレジスト組成物を、HMD S蒸気で処理した4インチのシリコンウェーハ上にスピンドルコートし、真空ホットプレート上で90°で60秒間ソフトベークする。フォトマスクを介してこのレジスト被膜層を248nmで露光させ、この露光した被膜層を110°で露光後ベークをする。ついでこの塗装ウェーハを水酸化テトラメチルアンモニウムの0.26N水性溶液で処理して、像形成させたレジスト層を現像し、レリーフ像を得る。

【0097】

実施例6：レジストの調製とイメージング

レジスト配合物を調製したが、これに含まれるのは、tert-ブトキシカルボニルオキシ基で32%置換したポリ(4-ヒドロキシスチレン)が6.87g(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PMA)中25重量%溶液)、エトキシエトキシ基で40%置換したポリ(4-ヒドロキシスチレン)が13.61g(PMA中30重量%溶液)、トリル-トリフリックジアゾ光反応性酸発生剤が0.25g、水酸化テトラブチルアンモニウムが3.21g(PMA中1重量%)、FC0-430が0.78g(PMA中1重量%溶液)およびPMAが15.15gである。得られた溶液を0.20μmのメンブランフィルターで濾過し、TELのマーク(Mark)8システムを使用して、600°の有機反射防止膜層のコーティングを施したウェーハ上にスピンドルコートし、90°で90秒間ベーキングをして、厚みが5000±25のレジスト膜を形成させた。得られたウェーハを環状照明(annular illumination)条件下で、ASML/3300 0.63NAステッパー上で露光させた。このウェーハを100°で90秒間露光後ベークをさせてから、45秒シングルパドル法によって水性アルカリ現像液で現像する(現像前に予備水洗工程)。評価の結果、150nmの1:1デンス・ライン・フィーチャーが解像されていることが判明した。

【0098】

以上本発明について述べてきたが、それらは単に本発明を説明しているだけであって、特許請求項に記載される本発明の精神と範囲を逸脱することなく、変更や修正が可能であることは理解されるべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ゲルハルド ポーラース

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02458 ニュートン ガードナー・ストリート 21

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 英国特許出願公開第01231789 (GB, A)

特開2001-100402 (JP, A)

特開2000-171967 (JP, A)

特開平11-249292 (JP, A)

特開平11-352693 (JP, A)

特開平11-218919 (JP, A)

特開2002-023354 (JP, A)

特開2001-042530 (JP, A)

特開平10-090884 (JP, A)

特開2000-001469 (JP, A)

特開平11-265060 (JP, A)

特開平11-038604 (JP, A)

特開平03-223863 (JP, A)

特開平10-090883 (JP, A)

特開平11-035552 (JP, A)

特開平11-035551 (JP, A)

特開平10-339947 (JP, A)

特開平10-213899 (JP, A)

特開平10-171112 (JP, A)

特開平10-053621 (JP, A)

特開平08-146607 (JP, A)

特開平04-210960 (JP, A)

特開平02-106751 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,

CAplus/REGISTRY(STN)