

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】 第 3 部門第 3 区分
【発行日】 平成 17 年 4 月 7 日 (2005.4.7)

【公開番号】 特開 2003-55408 (P2003-55408A)
【公開日】 平成 15 年 2 月 26 日 (2003.2.26)
【出願番号】 特願 2002-164543 (P2002-164543)
【国際特許分類第 7 版】

C 0 8 F 20/22
C 0 8 F 4/04
C 0 8 F 4/32
C 0 8 F 222/06
C 0 8 F 222/40
C 0 8 F 232/04
G 0 3 F 7/039
H 0 1 L 21/027

【F I】

C 0 8 F 20/22
C 0 8 F 4/04
C 0 8 F 4/32
C 0 8 F 222/06
C 0 8 F 222/40
C 0 8 F 232/04
G 0 3 F 7/039 6 0 1
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

【手続補正書】
【提出日】 平成 16 年 5 月 31 日 (2004.5.31)
【手続補正 1】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 特許請求の範囲
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項 1】

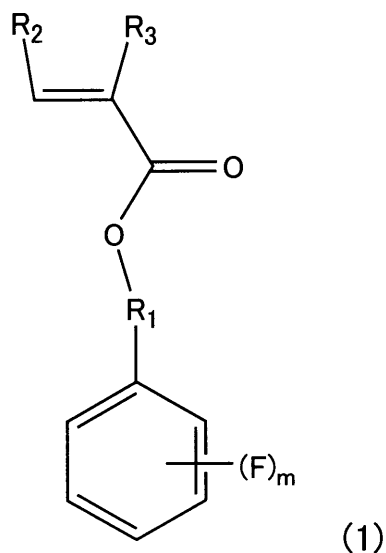
2, 6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレートであることを特徴とするフォトレジスト単量体。

【請求項 2】

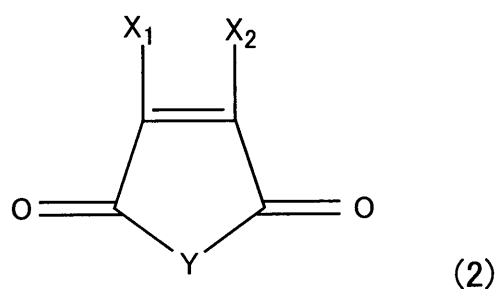
下記式 (1) で示される反復単位、及び

下記式 (2) の共単量体及び下記式 (3) の共単量体のうち、1 つ以上の単量体をさらに含むことを特徴とするフォトレジスト重合体。

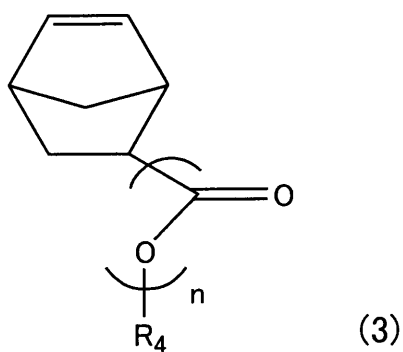
【化 1】



【化 2】



【化 3】



前記式で、

R は、 H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) が置換されたアルキルグループであり、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は、各々 H 、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) であり、

Y は O 、 $N-R$ 又は $N-O-R$ で、

m は、1～5の中から選択される整数であり、 n は、0又は1の整数である。

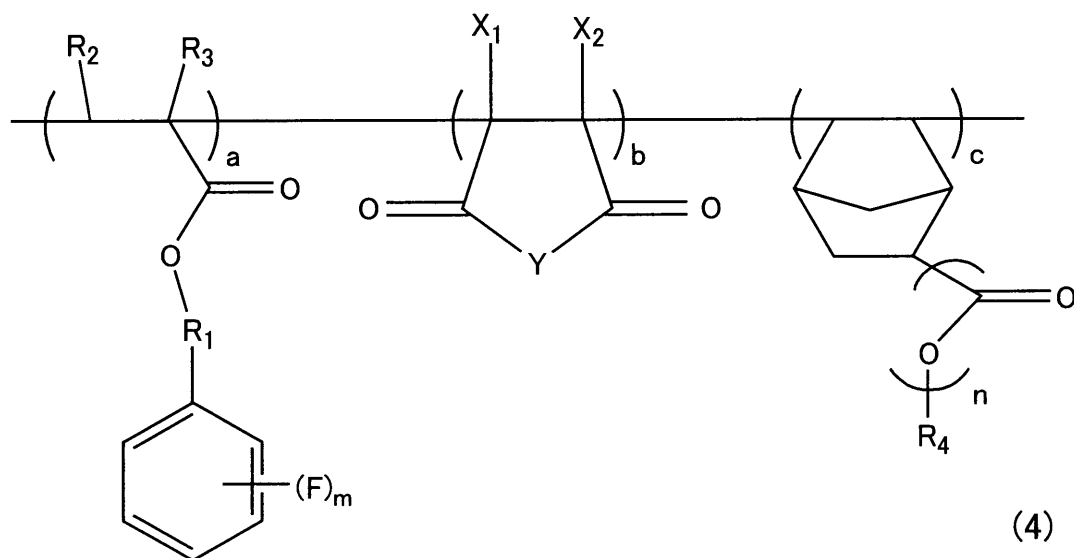
【請求項3】

前記式(1)の化合物は、2,6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート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重合体。

【請求項4】

下記式(4)の重合反復単位を含むことを特徴とする請求項2に記載のフォトレジスト重合体。

【化4】



前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ(—O—)を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は、各々H、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々H又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)であり、

Yは、O、N—R又はN—O—Rで、

Rは、H又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)が置換されたアルキルグループであり、

m は、1～5の中から選択される整数であり、 n は、0又は1の整数で、 $a : b : c$ は、10～100モル%：0～45モル%：0～45モル%である。

【請求項5】

前記重合反復単位は、

ポリ(無水マレイン酸/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)

ポリ(N-メチルマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)、

ポリ(N-t-ブトキシマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)、及び

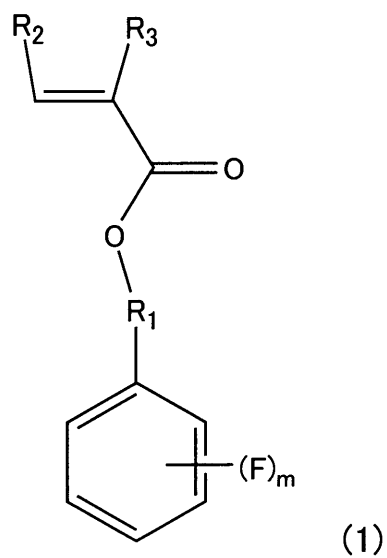
ポリ(2,6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)でなる群から選択されることを特徴とする請求項4に記載のフォトレジスト重合体。

【請求項6】

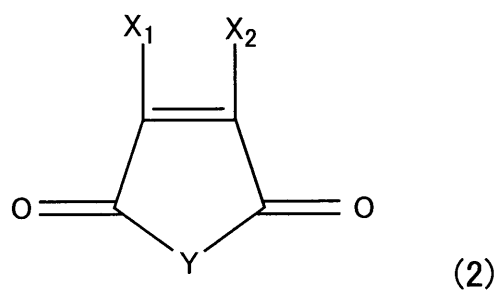
(a)(i)下記式(1)の化合物と、選択的に(ii)下記式(2)の化合物、及び下記式(3)の化合物の中から選択される1つ以上の化合物とを混合する段階と、

(b) 前記 (a) 段階の結果物に重合開始剤を添加し、下記式 (4) の重合反復単位を得る段階とを含むことを特徴とするフォトレジスト重合体の製造方法。

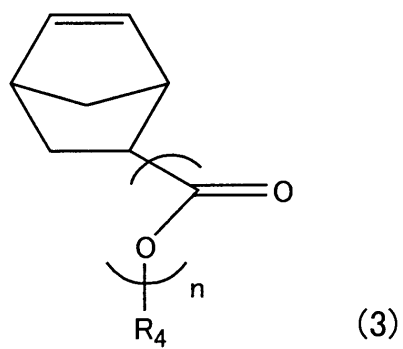
【化 5】



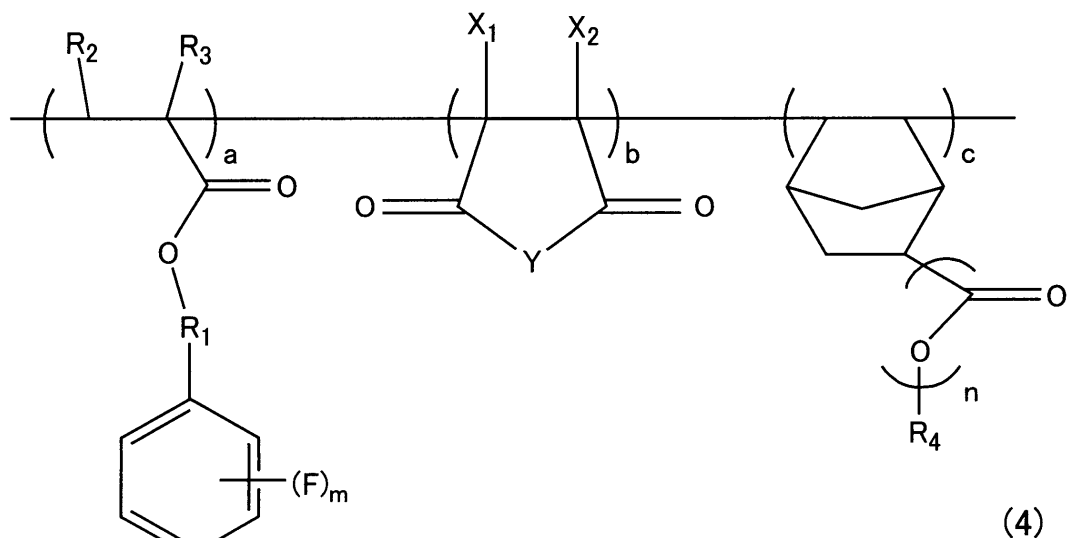
【化 6】



【化 7】



【化 8】



前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ（ $-O-$ ）を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は、各々H、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々H又はハロゲン元素（F、Cl、Br、I）であり、

Yは、O、N-R又はN-O-Rで、

Rは、H又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素（F、Cl、Br、I）が置換されたアルキルグループであり、

mは、1～5の中から選択される整数、nは、0又は1の整数で、a : b : cの比は10～100モル% : 0～45モル% : 0～45モル%である。

【請求項 7】

前記（b）段階の重合はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶媒でなる群から選択される溶媒内で行わ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重合体の製造方法。

【請求項 8】

前記重合開始剤は、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド及びt-ブチルペルオキシドで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重合体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 2 から請求項 5 のいずれか一項に記載のフォトレジスト重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒とを含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

前記光酸発生剤はフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、n-デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートでなる群から選択されることを特徴とする請求項 9 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 11】

前記光酸発生剤に加え、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネー

ト、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択される1つ以上をさらに含むことを特徴とする請求項10に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】

前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の0.05～10重量%の量で用いられることを特徴とする請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項13】

前記有機溶媒は、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチルー3-エトキシプロピオネート、メチルー3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、n-ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノンでなる群から選択されることを特徴とする請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項14】

前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体の500～2000重量%の量で用いられることを特徴とする請求項9に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項15】

(a) 請求項9から請求項14のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物を被エッチング層上部にコーティングしてフォトレジスト膜を形成する段階と、

(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階と、

(c) 前記結果物を現像する段階とを含むことを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【請求項16】

前記(b)段階のi)露光前及び露光後、又はii)露光前又は露光後に各々ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする請求項15に記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項17】

前記ベーク工程は、70～200℃で行われることを特徴とする請求項16に記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項18】

前記露光工程の光源は、KrF、ArF、VUV、EUV、E-ビーム、X線及びイオンビームの中から選択されることを特徴とする請求項15に記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項19】

請求項15から請求項18のいずれか一項に記載のフォトレジストパターン形成方法を利用して製造されたことを特徴とする半導体素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

請求項1に記載の発明のフォトレジスト単量体は、2,6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレートであることを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

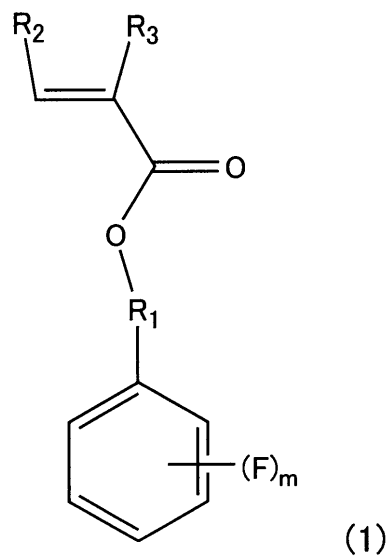
【補正方法】変更

【補正の内容】

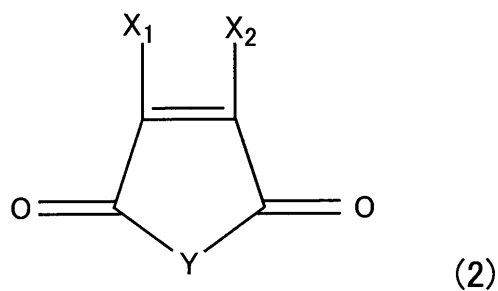
【 0 0 0 7 】

請求項 2 に記載の発明のフォトレジスト重合体は、
 下記式（１）で示される反復単位、及び
 下記式（２）の共単量体及び下記式（３）の共単量体のうち、１つ以上の単量体をさら
 に含むことを特徴とする。

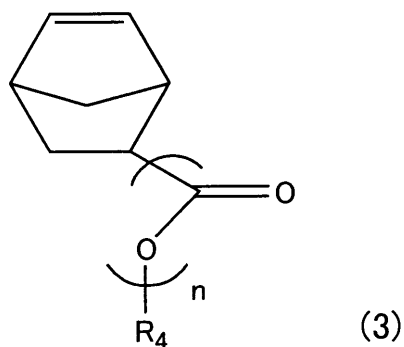
【化 9】



【化 1 0】



【化 1 1】



前記式で、

R は、H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素（F、Cl、Br、I）が
 置換されたアルキルグループであり、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテ

ルグループ（－Ｏ－）を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は、各々 H 、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々 H 又はハロゲン元素（ F 、 Cl 、 Br 、 I ）であり、

Y は O 、 $N-R$ 又は $N-O-R$ で、

m は、 $1 \sim 5$ の中から選択される整数であり、 n は、 0 又は 1 の整数である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

請求項 3 に記載の発明は、請求項 2 に記載のフォトレジスト重合体において、前記式（1）の化合物は、2, 6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレートであることを特徴とする。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

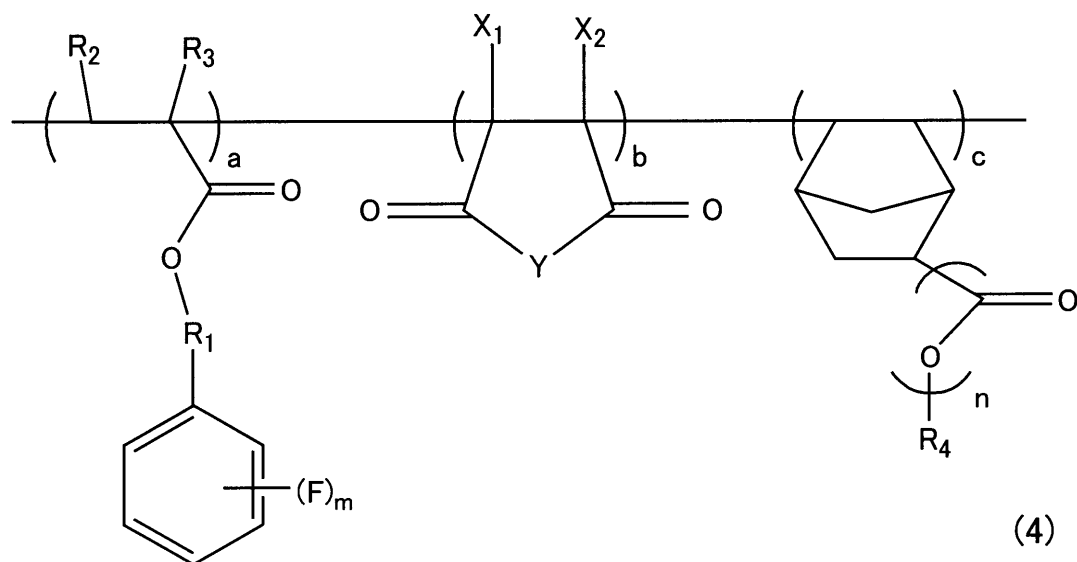
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

請求項 4 に記載の発明は、請求項 2 に記載のフォトレジスト重合体において、下記式（4）の重合反復単位を含むことを特徴とする。

【化 1 2】



前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ(—O—)を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は、各々H、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々H又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)であり、

Yは、O、N—R又はN—O—Rで、

Rは、H又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)が置換されたアルキルグループであり、

mは、1～5の中から選択される整数であり、nは、0又は1の整数で、a : b : cは、10～100モル% : 0～45モル% : 0～45モル%である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載のフォトレジスト重合体において、

前記重合反復単位は、

ポリ(無水マレイン酸／ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート／2, 6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)

ポリ(N-メチルマレイミド／ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート／2, 6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)、

ポリ(N-t-ブトキシマレイミド／ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート／2, 6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)、及び

ポリ(2, 6-ジフルオロ- α -メチルベンジルアクリレート)でなる群から選択されることを特徴とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

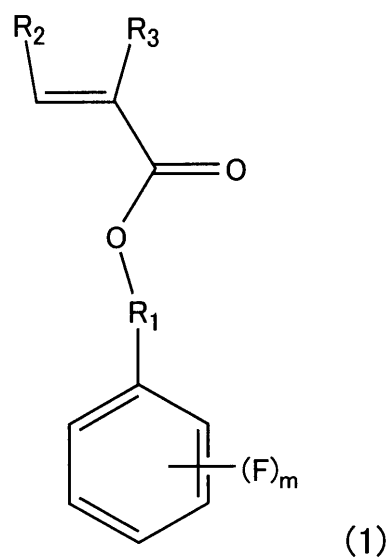
【0012】

請求項6に記載の発明のフォトレジスト重合体の製造方法は、

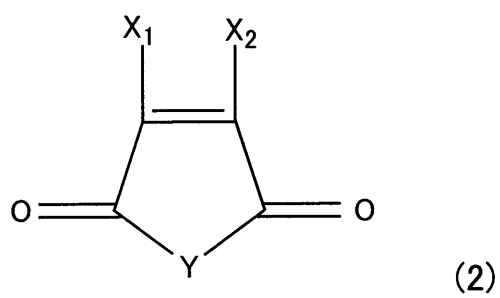
(a) (i) 下記式(1)の化合物と、選択的に(ii) 下記式(2)の化合物、及び下記式(3)の化合物の中から選択される1つ以上の化合物とを混合する段階と、

(b) 前記(a)段階の結果物に重合開始剤を添加し、下記式(4)の重合反復単位を得る段階とを含むことを特徴とする。

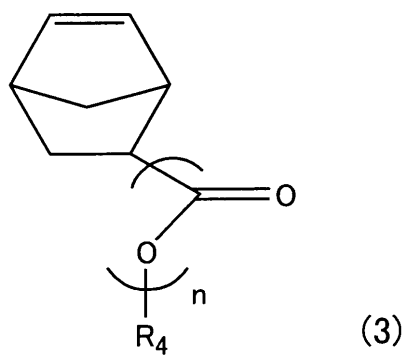
【化 1 3】



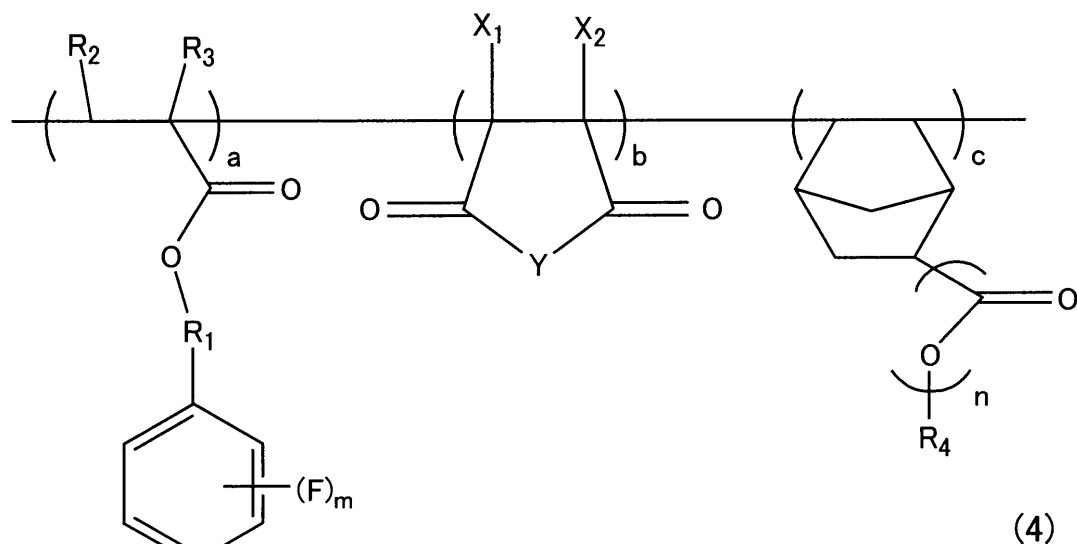
【化 1 4】



【化 1 5】



【化 1 6】



前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ(—O—)を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は、各々H、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々H又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)であり、

Yは、O、N—R又はN—O—Rで、

Rは、H又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)が置換されたアルキルグループであり、

mは、1～5の中から選択される整数、nは、0又は1の整数で、a : b : cの比は10～100モル% : 0～45モル% : 0～45モル%である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

請求項7に記載の発明は、請求項6に記載のフォトレジスト重合体の製造方法において、前記(b)段階の重合はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶媒でなる群から選択される溶媒内で行われることを特徴とする。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

請求項8に記載の発明は、請求項6に記載のフォトレジスト重合体の製造方法において、前記重合開始剤は、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、

アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド及びｔ－ブチルペルオキシドでなる群から選択されることを特徴とする。

【手続補正１１】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１５】

請求項９に記載の発明のフォトレジスト組成物は、請求項２から請求項５のいずれか一項に記載のフォトレジスト重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒とを含むことを特徴とする。

【手続補正１２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１６】

請求項１０に記載の発明は、請求項９に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤はフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、ｎ－デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートでなる群から選択されることを特徴とする。

【手続補正１３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１７

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１７】

請求項１１に記載の発明は、請求項１０に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤に加え、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択される１つ以上をさらに含むことを特徴とする。

【手続補正１４】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１８

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００１８】

請求項１２に記載の発明は、請求項９に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の０．０５～１０重量％の量で用いられることを特徴とする。

【手続補正１５】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００１９

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

請求項13に記載の発明は、請求項9に記載のフォトリジスト組成物において、前記有機溶媒は、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチルー3-エトキシプロピオネート、メチルー3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、n-ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノンでなる群から選択されることを特徴とする。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

請求項14に記載の発明は、請求項9に記載のフォトリジスト組成物において、前記有機溶媒は、前記フォトリジスト重合体の500～2000重量%の量で用いられることを特徴とする。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

請求項15に記載の発明のフォトリジストパターン形成方法は、

(a) 請求項9から請求項14のいずれか一項に記載のフォトリジスト組成物を被エッチング層上部にコーティングしてフォトリジスト膜を形成する段階と、

(b) 前記フォトリジスト膜を露光する段階と、

(c) 前記結果物を現像する段階とを含むことを特徴とする。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

請求項16に記載の発明は、請求項15に記載のフォトリジストパターン形成方法において、前記(b)段階のi)露光前及び露光後、又はii)露光前又は露光後に各々ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

請求項17に記載の発明は、請求項16に記載のフォトリジストパターン形成方法において、前記ベーク工程は、70～200℃で行われることを特徴とする。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

請求項18に記載の発明は、請求項15に記載のフォトリジストパターン形成方法にお

いて、前記露光工程の光源は、K r F、A r F、V U V、E U V、E ービーム、X 線及びイオンビームの中から選択されることを特徴とする。

【手続補正 2 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

請求項 1 9 に記載の発明の半導体素子は、請求項 1 5 から請求項 1 8 のいずれか一項に記載のフォトリソパターン形成方法を利用して製造されたことを特徴とする。