

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-126509

(P2004-126509A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

G03F 7/004

G03F 7/004 501

2H025

G03F 7/039

G03F 7/039 601

2H096

G03F 7/40

G03F 7/40 521

H01L 21/027

H01L 21/30 502R

審査請求 未請求 請求項の数 36 O L 外国語出願 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2003-112577 (P2003-112577)

(22) 出願日 平成15年4月17日 (2003.4.17)

(31) 優先権主張番号 60/373517

(32) 優先日 平成14年4月18日 (2002.4.18)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 596156668

シップレーカンパニー エル エル シー  
Shipley Company, L. L.  
. C.アメリカ合衆国01752マサチューセッ  
ツ州マルボロ フォレスト・ストリート4  
55  
455 Forest Street, M  
arlborough, MA 01752  
U. S. A

(74) 代理人 100073139

弁理士 千田 稔

(74) 代理人 100101281

弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶媒及び193nmイメージング用フォトレジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 200nm以下、特に193nmを含む短波長活性放射線露光イメージングに適する新規なフォトレジストを提供する。

【解決手段】 実質的に芳香族部位を持たないポリマーで、フォト酸レイビル繰り返し単位を持つ高分子化合物をバインダーとして含み、更に、1以上のフォト酸発生剤化合物のようなフォト活性成分、及び、溶剤としてメチルイソアミルケトン(5メチル2ヘキサノン)及び、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートやシクロヘキサノン等の、他の溶剤を、一種以上を含む感光性組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

樹脂、フォト活性化合物及びメチルイソアミルケトンを含む溶媒成分を含んでなる液体フォトレジスト組成物のコーティング層を基体に塗布し、該フォトレジストコーティング層を約 193 nm の波長を有する活性放射線で露光し、及び露光レジスト層を現像することを含むフォトレジストレリーフイメージを製造する方法。

## 【請求項 2】

該フォトレジスト樹脂が実質的に芳香族基を含まない請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

該フォトレジスト樹脂がフォト酸レイビル基を含む請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

## 【請求項 4】

該溶媒成分が少なくとも二つの別個の溶媒を含む請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 5】

該溶媒成分が少なくとも三つの別個の溶媒を含む請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 6】

該溶媒成分が更にプロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びノ又はシクロヘキサノンを含む請求項 1 乃至 5 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 7】

該溶媒成分が更にエチル n アミル ケトン；メチルエチルケトン；エチレングリコールエチルエーテル；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート；アミルアセテート；メチルイソアミルケトン；エチレングリコールメチルエーテルアセテート；メチルアミルアセテート；エチレングリコールメチルエーテルアセテート；エチル n ブチルケトン；イソ ブチルイソブチレート；2 メチル 1 ペンタノール（ヘキサノール）；エチレングリコールプロピルエーテル；プロピレングリコール t ブチルエーテル；メチルカプロエート；エチルカプロエート（エチルヘキサノエート）；クメン（イソプロピルベンゼン）；キシレン；アニソール；エチレングリコールエチルエーテルアセテート；1 トリデカノール；シクロヘキサノール；メシチレン；ヘキシルアセテート；ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）；ジイソブチルケトン；ジ n プロピルカーボネート；ジアセトンアルコール；エチレングリコールブチルエーテル；またはプロピレングリコールブチルエーテルを含む請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の方法。

20

## 【請求項 8】

該フォト活性成分が 1 以上のオニウム塩化合物からなる請求項 1 乃至 7 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 9】

該フォト活性成分が 1 以上のスルホニウム及びノ又はヨードニウム化合物からなる請求項 1 乃至 8 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 10】

該フォト活性成分が 1 以上のイミドスルホネート化合物を含む請求項 1 乃至 7 のいずれか一つに記載の方法。

40

## 【請求項 11】

該フォトレジスト樹脂が完全に芳香族基を含まない請求項 1 乃至 10 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 12】

該フォトレジスト樹脂が縮合炭素脂環式基又はヘテロ脂環式基を含む繰り返し単位を含む請求項 1 乃至 11 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 13】

該フォトレジスト樹脂が重合無水マレイン酸繰り返し単位を含む請求項 1 乃至 12 のいずれか一つに記載の方法。

50

## 【請求項 14】

該基体がマイクロエレクトロニックウェハ基体である請求項 1 乃至 13 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 15】

塗布されたフォトレジスト組成物コーティング層が実質的に全ての溶媒成分を除去するために熱処理され、乾燥コーティング層がそれから約 193 nm の波長を有するパターン化放射線で露光される請求項 1 乃至 14 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 16】

現像されてフォトレジストを含まない基体領域を、エッチング又はめっきすることを更に含む請求項 1 乃至 15 のいずれか一つに記載の方法。

10

## 【請求項 17】

回路パターンが集積回路基体内で製造される請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 18】

実質的に芳香族基を含まない樹脂、フォト活性成分及びメチルイソアミルケトンを含む溶剤成分を含むフォトレジスト組成物。

## 【請求項 19】

該樹脂が完全に芳香族基を含まない請求項 18 に記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 20】

該フォトレジスト樹脂がフォト酸レイビル基を含む請求項 18 又は 19 に記載のフォトレジスト組成物。

20

## 【請求項 21】

該溶媒成分が少なくとも二つの別個の溶媒を含む請求項 18 乃至 20 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 22】

該溶媒成分が少なくとも三つの別個の溶媒を含む請求項 18 乃至 20 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 23】

該溶媒成分が更にプロピレングリコールメチルエーテルアセテート及び/又はシクロヘキサノンを含む請求項 18 乃至 22 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 24】

該溶媒成分が更にエチル n アミル ケトン；メチルエチルケトン；エチレングリコールエチルエーテル；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート；アミルアセテート；メチルイソアミルケトン；エチレングリコールメチルエーテルアセテート；メチルアミルアセテート；エチレングリコールメチルエーテルアセテート；エチル n ブチルケトン；イソ ブチルイソブチレート；2 メチル 1 ペンタノール（ヘキサノール）；エチレングリコールプロピルエーテル；プロピレングリコール t ブチルエーテル；メチルカプロエート；エチルカプロエート（エチルヘキサノエート）；クメン（イソプロピルベンゼン）；キシレン；アニソール；エチレングリコールエチルエーテルアセテート；1 トリデカノール；シクロヘキサノール；メシチレン；ヘキシルアセテート；ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）；ジイソブチルケトン；ジ n プロピルカーボネート；ジアセトンアルコール；エチレングリコールブチルエーテル；またはプロピレングリコールブチルエーテルを含む請求項 18 乃至 23 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

30

## 【請求項 25】

該フォト活性成分が 1 以上のオニウム塩化合物からなる請求項 18 乃至 24 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 26】

該フォト活性成分が 1 以上のスルホニウム及び/又はヨードニウム化合物からなる請求項 18 乃至 25 のいずれか一つに記載のフォトレジスト組成物。

## 【請求項 27】

50

該フォトリソ活性成分が1以上のイミドスルホネート化合物を含む請求項18乃至26のいずれか一つに記載のフォトリソ組成物。

【請求項28】

該フォトリソ樹脂が縮合炭素脂環式基又はヘテロ脂環式基を含む繰り返し単位を含む請求項18乃至27のいずれか一つに記載のフォトリソ組成物。

【請求項29】

該フォトリソ樹脂が重合された無水マレイン酸繰り返し単位を含む請求項18乃至28のいずれか一つに記載のフォトリソ組成物。

【請求項30】

請求項18乃至29のいずれか一つに記載の液体フォトリソ組成物のコーティング層を塗布し；該フォトリソのコーティング層を活性放射線で露光し及び該露光レジスト層を現像することを含む、電子デバイスを形成する方法。 10

【請求項31】

塗布されたフォトリソ組成物コーティング層が実質的に全ての溶媒成分を除去するために熱処理され、乾燥コーティング層がそれから約193nmの波長を有するパターン化放射線で露光される請求項30に記載の方法。

【請求項32】

現像されてフォトリソを含まない基体領域を、エッチング又はめっきすることを含む請求項30又は31に記載の方法。

【請求項33】

回路パターンが集積回路基体内で製造される請求項33に記載の方法。 20

【請求項34】

請求項18乃至29のいずれか一つに記載のフォトリソ組成物のコーティング層をその上に有する基体を含む製品。

【請求項35】

該基体がマイクロエレクトロニクスウェーハである請求項34に記載の製品。

【請求項36】

該基体が光学電子基体である請求項34に記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、200nm以下、特に193nmを含む短波長イメージング用に適した新規なフォトリソに関する。本発明のレジストは、芳香族部位を実質的に含まず、且つフォトリソ酸レイビル(photoacid labile)繰り返し単位、1以上のフォトリソ酸発生剤化合物のようなフォトリソ活性成分及びメチルイソアミルケトン(5-メチル-2-ヘキサノン)を含む溶媒成分を含んでなるポリマーを含む。 30

【0002】

フォトリソは、基体にイメージ転移用に使用される感光性フィルムである。フォトリソのコーティング層は基体上に形成され、それからフォトリソ層はフォトリソマスクを通して活性放射線源で露光される。フォトリソマスクは活性放射線が不透過な領域及び活性放射線を透過する他の領域を有する。活性放射線の露光は活性放射線での露光は、フォトリソコーティングのフォトリソ誘導された化学転移を提供し、それによりフォトリソコート基体にフォトリソマスクのパターンを転移する。露光に引き続き、フォトリソは現像されて基体の選択的加工を許容するレリーフイメージを提供する。 40

【0003】

フォトリソは、ポジ型又はネガ型のいずれかであり得る。大部分のネガ型フォトリソについては、活性放射線で露光されるこれらのコーティング層部分はフォトリソ活性化合物及び重合性試薬との間の反応において重合し又は架橋する。結果的に、露光されたコーティング部分は、非露光部分より現像液溶液に対し難溶性となる。ポジ型フォトリソについては、露光されない領域が比較的現像液に難溶性のままであるのに対し、露光部分は現像液溶液により可溶性となる。フォトリソ組成物は、デフォレストによる「フォ 50

トレジスト材料及びプロセス」、マグローヒルブックカンパニー、第2章、1975年及びモロー等による「半導体リトグラフィーの原理、実際及び材料」、プレナム出版、ニューヨーク、第2及び4章に記載されている。

【0004】

より最近では、化学増幅型レジストは、特にサブミクロンイメージの形成及び他の高性能用途にますます採用されるようになってきた。斯かるフォトレジストは、ネガ型またはポジ型で作用することができ、一般にフォト発生酸単位当たり多くの架橋事象（ネガ型レジストの場合）又は保護解除反応（ポジ型レジストの場合）を含んでいる。ポジ型化学増幅レジストの場合においてある種のカチオン性フォト開始剤は、フォトレジストバインダーからある種の「ブロッキング」基ペンダントの開裂、又はフォトレジストバインダー骨格を構成するある種の基の開裂を誘発するのが常であった。このことは、R. D. アレン等によるSPIE議事録、2724:334~343頁（1996年）；及びP. トレフォナス等による「フォトポリマーに関する第11回国際会議議事録（SOC. Of Plastics Engineers）」、44~58頁（1997年、10月6日）に記載がある。

10

【0005】

現在入手可能なフォトレジストは、多くの用途に好適である一方で、現行のレジストは、また、特に高度解像0.5ミクロン以下及び0.25ミクロン以下のフィーチャー形成のような高性能用途において、深刻な欠陥を発揮し得る。

【0006】

結果的に、約200nm以下、特に193nm（ArF露光装置により与えられる）の露光放射線を含む短波長放射線でフォトイメージされ得るフォトレジストに関心が高まっている。米国特許第6,306,554号にその記載がある。斯かる短波長の使用は、より小さなフィーチャーの形成を可能にすることができる。従って、193nmでの露光での高解像イメージを生じさせるフォトレジストは、より大きな回路密度及び増幅された装置性能等を提供するためのより小さな寸法の回路パターンに関する工業界の不断の要求に答える非常に小さな（例えば、0.25μm以下）フィーチャー形成を可能にするであろう。

20

【0007】

しかしながら、多くの現行のフォトレジストは248nmのような一般に比較的高い波長でのイメージングのために設計されており、一般には193nmにおけるイメージング用には不適である。特に、斯かるフォトレジストは、193nmのような極めて短波長に著しく不透過となり得るので、それにより結果的に劣悪な解像イメージを生じる。

30

【0008】

従って、200nm以下の露光波長、新規なフォトレジスト組成物、特に193nmのような短波長においてイメージされ得るレジスト組成物を有することは望ましいことである。

【0009】

ここで、メチルイソアミルケトンを含む溶媒成分を含む、193nmにおけるイメージング用の新規なフォトレジスト組成物が提供される。

40

【0010】

驚くべきことに、我々は、メチルイソアミルケトンがレジスト成分（即ち、非芳香族ブロッキング解除樹脂、フォト酸発生剤、塩基添加剤及び界面活性剤等）の優れた溶解性を提供することができるだけでなく、メチルイソアミルケトン溶媒を含むしない比較用フォトレジストに対して向上した解像力を有するフォトレジストレリーフをも提供することができるを見出した。

【0011】

メチルイソアミルケトン溶媒は、フォトレジスト組成物中で1以上の他の溶媒、即ち、ブレンド要素として存在し得る。好ましくは、メチルイソアミルケトンは、総溶媒成分の主要部分を構成するであろう、例えば、メチルイソアミルケトンは、典型的にはフォトレジ

50

スト組成物の総溶媒成分の少なくとも約 20、30 又は 40 容積パーセント、より好ましくはフォトレジスト組成物の総溶媒成分の少なくとも約 50、70、80 又は 90 容積パーセントを構成するであろう。好ましくは、溶媒ブレンド中で、メチルイソアミルケトン  
は溶媒和有効量、即ちメチルイソアミルケトン自身がレジスト成分を溶解するのに効果的な量で存在するであろう。メチルイソアミル溶媒和有効量とは、典型的にはメチルイソアミル溶媒がレジスト成分の総重量を基準にして溶媒の 85 から 90 重量パーセントに配合されたレジスト組成物に対し、溶媒ブレンドの少なくとも約 20、30、40、50、60 又は 70 容積パーセントを構成する場合である。

【0012】

本明細書において溶媒成分とは、露光前ソフトベーキング加工工程の過程において実質的に除去される、固体（レジン、フォト酸発生剤、塩基添加剤及び界面活性剤等をはじめとする固形分）以外の液状物質を網羅するものである。

10

【0013】

本発明のフォトレジストにおいてメチルイソアミルケトンとのブレンドに使用される特に好ましい溶媒としては、シクロヘキサノン及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）が挙げられる。

【0014】

本発明のフォトレジスト中のメチルイソアミルケトンとのブレンドに使用される他の好ましい溶媒としては、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、ヘキシルアセテート、エチルヘキサノエート、ガンマブチロラクトン（GBL）、ジグライム、プロピレングリコールジメチルエーテル及びプロピレングリコールメチルエーテル、2ヘプタノン、3ヘプタノン；エチル n アミルケトン；エチレングリコールエチルエーテル；アミルアセテート；メチルエチルケトン；エチレングリコールメチルエーテルアセテート；メチルアミルアセテート；エチレングリコールメチルエーテルアセテート；エチル n ブチルケトン；イソブチルイソブチレート；2メチル 1ペンタノール（ヘキサノール）；エチレングリコールプロピルエーテル；プロピレングリコール t ブチルエーテル；メチルカプロエート；エチルカプロエート（エチルヘキサノエート）；クメン（イソプロピルベンゼン）；キシレン；アニソール；エチレングリコールエチルエーテルアセテート；1トリデカノール；シクロヘキサノール；メシチレン；ヘキシルアセテート（2メチル 1ペンチルアセテート）；ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）；ジイソブチルケトン；ジ n プロピルカーボネート；ジアセトンアルコール；エチレングリコールブチルエーテル；及びプロピレングリコールブチルエーテルが挙げられる。

20

30

【0015】

本発明のレジスト配合物の溶媒ブレンドは、単純ブレンド内において 2 又は 3 以上の異なる溶媒、より典型的には 2 又は 3 の別個の溶媒を好適に含み得る。

【0016】

樹脂及びフォト活性成分に加えて、本発明のレジストは、塩基添加剤、界面活性剤又はレベリング剤；及び可塑剤のような 1 以上の他の成分を好適に含み得る。本発明の好ましいレジストは、また、2 以上の樹脂成分のブレンド及び / 又は 2 以上のフォト酸発生剤化合物のブレンドを含むことができる。

40

【0017】

本発明は、また、それぞれのラインが垂直または本質的に垂直な側壁を有し、約 0.40 以下のライン幅、又は更には約 0.25、0.20、0.15 又は 0.10 ミクロン以下のライン幅であるラインのパターン（稠密型又は分離型）のような高度に解像されたレリーフイメージを形成する方法を含むレリーフイメージを形成する方法を提供する。斯かる方法においては、好ましくは本発明のレジストのコーティング層は、短波長、特に 200 nm 以下の放射線、特に 193 nm の放射線でイメージされる。本発明は、更に、本発明の、フォトレジスト又はレジストレリーフイメージをその上に被覆させたマイクロエレクトロニクスウェーハ基体のような基体を含む製品を提供する。本発明は、また、本発明のフォトレジストを使用した斯かる製品製造のための方法、特に本発明のフォトレジストを

50

用いたマイクロエレクトロニクスチップを製造するための方法を含む。本発明の他の態様は、以下に開示される。

【0018】

上記したように、メチルイソアミルケトンを含む溶媒、実質的に芳香族置換基を含まない樹脂成分及び1以上のフォト酸発生剤化合物を好適に含むフォト活性成分を含んでなる新しいフォトレジスト組成物が、193nmのイメージングのために提供される。

【0019】

上記したように、溶媒成分は、メチルイソアミルケトン又は複数の別個の流体（溶媒ブレンド）からなるものであるか又は本質的になり得るものである。

【0020】

具体的に好ましい本発明のレジスト組成物の溶媒ブレンドとしては、1)メチルイソアミルケトン及びシクロヘキサンを含む溶媒ブレンドであって、そこではメチルイソアミルケトン及びシクロヘキサンが共に好ましくはレジスト組成物の全溶媒の少なくとも60、70、80、90又は95又は100容積パーセントを構成し、好ましくはメチルイソアミルケトンがシクロヘキサンより大きい容積量であり、好ましくはメチルイソアミルケトン：シクロヘキサノンの容積対容積比が2：1又はそれより大である場合；及び2)メチルイソアミルケトン及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを含む溶媒ブレンドであって、そこではメチルイソアミルケトン及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートが共に好ましくはレジスト組成物の全溶媒の少なくとも60、70、80、90又は95又は100容積パーセントを構成し、好ましくはメチルイソアミルケトンがプロピレングリコールより大きい容積量であり、好ましくはメチルイソアミルケトン：プロピレングリコールの容積対容積比が2：1又はそれより大である場合が挙げられる。

【0021】

本発明のレジスト組成物に使用される溶媒は、好ましくは高純度、例えばガスクロマトグラフィーにより測定された時に98パーセント又は99パーセント以上の純度で採用される。本発明のレジストにおいて使用される溶媒は、また、使用直前に好適に濾過され得る。

【0022】

フォトレジスト樹脂は好ましくは実質的にフェニル又は他の芳香族基を含まず、例えば、好ましいフォトレジスト樹脂は5モルパーセント未満の芳香族基、より好ましくは1又は2パーセント未満の芳香族基、より好ましくは0.1、0.02、0.04及び0.08モルパーセント未満の芳香族基及び更により好ましくは0.01モルパーセント未満の芳香族基を含有する。特に好ましいポリマーは、完全に芳香族基を含まない。

【0023】

本発明の樹脂は、好ましくは重合ノルボルニル単位のような脂環式単位を含む繰り返し単位を含有する。脂環式単位は、好適には炭素脂環式又はヘテロ脂環式単位のいずれかであり得る。

【0024】

ポリマー骨格に縮合される好ましい炭素脂環式樹脂基（即ち、その基が全て炭素環員を有する）、即ち、炭素脂環式環はポリマー骨格を含む少なくとも二つの炭素環員を有する。好ましい縮合炭素脂環式基は、任意に置換されたノルボルネン基のような環式オレフィン（環内二重結合）化合物の重合により提供される。好適なヘテロ脂環式樹脂基は環員として少なくとも一つのヘテロ原子、好ましくは1、2又は3個のN、O又はS環原子、より好ましくは1又は2個の酸素又は硫黄環原子を含有するであろう。好ましいヘテロ脂環式は、3,4ジヒドロ-2-エトキシ-2H-ピランの重合により提供され得るように、ポリマー骨格（即ち、ポリマー骨格の一部として少なくとも二つのヘテロ脂環式環原子）に縮合されるであろう。斯かるヘテロ脂環式ポリマー単位の好ましい置換基としては、好ましくは1から約10の炭素原子を有するエーテル（アルコキシ）のようなヘテロアルキル基、好ましくは1から約10の炭素原子を有するアルキルチオ、好ましくは1から約10の炭素原子を有するアルキルスルフィニル及び好ましくは1から約10の炭素原子を

10

20

30

40

50

有するアルキルスルホニル等が挙げられる。

【0025】

フォトレジスト組成物での使用のためには、本発明のポリマーは、また、フォト酸レイビ  
ル部位を含む1以上の単位を含有するであろう。フォト酸レイビル基は、重合ビニル脂環  
式エーテル、ビニル脂環式チオエーテル又は炭素脂環式基の置換基のような上記の1以上  
の単位の置換基であり得る。フォト酸レイビル基は、また、追加のポリマー単位として、  
例えば、重合されたアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート、特にメチルアダ  
マンチルアクリレート又はメチルアダマンチルメタクリレートのようなアクリル部位を有  
するアクリレートとして存在し得る。好ましい脂環式フォト酸レイビル部位は、2以上の  
縮合又は橋かけ環を有する第三級エステル脂環式炭化水素基である。好ましい第三級エス  
テル基としては、任意の置換アダマンチル、特に上記したようなメチルアダマンチル；任  
意に置換したフェンチル基、特にエチルフェンチル；任意に置換したピナニル；及び任意  
に置換したトリシクロデカニル、特に、例えば8-エチルトリシクロデカニルアクリレ  
ート及び8-エチル8-トリシクロデカニルメタクリレートの重合により提供されるよう  
な8-エチル8-トリシクロデカニルのようなアルキル置換トリシクロデカニルが挙げ  
られる。追加の脂環式エステル基としては追加の二環、三環及び他の多環部位が挙げら  
れるが、これらもまた、適している。

10

【0026】

本発明のポリマーは、また、上記した基に加えて追加の基を含有することができる。例え  
ば、本発明のポリマーは、また、メタクリロニトリル及びアクリロニトリルの重合により  
提供されるようなニトリル単位を含有することができる。メタクリル酸、アクリル酸、及  
びフォト酸レイビルエステルのような保護された酸等の基、例えばエトキシエチルメタク  
リレート、t-ブトキシメタクリレート及びt-ブチルメタクリレート等の反応により提  
供される基の重合により提供される基のような追加のコントラスト向上基もまた本発明の  
ポリマーに存在し得る。

20

【0027】

一般に本発明の好ましいポリマーは、3、4又は5の別個の繰り返し単位を含有する、即  
ち、好ましいのは本明細書において記載される1以上のヘテロ脂環式基ターポリマー、テ  
トラポリマー及びペンタポリマーである。

【0028】

本発明のフォトレジストに使用されるフォト酸レイビルデブロッキング基を有する特に好  
ましい樹脂は、パークレー等の米国特許第6,306,554号に開示されている。例え  
ば、フォトレジストにおける使用のために特に好ましいポリマーとしては、2-(6-エ  
トキシ)テトラヒドロピラン：ノルボルネン：無水マレイン酸：2-メチルアダマンチル  
のテトラポリマー（各単位のモル比が10：20：30：40）及び、2-(6-メトキ  
シ)テトラヒドロピラン：ノルボルネン：無水マレイン酸：2-メチルアダマンチル（各  
単位のモル比が10：20：30：40）のテトラポリマーが挙げられるが、これらのポ  
リマーはそれぞれが米国特許第6,306,554号の実施例に記載されている。

30

【0029】

多様なフォト活性成分が、本発明のレジストに採用され得る。フォト酸発生剤（PAG）  
が、一般的に好ましい。本発明のレジストに使用される特に好ましいPAGとしては、ヨ  
ードニウム及びスルホニウム化合物を含むオニウム塩化合物；及びイミドスルホネート化  
合物、N-スルホニルオキシイミド化合物のような非イオン性PAG；ジアゾスルホニル  
化合物及び、メチレンジスルホン及びジスルホンヒドラジンを含む他のスルホン、  
ニトロベンジル化合物、ハロゲン化、特にフッ素化非イオン性PAGが、挙げられる。好  
ましいPAGは、芳香族置換基を有しない。

40

【0030】

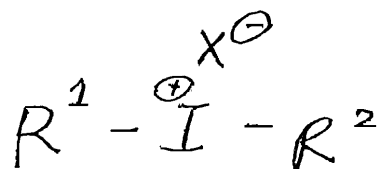
より具体的には、好ましいPAGとしては、次式Iの化合物が挙げられる：

【0031】

【化1】

50





I

## 【0032】

ここで、式 I において、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれが独立してシクロヘキシル、アダマンチル、イソボルニル、ノルボルニル、フェニル及びドデカニル等のような脂環式基を含む  $C_{1-20}$  アルキル等の任意に置換されたアルキル；フェニル及びナフチル等のような任意に置換された炭素環式アリール；及び 1 から 3 の分離環又は縮合環であって環員として 1 ~ 3 (N、O 又は S) のヘテロ原子を有する基のような任意に置換されたヘテロ芳香族又はヘテロ脂環式基であり；X はカルボキシレート又はスルホネート対アニオンのような対アニオン、好ましくは任意に置換されたアルキル、好ましくは  $C_{1-20}$  アルキル、特に例えばペルフルオロアルキル、特に  $C_{1-10}$  ペルフルオロアルキルを好ましいものとする F 又は他のハロゲン、ニトロ、シアノ等の 1 以上の電子求引性基で置換された  $C_{1-10}$  アルキル等の 1 以上の部位で置換されたスルホネート ( $SO_3^-$ ) 又はカルボキシレート ( $COO^-$ )；フェニル又はナフチルのような任意に置換された炭素環式アリール；1 から 3 の分離環又は縮合環であって環員として 1 ~ 3 (N、O 又は S) のヘテロ原子を有する基のような任意に置換されたヘテロ芳香族又はヘテロ脂環式基である。

10

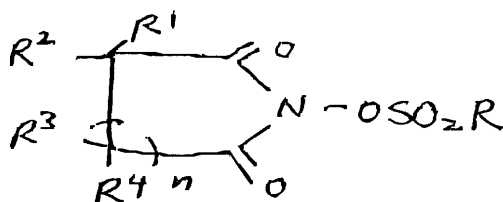
20

## 【0033】

好ましいイミドスルホネート PAG としては次式 II の化合物が挙げられる：

## 【0034】

## 【化 2】



II

30

## 【0035】

ここで、式 II において、R は、好ましくは任意に置換されたアルキル、好ましくは  $C_{1-20}$  アルキル、特に例えばペルフルオロアルキル、特に  $C_{1-10}$  ペルフルオロアルキルを好ましいものとする F 又は他のハロゲン、ニトロ、シアノ等の 1 以上の電子求引性基で置換された  $C_{1-10}$  アルキル；フェニル又はナフチルのような任意に置換された炭素環式アリール；1 から 3 の分離環又は縮合環であって環員として 1 ~ 3 (N、O 又は S) のヘテロ原子を有する基のような任意に置換されたヘテロ芳香族又はヘテロ脂環式基で好適に置換され； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれが独立して水素又は R について定義された基であり、又は  $R^2$  および  $R^3$  が共同して及び / 又は  $R^1$  および  $R^4$  が共同して環、好ましくは例えば 4 から約 8 の環員を有する脂環式環を形成し；及び n は 1、2、3 又は 4、好ましくは 1 又は 2 である。

40

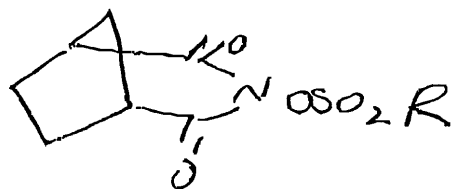
## 【0036】

式 II の好ましい PAG としては、次式 II a の PAG のような縮合脂環式環構造のものが挙げられる：

## 【0037】

## 【化 3】

50



IIa

## 【0038】

式IIaにおいて、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、上記式IIにおいて定義されたものとそれぞれ同一であり、但し、好適には水素であるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の一つ（及び好ましくは全部）が上記式IIにおいて定義したものと同一である；及びXはメチレン（CH<sub>2</sub>）、O又はSである。特に好ましい式IIaのPAGとしては、Xがメチレン及びRがフッ素化C<sub>1</sub>～<sub>12</sub>アルキル、特にCF<sub>3</sub>のようなペルフルオロC<sub>1</sub>～<sub>12</sub>アルキルの場合である。

10

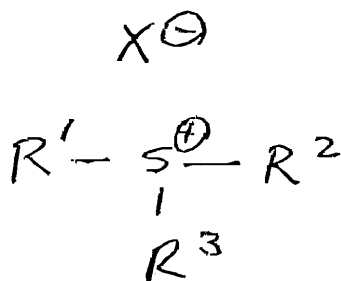
## 【0039】

スルホニウムPAGは、また、本発明のレジストにおける使用に好適であるが、多分ヨードニウム塩及びイミドスルホネート化合物よりは好ましくないであろう。例えば、好ましいスルホニウムPAGには、次式IIIの化合物が挙げられる：

20

## 【0040】

## 【化4】



III

30

## 【0041】

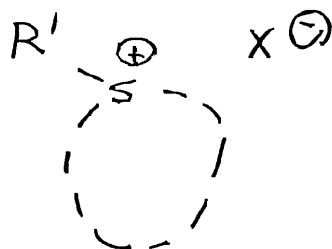
ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれが独立して上記式IのR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>について定義されたものと同一の基より選択され；及びXは上記式Iで定義されたものと同一である。

## 【0042】

また、好ましいのは、次式IVのような環スルホニウムPAGである：

## 【0043】

## 【化5】



IV

40

## 【0044】

R<sup>1</sup>及びXは、上記式IIIにおいて定義されたものと同一であり；点線は環員として表

50

された硫黄カチオンを含む環構造を表し、その環は 5 から約 8 の環員を好適に有し、2 以上の環内多重結合及び 1 以上の任意の環置換基を有する。好ましくは、点線は、チエニル又は完全に飽和された環（環内二重結合の無い）のような非芳香族環を形成する。

【0045】

上記式 I、III 及び IV において、好ましい対アニオン X は  $C_{1-15}$  ペルフルオロアルキル及び  $C_{1-15}$  ペルフルオロアルコキシのような、ペルフルオロアルキル及びペルフルオロアルコキシ基、例えば、トリフレート、ペルフルオロブタンスルホネート、ペルフルオロヘキサンスルホネート、ペルフルオロオクタンスルホネート及びペルフルオロエトキシエチルスルホネートである。

【0046】

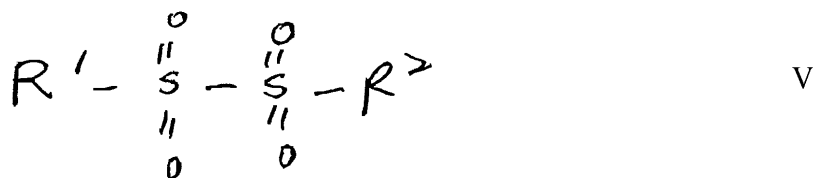
置換ジスルホン化合物；N オキシミノスルホネート化合物、シアノ N オキシミノスルホネート化合物を含むスルホネート化合物；ジスルホンヒドラジン化合物；ジアゾメタンジスルホン化合物；ニトロベンジル化合物；置換アシルスルホニウム化合物；及びビス N オキシミドスルホネート化合物を含むオキシムスルホネートのような非イオン性 PAG を含む、多岐に亘る他の PAG が本発明のレジストに使用され得る。

【0047】

より詳細には、本発明のレジストに使用される好ましいジスルホン PAG としては、次の式 V の化合物が挙げられる：

【0048】

【化 6】



【0049】

ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は、上記の式 I について定義されたものと同一である。

【0050】

本発明のレジストに使用される好ましいオキシムスルホネート PAG としては、次式 VI 化合物が挙げられる：

【0051】

【化 7】



【0052】

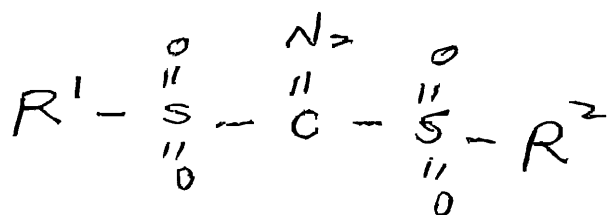
$R^1$  及び  $R^2$  は式 I について上記で定義されたものと同一であることができ及び / 又は  $R^1$  及び  $R^2$  の少なくとも一つはシアノ、ニトロ、ハロアルキル特に  $C_{1-12}$  ハロアルキル、特に  $CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$  のような  $C_{1-12}$  ペルフルオロアルキル及びその他のペルフルオロアルキル、アルカノイル等の電子求引性部位であり；Y は非水素置換基及び好適には、上記式 III において R について定義されたものと同一である。

【0053】

本発明のレジストに使用される好ましいジアゾスルホン PAG としては、次式 VII のものが挙げられる：

【 0 0 5 4 】

【 化 8 】



VII

10

【 0 0 5 5 】

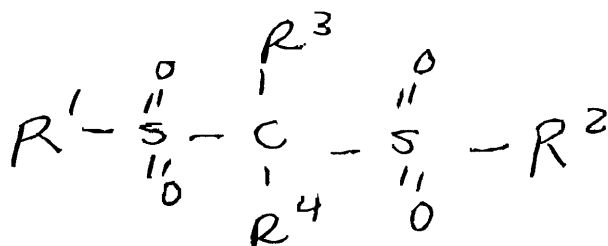
ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は上記式 I において定義されたものと同じである。

【 0 0 5 6 】

本発明のレジストに使用される好ましい , メチレンジスルホン P A G としては、次式 V I I I のものが挙げられる：

【 0 0 5 7 】

【 化 9 】



VIII

20

【 0 0 5 8 】

ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一であるか又は異なり、水素以外のものであり、式 I において上記により定義されたものと好適には同一である； $R^3$  及び  $R^4$  は同一であるか又は異なり、上記式 I において  $R^1$  について定義されたような水素又は非水素置換基でもよく、好ましくは  $R^3$  及び  $R^4$  の少なくとも一つは水素以外のものであり、より好ましくは  $R^3$  及び  $R^4$  双方は水素以外のものである。

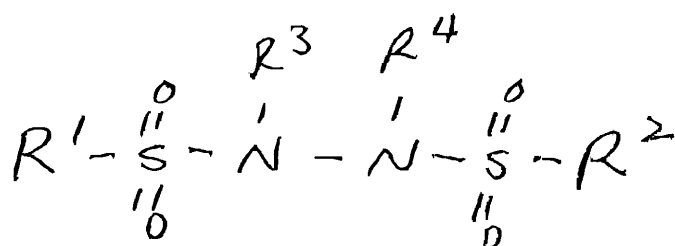
30

【 0 0 5 9 】

上記したように、ジスルホンヒドラジン P A G (即ち、二つのスルホン部位の間に挿入されたヒドラジン部位)も、また、好適であり、好ましくは二つのスルホン部位の間に挿入されたヒドラジン部位 (例えば、下記式 I X の  $N(R^3) - N(R^4)$ ) は非水素置換基でもノ又はジ置換されたものである。本発明のレジストに使用される好ましいジスルホンヒドラジン P A G としては、次式 I X の化合物が、挙げられる：

【 0 0 6 0 】

【 化 1 0 】



IX

40

【 0 0 6 1 】

50

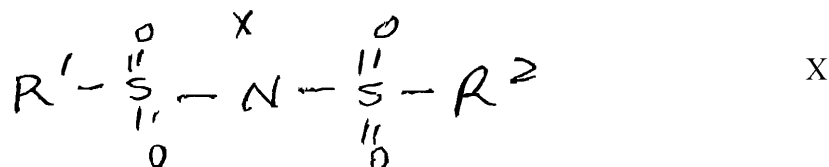
ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一であるか又は異なり、水素以外のものであり、好適には式 I において定義されたものと同一である； $R^3$  及び  $R^4$  は同一であるか又は異なり、上記式 I において  $R^1$  について定義されたような水素又は非水素置換基でもよく、好ましくは少なくとも一つの  $R^3$  及び  $R^4$  は水素以外のものであり、より好ましくは  $R^3$  及び  $R^4$  双方は水素以外のものである。

#### 【0062】

本発明のレジストに使用される更に好適な PAG としては、次式 X の化合物のようなジスルホニルアミン（即ち、 $SO_2$  N  $SO_2$ ）塩が挙げられる：

#### 【0063】

#### 【化11】



10

#### 【0064】

ここで、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一又は異なり、水素以外であり、好適には式 I で定義されたものと同一であり；X は対イオンである。

20

#### 【0065】

1 以上の PAG は、レジストにおいて 193 nm 放射線のような活性放射線で露光される際、現像可能なイメージを提供するのに十分な量で採用されるべきである。好適には 1 以上の PAG はレジストの総固形分（溶媒を除く全成分）を基準として 1 から 15 重量パーセントの量で採用され、より典型的には総固形分の約 2 から 12 重量パーセントの量で採用される。

#### 【0066】

本発明のレジストに使用される PAG は、一般に公知の手順で製造され得る。例えば、ヨードニウム PAG の合成には米国特許第 4,442,197 号、同第 4,642,912 号及びヨーロッパ特許出願 0708368A1 号に記載が、ある。N スルホニルオキシミド PAG の合成については WO94/10608 号に記載が、ある。ジアゾスルホン PAG は、例えば、ヨーロッパ特許出願 0708368A1 及び米国特許第 5,558,976 号に開示された手順により製造され得る。また、WO00/10056 にも記載がある。

30

#### 【0067】

上記したように、本発明のレジストは、塩基添加剤を含むことができる。塩基添加剤は比較的少量（例えば、フォト活性成分の 0.1 から 1、2 又は約 3 重量パーセント）で使用されることができ、リトグラフィー性能、特に現像されたレジストレリーフイメージの解像度を著しく発揮することができる。好ましい塩基添加剤としては、テトラブチルアンモニウム塩のようなテトラアルキルアンモニウム化合物の塩が挙げられる。追加の好ましい塩基添加剤としては、DBU（1,8 ジアゾビシクロ[5.4.0]ウンデク 7 エン）；DBN（1,5 ジアザビシクロ[4.3.0]ノン 5 エン）；N,N ビス（2 ヒドロキシエチル）ピペラジン；N,N ビス（2 ヒドロキシエチル）2,5 ジアゾビシクロ[2.2.1]ヘプタン；N トリイソプロパノールアミン；ジイソブチルアミン及びジターシャリーブチルアミンのようなジブチルアミン好ましくはそれらの分岐異性体；ジターシャリーブチルアミン及びトリターシャリーブチルアミンのようなトリブチルアミン及び再度これらの分岐異性体等が挙げられる。

40

#### 【0068】

珪素含有化合物及びアンモニウム化合物のようなイオン性塩を含む界面活性剤及びレベリング剤は、また、本発明のレジストに採用され得る。珪素含有化合物は、一般的に好まし

50

い界面活性剤である。好ましい界面活性剤及びレベリング剤の例としては、シルウェット 7604（ユニオンカーバイド社から入手可能なシロキサンコポリマー）；FC 430（3M社から入手可能なイミドスルホネート）；RO8（フルオロアルコールを含有する混合物）；モダフロウ（アクリレート物質）が挙げられる。界面活性剤及びレベリング剤は、溶解阻止剤化合物について上記されたような量で好適に採用され得る。

#### 【0069】

本発明のフォトレジストは、また、析出レジスト層の望ましくない亀裂又はひび割れを阻止又は防止し並びに下層材へのレジスト層の接着を向上させることができる1以上の可塑剤を含有することができる。好ましい可塑剤としては、例えば1以上のヘテロ原子（特にS又はO）を有する物質、より好ましくは約20から1000の分子量を有する物質、より典型的には約20から約50、60、70、80、90、100、150、200、250、300、400又は500の分子量を有する物質、例えば、ビス（2-ブトキシエチル）アジペート；ビス（2-ブトキシエチル）セバケート；ビス（2-ブトキシエチル）フタレートのようなアジペート、セバケート及びフタレート；2-ブトキシエチルオレエート；ジイソデシルアジペート；ジイソデシルグルタレート；及びポリ（エチレングリコール）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ビス（2-エチルヘキサノエート）、ポリ（エチレングリコール）ジベンゾエート、ポリ（エチレングリコール）ジオレート、ポリ（エチレングリコール）モノオレエート、トリ（エチレングリコール）ビス（2-エチルヘキサノエート）のようなポリエチレングリコール等が挙げられる。

10

#### 【0070】

1以上の可塑剤化合物は、総固形分（溶媒を除いた全ての成分）を基準にして約0.5から10重量パーセント以上、より好ましくはレジストの総固形分の0.5から3重量パーセントの量でレジスト組成物中に好適に存在し得る。

20

#### 【0071】

上記したように、PAG、塩基添加剤及び樹脂単位、及び本発明の他のレジスト成分の種々の部位は、ハロゲン（特にF、Cl又はBr）； $C_{1-8}$ アルキル； $C_{1-8}$ アルコキシ； $C_{2-8}$ アルケニル； $C_{2-8}$ アルキニル；ヒドロキシル； $C_{1-6}$ アルカノイル、例えばアシルのような $C_{1-6}$ アルカノイル；及びフェニルのような炭素環式アリール等のような1以上の好適な基により典型的には1、2、又は3の位置で任意に置換され得る、但し、複数の炭素-炭素多結合及び芳香族基は露光放射線の過剰な吸収のために好ましさで劣るであろう。

30

#### 【0072】

好ましい置換基としては、一般的に少なくとも一つのハロゲン原子、好ましくはフッ素化 $C_{1-12}$ アルキル、ペルフルオロ $C_{1-12}$ アルキル及びペルフルオロ $C_{1-12}$ アルキレン、フッ素化 $C_{3-8}$ シクロアルキル及びフッ素化エーテル（ $C_{1-12}$ アルコキシ）及びフッ素化環式エーテル及びフッ素化環式エステルを含むエステル（ $C_{1-12}$ エステル）が挙げられ、又はそれらから構成されるであろう。

#### 【0073】

本明細書において、用語アルキル、アルケニル及びアルキニルは、別段の変更の無い限り、環式基をも意味するが、勿論環式基は少なくとも3個の炭素環員を含むであろう。レジスト成分のアルコキシ基は、好適には1から約16の炭素及び1、2、3又は4のアルコキシ結合を有する。好適なアルカノイル基は1から16の炭素及び1以上のカルボニル基、典型的には1、2又は3のカルボニル基を有する。本明細書で使用される炭素環式アリールは、1から3の分離した又は縮合環及び6から約18の炭素環員を有する非ヘテロ芳香族基を意味し、それらにはフェニル、ナフチル、ビフェニル、アセナフチル及びフェナントラシル等が挙げられる。フェニル及びナフチルが、しばしば好ましい。好適なヘテロ芳香族又はヘテロアリール基は、1から3の環、それぞれの環において3から8の環員及び1から約3のヘテロ原子（N、O又はS）を有するであろう。具体的に好適なヘテロ芳香族又はヘテロアリール基としては、例えば、クマリニル、キノリニル、ピリジル、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

40

50

ンドリル、ベンゾフラニル及びベンゾチアゾール等が挙げられる。

【0074】

本発明のレジストは、当業者により容易に調製され得る。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、単独又は1以上の又は別個の溶媒とのブレンド要素としてのいずれかでメチルイソアミルケトン中においてフォトレジストの成分を溶解することにより調製され得る。典型的には、組成物の固形分は、フォトレジスト組成物の総重量の約5及び35重量パーセントの間で変化し、より典型的にはフォトレジスト組成物の5から約12又は15重量パーセントである。樹脂バインダー及びフォト活性成分は、フィルムコーティング層及び良好品質の潜像及びレリーフイメージの形成を提供するに十分な量で存在すべきである。

10

【0075】

本発明の組成物は、一般的に公知の手順に従い使用される。本発明の液体コーティング組成物は、スピニング、浸漬、ローラーコーティング、又は他の慣用のコーティング技術等により基体に塗布される。スピニングの場合には、コーティング液の固形分は、利用される具体的な特有のスピニング装置、溶液の粘度、スピナーのスピード及びスピニングに許される時間量に基づき望ましいフィルム厚さを提供するように調整され得る。

【0076】

本発明のレジスト組成物は、フォトレジストでのコーティングを伴うプロセスに慣用的に使用される基体に好適に塗布される。例えば、組成物は、マイクロプロセッサ及び他の集積回路成分生産用のシリコンウェーハ又は二酸化珪素で被覆されたシリコンウェーハ上に塗布され得る。アルミニウム、酸化アルミニウム、砒化ガリウム、セラミック、石英、銅及びガラス基体等は、また、好適に採用される。

20

【0077】

フォトレジストの基体へのコーティングに引き続き、好ましくはフォトレジストコーティングの粘着性がなくなるまで溶媒を除去するため加熱により乾燥される。その後で、それはマスクを通して慣用の方法でイメージされる。露光は、レジストコーティング層においてパターン化されたイメージを現出するためフォトレジスト系のフォト活性成分を有効に活性化すれば十分であり、より具体的には、露光エネルギーは、露光器具及びフォトレジスト組成物の組成に依存して典型的には約1から100 mJ / cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0078】

上記で検討したように本発明のレジスト組成物のフィルム層は、好ましくは、露光短波長、特に193 nmのような露光波長によりフォト活性化される。

30

【0079】

露光に続いて、組成物のフィルム層は、約70 から約160 の範囲の温度で好ましくはバークされる。その後で、フィルムは現像される。露光レジストフィルムは、極性現像液、好ましくは、水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液のような水酸化第四級アンモニウム塩、好ましくは、0.26 N水酸化テトラメチルアンモニウム；エチルアミン、nプロピルアミン、ジエチルアミン、ジ n プロピルアミン、トリエチルアミン、又はメチルジエチルアミンのような種々のアミン溶液；ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンのようなアルコールアミン；ピロール、ピリジン等のような環式アミンのような水性現像液を採用することによりポジ型にされる。一般に、現像は、当分野で認識された手順に従う。

40

【0080】

基体上でのフォトレジストの現像に続いて、現像された基体はレジストのない領域で選択的に加工処理され、例えば、当分野で公知の手順に従いレジストのない基体領域を化学的にエッチング又はめっきすることにより行われる。マイクロエレクトロニクス基体の製造、例えば、二酸化珪素ウェーハの製造に関し、好適なエッチング剤としては、ガスエッチング剤が挙げられ、例えば、プラズマ流として適用されるCl<sub>2</sub>又はCF<sub>4</sub> / CHF<sub>3</sub> エッチング剤のような塩素、又はフッ素ベースエッチング剤のようなハロゲンプラズマエッチング剤が挙げられる。斯かる加工処理の後で、レジストは、公知の剥離操作を使用して

50

加工処理された基体から除去され得る。

【0081】

本明細書で記載された全ての文献は、本発明において挿入され、参照される。次の非限定的な実施例は、本発明の例示である。

【0082】

実施例1：本発明のレジストの調製及びリトグラフィー加工

【0083】

実施例7：フォトレジスト調製及びリトグラフィー加工

本発明のフォトレジストは、下記成分をレジストの総重量を基準にした重量パーセントとして表された量で混合することにより調製される。

10

組成：

レジスト成分： 量（総固形分を基準とした重量％）

樹脂バインダー： 28.2

フォト酸発生剤： 0.52

塩基添加剤： 0.03

界面活性剤： 0.03

【0084】

樹脂バインダーは、2-（6-メトキシ）テトラヒドロピラン：ノルボルネン：無水マレイン酸：2-メチルアダマンチルの単位からなるテトラポリマー（10：20：30：40のそれぞれの単位のモル比）である。フォト酸発生剤は、トリフェニルスルホニウムトリフレートである。塩基添加剤は、トリイソプロパノールアミンである。界面活性剤は、シルウェット（ダウケミカル）である。これらのレジスト成分は、メチルイソアミルケトン（5-メチル-2-ヘキサノン）の溶媒中で16重量％の固形分において配合された。

20

【0085】

配合されたレジスト組成物は、IIMS蒸気処理された4インチシリコンウェーハ上にスピンコートされ、130℃において60秒間、真空ホットプレートを経由してソフトベークされる。レジストコーティング層はISIマイクロステッパーを使用して193nmにおいてフォトマスクを通して露光され、その後、露光コーティング層は約130℃において露光後ベーク（PEB）される。コートされたウェーハは、イメージされたレジスト層を現像するために0.26N水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で処理され、レリーフイメージを提供する。

30

【0086】

本発明について前述された記載は、単なる例示であり、特許請求の範囲に記載された本発明の精神及び範囲から逸脱することなく変更及び修正がなされ得るものと理解される。



---

フロントページの続き

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 ロバート・ジェー・カバナー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 7 6 0 , ナティック , コールマン・シーティール・ 8

(72)発明者 ジェームズ・ダブリュー・サッカレー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 8 4 , ブレインツリー , シーダー・ストリート・ 1 0 8

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC08 AD03 BE07 BE10 BG00 CC03

2H096 AA25 BA11 EA05 HA23

## 【外国語明細書】

## 1 Title of Invention

## SOLVENTS AND PHOTORESIST COMPOSITIONS FOR 193 NM IMAGING

## 2 Claims

1. A method for producing a photoresist relief image comprising:  
applying a coating layer of a liquid photoresist composition to a substrate, the photoresist composition comprising a resin, a photoactive component and a solvent component that comprises methyl isoamyl ketone;  
exposing the photoresist coating layer to activating radiation having a wavelength of about 193 nm and developing the exposed resist layer.
2. The method of claim 1 wherein the photoresist resin is substantially free of aromatic groups.
3. The method of claim 1 or 2 wherein the photoresist resin comprises photoacid-labile groups.
4. The method of any one of claims 1 through 3 wherein the solvent component includes at least two distinct solvents.
5. The method of any one of claims 1 through 3 wherein the solvent component includes at least three distinct solvents.
6. The method of any one of claims 1 through 5 wherein the solvent component further comprises propylene glycol methyl ether acetate and/or cyclohexanone.
7. The method of any one of claims 1 through 6 wherein the solvent component further comprises ethyl-n-amyl-ketone; methyl ethyl ketone; ethylene glycol ethyl ether; propylene glycol methyl ether acetate; amyl acetate; methyl iso-amyl ketone;

ethylene glycol methyl ether acetate; methylamyl acetate; ethylene glycol methyl ether acetate; ethyl-n-butyl ketone; iso-butyl isobutyrate; 2-methyl-1-pentanol (hexanol); ethylene glycol propyl ether; propylene glycol t-butyl ether; methylcaproate; ethyl caproate (ethyl hexanoate); cumene (isopropylbenzene); xylenes; anisole; ethylene glycol ethyl ether acetate; 1-tridecanol; cyclohexanol; mesitylene; hexyl acetate; diethylene glycol dimethyl ether (diglyme); diisobutyl ketone; di-n-propyl carbonate; diacetonealcohol; ethylene glycol butyl ether; and propylene glycol butyl ether.

8. The method of any one of claims 1 through 7 wherein the photoactive component consists of one or more onium salt compounds.

9. The method of any one of claims 1 through 8 wherein the photoactive component consists of one or more sulfonium and/or iodonium compounds.

10. The method of any one of claims 1 through 7 wherein the photoactive component comprises one or more imidosulfonate compounds.

11. The method of any one of claims 1 through 10 wherein the photoresist resin is completely free of aromatic groups.

12. The method of any one of claims 1 through 11 wherein the photoresist resin comprises repeat units that comprise fused carbon alicyclic groups or heteroalicyclic groups.

13. The method of any one of claims 1 through 12 wherein the photoresist resin comprises polymerized maleic anhydride repeat units.

14. The method of any one of claims 1 through 13 wherein the substrate is a microelectronic wafer substrate.

15. The method of any one of claims 1 through 14 wherein the applied photoresist composition coating layer is thermally treated to remove substantially all of the solvent component and the dried coating layer is then exposed to patterned 193 nm radiation.

16. The method of any one of claims 1 through 15 further comprising etching or plating substrate areas bared of photoresist upon development.

17. The method of claim 16 wherein circuit patterns are produced in an integrated circuit substrate.

18. A photoresist composition comprising a resin that is substantially free of aromatic groups, a photoactive component and a solvent component that comprises methyl isoamyl ketone.

19. The photoresist composition of claim 18 wherein the resin is completely free of aromatic groups.

20. The photoresist composition of claim 18 or 19 wherein the photoresist resin comprises photoacid-labile groups.

21. The photoresist composition of any one of claims 18 through 20 wherein the solvent component includes at least two distinct solvents.

22. The photoresist composition of any one of claims 18 through 20 wherein the solvent component includes at least three distinct solvents.

23. The photoresist composition of any one of claims 18 through 22 wherein the solvent component further comprises propylene glycol methyl ether acetate and/or cyclohexanone.

24. The photoresist composition of any one of claims 18 through 23 wherein the solvent component further comprises ethyl-n-amyl-ketone; methyl ethyl ketone; ethylene glycol ethyl ether; propylene glycol methyl ether acetate; amyl acetate; methyl iso-amyl ketone; ethylene glycol methyl ether acetate; methylamyl acetate; ethylene glycol methyl ether acetate; ethyl-n-butyl ketone; iso-butyl isobutyrate; 2-methyl-1-pentanol (hexanol); ethylene glycol propyl ether; propylene glycol t-butyl ether; methylcaproate; ethyl caproate (ethyl hexanoate); cumene (isopropylbenzene); xylenes; anisole; ethylene glycol ethyl ether acetate; 1-tridecanol; cyclohexanol; mesitylene; hexyl acetate; diethylene glycol dimethyl ether (diglyme); diisobutyl ketone; di-n-propyl carbonate; diacetonealcohol; ethylene glycol butyl ether; and propylene glycol butyl ether.

25. The photoresist composition of any one of claims 18 through 24 wherein the photoactive component consists of one or more onium salt compounds.

26. The photoresist composition of any one of claims 18 through 25 wherein the photoactive component consists of one or more sulfonium and/or iodonium compounds.

27. The photoresist composition of any one of claims 18 through 26 wherein the photoactive component comprises one or more imidosulfonate compounds.

28. The photoresist composition of any one of claims 18 through 27 wherein the photoresist resin comprises repeat units that comprise fused carbon alicyclic groups or heteroalicyclic groups.

29. The photoresist composition of any one of claims 18 through 28 wherein the photoresist resin comprises polymerized malic anhydride repeat units.

30. A method of forming an electronic device, comprising:  
applying a coating layer of a liquid photoresist composition of any one of claims 18 through 29;  
exposing the photoresist coating layer to activating radiation and developing the exposed resist layer.

31. The method of claim 30 wherein the applied photoresist composition coating layer is thermally treated to remove substantially all of the solvent component and the dried coating layer is then exposed to patterned radiation having a wavelength of about.

32. The method of claim 30 or 31 further comprising etching or plating substrate areas bared of photoresist upon development.

33. The method of claim 33 wherein circuit patterns are produced in an integrated circuit substrate.

34. An article of manufacture comprising a substrate having a coating layer thereon of a photoresist composition of any one of claims 18 through 29.

35. The article of claim 34 wherein the substrate is a microelectronic wafer substrate.

36. The article of claim 34 wherein the substrate is an optical-electronic device substrate.

### 3 Detailed Description of Invention

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

##### 1. Field of the Invention

The present invention relates to new photoresists that are suitable for short wavelength imaging, including sub-200 nm, particularly 193 nm. Resists of the invention comprise a polymer that is preferably substantially free of aromatic moieties and comprises photoacid-labile repeat units, a photoactive components such as one or more photoacid generator compounds and a solvent component that comprises methyl isoamyl ketone (5-methyl-2-hexanone).

##### 2. Background

Photoresists are photosensitive films used for transfer of images to a substrate. A coating layer of a photoresist is formed on a substrate and the photoresist layer is then exposed through a photomask to a source of activating radiation. The photomask has areas that are opaque to activating radiation and other areas that are transparent to activating radiation. Exposure to activating radiation provides a photoinduced chemical transformation of the photoresist coating to thereby transfer the pattern of the photomask to the photoresist-coated substrate. Following exposure, the photoresist is developed to provide a relief image that permits selective processing of a substrate.

A photoresist can be either positive-acting or negative-acting. For most negative-acting photoresists, those coating layer portions that are exposed to activating radiation polymerize or crosslink in a reaction between a photoactive compound and polymerizable reagents of the photoresist composition. Consequently, the exposed coating portions are rendered less soluble in a developer solution than unexposed portions. For a positive-acting photoresist, exposed portions are rendered more soluble in a developer solution

- 2 -

while areas not exposed remain comparatively less developer soluble. Photoresist compositions are described in Deforest, *Photoresist Materials and Processes*, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975 and by Morcau, *Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials*, Plenum Press, New York, ch. 2 and 4.

More recently, chemically-amplified-type resists have been increasingly employed, particularly for formation of sub-micron images and other high performance applications. Such photoresists may be negative-acting or positive-acting and generally include many crosslinking events (in the case of a negative-acting resist) or deprotection reactions (in the case of a positive-acting resist) per unit of photogenerated acid. In the case of positive chemically-amplified resists, certain cationic photoinitiators have been used to induce cleavage of certain "blocking" groups pendant from a photoresist binder, or cleavage of certain groups that comprise a photoresist binder backbone. See R.D. Allen et al., *Proceedings of SPIE*, 2724:334-343 (1996); and P. Trefonas et al. *Proceedings of the 11th International Conference on Photopolymers (Soc. Of Plastics Engineers)*, pp 44-58 (Oct. 6, 1997).

While currently available photoresists are suitable for many applications, current resists also can exhibit significant shortcomings, particularly in high performance applications such as formation of highly resolved sub-half micron and sub-quarter micron features.

Consequently, interest has increased in photoresists that can be photoimaged with short wavelength radiation, including exposure radiation of about 200 nm or less, particularly 193 nm (provided by an ArF exposure tool). See U.S. Patent 6,306,554. Use of such short exposure wavelengths can enable formation of smaller features. Accordingly, a photoresist that yields well-resolved images upon 193 nm exposure could enable formation of extremely small (e.g. sub-0.25  $\mu\text{m}$ ) features that respond to constant



- 3 -

industry demands for smaller dimension circuit patterns, e.g. to provide greater circuit density and enhanced device performance.

However, many current photoresists are generally designed for imaging at relatively higher wavelengths, such as 248 nm are generally unsuitable for imaging at 193 nm. In particular, such photoresists can be highly opaque to extremely short exposure wavelengths such as 193 nm, thereby resulting in poorly resolved images.

It thus would be desirable to have new photoresist compositions, particularly resist compositions that can be imaged at short wavelengths such as sub-200 nm exposure wavelengths, particularly 193 nm.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

We now provide new photoresist compositions for imaging at 193 nm that comprise a solvent component that contains methyl isoamyl ketone.

We have surprisingly found that methyl isoamyl ketone can provide excellent solvency of resist components (i.e. non-aromatic deblocking resin, photoacid generators, basic additive, surfactant, and the like), but also can provide a photoresist relief of enhanced resolution relative to a comparative photoresist that does not contain a solvent of methyl isoamyl ketone.

The methyl isoamyl ketone solvent may be present in a photoresist composition with one or more other solvents, i.e. as a blend member. Preferably, methyl isoamyl ketone will constitute a predominate portion of the total solvent component, e.g. methyl isoamyl ketone will typically constitute at least about 20, 30 or 40 volume percent of the total solvent component of a photoresist composition, more preferably at least about 50, 50, 70 80, or 90 volume percent of the total solvent component of a photoresist

- 4 -

composition. Preferably in a solvent blend, methyl isoamyl ketone will be present in a solvating effective amount, i.e. an amount wherein the methyl isoamyl ketone itself is effective in dissolving the resist components. A solvating effective amount of methyl isoamyl ketone typically is where the methyl isoamyl solvent constitutes at least about 20, 30, 40, 50, 60, or 70 volume percent of a solvent blend, for a resist composition formulated at 85 to 90 weight percent solvent based on total weight of the resist composition.

As referred to herein, the solvent component is inclusive of the fluid materials other than solids (solids including resin, photoacid generators, basic additive, surfactant and the like) that are substantially removed during a pre-exposure soft-bake processing step.

Particularly preferred solvents to use in a blend with methyl isoamyl ketone in a photoresist of the invention include cyclohexanone and propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA).

Other preferred solvents to use in a blend with methyl isoamyl ketone in a photoresist of the invention include ethyl lactate, diacetone alcohol, hexyl acetate, ethyl hexanoate, gamma-butyrolactone (GBL), diglyme, propylene glycol dimethyl ether, and propylene glycol methyl ether, 2-heptanone, 3-heptanone; ethyl-n-amyl-ketone; ethylene glycol ethyl ether; amyl acetate; methyl ethyl ketone; ethylene glycol methyl ether acetate; methylamyl acetate; ethylene glycol methyl ether acetate; ethyl-n-butyl ketone; iso-butyl isobutyrate; 2-methyl-1-pentanol (hexanol); ethylene glycol propyl ether; propylene glycol t-butyl ether; methylcaproate; ethyl caproate (ethyl hexanoate); cumene (isopropylbenzene); xylenes; anisole; ethylene glycol ethyl ether acetate; 1-tridecanol; cyclohexanol; mesitylene; hexyl acetate (2-methyl-1-pentyl acetate);

- 5 -

diethylene glycol dimethyl ether (diglyme); diisobutyl ketone; di-n-propyl carbonate; diacetone alcohol; ethylene glycol butyl ether; and propylene glycol butyl ether.

Solvent blends of resist formulations of the invention may suitably comprise two or three or more different solvents in a single blend, more typically two or three distinct solvents.

In addition to a resin and photoactive component, resists of the invention may suitably comprise one or more other components, such as a basic additive, surfactant or leveling agent; and a plasticizer. Preferred resists of the invention also may comprise a blend of two or more resin components, and/or a blend of two or more photoacid generator compounds.

The invention also includes methods for forming relief images, including methods for forming a highly resolved relief image such as a pattern of lines (dense or isolated) where each line has vertical or essentially vertical sidewalls and a line width of about 0.40 microns or less, or even about 0.25, 0.20, 0.15, or 0.10 microns or less. In such methods, preferably a coating layer of a resist of the invention is imaged with short-wavelength radiation, particularly sub-200 nm radiation, especially 193 nm radiation. The invention further comprises articles of manufacture comprising substrates such as a microelectronic wafer having coated thereon a photoresists and/or resist relief image of the invention. The invention further includes methods methods for manufacturing such articles using a photoresist of the invention, particularly methods to manufacture a microelectronic chip using a photoresist disclosed herein. Other aspects of the invention are disclosed infra.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As discussed above, new photoresist compositions are provided for 193 nm imaging that comprise a solvent that comprises methyl isoamyl ketone, a resin component that is at substantially free of aromatic substitution, and a photoactive component that suitably comprises one or more photoacid generator compounds.

As also discussed above, the solvent component may suitably consist or consist essentially of methyl isoamyl ketone, or contain multiple distinct fluids (solvent blend).

Specifically preferred solvent blends of resist compositions of the invention include:

1) a solvent blend comprising a methyl isoamyl ketone and cyclohexanone, where the methyl isoamyl ketone and cyclohexanone together preferably constitute at least 60, 70, 80, 90 or 95 or 100 volume percent of all solvent of a resist composition, and preferably where the methyl isoamyl ketone is in a greater volume amount than the cyclohexanone, preferably where the methyl isoamyl ketone:cyclohexanone volume-to-volume ratio is 2:1 or greater; and

2) a solvent blend comprising methyl isoamyl ketone and propylene glycol methyl ether acetate, where the methyl isoamyl ketone and propylene glycol methyl ether acetate together preferably constitute at least 60, 70, 80, 90 or 95 or 100 volume percent of all solvent of a resist composition, and preferably where the methyl isoamyl ketone is in a greater volume amount than the propylene glycol methyl ether acetate, preferably where the methyl isoamyl ketone: propylene glycol methyl ether acetate volume-to-volume ratio is 2:1 or greater.

Solvents used in resist compositions of the invention preferably are employed at a high purity, e.g. greater than 98 percent or 99 percent purity as may be determined by gas

- 7 -

chromatography. Solvents used in resists of the invention also may be suitably filtered immediately prior to use.

The photorist resin is preferably substantially free of phenyl or other aromatic groups e.g. preferred photoresist resins contain less than about 5 mole percent aromatic groups, more preferably less than about 1 or 2 mole percent aromatic groups, more preferably less than about 0.1, 0.02, 0.04 and 0.08 mole percent aromatic groups and still more preferably less than about 0.01 mole percent aromatic groups. Particularly preferred polymers are completely free of aromatic groups.

Resins of the invention preferably contain repeat units that comprise alicyclic units such as polymerized norbornyl units. The alicyclic units suitably can be either carbon alicyclic units or heteroalicyclic units.

Preferred carbon alicyclic resin groups (i.e. the group has all carbon ring members) that are fused to the polymer backbone, i.e. the carbon alicyclic ring has at least two carbon ring members that comprise the polymer backbone. Preferred fused carbon alicyclic groups are provided by polymerization of cyclic olefin (endocyclic double bond) compounds such as optionally substituted norbornene groups. Suitable heteroalicyclic resin groups will contain at least one hetero atoms as a ring member, preferably 1, 2 or 3 N, O or S ring atoms, more preferably 1 or 2 oxygen or sulfur ring atoms. Preferred heteroalicyclic will be fused to the polymer backbone (i.e. at least two heteroalicyclic ring atoms as part of the polymer backbone) such as may be provided by polymerization of 3,4-dihydro-2-ethoxy-2-H-pyran. Such heteroalicyclic units may be optionally substituted by other moieties. Preferred substituents of heteroalicyclic polymer units include heteroalkyl groups such as ethers (alkoxy) preferably having 1 to about 10 carbon atoms, alkylthio preferably having 1 to about 10 carbon atoms,

- 8 -

alkylsulfinyl preferably 1 to about 10 carbon atoms, alkylsulfonyl preferably having 1 to about 10 carbon atoms, and the like.

For use in photoresist compositions, polymers of the invention also will contain one or more units that comprise photoacid-labile moieties. The photoacid-labile group may be a substituent of one or more of the above-mentioned units, such as a substituent of a polymerized vinyl alicyclic ether, vinyl alicyclic thioether or carbon alicyclic group. The photoacid labile moiety also may be present as an additional polymer unit, e.g. as a polymerized alkyl acrylate or alkylmethacrylate, particularly an acrylate having an alicyclic moiety such as methyladamantyl acrylate or methyladamantyl methacrylate. Preferred alicyclic photoacid-labile moieties are tertiary ester alicyclic hydrocarbon groups that have two or more fused or bridged rings. Preferred tertiary ester groups include optionally substituted adamantyl, particularly methyl adamantyl as mentioned above; optionally substituted fencyl groups, particularly ethyl fencyl; optionally substituted pinanyl; and optionally substituted tricyclo decanyl, particularly an alkyl-substituted tricyclo decanyl such as 8-ethyl-8-tricyclodecanyl e.g. as provided by polymerization of 8-ethyl-8-tricyclodecanyl acrylate and 8-ethyl-8-tricyclodecanyl methacrylate. Additional alicyclic ester groups also will be suitable, including additional bicyclic, tricyclic and other polycyclic moieties.

Polymers of the invention also may contain units in addition to the above groups. For example, polymers of the invention also may contain nitrile units such as provided by polymerization of methacrylonitrile and acrylonitrile. Additional contrast enhancing groups also may be present in polymers of the invention, such as groups provided by polymerization of methacrylic acid, acrylic acid, and such acids protected as photoacid labile esters, e.g. as provided by reaction of ethoxyethyl methacrylate, t-butoxy methacrylate, t-butylmethacrylate and the like.

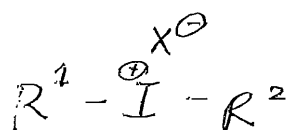
- 9 -

Generally preferred polymers of the invention contain 3, 4 or 5 distinct repeat units, i.e. preferred are terpolymers, tetrapolymers and pentapolymers that contain one or more heteroalicyclic groups as disclosed herein.

Particularly preferred resins with photoacid-labile deblocking groups for use in photoresists of the invention are disclosed in U.S. Patent 6,306,554 to Barclay et al. For instance, particularly preferred polymers for use in a photoresist include tetrapolymer of: 2-(6-ethoxy)tetrahydropyran:norbornene:maleic anhydride:2-methyladmantyl (respective molar ratio of units of 10:20:30:40) and tetrapolymer of: 2-(6-methoxy)tetrahydropyran:norbornene:maleic anhydride:2-methyladmantyl (respective molar ratio of units of 10:20:30:40), which polymers are each disclosed in the examples of U.S. Patent 6,306,554.

A variety of photoactive components may be employed in resists of the invention. Photoacid generators (PAGs) are generally preferred. Particularly preferred PAGs for use in resists of the invention include onium salt compounds including iodonium and sulfonium compounds; and non-ionic PAGs such as imidosulfonate compounds, N-sulfonyloxyimide compounds; diazosulfonyl compounds and other sulfone PAGS including  $\alpha,\alpha$ -methylenedisulfones and disulfonehydrazines, nitrobenzyl compounds, halogenated particularly fluorinated non-ionic PAGS. Preferred PAGs do not have aromatic substitution.

More specifically, preferred iodonium PAGs include those of the following Formula I:



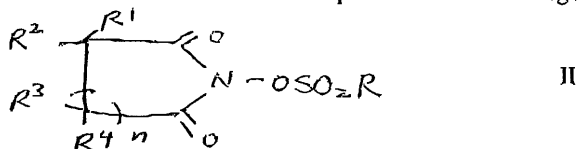
I

- 10 -

wherein in Formula I,  $R^1$  and  $R^2$  are each independently optionally substituted alkyl such as  $C_{1-20}$ alkyl including alicyclics such as cyclohexyl, adamantyl, isobornyl, norbornyl, fencyl, dodecanyl, and the like; optionally substituted carbocyclic aryl such as phenyl, naphthyl and the like; and optionally substituted heteroaromatic or heteroalicyclic such as groups having 1 to 3 separate or fused rings and 1-3 hetero atoms (N, O or S) as ring members; and

X is a counter anion such as a carboxylate or sulfonate counter anion, preferably a sulfonate ( $-SO_3^-$ ) or carboxylate ( $-COO^-$ ) substituted with one or more moieties such as optionally substituted alkyl preferably  $C_{1-20}$ alkyl, particularly  $C_{1-10}$ alkyl substituted with one or more electron-withdrawing groups e.g. F or other halo, nitro, cyano, etc., with perfluoroalkyl, particularly  $C_{1-10}$ perfluoroalkyl being preferred; optionally substituted carbocyclic aryl such as phenyl or naphthyl; optionally substituted heteroaromatic or heteroalicyclic such as groups having 1 to 3 separate or fused rings and 1-3 hetero atoms (N, O or S) as ring members.

Preferred imidosulfonate PAGs include compounds of the following Formula II:



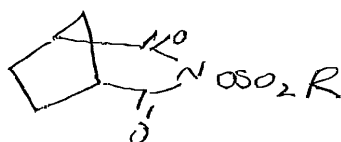
wherein in Formula II, R is suitably by optionally substituted alkyl preferably  $C_{1-20}$ alkyl, particularly  $C_{1-10}$ alkyl substituted with one or more electron-withdrawing groups e.g. F or other halo, nitro, cyano, etc., with perfluoroalkyl, particularly  $C_{1-10}$ perfluoroalkyl being preferred; optionally substituted carbocyclic aryl such as phenyl or naphthyl; optionally substituted heteroaromatic or heteroalicyclic such as groups having 1 to 3 separate or fused rings and 1-3 hetero atoms (N, O or S) as ring members;



- 11 -

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  each independently being hydrogen or a group as defined for R, or where  $R^2$  and  $R^3$  are taken together and/or  $R^1$  and  $R^4$  are taken together to form a ring, preferably an alicyclic ring, e.g. having from 4 to about 8 ring members; and n is 1, 2, 3 or 4, preferably 1 or 2.

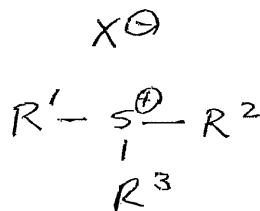
Preferred PAGs of Formula II include those with a fused alicyclic ring structure, such as PAGs of the following Formula IIa:



IIa

wherein in Formula IIa, R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  are each the same as defined in Formula II above, with one (and preferably all) of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  suitably being hydrogen is the same as defined in Formula II above; and X is methylene ( $-\text{CH}_2-$ ), O or S. Particularly preferred PAGs of Formula IIa include those where X is methylene and R is fluorinated  $\text{C}_{1-12}$ alkyl, particularly perfluoro $\text{C}_{1-12}$ alkyl such as  $-\text{CF}_3$ .

Sulfonium PAGs also will be suitable for use in resists of the invention, although perhaps less preferred than the iodonium salts and imidosulfonate compounds. For instance, preferred sulfonium PAGs include compounds of the following Formula III:

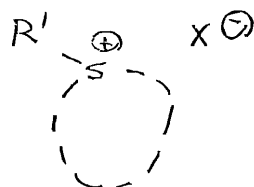


III

- 12 -

wherein  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  are each independently selected from the same group as defined for  $R^1$  and  $R^2$  in Formula I above; and X is the same as defined for Formula I above.

Also preferred are ring sulfonium PAGs such as those of the following Formula IV:



IV

wherein  $R^1$  and X are the same as defined in Formula III above; the dotted lines designate a ring structure that includes the depicted sulfur cation as a ring member, the ring suitably having 5 to about 8 ring members, and one, two or more endocyclic multiple bonds, and one or more optional ring substituents. Preferably the dotted lines form a non-aromatic ring, such as thienyl, or a completely saturated ring (no endocyclic double bonds).

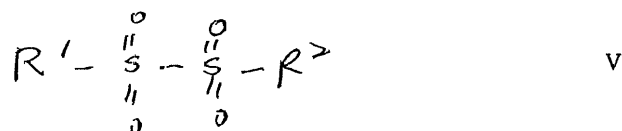
In the above Formulac I, III and IV, preferred counter anions X are perfluoroalkyl and perfluoroalkoxy groups such as  $C_{1-15}$ perfluoroalkyl and  $C_{1-15}$ perfluoroalkoxy, e.g. triflate, perfluorobutanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, perfluorooctanesulfonate, and perfluoroocthoxyethylsulfonate.

A variety of other PAGs may be used in resists of the invention, including non-ionic PAGs such as substituted disulfone compounds; sulfonate compounds including N-oxyimino sulfonate compounds,  $\alpha$ -cyano N-oxyimino sulfonate compounds; sidulfone hydrazine compounds; diazomethanedisulfone compounds; nitrobenzyl compounds;

- 13 -

substituted acylsulfonyl compounds; and oxime sulfonate compounds including bis-N-oxyimidosulfonate compounds.

More particularly, preferred disulfone PAGs for use in resists of the invention include compounds of the following Formula V:



wherein  $R^1$  and  $R^2$  are the same as defined for Formula I above.

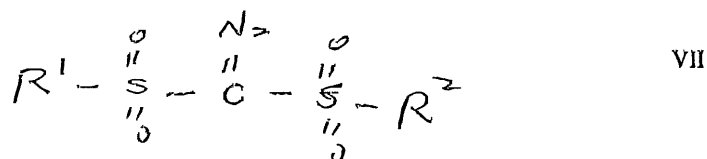
Preferred oxime sulfonate PAGs for use in resists of the invention include those of the following Formula VI:



wherein  $R^1$  and  $R^2$  may be the same as defined above for Formula I, and/or where at least one of  $R^1$  and  $R^2$  is an electron-withdrawing moiety such as cyano, nitro, haloalkyl particularly  $C_{1-12}$ haloalkyl especially  $C_{1-12}$ perfluoroalkyl such as  $-CF_3$ ,  $-CF_2CF_3$  and other perfluoroalkyl, alkanoyl, and the like;

Y is a non-hydrogen substituent and is suitably the same as defined for R in Formula II above.

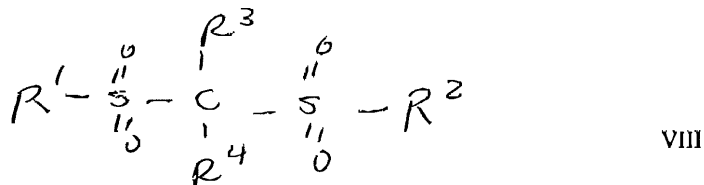
Preferred diazosulfone PAGs for use in resists of the invention include those of the following Formula VII:



- 14 -

wherein  $R^1$  and  $R^2$  are the same as defined in Formula I above.

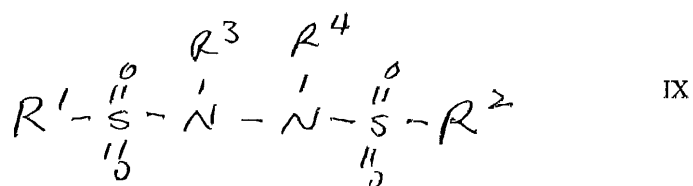
Preferred  $\alpha,\alpha$ -methylenedisulfone PAGs for use in resists of the invention include those of the following Formula VIII:



wherein  $R^1$  and  $R^2$  are the same or different and are other than hydrogen and are suitably the same as defined above in Formula I;

$R^3$  and  $R^4$  are the same or different and may be hydrogen or a non-hydrogen substituent such as defined for  $R^1$  in Formula I above, and preferably at least one of  $R^3$  and  $R^4$  is other than hydrogen, more preferably both  $R^3$  and  $R^4$  are other than hydrogen.

As mentioned above, disulfonehydrazine PAGS (i.e. hydrazine moiety interposed between the two sulfone moieties) also are suitable, preferably where the hydrazine moiety (e.g.  $-N(R^3)-N(R^4)-$  of Formula IX below) interposed between the two sulfone moieties is mono- or di-substituted with non-hydrogen substituents. Preferred disulfonehydrazine PAGS for use in resists of the invention include compounds of the following Formula IX:

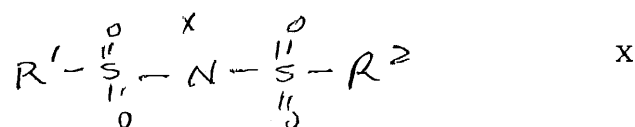


- 15 -

wherein  $R^1$  and  $R^2$  are the same or different and are other than hydrogen, and suitably are the same as defined in Formula I;

$R^3$  and  $R^4$  are the same or different and may be hydrogen or a non-hydrogen substituent such as defined for  $R^1$  in Formula I above, and preferably at least one of  $R^3$  and  $R^4$  is other than hydrogen, more preferably both  $R^3$  and  $R^4$  are other than hydrogen.

Further suitable PAGs for use in resists of the invention include disulfonylamine (i.e.  $-\text{SO}_2\text{-N-SO}_2-$ ) salts, such as compounds of the following Formula X:



wherein  $R^1$  and  $R^2$  are the same or different and are other than hydrogen, and suitably are the same as defined in Formula I; and X is a counter ion.

One or more PAGs should be employed in a resist in an amount sufficient to provide a developable image upon exposure to activating radiation, such as 193 nm radiation. Suitably one or more PAGs are employed in an amount of 1 to 15 weight percent based on total solids of the resist (all components except solvent), more typically about 2 to 12 weight percent of total solids.

PAGs for use in resists of the invention can be made by generally known procedures. For instance, see U.S. Patents 4,442,197 and 4,642,912 and European Application 0708368A1 for synthesis of iodonium PAGs. See WO 94/10608 for synthesis of N-sulfonyloxyimide PAGs. Diazosulfone PAGs can be made, e.g., by procedures disclosed in European Patent Application 0708368A1 and U.S. Patent 5,558,976. See also WO 00/10056.

- 16 -

As discussed above, resists of the invention may suitably comprise a basic additive. The basic additive can be used in relatively small amount (e.g. 0.1 to 1, 2 or about 3 weight percent of the photoactive component) and can significantly enhance lithographic performance, particularly resolution of a developed resist relief image. Preferred base additive include salts of tetraalkyl ammonium compound such as a tetrabutylammonium salt. Additional preferred basic additives include DBU (1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene); DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene; N,N-bis-(2-hydroxyethyl)piperazine; N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-2,5-diazobicyclo[2.2.1]heptane; N-triisopropanolamine; dibutyl amine preferably branched isomers thereof such as diisobutylamine and di-tert-butylamine; tributyl amine and again branched isomers thereof such as di-tert-butylamine and tri-tert-butylamine; and the like.

Surfactant and leveling agents also may be employed in resists of the invention include e.g. silicon-containing compounds and ionic salts such as an ammonium compound. Silicon-containing compounds are generally preferred surfactant agents. Exemplary preferred surfactants and levelers include Silwet 7604 (siloxane copolymer available from Union Carbide); FC-430 (an imidosulfoante, available from 3M); RO8 (mixture containing a fluoroalcohol); Modaflow (an acrylate material). Surfactants and levelers may be suitably employed in amounts as disclosed above for dissolution inhibitor compounds.

Photoresists of the invention also may contain one or more plasticizer materials, which can inhibit or prevent undesired crazing or cracking of a deposited resist layer as well as enhance adhesion of the resist layer to an underlying material. Preferred plasticizers include e.g. materials having one or more hetero atoms (particularly S or O), and preferably materials having a molecular weight of about 20 to 1000, more typically about 20 to about 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 400 or 500, e.g. adipates,

- 17 -

sebacates and phthalates such as bis(2-butoxyethyl)adipate; bis(2-butoxyethyl)sebacate; bis-(2-butoxyethyl)phthalate; 2-butoxyethyl oleate; diisodecyl adipate; diisodecyl glutarate; and poly(ethylene glycols) such as poly(ethyleneglycol)acrylate, poly(ethylene glycol)bis(2-ethylhexanoate), poly(ethylene glycol)dibenzoate, poly(ethylene glycol)dioleate, poly(ethylene glycol)monooleate, tri(ethylene glycol)bis(2-ethylhexanoate), and the like.

One or more plasticizer compounds may be suitably present in a resist composition in an amount of from about 0.5 to 10 or more weight percent based on total solids (all components except solvent), more preferably 0.5 to 3 weight percent of total solids of a resist.

As discussed, various moieties of PAGs, base additives and resin units, and other components of resists of the invention may be optionally substituted, typically 1, 2, or 3 positions by one or more suitable groups such as e.g. halogen (particularly F, Cl or Br); C<sub>1-8</sub> alkyl; C<sub>1-8</sub> alkoxy; C<sub>2-8</sub> alkenyl; C<sub>2-8</sub> alkynyl; hydroxyl; alkanoyl such as a C<sub>1-6</sub> alkanoyl e.g. acyl; carbocyclic aryl such as phenyl; and the like, although multiple carbon-carbon bonds and aromatic groups will be less preferred due to excessive absorbance of exposure radiation.

Preferred substitution groups will generally include or consist of at least one halogen atom, preferably fluorine such as fluorinated C<sub>1-12</sub>alkyl, perfluoroC<sub>1-12</sub>alkyl, and perfluoroC<sub>1-12</sub>alkylene, fluorinated C<sub>3-8</sub>cycloalkyl, and fluorinated ethers (including C<sub>1-12</sub> alkoxy) and esters (including C<sub>1-12</sub> esters) including fluorinated cyclic ethers and fluorinated cyclic esters.

As used herein, the term alkyl, alkenyl and alkynyl unless otherwise modified refers to both cyclic groups, although of course cyclic groups will comprise at least three

- 18 -

carbon ring members. Alkoxy groups of resist components suitably have 1 to about 16 carbons and 1, 2, 3 or 4 alkoxy linkages. Suitable alkanoyl groups have 1 to about 16 carbons and one or more carbonyl groups, typically 1, 2 or 3 carbonyl groups.

Carbocyclic aryl as used herein refers to non-hetero aromatic groups that have 1 to 3 separate or fused rings and 6 to about 18 carbon ring members and may include phenyl, naphthyl, biphenyl, acenaphthyl, phenanthracene and the like. Phenyl and naphthyl are often preferred. Suitable heteroaromatic or heteroaryl groups will have 1 to 3 rings, 3 to 8 ring members in each ring and from 1 to about 3 hetero atoms (N, O or S). Specifically suitable heteroaromatic or heteroaryl groups include e.g. coumarinyl, quinolinyl, pyridyl, pyrimidinyl, furyl, pyrrolyl, thienyl, thiazolyl, oxazolyl, imidazolyl, indolyl, benzofuranyl and benzothiazole.

The resists of the invention can be readily prepared by those skilled in the art. For example, a photoresist composition of the invention can be prepared by dissolving the components of the photoresist in methyl isoamyl ketone, either present alone or as a blend member with one or more or distinct solvents. Typically, the solids content of the composition varies between about 5 and 35 percent by weight of the total weight of the photoresist composition, more typically 5 to about 12 or 15 weight of the total weight of the photoresist composition. The resin binder and photoactive components should be present in amounts sufficient to provide a film coating layer and formation of good quality latent and relief images.

The compositions of the invention are used in accordance with generally known procedures. The liquid coating compositions of the invention are applied to a substrate such as by spinning, dipping, roller coating or other conventional coating technique. When spin coating, the solids content of the coating solution can be adjusted to provide a desired film thickness based upon the specific spinning equipment utilized, the viscosity of the solution, the speed of the spinner and the amount of time allowed for spinning.



The resist compositions of the invention are suitably applied to substrates conventionally used in processes involving coating with photoresists. For example, the composition may be applied over silicon wafers or silicon wafers coated with silicon dioxide for the production of microprocessors and other integrated circuit components. Aluminum-aluminum oxide, gallium arsenide, ceramic, quartz, copper, glass substrates and the like are also suitably employed.

Following coating of the photoresist onto a surface, it is dried by heating to remove the solvent until preferably the photoresist coating is tack free. Thereafter, it is imaged through a mask in conventional manner. The exposure is sufficient to effectively activate the photoactive component of the photoresist system to produce a patterned image in the resist coating layer and, more specifically, the exposure energy typically ranges from about 1 to 100 mJ/cm<sup>2</sup>, dependent upon the exposure tool and the components of the photoresist composition.

As discussed above, coating layers of the resist compositions of the invention are preferably photoactivated by a short exposure wavelength, particularly 193 nm.

Following exposure, the film layer of the composition is preferably baked at temperatures ranging from about 70°C to about 160°C. Thereafter, the film is developed. The exposed resist film is rendered positive working by employing a polar developer, preferably an aqueous based developer such as quaternary ammonium hydroxide solutions such as a tetra-alkyl ammonium hydroxide solution; various amine solutions preferably a 0.26 N tetramethylammonium hydroxide, such as ethyl amine, n-propyl amine, diethyl amine, di-n-propyl amine, triethyl amine, or methyldiethyl amine; alcohol amines such as diethanol amine or triethanol amine; cyclic amines such as pyrrole,

- 20 -

pyridine, etc. Plasma development also may be employed. In general, development is in accordance with procedures recognized in the art.

Following development of the photoresist coating over the substrate, the developed substrate may be selectively processed on those areas bared of resist, for example by chemically etching or plating substrate areas bared of resist in accordance with procedures known in the art. For the manufacture of microelectronic substrates, e.g., the manufacture of silicon dioxide wafers, suitable etchants include a gas etchant, e.g. a halogen plasma etchant such as a chlorine or fluorine-based etchant such a  $\text{Cl}_2$  or  $\text{CF}_4/\text{CHF}_3$  etchant applied as a plasma stream. After such processing, resist may be removed from the processed substrate using known stripping procedures.

All documents mentioned herein are incorporated herein by reference. The following non-limiting example is illustrative of the invention.

Example 1: Preparation and lithographic processing of a resist of the invention.

Example 7: Photoresist preparation and lithographic processing

A photoresist of the invention is prepared by mixing the following components with amount expressed as weight percents based on total weight of the resist composition:

<u>Resist components</u>	<u>Amount (wt. % based on total solids)</u>
Resin binder	28.2
Photoacid generator	0.52
Basic additive	0.03
Surfactant	0.03

The resin binder is a tetrapolymer that consists of units of 2-(6-methoxy)tetrahydropyran; norbornene; maleic anhydride; 2-methyladmantyl (respective

- 21 -

molar ratio of units of 10:20:30:40). The photoacid generator is triphenylsulfonium triflate. The basic additive is triisopropylamine. The surfactant is Silwet (Dow Chemical). Those resist components are formulated at 16 wt. % solids in a solvent of methyl isoamyl ketone (5-methyl-2-hexanone).

The formulated resist composition is spin coated onto IIMDS vapor primed 4 inch silicon wafers and softbaked via a vacuum hotplate at 130°C for 60 seconds. The resist coating layer is exposed through a photomask at 193 nm using an ISI microstepper, and then the exposed coating layers are post-exposure baked (PEB) at about 130°C. The coated wafers are then treated with 0.26N aqueous tetramethylammonium hydroxide solution to develop the imaged resist layer and provide a relief image.

The foregoing description of the invention is merely illustrative thereof, and it is understood that variations and modifications can be effected without departing from the spirit or scope of the invention as set forth in the following claims.

## 1 Abstract

New photoresists are provided that are suitable for short wavelength imaging, including sub-200 nm, particularly 193 nm. Resists of the invention comprise a polymer that is preferably substantially free of aromatic moieties and comprises photoacid-labile repeat units, a photoactive components such as one or more photoacid generator compounds and a solvent component that comprises methyl isoamyl ketone (5-methyl-2-hexanone).

## 2 Representative Drawing

Nothing