

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-521039

(P2008-521039A)

(43) 公表日 平成20年6月19日(2008.6.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H025
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 503	2H096
G03F 7/38 (2006.01)	G03F 7/38 501	4J100
C08F 20/38 (2006.01)	C08F 20/38	
C08F 28/02 (2006.01)	C08F 28/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-542163 (P2007-542163)	(71) 出願人	305010827
(86) (22) 出願日	平成17年11月21日 (2005.11.21)		エイゼット・エレクトロニック・マテリア
(85) 翻訳文提出日	平成19年7月19日 (2007.7.19)		ルズ・ユーエスエイ・コーポレーション
(86) 国際出願番号	PCT/IB2005/003517		アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O
(87) 国際公開番号	W02006/054173		8876、サマービル、マイスター・アベ
(87) 国際公開日	平成18年5月26日 (2006.5.26)		ニュー、70
(31) 優先権主張番号	10/994, 745	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成16年11月22日 (2004.11.22)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 深紫外線 (DEEPUV) 用のフォトレジスト組成物及びその方法

(57) 【要約】

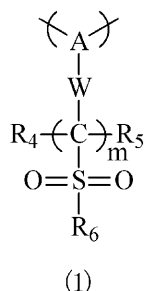
本発明は、a) 酸不安定性基で保護された少なくとも一種の酸性構造要素を含みかつ水性アルカリ性溶液中に不溶性の、ポリマー主鎖から伸びるスルホン側基を含む新規ポリマー、及びb) 露光時に酸を生成することができる化合物を含む、300nm～100nmの範囲の波長に感度を示す新規の化学増幅型フォトレジストに関する。また本発明は、該新規ポジ型フォトレジスト組成物に像を形成する方法にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光酸発生剤と、以下の構造式 1 で表される少なくとも一種の単位を含むポリマーとを含む
フォトレジスト組成物。

【化 1】



10

式中、

A は、非芳香族系のポリマー主鎖であり、

W は、単結合、または非芳香族系の連結基であり、

m は、0 ~ 10 であり、

R₄ 及び R₅ は、独立して、水素、(C₁-C₁₈) アルキル、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、R₄ 及び R₅ は結合して、置換されていないかもしくは置換されたアルキル環状構造を形成するか、R₄ 及び R₅ は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、R₇ は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₈) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基で保護された酸性構造要素から選択され、

20

R₆ は、独立して、(C₁-C₁₈) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、(CH₂)_nCO₂R₇ であり、この際、R₇ は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₈) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択されるか、場合によっては

R₅ 及び R₆ は結合して、スルホン基を含む置換されていないかもしくは置換された環状アルキル単位を形成し、そして

30

n は 1 ~ 18 である。

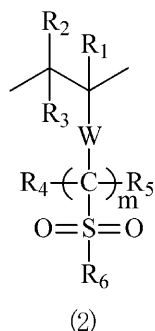
【請求項 2】

A が、脂肪族多環式単位及び脂肪族単環式単位から選択される環状単位である、請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

構造式 1 の単位が、更に、次の構造式 2 で表されるものである、請求項 1 または 2 の組成物。

【化 2】



40

式中、

R₁ ~ R₃ は、独立して、水素、シアノ、及び (C₁-C₁₀) アルキルから選択され、

50

A は、非芳香族系のポリマー主鎖であり、

W は、単結合もしくは非芳香族系の連結基であり、

m は、0 ~ 10 であり、

R_4 及び R_5 は、独立して、水素、 (C_1-C_{18}) アルキル、 SO_2R_7 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、 $CO_2(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $O(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ 、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、 R_4 及び R_5 は結合して置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、 R_4 及び R_5 は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_nCN$ 、水素、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択され、

10

R_6 は、独立して、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ であり、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_nCN$ 、水素、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基で保護された酸性構造要素から選択されるか、場合によっては

R_5 及び R_6 は結合して、スルホン基を含む置換されていないかもしくは置換されている環状アルキル単位を形成し、そして

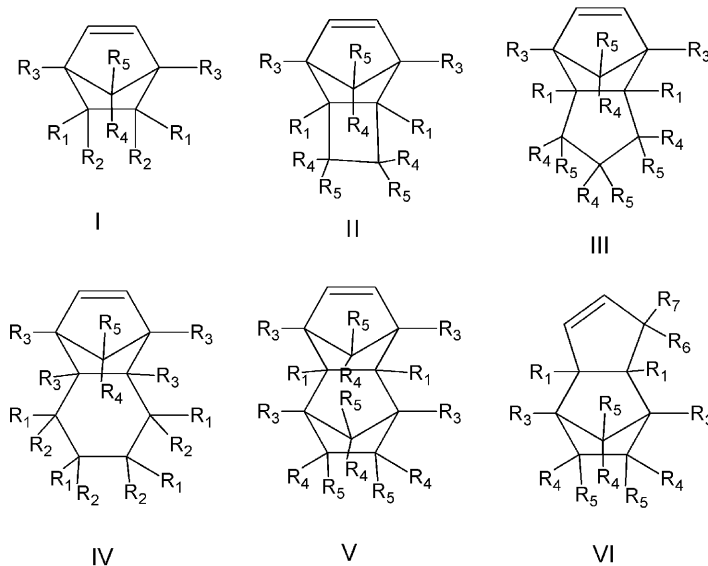
n は 1 ~ 18 である。

【請求項 4】

構造式 1 の単位が、次のモノマーから誘導される単位から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの組成物。

20

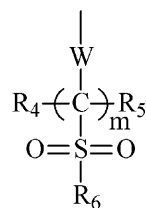
【化 3】



30

上記構造式中、 $R_1 \sim R_7$ は、独立して、H、 (C_1-C_8) アルキル、 (C_1-C_8) フルオロアルキルであり、そして $R_1 \sim R_6$ のうちの少なくとも一つは、次の構造式 3 の単位を形成し、

【化 4】



40

式中、

W は単結合または非芳香族系の連結基であり、

m は 0 ~ 5 であり、

R_4 及び R_5 は、独立して、水素、 (C_1-C_{18}) アルキル、 SO_2R_7 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、 R_4 及び R_5 は結

50

合して置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成するか、 R_4 及び R_5 は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_nCN$ 、水素、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択され、

R_6 は、独立して、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ であり、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_nCN$ 、水素、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択されるか、場合によっては

R_5 及び R_6 は結合して、スルホン基を含む置換されていないかしくは置換されている環状アルキル単位を形成し、そして

n は、1～18である。

【請求項5】

Wが、脂肪族環状アルキル基、脂肪族線状もしくは分枝状アルキル基、カルボニル(CO)、カルボニルオキシ(C(O)-O)、オキシカルボニル(O-C(O))、カーボネート(O-C(O)-O)、スルホン(SO₂)、スルホキシド(SO)、オキシ(O)及びスルフィド(S)、並びに次の側基、すなわちカルボニル(CO)、カルボニルオキシ(C(O)-O)、オキシカルボニル(O-C(O))、カーボネート(O-C(O)-O)、スルホン(SO₂)、スルホキシド(SO)、オキシ(O)及びスルフィド(S)から選択される側基を有する脂肪族環状アルキル基から選択される、請求項1～4のいずれか一つの組成物。

【請求項6】

Wが、 (C_1-C_8) 線状アルキル、 (C_1-C_8) 分枝状アルキル、置換されている単環式アルキル、置換されていない単環式アルキル、置換されている多環式アルキル、及び置換されていない多環式アルキルから選択される、請求項1～5のいずれか一つの組成物。

【請求項7】

ポリマーがホモポリマーである、請求項1～6のいずれか一つの組成物。

【請求項8】

構造式1がフッ素化されていない、請求項1～7のいずれか一つの組成物。

【請求項9】

ポリマーが、更に、少なくとも一種のコモノマー性単位を含む、請求項1～6または8のいずれか一つの組成物。

【請求項10】

コモノマー性単位が、環状酸無水物、(メタ)アクリレートエステル、ビニルアセタール及び環状オレフィンから選択されるモノマーから誘導されるものである、請求項9の組成物。

【請求項11】

ポジ型フォトレジスト組成物に像を形成する方法であって、

- a) 請求項1～10のいずれか一つのフォトレジスト組成物の膜で基材を被覆する段階、
 - b) この基材をベーク処理して溶剤を実質的に除去する段階、
 - c) フォトレジスト膜を像露光する段階、
 - d) フォトレジスト膜をベーク処理する段階、及び
 - e) 露光されたフォトレジスト膜をアルカリ現像剤で現像する段階、
- を含む、上記方法。

【請求項12】

フォトレジストを塗布する前に、基材上に反射防止膜を塗布することを更に含む、請求項11の方法。

【請求項13】

反射防止膜が193nmで感度を示すものである、請求項12の方法。

【請求項14】

10

20

30

40

50

フォトリソグロフ膜を、液浸リソグラフィを用いて像露光する、請求項 11 ~ 13 のいずれか一つの方法。

【請求項 15】

フォトリソグロフ膜を、100nm ~ 300nm の範囲の波長の光で像露光する、請求項 11 ~ 14 のいずれか一つの方法。

【請求項 16】

段階 d) の加熱が、ホットプレート上で、約 90 ~ 約 150 の温度の範囲で約 30 秒 ~ 約 180 秒行われる、請求項 11 ~ 15 のいずれか一つの方法。

【請求項 17】

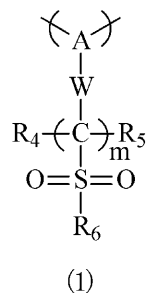
アルカリ現像剤が、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液を含む、請求項 11 ~ 16 のいずれか一つの方法。

10

【請求項 18】

以下の構造式 1 で表される少なくとも一種の単位を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載のポリマー。

【化 5】



20

式中、

A は、非芳香族系のポリマー主鎖であり、

W は、単結合または非芳香族系の連結基であり、

m は、0 ~ 10 であり、

R₄ 及び R₅ は、独立して、水素、(C₁-C₆) アルキル、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、R₄ 及び R₅ は結合して、置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成するか、R₄ 及び R₅ は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、R₇ は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₀) 線状、分枝状もしくは環状アルキル及び酸不安定性基から選択され、

30

R₆ は、独立して、(C₁-C₁₀) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇ であり、この際、R₇ は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₀) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択されるか、場合によっては

R₅ 及び R₆ は結合して、スルホン基を含む置換されていないかしくは置換されている環状アルキル単位を形成し、そして

40

n は、1 ~ 10 である。

【請求項 19】

フォトリソ組成物の一成分としての請求項 18 のポリマーの使用。

【請求項 20】

微細化された電子部品の製造のためのマイクロリソグラフィにおける、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載のフォトリソ組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規のポリマー、及び深紫外線範囲の放射線に感度を示す該新規ポリマーを

50

含むフォトレジスト組成物、特に100～300ナノメートル(nm)の範囲に感度のあるポジ型フォトレジストに関する。更に本発明は、本発明のフォトレジスト組成物に像を形成する方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

フォトレジスト組成物は、コンピュータチップや集積回路の製造などの微細化された電子部品を製造するためのマイクロリソグラフィプロセスに使用されている。これらのプロセスでは、一般的に、先ずフォトレジスト組成物のフィルムの薄膜を、集積回路の製造に使用されるシリコンウェハなどの基材上に塗布する。この被覆された基材は次いでベーク処理し、フォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、そして基材上に被膜を定着させる。基材上に塗布したこのフォトレジストは次に放射線による像露光に付す。

10

【0003】

この放射線露光は、被覆された表面の露光された領域において化学的な変化を引き起こす。可視光線、紫外線(UV)、電子ビーム及びX線放射エネルギーが、マイクロリソグラフィプロセスに現在常用されている放射線種である。この像露光の後、被覆された基材は現像剤溶液で処理して、フォトレジストの放射線露光した領域もしくは未露光の領域を溶解除去する。

【0004】

半導体デバイスは微細化に向かう傾向があり、このような微細化に伴う問題を解消するために、より一層短い波長の放射線に感度を示す新しいフォトレジストや、精巧な多層系(multilevel systems)が使用されている。フォトレジスト組成物には、ネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を、放射線で像露光すると、放射線に曝された領域のレジスト組成物が現像剤溶液に溶解難くなり(例えば架橋反応が起こる)、他方、未露光の領域のフォトレジスト被膜は現像剤溶液に比較的溶解性のまま残る。それゆえ、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、未露光の領域のフォトレジスト被膜が除去され、そうして被膜にネガ型の像が形成される。これによって、フォトレジスト組成物が付着していたその下にある基材表面の所望の部分が裸出される。

20

【0005】

これに対し、ポジ型フォトレジスト組成物を放射線で像露光すると、放射線で露光された領域のフォトレジスト組成物が現像剤溶液により溶解易くなり(例えば転位反応が起こる)、他方、未露光の領域は現像剤溶液に比較的溶解性のまま残る。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、被膜の露光された領域が除去され、フォトレジスト被膜にポジ型の像が形成される。この場合もまた、下にある表面の所望の部分が裸出される。

30

【0006】

フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が、露光及び現像の後に高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基材へと転写できる最小の図形と定義される。現在多くの製造用途では、1ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要である。加えて、現像されたフォトレジストの壁の側面が基材に対してほぼ垂直であることが大概の場合において望ましい。レジスト被膜の現像された領域と現像されていない領域との間でのこのような明確な境界画定が、基材へのマスク像の正確なパターン転写につながる。このことは、微細化に向かう傾向がデバイス上での微少寸法(critical dimensions)を小さくしているのにより一層重要な事柄となっている。

40

【0007】

半ミクロン以下の幾何形状が必要な場合には、約100nm～約300nmの間の短い波長に感度を示すフォトレジストも使用することができる。特に好ましいものは、非芳香族系ポリマー、光酸発生剤、場合により溶解防止剤、及び溶剤を含むフォトレジストである。

【0008】

四分の一ミクロン未満の幾何形状を有する像をパターン化するためには、高解像度の化

50

学増幅型深紫外線（100～300nm）ポジ型及びネガ型フォトレジストが利用可能である。光の作用により発生した一つのプロトンが酸に不安定な複数の基を触媒的に解裂させる化学増幅型レジストは、四分の一ミクロン未満の設計ルールに適用可能なフォトリソグラフィに使用されている。触媒作用下での反応の結果、得られるレジストの感度は、慣用のノボラック・ジアゾナフトキノンレジストと全く同等である。現在、微細化に大きな進展をもたらした主な技術としては三つの深紫外線（UV）露光技術があり、これらは、248nm、193nm及び157nmの放射線を放つレーザーである。このようなフォトレジストの例は、米国特許第4,491,628号明細書、米国特許第5,350,660号明細書及び米国特許第5,843,624号明細書に記載されている。なお、これらの特許文献の内容は本明細書中に掲載されたものとする。248nm用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシスチレン及びそのコポリマーに基づくものである。他方、193nm露光用のフォトレジストは、芳香族類がこの波長で不透明であるため非芳香族系のポリマーを必要とする。一般的には、芳香族類が無いことで失われる耐エッチング性を補うために脂肪環式炭化水素がポリマー中に組み込まれる。

【0009】

化学増幅機序に基づくフォトレジストは、248nm及び193nmの用途に使用される。しかし、248nm用に使用可能なフォトレジスト材料は、これに使用されるポリ（4-ヒドロキシスチレン）に基づくポリマーの高い吸光性の故に193nmでは使用できない。193nmでの用途は、典型的には、非芳香族系の化合物を必要とする。開鎖状脂肪族樹脂は、これらの材料の非常に高いエッチング速度のために使用できない。側鎖にトリシクロドデシル及びアダマンタンなどの縮合構造を有するかまたは主鎖にシクロオレフィンを有するポリマーが、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）ポリマーに近い耐エッチング性を与えることが報告されている [Nakano et al. Proc. SPIE 3333, 43 (1998), Nozaki et al., Wallow et al. Proc. SPIE 3333, 92 (1998), and J.C. Jung et al. Proc. SPIE 3333, 11, (1998)]。

【0010】

Houlihanら（米国特許第5,843,624号明細書）は、環状オレフィン、無水マレイン酸及び置換されているかもしくは置換されていないアクリレートから製造されたポリマーである、フォトレジスト用のポリマーを開示している。

【0011】

ラクトン基を有するコモノマーが、米国特許第6,447,980号明細書及び米国特許出願公開第2001/0044070号明細書に開示されている。本発明者らは、ラクトン基は、フォトレジストの加工条件の下に開鎖する傾向があり、それによってポリマーが架橋されることを見出した。それゆえ、ラクトン基をより好適な基に置き換える必要がある。本発明者らは、ラクトン基をスルホン基に置き換えることによって、安定性と向上した親水性をポリマーに与えることができ、そうしてフォトレジストのリソグラフィ性能が向上されることも見出された。米国特許出願公開第2003/02196678号明細書は、157nmフォトレジストとして使用するためのフッ素化スルホン及びスルホン化ポリマーを開示している。

【0012】

スルホン含有ポリマーの他の応用では、このポリマーの被膜が高い屈折率も有することが見出された。液浸リソグラフィは、フォトレジストの解像度及び焦点深度を更に向上させる目的で、深紫外線リソグラフィイメージングの解像限界を拡張するために最近になって使用されている技術である。ドライリソグラフィイメージングの従来法では、空気かまたは何らかの他の低屈折率ガスがレンズとウェハ平面との間に存在する。この屈折率の急激な変化により、レンズの縁のところで光線が全反射（total internal reflection）して、ウェハまで伝わらない。液浸リソグラフィでは、より大きい桁の量の光がウェハ面での像の形成に関与できるように、対物レンズとウェハとの間に液体を存在させる。この方法では、光学レンズの有効開口数（NA）を1よりも大きくすることができる。開口数は、 $NA_{wet} = n_j \sin$ で表され、この際、 NA_{wet} は、液浸リソグラフィにおける開口数であり、 n_j は、液浸用液体の屈折率であり、そして \sin は、レンズの開口角である。

10

20

30

40

50

レンズとフォトレジストとの間の媒体の屈折率を大きくすると、より大きい解像力および焦点深度が可能になる。これはまた、ＩＣデバイスの製造におけるより大きなプロセス慣用度を与える。液浸リソグラフィ法は、"Immersion liquids for lithography in deep ultraviolet" Switkes et al. Vol. 5040, p. 690-699, Proceedings of SPIE"に記載されている。なお、この文献の内容は本明細書に掲載されたものとする。また、液浸リソグラフィに有用なフォトレジストは高い屈折率を有することも望ましい。本発明者らは、ポリマー主鎖から側基として伸びるスルホン基を含むフォトレジスト用ポリマーが、高い屈折率を有するポリマーを供することを見出した。このポリマーの屈折率は、ポリマー中のスルホン含有量に比例する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、３００ｎｍ～１００ｎｍの波長に感度を示し、かつ a) 酸に不安定性な (acid labile) 少なくとも一種の基を含みかつ水性アルカリ性溶液中に不溶性の新規ポリマー、及び b) 露光時に酸を発生することができる化合物を含む、化学増幅系に関する。本発明の新規ポリマーは、フォトレジストに配合すると、優れたリソグラフィ性を有するフォトレジストを与える。また本発明は、アルカリ可溶性ポリマー、溶解防止剤、及び露光時に酸を生成することができる化合物を含むフォトレジストにも関する。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 4 】

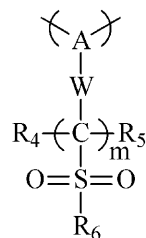
本発明は、３００ｎｍ～１００ｎｍの波長に感度を示し、かつ a) 水性アルカリ性溶液中に不溶性のポリマー主鎖から側基として伸びるスルホン基を含み、かつ酸不安定性基で保護された少なくとも一種の酸性構造要素を含む新規ポリマー、及び b) 露光時に酸を生成することができる化合物を含む、新規の化学増幅型フォトレジストに関する。また、本発明は、微細化された電子部品の製造のためのマイクロリソグラフィプロセスに上記フォトレジストを使用することにも関する。本発明は、該新規ポジ型フォトレジスト組成物で像を形成する方法にも関する。本発明は更に、フォトレジストに像を形成する方法であって、特に液浸リソグラフィのために、前記フォトレジストが本発明のポリマーを含む被膜を有する前記方法も提供する。また本発明は、ポリマー主鎖から側基として伸びるスルホン基を含む新規のポリマーにも関する。また更に本発明は、フォトレジスト組成物の成分としての上記ポリマーの使用にも関する。更に本発明は、ポリマー主鎖から側基として伸びるスルホン基を含みかつアルカリ可溶性の新規のポリマー、溶解防止剤及び光酸発生剤を含むフォトレジスト組成物にも関する。

【 0 0 1 5 】

本発明のポリマーは、更に、以下の構造式 1 に示すように表される。

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】



構造式 1

【 0 0 1 7 】

式中、

A は、非芳香族系ポリマー主鎖であり、

W は、単結合または非芳香族系連結基であり、

m は、０～１０であり、

R₄ 及び R₅ は、独立して、水素、(C₁-C₁₈) アルキル、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、酸不安定性基で保護

された酸性構造要素であるか、 R_4 及び R_5 は、互いに結合して、置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成するか、 R_4 及び R_5 は、互いに結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む、置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_nCN$ 、水素、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択され、

R_6 は、独立して、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ であり、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_nCN$ 、水素、 (C_1-C_{18}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択されるか、場合によっては、

R^5 及び R^6 は、互いに結合して、スルホン基を含む置換されていないかもしくは置換されている環状アルキル単位を形成し、そして

n は、1～18である。

【発明の詳細な説明】

【0018】

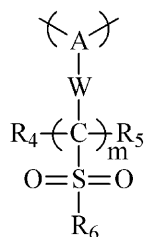
本発明は、a) 水性アルカリ性溶液中に不溶性であり、そして酸不安定性基で保護された少なくとも一種の酸構造要素を含む、スルホン基含有新規ポリマー、及びb) 露光時に酸を生成することができる化合物を含む、300nm～100nmの波長に感度を示す新規の化学増幅型フォトレジストに関する。本発明の新規ポリマーは、ポリマー主鎖から側基として伸びるスルホン基を有する単位を少なくとも一種含む。また本発明は、該新規ポジ型フォトレジスト組成物で像を形成する方法にも関する。更に本発明は、特に液浸リソグラフィのために、フォトレジストに像を形成する方法であって、このフォトレジストが本発明のポリマーを含む被膜を有する前記方法にも関する。

【0019】

本発明のポリマーは、更に、次の構造式1のように表すことができる。

【0020】

【化2】



構造式1

【0021】

式中、

Aは、非芳香族系のポリマー主鎖であり、

Wは、単結合もしくは非芳香族系の連結基であり、

mは0～10、好ましくはmは0～5であり、

R_4 及び R_5 は、独立して、水素、 (C_1-C_{18}) 、好ましくは (C_1-C_{10}) アルキル、 SO_2R_7 、 $C(O)R_7$ 、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $CO_2(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $O(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_nOR_7$ 、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、 R_4 及び R_5 は結合して、置換されていないかしくは置換されているアルキル環状構造を形成するか、 R_4 及び R_5 は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、 R_7 は、 $(CH_2)_nCN$ 、水素、 (C_1-C_{18}) 、好ましくは (C_1-C_{10}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択され、

R_6 は、独立して、 (C_1-C_{18}) 、好ましくは (C_1-C_{10}) 線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、 $(CH_2)_nSO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCO_2R_7$ 、 $(CH_2)_nCOR_7$ 、 $(CH_2)_n$

OR₇であり、この際、R₇は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基で保護された酸性構造要素から選択されるか、場合によっては、

R₅及びR₆は結合して、スルホン基を含む置換されていないかもしくは置換されている環状アルキル単位を形成し、そして

nは1～18、好ましくは1～10である。

【0022】

本発明のポリマーは、構造式1で表される単位の少なくとも一種を含む。ポリマーの主鎖、すなわち構造式1中の単位Aは、線状もしくは環状であることができる脂肪族不飽和もしくはオレフィン性モノマーから誘導される。このポリマー性主鎖を形成することができるモノマーの例は、環状もしくは線状であることができる置換されているかもしくは置換されていない不飽和化合物である。

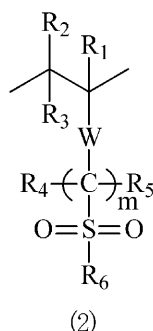
10

【0023】

ポリマー主鎖は、不飽和モノマーから誘導される置換されているかもしくは置換されていないエチレン鎖であることができ、この際、主鎖単位はスルホン基に直接結合するか、または他の連結脂肪族構造要素を介して結合することができる。一般的に、一つの態様では、構造式1のポリマー性単位は、更に、以下の構造式2で定義することができる。

【0024】

【化3】



20

【0025】

式中、

30

R₁～R₃は、独立して、水素、シアノ、(C₁-C₁₀)アルキルから選択され、

Wは、単結合または非芳香族系連結基であり、

mは0～10であり、

R₄及びR₅は、独立して、水素、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)アルキル、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、R₄及びR₅は結合して、置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成するか、R₄及びR₅は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、R₇は(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択され、

40

R₆は、独立して、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)線状、分枝状もしくは環状アルキル、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、(CH₂)_nSO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、(CH₂)_nCO₂R₇であり、この際、R₇は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択されるか、場合によっては、

R₅及びR₆は結合して、スルホン基を含む置換されていないかもしくは置換されている環状アルキル単位を形成し、そして

nは1～18、好ましくは1～10である。

【0026】

一部の態様では、ポリマー性主鎖単位Aは、単環式もしくは多環式であることができる

50

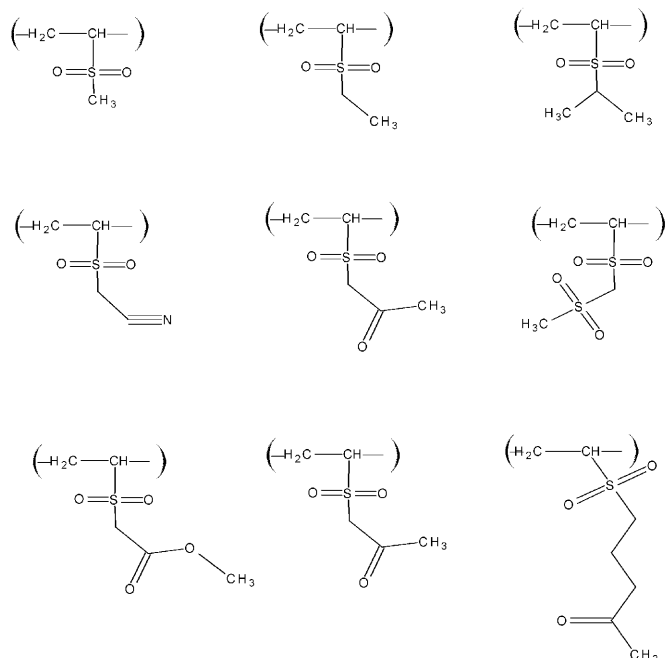
不飽和環状脂肪族構造要素を含むモノマーから誘導される。単環式基の例は、5～8員の置換されているかもしくは置換されていない炭素環であり、そして多環式環の例は、二環式基、例えば置換されたビスクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスクロ[2.2.1]オクタン、ビスクロ[2.2.2]オクタン、ビスクロ[3.2.1]オクタン、ビスクロ[3.2.2]ノナン、及びビスクロ[3.3.2]デカン、及びこれらの類似物などである。三環式アルキル基の例としては、トリシクロ[5.4.0.0.^{2,9}]ウンデカン、トリシクロ[4.2.1.2.^{7,9}]ウンデカン、トリシクロ[5.3.2.0.^{4,9}]ドデカン、及びトリシクロ[5.2.1.0.^{2,6}]デカンなどが挙げられる。典型的には、多環式基は、環状オレフィン、特にノルボルネンに基づくモノマーから誘導されるものであり、そして本発明のポリマーを生成するために使用し得るこのような多環式モノマーの例は、以下の表1に示すものである。

10

【0027】

【表1】

表1：ノルボルネンに基づくモノマーの一般構造式



20

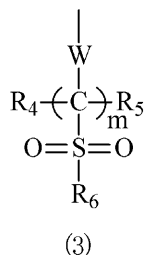
30

【0028】

表1中、 $R_1 \sim R_7$ は、独立して、H、 (C_1-C_{12}) アルキル、置換されているかもしくは置換されていないエーテル、エステル及び酸基であるが、表1中の $R_1 \sim R_6$ のうちの少なくとも一つは、以下の構造式3に示す官能基を側基として有する。

【0029】

【化4】



40

【0030】

式中、 $R_4 \sim R_6$ は構造式1で定義した通りである。

【0031】

上記の定義及び本明細書の全体において、アルキルとは、所望の炭素原子数及び価数を有する線状及び分枝状アルキルを意味する。更に、アルキルには、単環式、二環式、三環式及びそれ以上の多環式系であることができる脂肪族環状基も含まれる。適当な線状アル

50

キル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどが挙げられ、分枝状アルキル基には、イソプロピル、イソブチルもしくはtert-ブチル、分枝状ペンチル、ヘキシル、オクチルなどが挙げられ、単環式アルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘブチルなどが挙げられ、二環式アルキル基には、置換されたビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、ビスシクロ[2.2.1]オクタン、ビスシクロ[2.2.2]オクタン、ビスシクロ[3.2.1]オクタン、ビスシクロ[3.2.2]ノナン、及びビスシクロ[3.3.2]デカン及びこれらの類似物などが挙げられる。三環式アルキル基の例には、トリシクロ[5.4.0.0.^{2,9}]ウンデカン、トリシクロ[4.2.1.2.^{7,9}]ウンデカン、トリシクロ[5.3.2.0.^{4,9}]ドデカン、及びトリシクロ[5.2.1.0.^{2,6}]デカンなどが挙げられる。本明細書に記載の通り、アルキル基は、アルキルアルコキシ、エステル、ヒドロキシル、カルボニルまたはハロゲン基のうちの任意のものを置換基として有することができる。

10

【0032】

本発明の範囲内に包含されるものとして他のアルキル置換基またはアルキレン基は、二価の基、例えばメチレン、1,1-もしくは1,2-エチレン、1,1-、1,2-もしくは1,3-プロピレン、及びより高級のこれらの類似物である。二価の環状アルキル基は、1,2-もしくは1,3-シクロペンチレン、1,2-、1,3-もしくは1,4-シクロヘキシレン、及びこれらの類似物などであることができる。二価の三環式アルキル基は、上記の三環式アルキル基のうちの任意のものであることができる。

【0033】

非芳香族系連結基Wは、ポリマー主鎖を側基のスルホン基に結合させる。これは、独立して、直接原子価結合、脂肪族環状アルキル基、エステル基、カルボキシル基、SO₂、脂肪族線状もしくは分枝状アルキル基、または次の基、すなわちエステル基、カルボキシル基、SO₂、CO、SO、O及びSを側基として有する脂肪族環状アルキル基から選択することができる。より具体的には、Wは、(線状もしくは分枝状)のC₁-C₁₈アルキル基(好ましくはC₁-C₁₀)、C₅-C₁₈シクロアルキル基(好ましくはC₅-C₁₂)で例示される。mが0ではない他の場合には、Wは、カルボニル(CO)、カルボニルオキシ(C(O)-O)、オキシカルボニル(O-C(O))、カーボネート(O-C(O)-O)、スルホン(SO₂)、スルホキシド(SO)、オキシ(O)及びスルフィド(S)から選択される。

20

【0034】

ポリマー中の置換基R₄及びR₅は、独立して、水素、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)アルキル、SO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇、酸不安定性基で保護された酸性構造要素であるか、R₄及びR₅は結合して、置換されていないかもしくは置換されているアルキル環状構造を形成するか、R₄及びR₅は結合して、その環状構造内にスルホン、エーテル、カルボニル、カルボキシル、他のヘテロ構造要素を含む置換されていないかしくは置換されているアルキル環状構造を形成し、この際、R₇は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)線状、分枝状もしくは環状アルキル、または酸不安定性基から選択される。R₄とR₅との結合によって形成される環状構造は、例えばSO₂R₇、C(O)R₇、(CH₂)_nSO₂R₇、CO₂(CH₂)_nCO₂R₇、O(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCO₂R₇、(CH₂)_nCOR₇、(CH₂)_nOR₇などの置換基を側基として有することができる。この際、R₇は、(CH₂)_nCN、水素、(C₁-C₁₈、好ましくはC₁-C₁₀)線状、分枝状もしくは環状アルキル、及び酸不安定性基から選択される。

30

40

【0035】

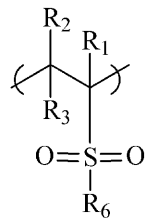
スルホン基自体は非芳香族系連結基Wに、アルキル基R₄(C)_mR₅によって結合することができ、この際、mは0~10、好ましくはmは0~5である。mが0の場合は、このスルホン基は直接Wに結合する。

【0036】

一つの態様では、次の構造式4に例示されるように、スルホン基は、ポリマー主鎖に直接結合することができる。これは、mが0でありそしてWが単原子価結合の場合である。

【0037】

【化 5】



(4)

【 0 0 3 8 】

10

式中、

R₁ ~ R₃ 及び R₆ は、構造式 1 及び 2 で定義した通りである。

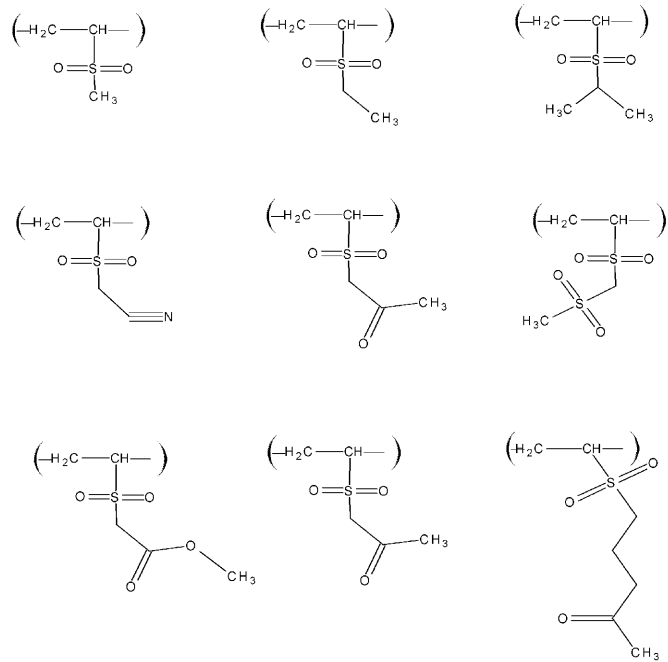
【 0 0 3 9 】

構造式 4 のより具体的な例を以下の表 2、3 及び 4 に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

表 2： スルホンモノマーの例



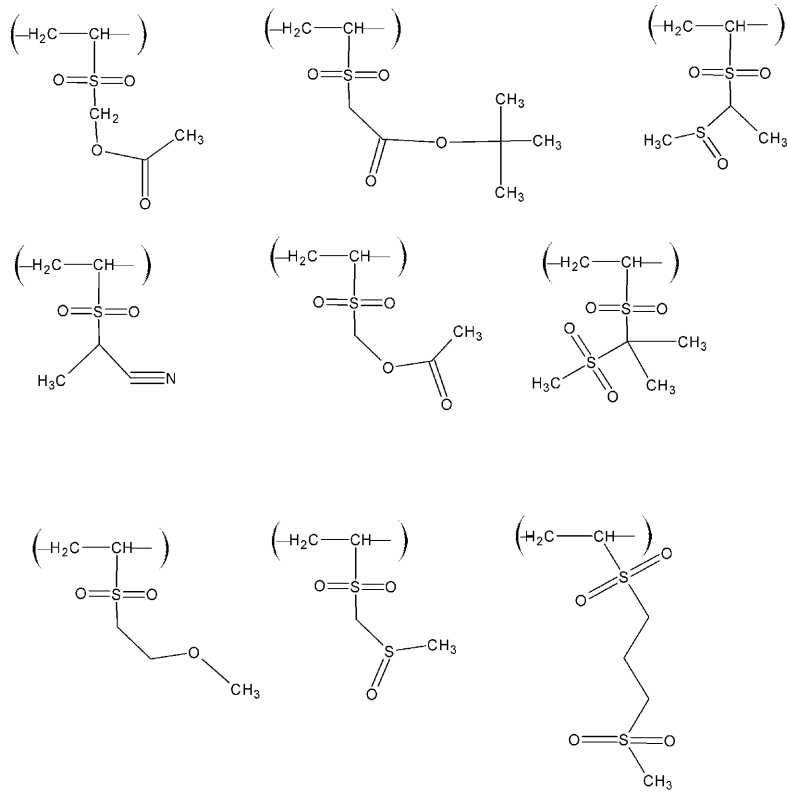
20

30

【 0 0 4 1 】

【表 3】

表 3 : スルホンモノマーの例



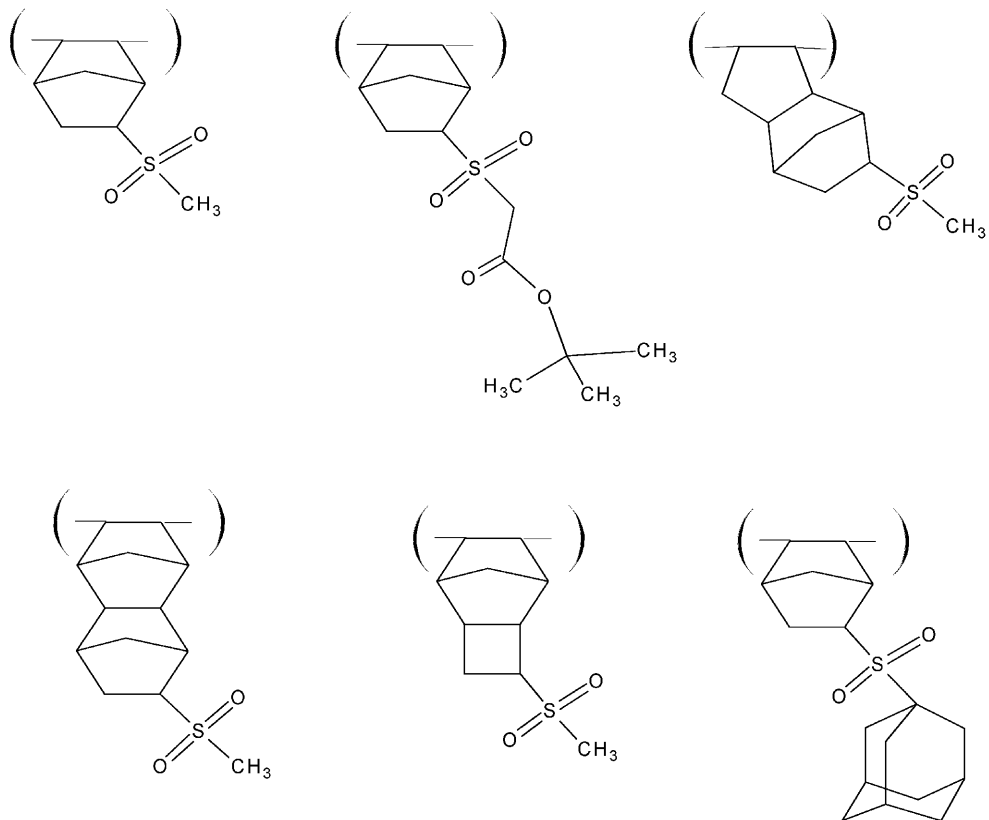
10

20

【 0 0 4 2 】

【表 4】

表 4 : スルホン基を有する多環式単位の例



30

40

【 0 0 4 3 】

構造式 1 の単位の更に別の態様では、スルホン基は脂肪族環式構造要素の一部である。

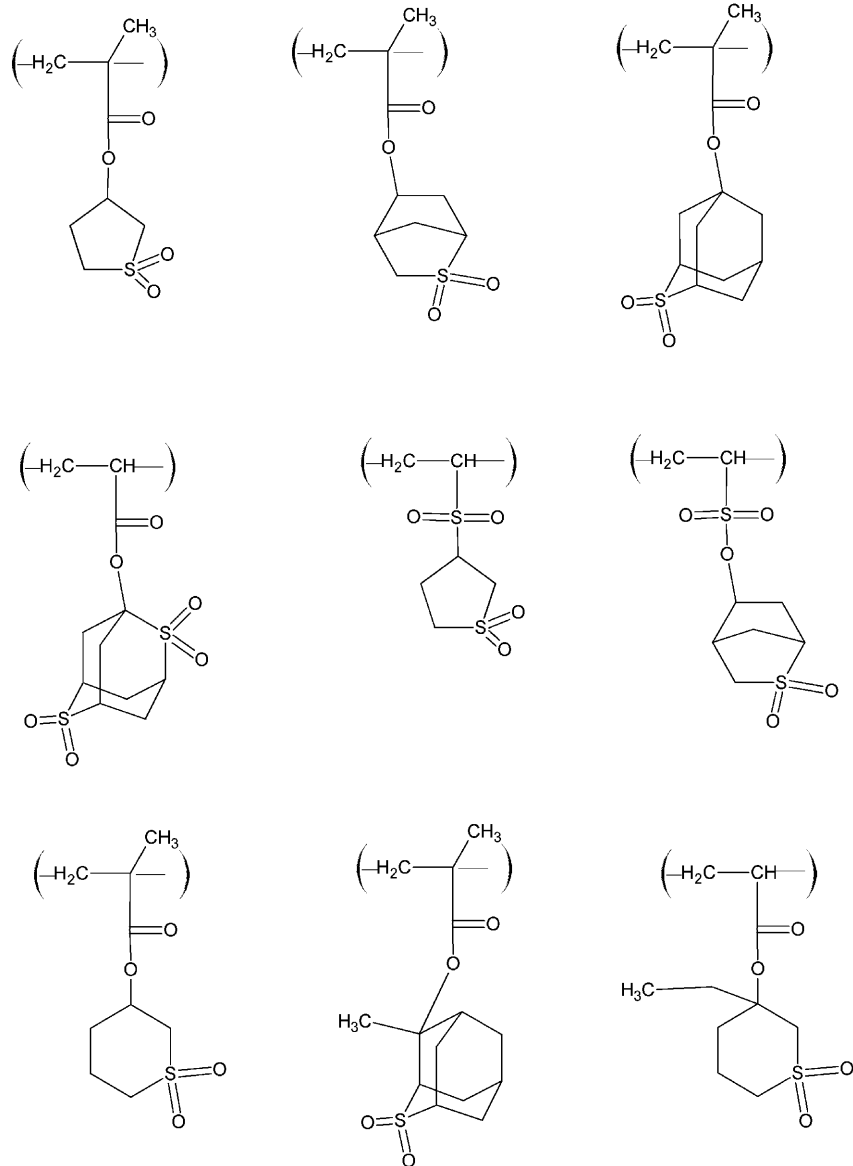
50

R_5 及び R_6 は組合わさってスルホン基を含む環状単位、例えば単環式もしくは多環式単位、例えばアダマンタンもしくはノルボルネン基を形成することができ、この際、スルホン基はこの環状構造の骨格となる。二つ以上のスルホン基が、環状単位の骨格を構成することができる。更に、スルホン基と一緒に骨格を形成するかまたは環状構造に側基として結合する他の基、例えば O、C O、C (O) O など存在することができる。スルホン基を含むポリマーの単位の追加的な非限定的例を表 5 及び 6 に示す。

【 0 0 4 4 】

【 表 5 】

表 5 : 環状スルホン基を有する単位の例



10

20

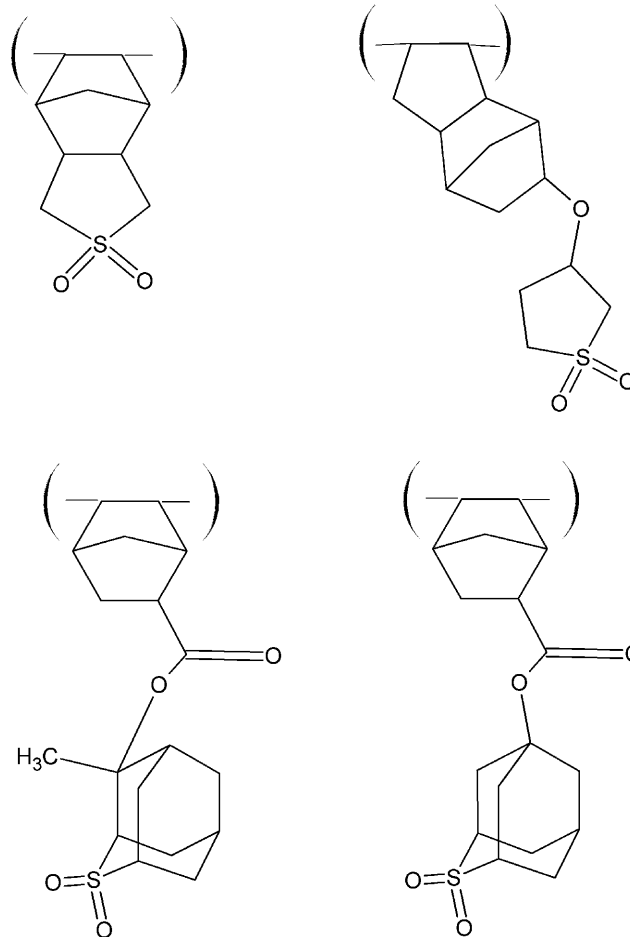
30

40

【 0 0 4 5 】

【表 6】

表6：環状スルホン基を有する多環式単位の例



10

20

【0046】

他の態様の一つでは、構造式1～4の単位は、フッ素置換基及びフッ素化された基を含まない。なぜならば、これらの基は、ポリマーを疎水性にする傾向があるからである。

30

【0047】

本発明者らは、スルホン官能基を含むコポリマーは、ラクトン官能基を含むポリマーと比べて、光酸の影響下において酸より誘発される開環を起こし難いことが見出された。ポジ型化学増幅型レジストシステムにおけるこのような開環は望ましくない。なぜならば、開環は、ポジ型の解像能力を低下させる傾向を発現させ得るネガ型の挙動を導く恐れがあるからである。更に、スルホン官能基は、ラクトン官能基よりも親水性が高い。親水性が高いほど、向上した性能がフォトレジストに付与される。親水性もしくは逆では疎水性は、 $\log P$ を目安とすることができる。この際、 P は、水と n -オクタノールとの間の分配係数である。 $\log P$ は経験的に求めるか、あるいはwww.acdlabs.comから入手できるACD $\log P$ などの市販のソフトウェアパッケージを用いて計算することができる。それで、スルホン基を含むポリマーは、ラクトン基を含むポリマーと比べて比較的親水性が高い。所与の繰り返し単位の親水性の向上の度合いは、6～9の $\log P$ 単位の範囲であることができる。すなわち、スルホン構造要素を有するモノマー繰り返し単位は、典型的には、 SO_2 の代わりに CH_2 構造要素を有する他は同じ構造のモノマーの $\log P$ よりも、6～9 $\log P$ 単位低い $\log P$ を有する。それゆえ、スルホン基を有する繰り返し単位は小さいほど、負の $\log P$ 値を有して親水性が非常に高くなる傾向がある。より大きな繰り返し単位では、これらは0よりも大きな $\log P$ 値を有し得るが、それでもなお、炭化水素系の類似物と比べると実質的にかなり小さく、それゆえ6～9 $\log P$ 単位の差を持ってかなり親水性がより高い。

40

【0048】

50

スルホン含有ポリマーの被膜の屈折率は、ポリマー中のスルホン構造要素の濃度を高めることによって大きくすることができる。例えば、隣接してない複数のスルホン構造要素を有する繰り返し単位が組み込まれたコポリマー（すなわち、構造式 1 の単位の二つ以上の異なる種類、または一つの単位中でのより多数のスルホン基）を使用して高い屈折率を有する被膜を得ることができる。また、スルホン構造要素を高含有率で含むこれらのスルホン含有繰り返し単位のホモポリマーは、この繰り返し単位が、酸不安定性基で保護された酸性構造要素をもその構造内に組み込んでいる場合には、それ自体がフォトレジストポリマーとしても機能し得る。スルホン含有コポリマーの被膜が、ラクトン単位を含むものよりも高い屈折率を与えることが本発明者らによって確認された。高い屈折率を有するポリマー、及び光活性化化合物を含むフォトレジストは、液浸リソグラフィを用いて像を形成するフォトレジストの被膜を形成するのに特に有用である。

10

【0049】

フォトレジストとして有用なポリマーは、更に、構造式 1 で表される単位とは別のモノマー性単位を含むことができる。ただし、ポリマー中の少なくとも一種の単位が酸に不安定な単位を含むことが条件である。該フォトレジストポリマーは、水性アルカリ性現像剤溶液中に不溶性であるかまたは殆ど不溶性であるが、露光されると現像剤中に可溶性になる。コモノマー性単位は、ポリマー及びそれから調製されるフォトレジストに好適な性質を付与するものであればどのようなものでもよい。該フォトレジストポリマーを生成するのに使用できる様々な種のコモノマーの例は、限定はされないが、環状酸無水物、（メタ）アクリレートエステル、非芳香族系環状オレフィン、及びビニルアセタールである。このようなコモノマーの一部を以下に記載する。

20

【0050】

多環式脂肪族環を或る程度の量で含むコポリマーが該ポリマーにおいて、特に 193 nm で像を形成する目的で好ましい。なぜならば、これらの環は、単環式環と比べて、ドライエッチングに対する耐性がより強いからである。典型的には、多環式基は、環状オレフィン、特にノルボルネンに基づくモノマーから誘導されるものである。本発明のポリマーの生成に使用できるこのような多環式モノマーの例は表 1 に示したものである。表 1 中、 $R_1 \sim R_7$ は、独立して、H、F、 (C_1-C_8) アルキル、 (C_1-C_8) フルオロアルキル、置換されているかもしくは置換されていないエーテル基、エステル基もしくは酸基、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、及び酸無水物である。酸不安定性基は、多環式基に側基として結合していてもよい。本発明のコポリマーに有用なコモノマーの例は、2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、メチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、*t*-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、1-メチル-1-(4-オキシシクロヘキシル)エチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、1-メチルシクロヘキシル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、2-メチル-2-アダマンチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、2-エチル-2-アダマンチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-1-エチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート、5-ノルボルネン-2-メタノール及び5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物である。

30

40

【0051】

コモノマー性単位の他の例では、その環状単位は、アクリレートポリマー主鎖に側基として結合することができる。アクリレート及びメタクリレートの例は、アクリル酸及びメタクリル酸のエステルであって、これらのカルボキシレートの側基が、置換されているかもしくは置換されていないアダマンチル基、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、及びこれらの類似物などであるものである。このようなコモノマーは、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート、3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルアクリレート及び3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート

50

によって例示される。環状側基を含まないアクリレートモノマーも使用でき、この際、このアクリレートは、アルキル基、酸不安定性基で保護された酸性構造要素、水素、アルキルオキシアルキル、エーテル、エステルなどから選択される側基を有する。

【0052】

環状酸無水物のより具体的な例は、無水マレイン酸及び無水イタコン酸である。

【0053】

ビニルアセタール類の例は、アクロレインジエチルアセタール、アクロレインジメチルアセタール、2 - ビニル - 1, 3 - ジオキサラン、及びアクロレインエチレンアセタールである。

【0054】

本発明のポリマーは、酸不安定性基で保護された酸性構造要素を含む。酸性構造要素としてはどのようなものでも使用できるが、以下の基によって例示することができる。これらの構造要素は、 R_4 及び R_5 に特に有用である。

1) カルボン酸 (pK_a 6 もしくはそれ未満)、例えば CO_2H 、 (C_1-C_{10}) アルキル- CO_2H 、 (C_3-C_{18}) シクロアルキル- CO_2H 、 $-CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$)、アルキル- $CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$)、 $-O-(C_3-C_{18})$ シクロアルキル- CO_2H 、 $-O-(C_1-C_{10})$ アルキル- $CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$)、 $-C(フルオロアルキル)_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$) ;

2) 電子吸引基によって置換されて pK_a が 10 未満とされた酸性アルコール、例えば (C_1-C_{10}) アルキル- $C(フルオロアルキル)_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$) 酸性アルコール (pK_a 10 もしくはそれ以下)、例えば $-C(フルオロアルキル)_2OH$ 、 (C_1-C_{10}) アルキル- $C(フルオロアルキル)_2OH$ 及び他のベータ - フッ素化フルオロアルコール (なお、フルオロアルキルは、線状もしくは環状の C_1-C_{10} フルオロアルキルである)、またはフルオロアルキル基の代わりに他の電子吸引基、例えば CN 、 SO_3R 、 CO_2R 及びこれらの類似物 (R は (C_1-C_{10}) アルキル基である) などで活性化された他の酸性アルコール ($pK_a < 10$) ; 及び

3) スルファミド類 (スルホンアミド類) (pK_a 10 もしくはそれ未満)、例えば (C_1-C_{10}) アルキル- SO_2NH_2 、 $SO_2NH(C_1-C_{10})$ アルキル、 $(SO_2)_2NH$ 、 $(アルキルSO_2)_2NH$ 、 (C_1-C_{10}) フルオロアルキル ($-SO_2NH_2$) など。

【0055】

R_6 に特に有用な酸性構造要素は、次の基によって例示することができる :

1) カルボン酸 (pK_a 6 もしくはそれ未満)、例えば (C_1-C_{10}) アルキル- CO_2H 、 (C_3-C_{10}) シクロアルキル- CO_2H 、 $-(C_1-C_{10})$ アルキル- $CO_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$)、 (C_3-C_{18}) シクロアルキル- CO_2H ($n=1-20$)、 $-C(フルオロアルキル)_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$) ;

2) 電子吸引基によって置換されて pK_a が 10 未満とされた酸性アルコール、例えば (C_1-C_{10}) アルキル- $C(フルオロアルキル)_2-O-(CH_2)_nCO_2H$ ($n=1-20$)、酸性アルコール (pK_a 10 もしくはそれ未満)、例えば $-(C_1-C_{10})C(フルオロアルキル)_2OH$ 、 (C_1-C_{10}) アルキル- $C(フルオロアルキル)_2OH$ 、及び他のベータ - フッ素化フルオロアルコール (なお、フルオロアルキルは、 C_1-C_{10} 線状もしくは環状フルオロアルキルである)、またはフルオロアルキル基の代わりに他の電子吸引基、例えば CN 、 SO_2R 、 CO_2R 及びこれらの類似物 (R は、 (C_1-C_{10}) アルキル基である) などで活性化された他の酸アルコール ($pK_a < 10$) ; 及び

3) 10 もしくはそれ未満の pK_a を有するスルファミド類 (スルホンアミド類)、例えば (C_1-C_{10}) アルキル- SO_2NH_2 、 (C_1-C_{10}) (アルキル SO_2) $_2NH$ 、 (C_1-C_{10}) フルオロアルキル- SO_2NH_2) など。

【0056】

酸構造要素は、酸によって開裂し得るものであればどのような基によっても保護することができる。本発明において有用な酸不安定性基の例としては、アセタール保護基、例えばアルキルオキシアルキル、例えばメチルオキシメチル、アダマンチルメチルオキシメチル、ビシクロヘキシルオキシメチル、エチルオキシメチル、メンチルオキシメチル、及びシクロペンチルオキシメチルなどが挙げられる。アセタール型エステルの酸不安定性基も使用でき、このような基としては、例えばエトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエ

10

20

30

40

50

ステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロボキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステル、2-アルキル-2-アダマンチル、1-アダマンチル-1-アルキルアルキル及び脂肪環式エステル、例えばイソボルニルエステル、または酸で開裂可能なアルコキシカルボニル（例えば、tert-ブトキシカルボニル、t-BOC）、アルキレンオキシアルキル基、トリアルキルシリル、及び2-(トリアルキルシリル)エチルなどが挙げられる。酸不安定性基は、該ポリマーのどのモノマー性単位にでも組み入れることができる。

10

【0057】

置換されたアクリレート、置換されたノルボルネン、環状酸無水物、及び構造式1から誘導されるコモノマーの重合から誘導されるハイブリッドポリマーも一つの態様である。ポリマーの具体的な例は、無水マレイン酸、ノルボルネン誘導体及び(メタ)アクリレートから選択されるモノマーから誘導される少なくとも一種のモノマー性単位と、構造式1で表される単位を含むものである。但しこの際、少なくとも一種のモノマーが酸不安定性基を含むことが条件である。

【0058】

所望のリソグラフィ性を得るためには任意の数のコモノマーを使用し得る。典型的なコモノマーは、米国特許第5,843,624号明細書及び同第6,447,980号明細書に記載されている。但し、構造式1の少なくとも一種の単位がポリマー中に存在していることが条件である。なお、これらの米国特許明細書の内容は全て本明細書中に掲載されたものとする。

20

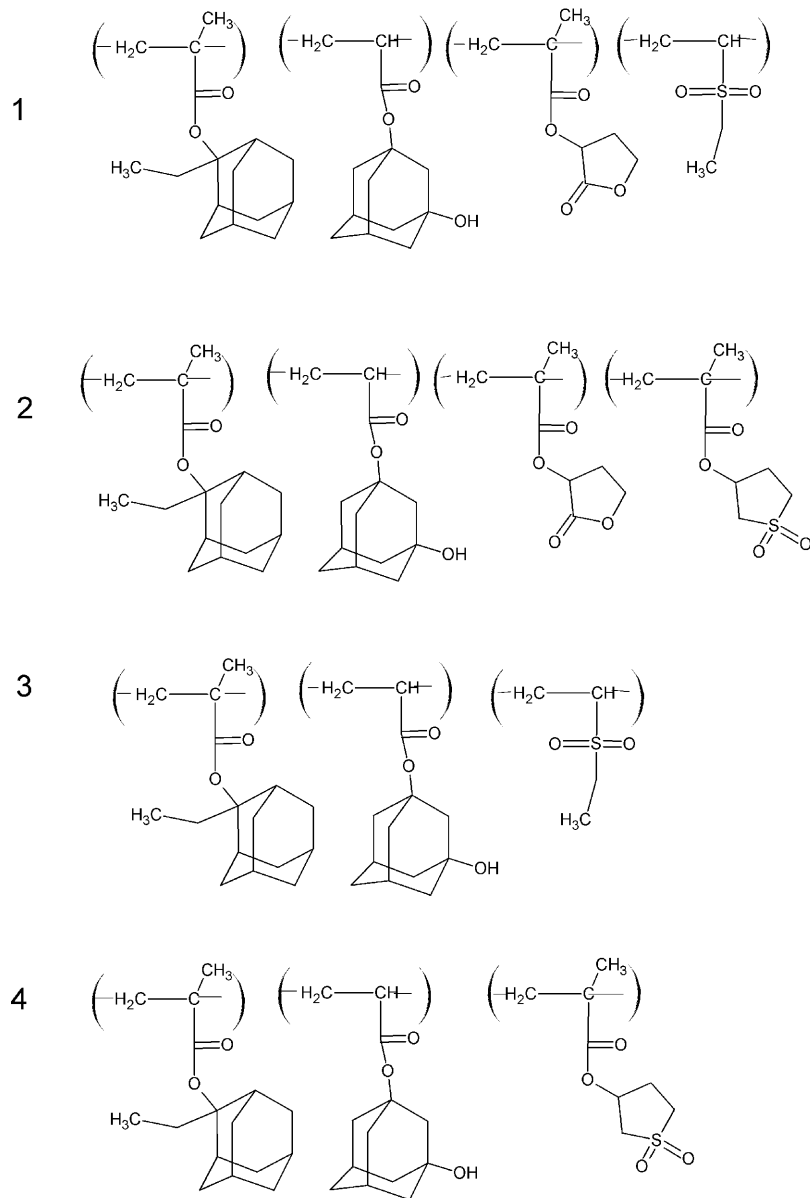
【0059】

コポリマーの非限定的な例(1)~(15)を、以下の表7、8、9及び10に示す。

【0060】

【表 7】

表 7： 様々なモノマー性単位を含むポリマーの例 (1) ~ (4)



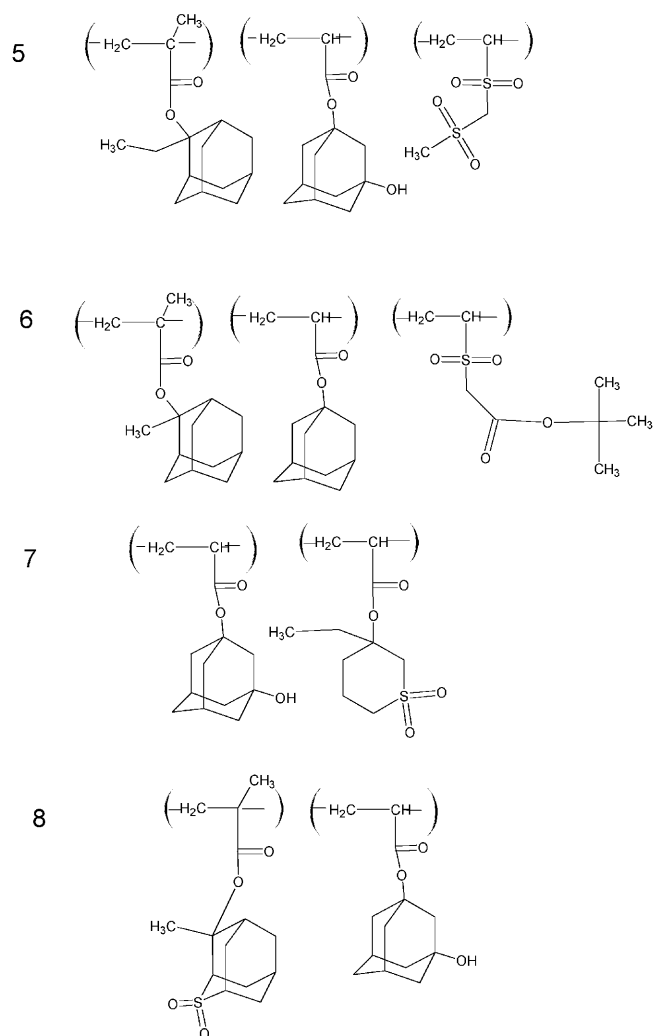
10

20

30

【表 8】

表 8： 様々なモノマー性単位を含むポリマーの例 (5) ~ (8)



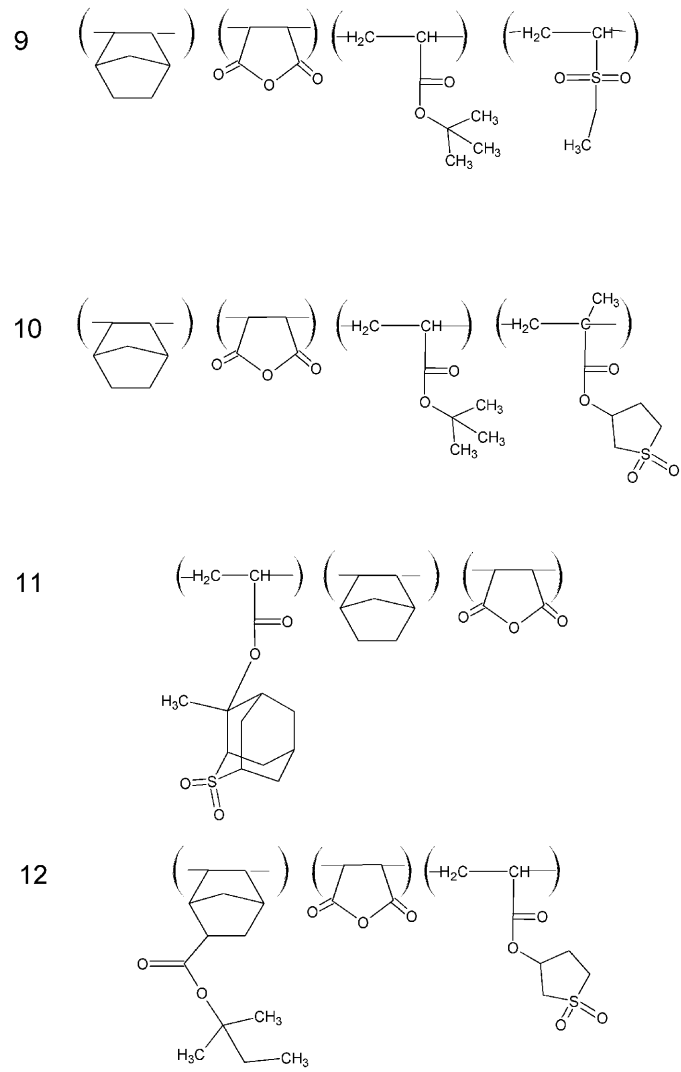
10

20

30

【表 9】

表 9： 様々なモノマー性単位を含むポリマーの例 (9) ~ (12)



10

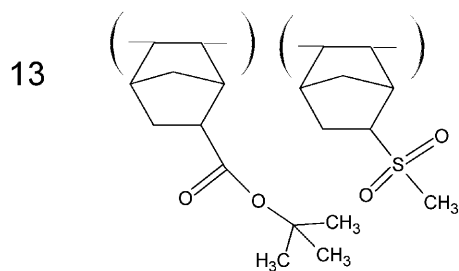
20

30

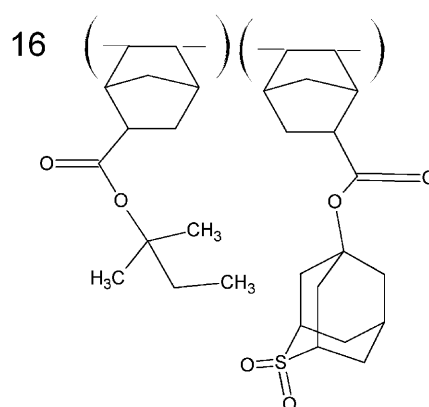
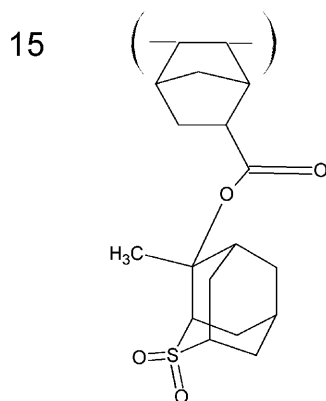
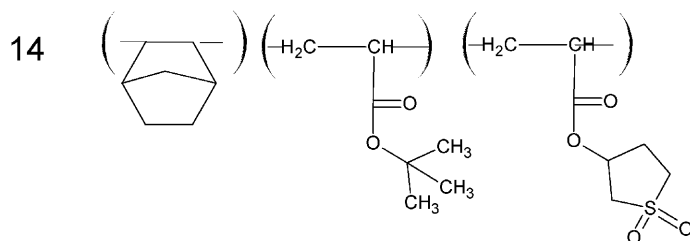
【 0 0 6 3 】

【表 10】

表10： 様々なモノマー性単位を含むポリマーの例 (13) ~ (16)



10



20

30

【0064】

該新規ポリマーは、構造式1の単位のホモポリマー、または構造式1の単位のコポリマーであることができ、後者の場合は、他のモノマー性単位が、ポリマーに種々の望ましい性質を与える。該ポリマーは、構造式1の態様である異なる複数種のモノマーを組み合わせることができる。

【0065】

フォトレジストが、アルカリ可溶性ポリマー、溶解防止剤、及び光酸発生剤を含む態様においては、該ポリマーは、構造式1の単位、及びポリマーを塩基可溶性にする他のコモノマー単位を含む。コモノマーの例は、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、5-(2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ)ノルボルネン、ノルボルネンカルボン酸、フマル酸及びこれらの類似物などである。該ポリマーは、上記のコモノマー、例えばノルボルネン誘導体及び(メタ)アクリレートなども含むことができる。

40

【0066】

本発明のポリマーは、従来公知の技術を用いて合成することができる。本発明のポリマー、特に、遊離基重合技術によって合成できるポリマーは、開始剤として例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を使用することができる。複数種のモノマーの混合物または構造式1のモノマーを、溶剤、例えばテトラヒドロフランと一緒に反応容器に加え、そしてAIBNを加える。反応は、所望の性質を有するポリマーを製造するのに適当な温度で適当な時間行われる。反応は、溶剤無しで行うこともできる。温度は、約5 ~ 25時

50

間で、約 35 ~ 約 150、好ましくは 50 ~ 90 の範囲であることができる。反応は大気圧またはより高い圧力で行うことができる。約 48,000 パスカル ~ 約 250,000 パスカルの圧力下に行われた反応が、より一様な性質を有するポリマーを与えることが見出された。この際、このような望ましい性質の例は、分子量、未露光部膜減り、収量などである。未露光部膜減りは、未露光のフォトレジスト膜の現像溶液中への溶解性の目安であり、最小の膜減りが好ましい。ポリマーは、任意の適当な溶剤、例えばジエチルエーテル、ヘキサン、またはヘキサンとエーテルとの混合物から単離することができる。他の重合技術を使用して、上記の所望の化学的及び物理的性質を有するポリマーを得ることもできる。

【0067】

本発明のフォトレジスト用のアルカリ不溶性コポリマーは、構造式 1 の単位を、5 モル % ~ 50 モル %、好ましくは 10 モル % ~ 40 モル %、より好ましくは 10 モル % ~ 30 モル % の範囲の割合で含むことができる。

【0068】

高屈折率フォトレジストのためのポリマーは、構造式 1 の単位を 5 重量 % ~ 100 重量 %、好ましくは 5 重量 % ~ 100 重量 % の割合で含むことができる。

【0069】

フォトレジスト中でのポリマーの透明性は重要な要件である。それゆえ、樹脂膜の吸光係数は、露光波長、典型的には 193 nm において 4 / ミクロン未満、好ましくは 3 / ミクロン未満、より好ましくは 2 / ミクロン未満、更により好ましくは 1 / ミクロン未満である。

【0070】

このような調合物に使用するポリマーは、約 1,000 ~ 約 200,000、好ましくは約 4,000 ~ 約 20,000、より好ましくは約 6,000 ~ 約 14,000 の重量平均分子量を有することが好ましい。

【0071】

本発明のポリマーは、フォトレジスト組成物の成分として使用することができる。

【0072】

該新規組成物の露光時に酸を生成することができる化合物、すなわち光酸発生剤 (PAG) は、所望の露光波長、好ましくは 193 nm 及び 157 nm において吸収を示すものから選択される。酸発生性感光性化合物の好適な例には、限定はされないが、イオン性光酸発生剤 (PAG)、例えばジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、または非イオン性 PAG、例えばジアゾスルホニル化合物、スルホニルオキシイミド、及びニトロベンジルスルホネートエステルなどが挙げられる。しかし、露光時に酸を生成するものであればどのような感光性化合物でも使用することができる。オニウム塩は、通常、有機溶剤中に可溶性の形で使用され、大概はヨードニウムもしくはスルホニウム塩として使用される。これの例は、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート及びこれらの類似物などである。露光時に酸を生成する使用し得る他の化合物は、トリアジン類、オキサゾール類、オキサジアゾール類、チアゾール類、置換された 2 - ピロン類である。フェノール性スルホン酸エステル類、ビス - スルホニルメタン類、ビス - スルホニルメタン類またはビススルホニルジアゾメタン類、トリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド、トリフェニルスルホニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、ジフェニルヨードニウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド、ジフェニルヨードニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド、及びこれらの同族体も可能な候補である。複数種の光活性化合物の混合物も使用可能である。

【0073】

本発明のフォトレジストは、該新規ポリマー、光酸発生剤、場合により及び塩基添加剤

10

20

30

40

50

を含む。場合によっては、像が形成されたフォトレジストのプロファイルを制御しそしてT - トップなどの表面阻止効果 (surface inhibition effects) を防ぐために、塩基もしくは光活性塩基がフォトレジストに加えられる。窒素含有塩基が好ましく、これの具体的な例はアミン類、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、アニリン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドもしくはこれの塩などである。感光性塩基の例は、ジフェニルヨードニウムヒドロキシド、ジアルキルヨードニウムヒドロキシド、トリアルキルスルホニウムヒドロキシドなどである。塩基は、光酸発生剤に対して100モル%までの量で加えることができる。塩基添加剤という用語を使用した

が、酸を除去するための他の機序も可能である。例えば、揮発性の酸 (例えば CF_3CO_2^-) もしくは求核性の酸 (例えば Br^-) のテトラアルキルアンモニウム塩を使用することもで

きる。これらは、それぞれ、露光後ベーク処理の際の被膜からの揮発によってかまたは求核性部分と酸前駆体のカルボカチオンとの反応 (例えば、t - ブチルプロマイドを生成するtert - ブチルカルボカチオンとプロマイドとの反応) によって、酸を除去する。

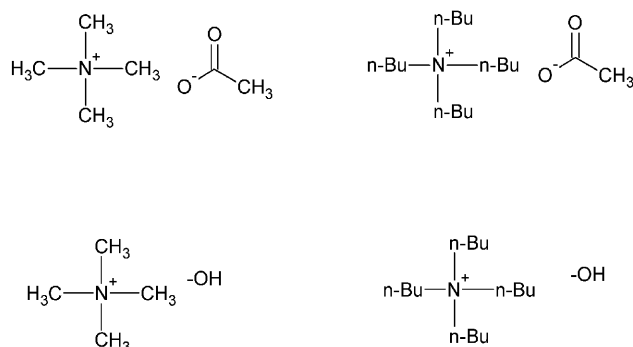
【0074】

表11は、塩基として使用し得るであろうアンモニウム誘導体の構造の例を示す。

【0075】

【表11】

表11：適当なアンモニウム塩基の例



20

【0076】

非揮発性のアミン添加剤の使用も可能である。好ましいアミンは、塩基性、低揮発性及びレジスト調合物への溶解性を維持しながらも求核反応性を阻害するように立体障害性の構造を有するもの、例えばプロトンスポンジ、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、環状アルキルアミン、または米国特許第6,274,286号明細書に開示されるようなポリエーテル含有アミンであろう。

30

【0077】

更に、フォトレジストが追加的に溶解防止剤を含むことも本発明の範囲内に含まれる。典型的には、溶解防止剤は、未露光のフォトレジストの現像剤中での溶解速度を低下させるためにフォトレジストに加えられる。溶解防止剤は、コレートエステル、酸不安定性基で部分的にもしくは完全にキャップされたフェノール基を含む分子や、その他のものであることができる。より具体的な例は、第三級ブチルコレート、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル-)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2''-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-(1''-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、tert-ブチル4,4-ビス(4'-(2''-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)

40

50

バレレート、tert-ブチル4,4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)バレレート、tert-ブチル4,4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)バレレート、tert-ブチル4,4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)バレレート、tert-ブチル4,4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)バレレート、tert-ブチル4,4-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)バレレート、tert-ブチル4,4-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)バレレート、トリス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルフェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、トリス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、及び1,1,2-トリス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタンである。溶解防止剤は、0重量%～約50重量%の範囲の量でフォトレジスト溶液中に存在することができる。ポリマーがアルカリ可溶性である態様では、溶解防止剤は、5重量%～約40重量%の量で存在する。

10

【0078】

本発明のフォトレジストは、界面活性剤、染料及び他の第二のポリマーなどの他の成分を添加剤として含むことができる。

20

【0079】

該フォトレジスト組成物は、各成分を適当なフォトレジスト溶剤中でブレンドすることによって調製される。好ましい態様では、フォトレジスト中のポリマーの量は、固形物、すなわち溶剤以外のフォトレジスト成分の重量を基準にして好ましくは90%～約99.5%、より好ましくは約95%～約99%の範囲である。フォトレジストは、本発明の単一のポリマーからなるか、または異なる種の構造式1の単位を含む本発明の複数種のポリマーの混合物からなることができる。構造式1の単位を含まない他の第二のポリマーも該調合物中に存在することができる、そしてポリマー組成物の約1重量%～約75重量%の範囲の量で存在することができる。好ましい態様では、光活性化化合物は、固形のフォトレジスト成分の重量を基準にして約0.5%～約10%、好ましくは約4%～約6%の量でフォトレジスト中に存在する。フォトレジスト組成物の調製の際は、フォトレジストの固形成分を、溶剤もしくは複数種の溶剤の混合物、例えば、中でも、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、ブチルアセテート、キシレン、1,3-ジ(トリフルオロメチル)ベンゼン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-メチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、乳酸エチル、エチル-3-エトキシプロピオネート、及び乳酸エチルとエチル-3-エトキシプロピオネートとの混合物と混合する。

30

【0080】

本発明のフォトレジスト組成物は、微細化された電子部品の製造のためのマイクロソングラフィプロセスに使用することができる。

40

【0081】

調製されたフォトレジスト組成物溶液は、フォトレジストの分野において任意の慣用の方法によって基材に塗布することができる。このような方法としては、例えば、ディップ塗布法、スプレー塗布法、遠心除滴(whirling)法、及びスピン塗布法などが挙げられる。例えばスピン塗布法の場合には、利用したスピン塗布装置の種類やスピン塗布工程に許された時間量の下に、所望の厚さの被膜を与えるために、フォトレジスト溶液を固形物含有率に関して調節することができる。適当な基材としては、ケイ素、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、ドーブした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム/銅混合物；ヒ化ガリウム及び他のこのような第I

50

II/V族化合物などが挙げられる。また、該フォトレジストは、反射防止膜の上に塗布してもよい。

【0082】

次いで、フォトレジスト組成物を基材上に塗布し、そしてこの基材を、約70～約150の温度で、ホットプレートを用いた場合は約30秒～約180秒、または熱対流炉を用いた場合は約15～約90分間、処理する。この温度処理は、フォトレジスト中の残留溶剤の濃度を減少させるために選択され、固形成分を熱分解させることは実質的にない。一般的に、溶剤の濃度は最小化することが望まれるので、この最初の温度処理は、実質的に全ての溶剤が蒸発して、半ミクロン（マイクロメータ）のオーダーの厚さのフォトレジスト組成物の薄い被膜が基材上に残るまで行われる。好ましい態様の一つでは、その温度は約95～約160、より好ましくは約95～約135である。この処理は、溶剤除去の変化の割合が比較的取るに足らないものになるまで行われる。温度と時間の選択は、ユーザーが望むフォトレジストの性質や、使用される装置及び商業的に望ましい塗布時間に依存する。次いで、この被覆された基材は、適当なマスク、ネガ、ステンシル、テンプレートなどを使用することによって形成される任意の所望のパターンで、化学線、例えば約100nm（ナノメータ）～約300nmの波長の紫外線、X線、電子ビーム、イオンビームまたはレーザー線で像露光することができる。

10

【0083】

次いで、フォトレジストは、現像の前に、露光後第二ベーク処理または熱処理に付される。その加熱温度は、約90～約160、より好ましくは約100～約130の範囲であることができる。この加熱は、ホットプレートを用いた場合には約30秒～約5分、より好ましくは約60秒～約90秒、または熱対流炉を用いた場合は約15～約45分、行うことができる。

20

【0084】

このフォトレジストが塗布されそして露光された基材は、現像溶液中に浸漬するか、またはスプレー、パドルもしくはスプレーパドル現像法によって現像して、像露光された領域を除去する。この溶液は、好ましくは、例えば窒素噴出攪拌(nitrogen burst agitation)によって攪拌する。基材は、全てのもしくは実質的に全てのフォトレジスト被膜が露光された領域から溶解除去されるまで現像剤に曝しておく。現像剤としては、水酸化アンモニウム類もしくはアルカリ金属水酸化物の水溶液や、超臨界二酸化炭素などが挙げられる。好ましい現像剤の一つは、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液である。界面活性剤を現像剤組成物に加えることもできる。被覆されたウェハを現像溶液から取り出した後、被膜の粘着性や、エッチング条件及び他の物質に対する耐化学薬品性を高めるために、任意の現像後熱処理もしくはベーク処理を行ってもよい。この現像後熱処理は、被膜の軟化点以下での被膜及び基材のベーク処理、またはUV硬化プロセスからなることができる。工業的な用途、特にケイ素/二酸化ケイ素のタイプの基材上で超小型回路を製造する場合には、現像された基材を、緩衝されたフッ化水素酸エッチング溶液、または好ましくはドライエッチングで処理することができる。場合によっては、像を形成したフォトレジスト上に金属を付着させる。

30

【0085】

フォトレジストを露光するために液浸リソグラフィを使用する態様では、汚染の問題を防ぐために、フォトレジスト被膜の上の場合によってはトップコートを設定してもよい。被覆された基材は、次いで、適当なマスク、ネガ、ステンシル、テンプレートなどの使用によって形成される任意の所望のパターンに、例えば約100nm（ナノメータ）～約450nmの波長の紫外線、X線、電子ビーム、イオンビームまたはレーザー線などの化学線で液浸リソグラフィにより像露光することができる。使用する典型的な液浸用の液体は水を含む。液浸用の液体には他の添加剤も存在し得る。

40

【0086】

上記で引用した文献は、全ての目的に関して、それぞれその内容の全てが本明細書中に掲載されたものとする。以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び使用方法の詳細

50

な例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定もしくは限縮することを意図したものではなく、本発明を実施するために排他的に使用しなければならない条件、パラメータもしくは値を教示するものとは解釈するべきものではない。

【実施例】

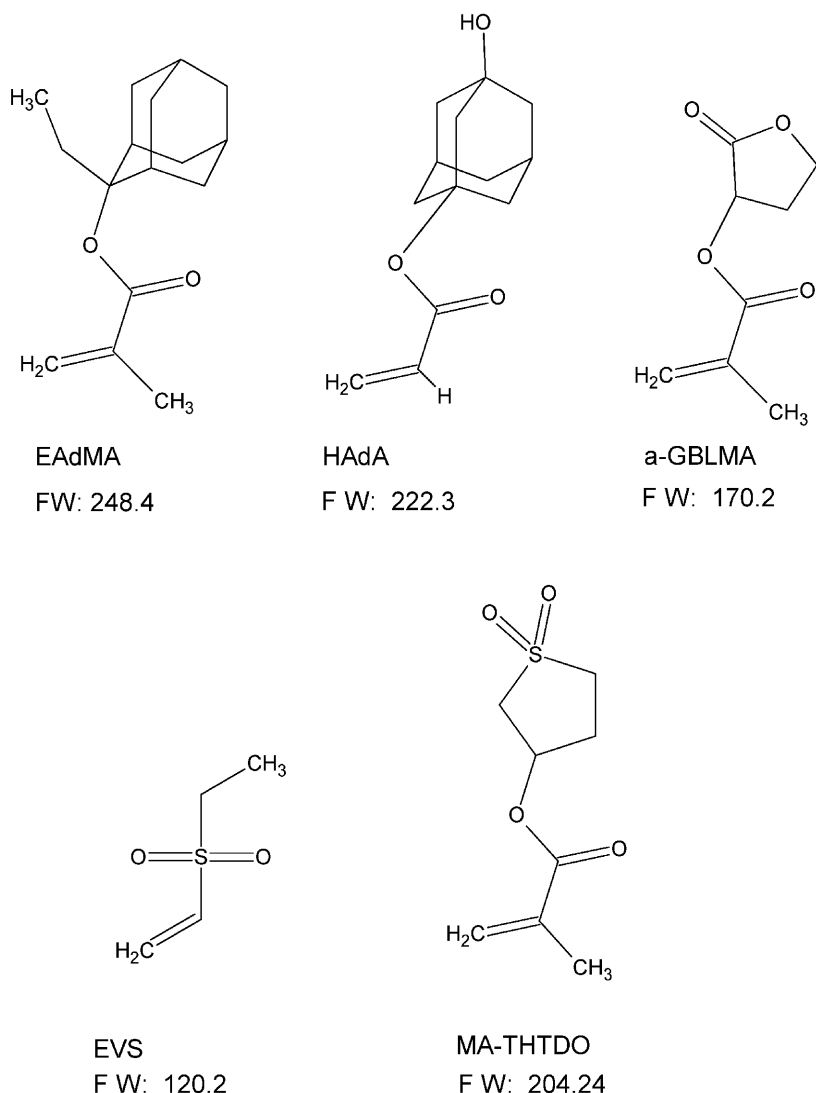
【0087】

実施例に記載の化合物を表12に示す。

【0088】

【表12】

表12： 実施例で使用了モノマーの構造



【0089】

上記化合物について使用した略語の意味は次の通りである。

MA： メタクリロイルクロライド
THTDO： 3-ヒドロキシ-1,1-ジオキシド-テトラヒドロチオフェン
EAdMA： 2-エチル-アダマンタン-2-イルメタクリレート
HADA： 3-ヒドロキシ-アダマンタン-1-イルアクリレート
GBLMA： -ブチロラクトンメタクリレート
EVS エチルビニルスルホン

【0090】

例1： MA-THTDOの合成

メタクリロイルクロライド(1) 9.2 gを、テトラヒドロフラン(THF) 50 g

10

20

30

40

50

中に溶解した。3 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジオキシド - テトラヒドロチオフェン (2) 10 g 及びトリエチルアミン (3) 15 g を、THF 150 g 中に溶解した。(1) の溶液を、氷 / 水浴中で激しく攪拌しながら、(2) と (3) の溶液混合物中に滴下した。この滴下が完了した2時間後に、得られた混合物を800 mL の水中に注ぎ入れることによって反応を停止した。200 mL の CH_2Cl_2 を用いて生成物を抽出した。この CH_2Cl_2 溶液を200 mL の脱イオン水 (DI 水) で二度洗浄した。次いで、この CH_2Cl_2 溶液を無水 Na_2SO_4 を用いて乾燥した。40 mg の4 - メトキシフェノールを、この CH_2Cl_2 溶液に加えた。40 未満の温度でロータリーエバポレータで溶剤を除去した後、暗いオレンジ色の生成物 (MA - THTDO) が得られた。モノマーの収率は65 % であった。

10

【0091】

例2：ポリマー合成 ポリ (EAdMA/HADA/GBLMA/MA-THTDO)

EAdMA 21.86 g、HADA 13.04 g、a - GBLMA 19.97 g、MA - THTDO 5.99 g、及びAIBN 9.13 g を、THF 130 g 中に溶解した。温度を70 に高め、そして反応体を5時間混合した。ポリマーをMeOH中で二度、そしてヘキサン中で一度析出させた。ポリマーの収率は52 % であった。重量平均分子量 (Mw) は10,989、多分散性 (PD) は1.55、そしてガラス転移温度 (Tg) は162 であった。

【0092】

例3：ポリマー合成 ポリ (EAdMA/HADA/GBLMA/MA-EVS)

MAAdMA 21.86 g、HADA 13.04 g、a - GBLMA 19.97 g、EVS 3.53 g 及びAIBN 9.13 g をTHF 130 g 中に溶解した。温度を70 に高め、そして反応を5時間行った。ポリマーをMeOH中で二度、そしてヘキサン中で一度析出させた。収率は48 % であった。Mw = 10,907、PD = 1.48、Tg = 138 。

20

【0093】

例4：ポリマー合成 ポリ (エチルビニルスルホン)

エチルビニルスルホン 10.00 g (0.082 モル) を、AIBN 0.8068 g (0.0133 モル) と一緒に、テフロン弁を備えた圧力管中に入れた (これらの成分と共にマイクロ磁気攪拌棒も上記管中に入れた)。液体窒素を用いてこの管の内容物を凍結させて、減圧下にこの混合物を凍結 / 解凍させて酸素を除去した。この作業は三度行った。最終の凍結 / 解凍サイクルの後、上記管に窒素ガスを満たし、テフロン弁を封止し、次いでこの管を60 の浴中に入れ、そして4時間攪拌した。この間、中の液体は次第に粘度が高くなり、堅い樹脂を形成した。

30

【0094】

この樹脂を、10 mL のジメチルホルムアミド (DMF) 中に溶解し、そして400 mL のメタノール中に析出させた。析出物を濾過しそして1.5時間減圧乾燥した。次いで、この最初の析出物をアセトン (20 mL) 中に溶解し、そして400 mL 中のメタノールに再析出させた。この第二の析出物を濾過し、そして1.5時間空気乾燥し、次いで減圧下40 で一晩乾燥した。このようにして、Mw = 4245、PD = 1.41 及びTg = 123 の白色の粉末状ポリマー5.69 g が回収された (収率56.90 %)。

40

【0095】

例5：スピン塗布液の調製とエリブソメトリ測定のための成膜

例4のポリマーをシクロヘキサン中に溶解して7重量%の溶液を調製し、これを0.2ミクロンPTFEフィルターに通して濾過し、そして500 rpmで4インチシリコンウェハ上にスピン塗布し、次いで130 で1分間ベーク処理した。このようにして、厚さ286 nmの被膜を形成し、これを、分光エリブソメーター (VUV - Vase VU - 302) で測定した。この材料は、193 nmで1.71の屈折率を有することが確認された。

【0096】

50

P G M E A (1 8 . 7 8 4 9 g) 中の例 4 のポリマー (1 . 7 4 g)、P G M E (8 . 4 6 0 0)、P G M E A (0 . 4 2 5 8 g) 中の 2 , 6 - ジイソプロピルアニリンの 1 重量 % 溶液、P G M E A (0 . 2 9 2 7 g) 中のトリフェニルスルホニウムノナフレート (T P S N f) の 1 0 重量 % 溶液、P G M E A (0 . 2 5 9 2 g) 中の (4 - メトキシ 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジメチルスルホニウムノナフレート M P M S N f の 1 0 重量 % 溶液、及び P G M E A (0 . 0 3 6 g) 中の F C - 4 4 3 0 (3 M C o r p . の製品) の 1 0 % 溶液を混合することによって、フォトレジストを調製する。ローラーで 4 時間混合した後、このサンプルを 0 . 2 ミクロン P T F E フィルターで濾過する。

【 0 0 9 7 】

比較例 6 : スピン塗布液の調製と分光エリブソメトリ測定のための成膜

10

ポリ (t e r t - ブチルメタクリレート) (Polysciences Inc., USA から入手可能) を P G M E A 中に溶解して 7 重量 % 溶液とし、そしてこれを 0 . 2 ミクロン P T F E フィルターに通して濾過し、次いで 1 7 0 0 r p m (6 0) でシリコンウェハ上にスピン塗布し、そして 1 0 0 で 1 分間ベーク処理した。このようにして、厚さ 2 7 8 n m の被膜を形成し、そしてこれを分光エリブソメーター (V U V - V a s e , V U - 3 0 2) で測定した。この材料は、1 9 3 n m で 1 . 6 1 の屈折率を有することが確認された。それゆえ、例 4 のスルホン含有ポリマーは、スルホンを含まない例 6 のポリマーよりも大きい屈折率を与えた。

【 0 0 9 8 】

例 7 : ポリ (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-THTDO) を用いたフォトレジスト調合物

20

フォトレジストを次のように調製した。

【 0 0 9 9 】

ポリ (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-THTDO) (例 2) (1 . 7 4 g) を、6 0 m l 容積のポリエチレン製ボトルに加え、そしてこの固形物に、P G M E A (1 8 . 7 8 4 9 g)、P G M E (8 . 4 6 0 0)、P G M E A (0 . 4 2 5 8 g) 中の 2 , 6 - ジイソプロピルアニリンの 1 重量 % 溶液、P G M E A (0 . 2 9 2 7 g) 中のトリフェニルスルホニウムノナフレート (T P S N f) の 1 0 重量 % 溶液、P G M E A (0 . 2 5 9 2 g) 中の (4 - メトキシ 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジメチルスルホニウムノナフレート M P M S N f の 1 0 重量 % 溶液、及び P G M E A (0 . 0 3 6 g) 中の F C - 4 4 3 0 (3 M C o r p . の製品) の 1 0 % 溶液を加えた。ローラーで 4 時間混合した後、このサンプルを 0 . 2 ミクロン P T F E フィルターで濾過した。

30

【 0 1 0 0 】

例 8 : ポリ (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-EVS) を用いたフォトレジスト調合物

フォトレジストを次のように調製した。

【 0 1 0 1 】

ポリ (EAdMA/HAdA/GBLMA/MA-EVS) (例 3) (1 . 2 5 7 0 g) を、6 0 m l 容積のポリエチレン製ボトル中に加え、そしてこれに P G M E A (1 2 . 7 5 1 5 g)、P G M E (5 . 6 1 g)、P G M E A (0 . 3 0 7 5 g) 中の 2 , 6 - ジイソプロピルアニリンの 1 重量 % 溶液、固形のトリフェニルスルホニウムノナフレート (T P S N f) (0 . 0 2 1 2 g)、固形の (4 - メトキシ 3 , 5 - ジメチルフェニル) ジメチルスルホニウムノナフレート M P M S N f (0 . 0 1 8 7 g)、及び P G M E A (0 . 0 3 6 g) 中の F C - 4 4 3 0 (ミネソタ州セントポール在の 3 M Corporation から供給されるフルオロ脂肪族ポリマー性エステル) の 1 0 % 溶液を加えた。ローラーで 4 時間混合した後、このサンプルを 0 . 2 ミクロン P T F E フィルターで濾過した。

40

【 0 1 0 2 】

リソグラフィ例

塗布、パターン化露光及び分析に使用した装置

1 9 3 n m の露光は、環状照射を利用する N i k o n 1 9 3 n m スキャナーを用いて行った (N A = 0 . 7 5 A 0 . 5 0)。塗布、ベーク処理及び現像工程は、上記のニコン製機器に接続された T E L ^(R) A C T 1 2 トラックで行った。トップダウン S E M

50

写真はK L A 8 1 0 0 C D - S E Mで撮影し、この際、各々のデータポイントは二つの測定値の平均として取った。微少寸法は、20 nmのオフセットを用いて50 %の閾値で測定した。

【0103】

例9：例7のフォトレジストの加工

膜厚37 nmの底面反射防止膜(AZ^(R) ArFTM 1C5D, ニュージャージー州ソマービル在のClariant Corp.の製品)を、シリコン基材上に塗布し、そして175 で60秒間ベーク処理した。例7のフォトレジストを、この底面反射防止膜の上に塗布し(スピン速度1923 rpm)、そして115 で60秒間ベーク処理して、210 nmの膜厚を得た。193 nmで像様露光した後、この被膜を110 で60秒間ベーク処理し、次いでAZ^(R) 300 MIF現像剤(0.26 Nの水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH))中で23 で30秒間現像した。

10

【0104】

このようにして、28 mJ / cm²での明視野像が0.1ミクロンから始まり0.07ミクロンまで維持した解像度を有する緩やかなピッチ(1:1.2及び1:1.5)のライン/スペース(L/S)図形に観察された。また同様に、36 mJ / cm²での明視野像が0.12ミクロンから0.085ミクロンまでの1:1 L/S図形に観察された。最後に、36 mJ / cm²では、孤立トレンチ1:5(ピッチ)を0.12ミクロンまで結像でき、0.1ミクロンまでいくとこれらの図形の部分的な開口(opening)が見られた。

20

【0105】

例10：例8のフォトレジストの加工

膜厚37 nmの底面反射防止膜(AZ^(R) ArFTM 1C5D, ニュージャージー州ソマービル在のClariant Corp.の製品)をシリコン基材上に塗布し、そして175 で60秒間ベーク処理した。例8のレジストをこの底面反射防止膜の上に塗布し(スピン速度1697 rpm)、そして110 で60秒間ベーク処理して、210 nmの膜厚を得た。193 nmで像様露光した後、被膜を110 で60秒間ベーク処理し、その後、AZ^(R) 300 MIF現像剤(0.26 N TMAH)中で23 で60秒間現像した。このようにして、17.5 mJ / cm²での明視野像が、0.1ミクロンから始まり0.075ミクロンまで維持された解像度を有する緩やかなピッチ(1:1.2及び1:1.5)のL/S図形に観察された。また同様にして、25 mJ / cm²での明視野像が、0.120ミクロンから始まり0.08ミクロンまでの1:1 L/S図形に観察された。最後に、25 mJ / cm²では、孤立のトレンチ1:5が、0.110ミクロンまで結像でき、0.1ミクロンでは部分的な開口が見られた。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT 2005/003517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03F7/039 C08F290/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/013980 A1 (J. HATAKEYAMA ET AL.) 22 January 2004 (2004-01-22) page 6, paragraph 40 page 26, paragraph 311 - paragraph 317 page 29, paragraph 415 page 31, paragraph 425 - paragraph 426; table 2	1-20
X	US 2003/219678 A1 (Y. HARADA ET AL.) 27 November 2003 (2003-11-27) page 10, paragraph 70 - page 11 page 25, paragraph 260 - paragraph 261 page 26, paragraph 270 - paragraph 271; table 2	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 March 2006		Date of mailing of the international search report 15/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dupart, J.-M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/JP05/003517

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004013980	A1	22-01-2004	NONE
US 2003219678	A1	27-11-2003	NONE

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

1. テフロン

- (72)発明者 ホウリハン・フランシス・エム
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 7 9 4 6、ミリントン、ミッドヴェイル・アヴェニュー、1 2 7
- (72)発明者 ダメル・ラルフ・アール
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 2 2、フレミントン、クインビー・レーン、8
- (72)発明者 ロマーノ・アンドリュー・アール
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 6 7、ピッツタウン、シャイ・クリーク・ロード、1 5
- (72)発明者 バドマナバン・ムニラトナ
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 0 7、ブリッジウォーター、デュモン・コート、1
- (72)発明者 ラーマン・ダリル・エム
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 2 2、フレミントン、コンコード・リッジ・ロード、6 2

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB16 AC04 AC05 AC06 AC08 AD03 BE07 BF02
 BG00 DA34 FA10 FA12 FA17
 2H096 AA25 BA11 CA06 EA03 EA05 EA06 EA07 EA23 FA01 GA08
 4J100 AL08P AP01P BC83P CA01 CA03 JA38