

(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2004-526844

(P2004-526844A)

(43) 公表日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 32/08

G03F 7/032

G03F 7/039

H01L 21/027

F I

C08F 32/08

G03F 7/032

G03F 7/039 601

H01L 21/30 502R

テーマコード (参考)

2H025

4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)

(21) 出願番号 特願2002-578302 (P2002-578302)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月27日 (2002.3.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月30日 (2003.9.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/009799
 (87) 国際公開番号 W02002/079287
 (87) 国際公開日 平成14年10月10日 (2002.10.10)
 (31) 優先権主張番号 60/280, 269
 (32) 優先日 平成13年3月30日 (2001.3.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多環式フッ素含有ポリマーおよびマイクロリソグラフィー用フォトレジスト

(57) 【要約】

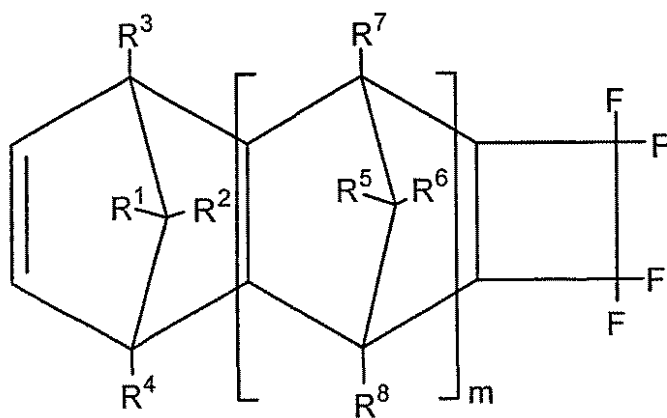
極、遠、および近UVにおけるマイクロリソグラフィー用の多環式フッ素含有ポリマーおよびフォトレジストならびにそれに関連する方法を開示する。この多環式フッ素含有ポリマーは、ノルボルナジエンとフルオロオレフィンとの多環式の反応生成物を含む繰り返し単位から誘導される。このポリマーは、フルオロオレフィン（具体的にはテトラフルオロエチレン）、フルオロアルコール、アクリレート等の、1種またはそれ以上の更なるモノマーから誘導される繰り返し単位を更に有してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構造 1 を有する、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和多環式化合物から誘導される繰り返し単位を有することを特徴とするフッ素含有ポリマー。

【化 1】



1

10

20

〔式中、

$R^1 \sim R^8$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基、または1～20個の炭素原子および少なくとも1個の酸素、硫黄、もしくは窒素原子を有する置換された炭化水素基を表し、 m は0、1、または2である〕

【請求項 2】

$R^1 \sim R^8$ がそれぞれ水素原子であり、かつ m がゼロであることを特徴とする、請求項 1 に記載のフッ素含有ポリマー。

【請求項 3】

フルオロオレフィンから誘導される繰り返し単位を更に有することを特徴とする、請求項 1 に記載のフッ素含有ポリマー。

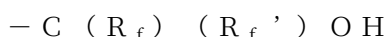
30

【請求項 4】

前記フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロ（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）、ペルフルオロ（2-メチレン-4-メチル-1，3-ジオキソラン）、 $CF_2=CF-O-(CF_2)_t-CF=CF_2$ 〔式中、 t は1または2〕、または $R_fO-CF=CF_2$ 〔式中、 R_f は、1～10個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基〕であることを特徴とする、請求項 3 に記載のフッ素含有ポリマー。

【請求項 5】

以下の構造：



〔式中、 R_f および R_f' は、同一であるかまたは異なる1～約10個の炭素原子を有するフルオロアルキル基であるか、または一緒に $(CF_2)_n$ 〔式中、 n は2～10〕となり、 R_f および R_f' で表されるこれらのフルオロアルキル基は、部分的にフッ素化されたアルキル基であるか、または完全にフッ素化されたアルキル基（即ちペルフルオロアルキル基）であってもよい〕

を有するフルオロアルコール基を有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導されるフルオロアルコール基を更に含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のフッ素含有ポリマー。

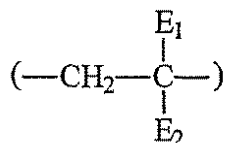
40

50

【請求項 6】

以下の構造：

【化 2】



〔式中、 E_1 は、 H または $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ アルキル、 E_2 は、 CO_2E_3 、 SO_3E 、または他の酸性基、 E および E_3 は、 H または無置換もしくはヘテロ原子で置換された $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ アルキルである〕

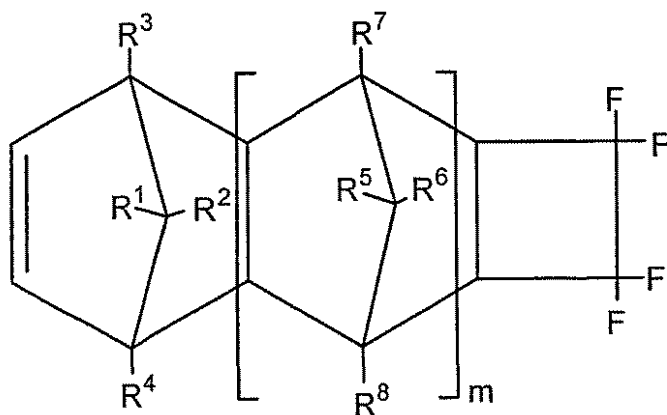
を有する酸含有モノマーを更に含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のフッ素含有ポリマー。

【請求項 7】

フォトレジストであって、

(I) 以下の構造 1 を有する、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和多環式化合物から誘導される繰り返し単位を有するフッ素含有ポリマーと、

【化 3】



1

〔式中、 $\text{R}^1\text{---R}^8$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基、または1～20個の炭素原子および少なくとも1個の酸素、硫黄、もしくは窒素原子を有する置換された炭化水素基を表し、 m は0、1、または2である〕

(II) 光活性成分と、

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

【請求項 8】

$\text{R}^1\text{---R}^8$ がそれぞれ水素原子であり、かつ m がゼロであることを特徴とする、請求項 7 に記載のフォトレジスト。

【請求項 9】

前記フッ素含有ポリマーが、フルオロオレフィンを更に含むことを特徴とする、請求項 7 に記載のフォトレジスト。

【請求項 10】

前記フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2-メチ

10

20

30

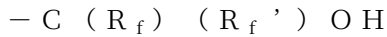
40

50

レン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ [式中、 t は1または2]、または $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$ [式中、 R_f は1~10個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基]であることを特徴とする、請求項9に記載のフォトレジスト。

【請求項11】

前記フッ素含有ポリマーが、以下の構造：



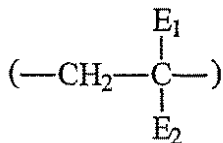
[式中、 R_f および R_f' は、同一であるかまたは異なる1~約10個の炭素原子を有するフルオロアルキル基であるか、または一緒に $(\text{CF}_2)_n$ [式中、 n は2~10]となり、 R_f および R_f' で表されるこれらのフルオロアルキル基は、部分的にフッ素化されたアルキル基であるか、または完全にフッ素化されたアルキル基（即ちペルフルオロアルキル基）であってもよい]

を有するフルオロアルコール基を有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導されるフルオロアルコール基を更に含むことを特徴とする、請求項7に記載のフォトレジスト。

【請求項12】

前記フッ素含有ポリマーが、以下の構造：

【化4】



[式中、 E_1 は、Hまたは $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ アルキル、 E_2 は、 CO_2E_3 、 SO_3E 、または他の酸性基、 E および E_3 は、Hまたは無置換もしくはヘテロ原子で置換された $\text{C}_1\text{---C}_{12}$ アルキルである]

を有する酸含有モノマーを更に含むことを特徴とする、請求項7に記載のフォトレジスト。

【請求項13】

溶媒を更に含むことを特徴とする、請求項7に記載のフォトレジスト。

【請求項14】

溶解阻害剤を更に含むことを特徴とする、請求項7に記載のフォトレジスト。

【請求項15】

前記光活性成分が、光酸発生剤であることを特徴とする、請求項7に記載のフォトレジスト。

【請求項16】

基板上にフォトレジスト画像を作成する方法であって、順に、

(W) 基板上にフォトレジスト組成物を塗布する工程であって、

前記フォトレジスト組成物が、

(I) 請求項1に記載のフッ素含有ポリマーと、

(II) 光活性成分と、

(III) 溶媒と、

を含むものである工程と、

(X) 前記溶媒を実質的に除去することによって、前記被覆されたフォトレジスト組成物を乾燥させ、前記基板上にフォトレジスト層を形成する工程と、

(Y) 前記フォトレジスト層を画像状に露光させて、画像形成された領域と画像形成されていない領域とを形成する工程と、

(Z) 画像形成された領域と画像形成されていない領域とを有する前記露光されたフォトレジスト層を現像することにより、前記基板上にレリーフ画像を形成する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 17】

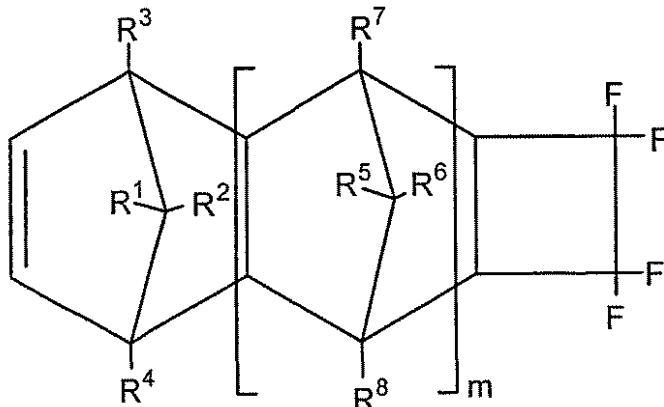
前記露光された層が、水性アルカリ性現像液を用いて現像されることを特徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

フォトリソスト組成物で表面が被覆された基板を含む製造物品であって、前記フォトリソスト組成物が、

(I) 以下の構造を有する、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和多環式化合物から誘導される繰り返し単位を有するフッ素含有ポリマーと、

【化 5】



1

[式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基、または1～20個の炭素原子および少なくとも1個の酸素、硫黄、もしくは窒素原子を有する置換された炭化水素基を表し、 m は0、1、または2である]

(II) 光活性成分と、

を含むことを特徴とする、物品。

【請求項 19】

前記基板がマイクロエレクトロニクス用ウエハ (microelectronic wafer) であることを特徴とする、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 20】

ビスクロー [2. 2. 1] ヘプター 1, 5-ジエンと、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択されるフルオロオレフィンとの付加環化反応生成物の重合生成物を含むことを特徴とするポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願)

仮出願第 60 / 280, 269 号の記載内容全体を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する。

【0002】

本発明は、光画像形成に関し、より詳細には、半導体素子製造における画像形成にフォトリソスト (ポジ型および/またはネガ型) を使用することに関する。更に本発明は、レジストのベース樹脂として有用であり、かつ他の多くの用途にも有用な可能性をもつ新規なフッ素含有ポリマー組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリマー生成物は、画像形成系および感光系の構成要素として、特に、B. F. グッドリッチ (B. F. Goodrich) に譲渡された (非特許文献1) に記載の光画像形成系において利用されている。このような系では、光活性成分を含む材料に紫外 (UV) 光またはその他の電磁波を照射することによってこの材料内に物理的または化学的な変化を誘起させている。これにより生成した可視像または潜像を処理することによって、半導体素子の作製に有用な画像とすることができる。

【0004】

このポリマー生成物はそれ自体が光活性である場合もあるが、通常、感光性組成物には、このポリマー生成物の他に1種またはそれ以上の光活性成分が含有される。上記トンプソンらの刊行物に記載されているように、光活性成分は、電磁放射 (例えばUV光) に曝されると、感光性組成物の流体力学的状態、溶解性、表面特性、屈折率、色、電磁特性、または他のこの種の物理的もしくは化学的な特性を変化させるように作用する。

【0005】

半導体素子にサブミクロンレベルの非常に微細な画像を形成するためには、遠または極紫外 (UV) の電磁放射が必要である。通常半導体製造にはポジ型レジストが利用される。現在、チップ技術として、ノボラックポリマーおよび溶解阻害剤としてジアゾナフトキノンを用いた365nmのUV (i線) リソグラフィーが確立されており、その解像限界は約0.35~0.30ミクロンである。p-ヒドロキシスチレンポリマーを用いた248nmの遠UVリソグラフィーが周知であり、この解像限界は0.35~0.18nmである。波長が短波化するほど解像下限が低下する (即ち、193nmの画像形成の解像限界が約0.18~0.12ミクロン) ことから、より一層短い波長を用いた次世代フォトリソグラフィに向けてその勢いは増すばかりである。0.18および0.13μm設計ルールを用いた次世代マイクロエレクトロニクス製造に最も有望視されているのが、193nmの露光波長 (アルゴンフッ素 (ArF) エキシマレーザにより得られる) を用いたフォトリソグラフィである。157nmの露光波長 (F₂レーザ源を用いて得られる) を用いたフォトリソグラフィは、0.100μm以下の設計ルールを用いた次世代マイクロエレクトロニクス製造に利用できる可能性がある。慣用の近UVおよび遠UV有機フォトレジストは193nm以下の波長に対し不透明であるため、この波長を用いた単層系でこれらを使用することはできない。

【0006】

193nmを用いた画像形成に好適なレジスト組成物が周知である。例えば、シクロオレフィン-無水マレイン酸交互コポリマーを含むフォトレジスト組成物が193nmを用いた半導体の画像形成に有用であることが示された (非特許文献2) (非特許文献3) および (非特許文献4参照)。193nmレジストに着目した幾つかの刊行物がある (即ち (非特許文献5) (非特許文献6) および (非特許文献7))。付加重合体を含む組成物および/または官能基を有するノルボルネンのROMP (開環メタセシス重合) が開示されている (例えばB. F. グッドリッチに譲渡された (特許文献1) (1997年9月12日))。ノルボルナジエンのホモポリマーおよび無水マレイン酸とのコポリマーならびにこれらの193nmリソグラフィーにおける使用が開示されている (非特許文献8)。

【0007】

フルオロオレフィンモノマーと、特定の環式不飽和モノマーとのコポリマーが米国特許公報 (特許文献2) および米国特許公報 (特許文献3) に記載されているが、このコポリマーを感光性組成物に使用することは開示されていない。

【0008】

環式であり、かつフッ素を含むという両方の特徴を兼ね備えた特定のモノマーのホモポリマーおよびコポリマーが、これらの感光性フッ素含有ポリマーフィルム成分としての用途と共に記載されている (特許文献4)。この参考文献には、多環式コモノマーを含むホモポリマーまたはコポリマーをフォトレジスト成分とすることは教示されていない。更に、この (特許文献4) 中に開示されている組成物が、180nm未満の遠UV波長を用いた

10

20

30

40

50

画像形成に有効なフォトリソグロブに使用できる可能性も教示されていない。

【0009】

米国特許公報（特許文献5）には、ペンタフルオロプロピルメタクリレート- α -ブチルメタクリレートを溶媒に溶解させたコポリマーレジスト溶液をシリコンウエハに塗布し、次いで193nmで露光し、更に二酸化炭素臨界流体を用いて現像することによってネガ型のレジスト画像を生成させる方法が開示されている。

【0010】

193nm以下の波長、特に157nmにおける、高い透明性だけでなく、他の好適な重要な特性（良好なプラズマエッチング耐性、接着性等）をも有する、これらの短波長に使用するレジスト組成物が求められている。

10

【0011】

【特許文献1】

国際公開第97/33198号パンフレット

【特許文献2】

米国特許第5,177,166号明細書

【特許文献3】

米国特許第5,229,473号明細書

【特許文献4】

特開平9-43856号公報

【特許文献5】

米国特許第5,655,627号明細書

【特許文献6】

米国特許第2,928,865号明細書

【特許文献7】

国際公開第00/66575号パンフレット

【非特許文献1】

L. F. トンプソン (L. F. Thompson)、C. G. ウイルソン (C. G. Willson)、およびM. J. ボードン (M. J. Bowden) 著「マイクロリソグラフィ入門 (Introduction to Microlithography)」第2版、アメリカン・ケミカル・ソサエティー (American Chemical Society)、ワシントンDC (Washington, DC)、1994年

30

【非特許文献2】

F. M. フーリハン (F. M. Houlihan) ら著「Macromolecules」第30巻、1997年、p. 6517-6534

【非特許文献3】

T. ワロー (T. Wallow) ら著「SPIE」第2724巻、p. 355-364

【非特許文献4】

F. M. フーリハン (F. M. Houlihan) ら、「Journal of Photopolymers Science and Technology」第10巻、第3号、1997年、p. 511-520

40

【非特許文献5】

U. オコロアニアニウ (U. Okoroanyanwu) ら著「SPIE」第3049巻、p. 92-103

【非特許文献6】

R. アレン (R. Allen) ら著「SPIE」第2724巻、p. 334-343

【非特許文献7】

「Semiconductor International」誌、1997年9月、p. 74-80

【非特許文献8】

J. ニウ (J. Niu) とJ. フレチェット (J. Frechet) 著「Angew. C

50

hem. Int. Ed.」第37巻、第5号、1998年、p. 667-670

【非特許文献9】

ショズダ (Shozda) とプトナム (Putnam) 著「Journal of Organic Chemistry」第27巻、1962年、p. 1557-1561

【非特許文献10】

オーニシ (Ohnishi) ら著「J. Electrochem. Soc., Solid-State Sci. Technol.」第130巻、1983年、p. 143

【非特許文献11】

U. オコロアニアニウ (Okoroanyanwu U.), T・シモカワ (Shimokawa, T.), J. D. バイエルス (Byers, J. D.), および C. G. ウィルソン (Wilson, C. G.) 著「J. Mol. Catal. A: Chemical」第133巻、1998年、p. 93 10

【非特許文献12】

A. レインマス (Reinmuth, A.), J. P. マシュー (Mathew, J. P.), J. メリア (Melia, J.), および W. リセ (Risse, W.) 著「Macromol. Rapid Commun.」第17巻、1996年、p. 173

【非特許文献13】

S. ブロイニヒ (Breunig, S.) と W. リセ (Risse, W.) 著「Makromol. Chem.」第193巻、1992年、p. 2915

【非特許文献14】 20

P. シュワブ (Schwab, P.), R. H. グラブス (Grubbs, R. H.), および チャー・ジュー・ダブリュ (Ziller, J. W.) 著「J. Am. Chem. Soc.」第118巻、第100号、1996年

【非特許文献15】

P. シュワブ (Schwab, P.), M. B. フランセ (France, M. B.), J. W. チャー (Ziller, J. W.), および R. H. グラブス (Grubbs, R. H.) 著「Angew. Chem. Int. Ed. Engl.」第34巻、1995年、p. 2039

【非特許文献16】

E. ライヒマニス (E. Reichmanis) ら著「2-ニトロベンジルエステル深UVレジストの感光性に対する置換基の効果 (The Effect of Substituents on the Photosensitivity of 2-Nitrobenzyl Ester Deep UV Resists)」J. エレクトロケム出典 (J. Electrochem. Soc.) 第130巻、1983年、p. 1433-1437 30

【非特許文献17】

R. R. クンツ (R. R. Kunz), T. M. ブルームシュタイン (T. M. Bloomstein), D. E. ハーディ (D. E. Hardy), R. B. グッドマン (R. B. Goodman), D. K. ダウンス (D. K. Downs), および J. E. カーティン (J. E. Curtin) 著「157nmレジスト設計の展望 (Outlook for 157-nm resist design)」SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 予稿集第3678巻 (第一部、レジスト技術と処理における進歩 XVI (Advances in Resist Technology and Processing XVI)), 1999年、p. 13-23 40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

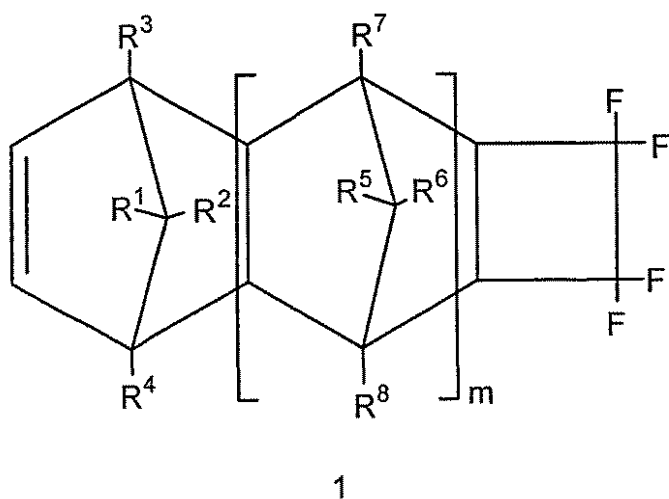
【0012】

発明の概要

本発明は、以下の構造1を有する、少なくとも1種のエチレン性不飽和多環式化合物から誘導される繰り返し単位を有するフッ素含有ポリマー

【0013】

【化1】



10

【0014】

[式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、1～20個の炭素原子を有する炭化水素基、または1～20個の炭素原子および少なくとも1個の酸素、硫黄、もしくは窒素原子を有する置換された炭化水素基を表し、 m は0、1、または2である]に関する。更なる実施態様において、本発明は、

20

【0015】

更なる他の実施態様において、本発明は、構造1のフッ素含有ポリマーおよび光活性成分を含むフォトレジスト組成物に関する。

【0016】

更なる他の実施態様において、本発明は、本発明のフォトレジスト組成物を用いて基板上にフォトレジスト画像を作成する方法に関する。

30

【0017】

更なる他の実施態様において、本発明は、基板を当該フォトレジスト組成物で被覆した製造物品に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

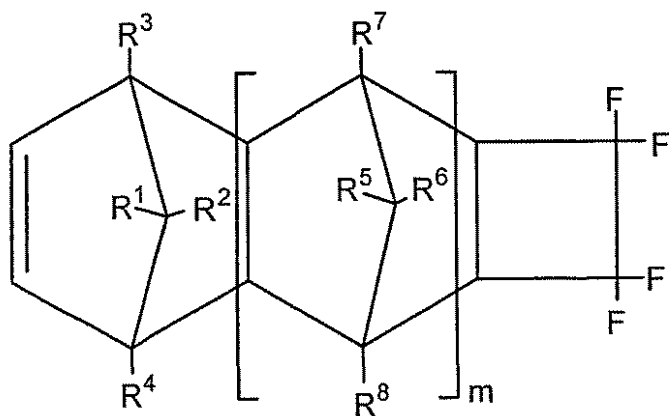
(フッ素含有ポリマー)

当該フッ素含有ポリマーは、以下の構造1を有する、少なくとも1種のエチレン性不飽和多環式化合物から誘導される繰り返し単位を有する。

【0019】

【化2】

40



1

10

【0020】

[式中、 $R^1 \sim R^8$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、1～約20個の炭素原子を有する炭化水素基、または1～20個の炭素原子および1種もしくはそれ以上のヘテロ原子を有するヘテロ原子で置換された炭化水素基を表す m の値は0、1、または2である]この炭化水素基は、直鎖または分岐鎖の、パラフィン系またはオレフィン系の、脂環式または芳香族であってもよい。好適なヘテロ原子として、酸素、窒素、または硫黄が挙げられる。ヘテロ原子として酸素を含む炭化水素基は、例えば、1～約20個の炭素原子、好ましくは3～約14個の炭素原子を有するカルボン酸アルキルエステル基、または1～約20個の炭素原子を有するアルコキシ基である。炭化水素基がカルボン酸アルキルエステル基である場合は、二級または三級カルボン酸アルキルエステル基であってもよい。この種のカルボン酸アルキルエステルは一級カルボン酸アルキルエステル基に比べて容易に開裂するため好ましい。芳香族置換基の量を制限することが上述のより短い波長で透明性を得るのに有効な可能性がある。通常、当該ポリマーは芳香族基を含まない。

20

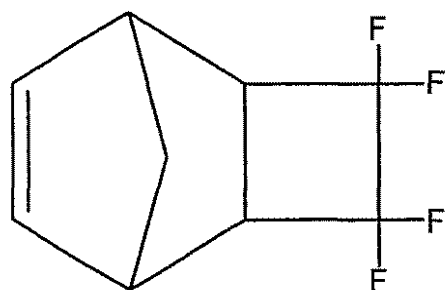
【0021】

代表的な好ましいエチレン性不飽和多環式化合物は、以下の構造式：

30

【0022】

【化3】



NB-TFE

40

【0023】

を有する、3, 3, 4, 4-テトラフルオロトリシクロ[4.2.1.0^{2,5}]ノン-7-エン(NB-TFE)である。

【0024】

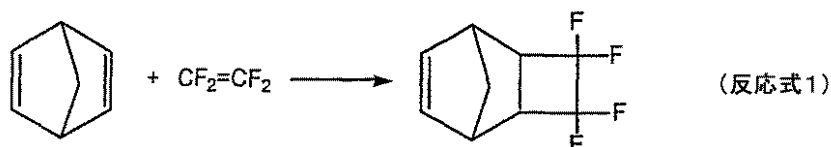
構造1のエチレン性不飽和多環式化合物は、当該技術分野において周知の方法により調製されてもよい。ブレイセン(Brasen)により開示された方法では、以下の反応式1

50

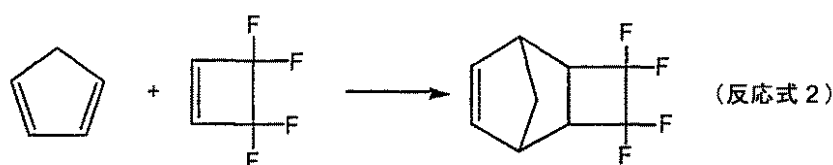
に例示するように、ノルボルナジエンまたは適切に選択された誘導体と、フルオロオレフィンとを反応させる米国特許公報（特許文献6（1960年））。（非特許文献9）に開示されている別法では、以下の反応式2に例示するように、シクロペンタジエンまたは適切に選択された誘導体と、3, 3, 4, 4-テトラフルオロシクロブテンとを反応させてもよい。

【0025】

【化4】



10



20

【0026】

構造1の化合物中に少なくとも1種之多環式モノマー（即ち少なくとも2つの環を有するモノマー（例えばノルボルネン））が存在することが重要であり、それは3つの主な理由によるものであり、それらは、1）多環式モノマーは炭素対水素比（C：H）が比較的高いため、一般にこのような多環式モノマーの繰り返し単位を有するベースポリマーはプラズマエッチング耐性が良好であること、2）多環式モノマーから誘導された繰り返し単位を有するポリマーは、重合の際に好ましくは完全に飽和させることができるため、透明性が一般に良好であること、および3）多環式モノマーから調製されるポリマーは一般にガラス転移温度が比較的高いため、処理時の寸法安定性が向上すること、である。多環式モノマーから誘導された繰り返し単位を有するC：H比が高いポリマーは、オーニシ数（Ohnishi number）（O. N.）：

30

$$O. N. = N / (N_C - N_O)$$

[式中、Nはポリマーの繰り返し単位中の原子数、 N_C はポリマーの繰り返し単位中の炭素原子数、 N_O はポリマーの繰り返し単位中の酸素原子数である]が比較的小さい。オーニシらによって見出された経験則は、ポリマーの反応性イオンエッチング（RIE）速度がオーニシ数（O. N.）の一次関数になるというものである（非特許文献10）。一例を挙げると、式 $(C_7H_{10})_n$ を有するポリ（ノルボルネン）は、 $O. N. = 17 / 7 = 2.42$ である。主成分が炭素および水素であり、多環式部分を有し、かつ酸素を含む官能基が比較的小さいポリマーのO. N. は比較的小さくなると考えられ、オーニシの経験則によれば、RIE速度はそれに対応して（ほぼ比例して）遅くなるであろう。

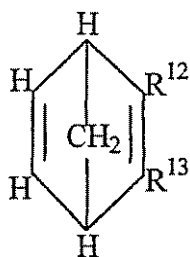
40

【0027】

構造1の化合物を形成するために用いてもよい好適な多環式化合物は、ビスクロー[2.2.1]ヘプター2, 5-ジエンであり、米国特許公報（特許文献6）にこの種のものが記載されている。この特許の記載内容全体を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する。使用可能な好ましい環式化合物は、構造：

【0028】

【化5】



10

【0029】

[式中、 R^{12} および R^{13} は、水素、6個以下の炭素有するアルキル基、もしくはカルボキシル基、または加水分解されてこれらになる基である]を有するビスクロー[2.2.1]ヘプター-2, 5-ジエン類である。加水分解性基 R^1 および R^2 は、例えば、シアノ、エトキシカルボニル、およびジメチルカルバミルである。

【0030】

構造1の化合物を形成するために使用してもよい好適なフルオロオレフィン米国特許公報(特許文献6)に記載されている。この特許の記載内容全体を本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する。

【0031】

例えば、より一般的には、エチレン性不飽和炭素原子に共役結合した少なくとも1個のフッ素原子を有する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物を包含するフルオロオレフィンを用いてもよい。このフルオロオレフィンは、2～約20個の炭素原子を有してもよく、好ましくはオレフィン性不飽和が末端に位置する。一つの実施態様において、このオレフィン結合の末端の炭素が少なくとも1個のフッ素原子に結合しており、このオレフィン結合の残りの炭素原子は、水素原子、フッ素、塩素、もしくは臭素原子、または約10個以下の炭素原子を有するオメガ-ヒドロペルフルオロアルキル基；または約10個以下の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基に単結合すると同時に、水素原子、フッ素、塩素、もしくは臭素原子、アルキル基、オメガヒドロペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルキル基、または少なくとも1個のフッ素、塩素、もしくは臭素原子を含むハロアルキル基に単結合しており、上記アルキル、フルオロアルキルまたはハロアルキル基は炭素原子を1～約10個有する。

20

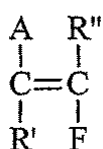
30

【0032】

より具体的には、当該フルオロオレフィンは、構造：

【0033】

【化6】



40

【0034】

[式中、Aは、フッ素、塩素、もしくは臭素原子、1～約10個の炭素原子を有するオメガ-ヒドロペルフルオロアルキル基、1～約10個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、または1～約10個の炭素原子を有するペルフルオロアルコキシ基であり、 R' および R'' はそれぞれ同一であるかまたは異なるA、水素、1～約10個の炭素原子を有するアルキル基、または少なくとも1個のフッ素、塩素、もしくは臭素原子および1～10個の炭素原子を有するハロアルキル基であるか、または R' と R'' とが一緒に環構造を形成する]を有してもよい。

【0035】

50

フルオロオレフィンの具体的な例として、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ペルフルオロ（２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール）、ペルフルオロ（２－メチレン－４－メチル－１，３－ジオキソラン）、 $\text{CF}_2=\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$ [式中、 t は１または２]、および $\text{R}_f\text{OCF}_2=\text{CF}_2$ [式中、 R_f は１～約１０個の炭素原子を有する飽和フルオロアルキル基] が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいフルオロオレフィンはテトラフルオロエチレンである。

【００３６】

構造１の化合物が重合法によってポリマーを形成することが見出された。ポリマー技術分野の当業者らに周知のように、エチレン性不飽和化合物はラジカル重合を起こし、それによって、このエチレン性不飽和化合物から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを生成する。構造１から誘導されるポリマーの調製にラジカル重合法を用いてもよく、このポリマーは、場合により、少なくとも１種のラジカル重合する周知の他のモノマーを含んでもよい。したがって、例えば、ラジカル重合を行うことにより、構造１の他に少なくとも１種のエチレン性不飽和化合物（エチレン性不飽和炭素原子に共有結合した少なくとも１個のフッ素原子を含む）から誘導される繰り返し単位を有するポリマーを調製してもよい。エチレン性不飽和炭素原子に結合した１個またはそれ以上のフッ素原子を有するモノマーから誘導された繰り返し単位を全く有さず、全て環式のコモノマーから誘導された繰り返し単位のみを有するフッ素含有コポリマーを、ビニル付加重合および開環メタセシス重合（ROMP）によって調製してもよい。ニッケルおよびパラジウム触媒を用いたビニル付加重合が（非特許文献１１）、B. F. グッドリッチ（B. F. Goodrich）に譲渡された（特許文献１）（１９９７年９月１２日）、（非特許文献１２）および（非特許文献１３）に開示されている。。ルテニウムおよびイリジウム触媒を用いた開環メタセシス重合が上記（非特許文献１１）および（特許文献１）に開示されており、（非特許文献１４）および（非特許文献１５）にも開示されている。

10

20

【００３７】

好ましくは、重合反応を実施することによって、２つを超える繰り返し単位を有する高分子を形成する。好ましくは、本発明のポリマーは、分子量（ M_n ）が２，０００を超え、好ましくは４，０００を超える。

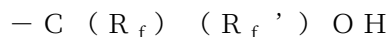
【００３８】

構造１の化合物から誘導されるポリマーは、フルオロオレフィンから誘導される繰り返し単位を更に有してもよい。好適なフルオロオレフィンとして、構造１の化合物の作製に用いる上述のフルオロオレフィンが挙げられる。フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレンである場合、結果として得られるポリマーをフォトレジスト組成物中に用いると、ガラス転移温度を高めると同時に、１５７nmにおける吸光度を小さくすることができる。

30

【００３９】

本発明のポリマーは、フルオロアルコール基を更に含んでもよい。このフルオロアルコール基は、構造：



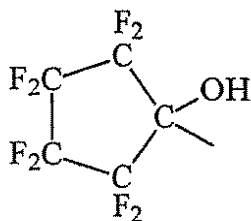
[式中、 R_f および R_f' は、同一であるかまたは異なる１～約１０個の炭素原子を有するフルオロアルキル基であるか、または一緒に $(\text{CF}_2)_n$ [式中、 n は２～１０] となる] を有するフルオロアルコール基を有する少なくとも１種のエチレン性不飽和化合物から誘導してもよい。 R_f および R_f' で表されるこれらのフルオロアルキル基は、部分的にフッ素化されたアルキル基であるか、または完全にフッ素化されたアルキル基（即ちペルフルオロアルキル基）であってもよい。概して、 R_f および R_f' は、同一であるかまたは異なる１～約１０個の炭素原子を有するフルオロアルキル基であるか、または一緒に $(\text{CF}_2)_n$ [式中、 n は２～１０] となる。前文の「一緒に」という用語は、 R_f と R_f' とが、分離した別個のフッ素化されたアルキル基ではなく、例えば以下の５員環の場合に例示するように、一緒に環構造を形成することを表す。

40

【００４０】

50

【化 7】



【0041】

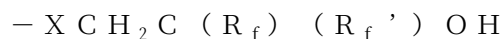
R_f および R_f' は、部分的にフッ素化されたアルキル基であってもよく、本発明によって限定されることはない。但し、このフッ素化の程度は、当該フルオロアルコール官能性基のヒドロキシル（ $-OH$ ）のプロトンが塩基性媒質（水酸化ナトリウム水溶液、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液等）中で実質的に除去されるような酸性をこのヒドロキシルに付与するのに十分であることが必要である。本発明に係る好ましい場合においては、フルオロアルコール官能性基のフッ素化されたアルキル基におけるフッ素置換の程度は、ヒドロキシル基の pK_a 値が $5 < pK_a < 11$ となるのに十分であろう。好ましくは、 R_f および R_f' は、独立に、1～5個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基であり、最も好ましくは、 R_f および R_f' の両方がトリフルオロメチル（ CF_3 ）である。

10

20

【0042】

本発明のフッ素含有ポリマーがフルオロアルコールを含む場合、そのフルオロアルコール基は、構造：



[式中、 R_f および R_f' は上記と同義であり、 X は元素周期律表（CAS 式）の第VAおよびVIA族の元素（例えば、酸素、硫黄、窒素、およびリン）である]を有してもよい。好ましくは、 X 基は酸素である。

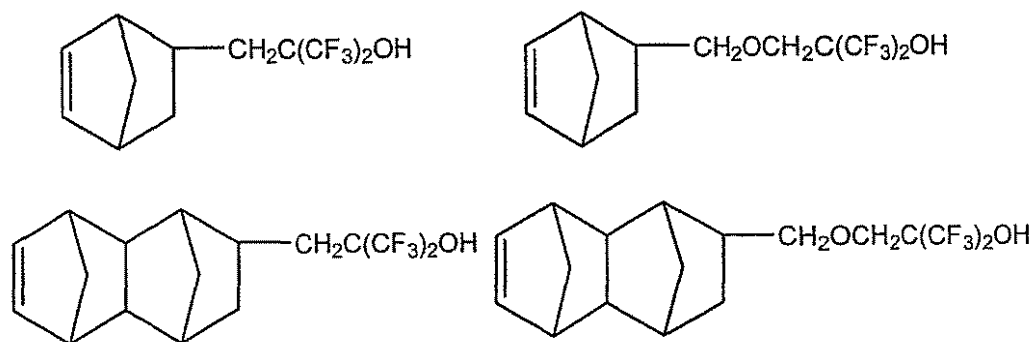
【0043】

本発明の範囲に包含されるフルオロアルコール官能性基を含むモノマーの限定しない代表的な幾つかの例を以下に例示する。

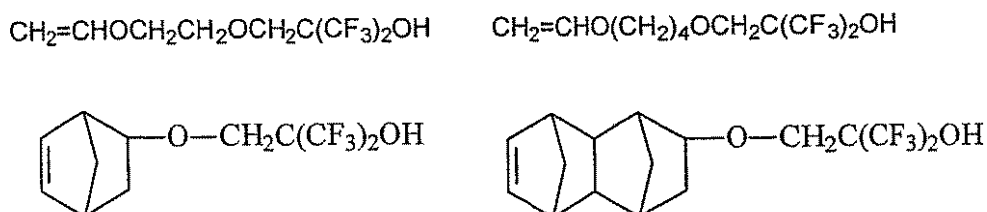
30

【0044】

【化 8】



10



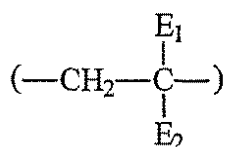
20

【0045】

当該ポリマーは、構造単位：

【0046】

【化9】



30

【0047】

[式中、 E_1 は、Hまたは C_1-C_{12} アルキル、 E_2 は、 CO_2E_3 、 SO_3E 、または他の酸性基、 E および E_3 は、Hまたは無置換もしくはヘテロ原子で置換された C_1-C_{12} アルキルである]を有する少なくとも1種の酸含有モノマーを更に含んでもよい。好適なヘテロ原子は、酸素、窒素、硫黄、ハロゲン、またはリン原子である。ヘテロ原子が酸素である場合、置換基はヒドロキシル基を含んでもよい。アルキル基は、1～約12個、好ましくは1～約8個の炭素原子を有してもよい。酸基は好ましくはカルボン酸である。好ましくは、更なるモノマーはアクリレートである。tert-ブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート等の三級アルキルアクリレートが、上述した画像形成のための酸感応性官能性を供する可能性がある。アクリル酸、メチルアクリレート等の他のアクリレートを、当該ポリマーの接着性または溶解性を調節する目的で用いてもよい。一つの実施態様において、tert-ブチルアクリレートを当該ポリマーに組み込んでもよく、それによって酸に不安定なtert-ブチルエステル基が導入される。当該ポリマー中に使用することのできるカルボン酸基の量は、所与の組成物が水性アルカリ性現像液中で良好に現像されるのに必要な量を最適化することによって決定される。

40

【0048】

酢酸ビニル等の極性モノマーも、水性現像を促進するかまたはポリマーを変性する目的で当該ポリマーに更に組み込んでもよい。

50

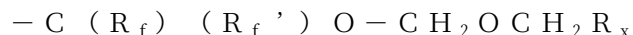
【0049】

当該ポリマーのフルオロアルコール基および／または他の酸基は保護基を有してもよく、このフッ素化されたアルコール基および／または他の酸基（即ち被保護基）は、この保護形態にある間は酸性を呈さないよう保護される。一つの具体例を挙げると、三級ブチルエステルにおいては三級ブチル基が保護基であり、この保護基によって遊離酸が保護される。脱保護（保護された酸を遊離酸に変える）を行うと、このエステルは対応する酸に変化する。

【0050】

フォトレジスト組成物の透明性を高く維持するには、フルオロアルコール基の保護基としてアルファールコキシアルキルエーテル基が好ましい。結果として得られる保護されたフルオロアルコール基は、構造：

10



を有する。

【0051】

この保護されたフルオロアルコールにおいて、 R_f および $R_{f'}$ は上記と同義であり、 R_x はHまたは直鎖もしくは分岐の1～10個の炭素原子を有するアルキル基である。保護された酸基の保護基として有効なアルファールコキシアルキルエーテル基の具体例としてメトキシメチルエーテル(MOM)が挙げられるが、これに限定されるものではない。この特定の保護基で保護されたフルオロアルコールは、クロロメチルメチルエーテルとフルオロアルコールとを反応させることにより得ることができる。

20

【0052】

上述の更なるモノマーのいずれか一つを本発明のポリマーに用いてもよい。例えば、本明細書中に記載したフルオロアルコール官能性基（保護または非保護）を、単独で、または1種もしくはそれ以上の他の酸基（カルボン酸官能性基（非保護）、カルボン酸官能性基のトールブチルエステル（保護）等）と組み合わせて用いてもよい。

【0053】

本発明における保護基を有する構成部分は、多くの場合（常にそうであるとは限らないが）、当該組成物のベースポリマー樹脂に組み込まれた保護された酸基を有する繰り返し単位である。この保護された酸基は、多くの場合、本発明のポリマーを形成すべく重合される1種またはそれ以上のモノマー中に含まれる。本発明の別法として、酸含有モノマーを用いて重合を行うことによりポリマーを形成してもよく、次いで、得られた酸含有ポリマーの酸官能性を適切な手段によって部分的または完全に变化させて、保護された酸基を有する誘導体にしてもよい。

30

【0054】

（フォトレジストの現像）

本発明のフッ素含有ポリマーが、フォトレジスト組成物中に有用なことが見出された。

【0055】

本発明のフォトレジスト組成物は、現像方法に際し化学線で露光することにより酸または塩基のいずれかを生成することができる少なくとも1種の光活性成分(PAC)を含有する。化学線に露光されて酸を生成するPACは光酸発生剤(photoacid generator、PAG)と称される。化学線に露光されて塩基を生成するPACは光塩基発生剤(PBG)と称される。

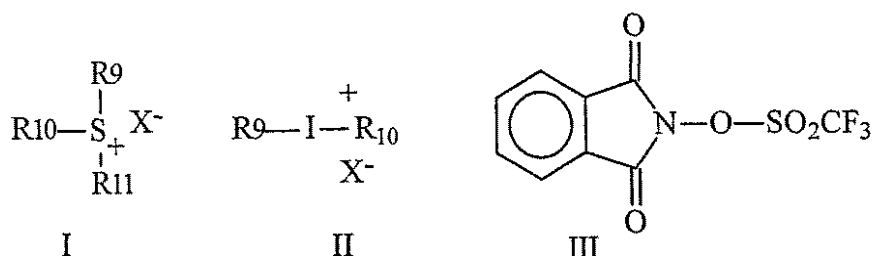
40

【0056】

本発明に好適な光酸発生剤として、1)スルホニウム塩（構造I）、2)ヨードニウム塩（構造II）、および3)ヒドロキサム酸エステル（例えば構造III）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0057】

【化10】



【0058】

構造 I I ~ I V において、 $R_9 \sim R_{11}$ は独立に、置換もしくは無置換の $C_6 \sim C_{20}$ アリールまたは置換もしくは無置換の $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリールもしくはアラルキルである。代表的なアリール基として、フェニル、ナフチル、アントラセン、およびヨードニウムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適なヘテロ原子置換基には、1種またはそれ以上の酸素原子、窒素原子、ハロゲン、または硫黄原子が含まれるが、これらに限定されるものではない。ヘテロ原子が酸素である場合、置換基は、ヒドロキシル ($-OH$) および $C_1 \sim C_{20}$ アルキルオキシ (例えば $C_{10}H_{21}O$) を有してもよい。構造 I I I ~ I V のアニオン X^- は、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモン酸)、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメチルスルホン酸=トリフレート)、および $C_4F_9SO_3^-$ (ペルフルオロブチルスルホン酸) であってもよいが、これらに限定されるものではない。

10

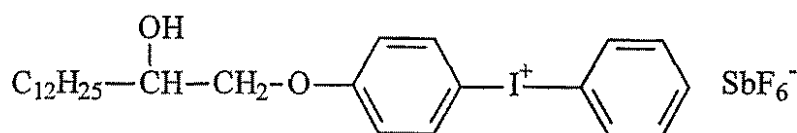
【0059】

特に利用されているヨードニウム光酸発生剤は以下の構造を有する。

20

【0060】

【化11】



【0061】

(現像のための官能性)

フォトレジスト組成物中に使用するフッ素含有ポリマーは、365 nm 以下の波長の紫外線で画像状に露光した後にレリーフ画像を作製できるよう、フォトレジストを現像可能とするのに十分な官能性を有する必要がある。幾つかの好ましい実施態様において、この十分な官能性は、上述の酸基および/または保護された酸基から選ばれる。この種の酸基または保護された酸基は、フォトレジストを365 nm 以下の波長の紫外線で十分に露光すると、未露光部分を塩基性溶液中で不溶としたまま露光部分を同塩基性溶液中で可溶にすることが見出された。

30

【0062】

現像を行うためには、フッ素含有ポリマー中の1種またはそれ以上の基が、光分解によって光活性化化合物 (PAC) から生じた酸または塩基の触媒作用によって親水性の酸基または塩基基を生成することのできる保護された酸基を有する1種またはそれ以上の構成部分を含む必要がある。

40

【0063】

所与の保護された酸基を選択する一般的な基準は、水性条件下で現像を行うのに必要な脱保護および親水性酸基の生成が画像状露光によって生じた光酸によって触媒されるような酸不安定性である。更に、当該フッ素含有ポリマーは、保護されていない酸官能性を更に含んでもよい。

【0064】

塩基性現像液として、例えば、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、または水酸

50

化アンモニウム溶液が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的には、塩基性現像液は、0.262Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（25℃において通常120秒以下で現像）または1重量%の炭酸ナトリウム（通常30℃の温度で2分または2分以下で現像）を含む完全に水性の溶液等の水性アルカリ性液体である。

【0065】

水性処理に適したフォトレジストを、塗布するかまたは他の方法で基板に適用してUV光で画像状に露光した場合、このフォトレジスト組成物を現像するためには、このフォトレジスト（または他の光画像形成可能な被覆組成物）が水性アルカリ性現像液中で処理するのに十分な酸基（例えばカルボン酸基）および／または保護された酸基（露光の際に少なくとも一部が脱保護される）がバインダー材料中に含まれることが必要であろう。

10

【0066】

当該ポリマーが1種またはそれ以上の保護された酸基を有する本発明の一つの実施態様において、このポリマーは、光により発生した酸に曝されることによって親水性基であるカルボン酸を生成する。この種の保護された酸基として、A) 三級カチオンを形成するかまたは三級カチオンに転位可能なエステル、B) ラクトンのエステル、C) アセタールエステル、D) β -環式ケトンエステル、E) α -環式エーテルエステル、およびF) MEE MA（メトキシエトキシエチルメタクリレート）、ならびに隣接基関与によって容易に加水分解する他のエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。分類A)に属する幾つかの具体的な例として、*t*-ブチルエステル、2-メチル-2-アダマンチルエステル、およびイソボルニルエステルが挙げられる。分類B)に属する幾つかの具体的な例として、 γ -ブチロラクトン-3-イル、 γ -ブチロラクトン-2-イル、マバロンラクトン（*ma val o i c l a c t o n e*）、3-メチル- γ -ブチロラクトン-3-イル、3-テトラヒドロフラニル、および3-オキシシクロヘキシルが挙げられる。分類C)に属する幾つかの具体的な例として、2-テトラヒドロピラニル、2-テトラヒドロフラニル、および2,3-プロピレンカーボネート-1-イルが挙げられる。分類C)の更なる例として、例えば、エトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、アセトキシエトキシエチルビニルエーテル等のビニルエーテル付加による様々なエステルが挙げられる。

20

【0067】

酸性基は、特に好ましくは、ヘキサフルオロイソプロパノール含有モノマーを用いて組み込んでもよいヘキサフルオロイソプロパノール基である。ヘキサフルオロイソプロパノール基の一部または全部が、例えば酸に不安定なアルコキシメチルエーテルまたは*tert*-ブチルカーボネートとして保護されていてもよい。

30

【0068】

光により発生した酸または塩基に曝されることによって親水性基であるアルコールを生じる保護された酸基を有する構成部分として、例えば、*t*-ブトキシカルボニル（*t*-BOC）、*t*-ブチルエーテル、および3-シクロヘキセニルエーテルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0069】

ネガ型フォトレジスト層の場合、臨界流体または有機溶媒のいずれかを用いて現像を行うと、フォトレジスト層のうちUV放射に未露光の部分は現像中に除去されと考えられるが、露光部分は現像中も実質的に変化しないであろう。

40

【0070】

（溶解阻害剤および添加剤）

本発明のフォトレジスト組成物に様々な溶解阻害剤を利用することができる。理想的には、レジスト組成物が所与の溶解阻害（DI）添加剤を含むことによって、溶解阻害、プラズマエッチング耐性、および接着性能を含む複数の材料要件を満たすように、遠および極UVレジスト（例えば193nmレジスト）用DIを設計／選択する必要がある。レジスト組成物中で可塑剤としても作用する可能性のある溶解阻害化合物もある。

【0071】

50

各種胆汁酸塩エステル（即ちコール酸エステル）は、本発明の組成物のD Iとして特に有用である。胆汁酸塩エステルは、1983年にライヒマニス（Reichmanis）らによって研究が開始された深UVレジストに有効な溶解阻害剤として周知である。（非特許文献16）。とりわけ胆汁酸塩エステルが好んでD Iに選ばれる幾つかの理由として、これらが天然の原料から入手できること、これらの脂環式炭素の含有量が高いこと、およびとりわけ、これらが電磁スペクトルの深および真空UV領域（本質的に遠および極UV領域でもある）において透明（例えば、通常これらは193nmにおける透明性が非常に高い）であることが挙げられる。更に、胆汁酸塩エステルは、ヒドロキシルによる置換および修飾に応じて疎水性から親水性にわたる広範囲な適合性をもつように設計できることも、D Iに好んで選ばれる理由である。

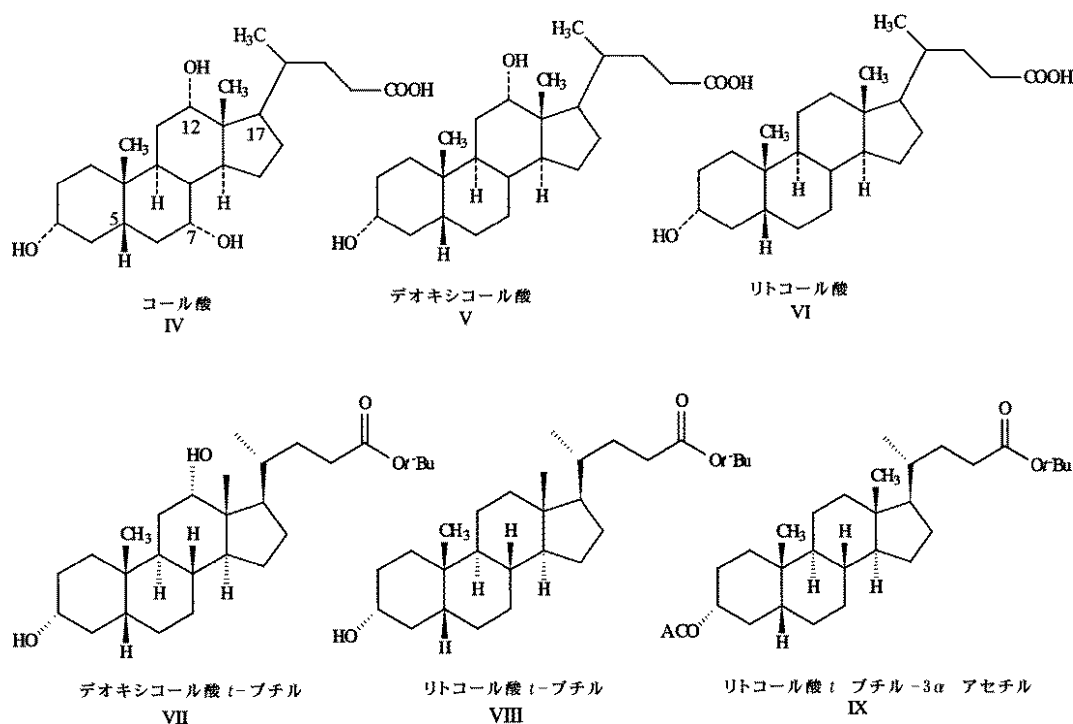
10

【0072】

本発明に用いる添加剤および／または溶解阻害剤として好適な胆汁酸および胆汁酸誘導体の代表例として、コール酸（IV）、デオキシコール酸（V）、リトコール酸（VI）、*t*-ブチルデオキシコール酸（VII）、*t*-ブチルリトコール酸（VIII）、および*t*-ブチル-3- α -アセチルリトコール酸（IX）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらを以下に例示する。化合物VII～IX等の胆汁酸エステルは、本発明に好ましい溶解阻害剤である。

【0073】

【化12】



20

30

【0074】

本発明に使用する溶解阻害剤は、胆汁酸エステルおよび同種の化合物に限定されるものではない。本発明において、各種ジアゾナフトキノン（DNQ）、各種ジアゾクマリン（DC）等の他の種類の溶解阻害剤が利用できる用途もある。一般に、ジアゾナフトキノンおよびジアゾクマリンは、より長波長のUV光（例えば365nmおよびおそらく248nmでも）を用いる画像形成用に設計されたレジスト組成物に好適である。これらの溶解阻害剤は193nm以下のUV領域における吸収が強く、しかもこのような短いUV波長を用いる殆どの用途において透明性が不十分なことが通常であるため、この波長のUV光を用いた画像形成用に設計されたレジスト組成物中にはこれらの化合物は一般に好ましくない。

40

【0075】

50

(溶媒)

本発明のフォトレジストには、クロロベンゼン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエチルアセテート等の溶媒を配合してもよい。溶媒は、クロロベンゼンおよびメチルエチルケトン、またはプロピレングリコールメチルエーテルアセテートおよびシクロヘキサノンであってもよい。

【0076】

(他の成分)

本発明のフォトレジスト組成物は、場合により更なる成分を含有してもよい。添加してもよい更なる成分として、例えば、塩基、界面活性剤、解像性向上剤 (resolution enhancer)、接着促進剤、残渣低減剤 (residue reducer) 10、塗布助剤、可塑剤、およびTg (ガラス転位温度) 調節剤 (Tg modifier) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0077】

(プロセスステップ)

マイクロリソグラフィを行う場合は、本発明のフォトレジスト組成物を、半導体産業に通常用いられるマイクロエレクトロニクス用ウエハ (microelectronic wafer) 等の好適な基板に適用する。例えばシリコンウエハが挙げられるが、これに 10 限定されるものではない。次いで溶媒を乾燥させる。

【0078】

(画像状露光)

本発明のフォトレジスト組成物は、電磁スペクトルの紫外領域、特に365nm以下の波長の紫外領域における感度が高い。本発明のフォトレジスト組成物の画像状露光は、365nm、248nm、193nm、157nm、およびより短波長 (しかしこれらに限定されるものではない) を含む多くの異なるUV波長を用いて実施することができる。画像状露光は、好ましくは、248nm、193nm、157nm、またはより短波長の紫外光を用いて実施され、より好ましくは、193nm、157nm、またはより短波長の紫外光を用いて実施され、一層好ましくは、157nmまたはより短波長の紫外光を用いて実施される。画像状露光は、レーザもしくはこれと等価な装置を用いてデジタル的に、またはフォトマスクを用いて非デジタル的に実施してもよい。レーザを用いたデジタル画像形成が好ましい。本発明の組成物のデジタル画像形成に好適なレーザ装置として、193 30 nmのUVを出力するアルゴンフッ素エキシマレーザ、248nmのUVを出力するクリプトンフッ素エキシマレーザ、および157nmの出力のフッ素 (F2) レーザが挙げられるが、これらに限定されるものではない。上述したように、画像状露光に用いるUV光の波長が短いほど解像度が高く (解像限界が低く) なるため、一般に、より長波長 (例えば248nm以上) を使用するよりも、より短波長 (例えば、193nmもしくは157nmまたはそれ未満) を使用することが好ましい。このような理由から、具体的には、193nmの画像形成よりも157nmの画像形成が好ましい。

【0079】

本フォトレジストは、365nm (i線)、248nm (KrFレーザ)、ならびに特に193nm (ArFレーザ) および157nm (F2レーザ) マイクロリソグラフィに 40 有用である。このようなフォトレジストは、サブ0.1μmマイクロメータ域の細かい構造をもつ画像を形成するのに不可欠である。

【0080】

【表1】

用語集

化学物質／モノマー

CFC-113	1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン	
DMF	ジメチルホルムアミド	
TFE	テトラフルオロエチレン(本願特許出願人)	
NB	ノルボルネン=ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン ウィスコンシン州ミルウオーキーのアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)	10
NB-TFE	3,3,4,4-テトラフルオロトリシクロ[4.2.1.0 ^{2,5}]ノン-7-エン、CAS 番号 3802-76-4	
THF	テトラヒドロフラン ウィスコンシン州ミルウオーキーのアルドリッチ・ケミカル社	
パーカドックス Perkadox [®] 16N	ジー(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート ニューヨーク州バートのヌーリー・ケミカル・コーポレーション (Noury Chemical Corp. (Burt, NY))	20
HFIBO	ヘキサフルオロイソブチレンエポキシド	
TBA	三級ブチルアクリレート	

一般

極 UV	電磁スペクトルのうち 10 ナノメートルから 200 ナノメートルまでの範囲の紫外領域	
遠 UV	電磁スペクトルのうち 200 ナノメートルから 300 ナノメートルまでの範囲の紫外領域	
UV	電磁スペクトルのうち 10 ナノメートルから 390 ナノメートルまでの範囲の紫外領域	30
近 UV	電磁スペクトルのうち 300 ナノメートルから 390 ナノメートルまでの範囲の紫外領域	
M _n	所与のポリマーの数平均分子量	
M _w	所与のポリマーの重量平均分子量	
P=M _w /M _n	所与のポリマーの多分散性	
吸収係数	AC=A/b (式中、A は吸光度=Log ₁₀ (1/T) (T は以下に定義する透過率)、 b はミクロン単位 of 膜厚)	40
透過率	透過率 T=特定の波長 μ で測定された、試料に入射した放射パワーに対する 同試料を透過した放射パワーの比	
T _g	ガラス転位温度	

【実施例】

【0081】

温度は全て摂氏度単位、重量測定値は全てグラム単位、百分率は、ポリマー組成（モル百分率）以外は全て重量百分率である。

【0082】

ガラス転位温度 (T_g) は、DSC (示差走査熱量計) を用いて昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。データは2回目の加熱によるものを報告する。使用したDSC装置は、デラウェア州ウィルミントンのティーエー・インストゥルメンツ (TA Instruments (Wilmington, DE)) 製の型式DSC2910 (Model DSC2910) である。

【0083】

(比較実施例1A: TFE/ノルボルネンコポリマー)

400mlのステンレス鋼製圧力容器にノルボルネン33g (0.35mol) のCF₃CF₂-113 (120ml) 溶液を仕込んだ。これにパーカドックス (登録商標) 16N (1.20g) を加えた。容器を閉じて窒素パージし、これを冷却した後、真空にしてTFE 40g (0.40mol) を仕込んだ。容器を振盪しながら 50°C に加熱し、18時間維持した。内部圧力は200psiから167psiに低下した。容器を冷却して通気し、リンス用のCF₃CF₂-113を追加して中の液体を回収した。このCF₃CF₂-113溶液を過剰のメタノール中で析出させることによりポリマーを単離した。白色固体を濾取し、約 65°C の真空オーブンで一晩乾燥させた。単離した白色ポリマーの収量は29.7g (41%) であった (GPC (MEK) M_w 10000、 M_n 2900、 M_w/M_n 3.57)。分析実測値: C、54.60; H、5.05; F、31.21。Cの比率から、このポリマーの組成は、TFEが52mol%でノルボルネンが48mol%と求められた。

【0084】

(比較実施例1B: TFE/ノルボルネンコポリマー)

比較実施例1Aの手順に従い、ノルボルネン47g (0.5mol)、CF₃CF₂-113を120ml、パーカドックス (登録商標) 16N 1.6g、およびTFE 50g (0.5mol) を用いて重合を 40°C で18時間行うことにより、別のTFE/ノルボルネンコポリマー試料を調製した。白色ポリマー19.7g (20%) を単離した (GPC (MEK) M_w 10600、 M_n 3700; M_w/M_n 2.89; 固有粘度0.0195 (MEK))。分析実測値: C、58.33; H、5.63; F、33.13。分析によるCの比率から、このポリマーの組成は、TFEが46mol%でノルボルネンが54mol%と求められた。DSCによるガラス転位温度は 152°C であり、 157nm における吸光度は $1.3\mu\text{m}^{-1}$ であり、このコポリマーは、以下の実施例1のポリマーに比べてガラス転位温度が低く、かつ透明性に劣ることが示された。

【0085】

(以下の実施例に用いるNB-TFEモノマーの調製)

米国特許公報 (特許文献6) の実施例1に記載されたものと実質的に同じ方法により、テトラフルオロエチレン (1当量) とノルボルナジエン (1.25当量) とを密閉した金属製圧力容器内で 180°C で8時間反応させることによりNB-TFEモノマーを調製した。この生成物を回転バンド蒸留により精製し、純粋な三環式コモノマーの留分 (45mmHgにおける沸点が 67°C) を得た。

【0086】

(実施例1: TFEおよびNB-TFEモノマーからのポリマー合成)

200mlのステンレス鋼製圧力容器に、NB-TFE 46.1g、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 75ml、およびパーカドックス (登録商標) 16N開始剤 1.0gを仕込んだ。容器を閉じてドライアイス中で冷却し、これを真空にした後、テトラフルオロエチレン (TFE) 36gを仕込んだ。次いでこの容器の内容物を 50°C にして容器を18時間攪拌した。容器を室温に冷却し、1気圧まで通気した。リンス用の1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタンを追加し、半透明のゲル様溶液を容器から取り出した。この塊を風乾させた。このポリマーをテトラヒドロフランに溶解させ、過剰のメタノール中で析出させた。この固形物を 85°C の真空オーブンで乾燥させることにより白色ポリマー18.0gを得た (GPC (MEK) M_n 9400、 M_w 13100; M_w/M_n 1.40; T_g 228°C (DSC))。分析実測値: C、46.26; H、2.90; F、49.80。 ^{19}F NMR $-95 \sim -122$ (multiplet, TFE由来の4F

およびNB-TFE由来の2F)、-124.4 (dd, NB-F-OH由来の2F)。スペクトルの積分値から、このポリマーの組成は、TFEが53%でNB-TFEが47%と求められた。厚さ88.4および102.9nmの回転塗布膜について157nmにおける吸光度を測定した結果、0.69 μm^{-1} であった。

【0087】

(実施例2: TFE、ノルボルネン、およびNB-TFEモノマーからのポリマー合成) ノルボルネン11.3g、NB-TFE23.0g、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン75ml、パーカドックス(登録商標)16N1.0g、およびTFE36gを用いて実施例1の手順に従った。重合による透明な溶液を過剰のメタノールに加えた。析出したポリマーをテトラヒドロフランに溶解させ、この溶液を過剰のメタノールに加えることにより析出させた。これを乾燥させることにより、白色ポリマー21.2gを得た(GPC(MEK) Mn6000、Mw10500; Mw/Mn1.73; Tg166°C(DSC))。分析実測値: C、53.07; H、4.48; F、41.80。¹⁹F NMR -95~-122 (multiplet、TFE由来の4FおよびNB-TFE由来の2F)、-124.4 (dd, NB-F-OH由来の2F)。スペクトルの積分値から、このポリマー中のTFE対NB-TFE比は74:26と求められた。

10

【0088】

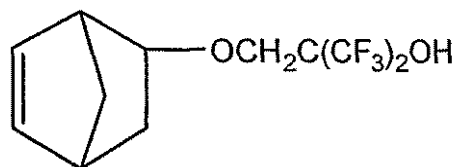
(実施例3: TFE、NB-F-OH、およびNB-TFEモノマーからのポリマー合成)

以下の手順を用いてNB-F-OHモノマーを調製した。

20

【0089】

【化13】



NB-F-OH

30

【0090】

メカニカルスターラ、滴下漏斗、および窒素導入口を備えた乾燥した丸底フラスコを窒素で洗浄した後、95%水酸化ナトリウム19.7g (0.78mol) および無水DMF 500mlを仕込んだ。この混合物を攪拌して5°Cに冷却し、温度が15°C未満に維持されるようにexo-5-ノルボルネン-2-オール80.1g (0.728mol)を滴下した。得られた混合物を1時間攪拌した。HFIBO (131g、0.728mol) (特許文献7)の実施例1に記載された手順に従い調製)を室温で滴下した。得られた混合物を室温で一晩攪拌した。メタノール(40ml)を加えた後、DMFの大部分をロータリーエバポレータにて減圧下で除去した。残渣を水200mlで処理し、pHが約8.0になるまで氷酢酸を加えた。この水性混合物を、エーテル150mlで3回抽出した。エーテル抽出物を合一し、水150mlで3回、更に食塩水150mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ロータリーエバポレータにて濃縮して油状物とした。容器温度(pot temperature)を30~60°Cとして0.15~0.20 torrでクーゲルロール蒸留を行い、生成物190.1 (90%)を得た。¹H NMR (δ , CD₂Cl₂) 1.10~1.30 (m, 1H)、1.50 (d, 1H)、1.55~1.65 (m, 1H)、1.70 (s, 1H)、1.75 (d, 1H)、2.70 (s, 1H)、2.85 (s, 1H)、3.90 (d, 1H)、5.95 (s, 1H)、6.25 (s, 1H)。同様の方法を用いて調製した別の試料を元素分析に供した。C₁₁H₁₂F₆O₂の計算値: C、45.53; H、4.17; F、39.28。実測値: C、44.9

40

50

8 ; H、4. 22 ; F、38. 25。

【0091】

(実施例4 : TFE、NB-F-OH、およびNB-TFEモノマーからのポリマー合成)

NB-F-OH 52. 3 g、NB-TFE 11. 5 g、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 75 ml、パーカドックス (登録商標) 16 N 1. 0 g、および TFE 36 g を用いて実施例1の手順に従った。重合による透明な溶液を過剰のヘキサンに加えた。析出したポリマーを真空オーブンで乾燥させることにより、白色ポリマー 12. 0 g を得た (GPC (MEK) Mn 4800、Mw 6900 ; Mw/Mn 1. 45 ; Tg 149 °C (DSC))。分析実測値 : C、42. 10 ; H、3. 42 ; F、45. 22。¹⁹F NMR -75. 6 (s, NB-F-OH由来の6F)、-95~-122 (multiplet, TFE由来の4FおよびNB-TFE由来の2F)、-124. 4 (dd, NB-TFE由来の2F)。スペクトルの積分値から、このポリマーの組成は、TFEが45%、NB-F-OHが47%、NB-TFEが8%と求められた。厚さ 291. 2 および 235. 1 nm の回転塗布膜について 157 nm における吸光度を測定した結果、0. 84 μm^{-1} であった。

【0092】

(実施例5 : TFE、NB-F-OH、NB-TFE、およびtert-ブチルアクリレートモノマーからのポリマー合成)

NB-F-OH 40. 0 g、NB-TFE 5. 8 g、tert-ブチルアクリレート 1. 54 g、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 75 ml、パーカドックス (登録商標) 16 N 0. 6 g、および TFE 42 g を用いて実施例1の手順に従った。重合による透明な溶液を過剰のヘキサンに加えた。析出したポリマーを真空オーブンで乾燥させることにより、白色ポリマー 12. 0 g を得た (GPC (MEK) Mn 6200、Mw 9500 ; Mw/Mn 1. 53 ; Tg 146 °C (DSC))。分析実測値 ; C、44. 36 ; H、4. 00 ; F、40. 16。¹⁹F NMR -75. 6 (s, NB-F-OH由来の6F)、-95~-122 (multiplet, TFE由来の4FおよびNB-TFE由来の2F)、-124. 4 (dd, NB-F-OH由来の2F)。¹³C NMR スペクトルの分析結果から、このポリマーの組成は、TFEが41%、NB-F-OHが39%、NB-TFEが5%、tert-ブチルアクリレートが16%と求められた。厚さ 101. 9 および 88. 7 nm の回転塗布膜について 157 nm における吸光度を測定した結果、1. 73 μm^{-1} であった。

【0093】

(実施例6. TFE、NB-F-OH、NB-F-O-MOM、およびNB-TFEモノマーからのポリマー合成)

NB-F-OH 34. 8 g、NB-F-O-MOM (NB-F-OHを塩基の存在下でクロロメチルメチルエーテルと反応させることにより調製した、NB-F-OHをメトキシメチルエーテルで保護した形態) 30. 1 g、NB-TFE 5. 8 g、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン 75 ml、パーカドックス (登録商標) 16 N 1. 0 g、および TFE 36 g を用いて実施例1の手順に従った。重合による透明な溶液を過剰のヘキサンに加えた。析出したポリマーを真空オーブンで乾燥させることにより、白色ポリマー 10. 4 g を得た (GPC (MEK) Mn 5100、Mw 6900 ; Mw/Mn 1. 35 ; Tg 121 °C (DSC))。分析実測値 : C、41. 91 ; H、3. 50 ; F、41. 86。¹⁹F NMR -75. 6 (s, NB-F-OH由来の6F)、-73. 8 (s, NB-F-OMOM由来の6F)、-95~-122 (multiplet, TFE由来の4FおよびNB-TFE由来の2F)、-124. 4 (dd, NB-F-OH由来の2F)。¹³C NMR スペクトルの積分値から、このポリマーの組成は、TFEが49%、NB-F-OHが26%、NB-F-OMOMが19%、NB-TFEが6%と求められた。厚さ 100. 2 および 87. 2 nm の回転塗布膜について 157 nm における吸光度を測定した結果、1. 11 μm^{-1} であった。

【0094】

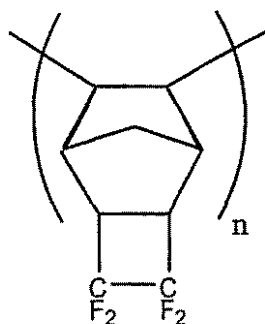
(実施例7. NB-TFEモノマーからのホモポリマーの合成)

窒素雰囲気下で $[(\eta^3-C_4H_7)PdCl]_2$ (0.338 g、0.862 mmol) および $AgSbF_6$ (0.596 g、17.2 mmol) をクロロベンゼン 20 ml に溶解させた。得られた混合物を室温で40分間攪拌した。この間、反応混合物から $AgCl$ が析出した。反応混合物を濾過し、濾液を、NB-TFE (16.56 g、86.2 mmol) のクロロベンゼン 100 ml 溶液に加えた。得られた溶液を室温で6日間攪拌し、次いで、ポリ(NB-TFE)をヘキサン (500 ml) 中で析出させて濾取することにより単離した後、真空乾燥させた。ポリ(NB-TFE)の収量は6.4グラムであった。分光データは以下に示すビニル付加ポリマーのものと一致した。

10

【0095】

【化14】



20

【0096】

フッ素NMRでは、1:1の比率の2組の多重線が見られた (^{19}F NMR (アセトン- d_6) -111.9 (mult)、-125.3 (mult))。GPC: $M_n = 9340$; $M_w = 24425$; $M_w/M_n = 2.62$ 。回転塗布用に5重量%の2-ヘプタノン中溶液を作製し、これを回転塗布してフィルム試料とし、157 nmにおける吸収係数を測定して以下の結果を得た。157 nmにおける吸光度 = $2.63 \mu m^{-1}$ 。ポリ(NB-TFE)について測定した157 nmにおける吸光度は、ポリノルボルネンそのものについての報告値 (ポリノルボルネンの157 nmにおける吸光度 = $6.1 \mu m^{-1}$) よりも数桁小さかった (非特許文献17参照)。

30

【0097】

(実施例8. ポリ(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tert-ブチルアクリレート)を用いた画像形成)

以下の配合物を調製し、一晚磁氣的に攪拌した。

【0098】

【表2】

40

成分	重量(グラム)
実施例5で調製したポリ(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA) (41/39/5/16 (^{13}C NMR 分析による))	0.483
2-ヘプタノン	4.268
トリフェニルスルホニウムノナフレート を2-ヘプタノンに溶解させた 6.82重量%溶液を0.45 μ PTFE シリンジフィルタで濾過したもの	0.249

【0099】

ブリュワー・サイエンス・インコーポレーテッド (Brewer Science Inc 50

c.) の型式 100CB (Model-100CB) ホットプレート搭載型スピナー (combination spin coater/hot plate) を用いて直径 4 インチの P 型シリコンウエハの <100> 面にスピナーコートした。現像は、リソ・テック・ジャパン社 (Litho Tech Japan Co.) のレジスト現像アナライザ (型式-790 (Model-790)) を用いて実施した。

【0100】

ウエハを下処理するため、ヘキサメチルジシラザン (HMDS) プライマー 5 ml を載せて 5000 rpm で 10 秒間回転させた。次いで、上記溶液 1~3 ml を 0.45 μ m PTFE シリンジフィルタで濾過したものを載せて 3000 rpm で 60 秒間回転させた後、120℃で 60 秒間ベークした。

10

【0101】

この成膜されたウエハを、オリール型式-82421 (ORIEL Model-82421) ソーラーシミュレータ (1000W) の広帯域 UV 光を 248 nm 干渉フィルタ (248 nm のエネルギーを約 30% 透過させる) を通過させて得られた光を用いて露光することによって 248 nm で画像を形成した。露光時間を 180 秒間とし、非減衰照射量 (unattenuated dose) を 123 mJ/cm² とした。使用したマスクの 18 箇所では中性光濃度を変化させることにより、幅広い露光量を得た。露光後、露光されたウエハを 120℃で 120 秒間ベークした。このウエハをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液 (東京応化工業 NMD-3、2.38% 水性 TMAH) 中で 60 秒間現像することにより、最小露光量が約 26 mJ/cm² のポジ画像パターンを得た。

20

【0102】

(実施例 9. ポリ (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tert-ブチルアクリレート) を用いた画像形成)

以下の配合物を調製し、一晚磁気的に攪拌した。

【0103】

【表 3】

成分	重量(グラム)
実施例 5 で調製したポリ (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA) (41/39/5/16 (¹³ C NMR 分析による))	0.433
2-ヘプタノン	4.268
三級ブチルリトコール酸	0.050
トリフェニルスルホニウムノナフレート を 2-ヘプタノンに溶解させた 6.82 重量% 溶液を 0.45 μ PTFE シリンジフィルタで濾過したもの	0.249

30

【0104】

実施例 8 と同様に処理を実施し、最小露光量が約 10 mJ/cm² のポジ画像パターンを得た。

40

【0105】

(実施例 10. ポリ (TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE) を用いた画像形成)

以下の配合物を調製し、一晚磁気的に攪拌した。

【0106】

【表 4】

成分	重量(グラム)
実施例6で調製したポリ (TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-O-MOM) (49/26/6/19 (^{13}C NMR 分析による))	0.483
2-ヘプタノン	4.268
トリフェニルスルホニウムノナフレートを 2-ヘプタノンに溶解させた 6.82 重量%溶液を 0.45 μ PTFE シリンジフィルタで濾過したもの	0.249

10

【0107】

露光時間を 30 秒間として非減衰照射量を $20.5 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ としたことと、露光後ベーク温度を 100°C としたこととを除いて実施例 8 と同様に処理を実施した。照射量が約 $4.3 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の部分的に除去されたポジ画像パターンを得た。

【0108】

(実施例 11. ポリ (TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE) を用いた画像形成)

以下の配合物を調製し、一晚磁氣的に攪拌した。

【0109】

【表 5】

20

成分	重量(グラム)
実施例6で調製したポリ(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-O-MOM) (49/26/6/19 (^{13}C NMR 分析による))	0.408
2-ヘプタノン	4.268
三級ブチルリトコール酸	0.075
トリフェニルスルホニウムノナフレートを 2-ヘプタノンに溶解させた 6.82 重量%溶液を 0.45 μ PTFE シリンジフィルタで濾過したもの	0.249

30

【0110】

実施例 8 と同様に処理を実施した。最小露光量が約 $3.4 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のポジ画像パターンを得た。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/079287 A1

- (51) International Patent Classification: C08F 232/08, G03F 7/039, 7/004
- (21) International Application Number: PCT/US02/09799
- (22) International Filing Date: 27 March 2002 (27.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/280,269 30 March 2001 (30.03.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): FEIRING, Andrew, E. [US/US]; 7 Buckridge Drive, Wilmington, DE 19807 (US). SCHATZ, Frank, L., III [US/US]; 2407 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19806 (US).
- (74) Agent: SINNOTT, Jessica, M.; E. I. Du Pont De Nemours And Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LI, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
- with international search report
 - before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
 - entirely in electronic form (except for this front page) and available upon request from the International Bureau
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/079287 A1

(54) Title: POLYCYCLIC FLUORINE-CONTAINING POLYMERS AND PHOTORESISTS FOR MICROLITHOGRAPHY

(57) Abstract: Polycyclic fluorine-containing polymers and photoresists and associated processes for microlithography in the extreme, far, and near UV are disclosed. The polycyclic fluorine-containing polymer is derived from a repeat unit comprising the polycyclic reaction product of norbornadiene and a fluoroolefin. The polymer may also contain a repeat unit derived from one or more additional monomers such as a fluoroolefin, specifically tetrafluoroethylene, a fluorocyclohexene, or an acrylate.

WO 02/079287

PCT/US02/09799

TITLEPOLYCYCLIC FLUORINE-CONTAINING POLYMERS AND
PHOTORESISTS FOR MICROLITHOGRAPHY

Related Application

- 5 Provisional application Serial No. 60/280,269 is herein incorporated by reference in its entirety.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

- 10 The present invention pertains to photoimaging and, in particular, the use of photoresists (positive-working and/or negative-working) for imaging in the production of semiconductor devices. The present invention also pertains to novel fluorine-containing polymer compositions which are useful as base resins in resists and potentially in many other applications.

15 2. Description of Related Art

- Polymer products are used as components of imaging and photosensitive systems and particularly in photoimaging systems such as those described in Introduction to Microlithography, Second Edition by L. F. Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden, American Chemical Society, Washington, DC, 1994. In such systems, ultraviolet (UV) light or other electromagnetic radiation impinges on a material containing a photoactive component to induce a physical or chemical change in that material. A useful or latent image is thereby produced which can be processed into a useful image for semiconductor device fabrication.

- 25 Although the polymer product itself may be photoactive, generally a photosensitive composition contains one or more photoactive components in addition to the polymer product. Upon exposure to electromagnetic radiation (e.g., UV light), the photoactive component acts to change the rheological state, solubility, surface characteristics, refractive index, color, electromagnetic characteristics or other such physical or chemical characteristics of the photosensitive composition as described in the Thompson et al. publication supra.

- 30 For imaging very fine features at the submicron level in semiconductor devices, electromagnetic radiation in the far or extreme ultraviolet (UV) is needed. Positive working resists generally are utilized for semiconductor manufacture. Lithography in the UV at 365 nm (i-line) using novolak polymers and diazonaphthoquinones as dissolution

WO 02/079287

PCT/US02/09799

inhibitors is a currently established chip technology having a resolution limit of about 0.35-0.30 micron. Lithography in the far UV at 248 nm using p-hydroxystyrene polymers is known and has a resolution limit of 0.35-0.18 nm. There is strong impetus for future photolithography at even shorter wavelengths, due to a decreasing lower resolution limit with decreasing wavelength (i.e., a resolution limit of 0.18-0.12 micron for 193 nm imaging). Photolithography using 193 nm exposure wavelength (obtained from an argon fluorine (ArF) excimer laser) is a leading candidate for future microelectronics fabrication using 0.18 and 0.13 μ m design rules. Photolithography using 157 nm exposure wavelength (obtained using an F₂ laser source) may be used for future microelectronics fabrication using 0.100 μ m or less design rules. The opacity of traditional near UV and far UV organic photoresists at 193 nm and shorter wavelengths precludes their use in single-layer schemes at these wavelengths.

Some resist compositions suitable for imaging at 193 nm are known. For example, photoresist compositions comprising cycloolefin-maleic anhydride alternating copolymers have been shown to be useful for imaging of semiconductors at 193 nm (see F. M. Houlihan et al., *Macromolecules*, 30, pages 6517-6534 (1997); T. Wallow et al., *SPIE*, Vol. 2724, pages 355-364; and F. M. Houlihan et al., *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 10, No. 3, pages 511-520 (1997)). Several publications are focused on 193 nm resists (i.e., U. Okoroanyanwu et al, *SPIE*, Vol. 3049, pages 92-103; R. Allen et al., *SPIE*, Vol. 2724, pages 334-343; and *Semiconductor International*, Sept. 1997, pages 74-80). Compositions comprising addition polymers and/or ROMP (ring-opening metathesis polymerization) of functionalized norbornenes have been disclosed (e.g., PCT WO 97/33198 (9/12/97) to B. F. Goodrich). Homopolymers and maleic anhydride copolymers of norbornadiene and their use in 193 nm lithography have been disclosed (J. Niu and J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, No. 5, (1998), pages 667-670).

Copolymers of fluoroolefin monomers and certain cyclic unsaturated monomers are described in U.S. Patents 5,177,166 and 5,229,473 which do not disclose the use of these copolymers in any photosensitive compositions.

WO 02/079287

PCT/US02/09799

Homopolymers and copolymers of certain monomers that possess properties of being both cyclic and fluorine-containing are described as well as their application as components in photodefinable fluorine-containing polymer films, see Japanese Kokai No Hei 9(1997)-43856.

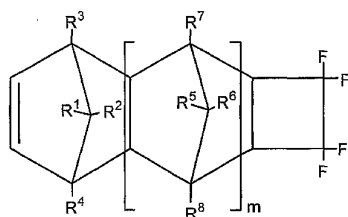
5 There is no teaching in this reference of homopolymers or copolymers comprised of polycyclic comonomers as photoresist components. Furthermore, there is no teaching that the compositions disclosed in this Japanese Kokai could be used in photoresists with imaging effected at far UV wavelengths of less than 180 nm.

10 U.S. Patent 5,655,627 discloses a process for generating a negative tone resist image by coating a silicon wafer with a copolymer resist solution of pentafluoropropyl methacrylate-t-butyl methacrylate in a solvent, and then exposing at 193 nm and developing with a carbon dioxide critical fluid.

15 There is a need for resist compositions for use at 193 nm or lower wavelengths, and particularly at 157 nm, that have not only high transparency at these short wavelengths but also other suitable key properties, including good plasma etch resistance and adhesive properties.

20 SUMMARY OF THE INVENTION

This invention relates to a fluorine-containing polymer comprising a repeat unit derived from at least one ethylenically unsaturated polycyclic compound of structure 1:



25

1

wherein:

30 R¹ to R⁸ are the same or different and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a carboxyl group, a hydrocarbon group of

WO 02/079287

PCT/US02/09799

1 to 20 carbon atoms or a substituted hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms and at least one oxygen, sulfur or nitrogen atom; and m is 0, 1, or 2.

In a further embodiment the invention relates to a polymer comprising the polymerization product of a bicyclo-[2.2.1]hepta-1,5-diene and a fluorolefin, preferably tetrafluoroethylene and chlorotrifluoroethylene.

In a still further embodiment, the invention relates to a photoresist composition comprising the fluorine-containing polymer of structure 1 and a photoactive component.

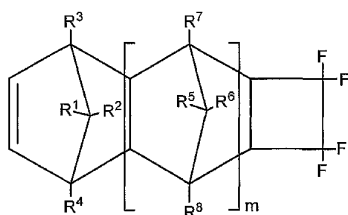
In yet a further embodiment, the invention relates to a process for preparing a photoresist image on a substrate using the photoresist composition of this invention.

In a still further embodiment, the invention relates to an article of manufacture in which a substrate is coated with the photoresist composition.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT(S)

Fluorine Containing Polymer:

The fluorine-containing polymer comprises a repeat unit derived from at least one ethylenically unsaturated polycyclic compound of structure 1:



25

1

wherein:

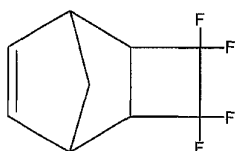
R¹ to R⁸ are the same or different and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a carboxyl group, a hydrocarbon group of 1 to about 20 carbon atoms or a heteroatom substituted hydrocarbon group of

WO 02/079287

PCT/US02/09799

1 to 20 carbon atoms and one or more heteroatoms. The value of m is 0, 1, or 2. The hydrocarbon group can be straight chain or branched chain, paraffinic or olefinic, alicyclic or aromatic. Suitable heteroatoms include oxygen, nitrogen or sulfur. An example of a hydrocarbon group containing oxygen as a heteroatom is an alkyl carboxylate group containing from 1 to about 20 carbon atoms, preferably from 3 to about 14 carbon atoms, or an alkoxy group containing from 1 to about 20 carbon atoms. When the hydrocarbon group is an alkyl carboxylate group, it can be a secondary or tertiary alkyl carboxylate group which is preferred because such alkyl carboxylates cleave more readily than the primary alkyl carboxylate groups. It can be useful to limit the extent of aromatic substituents for transparency at the lower wavelenths. Typically, the polymer is free of aromatic groups.

A representative, and preferred, ethylenically unsaturated polycyclic compound is 3,3,4,4-tetrafluorotricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-ene (NB-TFE) and which has the following structural formula:

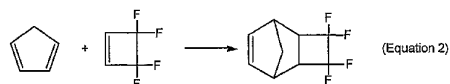
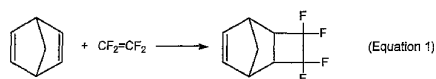


NB-TFE

The ethylenically unsaturated polycyclic compounds of structure 1 may be prepared by processes known in the art. In one process, norbornadiene or appropriately chosen derivative is reacted with a fluorolefin as disclosed by Brasen (US Patent 2,928,865 (1960)) and illustrated by equation 1 (below). In an alternative process, cyclopentadiene or appropriately chosen derivatives may be reacted with 3,3,4,4-tetrafluorocyclobutene as disclosed by Shozda and Putnam (*Journal of Organic Chemistry*, volume 27, pages 1557-1561 (1962)) and illustrated by equation 2 (below).

WO 02/079287

PCT/US02/09799



In the compound of structure 1 the presence of at least one polycyclic comonomer (i.e., a comonomer comprising at least two rings, e.g., norbornene) is important for three main reasons: 1) polycyclic monomers have relatively high carbon to hydrogen ratios (C:H), which results in base polymers comprised of repeat units of these polycyclic monomers generally having good plasma etch resistance; 2) polymers having repeat units derived from polycyclic monomers, which preferably can be fully saturated upon polymerization, generally have good transparency characteristics; and 3) polymers prepared from polycyclic monomers usually have relatively high glass transition temperatures for improved dimensional stability during processing. A polymer comprised of repeat units derived from polycyclic comonomers, having high C:H ratios, has a relatively low Ohnishi number (O.N.), where:

$$\text{O. N.} = \text{N} / (\text{N}_\text{C} - \text{N}_\text{O})$$

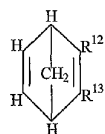
with N being the number of atoms in the repeat unit of the polymer, N_C being the number of carbon atoms in the repeat unit of the polymer, and N_O being the number of oxygen atoms in the repeat unit of the polymer. There is an empirical law discovered by Ohnishi et al. (*J. Electrochem. Soc., Solid-State Sci. Technol.*, 130, 143 (1983) which states that the reactive ion etch (RIE) rate of polymers is a linear function of the Ohnishi number (O.N.). As one example, poly(norbornene) has formula $(\text{C}_7\text{H}_{10})_n$ and the $\text{O.N.} = 17/7 = 2.42$. Polymers comprised predominantly of carbon and hydrogen having polycyclic moieties and relatively little functionality containing oxygen will have relatively low O.N.s and will, according to the empirical law of Ohnishi, have corresponding low (in an approximate linear manner) RIE rates.

A suitable polycyclic compound that may be used to form the compound of structure 1 is a bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-diene such as the

WO 02/079287

PCT/US02/09799

kind described in U.S. Patent No. 2,928,865 which is incorporated herein by reference. Preferred cyclic compounds that can be used are bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dienes having the structure



5 where R¹² and R¹³ are hydrogen, alkyl groups of not more than 6 carbons or carboxyl groups or groups hydrolyzable thereto. Examples of hydrolyzable R¹ and R² groups are cyano, ethoxycarbonyl and dimethylcarbamyl.

10 Suitable fluorolefins that may be used to form the compound of structure 1 are described in U.S. Patent No. 2,928,865 which is incorporated herein by reference.

For example, more generally, a fluorolefin containing at least one ethylenically unsaturated compound which contains at least one fluorine atom covalently attached to the ethylenically unsaturated carbon atom can be used. The fluorolefin can comprise 2 to about 20 carbon atoms and, preferably, the olefinic unsaturation is in a terminal position. In one embodiment, the terminal carbon of the olefinic linkage is bonded to at least one fluorine atom and the remaining carbon atom of the olefinic linkage is singly bonded on the one hand to a hydrogen atom, fluorine, chlorine or bromine atom, or omega-hydroperfluoroalkyl group of no more than about 10 carbon atoms, or a perfluoroalkyl group of no more than about 10 carbon atoms and on the other hand is singly bonded to hydrogen atom, a fluorine, chlorine or bromine atom, an alkyl group, an omega hydroperfluoroalkyl group, a perfluoroalkyl group or a haloalkyl group containing at least one fluorine, chlorine or bromine atom and the alkyl, fluoroalkyl or haloalkyl groups contain from 1 to about 10 carbon atoms.

30 The fluorolefin, more specifically, can have the structure:

WO 02/079287

PCT/US02/09799



wherein A is a fluorine, chlorine or bromine atom, an omega-hydroperfluoroalkyl group of 1 to about 10 carbon atoms, or a
 5 perfluoroalkyl group of 1 to about 10 carbon atoms or a perfluoroalkoxyl group of 1 to about 10 carbon atoms; R' and R'' are each the same or different A, hydrogen, an alkyl group of 1 to about 10 carbon atoms or a haloalkyl group containing at least one fluorine, chlorine, or bromine atom and 1 to 10 carbon atoms or R' and R'', taken together form a ring
 10 structure.

Specific examples of fluoroolefins include, but are not limited to, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, chlorotrifluoroethylene, vinylidene fluoride, vinyl fluoride, perfluoro-(2,2-dimethyl-1,3-dioxole), perfluoro-(2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane), $\text{CF}_2=\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CF}=\text{CF}_2$,
 15 where t is 1 or 2, and $\text{R}_f\text{OCF}_2=\text{CF}_2$ wherein R_f is a saturated fluoroalkyl group of from 1 to about ten carbon atoms. A preferred fluoroolefin is tetrafluoroethylene.

The compound of structure 1 has been found to form a polymer by polymerization processes. As is well known to those skilled in the polymer
 20 art, an ethylenically unsaturated compound undergoes free radical polymerization to afford a polymer having a repeat unit that is derived from the ethylenically unsaturated compound. Free radical polymerization processes may be employed to prepare polymers derived from structure 1 which may optionally contain at least one other monomer which is known
 25 to undergo free radical polymerization. Thus, for example, free radical polymerization may be employed to prepare polymers comprising structure 1 and an additional repeat unit derived from a least one ethylenically unsaturated compound which contains at least one fluorine atom covalently attached to an ethylenically unsaturated carbon atom. A
 30 fluorine-containing copolymer, containing only repeat units derived from all cyclic comonomers and totally lacking a repeat unit derived from a comonomer that has one or more fluorine atom(s) attached to an ethylenically unsaturated carbon atom(s) can be prepared by vinyl-addition polymerization and ring-opening metathesis polymerization

WO 02/079287

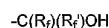
PCT/US02/09799

(ROMP). Vinyl-addition polymerization using nickel and palladium catalysts is disclosed in the following references: 1) Okoroanyanwu U.; Shimokawa, T.; Byers, J. D.; Willson, C. G. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 1998, 133, 93; 2) PCT WO 97/33198 (9/12/97) assigned to B.F. Goodrich; 3) Reinmuth, A.; Mathew, J. P.; Melia, J.; Risse, W. *Macromol. Rapid Commun.* 1996, 17, 173; and 4) Breunig, S.; Risse, W. *Makromol. Chem.* 1992, 193, 2915. Ring-opening metathesis polymerization is disclosed in references 1) and 2) supra using ruthenium and iridium catalysts; and also in 5) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 100; and 6) Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2039.

Preferably, the polymerization reaction is carried out to form a macromolecule of greater than two repeat units. Preferably, the polymer of this invention has a molecular weight (Mn) of greater than 2,000, preferably greater than 4,000.

The polymer derived from a compound of structure 1 may further comprise a repeat unit derived from a fluorolefin. Suitable fluorolefins include those described above for use in making the compound of structure 1. When the fluorolefin is tetrafluoroethylene, the resulting polymer, when employed in a photoresist composition, can have a high glass transition temperature and low absorbance at 157 nm.

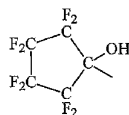
The polymer of this invention may further comprise a fluoroalcohol group. The fluoroalcohol group can be derived from at least one ethylenically unsaturated compound containing a fluoroalcohol group having the structure:



wherein R_f and R_f' are the same or different fluoroalkyl groups of from 1 to about 10 carbon atoms or taken together are $(CF_2)_n$ wherein n is 2 to 10. These fluoroalkyl groups are designated as R_f and R_f' , which can be partially fluorinated alkyl groups or fully fluorinated alkyl groups (i.e., perfluoroalkyl groups). Broadly, R_f and R_f' are the same or different fluoroalkyl groups of from 1 to about 10 carbon atoms or taken together are $(CF_2)_n$ wherein n is 2 to 10. In the last sentence, the terms "taken together" indicate that R_f and R_f' are not separate, discrete fluorinated alkyl groups, but that together they form a ring structure such as is illustrated below in case of a 5-membered ring:

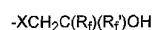
WO 02/079287

PCT/US02/09799



5 R_f and R_f' can be partially fluorinated alkyl groups without limit
 according to the invention except that there must be a sufficient degree of
 fluorination present to impart acidity to the hydroxyl (-OH) of the
 fluoroalcohol functional group, such that the hydroxyl proton is
 substantially removed in basic media, such as in aqueous sodium
 hydroxide solution or tetraalkylammonium hydroxide solution. In preferred
 10 cases according to the invention, there will be sufficient fluorine
 substitution present in the fluorinated alkyl groups of the fluoroalcohol
 functional group such that the hydroxyl group will have a pKa value as
 follows: $5 < pK_a < 11$. Preferably, R_f and R_f' are independently
 perfluoroalkyl group of 1 to 5 carbon atoms, and, most preferably, R_f and
 15 R_f' are both trifluoromethyl (CF_3).

When the fluorine-containing polymer of this invention comprises a
 fluoroalcohol, the fluoroalcohol group may have the structure:

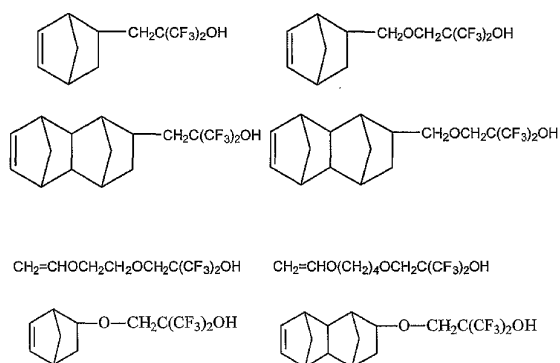


20 wherein R_f and R_f' are as described above, X is an element from Group
 VA and VIA of the Periodic Table of the Elements (CAS Version), for
 example, oxygen, sulfur, nitrogen and phosphorous. Oxygen is the
 preferred X group.

25 Some illustrative, but nonlimiting, examples of representative
 comonomers containing a fluoroalcohol functional group and within the
 scope of the invention are presented below:

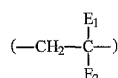
WO 02/079287

PCT/US02/09799



5

The polymer can further comprise at least one acid-containing monomer of structural unit:



10

in which E_1 is H or $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl; E_2 is CO_2E_3 , SO_3E , or other acidic group; and E and E_3 are H or $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ alkyl, which is unsubstituted or heteroatom substituted. Suitable heteroatoms are oxygen, nitrogen, sulfur, halogen or phosphorus atoms. When the heteroatom is oxygen the substituent may contain a hydroxyl-group. Alkyl groups can contain one to about twelve carbon atoms and preferably one to about eight. Preferably, the acid group is a carboxylic acid. A preferred additional monomer is an acrylate. Tertiary alkyl acrylates such as tert-butyl acrylate and 2-methyl-2-adamantyl acrylate may provide acid sensitive functionality for image formation as discussed above. Other acrylates, such as acrylic acid and methyl acrylate may be employed to modify the adhesion or solubility of the polymer. In one embodiment tert-butylacrylate may be incorporated into the polymer which introduces acid-labile tert-butyl ester groups. The

15

20

WO 02/079287

PCT/US02/09799

level of carboxylic acid groups which can be used in the polymer is determined for a given composition by optimizing the amount needed for good development in aqueous alkaline developer.

Additional polar monomers such as vinyl acetate may also be incorporated into the polymer in order to assist aqueous development or otherwise modify polymer properties.

The fluoro alcohol group and/or other acid group of the polymer can contain a protecting group which protects the fluorinated alcohol group and/or other acid group (i.e., the protected group) from exhibiting its acidity while in this protected form. As one illustrative example, the tertiary-butyl group is the protecting group in a tertiary-butyl ester and this protecting group protects the free acid. In undergoing deprotection (conversion of protected acid to free acid), the ester is converted to the corresponding acid.

An alpha-alkoxyalkyl ether group is a preferred protecting group for the fluoroalcohol group in order to maintain a high degree of transparency in the photoresist composition. The resulting protected fluoroalcohol group has the structure:



In this protected fluoroalcohol, R_f and R_f' are as described above; R_x is hydrogen or a linear or branched alkyl group of between 1 and 10 carbon atoms. An illustrative, but non-limiting example, of an alpha-alkoxyalkyl ether group, which is effective as a protecting group in a protected acid group, is methoxy methyl ether (MOM). A protected fluoroalcohol with this particular protecting group can be obtained by reaction of chloromethylmethyl ether with the fluoroalcohol.

Any one of the additional monomers described above may be employed in the polymer of this invention. For example, the fluoroalcohol functional group (protected or unprotected) described herein can be used alone or it can be used in combination with one or more other acid groups, such as carboxylic acid functional group (unprotected) or t-butyl ester of carboxylic acid functional group (protected).

In this invention, often, but not always, the components having protected groups are repeat units having protected acid groups that have been incorporated in the base polymer resins of the compositions.

WO 02/079287

PCT/US02/09799

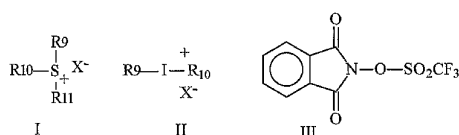
Frequently the protected acid groups are present in one or more comonomer(s) that are polymerized to form the polymer of this invention. Alternatively, in this invention, a polymer can be formed by polymerization with an acid-containing comonomer and then subsequently acid functionality in the resulting acid-containing polymer can be partially or wholly converted by appropriate means to derivatives having protected acid groups.

Photoresist Development

The fluorine-containing polymer of this invention has been found to be useful in a photoresist composition.

The photoresist compositions of this invention contain at least one photoactive component (PAC) that can produce either acid or base upon exposure to actinic radiation during the development process. If an acid is produced upon exposure to actinic radiation, the PAC is termed a photoacid generator (PAG). If a base is produced upon exposure to actinic radiation, the PAC is termed a photobase generator (PBG).

Suitable photoacid generators for this invention include, but are not limited to, 1) sulfonium salts (structure I), 2) iodonium salts (structure II), and 3) hydroxamic acid esters, such as structure III.

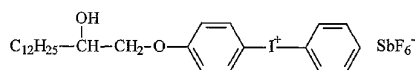


In structures II to IV, R_9 - R_{11} are, independently, substituted or unsubstituted C_6 to C_{20} aryl or substituted or unsubstituted C_7 - C_{40} alkylaryl or aralkyl. Representative aryl groups include, but are not limited to, phenyl, naphthyl, anthracene and iodonium. Suitable heteroatom substituents include, but are not limited to one or more oxygen atom, nitrogen atom, halogen or sulfur atom. When the heteroatom is oxygen the substituent may contain hydroxyl (-OH) and C_1 - C_{20} alkyloxy (e.g., $C_{10}H_{21}O$). The anion X^- in structures III-IV can be, but is not limited to, SbF_6^- (hexafluoroantimonate), $CF_3SO_3^-$ (trifluoromethylsulfonate = triflate), and $C_4F_9SO_3^-$ (perfluorobutylsulfonate).

WO 02/079287

PCT/US02/09799

An iodonium photacid generator of particular utility has the following structure:



5 Functionality for Development

For use in a photoresist composition, the fluorine-containing polymer should contain sufficient functionality to render the photoresist developable so as to produce a relief image, following imagewise exposure to ultraviolet radiation having wavelength of ≤ 365 nm. In some preferred embodiments, the sufficient functionality is selected from an acid and/or a protected acid group, as described above. Such acid or protected acid groups have been found to render the exposed portions of photoresist soluble in basic solution upon exposure to sufficient ultraviolet radiation having a wavelength of ≤ 365 nm while the unexposed portions are insoluble in the basic solution.

For development, one or more groups within the fluorine-containing polymer should contain one or more components having protected acid groups that can yield, by catalysis of acids or bases generated photolytically from the photoactive compound (PAC), hydrophilic acid or base groups.

A given protected acid group is one that is normally chosen on the basis of its being acid labile, such that when photoacid is produced upon imagewise exposure, the acid will catalyze deprotection and production of hydrophilic acid groups that are necessary for development under aqueous conditions. In addition, the fluorine-containing polymer may also contain acid functionality that is not protected.

Examples of basic developer include but are not limited to sodium hydroxide solution, potassium hydroxide solution, or ammonium hydroxide solution. Specifically a basic developer is an aqueous alkaline liquid such as a wholly aqueous solution containing 0.262 N tetramethylammonium hydroxide (with development at 25°C usually for less than or equal to 120 seconds) or 1% sodium carbonate by weight (with development at a temperature of 30°C usually for less than 2 or equal to 2 minutes).

When an aqueous processable photoresist is coated or otherwise applied to a substrate and imagewise exposed to UV light, development of

WO 02/079287

PCT/US02/09799

the photoresist composition may require that the binder material should contain sufficient acid groups (e.g., carboxylic acid groups) and/or protected acid groups that are at least partially deprotected upon exposure to render the photoresist (or other photoimageable coating composition) processable in aqueous alkaline developer.

5 In one embodiment of the invention in which the polymer has one or more protected acid groups, the polymer yields a carboxylic acid as the hydrophilic group upon exposure to photogenerated acid. Such protected acid groups include, but are not limited to, A) esters capable of forming, or
10 rearranging to, a tertiary cation, B) esters of lactone, C) acetal esters, D) β -cyclic ketone esters, E) α -cyclic ether esters, and F) MEEMA (methoxy ethoxy ethyl methacrylate) and other esters which are easily hydrolyzable because of anchimeric assistance. Some specific examples in category A) are t-butyl ester, 2-methyl-2-adamantyl ester, and isobornyl
15 ester. Some specific examples in category B) are γ -butyrolactone-3-yl, γ -butyrolactone-2-yl, mavalonic lactone, 3-methyl- γ -butyrolactone-3-yl, 3-tetrahydrofuranyl, and 3-oxocyclohexyl. Some specific examples in category C) are 2-tetrahydropyranyl, 2-tetrahydrofuranyl, and 2,3-propylenecarbonate-1-yl. Additional examples in category C) include
20 various esters from addition of vinyl ethers, such as, for example, ethoxy ethyl vinyl ether, methoxy ethoxy ethyl vinyl ether, and acetoxo ethoxy ethyl vinyl ether.

An especially preferred acidic group is the hexafluoroisopropanol group which may be incorporated by use of hexafluoroisopropanol-
25 containing monomers. Some or all of the hexafluoroisopropanol groups may be protected as, for example, acid-labile alkoxymethyl ethers or tert-butylcarbonates.

Examples of components having protected acid groups that yield an alcohol as the hydrophilic group upon exposure to photogenerated acid
30 or base include, but are not limited to, t-butoxycarbonyl (t-BOC), t-butyl ether, and 3-cyclohexenyl ether.

In the case of a negative-working photoresist layer, the photoresist layer will be removed during development in portions which are unexposed to UV radiation but will be substantially unaffected in exposed
35 portions during development using either a critical fluid or an organic solvent.

WO 02/079287

PCT/US02/09799

Dissolution Inhibitors and Additives

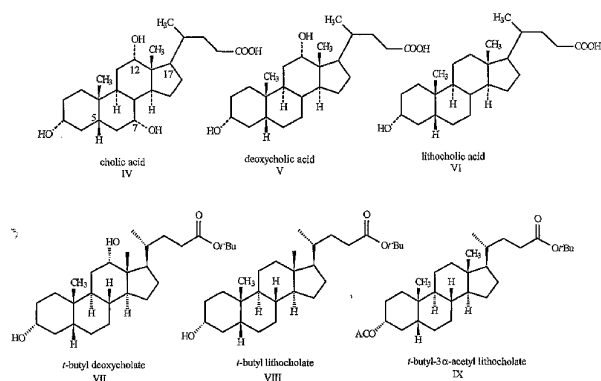
Various dissolution inhibitors can be utilized in the photoresist composition of this invention. Ideally, dissolution inhibitors (DIs) for far and extreme UV resists (e.g., 193 nm resists) should be designed/chosen to satisfy multiple materials needs including dissolution inhibition, plasma etch resistance, and adhesion behavior of resist compositions comprising a given DI additive. Some dissolution inhibiting compounds may also serve as plasticizers in resist compositions.

A variety of bile-salt esters (i.e., cholate esters) are particularly useful as DIs in the compositions of this invention. Bile-salt esters are known to be effective dissolution inhibitors for deep UV resists, beginning with work by Reichmanis et al. in 1983. (E. Reichmanis et al., "The Effect of Substituents on the Photosensitivity of 2-Nitrobenzyl Ester Deep UV Resists", *J. Electrochem. Soc.* 1983, 130, 1433-1437.) Bile-salt esters are particularly attractive choices as DIs for several reasons, including their availability from natural sources, their possessing a high alicyclic carbon content, and particularly for their being transparent in the deep and vacuum UV region, (which essentially is also the far and extreme UV region), of the electromagnetic spectrum (e.g., typically they are highly transparent at 193 nm). Furthermore, the bile-salt esters are also attractive DI choices since they may be designed to have widely ranging hydrophobic to hydrophilic compatibilities depending upon hydroxyl substitution and functionalization.

Representative bile-acids and bile-acid derivatives that are suitable as additives and/or dissolution inhibitors for this invention include, but are not limited to, those illustrated below, which are as follows: cholic acid (IV), deoxycholic acid (V), lithocholic acid (VI), t-butyl deoxycholate (VII), t-butyl lithocholate (VIII), and t-butyl-3- α -acetyl lithocholate (IX). Bile-acid esters, including compounds VII-IX, are preferred dissolution inhibitors in this invention.

WO 02/079287

PCT/US02/09799



5 The invention is not limited to use of bile-acid esters and related compounds as dissolution inhibitors. Other types of dissolution inhibitors, such as various diazonaphthoquinones (DNQs) and diazocoumarins (DCs), can be utilized in this invention in some applications. Diazonaphthoquinones and diazocoumarins are generally suitable in resists compositions designed for imaging at higher wavelengths of UV light (e.g., 365 nm and perhaps at 248 nm). These dissolution inhibitors are generally not preferred in resist compositions designed for imaging with UV light at 193 nm or lower wavelengths, since these compounds absorb strongly in this region of the UV and are usually not sufficiently transparent for most applications at these low UV wavelengths.

Solvents:

The photoresists of this invention may be formulated with a solvent such as chlorobenzene, methyl ethyl ketone, cyclohexanone or propylene glycol methyl ethyl acetate. A solvent can be chlorobenzene and methyl ethyl ketone or propylene glycol methyl ether acetate and cyclohexanone.

Other Components

The photoresist compositions of this invention can contain optional additional components. Examples of additional components which can be added include, but are not limited to, bases, surfactants, resolution

WO 02/079287

PCT/US02/09799

enhancers, adhesion promoters, residue reducers, coating aids, plasticizers, and T_g (glass transition temperature) modifiers.

Process Steps

For microlithography, the photoresist composition of this invention is applied to a suitable substrate such as a microelectronic wafer typically employed in the semiconductor industry. Examples include but are not limited to silicon wafers. The solvent is then dried.

Imagewise Exposure

The photoresist compositions of this invention are sensitive in the ultraviolet region of the electromagnetic spectrum and especially to those wavelengths ≤ 365 nm. Imagewise exposure of the photoresist compositions of this invention can be done at many different UV wavelengths including, but not limited to, 365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm, and lower wavelengths. Imagewise exposure is preferably done with ultraviolet light of 248 nm, 193 nm, 157 nm, or lower wavelengths; is more preferably done with ultraviolet light of 193 nm, 157 nm, or lower wavelengths; and is still more preferably done with ultraviolet light of 157 nm or lower wavelengths. Imagewise exposure can either be done digitally with a laser or equivalent device or non-digitally with use of a photomask. Digital imaging with a laser is preferred. Suitable laser devices for digital imaging of the compositions of this invention include, but are not limited to, an argon-fluorine excimer laser with UV output at 193 nm, a krypton-fluorine excimer laser with UV output at 248 nm, and a fluorine (F2) laser with output at 157 nm. Since, as discussed supra, use of UV light of lower wavelength for imagewise exposure corresponds to higher resolution (lower resolution limit), the use of a lower wavelength (e.g., 193 nm or 157 nm or lower) is generally preferred over use of a higher wavelength (e.g., 248 nm or higher). Specifically, imaging at 157 nm is preferred over imaging at 193 nm for this reason.

The present photoresists are useful for 365 nm (I-line), 248 nm (KrF laser), and especially 193 nm (ArF laser) and 157 nm (F2 laser) microlithography. These photoresists are critical in allowing for the imaging of feature sizes in the sub-0.1.0 micrometer range.

WO 02/079287

PCT/US02/09799

GLOSSARYChemicals/Monomers

	CFC-113	1,1,2-trichlorotrifluoroethane
	DMF	Dimethylformamide
5	TFE	Tetrafluoroethylene (E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE)
	NB	Norbornene = Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
10	NB-TFE	3,3,4,4-tetrafluoro-tricyclo[4.2.1.0 ^{2,5}]non-7-ene, CAS # 3802-76-4
	THF	Tetrahydrofuran Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
15	Perkadox® 16 N	Di-(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate Noury Chemical Corp., Burt, NY
	HFIBO	Hexafluoroisobutylene epoxide
	TBA	Tertiary-Butyl acrylate

General

20	Extreme UV	Region of the electromagnetic spectrum in the ultraviolet that ranges from 10 nanometers to 200 nanometers
	Far UV	Region of the electromagnetic spectrum in the ultraviolet that ranges from 200 nanometers to 300 nanometers
25	UV	Ultraviolet region of the electromagnetic spectrum which ranges from 10 nanometers to 390 nanometers
	Near UV	Region of the electromagnetic spectrum in the ultraviolet that ranges from 300 nanometers to 390 nanometers
30	M_n	Number-average molecular weight of a given polymer
	M_w	Weight-average molecular weight of a given polymer
35	$P = M_w/M_n$	Polydispersity of a given polymer

WO 02/079287

PCT/US02/09799

	Absorption coefficient	AC = A/b, where A, absorbance, = $\text{Log}_{10}(1/T)$ and b = film thickness in microns, where T = transmittance as defined below.
5	Transmittance	Transmittance, T, = ratio of the radiant power transmitted by a sample to the radiant power incident on the sample and is measured for a specified wavelength μ .
10	T _g	Glass Transition Temperature

EXAMPLES

All temperatures are in degrees Centigrade, all mass
measurements are in grams, and all percentages are weight percentages
except for polymer compositions which are mole percentages.

Glass transition temperatures (T_gs) were determined by DSC
(differential scanning calorimetry) using a heating rate of 20°C/min, data is
reported from the second heat. The DSC unit used is a Model DSC2910
made by TA Instruments, Wilmington, DE.

20 EXAMPLESComparative Example 1A: TFE/Norbornene Copolymer:

A 400 mL stainless steel pressure vessel was charged with a
solution of 33 g (0.35 mol) norbornene in 120 mL of CFC-113. Perkadox®
16 N (1.20 g) was added. The vessel was closed, purged with nitrogen,
cooled, evacuated and charged with 40 g (0.40 mol) TFE. The vessel was
heated with shaking to 50°C and maintained for 18 hr with the internal
pressure decreasing from 200 psi to 167 psi. The vessel was cooled,
vented and the liquid contents recovered using additional CFC-113 to
rinse. Polymer was isolated by precipitation of the CFC-113 solution into
excess methanol. The white solid was filtered and dried in a vacuum oven
overnight at about 65°C. Isolated yield was 29.7 g (41%) of white
polymer; GPC (MEK) Mw 10000, Mn 2900, Mw/Mn 3.57. Anal. Found: C,
54.60; H, 5.05; F, 31.21. From the % C, the composition of the polymer
was calculated as 52 mol % TFE and 48 mol % norbornene.

35 Comparative Example 1B: TFE/Norbornene Copolymer:

A sample of another TFE/norbornene copolymer was prepared by
the procedure of Comparative Example 1A using 47 g (0.5 mol)

WO 02/079287

PCT/US02/09799

norbornene, 120 mL CFC-113, 1.6 g Perkadox® 16N and 50 g (0.50 mol) TFE with polymerization conducted at 40°C for 18 hr. There was isolated 19.7 g (20%) of white polymer; GPC (MEK) Mw 10600, Mn 3700; Mw/Mn 2.89; Inh. Visc. 0.0195 (MEK). Anal. Found: C, 58.33; H, 5.63; F, 33.13.

5 From the % C analysis, composition of the polymer was calculated as 46 mol % TFE and 54 mol % norbornene. Its glass transition temperature was found to be 152 °C by DSC and its absorbance at 157 nm was found to be $1.3 \mu\text{m}^{-1}$, demonstrating that this copolymer has a lower glass transition temperature and inferior transparency as compared to the

10 polymers of Example 1 below.

Preparation of the NB-TFE monomer used in the Following Examples:

A NB-TFE monomer was prepared by substantially the same process as described in example 1 of U.S. 2,928,865 by reaction of tetrafluoroethylene (1 equivalent) and norbornadiene (1.25 equivalents) at

15 180°C for 8 hours in a sealed metal pressure vessel. The product was purified by spinning band distillation to provide pure cuts of the tricyclic comonomer (and having a boiling point of 67°C at 45 mmHg).

Example 1: Synthesis of a polymer from the Monomers TFE and NB-TFE

20 A 200 mL stainless steel pressure vessel was charged with 46.1 g of NB-TFE, 75 mL of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane and 1.0 g of Perkadox®16N initiator. The vessel was closed, cooled in dry ice, evacuated and charged with 36 g of tetrafluoroethylene (TFE). The vessel was then agitated with its contents at 50 °C for 18 hr. The vessel was

25 cooled to room temperature and vented to one atmosphere. The translucent, gel-like solution was removed from the vessel using additional 1,1,2-trichlorotrifluoroethane to rinse. The mass was allowed to air-dry. The polymer was dissolved in tetrahydrofuran and precipitated into excess methanol. The solid was dried in a vacuum oven at 85°C giving 18.0 g of

30 white polymer; GPC (MEK) Mn 9400, Mw 13100; Mw/Mn 1.40; Tg 228°C (DSC). Anal. Found: C, 46.26; H, 2.90; F, 49.80. ¹⁹F NMR -95 to -122 (multiplets, 4F from TFE and 2 F from NB-TFE), -124.4 (dd, 2F from NB-F-OH). From integration of the spectrum, the polymer composition was calculated to be 53 % TFE and 47 % NB-TFE. The absorbance at

35 157 nm was found to be $0.69 \mu\text{m}^{-1}$ from measurements on spin cast films of 88.4 and 102.9 nm thickness.

WO 02/079287

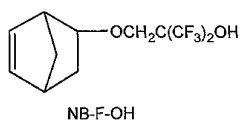
PCT/US02/09799

Example 2: Synthesis of a Polymer from the Monomers TFE, norbornene and NB-TFE:

The procedure of Example 1 was followed using 11.3 g of norbornene, 23.0 g NB-TFE, 75 mL of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, 1.0 g of Perkadox®16N and 36 g of TFE. The clear solution from the polymerization was added to excess methanol. The precipitated polymer was dissolved in tetrahydrofuran and precipitate by adding the solution to excess methanol. After drying, there was obtained 21.2 g of white polymer; GPC (MEK) Mn 6000, Mw 10500; Mw/Mn 1.73; Tg 166 °C (DSC). Anal. Found: C, 53.07; H, 4.48; F, 41.80. ¹⁹F NMR -95 to -122 (multiplets, 4F from TFE and 2 F from NB-TFE), -124.4 (dd, 2F from NB-F-OH). From integration of the spectrum, the ratio of TFE to NB-TFE in the polymer was found to be 74:26.

Example 3: Synthesis of a Polymer from the Monomers TFE, NB-F-OH and NB-TFE:

The monomer NB-F-OH was prepared using the following procedure:



A dry round bottom flask equipped with mechanical stirrer, addition funnel and nitrogen inlet was swept with nitrogen and charged with 19.7 g (0.78 mol) of 95% sodium hydride and 500 mL of anhydrous DMF. The stirred mixture was cooled to 5°C and 80.1 g (0.728 mol) of exo-5-norbornen-2-ol was added dropwise so that the temperature remained below 15°C. The resulting mixture was stirred for 1 hr. HFIBO (131 g, 0.728 mol) (prepared as described in accordance with the procedure of Example 1 of PCT Int. Appl. WO 00/66575 A2 Published on November 11, 2001) was added dropwise at room temperature. The resulting mixture was stirred overnight at room temperature. Methanol (40 mL) was added and most of the DMF was removed on a rotary evaporator under reduced pressure. The residue was treated with 200 mL water and glacial acetic acid was added until the pH was about 8.0. The aqueous mixture

WO 02/079287

PCT/US02/09799

was extracted with 3 X 150 mL ether. The combined ether extracts were washed with 3 X 150 mL water and 150 mL brine, dried over anhydrous sodium sulfate and concentrated on a rotary evaporator to an oil. Kugelrohr distillation at 0.15-0.20 torr and a pot temperature of 30-60 °C gave 190.1 (90%) of product. ¹H NMR (δ, CD₂Cl₂) 1.10 - 1.30 (m, 1H), 1.50 (d, 1H), 1.55-1.65 (m, 1H), 1.70 (s, 1H), 1.75 (d, 1H), 2.70 (s, 1H), 2.85 (s, 1H), 3.90 (d, 1H), 5.95 (s, 1H), 6.25 (s, 1H). Another sample prepared in the same fashion was submitted for elemental analysis. Calcd. for C₁₁H₁₂F₆O₂: C, 45.53; H, 4.17; F, 39.28. Found: C, 44.98; H, 4.22; F, 38.25.

Example 4: Synthesis of a Polymer from the Monomers TFE, NB-F-OH and NB-TFE:

The procedure of Example 1 was followed using 52.3 g of NB-F-OH, 11.5 g of NB-TFE, 75 mL of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, 1.0 g of Perkadox® 16N and 36 g of TFE. The clear solution from the polymerization was added to excess hexane. The precipitated polymer was dried in a vacuum oven giving 12.0 g of white polymer; GPC (MEK) Mn 4800, Mw 6900; Mw/Mn 1.45; Tg 149°C (DSC). Anal. Found: C, 42.10; H, 3.42; F, 45.22. ¹⁹F NMR -75.6 (s, 6F from NB-F-OH), -95 to -122 (multiplets, 4F from TFE and 2 F from NB-TFE), -124.4 (dd, 2F from NB-TFE). From integration of the spectrum, the polymer composition was calculated to be 45% TFE, 47 % NB-F-OH and 8% NB-TFE. The absorbance at 157 nm was found to be 0.84 μm⁻¹ from measurements on spin cast films of 291.2 and 235.1 nm thickness.

Example 5: Synthesis of a polymer from the Monomers TFE, NB-F-OH, NB-TFE and tert-Butyl Acrylate:

The procedure of Example 1 was followed using 40.0 g of NB-F-OH, 5.8 g of NB-TFE, 1.54 g of tert-butyl acrylate, 75 mL of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, 0.6 g of Perkadox® 16N and 42 g of TFE. The clear solution from the polymerization was added to excess hexane. The precipitated polymer was dried in a vacuum oven giving 12.0 g of white polymer; GPC (MEK) Mn 6200, Mw 9500; Mw/Mn 1.53; Tg 146°C (DSC). Anal. Found: C, 44.36; H, 4.00; F, 40.16. ¹⁹F NMR -75.6 (s, 6F from NB-F-OH), -95 to -122 (multiplets, 4F from TFE and 2 F from NB-TFE), -124.4 (dd, 2F from NB-F-OH). From analysis of its ¹³C NMR spectrum, the polymer composition was calculated to be 41% TFE, 39 % NB-F-OH, 5% NB-TFE and 16 % tert-butyl acrylate. The

WO 02/079287

PCT/US02/09799

absorbance at 157 nm was found to be $1.73 \mu\text{m}^{-1}$ from measurements on spin cast films of 101.9 and 88.7 nm thickness.

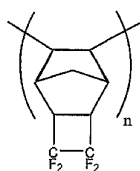
Example 6. Synthesis of a Polymer from the Monomers TFE, NB-F-OH, NB-F-O-MOM and NB-TFE. The procedure of Example 1 was followed using 34.8 g of NB-F-OH, 30.1 g of NB-F-O-MOM (the methoxy methyl ether protected version of NB-F-OH, prepared by reaction of NB-F-OH with chloromethyl methyl ether in the presence of base), 5.8 g of NB-TFE, 75 mL of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane, 1.0 g of Perkadox® 16N and 36 g of TFE. The clear solution from the polymerization was added to excess hexane. The precipitated polymer was dried in a vacuum oven giving 10.4 g of white polymer; GPC (MEK) Mn 5100, Mw 6900; Mw/Mn 1.35; Tg 121°C (DSC). Anal. Found: C, 41.91; H, 3.50; F, 41.86. ^{19}F NMR -75.6 (s, 6F from NB-F-OH), -73.8 (s, 6F from NB-F-OMOM) -95 to -122 (multiplets, 4F from TFE and 2 F from NB-TFE), -124.4 (dd, 2F from NB-F-OH). From integration of its ^{13}C NMR spectrum, the polymer composition was calculated to be 49% TFE, 26 % NB-F-OH, 19 % NB-F-OMOM and 6% NB-TFE. The absorbance at 157 nm was found to be $1.11 \mu\text{m}^{-1}$ from measurements on spin cast films of 100.2 and 87.2 nm thickness.

Example 7. Synthesis of a homopolymer from the Monomer NB-TFE.

Under nitrogen, $[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}]_2$ (0.338 g, 0.862 mmol) and AgSbF_6 (0.596 g, 17.2 mmol) were dissolved in 20 mL chlorobenzene. The resulting mixture was stirred at room temperature for 40 minutes, during which time AgCl precipitated from the reaction mixture. The reaction mixture was filtered, and the filtrate added to a solution of NB-TFE (16.56 g, 86.2 mmol) in 100 mL chlorobenzene. The resulting solution was stirred for six days at room temperature, and poly(NB-TFE) was then isolated by precipitation in hexane (500 mL) followed by filtration and drying under vacuum. Yield of poly(NB-TFE) = 6.4 grams. Spectroscopic data was consistent with the vinyl addition polymer depicted below:

WO 02/079287

PCT/US02/09799



Fluorine NMR showed two multiplets in a 1:1 ratio: ^{19}F NMR (acetone- d_6) -111.9 (mult), -125.3 (mult). GPC: $M_n = 9340$; $M_w = 24425$; $M_w/M_n = 2.62$. A 5 weight % solution in 2-heptanone was made for spin-coating, film sample(s) were spin coated, and the absorption coefficient at 157 nm was measured to give the following result: Abs @ 157 nm = $2.63 \mu\text{m}^{-1}$. The absorption at 157 nm measured for poly(NB-TFE) is several orders of magnitude less than that reported for poly(norbornene) itself: for poly(norbornene), Abs @ 157 nm = $6.1 \mu\text{m}^{-1}$ [see R. R. Kunz, T. M. Bloomstein, D. E. Hardy, R. B. Goodman, D. K. Downs, and J. E. Curtin, "Outlook for 157-nm resist design", in Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3678 (Pt. 1, Advances in Resist Technology and Processing XVI), pages 13-23, 1999.

Example 8. Imaging using a poly(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tert-Butyl Acrylate).

The following formulation was prepared and magnetically stirred overnight:

Component	Wt. (gm)
poly(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA) (41/39/5/16, as analyzed by ^{13}C NMR), as prepared in Example 5	0.483
2-Heptanone	4.268
6.82% (wt) solution of triphenylsulfonium nonaflate dissolved in 2-heptanone which had been filtered through a 0.45 μ PTFE syringe filter.	0.249

Spin coating was done using a Brewer Science Inc. Model-100CB combination spin coater/hotplate on a 4 in. diameter Type "P", <100>

WO 02/079287

PCT/US02/09799

orientation, silicon wafer. Development was performed on a Litho Tech Japan Co. Resist Development Analyzer (Model-790).

The wafer was prepared by depositing 5 mL of hexamethyldisilazane (HMDS) primer and spinning at 5000 rpm for 10 sec. Then 1-3 ml of the above solution, after filtering through a 0.45 μ m PTFE syringe filter, was deposited and spun at 3000 rpm for 60 seconds and baked at 120°C for 60 seconds.

248 nm imaging was accomplished by exposing the coated wafer to light obtained by passing broadband UV light from an ORIEL Model-82421 Solar Simulator (1000 watt) through a 248 nm interference filter which passes about 30% of the energy at 248 nm. Exposure time was 180 seconds, providing an unattenuated dose of 123 mJ/cm². By using a mask with 18 positions of varying neutral optical density, a wide variety of exposure doses were generated. After exposure the exposed wafer was baked at 120°C for 120 seconds. The wafer was developed in aqueous tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution (OHKA NMD-3, 2.38% aqueous TMAH) for 60 seconds, providing a positive image pattern with a clearing dose of about 26 mJ/cm².

Example 9. Imaging using a poly(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tert-Butyl Acrylate).

The following formulation was prepared and magnetically stirred overnight:

	<u>Component</u>	<u>Wt. (gm)</u>
25	poly(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/tBA) (41/39/5/16, as analyzed by ¹³ C NMR), as prepared in Example 5	0.433
30	2-Heptanone	4.268
	Tertiary-Butyl Lithocholate	0.050
35	6.82% (wt) solution of triphenylsulfonium nonaflate dissolved in 2-heptanone which had been filtered through a 0.45 μ PTFE syringe filter.	0.249

WO 02/079287

PCT/US02/09799

Processing was performed as in Example 8. A positive image pattern was obtained with a clearing dose of about 10 mJ/cm².

Example 10. Imaging using a poly(TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE).

- 5 The following formulation was prepared and magnetically stirred overnight:

	<u>Component</u>	<u>Wt. (gm)</u>
10	poly(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-OMOM) (49/26/6/19, as analyzed by ¹³ C NMR), as prepared in Example 6	0.483
	2-Heptanone	4.268
15	6.82% (wt) solution of triphenylsulfonium nonaflate dissolved in 2-heptanone which had been filtered through a 0.45 μ PTFE syringe filter.	0.249

- 20 Processing was performed as in Example 8, with the exception that exposure time was 30 seconds, providing an unattenuated dose of 20.5 mJ/cm², and post-exposure bake temperature was 100°C. A positive image pattern was obtained with a dose of about 4.3 mJ/cm² showing partial clearing.

25 Example 11. Imaging using a poly(TFE/NB-F-OH/NB-F-O-MOM/NB-TFE).

The following formulation was prepared and magnetically stirred overnight:

	<u>Component</u>	<u>Wt. (gm)</u>
30	poly(TFE/NB-F-OH/NB-TFE/NB-F-OMOM) analyzed by ¹³ C NMR), as prepared in Example 6	(49/26/6/19, as 0.408
	2-Heptanone	4.268
35	Tertiary-Butyl Lithocholate	0.075

WO 02/079287

PCT/US02/09799

6.82% (wt) solution of triphenylsulfonium nonaflate
dissolved in 2-heptanone which had been
filtered through a 0.45 μ PTFE syringe filter. 0.249

- 5 Processing was performed as in Example 8. A positive image
pattern was obtained with a clearing dose of about 34 mJ/cm².

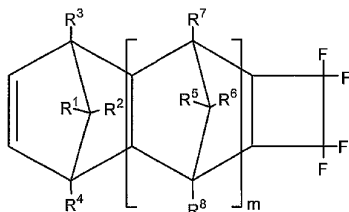
WO 02/079287

PCT/US02/09799

CLAIMS

What is claimed is:

1. A fluorine-containing polymer comprising a repeat unit derived from at least one ethylenically unsaturated polycyclic compound of structure 1:



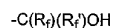
1

- 10 wherein:

- R¹ to R⁸ are the same or different and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a carboxyl group, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a substituted hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms and at least one oxygen, sulfur or nitrogen atom; and
- 15 m is 0, 1, or 2.
2. The fluorine-containing polymer of Claim 1 wherein R¹ to R⁸ are each hydrogen atoms and m is zero.
3. The fluorine-containing polymer of claim 1 further comprising a repeat unit derived from a fluoroolefin.
- 20 4. The fluorine-containing polymer of Claim 3 wherein the fluoroolefin is tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, hexafluoropropylene, trifluoroethylene, vinylidene fluoride, vinyl fluoride, perfluoro-(2,2-dimethyl-1,3-dioxole), perfluoro-(2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane, CF₂=CFO(CF₂)_tCF=CF₂, where t is 1 or 2, or R_fOCF=CF₂
- 25 wherein R_f is a saturated fluoroalkyl group of from 1 to 10 carbon atoms.

5. The fluorine-containing polymer of Claim 1 further comprising a fluoroalcohol group derived from at least one ethylenically unsaturated compound containing a fluoroalcohol group having the structure:

30



29

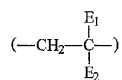
WO 02/079287

PCT/US02/09799

wherein R_f and R_f' are the same or different fluoroalkyl groups of from 1 to about 10 carbon atoms or taken together are $(CF_2)_n$ wherein n is 2 to 10.

These fluoroalkyl groups are designated as R_f and R_f' , which can be partially fluorinated alkyl groups or fully fluorinated alkyl groups (i.e., perfluoroalkyl groups).

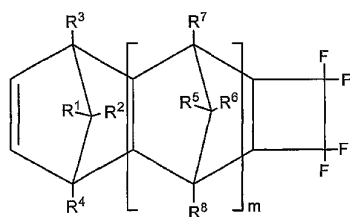
6. The fluorine containing polymer of claim 1 further comprising an acid-containing monomer of the structure:



in which E_1 is H or $C_1\text{--}C_{12}$ alkyl; E_2 is CO_2E_3 , SO_3E , or other acidic group; and E and E_3 are H or $C_1\text{--}C_{12}$ alkyl, which is unsubstituted or heteroatom substituted.

7. A photoresist comprising

(i) a fluorine-containing polymer comprising a repeat unit derived from at least one ethylenically unsaturated polycyclic compound of structure 1:



1

wherein:

R^1 to R^8 are the same or different and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a carboxyl group, a hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms or a substituted hydrocarbon group of 1 to 20 carbon atoms and at least one oxygen, sulfur or nitrogen atom; m is 0, 1, or 2; and

WO 02/079287

PCT/US02/09799

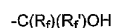
(II) a photoactive component.

8. The photoresist of Claim 7 wherein R¹ to R⁸ are each hydrogen
5 atoms and m is zero.

9. The photoresist of Claim 7 wherein the fluorine-containing
polymer further comprises a fluoroolefin.

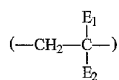
10. The photoresist of Claim 9 wherein the fluoroolefin is
tetrafluoroethylene, chlorotrifluoroethylene, hexafluoropropylene,
10 trifluoroethylene, vinylidene fluoride, vinyl fluoride, perfluoro-(2,2-
dimethyl-1,3-dioxole), perfluoro-(2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane,
CF₂=CFO(CF₂)_tCF=CF₂, where t is 1 or 2, or R_fOCF=CF₂ wherein R_f is a
saturated fluoroalkyl group of from 1 to 10 carbon atoms.

11. The photoresist of Claim 7 wherein the fluorine-containing
15 polymer further comprises a fluoroalcohol group derived from at least one
ethylenically unsaturated compound containing a fluoroalcohol group
having the structure:



20 wherein R_f and R'_f are the same or different fluoroalkyl groups of from 1 to
about 10 carbon atoms or taken together are (CF₂)_n wherein n is 2 to 10.
These fluoroalkyl groups are designated as R_f and R'_f, which can be
partially fluorinated alkyl groups or fully fluorinated alkyl groups (i.e.,
25 perfluoroalkyl groups).

12. The photoresist of Claim 7 wherein the fluorine-containing
polymer further comprises an acid-containing monomer of the structure:



30 in which E₁ is H or C₁-C₁₂ alkyl; E₂ is CO₂E₃, SO₃E, or other acidic group;
and E and E₃ are H or C₁-C₁₂ alkyl, which is unsubstituted or heteroatom
substituted.

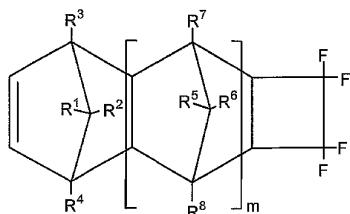
13. The photoresist of Claim 7 further comprising a solvent.

35 14. The photoresist of Claim 7 further comprising a dissolution
inhibitor.

WO 02/079287

PCT/US02/09799

15. The photoresist of Claim 7 wherein the photoactive component is a photoacid generator.
16. A process for preparing a photoresist image on a substrate comprising, in order:
- 5 (W) applying a photoresist composition on a substrate, wherein the photoresist comprises:
- (I) the fluorine-containing polymer of Claim 1,
- (II) a photoactive component, and
- (III) a solvent;
- 10 (X) drying the coated photoresist composition to substantially remove the solvent and thereby to form a photoresist layer on the substrate;
- (Y) imagewise exposing the photoresist layer to form imaged and non-imaged areas; and
- 15 (Z) developing the exposed photoresist layer having imaged and non-imaged areas to form the relief image on the substrate.
17. The process of Claim 16 wherein the exposed layer is developed with an aqueous alkaline developer.
18. An article of manufacture comprising a substrate having coated thereon a photoresist composition comprising:
- 20 (I) a fluorine-containing polymer comprising a repeat unit derived from at least one ethylenically unsaturated polycyclic compound of structure 1:



25

1

- wherein:
- 20 R¹ to R⁸ are the same or different and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a carboxyl group, a hydrocarbon group of

WO 02/079287

PCT/US02/09799

1 to 20 carbon atoms or a substituted hydrocarbon group of 1 to
20 carbon atoms and at least one oxygen, sulfur or nitrogen atom; and
m is 0, 1, or 2, and

(II) a photoactive component.

5 19. The article of Claim 18 wherein the substrate is a
microelectronic wafer.

20. A polymer comprising the polymerization product of a
cycloaddition reaction product of a bicyclo-[2.2.1]hepta-1,5-diene and a
fluoroolefin selected from the group consisting of tetrafluoroethylene and
10 chlorotrifluoroethylene.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/JP 02/09799
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F232/08 G03F7/039 G03F7/004		
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) IPC 7 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)		
WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 437 619 A (DAIKIN IND.) 24 July 1991 (1991-07-24) cited in the application	
A	US 2 928 865 A (W. BRASEN) 15 March 1960 (1960-03-15) cited in the application	
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *C* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims 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 principles 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 July 2002		29/07/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2240, Tx 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-2016		Authorized officer Cauwenberg, C

Form PCT/ISA/219 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInt. Application No.
PCT/US 02/09799

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 437619	A	24-07-1991	DE 69022016 D1 DE 69022016 T2 EP 0437619 A1 WO 9100880 A1 JP 2643599 B2 US 5177166 A US 5229473 A	05-10-1995 25-04-1996 24-07-1991 24-01-1991 20-08-1997 05-01-1993 20-07-1993
US 2928865	A	15-03-1960	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アンドリュー イー. フェイリング

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン バックリッジ ドライブ 7

(72)発明者 フランク エル. シャドット ザ サード

アメリカ合衆国 19806 デラウェア州 ウィルミントン デラウェア アベニュー 2407

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08 AD01 AD03 BE00 BE10 BG00

CB08 CB41 CB45 FA17

4J100 AC23Q AC24Q AC25Q AC26Q AC27Q AC31Q AE39Q AE82Q AJ02S AL02S

AL08S AP01S AR11P AR11R AR32Q AR39Q BA02R BA03R BA16P BA55S

BA56S BB00P BB07Q BB17Q BB17R BB18P BB18Q CA01 CA04 CA05