

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4303202号
(P4303202)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int. Cl.		F I
CO8F 220/28	(2006.01)	CO8F 220/28
GO3F 7/004	(2006.01)	GO3F 7/004 501
GO3F 7/039	(2006.01)	GO3F 7/039 601
GO3F 7/32	(2006.01)	GO3F 7/32
HO1L 21/027	(2006.01)	HO1L 21/30 502R

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2004-524696 (P2004-524696)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年7月23日(2003.7.23)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-533907 (P2005-533907A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年11月10日(2005.11.10)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/022912		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02004/011509		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成16年2月5日(2004.2.5)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成18年7月5日(2006.7.5)		7
(31) 優先権主張番号	60/398,899	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成14年7月26日(2002.7.26)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弗素化ポリマー、フォトレジストおよびマイクロ平版印刷のための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 構造：



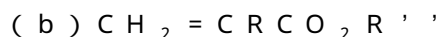
(式中、

R_f および R_f' は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、

X は S 、 O 、 N または P であり、

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 である)

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第1の反復単位と、



(式中、

R は H 、 F あるいは $C_1 \sim C_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、

R'' は少なくとも1個のヒドロキシ基を含む多環式 $C_5 \sim C_{50}$ アルキル基である)

により示されるアクリレートから誘導された第2の反復単位と

を含むことを特徴とする弗素含有コポリマー。

【請求項2】

(b) がヒドロキシアダマンチルアクリレートであることを特徴とする請求項1に記載の弗素含有コポリマー。

【請求項3】

10

20

前記ポリマーが2-メチル-2-アダマンチルアクリレートから誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする請求項2に記載の弗素含有コポリマー。

【請求項4】

エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも1個の弗素原子を含むエチレン性不飽和化合物の群から選択されるフルオロオレフィンから誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の弗素含有コポリマー。

【請求項5】

構造



(式中、 R_f および $R_{f'}$ は同じかまたは異なる1~10個の炭素原子のフルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は2~10の整数である) であり、 R_a は酸不安定保護基または塩基不安定保護基である)

を有する官能基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする請求項1に記載の弗素含有コポリマー。

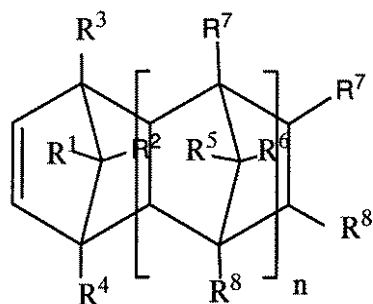
【請求項6】

少なくとも1個の反復単位が環式または多環式であることを特徴とする請求項4に記載の弗素含有コポリマー。

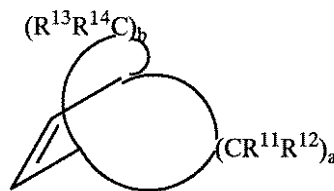
【請求項7】

構造(H)または(I)

【化1】



(H)



(I)

(式中、

n は0、1または2であり、

a および b は、 b が2である時に a が1でないこと、あるいは、 a が2である時に b が1でないことを除き、独立して1、2または3であり、

$R^1 \sim R^8$ および $R^{11} \sim R^{14}$ は同じかまたは異なり、各々は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、 $C_3 \sim C_{14}$ 第二級もしくは第三級アルキルカルボキシレート、炭化水素基または置換炭化水素基を表す) によって表される化合物の群から選択される環式不飽和化合物または多環式不飽和化合物から誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする請求項4に記載の弗素含有コポリマー。

【請求項8】

(a)

(i) 構造:



(式中、

R_f および $R_{f'}$ は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は2~10の整数である) であり、

X はS、O、NまたはPであり、

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは1である)

10

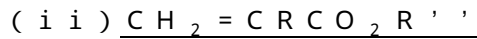
20

30

40

50

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、



(式中、

R は H、F あるいは C₁ ~ C₅ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、

R' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 C₅ ~ C₅₀ アルキル基である)

により示されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と

を含む弗素含有コポリマーおよび

(b) 少なくとも 1 種の光活性成分

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

【請求項 9】

溶解抑制剤を更に含むことを特徴とする請求項 8 に記載のフォトレジスト。

【請求項 10】

溶媒を更に含むことを特徴とする請求項 8 に記載のフォトレジスト。

【請求項 11】

基材上にフォトレジスト画像を調製するための方法であって、

(1)

(a)

(i) 構造：



(式中、

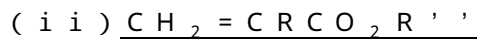
R_f および R_f' は同じかまたは異なる C₁ ~ C₁₀ フルオロアルキル基であるか、ある

いは合一した (CF₂)_n (ここで、n は 2 ~ 10 の整数である) であり、

X は S、O、N または P であり、

q = 0 および r = 0、または q = 1 および r = 0 もしくは 1 である)

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、



(式中、

R は H、F あるいは C₁ ~ C₅ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、

R' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 C₅ ~ C₅₀ アルキル基である)

により示されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と

を含む弗素含有コポリマー、

(b) 光活性成分および

(c) 溶媒

を含むコーティング可能なフォトレジスト組成物を基材上に適用する工程と、

(2) 前記コーティング可能なフォトレジスト組成物を乾燥させて実質的に前記溶媒を除去し、前記基材上にフォトレジスト層を形成させる工程と、

(3) 前記フォトレジスト層を画像様露光させて、画像形成領域と非画像形成領域とを形成させる工程と、

(4) 画像形成領域と非画像形成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して、前記基材上にレリーフ画像を形成させる工程と

を順に含むことを特徴とする方法。

【請求項 12】

前記現像工程が、水性アルカリ現像液で行われることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記現像工程が、臨界流体、ハロゲン化有機溶媒および非ハロゲン化有機溶媒からなる群から選択される現像液で行われることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 8 に記載のフォトレジスト組成物でコーティングされた基材を含む製品。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子の生産において画像形成のための光画像形成組成物、特にフォトレジスト組成物（ポジティブワーキングおよび/またはネガティブワーキング）のために有用なコポリマーに関する。本発明のポリマーは、フルオロアルコール誘導官能基を含む反復単位とアルキル置換ヒドロキシメチルアクリレートモノマーまたは多環式基がヒドロキシ置換基を含む多環式置換アクリレートから誘導された反復単位を含む。本ポリマーは、高いUV透過性（特に、短い波長、例えば157nmで）を有するフォトレジスト組成物中で特に有用であり、この組成物はレジストにおける基樹脂として、および潜在的に多くの他の用途において有用である。

10

【背景技術】

【0002】

ポリマー製品は、画像形成システムおよび感光システムの成分として、ならびに特に光画像形成システムにおいて用いられる。こうしたシステムにおいて、紫外線（UV）または他の電磁放射線は光活性成分を含有する材料上で衝突して、当該材料の物理変化または化学変化を誘発させる。有用な画像または潜像はそれによって作られ、それを半導体素子製作のために有用な画像に処理することが可能である。

【0003】

半導体素子においてサブミクロンレベルで特徴を画像形成するために、遠紫外線（UV）または極紫外線における電磁放射線は必要である。193nmの露光を用いる光平版印刷は、0.18μmおよび0.13μmの設計ルールを用いる将来のマイクロエレクトロニクス製作のための有力な候補である。157nmの露光を用いる光平版印刷は0.100μm以下の設計ルールのために必要とされる場合がある。193nmまたはより短い波長での伝統的な近UV有機フォトレジストおよび遠UV有機フォトレジストの不透明度は、157nmでの単一層体系におけるそれらの使用を不可能にする。

20

【0004】

フルオロアルコール官能基を有するコポリマーを含むフォトレジストは（特許文献1）で開示されている。

【0005】

弗素化アルコールモノマーと他のモノマーのコポリマーは報告されている（米国特許公報（特許文献2）および（特許文献3））。これらの特許は、メンブレンあるいは他の非感光性フィルムまたは繊維に関連し、感光性層（例えば、レジスト）における弗素化アルコールモノマーの使用を教示していない。

30

【0006】

【特許文献1】国際公開第00/67072号パンフレット

【特許文献2】米国特許第3,444,148号明細書

【特許文献3】特開昭62186907A2号公報

【特許文献4】国際公開第00/66575号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

193nmで、より好ましくは157nm以下で高い透過性を有するとともに良好なプラズマエッチング抵抗および接着性などの他の重要な特性も有する他の新規レジスト組成物が極めて必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、

（a）構造：

- X_r (CH₂)_q C (R_f) (R_f') OH

（式中、

50

R_f および $R_{f'}$ は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、
 X は S 、 O 、 N または P であり、
 $q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 である)
を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、
(b) $CH_2 = CRCO_2R''$ および $CH_2 = C(CH_2OH)CO_2R'''$
(式中、
 R は H 、 F あるいは $C_1 \sim C_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、
 R'' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 $C_5 \sim C_{50}$ アルキル基であり、
 R''' は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基である)
からなる群から選択されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と
を含むことを特徴とする弗素含有コポリマーに関する。

10

【 0 0 0 9 】

本発明は、

(a)

(i) 構造 :



(式中、

R_f および $R_{f'}$ は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、
 X は S 、 O 、 N または P であり、

20

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 である)

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、



(式中、

R は H 、 F あるいは $C_1 \sim C_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、
 R'' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 $C_5 \sim C_{50}$ アルキル基であり、
 R''' は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基である)

からなる群から選択されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と
を含む弗素含有コポリマーおよび

30

(b) 光活性成分

を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物も提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明は、基材上にフォトレジスト画像を調製するための方法であって、

(1)

(a)

(i) 構造 :



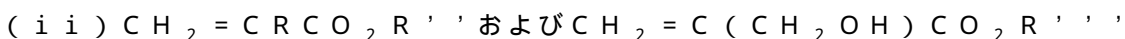
(式中、

R_f および $R_{f'}$ は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、
 X は S 、 O 、 N または P であり、

40

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 である)

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、



(式中、

R は H 、 F あるいは $C_1 \sim C_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、
 R'' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 $C_5 \sim C_{50}$ アルキル基であり、
 R''' は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基である)

からなる群から選択されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と

50

を含む弗素含有コポリマー、

(b) 光活性成分および

(c) 溶媒

を含むコーティング可能なフォトレジスト組成物を基材上に適用する工程と、

(2) 前記コーティング可能なフォトレジスト組成物を乾燥させて実質的に前記溶媒を除去し、前記基材上にフォトレジスト層を形成させる工程と、

(3) 前記フォトレジスト層を画像様露光させて、画像形成領域と非画像形成領域とを形成させる工程と、

(4) 画像形成領域と非画像形成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して、前記基材上にレリーフ画像を形成させる工程と

を順に含むことを特徴とする方法も提供する。

10

【0011】

本発明は、

(a) 基材と、

(b)

(i)

(a') 構造：



(式中、

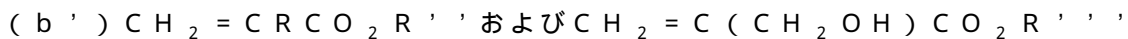
R_f および R_f' は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、

20

X は S 、 O 、 N または P であり、

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくはである)

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第1の反復単位と、



(式中、

R は H 、 F あるいは $C_1 \sim C_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、

R'' は少なくとも1個のヒドロキシ基を含む多環式 $C_5 \sim C_{50}$ アルキル基であり、

R''' は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基である)

からなる群から選択されるアクリレートから誘導された第2の反復単位と

30

を含む弗素含有コポリマーおよび

(ii) 光活性成分

を含むフォトレジスト組成物と

を含む製品も提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

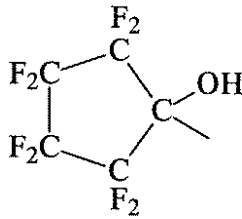
(弗素化アルコールコポリマー)

本発明の弗素含有コポリマーは、フルオロアルコール官能基または保護されたフルオロアルコール官能基から誘導された官能基を含む少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から誘導された反復単位を含む。この官能基は R_f および R_f' と呼ばれるフルオロアルキル基を含み、こうした基は、部分弗素化アルキル基または完全弗素化アルキル基であることが可能である。 R_f および R_f' は炭素原子数 $1 \sim 10$ の同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ である) である。「合一した」という言葉は、 R_f および R_f' が分離した別個の弗素化アルキル基でなくて、5員環の場合に以下で例示したような環構造と一緒に形成することを示す。

40

【0013】

【化 1】



【 0 0 1 4 】

10

R_f および $R_{f'}$ は、ヒドロキシルプロトンを塩基性媒体（例えば、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化テトラアルキルアンモニウム水溶液）中で実質的に除去できるように、対応するフルオロアルコール官能基のヒドロキシル（-OH）に酸性を付与するのに十分に弗素化されなければならない。好ましくは、ヒドロキシル基が 5 ~ 11 の pKa 値を有するようにフルオロアルコール官能基中に十分な弗素が存在する。好ましくは、 R_f および $R_{f'}$ は独立して炭素原子数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基であり、最も好ましくはトリフルオロメチル（ CF_3 ）である。フルオロアルコール基の数は、水性アルカリ現像液中の良好な現像のために必要な量を最適化することにより所定の組成物について決定される。

【 0 0 1 5 】

20

より詳しくは、弗素含有コポリマーは、構造：



（式中、 R_f および $R_{f'}$ は炭素原子数 1 ~ 10 の同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ （ここで、 n は 2 ~ 10 の整数である）であり、

X は S、O、N および P からなる群から選択され、 $q = 0$ および $r = 0$ 、あるいは $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 であり、好ましくは $r = 0$ であり、 $r = 1$ である時、好ましくは、 X は O（酸素）である）

を有するフルオロアルコール官能基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物から誘導された反復単位を含む。

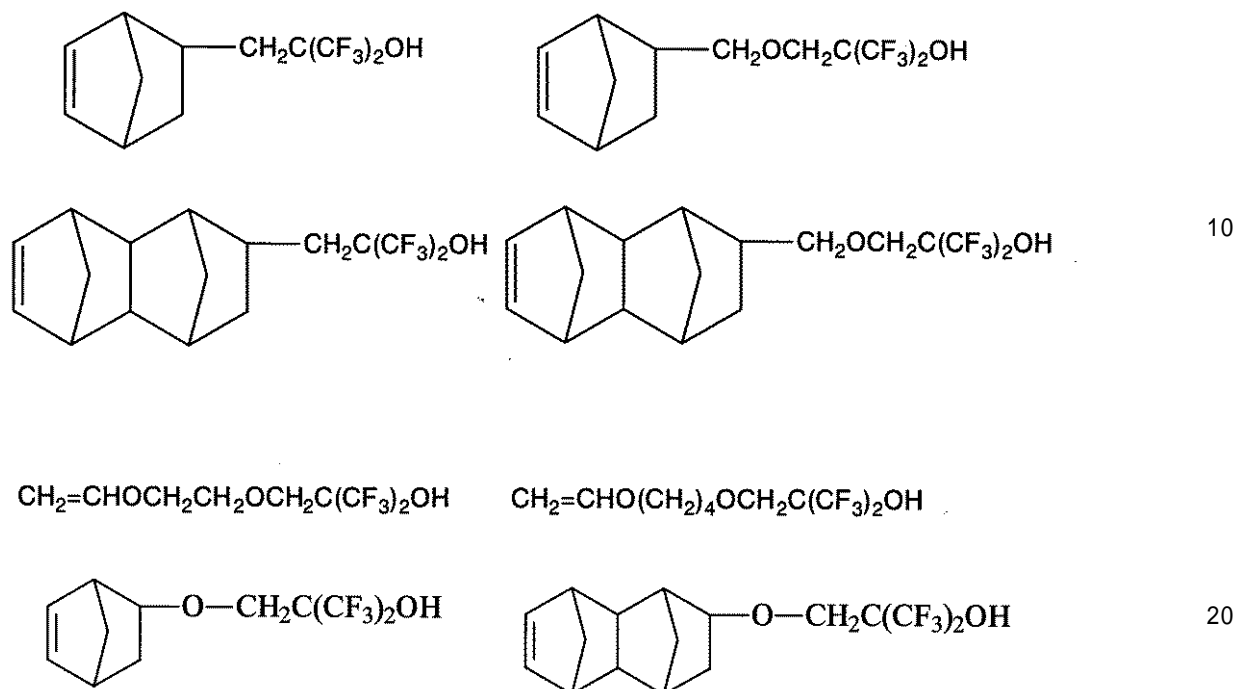
30

【 0 0 1 6 】

本発明の範囲内であるフルオロアルコール官能基を含む代表的なモノマーの例証的であるが、非限定的な幾つかの例を以下で提示する。

【 0 0 1 7 】

【化2】



【0018】

好ましい実施形態において、弗素化アルコールは弗素化アルコール置換ノルボルネン、特にヘキサフルオロイソプロパノール置換ノルボルネンである。NB-F-OHは最も好ましい。

【0019】

弗素含有コポリマーは、ヒドロキシ置換アクリレートモノマー $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CO}_2\text{R}''$ 、または $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}''$ (式中、RはH、F、炭素原子数1~5のアルキル基または炭素原子数1~5のフルオロアルキル基であり、R''は少なくとも1個のヒドロキシ官能基を含む多環式 $\text{C}_5\sim\text{C}_{50}$ アルキル基であり、R'''は $\text{C}_1\sim\text{C}_{25}$ アルキル基である) から誘導された反復単位を更に含む。

【0020】

アクリレートが $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}''$ である時、R''は、1個以上のハロゲン、エーテル酸素、エステルまたはケトンカルボニル基によって任意に置換されることが可能である。好ましくは、R''は1~20個の炭素原子を含む。好ましいアルキル基R''は酸不安定である基である。酸不安定アルキル基の例には、第三ブチルおよび2-メチル-2-アダマンチルなどの第三アルキル基、ならびに2-テトラヒドロピラニルおよび2-テトラヒドロフラニルなどの置換環式エーテルが挙げられるが、それらに限定されない。アルキル置換ヒドロキシメチルアクリレートモノマーから誘導された最も好ましい反復単位は、*t*-ブチルヒドロキシメチルアクリレート、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2^t\text{Bu}$ である。

【0021】

アクリレート基が $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CO}_2\text{R}''$ である時、多環式基R''は、5~50個の炭素原子、好ましくは5~30個の炭素原子および少なくとも1個のヒドロキシ置換基を含み、1個以上のハロゲン、エーテル酸素、エステルまたはケトンカルボニル基によって任意に置換される。好ましい多環式アクリレートはヒドロキシアダマンチルアクリレ

10

20

30

40

50

ート、 $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{R}'$ (式中、 R' はヒドロキシアダマンチルである) である。 R' は1個以上の弗素置換基を有することが可能である。

【0022】

弗素含有コポリマーは、エチレン性不飽和炭素に結合された少なくとも1個の弗素原子を含むエチレン性不飽和化合物(フルオロオレフィン)から誘導された反復単位も含むことが可能である。このフルオロオレフィンは2~20個の炭素原子を含む。代表的なフルオロオレフィンには、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、弗化ビニリデン、弗化ビニル、パーフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ-(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_t\text{CF} = \text{CF}_2$ (ここでtは1または2である) および $\text{R}_f\text{OCF} = \text{CF}_2$ (ここで R_f は炭素原子数1~10のフルオロアルキル基である) が挙げられるが、それらに限定されない。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。

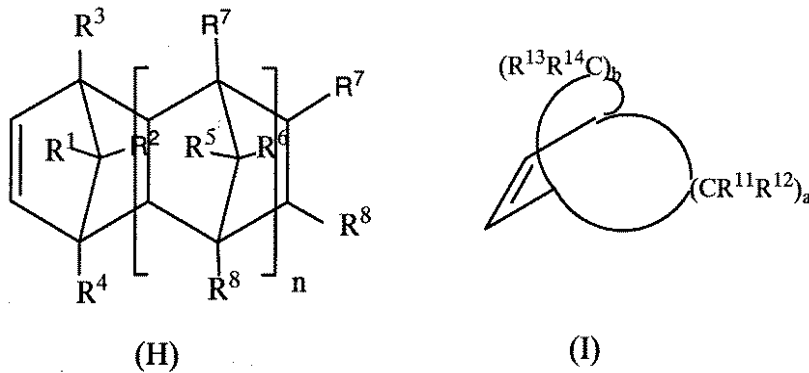
10

【0023】

弗素含有ポリマーは、構造(H)および(I)によって表される化合物などの環式不飽和化合物または多環式不飽和化合物から誘導された反復単位も含むことが可能である。

【0024】

【化3】



20

【0025】

式中、

nは0、1または2であり、

aおよびbは、bが2である時にaが1でないこと、あるいは、aが2である時にbが1でないことを除き、独立して1、2または3であり、

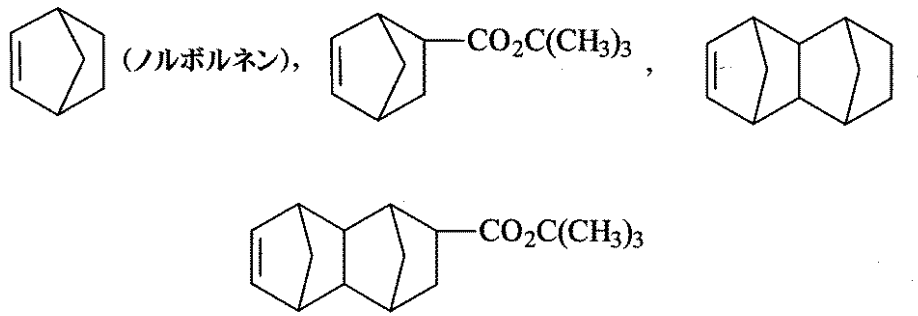
$\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ および $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は同じかまたは異なり、各々は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{14}$ 第二級もしくは第三級アルキルカルボキシレート、炭化水素基または置換炭化水素基を表す。構造Hを有する代表的なモノマーには、下記が挙げられるが、それらに限定されない。

【0026】

30

40

【化4】



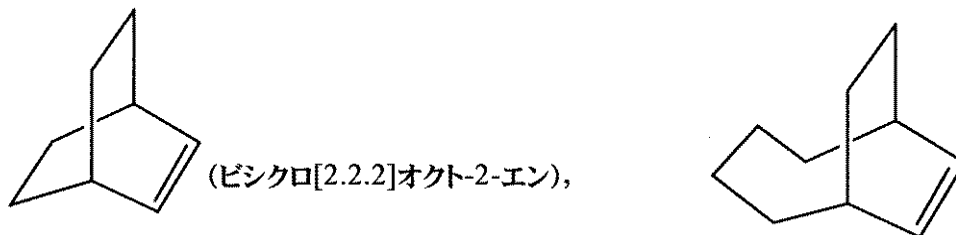
10

【0027】

構造 I を有する代表的なモノマーには、下記が挙げられるが、それらに限定されない。

【0028】

【化5】



20

【0029】

初期に架橋を提供できるとともに後で（強酸にさらされると）開裂されうる二官能性化合物も本発明のコポリマー中のモノマーとして有用である。これらの二官能性モノマーを含むコポリマーを導入したフォトレジスト組成物は改善された現像特性および画像形成特性を有することが可能である。光への露光が二官能性基を開裂させる強酸または強塩基を光化学的に発生させるからである。これは、分子量の非常に大幅な低下をもたらし、それは非常に改善された現像特性および画像形成特性（例えば、改善されたコントラスト）につながる可能性がある。

30

【0030】

本発明の弗素含有コポリマーを重合するための好ましいプロセスは、重合触媒を妨害するヒドロキシ官能化アクリレートの問題を回避することが見出されたラジカル付加重合である。ジ-（4-t-ブチルシクロヘキシル）ペルオキシ-ジカーボネートなどの適するいかなる重合開始剤も適切な条件下で用いることが可能である。重合圧力は、約50～約10,000 psig、好ましくは約200～約1,000 psigの範囲であることが可能である。重合温度は、約30～約120、好ましくは約40～約80の範囲

40

【0031】

本発明の各弗素含有コポリマーは、157 nmで $4.0 \mu\text{m}^{-1}$ 未満、好ましくは157 nmで $3.5 \mu\text{m}^{-1}$ 未満、より好ましくは157 nmで $3.0 \mu\text{m}^{-1}$ 未満、なおより好ましくは157 nmで $2.5 \mu\text{m}^{-1}$ 未満の吸収係数を有する。

【0032】

50

(P A C 触媒作用による除去のための保護基)

本発明のレジスト組成物の弗素含有コポリマーは、保護された酸性弗素化アルコール基 (例えば - C (R_f) (R_f') O R_a (式中、R_aはHではない)) または光活性化化合物 (P A C) から光分解で発生した酸または塩基との反応によって親水性基を生じさせることができる他の酸基を有する 1 種以上の成分を含むことが可能である。所定の保護された弗素化アルコール基は、この保護された形を取りつつ弗素化アルコール基がその酸性を示すことから保護する保護基を含む。所定の保護された酸基 (R_a) は、画像露光すると酸が生成される時、その酸が、保護された酸性弗素化アルコール基の脱保護および水性条件下で現像のために必要である親水性酸基の生成に触媒作用を及ぼすように酸不安定に基づいて通常選択される。さらに、弗素含有コポリマーは保護されていない酸官能基 (例えば - C (R_f) (R_f') O R_a (式中、R_a = H)) も含む。

10

【 0 0 3 3 】

アルファ - アルコキシアルキルエーテル基 (すなわち、R_a = O C H₂ R_b、R_b = C₁ ~ C₁₁ アルキル) は、フォトレジスト組成物において高い透過性を維持するためにフルオロアルコール基に関する好ましい保護基である。保護基として有効であるアルファ - アルコキシアルキルエーテル基の例証的であるが、非限定的な例はメトキシメチルエーテル基 (M O M) である。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をフルオロアルコールと反応させることにより得ることが可能である。特に好ましい保護されたフルオロアルコール基は構造：

- C (R_f) (R_f') O - C H₂ O C H₂ R₁₅

を有する。

20

式中、R_f および R_f' は炭素原子数 1 ~ 10 の同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一した (C F₂)_n (ここで、n は 2 ~ 10 である) であり、R₁₅ は H、炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖アルキル基または炭素原子数 3 ~ 10 の分枝鎖アルキル基である。

【 0 0 3 4 】

弗素化アルコールおよび第三脂肪族アルコールから形成されたカーボネートも保護された酸性弗素化アルコール基として用いることが可能である。

【 0 0 3 5 】

本発明の弗素含有コポリマーは、酸にさらされると酸性基を生じさせる他のタイプの保護された酸性基も含むことが可能である。こうしたタイプの保護された酸性基の例には、A) 第三カチオンを形成できるエステルまたは第三カチオンに転位できるエステル、B) ラクトンのエステル、C) アセタールエステル、D) 環式ケトンエステル、E) 環式エーテルエステルおよび F) M E E M A (メトキシエトキシエチルメタクリレート) などの、非キメラ支援のゆえに容易に加水分解可能であるエステルが挙げられるが、それらに限定されない。

30

【 0 0 3 6 】

カテゴリ - A) の幾つかの特定の例は 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である。

【 0 0 3 7 】

本発明において、しばしばであるが、いつもではなく、保護された基を有する成分は、(上述したように) 組成物の基コポリマー樹脂に導入された保護された酸基を有する反復単位である。しばしば、保護された酸基は、重合して本発明の所定のコポリマー樹脂を形成する 1 種以上のモノマー中に存在する。あるいは、本発明において、コポリマー樹脂は、酸含有モノマーと合わせた共重合によって形成することが可能であり、そして後で、得られた酸含有コポリマー中の酸官能基は保護された酸基を有する誘導体に部分的にまたは全面的に適切な手段によって転化することが可能である。

40

【 0 0 3 8 】

(光活性成分 (P A C))

本発明のコポリマーは、化学線に露光されると酸または塩基のいずれかを与える化合物

50

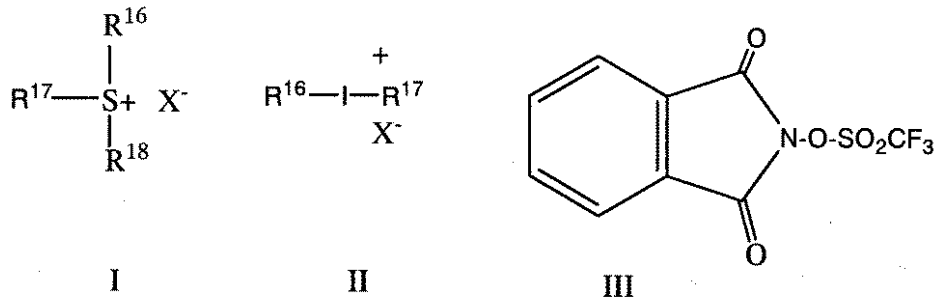
である少なくとも1種の光活性成分とコポリマーを組み合わせることによりフォトレジストを製造するために用いることが可能である。化学線に露光されると酸が生成する場合、PACは光酸発生剤(PAG)と呼ばれる。化学線に露光されると塩基が生成する場合、PACは光塩基発生剤(PBG)と呼ばれる。幾つかの適する光酸発生剤は(特許文献4)で開示されている。

【0039】

本発明のために適する光酸発生剤には、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)構造IIIなどのヒドロキサム酸エステルが挙げられるが、それらに限定されない。

【0040】

【化6】



10

20

【0041】

構造I~IIにおいて、 $R_{16} \sim R_{18}$ は独立して置換または非置換アリールあるいは置換または非置換 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール(アラルキル)である。代表的なアリール基には、フェニルおよびナフチルが挙げられるが、それらに限定されない。適する置換基には、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 $-OC_{10}H_{21}$)が挙げられるが、それらに限定されない。構造I~IIにおけるアニオン X^- には、 SbF_6^- (ヘキサフルオロアンチモネート)、 $CF_3SO_3^-$ (トリフルオロメチルスルホネート=トリフレート)および $C_4F_9SO_3^-$ (パーフルオロブチルスルホネート)が挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0042】

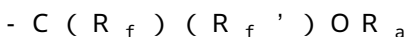
(溶解抑制剤および添加剤)

種々の溶解抑制剤は、本発明のコポリマーから誘導されたフォトレジストに添加することが可能である。理想的には、遠UVレジストおよび極UVレジスト(例えば193nmレジスト)のための溶解抑制剤(DI)は、所定のDI添加剤を含むレジスト組成物の溶解抑制、プラズマエッチング抵抗および接着挙動を含む材料の多数の要求を満たすように設計/選択されるべきである。幾つかの溶解抑制化合物は、レジスト組成物中で可塑剤としても機能する。幾つかの適する溶解抑制剤は(特許文献4)で開示されている。

【0043】

(ポジティブワーキングフォトレジストおよびネガティブワーキングフォトレジスト)

本発明のフォトレジストは、フルオロポリマー中の成分の選択、任意の溶解抑制剤および架橋剤の存否ならびに現像液(現像液中で用いられる溶媒)の選択に応じてポジティブワーキングフォトレジストまたはネガティブワーキングフォトレジストのいずれかであることが可能である。ポジティブワーキングフォトレジストにおいて、レジストポリマーは、画像形成された領域または照射された領域における現像において用いられる溶媒により可溶性および/またはより分散性になるのに対して、ネガティブワーキングフォトレジストにおいて、レジストポリマーは、画像形成された領域または照射された領域により不溶性および/またはより非分散性になる。本発明の好ましい一実施形態において、照射は、上述した光活性成分により酸または塩基の発生を引き起こす。酸または塩基は、構造：



40

50

(式中、 R_f および $R_{f'}$ は炭素原子数 1 ~ 約 10 の同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は 2 ~ 10 である) であり、 R_g は水素または保護された官能基である)

を有するフルオロアルコール官能基または保護されたフルオロアルコール官能基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物から誘導された反復単位を含む弗素含有ポリマー中に存在するフルオロアルコール基および任意に他の酸性基からの保護基の除去に触媒作用を及ぼしうる。水酸化テトラメチルアンモニウムなどの水性塩基中での現像がポジティブ画像の形成をもたらすのに対して、有機溶媒または臨界流体 (中 ~ 低の極性を有する) 中での現像はネガティブワーキング系をもたらし、その中で、露光された領域は残り、露光されなかった領域は除去される。ポジティブワーキングフォトレジストは好ましい。様々な異なる架橋剤は、本発明のネガティブワーキングモードにおいて必要に応じて、または任意の光活性成分として用いることが可能である (架橋剤は、架橋の結果としての現像溶液への不溶化を含む実施形態において必要であるが、中 / 低極性を有する有機溶媒および臨界流体に不溶性である露光された領域中に極性基が形成される結果としての現像溶液への不溶化を含む好ましい実施形態において任意である)。適する架橋剤には、4, 4'-ジアジドジフェニルスルフィドおよび 3, 3'-ジアジドジフェニルスルホンなどの種々のビス-アジドが挙げられるが、それらに限定されない。好ましくは、架橋剤を含有するネガティブワーキングレジスト組成物は、UV に露光されると発生する反応性化学種 (例えばニトレン) と反応して現像溶液に可溶性でなく分散も実質的に膨潤もされない架橋ポリマーを生成させることができるとともに、組成物にネガティブワーキング特性を結果として付与する適する官能基 (例えば不飽和 $C=C$ 結合) も含む。

【0044】

(他の成分)

本発明のフォトレジストは任意の追加成分を含有することが可能である。任意の成分の例には、溶解強化剤、定着剤、残留物減少剤、塗料助剤、可塑剤および T_g (ガラス転移温度) 調整剤が挙げられるが、それらに限定されない。

【0045】

(プロセス工程)

(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、特に波長 365 nm 以下の電磁スペクトルの紫外線領域において感光性である。本発明のレジスト組成物の画像状露光は、365 nm、248 nm、193 nm、157 nm およびより低い波長に限定されないが、それらを含む多くの異なる UV 波長で行うことが可能である。画像状露光は、248 nm、193 nm、157 nm またはより低い波長の紫外線で好ましく行われ、好ましくは、193 nm、157 nm およびより低い波長の紫外線で行われ、最も好ましくは、157 nm またはより低い波長の紫外線で行われる。画像状露光は、レーザまたは相当装置によりデジタルで、またはフォトマスクの使用により非デジタルで行うことが可能である。レーザによるデジタル画像形成は好ましい。本発明の組成物のデジタル画像形成のための適するレーザ装置には、193 nm での UV 出力を有するアルゴン-弗素エキシマレーザ、248 nm での UV 出力を有するクリプトン-弗素エキシマレーザおよび 157 nm での出力を有する弗素 (F_2) レーザが挙げられるが、それらに限定されない。画像状露光のためのより低い波長の使用がより高い解像度 (より低い解像限界) に対応するので、より低い波長 (例えば、193 nm または 157 nm 以下) の使用は、より高い波長 (例えば 248 nm 以上) の使用より一般に好ましい。

【0046】

(現像)

本発明のレジスト組成物中の弗素含有コポリマーは、UV 線への画像状露光後に現像のために十分な官能基を含まなければならない。好ましくは、官能基は、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液または水酸化アンモニウム溶液などの塩基性現像液を用いて水性現像が可能であるように酸または保護された酸である。本発明のレジスト組成物中の幾

10

20

30

40

50

つかの好ましい弗素含有コポリマーは、構造単位：



(式中、 R_f および $R_{f'}$ は炭素原子数 1 ~ 10 の同じかまたは異なるフルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は 2 ~ 10 である) である)

の少なくとも 1 種のフルオロアルコール含有モノマーからなる酸含有コポリマーまたは酸含有ホモポリマーである。酸性フルオロアルコール基のレベルは、水性アルカリ現像液中の良好な現像のために必要な量を最適化することにより所定の組成物について決定される。

【0047】

水性処理性フォトレジストが基材にコーティングされるか、または別な風に被着され、UV 線に画像様露光される時、フォトレジスト組成物の現像は、結合剤材料が、十分な酸基(例えばフルオロアルコール基)および/または露光されると少なくとも部分的に脱保護されてフォトレジスト(または他の光画像形成性塗料組成物)を水性アルカリ現像液中で処理性にする保護された酸基を含むことを必要とする。ポジティブワーキングフォトレジストの場合、フォトレジスト層は UV 線に露光された部分において現像中に除去されるが、露光されない部分において実質的に影響を受けない。ポジティブワーキングレジストの現像は、典型的には、0.262 N 水酸化テトラメチルアンモニウムを含む水溶液などの水性アルカリ系による 25 で 2 分以下にわたる処理からなる。ネガティブワーキングフォトレジストの場合、フォトレジスト層は UV 線に露光されない部分において現像中に除去されるが、露光された部分において実質的に影響を受けない。ネガティブワーキングレジストの現像は、典型的には、臨界流体または有機溶媒による処理からなる。

【0048】

本明細書で用いられる臨界流体は、その臨界温度付近または上の温度に加熱され、その臨界圧付近または上の圧力に圧縮された物質である。本発明の臨界流体は、流体の臨界温度より低い 15 より高い温度にあり、流体の臨界圧より低い 5 気圧より高い圧力にある。二酸化炭素は本発明における臨界流体のために用いることが可能である。種々の有機溶媒も本発明における現像液として用いることが可能である。これらの溶媒には、ハロゲン化溶媒および非ハロゲン化溶媒が挙げられるが、それらに限定されない。ハロゲン化溶媒は好ましく、弗素化溶媒はより好ましい。臨界流体は 1 種以上の化学化合物を含むことが可能である。

【0049】

(基材)

本発明において用いられる基材は、例示として、シリコン、酸化シリコン、酸窒化シリコン、窒化シリコン、または半導体製造において用いられる他の種々の材料であることが可能である。

【0050】

10

20

30

【表 1】

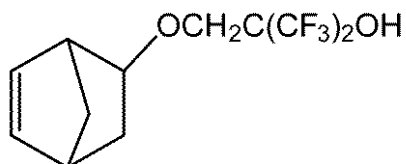
<u>用語解説</u>		
<u>分析／測定</u>		
bs	ブロードー重線	
δ	指示された溶媒中で測定された NMR 化学シフト	
g	グラム	
NMR	核磁気共鳴	10
^1H NMR	陽子 NMR	
^{13}C NMR	炭素-13NMR	
^{19}F NMR	弗素-19NMR	
s	一重線	
sec.	秒	
m	多重線	20
mL	ミリリットル	
mm	ミリメートル	
T_g	ガラス転移温度	
M_n	所定のポリマーの数平均分子量	
M_w	所定のポリマーの重量平均分子量	
$P=M_w/M_n$	所定のポリマーの多分散性	30
吸収係数	$AC=A/b$ 、式中、A 吸光度= $\text{Log}_{10}(1/T)$ および b=フィルム厚さ(マイクロメートル)、ここで、 T=以下で定義するような透過率	
透過率	透過率 T=サンプルにより透過された放射強度対 サンプル上に入射する放射強度の比であり、特定 波長 λ (例えば nm)について測定される	

【 0 0 5 1 】

【表 2】

化学薬品／モノマー

DMF	ジメチルホルムアミド	
HFIBO	ヘキサフルオロイソブチレンエポキシド	
HAdA	ヒドロキシアダマンチルアクリレート、アメリカ、カリフォルニア州ミルピタスの OHKA	
HAdA	2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、アメリカ、カリフォルニア州ミルピタスの OHKA	10
NBE	ノルボルネン、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー	
パーカドックス [®] 16N	ジ-(4- <i>t</i> -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ニューヨーク州バートのノーリー・ケミカル (Noury Chemical Corp.)	
ソルカン 365mfc	1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン、ドイツ、ハノーバのソルベイ・フロウア (Solvay Flour)	
<i>t</i> -BuAc	<i>t</i> -ブチルアクリレート、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー	20
TBHMA	<i>t</i> -ブチルヒドロキシメチルアクリレート、アメリカ、カリフォルニア州ミルピタスの OHKA	
TCB	トリクロロベンゼン、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー	
TFE	テトラフルオロエチレン、本願特許出願人	
THF	テトラヒドロフラン、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル・カンパニー	30
バゾ (Vazo) [®] 52	2,4-ジメチル-2,2'-アゾビス(ペンタンニトリル)、本願特許出願人	
NB-F-OH		



40

【 0 0 5 2 】

【表 3】

紫外線

極 UV	10~200 ナノメートルの範囲である紫外線電磁スペクトルの領域	
遠 UV	200~300 ナノメートルの範囲である紫外線電磁スペクトルの領域	
UV	10~390 ナノメートルの範囲である紫外線電磁スペクトルの紫外線領域	10
近 UV	300~390 ナノメートルの範囲である紫外線電磁スペクトルの領域	

【実施例】

【0053】

特に明記がない限り、すべての温度は摂氏であり、すべての質量測定値はグラムであり、すべての百分率は重量%である。

【0054】

ガラス転移温度 (T_g) は、20 /分の加熱速度を用いて DSC (示差走査熱分析) によって決定した。データは第二熱から報告する。用いた DSC 装置は、デラウェア州ウィルミントンの TA・インストルメンツ (TA Instruments, Wilmington, DE) によって製造された Model DSC 2910 である。

【0055】

157 nm 画像形成感度の評価は、157 nm 運転のために構成された「ラムダ・フィジック・コンプレックス (Lambda-Physik Compex) 102 エキシマレーザを用いて行う。真空紫外線透過率測定は、D2 光源が装備された「マクファーソン (McPherson) 分光計を用いて行った。サンプルは CaF_2 基材上に幾つかの厚さで回転コーティングし、透過率に対する基材の寄与はスペクトル分割によって実質的に除去する。

【0056】

より詳しくは、ポリマーについてのすべての吸収係数測定は、以下に記載した手順を用いて行うことが可能である。

【0057】

1. サンプルは、ブリューワ・シー (Brewer Cee) (ミズーリシュウローラ (Rolla, MO)) の「スピンコータ/ホットプレート (Spincoater/Hotplate)」モデル 100CB でシリコンウェハ上に最初に回転コーティングする。

(a) 2~4 枚のシリコンウェハを異なる速度 (例えば、2000、3000、4000、6000 rpm) で回転させて、異なる膜厚さを得る。その後、コーティングしたウェハを 120 で 30 分にわたり焼き付ける。その後、乾燥させた膜の厚さをガートナー・サイエンティフィック (Gaertner Scientific (イリノイ州シカゴ (Chicago, IL)) の L116A 楕円偏光計 (400~1200 オングストローム範囲) で測定する。その後、2つの回転速度をこのデータから選択して、分光計測定のために CaF_2 基材を回転させる。

(b) 2つの CaF_2 基材 (直径 1 インチ x 厚さ 0.80 インチ) を選択し、632 二重水素源、658 光電子増倍器およびキスリー 485 ピコアンメータを用いて「マクファーソン (McPherson) 分光計 (マサチューセッツ州チェムスフォード (Chemsford, MA)) 234/302 モノクロメータで参照データファイルとして各々を実

10

20

30

40

50

験する。

c) 2つの速度をシリコンウェハデータa)から選択して、 CaF_2 参照基材上にサンプル材料を回転させて(例えば、2000および4000rpm)、所望の膜厚さを達成する。その後、各々を120で30分にわたり焼き付ける。サンプルスペクトルを「マクファーソン(McPherson)分光計で集め、その後、サンプルファイルを参照 CaF_2 ファイルによって分割する。

d) その後、吸光度/ミクロン(abs/mic)を与えるために、得られた吸光度ファイルを膜厚さについて調節する(CaF_2 上のサンプル膜を CaF_2 ブランクによって分割する)。それはグラムス(GRAMS)386ソフトウエアおよびカレイダグラフ(KALEIDAGRAPH)ソフトウエアを用いて行う。

【0058】

「クリアリングドーズ」という用語は、所定のフォトレジスト膜が露光後に現像を受けることを可能にするための最少露光エネルギー密度(例えば、 mJ/cm^2 の単位)を意味する。

【0059】

(実施例1)

(NB-F-OHの合成)

メカニカルスターラー、添加漏斗および窒素入口が装着された乾燥丸底フラスコを窒素でパージし、19.7g(0.78モル)の95%水素化ナトリウムおよび500mLの無水DMFをフラスコに投入した。攪拌した混合物を5に冷却し、温度を15より低いままであるように80.1g(0.728モル)のエクソ-5-ノルボルネン-2-オールを滴下した。得られた混合物を0.5時間にわたり攪拌した。HFIBO(131g、0.728モル)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)を添加し、DMFの大部分を減圧下でロータリーエバポレータで除去した。残留物を200mLの水で処理し、pHが約8.0になるまで氷酢酸を添加した。水性混合物を3×150mLのエーテルで抽出した。組み合わせたエーテル抽出物を3×150mLの水および150mLのブラインで洗浄し、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で油に濃縮した。0.15~0.20トルおよび30~60のポット温度でKugelrohr蒸留すると、190.1(90%)の製品が生じた。

^1H NMR(、 CD_2Cl_2)、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)ppm。同じ方式で調製したもう一つのサンプルを元素分析のために提出した。 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_2$ に関する計算値：C45.53、H4.17、F39.28%、検出値：C44.98、H4.22、F38.25%。

【0060】

(実施例2)

(TFE、NB-F-OHおよびHAD Aのコポリマー)

容量約270mLの金属圧力容器に82.65gのNB-F-OH、3.33gのHAD Aおよび25mLの「ソルカン(Solkane)」365を投入した。容器を密閉し、約-15に冷却し、窒素で400psiに加圧し、数回ベントした。反応器内容物を50に加熱した。TFEを270psiの圧力まで添加し、必要に応じてTFEを添加することにより重合全体を通して圧力を270psiで維持するように圧力調節器を設定した。「ソルカン(Solkane)」365mfcで100mLに希釈された84.58gのNB-F-OHおよび27.75gのHAD Aの溶液を0.10mL/分の速度で12時間にわたりポンプで反応器に送った。モノマー原料溶液と同時に、「ソルカン(Solkane)」365mfcで100mLに希釈された9.6gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16Nおよび70mLの酢酸メチルの溶液を2.0mL/分の速度で6分にわたり、その後、0.1mL/分の速度で8時間にわたりポンプで反応器に送った。16時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧までベントした

10

20

30

40

50

。回収されたポリマー溶液を攪拌しつつ過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、空気乾燥させた。得られた固形物をTHFと「ソルカン(Solkane)」365mfcの混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、真空オープン内で一晩乾燥させて、59.8gの白色ポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、27%TFE、48%NB-F-OHおよび24%HA d Aであることが分かった。DSC: T_g = 160、GPC: M_n = 4900、M_w = 8700、M_w/M_n = 1.77。分析: 検出値: C 51.95、H 5.20、F 27.66%。

【0061】

(実施例3)

(TFE、NB-F-OHおよびTBHMAのコポリマー)

容量約270mLの金属圧力容器に71.05gのNB-F-OH、0.79gのTBHMAおよび25mLの「ソルカン(Solkane)」365を投入した。容器を密閉し、約-15℃に冷却し、窒素で400psiに加圧し、数回ベントした。反応器内容物を50℃に加熱した。THFを340psiの圧力まで添加し、必要に応じてTHFを添加することにより重合全体を通して圧力を340psiで維持するように圧力調節器を設定した。「ソルカン(Solkane)」365mfcで100mLに希釈された82.57gのNB-F-OHおよび9.88gのTBHMAの溶液を0.10mL/分の速度で12時間にわたりポンプで反応器に送った。モノマー原料溶液と同時に、「ソルカン(Solkane)」365mfcで100mLに希釈された7.3gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16Nおよび60mLの酢酸メチルの溶液を2.0mL/分の速度で6分にわたり、その後、0.1mL/分の速度で8時間にわたりポンプで反応器に送った。16時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧までベントした。回収されたポリマー溶液を攪拌しつつ過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、空気乾燥させた。得られた固形物をTHFと「ソルカン(Solkane)」365mfcの混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、真空オープン内で一晩乾燥させて、28.7gの白色ポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、36%TFE、40%NB-F-OHおよび23%TBHMAであることが分かった。DSC: T_g = 137、GPC: M_n = 3100、M_w = 4800、M_w/M_n = 1.52。分析: 検出値: C 45.33、H 4.12、F 36.06%。

【0062】

(実施例4)

(TFE、NB-F-OH、MA d AおよびHA d Aのコポリマー)

80.4gのNB-F-OH、4.22gのMA d A、1.07gのHA d Aおよび25mLの「ソルカン(Solkane)」365を用い、280psiのTFE圧力を重合中に維持したことを除き、実施例2の手順に従った。「ソルカン(Solkane)」365mfcで100mLに希釈された72.5gのNB-F-OH、29.33gのMA d Aおよび7.4gのHA d Aの溶液を0.10mL/分の速度で12時間にわたりポンプで反応器に送った。モノマー原料溶液と同時に、「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365mfcで100mLに希釈された9.6gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16Nおよび60mLの酢酸メチルの溶液を2.0mL/分の速度で6分にわたり、その後、0.1mL/分の速度で8時間にわたりポンプで反応器に送った。16時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧までベントした。回収されたポリマー溶液を攪拌しつつ過剰のヘプタンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘプタンで洗浄し、空気乾燥させた。得られた固形物をTHFと「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365mfcの混合物に溶解させ、過剰のヘプタンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘプタンで洗浄し、真空オープン内で一晩乾燥させて、53.9gの白色ポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、20%TFE、38%NB-F-OH、34%MA d Aおよび8%HA d Aであることが分

10

20

30

40

50

った。DSC : $T_g = 176$ 、GPC : $M_n = 8300$ 、 $M_w = 13400$ 、 $M_w / M_n = 1.62$ 。分析 : 検出値 : C 55.88、H 5.52、F 25.68%。

【0063】

(実施例5)

(TFE、NB-F-OH、MA d AおよびHA d Aのコポリマー)

容量約270 mLの金属圧力容器に76.56 gのNB-F-OH、4.75 gのMA d A、3.20 gのHA d A、7.2 gのテトラヒドロフラン連鎖移動剤および25 mLの「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365を投入した。容器を密閉し、約-15 に冷却し、窒素で400 psiに加圧し、数回ベントした。反応器内容物を50 に加熱した。THFを270 psiの圧力まで添加し、必要に応じてTHFを添加することにより重合全体を通して圧力を270 psiで維持するように圧力調節器を設定した。10
「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 m f cで100 mLに希釈された36.54 gのNB-F-OH、23.10 gのMA d Aおよび15.32 gのHA d Aの溶液を0.10 mL / 分の速度で12時間にわたりポンプで反応器に送った。モノマー原料溶液と同時に、「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 m f cで100 mLに希釈された9.96 gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16 Nおよび60 mLの酢酸メチルの溶液を2.0 mL / 分の速度で6分にわたり、その後、0.1 mL / 分の速度で8時間にわたりポンプで反応器に送った。16時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧までベントした。回収されたポリマー溶液を攪拌しつつ過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、空気乾燥させた。20
得られた固形物をTHFと「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 m f cの混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、真空オープン内で一晚乾燥させて、63.4 gの白色ポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、13% TFE、39% NB-F-OH、25% MA d Aおよび22% HA d Aであることが分かった。DSC : $T_g = 138$ 、GPC : $M_n = 6000$ 、 $M_w = 12900$ 、 $M_w / M_n = 2.15$ 。分析 : 検出値 : C 57.45、H 5.95、F 21.80%。

【0064】

(実施例6)

(TFE、NB-F-OH、MA d AおよびHA d Aのコポリマー)

容量約270 mLの金属圧力容器に76.56 gのNB-F-OH、6.34 gのMA d A、1.60 gのHA d A、7.2 gのテトラヒドロフラン連鎖移動剤および25 mLの「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365を投入した。容器を密閉し、約-15 に冷却し、窒素で400 psiに加圧し、数回ベントした。反応器内容物を50 に加熱した。TFEを270 psiの圧力まで添加し、必要に応じてTFEを添加することにより重合全体を通して圧力を270 psiで維持するように圧力調節器を設定した。30
「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 m f cで100 mLに希釈された36.54 gのNB-F-OH、30.62 gのMA d Aおよび7.73 gのHA d Aの溶液を0.10 mL / 分の速度で12時間にわたりポンプで反応器に送った。モノマー原料溶液と同時に、「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 m f cで100 mLに希釈された9.96 gの「パーカドックス(Perkadox)」(登録商標)16 Nおよび60 mLの酢酸メチルの溶液を2.0 mL / 分の速度で6分にわたり、その後、0.1 mL / 分の速度で8時間にわたりポンプで反応器に送った。16時間の反応時間後に、容器を室温に冷却し、1気圧までベントした。回収されたポリマー溶液を攪拌しつつ過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、空気乾燥させた。40
得られた固形物をTHFと「ソルカン(Solkane)」(登録商標)365 m f cの混合物に溶解させ、過剰のヘキサンにゆっくり添加した。沈殿物を濾過し、ヘキサンで洗浄し、真空オープン内で一晚乾燥させて、59.5 gの白色ポリマーを生じさせた。¹³C NMRスペクトルから、ポリマー組成は、13% TFE、37% NB-F-OH、38% MA d Aおよび12% HA d Aであることが分かった。DSC : $T_g = 175$ 、50

GPC : $M_n = 7200$ 、 $M_w = 13300$ 、 $M_w / M_n = 1.85$ 。分析：検出値：C 58.94、H 5.95、F 21.18%。

【0065】

(実施例7)

(TFE/NB-F-OH/HAdAのポリマーの画像形成)

以下の溶液を調製し、磁氣的に一晩攪拌した。

【0066】

【表4】

成分	重量(グラム)
実施例2の TFE/NB-F-OH/HAdA ポリマー	0.684
2-ヘプタノン	4.788
0.45 μ m PTFE シリンジフィルタを通して濾過された 2-ヘプタノンに溶解させたトリフェニルスルホニウム ノナフレート の 6.82% (重量) 溶液	0.528

10

【0067】

ブリューワ・サイエンス (Brewer Science Inc.) Model - 100CB コンビネーション スピンコータ / ホットプレート) を用いて直径4インチのタイプ「P」<100> 配向シリコンウェハ上に回転コーティングを行った。

20

【0068】

YES-3 蒸気プライムオープン (カリフォルニア州サンホセのイールド・エンジニアリング・システムス (Yield Engineering Systems (San Jose, CA)) を用いてヘキサメチルジシラザン (HMDS) の下塗層を被着させることによりウェハを調製した。150 ~ 160 で5分プライムを与えるようにオープンをプログラムした。被膜を調製するために、0.45 μ m PTFE シリンジフィルタを通して濾過後の上の溶液 2 mL を下塗ウェハ上に沈着させ、2500 rpm で60秒にわたり回転させ、120 で60秒にわたり焼き付けた。

30

【0069】

248 nm でエネルギーの約30%を通す248 nm 干渉フィルタを通して「オリエル (ORIEL)」Model - 82421 ソーラーシミュレータ (Solar Simulator) (1000ワット) からの広帯域UV線を通すことにより得られた光にコーティングウェハを露光させることにより248 nm 画像形成を実行した。露光時間は100秒であり、134 mJ/cm² の非減衰線量を提供した。異なる中性光学密度の18位置を有するマスクを用いることにより、多様な露光線量を発生させた。露光後、露光されたウェハを120 で60秒にわたり焼き付けた。

40

【0070】

水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液 (「シプレイ (Shipley)」LDD-26W、2.38% 溶液) 中でウェハを60秒にわたりトレー現像し、約38.7 mJ/cm² のクリアリング線量でポジティブ画像を生じさせた。

【0071】

(実施例8)

(TFE/NB-F-OH/HAdAのポリマーの画像形成)

以下の溶液を調製し、磁氣的に一晩攪拌した。

【0072】

【表 5】

成分	重量(グラム)	
実施例 2 の TFE/NB-F-OH/HAdA ポリマー	0.576	
2-ヘプタノン	4.788	
t-ブチルリトコレート	0.108	
0.45 μmPTFE シリンジフィルタを通して濾過された 2-ヘプタノンに溶解させたトリフェニルスルホニウム ノナフレート の 6.82%(重量)溶液	0.528	10

【 0 0 7 3 】

実施例 7 のようにコーティングウェハを調製し、画像形成し、現像した。この試験は、約 14.6 mJ/cm^2 のクリアリング線量でポジティブ画像を発生させた。

【 0 0 7 4 】

(実施例 9)

(TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーの画像形成)

実施例 5 の TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーを用いたことを除き、実施例 7 のように溶液を調製し、磁氣的に一晩攪拌した。実施例 7 のようにコーティングウェハを調製し、画像形成し、現像した。この試験は、約 7.6 mJ/cm^2 のクリアリング線量でポジティブ画像を発生させた。

【 0 0 7 5 】

(実施例 10)

(TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーの画像形成)

実施例 5 の TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーを用いたことを除き、実施例 8 のように溶液を調製し、磁氣的に一晩攪拌した。実施例 7 のようにコーティングウェハを調製し、画像形成し、現像した。この試験は、約 7.6 mJ/cm^2 のクリアリング線量でポジティブ画像を発生させた。

【 0 0 7 6 】

(実施例 11)

(TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーの画像形成)

実施例 6 の TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーを用いたことを除き、実施例 7 のように溶液を調製し、磁氣的に一晩攪拌した。実施例 7 のようにコーティングウェハを調製し、画像形成し、現像した。この試験は、約 7.6 mJ/cm^2 のクリアリング線量でポジティブ画像を発生させた。

【 0 0 7 7 】

(実施例 12)

(TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーの画像形成)

実施例 6 の TFE / NB - F - OH / MAdA / HAdA のポリマーを用いたことを除き、実施例 8 のように溶液を調製し、磁氣的に一晩攪拌した。実施例 7 のようにコーティングウェハを調製し、画像形成し、現像した。この試験は、約 7.6 mJ/cm^2 のクリアリング線量でポジティブ画像を発生させた。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. (a) 構造 :



(式中、

R_f および R_f' は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、

X は S、O、N または P であり、

q = 0 および r = 0、または q = 1 および r = 0 もしくは 1 である)
 を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、
 (b) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{CO}_2\text{R}'$ および $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{R}'$ (式中、

R は H、F あるいは $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、
 R' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{50}$ アルキル基であり、
 R'' は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ アルキル基である)

からなる群から選択されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と
 を含むことを特徴とする弗素含有コポリマー。

2 . (b) が t - ブチルヒドロキシメチルアクリレートであることを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。 10

3 . (b) がヒドロキシアダマンチルアクリレートであることを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。

4 . 前記ポリマーが 2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレートから誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする 3 . に記載の弗素含有コポリマー。

5 . 半回分式合成によって製造される 4 . に記載の弗素含有コポリマー。

6 . エチレン性不飽和炭素原子に共有結合された少なくとも 1 個の弗素原子を含むエチレン性不飽和化合物の群から選択されるフルオロオレフィンから誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。

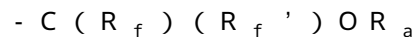
7 . 前記フルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレンおよび $\text{R}_f\text{OCF}=\text{CF}_2$ (式中、 R_f は炭素原子数 1 ~ 10 の飽和フルオロアルキル基である) からなる群から選択されることを特徴とする 6 . に記載の弗素含有コポリマー。 20

8 . r = 0 および q = 0 であることを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。

9 . q = 1 および r = 0 であることを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。

10 . q = 1 および r = 1 ならびに X が S、O、N または P であることを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。

11 . 構造



(式中、 R_f および R_f' は同じかまたは異なる 1 ~ 10 個の炭素原子のフルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(\text{CF}_2)_n$ (ここで、n は 2 ~ 10 の整数である) であり、 R_a は酸不安定保護基または塩基不安定保護基である) 30

を有する官能基を含む少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物から誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。

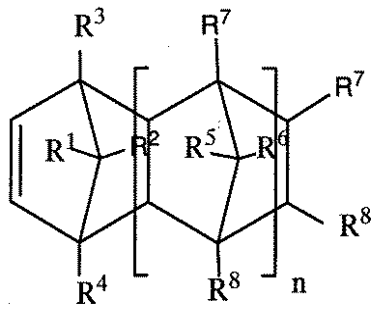
12 . R_a が $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{R}_{15}$ であり、 R_{15} が水素、直鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基または分枝鎖 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基であることを特徴とする 11 . に記載の弗素含有コポリマー。

13 . 反復単位 (a) の官能基が $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ であることを特徴とする 1 . に記載の弗素含有コポリマー。

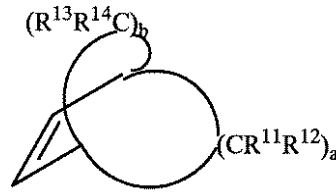
14 . 少なくとも 1 個の反復単位が環式または多環式であることを特徴とする 6 . に記載の弗素含有コポリマー。 40

15 . 構造 (H) または (I)

【化2】



(H)



(I)

(式中、

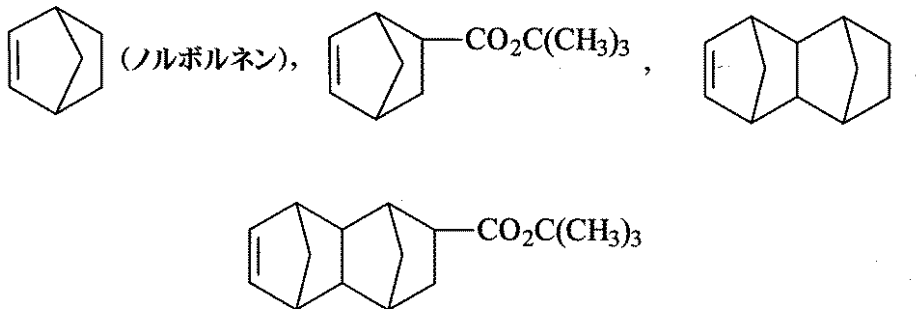
nは0、1または2であり、

aおよびbは、bが2である時にaが1でないこと、あるいは、aが2である時にbが1でないことを除き、独立して1、2または3であり、

R¹ ~ R⁸ および R¹¹ ~ R¹⁴ は同じかまたは異なり、各々は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、C₃ ~ C₁₄ 第二級もしくは第三級アルキルカルボキシレート、炭化水素基または置換炭化水素基を表す) によって表される化合物の群から選択される環式不飽和化合物または多環式不飽和化合物から誘導された反復単位を更に含むことを特徴とする6.に記載の弗素含有コポリマー。

16. 前記環式不飽和化合物または多環式不飽和化合物が

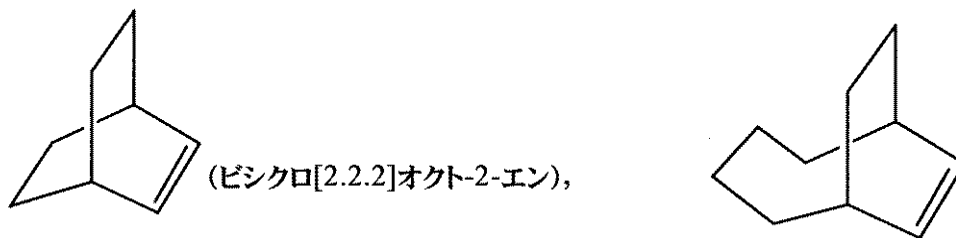
【化3】



からなる群から選択されることを特徴とする15.に記載の弗素含有コポリマー。

17. 前記環式不飽和化合物または多環式不飽和化合物が

【化4】



からなる群から選択されることを特徴とする15.に記載の弗素含有コポリマー。

18. 前記フルオロオレフィンがテトラフルオロエチレンであることを特徴とする7.に記載の弗素含有コポリマー。

19. (a)

(i) 構造 :



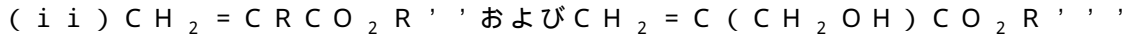
(式中、

R_f および R_f' は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、

X は S 、 O 、 N または P であり、

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 である)

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、



(式中、

R は H 、 F あるいは $C_1 \sim C_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、

R'' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 $C_5 \sim C_{50}$ アルキル基であり、

R''' は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基である)

からなる群から選択されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と

を含む弗素含有コポリマーおよび

(b) 少なくとも 1 種の光活性成分

を含むことを特徴とするフォトレジスト。

20 . 溶解抑制剤を更に含むことを特徴とする 19 . に記載のフォトレジスト。

21 . 溶媒を更に含むことを特徴とする 19 . に記載のフォトレジスト。

22 . 基材上にフォトレジスト画像を調製するための方法であって、

(1)

(a)

(i) 構造 :



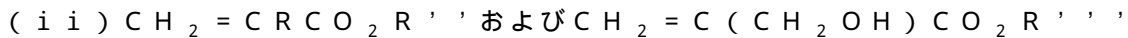
(式中、

R_f および R_f' は同じかまたは異なる $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基であるか、あるいは合一した $(CF_2)_n$ (ここで、 n は $2 \sim 10$ の整数である) であり、

X は S 、 O 、 N または P であり、

$q = 0$ および $r = 0$ 、または $q = 1$ および $r = 0$ もしくは 1 である)

を有する官能基を含むエチレン性不飽和化合物から誘導された第 1 の反復単位と、



(式中、

R は H 、 F あるいは $C_1 \sim C_5$ アルキル基またはフルオロアルキル基であり、

R'' は少なくとも 1 個のヒドロキシ基を含む多環式 $C_5 \sim C_{50}$ アルキル基であり、

R''' は $C_1 \sim C_{25}$ アルキル基である)

からなる群から選択されるアクリレートから誘導された第 2 の反復単位と

を含む弗素含有コポリマー、

(b) 光活性成分および

(c) 溶媒

を含むコーティング可能なフォトレジスト組成物を基材上に適用する工程と、

(2) 前記コーティング可能なフォトレジスト組成物を乾燥させて実質的に前記溶媒を除去し、前記基材上にフォトレジスト層を形成させる工程と、

(3) 前記フォトレジスト層を画像様露光させて、画像形成領域と非画像形成領域とを形成させる工程と、

(4) 画像形成領域と非画像形成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して、前記基材上にレリーフ画像を形成させる工程と

を順に含むことを特徴とする方法。

23 . 前記弗素含有コポリマーの R_f および R_f' が、 CF_3 であることを特徴とする 22 . に記載の方法。

24 . 前記現像工程が、水性アルカリ現像液で行われることを特徴とする 22 . に記載

10

20

30

40

50

の方法。

25. 前記現像工程が、臨界流体、ハロゲン化有機溶媒および非ハロゲン化有機溶媒からなる群から選択される現像液で行われることを特徴とする22.に記載の方法。

26. 前記臨界流体が二酸化炭素であることを特徴とする25.に記載の方法。

27. 前記ハロゲン化溶媒が、フルオロカーボン化合物であることを特徴とする25.に記載の方法。

28. 19.に記載のフォトレジスト組成物でコーティングされた基材を含む製品。

フロントページの続き

- (72)発明者 アンドリュー エドワード 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 レオナルド シャー 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 アヴェニュー 24
07
- (72)発明者 緒方 寿幸
神奈川県茅ヶ崎市萩園1723-7-405
- (72)発明者 遠藤 浩太郎
神奈川県高座郡寒川町一之宮7-8-21

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 国際公開第00/067072(WO, A1)
特開2000-131847(JP, A)
特開2004-302189(JP, A)
特開2003-192729(JP, A)
特開昭50-143888(JP, A)
国際公開第02/036533(WO, A1)
特開2004-280049(JP, A)
国際公開第2004/016664(WO, A1)
国際公開第2004/014964(WO, A1)
国際公開第03/075094(WO, A1)
国際公開第03/044066(WO, A1)
国際公開第03/040827(WO, A1)
国際公開第03/031485(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 12/00-38/04

WPI

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)