

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-156958

(P2010-156958A)

(43) 公開日 平成22年7月15日(2010.7.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H096
G03F 7/38 (2006.01)	G03F 7/38 501	2H125
C08F 293/00 (2006.01)	C08F 293/00	4J026
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2009-263057 (P2009-263057)	(71) 出願人	591016862
(22) 出願日	平成21年11月18日 (2009.11.18)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
(31) 優先権主張番号	61/199, 696		アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455
(32) 優先日	平成20年11月19日 (2008.11.19)	(74) 代理人	110000589
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人センダ国際特許事務所
		(72) 発明者	ダヤン・ワン
			アメリカ合衆国マサチューセッツ州01749、ハドソン、ローレル・ドライブ・68

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックコポリマーを含む組成物およびフォトリソグラフィ方法

(57) 【要約】

【課題】液浸リソグラフィに有用な新規のフォトレジスト組成物が提供される

【解決手段】本発明の好ましいフォトレジスト組成物は、1種以上のブロックコポリマーを含む。特に好ましい本発明のフォトレジストは液浸リソグラフィ処理中にレジスト層に接触する液浸流体中にレジスト物質が漏出するのを低減することを示すことができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (i) 1 種以上の樹脂、
 (i i) 光活性成分、および
 (i i i) 前記 1 種以上の樹脂とは異なる 1 種以上のブロックコポリマー；
 を含むフォトレジスト組成物を基体上に適用し；並びに
 (b) フォトレジスト組成物を活性化する放射線でフォトレジスト層を液浸露光する；
 ことを含む、フォトレジスト組成物を処理する方法。

【請求項 2】

前記 1 種以上のブロックコポリマーが、前記 1 種以上の樹脂と実質的に非混和性である、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

1 種以上の前記ブロックコポリマーが (1) 現像剤親和性ブロックおよび (2) 疎水性ブロックを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

1 種以上の前記ブロックコポリマーが、少なくとも 3 つの別個のブロックまたはドメインを含む、請求項 1 または 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記 1 種以上のブロックコポリマーが、ヘテロ置換された多環炭素環式アリアル基、スルホンアミドおよび / またはカルボキシ基を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 6】

前記 1 種以上のブロックコポリマーが、1 以上のフッ素基またはフッ素置換基を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記 1 種以上のブロックコポリマーが、水性塩基可溶性基および / または 1 種以上の光酸不安定基を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

基体を含み；
 基体上にフォトレジスト組成物の塗膜層を有し； 30
 当該フォトレジスト組成物が (i) 1 種以上の樹脂、(i i) 光活性成分、および (i i i) 前記 1 種以上の樹脂とは異なる 1 種以上のブロックコポリマーを含む；
 被覆された基体システム。

【請求項 9】

液浸リソグラフィ流体がフォトレジスト塗膜層の上面と接触している、請求項 8 に記載のシステム。

【請求項 10】

液浸フォトリソグラフィ露光ツールをさらに含む、請求項 8 または 9 に記載のシステム。

【請求項 11】 40

1 種以上の前記ブロックコポリマーが (1) 現像剤親和性ブロックおよび (2) 疎水性ブロックを含む、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のシステム。

【請求項 12】

(i) 1 種以上の樹脂、
 (i i) 光活性成分、および
 (i i i) 前記 1 種以上の樹脂とは異なる 1 種以上のブロックコポリマー；
 を含むフォトレジスト組成物。

【請求項 13】

前記 1 種以上のブロックコポリマーが前記 1 種以上の樹脂と実質的に非混和性である、請求項 12 に記載のフォトレジスト組成物。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は液浸リソグラフィプロセスで特に有用な新規のフォトレジスト組成物に関する。本発明の好ましいフォトレジスト組成物は1種以上のブロックコポリマーを含む。好ましいブロックコポリマーはレジストの樹脂成分と実質的に非混和性でありうる。特に好ましい本発明のフォトレジストは、アルカリ水溶液での現像の後の欠点の低減を示すことができる。

【背景技術】

【0002】

10

フォトレジストは画像を基体に転写するために使用される感光膜である。フォトレジストの塗膜層が基体上に形成され、次いで、フォトレジスト層はフォトマスクを通して活性化放射線源に曝露される。フォトマスクは活性化放射線に対して不透明な領域および活性化放射線に対して透明な他の領域を有する。活性化放射線への露光は、フォトレジスト塗膜の光誘起化学変換をもたらし、それによりフォトマスクのパターンをフォトレジストで被覆された基体に転写する。露光に続いて、フォトレジストは現像されて、基体の選択的な処理を可能にするレリーフイメージを生じさせる。米国特許出願公開第2006/0246373号を参照。

【0003】

20

半導体産業の成長は、ICデバイスの集積密度が平均二年ごとに二倍になることを示すムーアの法則により進展している。これは、フィーチャーサイズを常に低減させつつ、パターンおよび構造をリソグラフィで転写する必要性を強制している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許出願公開第2006/0246373号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

現在利用可能なフォトレジストは多くの用途に適しているが、現在のレジストは、特に高性能用途、例えば、高解像サブクォーターミクロン、さらにはサブテンス(sub-tenth)ミクロンフィーチャーの形成において顕著な欠点も示しうる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

ここで、本発明者らは、新規のフォトレジスト組成物および方法を提供する。フォトレジスト組成物は、1種以上のブロックコポリマーを含む。

より詳細には、本発明の好ましいフォトレジストは、

(i) 1種以上の樹脂、

(ii) 1種以上の光酸発生剤化合物を好適に含むことができる光活性成分、および

(iii) 1種以上のブロックコポリマー、

40

を含むことができる。好ましくは、1種以上のブロックコポリマーは前記1種以上の樹脂と実質的に非混和性である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

好ましいブロックコポリマーは少なくとも2種のドメインまたはブロック(1)および(2)を含む：

(1) 光酸不安定基(例えば、光酸不安定エステルもしくはアセタール基)または他の現像剤可溶性基、例えば、カルボキシ(-COOH)、フルオロアルコール、例えば、-C(OH)(CF₃)₂、または場合によって置換されたスルホンアミドなどの現像剤可溶性部分を含む現像剤可溶性ブロック；

50

(2) 長鎖アルキル基(例えば、場合によって置換された C_{4-25} アルキル)、例えば、分岐アルキル基(例えば、場合によって置換された分岐 C_{4-25} アルキル)、例えば、2,3,3-トリメチルブチルアクリラートのような親水性基を有する繰り返し単位を含む親水性ブロック。

【0008】

好ましいブロックコポリマーは、(1)および(2)に加えて、追加のブロックまたはドメインを含むことができ、すなわち、コポリマーはトリブロック、テトラブロック、またはより高次の他の複数ブロックポリマーであることができる。少なくとも特定の用途については、デュアルブロックポリマー(全部で2種のドメインまたはブロック)が好適でありうる。よって、本明細書におけるブロックコポリマーの言及は、2、3、4またはそれより多い別個のブロックまたはドメインを含むポリマーを包含する。本明細書において言及される場合、用語「ブロック」ポリマーまたはコポリマーは、異なる化学構造または組成の1以上のセクションで隔てられた第1化学構造の1以上のセクションを含むポリマーを示すものと理解されるべきである。

10

【0009】

本発明のフォトレジストのブロックコポリマーの各ブロックまたはドメインのサイズまたは分子量はかなり広く変化する。少なくとも特定の用途については、コポリマーの各ブロックは、少なくとも50または100、より好ましくは少なくとも約200、300、400、500、600、700、800、900、10000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900または2000のMwを有することができる。ブロックコポリマーの各ブロックは異なる分子量またはほぼ同じ(例えば、約1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20または25パーセント以内)分子量を有することができる。

20

【0010】

ブロックコポリマーの各ブロックは組成の変化が可能である。例えば、単一種の繰り返し単位から本質的になる(少なくとも70、80、90、95または98重量パーセント)ブロックが好適でありうる。2、3、4、5またはこれより多い異なる重合されるモノマーの交互またはランダムポリマー単位であるブロックも好適でありうる。

【0011】

本発明のフォトレジストにおいて使用されるブロックコポリマーは、例えば、フッ素化基、例えば、フルオロアルキル、例えば、フルオロ(C_{1-25} アルキル)、例えば、 F_3C -および F_3CF_2C -のようなペルフルオロ(C_{1-25} アルキル);フルオロアルコール、例えば、 $(F_3C)_2C(OH)$ -のようなフルオロ(C_{1-25} アルコール);スルホンアミド、例えば、フッ化スルホンアミド;延長(extended)アルキル基、例えば、 C_{4-20} アルキル、例えば、分岐アルキル、例えば、t-ブチル;およびSi-置換基、例えば、Si(C_{1-20} アルキル);ヘテロ(N、OもしくはS)置換された炭素環式アリール単位、特に、ヘテロ(N、OもしくはS)置換された多環炭素環式アリール単位、例えば、ヒドロキシナフチル基をはじめとする様々な部分を含むことができる。重合されたアクリレート基(光酸不安定部分および/またはフッ素化部分を含むアクリレート基など)を含むブロックポリマーも好適である。

30

40

【0012】

特に好ましい本発明のフォトレジストはフォトレジスト組成物から形成されるレジストレリーフイメージに関連する欠点の低減を示すことができる。特定の態様においては、形成されたレジストレリーフイメージの線間のマイクロ架橋が最小化されうるかまたは回避されうる。

【0013】

本明細書で言及される場合、1種以上のフォトレジスト樹脂と実質的に非混和性である1種以上のブロックコポリマーは、水性アルカリ現像による欠点の低減をもたらす、フォトレジストに添加されるブロックポリマーであることができる。

【0014】

50

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好適なブロックコポリマー（実質的に非混和性のブロックコポリマーなど）は、ケイ素および/またはフッ素置換を含む組成物を含む。

【0015】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好適なブロックコポリマー（これは実質的に非混和性の物質であり得る）は場合によって置換されたスルホンアミド基、例えば、 $RS(=O)(X)NR'_2$ （Rは非水素置換基、特に-OH（-SO₃Hを提供するため）、場合によって置換されたC₁₋₂₀アルキル、および電子求引基、例えば、ハロゲン、特にフルオロ、またはハロアルキル、例えばフルオロアルキル、例えばF₃C-である）も含むことができる。式 $RS(=O)(X)NR'_2$ においては、Xはスペーサー（例えば、化学結合または1~8の炭素鎖）であり、および各R'は独立して水素または非水素置換基、例えば、場合によって置換されたC₁₋₂₀アルキル、例えば、上記Rについて定義されたような基である。このようなスルホンアミド基はアルキル鎖（例えば、C₁₋₁₂アルキル）、重合されたアクリラート基または他の部分に好適に存在することができる。

10

【0016】

よって、ここで「スルホンアミド」との言及は、スルホノ（SO₂）部分が直接窒素に結合されている（例えば、式 $RS(=O)(X)NR'_2$ におけるXが化学結合である）もの、およびスルホノ（SO₂）部分が、スルホンアミド基の窒素から、1、2、3またはそれより多い原子（例えば、炭素原子、例えば、式 $RS(=O)(X)NR'_2$ におけるXが（-CH₂-）₁₋₃である）で間隔を開けられているものを含むと理解されるべきである。

20

【0017】

本発明の特定の態様においては、スルホノ（SO₂）部分が、スルホンアミド部分の最も近い窒素から、1、2、3またはそれより多い非窒素原子で間隔を開けられているスルホンアミド基を含む物質を含むフォトレジスト組成物が好ましい。

【0018】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好ましいさらなるブロックコポリマー（これは実質的に非混和性の物質であり得る）はカルボキシ（-COOH）基も含むことができ、例えば、このカルボキシ基は、（-CH₂）_nCOOH（nは好適には1~20である）のようにアルキル基上に存在することができる、またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の重合により、または基（CH₃）_n（CH_m=CH₂）C(=O)O（CH₂）_pCOOH（nは0または1であり、mは2または3であり、pは1~12の整数である）により提供されるような重合された酸アクリラート基上に存在することができる。

30

【0019】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのにさらに好適なブロックコポリマー（これは実質的に非混和性の物質であり得る）は、ヘテロ置換された炭素環式アリアル単位、特にヒドロキシルのような酸素もしくは硫黄含有部分で置換された炭素環式アリアル単位、例えば、置換された多環炭素環式アリアル単位、例えばヒドロキシルナフチルも含むことができる。

40

【0020】

光酸不安定基、例えば、光酸不安定エステルまたはアセタール基、例えば、化学増幅型フォトレジストの樹脂成分中に使用される、本明細書において記載されるような基を含むブロックコポリマー（実質的に非混和性のブロックコポリマーなど）も好ましい。

【0021】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好ましい実質的に非混和性のブロックコポリマーはフォトレジスト組成物を配合するのに使用されるのと同じ有機溶媒中に可溶でもありうる。

【0022】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに特に好ましいブロックコポリマー（実質

50

的に非混和性のブロックコポリマーなど)は、フォトレジスト樹脂成分の1種以上の樹脂よりも、より低い表面エネルギーおよび/もしくはより小さい流体力学的体積も有しうるか、またはそのポリマーの少なくとも1以上の別個のブロックは、フォトレジスト樹脂成分の1種以上の樹脂よりもより低い表面エネルギーおよび/もしくはより小さい流体力学的体積も有しうる。より低い表面エネルギーは、適用されたフォトレジスト塗膜層の頂部または上部への、ブロックコポリマーの分離または移動を容易にすることができる。さらに、相対的により小さなより高い流体力学的体積も好まれうる、というのは、それは、適用されたフォトレジスト塗膜層の上部領域への、ブロックポリマーの効果的な移動(より高い拡散係数)を容易にできるからである。

【0023】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好ましいブロックポリマーは、フォトレジスト現像剤組成物(例えば、0.26Nのアルカリ水溶液、例えば、0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水性現像剤)にも可溶性でありうる。よって、上述の光酸不安定基に加えて、他の水性塩基可溶性基、例えば、ヒドロキシル、フルオロアルコール(例えば、 $-CH(CF_3)_2$)、カルボキシなどが、実質的に非混和性の物質に含まれうる。

【0024】

本発明のフォトレジストにおいて使用するのに好ましいブロックコポリマーは、粒子の形態でもありうる。このような粒子は個々の粒子の形態で、すなわち、分離した個別のポリマー粒子として重合されるブロックポリマーを含むことができる。このようなポリマー粒子は典型的には、線状またはラダーシリコンポリマーのような、線状またはラダーポリマーとは異なる1以上の特徴を有する。例えば、このようなポリマー粒子は、特定されたサイズおよび低い分子量分布を有することができる。より詳細には、好ましい態様においては、約5~3000オングストローム、より好ましくは約5~2000オングストローム、さらにより好ましくは約5~約1000オングストローム、さらにより好ましくは約10~約500オングストローム、さらにより好ましくは10~50または200オングストロームの平均粒子サイズ(寸法)を有する複数のポリマー粒子が本発明のフォトレジストにおいて使用されうる。多くの用途について、特に好ましい粒子は約200または100オングストローム未満の平均粒子サイズを有する。

【0025】

追加の好適なブロックコポリマーは、例えば、シルセスキオキサン物質、 SiO_2 基を有する物質などをはじめとするSi成分を有することができる。

【0026】

本発明のリソグラフィシステム(lithographic system)の好ましい画像形成波長には、サブ-300nm波長、例えば、248nm、およびサブ-200nm波長、例えば、193nmが挙げられる。1種以上のブロックコポリマーに加えて、特に好ましい本発明のフォトレジストは光活性成分(例えば、1種以上の光酸発生剤化合物)および下記のものから好適に選択される1種以上の樹脂(この樹脂は1種以上のブロックコポリマーとは異なる)を含むことができる：

1) 248nmでの画像形成に特に好適な化学増幅ポジ型レジストを提供できる酸不安定基を含むフェノール樹脂。この種の特に好ましい樹脂には：i) ビニルフェノールおよびアクリル酸アルキルの重合単位を含むポリマーであって、重合されたアクリル酸アルキル単位が光酸の存在下でデブロッキング(deblock)反応を受けうるポリマー。光酸誘起デブロッキング反応を受けうる代表的なアクリル酸アルキルには、例えば、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、および光酸誘起反応を受けうる他の非環式アルキルおよび脂環式アクリラート、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,042,997号および第5,492,793号におけるポリマーが挙げられる；ii) ビニルフェノール、場合によって置換され、ヒドロキシまたはカルボキシ環置換基を含まないビニルフェニル(例えば、スチレン)、および上記ポリマーi)について記載されるデブロ

10

20

30

40

50

ッキング基のもののようなアクリル酸アルキルの重合単位を含むポリマー、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,042,997号に記載されるポリマー；並びにiii)光酸と反応できるアセタールまたはケタール部分を含む繰り返し単位を含み、および場合によってフェニルまたはフェノール性基のような芳香族繰り返し単位を含むポリマー；このようなポリマーは参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,929,176号および第6,090,526号に記載されている；並びにi)および/またはii)および/またはiii)のブレンドが挙げられる；

2)酸不安定基を含まないフェノール樹脂、例えば、ポリ(ビニルフェノール)およびノボラック樹脂、これはジアゾナフトキノ光活性化化合物と共にI-線およびG-線フォトレジストにおいて使用されることができ、例えば、米国特許第4,983,492号；第5,130,410号；第5,216,111号；および第5,529,880号に記載されている；

3)フェニルまたは他の芳香族基を実質的にまたは完全に含まず、サブ-200nmの波長、例えば、193nmでの画像形成に特に好適な化学増幅ポジ型レジストを提供できる樹脂。特に好ましいこの種の樹脂にはi)非芳香族環式オレフィン(環内二重結合)、例えば、場合によって置換されたノルボルネンの重合単位を含むポリマー、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,843,624号および第6,048,664号に記載されたポリマー；ii)アクリル酸アルキル単位、例えば、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、および他の非環式アルキルおよび脂環式アクリラートを含有するポリマー；このようなポリマーは参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,057,083号；欧州特許出願公開第EP01008913A1号およびEP00930542A1号；および米国特許出願第09/143,462号に開示されている、並びにiii)重合された酸無水物単位、特に重合された無水マレイン酸および/または無水イタコン酸単位を含むポリマー、例えば、参照により本明細書に組み込まれる欧州特許出願公開第EP01008913A1号および米国特許第6,048,662号に開示されるポリマー；並びにi)および/またはii)および/またはiii)のブレンドが挙げられる；

4)ヘテロ原子、特に酸素および/または硫黄を含む繰り返し単位(ただし、酸無水物は除く、すなわち、この単位はケト環原子を含まない)を含み、かつ望ましくは実質的にまたは完全に芳香族単位を含まない樹脂。好ましくは、ヘテロ脂環式単位はこの樹脂骨格に縮合されており、さらに好ましいのは、樹脂が、ノルボルネン基の重合により提供されるような縮合炭素脂環式単位、および/または無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸の重合により提供されるような酸無水物単位を含むものである。このような樹脂は国際出願第PCT/US01/14914号および米国特許出願第09/567,634号に開示されている。

5)ポリ(シルセスキオキサン)をはじめとするSi置換を含み、下塗り層と共に使用される樹脂。このような樹脂は米国特許第6,803,171号に開示されている。

6)フッ素置換を含む樹脂(フルオロポリマー)、例えば、テトラフルオロエチレン、フッ素化芳香族群、例えば、フルオロ-スチレン化合物、ヘキサフルオロアルコール部分を含む化合物などの重合により提供される樹脂。このような樹脂の例は、例えば、国際出願第PCT/US99/21912号に開示されている。

【0027】

本発明の好ましいフォトレジストには化学増幅ポジ型フォトレジストおよび化学増幅ネガ型フォトレジストの双方が挙げられる。典型的に好ましい化学増幅ポジ型レジストは、光酸不安定エステルまたはアセタール基などの光酸不安定基を含む1種以上の樹脂を含む。

【0028】

本発明は、本発明のフォトレジストを使用して、フォトレジストレイファイメージを形成し、電子素子を製造する方法をさらに提供する。本発明は、本発明のフォトレジスト組成物で被覆された基体を含む新規の製造物品も提供する。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明の別の態様が以下に開示される。

上述のように、特に好ましい本発明のフォトレジストは水性アルカリ現像後の低減された欠点を示すことができる。このような欠点には、現像によってフォトレジストが除かれた領域における低減された有機残留物、およびイメージのレジスト線または他のフィーチャー間の低減されたマイクロ架橋が挙げられうる。

【0030】

上述のように、レジスト樹脂成分と実質的に非混和性（本明細書において言及されるように）である本発明のフォトレジストの好適なブロックコポリマーは簡単な試験により容易に特定されうる。特に、ここで言及される場合、好ましい実質的に非混和性のブロックコポリマーは、実質的に非混和性の候補物質が存在しないが、同じ方法で処理される同じフォトレジストシステムに関する比較のフォトレジストに対して、水性アルカリ現像による欠点の発生または量の低減をもたらしうる。欠点（またはその不存在）の評価は走査型電子顕微鏡を用いてなされうる。液浸流体中のフォトレジスト物質の検出は米国特許出願公開第2006/0246373号の実施例2に記載されるように行われることができ、フォトレジストへの曝露前および後の液浸流体の質量分析を含む。このような分析において、露光中に、液浸流体は試験されるフォトレジスト組成物層に約60秒間直接接触する。好ましくは、1種以上のブロックコポリマーの添加は、そのようなブロックコポリマーを使用しない同じフォトレジストに対して、液浸流体中に存在するフォトレジスト物質（質量分析により検出される酸または有機物質）について、少なくとも10パーセントの低減をもたらし、より好ましくは1種以上のブロックコポリマーは、候補ブロックコポリマーを含まない同じフォトレジストに対して、液浸流体中に存在するフォトレジスト物質（酸および/または有機物質）について、少なくとも20、50、または100、200、500または1000パーセントの低減をもたらす。

【0031】

好ましい本発明のフォトレジストは、米国特許出願公開第2006/0246373号の実施例2に記載された分析方法によって、露光中に60秒で、 $1.6 \times E^{-10}$ （モル/cm²/秒）未満の光酸発生剤物質しか、脱イオン水または他のオーバーコーティング液浸流体中に漏出させないことができる。

【0032】

好ましい本発明のフォトレジストは好ましい水接触角を有することができる。ここで言及される場合、静的、後退、前進転落、デベロッパ-静的（*developer static*）のような水接触角はBurnett et al.、*J. Vac. Sci. Techn. B*, 23(6)2721-2727ページ（2005年11月/12月）に開示される手順に従って決定されうる。好ましいフォトレジスト（ソフトベークにより除去される溶媒を用いてスピンコートされた層として決定される場合）は少なくとも65°、より好ましくは少なくとも70°の後退角を有しうる。さらに、好ましい実質的に非混和性の物質（ソフトベークによって除去される溶媒を用いてスピンコートされた層として決定される場合）は少なくとも65°、より好ましくは少なくとも70°の後退角を有しうる。

【0033】

上述のように、本発明のポリマーで使用するのに好適なブロックコポリマーは様々な官能基部分を含むことができる。例えば、ブロックコポリマーは、アクリラートまたは場合によって置換された環式オレフィン（特に炭素脂環式またはヘテロ脂環式基）の重合により提供されるような非芳香族単位、例えば、場合によって置換された重合されたノルボルネンを含むことができる。好適には、樹脂繰り返し単位の少なくとも1種は光酸不安定部分、例えば光酸不安定エステルもしくはアセタール部分を含む。193nmで画像形成されたフォトレジストにおいて使用するために、特に好ましいブロックコポリマーは、ヒドロキシナフチル基または他のヘテロ置換された炭素環式アリアル基以外の芳香族部分を実質的に含まない。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

追加の好ましいポリマー単位は、無水マレイン酸もしくは無水イタコン酸のような酸無水物；または好適なアクリラートの重合により提供されるようなラクトン、例えば、アクリルオキシ-ノルボルナン-ブチロラクトンなどの重合により提供されうる。

【 0 0 3 5 】

ブロックコポリマーに組み込むのに好ましい置換されたヘテロ置換された炭素環式アリール単位はナフチル基、および他の置換された炭素環式アリール部分、例えば、ヘテロ置換されたフェニル、アントラセニル、アセナフチル、フェナントリルなどである。概して、複数の縮合環（例えば、2または3つの縮合環、その少なくとも1つは炭素環式アリールである）を有するヘテロ置換された炭素環式アリール基、例えば、ヘテロ置換されたナフチル、アントラセニル、アセナフチル、フェナントリルなどが好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

炭素環式基は様々なヘテロ置換基を有することができ、酸素-含有置換基および硫黄-含有置換基が概して好ましい。例えば、本発明の樹脂の好ましいヘテロ置換された炭素環式アリール基には、ヒドロキシ(-OH)、チオ(-SH)、アルコール（例えば、ヒドロキシC₁₋₆アルキル）、チオアルキル（例えば、HSC₁₋₆アルキル）、アルカノイル（例えば、C₁₋₆アルカノイル、例えば、ホルミルまたはアシル）、アルキルスルフィド、例えば、C₁₋₆アルキルスルフィド、カルボキシラート（例えば、C₁₋₁₂エステル）、アルキルエーテル、例えば、C₁₋₈エーテルなどの1種以上を有する上記アリール基が挙げられる。好ましくは、ヘテロ含有置換基の少なくとも1つのヘテロ原子は水素置換基を有する（例えば、アルコキシよりもヒドロキシが好ましい）。炭素環式環に直接結合されたヘテロ原子をヘテロ基が有すること（例えば、ヒドロキシもしくはチオ環置換基）、またはヘテロ原子が、活性化された炭素の置換基である、例えば、-CH₂OHもしくは-CH₂SHまたは他の第1級ヒドロキシもしくはチオアルキルの環置換基であることも好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

ブロックポリマーに組み込むのに好ましい置換された炭素環式アリール単位は、ヒドロキシ(-OH)、チオ(-SH)、アルコール（例えば、ヒドロキシC₁₋₆アルキル）、チオアルキル（例えば、HSC₁₋₆アルキル）、アルカノイル（例えば、C₁₋₆アルカノイル、例えば、ホルミルまたはアシル）、アルキルスルフィド、例えば、C₁₋₆アルキルスルフィド、カルボキシラート（例えば、C₁₋₁₂エステル）、アルキルエーテル、例えば、C₁₋₈エーテルなどの1種以上で置換されたナフチル基である。好ましくは、ヘテロ含有置換基の少なくとも1つのヘテロ原子は水素置換基を有する（例えば、アルコキシよりもヒドロキシが好ましい）。炭素環式環に直接結合されたヘテロ原子をヘテロ基が有すること（例えば、ヒドロキシもしくはチオ環置換基）、またはヘテロ原子が、活性化された炭素の置換基、例えば、-CH₂OHもしくは-CH₂SHまたは他の第1級ヒドロキシもしくはチオアルキルの環置換基であることも好ましい。ビニルヒドロキシナフチルの重合により提供されるようなヒドロキシナフチル基は、本発明のフォトレジストにおける使用に好ましいブロックコポリマーの単位である。

30

【 0 0 3 8 】

ブロックコポリマーは、比較的広範囲の量のヒドロキシナフチル単位または他のヘテロ置換された炭素環式アリール基を好適に含むことができる。好適には、ブロックコポリマーは非常に少量のヒドロキシナフチル単位を含むことができる。例えば、ブロックコポリマーは、樹脂の全単位を基準にして約50または40モルパーセント未満のヘテロ置換された炭素環式アリール単位、またはブロックコポリマーの全単位を基準にして約30、20、15もしくは10モルパーセント未満のヘテロ置換された炭素環式アリール単位を好適に含むことができる。確かに、ブロックコポリマーは、樹脂の全単位を基準にして約0.5、1、2、3、4、5、6、7または8モルパーセントのヒドロキシナフチル単位を好適に含むことができる。ブロックコポリマーがこのような単位を含む場合には、典型的には、ブロックコポリマーは、全樹脂単位を基準にして少なくとも約1、2、3、4または5

40

50

モルパーセントのヘテロ置換された炭素環式アリール単位、例えば、ヒドロキシナフチル単位を含むことができる。全樹脂単位を基準にして、約5、10、20、30、40もしくは45、以上または以下のヘテロ置換された炭素環式アリール単位、例えばヒドロキシナフチル単位を含むブロックコポリマーが概して好ましい。

【0039】

ブロックコポリマーは193nmで画像形成されるフォトレジストにおいて好適に使用され、かつ好適に、ヘテロ置換された炭素環式アリール単位以外のフェニルまたは他の芳香族基を実質的に含まないことができる。例えば、好ましいブロックコポリマーはヘテロ置換された炭素環式アリール単位以外の芳香族基を約5モルパーセント未満しか含まず、より好ましくはヘテロ置換された炭素環式アリール単位以外の芳香族基を約1または2モルパーセント未満しか含まない。

10

【0040】

論じられたように、ブロックコポリマーの様々な部分および他の物質は場合によって置換されうる。「置換される」置換基は1以上の利用可能な位置、典型的には1、2または3つの位置で、1種以上の好適な基、例えば、ハロゲン（特にF、ClまたはBr）；シアノ； C_{1-8} アルキル； C_{1-8} アルコキシ； C_{1-8} アルキルチオ； C_{1-8} アルキルスルホニル； C_{2-8} アルケニル； C_{2-8} アルキニル；ヒドロキシル；ニトロ；炭素環式アリール、例えば、フェニル、ナフチル、アセナフチル、アントラセニル；アルカノイル、例えば、 C_{1-6} アルカノイル、例えば、アシルなどにより置換されうる。

【0041】

本発明のフォトレジストにおける使用のためのブロックコポリマーは、米国特許第6,515,088号および第6,379,874号に開示されるようなフリーラジカル重合プロセスをはじめとする公知の手順によって製造されうる。好ましい合成は後述の実施例においても示される。好ましい開始剤には、1-オクチルペルオキシ-9-ボラフルオンがあげられ、いわゆる「リビング」フリーラジカル重合を促進することができる。

20

【0042】

好ましくは、ブロックコポリマーは約800または1000から約100,000、より好ましくは約2,000~約30,000、さらにより好ましくは約2,000~15,000または20,000の重量平均分子量(Mw)を有することができ、約3以下の分子量分布(Mw/Mn)、より好ましくは約2以下の分子量分布を有することができる。本発明の樹脂の分子量(MwまたはMn)はゲル浸透クロマトグラフィーによって好適に決定される。

30

【0043】

特定のブロックコポリマーの(1)現像剤親和性ブロックの(2)疎水性ブロックに対するモル比はほぼ等しいことも好ましく、例えば、相対範囲65:35、より好ましくは60:40、より好ましくは55:45、さらにより好ましくは約50:50である。このような相対範囲は望まれないミセル形成を回避できる。

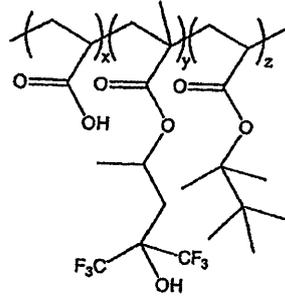
【0044】

本発明のフォトレジストにおける使用に特に好ましいブロックコポリマーには、次のものが挙げられる：

40

【0045】

【化 1】

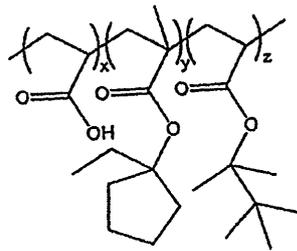


10

xyxyxy/zzzzz ジーブロック

• xyブロックはランダムである

【化 2】

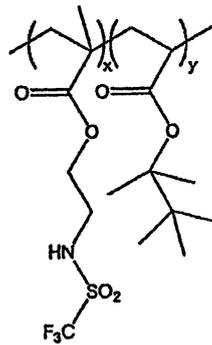


20

xyxyxy/zzzzz ジーブロック

• xyブロックはランダムである

【化 3】

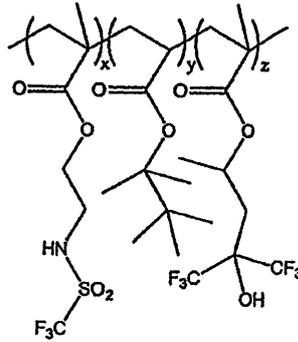


30

xxxx/yyyy ジーブロック

40

【化 4】

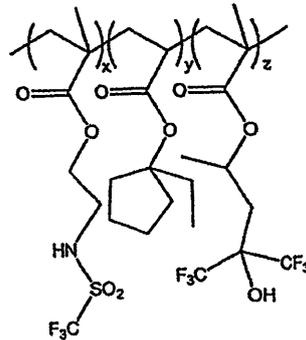


10

xxxx/yzzyzyzy ジーブロック

• yzブロックはランダムである

【化 5】



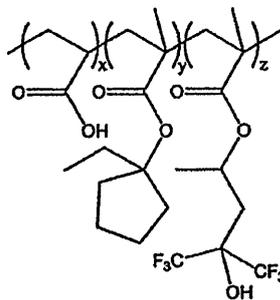
20

xxxx/yzzyzyzy ジーブロック

• yzブロックはランダムである

30

【化 6】

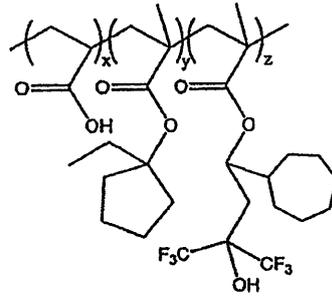


40

xyxyxy/zzzzz ジーブロック

• xyブロックはランダムである

【化 7】

**xyxyxy/zzzzzz ジーブロック**

• xyブロックはランダムである

【 0 0 4 6 】

上述のように、好適なブロックコポリマーには Si 含有物質が挙げられうる。好適なブロックコポリマーには、ナノ構造組成物が挙げられ、これは Hybrid Plastics (カリフォルニア州のファウンテンバレイ)、シグマ/アルドリッチなどのようなグループから市販されている。このような物質には、有機基で包まれた Si-O コアを有するモレキュラーシリカ；シラノール；並びにシルセスキオキサンケージ構造化合物を含み、シリコン、スチレン系、アクリル系、ノルボルネンのような脂環式などであり得るポリマーおよび樹脂が挙げられうる。

【 0 0 4 7 】

ブロックコポリマーとして有用な（有機粒子をはじめとする）粒子には、Si 含有およびフッ素化合物が挙げられる。このような粒子は市販されており、または、例えば、1種以上のモノマーを所望の場合には架橋剤および開始剤化合物と一緒に反応させることにより容易に合成されうる。反応したモノマーは所望のように置換、例えば、フッ素、Si 基、光酸不安定基、例えば、光酸不安定エステルまたはアセタール、他の塩基可溶性基、例えば、アルコールなどを有することができる。生じるポリマー粒子にモノマーの1種が光酸不安定基を提供する、複数の異なるモノマーを使用して製造されるこのような粒子の代表的な合成については米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 4 6 3 7 3 号の実施例 1 を参照

【 0 0 4 8 】

ブロックコポリマーはフォトレジスト組成物中で比較的少量で存在することができ、依然として効果的な結果を提供できる。例えば、一種以上のブロックポリマーは、流体フォトレジスト組成物の全重量を基準にして約 0.1 ~ 20 重量パーセントで好適に存在することができる。好適な量は後述の実施例においても提供される。

【 0 0 4 9 】

本発明の特定の態様においては、30 ~ 60 質量%のフッ素原子、またはまさに 20 質量%のフッ素原子、または 70 質量パーセント以下のフッ素原子を含む、フッ素化界面活性剤物質を含むフォトレジストは除かれる。

【 0 0 5 0 】

上述のように、本発明に従って使用するのに好ましいフォトレジストには、ポジ型またはネガ型化学増幅フォトレジスト、すなわち、光酸により推進される架橋反応を受けて、レジストの塗膜層の露光された領域を、未露光領域よりも低い現像剤可溶性にするネガ型レジスト組成物、並びに 1 種以上の組成物成分の酸不安定基の脱保護反応の光酸による推進を受けて、レジストの塗膜層の露光された領域を、未露光領域よりも水性現像剤中でより可溶性にするポジ型レジスト組成物が挙げられる。エステルのカルボキシル酸素に共有結合したターシャリー非環式アルキル炭素（例えば、t-ブチル）またはターシャリー脂環式炭素（例えば、メチルアダマンチル）を含むエステル基は、多くの場合、本発明のフ

10

20

30

40

50

フォトレジストに使用される樹脂の好ましい光酸不安定基である。アセタール光酸不安定基も好ましい。

【0051】

本発明の好ましいフォトレジストは、典型的には、樹脂成分および光活性成分を含む。好ましくは樹脂は、水性アルカリ現像可能性をレジスト組成物に付与する官能基を有する。例えば、極性官能基、例えば、ヒドロキシルまたはカルボキシラートを含む樹脂バインダーが好ましい。好ましくはレジスト組成物中で、樹脂成分はレジストを水性アルカリ溶液で現像可能にするのに十分な量で使用される。

【0052】

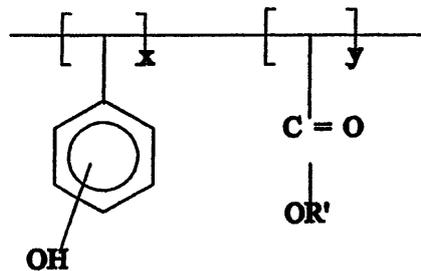
200 nmを超える波長で、例えば、248 nmで画像形成するためには、フェノール樹脂が典型的に好ましい。好ましいフェノール樹脂は、触媒の存在下での対応するモノマーのブロック重合、乳化重合または溶液重合により形成されうるポリ(ビニルフェノール)である。ポリビニルフェノール樹脂の製造に有用なビニルフェノールは、例えば、市販のクマリンまたは置換クマリンの加水分解、続いて、得られたヒドロキシケイヒ酸の脱カルボキシル化により製造されうる。有用なビニルフェノールは対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水によって、または置換もしくは非置換のヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応から得られるヒドロキシケイヒ酸の脱カルボキシル化によっても製造されうる。このようなビニルフェノールから製造される好ましいポリビニルフェノール樹脂は約2,000~約60,000ダルトンの分子量範囲を有する。

【0053】

フェノール系単位および非フェノール系単位の双方を含むコポリマーを含む樹脂成分と光活性成分とを混合物で含む化学増幅型フォトレジストも、200 nmを超える波長で、例えば、248 nmで画像形成するのに好ましい。例えば、そのようなコポリマーのある好ましいグループは、実質的に、本質的にまたは完全にコポリマーの非フェノール系単位上にだけ酸不安定基を有し、特にアルキルアクリラート光酸不安定基を有し、すなわち、フェノール系-アクリル酸アルキルコポリマーである。特に好ましいコポリマーバインダーは、次式の繰り返し単位xおよびyを有する：

【0054】

【化8】



【0055】

式中、コポリマーにおいて、ヒドロキシル基はオルト、メタもしくはパラ位に存在し、R'は1~約18の炭素原子、より典型的には1~約6から8の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアルキルである。tert-ブチルは概して好ましいR'基である。R'基は場合によっては、例えば1以上のハロゲン(特に、F、ClもしくはBr)、C₁-₈アルコキシ、C₂-₈アルケニルなどで置換されうる。単位xおよびyはコポリマー中で規則的に交互になっていることができるか、またはポリマーにおいてランダムに分布することができる。このようなコポリマーは容易に形成されうる。例えば、上記式の樹脂について、ビニルフェノールおよび置換もしくは非置換のアルキルアクリラート、例えば、アクリル酸t-ブチルなどが、当該技術分野で知られているようにフリーラジカル条件下で縮合されうる。置換エステル部分、すなわち、アクリラート単位のR'-O-C(=O)-部分は樹脂の酸不安定基として機能し、この樹脂を含むフォトレジストの塗膜層の露光による光酸誘起切断を受けうる。好ましくは、コポリマーは約8,000~約50,0

00、より好ましくは、約15,000~約30,000のMw、約3以下の分子量分布、より好ましくは約2以下の分子量分布を有しうる。非フェノール樹脂、例えば、アクリル酸t-ブチル、またはメタクリル酸t-ブチルのようなアクリル酸アルキルと、ビニルノルボルニルまたはビニルシクロヘキサノール化合物のような脂環式ビニルとのコポリマーも本発明の組成物における樹脂バインダーとして使用されうる。このようなコポリマーはこのようなフリーラジカル重合または他の公知の手順によって製造されることもでき、好適には約8,000~約50,000のMwおよび約3以下の分子量分布を有しうる。

【0056】

本発明のポジ型化学増幅フォトレジストにおける使用に好適な、酸不安定デプロッキング基を有する他の樹脂は、シプレイカンパニーの欧州特許出願公開第0829766A2号(アセタールを有する樹脂およびケタール樹脂)、並びにシプレイカンパニーの欧州特許出願公開第EP0783136A2号(1)スチレン;2)ヒドロキシスチレン;および3)酸不安定基、特にアクリル酸アルキル酸不安定基、例えば、アクリル酸t-ブチルもしくはメタクリル酸t-ブチルの単位を含むターポリマーおよび他のコポリマー)に開示されている。概して、酸感受性エステル、カーボナート、エーテル、イミドなどの様々な酸不安定基を有する樹脂が好適でありうる。光酸不安定基はより典型的にはポリマー骨格からペンダントでありうるが、ポリマー骨格と一体になった酸不安定基を有する樹脂も使用されうる。

10

【0057】

上述のように、サブ-200nmの波長、例えば193nmでの画像形成のために、実質的に、本質的にまたは完全にフェニルまたは他の芳香族基を含まない1種以上のポリマーを含むフォトレジストが好ましくは使用される。例えば、サブ-200nmでの画像形成のために好ましいフォトレジストポリマーは約5モルパーセント未満の芳香族基、より好ましくは約1または2モルパーセント未満の芳香族基、より好ましくは約0.1、0.02、0.04および0.08モルパーセント未満の芳香族基、さらにより好ましくは約0.01モルパーセント未満の芳香族基を含む。特に好ましいポリマーは完全に芳香族基を含まない。芳香族基はサブ-200nmの放射線を高度に吸収することができ、よってこのような短波長の放射線で画像形成されるフォトレジストに使用されるポリマーとして望ましくない。

20

30

【0058】

実質的にまたは完全に芳香族基を含まず、本発明のPAGと配合されることができてサブ-200nmの画像形成のためのフォトレジストを提供することができる好適なポリマーは、欧州特許出願公開第EP930542A1号並びに米国特許第6,692,888号および第6,680,159号(全てシプレイカンパニー)に開示されている。

【0059】

実質的にまたは完全に芳香族基を含まない好適なポリマーは、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、アクリル酸エチルフェンキル、メタクリル酸エチルフェンキルなどの重合により提供されうるような光酸不安定アクリレート単位などのアクリレート単位;ノルボルネン化合物、または環内炭素-炭素二重結合を有する他の脂環式化合物の重合により提供されうるような縮合非芳香族脂環式基;無水マレイン酸および/または無水イタコン酸の重合により提供されうるような酸無水物;などを好適に含む。

40

【0060】

好ましい本発明のネガ型組成物は、酸に曝露すると硬化し、架橋しまたは固化する1種以上の物質(架橋剤成分、例えば、メラミン樹脂のようなアミンベースの物質など)、および本発明の光活性成分を含む。特に好ましいネガ型組成物はフェノール樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。このような組成物およびその使用は、欧州特許出願公開第0164248号および第0232972号並びに米国特許第5,128,232号(Thackerayらへの)に開示されている。樹脂バイン

50

ダー成分として使用するのに好ましいフェノール樹脂には、上述のようなノボラックおよびポリ(ビニルフェノール)が挙げられる。好ましい架橋剤には、アミンベースの物質、例えば、メラミン、グリコールウリル、ベンゾグアナミンベースの物質および尿素ベースの物質が挙げられる。メラミン-ホルムアルデヒド樹脂が概して最も好ましい。このような架橋剤は市販されており、例えばメラミン樹脂はC y t e cにより、商品名C y m e l 3 0 0、3 0 1および3 0 3で販売されている。グリコールウリル樹脂はC y t e cにより、C y m e l 1 1 7 0、1 1 7 1、1 1 7 2の商品名で販売されており、尿素ベースの樹脂はB e e t l e 6 0、6 5および8 0の商品名で販売されており、ベンゾグアナミン樹脂はC y m e l 1 1 2 3および1 1 2 5の商品名で販売されている。

【0061】

サブ-200nmの波長、例えば、193nmで画像形成するために、好ましいネガ型フォトレジストはシブレイカンパニーへの国際公開第W O 0 3 0 7 7 0 2 9号に開示されている。

【0062】

本発明のフォトレジストは他の物質を含むこともできる。例えば、他の任意である添加剤には、化学線(a c t i n i c)およびコントラスト染料(c o n t r a s t d y e)、抗ストリエーション剤(a n t i - s t r i a t i o n a g e n t)、可塑剤、速度向上剤、増感剤(s e n s i t i z e r)(例えば、より長波長、例えば、I線(すなわち、365nm)またはG線波長での本発明のP A Gの使用のため)などが挙げられる。このような任意である添加剤は、比較的高濃度、例えば、レジストの乾燥成分の全重量の5~30重量パーセントの量で存在できる充填剤および染料を除いて、典型的には、フォトレジスト組成物中で低濃度で存在できる。

【0063】

本発明のレジストの好ましい任意である添加剤は、現像されたレジストリーフイメージの解像度を向上させる添加される塩基、例えばカプロラクタムである。添加される塩基は好適には比較的少量、例えば、P A Gに対して約1~10重量パーセント、より典型的には1~約5重量パーセントで使用される。他の好適な塩基性添加剤には、スルホン酸アンモニウム塩、例えば、p-トルエンスルホン酸ピペリジニウムおよびp-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルアンモニウム；アルキルアミン、例えば、トリプロピルアミンおよびドデシルアミン；アリアルアミン、例えば、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

【0064】

本発明のレジストの樹脂成分は、露光されたレジストの塗膜層を例えば水性アルカリ溶液で現像可能にするのに十分な量で典型的には使用される。より詳細には、樹脂バインダーは好適にはレジストの全固形分の50~約90重量パーセントを構成できる。光活性成分はレジストの塗膜層中での潜像の形成を可能にするのに十分な量で存在するべきである。より詳細には、光活性成分は好適には、レジストの全固形分の約1~40重量パーセントの量で存在できる。典型的には、より少ない量の光活性成分が化学増幅型レジストに好適でありうる。

【0065】

本発明のレジスト組成物は光酸発生剤(すなわちP A G)も含み、この光酸発生剤は、好適には、活性化放射線への露光によりレジストの塗膜層中に潜像を形成するのに十分な量で使用される。193nmおよび248nmでの画像形成に好ましい画像形成のためのP A Gには、イミドスルホナート、例えば次式の化合物が挙げられる：

【0066】

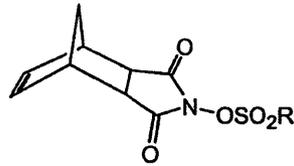
10

20

30

40

【化 9】



【0067】

式中、Rはカンフル、アダマンタン、アルキル（例えば、 C_{1-12} アルキル）およびペルフルオロアルキル、例えば、ペルフルオロ（ C_{1-12} アルキル）、特にペルフルオロオクタンスルホナート、ペルフルオロノナンスルホナートなどである。特に好ましいPAGはN-[(ペルフルオロオクタンスルホニル)オキシ]-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドである。

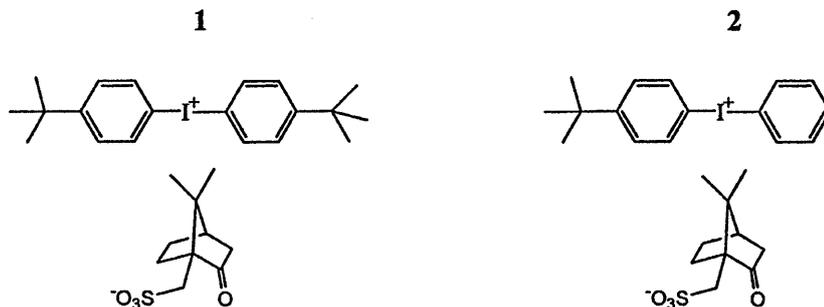
10

【0068】

スルホナート化合物、特にスルホナート塩も好適なPAGである。193nmおよび248nmでの画像形成に好適な2種の薬剤は、次のPAG1および2である：

【0069】

【化10】



20

【0070】

このようなスルホナート化合物は、上記PAG1の合成を詳述する欧州特許出願第96118111.2号（公開番号0783136）に開示されるように製造される。

【0071】

上記カンフルスルホナートグループ以外のアニオンと複合体を形成した上記2種のヨードニウム化合物も好適である。特に好ましいアニオンには、式 RSO_3^- 、（式中、Rはアダマンタン、アルキル（例えば、 C_{1-12} アルキル）およびペルフルオロアルキル、例えば、ペルフルオロ（ C_{1-12} アルキル）である）のアニオン、特にペルフルオロオクタンスルホナート、ペルフルオロブタンスルホナートなどが挙げられる。

30

【0072】

他の公知のPAGも、本発明に従って使用されるフォトレジストにおいて使用される。特に193nmの画像形成について、向上した透明性を提供するためには、芳香族基を含まないPAG、例えば、上記イミドスルホナートが概して好ましい。

【0073】

本発明のフォトレジストは他の任意である物質も含むことができる。例えば、他の任意である添加剤には、抗ストリレーション剤、可塑剤、速度向上剤などが挙げられる。このような任意である添加剤は、比較的高濃度、例えば、レジスト乾燥成分の全重量の約5~30重量パーセントの量で存在できる充填剤および染料を除いて、典型的にはフォトレジスト組成物中に低濃度で存在できる。

40

【0074】

本発明に従って使用されるフォトレジストは、概して、下記の公知の手順に従って製造される。例えば、本発明のレジストは、フォトレジストの成分を好適な溶媒、例えば、グリコールエーテル、例えば2-メトキシエチルエーテル（ジグリム）、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル；プロピレングリコ

50

ールモノメチルエーテルアセタート；ラクタート、例えば、乳酸エチルもしくは乳酸メチル、乳酸エチルが好ましい；プロピオナート、特にプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、およびエチルエトキシプロピオナート；セロソルブエステル、例えば、メチルセロソルブアセタート；芳香族炭化水素、例えば、トルエンもしくはキシレン；または、ケトン、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンおよび2-ヘプタノンなどに溶解することによりコーティング組成物として製造されうる。典型的には、フォトレジストの固形分は、フォトレジスト組成物の全重量の5～35重量パーセントで変化する。このような溶媒の混合物も好適である。

【0075】

液体フォトレジスト組成物はスピニング、ディッピング、ローラーコーティング、または他の従来のコーティング技術などによって基体に適用されうる。スピニングの場合、コーティング溶液の固形分は、使用される特定のスピニング装置、溶液の粘度、スピナーの速度およびスピニングに割り当てられる時間量に基づいて、所望の膜厚を提供するように調節されうる。

10

【0076】

本発明に従って使用されるフォトレジスト組成物は好適には、フォトレジストでコーティングするのを伴うプロセスで従来使用されている基体に適用される。例えば、組成物は、マイクロプロセッサおよび他の集積回路部品の製造のためのシリコンウェハまたは酸化ケイ素で被覆されたシリコンウェハ上に適用されうる。アルミニウム-酸化アルミニウム、ガリウムヒ素、セラミック、石英、銅、ガラス基体なども好適に使用される。フォトレジストは、反射防止層、特に有機反射防止層上にも好適に適用されうる。

20

【0077】

表面上へのフォトレジストのコーティングに続いて、それは加熱により乾燥させられることができ、好ましくはフォトレジスト塗膜が粘着性でなくなるまで溶媒を除去することができる。

【0078】

フォトレジスト層（存在する場合には上塗りバリア組成物層を有する）は、次いで、液浸リソグラフィシステムにおいて露光され、すなわち、露光ツール（特に投影レンズ）とフォトレジストで被覆された基体との間の空間が液浸流体、例えば、水、または向上した屈折率の流体を提供できる1種以上の添加剤、例えば、硫酸セシウムを混ぜた水で占められている。好ましくは、液浸流体（例えば、水）は気泡をなくするように処理されており、例えば、水はナノ気泡をなくするように脱ガス処理されうる。

30

【0079】

本明細書における「液浸露光」または他の類似の用語についての言及は、露光ツールと塗布されたフォトレジスト組成物層との間にあるこのような流体層（例えば、水または添加剤含有水）を用いて露光が行われることを示す。

【0080】

フォトレジスト組成物層は、次いで、露光ツールおよびフォトレジスト組成物の成分に応じて、典型的に約 $1 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲の露光エネルギーの活性化放射線に露光され好適にパターン形成される。本明細書において、フォトレジストを活性化する放射線にフォトレジスト組成物を露光することについての言及は、その放射線が光活性成分の反応を引き起こす（例えば、光酸発生剤化合物から光酸を生じさせる）などによってフォトレジスト中に潜像を形成できることを示す。

40

【0081】

上述のように、フォトレジスト組成物は好ましくは短い露光波長、特にサブ-400 nm、サブ-300 nmおよびサブ-200 nmの露光波長により光活性化され、EUVおよび157 nm、並びにI線（365 nm）、248 nmおよび193 nmが特に好ましい露光波長である。

【0082】

露光に続いて、組成物の膜層は好ましくは約70～約160の温度範囲でバークス

50

れる。その後、膜は現像され、好ましくは水性塩基現像剤、例えば、水酸化第4級アンモニウム溶液、例えば、水酸化テトラ-アルキルアンモニウム溶液；様々なアミン溶液、好ましくは、0.26Nの水酸化テトラメチルアンモニウム、例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミンまたはメチルジエチルアミン；アルコールアミン、例えば、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミン；環式アミン、例えばピロール、ピリジンなどで処理することにより現像される。概して、現像は当該技術分野で知られている手順に従う。

【0083】

基体上のフォトレジスト塗膜の現像に続いて、現像された基体は、レジストの除かれた領域上で、例えば、当該技術分野で知られた手順に従ってレジストが除かれた基体領域を化学エッチングするかまたはめっきすることにより選択的に処理されることができ、マイクロ電子基体の製造、例えば、二酸化ケイ素ウェハの製造のために、好適なエッチング剤には、ガスエッチング剤、例えば、ハロゲンプラズマエッチング剤、例えば、プラズマ流れとして適用される、塩素またはフッ素ベースのエッチング剤、例えば、 Cl_2 または CF_4/CHF_3 エッチング剤が挙げられる。このような処理の後、レジストは処理された基体から公知の剥離手順を用いて取り除かれる。

10

【0084】

次の非制限的な実施例は本発明の例示である。本明細書において言及される全ての文献はその全体が参照により本明細書に組み込まれる。

20

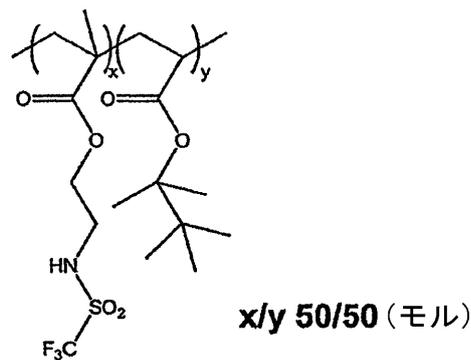
【実施例】

【0085】

実施例1：ジ-ブロックコポリマー合成：ポリ(2-(トリフルオロメチル)スルホニル)エチル2-メチルアクリラート-ブロック-2,3,3-トリメチルブチルアクリラート)

次の構造を有する表記のブロックコポリマーが下記のように製造された：

【化11】



30

【0086】

A. モノマー溶液1：無水テトラヒドロフラン中の30重量パーセントの $(CH_3)C(H)=CH_2(C=O)O(CH_2)_2NHSO_2CF_3$

B. モノマー溶液2：無水テトラヒドロフラン中の30重量パーセントの $CH_2=C(H)(C=O)O(CH_2)(CH_3)_2C(CH_3)_3$

40

C. 開始剤溶液：無水THF中の1Mの1-オクチルペルオキシ-9-ボラフルオエン

【0087】

マグネチック攪拌バーを備えた100mlのフラスコが真空下で加熱されて、残留する水分を除去し、次いで乾燥窒素下で密封された。密封されたフラスコに23.3g(26.8mM)のモノマー溶液1を添加し、フラスコを20°Cの浴中に置く。開始剤溶液6mlをフラスコに移し、フラスコ内の混合物を5時間攪拌する。次いで、15.2g(26.8mM)のモノマー溶液2をフラスコに添加し、さらに5時間攪拌を続け、その後酸性メタノールで反応を停止させる。

次いで、反応溶液を丸底フラスコに移し、テトラヒドロフランのほとんどが真空下高温

50

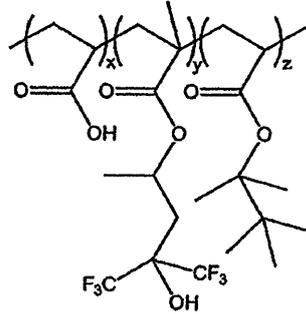
で除かれる。濃縮ポリマー溶液は、次いで、ピーカーの脱イオン水に注がれ、ポリマーを沈殿させる。次いで、ポリマーは真空下 50 で一晩乾燥させられる。

【 0 0 8 8 】

実施例 2 : さらなるブロックコポリマー製造

実施例 1 の手順に類似する手順によって、次のブロックコポリマーが製造される :

【 化 1 2 】



10

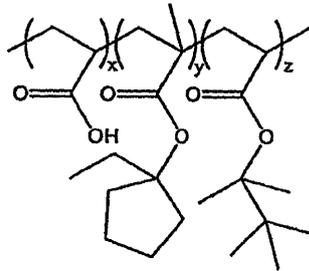
50/50 (モル)

xyxxxyyy/zzzzzz ジーブロック

- xyブロックはランダムである
- **x = 2 ~ 15** モル%

20

【 化 1 3 】



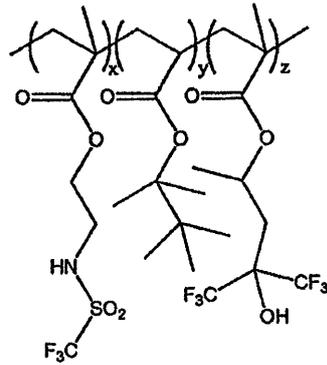
30

50/50 (モル)

xyxxxyyy/zzzzzz ジーブロック

- xyブロックはランダムである
- **x = 2 ~ 15** モル%

【化 1 4】



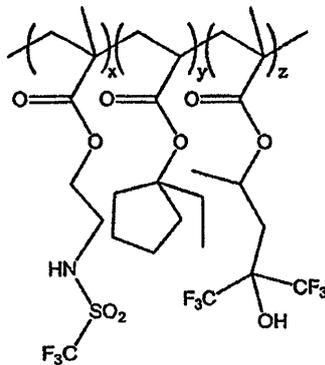
10

50/50 (モル)**xxxx/yzzyzyzy** ジーブロック

• yzブロックはランダムである

• **Y = 20 ~ 40**モル%

【化 1 5】



20

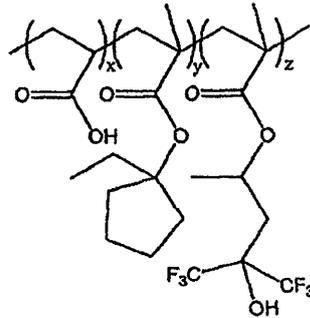
50/50 (モル)**xxxx/yzzyzyzy** ジーブブロック

• yzブロックはランダムである

• **Y = 20 ~ 40**モル%

30

【化 1 6】

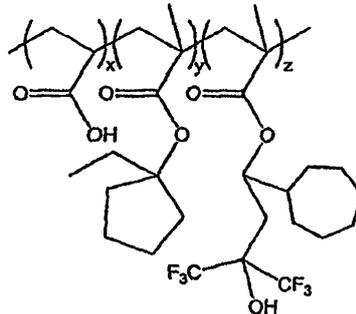


10

50/50 (モル)**xyxyxyxy/zzzzzz** ジーブロック

- xyブロックはランダムである
- **x = 2 ~ 15**モル%

【化 1 7】



20

50/50 (モル)**xyxyxyxy/zzzzzz** ジーブロック

- xyブロックはランダムである
- **x = 2 ~ 15**モル%

30

【0089】

実施例 3：フォトレジスト製造および処理

次の物質を特定された量で混合することにより、フォトレジスト組成物が製造される：

1. 樹脂成分：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして、6.79重量%の量の(2-メチル-2-アダマンチルメタクリラート/ベータ-ヒドロキシ-ガンマ-ブチロラクトンメタクリラート/シアノ-ノルボルニルメタクリラート)のターポリマー；
2. 光酸発生剤化合物：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0.284重量%の量の、t-ブチルフェニルテトラメチレンスルホニウムペルフルオロブタンスルホネート；
3. 塩基添加剤：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0.017重量%の量の、N-アルキルカプロラクタム；
4. 界面活性剤：フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0.0071重量%の量の、R08(フッ素含有界面活性剤、大日本インキ化学工業株式会社から入手可能)。
5. ブロックコポリマー：上記実施例1に記載されるように製造された実施例1のポリマー、フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0.213重量%の量。
6. 溶媒成分：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、約90パーセン

40

50

ト流体組成物を提供する。

【0090】

このフォトレジスト組成物はシリコンウェハ上にスピンコートされ、真空ホットプレート上で乾燥させられ、ソフトプレートを除き、次いで乾燥したフォトレジスト層に直接接触している水性液浸流体を用いる液浸リソグラフィープロセスで露光される。この液浸システムにおいては、フォトレジスト層はパターン形成された193nmで、コントロールフォトレジスト層のために 24.1 mJ/cm^2 および 23.4 mJ/cm^2 の線量で放射線に露光される。

フォトレジスト層は、次いで露光後ベーク（例えば、約120℃）され、0.26N水性アルカリ現像液で現像される。

露光後ベークの後で現像前のレジスト成分の漏出を評価するために、液浸流体はレジスト中の光酸およびその光分解副生成物についてLC/質量分析計（60秒の漏出時間が試験される）によって評価される。

フロントページの続き

(72)発明者 チャールズ・アール・シュマンダ

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 5 8 1 , ウェストバラ, クロスマン・アベニュー・4

(72)発明者 ジョージ・ジー・パークレー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 5 2 2 , ジェファークソン, メイン・ストリート・1 5 6 6

(72)発明者 チャン・バイ・スー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 1 7 7 2 , サウスボロ, デービス・ロード・7

F ターム(参考) 2H096 AA25 BA11 DA01 EA05 FA01 GA08

2H125 AF16P AF36P AH11 AH17 AH19 AJ13X AJ14X AJ52X AJ53X AJ65X

AJ68X AN39P AN83P BA26P BA32P CA12 CB09 CC03 CC15 CD07P

CD38 FA03

4J026 HA11 HA23 HA32 HA38 HB11 HB23 HB38 HB45 HB48 HB49

HE01

【外国語明細書】

2010156958000001.pdf

2010156958000002.pdf

2010156958000003.pdf