

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3943445号

(P3943445)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 220/22 (2006.01)

C O 8 F 220/22

C O 8 F 222/06 (2006.01)

C O 8 F 222/06

C O 8 F 222/40 (2006.01)

C O 8 F 222/40

C O 8 F 232/08 (2006.01)

C O 8 F 232/08

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039 6 O 1

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-164543 (P2002-164543)
 (22) 出願日 平成14年6月5日(2002.6.5)
 (65) 公開番号 特開2003-55408 (P2003-55408A)
 (43) 公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)
 審査請求日 平成16年5月31日(2004.5.31)
 (31) 優先権主張番号 2001-35469
 (32) 優先日 平成13年6月21日(2001.6.21)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 591024111
 株式会社ハイニックスセミコンダクター
 HYNIX SEMICONDUCTOR
 I N C .
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山13
 6-1
 S a n 1 3 6 - 1 , A m i - R i , B u
 b a l - E u p , I c h o n - S h i , K
 y o u n g k i - D o , K o r e a
 (74) 代理人 100090033
 弁理士 荒船 博司
 (74) 代理人 100093045
 弁理士 荒船 良男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト重合体及びフォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

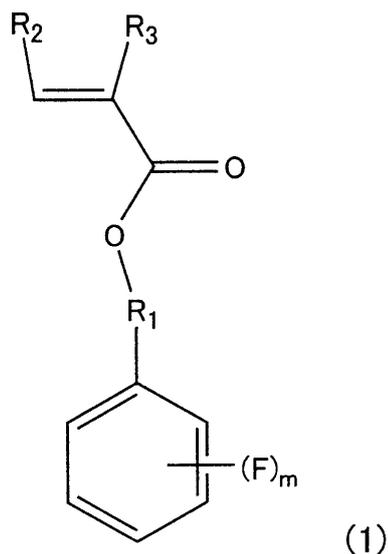
【請求項1】

下記式(1)の化合物と、

下記式(2)の化合物と、

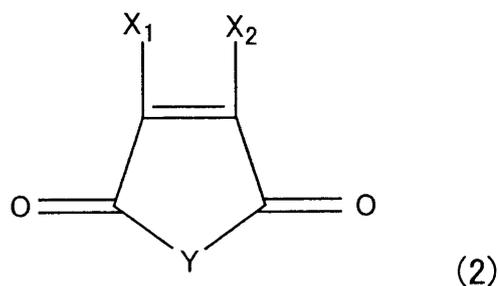
下記式(3)の化合物を共重合してなることを特徴とするフォトレジスト重合体。

【化 1】



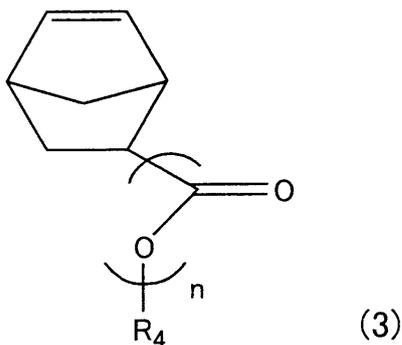
10

【化 2】



20

【化 3】



30

前記式で、

R は、H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) が置換されたアルキルグループであり、

R₁ は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

40

R₂ 及び R₃ は、各々 H、CF₃ 又は CH₃ であり、

R₄ は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X₁ 及び X₂ は、各々 H 又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) であり、

Y は O、N - R 又は N - O - R で、

m は、1 ~ 5 の中から選択される整数であり、n は、0 又は 1 の整数である。

【請求項 2】

前記式 (1) の化合物は、2, 6 - ジフルオロ - - メチルベンジルアクリレートであ

50

ることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトレジスト重合体。

【請求項 3】

前記重合体は、

ポリ(無水マレイン酸/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)、

ポリ(N-メチルマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)、及び

ポリ(N-t-ブトキシマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)でなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトレジスト重合体。

10

【請求項 4】

請求項 2 に記載のフォトレジスト重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒とを含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

前記光酸発生剤はフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、n-デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートでなる群から選択されることを特徴とする請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

前記光酸発生剤に加え、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択される 1 つ以上をさらに含むことを特徴とする請求項 5 に記載のフォトレジスト組成物。

20

【請求項 7】

前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の 0.05 ~ 10 重量%の量で用いられることを特徴とする請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 8】

前記有機溶媒は、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、n-ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノンでなる群から選択されることを特徴とする請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

30

【請求項 9】

前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体の 500 ~ 2000 重量%の量で用いられることを特徴とする請求項 4 に記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、新規のフォトレジスト単量体、その重合体及びこれを含むフォトレジスト組成物に関し、より詳しくは、高集積半導体素子の微細回路製造時の遠紫外線領域の光源、特に VUV (157 nm) 光源を利用したリソグラフィ工程に用いるのに適したフォトレジスト用重合体と、フォトレジスト重合体の製造方法、フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法及び半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

ArF 及び VUV (vacuum ultraviolet) 用感光膜に利用されるためには 193 nm 及び 157 nm の波長に対して光吸収度が低くなければならず、エッチング耐性と基板に対する接着性に優れなければならず、2.38 重量%及び 2.6 重量%テトラメチルアンモニウ

50

ムヒドロキシド (T M A H) 水溶液で現像が可能でなければならない等の多くの条件を満足しなければならない。

【 0 0 0 3 】

現在までの主な研究方向は 2 4 8 n m 及び 1 9 3 n m の波長に対して高い透明性を示し、エッチング耐性がノボラック樹脂と同じ水準の樹脂を探ることであった。しかし、大部分のこれらのレジストは 1 5 7 n m の波長領域で強い吸光度を示すので、V U V 用レジストとしては不適切である。これを補うため、フッ素 (fluorine) を含むポリエチレン及びポリアクリレート系樹脂を開発する研究が集中的に行われているが、未だ満足すべき V U V 用レジストが開発されていない。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

現在のところフッ素を含むポリエチレン系、ポリスチレン系及びポリアクリレート系樹脂の場合、エッチング耐性が弱く、T M A H 水溶液で溶解度が低いため現像が困難であり、シリコン基板に対する接着力が大きく落ちるという欠点がある。この他にも前記樹脂の場合大量生産が困難で、価格が高いため商業用に用いられるには適しない。

本発明の目的は、遠紫外線領域の光源、特に V U V (1 5 7 n m) 光源を利用した工程に用いることができる新規のフォトレジスト単量体、フォトレジスト重合体、フォトレジと重合体の製造方法、フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法及び半導体素子を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

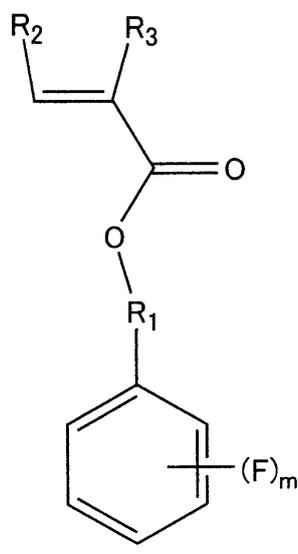
上記課題を考慮し、本発明者等は、フッ素が置換されたベンジルカルボキシレートグループを含む単量体を用いた重合体が 1 5 7 n m 波長で低い吸光度を有するだけでなく、エッチング特性も優れるとの点を見出し本発明を完成した。

【 0 0 0 7 】

請求項 1 に記載の発明のフォトレジスト重合体は、

下記式 (1) の化合物と、下記式 (2) の化合物と、下記式 (3) の化合物を共重合してなることを特徴とする。

【 化 4 】



(1)

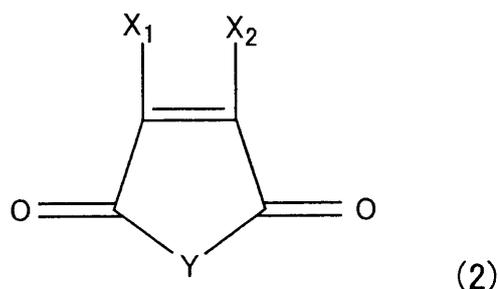
【 化 5 】

10

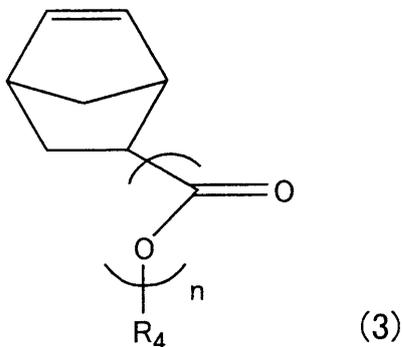
20

30

40



【化6】



10

前記式で、

20

Rは、H又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)が置換されたアルキルグループであり、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ(-O-)を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は、各々H、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々H又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)であり、

YはO、N-R又はN-O-Rで、

30

mは、1~5の中から選択される整数であり、nは、0又は1の整数である。

【0008】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のフォトレジスト重合体において、前記式(1)の化合物は、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレートであることを特徴とする。

【0011】

請求項3に記載の発明は、請求項1に記載のフォトレジスト重合体において、

前記重合体は、

ポリ(無水マレイン酸/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)、

40

ポリ(N-メチルマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)、及び

ポリ(N-t-ブトキシマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)でなる群から選択されることを特徴とする。

【0015】

請求項4に記載の発明のフォトレジスト組成物は、請求項2に記載のフォトレジスト重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒とを含むことを特徴とする。

【0016】

請求項5に記載の発明は、請求項4に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸

50

発生剤はフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、 n -デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートでなる群から選択されることを特徴とする。

【0017】

請求項6に記載の発明は、請求項5に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤に加え、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択される1つ以上をさらに含むことを特徴とする。

10

【0018】

請求項7に記載の発明は、請求項4に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の0.05~10重量%の量で用いられることを特徴とする。

【0019】

請求項8に記載の発明は、請求項4に記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、 n -ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノンでなる群から選択されることを特徴とする。

20

【0020】

請求項9に記載の発明は、請求項4に記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体の500~2000重量%の量で用いられることを特徴とする。

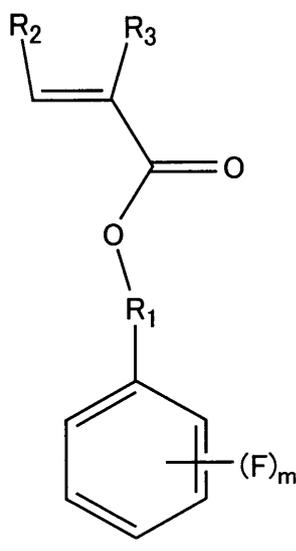
【0026】

【発明の実施の形態】

本発明では先ず、エッチング耐性が比較的強いフッ素が置換されたベンジルカルボキシレートグループを含む下記式(1)のフォトレジスト単量体を提供する。

30

【化17】



40

前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテル

50

グループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

R_2 及び R_3 は各々 H、 CF_3 又は CH_3 であり、

m は、1 ~ 5 の中から選択される整数である。

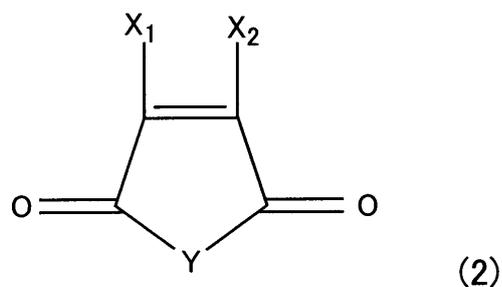
前記式 (1) の単量体の好ましい例には、2,6 - ジフルオロ - - メチルベンジルアクリレートがある。

【 0 0 2 7 】

本発明では、前記式 (1) の共単量体を含む重合反復単位及びこれを含むフォトレジスト重合体を提供する。

前記重合体は、前記式 (1) の単量体に加えて、下記式 (2) の共単量体と下記式 (3) の共単量体の中から選択される 1 つ以上の単量体をさらに含むことができる。

【 化 1 8 】



20

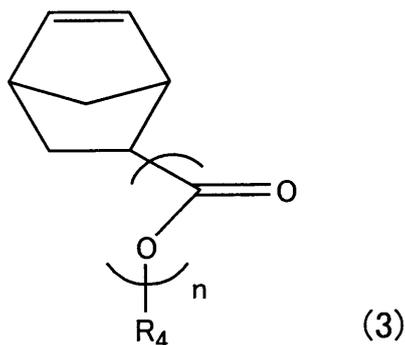
前記式で、

X_1 及び X_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) で、

Y は O、N - R 又は N - O - R であり、

R は、H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) が置換されたアルキルグループである。

【 化 1 9 】



30

前記式で、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

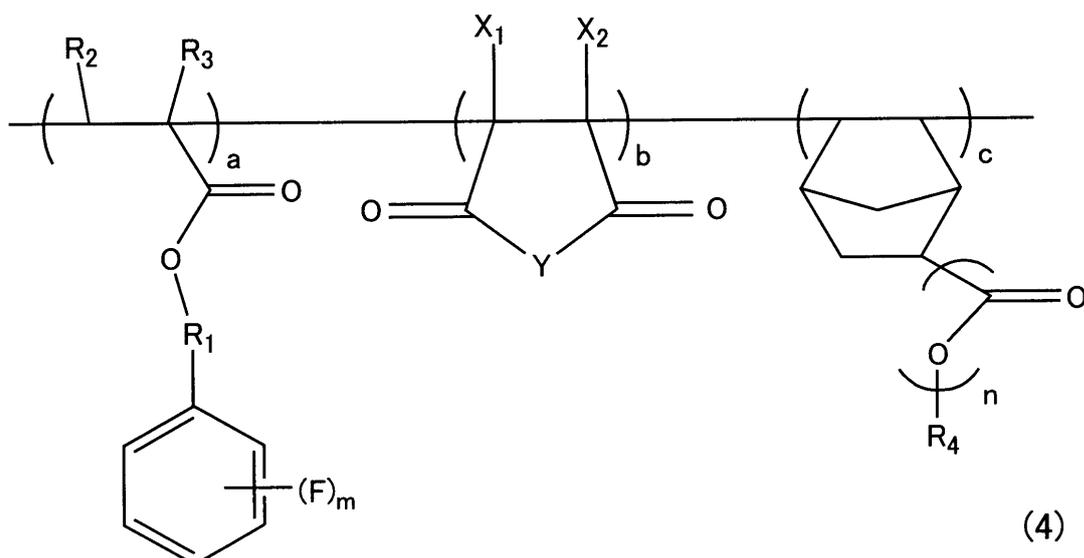
n は、0 又は 1 の整数である。

【 0 0 2 8 】

本発明の好ましいフォトレジスト重合体は、下記式 (4) の重合反復単位 (repeating unit) を含む。

【 化 2 0 】

40



10

前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

20

R_2 及び R_3 は、各々 H、 CF_3 又は CH_3 であり、

R_4 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、

X_1 及び X_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) であり、

さらに、Y は O、N - R 又は N - O - R で、

R は、H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) が置換されたアルキルグループであり、

m は 1 ~ 5 の中から選択される整数で、n は、0 又は 1 の整数である。

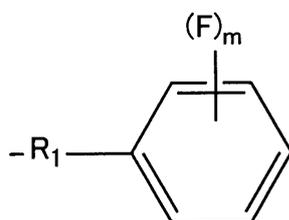
このときの a : b : c の比は、10 ~ 100 モル% : 0 ~ 45 モル% : 0 ~ 45 モル% である。

30

【0029】

前記反復単位で、

【化21】



40

及び R_4 は、各々酸に敏感な保護基であり、溶解抑制の機能を有する。

【0030】

酸に敏感な保護基 (acid labile protecting group) とは酸により離脱できるグループとして、フォトリソ物質のアルカリ現像液に対する溶解の可否を決めるものであり、酸に敏感な保護基が結合されている場合は PR 物質がアルカリ現像液により溶解されるのが抑制されるが、露光で発生した酸により酸に敏感な保護基が離脱すると現像液に溶解できるようになる。酸に敏感な保護基は、US 5,212,043 (1993年5月18日)、WO 97/33198 (1997年9月12日)、WO 96/37526 (1996年11月28日)、EP 0 794 458 (1997年9月10日)、EP 0 789 278 (1997年8月13日)、US 5,750,680 (1998年5月12日)、US 6,051,678 (2000年4

50

月18日)、GB 2,345,286 A(2000年7月5日)、US 6,132,926(2000年10月17日)等に開示されたものであれば何れも使用可能であり、その例には、*t*-ブチル、テトラヒドロピラン-2-イル、2-メチル-テトラヒドロピラン-2-イル、テトラヒドロフラン-2-イル、2-メチル-テトラヒドロフラン-2-イル、1-メトキシプロピル、1-メトキシ-1-メチルエチル、1-エトキシプロピル、1-エトキシ-1-メチルエチル、1-メトキシエチル、1-エトキシエチル、*t*-ブトキシエチル、1-イソブトキシエチル又は2-アセチルメント-1-イル等を挙げることができる。

【0031】

前記フォトレジスト重合体の好ましい例には、

ポリ(無水マレイン酸/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート) 10

ポリ(N-メチルマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)、

ポリ(N-*t*-ブトキシマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)、及び

ポリ(2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)等を挙げることができる。

【0032】

また、本発明の重合体は、前記式(1)~3の共単量体のうち1つ以上を含む付加重合で構成することができる。

【0033】

さらに、本発明では、

(a)(i)前記式(1)の化合物と、選択的に(ii)前記式(2)の化合物、及び前記式(3)の化合物のうち1つ以上の化合物を混合する段階と、

(b)前記(a)段階の結果物に重合開始剤を添加して重合させる段階とを含むことを特徴とする、前記式(4)のフォトレジスト重合体の製造方法を提供する。

ここで、「選択的に」とは、式(2)、(3)の化合物については、それぞれ必要に応じて混合することを意味する。

【0034】

前記(b)段階の重合は、バルク重合又は溶液重合等で行うことができ、溶液重合で行われる場合に重合溶媒はテトラヒドロフラン(tetrahydrofuran; 以下、THFと記す)、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート又はこれらの混合溶媒の中から選択されるのが好ましい。 30

【0035】

さらに、重合開始剤には2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド及びジ-*t*-ブチルペルオキシド等を用いることが好ましい。

このとき、前記(b)段階の重合は不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。

【0036】

さらに、前記生成された重合体を石油エーテル(petroleum ether)、ヘキサン、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、水又はこれらの混合溶媒を用いて精製するのがより好ましい。 40

【0037】

本発明では、前記のような方法で製造された重合体と、光酸発生剤と有機溶媒とを含むフォトレジスト組成物を提供する。

本発明のフォトレジスト組成物に含まれる光酸発生剤は、光により酸を発生することができる化合物であれば何れも使用可能であり、有機溶媒は通常の有機溶媒を用いることができ、このような組成物の製造方法は各々US 5,212,043(1993年5月18日)、WO 97/33198(1997年9月12日)、WO 96/37526(1996年11月28日)、EP 0 794 458(1997年9月10日)、E 50

P 0 789 278 (1997年8月13日)、US 5,750,680 (1998年5月12日)、US 6,051,678 (2000年4月18日)、GB 2,345,286 A (2000年7月5日)及びUS 6,132,926 (2000年10月17日)等に開示されたものを含む。

【0038】

前記光酸発生剤は主に硫化塩系又はオニウム塩系化合物を用いるが、例えば、157nm及び193nmで相対的に吸光度の低いフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、n-デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートでなる群から選択されたものを用いるのが好ましく、これらと共に、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレート及びこれらの混合でなる群から選択される1つ以上の光酸発生剤を用いることができる。

10

【0039】

このときの光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の0.05~10重量%の量で用いるのが好ましい。若し、0.05重量%以下であるときは、フォトレジストの光に対する敏感度が弱くなり、10重量%以上で用いるときは光酸発生剤が遠紫外線を多く吸収し、酸が多量発生して断面の不良なパターンを得ることになる。

20

【0040】

さらに、フォトレジスト組成物に使用可能な有機溶媒は、好ましくはジエチレングリコールジエチルエーテル、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、n-ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノン等でなる群から選択されるものを単独に、又は混合して用いることができる。

【0041】

前記の溶媒の量は、望む厚さのフォトレジスト重合体を得るため反応に用いられるフォトレジスト重合体の500~2000重量%を用いることが好ましく、溶媒の量が重合体の1000重量%である場合フォトレジストは、例えば、0.25µmの厚さを有する。

30

【0042】

本発明に係る重合反復単位を含むフォトレジスト組成物は、157nm波長領域で低い吸光度と優れたエッチング特性を示しており、2500オングストロームの厚さにコーティングされたとき157nm波長での吸光度が0.25で一般的なフォトレジストの吸光度の1/2以下であり、低い吸光度を有することが分かる(図1参照)。

【0043】

前記結果は、既存のフォトレジストでは157nm領域で透光度が低く、600~700オングストローム以下の厚さにコーティングした場合のみパターンニングが可能であるのに対して、本発明に係るフォトレジスト組成物は1200オングストローム以上の厚さにコーティングした場合でも透光性に優れ、パターンニングが可能であることを示す。すなわち、従来のフォトレジストに比べて優れた耐エッチング性を確保し、優れたプロファイルを有するフォトレジストパターンを得ることができることを示している。

40

【0044】

さらに、本発明では

(a) 前述の本発明に係るフォトレジスト組成物を被エッチング層上部にスピンコーティングしてフォトレジスト膜を形成する段階と、

(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階と、

(c) 前記結果物を現像する段階とを含むフォトレジストパターン形成方法を提供する。

【0045】

50

前記 (b) 段階の i) 露光前及び露光後、又は ii) 露光前又は露光後に各々ベーク工程を行うことができ、このようなベーク工程は 70 ~ 200 で行われるのが好ましい。前記露光工程の光源は KrF、ArF、VUV、EUV、E-ビーム、X線及びイオンビーム等を用いることができる。

【0046】

本発明ではさらに、前記発明のフォトレジストパターン形成方法を利用して製造された半導体素子を提供する。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明する。但し、実施例は発明を例示するものであ
10
るだけで、本発明が下記の実施例により限定されるものではない。

【0048】

I. フォトレジスト重合体の製造

〔実施例1. ポリ(無水マレイン酸/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)の製造〕

無水マレイン酸 (maleic anhydride) (10 mmol)、ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (10 mmol)、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート (80 mmol) 及び AIBN (0.30 g) を 20 ml の THF 溶液に溶解した後、65 で 10 時間のあいだ反応させた。

反応終了後、反応混合物を石油エーテルに滴下して得た固体を真空乾燥させてから石油エ
20
ーテルに添加し、純粋な状態の標題の化合物を得た (収率 67%)。

【0049】

〔実施例2. ポリ(N-メチルマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)の製造〕

N-メチルマレイミド (10 mmol)、ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (10 mmol)、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート (80 mmol) 及び AIBN (0.30 g) を 20 ml の THF 溶液に溶解した後、65 で 12 時間のあいだ反応させた。

この混合物を実施例1と同一の方法で結晶、精製して標題の化合物を得た (収率 71%)
30

【0050】

〔実施例3. ポリ(N-t-ブトキシマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)の製造〕

N-t-ブトキシマレイミド (50 mmol)、ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート (10 mmol)、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート (80 mmol) 及び AIBN (0.30 g) を 20 ml の THF 溶液に溶解した後、65 で 12 時間のあいだ反応させた。

反応終了後、反応混合物を水/メタノールの混合溶液に滴下して得た固体を真空乾燥させ、この混合物を石油エーテルに添加した。この溶液を 5 分程度攪拌した後、濾過して純粋
40
な標題の化合物を得た (収率 71%)。

【0051】

〔実施例4. ポリ(2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート)の製造〕

2,6-ジフルオロ- -メチルベンジルアクリレート (100 mmol) 及び AIBN (0.32 g) を 20 ml の THF 溶液に溶解した後、65 で 12 時間のあいだ反応させた。

反応終了後、反応混合物を水/メタノールの混合溶液に滴下して得た固体を真空乾燥させて純粋な標題の化合物を得た (収率 74%)。

【0052】

II. フォトレジスト組成物の製造及びパターンの形成

50

〔実施例 5 〕

実施例 1 で製造した重合体 (2 g) と、光酸発生剤のフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート (0 . 0 2 4 g) と、トリフェニルスルホニウムトリフレート (0 . 0 6 g) をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (P G M E A) 2 0 g に溶解した後、0 . 2 0 μ m フィルターで濾過させてフォトレジスト組成物を得た。

この組成物をシリコンウェーハ上にスピンコーティングした後、1 3 0 ° で 9 0 秒間ベークした。ベーク後、K r F レーザ露光装置で露光してから 1 3 0 ° で 9 0 秒間再びベークした。ベーク完了後、2 . 3 8 重量 % の T M A H 水溶液で 4 0 秒間現像し、0 . 1 2 μ m L / S パターンを得た (図 2 参照) 。

【 0 0 5 3 】

〔実施例 6 〕

実施例 1 で製造した重合体の代わりに実施例 2 で製造した重合体を用いることを除いては、実施例 5 と同一の方法でフォトレジスト組成物を製造し、これを利用して 0 . 1 3 μ m L / S パターンを得た (図 3 参照) 。

【 0 0 5 4 】

〔実施例 7 〕

実施例 1 で製造した重合体の代わりに実施例 3 で製造した重合体を用いることを除いては、実施例 5 と同一の方法でフォトレジスト組成物を製造し、これを利用して 0 . 1 3 μ m L / S パターンを得た (図 4 参照) 。

【 0 0 5 5 】

〔実施例 8 〕

実施例 1 で製造した重合体の代わりに実施例 4 で製造した重合体を用いることを除いては、実施例 5 と同一の方法でフォトレジスト組成物を製造し、これを利用して 0 . 1 4 μ m L / S パターンを得た (図 5 参照) 。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

上述のように、本発明のフォトレジスト組成物はエッチング耐性、耐熱性及び接着性に優れ、現像液のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (T M A H) 水溶液に現像可能であるだけでなく、1 9 3 n m 及び 1 5 7 n m 波長での吸光度が低いため超微細パターンを形成するとき、遠紫外線領域の光源、特に V U V (1 5 7 n m) 光源を利用した工程に非常に有効に用いることができる。

すなわち、本発明に係るフォトレジスト組成物を利用すると耐久性、耐エッチング性、耐熱性、接着性及び解像力の優れたフォトレジストパターンを形成することができ、1 G 以下の D R A M は勿論、4 G、1 6 G D R A M 以上の微細パターンの形成も可能である。さらに、本発明のフォトレジスト重合体はフッ素を含んでいるため低い波長領域で吸光度に優れ、遠紫外線領域、特に V U V (1 5 7 n m) 光源で用いるのに適する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の組成物に対する UV スペクトルである。

【図 2】本発明の実施例 5 に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。

【図 3】本発明の実施例 6 に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。

【図 4】本発明の実施例 7 に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。

【図 5】本発明の実施例 8 に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。

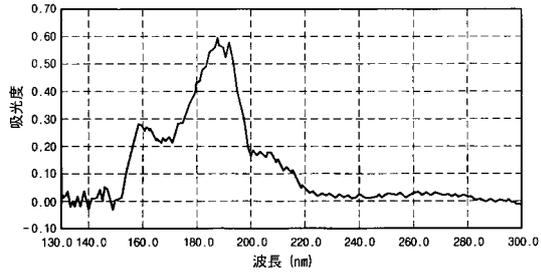
10

20

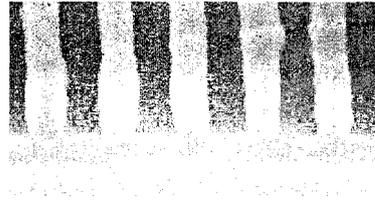
30

40

【 図 1 】



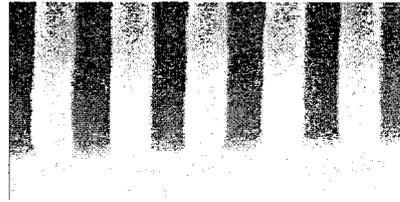
【 図 2 】



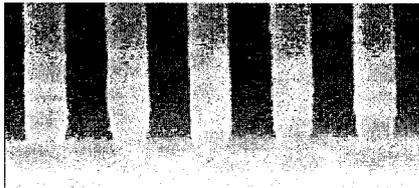
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 李 根守
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑新河里 三益アパート 1 0 3 - 3 0 2

(72)発明者 鄭 載昌
大韓民国京畿道利川市大月面巴洞里 現代電子社員アパート 1 0 7 - 1 3 0 4

(72)発明者 申 起秀
大韓民国京畿道城南市盆唐区野塔2洞 キサンアパート 3 0 7 - 1 3 0 1

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平03 - 244608 (JP, A)
特開2001 - 142215 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F220/00-222/40
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)