

(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2006-146242

(P2006-146242A)

(43) 公開日 平成18年6月8日(2006.6.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 GO1	2HO25
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 5O2R	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-338811 (P2005-338811)</p> <p>(22) 出願日 平成17年11月24日 (2005.11.24)</p> <p>(31) 優先権主張番号 60/631220</p> <p>(32) 優先日 平成16年11月24日 (2004.11.24)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 596156668 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. アメリカ合衆国01752 マサチューセツ州マルボロ フォレスト・ストリート455 455 Forest Street, Marlborough, MA 01752 U. S. A</p> <p>(74) 代理人 100073139 弁理士 千田 稔</p> <p>(74) 代理人 100112586 弁理士 橋本 幸治</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】アセタールおよび脂環式基を含む樹脂を含有する化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物が提供される。

【解決手段】本発明は、i) 1以上のフォト酸不安定性アセタール基および1以上の脂環式基を含む1以上の置換基を含む1以上の樹脂；およびii) 1以上のフォト酸発生化合物を含むフォトレジスト組成物に関する。本発明のフォトレジストは、とりわけ向上されたリソグラフィ特性を示すことができる。本発明の好ましいフォトレジストは、1以上のフォト酸発生化合物と、1以上のフォト酸不安定性アセタール基および1以上の脂環式基（例えばアダマンチル）を含む1以上のフェノール樹脂とを含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

i) 1以上のフォト酸不安定性アセタール基および1以上の脂環式基を含む1以上の置換基を含む1以上の樹脂；および

ii) 1以上のフォト酸発生化合物を含むフォトレジスト組成物。

【請求項 2】

1以上の樹脂が1以上のアダマンチル基を含む請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

1以上の樹脂がフェニル基を含む請求項1記載のフォトレジスト組成物。

10

【請求項 4】

1以上の樹脂が1以上のエステル基を含む請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

請求項1記載のフォトレジスト組成物の層を基体表面上に適用すること；および
フォトレジスト層をパターン化された放射線に露光し、露光されたフォトレジスト組成物層を現像すること
を含む基体を処理する方法。

【請求項 6】

フォトレジスト層が248nmの波長を有する放射線に露光される請求項5記載の方法。

20

【請求項 7】

基体の上に、コートされた請求項1記載のフォトレジスト組成物を有するその基体を含む製造物品。

【請求項 8】

基体がマイクロエレクトロニック半導体ウェハ基体である請求項7記載の物品。

【請求項 9】

1以上のフォト酸不安定性アセタール基および1以上の脂環式基を含む樹脂。

【請求項 10】

樹脂が1以上のアダマンチル基を含む請求項9記載の樹脂。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、アセタールおよび脂環式基を含む樹脂を含有する化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物に関する。本発明のフォトレジストは特に向上されたリソグラフィ特性を示し得る。本発明の好ましいフォトレジストは、1以上のフォト酸発生化合物ならびに1以上のフェノール系樹脂であって1以上のフォト酸不安定性アセタール基および1以上の脂環式基（例えばアダマンチル）を共有結合において含有する置換基を含むフェノール系樹脂を含む。

【背景技術】

【0002】

フォトレジストは、イメージを基体に転写するための感光性フィルムである。これらはネガ型またはポジ型イメージを形成する。フォトレジストを基体上にコーティングした後、コーティングはパターン化されたフォトマスクを通して、紫外線光、EUV、電子線をはめとする活性化エネルギー源に露光され、フォトレジストコーティングにおいて潜像を形成する。フォトマスクは、活性化放射線に対して不透明な領域と、透明な領域を有し、これにより下にある基体に転写されるのが望まれるイメージを画定する。レリーフイメージはレジストコーティング中の潜像パターンの現像により提供される。フォトレジストの使用は、一般的に、例えば、Deforest, Photoresist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company、ニューヨーク(1975)、およびMoreau, Semiconductor

40

50

Lithography, Principals, Practices and Materials, Plenum Press、ニューヨーク(1988)に記載されている。

【0003】

化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、フォトレジストバインダーからペンダントした特定の「保護」基の開裂、またはフォトレジストバインダー主鎖を含む特定の基の開裂を含み、この開裂により極性官能基、例えばカルボキシル、フェノールまたはイミドが得られ、その結果、レジストコーティング層において露光された領域と露光されていない領域に溶解特性の差が生じる。例えば、米国特許第5,075,199号；第4,968,851号；第4,883,740号；第4,810,613号；および第4,491,628号、およびカナダ国特許出願番号2001384を参照。

10

【0004】

化学増幅型ポジ型フォトレジストのフォトレジストリソグラフィ性能を向上させるための1つの方法は、1以上の修飾された樹脂成分の使用であった。例えば、米国特許第6,042,997号および第6,492,086号および米国特許公開番号20020012869、20030232273および20040002017を参照。米国特許第6312870号および米国特許公開番号200301946643、20030224289および20040034160；米国特許第6312870号；Malikら、Lithographic Properties of Novel Acetal-Derivatized Hydroxy Styrene Polymers、SPIE Proceedings、第3678巻、388~400ページ(1999)；ウエタニら、Standard Developer Available ArF resist and Performance、SPIE Proceedings、第3333巻、546~553ページ；フジモリら、Structural design of a new class of acetal polymer or DUV resists、SPIE Proceedings、第3999巻、579~590ページ(2000)も参照。T.ホウジヨウら、Journal of Photopolym Science and Technology、16(3):455~458(2003)も参照。

20

【特許文献1】米国特許第5,075,199号

30

【特許文献2】米国特許第4,968,851号

【特許文献3】米国特許第4,883,740号

【特許文献4】米国特許第4,810,613号

【特許文献5】米国特許第4,491,628号

【特許文献6】カナダ国特許出願番号2,001,384

【特許文献7】米国特許第6,042,997号

【特許文献8】米国特許第6,492,086号

【特許文献9】米国特許公開番号20020012869

【特許文献10】米国特許公開番号20030232273

【特許文献11】米国特許公開番号20040002017

40

【特許文献12】米国特許第6,312,870号

【特許文献13】米国特許公開番号200301946643

【特許文献14】米国特許公開番号20030224289

【特許文献15】米国特許公開番号20040034160

【特許文献16】米国特許第6,312,870号

【非特許文献1】Deforest、Photoresist Materials and Processes、McGraw Hill Book Company、ニューヨーク(1975)

【非特許文献2】Moreau、Semiconductor Lithography、Principals、Practices and Materials、Plen

50

um Press, ニューヨーク (1988)

【非特許文献3】Malikら、Lithographic Properties of Novel Acetal-Derivatized Hydroxy Styrene Polymers、SPIE Proceedings、第3678巻、388~400ページ (1999)

【非特許文献4】ウエタニら、Standard Developer Available ArF resist and Performance、SPIE Proceedings、第3333巻、546~553ページ

【非特許文献5】フジモリら、Structural design of a new class of acetal polymer or DUV resists、SPIE Proceedings、第3999巻、579~590ページ (2000)

【非特許文献6】T. ホウジョウら、Journal of Photopolymer Science and Technology、16(3): 455~458 (2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

現在利用可能なフォトレジストは多くの用途に対して好適であるが、現行のレジストは、特に高性能用途、例えば1/4ミクロン以下の高解像度形体 (feature) の形成において顕著な欠点も示し得る。

【0006】

例えば、特定の従来技術の脱保護するポジ型フォトレジストは、実質的な量のレジスト樹脂が開裂反応を受ける樹脂成分を含み、これは活性化放射線に露光されたレジストコーティング層領域の顕著な収縮を起こし得る。かかる収縮は、フォトレジストコーティング層においてパターン化されたイメージの解像度を損なう可能性がある。

【0007】

このような望ましくないレジスト層の収縮に加えて、フォト酸に誘発されるレジスト成分も揮発性の開裂反応生成物のガス放出に関する問題を起こし得る。特に、揮発性のフォト酸分解生成物は露光手段のレンズ部材上に堆積し、これらの手段を劣化させる可能性があり、または定期的なメンテナンスを必要とする場合がある。

【0008】

従来のフォトレジストは、現像されたレジストレイフイメージでコートされた基体の現像後処理に際しても欠点を示した。特に、現像されたレジストレイフイメージにより規定される露出された基体表面をエッチングする際に問題が生じ得る。例えば、アルミニウム、酸化ケイ素および他の基体をエッチングするために、かなり厳しい条件が用いられることが多い。塩素およびフッ素ベースのガスエッチング剤がしばしば用いられ、エッチングシーケンスの過程で高度の局在化した加熱がしばしば起こる。その結果として、基体上のパターン化されたフォトレジストコーティングは収縮または他の劣化に直面しうる。このような劣化は、基体中にエッチングされた形体の解像度を低下させ得るし、さらには基体を意図される目的に使いなくする。

【0009】

従って、新規フォトレジスト組成物を有するのが望まれる。向上されたリソグラフィ性能を示し得る新規フォトレジスト組成物を有するのが特に望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、共有結合した置換基としてアセタールおよび脂環式基を含む1以上の樹脂を含む新規フォトレジスト組成物を提供する。

【0011】

本発明の好ましいフォトレジストは、1以上のフォト酸発生化合物、ならびに1以上のフォト酸不安定性アセタール基および1以上の脂環式基 (例えばアダマンチル) を含む1

10

20

30

40

50

以上のフェノール樹脂を含む。

【0012】

本発明の好ましいフォトレジストは：

- 1) 1以上のフォト酸発生化合物；および
- 2) i) フェノール基、

ii) 共有結合において脂環式基および1以上のフォト酸不安定性アセタール基を含む1以上の置換基を含むフェニル基をはじめとする芳香族基

を含む1以上のポリマーを含む樹脂成分

を含む。共有結合ということは、脂環式基およびフォト酸不安定性アセタール基が好適なリンカー、例えば任意に置換されていてもよいアルキレン、例えば - (CH₂)₁₋₄ - により分離されていてもよく、または脂環式基およびフォト酸不安定性アセタール基は化学結合により直接結合していてもよい（すなわち介在するリンカー基がない）ことを意味する。

10

【0013】

本発明のさらなる好ましいフォトレジストは：

- 1) 1以上のフォト酸発生化合物；および
- 2) i) フェノール基、

ii) カルボキシまたはヒドロキシ基で置換されていないフェニル基をはじめとする芳香族基、および

iii) 共有結合において1以上の脂環式基および1以上のフォト酸不安定性アセタール基を含む1以上の置換基を含むフェニル基をはじめとする芳香族基

20

を含む1以上のターポリマーまたは他の高次ポリマー（例えばテトラポリマー）を含む樹脂成分

を含む。

【0014】

本発明者らは、本発明の好ましいフォトレジスト組成物がとりわけ、酸化物ベースのエッチング剤に対する向上された耐性、露光中および露光後ベーク処理の過程での化学的ガス放出の減少、および現像されたレジストレリーフイメージの改善された解像度を示すことができることを見いだした。

【0015】

本発明のレジストのフォト酸不安定性樹脂は、1以上の脂環式基、例えばアダマンチル、シクロヘキシル、シクロペンチル、ノルボルニルなどを含む。縮合またはその他共有結合した複数の環状基を含む脂環式基がしばしば好ましく、好適には2、3または4またはそれ以上の環状基を含むことができる。アダマンチル基が多くの系に対して特に好適である。

30

【0016】

本発明のフォト酸不安定性樹脂は、1以上のアセタールフォト酸不安定性基も含む。本明細書に記載するように、アセタール基または類似した他の用語はその認識された意味を有し、ケタールを含み、例えば、式 $>C(ORR')_2$ の基を含み得る。ここで式中、RおよびR'は同一または異なる水素以外の置換基および式 $-O-(CX'Y)-O-(CX'Y')_n-R$ の基である[式中、X、Y、X'、Y'はそれぞれ独立して水素または水素以外の置換基であり、X、Y、X'およびY'の1以上は好適には、例えば芳香族基、例えばフェニル、アルキル、例えば、C₁₋₃₀アルキル、脂環式基、例えば炭素脂環式基、例えば任意に置換されていてもよいアダマンチルなどである；nは0または正の整数であり、例えばnは0（この場合、(CX'Y')基は存在しない）から10である；Rはエステル、エーテルまたは水素以外の置換基、例えばX、Y、X'、Y'について上記されているもの、またはRはそのような水素以外の置換基（例えば、任意に置換されていてもよい芳香族、例えば任意に置換されていてもよいフェニルまたは任意に置換されていてもよい脂環式基、例えば任意に置換されていてもよいアダマンチルなど）に結合したエステルまたはエーテルである]。本明細書において用いられる場合、アセタールなる用

40

50

語は、IUPAC化学用語概論(Blackwell Science 1977)において記載されているアセタールについての定義を含み、ケタール基を含む。

【0017】

本発明のフォト酸不安定性樹脂は、他の部分を含むこともできる。例えば、樹脂はニトリル単位、または追加のコントラスト向上基、例えば酸(-COOH)基などを含有することができる。

【0018】

本発明はまた、1/4ミクロン以下の寸法、例えば、0.2ミクロン以下または0.1ミクロン以下の寸法の高解像度のパターン化されたフォトレジストイメージ(例えば、本質的に垂直な側壁を有するパターン化された線)を形成する方法を包含する、本発明のフォトレジストのレリーフイメージを形成する方法も提供する。本発明は、300nm以下、例えば248nmおよび193nmをはじめとする広範囲の波長ならびにEUV、電子線、X線などでイメージ化することができるフォトレジストを含む。

10

【0019】

本発明はまた、開示されたフォト酸不安定性ポリマーも提供する。

【0020】

本発明はさらに、その上に本発明のフォトレジストおよびレリーフイメージがコートされたマイクロエレクトロニックウェハまたはフラットパネルディスプレイ基体をはじめとする基体を含む製品を提供する。

【0021】

本発明の他の態様を以下に開示する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

前述のように、本発明者らは、1以上の脂環式置換基を有する1以上のフォト酸不安定性アセタール基を含む1以上の置換基を含む1以上のフォト酸不安定性樹脂を含む新規フォトレジスト組成物を提供する。本発明の特に好ましいフォト酸樹脂は、フェノール系ターポリマーを含む。

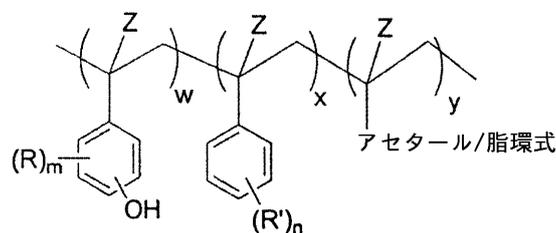
【0023】

さらに詳細には、本発明の好ましいフォトレジスト樹脂は、次の式(I)に対応する構造を含むポリマーを含む。

30

【0024】

【化1】



(I)

40

【0025】

式中：

Rは水素以外の置換基、例えばハロゲン(F、Cl、Br、および/またはI)、任意に置換されていてもよいC₁-20アルキル、任意に置換されていてもよいヘテロC₁-20アルキル、特に任意に置換されていてもよいC₁-20アルコキシなどである；

R¹は、ヒドロキシまたはカルボキシ(-COOH)基を含まない、水素以外の置換基である；

アセタール/脂環式は、i) 1以上のフォト酸不安定性アセタール基、例えば前記式のアセタール基およびii) 1以上の脂環式基、例えば3~約50個の炭素原子および1~2、3または4またはそれ以上の縮合またはその他共有結合した環を有する炭素脂環式基、

50

例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、イソボルニルなど（多くの系に対してアダマンチルが好ましい）の両方を含む置換基である；

各Zは独立して水素または任意に置換されていてもよいC₁ - 6 アルキル、例えばメチルであり、好ましくは各Zは水素またはメチルである；

mは0（フェニル環が1つのヒドロキシ置換基を含有する場合）から4の整数である；

nは0（フェニル環が水素以外の環置換基を有さない場合）から5の整数である；

w、xおよびyはポリマーの合計単位基準のそれぞれのポリマー単位のモルパーセントであり、w、xおよびyのそれぞれは0より大きい。

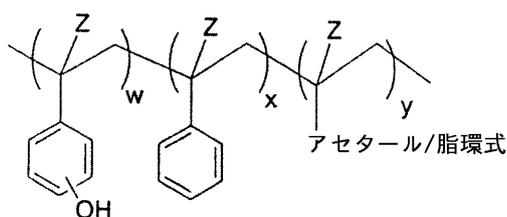
【0026】

多くのレジスト系に対して好ましいのは、次の式（II）に対応する構造を含むポリマーをはじめとする、前記式（I）の価数mおよびnがそれぞれ独立して0または1である最少のフェニル環置換を含有する樹脂である。

10

【0027】

【化2】



(II)

20

【0028】

式中：

アセタール/脂環式、各Z、w、xおよびyは前記式（I）において定義したとおりである。

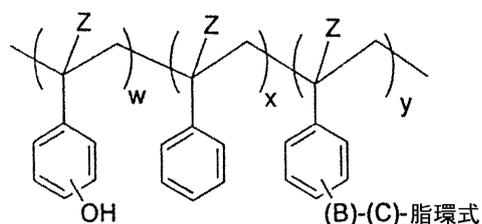
【0029】

多くのレジスト系について、1以上のエステル部分ならびに1以上のフォト酸不安定性アセタール基を含む1以上のアセタール/脂環式フォト酸不安定性置換基を含む樹脂も好ましい。例えば、好ましいのは、次の式（III）に対応する構造を含むポリマーである。

30

【0030】

【化3】



40

【0031】

式中：

各Z、w、xおよびyは前記式（I）において定義したとおりである；

Bは化学結合または好ましくは2～20個の炭素原子を含有する分岐した任意に置換されていてもよいアルキル基、例えば、>CHC₃をはじめとする>CHC₁₋₂₀アルキルである；

Cはアセタール基であり、これは直鎖または分岐した任意に置換されていてもよいアルキル、例えば-(CH₂)_k-（式中、kは1～6、さらに典型的には1～4の整数である）と任意と一緒に結合されている；

50

脂環式は、脂環式基、例えば3～約50の炭素原子および1～2、3または4またはそれ以上の縮合またはその他共有結合した環、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、イソボルニルなど（アダマンチルが多くの系について好ましい）を有する炭素脂環式基である。

【0032】

本発明の好ましいフォト酸不安定性ポリマーの様々な単位の適当な量は好適に変化し得る。一般に、本発明の好ましいポリマーにおいて、フォト酸不安定性アセタール基を含むポリマー単位（前記式（I）から（III）における価数 y ）は、合計ポリマー単位の約1～80モルパーセントで存在し、さらに典型的にはフォト酸不安定性アセタール基を含むポリマー単位は合計ポリマー単位を基準として少なくとも3、5、8、10、12または15モルパーセントの量で存在する。現像されたレジストレリーフイメージの解像度を最大にするために、ポリマーは、約50、40、30、25またはさらには20モル%以下のフォト酸不安定性アセタール基を含有する単位を含有するのが一般に好ましい。

10

【0033】

一般に、本発明の好ましいポリマーにおいて、フェノール（例えば、 $-C_6H_4OH$ ）基を含むポリマー単位（前記式（I）から（III）における価数 w ）は、全ポリマー単位の約20～85モル%存在し、さらに典型的にはフェノール基を含むポリマー単位は全ポリマー単位基準で30～80モル%の量で存在する。現像されたレジストレリーフイメージの解像度を最大にするために、ポリマーが、全ポリマー単位基準で約60～80モル%または65～75または80モル%のフェノール単位を含むのが一般に好ましい。

20

【0034】

一般に、本発明の好ましいポリマーにおいて、ヒドロキシまたはカルボキシにより置換されていないフェニル基（例えば $-C_6H_5$ ）を含むポリマー単位（前記式（I）～（III）における価数 x ）が全ポリマー単位の約3～50モル%で存在し、さらに典型的にはかかる非置換フェニル基を含むポリマー単位は、全ポリマー単位基準で5～40モル%の量で存在する。現像されたレジストレリーフイメージの解像度を最大にするために、ポリマーは全ポリマー単位基準で約15～30モル%または10～20または30モル%のフェニル単位を含有するのが一般に好ましい。

【0035】

本発明の一般に好ましいフォト酸不安定性樹脂は、低い多分散性（ M_w/M_n ）値、特に2以下、さらに好ましくは1.5、1.3または1.2以下を有する。本明細書における多分散性値は、ゲル透過クロマトグラフィーにより決定される。

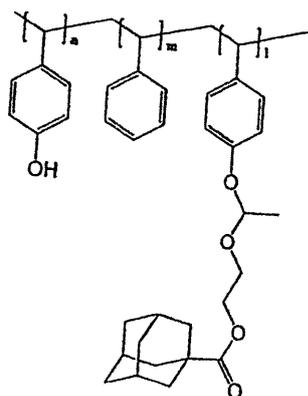
30

【0036】

本発明の特に好ましいフォト酸不安定性樹脂の例は、次のものを含む。

【0037】

【化4】



40

【0038】

50

本発明のフォト酸不安定性ポリマーは、公知合成法により容易に製造することができる。例えば、あらかじめ形成されたフェノール系ポリマーをビニルエーテル化合物と好適には酸触媒の存在下で反応させて、本発明のフォト酸不安定性ポリマーを得ることができる。好適には非芳香族であるビニルエーテル試薬は、例えば1以上の脂環式基、例えばアダマンチル、シクロヘキシルなどを含有する。ビニルエーテル試薬は、1以上の芳香族基、例えばフェニル、ナフチルまたはアセナフチルを含有することもできる。

【0039】

アセタール/脂環式基がグラフトされうる好ましいフェノール系ポリマーは、ビニルフェノール化合物とスチレン化合物を共重合することにより得ることができるフェノール/フェニルコポリマーである。フェノール/スチレンコポリマーを包含するフェノール系ポリマーは商業的に入手可能である。ビニルエーテル化合物は利用可能なフェノール-OH基の一部の上にグラフトさせて、ペンダントアセタール/脂環式基を得ることができる。

10

【0040】

本発明のフォト酸不安定性樹脂の好ましい合成例については下記の実施例1を参照せよ。

【0041】

前述のように、本発明の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有する。本発明のフォトレジスト組成物は、脂環式基およびフォト酸不安定性アセタール基を有する少なくとも1つのポリマーを含む。好ましくは、樹脂成分は、レジストをアルカリ水溶液で現像可能にするために十分な量でレジスト組成物において用いられる。

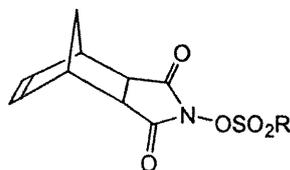
20

【0042】

本発明のフォトレジストは、光活性成分も含有し、これは好ましくは1以上のフォト酸発生化合物(PAG)を含む。好ましいPAGは、248nm、193nmの波長を有する照射線、EUV、電子線、IPLおよびx線などにより光活性化することができる。1以上のフォト酸発生化合物は、フォトレジスト組成物において好適には活性化放射線への露光に際してレジストのコーティング層において潜像を生じさせるために十分な量であり得る。本発明のフォトレジストにおける使用に好ましいPAGは、イミドスルホネート、例えば次式の化合物を含む。

【0043】

【化5】



30

【0044】

式中、Rはカンファー、アダマンタン、アルキル(例えば、C₁₋₁₂アルキル)およびパーフルオロアルキル、例えばパーフルオロ(C₁₋₁₂アルキル)、特にパーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロノナンスルホネートなどである。特に好ましいPAGは、N-[(パー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。

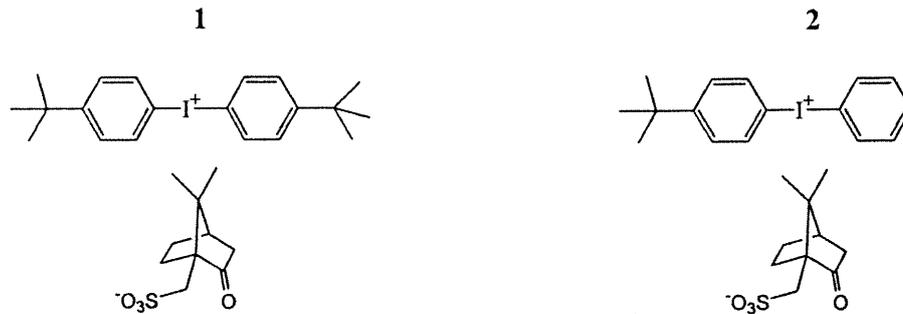
40

【0045】

ヨードニウムおよびスルホニウム化合物を包含する本発明のフォトレジストにおける使用に好ましいPAGであるオニウム塩は、様々なアニオンと複合体形成して、スルホン酸塩を形成することができる。本発明のフォトレジストにおける使用のための2種の好適なPAGは、次のPAG1および2である：

【0046】

【化 6】



10

【0047】

このようなヨードニウム化合物は、前記 P A G 1 の合成を詳細に記載する欧州特許出願番号 9 6 1 1 8 1 1 1 . 2 (公開番号 0 7 8 3 1 3 6) に開示されているようにして調製することができる。

【0048】

前記カンファースルホネート基以外のアニオンと複合体形成する前記の 2 つのヨードニウム化合物も好適である。特に、好ましいアニオンは、式 $R S O_3^-$ のものを含む (式中、R はアダマンタン、アルキル (例えば、 C_{1-12} アルキル) およびパーフルオロアルキル、例えばパーフルオロ (C_{1-12} アルキル)、特にパーフルオロオクタンスルホネート、パーフルオロブタンスルホネートなどである)。

20

【0049】

他の公知 P A G も本発明のレジストにおいて用いることができる。

【0050】

アセタールおよび脂環式基を有する前記のフェノール系ポリマーに加えて、本発明のフォトレジストは 1 以上の追加の樹脂を含むことができる。好ましい追加の樹脂は、任意にエステルおよび / またはカーボネートおよび / またはアセタールフォト酸不安定性基を有するフェノール基を含む。

【0051】

さらに詳細には、本発明のフォトレジストは、任意に次の群から選択される 1 以上の追加の樹脂を含有することができる：

30

1) 248 nm でのイメージ化に特に好適な化学増幅型ポジ型レジストを提供することができる酸不安定性基を含有するフェノール樹脂。この種類の特に好ましい樹脂は次のものを包含する：i) ビニルフェノールおよびアルキルアクリレートの重合した単位を含有するポリマーであって、前記の重合したアルキルアクリレート単位はフォト酸の存在下で脱保護反応を受けることができる。フォト酸により誘発される脱保護反応を受けることができるアルキルアクリレートの例としては、例えば、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、エチルシクロペンチル(メタ)アクリレート、プロピルフェニルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレート、およびフォト酸により誘発される反応を受けることができる他の非環状アルキルおよび脂環式アクリレート、例えば米国特許第 6,042,997 号および第 5,492,793 号 (本発明の一部として参照される) におけるポリマーが挙げられる；ii) ビニルフェノール、ヒドロキシまたはカルボキシ環置換基を含まない、任意に置換されていてもよいビニルフェニル (例えばスチレン)、およびアルキルアクリレート、例えば前記ポリマー i) に関して記載されている脱保護する基、の重合した単位などを含むポリマー、例えば米国特許第 6,042,997 号 (本発明の一部として参照される) に記載されているポリマーが挙げられる；および iii) フォト酸と反応するアセタールまたはケタール部分を含む繰り返し単位、および任意にフェニルまたはフェノール基をはじめとする芳香族繰り返し単位を含有するポリマー；このようなポリマーは、米国特許第 5,929,176 号および第 6,090,526 号 (本発明の一部として参照される) に記載されている。

40

50

2) ヘテロ原子、特に酸素および/または硫黄を含有する繰り返し単位を含み、好ましくは芳香族単位を実質的にまたは完全に含まない樹脂。好ましくは、ヘテロ脂環式単位は、樹脂主鎖に縮合し、さらに好ましいのは、樹脂が、縮合炭素脂環式単位(例えばノルボルネン基の重合により得られる)および/または無水物単位(例えば、無水マレイン酸または無水イタコン酸の重合により得られる)を含む場合である。このような樹脂は、PCT/US01/14914および米国特許出願番号09/567,634に開示されている。

3) フッ素置換(フルオロポリマー)(例えばテトラフルオロエチレン、フッ素化芳香族基、例えばフルオロ-スチレン化合物などの重合により得られうる)を含有する樹脂。このような樹脂の例は、例えばPCT/US99/21912に開示されている。

【0052】

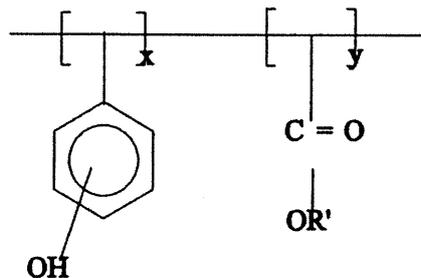
本明細書に開示されている1以上の樹脂のブレンドを含有するフォトレジストも好ましい。特に、エステルフォト酸不安定性基を含有する少なくとも1つの樹脂と、アセタールフォト酸不安定性基を含有する他の樹脂との樹脂ブレンドを含有するフォトレジストが好ましい。

【0053】

本発明のフォトレジストにおいてコポリマーを用いる一般に好ましい追加のポリマーは、好適には、フェノール系単位および非フェノール系単位のどちらも含有することができる。例えば、このような任意のポリマーの好ましい基の一つは、実質的、本質的または完全にコポリマーの非フェノール系単位上のみには酸不安定性基、特にアルキルアクリレートフォト酸不安定性基を有する(すなわちフェノール-アルキルアクリレートコポリマーである)。特に好ましい任意の更なるポリマーの一つは、次式の繰り返し単位xおよびyを有する。

【0054】

【化7】



式中、ヒドロキシル基は、コポリマー全体にわたってオルト、メタまたはパラ位のいずれかに存在し、R'は1~約18個の炭素原子、さらに典型的には1~約6~8個の炭素原子を有する置換または非置換アルキルである。tert-ブチルが一般に好ましいR'基である。R'基は、例えば1以上のハロゲン(特に、F、ClまたはBr)、C₁₋₈アルコキシ、C₂₋₈アルケニルなどにより任意に置換されていてもよい。単位xおよびyはコポリマーにおいて規則的に交互になっていてもよいし、またはポリマー中にランダムに分散されていてもよい。このようなポリマーは容易に形成することができる。例えば、前記式の樹脂に関して、ビニルフェノールおよび置換または非置換アルキルアクリレート、例えばt-ブチルアクリレートなどは当該技術分野において公知のフリーラジカル条件下で縮合させることができる。置換エステル部分、すなわち、アクリレート単位のR'-O-C(=O)-部分は、樹脂の酸不安定性基としての働きをし、樹脂を含有するフォトレジストのコーティング層の露光に際してフォト酸により誘発される開裂を受ける。好ましくは、コポリマーは約8,000~約50,000、さらに好ましくは約15,000~約30,000のMwを有し、約3以下の分子量分布、さらに好ましくは約2以下の分子

10

20

30

40

50

量分布を有する。非フェノール系樹脂、例えばアルキルアクリレート、例えばt-ブチルアクリレートまたはt-ブチルメタクリレートとビニル脂環式、例えば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コポリマーも本発明の組成物において樹脂バインダーとして用いることができる。このようなコポリマーは、かかるフリーラジカル重合または他の公知手段により調製することもでき、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する。

【0056】

式(I)、(II)および(III)についての記載を含む前述のように、本発明のフォト酸不安定性ポリマーの単位を含む様々な物質は任意に置換されていてもよい。「置換された」ポリマー単位または他の物質は、好適には1以上の利用可能な位置であり、典型的には1、2または3の利用可能な位置で、ヒドロキシ、ハロゲン、C₁₋₆アルキル、C₁₋₆アルコキシ、C₁₋₆アルキルチオ、C₃₋₁₈シクロアルキルなどにより置換され得る。

10

【0057】

本発明のフォトレジストは他の物質も任意に含有してよい。例えば、他の任意の添加剤は、化学およびコントラスト染料(actinic and contrast dyes)、抗条痕剤(anti-striation agent)、可塑剤、速度向上剤、増感剤などを含む。このような任意の添加剤は、典型的には、比較的高濃度、例えばレジストの乾燥成分の合計重量の5~30重量%の量で存在し得るフィラーおよび染料を除き、フォトレジスト組成物において低濃度で存在する。

20

【0058】

本発明のレジストの好ましい任意の添加剤は、添加された塩基、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)およびテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)、またはさらに詳細には、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドの乳酸塩であり、これは現像されたレジストレリーフイメージの解像度を向上させることができる。添加された塩基は、好適には比較的少量、例えばPAGに対して約1~10重量%、さらに典型的には1~約5重量%の量で用いられる。他の好ましい塩基性添加剤としては、硫酸アンモニウム塩、例えばピペリジニウムp-トルエンスルホネートおよびジシクロヘキシルアンモニウムp-トルエンスルホネート；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。

30

【0059】

前述のように、本発明のレジストの樹脂成分は典型的には、レジストの露光されたコーティング層を例えばアルカリ水溶液で現像可能にするために十分な量で用いられる。さらに詳細には、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%を構成する。光活性成分は、レジストのコーティング層における潜像の生成を可能にするために十分な量で存在すべきである。さらに詳細には、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%の量で存在する。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は好適である。

40

【0060】

本発明のフォトレジストは一般に、次の公知手順に従って調製される。例えば、本発明のレジストは、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；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；乳酸エステル、例えば乳酸エチルまたは乳酸メチル(乳酸エチルが好ましい)；プロピオン酸エステル、特にプロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸エチルエトキシ；セロソルブエステル、例えばメチルセロソルブアセテート；芳香族炭化水素、例えばトルエンまたはキシレン；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)中にフォトレジストの成分を溶解させることによりコーティング組成物と

50

して調製することができる。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合計重量の5重量%から35重量%の間で変化する。

【0061】

本発明のフォトレジストは、公知手順に従って用いることができる。本発明のフォトレジストは乾燥フィルムとして適用することができるが、これらは好ましくは液体コーティング組成物として基体上に適用され、加熱により乾燥され好ましくはコーティング層が不粘着性になるまで溶媒を除去し、フォトマスクを通して活性化放射線に露光し、任意に露光後ベークしてレジストコーティング層の露光された領域と未露光領域間に溶解度の差を生じさせるかまたは差を増大させ、次いで好ましくは水性アルカリ性現像液で現像して、レリーフイメージが形成される。

10

【0062】

本発明のレジストがその上に適用され、好適に処理される基体は、フォトレジストを含むプロセスにおいて使用される任意の基体、例えばマイクロエレクトロニックウェハであり得る。例えば、基体は、珪素、二酸化珪素またはアルミニウム-酸化アルミニウムマイクロエレクトロニックウェハであり得る。ヒ化ガリウム、セラミック、石英、ガラスまたは銅の基体も用いることができる。液晶ディスプレイおよび他のフラットパネルディスプレイ用途に用いられる基体、例えばガラス基体、インジウムスズ酸化物でコートされた基体なども好適に用いられる。

【0063】

液体コーティングレジスト組成物は任意の標準的手段、例えばスピニング、ディッピングまたはローラーコーティングにより適用され得る。本発明のフォトレジストは、特にプリント回路板製造用途に関して、乾燥フィルムレジストとして処方し、適用することもできる。露光エネルギーは、放射線感受性系の光活性成分を有効に活性化して、レジストコーティング層においてパターン化されたイメージを生じさせるために十分であるべきである。好適な露光エネルギーは、典型的には約1~300 mJ/cm²の範囲である。前述のように、好ましい露光波長は、300 nm以下、例えば248 nmならびに他の放射エネルギー、例えばEUV、電子線、IPL、x線などを包含する。好適な露光後ベーク温度は約50以上、さらに詳細には約50~140である。酸硬化ネガ型レジストに関して、現像後ベークを、所望により約100~150の温度で、数分間またはそれ以上用いて、現像により形成されるレリーフイメージをさらに硬化させることができる。現像の後および任意の現像後硬化の後、現像により露出した基体表面を次いで例えば当該技術分野において公知の手順に従ってフォトレジストの露出した基体領域を化学エッチングまたはメッキすることにより、選択的に処理することができる。好適なエッチング剤としては、フッ化水素酸エッチング溶液およびプラズマガスエッチ、例えば酸素プラズマエッチが挙げられる。

20

30

【0064】

本明細書において記載された全ての文献は本発明の一部として参照される。次の非制限的实施例は、本発明を例示するものである。

【実施例1】

【0065】

ポリマー調製

スチレン/ヒドロキシスチレンコポリマーは次のようにして好適に調製する。4-ヒドロキシスチレン(17.50 g、0.146 mol)、および約0.25 mol当量のスチレンを85 mlのイソプロピルアルコール中に溶解させた。次いで、攪拌溶液に穏やかにN₂の流れを20分間吹き込むことにより反応溶液を脱酸素化し、次いでN₂ブランケット下に置く。次いで重合溶液を穏やかに還流させる。5 mlのアセトニトリル中に溶解させたアゾ-ビス-2,2'-イソブチロニトリル(AIBN)(0.48 g)を穏やかに還流させた混合物に5分間かけて添加する。重合を次いで攪拌しながら24時間還流させる。重合が完了したら、ポリマーを水中に沈殿させることにより単離し、濾過し、水でよく洗浄し、真空オープン中で乾燥して、スチレン/ヒドロキシスチレンコポリマーを得る。

40

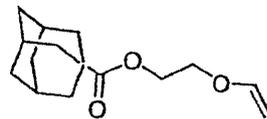
50

【0066】

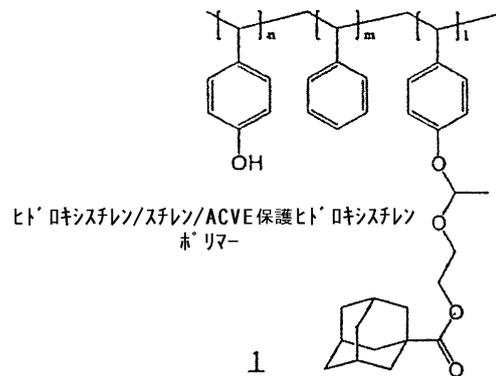
反応容器に次いでスチレン/ヒドロキシスチレンコポリマー、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートを入れて、20重量%溶液を得る。微量の水を共沸蒸留により除去する。乾燥溶液に、0.003モル当量のトリフルオロ酢酸触媒および目標量の直下に示す構造Aを有するビニルエーテルを添加して、所望のレベルのブロッキングを得る。反応混合物を室温で一夜攪拌し、以下の構造式1（ポリ（ヒドロキシスチレン/スチレン/ACVEで保護されたヒドロキシスチレン））のポリマーを沈殿により単離し、よく洗浄し、真空オープン中で乾燥させて、ポリヒドロキシスチレン/スチレン/ACVEで保護されたヒドロキシスチレンターポリマーを得る。

【0067】

【化8】



A



【実施例2】

【0068】

フォトレジスト調製および処理

対照処方1

第一のフォトレジストは、次の物質を混合することにより調製した：

ポリ（ヒドロキシスチレン/EVEで保護されたヒドロキシスチレン/tBOCで保護されたヒドロキシスチレン）およびポリ（ヒドロキシスチレン/スチレン/EVEで保護されたヒドロキシスチレン）のポリマーブレンド；

t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、ポリマーの2.8重量%；

t-ブチルジアゾジスルホン、ポリマーの2.0重量%；

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ポリマーの0.183重量%；

グリセロールモノラウレート、ポリマーの3.0重量%；

サリチル酸、ポリマーの0.1重量%；

R-08界面活性剤、全固形分の0.05重量%；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（90%）/乳酸エチル（10%）

。

【0069】

本発明の処方1：

前記対照処方1と同じ成分を混合することによりフォトレジストを調製した。ただし、

ポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/EVEで保護されたヒドロキシスチレン)を前記実施例1に記載されるポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/ACVEで保護されたヒドロキシスチレン(すなわち、構造式1))と置き換えた。

【0070】

この実施例2のフォトレジストを次のようにして処理した：この実施例3のフォトレジスト(すなわち、対照処方1および本発明の処方1)を次のようにして処理した：レジストをマイクロエレクトロニックウェハ上の有機反射防止コーティング組成物上にスピンコートし、コートされたフォトレジスト層を110で60秒間ソフトベークして、2,400Aの乾燥厚にした。環状照明(0.80NA、0.85/0.65シグマ)を用いてDUVスキャナー上で248nmでレジストを像様に露光した。レジストを次いで110で60秒間露光後ベークし、水性アルカリ性現像液中で60秒間パターンを現像した。本発明の処方1で得られたフォトレジストレリーフイメージは、対照処方1で得られたフォトレジストレリーフイメージと比較して改善された解像度を示した。

10

【実施例3】

【0071】

フォトレジスト調製および処理

対照処方2

このフォトレジスト組成物は次の物質を混合することにより調製した：

ポリ(ヒドロキシスチレン/EVEで保護されたヒドロキシスチレン/tBOCで保護されたヒドロキシスチレン)およびポリ(ヒドロキシスチレン/EVEで保護されたヒドロキシスチレン)のポリマーブレンド；

20

t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンフルスルホネート、ポリマーの3.0重量%；

t-ブチルジアゾジスルホン、ポリマーの2.0重量%；

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ポリマーの0.13重量%；

グリセロールモノラウレート、ポリマーの3.0重量%；

サリチル酸、ポリマーの0.1重量%；

R-08界面活性剤、全固形分の0.05重量%；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(90%) / 乳酸エチル(10%)

30

【0072】

本発明の処方2：

前記対照処方1と同じ成分を混合することによりフォトレジストを調製した。ただし、ポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/EVEで保護されたヒドロキシスチレン)を前記実施例2で調製されたポリ(ヒドロキシスチレン/スチレン/ACVEで保護されたヒドロキシスチレン(すなわち、構造式1))と置き換えた。本発明の処方2を用いて得られるフォトレジストレリーフイメージは対照処方2を用いて得られるフォトレジストレリーフイメージと比較して改善された解像度を示した。

【0073】

本発明の先の記述は単に例示的であり、特許請求の範囲に記載する本発明の精神または範囲を逸脱することなく変更および改変を行うことができると理解される。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ジェームズ・エフ・キャメロン
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02139, ケンブリッジ, クリントン・ストリート・28,
ユニット・ナンバー・1
- (72)発明者 ドン・ウー・リー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01545, シュルーズベリー, ヨークシャー・テラス・40,
ナンバー・7
- (72)発明者 ピーター・トレフォナス, ザサード
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02053, メドウェー, サマーヒル・ロード・40
- (72)発明者 ゲーリー・ジェイ・スワンソン
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02019, ベリンガム, パイン・ストリート・32
- (72)発明者 ジン・ウク・ソン
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01605, ウースター, ジャスミン・ドライブ・33
- Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
CB14 CB16 CB17 CB41 CB45 FA17

【外国語明細書】

[2006146242000001.pdf](#)

[2006146242000002.pdf](#)

[2006146242000003.pdf](#)