

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5039926号
(P5039926)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
G03F	7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601

請求項の数 36 (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願2008-532697 (P2008-532697)	(73) 特許権者	390009531
(86) (22) 出願日	平成18年8月21日 (2006. 8. 21)		インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2009-510501 (P2009-510501A)		INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
(43) 公表日	平成21年3月12日 (2009. 3. 12)		アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/065528		
(87) 国際公開番号	W02007/039346		
(87) 国際公開日	平成19年4月12日 (2007. 4. 12)	(74) 代理人	100108501
審査請求日	平成21年4月23日 (2009. 4. 23)		弁理士 上野 剛史
(31) 優先権主張番号	11/239, 507	(74) 代理人	100112690
(32) 優先日	平成17年9月29日 (2005. 9. 29)		弁理士 太佐 種一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100091568
			弁理士 市位 嘉宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用途用の低活性化エネルギー溶解改変剤およびフォトレジスト組成物の使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

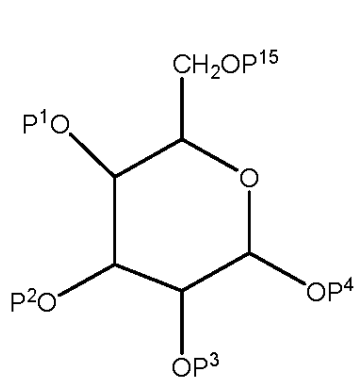
【請求項1】

水性アルカリ性現像液に可溶性であるポリマーと、
光酸発生剤と、

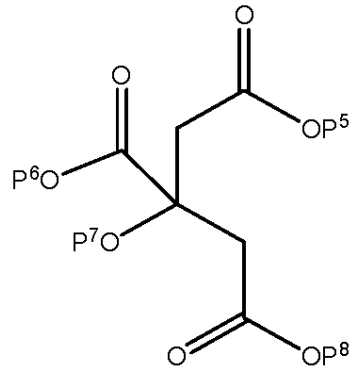
溶解改変剤とを含むフォトレジスト組成物であって、その溶解改変剤が、以下の構造式

:

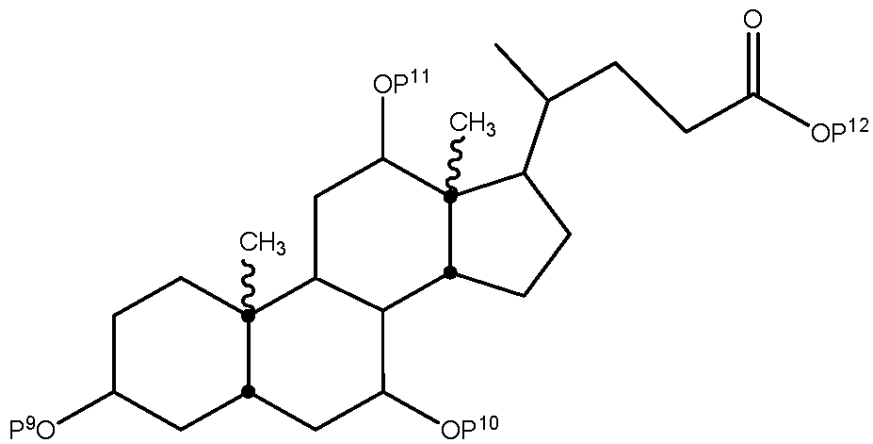
【化 1】



(I)



(II)



(III)

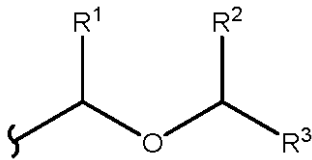
[式中、各々の P¹、P²、P³、P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹² および P¹⁵ は、構造式 V、構造式 VI および構造式 VII :

10

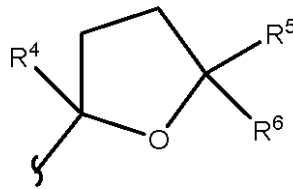
20

30

【化2】

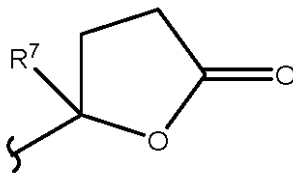


(V)



(VI)

10



(VII)

20

(式中、各々の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、水素原子、4～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有するヘテロヒドロカルビル基、および4～12個の炭素原子を有する置換ヘテロヒドロカルビル基よりなる群から独立に選択され、そして

任意の2個の R^1 、 R^2 、 R^3 または任意の2個の R^4 、 R^5 、 R^6 は結合されて、3～8員環基を形成してもよい)

よりなる群から独立に選択される]

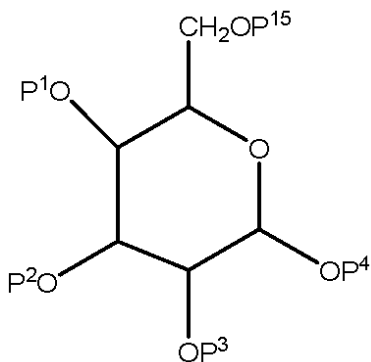
の少なくとも一つで表される、フォトレジスト組成物。

30

【請求項2】

その溶解改変剤が、構造式：

【化3】



(I).

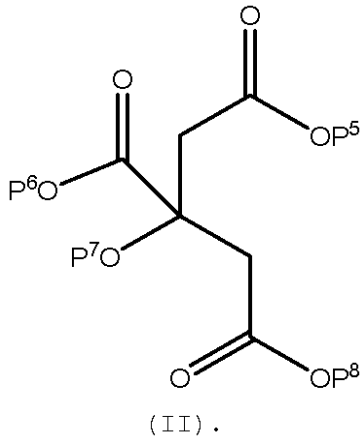
40

で表される、請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】

その溶解改変剤が、構造式：

【化 4】



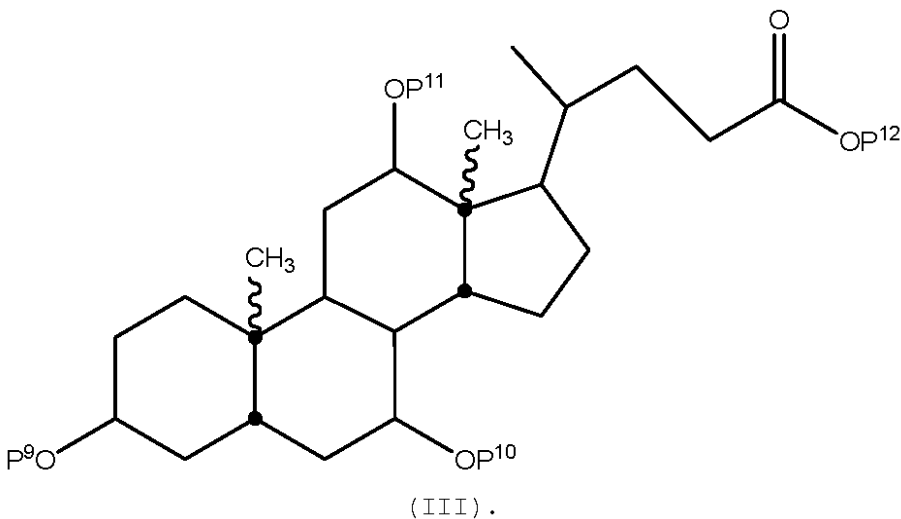
10

で表される、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

その溶解改変剤が、構造式：

【化 5】



20

で表される、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

シクロヘキサノン、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、
-ブチロラクトン、およびそれらの組み合わせよりなる群から選択されるキャストリング
溶媒をさらに含む、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 6】

そのフォトレジスト組成物が、紫外放射線に露光する前は塩基性現像液に不溶性である
、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 7】

その光酸発生剤が、250nm未満の波長を有する紫外放射線に露光すると遊離酸を発生する、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

40

【請求項 8】

そのフォトレジスト組成物を紫外放射線に露光した後に、その溶解改変剤がその水性アルカリ性現像液に可溶性になる、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 9】

そのフォトレジスト組成物を紫外放射線に露光し、次いで100℃以下に加熱した後に、その溶解改変剤がその水性アルカリ性現像液に可溶性になる、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 10】

50

キャストリング溶媒をさらに含み、かつそのフォトレジスト組成物が、8重量%～15重量%のそのポリマー、1重量%～3重量%のその光酸発生剤、および10重量%～20重量%のその溶解改変剤を含む、請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項11】

そのポリマーが、以下の構造式：



[式中、 M^1 、 M^2 および M^3 は、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

ここで、 R^8 は、構造式 $-R^{11} - CR^{12}R^{13} - OH$

(式中、

R^{11} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{12} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、1～22個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

R^{13} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

ここで、 R^{12} および R^{13} は、結合されて、3～8個の炭素原子の環を形成してもよい)であり、

ここで、 R^9 は、構造式 $-R^{14} - NH - SO_2 R^{15}$

(式中、

R^{14} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および2～12個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{15} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基、1～24個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択される)であり、そして

ここで、 R^{10} は、構造式 $-R^{16} - COOH$

(式中、

R^{16} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択される)である]

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含む、請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】

そのポリマーが、以下の構造式：

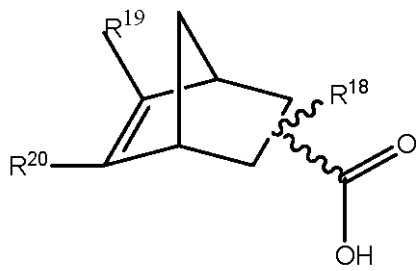
10

20

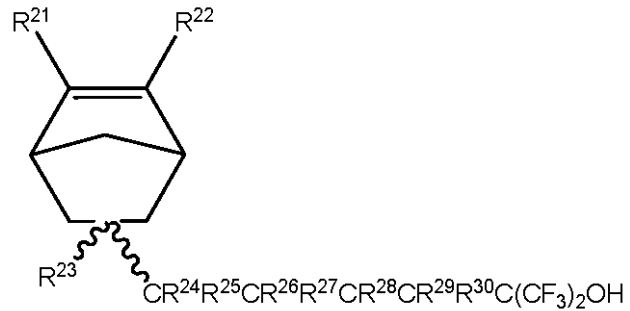
30

40

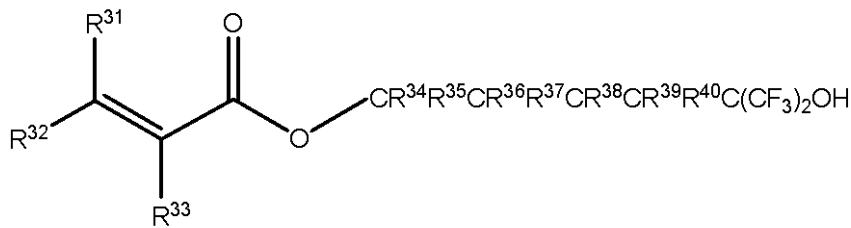
【化6】



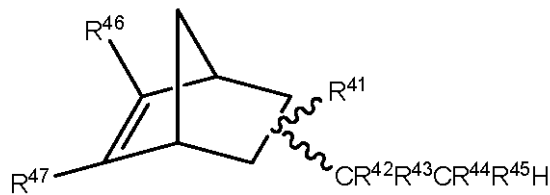
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

[式中、各々の R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} ($R^{18} \sim R^{47}$)は、水素原子および一級、二級または三級炭素結合点を持つヒドロカルビル置換基よりなる群から独立に選択され、そのヒドロカルビル置換基は、1～6個の炭素原子を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシ基、2～12個の炭素原子を有する分岐状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルコキシ基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化直鎖状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化分岐状アルキル基、3～17個の炭素原子を有するフッ素化シクロアルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルケニル基、2～12個の炭素原子を有するシクロアルケニル基、ジヒドロピラニル基、ジヒドロフラニル基、2

10

20

30

40

50

～ 12 個の炭素原子を有するアルカアルケニル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルケニルアルキル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルキニル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルカアルキニル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルキニルアルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、およびシアノプロピル基よりなる群から独立に選択され、

ここで、同一の分子中の $R^{18} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{39}$ および $R^{40} \sim R^{47}$ は、結合されて、3 ～ 8 個の炭素原子の環を形成してもよい]

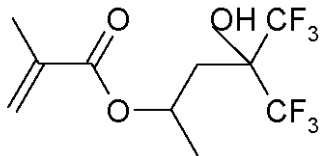
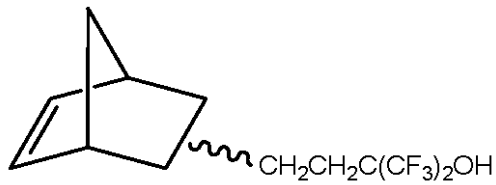
で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含む、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 13】

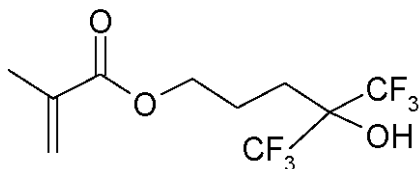
10

そのポリマーが、以下の構造式：

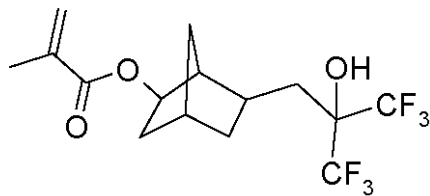
【化 7】



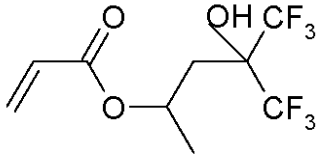
20



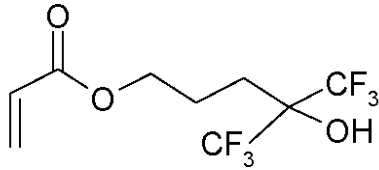
30



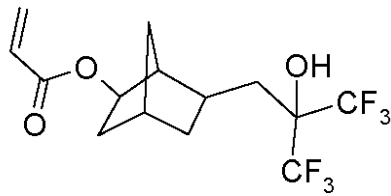
【化 8】



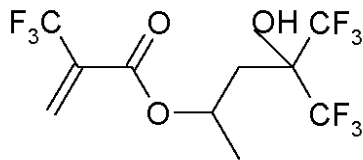
(XVII)



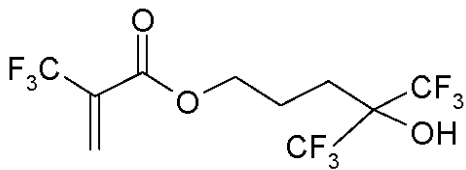
(XVIII)



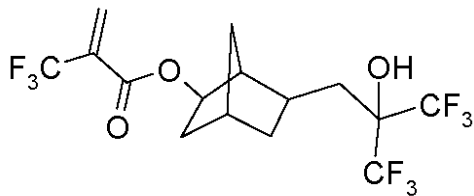
(XIX)



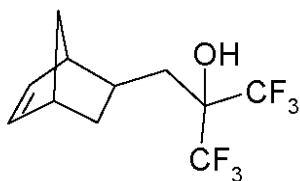
(XX)



(XXI)



(XXII)



(XXIII).

で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含む、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 4】

そのポリマーが、以下の構造式：

10

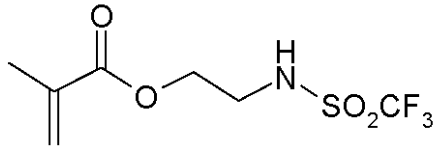
20

30

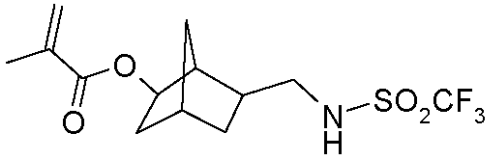
40

50

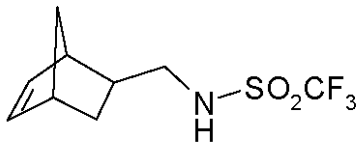
【化 9】



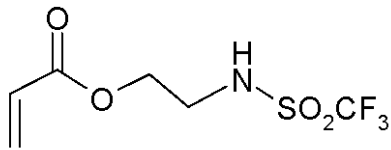
(XXIV)



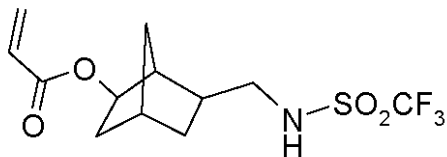
(XXV)



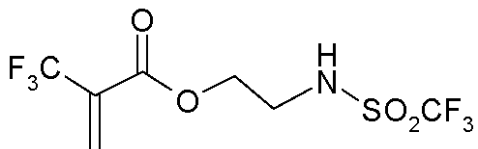
(XXVI)



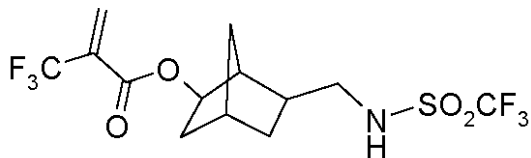
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



(XXX)

で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含む、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 15】

そのポリマーが、以下の構造式：

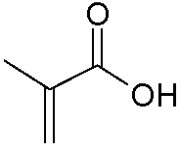
10

20

30

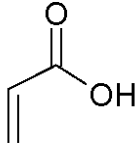
40

【化 1 0】

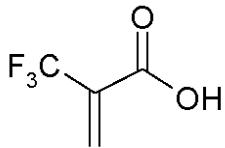


(XXXI)

10

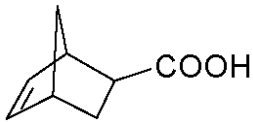


(XXXII)



(XXXIII)

20



(XXXIV)

30

で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含む、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 6】

そのポリマーが、以下の構造式：

【化 1 1】



40

(XXXV)

[式中、M は、重合性主鎖部分であり、

各々の Y_m は、出現ごとに、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ および $-\text{OC}(\text{O})-$ よりなる群から独立に選択され、

50

各々の Z_n は、出現ごとに、1～12個の炭素原子を有するアルキレン基、1～12個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基、1～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

(a) mおよびnは、双方とも1であるか、(b) mは1であって、nは0であるか、または(c) mは0であって、nは1であり、そして

R^{4-8} の各出現は、水素原子、ヒドロキシル基、ビス-トリフルオロメチルメタノール基、および1～12個の炭素原子を有するアルキルスルホンアミド基よりなる群から独立に選択される]

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含む、請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項17】

その光酸発生剤が、スルホニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム(トリフェニルスルホニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロオクタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロヒ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、臭化トリフェニルスルホニウム、塩化トリフェニルスルホニウム、ヨウ化トリフェニルスルホニウム、パーフルオロブタンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウム塩、塩化ジフェニルエチルスルホニウム、塩化フェナシルジメチルスルホニウム、ハロニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム(ジフェニルヨードニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウム塩、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロヒ酸ジフェニルヨードニウム、ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、カンファースルホン酸ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウム、 α -ビス-スルホニル-ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニルp-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(MDT)、ニトロベンジルスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル、スルホニルオキシナフタルイミド、N-カンファースルホニルオキシナフタルイミドおよびN-ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシナフタルイミド、ピロガロール誘導体、ナフトキノ-4-ジアジド、アルキルジスルホン、s-トリアジン誘導体、N-ヒドロキシナフタルイミド・ドデカン・スルホネート(DDSN)およびベンゾイントシレートよりなる群から選択される、請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項18】

パターンの形成方法であって、

請求項1のフォトレジスト組成物のフォトレジスト層を基板上に塗布するステップと、そのフォトレジスト層の第二領域を露光せずに、そのフォトレジスト層の第一領域をその化学放射線に選択的に露光して、露光フォトレジスト層を形成するステップと、

その露光フォトレジスト層を加熱するステップと、

その水性アルカリ性現像液中でそのフォトレジスト層のその第一領域を除去するステップと

を含む、形成方法。

【請求項19】

10

20

30

40

50

その露光フォトレジスト層のその加熱が、その水性アルカリ性現像液中でそのフォトレジスト層のその第一領域を除去する前に、100以下の温度においてである、請求項18の方法。

【請求項20】

その化学放射線は、250nm以下の波長を有するものである、請求項18の方法。

【請求項21】

そのフォトレジスト層は、0.02μm~5.0μmの間の厚さを有するものである、請求項18の方法。

【請求項22】

その基板が、金属基板、セラミック基板、有機基板、バルクシリコン基板、絶縁体上シリコン基板または半導体基板である、請求項18の方法。

10

【請求項23】

導電性層、半導体層または絶縁性層が、その基板の最上面に形成され、そのフォトレジスト層が、その導電性層、半導体層または絶縁性層の最上面に形成される、請求項18の方法。

【請求項24】

そのフォトレジスト層をその基材上に塗布する前に、その基材上に反射防止コーティングを形成することを含む、請求項18の方法。

【請求項25】

そのフォトレジスト組成物が、シクロヘキサノン、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、およびそれらの組み合わせよりなる群から選択されるキャストリング溶媒を含む、請求項18の方法。

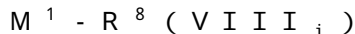
20

【請求項26】

そのフォトレジスト組成物がキャストリング溶媒を含み、かつそのフォトレジスト組成物が、8重量%~15重量%のそのポリマー、1重量%~3重量%のその光酸発生剤、および10重量%~15重量%のその溶解改変剤を含む、請求項18の方法。

【請求項27】

その方法が、以下の構造式：



30

[式中、 M^1 、 M^2 および M^3 は、3~15個の炭素原子を有する脂環式基、および3~15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

ここで、 R^8 は、構造式 $-R^{11} - CR^{12}R^{13} - OH$

(式中、

R^{11} は、2~12個の炭素原子を有するアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2~12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3~15個の炭素原子を有する脂環式基、および3~15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{12} は、水素原子、1~24個の炭素原子を有するアルキル基、1~22個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1~24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

40

R^{13} は、水素原子、1~24個の炭素原子を有するアルキル基、および1~24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

ここで、 R^{12} および R^{13} は、結合されて、3~8個の炭素原子の環を形成してもよい)であり、

ここで、 R^9 は、構造式 $-R^{14} - NH - SO_2 R^{15}$

(式中、

R^{14} は、2~12個の炭素原子を有するアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2~12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2~12個の

50

炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および2～12個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R¹⁵は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基、1～24個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から独立に選択される) であり、そして

ここで、R¹⁰は、構造式 - R¹⁶ - COOH

(式中、

R¹⁶は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択される) である]

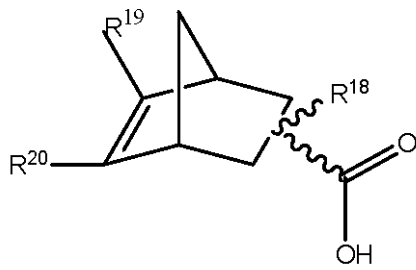
10

で表される1以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、請求項18の方法。

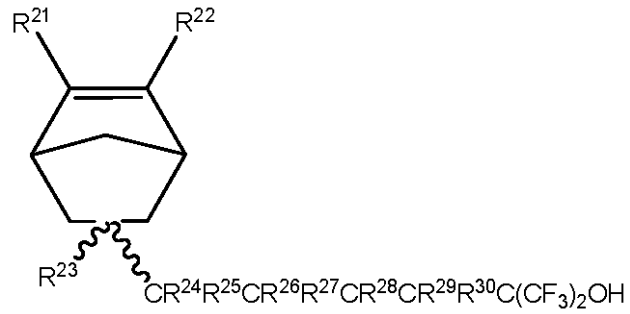
【請求項28】

その方法が、以下の構造式：

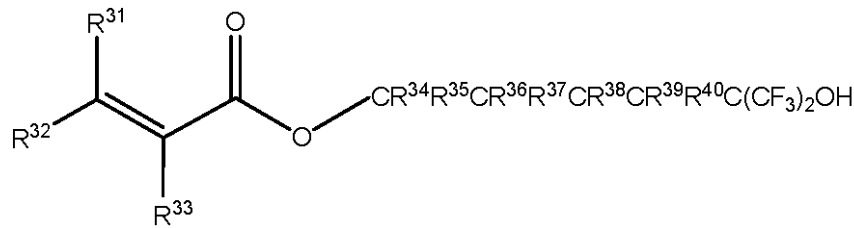
【化 1 2】



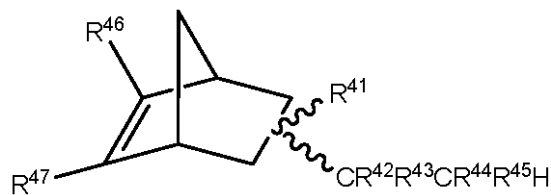
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

[式中、各々の R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} ($R^{18} \sim R^{47}$) は、水素原子および一級、二級または三級炭素結合点を持つヒドロカルビル置換基よりなる群から独立に選択され、そのヒドロカルビル置換基は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシ基、2 ~ 12 個の炭素原子を有する分岐状アルキル基、2 ~ 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基、3 ~ 17 個の炭素原子を有するシクロアルキル基、3 ~ 17 個の炭素原子を有するビスシクロアルキル基、3 ~ 17 個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、3 ~ 17 個の炭素原子を有するビスシクロアルコキシ基、2 ~ 12 個の炭素原子を有するフッ素化直鎖状アルキル基、2 ~ 12 個の炭素原子を有するフッ素化分岐状アルキル基、3 ~ 17 個の炭素原子を有するフッ素化シクロアルキル基、2 ~ 12 個の炭素原子を有するアルケニル基、2 ~ 12 個の炭素原子を有するシクロアルケニル基、ジヒドロピラニル基、ジヒドロフラニル基、2

10

20

30

40

50

～ 12 個の炭素原子を有するアルカアルケニル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルケニルアルキル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルキニル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルカアルキニル基、2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルキニルアルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、およびシアノプロピル基よりなる群から独立に選択され、

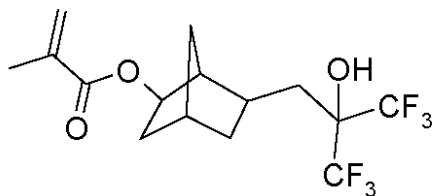
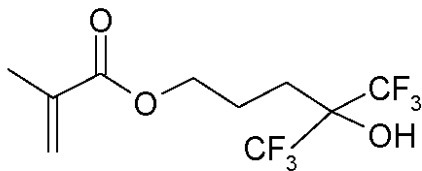
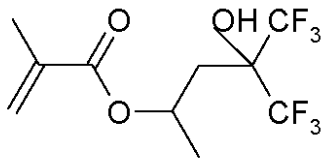
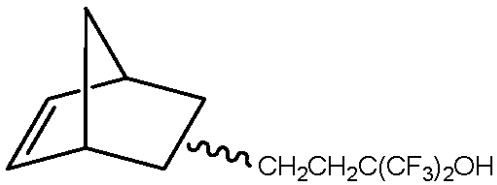
ここで、同一の分子中の $R^{18} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{39}$ および $R^{40} \sim R^{47}$ は、結合されて、3 ～ 8 個の炭素原子の環を形成してもよい]

で表される 1 以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、請求項 18 の方法。

【請求項 29】

その方法が、以下の構造式：

【化 13】

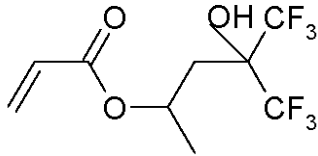


10

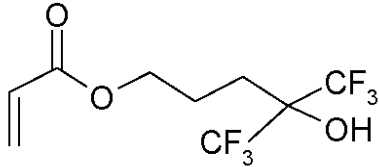
20

30

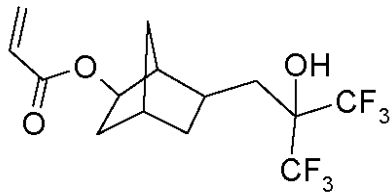
【化 1 4】



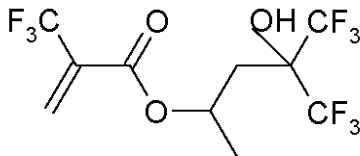
(XVII)



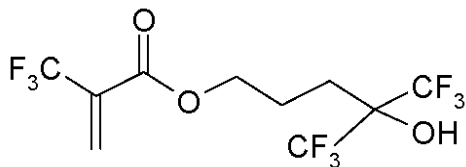
(XVIII)



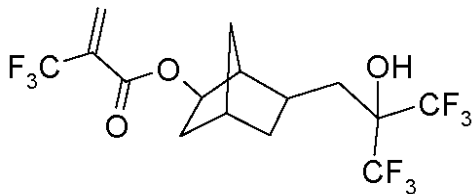
(XIX)



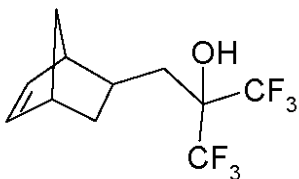
(XX)



(XXI)



(XXII)



(XXIII).

で表される 1 以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、請求項 18 の方法。

【請求項 30】

その方法が、以下の構造式：

10

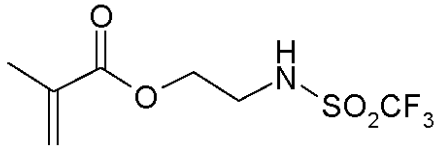
20

30

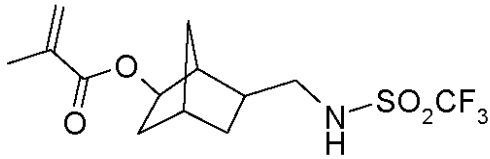
40

50

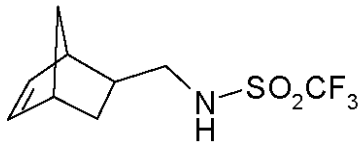
【化 1 5】



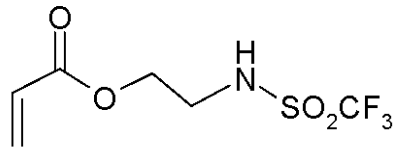
(XXIV)



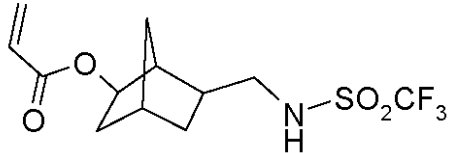
(XXV)



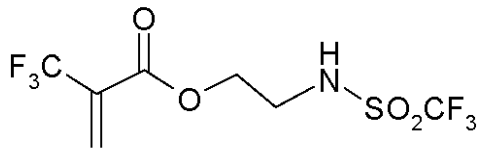
(XXVI)



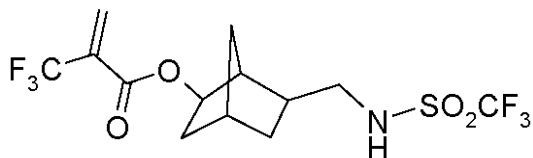
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



(XXX)

で表される 1 以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、請求項 1 8 の方法。

【請求項 3 1】

その方法が、以下の構造式：

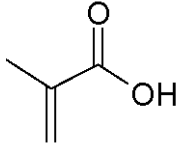
10

20

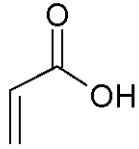
30

40

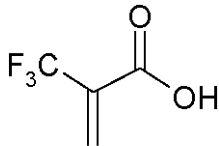
【化 1 6】



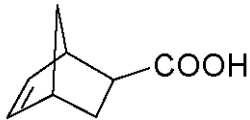
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)

で表される 1 以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、請求項 18 の方法。

【請求項 3 2】

その方法が、以下の構造式：

【化 1 7】



[式中、M は、重合性主鎖部分であり、

各々の Y_m は、出現ごとに、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ および $-\text{OC}(\text{O})-$ よりなる群から独立に選択され、

各々の Z_n は、出現ごとに、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基、1 ~ 12 個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基、1 ~ 12 個の炭素原子を有するヘテロアルキ

10

20

30

40

50

レン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

(a) mおよびnは、双方とも1であるか、(b) mは1であって、nは0であるか、または(c) mは0であって、nは1であり、そして

R⁴⁻⁸の各出現は、水素原子、ヒドロキシル基、ビス-トリフルオロメチルメタノール基、および1～12個の炭素原子を有するアルキルスルホンアミド基よりなる群から独立に選択される]

で表される1以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、請求項18の方法。

【請求項33】

その光酸発生剤が、スルホニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム(トリフェニルスルホニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロオクタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロヒ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、臭化トリフェニルスルホニウム、塩化トリフェニルスルホニウム、ヨウ化トリフェニルスルホニウム、パーフルオロブタンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウム塩、塩化ジフェニルエチルスルホニウム、塩化フェナシルジメチルスルホニウム、ハロニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム(ジフェニルヨードニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウム塩、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロヒ酸ジフェニルヨードニウム、ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、カンファースルホン酸ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウム、'-ビス-スルホニル-ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニルp-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(MDT)、ニトロベンジルスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル、スルホニルオキシナフタルイミド、N-カンファースルホニルオキシナフタルイミドおよびN-ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシナフタルイミド、ピロガロール誘導体、ナフトキノ-4-ジアジド、アルキルジスルホン、s-トリアジン誘導体、N-ヒドロキシナフタルイミド・ドデカン・スルホネート(DDSN)およびベンゾイントシレートよりなる群から選択される、請求項18の方法。

【請求項34】

パターンの形成方法であって、

フォトレジスト組成物のフォトレジスト層を基板上に塗布するステップであって、

そのフォトレジスト組成物は、水性アルカリ性現像液に可溶性であるポリマーと、光酸発生剤と、溶解改変剤とを含むフォトレジスト組成物であり、その溶解改変剤は水性アルカリ性現像液に不溶性であり、その溶解改変剤が、以下の構造式：

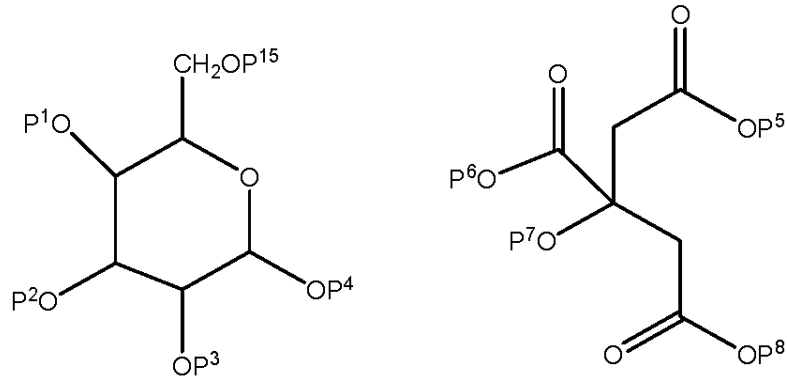
10

20

30

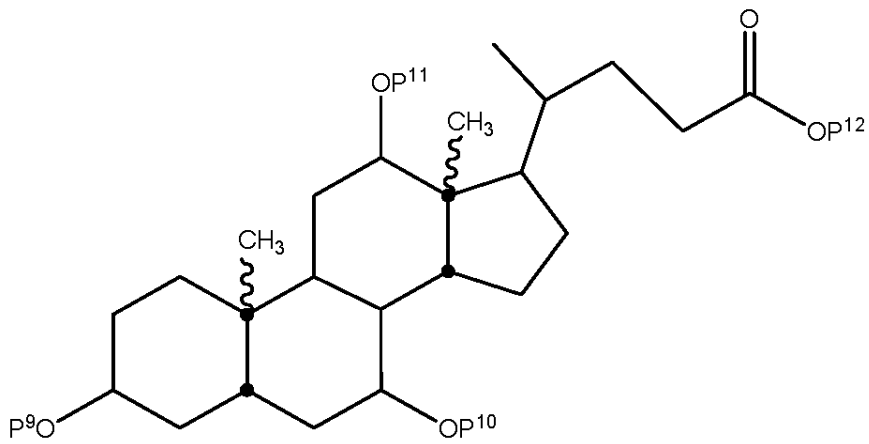
40

【化 1 8】



(I)

(II)



(III)

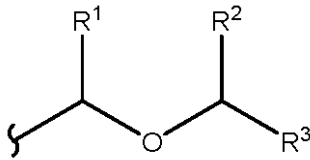
[式中、各々の P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 、 P^5 、 P^6 、 P^7 、 P^8 、 P^9 、 P^{10} 、 P^{11} 、 P^{12} および P^{15} は、構造式V、構造式VIおよび構造式VII：

10

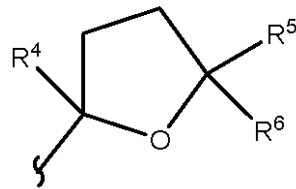
20

30

【化 19】

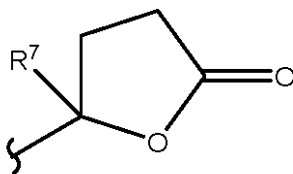


(V)



(VI)

10



(VII)

20

(式中、各々の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、水素原子、4～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有するヘテロヒドロカルビル基、および4～12個の炭素原子を有する置換ヘテロヒドロカルビル基よりなる群から独立に選択され、そして任意の2個の R^1 、 R^2 、 R^3 または任意の2個の R^4 、 R^5 、 R^6 は結合されて、3～8員環基を形成してもよい)

よりなる群から独立に選択される]

の一つで表される、当該塗布するステップと、

30

そのフォトレジスト層の第二領域を化学放射線に露光せずに、そのフォトレジスト層の第一領域をその化学放射線に選択的に露光して、露光フォトレジスト層を形成するステップと、

その露光フォトレジスト層を加熱して、そのフォトレジスト層のその加熱が、その溶解剤をその水性アルカリ性現像液に可溶性になるようにするステップと、

その水性アルカリ性現像液中でそのフォトレジスト層のその第一領域を除去するステップと

を含む、形成方法。

【請求項 35】

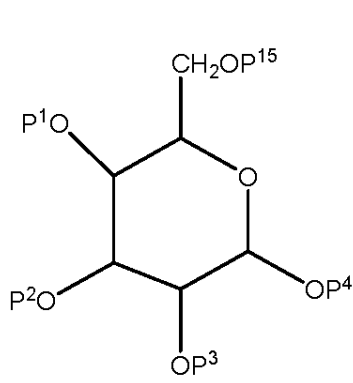
パターンの形成方法であって、

40

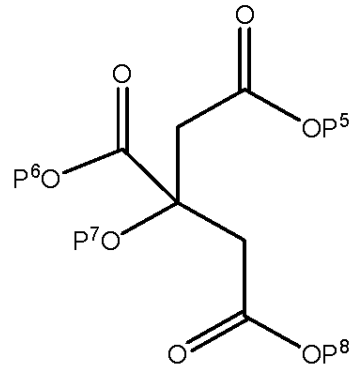
フォトレジスト組成物のフォトレジスト層を基板上に塗布するステップであって、

そのフォトレジスト組成物は、水性アルカリ性現像液に可溶性であるポリマーと、光酸発生剤と、溶解剤とを含むフォトレジスト組成物であり、その溶解剤は、以下の構造式：

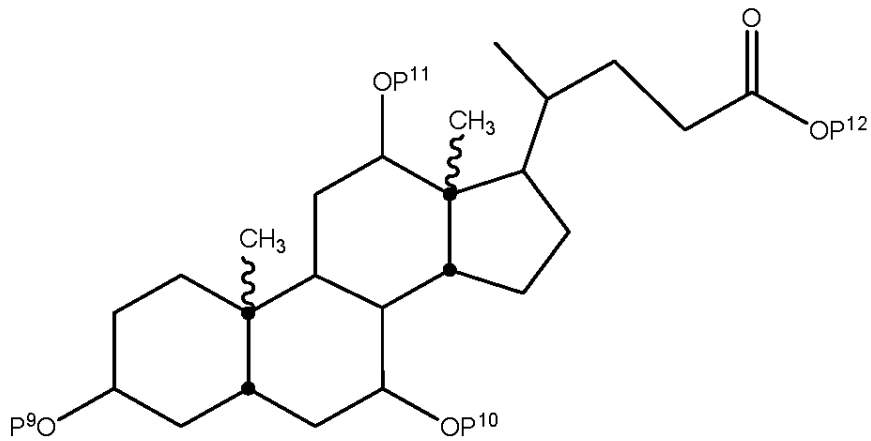
【化 2 0】



(I)



(II)



(III)

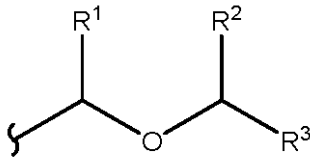
[式中、各々の P¹、P²、P³、P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹² および P¹⁵ は、構造式 V、構造式 VI および構造式 VII :

10

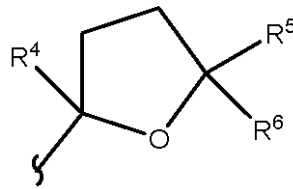
20

30

【化 2 1】

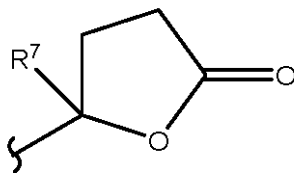


(V)



(VI)

10



(VII)

20

(式中、各々の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、水素原子、4～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有するヘテロヒドロカルビル基、および4～12個の炭素原子を有する置換ヘテロヒドロカルビル基よりなる群から独立に選択され、そして

任意の2個の R^1 、 R^2 、 R^3 または任意の2個の R^4 、 R^5 、 R^6 は結合されて、3～8員環基を形成してもよい)

よりなる群から独立に選択される]

の少なくとも一つで表される、当該塗布するステップと、

30

そのフォトレジスト層の第二領域を化学放射線に露光せずに、そのフォトレジスト層の第一領域をその化学放射線に選択的に露光して、露光フォトレジスト層を形成するステップと、

その露光フォトレジスト層を加熱し、そのフォトレジスト層のその加熱が、その溶解改変剤をその水性アルカリ性現像液に可溶性になるようにするステップと、

その水性アルカリ性現像液中でそのフォトレジスト層のその第一領域を除去するステップと

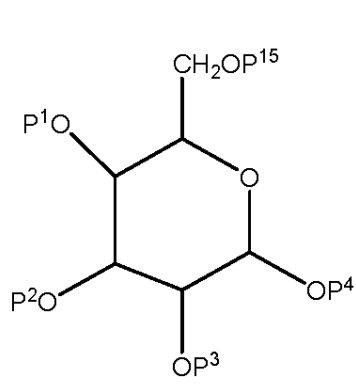
を含む、形成方法。

【請求項 3 6】

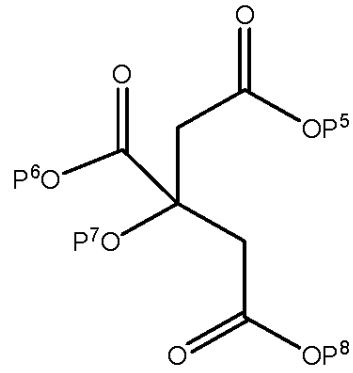
以下の構造式：

40

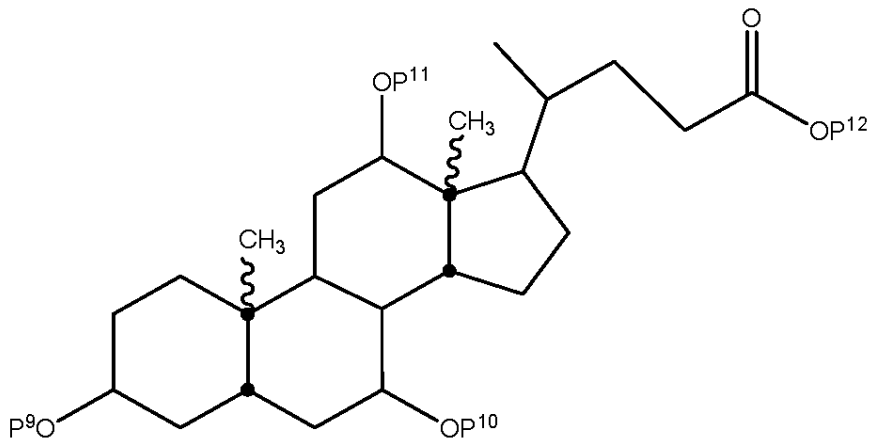
【化 2 2】



(I)



(II)



(III)

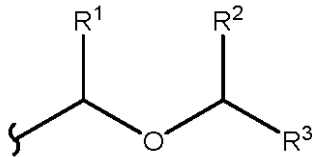
[式中、各々の P¹、P²、P³、P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹² および P¹⁵ は、構造式 V、構造式 VI および構造式 VII :

10

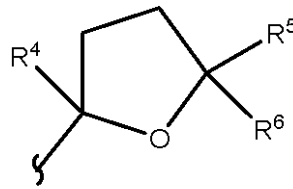
20

30

【化 2 3】

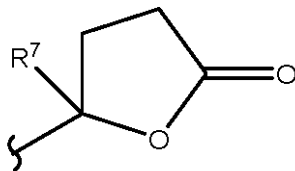


(V)



(VI)

10



(VII)

20

(式中、各々の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、水素原子、4～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有するヘテロヒドロカルビル基、および4～12個の炭素原子を有する置換ヘテロヒドロカルビル基よりなる群から独立に選択され、そして

任意の2個の R^1 、 R^2 、 R^3 または任意の2個の R^4 、 R^5 、 R^6 は結合されて、3～8員環基を形成してもよい)

よりなる群から独立に選択される]

の一つで表される溶解改変剤。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、フォトリソグラフィの分野に関する。より詳細には、本発明は、溶解改変剤を含有する化学増幅フォトレジスト系組成物、溶解改変剤を含有する化学増幅フォトレジスト系組成物の使用方法、および化学増幅レジスト系用の溶解改変剤に関する。

【背景技術】

【0002】

436、365、257、248、193、または157ナノメートル(nm)の波長の紫外光のような化学放射線での放射線感応性ポリマーフィルムのパターンニングは、半導体デバイスで見られる高解像度の回路を画定する基本的な手段である。しばしばフォトレジストと称される放射線感応性フィルムは、一般的に、所望の基板の上にコーティングされた多成分調合物から構成される。放射線は、パターン様に露光され、そして、フィルムが好適な現像液で処理されたときにフィルムの露光領域の溶解性を非露光区域のそれとは異なるようにする化学変換を誘起する。

40

【0003】

化学増幅フォトレジストは、例えば、ポジ型フォトレジストの場合には脱保護反応またはネガ型フォトレジストの場合には架橋反応のような相対的に多数の化学的事象を、しばしば強酸である触媒の生成を誘起する相対的に低照射量の放射線を照射することにより生

50

起させることができる、触媒的メカニズムに基づくものである。しかしながら、化学増幅フォトレジスト、特に50nm未満の系では、しばしば「像ぼやけ (image blur)」と呼ばれる、像解像度またはコントラストの減少が生じる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、改善された像解像度を有する新規なフォトレジスト組成物および改善された基板のパターン化方法に対する必要が継続的に存在している。

【課題を解決するための手段】

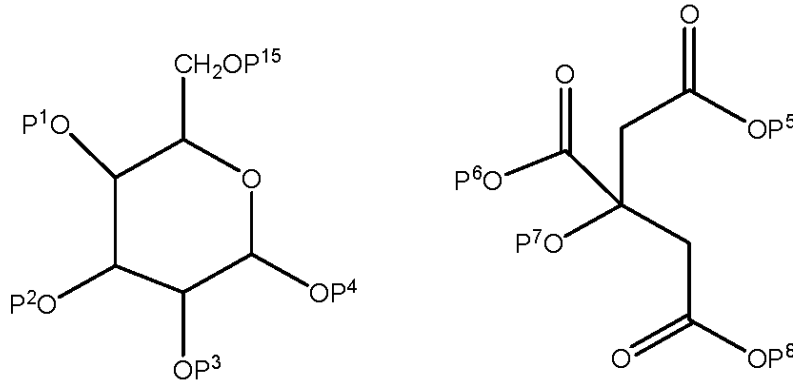
【0005】

本発明の第1の態様は、水性アルカリ性現像液に可溶性であるポリマー、光酸発生剤、および溶解改変剤を含むフォトレジスト組成物であって、

その溶解改変剤が、以下の構造式：

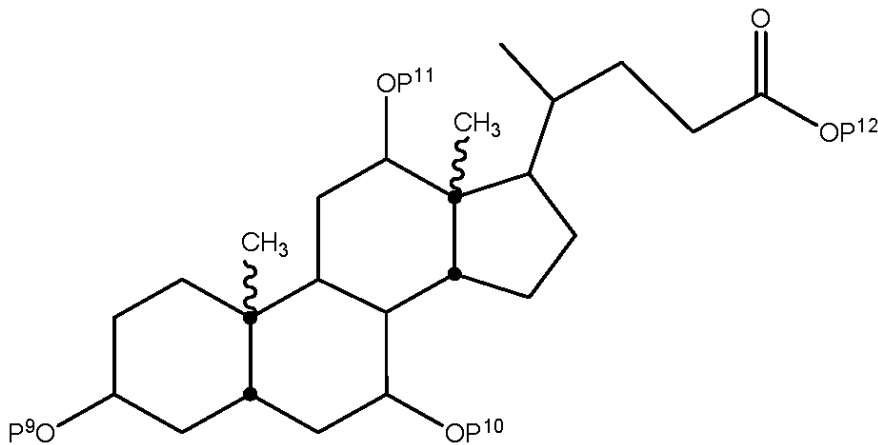
【0006】

【化1】

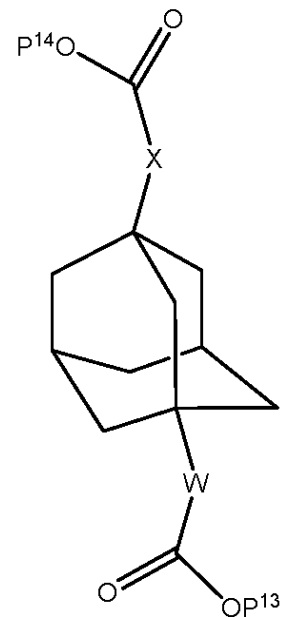


(II)

(I)



(III)



(IV)

【0007】

10

20

30

40

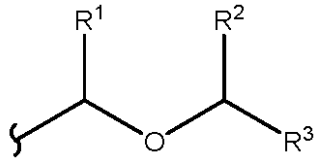
50

[式中、WおよびXは、1～12個の炭素原子を有するアルキレン基および1～12個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基よりなる群から独立に選択され、

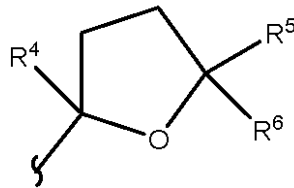
各々のP¹、P²、P³、P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴およびP¹⁵は、構造式V、構造式VIおよび構造式VII：

【0008】

【化2】

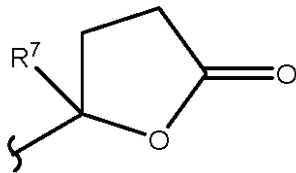


(V)



(VI)

10



(VII)

20

【0009】

(式中、各々のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、水素原子、4～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有するヘテロヒドロカルビル基、および4～12個の炭素原子を有する置換ヘテロヒドロカルビル基よりなる群から独立に選択され、そして

30

任意の2個のR¹、R²、R³または任意の2個のR⁴、R⁵、R⁶は結合されて、3～8員環基を形成してもよい)

よりなる群から独立に選択される]

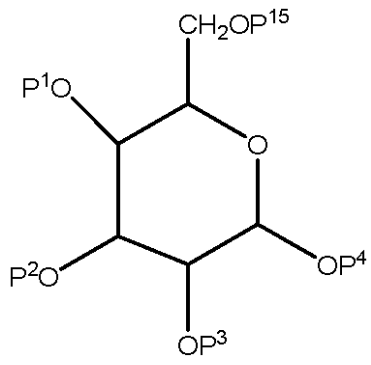
の少なくとも一つで表される、フォトレジスト組成物である。

【0010】

本発明の第2の態様は、構造式：

【0011】

【化3】



(I).

10

【0012】

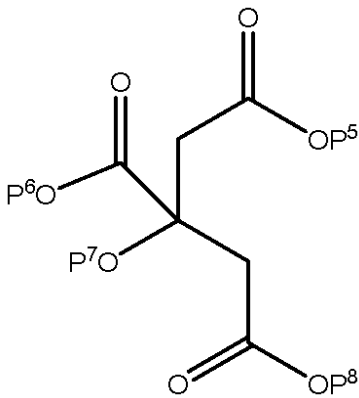
で表される溶解改変剤である。

【0013】

本発明の第3の態様は、構造式：

【0014】

【化4】



(II).

20

【0015】

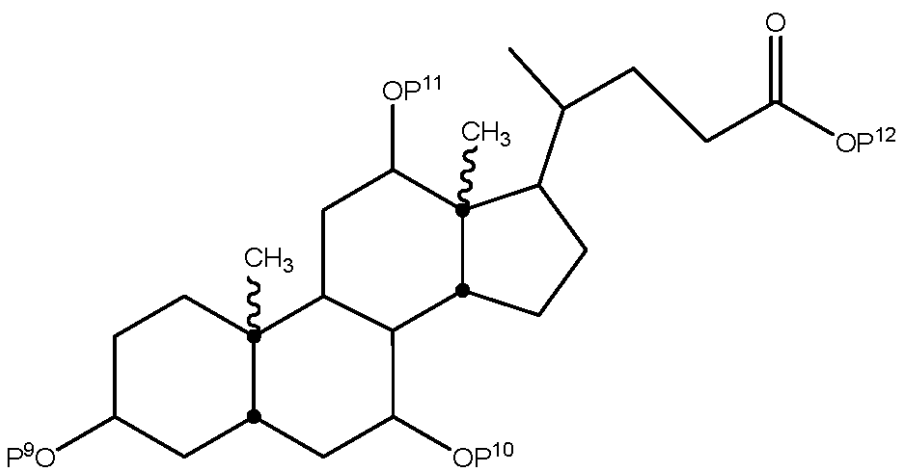
で表される溶解改変剤である。

【0016】

本発明の第4の態様は、構造式：

【0017】

【化5】



(III).

40

50

【 0 0 1 8 】

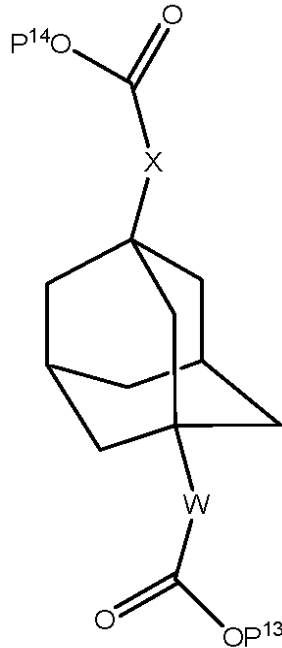
で表される溶解改変剤である。

【 0 0 1 9 】

本発明の第 5 の態様は、構造式：

【 0 0 2 0 】

【化 6】



10

20

(IV).

【 0 0 2 1 】

で表される溶解改変剤である。

【 0 0 2 2 】

本発明の第 6 の態様は、シクロヘキサノン、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、 ϵ -ブチロラクトン、およびそれらの組み合わせよりなる群から選

30

択されるキャストリング溶媒をさらに含むフォトレジスト組成物である。

【 0 0 2 3 】

本発明の第 7 の態様は、紫外放射線に露光する前は塩基性現像液に不溶性であるフォトレジスト組成物である。

【 0 0 2 4 】

本発明の第 8 の態様は、約 250 nm 未満の波長を有する紫外放射線に露光すると遊離酸を発生する光酸発生剤である。

【 0 0 2 5 】

本発明の第 9 の態様は、フォトレジスト組成物を紫外放射線に露光した後に、溶解改変剤が水性アルカリ性現像液に可溶性になるものである。

40

【 0 0 2 6 】

本発明の第 10 の態様は、そのフォトレジスト組成物を紫外放射線に露光し、次いで約 100℃ 以下に加熱した後に、溶解改変剤が水性アルカリ性現像液に可溶性になるものである。

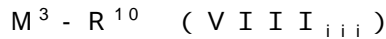
【 0 0 2 7 】

本発明の第 11 の態様は、キャストリング溶媒をさらに含み、かつフォトレジスト組成物が、約 8 重量% ~ 約 15 重量% のポリマー、約 1 重量% ~ 約 3 重量% の光酸発生剤、および約 10 重量% ~ 約 20 重量% の溶解改変剤を含むフォトレジスト組成物である。

【 0 0 2 8 】

本発明の第 12 の態様は、ポリマーが、以下の構造式：

50



[式中、 M^1 、 M^2 および M^3 は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

ここで、 R^8 は、構造式 $-R^{11} - C R^{12} R^{13} - O H$

(式中、

R^{11} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{12} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、1～22個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

R^{13} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

ここで、 R^{12} および R^{13} は、結合されて、3～8個の炭素原子の環を形成してもよい) を有し、

ここで、 R^9 は、構造式 $-R^{14} - N H - S O_2 R^{15}$

(式中、

R^{14} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および2～12個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{15} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基、1～24個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択される) を有し、そして

ここで、 R^{10} は、構造式 $-R^{16} - C O O H$

(式中、

R^{16} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択される) を有する]

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含む、フォトレジスト組成物である。

【 0 0 2 9 】

本発明の第13の態様は、ポリマーが、以下の構造式：

【 0 0 3 0 】

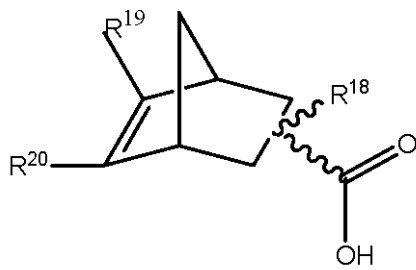
10

20

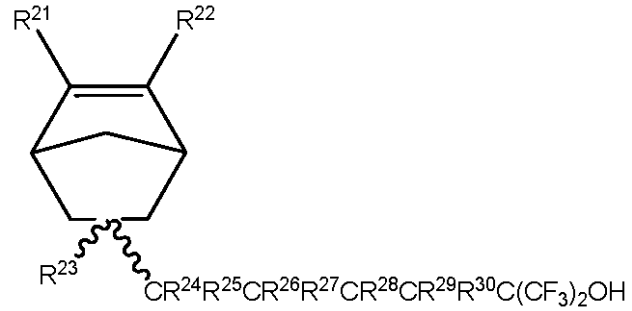
30

40

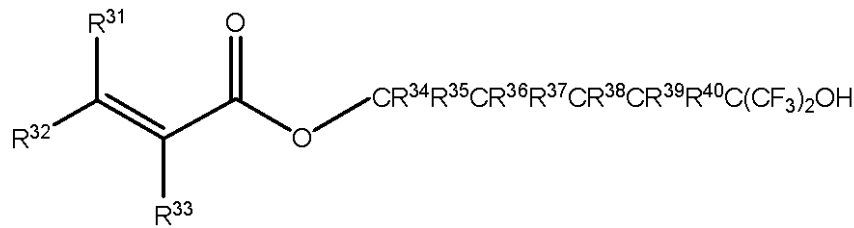
【化7】



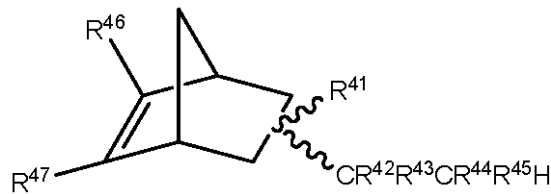
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

【0031】

[式中、各々の R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} ($R^{18} \sim R^{47}$)は、水素原子および一級、二級または三級炭素結合点を持つヒドロカルビル置換基よりなる群から独立に選択され、ヒドロカルビル置換基は、1～6個の炭素原子を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシ基、2～12個の炭素原子を有する分岐状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルコキシ基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化直鎖状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化分岐状アルキル基、3～17個の炭素原子を有するフッ素化シクロアルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルケニル基、2～12個の炭素原子を有するシクロアルケニル基、ジヒドロピラニル基、ジヒドロフ

10

20

30

40

50

ラニル基、2～12個の炭素原子を有するアルカアルケニル基、2～12個の炭素原子を有するアルケニルアルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルキニル基、2～12個の炭素原子を有するアルカアルキニル基、2～12個の炭素原子を有するアルキニルアルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、およびシアノプロピル基よりなる群から選択され、

ここで、同一の分子中の $R^{18} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{39}$ および $R^{40} \sim R^{47}$ は、結合されて、3～8個の炭素原子の環を形成してもよい]

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含む、フォトレジスト組成物である。

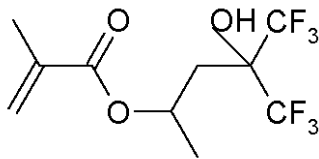
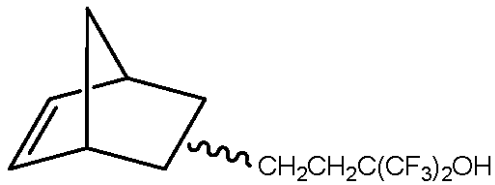
【0032】

本発明の第14の態様は、ポリマーが、以下の構造式：

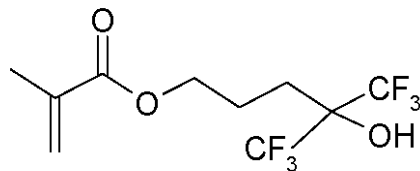
10

【0033】

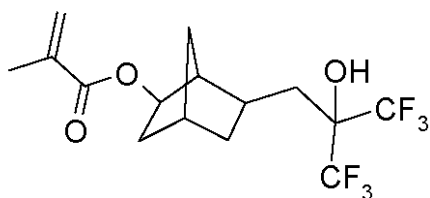
【化8】



20

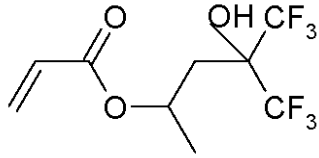


30

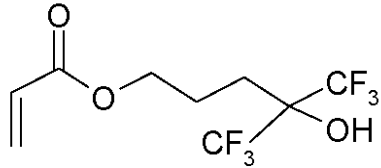


【0034】

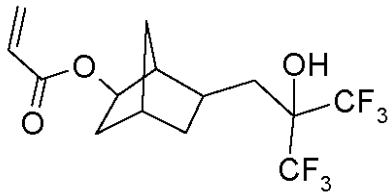
【化9】



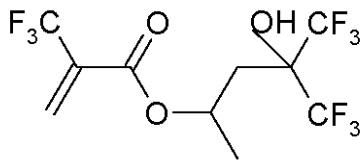
(XVII)



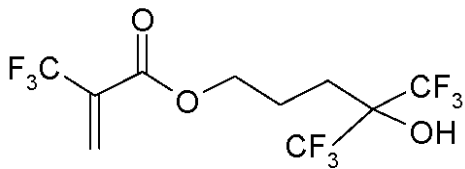
(XVIII)



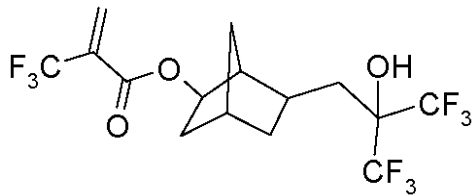
(XIX)



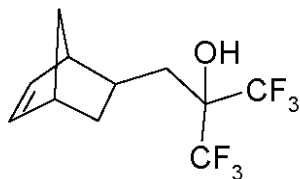
(XX)



(XXI)



(XXII)



(XXIII).

【0035】

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含む、フォトレジスト組成物である。

【0036】

本発明の第15の態様は、ポリマーが、以下の構造式：

10

20

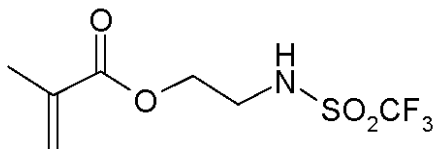
30

40

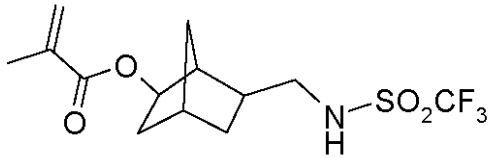
50

【 0 0 3 7 】

【 化 1 0 】

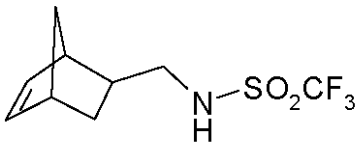


(XXIV)



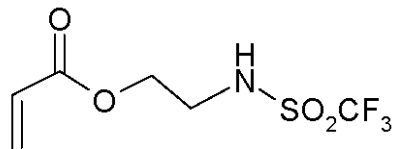
(XXV)

10

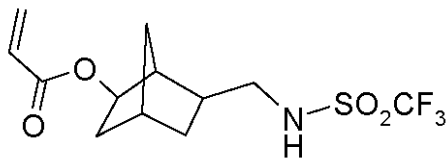


(XXVI)

20

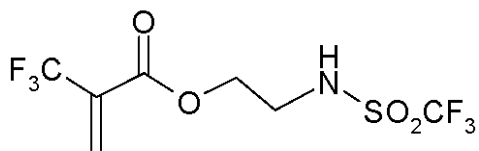


(XXVII)

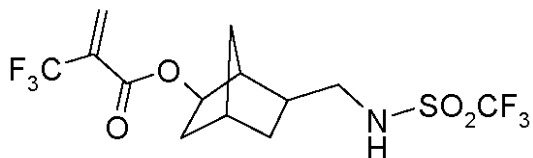


(XXVIII)

30



(XXIX)



(XXX)

40

【 0 0 3 8 】

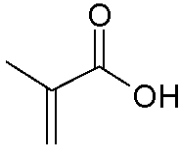
で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含む、フォトレジスト組成物である。

【 0 0 3 9 】

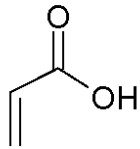
本発明の第 16 の態様は、ポリマーが、以下の構造式：

【 0 0 4 0 】

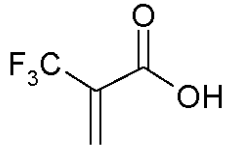
【化 1 1】



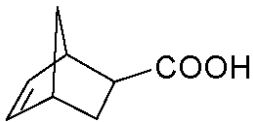
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)

【0041】

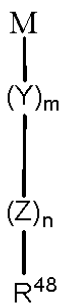
で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含む、フォトレジスト組成物である。

【0042】

本発明の第 17 の態様は、ポリマーが、以下の構造式：

【0043】

【化 1 2】



(XXXV)

【0044】

[式中、M は、重合性主鎖部分であり、

10

20

30

40

50

各々の Y_m は、出現ごとに、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-O-C(O)-$ 、および $-C(O)-O-$ よりなる群から独立に選択され、

各々の Z_n は、出現ごとに、1~12個の炭素原子を有するアルキレン基、1~12個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基、1~12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、3~15個の炭素原子を有する脂環式基、および3~15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

(a) mおよびnは、双方とも1であり、(b) mは1であって、nは0であるか、または(c) mは0であって、nは1であり、そして

R^{48} の各出現は、水素原子、ヒドロキシ基、1~12個の炭素原子を有するヒドロキシ置換アルキレン、1~12個の炭素原子を有するヒドロキシ置換フルオロアルキレン、ビス-トリフルオロメチルメタノール基、および1~12個の炭素原子を有するアルキルスルホンホンアミド基よりなる群から独立に選択される]

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含む、フォトレジスト組成物である。

【0045】

本発明の第18の態様は、光酸発生剤が、スルホニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム(トリフェニルスルホニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロオクタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロヒ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、臭化トリフェニルスルホニウム、塩化トリフェニルスルホニウム、ヨウ化トリフェニルスルホニウム、パーフルオロブタンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウム塩、塩化ジフェニルエチルスルホニウム、塩化フェナシルジメチルスルホニウム、ハロニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム(ジフェニルヨードニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウム塩、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロヒ酸ジフェニルヨードニウム、ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、カンファースルホン酸ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウム、 C_6H_5 -ビス-スルホニル-ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニルp-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、イミドおよびヒドロキシイミドのトリフルオロメタンスルホン酸エステル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(MDT)、ニトロベンジルスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル、スルホニルオキシナフタルイミド、N-カンファースルホニルオキシナフタルイミド、N-ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシナフタルイミド、ピロガロール誘導体(例えば、ピロガロールのトリメシレート)、ナフトキノ-4-ジアジド、アルキルジスルホン、s-トリアジン誘導体、スルホン酸発生剤、N-ヒドロキシナフタルイミド・ドデカン・スルホネート(DDSN)およびベンゾイントシレートよりなる群から選択される、フォトレジスト組成物である。

【0046】

本発明の第19の態様は、パターン形成方法であって、

本発明の第1の態様のフォトレジスト組成物のフォトレジスト層を基板上に塗布すること、

そのフォトレジスト組成物が、水性アルカリ性現像液に可溶性であるポリマー、光酸発生剤、および溶解改変剤を含み、その溶解改変剤が、以下の構造式：

10

20

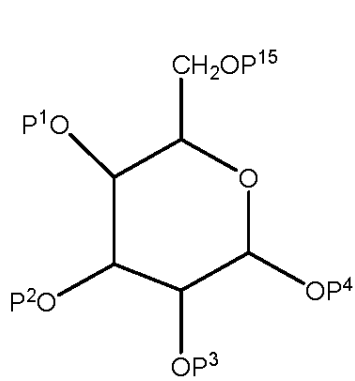
30

40

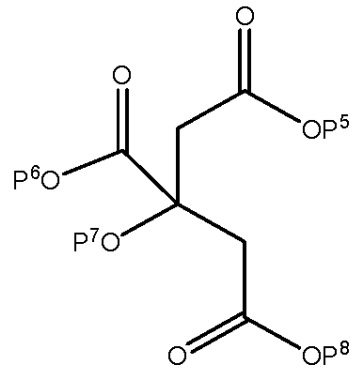
50

【 0 0 4 7 】

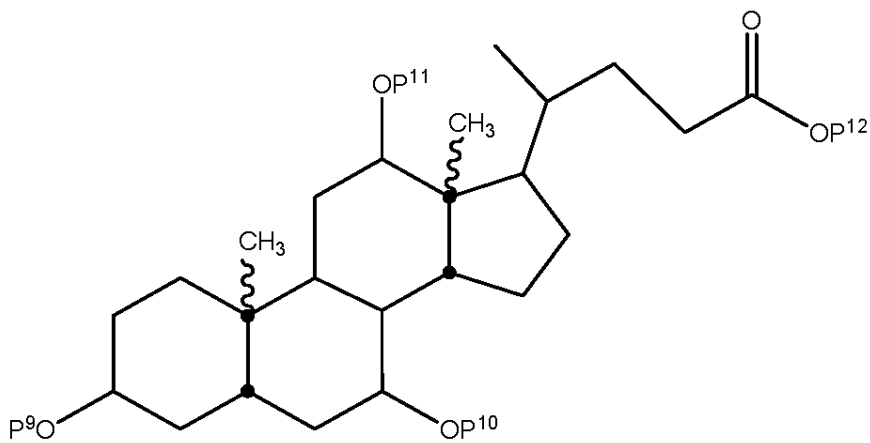
【 化 1 3 】



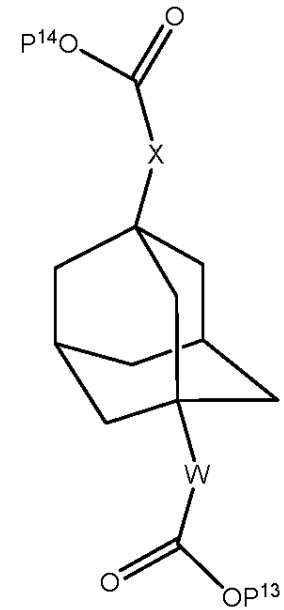
(I)



(II)



(III)



(IV)

【 0 0 4 8 】

[式中、WおよびXは、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基および1 ~ 12 個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基よりなる群から独立に選択され、

各々の P¹、P²、P³、P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴および P¹⁵は、構造式 V、構造式 V I および構造式 V I I :

【 0 0 4 9 】

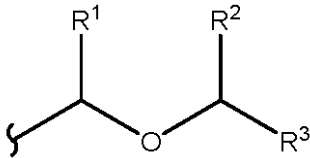
10

20

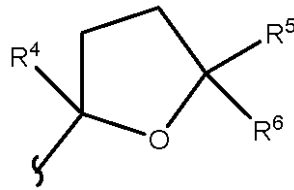
30

40

【化 1 4】

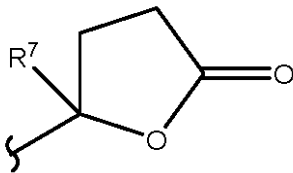


(V)



(VI)

10



(VII)

20

【0050】

(式中、各々の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、水素原子、4～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有するヘテロヒドロカルビル基、および4～12個の炭素原子を有する置換ヘテロヒドロカルビル基よりなる群から独立に選択され、そして

任意の2個の R^1 、 R^2 、 R^3 または任意の2個の R^4 、 R^5 、 R^6 は結合されて、3～8員環基を形成してもよい)

よりなる群から独立に選択される]

30

の少なくとも一つで表されるものであり、ならびに

フォトレジスト層の第二領域を化学放射線に露光せずに、フォトレジスト層の第一領域を化学放射線に選択的に露光して、露光フォトレジスト層を形成すること、露光フォトレジスト層を加熱すること、および水性アルカリ性現像液中でフォトレジスト層の第一領域を除去することを含む、形成方法である。

【0051】

本発明の第20の態様は、露光フォトレジスト層の加熱が、水性アルカリ性現像液中でフォトレジスト層の第一領域を除去する前に、約100 以下の温度においてである、方法である。

【0052】

本発明の第21の態様は、化学放射線が、約250 nm以下の波長を有するものである、方法である。

40

【0053】

本発明の第22の態様は、フォトレジスト層が、約0.02 μm ～約5.0 μm の厚さを有するものである、方法である。

【0054】

本発明の第23の態様は、基板が、金属基板、セラミック基板、有機基板、バルクシリコン基板、絶縁体上シリコン基板および他の半導体基板である、方法である。

【0055】

本発明の第24の態様は、導電性層、半導体層または絶縁性層が、その基板の最上面に

50

形成され、フォトレジスト層が、その導電性層、半導体層または絶縁性層の最上面に形成される、方法である。

【0056】

本発明の第25の態様は、フォトレジスト層を基材上に塗布する前に、基材上に反射防止コーティングを形成することを含む、方法である。

【0057】

本発明の第26の態様は、フォトレジスト組成物が、シクロヘキサノン、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、 γ -ブチロラクトン、およびそれらの組み合わせよりなる群から選択されるキャストリング溶媒を含む、方法である。

【0058】

本発明の第27の態様は、フォトレジスト組成物がキャストリング溶媒を含み、かつフォトレジスト組成物が、約8重量%~約15重量%のポリマー、約1重量%~約3重量%の光酸発生剤、および約10重量%~約15重量%の溶解改変剤を含む、方法である。

【0059】

本発明の第28の態様は、その方法が、以下の構造式：



[式中、 M^1 、 M^2 および M^3 は、2~12個の炭素原子を有するアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2~12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3~15個の炭素原子を有する脂環式基、および3~15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

ここで、 R^8 は、構造式 $-R^{11} - CR^{12}R^{13} - OH$

(式中、

R^{11} は、2~12個の炭素原子を有するアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2~12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3~15個の炭素原子を有する脂環式基、および3~15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{12} は、水素原子、1~24個の炭素原子を有するアルキル基および1~22個の炭素原子を有する置換アルキル基よりなる群から選択され、

R^{13} は、水素原子、1~24個の炭素原子を有するアルキル基および1~24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

ここで、 R^{12} および R^{13} は、結合されて、3~8個の炭素原子の環を形成してもよい)を有し、

ここで、 R^9 は、構造式 $-R^{14} - NH - SO_2R^{15}$

(式中、

R^{14} は、2~12個の炭素原子を有するアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2~12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3~15個の炭素原子を有する脂環式基、および2~12個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{15} は、水素原子、1~24個の炭素原子を有するアルキル基、1~24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基、1~24個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1~24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から独立に選択される)を有し、そして

ここで、 R^{10} は、構造式 $-R^{16} - COOH$

(式中、

R^{16} は、2~12個の炭素原子を有するアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2~12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2~12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3~15個の炭素原子を有する脂環式基、およ

10

20

30

40

50

び 3 ~ 15 個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択される) を有する]

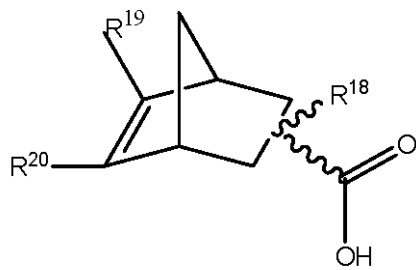
で表される 1 以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、方法である。

【 0 0 6 0 】

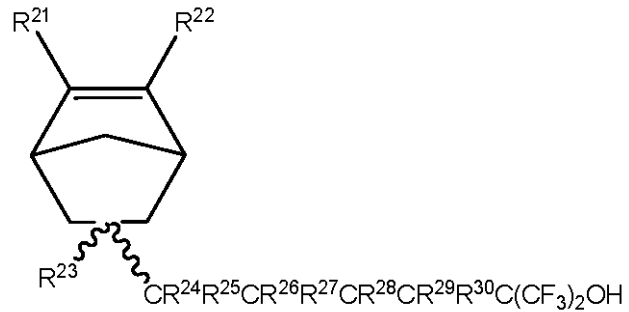
本発明の第 29 の態様は、その方法が、以下の構造式：

【 0 0 6 1 】

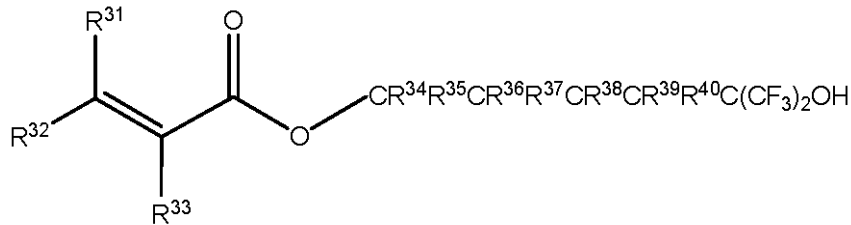
【 化 1 5 】



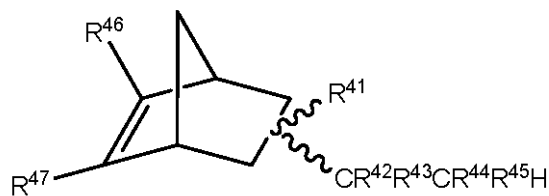
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

【 0 0 6 2 】

[式中、各々の R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²、R³³、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁷、R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶ および R⁴⁷ (R¹⁸ ~ R⁴⁷) は、水素原子および一級、二級または三級炭素結合点を持つヒドロカルビル置換基よりなる群から独立に選択され、そのヒドロカルビル置換基は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシ基

10

20

30

40

50

、2～12個の炭素原子を有する分岐状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルコキシ基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化直鎖状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化分岐状アルキル基、3～17個の炭素原子を有するフッ素化シクロアルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルケニル基、2～12個の炭素原子を有するシクロアルケニル基、ジヒドロピラニル基、ジヒドロフラニル基、2～12個の炭素原子を有するアルカアルケニル基、2～12個の炭素原子を有するアルケニルアルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルキニル基、2～12個の炭素原子を有するアルカアルキニル基、2～12個の炭素原子を有するアルキニルアルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、およびシアノプロピル基よりなる群から独立に選択され、

10

ここで、同一の分子中の $R^{18} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{39}$ および $R^{40} \sim R^{47}$ は、結合されて、3～8個の炭素原子の環を形成してもよい]

で表される1以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、方法である。

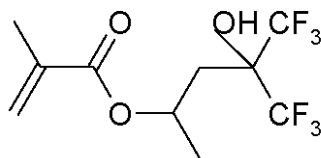
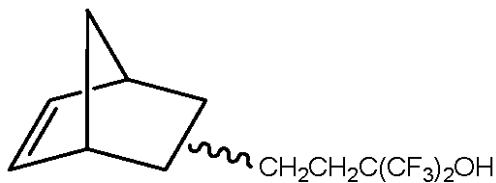
【0063】

本発明の第30の態様は、その方法が、以下の構造式：

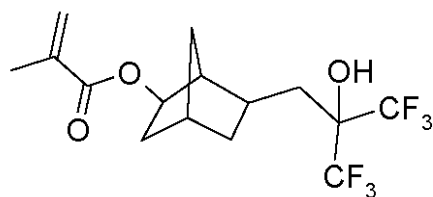
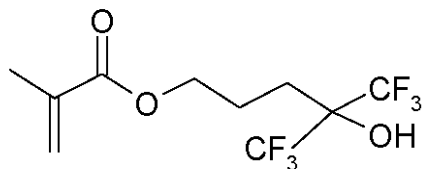
【0064】

【化16】

20



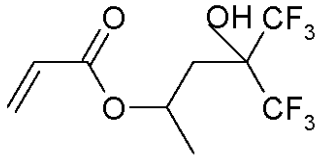
30



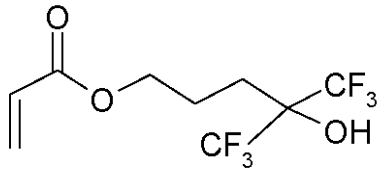
40

【0065】

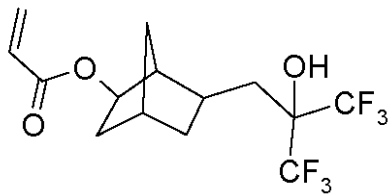
【化 17】



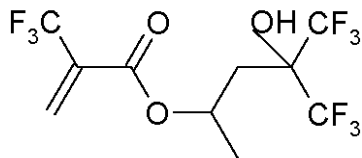
(XVII)



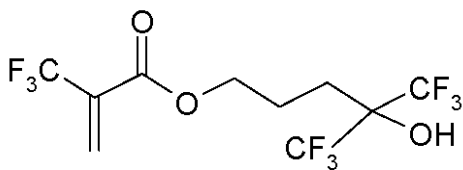
(XVIII)



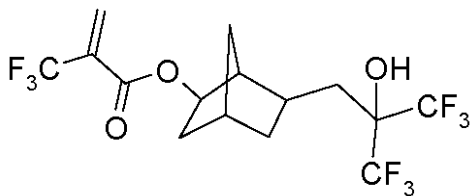
(XIX)



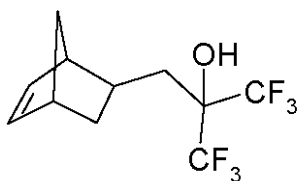
(XX)



(XXI)



(XXII)



(XXIII).

【0066】

で表される 1 以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、方法。

【0067】

10

20

30

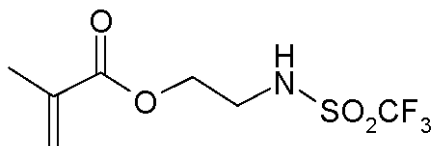
40

50

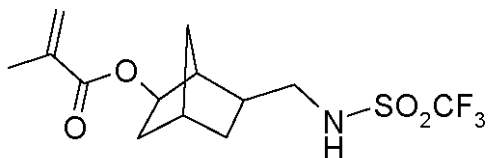
本発明の第31の態様は、その方法が、以下の構造式：

【0068】

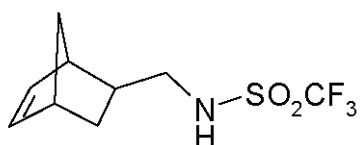
【化18】



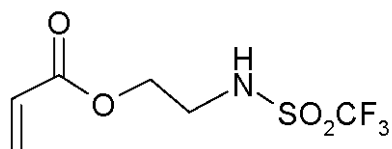
(XXIV)



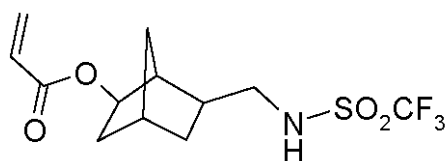
(XXV)



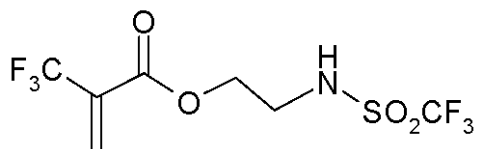
(XXVI)



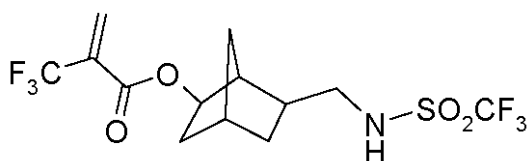
(XXVII)



(XXVIII)



(XXIX)



(XXX).

【0069】

で表される1以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、方法である。

【0070】

本発明の第32の態様は、その方法が、以下の構造式：

10

20

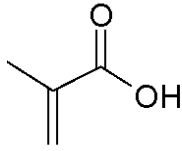
30

40

50

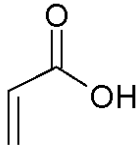
【 0 0 7 1 】

【 化 1 9 】

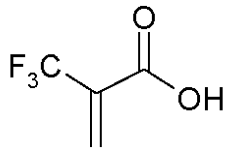


(XXXI)

10

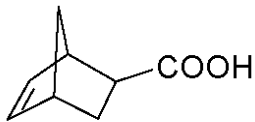


(XXXII)



(XXXIII)

20



(XXXIV)

30

【 0 0 7 2 】

で表される 1 以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、方法である。

【 0 0 7 3 】

本発明の第 3 3 の態様は、その方法が、以下の構造式：

【 0 0 7 4 】

【 化 2 0 】



(XXXV)

40

50

【 0 0 7 5 】

[式中、Mは、重合性主鎖部分であり、

各々の Y_m は、出現ごとに、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-O-C(O)-$ 、および $-C(O)-O-$ よりなる群から独立に選択され、

各々の Z_n は、出現ごとに、1～12個の炭素原子を有するアルキレン基、1～12個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基、1～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

(a) mおよびnは、双方とも1であるか、(b) mは1であって、nは0であるか、または(c) mは0であって、nは1であり、そして

R^{48} の各出現は、水素原子、ヒドロキシル基、1～12個の炭素原子を有するヒドロキシ置換アルキレン、1～12個の炭素原子を有するヒドロキシ置換フルオロアルキレン、ビス-トリフルオロメチルメタノール基、および1～12個の炭素原子を有するアルキルスルホンホンアミド基よりなる群から独立に選択される]

で表される1以上のモノマーの重合によりそのポリマーを生成することをさらに含む、方法である。

【 0 0 7 6 】

本発明の第34の態様は、光酸発生剤が、スルホニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム(トリフェニルスルホニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロオクタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロヒ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、臭化トリフェニルスルホニウム、塩化トリフェニルスルホニウム、ヨウ化トリフェニルスルホニウム、パーフルオロブタンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウム塩、塩化ジフェニルエチルスルホニウム、塩化フェナシルジメチルスルホニウム、八口ニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム(ジフェニルヨードニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウム塩、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロヒ酸ジフェニルヨードニウム、ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、カンファースルホン酸ビス-(t-ブチルフェニル)ヨードニウム、 α -ビス-スルホニル-ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニルp-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、イミドおよびヒドロキシイミドのトリフルオロメタンスルホン酸エステル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(MDT)、ニトロベンジルスルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル、スルホニルオキシナフタルイミド、N-カンファースルホニルオキシナフタルイミドおよびN-ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシナフタルイミド、ピロガロール誘導体(例えば、ピロガロールのトリメシレート)、ナフトキノ-4-ジアジド、アルキルジスルホン、s-トリアジン誘導体、スルホン酸発生剤、N-ヒドロキシナフタルイミド・ドデカン・スルホネート(DDSN)およびベンゾイントシレートよりなる群から選択される、方法である。

【 0 0 7 7 】

本発明の特徴は、添付の特許請求の範囲に記載されている。しかしながら、本発明それ自体は、添付の図面と共に読むと、例示の実施態様の以下の詳細な説明を参照して、最も良く理解されよう。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0078】

本発明の種々の実施態様により記述される化学増幅（C A）ポジ型フォトレジストは、水性現像液中で現像されるように意図されており、水性アルカリ性現像液に可溶性であるポリマー、溶解改変剤（D M A）、および光酸発生剤（P A G）を含んでおり、すべては、通常、キャストリング溶媒に溶解している。P A Gは、化学放射線に露光されると、酸を発生する。

【0079】

そのようなフォトレジスト系における像ぼやけは、一般に、2つの寄与因子：露光領域から非露光領域への濃度勾配による酸の拡散および反応伝播の結果であると考えられている。酸拡散は、P A Gの種類およびフォトレジストポリマー中での酸部分の移動度（m o b i l i t y）のような因子に依存すると考えられる。フォトレジスト層中での酸の移動度は、ポリマーの化学官能性およびフォトレジスト層の温度を含む、種々の因子に依存する。反応伝播は、活性化エネルギー（エンタルピー）および反応生成物の揮発性（エントロピー）のような因子に依存すると考えられる。酸拡散および酸の移動度の双方は、温度の上昇と共に増加し、像ぼやけの増大を招来する。

10

【0080】

本発明の種々の実施態様に係るD M Aは、疎水性であり、水性アルカリ性現像液に不溶性であり、したがって、フォトレジスト層の非露光領域でのポリマーの溶解を阻害する。いくつかの例において、ポリマーそれ自体は、水性アルカリ性現像液に溶解性でありうるが、D M Aの強力な疎水的性質により、現像液中での溶解は阻害される。同時に、本発明の種々の実施態様に係るD M Aは、活性化されると、親水性になり、水性アルカリ性現像液に可溶性になり、そこで、フォトレジスト層の露光領域でのポリマー溶解を促進する。活性化されると、D M Aは、可溶性かつ親水性になり、もはや、フォトレジスト層の露光領域でのポリマーの溶解を阻害しない。D M Aは、D M Aの保護された酸不安定部分の活性化エネルギーに応じた温度で、P A Gにより放出された酸で活性化される。

20

【0081】

露光フォトレジスト層が処される温度をできるだけ低くすることが有利であるため（像ぼやけを最少にするために）、本発明の種々の実施態様では、低活性化（例えば、低温）酸不安定官能性で保護された極性または塩基溶解性部分あるいはその両方を含む比較的小さい分子である、D M Aが使用される。

30

【0082】

図1～図7は、本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

【0083】

図1では、任意的な絶縁性層110が、基板105の最上面100上に形成されている。一つの例において、基板100は、金属基板、セラミック基板、有機基板、バルクシリコン基板、絶縁体上シリコン基板および他の半導体基板よりなる群から選択される。一つの例において、層110は、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、オキシ窒化ケイ素およびこれらの組み合わせを含んでなる。層110は、集積回路製造の分野で公知の他の絶縁性材料を含んでいてもよい。あるいは、層110は、集積回路製造の分野で公知の導電性層または半導電体層で置き換えられていてもよい。

40

【0084】

層115の最上面115上には、場合により、反射防止コーティング（A R C）が形成されている。一つの例において、A R C 115は、ジアゾナフトキノン（D N Q）/ノボラックレジスト材料を含んでなる。A R C 115は、層110が存在しない場合、基板100の最上面100上に形成される。

【0085】

フォトレジスト層130が、A R C 120の最上面125上に形成される。フォトレジスト層130は、A R C 120上、またはA R C 120が存在しない場合には層110上

50

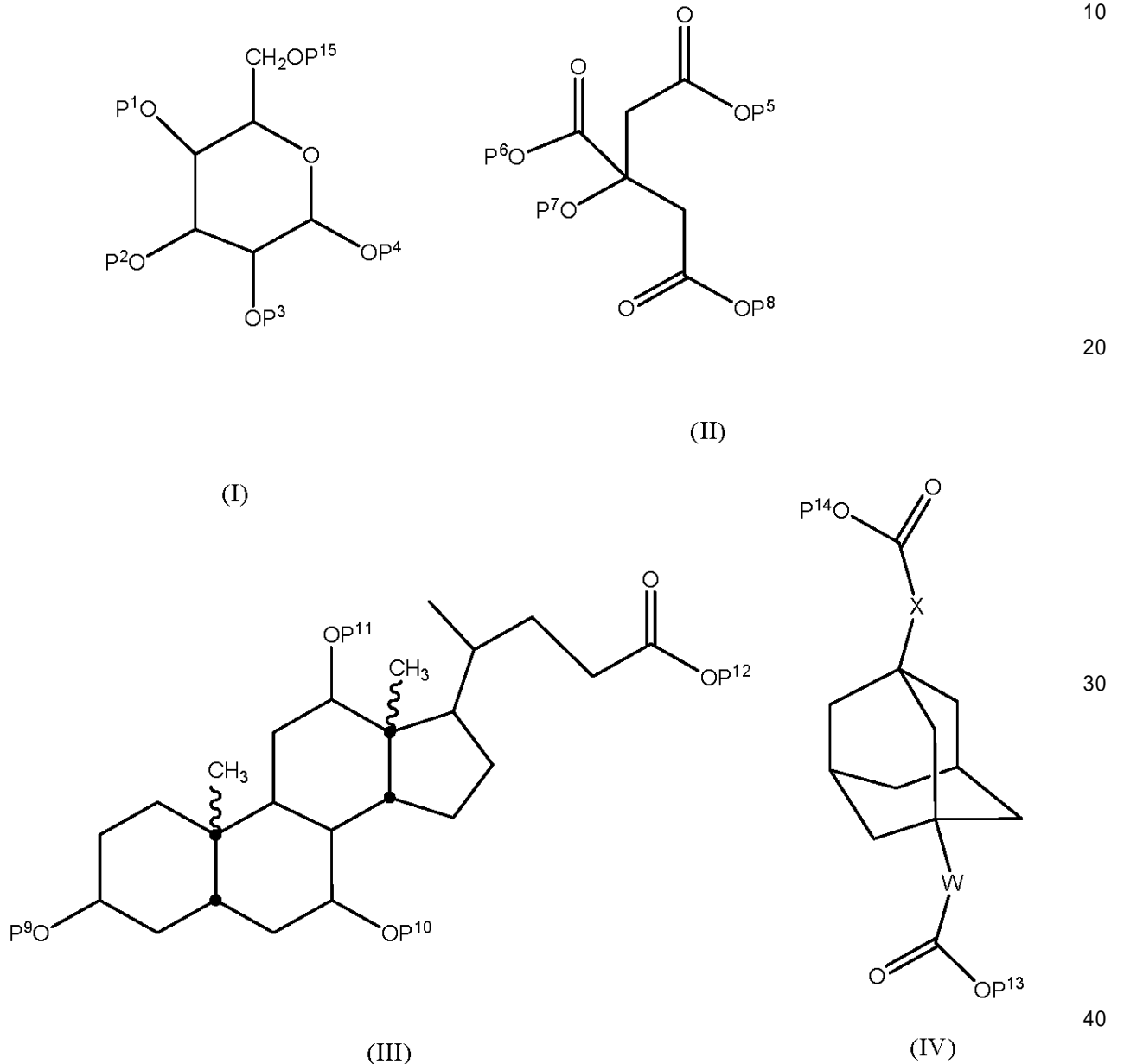
、またはARC120もしくは層110が存在しない場合には基材105上で、フォトレジスト組成物の層をスピニングもしくはスプレーコーティングまたはドクターブレード処理することにより形成しうる。フォトレジスト層130の組成物は、1種以上のポリマー（少なくとも一つは水性アルカリ性現像液に可溶性ではない）、PAG、DMAおよび場合により、キャストリング溶媒を含む。

【0086】

一つの例において、DMAは、以下の(I、II、III、IV)構造式：

【0087】

【化21】



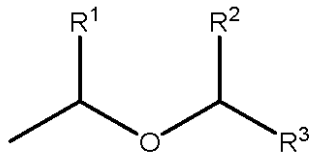
【0088】

[式中、WおよびXは、1～12個の炭素原子を有するアルキレン基および1～12個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基よりなる群から独立に選択され、

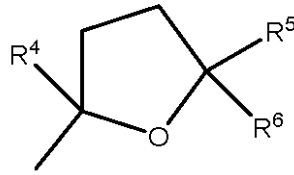
各々のP¹、P²、P³、P⁴、P⁵、P⁶、P⁷、P⁸、P⁹、P¹⁰、P¹¹、P¹²、P¹³、P¹⁴およびP¹⁵は、構造式V、構造式VIおよび構造式VII：

【0089】

【化 2 2】

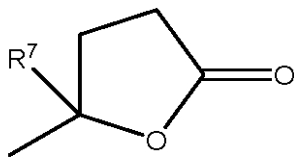


(V)



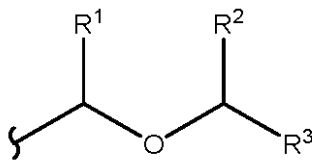
(VI)

10

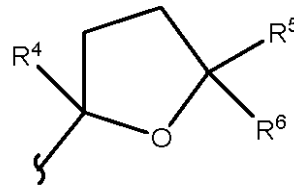


(VII)

20

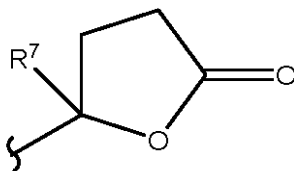


(V)



(VI)

30



(VII)

40

【0090】

(式中、各々のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、水素原子、4～12個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、4～12個の炭素原子を有するヘテロヒドロカルビル基、および4～12個の炭素原子を有する置換ヘテロヒドロカルビル基よりなる群から独立に選択され、そして

任意の2個のR¹、R²、R³または任意の2個のR⁴、R⁵、R⁶は結合されて、3～8員環基を形成してもよい)

よりなる群から独立に選択される]

50

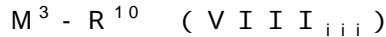
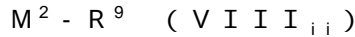
の少なくとも一つで表される材料を含む。

【0091】

構造式 I はグリコシドであり、構造式 II はシトレートであり、構造式 III はコーレートであり、そして構造式 IV はアダマンタンジカルボキシレートである。構造式 V の保護基はエトキシエチル基であり、構造式 VI の保護基はテトラヒドロフラニル基であり、そして構造式 VII の保護基はアングリカラクトン基である。

【0092】

第 1 の例において、ポリマーは、以下の構造式：



[式中、 M^1 、 M^2 および M^3 は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

ここで、 R^8 は、構造式 $-R^{11} - C R^{12} R^{13} - O H$

(式中、

R^{11} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{12} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、1～22個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

R^{13} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択され、

ここで、 R^{12} および R^{13} は、結合されて、3～8個の炭素原子の環を形成してもよい)を有し、

ここで、 R^9 は、構造式 $-R^{14} - N H - S O_2 R^{15}$

(式中、

R^{14} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および2～12個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択され、

R^{15} は、水素原子、1～24個の炭素原子を有するアルキル基、1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基、1～24個の炭素原子を有する置換アルキル基、および1～24個の炭素原子を有するフッ素化アルキル基よりなる群から選択される)を有し、そして

ここで、 R^{10} は、構造式 $-R^{16} - C O O H$

(式中、

R^{16} は、2～12個の炭素原子を有するアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換アルキレン基、2～12個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、2～12個の炭素原子を有する置換ヘテロアルキレン基、3～15個の炭素原子を有する脂環式基、および3～15個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から選択される)を有する]

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含んでいる。

【0093】

第 2 の例において、ポリマーは、以下の構造式：

【0094】

10

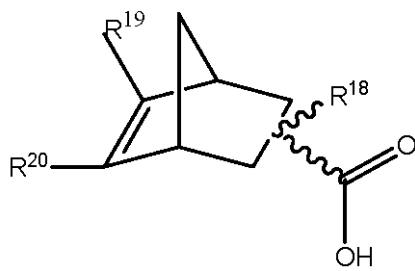
20

30

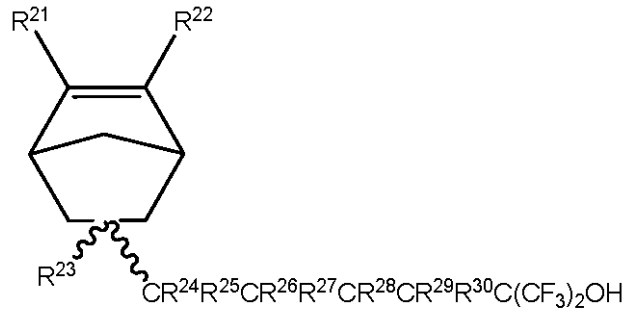
40

50

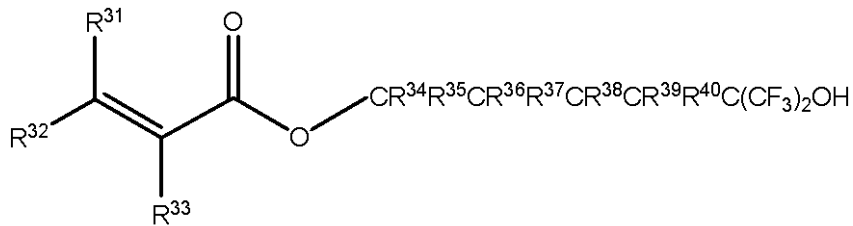
【化 2 3】



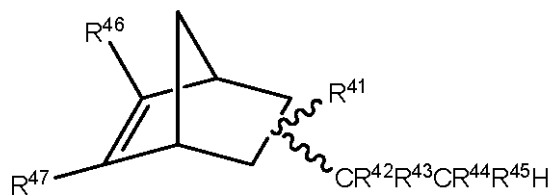
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

【0095】

[式中、各々の R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} ($R^{18} \sim R^{47}$)は、水素原子および一級、二級または三級炭素結合点を持つヒドロカルビル置換基よりなる群から独立に選択され、そのヒドロカルビル置換基は、1～6個の炭素原子を有する直鎖状アルキルまたはアルコキシ基、2～12個の炭素原子を有する分岐状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルキル基、3～17個の炭素原子を有するシクロアルコキシ基、3～17個の炭素原子を有するビスシクロアルコキシ基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化直鎖状アルキル基、2～12個の炭素原子を有するフッ素化分岐状アルキル基、3～17個の炭素原子を有するフッ素化シクロアルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルケニル基、2～12個の炭素原子を有するシクロアルケニル基、ジヒドロピラニル基、ジヒド

10

20

30

40

50

ロフラニル基、2～12個の炭素原子を有するアルカアルケニル基、2～12個の炭素原子を有するアルケニルアルキル基、2～12個の炭素原子を有するアルキニル基、2～12個の炭素原子を有するアルカアルキニル基、2～12個の炭素原子を有するアルキニルアルキル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、およびシアノプロピル基よりなる群から選択され、

ここで、同一の分子中の $R^{18} \sim R^{20}$ 、 $R^{21} \sim R^{30}$ 、 $R^{31} \sim R^{39}$ および $R^{40} \sim R^{47}$ は、結合されて、3～8個の炭素原子の環を形成してもよい]

で表される1以上のモノマーの繰返し単位を含んでいる。

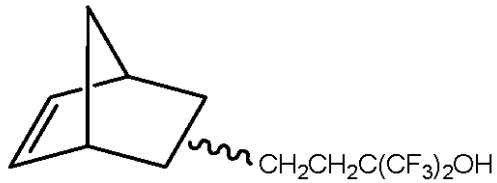
【0096】

第3の例において、ポリマーは、以下の構造式：

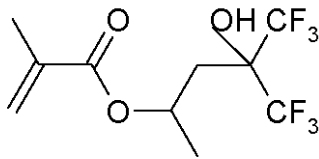
10

【0097】

【化24】

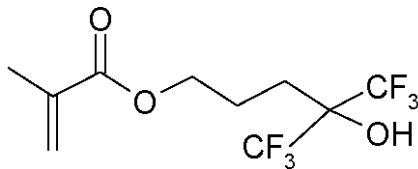


(XIII)



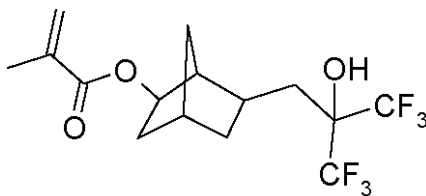
20

(XIV)



(XV)

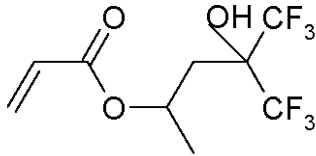
30



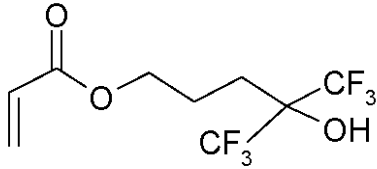
(XVI)

【0098】

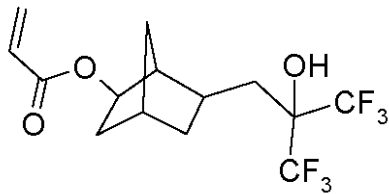
【化 2 5】



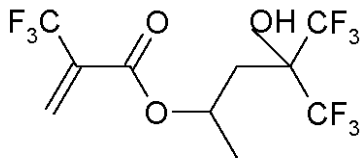
(XVII)



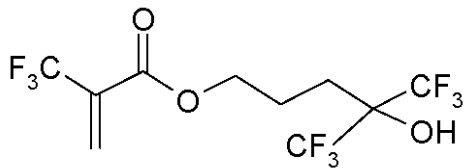
(XVIII)



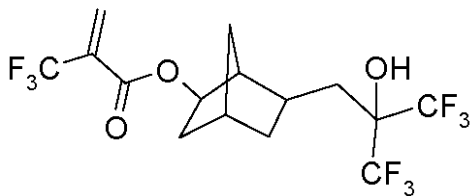
(XIX)



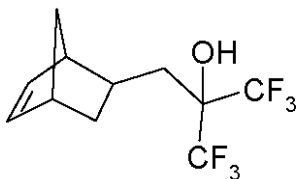
(XX)



(XXI)



(XXII)



(XXIII).

【0099】

で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含んでいる。

【0100】

第 4 の例において、ポリマーは、以下の構造式：

10

20

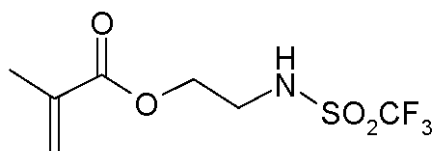
30

40

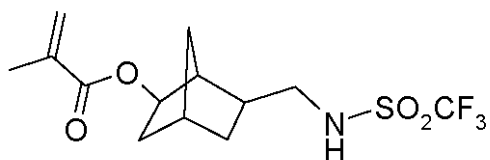
50

【 0 1 0 1 】

【 化 2 6 】

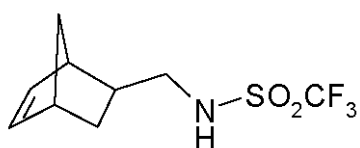


(XXIV)



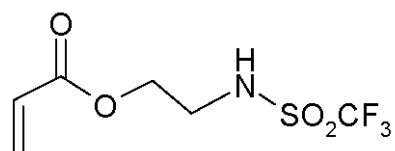
(XXV)

10

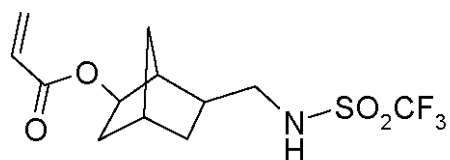


(XXVI)

20

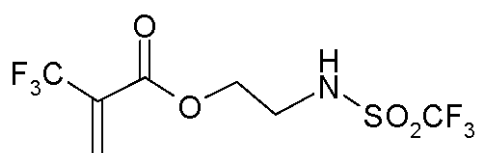


(XXVII)

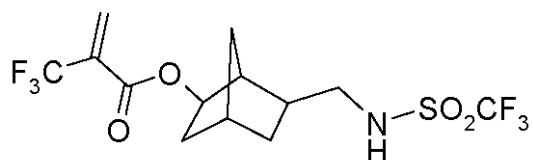


(XXVIII)

30



(XXIX)



(XXX).

40

【 0 1 0 2 】

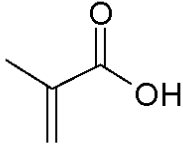
で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含んでいる。

【 0 1 0 3 】

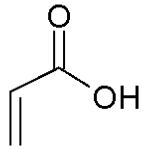
第 5 の例において、ポリマーは、以下の構造式：

【 0 1 0 4 】

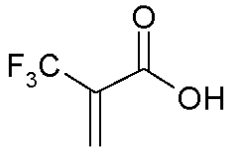
【化 2 7】



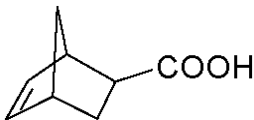
(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)



(XXXIV)

【 0 1 0 5】

で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含んでいる。

【 0 1 0 6】

第 6 の例において、ポリマーは、以下の構造式：

【 0 1 0 7】

【化 2 8】



(XXXV)

【 0 1 0 8】

[式中、M は、重合性主鎖部分であり、

10

20

30

40

50

各々の Y_m は、出現ごとに、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-O-C(O)-$ 、および $-C(O)-O-$ よりなる群から独立に選択され、

各々の Z_n は、出現ごとに、1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキレン基、1 ~ 12 個の炭素原子を有するフッ素化アルキレン基、1 ~ 12 個の炭素原子を有するヘテロアルキレン基、3 ~ 15 個の炭素原子を有する脂環式基、および 3 ~ 15 個の炭素原子を有するフルオロ脂環式基よりなる群から独立に選択され、

(a) m および n は、双方とも 1 であるか、(b) m は 1 であって、 n は 0 であるか、または (c) m は 0 であって、 n は 1 であり、そして

R^{48} の各出現は、水素原子、ヒドロキシ基、1 ~ 12 個の炭素原子を有するヒドロキシ置換アルキレン、1 ~ 12 個の炭素原子を有するヒドロキシ置換フルオロアルキレン、ビス-トリフルオロメチルメタノール基、および 1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキルスルホンホンアミド基よりなる群から独立に選択される]
で表される 1 以上のモノマーの繰返し単位を含んでいる。

【 0 1 0 9 】

第 1 の例において、PAG は、スルホニウム塩を含む。

【 0 1 1 0 】

第 2 の例において、PAG は、スルホニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム (トリフェニルスルホニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パーフルオロオクタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロヒ酸トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウム、臭化トリフェニルスルホニウム、塩化トリフェニルスルホニウム、ヨウ化トリフェニルスルホニウム、パーフルオロブタンスルホン酸 2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、ベンゼンスルホン酸 2, 4, 6 - トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリス (t - ブチルフェニル) スルホニウム塩、塩化ジフェニルエチルスルホニウム、塩化フェナシルジメチルスルホニウム、ハロニウム塩、パーフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム (ジフェニルヨードニウムトリフレート)、パーフルオロブタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、パーフルオロペンタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウム塩、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロヒ酸ジフェニルヨードニウム、ビス - (t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフレート、カンファースルホン酸ビス - (t - ブチルフェニル) ヨードニウム、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ - ビス - スルホニル - ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル p - トルエンスルホニルジアゾメタン、1 - シクロヘキシルスルホニル - 1 - (1, 1ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、イミドおよびヒドロキシイミドのトリフルオロメタンスルホン酸エステル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシ) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド (MDT)、ニトロベンジルスルホン酸エステル、p - トルエンスルホン酸 2 - ニトロベンジル、p - トルエンスルホン酸 2, 6 - ジニトロベンジル、p - トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸 2, 4 - ジニトロベンジル、スルホニルオキシナフタルイミド、N - カンファースルホニルオキシナフタルイミドおよび N - ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシナフタルイミド、ピロガロール誘導体 (例えば、ピロガロールのトリメシレート)、ナフトキノ - 4 - ジアジド、アルキルジスルホン、s - トリアジン誘導体、スルホン酸発生剤、N - ヒドロキシナフタルイミド・ドデカン・スルホネート (D D S N) およびベンゾイントシレートよりなる群から選択される。

【 0 1 1 1 】

一つの例において、キャストリング溶媒は、シクロヘキサノン、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、 ϵ - ブチロラクトン、およびそれらの組み合わせよりなる群から選択される。

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

50

一つの例において、フォトレジスト組成物は、約 8 重量% ~ 約 15 重量%のポリマー、約 1 重量% ~ 約 3 重量%の P A G、および約 10 重量% ~ 約 15 重量%の D M Aを含む。

【 0 1 1 3 】

好ましくは、フォトレジスト層 1 3 0 を化学放射線に露光する前に、フォトレジスト層は、キャストイング溶媒を除去するために、約 90 ~ 約 110 の温度に約 1 分間加熱される（露光前ベークまたは前ベーク）。一つの例において、フォトレジスト層 1 3 0 は、約 0.02 ミクロン ~ 約 5.0 ミクロン、好ましくは約 0.05 ミクロン ~ 約 2.5 ミクロン、最も好ましくは約 0.10 ミクロン ~ 約 1.0 ミクロンの厚さを有する。

【 0 1 1 4 】

図 2 において、フォトレジスト層 1 3 0 は、例示のマスク 1 4 0 を通して、化学放射線 1 3 5 に露光される。マスク 1 4 0 は、透明基板 1 4 5 と不透明な島 1 5 0 を含んでいる。他の種類のマスク、例えば相コントラストマスクを、同様に使用しうる。化学放射線 1 3 5 の部分 1 3 5 A は、透明領域 1 4 5 を通過して、フォトレジスト層 1 3 0 に突き当たるが、化学放射線の他の部分は、不透明な島 1 5 0 によりブロックされる。化学放射線 1 3 5 の部分 1 3 5 A が突き当たったフォトレジスト層 1 3 0 の領域において、それらの領域中の P A G は酸を発生する。化学放射線 1 3 5 は、紫外線、電子線、または X 線でありうる。紫外放射線、特に、約 250 nm 未満、好ましくは約 193 以下の波長を有する深紫外放射線が好ましい。

【 0 1 1 5 】

図 3 において、フォトレジスト層 1 3 0（図 2 参照）を約 26 ~ 約 100 の間、好ましくは 80 未満、より好ましくは 50 未満、最も好ましくは室温の少し上（約 26）の温度に加熱すると、P A G により発生された酸は、D M A の酸不安定基の開裂を引き起こす。これにより、フォトレジスト層 1 3 0 中に潜像 1 5 5 の形成が生じる。しかしながら、フォトレジスト層 1 3 0 の非露光領域中の D M A の酸不安定基は、P A G により酸が発生しなかったため、活性化されない。

【 0 1 1 6 】

図 4 において、フォトレジスト層 1 3 0（図 3 参照）は、水酸化テトラメチルアンモニウムまたはコリン等の強塩基の水性アルカリ溶液中で現像されて、フォトレジストの島 1 6 0 を形成する。フォトレジストの島 1 6 0 により保護されていないすべての A R C 1 2 0（図 3 参照）も除去されて、A R C の島 1 6 5 を形成し、層 1 1 0 の最上面 1 1 5 を露出する。

【 0 1 1 7 】

図 5 において、層 1 1 0 は、一つの例において、反応性イオンエッチング（R I E）プロセスを用いてエッチングされて、層 1 1 0 の島 1 7 0 を形成し（図 4 参照）、そして基材が島で覆われていない基材 1 0 5 の最上面 1 0 0 を露出する。

【 0 1 1 8 】

図 6 において、フォトレジストの島 1 6 0 と A R C の島 1 6 5 は除去される。

【 0 1 1 9 】

図 7 に例示の操作は、任意的である。図 7 において、一つの例では、R I E プロセスを用いてトレンチ 1 7 5 が基材 1 0 5 中に形成され、島 1 7 0 は、「堅い」エッチングマスクとして作用する。

【 0 1 2 0 】

あるいは、層 1 1 0 が存在しない場合（図 1 参照）、一つの例では、R I E プロセスを用いてトレンチ 1 7 5 が基材 1 0 5 中に形成され、フォトレジストの島 1 6 0（図 4 参照）は、「柔らかい」エッチングマスクとして作用する。

【 0 1 2 1 】

一般的な D M A 合成

保護基がエトキシエチル基（V）で表される、保護された D M A グリコシド（I）、シトレート（I I）、コーレート（I I I）、およびアダマンタンジカルボキシレート（I V）は、エーテルまたはテトラヒドロフラン（T H F）溶媒中で、p - トルエンスルホン

10

20

30

40

50

酸ピリジニウムの存在下に、グリコシド、コーレート、シトレート、またはアダマンタンジカルボキシレートを、アセタール形成試薬エチルビニルエーテルで処理することにより調製される。

【0122】

保護基がテトラヒドロフラニル基(VI)で表される、保護されたDMAグリコシド(I)、シトレート(II)、コーレート(III)、およびアダマンタンジカルボキシレート(IV)は、エーテルまたはTHF溶媒中で、p-トルエンスルホン酸ピリジニウムの存在下に、グリコシド、コーレート、シトレート、またはアダマンタンジカルボキシレートを、アセタール形成試薬ジヒドロフランで処理することにより調製される。

【0123】

生成物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製され、H-NMRおよびTLCで特徴付けされた。

【0124】

テトラヒドロフラニル 3, 7, 12 - トリス - (2 - オキシテトラヒドロフラン) コラノエート(コーリック - THF)の調製

50 mLの圧力等化滴下ポート、窒素導入管、デジタル温度読み出し計付の温度ウエルおよび磁気攪拌器を備えた250 mLの3口丸底フラスコに、コール酸10.0 g (0.0245モル)、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム2.46 g (0.0098モル)、および無水THF 80 mLを加えた。滴下ポートに、2, 3 - ジヒドロフラン14.8 mL (0.196モル)および無水THF 20 mLを入れた。ジヒドロフラン溶液を、外部冷却なしに、45分かけて加えて、コール酸懸濁液とした。少しの発熱が認められた。得られた懸濁液を室温で一晩攪拌し、その間にそれは溶液になった。溶液を、ジエチルエーテル200 mLで希釈し、次いで、水、飽和重炭酸ナトリウム溶液および塩水で洗浄した。得られた有機層を、無水硫酸マグネシウムと共に1時間攪拌し、濾過し、エバポレートして、黄色油状体とした。油状体をエーテル50 mLに再溶解し、シリカゲル、炭酸ナトリウム、活性炭、およびセライトの逐次層のショートカラムを通した。物質を、エーテル300 mLで溶出し、溶出液をロータリーエバポレーターでエバポレートして、透明な無色油状体として、表題化合物14.9 gを得た。TLC(75%エーテル/25%ペンタン)は、 R_f 0.65に一つのスポット(ヨウ素)を示した。

【0125】

- アンゲリカラクトンで置換された1, 3 - アダマンタン二酢酸の調製

1, 3 - アダマンタン二酢酸(5.05 g、0.02モル)、アンゲリカラクトン(7.85 g、0.08モル)、および無水THF 10 mLを、磁気攪拌器を備えた100 mLの丸底フラスコに入れた。この混合物に、p-トルエンスルホン酸・一水塩100 mgを加え、この混合物を、窒素下に攪拌しながら、穏やかに加熱還流した。17時間後、溶液を室温に冷却し、濃水酸化アンモニウム0.2 mLでクエンチした。この溶液を、脱イオン水400 mLと濃水酸化アンモニウム8 mLの混合物に滴下した。析出した物質を、ジクロロメタン50 mLに再溶解した。この溶液を、飽和重炭酸ナトリウム溶液50 mL、続いて飽和塩化ナトリウム溶液50 mLで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで30分間乾燥した。溶媒をロータリーエバポレーターで除去し、残渣を真空下に乾燥して、透明な無色油状体として、表題化合物3.50 gを得た。

【0126】

対照ポジ型フォトレジスト調合物

対照ポジ型CAフォトレジストは、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶媒中に12重量%の(3-(5-ピシクロ-[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール)(NBHFA)ホモポリマー、PAGとしての2重量%のパーフルオロオクタンスルホン酸ヨードニウム(I-PFOS)と3%(MD-PFEBUS)、および0.2重量%の水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)を含んで調合した。

【0127】

10

20

30

40

50

試験ポジ型フォトレジスト調合物

試験ポジ型CAフォトレジストは、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶媒中に15重量%のDMA テトラヒドロフラン3,7,12-トリス-(2-オキシテトラヒドロフラン)コラノエート(上記の調製物)、12重量%の(3-(5-ピシクロ-[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール)(NBHFA)ホモポリマー、PAGとしての2重量%のパーフルオロオクタンスルホン酸ヨードニウム(I-PFOS)と3%(MD-PFEBUS)、および0.2重量%の水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)を含んで調合した。

【0128】

10

試験ポジ型フォトレジストの評価

シリコン基材を、3000 の上記の試験ポジ型フォトレジストでコーティングした。このコーティングを約90 ~ 110 の間で、1分間ベークして、溶媒を除去した。次いで、そのコーティングを193nmに露光し(約15mJ/cm² ~ 約100mJ/cm²の範囲の照射量で)、露光後、約26 ~ 約90 の範囲の温度で1分間ベークした。すべての場合に、フォトレジストコーティングは、0.263N水酸化テトラメチルアンモニウムで現像した。現像後、シャープなコントラストを示す130nmライン/130nmスペースのフォトレジストパターンが観察された。

【0129】

図8は、対照フォトレジスト調合物についての、フォトレジスト厚さの、露光後ベーク温度に対するプロットである。図8において、上記の対照フォトレジスト(NBHFA)を基材上にコーティングし、露光後、指示された温度でベークした。曲線200は、現像前の温度の関数としてのフォトレジストの厚さを示し、曲線205は、現像後の温度の関数としてのフォトレジストの厚さを示す。曲線205は、測定するのに使用されたスタイルツールが約100 未満を示すことができないため、0よりも大きい。図8は、対照フォトレジストの露光ポリマーが、露光後ベーク温度範囲全体にわたって、水性現像液に可溶性であることを示している。

20

【0130】

図9は、本発明の実施態様に係る試験フォトレジスト調合物についての、フォトレジスト厚さの、露光後ベーク温度に対するプロットである。図9において、上記の試験フォトレジスト(NBHFA+コーリック-THF)を、基材上にコーティングし、露光後、指示された温度でベークした。曲線210は、現像前の温度の関数としてのフォトレジストの厚さを示し、曲線215は、現像後の温度の関数としてのフォトレジストの厚さを示す。曲線215は、測定するのに使用されたアルファステップツールが約100 未満を示すことができないため、0よりも大きい。図9は、試験フォトレジストの露光ポリマーが、コーリック-THFの保護基の熱分解温度である約144 の温度まで、添加されたDMAにより水性現像液に溶解することが阻害される(70 ~ 144 の温度範囲にわたる平均薄化速度は、約0.6 /秒未満であった)ことを示している。阻害強度[DMAなしでの溶解速度(DR₀)/DMAありでの溶解速度(DR_A)]は63,333であった。

30

40

【0131】

図10は、本発明の実施態様に係る試験フォトレジスト調合物についての、露光後ベーク温度の関数としての、フォトレジスト厚さの化学放射線照射量に対するプロットである。図10の曲線は、照射量応答曲線またはコントラスト曲線としても知られている。図10において、上記の試験フォトレジスト(NBHFA+コーリック-THF)の試料を、基材上にコーティングし、90 で露光前ベークし、指示された照射量にて193nmで露光し、熱勾配プレート(TGP)を用いて、曲線220については26 で、曲線225については50 で、曲線230については65 で、また曲線235については105 で露光後ベークし、さらに0.263N水酸化テトラメチルアンモニウム中で60秒間現像した。図10の曲線は、本発明の実施態様のDMAを用いるフォトレジスト組成物

50

が相対的に高いコントラストのフォトレジストであり、広い範囲の露光後バーク温度にわたって機能することを示している。

【0132】

そこで、本発明の実施態様は、改善された解像能を有する新規なフォトレジスト組成物、改善された基材をパターン化する方法、および改善されたDMA材料を提供する。

【0133】

本発明の実施態様は、本発明の理解のために、上に記述されている。本発明は、本明細書に記載の特定の実施態様に限定されるものではなく、本発明の範囲から逸脱することなく、当業者に自明となるであろう種々の変形、移し替え、および置換が可能である。したがって、以下の特許請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲内のものであるようなすべての変形および変更および及ぶことが意図される。

10

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図1】本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

【図2】本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

【図3】本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

【図4】本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

20

【図5】本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

【図6】本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

【図7】本発明の種々の実施態様に係る例示のフォトレジストパターン化方法の断面図である。

【図8】対照フォトレジスト調合物についての、フォトレジスト厚さの、露光後バーク温度に対するプロットである。

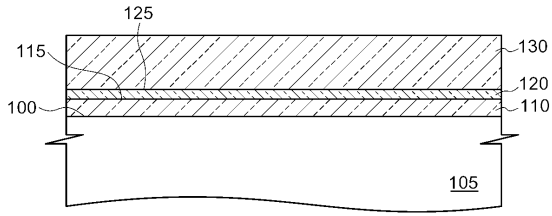
【図9】本発明の実施態様に係る試験フォトレジスト調合物についての、フォトレジスト厚さの、露光後バーク温度に対するプロットである。

30

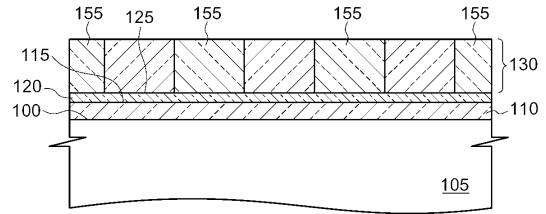
【図10】本発明の実施態様に係る試験フォトレジスト調合物についての、露光後バーク温度の関数としての、フォトレジスト厚さの、化学放射線照射量に対するプロットである。

。

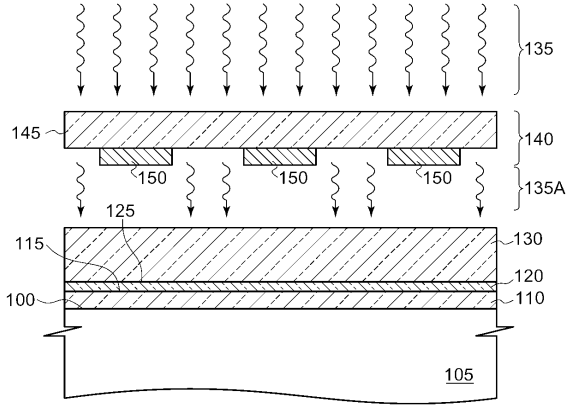
【図1】



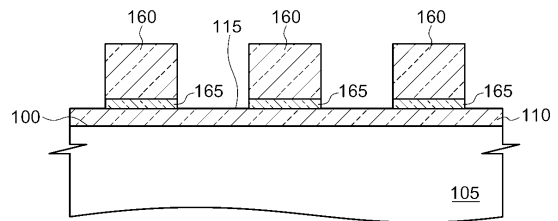
【図3】



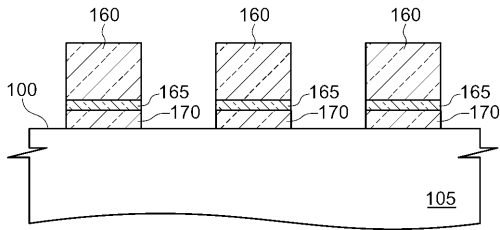
【図2】



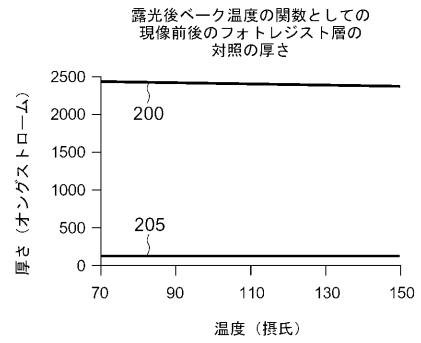
【図4】



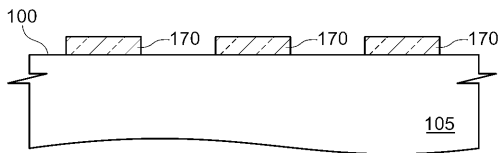
【図5】



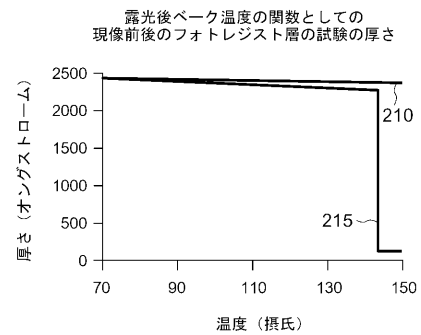
【図8】



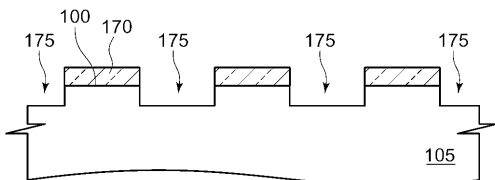
【図6】



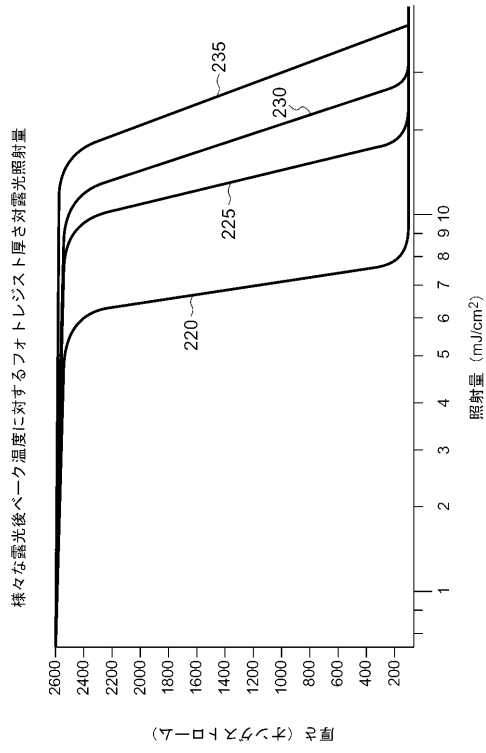
【図9】



【図7】



【図10】



フロントページの続き

- (74)代理人 100086243
弁理士 坂口 博
- (72)発明者 アレン、ロバート、デイヴィッド
アメリカ合衆国 9 5 1 2 0 カリフォルニア州サンノゼ カレ・デル・コネホ 6 1 8 6
- (72)発明者 ディピエトロ、リチャード、アンソニー
アメリカ合衆国 9 5 1 2 0 カリフォルニア州サンノゼ マウント・ホリー・ドライブ 6 6 8 2
- (72)発明者 トルウオン、ホア
アメリカ合衆国 9 5 1 3 0 カリフォルニア州サンノゼ ペンウッド・ストリート 1 8 8 5
- (72)発明者 ブロック、フィリップ、ジョー
アメリカ合衆国 9 4 0 8 6 - 3 1 0 4 カリフォルニア州サニーヴェイル キャロライナ・アヴェ
ニュー 7 5 7
- (72)発明者 ソーリヤクマラン、ラトナム
アメリカ合衆国 9 5 1 2 0 カリフォルニア州サンノゼ ブ라이어・ランチ・レーン 7 1 1

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 0 1 5 8 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 2 2 2 0 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 4 0 6 3 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/004-7/18