

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6613020号  
(P6613020)

(45) 発行日 令和1年11月27日(2019.11.27)

(24) 登録日 令和1年11月8日(2019.11.8)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/004 (2006.01)  
G03F 7/039 (2006.01)G03F 7/004 501  
G03F 7/039 601

請求項の数 7 外国語出願 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2014-110877 (P2014-110877)  
 (22) 出願日 平成26年5月29日 (2014.5.29)  
 (65) 公開番号 特開2014-235432 (P2014-235432A)  
 (43) 公開日 平成26年12月15日 (2014.12.15)  
 審査請求日 平成29年5月8日 (2017.5.8)  
 (31) 優先権主張番号 13/907,789  
 (32) 優先日 平成25年5月31日 (2013.5.31)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(73) 特許権者 591016862  
ローム アンド ハース エレクトロニクス マテリアルズ エルエルシー  
Rohm and Haas Electronic Materials LLC  
アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 01752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455  
(74) 代理人 110000589  
特許業務法人センダ国際特許事務所  
(72) 発明者 ウィリアム・ウィリアムズ・サード  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01532 イップスウィッチ ニューマーチ・ストリート 14

最終頁に続く

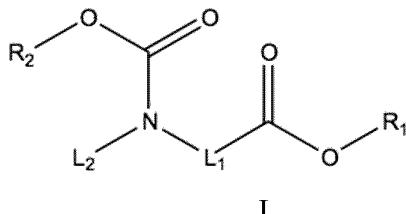
(54) 【発明の名称】カルバメート成分を含むフォトレジスト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) 樹脂と；
- (b) 酸発生剤と；
- (c) 以下の式Iの構造

【化1】



10

(式中、

R1およびR2は各々同じかまたは異なる非水素置換基であり、ただし、R1はフェニル基を含まず；

L1は少なくとも1つの炭素原子を含むリンカー基であり；

L2は任意で置換される(C1-C30)アルキル、任意で置換される(C1-C30)アルコキシ、任意で置換される(C1-C30)アルキルスルフィド、任意で置換される(C1-C30)アルキルスルフィニル、任意で置換される(C1-C30)アルキル

20

スルホニル、任意で置換される炭素脂環、任意で置換されるヘテロ脂環および任意で置換される炭素環アリールからなる群から選択される非水素置換基であり；

および式中、

L 2 および R 2 は任意で一緒になって環構造を形成することができ；

L 1 および L 2 は任意で一緒になって環構造を形成することができ；

R 1 および L 1 または R 1 および L 2 は任意で一緒になって環構造を形成することができ；

R 1 および R 2 のうちの少なくとも 1 つは酸不安定部分を含む）

に対応するカルバメート化合物と

を含む、フォトレジスト組成物。

10

【請求項 2】

R 1 および R 2 の両方が、酸不安定部分を含む、請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

R 1 および R 2 のうちの少なくとも 1 つが第三級アルキル基を含む、ならびに / または R 1 および R 2 のうちの少なくとも 1 つがアセタール基もしくはケタール基を含む、請求項 1 または 2 に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

L 2 および R 2 が一緒になって環構造を形成するか； L 1 および L 2 は一緒になって環構造を形成するか； または R 1 および L 1 もしくは R 1 および L 2 は一緒になって環構造を形成する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物。

20

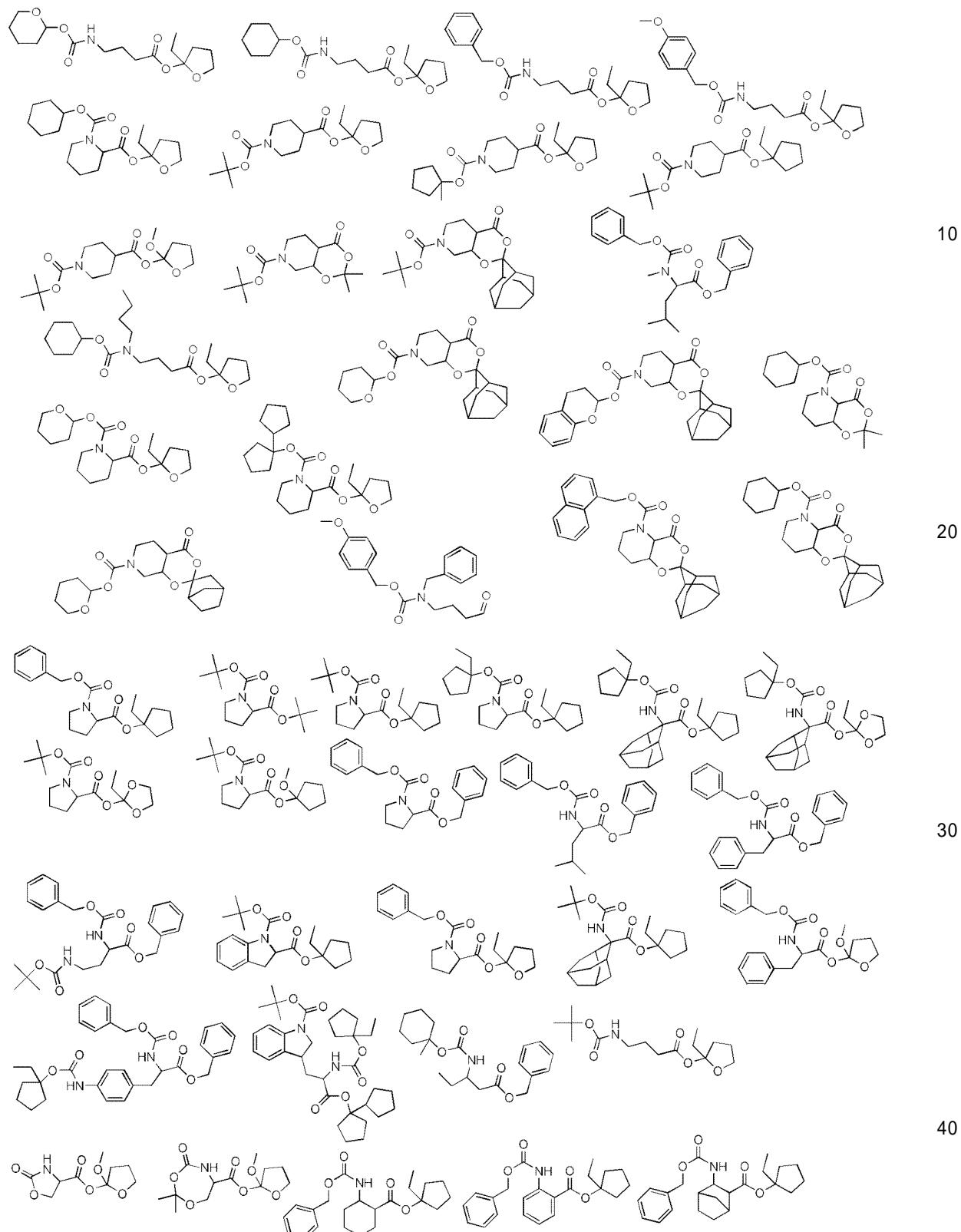
【請求項 5】

( a ) 樹脂と；

( b ) 酸発生剤と；

( c ) 以下の

## 【化2】



のうちの1つ以上のカルバメート化合物と  
を含む、フォトレジスト組成物。

## 【請求項6】

(a) 請求項1～5のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物のコーティング層を  
基板上に塗布する工程と；

(b) フォトレジストコーティング層をパターニングした活性化照射へ露光し、露光し

たフォトレジスト層を現像してレリーフイメージを提供する工程と  
を含む、フォトレジストレリーフイメージを形成する方法。

【請求項 7】

前記活性化照射が E U V または電子ビーム照射である、請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1)カルバメート基と2)エステル基とを含むカルバメート化合物を含むフォトレジスト組成物に関する。本発明の好ましいフォトレジストは、酸不安定基を備えた樹脂と；酸発生剤と；フォトレジストコーティング層の非露光領域の外側の所望されない光発生性酸拡散を減少させるように機能することができるカルバメート化合物とを含むことができる。10

【背景技術】

【0002】

フォトレジストは基板へのイメージの移行のための光感受性フィルムである。それらはネガティブイメージまたはポジティブイメージを形成する。基板上にフォトレジストをコーティングした後に、コーティングをパターニングされたフォトマスクを介して活性化エネルギー(紫外線等)のソースへ曝露して、フォトレジストコーティング中の潜在イメージを形成する。フォトマスクは活性化照射に対して不透明な領域および透明な領域を有し、これは下層にある基板へ移行されることが所望されるイメージを画成する。20

【0003】

公知のフォトレジストは、多くの既存の商業的応用のために十分な解像度およびサイズを有するフィーチャを提供することができる。しかしながら他の多くの適用については、4分の1ミクロン未満( $< 0.25 \mu\text{m}$ )の寸法の高解像度イメージを提供することができる新しいフォトレジストについての必要性が存在する。

【0004】

機能的特性の性能を改善するフォトレジスト組成物の構成を改変する様々な試みが行なわれた。とりわけ、多様な塩基性化合物がフォトレジスト組成物における使用について報告されている。例えば、米国特許第 6 4 8 6 0 5 8 号、米国特許第 6 6 0 7 8 7 0 号および米国特許第 7 3 7 9 5 4 8 号、に加えて、日本国特許第 1 1 0 3 0 8 6 号および日本国特許第 1 2 3 1 5 3 8 号を参照されたい。米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 2 2 3 5 3 5 号、米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 0 7 7 1 2 0 号および米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 4 1 9 3 8 号も参照されたい。30

【0005】

短波長のイメージング(193 nm 等)も利用して高解像度の小さなフィーチャを生産する。極紫外線(EUV)およびe-ビームのイメージング技術も用いられてきた。米国特許第 7 4 5 9 2 6 0 号を参照されたい。EUVは短波長照射(典型的には1 nm ~ 40 nm の間)を利用し、多くの場合 13.5 nm の照射を用いる。

【0006】

EUVフォトレジスト開発は、EUVリソグラフィー(EUVL)技術実装については引き続き難しい問題である。高解像度の微細なフィーチャ(低ライン幅ラフネス(LWR))、およびウエハスループットを与えるのに十分な感度を含む)を提供することができる材料の開発が要求される。40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、樹脂、酸発生剤、および1)カルバメート基と2)エステル基とを含むカルバメート含有化合物を含む、フォトレジスト組成物を提供する。

【0008】

好ましいカルバメート化合物は、フォトレジスト組成物コーティング層のリソグラフィ50

ープロセッシングの間に光酸拡散制御剤として機能することができる。かかる拡散制御は好適であり、それは、他の点では同等であるアミド化合物を含有しないレジストのレリーフイメージと比較して、アミド化合物を含むレジストの現像されたレリーフイメージの改善された解像度によって査定されるだろう。

## 【0009】

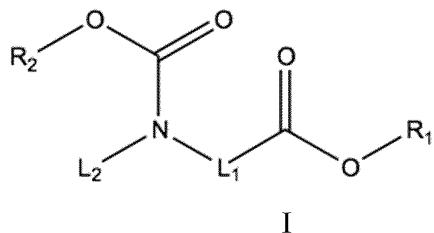
好みいカルバメート化合物は、酸不安定カルバメート基および／または酸不安定エステル基を含むことができる。

## 【0010】

特定の好みい態様において、カルバメート化合物は、以下の式I

## 【化1】

10



(式中、

R1およびR2は各々同じかまたは異なる非水素置換基であり；

L1は少なくとも1つの炭素原子を含むリンカー基であり；

L2は水素置換基または非水素置換基であり；

および式中、

L2およびR2は任意で一緒になって環構造を形成することができ；

L1およびL2は任意で一緒になって環構造を形成することができ；

R1およびL1またはR1およびL2は任意で一緒になって環構造を形成することができ；

R1およびR2のうちの少なくとも1つは酸不安定部分を含む)

に対応する。

## 【0011】

20

その式Iにおいて、好みくは、各々のR1およびR2は別の酸不安定部分を含む。例えば、R1および／またはR2はアセタール酸不安定基またはエステル酸不安定基を含むことができる。エステル酸不安定基については、R1およびR2は好適には第三級アルキル基を含むことができる。

## 【0012】

30

R1および／またはR2が酸不安定部分を構成し得るという本明細書における参照は、1) R1および／またはR2は、上記の式I中で（または下記の式IA、IBおよびICのいずれか中で）図示される他の原子を含まない酸不安定基を含有する場合（例えば、R1および／またはR2はt-ブチルエステルを含有する場合）、ならびに2) R1および／またはR2は、上記の式I中で（または下記の式IA、IBおよびICのいずれか中で）図示されるような-O-C(=O)-部分と組み合わせてそれによって酸不安定部分を形成する部分を含有する場合（R1および／またはR2は、上記の式I中で（または下記の式IA、IBおよびICのいずれか中で）図示されるような-O-C(=O)-部分へ第四級炭素をそれによって連結して酸不安定基を形成するt-ブチルまたはメチルアダマンチルである等の場合）の両方を含む。

## 【0013】

40

特定の好みい態様において、R1および／またはR2が酸不安定基を構成する場合、R1および／またはR2は、上記の式I中で、または下記の式IA、IBおよびICのいずれか中で図示されるような-O-C(=O)-部分と共に酸不安定基を形成するt-ブチル等の部分である。

50

## 【0014】

特定の態様において、式(I)において、L1およびL2は非芳香(脂環式)環を形成することができる。例えば、L1およびL2は一緒になって環員として図示される窒素を含む5員環または6員環を形成することができる。

## 【0015】

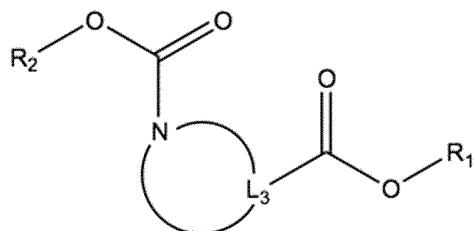
特定の態様において、R2およびL2は非芳香(脂環式)環を形成することができる。例えば、R2およびL2は一緒になって環員として図示される酸素を含む5員環または6員環を形成することができる。

## 【0016】

特定の態様において、前述のように、置換基は一緒になって環構造を形成することができる。特定の好ましい態様において、L1およびL2は一緒になって環(例えば環員として図示された窒素を含む脂環式の5員環または6員環)を形成することができ、さらに任意でR1をその環へ連結して二環縮合環構造を形成することができる。 10

## 【0017】

したがって、特定の態様において、好ましいものは以下の式IAのカルバメート化合物【化2】



10

20

IA

(式IA中、R1およびR2は、式Iについて本明細書において開示されたものと同じであり：

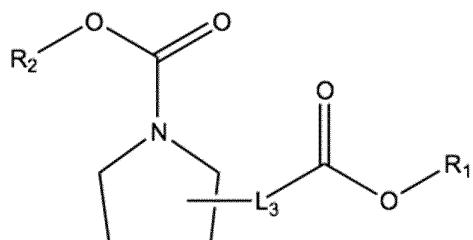
NとL3との間に図示される2本の半円線は、環員であるNおよびL3の1つまたは複数の原子と共に、任意で置換される5~20の原子を有する単環または多環構造を一緒に表わし； 30

L3は、1~16、より典型的には1~8、または1、2、3もしくは4の炭素原子またはヘテロ原子(N、OまたはS)を含有する)である。特定の態様について、L3は炭素原子のみを含有する。例えば、L3は好適にはCHまたはCHCH<sub>2</sub>またはCHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>であり得る。

## 【0018】

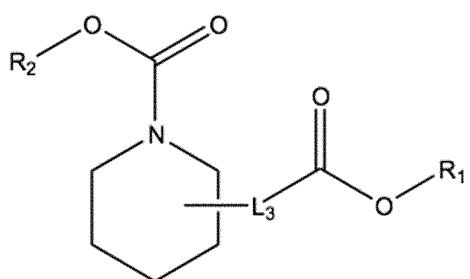
特定の態様において、好ましいものはカルバメート化合物であり、そこで、NおよびL3は、以下の式IBおよびICの化合物

## 【化3】



IB

10



IC

20

(各式IBおよびIC中、各R1、R2およびL3は、式IAについて上で定義されたものと同じである)等の5員環または6員環の環員である。

## 【0019】

フォトレジストで使用される本発明の好ましいカルバメート化合物はポリマー性または非ポリマー性であり得、非ポリマー性カルバメート化合物は多くの適用に好ましい。好ましいカルバメート化合物は、比較的低い分子量、例えば3000以下、より好ましくは2500、2000、1500、1000、800またはさらにより好ましくは500の分子量を有することができる。

30

## 【0020】

本発明のフォトレジストはポジ型またはネガ型のいずれかであり得、好ましくはポジ型である。

## 【0021】

好ましい態様において、本発明のフォトレジストは、短波長イメージング適用(193nmに加えてEUVまたはe-ビームイメージング等)に使用される。

## 【0022】

本発明の特に好ましいフォトレジストは液浸リソグラフィー適用において使用することができる。

40

## 【0023】

本発明のフォトレジスト組成物のレリーフイメージ(50nm未満または20nm未満の寸法を備えたパターニングされた線を含む)を形成するための方法も提供される。本発明のフォトレジスト組成物をその上にコーティングした基板(マイクロエレクトロニクスウェハ等)も提供される。

## 【0024】

我々は、フォトレジスト組成物(化学增幅型フォトレジスト組成物を含む)中での本カルバメート化合物の使用がレジストのレリーフイメージ(例えば微細線)の解像度を有意に促進することができるを見出した。特に、我々は、本明細書において開示されるようにカルバメート化合物が有意に促進されたリソグラフィー結果(異なる塩基性添加剤を

50

代わりに含有するフォトレジストに他の点では同一の、同等のフォトレジストと比較することを含む)を与えることを見出した。本明細書において開示されるようなカルバメート化合物の使用は、この化合物を含有するフォトレジストに対して改善されたシェルフライフも提供することができる。

【発明を実施するための形態】

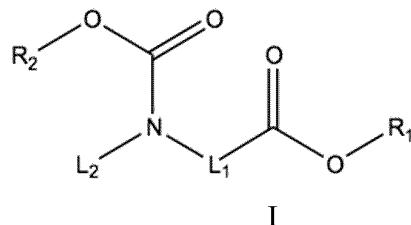
【0025】

カルバメート化合物

上で述べられるように、特定の好ましい態様において、本発明のカルバメート化合物は、以下の式I

【化4】

10



(式中、

R1およびR2は各々同じかまたは異なる非水素置換基であり;

L1は少なくとも1つの炭素原子を含むリンカー基であり;

20

L2は水素置換基または非水素置換基であり;

および式中、

L2およびR2は任意で一緒になって環構造を形成することができ;

L1およびL2は任意で一緒になって環構造を形成することができ;

R1およびL1またはR1およびL2は任意で一緒になって環構造を形成することができ;

R1およびR2のうちの少なくとも1つは酸不安定部分を含む)に対応する。

【0026】

30

本明細書における「環構造」に対する参考(「環構造」という用語が式I、IA、IBおよびICのいずれかにおいて列挙されることを含む)は、さらなる限定なしに、単環基に加えて、多環基(縮合環基、スピロ環基、架橋環基またはそうでなければ連結環基の二環構造、三環構造またはより大きな構造を構成できるもの)の両方を含む。

【0027】

本明細書において参考されるとき、酸不安定基または酸不安定部分とは、典型的には露光後熱処理と一緒にに行われるリソグラフィープロセッシング(すなわち193nm、EUV照射、e-ビーム照射または他の照射源等の活性化照射への露光)に際して、より極性の基(例えば-OH、または-COO-(エステルまたは-OHから等))を生産することができるエステルまたはアセタール等のものである。

【0028】

40

上記の式I、IAおよびIBおよびICにおいて、好適なR1部分およびR2部分は、任意で置換される(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)アルキル、任意で置換される(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヘテロアルキル((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)アルコキシ、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)アルキルスルフィド、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)アルキルスルフィニルまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)アルキルスルホニル等)、任意で置換される炭素脂環(非芳香族環のすべての環員が炭素である)、任意で置換されるヘテロ脂環(非芳香族環の1つまたは複数の環員がN、OまたはSである)、および任意で置換される炭素環アリール(任意で置換されるフェニル、ナフチルまたはアントラセニル等)から独立して選択されるものを含む。特定の好ましい態様において、R1およびR2は、同じかまたは異なる任意で置換される(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)アルキル、任意で置換される炭素脂環または任意で置換されるヘテロ脂環である。

【0029】

50

上記の式 Iにおいて、L 1は好適には少なくとも1つの炭素原子を含有し、好適には1～約12の炭素原子および1～約6のヘテロ（N、OまたはS）原子を含有することができる。L 1基は任意で置換することができる。

#### 【0030】

上記の式 Iにおいて、L 2は、好適には水素置換基または非水素置換基（任意で置換される（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルキル、任意で置換される（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）ヘテロアルキル（（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルコキシ、（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルキルスルフィド、（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルキルスルフィニルまたは（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルキルスルホニル等）、任意で置換される炭素脂環（非芳香族環のすべての環員が炭素である）、任意で置換されるヘテロ脂環（非芳香族環の1つまたは複数の環員がN、OまたはSである）、および任意で置換される炭素環アリール（任意で置換されるフェニル、ナフチルまたはアントラセニル等）である。  
10

#### 【0031】

さらに上で検討されるように、各L 2およびR 2；L 1およびL 2；ならびにR 1およびL 1またはR 1およびL 2は、それらが付加されている原子と共に任意で一緒になって、環構造（例えば任意で置換される4員～30員のヘテロ環式の単環または多環の構造）を形成する。

#### 【0032】

R 1、R 2およびL 2については、好適な炭素脂環基は、単環または多縮合環もしくは架橋環の構造（シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルおよびアダマンチル等）中に5～約30の炭素原子を有することができる。R 1、R 2およびL 2については、好適なヘテロ脂環基は、単環または多縮合環もしくは架橋環の構造（テトラヒドロフラン等）中に5～約30の炭素原子および1～6以上のヘテロ（N、OまたはS）原子を有することができる。R 1、R 2およびL 2については、好ましい炭素環基はフェニル、ナフチルおよびアントラセニルを含む。  
20

#### 【0033】

上述したように、R 1、R 2、L 1、L 2およびL 3は任意で置換される部分であり得る。置換される部分は、好適には、例えば、カルボキシル（-CO<sub>2</sub>H）；カルボキシ（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルキル；（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルキル；（C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>）アルコキシ；スルホニル；スルホン酸；スルホネートエステル；シアノ；ハロ；ケト、炭素環アリール（フェニル、ナフチルまたはアントラセニル等）；ヘテロ芳香族（1～3のN、OまたはS環原子を含有するC<sub>5</sub> - C<sub>30</sub>ヘテロ芳香族等）；炭素脂環（非芳香族環のすべての環員が炭素である）；および任意で置換されるヘテロ脂環（非芳香族環の1つまたは複数の環員がN、OまたはSである）によって、1つまたは複数の利用可能な位置で置換される。好ましい置換基は、カルボキシル、カルボキシ（C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>）アルキル、（C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>）アルコキシ、スルホニル、スルホン酸、スルホネートエステル、シアノ、ハロおよびケトであり；より好ましくは、カルボキシル、カルボキシ（C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>）アルキル、（C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>）アルコキシ、スルホニル、スルホン酸、スルホネートエステル、シアノ、ハロ、およびケトである。好ましいエステル基（カルボキシアルキル）はカルボキシ（C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>）アルキルである。好ましいアルコキシ基は（C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>）アルコキシであり、より好ましくは（C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>）アルコキシである。「置換される」によって、例えばカルバメート化合物の炭素原子上の1つまたは複数の水素が、1つまたは複数の上記の置換基により置き換えられることが意味される。かかる置換基の混合物を使用することができる。かかる置換基の存在は、アミド化合物に対して所望される可溶性を与えることができるか、またはカルバメート化合物のクエンチング能力を合わせるのに使用することができる。  
30

#### 【0034】

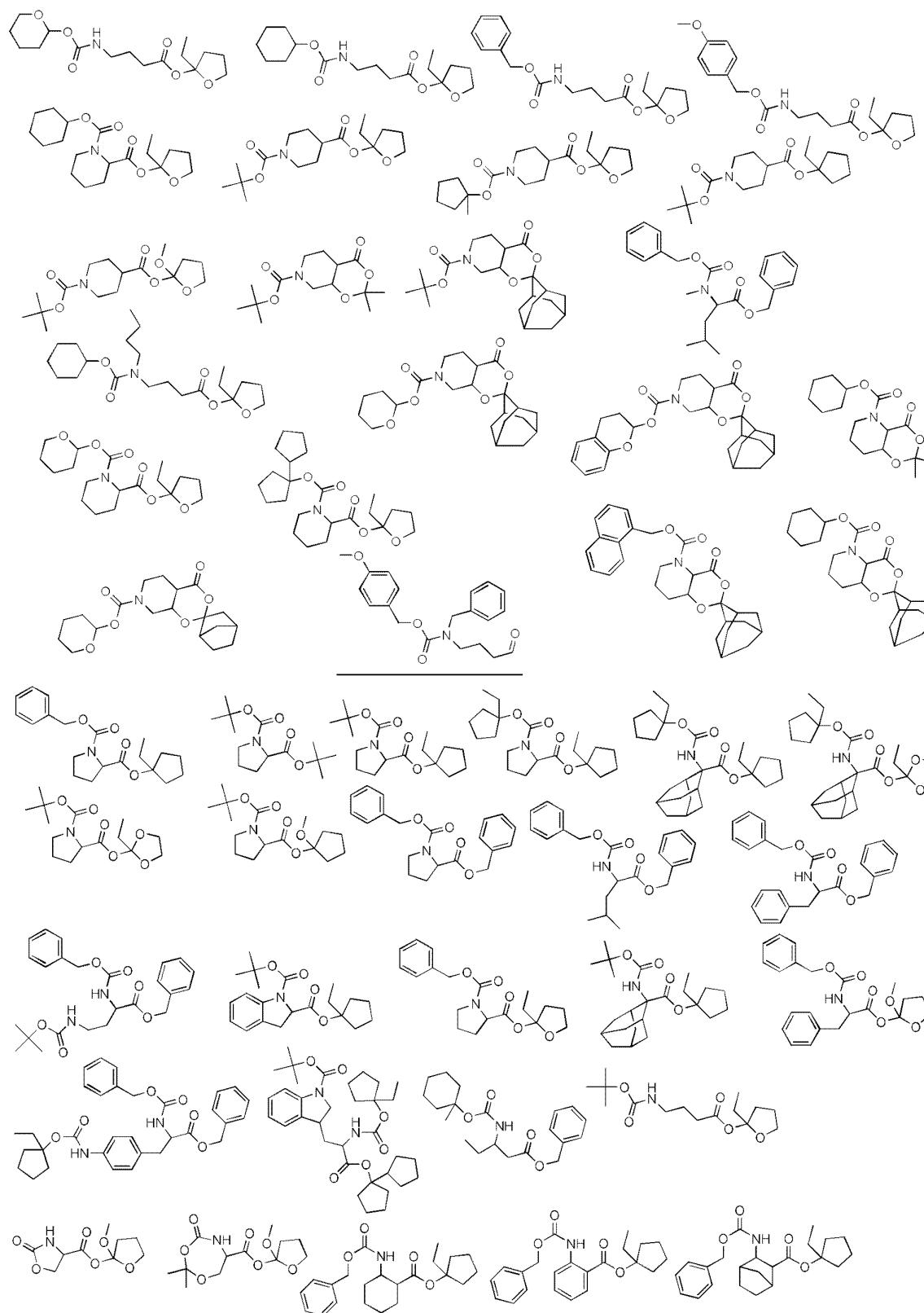
任意のL 2およびR 2；L 1およびL 2；ならびにR 1およびL 1またはR 1およびL 2、R 1は、それらが付加されている原子と共に一緒になってヘテロ環を形成する場合、それらは単ヘテロ環、または縮合環、架橋環もしくはスピロ環であり得る多環を形成することができる。L 1およびL 2がそれらが付加されている原子と共に一緒になる場合、任  
40

意で置換される4員環または5員環～10員環が形成されることが好ましく、より好ましくは任意で置換される5員環～8員環、およびさらにより好ましくは任意で置換される5員環～6員環である。

## 【0035】

本明細書において開示されるようなフォトレジスト組成物における使用のために特に好ましいカルバメート化合物は、以下の

## 【化5】



を含む。

【0036】

本発明において有用なカルバメート化合物は、一般的に商業的に入手可能であるか、または容易に合成することができる。例示的な合成は後続する実施例中で説明される。

【0037】

フォトレジスト組成物

本明細書において開示されるような本発明のフォトレジストは、典型的にはポリマー、1つまたは複数の酸発生剤および1つまたは複数のカルバメート化合物を含む。好ましくは、レジストポリマーはレジスト組成物に対してアルカリ水溶液可溶性を与える官能基を有する。例えば、好ましいものは、極性官能基（ヒドロキシルまたはカルボキシレート等）またはリソグラフィープロセッシングに際してかかる極性の部分を遊離することができる酸不安定基を含むポリマーである。好ましくは、ポリマーは、レジストをアルカリ水溶液により現像可能にするのに十分な量でレジスト組成物中で使用される。

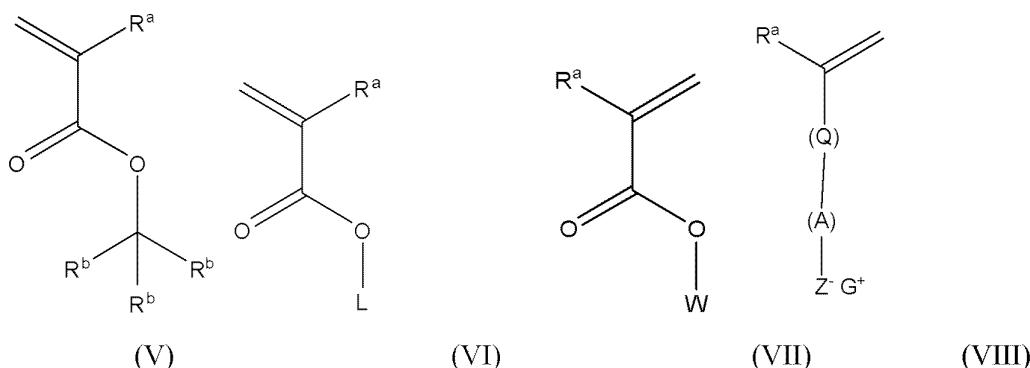
【0038】

酸発生剤も、好適には、芳香族基（フェノールを含む任意で置換されるフェニル、任意で置換されるナフチルおよび任意で置換されるアントラセン等）を含有する反復単位を含むポリマーと共に使用される。任意で置換されるフェニル（フェノールを含む）を含有するポリマーは、EUVおよびe-ビーム照射によりイメージ形成されるものを含む多くのレジストシステムのために特に好適である。ポジ型レジストについては、ポリマーは好ましくは酸不安定基を含む1つまたは複数の反復単位も含有する。例えば、任意で置換されるフェニルまたは他の芳香族基を含有するポリマーの場合には、ポリマーは、1つまたは複数の酸不安定部分を含有する反復単位（酸不安定エステルを備えたアクリレート化合物またはメタクリレート化合物（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）のモノマーの重合によって形成されるポリマー等）を含むことができる。かかるモノマーは、芳香族基（複数可）を含む1つまたは複数の他のモノマー（任意でフェニル（例えばスチレンまたはビニルフェノール）モノマー等）と共にコポリマー化することができる。

【0039】

かかるポリマーの形成のために使用される好ましいモノマーは、以下の式（V）を有する酸不安定モノマー、以下の式（VI）のラクトン含有モノマー、アルカリ現像液中の溶解率を合わせるための以下の式（VII）の塩基可溶性モノマー、および以下の式（VIII）の酸発生モノマー、または前述のモノマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせ

【化6】



（式中、各R<sup>a</sup>は、独立してH、F、-CN、C<sub>1-10</sub>アルキル、またはC<sub>1-10</sub>フルオロアルキルである）を含む。式（V）の酸脱保護可能モノマーにおいて、R<sup>b</sup>は、独立してC<sub>1-20</sub>アルキル、C<sub>3-20</sub>シクロアルキル、C<sub>6-20</sub>アリール、またはC<sub>7-20</sub>アラルキルであり、各R<sup>b</sup>は分離しているか、または少なくとも1つのR<sup>b</sup>は

10

20

30

40

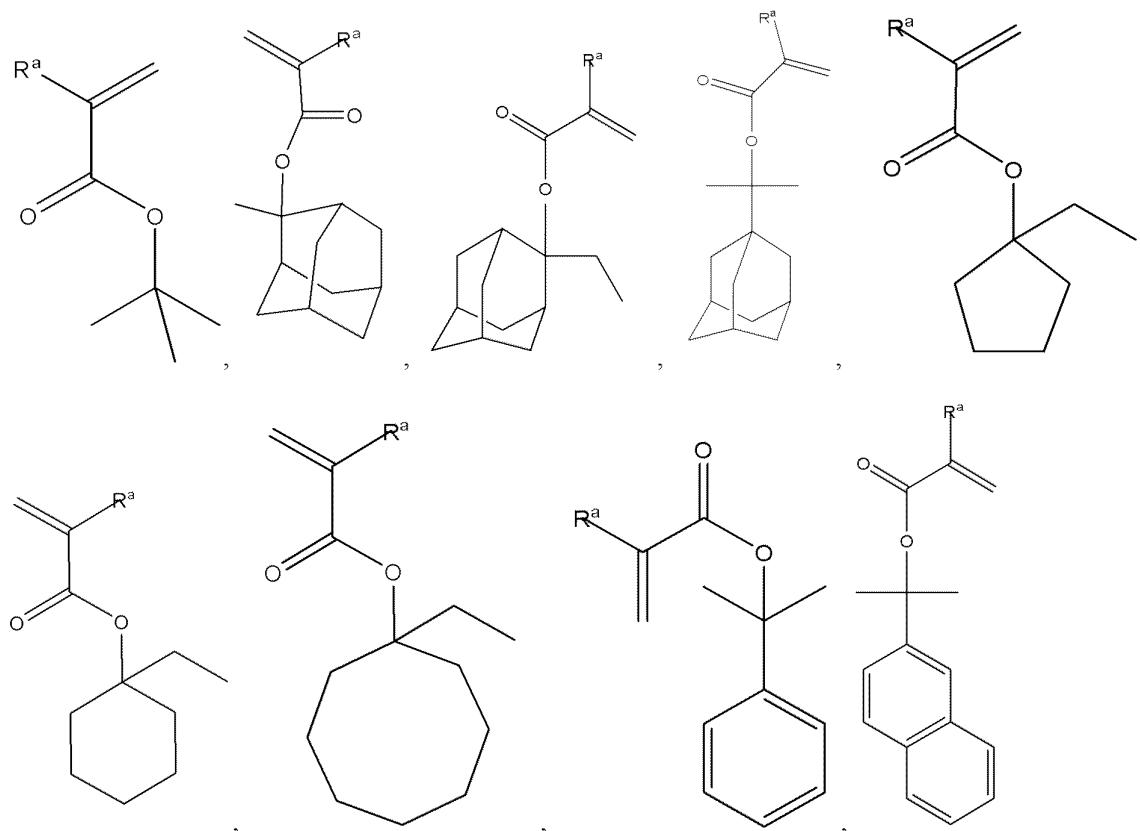
50

隣接する  $R^b$  へ結合されて環状構造を形成する。式 (VII) のラクトン含有モノマーにおいて、L は、単環、多環、または縮合多環の  $C_{4-20}$  ラクトン含有基である。式 (VII) の塩基可溶性モノマーにおいて、W は、12 以下の  $pK_a$  を有する、ハロゲン化または非ハロゲン化、芳香族または非芳香族の  $C_{2-50}$  ヒドロキシリ含有有機基である。式 (VII) の酸発生モノマーにおいて、Q はエステル含有または非エステル含有およびフッ素化または非フッ素化であり、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{3-20}$  シクロアルキル、 $C_{6-20}$  アリール、または  $C_{7-20}$  アラルキル基であり、A は、エステル含有または非エステル含有およびフッ素化または非フッ素化であり、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{3-20}$  シクロアルキル、 $C_{6-20}$  アリール、または  $C_{7-20}$  アラルキルであり、Z<sup>-</sup> は、カルボキシレート、スルホネート、スルホンアミドのアニオン、またはスルホンイミドのアニオンを含むアニオン性部分であり、G<sup>+</sup> はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンである。

## 【0040】

例示的な酸脱保護可能モノマーは、

## 【化7】

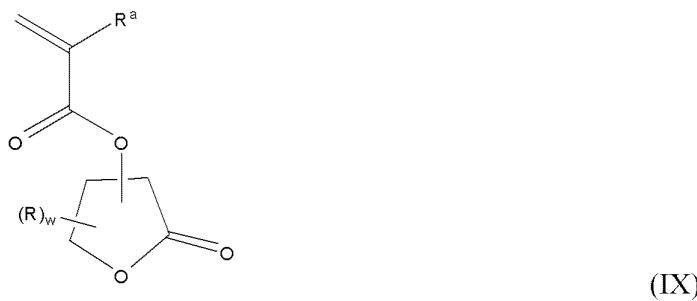


または前述のもののうちの少なくとも 1 つを含む組み合わせ（式中、 $R^a$  は H、F、-CN、 $C_{1-6}$  アルキル、または  $C_{1-6}$  フルオロアルキルである）を含むが、これらに限定されない。

## 【0041】

好適なラクトン単量体は、以下の式 (IX)

## 【化 8】



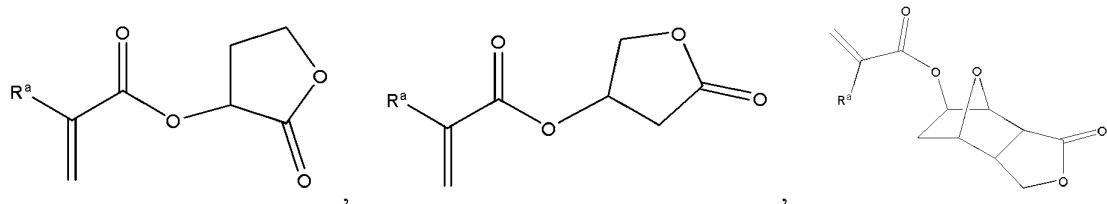
10

(式中、R<sup>a</sup>は、H、F、-CN、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル、またはC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>フルオロアルキルであり、Rは、C<sub>1</sub>～<sub>10</sub>アルキル、シクロアルキル、またはヘテロシクロアルキルであり、wは0～5の整数である)であり得る。式(IX)において、Rはラクトン環へ直接付加されるか、または一般的にはラクトン環および/もしくは1つまたは複数のR基へ付加され、エステル部分はラクトン環へ直接またはRを介して間接的に付加される。

## 【0042】

例示的なラクトン含有モノマーは、

## 【化9】



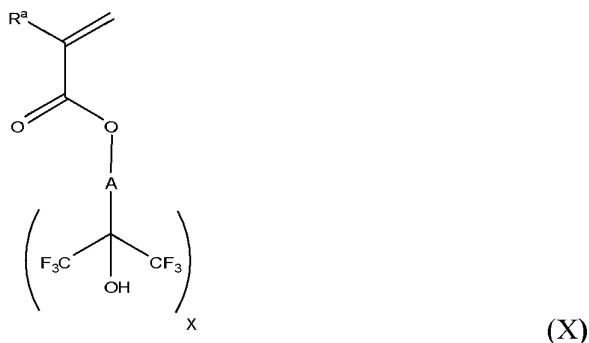
20

または前述のモノマーのうちの少なくとも1つを含む組み合わせ(式中、R<sup>a</sup>はH、F、-CN、C<sub>1</sub>～<sub>10</sub>アルキル、またはC<sub>1</sub>～<sub>10</sub>フルオロアルキルである)を含む。

## 【0043】

好適な塩基可溶性モノマーは、以下の式(X)

## 【化10】



30

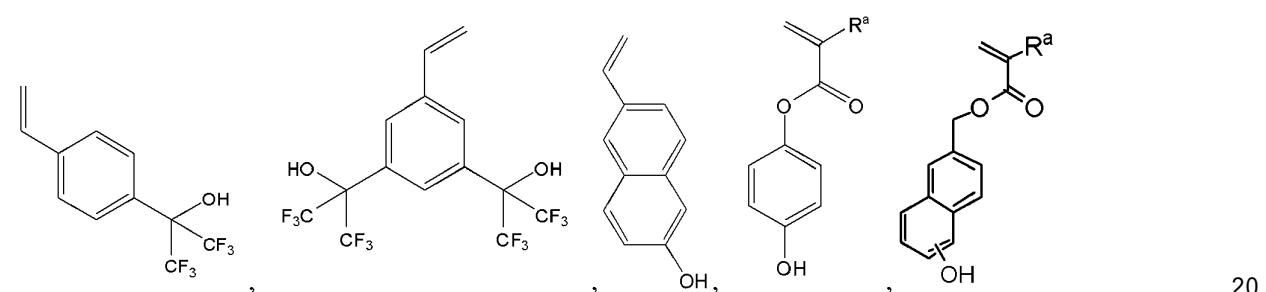
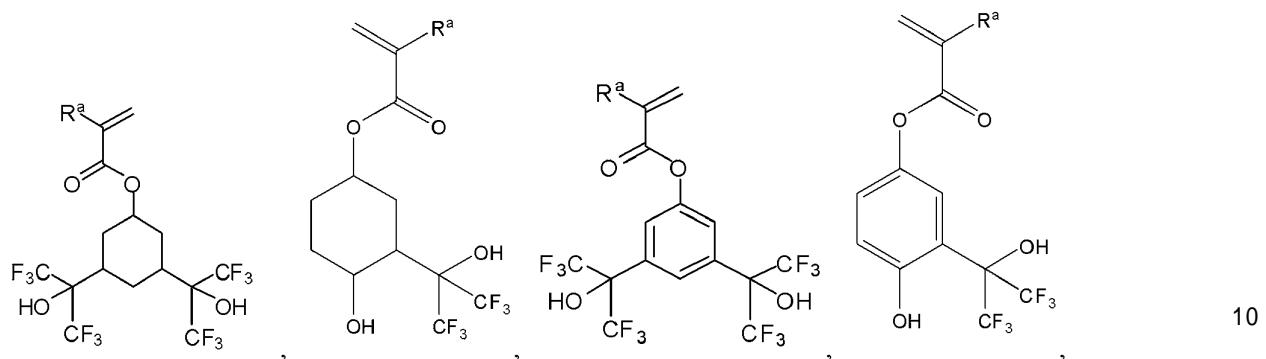
(式中、各R<sup>a</sup>は、独立してH、F、-CN、C<sub>1</sub>～<sub>10</sub>アルキル、またはC<sub>1</sub>～<sub>10</sub>フルオロアルキルであり、Aは、ヒドロキシル含有または非ヒドロキシル含有、エステル含有または非エステル含有、フッ素化または非フッ素化のC<sub>1</sub>～<sub>20</sub>アルキレン、C<sub>3</sub>～<sub>20</sub>シクロアルキレン、C<sub>6</sub>～<sub>20</sub>アリーレン、またはC<sub>7</sub>～<sub>20</sub>アラルキレンであり、Xは0～4の整数であり、そこでXが0である場合Aはヒドロキシル含有C<sub>6</sub>～<sub>20</sub>アリーレンである)であり得る。

## 【0044】

例示的な塩基可溶性モノマーは、以下の構造を有するもの

40

## 【化11】

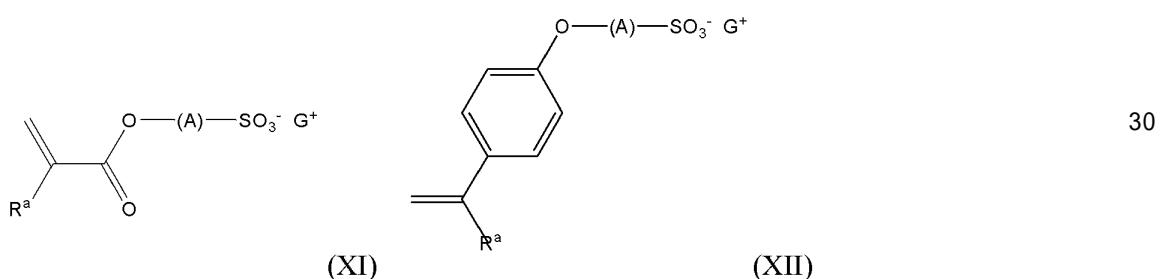


または前述のもののうちの少なくとも1つを含む組み合わせ（式中、R<sup>a</sup>は、H、F、-CN、C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキル、またはC<sub>1</sub>-<sub>6</sub>フルオロアルキルである）を含む。

## 【0045】

好みしい酸発生モノマーは、式(XI)または(XII)のうちのもの

## 【化12】



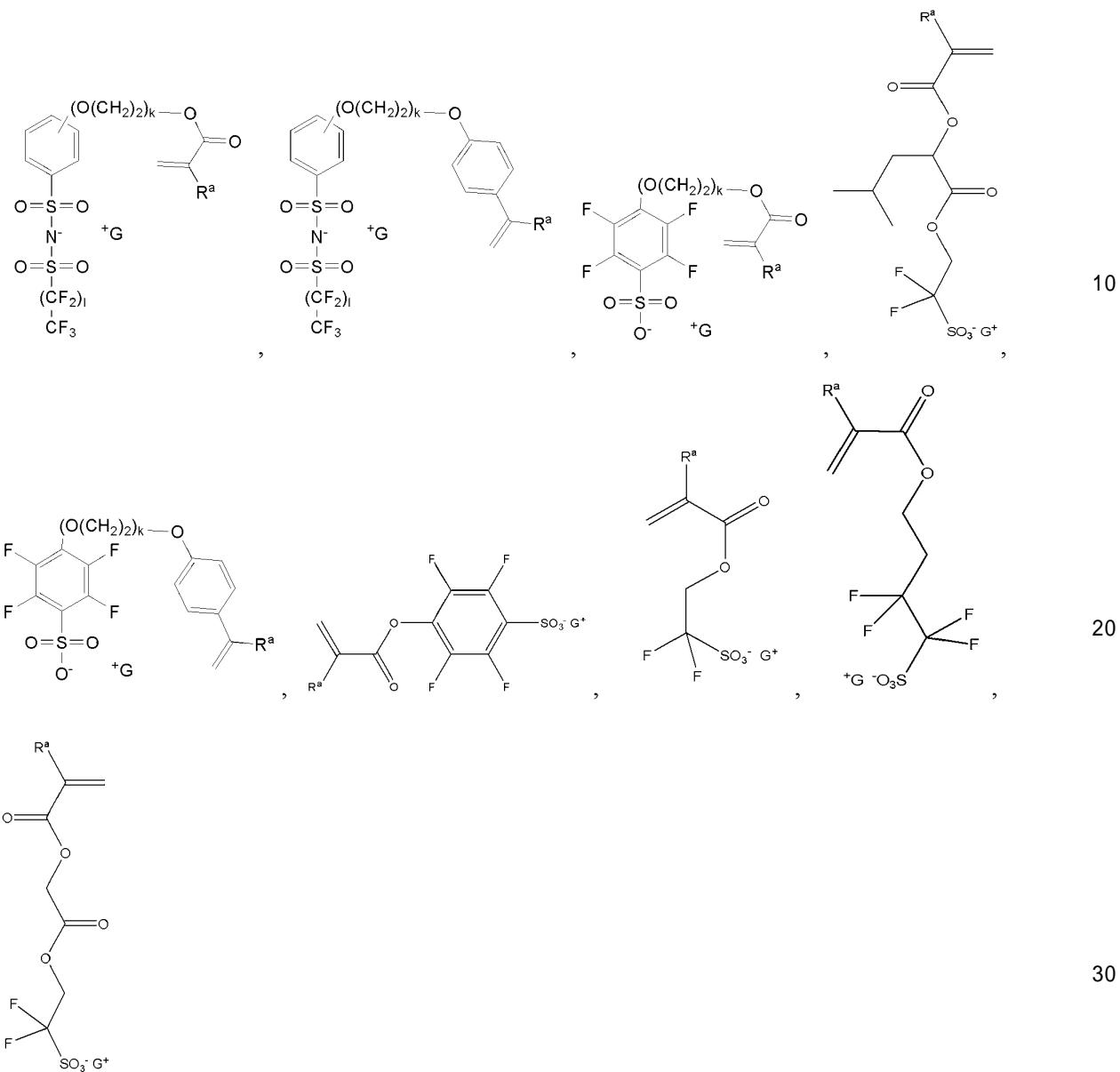
（式中、各R<sup>a</sup>は、独立してH、F、-CN、C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキル、またはC<sub>1</sub>-<sub>6</sub>フルオロアルキルであり、Aは、フッ素置換C<sub>1</sub>-<sub>3</sub>0アルキレン基、フッ素置換C<sub>3</sub>-<sub>3</sub>0シクロアルキレン基、フッ素置換C<sub>6</sub>-<sub>3</sub>0アリーレン基、またはフッ素置換C<sub>7</sub>-<sub>3</sub>0アルキレンアリーレン基であり、G<sup>+</sup>はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンである）を含む。

## 【0046】

好みしくは、式(XI)および(XII)において、Aは、-[C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sub>x</sub>C(=O)O]<sub>b</sub>-C((R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-基、またはオルト置換、メタ置換もしくはパラ置換の-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-基であり、式中、各R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各自独立して、H、F、-CN、C<sub>1</sub>-<sub>6</sub>フルオロアルキル、またはC<sub>1</sub>-<sub>6</sub>アルキルであり、bは0または1であり、xは1~10の整数であり、yおよびzは独立して0~10の整数であり、y+zの合計は少なくとも1である。例示的な好みしい酸発生モノマーは、

40

## 【化13】



または前述のもののうちの少なくとも1つを含む組み合わせ（式中、各R<sup>a</sup>は独立してH、F、-CN、C<sub>1</sub>～<sub>6</sub>アルキル、またはC<sub>1</sub>～<sub>6</sub>フルオロアルキルであり、kは好適には0～5の整数であり；G<sup>+</sup>はスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンである）を含む。様々な式を通じて本明細書において参照されるようなG<sup>+</sup>は、本明細書において開示されるような酸発生剤であり得、オキソ-ジオキソラン部分および/またはオキソ-ジオキサン部分を含む。

## 【0047】

40

好みしい酸発生モノマーはスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンを含むことができる。好みしくは、式（IV）において、G<sup>+</sup>は式（XIII）

## 【化14】



（式中、XはSまたはIであり、各R<sup>0</sup>はハロゲン化または非ハロゲン化され、独立してC<sub>1</sub>～<sub>3</sub>アルキル基；多環または単環のC<sub>3</sub>～<sub>3</sub>シクロアルキル基；多環または単環のC<sub>4</sub>～<sub>3</sub>アリール基；または前述のもののうちの少なくとも1つを含む組み合わせであり、XがSである場合R<sup>0</sup>基のうちの1つは1つの隣接するR<sup>0</sup>基に単結合によって

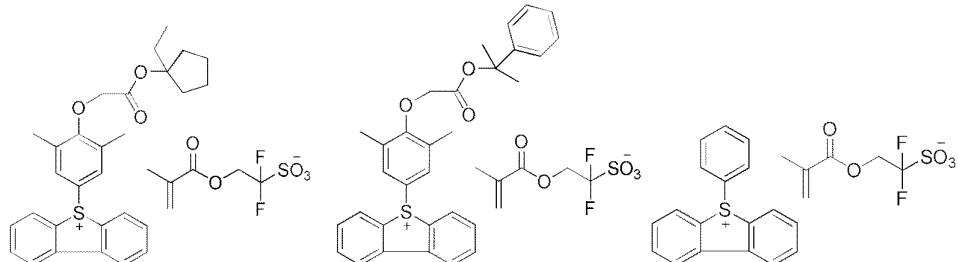
50

任意で付加され、 $a$  は 2 または 3 であるか、 $X$  が I である場合  $a$  は 2 であるか、または  $X$  が S である場合  $a$  は 3 である ) である。

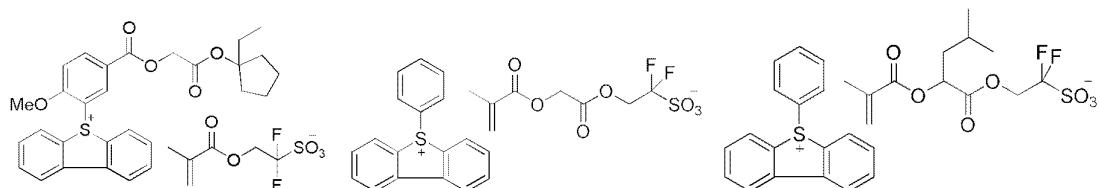
## 【0048】

例示的な酸発生モノマーは、式

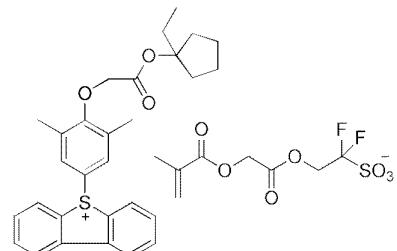
## 【化15】



10



20



を有するものを含む。

## 【0049】

本発明のポジ型化学増幅型フォトレジストにおける使用のための酸不安定脱保護基を有する特に好適なポリマーは、ヨーロッパ特許出願 0829766 A2 (アセタールおよびケタールのポリマーを備えたポリマー) およびヨーロッパ特許出願 E P 0783136 A2 (1)スチレン；(2)ヒドロキシスチレン；および(3)酸不安定基、特にアルキルアクリレート酸不安定基の単位を含むターポリマーおよび他のコポリマー) 中で開示された。

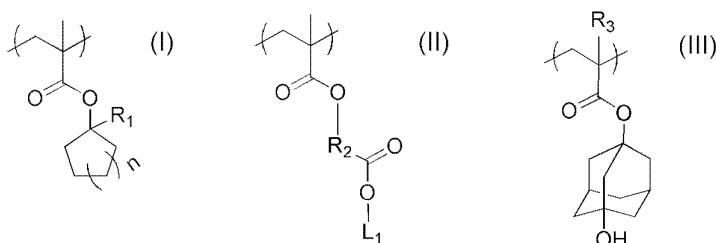
30

## 【0050】

200 nm 未満で (193 nm で等) イメージ形成されるフォトレジストにおける使用のための追加の好ましい樹脂は、以下の一般的式 (I) および (II) および (III) の単位を含む。200 nm 未満で (193 nm で等) イメージ形成されるフォトレジストにおける使用のための好ましい樹脂は、以下の一般的式 (I) および (II) および (III) の単位

40

## 【化16】



(式中、 $R^1$  は ( $C_1 - C_3$ ) アルキル基であり； $R^2$  は ( $C_1 - C_3$ ) アルキレン基であり； $L_1$  はラクトン基であり； $n$  は 1 または 2 である) を含む。

50

## 【0051】

本発明のフォトレジストにおける使用のためのポリマーは、好適には分子量および多分散度 (polydispersity) が広く変動し得る。好適なポリマーは、約 3 以下の分子量分布、典型的には約 2 以下の分子量分布を備えた約 1,000 ~ 約 50,000、典型的には約 2,000 ~ 約 30,000 の  $M_w$  を有するものを含む。

## 【0052】

本発明の好ましいネガ型組成物は、酸への露光に際して硬化、架橋または固化する材料、および本明細書において開示されるような 2 つ以上の酸発生剤の混合物を含む。好ましいネガ型組成物は、ポリマー結合剤 (フェノール性ポリマーまたは非芳香族ポリマー等)、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。かかる組成物およびその使用は Thackeray et al. に帰属する欧州特許出願第 0164248 号および米国特許第 5,128,232 号中で開示された。ポリマー結合剤成分として使用される好ましいフェノール性ポリマーには、ノボラックおよびポリ (ビニルフェノール) (上で検討されたもの等) が含まれる。好ましい架橋剤には、アミンベースの材料 (メラミン、グリコールウリル、ベンゾグアナミンベースの材料および尿素ベースの材料を含む) が含まれる。メラミン - ホルムアルデヒドポリマーは多くの場合特に好適である。かかる架橋剤は商業的に入手可能であり、例えばメラミンポリマー、グリコールウリルポリマー、尿素ベースのポリマー、ベンゾグアナミンポリマー (商品名 Cytec 301, 303, 1170, 1171, 1172, 1123 および 1125 ならびに Beetle 60, 65 および 80 下で Cytec によって販売されるもの等) である。

10

20

## 【0053】

本発明の特に好ましいフォトレジストは液浸リソグラフィー適用において使用することができる。例えば、好ましい液浸リソグラフィーフォトレジストおよび方法の考察についての Rohm and Haas Electronic Materials に帰属する米国特許第 7968268 号を参照されたい。液浸適用で使用される好ましいフォトレジストは、光酸不安定基を有する一次樹脂とは別の (共有結合で連結されない)、別個の樹脂 (それはフッ素化されるおよび / または酸不安定基を有することができる) を含むことができる。したがって、本発明は、好ましい態様において、1) 酸不安定基を備えた第 1 の樹脂と ; 2) 1 つまたは複数の酸発生剤化合物 ; 3) 第 1 の樹脂とは別に別個の第 2 の樹脂であって、フッ素化されるおよび / または酸不安定基を有することができる第 2 の樹脂と ; 4) 本明細書において開示されるような 1 つまたは複数のカルバメート化合物とを含むフォトレジストを含む。

30

## 【0054】

本発明のフォトレジストは、単一の酸発生剤、または別個の酸発生剤の混合物 (典型的には 2 または 3 の異なる酸発生剤の混合物、より典型的には合計 2 つの別個の酸発生剤からなる混合物) も含むことができる。フォトレジスト組成物は、活性化照射への露光に際して組成物のコーティング層中の潜在イメージを発生させるのに十分な量で用いられる酸発生剤を含む。例えば、酸発生剤はフォトレジスト組成物の全固体に基づいて 1 ~ 20 重量 % の量で好適には存在するだろう。典型的には、より低い量の酸発生剤は、非化学增幅型材料と比較して化学增幅型レジストのために好適である。

40

## 【0055】

好適な酸発生剤は、化学增幅型フォトレジストの技術分野において公知であり、例えば、オニウム塩 (例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホンイウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス (p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート) ; ニトロベンジル誘導体 (例えば 2-ニトロベンジル - p-トルエンスルホネート、2,6-ジニトロベンジル - p-トルエンスルホネート、および 2,4-ジニトロベンジル - p-トルエンスルホネート) ; スルホン酸エステル (例えば 1,2,3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1,2,3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン) 、およ

50

び 1 , 2 , 3 - トリス ( p - トルエンスルホニルオキシ ) ベンゼン ) ; ジアゾメタン誘導体 ( 例えばビス ( ベンゼンスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( p - トルエンスルホニル ) ジアゾメタン ) ; グリオキシム誘導体 ( 例えばビス - O - ( p - トルエンスルホニル ) - 10 - ジメチルグリオキシム、およびビス - O - ( n - ブタンスルホニル ) - 1 - ジメチルグリオキシム ) ; N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体 ( 例えば N - ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドリフルオロメタンスルホン酸エステル ) ; およびハロゲン含有トリアジン化合物 ( 例えば 2 - ( 4 - メトキシフェニル ) - 4 , 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン誘導体、および 2 - ( 4 - メトキシナフチル ) - 4 , 6 - ビス ( トリクロロメチル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン誘導体 ) を含む。

#### 【 0 0 5 6 】

本明細書において参照されるとき、酸発生剤は、活性化照射 ( E U V 照射、 e - ピーム照射、 1 9 3 n m の波長照射または他の照射源等 ) に曝露された場合、酸を生産することができる。本明細書において参照されるような酸発生剤化合物は、光酸発生剤化合物とも称することができる。

#### 【 0 0 5 7 】

本発明のフォトレジストは、好適には、酸発生剤の重量に基づいて 0 . 0 0 5 ~ 1 5 重量 % 、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 5 重量 % 、およびさらにより好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 重量 % 等の幅広い量の範囲中で 1 つまたは複数の本明細書において開示されるようなカルバメート化合物を含むことができる。添加されたカルバメート成分は、好適には、酸発生剤と比較して 0 . 0 1 、 0 . 0 5 、 0 . 1 、 0 . 0 2 、 0 . 3 、 0 . 4 、 0 . 5 または 1 ~ 1 0 または 1 5 重量 % の量、およびより典型的には 0 . 0 1 、 0 . 0 5 、 0 . 1 、 0 . 0 2 、 0 . 3 、 0 . 4 、 0 . 5 または 1 ~ 5 、 6 、 7 、 8 、 9 または 1 0 重量パーセントの量で使用される。

#### 【 0 0 5 8 】

本発明のフォトレジストは他の材料も含有することができる。例えば、他のオプションの添加剤には、化学線色素および造影剤、抗ストリエーション剤、可塑剤、速度促進剤ならびに感光剤が含まれる。かかるオプションの添加剤は典型的にはフォトレジスト組成物中でわずかな濃度で存在するだろう。

#### 【 0 0 5 9 】

あるいはまたは加えて、他の添加剤には、非光分解性塩基であるクエンチャー ( 例えば水酸化物、カルボキシレート、アミン、イミンおよびアミドに基づくもの等 ) が含まれ得る。好ましくは、かかるクエンチャーは、 C <sub>1</sub> - <sub>3</sub> <sub>0</sub> 有機アミン、イミンもしくはアミドを含むか、または強塩基 ( 例えば水酸化物またはアルコキシド ) または弱塩基 ( 例えばカルボキシレート ) の C <sub>1</sub> - <sub>3</sub> <sub>0</sub> 第四級アンモニウム塩であり得る。例示的なクエンチャーには、アミン ( トリプロピルアミン、ドデシルアミン、トリス ( 2 - ヒドロキシプロピル ) アミン ( オルテトラキス ( 2 - ヒドロキシプロピル ) エチレンジアミン等 ) ; アリールアミン ( ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノールおよび 2 - ( 4 - アミノフェニル ) - 2 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン等 ) 、 T r o g e r の塩基、ヒンダードアミン ( ジアザビシクロウンデケン ( D B U ) またはジアザビシクロノネン ( D B N ) 等 ) 、または第四級アルキルアンモニウム塩 ( 水酸化テトラブチルアンモニウム ( T B A H ) または乳酸テトラブチルアンモニウム等 ) を含むイオン性クエンチャーが含まれる。

#### 【 0 0 6 0 】

界面活性剤にはフッ素化界面活性剤および非フッ素化界面活性剤が含まれ、好ましくは非イオン性である。例示的なフッ素化非イオン性界面活性剤には、パーグルオロ C <sub>4</sub> 界面活性剤 ( 3 M C o r p o r a t i o n から入手可能な F C - 4 4 3 0 および F C - 4 4 3 2 界面活性剤等 ) ; およびフルオロジオール ( O m n o v a からの P O L Y F O X P F - 6 3 6 、 P F - 6 3 2 0 、 P F - 6 5 6 および P F - 6 5 2 0 フッ素系界面活性剤等 ) が含まれる。

## 【0061】

フォトレジストはフォトレジスト中で使用される成分を溶解、調剤、およびコーティングするために一般的に好適な溶媒をさらに含む。例示的な溶媒には、アニソール、アルコール（乳酸エチル、1-メトキシ-2-プロパノールおよび1-エトキシ-2プロパノールを含む）、エステル（n-ブチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、メトキシエトキシプロピオネート、エトキシエトキシプロピオネートを含む）、ケトン（シクロヘキサンおよびヘプタノンを含む）、および前述の溶媒の少なくとも1つを含む組み合わせが含まれる。

## 【0062】

かかるフォトレジストは、固体物の全重量に基づいて、50～99重量%、具体的には55～95重量%、より具体的には60～90重量%、およびさらにより具体的には65～90重量%の量でポリマーを含むことができる。光分解性塩基は、固体物の全重量に基づいて、0.01～5重量%、具体的には0.1～4重量%、およびさらにより具体的には0.2～3重量%の量でフォトレジスト中に存在することができる。界面活性剤は、固体物の全重量に基づいて、0.01～5重量%、具体的には0.1～4重量%、およびさらにより具体的には0.2～3重量%の量で含まれ得る。クエンチャーは比較的少量、例えば固体物の全重量に基づいて、0.03～5重量%で含まれ得る。他の添加剤は、固体物の全重量に基づいて、50重量%以下、具体的には35%以下、またはより具体的には25%以下の量で含まれ得る。フォトレジスト組成物のための全固体物含有量は、固体物および溶媒の全重量に基づいて、0.5～50重量%、具体的には1～45重量%、より具体的には2～40重量%、およびさらにより具体的には5～30重量%であり得る。酸発生剤は、レジストのコーティング層中の潜在イメージの発生を可能にするのに十分な量で存在するべきである。より具体的には、2つ以上の酸発生剤は、レジストの全固体の約1～50重量パーセントの量で好適には存在するだろう。固体物は、ポリマー、クエンチャー、界面活性剤および任意のオプションの添加剤（溶媒を除外する）を含むことが理解されるだろう。

## 【0063】

コーティング基板は、酸発生剤（それはレジストおよび酸発生剤のコーティング層中の潜在イメージの発生を可能にするのに十分な量で存在するべきである）を含有するフォトレジストから形成することができる。かかるコーティング基板は、（a）その表面上にパターンニングされるべき1つまたは複数の層を有する基板と；（b）パターンニングされるべき1つまたは複数の層の上の酸発生剤を含むフォトレジスト組成物の層とを含む。EUVまたはe-ビームのイメージングについては、フォトレジストは、好適には、比較的より高い含有量の酸発生剤化合物を有することができる（例えばそこで1つまたは複数の酸発生剤がレジストの全固体の5から10～約65の重量パーセントを構成する）。典型的には、より低い光活性成分の量が化学增幅型レジストに好適であろう。

## 【0064】

本発明のフォトレジストは、一般的に、かかるフォトレジストの配合中で使用される従来の光活性化合物を本発明の1つまたは複数の酸発生剤化合物で置換する例外を除いて、公知の手順に従って調製される。本発明のフォトレジストは公知の手順に従って使用することができる。

## 【0065】

基板は任意の寸法および形状であり得、好ましくはフォトリソグラフィーに有用なもの（シリコン、二酸化ケイ素、シリコン・オン・インシュレーター（SOI）、ストレインドシリコン、砒化ガリウム、コーティング基板（窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタルによりコーティングしたものを含む）、極薄ゲート酸化膜（酸化ハフニウム等）、金属または金属コーティング基板（チタン、タンタル、銅、アルミニウム、タンゲステン、その合金によりコーティングしたものを含む）、およびその組み合わせ等）である。好ましくは、本明細書における基板の表面は、パターンニングされるべき限界寸法層（例えば1つまたは複数のゲートレベル層を含む）または半導体製造のための基板上の他

10

20

30

40

50

の限界寸法層を含む。かかる基板は好ましくはシリコン、S O I、ストレインドシリコンおよび他のかかる基板材料を含むことができ、これらは例えば直径で 20 cm、30 cm、もしくはより大きいか、または他のウエハ製造生産のために有用な寸法等の寸法を有する環状ウエハとして形成される。

【 0 0 6 6 】

さらに、電子デバイスを形成する方法は、( a ) 基板の表面上に含まれるフォトレジスト組成物の層を塗布する工程と；( b ) フォトレジスト組成物層をパターニング様式で活性化照射へ露光する工程と；( c ) 露光したフォトレジスト組成物層を現像してレジストレリーフイメージを提供する工程とを含む。

【 0 0 6 7 】

適用は、スピンドルコーティング、噴霧コーティング、浸漬コーティング、ドクターブレーディングまたは同種のものを含む任意の好適な方法によって遂行することができる。フォトレジストの層の塗布は、コーティングトラック（その中でフォトレジストはスピンドル上に分配される）を使用して、溶媒中のフォトレジストをスピンドルコーティングすることによって好ましくは遂行される。分配の間、ウエハは、4,000 rpmまで、好ましくは約 500 ~ 3,000 rpm、およびより好ましくは 1,000 ~ 2,500 rpm の速度でスピンドルを回すことができる。コーティングしたウエハをスピンドルを回して溶媒を除去し、ホットプレート上でベークしてフィルムから残留溶媒および自由体積を除去して均一に稠密にする。

【 0 0 6 8 】

次いでパターニング様式の露光は、ステッパー（その中でフィルムはパターンマスクを介して照射され、それによってパターニング様式で露光される）等の露光ツールを使用して実行される。方法は、好ましくは、極紫外線（E U V）または e - ビーム照射を含む高解像度が可能な波長で活性化照射を発生する進歩した露光ツールを使用する。活性化照射を使用する露光は露光された領域における酸発生剤を分解し、酸および分解副産物を発生すること、次いで酸はポリマーにおける化学的变化（酸感受性基を脱保護して塩基可溶性基を発生すること、またはあるいは露光する領域における架橋反応を触媒すること）を達成することが認識されるだろう。かかる露光ツールの解像度は 30 nm 未満であり得る。

【 0 0 6 9 】

次いで、露光されたフォトレジスト層の現像は、フィルムの露光されたポーションを選択的に除去（フォトレジストがポジティブトーンである場合）またはフィルムの露光されないポーションを除去す（フォトレジストが露光された領域中で架橋可能、すなわちネガティブトーンである場合）できる好適な現像液で露光された層を処理することによって遂行される。好ましくは、フォトレジストは酸感受性（脱保護可能）基を有するポリマーに基づくポジティブトーンであり、現像液は金属イオン不含有水酸化テトラアルキルアンモニウム溶液（例えば 0.26 N 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液等）が好ましい。パターンは現像によって形成される。

【 0 0 7 0 】

加えて、ポジレジストについては、露光されない領域はネガティブトーン現像に好適な非極性溶媒による処理によって選択的に除去することができる。ポジフォトレジストのネガティブトーン現像に好適な手順については米国特許第 2011 / 0294069 号を参照されたい。ネガティブトーン現像に典型的な非極性溶媒は、有機現像液（ケトン、エステル、炭化水素およびその混合物、例えばアセトン、2-ヘキサン、酢酸メチル、酢酸ブチル、およびテトラヒドロフランから選択される溶媒等）である。

【 0 0 7 1 】

フォトレジストは、1つまたは複数のかかるパターン形成プロセス中で使用される場合に、電子デバイスおよび光電子デバイス（メモリーデバイス、プロセッサーチップ（C P U の）、グラフィックスチップおよび他のかかる装置等）を製造するために使用することができる。

【 実施例 】

10

20

30

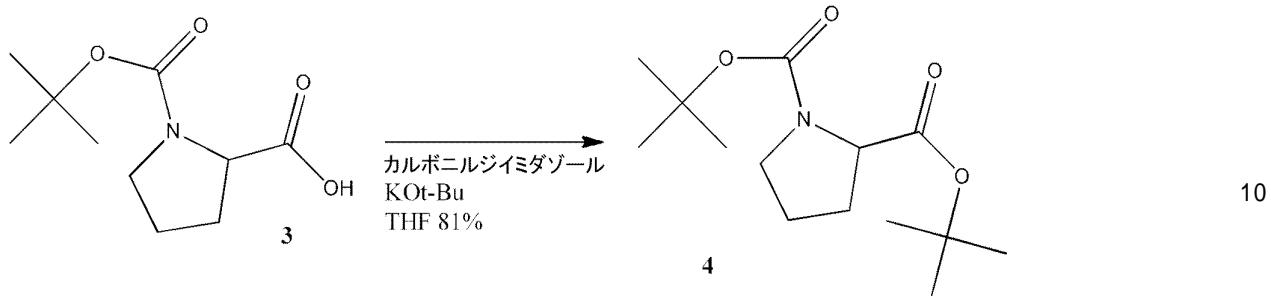
40

50

## 【0072】

実施例1：1,2-ジ-tert-ブチルピロリジン-1,2-ジカルボキシラートの合成：

## 【化17】



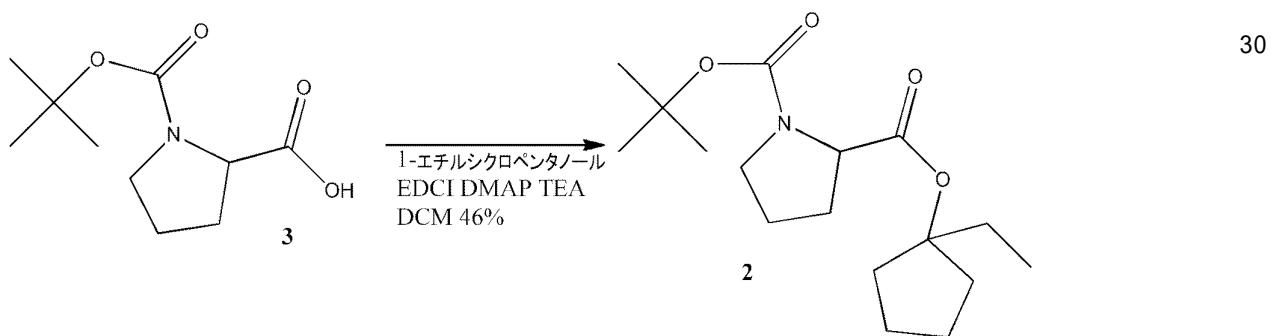
## 【0073】

140 mLのTHF中の30.00 g (139 mmol)の1-(tert-ブトキカルボニル)ピロリジン-2-カルボン酸に、カルボニルジイミダゾール (23.67 g、1.05当量)を窒素下の周囲温度で追加し、気体発生が終わるまで反応を攪拌した。反応を65 で2時間加熱し、周囲温度まで冷却し、-78 のTHF中のカリウムtert-ブトキシドの1M溶液の中へ徐々に添加した。反応物を周囲温度まで一晩徐々に暖め、次いで500 mLの水の中へ注ぎ、1N HClによりpH 8に酸性化し、NaClで飽和し、1 LのiPrOAcの中へ抽出した。有機相を分離し、1.4 Lの0.1 N 塩化アンモニウム、500 mLの水および250 mLのNaHCO<sub>3</sub> (飽和水溶液)により洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥した。溶媒を真空下で除去し、琥珀色の油として30.44 g (81%)の所望される産物を得た。

## 【0074】

実施例2：1-tert-ブチル2-(1-エチルシクロペンチル)ピロリジン-1,2-ジカルボキシラートの合成：

## 【化18】



## 【0075】

50 mLのDCM中の30.00 g (139 mmol)の1-(tert-ブトキカルボニル)ピロリジン-2-カルボン酸に、21.3 mL (1.1当量)のTEA、次いでEDCI (29.33 g、1.1当量)、DMAP (18.69 g、1.1当量)および140 mLの1-エチルシクロペンタノールを添加した。反応物を窒素下の周囲温度で16時間攪拌し、溶媒を高真空下の80 で除去し、残留物を2 LのiPrOAc中で溶解した。有機相を2 Lの0.1 N HClおよび500 mLのNaHCO<sub>3</sub> (飽和水溶液)により3回洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>上で乾燥させ、溶媒を真空下で除去した。残留物を100 mLのDCM中で溶解し、170 gのシリカのドライプラグを介して濾過した。500 mLのDCMによりシリカを溶出し、溶媒を真空下で除去し、透明な油として20.00 g (46%)を得た。

## 【0076】

10

20

30

40

50

## 実施例 3 : フォトレジスト調製およびリソグラフィープロセッシング

## 【0077】

100%の固体含有量に基づく重量パーセントとして表1中で以下で示される成分を使用して、4つのフォトレジストを、ポリマーである固体とバランスをとって配合した。

## 【表1】

表1:

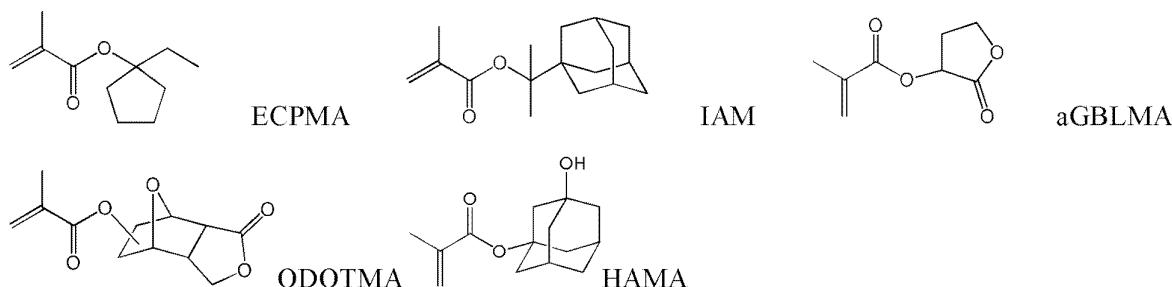
実施例	ポリマー	酸発生剤 (AG)	塩基	SLA	PGMEA (溶媒の重量/重量)	HBM (溶媒の重量/重量)	% 固体
比較の 実施例 1	ポリマー1 (100)	AG1 (10%)	塩基1 (1%)	PF656 (0.1%)	50	50	4
比較の 実施例 2	ポリマー1 (100)	AG1 (10%)	塩基2 (1%)	PF656 (0.1%)	50	50	4
実施例 1	ポリマー1 (100)	AG1 (10%)	塩基3 (1.35%)	PF656 (0.1%)	50	50	4
実施例 2	ポリマー1 (100)	AG1 (10%)	塩基4 (1.55%)	PF656 (0.1%)	50	50	4

10

## 【0078】

ポリマー1: IAM / ECPMA / ODOTMA / a / HAMA (20 / 20 / 30 / 20 / 10)、8000のMwを有する。

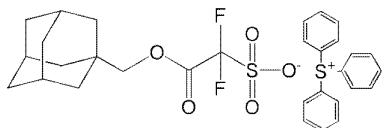
## 【化19】



20

AG 1: トリフェニルスルホニウム 1' - アダマンタンメトキシカルボニル - 2, 2 -ジフルオロメタンスルフォナート

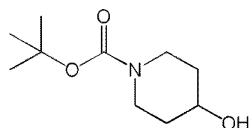
## 【化20】



30

塩基1: N - t - ブチルオキシカルボニル - 4 - ヒドロキシペリジン

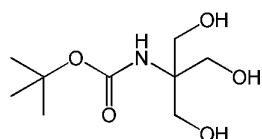
## 【化21】



40

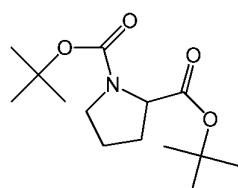
塩基2: N - t - ブチルオキシカルボニル - トリスヒドロキシメチルメチルアミン

## 【化22】



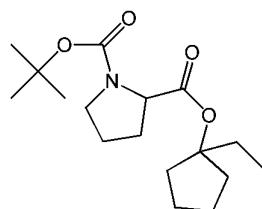
塩基3：1,2-ピロリジンジカルボン酸，1,2-ビス(1,1-ジメチルエチル)エステル

## 【化23】



塩基4：1,2-ピロリジンジカルボン酸，1-(1,1-ジメチルエチル)2-(1,1-エチルシクロペンチル)エステル

## 【化24】



表面レベリング剤(SLA)：フッ素化された(PF 656)。

## 【0079】

配合されたフォトレジストを、下層反射防止コーティング(BARC)(AR(商標)77、Dow Electronic Materials)を有するように、200nmのシリコンウエハ上にTEL ACT-8(Tokyo Electron)コーティングトラックを使用してスピンドルを形成し、110で60秒間ソフトペークして、厚み約100nmのレジストフィルムを形成した。フォトレジスト層は、ASML/1100、0.75NAステッパーを使用し、90nmの1:1ライン/スペースパターンのPSMフィーチャーサイズを備えたフォトマスクを介して193nmで操作し、0.89/0.64のアウター/インナーと0.10/0.05の焦点オフセット/ステップによる輪帯照明下で、露光された。露光したウエハを60秒間100で露光後ペークした(PEB)。次にコーティングしたウエハを金属イオン不含有塩基現像液(0.26N水性水酸化テトラメチルアンモニウム溶液)により処理して、フォトレジスト層を現像した。ライン幅ラフネス(LWR)は、Hitachi 9380 CD-SEMを使用し、800ボルト(V)の加速電圧、8.0ピコアンペア(pA)のプローブ電流で操作し200K倍拡大を使用するトップダウン走査電子顕微鏡(SEM)によって捕捉されたイメージのプロセッシングによって決定された。LWRは40nmのステップで2μmライン長にわたって測定され、測定された領域についての平均として報告された。結果は以下の表2中で示される。

10

20

30

40

## 【表2】

表2

フォトレジスト	Eo	EL%	LWR
比較の実施例 1	10	悪い	悪い
比較の実施例 2	9.6	悪い	悪い
実施例 1	9.6	良い	良い
実施例 2	9.6	良い	良い

## 【0080】

10

表2中で、Eo（クリアにするためのエネルギー（Energy to clear））とは、バルクフィルムを除去するのに要求される193波長照射のmJ/cm<sup>2</sup>での照射線量である。

## 【0081】

表2中で、LWR（ライン幅ラフネス）は空間周波数の範囲にわたる長さ幅として定義される。LWR値が低いほど、ラインは滑らかである。

## 【0082】

EL%は、照射線量にわたるCDの±10%以内の照射線量範囲の比の測定によって決定される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 コン・リュー

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 クランブルック・ロード  
10

(72)発明者 チェン・バイ・スー

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01772 サウスボロー デービス・ロード 7

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2013-011905(JP, A)

特開2013-076991(JP, A)

特開2012-092328(JP, A)

特開2013-152381(JP, A)

米国特許出願公開第2012/0070787(US, A1)

特開2012-137729(JP, A)

特開2012-073606(JP, A)

特開2011-057663(JP, A)

特開2011-197067(JP, A)

特開2012-072062(JP, A)

特開2012-073279(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G03F7/004-7/06 ; 7/075-7/115 ;  
7/16-7/18