

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-76081

(P2020-76081A)

(43) 公開日 令和2年5月21日(2020.5.21)

| (51) Int.Cl.                 | F 1        | テーマコード (参考) |
|------------------------------|------------|-------------|
| <b>C08G 63/02</b> (2006.01)  | C08G 63/02 | 2H197       |
| <b>G03F 7/11</b> (2006.01)   | G03F 7/11  | 2H225       |
| <b>H01L 21/027</b> (2006.01) | H01L 21/30 | 4J029       |
| <b>G03F 7/20</b> (2006.01)   | G03F 7/20  | 5F146       |
|                              | G03F 7/20  | 521         |

審査請求 有 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 25 頁)

|                    |                              |          |   |
|--------------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号          | 特願2019-195660 (P2019-195660) | (71) 出願人 | 509266480<br>ローム・アンド・ハース・エレクトロニクス・マテリアルズ・コリア・リミテッド<br>大韓民国 331-980 チュンチョン<br>ナムード チョナン-シ ソブク-ク 3<br>コンダン 1-ロ 56 |
| (22) 出願日           | 令和1年10月28日 (2019.10.28)      | (74) 代理人 | 110000589<br>特許業務法人センダ国際特許事務所   |
| (31) 優先権主張番号       | 16/176245                    | (72) 発明者 | チエ・ファン・シム<br>大韓民国 31093 忠清南道 天安市<br>西北区 3ゴンダン 1-ロ, 56   |
| (32) 優先日           | 平成30年10月31日 (2018.10.31)     | (72) 発明者 | スウン・キム<br>大韓民国 31093 忠清南道 天安市<br>西北区 3ゴンダン 1-ロ, 56  |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 米国 (US)                      |          |   |

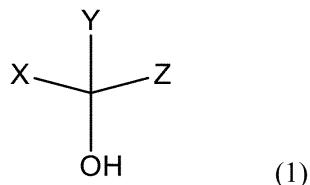
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 E UVリソグラフィプロセスのためのレジスト下層膜を形成するためのコーティング組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 E UVリソグラフィプロセスのためのレジスト下層膜を形成するためのコーティング組成物の提供。

【解決手段】 化学式 (1) :



10

(式中、Xは、炭化水素基、アルコキシカルボニル基、アルカノイルオキシ基、線状若しくは分岐ヒドロキシアルキル基であり、Yは、水素、線状若しくは分岐炭化水素基、アルコキシカルボニル基、アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はアルコキシカルボニル基若しくはアルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐ヒドロキシアルキル基であり、及びZは、線状若しくは分岐炭化水素基、アルコキシカルボニル基、アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はアルコキシカルボニル基若しくはアルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐ヒドロキシアルキル基である。)によって表されるモノマー及びこのモノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマー。

【選択図】なし

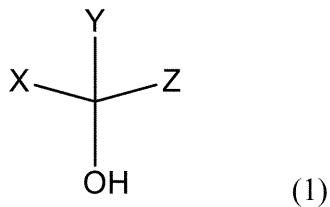
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学式(1) :

## 【化1】



(式中、

Xは、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はC1～C5アルコキシカルボニル基若しくはC1～C5置換アルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり、

Yは、水素、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はC1～C5アルコキシカルボニル基若しくはC1～C5アルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり、及び

Zは、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はC1～C5アルコキシカルボニル基若しくはC1～C5アルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり、

ここで、前記C1～C10炭化水素基、前記C1～C10アルコキシカルボニル基、前記C1～C10アルカノイルオキシ基及び前記C1～C10ヒドロキシアルキル基のそれぞれは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシル基、チオール基、カルボン酸基、C1～C5アルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C2～C5アルケニル基、C1～C5アルコキシ基、C2～C5アルケノキシ基、C6～C10アリール基、C6～C10アリールオキシ基、C7～C10アルキルアリール基及びC7～C10アルキルアリールオキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで任意選択的に置換されている)

によって表されるモノマー。

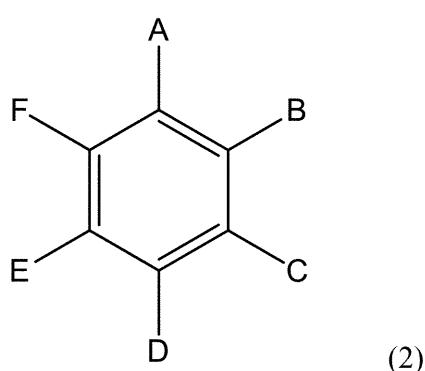
## 【請求項 2】

請求項1に記載のモノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマー。

## 【請求項 3】

化学式(2) :

## 【化2】



(式中、

A、B、C、D、E及びFは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、

10

20

30

40

50

カルボン酸基、C 1 ~ C 10 アルコキシカルボニル基、C 1 ~ C 10 アルコキシ基、線状若しくは分岐 C 1 ~ C 10 炭化水素基、C 1 ~ C 10 アルコキシカルボニル基又は C 1 ~ C 10 アルカノイルオキシ基であり、

ここで、前記 C 1 ~ C 10 アルコキシカルボニル基、前記 C 1 ~ C 10 アルコキシ基、前記 C 1 ~ C 10 炭化水素基、前記 C 1 ~ C 10 アルコキシカルボニル基及び前記 C 1 ~ C 10 アルカノイルオキシ基のそれぞれは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、C 1 ~ C 5 アルキル、C 3 ~ C 8 シクロアルキル、C 2 ~ C 5 アルケニル、C 1 ~ C 5 アルコキシ、C 2 ~ C 5 アルケノキシ、C 6 ~ C 10 アリール、C 6 ~ C 10 アリールオキシ、C 7 ~ C 10 アルキルアリール及び C 7 ~ C 10 アルキルアリールオキシからなる群から選択される少なくとも 1 つで任意選択的に置換されており、

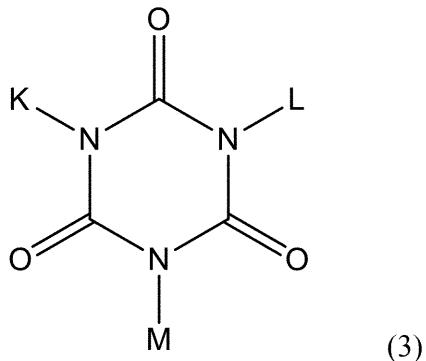
但し、A、B、C、D、E 及び F から選択される少なくとも 1 つは、ヒドロキシリル基である)

によって表されるモノマーに由来する繰り返し単位を更に含む、請求項 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

化学式 (3) :

【化 3】



(式中、

K、L 及び M は、それぞれ独立して、それぞれカルボン酸基又は C 1 ~ C 5 アルコキシカルボニル基若しくは C 1 ~ C 5 置換アルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐 C 1 ~ C 10 ヒドロキシアルキル基で任意選択的に置換されている線状若しくは分岐 C 1 ~ C 10 炭化水素基、C 1 ~ C 10 アルコキシカルボニル基、C 1 ~ C 10 アルカノイルオキシ基であり、

ここで、前記 C 1 ~ C 10 炭化水素基、前記 C 1 ~ C 10 アルコキシカルボニル基、前記 C 1 ~ C 10 アルカノイルオキシ基及び前記 C 1 ~ C 10 ヒドロキシアルキル基のそれぞれは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、C 1 ~ C 5 アルキル、C 3 ~ C 8 シクロアルキル、C 2 ~ C 5 アルケニル、C 1 ~ C 5 アルコキシ、C 2 ~ C 5 アルケノキシ、C 6 ~ C 10 アリール、C 6 ~ C 10 アリールオキシ、C 7 ~ C 10 アルキルアリール及び C 7 ~ C 10 アルキルアリールオキシからなる群から選択される少なくとも 1 つで任意選択的に置換されている)

によって表されるモノマーに由来する繰り返し単位を更に含む、請求項 2 又は 3 に記載のポリマー。

【請求項 5】

化学式 (1) において、X、Y 及び Z から選択される少なくとも 1 つは、カルボン酸基を含む、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 6】

化学式 (2) において、A、B、C、D、E 及び F から選択される少なくとも 1 つは、ヨウ素を含む、請求項 2 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

化学式(3)において、K、L及びMから選択される少なくとも1つは、ヒドロキシアルキル基を含む、請求項2～6のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項8】

請求項2～7のいずれか一項に記載のポリマーと、  
架橋剤と、  
溶剤と  
を含む下層コーティング組成物。

【請求項9】

光酸発生剤を更に含む、請求項8に記載の下層コーティング組成物。

【請求項10】

基材上に配置された請求項8に記載の下層コーティング組成物の層と、  
前記下層コーティング組成物の前記層上に配置されたフォトレジスト層と  
を含むコートされた基材。

【請求項11】

電子デバイスを形成する方法であって、

- (a) 請求項8に記載の下層コーティング組成物の層を基材上に塗布する工程と、
- (b) 前記下層コーティング組成物を硬化させて下層膜を形成する工程と、
- (c) フォトレジスト組成物の層を前記下層膜上に塗布してフォトレジスト層を形成する工程と、
- (d) 前記フォトレジスト層を放射線にパターン様露光する工程と、
- (e) 前記露光されたフォトレジスト層を現像してレジストリーフ画像を提供する工程と

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、概して、フォトレジスト組成物と一緒に使用するための下層コーティング組成物に関する。具体的には、本開示は、極端紫外線(「EUV」)リソグラフィのためのレジスト下層膜を形成するためのコーティング組成物を提供する。

【背景技術】

【0002】

EUVリソグラフィは、数ナノメートルの形状での大量半導体製造のための光リソグラフィに取って代わる先端技術選択肢の1つである。現在、EUVリソグラフィは、10 nm未満の生成物ノードについての高容量製造のための193 nm浸漬プロセスを超える好ましいパターン化技術になっている。

【0003】

EUVリソグラフィにおける露光部分での光子の数がArFリソグラフィにおけるものよりもはるかに少ないことは、周知である。光子の欠如及びパターンの縮んだピッチのため、ショットノイズの影響は、パターンプロファイルに関してより顕著になる。結果として、ArFリソグラフィで観察されなかった新たな問題が最近のEUVリソグラフィ技術で生じる。最も重大な問題として、3×nmピッチの線-空間パターンでのナノ架橋欠陥が報告されている。それは、エッチングプロセスによる全体パターン転写後に致命的な架橋欠陥の原因となり得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第6,261,743号明細書

【特許文献2】米国特許第6,261,743号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0005】

ナノ架橋欠陥は、EUVパターン化メカニズムによるフォトレジストの底部での酸の固有の欠如から生じることが分かった。化学的アプローチは、そのため、この種の欠陥を軽減するために必要とされている。フォトレジストにおけるナノ架橋欠陥を軽減することができる新規材料が依然として必要とされている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

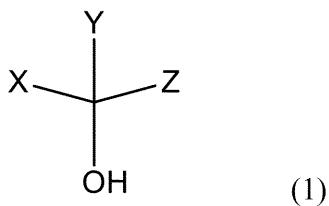
新たに設計されたポリマー構造と、高いEUV吸収を有する光酸発生剤との間の界面に追加の酸を提供するある種の下層組成物は、EUVフォトレジストのフォトスピード及びスカム/コーティングプロファイルを改善することが分かった。本出願に記載される組成物は、CVDハードマスクスタック上のフォトレジストと比べてナノ架橋欠陥を著しく減少させる。

10

## 【0007】

ある実施形態は、化学式(1)：

## 【化1】



20

(式中、

Xは、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はC1～C5アルコキシカルボニル基若しくはC1～C5置換アルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり、

Yは、水素、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基若しくはC1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はC1～C5アルコキシカルボニル基若しくはC1～C5アルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり、及び

30

Zは、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又はC1～C5アルコキシカルボニル基若しくはC1～C5アルコキシ基で任意選択的に置換された線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり、

ここで、C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基及びC1～C10ヒドロキシアルキル基のそれぞれは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシル基、チオール基、カルボン酸基、C1～C5アルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C2～C5アルケニル基、C1～C5アルコキシ基、C2～C5アルケノキシ基、C6～C10アリール基、C6～C10アリールオキシ基、C7～C10アルキルアリール基及びC7～C10アルキルアリールオキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで任意選択的に置換されている)

40

によって表されるモノマーを提供する。

## 【0008】

別の実施形態は、本モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーを提供する。

## 【0009】

更に別の実施形態は、ポリマーと、架橋剤と、溶媒とを含む下層コーティング組成物を提供する。本組成物は、光酸発生剤を更に含み得る。

## 【0010】

更に別の実施形態は、電子デバイスを形成する方法であって、

(a) 下層コーティング組成物の層を基材上に塗布する工程と、

50

- (b) 下層コーティング組成物を硬化させて下層膜を形成する工程と、
- (c) フォトレジスト組成物の層を下層膜上に塗布してフォトレジスト層を形成する工程と、
- (d) フォトレジスト層を放射線にパターン様露光する工程と、
- (e) 露光されたフォトレジスト層を現像してレジストトレリーフ画像を提供する工程とを含む方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

ここで、その例が本記載において例示される例示的な実施形態が詳細に言及される。これに関連して、本例示的な実施形態は、異なる形態を有し得、本明細書に明記される記載に限定されると解釈されるべきではない。したがって、例示的な実施形態は、本記載の態様を説明するために、図に言及することによって以下に記載されるにすぎない。本明細書で用いる場合、用語「及び／又は」は、リストアップされた関連品目の1つ以上の任意の及び全ての組み合わせを包含する。「の少なくとも1つ」などの表現は、要素のリストに先立つ場合、要素の全体リストを修正し、リストの個々の要素を修正しない。

10

【0012】

要素が別の要素「上」にあると言われる場合、それが他の要素と直接に接触することができるか又は介在要素がそれらの間に存在し得ることが理解されるであろう。対照的に、要素が別の要素の「上に直接に」にあると言われる場合、介在要素は、存在しない。

20

【0013】

用語第1、第2、第3等は、様々な要素、成分、領域、層及び／又は区域を記載するために本明細書で用いられ得るが、これらの要素、成分、領域、層及び／又は区域は、これらの用語によって限定されるべきではないことが理解されるであろう。これらの用語は、1つの要素、成分、領域、層又は区域を別の要素、成分、領域、層又は区域から区別するために用いられるにすぎない。したがって、以下で論じられる第1の要素、成分、領域、層又は区域は、本実施形態の教示から逸脱することなく第2の要素、成分、領域、層又は区域と称されることができる。

20

【0014】

本明細書で用いられる専門用語は、特定の実施形態を記載するという目的のためのものであるにすぎず、限定的であることを意図しない。本明細書で用いる場合、単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」及び「その」は、文脈が特に明らかに示さない限り、複数形を同様に含むことを意図する。

30

【0015】

用語「含む」及び／若しくは「含んでいる」又は「包含する」及び／若しくは「包含している」は、本明細書で用いられる場合、述べられた特徴、領域、整数、工程、操作、要素及び／又は成分の存在を明記するが、1つ以上の他の特徴、領域、整数、工程、操作、要素、成分及び／又はそれらの群の存在又は追加を排除しない。

30

【0016】

「約」は、本明細書で用いる場合、述べられた値を含み、対象の測定及び特定量の測定に関連した誤差（すなわち測定システムの制約）を考慮して、当業者によって測定されるような特定の値についての偏差の許容できる範囲内を意味する。例えば、「約」は、述べられた値の1つ以上の標準偏差内又は±30%、20%、10%、5%内を意味することができる。

40

【0017】

別に定義しない限り、本明細書で用いられる全ての用語（技術用語及び科学用語を含む）は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。一般に使用される辞典において定義されるものなどの用語は、関連技術及び本開示との関連でのそれらの意味と一致する意味を有すると解釈されるべきであり、本明細書で明確にそのように定義しない限り、理想的な意味又は過度に形式的な意味で解釈されないことが更に理解されるであろう。

50

## 【0018】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「炭化水素基」は、示される1つ以上の置換基で任意選択的に置換された、少なくとも1つの炭素原子及び少なくとも1つの水素原子を有する有機化合物を意味する。

## 【0019】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルキル基」は、明記された数の炭素原子を有し、少なくとも1つの原子価を有する直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族炭化水素に由来する基を意味する。

## 【0020】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「ヒドロキシアルキル基」は、少なくとも1つのヒドロキシル基(-OH)で置換されたアルキル基を意味する。

## 【0021】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルコキシ基」は、「アルキル-O-」を意味し、ここで、「アルキル」は、上に記載された「アルキル基」と同じ意味を有する。

## 【0022】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルカノイルオキシ基」は、式「アルキル-C(=O)-O-」を有する基を意味し、ここで、「アルキル」は、上に記載された「アルキル基」と同じ意味を有する。

## 【0023】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルコキシカルボニル基」は、「アルキル-O-C(=O)-」を有する基を意味し、ここで、「アルキル」は、上に記載された「アルキル基」と同じ意味を有する。

## 【0024】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「カルボン酸基」は、式「-C(=O)-OH」を有する基を意味する。

## 【0025】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「シクロアルキル基」は、全環員が炭素である1つ以上の飽和環を有する一価の基を意味する。

## 【0026】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルケニル基」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖又は分岐鎖の一価の炭化水素基を意味する。

## 【0027】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルケノキシ基」は、「アルケニル-O-」を意味し、ここで、用語「アルケニル」は、上に記載された「アルケニル基」と同じ意味を有する。

## 【0028】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、単独で又は組み合わせで用いられる用語「アリール基」は、少なくとも1つの環を含有し、明記される数の炭素原子を有する芳香族又はヘテロ芳香族炭化水素を意味する。用語「アリール基」は、少なくとも1つのシクロアルキル環又はヘテロシクロアルキル環に縮合した芳香環又はヘテロ芳香環を有する基を含むと解釈され得る。「アリール」基は、窒素(N)、酸素(O)、P(リン)及び硫黄(S)から独立して選択される1つ以上のヘテロ原子を含み得る。

## 【0029】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アリールオキシ基」は、「アリール-O-」を意味し、ここで、用語「アリール」は、上に記載された「アリール基」と同じ意味を有する。

## 【0030】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルキルアリール基」

10

20

30

40

50

は、化合物に結合している置換又は非置換アリール基に共有結合したアルキル基を意味する。

【0031】

本明細書で用いる場合、定義が別に提供されないとき、用語「アルキルアリールオキシ基」は、「アルキルアリール-O-」を意味し、ここで、用語「アルキルアリール」は、上に記載された「アルキルアリール基」と同じ意味を有する。

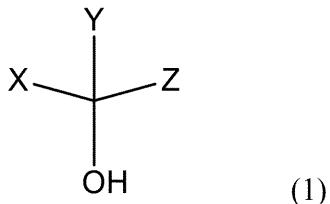
【0032】

モノマー

ある実施形態において、化学式(1)：

【化2】

10



によって表されるモノマーが提供される。

【0033】

化学式(1)において、Xは、C1～C5アルコキシカルボニル基又はC1～C5置換アルコキシ基で置換され得る線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又は線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり得る。

20

【0034】

化学式(1)において、Yは、C1～C5アルコキシカルボニル基又はC1～C5置換アルコキシ基で置換され得る水素、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又は線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり得る。

【0035】

化学式(1)において、Zは、C1～C5アルコキシカルボニル基又はC1～C5アルコキシ基で置換され得る線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基、カルボン酸基又は線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり得る。

30

【0036】

基X、Y及びZは、置換基を更に含み得る。いくつかの実施形態において、化学式(1)において、X、Y及びZを構成するC1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基及びC1～C10ヒドロキシアルキル基のそれぞれは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシル基、C1～C5アルキル基、C3～C8シクロアルキル基、C2～C5アルケニル基、C1～C5アルコキシ基、C2～C5アルケノキシ基、C6～C10アリール基、C6～C10アリールオキシ基、C7～C10アルキルアリール基及びC7～C10アルキルアリールオキシ基からなる群から選択される少なくとも1つで置換され得る。

40

【0037】

いくつかの実施形態において、置換基は、ヒドロキシル基であり得る。すなわち、X、Y及びZのそれぞれは、1、2、3、4又は5つのヒドロキシル基を含み得る。他の実施形態において、置換基は、カルボン酸基であり得る。すなわち、X、Y及びZのそれぞれは、1、2、3、4又は5つのカルボン酸基を含み得る。

【0038】

Yが水素である場合、化学式(1)によって表されるモノマーは、第二級アルコールであり得る。Yが水素以外の基である場合、化学式(1)によって表されるモノマーは、

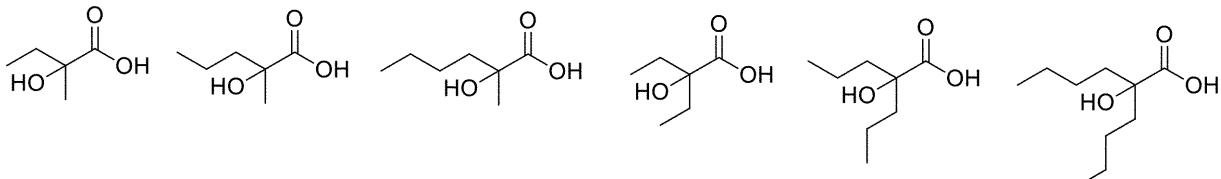
50

第三級アルコールであり得る。

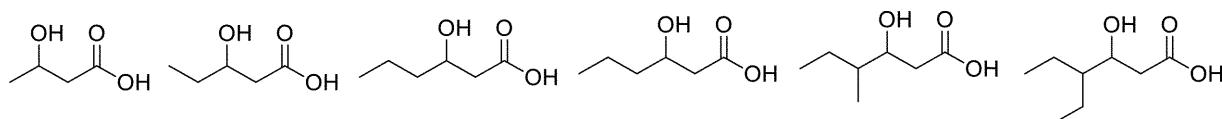
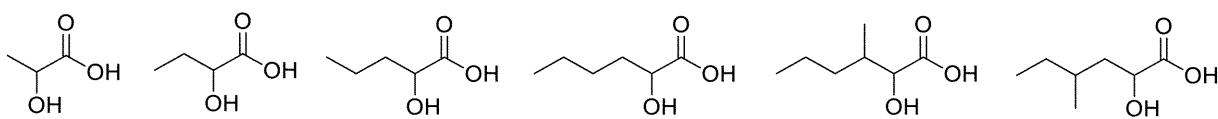
【0039】

化学式(1)によって表されるモノマーの非限定的な例としては、次の化合物：

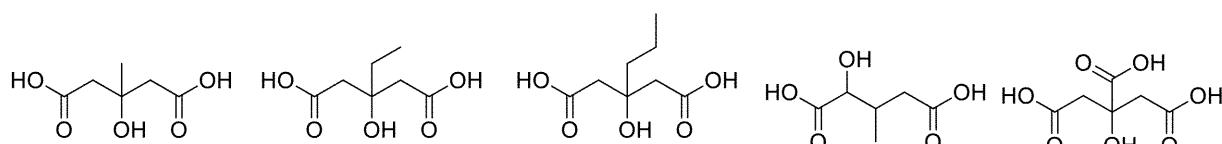
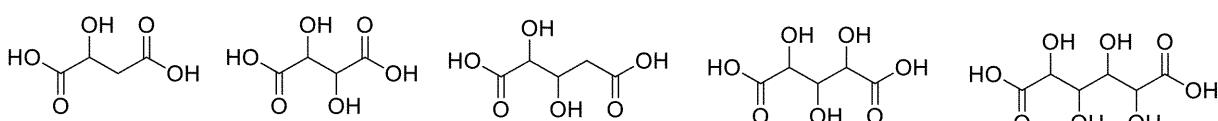
【化3】



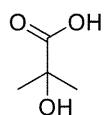
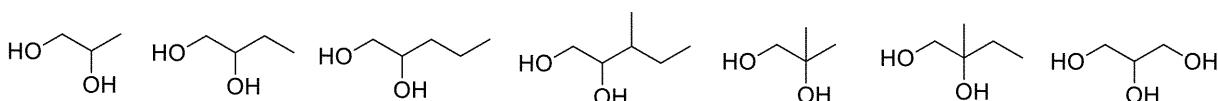
10



20



30



40

が挙げられる。

【0040】

ポリマー

別の実施形態において、上記モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーが提供される。ポリマーの特徴は、モノマーの上記特徴を参照することによって理解され得る。ポリマーにおいて、X、Y及びZから選択される少なくとも1つは、カルボン酸基を含み得る。

【0041】

化学式(1)によって表されるモノマーに由来する繰り返し単位の量は、ポリマー中の繰り返し単位の総数を基準として5～30モル%、例えば10～20モル%であり得る

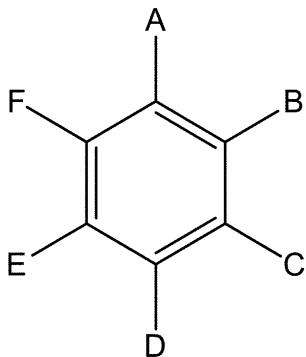
50

。

【0042】

ポリマーは、化学式(2)：

【化4】



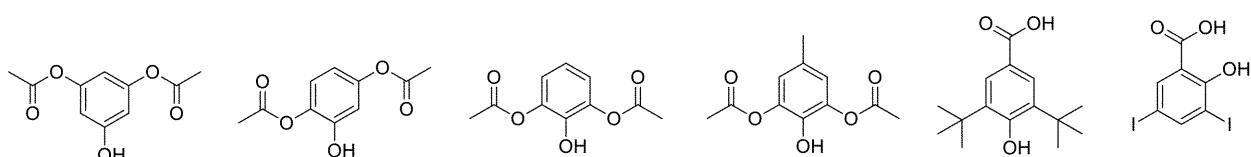
10

によって表されるモノマーに由来する繰り返し単位を更に含み得る。

【0043】

化学式(2)によって表されるモノマーの非限定的な例としては、次の化合物：

【化5】



20

が挙げられる。

【0044】

化学式(2)によって表されるモノマーに由来する繰り返し単位の量は、ポリマー中の繰り返し単位の総数を基準として10～40モル%、例えば15～30モル%であり得る。

【0045】

化学式(2)において、A、B、C、D、E及びFは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、カルボン酸基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルコキシ基、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基又はC1～C10アルカノイルオキシ基であり得る。

30

【0046】

A、B、C、D、E及びFを構成するC1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルコキシ基、C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基及びC1～C10アルカノイルオキシ基のそれぞれは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、C1～C5アルキル、C3～C8シクロアルキル、C2～C5アルケニル、C1～C5アルコキシ、C2～C5アルケノキシ、C6～C10アリール、C6～C10アリールオキシ、C7～C10アルキルアリール及びC7～C10アルキルアリールオキシからなる群から選択される少なくとも1つで置換され得る。

40

【0047】

化学式(2)において、A、B、C、D、E及びFから選択される少なくとも1つは、ヒドロキシル基を含み得る。ヒドロキシル基の数は、1、2、3、4又は5であり得るが、それらに限定されない。

【0048】

化学式(2)において、A、B、C、D、E及びFから選択される少なくとも1つは、1つ以上のヨウ素原子を含み得る。ヨウ素原子の数は、1、2、3、4又は5であり得るが、それらに限定されない。

50

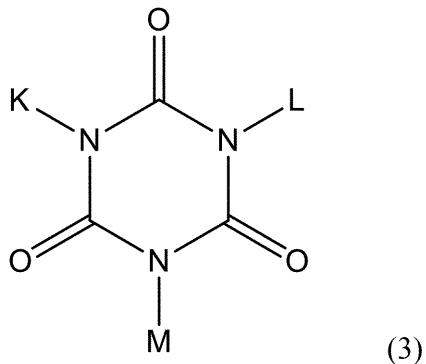
## 【0049】

化学式(2)において、A、B、C、D、E及びFから選択される少なくとも1つは、1つ以上のカルボン酸基を含み得る。カルボン酸基の数は、1、2、3、4又は5であり得るが、それらに限定されない。

## 【0050】

ポリマーは、化学式(3)：

## 【化6】



10

によって表されるモノマーに由来する繰り返し単位を更に含み得る。

## 【0051】

20

化学式(3)において、K、L及びMは、それぞれ独立して、線状若しくは分岐C1～C10炭化水素基、C1～C10アルコキシカルボニル基、C1～C10アルカノイルオキシ基であり、ここで、これらの基のそれぞれは、カルボン酸基で置換され得る。K、L及びMは、それぞれ独立して、C1～C5アルコキシカルボニル基又はC1～C5置換アルコキシ基で置換され得る線状若しくは分岐C1～C10ヒドロキシアルキル基であり得る。K、L及びMから選択される少なくとも1つは、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素からなる群から選択されるハロゲン、ヒドロキシル基、カルボン酸基又はそれらの組み合わせを含み得る。

## 【0052】

30

化学式(3)において、K、L及びMから選択される少なくとも1つは、1つ以上のハロゲン原子を含み得る。ハロゲン原子の数は、1、2、3、4又は5であり得るが、それらに限定されない。

## 【0053】

化学式(3)において、K、L及びMから選択される少なくとも1つは、ヒドロキシアルキル基を含み得る。化合物中のヒドロキシル基の数は、1、2、3、4又は5であり得るが、それらに限定されない。

## 【0054】

40

化学式(3)において、K、L及びMから選択される少なくとも1つは、1つ以上のカルボン酸基を含み得る。カルボン酸基の数は、1、2、3、4又は5であり得るが、それらに限定されない。

## 【0055】

化学式(3)によって表されるモノマーに由来する繰り返し単位の量は、ポリマー中の繰り返し単位の総数を基準として10～60モル%、例えば30～50モル%であり得る。

## 【0056】

下層コーティング組成物及び薄膜

別の実施形態は、ポリマーと、架橋剤と、溶媒とを含む下層コーティング組成物を提供する。

## 【0057】

50

下層コーティング組成物は、実質的に減少した厚さを有し得る架橋有機薄膜であり得

る。いくつかの実施形態において、下層コーティング組成物薄膜層乾燥厚さは、約 200 以下、約 150 以下、約 100 以下、約 90 以下、約 80 以下、約 70 以下、約 60 以下又は約 50 以下のものあり得る。例示的な実施形態において、塗布された下層コーティング組成物は、好適には、50 以下の厚さを有し得る。

【0058】

基材上への下層コーティング組成物の塗布方法は、関連技術分野において一般に用いられる方法の中で特に限定されない。例示的な方法には、ディップコーティング、スプレーコーティング又はスピンドルコーティングが含まれ得るが、それらに限定されない。例えば、下層コーティング組成物は、基材上にスピンドルコートされ得る。加えて、コーティング組成物は、ピンホールを少なくとも実質的に含まないコーティング組成物層を提供するために基材上にスピンドルコートされ、且つ熱処理され得る。

10

【0059】

いくつかの実施形態において、下層コーティング組成物層は、好適には、溶媒を除去し、100 以下又は 60 若しくは 50 以下の厚さを有する熱処理コーティング組成物層を提供するために熱処理され得る。熱処理は、30 ~ 90 秒間、約 160 以上、又は約 180 以上、又は約 200 以上の温度でなどの様々な条件で行われ得る。

【0060】

下層コーティング組成物の溶媒成分は、単一溶媒であるか又は 2 種以上の異なる溶媒の混合物を含み得る。好適には、多数の溶媒のそれぞれは、互いに混和性あり得る。

20

【0061】

下層コーティング組成物のポリマー成分は、約 1,000 ~ 約 10,000,000 ダルトン、例えば約 2,000 ~ 約 10,000 ダルトンの重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) 及び約 500 ~ 約 1,000,000 ダルトン、例えば約 2,000 ~ 約 10,000 ダルトンの数平均分子量 (M<sub>n</sub>) を有し得る。組成物のポリマーの分子量 (M<sub>w</sub> 又は M<sub>n</sub> のいずれも) は、好適には、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定され得る。

【0062】

ポリマー成分は、様々な実施形態における下層コーティング組成物の主要固体成分であり得る。例えば、ポリマーは、好適には、コーティング組成物の総固形分を基準として 50 ~ 99.9 重量パーセント、例えばコーティング組成物の総固形分を基準として 80 又は 85 ~ 95 重量パーセント、98 重量パーセント、99 超 (若しくは更に 100) 重量パーセントの量で存在し得る。本明細書で用いる場合、コーティング組成物の「固形分」は、溶媒キャリアを除いてコーティング組成物の全材料を意味する。

30

【0063】

本下層コーティング組成物での使用のための好適なポリマー及びポリマー薄膜は、当業者によって容易に理解される、本出願の実施例に記載される手順に基づいて及び手順から類推して容易に調製することができる。

【0064】

上に論じられたように、ある種の実施形態において、コーティング組成物は、樹脂の成分に加えて又は樹脂の成分として架橋剤を含み得る。例えば、コーティング組成物は、Cytec Industries によって製造され、Cymel 300、301、303、350、370、380、1116 及び 1130 の商品名で販売されるなどのメラミン樹脂を含むメラミン材料；Cytec Industries から入手可能なそれらのグリコールウリルを含むグリコールウリル；並びに名称 Cymel 1123 及び 1125 で Cytec Industries から入手可能なベンゾクアナミン樹脂及び Powderlink 1174 及び 1196 の名称で Cytec Industries から入手可能な尿素樹脂などの樹脂を含むベンゾクアナミン及び尿素系材料などのアミン系架橋剤を含み得る。商業的に入手可能であることに加えて、そのようなアミン系の架橋剤は、例えば、アルコール含有溶液中でアクリルアミド若しくはメタクリルアミドコポリマーとホルムアルデヒドとの反応により又は代わりに N - アルコキシメチルアクリルアミド若しくはメタクリルアミドと他の好適なモノマーとの共重合により調製され得る。

40

50

## 【0065】

下層コーティング組成物は、オーバーコートされたフォトレジスト層を露光するために用いられる放射線を吸収する追加の染料化合物も含有し得る。

## 【0066】

下層コーティング組成物は、1つ以上の熱酸発生剤及び／又は光酸発生剤を含む、1つ以上の酸発生剤化合物などの他の材料を更に含有し得る。下層コーティング組成物での使用のための好適な光酸発生剤には、オーバーコートされるフォトレジスト組成物のための本明細書で開示された光酸発生剤が含まれる。下層コーティング組成物での光酸発生剤のそのような使用に関する議論については、(特許文献1)を参照されたい。

## 【0067】

液体下層コーティング組成物を製造するために、コーティング組成物の成分は、例えば、1つ以上のオキシイソ酪酸エステル、特に2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、乳酸エチル又は2-メトキシエチルエーテル(ダイグラム)、エチレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテルの1つ以上などの好適な溶媒；メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノール及びエトキシプロパノールなどのエーテル及びヒドロキシ部分の両方を有する溶媒；2-ヒドロキシイソ酪酸メチル；メチルセルロースアセテート、エチルセルロースアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル並びに二塩基酸エステル、プロピレンカーボネート及びガンマ-ブチロラクトンなどの他の溶媒に溶解され得る。

10

20

## 【0068】

論じられたように、溶媒成分は、200以上以上の沸点を有する1つ以上の溶媒を含有し得る。いくつかの実施形態において、200超の沸点を有する溶媒には、ガンマブチロラクトン、N-メチルピロリドン及び安息香酸ベンジルが含まれる。

## 【0069】

同様に論じられたように、コーティング組成物中に存在する全溶媒の総重量パーセントの少なくとも0.5又は1が、ガンマ-ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；及び／又は安息香酸ベンジルの1つ以上など、200以上の沸点を有する1つ以上の溶媒であるなどの下層コーティング組成物が提供される。ある種の態様において、下層コーティング組成物は、コーティング組成物中に存在する溶媒の総重量を基準として70、60、50、40、30、20又は10以下の、200以上の沸点を有する溶媒(例えば、ガンマ-ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；及び／又は安息香酸ベンジルなど)を含有するであろう。

30

## 【0070】

溶媒中の乾燥成分の濃度は、塗布の方法などのいくつかの因子に依存するであろう。一般に、下層コーティング組成物の固形分は、コーティング組成物の総重量の約0.1～20重量パーセントで変わり、好ましくは、固形分は、コーティング組成物の約0.1～10重量パーセントで変わる。

## 【0071】

下層コーティング組成物は、1つ以上の光酸発生剤と調合され得る。下層コーティング組成物での使用のための好適な光酸発生剤には、オーバーコートされるフォトレジスト組成物について本明細書で開示された光酸発生剤が含まれる。下層コーティング組成物での光酸発生剤のそのような使用に関する議論については、(特許文献2)を参照されたい。例えば、光酸発生剤は、化学式(IV)：

40

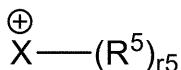
化学式(IV)

$G^+ Z^-$  を有する小分子化合物であり得、

式中、Gは、化学式(V)：

化学式(V)

## 【化7】



を有する。

## 【0072】

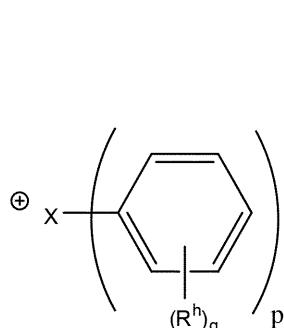
化学式(V)において、Xは、S又はIであり得る。各R<sup>0</sup>は、Xに結合しており、独立して、C<sub>1~3</sub>アルキル基；多環若しくは单環C<sub>3~3</sub>シクロアルキル基；多環若しくは单環C<sub>6~3</sub>アリール基；又は前述のものの少なくとも1つを含む組み合わせであり得る。r<sub>5</sub>は、2又は3であり得、但し、XがIである場合、r<sub>5</sub>は、2であり、XがSである場合、r<sub>5</sub>は、2又は3である。化学式(IV)において、Zは、スルホン酸、スルホンイミド又はスルホンアミドのアニオンを含み得る。

10

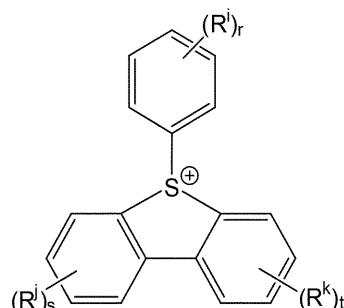
## 【0073】

例えば、カチオンG<sup>+</sup>は、化学式(VI)、(VII)又は(VIII)：

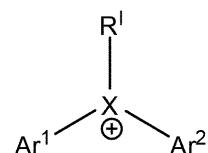
## 【化8】



(V)



(VI)



(VII)

20

(式中、

Xは、I又はSであり、

R<sup>h</sup>、R<sup>i</sup>、R<sup>j</sup>及びR<sup>k</sup>は、非置換であるか又は置換されており、それぞれ独立して、それぞれ非置換であるか又は置換されているヒドロキシ、ニトリル、ハロゲン、C<sub>1~3</sub>アルキル、C<sub>1~3</sub>フルオロアルキル、C<sub>3~3</sub>シクロアルキル、C<sub>1~3</sub>フルオロシクロアルキル、C<sub>1~3</sub>アルコキシ、C<sub>3~3</sub>アルコキシカルボニルアルキル、C<sub>3~3</sub>アルコキシカルボニルアルコキシ、C<sub>3~3</sub>シクロアルコキシ、C<sub>5~3</sub>シクロアルコキシカルボニルアルキル、C<sub>5~3</sub>シクロアルコキシカルボニルアルコキシ、C<sub>1~3</sub>フルオロアルコキシ、C<sub>3~3</sub>フルオロアルコキシカルボニルアルキル、C<sub>3~3</sub>フルオロアルコキシカルボニルアルコキシ、C<sub>3~3</sub>フルオロシクロアルコキシ、C<sub>5~3</sub>フルオロシクロアルコキシカルボニルアルキル、C<sub>5~3</sub>フルオロシクロアルコキシカルボニルアルコキシ、C<sub>6~3</sub>アリール、C<sub>6~3</sub>フルオロアリール、C<sub>6~3</sub>アリールオキシ又はC<sub>6~3</sub>フルオロアリールオキシであり、

30

Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、独立して、C<sub>1~0~3~0</sub>の縮合した又は単結合した多環アリール基であり、

40

R<sup>1</sup>は、XがIである場合、孤立電子対であるか、又はXがSである場合、C<sub>6~2~0</sub>アリール基であり、

pは、2又は3の整数であり、ここで、XがIである場合、pは、2であり、XがSである場合、pは、3であり、

q及びrは、それぞれ独立して、0~5の整数であり、及び

s及びtは、それぞれ独立して、0~4の整数である)

を有し得る。

## 【0074】

50

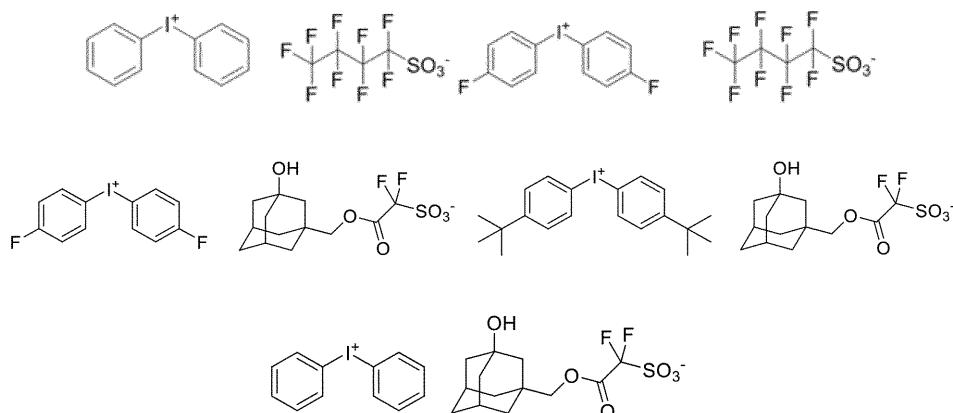
化学式（V I）、（V I I）及び（V I I I）において、R<sup>h</sup>、R<sup>i</sup>、R<sup>j</sup>及びR<sup>k</sup>の少なくとも1つは、酸開裂性基であり得る。ある実施形態において、酸開裂性基は、（i）第三級C<sub>1～3</sub>アルコキシ（例えば、tert-ブトキシ基）、第三級C<sub>3～3</sub>シクロアルコキシ基、第三級C<sub>1～3</sub>フルオロアルコキシ基、（i i）第三級C<sub>3～3</sub>アルコキシカルボニルアルキル基、第三級C<sub>5～3</sub>シクロアルコキシカルボニルアルキル基、第三級C<sub>3～3</sub>フルオロアルコキシカルボニルアルキル基、（i i i）第三級C<sub>3～3</sub>アルコキシカルボニルアルコキシ基、第三級C<sub>5～3</sub>シクロアルコキシカルボニルアルコキシ基、第三級C<sub>3～3</sub>フルオロアルコキシカルボニルアルコキシ基、又は（i v）部分-O-C(R<sup>1</sup> R<sup>1</sup>)O-（式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素又はC<sub>1～3</sub>アルキル基である）を含むC<sub>2～3</sub>アセタール基であり得る。

10

## 【0075】

光酸発生剤の非限定的な例としては、次の化合物：

## 【化9】



20

が挙げられる。

## 【0076】

光酸発生剤の量は、組成物の総重量を基準として1～15重量%、例えば4～10重量%であり得る。

30

## 【0077】

フォトレジストの他の成分には、溶媒及び界面活性剤が含まれ得る。

## 【0078】

成分を溶解させ、計量分配し且つコートするのに概して好適な溶媒には、アニソール、乳酸エチル、2-ヒドロキシ酪酸メチル（H B M）、1-メトキシ-2-プロパノール（プロピレングリコールメチルエーテルメチルエーテル、P G M Eとも言われる）及び1-エトキシ-2プロパノールなどのアルコール、酢酸n-ブチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート（プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、P G M E Aとも言われる）、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及び gamma-ブチロラクトンなどのエステル、シクロヘキサン及び2-ヘプタノンなどのケトン並びに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得る。

40

## 【0079】

コートされた基材

本明細書に開示される下層コーティング組成物は、下層コーティング組成物を含む薄膜であって、基材上の薄膜がコートされた基材を構成する薄膜を形成するために使用され得る。そのようなコートされた基材は、（a）その表面上でパターン化される1つ以上の層を有する基材と、（b）基材上に配置された下層コーティング組成物の層と、（c）下層コーティング組成物の層上又はパターン化される1つ以上の層上に配置されたフォトレジスト組成物の層とを含み得る。例えば、パターン化は、248 nm未満の波長、特に193 nmでの紫外線を使用して又はEUVを使用することによって実施され得る。パー

50

ン化可能な薄膜は、したがって、光酸発生剤を含み得る。

【0080】

電子デバイスを形成する方法

電子デバイスを形成する方法は、したがって、(a)下層コーティング組成物の層で基材をコートする工程と、(b)下層コーティング組成物を硬化させて下層膜を形成する工程と、(c)フォトレジスト組成物の層を下層膜上に塗布してフォトレジスト層を形成する工程と、(d)フォトレジスト層を放射線にパターン様露光する工程と、(e)露光されたフォトレジスト層を現像してレジスト露リーフ画像を提供する工程とを含む。

【0081】

基材は、任意の寸法及び形状のものであり得、例えば光リソグラフィに有用なもの、例えはシリコン、二酸化ケイ素、絶縁体上シリコン(SOI)、歪みシリコン、ガリウムヒ素、窒化ケイ素、オキシ窒化ケイ素、窒化チタン、窒化タンタルでコートされたものなどのコートされた基材、酸化ハフニウムなどの超薄ゲート酸化物、金属又はチタン、タンタル、銅、アルミニウム、タングステン、それらの合金及びそれらの組み合わせでコートされたものなどの金属コートされた基材などであり得る。例えば、本明細書での基材の表面は、半導体製造のための基材上において、例えば1つ以上のゲート・レベル層又は他の限界寸法層などのパターン化される限界寸法層を含む。そのような基材には、例えは、シリコン、SOI、歪みシリコン及び例えは直径が200mm、300mm以上などの寸法又はウエハーニ次加工製造に有用な他の寸法を有する円形ウエハーとして形成された他のそのような基材材料が含まれ得る。

10

20

【0082】

本発明の実施形態によるレジスト下層コーティング組成物は、EUVフォトレジストのフォトスピード、スカム/フーティングプロファイルを改善できるように新たに設計されたポリマー構造と、高いEUV吸収を有する光酸発生剤とによって界面に追加の酸を提供する。同じメカニズムにより、全てのパターン転写後に観察されるナノ架橋欠陥は、CDハードマスクスタック上のフォトレジストと比べて著しく減少し得る。

【0083】

以下では、本開示が実施例に関してより詳細に例示される。しかしながら、これらの実施例は、例示的なものであり、本開示は、それらに限定されない。

30

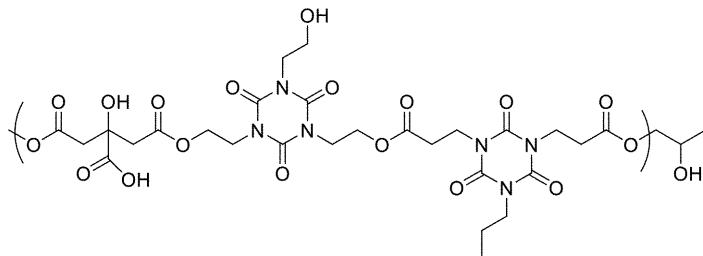
【実施例】

【0084】

ポリマーの合成

ポリマー実施例1

【化10】



40

250mLの3口丸底フラスコにトリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(15.24g)、トリス(カルボキシエチル)イソシアヌレート(14.26g)、クエン酸(11.21g)、1,2-プロパンジオール(5.33g)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(10.0g)、アニソール(50.0g)及びp-トルエンスルホン酸(0.44g)を装入した。フラスコを、ディーン-スタークトラップを備えた冷却器及び重合の全体にわたって溶液温度を測定し、制御するための温度計に連結した。フラスコを、磁気攪拌機を備えたシリコンオイル浴に入れた。反応器温度を150にセットし、4時間維持した。その時間後、反応器を攪拌しながら室温まで放冷した。ポリマー溶

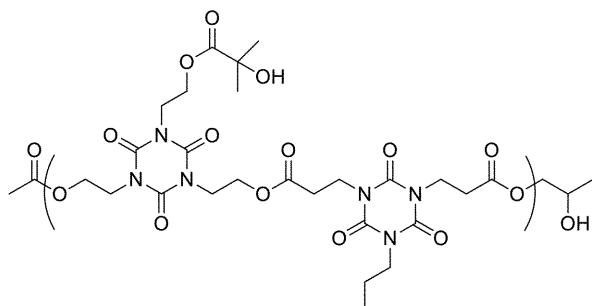
50

液を 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールに注いで沈澱させ、ポリマーを濾過及び 40 で 24 時間の真空乾燥によって回収した。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、次に 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールから沈澱させた。白色生成物を濾過し、真空オーブン中 40 で 24 時間乾燥させた。

## 【0085】

## ポリマー実施例 2

## 【化 11】



10

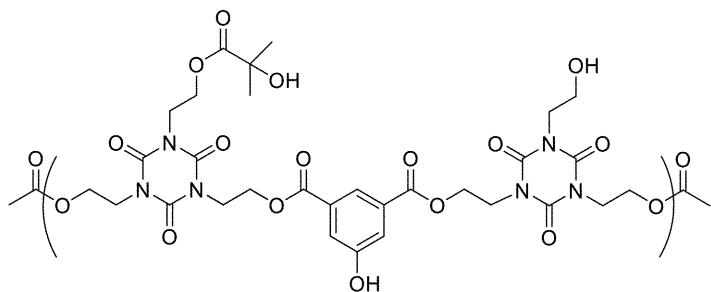
250 mL の 3 口丸底フラスコにトリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート (14.28 g)、トリス (カルボキシエチル) イソシアヌレート (18.88 g)、1,2-プロパンジオール (9.25 g)、2-ヒドロキシイソ酪酸 (7.59 g)、アニソール (50.0 g)、p-トルエンスルホン酸 (0.58 g) を装入した。フラスコを、ディーン - スタークトラップを備えた冷却器及び重合の全体にわたって溶液温度を測定し、制御するための温度計に連結した。フラスコを、磁気攪拌機を備えたシリコンオイル浴に入れた。反応器温度を 150 にセットし、4 時間維持した。その時間後、反応器を攪拌しながら室温まで放冷した。ポリマー溶液を 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールに注いで沈澱させ、ポリマーを濾過及び 40 で 24 時間の真空乾燥によって回収した。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、次に 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールから沈澱させた。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールから沈澱させた。白色生成物を濾過し、真空オーブン中 40 で 24 時間乾燥させた。

20

## 【0086】

## ポリマー実施例 3

## 【化 12】



30

250 mL の 3 口丸底フラスコにトリス (ヒドロキシエチル) イソシアヌレート (29.26 g)、5-ヒドロキシイソタル酸ジメチル (10.10 g)、2-ヒドロキシイソ酪酸 (10.00 g)、アニソール (44.61 g)、p-トルエンスルホン酸 (0.99 g) を装入した。フラスコを、ディーン - スタークトラップを備えた冷却器及び重合の全体にわたって溶液温度を測定し、制御するための温度計に連結した。フラスコを、磁気攪拌機を備えたシリコンオイル浴に入れた。反応器温度を 150 にセットし、8 時間維持した。そのような時間後、反応器を攪拌しながら 40 まで放冷した。結果として生じた混合物を、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル (約 20 重量 %) を添加することによって希釈した。

40

50

## 【0087】

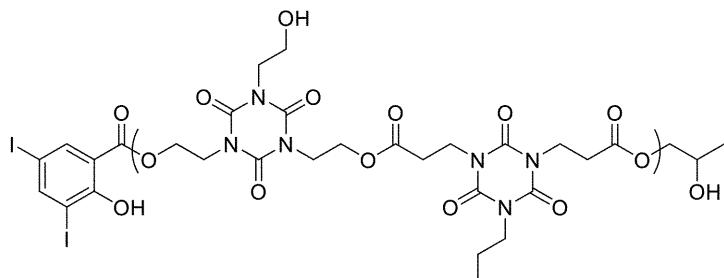
250mLの3口丸底フラスコに反応混合物(131.80g)、テトラメトキシメチルグリコールウリル(6.49g)、p-トルエンスルホン酸(反応前に反応混合物を遊離のp-トルエンスルホン酸含有量について分析し、次に溶液の重量を基準として75ppmに調整した)を装入した。フラスコに、窒素注入口、水冷冷却器及び重合の全体にわたって溶液温度を測定し、制御するための温度計を備え付けた。フラスコを、磁気攪拌機を備えたシリコンオイル浴に入れた。反応器温度を70にセットし、5時間維持した。反応の終了後、反応器を攪拌しながら室温まで放冷した。ポリマー溶液を10倍過剰のイソ-プロピルアルコールに注いで沈澱させ、ポリマーを濾過及び50で24時間の真空乾燥によって回収した。

10

## 【0088】

## ポリマー実施例4

## 【化13】



20

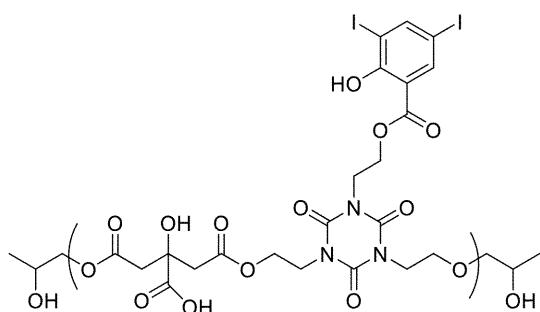
250mLの3口丸底フラスコにトリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(11.37g)、トリス(カルボキシエチル)イソシアヌレート(15.03g)、ジヨードサリチル酸(16.98g)、1,2-プロパンジオール(6.63g)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(10.0g)、アニソール(50.0g)及びp-トルエンスルホン酸(0.41g)を装入した。フラスコを、ディーン-スタークトラップを備えた冷却器及び重合の全体にわたって溶液温度を測定し、制御するための温度計に連結した。フラスコを、磁気攪拌機を備えたシリコンオイル浴に入れた。反応器温度を150にセットし、3時間維持した。そのような時間後、反応器を攪拌しながら室温まで放冷した。ポリマー溶液を10倍過剰のイソ-プロピルアルコールに注いで沈澱させ、ポリマーを濾過及び40で24時間の真空乾燥によって回収した。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、次に10倍過剰のイソ-プロピルアルコールから沈澱させた。白色生成物を濾過し、真空オーブン中40で24時間乾燥させた。

30

## 【0089】

## ポリマー実施例5

## 【化14】



40

250mLの3口丸底フラスコにトリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(15.24g)、クエン酸(11.21g)、ジヨードサリチル酸(18.21g)、1,2-プロパンジオール(5.33g)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(10.0g)、アニソール(50.0g)、p-トルエンスルホン酸(0.44g)を装入し

50

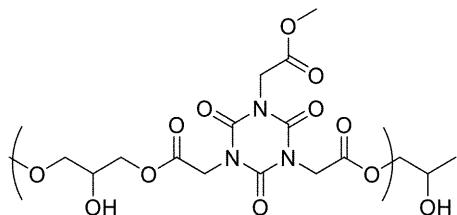
た。フラスコを、ディーン - スターカトラップを備えた冷却器及び重合の全体にわたって溶液温度を測定し、制御するための温度計に連結した。フラスコを、磁気攪拌機を備えたシリコンオイル浴に入れた。反応器温度を 150 にセットし、3 時間維持した。そのような時間後、反応器を攪拌しながら室温まで放冷した。ポリマー溶液を 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールに注いで沈澱させ、ポリマーを濾過及び 40 で 24 時間の真空乾燥によって回収した。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、次に 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールから沈澱させた。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、次に 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールから沈澱させた。白色生成物を濾過し、真空オープン中 40 で 24 時間乾燥させた。

【0090】

10

ポリマー実施例 6

【化 15】



250 mL の 3 口丸底フラスコにグリセロール (5.41 g)、トリス (カルボキシメチル) イソシアヌレート (35.64 g)、1,2 - プロパンジオール (8.95 g)、アニソール (50.0 g)、p - トルエンスルホン酸 (0.56 g) を装入した。フラスコを、ディーン - スターカトラップを備えた冷却器及び重合の全体にわたって溶液温度を測定し、制御するための温度計に連結した。フラスコを、磁気攪拌機を備えたシリコンオイル浴に入れた。反応器温度を 150 にセットし、2 時間維持した。そのような時間後、反応器を攪拌しながら室温まで放冷した。ポリマー溶液を 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールに注いで沈澱させ、ポリマーを濾過及び 40 で 24 時間の真空乾燥によって回収した。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、次に 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールから沈澱させた。乾燥粉末をテトラヒドロフランで再溶解させ、次に 10 倍過剰のイソ - プロピルアルコールから沈澱させた。白色生成物を濾過し、真空オープン中 40 で 24 時間乾燥させた。

20

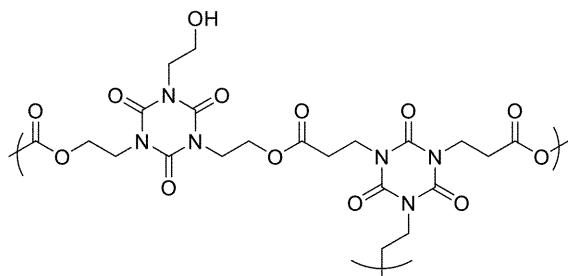
【0091】

30

比較ポリマー実施例 1

【化 16】

30



40

3 口の 100 mL の丸底フラスコに熱電対、ディーン - スターカトラップ、冷却器及び加熱油浴を備え付けた。トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート (30.4 g)、トリス (2 - カルボキシエチル) イソシアヌレート (20.1 g、58.2 ミリモル)、n - ブタノール (20.0 g、270.0 ミリモル)、p - トルエンスルホン酸 (0.5 g、2.8 ミリモル) 及び 34 g のアニソールをフラスコに量り入れた。反応混合物を 3 時間攪拌しながら 150 に加熱し、室温まで冷却し、混合物溶液をイソ - プロピルアルコール / ヘプタンで沈澱させ、濾過し、40 で 24 時間真空乾燥させた。

50

## 【0092】

## 光酸発生剤 (PAG) の調製

## PAG合成実施例1

攪拌棒を備えたきれいな100mLの丸底フラスコにジクロロメタン(10mL)中のビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムクロリド(1.000g、2.332ミリモル)の溶液と、H<sub>2</sub>O(10mL)中のノナフルオロ-1-ブタンスルフェートリチウム(1.142g、3.732ミリモル)の別の溶液とを添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌した。有機層を分離し、5mLのH<sub>2</sub>Oで3回洗浄した。溶媒を減圧下で蒸発させ、結果として生じた固体を真空オーブン中で乾燥させた。生成物は、白色固体、1.425g(88%)として得られた。<sup>1</sup>H NMR(600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)(ppm)=8.16(dt, 4H), 7.55(dt, 4H), 1.26(s, 18H). <sup>19</sup>F NMR(564.686MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)(ppm)=-80.42(t, 3F), -114.82(t, 2F), -121.37(q, 2F), -125.66(t, 2F).

10

## 【0093】

## PAG合成実施例2

攪拌棒を備えたきれいな100mLの丸底フラスコにジクロロメタン(10mL)中のジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルフェート(1.024g、2.380ミリモル)の溶液と、H<sub>2</sub>O(10mL)中のノナフルオロ-1-ブタンスルフェートリチウム(1.093g、3.571ミリモル)の別の溶液とを添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌した。有機層を分離し、5mLのH<sub>2</sub>Oで3回洗浄した。溶媒を減圧下で蒸発させ、結果として生じた固体を真空オーブン中で乾燥させた。生成物は、白色固体、1.100g(80%)として得られた。<sup>1</sup>H NMR(600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)(ppm)=8.26-8.24(m, 4H), 7.67(t, 2H), 7.54(t, 4H). <sup>19</sup>F NMR(565MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)(ppm)=-80.42(t, 3F), -114.82(t, 2F), -121.37(q, 2F), -125.66(t, 2F).

20

## 【0094】

## PAG合成実施例3

攪拌棒を備えたきれいな100mLの丸底フラスコにジクロロメタン(10mL)中のビス(4-フルオロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルフェート(1.000g、2.145ミリモル)の溶液と、H<sub>2</sub>O(10mL)中のノナフルオロ-1-ブタンスルホン酸リチウム(1.050g、3.432ミリモル)の別の溶液とを添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌した。有機層を分離し、5mLのH<sub>2</sub>Oで3回洗浄した。溶媒を減圧下で蒸発させ、結果として生じた固体を真空オーブン中で乾燥させた。生成物は、白色固体、1.144g(87%)として得られた。<sup>1</sup>H NMR(600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)(ppm)=8.35-8.32(m, 4H), 7.45-7.41(m, 4H). <sup>19</sup>F NMR(565MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)(ppm)=-80.41(t, 3F), -106.63(t, 2F), -114.82(t, 2F), -121.37(q, 2F), -125.66(t, 2F).

30

## 【0095】

## PAG合成実施例4

攪拌棒を備えたきれいな1Lの丸底フラスコにジクロロメタン(250mL)中のビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムクロリド(20.000g、46.644ミリモル)の溶液と、H<sub>2</sub>O(250mL)中のNa-AdOHDFMS(25.350g、69.966ミリモル)の別の溶液とを添加した。反応混合物を一晩室温で攪拌した。有機層を分離し、150mLのH<sub>2</sub>Oで3回洗浄した。溶媒を減圧下で蒸発させ、結果として生じた固体を真空オーブン中で乾燥させた。生成物は、白色固体、30.305g(89%)として得られた。<sup>1</sup>H NMR(600MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)(ppm)=8.15(dt, 4H), 7.55(dt, 4H), 4.42(s, 1H), 3

40

50

. 8 6 ( s , 2 H ) , 2 . 0 9 ( m , 2 H ) , 1 . 5 3 - 1 . 3 6 ( m , 1 2 H ) , 1 . 2 7 ( s , 1 8 H ) .

【 0 0 9 6 】

P A G 合成実施例 5

攪拌棒を備えたきれいな 2 5 0 m L の丸底フラスコにジクロロメタン ( 1 0 0 m L ) 中のビス ( 4 - フルオロフェニル ) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート ( 3 . 1 9 g 、 6 . 8 3 ミリモル ) の溶液と、脱イオン水中の 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ( ( 1 r , 3 s , 5 R , 7 S ) - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル ) メトキシ ) - 2 - オキソエタン - 1 - スルホン酸ナトリウム ( 2 . 3 3 8 g 、 1 0 . 2 6 ミリモル ) の別の溶液とを添加した。室温で 1 6 時間攪拌した後、 H <sub>2</sub> O 層を除去した。反応の進行をチェックするために中間体の粗 N M R スペクトルを取った。 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ( ( 1 r , 3 s , 5 R , 7 S ) - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル ) メトキシ ) - 2 - オキソエタン - 1 - スルホン酸ナトリウム ( 1 . 6 g 、 5 . 1 ミリモル ) を含有するより一層の溶液を添加した。室温で 1 6 時間攪拌した後、 0 . 3 1 g の 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ( ( 1 r , 3 s , 5 R , 7 S ) - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル ) メトキシ ) - 2 - オキソエタン - 1 - スルホン酸ナトリウムを添加した。水相と有機相とを分離した。有機相を水 ( 1 5 m L ) で 3 回洗浄し、溶媒を減圧下で除去した。生成物は、固体 - 3 . 9 g ( 8 6 % ) として得られた。<sup>1</sup> H N M R ( 6 0 0 M H z , D M S O - d 6 ) : ( p p m ) 8 . 3 2 ( m , 4 H ) , 7 . 4 2 ( m , 4 H ) , 4 . 4 3 ( s , 1 H ) , 3 . 8 6 ( s , 2 H ) , 2 . 0 9 ( m , 2 H ) , 1 . 5 3 ~ 1 . 3 8 ( m , 1 2 H ) . <sup>1</sup> <sub>9</sub> F N M R ( 5 6 4 M H z , D M S O - d 6 ) : ( p p m ) - 1 0 6 . 6 6 ( s , 2 H ) , - 1 0 9 . 0 0 ( s , 2 H ) .

【 0 0 9 7 】

P A G 合成実施例 6

攪拌棒を備えたきれいな 1 0 0 m L の丸底フラスコにジクロロメタン ( 3 0 m l ) 中のジフェニルヨードニウムトリフルオロトリフルオロメタンスルホネート ( 1 g 、 2 . 3 4 ミリモル ) の溶液と、脱イオン水 ( 1 5 m L ) 中の 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ( ( 1 r , 3 s , 5 R , 7 S ) - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル ) メトキシ ) - 2 - オキソエタン - 1 - スルホン酸ナトリウム ( 1 . 7 g 、 4 . 6 9 ミリモル ) の別の溶液とを添加した。室温で 1 6 時間攪拌した後、 H <sub>2</sub> O 層を除去した。反応の進行をチェックするために中間体の粗 N M R スペクトルを取った。 1 , 1 - ジフルオロ - 2 - ( ( 1 R , 3 S , 5 R , 7 S ) - 3 - ヒドロキシアダマンタン - 1 - イル ) メトキシ ) - 2 - オキソエタン - 1 - スルホン酸ナトリウム ( 0 . 4 3 g 、 1 . 1 7 ミリモル ) を含有するより一層の溶液を添加した。室温で 1 6 時間攪拌した後、水相と有機相とを分離した。有機相を水 ( 7 m L ) で 8 回洗浄し、溶媒を減圧下で除去した。生成物は、固体 - 0 . 8 g ( 5 5 % ) として固体状に得られた。<sup>1</sup> H N M R ( 6 0 0 M H z , D M S O - d 6 ) : ( p p m ) 8 . 2 4 ( m , 4 H ) , 7 . 6 7 ( m , 2 H ) , 7 . 5 4 ( m , 4 H ) , 4 . 4 2 ( s , 1 H ) , 3 . 8 6 ( s , 2 H ) , 2 . 0 9 ( m , 2 H ) , 1 . 5 5 ~ 1 . 3 8 ( m , 1 2 H ) . <sup>1</sup> <sub>9</sub> F N M R ( 5 6 4 M H z , D M S O - d 6 ) : ( p p m ) - 1 0 9 . 0 0 ( s , 2 H ) .

【 0 0 9 8 】

P A G の還元電位測定

電気化学的実験は、白金作用電極、白金ワイヤ補助電極及び A g / A g C l 参照電極を備えた B A S i E p s i l o n ポテンシオスタットを使用して行った。全ての計器設備 ( 電極、分析セル及び攪拌棒 ) をあらゆる使用前にアセトンできれいにした。電解質溶液は、無水アセトニトリル中の 0 . 1 M のテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロスルフェート ( T B A H ) からなった。ページした後、ベースライン測定値を、 1 0 ~ 3 M の被検物質 ( この場合 P A G ) を溶液に添加する前に取った。測定は、 A g / A g C l に対して 0 ~ - 2 . 0 V の電気化学電位窓にわたって掃引された。電位掃引のためのスキャン速度は、 0 . 0 1 V の刻み幅で 0 . 1 V / 秒であった。結果を表 1 にまとめる。

10

20

30

40

50

【0099】

【表1】

表1

| PAG         | 還元電位(V) |
|-------------|---------|
| TPS-Nf(比較例) | -1.27   |
| PAG1        | -0.83   |
| PAG2        | -0.69   |

10

【0100】

下層コーティング組成物の調製

組成物実施例1

0.24gのポリマー実施例1、0.02gの架橋剤としてのテトラメトキシメチルグリコールウリル及び0.003gの2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホネート塩を27.9gの2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、69.8gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び2gのガンマ-ブチロラクトン溶媒混合物に溶解させて溶液を得た。次に、この溶液を、PTFE 0.45ミクロン膜フィルターを通して濾過した。

【0101】

20

組成物実施例2

0.20gのポリマー実施例2、0.02gの架橋剤としてのテトラメトキシメチルグリコールウリル及び0.003gの2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホネート塩を27.9gの2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、69.8gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び2gのガンマ-ブチロラクトン溶媒混合物に溶解させて溶液を得た。次に、この溶液を、PTFE 0.45ミクロン膜フィルターを通して濾過した。

【0102】

30

組成物実施例3

0.20gのポリマー実施例3、0.02gの架橋剤としてのテトラメトキシメチルグリコールウリル及び0.003gの2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホネート塩を27.9gの2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、69.8gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び2gのガンマ-ブチロラクトン溶媒混合物に溶解させて溶液を得た。次に、この溶液を、PTFE 0.45ミクロン膜フィルターを通して濾過した。

【0103】

40

組成物実施例4

0.20gのポリマー実施例3、0.02gの架橋剤としてのテトラメトキシメチルグリコールウリル、0.003gの2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホネート塩及び0.03gのPAG1を27.9gの2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、69.8gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び2gのガンマ-ブチロラクトン溶媒混合物に溶解させて溶液を得た。次に、この溶液を、PTFE 0.45ミクロン膜フィルターを通して濾過した。

【0104】

40

比較組成物実施例1

0.15gの比較ポリマー実施例1、0.01gの架橋剤としてのテトラメトキシメチルグリコールウリル及び0.002gの2,4,6-トリメチルピリジニウムp-トルエンスルホネート塩を97.8gの2-ヒドロキシイソ酪酸メチル及び2gのガンマ-ブチロラクトン溶媒混合物に溶解させて溶液を得た。次に、この溶液を、PTFE 0.45ミクロン膜フィルターを通して濾過した。

50

## 【0105】

## レジストパターン形成試験

全ての調製組成物を、スピナーを用いて 1,500 r p m でシリコンウェハー上にスピニコートし、ウェハーをホットプレート上 205 °C で 1 分間加熱して E - ビームリソグラフィのための薄膜 (5 nm の膜厚さ) を形成した。E - ビームリソグラフィのためのレジスト下層膜上にレジスト溶液 (メタクリレート系ポジ型化学增幅 e - ビームレジスト) をスピナーで塗布し、ホットプレート上で加熱してレジスト膜 (40 nm の膜厚さ) を形成した。下層実施例上の 40 nm 1 対 1 L / S パターン化レジストについての操作用量を E - ビームリソグラフィツール (JEOL 100 keV からの JBX 9300 FS) による直接 e - ビーム描写によって評価した。

10

## 【0106】

## 【表2】

表2

| レジスト下層<br>薄膜形成組成物 | 40nmハーフピッチ<br>パターン化のための<br>E <sub>op</sub> (uC/cm <sup>2</sup> ) | E <sub>op</sub> での上面図形状 |
|-------------------|--|-------------------------|
| 実施例1              | 260  | スカム及びブリッジなし             |
| 実施例2              | 260  | スカム及びブリッジなし             |
| 実施例3              | 260  | スカム及びブリッジなし             |
| 実施例4              | 240  | スカム及びブリッジなし             |
| 比較例1              | 520  | スカム及び深刻なブリッジ            |

## 【0107】

本発明における実施例は、本発明におけるポリマー及び P A G の特定の官能性部分による追加の酸発生コンセプトを提供する、従来の下層 (比較例) よりもはるかに速い E<sub>op</sub> を示した。e - ビームにおける C A R のパターン化メカニズムは、E U V リソグラフィにおけるものと同じであるため、E - ビームリソグラフィを試験方法として採用した。上面図形状も本発明の利点を立証した。比較例上のフォトレジストは、深刻なブリッジを L / S パターン上に示すが、本発明の実施例は、スカム及びブリッジを示さなかった。

20

## 【0108】

本開示は、実用的で例示的な実施形態であると現在考えられるものと併せて記載されてきたが、本発明は、開示された実施形態に限定されず、むしろ添付の特許請求の範囲の趣旨及び範囲内に含まれる様々な修正形態及び均等な構成を包含することが理解されるべきである。

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 チン・ホン・パク

大韓民国 31093 忠清南道 天安市 西北区 3ゴンダン 1-口, 56

(72)発明者 ミョン・ヨル・キム

大韓民国 31093 忠清南道 天安市 西北区 3ゴンダン 1-口, 56

(72)発明者 ユチン・カン

大韓民国 31093 忠清南道 天安市 西北区 3ゴンダン 1-口, 56

(72)発明者 ジェボン・イム

大韓民国 31093 忠清南道 天安市 西北区 3ゴンダン 1-口, 56

F ターム(参考) 2H197 CA10 HA03 JA12

2H225 AE04N AF15N AF16N AF44N AF53N AF67N AM62N AM90N AM92N AM93N

AM94N AN05N AN11N AN39N AN54N AN56N AN85N BA02N BA24N CA12

CB18 CC03 CC15

4J029 AA03 AB01 AC01 AC02 AE03 AE17 BA02 BA07 BA08 BH01

DA17 EB04 EB05 FC02 FC32 FC38 FC43 FC45 GA62 GA63

GA69 GA70 HA01 HB01 JC361

5F146 NA19

【外國語明細書】

2020076081000001.pdf

2020076081000002.pdf

2020076081000003.pdf