

(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2012-149253

(P2012-149253A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 20/28 (2006.01)</b>	CO8F 20/28	2H125
<b>GO3F 7/038 (2006.01)</b>	GO3F 7/038 601	4J100

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 30 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-213 (P2012-213)                  (22) 出願日 平成24年1月4日 (2012.1.4)                  (31) 優先権主張番号 61/429, 107                  (32) 優先日 平成22年12月31日 (2010.12.31)                  (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 591016862                  ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー, アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01752, マールボロ, フォレスト・ストリート 455                  (71) 出願人 502141050                  ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー                  アメリカ合衆国 ミシガン州 48674, ミッドランド, ダウ センター 2040                  (74) 代理人 110000589                  特許業務法人センダ国際特許事務所</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

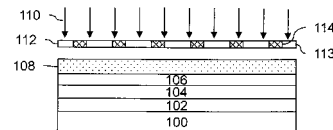
(54) 【発明の名称】 ポリマー、フォトレジスト組成物、およびフォトリソグラフィパターンを形成する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電子デバイス製造におけるネガティブトーン現像プロセスを用いて微細パターンの形成を可能にするフォトリソグラフィ法を提供。

【解決手段】 特定のアセタール部分を有する単位を含むポリマー、およびこのポリマーを含むフォトレジスト組成物、前記フォトレジスト組成物でコーティングされた基体、およびフォトリソグラフィパターンを形成する方法により、電子デバイスの製造においてフォトリソグラフィ処理における厚さ損失の低減、並びにパターン崩壊マージン、解像度およびフォトスピードの向上をもたらすことが見いだされた。

【選択図】 図 1 A

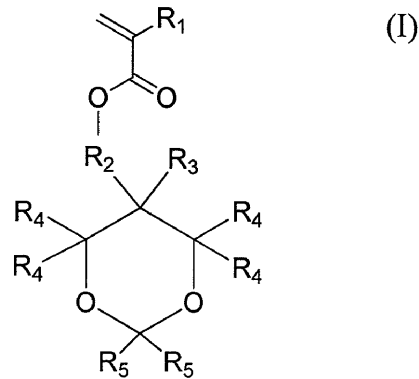


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) :

【化 1】



10

(式中、 $R_1$  は水素、または  $C_1 \sim C_3$  アルキル基を表し； $R_2$  は単結合、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_3$  は水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し、共通の炭素原子に結合されているこれらは場合によっては一緒になって環を形成しており；並びに、 $R_5$  はそれぞれ独立して  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し、場合によっては一緒になって環を形成している)

20

のモノマーから形成される第 1 の単位、並びに  
ラクトン部分を含む第 2 の単位  
を含むポリマー。

【請求項 2】

$R_2$  が  $C_1 \sim C_{10}$  線状もしくは分岐アルキレン基、または  $C_1 \sim C_{10}$  線状もしくは分岐アルケニレン基を表す請求項 1 に記載のポリマー。

【請求項 3】

$R_5$  が独立して  $C_1 \sim C_6$  アルキル基を表すか、または一緒になって  $C_3 \sim C_6$  シクロアルキル基を形成している、請求項 1 または 2 に記載のポリマー。

【請求項 4】

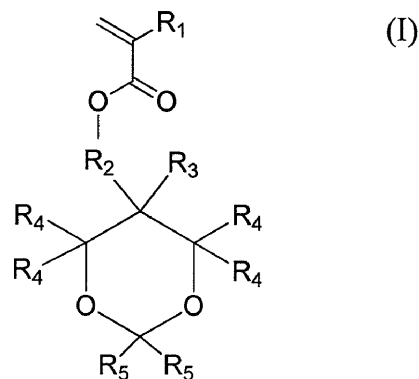
エーテル、エステル、極性基または酸不安定部分を含む第 3 の単位をさらに含み、前記第 3 の単位は第 1 の単位および第 2 の単位とは異なっている、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリマー。

30

【請求項 5】

下記一般式 (I) :

【化 2】



40

(式中、 $R_1$  は水素、または  $C_1 \sim C_3$  アルキル基を表し； $R_2$  は単結合、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_3$  は水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し、共通の炭素原子に結合されてい

50

るこれらは場合によっては一緒になって環を形成しており；並びに、 $R_5$ はそれぞれ独立して $C_1 \sim C_{10}$ 有機基を表し、場合によっては一緒になって環を形成している）

のモノマーから形成される第1の単位を含むポリマー、並びに

光酸発生剤、

を含むフォトレジスト組成物。

【請求項6】

前記ポリマーがラクトン部分を含む第2の単位をさらに含む、請求項5に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項7】

酸不安定アルキルもしくはアルキルオキシ（メタ）アクリラートであるモノマーから形成される第2の単位を前記ポリマーがさらに含む、請求項6に記載のフォトレジスト組成物。

10

【請求項8】

基体と、当該基体の表面上の請求項5～7のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物の層とを含むコーティングされた基体。

【請求項9】

(a) パターン形成される1以上の層を基体の表面上に含む基体を提供し；

(b) 請求項5～7のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物の層を前記パターン形成される1以上の層上に適用し；

(c) 前記フォトレジスト組成物層を化学線でパターン様式で露光し；

20

(d) 露光した前記フォトレジスト組成物層を露光後ベークプロセスにおいて加熱し；並びに

(e) 現像剤を前記フォトレジスト組成物層に適用して、前記フォトレジスト層の一部を除去し、それによりフォトレジストパターンを形成する；

ことを含む、フォトリソグラフィパターンを形成する方法。

【請求項10】

フォトレジスト層の未露光領域が現像剤によって除去されて、フォトレジストパターンを形成する請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は概して電子デバイスの製造に関する。より具体的には、本発明はポリマー、フォトレジスト組成物、コーティングされた基体に関し、およびネガティブトーン（negative tone）現像プロセスを用いて微細パターンの形成を可能にするフォトリソグラフィ方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体製造産業においては、フォトレジスト材料は、半導体基体上に配置される金属、半導体および誘電体層のような1以上の下層に、並びに基体自体に像を転写するために使用される。半導体デバイスの集積密度を増大させかつナノメートル範囲の寸法を有する構造物の形成を可能にするために、高解像能を有するフォトリソグラフィ処理ツールおよびフォトレジストが開発されてきており、かつ開発され続けている。

40

【0003】

半導体デバイスにおいてnmスケールのフィーチャサイズを達成するための1つの手法は、化学増幅型フォトレジストの露光中での短波長、例えば、193nm以下の光の使用である。液浸リソグラフィは、像形成装置、例えば、KrFまたはArF光源を有するスキヤナーのレンズの開口数を効果的に増大させる。これは、像形成装置の最終面と半導体ウェハの上面との間に、比較的高い屈折率の流体（すなわち、液浸流体）を使用することにより達成される。液浸流体は、空気または不活性ガス媒体を用いて起こるであろうよりも、より多量の光がレジスト層に焦点を合わせられることを可能にする。

50

## 【 0 0 0 4 】

レイリー式 ( Ray l e i g h e q u a t i o n ) によって定義される理論的な解像限界は以下に示される :

## 【 数 1 】

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

式中、 $k_1$  はプロセス因子であり、 $\lambda$  は像形成ツールの波長であり、 $NA$  は像形成レンズの開口数である。液浸流体として水を使用する場合には、最大開口数は、例えば、1.2 から 1.35 に増大されうる。ラインアンドスペースパターンを印刷する場合の 0.25 の  $k_1$  については、193 nm の液浸スキャナは 36 nm ハーフピッチラインアンドスペースパターンを解像することができるのみであろう。コンタクトホールまたは任意の 2D パターンを印刷するための解像度は、ダークフィールドマスクを用いた低空中像コントラストのせいで、さらに限定され、 $k_1$  についての理論的限界は 0.35 である。よって、コンタクトホールの最も小さいハーフピッチは約 50 nm に限定される。標準の液浸リソグラフィプロセスは、より高い解像度を必要とするデバイスの製造に一般的に適していない。

10

## 【 0 0 0 5 】

材料および処理の双方の観点から、液浸リソグラフィにおけるポジティブトーン現像の実際の解像能を拡大するためのかなりの努力がなされてきた。そのような例の 1 つは従来のポジ型化学増幅型フォトレジストのネガティブトーン現像 (NTD) を伴う。NTD は像反転技術であり、臨界的な暗いフィールド層を印刷するための明るいフィールドマスクを用いて得られる優れた像形成品質の使用を可能にする。NTD レジストは典型的には酸不安定 (acid-labile) (または、酸により開裂可能な) 基を有する樹脂と光酸発生剤とを使用する。化学線への露光は光酸発生剤に酸を形成させ、この酸は、露光後ベーク中において酸不安定基の開裂をもたらす。露光領域における極性切り替えを引き起こす。その結果、そのレジストの未露光領域が特定の現像剤、典型的には有機現像剤、例えば、ケトン、エステルもしくはエーテルによって除去され、不溶性の露光領域によって作られるパターンを残すことができるように、そのレジストの露光領域と未露光領域との間に溶解度特性の差が作り出される。このようなプロセスは、例えば、グッドオール (Goodall) への米国特許第 6,790,579 号に記載されている。この文献は、酸発生性開始剤と、反復した酸不安定ペンダント基をポリマー骨格に沿って含む多環式ポリマーを含むフォトレジスト組成物を開示する。露光領域はアルカリ現像剤で選択的に除去されることができ、あるいは未露光領域はネガティブトーン現像に好適な非極性溶媒での処理によって選択的に除去されることができ。

20

30

## 【 0 0 0 6 】

従来の 193 nm フォトレジストを NTD プロセスに適用する場合にある問題が生じる場合がある。現像されたフォトレジストパターンは、例えば、露光前のレジスト層と比較して有意な厚さ損失を示す場合がある。これは、後のエッチング中でのレジストパターンの部分の完全な浸蝕から生じるパターン欠陥をもたらす場合がある。厚さ損失は、大きなターシャリアルキルエステル基のような一般的に使用されるかさ高な酸不安定基の開裂およびレジスト層からの喪失によって引き起こされると考えられる。極性切り替えのためにこのようなかさ高な酸不安定基に単に頼っている従来の 193 nm のフォトレジストについての厚さ損失は、その基の高い含有量のせいで特に問題があり得る。より厚いレジスト層の使用は、それにより焦点深度の低減およびパターン崩壊のような他の問題が生じるので、実際的な解決策ではない場合がある。NTD についての典型的な 193 nm フォトレジストを使用する場合のパターン崩壊の発生は、(メタ)アクリレートベースのポリマーからの特定の酸不安定基の開裂の後でフォトレジストの露光領域において生じる(メタ)アクリル酸単位の相対的に高い含量によって、特にこのような基が単独で極性切り替

40

50

えを担っている場合に、悪化させられると考えられる。この(メタ)アクリル酸単位は、レジストパターンと基体との間の極性不適合のせいで有機基体およびSi-ベースの無機基体上での劣った接着性に寄与する。極性切り替えのために上述のかさ高な酸不安定基だけに頼るこの従来のフォトレジストのNTDにおける使用に関連する別の問題はエッチング耐性の低下である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,790,579号明細書

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

この技術分野において、電子デバイス製造における微細パターンの形成を可能にし、および最新技術に関連する1以上の上記課題を回避するかまたは顕著に改善する、改良されたポリマー、フォトレジスト組成物、およびネガティブトーン現像のためのフォトリソグラフィ方法についての継続した必要性が存在している。

【課題を解決するための手段】

【0009】

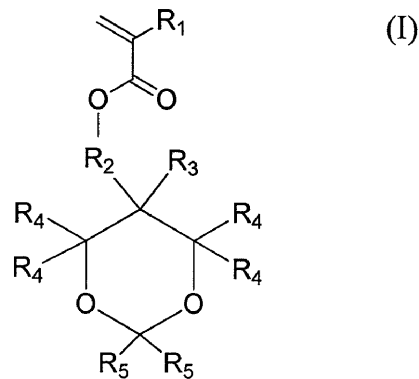
本発明のフォトレジスト組成物は特定のアセタール部分を含むモノマーから部分的に形成されたポリマーを含む。本発明の好ましい組成物および方法は、フォトリソグラフィ処理における厚さ損失の低減、並びにパターン崩壊マージン、解像度およびフォトスピードの向上をもたらす。

20

【0010】

本発明に従ってポリマーが提供される。このポリマーは下記一般式(I)：

【化1】



30

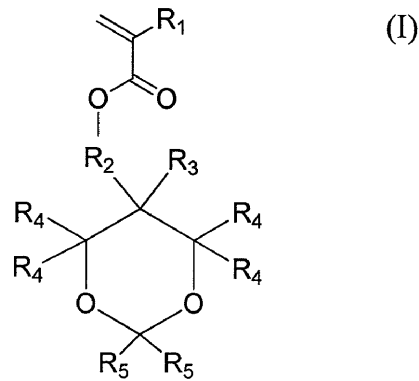
(式中、 $R_1$  は水素、または  $C_1 \sim C_3$  アルキル基を表し； $R_2$  は単結合、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_3$  は水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し、共通の炭素原子に結合されているこれらは場合によっては一緒になって環を形成しており；並びに、 $R_5$  はそれぞれ独立して  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し、場合によっては一緒になって環を形成している) のモノマーから形成される第1の単位、並びにラクトン部分を含む第2の単位を含む。

40

【0011】

本発明のさらなる形態に従って、フォトレジスト組成物が提供される。このフォトレジスト組成物は下記一般式(I)：

## 【化 2】



10

(式中、 $R_1$  は水素、または  $C_1 \sim C_3$  アルキル基を表し； $R_2$  は単結合、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_3$  は水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し； $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し、共通の炭素原子に結合されているこれらは場合によっては一緒になって環を形成しており；並びに、 $R_5$  はそれぞれ独立して  $C_1 \sim C_{10}$  有機基を表し、場合によっては一緒になって環を形成している) のモノマーから形成される第 1 の単位を含むポリマーと、光酸発生剤とを含む。

## 【0012】

コーティングされた基体も提供される。コーティングされた基体は、基体と、その基体の表面上の、本明細書に記載される本発明のフォトレジスト組成物の層とを含む。

20

## 【0013】

本明細書において記載される方法によって形成される電子デバイスも提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図 1 A】図 1 A ~ E は本発明に従ったフォトリソグラフィパターンを形成するためのプロセスフローを示す。

【図 1 B】図 1 A ~ E は本発明に従ったフォトリソグラフィパターンを形成するためのプロセスフローを示す。

【図 1 C】図 1 A ~ E は本発明に従ったフォトリソグラフィパターンを形成するためのプロセスフローを示す。

30

【図 1 D】図 1 A ~ E は本発明に従ったフォトリソグラフィパターンを形成するためのプロセスフローを示す。

【図 1 E】図 1 A ~ E は本発明に従ったフォトリソグラフィパターンを形成するためのプロセスフローを示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本明細書において使用される場合、「g」はグラムを意味し；「重量%」は重量パーセントを意味し；「L」はリットルを意味し；「mL」はミリリットルを意味し；「nm」はナノメートルを意味し；「mm」はミリメートルを意味し；「min」は分を意味し；「h」は時間を意味し；「」はオングストロームを意味し；「モル%」はモルパーセントを意味し；「Mw」は重量平均分子量を意味し；および「Mn」は数平均分子量を意味する。

40

## 【0016】

本発明は添付の図面を参照して説明され、この図面においては同様の参照番号は同様のフィーチャを示す。

## 【0017】

## ポリマー

本発明のポリマーは、環構造およびアセタール基を有する部分を含むモノマーから形成される第 1 の単位を含む。アセタール基の特徴である、2つの酸素原子およびこれら酸素

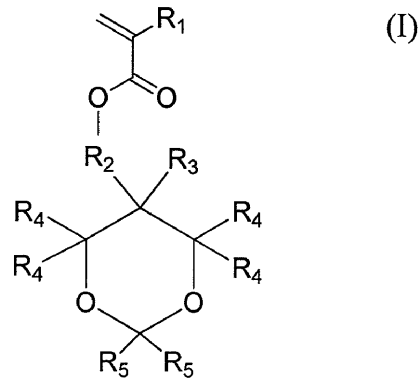
50

原子に結合した第二級炭素原子（「アセタール第二級炭素原子」）が、環構造の部分形成する。このアセタール第二級炭素原子に結合するものは、この環構造にペンダントな2つの基の形態を取りうる構造か、またはこのアセタール第二級炭素原子と一緒に環構造の形態を取りうる構造である。ペンダント基と一緒に環構造の第二級炭素原子は酸不安定（acid labile）であり、活性化放射線への露光および熱処理の際に光酸推進脱保護反応を受ける。もたらされるアセタール第二級炭素原子およびペンダント基の開裂は、元のアセタール酸素原子を有するヒドロキシ基の形成をもたらすと考えられる。これは、レジスト層を現像するのに使用される有機溶媒中でのポリマーの可溶性をより低くし、ネガ型像の形成を可能にする。

【0018】

このポリマーは下記一般式（I）のモノマーから形成される第1の単位を含む：

【化3】



式（I）において、 $R_1$  は水素、または  $C_1 \sim C_3$  アルキル基、典型的には水素またはメチルを表す。 $R_2$  は単結合、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$  もしくは  $C_1 \sim C_6$  アルキレン、 $C_2 \sim C_{10}$  もしくは  $C_2 \sim C_6$  アルケニレン、 $C_3 \sim C_8$  脂環式、 $C_2 \sim C_{10}$  もしくは  $C_2 \sim C_7$  アルキルエステル、または  $C_2 \sim C_{10}$  もしくは  $C_2 \sim C_8$  アルキルエーテルを表す。 $R_3$  は水素、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$  もしくは  $C_1 \sim C_6$  アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$  もしくは  $C_2 \sim C_6$  アルケニルを表す。各  $R_4$  は独立して水素原子、または  $C_1 \sim C_{10}$  有機基、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$  もしくは  $C_1 \sim C_6$  アルキル、アルデヒド、アルコキシカルボニル、ベンジルオキシメチル、フェニルスルホニルオキシメチル、またはトシルオキシメチルを表す。共通の炭素原子に結合されているこれら  $R_4$  基は場合によっては一緒になって環を形成することができる。各  $R_5$  は独立して  $C_1 \sim C_{10}$  有機基、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$  もしくは  $C_1 \sim C_6$  アルキル、またはアセチルオキシ基を表し、および場合によっては一緒になって環、例えば、 $C_3 \sim C_6$  もしくは  $C_4 \sim C_6$  シクロアルキル環を形成している。明細書の記載および特許請求の範囲の目的のために、本明細書において定義される様々なR基は場合によっては置換されていてよく、これは1以上の水素原子が、ハロゲン（例えば、フッ素）のような別の原子で置き換えられうることを意味する。ポリマー中の第1の単位の含有量は、そのポリマーを構成する様々な単位の数および種類に応じて変化するが、典型的には、30～60モル%である。

【0019】

限定されないが、式（I）の好適なモノマーには、以下のものが挙げられる：

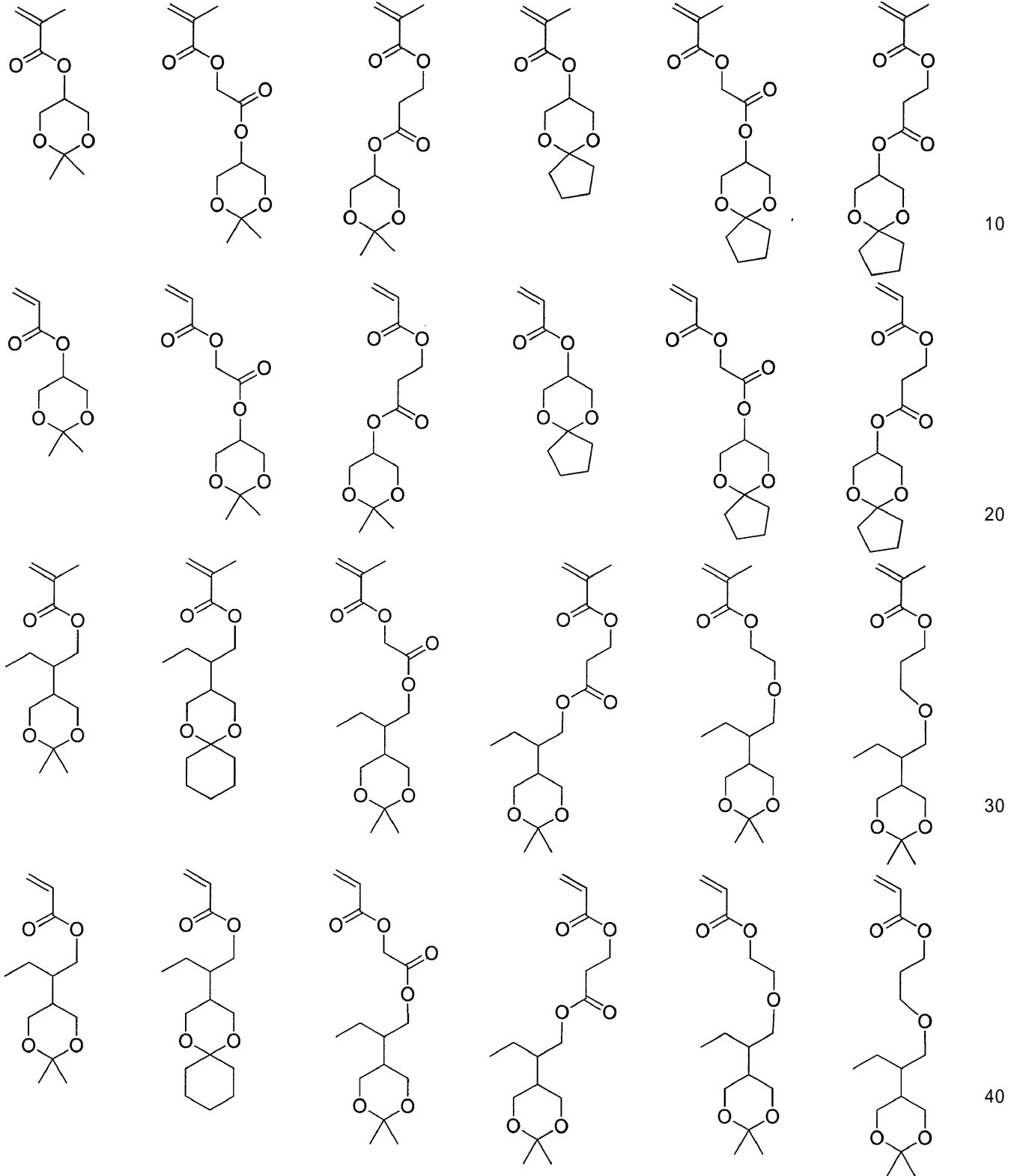
10

20

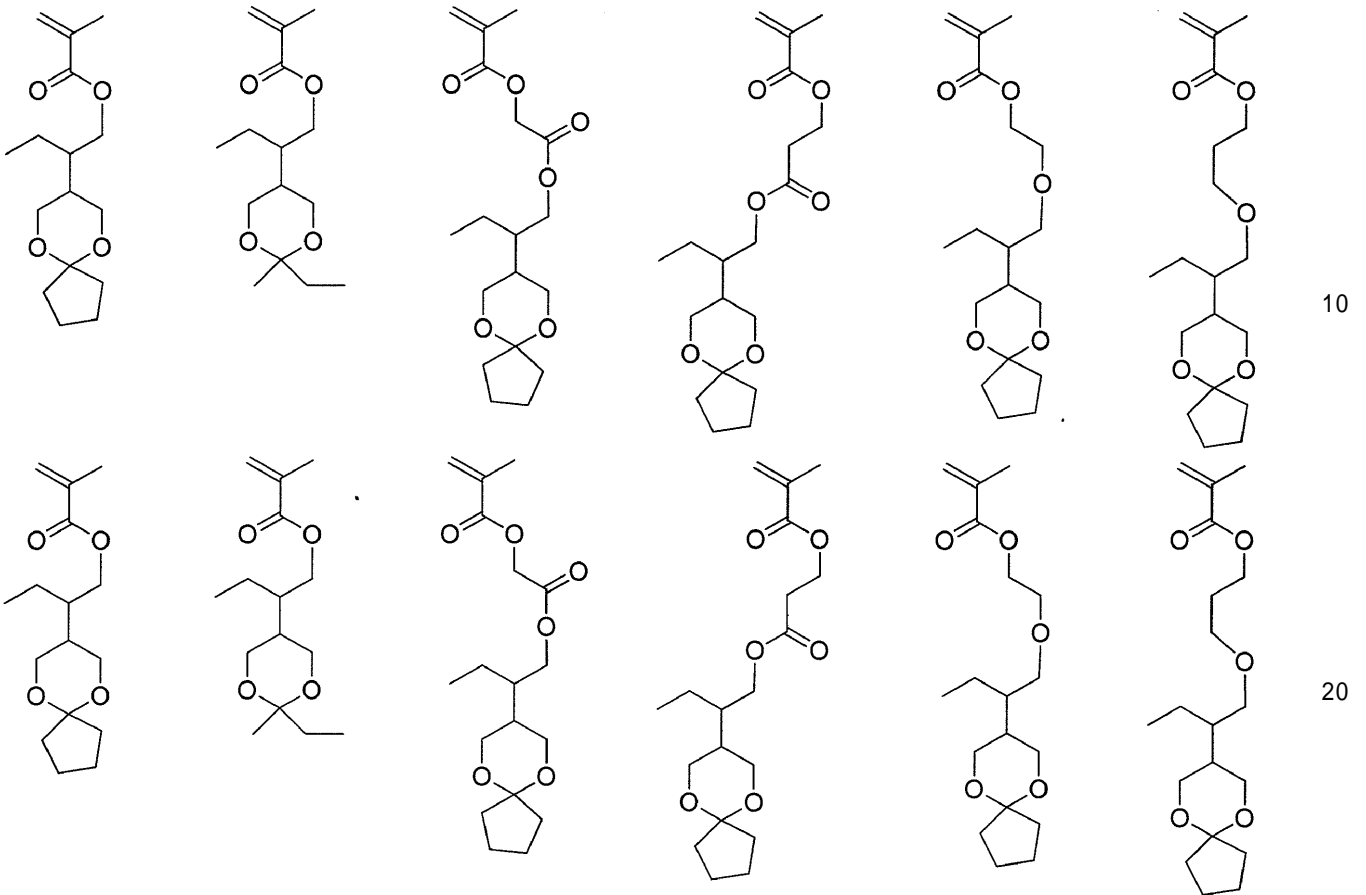
30

40

【化 4】



## 【化5】



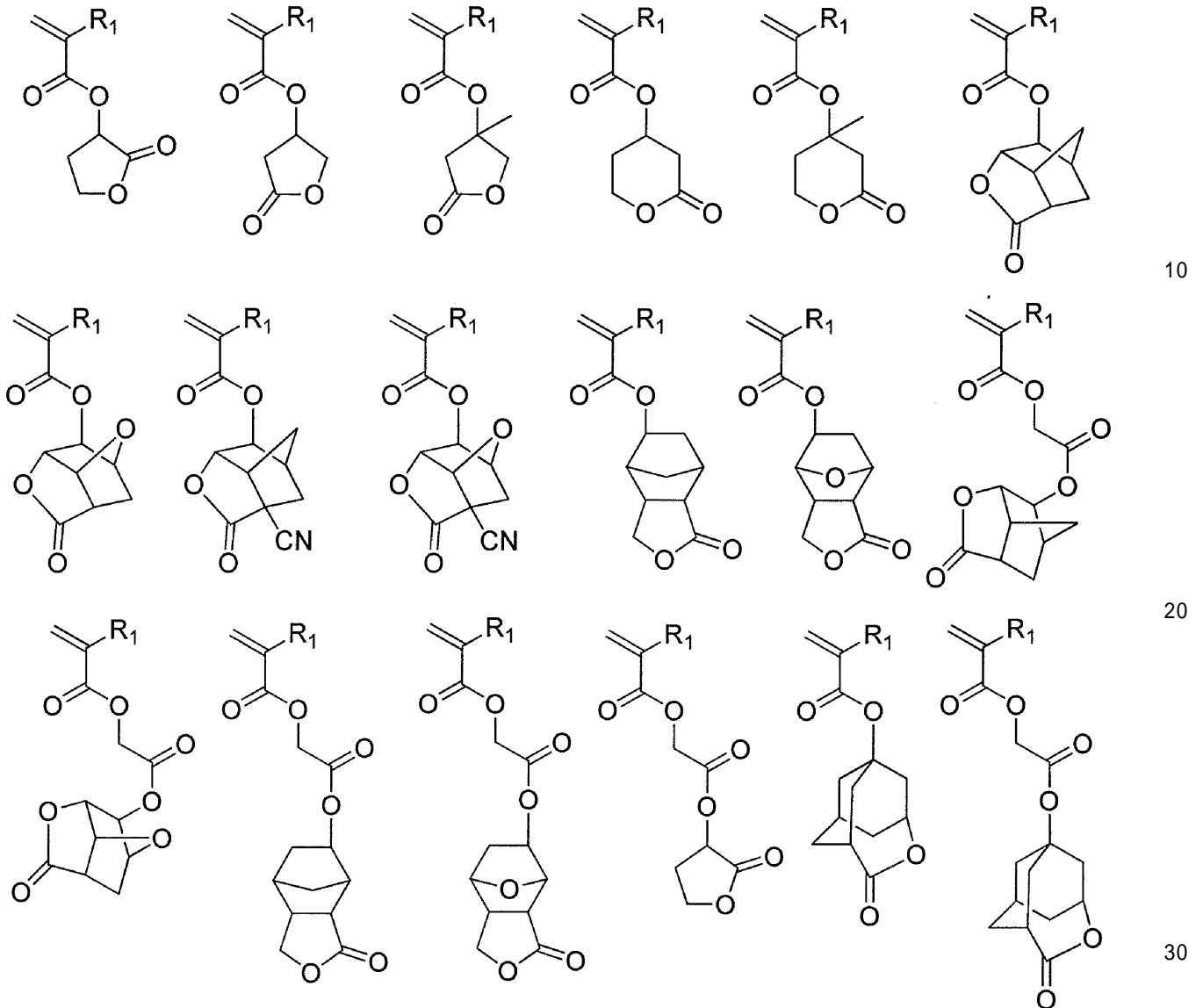
## 【0020】

式(I)の好適なモノマーは既知の技術、例えば、2つのヒドロキシル基と一緒にされてアセタール基になるものである対応するポリアルコールを塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、塩化エタクリロイルもしくは塩化プロパクリロイルでのエステル化にけることを用いて合成される。例えば、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イルメタクリラート(IPDOMA)、2-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イル)ブチルメタクリラート(IPTPMA)、および2-(1,5-ジオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3-イル)ブチルメタクリラート(CHTPMA)の合成は、以下の実施例において記載されている。さらなる好適な合成技術は米国特許第7,416,867B2号に記載されており、2つのヒドロキシル基がアセタール基となる対応するポリアルコールを、酵素の存在下で、(アルキル)アクリル酸でのエステル化、または(アルキル)アクリルエステルとのエステル交換にけることを伴う。例えば、レベネ(Levene)およびティプソン(Tipson), J. Biological Chem, 1936, 731ページ、Orgmikum、VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaften、第7版、ベルリン、1988、398ページ、またはProtective Groups in Organic Synthesis、ワッツ(Wuts)およびグリーネ(Greene)、Wiley-Interscience; 第4版、2006年10月30日によって記載されるような、対応するアルコールを用いて保護反応においてアセタール基を形成する技術が行われうる。

## 【0021】

このポリマーはラクトン部分を含むモノマーから形成された第2の単位をさらに含む。この第2の単位は典型的には、20~60モル%の量でポリマー中に存在する。好適なこのラクトン部分は当該技術分野において知られており、例えば、下記式のもの挙げられる：

## 【化6】



式中、 $R_1$  は上で定義される通りであって、水素およびC1～C3アルキル、好ましくは水素もしくはメチルから選択される。この第2の単位のために好適なモノマーは商業的に入手可能でありおよび/または、既知の技術を用いて合成される。

## 【0022】

このポリマーのために好適な他の追加のモノマー単位には、例えば、以下の1種以上が挙げられる：第1の単位とは異なる式(I)の部分を含むモノマーから形成されるモノマー単位；エーテル、ラクトンもしくはエステルを含むモノマー単位、例えば、2-メチル-アクリル酸テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル、2-メチル-アクリル酸2-オキソ-テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル、2-メチル-アクリル酸5-オキソ-テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル、2-メチル-アクリル酸3-オキソ-4,10-ジオキサ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシ-8-イルエステル、2-メチル-アクリル酸3-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシ-8-イルエステル、2-メチル-アクリル酸5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノニ-2-イルオキシカルボニルメチルエステル、アクリル酸3-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシ-8-イルエステル、2-メチル-アクリル酸5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノニ-2-イルエステル、および2-メチル-アクリル酸テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル；極性基を有するモノマー単位、例えば、アルコールおよびフッ素化アルコール、例

40

50

えば、2-メチル-アクリル酸3-ヒドロキシ-アダマンタン-1-イルエステル、2-メチル-アクリル酸2-ヒドロキシ-エチルエステル、6-ビニル-ナフタレン-2-オール、2-メチル-アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-アダマンタン-1-イルエステル、2-メチル-アクリル酸6-(3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-プロピル)-ビスクロ[2.2.1]ヘプチ-2-イル、および2-ビスクロ[2.2.1]ヘプテ-5-エン-2-イルメチル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-プロパン-2-オール；酸不安定部分を有するモノマー単位、例えば、ポリマーのエステルのカルボニル酸素に共有結合した、t-ブチルのような第三級非環式アルキル炭素を含むエステル基、またはメチルアダマンチルもしくはエチルフェンキルのような第三級脂環式炭素を含むエステル基、2-メチル-アクリル酸2-(1-エトキシ-エトキシ)-エチルエステル、2-メチル-アクリル酸2-メトキシメトキシ-エチルエステル、2-(1-エトキシ-エトキシ)-6-ビニル-ナフタレン、2-エトキシメトキシ-6-ビニル-ナフタレン、および2-メトキシメトキシ-6-ビニル-ナフタレン。このような追加の単位に好適なモノマーは商業的に入手可能でありおよび/または既知の方法を用いて合成されうる。このポリマーがポジティブトーン現像方法におけるフォトレジストにおいて使用される場合には、このポリマーは典型的には、上述のもののような酸不安定アルキルもしくはアルキルオキシ(メタ)アクリラートであるモノマーから形成される単位を含む。追加の単位は典型的には40~70モル%の量でポリマー中に存在する。

10

20

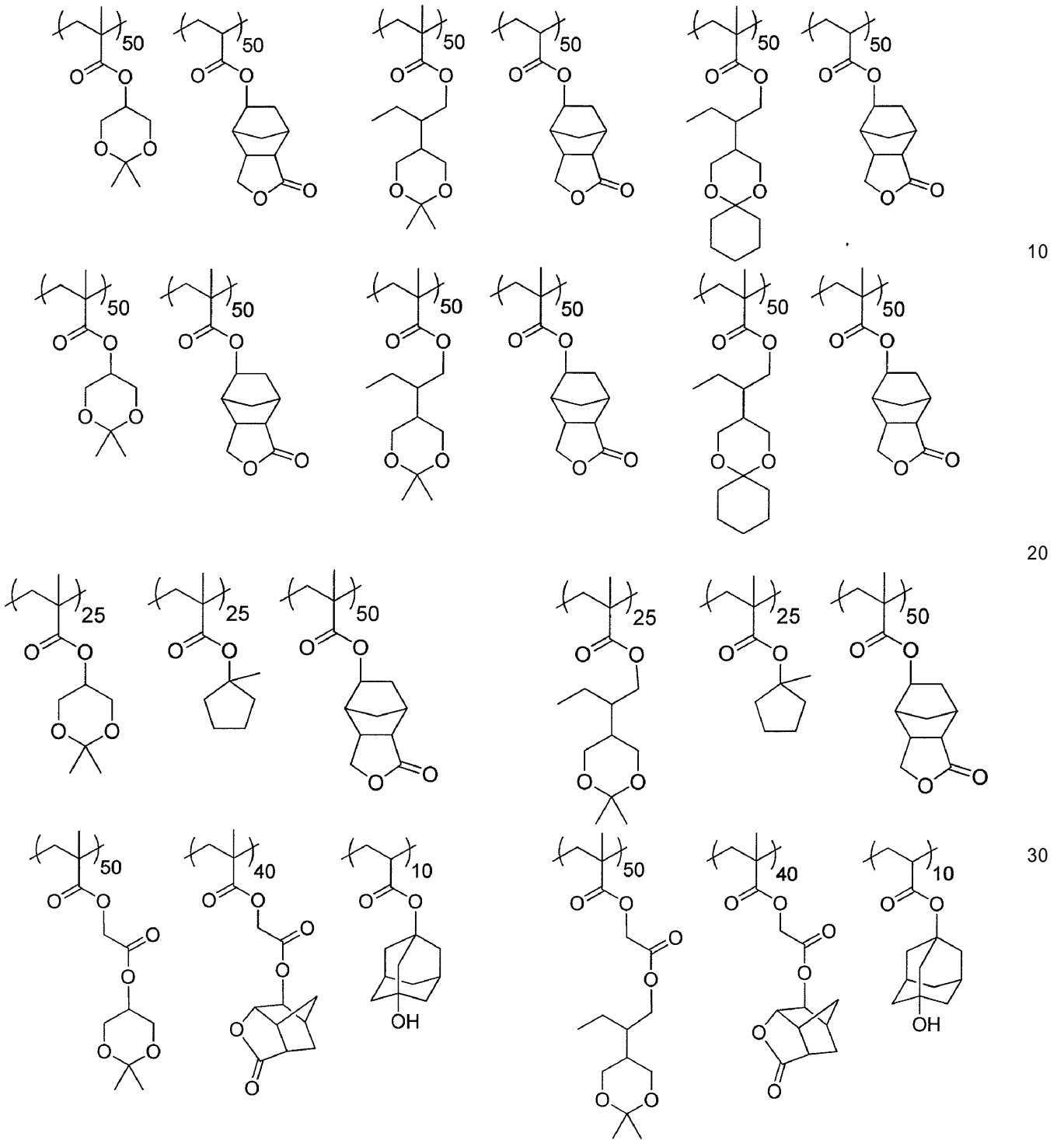
#### 【0023】

サブ-200nmの波長、例えば、193nmでの像形成のために、このポリマーは典型的には、フェニル、ベンジルもしくはこの放射線を非常に吸収する他の芳香族基を実質的に含まない(例えば、15モル%未満)。このポリマーはヘテロ原子、特に酸素および/または硫黄を含む繰り返し単位、例えば、ポリマー骨格に縮合したヘテロ脂環式単位；縮合炭素脂環式単位、例えば、ノルボルネン基の重合により提供される；並びに1以上のヘテロ原子(例えば、酸素もしくは硫黄)含有基で置換されている炭素環式アリール単位、例えば、ヒドロキシナフチル基：から選択される1種以上を含むことができる。

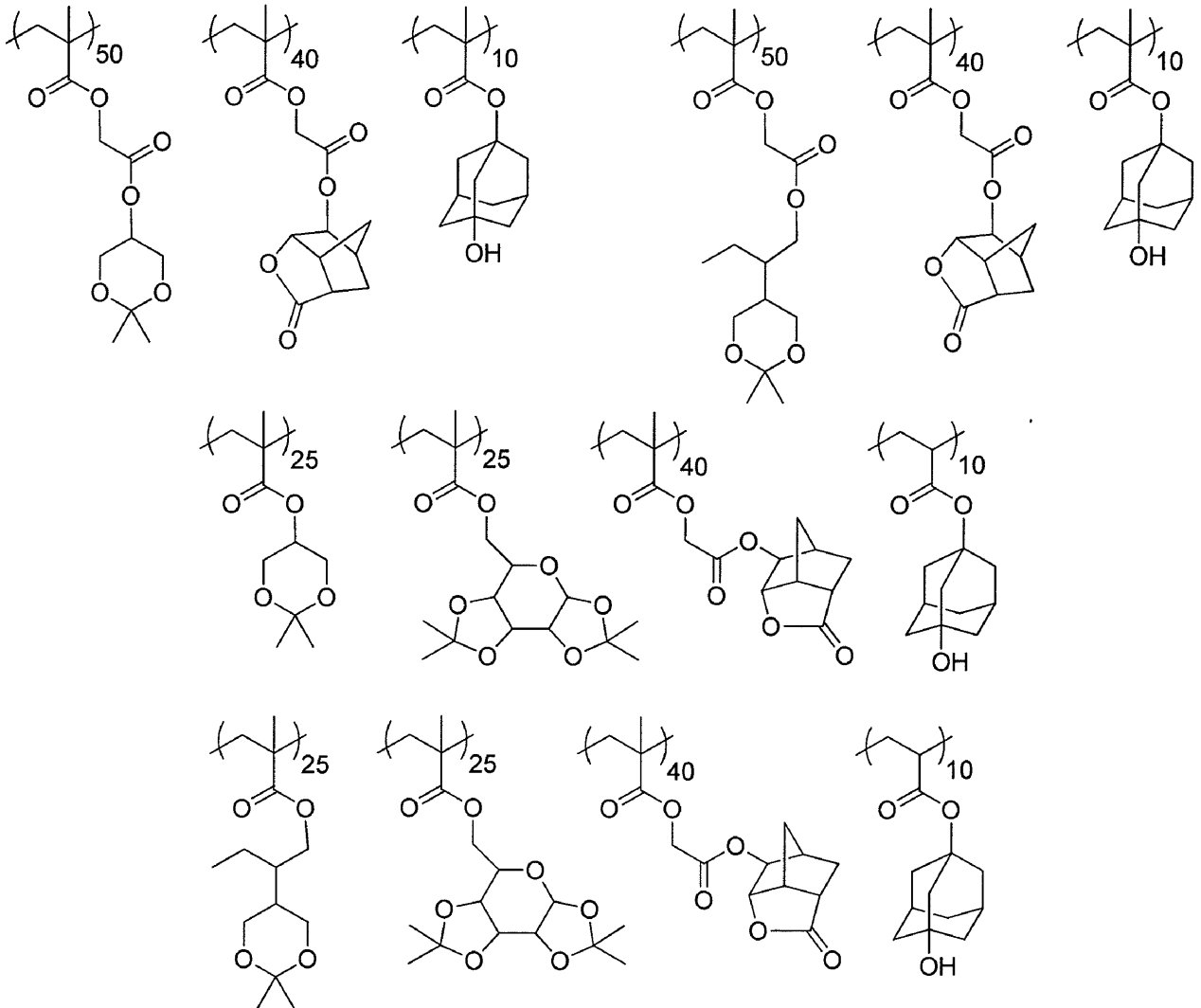
#### 【0024】

本発明に従う好ましいポリマーには、例えば、以下のものが挙げられる：

【化 7】



## 【化 8】



10

20

## 【0025】

30

本発明のポリマーの重量平均分子量  $M_w$  は典型的には 100,000 未満、例えば、5000 ~ 50,000、より典型的には 7000 ~ 30,000、または 10,000 ~ 25,000 である。

## 【0026】

40

本発明に従う好適なポリマーは既知の方法および市販の出発材料を用いて当業者によって容易に合成されうる。このポリマーは、例えば、まず、重合性基含有モノマーを好適な有機溶媒、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート (PGMEA)、塩化メチレン、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトンなどに溶解させ、そして脱ガスすることにより合成されうる。ラジカル開始剤が好適な溶媒（この溶媒は、モノマー溶解に使用したものと同じかまたは異なっている）に溶解されることができ、次いでモノマー溶液に添加されうる。好適なラジカル開始剤には、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ジメチル 2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (Vazо 商標 601、デュポン)、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチル) パレロニトリル (Vazо 商標 52、デュポン)、および 2,2'-アゾビス (2-メチルブタン-ニトリル) (Vazо 商標 67、デュポン) が挙げられる。モノマー溶液に使用されたのと同じかまたは異なる溶媒が反応容器に入れられ、40 ~ 140、典型的には 70 ~ 80 の温度まで加熱される。次いで、この反応容器に開始剤溶液が添加されることができ、モノマー溶液はこの容器に滴下様式で添加されうる。反応混合物は冷却されることができ、沈殿のために素早く攪拌された非溶媒にゆっくりと添加されうる。好適な非溶媒には、例えば、水、

50

アルコール、アルカン、エーテル、およびこれらの組み合わせが挙げられる。ポリマーは集められ、場合によっては少量の非溶媒ですすがれ、乾燥させられる。さらなる精製のために、このポリマーは好適な溶媒に再溶解させられ、沈殿させられ、かつ乾燥させられる。

【0027】

フォトレジスト組成物

本発明の好ましいフォトレジスト組成物はネガティブトーン (negative tone) 現像プロセスにおいて非常に微細なパターンを形成するために使用される場合に、従来のポジティブトーンフォトリソグラフィ技術と比較して、解像度、上部損失 (top loss)、パターン崩壊、焦点寛容度 (focus latitude)、露光寛容度 (exposure latitude)、フォトスピードおよび不具合 (defectivity) の1以上の改良を提供することができる。好ましいフォトレジストは、ラインおよびコンタクトホールについて形状が均一なレジストパターンをさらに提供することができる。本明細書に記載される組成物はドライリソグラフィまたは液浸リソグラフィプロセスにおいて使用されうる。

10

【0028】

A. マトリックスポリマー

フォトレジスト組成物は、上述の一般式 (I) のモノマーから形成される第1の単位を含むマトリックスポリマーを含む。このポリマーは式 (I) のモノマーから形成されるホモポリマーであることができ、または好ましくは、上述のポリマーのような、式 (I) のモノマーから形成される単位の他に1種以上の単位を含むコポリマーであることができる。フォトレジスト組成物の層の要素としてのマトリックスポリマーは、ソフトベーク、活性化放射線への露光、並びに露光後ベークの後の、光酸発生剤から生じた酸との反応の結果として、有機現像剤中での溶解度の変化を受ける。

20

【0029】

マトリックスポリマーはレジスト組成物中に所望の厚みの均一な塗膜を得るのに充分な量で存在する。典型的には、マトリックスポリマーはレジスト組成物の全固形分を基準にして70~95重量%の量で組成物中に存在する。

【0030】

B. 光酸発生剤

感光性組成物は、活性化放射線への露光の際に組成物の塗膜層中に潜像を生じさせるのに充分な量で使用される光酸発生剤 (PAG) をさらに含む。例えば、光酸発生剤はフォトレジスト組成物の全固形分を基準にして約1~20重量%の量で好適に存在しうる。典型的には、化学増幅型ではない材料と比較して、より少ない量のPAGが化学増幅型レジストのためには好適である。

30

【0031】

好適なPAGは化学増幅型フォトレジストの技術分野で知られており、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)ジフェニルスルホニ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)-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)-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

40

50

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トリフルオロメタン  
スルホン酸エステル；並びに、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、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  
アジンが挙げられる。このような P A G の 1 種以上が使用されてもよい。

#### 【0032】

##### C . 溶媒

本発明のフォトレジスト組成物に好適な溶媒には、例えば、グリコールエーテル、例え  
ば、2 - メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル  
、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル；プロピレングリコールモノメチルエ  
ーテルアセタート；乳酸エステル、例えば、乳酸メチルおよび乳酸エチル；プロピオン酸  
エステル、例えば、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、エチルエトキシプロピオ  
ナート、およびメチル - 2 - ヒドロキシイソブチラート；セロソルブエステル、例えば、  
メチルセロソルブアセタート；芳香族炭化水素、例えば、トルエンおよびキシレン；並び  
にケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンおよび2 - ヘプタ  
ノンが挙げられる。溶媒のブレンド、例えば、上述の溶媒の2種類、3種類もしくはそれ  
より多い種類のブレンドも好適である。溶媒はフォトレジスト組成物の全重量を基準に  
して典型的には90 ~ 99重量%、より典型的には95 ~ 98重量%の量で組成物中に存在  
する。

10

#### 【0033】

##### D . 他の成分

フォトレジスト組成物は他の任意材料を含むこともできる。例えば、組成物は化学線お  
よびコントラスト染料( actinic and contrast dyes )、スト  
リエーション防止剤( anti - striation agents )、可塑剤、速度向  
上剤、増感剤などの1種以上を含むことができる。このような任意の添加剤は、使用され  
る場合には、典型的には、フォトレジスト組成物の全固形分を基準にして0.1 ~ 10重  
量%のような少量で組成物中に存在する。

20

#### 【0034】

本発明のレジスト組成物の好ましい任意の添加剤は追加塩基、例えば、カプロラクタム  
であり、これは現像されたレジストレリーフ像の解像度を向上させることができる。他の  
好適な塩基性添加剤には、アルキルアミン、例えば、トリプロピルアミンおよびドデシル  
アミン、アリールアミン、例えば、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェ  
ノール、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパンなどが  
挙げられる。追加塩基は好適には比較的少量で、例えば、フォトレジスト組成物の全固形  
分を基準にして0.01 ~ 5重量%、好ましくは0.1 ~ 2重量%で使用される。

30

#### 【0035】

レジスト層上のトップコート層の必要性を回避することにより液浸リソグラフィプロセ  
スを単純化するために、フォトレジスト配合物中の添加剤として界面活性ポリマーが場  
合によっては使用されうる。トップコート層は光酸発生剤のようなレジスト成分が像形成  
レンズ表面を汚染するのを妨げるために典型的に使用される。フォトレジスト配合物に添  
加される界面活性ポリマー添加剤は、その比較的低い表面自由エネルギーのせいでコー  
ティングプロセス中に表面へ移動する。界面活性ポリマーが表面に移動するのを可能に  
するように、この界面活性ポリマー添加剤はマトリックスポリマーよりも低い表面自由  
エネルギーを有すべきである。界面活性ポリマー添加剤の典型的な表面自由エネルギー  
は10 ~ 40 mJ / m<sup>2</sup>である。好適な界面活性ポリマーは当該技術分野において知られて  
おり、例えば、Tsibouklis ( ツイボクリス ) および Nevel ( ネベル ) ( A d v  
a n c e d M a t e r i a l s , 2 0 0 3 , 1 5 , 6 4 7 ~ 6 5 0 ページ ) によって開  
示されたものが挙げられる。典型的に好適なポリマー添加剤には、例えば、ポリ(アクリ  
ル酸 n - ブチル)、ポリ(メタクリル酸 n - ブチル)、ポリ(アクリル酸 i - ブチル)、  
ポリ(メタクリル酸 i - ブチル)、ポリ(ジエチルシロキサン)、ポリ(酪酸ビニル)、

40

50

ポリテトラヒドロフラン、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(テトラメチレンオキシド)およびフッ素化ポリマーが挙げられる。1種以上の添加剤ポリマーは典型的にはフォトレジスト組成物中に比較的少量で存在しうるが、依然として有効な結果を提供できる。添加剤ポリマーの量は、例えば、リソグラフィがドライもしくは液浸型プロセスであるかに応じて変化しうる。例えば、液浸リソグラフィのための添加剤ポリマーの下限は概してレジスト成分の漏出を妨げる必要性によって定められる。より高い添加剤ポリマー量は典型的にはパターン劣化をもたらすであろう。本発明の組成物中には、1種以上のポリマー添加剤は、フォトレジスト組成物の全固形分を基準にして、典型的には0.1~10重量%、より典型的には1~5重量%の量で存在する。添加剤ポリマーの重量平均分子量は典型的には400,000未満、例えば、5000~50,000である。

10

#### 【0036】

##### フォトレジスト組成物の製造

本発明に従って使用されるフォトレジストは既知の手順に従って一般的に製造される。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジストの成分を溶媒成分中に溶解させることにより製造されうる。フォトレジストの望まれる全固形分量は組成物中の具体的なポリマー、最終層厚さおよび露光波長などの要因に応じて変化しうる。典型的には、フォトレジストの固形分量は、フォトレジスト組成物の全重量を基準にして1~10重量%、より典型的には2~5重量%で変化する。

#### 【0037】

本発明のフォトレジスト組成物には、以下に記載されるようなネガティブトーン現像プロセスにおける特別な適用性が見いだされるが、本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジスト層の露光部分が現像剤溶液中で除去されるポジティブトーン現像において使用されることが可能である。

20

#### 【0038】

##### ネガティブトーン(negative tone)現像方法

本発明は、本発明のフォトレジストを用いてフォトレジストレリーフ像を形成する方法および電子デバイスを製造する方法をさらに提供する。本発明は、本発明のフォトレジスト組成物でコーティングされた基体を含む新規製造物品も提供する。本発明に従う方法は、ここで図1A~Eを参照して説明され、この図1A~Eは、ネガティブトーン現像によってフォトリソグラフィパターンを形成するための代表的なプロセスフローを示す。

30

#### 【0039】

図1Aは様々な層およびフィーチャを含むことができる基体100の断面を示す。基体は、半導体、例えばケイ素、または化合物半導体(例えば、III-VまたはII-VI)、ガラス、石英、セラミック、銅などの材料からなることができる。典型的には、基体は半導体ウェハ、例えば、単結晶シリコン、または化合物半導体ウェハであり、基体はその表面上に形成された1以上の層およびパターン形成されたフィーチャを有することができる。パターン形成される1以上の層102が基体100上に提供されうる。場合によっては、例えば、基体材料に溝を形成することが望まれる場合には、下にあるベース基体材料自体がパターン形成されてよい。ベース基体材料自体をパターン形成する場合には、このパターンは基体の層に形成されると見なされるものとする。

40

#### 【0040】

この層には、例えば、1以上の導電体層、例えば、アルミニウム、銅、モリブデン、タンタル、チタン、タングステン、このような金属の合金、窒化物もしくはケイ化物、ドーパされた非晶質ケイ素、またはドーパされたポリシリコン、1以上の誘電体層、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、もしくは金属酸化物の層、半導体層、例えば、単結晶シリコン、並びにこれらの組み合わせが挙げられ得る。エッチングされる層は様々な技術、例えば、化学蒸着(CVD)、例えば、プラズマ援用CVD、低圧CVDもしくはエピタキシャル成長;物理蒸着(PVD)、例えばスパッタリングもしくは蒸発;または電気めっきによって形成されうる。パターン形成される1以上の層102の具体的な厚みは、材料および形成される具体的なデバイスに応じて変化しうる。

50

## 【0041】

エッチングされる具体的な層、膜厚および使用されるフォトリソグラフィ材料およびプロセスに応じて、層102上に、フォトレジスト層108がこの上にコーティングされる反射防止塗膜 (bottom antireflective coating; BARC) 106 および / またはハードマスク層104を配置することが望まれる場合がある。例えば、エッチングされる層がかなりのエッチング深さを必要とし、および / または具体的なエッチング剤がレジスト選択性に劣る非常に薄いレジスト層を使用する場合には、ハードマスク層104の使用が望まれる場合がある。ハードマスク層が使用される場合には、形成されるレジストパターンはハードマスク層に写されることができ、これはひいては、下にある層102をエッチングするためのマスクとして使用されうる。好適なハードマスク材料および形成方法は当該技術分野において知られている。典型的な材料には、例えば、タンゲステン、チタン、窒化チタン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、酸化ハフニウム、非晶質炭素、酸窒化ケイ素および窒化ケイ素が挙げられる。ハードマスク層104は単一層を構成するか、または異なる材料の複数の層を含むことができる。ハードマスク層は、例えば、化学または物理蒸着技術によって形成されうる。

10

## 【0042】

反射防止塗膜がなければ基体および / または下にある層が、フォトレジスト露光中に有意な量の入射放射線を反射し、その結果、形成されたパターンの品質が悪影響を受けるであろう場合には、反射防止塗膜106が望まれる場合がある。このような塗膜は焦点深度、露光寛容度、ライン幅均一性およびCD制御を向上させうる。レジストが深紫外光 (300nm以下)、例えば、KrFエキシマレーザー光 (248nm)、もしくはArFエキシマレーザー光 (193nm) に露光される場合には、反射防止塗膜が典型的に使用される。反射防止塗膜106は単一層を構成するか、または複数の異なる層を含むことができる。好適な反射防止材料および形成方法は当該技術分野において知られている。反射防止材料は市販されており、例えば、ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズエルエルシー (米国、マサチューセッツ州、マルボロ) により、AR<sup>商標</sup> 40A および AR<sup>商標</sup> 124 反射防止材料などのAR<sup>商標</sup>の下で販売されているものがある。

20

## 【0043】

本明細書において記載されるようにフォトレジスト組成物が基体上に、(存在する場合には) 反射防止層106上に適用されて、フォトレジスト層108を形成する。フォトレジスト組成物はスピンコーティング、ディッピング、ローラーコーティング、または他の従来のコーティング技術によって基体に適用されうる。もちろん、スピンコーティングが典型的である。スピンコーティングについては、コーティング溶液の固形分量は、所望の膜厚を提供するために、使用される具体的なコーティング装置、溶液の粘度、コーティングツールの速度および回転の時間量に基づいて調節されうる。フォトレジスト層108の典型的な厚みは約500~3000である。

30

## 【0044】

フォトレジスト層は、次いで、ソフトベークされることができ、層内の溶媒含量を最小限にすることができ、それにより、粘着性のない塗膜を形成し、この層の基体に対する接着性を向上させることができる。ソフトベークはホットプレート上でまたはオープン内で行われることができ、ホットプレートが典型的である。ソフトベーク温度および時間は、例えば、フォトレジストの具体的な材料および厚みに応じて変動しうる。典型的なソフトベークは約90~150の温度で、約30~90秒の時間で行われる。

40

## 【0045】

フォトレジスト層108は次いで、第1のフォトマスク112を通した活性化放射線110に露光されて、露光領域と未露光領域との間に溶解度の差を作り出す。本明細書における、組成物を活性化する放射線へのフォトレジスト組成物の露光についての言及は、その放射線がフォトレジスト組成物に潜像を形成することができることを意味する。フォトマスクは光学的に透明な領域113および光学的に不透明な領域114を有し、これらは

50

それぞれ、示されるようなポジ型材料については、その後の現像工程において、レジスト層が残る領域およびレジスト層が除去される領域に対応する。露光波長は典型的にはサブ - 400 nm、サブ - 300 nm、またはサブ - 200 nm であり、248 nm および 193 nm が典型的である。本方法は液浸もしくはドライ（非液浸）リソグラフィ技術における用途を見いだす。露光エネルギーは典型的には約 10 ~ 80 mJ/cm<sup>2</sup> であり、露光ツールおよび感光性組成物の成分に応じて変化する。

**【0046】**

図1Bに示されるように、露光されたレジスト層は未露光領域108aおよび露光領域108bからなる。フォトレジスト層108の露光の後で、露光後ベーク（PEB）が行われる。PEBは、例えば、ホットプレート上でまたはオープン内で行われうる。PEBの条件は、例えば、具体的なフォトレジスト組成物および層厚さに応じて決定されうる。PEBは典型的には約80 ~ 150 の温度で、約30 ~ 90秒の時間で行われる。

10

**【0047】**

露光されたフォトレジスト層は次いで現像されて未露光領域108aを除去し、露光領域108bを残して、図1Cに示されるようなレジストパターンを形成する。現像剤は典型的には有機現像剤であり、例えば、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素およびこれらの混合物から選択される溶媒である。好適なケトン溶媒には、例えば、アセトン、2 - ヘキサノン、5 - メチル - 2 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンが挙げられる。好適なエステル溶媒には、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチル - 3 - エトキシプロピオナート、3 - メトキシブチルアセタート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセタート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチルおよび乳酸プロピルが挙げられる。好適なエーテル溶媒には、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、およびグリコールエーテル溶媒、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルおよびメトキシメチルブタノールが挙げられる。好適なアミド溶媒には、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、およびN, N - ジメチルホルムアミドが挙げられる。好適な炭化水素溶媒には、例えば、芳香族炭化水素溶媒、例えば、トルエンおよびキシレンが挙げられる。さらに、これらの溶媒の混合物、または上記以外の溶媒と混合された1種以上の示された溶媒、または水と混合された1種以上の示された溶媒が使用されても良い。もちろん、2 - ヘプタノンおよび5 - メチル - 2 - ヘキサノンが特に好ましい。他の好適な溶媒には、フォトレジスト組成物に使用される溶媒が挙げられる。

20

30

**【0048】**

溶媒は実質的に純粋な材料として、例えば、現像剤の全重量を基準にして95重量%を超える、98重量%を超える、もしくは99重量%を超える量で存在することができる。溶媒の混合物が現像剤において使用される場合には、この溶媒の沸点は好ましくは類似する。現像剤の溶媒は現像剤の全重量を基準にして典型的には50重量% ~ 100重量%、より典型的には80重量% ~ 100重量%の量で存在する。

40

**【0049】**

現像剤材料は、フォトレジストに関して上述したような界面活性剤など任意の添加剤を含むことができる。このような任意の添加剤は、典型的には低濃度で、例えば、現像剤の全重量を基準にして約0.01 ~ 5重量%の量で存在することができる。

**【0050】**

50

現像剤は既知の技術で、例えば、スピコーティングもしくはパドルコーティングで基体に適用されることができる。現像時間はフォトレジストの未露光領域を除去するのに有効な期間であり、5～30秒の時間が典型的である。現像は典型的には室温で行われる。現像プロセスは現像の後にクリーニングすすぎを使用することなく行われうる。これに関して、現像プロセスが、このような追加のすすぎ工程を不要にする残留物非含有ウェハ面を生じさせることが見いだされた。

【0051】

レジストパターン108bをエッチングマスクとして用いて、存在する場合には、BARC層106が選択的にエッチングされて、下にあるハードマスク層104を露出させる。図1Dに示されるように、このハードマスク層は、次いで、レジストパターン108bを再びエッチングマスクとして使用して、選択的にエッチングされて、結果として、パターン形成されたBARC106'およびハードマスク層104'を生じさせる。BARC層およびハードマスク層をエッチングするのに好適なエッチング技術および化学物質は、当該技術分野において知られており、かつ、例えば、これらの層の具体的な物質に応じて変化するであろう。反応性イオンエッチングのようなドライエッチングプロセスが典型的である。レジストパターン108bおよびパターン形成されたBARC層106'は、次いで、既知の技術、例えば、酸素プラズマアッシングを用いて、基体から除去される。

10

【0052】

ハードマスクパターン104'をエッチングマスクとして使用して、1以上の層102が選択的にエッチングされる。下にある層102をエッチングするのに好適なエッチング技術および化学物質は当該技術分野において知られており、反応性イオンエッチングのようなドライエッチングプロセスが典型的である。パターン形成されたハードマスク層104'は、次いで、公知の技術、例えば、反応性イオンエッチングのようなドライエッチングプロセスを用いて、基体表面から除去されうる。得られる構造は図1Eに示されるようなエッチングされたフィーチャ102'のパターンである。別の典型的な方法においては、ハードマスク層104を使用することなく、レジストパターン108bを用いて直接に、層102をパターン形成することが望ましい場合がある。直接パターンニングが使用されうるかどうかは、関連する物質、レジスト選択性、レジストパターン厚みおよびパターン寸法などの要因に応じて定まるであろう。

20

【0053】

本発明のネガティブトーン現像方法は上述の代表的な方法に限定されない。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、コンタクトホールを製造するためのネガティブトーン現像二重露光方法において使用されうる。代表的なこのような方法は図1を参照して説明されるが、第1の露光とは異なるパターンでのフォトレジスト層のさらなる露光を使用する技術のバリエーションである。このプロセスにおいては、フォトレジスト層は第1の露光工程でフォトマスクを通して化学線に露光される。フォトマスクは、マスクの不透明な領域を形成する一連の平行線を含む。第1の露光の後で、フォトレジスト層の第2の露光が、第1のフォトマスクの方向とは垂直の方向の一連の線を含む第2のフォトマスクを通して行われる。得られるフォトレジスト層は未露光領域、1回露光された領域および2回露光された領域を含む。

30

40

【0054】

第2の露光の後で、フォトレジスト層は上述のように、露光後ベークされ、そして現像剤を用いて現像される。2つのマスクの線の交点に対応する未露光領域が除去され、レジストの1回および2回露光された領域を残す。得られる構造は、次いで、図1に関して上述したようにパターン形成されうる。この方法は電子デバイスの製造におけるコンタクトホールの形成に特に適する。

【実施例】

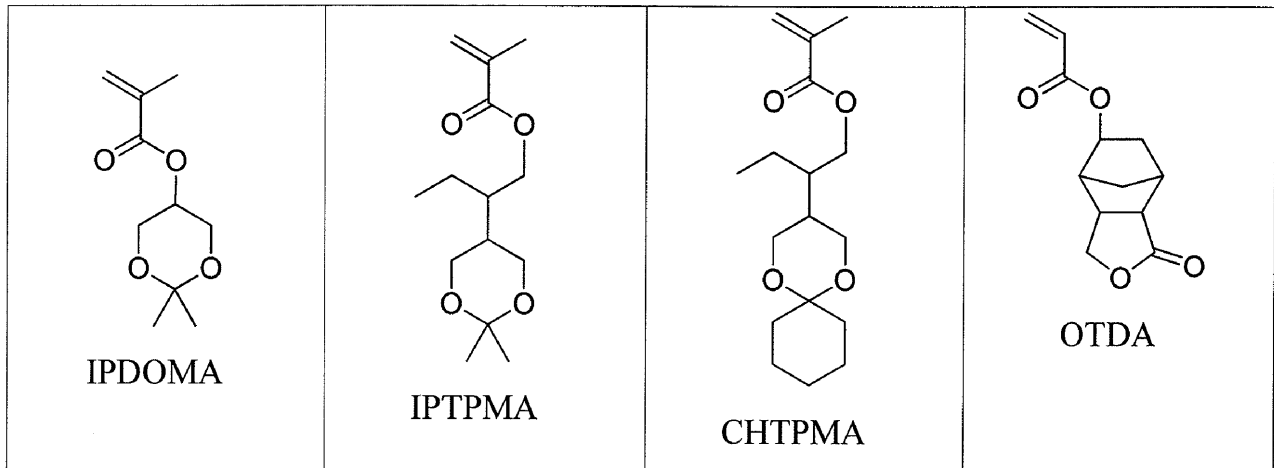
【0055】

マトリックスポリマー合成

以下の実施例におけるコポリマーの合成に以下のモノマーが使用された：

50

## 【化9】



10

## 【0056】

2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イルメタクリラート (IPDOMA) の合成

2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-1,3-ジオール塩酸塩 (320 g、2.03 mol)、2,2-ジメトキシプロパン (240 g、2.30 mol)、および p-トルエンスルホン酸一水和物 (16.2 g、102 mmol) が無水ジメチルホルムアミド (1.0 L) に混合された。この溶液が室温で48時間、機械式攪拌装置によって激しく攪拌された。トリエチルアミン (300 mL) および酢酸エチル (1.5 L) が添加された。白色沈殿がすぐに形成した。この白色塩はろ別され、ロータリーエバポレータによって低沸点溶媒が除去された。生成物である (5-アミノ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イル)メタノールが蒸留によって得られた (250 g、76%)、沸点 107 / 0.3 torr。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>) 1.48 (s, 3H)、1.53 (s, 3H)、3.14 (br, 2H)、3.51 (s, 1H)、3.53 (d, 2H)、3.78 (d, 2H)。

20

## 【0057】

(5-アミノ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イル)メタノール (251 g、1.57 mol) および KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (213 g、1.57 mol) の水 (1.5 L) 溶液に、0 で、NaIO<sub>4</sub> (336 g、1.57 mol) の水溶液 (1.8 L) が滴下添加された。この反応混合物が 0 で2時間、そして室温で一晩攪拌された、この生成物は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5回×300 mL) で抽出され、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられ、そして蒸留されて、無色液体 (沸点 102 / 40 torr) として 2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-オン (153 g、75%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>) 1.26 (s, 6H)、3.96 (s, 4H)。

30

## 【0058】

2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-オン (35.5 g、0.27 mol) の無水ジエチルエーテル溶液 (250 mL) が 0 で窒素で30分間バブリングされた。LiAlH<sub>4</sub> (1M、300 mL、0.3 mol) の THF 溶液が30分間にわたって滴下添加された。この溶液は一晩攪拌された。この溶液に蒸留水 (75 mL) が 0 で非常に注意深く添加された。粗生成物が CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3回×150 mL) で抽出され、MgSO<sub>4</sub> で乾燥させられた。溶媒が除去された。生成物である 2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-オールが蒸留によって精製され、無色液体としての生成物 (17.0 g、48%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz、CDCl<sub>3</sub>) 1.48 (s, 3H)、1.51 (s, 3H)、2.80 (br, 1H)、3.55 (m, 1H)、3.71 (d, 1H)、3.73 (m, 1H)、4.07 (d, 1H)。

40

## 【0059】

2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-オール (17.0 g、0.13 mol)

50

の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) 溶液に、0 で、トリエチルアミン (20 mL) がゆっくりと添加された。反応フラスコが窒素で5分間フラッシュされた。塩化メタクリロイル (13.5 g、0.13 mol) が滴下添加された。この反応混合物は室温で3時間攪拌され、次いでろ過され、 $\text{NaHCO}_3$  の水溶液 (1 M、2回×200 mL) そして蒸留水 (2回×200 mL) で洗浄された。ろ液が  $\text{MgSO}_4$  で乾燥させられた。1,4-ヒドロキノン (10 mg) が禁止剤として添加されて、溶媒が除去された。オイルが酢酸エチル (50 mL) に溶かされ、シリカゲルプラグに通された。溶媒が除去され、生成物が蒸留によって精製され、無色オイル生成物 (18.5 g、71%) を得た。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) 1.38 (s, 3H)、1.41 (s, 3H)、1.92 (s, 3H)、3.77 (d, 1H)、3.82 (d, 1H)、4.05 (d, 1H)、4.10 (d, 1H)、4.71 (m, 1H)、5.56 (s, 1H)、6.12 (s, 1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) 19.2、20.6、23.0、61.6、63.2、99.3、123.2、124.5、138.1。

#### 【0060】

2-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イル)ブチルメタクリレート (IPTPMA) の合成

磁気攪拌棒を備えた500 mLのガラスジャー内で、100 gのトリス-(1,1,1-ヒドロキシメチル)-プロパンおよび0.050 gのp-トルエンスルホン酸が100 mLのアセトンに溶かされ、一晚攪拌された。蒸留によってアセトンが除去され、残留物が50 mLのエーテルに再溶解させられ、10%  $\text{NaHCO}_3$  で洗浄され、次いでブライン溶液で2回洗浄された。蒸留によってエーテルを除去することにより粗生成物が得られた。次いで、この粗物質は真空 (3~4 mmHg) 下、68 で蒸留されて81.82 g (62.6%) の(5-エチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イル)メタノールを透明オイルとして得た。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) 3.75 (d, J = 5.5 Hz, 2H)、3.71-3.57 (m, 4H)、1.65 (t, J = 5.5 Hz, 2H)、1.42 (s, 2H)、1.39 (s, 2H)、1.36-1.25 (m, 2H)、0.85 (t, J = 7.6 Hz, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) 98.12、65.20、63.22、36.96、27.13、23.88、20.34、7.01。

#### 【0061】

グローブボックス内で、20 gの(5-エチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-5-イル)メタノールが32 mLのトリエチルアミンと共に100 mLの乾燥  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶かされた。20 mLの  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中の13.5 mL塩化メタクリロイルの溶液が、次いで、ゆっくりと最初の溶液に添加され、一晚攪拌された。この溶液がグローブボックスから取り出され、10 mLのメタノールが添加され、この溶液が10分間攪拌された。この溶液はブラインで2回洗浄され、 $\text{MgSO}_4$  で乾燥させられ、そして真空下で溶媒を除去することにより粗物質が回収された。次いで、この粗生成物はエーテルを用いてシリカプラグを通され、乾燥させられて20.2 gの最終生成物 (72.6%) を得た。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) 6.13-6.00 (m, 1H)、5.64-5.43 (m, 1H)、4.38-4.18 (m, 2H)、3.79-3.45 (m, 4H)、1.94 (dd, J = 1.5, 1.0 Hz, 3H)、1.53-1.22 (m, 7H)、1.00-0.69 (m, 3H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz、 $\text{CDCl}_3$ ) 167.04、135.96、125.88、110.25、73.19、66.05、64.75、36.32、34.91、25.08、23.92、23.77、18.24。

#### 【0062】

2-(1,5-ジオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3-イル)ブチルメタクリレート (CHTPMA) の合成

CHTPMAは、トリス-(1,1,1-ヒドロキシメチル)-プロパンを保護するためのアセトンの代わりにシクロヘキサノンが使用されたことを除いて、IPTPMAにつ

10

20

30

40

50

いて記載されたのと類似の反応スキームを用いて製造された。

【0063】

ポリ(I PDOMA / OTDA)の合成

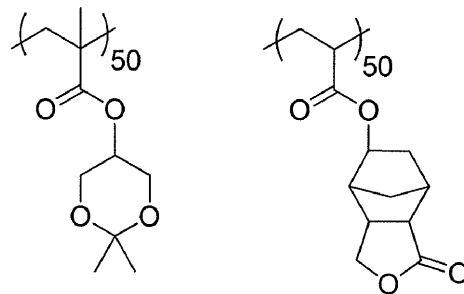
I PDOMA (18.01 g) および OTDA (19.99 g) のモノマーを 57.0 g の PGMEA に溶解させた。次いで、このモノマー溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。凝縮器および機械式攪拌装置を備えた 500 mL の三口フラスコに PGMEA (28.9 g) を入れ、この溶媒を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスし、その後 80 の温度にした。V601 (2.071 g) を 7.6 g の PGMEA に溶解させ、この開始剤溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。この開始剤溶液は上記反応フラスコに入れられ、次いで激しく攪拌しつつ窒素環境下でモノマー溶液が 3 時間にわたってこの反応器に滴下で供給された。モノマー供給が完了した後、重合混合物をさらに 1 時間 80 でそのまま置いておいた。合計 4 時間の重合時間の (3 時間の供給および 1 時間の供給後攪拌) 後、重合混合物を室温まで冷却させた。MTBE (1500 g) 中で沈殿が行われた。沈殿した粉体がろ別され、一晚空気乾燥させられ、75 g の THF 中に再溶解させられ、そして MTBE (1500 g) 中で再沈殿させられた。最終的なポリマーはろ過により集められ、一晚空気乾燥させられ、さらに真空下、60 で、48 時間乾燥させられて、26.98 g の以下の「ポリマー A」(Mw = 21,414 および Mw / Mn = 2.77) を得た：

10

【0064】

【化10】

20



【0065】

ポリ(I PTPMA / OTDA)の合成

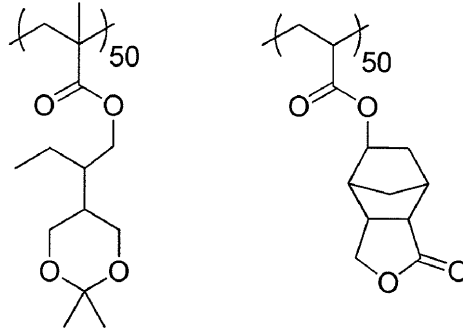
I PTPMA (20.86 g) および OTDA (19.136 g) のモノマーを 60 g の PGMEA に溶解させた。次いで、このモノマー溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。凝縮器および機械式攪拌装置を備えた 500 mL の三口フラスコに PGMEA (29.96 g) を入れ、この溶媒を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスし、その後 80 の温度にした。V601 (1.983 g) を 8 g の PGMEA に溶解させ、この開始剤溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。この開始剤溶液は上記反応フラスコに入れられ、次いで激しく攪拌しつつ窒素環境下でモノマー溶液が 3 時間にわたってこの反応器に滴下で供給された。モノマー供給が完了した後、重合混合物をさらに 1 時間 80 でそのまま置いておいた。合計 4 時間の重合時間の (3 時間の供給および 1 時間の供給後攪拌) 後、重合混合物を室温まで冷却させた。MTBE (1650 g) 中で沈殿が行われた。沈殿した粉体がろ別され、一晚空気乾燥させられ、120 g の THF 中に再溶解させられ、そして MTBE (1650 g) 中で再沈殿させられた。最終的なポリマーはろ過により集められ、一晚空気乾燥させられ、さらに真空下、60 で、48 時間乾燥させられて、32.2 g の以下の「ポリマー B」(Mw = 13,198 および Mw / Mn = 1.84) を得た：

30

40

【0066】

## 【化 1 1】



10

## 【0067】

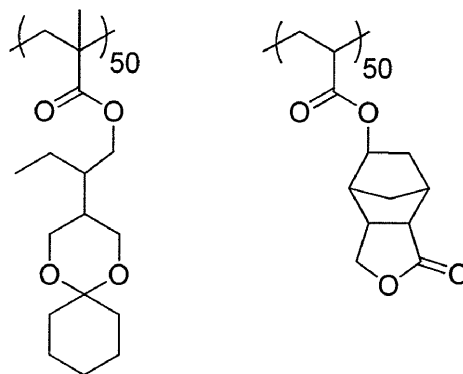
ポリ(CHTPMA/OTDA)の合成

CHTPMA (22.38 g) および OTDA (17.62 g) のモノマーを 60 g の PGMEA に溶解させた。次いで、このモノマー溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。凝縮器および機械式攪拌装置を備えた 500 mL の三ツ口フラスコに PGMEA (29.592 g) を入れ、この溶媒を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスし、その後 80 の温度にした。V601 (1.825 g) を 8 g の PGMEA に溶解させ、この開始剤溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。この開始剤溶液は上記反応フラスコに入れられ、次いで激しく攪拌しつつ窒素環境下でモノマー溶液が 3 時間にわたってこの反応器に滴下で供給された。モノマー供給が完了した後、重合混合物をさらに 1 時間 80 でそのまま置いておいた。合計 4 時間の重合時間の (3 時間の供給および 1 時間の供給後攪拌) 後、重合混合物を室温まで冷却させた。MTBE (1650 g) 中で沈殿が行われた。沈殿した粉体がろ別され、一晚空気乾燥させられ、120 g の THF 中に再溶解させられ、そして MTBE (1650 g) 中で再沈殿させられた。最終的なポリマーはろ過により集められ、一晚空気乾燥させられ、さらに真空下、60 で、48 時間乾燥させられて、30.68 g の以下の「ポリマー C」(Mw = 13,504 および Mw/Mn = 1.74) を得た：

20

## 【0068】

## 【化 1 2】



30

40

## 【0069】

表 1 には、ポリマー例についてのモノマー組成、GPC データ (分子量および分布)、並びに重合収率が示される。

## 【0070】

【表 1】

ポリマー例	組成	Mw	Mw/Mn	収率
A	IPDOMA/OTDA (50/50)	21,414	2.77	71%
B	IPTPMA/OTDA (50/50)	13,198	1.84	81%
C	CHTPMA/OTDA (50/50)	13,504	1.74	77%

10

\* 重合における供給物比率としてのモル組成

## 【0071】

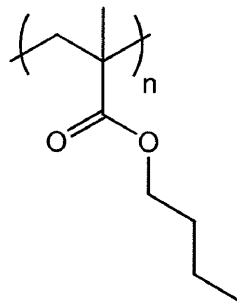
添加剤ポリマー合成：ポリ(n-BMA)

13.01gのメタクリル酸n-ブチル(nBMA)を7gのTHFに溶解させた。この混合物を窒素での20分間のバブリングによって脱ガスした。凝縮器、窒素入口および機械式攪拌装置を備えた500mLのフラスコに8gのTHFを入れ、この溶液を67の温度にした。2.11gのV601(モノマーに対して10.0モル%)が2gのTHFに溶解させられ、このフラスコに入れられた。モノマー溶液をこの反応器に6.29mL/hの速度で供給した。モノマー供給は3時間30分間行われた。モノマー供給が完了した後、重合混合物をさらに30分間67で攪拌した。合計4時間の重合時間の(3時間30分間の供給および30分間の攪拌)後、7gのTHFを反応器に添加し、重合混合物を室温に冷却した。0.4Lの冷メタノール中で沈殿が行われた。ろ過後、真空オーブン中60で48時間ポリマーを乾燥させ、8.4gの以下の「添加剤A」(Mw=12,284およびMw/Mn=1.79)を得た：

20

## 【0072】

## 【化13】



30

## 【0073】

フォトレジスト組成物配合

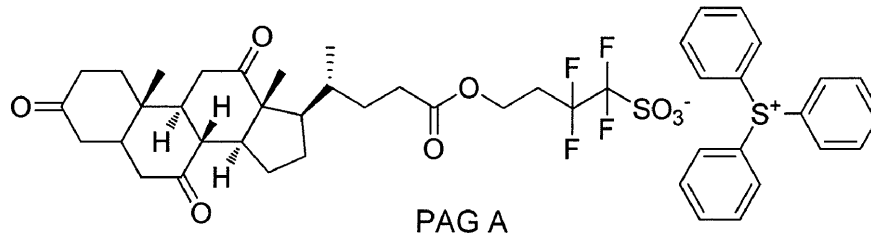
## 実施例 1

2.624gのポリマーAおよび0.064gの添加剤Aを29.040gのPGMEA、19.360gのシクロヘキサノンおよび48.400gのメチル-2-ヒドロキシイソブチレート中に溶解させた。この混合物に0.480gの「PAGA」、および0.032gの1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジンを添加した。得られた混合物をローラー上で6時間ロールし、次いで0.2ミクロン孔サイズを有するテフロン(登録商標)フィルターを通して濾過した。

40

## 【0074】

## 【化 1 4】



## 【0075】

## 実施例 2

2.624 g のポリマー B および 0.064 g の添加剤 A を 29.040 g の PGME A、19.360 g のシクロヘキサノンおよび 48.400 g のメチル - 2 - ヒドロキシイソブチレート中に溶解させた。この混合物に 0.480 g の PAG A、および 0.032 g の 1 - (tert - ブトキシカルボニル) - 4 - ヒドロキシピペリジンを添加した。得られた混合物をローラー上で 6 時間ロールし、次いで 0.2 ミクロン孔サイズを有するテフロン (登録商標) フィルターを通して濾過した。

10

## 【0076】

## 実施例 3

2.784 g のポリマー A および 0.064 g の添加剤 A を 29.040 g の PGME A、19.360 g のシクロヘキサノンおよび 48.400 g のメチル - 2 - ヒドロキシイソブチレート中に溶解させた。この混合物に 0.480 g の PAG A、および 0.032 g の 1 - (tert - ブトキシカルボニル) - 4 - ヒドロキシピペリジンを添加した。得られた混合物をローラー上で 6 時間ロールし、次いで 0.2 ミクロン孔サイズを有するテフロン (登録商標) フィルターを通して濾過した。

20

## 【0077】

## 実施例 4

2.784 g のポリマー B および 0.064 g の添加剤 A を 29.040 g の PGME A、19.360 g のシクロヘキサノンおよび 48.400 g のメチル - 2 - ヒドロキシイソブチレート中に溶解させた。この混合物に 0.320 g の PAG A、および 0.032 g の 1 - (tert - ブトキシカルボニル) - 4 - ヒドロキシピペリジンを添加した。得られた混合物をローラー上で 6 時間ロールし、次いで 0.2 ミクロン孔サイズを有するテフロン (登録商標) フィルターを通して濾過した。

30

## 【0078】

## 実施例 5

2.784 g のポリマー C および 0.064 g の添加剤 A を 29.040 g の PGME A、19.360 g のシクロヘキサノンおよび 48.400 g のメチル - 2 - ヒドロキシイソブチレート中に溶解させた。この混合物に 0.320 g の PAG A、および 0.032 g の 1 - (tert - ブトキシカルボニル) - 4 - ヒドロキシピペリジンを添加した。得られた混合物をローラー上で 6 時間ロールし、次いで 0.2 ミクロン孔サイズを有するテフロン (登録商標) フィルターを通して濾過した。

40

## 【0079】

## ドライソグラフィプロセスおよびコントラスト評価

## 実施例 6 ~ 10

ドライソグラフィ処理は、実施例 1 ~ 5 のフォトレジスト組成物のそれぞれについて ASML / 1100 スキャナーにリンクした TEL CleanTrack (クリーントラック) ACT8 を用いて、0.75 の最大開口数 (NA) で、200 mm のシリコンウェハ上で行われた。シリコンウェハは AR 商標 77 反射防止コーティング (BARC) 材料 (ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズ) でスピンコートされ、60 秒間 205 でベークされ、840 の膜厚を生じさせた。実施例 1 ~ 5 のフォトレジスト組成物は、TEL CleanTrack ACT8 コーター / デベロッパーにおいて、BA

50

RCコーティングしたウェハ上にコーティングされ、90 で60秒間ソフトベークされて、900 のレジスト層厚みをもたらした。

【0080】

このフォトレジストコーティングしたウェハは、次いで、0.89アウターシグマおよび0.64インナーシグマで、クアドラポール(Quadrapole)30照明条件および0.75NAを用いて、ブランクマスクを通して露光された。露光は1.0mJ/cm<sup>2</sup>の開始線量で0.4mJ/cm<sup>2</sup>の増分で実施され、1.0~40.6mJ/cm<sup>2</sup>の線量範囲をカバーする、ウェハ上の10×10アレイにおける100個のダイを露光した。露光されたウェハは85~120 の温度で60秒間露光後ベークされ、次いでTEL CleanTrackACT8コーター/デベロッパーにおいて2-ヘプタノンを用いて10秒間現像された。様々な露光線量に対して残留膜厚さをTherma Wave Optiprobe(サーマウェーブオプティプローブ)(KLA-Tencor)において測定し、残留膜厚さを露光エネルギーの関数としてプロットすることによりNTDコントラスト曲線を得た。コントラスト曲線から、一定の膜厚さに到達する最小限のエネルギーとして閾値エネルギー(E<sub>th</sub>)が決定され、この閾値エネルギーはNTDプロセスのための各レジスト組成物の光感度の指標として使用される。この結果は表2に示される。

10

【0081】

実施例6~8および9~10が、それぞれ、レジスト組成物の全固形分を基準にして15重量%および10重量%のPAG添加量で行われた。これら実施例から得られたNTDコントラスト曲線は、脱離基モノマー(IPDOMA、IPTPMAおよびIPCHMA)間のコントラスト特性における違いを検討するために比較された。実施例6~8において15重量%PAG添加量で、IPTPMAベースの配合物(実施例2)は、具体的なプロセス条件のための良好なNTDコントラストを生じさせた。ポリマーBを含むIPTPMA含有配合物は~5mJ/cm<sup>2</sup>で溶解度切り替えを示し、そして10.6mJ/cm<sup>2</sup>でそのE<sub>th</sub>値を示した。ポリマーAを含むIPDOMA含有配合物は1.0mJ/cm<sup>2</sup>の開始線量においてさえ即時の極性切り替えを示し、そして2.0mJ/cm<sup>2</sup>未満でE<sub>th</sub>値に到達した。この結果に基づくと、IPDOMAモノマーは、化学増幅脱保護反応のために非常に低い活性化エネルギーしか必要としない効果的な脱離基モノマーであると考えられる。ポリマーCを含むCHTPMA含有配合物は完全に現像除去され、よりゆっくりとしたフォトスピードを示した。実施例9および10におけるように露光後ベークおよびPAG添加量が調節された場合に、IPDOMA含有配合物およびCHTPMA含有配合物(実施例4および5)は、それぞれ9.2および9.8mJ/cm<sup>2</sup>の高E<sub>th</sub>値を有する良好なコントラストを示した。

20

30

【0082】

【表2】

実施例	レジスト組成物	マトリックスポリマー	PAG 添加量*	PEB 温度	E <sub>th</sub>
6	実施例1	B	15重量%	85°C	<2.0 mJ/cm <sup>2</sup>
7	実施例2	C	15重量%	85°C	10.6 mJ/cm <sup>2</sup>
8	実施例3	D	15重量%	100°C	N/A*
9	実施例4	C	10重量%	90°C	9.2 mJ/cm <sup>2</sup>
10	実施例5	D	10重量%	120°C	9.8 mJ/cm <sup>2</sup>

40

\* E<sub>th</sub> は40.6mJ/cm<sup>2</sup>までで認められなかった。

【0083】

液浸リソグラフィプロセス

実施例11~12

TEL CLEAN TRACK LITHIUS(テルクリーントラックリシウス)

50

i + コーター / デベロッパーにおいて、300 mm シリコンウェハが AR 商標 40 A 反射防止剤（ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズ）でスピンコートされ、第1の下部反射防止塗膜（BARC）を形成した。このウェハは60秒間215 でベークされ、840 の第1のBARC膜厚を生じさせた。次いで、この第1のBARC上に、AR 商標 124 反射防止剤（ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズ）を用いて第2のBARC層がコーティングされ、205 で60秒間ベークされて、200 の上部BARC層を生じさせた。次いで、TEL CLEAN TRACK LITHIUS i + コーター / デベロッパーにおいて、この二重BARCコートウェハ上に実施例4のフォトレジスト配合物がコーティングされ、90 で60秒間ソフトベークされて、900 のレジスト層厚を提供した。

10

## 【0084】

フォトレジストコーティングしたウェハは、ASML TWINSCAN XT : 1900 i 液浸スキャナにおいて、マスクを通して、以下の2つの異なる照明条件を用いて露光された：(1) 1.35のNA、0.9アウターシグマ、0.7インナーシグマおよびXY偏光での環状照明（実施例11）；(2) 1.35のNA、0.9アウターシグマ、0.7インナーシグマおよびXY偏光での交差セクトラル（crossed sectoral）四重（C-Quad）照明（実施例12）。露光されたウェハは、TEL CLEAN TRACK 商標 LITHIUS 商標 i + コーター / デベロッパーにおいて、90 で、60秒間露光後ベークされ、次いで2-ヘプタノンを用いて25秒間現像されて、ネガティブトーンパターンを生じさせた。日立CG4000CD SEMにおいて、60 nm（マスク上での不透明円の直径）でのマスクCDおよび90 nm（マスクCDと、不透明円どうしの間の距離との合計）でのピッチCDを用いて、臨界寸法（CD）が測定され、~45 nmコンタクトホールについて各配合物の解像能を比較した。

20

## 【0085】

液浸リソグラフィ結果は表3にまとめられる。両方の条件下で、この配合物は良好なパターン忠実度で、90 nmのピッチでの45 nmの孔について良好な解像度を示した。

## 【0086】

## 【表3】

実施例	レジスト組成物	照明	PEB 温度	$E_s^*$
11	実施例 4	環状	90°C	70.0 mJ/cm <sup>2</sup>
12	実施例 4	C-Quad	90°C	82.8 mJ/cm <sup>2</sup>

30

\* 45 nmの孔を90 nmのピッチで像形成するための露光エネルギー。

\* \* 90 nmピッチで45 nmの孔を解像せず。

## 【符号の説明】

## 【0087】

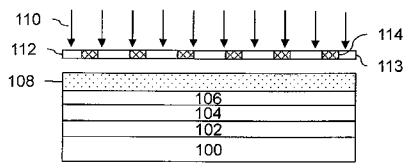
- 100 基体
- 102 パターン形成される層
- 102' フィーチャ
- 104 ハードマスク層
- 104' ハードマスクパターン
- 106 反射防止塗膜
- 108 フォトレジスト層
- 108a 未露光領域
- 108b 露光領域
- 110 活性化放射線
- 112 第1のフォトマスク
- 113 光学的に透明な領域

40

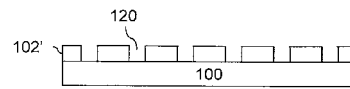
50

1 1 4 光学的に不透明な領域

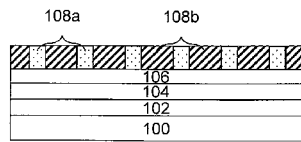
【図 1 A】



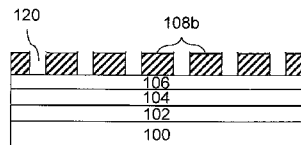
【図 1 E】



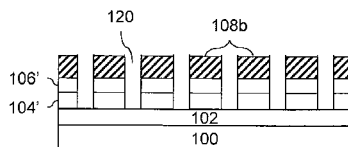
【図 1 B】



【図 1 C】



【図 1 D】



## フロントページの続き

- (72)発明者 ペ, ヤン・チョル  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・0 2 4 9 3, ウェストン, ブラウン・ストリート・7 4
- (72)発明者 マイヤー, マシュー・エム.  
アメリカ合衆国, ミシガン州・4 8 6 4 2, ミッドランド, コロラド・ストリート・1 6 1 0, ナンバー・1 4
- (72)発明者 スン, チビン  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・0 2 1 8 0, ストーンハム, ストーンヒル・ドライブ・5, アpartment・4 ディー
- (72)発明者 リー, スン・ヒョン  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・0 1 7 5 2, マールボロー, シルバー・リーフ・ウェイ・7 8, アpartment・3 2
- (72)発明者 パク, ジョン・クン  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・0 1 7 4 9, ハドソン, セントラル・ストリート・3 0 7, アpartment・1 2 0 1

F ターム(参考) 2H125 AF17P AF38P AH05 AJ12X AJ65X AL03 AL11 AM23P AN39P AN42P  
AN51P BA02P BA26P CA12 CC01 CC15 FA05  
4J100 AL08P AL08Q BA02P BA11Q BA15P BA15Q BA40Q BC53Q BC58P BC58Q  
CA01 CA04 CA05 JA38

【外国語明細書】

2012149253000001.pdf

2012149253000002.pdf

2012149253000003.pdf

2012149253000004.pdf