

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-534070  
(P2017-534070A)

(43) 公表日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/039</b> (2006.01)	G03F 7/039	601 2H196
<b>G03F 7/038</b> (2006.01)	G03F 7/038	601 2H197
<b>G03F 7/004</b> (2006.01)	G03F 7/004	503A 2H225
<b>G03F 7/40</b> (2006.01)	G03F 7/40	511 4H006
<b>C08F 2/50</b> (2006.01)	C08F 2/50	4J011

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

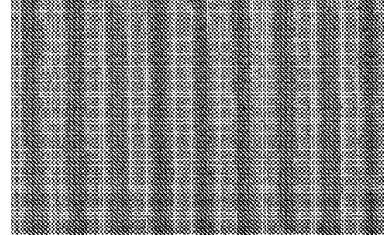
(21) 出願番号	特願2016-534124 (P2016-534124)	(71) 出願人 515125023 アレックス フィリップ グラハム ロビンソン A l e x P h i l i p G r a h a m R O B I N S O N イギリス, ノースフィールド ビー31 2エヌビー, バンバリー ロード 117 117 B u n b u r y R o a d, N o r t h f i e l d, B 3 1 2 N B, G r e a t B r i t a i n
(86) (22) 出願日	平成27年12月15日 (2015.12.15)	
(85) 翻訳文提出日	平成28年5月23日 (2016.5.23)	
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/065691	
(87) 國際公開番号	W02016/086236	
(87) 國際公開日	平成28年6月2日 (2016.6.2)	
		(71) 出願人 516151520 アンドレアス フロムホルト ドイツ連邦共和国 07554 ゲーラ, アム ヘルムスドーファー アンガーハー 1 42

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】二段階フォトレジスト組成物および方法

## (57) 【要約】

本発明の開示内容は、新規な二段階フォトレジスト組成物、およびプロセスに関する。このプロセスは、第1段階で酸不安定性基を除去し、第2段階で残りの材料をそれ自体で、または添加された架橋システムと共に架橋することを含む。レジスト触媒鎖に多段階経路を組み込むことによって、低線量の照射を受ける領域の化学勾配が増加し、組み込みの線量依存的失活剤 - 類似体として有効に作用し、その結果、化学勾配が増加し、したがって解像度が高まる。このフォトレジスト組成物および方法は、例えば紫外線、極端紫外線を超える紫外線、極端紫外線、X線および荷電粒子線を用いた微細パターン処理に理想的である。デュアル機能感光性組成物および方法も開示されている。

Figure 1 Pitch 44nm (22nm lines): 31.2 mJ/cm<sup>2</sup>

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

a . 酸不安定性脱離基に結合されている架橋性官能基を含む、少なくとも 1 種類のポリマー、オリゴマーまたはモノマーと、

b . 少なくとも 1 種類の架橋システムと、

c . 少なくとも 1 種類の光酸発生剤と、

を含む、二段階フォトレジスト組成物において、

前記酸不安定性脱離基が、酸に曝露された場合に除去されることができ、それ自体で、かつ / または前記架橋システムと共に架橋することができる官能基が得られることを特徴とする、二段階フォトレジスト組成物。

10

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物において、前記酸不安定性基が、第 3 級アルコキシカルボニル基を含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

**【請求項 3】**

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物において、前記少なくとも 1 種類の光酸発生剤が、オニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウム塩、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物、ジアゾメタン化合物、ヨードニウム塩、オキシムスルホネート、またはジカルボキシイミジルスルフェートを含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

20

**【請求項 4】**

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物において、前記少なくとも 1 種類の架橋システムが、酸感受性モノマーまたはポリマーを含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物において、前記少なくとも 1 種類の架橋システムが、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミン基、メトキシメチル基、およびエトキシメチル基、ブトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジブトキシメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、ジブチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基およびイソプロペニル基の少なくとも 1 種類を含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

30

**【請求項 6】**

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物において、前記少なくとも 1 種類の架橋システムが、ノボラック樹脂に結合された 1 つまたは複数のグリシジルエーテル基を含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

40

**【請求項 7】**

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物において、処理した場合に、フォトイメージが、向上したコントラスト、解像度および / またはラインエッジ粗さを有することを特徴とする、フォトレジスト組成物。

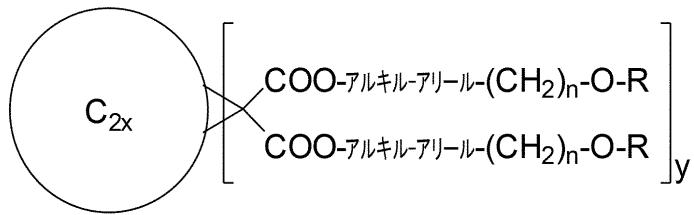
**【請求項 8】**

請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物において、少なくとも 1 種類のフラーレン材料をさらに含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

**【請求項 9】**

請求項 8 に記載のフォトレジスト組成物において、前記少なくとも 1 種類のフラーレンが、

a . 一般式 :



(式中、 $x$ は少なくとも10であり、 $y$ は1～6であり、 $n$ は0～1であり、アルキルは、その鎖内に置換されているヘテロ原子0～16個を有する、炭素原子1～16個の分岐状または未分岐、置換または未置換二価アルキル鎖であり、アリールは、置換または未置換二価フェニル基、二価ヘテロ芳香族基、または二価縮合芳香族または縮合ヘテロ芳香族基であり、Rはそれぞれ、同一または異なり、かつHまたは酸不安定性基である)を含む少なくとも1種類のメタノフラーレンを含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

10

**【請求項10】**

請求項9に記載のフォトレジスト組成物において、前記二価アルキル鎖が、メチレン、エチレン、1,2-プロピレンまたは1,3-プロピレンを含み、かつ前記二価アルキル鎖が任意選択的に、フッ素原子を含むことを特徴とする、フォトレジスト組成物。

20

**【請求項11】**

- a. 基板を提供する工程；
- b. 請求項1に記載のフォトレジスト組成物を所望の湿潤厚さに塗布する工程；
- c. 前記被覆基板を加熱して、実質的に乾燥したコーティングを形成し、所望の厚さを得る工程；
- d. 前記被覆基板を化学線にイメージワイズに露光する工程；
- e. 前記イメージワイズに露光された被覆基板を任意選択的に加熱する工程；
- f. 水性または非水性現像液組成物を使用して、前記コーティングの非露光領域を除去する工程；

を含む、基板上にパターン形成レジスト層を形成する方法において、

30

残存するフォトイメージが任意選択的に加熱されることを特徴とする、方法。

**【請求項12】**

請求項11に記載の方法において、前記酸不安定性基が、第3級アルコキシカルボニル基を含むことを特徴とする、方法。

**【請求項13】**

請求項11に記載の方法において、前記少なくとも1種類の光酸発生剤が、オニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウム塩、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物、ジアゾメタン化合物、ヨードニウム塩、オキシムスルホネート、またはジカルボキシミジルスルフェートを含むことを特徴とする、方法。

40

**【請求項14】**

請求項11に記載の方法において、前記少なくとも1種類の架橋システムが、酸感受性モノマーまたはポリマーを含むことを特徴とする、方法。

**【請求項15】**

請求項11に記載の方法において、前記少なくとも1種類の架橋システムが、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミン基、メトキシメチル基、およびエトキシメチル基、ブトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジブトキシメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、ジブチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基およびイソプロペニル基のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする、方法。

50

## 【請求項 1 6】

請求項 1 1 に記載の方法において、前記少なくとも 1 種類の架橋システムが、ノボラック樹脂に結合された 1 つまたは複数のグリシジルエーテル基を含むことを特徴とする、方法。

## 【請求項 1 7】

請求項 1 1 に記載のフォトレジスト組成物において、処理した場合に、前記フォトイメージが、向上したコントラスト、解像度および / またはラインエッジ粗さを有することを特徴とする、フォトレジスト組成物。

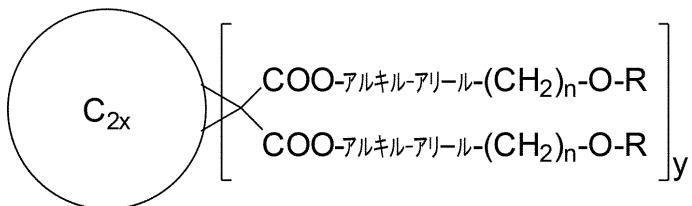
## 【請求項 1 8】

請求項 1 1 に記載の方法において、前記フォトレジスト組成物がさらに、少なくとも 1 種類のフラーレン材料を含むことを特徴とする、方法。 10

## 【請求項 1 9】

請求項 1 8 に記載の方法において、前記少なくとも 1 種類のフラーレン材料が：

a . 一般式：



20

(式中、x は少なくとも 1 0 であり、y は 1 ~ 6 であり、n は 0 ~ 1 であり、アルキルは、その鎖内に置換されているヘテロ原子 0 ~ 1 6 個を有する、炭素原子 1 ~ 1 6 個の分岐または未分岐、置換または未置換二価アルキル鎖であり、アリールは、置換または未置換二価フェニル基、二価ヘテロ芳香族基、または二価縮合芳香族または縮合ヘテロ芳香族基であり、R はそれぞれ、同一または異なり、かつ H または酸不安定性基である) を含む少なくとも 1 種類のメタノフラーレンを含むことを特徴とする、方法。

## 【請求項 2 0】

a . 基板を提供する工程； 30  
 b . 請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物を所望の湿潤厚さに塗布する工程；  
 c . 前記被覆基板を加熱して、実質的に乾燥したコーティングを形成し、所望の厚さを得る工程；

d . 前記被覆基板を化学線にイメージワイズに露光する工程；  
 e . 前記イメージワイズに露光された被覆基板を任意選択的に加熱する工程；  
 f . 水性または非水性現像液組成物を使用して、前記コーティングの露光領域を除去する工程；

g . 得られたパターン形成材料をイメージワイズに露光する工程；  
 h . 前記のイメージワイズに露光されたパターンを任意選択的に加熱し、水性または非水性現像液組成物を使用して、前記コーティングの非露光領域を除去する工程； 40  
 を含む、基板上にパターン形成レジスト層を形成する方法において、

残存するパターンが任意選択的に加熱されることを特徴とする、方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

先行分野の出願の参照

本出願は、35 U . S . C . § 120 の下で 2014 年 2 月 24 日出願の米国特許出願第 14 / 187,649 号明細書の分割出願であり、その利益を主張する。

## 【0 0 0 2】

本発明は、新規なメタノフラーレン誘導体、それから製造されるネガティブ型フォトレ

40

50

ジスト組成物、およびそれを使用する方法に関する。本発明はさらに、コントラスト、解像度および／またはラインエッジ粗さの向上を可能にする、二段階レジストプロセスに関する。本発明は、フラーレンおよび／または化学的に増幅された材料を含むデュアルレジストプロセスにも関する。その誘導体、そのフォトレジスト組成物および／またはその方法は、例えば、紫外線、極端紫外線、極端紫外線を超える紫外線、X線および荷電粒子線を使用した微細パターン処理に理想的である。

#### 【背景技術】

##### 【0003】

よく知られているように、IC、LSI等の様々な種類の電子または半導体デバイスの製造プロセスは、半導体シリコンウエハーなどの基板材料の表面へのレジスト層の微細パターン形成を含む。この微細パターン形成プロセスは従来から、フォトリソグラフィ法によって行われており、その方法では、基板表面が均一に、ポジティブまたはネガティブトーンフォトレジスト組成物でコーティングされ、フォトレジスト組成物の薄層が形成され、フォトマスクを通して化学線（紫外線など）を選択的に照射し、続いて現像処理し、化学線に露光されている、または露光されていない領域それぞれにおけるフォトレジスト層を選択的に溶解除去し、基板表面にパターン形成レジスト層が残される。このように得られたパターン形成レジスト層は、エッチングなどの基板表面上でのその後の処理においてマスクとして用いられる。量子閉じ込め効果などの新たな現象を利用する電子および光学デバイスの実現を可能にし、より多くの部品実装密度も可能にすることから、ナノメートルのオーダーの寸法を有する構造の製造は、かなり興味深い分野である。その結果、レジスト層は、絶えず増加している微細さを有することが必要とされ、それは、従来の紫外線よりも短い波長を有する化学線を使用することによってのみ達成することができる。したがって、それは、従来の紫外線の代わりに、電子ビーム（eビーム）、エキシマーレーザービーム、EUV、BEUVおよびX線が短波長化学線として使用される事例である。言うまでもなく、得られる最小サイズは本質的に、レジスト材料の性能および化学線の波長によって決定される。種々の材料が、適切なレジスト材料として提案されている。ポリマー架橋をベースとするネガティブトーンレジストの場合には、単一ポリマー分子の近似の半径である、約10nmの固有の解像限界がある。

##### 【0004】

ポリマーレジスト材料に「化学増幅」と呼ばれる技術が適用されることも知られている。化学的に増幅されたレジスト材料は一般に、多成分配合物であり、エッチングに対する材料の耐性およびその機械的安定性などの特性に寄与するノボラック樹脂などの主要なポリマー成分、およびレジストに対して望ましい特性を付与する1種または複数種の更なる成分、および増感剤が存在する。定義上、化学増幅は、単一の照射事象が生じ、複数のレジスト分子の露光が起こる、増感剤を含む触媒プロセスを介して起こる。一般的な例では、レジストは、ポリマーと、増感剤としての光酸発生剤（PAG）と、を含む。PAGは、放射線（光またはeビーム）の存在下にてプロトンを放出する。次いで、このプロトンはポリマーと反応して、ポリマーから官能基を失わせる。そのプロセスにおいて、第2プロトンが発生し、次いで更なる分子と反応し得る。その反応の速度は、例えばレジストフィルムを加熱して反応を操作することによって制御することができる。加熱した後、ネガティブトーンレジストに適するように、反応したポリマー分子は、配合物の残りの成分と自由に反応する。このように、少ない回数の照射事象が、多数の露光事象を引き起こすため、化学線に対する材料の感受性は大幅に増加する。

##### 【0005】

かかる化学増幅スキームにおいて、照射によって、露光されたレジスト材料の架橋が起こり；それによってネガティブトーンレジストが形成される。ポリマーレジスト材料は自己架橋性であってもよいし、架橋性分子が含まれてもよい。ポリマーベースのレジストの化学増幅は、米国特許第5,968,712号明細書、米国特許第5,529,885号明細書、米国特許第5,981,139号明細書および米国特許第6,607,870号明細書に開示されている。

10

20

30

40

50

## 【0006】

種々のメタノフラーレン誘導体が、本発明の発明者らの Appl. Phys. Lett. volume 72, page 1302 (1998), Appl. Phys. Lett. volume 312, page 469 (1999), Mat. Res. Soc. Symp. Proc. volume 546, page 219 (1999) および米国特許第6,117,617号明細書によって有用なeビームレジスト材料であると示されている。

## 【0007】

それから分かるように、現在の、かつ更なる要求の必要条件を満たすために、より一層小さな半導体デバイスの製造を可能にする、フォトレジストのより一層微細な解像度を得ることが望まれている。これらのフォトレジストと併せて使用することができる材料であって、例えばエッチング耐性など、現存の半導体デバイスの製造に使用されるプロセスに対してより頑強である材料を製造することも望まれる。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0008】

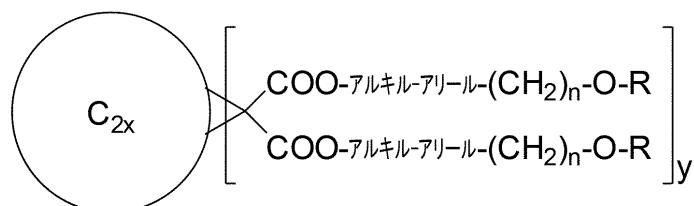
- 【図1】図1は、実施例1から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図2】図2は、実施例2から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図3】図3は、実施例3から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図4】図4は、実施例4から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図5】図5は、実施例5から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図6】図6は、実施例6から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図7】図7は、実施例7から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図8】図8は、実施例8から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図9】図9は、実施例9から得られる解像度を示すSEMを示す。  
 【図10】図10は、実施例10から得られる解像度を示すSEMを示す。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0009】

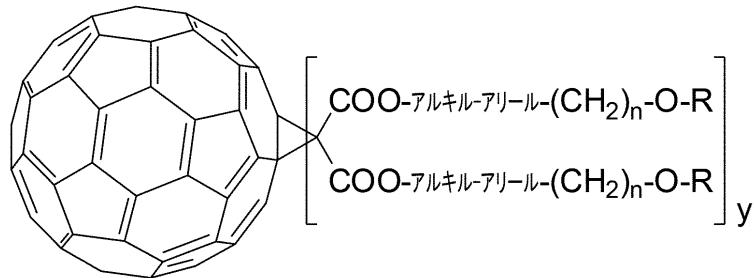
第1の実施形態において、一般式：



30

を含むメタノフラーレンが開示され、式中、 $C_{2x}$ はフラーレンを表し、 $x$ は少なくとも10であり、 $y$ は1~6であり、 $n$ は0~1であり、アルキルは、その鎖内に置換されている1つまたは複数のヘテロ原子を含む、または含まない、炭素原子1~16個の分岐状または未分岐、置換または未置換二価アルキル鎖であり、アリールは、置換または未置換二価フェニル基、ヘテロ芳香族基、または縮合芳香族または縮合ヘテロ芳香族基であり、Rは、Hまたは酸不安定性(acid labile)基である。開示されるメタノフラーレンの一例は、一般式：

40



10

を含む。

【0010】

第2実施形態において、上記の実施形態のメタノフラーレンは、置換または未置換メチレン、エチレンまたは1,3-プロピレン基を含む二価アルキル基を含み、その二価アリール基は、置換または未置換フェニレン基を含む。

【0011】

第3実施形態において、上記のすべての実施形態のメタノフラーレンは、Hまたは酸不安定性アルコキシカルボニル基として、Rを含む。

【0012】

第4実施形態において、上記の実施形態のメタノフラーレンは二価アルキル基を含み、そのヘテロ原子は、酸素、窒素、硫黄、または硫黄の酸化物のうちの1つまたは複数であり、かつ/またはアルキル鎖がフッ素原子で置換されていてもよい。

【0013】

第5実施形態において、上記の実施形態のメタノフラーレンのいずれかのうちの少なくとも1つ、少なくとも1種類の光酸発生剤、少なくとも1種類の架橋剤、および少なくとも1種類の溶媒を含む、ネガティブトーンフォトレジスト組成物が開示され、その架橋剤は、処理した場合にメタノフラーレンと少なくとも架橋する。

【0014】

第6実施形態において、上記の実施形態のネガティブトーンフォトレジスト組成物が開示され、その少なくとも1種類の光酸発生剤が、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノン-ジアジド化合物、またはジアゾメタン化合物を含む。

【0015】

第7実施形態において、その少なくとも1種類の架橋剤が酸感受性モノマーまたはポリマーを含む、上記の実施形態のいずれかのネガティブトーンフォトレジスト組成物が開示される。

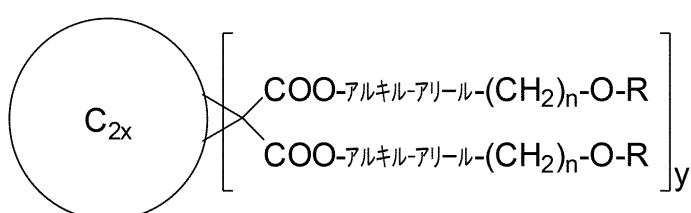
【0016】

第8実施形態において、上記の実施形態のいずれかのネガティブトーンフォトレジスト組成物が開示され、一般式：

20

30

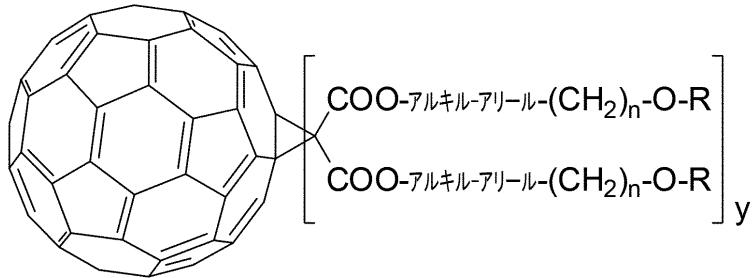
40



(式中、xは少なくとも10であり、yは1~6でありaは1~10であり、Rは、Hまたは酸不安定性基であり、-CH2-CH2-基はフッ素原子で置換されていてもよい)を含む、少なくとも1種類のメタノフラーレンも含まれる。開示されるメタノフラーレ

50

ンの一例は、一般式：



10

を含む。

【0017】

他の実施形態において、上記のメタノフラーレンは、一部のみロックされたヒドロキシ基を含有する。これらの場合には、上記の構造のR基は異なり、上述のように、その分子におけるR基の1つはHであり、その分子の他のR基は酸不安定性基である。これらの分子を得るために、酸不安定性基は一部のみ加水分解される。これらのハイブリッドメタノフラーレンのH基の量は、約1～約90%の範囲である。

【0018】

更なる実施形態において、基板を得る工程と、上記の実施形態のフォトレジスト組成物のいずれか1つを所望の湿潤厚さに塗布する工程と、被覆基板を任意選択的に加熱して、溶媒の大部分を除去し、所望の厚さを得る工程と、コーティングを化学線にイメージワイズ(imagewise)に露光する工程と、コーティングの非露光領域を除去する工程と、任意に残りのコーティングを加熱する工程と、を含む、上記のネガティブトーン組成物のいずれかを使用するプロセスが開示される。

20

【0019】

また更なる実施形態において、コーティングの非露光領域を除去する前に、イメージワイズに露光されたコーティングを加熱するか、または赤外線照射にコーティングを露光する、更なる工程を含む、上記の実施形態のプロセスが開示される。

【0020】

また更なる実施形態において、非露光領域が、有機溶媒組成物で処理することによって除去される、上記の実施形態のプロセスが開示される。

30

【0021】

また更なる実施形態において、その化学線が紫外線、極端紫外線、極端紫外線を超える紫外線、荷電粒子ビームまたは電子ビームである、上記の実施形態のプロセスが開示される。

【0022】

上記のすべての実施形態において、フラーレンは、複数タイプのメタノフラーレンで置換されていてもよい。

【0023】

また更なる実施形態において、酸不安定性保護基によって保護される架橋性材料を含有するネガティブ作用感光性組成物が本明細書において開示され、かつ請求される。

40

【0024】

また更なる実施形態において、酸不安定性保護基によって保護される架橋性材料を含有するネガティブ作用感光性組成物を用いた二段階フォトレジストプロセスの組成物および方法が開示される。かかる架橋性材料としては、モノマー、オリゴマーおよびポリマーが挙げられ、酸発生剤から生成される酸は、第1工程においてポリマー、オリゴマーまたはモノマーから酸不安定性基を除去し、続いて第2工程において、架橋性ポリマー、オリゴマーまたはモノマーを単独で、または組成物に含まれる更なる架橋システムと共に架橋する。また更なる実施形態において、二段階フォトレジストプロセスの組成物および方法が開示され、第1工程において、酸発生剤から生成される酸が、ポリマー、オリゴマーまた

50

はモノマー、および存在する場合には保護フラー-レンから酸不安定性基を除去し、続いて第2工程において、存在する場合には、脱保護ポリマー、オリゴマーまたはモノマーをそれ自体で、または存在する場合には組成物中の更なる架橋システムと共に架橋する。

【0025】

他の実施形態において、上記の組成物を使用したデュアルフォトレジストプロセスが開示され、レジストは露光され、露光領域は適切な現像剤を用いて除去される。残存する材料は再び露光され、加熱され、非露光領域は適切な現像剤を用いて除去される。

【0026】

本明細書で使用される、結合の「および (and)」は、包括的であることを意図し、結合の「または (or)」は、別段の指定がない限り排他的であることを意図しない。例えば、「または、その代わりとして」というフレーズは、排他的であることを意図する。

【0027】

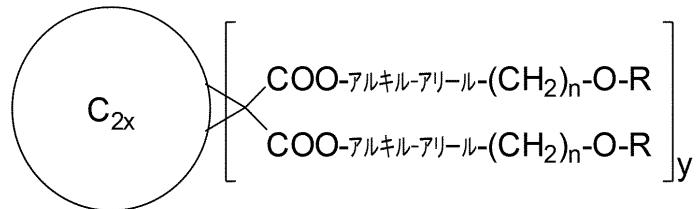
本明細書で使用される、「有する (having)」、「含有する (containing)」、「包含する (including)」、「含む (comprising)」等の用語は、指定の要素または特徴の存在を示す、制限のない用語であるが、更なる要素または特徴を含まない。「1つ」、「1種」および「その (the)」という冠詞は、文脈で明確に示されていない限り、複数形だけでなく単数形を包含することが意図される。

【0028】

本明細書で使用される、「乾燥」、「乾燥している」および「乾燥したコーティング」という用語は、8%未満の残留溶媒を有することを意味する。

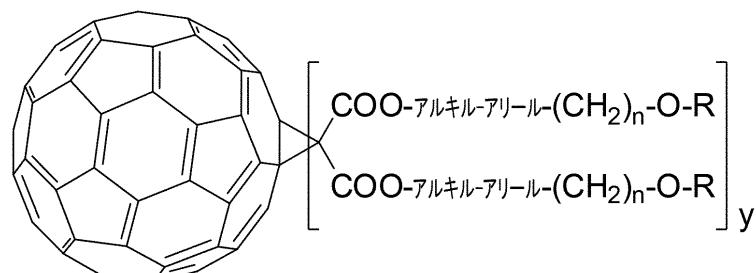
【0029】

本出願のメタノフラー-レンは、一般式：



のメタノフラー-レンであり、

式中、xは、少なくとも10、例えば、10、25、30、35、38、39、41、42、45および48であり、そのフラー-レンコア例は、C<sub>20</sub>、C<sub>50</sub>、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>90</sub>およびC<sub>96</sub>である。yは約1～約6であり、フラー-レン上のメタノ置換基の数を表す。当業界でよく知られているように、かかる材料の製造によって、有用な材料が、置換の混合の平均を表す、例えば、y=2.35または5.1を有し得るような置換数の混合が生じる場合が多い。したがって、yは、置換基の絶対数を意味するのではなく、その平均を意味する。開示されるメタノフラー-レンの一例は、一般式：



を含む。

【0030】

そのアルキル基は、鎖内に置換されたヘテロ原子を含む、または含まない、炭素1～1

10

20

30

40

50

6個の分岐状または未分岐二価アルキル鎖、例えば-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、ブチレン異性体、およびヘキサデシレンまでの、より高級な類似体、ならびにその異性体などであり得る。本明細書で使用されるアルキルは、鎖内に、例えば-CH=CH-などのオレフィン基、またはアルキニル基のような不飽和も含む。上記のように、アルキル基は、その鎖内に一部として、またはその鎖内に、O、N、S、S=OまたはSO<sub>2</sub>等の置換されたヘテロ原子を有し、例えば、-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O)<sub>z</sub>- (zは約1~約16である)、または-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>w</sub>- (wは約1~約16である)等である。例えば-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR',')<sub>v</sub>- (R','は、R','鎖内に置換されたヘテロ原子を含む、または含まない、炭素1~16個の分岐状または未分岐二価アルキル鎖であり得る)など、環にヘテロ原子を含有する分岐状アルキル基も含まれる。

10

## 【0031】

アリールは、置換または未置換二価芳香族基であり、かかる芳香族基としては、例えばフェニレン(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-)、縮合二価芳香族基、例えばナフチレン(-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-)、アントラセニレン(-C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>-)等、ならびにヘテロ芳香族基、例えば窒素複素環:ピリジン、キノリン、ピロール、インドール、ピラゾール、トリアジン、および当技術分野でよく知られている他の窒素含有芳香族複素環、ならびに酸素複素環:フラン、オキサゾールおよび他の酸素含有芳香族複素環、ならびに硫黄含有芳香族複素環、例えばチオフェンなどが挙げられる。

20

## 【0032】

Rは、HまたはDまたは酸不安定性基、例えば置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシリル基および環状酸解離性基などであり得る。置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェンアシリル基、メトキシフェンアシリル基、メチルチオフェンアシリル基、-メチルフェンアシリル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、N-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、N-ブトキシカルボニルメチル基およびt-ブトキシカルボニルメチル基が挙げられる。1-置換エチル基としては、例えば1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-N-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-N-ブトキシカルボニルエチル基および1-t-ブトキシカルボニルエチル基が挙げられる。1-置換アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基および1,1-ジメチルブチル基が挙げられる。

30

## 【0033】

シリル酸不安定性基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基およびトリフェニルシリル基が挙げられる。ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、トリイソプロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t

40

50

- プチルゲルミル基、トリ - t - プチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基およびトリフェニルゲルミル基が挙げられる。

【0034】

アルコキシカルボニル酸不安定性基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基およびt - プトキシカルボニル基が挙げられる。アシル酸不安定性基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイール基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アセラオイル基、セバコイル基、アクリリル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、スマロイル基、メサコノイル基、カンファロイル( *c a m p h o r o y l* )基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p - トルエンスルホニル基およびメシリル基が挙げられる。

10

【0035】

環状酸基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキサニル基、4 - メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3 - ブロモテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロチオピラニル基および3 - テトラヒドロチオフェン - 1 , 1 - ジオキシ基が挙げられる。

20

【0036】

上記の構造において、nは0または1であり得る。n = 1である場合には、そのメタノフラーレンは、処理した際に架橋システムと架橋するベンジルアルコールを含有する。加えて、更なる実施形態において、そのベンジルアルコールが、本発明の開示内容の酸不安定性基で保護された場合には、脱保護されると、反応性ベンジルアルコールが得られ、処理された際には、上記のように架橋システムと架橋する。

【0037】

フラーレンは例えば、特定の溶媒における溶解性、または配合物の特定の成分との相溶性など、フラーレンに特定の所望の特性を導入する他の基で置換されていてもよい。フラーレンは、例えば以下の実施例で示される手順など、多くの方法のいずれかによって製造することができる。

30

【0038】

本発明の開示内容のネガティブトーンフォトレジストに適した光酸発生剤( P A G )としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、エステルスルホネート化合物、キノンジアジド化合物、およびジアゾメタン化合物が挙げられる。これらの酸発生剤の具体的な例が以下に示される。

【0039】

オニウム塩化合物の例としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩およびピリジニウム塩が挙げられる。オニウム塩化合物の具体的な例としては、ジフェニル( 4 - フェニルチオフェニル )スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4 , 4 ' - ピス [ ジフェニルスルホニオールフェニルスルフィド ] ピスヘキサフルオロアンチモネートおよびその組み合わせ、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、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、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp - トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモ

40

50

ネート、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリアリールスルホニウムテトラフルオロボレートならびに他のテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムp-トルエンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムベンゼンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム10-カンファー-スルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムオクタンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリ(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジ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、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファー-スルホネート、ジフェニルヨードニウムオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファー-スルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムオクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートおよび4,7-ジヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートが挙げられる。

## 【0040】

スルホンイミド化合物の具体的な例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファー-スルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファー-スルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファー-スルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファー-スルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファー-スルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファー-スルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-

10

20

30

40

50

(p-トルエンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミドおよびN-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ナフチルイミドが挙げられる。

#### 【0041】

ハロゲン含有化合物の例としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物およびハロアルキル基含有複素環式化合物が挙げられる。ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、(ポリ)トリクロロメチル-s-トリアジン誘導体、例えばフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンおよび1-ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、および1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタンなどが挙げられる。

#### 【0042】

スルホン化合物の例としては、例えば、-ケトスルホンおよび-スルホニルスルホン、およびその-ジアゾ化合物が挙げられる。スルホン化合物の具体的な例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェンアシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、1,1-ビス(フェニルスルホニル)シクロブタン、1,1-ビス(フェニルスルホニル)シクロヘキサン、および4-トリスフェンアシルスルホンが挙げられる。

#### 【0043】

スルホネートエステル化合物の例としては、アルキルスルホネートエステル、ハロアルキルスルホネートエステル、アリールスルホネートエステルおよびイミノスルホネートが挙げられる。スルホネートエステル化合物の具体的な例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールトリスノナフルオロブタンスルホネート、ピロガロールメタンスルホネートトリエステル、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、-メチロールベンゾイントシレート、-メチロールベンゾインオクタンスルホネート、-メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネートおよび-メチロールベンゾインドシルスルホネート

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0044】

キニーネ (quinine) ジアジド化合物の例としては、1, 2 - ベンゾキノンジアジド - 4 - スルホニル基、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニル基、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニル基および1, 2 - ナフトキニーネジアジド - 6 - スルホニル基などの1, 2 - キノンジアジドスルホニル基を含有する化合物が挙げられる。キノンジアジド化合物の具体的な例としては、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4 - テトラヒドロキシベンゾフェノン、3' - メトキシ - 2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' 3, 4, 4' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' 3, 4, 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3' 4, 4' , 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' , 5' , 6 - ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどの1, 2 - キノン (ポリ) ヒドロキシフェニルアリールケトンのジアジドスルホネートエステル；ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル) メタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) プロパンおよび2, 2 - ビス (2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル) プロパンなどのビス [(ポリ) ヒドロキシフェニル] アルカンの1, 2 - キノンジアジドスルホネートエステル；4, 4' - ジヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 4' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5' - テトラメチル - 2', 4, 4' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 2', 4, 4' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 5, 5' - テトラメチル - 2, 2', 2' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4', 4' - トリヒドロキシトリフェニルメタン、1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - [4 - {1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} フェニル] エタン、1, 1, 3 - トリス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3 - トリス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プタンおよび1, 3, 3 - トリス (2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プタンなどの (ポリ) ヒドロキシトリフェニルアルカンの1, 2 - キノンジアジドスルホネートエステル；2, 4, 4 - トリメチル - 2', 4', 7 - トリヒドロキシ - 2 - フェニルフラバンおよび2, 4, 4 - トリメチル - 2', 4', 5', 6', 7 - ペンタヒドロキシ - 2 - フェニルフラバンなどの (ポリ) ヒドロキシフェニルフラバンの1, 2 - キノンジアジドスルホネートエステルが挙げられる。

【0045】

ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス (トリフルオロメチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p - トルエンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル - p - トルエンスルホニルジアゾメタン、1 - シクロヘキシルスルホニル - 1 - (1, 1 - ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタンおよびビス (1, 1 - ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタンが挙げられる。

【0046】

本発明の開示内容の組成物は、上記の光酸発生剤のうちの1種または複数種を含有し得る。

【0047】

本発明の開示内容に適した架橋システムは、メタノフラーレンが、フェノールまたは例えばアルキル - OH 基などの同様な基で置換される場合に、またはメタノフラーレンが脱保護されて、フェノールまたは同様な基が提供される場合に、架橋システムがそのフェノールまたは同様な基に位置する - OH 基と反応するように、そのプロセス中にメタノフラ

10

20

30

40

50

ーレンと架橋することができる化合物を構成する。理論に束縛されないが、化学線に露光されることによって生成される酸は、メタノフラーレンの酸不安定性基と反応するだけではなく、架橋システムとそれ自体との、かつメタノフラーレンとの反応の助けとなると考えられる。架橋剤の例としては、メタノフラーレンのフェノール基または同様な基との架橋反応性を有する少なくとも1種類の置換基を含む化合物が挙げられる。この架橋システムの具体的な例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基およびイソプロペニル基が挙げられる。

10

## 【0048】

前述の架橋性置換基を有する架橋システムの例としては、例えば、ビスフェノールAベースのエポキシ化合物、ビスフェノールFベースのエポキシ化合物、ビスフェノールSベースのエポキシ化合物、ノボラック樹脂ベースのエポキシ化合物、レゾール樹脂ベースのエポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)ベースのエポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、およびカルボキシメチル基含有フェノール化合物、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコール-ウリル化合物、メトキシメチル基含有尿素化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が挙げられる。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、例えば、CYMEL 300、CYMEL 301、CYMEL 303、CYMEL 305(Mitsui Cyanamid製)として市販されており、メトキシメチル基含有グリコール-ウリル化合物は、例えば、CYMEL 117-4(Mitsui Cyanamid製)として市販されており、メトキシメチル基含有尿素化合物は、例えば、MX 290(Sanwa Chemicals製)として市販されている。

20

## 【0049】

本発明の開示内容に適した溶媒の例としては、エーテル、エステル、エーテルエステル、ケトンおよびケトンエステルおよび、さらに具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、アセテートエステル、ヒドロキシアセテートエステル、ラクテートエステル、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルコキシアセテートエステル、(非)環状ケトン、アセトアセテートエステル、ピルベートエステルおよびプロピオネートエステルが挙げられる。これらの溶媒の具体的な例としては、エチ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、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、イソプロペニルアセテート、イソプロペニルプロピオネート、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオネートエチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオネートエチル、エトキシアセテートエチル、ヒドロキシアセテートエチル、2-ヒド

30

40

50

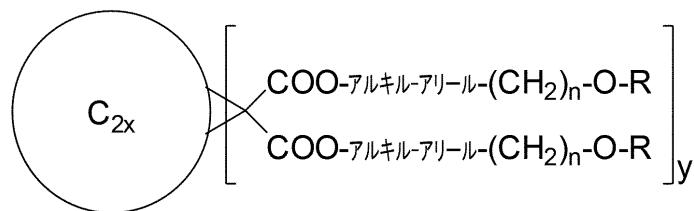
ロキシ - 3 - メチルメチルブチレート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、プロピルアセテート、ブチルアセテート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、メチル 3 - メトキシプロピオネート、エチル 3 - メトキシプロピオネート、3 - エトキシプロピオネートメチルおよび 3 - エトキシプロピオネートエチルが挙げられる。前述の溶媒は、独立して、または 2 種類以上の混合物として使用され得る。さらに、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシリエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリン酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、ベンジルアセテート、安息香酸エチル、ジエチルオキサレート、ジエチルマレート、- ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびフェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒の少なくとも 1 種類が、前述の溶媒に添加され得る。

## 【0050】

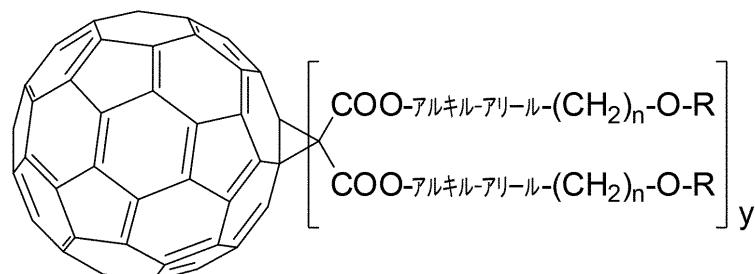
例えは、コーティングの非露光領域に酸が移動するのを遅らせる酸拡散制御剤、基板のコーティングを向上させる界面活性剤、基板へのコーティングの付着性を向上させる接着性向上剤、露光中にフォトレジストコーティングの感光性を向上させる増感剤、消泡剤および脱泡剤ならびにコーティング産業で既知の他の材料など、種々の添加剤をフォトレジスト配合物に添加して、フォトレジストの特定の望ましい特性が提供され得る。

## 【0051】

他の実施形態において、他のメタノフラーレンを添加して、化学線に対して向上した感受性またはラインエッジ粗さの向上など、様々な所望の特性が提供される。かかるメタノフラーレンの例としては：



が挙げられ、式中、x、y および R は、約 (about) で記載され、R は、- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O)<sub>a</sub> と共にカルボン酸エステル構造を提供する、カルボン酸誘導体を含み得る。- (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - O)<sub>a</sub> 基は、フッ素原子で置換されていてもよい。A は、約 1 ~ 約 10 であり得る。開示のメタノフラーレンのより具体的な例は、一般式：



を含む。

## 【0052】

以下のような範囲で、本発明の開示内容の組成物の成分：メタノフラーレン約 1 ~ 約 65 %、架橋システム約 10 ~ 約 80 %、光酸発生剤約 0.5 ~ 約 50 % (重量 / 重量ベース) が含まれる。組成物の固形分 % は、約 0.001 ~ 約 25 % の範囲であり得る。

## 【0053】

他の実施形態において、上記のメタノフラーレンは、一部のみプロックされたヒドロキ

10

20

30

40

50

シ基を含有する。これらの場合には、上記の構造のR基は異なり、上述のように、その分子におけるR基の1つはHであり、その分子の他のR基は酸不安定性基である。これらの分子を得るために、酸不安定性基は一部のみ加水分解される。これらのハイブリッドメタノフラーレンのH基の量は、約1%～約90%の範囲である。

#### 【0054】

シリコンウェハー、または二酸化ケイ素、アルミニウム、酸化アルミニウム、銅、ニッケル、多くの半導体材料または窒化物のいずれかでコーティングされたウエハーなどの基板、あるいは半導体産業で既知の他の基板、あるいは例えばボトム層反射防止フィルム等の有機フィルムをその上に有する基板上に、フォトレジスト組成物をコーティングすることができる。フォトレジスト組成物は、スピンドルコーティング、カーテンコーティング、スロットコーティング、浸漬塗布、ローラー塗布、ブレード塗布等のプロセスによって塗布される。コーティングした後、コーティングが適切に露光され得るレベルまで溶媒を除去する。場合によっては、溶媒5%の残留物がコーティングに残り得るが、他の場合には、1%未満であることが必要とされる。乾燥は、ホットプレート加熱、対流加熱、赤外線加熱等によって達成することができる。コーティングは、所望のパターンを含むマスクを通してイメージワイヤに露光される。

#### 【0055】

記載のフォトレジスト組成物に適した放射線としては、例えば、紫外線(UV)、例えば水銀灯(254nm)の輝線スペクトラル、KrFエキシマーレーザー(248nm)、およびArFエキシマーレーザー(193nm)、プラズマ放電およびシンクロトロン光源からの13.5nmなどの極端紫外線(EUV)、6.7nm露光などの極端紫外線を超える紫外線(BEUV)、シンクロトロン放射線などのX線が挙げられる。イオンビーム・リソグラフィーおよび電子ビームなどの荷電粒子線も使用され得る。

#### 【0056】

露光に続いて、露光された被覆基板は任意に、露光後(post exposure)焼付けして、例えば約10～約600秒間、約30～約200に加熱して、光酸発生剤の反応が高められる。これは、ホットプレート加熱、対流加熱、赤外線加熱等によって達成される。この加熱は、例えば約2～約5ミリ秒間のCO<sub>2</sub>レーザーパルス加熱などのレーザー加熱プロセスによっても行われ得る。両方の加熱プロセスを直列に組み合わせてもよい。

#### 【0057】

更なる硬化を助けるために、パターン露光後に、フラッド(flood)露光プロセスが適用され得る。結果から、フラッド露光はネガティブトーンレジストの現像後のパターン崩壊を低減または排除するだけでなく、ラインエッジ粗さを低減することが示されている。例えば、予め露光されたレジストに532nm連続波レーザーを1～2秒間露光し、続いて湿式現像を行う。フラッドプロセスに続いて加熱工程を行ってもよいし、行わなくてもよい。

#### 【0058】

非露光領域は次に、現像剤を使用して移動される。かかる現像剤としては、有機溶媒ならびに水性アルカリ溶液などの水溶液が挙げられる。有機溶媒を使用して非露光領域を除去する場合、一般に溶媒は、フォトレジスト組成物の調製で使用された溶媒よりも攻撃性が低い。水性アルカリ現像溶液の例は、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン、アルカノールアミン、ヘテロ環状アミン、テトラアルキル水酸化アンモニウム、コリン、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデカン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどのアルカリ性化合物のうちの少なくとも1種類を、例えば約2～約5重量%など、約1～約10重量%の濃度で含む。所望の現像特性およびプロセスパラメーターに応じて、メタノールおよびエタノールなどの水溶性有機溶媒および界面活性剤も、アルカリ性水溶液に適切な量で添加され得る。

#### 【0059】

現像後、露光および現像されているパターンの硬化をさらに高めるために、最終焼付け

10

20

30

40

50

工程が含まれ得る。加熱プロセスは、例えば約30～約600で約10～約120秒間行うことができ、ホットプレート加熱、対流加熱、赤外線加熱などによって達成され得る。

### 【0060】

本発明の開示内容のネガティブ作用感光性組成物は、酸不安定性保護基によって保護される架橋性材料を含有する。かかる架橋剤としては、モノマー、オリゴマーおよびポリマーが挙げられる。かかるポリマーとしては、例えば、フェノール樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、カルボン酸含有樹脂、およびヒドロキシ基含有樹脂が挙げられる。これらの樹脂の反応性部分は、上記に挙げられる酸不安定性保護基によって保護される。この組成物は、上記に示される光酸発生剤、保護架橋性材料、および架橋性材料の反応性部分が脱保護されると架橋性材料と架橋する、架橋システムなどの他の材料を含有する。例えば、湿潤剤、レベリング剤、着色剤、光増感剤等の感光性コーティングに一般的に存在する他の材料も、組成物中に存在してもよい。したがって、組成物の成分は、溶媒中で混合され、基板上にコーティングされ、適切な乾燥状態まで乾燥される。コーティングを化学線に露光して、光酸発生剤の一部を酸に転化し、その酸が反応して、保護架橋性材料が脱保護される。架橋性材料はそれ自体で、または光発生した酸の助けを借りて、それ自体と、または組成物中に存在する場合には架橋システムと共に架橋する。非露光領域は、現像剤で除去され、イメージが残される。

10

### 【0061】

例えば、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)(PBOCST)は、上述のポリマーなど、酸不安定性基によって保護されているポリマーであり、酸発生剤からの酸が光分解的または熱的手段によって、生成された場合に架橋することができる材料となり、そのポリマーは脱保護されて、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)PHOSTが形成される。上記のような他の架橋システム、例えばヘキサメトキシメチルメラミン(HMMM)架橋剤システム、ポリ[(o-クレジルグリシジルエーテル)-co-ホルムアルデヒド]等が含まれ、それは既に挙げられたPHOSTなどの保護ポリマー、オリゴマーまたはモノマーと架橋する。したがって、この方法において、酸が生成され、周囲温度にて、または熱補助段階を用いて保護ポリマーを脱保護し、脱保護されたポリマーは、周囲温度にて、または熱補助段階を用いて、それ自体で、または含有される架橋システムと共に架橋する。生成される酸は、加架橋システムでの脱保護ポリマー、オリゴマーおよび/またはモノマーの架橋も補助し得る。したがって、意図的に酸が生成されていない領域は、ほとんど、または全く架橋した材料を含有せず、上述のような適切な現像剤で溶解除去される。このフォトレジストプロセスは、「二段階」プロセスと呼ぶことができ；第1段階は、生成された酸によって保護性基を除去する段階であり、第2段階は、脱保護ポリマーをそれ自体で、かつ/または含有される架橋システムを用いて架橋して、現像剤材料に対して実質的に耐性のある組成物が得られる段階である。理論に束縛されないが、PAGが酸を一旦生成すると、架橋システムはそれ自体で架橋し始め、したがって硬化プロセスが開始すると考えられる。

20

30

### 【0062】

保護材料、上述の酸不安定性保護基によって保護されるポリマー、オリゴマーまたはモノマーならびに上述の架橋システムを本明細書に開示されるフォトレジスト組成物に含ませることによって、形成されるフォトイメージのコントラスト、解像度および/またはラインエッジ粗さが向上することも見出されている。再び理論に束縛されないが、上述のシステムなどの光酸発生システムにおいて、生成された酸は、化学線に露光されていない領域に移動し得ると考えられる。さらに、迷光(stray)化学線は、露光されが望まれない領域を露光し得る。両方の場合において、酸は架橋を開始させ、現像液への溶解性が低い光生成物を生じさせ、低コントラスト、低解像度および/または高いラインエッジ粗さの望ましくない作用を生じさせ得る。望ましくない領域で生成される酸は、保護材料によって捕捉され得る。したがって、レジスト組成物に酸不安定性材料を含有させることは、「酸捕捉剤」として作用し、望ましくない現像剤耐性材料を防ぐ助けとなる。一

40

50

一般的な「酸捕捉剤」は、望ましい露光領域における有用な酸の量を低減し、したがって光速度 (photosp e e d) を低減し得る、窒素ベースの材料である。現在のシステムでは、酸捕捉剤として作用させるために保護材料のユニークな挙動が利用され；光硬化に作用するため、同じ材料が酸捕捉 (acid scavenging) として作用する。したがって、酸捕捉メカニズムは競合しない反応である。

## 【0063】

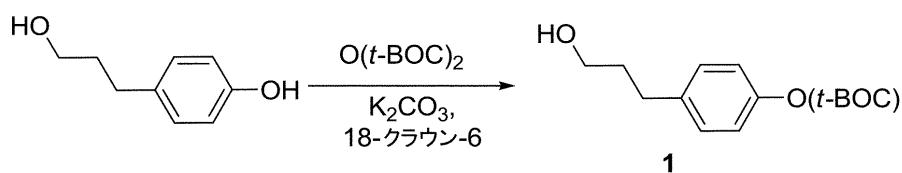
上述のフォトレジストは、「デュアル」レジストとしての有用性も有する。本発明の開示内容の被覆かつ乾燥されたレジスト組成物は、UV、DUV、EUV、eビーム等の化学線にパターンワイズに露光されている。発生する酸は、酸不安定性基によって保護された材料を脱保護し、次いで現像液に可溶性となる。例えば、酸不安定性基がPHOSTなどのフェノール系材料を保護する場合、脱保護された材料は、水性塩基性現像液に、単独で、または更なる成分、例えば界面活性剤、乳化性材料、または現像を助けるために添加される溶媒などと共に、可溶性となり得る。したがって、化学線に露光された領域が除去され、ポジティブイメージが得られる。露光されていない、得られたイメージまたはパターンは再び、例えば、UV、DUV、EUV、eビーム等の化学線にパターンワイズに露光され得る。イメージまたはパターンは加熱されて架橋が起こる。非露光領域は、適切な現像液で除去されて、イメージが残される。したがって、化学線に露光されなかつた領域が除去され、ネガティブイメージが形成される。この開示内容におけるレジストの汎用性によって、单一目的のレジストに適していない用途が可能となることが分かる。

## 【実施例】

## 【0064】

## 合成例 A :

メタノフラーレン I : [3 - (4 - tert - プトキシカルボニル) フェニル - 1 - プロピルマロネート] - メタノ - [60] フラーレン



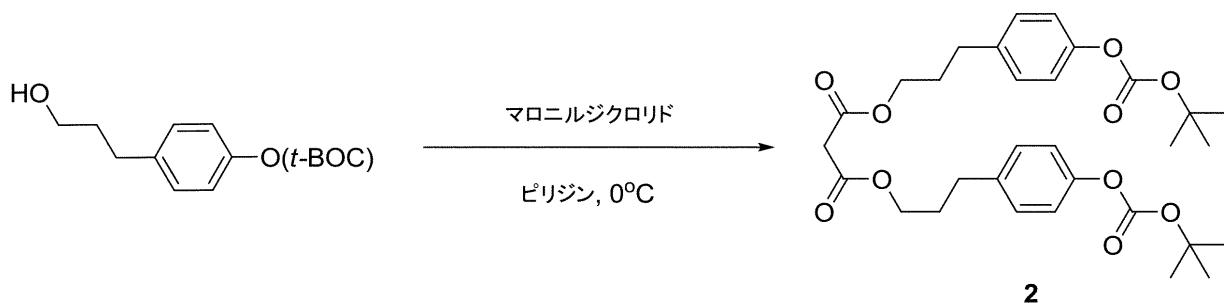
3 - (4 - t - プトキシカルボニル) フェニル - 1 - プロパノール (1) の合成 : 250 mL 丸底フラスコに、3 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - プロパノール (10 g, 65.7 mmol)、ジクロロメタン (75 mL) およびジ - tert - プチルジカーボネート (14.36 g, 65.7 mmol) を添加した。混合物を窒素下にて攪拌し、氷浴で0℃に冷却した。ジクロロメタンに溶解した炭酸カリウム (24.37 g, 176 mmol) および18 - クラウン - 6 (0.90 g, 3.4 mmol) を添加した。その結果得られた混合物を攪拌し、室温で一晩温めた。シリカゲルを通して、粗製反応混合物を濾過し、酢酸エチルですすいだ。得られた溶媒を蒸発させ、溶離液として酢酸エチル : ヘキサン (40%) を使用して、シリカゲル上でフラッシュカラムクロマトグラフィーによって残留物を精製した。第3の画分を合わせて、溶媒を除去し、黄色のオイルとして1を15.7 g (収率: 95%) で得た。生成物を<sup>1</sup>H NMRおよびMSによって特徴付けた。

10

20

30

40

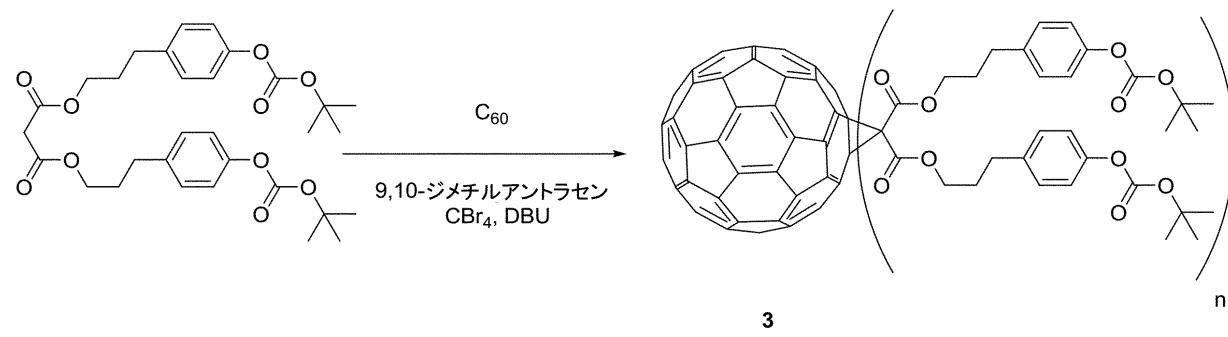


【0065】

10

3 - (4 - t - プトキシカルボニル) フェニル - 1 - プロピルマロネート (2) の合成 : 500 mL 丸底フラスコ中の 1 (13.71 g, 54.4 mmol) にジクロロメタン (275 mL) を添加した。攪拌しながら、これにピリジン (5.72 g, 72.35 mmol, 1.33 当量) を添加し、窒素下にて氷浴で溶液を 0 に冷却した。マロニルジクロリド (2.65 mL, 27.2 mmol, ジクロロメタン溶液中) を滴下して添加した。最初に透明な溶液は、マロニルジクロリドの添加が完了すると暗赤色となった。混合物を攪拌し、室温に一晩温め、その時点では混合物は、紺青色 / 濃緑色になった。酢酸エチルを用いてシリカゲルを通して、混合物を濾過した。濾液を蒸発させ、溶離液として酢酸エチルを使用して、シリカゲル上でフラッシュカラムクロマトグラフィーによって残留物を精製した。画分を収集し、溶媒を除去して、黄色のオイルとして 2 (9.56 g, 収率 61%) を得た。<sup>1</sup> H および MS によって生成物を特徴付けた。

20



30

【0066】

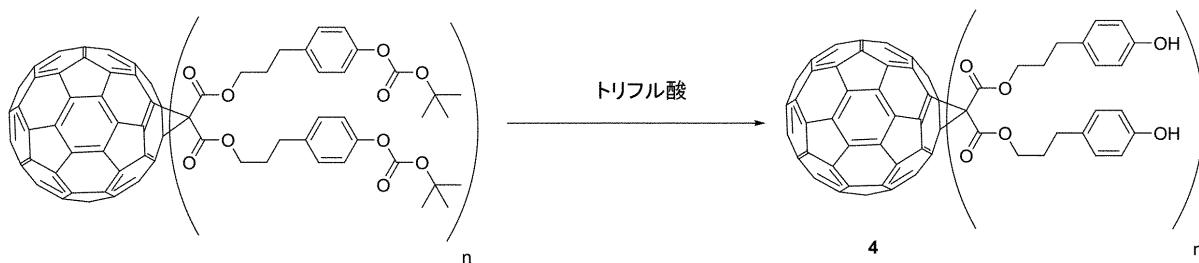
40

[3 - (4 - t - プトキシカルボニル) フェニル - 1 - プロピルマロネート] - メタノ - [60] フラーレン (3) の合成 : 丸底フラスコに、[60] フラーレン (1 当量)、9,10 - デミチルアントラセン (22 当量) およびトルエンを添加した。得られた溶液を N<sub>2</sub> 下にて 1 時間攪拌し、フラーレンを完全に溶解した。四臭化炭素 (22 当量) および 2 (22 当量) を溶液に添加した。1,8 - ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ - 7 - エン (108 当量) を滴下で添加し、得られた混合物を室温で一晩攪拌し、初期に紫色の溶液は暗赤色になっていた。トルエンを用いてシリカゲルを通して、粗混合物を注ぎ、未反応 [60] フラーレンを除去し、次いでジクロロメタン : 酢酸エチル : メタノール (2 : 2 : 1) ですすいで、粗生成物を含有する赤色 / 茶色バンドを除去した。溶媒を蒸発させ、得られた残留物 3 (暗赤色 / 茶色のオイル) が得られ、それを <sup>1</sup> H NMR および MALDI MS によって特徴付けた。3 における主成分は、多付加体 (multi-adduct) フラーレン (n = 4 ~ 6) である。

【0067】

合成実施例 B :

メタノフラーレン II : (3 - フェノール - 1 - プロピルマロネート) - メタノ - [60] フラーレン



(3-フェノール-1-プロピルマロネート)-メタノ-[60]フラーレン(4)の合成：50mL丸底フラスコ中で、3をジクロロメタン(10mL)に溶解し、窒素下にて攪拌した。トリフル酸(0.1モル%)を添加し、4時間攪拌した。溶媒を真空下で除去し、その結果、残留物4が得られ、<sup>1</sup>H NMRおよびMALDI MSによって特徴付けた。

【0068】

((3-フェノール-1-プロピル)-(3-(4-t-ブトキシカルボニル)-フェニル-1-プロピル)マロネート)メタノ-[60]フラーレンの合成：50mL丸底フラスコ中で、3をジクロロメタン(10mL)に溶解し、窒素下にて攪拌した。トリフル酸(0.1モル%)を添加し、0.5時間攪拌して、4-t-ブトキシカルボニル基を一部加水分解した。溶媒を真空下で除去し、その結果、残留物4が得られ、<sup>1</sup>H NMRおよびMALDI MSによって特徴付けた。

【0069】

組成物実施例1：

プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)100mLに、メタノフラーレンI 0.25g、ポリ[(o-クレジルグリシジルエーテル)-co-ホルムアルデヒド]0.50gおよびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.25gを添加し、室温で1時間攪拌した。組成物をシリコンウエハー上に塗布し、500rpmで5秒間、続いて2000rpmで60秒間スピンドルティングした。次いで、被覆されたウエハーをホットプレート上で75にて5分間加熱して、およそ25nmの膜が形成された。31.2mJ/cm<sup>2</sup>にて波長13~14nmのシンクロトロンベースのEUV光に、ウエハーをイメージワイズに露光し、90にて3分間、露光後焼付けした。モノクロロベンゼンとイソプロピルアルコールの50:50ブレンド中で20秒間パドル現像によって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールですすぎを行った。図1は、実施例1について、得られた22nmラインおよびスペースを示す。

【0070】

組成物実施例2：

実施例1を繰り返したが、PGME 150mLを使用して固体含有量を減らした。得られた膜厚は18nmであり、露光は31.2mJ/cm<sup>2</sup>であった。図2は、実施例2について、その結果生じる18nmラインおよびスペースを示す。

【0071】

組成物実施例3：

メタノフラーレンIの代わりにメタノフラーレンIIを使用して、実施例1を繰り返した。露光線量48mJ/cm<sup>2</sup>を使用した。図3は、実施例3について、その結果生じる25nmラインおよびスペースを示す。

【0072】

組成物実施例4：

13~14nm照射の代わりに、Eビーム照射を用いて、実施例1を繰り返した。領域線量試験(Area dose testing)によって、30keVにて90μC/cm<sup>2</sup>の感度が確立された。高解像度のパターン形成に関しては、ライン線量575pC/cmを公称ハーフピッチ50nmで適用し、スペース約30nmと共に約20nmのラ

10

20

30

40

50

インが得られた。図4は、実施例4について、その結果生じるラインおよびスペースを示す。

【0073】

組成物実施例5：

13～14 nm照射の代わりに、30 keVで90  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>のEビーム照射を用いて、実施例3を繰り返した。高解像度のパターン形成に関しては、ライン線量575 pC/cmを公称ハーフピッチ50 nmで適用し、スペース約30 nmと共に約20 nmのラインが得られた。図5は、実施例5について、その結果生じるラインおよびスペースを示す。

【0074】

組成物実施例6：

メタノフラー-レンI 0.125 g および酢酸でキャップ化されたテトラエチレングリコールエステルを有するメタノフラー-レン0.125 gを使用して、実施例1の配合を繰り返して、酢酸エステルを得た。その組成物をシリコンウエハーに塗布し、500 rpmで5秒間、続いて2000 rpmで60秒間スピンドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールの50：50ブレンド中で20秒間パドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールですすぎを行った。図6は、実施例6について、その結果得られたラインおよびスペースを示す。

【0075】

組成物実施例7：

プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)100 mL中に、ポリヒドロスチレン0.50 g、ポリ[(o-クレジルグリシジルエーテル)-co-ホルムアルデヒド]1.00 g およびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.50 gを添加し、室温で1時間攪拌した。組成物をシリコンウエハーに塗布し、500 rpmで5秒間、続いて2000 rpmで60秒間スピンドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールの50：50ブレンド中で20秒間パドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールですすぎを行った。ライン線量118 pC/cmを適用し、約20 nmの孤立したラインが得られた。図7は、実施例7について、その結果得られたラインを示す。

【0076】

組成物実施例8：

そのポリヒドロスチレンの代わりに、t-BOCで95.5%保護された0.5%ポリヒドロスチレンを使用して、実施例7を繰り返した。ライン線量118 pC/cmを適用し、約22 nmの孤立したラインが得られた。図8は、実施例8について、その結果得られたラインを示す。

【0077】

組成物実施例9：

乳酸エチル100 mL中に、ポリヒドロスチレン0.25 g、ポリ[(o-クレジルグリシジルエーテル)-co-ホルムアルデヒド]0.50 g およびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.25 gを添加し、室温で1時間攪拌した。組成物をシリコンウエハーに塗布し、500 rpmで5秒間、続いて1200 rpmで80秒間スピンドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールの50：50ブレンド中で20秒間パドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールですすぎを行った。30 keV Eビームに、ウエハー

10

20

30

40

50

をイメージサイズに露光し、110にて2分間、露光後焼付けした。モノクロロベンゼンとイソプロピルアルコールの50:50ブレンド中で20秒間パドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールですすぎを行った。ライン線量88pC/cmを公称ハーフピッチ25nmで適用し、スペース約30nmと共に約20nmのラインが得られた。図9は、実施例9について、その結果得られたラインおよびスペースを示す。

#### 【0078】

##### 組成物実施例10：

そのポリヒドロスチレンの代わりに、t-BOCで95.5%保護された0.25%ポリヒドロスチレンを使用して、実施例9を繰り返した。ライン線量117pC/cmを公称ハーフピッチ25nmで適用し、スペース約30nmと共に約20nmのラインが得られた。図10は、実施例10について、その結果得られたラインおよびスペースを示す。

10

#### 【0079】

##### 組成物実施例11：

乳酸エチル100mL中に、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)0.25g、ポリ[(o-クレジルグリシジルエーテル)-co-ホルムアルデヒド]0.50gおよびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.25gを添加し、室温で1時間攪拌した。組成物をシリコンウエハーに塗布し、4000rpmで1分間スピンドルコートし、ホットプレート上で75にて5分間加熱して、およそ25~30nmの膜が形成された。20keV Eビームを使用して、ウエハーをイメージサイズに露光し、160にて2分間、露光後焼付けした。モノクロロベンゼンとイソプロピルアルコールの50:50ブレンド中で20秒間パドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールですすぎを行った。ライン線量9.6μC/cm<sup>2</sup>を公称ハーフピッチ30nmで適用し、15.9nmのラインが得られた。

20

#### 【0080】

##### 組成物実施例12：

波長13.5nmのEUV照射を用いて、実施例11を繰り返した。試料を90にて3分間、露光後加熱し、続いて実施例11と同様に現像した。照射線量sub-10mJ/cm<sup>2</sup>によって、優れたライン品質と共に44および36nmのピッチ解像度が得られた。

30

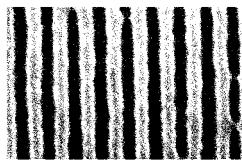
#### 【0081】

##### 組成物実施例13：

乳酸エチル100mL中に、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)1.00g、ヘキサメトキシメチルメラミン1.00gおよびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート0.25gを添加し、室温で1時間攪拌した。組成物をシリコンウエハーに塗布し、4000rpmで1分間スピンドルコートし、ホットプレート上で75にて5分間加熱して、およそ30nmの膜が形成された。30keV Eビームに、ウエハーをイメージサイズに露光し、140にて2分間、露光後焼付けした。モノクロロベンゼンとイソプロピルアルコールの50:50ブレンド中で20秒間パドル現像することによって非露光領域を除去し、続いてイソプロピルアルコールですすぎを行った。ライン線量7.8pC/cmを公称ハーフピッチ25nmで適用し、スペース約30nmと共に約20nmのラインが得られた。

40

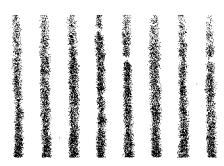
【図1】

図1 ピッチ44nm(22nmライン)31.2mJ/cm<sup>2</sup>

【図2】

図2 ピッチ36nm(18nmライン)21.2mJ/cm<sup>2</sup>

【図3】

図3 ピッチ50(25nmライン)48mJ/cm<sup>2</sup>

【図4】

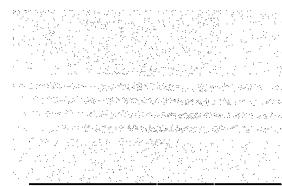


図4 ライン線量575pC/cm

【図5】



図5 ライン線量575pC/cm

【図6】



図6 ライン線量600pC/cm

【図7】

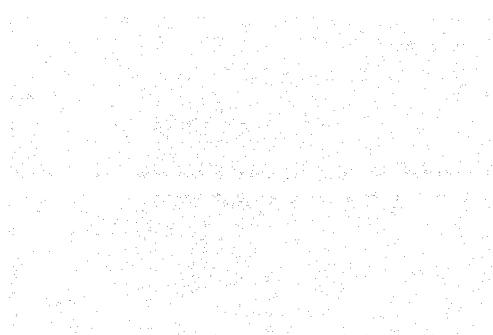


図7 ライン線量118pC/cm

【図9】



図9 ライン線量88pC/cm

【図8】



図8 ライン線量118pC/cm

## 【図 10】

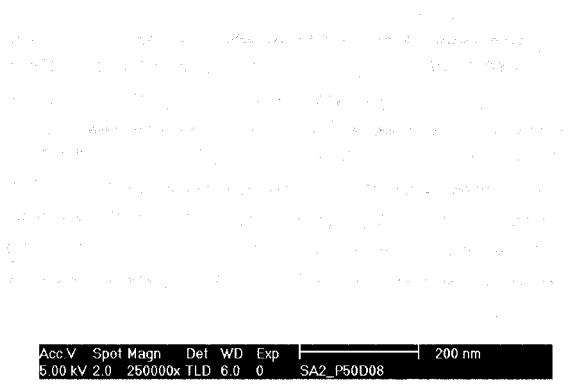


図10 ライン線量117pC/cm

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2015/065691															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>G03F 7/038 (2006.01)</i> <i>G03F 7/16 (2006.01)</i>																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>G03F 7/00-7/42, H01L 21/00-21/98</b>																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <b>EAPATIS, Espace, Espacenet, Google, KIPRIS, PAJ, PatSearch (RUPTO internal), RUABRU, RAUBU1, RUPAT, RUPAT-OLD, RUPTO, USPTO, Patentscope, Elibrary</b>																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2014/0255849 A1 (ALEX PHILIP GRAHAM ROBINSON et al.) 11.09.2014, paragraphs [0003], [0004], [0006], [0064], [0067], claims 1-8, 11</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-19 20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 2008/0261150 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 23.10.2008, paragraphs [0051] - [0062]</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2013/0129988 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 23.05.2013</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">RU 2194295 C2 (Z BI. EF. GUDRICH KAMPENY) 10.12.2002</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-20</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2014/0255849 A1 (ALEX PHILIP GRAHAM ROBINSON et al.) 11.09.2014, paragraphs [0003], [0004], [0006], [0064], [0067], claims 1-8, 11	1-19 20	Y	US 2008/0261150 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 23.10.2008, paragraphs [0051] - [0062]	20	A	US 2013/0129988 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 23.05.2013	1-20	A	RU 2194295 C2 (Z BI. EF. GUDRICH KAMPENY) 10.12.2002	1-20
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 2014/0255849 A1 (ALEX PHILIP GRAHAM ROBINSON et al.) 11.09.2014, paragraphs [0003], [0004], [0006], [0064], [0067], claims 1-8, 11	1-19 20															
Y	US 2008/0261150 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 23.10.2008, paragraphs [0051] - [0062]	20															
A	US 2013/0129988 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 23.05.2013	1-20															
A	RU 2194295 C2 (Z BI. EF. GUDRICH KAMPENY) 10.12.2002	1-20															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: "X" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																	
Date of the actual completion of the international search 13 April 2016 (13.04.2016)		Date of mailing of the international search report 14 July 2016 (14.07.2016)															
Name and mailing address of the ISA/RU: Federal Institute of Industrial Property, Berezhkovskaya nab., 30-1, Moscow, G-59, GSP-3, Russia, 125993 Facsimile No: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Authorized officer <b>D. Melnikov</b> Telephone No. (495)531-64-81															

## フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/20 (2006.01)	G 0 3 F 7/20 5 2 1	
C 0 7 C 69/753 (2006.01)	C 0 7 C 69/753 Z	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T, J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R, O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, H, N, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(71)出願人 516151531  
 アレン ブラウン  
 イギリス モルヴァーン ウスター・シャー ダブリュアール 1 4 4 アールエフ, ハッピーヴァレー, ザ シュラベリー

(71)出願人 516151542  
 トム ラダ  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3, サマーヴィル, ベーコンストリート 3 2  
 ナンバー 1

(74)代理人 110001302  
 特許業務法人北青山インターナショナル

(72)発明者 アレックス フィリップ グラハム ロビンソン  
 イギリス バーミンガム ビー 3 1 2 エヌビー, ノースフィールド, バンバリーロード 1 1 7

(72)発明者 アンドレアス フロムホルド  
 ドイツ連邦共和国 0 7 5 5 4 ゲーラ, アム ヘルムスドーファー アンガー 1 4 2  
 (72)発明者 アレン ブラウン  
 イギリス モルヴァーン ウスター・シャー ダブリュアール 1 4 4 アールエフ, ハッピーヴァレー, ザ シュラベリー

(72)発明者 トム ラダ  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 0 2 1 4 3, サマーヴィル, ベーコンストリート 3 2  
 ナンバー 1

F ターム(参考) 2H196 AA25 BA06 BA11 EA06 EA07 EA23 GA03 HA33 JA04  
 2H197 CA03 CA05 CA06 CA08 CA09 CA10 CE01 CE10 GA01 GA03  
 HA03 JA22  
 2H225 AE03P AE12P AF24P AF78P AH27 AH49 AJ04 AJ48 AL03 AL11  
 AM16P AN38P AN57P CA12 CB14 CB18 CC01 CC03 CC15 CC17  
 CD05  
 4H006 AA01 AA03 AB48 BJ30 KC20  
 4J011 AA05 AC04 CA02 CA08 CC10 FB01 QA33 QA37 QA50 SA83  
 SA87 UA01 VA01 WA01