

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6313397号  
(P6313397)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 3/00 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

C07C 309/58 (2006.01)

C09K 3/00 K

G03F 7/039 601

G03F 7/40 511

G03F 7/20 521

C07C 309/58

請求項の数 9 外国語出願 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2016-204736 (P2016-204736)  
 (22) 出願日 平成28年10月18日 (2016. 10. 18)  
 (65) 公開番号 特開2017-88866 (P2017-88866A)  
 (43) 公開日 平成29年5月25日 (2017. 5. 25)  
 審査請求日 平成28年10月24日 (2016. 10. 24)  
 (31) 優先権主張番号 62/249, 258  
 (32) 優先日 平成27年10月31日 (2015. 10. 31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591016862  
 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  
 Rohm and Haas Elect  
 ronic Materials LLC  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01  
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ  
 ート 455  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱酸発生剤及びフォトレジストパターントリミング組成物ならびに方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 つ以上のフッ素化アルコール基を含む芳香族スルホン酸のアニオンと、カチオンと、  
 を含み、前記フッ素化アルコール基は、ヒドロキシル基のアルファ位で炭素に結合したフ  
 ッ素原子、及び/またはヒドロキシル基のアルファ位で炭素にペンダント状に結合したフ  
 ッ素化基を含む、イオン性熱酸発生剤。

【請求項 2】

前記アニオンは、式 - C ( C F <sub>3</sub> )<sub>2</sub> O H のフルオロアルコール基を含む、請求項 1 に  
 記載のイオン性熱酸発生剤。

【請求項 3】

前記アニオンは、式 - C ( C F <sub>3</sub> )<sub>2</sub> O H の複数のフッ素化アルコール基を含む、請求  
 項 2 に記載のイオン性熱酸発生剤。

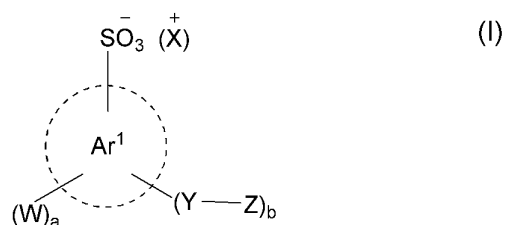
【請求項 4】

前記フッ素化アルコール基は、エステル基を介して前記アニオンの芳香族環に結合して  
 いる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のイオン性熱酸発生剤。

【請求項 5】

前記熱酸発生剤は、以下の一般式 ( I ) のものであり、

## 【化 1】



式中、 $\text{Ar}^1$  は、任意に置換された炭素環式または複素環式芳香族基を表し、 $\text{W}$  は独立して、カルボキシル、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、 $\text{C}1-5$  アルコキシ、及びホルミルから選択される基を表し、 $\text{X}$  はカチオンであり、 $\text{Y}$  は独立して、結合基を表し、 $\text{Z}$  は独立して、ヒドロキシル、フッ素化アルコール、エステル、任意に置換されたアルキル、 $\text{C}5$  以上の任意に置換された単環式、多環式、縮合多環式の脂環式、またはアリールから選択される基を表し、前記基は任意にヘテロ原子を含んでもよいが、ただし、 $\text{Z}$  の少なくとも1つの出現がフッ素化アルコール基であることを条件とし、 $a$  は0以上の整数であり、 $b$  は1以上の整数であるが、ただし、 $a + b$  が少なくとも1であり、かつ前記芳香族基の利用可能な芳香族炭素原子の総数以下であることを条件とする、請求項1～4のいずれかに記載のイオン性熱酸発生剤。

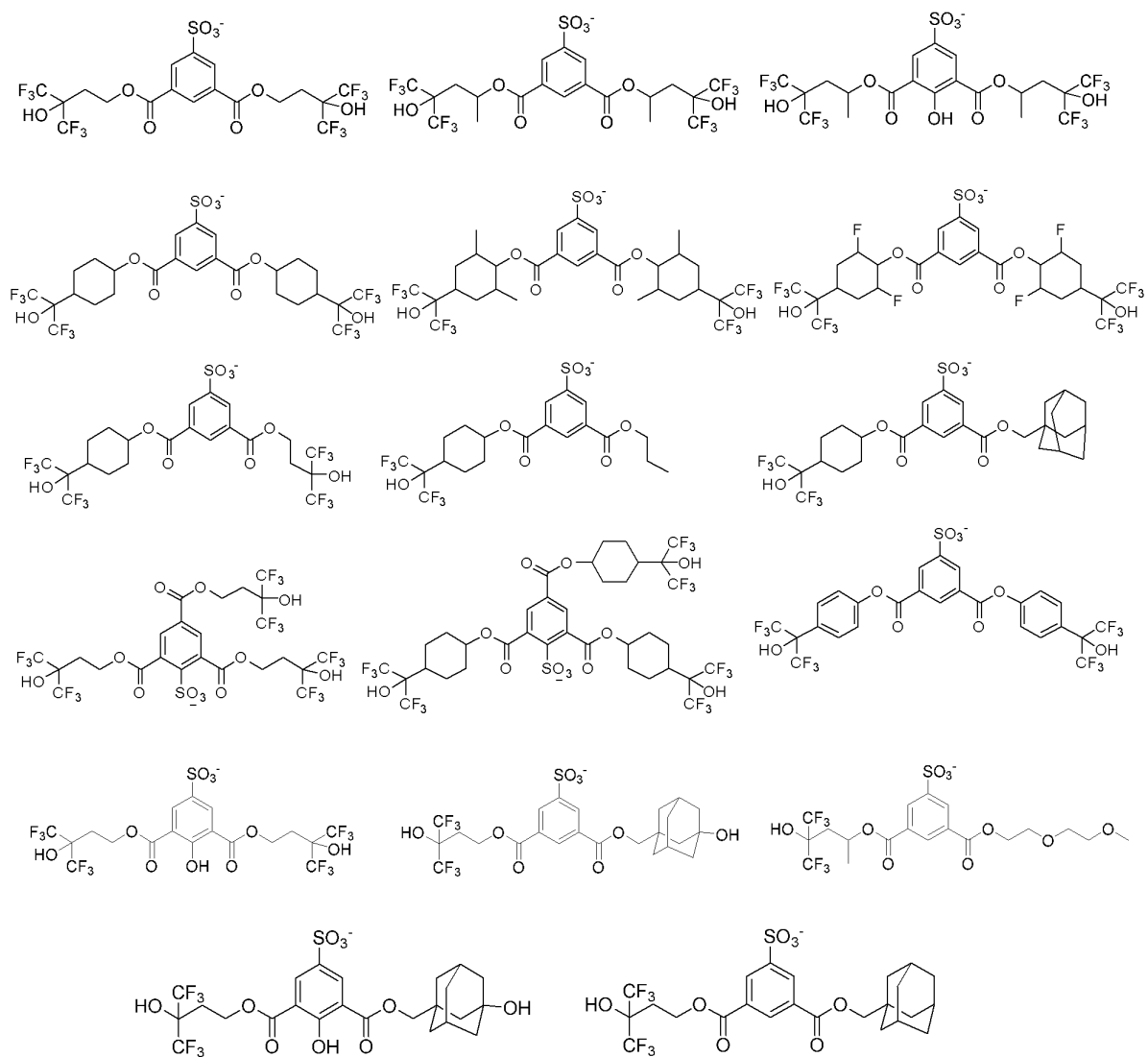
10

## 【請求項 6】

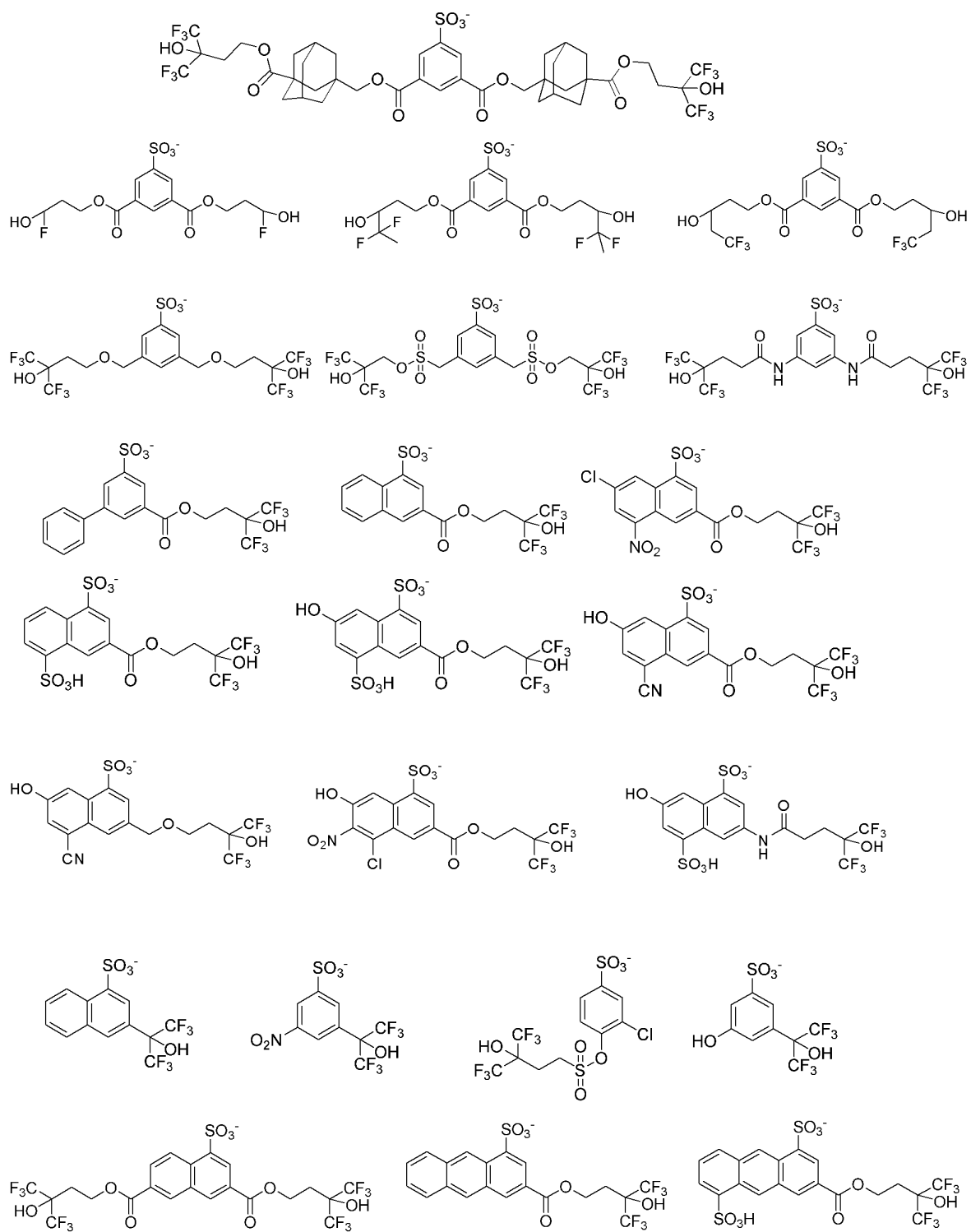
前記熱酸発生剤アニオンは、以下、

20

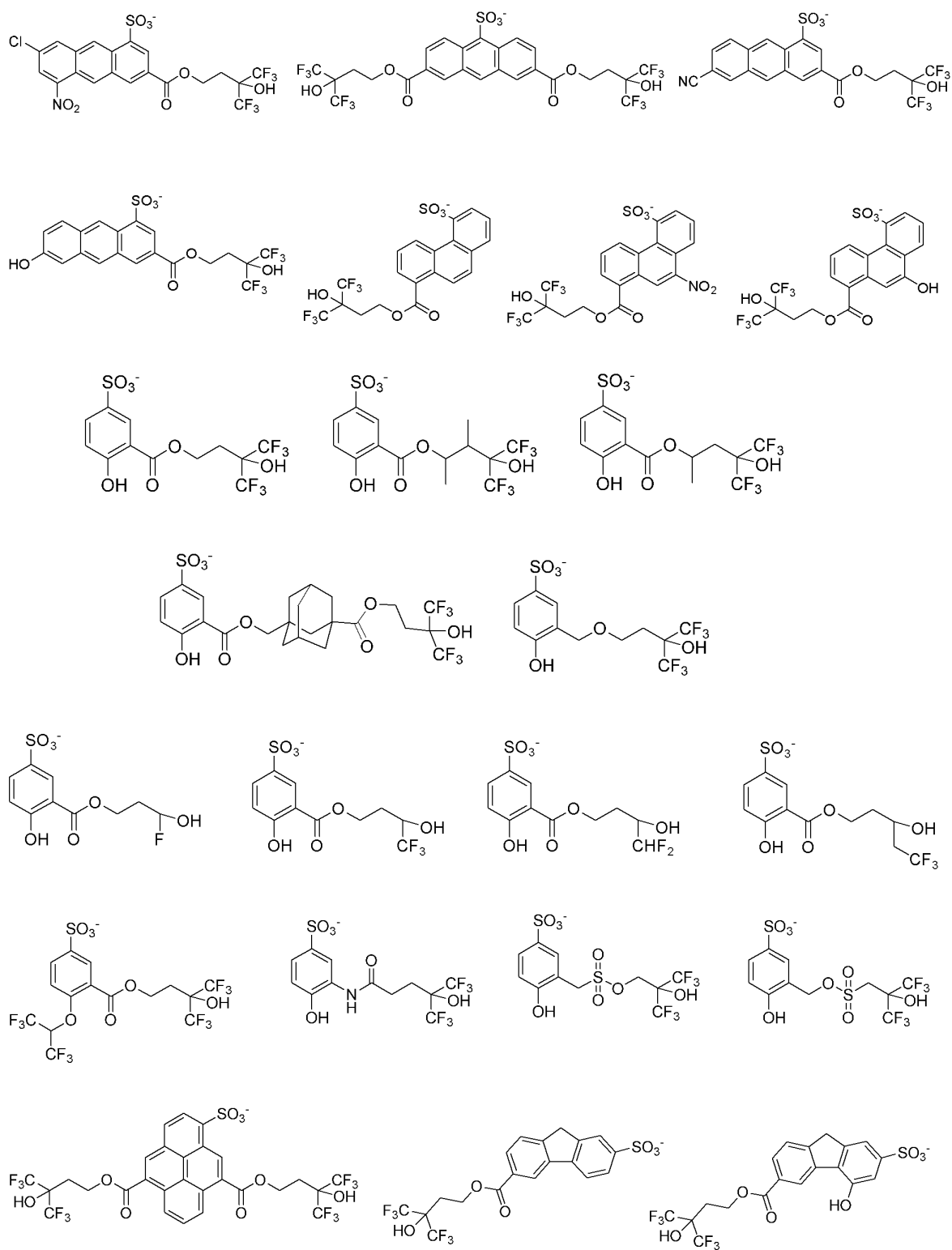
## 【化 2 - 1】



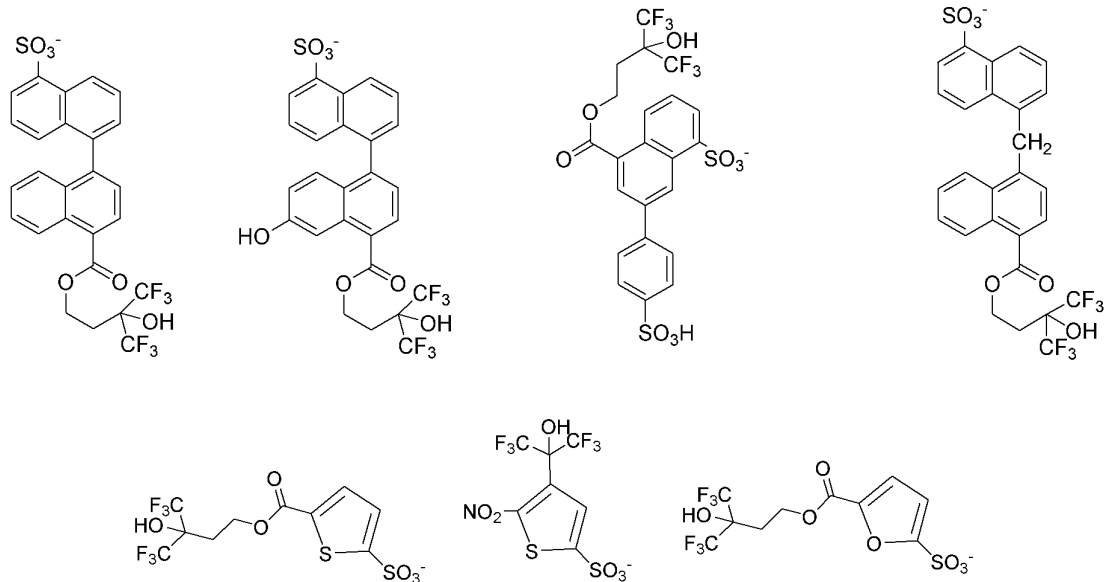
## 【化 2 - 2】



## 【化 2 - 3】



## 【化 2 - 4】



10

から選択される、請求項 5 に記載のイオン性熱酸発生剤。

## 【請求項 7】

20

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のイオン性熱酸発生剤と、マトリックスポリマーと、溶媒と、を含むフォトレジストパターントリミング組成物。

## 【請求項 8】

前記溶媒は、有機溶媒である、請求項 7 に記載のフォトレジストパターントリミング組成物。

## 【請求項 9】

フォトレジストパターンをトリミングする方法であって、

- (a) 基板を提供することと、
- (b) 酸不安定基を含むマトリックスポリマーと、光酸発生剤と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物から形成されるフォトレジストパターンを、前記基板上に形成することと、
- (c) 請求項 7 または 8 のいずれかに記載のフォトレジストトリミング組成物を前記基板上で前記フォトレジストパターン上にコーティングすることと、
- (d) 前記コーティングされた基板を加熱し、それによって、前記フォトレジストパターンの表面領域内の前記フォトレジストマトリックスポリマーの極性を変化させることと、
- (e) 前記フォトレジストパターンをリンス剤と接触させて前記フォトレジストパターンの前記表面領域を除去し、それによって、トリミングされたフォトレジストパターンを形成することと、を含む、方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【背景技術】

## 【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、微細リソグラフィパターンの形成に有用なフォトレジストパターンをトリミングするための組成物及び方法に関する。

## 【0002】

半導体製造業界では、半導体基板上に配置される金属、半導体、及び誘電層等の 1 つ以上の下層、ならびに基板自体に画像を転写するために、フォトレジスト材料が使用される。フォトレジスト材料はさらに、例えば、イオン注入マスクの形成における半導体製造での使用が見出される。半導体デバイスの集積密度を上昇させ、かつナノメートル範囲の寸

50

法を有する構造の形成を可能にするために、フォトレジスト及び高解像度能力を有するフォトリソグラフィ処理ツールが開発され続けている。

#### 【 0 0 0 3 】

従来、ポジティブ型化学増幅フォトレジストが高解像度処理のために使用されている。そのようなレジストでは、典型的には、酸不安定脱離基及び光酸発生剤を有する樹脂が使用される。フォトマスクを通した活性化放射線へのパターン露光は、酸発生剤に酸を形成させ、これは、露光後のベーキング中に、樹脂の露光された領域内での酸不安定基の開裂を引き起こす。これによって、水性アルカリ現像液溶液中のレジストの露光された領域と露光されていない領域との間の溶解度特性に相違が生じる。ポジティブ型現像 ( P T D ) 方法では、レジストの露光された領域は水性アルカリ現像液中で可溶性であり、基板表面から除去されるが、一方、露光されていない領域は、現像液中で不溶性であり、現像されてポジティブ画像を形成した後も残存する。

10

#### 【 0 0 0 4 】

リソグラフィースケーリングは従来、光学露光装置の開口数を増加させ、かつ化学増幅フォトレジストを用いてますます短くなっている露光波長、例えば 2 0 0 n m 以下、例えば 1 9 3 n m、または E U V 波長 ( 例えば、 1 3 . 5 n m ) を使用することによって、実現されている。リソグラフィ性能をさらに改善するために、液浸リソグラフィーツールが開発され、画像化デバイス、例えば、 K r F または A r F 光源を有するスキャナーのレンズの開口数 ( N A ) を効果的に増加させている。これは、屈折率が比較的高い流体 ( すなわち、液浸流体 ) を、画像化デバイスの最終表面と半導体ウエハの上部表面との間で使用することで実現される。その液浸流体によって、空気または不活性ガス媒体を用いたときよりも大量の光の焦点がレジスト層に集中することが可能になる。水を液浸流体として使用するとき、最大開口数を、例えば、 1 . 2 ~ 1 . 3 5 個増加させることができる。開口数がそのように増加すると、 4 0 n m のハーフピッチの解像を単一の露光方法で実現することができ、それによって設計収縮を改善することができる。しかしながら、この標準液浸リソグラフィ方法は一様に、より高い解像度を要するデバイスの製造には好適ではない。

20

#### 【 0 0 0 5 】

現在のところ、本業界では、開口数のさらなる増加、または露光波長の減少が実行不可能なところまできている。その結果、集積回路リソグラフィをスケーリングする代替の方法が調査されている。標準フォトリソグラフィ技術で実現される解像度を超えて実用的な解像度を拡張するために、材料及び処理の両方の観点から、相当な努力がなされている。例えば、 C D を印刷するために、かつピッチが従来のリソグラフィーツールのより低い解像限界を超えるために、複合 ( すなわち、二重または高次 ) パターン形成方法が提案されている。そのような二重パターン形成方法の 1 つに、リソ - リソ - エッチ ( L L E ) 二重パターン形成があるが、これは、第 1 のリソグラフィフォトレジストパターンを形成し、次いで第 2 のリソグラフィフォトレジストパターンを形成することに関し、第 2 のパターンの線が、第 1 のパターンの隣接線の間配置される。 L L E 二重パターン形成及び他の進歩したリソグラフィ方法は、直接リソグラフィ印刷による線またはポスト等の、孤立した特徴の形成を必要とすることが多い。しかしながら、条件を満たした方法ウインドウを用いて孤立した特徴を形成することは、焦点ずれでの空中画像コントラストが不十分である結果、課題をもたらす。

30

40

#### 【 0 0 0 6 】

直接画像化のみによって得ることができるフォトレジストパターンよりも微細なものを形成するために、フォトレジストパターントリミング方法が提案されている ( 例えば、米国特許出願公開第 U S 2 0 1 3 / 0 1 7 1 5 7 4 A 1 号、同第 U S 2 0 1 3 / 0 1 7 1 8 2 5 A 1 号、同第 U S 2 0 1 4 / 0 1 8 6 7 7 2 A 1 号、及び同第 U S 2 0 1 5 / 0 2 0 2 4 1 4 A 1 号を参照のこと ) 。フォトレジストトリミング方法は、典型的には、酸不安定基を有するポリマーを含むフォトレジストパターンを、酸もしくは酸発生剤を含有する組成物に接触させることに関する。酸もしくは発生した酸によって、レジストパターンの

50

表面領域内に脱保護がもたらされ、次いで、その領域を、現像液溶液に接触させることで除去する。したがって、得られたレジストパターンの特徴は、もとのレジストパターンと比較して、サイズが縮小している。

【0007】

フォトレジストトリミング方法は、トリミングプロセスに続く、より密に充填されたレジスト特徴の寸法と比較した孤立したレジスト特徴の寸法における差異による、等密度バイアスに悩まされている。レジストパターンの異なる寸法及び続いてエッチングされた特徴の結果として、得られたデバイスの電気的特性等の特性が、悪影響を受け得る。等密度バイアスは、例えば、導電率の双峰分布をもたらし得、これもまた、デバイス性能に悪影響を与え得る。任意の特定の理論によって限定されることを所望せず、本発明者は、この問題は、より密に充填されたレジストパターン領域と比較して、レジストパターンの脱保護に利用可能な孤立したレジストパターン領域における酸の存在が増加した結果であると考えている。そのため、孤立したレジストパターンの上昇した脱保護は、孤立したパターン表面内にさらに浸入した大量の酸に起因して起き得る。等密度バイアスによって、従来のフォトマスクを使用して、光近接効果補正（OPC）を行う必要なく、孤立したパターンならびに密なパターンをマスク上に印刷することができるか否かの示唆がもたらされる。OPCが必要である場合は、典型的には、新規のフォトマスクが必要とされる。トリミング後等密度バイアスの発生を低減させるか、または避けることが望ましい。

10

【0008】

当該技術分野において、最高水準に関連する1つ以上の問題に取り組む、電子デバイス製造で有用な熱酸発生剤、トリミング組成物、及びトリミング方法の必要性が存在する。

20

【発明の概要】

【0009】

本発明の第1の態様に従って、イオン性熱酸発生剤を提供する。イオン性熱酸発生剤は、1つ以上のフッ素化アルコール基を含む芳香族スルホン酸のアニオン、及びカチオンを含む。

【0010】

本発明のさらなる態様に従って、フォトレジストパターントリミング組成物を提供する。本組成物は、イオン性熱酸発生剤と、マトリックスポリマーと、溶媒とを含む。イオン性熱酸発生剤は、1つ以上のフッ素化アルコール基を含む芳香族スルホン酸のアニオンと、カチオンと、を含む。

30

【0011】

本発明のさらなる態様に従って、フォトレジストパターンをトリミングする方法を提供する。本方法は、(a)基板を提供することと、(b)酸不安定基を含むマトリックスポリマーと、光酸発生剤と、溶媒とを含むフォトレジスト組成物から形成されるフォトレジストパターンを、該基板上に形成することと、(c)フォトレジストトリミング組成物を基板上でフォトレジストパターン上にコーティングすることとであって、フォトレジストトリミング組成物は、1つ以上のフッ素化アルコール基を含む芳香族スルホン酸のアニオンと、カチオンと、を含むイオン性熱酸発生剤を含む、コーティングすることと、(d)コーティングされた基板を加熱し、それによって、フォトレジストパターンの表面領域内のフォトレジストマトリックスポリマーの極性を変化させることと、(e)フォトレジストパターンをリンス剤と接触させてフォトレジストパターンの表面領域を除去し、それによって、トリミングされたフォトレジストパターンを形成することと、を含む。

40

【0012】

本発明のイオン性熱酸発生剤、フォトレジストパターントリミング組成物及びフォトレジストパターン法によって、レジストパターン寸法が制御可能に縮小された、微細リソグラフィパターンを生成することが可能となる。本発明の好ましい組成物及び方法によって、有利な線幅粗さ特性を有するパターンを形成する、及び/または、孤立したパターン、例えば、望ましい等密度バイアス特性を有する孤立した線またはポストを形成することが可能となる。

50



## 【0013】

本明細書中で使用される専門用語は、特定の実施形態を説明することのみが目的であり、本発明を限定することは意図しない。単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」、及び「その(the)」は、別途文脈によって表示がない限り、単数形及び複数形を含むことを意図する。

## 【0014】

「任意に置換された」様々な材料及び基は、1つ以上の利用可能な位置で好適に置換され得る。別段指定がない限り、「置換された」には、少なくとも1つの置換基、例えば、ハロゲン(すなわち、F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、アミノ、チオール、カルボキシル、カルボン酸、エステル、エーテル、アミド、ニトリル、硫化物、二硫化物、ニトロ、 $C_{1-18}$ アルキル、 $C_{1-18}$ アルケニル(ノルボルネニルを含む)、 $C_{1-18}$ アルコキシル、 $C_{2-18}$ アルケノキシル(ビニルエーテルを含む)、 $C_{4-18}$ アリール、 $C_{6-18}$ アリーロキシ、 $C_{7-18}$ アルキルアリール、または任意に1つ以上のヘテロ原子を含む $C_{7-18}$ アルキルアリーロキシが含まれることを意味することが理解されるべきである。

10

## 【0015】

「フッ素化」は、その基に組み込まれた1つ以上のフッ素原子を有することを意味すると理解されるべきである。

## 【0016】

本明細書中で使用されるとき、用語「アルキル」は、直鎖アルキル、分岐アルキル、環状(単環式または多環式)アルキルと、直鎖、分岐、ならびに環状基の二方向及び三方向の組み合わせを組み合わせたアルキル基と、を含む。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

本発明は以下の図面を参照して説明され、同様の参照番号は同様の特徴を意味する。

## 【0018】

【図1A】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

【図1B】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

30

【図1C】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

【図1D】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

【図1E】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

【図1F】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

【図1G】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

40

【図1H】本発明に従ってフォトリソグラフィーパターンを形成するための方法フローを示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

熱酸発生剤及びフォトレジストパターントリミング組成物

フォトレジストパターントリミング組成物は、マトリックスポリマー、1つ以上のフッ素化アルコール基を含む芳香族スルホン酸のアニオン及びカチオンを含むイオン性熱酸発生剤、ならびに溶媒を含み、かつ1つ以上の任意の追加成分を含み得る。本発明によるフォトレジストトリミング組成物は、フォトレジストパターン上にコーティングされるとき、レジストパターン寸法が制御可能に縮小された、微細リソグラフィーパターンを提供す

50

ることができる。本発明の好ましいフォトレジスト組成物は、好ましい線幅粗さ（LWR）及び／または等密度バイアス特性を提供することもできる。

#### 【0020】

マトリックスポリマーによって、組成物を、フォトレジストパターン上に、所望の厚さを有する層の形状でコーティングすることが可能となる。これは、フォトレジストパターン表面と相互作用するのに十分な含有量の発生した酸を確実に存在させるのに役立つであろう。マトリックスポリマーはトリミング方法で使用するリンス溶液中で、優れた溶解度を有する必要がある。例えば、マトリックスポリマーは、水性アルカリ現像液、好ましくは水性水酸化テトラメチルアンモニウム等の第4級水酸化アンモニウム水溶液中、または水中で可溶性であってよい。オーバーコート材料から生じる残渣欠陥を最小限に抑えるために、トリミング組成物の乾燥層の溶解率は、現像液溶液によって除去されるフォトレジストパターン表面領域の溶解率を超えなければならない。マトリックスポリマーは、典型的には、100 / 秒以上、好ましくは1000 / 秒以上の現像液溶解率を呈する。マトリックスポリマーは、本明細書中に記載のトリミング組成物の溶媒中で可溶性である。マトリックスポリマーは、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアミン、ポリビニルアセタール、ポリ（メタ）アクリレート、及びそれらの組み合わせから選択され得る。好ましくは、ポリマーは、-OH、-COOH、-SO<sub>3</sub>H、SiOH、ヒドロキシルスチレン、ヒドロキシルナフタレン、スルホンアミド、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール、無水物、ラクトン、エステル、エーテル、アリルアミン、ピロリドン、及びそれらの組み合わせから選択される1つ以上の官能基を含有する。

#### 【0021】

組成物中のマトリックスポリマーの含有量は、例えば、層の標的厚さによって決定され、より厚い層にはより高いポリマー含有量が使用されるであろう。マトリックスポリマーは、典型的には、トリミング組成物の全固形分に基づいて、組成物中に、80～99重量%、より典型的には90～98重量%の量で存在する。ポリマーの重量平均分子量（Mw）は、典型的には400，000未満、好ましくは3000～50，000、より好ましくは3000～25，000である。

#### 【0022】

オーバーコート組成物中で有用なポリマーはホモポリマー、または複数の異なる反復単位、例えば、2つ、3つ、もしくは4つ以上の異なる反復単位を有するコポリマーであり得る。本トリミング組成物は、典型的には、単一のポリマーを含むが、任意に1つ以上の追加ポリマーを含んでもよい。オーバーコート組成物中で使用するのに好適なポリマーならびにモノマーは、商業的に入手可能である、及び／または当業者が容易に作製することができる。

#### 【0023】

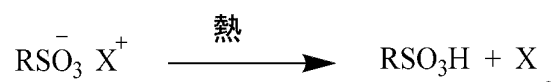
トリミング組成物は、1つ以上のフッ素化アルコール基を含む芳香族スルホン酸のアニオンと、カチオンと、を含むイオン性熱酸発生剤（TAG）をさらに含む。熱酸発生剤は、その活性化温度以上で加熱されたとき、フォトレジストパターントリミング方法を駆動する対応する共役芳香族スルホン酸を発生する。本発明者は、トリミング組成物に熱酸発生剤ではなく遊離酸を使用することは、酸との未成熟反応からのマトリックスポリマーにおける化学変化に起因して、組成物の保存安定性の低減をもたらす得ることを理解している。

#### 【0024】

本発明の熱酸発生剤の典型的なTAG反応スキームを以下に示す：

#### 【0025】

#### 【化1】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 6 】

脱保護反応に基づいてフォトレジストから形成されたフォトレジストパターンの場合、発生した酸は、酸不安定エステル基またはアセタール基等の酸不安定基（保護基）の結合を開裂して、フォトレジストパターンの表面でレジストポリマー中の酸基の脱保護及び形成をもたらすことができる。

## 【 0 0 2 7 】

トリミングの量等のリソグラフィー特性を調節する目的上、LWRの低減及び/または等密度バイアス特性の改善、緩徐に拡散するスルホン酸を発生するイオン性熱酸発生剤の使用が好ましい。嵩高な(bulky)アニオンの使用は、発生した酸が緩徐に拡散するようにするため、好ましい。嵩高な基で置換された芳香族スルホン酸が好ましい。好適な嵩高な基には、例えば、分岐、単環式、または多環式のうちの1つ以上の任意に置換されたアルキル、好ましくは任意に置換されたアダマンチル、任意に置換されたアリール、任意に置換されたアラルキル、及びフッ素化またはフッ素化されていないアルコールが含まれる。発生した芳香族スルホン酸は、好ましくは、任意に置換されたフェニル、ピフェニル、ナフチル、アントラセニル、チオフェン、若しくはフラン基、またはこれらの組み合わせを含むスルホン酸である。より大きいTAGアニオンモル体積は、典型的には、レジストパターン内への酸の拡散の低減のために望ましい。TAGアニオンのモル体積は、好ましくは $100 \sim 1000 \text{ cm}^3$ 、 $300 \sim 800 \text{ cm}^3$ 、または $400 \sim 600 \text{ cm}^3$ である。アニオンは、典型的には、 $200 \sim 2000$ 、より典型的には $500 \sim 1000$ の重量平均分子量Mwを有する。

## 【 0 0 2 8 】

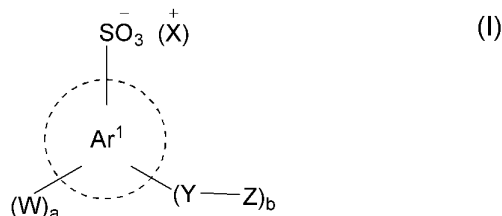
TAGアニオン上の1つ以上のフッ素化アルコール基の存在は、ポリマーとより効率的に結合することができる極性官能基の増加に起因して、発生した酸の緩徐な拡散率をさらに助長することができる。フッ素化アルコール基は、部分的にフッ素化されるか、または完全にフッ素化、すなわち、全フッ素化され得る。好ましいフッ素化アルコール基には、アルコールヒドロキシルのアルファ位で炭素に結合したフッ素原子及び/またはペンダントフッ素化基、例えば、部分的にかまたは完全にフッ素化されたアルキル、典型的にはメチル、エチル、またはプロピルが含まれる。式 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ のフルオロアルコール基が特に好ましい。フッ素化アルコール基が結合基を介してTAGアニオンの芳香族環に結合していることが、好ましい。この様式で結合基を使用することで、TAGアニオン及び共役酸の嵩密度にさらに付加することができる。好適な結合基は、例えば、硫黄、任意に置換されたアミノ基、アミド、エーテル、カルボニルエステル、スルホニルエステル、スルホン、スルホンアミド、及び二価炭化水素基、例えば、C1-20直鎖、分岐、もしくは環状の任意に置換された炭化水素基、ならびにそれらの組み合わせを含む。芳香族スルホン酸の嵩密度を上昇させるためには、芳香族酸が、複数のフッ素化アルコール基及び/または1つ以上の他の種類の基、例えば、カルボキシル、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、C1-5アルコキシ、ホルミル、エステル、任意に置換されたアルキル、C5以上の単環式、多環式、縮合多環式の脂環式、またはアリールを含むことが好ましく、該基は、任意にヘテロ原子を含んでもよい。好ましくは、TAGアニオンは、複数のフッ素化アルコール基を有し、より好ましくは、TAGアニオンが、それぞれの結合基を介して芳香族環に結合する複数のフッ素化アルコール基を有する。

## 【 0 0 2 9 】

熱酸発生剤は、好ましくは以下の一般式(I)のものであり、

## 【 0 0 3 0 】

## 【化 2】



## 【0031】

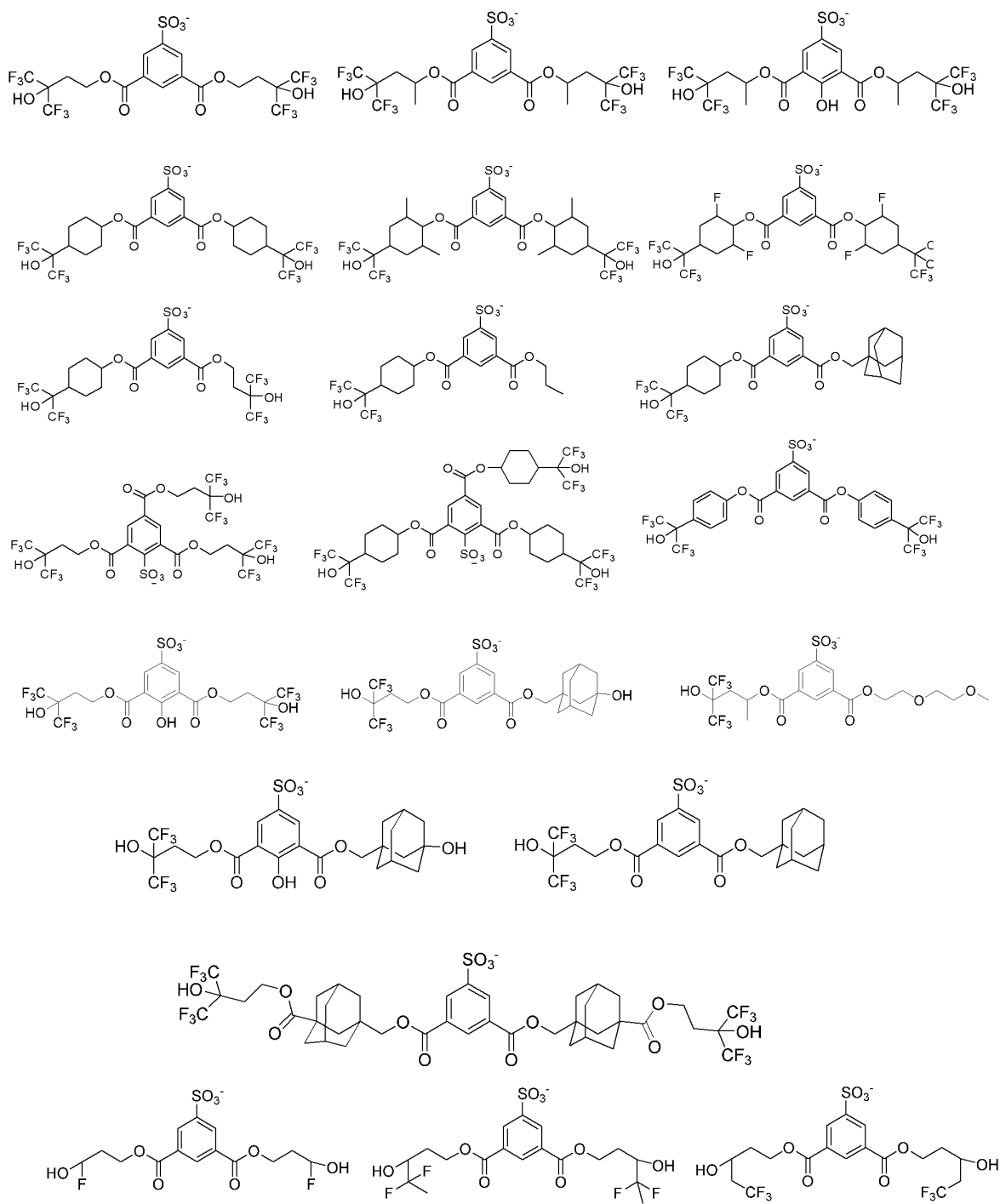
式中、 $Ar^1$  は、任意に置換された炭素環式または複素環式芳香族基を表す。 $Ar^1$  は、例えば、フェニルもしくはピリジル等の単一の芳香族環；ビフェニル等の別の芳香族基で置換された芳香族環；ナフチル、アントラセニル、ピレニル、もしくはキノリニル等の縮合芳香族環；または 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン、9, 10 - ジヒドロアントラセン、もしくはフルオレン等の芳香族ならびに非芳香族環の両方を有する縮合環系を含んでもよい。任意に芳香族基を置換してもよい。芳香族基は、例えば、 $C_{1-30}$  アルキル、 $C_{2-30}$  アルケニル、 $C_{7-30}$  アラルキル、 $C_{6-30}$  アリール、 $-OR^1$ 、 $-C_{1-30}$  アルキレン $-OR^1$ 、及び $-C_{1-30}$  アルキリデン $-OR^1$  等の 1 つ以上の置換基で置換されたその水素原子のうちの 1 つ以上を有し得、式中、 $R^1$  は、 $H$ 、 $C_{1-30}$  アルキル、 $C_{2-30}$  アルケニル、及び $C_{6-30}$  アリールから選択される。非置換もしくは置換  $Ar^1$  の代わりに、様々な芳香族基を使用することができる。そのような非置換芳香族基は、5 ~ 40 個の炭素、好ましくは 6 ~ 35 個の炭素、より好ましくは 6 ~ 30 個の炭素を有してもよい。好適な芳香族基には、フェニル、ビフェニル、ナフタレニル、アントラセニル、フェナントレニル、ピレニル、テトラセニル、トリフェニルエニル、テトラフェニル、ベンゾ[*f*]テトラフェニル、ベンゾ[*m*]テトラフェニル、ベンゾ[*k*]テトラフェニル、ペンタセニル、ペリレニル、ベンゾ[*a*]ピレニル、ベンゾ[*e*]ピレニル、ベンゾ[*ghi*]ペリレニル、コロネニル、キノロニル、7, 8 - ベンゾキノリニル、フルオレニル、及び 1, 2 - ジベンゾ[*b, h*]フルオレニルが含まれるが、これらに限定されず、これらの各々は、非置換または置換によってもよく、 $W$  は独立して、カルボキシル、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、 $C_{1-5}$  アルコキシ、及びホルミルから選択される基を表し、 $X$  は、以下に記載されるカチオンであり、 $Y$  は独立して、例えば、硫黄、任意に置換されたアミノ基、アミド、エーテル、カルボニルエステル、スルホニルエステル、スルホン、スルホンアミド、及び二価炭化水素基、例えば、 $C_{1-20}$  直鎖、分岐、または環状の任意に置換された炭化水素基、ならびにこれらの組み合わせから選択される結合基を表し、 $Z$  は独立して、ヒドロキシル、フッ素化アルコール、エステル、任意に置換されたアルキル、 $C_5$  以上の任意に置換された単環式、多環式、縮合多環式の脂環式、またはアリールから選択される基を表し、該基は任意にヘテロ原子を含んでもよいが、ただし、 $Z$  の少なくとも 1 つの出現がフッ素化アルコール基であることを条件とし、 $a$  は 0 以上、典型的には 0 ~ 2 の整数であり、 $b$  は 1 以上、典型的には 1 または 2 の整数であるが、ただし、 $a + b$  が少なくとも 1 であり、かつ芳香族基の利用可能な芳香族炭素原子の総数以下であることを条件とし、 $a + b$  は 2 ~ 5 であることが典型的であり、より典型的には 2 または 3 である。

## 【0032】

好適な例示的な熱酸発生剤アニオンには、これらに限定されないが、以下のものが挙げられる：

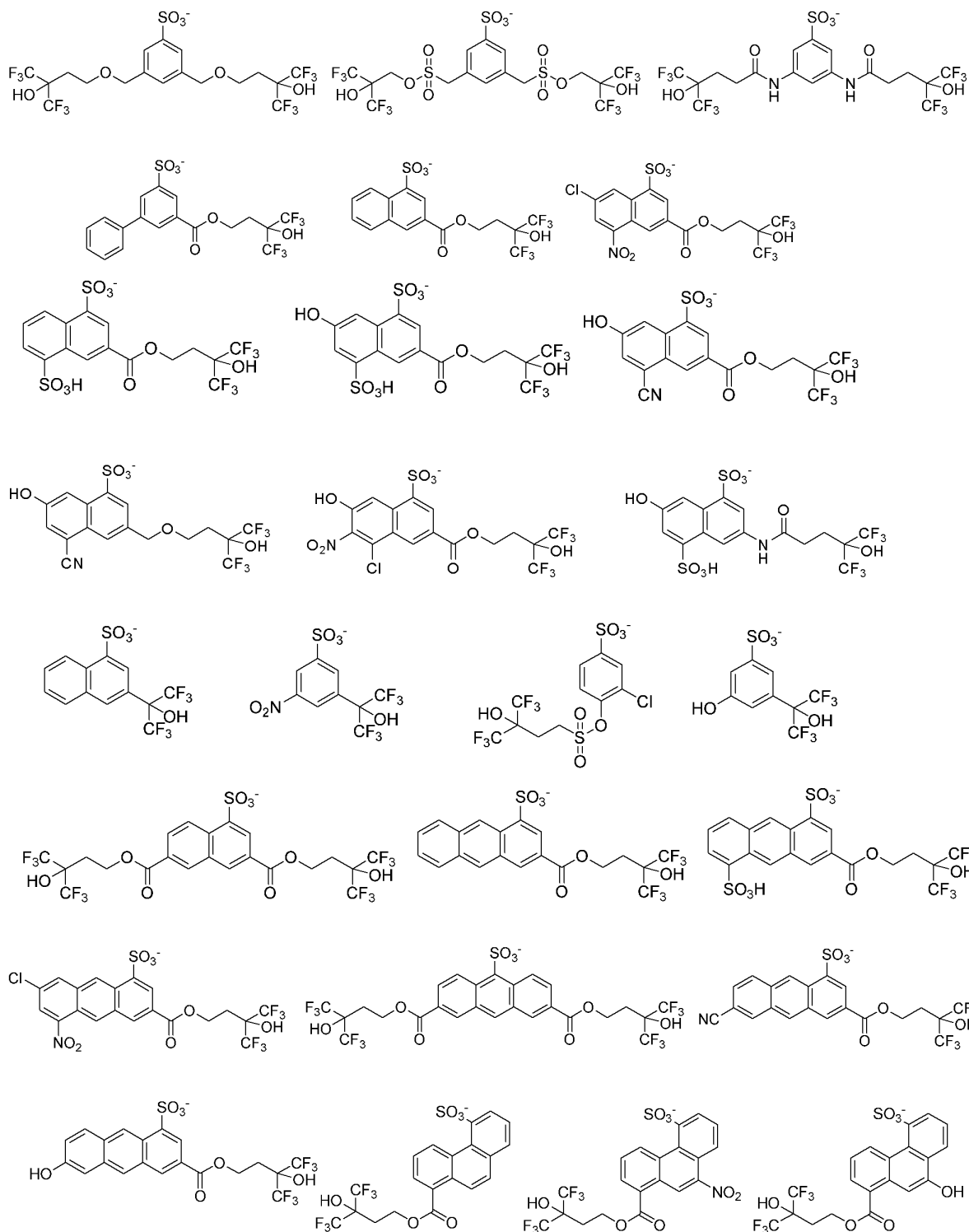
## 【0033】

## 【化 3 - 1】



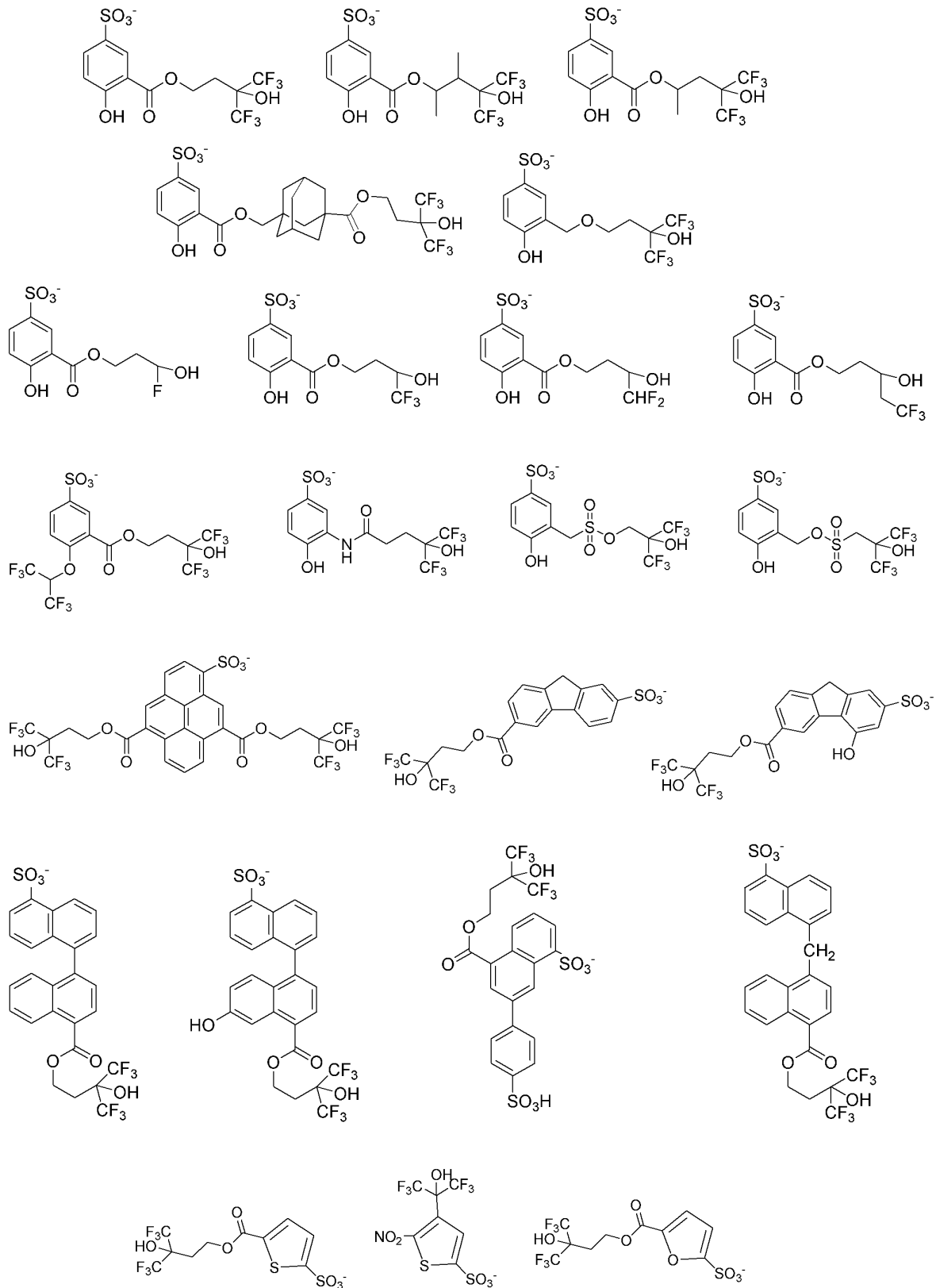
## 【 0 0 3 4 】

## 【化 3 - 2】



## 【 0 0 3 5 】

## 【化 3 - 3】



## 【 0 0 3 6 】

熱酸発生剤カチオンは、好ましくは有機カチオンである。好ましくは、カチオンは、一般式 (I) の窒素含有カチオンであり、



これは、窒素含有塩基Bのモノプロトン化の形態である。好適な窒素含有塩基Bには、例えば、任意に置換されたアミン、例えば、アンモニア、ジフルオロメチルアンモニア、

10

20

30

40

50

C 1 - 2 0 アルキルアミン、及び C 3 - 3 0 アリールアミン、例えば、ピリジンまたは置換されたピリジン（例えば、3 - フルオロピリジン）、ピリミジン、及びピラジン等の窒素含有複素芳香族塩基；窒素含有複素環式基、例えば、オキサゾール、オキサゾリン、またはチアゾリンが含まれる。前述の窒素含有塩基 B は、例えば、アルキル、アリール、ハロゲン原子（好ましくはフッ素）、シアノ、ニトロ、及びアルコキシから選択される 1 つ以上の基で任意に置換され得る。これらの中で、塩基 B は、好ましくは複素芳香族塩基である。

【 0 0 3 7 】

塩基 B は、典型的には  $0 \sim 5$ 、または  $0 \sim 4$ 、または  $0 \sim 3$ 、または  $1 \sim 0 \sim 3$  の  $pK_a$  を有する。本明細書中で使用されるとき、用語「 $pK_a$ 」は、当該技術分野で理解されている意味に従って使用され、つまり、 $pK_a$  は、おおよそ室温で、水溶液中で塩基性部分（B）の共役酸（ $BH^+$ ）の解離定数の（塩基 10 に対して）負の対数である。ある特定の実施形態において、塩基 B は、約 170 未満、または約 160、150、140、130、120、110、100、または 90 未満の沸騰点を有する。

10

【 0 0 3 8 】

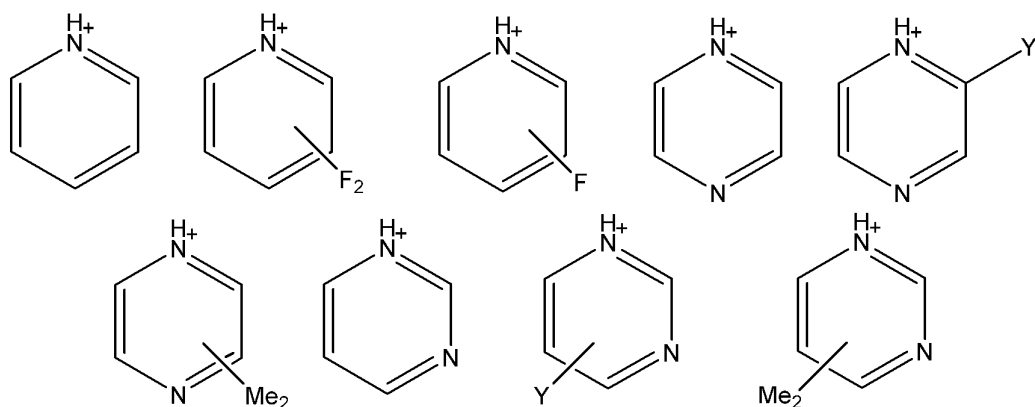
例示的な好適な窒素含有カチオン（ $BH^+$ ）には、 $NH_4^+$ 、 $CF_2HNH_2^+$ 、 $CF_3CH_2NH_3^+$ 、 $(CH_3)_3NH^+$ 、 $(C_2H_5)_3NH^+$ 、 $(CH_3)_2(C_2H_5)NH^+$ 、及び以下のものが挙げられ：

【 0 0 3 9 】

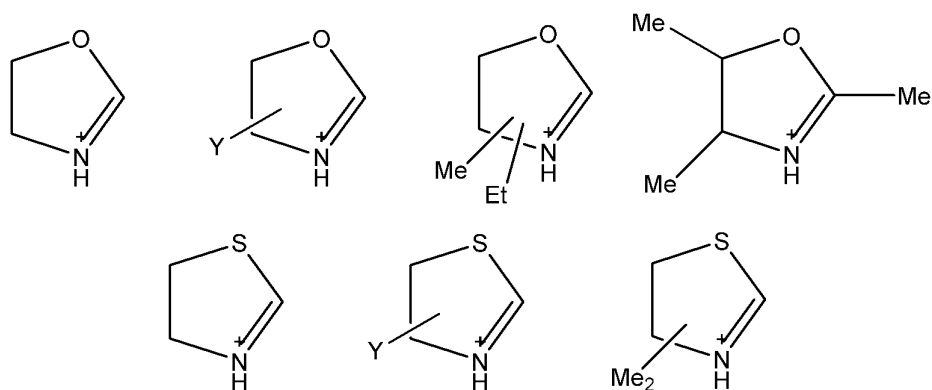
20



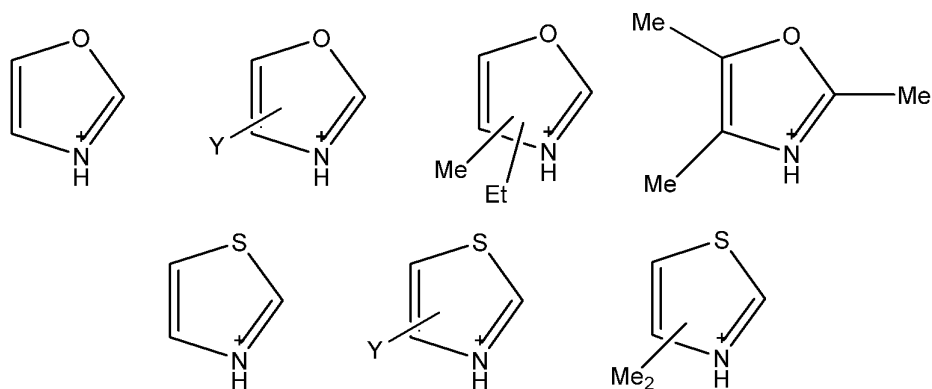
## 【化 4】



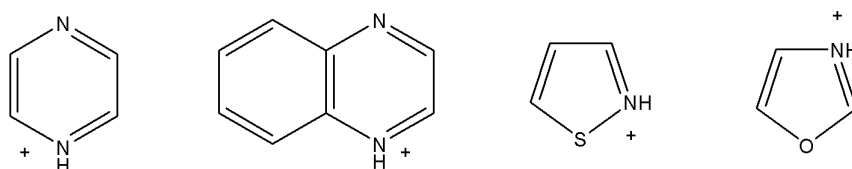
10



20



30



40

## 【 0 0 4 0 】

式中、Yは、アルキル、好ましくは、メチルまたはエチルである。

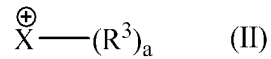
## 【 0 0 4 1 】

他の好適なカチオンには、オニウムカチオンが挙げられる。好適なオニウムカチオンには、例えば、スルホニウム及びヨードニウムカチオン、例えば、以下の一般式(II)のものが含まれる：

## 【 0 0 4 2 】

50

## 【化 5】



## 【 0 0 4 3 】

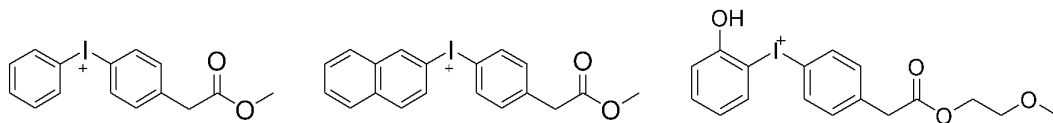
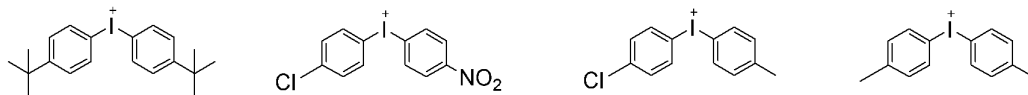
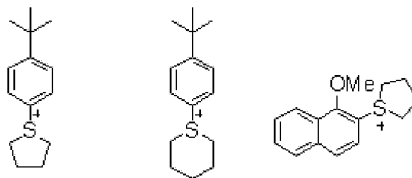
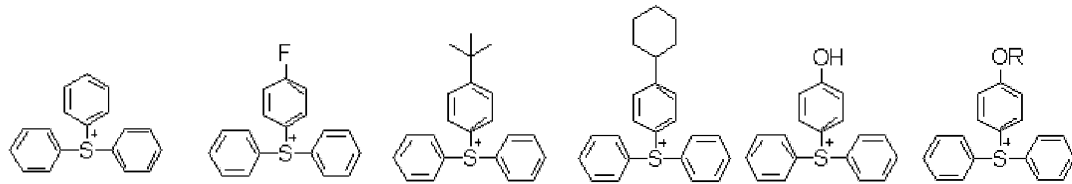
式中、XはSまたはIであり、XがIであるときには、aは2であり、XがSであるときには、aは3であり、 $R^3$ は独立して、任意に置換された $C_{1-30}$ アルキル、多環式もしくは単環式 $C_{3-30}$ シクロアルキル、多環式もしくは単環式 $C_{6-30}$ アリール、またはこれらの組み合わせ等の有機基から選択され、XがSであるとき、 $R^3$ 基のうちの2つは一緒に任意に環を形成する。

## 【 0 0 4 4 】

例示的な好適なスルホニウム及びヨードニウムカチオンには、以下が含まれる：

## 【 0 0 4 5 】

## 【化 6】



## 【 0 0 4 6 】

本発明に従った好適なTAGが、記載されているカチオンと共に記載されているアニオンの任意の組み合わせを含むことが理解されよう。例示的な好適なTAGは、これらに限定されないが、以下が含まれる：

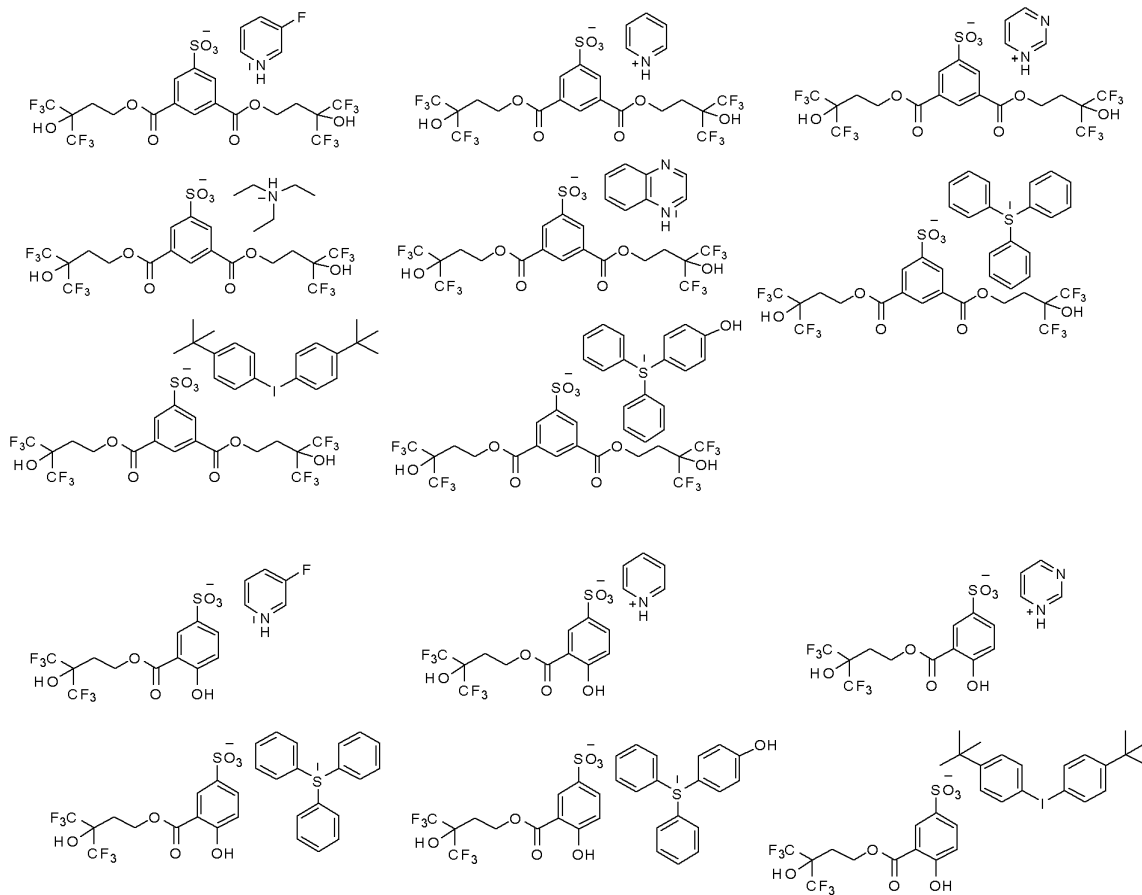
## 【 0 0 4 7 】

10

20

30

## 【化 7】



10

20

## 【0048】

TAGは、典型的には、300～2500、より典型的には500～1500の重量平均分子量Mwを有する。熱酸発生剤は、典型的には、100以下、例えば、110～100、例えば、80～90または70～80のベーク温度で活性化され得る。熱酸発生剤は、典型的には、トリミング組成物の全固形分に基づいて、0.01～20重量%、より典型的には0.1～10重量%、または1～5重量%の量で組成物中に存在する。

30

## 【0049】

本発明に従った好適な熱酸発生剤は、既知の技術及び市販されている開始材料を使用して、当業者によって作製され得る。例えば、好ましい熱酸発生剤は、遊離酸の溶液を溶媒中のアミンと一緒に、典型的には数時間攪拌することにより作製することができる。スルホニウムまたはヨードニウムカチオンを有するTAGは、溶媒中で典型的には数時間、芳香族スルホネートアニオンの塩を、スルホニウムまたはヨードニウムカチオンの塩と一緒に混合することにより発生させることができる。

## 【0050】

本トリミング組成物は、溶媒または溶媒混合物をさらに含む。本トリミング組成物を配合かつ成形するための好適な溶媒材料は、本トリミング組成物の非溶媒成分に対して非常に優れた溶解度特性を呈するが、相互混合を最小限に抑えるために、下部フォトレジストパターンを顕著には溶解させない。溶媒は、典型的には、水、有機溶媒、及びそれらの組み合わせから選択される。本トリミング組成物のための好適な有機溶媒は、例えば、n-ブチルプロピオネート、n-ペンチルプロピオネート、n-ヘキシルプロピオネート、ならびにn-ヘプチルプロピオネート等のアルキルプロピオネート、及び酪酸n-ブチル、酪酸イソブチル、ならびにイソ酪酸イソブチル等の酪酸アルキル等のアルキルエステルと、2,5-ジメチル-4-ヘキサノンならびに2,6-ジメチル-4-ヘプタノン等のケトンと、n-ヘプタン、n-ノナン、n-オクタン、n-デカン、2-メチルヘプタン、

40

50

3 - メチルヘプタン、3, 3 - ジメチルヘキサンならびに2, 3, 4 - トリメチルペンタン、及びペルフルオロヘプタン等のフッ素化脂肪族炭化水素等の脂肪族炭化水素と、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、3 - メチル - 1 - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、1 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - ヘキサノール、2 - ヘプタノール、2 - オクタノール、3 - ヘキサノール、3 - ヘプタノール、3 - オクタノール、ならびに4 - オクタノール等の直鎖、分岐、もしくは環状C<sub>4</sub> - C<sub>9</sub> - 価アルコール等のアルコールと、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ブタノールと、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - デカフルオロ - 1 - ヘキサノールと、2, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1, 6 - ヘキサンジオール、ならびに2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロ - 1, 8 - オクタンジオール等のC<sub>5</sub> - C<sub>9</sub> フッ素化ジオールと、イソペンチルエーテルならびにジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテルと、それらの溶媒のうちの1つ以上を含有する混合物と、を含む。それらの有機溶媒のうち、アルコール、脂肪族炭化水素、及びエーテルが好ましい。本トリミング組成物の溶媒成分は、典型的には、本トリミング組成物に基づいて、90 ~ 99重量%、より好ましくは95 ~ 99重量%の量で存在する。

#### 【0051】

本トリミング組成物は任意の添加剤を含むことができる。例えば、本トリミング組成物は、レジストパターンの表面領域と反応して、その表面領域を有機溶媒リンス剤中で可溶性にする追加成分を含むことができる。この任意の成分は、好ましくは、-OH、アミン、-SH、ケトン、アルデヒド、式中Xがハロゲンである-SiX、ビニルエーテル、及びそれらの組み合わせから選択される官能基を含有する。任意の特定の理論によって限定されることを所望せず、成分は、レジストパターン内に拡散し、かつそのパターンのカルボン酸基と反応すると考えられている。この反応結果によって表面に極性変化がもたらされ、その表面を有機溶媒中で可溶性にする。この成分は、例えば、フォトレジストパターンがネガティブ型現像(NTD)によって形成され、そのパターンが、酸不安定基を含むフォトレジストの露光された部分から構成される場合に有用となり得る。そのような成分は、使用される場合、典型的には、本トリミング組成物の全固形分に基づいて、0.1 ~ 10重量%の量で存在する。

#### 【0052】

本トリミング組成物は、界面活性剤をさらに含むことができる。典型的な界面活性剤は、両親媒性性質を呈するものを含むが、これは、それらの界面活性剤が、親水性であると同時に疎水性でもあり得ることを意味する。両親媒性界面活性剤は、水に対する強い親和性を有する1つまたは複数の親水性頭部基、及び有機物親和性で撥水する長い疎水性尾部を有する。好適な界面活性剤は、イオン性(すなわち、アニオン性ならびにカチオン性)、または非イオン性であってよい。界面活性剤のさらなる実施例は、シリコーン界面活性剤、ポリ(アルキレンオキシド)界面活性剤、及びフッ素化系界面活性剤を含む。好適な非イオン性界面活性剤は、TRITON(登録商標)X-114、X-100、X-45、ならびにX-15等のオクチルならびにノニルフェノールエトキシレートと、TERGITOL(登録商標)TMN-6(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan USA)等の分岐第2級アルコールエトキシレートと、を含むが、それらに限定されない。さらに別の例示的な界面活性剤は、アルコール(第1級ならびに第2級)エトキシレート、アミンエトキシレート、グルコシド、グルカミン、ポリエチレングリコール、ポリ(エチレングリコール-コ-プロピレングリコール)、またはManufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N. J.によって公開された、McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition for the Year 2000に開示される

他の界面活性剤を含む。また、アセチレンジオール誘導体である非イオン性界面活性剤も好適であり得る。そのような界面活性剤は、Air Products and Chemicals, Inc. of Allentown, PAから商業的に入手可能である、SURFYNOL（登録商標）及びDYNOL（登録商標）という商標名で販売されているものである。追加の好適な界面活性剤は、トリ-ブロックEO-PO-EOコ-ポリマーPLURONIC（登録商標）25R2、L121、L123、L31、L81、L101、及びP123（BASF, Inc.）等の他のポリマー化合物を含む。そのような界面活性剤及び他の任意の添加剤は、使用される場合、典型的には、本トリミング組成物の全固形分に基づいて、組成物中に0.01～10重量%等の少量で存在する。

【0053】

10

本トリミング組成物に架橋剤が存在しないのが好ましいのは、そのような材料は、レジストパターンの寸法を増大させてしまうためである。

【0054】

本トリミング組成物は以下の既知の手順に従って調製することができる。例えば、溶媒成分中の本組成物の固形成分を溶解することによって、本組成物を調製することができる。本組成物の所望の全固形分含有量は、所望の最終層厚さ等の要因によって決定するであろう。本トリミング組成物の固形分含有量は、本組成物の総重量に基づいて、好ましくは1～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。

【0055】

フォトレジストパターントリミング方法

20

ここで、本発明に従ったフォトレジストパターントリミング技術を用いてフォトリソグラフィパターンを形成するための例示的な方法フローを示す図1A～Hを参照して、本発明による方法について説明する。示される方法フローはポジティブ型現像方法のものであるが、ネガティブ型現像（NTD）方法にも本発明を適用することができる。また、示される方法フローは、単一のレジストマスクを使用してトリミングされたフォトレジストパターンを下部基板に転写するパターン形成方法についても説明するが、本トリミング方法は、他のリソグラフィ方法、例えば、リソ-リソ-エッチ（LLE）、リソ-エッチ-リソ-エッチ（LELE）、もしくは自己整合二重パターン形成（SADP）等の二重パターン形成方法で、イオン注入マスクとして使用することができるか、または、フォトレジストパターンのトリミングが有利となるであろう他の任意の他のリソグラフィ方法

30

【0056】

図1Aは、様々な層及び特徴を含み得る基板100の横断面を示す。基板は、半導体等、ケイ素等、化合物半導体（例えば、III～VもしくはII～VI）、ガラス、石英、セラミック、及び銅等の材料のものであってよい。典型的には、基板は、単一の結晶ケイ素もしくは化合物半導体ウエハ等の半導体ウエハであり、1つ以上の層、及びその表面に形成されるパターン形成された特徴を有することができる。パターン形成される1つ以上の層102を、基板100上に提供することができる。例えば、基板材料内に溝を形成することが所望されるとき、下部ベース基板材料自体を任意にパターン形成することができる。ベース基板材料自体をパターン形成する場合、パターンは基板の層内に形成されると

40

【0057】

層は、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、白金、そのような金属の窒化物もしくはケイ素化合物、ドーパ非結晶質ケイ素、またはドーパポリシリコンの層等の1つ以上の導電層と、酸化ケイ素、窒化ケイ素、オキシ窒化ケイ素、または金属酸化物の層等の1つ以上の誘電層と、単結晶ケイ素等の半導体層と、それらの組み合わせと、を含み得る。エッチングされる層は、様々な技術、例えば、プラズマ促進CVD、低圧CVD、もしくはエピタキシャル成長等の化学気相成長法（CVD）、スパッタリングもしくは蒸発等の物理気相成長法（PVD）、または電気めっきによって形成することができる。エッチングされる1つ以上の層102の特定の厚さは、形成され

50

る材料及び特定のデバイスに応じて変化するであろう。

【0058】

エッチングされる特定の層、フィルム厚さならびにフォトリソグラフィ材料、及び使用される方法に応じて、層102上にハードマスク層103及び/または底部反射防止コーティング(BARC)104を配置し、それらの上にフォトレジスト層106をコーティングすることが所望され得る。エッチングされる層が大きなエッチングの深さを必要とする場合、及び/または特定のエッチング液が不十分なレジスト選択性を有する場合は、例えば、非常に薄いレジスト層を有するハードマスク層を使用することが所望され得る。ハードマスク層を使用する場合、形成されるレジストパターンをハードマスク層103に転写することができ、次いで、そのハードマスク層103を、下層102をエッチングするためのマスクとして使用することができる。好適なハードマスク材料及び形成方法は、当該技術分野で知られている。典型的な材料には、例えば、タングステン、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、オキシ窒化アルミニウム、酸化ハフニウム、非結晶質炭素、オキシ窒化ケイ素、及び窒化ケイ素が含まれる。ハードマスク層は、異なる材料の単一の層または複数の層を含むことができる。例えば、化学もしくは物理気相成長法技術によって、ハードマスク層を形成することができる。

10

【0059】

基板及び/または下層が、別途、フォトレジスト露光中に相当量の入射放射線を反射して、形成されたパターンの質に悪影響を及ぼしてしまう場合は、底部反射防止コーティングが望ましいものとなり得る。そのようなコーティングによって、焦点深度、露光寛容度、線幅均一性、及びCD制御を改善することができる。レジストが深紫外線(300nm以下)、例えば、KrFエキシマレーザ光(248nm)、またはArFエキシマレーザ光(193nm)に露光される場合は、典型的には反射防止コーティングが使用される。反射防止コーティングは、単一の層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及び形成方法は、当該技術分野で知られている。反射防止材料は、商業的に入手可能なものであり、例えば、AR(商標)商標のもと、Rohm and Haas Electronic Materials LLC(Marlborough, MA USA)によって販売されているもので、AR(商標)40AならびにAR(商標)124反射防止(antireflectant)剤材料等といったものである。

20

【0060】

フォトレジスト層106は、フォトレジスト材料、典型的には、酸不安定基を有するマトリックスポリマーを含む化学増幅感光性組成物から形成される。フォトレジスト層は、基板上で反射防止層104(存在する場合)の上に配置される。本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、基板に適用することができる。それらの中では、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では、利用される特定のコーティング装置、溶液の粘度、コーティングツールの速度、及びスピニングに許容される時間に基づいて、コーティング溶液の固形分含有量を調整して、所望のフィルム厚さをもたらすことができる。フォトレジスト層106の典型的な厚さは、約500~3000である。

30

【0061】

次いで、フォトレジスト層106をソフトベーキングして層内の溶媒含有量を最小限に抑え、それによって、非粘着コーティングを形成し、かつ基板に対する層の粘着性を改善することができる。熱板上またはオープン内でソフトベーキングを実施することができるが、熱板で実施するのが典型的である。ソフトベーキング温度及び時間は、例えば、フォトレジストの特定の材料、及び厚さによって決定するであろう。典型的なソフトベーキングは、約90~150の温度、かつ約30~90秒の時間で実施される。

40

【0062】

次いで、フォトレジスト層106を、フォトマスク110によって活性化放射線108に露光することによって、露光された領域と露光されていない領域との間の溶解度に相違を生じさせる。フォトレジスト組成物の本組成物に対して活性化している放射線への露光

50

に対して本明細書中で参照することによって、放射線はフォトレジスト組成物中で潜像を形成し得ることが示される。フォトリソマスクは、活性化放射線によって露光される、もしくは露光されていないレジスト層の領域にそれぞれ対応する、光学的に透明な領域ならびに光学的に不透明な領域を有する。露光波長は、典型的には、400 nm以下、300 nm以下、もしくは200 nm以下で、例えば193 nm、またはEUV波長（例えば、13.4もしくは13.5 nm）であるが、好ましいのは、193 nm（液浸もしくはドライリソグラフィ）ならびにEUVである。露光エネルギーは、典型的には約10～80 mJ/cm<sup>2</sup>であり、露光ツール及び感光性組成物の成分によって決定する。

#### 【0063】

フォトレジスト層106の露光に続いて、典型的には露光後ベーク（PEB）を行う。例えば、熱板上またはオープン内でPEBを実施することができる。PEBの条件は、例えば、特定のフォトレジスト組成物及び層厚さによって決定するであろう。PEBは、典型的には、約80～150の温度、かつ約30～90秒の時間で実施される。それによって、極性が切り替えられた領域と、切り替えられていない領域（それぞれ露光された領域及び露光されていない領域に対応する）との間の境界によって画定される潜像を形成する。

#### 【0064】

次いで、フォトレジスト層106を現像してその層の露光された領域を除去し、図1Bに示す複数の特徴を有するレジストパターン106'を形成する露光されていない領域を残す。それらの特徴は、例えば、線及び/またはコンタクトホールパターンを、パターン化される下層内に形成するのを可能にする、複数の線及び/または円柱ポストを含み得るが、それらに限定されない。それらの形成されたパターンは、L<sub>1</sub>と示される初期寸法、線パターンの場合の線幅、またはポストパターンのポスト直径を有する。ネガティブ型現像方法では、フォトレジスト層の露光されていない領域が除去され、かつ露光された領域が残存してレジストパターンを形成する場合、典型的には有機溶媒現像液を使用する。その有機溶媒現像液は、例えば、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素、及びそれらの混合物から選択される溶媒であってよいが、2-ヘプタノン及び酢酸n-ブチルが典型的である。

#### 【0065】

本明細書中に記載されるフォトレジストパターントリミング組成物の層112は、図1Cに示されるフォトレジストパターン106'上に形成される。本トリミング組成物は、典型的には、スピンコーティングによって基板に適用される。利用される特定のコーティング装置、溶液の粘度、コーティングツールの速度、及びスピニングに許容される時間に基づいて、コーティング溶液の固形分含有量を調整して、所望のフィルム厚さをもたらすことができる。パターントリミング層112の典型的な厚さは、200～1500であり、典型的にはパターン形成されていない基板上で測定される。

#### 【0066】

次いで、図1Dに示されるように、基板をベークしてトリミング組成物層内の溶媒を除去し、熱酸発生剤を活性化させ、発生した酸がレジストパターン106'の表面内に拡散することを可能にしてレジストパターン表面領域114内での極性変化反応をもたらす。ベークを熱板またはオープンを用いて実施することができるが、熱板が典型的である。好適なベーク温度は、50超、例えば70超、90超、120超、または150超であるが、70～160の温度かつ約30～90秒の時間が典型的である。単一のベークステップが典型的であるが、複合ステップのベークをレジストプロファイルの調整に使用する、かつ役立たせることができる。

#### 【0067】

次いで、フォトレジストパターンを、リンス剤、典型的には現像溶液と接触させて、残りのトリミング組成物層112、及びフォトレジストパターンの表面領域114を除去し、それによって得られたトリミングされたパターン106''を図1Eに示す。リンス剤は、典型的には、水性アルカリ現像液、例えば第4級水酸化アンモニウム溶液、及び、例え

10

20

30

40

50

ば 0.26 の規定度 (N) (2.38 重量%) のテトラメチル水酸化アンモニウム (TM AH) 等のテトラ - アルキル水酸化アンモニウム溶液である。代替として、有機溶媒現像液が使用されてもよく、例えば、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素、及びそれらの混合物、例えば、2 - ヘプタノン及び酢酸 n - ブチルから選択される溶媒が挙げられる。さらに、リンス剤は水であってもよい、または水を含んでもよい。得られた構造を図 1 E に示す。レジストパターンは、トリミング後、寸法 ( $L_2$ ) を有するが、この寸法はトリミング前の形状と比較して小さい。

【0068】

レジストパターン 106'' をエッチングマスクとして使用することで、BARC 層 104 を選択的にエッチングして BARC パターン 104' を形成し、それによって図 1 F に示される下部ハードマスク層 103 を露光する。次いで、そのレジストパターンを再度エッチングマスクとして使用することで、ハードマスク層を選択的にエッチングすることによって、パターン形成された BARC、及び図 1 G に示されるハードマスク層 103' がもたらされる。BARC 層ならびにハードマスク層をエッチンするための好適なエッチング技術ならびに化学的性質は当該技術分野で知られており、例えば、それらの層の特定の材料によって決定するであろう。反応性イオンエッチング等のドライエッチング方法が典型的である。次いで、既知の技術、例えば、酸素プラズマ灰化を用いて、レジストパターン 106'' 及びパターン形成された BARC 層 104' を基板から除去する。次いで、ハードマスクパターン 103' をエッチングマスクとして使用して、1 つ以上の層 102 を選択的にエッチングする。下層 102 をエッチングするための好適なエッチング技術及び化学的性質は当該技術分野で知られているが、反応性イオンエッチング等のドライエッチング方法が典型的である。次いで、既知の技術、例えば、反応性イオンエッチング等のドライエッチング方法、またはウェット剥離を用いて、パターン形成されたハードマスク層 103' を基板表面から除去する。得られた構造は、図 1 H に示されるエッチングされた特徴 102' のパターンである。代替の例示的な方法では、ハードマスク層 103 を用いることなくフォトリジストパターン 106'' を用いて、層 102 を直接パターン形成することが望ましい。レジストパターンを用いる直接パターン形成を採用することができるかは、含まれる材料、レジスト選択性、レジストパターン厚さ、及びパターン寸法等の要因によって決定するであろう。

【0069】

以下の非限定実施例は、本発明を例示するものである。

【実施例】

【0070】

表 1 に示される熱酸発生剤を、以下に記載される実施例で使用した。

【0071】

10

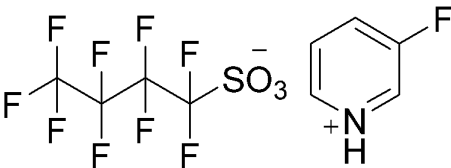
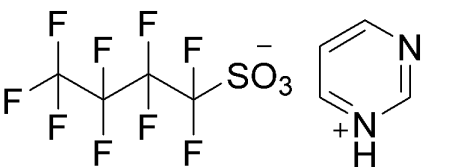
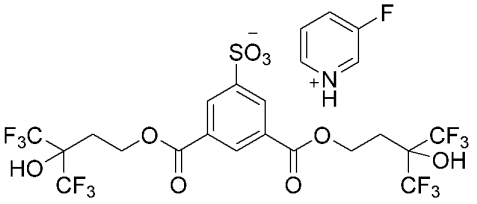
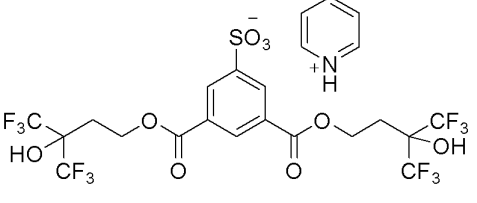
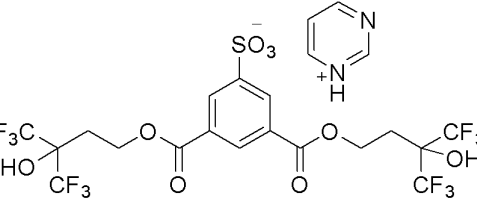
20

30



【表 1】

表1

TAG番号	TAG名	構造	アニオン MW	アニオンモル 体積(cm <sup>3</sup> )
TAG-1 (比較)	3FP PFBuS		299.09	159.74
TAG-2 (比較)	ピリミジニウム PFBuS		299.09	159.74
TAG-3	3FP SIPA DiHFA		633.33	418.13
TAG-4	Pyr SIPA DiHFA		633.33	418.13
TAG-5	ピリミジニウム SIPA DiHFA		633.33	418.13

## 【0072】

熱酸発生剤の合成

実施例 1 : TAG - 3 の合成

3 - フルオロピリジン - 1 - イウム 3 , 5 - ビス ( ( 4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 3 -  
 ヒドロキシ - 3 - ( トリフルオロメチル ) ブトキシ ) カルボニル ) ベンゼンスルホン酸 ( 3FP SIPA - DiHFA ) ( TAG - 3 ) を、スキーム 1 で以下に示される反応順  
 序に従って調製した。

## 【0073】

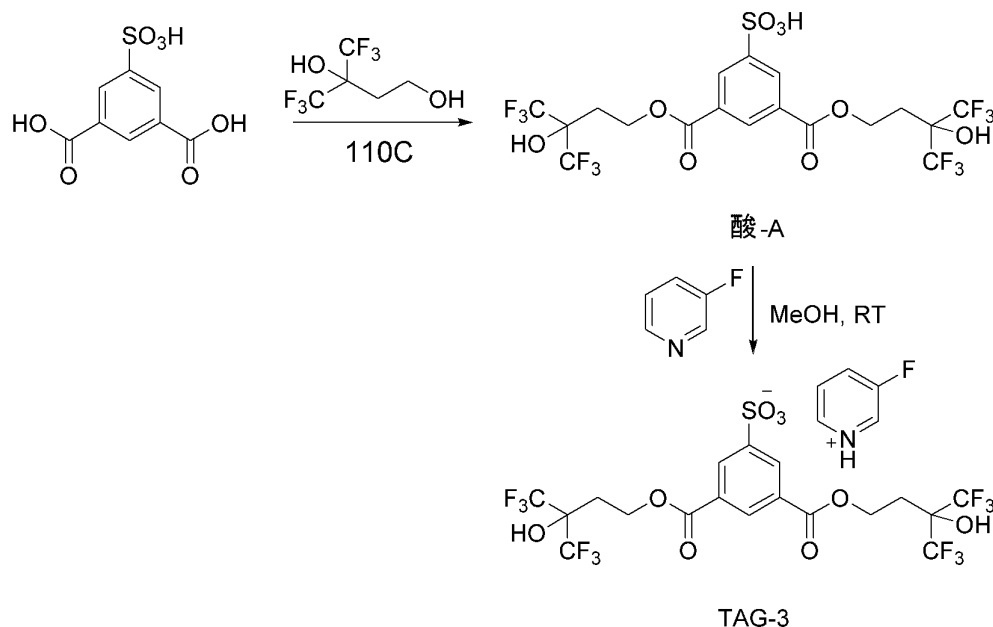
10

20

30

40

## 【化 8】



10

スキーム1:TAG-3(3FP SIPA-DiHFA)の合成

20

## 【0074】

3,5-ビス((4,4,4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホン酸(酸-A)の合成: 50重量%の水溶液としての5-スルホイソフタル酸(6.3g、24.3mmol)を、15g(70.7mmol)の4,4,4-トリフルオロ-3-(トリフルオロメチル)ブタン-1,3-ジオールと、窒素流下、室温で混合した。次いで、反応混合物の温度を、110~120に上昇させた。この温度で、副生成物である水を蒸発させ続けながら、反応を2~3時間実行した。次いで、その反応混合物を1M HCl水溶液中に注いだ。5~10分後、その混合物は2つの層内に分離した。有機層を回収して、1M HCl水溶液で3度洗浄し、次いで、ジエチルエーテルで抽出した。次いで、その粗生成物を、MgSO<sub>4</sub>を介して乾燥させた。回転蒸発によって揮発性汚染物質を除去した。その粗生成物をヘプタン:アセトン(8:2)でさらに洗浄したところ、固体酸Aが64%の収率でもたらされた。<sup>1</sup>H NMR((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO、500MHz): 2.63(t、4H)、4.68(t、4H)、7.11(bs、3H)、8.68(m、3H)。<sup>19</sup>F NMR((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO、500MHz): -76.56

30

## 【0075】

3-フルオロピリジン-1-イウム3,5-ビス((4,4,4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホネート(3FP SIPA-DiHFA)TAG-3の合成: メタノール(200mL)中の3,5-ビス((4,4,4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホン酸(酸-A)(32g、48.33mmol)の溶液に、3-フルオロピリジン(7g、72.14mmol)を添加した。得られた混合物を室温で一晩攪拌した。完了したら、反応混合物を減圧下で濃縮した。ヘプタン(300mL)を、得られた粗生成物にグー(gue)として添加し、混合物を2時間以上そのままにしておいた。グーは徐々に固形になり始めた。白い固形物を濾過し、ヘプタン及びジクロロメタンで洗浄して、純粋な生成物3-フルオロピリジン-1-イウム3,5-ビス((4,4,4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホネート(3FP SIPA-DiHFA)(TAG

40

50

- 3) を 90% の収率 (32 g) で得た。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 2.17 (t, 4H)、4.14 (t, 4H)、7.30 (m, 4H)、8.45 (m, 3H)。 $^{19}\text{F}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 500 MHz): -76.56、-123.06

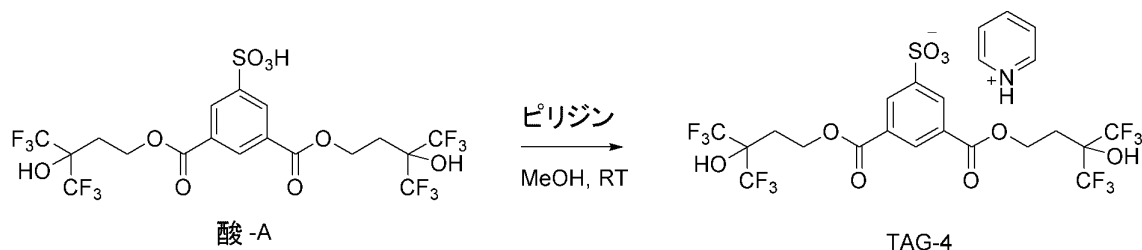
【0076】

実施例 2: TAG-4 の合成

ピリジン-1-イウム 3, 5-ビス((4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホネート (Pyr SIPA-DiHFA) (TAG-4) を、スキーム 2 で以下に示される反応順序に従って調製した。

【0077】

【化 9】



スキーム 2: TAG-4 (Pyr SIPA-DiHFA) の合成

【0078】

ピリジン-1-イウム 3, 5-ビス((4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホネート (Pyr SIPA-DiHFA) TAG-4 の合成: 化合物 TAG-4 を、実施例 TAG-3 で上に示されるものと同じ手順で白い固形物として 90% の収率で合成した。 $^1\text{H}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 500 MHz): 2.63 (t, 4H)、4.68 (t, 4H)、7.11 (bs, 3H)、8.68 (m, 3H)、8.50 (m, 2H)、9.16 (m, 1H)、9.23 (m, 2H)。 $^{19}\text{F}$  NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 500 MHz): -76.62

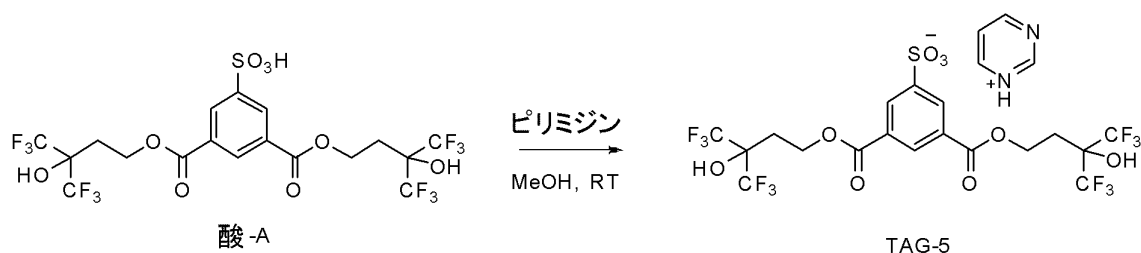
【0079】

実施例 3: TAG-5 の合成

ピリミジン-1-イウム 3, 5-ビス((4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホネート (ピリミジニウム SIPA-DiHFA) (TAG-5) を、スキーム 3 で以下に示される反応順序に従って調製した。

【0080】

【化 10】



スキーム 3: TAG-5 (ピリミジニウム SIPA-DiHFA) の合成

【0081】

ピリミジン-1-イウム 3, 5-ビス((4, 4, 4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

- 3 - (トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホネート(ピリミジニウムSIPA-DiHFA)TAG-5の合成:化合物TAG-5を、実施例TAG-3で上に示されるものと同じ手順で白い固形物として86%の収率で合成した。<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sup>6</sup>, 500 MHz): 2.59(t, 4H)、4.63(t, 4H)、7.65(bs, 1H)、8.51(m, 3H)、8.92(BS, 2H)、9.30(bs, 1H). <sup>19</sup>F NMR((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 500 MHz): -76.48

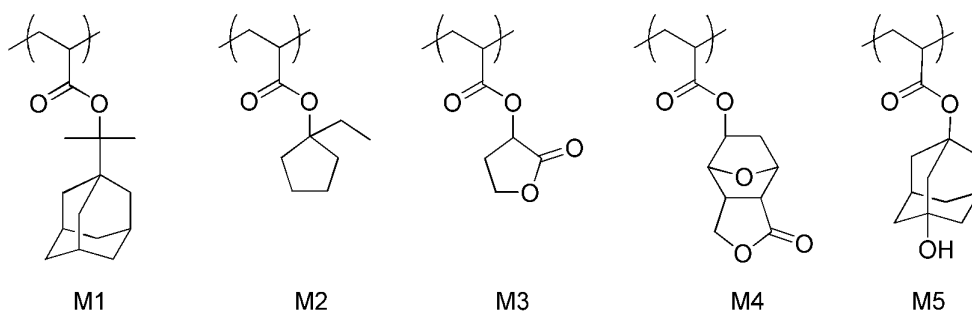
#### 【0082】

##### フォトレジスト組成物の調製

以下のモノマーM1~M5を使用して、以下に記載されるフォトレジスト(フォトレジスト組成物A)を調製するためのポリマーを形成した。

#### 【0083】

##### 【化11】



#### 【0084】

4.54 gのポリマーA(M1/M2/M3/M4/M5 = 2/1/4/1/2モル比、MW = 10K)、0.401 gの(4-t-ブチルフェニル)テトラメチレンスルホニウムノルボルニルペフルオロエトキシエチルスルホネート(TBPTMS-NBPFEES)、0.178 gのトリフェニルスルホニウム4,4,5,5,6,6-ヘキサフルオロジヒドロ-4H-1,3,2-ジチアジン1,1,3,3-テトラオキシド(TPS-PFSI-CY6)、0.039 gの1-(テルトブチルオキシカルボニル)-4-ヒドロキシビペリジン(TBOC-4HP)、0.008 gのPOLYFOX 656界面活性剤(Omnova Solutions Inc.)、75.87 gのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、及び18.97 gのシクロヘキサノンを含わせて、ポジティブ化学増幅フォトレジスト組成物を調製した。

#### 【0085】

##### フォトレジストパターンが形成されたウエハの調製

80 nmのBARC層(AR(商標)40A反射防止剤(antireflectant)、Dow Electronic Materials, Marlborough, MA USA)でコーティングされた8インチのケイ素ウエハを、フォトレジスト組成物Aを用いてスピンコーティングして、100 で60秒間ソフトベークしたところ、900 のレジスト層厚さがもたらされた。このウエハを、NA = 0.75であるASML ArF 1100スキャナー、双極子35Y照明(0.89/0.64シグマ)、及びアウトター/インナーシグマが0.89/0.64である双極子-35Yの下、120 nmで1:1及び1:8のPSM形状を有する線ならびに空間パターンを有するマスクを用いて露光した。その露光されたウエハを、100 で60秒間露光後ベークして、0.26N TMAH溶液を用いて現像したところ、120 nmの1:1及び1:8の線及び空間パターン(デューティー比 = 1:1)画像化レジスト層がもたらされた。パターンのCDは、500ボルト(V)の加速電圧ならびに5.0ピコアンペア(pA)のプローブ電流で動作するHitachi 9380 CD-SEMを使用する、150Kxの倍率を用いたトップダウン走査電子顕微鏡(SEM)によって取り込まれた画像を処理して

決定した。各ウエハに対して3つの露光寛容度を取得して平均化した。次いで、多項式回帰を用いて、その平均化された露光寛容度を適合させて、レジストパターントリミングを行わない場合の120 nmの線の正確なサイジング線量を決定した。次いで、このサイジング線量を、レジストパターントリミングされたウエハの多項式回帰を用いて使用して、パターントリミングされたウエハそれぞれの最終CDを算出した。CD測定の結果を表2に示す。

#### 【0086】

フォトレジストトリミング組成物、パターントリミング、及び評価

実施例4(比較)(PTC-1)

n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸ポリマー(77/23重量比)の0.202 gのコポリマーと、0.014 gの3-フルオロピリジン-1-イウム1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン-1-スルホネートTAG-1(3FP PFBUS)と、7.827 gのメチルイソブチルカルビノールと、1.957 gのイソアミルエーテルと、を、全成分が溶解するまで混合した。その混合物を0.2ミクロンのナイロンフィルタで濾過したところ、フォトレジストトリミング組成物PTC-1がもたらされた。PTC-1の60 nmのフィルムを、上で調製されたように、フォトレジストパターン形成されたウエハ上でスピコートイングし、熱板上で60秒間、70 または90 でベーキングして、SHノズルを用いて、2.38重量%のTMAH現像液中で12秒間現像した。トリミングされたパターンのCDを、予めトリミングされたパターンと同じ様式で測定し、その結果を表2に示す。

#### 【0087】

実施例5(比較)(PTC-2)

n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸ポリマー(77/23重量比)の0.203 gのコポリマーと、0.013 gのピリミジン-1-イウム1,1,2,2,3,3,4,4,4-ノナフルオロブタン-1-スルホネートTAG-2(ピリミジニウムPFBUS)と、7.827 gのメチルイソブチルカルビノールと、1.957 gのイソアミルエーテルと、を、全成分が溶解するまで混合した。PTC-2中のTAG-2の含有量は、実施例1のTAG-1含有量に対して等モルである。その混合物を0.2ミクロンのナイロンフィルタを用いて濾過したところ、フォトレジストトリミング組成物PTC-2がもたらされた。PTC-2の60 nmのフィルムを、上で調製されたように、フォトレジストパターン形成されたウエハ上でスピコートイングし、熱板上で60秒間、70 または90 の温度でベーキングして、SHノズルを用いて、2.38重量%のTMAH現像液中で12秒間現像した。トリミングされたパターンのCDを、予めトリミングされたパターンと同じ様式で測定し、その結果を表2に示す。

#### 【0088】

実施例6(PTC-3)

n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸ポリマー(77/23重量比)の0.191 gのコポリマーと、0.025 gの3-フルオロピリジン-1-イウム3,5-ビス((4,4,4-トリフルオロ-3-ヒドロキシ-3-(トリフルオロメチル)ブトキシ)カルボニル)ベンゼンスルホネートTAG-3(3FP SIPA-DiHFA)と、7.827 gのメチルイソブチルカルビノールと、1.957 gのイソアミルエーテルと、を、全成分が溶解するまで混合した。PTC-3中のTAG-3の含有量は、実施例1のTAG-1含有量に対して等モルである。その混合物を0.2ミクロンのナイロンフィルタで濾過したところ、フォトレジストトリミング組成物PTC-3がもたらされた。PTC-3の60 nmのフィルムを、上で調製されたように、フォトレジストパターン形成されたウエハ上でスピコートイングし、熱板上で60秒間、90 の温度でベーキングして、SHノズルを用いて、2.38重量%のTMAH現像液中で12秒間現像した。トリミングされたパターンのCDを、予めトリミングされたパターンと同じ様式で測定し、その結果を表2に示す。

#### 【0089】

## 実施例 7 ( P T C - 4 )

n - ブチルメタクリレート / メタクリル酸ポリマー ( 7 7 / 2 3 重量比 ) の 0 . 1 9 1 g のコポリマーと、 0 . 0 2 5 g のピリジン - 1 - イウム 3 , 5 - ビス ( ( 4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 3 - ヒドロキシ - 3 - ( トリフルオロメチル ) ブトキシ ) カルボニル ) ベンゼンスルホネート T A G - 4 ( P y r S I P A - D i H F A ) と、 7 . 8 2 7 g のメチルイソブチルカルビノールと、 1 . 9 5 7 g のイソアミルエーテルと、を、全成分が溶解するまで混合した。P T C - 4 中の T A G - 4 の含有量は、実施例 1 の T A G - 1 含有量に対して等モルである。その混合物を 0 . 2 ミクロンのナイロンフィルタで濾過したところ、フォトレジストトリミング組成物 P T C - 4 がもたらされた。P T C - 4 の 6 0 n m のフィルムを、上で調製されたように、フォトレジストパターン形成されたウエハ上でスピンコーティングし、熱板上で 6 0 秒間、9 0 または 1 0 5 の温度でベーキングして、S H ノズルを用いて、2 . 3 8 重量 % の T M A H 現像液中で 1 2 秒間現像した。トリミングされたパターンの C D を、予めトリミングされたパターンと同じ様式で測定し、その結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

## 実施例 8 ( P T C - 5 )

n - ブチルメタクリレート / メタクリル酸ポリマー ( 7 7 / 2 3 重量比 ) の 0 . 1 9 1 g のコポリマーと、 0 . 0 2 5 g のピリミジン - 1 - イウム 3 , 5 - ビス ( ( 4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 3 - ヒドロキシ - 3 - ( トリフルオロメチル ) ブトキシ ) カルボニル ) ベンゼンスルホネート T A G - 5 ( ピリミジニウム S I P A - D i H F A ) と、 7 . 8 2 7 g のメチルイソブチルカルビノールと、 1 . 9 5 7 g のイソアミルエーテルと、を、全成分が溶解するまで混合した。P T C - 5 中の T A G - 5 の含有量は、実施例 1 の T A G - 1 含有量に対して等モルである。その混合物を 0 . 2 ミクロンのナイロンフィルタで濾過したところ、フォトレジストトリミング組成物 P T C - 5 がもたらされた。P T C - 5 の 6 0 n m のフィルムを、上で調製されたように、フォトレジストパターン形成されたウエハ上でスピンコーティングし、熱板上で 6 0 秒間、9 0 または 1 0 5 の温度でベーキングして、S H ノズルを用いて、2 . 3 8 重量 % の T M A H 現像液中で 1 2 秒間現像した。トリミングされたパターンの C D を、予めトリミングされたパターンと同じ様式で測定し、その結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 1 】

## 等密度バイアス

等密度バイアスを、以下の等式を使用して様々な試料について算出した：

$$I D B = C D_{1:8} - C D_{1:1}$$

式中、I D B = 等密度バイアスであり、 $C D_{1:8} = [ ( \text{トリミング前の } 120 \text{ nm の } 1:8 \text{ パターンの } C D ) - ( \text{トリミング後の } 120 \text{ nm の } 1:8 \text{ パターンの } C D ) ]$  であり、及び  $C D_{1:1} = [ ( \text{トリミング前の } 120 \text{ nm の } 1:1 \text{ パターンの } C D ) - ( \text{トリミング後の } 120 \text{ nm の } 1:1 \text{ パターンの } C D ) ]$  である。1 0 n m 以上の等密度バイアスは不十分、1 0 n m 未満は十分とみなされ、より低い値は、高い値に対して改善された等密度バイアスを示す。結果は、表 2 に提供される。

【 0 0 9 2 】

【表 2】

表2

実施例	トリミング組成物	TAG	ベーク温度／時間 (℃／秒)	最終CD (nm)	ΔCD(nm)	等密度 バイアス(nm)
トリミング 前	—	—	—	119.94	0	—
4(比較)	PTC-1	3FP PFBuS	70	100.54	19.4	5.75
			90	74.38	45.56	—
5(比較)	PTC-2	ピリミジニウム PFBuS	70	100.2	19.74	6.56
			90	74.32	45.62	—
6	PTC-3	3FP SIPA- DiHFA	90	106.31	13.63	2.2
7	PTC-4	Pyr SIPA- DiHFA	90	109.44	10.5	—
			105	105.19	14.75	2.9
8	PTC-5	ピリミジニウム SIPA-DiHFA	90	115	4.94	—
			105	114.15	5.79	—

10

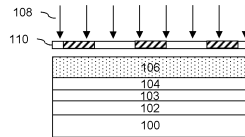
## 【0093】

20

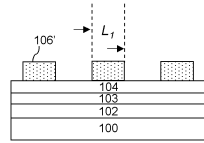
表2から見ることもできるように、嵩高な芳香族スルホネートTAGアニオンを含有するトリミング組成物PTC-3～PTC-5は、同じかまたはより高い温度で、より小さい非芳香族スルホネートTAGアニオンを含有する比較組成物PTC-1及びPTC-2のトリミング量よりも少ないトリミング量を有するレジストパターンをもたらした。より低いトリミング値は、比較例のTAGのアニオンと比較して、PTC-3～PTC-5TAGの相対的に嵩高なアニオンの結果であると考えられる。トリミング組成物PTC-3及びPTC-4の等密度バイアスは、比較組成物PTC-1及びPTC-2のものよりも改善された（より小さかった）。異なるベーク温度で試験されたトリミング組成物の各々は、温度の上昇に伴いトリミング量の増加を呈し、関連した脱保護反応でレジスト内への酸拡散の増加を示した。

30

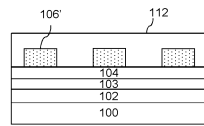
【図 1 A】



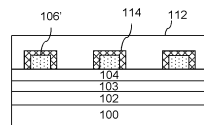
【図 1 B】



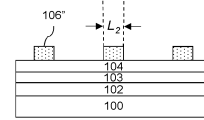
【図 1 C】



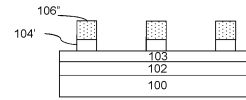
【図 1 D】



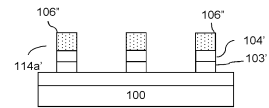
【図 1 E】



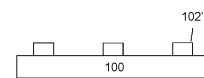
【図 1 F】



【図 1 G】



【図 1 H】





## フロントページの続き

- (72)発明者 アーヴィンダー・カー  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 コン・リュウ  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ケビン・ラウエル  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ゲールハルト・ボーラー  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ミンキ・リー  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45  
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

審査官 吉岡 沙織

- (56)参考文献 特開2013-218191(JP, A)  
国際公開第2014/129582(WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 3/00  
G03F  
C07C