

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年8月3日 (03.08.2006)

PCT

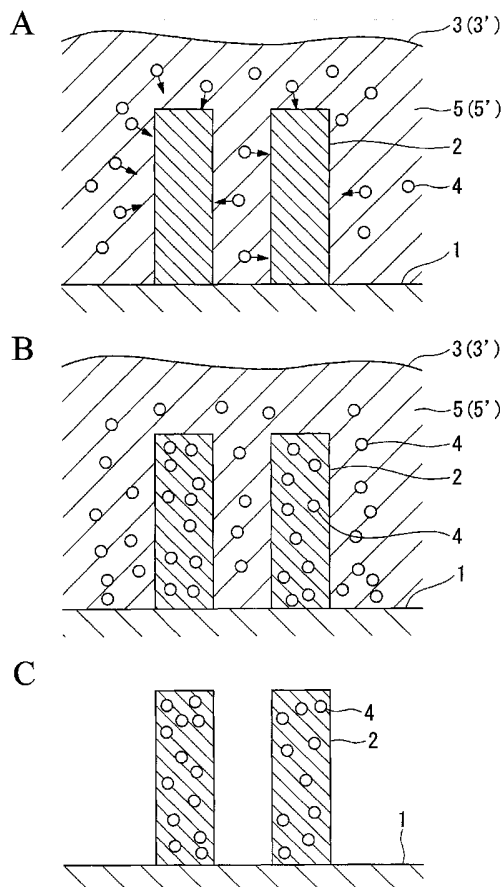
(10) 国際公開番号
WO 2006/080428 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/40 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301297
- (22) 国際出願日: 2006年1月27日 (27.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-020375 2005年1月27日 (27.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町二丁目3番1号 Tokyo (JP). 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 生津 英夫 (NAMATSU, Hideo) [JP/JP]; 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 佐藤 充 (SATO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD OF FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: レジストパターン形成方法



(57) Abstract: A fine high-precision resist pattern excelling in etching resistance is formed. There is provided a method of forming a resist pattern, characterized by developing a resist composition being photosensitive to given light source in accordance with lithography technique and bringing resist pattern (2) thus formed on substrate (1) into contact with supercritical treatment liquid (5') consisting of supercritical fluid (3') containing crosslinking agent (4).

(57) 要約: 微細、高精度で、エッチング耐性に優れたレジストパターンを形成する。所定の光源に感光性を有するレジスト組成物をリソグラフィー技術により現像処理をして、基板1上に形成されたレジストパターン2を、架橋剤4を含む超臨界流体3'からなる超臨界処理液5'に接触させることを特徴とするレジストパターン形成方法。



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

レジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明はレジストパターン形成方法に関するものである。

本願は、2005年1月27日に、日本に出願された特願2005-020375号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] フトリソグラフィ技術においては、例えば基板の上にレジスト組成物からなるレジスト膜を形成し、該レジスト膜に対し、所定のパターンが形成されたフォトマスクを介して、光、電子線等の放射線にて選択的露光を行い、現像処理を施すことにより、前記レジスト膜に所定形状のレジストパターンを形成する工程が行われる。そして、このレジストパターンをマスクとして、基板の上に形成された絶縁膜、導電膜を部分的にエッチング処理し、さらに不要となったレジストパターンを除去して、基板へのパターン転写が完成する。

[0003] レジスト組成物においては、露光した部分が現像液に溶解する特性に変化するレジスト組成物をポジ型、露光した部分が現像液に溶解しない特性に変化するレジスト組成物をネガ型という。

近年、半導体素子や液晶表示素子の製造においては、リソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。微細化の手段としては露光光の短波長化が一般的に行われており、具体的には、従来は、g線、i線に代表される紫外線が用いられていたが、現在では、KrFエキシマレーザー(248nm)が導入され、さらに、ArFエキシマレーザー(193nm)が導入されている。

[0004] また、微細な寸法のパターンを再現するためには、高解像性を有するレジスト組成物が必要である。

かかるレジスト組成物として、ベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する化学増幅型のレジスト組成物が用いられている。たとえばポジ型の化学増幅型レジストは、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分と、露光により酸

を発生する酸発生剤成分とを含有しており、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤から酸が発生すると、露光部がアルカリ可溶性となる。

ポジ型レジスト組成物の樹脂成分としては、一般的に、ポリヒドロキシスチレン系樹脂の水酸基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂や、アクリル系樹脂のカルボキシ基の一部を酸解離性溶解抑制基で保護した樹脂などが用いられている。該酸解離性溶解抑制基としては、1-エトキシエチル基に代表される鎖状エーテル基又はテトラヒドロピラニル基に代表される環状エーテル基等のいわゆるアセタール基、tert-ブチル基に代表される第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基に代表される第3級アルコキシカルボニル基等が主に用いられている(例えば、特許文献1参照)。

また、最先端のパターン形成で用いられるレジスト組成物は解像性向上のため薄膜化される傾向にある。

[0005] しかしながら、従来のレジスト組成物は、ドライエッチング耐性に乏しいため、例えばエッチングの途中でレジストパターンが消失してしまい、エッチングが高精度に行えず、パターンが欠損する等の問題が発生している。

特許文献2(特開平10-282649号公報)には、レジスト組成物のエッチング耐性を向上させる手段として、フラーレンをレジスト組成物に混合し、これを用いてレジストパターンを形成することが開示されている。フラーレンはエッチング耐性を向上させる特性を有する。

特許文献1:特開2002-341538号公報

特許文献2:特開平10-282649号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の技術では、微細で高精度なレジストパターンを形成するという要望と、エッチング耐性の高いレジストパターンを得るという要望を両方満足することは難しい。特にポジ型において、この問題が顕著である。

その原因は、エッチング耐性を有する成分を、レジスト組成物の材料の合成やレジスト組成物の調製段階で結合させたり、混合したりすると、微細で高精度なレジストパ

ターンを形成することが難しい点にある。

例えばベンゼン環などの共役二重結合を有する物質は、エッチング耐性向上に寄与する。しかしながら、波長193nmの遠紫外線をほとんど透過しないため、これをレジスト組成物に混合すると露光を行うことが困難となる。

また、炭素原子の環状構造を有する物質も、エッチング耐性を向上させる特性を有する。しかしながら、このような物質は現像液に対する溶解性が低く、現像特性を劣化させる原因となる。

この様に、微細なレジストパターンを得るために、短波長の露光光源を用いたり、現像残りを防いだりする必要がある状況下において、上述の様なエッチング耐性を向上させる特性を有する物質は、いずれもレジスト組成物中に配合することができず、したがって、例えば100nm以下の幅のレジストパターンが形成でき、かつエッチング耐性の高い材料を見出すことができないのが現状である。

[0007] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、高精度で、エッチング耐性に優れた、微細レジストパターンを形成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明は、基板上に形成され、所定の光源に感光性を有するレジスト組成物をリソグラフィ技術によりパターン形成するレジストパターンの形成方法において、基板上に形成されたレジストパターンを、架橋剤を含む超臨界流体からなる超臨界処理液に接触させることを特徴とするレジストパターン形成方法である。

発明の効果

[0009] 本発明においては、高精度で、エッチング耐性に優れた微細レジストパターンを形成することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]流体の気液平衡曲線を模式的に例示した図である。

[図2]図2A～図2Cはレジストパターンと超臨界処理液とを接触させる方法を説明するための模式図である。

[図3]レジストパターンと超臨界処理液とを接触させる方法に用いる装置の説明図で

ある。

[図4]レジストパターンと超臨界処理液とを接触させる方法に用いる他の装置の説明図である。

[図5]実施例の結果を示す図であって、図5A、図5Bは、架橋剤1を、二酸化炭素を用いて超臨界処理して、レジストパターンに導入した前後のレジストパターンの吸収スペクトルである。

[図6]実施例の結果を示す図であって、架橋剤3をレジストパターンに導入した後に、レジストパターンの膜中の原子の分布を示したグラフである。

[図7]実施例の結果を示す図であって、図7Bは、架橋剤1を超臨界処理方法によりポリヒドロキシスチレン骨格を有するレジスト組成物を用いて形成したレジストパターン中に導入し、その後加熱した後の赤外スペクトル；図7Aは加熱前のスペクトルである。

[図8]実施例の結果を示す図であって、架橋剤2を、単に超臨界処理によりアクリル系レジスト膜に導入し、そのレジスト膜のエッチング速度を調べたグラフである。

[図9]実施例の結果を示す図であって、図9A～図9Cは、レジストパターンにおける超臨界処理によって導入した架橋剤の含有量(横軸)と、エッチング速度比(縦軸)との関係を示したグラフである。

符号の説明

- [0011]
- 1 基板
 - 2 レジストパターン
 - 3 超臨界前駆体液
 - 3' 超臨界流体
 - 4 架橋剤
 - 5' 超臨界処理液
 - 5 超臨界前駆体処理液
 - 11 超臨界処理部(高压容器)
 - 12 超臨界流体供給系
 - 12' 超臨界前駆体液供給系

- 13 架橋剤供給部
- 14 架橋剤供給経路
- 15 供給路
- 16 直接供給経路
- 17 循環経路
- 18 排出路

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明は、基板上に形成され、所定の光源に感光性を有するレジスト組成物をリソグラフィー技術によりパターン形成するレジストパターンの形成方法において、基板上に形成されたレジストパターンを、架橋剤を含む超臨界流体からなる超臨界処理液に接触させることを特徴とする。

[0013] [第1の実施形態]

本発明の第1の実施形態について、操作手順にそって以下に説明する。

[0014] [1]レジストパターンの形成(現像、リンス処理までの操作)

まず、レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する。

・レジスト組成物

本発明に用いるレジスト組成物は、レジストパターンを形成するプロセスに用いる光源に対して感光性を有するものであれば、ネガ型であってもポジ型であってもよいが、エッチング耐性の向上が望まれているポジ型レジスト組成物が好ましい。また微細なパターンを形成できるため、化学増幅型であることが望ましい。

好ましいポジ型レジスト組成物は、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、露光により酸を発生する酸発生剤成分(B)が、有機溶剤(C)に溶解されてなる。

[0015] かかるポジ型レジスト組成物にあつては、前記(B)成分から発生した酸が作用すると、(A)成分に含まれている酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたポジ型レジスト組成物に対して、マスクパターンを介して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶

性が増大し、アルカリ現像することができる。

[0016] ポジ型レジスト組成物としては、例えば、ArFエキシマレーザーを用いて露光する方法に好適なレジスト組成物として提案されているArF用ポジ型レジスト組成物や、KrFエキシマレーザーを用いて露光する方法に好適なレジスト組成物として提案されているKrF用ポジ型レジスト組成物を用いることができる。

[0017] KrF用ポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)は、一般に、ヒドロキシスチレンから誘導される構成単位と、水酸基が酸解離性の溶解抑制基で置換されたヒドロキシスチレンから誘導される構成単位および／または酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位とからなっており、またArF用ポジ型レジスト組成物の樹脂成分(A)は、一般に、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を主鎖に有する樹脂からなっている。

ここで、(メタ)アクリル酸から誘導される構成単位や(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位の様に、(メタ)アクリル酸に由来する骨格を主鎖に有する構成単位を、「アクリル構成単位」というものとする。そして、「アクリル構成単位」を有する樹脂を「アクリル系樹脂」というものとする。

「アクリル系樹脂」を用いたレジスト組成物はエッチング耐性が低下する傾向があるため、本発明を適用すると好ましい。

特に「アクリル系樹脂」のうち、「アクリル構成単位」の割合が、樹脂成分中50モル%以上、好ましくは80モル%以上であるもの、特に100モル%であるものに適用すると好ましい。この様なタイプの樹脂成分は特にArFエキシマレーザー用として多用されているので、本発明は、ArFエキシマレーザープロセスに適用することが望ましい。

[0018] 本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方あるいは両方を示す。「(メタ)アクリル酸エステル」とは、メタクリル酸エステルとアクリル酸エステルの一方あるいは両方を示す。「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を示す。

[0019] ・・樹脂成分(A)

(A)成分は、複数の異なる機能を有するモノマー単位、例えば以下の構成単位の組み合わせとすることができる。

酸解離性溶解抑制基を含む構成単位(以下、第1の構成単位又は(a1)という場合がある。)、

ラクトン単位を含む構成単位(以下、第2の構成単位又は(a2)という場合がある。)

、

アルコール性水酸基含有多環式基を含む構成単位(以下、第3の構成単位又は(a3)という場合がある。)、

前記第1の構成単位の前記酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位のリクトン単位、および前記第3の構成単位のリクトール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位(以下、第4の構成単位又は(a4)という場合がある。)

本明細書において「ラクトン単位」とは、単環式又は多環式のリクトンから1個の水素原子を除いた基を示す。

[0020] (a1)は必須であり、(a2)～(a4)は、要求される特性等によって適宜組み合わせ可能である。

(a1)と、(a2)または(a3)のいずれか一方とを組み合わせてもよい。(a1)と(a2)と(a3)を全て含むものが、架橋剤との反応が進行しやすく、また耐エッチング性、解像性、レジスト膜と基板との密着性などから、好ましい。

さらにはこれら3種(a1)、(a2)、及び(a3)の構成単位が(A)成分の80モル%以上、より好ましくは90モル%以上を占めていることが好ましい。

さらに、(A)成分に(a4)を含有させることにより、特に孤立パターンからセミデンスパターン(ライン幅1に対してスペース幅が1.2～2のラインアンドスペースパターン)の解像性に優れ、好ましい。

なお、(a1)～(a4)それぞれについて、複数種を併用してもよい。

[0021] …第1の構成単位(a1)

(A)成分の第1の構成単位(a1)は、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位であってもよく、水酸基が酸解離性溶解抑制基で置換されたヒドロキシスチレンから誘導される構成単位であってもよい。

(a1)における酸解離性溶解抑制基は、露光前は(A)成分全体をアルカリ不溶とす

るアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は前記(B)成分から発生した酸の作用により解離し、この(A)成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、(メタ)アクリル酸のカルボキシ基またはヒドロキシスチレンの水酸基と、環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、第3級アルコキシカルボニル基、又は鎖状アルコシアルキル基などが広く知られている。

[0022] (a1)として、例えば、多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を好適に用いることができる。

前記多環式基としては、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個以上の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

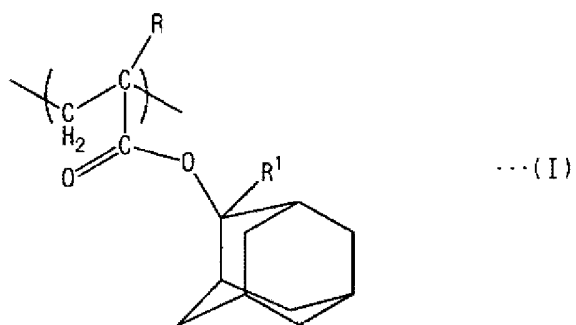
この様な多環式基は、ArFレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基が工業上好ましい。

また、tert-ブチル基、カルボキシ-tert-ブチル基、シクロヘキサンの1位が炭素数1から6の直鎖または分岐の低級アルキル基で置換されさらに1個の水素原子を除いた基、テトラヒドロピラニル基及びテトラヒドロフラニル基のような環状アセタール基が挙げられる。

または、(a1)として、例えば、水酸基が酸解離性溶解抑制基で置換されたヒドロキシスチレンから誘導される構成単位を好適に用いることができる。

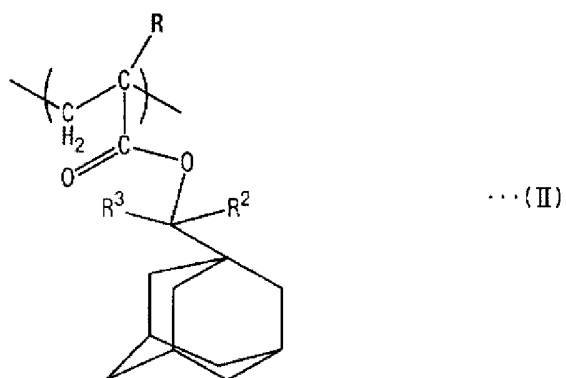
第1の構成単位(a1)として好適なモノマー単位を下記式(I)から式(III)及び式(a1-1)から式(a1-11)に示す。

[0023] [化1]



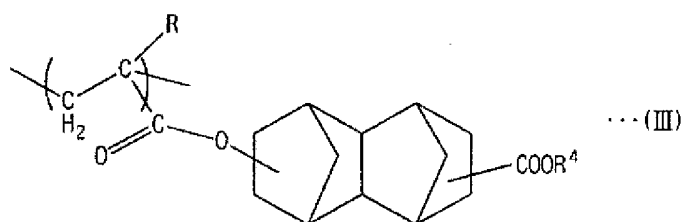
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R¹は低級アルキル基である。)

[0024] [化2]



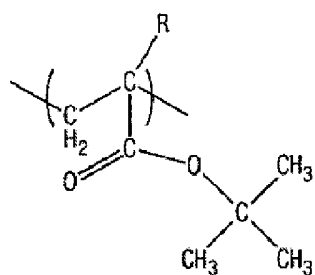
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R²及びR³はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

[0025] [化3]



(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁴は第3級アルキル基である。)

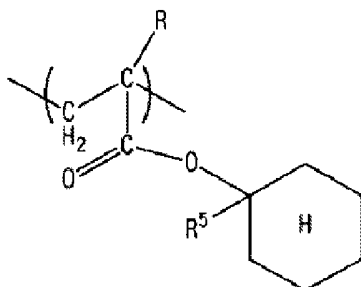
[0026] [化4]



... (a1-1)

(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

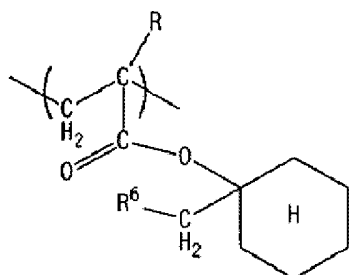
[0027] [化5]



... (a1-2)

(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁵はメチル基である。)

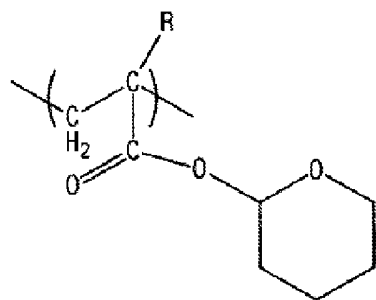
[0028] [化6]



... (a1-3)

(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁶は低級アルキル基である。)

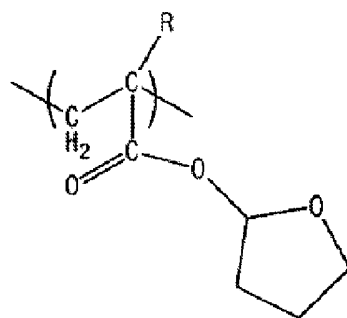
[0029] [化7]



... (a1-4)

(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

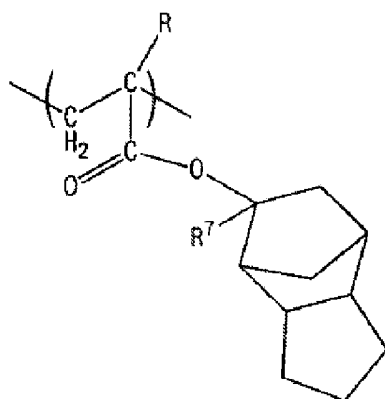
[0030] [化8]



... (a1-5)

(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

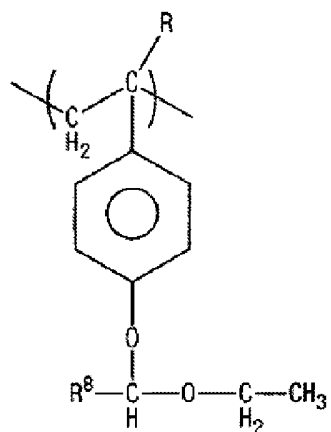
[0031] [化9]



... (a1-6)

(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁷は低級アルキル基である。)

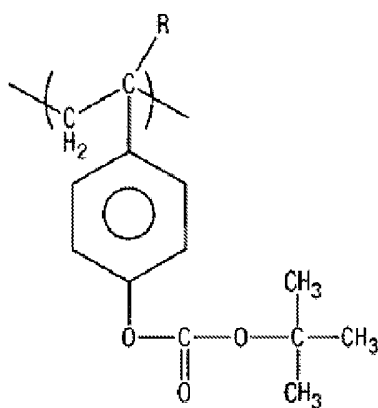
[0032] [化10]



... (a1-7)

(式中、Rは水素原子又はメチル基、 R^8 は低級アルキル基である。)

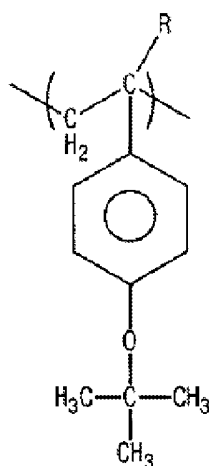
[0033] [化11]



... (a1-8)

(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

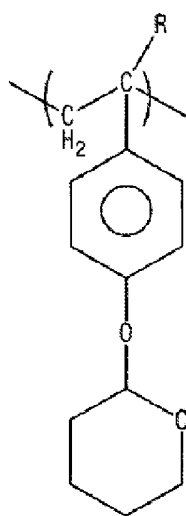
[0034] [化12]



... (a1-9)

(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

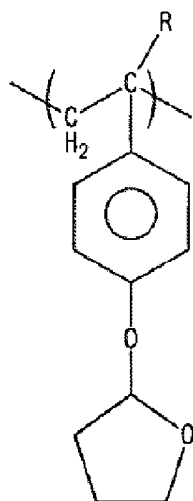
[0035] [化13]



... (a1-10)

(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[0036] [化14]



... (a1-11)

(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[0037] 上記 $R^1 \sim R^3$ および $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

また、 R^4 は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、炭素数4～7のものが好ましく、tert-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

第1の構成単位(a1)として、上記に挙げた中でも、特に一般式(I)、(II)、(III)で表される構成単位は、現像処理後に形成されたレジストパターンの解像性に優れるのでより好ましい。

構成単位(a1)は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0038] ...第2の構成単位(a2)

(A)成分の第2の構成単位(a2)は、ラクトン単位を有するので、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めたりするために有効である。

(a2)は、ラクトン単位を有し、(A)成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

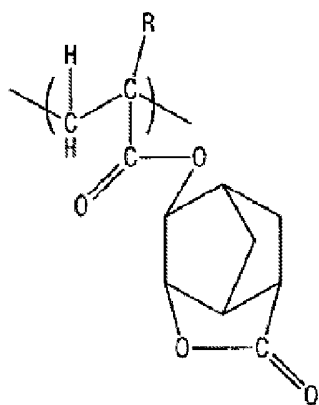
例えば、単環式のラクトン単位としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。また、多環式のラクトン単位としては、ラクトン含有ビスクロア

ルカンから水素原子を1つを除いた基などが挙げられる。

(a2)として、好ましくは、ラクトン単位を含み、かつ(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が用いられる。

第2の構成単位(a2)として好適なモノマー単位を下記式(a2-1)から式(a2-3)に示す。

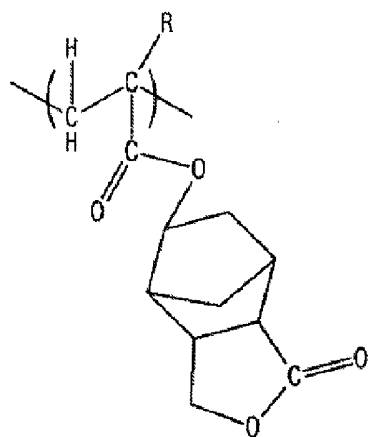
[0039] [化15]



... (a2-1)

(式中Rは水素原子又はメチル基である)

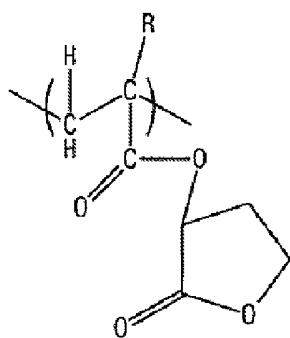
[0040] [化16]



... (a2-2)

(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0041] [化17]



... (a2-3)

(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0042] これらの中でも、 α 炭素にエステル結合を有する(メタ)アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル又は式(a2-1)や式(a2-2)に示されるようなノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

構成単位(a2)は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0043] ...第3の構成単位(a3)

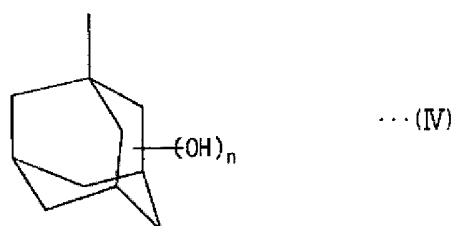
(A)成分の第3の構成単位(a3)のアルコール性水酸基含有多環式基における水酸基は極性基であるため、これを用いることにより(A)成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上する。したがって、(a3)は解像性の向上に寄与する。また、この水酸基は架橋剤と反応し、レジストパターンの強度を向上させる。

そして、(a3)における多環式基としては、前記第1の構成単位(a1)の説明において例示したものと同様の多環式基から適宜選択して用いることができる。

(a3)におけるアルコール性水酸基含有多環式基は特に限定されないが、例えば、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

さらに、この水酸基含有アダマンチル基が、下記一般式(IV)で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

[0044] [化18]



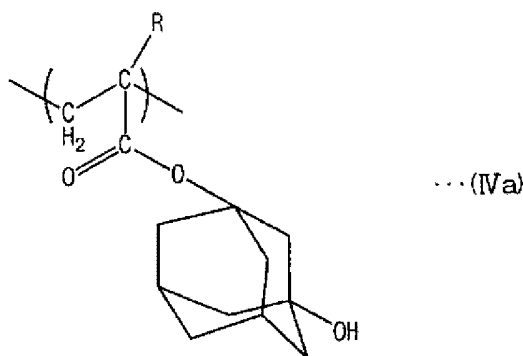
(式中、 n は1～3の整数である。)

[0045] 第3の構成単位(a3)は、上記したようなアルコール性水酸基含有多環式基を有し、かつ(A)成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

特に(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましい。

具体的には、下記一般式(IVa)で表される構成単位が好ましい。

[0046] [化19]



(式中 R は水素原子又はメチル基である)

[0047] 構成単位(a3)は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0048] $\cdots$ 第4の構成単位(a4)

第4の構成単位(a4)において、「前記酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン単位、および前記アルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる」多環式基とは、(A)成分において、構成単位(a4)の多環式基が、前記第1の構成単位の酸解離性溶解抑制基、前記第2の構成単位のラクトン単位、および前記第3の構成単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも重複しない多環式基、という意味であり、(a4)が、(A)成分を構成している第1の構成単位の酸解離性溶解抑制基、第2の構成単位のラクトン単位、第3の構成単位のアルコール性水酸基含有多環式基をいずれも保持しないことを意味している。

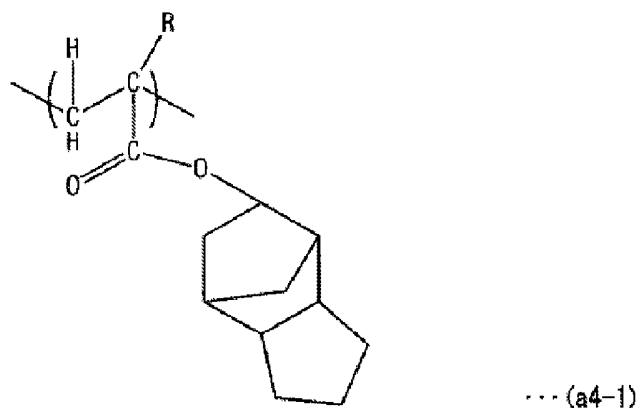
(a4)における多環式基は、ひとつの(A)成分において、前記(a1)～(a3)として用いられた構成単位と重複しない様に選択されていればよく、特に限定されるものではない。例えば、(a4)における多環式基として、前記の構成単位(a1)として例示したものと同様の多環式基を用いることができ、ArFポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも1種であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

[0049] (a4)としては、上記したような多環式基を有し、かつ(A)成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

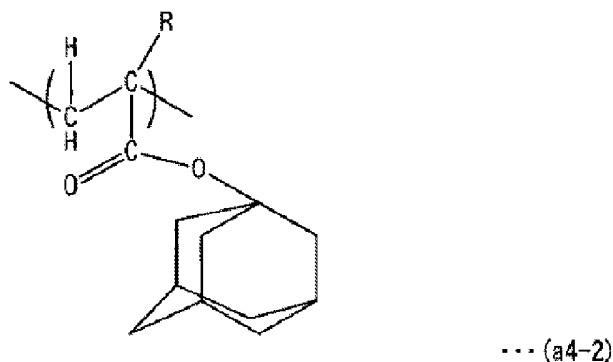
(a4)の好ましい例を下記式(a4-1)から式(a4-3)に示す。

[0050] [化20]



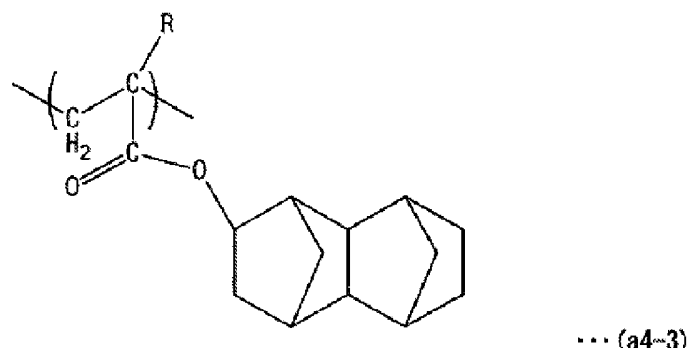
(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0051] [化21]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0052] [化22]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[0053] 構成単位 (a4) は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0054] (A)成分の組成は、該(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、第1の構成単位 (a1) が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

また、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、第2の構成単位 (a2) が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像度に優れ、好ましい。

また、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、第3の構成単位 (a3) が5～50モル%、好ましくは10～40モル%であると、レジストパターン形状に優れ、好ましい。また、構成単位 (a3) の水酸基と架橋剤とが反応し、架橋反応が進行しやすくなる点からも好ましい。

第4の構成単位 (a4) を用いる場合、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、1～30モル%、好ましくは5～20モル%であると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

[0055] また、樹脂成分 (A) の質量平均分子量 (ポリスチレン換算、以下同様) は特に限定するものではないが、5000～30000、さらに好ましくは8000～20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいとレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

[0056] 樹脂成分 (A) は、必須成分である (a1) と、(a2)、(a3)、および/または (a4) の各構成単位にそれぞれ相当するモノマーを、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のよう

なラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって共重合させることにより、容易に製造することかできる。樹脂成分(A)には、(a1)として、上記一般式(I)～(III)から選ばれる少なくとも1種を含有させることが特に好ましい。

また(A)成分におけるアルカリ可溶性単位の含有量を20モル%未満とするには、共重合させるモノマー全体における、該アルカリ可溶性単位を有するモノマーの含有割合を20モル%未満とすればよい。

(A)成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

[0057] ••酸発生剤成分(B)

酸発生剤成分(B)としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

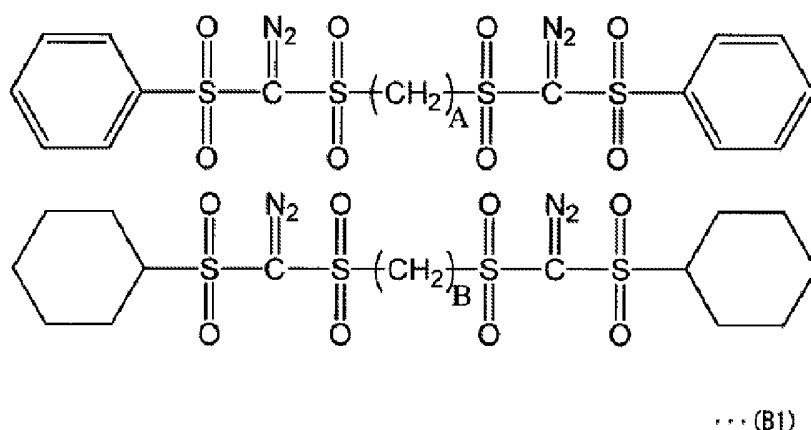
このような酸発生剤としては、これまで、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類などのジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤など多種のものが知られている。

[0058] ジアゾメタン系酸発生剤のうち、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類の具体例としては、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)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(2, 4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

また、ポリ(ビススルホニル)ジアゾメタン類としては、例えば、以下(B1)に示す構造をもつ1, 3-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(A=3の場合)、1, 4-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ブタン(A=4の場合)、1, 6-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(A=6の場合)、1, 10-ビス(フェニルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(A=10の場合)、1, 2-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)エタン(B=2の場合)、1, 3-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)プロパン(B=3の場合)、1, 6-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)ヘキサン(B

=6の場合)、1, 10-ビス(シクロヘキシルスルホニルジアゾメチルスルホニル)デカン(B=10の場合)などを挙げるができる。

[0059] [化23]



[0060] オニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンズルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンズルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンズルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンズルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンズルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンズルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンズルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンズルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンズルホネート、トリ(4-tert-ブチル)フェニルスルホニウムのトリフルオロメタンス

ルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニル(1-(4-メトキシ)ナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、そのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはそのノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。

[0061] (B)成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B)成分の使用量は、(A)成分100質量部に対し、0.5～30質量部、好ましくは1～10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

[0062] ・・有機溶剤(C)

ポジ型レジスト組成物は、前記(A)成分と前記(B)成分と、後述する任意の(D)成分などを、有機溶剤(C)に溶解させて製造することができる。

有機溶剤(C)としては、前記(A)成分と前記(B)成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

[0063] 有機溶剤(C)として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)又はプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)などの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類など及びγ-ブチロラクトン等のラクトン類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶

剤として用いてもよい。

- [0064] 特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)、 γ -ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラク톤を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。PGMEAにELを配合する場合は、PGMEA:ELの質量比が1:9~9:1であると好ましい。

PGMEAにPGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比が1:9~9:1、好ましくは2:8~8:2であると好ましい。

特にPGMEAとPGMEとの混合溶剤は、前記(a1)~(a4)を全て含む(A)成分を用いる場合に、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上し、好ましい。

(C)成分として、他にはPGMEA及び乳酸エチル(EL)の中から選ばれる少なくとも1種と γ -ブチロラクトンとの混合溶剤も好ましい。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が好ましくは70:30~95:5とされる。

- [0065] (C)成分は1種または2種以上混合して用いることができる。

ポジ型レジスト組成物において、有機溶剤(C)の含有量は、該レジスト組成物の固形分濃度が3~30質量%となる範囲で、レジスト膜厚に応じて適宜設定される。

- [0066] ・・その他の成分

また、ポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性(Post exposure stability of the latent images formed by the pattern-wise exposure of the resist layer)などを向上させるために、さらに任意の(D)成分として含窒素有機化合物を含有させることができる。含窒素有機化合物は、好ましくは第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンである。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(D)成分は、(A)成分に対して、通常0.01～1.0質量%の範囲で用いられる。

[0067] また、前記(D)成分の配合による感度劣化の防止、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、さらに(E)成分として酸性成分を配合することもできる。

(E)成分としては、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体などが挙げられる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、1種または2種以上混合して用いることができる。また、(A)成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

[0068] ポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

[0069] ・レジストパターンの形成

次に、レジストパターン形成(レジスト組成物の塗布から現像処理まで)について説明する。

まずシリコンウェーハ等の基板上に、ポジ型レジスト組成物をスピナーなどで50～1000nm程度の厚さに塗布した後、プレベークを行う。

次いで、露光装置などを用い、ポジ型レジスト組成物の塗膜に対して、選択的に露

光を行った後、PEB(露光後加熱:post exposure baking)を行う。なお、この選択的な露光とは、下記露光光によるマスクパターンを介しての露光、電子線によるマスクパターンを介しての照射、あるいは電子線によるマスクパターンを介さない描画をも含むものである。この例においては、例えば幅90nmのラインアンドスペースパターンを形成する。

続いて、現像処理を行う。

すなわち、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理し、その後、純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。これによりポジ型レジスト組成物の塗膜がマスクパターンに応じた形状にパターニングされ、未乾燥のレジストパターンが得られる。

[0070] ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

露光に用いる光源は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。特に上述の例のポジ型レジスト組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーおよび電子線に対して有効である。また、特にエッチング耐性の低いArFエキシマレーザープロセス用のレジスト組成物を用いる場合に適用すると好ましい。

なお、基板とレジスト組成物の塗膜との間に、有機系または無機系の反射防止膜を設けることもできる。

なお、現像処理後の水リンスは省略することもできるが、水リンス工程を行って、アルカリ現像液中のアルカリ成分等を洗い流す方が好ましい。

[0071] [2]レジストパターンと超臨界処理液の接触

ついで、レジストパターンを「超臨界処理液」に接触させる。

「超臨界処理液」とは、超臨界流体に架橋剤を混合したものを示すものとする。

・超臨界処理液

・・超臨界流体

超臨界流体としては、レジスト膜が熱変形しない臨界温度を持つものであれば、常温常圧の状態が液体、気体にかかわらず、すべて用いることができる。一般には、100℃以下の臨界温度を有する物質が適している。

また、超臨界流体としては、大気雰囲気では気体であっても、液体であってもよいが、気体であるものが好ましい。そして、所定の温度、圧力条件下においては、超臨界流体となるものが好ましい。「大気雰囲気」とは、一般的に標準大気と呼ばれる状態の雰囲気であり、例えば地球上(地上)気圧1013.25hPa、地上気温15℃の状態である。

超臨界流体としては、例えば臨界温度が0℃以上で、臨界圧力が好ましくは50MPa以下、特に40MPa以下、さらに好ましくは30MPa以下である流体が好ましく用いられる。

[0072] 超臨界処理液に用いる超臨界流体は、架橋剤の溶解度が高いものが好ましい。

具体例としては、 CO_2 (二酸化炭素)、 H_2O 、 C_3H_6 、 N_2O 、フルオロフォルム(CHF_3)、 SF_6 、 CH_2F_5 、 CHF_2OCH_3 などのフッ素化合物等が挙げられる。ここに例示した流体の臨界温度(以下、 T_c ということもある。)および臨界圧力(以下、 P_c ということもある。)は以下のとおりである。

CO_2 : $T_c=31.1^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}7.38\text{MPa}(72.8\text{atm})$ 、

H_2O : $T_c=374^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}22.0\text{MPa}(217.6\text{atm})$ 、

C_3H_6 : $T_c=92.3^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}4.6\text{MPa}(45.6\text{atm})$ 、

N_2O : $T_c=36.5^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}7.27\text{MPa}(71.7\text{atm})$ 、

CHF_3 : $T_c=25.9^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}4.84\text{MPa}(47.8\text{atm})$ 、

SF_6 : $T_c=45.5^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}3.75\text{MPa}$ 、

C_2HF_5 : $T_c=66.3^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}3.62\text{MPa}$ 、

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$: $T_c=176^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}3.62\text{MPa}$ 、

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCH}_3$: $T_c=133.8^\circ\text{C}$ 、 $P_c=\text{約}2.89\text{MPa}$ 。

これらの中で、架橋剤の溶解度、工業的利用条件の点から、好ましいものは CO_2 である。

以下、主に CO_2 を用いる場合を例に挙げて説明する。

[0073] ・・架橋剤

架橋剤としては、好ましくは(A)成分と反応し、架橋構造を生じさせることができる官能基を有するものであれば特に限定することなく用いることができる。また、架橋剤どうしが架橋反応するものであってもよい。

架橋剤は、例えば(A)成分が有するアルコール性水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシ基等と反応する。

フェノール性水酸基は、例えばヒドロキシスチレン構成単位などに存在する。

また、例えば酸解離性溶解抑制基で保護された(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位においては、露光、加熱などの処理によって一部の溶解抑制基が分離し、カルボキシ基に変化する。架橋剤はこの様なカルボキシ基と反応させることができる。

ヒドロキシスチレン構成単位の水酸基が酸解離性溶解抑制基で保護された構成単位においても、同様に溶解抑制基の分離により、その一部が水酸基に変化する。そして、この水酸基を架橋剤と反応させることができる。

また、前記構成単位(a3)を用いると、そのアルコール性水酸基と架橋剤とを反応させて、エッチング耐性を向上させることができる。

[0074] 架橋剤として、具体的には、例えば2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8(又は9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシ基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素又はその含酸素誘導体が挙げられる。

また、アミノ系架橋剤、ビニル系架橋剤が挙げられる。

さらにフラレン化合物が挙げられる。

フラレン化合物は、架橋反応する基が導入されていればよく、例えばアミノ系架橋剤に用いられている官能基や、ビニル系架橋剤に用いられているビニル基などの官能基を有するものや、前記特許文献2に例示されているもの等が挙げられる。

[0075] そして、中でも、フラレン化合物、アミノ系架橋剤およびビニル系架橋剤からなる

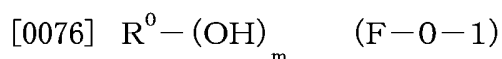
群から選ばれる1種以上を含む架橋剤を用いることが好ましい。

さらには、アミノ系架橋剤およびビニル系架橋剤からなる群から選ばれる1種以上を含む架橋剤を用いることが好ましい。

ビニル系架橋剤とは、ビニル基を、2以上有するものが好ましく、特にビニル基を2以上有し、かつエーテル基を有する架橋性ポリビニルエーテル化合物が好ましい。

このようなポリビニルエーテル化合物は、特開平6-148889号公報、特開平6-230574号公報に多数列挙されており、これらの中から任意に選択して使用することができる。

中でも、次の一般式(F-0-1)：



[式中、 R^0 は直鎖基、分岐基又は環基を含むアルカンからm個の水素原子を除いた基、または芳香族環からm個の水素原子を除いた基であり、mは2、3又は4の整数を示す]

[0077] で表されるアルコールの水酸基の一部又は全部をビニル基でエーテル化した化合物が好ましい。

R^0 の炭素数は例えば1~20が好ましい。

なお、「芳香族環からm個の水素原子を除いた基」において、芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

[0078] このような化合物として、具体的には、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、架橋性ジビニルエーテル化合物がより好ましく、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルが特に好ましい。

また、後述する化合物(F-1)も好ましい。

[0079] アミノ系架橋剤とは、アミノ基に由来する構造を、好ましくは2以上有するものである。

アミノ系架橋剤としては、例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物が挙げられる。

これらのうち、メラミンを用いたものをメラミン系架橋剤、尿素を用いたものを尿素系架橋剤、エチレン尿素、プロピレン尿素等のアルキレン尿素を用いたものをアルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリルを用いたものをグリコールウリル系架橋剤という。

架橋剤としては、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤およびグリコールウリル系架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特にグリコールウリル系架橋剤が好ましい。

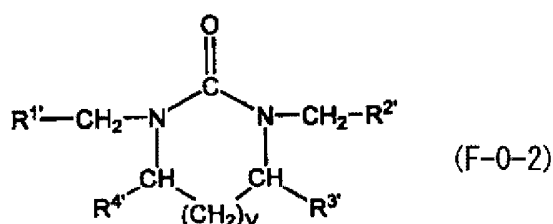
[0080] メラミン系架橋剤としては、メラミンとホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、メラミンとホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等が挙げられ、なかでもヘキサメトキシメチルメラミンが好ましい。

[0081] 尿素系架橋剤としては、尿素とホルムアルデヒドとを反応させて、アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基で置換した化合物、尿素とホルムアルデヒドと低級アルコールとを反応させて、アミノ基の水素原子を低級アルコキシメチル基で置換した化合物等が挙げられる。具体的には、ビスメトキシメチル尿素、ビスエトキシメチル尿素、ビスプロポキシメチル尿素、ビスブトキシメチル尿素等が挙げられ、なかでもビスメトキシメチル尿素が好ましい。

また、後述する化合物(F-2)も好ましい。

[0082] アルキレン尿素系架橋剤としては、下記一般式(F-0-2)で表される化合物が挙げられる。

[0083] [化24]



(式中の $R^{1'}$ と $R^{2'}$ はそれぞれ独立に水酸基又は低級アルコキシ基であり、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ はそれぞれ独立に水素原子、水酸基又は低級アルコキシ基であり、 v は0又は1～2の整数である。)

[0084] $R^{1'}$ と $R^{2'}$ が低級アルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。 $R^{1'}$ と $R^{2'}$ は同じであってもよく、互いに異なっているてもよい。同じであることがより好ましい。

$R^{3'}$ と $R^{4'}$ が低級アルコキシ基であるとき、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、直鎖状でもよく分岐状でもよい。 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ は同じであってもよく、互いに異なっているてもよい。同じであることがより好ましい。

v は0又は1～2の整数であり、好ましくは0または1である。

アルキレン尿素系架橋剤としては、特に、 v が0である化合物(エチレン尿素系架橋剤)および／または v が1である化合物(プロピレン尿素系架橋剤)が好ましい。

[0085] 上記一般式(F-0-2)で表される化合物は、アルキレン尿素とホルマリンを縮合反応させることにより、またこの生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

[0086] アルキレン尿素系架橋剤の具体例としては、例えば、モノ及び／又はジヒドロキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化エチレン尿素等のエチレン尿素系架橋剤；モノ及び／又はジヒドロキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化ブ

ロピレン尿素等のプロピレン尿素系架橋剤;1, 3-ジ(メキシメチル)4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ(メキシメチル)-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリジノンなどを挙げられる。

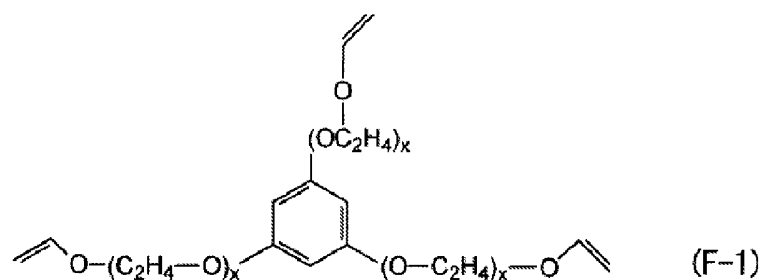
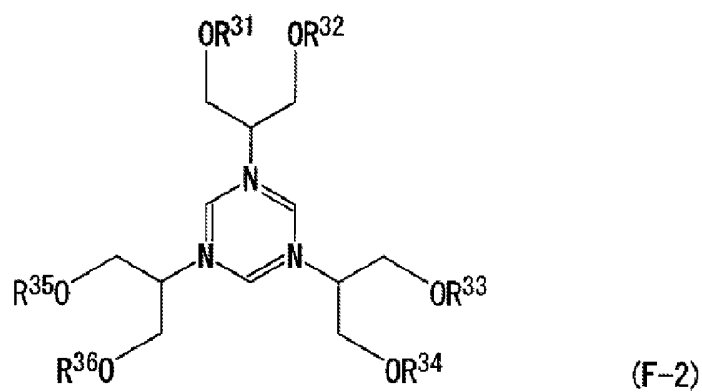
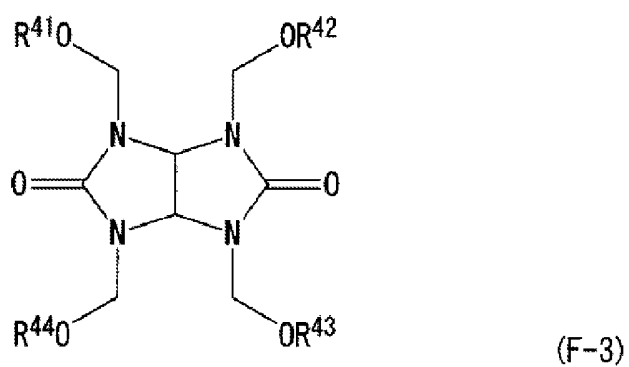
[0087] グリコールウリル系架橋剤としては、N位がヒドロキシアルキル基および炭素数1～4のアルコキシアルキル基の一方又は両方で置換されたグリコールウリル誘導体が挙げられる。かかるグリコールウリル誘導体は、グリコールウリルとホルマリンとを縮合反応させることにより、またこの生成物を低級アルコールと反応させることにより得ることができる。

グリコールウリル系架橋剤の具体例としては、例えばモノ、ジ、トリ及び／又はテトラヒドロキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラメトキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラエトキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラプロポキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラブトキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラペントキシメチル化グリコールウリルなどが挙げられる。

また、後述する化合物(F-3)も好ましい。

[0088] また、架橋剤が下記化合物(F-1)、化合物(F-2)及び化合物(F-3)からなる群から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

[0089] [化25]

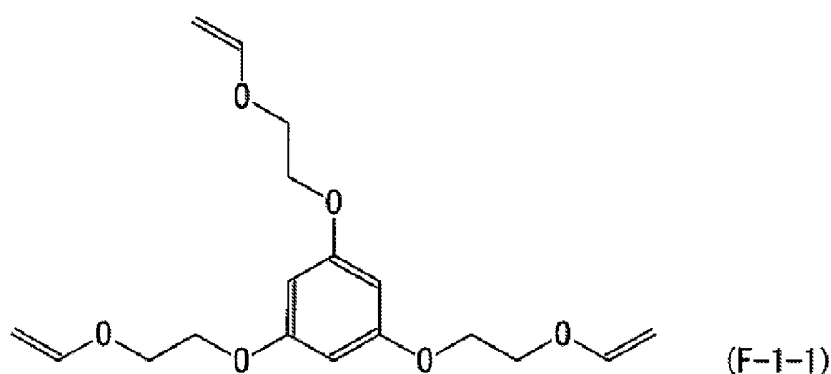


(式中、 x は0～2の整数； $R^{31} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立して炭素数5以下のアルキル基を示し； $R^{41} \sim R^{44}$ はそれぞれ独立して炭素数5以下のアルキル基を示す。)

[0090] 化合物(F-1)において、 x は0であることが望ましい。

また、化合物(F-1)としては、下記化学式(F-1-1)で示す化合物も好ましい。

[0091] [化26]



[0092] 化合物(F-2)において、 $R^{31} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立して、直鎖状でも分岐鎖状であってもよい炭素数5以下のアルキル基を示す。 $R^{31} \sim R^{36}$ は相互に異なっている場合であってもよいが、全て同じであることが望ましい。また、 $R^{31} \sim R^{36}$ のうち少なくとも1つがメチル基であることが好ましく、全てがメチル基であることがより好ましい。

化合物(F-3)において、 $R^{41} \sim R^{44}$ はそれぞれ独立して直鎖状でも分岐鎖状であってもよい炭素数5以下のアルキル基を示す。 $R^{41} \sim R^{44}$ は相互に異なっている場合であってもよいが、全て同じであることが望ましい。また、 $R^{41} \sim R^{44}$ のうち少なくとも1つがメチル基であることが好ましく、全てがメチル基であることがより好ましい。

[0093] また、架橋剤の構造中に、環状構造や共役二重結合構造等それ自身が耐ブラズマエッチング性を有する構造を含むことによりエッチング耐性をより向上させることができる。化合物(F-1)から(F-3)はその代表例である。

また、例示した架橋剤は、炭素、水素、窒素原子から構成されているが、これに限定するものではない。例えば、上述の例示した構造において、一部フッ素や塩素で置換されていてもよい。また、上述の例示した構造において、

$(CH_3)_3Si$ などのシリコンなどが含まれる基を有するものであってもよい。

[0094] 架橋剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

架橋剤を含む場合は、例えばベンゼン環等の環構造を有し、かつ架橋性ではない、従来のエッチング耐性向上剤よりも、良好な効果が得られる。

[0095] また、架橋剤は、そのまま「超臨界流体」、あるいは、後述する、液化 CO_2 などの超臨界流体となる前の液相状態の「超臨界流体前駆体液」(以下、便宜上まとめて「溶

媒」ということがある)と混合することもできる。

また、架橋剤は、適当な有機溶剤に溶解し、「溶媒」と混合することもできる。

有機溶剤としては、架橋剤を溶解可能なものであれば特に限定することなく用いることができ、具体的には、ノルマルヘキサンなど等の炭化水素を代表とする非極性溶剤や、エチルアルコール等の極性溶剤を用いることができる。

[0096] また、架橋剤とともに、架橋剤以外の「他の成分」を「溶媒」に混合し、レジストパターンに導入することもできる。

例えば架橋反応を促進する反応促進剤(触媒)が好適である。

触媒としては、例えば前記酸発生剤成分(B)などと同様のもの等を用いることができる。なお、酸発生剤成分(B)を配合する場合は、架橋反応を進行させる際に、光を照射することが必要である。

架橋剤と触媒の質量比率は9:1~1:9であることが好ましく、8:2~2:8であることがさらに好ましく、等量程度(例えば6:4~4:6)であることが架橋反応促進の点から最も好ましい。

なお、架橋剤を複数種類用いる場合や、「他の成分」を用いる場合は、これらを「溶媒」にまとめて投入して混合してもよいし、「溶媒」に1種の架橋剤を溶解した処理液と、「溶媒」に他の架橋剤や触媒を溶解した処理液を、その種類毎に別々に製造し、これをそれぞれ後述する高圧容器内に導入し、高圧容器内で混合する様にしてもよい。

[0097] 架橋剤は、「超臨界流体前駆体液」に混合し、「超臨界前駆体処理液」として用いられる。あるいは「超臨界流体」に混合し、「超臨界処理液」として用いられる。これらを総称して「処理液」ということがある。処理液中の架橋剤の濃度は、超臨界前駆体液若しくは超臨界流体に溶解できる範囲であれば特に限定されないが、前記各処理液を基準として0.01~10質量%、好ましくは0.1~1質量%程度、特に0.01~0.1質量%程度が適当である。レジストパターンに対する架橋剤の濃度は、エッチング耐性を向上させようとするれば、10~20質量%程度、特には20質量%程度である。

[0098] ・レジストパターンに超臨界処理液を接触させる操作

上述の[1]の工程で得られたレジストパターンは、例えば以下の様にして超臨界処

理液と接触させる。以下、手順にそって図1と図2A～図2Cを参照しながら説明する。

図1は流体の気液平衡曲線を模式的に例示した図である。図中、点Aは臨界点を示し、二酸化炭素の場合、 $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 7.38\text{MPa}$ の点である。

図2A～図2Cはレジストパターンと超臨界処理液とを接触させる方法を説明するための模式図である。

- [0099] (1)まず、超臨界状態にするための温度、圧力に耐え得る高压容器内に、図2Aに示した様に、レジストパターン2を形成した基板1を入れる。この例において、基板1の上のレジストパターン2は、現像後のリンス液で濡れた状態が保持されている。

ついで、高压容器を密閉する。このとき高压容器内の温度および圧力は、例えば室温(例えば 23°C)および大気圧(図1中、点(1))の状態とする。

- [0100] (2)ついで、高压容器内の温度および圧力を、例えば圧力 6MPa 程度の CO_2 が液相となる条件(例えば、図1中、点(2))とする。この高压容器内に、超臨界前駆体液：架橋剤は溶解していないもの(液化 CO_2)を圧送するとともに、残留雰囲気、高压容器の排出部から排出する。この操作を5分程度継続する。

すると、高压容器においては、レジストパターン2を濡らしていたリンス液と超臨界前駆体液とが置換され、高压容器は、超臨界前駆体液で満たされた状態となり、リンス液が除去される。リンス液の置換においては、例えばリンス液に対して界面活性剤を使用して、置換効率を向上させてもよい。

- [0101] (3)ついで、高压容器内を超臨界状態とする。具体的には、高压容器内を、一旦、超臨界前駆体液が超臨界状態となる温度および圧力(例えば図1中、点(3))；具体的には例えば $35^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ (特には 35°C)で、 20MPa の条件)とする。このときの温度は、臨界点よりも高い方が拡散係数が大きくなるため架橋剤を速やかに膜深くまで添加することができる。また、圧力も、臨界点よりも高いほうが、密度が増加して架橋剤の溶解度が上昇するので好ましい。二酸化炭素を用いる場合は、 $10 \sim 20\text{MPa}$ 、特に $15 \sim 20\text{MPa}$ である。

- [0102] ここで、二酸化炭素を用いる場合は、高压容器内を 31.1°C 以上、 7.38MPa 以上とすることにより液相状態の液化 CO_2 を超臨界状態とすることができる。

超臨界流体の種類にもよるが、例えば二酸化炭素の場合20MPa超では溶解性に差がなくなるので、20MPaを超えて圧力を大きくする利点は小さい。

超臨界前駆体液を臨界状態とする際は、温度を臨界温度以上とし、かつ圧力を臨界圧力以上として超臨界状態とすることが好ましいが、温度が臨界温度未満および／または圧力が臨界圧力未満で、流体が超臨界状態に近い状態にある亜臨界状態としても、同様の効果を得ることができる。

[0103] (4) について、図2Aに示す様に、超臨界状態を維持した状態で、高压容器内部に、架橋剤4を超臨界前駆体液3に溶解した超臨界前駆体処理液5を導入する。

すると、レジストパターン2の周囲に架橋剤4が溶解した超臨界前駆体処理液5が充填されるとともに、高压容器内が超臨界状態となっていることから、この超臨界前駆体処理液5は、高压容器内において架橋剤4が超臨界流体3'に溶解した超臨界処理液5'に変化する。

この様にして、レジストパターン2に、超臨界処理液5'を接触させ、レジストパターン2を超臨界処理液5'に浸漬することができる。

そして、所定時間(例えば5分程度)放置すると、図2Bに示す様にレジストパターン2の内部に超臨界処理液5'中の架橋剤4が浸透していく。

このとき、架橋剤4は、二酸化炭素に囲まれた状態(クラスター状態)でレジストパターン中に拡散していく。

[0104] (5) について、図2Cに示す様に、徐々に減圧していくと、超臨界処理液5中の超臨界流体3'だけが高压容器外へ放出し、気化する。これにより高压容器内の圧力が降下(例えば7.5MPa程度まで降下)し、例えば図1中、点(4)の温度および圧力となり、レジストパターン2の周囲の超臨界流体3'が気相の状態で除去され、乾燥する。

この後、必要に応じて高压容器内を室温に冷却する。

これにより、図2Cに示す様に、架橋剤4が内部に導入され、分散したレジストパターン2が、乾燥した状態で得られる。

[0105] なお、この[2]の工程の最後に、高压容器の圧力を低下させる処理を行う際には、予めレジストパターン2に導入した架橋剤4が、レジストパターン2の外部に逆戻りしない様な処理を行うこともできる。この方法を保持方法という。

特に架橋剤4の導入量が多量であるときなどに有効である。

[0106] 例えば、以下の保持方法を行う。

(保持方法1) 図2Bに示す様にレジストパターン2に架橋剤4を浸透させた後、高压容器内に、架橋剤を溶解しにくい超臨界前駆体液(以下、便宜上、「不活性超臨界前駆体液」という)を導入するとともに、超臨界処理液5'を排出する。すると、高压容器内に導入された「不活性超臨界前駆体液」は、超臨界状態の流体(以下、便宜上、「不活性超臨界流体」という)となる。これにより、高压容器中の架橋剤4の濃度を低下させることができる。

すなわち、架橋剤4が導入されたレジストパターン2の周囲は、架橋剤4の溶解度が比較的低い「不活性超臨界流体」で満たされるので、レジストパターン2内に導入した架橋剤4が、レジストパターン2の外部へ再度出てしまうことを抑制できる。

その後、「不活性超臨界流体」を放出し、高压容器内の圧力を低下させる。

[0107] このような用途に適した「不活性超臨界流体」としては、架橋剤の溶解性が比較的低く、かつ超臨界点が、二酸化炭素やフッ素化合物などに比べて比較的低く、超臨界状態とすることが容易であるため、ヘリウム、キセノン、窒素などの希ガスを用いることが好ましく、特にヘリウムが好ましい。

具体的には、例えば「不活性超臨界前駆体液」として、10MPa～20MPa程度に加圧したヘリウムを高压容器の内部に導入し、これにより超臨界ヘリウム(「不活性超臨界流体」)を高压容器に充填し、高压容器内の超臨界流体3'や余分な架橋剤4を排出すると好ましい。

[0108] (保持方法2) 図2Bに示す様にレジストパターン2に架橋剤4を浸透させた後、高压容器内部の圧力を、超臨界状態が維持できる最低限度の圧力にまで低下させる。

そして、架橋剤4の導入に用いたものと同様の超臨界前駆体液3を、架橋剤を溶解していない状態で、高压容器に導入する。この前駆体液は、高压容器内で、超臨界流体3'となる。

最低限度の圧力にすることにより、高压容器内の超臨界流体3'の密度が低下する。これにより、架橋剤4の溶解性を低くすることができる。

その後、超臨界流体を放出し、高压容器内の圧力を低下させる。

[0109] (保持方法3)図2Bに示す様にレジストパターン2に架橋剤4を浸透させた後、高压容器の内部温度を臨界点以下とし、超臨界流体3'を超臨界前駆体液3の状態として放出させる。

[0110] (保持方法2)と(保持方法3)は、ヘリウムなどの、架橋剤4導入時に用いたものと異なる超臨界流体を用いることがないので、簡便である。

[0111] また、この例では、「架橋剤を溶解していない超臨界前駆体液」と「レジストパターン2を濡らしているリンス液」とを置換する操作を先に行ったが、これを省略することもできる。

すなわち、高压容器内にレジストパターン2を配置し、ついで「架橋剤を溶解した超臨界前駆体液」(超臨界前駆体処理液)を高压容器内に導入する。このときレジストパターン2を濡らしているリンス液は架橋剤存在下で超臨界前駆体と置換される。

また、超臨界前駆体液を用いずに処理を行うこともできる。

すなわち、高压容器の外で超臨界状態とした超臨界流体を、超臨界状態の温度、圧力条件に調整した高压容器に供給する。

[0112] また、上述の例ではレジストパターンが濡れた状態で処理を行ったが、予めレジストパターンを乾燥し、ついで、超臨界処理液と接触させる一連の操作を行ってもよい。

なお、濡れた状態で超臨界流体で処理し、乾燥させると微細なパターンのパターン倒れを防ぐことができるという利点がある。

[0113] [3]架橋反応を進行させる工程

この様にして超臨界処理液にて処理したレジストパターン2について、好ましくは加熱処理を行う。これにより架橋剤と樹脂成分(A)、あるいは架橋剤どうしの反応が進行し、エッチング耐性を向上させることができる。

なお、架橋とは、架橋剤の側鎖を架橋させ、分子を強固にすることである。この場合、架橋は架橋剤とレジスト組成物を構成する材料との反応、あるいは架橋剤どうしの反応がある。そして、この場合、前記側鎖部分を連結させればよいので、レジスト組成物を構成する材料と反応しなくても、架橋剤どうしの反応であっても効果が得られる。

加熱処理については、上述の様に、超臨界状態とするため行う加熱を利用することもできる。すなわち、上記[2]の工程の過程で、図2B～図2Cに示す様に、レジストパ

ターン2中に架橋剤4を導入する作業の温度条件が、架橋反応を進行させることが可能な温度条件であれば、上記[2]の工程と、当該[3]の工程とを同時に行うことができる。

高压容器内の超臨界処理液5'を放出する前に、このような架橋反応を進行させておくことにより、レジストパターン2に導入した架橋剤4が、導入した後に、レジストパターン2の外部に逆戻りしてしまう現象を抑制することができる。

[0114] また、この反応は、[2]の工程を終えて、レジストパターン2を乾燥した後に、大気雰囲気中で行ってもよい。

加熱条件は、80～140℃、好ましくは90～130℃、特に110℃程度とされる。

また、光を照射し、ついで加熱処理を行うこともできる。光の照射は、例えば波長500nm程度以下の紫外線あるいは遠紫外線などの放射線を照射する。

[0115] [4]エッチング処理工程

ついで、この様にして得られたレジストパターンをマスクとして、常法により基板のエッチング処理を行う。本発明の方法によって得られるレジストパターン内には耐エッチング剤が分散しているので、良好なエッチング耐性が発揮され、エッチング処理時にパターンが膜減り(thickness loss)過ぎたり、変形したりして、処理不良が生じることなどを効果的に抑制できる。

[0116] [第2の実施形態]

本発明の第2の実施形態について以下に説明する。

第2の実施形態において、第1の実施形態と異なるのは、図3、図4に示す様な装置を用いて、超臨界流体と架橋剤を混合した超臨界処理液を、直接レジストパターンに供給する点である。

[0117] 図3に示す装置は、高压容器からなる超臨界処理部11と、超臨界流体を供給する超臨界流体供給系12とを備えている。超臨界流体供給系12としては、例えば二酸化炭素の超臨界流体のポンペ、タンクなどが用いられる。また、超臨界処理部11には排出路18が設けられている。

そして、これら超臨界流体供給系12から超臨界処理部11につなぐ流路は、上流側の途中で分岐し、一方が架橋剤供給部13を備えた架橋剤供給経路14、他方が直

接供給経路16となっている。そして、これら架橋剤供給経路14と直接供給経路16とが下流側で再び合流した供給路15が超臨界処理部11に接続されている。

[0118] 処理を行う際には、まず、超臨界処理部11に、第1の実施形態と同様にして得た、処理対象のレジストパターン10を搬入する。

ついで、超臨界流体供給系12から、直接供給経路16側に超臨界流体を送ると、超臨界処理部11に超臨界流体のみを導入することができる。

このとき超臨界処理部11は超臨界状態となる温度条件、圧力条件としておく。

この様にして超臨界処理部11内に超臨界流体を充填する。

ついで、超臨界流体供給系12から、架橋剤供給経路14側に超臨界流体を送ると、その途中の架橋剤供給部13にて架橋剤が混合される。この様にして超臨界流体と架橋剤とが混合した超臨界処理液が供給路15から超臨界処理部11に供給される。

これにより、超臨界処理部11中のレジストパターン10の周囲に超臨界処理液を充填する。そして、レジストパターン10に架橋剤を浸透させる。

なお、架橋剤供給部13は、架橋剤を溶解するために必要に応じて加熱することもできる。

[0119] また、超臨界流体供給系12にかえて、超臨界前駆体液供給系12'を用いることもできる。超臨界前駆体液供給系12'としては、液化CO₂などの液相状態の超臨界流体前駆体液が充填されているポンプ、タンクなどを用いる。

この場合は、まず、例えば超臨界前駆体液供給系12'から、直接供給経路16を経て、超臨界処理部11に超臨界前駆体液を導入し、充填する。

このとき超臨界処理部11は超臨界流体が液相となる温度条件、圧力条件としておく。

ついで、架橋剤供給経路14において、架橋剤供給部13にて架橋剤を混合して得られた超臨界前駆体処理液を、超臨界処理部11に導入し、充填する。

ついで、超臨界処理部11を超臨界状態の温度条件、圧力条件とし、レジストパターンに架橋剤を浸透させる。

[0120] 図3の装置においては、複数の架橋剤を混合して導入するために、架橋剤供給部13を備えた架橋剤供給経路14を、並列に複数備えるようにしてもよい。

[0121] 図4に示す装置においては、超臨界流体供給系12と超臨界処理部11とが、架橋剤供給部13を備えた架橋剤供給経路14によって接続されている。そして、超臨界処理部11には循環経路17が設けられており、その他端は架橋剤供給経路14の、架橋剤供給部13よりも上流側に接続されている。

そして、超臨界処理部11に供給された超臨界処理液は、循環経路17にて抜き出され、架橋剤供給経路14に戻され、循環する様になっている。

この装置においては、このように循環経路17により、超臨界処理液が循環するので、超臨界処理液中の架橋剤の濃度を安定させることができる。

[0122] 処理を行う際には、超臨界流体供給系12から超臨界流体を架橋剤供給経路14に供給する。すると、架橋剤供給部13にて架橋剤が混合され、超臨界処理液が得られ、これが超臨界処理部11に供給される。

このとき超臨界処理部11は超臨界状態となる温度条件、圧力条件としておく。

これにより、超臨界処理部11中のレジストパターン10の周囲に超臨界処理液を充填する。そして、レジストパターン10に架橋剤を浸透させる。

[0123] また、図3に示した装置と同様に、超臨界流体供給系12にかえて、超臨界前駆体液供給系12'を用いることもできる。すなわち、超臨界処理部11内に前駆体処理液を導入した後、超臨界処理部11を超臨界状態として、レジストパターン10に架橋剤を浸透させることもできる。

[0124] 図4に示す装置においては、複数の架橋剤を混合して導入するために、架橋剤供給部13を備えた架橋剤供給経路14を、並列に複数備えるようにしてもよい。

[0125] さらに、架橋剤供給部13を省略するとともに、超臨界処理部11内に架橋剤を別途導入しておき、超臨界処理部11内で架橋剤と超臨界流体(または超臨界前駆体液)とを混合する様にすることもできる。

[0126] また、図3、図4に示した装置においては、以下の様にすることもできる。

すなわち、超臨界流体供給系12(例えばタンク、ポンプ)内に予め架橋剤を入れておく。ついで、この超臨界流体供給系12に超臨界流体を導入する。そして、超臨界流体に架橋剤を溶解した処理液とし、これを超臨界処理部11内に導入することもできる。

この場合も超臨界流体供給系12に換えて、超臨界前駆体液供給系12'とし、超臨界前駆体液に架橋剤が溶解する様にすることもできる。

このとき、架橋剤供給部13を省略することができる。この方法は簡便であり、好ましい。

ただし、この場合、超臨界処理前、あるいは途中において、常に架橋剤を超臨界流体供給系12に導入する必要がある。

また、予め超臨界流体供給系12内に多量の架橋剤を導入しておく、初期の状態では超臨界処理液中の架橋剤濃度が高く、超臨界流体供給系12内の架橋剤が徐々に消費されていくにしたがって超臨界処理液中の架橋剤濃度が低くなることもあり、処理時間や用途によっては、生産性の低下などの不都合が生じることがある。

[0127] この様な問題を生じることを防ぐには、一定量の架橋剤を超臨界流体に溶解した超臨界処理液を超臨界流体供給系12内に封入したもの(例えばボンベ、タンク)を用いる方法が挙げられる。

あるいは同様に一定量の架橋剤を超臨界前駆体液に溶解した超臨界前駆体処理液を超臨界前駆体液供給系12'内に封入したもの(例えばボンベ、タンク)を用いる方法が挙げられる。

そして、直接超臨界流体供給系12から超臨界処理部11に、直接、超臨界処理液を導入できる。あるいは、臨界前駆体液供給系12'から超臨界処理部11に、直接、超臨界前駆体液を導入できる。

このときレジストパターンに対する処理液の導入量は時間で制御することができるので、架橋剤濃度が一定の処理液を用いる事は望ましい。そして、超臨界流体供給系12(臨界前駆体液供給系12')内の処理液がなくなるまで、一定濃度の処理液を安定して供給することができる。

なお、臨界前駆体液供給系12'に前駆体処理液を封入して用いる場合は、臨界前駆体液供給系12'から超臨界処理部11に前駆体処理液を導入する前、あるいは導入した後に、超臨界処理部11内を超臨界状態として、超臨界処理を行うのは上述の通りである。

[0128] この様に本発明においては、レジストパターンに超臨界処理によって架橋剤を導入

してエッチング耐性を向上させることができる。その結果、高精度で、エッチング耐性に優れた微細レジストパターンを形成することができる。そのため、エッチングを行ってもレジストパターンの膜減り(thickness loss)は抑制され、シリコンなどの基板に良好なパターンを形成できる。

本発明は、露光、現像してレジストパターンを形成した後に架橋剤を導入するため、従来のプロセスに影響することなく、エッチング耐性を向上させることができる。またレジスト組成物の組成に影響することなく、エッチング耐性を向上させることができる。

[0129] 例えばベンゼン環などの、特にArFエキシマレーザーに対して吸収を有するものを用いると、架橋剤をレジスト組成物に混合し、露光し、現像してパターンを形成しようとする、露光光を吸収してしまい、所望のパターンが形成できないという不都合を生じるおそれがある。

これに対して本発明においては、レジストパターンを形成した後に架橋剤を溶解した超臨界流体にて処理するため、現像までのレジストパターンの形成は従来と同様に行うことができ、超臨界流体による処理はパターン形成に影響しない。よって、現像とエッチング工程との間に、他の特性に影響を与えずエッチング耐性を付与することができる。

[0130] 特にArFエキシマレーザー用のレジスト組成物はアクリル系樹脂からなるため、エッチング耐性が低いという問題があり、本発明を適用することにより、大きな効果が得られる。

[0131] また、本発明を適用するとレジストパターンに架橋剤を比較的大量に導入することができるという利点もある。レジスト組成物に架橋剤を予め配合すると、溶剤への溶解性や、他の成分とのバランスなどの点から、添加量が制限される。これに対して本発明においては、パターン形成後に架橋剤を導入することができるので、上記の様な制限がない。

実施例

[0132] [レジスト組成物]

・アクリル系樹脂を用いたレジスト組成物

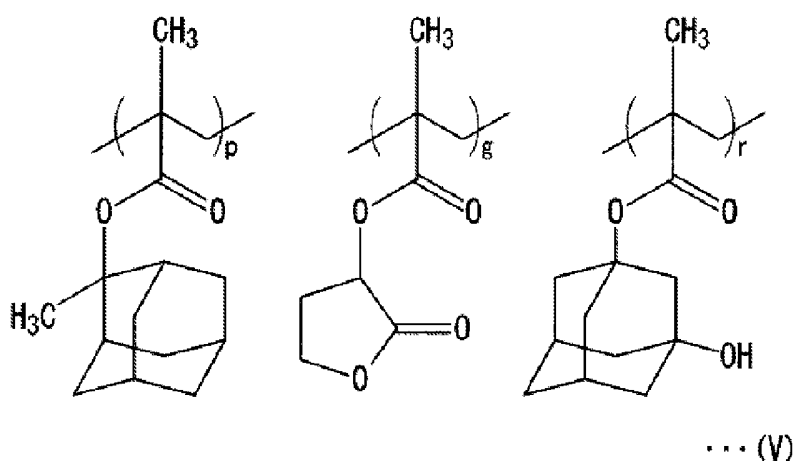
下記成分からなるアクリル系樹脂を用いたArFエキシマレーザー用レジスト組成物

を用いて、以下の試験を行い本発明の効果を確認した。

樹脂成分(A) 100質量部

下記化学式(V)からなる樹脂を用いた。モル比 $p:q:r$ は4:4:2である。

[0133] [化27]



[0134] (B)成分

(A)成分100質量部に対して2.5質量部

物質名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

(D)成分

(A)成分100質量部に対して0.2質量部

物質名 トリエタノールアミン

上記成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解して、固形分濃度約8質量%のレジスト組成物を調整した。

[0135] ただし、[試験3]のみは、ヒドロキシスチレン骨格を有する樹脂成分を用いたレジスト組成物を用いた。

[0136] [架橋剤]

架橋剤1:式(F-1-1)で表される化合物;

架橋剤2:前記化合物(F-2)のうち、 $R^{31} \sim R^{36}$ が全てメチル基の化合物;

架橋剤3:前記化合物(F-3)のうち、 $R^{41} \sim R^{44}$ が全てメチル基の化合物;

[0137] [超臨界流体]

二酸化炭素を用いた。

[0138] [レジストパターンの形成と超臨界処理]

(1)「架橋剤1」を用いた処理

まず、シリコン基板上に有機反射防止膜ARC29(製品名、ブリューワサイエンス社製)を77nmの厚さに形成した。次に、上記で調製したレジスト組成物をスピン塗布し、130℃で90秒間加熱することで、膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

形成したレジスト膜に、ArFエキシマレーザーを光源とした所定のパターン像の露光を行い、130℃で90秒間のポストエクスポージャベーキング(露光後加熱)を経て2.38質量%のTMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)水溶液で現像することでレジストパターンを形成した。

本実施例では90nm幅のラインアンドスペースパターンを形成した。

現像の後、現像を停止させるための水リンス処理を行い、リンス処理の後、スピン乾燥による乾燥を行った。

次に、パターン化されたシリコン基板を、耐高圧性の密閉容器(高圧容器)内部のプレート上に配置して、容器を密閉した。容器の温度は35℃とした。

ついで、架橋剤1を超臨界二酸化炭素に溶解させた処理液(架橋剤1の濃度は約10質量%)を前記高圧容器に導入した。さらにポンプを用いて処理液を高圧容器内に圧送することにより、高圧容器内部の圧力を15MPaとし、この状態を5分間保持した。

この後、架橋剤1を溶解していない超臨界二酸化炭素を高圧容器内に導入して、レジストパターン中に導入されていない架橋剤1を流し出した。

これらの工程により、レジストパターン内部に均一に架橋剤1が導入された状態とした。

ついで、高圧容器内の圧力を徐々に低下させて大気圧にするとともに、シリコン基板を設置しているプレートを120℃に加熱して、架橋剤1の架橋反応を進行させた。

[0139] (2)「架橋剤2」を用いた処理

前記(1)「架橋剤1」を用いた処理と同様にしてレジストパターンを形成し、高圧容器内にこのレジストパターンを配置し、容器を密封した。容器の温度は35℃とした。

架橋剤2を、ジアゾメタン系の酸発生剤成分(ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジア

ゾメタン)とともに超臨界二酸化炭素に溶解し、この処理液を高圧容器に導入した。処理液中の架橋剤2の濃度は10質量%であり、酸発生剤成分の濃度は10質量%であった。

ついで、ポンプを用いて処理液を容器内に圧送することにより、容器内部の圧力を15MPaとし、この状態を10分間保持した。

これらの工程により、レジストパターン内部に均一に架橋剤2と酸発生剤成分が導入された状態となった。

ついで、高圧容器内の圧力を徐々に低下させて大気圧にし、レジストパターンを高圧容器から取り出した。

この後、水銀キセノンランプを用いて1分間紫外線照射するとともに120℃に基板を加熱して、架橋剤2の架橋反応を進行させた。

[0140] (3)「架橋剤3」を用いた処理

前記(1)「架橋剤1」を用いた処理と同様にしてレジストパターンを形成し、高圧容器内にこのレジストパターンを配置し、容器を密封した。容器の温度は35℃とした。

架橋剤3を、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とともに超臨界二酸化炭素に溶解させ、この処理液を高圧容器に導入した。処理液中の架橋剤3の濃度は10質量%であり、酸発生剤成分の濃度は10質量%であった。

ついで、ポンプを用いて処理液を容器内に圧送することにより、容器内部の圧力を20MPaとし、この状態を2分間保持した。

これらの工程により、レジストパターン内部に均一に架橋剤3と酸発生剤成分が導入された状態となった。

高圧容器内の圧力を徐々に低下させて大気圧にし、レジストパターンを高圧容器から取り出した。

この後、水銀キセノンランプを用いて1分間紫外線照射するとともに120℃に基板を加熱して、架橋剤3の架橋反応を進行させた。

[0141] なお、いずれの場合においても、微細なパターンが寸法精度よく形成されたことを確認した。

[0142] [レジストパターンへの架橋剤導入の確認試験]

[試験1]

図5は架橋剤1を、上述の方法にて二酸化炭素を用いて超臨界処理して、レジストパターンに導入した前後のレジストパターンの吸収スペクトルを測定したものである。

図5Aは導入前、図5Bは導入後である。

これらを比較すると、図5Bに示したグラフでは、波長210nmのピークが増大している。このピークは架橋剤1の分子中心に存在するベンゼン環の吸収に由来するもので、架橋剤1が超臨界処理によって、レジストパターンに導入されたことを示す。この結果より、超臨界処理によってレジストパターンに架橋剤を導入することができることが確認できた。

[0143] [試験2]

図6は、架橋剤3を上述の方法にてレジストパターンに導入した後に、レジストパターンの膜中の原子の分布を示したものである。

これを「深さ分析」といい、横軸はレジストパターンの表面からの距離(深さ)、縦軸は原子の分布強度(分布量)を示している。窒素原子は、架橋剤3中の窒素原子であり、架橋剤3自身の分布を示している。

この図6より、窒素原子がレジストパターン中に均一に分散していることがわかる。すなわち、架橋剤3が上記超臨界処理方法により均一にレジストパターン中に導入されていることが確認できた。

そして、同様にして、架橋剤2についてもレジストパターン中に均一に分布し、導入できることを確認した。

[0144] [試験3]

架橋剤1の様にビニル基を持った分子は、それと同種の分子どうしで架橋反応しやすいことが知られている。

図7Bは、架橋剤1を上述の超臨界処理方法によりポリヒドロキシスチレン骨格を有するレジスト組成物を用いて形成したレジストパターン中に5質量%程度導入し、その後120℃で加熱した後の赤外スペクトルである。

図7Aは加熱処理前のものである。図7Aの加熱前に比べて、図7Bの加熱後のスペクトルは、 3400cm^{-1} 付近の水酸基のピーク強度が加熱処理により減少することがわ

かる。

単純に超臨界処理を行わないレジストパターンやレジスト膜を120℃で加熱しても水酸基に帰属するこのピーク強度は変わらないことから、架橋剤の導入～加熱処理を経ることによりヒドロキシスチレン骨格の水酸基が、架橋剤1のビニル基と架橋したことがわかる。

[0145] 一方、加熱だけよりは架橋剤とともに、酸発生剤成分を同様に超臨界処理方法によりレジストパターン中に導入した方が、架橋反応がより進行する。

例えば、架橋剤2と架橋剤3の試料とスルホニウム塩等のオニウム塩系酸発生剤やジアゾメタン系酸発生剤等からなる公知の酸発生剤成分を、例えば等量混合して、その混合材料を超臨界流体に溶解させ、そしてレジスト膜に導入した。このとき、紫外線照射と加熱を行うと、酸発生剤成分が分解して酸を発生させ、これが触媒となって架橋反応速度を向上させることが確認できた。このことにより、加熱だけよりは架橋度合いは数段進行することを確認した。

また、実験の結果、架橋剤と酸発生剤成分の割合は、ほぼ等量が効果的であることも確認した。

[0146] [エッチング耐性向上効果の確認試験]

以下のようにして、エッチング耐性向上効果を確認した。

図8は、架橋剤2を、単に超臨界処理によりアクリル系レジスト膜に導入し、そのレジスト膜のエッチング速度を調べた結果である。エッチングには塩素ガスプラズマを用いた。架橋剤2の添加量とエッチング速度(エッチング速度比:架橋剤を導入する前のレジストパターンのエッチング速度を1としたときの相対比で記述した値)を調べた結果、架橋剤2の添加だけでは必ずしもエッチング速度は添加量とともに減少せず、添加量が多くなると逆に上昇する結果となった。これは、架橋剤1、架橋剤3でも同傾向であった。

したがって、架橋剤を単に導入しただけではエッチング耐性の向上は必ずしも行えないことがわかった。

[0147] また、図9A～図9Cは、レジストパターンにおける超臨界処理によって導入した架橋剤の含有量(横軸)と、エッチング速度比(縦軸)との関係を示したものである。

エッチングには塩素ガスプラズマを用いた。

また、架橋反応を進行させるために、加熱処理、または加熱処理と光の照射を行ったものである。

そして、架橋剤の含有量とエッチング速度(エッチング速度比:架橋剤を導入する前のレジストパターンのエッチング速度を1としたときの相対比で記述した値)を調べた。

[0148] 図と架橋剤の種類の対応は下記の通りである。

図9A:架橋剤1

図9B:架橋剤2

図9C:架橋剤3

[0149] 図9A:架橋剤1、図9B:架橋剤2、図9C:架橋剤3のいずれの結果においても、エッチング速度が低下することがわかった。

これらのパターンはエッチング耐性のある状態に改質されていることから、基板のエッチングを行ってもレジストパターンの膜減りは抑制され、良好なシリコンのパターンが形成できた。

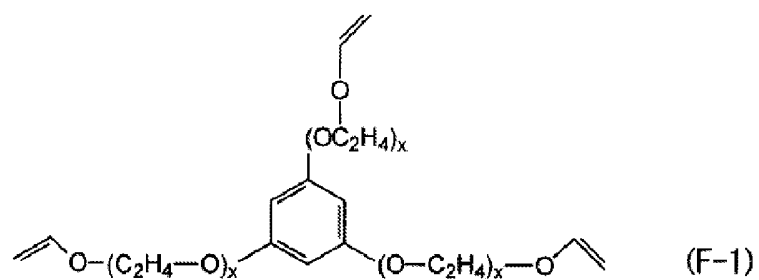
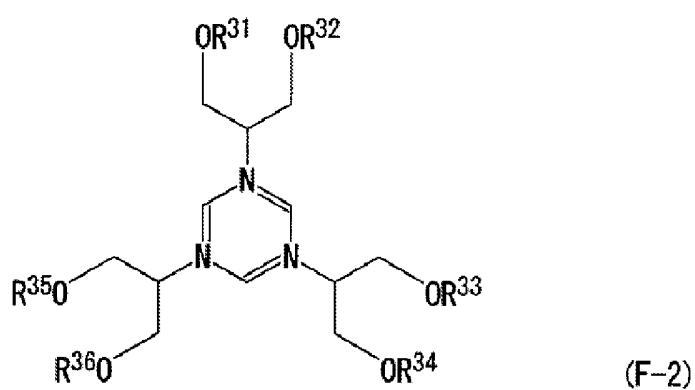
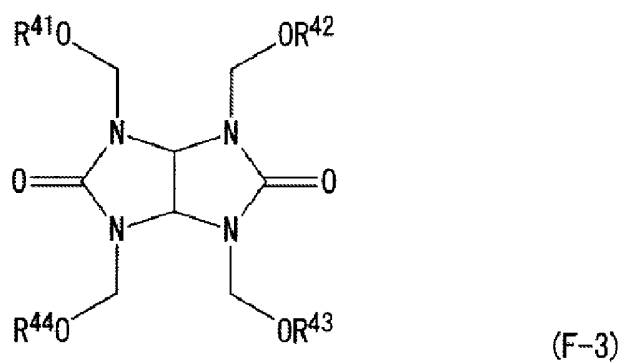
[0150] エッチング速度低下の原因は、特に側鎖が架橋したことによる。エッチング反応はプラズマ中の活性種が分子末端を攻撃することから始まる。架橋反応が行われないと、側鎖はフリーな状態で、より簡単にプラズマと反応して分解される。そして、たとえ分子中にエッチング耐性の高い基があったとしても側鎖の分解が連続的な分子内分解反応を引き起こすため、分子全体の分解が容易に起こり、エッチング耐性は向上しない。したがってエッチング耐性を向上させるためには、エッチング耐性物質をレジストパターン中に導入するとともに、十分に架橋反応をおこなわせて側鎖を連結させることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0151] 本発明によれば、高精度で、エッチング耐性に優れた微細レジストパターンを形成することができる。

請求の範囲

- [1] 基板上に形成され、所定の光源に感光性を有するレジスト組成物をリソグラフィー技術によりパターン形成するレジストパターンの形成方法において、
基板上に形成されたレジストパターンを、架橋剤を含む超臨界流体からなる超臨界処理液に接触させることを含むレジストパターン形成方法。
- [2] 請求項1に記載のレジストパターン形成方法において、前記架橋剤は、フラーレン化合物、アミノ系架橋剤及びビニル系架橋剤からなる群から選ばれる1種以上を含むレジストパターン形成方法。
- [3] 請求項2に記載のレジストパターン形成方法において、前記アミノ系架橋剤は、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、アルキレン尿素系架橋剤、及びグリコールウリル系架橋剤からなる群から選ばれる1種以上の架橋剤を含むレジストパターン形成方法。
- [4] 請求項2に記載のレジストパターン形成方法において、前記ビニル系架橋剤は、架橋性ポリビニルエーテル化合物を含むレジストパターン形成方法。
- [5] 請求項1に記載のレジストパターン形成方法において、架橋剤を含む超臨界流体からなる超臨界処理液は、さらに酸発生剤成分を含むレジストパターン形成方法。
- [6] 請求項1に記載のレジストパターン形成方法において、前記架橋剤は下記化合物(F-1)、化合物(F-2)及び化合物(F-3)からなる群から選ばれる1種以上を含むレジストパターン形成方法。
- [化1]

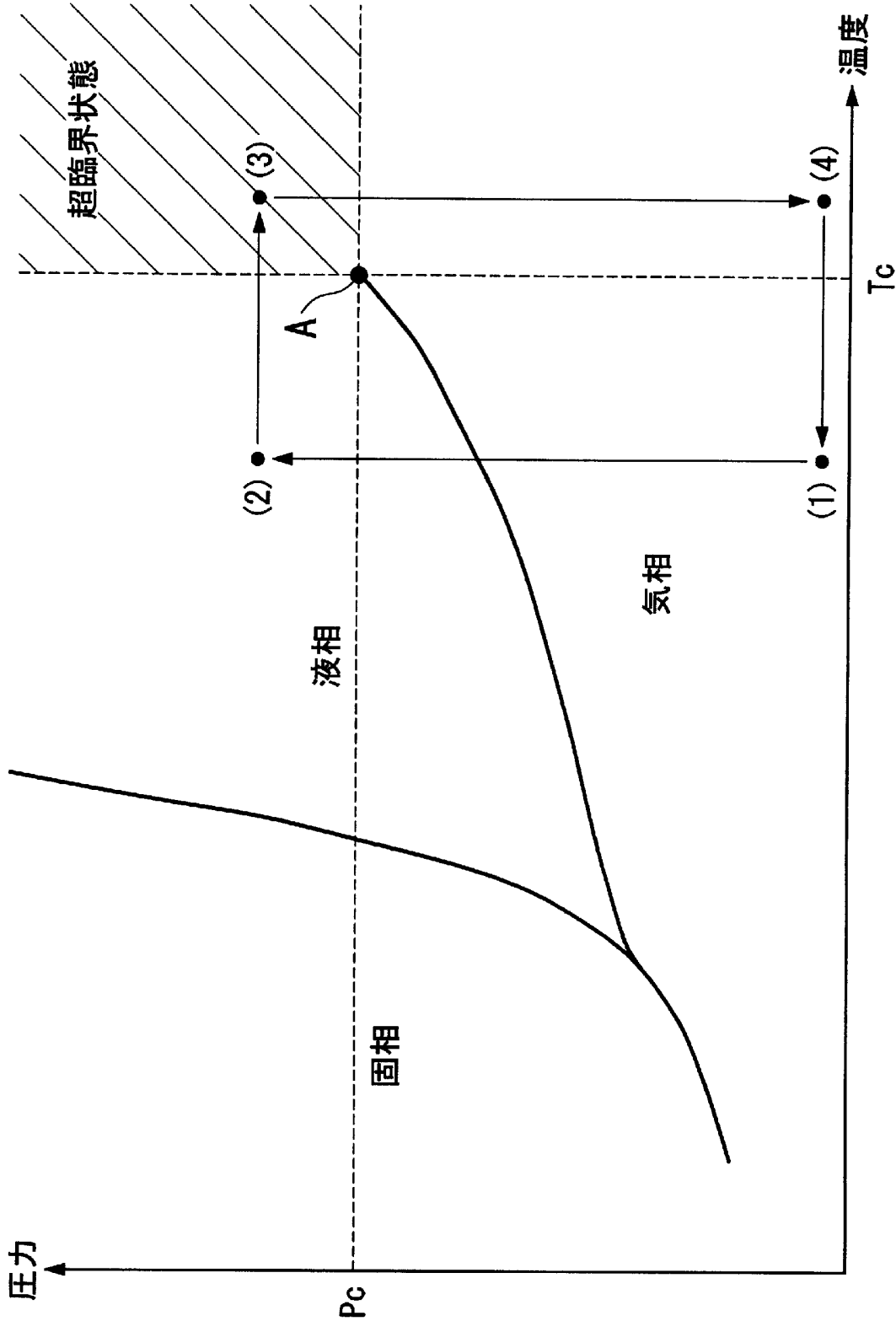


(式中、 x は0～2の整数； $R^{31} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立して炭素数5以下のアルキル基を示し； $R^{41} \sim R^{44}$ はそれぞれ独立して炭素数5以下のアルキル基を示す。)

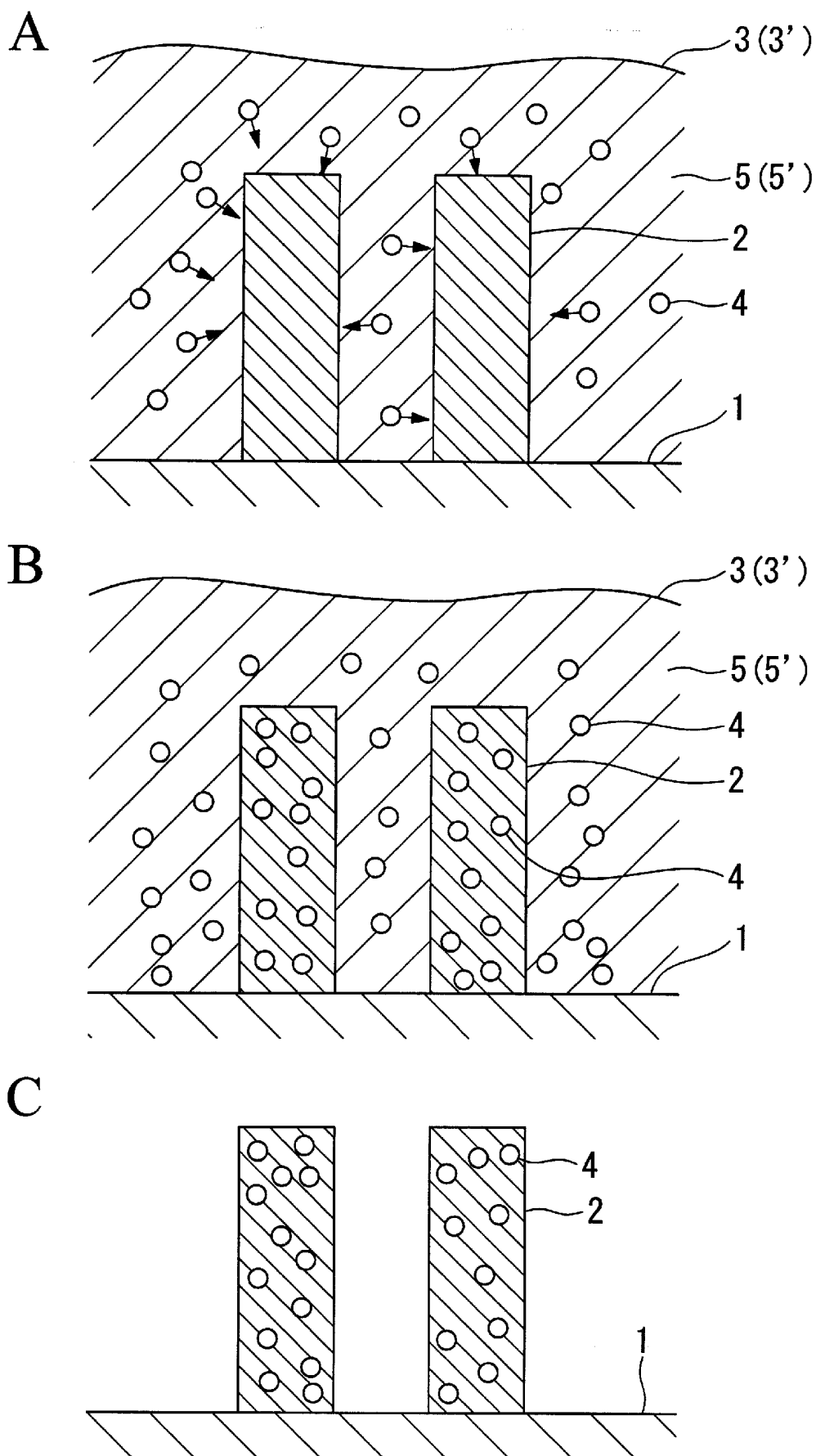
- [7] 請求項1に記載のレジストパターン形成方法において、前記超臨界流体は、大気雰囲気では気体である物質を超臨界状態としたものであるレジストパターン形成方法。

- [8] 請求項1に記載のレジストパターン形成方法において、
レジストパターンを、前記超臨界処理液に接触させた後、さらにこのレジストパターンを(1)加熱、あるいは(2)光を照射し、かつ加熱するレジストパターン形成方法。
- [9] 請求項1に記載のレジストパターン形成方法において、
現像処理をしてレジストパターンを形成する工程と、
現像処理の後、前記レジストパターンを前記超臨界処理液に接触させる工程と、
前記超臨界処理液中の超臨界流体を気化させる工程と、
を有するレジストパターン形成方法。
- [10] 請求項1に記載のレジストパターン形成方法において、
現像処理をしてレジストパターンを形成する工程と、
現像処理の後、前記レジストパターンを、前記超臨界処理液の超臨界前駆体処理液に接触させる工程と、
前記超臨界前駆体処理液を超臨界状態とし、超臨界処理液とする工程と、
前記超臨界処理液中の超臨界流体を気化させる工程と、
を有するレジストパターン形成方法。

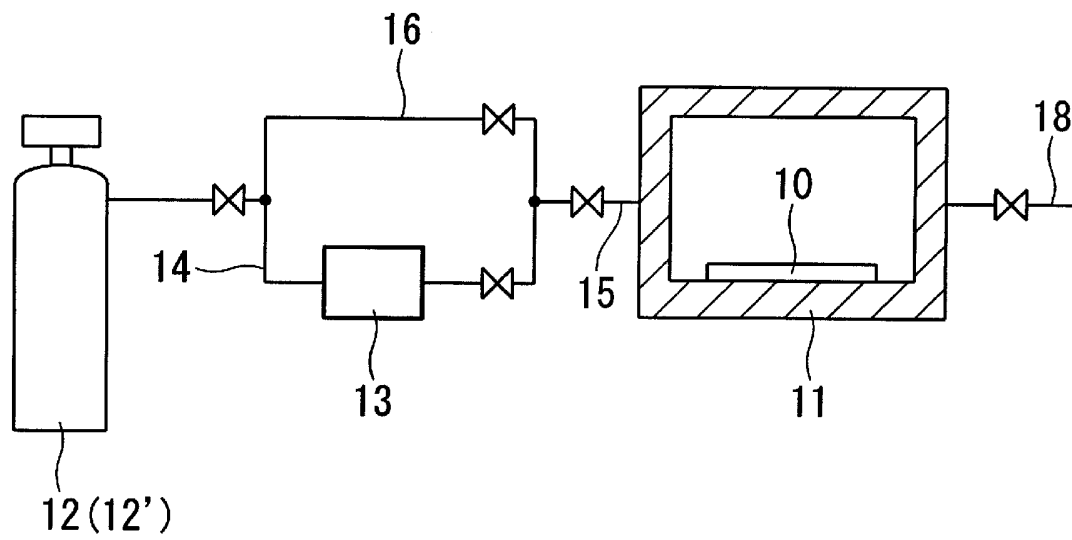
[図1]



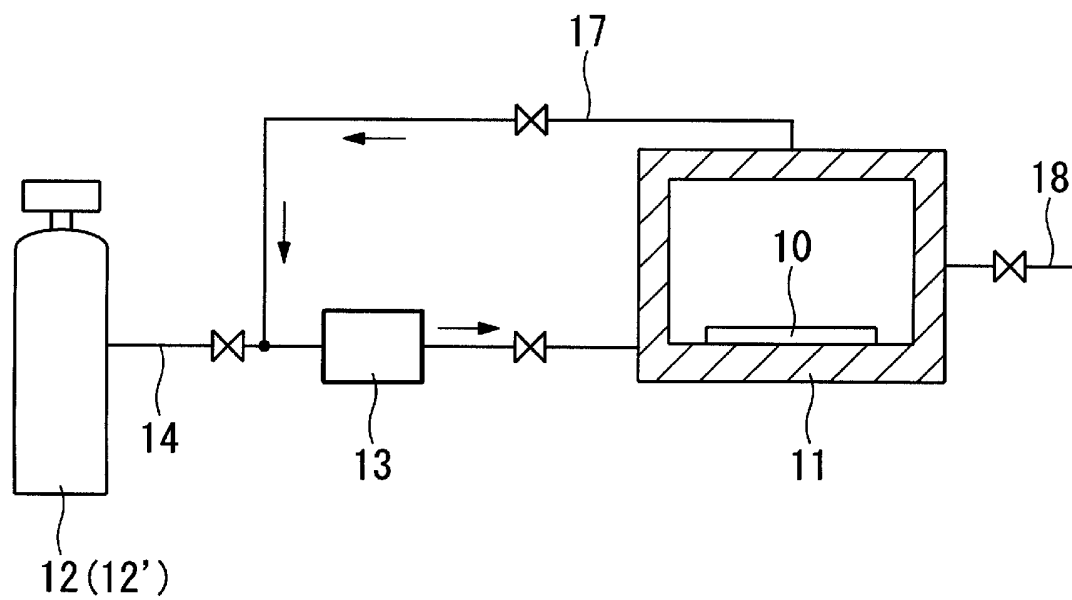
[図2]



[図3]

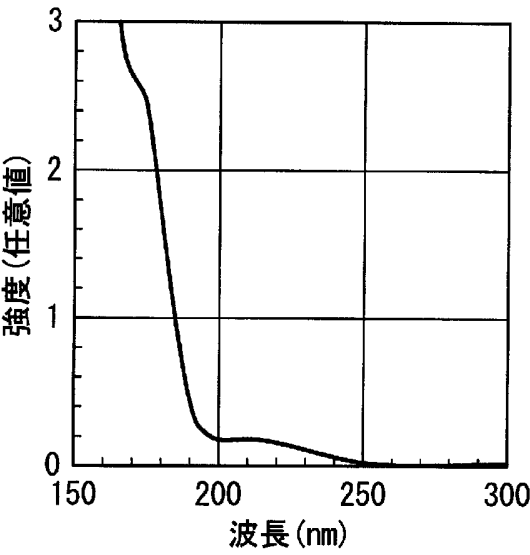


[図4]

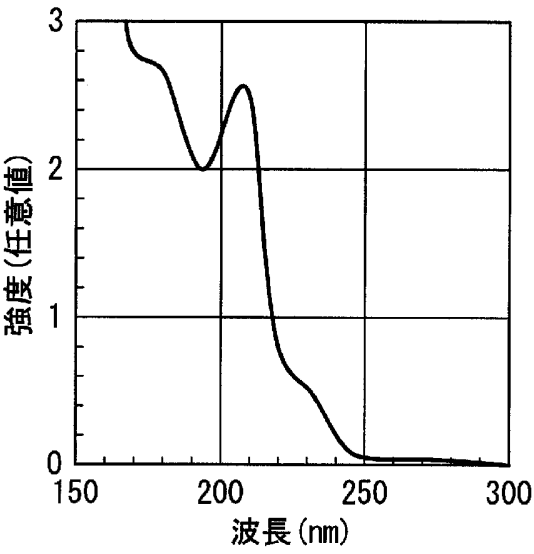


[図5]

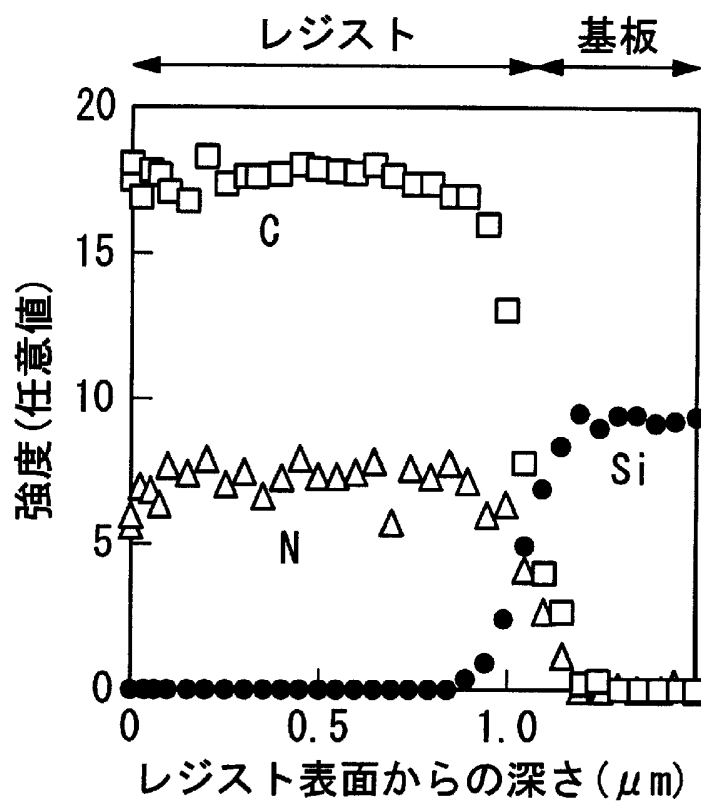
A



B

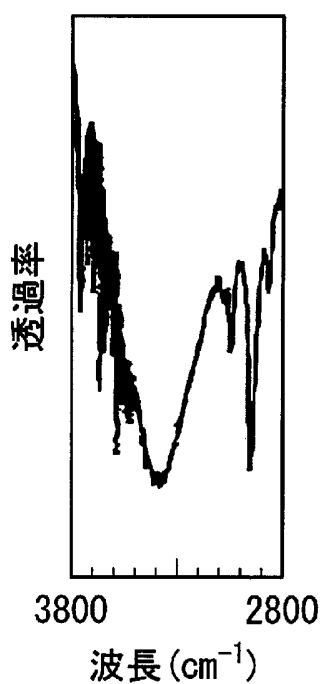


[図6]

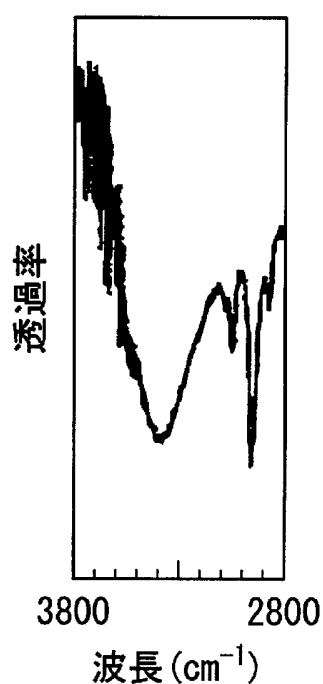


[図7]

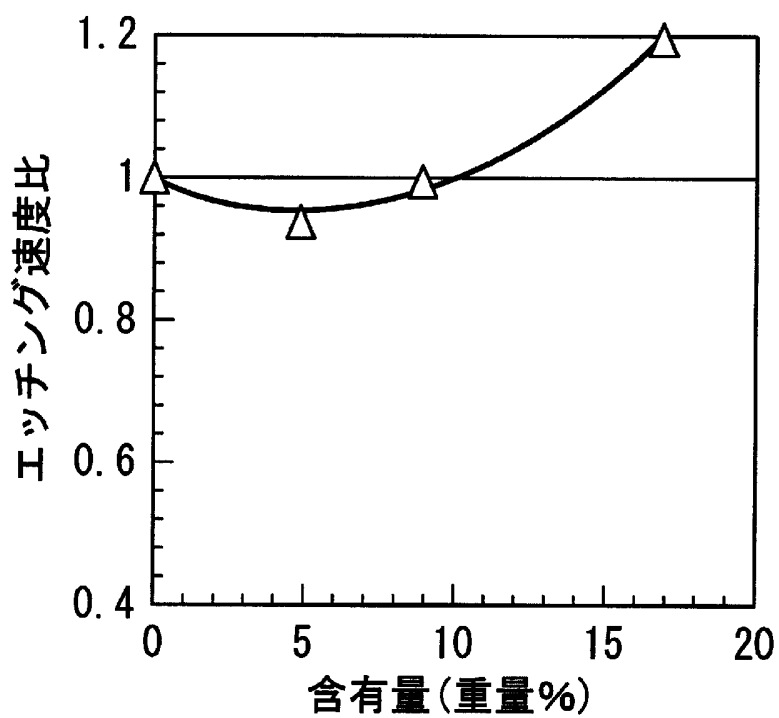
A



B

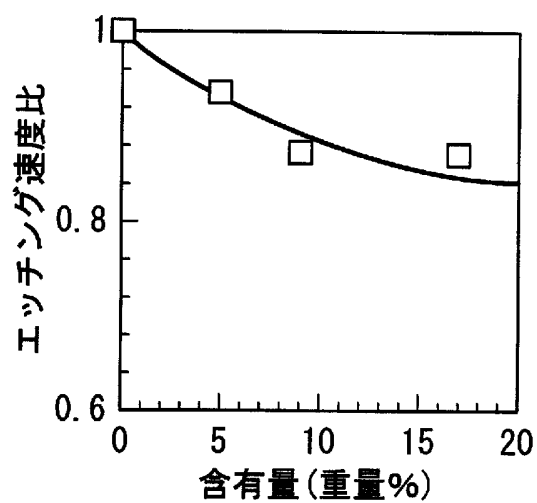


[図8]

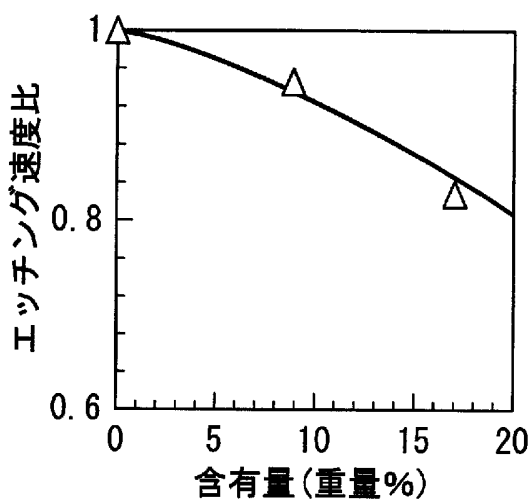


[図9]

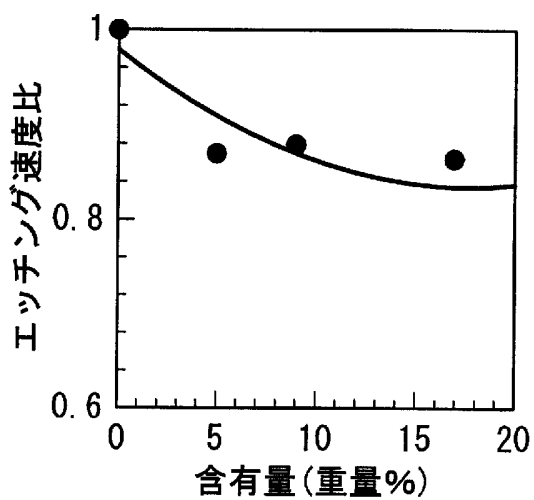
A



B



C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/40 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/40, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-140359 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2004-233953 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Full text; all drawings & AU 2003-289123 A1 & WO 2004/51375 A1	1-10
A	JP 2004-233954 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., Hitach Science Systems, Ltd. Hitachi High-technologies Corp.), 19 August, 2004 (19.08.04), Full text; all drawings & AU 2003-289125 A1 & WO 2004/51380 A1	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"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)	"&" document member of the same patent family
"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
14 February, 2006 (14.02.06)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2006 (21.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-112150 A (NEC Corp.), 21 April, 2000 (21.04.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2000-89477 A (NEC Corp.), 31 March, 2000 (31.03.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
P,X P,A	JP 2005-223118 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 18 August, 2005 (18.08.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-3,5-10 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl. G03F7/40(2006.01), H01L21/027(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/40, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-140359 A (松下電器産業株式会社) 2003.05.14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2004-233953 A (東京応化工業株式会社) 2004.08.19, 全文, 全図 & AU 2003-289123 A1 & WO 2004/51375 A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.2006

国際調査報告の発送日

21.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

3209

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-233954 A (東京応化工業株式会社, 株式会社日立サイエンスシステムズ, 株式会社日立ハイテクノロジーズ) 2004.08.19, 全文, 全図 & AU 2003-289125 A1 & WO 2004/51380 A1	1-10
A	JP 2000-112150 A (日本電気株式会社) 2000.04.21, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-89477 A (日本電気株式会社) 2000.03.31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
P, X P, A	JP 2005-223118 A (日本電信電話株式会社) 2005.08.18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-3, 5-10 4