

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6080358号
(P6080358)

(45) 発行日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日(2017.1.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 20/28	(2006.01)	C08F 20/28
G03F 7/038	(2006.01)	G03F 7/038 601
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30 502R
G03F 7/039	(2006.01)	G03F 7/039 601

請求項の数 8 外国語出願 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2012-218 (P2012-218)
(22) 出願日	平成24年1月4日 (2012.1.4)
(65) 公開番号	特開2012-162707 (P2012-162707A)
(43) 公開日	平成24年8月30日 (2012.8.30)
審査請求日	平成26年12月19日 (2014.12.19)
(31) 優先権主張番号	61/429,101
(32) 優先日	平成22年12月31日 (2010.12.31)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	591016862 ローム アンド ハース エレクトロニクス マテリアルズ エルエルシー Rohm and Haas Electronic Materials LLC 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 455
(73) 特許権者	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 48674, ミッドランド、ダウ センター 2040

最終頁に続く

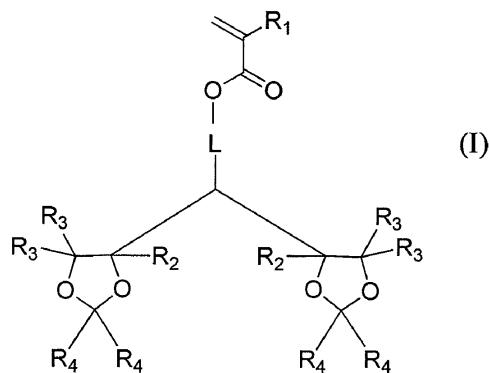
(54) 【発明の名称】モノマー、ポリマー、フォトレジスト組成物、およびフォトリソグラフィパターンを形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(I) :

【化 1】



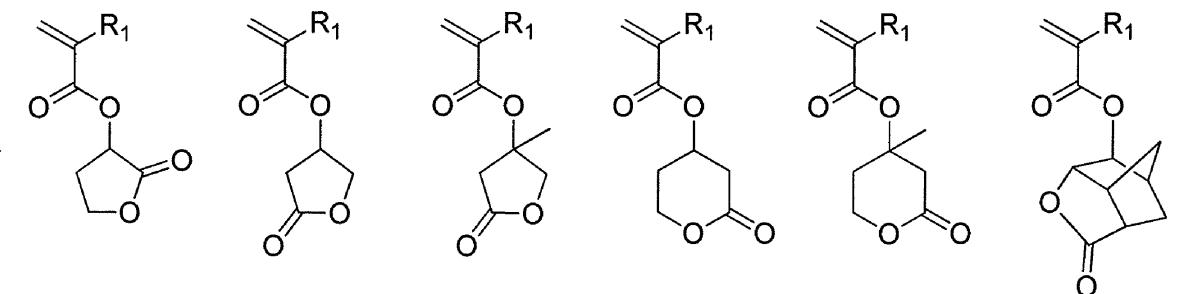
10

(式中、Lは単結合、またはC₁～C₁₀有機基を表し；R₁は水素、またはC₁～C₃アルキル基を表し；R₂はそれぞれ独立して水素原子、またはC₁～C₁₀有機基を表し；R₃はそれぞれ独立して水素原子、またはC₁～C₁₀有機基を表し、共通の炭素原子に結合されているこれらは場合によっては一緒にになって環を形成しており；並びに、R₄はそれぞれ独立してC₁～C₁₀有機基を表し、共通の炭素原子に結合しているこれら

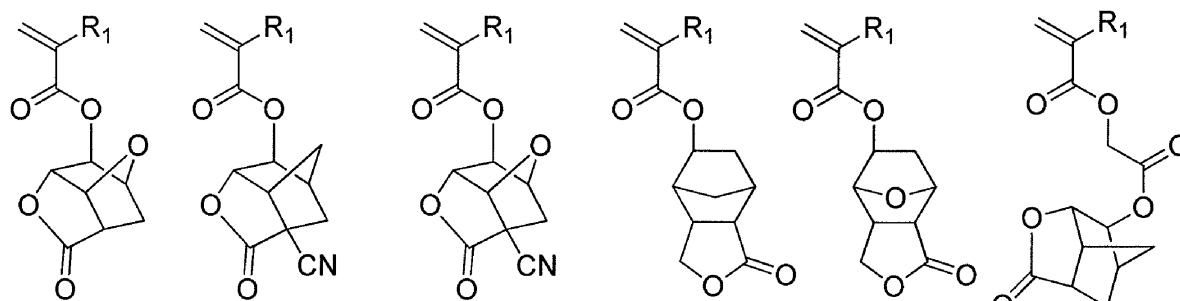
20

は場合によっては一緒に環を形成している)のモノマーから形成される単位、および下記モノマー:

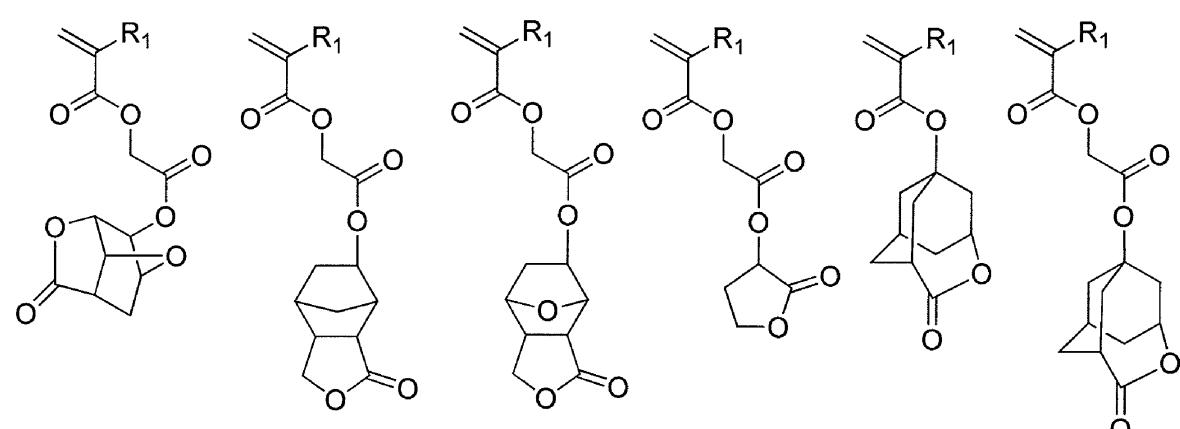
【化2】



10



20



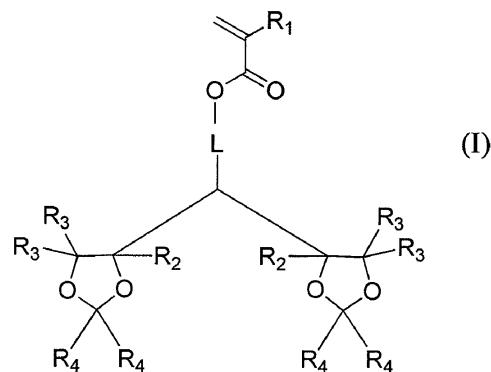
30

(式中、R₁は水素およびC₁～C₃アルキルから選択される)からなる群から選択される1以上のモノマーから形成される、ラクトン部分を含む第2の単位を含むフォトレジスト組成物に使用されるポリマー。

【請求項2】

下記一般式(I):

【化3】



40

(式中、Lは単結合、またはC₁～C₁₀有機基を表し；R₁は水素、またはC₁～C₃

50

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

のモノマーから形成される単位を含むポリマー、並びに

光酸発生剤、

を含むフォトレジスト組成物。

【請求項 3】

前記ポリマーがラクトン部分を含む第2の単位をさらに含む、請求項2に記載のフォトレジスト組成物。 10

【請求項 4】

エーテル、エステル、極性基または酸不安定部分を含む第3の単位を前記ポリマーがさらに含み、前記第3の単位は第1の単位および第2の単位とは異なっている、請求項3に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

基体と、当該基体の表面上の請求項2～5のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物の層とを含むコーティングされた基体。 20

【請求項 7】

(a) パターン形成される1以上の層を基体の表面上に含む基体を提供し；
(b) 請求項2～5のいずれか1項に記載のフォトレジスト組成物の層を前記パターン形成される1以上の層上に適用し；

(c) 前記フォトレジスト組成物層を化学線でパターン様式で露光し；
(d) 露光した前記フォトレジスト組成物層を露光後ベークプロセスにおいて加熱し；並びに

(e) 現像剤を前記フォトレジスト組成物層に適用して、前記フォトレジスト層の一部分を除去し、それによりフォトレジストパターンを形成する；
ことを含む、フォトリソグラフィパターンを形成する方法。 30

【請求項 8】

フォトレジスト層の未露光領域が現像剤によって除去されて、フォトレジストパターンを形成する請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【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、本発明はモノマー、ポリマー、フォトレジスト組成物、コーティングされた基体に関し、およびネガティブトーン（negative tone）現像プロセスを用いて微細パターンの形成を可能にするフォトリソグラフィ方法に関する。 40

【背景技術】

【0002】

半導体製造産業においては、フォトレジスト材料は、半導体基体上に配置される金属、半導体および誘電体層のような1以上の下層に、並びに基体自体に像を転写するために使用される。半導体デバイスの集積密度を増大させかつナノメートル範囲の寸法を有する構造物の形成を可能にするために、高解像能を有するフォトリソグラフィ処理ツールおよびフォトレジストが開発されており、かつ開発され続けている。 50

【0003】

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

【0004】

レイリー式（Rayleigh equation）によって定義される理論的な解像限界は以下に示される：

【数1】

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

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

【0005】

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

【0006】

従来の193 nmフォトレジストをNTDプロセスに適用する場合にある問題が生じる場合がある。現像されたフォトレジストパターンは、例えば、露光前のレジスト層と比較して有意な厚さ損失を示す場合がある。これは、後のエッチング中のレジストパターンの部分の完全な浸食から生じるパターン欠陥をもたらす場合がある。厚さ損失は、大きなターシャリーアルキルエステル基のような一般的に使用されるかさ高い酸不安定基の開裂およびレジスト層からの喪失によって引き起こされると考えられる。極性切り替えのため

10

20

30

40

50

にこのようなかさ高い酸不安定基に単に頼っている従来の 193 nm のフォトレジストについての厚さ損失は、その基の高い含有量のせいで特に問題があり得る。より厚いレジスト層の使用は、それにより焦点深度の低減およびパターン崩壊のような他の問題が生じるので、実際的な解決策ではない場合がある。NTDについての典型的な 193 nm フォトレジストを使用する場合のパターン崩壊の発生は、(メタ)アクリラートベースのポリマーからの特定の酸不安定基の開裂の後でフォトレジストの露光領域において生じる(メタ)アクリル酸単位の相対的に高い含量によって、特にこのような基が単独で極性切り替えを担っている場合に、悪化させられると考えられる。この(メタ)アクリル酸単位は、レジストパターンと基体との間の極性不適合のせいで有機基体および Si - ベースの無機基体上での劣った接着性に寄与する。極性切り替えのために上述のかさ高い酸不安定基だけに頼るこの従来のフォトレジストのNTDにおける使用に関連する別の問題はエッチング耐性の低下である。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第6,790,579号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

この技術分野において、電子デバイス製造における微細パターンの形成を可能にし、および最新技術に関連する1以上の上記課題を回避するかまたは顕著に改善する、改良されたモノマー、ポリマー、フォトレジスト組成物、およびネガティブトーン現像のためのフォトリソグラフィ方法についての継続した必要性が存在している。20

【課題を解決するための手段】

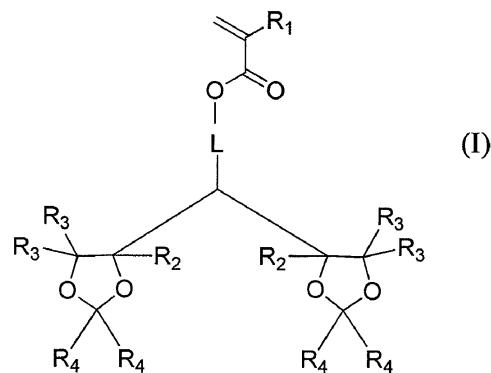
【0009】

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

【0010】

本発明の第1の形態に従ってモノマーが提供される。このモノマーは下記一般式(I)のものである：

【化1】



式中、Lは単結合、またはC₁～C₁₀有機基を表し；R₁は水素、またはC₁～C₃アルキル基を表し；R₂はそれぞれ独立して水素原子、またはC₁～C₁₀有機基を表し；R₃はそれぞれ独立して水素原子、またはC₁～C₁₀有機基を表し、共通の炭素原子に結合されているこれらは場合によっては一緒になって環を形成しており；並びに、R₄はそれぞれ独立してC₁～C₁₀有機基を表し、共通の炭素原子に結合されているこれらは場合によっては一緒になって環を形成している。4050

【0011】

本発明のさらなる形態に従って、上述の一般式(Ⅰ)のモノマーを製造する方法が提供される。

本発明のさらなる形態に従って、ポリマーが提供される。このポリマーは上述の一般式(Ⅰ)のモノマーから形成される単位を含む。このポリマーはホモポリマーの形態をとることができ、または1種、2種、3種、4種もしくはそれより多い種類の追加の単位を含むコポリマーの形態をとることができる。例えば、このポリマーは好ましくはラクトン部分を含む第2の単位、並びにエーテル、エステル、極性基もしくは酸不安定部分を含む第3の単位をさらに含み、当該第3の単位は第1の単位および第2の単位とは異なる。

本発明のさらなる形態に従って、フォトレジスト組成物が提供される。このフォトレジスト組成物は上述の本発明のポリマーと、光酸発生剤とを含む。10

【0012】

フォトリソグラフィパターンを形成する方法も提供される。この方法は(a)パターン形成される1以上の層を基体の表面上に含む基体を提供し；(b)本明細書において記載される本発明のフォトレジスト組成物の層を前記パターン形成される1以上の層上に適用し；(c)フォトレジスト組成物層を化学線でパターン様式で(patternwise)露光し；(d)露光したフォトレジスト組成物層を露光後ベークプロセスにおいて加熱し；並びに(e)現像剤をフォトレジスト組成物層に適用して、フォトレジスト層の一部分を除去し、それによりフォトレジストパターンを形成することを含む。ネガティブトーン現像方法においては、フォトレジスト層の未露光領域が現像剤によって除去されて、フォトレジストパターンを形成する。ポジティブトーン現像方法においては、フォトレジスト層の露光領域が現像剤によって除去されて、フォトレジストパターンを形成する。20

【0013】

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

本明細書において記載される方法によって形成される電子デバイスも提供される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1A】図1A～Eは本発明に従ったフォトリソグラフィパターンを形成するためのプロセスフローを示す。30

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

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

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

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

【図2】図2は実施例に記載されたフォトレジスト組成物についてのコントラスト曲線である。40

【図3】図3は実施例に記載されたフォトレジスト組成物についてのコントラスト曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書において使用される場合、「g」はグラムを意味し；「重量%」は重量パーセントを意味し；「L」はリットルを意味し；「mL」はミリリットルを意味し；「nm」はナノメートルを意味し；「mm」はミリメートルを意味し；「min」は分を意味し；「h」は時間を意味し；「」はオングストロームを意味し；「モル%」はモルパーセントを意味し；「Mw」は重量平均分子量を意味し；および「Mn」は数平均分子量を意味する。50

【0016】

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

【0017】

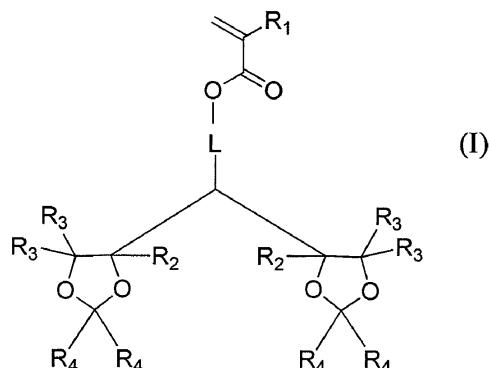
モノマー

本発明のモノマーは複数の環構造を含み、前記環構造はそれぞれアセタール基を有する。本明細書において使用される場合、用語「アセタール」および「アセタール基」は、それぞれ、ケタールおよびケタール基も包含する。アセタール基の特徴である、それぞれの環の2つの酸素原子およびこれら酸素原子に結合した第二級炭素原子（「アセタール第二級炭素原子」）が、環構造の部分を形成する。このアセタール第二級炭素原子に結合するものは、例えば、この環構造にペンドントな2つの基の形態を取りうる構造か、またはこのアセタール第二級炭素原子と一緒にになって環構造の形態を取りうる構造である。ペンドント基と一緒にになったこのアセタール第二級炭素原子は酸不安定（acid labile）であり、活性化放射線への露光および熱処理の際に光酸推進脱保護反応を受けることができる。もたらされるこの環のアセタール第二級炭素原子およびペンドント基の開裂は、元のアセタール酸素原子を有するヒドロキシ基の形成をもたらすと考えられる。これは、このモノマーが有機溶媒中でより低い可溶性もしくは実質的に不溶性になることを引き起こすと考えられる。その結果、有機溶媒中でより低い可溶性もしくは実質的に不溶性になる、このモノマーから形成されるポリマー、およびこのポリマーを含むフォトレジスト組成物が造られることができ、このフォトレジスト組成物の層内でのネガ型像の形成を可能にする。

【0018】

このモノマーは下記一般式（I）のものである：

【化2】



式（I）において、Lは単結合、またはC₁～C₁₀有機基、例えば、C₁～C₁₀もしくはC₁～C₆アルキレン、C₂～C₁₀もしくはC₂～C₆アルケニレン、C₃～C₈脂環式、C₂～C₁₀もしくはC₂～C₇アルキルエステル、またはC₂～C₁₀もしくはC₂～C₈アルキルエーテルを表す。R₁は水素、またはC₁～C₃アルキル基、典型的には水素またはメチルを表す。R₂は独立して水素原子、またはC₁～C₁₀有機基、例えば、C₁～C₁₀もしくはC₁～C₆アルキル、C₂～C₁₀もしくはC₂～C₆アルケニルを表す。各R₃は独立して水素原子、またはC₁～C₁₀有機基、例えば、C₁～C₁₀もしくはC₁～C₆アルキル、アルデヒド、アルコキシカルボニル、ベンジルオキシメチル、フェニルスルホニルオキシメチルまたはトシリルオキシメチルを表す。共通の炭素原子に結合されているこれらR₃基は場合によっては一緒にになって環を形成することができる。各R₄は独立してC₁～C₁₀有機基、例えば、C₁～C₁₀もしくはC₁～C₆アルキル、またはアセチルオキシ基を表し、場合によっては一緒にになって環、例えば、C₃～C₆もしくはC₄～C₆シクロアルキル環を形成している。明細書の記載および特許請求の範囲の目的のために、本明細書において定義される様々なR基は場合によっては置換されていてよく、これは1以上の水素原子が、ハロゲン（例えば、フッ素）のよう

10

20

30

40

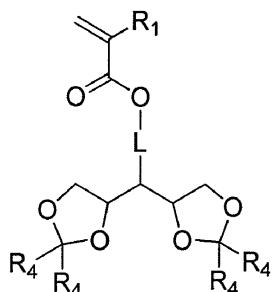
50

な別の原子で置き換えられうることを意味する。ポリマー中の第1の単位の含有量は、そのポリマーを構成する様々な単位の数および種類に応じて変化するが、典型的には、30~60モル%である。

【0019】

典型的にはこのモノマーは下記一般構造を有する：

【化3】



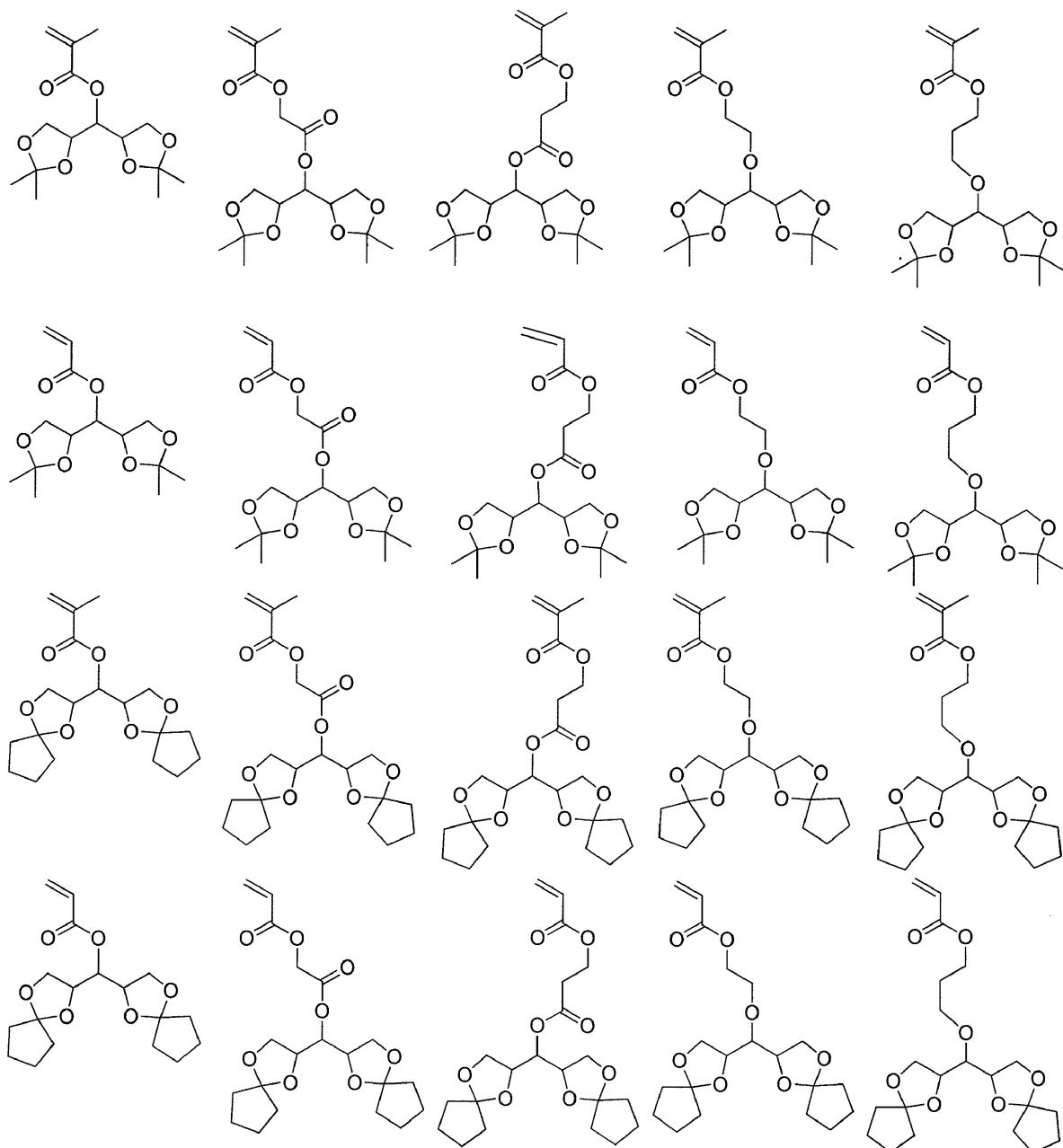
10

式中、R₁ および R₄ は式(I)について上述した通りである。

【0020】

限定されないが、式(I)の好適なモノマーには、例えば、以下のものが挙げられる：

【化4】



【0021】

もちろん、ビス(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチルメタクリラート(IPRMA)が好ましい。式(I)のモノマーは既知の技術、例えば、ヒドロキシル基ペア2つが個別に一緒にされてアセタール基のペアになるものである対応するポリアルコールを塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、塩化工タクリロイルもしくは塩化プロパクリロイルでのエステル化にかけることを用いて合成されうる。さらなる好適な合成技術は米国特許第7,416,867B2号に記載されており、2つのヒドロキシル基がアセタール基となる対応するポリアルコールを、酵素の存在下で、(アルキル)アクリル酸でのエステル化、または(アルキル)アクリルエステルとのエ斯特ル交換にかけることを伴う。例えば、レベネ(Levene)およびティプソン(Tipson), J. Biological Chem., 1936, 731ページ、Orgmikum, VEB Deutscher Verlag Der Wissenschaften, 第7版、ベルリン、1988、398ページ、またはProtective Groups in Organic Synthesis、ワツ(Wutts)およびグリーネ(Greene), Wiley-Interscience; 第4版、2006年10月30日に

よって記載されるような、対応するアルコールを用いて保護反応においてアセタール基を形成する技術が行われる。 (2, 2, 2', 2' - テトラメチル - 4, 4' - ビ(1, 3 - ジオキソラン) - 5 - イル) メチルメタクリラート (IPXMA) の合成が以下の実施例に記載されている。

【0022】

一般式 (I) のモノマーの製造のための、本発明に従う特に好ましい方法は実施例に後述されており、ビス (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 4 - イル) メチルメタクリラートモノマーが例示されている。この技術は、中間体異性体の特別な分離工程を使用する 3 工程反応を含む。 1, 2 : 4, 5 - ジイソプロピリデンリビトールが効果的に分離されて、純粋な (異性体を含まない) 1, 2 : 4, 5 - ジイソプロピリデンリビトールベースの重合性モノマーを製造することができ、このモノマーは純粋なビス (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソラン - 4 - イル) メチルメタクリラートモノマーの製造を可能にする。

【0023】

ポリマー

本発明のポリマーは上述の式 (I) のモノマーから形成される第 1 の単位を含む。このポリマーは式 (I) のモノマーから形成される単位を含むホモポリマーの形態を取ることができる。場合によっては、このポリマーは第 1 の単位とは異なる 1 種以上の追加の単位、例えば、1 種、2 種、3 種、4 種またはそれより多い種類の追加の単位を含むことができる。このポリマーは、例えば、第 1 の単位とは異なる式 (I) のモノマーから、および / または他のモノマーから形成される 1 種以上の追加の単位を含むことができる。典型的には、追加の単位は、第 1 の単位のモノマーに使用されるのと同じ (メタ) アクリラート重合性基を含むことができるが、異なる重合性基を含んでいてもよい。第 1 の単位の含有量は、そのポリマーを構成する様々な単位の数および種類に応じて変化するが、典型的には、ポリマー中に 30 ~ 60 モル% の量で存在する。

【0024】

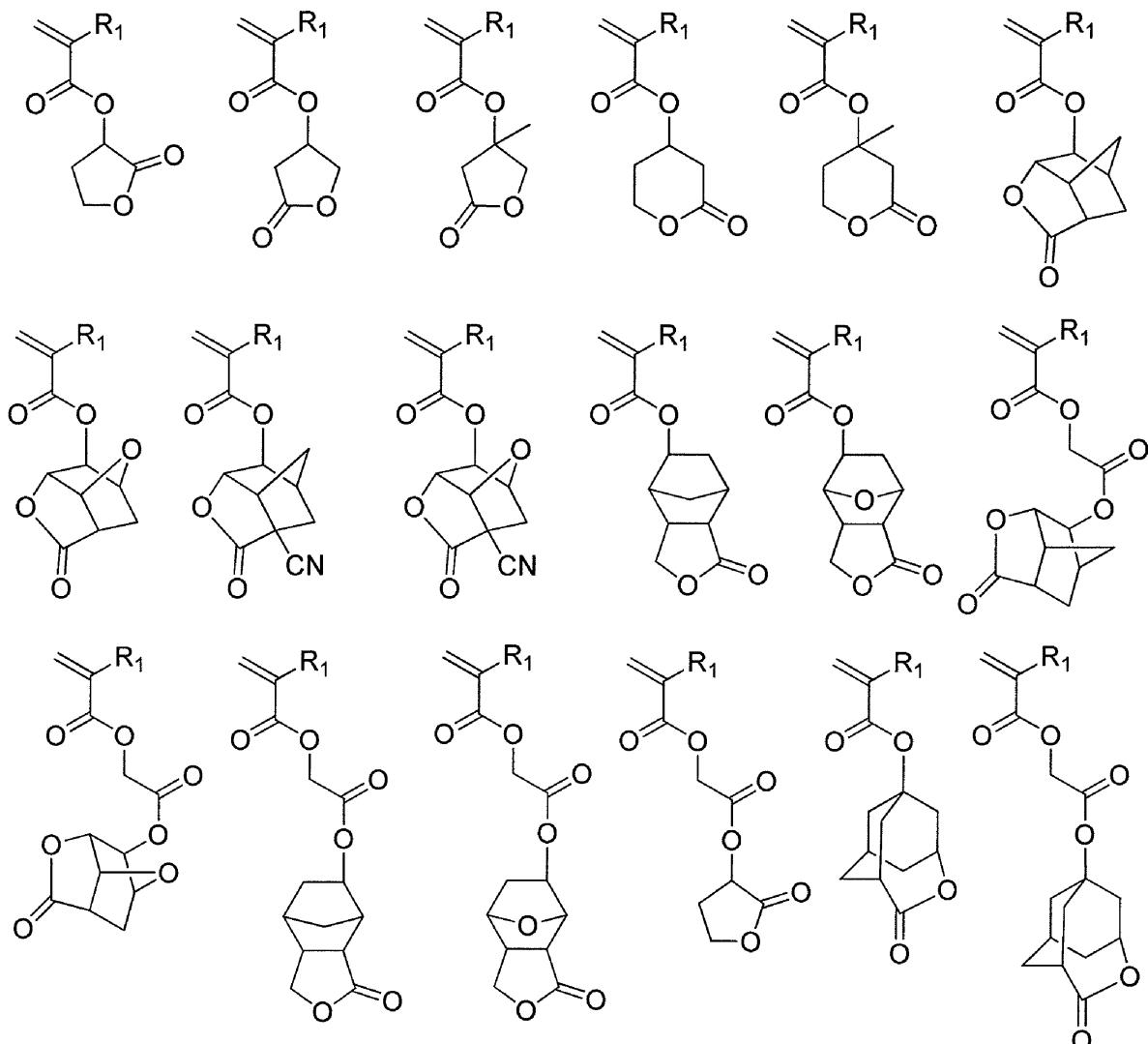
このポリマーは、好ましくは、ラクトン部分を含むモノマーから形成された第 2 の単位をさらに含む。この第 2 の単位は典型的には、20 ~ 60 モル% の量でポリマー中に存在する。好適なこのラクトン部分は当該技術分野において知られており、例えば、下記式のものが挙げられる：

10

20

30

【化5】



式中、R₁は上で定義される通りであって、水素およびC1～C3アルキル、好ましくは水素もしくはメチルから選択される。この第2の単位のために好適なモノマーは商業的に入手可能でありおよび／または、既知の技術を用いて合成されうる。

【0025】

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

40

50

ール、2 - メチル - アクリル酸 3 , 5 - ジヒドロキシ - アダマンタン - 1 - イルエステル、2 - メチル - アクリル酸 6 - (3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 2 - ヒドロキシ - 2 - トリフルオロメチル - プロピル) - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプチ - 2 - イル、および 2 - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプテ - 5 - エン - 2 - イルメチル - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - プロパン - 2 - オール；酸不安定部分を有するモノマー単位、例えば、ポリマーのエステルのカルボキシル酸素に共有結合した、t - ブチルのような第三級非環式アルキル炭素を含むエステル基、またはメチルアダマンチルもしくはエチルフェンキルのような第三級脂環式炭素を含むエステル基、2 - メチル - アクリル酸 2 - (1 - エトキシ - エトキシ) - エチルエステル、2 - メチル - アクリル酸 2 - エトキシメトキシ - エチルエステル、2 - メチル - アクリル酸 2 - メトキシメトキシ - エチルエステル、2 - (1 - エトキシ - エトキシ) - 6 - ビニル - ナフタレン、2 - エトキシメトキシ - 6 - ビニル - ナフタレン、および 2 - メトキシメトキシ - 6 - ビニル - ナフタレン。このような追加の単位に好適なモノマーは商業的に入手可能でありおよび / または既知の方法を用いて合成されうる。追加の単位は典型的には 40 ~ 70 モル % の量でポリマー中に存在する。

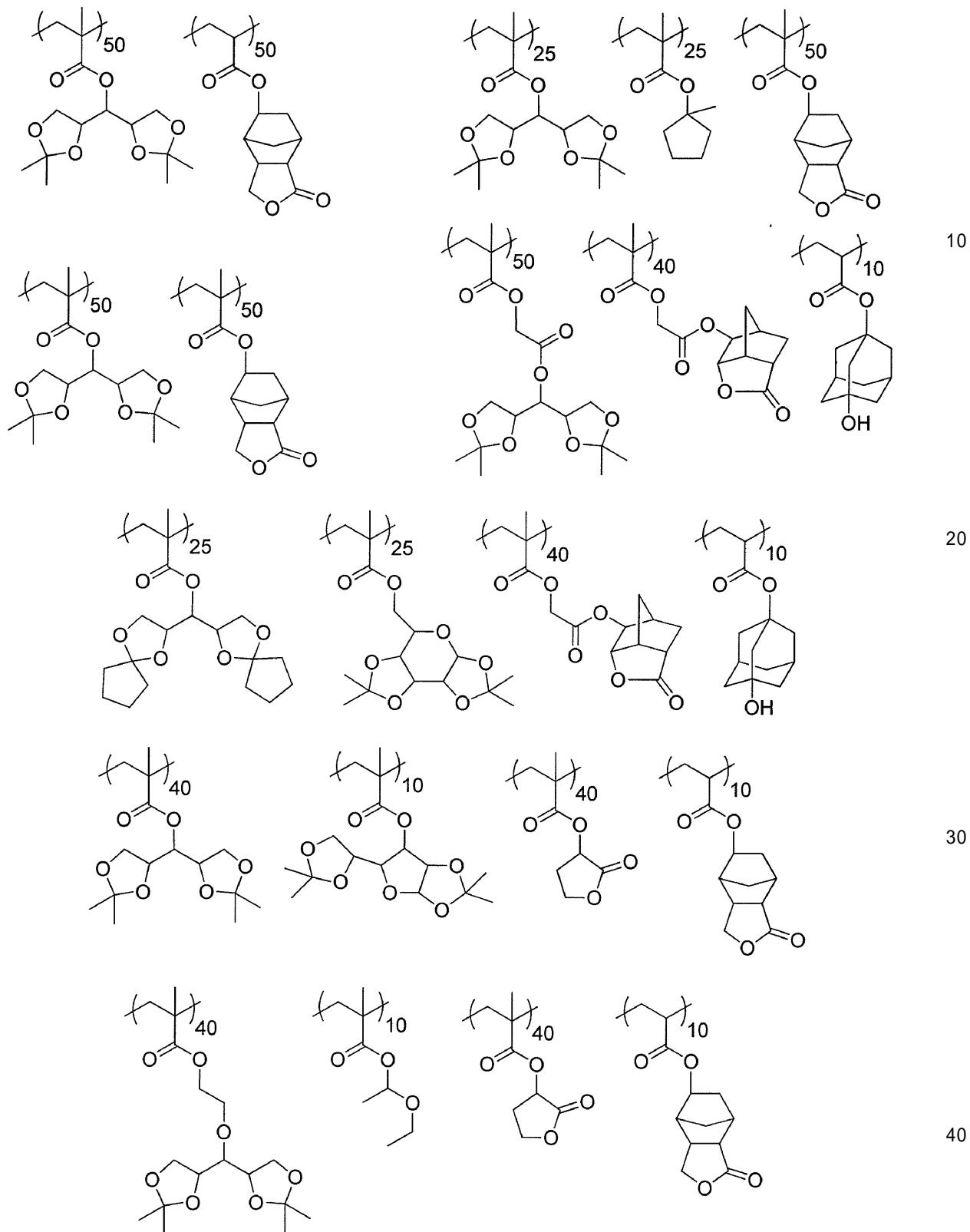
【 0026 】

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

【 0027 】

本発明に従う好ましいポリマーには、例えば、以下のものが挙げられる：

【化6】



【0028】

本発明のポリマーの重量平均分子量 M_w は典型的には 100,000 未満、例えば、50,000 ~ 50,000、より典型的には 70,000 ~ 30,000、または 10,000 ~ 25,000 である。

【0029】

本発明に従う好適なポリマーは既知の方法および市販の出発材料を用いて当業者によつ

て容易に合成されうる。このポリマーは、例えば、まず、重合性基含有モノマーを好適な有機溶媒、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート（P G M E A）、塩化メチレン、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトンなどに溶解させ、そして脱ガスすることにより合成されうる。ラジカル開始剤が好適な溶媒（この溶媒は、モノマー溶解に使用したものと同じかまたは異なっている）に溶解されることができ、次いでモノマー溶液に添加されうる。好適なラジカル開始剤には、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（A I B N）、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオナート）（V a z o ^{商標} 601、デュポン）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチル）バレロニトリル（V a z o ^{商標} 52、デュポン）、および2,2'-アゾビス（2-メチルブタン-ニトリル）（V a z o ^{商標} 67、デュポン）が挙げられる。モノマー溶液に使用されたのと同じかまたは異なる溶媒が反応容器に入れられ、40～140、典型的には70～80の温度まで加熱される。次いで、この反応容器に開始剤溶液が添加されることができ、モノマー溶液はこの容器に滴下様式で添加されうる。反応混合物は冷却されることができ、沈殿のために素早く攪拌された非溶媒にゆっくりと添加されうる。好適な非溶媒には、例えば、水、アルコール、アルカン、エーテル、およびこれらの組み合わせが挙げられる。ポリマーは集められ、場合によっては少量の非溶媒ですすぐれ、乾燥させられる。さらなる精製のために、このポリマーは好適な溶媒に再溶解させられ、沈殿させられ、かつ乾燥させられうる。

【0030】

20

フォトレジスト組成物

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

30

【0031】

A. マトリックスポリマー

フォトレジスト組成物は上述のポリマーのようなマトリックスポリマーを含む。フォトレジスト組成物の層の要素としてのマトリックスポリマーは、ソフトベーク、活性化放射線への露光、並びに露光後ベークの後の、光酸発生剤から生じた酸との反応の結果として、有機現像剤中での溶解度の変化を受ける。

40

【0032】

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

【0033】

B. 光酸発生剤

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

【0034】

好適なP A Gは化学增幅型フォトレジストの技術分野で知られており、例えば、オニウ

50

ム塩、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、(p - t e r t - プトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリス(p - tert - プトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムp - トルエンスルホナート；ニトロベンジル誘導体、例えば、2 - ニトロベンジルp - トルエンスルホナート、2 , 6 - ジニトロベンジルp - トルエンスルホナート、および2 , 4 - ジニトロベンジルp - トルエンスルホナート；スルホン酸エステル、例えば、1 , 2 , 3 - トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1 , 2 , 3 - トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、および1 , 2 , 3 - トリス(p - トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン；ジアゾメタン誘導体、例えば、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p - トルエンスルホニル)ジアゾメタン；グリオキシム誘導体、例えば、ビス-O-(p - トルエンスルホニル)- - -ジメチルグリオキシム、およびビス-O-(n - ブタンスルホニル)- - -ジメチルグリオキシム；N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体、例えば、N - ヒドロキシスクシニイミドメタンスルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシニイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル；並びに、ハロゲン含有トリアジン化合物、例えば、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、および2 - (4 - メトキシナフチル) - 4 , 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジンが挙げられる。このようなPAGの1種以上が使用されてもよい。

【0035】

C . 溶媒

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

【0036】

D . 他の成分

フォトレジスト組成物は他の任意材料を含むこともできる。例えば、組成物は化学線およびコントラスト染料(actinic and contrast dyes)、ストリエーション防止剤(anti-striation agents)、可塑剤、速度向上剤、増感剤などの1種以上を含むことができる。このような任意の添加剤は、使用される場合には、典型的には、フォトレジスト組成物の全固形分を基準にして0 . 1 ~ 10重量%のような少量で組成物中に存在する。

【0037】

本発明のレジスト組成物の好ましい任意の添加剤は追加塩基、例えば、カプロラクタムであり、これは現像されたレジストリーフ像の解像度を向上させることができる。他の好適な塩基性添加剤には、アルキルアミン、例えば、トリプロピルアミンおよびドデシルアミン、アリールアミン、例えば、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、アミノフェノール、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。追加塩基は好適には比較的少量で、例えば、フォトレジスト組成物の全固形分を基準にして0 . 01 ~ 5重量%、好ましくは0 . 1 ~ 2重量%で使用される。

【0038】

レジスト層上のトップコート層の必要性を回避することにより液浸リソグラフィプロセ

10

20

30

40

50

スを単純化するために、フォトレジスト配合物中の添加剤として界面活性ポリマーが場合によっては使用されうる。トップコート層は光酸発生剤のようなレジスト成分が像形成レンズ表面を汚染するのを妨げるために典型的に使用される。フォトレジスト配合物に添加される界面活性ポリマー添加剤は、その比較的低い表面自由エネルギーのせいでコーティングプロセス中に表面へ移動する。界面活性ポリマーが表面に移動するのを可能にするよう、この界面活性ポリマー添加剤はマトリックスポリマーよりも低い表面自由エネルギーを有するべきである。界面活性ポリマー添加剤の典型的な表面自由エネルギーは 10 ~ 40 mJ / m² である。好適な界面活性ポリマーは当該技術分野において知られており、例えば、T s i b o u k l i s (ツイボクリス) およびN e v e l l (ネベル) (A d v a n c e d M a t e r i a l s , 2 0 0 3 , 1 5 , 6 4 7 ~ 6 5 0 ページ) によって開示されたものが挙げられる。10 典型的に好適なポリマー添加剤には、例えば、ポリ(アクリル酸 n - ブチル)、ポリ(メタクリル酸 n - ブチル)、ポリ(アクリル酸 i - ブチル)、ポリ(メタクリル酸 i - ブチル)、ポリ(ジエチルシロキサン)、ポリ(酪酸ビニル)、ポリテトラヒドロフラン、ポリ(プロピレングリコール)、ポリ(テトラメチレンオキシド) およびフッ素化ポリマーが挙げられる。1 種以上の添加剤ポリマーは典型的にはフォトレジスト組成物中に比較的少量で存在しうるが、依然として有効な結果を提供できる。添加剤ポリマーの量は、例えば、リソグラフィがドライもしくは液浸型プロセスであるかに応じて変化しうる。例えば、液浸リソグラフィのための添加剤ポリマーの下限は概してレジスト成分の漏出を妨げる必要性によって定められる。より高い添加剤ポリマー量は典型的にはパターン劣化をもたらすであろう。本発明の組成物中には、1 種以上のポリマー添加剤は、フォトレジスト組成物の全固形分を基準にして、典型的には 0.1 ~ 10 重量%、より典型的には 1 ~ 5 重量% の量で存在する。添加剤ポリマーの重量平均分子量は典型的には 400,000 未満、例えば、5000 ~ 50,000 である。20

【0039】

フォトレジスト組成物の製造

本発明に従って使用されるフォトレジストは既知の手順に従って一般的に製造される。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジストの成分を溶媒成分中に溶解させることにより製造されうる。フォトレジストの望まれる全固形分量は組成物中の具体的なポリマー、最終層厚さおよび露光波長などの要因に応じて変化しうる。典型的には、フォトレジストの固形分量は、フォトレジスト組成物の全重量を基準にして 1 ~ 10 重量%、より典型的には 2 ~ 5 重量% で変化する。30

【0040】

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

【0041】

ネガティブトーン(negative tone)現像方法

本発明は、本発明のフォトレジストを用いてフォトレジストリーフ像を形成する方法および電子デバイスを製造する方法をさらに提供する。本発明は、本発明のフォトレジスト組成物でコーティングされた基体を含む新規製造物品も提供する。本発明に従う方法は、ここで図 1 A ~ E を参照して説明され、この図 1 A ~ E は、ネガティブトーン現像によってフォトリソグラフィパターンを形成するための代表的なプロセスフローを示す。40

【0042】

図 1 A は様々な層およびフィーチャを含むことができる基体 100 の断面を示す。基体は、半導体、例えばケイ素、または化合物半導体(例えば、III-V または II-VI)、ガラス、石英、セラミック、銅などの材料からなることができる。典型的には、基体は半導体ウェハ、例えば、単結晶シリコン、または化合物半導体ウェハであり、基体はその表面上に形成された 1 以上の層およびパターン形成されたフィーチャを有することができる。パターン形成される 1 以上の層 102 が基体 100 上に提供されうる。場合によっ50

ては、例えば、基体材料に溝を形成することが望まれる場合には、下にあるベース基体材料自体がパターン形成されてよい。ベース基体材料自体をパターン形成する場合には、このパターンは基体の層に形成されると見なされるものとする。

【 0 0 4 3 】

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

【 0 0 4 4 】

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

【 0 0 4 5 】

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

【 0 0 4 6 】

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

10

20

30

40

50

【0047】

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

【0048】

フォトレジスト層108は次いで、第1のフォトマスク112を通した活性化放射線110に露光されて、露光領域と未露光領域との間に溶解度の差を作り出す。本明細書における、組成物を活性化する放射線へのフォトレジスト組成物の露光についての言及は、その放射線がフォトレジスト組成物に潜像を形成できることを意味する。フォトマスクは光学的に透明な領域113および光学的に不透明な領域114を有し、これらはそれぞれ、示されるようなポジ型材料については、その後の現像工程において、レジスト層が残る領域およびレジスト層が除去される領域に対応する。露光波長は典型的にはサブ-400nm、サブ-300nm、またはサブ-200nmであり、248nmおよび193nmが典型的である。本方法は液浸もしくはドライ(非液浸)リソグラフィ技術における用途を見いだす。露光エネルギーは典型的には約10～80mJ/cm²であり、露光ツールおよび感光性組成物の成分に応じて変化する。

【0049】

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

【0050】

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

10

20

30

40

50

特に好ましい。他の好適な溶媒には、フォトレジスト組成物に使用される溶媒が挙げられる。

【0051】

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

【0052】

現像剤材料は、フォトレジストに関して上述したような界面活性剤など任意の添加剤を含むことができる。このような任意の添加剤は、典型的には低濃度で、例えば、現像剤の全重量を基準にして約0.01～5重量%の量で存在することができる。10

【0053】

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

【0054】

レジストパターン108bをエッチングマスクとして用いて、存在する場合には、BARC層106が選択的にエッチングされて、下にあるハードマスク層104を露出させる。図1Dに示されるように、このハードマスク層は、次いで、レジストパターン108bを再びエッチングマスクとして使用して、選択的にエッチングされて、結果として、パターン形成されたBARC106'およびハードマスク層104'を生じさせる。BARC層およびハードマスク層をエッチングするのに好適なエッチング技術および化学物質は、当該技術分野において知られており、かつ、例えば、これらの層の具体的な物質に応じて変化するであろう。反応性イオンエッチングのようなドライエッチングプロセスが典型的である。レジストパターン108bおよびパターン形成されたBARC層106'は、次いで、既知の技術、例えば、酸素プラズマアッシングを用いて、基体から除去される。20

【0055】

ハードマスクパターン104'をエッチングマスクとして使用して、1以上の層102が選択的にエッチングされる。下にある層102をエッチングするのに好適なエッチング技術および化学物質は当該技術分野において知られており、反応性イオンエッチングのようなドライエッチングプロセスが典型的である。パターン形成されたハードマスク層104'は、次いで、公知の技術、例えば、反応性イオンエッチングのようなドライエッチングプロセスを用いて、基体表面から除去される。得られる構造は図1Eに示されるようなエッチングされたフィーチャ102'のパターンである。別の典型的な方法においては、ハードマスク層104を使用することなく、レジストパターン108bを用いて直接に、層102をパターン形成することが望ましい場合がある。直接パターンングが使用されるかどうかは、関連する物質、レジスト選択性、レジストパターン厚みおよびパターン寸法などの要因に応じて定まるであろう。30

【0056】

本発明のネガティブトーン現像方法は上述の代表的な方法に限定されない。例えば、本発明のフォトレジスト組成物は、コンタクトホールを製造するためのネガティブトーン現像二重露光方法において使用される。代表的なこの現像方法は図1を参照して説明されるが、第1の露光とは異なるパターンでのフォトレジスト層のさらなる露光を使用する技術のバリエーションである。このプロセスにおいては、フォトレジスト層は第1の露光工程でフォトマスクを通して化学線に露光される。フォトマスクは、マスクの不透明な領域を形成する一連の平行線を含む。第1の露光の後で、フォトレジスト層の第2の露光が40

、第1のフォトマスクの方向とは垂直の方向の一連の線を含む第2のフォトマスクを通して行われる。得られるフォトレジスト層は未露光領域、1回露光された領域および2回露光された領域を含む。

【0057】

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

【実施例】

10

【0058】

モノマー合成

以下の合成方法によって、1,2:4,5-ジイソプロピリデンリビトールが分離されて、純粋な（異性体を含まない）1,2:4,5-ジイソプロピリデンリビトールベースの重合性モノマーを製造することができ、このモノマーは純粋なビス（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチルメタクリラートモノマーの製造を可能にする。

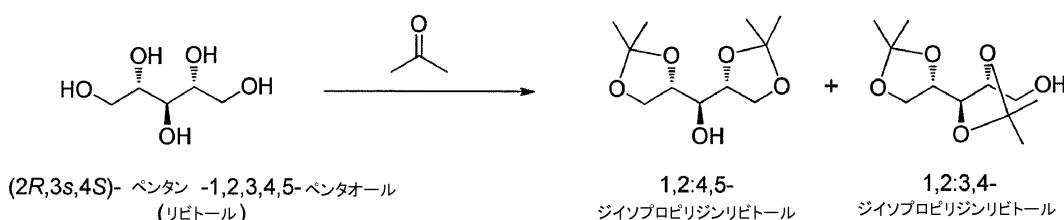
【0059】

ビス（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチルメタクリラート（IPRMA）の合成

20

工程1. ディソプロピリデンリビトール異性体の合成

【化7】



【0060】

30

窒素下で、塩化亜鉛（100g）がアセトン（900mL）に溶かされ、この混合物が窒素下で一晩置いておかれた。攪拌しつつリビトール（40.00g、263mmol）が添加された。この反応系は室温で17時間攪拌したままにされた。約50gの新しい乾燥モレキュラーシーブ（3）が添加され、この混合物がさらに5時間攪拌された。この反応物は、140mLの水中の140gの炭酸カリウムの溶液中に注がれ、1Lのジエチルエーテルで覆われた。オーバーヘッドスターラーを用いて、45分間、この混合物は激しく攪拌された。アセトン／エーテル溶液はブフナー漏斗を通してろ過され、残留する不溶性炭酸亜鉛残留物が100mLの1:1ジエチルエーテル／アセトン混合物で3回洗浄された。このろ液が集められ濃縮された。この濃縮物はジエチルエーテルで希釈され、ブラインで抽出された。このブライン溶液がジエチルエーテルで1回抽出された。集められた有機相は無水炭酸カリウムで乾燥させられた。この塩が濾別され、溶媒がロータリー・エバポレータで除去された。この液体は、何回かのジエチルエーテルを用いて、シリカのブレグ（~300cm³）を通してろ過された。集められたろ液はロータリー・エバポレータで濃縮され、高真空中で一晩乾燥させられ、65%（139mol）の1,2:4,5-ジイソプロピリデンリビトール（すなわち、ビス（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メタノール）と29%（62.1mmol）の1,2:3,4-ジイソプロピリデンリビトールと6%（12.8mmol）の第3の異性体との混合物として49.7gの無色オイルを得た。

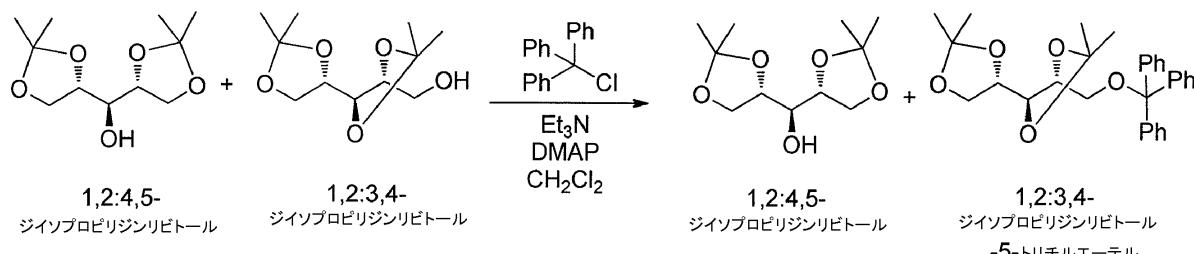
40

【0061】

工程2. ディソプロピリデンリビトール異性体の分離

50

【化8】



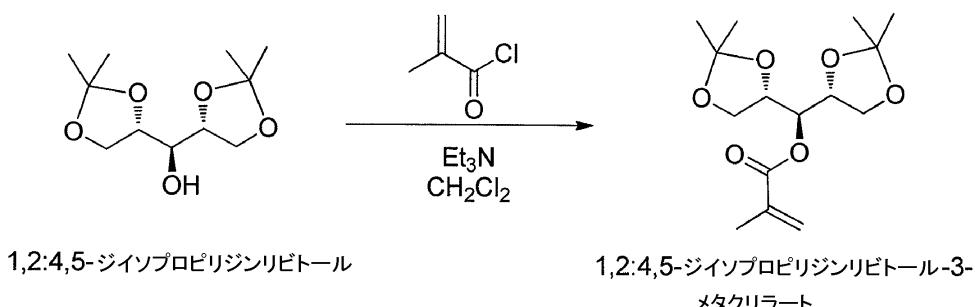
【0062】

窒素下で、47.0 g のジイソプロピリデンリビトール異性体（202 mmol、～59.5 mmol の第一級アルコール含有）がトリエチルアミン（16.9 mL、121 mol、0.6 当量）および DMAP（396 mg、3.238 mmol、0.016 当量）と共に、225 mL の乾燥ジクロロメタン中に溶かされた。塩化トリチル（22.6 g、80.9 mmol、0.4 当量）が乾燥ジクロロメタンの最少量でとられ、攪拌した反応液に滴下添加された。この混合物は一晩室温で攪拌された。この反応混合物は炭酸水素ナトリウムの飽和溶液に注がれ、30分間攪拌された。この混合物はジエチルエーテルで3回抽出された。集められた有機相はブラインで1回洗浄され、硫酸マグネシウムで乾燥させられ、ロータリーエバポレータで濃縮され、残留する揮発性物質が高真空中で除去された。残留物は、Kugelrohr 蒸留を用いて、135～140、1.2～1.6 torr で蒸留されて、29.3 g のビス（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メタノールを無色オイルとして得た。

【0063】

工程3. ビス（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メタノールのエステル化

【化9】



【0064】

窒素下で、ビス（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メタノール（29.3 g、126 mmol、1.00 当量）がトリエチルアミン（35.2 mL、252 mmol、2.0 当量）と共にジクロロメタン（135 mL）中に溶解された。ジクロロメタン（30 mL）中の塩化メタクリロイル（14.8 mL、15.8 g、151 mmol、1.20 当量）が滴下添加され、この混合物が一晩攪拌された。メタノール（5 mL）が添加され、この反応系は30分間攪拌され、この反応液は希釈ブライン（1/3 塩）で数回洗浄された。水相がジエチルエーテルで1回再抽出され、抽出物は塩化メチレン相と共に集められた。この有機相が硫酸マグネシウムで乾燥させられ、ろ過され、ロータリーエバポレータで濃縮された。この濃縮物が少量のジエチルエーテルに溶かされ、沈殿した白色不純物はさらに特徴付けされなかった。スパチュラ1杯分の硫酸マグネシウムが添加され、この溶液がセライトのショートプラグを通してろ過された。この生成物は何回かのジエチルエーテルを用いて完全に溶出させられ、ロータリーエバポレータで濃縮され、高真空中で乾燥させて、36.0 g のビス（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチルメタクリラート（IPRMA）を無色オイルとして得て、これはフリーザ内でゆっくりと結晶化して白色粉体となった。

10

20

30

40

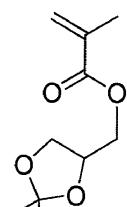
50

【0065】

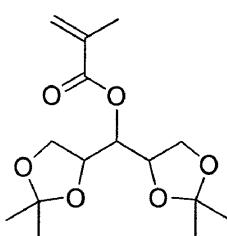
マトリックスポリマー合成

以下の実施例におけるコポリマーの合成に以下のモノマーが使用された：

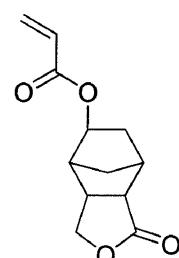
【化10】



IPGMA



IPRMA



OTDA

10

【0066】

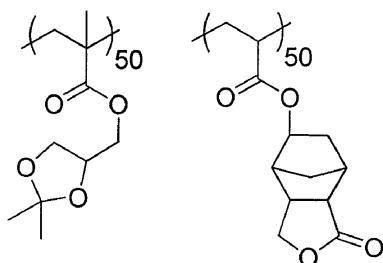
ポリ(IPGMA / OTDA) の合成

IPGMA (18.96 g) および OTDA (21.04 g) のモノマーを 60 g のプロピレングリコールメチルエーテルアセタート (PGMEA) に溶解させた。次いで、このモノマー溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。凝縮器および機械式攪拌装置を備えた 500 mL の三ツ口フラスコに PGMEA (32.455 g) を入れ、この溶媒を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスし、その後 80 の温度にした。V601 (ジメチル -2,2- アゾジイソブチラート) (3.052 g) を 8 g の PGMEA に溶解させ、この開始剤溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。この開始剤溶液は上記反応フラスコに入れられ、次いで激しく攪拌しつつ窒素環境下でモノマー溶液が 3 時間にわたってこの反応器に滴下で供給された。モノマー供給が完了した後、重合混合物をさらに 1 時間 80 でそのまま置いておいた。合計 4 時間の重合時間の (3 時間の供給および 1 時間の供給後攪拌) 後、重合混合物を室温まで冷却させた。メチル tert - ブチルエーテル (MTBE) (1671 g) 中で沈殿が行われた。沈殿した粉体がろ別され、一晩空気乾燥させられ、120 g の THF 中に再溶解させられ、そして MTBE (1671 g) 中で再沈殿させられた。最終的なポリマーはろ過により集められ、一晩空気乾燥させられ、さらに真空下、60 で、48 時間乾燥させられて、33.5 g の以下の「ポリマー A」 (収率 84 %, Mw = 11,117 および Mw / Mn = 1.91) を得た：

20

【0067】

【化11】



30

30

30

30

【0068】

ポリ(IPRMA / OTDA) の合成

IPRMA (14.37 g) および OTDA (10.63 g) のモノマーを 37.5 g の PGMEA に溶解させた。次いで、このモノマー溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。凝縮器および機械式攪拌装置を備えた 500 mL の三ツ口フラスコに PGMEA (18.404 g) を入れ、この溶媒を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスし、その後 80 の温度にした。V601 (1.102 g) を 8 g の PGMEA に溶解させ、この開始剤溶液を窒素での 20 分間のバブリングによって脱ガスした。こ

40

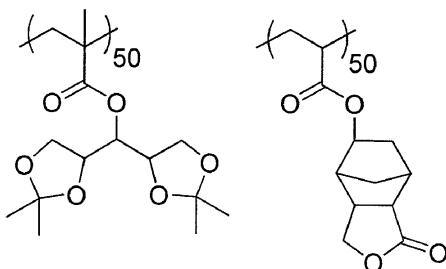
50

の開始剤溶液は上記反応フラスコに入れられ、次いで激しく攪拌しつつ窒素環境下でモノマー溶液が3時間にわたってこの反応器に滴下で供給された。モノマー供給が完了した後、重合混合物をさらに1時間80でそのまま置いておいた。合計4時間の重合時間の(3時間の供給および1時間の供給後攪拌)後、重合混合物を室温まで冷却させた。MTE(1044g)中で沈殿が行われた。沈殿した粉体がろ別され、一晩空気乾燥させられ、75gのTHF中に再溶解させられ、そしてMTE(1044g)中で再沈殿させられた。最終的なポリマーはろ過により集められ、一晩空気乾燥させられ、さらに真空下、60で、48時間乾燥させて、17.64gの以下の「ポリマーB」(収率70%、Mw=10,525およびMw/Mn=1.63)を得た：

【0069】

10

【化12】



【0070】

20

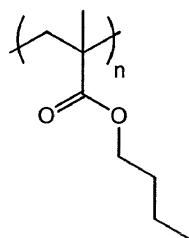
添加剤ポリマー合成：ポリ(n-BMA)

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

【0071】

30

【化13】



40

【0072】

フォトレジスト組成物配合

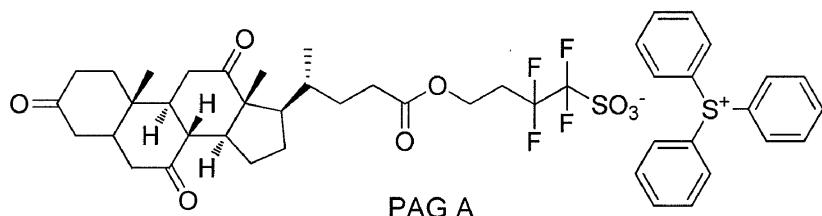
例1(比較)

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

50

【0073】

【化14】



【0074】

10

実施例2

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

【0075】

20

例3（比較）

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

【0076】

実施例4

30

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

【0077】

ドライソグラフィプロセスおよびコントラスト評価

実施例5～8

40

ドライソグラフィ処理は、ASM L / 1100スキャナーにリンクしたTEL Clean Track（クリーントラック）ACT8を用いて、0.75の最大開口数（NA）で、200 mmのシリコンウェハ上で行われ、例1および3、並びに実施例2および4のそれぞれのフォトレジスト組成物についてNTDコントラスト曲線を得た。シリコンウェハはAR₇₇反射防止コーティング（BARC）材料（ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズ）でスピノコートされ、60秒間205°でベークされ、840 nmの膜厚を生じさせた。例1および3、並びに実施例2および4のフォトレジスト組成物は、TEL Clean Track ACT8コーナー／デベロッパーにおいて、BARCコーティングしたウェハ上にコーティングされ、90°で60秒間ソフトベークされて、900 nmのレジスト層厚みをもたらした。

【0078】

50

このフォトレジストコーティングしたウェハは、次いで、0.89アウターシグマおよび0.64インナーシグマで、クアドラポール（Quadrupole）30照明条件および0.75NAを用いて、ブランクマスクを通して露光された。露光は1.0 mJ / cm²

m^2 の開始線量で 0.4 mJ/cm^2 の増分で実施され、 $1.0 \sim 40.6 \text{ mJ/cm}^2$ の線量範囲をカバーする、ウェハ上の 10×10 アレイにおける 100 個のダイを露光した。露光されたウェハは 90 および 85 の温度で 60 秒間露光後ベークされ、次いで T E L C l e a n T r a c k A C T 8 コーター / デベロッパーにおいて $2\text{-}\text{ヘプタノン}$ を用いて 25 秒間現像された。様々な露光線量に対して残留膜厚さを Thermal Wave Optiprobe (サーマウェーブオプティプローブ) (KLA-Tencor) において測定し、残留膜厚さを露光エネルギーの関数としてプロットすることにより NTD コントラスト曲線を得た。コントラスト曲線から、一定の膜厚さに到達する最小限のエネルギーとして閾値エネルギー (E_{th}) が決定され、この閾値エネルギーは NTD プロセスのための各レジスト組成物の光感度の指標として使用される。リソグラフィ例 5、7 および実施例 6、8 のまとめが表 1 に示される。10

【0079】

図 2 は、リソグラフィ例 5 および実施例 6 から得られたコントラスト曲線を比較しており、ここでは IPGMA および IPRMA のような 2 種類の脱離基モノマー間の違いを検討するために、レジスト配合物例 1 および実施例 2 が比較されている。現在のコポリマー組成のポリマー A を用いる、IPGMA 含有配合物（例 1）は 1 mJ/cm^2 の開始露光エネルギーでさえ部分的に不溶性になり、このことはそのプロセスウインドウを制限するものであり、そして 3.8 mJ/cm^2 でその E_{th} 値に到達した。これに対して、IPRMA 含有配合物（実施例 2）は露光エネルギーが $\sim 5 \text{ mJ/cm}^2$ に到達するまで完全に可溶性であり、そして 7.4 mJ/cm^2 でその E_{th} 値を示した。ポリマー A および B に関して、フォトスピードの速度を落とすために、配合物例 3 および実施例 4 においてさらに少ない PAG 添加量が使用され、並びにリソグラフィ例 7 および実施例 8 ではさらに低い PEB 温度が使用された。20

【0080】

図 3 はリソグラフィ例 7 および実施例 8 から得られたコントラスト曲線を比較している。この場合も、IPGMA 含有配合物（例 3）は 1 mJ/cm^2 の開始露光エネルギーでさえ部分的に不溶性になり、このことはそのプロセスウインドウを制限するものであり、そして 6.2 mJ/cm^2 でその E_{th} 値に到達した。IPRMA 配合物（実施例 4）は 8.4 mJ/cm^2 未満でフォトリソグラフィ応答を示さず、そして 16.2 mJ/cm^2 でその E_{th} 値を示した。所定のコポリマー組成 (OTDA モノマーとの $50/50$ コポリマー組成) を用いると、IPRMA は 2 種類の異なる配合（例 1、3 および実施例 2、4）において、および 2 種類の異なるプロセス条件下（例 5、7 および実施例 6、8）で、より良好なプロセスウインドウを示すと思われる。30

【0081】

【表 1】

実施例	レジスト組成物	マトリックスポリマー	PAG 添加量*	PEB 温度	E_{th}
5(比較)	例 1(比較)	A	15 重量%	90°C	3.8 mJ/cm^2
6	実施例 2	B	15 重量%	90°C	7.4 mJ/cm^2
7(比較)	例 3(比較)	A	10 重量%	85°C	6.2 mJ/cm^2
8	実施例 4	B	10 重量%	85°C	16.2 mJ/cm^2

* 溶媒を除く固形分の重量 % を基準にする。

【0082】

液浸リソグラフィプロセス

例 9 および実施例 10

TEL CLEAN TRACK LITHIUS (テルクリーントラックリシウス) i+ コーター / デベロッパーにおいて、 300 mm シリコンウェハが A R 商標 40A 反射防止剤 (ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズ) でスピンコートされ、第 1 の下部反射防止塗膜 (BARC) を形成した。このウェハは 60 秒間 215 でベークさ40

れ、840の第1のB A R C膜厚を生じさせた。次いで、この第1のB A R C上に、A R 商 標 1 2 4 反射防止剤（ロームアンドハースエレクトロニックマテリアルズ）を用いて第2のB A R C層がコーティングされ、205で60秒間ベークされて、200の上部B A R C層を生じさせた。次いで、T E L C L E A N T R A C K L I T H I U S i + コーター／デベロッパーにおいて、この二重B A R Cコートウェハ上に実施例4～6のフォトレジスト配合物がコーティングされ、90で60秒間ソフトベークされて、900のレジスト層厚を提供した。

【0083】

フォトレジストコーティングしたウェハは、1.35のNA、0.9アウターシグマ、0.7インナーシグマおよびXY偏光で、交差セクトラル(crossed sectorial)四重(C-Quad)照明を使用して、ASML TWINS CAN XT:1900i液浸スキャナにおいて、マスクを通して露光された。露光されたウェハは、TEL CLEAN TRACK 商 標 L I T H I U S 商 標 i + コーター／デベロッパーにおいて、85で、60秒間露光後ベークされ、次いで2-ヘブタノンを用いて25秒間現像されて、ネガティブトーンパターンを生じさせた。日立CG40000CD SEMにおいて、60nm(マスク上での不透明円の直径)でのマスクCDおよび90nm(マスクCDと、不透明円どうしの間の距離との合計)でのピッチCDを用いて、臨界寸法(CD)が測定され、~45nmコンタクトホールについて各配合物の解像能を比較した。

【0084】

液浸リソグラフィ結果は表2にまとめられる。ドライリソグラフィ条件下でのNTDコントラスト曲線データから予想されるように、同じプロセス条件下でIPGMA含有配合物(例3)は、IPRMA含有配合物(実施例4)よりもかなり速いフォトスピードを示した。同じプロセス条件下でIPRMA含有配合物(実施例4)はIPGMA含有配合物(例3)よりも良好な露光寛容度を示した。

【0085】

【表2】

実施例	レジスト組成物	PEB 温度	E_s^*	露光寛容度
9(比較)	例3(比較)	85°C	26.7 mJ/cm ²	1.5 nm/(mJ/cm ²)
10	実施例4	85°C	82.1 mJ/cm ²	0.6 nm/(mJ/cm ²)

* 45nmの孔を90nmのピッチで像形成するための露光エネルギー。

【符号の説明】

【0086】

100 基体

102 パターン形成される層

102' フィーチャ

104 ハードマスク層

104' ハードマスクパターン

106 反射防止塗膜

108 フォトレジスト層

108a 未露光領域

108b 露光領域

110 活性化放射線

112 第1のフォトマスク

113 光学的に透明な領域

114 光学的に不透明な領域

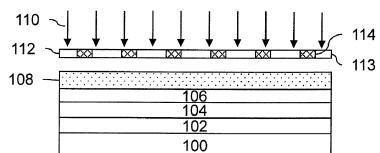
10

20

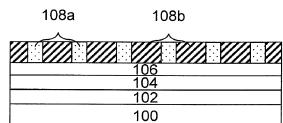
30

40

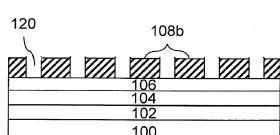
【図1A】



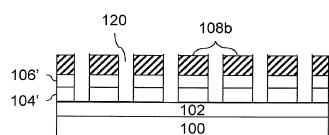
【図1B】



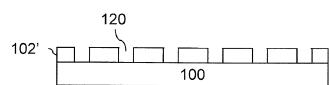
【図1C】



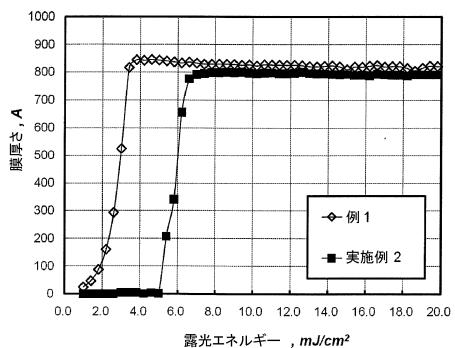
【図1D】



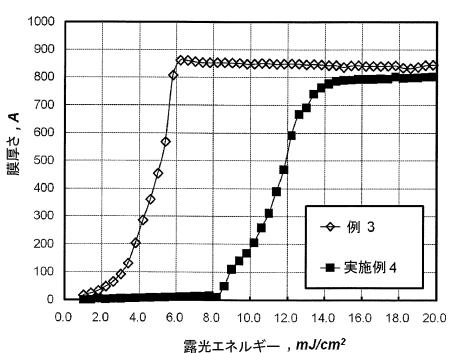
【図1E】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(74)代理人 110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所

(72)発明者 オーバー, マティアス・エス.
アメリカ合衆国, ミシガン州・48642, ミッドランド, ウィスパーリング・オーク・サークル
・5007

(72)発明者 ペ, ヤン・ショル
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・02493, ウェストン, ブラウン・ストリート・74

(72)発明者 リュー, イ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・01778, ウェーランド, ジュニパー・レーン・1

(72)発明者 リー, スン-ヒョン
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・01752, マールボロー, シルバー・リーフ・ウェイ・
78, アパートメント・32

(72)発明者 パク, ジヨン・クン
アメリカ合衆国, マサチューセッツ州・01749, ハドソン, セントラル・ストリート・307
, アパートメント・1201

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開昭57-181524(JP,A)
特開昭58-065411(JP,A)
特開昭58-176618(JP,A)
特表平03-505688(JP,A)
特開2000-162772(JP,A)
特開2010-077440(JP,A)
Gerhard Kossmehl et al., Synthesis of Polymerizable Xylitol Derivatives, Liebigs Ann. Chem., 1991年, p.1079-1081

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00 - 220/70
G03F 7/004 - 7/18
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)