

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5382321号
(P5382321)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日 (2013.10.11)

(51) Int. Cl.

GO 3 F 7/11 (2006.01)
HO 1 L 21/027 (2006.01)

F |

G03 F 7/11 503
H01 L 21/30 502 R

請求項の数 4 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-86038 (P2009-86038)
(22) 出願日	平成21年3月31日 (2009. 3. 31)
(65) 公開番号	特開2010-237491 (P2010-237491A)
(43) 公開日	平成22年10月21日 (2010. 10. 21)
審査請求日	平成24年3月27日 (2012. 3. 27)

(73) 特許権者 000003986
日産化学工業株式会社
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(74) 代理人 100068618
弁理士 穂 経夫

(74) 代理人 100104145
弁理士 宮崎 嘉夫

(74) 代理人 100104385
弁理士 加藤 勉

(74) 代理人 100156889
弁理士 小山 京子

(74) 代理人 100109690
弁理士 小野塚 熊

(74) 代理人 100135035
弁理士 田上 明夫

最終頁に続く

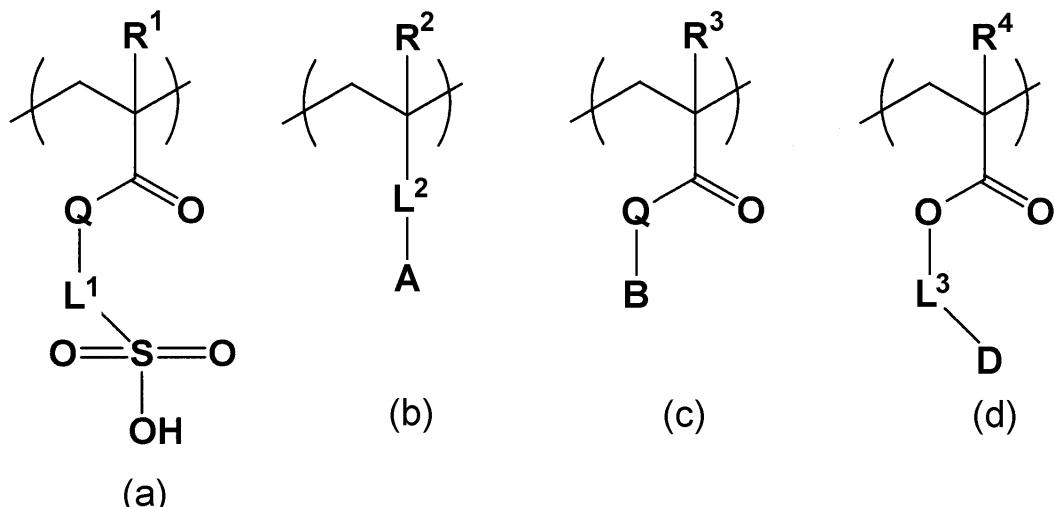
(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜形成組成物及びそれを用いたレジストパターンの形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (a) 乃至式 (d) で表される構造単位を有するポリマー、架橋剤、並びに溶媒を含む、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

【化 1 】



(式中、R¹乃至R⁴はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、

Qは-NH-基又は-O-基を表し、

L¹は直鎖状又は分岐状の炭素原子数1乃至20のアルキレン基を表し、

L²は単結合、-COO-基、-CONH-基、又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1乃至5のアルキレン基を表し、

L³は単結合又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1乃至20のアルキレン基を表し、
Aは芳香環基又は複素環式基を表し、

Bは直鎖状又は分岐状の炭素原子1乃至20個を有するヒドロキシアルキル基を表し、及び、

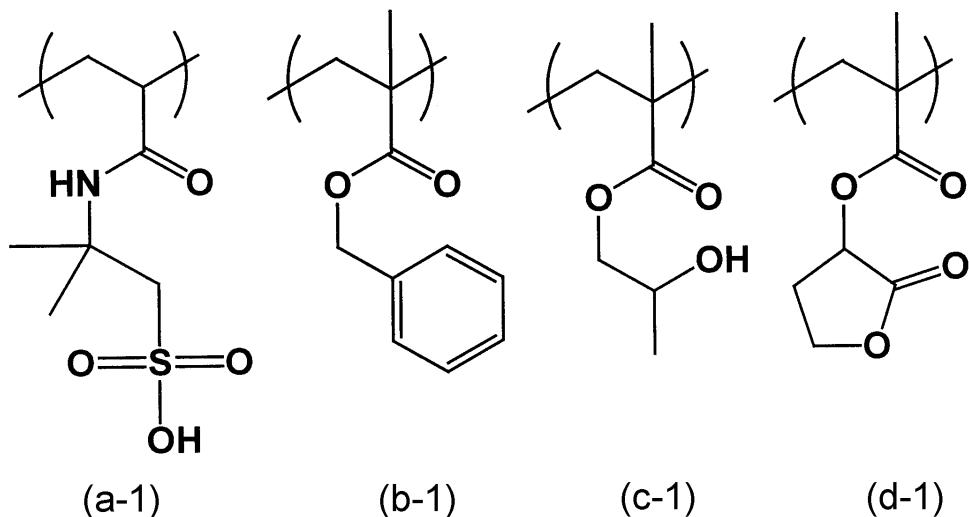
Dは置換基を有していてもよいラクトン環又はアダマンタン環を表す。)

【請求項2】

10

前記ポリマーが、下記式(a-1)、式(b-1)、式(c-1)及び式(d-1)で表される構造単位を有する共重合体であることを特徴とする、請求項1記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

【化2】



20

【請求項3】

30

請求項1又は請求項2に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、焼成することにより得られる、リソグラフィープロセスに用いるレジスト下層膜の形成方法。

【請求項4】

請求項1又は請求項2に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜上にフォトレジスト膜を形成する工程、前記下層膜と前記フォトレジスト膜で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にアルカリ性現像液によって現像する工程を含む、フォトレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、半導体基板加工時に有用なリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、並びに該レジスト下層膜形成組成物を用いるフォトレジストパターン形成法に関するものである。より詳細には、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、形成された微細パターンの形状に影響を及ぼすとみられる昇華物の発生を抑制した、下層膜形成組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から半導体装置の製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工は、シリコンウェハー等の半導体基板上にフ

50

オトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上にデバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線も i 線（波長 365 nm）、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）から ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）へと短波長化されている。これに伴い、活性光線の半導体基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となり、そこでこの問題を解決すべく、フォトレジストと半導体基板の間に反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating：BARC）を設ける方法が広く検討されてきている。

10

【0003】

而して、かかるフォトレジストパターンサイズの微細化が進む中、フォトレジストパターンの倒壊等を防止するためにフォトレジストの薄膜化が望まれ、エッチング除去工程におけるフォトレジスト層の膜厚の減少を抑制するために、共に使用される有機反射防止膜としては、より短時間でエッチングによる除去が可能な有機反射防止膜が望まれている。エッチング除去工程の短時間化のために、フォトレジスト溶剤に対する膜減りが小さく、より薄膜で使用可能な有機反射防止膜、或いはフォトレジストとの間でエッチング速度のより高い選択性を持つ有機反射防止膜であることが要求されている。なお、かかる要求に対応すべく、種々の反射防止膜形成用組成物が提案されている（例えば特許文献 1、特許文献 2 参照）。

20

従来の反射膜形成用の組成物は、熱架橋により強固な硬化膜を形成するべく、硬化膜のベースとなるポリマーの他、通常、架橋剤及び架橋触媒が配合されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで近年、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、上述した従来の反射防止膜形成組成物を用いて反射防止膜を形成する際、焼成時に前記架橋剤や架橋触媒等の低分子化合物に由来する昇華物が発生することが新たな問題となってきている。この昇華物は、その後、例えば、前記反射防止膜の上に異物として付着し、欠陥等の悪影響を与えることが懸念され、こうした昇華物の発生をできるだけ抑制できるという新たな要求性能を満たす組成物の提案が求められている。

30

【0005】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、従来の反射防止膜として種々の要求性能は維持しつつ、膜形成時（焼成時）に昇華物の発生を抑制できる、新たな下層膜形成組成物、並びに該下層膜形成組成物を用いるフォトレジストパターン形成法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

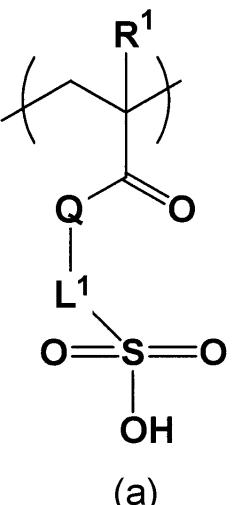
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、硬化膜のベースとなるポリマーの骨格内に架橋触媒として用いる化合物の構造を組み込むことにより、膜形成時に架橋触媒に由来する昇華物の発生を格段に抑制できる新規なレジスト下層膜形成組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

40

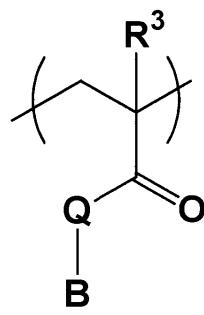
【0007】

すなわち、本発明は、第 1 観点として、下記式（a）乃至式（d）で表される構造単位を有するポリマー、架橋剤、並びに溶媒を含む、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関する。

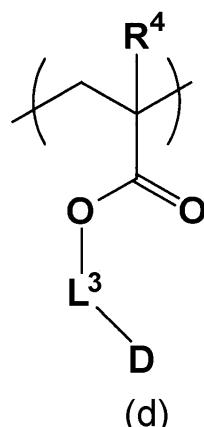
【化 1 】



(b)



(c)



(d)

10

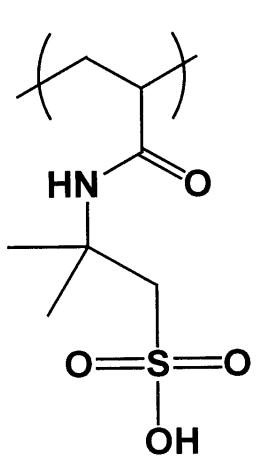
(式中、R¹乃至R⁴はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、
Qは-NH-基又は-O-基(エーテル結合)を表し、
L¹は直鎖状又は分岐状の炭素原子数1乃至20のアルキレン基を表し、
L²は単結合、-COO-基(エステル結合)、-CONH-基(アミド結合)、又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1乃至5のアルキレン基を表し、
L³は単結合又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1乃至20のアルキレン基を表し、
Aは芳香環基又は複素環式基を表し、
Bは直鎖状又は分岐状の炭素原子1乃至20個を有するヒドロキシアルキル基を表し、及び、
Dは置換基を有していてもよいラクトン環又はアダマンタン環を表す。)

[0 0 0 9]

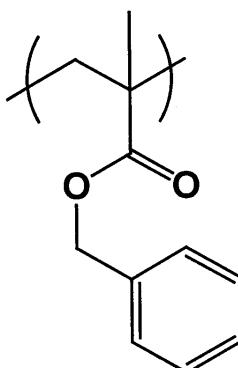
第2観点として、前記ポリマーが、下記式(a-1)、式(b-1)、式(c-1)及び式(d-1)で表される構造単位を有する共重合体であることを特徴とする、第1観点記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関する。

【化 3】

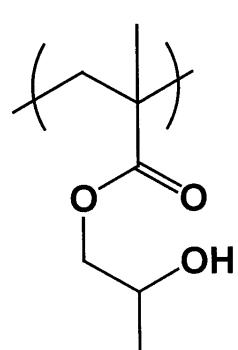
30



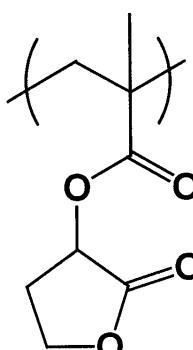
(a-1)



(b-1)



(c-1)



(d-1)

40

【 0 0 1 0 】

第3観点として、第1観点又は第2観点に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、焼成することにより得られる、リソグラフィープロセスに用いるレジスト下層膜の形成方法に関する。

【 0 0 1 1 】

第4観点として、第1観点又は第2観点に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成

50

組成物を半導体基板上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜上にフォトレジスト膜を形成する工程、前記下層膜と前記フォトレジスト膜で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にアルカリ性現像液によって現像する工程を含む、フォトレジストパターンの形成方法に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、従来架橋触媒として広く用いられてきたスルホ基を有する化合物に代えて、当該レジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーの側鎖末端にスルホ基を組み込んだ点を特徴とするものであり、斯かるポリマーと、架橋剤及び溶媒とを含有するが架橋触媒それ自体の含有を必須とはしてない組成物である。このため、レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布し焼成して下層膜を形成する際、架橋触媒成分に由来する昇華物の発生が抑制でき、その後、レジスト下層膜等への昇華物が付着することに起因する欠陥等の発生を抑えることができる。

10

【0013】

また本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、短波長の光、特にKrFエキシマレーザー（波長248nm）及びArFエキシマレーザー（波長193nm）に対して強い吸収を示すレジスト下層膜（反射防止膜）を形成できる。したがって得られたレジスト下層膜は、基板からの反射光を効率よく吸収することができ、KrFエキシマレーザー及びArFエキシマレーザー等を用いた微細加工において、半導体基板からの反射光を効果的に吸収する、すなわち、上記波長において実用的な屈折率と減衰係数を備えるレジスト下層膜を提供することができる。

20

【0014】

さらに本発明のレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は、フォトレジスト形成組成物中の溶媒（例えば、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テート等）に不溶であるため、フォトレジスト層とのインターミキシングを防止できる。

【0015】

しかも本発明のレジスト下層膜形成組成物から得られるレジスト下層膜はフォトレジストに対して高いドライエッチング速度の選択比を有することができる。従って、レジスト下層膜のドライエッチングによる除去に要する時間を短縮でき、下層膜のドライエッチングによる除去に伴うフォトレジスト層の膜厚の減少を抑制できる。

30

【0016】

そして本発明により、下部にすそ引き形状をほとんど有さない良好な形状を有するフォトレジストパターンを形成することができる、レジスト下層膜を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

[ポリマー]

本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーは上記式（a）で表される構造単位を必須の構造単位として含み、好ましくは式（b）乃至式（d）で表される構造単位を含みて構成されるポリマーである。

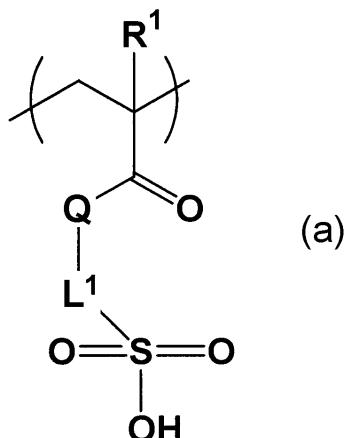
40

【0018】

<（式（a）で表される構造単位>

本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーにおいて、必須の構造単位として含まれる構造単位は、下記式（a）で表される末端にスルホ基を有する構造単位並びに後述する式（b）乃至式（d）で表される構造単位である。

【化4】



10

式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、Qは-NH-基又は-O-基（エーテル結合）を表し、L¹は直鎖状又は分岐状の炭素原子数1乃至20のアルキレン基を表す。

【0019】

上記式(a)で表される構造単位を形成するモノマーとしては、例えば以下のスルホン酸系モノマーを挙げることができる。: 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドメタンスルホン酸、メタクリルアミドメタンスルホン酸、アクリルアミドエタンスルホン酸、メタクリルアミドエタンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-n-ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2,4,4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2,4,4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-ドデシルスルホン酸、2-メタクリルアミド-ドデシルスルホン酸、2-アクリルアミド-2,6-ジメチル-3-ヘプタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2,6-ジメチル-3-ヘプタンスルホン酸、p-アクリルアミドメチルベンゼンスルホン酸、p-メタクリルアミドメチルベンゼンスルホン酸、3-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、スルホブチルアクリレート、スルホブチルメタクリレート、3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-アクリロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸、3-メタクリロキシ-1-ヒドロキシプロパン-2-スルホン酸等。

20

【0020】

また上記式(a)で表される構造単位を形成するスルホン酸系モノマーに加えて、それ以外のスルホン酸系モノマーとして、スチレンスルホン酸、-メチルスチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルフェニルメタンスルホン酸、イソアミレンスルホン酸、2-メチル-1,3-ブタジエン-1-スルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸や、2-(N-アクリロイル)アミノ-2-メチル-1,3-プロパン-ジスルホン酸、2-(N-メタクリロイル)アミノ-2-メチル-1,3-プロパン-ジスルホン酸、スチレンジスルホン酸、-メチルスチレンジスルホン酸、2-メチリデン-1,3-プロパン-ジスルホン酸などのジスルホン酸を含んでいてもよい。またこれらのスルホン酸又はジスルホン酸を、上記スルホン酸系モノマーに代えて用いてもよい。

30

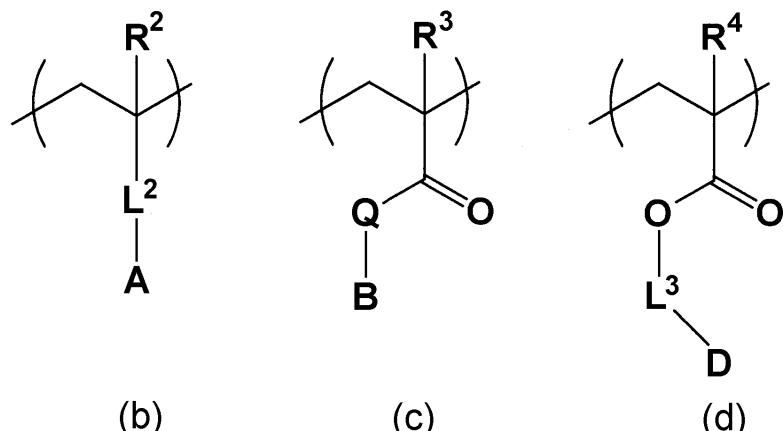
【0021】

<式(b)～式(d)で表される構造単位>

本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマーは、上記式(a)で表される構造単位に加え、下記式(b)乃至式(d)で表される構造単位を有する。

40

【化5】



10

20

式中、 R^2 乃至 R^4 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 L^2 は単結合、 $-C=O$ 基（エステル結合）、 $-CONH$ 基（アミド結合）、又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1乃至5のアルキレン基を表し、 L^3 は単結合又は直鎖状若しくは分岐状の炭素原子数1乃至20のアルキレン基を表し、 Q は $-NH-$ 基又は $-O-$ 基（エーテル結合）を表し、 A は芳香環基又は複素環式基を表し、 B は直鎖状又は分岐状の炭素原子1乃至20個を有するヒドロキシアルキル基を表し、及び、 D は置換基を有していてもよいラクトン環又はアダマンタン環を表す。

【0022】

上記芳香環基の芳香環として、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環を挙げることができる。上記複素環式基の複素環として、例えば、トリアジン環を挙げることができる。

【0023】

上記式（b）で表される構造単位を形成するモノマーとしては、例えば以下の芳香環を有するモノマーを挙げることができる。：ベンジル（メタ）アクリレート、（9-フェナントリル）メチル（メタ）アクリレート、（1-ピレニルメチル）（メタ）アクリレート、3-（トリフルオロメチル）ベンジル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロベンジル（メタ）アクリレート、ペンタブロモベンジル（メタ）アクリレート、3-ヨードベンジル（メタ）アクリレート、トリフェニルメチル（メタ）アクリレート、シンナミル（メタ）アクリレート；N-ベンジル（メタ）アクリルアミド、2,6-ジ-第三ブチル-4-（（メタ）アクリロイルアミノメチル）フェノール；スチレン、1-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン；N-（1-アリルアミノ-2,2,2-トリクロロ-エチル）-3-フェニル-（メタ）アクリルアミド；1-アリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン、1-アリル-3,5-ジグリシジル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン等。

30

【0024】

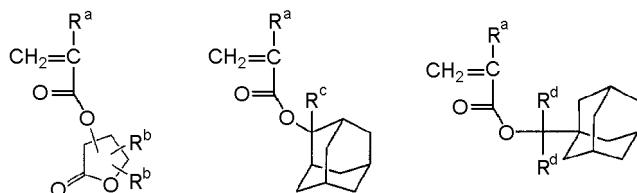
上記式（c）で表される構造卖位を形成するモノマーとしては、例えば以下のヒドロキシ基を有するモノマーを挙げることができる。：2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-3-メチルブチル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート；N-（2-ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド等。

40

【0025】

上記式（d）で表される構造卖位を形成するモノマーのうち、好ましい一例として、以下の構造式で表される化合物が挙げられる。

【化6】

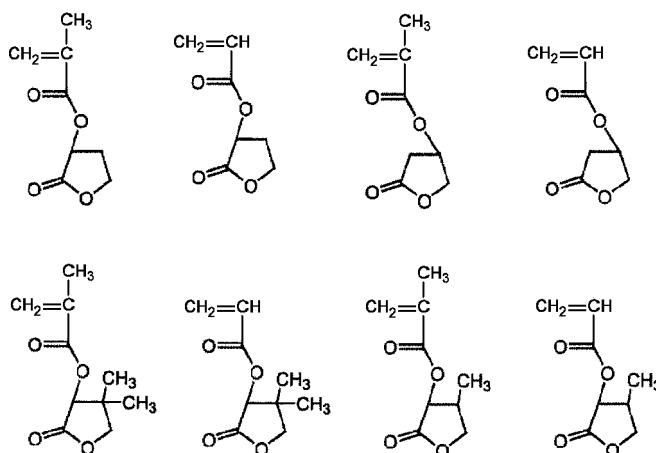


上記式中、R^aは水素原子又はメチル基を表し、R^bはそれぞれ独立して水素原子又は直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1乃至5のアルキル基を表し、R^cは直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1乃至5のアルキル基を表し、R^dはそれぞれ独立して直鎖状又は分岐鎖状の炭素原子数1乃至5のアルキル基を表す。

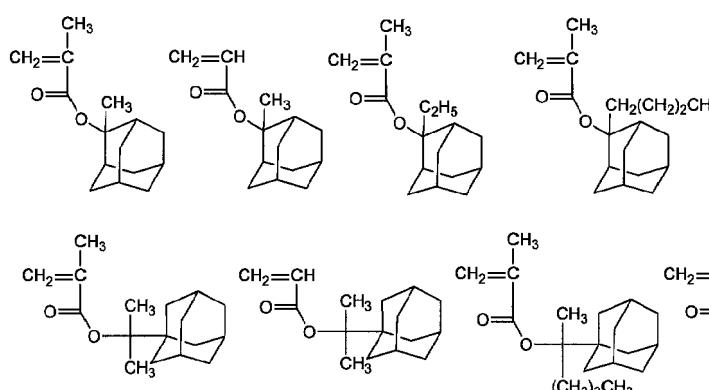
【0026】

より具体的には、例えば以下の-ブチロラクトン環又はアダマンタン環を有するモノマーを挙げることができる。：

【化7】



【化8】



【0027】

特に好ましい本発明のレジスト下層膜形成組成物に用いるポリマーとしては、下記式(a-1)乃至式(d-1)で表される構造単位を含む共重合体である。

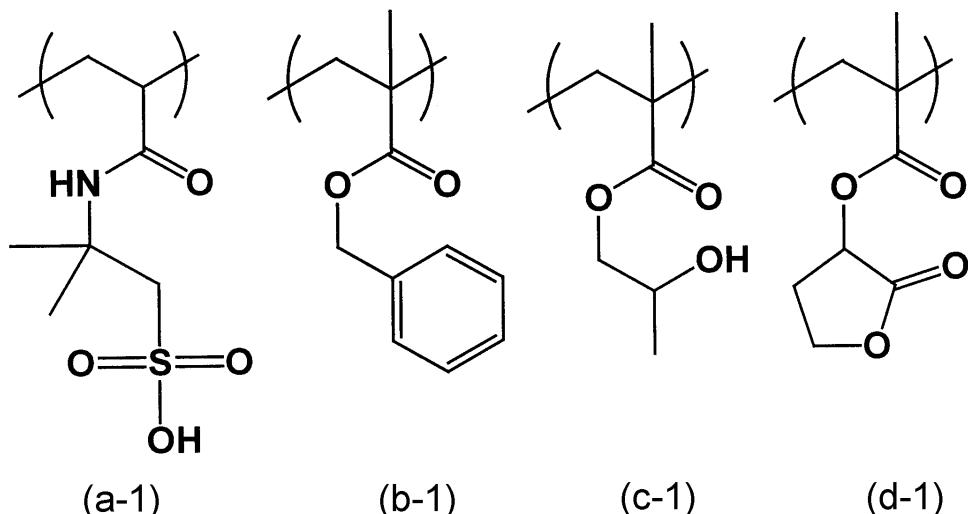
10

20

30

40

【化9】



【0028】

本発明のレジスト下層膜形成組成物に用いるポリマーにおける上記式(a)乃至式(d)で表される構造単位の総計を100質量%とすると、式(a)で表される構造単位の割合は、例えば0.5質量%~4質量% (モノマーの仕込み比換算)である。式(b)乃至式(d)で表される構造単位の割合は任意である。

20

【0029】

上記式(b)で表される構造単位は光吸収部位であり、形成されるレジスト下層膜の光学パラメーター(n 値及び k 値)を調整する。式(c)で表される構造単位は、架橋剤と反応し、溶剤耐性を備えたレジスト下層膜を形成する部位である。

【0030】

本発明のレジスト下層膜形成組成物に用いるポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体のいずれであってもよい。本発明のレジスト下層膜を形成する樹脂は、前記式(a)乃至式(d)の構造単位を形成するモノマーを用いて、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの方法により合成することができる。その重合方法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合など種々の方法が可能であり、適宜重合触媒等を用いてもよい。

30

【0031】

本発明のレジスト下層膜形成組成物におけるポリマーの割合は、当該レジスト下層膜形成組成物に対し例えば0.5質量%以上30質量%以下の割合とすることができる。

また、後述する溶媒を除いた成分を固形分と定義すると、その固形分はポリマー及び、架橋剤、その他必要に応じて添加される後述する添加剤を含む。固形分中のポリマーの割合は、例えば70質量%以上98質量%以下である。

【0032】

[架橋剤]

本発明のレジスト下層膜形成組成物はさらに架橋剤を含む。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、エポキシ基を含有するポリマー系等が挙げられる。好ましくは、メチロール基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を2乃至4つ有する含窒素化合物であり、本発明の組成物に含まれるポリマーに対し例えば1質量%以上30質量%以下の割合で添加することができる。

40

【0033】

架橋剤の具体例として、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、1,3,4,6-テトラキス(メトキシメチル)グリコールウリル、1,3,4,6-テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、1,3,4,6-テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素、1,1,3,3-テトラキス(ブトキシメチル)尿素及び1,1,3,3-テトラキス(メ

50

トキシメチル)尿素が挙げられる。

【0034】

これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、前記ポリマー、特に、架橋剤と反応して架橋を形成する構造単位である(c)ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物、及び、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリルアミド化合物からなる群から選択される少なくとも一種の化合物に由来する構造単位中の架橋官能基(ヒドロキシ基)と架橋反応を起こす事ができる。

【0035】

[溶媒]

本発明のレジスト下層膜形成組成物はさらに溶媒を含む。本発明において使用される溶媒としては、前述のポリマーを溶解することができれば特に制限されず、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンジコール、プロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレンジコールモノプロピルエーテル、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶媒は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

【0036】

さらに、プロピレンジコールモノブチルエーテル、プロピレンジコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶媒を混合して使用することができる。

【0037】

これらの溶媒の中でプロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサンが好ましい。

そして、本発明のレジスト下層膜形成組成物に対する溶媒の割合は、例えば50質量%以上99.5質量%以下である。

【0038】

[その他の添加剤]

本発明のレジスト下層膜形成組成物には、上記以外に必要に応じて界面活性剤、接着補助剤等、各種添加剤をさらに含んでもよい。

【0039】

界面活性剤は、基板に対するレジスト下層膜形成組成物の塗布性を向上させるための添加物である。ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤のような公知の界面活性剤を用いることができ、本発明のレジスト下層膜形成組成物に対し例えば0.01質量%以上0.5質量%以下で、例えば0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下の割合で添加することができる。

【0040】

上記界面活性剤の具体例としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソル

10

20

30

40

50

ビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ EF 301、EF 303、EF 352 ((株)ジェムコ製)、メガファック F 171、F 173、R 30 (D I C (株)製)、フロード FC 430、FC 431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガード AG 710、サーフロン S - 382、SC 101、SC 102、SC 103、SC 104、SC 105、SC 106 (旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー KP 341 (信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。10

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

【0041】

本発明におけるレジスト下層膜(反射防止膜)の上層に塗布されるフォトレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学增幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学增幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学增幅型レジストなどがあり、例えば、住友化学(株)製、商品名 PAR 710、JSR(株)社製、商品名 AR 2772 JN が挙げられる。また、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、や Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストも挙げることができる。20

【0042】

本発明のレジスト下層膜(反射防止膜)材料を使用して形成したレジスト下層膜(反射防止膜)を有するポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩の水溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である。40

【0043】

次に本発明のフォトレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板(例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されたシリコン等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板(無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む)、ITO膜が形成されたガラス基板)上にスピナー、コーナー等の適当な塗布方法によりレジスト下層膜(反射防止膜)形成組成物を塗布後、焼成(ベーク)して硬化させレジスト下層膜(反射防止膜)を作製する。ここで、レジスト下層膜(反射防止膜)の膜厚としては、例えば0.01~3.0 μmであり、また、例えば0.03~1.0 μmである。また塗布後、焼成する条件としては、例えば80~250で0.3分~60分間であり、また、例えば、150~250で0.5分50

~ 5 分間である。

【0044】

その後フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リノス、乾燥することにより良好なフォトレジストパターンを得ることができる。必要に応じて露光後加熱 (P E B : Post Exposure Bake) を行うこともできる。

【0045】

そして、フォトレジストが前記工程により現像除去された部分のレジスト下層膜 (反射防止膜) をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

【実施例】

10

【0046】

以下、本発明について実施例を挙げて詳述するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0047】

なお、本明細書の下記合成例に示す重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、 G P C と略称する) による測定結果である。測定には東ソー (株) 製 G P C 装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

【 G P C 条件】

G P C カラム : S h o d e x [登録商標] A s a h i p a k [登録商標] (昭和電工 (株) 製)

20

カラム温度 : 40

溶媒 : N , N - ジメチルホルムアミド (D M F)

流量 : 0 . 6 m l / 分

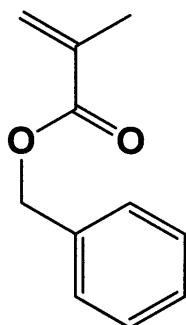
標準試料 : 標準ポリスチレン試料 (東ソー (株) 製)

ディテクター : R I ディテクター (東ソー (株) 製、 R I - 8020)

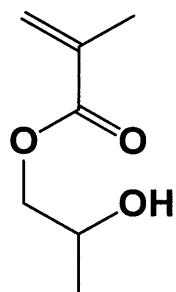
【0048】

<合成例に用いたモノマー>

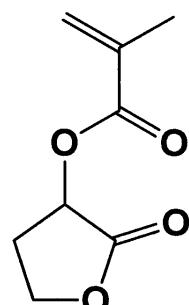
【化10】



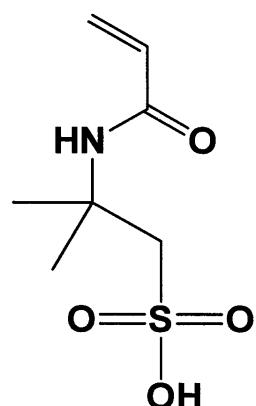
(1)



(2)



(3)



(4)

【0049】

<合成例1>

上記式 (1) で表されるベンジルメタクリレート 1 . 53 g (東京化成工業 (株)) 、上記式 (2) で表されるヒドロキシプロピルメタクリレート 1 . 49 g (東京化成工業 (株)) 、上記式 (3) で表されるブチロラクトンメタクリレート 1 . 44 g (大阪有機化学工業 (株)) 、及び上記式 (4) で表される 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 0 . 05 g (東京化成工業 (株)) に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 16 . 50 g を加えた後、フラスコ内を窒素にて置換し、70 まで昇温させた。重

30

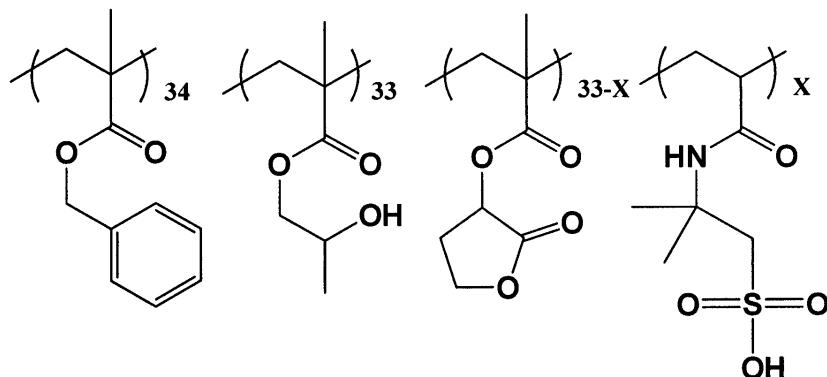
40

50

合開始剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル 9 g に溶解したアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.09 g を窒素加圧下で添加し、24時間反応させ、下記式(5)で表される重合物を得た (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸仕込み量を基準として、X = 1質量%)。当該反応生成物を含む溶液のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約70,000であった。

【0050】

【化11】



10

(5)

【0051】

20

<合成例2>

前記式(1)で表されるベンジルメタクリレート 1.53 g (東京化成工業(株))、前記式(2)で表されるヒドロキシプロピルメタクリレート 1.49 g (東京化成工業(株))、前記式(3)で表されるブチロラクトンメタクリレート 1.40 g (大阪有機化学工業(株))、及び前記式(4)で表される 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 0.09 g (東京化成工業(株))に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 16.50 g を加えた後、フラスコ内を窒素にて置換し、70まで昇温させた。重合開始剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル 9 g に溶解したアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.09 g を窒素加圧下で添加し、24時間反応させ、前記式(5)で表される重合物を得た (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸仕込み量を基準として、X = 2質量%)。当該反応生成物を含む溶液のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約98,000であった。

30

【0052】

<合成例3>

前記式(1)で表されるベンジルメタクリレート 1.53 g (東京化成工業(株))、前記式(2)で表されるヒドロキシプロピルメタクリレート 1.49 g (東京化成工業(株))、前記式(3)で表されるブチロラクトンメタクリレート 1.35 g (大阪有機化学工業(株))、及び前記式(4)で表される 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 0.14 g (東京化成工業(株))に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 16.50 g を加えた後、フラスコ内を窒素にて置換し、70まで昇温させた。重合開始剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル 9 g に溶解したアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.09 g を窒素加圧下で添加し、24時間反応させ、前記式(5)で表される重合物を得た (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸仕込み量を基準として、X = 3質量%)。当該反応生成物を含む溶液のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約145,000であった。

40

【0053】

<合成例4>

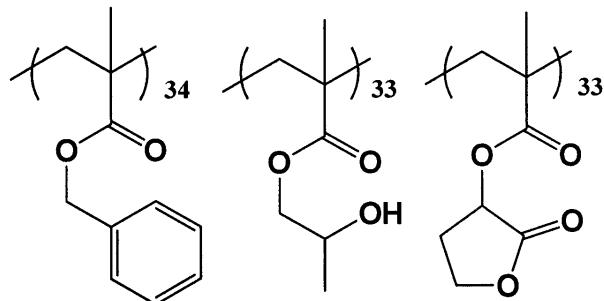
前記式(1)で表されるベンジルメタクリレート 1.53 g (東京化成工業(株))、前記式(2)で表されるヒドロキシプロピルメタクリレート 1.49 g (東京化成工業(株))、及び前記式(3)で表されるブチロラクトンメタクリレート 1.49 g (大阪有

50

機化学工業(株)に、プロピレングリコールモノメチルエーテル16.50gを加えた後、フラスコ内を窒素にて置換し、70まで昇温させた。重合開始剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル9gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.09gを窒素加压下で添加し、24時間反応させ、下記式(6)で表される重合物を得た。当該反応生成物を含む溶液のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は約60,000であった。

【0054】

【化12】



10

(6)

20

【0055】

【実施例1】

合成例1で得られた反応生成物を含む溶液5.01g(ポリマー濃度:16質量%)に、テトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ(株)、商品名:POWDERLINK〔登録商標〕1174)0.21g、ビスフェノールS(東京化成工業(株))0.025g、プロピレングリコールモノメチルエーテル13.31g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.50gを加え、溶液とした。その後、孔径0.01μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。なおここで添加するビスフェノールSは、レジストパターンのすそ形状をいわゆるフッティング形状からストレート形状に調整するために添加した。本明細書で後述する実施例及び比較例においても同様の目的である。

30

【0056】

【実施例2】

合成例2で得られた反応生成物を含む溶液5.00g(ポリマー濃度:15質量%)に、テトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ(株)、商品名:POWDERLINK〔登録商標〕1174)0.19g、ビスフェノールS(東京化成工業(株))0.024g、プロピレングリコールモノメチルエーテル13.31g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.03gを加え、溶液とした。その後、孔径0.01μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

40

【0057】

【実施例3】

合成例3で得られた反応生成物を含む溶液5.00g(ポリマー濃度:15質量%)に、テトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ(株)、商品名:POWDERLINK〔登録商標〕1174)0.19g、ビスフェノールS(東京化成工業(株))0.024g、プロピレングリコールモノメチルエーテル12.06g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.01gを加え、溶液とした。その後、孔径0.01μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

【0058】

50

〔比較例1〕

合成例4で得られた反応生成物を含む溶液5.03g(ポリマー濃度:15質量%)に、テトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ(株)、商品名:POWERLINK〔登録商標〕1174)0.19g、架橋触媒としてピリジニウム-p-トルエンスルホネート0.012g(東京化成工業(株))、ビスフェノールS(東京化成工業(株))0.024g、プロピレングリコールモノメチルエーテル12.67g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.17gを加え、溶液とした。その後、孔径0.01μmのポリエチレン製ミクロフィルターを用いてろ過し、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

【0059】

10

〔比較例2〕

合成例4で得られた反応生成物を含む溶液5.01g(ポリマー濃度:15質量%)に、テトラメトキシメチルグリコールウリル(日本サイテックインダストリーズ(株)、商品名:POWERLINK〔登録商標〕1174)0.19g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.012g(東京化成工業(株))、ビスフェノールS(東京化成工業(株))0.024g、プロピレングリコールモノメチルエーテル12.70g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.17gを加え攪拌したが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸は溶解しなかった。

【0060】

20

<フォトレジスト溶剤への溶出試験>

前記実施例1～3及び比較例1で調製したレジスト下層膜形成用組成物を、それぞれスピナーによりシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上、205℃で1分間加熱し、レジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜をフォトレジストに使用する溶剤(プロピレングリコールモノメチルエーテル)に浸漬し、その溶剤に不溶であるか否かの確認実験を行った。評価の結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

〔表1〕溶剤耐性(膜厚単位:μm)

	初期膜厚	浸漬後膜厚	膜厚減少
実施例1	0.061	0.061	0.00
実施例2	0.063	0.063	0.00
実施例3	0.062	0.062	0.00
比較例1	0.062	0.062	0.00

【0062】

30

表1に示すように、本発明のレジスト下層膜形成用組成物から得られたレジスト下層膜(実施例1～3)は、組成物調製時に架橋触媒(ピリジニウム-p-トルエンスルホネート)を添加した比較例1と同様に、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する耐性が高いとする結果が得られた。

40

【0063】

<光学パラメーターの試験>

前記実施例1～3及び比較例1で調製したレジスト下層膜形成用組成物を、それぞれスピナーによりシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上、205℃で1分間ベークし、レジスト下層膜(膜厚0.06μm)を形成した。そして、これらのレジスト下層膜を分光エリプソメーター(J.A.Woolam社、VUV-VASE VU-302)を用い、波長193nmでのn値(屈折率)及びk値(減衰係数又は吸光係数)を測定した。結果を表2に示す。

50

【0064】

<ドライエッティング速度の測定>

前記実施例1～3及び比較例1で調製したレジスト下層膜形成用組成物を、それぞれスピナーによりシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上、205で1分間ベークし、レジスト下層膜を形成した。そして、日本サイエンティフィック(株)製RIEシステムES401を用い、ドライエッティングガスとしてCF₄を使用する条件下でドライエッティング速度(単位時間当たりの膜厚の減少量)を測定した。

【0065】

対照として、フォトレジスト溶液(住友化学(株)、商品名:PAR710)を、スピナーによりシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上、90で1分間ベークし、フォトレジスト膜を形成した。そして日本サイエンティフィック(株)、RIEシステムES401を用い、ドライエッティングガスとしてCF₄を使用した条件下で、ドライエッティング速度を測定した。

【0066】

前記実施例1～3及び比較例1で調製したレジスト下層膜形成用組成物から得られたレジスト下層膜のドライエッティング速度と、住友化学(株)製フォトレジスト溶液(商品名:PAR710)から形成されたフォトレジスト膜のドライエッティング速度との比較を行った。表2に、対照である前記フォトレジスト膜のドライエッティング速度を1.00としたときの、各実施例及び比較例のレジスト下層膜形成用組成物から得られたレジスト下層膜のドライエッティング速度を、“選択比”として示す。

【0067】

【表2】

[表2] 光学パラメーター及びドライエッティング選択性

	193nmでのn値	193nmでのk値	選択比
実施例1	1.84	0.31	1.48
実施例2	1.83	0.30	1.51
実施例3	1.83	0.30	1.50
比較例1	1.83	0.31	1.50

【0068】

表2に示すように、本発明のレジスト下層膜形成用組成物から得られたレジスト下層膜は(実施例1～3)、組成物調製時に架橋触媒(ピリジニウム-p-トルエンスルホネート)を添加した比較例1と同程度の結果、すなわち、193nmの光に対して十分に有効な屈折率と減衰係数を有し、またフォトレジストに対して大きなドライエッティング速度を有しているとする結果が得られた。

【0069】

<昇華物量の測定>

直径4インチのシリコンウエハー基板に、前記実施例1～3及び比較例1で調製したレジスト下層膜形成組成物を、スピンドルにて、1,500rpm、60秒間で塗布した。レジスト下層膜が塗布されたウエハーを、ホットプレートが一体化した昇華物量測定装置(国際公開第2007/111147号パンフレット参照)にセットして、120秒間ベークし、昇華物をQCM(Quartz Crystal Microbalance)センサー、すなわち電極が形成された水晶振動子に捕集した。QCMセンサーは、水晶振動子の表面(電極)に昇華物が付着するとその質量に応じて水晶振動子の周波数が変化する(下がる)性質を利用して、微量の質量変化を測定することができる。

【0070】

詳細な測定手順は、以下の通りである。昇華物量測定装置のホットプレートを205

10

20

30

40

50

に昇温し、ポンプ流量を $1 \text{ m}^3/\text{s}$ に設定し、最初の 60 秒間は装置安定化のために放置した。その後直ちに、レジスト下層膜が被覆されたウエハーをスライド口から速やかにホットプレートに乗せ、60 秒の時点から 180 秒の時点 (120 秒間) の昇華物の捕集を行った。なおウエハー上に形成されたレジスト下層膜の当初の膜厚は 80 nm であった。

【0071】

なお、前記昇華物量測定装置の QCM センサーと捕集ロート部分の接続となるフローアタッチメント (検出部分) にはノズルをつけずに使用し、そのため、センサー (水晶振動子) との距離が 30 mm のチャンバーユニットの流路 (口径: 32 mm) から、気流が絞られることなく流入する。また、QCM センサーには、電極として珪素とアルミニウムを主成分とする材料 (AlSi) を用い、水晶振動子の直径 (センサー直径) が 14 mm、水晶振動子表面の電極直径が 5 mm、共振周波数が 9 MHz のものを用いた。 10

【0072】

得られた周波数変化を、測定に使用した水晶振動子の固有値からグラムに換算し、レジスト下層膜が塗布されたウエハー 1 枚の昇華物量と時間経過との関係を明らかにした。表 3 には、実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の 0 秒から 180 秒までの測定装置が示す昇華物量 (単位は ng : ナノのグラム) を記載した。なお、最初の 60 秒間は装置安定化のために放置した (ウエハーをセットしていない) 時間帯であり、ウエハーをホットプレートに載せた 60 秒の時点から 180 秒の時点までの測定値がウエハーの昇華物量に関する測定値である。 20

【0073】

【表 3】

【表 3】昇華物量の変化

経過時間(秒)	測定装置が示す昇華物量(ng)			
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
0秒時点	9.6	21.4	-11.7	-1.0
30秒時点	11.7	-27.8	-23.5	-17.1
60秒時点	337.5	265.3	192.6	149.8
90秒時点	394.8	240.7	209.7	602.4
120秒時点	509.3	333.8	302.8	690.1
150秒時点	591.7	422.6	340.2	777.8
180秒時点	650.5	425.8	376.6	827.1

【0074】

表 3 において、0 秒時点 ~ 60 秒時点での昇華物量の値は、測定機器が昇華物を測定していない状態での、測定機器の安定状態を示すために測定装置が示す昇華物量をそのまま記載したものであり、マイナスの値もそのまま読み取った。 40

【0075】

表 3 に示すように、本発明のレジスト下層膜形成用組成物から得られたレジスト下層膜 (実施例 1 ~ 3) は、組成物調製時に架橋触媒 (ピリジニウム - p - トルエンスルホネート) を添加した比較例 1 と比べて、より昇華物の発生が抑えられているとする結果が得られた。

【0076】

<フォトレジストパターンの形成>

前記実施例 1 ~ 3 で調製したレジスト下層膜形成組成物を、スピナーによりシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 205 ~ 1 分間加熱し、膜厚 50 ~ 80 nm の 50

レジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜の上に、市販のフォトレジスト溶液（J S R（株）製、商品名：A R 2 7 7 2 J N）をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で 110 にて 90 秒間加熱してフォトレジスト膜（膜厚 0.21 μm）を形成した。

【0077】

次いで、（株）ニコン製、N S R - S 3 0 7 E（波長 193 nm、N A : 0.85, : 0.65 / 0.93 (A N N U L A R)）のスキャナーを用い、フォトマスクを通して露光を行った。フォトマスクは形成すべきレジストパターンに応じて選ばれる。露光後、ホットプレート上、105 で 60 秒間露光後加熱（P E B）を行い、冷却後、工業規格の 60 秒シングルパドル式工程にて、現像液として 0.26 標準のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像した。以上の過程を経て、目的とするレジストパターンを形成した。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0078】

【特許文献 1】特開 2005 - 331951 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 49810 号公報

フロントページの続き

(74)代理人 100131266
弁理士 高 昌宏

(74)代理人 100146237
弁理士 森 則雄

(74)代理人 100153475
弁理士 山田 清治

(72)発明者 西田 登喜雄
富山県富山市婦中町笹倉 635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内

(72)発明者 坂本 力丸
富山県富山市婦中町笹倉 635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 國際公開第 2008 / 047638 (WO, A1)
特開2008 - 310229 (JP, A)
特開2005 - 351983 (JP, A)
特表2009 - 511969 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00 ; G03F7/004 - 7/18 ; 7/26 - 7/42