

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6157160号  
(P6157160)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int.Cl.

F I

**G03F 7/11 (2006.01)**  
**H01L 21/027 (2006.01)**  
**C08F 20/12 (2006.01)**  
**C08G 63/183 (2006.01)**

G03F 7/11 501  
H01L 21/30 531  
C08F 20/12  
C08G 63/183

請求項の数 14 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2013-53401 (P2013-53401)  
(22) 出願日 平成25年3月15日 (2013.3.15)  
(65) 公開番号 特開2014-178573 (P2014-178573A)  
(43) 公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)  
審査請求日 平成27年11月10日 (2015.11.10)

(73) 特許権者 511293803  
アーゼッド・エレクトロニック・マテリア  
ルズ (ルクセンブルグ) ソシエテ・ア・レ  
スポンサビリテ・リミテ  
ルクセンブルグ国ルクセンブルグ、プラス  
、ギヨーム、2、46  
(74) 代理人 100091982  
弁理士 永井 浩之  
(74) 代理人 100091487  
弁理士 中村 行孝  
(74) 代理人 100082991  
弁理士 佐藤 泰和  
(74) 代理人 100105153  
弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 上層膜形成用組成物およびそれを用いたレジストパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性基を有するトリフェニレン誘導体および溶剤を含んでなることを特徴とする、レ  
ジスト膜の上に形成される上層膜を形成させるための上層膜形成用組成物。

【請求項 2】

前記親水性基が、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基  
、シアノ基、およびポリアルキレンオキサイド基からなる群から選択される、請求項 1 に  
記載の上層膜形成用組成物。

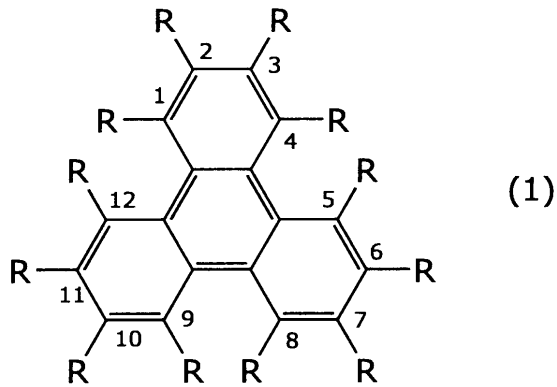
【請求項 3】

前記トリフェニレン誘導体が、トリフェニレン骨格ひとつあたり、3つ以上の親水性基  
を有するものである、請求項 1 または 2 に記載の上層膜形成用組成物。

【請求項 4】

前記トリフェニレン誘導体が、下記一般式 (1) :

## 【化 1】



10

(式中、Rは、水素であるか、または、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、およびポリアルキレンオキサイド基からなる群から選択される親水性基であり、すべてのRのうち、少なくとも3つ以上が親水性基である)で表される、請求項1～3のいずれか1項に記載の上層膜形成用組成物。

## 【請求項5】

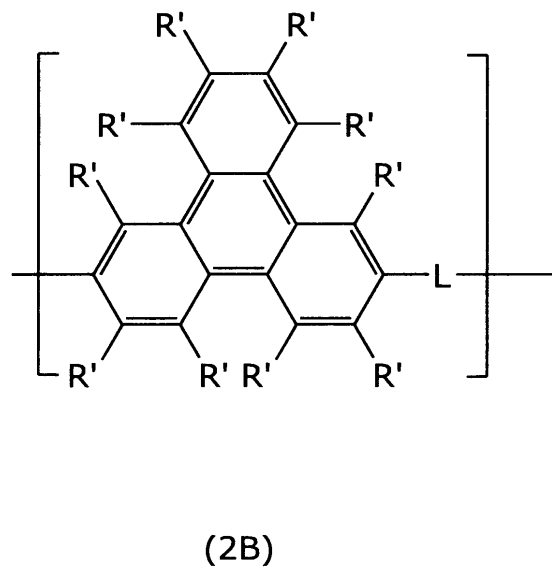
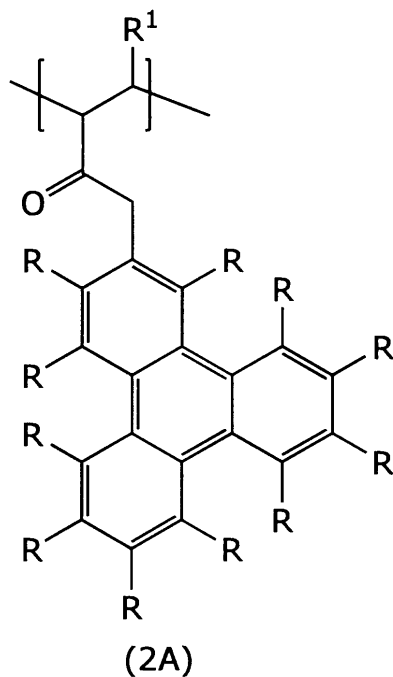
前記トリフェニレン誘導体が、トリフェニレン骨格を繰り返し単位に含むポリマーである、請求項1～3のいずれか1項に記載の上層膜形成用組成物。

## 【請求項6】

前記ポリマーが、下記一般式(2A)または(2B)：

20

## 【化 2】



30

(式中、Rは、水素であるか、または、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、およびポリアルキレンオキサイド基からなる群から選択される親水性基であり、すべてのRのうち、少なくとも3つ以上が親水性基であり、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチル基であり、

R'は、水素であるか、または、水酸基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、ポリアルキレンオキサイド基からなる群から選択される親水性基であるか、式(2B)で表される繰り返し単位であり、すべてのR'のうち、少なくとも3つ以上が親水性基であり、

Lは2価の連結基である)

のいずれかである、請求項5に記載の上層膜形成用組成物。

40

50

**【請求項 7】**

前記トリフェニレン誘導体の含有量が、上層膜形成用組成物の総重量を基準として、0.01～10重量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の上層膜形成用組成物。

**【請求項 8】**

バインダーをさらに含んでなる、請求項1～7のいずれか1項に記載の上層膜形成用組成物。

**【請求項 9】**

前記バインダーが深紫外線吸収基を有する、請求項8に記載の上層膜形成用組成物。

**【請求項 10】**

前記バインダーの含有量が、上層膜形成用組成物の総重量を基準として、0.01～10重量%である、請求項8または9に記載の上層膜形成用組成物。 10

**【請求項 11】**

基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、前記レジスト膜上に、請求項1～10のいずれか一項に記載の上層膜形成用組成物を塗布し、加熱により硬化させ、極紫外線を用いて露光し、アルカリ水溶液で現像することを含んでなることを特徴とする、パターン形成方法。

**【請求項 12】**

前記極紫外線の波長が5～20nmである、請求項11に記載のパターン形成方法。

**【請求項 13】**

形成される上層膜の膜厚が1～100nmである、請求項11または12に記載のパターン形成方法。 20

**【請求項 14】**

前記加熱の温度が、25～150℃である、請求項11～13のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明はフォトリソグラフィ法に用いられる上層膜形成用組成物に関するものである。より詳しくは、フォトリソグラフィ法によりレジストパターンを形成させようとする場合に、極紫外線レジスト膜を露光するのに先立って、レジスト膜の上に形成される上層膜を形成させるための組成物に関するものである。また、本発明はそのような上層膜形成用組成物を用いたパターン形成方法にも関するものである。 30

**【背景技術】****【0002】**

近年、各種装置の小型化に伴って半導体集積回路の高集積化の要求が高く、それにこたえるべくレジストパターンもより微細なものが求められるようになっている。このようなニーズに応えるためにはフォトリソグラフィ法において、より波長の短い光で露光することが必要となる。このため、用いられる光はより短波になり、可視光から、紫外線、遠紫外線、さらには極紫外線まで使われるようになっている。例えば、ICやLSI等の半導体デバイス、より具体的にはDRAM、フラッシュメモリー、ロジック系半導体の製造過程においては、超微細パターンを形成させることが要求されるため、極紫外線によるフォトリソグラフィの重要性が高まっている。 40

**【0003】**

これに対応して、それぞれの波長の光に対して感度を有する各種のレジスト組成物が開発されている。ここで極紫外線を用いたフォトリソグラフィ法には、従来市販されている化学増幅型レジストの殆どが利用できると考えられていた。具体的には一般的なKrFレーザー露光用レジストまたはArFレーザー露光用レジストは、極紫外線により露光するフォトリソグラフィにも利用できるとされていた。しかしながら、現実には解像度、感度、またはラフネスなど改良が望ましい点が多数残されているのが現状である。

**【0004】**

一方、露光装置にも光源やマスクの問題が残されており、極紫外線を用いたリソグラフィ法の実用化が遅れている理由となっている。極紫外線光源の中に含まれている長波長光、特に深紫外線光、例えば波長が193nmや248nmの光はレジストパターン形状の悪化を引き起こす重要な原因として認識されていた。前記したように、極紫外線を利用したフォトリソグラフィ法に、KrFレーザー用、またはArFレーザー用レジスト組成物を用いた場合、これらのレジストは極紫外線より波長の長い深紫外線に対しても高い感度を示すことは当然である。

#### 【0005】

露光光源から放射される極紫外線には、より長波長の光、例えば深紫外線が含まれるのが一般的である。このため、極紫外線を用いたフォトリソグラフィ法によってパターンを形成させる場合には、そのような深紫外線の含有量が少ない光源が望ましい。露光装置から照射される光から深紫外線を除去するためには、極紫外線の発生方法を調整すること、たとえば光学系を調整することが行われる。しかしながら、従来の露光光源では、深紫外線を完全に除去することが困難であり、従来の露光装置では極紫外線に含まれる深紫外線の含有量を3%以下に抑えることができなかった。このように極紫外線に含まれる深紫外線は、レジストパターンのラフネス悪化や、パターン形状の悪化を引き起こす要因となっており、そのような課題の改良手段が望まれていた。

#### 【0006】

また、極紫外線による露光は高真空条件で行われるのが一般的である。このため、フォトリソグラフィ法において露光をする際には、レジスト膜に含まれている、感光性材料、光酸発生剤などの組成物の各成分や、光反応によって形成される低分子量化合物などがガスとして揮発することが多い。このようなガスは、アウトガスと呼ばれ、露光装置中のミラー等の光学系やフォトマスクなどを汚染し、この結果、露光精度が劣化することがある。したがって、レジストから揮発するガスを抑制することも望まれていた。

#### 【0007】

このような課題に対して、レジスト膜の上側に、レジスト膜からのガスの放出を抑制し、また極紫外線は透過するが深紫外光を吸収する上層膜を形成させる方法が開発されている(特許文献1および2)。また、そのような上層膜に用いることのできる、深紫外線を吸収するポリマーについても検討されている(特許文献3)。すなわち上層膜の深紫外線吸収効果を高めるために、ベンゼン、ナフタレンまたはアントラセン骨格を有するポリマーを用いていた。そして、深紫外線の吸収をより高くするために、ポリマー種の探索や、ポリマーの組み合わせについて検討がなされてきた。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】特開2004-348133号公報

【特許文献2】米国特許公開第2012/21555号公報

【特許文献3】国際公開第2012/053302号明細書

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

しかしながら、これまでに提案されている上層膜に対して、深紫外線吸収効果がより大きい上層膜が望まれていた。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明による上層膜形成用組成物は、親水性基を有するトリフェニレン誘導体および溶剤を含んでなることを特徴とするものである。

#### 【0011】

また、本発明によるパターン形成方法は、基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、前記レジスト膜上に、前記の上層膜形成用組成物を塗布し、加熱により硬

10

20

30

40

50

化させ、極紫外線を用いて露光し、アルカリ水溶液で現像することを含んでなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、極紫外線を用いたフォトリソグラフィー法によってパターンを形成させる際に、深紫外線の影響を低減させ、レジストパターンのラフネス悪化や、パターン形状の悪化を引き起こすことなく、また露光時にレジストからのガスの揮発を抑制することができる上層膜を形成させることができる。この上層膜は、深紫外線の吸収率が高く、85%以上の深紫外線吸収率を達成できるものである。また、本発明のパターン形成方法によれば、露光装置内をレジストから発生するガスによって汚染させることなく、微細なパターンを精度よく製造することができる。さらに本発明による上層膜形成用組成物を用いた場合には、現像後にレジストパターン表面に残留物が付着することが少なく、この点からも優れたパターンを得ることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

【0014】

本発明による上層膜形成用組成物は、レジスト膜の上側に形成される上層膜を形成するためのものである。この組成物はトリフェニレン誘導体を含んでなり、波長170～300nmの光、主に193nmと248nm（以下、深紫外光ということがある）を吸収する上層膜を形成することができるものである。

20

【0015】

トリフェニレンは、芳香族環が4つ縮合した構造を有する化合物であり、深紫外光、特に波長248nmの光に対して非常に強い吸収をもつものである。このような深紫外光に対する光吸収は、トリフェニレン骨格に由来するものであり、トリフェニレンの各種誘導体も同様の光吸収を示す。

【0016】

このようなもののうち、置換基を有さず、炭素と水素とだけからなるトリフェニレン化合物は、アルカリ溶液に対して溶解性が非常に低い。このため、上層膜形成用組成物に用いた場合、現像処理によってレジスト表面から溶解除去することが困難である。また、極性が低く、膜面に対する親和性や分子同士の相互作用がほとんどないので、レジスト表面を被覆する膜を形成させることも困難である。したがって、トリフェニレンをそのまま上層膜形成用組成物に適用するには解決すべき課題が多い。本発明においては、トリフェニレン誘導体を用いることによってこの問題を解決している。

30

【0017】

すなわち、トリフェニレンに他の置換基を導入したトリフェニレン誘導体を用いることによって、アルカリ水溶液に対する溶解性を高めて、現像時における除去を容易にし、さらにはレジスト表面との親和性や分子同士の相互作用を高めることによって、上層膜の成膜性や被覆性を改良することに成功したのである。

【0018】

40

このような置換基としては、親水性基であることが好ましい。具体的には水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、およびポリアルキレンオキサイド基が好ましい。水酸基としてはフェノール性水酸基も包含するものとする。これらの置換基によりトリフェニレン誘導体の親水性が改良され、アルカリ水溶液に対する溶解性や成膜性が同時に改良される。これらの置換基は、トリフェニレン骨格一つに対して、一般には3個以上が必要であるが、置換基が多いほど本発明の効果が強く発現する傾向があり、レジストパターンの形成過程で用いられるアルカリ現像液、例えば2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解性を十分に確保するためには4個以上であることが好ましい。さらには上層膜としての被膜形成性などの観点から、トリフェニレン骨格ひとつあたり6個であることが最も好ましい。このようなトリフェニレン誘

50

導体は、各種のものが知られ、市販されている。

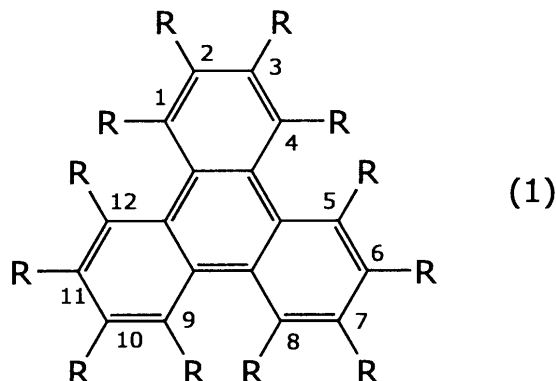
【 0 0 1 9 】

なお、これらの親水性基はトリフェニレン骨格に直接結合している必要はない。炭化水素基などの連結基を介してトリフェニレン骨格に結合していてもよい。この場合、例えば連結基が親水性ポリマー主鎖であり、その側鎖にトリフェニレン骨格が結合しているようなものであってもよい。

【 0 0 2 0 】

本発明において用いられる好ましいトリフェニレン誘導体として、下記一般式 ( 1 ) :

【 化 1 】



10

( 式中、 R は、水素または親水性基であり、すべての R のうち、少なくとも 3 つ以上が親水性基である )

20

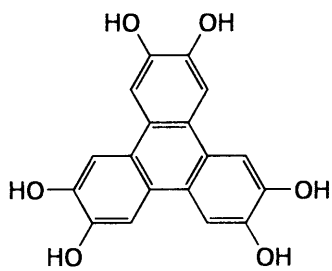
で表されるものが挙げられる。ここで、親水性基は、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、シアノ基、およびポリアルキレンオキシド基からなる群から選ぶことができる。なお、R のいくつかが疎水性基、例えば炭化水素基などであっても本発明の効果を得ることができる場合があるが、疎水性基を含むとアルカリ水溶液に対する溶解性が低下するので、疎水性基を含まないことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

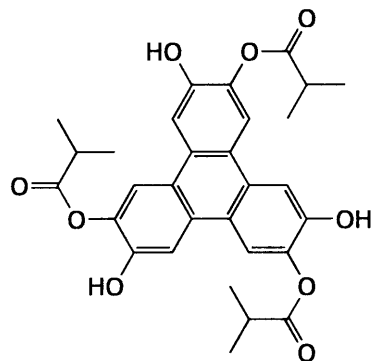
なお、親水性基の位置は特に限定されないが、2、3、6、7、10、または11位のいずれかの位置に親水性基を有することが好ましい。特にRのうち6個が親水性基である場合には、2、3、6、7、10、および11位に親水性基を有するものが特に好ましい。具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

30

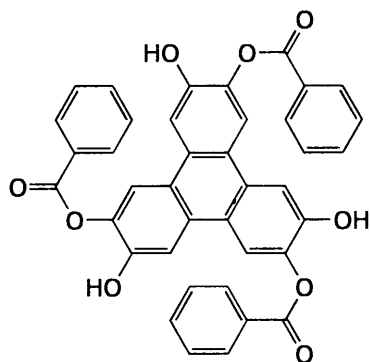
## 【化 2】



(1-1)



(1-2)



(1-3)

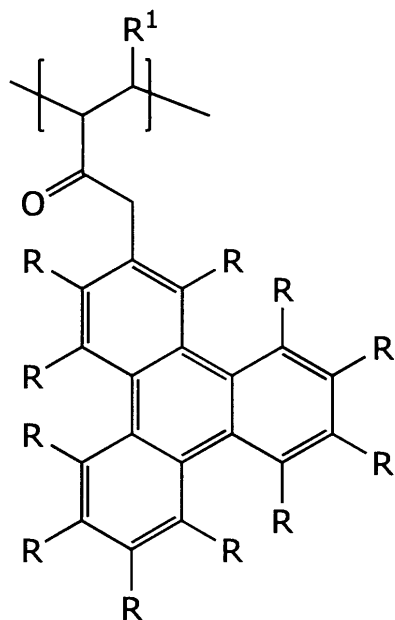
## 【 0 0 2 2 】

本発明において用いられる、そのほかの好ましいトリフェニレン誘導体として、トリフェニレン骨格を繰り返し単位に含むポリマーが挙げられる。すなわち、ポリマーの主鎖または側鎖にトリフェニレン骨格を含むものである。この時、トリフェニレン誘導体であるポリマーには親水性基が含まれるが、その親水性基は、ポリマーの主鎖または側鎖のいずれに存在してもよく、またポリマーに包含されるトリフェニレン骨格に直接結合していても、炭化水素鎖などの連結基を介して間接的に結合していてもよい。

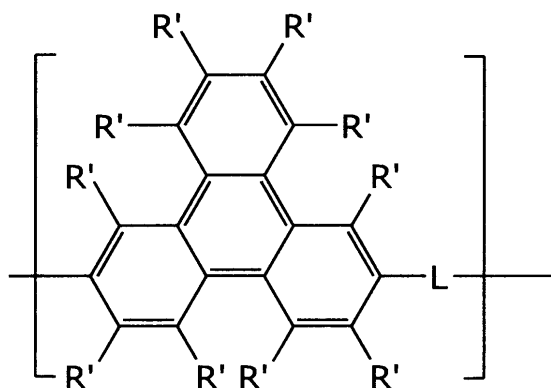
## 【 0 0 2 3 】

このようなトリフェニレン骨格を含むポリマーとしては、下記一般式（2A）または（2B）：

## 【化 3】



(2A)



(2B)

10

20

30

40

50

(式中、  
R は、R は、水素または親水性基であり、すべての R のうち、少なくとも 3 つ以上が親水性基であり、  
R<sup>1</sup> は、水素またはメチル基であり、  
R' は、水素、親水性基、または式 (2B) で表される繰り返し単位であり、すべての R' のうち、少なくとも 3 つ以上が親水性基であり、  
L は 2 価の連結基である)  
が挙げられる。

【0024】

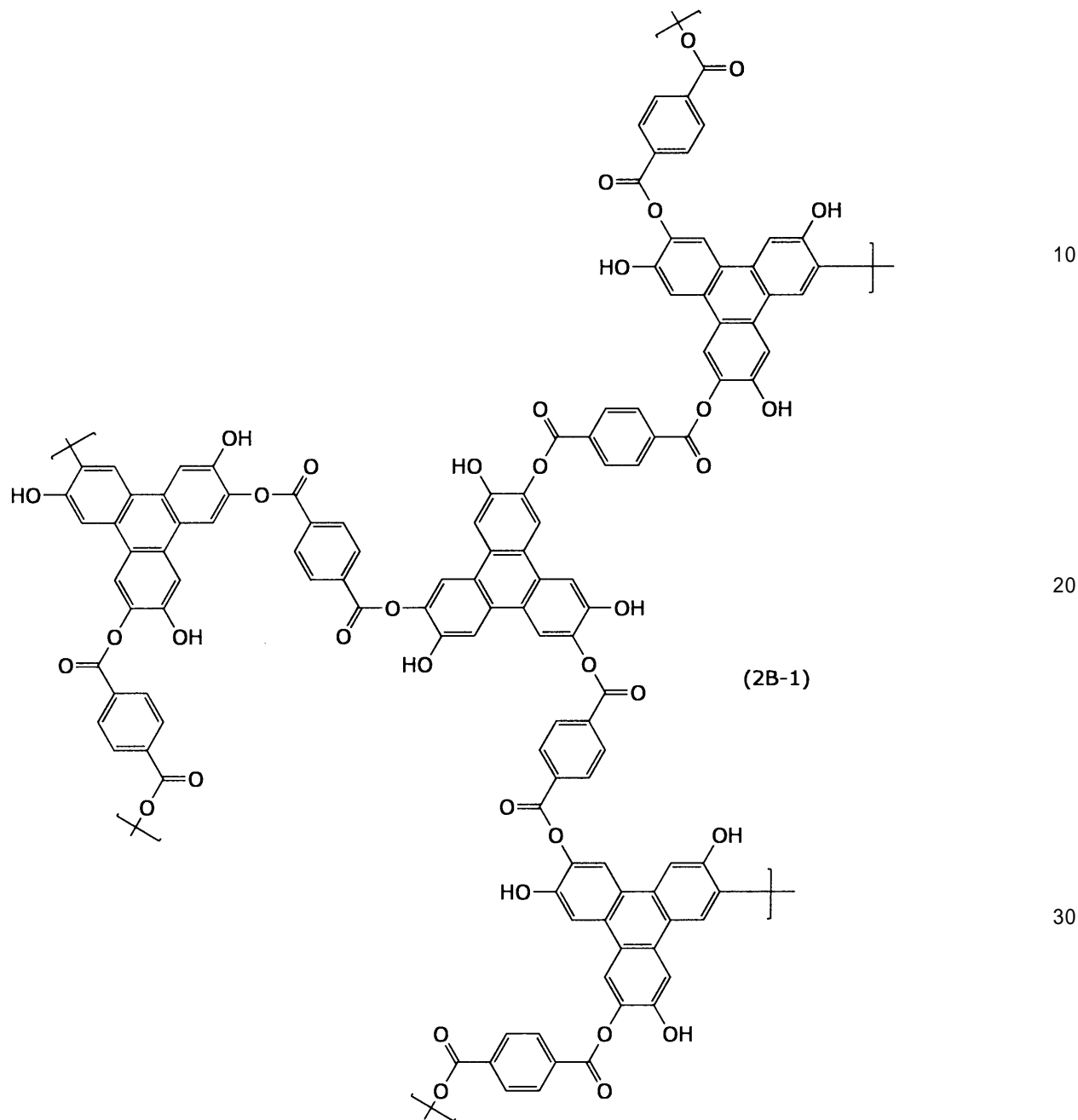
L は、2 価の連結基であって、任意に選択することができる。例えば、単結合、アルキレン基、アルキレンオキサイド基、アルケニレン基、アルキニレン基、エチレン結合、アセチレン結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、イミド結合、アミド結合、アゾ結合、またはスルフィド結合などが挙げられる。

【0025】

また、式 (2B) の繰り返し単位を含むポリマーにおいては、R' のいずれかにさらに (2B) の繰り返し単位が結合した分岐したポリマーやデンドリマーも包含される。具体的には、下記のような構造を有するデンドリマーが挙げられる。



## 【化 4】



## 【 0 0 2 6 】

前記した、トリフェニレン骨格を含むポリマーの分子量は、特に限定されないが、上層膜形成用組成物の塗布性などを好適に保つために、重量平均分子量が 1,000 ~ 20,000 であることが好ましく、2,000 ~ 5,000 であることがより好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

上層膜形成用組成物におけるトリフェニレン誘導体の配合量は、形成される上層膜に求められる光学的特性やガスバリア特性に応じて調整されるが、上層膜形成用組成物の総重量を基準として、0.01 ~ 10 重量%とすることが好ましく、特に 0.5 ~ 5 重量%とすることがより好ましい。なお、本発明においてトリフェニレン誘導体は上層膜の被膜形成成分であるポリマーに組み合わされる材料というより、むしろ被膜形成成分そのものとして機能する。すなわち、上層膜形成用組成物に含まれる固形分のすべてがトリフェニレン誘導体であってもよい。

## 【 0 0 2 8 】

また、本発明による上層膜形成用組成物は溶剤を含んでなる。溶剤としては、前記のト

10

20

30

40

50

リフェニレン誘導体と、必要に応じて用いられるポリマーや添加剤等を溶解できるものが用いられる。このような溶剤としては、

- (a) モノアルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルカルピノール等、
- (b) ポリオール、例えばエチレングリコール、グリセロール等
- (c) ポリオールのアルキルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル等、
- (d) ポリオールのアルキルエーテルアセテート、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等、
- (e) エーテル、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル等、
- (f) 環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン等、
- (g) 炭素数が12以下の炭化水素、例えばn-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン等、
- (h) 芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン等、
- (i) ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン等、
- (j) エステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等、および
- (k) 水

が挙げられる。なお、有機溶剤の中には、レジストパターンに対する溶解性が高いものもある。そのような溶剤を用いる必要がある場合には、水などのレジストパターンに対する溶解性の低い溶剤を組み合わせた混合溶剤として用いることが好ましい。

#### 【0029】

本発明において、上層膜形成用組成物はトリフェニレン誘導体と溶剤とだけからなるものであってもよいし、被膜形成成分としてさらにポリマーを含むものであってもよい。以下、このようなポリマーをバインダーポリマーまたは簡単にバインダーということがある。すなわち、バインダーとは、トリフェニレン骨格を含まないポリマーをいうものである。本発明による上層膜形成用組成物においては、トリフェニレン誘導体は親水性基を有することで、トリフェニレン誘導体自身がポリマーではない場合や被膜形成成分としてのバインダーを含まない場合であっても被膜を形成できるという特徴がある。バインダーを含まない組成物を用いて上層膜を形成した場合には、現像液中での上層膜の除去が容易になるので好ましい。トリフェニレン誘導体自身がポリマーではない場合、あるいは被膜形成成分として一般的に用いられるバインダーがなくても上層膜が形成されるのは、トリフェニレン誘導体に導入されている置換基が、レジスト表面に化学吸着したり、トリフェニレン誘導体同士が相互作用によって結合するためであると推察されている。

#### 【0030】

また、被膜形成成分としてバインダーを組み合わせることによって、成膜性が改良され、より均一な上層膜を形成させることができる。このようにバインダーを用いて上層膜を形成させると比較的堅牢な上層膜が形成されるので、物理的な接触などによる上層膜の剥離が抑制されるので好ましい。

#### 【0031】

バインダーを組み合わせる場合には、トリフェニレン誘導体との相溶性が高いことが好ましいが、特に限定されず任意のものを選択することができる。バインダーとして天然高分子化合物を用いることもできるが、製造安定性などの観点から、繰り返し単位を有する合成高分子化合物であるコポリマーまたはホモポリマーが用いられる。ここで、バインダーポリマーの重合様式は特に限定されない。すなわち、モノマーが重合する様式は特に限定されず、縮合重合、開環重合、付加重合など、いずれの様式で重合したものであってもよい。

#### 【0032】

このようなバインダーは種々のものが知られており、本発明の効果を損なわない範囲で任意に選択することができる。具体的には、ノボラック樹脂などのフェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ

アクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。特に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸ポリエチレンオキシド付加物、メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸ポリエチレンオキシド付加物などが挙げられる。

#### 【0033】

また、バインダーは水に対して溶解可能とする作用をする親水性基を有することが好ましい。このような親水性基は一般によく知られたものであり、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、置換および非置換のアミノ基、置換および非置換のアンモニウム基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、置換および非置換のアミド基、アルキレンオキシド基、およびオキシム基などが挙げられる。これらのうち、特に水酸基およびカルボキシル基が好ましい。これらの基が置換基を有する場合、アルキル基などの脂肪族炭化水素やフェニル基などの芳香族基を置換基とすることができる。このとき、置換基が芳香族基であると深紫外線吸収基としての作用を奏することもある。なお、本発明による上層膜はアルカリ水溶液による現像を行うパターン形成に好ましく用いられるものであるが、それに限定されない。例えば、親水性基が少ないトリフェニレン誘導体を用いた場合には有機溶剤による現像を行うパターン形成に用いることもできる。

#### 【0034】

また、バインダーを用いる場合にはその含有率は、目的とする膜厚などに応じて調整されるが、一般に上層膜形成用組成物の総重量を基準として、0.1～10重量%であり、0.5～5重量%であることが好ましい。バインダーの含有率は過度に高いと形成される上層膜の膜厚が大きくなり、極紫外光の吸収が大きくなることがあるので、注意が必要である。

#### 【0035】

本発明において用いられるバインダーを用いる場合には、トリフェニレン誘導体による深紫外線吸収効果を補うために、深紫外線吸収基を有するポリマーを用いることもできる。ここで、深紫外線吸収基とは170～300nmの光を吸収する基をいう。このような基としては、芳香族基、特にフェニル基、ナフチル基、およびアトトラセニル基が挙げられる。これらの基は、必要に応じて置換基を有していてもよい。置換基のひとつとしてはアルキル基などの炭化水素基が挙げられる。

#### 【0036】

本発明による上層膜形成用組成物は、さらに他の添加剤を含んでもよい。ここで、これらの成分は、組成物のレジスト上への塗布性を改良すること、形成される上層膜の物性を改良することなどを目的に用いられる。このような添加剤の一つとして界面活性剤が挙げられる。用いられる界面活性剤の種類としては、

(a) 陰イオン性界面活性剤、例えばアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ならびにアルキル硫酸、およびそれらのアンモニウム塩または有機アミン塩など、

(b) 陽イオン性界面活性剤、例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなど、

(c) 非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル（より具体的には、ポリオキシエチラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなど）、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アセチレングリコール誘導体など、

(d) 両性界面活性剤、例えば2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなど、

が挙げられるがこれらに限定されるものではない。なお、これらのうち非イオン性界面活

10

20

30

40

50

性剤が好ましい。一方で、アミン基やカルボキシル基を有する界面活性剤は、これらの基がトリフェニレン誘導体に結合した親水性基と反応することがあるので使用する場合には注意が必要である。また、その他の添加剤としては、増粘剤、染料などの着色剤、酸および塩基などを添加剤として用いることができる。これらの添加剤の添加量は、それぞれの添加剤の効果などを考慮して決定されるが、一般に組成物の総重量を基準として、0.01～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%である。

#### 【0037】

本発明による上層膜形成用組成物は、従来の上層膜形成用組成物や上面反射防止膜形成用組成物と同様に用いることができる。言い換えれば、本発明による上層膜形成用組成物を用いるにあたって、製造工程を大幅に変更する必要はない。具体的に本発明による上層膜形成用組成物を用いたパターン形成方法を説明すると以下の通りである。

#### 【0038】

まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の表面に、レジスト組成物をスピンコート法など従来から公知の塗布法により塗布して、レジスト組成物層を形成させる。レジスト組成物の塗布に先立ち、レジスト下層に下層膜が塗布形成されてもよい。このような下層膜は、一般にレジスト層と基板との密着性を改善することができるものである。また、レジスト下層として遷移金属またはそれらの酸化物を含む層を形成させることによって、反射光を増大させ、露光マージンを改善することもできる。

#### 【0039】

本発明のパターン形成方法には、極紫外線に感度を有するレジスト組成物の中から任意のものを用いることができる。現状では、深紫外線用レジスト組成物、例えばArFレーザー用フォトリソレジスト組成物やKrFレーザー用フォトリソレジスト組成物が用いられるのが一般的である。本発明のパターン形成方法に用いることができるレジスト組成物は、極紫外線に感度があるものであれば限定されず、任意に選択することができる。しかしながら、好ましいレジスト組成物として、特に、ポジ型とネガ型化学増幅型レジスト組成物などが挙げられる。

#### 【0040】

また、化学増幅型のレジスト組成物は、ポジ型およびネガ型のいずれであっても本発明のパターン形成方法に用いることができる。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

#### 【0041】

基板上に塗布されたレジスト膜上に、スピンコート法などにより本発明による上層膜形成用組成物を塗布し、加熱により溶剤を蒸発させて上面膜を形成させる。加熱は、例えばホットプレートなどを用いて行われる。加熱温度は、組成物に含まれる溶剤の種類などに応じて選択される。具体的には、一般に25～150℃であり、80～130℃であることが好ましく、90～110℃であることがより好ましい。このとき、形成される上層膜の厚さは、一般に1～100nm、好ましくは5～50nmである。

#### 【0042】

なお、レジスト膜を塗布後、レジスト膜を単独で加熱硬化させ、その後に上層膜形成用組成物を塗布して加熱することもできる。

#### 【0043】

このように形成された上層膜は、極紫外線の透過率が高いものである。一般に、極紫外線の透過はポリマーの置換基などにはほとんど影響を受けず、相対的に元素種の影響のほう大きい。そして、上層膜の主構成元素である炭素や水素は極紫外線の吸収が少ないので、上層膜は一般に本発明の効果を達成するのに十分な透過率を示す。具体的には、波長13.5nmの光に対する透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上である

10

20

30

40

50

ことがより好ましい。一方、このように形成された上層膜は深紫外線の透過率が低いものである。具体的には、波長 248 nm の光に対する透過率が 20 % 以下であることがより好ましく、15 % 以下であることがより好ましい。

【0044】

レジスト膜はその後、極紫外線、例えば波長 5 ~ 20 nm の光、特に波長 13.5 nm の光を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。

【0045】

露光後、必要に応じ露光後加熱を行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジスト膜の現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。ここで、本発明による上層膜形成用組成物に含まれるトリフェニレン誘導体は親水性基を有しているため、現像液により容易に除去される。

10

【0046】

このため本発明においては、特別な処理をすることなくアルカリ性現像液で現像処理することにより、上層膜の除去とレジストの現像を同時に行うことができる。しかしながら、水などの水性溶剤で上層膜を除去してから、別途アルカリ性現像液でレジストを現像することもできる。

【0047】

現像に用いられるアルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。現像処理後、必要に応じてリンス液、好ましくは純水、を用いてレジストパターンのリンス (洗浄) が行われる。なお、形成されたレジストパターンは、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジストとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

20

【0048】

レジストパターンの膜厚などは用いられる用途などに応じて適宜選択されるが、一般に 0.1 ~ 150 nm、好ましくは 20 ~ 80 nm の膜厚が選択される。

【0049】

本発明によるパターン形成方法により得られたレジストパターンは、引き続き用途に応じた加工が施される。この際、本発明によるパターン形成方法を用いたことによる制限は特になく、慣用の方法により加工することができる。

【0050】

なお、トリフェニレン誘導体をレジスト組成物に添加することで一定の深紫外線吸収効果を実現することができる場合がある。しかしながら、この場合には形成されるレジスト層内にトリフェニレン誘導体を取り残される。この結果、パターン形成の際にレジストパターンの側面や表面にトリフェニレン誘導体が存在することになる。トリフェニレン誘導体は一般に知られているように硬い物質であり、硬化されたレジスト膜よりも硬い。この結果、レジストパターンの側面や表面にトリフェニレン誘導体突出する状態で残存したり、そのように突出したトリフェニレン誘導体脱落した結果、表面にクレーター上の欠陥が発生することがある。このようなレジストパターン表面の凹凸は好ましくない。これに対して、本発明においてはトリフェニレン誘導体はレジスト層には存在せず、また現像処理によって除去されるので問題が無い。

30

40

【0051】

本発明を諸例を用いて説明すると以下の通りである。

【0052】

実施例 101 ~ 121

トリフェニレン誘導体として、前記した化合物 (1-1)、(1-2)、(1-3)、および (2B-1) を準備した。化合物 (1-1) は、市販品を使用した。化合物 (1-2)、(1-3) については化合物 (1-1) を原料として無水カルボン酸化合物を反応させることで合成した。具体的には、化合物 (1-1) をジメチルホルムアミドに溶解させ、トリエチルアミンを添加して 10 分間攪拌し、その後、無水イソ酪酸、または無水安息香酸を 3 当量加え、110 °C に加熱して 2 時間攪拌して反応させた。反応混合物を室温

50

まで冷却し、減圧蒸留によって溶媒を約半量になるまで留去して濃縮した。濃縮された反応混合物に攪拌しながら 0.1 M 塩酸水溶液を徐々に添加することにより、沈殿を生成させた。生成した沈殿物を濾別し、水で洗浄し、乾燥させることで目的のトリフェニレン誘導体を得た。

化合物 (2B-1) については化合物 (1-1) を原料としてテレフタル酸を反応させることで合成した。具体的には、化合物 (1-1)、テレフタル酸をトルエンに溶解させ加熱還流し、さらに濃硫酸を触媒量添加し反応させた。反応混合物を室温に戻した後、酢酸エチルで抽出し、減圧蒸留によって溶媒を留去して、目的のトリフェニレン誘導体 (重量平均分子量 3,000) を得た。

【0053】

10

また、バインダーとして、以下のポリマーを用いた。

P1: ポリヒドロキシスチレン (重量平均分子量 12,000)

P2: ノボラック樹脂 (重量平均分子量 8,500)

P3: ポリビニルアルコール (重量平均分子量 22,000)

P4: ポリアクリル酸 (重量平均分子量 11,000)

【0054】

これらのトリフェニレン誘導体およびバインダーを、表 1 に示される各種溶剤に固形分濃度が 2 重量%の濃度となるように溶解させて、上層膜形成用組成物とした。このとき、溶解性を目視にて確認した。溶解性の評価基準は以下の通りとした。

A: 組成物が透明であり、完全に溶解した

20

B: 組成物は少し濁りがあるものの透明であり、十分に溶解した

C: 組成物中に残渣が残り、溶解性が若干劣るものの、実用可能であった

D: 組成物中に残渣が多く残り、実用不可能であった

【0055】

基板上に、レジスト組成物を膜厚 50 nm となるようにスピンコートにより塗布した。レジスト組成物としては、AZ DX 7260P、AZ AX 2110 (商品名、AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製) を用いた。レジスト組成物を塗布後、さらに各上層膜形成用組成物を膜厚 30 nm となるようにスピンコートした。塗布後、120℃で 60 秒間加熱して上層膜により被覆されたレジスト膜を得た。このとき、目視および膜厚計を用いて、塗布性を評価した。評価基準は以下の通りとした。

30

A: 塗布可能であり、膜厚の面内均一性も優れていた

B: 塗布可能であり、膜の面内均一性が若干劣ったが実用性は十分であった

C: 塗布可能であり、目視で表面形状が劣ることが確認できたが実用可能であった

D: 塗布ができなかった

【0056】

さらに、得られたレジスト膜を 2.38% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で 30 秒間現像し、膜面の残留物を評価した。得られた結果は表 1 に示す通りであった。

【表 1】

表 1

例番号	配合比率(重量%)										溶剤に対する溶解性		塗布効果	膜面残留物
	トリフェニレン誘導体					バインダー								
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2	P3	P4	溶剤	評価				
実施例101		100							MIBC	B	C	無		
実施例102			100						MIBC	A	B	無		
実施例103				100					MIBC	A	A	無		
実施例104	100								PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	B	無		
実施例105		100							PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	C	C	無		
実施例106			100						PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	C	C	無		
実施例107				100					PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	B	無		
実施例108	100								IPA/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	C	無		
実施例109				100					IPA/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	C	無		
実施例110	50				50				PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	B	無		
実施例111	50					50			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	A	B	無		
実施例112	50						50		PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	C	C	無		
実施例113	50							50	PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	C	C	無		
実施例114		50			50				PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	C	無		
実施例115		50				50			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	A	B	無		
実施例116				50	50				PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	A	A	無		
実施例117				50		50			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	A	A	無		
実施例118				50			50		PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	B	無		
実施例119				50				50	PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	B	無		
実施例120	80					20			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	A	B	無		
実施例121	90					10			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	B	B	無		

MIBC：メチルイソブチルカルビノール

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

IPA：イソプロパノール

【0057】

比較例201～203および実施例201～210

上層膜形成用組成物を表2に示された通りのものに変更した以外は、実施例101と同様にレジスト膜を得た。各レジスト膜に対して極紫外線による露光を行いながら、露光の前後で露光チャンバーの圧力変化Pを測定した。

また各レジスト膜を、Spring-8のBL03を利用して、照度0.35mW/cm<sup>2</sup>で露光した。さらに露光後のレジスト膜を2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で30秒間現像し、パターンを得るために必要な露光量E<sub>t<sub>h</sub></sub>(膜抜け感度)

を測定した。また、上層膜形成用組成物に含まれるトリフェニレン誘導体の種類を変えて、同様の測定を行った。得られた結果は表 2 に示す通りであった。

【 0 0 5 8 】

【表 2】

表2

例番号	配合比率(重量%)								溶剤	$\Delta P$ ( $\times 10^{-7} \text{Pa}$ )	露光量Eth ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
	トリフェニレン誘導体				バインダー						
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2					
比較例201							上層なし		-	17.0	5.5
比較例202					100				PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	12.0	6.5
比較例203						100			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	10.8	5.5
実施例201	100								PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	6.52	5.5
実施例202		100							MIBC	6.40	5.5
実施例203			100						MIBC	6.65	5.5
実施例204				100					PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	5.07	5.5
実施例205	50					50			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	5.88	6.0
実施例206		50					50		PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	5.50	6.0
実施例207			50		50				PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	5.21	6.0
実施例208				50	50				PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	5.17	6.0
実施例209	80					20			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	5.40	5.5
実施例210	90					10			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	5.35	5.5

【 0 0 5 9 】

比較例 3 0 1 ~ 3 0 3 および実施例 3 0 1 ~ 3 1 0

上層膜形成用組成物を、スピンコートにより厚さ 3 0 n m で成膜し、光透過性を評価した。具体的には分光エリブソメータ解析法により吸収係数を求め、波長 1 9 3 n m および 2 4 8 n m における k 値を算出した。得られた結果は表 3 に示す通りであった。すなわち、トリフェニレン誘導体を含まない比較例 3 0 1 ~ 3 0 3 においては、2 4 8 n m の k 値が非常に小さく、深紫外光の吸収が少ないのに対して、実施例 3 0 1 ~ 3 1 0 においては深紫外光の吸収が大きいことがわかった。



【表 3】

表3

例番号	配合比率(重量%)							溶剤	k value	
	トリフェニレン誘導体				バインダー				193nm	248nm
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2	P5			
比較例301					100			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.86	0.03
比較例302						100		PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	1.00	0.01
比較例303							100	PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.20	0.60
実施例301	100							PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.60	0.85
実施例302		100						MIBC	0.55	0.70
実施例303			100					MIBC	0.80	0.83
実施例304				100				PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.80	0.85
実施例305	50					50		PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.85	0.60
実施例306		50				50		PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.90	0.65
実施例307			50		50			PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.82	0.58
実施例308				50	50	50		PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.79	0.67
実施例309	80						20	PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.68	0.81
実施例310	90						10	PGME/H <sub>2</sub> O = 30/70	0.59	0.83

P5： アントラセン骨格を含むメタクリル酸モノマー単位とアクリル酸モノマー単位とからなるポリマー（モル比40：60）

【0060】

比較例401および実施例401～411

基板上に、レジスト組成物を膜厚40nmとなるようにスピンコートにより塗布した。レジスト組成物としては、SEVR-337（商品名、信越化学工業株式会社製）を用いた。レジスト組成物を塗布後、さらに各上層膜形成用組成物を膜厚30nmとなるようにスピンコートした。塗布後、95℃で60秒間加熱して上層膜により被覆されたレジスト膜を得た。

【0061】

得られたレジスト膜を、Spring-8のニュースバル蓄積リングを用いて像用露光し、2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で30秒間現像し、露光量および

得られたパターン寸法CDを測定した。さらに、上層膜を有していない比較例401のパターン寸法を基準として、各例におけるパターン寸法の変動値CDを算出した。得られた結果は表4に示す通りであった。

【表4】

表4:

例番号	配合比率(重量%)							露光量E <sub>0</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	CD (nm)	ΔCD (nm)
	トリフェニレン誘導体				バインダー					
	1-1	1-2	1-3	2B-1	P1	P2	P5			
比較例401	上層なし							15.8	22.68	-
比較例402					100			19.0	19.80	-3.88
比較例403							100	18.6	18.90	-4.78
実施例402	100							16.1	22.07	-0.61
実施例403		100						16.5	22.15	-0.53
実施例404			100					16.4	22.13	-0.55
実施例405				100				16.8	22.08	-0.60
実施例406	50					50		18.3	20.37	-2.31
実施例407		50				50		18.8	20.43	-2.25
実施例408			50		50			18.1	20.51	-2.17
実施例409				50	50	50		18.5	20.30	-2.38
実施例410	80					20		17.6	21.60	-1.08
実施例411	90					10		17.4	22.08	-0.60

【0062】

上層膜が形成された場合には露光量は若干多くなる傾向があるが、 $1 \sim 2 \text{ mJ/cm}^2$ 程度の差は実用上問題が無い。一方で、パターン寸法変動はレジストパターンにとって重要な特性であり、CDの絶対値が $2.5 \text{ nm}$ 以下であると実用性が高いといえることができ、 $1 \text{ nm}$ 以下であると非常に優れているといえることができる。

## フロントページの続き

(74)代理人 100187159

弁理士 前川 英明

(72)発明者 王 暁 偉

静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社  
内

(72)発明者 岡 安 哲 雄

静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社  
内

(72)発明者 ゲオルク、ポロウスキー

静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社  
内

(72)発明者 絹 田 貴 史

静岡県掛川市千浜3330 AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社  
内

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 特開2009-276406(JP,A)

特表2008-513821(JP,A)

特表2002-532759(JP,A)

国際公開第2012/053302(WO,A1)

特開2011-227508(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11

C08F 20/12

C08G 63/183

H01L 21/027