

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6239833号  
(P6239833)

(45) 発行日 平成29年11月29日 (2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日 (2017.11.10)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/40</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/40</b>	<b>511</b>
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H01L</b>	<b>21/30</b>	<b>570</b>

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-36029 (P2013-36029)	(73) 特許権者	511293803
(22) 出願日	平成25年2月26日 (2013.2.26)		アーゼッド・エレクトロニック・マテリア
(65) 公開番号	特開2014-164177 (P2014-164177A)		ルズ (ルクセンブルグ) ソシエテ・ア・レ
(43) 公開日	平成26年9月8日 (2014.9.8)		スポンサビリテ・リミテ
審査請求日	平成27年9月30日 (2015.9.30)		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】 微細レジストパターン形成用組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板上に化学増幅型フォトリジスト組成物を塗布してフォトリジスト層を形成する工程、

前記フォトリジスト層で被覆された前記半導体基板を露光する工程、

前記露光後に有機溶剤のみからなる現像液で現像してフォトリジストパターンを形成する工程、

前記フォトリジストパターンの表面に、繰り返し単位中にアミノ基を含むポリマーと、前記ポリマーの重量を基準として50重量%を超える酸と、溶剤とを含んでなる微細パターン形成用組成物を塗布する工程、

塗布済みのフォトリジストパターンを加熱する工程、および

過剰の微細パターン形成用組成物を洗浄して除去する工程

を含んでなることを特徴とする微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

【請求項 2】

前記フォトリジスト組成物が、光酸発生剤をさらに含んでなる、請求項1に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

【請求項 3】

前記微細パターン形成用組成物が、化学増幅型レジスト組成物を用いてネガ型レジストパターンを形成させる方法において、レジストパターンを太らせることによってパターンを微細化するために用いられる微細パターン形成用組成物であって、

繰り返し単位中にアミノ基を含むポリマーと、  
溶剤と、

前記ポリマーの重量を基準として50重量%を超え、200重量%以下である酸と、組成物の全重量を基準として0重量%超1重量%以下である界面活性剤と

を含んでなり、

前記ポリマーが、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリエチレンイミン、およびポリ(アリルアミン-co-ジアリルアミン)からなる群から選択されることを特徴とする組成物である、請求項1または2に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

【請求項4】

10

前記酸が、スルホン酸、カルボン酸、硫酸、硝酸、およびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする組成物である、請求項1~3のいずれか一項に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

【請求項5】

前記スルホン酸が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-アミノメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、および10-カンファースルホン酸からなる群から選択されるものである、請求項4に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

【請求項6】

前記カルボン酸が、酢酸、メトキシ酢酸、グリコール酸、グルタル酸、およびリンゴ酸からなる群から選択されるものである、請求項4に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

20

【請求項7】

前記微細パターン形成用組成物中の前記溶剤が水を含んでなる、請求項1~6のいずれか一項に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

【請求項8】

前記アミノ基が、第一級アミノ基または第二級アミノ基である、請求項1~7のいずれか一項に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

【請求項9】

前記繰り返し単位が、アリルアミン単位、ジアリルアミン単位、およびエチレンイミン単位からなる群から選択されるものである、請求項1~8のいずれか一項に記載の微細化されたネガ型レジストパターンの形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体等の製造プロセスにおいて、レジストパターンを形成させた後、さらにそれを太らせることにより微細なサイズのレジストパターンを得るための組成物、およびそれをを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

40

LSIの高集積化と高速度化に伴い、半導体デバイスの製造過程におけるレジストパターンの微細化が求められている。一般的にレジストパターンは、光リソグラフィ技術を用いて、例えば露光されることによってアルカリ性現像液に対する溶解性が高くなるポジ型レジストを用い、レジストを露光した後にアルカリ性現像液を用いて、露光された部分を除去し、ポジ型パターンを形成する。しかし、微細なレジストパターンを安定的に得るためには、露光光源と露光方法に依存する部分が大きく、その光源や方式を提供できる高価で特別な装置や周辺材料が必要であり、莫大な投資が必要となる。

【0003】

このため、従来のレジストパターン形成方法を用いた後、より微細なパターンを得るための様々な技術が検討されている。その中で実用的な方法は、従来の方法で安定的に得ら

50

れる範囲で形成されたレジストパターンに水溶性の樹脂および必要に応じて添加剤を含む組成物を覆い、レジストパターンを太らせて、ホール径または分離幅を微細化させるものである。

【0004】

このような方法としては、例えば以下のような技術が知られている。

(1) 形成されたレジストパターンを酸によって架橋しえる組成物でレジストパターンを覆い、加熱によりレジストパターン中に存在する酸を拡散させ、レジストとの界面に架橋層をレジストパターンの被覆層として形成させ、現像液で非架橋部分を取り除くことでレジストパターンを太らせ、レジストパターンのホール径または分離幅が微細化される方法(特許文献1および2参照)。

10

(2) 形成されたレジストパターンに、(メタ)アクリル酸モノマーと水溶性ビニルモノマーとからなるコポリマーの水溶液をレジストパターンに塗布し、熱処理により、レジストパターンを熱収縮させてパターンを微細化させる方法(特許文献3参照)。

(3) アミノ基、特に1級アミンを含むポリマーを含有する、フォトレジストパターンを被覆するための水溶性被覆用組成物(特許文献4参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-73927号公報

【特許文献2】特開2005-300853号公報

20

【特許文献3】特開2003-84459号公報

【特許文献4】特開2008-518260号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、従来知られていた方法では形成されたパターンに、表面荒れ、ブリッジ欠陥、または未解像などの不具合が起こる場合もあり、より安定に優れた特性を有する微細化パターンを形成することができる組成物が望まれていた。

【0007】

本発明は上記のような課題に鑑みて、化学増幅型ポジ型フォトレジストを有機溶剤現像液を用いて現像することで形成されたネガ型レジストパターンを被覆し、パターンを太らせることで、微細パターンを安定的に形成することができる組成物とそれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明による微細パターン形成用組成物は、化学増幅型レジスト組成物を用いてネガ型レジストパターンを形成させる方法において、レジストパターンを太らせることによってパターンを微細化するために用いられるものであって、繰り返し単位中にアミノ基を含むポリマーと、

40

溶剤と  
前記ポリマーの重量を基準として50重量%を超える酸と  
を含んでなることを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明によるネガ型レジストパターンの形成方法は、

半導体基板上に化学増幅型フォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト層を形成する工程、

前記フォトレジスト層で被覆された前記半導体基板を露光する工程、

前記露光後に有機溶剤現像液で現像してフォトレジストパターンを形成する工程、

前記フォトレジストパターンの表面に、繰り返し単位中にアミノ基を含むポリマーと、  
前記ポリマーの重量を基準として50重量%を超える酸と、溶剤とを含んでなる微細パタ

50

ーン形成用組成物を塗布する工程、  
塗布済みのフォトレジストパターンを加熱する工程、および  
過剰の微細パターン形成用組成物を洗浄して除去する工程  
を含んでなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、表面荒れ、ブリッジ欠陥、または未解像などの不具合が無い、微細なネガ型フォトレジストパターンを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明すると以下の通りである。

【0012】

#### 微細パターン形成用組成物

本発明による微細パターン形成用組成物は、繰り返し単位中にアミノ基を含むポリマーと、溶剤と、酸とを含んでなる。本発明において用いられるポリマーは、アミノ基を含むものである。ここでアミノ基は、第一級アミノ基（ $-NH_2$ ）、第二級アミノ基（ $-NHR$ ）、および第三級アミノ基（ $-NRR'$ ）をいう。ここで、アミノ基には、 $-N=$ のように窒素が二重結合を介して隣接元素に結合しているものも包含するものとする。これらのアミノ基は、繰り返し単位の側鎖に含まれていてもよいし、ポリマーの主鎖構造中に含まれていてもよい。

このようなポリマーを含む微細パターン形成用組成物は、パターン形成プロセス下において現像した後のパターンに接触させると、ポリマーがレジストパターンに浸透（*intermix*）するか、ポリマーを含む微細パターン形成用組成物がレジストパターン表面に付着することなどが起こり、レジストパターンが太り、パターンの間隙が微細化される。そして、そのポリマーはアミノ基を含むことによって適度の塩基性を示し、フォトレジストパターン内の樹脂等に含まれるヒドロキシル基等との過度な反応などが抑制され、表面の欠陥や荒れなどの問題を改善するものと考えられる。

【0013】

このようなアミノ基を有する繰り返し単位を含むポリマーは種々のものが知られている。例えば、第一級アミノ基を側鎖に有する繰り返し単位を含むポリマーとしては、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、またはポリ（アリルアミン-*co*-ジアリルアミン）などが挙げられる。

【0014】

また、アミノ基がポリマー主鎖に含まれるポリマーとして、ポリエチレンジアミン、ポリプロピレンジアミンなどのポリアルキレンジアミンが挙げられる。また、主鎖中にアミド結合 $-NH-C(=O)-$ として含まれるポリマーも用いることができる。

【0015】

また、窒素原子がひとつの隣接原子と二重結合を介して結合し、もうひとつの隣接原子と単結合を介して結合している構造を有するポリマーを本発明による組成物に用いることもできる。このような構造は、ポリマーの側鎖および主鎖のいずれに含まれてもよいが、典型的には側鎖に複素環構造の一部として含まれる。このような構造を含む複素環としては、イミダゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、またはピピリジン環などが挙げられる。

【0016】

本発明に用いられるポリマーは、上記したようなものから適用するレジストパターンの種類やポリマーの入手容易性などの観点から適切に選択することができる。これらのうち、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、またはポリ（アリルアミン-*co*-ジアリルアミン）は、塗布性およびパターン縮小量において有利な結果が得られるので好ましく用いられる。

【0017】

10

20

30

40

50

また、これらのポリマーに対して、本発明の範囲を損なわない範囲でアミノ基を含まない繰り返し単位を含むコポリマーも、本発明による微細パターン形成用組成物に用いることができる。例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコールなどを共重合単位として含むコポリマーが挙げられる。

【0018】

なお、アミノ基を含まない繰り返し単位の配合比が多すぎると、フォトレジスト中の樹脂とポリマーとの親和性が適当に保たれず、本発明による効果が発現しないことがある。このような観点から、アミノ基を含まない繰り返し単位は、ポリマーを構成する重合体単位の10モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。

【0019】

また、本発明において用いられる、アミノ基を含むポリマーの分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が一般に3,000~200,000、好ましくは5,000~150,000の範囲から選択される。なお、本発明において重量平均分子量とは、ゲル透過クロマトグラフィを用いて測定した、ポリスチレン換算平均分子量をいう。

【0020】

また、溶剤としては水を用いることが好ましい。用いられる水としては、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたもの、特に純水が好ましい。また、濡れ性などを改良するために少量の有機溶剤を共溶剤として用いてもよい。このような溶剤としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、乳酸エチル、酢酸エチル等のエステル等が挙げられる。ここで溶剤は、その組成物が塗布されるレジスト膜を溶解または変性させないものから選択されるべきである。

【0021】

本発明による微細パターン形成用組成物は、前記した通りの特定の構造を含むポリマーを含むものであるが、ポリマーの濃度は対象となるレジストパターンの種類やサイズ、目的とするパターンサイズなどに応じて任意に選択することができる。しかし、前記の特定の構造を含むポリマーの濃度は組成物の全重量を基準として、一般に0.1~10重量%、好ましくは1.0~7.0重量%とされる。

【0022】

また、本発明による微細パターン形成用組成物は、酸を更に含む。酸の種類はレジストパターンに悪影響を与えないものであれば特に限定されず、無機酸および有機酸から選択することができる。具体的には、有機酸として、酢酸、メトキシ酢酸、グルコール酸、グルタル酸などのカルボン酸、ならびにメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-アミノエタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、または10-カンファースルホン酸などのスルホン酸が好ましいものとして例示できる。これらのうちメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸が、水への溶解性が高く、沸点が比較的高いので、製造過程における加熱等の際に被膜中から揮発しにくいので特に好ましい。また、無機酸として、硫酸、硝酸、または塩酸などを用いることができる。これらのうち硫酸または硝酸は、電気特性に強い影響を与える元素を持ち込まないので、半導体プロセスへの親和性に優れており好ましい。

本発明者らの検討によれば、従来の微細パターン形成用組成物において、微量の酸を添加することによって塗布性が改良される。しかしながら、非常に多量の酸を添加することによって、従来知られていなかった効果が発現する。すなわち、本発明による微細パターン形成用組成物は非常に多量の酸を含むことによって、得られるパターンの表面の荒れが改善され、且つパターンのラフネスは微細パターン形成用組成物により処理する前のラフネスを維持される。しかし、酸を添加量が特定された範囲よりも少ない場合、パターンのラフネスが悪くなり、それにより半導体素子の製造に支障をきたす欠陥を生じさせることとなる。このため組成物中のアミノ基を含むポリマーの全重量を基準として、50重量%を超えることが必要であり、60重量%以上であることが好ましい。ただし、塗布性を十

10

20

30

40

50

分なレベルで維持し、かつパターン微細化効果を十分に発揮させるため、酸の含有量はアミノ基を含むポリマーの全重量を基準として200重量%以下であることが好ましい。酸の含有量が過度に高いと、パターンを微細にする効果が発現しないことがあるためである。

#### 【0023】

また、微細パターン形成用組成物のpHは、一般にpHは2以上11以下が好ましく、更に好ましくは3以上10以下である。pHが2未満または11を超えると、フォトレジストパターンの溶解などが起きることがあり、フォトレジストレジストパターンの表面が荒れてしまうことがあるので、pHは適切に調製することが好ましい。

#### 【0024】

本発明による微細パターン形成用組成物は、必要に応じてその他の添加剤を含むこともできる。このような添加剤としては、界面活性剤、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、および防カビ剤が挙げられる。これらのうち、組成物の塗布性の観点から組成物は界面活性剤を含むことが好ましい。これらの添加剤は原則的に微細パターン形成用組成物の性能には影響を与えないものであり、通常組成物の全重量を基準として1%以下、好ましくは0.1%以下、また好ましくは0.001%以下の含有量とされる。なお、界面活性剤の用いずにレジストパターンの表面を前処理してから微細パターン形成用組成物を塗布することによって、塗布性改良の効果をすることもできる（詳細後記）。

#### 【0025】

#### パターン形成方法

次に、本発明による微細なレジストパターンの形成方法について説明する。本発明の微細パターン形成用組成物が適用される代表的なパターン形成方法をあげると、次のような方法が挙げられる。

#### 【0026】

まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板等の基板の表面に化学増幅型フォトレジスト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、化学増幅型フォトレジスト層を形成させる。化学増幅型フォトレジストの塗布に先立ち、反射防止膜を基板表面に形成させてもよい。このような反射防止膜により断面形状および露光マージンを改善することができる。

#### 【0027】

本発明のパターン形成方法には、従来知られている何れの化学増幅型フォトレジストを用いることができる。化学増幅型フォトレジストは、紫外線などの光の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光照射部分のアルカリ現像液に対する溶解性を上げてパターンを形成するもので、例えば、光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。

#### 【0028】

本発明においては、有機溶剤現像液を用いて、アルカリ可溶性基が生成されていない箇所を除去する方法によって形成された、フォトレジストパターンを使用している。そのため、通常アルカリ性現像液で現像した場合にはポジ型として機能する化学増幅型フォトレジストを用いて、露光部分がパターンとして残るネガ型フォトレジストパターンを形成している。

#### 【0029】

基板上に形成された化学増幅型フォトレジスト層は、必要に応じて、例えばホットプレート上でプリベークされて化学増幅型フォトレジスト中の溶剤が除去され、厚さが通常50nm~500nm程度のフォトレジスト膜とされる。プリベーク温度は、用いる溶剤或いは化学増幅型フォトレジストにより異なるが、通常50~200℃、好ましくは70~180℃程度の温度で行われる。

#### 【0030】

フォトレジスト膜はその後、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置など公知の照射装置を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。

【0031】

露光後、必要に応じベークングを行った後、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。本発明ではレジストの現像は、有機溶剤現像液を用いて行われる。有機溶剤現像液は、露光によってアルカリ水溶液に可溶化したフォトレジスト膜部分を溶解させず、露光されていない、アルカリ水溶液に不溶なフォトレジスト膜部分を溶解させる効果があるものならば任意のものを用いることができる。一般に、アルカリ水溶液に不溶なフォトレジスト膜部分は有機溶剤に溶解しやすいため、比較的広い範囲から有機溶剤現像液を選択することができる。使用し得る有機溶剤現像液として使用できる有機溶剤は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤から選択することができる。

10

【0032】

ケトン系溶剤としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、2 - ノナノン、2 - ノナノン、4 - ヘプタノン、1 - ヘキサノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等を挙げることができる。

【0033】

エステル系溶剤としては、酢酸エチル、酢酸n - プロピル、酢酸イソプロピル、n - 酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤を挙げることができる。

20

【0034】

アルコール系溶剤としては、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、n - ヘキシルアルコール、n - ヘプチルアルコール等のアルコールや、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

30

【0035】

エーテル系溶剤としては、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジ - n - プロピルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド等が使用できる。

【0036】

炭化水素系溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

40

【0037】

なお、これらの有機溶剤は2種類以上を組み合わせる用いることができ、また本発明の効果を損なわない範囲で、水などの無機溶剤を組み合わせる用いることもできる。

【0038】

現像処理後、リンス液を用いてレジストパターンのリンス（洗浄）が行われることが好ましい。本発明においてのリンス工程では、アルカン系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄することが好ましい。

【0039】

50

現像後のリンス工程で用いられるリンス液としては、例えば、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、ベンジルアルコールなどが挙げられる。これらの溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。

【0040】

リンス液中の含水率は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。リンス液には、界面活性剤を適当量さらに添加して使用することもできる。

【0041】

引き続き、本発明による微細パターン形成用組成物を適用してパターンの微細化を行うが、それに先立って、レジストパターンの表面に、レジストパターンを溶解しない水や有機溶剤を塗布することができる。このような処理によって、組成物の塗布性を改良し、組成物を均一に塗布することができる。すなわち、組成物に界面活性剤等の塗布性を改良するための添加剤を用いずに、塗布性を改良することができる。このような処理はブリウエット処理と呼ばれることがある。

【0042】

次いで、このレジストパターンを覆うように本発明による微細パターン形成用組成物を塗布し、レジストパターンと微細パターン形成用組成物との相互作用によって、レジストパターンを太らせる。ここで起こる相互作用は、ポリマーがレジストへ浸透したり、付着したりすることであると考えられ、それによってレジストパターンが太るものと考えられる。

【0043】

すなわちレジストパターンの表面のうち、形成された溝や孔の内壁に本発明による微細パターン形成組成物が浸透または付着などしてパターンが太り、その結果レジストパターン間の幅が狭まり、レジストパターンのピッチサイズまたはホール開口サイズを実効的に限界解像以下に微細化することが可能となる。

【0044】

本発明によるパターン形成方法において、微細パターン形成用組成物を塗布する方法は、例えばフォトレジスト樹脂組成物を塗布する際に従来から使用されている、スピンコート法などの任意の方法を用いることができる。

【0045】

微細パターン形成用組成物が塗布された後のレジストパターンは、必要に応じプリベークされる。プリベークは、一定の温度で加熱することにより行っても、段階的に温度を昇温させながら加熱することによって行ってもよい。微細パターン形成用組成物を塗布した後の加熱処理の条件は、例えば40～200、好ましくは80～160、の温度、10～300秒、好ましくは30～120秒程度である。このような加熱は、ポリマーのレジストパターンへの浸透や付着を促進するものである。

【0046】

微細パターン形成用組成物の塗布および加熱後に、レジストパターンは太り、レジストパターンのライン幅は太くなり、ホールパターンの孔径は小さくなる。このような寸法の変化量は、加熱処理の温度と時間、使用するフォトレジスト樹脂組成物の種類などに応じて適宜調整することができる。したがって、レジストパターンをどの程度まで微細化させるか、言い換えればレジストパターンのライン幅をどの程度広げ、ホールパターンの孔径をどの程度小さくすることが必要とされるかにより、これら諸条件を設定すればよい。しかし、レジストパターンの寸法変化量は微細パターン形成用組成物の適用の前後の差が、5～30nmとするのが一般的である。

【0047】

レジストパターンを実質的に微細化させた後、レジストに対して作用しなかった過剰の微細パターン形成用組成物を、必要に応じて水や溶剤によりリンス処理して除去することができる。このようなリンス処理のために用いられる水または溶剤としては、レジストパ

10

20

30

40

50



ターンに浸透または付着した微細パターン形成組成物に対しては溶解性が低く、浸透していないまたは付着していない過剰の組成物に対しては溶解性が高いものが選択される。より好ましいのは、微細パターン形成用組成物に用いられている溶剤、特に純水をリンス処理に用いることが好ましい。

【0048】

このようにして得られたレジストパターンは、現像直後のレジストパターンが微細パターン形成用組成物の作用によってパターンの寸法が変化し、実質的に微細化されている。そして、本発明による微細化パターン形成用組成物を用いて製造されたレジストパターンは半導体素子の製造に当たって、より微細なパターンを有する半導体素子等の製造に有用なものである。

10

【0049】

本発明を諸例を用いて説明すると以下の通りである。

【0050】

#### レジストパターン形成例 1

スピンコーター（東京エレクトロン株式会社製）にて、下層反射防止膜 AZ ArF - 1 C 5 D（商品名、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）を 8 インチシリコンウェハーに塗布し、200 にて、60 秒間ベークを行い、膜厚 37 nm の反射防止膜を得た。その上に感光性樹脂組成物 AZ AX 2 1 1 0 P（商品名、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）を、110 にて 60 秒間ベークを行い 120 nm の膜厚を得た。得られたウェハーを ArF 線（193 nm）の露光波長を有する露光装置（株式会社ニコン製）を用いて、マスク（ライン/スペース = 1/1）を用いて、1 回目のパターン露光を行った。次に、同マスクを、1 回目の露光と直交する方向に回転し、2 回目の露光を行った。その後 110 にて、60 秒間ベークした後、2 - ヘプタノンにて 30 秒間現像処理（ネガ型現像）を行い、ピッチ 160 nm、ホールサイズ 80 nm のレジストパターンを得た。

20

【0051】

#### 微細レジストパターン形成用組成物の調製

下記のポリマーを準備した。

ポリビニルアミン（重量平均分子量 25,000）

ポリアリルアミン（重量平均分子量 25,000）

30

ポリジアリルアミン（重量平均分子量 5,000）

ポリエチレンイミン（重量平均分子量 10,000、ポリエチレンイミン 10000（商品名、純正化学株式会社製）

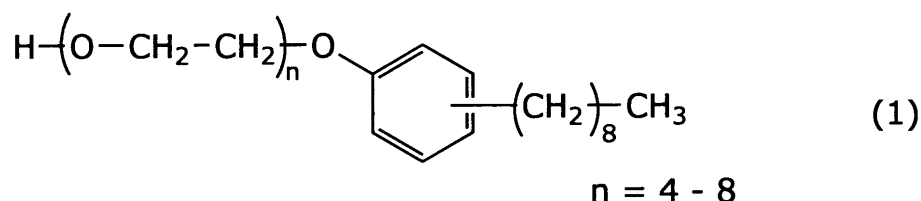
ポリ（アリルアミン - co - ジアリルアミン）（重量平均分子量 30,000、アリルアミンとジアリルアミンの配合比は 1 : 1（モル比）である）

【0052】

上記のポリマーと、下記式（1）で表される界面活性剤と、酸とを水に溶解させて、微細レジストパターン形成用組成物を調製した。界面活性剤は下記式（1）で表されるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを用い、組成物に対して 0.05 重量% の濃度で配合した。そのほか、ポリマー、酸の種類および酸の配合量は表 1 ~ 5 に示す量で配合した。

40

【化 1】



#### 微細化されたレジストパターンの形成および評価

調製された組成物をレジストパターン 1 にスピンコーターを用いて塗布し、140 で

50

60秒間加熱したのち、純水によって洗浄し、乾燥した。得られたラインパターン寸法の測定し、微細パターン形成用組成物によるラインパターンの増幅量を測定した。

【0053】

パターンを形成した基板のディフェクトの状況をKLA（KLAテンコール社製）により観察し、下記の評価基準により評価した。

- A) ディフェクトの発生は見られておらず、半導体素子の製造に支障はない。  
 B) ディフェクトの発生は見られるが。半導体素子の製造に支障はない  
 C) ディフェクトの発生が顕著にみられ、半導体素子を製造するにあたり、支障をきたすものである。

【0054】

【表1】

表1 ポリマー：ポリビニルアミン 濃度3.0重量%

	酸		評価	
	酸の種類	含有量	欠陥評価	ライン
比較例101	-	-	C	11
比較例102	メタンスルホン酸	20	C	11
比較例103	メタンスルホン酸	40	C	11
比較例104	p-トルエンスルホン酸	20	C	11
比較例105	p-トルエンスルホン酸	40	C	9
比較例106	硝酸	20	C	11
比較例107	硝酸	40	C	10
実施例101	硫酸	50	A	9
実施例102	メタンスルホン酸	50	A	10
実施例103	エタンスルホン酸	50	A	8
実施例104	2-アミノエタンスルホン酸	50	A	9
実施例105	トリフルオロメタンスルホン酸	50	A	10
実施例106	p-トルエンスルホン酸	50	A	10
実施例107	10-カンファースルホン酸	50	A	9
実施例108	酢酸	50	B	9
実施例109	メトキシ酢酸	50	B	8
実施例110	グリコール酸	50	B	9
実施例111	グルタル酸	50	A	8
実施例112	リンゴ酸	50	A	8
実施例113	硝酸	50	A	10
実施例114	メタンスルホン酸	60	A	10
実施例115	p-トルエンスルホン酸	60	A	10
実施例116	酢酸	60	A	10
実施例117	メタンスルホン酸	150	A	9
実施例118	メタンスルホン酸	180	A	8

10

20

30

【表 2】

表2 ポリマー： ポリアリルアミン 濃度3.0重量%

	酸		評価	
	酸の種類	含有量	欠陥評価	ライン
比較例101	-	-	C	15
比較例102	硫酸	20	C	14
比較例103	硫酸	40	C	13
比較例104	p-トルエンスルホン酸	20	C	14
比較例105	p-トルエンスルホン酸	40	C	13
比較例106	10-カンファースルホン酸	20	C	14
比較例107	10-カンファースルホン酸	40	C	14
比較例108	酢酸	20	C	14
比較例109	酢酸	40	C	14
比較例110	硝酸	20	C	13
比較例111	硝酸	40	C	12
実施例101	硫酸	50	A	12
実施例102	メタンスルホン酸	50	A	13
実施例103	エタンスルホン酸	50	A	13
実施例104	2-アミノエタンスルホン酸	50	A	10
実施例105	トリフルオロメタンスルホン酸	50	A	12
実施例106	p-トルエンスルホン酸	50	A	13
実施例107	10-カンファースルホン酸	50	A	14
実施例108	酢酸	50	B	14
実施例109	メトキシ酢酸	50	B	10
実施例110	グリコール酸	50	B	11
実施例111	グルタル酸	50	A	11
実施例112	リンゴ酸	50	A	10
実施例113	硝酸	50	A	12
実施例114	メタンスルホン酸	60	A	13
実施例115	p-トルエンスルホン酸	60	A	13
実施例116	酢酸	60	A	12
実施例117	メタンスルホン酸	150	A	11
実施例118	メタンスルホン酸	180	A	9

10

20

30

【表 3】

表3 ポリマー：ポリジアリルアミン 濃度3.0重量%

	酸		評価	
	酸の種類	含有量	欠陥評価	ライン
比較例101	—	—	C	7
比較例102	メタンスルホン酸	20	C	7
比較例103	メタンスルホン酸	40	C	6
比較例104	p-トルエンスルホン酸	20	C	9
比較例105	p-トルエンスルホン酸	40	C	8
比較例106	硝酸	20	C	7
比較例107	硝酸	40	C	7
実施例101	硫酸	50	A	7
実施例102	メタンスルホン酸	50	A	5
実施例103	エタンスルホン酸	50	A	5
実施例104	2-アミノエタンスルホン酸	50	A	4
実施例105	トリフルオロメタンスルホン酸	50	A	6
実施例106	p-トルエンスルホン酸	50	A	5
実施例107	10-カンファースルホン酸	50	B	7
実施例108	酢酸	50	B	8
実施例109	メトキシ酢酸	50	B	7
実施例110	グリコール酸	50	B	7
実施例111	グルタル酸	50	B	7
実施例112	リンゴ酸	50	B	8
実施例113	硝酸	50	A	8
実施例114	メタンスルホン酸	60	A	5
実施例115	p-トルエンスルホン酸	60	A	5
実施例116	酢酸	60	A	7
実施例117	メタンスルホン酸	150	A	5
実施例118	メタンスルホン酸	180	A	5

10

20

【表 4】

表4 ポリマー：ポリエチレンイミン 濃度3.0重量%

	酸		評価	
	酸の種類	含有量	欠陥評価	ライン
比較例101	-	-	C	10
比較例102	メタンスルホン酸	20	C	9
比較例103	メタンスルホン酸	40	C	9
比較例104	p-トルエンスルホン酸	20	C	8
比較例105	p-トルエンスルホン酸	40	C	7
比較例106	硝酸	20	C	10
比較例107	硝酸	40	C	9
比較例108	硫酸	20	C	10
比較例109	メタンスルホン酸	40	C	9
比較例110	エタンスルホン酸	20	C	10
比較例111	2-アミノエタンスルホン酸	40	C	9
実施例101	硫酸	50	A	9
実施例102	メタンスルホン酸	50	A	8
実施例103	エタンスルホン酸	50	A	8
実施例104	2-アミノエタンスルホン酸	50	A	9
実施例105	トリフルオロメタンスルホン酸	50	A	7
実施例106	p-トルエンスルホン酸	50	A	7
実施例107	10-カンファースルホン酸	50	A	9
実施例108	酢酸	50	B	9
実施例109	メトキシ酢酸	50	B	8
実施例110	グリコール酸	50	B	9
実施例111	グルタル酸	50	A	9
実施例112	リンゴ酸	50	A	9
実施例113	硝酸	50	A	9
実施例114	メタンスルホン酸	60	A	8
実施例115	p-トルエンスルホン酸	60	A	7
実施例116	酢酸	60	A	7
実施例117	メタンスルホン酸	150	A	6
実施例118	メタンスルホン酸	180	A	5

10

20

30

【表 5】

表5 ポリマー：ポリ(アリルアミン-co-ジアリルアミン) 濃度3.0重量%

	酸		評価	
	酸の種類	含有量	欠陥評価	ライン
比較例101	-	-	C	15
比較例102	メタンスルホン酸	20	C	13
比較例103	メタンスルホン酸	40	C	13
比較例104	p-トルエンスルホン酸	20	C	15
比較例105	p-トルエンスルホン酸	40	C	14
比較例106	硝酸	20	C	14
比較例107	硝酸	40	C	13
実施例101	硫酸	50	A	12
実施例102	メタンスルホン酸	50	A	13
実施例103	エタンスルホン酸	50	A	13
実施例104	2-アミノエタンスルホン酸	50	A	10
実施例105	トリフルオロメタンスルホン酸	50	A	13
実施例106	p-トルエンスルホン酸	50	A	13
実施例107	10-カンファースルホン酸	50	A	14
実施例108	酢酸	50	B	14
実施例109	メトキシ酢酸	50	B	12
実施例110	グリコール酸	50	B	12
実施例111	グルタル酸	50	B	12
実施例112	リンゴ酸	50	A	13
実施例113	硝酸	50	A	13
実施例114	メタンスルホン酸	60	A	13
実施例115	p-トルエンスルホン酸	60	A	13
実施例116	酢酸	60	A	13
実施例117	メタンスルホン酸	150	A	11
実施例118	メタンスルホン酸	180	A	10

10

20

---

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 山 本 和 磨

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 宮 本 義 大

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 關 藤 高 志

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 本田 博幸

(56)参考文献 国際公開第2013/008912(WO, A1)

特開2008-310314(JP, A)

特開2001-228616(JP, A)

特開2005-301275(JP, A)

特開2006-048035(JP, A)

特開2013-003155(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/40

G03F 7/038

G03F 7/32

H01L 21/027