

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4127941号  
(P4127941)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月23日(2008.5.23)

(51) Int.Cl.		F I
GO3F 7/004 (2006.01)		GO3F 7/004
CO8L 23/18 (2006.01)		CO8L 23/18
CO8L 29/14 (2006.01)		CO8L 29/14
CO8K 3/10 (2006.01)		CO8K 3/10
CO8L 33/02 (2006.01)		CO8L 33/02

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-338659  
 (22) 出願日 平成11年11月29日(1999.11.29)  
 (65) 公開番号 特開2000-181064(P2000-181064A)  
 (43) 公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)  
 審査請求日 平成17年2月4日(2005.2.4)  
 (31) 優先権主張番号 1998P-51355  
 (32) 優先日 平成10年11月27日(1998.11.27)  
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)  
 (31) 優先権主張番号 1999P-5823  
 (32) 優先日 平成11年2月22日(1999.2.22)  
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(73) 特許権者 591024111  
 株式会社ハイニックスセミコンダクター  
 HYNIX SEMICONDUCTOR  
 INC.  
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1  
 San 136-1, Ami-Ri, Bubaal-Eup, Ichon-Shi, Kyoungki-Do, Korea  
 (74) 代理人 100090033  
 弁理士 荒船 博司  
 (74) 代理人 100093045  
 弁理士 荒船 良男

最終頁に続く

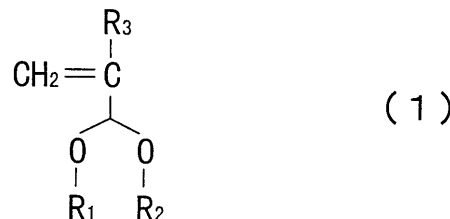
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法、及び、半導体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (i) ヒドロキシシル基を末端部に有するノルボルネン構造を主鎖を含むフォトレジスト重合体と、
- (ii) 前記フォトレジスト重合体と酸により架橋結合を形成する下記式(1)で示される単量体、前記単量体のホモ重合体、及び前記単量体を含む共重合体の中から選択されたいずれか一つの架橋剤と、
- (iii) 酸を発生させ、前記フォトレジスト重合体と前記架橋剤との間に架橋結合を形成させる光酸発生剤と、
- (iv) 有機溶媒と、を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【化1】



前記式で、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ、炭素数1~10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキルであり、R<sub>3</sub>は水素又はメチルである。

【請求項2】

前記共重合体は、式(1)で示される化合物と、アクリル酸、メタクリル酸、及び無水マレイン酸でなる群から選択された一つ以上の化合物との共重合体であることを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】

前記架橋剤は、

ポリ(3,3-ジメトキシプロペン)、

ポリ(3,3-ジエトキシプロペン)、

ポリ(3,3-ジメトキシプロペン/アクリル酸)、

ポリ(3,3-ジエトキシプロペン/アクリル酸)、

ポリ(3,3-ジメトキシプロペン/無水マレイン酸)、

ポリ(3,3-ジエトキシプロペン/無水マレイン酸)、

ポリ(3,3-ジメトキシ-2-メチルプロペン)、及び、

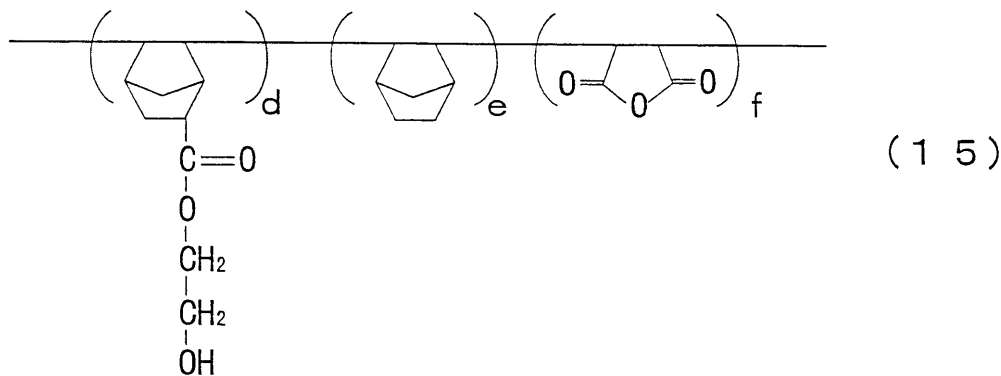
ポリ(3,3-ジエトキシ-2-メチルプロペン)でなる群から選択されたことを特徴とする請求項1又は2記載のフォトレジスト組成物。

10

【請求項4】

前記フォトレジスト重合体は、下記式(15)~式(20)で示される化合物でなる群から選択されたことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

【化2】

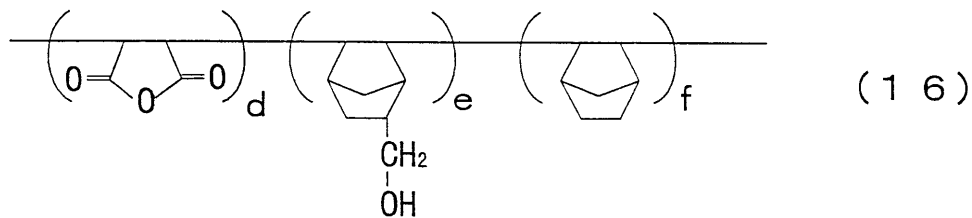


20

(前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。)

30

【化3】

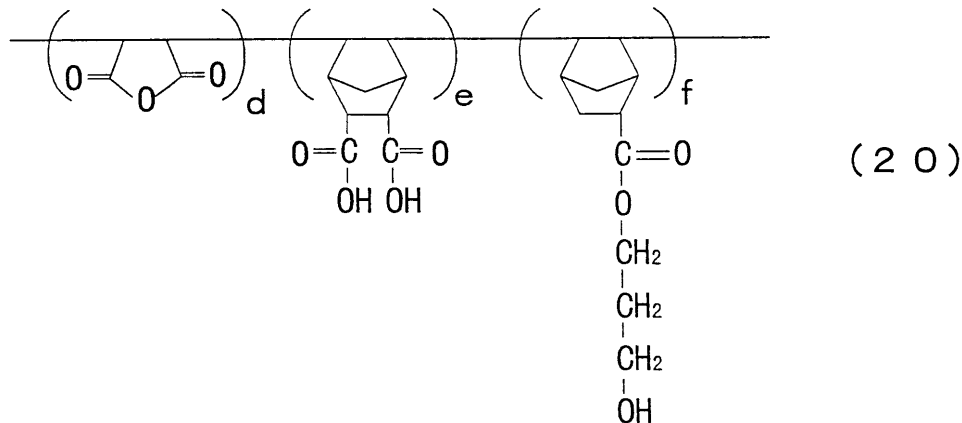


(前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。)

40



## 【化 7】



10

(前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。)

## 【請求項 5】

前記光酸発生剤は、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラ - t - ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、及び、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択された 1 又は 2 以上であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

20

## 【請求項 6】

前記有機溶媒はシクロヘキサノン、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、及び、プロピレンジグリコールメチルエーテルアセテートでなる群から選択されたことを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物。

30

## 【請求項 7】

( a ) 請求項 1 から 6 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を所定のウェーハ上部に塗布する段階と、  
 ( b ) 露光装置を利用して前記ウェーハ上部を露光する段階と、  
 ( c ) 露光後の前記ウェーハを現像する段階と、を含むことを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

## 【請求項 8】

前記露光装置は、ArF光 ( 1 9 3 nm )、KrF光 ( 2 4 8 nm )、E - beam、X - レイ、EUV及びDUV ( deepultraviolet ) でなる群から選択された露光源を用いることを特徴とする請求項 7 記載のフォトレジストパターン形成方法。

40

## 【請求項 9】

前記現像する段階は、アルカリ現像液を用いて行うことを特徴とする請求項 7 又は 8 記載のフォトレジストパターン形成方法。

## 【請求項 1 0】

前記アルカリ現像液は、2 . 3 8 wt % 又は 2 . 5 wt % TMAH ( Tetra Methyl Ammonium Hydroxide ) 水溶液であることを特徴とする請求項 9 記載のフォトレジストパターン形成方法。

## 【請求項 1 1】

請求項 7 から 1 0 のいずれかに記載のフォトレジストパターン形成方法を使用していることを特徴とする半導体素子の製造方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトレジスト組成物に関し、より詳しくは、高集積半導体素子の微細回路製作の際、KrF(248nm)、ArF(193nm)、E-beam、イオンビーム、或いはEUVの光源を用いた光リソグラフィ工程に適したフォトレジストに用いられるフォトレジスト架橋剤を利用したフォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法、及び、半導体素子の製造方法に関するものである。

【0002】

## 【従来の技術】

近時、半導体製造の微細回路形成工程における高感度を達成するため、化学増幅性のDUV(Deep UltraViolet)用フォトレジストが脚光を浴びており、その組成としては、光酸発生剤(Photoacid generator)と、酸に敏感に反応する構造のマトリックス高分子とを配合して製造されたものが知られている。

【0003】

このようなフォトレジストの作用機転は、光酸発生剤が光源から紫外線の光を受けることによって酸が発生し、このように発生した酸によってマトリックス高分子の主鎖、又は側鎖と架橋剤が反応して架橋結合が形成され、光を受ける部分は現像液に溶解されないようになり、マスクの像を基板上に陰画像として残すことができるようになる。

【0004】

このようなフォトリソグラフィ工程における解像度は、一般に、光源の波長に依存しており、光源の波長が小さくなるほど微細なパターンを形成させることができる。しかし、微細パターンの形成のため露光光源の波長が小さくなるほど、即ち、光源としてArF(193nm)或いはEUV(Extremely UV)を用いた場合、光源によってレンズに変形が生じ、寿命が短くなるという欠点があった。

【0005】

また、通常、架橋剤として用いられているメラミン(melamine)は、酸と架橋が形成され得る官能基が三つに限定されている。さらに、架橋が形成される際、酸が架橋結合によって消費されるため、多量の酸を発生させなければならず、露光の際には多量のエネルギーが必要であるという欠点があった。

【0006】

このような欠点を克服するためには、より強力な架橋剤が必要であるとともに、架橋剤が化学増幅型であって、少量のエネルギーで反応してフォトレジスト重合体と架橋を形成するものが望ましい。

しかし、従来、このような原理の架橋剤は開発されていなかった。

【0007】

一方、高密度パターンでは現像液が架橋結合部位に染み込み、架橋結合部位が膨脹する膨潤現象(swelling)が現われるため、より高密度のパターンを形成するためには架橋結合がより緻密に生じる新しい架橋剤の導入が要求される。

【0008】

図13には、従来の架橋剤を利用したフォトレジスト組成物を用いてパターンニングされたフォトレジストパターンを示す(J. Photopolymer Science and Technology. Vol.11, No.3, 1998, 507~512)。同図に示すフォトレジストパターンはArF光源を採用するフォトリソグラフィ工程により得られた0.225 $\mu$ m(マイクロメートル)L/Sパターンであり、モノメリック架橋剤(monomeric cross-linker)を用いて得られたものである。図13に示すように、このような従来のフォトレジストパターンでは膨潤現象が誘発されるため、従来のフォトレジスト架橋剤及びこれを利用した組成物では0.225 $\mu$ m L/S以下の微細なパターン形成は困難であった。

【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

上記事情に鑑み、本発明は、高集積半導体素子の微細回路製作の際、KrF (248 nm (ナノメートル))、ArF (193 nm)、E-beam (電子ビーム)、イオンビーム、或いは EUV の光源を用いた光リソグラフィー工程に適したフォトレジストに用いられるフォトレジスト架橋剤 (フォトレジスト重合体と酸により架橋結合を形成する架橋剤) を含むフォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法、及び、前記フォトレジスト組成物を使用した半導体素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決すべく請求項1記載の発明のフォトレジスト組成物は、

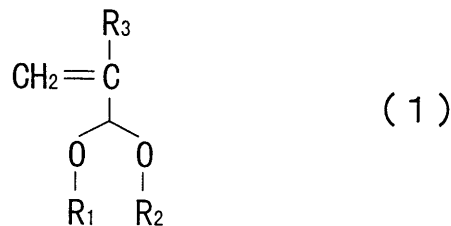
(i) ヒドロキシル基を末端部に有するノルボルネン構造を主鎖に含むフォトレジスト重合体と、

(ii) 前記フォトレジスト重合体と酸により架橋結合を形成する下記式(1)で示される単量体、前記単量体のホモ重合体、及び前記単量体を含む共重合体の中から選択されたいずれか一つの架橋剤と、

(iii) 酸を発生させ、前記フォトレジスト重合体と前記架橋剤との間に架橋結合を形成させる光酸発生剤と、

(iv) 有機溶媒と、を含むことを特徴としている。

【化8】



前記式で、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ、炭素数1~10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキルであり、R<sub>3</sub>は水素又はメチルである。

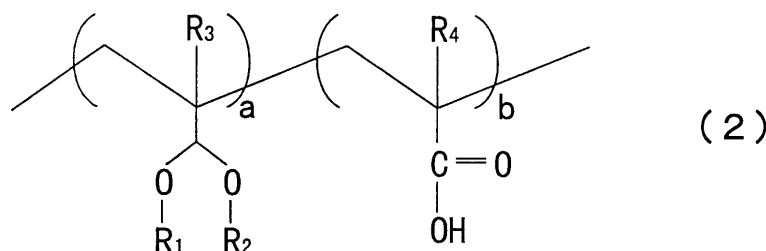
【0011】

上記式(1)で示される化合物は、酸の存在下で水酸基(-OH)を有するフォトレジスト重合体と反応し、前記フォトレジスト重合体間の架橋結合を誘導する。さらに、フォトレジスト重合体と結合しながら、再び酸(H<sup>+</sup>)を発生させ連鎖的な架橋反応を導くことができる化学増幅型架橋剤である。従って、ポストバーク過程で露光部のフォトレジスト重合体が高密度に硬化され得るため、優れたパターンを得ることができる。

【0012】

本発明に係る架橋剤は、前記式(1)で示す化合物のホモ重合体を用いることもできるが、第2共単量体として、アクリレート、メタクリレート及び無水マレイン酸でなる群から選択された1以上の化合物をさらに含む共重合体を用いることがより好ましい。この際、本発明に係る架橋剤は、下記式(2)又は下記式(3)で示されるものである。

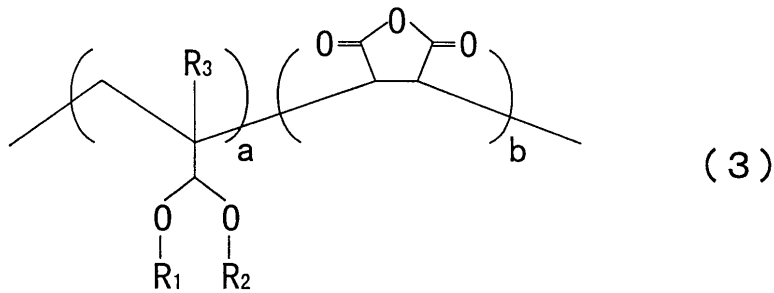
【化9】



前記式で、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ、炭素数1~10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキルであり、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素又はメチルである。

さらに、a : bは10~100モル% : 0~90モル%である。

【化10】



前記式で、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ、  
炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキルであり、  
 $R_3$ は水素又はメチルである。

10

さらに、 $a : b$ は10～90モル%：10～90モル%である。

【0014】

請求項2記載の発明は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記共重合体は、式(1)で示される化合物と、アクリル酸、メタクリル酸、及び無水マレイン酸でなる群から選択された一つ以上の化合物との共重合体であることを特徴としている。

【0015】

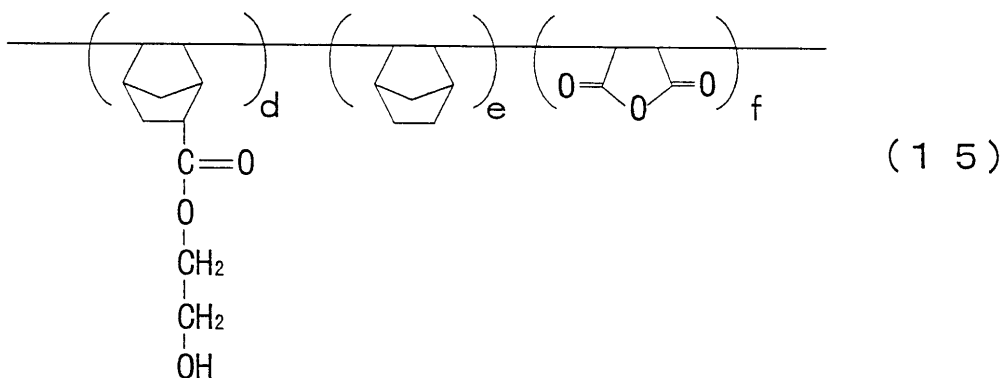
請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載のフォトレジスト組成物において、前記架橋剤は、ポリ(3,3-ジメトキシプロペン)、ポリ(3,3-ジエトキシプロペン)、ポリ(3,3-ジメトキシプロペン/アクリル酸)、ポリ(3,3-ジエトキシプロペン/アクリル酸)、ポリ(3,3-ジメトキシプロペン/無水マレイン酸)、ポリ(3,3-ジエトキシプロペン/無水マレイン酸)、ポリ(3,3-ジメトキシ-2-メチルプロペン)、及び、ポリ(3,3-ジエトキシ-2-メチルプロペン)でなる群から選択されたことを特徴としている。

20

【0018】

請求項4記載の発明は、請求項1から3のいずれかに記載のフォトレジスト組成物において、前記フォトレジスト重合体は、下記式(15)～式(20)で示される化合物でなる群から選択されたことを特徴としている。

【化11】

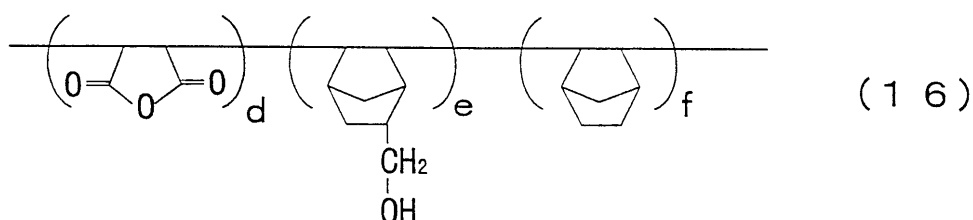


30

前記式で、 $d : e : f$ は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

40

【化12】

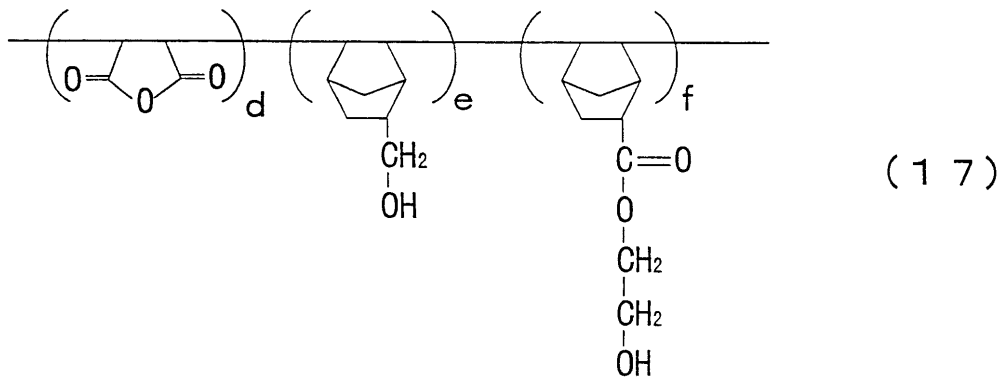


前記式で、 $d : e : f$ は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

50

す。

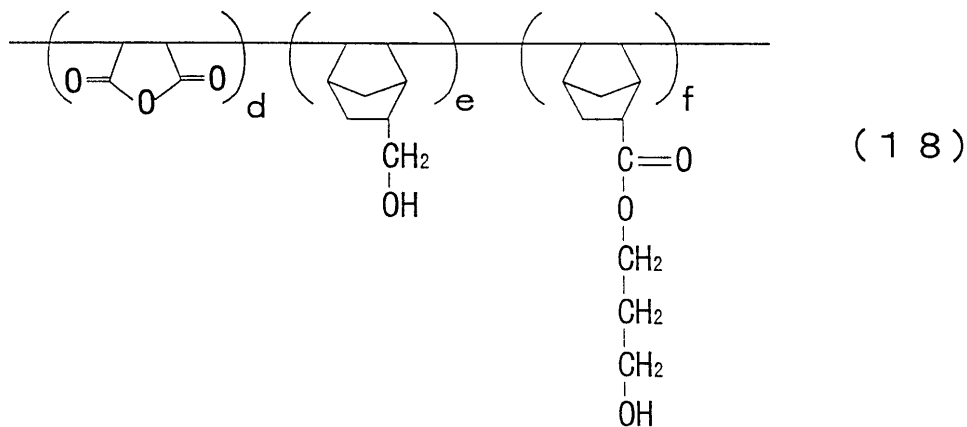
【化 1 3】



10

前記式で、 $d : e : f$  は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

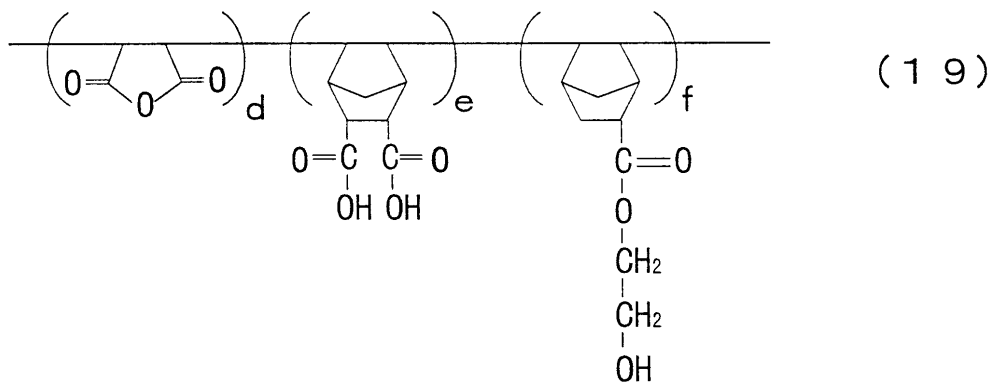
【化 1 4】



20

前記式で、 $d : e : f$  は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

【化 1 5】



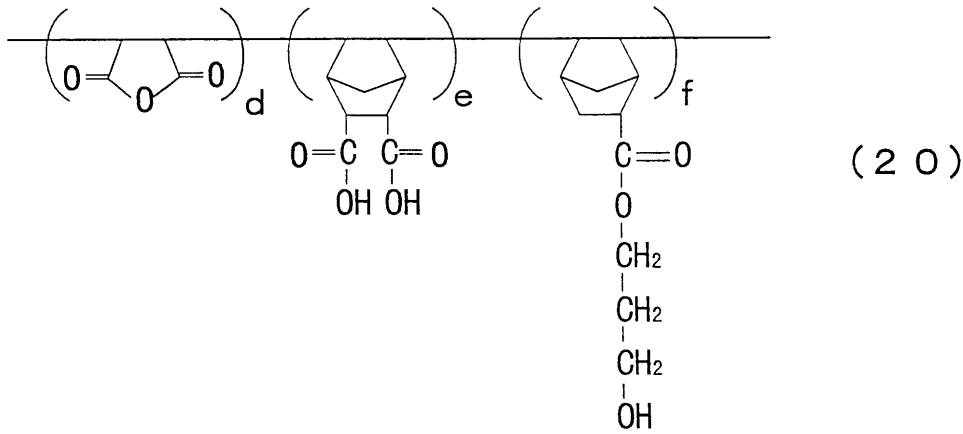
30

前記式で、 $d : e : f$  は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

【化 1 6】

40





10

前記式で、 $d : e : f$  は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

【0019】

請求項5記載の発明は、請求項1から4のいずれかに記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラ - t - ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、及び、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択された1又は2以上であることを特徴としている。

20

【0020】

請求項6記載の発明は、請求項1から5のいずれかに記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒はシクロヘキサノン、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、及び、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートでなる群から選択されたことを特徴としている。

30

【0021】

請求項7記載の発明のフォトレジストパターン形成方法は、(a)請求項1から6のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を所定のウェーハ上部に塗布する段階と、(b)露光装置を利用して前記ウェーハ上部を露光する段階と、(c)露光後の前記ウェーハを現像する段階と、を含むことを特徴としている。

【0022】

請求項8記載の発明は、請求項7記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記露光装置は、ArF光(193nm)、KrF光(248nm)、E-beam、X-レイ、EUV及びDUV(Deep UltraViolet)でなる群から選択された露光源を用いることを特徴としている。

40

【0023】

請求項9記載の発明は、請求項7又は8記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記現像する段階は、アルカリ現像液を用いて行うことを特徴としている。

【0024】

請求項10記載の発明は、請求項9記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記アルカリ現像液は、2.38wt%(重量%)又は2.5wt%TMAH(Tetramethylammonium Hydroxide)水溶液であることを特徴としている。

【0025】

請求項11記載の発明の半導体素子の製造方法は、請求項7から10のいずれかに記載のフォトレジストパターン形成方法を使用していることを特徴としている。

【0026】

50

これにより、本発明に係る新規の架橋剤を利用してフォトレジスト組成物を製造する場合には、露光部と非露光部でフォトレジスト重合体の硬化程度の差が著しくなり、従ってより優れたプロファイルを有するフォトレジストパターンを得ることができる。また、本発明に係る架橋剤は化学増幅型なので、少量の光酸発生剤のみを用いることにより十分な効果を達成することができ、光酸発生剤が多量含まれることにより誘発される問題点を解決しており、光感性が優れるため低い露光エネルギーを照射することにより十分な露光効果を達成することができる。従って、超微細パターン、特にArF(193nm)光源のような極短波長領域の光源を採用するフォトリソグラフィに適したフォトレジスト架橋剤、及び、フォトレジスト組成物を提供することができる。また、より微細なパターンを形成するためのフォトレジストパターン形成方法を提供するとともに、この方法を用いて優れた半導体素子を製造できる。

10

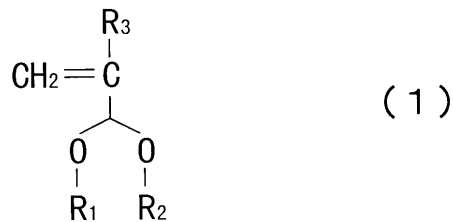
【0027】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態例について説明する。

前記の目的を達成するため、本発明は下記式(1)で示される化合物を含むフォトレジスト架橋剤を提供する。

【化17】



20

前記式で、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ、炭素数1~10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキル、炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、炭素数1~10の主鎖、又は側鎖置換されたケトン、炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたアセタール、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたアルキル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたケトン、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、及び、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1~10の側鎖、又は主鎖置換されたアセタールでなる群から選択されたものであり、 $R_3$ は水素又はメチルである。

30

【0028】

また、本発明の他の目的を達成するため、(i)フォトレジスト重合体と、(ii)前記のフォトレジスト架橋剤と、(iii)光酸発生剤と、(iv)有機溶媒を含むフォトレジスト組成物を提供する。

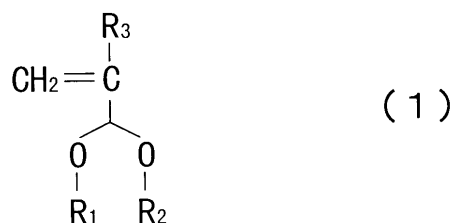
【0029】

以下、具体例を挙げて、本発明をより詳しく説明する。

40

本発明者等は数多い実験を介して、下記式(1)で示される化合物が、ネガティブフォトレジスト架橋単量体として適する特性を有することを見出した。

【化18】



50

前記式で、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキル、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたケトン、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアセタール、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアルキル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたケトン、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、及び、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖又は主鎖置換されたアセタールでなる群から選択されたものであり、 $R_3$ は水素又はメチルである。

10

## 【0030】

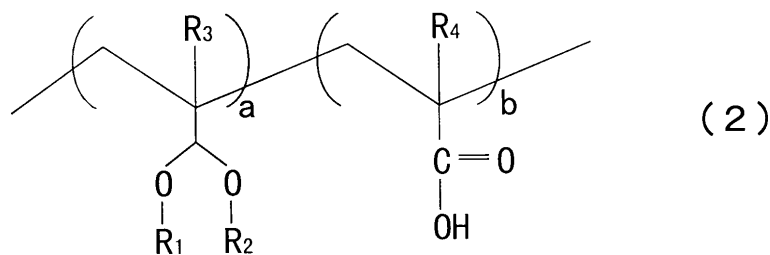
上記式(1)で示される化合物は、酸の存在下で水酸基(-OH)を有するフォトレジスト重合体と反応し、前記フォトレジスト重合体間の架橋結合を誘導する。さらに、フォトレジスト重合体と結合しながら、再び酸( $H^+$ )を発生させ連鎖的な架橋反応を導くことができる化学増幅型架橋剤である。従って、ポストバーク過程で露光部のフォトレジスト重合体が高密度に硬化され得るため、優れたパターンを得ることができる。

## 【0031】

本発明に係るフォトレジスト架橋剤は、前記式(1)で示す化合物のホモ重合体を用いることもできるが、第2共単量体として、アクリレート、メタクリレート及び無水マレイン酸でなる群から選択された1以上の化合物をさらに含む共重合体を用いることがより好ましい。この際、本発明に係る架橋剤は、下記式(2)又は下記式(3)で示されるものである。

20

## 【化19】

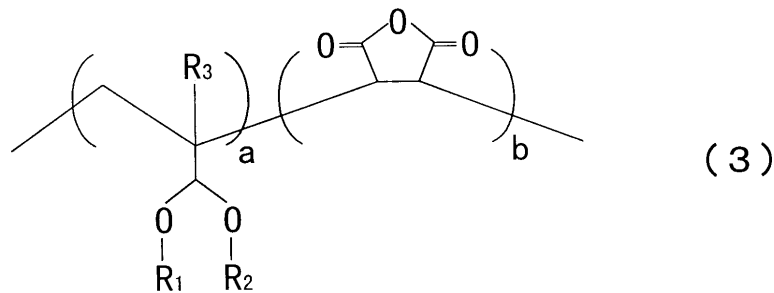


30

前記式で、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキル、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたケトン、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアセタール、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアルキル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたケトン、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、及び、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖又は主鎖置換されたアセタールでなる群から選択されたものであり、 $R_3$ 及び $R_4$ は水素又はメチルである。さらに、 $a : b$ は10～100モル% : 0～90モル%である。

40

## 【化20】



前記式で、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキル、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたケトン、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアセタール、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアルキル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたケトン、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、及び、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖又は主鎖置換されたアセタールでなる群から選択されたものであり、 $R_3$ は水素又はメチルである。さらに、 $a : b$ は10～90モル% : 10～90モル%である。

10

20

#### 【0032】

本発明に係る架橋剤の反応メカニズムを、図1の反応式を参照して説明する。先ず、本発明に係るフォトレジスト架橋剤とフォトレジスト重合体を混合した後、所定の基板上に塗布する(第1段階)。

次いで、前記基板の所定領域を露光すれば、露光部位では、光酸発生剤から酸が発生する(第2段階)。

露光部位で発生した酸により、本発明に係るフォトレジスト架橋剤とフォトレジスト重合体との間に架橋結合が形成される。また、この架橋結合が形成される際には、再び酸が発生するため、この酸によって更に前記架橋結合が形成され、架橋反応が連鎖的に進行する(第3段階)。

30

#### 【0033】

なお、同図中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、それぞれ、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたアルキル、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、炭素数1～10の主鎖、又は側鎖置換されたケトン、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアセタール、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアルキル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたエステル、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたケトン、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたカルボン酸、及び、一つ以上の水酸基(-OH)を含む炭素数1～10の側鎖、又は主鎖置換されたアセタールでなる群から選択されたものであり、 $R_3$ 及び $R_4$ は水素又はメチルである。また、 $a$ 及び $b$ は、各共単量体の重合比を示す。

40

#### 【0034】

また、本発明に係る架橋剤を利用したネガティブフォトレジスト組成物は、次のような製造方法によって得られる。

本発明に係る架橋剤は化学増幅型架橋剤なので、本発明に係るフォトレジスト組成物は(i)ネガティブフォトレジスト重合体と、(ii)本発明に係る架橋剤とを含み、さらに、(iii)光酸発生剤(photoacid generator)を含むとともに、これらの物質等を混合させるために(iv)有機溶媒を用いる。

#### 【0035】

50

ここで、前記光酸発生剤は、硫化塩系又はオニウム塩系であり、例えば、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨウ素塩 ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルトリフレート、ジフェニルパラトルエニルトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルトリフレート、ジフェニルパラ - t - ブチルフェニルトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレートの中から、1又は2以上を用いることができる。

【0036】

10

また、有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサノン、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が挙げられるが、その他通常の有機溶媒を用いても良い。

【0037】

さらに、上記のように製造された本発明に係るフォトレジスト組成物をシリコンウェーハにスピン塗布して薄膜を形成した後、70～200℃、より好ましくは80～150℃のオープン又は熱板（ヒート板）で、1～5分間ソフトベークし、遠紫外線露光装置又はエキシマレーザ露光装置を利用して露光した後、10～200℃、より好ましくは100～200℃でポストベークを行う。この際、露光源としてはArF光、KrF光、E-ビーム（電子ビーム）、X-レイ、EUV（Extremely UltraViolet）、DUV（Deep Ultraviolet）等を用

20

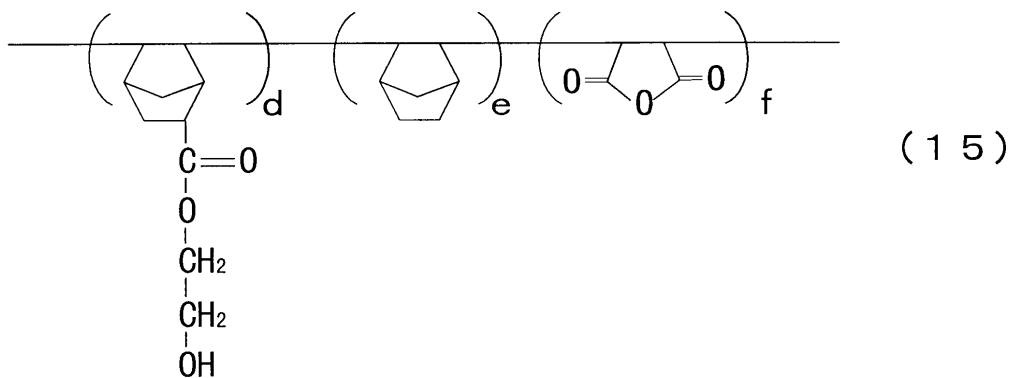
いることができ、露光エネルギーは0.1～100mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。このように露光したウェーハをアルカリ現像液、例えば2.38wt%又は2.5wt%TMAH水溶液に一定時間の間、好ましくは1分30秒間浸漬して現像することにより、超微細パターンを得ることができる（図2参照）。

【0038】

詳細は以下の実施例中で説明するが、例えば、下記式（15）で示されるフォトレジスト重合体を用いた場合、図3～図10に示すように、0.13μm L/Sの超微細ネガティブパターンが得られる。この場合、照射される露光エネルギーは18mJ/cm<sup>2</sup>であり、このような微細な強度の露光エネルギーにおいてもフォトレジスト組成物の硬化感度が非常に優れたことが分る。また、図13に示すような膨潤（swelling）現象も観察されない。これは本発明に係るフォトレジスト架橋剤の硬化能力が非常に優れ、従って架橋結合が緻密になされたことに基づく。従って、超微細パターンにおいても優れたパターンプロファイルを示している。

30

【化21】



40

前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

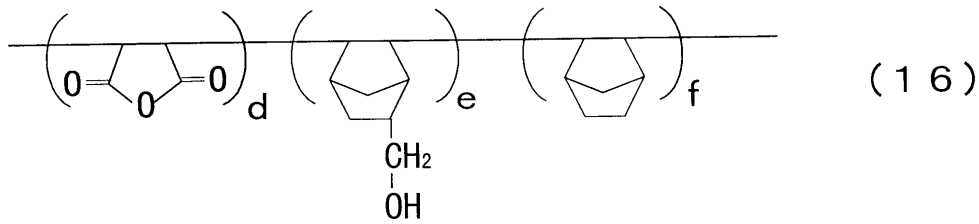
【0039】

また、下記式（16）で示されるフォトレジスト重合体を用いた場合、図11に示すよう

50

に、 $0.13 \mu\text{m}$  L/Sの超微細ネガティブパターンが得られる。

【化22】



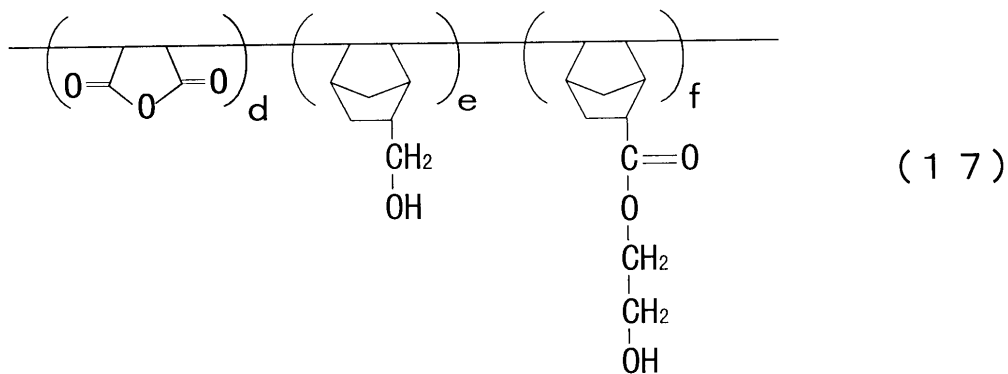
10

前記式で、 $d : e : f$ は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

【0040】

また、下記式(17)で示されるフォトレジスト重合体を用いた場合、図12に示すように、 $0.18 \mu\text{m}$  L/Sの超微細ネガティブパターンが得られる。

【化23】



20

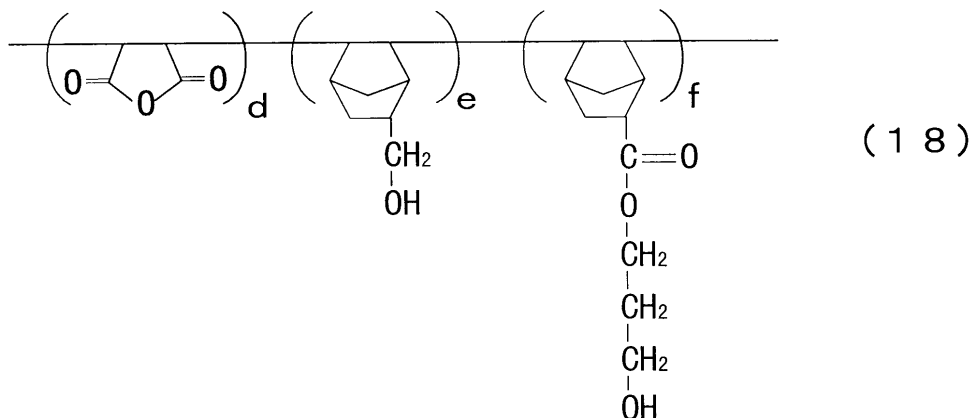
前記式で、 $d : e : f$ は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

30

【0041】

また、下記式(18)~(20)で示されるフォトレジスト重合体を用いた場合、 $0.20 \mu\text{m}$  L/Sの超微細ネガティブパターンが得られる。

【化24】



40

前記式で、 $d : e : f$ は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

【化25】

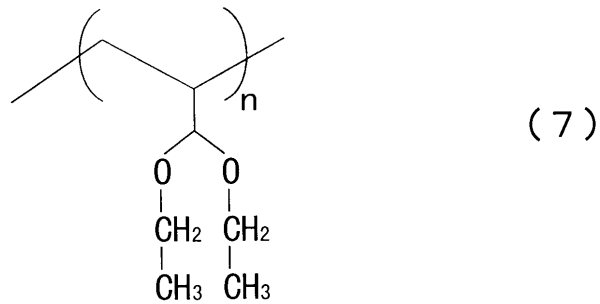
50







【化30】



10

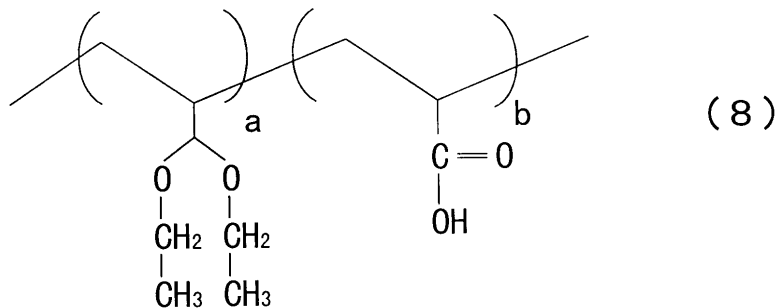
前記式で、nは、ホモ重合に係る単量体の数を示す。

【0046】

実施例4：ポリ(3,3-ジエトキシプロペン/アクリル酸)の合成

メタノールの代わりにエタノールを用いることを除いては、実施例2と同様の方法で下記式(8)で示される化合物、即ちポリ(3,3-ジエトキシプロペン/アクリル酸)を得た(収率67%)。

【化31】



20

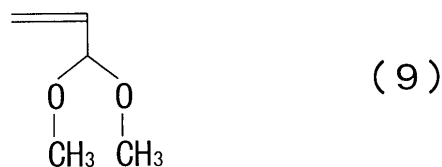
前記式で、a及びbは、各共単量体の重合比を示す。

【0047】

実施例5：ポリ(3,3-ジメトキシプロペン/無水マレイン酸)の合成

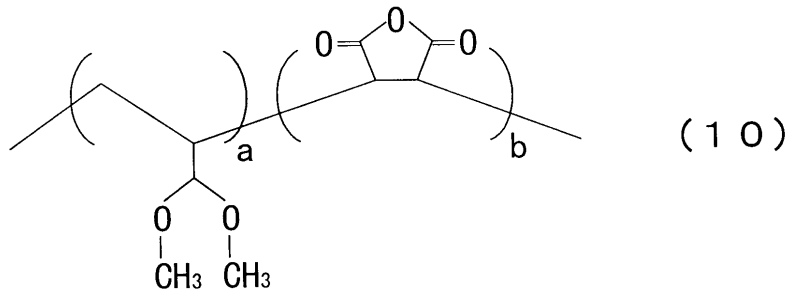
下記式(9)で示される3,3-ジメトキシプロペン0.3モルと、無水マレイン酸0.1モルと、AIBN0.8g、及び、4.2gのテトラヒドロフランを100mlフラスコに投入後、窒素或いはアルゴン雰囲気下で65の温度で8時間反応させた。この高分子反応の完了後、エチルエーテル溶媒で高分子沈澱を取り出して真空乾燥し、純粋な状態で下記式(10)で示される化合物の樹脂を得た(収率50%)。

【化32】



40

【化33】



10

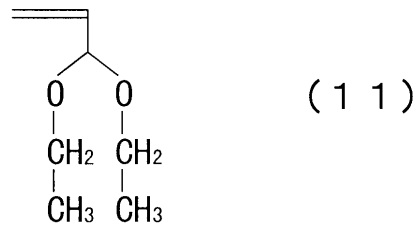
前記式で、a 及び b は、各共単量体の重合比を示す。

【0048】

実施例 6：ポリ(3,3-ジエトキシプロペン/無水マレイン酸)の合成

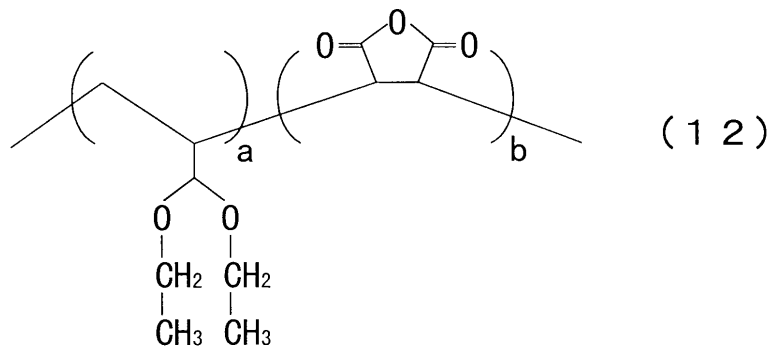
前記式(9)で示される3,3-ジメトキシプロペン0.3モルの代わりに、下記式(11)で示される3,3-ジエトキシプロペン0.3モルを用いることを除いては、実施例5と同様の方法によって、下記式(12)の化合物を得た(収率51%)。

【化34】



20

【化35】



30

前記式で、a 及び b は、各共単量体の重合比を示す。

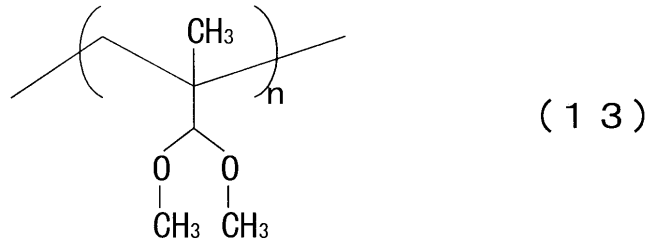
【0049】

実施例 7：ポリ(3,3-ジメトキシ-2-メチルプロペン)の合成

アクロレインの代わりにメタクロレイン(methacrolein)を用いることを除いては、実施例1と同様の方法で下記式(13)で示される化合物を得た。

【化36】

40



前記式で、nは、ホモ重合に係る単量体の数を示す。

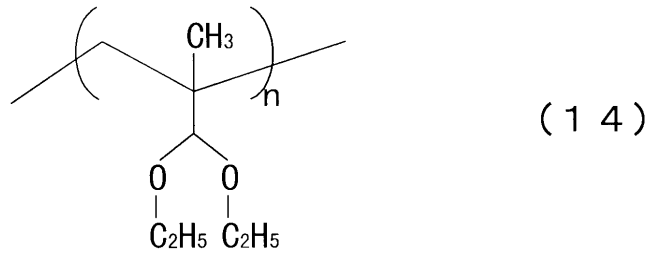
10

【0050】

実施例8：ポリ(3,3-ジエトキシ-2-メチルプロペン)の合成

アクリレインの代わりにメタクリレインを用いることを除いては、実施例3と同様の方法で下記式(14)で示される化合物を得た。

【化37】



20

前記式で、nは、ホモ重合に係る単量体の数を示す。

【0051】

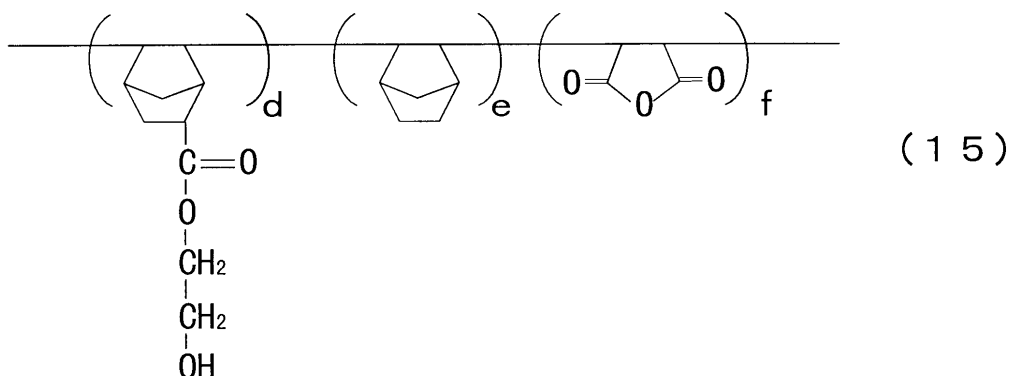
なお、前記実施例1~8では重合開始剤としてAIBNを用いているが、これ以外にも、ラウリルペルオキシド等、その他一般的に用いられるラジカル重合開始剤を用いることもある。また、重合溶媒としてテトラヒドロフランを用いたが、これ以外にもプロピレングリコール、トルエン、メチルエーテル、又はアセテート等の溶媒を用いることも可能である。

30

【0052】

実施例9：フォトレジスト組成物の製造、及びフォトレジストパターンの形成(i)下記式(15)で示されるフォトレジスト重合体20gと、(ii)本発明の実施例1から得られた前記式(5)で示されるポリ(3,3-ジメトキシプロペン)架橋剤5gと、(iii)光酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.6gとを、(iv)有機溶媒としてのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(propyleneglycol methyl etheracetate)200gに溶解してフォトレジスト組成物を製造した。

【化38】



40

50

前記式で、 $d : e : f$  は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

製造されたフォトレジスト組成物をシリコンウェーハ上に塗布し、 $110^\circ\text{C}$  で90秒間ソフトベークした後ArF露光装置で露光し、次いで $110^\circ\text{C}$  で90秒間再びソフトベークした後2.38wt%TMAH現像液で現像した。その結果、図3に示したような $0.13\ \mu\text{m}$  L/Sの超微細ネガティブパターンが得られた。

この際、照射された露光エネルギーは $18\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、このような微細な強度の露光エネルギーにおいてもフォトレジスト組成物の硬化感度が非常に優れたことが分った。また、図13に示すような膨潤 (swelling) 現象も観察されなかった。これは本発明に係る架橋剤であるポリ(3,3-ジメトキシプロペン)樹脂の硬化能力が非常に優れ、従って架橋結合が緻密になされたことに基づく。従って、超微細パターンにおいても優れたパターンプロファイルを示している(図3参照)。

#### 【0053】

##### 実施例10

(i) 前記式(15)で示されるフォトレジスト重合体20gと、(ii) 前記実施例2で得られたポリ(3,3-ジメトキシプロペン/アクリル酸)架橋剤20gと、(iii) 光酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート0.7gとを、(iv) 有機溶媒としてのプロピレングリコールメチルエーテルアセテート200gに溶解してフォトレジスト組成物を製造した。

このように製造されたフォトレジスト組成物を、シリコンウェーハ上に塗布して $110^\circ\text{C}$  で90秒間ソフトベークした後ArF露光装置で露光し、次いで $110^\circ\text{C}$  で90秒間再びソフトベークした後2.38wt%TMAH現像液で現像して $0.13\ \mu\text{m}$  L/Sの超微細ネガティブパターンを得た。この際、露光エネルギーは、前記実施例9と同様に、 $18\text{mJ}/\text{cm}^2$ で非常に弱かったにも拘らず、優れたパターンプロファイルを有する超微細パターンを得ることができた(図4参照)。

#### 【0054】

##### 実施例11

上記実施例3で得られたフォトレジスト架橋材を用いて、上記実施例9又は10と同様の操作を行うことによって、図5に示すように、実施例9又は10で得られたような優れた微細パターンが得られた。

#### 【0055】

##### 実施例12

上記実施例4で得られたフォトレジスト架橋材を用いて、上記実施例9又は10と同様の操作を行うことによって、図6に示すように、実施例9又は10で得られたような優れた微細パターンが得られた。

#### 【0056】

##### 実施例13

上記実施例5で得られたフォトレジスト架橋材を用いて、上記実施例9又は10と同様の操作を行うことによって、図7に示すように、実施例9又は10で得られたような優れた微細パターンが得られた。

#### 【0057】

##### 実施例14

上記実施例6で得られたフォトレジスト架橋材を用いて、上記実施例9又は10と同様の操作を行うことによって、図8に示すように、実施例9又は10で得られたような優れた微細パターンが得られた。

#### 【0058】

##### 実施例15

上記実施例7で得られたフォトレジスト架橋材を用いて、上記実施例9又は10と同様の操作を行うことによって、図9に示すように、実施例9又は10で得られたような優れた微細パターンが得られた。

【 0 0 5 9 】

## 実施例 1 6

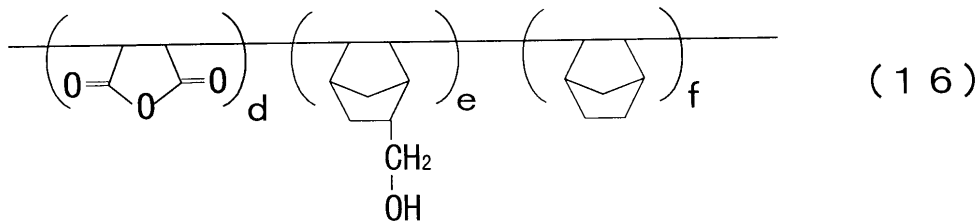
上記実施例 8 で得られたフォトレジスト架橋材を用いて、上記実施例 9 又は 1 0 と同様の操作を行うことによって、図 1 0 に示すように、実施例 9 又は 1 0 で得られたような優れた微細パターンが得られた。

【 0 0 6 0 】

## 実施例 1 7

(i) 下記式 ( 1 6 ) で示されるフォトレジスト重合体 2 0 g と、(ii) 本発明の実施例 2 で得られた前記式 ( 6 ) で示される架橋剤 1 0 g と、(iii) 光酸発生剤にトリフェニルスルホニウムトリフレート 0 . 6 g とを、(iv) 有機溶媒であるプロピレングリコールメチルエーテルアセテート 2 0 0 g に溶解してフォトレジスト組成物を製造した。

【 化 3 9 】



前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

このように製造されたフォトレジスト組成物をシリコンウェーハ上に塗布して 1 1 0 ° で 9 0 秒間ソフトベークした後 ArF 露光装置で露光し、続いて 1 1 0 ° で 9 0 秒間再びソフトベークした後 2 . 3 8 wt % TMAH 現像液で現像し、0 . 1 3 μ m L / S の超微細ネガティブパターンを得た ( 図 1 1 参照 ) 。

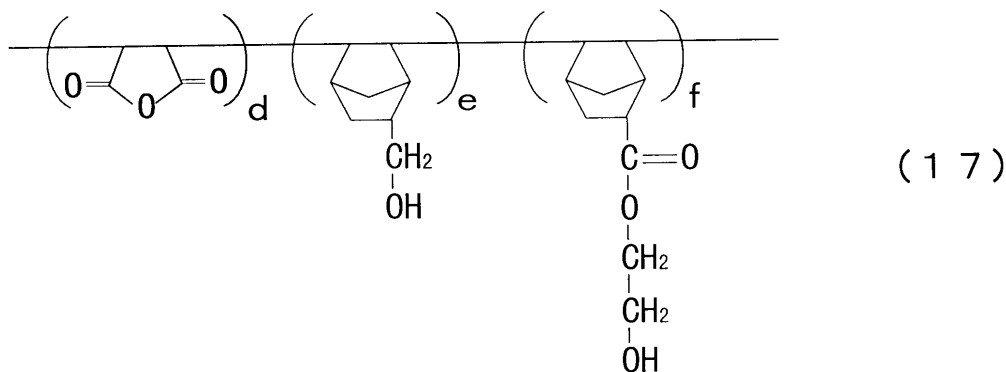
このとき、照射された露光エネルギーは 1 5 mJ / cm<sup>2</sup> であり、このような微細な強度の露光エネルギーにおいてもフォトレジスト組成物の硬化感度が非常に優れたが、これは上記式 ( 6 ) で示されるフォトレジスト架橋剤の卓越した架橋能力のためである。

【 0 0 6 1 】

## 実施例 1 8

前記式 ( 1 6 ) で示される化合物の代わりに、下記式 ( 1 7 ) で示される化合物をフォトレジスト重合体に用いることを除いては、前記実施例 1 7 と同様の方法でフォトレジスト組成物を製造した後、これを利用してフォトレジストパターンを形成した。その結果、0 . 1 8 μ m L / S の超微細ネガティブパターンを得た ( 図 1 2 参照 ) 。

【 化 4 0 】



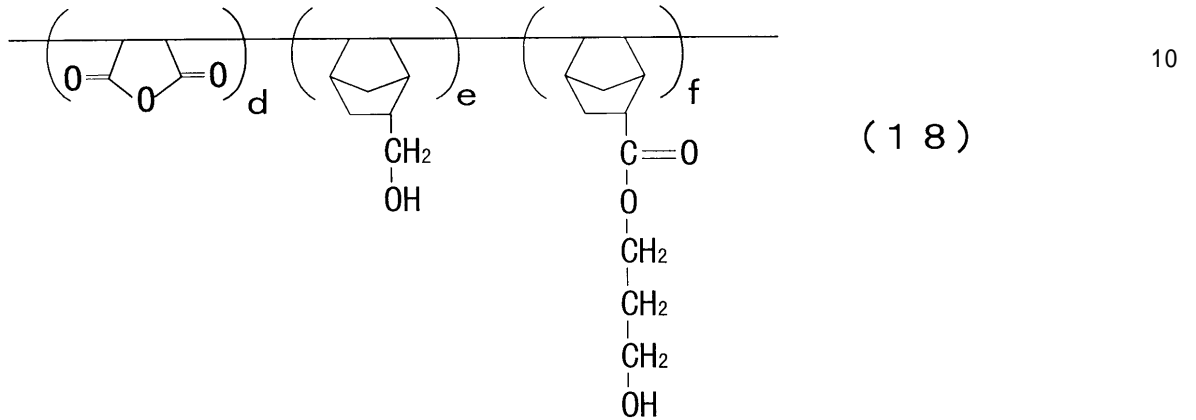
前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

## 【 0 0 6 2 】

## 実施例 1 9

前記式 ( 1 6 ) で示される化合物の代わりに、下記式 ( 1 8 ) で示される化合物をフォトレジスト重合体に用いることを除いては、前記実施例 1 7 と同様の方法でフォトレジスト組成物を製造した後、これを利用してフォトレジストパターンを形成した。その結果、0.20 μm L/Sの超微細ネガティブパターンを得た。

## 【化 4 1】



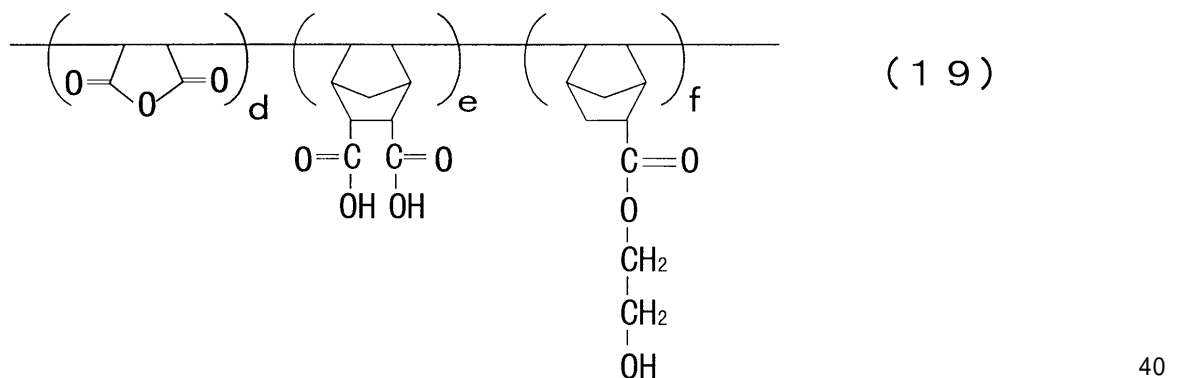
前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

## 【 0 0 6 3 】

## 実施例 2 0

前記式 ( 1 6 ) で示される化合物の代わりに、下記式 ( 1 9 ) で示される化合物をフォトレジスト重合体に用いることを除いては、前記実施例 1 7 と同様の方法でフォトレジスト組成物を製造した後、これを利用してフォトレジストパターンを形成した。その結果、0.20 μm L/Sの超微細ネガティブパターンを得た。

## 【化 4 2】



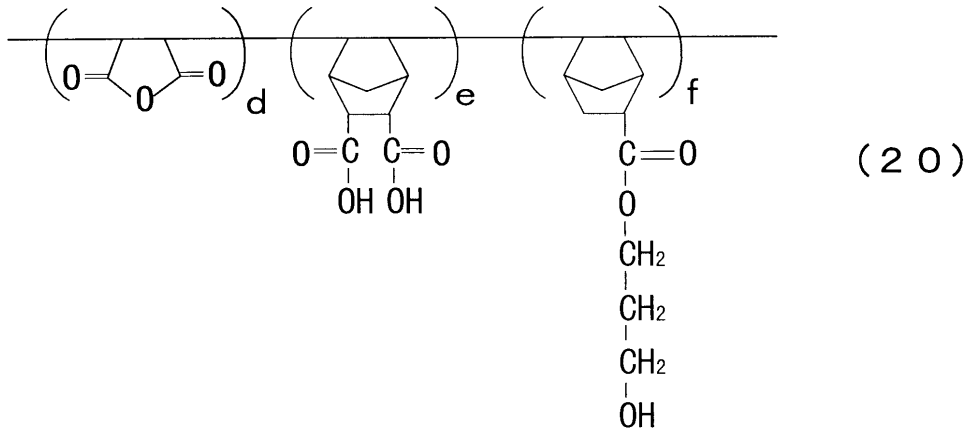
前記式で、d : e : f は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

## 【 0 0 6 4 】

## 実施例 2 1

前記式 ( 1 6 ) の化合物の代わりに、下記式 ( 2 0 ) の化合物をフォトレジスト重合体に用いることを除いては、前記実施例 1 7 と同様の方法でフォトレジスト組成物を製造した後、これを利用してフォトレジストパターンを形成した。その結果、0.20 μm L/Sの超微細ネガティブパターンを得た。

## 【化 4 3】



10

前記式で、 $d : e : f$  は、前記フォトレジスト重合体を構成する各共単量体の重合比を示す。

【0065】

【発明の効果】

本発明に係る新規の架橋剤を利用してフォトレジスト組成物を製造する場合に、露光部と非露光部でフォトレジスト重合体の硬化程度の差が著しくなり、従ってより優れたプロファイルを有するフォトレジストパターンを得ることができる。また、本発明に係る架橋剤は化学増幅型なので、少量の光酸発生剤のみを用いることにより十分な効果を達成することができ、光酸発生剤が多量含まれることにより誘発される問題点を解決しており、光感性が優れるため低い露光エネルギーを照射することにより十分な露光効果を達成することができる。従って、超微細パターン、特にArF (193 nm) 光源のような極短波長領域の光源を採用するフォトリソグラフィに適したフォトレジスト組成物を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るフォトレジスト架橋剤とフォトレジスト重合体との反応式を示す。

【図2】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

30

【図3】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

【図4】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

【図5】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

【図6】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

【図7】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

40

【図8】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

【図9】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

【図10】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

【図11】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパターンの一例を示す。

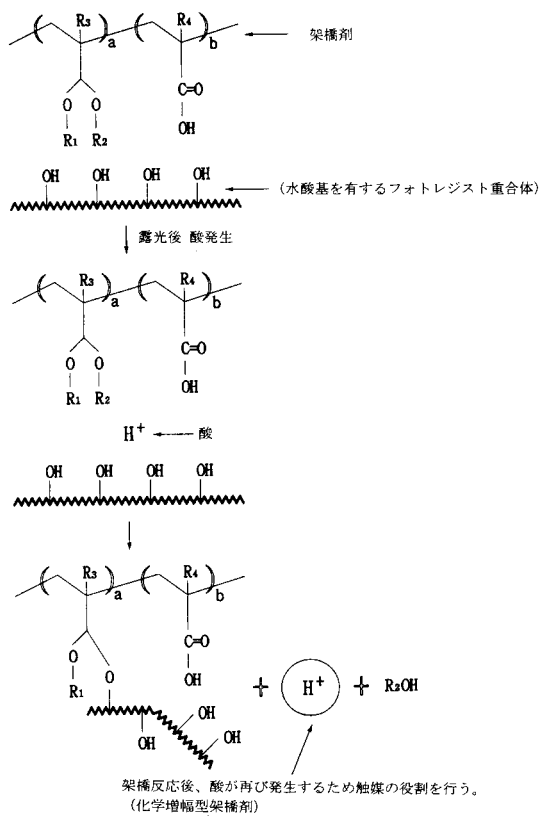
【図12】本発明に係るフォトレジスト組成物を利用して形成されたフォトレジストパタ

50

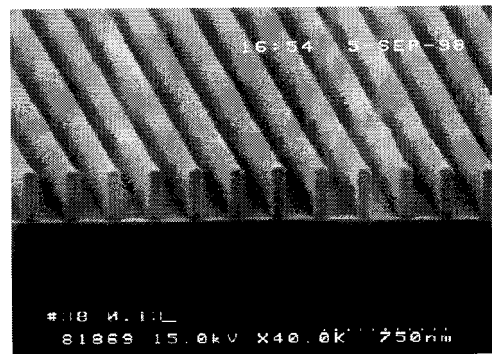
ーの一例を示す。

【図13】従来のフォトレジスト架橋剤を利用したフォトレジスト組成物を用いてパターンニングされたフォトレジストパターンの様子を示す。

【図1】

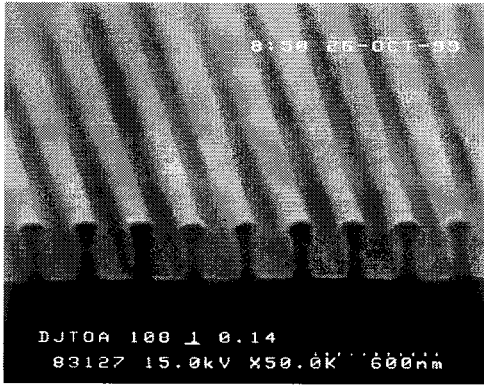


【図2】

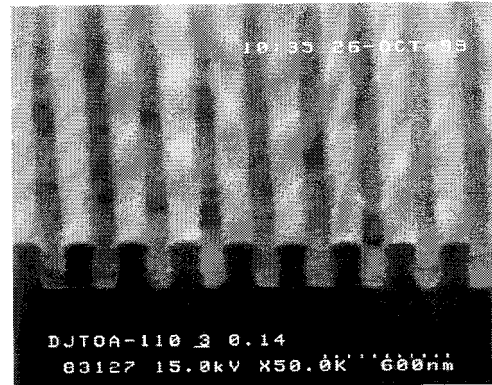




【 図 3 】



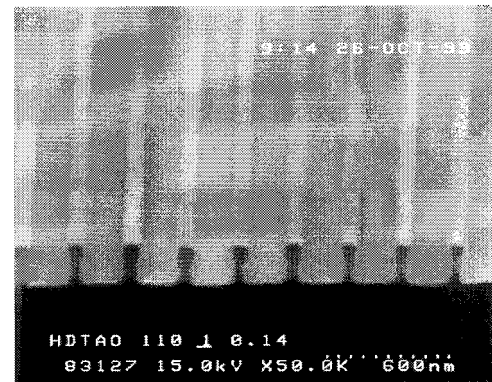
【 図 4 】



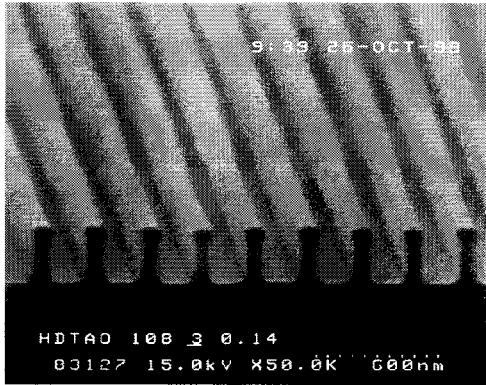
【 図 5 】



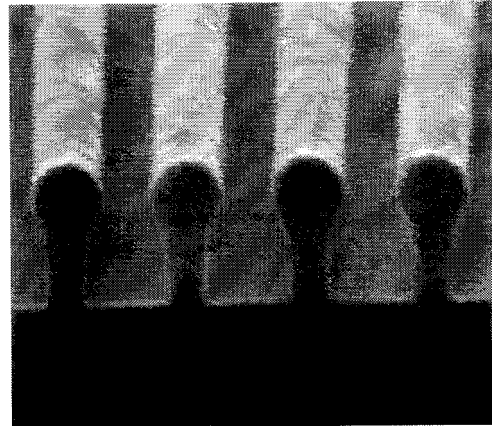
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】




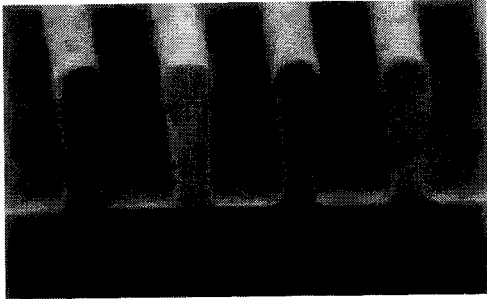
【 図 9 】




【 図 10 】




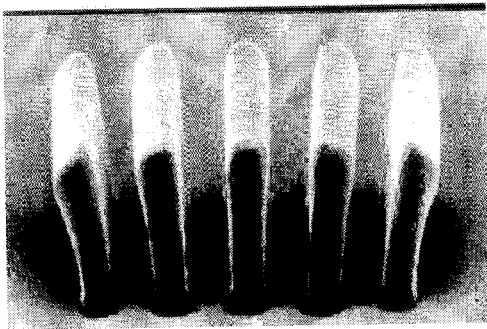
【 1 1】



【 1 2】



【 1 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

- (72)発明者 鄭 載昌  
大韓民国京畿道利川市大月面巳洞里 現代電子社員アパート 1 0 7 - 1 3 0 4
- (72)発明者 孔 根圭  
大韓民国光州廣域市光山区鰲仙洞 4 9 3 番地
- (72)発明者 金 明洙  
大韓民国京畿道利川市増浦洞 1 9 0 - 2 鮮京アパート 2 0 3 棟5 0 1 号
- (72)発明者 金 亨基  
大韓民国京畿道安城郡陽城面筆山里 7 5 - 2
- (72)発明者 金 炯秀  
大韓民国京畿道利川市大月面巳洞里 現代電子社員アパート 1 0 8 - 1 3 0 1
- (72)発明者 白 基鎬  
大韓民国京畿道利川市大宇アパート 2 0 3 - 4 0 2
- (72)発明者 金 珍秀  
大韓民国大田廣域市儒城区弓洞 3 9 7 - 7

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 2 3 1 3 3 0 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 0 0 1 7 4 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 6 2 7 7 2 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C08L23/00-33/00,  
C08F16/38,C08F116/38,  
C08F216/38,  
CA(STN)