

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6328630号
(P6328630)

(45) 発行日 平成30年5月23日(2018.5.23)

(24) 登録日 平成30年4月27日 (2018.4.27)

(51) Int.Cl.

GO 3 F 7/32 (2006.01)
HO 1 L 21/027 (2006.01)

F 1

GO 3 F 7/32
HO 1 L 21/30

569 E

請求項の数 15 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-522210 (P2015-522210)
(86) (22) 出願日	平成25年7月12日 (2013. 7. 12)
(65) 公表番号	特表2015-524577 (P2015-524577A)
(43) 公表日	平成27年8月24日 (2015. 8. 24)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2013/055728
(87) 國際公開番号	W02014/013396
(87) 國際公開日	平成26年1月23日 (2014. 1. 23)
審査請求日	平成28年7月8日 (2016. 7. 8)
(31) 優先権主張番号	61/671, 806
(32) 優先日	平成24年7月16日 (2012. 7. 16)
(33) 優先権主張國	米国 (US)

(73) 特許権者 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
ア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
ィヒスハーフェン・アム・ライン カール
一ボッシュシュトラーセ 38
C a r l - B o s c h - S t r a s s e
38, 67056 Ludwigsha
f en am Rhein, German
y
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聰明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト現像用組成物、組成物の使用方法並びに集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び機械精密装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ライインスペース寸法が50nm以下、アスペクト比が2以上のパターンフォトレジスト層を形成するために、半導体基板に形成されたフォトレジスト層の現像に水性の組成物を使用する使用方法であつて、

前記組成物は、式 I の第 4 級アンモニウム化合物を含む使用方法：

【化 1】



(ここで、

(a) R^1 は、式 $-X-CR^{10}R^{11}R^{12}$ の $C_4 \sim C_{30}$ 有機ラジカルから選択され、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は独立して $C_1 \sim C_{20}$ アルキルから選択され、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} のうち 2 つ又は 3 つが一緒に環構造を形成し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、 R^1 又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロキシアルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ アミノアルキルもしくは $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシアルキルから選択され、 X は化学結合又は $C_1 \sim C_4$ 二価有機ラジカルであり、又は

(b) R^1 及び R^2 は独立して式 II a の有機ラジカルから選択され、
【化 2】



(IIa)

Y^1 は、 $C_4 \sim C_{20}$ アルカンジイルであり、 R^3 及び R^4 は、 R^1 又は $C_1 \sim C_{10}$ 10
アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロキシアルキル、 $C_1 \sim C_{30}$ アミノアルキルもしくは C_1
～ C_{20} アルコキシアルキルから選択され、 X は化学結合又は $C_1 \sim C_4$ 二価有機ラジカル
であり、または、

(c) それらの組み合わせであって、

ここで、 Z は対イオンであり、 z は、かさ高第 4 級アンモニウム化合物全体が電気的に
非荷電になるように選択される整数である)。

【請求項 2】

R^1 の R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は独立して $C_1 \sim C_8$ アルキルから選択され、 R^2 、
 R^3 及び R^4 は独立して $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される、請求項 1 に記載の使用方法
。

【請求項 3】

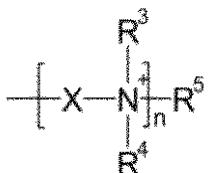
R^1 、 R^2 は、独立して、非置換又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換された、シクロヘキシル、シクロオクチル又はシクロデシルから選択され、
20

R^3 、 R^4 は、独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される、請求項 1 に記載の使用方法。

【請求項 4】

$C_1 \sim C_{30}$ アミノアルキルが、

【化 3】



(II);

30

から選択され、ここで、

X は各繰り返し単位が $1 \sim n$ の二価基であり、当該二価基は独立して下記から選択され
：

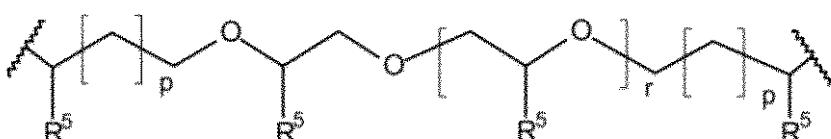
(a) 任意に置換可能であり、任意に O 及び N から選択される最大 5 つのヘテロ原子
で中断可能な、直鎖又は分枝 $C_1 \sim C_{20}$ アルカンジイル、

(b) 任意に置換可能であり、任意に O 及び N から選択される最大 5 つのヘテロ原子
で中断可能な、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルカンジイル、

(c) X^1 及び X^2 が独立して $C_1 \sim C_7$ 直鎖又は分枝アルカンジイルから選択され
、 A が $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族単位又は $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルカンジイルであって、その H
原子が任意に置換され、その C 原子が任意に最大 5 個のヘテロ原子 (O 又は N より選択さ
れる) で中断される、式 $X^1 A X^2$ の $C_6 \sim C_{20}$ 有機基、
40

(d) 下記式 III のポリオキシアルキレンジラジカル、

【化 4】



(III)

(p はゼロ又は 1、 r は $1 \sim 100$ の整数、 R^5 は H 及び直鎖又は分枝 $C_1 \sim C_{20}$ アル

50

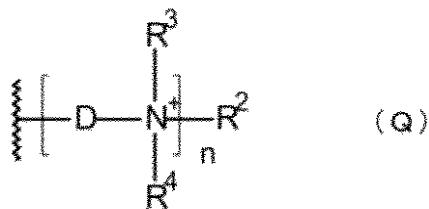
キル基から選択される) ;

R^3 及び R^4 は、独立して、直鎖又は分枝の $C_5 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル及び $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレン単独又は共重合体(それら全てが置換可能)から選択される一価の基であって、対を形成する $R^3 R^4$ 並びに隣接する $R^4 R^4$ 及び $R^3 R^3$ は、共に二価基 X を形成可能であり、分枝により分子の連続 Q ともなり得、そして、 n が 2 以上の場合は、 R^3 と R^4 のいずれか、又は、 R^3 及び R^4 は水素原子ともなることが可能であり；

n は、1 ~ 5 の整数、又は、 X 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも 1 つが $C_2 \sim C_4$ ポリオキシアルキレン基を含む場合は n が 1 ~ 10000 の整数であり、少なくとも 1 つの Q が存在する限りは、 n は分枝 Q の全ての繰り返し単位を含み；

Q は下記式で示され；

【化 5】



n は 1 ~ 5 の整数であり；

D は、各繰り返し単位 1 ~ n が独立して (a) ~ (d) より選択される二価基であり、

(a) 直鎖又は分枝 $C_1 \sim C_{20}$ アルカンジイル、

(b) $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルカンジイル、

(c) $C_5 \sim C_{20}$ アリール、

(d) 式 $Z^1 A Z^2$ の $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルカンジイル (Z^1 及び Z^2 は独立して $C_1 \sim C_7$ アルカンジイルから選択され、 A は $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族単位である)

、前記 (a) ~ (d) の全てが任意に置換可能であり、かつ、O、S 及び N から選択される 1 以上のヘテロ原子で任意に中断可能であり；

R^5 は、任意に置換可能な、直鎖又は分枝の、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール及び $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキルからなる群より独立して選択される一価基である；

請求項 1 に 使用方法。

【請求項 5】

R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} の少なくとも 2 つが共に一、二又は三環基を形成する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の 使用方法。

【請求項 6】

R^1 は、ビシクロ [2.2.1] ヘプタン、トリシクロ [3.3.1.1^{3,7}] デカンから選択され、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して直鎖 $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の 使用方法。

【請求項 7】

R^1 及び R^2 は $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキルから選択され、 R^3 及び R^4 は独立して直鎖 $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の 使用方法。

【請求項 8】

前記組成物が更に界面活性剤を含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の 使用方法。

。

【請求項 9】

Z は $O H^-$ である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の 使用方法。

【請求項 10】

前記組成物の pH が 8 以上である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の 使用方法。

10

20

30

40

50

【請求項 11】

前記組成物の溶媒が水を主溶媒とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の使用方法

。

【請求項 12】

集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び機械精密装置を製造する方法であって、

(i) 基板を用意する工程と、

(ii) フォトレジスト層を具備する前記基板を用意する工程と、

(iii) 浸漬液を用い又は用いずに、マスクを通して活性照射線で前記フォトレジスト層を露光する工程と、

(iv) ラインスペース寸法が 50 nm 以下、アスペクト比が 2 以上のパターンされた前記フォトレジスト層を形成するために、水性の組成物を、1 回以上前記基板を接触させる工程と、 10

(v) 前記組成物を前記基板の接触から取り除く工程と、を有し、

前記組成物は、式 I の第 4 級アンモニウム化合物を含む製造方法：

【化 6】



20

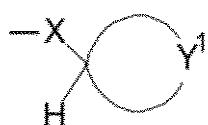
(ここで、

(a) R¹ は、式 - X - C R^{1 0} R^{1 1} R^{1 2} の C₄ ~ C₃₀ 有機ラジカルから選択され、R^{1 0}、R^{1 1} 及び R^{1 2} は独立して C₁ ~ C₂₀ アルキルから選択され、R^{1 0}、R^{1 1} 及び R^{1 2} のうち 2 つ又は 3 つが一緒に環構造を形成し、R²、R³ 及び R⁴ は、R¹ 又は C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₁ ~ C₁₀ ヒドロキシアルキル、C₁ ~ C₃₀ アミノアルキルもしくは C₁ ~ C₂₀ アルコキシアルキルから選択され、X は化学結合又は C₁ ~ C₄ 二価有機ラジカルであり、又は

(b) R¹ 及び R² は独立して式 IIa の有機ラジカルから選択され、

【化 7】

(IIa)



30

Y¹ は、C₄ ~ C₂₀ アルカンジイルであり、R³ 及び R⁴ は、R¹ 又は C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₁ ~ C₁₀ ヒドロキシアルキル、C₁ ~ C₃₀ アミノアルキルもしくは C₁ ~ C₂₀ アルコキシアルキルから選択され、X は化学結合又は C₁ ~ C₄ 二価有機ラジカルであり、または、

(c) それらの組み合わせであって、

ここで、Z は対イオンであり、z は、かさ高第 4 級アンモニウム化合物全体が電気的に非荷電になるように選択される整数である。

【請求項 13】

前記基板は半導体基板である請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

フォトレジストが、液浸フォトレジスト、EUV フォトレジスト又は e Beam フォトレジストである請求項 12 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記集積回路装置は、大規模集積回路 (LSI)、超大規模集積回路 (VLSI) 又は極超大規模集積回路 (ULSI) を持つ集積回路を含む請求項 12 ~ 14 のいずれか 1 項

40

50

に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び機械精密装置 (mechanical precision devices) を製造する方法で利用される組成物を提供するものであり、特に、フォトレジスト現像組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

L S I、V L S I 及びU L S I を具備する I C を製造する工程では、パターンフォトレジスト層；窒化チタン、タンタル又は窒化タンタルを含む又はからなるパターンバリア層；積層物、すなわち、ポリシリコンと二酸化ケイ素層を交互に含む又はからなるパターン多積材料層；並びに、二酸化ケイ素又は低 k もしくは超低 k 誘電体材料を含む又はからなるパターン誘電体材料層のようなパターン材料層（パターンニングされる材料層）が、フォトリソグラフィー技術により製造される。今日、このようなパターン材料層は、22 nm未満のような高アスペクト比の寸法構造を持つ。

10

【0003】

フォトリソグラフィー工程では、照射感受性（感光性）フォトレジストが、ウェハのような基板に付与され、像露光がフォトレジスト、通常はマスクを通して転写される。使用するフォトレジストの種類により、露光は露光は、露光された領域の、現像液と呼ばれる好適な溶液との溶解性を増加又は減少させるポジ型フォトレジスト材料は露光領域でより可溶になるのに対し、ネガ型フォトレジストは露光領域で可溶性が低くなる。露光後、基板の領域は、現像液により溶解され、パターンフォトレジストフィルムでの被覆が除かれ、そして回路パターンが、開口パターン領域での材料の蒸着又はエッチングにより形成される。

20

【0004】

任意に、露光フォトレジストポリマーを固着（cleave）させるための露光後ベーク（P E B）が多く行われる。固着ポリマーレジストを含む基板は、次いで、現像チャンバーに移され、水性現像液組成物に溶解可能な露光フォトレジストを除去する。通常、このような現像液組成物は、水酸化テトラアルキルアンモニウム（限定されないが、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（T M A H））を含有し、パドルの態様でレジスト表面に塗布され、露光フォトレジストを現像する。脱イオン水リンスを次いで基板に塗布し、現像工程を停止させ、フォトレジストの溶解したポリマーを除去する。基板は、次いで、スピン乾燥工程に送られる。その後は、基板はハードベーク工程を含む次のプロセス工程に送られ、フォトレジスト表面から水分を除去する。

30

【0005】

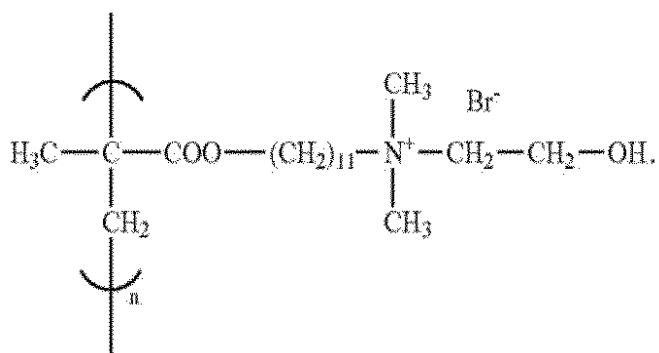
寸法の収縮により、欠陥低減のための粒子除去もまた重要な要因になった。これは、フォトレジストだけではなく、光学装置、マイクロマシン及び機械精密装置の製造の間に生成される他のパターン材料層にも問題になる。フォトレジスト現像工程でのフォトレジストの膨張は、パターンの崩壊のリスクを増大させる重要な要因であり、そのため避けなければならない。

40

【0006】

US 7214474 B2は、第一の高分子界面活性剤を有する洗浄組成物を開示しており、第1の高分子界面活性剤は、ポリ(デシルアクリレート-アクリル酸ナトリウム)、ポリ(スチレン-コ-メチルスチレン-コ-アクリル酸)、ポリ(アクリル酸-コ-メチルメタクリレート)、疎水変性ポリ(アクリル酸)、ポリ(ビニルナフタレン-alt-マレイン酸)-g-ポリスチレン及び下記構造を持つポリソープからなる群より選択される：

【化1】



10

【0007】

US 6451510 B2は、現像パターンの崩壊を防ぐ、電子部品基板上のフォトレジストパターンの現像方法を開示している。1工程では、 rins 水溶液が、湿った現像後の基板に供給され、 rins 水溶液は脱イオン水とアニオン性界面活性剤を、パターンの崩壊を避けるのに十分な量含有する。現像液は、水酸化テトラアルキルアンモニウム、特に、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)及びトリメチル2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、すなわち、コリンを含有する。他の水酸化アンモニウムは、水酸化テラエチルアンモニウム、水酸化テラプロピルアンモニウム、水酸化テラブチルアンモニウム、水酸化メチルトリエチルアンモニウム、水酸化トリメチルエチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ジメチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム及び水酸化テトラ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムを含む。

20

【0008】

WO 2012/027667 A2は、パターン崩壊を避けるための、高アスペクト比の表面修飾方法を開示している。テラブチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホン酸及びドデシルトリメチルアンモニウムなどの界面活性剤が使用される。

30

【0009】

US 2004/0106532 A1は、フィルム厚10 - 150マイクロメーターのフォトレジストパターンを分解し、取り除くための組成物の使用を開示しており、当該組成物はC₁ ~ C₆アルキル第4級アンモニウム化合物を含有する。その組成物では、水酸化テラブチルアンモニウム及び水酸化メチルトリブチルアンモニウムが、ジメチルスルホキシドのような水溶性有機溶剤と水と一緒に使用される。

【0010】

EP 2088468 A1は、平版印刷板(lithographic printing plat)及び平版印刷板前駆体を製造する方法を開示している。カルボン酸基を含むバインダーポリマーにより、アダマンチルまたはジシクロヘキシのようなアンモニウム塩かさ高(塊状)基の形態のスルホン酸基及びリン酸基が、フォトレジストに導入される。しかし、そこで使用される現像液は、このようなかさ高基を含むいかなるアンモニウム化合物も含まない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】US 7214474 B2

【特許文献2】US 6451510 B2

【特許文献3】WO 2012/027667 A2

【特許文献4】US 2004/0106532 A1

【特許文献5】EP 2088468 A1

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

すなわち、パターン崩壊は、通常、下記原因により起こる。

- A. 現像液相中のフォトレジストの膨張
- B. リンス終盤での液体スピノフの間のリンス／洗浄組成物の毛管作用
- C. 下層に対するパターン構造の弱接着
- D. 構造の膨張と弱体化をもたらす材料不適合

【0013】

本発明は、主に、微細(Lit. A)下の問題、すなわち、改善された現像液組成物を用いてフォトレジストの膨張を防止することに関する。

10

【0014】

本発明の目的は、現像したフォトレジストのパターン崩壊を避けるための、半導体ウェハのような電子部品基板上のフォトレジストパターンの現像に使用する組成物を提供することである。

【0015】

本発明の他の目的は、現像したフォトレジストのパターン崩壊を防止する、半導体ウェハのような電子部品基板上のフォトレジストパターンを現像する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

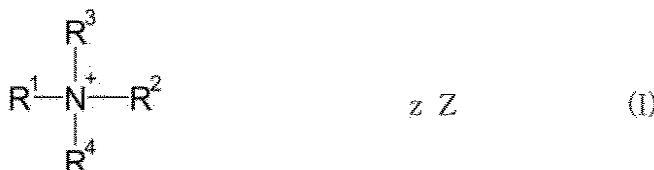
【0016】

20

本発明の第1の実施形態は、半導体基板に付与されるフォトレジストを現像するための水性組成物であり、この水性組成物が、式Iの第4級アンモニウム化合物を含む。

【0017】

【化2】



30

【0018】

ここで、

(a) R^1 は、式 $X - C R^{1,0} R^{1,1} R^{1,2}$ の $C_{4,0} \sim C_{3,0}$ 有機ラジカルであり、 $R^{1,0}$ 、 $R^{1,1}$ 及び $R^{1,2}$ は、独立して $C_{1,0} \sim C_{2,0}$ アルキルから選択され、 $R^{1,0}$ 、 $R^{1,1}$ 及び $R^{1,2}$ のうち 2 又は 3 つが一緒に環式(ring system、環状構造)を形成し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して、 R^1 又は $C_{1,0} \sim C_{1,0}$ アルキル、 $C_{1,0} \sim C_{1,0}$ ヒドロキシアルキル、 $C_{1,0} \sim C_{3,0}$ アミノアルキルもしくは $C_{1,0} \sim C_{2,0}$ アルコキシアルキルから選択され、 X は化学結合又は $C_{1,0} \sim C_{4,0}$ 二価有機ラジカルであり、又は、

(b) R^1 及び R^2 は独立して式IIa又はIIbの有機ラジカルから選択され、

【化3】

40



または、 $-X-Y^2$ (IIb)

(Y^1 は $C_{4,0} \sim C_{2,0}$ アルカンジイルであり、 Y^2 は一、二又は三(トリ)環式の $C_{5,0} \sim C_{2,0}$ 炭素環又は複素環式芳香族であり、 R^3 及び R^4 は、 R^1 又は $C_{1,0} \sim C_{1,0}$ アルキル、 $C_{1,0} \sim C_{1,0}$ ヒドロキシアルキル、 $C_{1,0} \sim C_{3,0}$ アミノアルキル又は $C_{1,0} \sim C_{2,0}$ アルコキシアルキルから選択され、 X は化学結合又は $C_{1,0} \sim C_{4,0}$ 二価有機ラジカル)であり、または、

50

(c) R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも2つが共に飽和一(モノ)、二(ビ)又は三(トリ)環式の C_5 ～ C_{30} 有機環構造(有機環システム)を形成し、残りの R^3 及び R^4 (何れかが存在するのであれば)が、共に単環式 C_5 ～ C_{30} 有機環構造を形成し、または、 C_1 ～ C_{10} アルキル、 C_1 ～ C_{10} ヒドロキシアルキル、 C_1 ～ C_{30} アミノアルキル又は C_1 ～ C_{20} アルコキシアルキルから選択され、Xは化学結合又は C_1 ～ C_4 二価有機ラジカルであり、または、

(d) 上記ものの組み合わせであり、そして、

ここで、Zは対イオンであり、zは、かさ高第4級アンモニウム化合物全体が電気的に非荷電になるように選択された整数である。

【0019】

10

本発明の他の実施形態は、線空間(ラインスペース)寸法が50nm以下であり、アスペクト比が2以上(又は2を超える)のパターンフォトレジスト層を得るための、半導体基板に付与するフォトレジスト層の現像に関する前述のいずれかの請求項にも係る組成物の使用方法である。

【0020】

20

本発明の更なる実施形態は、集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び機械精密装置を製造する方法であって、下記工程を含む：

(i) 基板を用い(用意し)、

(ii) フォトレジスト層を基板に形成し、

(iii) 浸漬液を用い又は用いずに、マスクを通してフォトレジスト層を活性照射線(actinic radiation)で露光し、

(iv) 前述の請求項のうち、いずれかの請求項に係る組成物と、基板を少なくとも1回接触させ、パターンフォトレジスト層を形成し、そして、

(v) 組成物を基板との接触から取り除く。

【発明の効果】

【0021】

従来の観点では、驚くべきことに、本発明による方法又はその使用により本発明の目的が解決可能となることは、当業者により予測できないことであった。

【0022】

30

いかなる論理とも結びつくことなく、現像液組成物中でのかさ高アルキルアンモニウム化合物の使用は、減少した拡散により、フォトレジスト層の膨張が防止可能となるようである。

【0023】

更に、表面活性かさ高アンモニウム化合物の使用は、現像液組成物の表面張力を低下させることが可能であり、よって、パターン崩壊を更に減少させる。

【0024】

現像後のフォトレジスト表面は、従来技術の現像液と比較してより疎水性のアルキル置換基により、より疎水性になる。いかなる理論にもしばられず、フォトレジストの膨張現象は、より疎水性のフォトレジストと同様に、パターン崩壊現象に有効であると思われる。

40

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は膨張及び軟化などの要因に関連して毛細管作用によるパターン崩壊を示す。

【図2】図2はポリマー膨張の防止に関し、かさ高疎水性基の効果を示す。

【図3】図3は実施例1に係る水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウムを含む現像液を用いたフォトレジストパターンの進展プロフィールを示す。

【図4】図4は、比較例2の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を含む現像液で現像したフォトレジストパターンをプロフィールを示す。

【図5】図5は、実施例3のジメチルジシクロヘキシルアンモニウムを含む現像液で現像

50

したフォトレジストパターンのプロフィールを示す。

【図6】図6は、比較例4の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を含む現像液で現像したフォトレジストパターンをプロフィールを示す。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の組成物は、基板上に形成されたフォトレジストパターンを分解し、溶解するために使用する。現像液組成物中の必須成分は、下記式(Ia)で示す、1種以上の第4級アンモニウムである。

【0027】

【化4】



【0028】

本発明によれば、第4級アンモニウムは、下記のかさ高(bulky)アンモニウム化合物である。

【0029】

対イオンZは、かさ高アンモニウム化合物全体が電気的に非荷電(無電荷)になるような量で存在すべきである。

【0030】

本発明の第1の実施形態では、式IのR¹は、式-X-CR¹0R¹1R¹2のC₄～C₃₀有機ラジカルであり、R¹0、R¹1及びR¹2は、独立して、C₁～C₂₀アルキルから選択され、R¹0、R¹1及びR¹2のうち、2又は3つは一緒に環式構造を形成し、R²、R³及びR⁴は、R¹またはC₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀ヒドロキシアルキルC₁～C₃₀アミノアルキルもしくはC₁～C₂₀アルコキシアルキルから選択され、Xは、化学結合又はC₁～C₄二価有機ラジカルである。

【0031】

この実施形態では、R¹は、少なくとも1つの第三級炭素原子を含み、その炭素原子が基(group)をよりかさ高にする。

【0032】

EP 2088468 A1に開示されたようなかさ高基は、しばしばフォトレジストポリマーの一部であって、現像液組成物中で、同一又は化学的に類似のかさ高基を使用することが好ましい。

【0033】

好ましいR¹のR¹0、R¹1及びR¹2は、独立してC₁～C₈アルキルから選択される。好ましくは、R¹0、R¹1及び、適用可能であれば、R¹2の少なくとも2つは、一緒に、モノ、ビ、トリ芳香環式(cyclic ring system)である。特に好ましい実施形態では、R¹は、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン(ノルボルニル)、トリシクロ[3.3.1.1³,⁷]デカン(アダマンチル)から選択される。

【0034】

好ましくは、R²、R³及びR⁴は、独立して低鎖又は分岐アルキル、特に直鎖C₁～C₄アルキルから選択される。より好ましくは、R²、R³及びR⁴は、独立してメチル、エチル又はプロピルから選択され、最も好ましくはメチルである。

【0035】

本発明の特に好ましい実施形態では、R¹はアダマンチルであり、R²、R³及びR⁴はメチル、エチル、プロピルもしくはブチル又は他のいかなるC₂～C₄アルキルである。

【0036】

本発明の第2の実施形態では、式IのR¹及びR²は、独立して、式IIa又はIIbの有機ラジカルから選択される。

【0037】

【化5】



または、-X-Y² (IIb)

【0038】

10

ここで、Y¹は、C₄～C₂₀アルカンジイルであり、Y²は、一、二又は三環式C₅～C₂₀炭素環又は複素環構造であり、R³及びR⁴はR¹又はC₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀ヒドロキシアルキル、C₁～C₃₀アミノアルキル又はC₁～C₂₀アルコキシアルキルから選択され、Xは化学結合又はC₁～C₄二価有機ラジカルである。

【0039】

この実施形態では、少なくともR¹及びR²は、環式飽和有機基又は芳香族有機基を含有し、その両方が基をよりかさ高にする。

【0040】

20

Y¹は、好ましくは炭素環式飽和有機基であり、より好ましくは、C₄～C₂₀アルカンジイル、更に寄り好ましくはC₅～C₁₀アルカンジイル、最も好ましくはペンタンジイルである。

【0041】

Y²は、好ましくは、それに限定はされないが、フェニル、ナフチルなどの炭素環芳香族化合物から選択される

【0042】

特に好ましい本発明の実施形態では、R¹及びR²は、シクロヘキシルであり、R³及びR⁴はメチルである。

【0043】

30

本発明の第3の実施形態では、式IのR¹、R²、R³及びR⁴の少なくとも2つが一緒に、飽和モノ、ビ又はトリサイクリック(1環、2環又は3環)C₅～C₃₀有機環式を形成し、もあるのならば、残りのR³及びR⁴が、一緒に、単環C₅～C₃₀有機環式を形成し、または、それら残りは、C₁～C₁₀アルキル、C₁～C₁₀ヒドロキシアルキル、C₁～C₃₀アミノアルキル又はC₁～C₂₀アルコキシアルキルから選択され、Xは化学結合又はC₁～C₄二価有機ラジカルである。

【0044】

好ましくは、このような飽和モノ、ビ、トリサイクリックC₅～C₃₀有機環式は、(N原子を除く)炭素環C₅～C₂₀有機環式である。更により好ましくは、このような飽和モノ、ビ、トリサイクリックC₅～C₃₀有機環式は、モノサイクリック(単環)である。最も好ましくは、このような飽和モノ、ビ、トリサイクリックC₅～C₃₀有機環式は、ピペリジン、ピペラジン、オキサゾリジン及びモルホリンから選択される。

40

【0045】

好ましくは、R¹及びR²は、共に飽和モノ、ビ、トリサイクリックC₅～C₃₀有機環式を形成し、R³及びR⁴は、上記第1、第2の実施形態に関するいかなる基でもよい。

【0046】

第1、第2及び第3実施形態に係る化合物は、組み合わせて使用することもできることに留意する。上記特定の実施形態の1以上の化合物の存在もまた可能である。

【0047】

50

好ましくは、R¹及びR²は独立してシクロヘキシル、シクロオクチル又はシクロデシルから選択され、これらはC₁～C₅アルキルで未置換又は置換されてもよく、R³及び

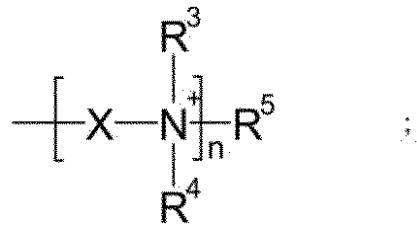
R^4 は独立して $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される。

【0048】

特に好ましい実施形態では、 $C_1 \sim C_{30}$ アミノアルキルは、から選択される。

【0049】

【化6】



10

【0050】

ここで、：

X は、二価の基であり、各繰り返し単位 1 ~ n は独立して下記より選択される。

【0051】

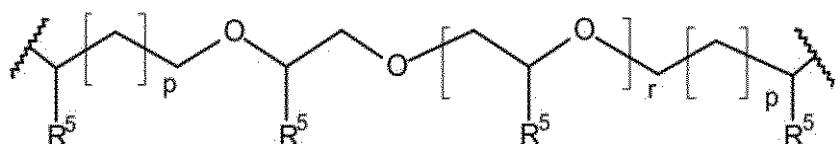
(a) 直鎖又は分枝 $C_1 \sim C_{20}$ アルカンジイルであって、任意に置換可能であり、かつ、任意に最大 5 個のヘテロ原子 (O 及び N から選択) で中断される (interrupted、割り込み、挿入) もの、

(b) $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルカンジイルであって、任意に置換可能であり、かつ、任意に最大 5 個のヘテロ原子 (O 又は N より選択される) で中断されるもの、

(c) 式 $X^1 - A - X^2$ の $C_6 \sim C_{20}$ 有機基であって、 X^1 及び X^2 は、独立して $C_1 \sim C_7$ 直鎖又は分枝アルカンジイルから選択され、A は $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族単位又は $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルカンジイルであって、その H 原子が任意に置換され、その C 原子が任意に最大 5 個のヘテロ原子 (O 又は N より選択される) で中断されるもの、

(d) 下記式 III のポリオキシアルキレンジラジカル、

【化7】



(III)

30

【0052】

ここで、p はゼロ又は 1、r は 1 ~ 100 の整数、 R^5 は H または直鎖若しくは分枝 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基から選択される。

【0053】

R^3 及び R^4 は、独立して直鎖又は分枝 $C_5 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル及び $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレン単独又は共重合体から選択される一価の基であり、それら全てが任意に置換可能であって、対の (pair-wise) $R^3 - R^4$ 及び隣接する $R^4 - R^4$ 及び $R^3 - R^3$ は、任意に共に二価基 X を形成し、分枝により分枝の連続 Q ともなり得、そして、n が 2 以上の場合は、 R^3 と R^4 のいずれか、又は、 R^3 及び R^4 は水素原子ともなりうる。

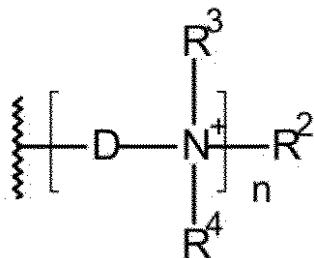
40

【0054】

n は 1 ~ 5 の整数である。または、X、 R^3 及び R^4 のうちの少なくとも 1 つが $C_2 \sim C_4$ ポリオキシアルキレン基を含み、n が 1 ~ 10000 の整数であり、少なくとも 1 つの Q が存在する限りは、n は分枝 Q の全ての繰り返し単位を含む。ここで、Q は、下記式である。

【0055】

【化8】



【0056】

10

nは1～5の整数であり、

Dは、下記から独立して選択されるそれぞれ繰り返し単位1～nに関する二価基であり：

(a) 直鎖又は分枝C₁～C₂₀アルカンジイル、

(b) C₅～C₂₀シクロアルカンジイル、

(c) C₅～C₂₀アリール、

(d) 式 Z¹ A Z²のC₆～C₂₀アリールアルカンジイル (Z¹及びZ²は独立してC₁～C₇アルカンジイルから選択され、AはC₅～C₁₂芳香族単位である)

ここで、それら全てが任意に置換可能であり、かつ、それらに任意に1以上のヘテロ原子(O、S及びNから選択される)で中断可能であり、

R⁵は、直鎖又は分枝の、任意に置換可能な、C₁～C₂₀アルキル、C₅～C₂₀シクロアルキル、C₅～C₂₀アリール、C₆～C₂₀アルキルアリール及びC₆～C₂₀アリールアルキルからなる群より独立して選択される一価基である。

【0057】

20

中心(コア)に1を超える窒素原子を持つジエミニ型化合物(Gemini compounds)及び他の化合物は、この方法で形成される。このような化合物は、ここで参照により組み込まれる米国仮特許出願番号に詳細が開示されている。

【0058】

30

好ましくは、組成物は、更に界面活性剤を含有する。このような1以上の界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、非イオン性又は双イオン性界面活性剤である。

【0059】

好ましくは、組成物のpHは、8以上であり、より好ましくは9～14である。

【0060】

好ましくは、基板は、半導体基板である。

【0061】

組成物中のかさ高アンモニウム化合物は、パターン崩壊を防止可能な量で使用される。かさ高アンモニウム化合物添加剤の現像液溶液中の濃度は、通常、約1.0×10⁻⁵～約1.5N(対応する水酸化物又はアンモニウム基に対する)、好ましくは約1.0×10⁻⁴～約1.0N、より好ましくは約1.0×10⁻³～約0.8N、最も好ましくは約0.05～約0.7Nである。

40

【0062】

Zは対イオンであり、zは整数であって、かさ高第4級アンモニウム化合物全体が電気的に非荷電になるように選択される。

【0063】

第四級アンモニウム塩の分野で公知の通常使用される、いかなる種類の有機又は無機アニオンZ^zが、一般式Iのカチオン用の対イオンとして使用される。好ましくは、Z^zはアニオンZ^{x-}であって、xは1、2、3又は4から選択され、好ましくは1又は2である。好ましい対イオンの特定の例は、水酸化物、塩化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、モノメチル硫酸、堿酸塩、アセテート及びプロピオネートのイオンではあるが、本発明はこれに限

50

定されるものではない。水酸化物イオンは基本的な現像液組成物に存在するが多く、他のアニオンによる汚染が防止されるから、最も好ましくは水酸化物が対イオンとして使用される。

【0064】

現像液組成物に関し、現像液組成物が、ここに記載したかさ高アンモニウム化合物を含有するという条件付で、いかなる好適な市販の現像液組成物が、本発明で使用可能である。現像液組成物は、通常基本的なものであって、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ケイ酸ナトリウムなどを基本的な成分として含有可能であるが、かさ高アンモニウム化合物のみが基本成分であることが好ましい。

【0065】

一般的な現像液組成物で使用される任意の添加剤を、本発明の現像液組成物に使用することも可能であり、そのような添加剤は、安定剤及び溶解助剤更には、現像後の露光領域に残留してしまうであろう、フォトレジストの残留物を除去するのに使用される一価アルコールを含む。任意の添加剤は、本発明の現像溶液に、1種類単独又は2種以上を必要に応じて組み合わせて添加することができる。

【0066】

特に、ネガ型フォトレジストを現像する場合は、水に加え、水溶性有機溶媒も存在可能である。このような有機溶媒は、水や他の配合成分と混和可能な溶媒であり、通常のコーン (cones) を使用可能である。具体例は、ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド;ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン及びテトラメチレンスルホン(すなわち、スルホラン)のようなスルホン;N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド及びN,N-ジエチルアセトアミドのようなアミド;N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン及びN-ヒドロキシエチル-2-ピロリドンのようなラクタム;及び、エチレングリコール、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、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の他のアセテート、ジエチレングリコール、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ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ブチルエーテルなどの多価アルコール並びにそれらの誘導体である。

【0067】

かさ高アンモニウム化合物を含む現像液組成物は、好ましくは水性溶液である。

【0068】

「水性」の意味は、溶媒が水を含有するという意味であり、好ましくは脱イオン水を含有し、主溶媒として最も好ましくは超純水を含有するという意味である。水性組成物は、水-混和性極性有機溶媒を含有し、その量は例え少量でも、組成物の水性性質を妨げないような量とすべきである。溶媒は原則水からなることが好ましく、好ましくは脱イオン水からなり、最も好ましくは超純水で構成する。超純水の例は、5ppt (ng/kg)の濃度、またはそれよりも良好 (or better)、アニオン濃度5 ppb (ng/g)、またそれよりも良好、全有機含量(TOC) 50 ppb (ng/g)又はそれよりも良好であり、>0.2 mmの粒子を含有する(10000每mlの下)。

【0069】

アニオン性、カチオン性、非イオン性又は双イオン性に限定されないが、いかなる種類の界面活性剤も、濡れ性や表面張力改善のために、現像液組成物中で使用することができる。組成物中で使用する界面活性剤の通常の量は、約 10^{-4} ~ 約 5 質量%である。

【0070】

基板の浸漬時間は、基板上のフォトレジストパターンを現像するのに十分な時間であり、特に制限はないが、約5秒から2分程度が有効である。処理温度は、好ましくは、約1

10

20

30

40

50

5～70、特に約20～30である。

【0071】

本発明は、更に、集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び機械精密装置を製造する方法であって、

- (i) 基板を用意する工程と、
- (ii) 基板にフォトレジストを施す工程と、
- (iii) 浸漬液を用い又は用いず、マスクを通じてフォトレジストを活性照射線で露光する工程と、
- (iv) パターンフォトレジストを得るため、ここで記載した少なくとも1種の組成物と基板を接触させる工程と、
- (v) 基板に接触した組成物を除去する工程と、を有する。

【0072】

IC装置、光学装置、マイクロマシン及び機械精密装置の製造に用いるいかなる通常のそして公知の基板を、本発明の方法で使用することができる。好ましくは、基板は、半導体基板であり、より好ましくは、通常IC装置、特にLSI、VLSI及びULSIを持つICを備えたIC装置の製造に通常使用される、シリコンガリウムウェハを含むシリコンウェハである。

【0073】

組成物は、特に、寸法が100nm以下、特に50nm以下、そして特に32nm以下、特に22nm以下のパターン材料層、すなわち、サブ22nm技術ノード(technology nodes)についてのパターン材料層を持つ基板の処理に適している。パターンフォトレジスト層は、好ましくは、アスペクト比が2を超える。

【0074】

本発明に係る組成物は、いかなる材料の基板上に付着したフォトレジストに対しても使用可能である。例えば、基板は、

(a) ルテニウム、窒化チタン、タンタル又は窒化タンタル含む又はからなるバリア材料層、

(b) シリコン、ポリシリコン、二酸化ケイ素、低-k及び超-低-k材料、高-k材料、シリコン及びポリシリコン以外の半導体、並びに金属からなる群より選択される少なくとも2種の異なる材料の層を含む又はからなる多積層材料層(multi-stack material layers)、及び、

(c) 二酸化ケイ素又は低-kもしくは超-低-k誘電体材料からなるまたはを含む誘電体材料層。

【0075】

いかなる一般的な、そして公知のポジ型又はネガ型液浸フォトレジスト、EUVフォトレジスト又はeBeamフォトレジストを使用することができる。加えて、液浸フォトレジストは、非イオン(ノニオン)性界面活性剤を含有することができる。好適なノニオン性界面活性剤は、例えば、US2008/0299487A1の6頁、段落[0078]に記載されている。最も好ましくは、液浸フォトレジストは、ポジ型レジストである。好ましくは、フォトレジストは、液浸フォトレジスト、EUVフォトレジスト又はeBeamフォトレジストである。

【0076】

フォトレジストを現像後、現像液組成物を基板から水性リノン液体を用いて除去する。いかなるリノン液体もこの場合使用することができる。

【実施例】

【0077】

<実施例1>

ラインスペース構造と、線幅26nm(構造寸法)と、アスペクト比約4の構造を持つフォトレジスト層を水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウム(D1)を含む現像液を用いて現像した。フォトレジスト線の間の間隔は52nmであった。

【0078】

10

20

30

40

50

シリコンウェハには100nm厚の液浸フォトレジストを形成した。超純水を浸漬液として用い、マスクを通じて波長193のUV照射線でフォトレジスト層を露光した。その後、露光したフォトレジスト層を焼成し、0.26NのD1を含む現像水溶液で現像した。焼成及び現像後のフォトレジスト層に、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を含有する化学リンス溶液を用い、化学リンス処理を行った。

【0079】

化学リンス溶液は、パドル(溜液)としてウェハに塗布した。その後、シリコンウェハをスピンドライした。

【0080】

図3は、D1を用いて現像し、リンス処理をした後に、AFMにより測定した各高さプロファイルを示す。ラインスペース寸法26nmとアスペクト比約4を持つ、乾燥したパターンフォトレジスト層は、パターン崩壊が見られなかった。フォトレジストのディープトレンチが、フォトレジストの膨張が低いことを示している。

【0081】

<比較用の実施例2>

0.26Nの水酸化テトラメチルアンモニウム(D3)を、フォトレジスト現像液溶液中で、界面活性剤D1の代わりに使用した以外は、実施例1を繰り返した。

【0082】

図4は、TMAHを用いたフォトレジスト現像処理の結果を示す。フォトレジスト線幅寸法26nmとアスペクト比約4を持つ乾燥パターンフォトレジスト層は、実施例1と比較して、顕著にパターン崩壊の増加が見られた。フォトレジスト中の浅いトレンチが、フォトレジストの強い膨張を示している。

【0083】

<実施例3>

0.26Nの水酸化ジメチルジシクロヘキシルアンモニウム(D2)を、フォトレジスト現像溶液中の界面活性剤D1の代わりに使用した以外は、実施例1を繰り返した。線幅は40nmで、フォトレジストラインの間の間隔は80nmであった。

【0084】

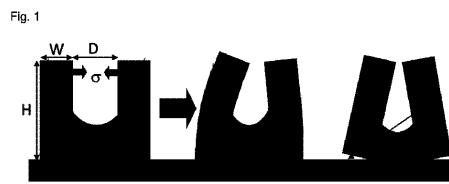
図5は、D2を用いて現像し、リンス処理をした後に、AFMにより測定した各高さプロファイルを示す。線スペース寸法40nmとアスペクト比約2.5を持つ、乾燥したパターンフォトレジスト層は、パターン崩壊が見られなかった。フォトレジストのディープトレンチが、フォトレジストの膨張が低いことを示している。

【0085】

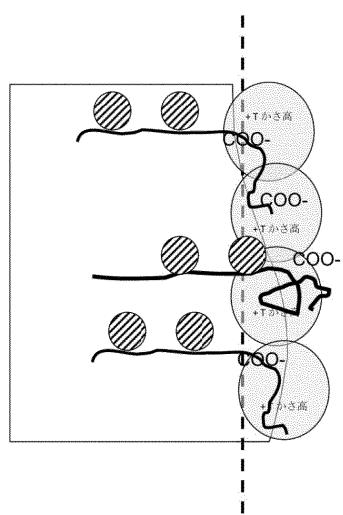
<比較用の実施例4>

フォトレジスト現像溶液中でD2に代わりに0.26NのD3を用いた以外は、実施例3を繰り返した。図6は、D3を用いたフォトレジスト現像処理の結果を示す。フォトレジスト線幅寸法40nmとアスペクト比約2.5を持つ乾燥パターンフォトレジスト層は、実施例3と比較して、顕著にパターン崩壊の増加が見られた。フォトレジスト中の浅いトレンチが、フォトレジストの強い膨張を示している。

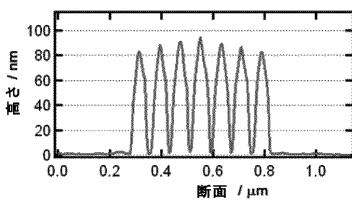
【図1】



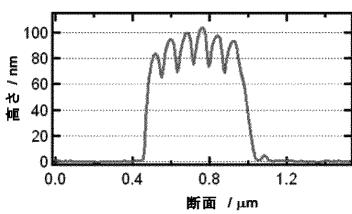
【図2】



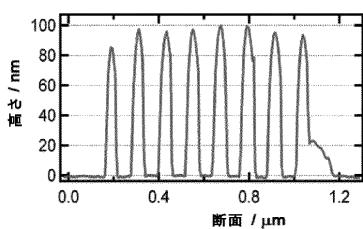
【図3】



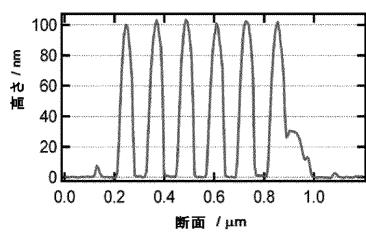
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 クリップ , アンドレアス
　　ドイツ、6 7 2 4 5 ランプスハイム、フィクトリアリング 15
(72)発明者 ホンチウク , アンドライ
　　ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、シュマーレ ガッセ 1
(72)発明者 モンテロ パンセラ , サブリナ
　　台湾、台北市、ベイトウ、レーン 75、33 ホワイトー ストリート、アパートメント 7
　　エフ - 1
(72)発明者 バーン , ツォルタン
　　ドイツ、6 7 1 3 3 マクスドルフ、クラオディウス - ローイエット - シュトラーセ 13

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2011-145557 (JP, A)
　　国際公開第2006/134902 (WO, A1)
　　特開平11-218932 (JP, A)
　　特開2014-219657 (JP, A)
　　米国特許出願公開第2005/0191585 (US, A1)
　　特開2011-066393 (JP, A)
　　特開2010-095463 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G 03 F 7 / 00 ; G 03 F 7 / 004 - 7 / 18 ; 7 / 26 - 7 / 42