

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6247693号
(P6247693)

(45) 発行日 平成29年12月13日 (2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日 (2017.11.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 251/34 (2006.01)

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/11 (2006.01)

G O 3 F 7/40 (2006.01)

C O 7 D 409/14 (2006.01)

C O 7 D 251/34 C S P F

G O 3 F 7/004 5 O 1

G O 3 F 7/11 5 O 2

G O 3 F 7/11 5 O 3

G O 3 F 7/40 5 2 1

請求項の数 12 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-531853 (P2015-531853)
 (86) (22) 出願日 平成25年9月12日 (2013.9.12)
 (65) 公表番号 特表2015-535813 (P2015-535813A)
 (43) 公表日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2013/008258
 (87) 国際公開番号 W02014/042443
 (87) 国際公開日 平成26年3月20日 (2014.3.20)
 審査請求日 平成28年9月5日 (2016.9.5)
 (31) 優先権主張番号 10-2012-0100898
 (32) 優先日 平成24年9月12日 (2012.9.12)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 515068085
 ドンジン セミケム カンパニー リミテ
 ッド
 DONGJIN SEMICHEM CO
 ., LTD.
 大韓民国, 404-817, インチョン,
 ソーグ, ペクポムーロ, 644
 (74) 代理人 100090251
 弁理士 森田 憲一
 (74) 代理人 100139594
 弁理士 山口 健次郎
 (74) 代理人 100185915
 弁理士 長山 弘典
 (74) 代理人 100194973
 弁理士 尾崎 祐朗

最終頁に続く

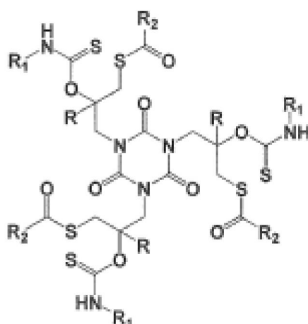
(54) 【発明の名称】 レジストパターンの下部膜形成用化合物、組成物およびこれを利用した下部膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学式 1 で表される構造を含むレジストパターンの下部膜形成用化合物：

【化 1】



(化学式 1)

(前記化学式 1 において、R は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R₁ は、一つ以上の結合部位を有するものであって、それぞれ独立して、0 ~ 6 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、R₂ は、それぞれ独立して、-CF₃ 又は -(CF₂)₃CF₃ である)。

【請求項 2】

前記化合物から形成された下部膜は、マスクを利用した部分的な露光によって、露光された部位の極性が変化し、更に、その下部膜の上部に塗布されるブロック共重合体におけ

る部分的な自己整列パターンが、その下部膜の非露光部分の上部のみで形成されることが可能であることを特徴とする、請求項 1 に記載のレジストパターンの下部膜形成用化合物。

【請求項 3】

前記 R₁ の結合部位は 2 つ以上あり、前記 R₁ の 1 つに対して、前記化学式 1 で表される化合物のうちの R₁ を除いた残りが 2 つ以上連結されて、重合体構造を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のレジストパターンの下部膜形成用化合物。

【請求項4】

前記下部膜形成用化合物の全重量平均分子量（ M_w ）は2,000～10,000であることを特徴とする、請求項3に記載のレジストパターンの下部膜形成用化合物。

10

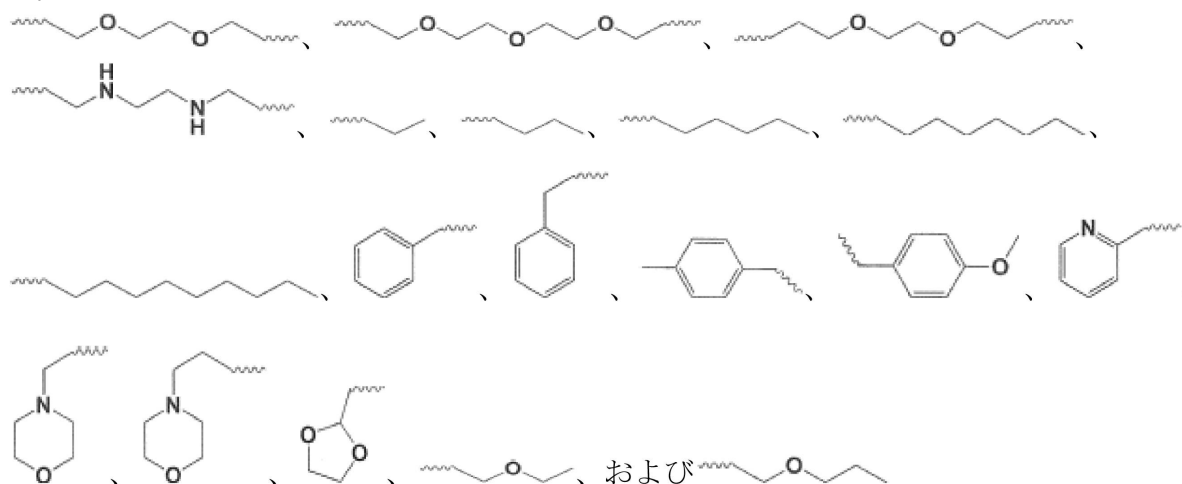
【請求項 5】

前記 R₁ は、窒素（N）、酸素（O）および / または硫黄（S）を 0 ～ 4 つ含む炭素数 1 ～ 10 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であることを特徴とする、請求項 1 に記載のレジストパターン下部膜形成用化合物。

【請求項 6】

前記 R_1 は

【化 2】



20

30

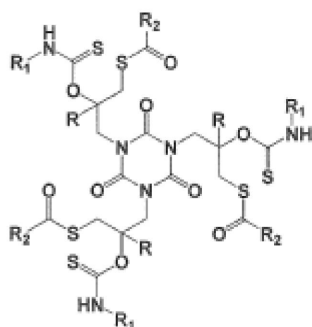
(ここで、屈曲線 () は結合部位を示す)

からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のレジストパターンの下部膜形成用化合物。

【請求項 7】

下記の化学式 1 で表される構造を含む下部膜形成用化合物と有機溶媒とを含むことを特徴とする、レジストパターン下部膜形成用組成物：

【化 3】



(化学式 1)

40

(前記化学式 1 において、R は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R₁ は、一つ以上の結合部位を有するものであって、それぞれ独立して、0 ~ 6 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、R₂

50

はそれぞれ独立して $-CF_3$ 又は $-(CF_2)_3CF_3$ である)。

【請求項 8】

架橋剤および酸発生剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 7 に記載のレジストパターン下部膜形成用組成物。

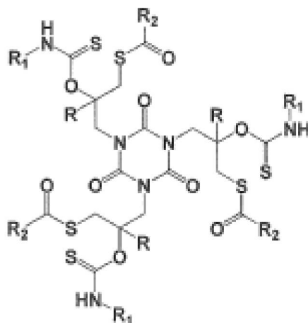
【請求項 9】

組成物全体に対して、前記下部膜形成用化合物の含有量は 0.1 ~ 5 重量%であり、前記架橋剤の含有量は 0.01 ~ 1 重量%であり、前記酸発生剤の含有量は 0.01 ~ 0.25 重量%であり、残りの成分は有機溶媒であることを特徴とする、請求項 8 に記載のレジストパターン下部膜形成用組成物。

【請求項 10】

下記の化学式 1 で表される構造を含む下部膜形成用化合物と有機溶媒とを含む下部膜形成用組成物を基板上部に塗布する段階

【化 4】



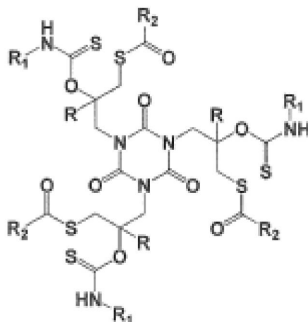
(化学式 1)

(前記化学式 1 において、R は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R₁ は、一つ以上の結合部位を有するものであって、それぞれ独立して、0 ~ 6 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、R₂ は、それぞれ独立して、 $-CF_3$ 又は $-(CF_2)_3CF_3$ である)；および前記塗布された下部膜形成用組成物から有機溶媒を除去して下部膜を硬化させる段階を含むことを特徴とする、レジストパターン下部膜の形成方法。

【請求項 11】

(a) 下記の化学式 1 で表される構造を含む下部膜形成用化合物と有機溶媒とを含む下部膜形成用組成物を基板上部に塗布し、前記塗布された下部膜形成用組成物から有機溶媒を除去して下部膜を形成する段階

【化 5】



(化学式 1)

(前記化学式 1 において、R は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R₁ は一つ以上の結合部位を有するものであって、それぞれ独立して、0 ~ 6 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、R₂ は、それぞれ独立して、 $-CF_3$ 又は $-(CF_2)_3CF_3$ である)；

(b) 前記下部膜が形成された基板の上部に、フォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成し、前記フォトレジスト膜を露光および現像してフォトレジストパターン(ガイドパターン)を形成する段階；

(c) 前記フォトレジストパターンの間に、ブロック共重合体を有機溶媒に溶解したプロ

ック共重合体溶液を塗布した後、加熱して、ブロック共重合体コーティング膜を形成する段階；

(d) 前記ブロック共重合体コーティング膜が形成された基板を前記ブロック共重合体のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度で加熱して、方向性を有する自己整列パターンを得る段階；および

(e) 前記自己整列パターンをエッチングする段階を含むことを特徴とする、微細レジストパターンの形成方法。

【請求項 12】

前記 (d) 段階で、フォトリジストパターン表面の極性によって、ブロック共重合体の極性部位がフォトリジストパターンの表面に位置し、ブロック共重合体の極性が低い部位がフォトリジストパターンの表面と遠い側に位置して、ブロック共重合体が自己整列され、前記エッチング段階でブロック共重合体の極性部位が除去されることを特徴とする、請求項 11 に記載の微細レジストパターンの形成方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はレジストパターンの下部膜形成用化合物に関し、より詳しくは、ブロック共重合体 (block copolymer: BCP) の誘導自己組織化 (directed self assembly: DSA) 工程によって、レジストパターンを形成する過程で使用される下部膜形成用化合物、組成物、およびこれを利用した下部膜の形成方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの小型化および集積化により、より微細な回路パターンを形成する必要があるため、露光装置を改善したり、パターン形成方法を改善することが研究されている。露光装置を改善する場合、初期投資費用が発生し、既存装置の活用度が低くなるという欠点があるので、パターン形成方法を改善する方がより選ばれている。

【0003】

改善されたパターン形成工程の一つとして、ブロック共重合体 (BCP) の自己整列を利用した誘導自己組織化 (DSA) パターン形成工程は、光学的なパターン形成工程の限界と思われる、パターン線幅サイズ 20 nm 以下のレジストパターンが実現されるものと期待されている。前記 DSA 工程は、既存のフォトリジストパターンの形成工程にブロック共重合体の配向特性を接ぎ木して、ブロック共重合体を一定方向に配向するようにすることによって、微細化されたレジストパターンを形成する方法である。具体的に、前記 DSA 工程においては、ウエハー (wafer)、ITO ガラス (glass) 等の基板に、既存の ArF、KrF または I-line フォトリジスト組成物を利用して所定のフォトリジストパターン (ガイドパターン) を形成した後、前記フォトリジストパターンの間の空間 (space) 部位に BCP をコーティングし加熱して BCP コーティング膜を形成する。次に、コーティングされた薄膜を BCP のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度で加熱して、BCP を再配列 (自己配列または自己配向) させ、再配列された BCP の一部を除去することによって、一定の規則性を有する自己整列レジストパターンが得られる (韓国公開特許第 10-2010-0126190 号公報、韓国特許出願 10-2011-0098838 号 (2011 年 09 月 29 日出願) など参照)。

30

40

【0004】

このように自己整列によって微細パターンを形成するためには、一般に BCP の下部膜として中立層 (neutral layer) を形成しなければならない。半導体または LCD 工程で使用されるシリコンウエハー、ITO ガラスなどの場合、材質により異なる極性を有するので、極性により配列される BCP の自己配列を妨害して、パターンの形成を難しくする。例えば、下部膜が無極性物質からなる場合、BCP の無極性部分が下部膜に隣接して位置し、下部膜が極性物質からなる場合、BCP の極性部分が下部膜に隣接して位置するこ

50

とによって、結果的に所望する垂直配向のラメラ構造のパターンが形成されず、水平配向のラメラ構造が形成される。したがって、BCPを垂直配向させて、ラメラ構造のパターンを形成するために、BCPの下部に中立層を形成する必要がある。

【0005】

このような中立層を形成するために、従来はBCPの極性部分と非極性部分の中間の極性値を有する化合物として、ヒドロキシ基が末端に位置したPS-r-PMMA (polystyrene-r-poly(methylmethacrylate)) ランダム共重合体、スチレン (styrene) ホモポリマー、スチレンとエポキシのランダム共重合体などを使用した。しかし、前記PS-r-PMMAからなる中立層の場合、BCPの垂直配向は可能であるが、ヒドロキシ基が末端に位置したPS-r-PMMA単一層 (mono layer) を形成するために、下部膜質がシリコンでなければならないし、数時間高温加熱過程が必要であるという短所がある。また、従来の中立層は1.7程度の低い屈折係数 (屈折率) を有するので、ArF露光装置を利用したフォトレジスト形成工程のフォトレジスト下部膜としては適切でない。したがって、通常、33nm以上の厚さを有する既存の有機光反射防止膜 (Antireflection Coating; ARC、単に、“反射防止膜”という) 上部に別途に10nm厚さの中立層をスピニングしたり (この場合、下部膜の総厚さは43nmとなる)、シリコンを含む反射防止膜を形成した後、その上に中立層をスピニングした後加熱し、未反応中立層を有機溶媒で溶解させて除去する複雑な工程を行うこともある。このようにグラフォエピタクシー (grapho-epitaxy) 方法の場合、中立層の下部にさらに反射防止膜を形成しなければならない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明の目的は、ブロック共重合体の自己整列を利用したレジストパターンの形成工程に用いられる、新規な下部膜形成用化合物および組成物を提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的は、基板とブロック共重合体の間に位置し、基板によってブロック共重合体の自己整列が妨害されないように、基板の影響を排除する中立層の役割を果たすだけでなく、光反射防止膜の役割を果たす下部膜形成用化合物および組成物を提供することにある。

【0008】

本発明のまた他の目的は、部分的な露光によって、露光された部分の極性が変化して、レジスト膜の部分的な自己整列が可能であるので、誘導自己組織化 (DSA) 工程による、レジストパターンの形成に特に有用な下部膜を提供することにある。

【0009】

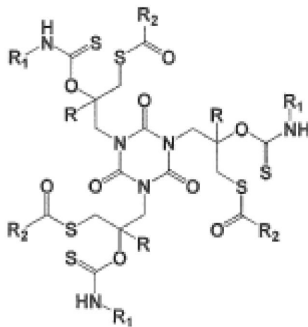
本発明のまた他の目的は、短時間に簡単な工程で下部膜の形成が可能であるだけでなく、別途の光反射防止膜を形成する必要がないので、レジストパターンの形成工程を単純化できる下部膜の形成方法および微細レジストパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために、本発明は下記の化学式1で表される構造を含むレジストパターンの下部膜形成用化合物を提供する。

【化 1】



(化学式 1)

10

【0011】

前記化学式 1 において、R は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R₁ は、一つ以上の結合部位を有するものであって、それぞれ独立して、0 ~ 6 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、R₂ は、それぞれ独立して、0 ~ 15 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基である。

【0012】

また、本発明は、前記化学式 1 で表される構造を含む下部膜形成用化合物、および有機溶媒を含むレジストパターンの下部膜形成用組成物を提供する。また、本発明は、下記の化学式 1 で表される構造を含む下部膜形成用化合物、および有機溶媒を含む下部膜形成用組成物を基板上部に塗布する段階、および前記塗布された下部膜形成用組成物から有機溶媒を除去して下部膜を硬化させる段階を含むレジストパターン下部膜の形成方法を提供する。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明による下部膜形成用化合物および組成物は、ブロック共重合体の自己整列を利用したレジストパターンの形成工程に用いられる下部膜を短時間に簡単な工程で形成することができる。本発明により形成された下部膜はブロック共重合体の自己整列のための中立層の役割だけでなく、光反射防止膜の役割を果たす。

【図面の簡単な説明】

30

【0014】

【図 1】本発明の実施例において製造された化合物の時間経過に応じた分子量変化を示す GPC グラフである。

【図 2】本発明の比較例において製造された化合物の時間経過に応じた分子量変化を示す GPC グラフである。

【図 3】本発明の実施例において形成されたレジスト膜の走査電子顕微鏡写真である。

【図 4】本発明の比較例において形成されたレジスト膜の走査電子顕微鏡写真である。

【図 5】本発明の実施例において形成された下部膜の極性を部分的に変化させた後、前記下部膜上部に形成したレジスト膜の走査電子顕微鏡写真である。

【図 6】本発明の比較例において形成された下部膜の極性を部分的に変化させた後、前記下部膜上部に形成したレジスト膜の走査電子顕微鏡写真である。

40

【図 7】本発明の実施例および比較例それぞれにおいて形成された下部膜の露光エネルギーに応じた接触角の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

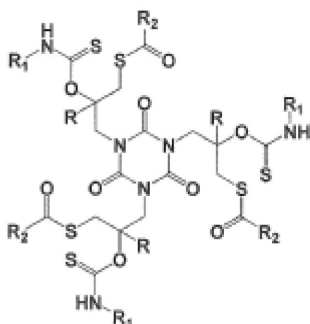
以下、本発明を詳しく説明する。

【0016】

本発明によるレジストパターンの下部膜形成用化合物は下記の化学式 1 で表される構造を含み、ブロック共重合体 (BCP) の誘導自己組織化 (DSA) 工程によって形成されるレジストパターン下部に位置する下部膜形成に使用される。

50

【化 2】



(化学式 1)

10

【0017】

前記化学式 1 において、R は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基であり、R₁ は、一つ以上の結合部位を有するものであって、それぞれ独立して、0 ~ 6 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、好ましくは窒素 (N)、酸素 (O) および / または硫黄 (S) を 0 ~ 4 つ含む炭素数 1 ~ 10 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、R₂ は、それぞれ独立して、0 ~ 15 個のヘテロ原子を含む炭素数 1 ~ 15 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基であり、好ましくは窒素 (N)、酸素 (O) および / または硫黄 (S) を 0 ~ 8 つ含む炭素数 3 ~ 10、さらに好ましくは炭素数 5 ~ 10 の鎖状または環状の飽和または不飽和炭化水素基である。ここで、前記 R₁ の結合部位が 2 つ以上である場合、前記 R₁ に、2 つ以上の前記化学式 1 で表されるイソシアヌレート化合物のうち、R₁ を除いた残りが連結される (つまり、2 つ以上の化学式 1 で表されるイソシアヌレート化合物が一つの R₁ を共有する)。このように前記化学式 1 で表されるイソシアヌレート化合物は R₁ を共有しながら継続して結合して高分子 (重合体) 構造を有する下部膜形成用化合物を形成することができる。したがって、前記化学式 1 で表されるイソシアヌレート化合物は単独で下部膜形成用化合物を形成することができ、下部膜形成用化合物の全体の重量平均分子量 (Mw) が好ましくは 2,000 ~ 10,000、さらに好ましくは 4,000 ~ 8,000 となるように、2 つ以上の化学式 1 で表されるイソシアヌレート化合物が結合していることもできる。ここで、前記イソシアヌレート化合物の結合個数が多すぎれば、溶媒に対する下部膜形成用化合物の溶解性が低くなり、エッチング工程で下部膜のエッチング率が低下する恐れがある。

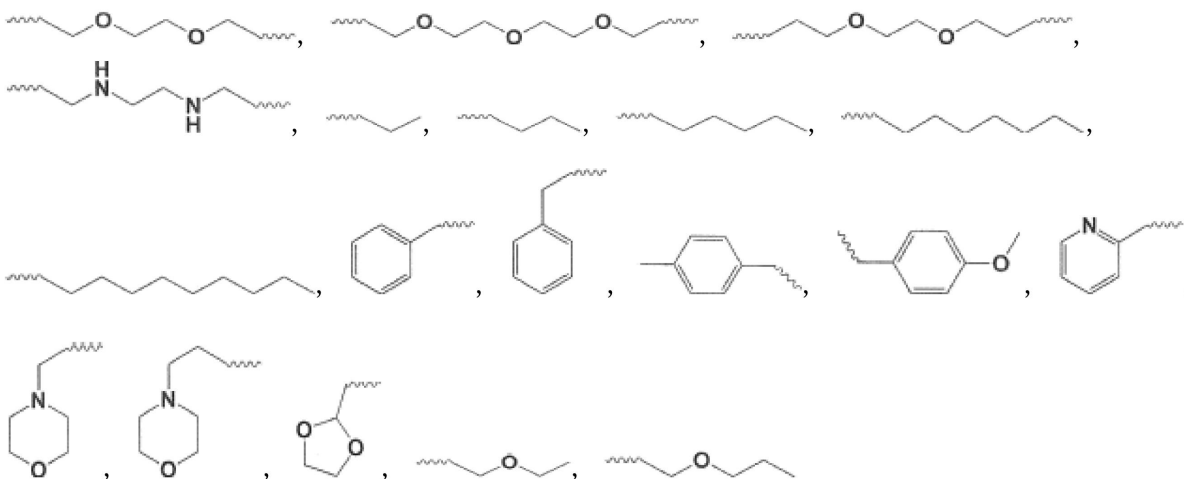
20

30

【0018】

前記 R₁ の具体的な例としては、

【化 3】



40

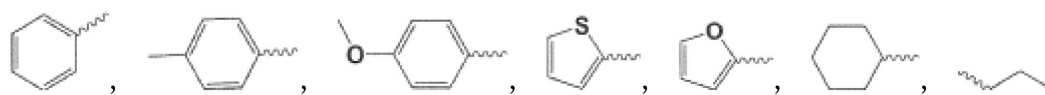
(ここで、屈曲線 (~~~~) は結合部位を示す)

などのヘテロ原子を含むか若しくは含まないアルキル基、アリール基、アリールアルキル

50

基、アルキルアリール基などを例示でき、前記 R_2 の具体的な例としては、

【化 4】



(ここで、屈曲線 (~~~~) は結合部位を示す)

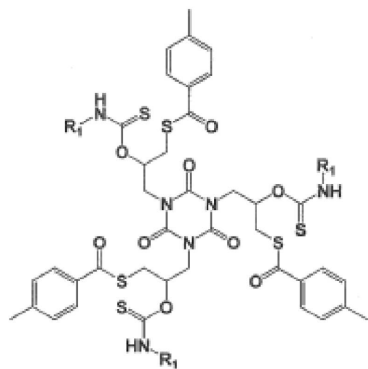
、 $-CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ などのヘテロ原子を含むか若しくは含まないアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基などを例示することができる。

10

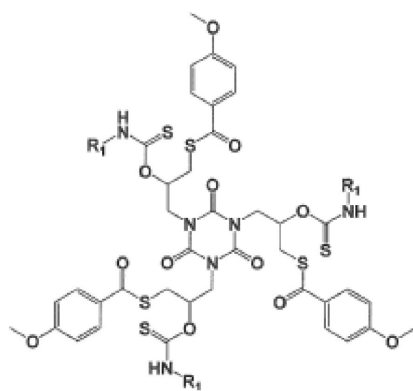
【0019】

前記化学式 1 で表されるイソシアヌレート化合物の代表的な例としては、下記の化学式 1 a ~ 1 i で表される化合物を例示することができる。

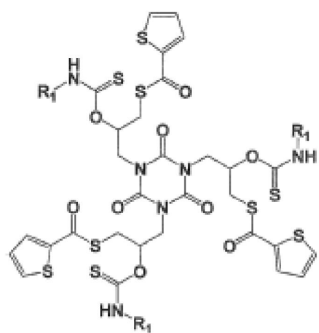
10



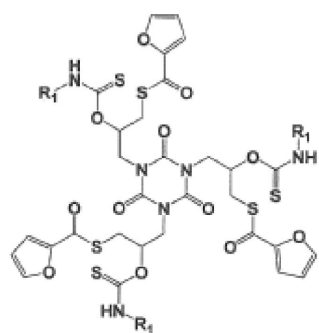
20



30

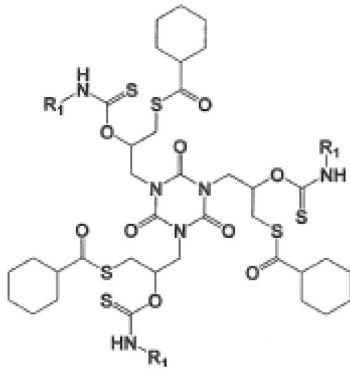


40



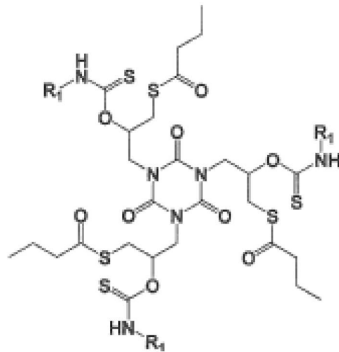
(化学式 1 e)

【化 6】



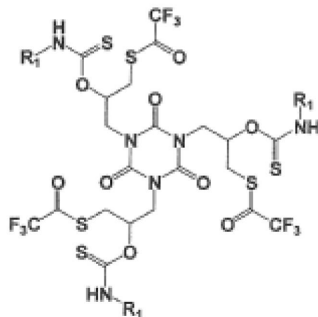
(化学式 1 f)

10



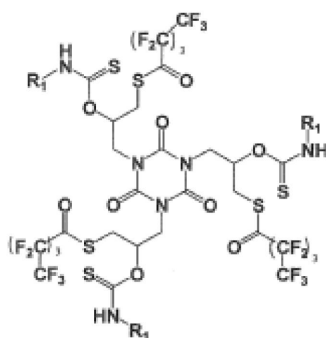
(化学式 1 g)

20



(化学式 1 h)

30



(化学式 1 i)

【 0 0 2 0 】

40

前記化学式 1 a ~ 1 i において、 R_1 は前記化学式 1 で定義されたものと同一であり、前記 R_1 の結合部位が 2 つ以上である場合、2 つ以上の前記化学式 1 a ~ 1 i で表されるイソシアヌレート化合物が R_1 を共有しながら連結して、高分子構造を形成することができる。

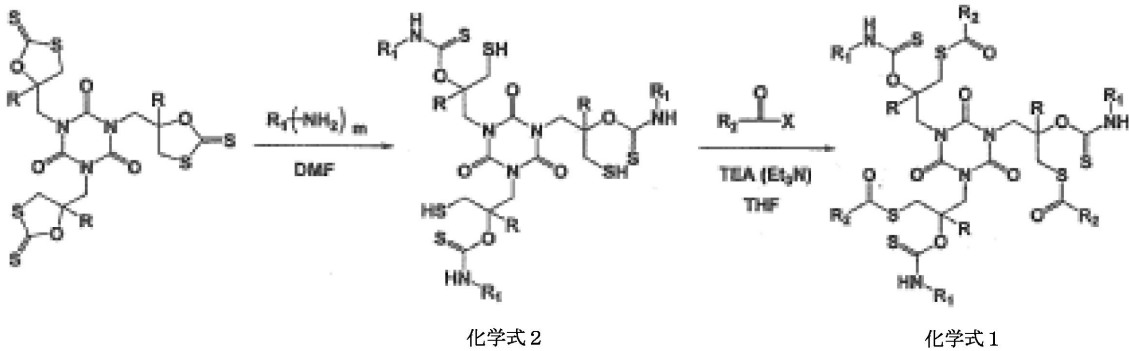
【 0 0 2 1 】

前記化学式 1 で表されるイソシアヌレート化合物は、下記反応式 1 に示したように、(i) 常温 (25) のジメチルホルムアミド (dimethyl formamide : DMF) 溶媒下で、トリス (1, 3 - オキサチオラン - 2 - チオン - 5 - イルメチル) イソシアヌレート (tris(1,3-oxathiolane-2-thion-5-ylmethyl)isocyanurate) または トリス (5 - メチル - 1, 3 - オキサチオラン - 2 - チオン - 5 - イルメチル) イソシアヌレート (tris(5-methy

50

l-1,3-oxathiolane-2-thion-5-ylmethyl)isocyanurate) を一つ以上のアミン基 (- NH₂) および R₁ を含む化合物と 15 ~ 30 時間反応させて、下記の化学式 2 で表されるイソシアヌレート化合物を形成した後、(i i) 化学式 2 で表されるイソシアヌレート化合物をテトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、トリエチルアミン (triethylamine : TEA) を添加し温度を 0 に低くした後、R₂ を含むハロゲン化アシルまたはアンハイドライド化合物を添加し 1 時間反応させた後、再び常温 (25) で 10 ~ 24 時間反応させて得られる。

【化 7】



10

【 0 0 2 2 】

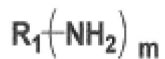
前記反応式 1 において、R、R₁ および R₂ は前記化学式 1 で定義されたものと同一であり、X は塩素 (Cl)、臭素 (Br) などのハロゲン化物であり、m は 1 以上の整数として、例えば、1 ~ 3 の整数、好ましくは 1 または 2 である。

20

【 0 0 2 3 】

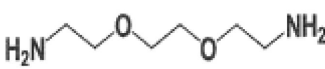
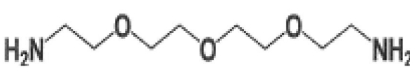
ここで、前記一つ以上のアミン基 (- NH₂) および R₁ を含む化合物 (


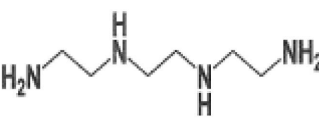
【化 8】





) としては、

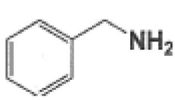
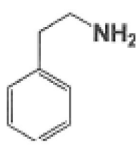
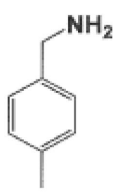
【化 9】

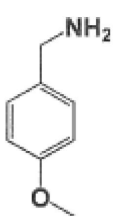
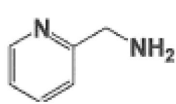
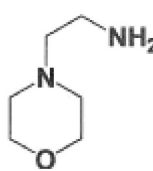
 (化学式 3 a)、 (化学式 3 b)、

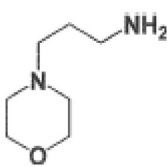
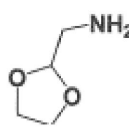
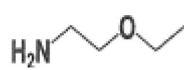
 (化学式 3 c)、 (化学式 3 d)、

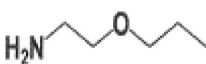
 (化学式 3 e)、 (化学式 3 f)、 (化学式 3 g)、

 (化学式 3 h)、 (化学式 3 i)、

 (化学式 3 j)、 (化学式 3 k)、 (化学式 3 l)、

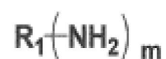
 (化学式 3 m)、 (化学式 3 n)、 (化学式 3 o)、

 (化学式 3 p)、 (化学式 3 q)、 (化学式 3 r)、

 (化学式 3 s)

などを単独または 2 つ以上混合して使用することができる。ここで、前記 m が 2 以上である場合、前記化合物 (

【化 10】

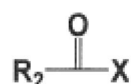


) に、2 つ以上のトリス (1 , 3 - オキサチオラン - 2 - チオン - 5 - イルメチル) イソシアヌレートまたはトリス (5 - メチル - 1 , 3 - オキサチオラン - 2 - チオン - 5 - イルメチル) イソシアヌレートが反応して、前記化学式 1 および化学式 2 で表されるイソシアヌレート化合物が高分子 (重合体) 構造を有することができる。

【0024】

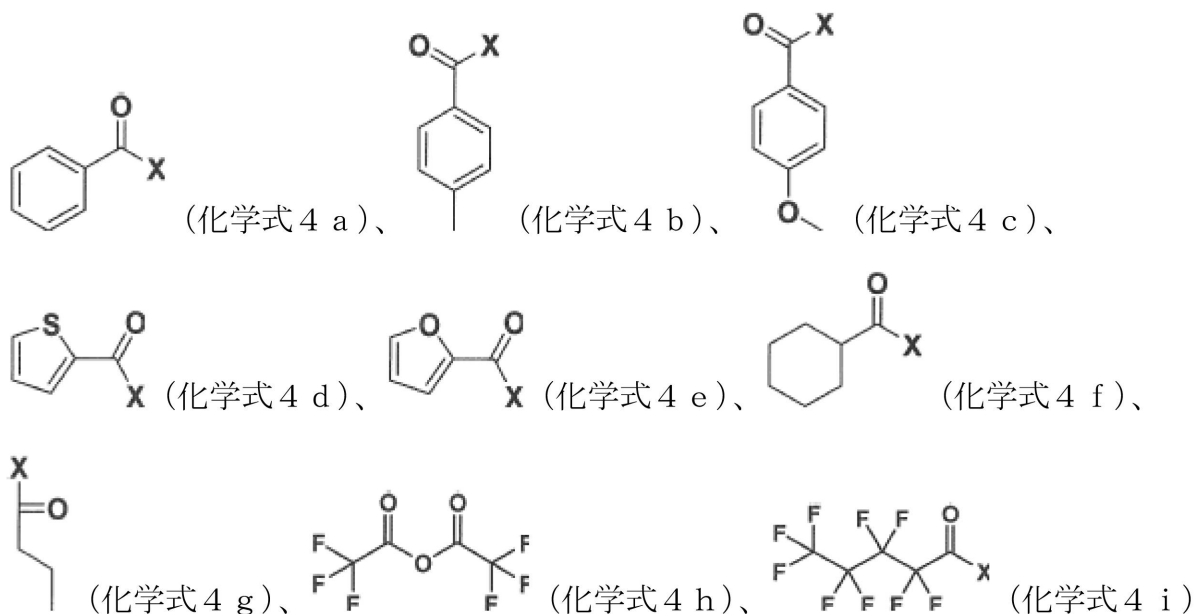
前記 R_2 を含むアシルクロライドまたはアンハイドライド化合物 (

【化 11】



) の具体的な例としては、

【化 1 2】



等を例示することができる（前記化学式 4 a ~ 4 i において、X は塩素（Cl）または臭素（Br）である）。

【0025】

本発明によるレジストパターン下部膜形成用組成物は、前記化学式 1 で表される構造を含む下部膜形成用化合物および有機溶媒を含み、必要に応じて、架橋剤、酸発生剤などをさらに含むことができる。前記下部膜形成用化合物は、2 つ以上のアミン基および R₁ を含む化合物から合成されて高分子構造を有するものまたは下部膜の形成過程において、前記架橋剤によって架橋されて高分子構造を有するのが好ましい。このとき、前記高分子構造を有する下部膜形成用化合物の好ましい重量平均分子量（Mw）は 2,000 ~ 10,000、さらに好ましくは 4,000 ~ 8,000 である。前記重量平均分子量が 2,000 未満であれば、形成された下部膜がフォトレジスト溶媒によって溶解する恐れがあり、前記分子量が 10,000 を超えれば、溶媒に対する溶解性が低くなり、乾式エッチング工程で下部膜のエッチング率が低下する恐れがある。前記下部膜形成用化合物の含有量は、組成物全体に対して 0.1 ~ 5 重量%、好ましくは 0.5 ~ 2 重量%である。前記化合物の含有量が 0.1 重量%未満であれば、下部膜が形成されない恐れがあり、5 重量%を超えれば、形成された下部膜の均一性など物性が低下し、所望する厚さのコーティング膜を形成できない恐れがある。

【0026】

前記架橋剤は、前記下部膜形成用化合物を架橋させて高分子構造を形成し、下部膜の形成を促進させることであって、前記下部膜形成用化合物を架橋させることができる通常の架橋剤が制限なしに用いられ、例えば、メラミン（melamine）系架橋剤を使用することができる。前記架橋剤の含有量は、組成物全体に対して 0.01 ~ 1 重量%、好ましくは 0.05 ~ 0.5 重量%である。前記架橋剤の含有量が 0.01 重量%未満であれば、下部膜が円滑に形成できない恐れがあり、1 重量%を超えれば、形成された下部膜の極性が変化して、ブロック共重合体を利用して DSA パターン形成の際、パターンが形成されない恐れがある。

【0027】

本発明に使用される酸発生剤（acid generator）は前記下部膜形成用化合物の架橋反応を促進させるためのものであって、通常の酸発生剤を使用することができる。前記酸発生剤としては、通常のスルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、アミン塩系化合物、これらの混合物などが用いられ、好ましくはトリフェニルスルホニウムノナフレート（triphenylsulfonium nonaflate）、ドデシルベンゼンスルホン酸（dodecylbenzenesulfonic acid）、パラトルエンスルホン酸（paratoluenesulfonic acid）、これらの混合物などが用いられ

る。前記酸発生剤の含有量は、組成物全体に対して 0.01 ~ 0.25 重量%、好ましくは 0.05 ~ 0.2 重量%である。前記酸発生剤の含有量が 0.01 重量%未満であれば、架橋反応に必要な酸の量が不十分で、下部膜が形成できない恐れがあり、0.25 重量%を超えれば、高温加熱工程の際に煙 (fume) が発生して装置を汚染させる恐れがある。

【0028】

本発明の組成物に用いられる有機溶媒としては、下部膜の形成に使用される通常の有機溶媒を制限なしに用いることができ、例えば、シクロヘキサノン (cyclohexanone)、シクロペンタノン (cyclopentanone)、ブチロラクトン (butyrolactone)、ジメチルアセトアミド (dimethylacetamide)、ジメチルホルムアミド (dimethylformamide)、ジメチルスルホキシド (dimethylsulfoxide)、N-メチルピロリドン (N-methylpyrrolidone: NMP)、テトラヒドロフルフリルアルコール (tetrahydrofurfural alcohol)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (Propylene Glycol Monomethyl Ether: PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate: PGMEA)、乳酸エチル (ethyl lactate) などの有機溶媒を単独または混合して使用することができる。前記有機溶媒の含有量は、前記下部膜形成用組成物を溶解可能な量を使用しなければならないし、組成物全体に対して前記下部膜形成用化合物、架橋剤および酸発生剤を除いた残りの含有量 (例えば、93.75 ~ 99.88 重量%) である。

【0029】

本発明によるレジストパターン下部膜の形成方法は、前記下部膜形成用組成物をシリコンウエハー、アルミニウム、ガラスなどの基板 (被エッチング層) 上部に塗布する段階、および前記塗布された下部膜形成用組成物から有機溶媒を除去して下部膜を硬化させる段階を含む。前記下部膜形成用組成物を塗布する段階はスピンコーティング、ローラコーティングなど通常の方法で行うことができ、前記塗布された下部膜形成用組成物を硬化させる段階は、塗布された組成物を高温プレート、対流オープンなどの装置で加熱して遂行できる。前記加熱温度は、通常、90 ~ 240、好ましくは 150 ~ 220、さらに好ましくは 180 ~ 210 である。前記加熱温度が 90 未満であれば、下部膜形成用組成物の有機溶媒が十分に除去されなかったり、架橋反応が十分に行われなくて、今後フォトレジスト組成物などのコーティング時に下部膜が溶解する恐れがある。一方、前記加熱温度が 240 を超えれば下部膜の組成が化学的に不安定になる恐れがある。

【0030】

本発明による下部膜が形成された後、通常の誘導自己組織化 (DSA) 工程によってレジストパターンを形成することができる。例えば、(a) 前記下部膜が形成された基板の上部に、フォトレジスト組成物を塗布してフォトレジスト膜を形成し、前記フォトレジスト膜を露光および現像してフォトレジストパターン (ガイドパターンまたは 1 次パターン) を形成し、(b) 前記フォトレジストパターン (ガイドパターン) の間に、ポリスチレン-ブロック-ポリメチルメタクリレートなどのブロック共重合体 (BCP) を有機溶媒に溶解させたブロック共重合体溶液を塗布した後、加熱して、ブロック共重合体コーティング膜を形成する。次に、(c) 前記ブロック共重合体コーティング膜が形成された基板を前記ブロック共重合体のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度で、例えば、1 ~ 600 分間加熱して (annealing)、方向性を有する自己整列パターンを得て、(d) 前記自己整列パターンをエッチング (例えば、ドライエッチング、O₂ RIE (reactive ion etching)) することによって、微細レジストパターンを形成することができる。前記 (c) 段階で、フォトレジストパターン表面の極性によって、BCP の極性部位がフォトレジストパターンの表面に位置し、BCP の極性が低い部位がフォトレジストパターン表面と遠い側に位置して、BCP が自己整列され、前記エッチング段階 ((d) 段階) で BCP の極性部位 (メチルメタクリレート部位) を除去して、微細レジストパターンを形成することができる。

【0031】

本発明により、前記化学式 1 で表される化合物から形成される下部膜は、前記化学式 1

で表される化合物が架橋されて形成されるものであって、自己整列されるブロック共重合体と基板の間に位置して、基板によってブロック共重合体の自己整列が妨害されないように基板の影響を排除する中立層の役割を果たす。また、前記化学式 1 の化合物から形成される下部膜は高い屈折率値（通常、1.90 以上の屈折率）を有するので、30 nm 以下、好ましくは 25 nm 以下、さらに好ましくは 23 nm 程度の厚さに形成しても、光の反射を十分に抑制できる、光反射防止膜の役割を同時に行う。したがって、本発明により形成される下部膜は BCP のレジストパターン（通常、100 nm 以下の厚さを有する）を形成後、BCP レジストパターンを利用したエッチング工程で、容易に除去することができる。

【0032】

このように、本発明により形成された下部膜が、ArF（193 nm）エキシマレーザーなどを露光源として使用するフォトリソグラフィ工程およびブロック共重合体の自己整列を利用したレジストパターンの形成工程において、中立層の役割のみならず、有機反射防止膜の役割を同時に行うので、本発明は下部膜形成工程を単純化させ、工程時間を短縮させる。また、本発明による化合物から形成された下部膜は、マスクを利用した部分的な露光によって、部分的に極性が変化するので、レジスト膜の部分的な自己整列も可能である。このように、選択的な露光領域で、レジスト膜の部分的な自己整列が可能であるので、現在、半導体パターンの DSA 工程の使用の際に問題となるバルク領域における、所望しないパターン形成を抑制することができる。また、本発明による化合物は、化合物内に芳香族成分が少ないので、エッチング速度が速く、下部膜の厚さを減少させることができるので、露光後のエッチング工程をさらに容易に進行することができる。

【0033】

以下、具体的な実施例および比較例を通して本発明をより詳しく説明する。以下の実施例は本発明を例示するためのものであって、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

【0034】

[実施例 1] 化学式 1 a で表される下部膜形成用化合物の製造

A. 化学式 5 で表されるイソシアヌレート化合物の製造

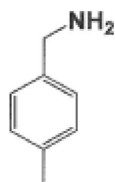
トリス（1, 3 - オキサチオラン - 2 - チオン - 5 - イルメチル）イソシアヌレート 5 g（0.0095 モル）、前記化学式 3 a で表される化合物（

【化 1 3】



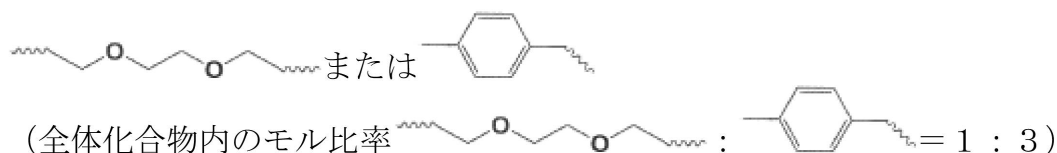
) 1.41 g（0.0095 モル）、前記化学式 3 1 で表される化合物（

【化 1 4】



) 3.46 g（0.0285 モル）およびジメチルホルムアミド（DMF）55.91 g を混合し、常温（25℃）で 24 時間攪拌しながら反応させて、下記の化学式 5 で表されるイソシアヌレート化合物を製造した（収率：85%、重量平均分子量（Mw）：4,905、多分散指数（PDI）：1.83）。下記の化学式 5 において、R₁ は

【化 1 5】



10

20

30

40

50

であり、 R_1 が

【化 1 6】



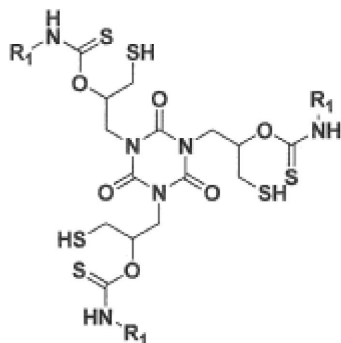
である場合、下記の化学式 5 で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R_1 (

【化 1 7】



) を共有しながら連結して高分子 (重合体) を形成する。

【化 1 8】



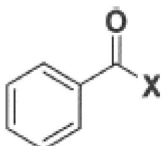
(化学式 5)

【0035】

B. 化学式 1 a で表されるイソシアヌレート化合物の製造

250 mL 丸底フラスコにテトラヒドロフラン (THF) 76.29 g を入れて、前記化学式 5 で表される化合物 10 g を入れて溶解した後、トリエチルアミン (triethylamine: TEA) 3.96 g を添加し、氷浴 (ice-bath) を使って温度を 0 に低くした。前記溶液に前記化学式 4 a で表される化合物 (

【化 1 9】



、X は塩素 (Cl)

) 5.48 g を徐々に滴下した後、30 分間反応させ、前記氷浴を除去した後、15 時間さらに反応させた。反応終結後、固体をろ過し、残った溶液をジエチルエーテル (diethyl ether) に沈殿させた後、ろ過および乾燥して、前記化学式 1 a で表されるイソシアヌレート化合物を製造した (収率: 69.8%、重量平均分子量 (Mw): 5,241、多分散指数 (PDI): 1.84)。前記化学式 1 a において、 R_1 は

【化 2 0】



(全体化合物内のモル比率  :  = 1 : 3)

であり、 R_1 が

【化 2 1】



である場合、下記の化学式 1 a で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R_1 (

【化 2 2】



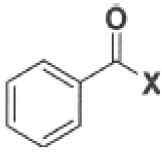
) を共有しながら連結して高分子を形成する。

【 0 0 3 6 】

[実施例 2] 化学式 1 b で表される下部膜形成用化合物の製造

前記化学式 4 a で表される化合物 (

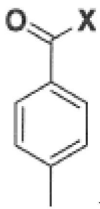
【 化 2 3 】



、Xは塩素 (C 1)

) 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 b で表される化合物 (

【 化 2 4 】



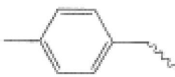
、Xは塩素 (C 1)

) 6 . 0 3 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 b で表される下部膜形成用化合物を製造した (収率 : 7 3 . 0 % 、重量平均分子量 (M w) : 5 , 5 8 1 、多分散指数 (P D I) : 1 . 8 3) 。前記化学式 1 b において、R₁ は

【 化 2 5 】



または



(全体化合物内のモル比率  :  = 1 : 3)

であり、R₁ が

【 化 2 6 】



である場合、下記の化学式 1 b で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R₁ (

【 化 2 7 】



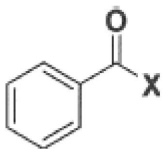
) を共有しながら連結して高分子を形成する。

【 0 0 3 7 】

[実施例 3] 化学式 1 c で表される下部膜形成用化合物の製造

前記化学式 4 a で表される化合物 (

【 化 2 8 】



、Xは塩素 (C 1)

) 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 c で表される化合物 (

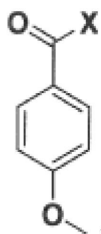
10

20

30

40

【化 2 9】



、Xは塩素 (C 1)

） 6 . 6 5 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 c で表される下部膜形成用化合物を製造した（収率： 6 6 . 7 %、重量平均分子量（Mw）： 5 , 7 5 1 、多分散指数（PDI）： 1 . 8 0 ）。前記化学式 1 c において、R₁ は

【化 3 0】



（全体化合物内のモル比率 : = 1 : 3 ）

であり、R₁ が

【化 3 1】



である場合、下記の化学式 1 c で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R₁ (

【化 3 2】



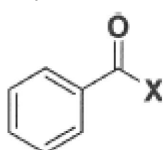
）を共有しながら連結して高分子を形成する。

【0038】

[実施例 4] 化学式 1 d で表される下部膜形成用化合物の製造

前記化学式 4 a で表される化合物 (

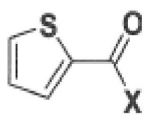
【化 3 3】



、Xは塩素 (C 1)

） 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 d で表される化合物 (

【化 3 4】



X、Xは塩素 (C 1)

） 5 . 7 4 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 d で表される下部膜形成用化合物を製造した（収率： 7 1 . 8 %、重量平均分子量（Mw）： 5 , 3 3 6 、多分散指数（PDI）： 1 . 8 6 ）。前記化学式 1 d において、R₁ は

【化 3 5】



（全体化合物内のモル比率 : = 1 : 3 ）

であり、R₁ が

10

20

30

40

【化 3 6】



である場合、下記の化学式 1 d で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R_1 (

【化 3 7】



) を共有しながら連結して高分子を形成する。

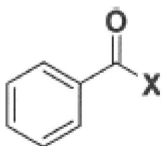
【0039】

[実施例 5] 化学式 1 e で表される下部膜形成用化合物の製造

10

前記化学式 4 a で表される化合物 (

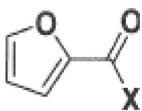
【化 3 8】



、X は塩素 (C 1)

) 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 e で表される化合物 (

【化 3 9】



X、X は塩素 (C 1)

20

) 5 . 1 1 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 e で表される下部膜形成用化合物を製造した (収率 : 7 8 . 6 % 、重量平均分子量 (M_w) : 5 , 1 2 1 、多分散指数 (PDI) : 1 . 8 1) 。前記化学式 1 e において、 R_1 は

【化 4 0】



(全体化合物内のモル比率  :  = 1 : 3)

であり、 R_1 が

30

【化 4 1】



である場合、下記の化学式 1 e で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R_1 (

【化 4 2】



) を共有しながら連結して高分子を形成する。

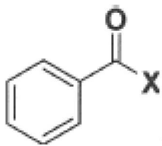
【0040】

[実施例 6] 化学式 1 f で表される下部膜形成用化合物の製造

40

前記化学式 4 a で表される化合物 (

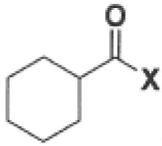
【化 4 3】



、X は塩素 (C 1)

) 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 f で表される化合物 (

【化 4 4】



、Xは塩素 (C 1)

) 5 . 7 4 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 f で表される下部膜形成用化合物を製造した (収率 : 6 2 . 2 %、重量平均分子量 (M_w) : 4 , 9 0 8、多分散指数 (PDI) : 1 . 9 0)。前記化学式 1 f において、R₁ は

【化 4 5】



(全体化合物内のモル比率  :  = 1 : 3)

であり、R₁ が

【化 4 6】



である場合、下記の化学式 1 f で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R₁ (

【化 4 7】



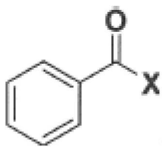
) を共有しながら連結して高分子を形成する。

【0 0 4 1】

[実施例 7] 化学式 1 g で表される下部膜形成用化合物の製造

前記化学式 4 a で表される化合物 (

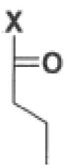
【化 4 8】



、Xは塩素 (C 1)

) 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 g で表される化合物 (

【化 4 9】



、Xは塩素 (C 1)

) 4 . 1 6 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 g で表される下部膜形成用化合物を製造した (収率 : 6 2 . 2 %、重量平均分子量 (M_w) : 5 , 2 1 8、多分散指数 (PDI) : 1 . 8 4)。前記化学式 1 g において、R₁ は

【化 5 0】



(全体化合物内のモル比率  :  = 1 : 3)

であり、R₁ が

10

20

30

40

【化 5 1】



である場合、下記の化学式 1 g で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R₁ (

【化 5 2】



) を共有しながら連結して高分子を形成する。

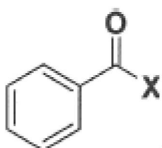
【0042】

[実施例 8] 化学式 1 h で表される下部膜形成用化合物の製造

10

前記化学式 4 a で表される化合物 (

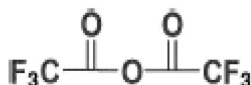
【化 5 3】



、X は塩素 (C 1)

) 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 h で表される化合物 (

【化 5 4】



20

) 8 . 1 8 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 h で表される下部膜形成用化合物を製造した (収率 : 7 2 . 5 %、重量平均分子量 (M_w) : 5 , 6 6 4、多分散指数 (PDI) : 1 . 9 2)。前記化学式 1 h において、R₁ は

【化 5 5】



(全体化合物内のモル比率  :  = 1 : 3)

であり、R₁ が

30

【化 5 6】



である場合、下記の化学式 1 h で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R₁ (

【化 5 7】



) を共有しながら連結して高分子を形成する。

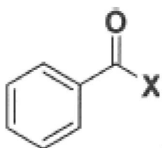
【0043】

[実施例 9] 化学式 1 i で表される下部膜形成用化合物の製造

40

前記化学式 4 a で表される化合物 (

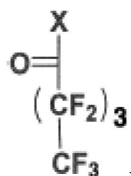
【化 5 8】



、X は塩素 (C 1)

) 5 . 4 8 g の代わりに、前記化学式 4 i で表される化合物 (

【化 5 9】



CF_3 、Xは塩素 (C 1)

) 1 1 . 0 1 g を使ったのを除いては、実施例 1 と同様な方法で、化学式 1 i で表される下部膜形成用化合物を製造した (収率 : 6 8 . 4 %、重量平均分子量 (Mw) : 6 , 3 4 4、多分散指数 (PDI) : 2 . 0 1)。前記化学式 1 i において、 R_1 は

【化 6 0】



(全体化合物内のモル比率  :  = 1 : 3)

であり、 R_1 が

【化 6 1】



である場合、下記の化学式 1 i で表されるイソシアヌレート化合物 2 つが、前記 R_1 (

【化 6 2】



) を共有しながら連結して高分子を形成する。

【0 0 4 4】

[比較例 1] 化学式 5 で表される下部膜形成用化合物の製造

実施例 1 の A 段階により、化学式 5 で表される下部膜形成用化合物を製造した。

【0 0 4 5】

[実験例] 下部膜形成用化合物の安定性評価

実施例 1 において製造された化合物 (化学式 1 a、キャッピング (capping) 後の化合物) と比較例 1 において製造された化合物 (化学式 5、キャッピング前の化合物) を高温 (40) で 2 ヶ月間保管し、GPC (Gel Permeation Chromatography) を使用し、1 週間単位で分子量を測定し、その結果を図 1 および図 2 にそれぞれ示した。図 1 および図 2 の GPC グラフから、本発明の実施例 1 による下部膜形成用化合物 (化学式 1 a) は時間の変化にも GPC グラフの変動が少ないので、化合物の安定性に優れているが、比較例 1 による化合物 (化学式 5) は GPC グラフが相対的に多く変化するので、安定性が低いことが分かる。前記化学式 5 で表される化合物はチオール基 (- SH) が存在するので、常温 (25) でジスルフィド結合 (disulfide bond) を形成することができて、安定性は低い。化学式 5 で表される化合物のチオール (- SH) 基をキャッピングした化学式 1 a で表される化合物は反応サイトがないので、常温 (25) 以上の温度でも安定性を有する。

【0 0 4 6】

[実施例 1 0 ~ 2 7、比較例 2] 下部膜形成用組成物の製造および下部膜の形成

下記表 1 に示すように、実施例 1 ~ 9 で製造した下部膜形成用化合物 (化学式 1 a ~ 1 i) 3 重量%、架橋剤 (商品名 : PL 1 1 7 4、C y t e c I n d u s t r i e s I n c . 製) 0 . 2 重量%および酸発生剤 (トリフェニルスルホニウムノナフレートまたはテトラブチルアンモニウムノナフレート) 0 . 1 重量%をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル混合溶液 (PGMEA / PGME) 9 6 . 7 重量%に溶解させ攪拌して、下部膜形成用組成物を製造した (実施例 1 0 ~ 2 7)。また、下部膜形成用化合物として、有機反射防止膜形成用化合物であ

10

20

30

40

50

る D A R C - A 1 2 5 (株式会社ドンジンセミケム製) を使用して、同じ組成で下部膜形成用組成物を製造した (比較例 2) 。前記下部膜形成用組成物をシリコンウエハーの被エッチング層の上部にスピンコーティングし、205 で60秒間ベーク (bake) して、230 厚さの下部膜を形成した。

【 0 0 4 7 】

誘電膜エッチング基 (dielectric etcher、製品名 : E x e l a n H P T、ラムリサーチ社製) を利用して、形成された下部膜をドライエッチングガス (C F ₄) で13秒間エッチングして、下部膜のエッチング率 (etch rate、nm / 秒) を測定し、エリプソメータ (ellipsometer、製造会社 : J . A . W o o l a m、製品名 : V U V - 3 0 3) を利用して下部膜の屈折率および吸光係数 (k 値) を測定した。また、接触角測定装置 (C o n t a c t a n g l e 測定器、製品名 : D S A - 1 0 0 S、K R U S S 社製) を利用して、ウエハーの下部膜に脱イオン水 5 μ L を滴下し、5秒間の接触角平均値を測定して、その結果を下記表 1 に併せて示した。

10

【 0 0 4 8 】

【表 1】

	下部膜 形成用 化合物	(i) 架橋剤／ (ii) 酸発生剤／ (iii) 溶媒	屈折率	吸光 係数	エッチ ング率	接触角 (度)
実施例 10	化学式 1a 3 重量%	(i) PL 1174 0.2 重量% (ii) トリフェニルスルホ ニウムノナフレート 0.1 重量% (iii) PGMEA/PGME(7/3) 96.7 重量%	1.96	0.42	12.8	78
実施例 11	化学式 1b 3 重量%		1.97	0.43	12.5	78
実施例 12	化学式 1c 3 重量%		1.96	0.42	13.4	76
実施例 13	化学式 1d 3 重量%		1.98	0.40	14.0	76
実施例 14	化学式 1e 3 重量%		1.97	0.39	13.6	75
実施例 15	化学式 1f 3 重量%		1.97	0.29	14.2	81
実施例 16	化学式 1g 3 重量%		1.96	0.28	14.5	73
実施例 17	化学式 1h 3 重量%		1.98	0.27	13.5	84
実施例 18	化学式 1i 3 重量%		1.95	0.30	13.8	87
実施例 19	化学式 1a 3 重量%	(i) PL 1174 0.2 重量% (ii) テトラブチルアンモ ニウムノナフレート 0.1 重量% (iii) PGMEA/PGME(7/3) 96.7 重量%	1.94	0.42	12.6	77
実施例 20	化学式 1b 3 重量%		1.94	0.42	12.7	79
実施例 21	化学式 1c 3 重量%		1.93	0.40	12.9	79
実施例 22	化学式 1d 3 重量%		1.97	0.41	12.5	77
実施例 23	化学式 1e 3 重量%		1.96	0.41	13.4	76
実施例 24	化学式 1f 3 重量%		1.95	0.26	13.8	83
実施例 25	化学式 1g 3 重量%		1.92	0.25	13.9	74
実施例 26	化学式 1h 3 重量%		1.96	0.28	13.0	85
実施例 27	化学式 1i 3 重量%		1.95	0.27	13.1	86
比較例 2	DARC-A125		1.72	0.66	4.1	67

前記表 1 から、本発明により形成された下部膜は 1 9 3 n m 短波長の光でも高屈折率 (

10

20

30

40

50

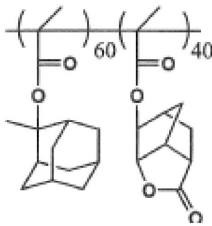
High refractive index) を示し、エッチング率が高くてエッチングによって容易に除去することができ、チオール (- S H) 基をキャッピングするキャッピング物質 (capping material) の変化によって、下部膜の吸光係数 (k 値) を調節できることが分かる。

【 0 0 4 9 】

[実施例 2 8 ~ 4 5 、 比較例 3] フォトレジストパターンの形成

実施例 1 0 ~ 2 7 により形成された下部膜の上部に、感光性高分子 (

【 化 6 3 】



、重量平均分子量 (M_w) = 6, 5 0 0 、多分散度 (PDI) = 1. 7 5

) 5 g 、トリフェニルスルホニウムノナフレート 0 . 2 g 、トリオクチルアミン 0 . 0 2 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 g からなるフォトレジスト組成物を 1 , 3 0 0 の厚さで塗布し、1 1 0 で 6 0 秒間ソフトベークして、フォトレジスト膜を形成した。ラインアンドスペース (L / S) パターンを有する露光マスクおよび 1 9 3 n m A r F 露光装置 (A S M L 1 2 0 0 B 、 0 . 8 5 N A) を使用して、前記フォトレジスト膜を露光させ、1 1 0 で 6 0 秒間ポストベークした後、2 . 3 8 重量 % の T M A H (tetramethylammonium hydroxide) 水溶液で現像して、線幅 8 0 n m の 1 : 2 ライン / スペース (L / S) パターンを形成した。再び、露光装置を利用して、形成されたパターンをパルク露光 (flood exposure) した後、2 0 0 で 6 0 秒間ハードベークして、硬化 (curing) した 1 次フォトレジストパターンを得た (実施例 2 8 ~ 4 5) 。前記実施例 2 8 と同様な方法で、比較例 2 により形成された下部膜 (有機反射防止膜、但し、下部膜の厚さは 3 3 0 とする) の上部に、硬化した 1 次フォトレジストパターン (比較例 3) を形成した。

【 0 0 5 0 】

[実施例 4 6 ~ 6 3 、 比較例 4] 自己整列パターンの形成

実施例 2 8 ~ 4 5 および比較例 3 で形成されたフォトレジストパターンの上部に、P G M E A 有機溶媒に 2 重量 % の P S - b - P M M A (ポリスチレン - ブロック - ポリメチルメタクリレート) 2 5 K - 2 6 K ブロック共重合体が溶解している組成物でレジスト膜を形成した後、2 0 0 で 5 分間アニーリング (annealing) した (実施例 4 6 ~ 6 3 、 比較例 4) 。前記実施例 4 6 ~ 6 3 および比較例 4 で形成されたレジスト膜の走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope : S E M) 写真 (代表写真) を図 3 および図 4 にそれぞれ示した。前記アニーリング結果から、本発明により下部膜を形成した場合 (実施例 2 8 ~ 4 5) 、自己整列した垂直配向のラメラパターンが得られるが (実施例 4 6 ~ 6 3 、 図 3) 、従来の有機反射防止膜を形成した場合 (比較例 3) 、自己整列した垂直配向のラメラパターンが得られなかった (比較例 4 、 図 4) 。したがって、本発明により形成された下部膜は有機反射防止膜の役割だけでなく、レジスト膜を自己整列させる中性膜の機能をするので、D S A 工程の下部膜の形成過程を単純化することができる。

【 0 0 5 1 】

[実施例 6 4 ~ 8 1 、 比較例 5] 下部膜の極性変化に応じた自己整列パターンの形成

実施例 1 0 ~ 2 7 の組成物を利用して、シリコンウエハーの被エッチング層の上部に 2 3 0 厚さで下部膜を形成した後、2 0 5 で 6 0 秒間ソフトベークした。1 9 3 n m A r F 露光装置 (A S M L 1 2 0 0 B 、 0 . 8 5 N A) および所定の形状のマスクを使用して、前記下部膜を部分的に露光させ、2 . 3 8 重量 % T M A H (tetramethylammonium hydroxide) 水溶液で現像して、下部膜の極性を部分的に変化させた。現像後、下部膜の厚さの変化はなく、現像されたウエハーを 2 0 0 で 6 0 秒間ハードベークして、残存する水を除去した。極性が部分的に変化した下部膜の上部に、P G M E A 有機溶媒に 2 重量

10

20

30

40

50

%のPS-b-PMMA（ポリスチレン-ブロック-ポリメチルメタクリレート）18K-18Kブロック共重合体が溶解している組成物を塗布してレジスト膜を形成した後、200で5分間アニーリング工程を進行した（実施例64～81）。形成されたレジスト膜の走査電子顕微鏡（SEM）写真（代表写真）を図5に示した。図5に示したように、下部膜の露光された部分は極性が変化して、ブロック共重合体の自己整列による垂直ラメラパターンが形成されず、下部膜の非露光部分は極性が変化しなくて、ブロック共重合体の自己整列による垂直ラメラパターンが形成されることが分かる。また、比較例2の組成物を利用して下部膜を形成した後、実施例64と同様な方法で下部膜を部分的に露光し、レジスト膜を形成し（比較例5）、形成されたレジスト膜の走査電子顕微鏡（SEM）写真を図6に示した。図6に示したように、通常の有機反射防止膜の場合、露光部分および非露光部分いずれも垂直ラメラパターンは観察されなかった。

10

【0052】

ブロック共重合体（BCP）を単純にウエハーにコーティングし加熱しても、ブロック共重合体は自己整列する。しかし、例えば、ポリスチレン（PS）-ポリメチルメタクリレート（PMMA）ブロック共重合体が、一般的なシリコンウエハーなどの極性を有する表面上部にラメラパターンに整列する場合、ブロック共重合体は垂直方向ではなく、水平方向に整列するので、半導体工程では使用できない。ブロック共重合体が水平配向する理由は、ウエハーが極性の場合、PMMA層が下方に位置し、PMMA-PS-PMMA-PS...の順に交差配列するためであり、ウエハーが非極性の場合には、PS層が下方に位置し、PS-PMMA-PS-PMMA...の順に交差配列するためである。したがって、半導体工程で有用な垂直配向のラメラパターンを形成するためには、PSとPMMAの中間極性を有する中立層（下部膜）を形成した後、形成された中立層（下部膜）の上部にブロック共重合体をコーティングしなければならない。このとき、形成された中立層（下部膜）の接触角を測定して、下部膜がブロック共重合体を垂直配向可能な中立層であるか否かを間接的に判断できる。したがって、実施例71および比較例5で形成された下部膜に対し、露光エネルギー（mJ）に応じた接触角（contact angle、°）を測定して図7に示した。図7に示されているように、本発明により形成された下部膜においては、露光エネルギーに応じた接触角の変化が観察されたが、従来の下部膜においては、露光エネルギーに応じた接触角の変化は観察されなかった。図7から、露光エネルギーが16mJ以下である場合、接触角が大きくて、垂直ラメラパターンが形成されるが、露光エネルギーが16mJ以上である場合には、接触角が低くなって、極性の表面を形成することによって、ラメラパターンが水平に形成されるので、半導体パターンの形成に使用される垂直DSAパターンを形成できないことが分かる。

20

30

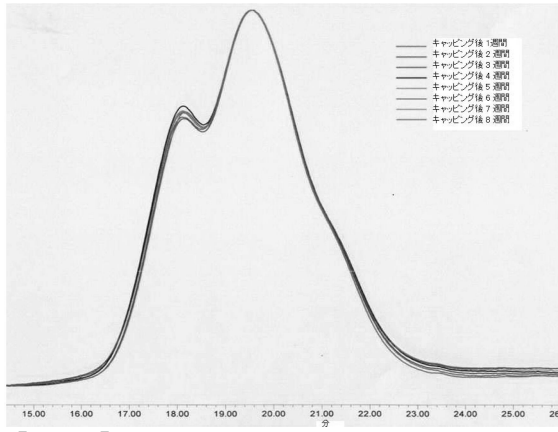
【産業上の利用可能性】

【0053】

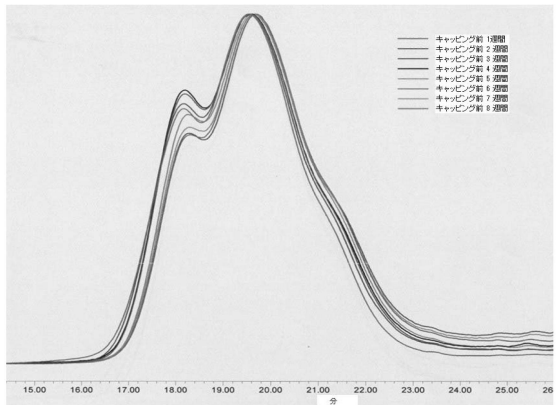
このように、露光エネルギーの強さにより、接触角が変化すれば、半導体パターンの実現中、バルク領域とパターン領域で、DSAパターン形成の選択性を付与できるので、パターン領域のみでブロック共重合体の垂直配向を誘導し、バルク領域ではブロック共重合体の水平配向を誘導することができる。つまり、本発明によれば、パターンの部分のみで、自己整列した垂直ラメラパターンの選択的な実現が可能である。

40

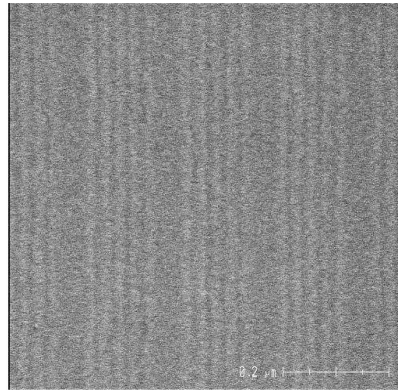
【図 1】



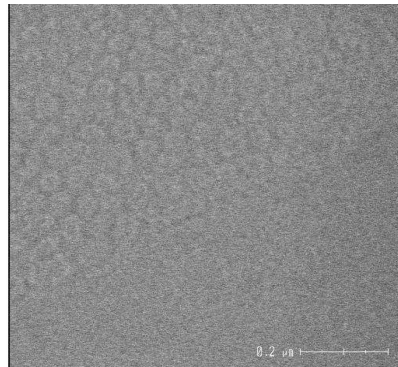
【図 2】



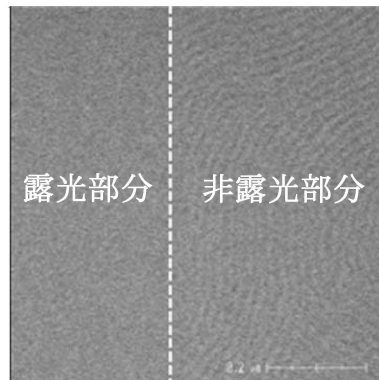
【図 3】



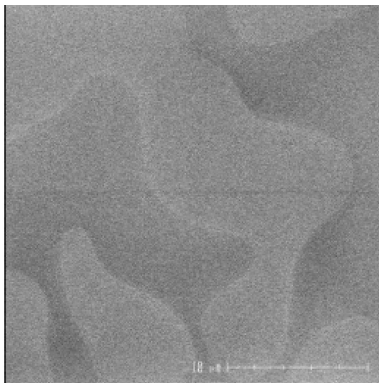
【図 4】



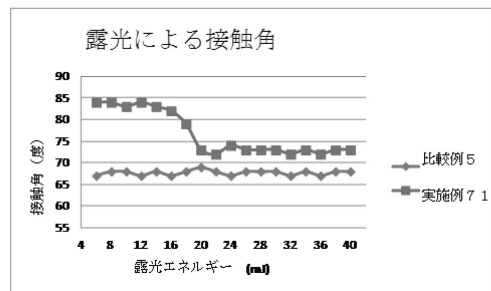
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 7 D 405/14	(2006.01)	C 0 7 D 409/14	
H 0 1 L 21/027	(2006.01)	C 0 7 D 405/14	
B 8 2 Y 40/00	(2011.01)	H 0 1 L 21/30	5 7 4
B 8 2 Y 30/00	(2011.01)	H 0 1 L 21/30	5 7 3
		B 8 2 Y 40/00	
		B 8 2 Y 30/00	

(72)発明者 ハン スヨン

大韓民国, 4 7 2 - 9 5 4 , キョンギ - ド , ナムヤンジュ - シ , ヌルル 3 - ロ , 7 , ヒョンデ
アイ - パーク アパート 1 1 0 5 - 9 0 4

(72)発明者 イ ジョンヨル

大韓民国, 4 3 0 - 7 1 1 , キョンギ - ド , アンヤン - シ , マナン - グ , チャンネ - ロ , 1 8 4 ,
チンフン アパート 2 0 - 2 0 5

(72)発明者 イ ジェウ

大韓民国, 4 2 0 - 7 5 1 , キョンギ - ド , プチョン - シ , ウォンミ - グ , チャンマル - ロ , 1 0
2 , パンダルマウル アパート 1 8 2 4 - 1 1 0 5

(72)発明者 キム ジェヒョン

大韓民国, 1 3 7 - 7 7 9 , ソウル , ソチョ - グ , ソチョジュンアン - ロ , 2 0 0 , サムブン ア
パート 2 - 8 0 1

審査官 黒川 美陶

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 6 4 3 3 8 (U S , A 1)

特開 2 0 1 0 - 2 1 2 6 5 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)