

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3875474号  
(P3875474)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007.1.31)

(24) 登録日 平成18年11月2日(2006.11.2)

(51) Int. Cl. F I  
**GO3F 7/039 (2006.01)** GO3F 7/039 6O1  
**GO3F 7/004 (2006.01)** GO3F 7/004 5O3B  
**HO1L 21/027 (2006.01)** HO1L 21/30 5O2R

請求項の数 17 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2000-287440 (P2000-287440)	(73) 特許権者	591024111
(22) 出願日	平成12年9月21日(2000.9.21)		株式会社ハイニックスセミコンダクター
(65) 公開番号	特開2001-133980 (P2001-133980A)		HYNIX SEMICONDUCTOR
(43) 公開日	平成13年5月18日(2001.5.18)		INC.
審査請求日	平成16年4月1日(2004.4.1)		大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136-1
(31) 優先権主張番号	1999P-40534		San 136-1, Ami-Ri, Bubaal-Eup, Ichon-Shi, Kyoungki-Do, Korea
(32) 優先日	平成11年9月21日(1999.9.21)	(74) 代理人	100090033
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		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

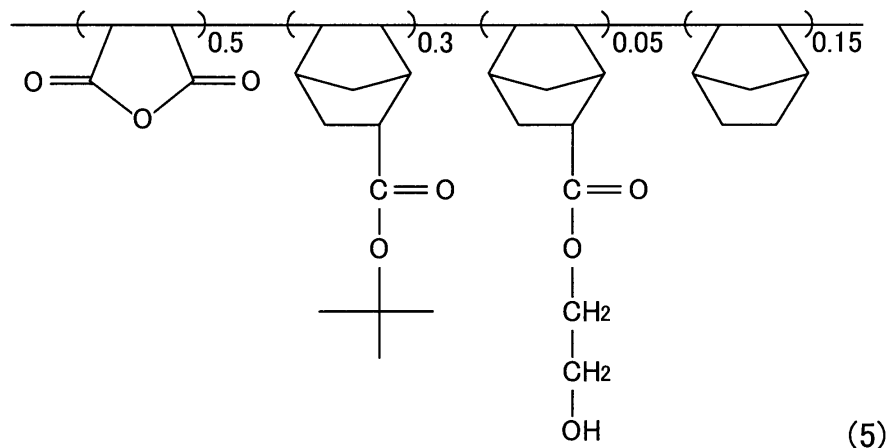
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法および半導体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 下記式(5)のフォトレジスト樹脂と、(b) 光酸発生剤と、(c) 光塩基発生剤と、(d) 有機溶媒を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【化1】

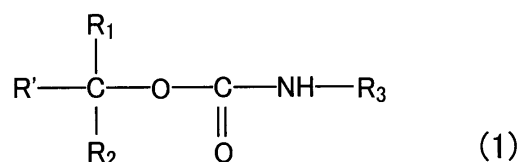


【請求項2】

前記光塩基発生剤は下記式(1)の化合物、及び下記式(2)の化合物の中から選択さ

れた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。

【化 2】



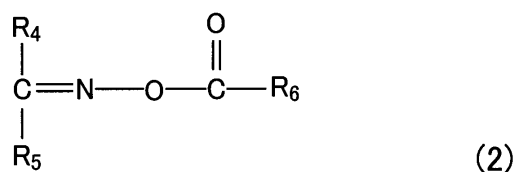
前記式 (1) で、

R' は一つ又は二つのニトロ基で置換されているアリールであり、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は水素であるか、置換又は非置換された炭素数 C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の直鎖又は側鎖アルキルであり、 10

R<sub>3</sub> は置換又は非置換された炭素数 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> の直鎖又は側鎖アルキル、置換又は非置換された炭素数 C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> のシクロアルキル、或いは置換又は非置換された炭素数 C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリールである。

【化 3】



前記式 (2) で、

R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は水素、置換又は非置換された炭素数 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> の直鎖又は側鎖アルキル、或いは置換又は非置換された炭素数 C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアリールであり、

R<sub>6</sub> は水素、置換又は非置換された炭素数 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> の直鎖又は側鎖アルキル、或いは置換又は非置換された炭素数 C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> のアラルキル (aralkyl) である。

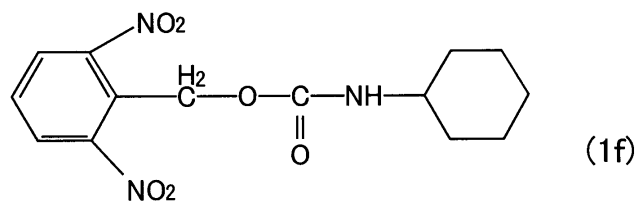
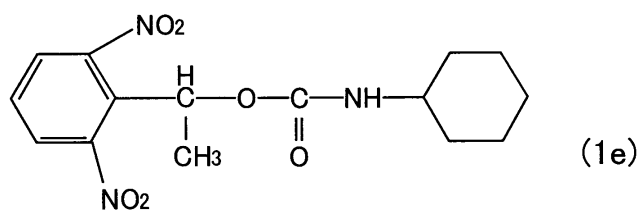
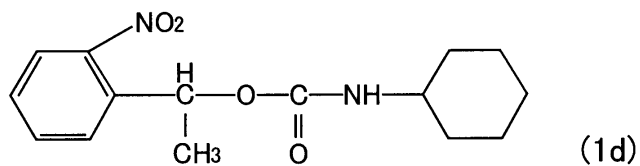
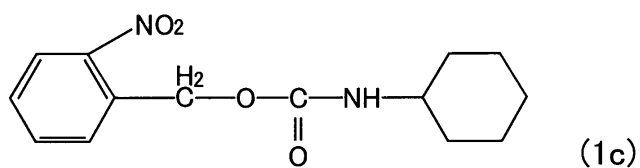
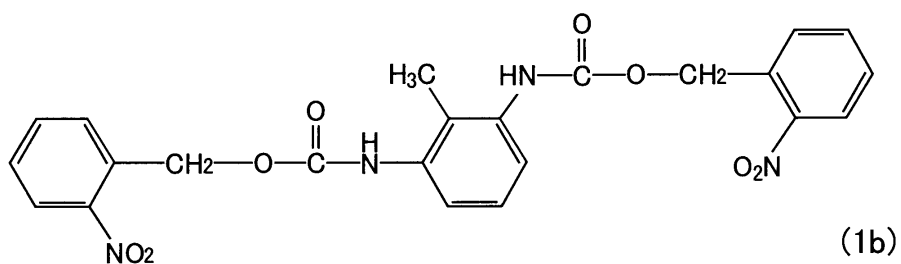
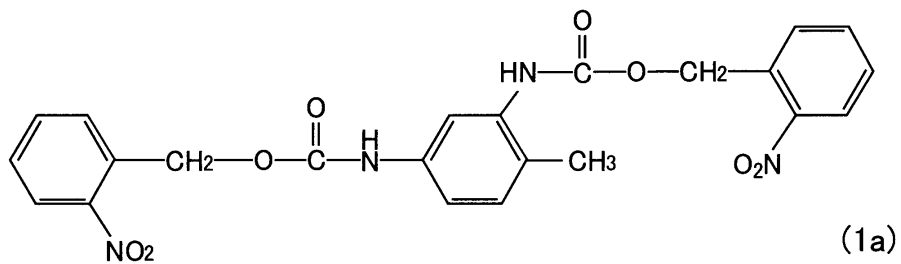
【請求項 3】

R' はニトロ基がオルト (ortho) の位置に一つ、又は二つ置換されているアリール基であることを特徴とする請求項 2 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 4】

前記式 (1) の化合物は、下記式 (1 a) ~ 式 (1 f) の化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 2 記載のフォトレジスト組成物。 30

## 【化4】



## 【請求項5】

前記式(2)の化合物は、下記式(2a)～式(2c)の化合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項2記載のフォトレジスト組成物。

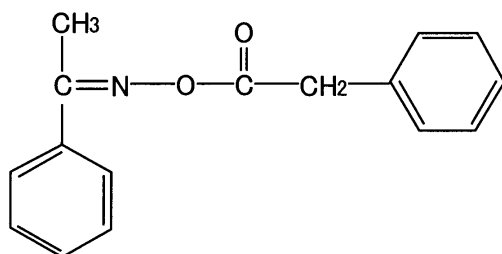
10

20

30

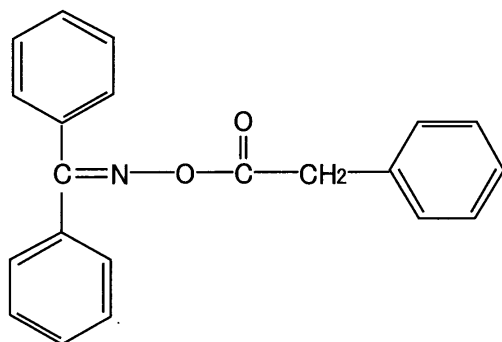
40

## 【化5】



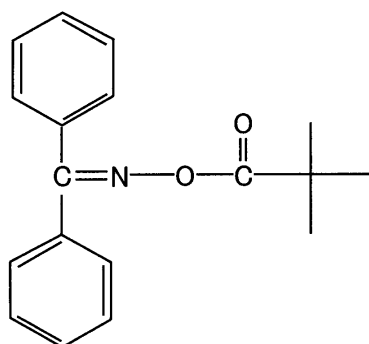
(2a)

10



(2b)

20



(2c)

30

## 【請求項6】

前記光酸発生剤は、硫化塩系 (sulfide type) 又はオニウム塩系化合物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7】

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スルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラ-*t*-ブチルフェニルスルホニウムトリフレート、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からなる群から選択されたものを一つ、又は二つ以上含む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。

40

## 【請求項8】

前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト樹脂に対し0.05～10重量%の比率で用いられ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9】

前記光塩基発生剤は、光酸発生剤に対し30～150重量%の比率で用いられることを特

50

徴とする請求項 1 記載のフォトレジスト組成物。

【請求項 1 0】

前記有機溶媒は、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、シクロヘキサノン、及び 2 - ヘプタノンからなる群から選択されたもの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 1 1】

前記有機溶媒は、前記フォトレジスト樹脂に対し 200 ~ 800 重量 % の比率で用いられ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 1 2】

( a ) 請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を被エッチング層上部に塗布し、フォトレジスト膜を形成する段階、

( b ) 前記フォトレジスト膜を露光する段階、及び、

( c ) 前記結果物を現像し、望むパターンを得る段階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 1 3】

前記 ( b ) 段階の露光前、及び / 又は、露光後に、ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする請求項 1 2 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 1 4】

前記ベーク工程は、70 ~ 200 で行われることを特徴とする請求項 1 3 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 1 5】

前記露光工程は光源として ArF ( 193nm )、KrF ( 248nm )、VUV ( 157nm )、EUV ( 13 nm )、E - ビーム、X 線、又はイオンビームを利用して行われることを特徴とする請求項 1 2 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 1 6】

前記露光工程は、1 ~ 100mJ/cm<sup>2</sup> の露光エネルギーで行われることを特徴とする請求項 1 2 記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 2 ~ 1 6 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含むことを特徴とする半導体素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光塩基発生剤 ( Photo Base Generator ; PBG ) を導入したフォトレジスト組成物に関し、より詳しくは、フォトレジスト樹脂と、光酸発生剤と、有機溶媒からなる従来のフォトレジスト組成物に、光塩基発生剤をさらに含ませることにより、フォトレジスト上部に酸が多く発生し傾斜したパターンが形成され、1/D バイアス ( 1/D Bias ) が激しく発生する問題点を解決できる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およ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】

半導体製造の微細加工工程で高感度を達成するため、最近 KrF ( 248nm )、ArF ( 193nm )、VUV ( 157nm )、又は EUV ( 13 nm ) のような遠紫外線 ( DUV : Deep Ultra Violet ) 領域の光源を用いるリソグラフィーに適したフォトレジストが脚光を浴びており、このようなフォトレジストは光酸発生剤 ( photoacid generator ) と酸に敏感に反応する構造のフォトレジスト重合体を配合して製造される。

【0003】

このようなフォトレジストの作用機構は、光酸発生剤が光源から紫外線光を受けると酸を発生させ、このように発生した酸によりマトリックス高分子の主鎖又は側鎖が反応して分

10

20

30

40

50

解されるか架橋結合することにより、光を受けた部分と受けなかった部分の高分子の極性が大きく変化し所定のパターンを形成することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このようなりソグラフィ工程で解像度は光源の波長に依存し、光源の波長が小さくなるほど微細パターンを形成させることができ、これに伴いこのような光源に適したフォトレジストが求められている。

【0005】

さらに、一般にArF用フォトレジストは193nm波長で低い光吸収度、優れた乾式エッチング耐性と耐熱性、及び接着性を持たなければならず、また、公知の現像液、例えば2.38wt% 10  
テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で現像可能なものが工程費用節減等の側面でも有利である。しかし、このような全ての性質を満足する重合体を製造するのは非常に困難である。

【0006】

例えば、主鎖がポリ（アクリレート）系である重合体の合成は容易であるがエッチング耐性の確保及び現像工程に問題がある。このようなエッチング耐性は、主鎖（main chain） 20  
）或いは側鎖（side chain）に脂肪族環単位体を添加することにより増加させることができ、これによりArF感光剤としての使用が可能であるが、脂肪族環単位体の導入が実際の半導体製造工程で重大な問題を発生させている。

【0007】

これら脂肪族環単位体（alicyclic unit）を導入した感光剤及び化学増幅型感光剤では、図1のように空間イメージ（aerial image）、又は樹脂自体の光吸収により感光剤の 20  
上部にさらに多量の光が露光されて酸の濃度が高くなり、これに伴い感光剤の上部に酸が多く発生し傾斜したパターンが形成されるという問題点がある。

【0008】

さらに、脂肪族環単位体を導入した感光剤及び化学増幅型感光剤では、図2及び図3のようにアイソレーティドライン（isolated line）とデンスライン（dense line）のCD 30  
の差、即ち1/Dバイアスが激しく発生する。感光剤が同量の露光エネルギーにより露光されたとき、図2のアイソレーティドラインの周囲は実際に空間イメージの側面で図3のデンスラインよりさらに多量のエネルギーを受けることになる。また、化学増幅型感光剤の特性上アイソレーティドラインの周囲はデンスラインの周囲より酸の濃度が高くなり、酸の拡散が遙かに多くなる。したがって、同量の露光エネルギーにより露光されたとき、アイソレーティドラインの大きさがデンスラインの大きさより遙かに幅狭く形成されるのである。

【0009】

本発明の目的は、フォトレジスト上部に酸が多く発生し傾斜したパターンが形成され、1/Dバイアスが激しく発生するような問題点を解決できる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および半導体素子の製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

ここに本発明者らは、前記の問題点を解決するための研究の継続中、フォトレジスト組成物に光塩基発生剤を添加して露光時に感光剤表面上に塩基を発生させて酸を減少させることにより、前記の問題点を解決できることを見出し本発明を完成した。

【0011】

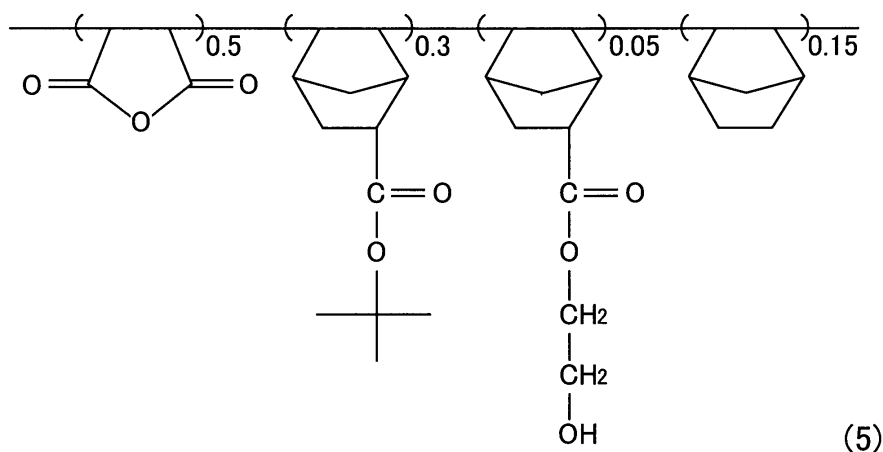
前記目的を達成するため、本発明ではフォトレジスト樹脂と、光酸発生剤と、有機溶媒からなる従来のフォトレジスト組成物に光塩基発生剤をさらに含ませたフォトレジスト組成物を提供する。

【0012】

本発明の請求項1記載のフォトレジスト組成物は、（a）下記式（5）のフォトレジスト樹脂と、（b）光酸発生剤と、（c）光塩基発生剤と、（d）有機溶媒を含むことを特 50

徴とする。

【化6】

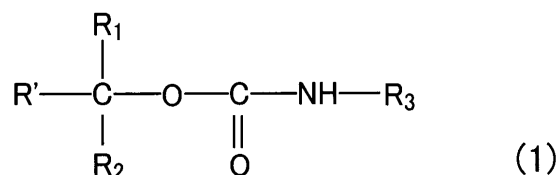


10

【0013】

請求項2記載のフォトレジスト組成物は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記光塩基発生剤は下記式(1)の化合物、及び下記式(2)の化合物の中から選択されたことを特徴とする。

【化6】



20

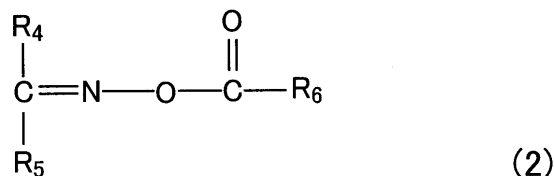
前記式(1)で、

R' は一つ又は二つのニトロ基で置換されているアリールであり、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素であるか、置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の直鎖又は側鎖アルキルであり、

R<sub>3</sub>は置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の直鎖又は側鎖アルキル、置換又は非置換された炭素数C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>のシクロアルキル、或いは置換又は非置換された炭素数C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリールである。

【化7】



40

前記式(2)で、

R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は水素、置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の直鎖又は側鎖アルキル、或いは置換又は非置換された炭素数C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアリールであり、

R<sub>6</sub>は水素、置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の直鎖又は側鎖アルキル、或いは置換又は非置換された炭素数C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアラルキル(aralkyl)である。

【0014】

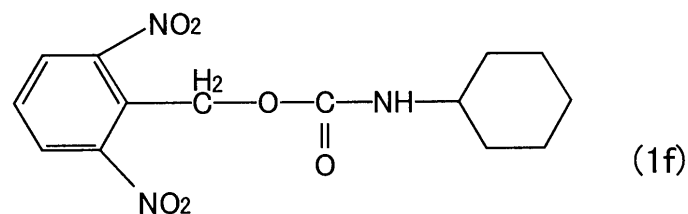
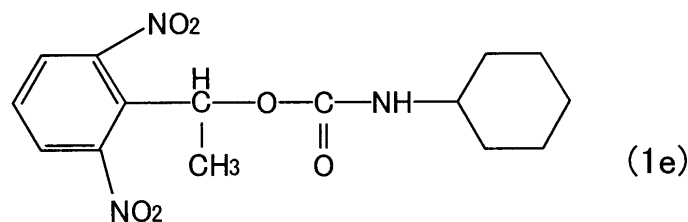
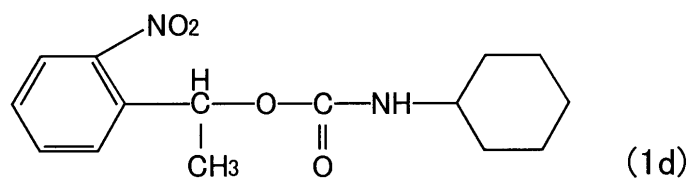
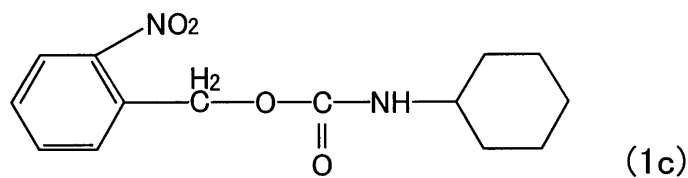
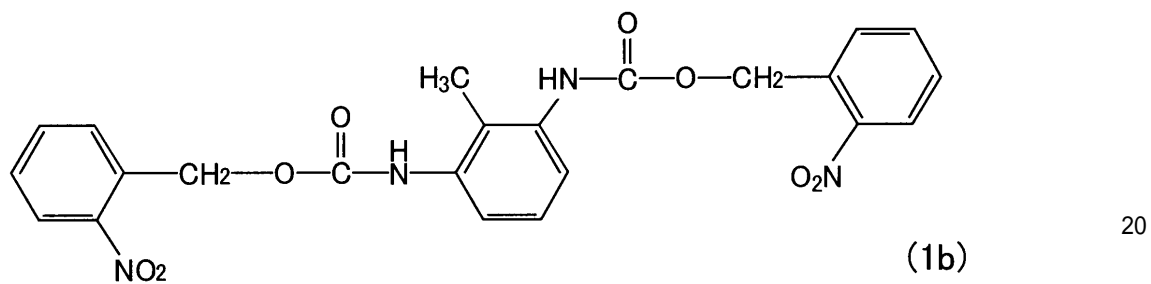
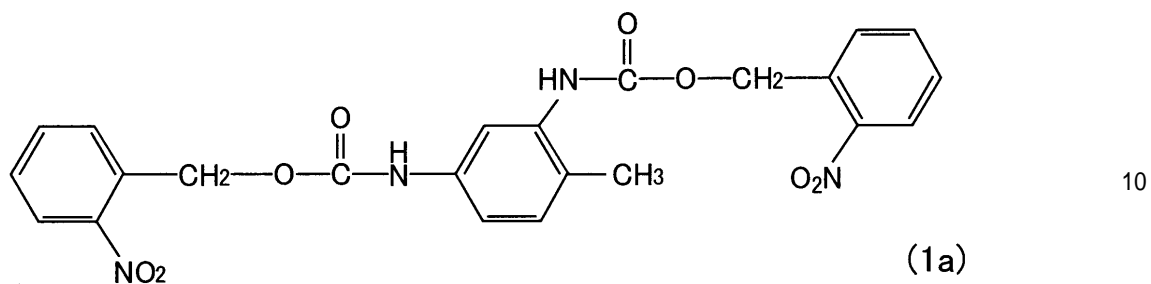
請求項3記載のフォトレジスト組成物は、請求項2記載のフォトレジスト組成物において、R' はニトロ基がオルト(ortho)の位置に一つ、又は二つ置換されているアリール基であることを特徴とする。

50

## 【 0 0 1 5 】

請求項 4 記載のフォトレジスト組成物は、請求項 2 記載のフォトレジスト組成物において、前記式 ( 1 ) の化合物は、下記式 ( 1 a ) ~ 式 ( 1 f ) の化合物からなる群から選択されることを特徴とする。

## 【 化 8 】



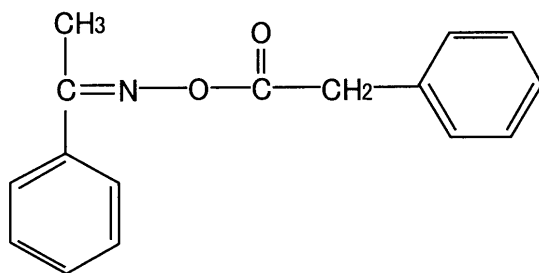
## 【 0 0 1 6 】

請求項 5 記載のフォトレジスト組成物は、請求項 2 記載のフォトレジスト組成物において



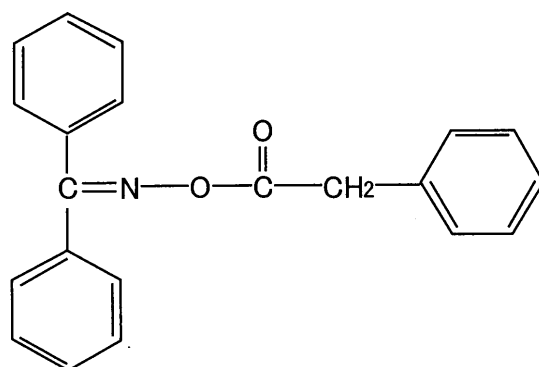
、前記式(2)の化合物は、下記式(2a)~式(2c)の化合物からなる群から選択されることを特徴とする。

【化9】



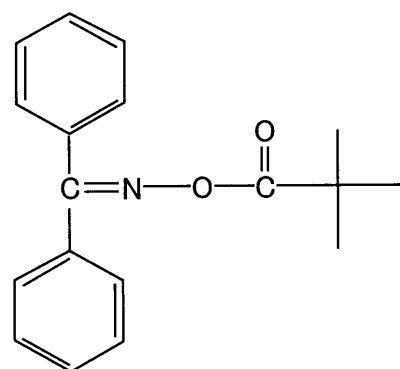
(2a)

10



(2b)

20



(2c)

30

【0017】

請求項6記載のフォトレジスト組成物は、請求項1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、硫化塩系(sulfide type)又はオニウム塩系化合物であることを特徴とする。

40

【0018】

請求項7記載のフォトレジスト組成物は、請求項1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スルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラ-*t*-ブチルフェニルスルホニウムトリフレート、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からなる群から

50

選択されたものを一つ、又は二つ以上含むことを特徴とする。

【0019】

請求項8記載のフォトレジスト組成物は、請求項1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、前記フォトレジスト樹脂に対し0.05～10重量%の比率で用いられることを特徴とする。

【0020】

請求項9記載のフォトレジスト組成物は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記光塩基発生剤は、光酸発生剤に対し30～150重量%の比率で用いられることを特徴とする。

【0021】

請求項10記載のフォトレジスト組成物は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、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、シクロヘキサノン、及び2-ヘプタノンからなる群から選択されたものであることを特徴とする。

【0022】

請求項11記載のフォトレジスト組成物は、請求項1記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、前記フォトレジスト樹脂に対し200～800重量%の比率で用いられることを特徴とする。

【0025】

請求項12記載のフォトレジストパターン形成方法は、

(a) 請求項1～11のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を被エッチング層上部に塗布し、フォトレジスト膜を形成する段階、

(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階、及び、

(c) 前記結果物を現像し、望むパターンを得る段階を含むことを特徴とする。

【0026】

請求項13記載のフォトレジストパターン形成方法は、請求項12記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記(b)段階の露光前、及び/又は、露光後に、ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする。

【0027】

請求項14記載のフォトレジストパターン形成方法は、請求項13記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記ベーク工程は、70～200で行われることを特徴とする。

【0028】

請求項15記載のフォトレジストパターン形成方法は、請求項12記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記露光工程は光源としてArF(193nm)、KrF(248nm)、VUV(157nm)、EUV(13nm)、E-ビーム、X線、又はイオンビームを利用して行われることを特徴とする。

【0029】

請求項16記載のフォトレジストパターン形成方法は、請求項12記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記露光工程は、1～100mJ/cm<sup>2</sup>の露光エネルギーで行われることを特徴とする。

【0030】

請求項17記載の半導体素子の製造方法は、請求項12～16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含むことを特徴とする。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

【0032】

本発明では、先ず(a)フォトレジスト樹脂と、(b)光酸発生剤と、(c)光塩基発生剤と、(d)有機溶媒を含むフォトレジスト組成物を提供する。

10

20

30

40

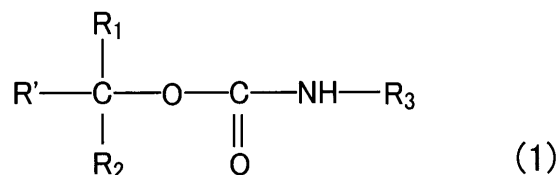
50

## 【 0 0 3 3 】

前記光塩基発生剤は、下記式(1)のベンジルオキシカルボニル系化合物及び下記式(2)のO-アシルオキシム系化合物からなる群から選択することができ、これら以外にも全ての光塩基発生剤を用いることができる(Prog. Polym. Sci., Vol. 21, 1-45, 1996, Elsevier Science Ltd.)。

## 【 0 0 3 4 】

## 【化11】



10

前記式(1)で、

R'は一つ又は二つのニトロ基で置換されているアリールであり、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素であるか、置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の直鎖又は側鎖アルキルであり、

R<sub>3</sub>は置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖又は側鎖アルキル、置換又は非置換された炭素数C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>のシクロアルキル、或いは置換又は非置換された炭素数C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>のアリールである。

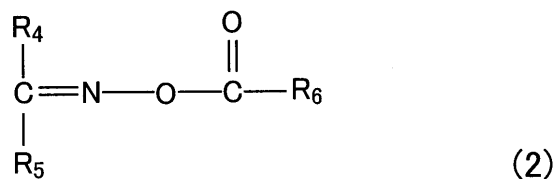
20

## 【 0 0 3 5 】

このとき、R'はニトロ基がオルト(ortho)の位置に一つ、又は二つ置換されているアリール基であるのが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

## 【化12】



30

前記式(2)で、

R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は水素、置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖又は側鎖アルキル、或いは置換又は非置換された炭素数C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>のアリールであり、

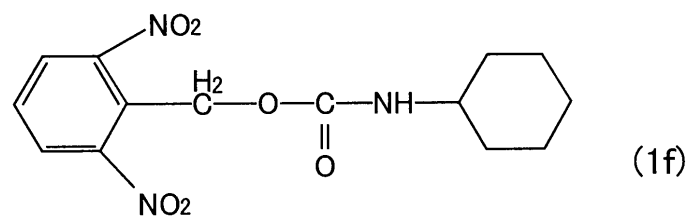
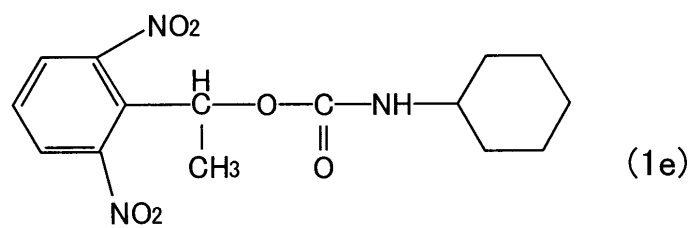
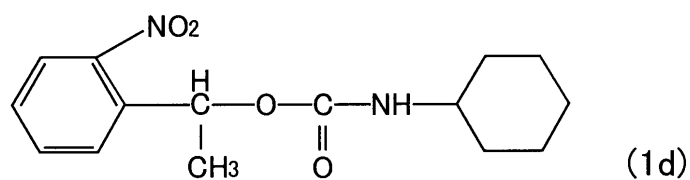
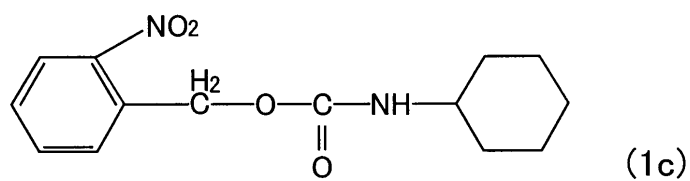
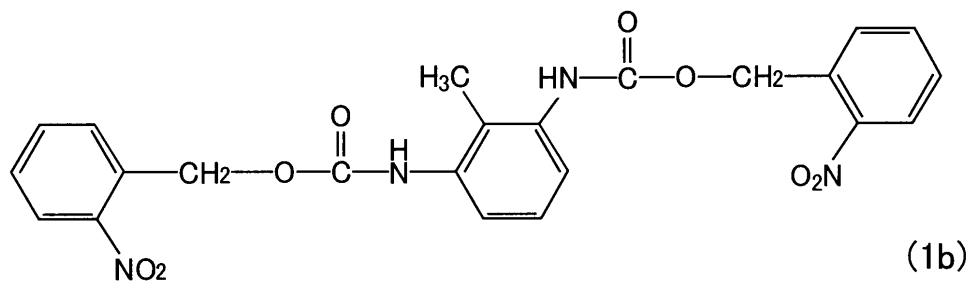
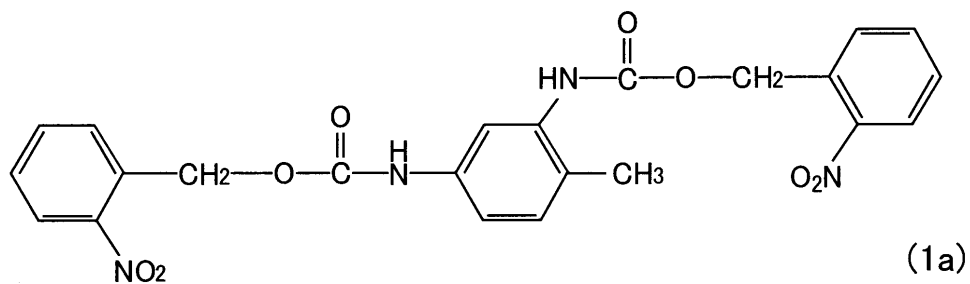
R<sub>6</sub>は水素、置換又は非置換された炭素数C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の直鎖又は側鎖アルキル、或いは置換又は非置換された炭素数C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>のアラルキル(aralkyl)である。

## 【 0 0 3 7 】

前記式(1)の化合物は、下記式(1a)~式(1f)の化合物からなる群から選択されるのが好ましい。

40

## 【化13】



【 0 0 3 8 】

さらに、前記式(2)の化合物は下記式(2a)~式(2c)の化合物からなる群から選択されるのが好ましい。

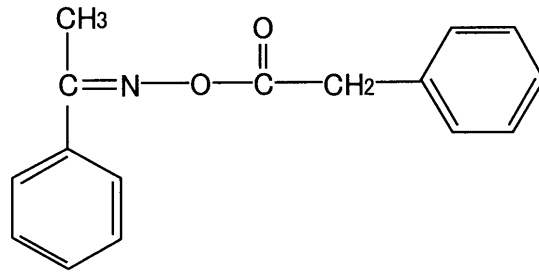
【化14】

10

20

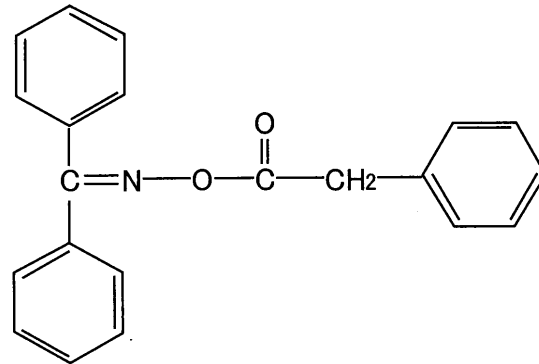
30

40



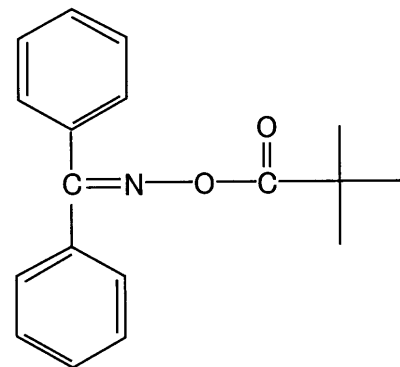
(2a)

10



(2b)

20



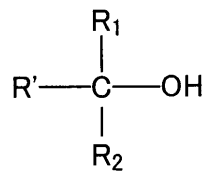
(2c)

30

## 【0039】

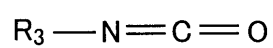
前記式(1)の化合物は下記式(3)及び式(4)の化合物を反応させて製造することができる。

## 【化15】



(3)

40



(4)

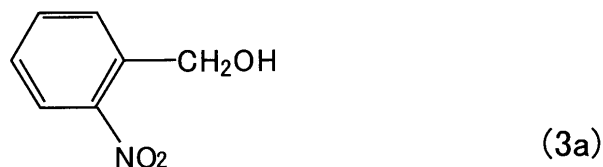
前記式(3)及び式(4)で、R'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は前述の通りである。

50

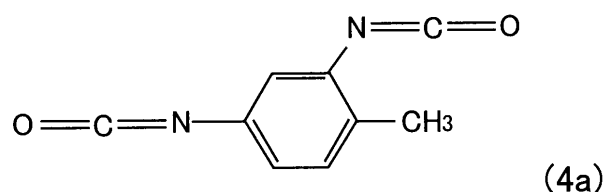
## 【 0 0 4 0 】

具体的に、前記式(1a)の化合物は下記式(3a)の化合物と式(4a)の化合物を反応させて製造することができ、式(1b)の化合物は式(3a)の化合物と式(4b)の化合物を反応させて製造することができる。

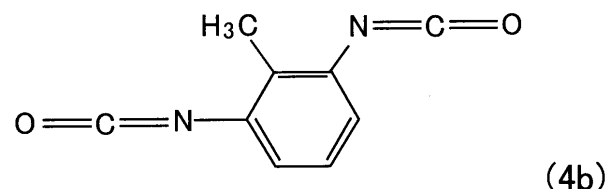
## 【化16】



10



20



## 【 0 0 4 1 】

前記フォトレジスト組成物で光酸発生剤は硫化塩系又はオニウム塩系化合物を用いることができ、具体的に、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スルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラ-t-ブチルフェニルスルホニウムトリフレート、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からなる群から選択された化合物を一つ、又は二つ以上含むのが好ましい。また、前記光酸発生剤は、フォトレジスト樹脂に対し0.05~10重量%の比率で用いるのが好ましい。

30

40

## 【 0 0 4 2 】

さらに、光塩基発生剤は光酸発生剤に対し30~150重量%の比率で用いられるのが好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

さらに、前記有機溶媒はプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、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、シクロヘキサノン、及び2-ヘプタノンからなる群から選択されたものを、フォトレジスト樹脂に対し200~800重量%の比率で用いるのが好ましい。

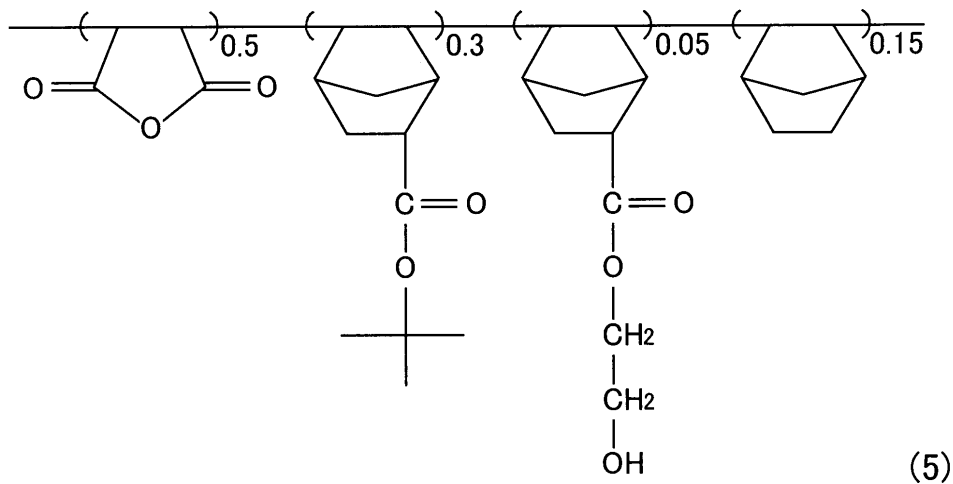
## 【 0 0 4 4 】

さらに、前記フォトレジスト樹脂としては通常の化学増幅型フォトレジスト重合体であれ

50

ば何でも用いることができ、式(5)の化合物を用いるのがより好ましい。

【化17】



10

【0045】

本発明では、さらに下記の段階を含むフォトレジストパターン形成方法を提供する。

(a) 光塩基発生剤を含む本発明のフォトレジスト組成物を、被エッチング層上部に塗布してフォトレジスト膜を形成する段階、

(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階、及び、

(c) 前記結果物を現像し、望むパターンを得る段階。

20

【0046】

前記過程で、(b)段階の露光前、及び/又は、露光後に、ベーク工程を行う段階をさらに含むことができ、このようなベーク工程は70~200で行われるのが好ましい。

【0047】

さらに、前記露光工程は光源としてArF、KrF、VUV、EUV、E-ビーム、X線、又はイオンビームを利用し、1~100mJ/cm<sup>2</sup>の露光エネルギーで行なわれるのが好ましい。

【0048】

さらに、本発明では前記本発明のフォトレジストパターン形成方法を含む半導体素子の製造方法を提供する。

30

【0049】

光塩基発生剤を導入した本発明のフォトレジスト組成物を利用してパターンを形成すれば、図4で見られるように露光時に感光剤表面上に塩基が発生し、感光剤表面上に多く発生した酸を中和させてこれを減少させることにより、図5のように傾斜したパターンの形成を防止する、または減少させるとともに、下記実施例の実験で見られるようにI/Dバイアスを減少させる効果を得ることができる。

【0050】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明する。但し、実施例は発明を例示するのみであり本発明が下記実施例により限定されるものではない。

40

【0051】

実施例1. 式(1a)の光塩基発生剤の製造

前記式(4a)の物質0.1モル(17.4g)とテトラヒドロフラン200mlを500mlラウンドフラスコに投入した後、前記式(3a)の物質0.2モル(30.6g)を添加して10時間攪拌した。攪拌後析出された物質を濾過して乾燥させ、前記式(1a)の光塩基発生剤を製造した。

【0052】

実施例2. 式(1b)の光塩基発生剤の製造

前記式(4b)の物質0.1モル(17.4g)とテトラヒドロフラン200mlを500mlラウンドフ

50

ラスコに投入した後、前記式(3a)の物質0.2モル(30.6g)を添加して3日間攪拌した。攪拌後蒸発器で溶媒の一部を除去してから、水から沈澱物を取り乾燥させて前記式(1b)の光塩基発生剤を製造した。

【0053】

[比較例]

前記式(5)の重合体20g、光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフレート0.24gを2-ヘプタノン110gに溶解しフォトレジスト組成物を製造した。

この組成物をシリコンウェーハに塗布し140℃で90秒間ベークした後ArF露光装置で露光し、次いで140℃で90秒間再度ベークし2.38wt% TMAH現像液で現像して傾斜したパターンを得た(図6参照)。

その後、アイソレーテッドラインとデンスラインのCDの差を測定した。結果を下記表1に示す。

【0054】

実施例3. フォトレジスト組成物の製造及びパターン形成

前記式(5)の重合体20g、光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフレート0.24g、前記式(1a)の光塩基発生剤0.096gを2-ヘプタノン110gに溶解しフォトレジスト組成物を製造した。

この組成物をシリコンウェーハに塗布し140℃で90秒間ベークした後ArF露光装置で露光し、次いで140℃で90秒間再度ベークし2.38wt% TMAH現像液で現像して垂直の0.13μm L/S超微細パターンを得た(図7参照)。

その後、アイソレーテッドラインとデンスラインのCDの差を測定した。結果を下記表1に示す。

【表1】

感光剤種類 150nm 基準	光塩基発生剤を 用いなかった感光剤	光塩基発生剤を用いた 感光剤(実施例3)
I/D バイアス	60 nm	14 nm

【0055】

実施例4. フォトレジスト組成物の製造及びパターン形成

式(1a)の光塩基発生剤の代わりに式(1b)の光塩基発生剤を用い、前記実施例3と同様の方法でフォトレジスト組成物を製造し、これを利用して図7と同様にフォトレジストパターンを形成した。

【0056】

【発明の効果】

以上で検討したように、光塩基発生剤を用いた本発明のフォトレジスト組成物は、光塩基発生剤を用いなかったフォトレジスト組成物に比べ、図6のように傾斜したパターンを図7のように良好な垂直パターンに改善することができるだけでなく、I/Dバイアスも小さいので超微細パターン、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有効に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】光酸発生剤のみを含む感光剤を用いた場合のパターン形成を説明するための図面である。

【図2】光酸発生剤のみを含む感光剤を用いた場合のアイソレーテッドライン(isolated line)のパターン形成を説明するための図面である。

【図3】光酸発生剤のみを含む感光剤を用いた場合のデンスライン(dense line)のパターン形成を説明するための図面である。

【図4】光塩基発生剤を含む感光剤を用いた場合に感光剤上部の塩基濃度が高いことを示

10

20

30

40

50



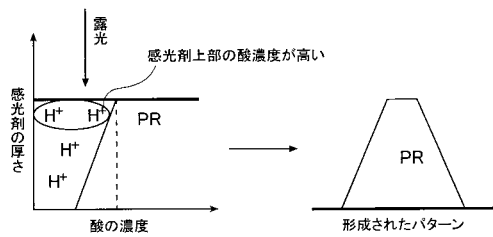
す図面である。

【図5】光酸発生剤とともに光塩基発生剤を含む感光剤を用いた場合、感光剤上部の酸と塩基の濃度が高いことを示す図面である。

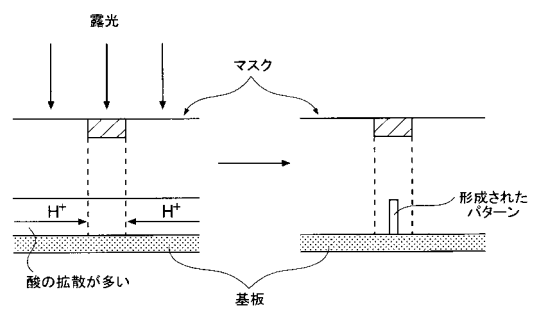
【図6】光塩基発生剤を含まず光酸発生剤のみを含む感光剤を用いて得られたパターン写真である。

【図7】光酸発生剤とともに光塩基発生剤を含む感光剤を用いて得られたパターン写真である。

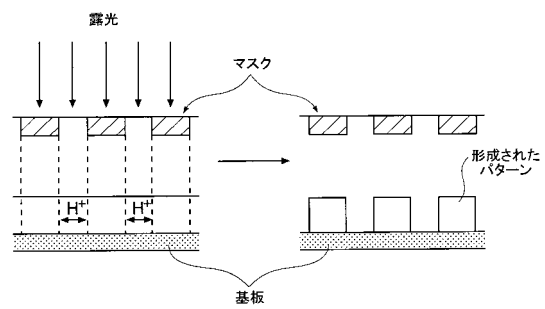
【図1】



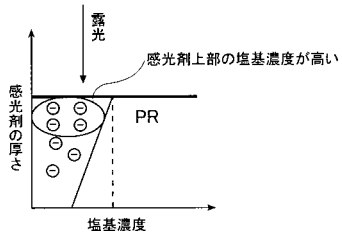
【図2】



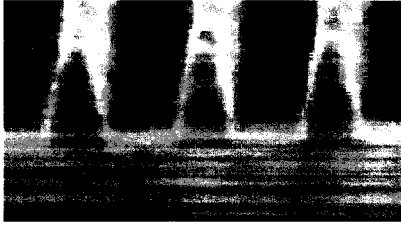
【図3】



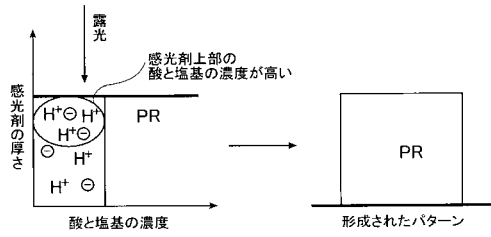
【 図 4 】



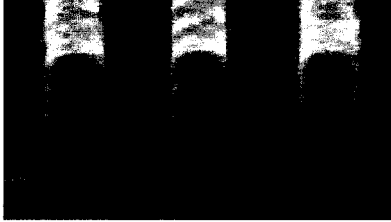
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

(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107-1304

(72)発明者 孔 根圭

大韓民国光州廣域市光山区鰲仙洞493番地

(72)発明者 金 珍秀

大韓民国大田廣域市儒城区弓洞397-7

(72)発明者 白 基鎬

大韓民国京畿道利川市増浦洞 大宇アパート203-402

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開平10-083079(JP,A)

特開平09-281699(JP,A)

特開平02-296250(JP,A)

特開平06-194834(JP,A)

特開平05-197148(JP,A)

特開平11-024247(JP,A)

特開平11-295895(JP,A)

特開2000-010270(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18,

H01L 21/027