

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6231163号
(P6231163)

(45) 発行日 平成29年11月15日(2017.11.15)

(24) 登録日 平成29年10月27日(2017.10.27)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/40	(2006.01) G03F 7/40 511
G03F 7/038	(2006.01) G03F 7/038 601
G03F 7/039	(2006.01) G03F 7/039 601

請求項の数 11 外国語出願 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2016-111345 (P2016-111345)
(22) 出願日	平成28年6月2日(2016.6.2)
(65) 公開番号	特開2017-10016 (P2017-10016A)
(43) 公開日	平成29年1月12日(2017.1.12)
審査請求日	平成28年7月6日(2016.7.6)
(31) 優先権主張番号	62/170,538
(32) 優先日	平成27年6月3日(2015.6.3)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
	アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O

(73) 特許権者	591016862 ローム アンド ハース エレクトロニッ ク マテリアルズ エルエルシー
	Rohm and Haas Electronic Materials LLC アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01 752、マールボロ、フォレスト・ストリ ート 455

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パターン処理法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パターン処理法であって、

(a) 表面にパターン形成された特徴部、ここで、前記パターン形成された特徴部はフォトレジストパターンである、を備える半導体基板を提供することと、

(b) パターン処理組成物を前記パターン形成された特徴部に塗布することであって、前記パターン処理組成物がブロックコポリマー及び溶媒を含み、前記ブロックコポリマーが第1のブロック及び第2のブロックを含み、前記第1のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び水素受容体基を含む第1のモノマーから形成された単位を含み、前記水素受容体基がアミン、アミド、イミン、ジアジン、ジアゾール、任意に置換されたピリジン、任意に置換されたピロリドン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される窒素含有基であり、前記第2のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び環式脂肪族基を含む第2のモノマーから形成された単位を含む、塗布することと、

(c) 前記ブロックコポリマーと前記パターン形成された特徴部の間の結合を誘導し、前記パターン形成された特徴部に結合していない前記ブロックコポリマーを含む前記パターン処理組成物を前記基板からすすいで、前記パターン形成された特徴部に結合した前記ブロックコポリマーを残すことと、

(d) エッティングマスクとして前記パターン形成された特徴部及び前記結合したブロックコポリマーを用いて前記パターン形成された特徴部の下にある層をエッティングすることと、を含む、前記パターン処理法。

【請求項 2】

パターン処理法であって、

(a) 表面にパターン形成された特徴部、ここで、前記パターン形成された特徴部はフォトレジストパターンである、を備える半導体基板を提供することと、

(b) パターン処理組成物を前記パターン形成された特徴部に塗布することであって、前記パターン処理組成物がブロックコポリマー及び溶媒を含み、前記ブロックコポリマーが第1のブロック及び第2のブロックを含み、前記第1のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び水素受容体基を含む第1のモノマーから形成された単位を含み、前記水素受容体基が窒素含有基であり、前記第1のブロックが酸不安定基を含まず、前記第2のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び環式脂肪族基を含む第2のモノマーから形成された単位を含む、塗布することと、

(c) 前記ブロックコポリマーと前記パターン形成された特徴部の間の結合を誘導し、前記パターン形成された特徴部に結合していない前記ブロックコポリマーを含む前記パターン処理組成物を前記基板からすすいで、前記パターン形成された特徴部に結合した前記ブロックコポリマーを残すことと、

(d) エッティングマスクとして前記パターン形成された特徴部及び前記結合したブロックコポリマーを用いて前記パターン形成された特徴部の下にある層をエッティングすることと、を含む、

前記パターン処理法。

【請求項 3】

パターン処理法であって、

(a) 表面にパターン形成された特徴部、ここで、前記パターン形成された特徴部はフォトレジストパターンである、を備える半導体基板を提供することと、

(b) パターン処理組成物を前記パターン形成された特徴部に塗布することであって、前記パターン処理組成物がブロックコポリマー及び溶媒を含み、前記ブロックコポリマーが第1のブロック及び第2のブロックを含み、前記第1のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び水素受容体基を含む第1のモノマーから形成された単位を含み、前記水素受容体基が窒素含有基であり、前記第2のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び環式脂肪族基を含む第2のモノマーから形成された単位を含み、前記ブロックコポリマーがフルオロアルキル基を含まない、塗布することと、

(c) 前記ブロックコポリマーと前記パターン形成された特徴部の間の結合を誘導し、前記パターン形成された特徴部に結合していない前記ブロックコポリマーを含む前記パターン処理組成物を前記基板からすすいで、前記パターン形成された特徴部に結合した前記ブロックコポリマーを残すことと、

(d) エッティングマスクとして前記パターン形成された特徴部及び前記結合したブロックコポリマーを用いて前記パターン形成された特徴部の下にある層をエッティングすることと、を含む、

前記パターン処理法。

【請求項 4】

前記フォトレジストパターンが、

(a 1) フォトレジスト組成物層を前記半導体基板上に塗布するステップであって、前記フォトレジスト組成物が、酸開裂性脱離基を含む樹脂であって、その開裂が酸基及び/またはアルコール基を形成する、樹脂と、光酸発生剤と、溶媒と、を含む、塗布するステップと、

(a 2) パターン形成フォトマスクを通して前記フォトレジスト層を活性化放射線に露光するステップと、

(a 3) 前記フォトレジスト層を加熱するステップであって、前記酸発生剤によって発生する酸が前記酸開裂性脱離基の開裂を引き起こし、それにより前記酸基及び/または前記アルコール基を形成する、加熱するステップと、

(a 4) 前記露光されたフォトレジスト組成物層を有機溶媒現像剤で現像して、酸基及

10

20

30

40

50

び／またはアルコール基を含むフォトレジストパターンを形成するステップと、を含むステップによって形成される、請求項1～3のいずれか一項に記載のパターン処理法。

【請求項5】

前記窒素含有基が、アミン、アミド、及びピリジンから選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載のパターン処理法。

【請求項6】

前記第1のモノマーが、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートまたはビニルピリジンである、請求項5に記載のパターン処理法

【請求項7】

前記環式脂肪族基が単環式である、請求項1～6のいずれか一項に記載のパターン処理法。 10

【請求項8】

前記環式脂肪族基が多環式である、請求項1～6のいずれか一項に記載のパターン処理法。

【請求項9】

前記環式脂肪族基が、任意に置換されたシクロヘキシル基、任意に置換されたアダマンチル基、及び任意に置換されたノルボルニル基のうちの1つ以上から選択される、請求項1～6のいずれか一項に記載のパターン処理法。

【請求項10】

前記第2のブロックが、エチレン性不飽和重合性基を含む第3のモノマーから形成された単位を含み、前記第2のモノマー及び前記第3のモノマーが異なる、請求項1～9のいずれか一項に記載のパターン処理法。 20

【請求項11】

前記ブロックコポリマーが、エチレン性不飽和重合性基を含む第4のモノマーから形成された単位を含む第3のブロックを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のパターン処理法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、電子デバイスの製造に関する。より具体的には、本発明は、パターンを処理するための方法及び組成物に関する。本方法及び組成物は、微細パターンを形成するためのネガ型現像収縮プロセスにおける半導体デバイスの製造において特に用途を見出す。 30

【背景技術】

【0002】

半導体製造業において、フォトレジスト材料は、半導体基板上に配置される金属、半導体、及び誘電体層等の1つ以上の下位層に、かつ基板自体に画像を転写するために使用される。半導体デバイスの集積密度を増加させ、かつナノメートル範囲内の寸法を有する構造体の形成を可能にするために、高解像能を有するフォトレジスト及びフォトリソグラフィ加工用具が開発されており、引き続き開発され続けている。 40

【0003】

ポジ型化学增幅フォトレジストは、従来、ポジ型現像（P T D）プロセスを使用した高解像度加工のために使用されている。P T Dプロセスにおいて、フォトレジスト層の露光された領域が、現像剤溶液、典型的には、アルカリ性現像剤水溶液中で可溶性であり、基板表面から除去される一方で、現像剤中で不溶性の露光されていない領域は、現像後に残ってポジ画像を形成する。リソグラフィ性能を改善するために、K r FまたはA r F光源を有するスキャナ等の画像化デバイスのレンズの開口数（N A）を効果的に増加させるための液浸リソグラフィ用具が開発されている。これは、画像化デバイスの最終面と半導体ウエハの上面との間の比較的高い屈折率の流体（すなわち、液浸流体）の使用によって達成される。 50

【0004】

材料及び加工の両方の観点からポジ型現像で達成された解像度を超える実用解像度を拡大するために多大な努力がなされている。そのような一例は、ネガ型現像（NTD）プロセスである。NTDプロセスは、臨界暗視野層を印刷するために明視野マスクを用いて得られる優れた画質を利用することにより、標準のポジ型画像化と比較して改善された解像度及びプロセスウィンドウを可能にする。NTDレジストは、典型的には、（本明細書で酸開裂性とも称される）酸不安定基及び光酸発生剤を有する樹脂を用いる。光線性放射線への露光が光酸発生剤に酸を形成させ、露光後ベーク中に酸不安定基の開裂を引き起こし、露光された領域内に極性スイッチをもたらす。結果として、レジストの露光された領域と露光されていない領域との間に溶解度特性の差が作り出され、レジストの露光されていない領域が有機溶媒現像剤によって除去されて、不溶性の露光された領域によって作成されるパターンを残すことができるようになる。10

【0005】

典型的に標準のレジストパターン形成技法を用いて得られる解像能を超える解像能をさらに拡大するために、パターン収縮のための様々なプロセスが提案されている。これらのプロセスは、レジストパターン側壁の有効厚さを増加させて、例えば隣接線間または溝もしくはホールパターン内の間隔を低減（すなわち、「収縮」）することを含む。このようにして、そのパターンから形成された溝及びコンタクトホール等の特徴部は、より小さくされ得る。既知の収縮技術としては、例えば、化学蒸着（CVD）アシスト、酸拡散レジスト成長、熱流、及びポリマーブレンド自己組織化が挙げられる。20

【0006】

CVDアシスト収縮プロセス（K. Oyama et al, “The enhanced photoresist shrink process technique toward 22 nm node”, Proc. SPIE 7972, Advances in Resist Materials and Processing Technology XXVII, 79722Q (2011)を参照のこと）は、例えばコンタクトホールパターン、線／空間パターン、または溝パターンを含む、フォトレジストパターン上に形成されたCVD蒸着層を使用する。CVD材料がエッチバックされ、レジストパターンの側壁上にその材料を残す。これは、レジストパターンの有効横寸法を増加させ、それによりエッチングされる下位層を露光する開放面積を低減する。CVDアシスト収縮技法は、高価でプロセスの複雑性を増大させるプロセススループットの点で不利なCVD及びエッチング用具の使用を必要とする。30

【0007】

RELACSプロセス（L. Peters, “Resists Join the Sub-Revolution”, Semiconductor International, 1999.9を参照のこと）とも称される酸拡散レジスト成長プロセスにおいて、酸触媒架橋性材料がPTD発生レジストパターン形成表面上にコーティングされる。この材料の架橋は、ベークステップ中に架橋性材料中に拡散するレジストパターン中に存在する酸成分によって触媒される。この架橋は、酸拡散領域内のレジストパターン付近の材料で生じて、パターンの側壁上にコーティングを形成し、それによりパターンの開放面積の横寸法を低減する。このプロセスは、典型的には、レジストパターン上の架橋層の成長が隣接するレジストパターンの密度（それらの間隔）に応じてダイ表面全域で不均一に生じる等密度バイアス（IDB）を被る。結果として、同一の特徴部の「収縮」の程度は、パターン密度に基づいてダイ全域で異なり得る。これは、同一であるよう意図されるデバイスのパターン形成欠陥及びダイ全域での電気的特性の変動につながり得る。40

【0008】

ポリマーブレンド自己組織化（Y. Namie et al, “Polymer blends for directed self-assembly”, Proc. SPIE 8680, Alternative Lithographic Technologies V, 86801M (2013)を参照のこと）は、親水性ポリマーと疎水性

1020304050

ポリマーの非混合性ブレンドを含有する組成物をフォトレジストパターン上にコーティングすることを含む。その後、この組成物がアニールされてポリマー分相を引き起こし、親水性ポリマーがレジストパターン側壁へと優先的に分離し、疎水性ポリマーがレジストパターン側壁間の体積の残りを充填する。次に、疎水性ポリマーが溶媒現像によって除去されて、親水性ポリマーをレジストパターン側壁上に残す。ポリマーブレンド自己組織化が近接効果及びサイズ効果を被ることが見出されている。収縮比がこれら2つのポリマーの体積比によって決定されるため、すべての特徴部は、同じ絶対量ではなく同じ相対割合だけ収縮する。これは、酸拡散レジスト成長技法に関して記載された問題と同じ問題につながり得る。

【0009】

10

最先端技術に関連した1つ以上の問題に対処し、かつ電子デバイス製作時の微細パターンの形成を可能にする改善されたパターン処理法及びパターン処理組成物が当技術分野において依然として必要とされている。

【発明の概要】

【0010】

本発明の第1の態様に従って、組成物が提供される。本組成物は、ブロックコポリマー及び有機溶媒を含み、ブロックコポリマーは、第1のブロック及び第2のブロックを含む。第1のブロックは、窒素含有基である水素受容体基を含む第1の単位を含み、第2のブロックは、環式脂肪族部分を含む第2の単位を含む。

【0011】

20

本発明のさらなる態様に従って、パターン処理法が提供される。本方法は、(a)表面上にパターン形成された特徴部を備える半導体基板を提供することと、(b)パターン処理組成物をパターン形成された特徴部に塗布することであって、パターン処理組成物がブロックコポリマー及び溶媒を含み、ブロックコポリマーが第1のブロック及び第2のブロックを含み、第1のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び水素受容体基を含む第1のモノマーから形成された単位を含み、水素受容体基が窒素含有基であり、第2のブロックがエチレン性不飽和重合性基及び環式脂肪族基を含む第2のモノマーから形成された単位を含む、塗布することと、(c)残留パターン処理組成物を基板からすすいで、パターン形成された特徴部に結合したブロックコポリマーの一部を残すこととを含む。

【0012】

30

パターン処理組成物、コーティングされた基板、及び本明細書に記載の方法によって形成される電子デバイスも提供される。本発明は、高解像度パターンを提供するための半導体デバイスの製造において特に適用性を見出す。

【0013】

本明細書で使用される専門用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、本発明を限定するようには意図されていない。本明細書で使用される場合、単数形「1つの(a)」、「1つの(an)」、及び「その(the)」は、文脈が別様に明確に示さない限り、単数形及び複数形の両方を包含するよう意図されている。ポリマー構造において使用される頭文字「b」及び「r」は、それぞれ、ブロックポリマー及びランダムポリマーを指す。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

本発明は、以下の図面を参照して説明され、図面中の同様の参照番号は、同様の特徴部を表す。

【図1A】本発明によるパターン処理プロセスのプロセスフローである。

【図1B】本発明によるパターン処理プロセスのプロセスフローである。

【図1C】本発明によるパターン処理プロセスのプロセスフローである。

【図1D】本発明によるパターン処理プロセスのプロセスフローである。

【図1E】本発明によるパターン処理プロセスのプロセスフローである。

【図1F】本発明によるパターン処理プロセスのプロセスフローである。

50

【図2】本発明によるパターン処理組成物での処理前及び処理後のフォトレジストパターンの線量の関数としてのCDのプロットである。

【図3】本発明によるパターン処理組成物での処理前及び処理後のフォトレジストパターンの線量の関数としてのCDのプロットである。

【図4】本発明によるパターン処理組成物での処理前及び処理後のフォトレジストパターンの線量の関数としてのCDのプロットである。

【図5】本発明によるパターン処理組成物での処理前及び処理後のフォトレジストパターンの線量の関数としてのCDのプロットである。

【図6】本発明によるパターン処理組成物での処理前及び処理後のフォトレジストパターンの線量の関数としてのCDのプロットである。

【図7】本発明によるパターン処理組成物での処理前及び処理後のフォトレジストパターンの線量の関数としてのCDのプロットである。

【図8】本発明によるパターン処理組成物での処理前及び処理後のフォトレジストパターンの線量の関数としてのCDのプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

パターン処理組成物

本発明のパターン処理組成物は、ブロックコポリマー及び有機溶媒を含み、1つ以上の追加の任意の成分を含み得る。ブロックコポリマーは、第1のブロック及び第2のブロックを含む。第1のブロックは、エチレン性不飽和重合性基及び窒素含有基である水素受容体基を含む第1のモノマーから形成された単位を含む。第2のブロックは、エチレン性不飽和重合性基及び環式脂肪族基を含む第2のモノマーから形成された単位を含む。本組成物は、あるパターン、例えば、コンタクトホールパターン、溝または線パターン、及び空間パターン等のNTD形成フォトレジストパターン上にコーティングされたときに、特徴部のサイズまたは密度にかかわらず、一貫した収縮値を可能にする。すなわち、本組成物は、近接バイアスを最小限にしか呈しないか、または全く呈しない収縮パターンを可能にする。加えて、本パターン処理組成物は、スピンドルコーティング用具を使用してコーティングされ、それにより加工を簡易化し、フォトレジストパターン形成プロセスとの統合を容易にし得る。

【0016】

ブロックコポリマーは、典型的には、エチレン性不飽和重合性基を有するモノマーから形成された単位から成る。そのような好ましいモノマーは、ビニル、例えば、(C1~C3アルキルまたはハロアルキル)アクリレートから独立して選択される重合性基を有するものである。好適なハロアルキルアクリレートとしては、例えば、フルオロアルキルアクリレート、クロロアルキルアクリレート、プロモアルキルアクリレート、及びヨードアルキルアクリレートが挙げられ、フルオロアルキルアクリレートが好ましい。ブロックコポリマーは、任意に、ハロアルキル基を含まない場合があり、例えば、フルオロアルキル基、クロロアルキル基、プロモアルキル基、及び/またはヨードアルキル基を含まない場合がある。

【0017】

本パターン処理組成物に好適なブロックコポリマーは、2つ以上のブロック、例えば、2つ、3つ、4つ、またはそれ以上のブロックを含み得る。コポリマーを構成する1つ以上のブロックは、独立して、例えば、線状ブロック、分岐状ブロック、星状ブロック、樹枝状ブロック、及びそれらの組み合わせから選択され得る。典型的には、ブロックコポリマーは、コポリマーの各ブロックが線状である線状コポリマーである。コポリマーのこれらのブロックは、例えば、ホモポリマーとして、または2つ以上の異なる単位、例えば、2つ、3つ、4つ、もしくはそれ以上の異なる単位を含有するコポリマーとして形成され得る。

【0018】

ブロックコポリマーは、例えば、レジストパターン形成プロセス中の脱保護の結果とし

10

20

30

40

50

てレジストパターン表面上に存在する酸及び/またはアルコール基と結合することによって、N T D形成フォトレジストパターンに付着することができる。ブロックコポリマーは、ブロックコポリマーをレジストパターンの脱保護基に結合するためのアンカー基を含む第1のブロックを有する。このアンカー成分は、窒素含有水素受容体基を含む単位を含む。ブロックコポリマーは、さらなる長さをブロックコポリマーに追加してレジストパターンの寸法を効果的に増加させるために、第1のブロックに直接または間接的に結合した第2のブロックを有する。第2のブロックは、環式脂肪族部分を含む単位を含む。第2のブロックは、好ましくは、低線幅粗度(LWR)を有する滑らかな表面を提供するのに効果的である。

【0019】

10

第1のブロックのアンカー基は、ポリマー骨格にペンドントしている。第1のブロックのポリマー骨格は、典型的には、エチレン性不飽和重合性基(ビニル、例えば、フルオロアルキルアクリレート等の(C1~C3アルキルまたはハロアルキル)アクリレート、及びビニルビリジンが好ましい)を有するモノマーから形成された単位から成る。水素受容体含有基は、結合、好ましくは、レジストパターン表面で脱保護酸基及び/またはアルコール基とのイオン結合または水素結合を形成するのに効果的である。水素受容体含有基は、窒素含有基である。好適な窒素含有基は、レジストパターン表面で酸基とのイオン結合を形成することができる。好適な窒素含有基としては、例えば、アミン、例えば、第一級アミン、例えば、N-メチルアミン、N-エチルアミン、1-アミノプロパン、2-アミノプロパン、及びN-*t*-ブチルアミン、第二級アミン、例えば、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、及びジエチルアミン、及び第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、アミド、例えば、アルキルアミド、例えば、N-メチルアミド、N-エチルアミド、N-フェニルアミド、及びN,N-ジメチルアミド、イミン、例えば、第一級及び第二級アルジミン及びケチミン、ジアジン、例えば、任意に置換されたピラジン、ピペラジン、フェナジン、ジアゾール、例えば、任意に置換されたピラゾール、チアシアゾール、及びイミダゾール、任意に置換されたピリジン、例えば、ピリジン、2-ビニルビリジン、及び4-ビニルビリジン、ピリジニウム、任意に置換されたピロリドン、例えば、2-ピロリドン、N-ビニルピロリドン、及びシクロヘキシリルピロリジン、ならびにそれらの組み合わせから選択される1つ以上の基が挙げられる。これらのうち、アミン、アミド、及びビニルピリジンが好ましい。窒素含有基は、任意に、ポリマー骨格にペンドントした環、例えば、ピリジン、インドール、イミダゾール、トリアジン、ピロリジン、アザシクロプロパン、アザシクロブタン、ピペリジン、ピロール、プリン、ジアゼチジン、ジチアジン、アゾカソ、アゾナン、キノリン、カルバゾール、アクリジン、インダゾール、及びベンズイミダゾールの形態をとり得る。好ましくは、窒素含有基は、立体的理由のため、窒素原子に対して位に3個未満、2個未満、または1個未満(すなわち、0個)の分岐状炭素を有する。第1のブロックは、典型的には、酸不安定基を含まない。

【0020】

30

第1のブロックの好適なモノマー単位としては、例えば、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチルメタクリレート、2-(*t*er*t*-ブチルアミノ)エチルメタクリレート、2-N-モルホリノエチルアクリレート、2-N-モルホリノエチルメタクリレート、3-ジメチルアミノネオペンチルアクリレート、N-(*t*-BOC-アミノプロピル)メタクリルアミド、N-[2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、N-[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド、2-アミノエチルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)スチレン、4-N-*t*er*t*-ブトキシカルボニルビペリジン-1-メタクリレート、4-(ジメチルアミノ)スチレン、及びN-ビニルピロリドンが挙げられる。

【0021】

40

第2のブロックは、環式脂肪族部分を含む単位を含む。好適な環式脂肪族部分は、単環

50

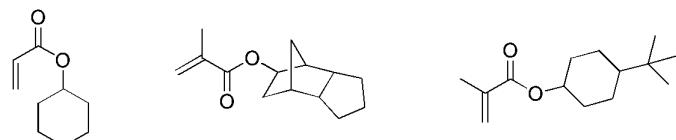
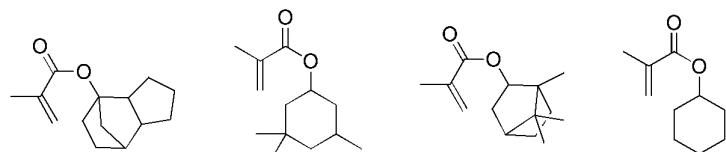
式構造及び多環式構造を含む。多環式構造は、例えば、縮合構造、架橋構造、または係留構造であり得、飽和または不飽和のものであり得る。好適な環式脂肪族部分としては、例えば、任意に置換されたC3～C20環式部分、例えば、任意に置換されたシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル、ノルボルニル、ボルニル、イソボルニル、トリシクロデカニル、ジシクロペンテニル、ノルボルナンエポキシ、メンチル、イソメンチル、ネオメンチル、及びテトラシクロドデカニルから選択される部分が挙げられる。これらのうち、任意に置換されたシクロヘキシル、アダマンチル、及びノルボルニル基が好ましい。

【0022】

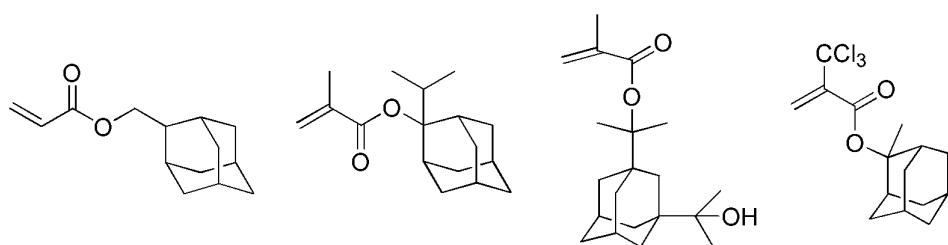
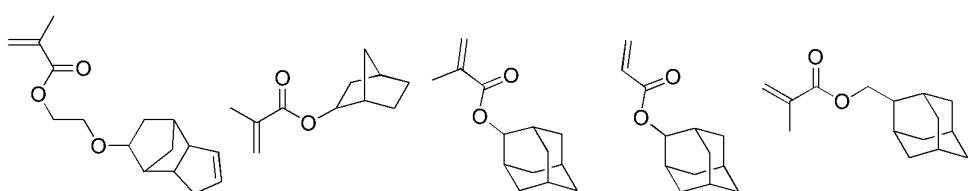
環式脂肪族部分を含有する第2のブロックの形成における使用に好適なモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。 10

【0023】

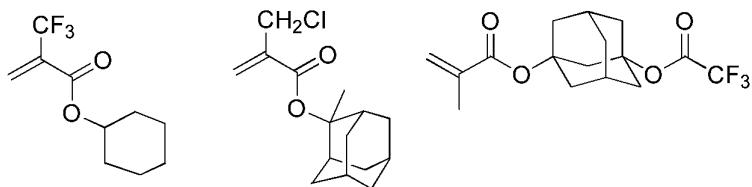
【化1】



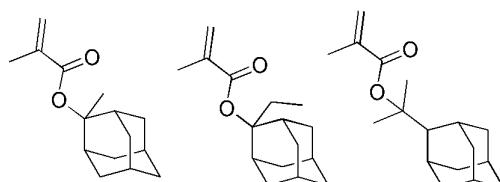
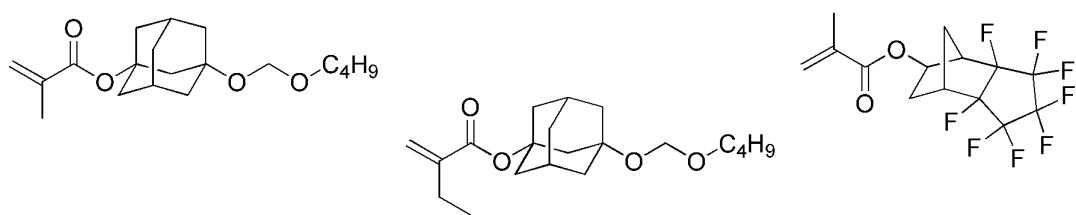
10



20



30



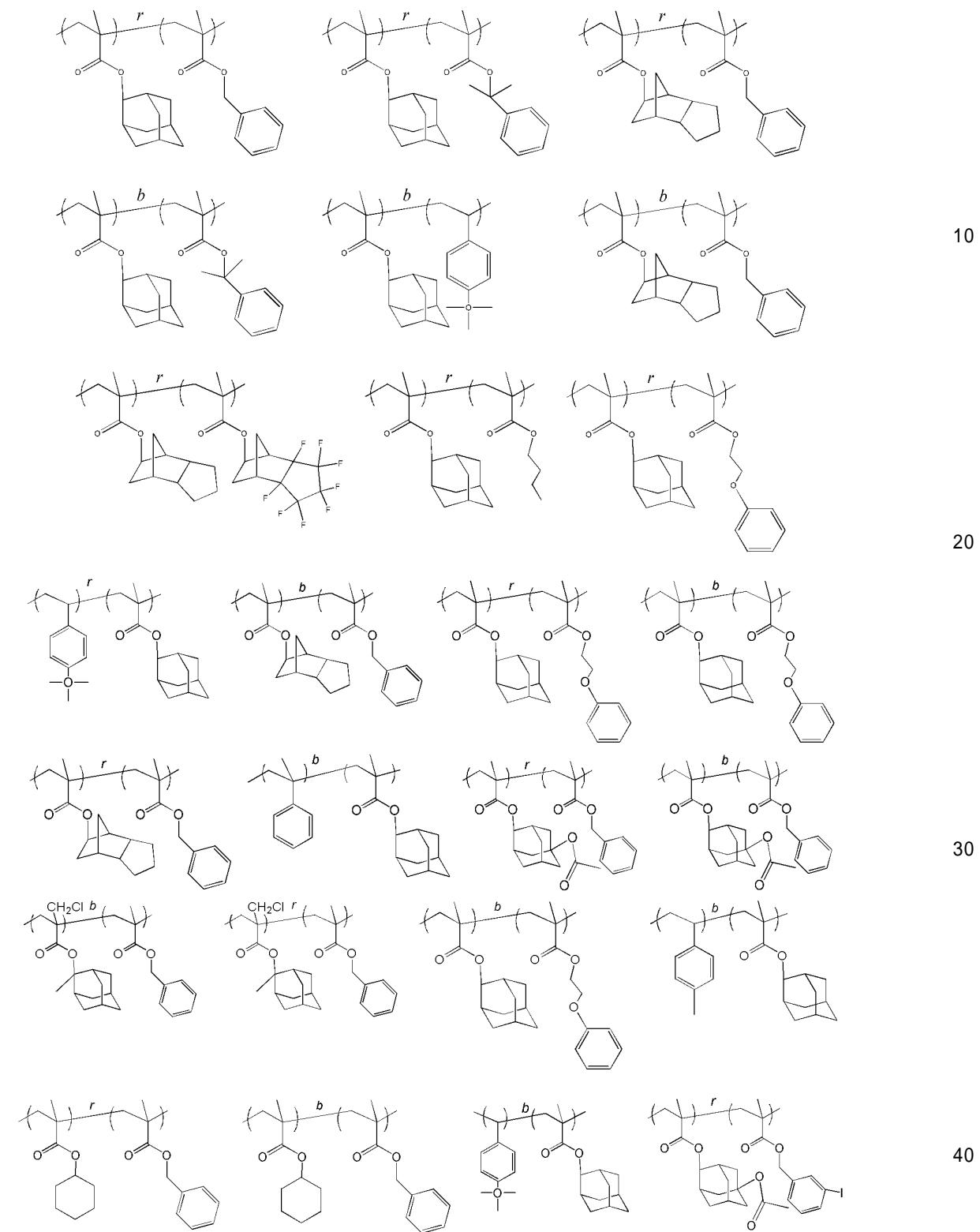
40

【0024】

ブロックコポリマーに好適な第2のブロックとしては、例えば、上述のモノマーのホモポリマーが挙げられる。上述のモノマーから形成された単位を1つ以上含むランダム及びブロックコポリマー、例えば、以下から選択されるコポリマーも好適である。

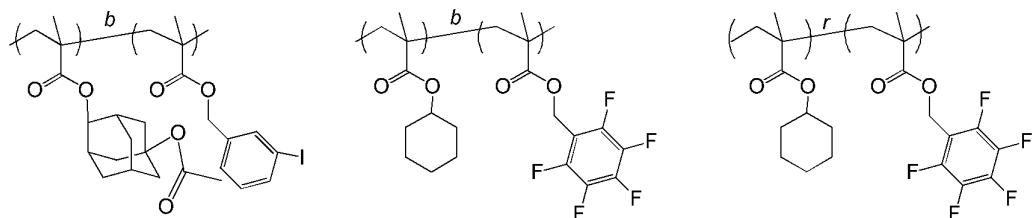
【0025】

【化 2 - 1】



【0026】

【化2-2】



【0027】

1つ以上の追加のブロックは、任意に、ブロックコポリマーに包含され得る。この追加のブロックは、第1及び第2のブロックに関して記載される種類の1つ以上の追加のブロックを含んでもよく、かつ／または他の種類のブロックを含んでもよい。追加のブロックの使用は、例えば、ブロックコポリマーの特性、例えば、収縮（パターン成長）量、エッチング耐性、溶解度、T_g、及び現像剤中の溶解速度のうちの1つ以上を変更するため使用され得る。追加のブロックは、好ましくは、第1及び第2のブロックに関して上述されるビニル基等のエチレン性不飽和重合性基を有するモノマーから形成される。存在する場合、追加のブロックは、典型的には、第2のブロックに結合される。

10

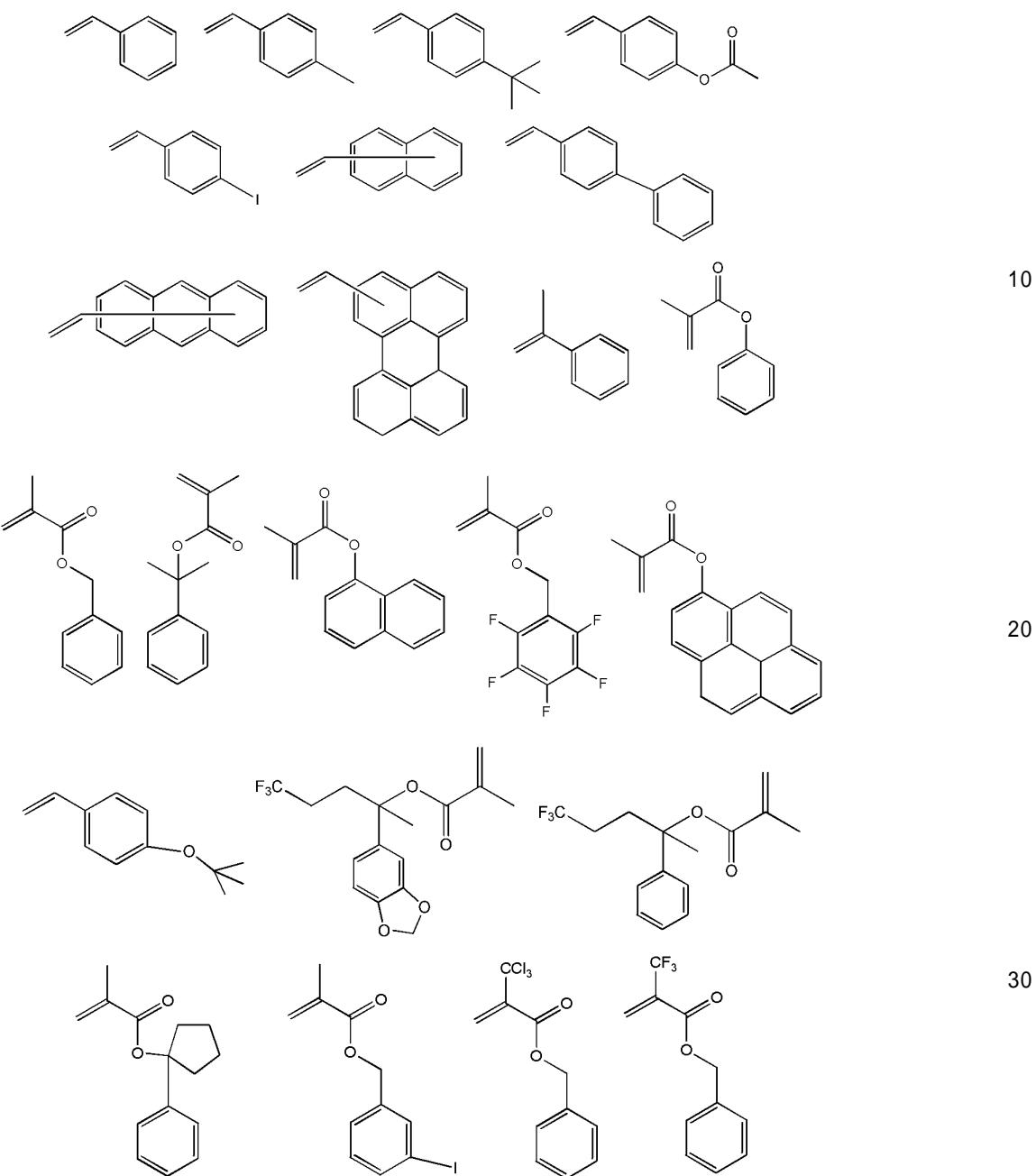
【0028】

好ましい態様では、芳香族部分を含有する追加のブロックは、ブロックコポリマーに包含され得る。芳香族部分の包含は、例えば、ブロックコポリマーのエッチング耐性及び／または溶解度特性を強化するのに有益であり得る。好適な芳香族部分含有ブロックとしては、例えば、任意に1つ以上の追加のモノマーとのエチレン性不飽和二重結合を有する以下のモノマーのうちの1つ以上から形成されるものが挙げられる。

20

【0029】

【化3】



【0030】

好適なブロックコポリマーを選択することにより、レジストパターン側壁上でのポリマーの成長量が正確に制御され得る。この厚さは、例えば、第1のブロック、第2のブロック、及び任意の追加のブロックに好適な分子量を選択することによって制御され得、より高い分子量が典型的により厚い厚さをもたらし、より低い分子量が典型的により薄い厚さをもたらす。ブロックコポリマーの化学組成も成長量に影響を及ぼし得る。例えば、所与の分子量について、より長い非摂動両端間距離または特性比を有するポリマーは、より大きい収縮を提供する。

【0031】

ブロックコポリマーは、本組成物中で使用される有機溶媒であって、過剰なポリマー（すなわち、レジストパターンに付着していないポリマー）を基板からすすいで除去するために使用される有機溶媒中で良好な溶解度を有するべきである。本レジスト処理組成物中のブロックコポリマーの含有量は、例えば、本レジスト処理組成物の所望のコーティング厚に依存する。ブロックコポリマーは、典型的には、本組成物の全固体に基づいて、

~ 99重量%、より典型的には、90~99重量%の量で本組成物中に存在する。ポリマーの重量平均分子量は、典型的には、400,000未満、好ましくは5000~200,000、より好ましくは1000~125,000g/molである。

【0032】

ポリマーは、好ましくは、パターン転写を促進するために良好なエッティング耐性を有する。炭素系ポリマーの場合、「大西パラメータ」がポリマーのエッティング耐性の指標として一般に使用され得る (J. Electrochem. Soc., 143, 130 (1983), H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi)。大西パラメータは、ポリマーの炭素密度を示すために一般に使用され、以下の等式によって具体的に決定され、

$$N / (NC - NO) = \text{大西パラメータ}$$

式中、Nは、炭素原子、水素原子、及び酸素原子の合計総数であり、NCは、炭素原子の数であり、NOは、酸素原子の数である。単位体積当たりのポリマーの炭素密度の増加(すなわち、大西パラメータの減少)は、そのエッティング耐性を改善する。本発明に有用な炭素系ポリマーの大西パラメータは、典型的には4.5未満、好ましくは4未満、より好ましくは3.5未満である。

【0033】

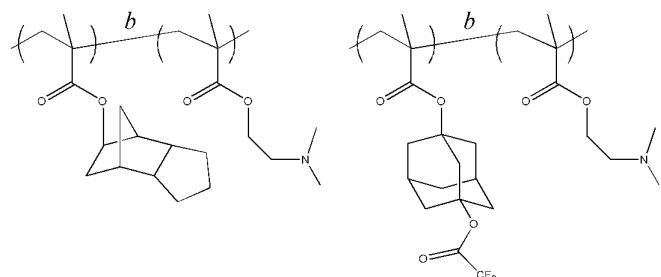
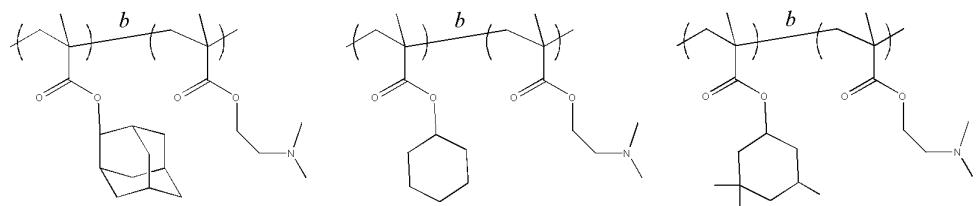
本発明の組成物に有用な好適なブロックコポリマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0034】

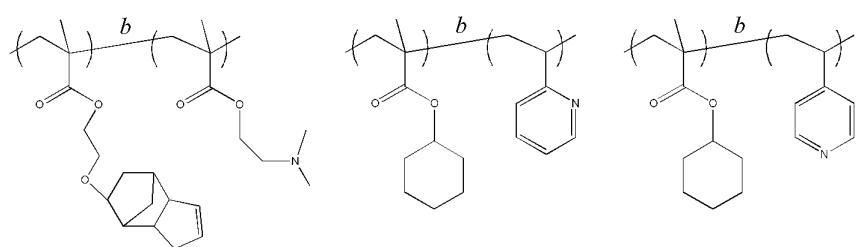
10

20

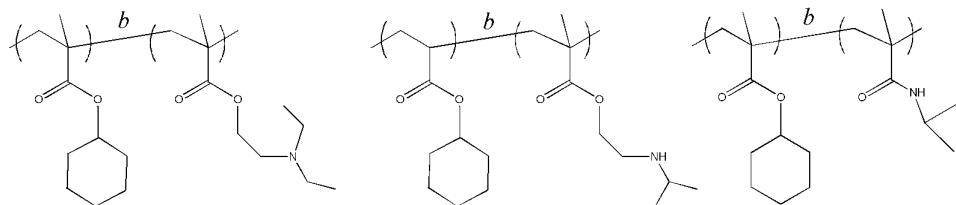
【化4-1】



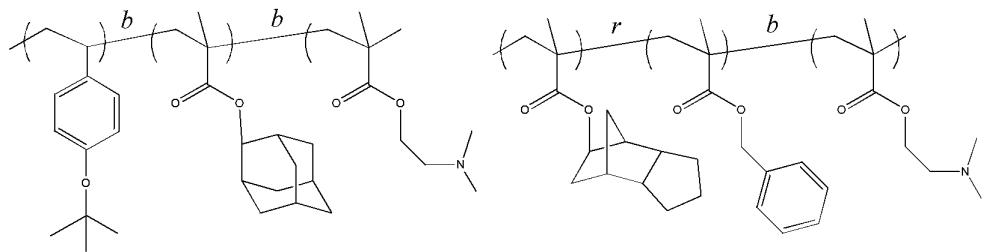
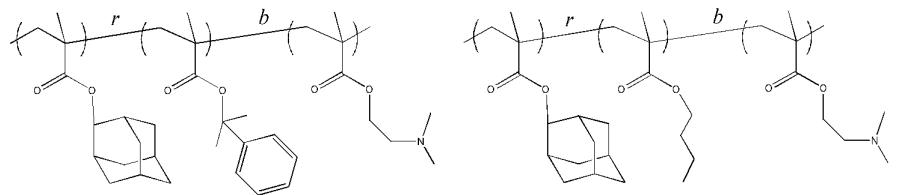
10



20



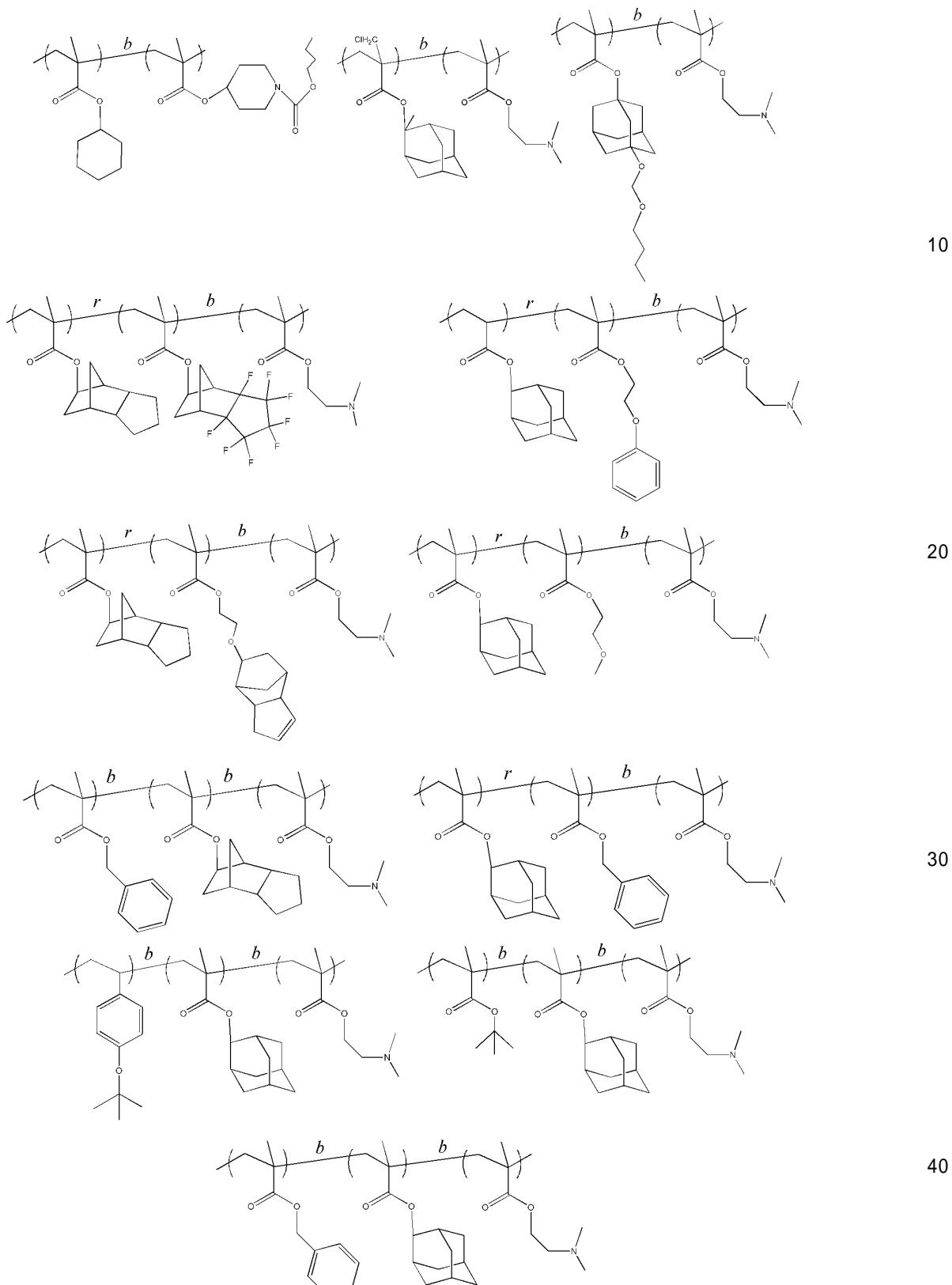
30



40

【0035】

【化4-2】



【0036】

本パターン処理組成物は、典型的には、単一のブロックコポリマーを含むが、任意に、上述の1つ以上の追加のブロックコポリマー及び/または他のポリマーを含んでもよい。本パターン処理組成物中の使用に好適なブロックコポリマーは市販のものであり、かつ/または当業者によって容易に作製され得る。ブロックコポリマーは、金属及び/または非金属不純物を除去するために、本パターン処理組成物の他の成分と組み合わせられる前

に精製に供され得る。精製は、例えば、洗浄、スラリー化、遠心分離、濾過、蒸留、デカンテーション、蒸発、及びイオン交換ビーズ処理のうちの1つ以上を含み得る。

【0037】

本パターン処理組成物は、単一の有機溶媒または有機溶媒の混合物の形態であり得る有機溶媒をさらに含む。本パターン処理組成物の配合及び流延に好適な溶媒材料は、本組成物の非溶媒成分に関して優れた溶解度特性を呈するが、下位のフォトレジストパターンを感じできるほどには溶解しない。本パターン処理組成物に好適な有機溶媒としては、例えば、アルキルエステル、例えば、n-酢酸ブチル、n-プロピオン酸ブチル、n-プロピオン酸ペンチル、n-プロピオン酸ヘキシル、及びn-プロピオン酸ヘプチル、ならびに10 酪酸アルキル、例えば、n-酪酸ブチル、酪酸イソブチル、及びイソ酪酸イソブチル、ケトン、例えば、2-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、及び2,5-ジメチル-4-ヘキサノン、脂肪族炭化水素、例えば、n-ヘプタン、n-ノナン、n-オクタン、n-デカン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、3,3-ジメチルヘキサン、及び2,3,4-トリメチルペンタン、ならびにフッ素化脂肪族炭化水素、例えば、ペルフルオロヘプタン、ならびにアルコール、例えば、直鎖状、分岐状、または環状C₄-C₉一価アルコール、例えば、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、及び4-オクタノール、2,2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロ-20 1-ブタノール、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、及び2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロ-1-ヘキサノール、ならびにC₅-C₉フッ素化ジオール、例えば、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロ-1,5-ペンタンジオール、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1,6-ヘキサンジオール、及び2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロ-1,8-オクタンジオール、トルエン、アニソール、ならびにこれらの溶媒のうちの1つ以上を含有する混合物が挙げられる。これらの有機溶媒のうち、プロピオン酸アルキル、酪酸アルキル、及びケトン、好ましくは、分岐状ケトンが好ましく、C₈-C₉、プロピオン酸アルキル、C₈-C₉プロピオン酸アルキル、C₈-C₉ケトン、及びこれらの溶媒のうちの1つ以上を含有する混合物がより好ましい。好適な混合溶媒としては、例えば、アルキルケトン及びプロピオン酸アルキル、例えば、上述のアルキルケトン及びプロピオン酸アルキルの混合物が挙げられる。本組成物の溶媒成分は、典型的には、全組成物に基づいて、90~99重量%の量で存在する。

【0038】

本パターン処理組成物は、例えば界面活性剤及び抗酸化剤を含む1つ以上の任意の添加物を含み得る。使用される場合、そのような任意の添加物は各々、典型的には、本組成物の全固体に基づいて、0.01~10重量%等の少量で本組成物中に存在する。

【0039】

典型的な界面活性剤は、両親媒性性質（すなわち、それらが同時に親水性及び疎水性の両方である）を呈するものを含む。両親媒性界面活性剤は、水に対して強い親和性を有する親水性頭部基（複数可）と、有機物親和性であり、水をはじく長い疎水性尾部とを有する。好適な界面活性剤は、イオン性（すなわち、アニオン性、カチオン性）または非イオン性であり得る。界面活性剤のさらなる例としては、シリコーン界面活性剤、ポリ（アルキレンオキシド）界面活性剤、及びフルオロケミカル界面活性剤が挙げられる。好適な非イオン性界面活性剤としては、オクチル及びノニルフェノールエトキシレート、例えば、TRITON（登録商標）X-114、X-100、X-45、X-15、及び分岐状第二級アルコールエトキシレート、例えば、TERGITOL（商標）TMN-6（The Dow Chemical Company（米国ミシガン州ミッドランド））が挙げられるが、これらに限定されない。なおさらなる例示の界面活性剤としては、アルコール（第一級及び第二級）エトキシレート、アミンエトキシレート、グルコシド、グルカミン40 50

、ポリエチレングリコール、ポリ(エチレングリコール-コ-プロピレングリコール)、またはManufacturers Confectioners Publishing Co. (ニュージャージー州グレンロック)によって公開されたMcCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition for the Year 2000に開示される他の界面活性剤が挙げられる。アセチレンジオール誘導体である非イオン性界面活性剤も好適であり得る。そのような界面活性剤は、Air Products and Chemicals, Inc. (ペンシルベニア州アレンタウン)から市販されており、SURFYNOL及びDYNOLの商品名でも市販されている。さらなる好適な界面活性剤としては、他のポリマー化合物、例えば、トリ-プロックEO-PO-EOコ-ポリマーPLURO NIC 25R2、L121、L123、L31、L81、L101、及びP123(BASF, Inc.)が挙げられる。
10

【0040】

抗酸化剤を添加して、本パターン処理組成物中の有機物質の酸化を防ぐか、または最小限に抑えることができる。好適な抗酸化剤としては、例えば、フェノール系抗酸化剤、有機酸誘導体から成る抗酸化剤、硫黄含有抗酸化剤、リン系抗酸化剤、アミン系抗酸化剤、アミン-アルデヒド縮合物から成る抗酸化剤、及びアミン-ケトン縮合物から成る抗酸化剤が挙げられる。フェノール系抗酸化剤の例としては、置換フェノール、例えば、1-オキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2-メチル-4,6-ジノニルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノ-p-クレゾール、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)2,4-ビスオクチル-チオ-1,3,5-トリアジン、n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、オクチル化フェノール、アラルキル置換フェノール、アルキル化p-クレゾール、及びヒンダードフェノール、ビス、トリス、及びポリフェノール、例えば、4,4-ジヒドロキシジフェニル、メチレンビス(ジメチル-4,6-フェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-メチレン-ビス-(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(6--メチル-ベンジル-p-クレゾール)、メチレン架橋多価アルキルフェノール、4,4-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、2,2-ジヒドロキシ-3,3-ジ-(--メチルシクロヘキシル)-5,5-ジメチルジフェニルメタン、アルキル化ビスフェノール、ヒンダードビスフェノール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ならびにテトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンが挙げられる。好適な抗酸化剤は、例えば、Irganox(商標)抗酸化剤(Ciba Specialty Chemicals Corp.)から市販されている。
30
40

【0041】

本パターン処理組成物は、好ましくは、酸拡散レジスト成長プロセスにおいて典型的に使用される架橋剤等の架橋剤を含まない。これらのプロセスは、近接及びサイズバイアスを被ることで知られており、例えば、残りのフォトレジスト中の酸濃度に起因して、単離したホールが高密度ホールよりも収縮する。架橋剤を含まないことに加えて、本パターン処理組成物は、好ましくは、酸、酸発生剤化合物、例えば、熱酸発生剤化合物及び光酸発
50

生剤化合物を含まず、したがって、化合物は、本組成物のアンカー機能を有するレジストの酸／アルコールと競合することによって、本組成物により達成可能な溝／ホール収縮量を制限し得る。

【0042】

本パターン処理組成物は、既知の手順に従って調製され得る。例えば、本組成物は、ブラックコポリマー及び本組成物の他の任意の固体成分を溶媒成分中に溶解することによって調製され得る。本組成物の所望の全固体含有量は、本組成物中の本特定のポリマー（複数可）及び所望の最終層厚等の要因に依存する。好ましくは、本パターン処理組成物の固体含有量は、本組成物の全重量に基づいて、1～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。

10

【0043】

フォトレジスト組成物

本発明に有用なフォトレジスト組成物は、酸感受性である、すなわち、フォトレジスト組成物の層の一部として、樹脂及び組成物層が、ソフトベーク、活性化放射線への露光、及び露光後ベーク後に光酸発生剤によって発生する酸との反応の結果として、有機現像剤中の溶解度の変化を受ける、マトリックス樹脂を含む化学增幅フォトレジスト組成物を含む。溶解度の変化は、マトリックスポリマー中の光酸不安定エステルまたはアセタール基等の酸開裂性脱離基が活性化放射線への露光及び熱処理時に光酸促進脱保護反応を受けて酸またはアルコール基を生成するときにもたらされる。本発明に有用な好適なフォトレジスト組成物は市販のものである。

20

【0044】

193 nm等のある特定の200 nm未満の波長での画像化の場合、マトリックスポリマーは、典型的には、フェニル、ベンジル、もしくは他の芳香族基を実質的に含まない（例えば、15モル%未満）か、またはそれを全く含まず、そのような基は、高度に放射線吸収性である。好ましい酸不安定基としては、例えば、マトリックスポリマーのエステルのカルボキシル酸素に共有結合した第三級非環式アルキル炭素（例えば、t-ブチル）または第三級脂環式炭素（例えば、メチルアダマンチル）を含有するアセタール基またはエステル基が挙げられる。好適なマトリックスポリマーとしては、（アルキル）アクリレート単位、好ましくは、酸不安定（アルキル）アクリレート単位、例えば、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタクリレート、エチルフェンキルアクリレート、エチルフェンキルメタクリレート等、ならびに他の非環式アルキル及び脂環式（アルキル）アクリレート等を含有するポリマーがさらに挙げられる。他の好適なマトリックスポリマーとしては、例えば、任意に置換されたノルボルネン等の非芳香族環式オレフィン（環内二重結合）の重合単位を含有するものが挙げられる。上述のマトリックスポリマーのうちの2つ以上のブレンドは、本フォトレジスト組成物中で好適に使用され得る。

30

【0045】

本フォトレジスト組成物中の使用に好適なマトリックスポリマーは市販のものであり、当業者によって容易に作製され得る。マトリックスポリマーは、本レジストの露光されたコーティング層を好適な現像剤溶液中で現像可能にするのに十分な量で本レジスト組成物中に存在する。典型的には、マトリックスポリマーは、本レジスト組成物の全固体に基づいて、50～95重量%の量で本組成物中に存在する。マトリックスポリマーの重量平均分子量 M_w は、典型的には、100,000未満、例えば、5000～100,000、より典型的には5000～15,000である。

40

【0046】

本フォトレジスト組成物は、活性化放射線への露光時に本組成物のコーティング層中に潜像を生成するのに十分な量で用いられる光酸発生剤（PAG）をさらに含む。例えば、光酸発生剤は、好適には、本フォトレジスト組成物の全固体に基づいて、約1～20重量%の量で存在する。典型的には、非化学增幅材料と比較して、より少ない量のPAGが化学增幅レジストに好適である。

50

【0047】

好適なPAGが化学増幅フォトレジストの技術分野で既知であり、例えば、オニウム塩、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、ニトロベンジル誘導体、例えば、2-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネート、2,6-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホネート、及び2,4-ジニトロベンジル-p-トルエンスルホネート、スルホン酸エステル、例えば、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、及び1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン、ジアゾメタン誘導体、例えば、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、グリオキシム誘導体、例えば、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、及びビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体、例えば、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、ならびにハロゲン含有トリアジン化合物、例えば、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、及び2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジンが挙げられる。そのようなPAGのうちの1つ以上が使用され得る。

10

20

【0048】

本フォトレジスト組成物に好適な溶媒としては、例えば、グリコールエーテル、例えば、2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸塩、例えば、乳酸メチル及び乳酸エチル、プロピオン酸塩、例えば、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸エチル、及び2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、セロソルブエステル、例えば、酢酸メチルセロソルブ、芳香族炭化水素、例えば、トルエン及びキシレン、ならびにケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、及び2-ヘプタノンが挙げられる。上述の溶媒のうちの2つ、3つ、またはそれ以上のブレンド等の溶媒のブレンドも好適である。溶媒は、典型的には、本フォトレジスト組成物の全重量に基づいて、90~99重量%、より典型的には95~98重量%の量で本組成物中に存在する。

30

【0049】

本フォトレジスト組成物は、他の任意の材料をさらに含み得る。例えば、本組成物は、光線性造影剤、抗条線剤、可塑剤、速度強化剤、増感剤等のうちの1つ以上を含み得る。使用される場合、そのような任意の添加物は、典型的には、本フォトレジスト組成物の全固体に基づいて、0.1~10重量%等の少量で本組成物中に存在する。

【0050】

本レジスト組成物の好ましい任意の添加物は、添加塩基である。好適な塩基としては、例えば、線形及び環状アミドならびにその誘導体、例えば、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピバルアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N1,N1,N3,N3-テトラブチルマロンアミド、1-メチルアゼパン-2-オン、1-アリルアゼパン-2-オン、及びtert-ブチル1,3-ジヒドロキシ-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-2-イルカルバメート、芳香族アミン、例えば、ピリジン及びジ-tert-ブチルピリジン、脂肪族アミン、例えば、トリイソプロパノールアミン、n-tert-ブチルジエタノールアミン、トリス(2-アセトキシ-エチル)アミン、2,2',2'',2'',2''-(エタン-1,2-ジイルビス(アザントリイル))テトラエタノール、及び2-(ジブチルアミノ)エタノール、2,2',2''-ニトリロトリエタノール、環式脂肪族アミン、例えば、1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジン、tert-ブチル1-ピロリジンカルボキシレート、tert-ブチル2-エチル-1H

40

50

-イミダゾール-1-カルボキシレート、ジ-tert-ブチルピペラジン-1, 4-ジカルボキシレート、及びN(2-アセトキシ-エチル)モルホリンが挙げられる。添加塩基は、典型的には、比較的少量で、例えば、本フォトレジスト組成物の全固体に基づいて、0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%で使用される。

【0051】

本フォトレジストは、既知の手順に従って調製され得る。例えば、本レジストは、好適な溶媒、例えば、グリコールエーテル、例えば、2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸塩、例えば、乳酸エチルまたは乳酸メチル(乳酸エチルが好ましい)、プロピオン酸塩、具体的には、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、及びエトキシプロピオン酸エチル、セロソルブエスチル、例えば、酢酸メチルセロソルブ、芳香族炭化水素、例えば、トルエンまたはキシレン、またはケトン、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、及び2-ヘプタノンのうちの1つ以上中で本フォトレジストの成分を溶解することによって、コーティング組成物として調製され得る。本フォトレジストの所望の全固体含有量は、本組成物中の本特定のポリマー、最終層厚、及び露光波長等の要因に依存する。典型的には、本フォトレジストの固体含有量は、本フォトレジスト組成物の全重量に基づいて、1~10重量%、より典型的には2~5重量%と異なる。

【0052】

好適なフォトレジストは、当技術分野で既知であり、例えば、米国特許公開第U.S.2013/01115559A1号、同第U.S.2011/0294069A1号、同第U.S.2012/0064456A1号、同第U.S.2012/0288794A1号、同第U.S.2012/0171617A1号、同第U.S.2012/0219902A1号、及び同第U.S.7998655B2号に記載のフォトレジストが挙げられる。

【0053】

パターン処理法

本発明によるプロセスが、ネガ型現像によってフォトリソグラフィパターンを形成するための例示のプロセスフローを図解する図1A~Fを参照して、これから説明される。

【0054】

図1Aは、様々な層及び特徴部を含み得る基板100の断面を示す。基板は、半導体、例えば、シリコンまたは化合物半導体(例えば、III-VまたはII-VI)、ガラス、石英、セラミック、銅等の材料のものである。典型的には、基板は、単結晶シリコンまたは化合物半導体ウエハ等の半導体ウエハであり、その表面上に形成された1つ以上の層及びパターン形成特徴部を有し得る。パターン形成される1つ以上の層102が基板100上に提供される。任意に、例えば、基板材料内での溝の形成が所望される場合に、下位のベース基板材料自体がパターン形成され得る。ベース基板材料自体をパターン形成する場合、パターンは、基板の層内に形成されると見なされるべきである。

【0055】

この層としては、例えば、1つ以上の導電層、例えば、アルミニウム層、銅層、モリブデン層、タンタル層、チタン層、タンゲステン層、合金層、そのような金属の窒化物層またはケイ化物層、ドープ非晶質シリコンまたはドープポリシリコン、1つ以上の誘電体層、例えば、酸化シリコン層、窒化シリコン層、酸窒化シリコン層、または金属酸化物層、半導体層、例えば、単結晶シリコン、及びそれらの組み合わせが挙げられ得る。エッチングされるこれらの層は、様々な技法、例えば、化学蒸着(CVD)、例えば、プラズマ強化CVD、低圧CVD、もしくはエピタキシャル成長、物理蒸着(PVD)、例えば、スパッタリングもしくは蒸発、または電気めつきによって形成され得る。エッチングされる1つ以上の層102の具体的な厚さは、材料及び形成される特定のデバイスによって異なる。

【0056】

エッチングされる本特定の層、膜厚、ならびに使用されるフォトリソグラフィ材料及び

10

20

30

40

50

プロセスに応じて、フォトレジスト層104がコーティングされるハードマスク層及び/または底部反射防止コーティング(BARC)を層102上に配置することが所望され得る。ハードマスク層を、例えば、エッチングされる層が有意なエッチング深さを必要とし、かつ/または特定のエッチング液が不良なレジスト選択性を有する、非常に薄いレジスト層とともに使用することが所望され得る。ハードマスク層が使用される場合、形成されるレジストパターンがハードマスク層に転写され、次いで、それが下位層102をエッチングためのマスクとして使用され得る。好適なハードマスク材料及び形成方法が当技術分野で既知である。典型的な材料としては、例えば、タンゲステン、チタン、窒化チタン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、酸化ハフニウム、非晶質炭素、酸窒化シリコン、及び窒化シリコンが挙げられる。ハードマスク層は、異なる材料の単一の層または複数の層を含み得る。ハードマスク層は、例えば、化学または物理蒸着技法によって形成され得る。

【0057】

底部反射防止コーティングは、形成されたパターンの質が悪影響を受けるように基板及び/または下位層がさもなければフォトレジスト露光中に相当量の入射放射線を反射する場合に望ましくあり得る。そのようなコーティングは、焦点深度、露出寛容度、線幅均一性、及びCD制御を改善し得る。反射防止コーティングは、本レジストが深紫外線光(300nm以下)、例えば、KrFエキシマレーザー光(248nm)またはArFエキシマレーザー光(193nm)に露光される場合に典型的に使用される。反射防止コーティングは、単一の層または複数の異なる層を備え得る。好適な反射防止材料及び形成方法が当技術分野で既知である。反射防止材料は市販のものであり、例えば、Dow Electronics Materials(米国マサチューセッツ州マールボロ)からAR(商標)の商標名で販売されているもの、例えば、AR(商標)40A及びAR(商標)124反射防止材料である。

【0058】

本明細書に記載の組成物等の組成物から形成されたフォトレジスト層104は、基板上の反射防止層(存在する場合)上に配置される。本フォトレジスト組成物は、スピンドルコーティング、ディッピング、ローラーコーティング、または他の従来のコーティング技法によって基板に塗布され得る。これらのうち、スピンドルコーティングが典型的である。スピンドルコーティングの場合、コーティング溶液の固体含有量は、利用される特定のコーティング機器、溶液の粘度、コーティング用具の速度、及びスピンドル許容時間量に基づいて、所望の膜厚を提供するように調整され得る。フォトレジスト層104の典型的な厚さは、約500~3000である。

【0059】

次に、本フォトレジスト層はソフトベークされて、層中の溶媒含有量を最小限にし、それにより非粘着コーティングを形成し、基板への層の接着力を改善することができる。ソフトベークは、熱板上またはオープン内で行われ得、熱板が典型的である。ソフトベーク温度及び時間は、例えば、本フォトレジストの特定の材料及び厚さに依存する。典型的なソフトベークは、約90~150の温度で約30~90秒間で行われる。

【0060】

次に、フォトレジスト層104は、パターン形成フォトマスク106を通して活性化放射線に露光されて、露光された領域と露光されていない領域との間に溶解度差を作り出す。本明細書における本フォトレジスト組成物を活性化する放射線への本組成物の露光への言及は、放射線が本フォトレジスト組成物中に潜像を形成することができることを示す。フォトマスクは、本レジスト層の領域に対応する、その後の現像ステップで残存する光学的に透明な領域と、その後の現像ステップで除去される光学的に不透明な領域を有する。露光波長は、典型的には、400nm未満、300nm未満、または200nm未満であり、248nm、193nm、及びEUV波長(例えば、13.5nm)が典型的である。本方法は、液浸または乾式(非液浸)リソグラフィ技法における用途を見出す。露光エネルギーは、露光用具及び本フォトレジスト組成物の成分に応じて、典型的には、約10

10

20

30

40

50

~ 80 mJ / cm² である。

【0061】

フォトレジスト層104の露光後、露光後ペーク(PEB)が行われる。酸発生剤によって発生する酸が酸開裂性脱離基の開裂を引き起こして、酸基、典型的には、カルボン酸基、及び/またはアルコール基を形成する。PEBは、例えば、熱板上またはオープン内で行われ得る。PEBの条件は、例えば、本特定のフォトレジスト組成物及び層厚に依存する。PEBは、典型的には、約80~150 の温度で約30~90秒間行われる。

【0062】

次に、露光されたフォトレジスト層が現像されて、露光されていない領域を除去し、露光された領域を残し、図1Bに示されるネガレジストパターン104'を形成する。レジストパターン104'は、カルボン酸基及び/またはアルコール基を含む。ネガ型現像剤は、有機溶媒現像剤、例えば、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素、及びそれらの混合物から選択される溶媒である。好適なケトン溶媒としては、例えば、アセトン、2-ヘキサン、5-メチル-2-ヘキサン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトンが挙げられる。好適なエステル溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸プロピレンギリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレンギリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレンギリコールモノブチルエーテル、酢酸ジエチレンギリコールモノエチルエーテル、3-エトキシブロピオン酸エチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メチル-3-メトキシブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、及び乳酸プロピルが挙げられる。好適なエーテル溶媒としては、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、及びグリコールエーテル溶媒、例えば、エチレンギリコールモノメチルエーテル、プロピレンギリコールモノメチルエーテル、エチレンギリコールモノエチルエーテル、プロピレンギリコールモノエチルエーテル、ジエチレンギリコールモノメチルエーテル、トリエチレンギリコールモノエチルエーテル、及びメトキシメチルブタノールが挙げられる。好適なアミド溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN,N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。好適な炭化水素溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素溶媒、例えば、トルエン、アニソール、及びキシレンが挙げられる。加えて、これらの溶媒の混合物、または列記される溶媒のうちの1つ以上を上述のもの以外の溶媒と混合するか、または水と混合して使用することができる。他の好適な溶媒としては、本フォトレジスト組成物中で使用されるものが挙げられる。現像剤は、好ましくは、2-ヘプタノンまたは酢酸ブチル、例えば、酢酸n-ブチルである。

【0063】

有機溶媒(複数可)は、典型的には、現像剤の全重量に基づいて、90~100重量%、より典型的には、95重量%超、98重量%超、99重量%超、または100重量%の合計量で現像剤中に存在する。

【0064】

現像剤材料は、任意の添加物、例えば、フォトレジストに関する上述される界面活性剤等を含み得る。そのような任意の添加物は、典型的には、低濃度で、例えば、現像剤の全重量に基づいて、約0.01~5重量%の量で存在する。

【0065】

現像剤は、既知の技法、例えば、スピンドルコーティングまたはパドルコーティングによって基板に塗布され得る。現像時間は、本フォトレジストの露光されていない領域を除去するのに効果的な期間であり、5~30秒間が典型的である。現像は、典型的には、室温で行われる。

【0066】

現像後、レジストパターン104'は、ハードベークプロセスにおいて任意に熱処理されて、レジストパターンから溶媒をさらに除去する。任意のハードベークは、典型的には

10

20

30

40

50

、熱板またはオーブンを用いて行われ、典型的には、約90以上、例えば、約100～150の温度で約30～120秒間行われる。

【0067】

図1Cを参照して、本明細書に記載のパターン処理組成物がレジストパターン104'上にコーティングされて、パターン処理組成物層112を形成する。本特定のプロセスに応じて、本パターン処理組成物は、特定の用途に応じて、レジストパターンを完全に被覆するように塗布され得るか、またはレジストパターンの上面を被覆しないように本レジストパターンの厚さ以下の高さまで塗布され得る。

【0068】

次に、本パターン処理組成物層112は、典型的には、ソフトベークされて溶媒を本組成物から除去して、ポリマーを拡散させ、ポリマーのアンカー部分と本フォトレジストパターンの脱保護酸及び/またはアルコール基との間の結合を誘導する。典型的なソフトベークは、本パターン処理組成物の場合、約90～150の温度で約30～120秒間行われる。

【0069】

次に、レジストパターンに結合されていないポリマーを含む残留パターン処理組成物は、すすぐことによって基板から除去され、図1Dに示されるレジストパターンに結合したポリマーの層112'を残す。残留パターン処理組成物の除去により、レジストパターン側壁の有効厚さが増加し、それにより隣接線間または溝またはホールパターン内の間隔を低減する。好適なすすぎ溶液としては、有機溶媒現像剤が挙げられ、その現像剤中でポリマーは可溶性である。好適な材料としては、例えば、NTD現像剤に関して本明細書に記載の現像剤が挙げられる。これらのうち、酢酸n-ブチル及び2-ヘプタノンが典型的である。結果として生じる画像は、典型的には、本フォトレジスト層の現像後のレジストパターンの粗度と比較して、改善された（すなわち、低減された）表面粗度を有する。

【0070】

任意に、すすぎ後ベークがブロックコポリマーのT_gを超える温度で行われ得る。このベークは、例えば、熱力学的にポリマーを空気との界面積を最小限に抑えさせた結果としてもたらされる改善されたパターン粗度または真円度の形態で、有益な結果を提供することができる。

【0071】

次に、エッチングマスクとして結合したブロックコポリマー112'を有するレジストパターン104'を使用して、1つ以上の下位層102が選択的にエッチングされて、図1Eに示されるように下位の基板100を露光することができる。エッチング層102に好適なエッチング技法及び化学反応が当技術分野で既知であり、反応性イオンエッチング等の乾式エッチングプロセスが典型的である。次に、レジストパターン104'及び結合したブロックコポリマー112'は、酸素プラズマ灰化等の既知の技法を使用して基板から除去される。

【0072】

以下の非限定的な実施例は、本発明を例証するものである。

【実施例】

【0073】

窒素非含有ブロックポリマーの数平均及び重量平均分子量(M_n及びM_w)ならびに多分散度(PDI)値(M_w/M_n)を、屈折率検出器を装備したWaters社のAlianceシステム上でゲル透過クロマトグラフィ(GPC)によって測定した。試料をHPLC等級のTHF中に約1mg/mLの濃度で溶解し、4つのShodexカラム(KF805、KF804、KF803、及びKF802)を通して注入した。1mL/分の流速及び35の温度を維持した。これらのカラムを狭分子量のPS標準物(Easical PS-2、Polymer Laboratories, Inc.)で較正した。最終ブロックコポリマー上の窒素含有ブロックについて、数平均分子量M_nを反応体供給装填物(reactant feed charge)に基づいて計算し、「M_n目標

10

20

30

40

50

」として報告した。

【0074】

Hitachi S9380 SEMを使用してトップダウン走査型電子顕微鏡写真を250K倍率で取得した。Amray 1910走査型電子顕微鏡を使用してウエハを区分した後に断面SEM画像を取得した。限界寸法(CD)及びピッチをSEM画像に基づいて決定した。

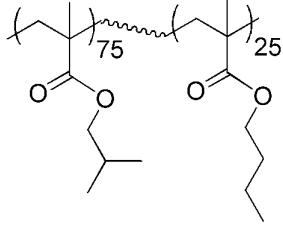
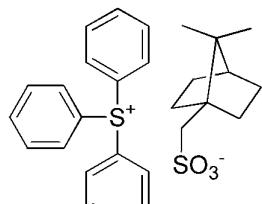
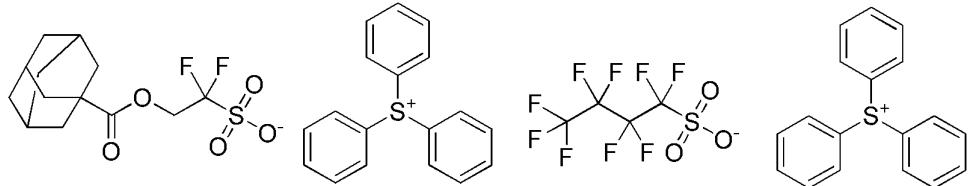
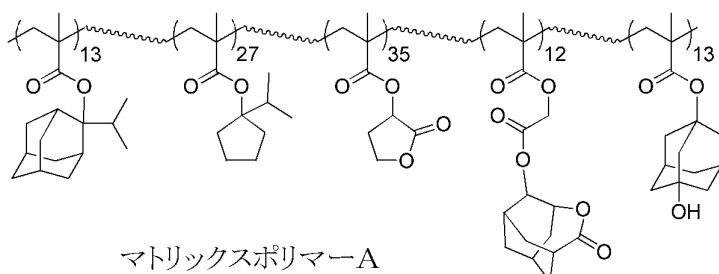
【0075】

フォトレジスト組成物Aの調製

282.0gのマトリックスポリマーAを、4049.3gのPGMEA、3239.4gの2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、及び809.9gの-ブチロラクトンを含む溶媒中に溶解した。この混合物に、13.903gのPAG A、5.003gのPAG B、13.247gのPAG C、6.468gのポリマー添加物A、及び2.781gのドデシルジエチルアミンを添加した。これらの内容物を混合し、0.2μmのナイロンフィルタを通して濾過した。

【0076】

【化5】



【0077】

フォトレジスト組成物Bの調製

17.73gのマトリックスポリマーB(PGMEA中15重量%)、16.312gのPAG D溶液(2-ヒドロキシイソ酪酸メチル中1重量%)、3.463gのPAG B溶液(PGMEA中1重量%)、6.986gのPAG E溶液(2-ヒドロキシイソ酪酸メチル中2重量%)、4.185gのトリオクチルアミン(PGMEA中1重量%溶液)、0.248gのポリマー添加物A(PGMEA中25重量%溶液)、25.63gのPGMEA、9.69gの-ブチロラクトン、及び22.61gの2-ヒドロキシイソ酪酸メチルを混合し、0.2μmのナイロンフィルタを通して濾過した。

【0078】

10

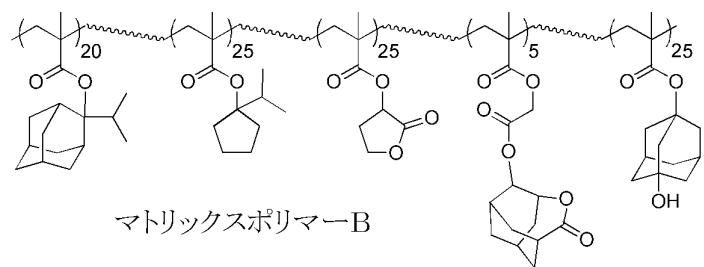
20

30

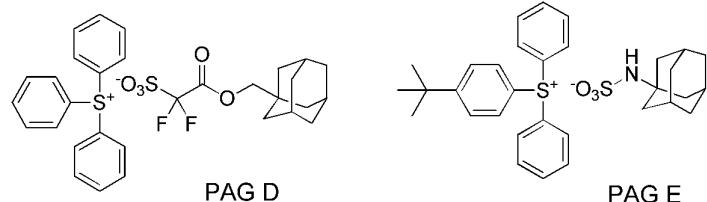
40

50

【化6】



10



20

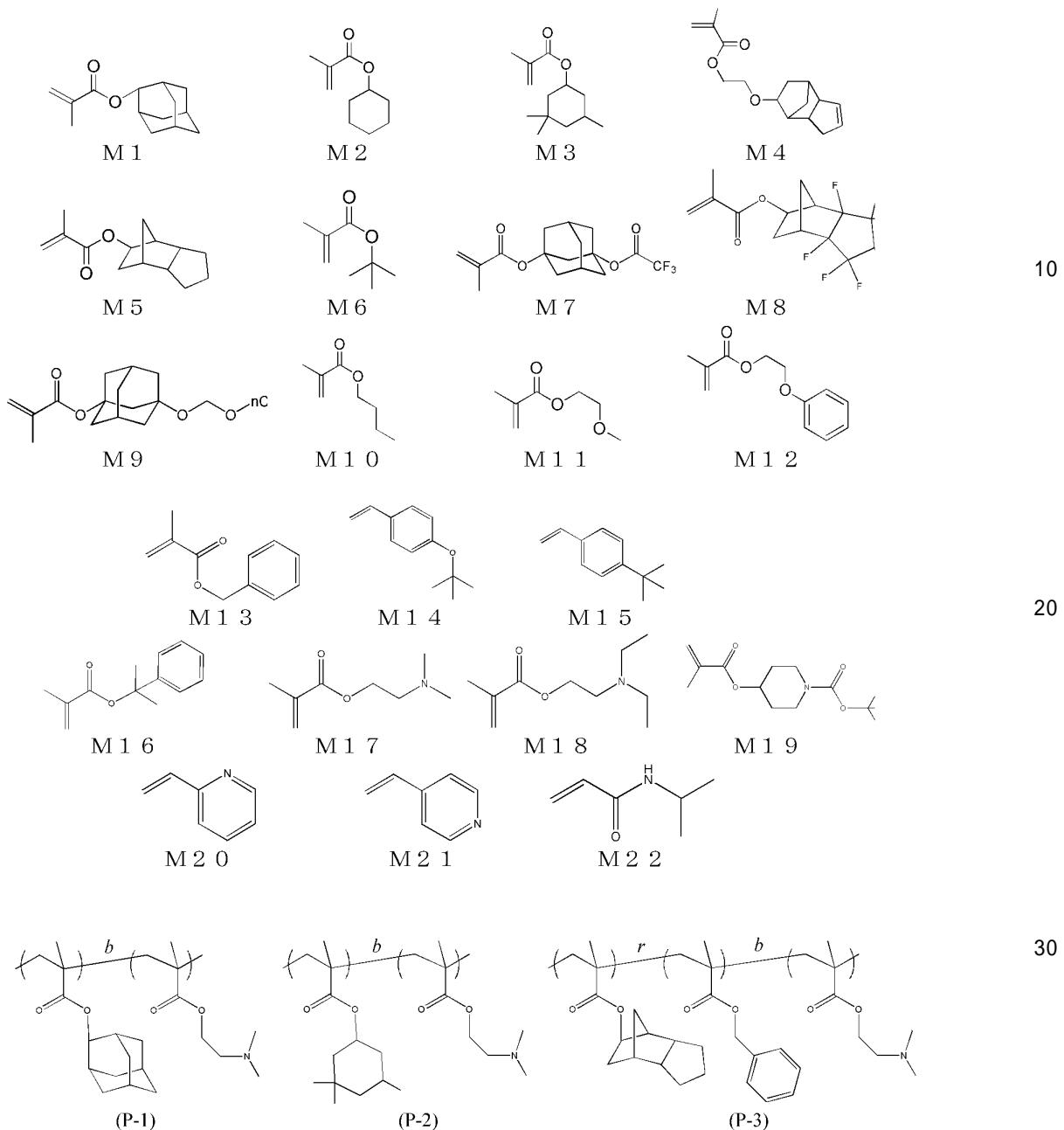
【0079】

パターン処理組成物の調製

以下のモノマーを使用して、以下に記載されるパターン処理組成物ポリマーP-1～P-27を調製した。

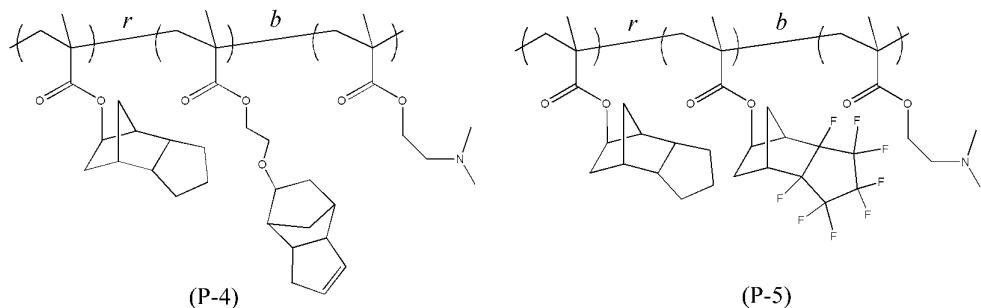
【0080】

【化 7 - 1】

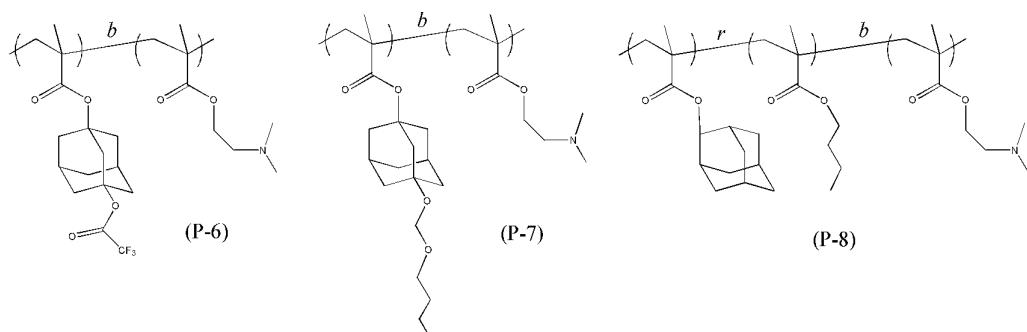


【0081】

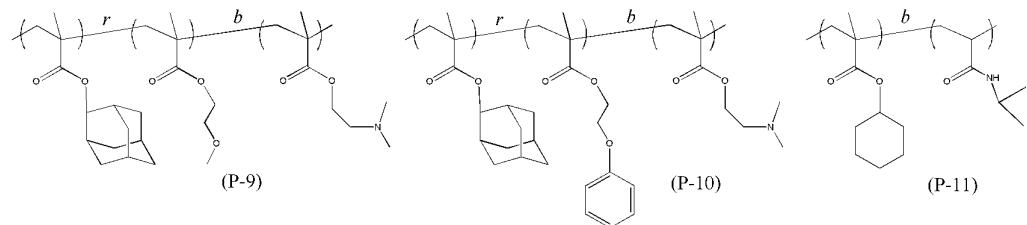
【化 7 - 2】



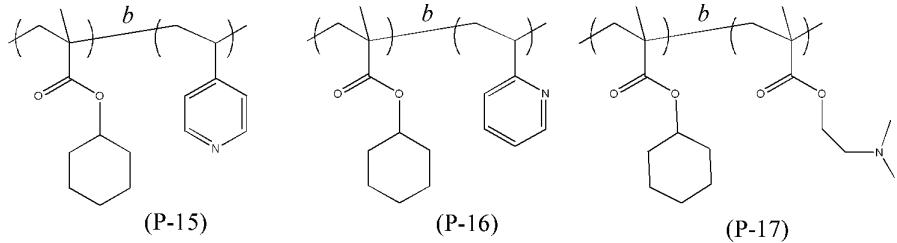
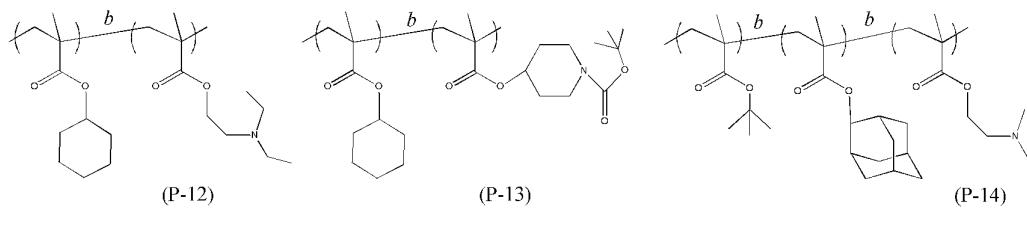
10



20



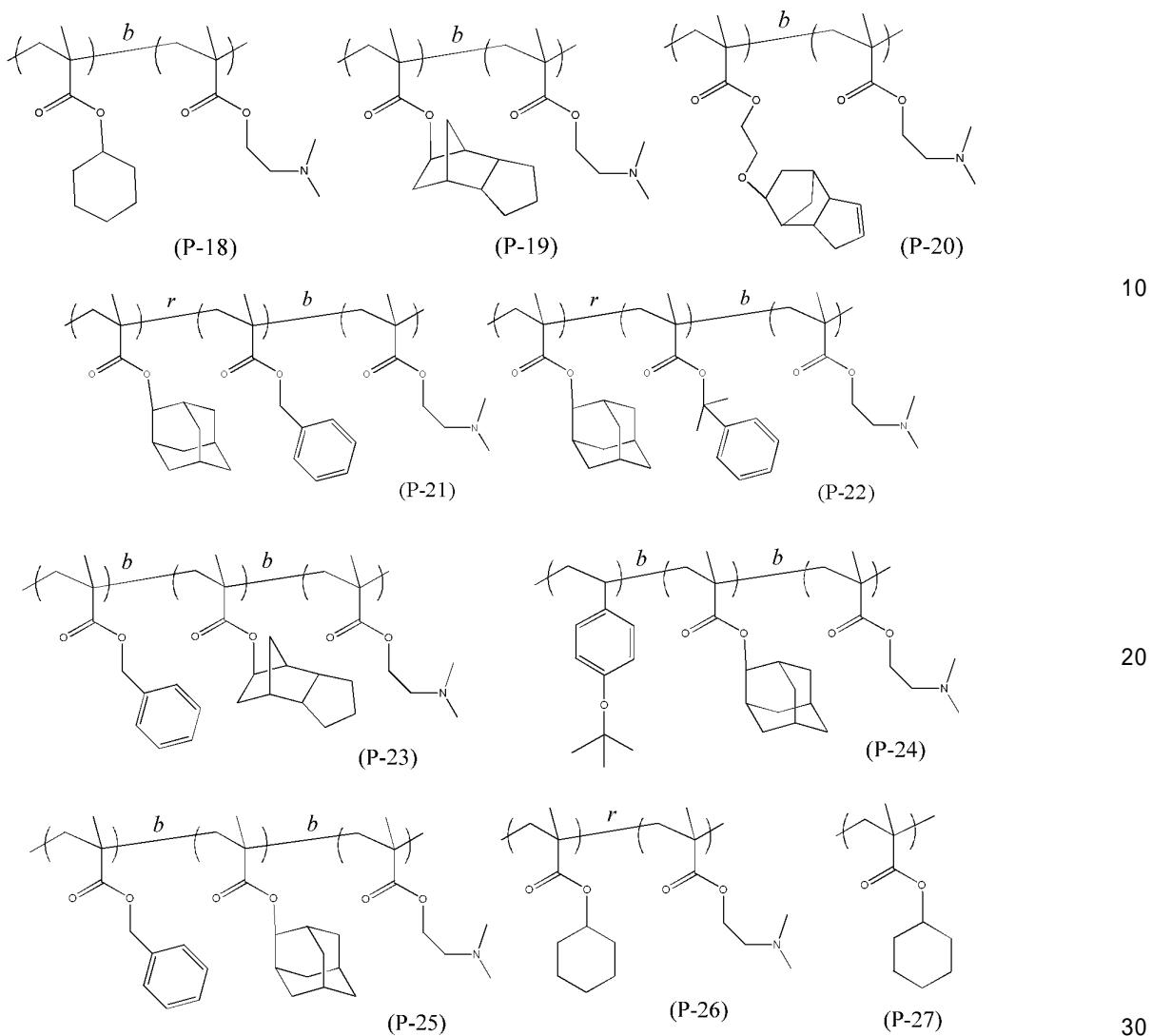
30



【 0 0 8 2 】

40

【化 7 - 3】



【0083】

反応体ポリマー合成

実施例1：

0.025 g の 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル(DMAMP)、20.0 g のモノマーM1(アダマンチルメタクリレート)、0.195 g のジチオ安息香酸2-シアノプロパン-2-イル(CPBD)、23 mL のジオキサン、及び磁気攪拌子を、200 mL の空気を含まないフラスコ内に装填した。この混合物を液体窒素で3回凍結ポンプ解凍し、その後、フラスコを熱ブロック内に70 で16時間設置した。反応後、フラスコを冷却した。その後、反応混合物を500 mL のメタノール中に沈殿させた。沈殿物を回収し、再度沈殿させた。ポリマーを回収し、50 の真空オーブン内で一晩乾燥させた。結果として得られたポリマーPP-1[ポリ(アダマンチルメタクリレート)]は、15 k のMn(kg/mol)及び1.25のPDIを有した。

【0084】

実施例2～12：

ポリマーPP-1について上述される手順と同様の手順を使用してポリマーPP-2～PP-12を合成し、材料及び量を表1に示す。2つのモノマーを使用した場合、「モノマーA」及び「モノマーB」を反応器に同時に供給した。

【0085】

【表1】

表1

実施例	ポリマー	Mn	PDI	CPBD	DMAMP	溶媒	モノマーA	モノマーB
1	PP-1	15k	1.25	0.195g	0.025g	ジオキサン (23mL)	M1 (20g)	
2	PP-2	42k	1.22	0.078g	0.013g	PGMEA (23mL)	M3 (20g)	
3	PP-3	36k	1.15	0.114g	0.019g	PGMEA (32mL)	M5 (10g)	M13(15g)
4	PP-4	67k	1.33	0.097g	0.016g	PGMEA (23mL)	M4 (6.4g)	M5(15g)
5	PP-5	35k	1.24	0.068g	0.012g	PGMEA (13mL)	M5 (10g)	
6	PP-6	14k	1.23	0.027g	0.005g	PGMEA (4mL)	M7 (5g)	
7	PP-7	27k	1.34	0.027g	0.005g	PGMEA (4mL)	M9 (5g)	
8	PP-8	15.6k	1.23	0.74	0.023	PGMEA (17.4mL)	M1 (5g)	M10(9.7g)
9	PP-9	15.6k	1.22	0.067	0.019	PGMEA (22.7mL)	M1 (10g)	M11(3.5g)
10	PP-10	18k	1.23	0.81g	0.023g	PGMEA (18.5mL)	M1 (10g)	M12(6.25g)
11	PP-11	30k	1.16	0.204g	0.026g	PGMEA (44mL)	M2 (30g)	
12	PP-12	43k	1.27	0.227g	0.038g	PGMEA (74mL)	M2 (50g)	

CPBDは、ジチオ安息香酸2-シアノプロパン-2-イルであり、DMAMPは、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニ酸)ジメチルである。

【0086】

30

ブロックコポリマー合成

実施例13:

8.0gのポリマーPP-1、3.2gのモノマーM17[2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート]、0.011gの2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニ酸)ジメチル(DMAMP)、10.18mLのジオキサン、及び磁気攪拌子を、200mLの空気を含まないフラスコ内に装填した。この混合物を液体窒素で3回凍結ポンプ解凍した。その後、反応器をセプタムで密閉し、70の熱ブロック内に16時間設置した。反応後、フラスコを冷却した。その後、反応混合物を500mLのメタノール中に沈殿させた。沈殿物を回収し、再度沈殿させた。結果として得られたポリマーP-1を回収し、室温の真空オーブン内で一晩乾燥させた。

40

【0087】

実施例14~26:

ポリマーP-1について上述される手順と同様の手順を使用してポリマーP-2~P-13を合成し、材料及び量を表2に示す。

【0088】

【表2】

表2

実施例	ブロックコポリマー	Mn目標	ポリマー	モノマー	DMAMP	ジオキサン	
14	P-1	4k	PP-1(8g)	M17(3.2g)	0.011g	10.18mL	
15	P-2	6k	PP-2(10g)	M17(2g)	0.012g	25.44mL	
16	P-3	5k	PP-3(10g)	M17(2g)	0.007g	25.44mL	
17	P-4	6k	PP-4(10g)	M17(1.5g)	0.007g	19.08mL	
18	P-5	2.8k	PP-5(1.5g)	M17(0.37g)	0.002g	4.77mL	
19	P-6	2k	PP-6(2g)	M17(0.4g)	0.004g	5.09mL	
20	P-7	4k	PP-7(4g)	M17(0.8g)	0.007g	10.18mL	10
21	P-8	3k	PP-8(8g)	M17(4g)	0.017g	50.0mL	
22	P-9	3.5k	PP-9(7g)	M17(2.6g)	0.017g	33.0mL	
23	P-10	3.5k	PP-10(7g)	M17(2.8g)	0.018g	35.21mL	
24	P-11	5k	PP-12(2g)	M22(0.4g)	0.002g	7.07mL	
25	P-12	3k	PP-11(10g)	M18(2g)	0.012g	21.59mL	
26	P-13	3k	PP-12(2g)	M19(0.4g)	0.009g	7.07mL	

DMAMPは、2, 2' - アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチルであり、Mn目標は、反応体供給装填物に基づいて計算された窒素含有ブロックのMnである。

【0089】

20

実施例27:

0.043gの2, 2' - アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、10.0gのモノマーM6(t-ブチルメタクリレート)、0.341gのジチオ安息香酸2-シアノプロパン-2-イル(CPBD)、17.5gのPGMEA、及び磁気攪拌子を、200mLの空気を含まないフラスコ内に装填した。この混合物を液体窒素で3回凍結ポンプ解凍し、その後、フラスコを熱ブロック内に70で16時間設置した。反応後、フラスコを冷却し、その後、反応混合物を500mLのメタノール中に沈殿させた。沈殿物を回収し、再度沈殿させた。ポリマーを回収し、50の真空オープン内で一晩乾燥させた。結果として得られたポリマー[ポリ(t-ブチルメタクリレート)]は、5.0kのMn及び1.17のPDIを有した。

【0090】

30

2.0gの結果として得られたポリマー、13.3gのモノマーM1(アダマンチルメタクリレート)、0.014gの2, 2' - アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、15.5gのPGMEA、及び磁気攪拌子を、200mLの空気を含まないフラスコ内に装填した。この混合物を液体窒素で3回凍結ポンプ解凍し、その後、フラスコを熱ブロック内に70で16時間設置した。反応後、フラスコを冷却した。その後、反応混合物を500mLのメタノール中に沈殿させ、沈殿物を回収し、再度沈殿させた。ポリマーを回収し、50の真空オープン内で一晩乾燥させた。結果として得られたポリマー[ポリ(t-ブチルメタクリレート)-b-ポリ(アダマンチルメタクリレート)]は、18kのMn及び1.22のPDIを有した。

【0091】

40

7.0gの結果として得られたポリマー、2.1gのモノマーM17(ジメチルアミノメチルメタクリレート)、0.008gの2, 2' - アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、26.72gのPGMEA、及び磁気攪拌子を、200mLの空気を含まないフラスコ内に装填した。この混合物を液体窒素で3回凍結ポンプ解凍し、その後、フラスコを熱ブロック内に70で16時間設置した。反応後、フラスコを冷却し、反応混合物を500mLのメタノール中に沈殿させた。沈殿物を回収し、再度沈殿させた。ポリマーを回収し、50の真空オープン内で一晩乾燥させた。結果として得られたポリマーP-14[ポリ(t-ブチルメタクリレート)-b-ポリ(アダマンチルメタクリレート)-b-ポリ(ジメチルアミノ-エチルメタクリレート)]は、窒素含有ブロックについて

50

5 k の目標 Mn を有した。

【0092】

実施例 28 ~ 33 :

表3に記載の材料及び量を使用して、ポリマーP-15~P-20を合成した。これらのモノマー及び溶媒を3回凍結ポンプ解凍して、酸素を除去した。これらのモノマーを活性化Al₂O₃と共に使用する前にさらに精製し、シクロヘキサンで希釈して約50体積%の濃度にした。約7~10重量%固体の反応濃度に必要な量のTHFを、事前に乾燥させたLiClを含有する反応器に移した。これらの内容物をドライアイス/イソプロパノール浴中で-78に冷却した。THFを0.7Mシクロヘキサン中のsec-ブチルリチウム(SBL)開始剤で緑色が観察されるまで滴定した。緑色が完全に消えるまで反応浴を室温まで加温した。反応浴を-78に再度冷却し、その後、ジフェニルエチレン(DPE)及びSBL開始剤を添加して、鮮赤色を得た。第1のモノマー(「モノマーA」)を反応器に供給し、内容物をさらに4時間攪拌した。ポリマー混合物を無酸素メタノール中にカニューレ挿入することによって、反応物一定分量を回収した。沈殿したポリマーをMnについてGPCで分析した。第2のモノマー(「モノマーB」)を反応器に添加し、混合物を-78でさらに2時間攪拌した。その後、無酸素メタノールを添加して反応物を反応停止処理した。この反応生成物をメタノール中に沈殿させて粉末状の白色沈殿物を得て、これを50のオープン内で8時間真空乾燥させて、ポリマーP-15~P-20として乾燥ポリマーを得た。

【0093】

実施例34及び35:

表3に記載の材料及び量を使用して、ポリマーP-21及びP-22を合成した。これらのモノマー及び溶媒を3回凍結ポンプ解凍して、酸素を除去した。これらのモノマーを活性化Al₂O₃と共に使用する前にさらに精製し、シクロヘキサンで希釈して約50体積%の濃度にした。約7~10重量%固体の反応濃度に必要な量のTHFを、事前に乾燥させたLiClを含有する反応器に移した。これらの内容物をドライアイス/イソプロパノール浴中で-78に冷却した。THFを0.7Mシクロヘキサン中のsec-ブチルリチウム(SBL)開始剤で緑色が観察されるまで滴定した。緑色が完全に消えるまで反応浴を室温まで加温した。反応浴を-78に再度冷却し、その後、ジフェニルエチレン(DPE)及びSBL開始剤を添加して、鮮赤色を得た。第1及び第2のモノマー(「モノマーA」及び「モノマーB」)を反応器に供給し、内容物を6時間攪拌した。ポリマー混合物を無酸素メタノール中にカニューレ挿入することによって、反応物一定分量を回収した。沈殿したポリマーをMnについてGPCで分析した。第3のモノマー(「モノマーC」)を反応器に添加し、混合物を-78で4時間攪拌した。その後、反応物一定分量を無酸素メタノール中で反応停止処理した。この反応生成物をメタノール中に沈殿させて粉末状の白色沈殿物を得て、これを50のオープン内で8時間真空乾燥させて、ポリマーP-21及びP-22として乾燥ポリマーを得た。

【0094】

実施例36~38:

表3に記載の材料及び量を使用して、ポリマーP-23~P-25を合成した。これらのモノマー及び溶媒を3回凍結ポンプ解凍して、酸素を除去した。これらのモノマーを活性化Al₂O₃と共に使用する前にさらに精製し、シクロヘキサンで希釈して約50体積%の濃度にした。約7~10重量%固体の反応濃度に必要な量のTHFを、事前に乾燥させたLiClを含有する反応器に移した。これらの内容物をドライアイス/イソプロパノール浴中で-78に冷却した。THFを0.7Mシクロヘキサン中のsec-ブチルリチウム(SBL)開始剤で緑色が観察されるまで滴定した。緑色が完全に消えるまで反応浴を室温まで加温した。反応浴を-78に再度冷却し、その後、ジフェニルエチレン(DPE)及びSBL開始剤を添加して、鮮赤色を得た。第1のモノマー(「モノマーA」)を反応器に供給し、内容物を4時間攪拌した。ポリマー混合物を無酸素メタノール中にカニューレ挿入することによって、反応物一定分量を回収した。沈殿したポリマーをMn

10

20

30

40

50

についてGPCで分析した。第2のモノマー(「モノマーB」)を反応器に添加し、混合物を-78で4時間攪拌した。反応物一定分量を無酸素メタノール中に回収した。このポリマーをMnについてGPCで分析した。第3のモノマー(「モノマーC」)を反応器に添加し、混合物を-78で4時間攪拌した。その後、反応物一定分量を無酸素メタノール中で反応停止処理した。この反応生成物をメタノール中に沈殿させて粉末状の白色沈殿物を得て、これを50のオーブン内で8時間真空乾燥させて、ポリマーP-23~P-25として乾燥ポリマーを得た。

【0095】

【表3】

表3

実施例	ブロックコ ポリマー	Mn	PDI	Mn 目標	SBL	DPE	モノマー	モノマー	モノマ
							A	B	-C
28	P-15	57k	1.04	3.5k	0.5mL (0.43M)	0.08g (100%)	M2 (17.25g)	M21 (0.75g)	
29	P-16	56k	1.03	3.5k	0.5ml (0.43M)	0.08g (100%)	M2 (17.25g)	M20 (0.75g)	
30	P-17	60k	1.05	3.5k	1.15mL (0.37M)	0.16g (73%)	M2 (18.5g)	M17 (1.5g)	
31	P-18	100k	1.05	3.5k	0.52mL (0.37M)	0.07g (73%)	M2 (19.32g)	M17 (0.68g)	
32	P-19	56.5k	1.07	3.5k	0.73mL (0.685M)	0.19g (73%)	M5 (28.3g)	M17 (2.0g)	
33	P-20	60k	1.08	3.5k	1.28mL (0.37M)	0.17g (73%)	M4 (28.3g)	M17 (1.65g)	
34	P-21	30k	1.04	3.5k	2.42mL (0.37M)	0.33g (73%)	M1 (13.43g)	M13 (13.43g)	M17 (2.42g)
35	P-22	50k	1.05	3.5k	1.01ml (0.37M)	0.14g (73%)	M1 (4.67g)	M16 (14.02g)	M17 (1.32)
36	P-23	60k*	1.2	3.5k	0.85ml (0.37M)	0.12g (73%)	M5 (15.75g)	M13 (3.15g)	M17 (1.1g)
37	P-24	67k*	1.03	3.5k	0.95ml (0.45M)	0.12g (100%)	M1 (17.87g)	M14 (10.64g)	M17 (1.49g)
38	P-25	95k*	1.09	3.5k	0.68ml (0.45M)	0.08g (100%)	M1 (18.27g)	M13 (10.66g)	M17 (1.07g)

Mnは、窒素非含有ブロックのMnであり、PDIは、窒素非含有ブロックのPDIであり、Mn目標は、反応体供給装填物に基づいて計算された窒素含有ブロックのMnであり、SBLは、sec-ブチルリチウムであり、DPEは、ジフェニルエチレンであり、*は、窒素非含有ブロックから形成されたブロックのMnである。

【0096】

実施例39(比較) :

21gのPGMEAを100mLの三つ口丸底フラスコに装填し、90に加熱して、窒素バージした。17.1gのモノマーM2及び0.9gのモノマーM17を12.0gのPGMEA中に事前に溶解した。0.9gのV601開始剤(Wako Speciality Chemicals)を8.0gのPGMEA中に溶解した。モノマー及び開始剤の両方を2時間にわたって反応器内に供給した。その後、内容物をさらに2時間保持し、その後、反応混合物を周囲温度まで冷却した。このポリマーをメタノール中に沈殿させ、50の真空オーブン内で8時間乾燥させて、10kの目標Mwを有するポリマーP-26を得た。

【0097】

実施例40(比較) :

10

20

30

40

50

500 g の THF をドライアイス / イソプロパノール浴中で -78 に冷却した。THF を 0.7 M シクロヘキサン中の sec - ブチルリチウム (SBL) で滴定した。緑がかった色が完全に消えるまで反応バッチを室温まで加温した。反応浴を -78 に再度冷却し、その後、0.17 g のジフェニルエチレン (100%) 及び 1.39 g の SBL (シクロヘキサン中 0.45 M) 開始剤を添加して、鮮赤色を得た。50.0 g のモノマー M2 を反応器に供給し、内容物をさらに 4 時間攪拌した。その後、反応物を無酸素メタノールで反応停止処理した。内容物をメタノール中に沈殿させて、粉末状の白色沈殿物を得た。この沈殿物を 50 のオープン内で 8 時間真空乾燥させて、60 k の Mn を有するポリマー - P - 27 を得た。

【0098】

10

パターン処理組成物の調製 :

表 4 に記載のポリマーを 3 重量 % 溶液を形成する量で 2 - ヘプタノン中に溶解することによって、パターン処理組成物を調製した。0.2 ミクロンの超高分子量ポリエチレン (UPE) フィルタを用いて本組成物を濾過した。

【0099】

【表 4】

表 4

実施例	パターン処理組成物	ポリマー番号	ポリマー
41	PTC-1	P-1	P(M1)-b-P(M17)
42	PTC-2	P-2	P(M3)-b-P(M17)
43	PTC-3	P-3	P(M5-r-M13)-b-P(M17)
44	PTC-4	P-4	P(M5-r-M4)-b-P(M17)
45	PTC-5	P-5	P(M5-r-M8)-b-P(M17)
46	PTC-6	P-6	P(M7)-b-P(M17)
47	PTC-7	P-7	P(M9)-b-P(M17)
48	PTC-8	P-8	P(M1-r-M10)-b-P(M17)
49	PTC-9	P-9	P(M1-r-M11)-b-P(M17)
50	PTC-10	P-10	P(M1-r-M12)-b-P(M17)
51	PTC-11	P-11	P(M2)-b-P(M22)
52	PTC-12	P-12	P(M2)-b-P(M18)
53	PTC-13	P-13	P(M2)-b-P(M19)
54	PTC-14	P-14	P(M6)-b-P(M1)-b-P(M17)
55	PTC-15	P-15	P(M2)-b-P(M21)
56	PTC-16	P-16	P(M2)-b-P(M20)
57	PTC-17	P-17	P(M2)-b-P(M17)
58	PTC-18	P-18	P(M2)-b-P(M17)
59	PTC-19	P-19	P(M5)-b-P(M17)
60	PTC-20	P-20	P(M4)-b-P(M17)
61	PTC-21	P-21	P(M1-r-M13)-b-P(M17)
62	PTC-22	P-22	P(M1-r-M16)-b-P(M17)
63	PTC-23	P-23	P(M5)-b-P(M13)-b-P(M17)
64	PTC-24	P-24	P(M14)-b-P(M1)-b-P(M17)
65	PTC-25	P-25	P(M13)-b-P(M1)-P(M17)
66(比較)	PTC-26	P-26	P[(M2)-r-(M17)]
67(比較)	PTC-27	P-27	P(M2)

【0100】

リソグラフィ加工 :

実施例 68 ~ 80 :

線 / 空間パターンを有するシリコンウェハを以下のように調製及び加工した。1350 有機下層上に 220 シリコン含有反射防止コーティング (SiARC) 層を有する二層積層の 8 インチのシリコンウェハを提供した。TEL CLEAN TRACK (商標

50

) L I T H I U S (商標) i + コータ / デベロッパで、表 5 に指定されるフォトレジスト組成物を二層積層上にコーティングし、90°で60秒ソフトベークして、1000 の目標レジスト厚にした。0.75 の開口数 (NA) を有する ASML 1100 スキャナ及び Dipole - 35Y 照明を使用して、各ウエハ全域に様々な線量で 150 nm のピッチを有する線 / 空間パターンを含むレチクルを通して本フォトレジスト層を露光した。露光後ベークを 90° で 60 秒行い、n - 酢酸ブチル (nBA) 現像剤を使用して本フォトレジスト層を現像して、これらのウエハ全域に 150 nm のピッチ及び様々な限界寸法 (CD) を有する線 / 空間パターンを形成した。レジストパターン形成されたウエハのうちの 1 つを SEM でさらなる加工なしの対照として観察し、線間の平均間隔 (CD_i) を測定した。TEL CLEAN TRACK (商標) L I T H I U S (商標) i + コータ / デベロッパで、1500 rpm でスピンコーティングすることによって、他のウエハを表 5 に指定されるそれぞれのパターン処理組成物でオーバーコーティングした。パターン形成されたウエハを 100° で 60 秒ソフトベークし、スピンコータ上で、n - 酢酸ブチルですすいだ。結果として生じたパターンを SEM で観察し、線間の平均間隔 (CD_f) をパターンの中間高さで測定した。本パターン処理組成物の平均収縮量 CD (= CD_i - CD_f) を計算した。結果を表 5 に示す。図 2 ~ 4 は、それぞれ、パターン処理組成物 PTC - 17、24、及び 25 のパターン処理前後の露光線量に対する CD のプロットを提供する。本発明の組成物について測定された範囲にわたる各線量での収縮量 (CD) が実質的に一定していることが見出され、パターン処理法及び組成物の低近接バイアスを示した。

【0101】

【表 5】

表5

実施例	フォトレジスト組成物	パターン処理組成物	ポリマー	収縮量 (nm)
68	A	PTC-1	P-1	21.5
69	B	PTC-8	P-8	8.2
70	B	PTC-9	P-9	11.9
71	B	PTC-10	P-10	12.6
72	B	PTC-11	P-11	8.9
73	B	PTC-12	P-12	8.5
74	B	PTC-13	P-13	1.2
75	B	PTC-14	P-14	15.5
76	B	PTC-15	P-15	20.7
77	B	PTC-16	P-16	17.6
78	B	PTC-17	P-17	24.0
79	B	PTC-24	P-24	18
80	B	PTC-25	P-25	22

フォトレジスト組成物 C は、Epic (商標) 2385 (Dow Electronic Materials) である。

【0102】

実施例 81 ~ 96 : コンタクトホールパターンの NTD 収縮

コンタクトホールパターンを有するシリコンウエハを以下のように調製及び加工した。

1350 有機下層上に 220 シリコン含有反射防止コーティング (SiARC) 層を有する二層積層の 8 インチのシリコンウエハを提供した。TEL CLEAN TRACK (商標) L I T H I U S (商標) i + コータ / デベロッパで、表 6 に指定されるフォトレジスト組成物を二層積層上にコーティングし、90° で 60 秒ソフトベークして、1000 の目標レジスト厚にした。0.75 の開口数 (NA) を有する ASML 1100 スキャナ及び Quadrupole 30 照明を使用して、各ウエハ全域に様々な線量で 300 nm のピッチを有するコンタクトホールパターンを含むレチクルを通して本フォトレジスト層を露光した。露光後ベークを 90° で 60 秒行い、n - 酢酸ブチル (nBA) 現像剤を使用して本フォトレジスト層を現像して、これらのウエハ全域に 300 nm のピ

ツチ及び様々な限界寸法 (C D) を有するコンタクトホールパターンを形成した。レジストパターン形成されたウエハのうちの1つをSEMでさらなる加工なしの対照として観察し、平均コンタクトホール径 (C D_i) をパターンの中間高さで測定した。TEL CL EAN TRACK (商標) LITHIUS (商標) i + コータ / デベロッパで、1500 rpmでスピンドルコーティングすることによって、他のウエハを表6に指定されるそれぞれのパターン処理組成物でオーバーコーティングした。パターン形成されたウエハを100で60秒ソフトベークし、スピンドル上で、n-酢酸ブチルですすいだ。結果として生じたパターンをSEMで観察し、平均コンタクトホール径 (C D_f) をパターンの中間高さで測定した。本パターン処理組成物の平均収縮量 C D (= C D_i - C D_f) を計算した。結果を表6に示す。図5~8は、それぞれ、パターン処理組成物 PTC-18、19、20、及び22のパターン処理前後の露光線量に対するCDのプロットを提供する。試験された範囲にわたる各線量での収縮量 (C D) が実質的に一定しており、本発明のパターン処理組成物の低近接バイアスを示した。

【0103】

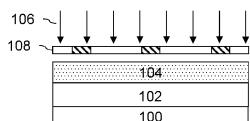
【表6】

表6

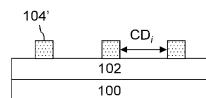
実施例	フォトレジスト 組成物	パターン処理 組成物	ポリマー	収縮量 (nm)	
81	A	PTC-1	P-1	22	
82	C	PTC-2	P-2	15.7	20
83	C	PTC-3	P-3	14.9	
84	C	PTC-4	P-4	21.1	
85	C	PTC-5	P-5	15.5	
86	C	PTC-6	P-6	17.6	
87	C	PTC-7	P-7	12.1	
88	B	PTC-17	P-17	18.9	
89	C	PTC-18	P-18	17.4	
90	C	PTC-21	P-21	14.6	
91	C	PTC-19	P-19	21.0	
92	B	PTC-20	P-20	20.9	
93	B	PTC-22	P-22	15.4	30
94	B	PTC-23	P-23	20.0	
95(比較)	B	PTC-26	P-26	3.7	
96(比較)	B	PTC-27	P-27	0	

フォトレジスト組成物Cは、Epic(商標)2385(Dow Electronic Materials)である。

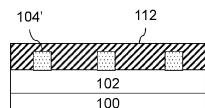
【図1A】



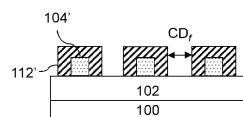
【図1B】



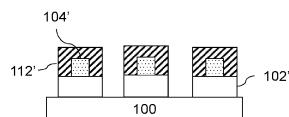
【図1C】



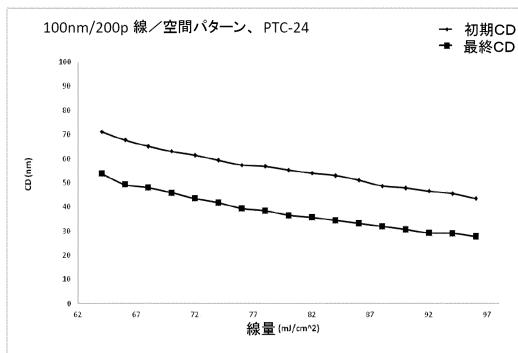
【図1D】



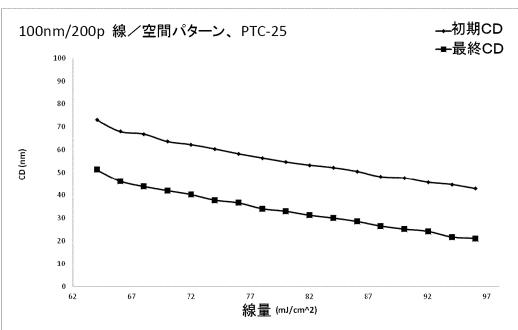
【図1E】



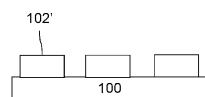
【図3】



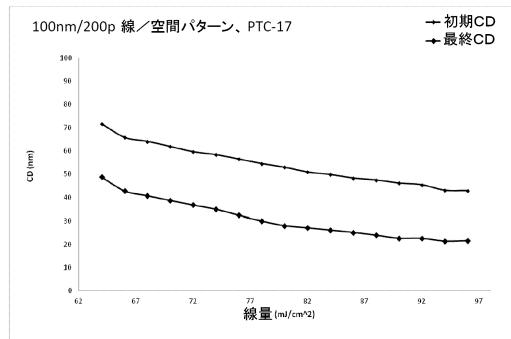
【図4】



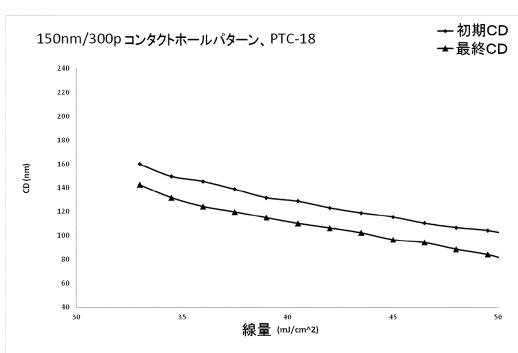
【図1F】



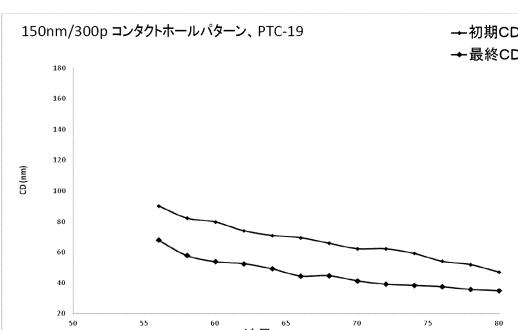
【図2】



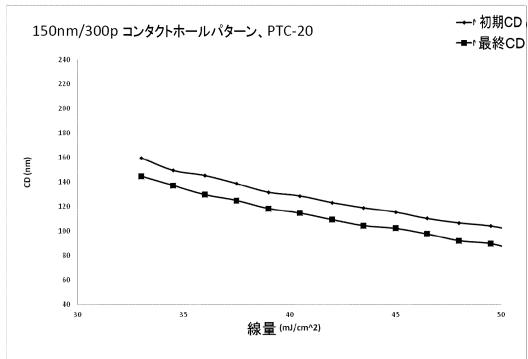
【図5】



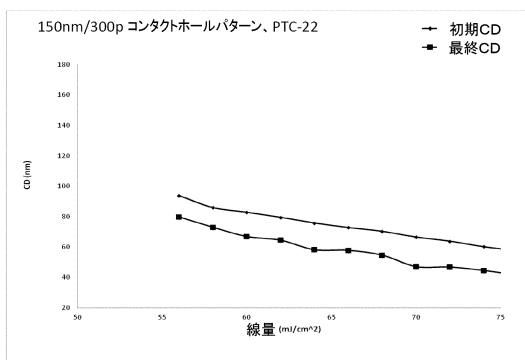
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(74)代理人 110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所

(72)発明者 ホワシン・ジョウ
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 18925 ファーロン レッド・バッド・レーン 211
4

(72)発明者 ミンキ・リー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 ヴィブル・ジェイン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 ジョン・クン・パク
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 フィリップ・ディー・フスタッド
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

(72)発明者 ジン・ウク・ソン
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2015-087749 (JP, A)
特開2016-006493 (JP, A)
特開2013-133471 (JP, A)
特開2007-121346 (JP, A)
特開2005-301275 (JP, A)
特表平07-503990 (JP, A)
特表2014-505119 (JP, A)
国際公開第2014/003023 (WO, A1)
国際公開第02/10858 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 40