

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月27日 (27.03.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/035620 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/067887
- (22) 国際出願日: 2007年9月13日 (13.09.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-254475 2006年9月20日 (20.09.2006) JP
特願2006-274825 2006年10月6日 (06.10.2006) JP
特願2006-338855 2006年12月15日 (15.12.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高山 寿一 (TAKAYAMA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 石塚 啓太 (ISHIDUKA, Keita) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之 (SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目25番8号 タカセビル本館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: MATERIAL FOR FORMATION OF PROTECTIVE FILM, METHOD FOR FORMATION OF PHOTORESIST PATTERN, AND SOLUTION FOR WASHING/REMOVAL OF PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 保護膜形成用材料、ホトレジストパターンの形成方法、及び保護膜洗浄除去液

(57) Abstract: Disclosed are: a material for use in the formation of a protective film which is intended to be laminated on a photoresist film, which can prevent the contamination of an exposure device with an out gas generated from the photoresist film, which has little influence on the environment, which has a high water repellent property, which hardly causes the mixing with the photoresist film, and which can form a high-resolution photoresist pattern; a method for forming a photoresist pattern; and a solution for washing/removing a protective film. Specifically disclosed are: a material for use in the formation of a protective film, which comprises (a) a non-polar polymer and (b) a non-polar solvent; a method for forming a photoresist pattern by using the material; and a solution for washing/removing a protective film, which is intended to be used in the method.

(57) 要約: ホトレジスト膜上に積層される保護膜であって、ホトレジスト膜からのアウトガスによる露光装置の汚染を抑止可能で、環境に与える影響が小さく、高い撥水性を有し、かつホトレジスト膜とのミキシングが生じにくく高解像のホトレジストパターンを形成することが可能な保護膜形成用材料、ホトレジストパターンの形成方法、及び保護膜洗浄除去液を提供する。保護膜形成用材料として、(a) 非極性ポリマー、及び(b) 非極性溶剤を含有する保護膜形成用材料。また、この保護膜形成用材料を用いたホトレジストパターンの形成方法、及びこのホトレジストパターンの形成方法に用いられる保護膜洗浄除去液。

WO 2008/035620 A1

明 細 書

保護膜形成用材料、ホトレジストパターンの形成方法、及び保護膜洗浄除去液

技術分野

- [0001] 本発明は、ホトレジスト膜上に保護膜を設けるために用いる保護膜形成用材料、この保護膜形成用材料を用いたホトレジストパターンの形成方法、及びこのホトレジストパターンの形成方法に用いられる保護膜洗浄除去液に関するものである。
- [0002] 本発明における保護膜形成用材料には、通常のドライ露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料と、液浸露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料とが少なくとも含まれる。
- [0003] ここで、上記通常のドライ露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料は、主としてホトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、ホトレジスト膜から発生するアウトガスを抑制する目的で用いられる保護膜を形成するための材料である。一方、上記液浸露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料は、リソグラフィ露光光がホトレジスト膜に到達する経路の少なくとも上記ホトレジスト膜上に、空気より屈折率が高くかつホトレジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態でホトレジスト膜を露光することによってホトレジストパターンの解像度を向上させる構成の液浸露光プロセスに用いて好適な保護膜を形成するための材料である。

背景技術

- [0004] 先ず、ドライ露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料について背景技術を考察する。
- ホトレジスト膜を露光してパターンニングするときに、多重干渉による定在波効果という問題が生じることが従来から知られている。すなわち、露光光がホトレジスト膜を透過し、その透過光が下層表面で反射し、さらにその反射光の一部がホトレジスト膜上面で反射するという現象がホトレジスト膜内で繰り返される。
- [0005] この光の多重干渉は、基板上に形成されたホトレジスト膜に入射した単波長の照射光が基板からの反射光と干渉し、ホトレジスト膜の厚さ方向で吸収される光エネルギー

一量が異なることに起因して発生するものであり、ホトレジスト膜厚のバラツキが現像後に得られるレジストパターン寸法幅に影響を与え、結果としてホトレジストパターンの寸法精度を低下させることとなる。

[0006] この寸法精度の低下は、特に段差を有する基板上に微細なパターンを形成する場合、ホトレジスト膜厚が段差の凹凸部において必然的に異なることから大きな問題となる。そのため、上記の干渉作用をなくし、段差を有する基板上に形成する微細パターンにおいても寸法精度を低下させない技術の開発が望まれている。

[0007] そこで、従来から半導体基板上にホトレジスト膜を形成する前に、露光光を吸収する特性を持つ材料を含有した樹脂組成物を基板上に塗布して下層膜(反射防止膜)を形成し、この下層膜の上にホトレジスト膜を形成する方法(特許文献1参照)や、基板上に設けられたホトレジスト膜上に反射防止膜としてポリシロキサン、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂膜を形成する方法が採用されている(特許文献2、3参照)。

[0008] 次に、液浸露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料について背景技術を考察する。

近年、新たなリソグラフィ技術として、液浸露光プロセスが報告されている(非特許文献1～3参照)。この液浸露光プロセスでは、従来の露光光路空間を、いわゆる液浸露光用液体(例えば、純水やフッ素系不活性液体等)で置換する。これにより、同じ露光波長の光源を用いても、より高解像度で、かつ、焦点深度にも優れるホトレジストパターンの形成を実現することができる(特許文献4～6参照)。

[0009] また、特定溶剤にのみ溶解可能な樹脂を用いた保護膜を用いることによって、液浸露光用液体によるホトレジスト膜への変質や、屈折率変動を同時に防止することを目的とした技術が提案されている(特許文献5参照)。

[0010] さらに最近では、レジストパターン形成工程の簡略化、製造効率向上等の観点から、アルカリに可溶性保護膜を用いることによって、液浸露光後のアルカリ現像時に、保護膜の除去と、ホトレジストパターンの形成とを同時に行う技術が提案されている(特許文献6参照)。

非特許文献1:「ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー B(Jo

urnal of Vacuum Science & Technology B)」、(米国)、1999年、第17巻、6号、3306－3309頁

非特許文献2:「ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー B(Journal of Vacuum Science & Technology B)」、(米国)、2001年、第19巻、6号、2353－2356頁

非特許文献3:「プロシーディングス・オブ・エスピーアイイー(Proceedings of SPIE)」、(米国)、2002年、第4691巻、459－465頁

特許文献1:米国特許第4,910,122号明細書

特許文献2:特公平4-55323号公報

特許文献3:特開平3-222409号公報

特許文献4:国際公開第2004/068242号パンフレット

特許文献5:国際公開第2004/074937号パンフレット

特許文献6:特開2005-264131号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] しかしながら、上記特許文献1～3に記載の保護膜(反射防止膜)では、その構成材料によっては酸性度が強くなりホトレジスト膜の特性に悪影響を与えることがあり、また、上述したホトレジスト膜からのアウトガスによる露光装置の汚染を完全には抑止できないという問題があった。
- [0012] また、上記特許文献5に記載の保護膜では、フッ素系の特殊溶剤が必要とされる。このフッ素系の特殊溶剤は地球温暖化係数が高い等、環境に与える影響が大きいという問題があった。
- [0013] また、上記特許文献6に開示されている保護膜では、下層のホトレジスト膜とミキシングが生じる場合があり、所望の解像度を有するホトレジストパターンを形成するには問題があった。
- [0014] 以上の課題に鑑み、本発明では、ドライ露光プロセスに用いた場合には、ホトレジスト膜に対して特性劣化を生じることなく、かつホトレジスト膜からのアウトガスを効果的に抑制でき、液浸露光プロセスに用いた場合には、環境に与える影響が小さく、高い

撥水性を有し、かつホトレジスト膜とのミキシングが生じにくく高解像のホトレジストパターンを形成可能な、保護膜形成用材料を提供することを目的とする。また、本発明では、この保護膜形成用材料により形成された保護膜を用いたホトレジストパターンの形成方法、及び保護膜洗浄除去液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、非極性ポリマー及び非極性溶剤を含有する保護膜形成用材料を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0016] 本発明は、ホトレジスト膜上に積層される保護膜を形成するための保護膜形成用材料であって、(a)非極性ポリマー、及び(b)非極性溶剤を含有してなることを特徴とする保護膜形成用材料を提供する。

[0017] また、本発明は、ホトレジストパターン形成方法であって、

- (1) 基板上にホトレジスト膜を設ける工程と、
 - (2) このホトレジスト膜上に上記の保護膜形成用材料を用いて保護膜を形成する工程と、
 - (3) 前記保護膜を介して、前記ホトレジスト膜を選択的に露光する工程と、
 - (4) 非極性有機溶剤を含有する保護膜洗浄除去液を用いて前記保護膜を除去する工程と、
 - (5) アルカリ現像液を用いて前記ホトレジスト膜を現像処理する工程と、
- を有するホトレジストパターンの形成方法を提供する。

[0018] また、本発明は、液浸露光プロセスを用いたホトレジストパターン形成方法であって、

- (1) 基板上にホトレジスト膜を設ける工程と、
- (2) このホトレジスト膜上に上記の保護膜形成用材料を用いて保護膜を形成する工程と、
- (3) 前記基板の少なくとも前記保護膜上に液浸露光用液体を配置し、この液浸露光用液体及び前記保護膜を介して、前記ホトレジスト膜を選択的に露光する工程と、
- (4) 非極性有機溶剤を含有する保護膜洗浄除去液を用いて前記保護膜を除去する工程と、

(5)アルカリ現像液を用いて前記ホトレジスト膜を現像処理する工程と、
を有するホトレジストパターンの形成方法を提供する。

[0019] さらに、本発明は、上記ホトレジストパターンの形成方法に用いられる保護膜洗浄除去液であって、該保護膜洗浄除去液が炭化水素系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする保護膜洗浄除去液を提供する。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、ドライ露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料については、ホトレジスト膜に対して特性劣化を生じることなく、かつホトレジスト膜からのアウトガスを効果的に抑制することが可能となる。また、液浸露光プロセスで用いられる保護膜形成用材料については、環境に与える影響が小さく、高い撥水性を有し、かつホトレジスト膜とのミキシングが生じにくく高解像のホトレジストパターンを形成することが可能となる。また、この保護膜を用いてホトレジストパターンを形成することにより、従来よりも、より解像度の高いホトレジストパターンを形成することが可能となる。

発明を実施するための形態

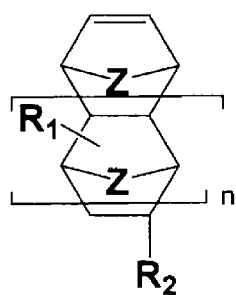
[0021] 本発明に係る保護膜形成用材料は、(a)非極性ポリマー(以下、(a)成分ともいう)、及び(b)非極性溶剤(以下、(b)成分ともいう)を含有してなる。

[(a)非極性ポリマー]

(a)非極性ポリマーとは、分子内に極性基(−OH、−NO₂、−CO、−NH₂、−O−CH₃等)を有さないポリマーをいう。分子内に極性基を含有しないことによって、ポリマーに撥水性を付与することが可能となる。

この(a)非極性ポリマーの第一の態様としては、下記一般式(A-1)で表されるモノマー単位を構成単位とするポリマーを用いることができる。

[化1]



(A-1)

[式中、 R_1 は、水素原子、又は炭素数1から6のアルキル基(但し、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい。)であり、 R_2 は、水素原子、又は炭素数1から6の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基(ただし、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい。)であり、Zは炭素数1から2のアルキレン鎖、又は酸素原子であり、nは0から3の整数である。]

[0022] 特に、 R_1 、 R_2 のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等の直鎖状のアルキル基、イソプロピル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、tert-ブチル基等の分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状のアルキル基等が挙げられる。これらアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0023] さらに上記一般式(A-1)中、Zは好ましくはメチレン鎖であり、nは0であることが好ましい。

[0024] 本発明に係る(a)非極性ポリマーは、上記一般式(A-1)で表されるモノマー単位からなるホモポリマーであってもよく、置換基の異なる複数種、又は他の非極性ポリマー間で重合しているコポリマーであってもよい。

[0025] このような(a)非極性ポリマーは、公知の方法によって、合成することができる。また、このポリマーのGPCによるポリスチレン換算質量平均分子量(Mw)は、特に限定するものではないが、2000から80000であり、3000から50000であることがより好ましい。

[0026] さらに、(a)非極性ポリマーの配合量は、保護膜形成用材料の全体量に対して、0.1質量%から20質量%程度とすることが好ましく、0.3質量%から10質量%とするこ

とがより好ましい。

[0027] また、(a)非極性ポリマーの他の態様としては、上記以外の環状オレフィン系ポリマーやコポリマーを用いることができる。

[0028] このような上記以外の環状オレフィン系のポリマーやコポリマーとしては、例えば、市販品の中から、アペルシリーズ(商品名:三井化学株式会社製)、ZEONORシリーズ、ZEONEXシリーズ(いずれも日本ゼオン社製)、TOPASシリーズ(TICONA社製)等が挙げられる。

[0029] [(b)非極性溶剤]

(b)非極性溶剤は、上記(a)成分を溶解することが可能であり、ホトレジスト膜と反応せず、環境に対する影響が少ないものであれば、特に限定されるものではないが、炭化水素系溶剤が好ましい。

前記炭化水素系溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、メチルオクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の炭化水素、炭素数3から15の分岐状の炭化水素、ベンゼン、トルエン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、テルペン系溶剤等の環状骨格を有する炭化水素等が挙げられる。これらは単独又は2種以上混合して用いることが可能である。

[0030] 中でも、環状骨格を有する炭化水素であるテルペン系溶剤を用いることが好ましい。このようなテルペン系溶剤としては、具体的には、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトラール、シトロネロール、p-メンタン、o-メンタン、m-メンタン、ジフェニルメントン、メントール、イソメントール、ネオメントール、リモネン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオール、テルピネン-1-オール、テルピネン-4-オール、1,4-テルピン、1,8-テルピン、カルボン、ヨノン、ツヨン、カンファー、ボルナン、ボルネオール、ノルボルナン、ピナン、 α -ピネン、 β -ピネン、ツジヤン、 α -ツジヨン、 β -ツジヨン、カラン、ショウノウ、ロンギホレン、1,4-シネオール、1,8-シネオール等のモノテルペン類、アビエタン、アビエチン酸等のジテルペン類等が挙げられる。中でもモノテルペン類が入手の容易さから好ましく、その中でもリモネン、ピネン、及びp-メンタンの中から選ばれる少なくとも1種が高い溶解性能を有することから好ましい。

[0031] [ホットレジストパターンの形成方法]

本発明に係るホットレジストパターンの形成方法は、ドライ露光プロセスによるホットレジストパターン形成方法と液浸露光プロセスによるホットレジストパターン形成方法とに分けられる。

[0032] 本発明に係る液浸露光プロセスによるホットレジストパターンの形成方法は、

- (1) 基板上にホットレジスト膜を設ける工程(以下、工程(1)ともいう)と、
- (2) このホットレジスト膜上に上記の保護膜形成用材料を用いて保護膜を形成する工程(以下、工程(2)ともいう)と、
- (3) 前記基板の少なくとも前記保護膜上に液浸露光用液体を配置し、この液浸露光用液体及び前記保護膜を介して、前記ホットレジスト膜を選択的に露光する工程(以下、工程(3)ともいう)と、
- (4) 非極性有機溶剤を含有する保護膜洗浄除去液を用いて前記保護膜を除去する工程(以下、工程(4)ともいう)と、
- (5) アルカリ現像液を用いて前記ホットレジスト膜を現像処理する工程(以下、工程(5)ともいう)と、を有する。

[0033] 工程(1)は、基板上にホットレジスト膜を設ける工程である。具体的には、シリコンウェハ等の基板に、公知のホットレジスト組成物を、スピナー等の公知の方法を用いて塗布した後、プレバーク(PAB処理)を行ってホットレジスト膜を形成する。なお、基板上有機系又は無機系の反射防止膜(下層反射防止膜)を1層設けてから、ホットレジスト膜を形成してもよい。

[0034] 工程(2)は、ホットレジスト膜上に保護膜を形成する工程である。具体的には、上記工程(1)により、形成されたホットレジスト膜の表面に、所定の濃度に調製した本発明に係る保護膜形成用材料を、工程(1)と同様の方法で均一に塗布して、バークして硬化させることにより保護膜を形成する。

[0035] 工程(3)は、保護膜上に液浸露光媒体を配置し、この状態で基板上的ホットレジスト膜及び保護膜に対して、マスクパターンを介して選択的に露光を行う。なお、露光光は、液浸露光用液体と保護膜とを通過してホットレジスト膜に到達することになる。

[0036] このとき、ホットレジスト膜は、保護膜によって、液浸露光用液体から遮断されているた

め、液浸露光用液体の侵襲を受けて膨潤等の変質を被ることや、逆に液浸露光用液体中に成分を溶出させて液浸露光用液体自体の屈折率等の光学的特性を変質させることが防止される。

- [0037] 露光光は、ドライ露光プロセスと同様に、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、EUV、VUV(真空紫外線)等の放射線を用いて行うことができる。
- [0038] 液浸露光用液体は、空気の屈折率よりも大きく、かつ、使用されるホトレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体であれば、特に限定されるものでない。このような液浸露光用液体としては、水(純水、脱イオン水)、フッ素系不活性液体等が挙げられるが、近い将来に開発が見込まれる高屈折率特性を有する液浸露光用液体も使用可能である。フッ素系不活性液体の具体例としては、 C_3HClF_2 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 C_5H_5F 等のフッ素系化合物を主成分とする液体が挙げられる。これらのうち、コスト、安全性、環境問題及び汎用性の観点からは、水(純水、脱イオン水)を用いることが好ましい。
- [0039] 液浸状態での露光工程が完了したら、基板を液浸露光用液体から取り出し、基板から液体を除去する。
- [0040] 工程(4)は、上記工程(3)を経た露光後のホトレジスト膜上に、保護膜を積層したまま、必要に応じて加熱処理を行い、後述する非極性有機溶剤を用いて保護膜洗浄除去液を用いて前記保護膜を除去する工程である。
- [0041] このように、非極性有機溶剤を用いて保護膜を除去する工程を別途設けることにより、仮に保護膜とホトレジスト膜のミキシングにより、ミキシング層が形成されてしまった場合であっても、上記非極性有機溶剤を用いることにより、ミキシング層を除去することが可能となる。
- [0042] 工程(5)は、アルカリ現像液を用いて前記ホトレジスト膜を現像処理する工程である。アルカリ現像液は、公知の現像液を適宜選択して用いることができる。なお、保護膜は上記工程(4)により除去されているため、この現像液により除去されるのは、ホトレジスト膜である。現像処理に続いてポストバークを行ってもよい。
- [0043] 続いて、純水等を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させな

がら基板表面に水を滴下又は噴霧して、基板上の現像液、及びこの現像液によって溶解した保護膜成分とホトレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、ホトレジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、ホトレジストパターンが得られる。

[0044] なお、本発明に係る保護膜形成用材料により形成された保護膜によれば、液浸露光プロセスにおいては、高い撥水性を有することから前記露光完了後の液浸露光用液体の離れがよく、液浸露光用液体の付着量が少なく、いわゆる液浸露光用液体漏れも少なくなる。

[0045] 一方、本発明に係るドライ露光プロセスによるホトレジストパターンの形成方法は、液浸露光用液体を用いないという点以外は、液浸露光プロセスと共通するものである。

[0046] 本発明に係る保護膜形成用材料により形成された保護膜によれば、ドライ露光プロセスにおいては、ホトレジスト膜に対して特性劣化を生じることなく、かつホトレジスト膜からのアウトガスを効果的に抑制できる。特に、従来の保護膜はEUV露光光を吸収するのに対して、本発明に係る保護膜形成用材料により形成された保護膜はEUV露光光を吸収せず、かつホトレジスト膜からのアウトガスを抑制でき、露光装置の汚染を抑止可能であるという点から、本発明に係る保護膜形成用材料は、露光光としてEUVを用いたドライ露光プロセスに特に有用である。

[0047] [保護膜洗浄除去液]

本発明に係る保護膜洗浄除去液は、非極性有機溶剤を含有し、本発明に係る保護膜形成用材料により形成された保護膜を溶解することが可能な溶剤であれば、特に限定されるものではない。具体的には、炭化水素系溶剤を含有することが好ましい。

前記炭化水素系溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、メチルオクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の炭化水素、炭素数3から15の分岐状の炭化水素、ベンゼン、トルエン、ジエチルベンゼン等の芳香族炭化水素、テルペン系溶剤等の環状骨格を有する炭化水素等が挙げられる。これらは単独又は2種以上混合して用いることが可能である。

[0048] 中でも、環状骨格を有する炭化水素であるテルペン系溶剤を用いることが好ましい。このようなテルペン系溶剤としては、具体的には、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトラール、シトロネロール、p-メンタン、o-メンタン、m-メンタン、ジフェニルメントン、メントール、イソメントール、ネオメントール、リモネン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオール、テルピネン-1-オール、テルピネン-4-オール、1,4-テルピン、1,8-テルピン、カルボン、ヨノン、ツヨン、カンファー、ボルナン、ボルネオール、ノルボルナン、ピナン、 α -ピネン、 β -ピネン、ツジヤン、 α -ツジヨン、 β -ツジヨン、カラン、ショウノウ、ロンギホレン、1,4-シネオール、1,8-シネオール等のモノテルペン類、アビエタン、アビエチン酸等のジテルペン類等が挙げられる。中でもモノテルペン類が入手の容易さから好ましく、その中でもリモネン、ピネン、及びp-メンタンの中から選ばれる少なくとも1種が高い洗浄性能を有することから好ましい。

さらに、本発明に係る保護膜洗浄除去液の特性を損なわない程度に公知の界面活性剤等を適宜配合していてもよい。

[0049] [ホトレジスト組成物]

ホトレジスト組成物は、特に限定されるものでなく、ネガ型及びポジ型ホトレジスト組成物を含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジスト組成物を任意に使用できる。このようなホトレジスト組成物としては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト組成物、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物、及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト組成物、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト組成物、及び(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト組成物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

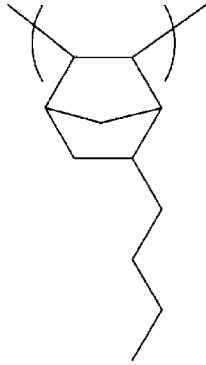
実施例

[0050] [実施例1]

下記構造式(X-1)で示されるモノマー単位を構成単位として有する非極性ポリマ

一(質量平均分子量:12000)をp-メンタンに溶解させ、固形分濃度1.5質量%の保護膜形成用材料1を調製した。

[化2]



(X-1)

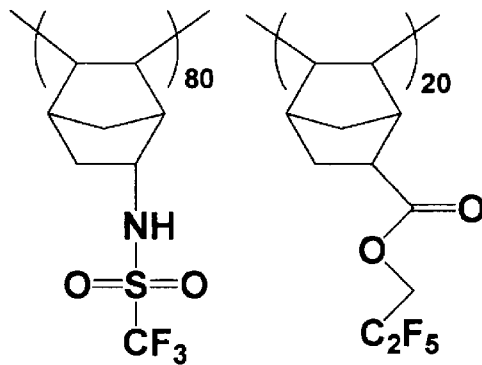
[0051] 次いで、膜厚77nmのARC29(Brewer社製)が形成された基板の上に、アクリル系樹脂を含むレジスト材料であるTArF-6a239(東京応化工業株式会社製)を塗布して、120°Cにて60秒間加熱し、膜厚150nmのホトレジスト膜を形成し、さらにその上層に上記保護膜形成用材料1を塗布して、90°Cにて60秒間加熱し、膜厚35nmの保護膜を形成した。

[0052] この基板に対して、NSR-S302A(ニコン社製)を用いてパターン露光し、110°Cにて60秒間露光後加熱を行った。次いで、p-メンタンを用いて保護膜を除去した。続いて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により30秒間現像処理し、リンス処理を行うことにより、ホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察した結果、パターン形状は良好な矩形形状であった。

[0053] [比較例1]

下記一般式(X-2)で示されるアルカリ可溶性ポリマー(質量平均分子量:5000)をジブチルエーテルに溶解させ、固形分濃度1.5質量%の保護膜形成用材料2を調製した。

[化3]



(X-2)

[0054] 次いで、膜厚77nmのARC29(Brewer社製)が形成された基板の上に、アクリル系樹脂を含むレジスト材料であるTArF-6a239(東京応化工業株式会社製)を塗布して、120℃にて60秒間加熱し、膜厚150nmのホトレジスト膜を形成し、さらにその上層に上記保護膜形成用材料2を塗布して、90℃にて60秒間加熱し、膜厚35nmの保護膜を形成した。

[0055] この基板に対して、NSR-S302A(ニコン社製)を用いてパターン露光し、110℃にて60秒間露光後加熱を行った。次いで、p-メンタンを用いて保護膜を除去した。続いて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により30秒間現像処理し、リンス処理を行うことにより、ホトレジストパターンを形成した。このホトレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)にて観察した結果、パターンの形状はパターントップ部がT-トップ形状であった。

[0056] [実施例2～9及び比較例2]

下記表1に示す非極性ポリマーを、それぞれp-メンタンに溶解させ、固形分濃度1.2質量%の保護膜形成用材料を調製した。

[0057] 次いで、6インチシリコンウェハ上に、ポリヒドロキシスチレン樹脂を含むKrF用ホトレジストであるTDUR-P628(東京応化工業株式会社製)を塗布して、130℃にて90秒間加熱し、膜厚800nmのホトレジスト膜を形成し、さらにその上層に、上記調製した各保護膜形成用材料を塗布して、90℃にて90秒間加熱し、膜厚30nmの保護膜を形成した。

[0058] 上記各シリコンウェハを、露光装置「VUVES-4500」(リソテックジャパン社製)中

に載置した。さらに該露光装置の吸気口から流量1.0L/cm²の窒素ガスを流し、排気口から排気された窒素ガスを捕集装置「Automated Thermal Desorber Turbo Matrix ATD (PerkinElmer Instruments社製) [捕集管Tenax TA: SUP ELCO社製]」にて捕捉し、その捕集されたガスの成分中のチオアニソール量を測定した。このチオアニソールの検出量は、保護膜を設けなかった比較例2のチオアニソール量を100%としたときの相対比として示した。その結果を表1に示す。

[0059] [表1]

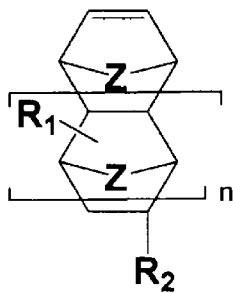
	非極性ポリマー	チオアニソール検出量
実施例 2	APL6013T (三井化学社製)	15.1%
実施例 3	APL5014DT (三井化学社製)	17.0%
実施例 4	APL6015T (三井化学社製)	17.0%
実施例 5	Zennor1020R (日本ゼオン社製)	62.3%
実施例 6	TOPAS8008 (TICONA社製)	18.5%
実施例 7	TOPAS5013 (TICONA社製)	10.0%
実施例 8	TOPAS6013 (TICONA社製)	18.5%
実施例 9	上記実施例 1 で使用した樹脂	45.5%
比較例 2	保護膜なし	100%

[0060] 上記表1の結果より、本発明に係る保護膜形成用材料により形成された保護膜を設けることにより、いずれも高いアウトガス抑制効果が得られることが分かった。

請求の範囲

- [1] ホトレジスト膜上に積層される保護膜を形成するための保護膜形成用材料であつて、(a)非極性ポリマー、及び(b)非極性溶剤を含有してなることを特徴とする保護膜形成用材料。
- [2] 前記(a)非極性ポリマーが、下記一般式(A-1)で表されるモノマー単位を構成単位とするポリマーであることを特徴とする請求項1に記載の保護膜形成用材料。

[化1]



(A-1)

[式中、 R_1 は、水素原子、又は炭素数1から6のアルキル基(但し、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい。)であり、 R_2 は、水素原子、又は炭素数1から6の直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基(ただし、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい。)であり、Zは炭素数1から2のアルキレン鎖、又は酸素原子であり、nは0から3の整数である。]

- [3] 前記(b)非極性溶剤が、炭化水素系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の保護膜形成用材料。
- [4] 前記炭化水素系溶剤が、テルペン系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の保護膜形成用材料。
- [5] ホトレジストパターン形成方法であつて、
- (1) 基板の上にホトレジスト膜を設ける工程と、
 - (2) このホトレジスト膜上に請求項1から4のいずれか1項に記載の保護膜形成用材料を用いて保護膜を形成する工程と、
 - (3) 前記保護膜を介して、前記ホトレジスト膜を選択的に露光する工程と、

- (4)非極性有機溶剤を含有する保護膜洗浄除去液を用いて前記保護膜を除去する工程と、
- (5)アルカリ現像液を用いて前記ホトレジスト膜を現像処理する工程と、
- を有するホトレジストパターンの形成方法。
- [6] 液浸露光プロセスを用いたホトレジストパターン形成方法であって、
- (1)基板上にホトレジスト膜を設ける工程と、
- (2)このホトレジスト膜上に請求項1から4のいずれか1項に記載の保護膜形成用材料を用いて保護膜を形成する工程と、
- (3)前記基板の少なくとも前記保護膜上に液浸露光用液体を配置し、この液浸露光用液体及び前記保護膜を介して、前記ホトレジスト膜を選択的に露光する工程と、
- (4)非極性有機溶剤を含有する保護膜洗浄除去液を用いて前記保護膜を除去する工程と、
- (5)アルカリ現像液を用いて前記ホトレジスト膜を現像処理する工程と、
- を有するホトレジストパターンの形成方法。
- [7] 前記保護膜洗浄除去液が、炭化水素系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5又は6に記載のホトレジストパターンの形成方法。
- [8] 前記炭化水素系溶剤が、テルペン系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項7に記載のホトレジストパターンの形成方法。
- [9] 請求項5から8のいずれか1項に記載のホトレジストパターンの形成方法に用いられる保護膜洗浄除去液であって、該保護膜洗浄除去液が炭化水素系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする保護膜洗浄除去液。
- [10] 前記炭化水素系溶剤が、テルペン系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項9に記載の保護膜洗浄除去液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11, G03F7/38, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 06-095397 A (Fujitsu Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94), Claim 1; Par. No. [0022]; examples & US 5707784 A & KR 126246 B1	1-7, 9 8, 10
X A	JP 62-160446 A (BASF AG.), 16 July, 1987 (16.07.87), Page 2, lower right column, line 6 to page 3, upper left column, line 9; example 1 & EP 228676 A & US 4806452 A	9, 10 1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 October, 2007 (02.10.07)Date of mailing of the international search report
16 October, 2007 (16.10.07)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/11, G03F7/38, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 06-095397 A (富士通株式会社) 1994. 04. 08, 【請求項1】、段落【0022】、実施例 & US 5707784 A & KR 126246 B1	1-7, 9 8, 10
X A	JP 62-160446 A (バスフ アクチエンゲゼルシャフト) 1987. 07. 16, 第2頁右下欄第6行~第3頁左上欄第9行、実施例1 & EP 228676 A & US 4806452 A	9, 10 1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02. 10. 2007	国際調査報告の発送日 16. 10. 2007
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 外川 敬之	2H	3718
	電話番号 03-3581-1101 内線 3231		