

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3875519号
(P3875519)

(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

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 G O 1

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 G O 3 Z

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

H O 1 L 21/30 G O 2 R

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-200816 (P2001-200816)
 (22) 出願日 平成13年7月2日(2001. 7. 2)
 (65) 公開番号 特開2002-82440 (P2002-82440A)
 (43) 公開日 平成14年3月22日(2002. 3. 22)
 審査請求日 平成16年5月31日(2004. 5. 31)
 (31) 優先権主張番号 2000-37228
 (32) 優先日 平成12年6月30日(2000. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 591024111
 株式会社ハイニックスセミコンダクター
 HYNIX SEMICONDUCTOR
 INC.
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山13
 6-1
 San 136-1, Ami-Ri, Bu
 bal-Eup, Ichon-Shi, K
 youngki-Do, Korea

(74) 代理人 100090033

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

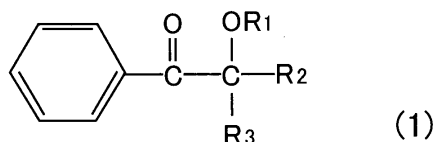
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法、及び、半導体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) シクロオレフィン系共単量体が付加重合された反復単位(repeating unit)を含む重合体であるフォトレジスト重合体と、(b) 光酸発生剤と、(c) 下記式(1)で示される光ラジカル発生剤(photo radical generator)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】



(前記式で、

R₁は水素、又は炭素数1～5のアルキルであり、R₂は水素、炭素数1～5のアルキル、或いはフェニル基であり、R₃は水素、炭素数1～5のアルキル、フェニル基、或いは炭素数1～5のアルコキシ基である。)

【請求項2】

前記式(1)で示される化合物は、
 - ジメトキシ -
 - フェニルアセトフェノン
 又は
 - ヒドロキシ -
 - ジメチルアセトフェノン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3】

前記光酸発生剤は、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード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で成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。

10

【請求項4】

前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体に対し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5】

前記光ラジカル発生剤は、光酸発生剤に対し10～300モル%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6】

前記フォトレジスト重合体は、ポリ(*t*-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/ノルボニレン/無水マレイン酸)、又はポリ(*t*-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボン酸/無水マレイン酸)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。

20

【請求項7】

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、及びシクロヘキサノン、2-ヘプタノンで成る群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。

【請求項8】

前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体に対し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。

30

【請求項9】

(a)請求項1から8のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を被食刻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て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10】

前記(b)段階の露光前及び/又は露光後に、それぞれ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9記載のフォトレジストパターン形成方法。

40

【請求項11】

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10記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項12】

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請求項9記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項13】

前記露光工程は、1～100mJ/cm²の露光エネルギーで行われることを特徴とする請求項9記載のフォトレジストパターン形成方法。

50

【請求項 14】

請求項 9 から 13 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、光ラジカル発生剤 (Photo Radical Generator ; P R G) を導入したフォトレジスト組成物に関し、より詳しくは、(a) フォトレジスト重合体と、(b) 光酸発生剤と、(c) 有機溶媒で構成される従来のフォトレジスト組成物に、(d) 光ラジカル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、I / D バイアス (I / D Bias) が激しく発生するような問題点を解決することができるフォトレジスト組成物に関するものである。

10

【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、最近では KrF (248 nm)、ArF (193 nm)、VUV (157 nm)、又は EUV (13 nm) のような極短波長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】

20

半導体基板上のフォトレジストを露光させると光酸発生剤が酸を発生させ、このように発生した酸により露光部位の重合体主鎖又は側鎖が反応して分解又は架橋結合される。これに従い露光部位又は被露光部位の現像液に対する溶解度の差が発生し、ポジティブ又はネガティブフォトレジストパターンが形成されるのである。このようなリソグラフィー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。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

さらに、一般に ArF 用フォトレジストは 193 nm 波長で低い光吸収度、優れた乾式エッチング耐性及び耐熱性及び接着性を有しなければならず、公知の現像液、例えば 2 . 38 wt % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液に現像可能なものが工程費用の節減等の面で有利である。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ことは非常に困難である。

30

【0005】

例えば、主鎖がポリ (アクリレート) 系の重合体は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) 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、これに伴い ArF 感光剤へ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た。

【0006】

40

若し、樹脂の光吸収度が低ければ図 1 (a) のような垂直のパターンを得ることができるが、これら脂肪族環単位体を導入した化学増幅型感光剤は、図 1 (b) のように樹脂自体の光吸収により感光剤の上部にさらに多い量の光が露光され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。

【0007】

ここに本発明者等は、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ラジカル発生剤を添加すれば露光時感光剤の表面上にラジカルが発生し、究極的には酸を減少させることにより前記の問題点を解決することができることを見出し本発明を完成した。

50

【 0 0 0 8 】

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る問題を解決できるフォトレジスト組成物を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

前記の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、有機溶媒で構成される従来のフォトレジスト組成物に光ラジカル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。

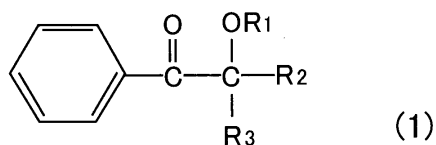
【 0 0 1 0 】

すなわち、請求項 1 記載の発明のフォトレジスト組成物は、

10

(a) シクロオレフィン系共単量体が付加重合された反復単位 (repeating unit) を含む重合体であるフォトレジスト重合体と、 (b) 光酸発生剤と、 (c) 下記式 (1) で示される光ラジカル発生剤 (photo radical generator) と、 (d) 有機溶媒を含むことを特徴としている。

【化 2】



(前記式で、

20

R_1 は水素、又は炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、 R_2 は水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、或いはフェニル基であり、 R_3 は水素、炭素数 1 ~ 5 のアルキル、フェニル基、或いは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基である。)

【 0 0 1 2 】

請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、前記式 (1) で示される化合物は、
 - ジメトキシ - - フェニルアセトフェノン又は
 - ヒドロキシ - - ジメチルアセトフェノンであることを特徴としている。

【 0 0 1 3 】

請求項 3 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、

30

前記光酸発生剤は、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード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、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で成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している。

【 0 0 1 4 】

請求項 4 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、

40

前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体に対し 0 . 0 5 ~ 1 0 重量 % の比率で用いられることを特徴としている。

【 0 0 1 5 】

請求項 5 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、前記光ラジカル発生剤は、光酸発生剤に対し 1 0 ~ 3 0 0 モル % の比率で用いられることを特徴としている。

【 0 0 1 7 】

請求項 6 記載の発明は、請求項 1 記載のフォトレジスト組成物において、

前記フォトレジスト重合体は、ポリ (t - ブチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エ

50

ヌ - 2 - カルボキシレート / ノルボニレン / 無水マレイン酸)、又はポリ(t - ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボキシレート / 2 - ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボキシレート / ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エヌ - 2 - カルボン酸 / 無水マレイン酸)であることを特徴としている。

【0018】

請求項7記載の発明は、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、及びシクロヘキサノン、2 - ヘプタノンで成る群から選択されたことを特徴としている。

【0019】

請求項8記載の発明は、請求項1記載のフォトレジスト重合体において、

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している。

【0020】

請求項9記載のフォトレジストパターン形成方法は、

(a) 請求項1から8のいずれかに記載のフォトレジスト組成物を被食刻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て望むパターンを得る段階を含むことを特徴としている。

【0021】

請求項10記載の発明は、請求項9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、それぞれベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴としている。

【0022】

請求項11記載の発明は、請求項10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している。

【0023】

請求項12記載の発明は、請求項9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している。

【0024】

請求項13記載の発明は、請求項9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 ~ 100 mJ/cm²の露光エネルギーで行われることを特徴としている。

【0025】

請求項14記載の半導体素子の製造方法は、

請求項9から13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している。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳しく説明する。

本発明ではまず、(a)フォトレジスト重合体と、(b)光酸発生剤と、(c)光ラジカル発生剤と、(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を提供する。

【0027】

前記光ラジカル発生剤は、下記式(1)で示される化合物であるのが好ましい。

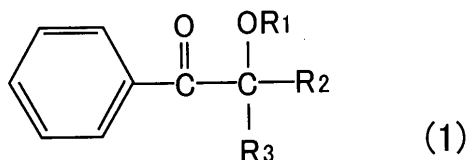
【化3】

10

20

30

40



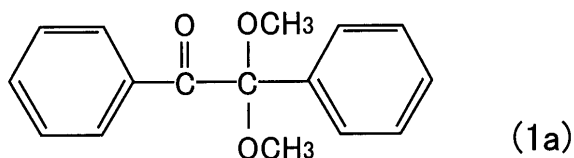
前記式で、

R₁は水素又は炭素数1～5のアルキルであり、R₂は水素、炭素数1～5のアルキル、或いはフェニル基であり、R₃は水素、炭素数1～5のアルキル、フェニル基、或いは炭素数1～5のアルコキシ基である。

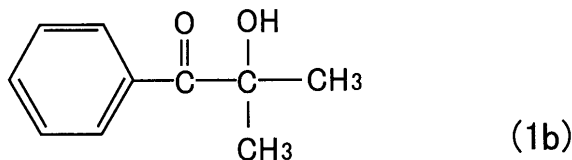
【0028】

さらに、前記式(1)で示される化合物は下記式(1a)で示される、
- ジメトキシ -
- フェニルアセトフェノン、又は下記式(1b)で示される
- ヒドロキシ -
- ジメチルアセトフェノンであるのがより好ましい。

【化4】



【化5】



【0029】

さらに、本発明のフォトレジスト組成物に含まれる光酸発生剤は、光により酸を発生させることができる化合物であればいずれも使用可能であり、US 5,212,043(1993年5月18日)、WO 97/33198(1997年9月12日)、WO 96/37526(1996年11月28日)、EP 0 794 458(1997年9月10日)、EP 0 789 278(1997年8月13日)、及びUS 6,132,926(2000年10月17日)等

に開示されたものを含み、主に硫化塩系又はオニウム塩系化合物を用いる。光酸発生剤に用いることができる化合物の具体的な例に、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード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で成る群から選択されたものを一つ又は二つ以上用いることができる。

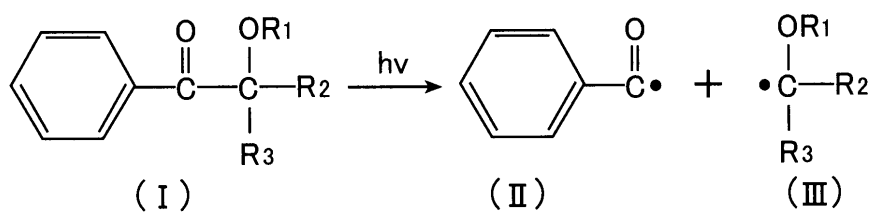
【0030】

本発明の光ラジカル発生剤を含むフォトレジスト組成物の作用機転を、下記(反応式1)と下記(反応式2a)～(反応式2c)により詳しく説明する。
但し、下記反応式では光酸発生剤に化合物(IV)、即ちトリフェニルスルホニウムトリフレートを用いることを例に挙げた。

【0031】

【化6】

(反応式1)

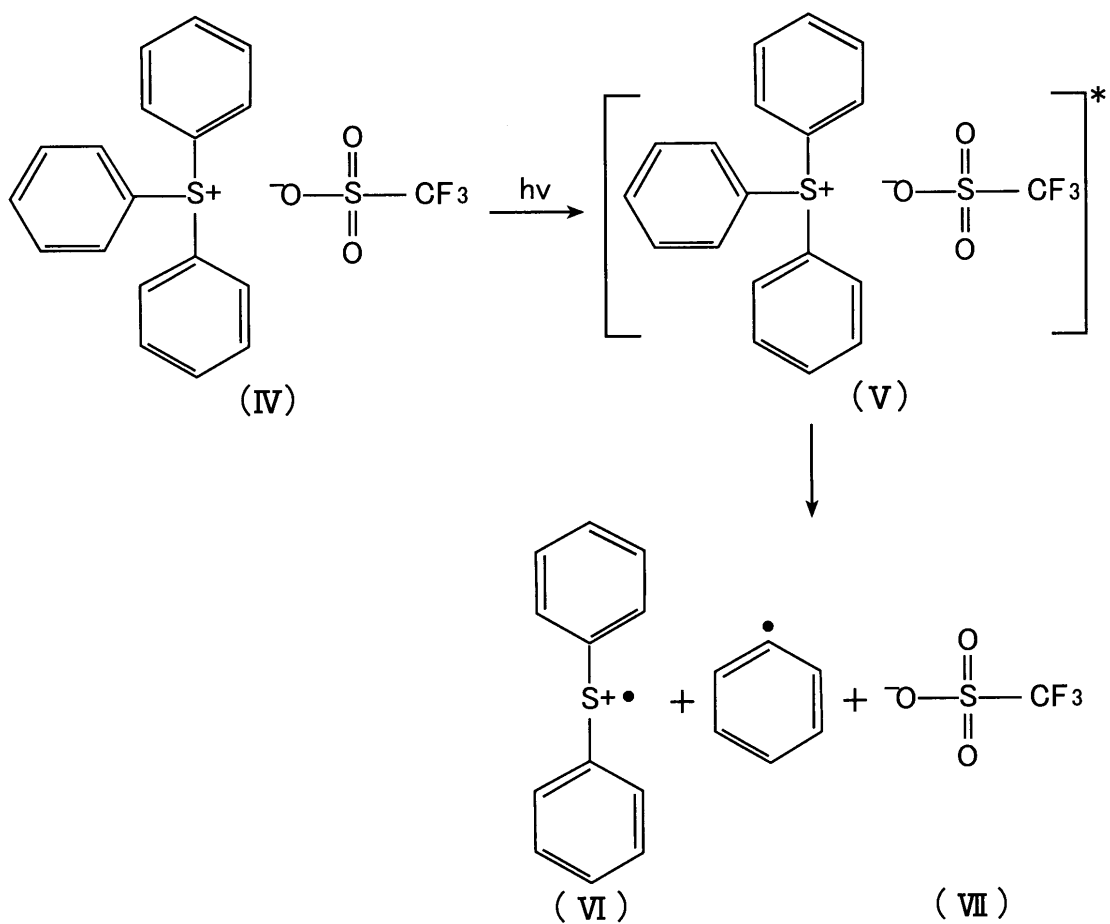


【 0 0 3 2 】

10

【化 7】

(反応式 2a)

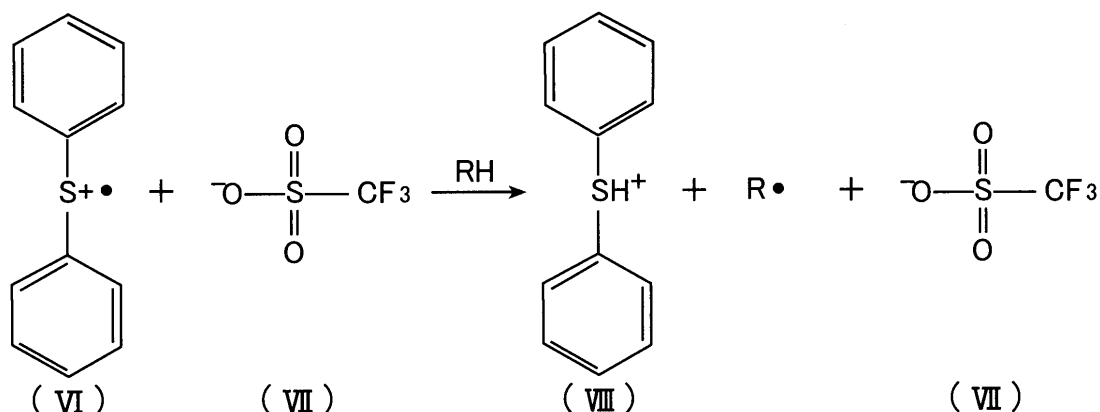


【 0 0 3 3 】

40

【化 8】

(反応式 2b)

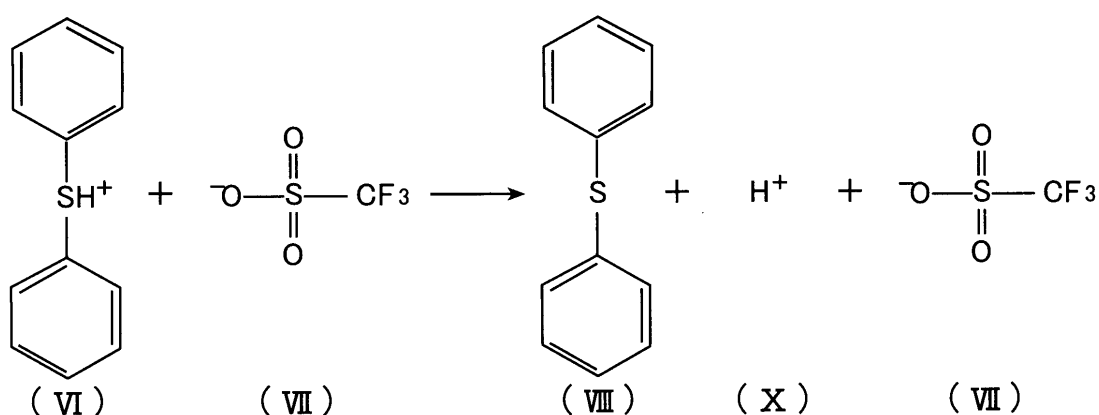


10

【 0 0 3 4 】

【 化 9 】

(反応式 2c)



20

【 0 0 3 5 】

先ず、感光剤に含まれた光酸発生剤〔化合物 (IV)〕が光を受けたとき前記 (反応式 2 a) ~ (反応式 2 c) の反応により酸〔化合物 (X)〕が発生することになるが、問題は感光剤の吸光度が高い場合、感光剤の下端部は上端部に比べて到達した光の量が少ないため少量の酸が発生し、これに従い図 1 (b) に示すように傾斜したパターンが得られるとの点である。

30

【 0 0 3 6 】

従って、感光剤の下端部が上端部に比べ到達する光の量が少ないとしても上端部と類似した濃度の酸が発生すれば、図 1 (a) に示すように垂直のパターンを得ることができる。このような役割を果たすものが正に光ラジカル発生剤である。

【 0 0 3 7 】

前記 (反応式 2 a) ~ (反応式 2 c) の中で、化合物 (VI) から化合物 (VIII) に移って行く過程の前記 (反応式 2 b) が酸の発生する重要な段階である。即ち、化合物 (VI) から化合物 (VIII) に移って行く過程を防ぐことができれば、酸の発生を抑制することができるのである。

40

【 0 0 3 8 】

一方、前記 (反応式 1) で見ることもできるように、光ラジカル発生剤の化合物 (I) が光を受けたとき化合物 (II) 及び (III) のようなラジカルが形成される。化合物 (II) 及び (III) のようなラジカルは、化合物 (VI) のラジカルと反応し化合物 (VI) から化合物 (VIII) に移って行く反応を妨害し、従って、究極的に酸の発生が抑制される。

【 0 0 3 9 】

より詳しく説明すれば、感光剤の上端部には下端部に比べて到達した光の量が多いため光

50

酸発生剤の化合物(IV)からラジカル化合物(VI)が多く発生することになり、化合物(VI)が多く発生すれば、結局化合物(X)の酸が多く発生する。しかし、露光時光ラジカル発生剤の化合物(I)から形成された化合物(II)及び(III)のラジカルは、やはり光の量が多い上端部で多く形成され、化合物(II)及び(III)のようなラジカルが化合物(VI)と反応して化合物(VIII)の生成量が減少することになる。

【0040】

従って、究極的には酸を発生させる化合物(VIII)の量は上端部と下端部が類似することになり、結局発生した酸の量も上・下端部で類似し、図1(a)のように垂直のパターンを得ることができる。このように感光剤が光源に対する吸光度が高くても、光ラジカル発生剤を用いれば垂直の良好なパターンを得ることができる。

10

【0041】

一方、前記光酸発生剤はフォトレジスト重合体に対し0.05～10重量%の比率で用いられるのが好ましく、

光ラジカル発生剤は、光酸発生剤に対し10～300モル%の比率で用いられるのが好ましい。

【0042】

さらに、フォトレジスト組成物に用いられるフォトレジスト重合体は、化学増幅型フォトレジスト重合体であれば何れも使用可能であり、US 5,212,043(1993年5月18日)、WO 97/33198(1997年9月12日)、WO 96/37526(1996年11月28日)、EP 0 794 458(1997年9月10日)、EP 0 789 278(1997年8月13日)、及びUS 6,132,926(2000年10月17日)等を開示されたものを含み、特にシクロオレフィン系共単量体が付加重合(additional polymerization)されて環(ring)構造が破壊されず、主鎖内に保持されている形であるのが好ましい。一例には、ポリ(t-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/ノルボニレン/無水マレイン酸)、又はポリ(t-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボン酸/無水マレイン酸)を挙げることができるが、基板接着性を向上させるために2-ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート、又は2-ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.2]オクト-5-エヌ-2-カルボキシレートを含むものが特に好ましい。

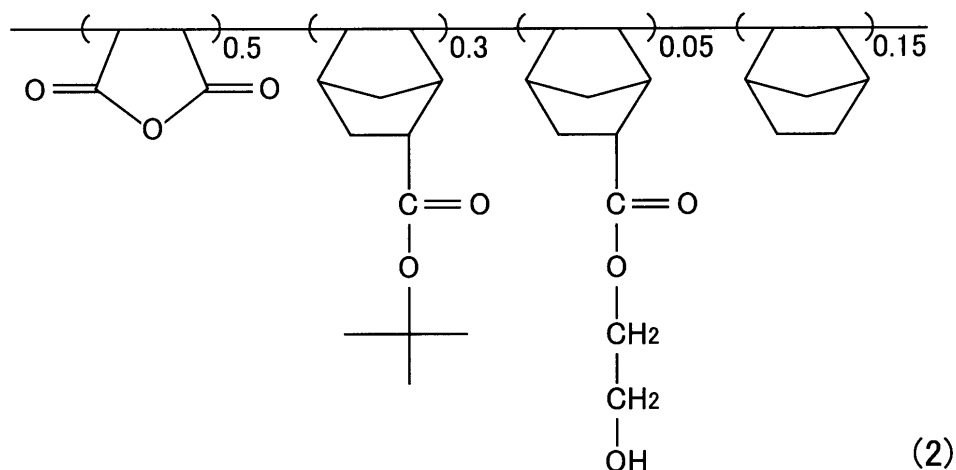
20

30

【0043】

下記式(2)で示される重合体は、本発明で用いた前記ポリ(t-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/2-ヒドロキシエチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エヌ-2-カルボキシレート/ノルボニレン/無水マレイン酸)の例を示したものである。

【化10】



40

50

【 0 0 4 4 】

さらに、フォトレジスト組成物に使用可能な有機溶媒には通常用いられる有機溶媒は何れも使用可能であり、US 5,212,043(1993年5月18日)、WO 97/33198(1997年9月12日)、WO 96/37526(1996年11月28日)、EP 0 794 458(1997年9月10日)、EP 0 789 278(1997年8月13日)、及びUS 6,132,926(2000年10月17日)等に記載されたものを含む。好ましくはメチル - 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、及びシクロヘキサノン、2 - ヘプタノンで成る群から選択されたものを単独に又は混合して用いることができ、フォトレジスト重合体に対し200 ~ 800重量%の比率で用いられるのが好ましい。

【 0 0 4 5 】

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) 前述の本発明のフォトレジスト組成物を被食刻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て望むパターンを得る段階。

【 0 0 4 6 】

前記過程で、(b)段階の(i)露光前及び露光後；又は(ii)露光前又は露光後にそれぞれ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。

【 0 0 4 7 】

さらに、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、1 ~ 100mJ/cm²の露光エネルギーで行われるのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

さらに、本発明では前記本発明のフォトレジスト組成物を利用し、前記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。

【 0 0 4 9 】

本発明の実施例により、光ラジカル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1(a)で見られるように傾斜したパターンを解決する効果を得られることを確認できる。

【 0 0 5 0 】

【 実施例 】

以下に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、本発明が下記実施例により限定されるものではない。

【 0 0 5 1 】

[比較例1] 光ラジカル発生剤を含まないフォトレジスト組成物の製造及びパターン形成
前記式(2)で示される重合体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PGMEA160gに溶解した後、0.20µmフィルターで濾過させ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秒間再びベークして2.38wt% TMAH現像液で現像し、0.15µmL/Sの超微細パターンを得た(図2参照)。しかし、図2で見られるように傾斜した形のパターンを得た。

【 0 0 5 2 】

実施例1. 光ラジカル発生剤を含むフォトレジスト組成物の製造及びパターン形成
前記式(2)で示される重合体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)で示される光ラジカル発生剤0.12gをPGMEA160gに溶解した後、0.20µmフィルターで濾過させ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

10

20

30

40

50

で露光し、次いで140℃で90秒間再びベークして2.38wt% TMAH現像液で現像し、0.15 $\mu\text{mL}/\text{S}$ の超微細パターンを得た(図3参照)。このように光ラジカル発生剤が含まれた感光剤は比較例1と別に垂直の良好なパターンを示す。

【0053】

実施例2. 光ラジカル発生剤を含むフォトレジスト組成物の製造及びパターン形成
前記式(2)で示される重合体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(1b)で示される光ラジカル発生剤0.10gをPGMEA160gに溶解した後、0.20 μm フィルターで濾過させ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秒間再びベークして2.38wt% TMAH現像液で現像し、0.15 $\mu\text{mL}/\text{S}$ の超微細パターンを得た(図4参照)。このように光ラジカル発生剤が含まれた感光剤は比較例1と別に垂直の良好なパターンを示す。

【0054】

【発明の効果】

以上で検討してみたように、光ラジカル発生剤を用いた本発明のフォトレジスト組成物は光ラジカル発生剤を用いないフォトレジスト組成物に比べ、図2のように傾斜したパターンを図3及び図4のように良好な垂直パターンに改善することができ、特にArF(193nm)、VUV(157nm)光源のような極短波長領域の光源を採択するフォトリソグラフィに有用に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、コーティングされた感光剤が光源に対する吸光度が低い場合に得られる垂直のパターンを示す図である。(b)は、コーティングされた感光剤が光源に対する吸光度が高い場合に得られる傾斜したパターンを示す図である。

【図2】比較例1で得られたパターン写真である。

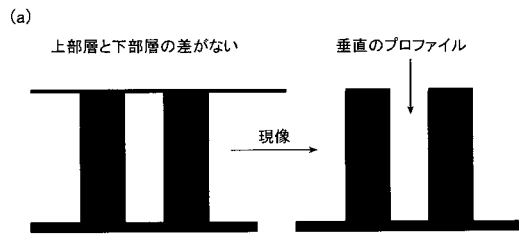
【図3】実施例1で得られたパターン写真である。

【図4】実施例2で得られたパターン写真である。

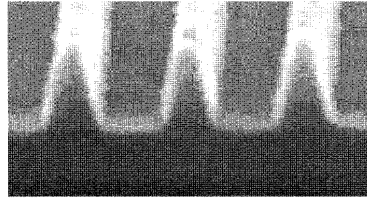
10

20

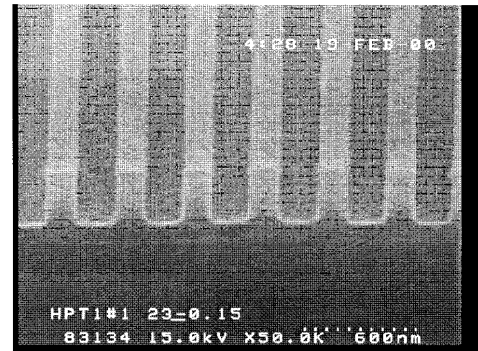
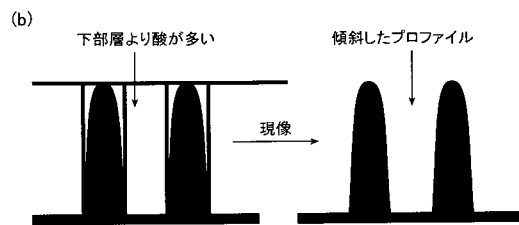
【図 1】



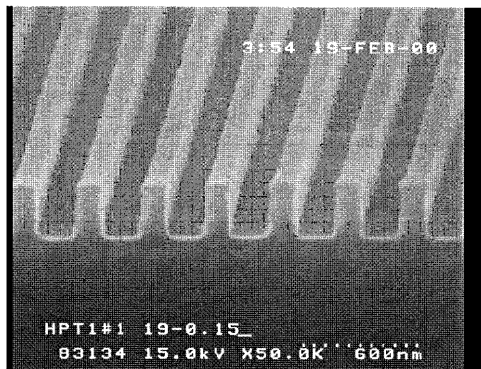
【図 2】



【図 3】



【図 4】



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已洞里 現代電子社員アパート 107-1304
- (72)発明者 李 根守
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑新河里 三益アパート 103-302
- (72)発明者 鄭 みん 鎬
大韓民国京畿道利川市増浦洞 鮮京アパート 205-1102
- (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04-349463(JP,A)
特開平04-245248(JP,A)
特開平11-295887(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
H01L 21/027