

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4629944号
(P4629944)

(45) 発行日 平成23年2月9日(2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 501

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/039 601

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/30 502R

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-544083 (P2001-544083)
 (86) (22) 出願日 平成12年11月18日 (2000.11.18)
 (65) 公表番号 特表2003-524799 (P2003-524799A)
 (43) 公表日 平成15年8月19日 (2003.8.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2000/011495
 (87) 國際公開番号 WO2001/042853
 (87) 國際公開日 平成13年6月14日 (2001.6.14)
 審査請求日 平成19年9月12日 (2007.9.12)
 (31) 優先権主張番号 09/455,872
 (32) 優先日 平成11年12月7日 (1999.12.7)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 504435829
 A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会
 社
 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文
 京グリーンコート
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (72) 発明者 パドマナバン・ムニラトナ
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、ブ
 リッジウォーター、ボイヤー・ドライブ、
 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】深紫外線用のフォトトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 酸に対して不安定な少なくとも一種の基及び少なくとも一種の脂環式基を有しあつ水性アルカリ性溶液中に不溶性のポリマー、
 b) 照射時に酸を生成することができる化合物または複数のこのような化合物の混合物、
 c) 190nmを超える露光波長において吸収を全く示さない、スルホニウム化合物及びヨードニウム化合物から選択される少なくとも一種の塩基性化合物、及び
 c) 溶剤組成物

を含む混合物からなる、フォトトレジスト組成物。

【請求項2】

約300nm～約100nmの範囲の波長に感度を示す、請求項1のフォトトレジスト組成物。

10

【請求項3】

ポリマーが、脂環式側基を有するアクリレート主鎖を有するかまたは脂環式成分からなる主鎖を有する、請求項1のフォトトレジスト組成物。

【請求項4】

ポリマーが、無水マレイン酸と置換された脂環式モノマー及び/または置換されていない脂環式モノマーとのコポリマーである、請求項1のフォトトレジスト組成物。

【請求項5】

ポリマーが、ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート)またはポリ(無水マレイン酸-co-t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレ

20

ート-co-2-ヒドロキシエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-5-ノルボルネン-2-カルボン酸)である、請求項3のフォトレジスト組成物。

【請求項6】

塩基性スルホニウム化合物が、以下の構造、すなわち、
 $[SR_1R_2R_3]^+X_2^-$
 [式中、
 R_1, R_2 及び R_3 は、互いに独立して、 C_1-C_{10} アルキル基、環状アルキル基、ハロ (C_1-C_{10}) アルキル基であり、そして
 X_2 は、-3~5のpKa値を有する塩基性アニオンである]
 を有する、請求項1のフォトレジスト組成物。 10

【請求項7】

塩基性ヨードニウム化合物が、以下の構造、すなわち、
 $[IR_1R_2]^+X_2^-$
 [式中、
 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 C_1-C_{10} アルキル基、環状アルキル基またはハロ (C_1-C_{10}) アルキル基であり、そして
 X_2 は、-3~5のpKa値を有する塩基性アニオンである]
 を有する、請求項1のフォトレジスト組成物。

【請求項8】

X_2 が、ヒドロキシル、OR、OCOR及びOCOO(R は C_1-C_4 アルキルである)から選択される
 、請求項6または7のフォトレジスト組成物。 20

【請求項9】

塩基性スルホニウムまたはヨードニウム化合物が、トリメチルスルホニウムヒドロキシドまたはジメチルヨードニウムヒドロキシドである、請求項1のフォトレジスト組成物。

【請求項10】

塩基性スルホニウム化合物が、酸を生成することができる化合物に対し約5モル%~約50モル%の量で存在する、請求項1のフォトレジスト組成物。

【請求項11】

以下の段階、すなわち
 a) 請求項1のフォトレジスト組成物の膜で基体をコーティングし、
 b) この基体をベーク処理して溶剤を実質的に除去し、
 c) そのフォトレジスト膜を像様露光し、
 d) このフォトレジスト膜をベーク処理し、そして
 e) この照射されたフォトレジスト膜をアルカリ性現像剤を用いて現像する、
 ことを含む、ポジ型フォトレジスト組成物の像形成方法。 30

【請求項12】

フォトレジスト膜を、100nm~300nmの範囲の波長の放射線を用いて像様露光する、請求項11の方法。

【請求項13】

段階d)での加熱処理を、ホットプレートを用いた場合は約30秒~約180秒、熱対流炉を用いた場合は約15分~約40分、約90~約150の範囲の温度で行う、請求項11の方法。 40

【請求項14】

アルカリ性現像剤が、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液からなる、請求項11の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、深紫外線(deep ultraviolet)に感度を示すフォトレジスト組成物、詳しくは100~300ナノメータ(nm)の範囲で感度を示すポジ型フォトレジストに関する。

【0002】 50

【発明の背景】

フォトレジスト組成物は、微細化された電子部品の製造、例えばコンピュータチップ及び集積回路の製造のためのマイクロリソグラフィプロセスにおいて使用されている。一般的に、このプロセスでは、先ずフォトレジストの薄い塗膜を、基体材料、例えば集積回路を製造するのに使用されるシリコンウェハなどにコーティングする。次いで、このコーティングされた基体をベーク処理して、フォトレジスト組成物中の溶剤を蒸発させ、塗膜を基体に定着させる。次に、この基体上にコーティングされたフォトレジストを像様露光に付す。

【0003】

この露光処理は、コーティングされた基体表面の露光された領域に化学的な変化を引き起こす。可視光、紫外線(UV)、電子ビーム及びX線放射エネルギーが、現在マイクロリソグラフィプロセスに通常使用されている放射線種である。この像様露光の後、コーティングされた基体は現像剤溶液で処理され、フォトレジストの露光された領域または露光されていない領域のいずれかが溶解除去される。

10

【0004】

半導体デバイスは微細化される傾向にあり、そのため、このような微細化に伴う問題を解決するために、より一層短波長の放射線に感度を示す新しいタイプのフォトレジストや、精巧な多層システムが使用されている。

【0005】

フォトレジスト組成物には、ネガ型とポジ型の二つのタイプのものがある。ネガ型フォトレジスト組成物を像様露光すると、露光された領域のレジスト組成物が現像剤溶液に対し溶け難くなり（例えば、架橋反応が起こる）、一方、露光されていない領域のフォトレジスト塗膜は現像剤溶液に対し比較的可溶性のまま留まる。それゆえ、露光されたネガ型レジストを現像剤で処理すると、フォトレジスト塗膜の露光されていない領域が除去され塗膜にネガ型の像が形成される。そしてこれによってフォトレジスト組成物が沈着していた所の下にあった基体表面の所望の部分が裸出される。

20

【0006】

一方、ポジ型フォトレジスト組成物を像様露光した場合は、露光された領域のフォトレジスト組成物が現像剤溶液に対し溶け易くなり（例えば、転移反応が起こる）、そして露光されていない領域は現像剤溶液に対し比較的不溶性のままに維持される。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤で処理すると、露光された領域の塗膜が除去され、フォトレジスト塗膜にポジ型の像が形成される。この場合も、下にあった基体表面の所望の部分が裸出される。

30

【0007】

ポジ型フォトレジスト組成物は、一般的に、ネガ型レジストよりも良好な解像能力及びパターン転写特性を有するために、現行ではネガ型のものよりも好まれて使用されている。フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が、露光及び現像の後に高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基体へと転写できる最小の図形と定義される。現在、多くの製造用途では、1ミクロン未満のオーダーのレジスト解像度が必要とされている。加えて、現像されたフォトレジストの壁の側面が基体に対してほぼ垂直であることが大概に場合において望まれる。レジスト塗膜の現像された領域と現像されていない領域との間でのこのような明確な境界画定がマスク像が基体に正確にパターン転写されることに繋がる。このことは、微細化へと向かう流れがデバイス上での臨界寸法を小さくしているので、より一層重要となる。

40

【0008】

半ミクロン未満の幾何図形配列が必要とされる場合には、約100nm～約300nmの短波長に感度を示すフォトレジストも使用できる。特に好ましいものは、非芳香族系のポリマー、光酸発生剤、場合によっては溶解抑制剤、及び溶剤を含むフォトレジストである。

【0009】

高解像度で、化学增幅された深紫外線(100～300nm)ポジ型及びネガ型フォトレジスト

50

は、四分の一ミクロン未満の幾何図形配列を有する像をパターン形成するのに利用できる。微細化に著しい進展をもたらした深紫外線(UV)露光技術には現在までに主として三つの技術があり、すなわち、248nm、193nm 及び157nm の放射線を発生するレーザーである。このようなフォトレジストの例は、米国特許第4,491,628 号、米国特許第5,350,660 号、米国特許第5,843,624 号及び英国特許第2320718 号に記載されている。なお、これらの特許の内容は本書に掲載されたものとする。248nm 用のフォトレジストは、典型的には、置換されたポリヒドロキシチレン及びそのコポリマーに基づく。一方、193nm 露光用のフォトレジストは非芳香族系のポリマーを必要とする。なぜならば、芳香族系成分はこの波長では不透光性であるからである。一般的に、芳香族成分を含まないことによって失われるエッチング耐性を補うために脂環式の炭化水素が上記ポリマーに組み込まれる。157nm で感度を示すフォトレジストには、この波長で実質的に透明なフッ素化ポリマーを使用し得る。

10

【0010】

四分の一ミクロン未満のデザインルールに使用し得るフォトリソグラフィでは、光の作用下に発生した単一のプロトンが幾つかの酸に不安定な基を触媒作用的に開裂させる化学增幅されたレジストが使用される。この触媒作用反応の結果、生じたレジストの感度は、従来のノボラック-ジアゾナフトキノンレジストと比べて非常に高いものとなる。しかし、化学增幅型レジストは、所謂、遅延時間効果(delay time effect)によってその性能が損なわれる。化学增幅型システムに基づくフォトレジストはポリマー及び光活性化合物を含む。光活性化合物は露光されると分解して酸を生成する。しかし、この生成された酸が、露光された領域から露光されていない領域へと拡散し、それによって像の品質及び解像度が損なわれることは良く知られている。また酸の拡散は、像形成されたフォトレジストの寸法を変化させたり、プロセス寛容度を低下させるなどの恐れもある。更なる問題は、酸の蒸発またはクリーンルーム中のアミン汚染物との反応のいずれかによって、光生成された酸が潜像表面上で失われることである。潜像表面上での酸の損失は、露光と露光後のベーク処理の間に時間の遅れがある場合には、露光された領域において重大な不溶性の表面層の形成を導く。化学增幅型材料のこのような問題に関しては、何人かの著者による十分な著作があり、例えばS.A. MacDonaldら、"Airborne Chemical Contamination of a Chemically Amplified Resist", Advances in Resist Technology and Processing, SPIE 1466 議事録、2-12(1991)及びH. Ito, "Deep-UV Resists: Evolution and Status", Solid State Technology, 164-173 頁, 1996年7月、などがある。例えば、10ppb 程の低いアンモニア濃度のクリーンルーム環境において露光後に残るレジストには、T-トップ(露光された領域表面上の不溶性のレジスト層)が生じ、また更には臨界寸法も変化する。化学增幅型レジストにこのような欠陥が生ずる理由は、(1) クリーンルーム雰囲気中に存在する塩基汚染物を原因とする、レジストの露光領域表面での酸の損失または中和、及び(2) 露光工程及び現像工程との合間に、露光された領域から露光されてない領域へと酸が拡散すること、にある。

20

【0011】

化学增幅型レジストに付随するこのような問題を解決するための幾つかの方法が提案されており、そして生産現場で使用されている。インライン生産プロセス、すなわち、露光乃至露光後ベーク処理工程と現像工程との合間の遅れを無くして連続的にレジストを処理しそしてしばしばレジストをクリーンルーム環境から隔離して保護するプロセスがそのような方法の一つである。このプロセスには、リソグラフィー用具への投資並びに中断のない再設計された生産スケジュールが必要となる。他のアプローチは上面コート、すなわち多くの場合に、レジスト膜上にコーティングされた数十ナノメーター厚のポリマー性膜の使用である。この膜は、O.Nalamasuら、J.Photopolym. Sci. Technol. Vol.4, p.299 (1991) に記載のように、レジストとクリーンルーム雰囲気との間のバリア層として働く。しかし、この方法は、露光された領域と露光されてない領域との間での酸の拡散を制御できず、また更にレジストの加工処理の間に追加的な段階を含む故、望ましいものではない。更に別の方法は、H.Ito ら, Proc. SPIE. Vol.1925, p65(1993) に記載のように、レジスト

30

40

50

膜をそのガラス転移温度より高い温度でアニーリングする構想を使用する。ガラス転移温度より高い温度でベーク処理することによって、レジスト膜の空隙率が低下し、そして酸の拡散がより制限される。しかし、バインダー樹脂のガラス転移温度を、これが標準的なベーク処理条件よりも低すぎずかつ高すぎないように最適化する必要がある。またこの処理は、時折、レジストのコントラストを犠牲にして行われる場合がある。酸の拡散及びT-トップの形成を制御する添加剤をレジスト中に配合する方法も報告されている。このようなレジストは、追加的な加工処理段階を必要とせずそして多くの場合に、レジストの元々の化学的性質に対してそれほどの変更を伴わないため、おそらくはこの方法がT-トップを無くすための最も効率の良い方法である[H.Roeschertら, Proc. SPIE, Vol. 1672, p33 (1992)]。

10

【0012】

上記の添加剤は、水酸化アンモニウムまたはアミンなどの簡単な塩基化合物であることができる。アミンは酸捕獲剤として働くため、露光されていない領域へ酸が拡散進入する割合を低減させる。しかし、通常は副作用としてレジスト感度が低減し、それゆえ、化学增幅型レジストの特徴である処理能力の利点が損なわれる。加えて、感光性が許容できる範囲で使用できる塩基の量に関して制限がある。

【0013】

潜像を安定化するために感光性の塩基化合物を加えることは[米国特許第5,525,453号、及びS.Funatoら、J.Photopolym. Sci. & Tech. Vol.8, p.543-553(1995)]、非感光性の塩基化合物と比較すると、感度を損なうことのない酸捕獲効果の利点を供する。感光性塩基は、露光されると対応する中性の断片に効率よく分解する一方で、露光されていない領域ではそのままの形で残る。

20

【0014】

化学增幅機構に基づくフォトレジストは、248nm 及び193nm の波長を用いて加工する際に使用される。しかし、248nm で使用できるレジスト材料は、この波長での加工に使用されるポリ(4-ヒドロキシスチレン)に基づくポリマーの強い吸収のために193nm では使用できない。193nm での加工は、典型的には、非芳香族系の化合物を必要とする。開鎖状脂肪族樹脂は、その非常に早いエッチング速度の故に使用できない。トリシクロドデシル及びアダマンタンなどの環生成(annelated)された構造を側鎖に有するポリマーまたはシクロオレフィンを主鎖に有するポリマーが、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)ポリマーに近いエッチング耐性を供することが証明されている[Nakano ら, Proc. SPIE 3333, 43, (1998), Nozaki ら, J.Photopolym. Sci. & Tech. Vol. 9, 11, (1998), T.I. Wallow ら, Proc. SPIE 3333, 92(1998), 及びJ.C.Jung ら, SPIE 3333, 11, (1998)]。吸収性の問題から、248nm での加工に使用される添加剤は、193nm での加工には使用できない。本発明は、高められた遅延時間安定性を供する、樹脂、光活性化合物及び添加剤の新しい組み合わせに関する。

30

【0015】

米国特許第5,525,453号及び米国特許第5,843,319号に記載のように、a) 水中には不溶性であるが、水性アルカリ性溶液には可溶性のバインダー、b) 酸で開裂可能な少なくとも一つの結合を有する化合物、c) 露光された際に酸を生成することができる化合物、及びd) 塩基性アンモニウム化合物もしくは塩基性スルホニウム化合物を含んでなる系については、酸の拡散の問題のための解決策は既に提供されている。

40

【0016】

本発明は、300nm ~ 100nm の波長に感度を示し、従来技術のものよりも成分が少ないと製造方法が簡素化され、異なるポリマーを含み、そして更に、酸に対して不安定な少なくとも一種の基を有しあつ水性アルカリ性溶液中に不溶性のポリマー、b) 照射時に酸を生成することができる化合物、及びc) 感光性の塩基性スルホニウム化合物及び/またはヨードニウム化合物を含んでなる、化学增幅型のシステムに関する。本発明は、使用するポリマーが、追加的な溶解抑制成分を用いなくとも、水中またはアルカリ性現像剤中に溶解することが内部的に抑制されている点で従来技術から区別される。このポリマーは、200n

50

m 未満の波長で露光するのに特に適している。なぜならば、このポリマーは、好ましくはこの照射波長において吸収を示す芳香族官能基を含まないからである。脂環式官能基を含むポリマー、またはフッ素化されたポリマーが特に好ましい。

【0017】

【本発明の要約】

本発明は、深紫外線に感度を示す新規のフォトレジスト組成物、詳しくは100 ~ 300 ナノメータ(nm)の範囲で感度を示すポジ型フォトレジストに関する。このフォトレジスト組成物は、a) 酸に対して不安定な少なくとも一種の基を含みかつ水性アルカリ性溶液中に不溶性のポリマー、b) 照射時に酸を生成することができる化合物または複数種のこのような化合物の混合物、c) スルホニウム化合物及びヨードニウム化合物から選択される少なくとも一種の感光性塩基性化合物、及びd) 溶剤を含む。該フォトレジストは、好ましくは、193nm または157nm の波長の放射線を用いて照射される。上記感光性塩基性化合物は、好ましくは、トリアルキルスルホニウムヒドロキシドまたはジアルキルヨードニウムヒドロキシドである。また本発明は、次の段階、すなわちa) 該新規フォトレジスト組成物を基体にコーティングし、b) この基体をベーク処理して、溶剤を実質的に除去し、c) そのフォトレジスト膜を像様照射し、d) このフォトレジストをベーク処理し、そしてe) アルカリ性現像剤を用いてこの照射された膜を現像する各段階を含む、該新規ポジ型フォトレジスト組成物に像形成する方法にも関する。

【0018】

【本発明の説明】

本発明は、深紫外線に感度を示すフォトレジスト組成物、詳しくは100 ~ 300 ナノメータ(nm)の範囲に感度を示すポジ型フォトレジストに関する。このフォトレジスト組成物は、a) 酸に対して不安定な少なくとも一種の基を含みかつ水性アルカリ性溶液中に不溶性のポリマー、b) 照射時に酸を生成することができる化合物、及びc) 感光性塩基性スルホニウム化合物及び/またはヨードニウム化合物を含んでなる。該フォトレジストは、好ましくは、193nm または157nm の波長の放射線で照射される。

【0019】

本発明のポリマーは、このポリマーを水性アルカリ性溶液中に不溶性にする基を有するものであるが、しかし、このポリマーは、酸による触媒作用を受けるとその保護が解除され、水性アルカリ性溶液中に可溶性になる。このようなポリマーは、以下に制限されるものではないが、例えば、米国特許第5,843,624 号、米国特許第5,879,857 号、国際特許出願公開第97/133,198号、欧州特許出願公開第789,278 号及び英国特許出願公開第2,332,679 号に記載されているものである。193nm で照射するのに好ましいポリマーは、置換されたアクリレート及びシクロオレフィンである。

【0020】

脂環式成分を有するメタクリレートに基づくポリマーを使用できる。この際、その脂環式基は、アダマンチル、トリシクロデシル、イソボルニル及びメンチルができる。このようなポリマーは、以下の文献、すなわちR.R.Dammelら, Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p144 (1998); Yamanaら, Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p.32, 1998; Nozakiら, Jpn.J.Appl.Phys.Vol.35, p528 (1996)、及びNozakiら, Chem. Mater. Vol.6, p1492 (1994)に記載されている。これらのポリマーの例には、ポリ(2-メチル-2-アダマンタンメタクリレート-co-メバロノラクトンメタクリレート)、ポリ(カルボキシ-テトラシクロドデシルメタクリレート-co-テトラヒドロピラニルカルボキシテトラシクロドデシルメタクリレート)、ポリ(トリシクロデシルアクリレート-co-テトラヒドロピラニルメタクリレート-co-メタクリル酸)、ポリ(3-オキソシクロヘキシルメタクリレート-co-アダマンチルメタクリレート)が含まれる。

【0021】

ノルボルネン及びテトラシクロドデセン誘導体を有するシクロオレフィンは、開環複分解または遊離基重合によってあるいは有機金属触媒を用いて重合できる。シクロオレフィン

10

20

30

40

50

誘導体は、無水マレイン酸またはマレイミドまたはその誘導体と共に重合することもできる。このようなポリマーは次の文献、すなわちM-D. Rahman ら, Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3678, p1193, (1999); J.C.Jung ら, Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p11 (1998); M-J. Bowden ら, J.Photopolym, Sci., & Tech., Vol.12, No.3, p423(1999); C.G.Willsonら, Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p425 (1998) に記載されている。これらのポリマーの例には、ポリ((t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-2-ヒドロキシエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-5-ノルボルネン-2-カルボン酸-co-無水マレイン酸)、ポリ(t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-イソボルニル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-2-ヒドロキシエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート-co-5-ノルボルネン-2-カルボン酸-co-無水マレイン酸)、ポリ(テトラシクロドデセン-5-カルボキシレート-co-無水マレイン酸)及びこれらと類似のものが含まれる。
10

【0022】

ポリマーの分子量は、使用する化学反応のタイプ及び所望とするリソグラフィ性能に基づいて最適化される。典型的には、分子量は、3,000 ~ 30,000の範囲であり、そして多分散性は1.1 ~ 5、好ましくは1.5 ~ 2.5の範囲である。

【0023】

酸を発生する感光性化合物の適当な例には、オニウム塩、例えばジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ハロゲン化物及びエステルが含まれるが、照射された際に酸を生成するものならばどのような感光性化合物でも使用できる。オニウム塩は、通常は、有機溶剤中に可溶性の形、殆どはヨードニウム塩またはスルホニウム塩として使用され、その例は、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、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、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート及びこれらの類似物である。照射された際に酸を生成するものであれば他の化合物も使用でき、例えばトリアジン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、置換された2-ピロンなども使用できる。フェノール性スルホン酸エステル、ビススルホニルメタン、ビス-スルホニルメタンゾールビス-スルホニルジアゾメタンも好ましい。
20

【0024】

本発明の組成物中に添加剤として使用される感光性の塩基性スルホニウム塩はそれ自体従来技術において公知であるが、本発明で規定する成分との組み合わせでは新規である。米国特許第5,523,453号は、スルホニウム塩の使用法及び合成法を開示している。スルホニウム塩とヨードニウム塩の両方が良好な溶解性、熱安定性を有し、そして好ましくは、露光波長において良好な透明性を有することが好ましい。該フォトレジスト組成物を300nm未満の波長の放射線で照射する場合は、オニウム塩が最小の芳香族度を有するのが好ましく、例えばフェニル基は最小の量で存在し得る。それゆえ、フェニルスルホニウムまたはヨードニウム塩を使用することもできるが、アルキルスルホニウムまたはヨードニウム塩が好ましい。スルホニウム塩またはヨードニウム塩は単独でまたは混合物として使用することができる。
40

【0025】

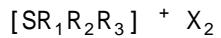
脂肪族置換基しか持たないかまたは限られた芳香族置換基しか持たないアルキルスルホニウムまたはヨードニウム塩は、190nmを超える露光波長においては僅かな吸収しか示さないかまたは吸収を全く示さない。それゆえ、これらはフォトレジストの不透明度を高めることはなく、リソグラフィ上望ましい。なぜならば、吸光性が強いとレジスト構造体の壁の角度に悪影響があるからである。オニウム塩は吸収を示さないため、露光下に不活性であることを期待し得る。しかし、驚くべき事に、塩基性オニウム塩が光の作用によってなお中和されることが見出された。これは、光によって中和されない塩基と比較すると、当量のオニウム塩塩基に必要な線量がより低いことから観察することができる。以下の説に拘束されることは望まないが、この光中和現象は、フォトレジスト中の他の吸光性成分に
50

よるオニウム塩の感光化メカニズムを介して生ずるものと考えられる。それゆえ、フォトレジストに吸光性を僅かにしか付加しないかまたは全く付加しない感光性塩基を用いてフォトレジストを調合することが可能である。この予期できない効果及び遅延時間安定性に関するこの予期できない向上は、従来技術に対しての主な改善点を構成するものである。

【0026】

感光性塩基性スルホニウム塩は以下の構造を有する。

【0027】



式中、

R_1 、 R_2 及び R_3 は、互いに独立して、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ アルキル基、環状アルキル基、ハロ $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ アルキル基、アリール、複素アリール基または置換されたアリール基であり、 X_2 は、-3~5のpKa値を有する塩基性アニオンである。

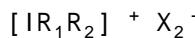
【0028】

アリール基は好ましくはフェニルである。置換されたアリール基は、好ましくは、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ アルキル、ハロゲンまたは $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ アルコキシ基によってモノ-、ジ-またはトリ置換されたアリール基である。 X_2 は、ヒドロキシル、またはOR、OCORもしくはOCOOであり、ここでRは、 $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ アルキルである。好ましくは、トリアルキルスルホニウムヒドロキシドが使用され、より好ましくはトリメチルスルホニウムヒドロキシドが使用される。

【0029】

感光性塩基性ヨードニウム塩は以下の構造を有する。

【0030】



式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ アルキル基、環状アルキル基、ハロ $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ アルキル基、アリール、複素アリール基または置換されたアリール基であり、 X_2 は、-3~5のpKa値を有する塩基性アニオンである。

【0031】

アリール基は好ましくはフェニルである。置換されたアリール基は、好ましくは、 $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ アルキル、ハロゲンまたは $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ アルコキシによってモノ-、ジ-またはトリ置換されたアリール基である。 X_2 はヒドロキシル、またはOR、OCORもしくはOCOOであり、ここでRは $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ アルキルである。好ましくは、ジアルキルヨードニウムヒドロキシドが使用され、より好ましくはジメチルヨードニウムヒドロキシドが使用される。

【0032】

感光性塩基の量は、光酸発生剤に対して5モル%~90モル%である。より好ましくは、10モル%~50モル%の量で使用される。本発明の固形成分は有機溶剤中に溶解される。溶剤または複数種の溶剤の混合物中の固形物の量は、約5重量%~約50重量%である。ポリマーは固形物の5重量%~90重量%の割合を占めることができ、そして光酸発生剤は固形物の2重量%~約50重量%の割合を占めることができる。このようなフォトレジストに適当な溶剤には、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキル(例えばメチル)エーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、キシレン、ジグリム、酢酸アミル、乳酸エチル、酢酸ブチル、2-ヘプタノン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、及びこれらの混合物が含まれ得る。

【0033】

着色剤、非化学線染料(non-actinic dyes)、アンチストライエーション剤、可塑剤、粘着性促進剤、コーティング助剤、増速剤及び界面活性剤などの添加剤を、基体に塗布する前のフォトレジスト組成物に加えることができる。特定の範囲の波長から異なる露光波長にエネルギーを移す感光化剤もフォトレジスト組成物に加えることができる。

【0034】

調合されたフォトレジスト組成物溶液は、フォトレジストの分野で使用される如何なる慣用の方法でも基体に塗布することができる。このような方法には、浸漬塗布法、吹き付け

10

20

30

40

50

塗布法、遠心除滴塗布法(*whirling coating*)及び回転塗布法(*spin coating*)が包含される。例えば、回転塗布法の場合は、使用される回転装置の種類及び回転プロセスに許される時間量の下に、所望の厚さの塗膜を得るために固形物含有率に関してレジスト溶液を調節することができる。適当な基体には、ケイ素、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、ドーピングした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム/銅混合物；ヒ化ガリウム及び他のこのようなIII/V族化合物が包含される。また該フォトレジストは、反射防止膜の上に塗布することもできる。

【0035】

上記の方法によって得られるフォトレジスト塗膜は、マイクロプロセッサ及び他の微細化された集積回路部品の製造に使用されるような、アルミニウム/酸化アルミニウム被覆ウェハに使用するのに特に適している。ケイ素/二酸化ケイ素ウェハも使用できる。また、基体は種々のポリマー性樹脂、特に透明なポリマー、例えばポリエステルからなることができる。

【0036】

次いでフォトレジスト組成物は基体に塗布し、そしてこの基体を、ホットプレートを用いた場合は約30秒～約180秒、熱対流炉を用いた場合は約15分～約90分、約70～約150の温度で処理する。この温度処理は、フォトレジスト中の残留溶剤の濃度を低減するために選択され、固形成分の実質的な熱分解を引き起こすことではない。一般的に、溶剤の濃度は最小にすることが望まれるので、この最初の温度処理は、実質的に全ての溶剤が蒸発しそして半ミクロン(マイクロメータ)厚のオーダーでフォトレジスト組成物の薄い塗膜が基体上に残るまで行われる。好ましい態様の一つでは、この温度は約95～約120である。この処理は、溶剤除去の変化の割合が比較的取るに足らないものになるまで行われる。温度と時間の選択は、ユーザーによって所望とされるフォトレジストの特性、使用される装置及び商業的に望ましい塗布時間によって左右される。次いで、コーティングされた基体は、適当なマスク、ネガ、ステンシル、テンプレートなどの使用によって形成される如何なる所望のパターンにでも、化学線、例えば約100nm(ナノメータ)～約300nmの範囲の紫外線、X線、電子ビーム、イオンビームまたはレーザー線を用いて像様露光することができる。

【0037】

次いでフォトレジストは、現像前に、露光後第二ベーク処理または加熱処理に付される。その際の加熱温度は、約90～約150、より好ましくは約100～約130の範囲であることができる。この加熱処理は、ホットプレートを用いた場合は約30秒～約2分、より好ましくは約60秒～約90秒、熱対流炉を用いた場合は約30分～約45分、行うことができる。

【0038】

フォトレジストがコーティングされそして露光された基体は、現像溶液中に浸漬するかまたは吹き付け現像法によって現像して、像様露光された領域を除去する。好ましくは現像溶液を攪拌しながら行い、この際、溶液の攪拌は、例えば、窒素攪拌(*nitrogen burst agitation*)によって行われる。基体は、全てまたは実質的に全てのフォトレジスト塗膜が露光された領域から溶解除去されるまで現像剤中に維持する。現像剤には、水酸化アンモニウムの水溶液またはアルカリ金属水酸化物の水溶液などが含まれる。好ましい現像剤の一つは、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液である。コーティングされたウェハを現像溶液から取り出した後、塗膜の粘着性の向上並びにエッチング条件及び他の物質に対する塗膜の耐化学薬品性を高めるために、任意の現像後加熱処理またはベーク処理を行うことができる。この現像後加熱処理は、塗膜の軟化点以下の塗膜及び基体のオープンベーク処理またはUV硬化プロセスからなることができる。工業的な方法、特にケイ素/二酸化ケイ素タイプの基体上で超小型回路を製造する場合には、この現像された基体を、フッ化水素酸に基づく緩衝エッチング溶液で処理するかまたはドライエッチングすることができる。本発明のフォトレジスト組成物は、酸に基づくエッチング溶液に耐性があり、基体の露光されていないフォトレジスト被覆領域に効果的な保護を供する。

10

20

30

40

50

【0039】

以下の具体例は、本発明の組成物を製造及び利用する方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの例は、本発明の範囲を如何様にも限定または限縮することを意図したものではなく、本発明を実施するのに排他的に使用しなければならない条件、パラメータまたは値を与えるものと解釈するべきではない。特に断りがないかぎり、全ての部及び百分率は重量に基づくものである。

【0040】

【実施例】

比較例 1

ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート) 119.995 g、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート4.932 g、ジエタノールアミン0.07803 g (光酸発生剤に対して7.97モル%の非感光性塩基) 及び界面活性剤(ミネソタ州セントポール在の3 M コーポレーションから供給されている、フッ素化脂肪族ポリマー性エステル) 0.13044 g を乳酸エチル952.966 g 中に溶解させて、フォトレジスト溶液を調製した。この溶液を0.2 μm フィルターで濾過した。これとは別に、底面反射防止膜溶液(ニュージャージー州ソマービル在のクラリアントコーポレーションから入手できるArF-1)をケイ素製基体上に回転塗布することによって底面反射防止膜(B.A.R.C)がコーティングされたケイ素製基体を用意し、そしてこれを200 mJ/cm^2 で60秒間ベーク処理した。このB.A.R.C膜の厚さは82nmに維持した。次いで上記のフォトレジスト溶液をこのB.A.R.C被覆ケイ素製基体上に塗布した。その際の回転速度は、フォトレジストの膜厚が451nmとなるように調節した。得られたレジスト膜を115 mJ/cm^2 で60秒間ベーク処理した。次いでこれを、クロムでパターンを描いた石英製バイナリマスクを通して、193nm ISIミニステッパー(開口数:0.6、干渉性:0.7)で露光した。露光後、ウェハを110 mJ/cm^2 で60秒間、露光後ベーク処理した。現像は、水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38重量%濃度水溶液を用いて60秒間行った。次いで、ライン・アンド・スペースのパターンを、走査型電子顕微鏡で観察した。

遅延時間試験: 遅延時間安定性の検証のために、露光後の上記のウェハを、コーティングトラック(アンモニア濃度: < 3 ppb)中に10分、30分、60分及び120分保持し、次いで現像段階の直前に露光後ベーク処理した。遅延時間がない場合は、調合されたフォトレジスト調合物は12 mJ/cm^2 の感度を有しそしてT-トップを形成することなく0.13 μm の線解像度を示した。露光段階及び露光後ベーク処理段階の間に遅延時間を発生させない場合は、側面は真っ直ぐでかつT-トップも生じなかった。しかし、30分を超える遅延時間がある場合は、顕著なT-トップが観察された。

比較例 2

ポリマー(無水マレイン酸100部、t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート85部、2-ヒドロキシエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート10部及び5-ノルボルネン-2-カルボン酸5部から製造されたもの)3.49 g、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0.042 g、1,3,3-トリメチル-6-アザビシクロ[3.2.1]オクタンの1重量%濃度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液0.467 g(光酸発生剤に対して30モル%の非感光性塩基)、及び界面活性剤(ミネソタ州在の3 M コーポレーションによって供給されているフッ素化脂肪族ポリマー性エステル)の10重量%濃度PGMEA溶液0.035 gを、PGMEA 24.96 g中に溶解した。この溶液を0.2 μm フィルターを用いて濾過しそして比較例1の場合と同様に処理した。得られた調合物は10.5 mJ/cm^2 の感度及び0.15 μm の線解像度を有した。露光段階と露光後ベーク処理段階との間に遅延時間がない場合はT-トップは観察されなかった。しかし、30分間の遅延時間がある場合は、顕著なT-トップが観察された。

例 1

ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート)3.31 g、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート0.136 g、トリメチルスルホニウムヒドロキシドの1重量%濃度メタノール溶液0.192 g(光酸発生剤に対して

10

20

30

40

50

8.7 モル%の感光性塩基)、及び界面活性剤(ミネソタ州在の3Mコーポレーションによって供給されているフッ素化脂肪族ポリマー性エステル)の10重量%乳酸エチル溶液0.036 gを、乳酸エチル26.25 g中に溶解した。この溶液を0.2 μmフィルターを通して濾過し、そして比較例1と同様に処理した。7.5mJ/cm²の線量で0.13 μmの線解像度が得られた。

例2

ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート)3.31 g、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート0.136 g、トリメチルスルホニウムヒドロキシドの1重量%濃度メタノール溶液0.442 g(光酸発生剤に対して20モル%の感光性塩基)、及び界面活性剤(ミネソタ州セントポール在の3Mコーポレーションによって供給されているフッ素化脂肪族ポリマー性エステル)の10重量%濃度乳酸エチル溶液0.036 gを、乳酸エチル26.25 g中に溶解した。この溶液を0.2 μmフィルターを用いて濾過し、そして比較例1の場合と同様に処理した。こうして調合されたフォトレジスト調合物は14mJ/cm²の感度を有しそして0.13 μmの線解像度を示した。露光段階及び露光後ベーク処理段階の間で60分までの遅れは、感度、解像度及び側面特性を維持しながらT-トップの形成を示さなかった。

10

例3

ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート)3.31 g、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート0.136 g、トリメチルスルホニウムヒドロキシドの1重量%濃度メタノール溶液0.663 g(光酸発生剤に対して30モル%)、及び界面活性剤(ミネソタ州セントポール在の3Mコーポレーションから供給されている、フッ素化脂肪族ポリマー性エステル)の10重量%濃度乳酸エチル溶液0.036 gを、乳酸エチル26.25 g中に溶解した。この溶液を0.2 μmフィルターを通して濾過し、そして比較例1の場合と同様に処理した。こうして調合されたフォトレジスト調合物は、23mJ/cm²の感度を有しそして0.13 μmの線解像度を示した。露光段階と露光後ベーク処理段階との間で90分までの遅れは、T-トップの形成を示さなかった。

20

例4

ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート)3.31 g、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート0.136 g、トリメチルスルホニウムヒドロキシドの1重量%濃度メタノール溶液0.884 g(光酸発生剤に対して40モル%)、及び界面活性剤(ミネソタ州在の3Mコーポレーションによって供給されているフッ素化脂肪族ポリマー性エステル)の10重量%濃度乳酸エチル溶液0.036 gを乳酸エチル26.25 g中に溶解した。この溶液を0.2 μmフィルターを用いて濾過しそして比較例1の場合と同様に処理した。

30

【0041】

こうして調合されたフォトレジスト調合物は28 mJ/cm²の感度を有しそして0.13 μmの線解像度を示した。露光段階と露光後ベーク処理段階との間で90分までの遅れはT-トップの形成を示さなかった。

例5

テトラポリマー(無水マレイン酸100部、t-ブチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート85部、2-ヒドロキシエチル5-ノルボルネン-2-カルボキシレート10部、及び5-ノルボルネン-2-カルボン酸5部から製造したもの)3.49 g、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0.042 g、トリメチルスルホニウムヒドロキシドの1重量%濃度メタノール溶液0.287 g(光酸発生剤に対して30モル%)、及び界面活性剤(ミネソタ州セントポール在の3Mコーポレーションから供給されているフッ素化脂肪族ポリマー性エステル)の10重量%濃度PGMEA溶液0.035 gを、PGMEA 26.25 g中に溶解した。この溶液を0.2 μmフィルターを用いて濾過し、そして比較例1の場合と同様に処理した。

40

【0042】

こうして調合されたフォトレジスト調合物は、18mJ/cm²の感度を有しそして0.14 μmの線解像度を示した。露光段階と露光後ベーク処理段階との間で30分までの遅れはT-トップ

50

の形成を示さなかった。

例 6

ポリ(2-メチルアダマンチルメタクリレート-co-2-メバロノラクトンメタクリレート)11 1.51 g、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2.51 g、トリメチルスルホニウムヒドロキシドの0.08重量%濃度メタノール溶液 10.50 g(光酸発生剤に対して約20モル%)、及び界面活性剤(ミネソタ州在の3 Mコーポレーションから供給されている、フッ素化脂肪族ポリマー性エステル)の10重量%濃度乳酸エチル溶液 1.191 gを、乳酸エチル866.53 g中に溶解した。この溶液を0.2 μ mフィルターを用いて濾過しそして比較例1の場合と同様にして処理した。

【0043】

こうして調合されたフォトレジスト調合物は、28mJ/cm²の感度を有しそして0.13 μ mの線解像度を示した。露光段階と露光後ベーク処理段階との間で90分までの遅れはT-トップの形成を示さなかった。

10

フロントページの続き

(72)発明者 ダムメル・ラルフ・アール
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、フレミントン、クイムビー・レイン、8

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平10-087724 (JP, A)
特表平08-509180 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004

G03F 7/039

H01L 21/027