

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4012600号
(P4012600)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8F 220/28 (2006.01)	CO8F 220/28	
CO8F 220/18 (2006.01)	CO8F 220/18	
GO3F 7/004 (2006.01)	GO3F 7/004	503A
GO3F 7/033 (2006.01)	GO3F 7/033	
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039	601
請求項の数 12 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-165935	(73) 特許権者	000005223
(22) 出願日	平成9年6月23日(1997.6.23)		富士通株式会社
(65) 公開番号	特開平11-12326		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(43) 公開日	平成11年1月19日(1999.1.19)	(74) 代理人	100070150
審査請求日	平成16年6月23日(2004.6.23)		弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	野崎 耕司
			神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
		(72) 発明者	矢野 映
			神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
		審査官	松浦 新司
最終頁に続く			

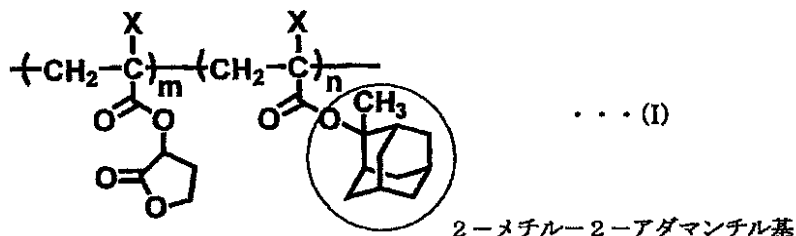
(54) 【発明の名称】 酸感応性重合体、レジスト組成物、レジストパターン形成方法、および半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

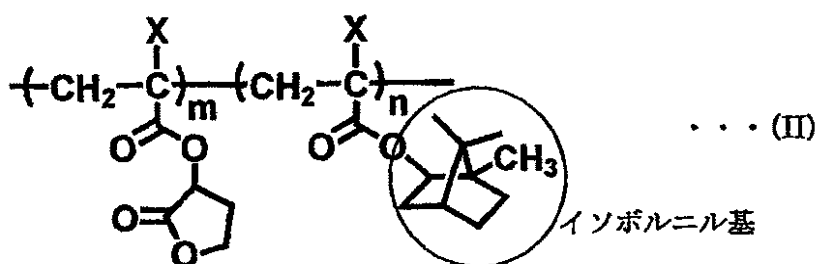
【請求項1】

塩基性水溶液に不溶な被膜形成性の重合体であって、次式(I)または(II)

【化1】



【化2】



10

(X はメチル基あるいは水素で同一もしくは異なっても良い。 $m + n = 100$ (mol %))

により表される酸感应性重合体。

【請求項2】

請求項1に示される酸感应性重合体を含んでなるレジスト組成物。

【請求項3】

請求項2に示されるレジスト組成物が、結像用放射線を吸収して分解すると、請求項1に記載の重合体においてカルボキシル基の酸に不安定な保護基、すなわち2-メチル-2-アダマンチル基、もしくはイソボルニル基を脱離させる酸を発生可能な光酸発生剤を含み、前記酸に不安定な2-メチル-2-アダマンチル基、もしくはイソボルニル基が脱離した後は、塩基性水溶液に可溶となりうることを特徴とするレジスト組成物。

20

【請求項4】

請求項2または3に示されるレジスト組成物において、前記式(I)または(II)で表される基材樹脂におけるラクトンを有するユニットの含有率が0.1~80mol%であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項5】

乳酸エチル、メチルアミルケトン、メチル-3-メトキシロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる溶媒群から選択した溶媒を、単独あるいは複数組み合わせた溶剤を含むことを特徴とする請求項2~4のいずれか一項に記載のレジスト組成物。

30

【請求項6】

酢酸ブチル、 -ブチロラクトン、あるいはプロピレングリコールメチルエーテルからなる溶媒群から選択した溶媒を、添加溶媒として含むことを特徴とする請求項5に記載のレジスト組成物。

【請求項7】

請求項3~6のいずれか一項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、前記レジスト組成物中の光酸発生剤の分解を誘起する放射線により露光する工程と、前記露光工程の後、前記レジスト膜を塩基性水溶液で現像する工程と、を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

40

【請求項8】

請求項3~6のいずれか一項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を、前記レジスト組成物中の光酸発生剤の分解を誘起する放射線により露光する工程と、前記露光工程の後、前記レジスト膜を塩基性水溶液で現像し、レジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクに、前記基板をエッチングする工程と、よりなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項9】

前記レジスト膜を形成する工程は、前記レジスト組成物の溶液を、前記基板上に0.1~2μmの厚さに形成するように実行されることを特徴とする請求項8に記載の半導体装置

50

の製造方法。

【請求項10】

前記露光工程は、KrFエキシマレーザを使って形成されることを特徴とする請求項8または9記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】

前記露光工程は、ArFエキシマレーザを使って実行されることを特徴とする請求項8または9記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】

前記現像工程は、前記塩基性水溶液として、アルカリ性水溶液を使って実行されることを特徴とする請求項9～11のいずれか一項記載の半導体装置の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

【0002】

本発明は、塩基性水溶液によって現像可能なレジスト組成物、及びパターン形成方法に関する。

【0003】

近年、半導体集積回路は高集積化が進みLSIやVLSIが実用化されており、配線パターンの最小線幅はサブハーフミクロンの領域に及んでいる。このため微細加工技術を確立することが必須であり、リソグラフィ分野では、この要求の解決策として露光光源の紫外線の波長を遠紫外領域の短波長へと移行させている。さらに深紫外領域の波長の光源を用いた露光方法の研究も盛んに行われている。これにともないレジスト材料もこの様な短波長での光の吸収がより少なく、感度良好かつ高いドライエッチング耐性を合わせ持つ材料の開発が急務となっている。

20

【従来の技術】

【0004】

近年、半導体製造における新しい露光光源としてフッ化クリプトンエキシマレーザ（波長248nm、以下KrFと略す）を用いたフォトリソグラフィが盛んに研究されてきており、実用化も始まってきている。この様な短波長光源に対応できる高感度かつ高解像度を持ったレジストとして、化学増幅型と呼ばれる概念を用いたレジスト組成が米IBM社のH. Itoらによって提示されている(J. M. J. Frechet et al., Proc. Microcircuit Eng., 260(1982), H. Ito et al., Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86(1983), H. Ito et al., "Polymers in Electronics", ACS Symposium Series 242, T. Davidson, ed., ACS, 11(1984), USP 4,491,628(1985))。その基本概念は、レジスト膜中で触媒反応を起こさせて、見かけの量子収率を向上させて、高感度化を図るものである。これまで非常に広く研究、利用されている、t-ブトキシカルボニル(t-BOC)化ポリビニルフェノール(PVP)に、光によって酸を発生するPAG(Photo Acid Generator)を加えた化学増幅型ポジレジストを例にとってみると、レジストの露光部では、露光後の加熱(PEB)によって、保護基であるt-BOC基が脱離し、イソブテンと二酸化炭素となる。脱離時に生じるプロトン酸が触媒となって連鎖的に脱保護反応が進行し、露光部の極性が大きく変化する。これに対して、適切な現像液を選択することにより、レジスタパターンを形成する。

30

40

【0005】

近年、ギガビットクラスのDRAM等の一層集積度の高いデバイスの作成に対して、より波長の短いArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザ(波長193nm)を用いたリソグラフィの研究も盛んになってきている。この波長では、従来のフェノール系樹脂を使った場合には、光の吸収が強く、基材樹脂から変更することが必須である。そこで、このような短波長で適用可能なレジストの開発が急務になってきている。

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

このような波長で適用可能な化学増幅型レジストが近年盛んに研究されているが、その多くは多感性脂環族（例えばアダマンタン，イソボルナン，トリシクロデカン等）と呼ばれるエステル基を有するメタクリル酸系樹脂を用いている（例えばK.Nozaki et al,chem.Mater.,6,1492(1994),K.Nakano et al,Proc.SPIE,2195,194(1994),R.D.Allen et al,Proc.SPIE,2438,474(1994)等）。これらは、脂環族系エステル基を樹脂中に含むことによりレジストに不可欠なドライエッチング耐性を実現している。一方、脂環族基を用いることで現像時にレジストの剥がれが生じたり、露光部の溶解性が足りない問題が生じるため、カルボン酸ユニットを樹脂中に導入する、あるいは現像液を薄めたりIPAなどのアルコールを添加するといった手段が講じられてきた。

【0007】

10

これらのような問題点を解決し、半導体量産で使用されている標準アルカリ現像液を使用することができ、実用可能な感度を有し、膨潤のない微細パターンを形成することが出来るレジスト組成物として、メバロニックラクトンと2-メチル-2-アダマンタノールをカルボン酸ユニットの保護基とする基材樹脂を用いた化学増幅型レジストが報告されている(K.Nozaki et al,Jpn.J.Appl.Phys.,35,L528(1996))。これは、両方の保護基が脱離することで標準現像液で現像可能とし、またメバロニックラクトンの強い極性でレジストの基板密着性も向上させている。ただし、モノマーであるメバロニックラクトンメタクリレートの合成を低温で行わねばならず、原料のメバロニックラクトンが高価であることが問題であった。

【0008】

20

本発明は、上記した問題を解決し、標準アルカリ現像液を使用することができ、実用可能な感度を有して、安価に膨潤及び剥がれのない微細パターンを形成することが出来る新規な酸感応性重合体、およびレジスト組成物を提供することにある。

【0009】

本発明の目的は、また、KrFあるいはArFエキシマレーザ等に代表される深紫外領域の露光光源にも対応可能で、ドライエッチング耐性にも優れた新規なレジスト組成物を提供することにある。本発明のもう一つの目的は、露光部と未露光部の極性の差を大きくして、高感度、高コントラスト及び高解像度とを兼ね備える微細なパターンが形成可能な新規なレジスト組成物を提供することにある。

【0010】

30

さらに本発明のもう一つの目的は、このようなレジスト組成物を使用してレジストパターンを生成する方法、およびかかるレジスタパターンを使った半導体装置の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

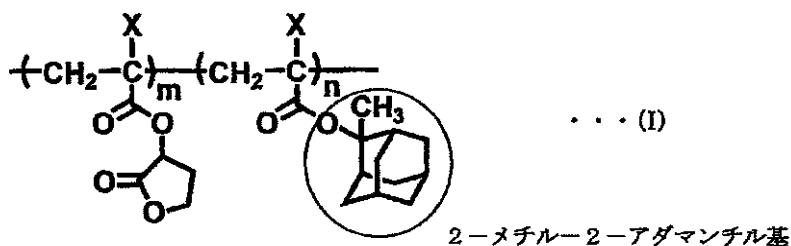
本発明者らは、上記した課題を解決すべく鋭意研究の結果、化学増幅レジスト組成物において、基材樹脂として使用する重合体として、モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体を使用し、かつその重合体のカルボキシル基の保護基として、特定のラクトン部分を有しかつ、樹脂側鎖に酸に対して不安定な保護基を有する追加の酸性官能基を含む化合物を使用することが重要であるという知見を得、本発明を完成するに至った。

40

【0012】

本発明はその一つの面において、塩基性水溶液に不溶な被膜形成性の重合体であって、次式(I)または(II)

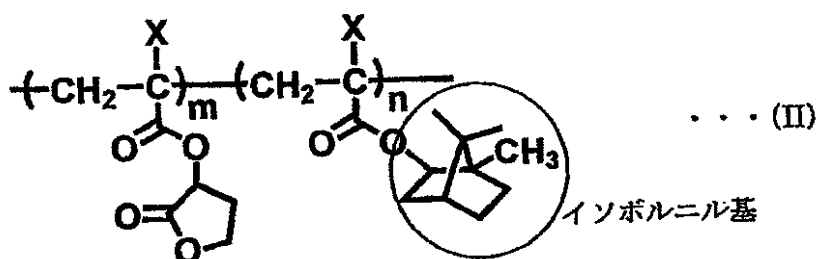
【0013】**【化3】**



10

【 0 0 1 4 】

【 化 4 】



20

(X はメチル基あるいは水素で同一もしくは異なっても良い。 $m + n = 100$ (mol %))

により表される酸感応性重合体、あるいはかかる酸感応性重合体を含むレジスト組成物、あるいはかかるレジスト組成物を使ったレジストパターン形成方法、あるいはかかるレジストパターン形成方法を使った半導体装置の製造方法を提供する。

【 発明の実施の形態 】

30

【 0 0 1 5 】

本発明によるレジスト組成物及びレジストパターンの形成方法は、以下の詳細な説明から容易に理解できるように、種々の好ましい形態で実施することが出来る。

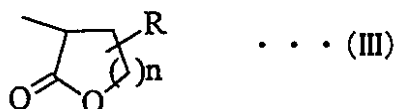
【 0 0 1 6 】

本発明は、被処理基板上にポジティブなレジストパターンを形成するための、塩基性水溶液により現像可能な化学増幅型レジスト組成物に関するものである。このレジスト組成物は前記したように、(a) モノマー単位の側鎖に保護基含有カルボキシル基を有する被膜形成性の重合体であって、自体塩基性水溶液に不溶であり、前記カルボキシル基とは異なる酸性官能基に酸に不安定な任意の保護基を有し、これが側鎖から脱離した場合、塩基性水溶液に可溶となりうる酸感応性重合体と、(b) 結像用放射線を吸収して分解すると、酸に不安定な保護基を脱離させうる酸を発生可能な P A G (光酸発生剤) とを含んでなり、その際前記酸感応性重合体が、

40

【 0 0 1 7 】

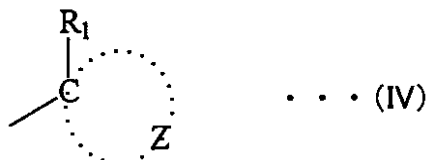
【 化 5 】



【 0 0 1 8 】

【 化 6 】

10



の式 (III) または (IV) により表されるラクトン部分を前記カルボキシル基の保護基として含有している。

【 0 0 1 9 】

本発明のレジスト組成物では、基材樹脂の酸感応性重合体において、保護基含有カルボキシル基とは異なる酸性官能基に酸触媒の存在下、加熱により容易に脱離する任意の保護基を導入する。かかる保護基は、その脱離によってプロトン酸を再生する化学増幅作用を生じ、このため本発明のレジスト組成物は高感度を達成できる。また、保護基の脱離後は酸性官能基が生成するため、レジスト膜の露光部はアルカリ可溶となり、従って塩基性水溶液で現像後ポジティブパターンが形成できる。さらに、式 (III) で表されるラクトンは極性が高く、弱いアルカリ可溶ユニットであるため、前記の酸に不安定な保護基の脱離と相まって、露光部ではより高いアルカリ可溶性が実現できる。なお、本発明では重合体において生じる極性変化を用いてパターン形成を行っているため、膨潤のないパターンが得られる。

20

【 0 0 2 0 】

本発明のレジスト組成物において基材樹脂として用いられる酸感応性重合体の構造は、上記したような条件、特に化学増幅のメカニズムのための条件を満たす限りにおいて、特に限定できるものではないが、ノボラックレジスト並のドライエッチング耐性を得ることと、それが酸脱離性を併せ持つことを考慮に入れた場合、多環性脂環式炭化水素系化合物をエステル基に有するアクリレート系モノマー単位やメタアクリレート系モノマー単位との重合体、またはビニルフェノール系重合体、N-置換マレイミド系重合体、スチレン系重合体などを使用することが推奨される。特に、アクリレート系及びメタアクリレート系重合体は、露光光源として深紫外線、特に250nm以下の波長を持つ光源を使用する場合に、その波長の光の吸収が小さい点において重要である。換言すると、深紫外線を露光光源とする場合には、一般的に深紫外領域の光を大きく吸収する芳香族環や、共役二重結合等のモル吸光係数の大きい発色団を含まないような構造を有する重合体を使用することが望ましい。

30

40

【 0 0 2 1 】

ArFエキシマレーザのような極短波長領域の露光波長を光源として用いる場合には、ドライエッチング耐性ととも、当該波長(193nm)における透明性がレジストパターンの形成にとってさらに重要となるため、上記したようにドライエッチング耐性の高いアダマンチル基、ノルボルニル基等に代表されるような多環性脂環式炭化水素構造を含有し、かつ脱離可能なエステル基を有する重合体、とりわけアクリレート系及びメタアクリレート系重合体の使用が推奨される。上記したようなアクリレートあるいはメタアクリレート系重合体及びその他の酸感応性重合体の分子量(重量平均分子量、Mw)は、広い範囲

50

で変更可能であるが、好ましくは2,000~1,000,000の範囲であり、より好ましくは3,000~50,000である。

【0022】

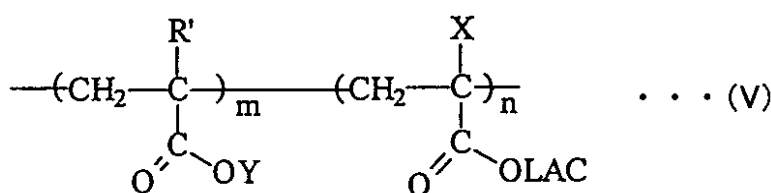
本発明において、使用することのできる酸感応性重合体は、(メタ)アクリレート系重合体を主体とするものを参照し説明すると、次式(V)に示すとおりである。なお(メタ)アクリレート系3成分共重合体もこれに準じて構成することができる。なお、これらの重合体は先にも説明したように酸感応性を有する限り、その他の適当なモノマー単位と組み合わせて任意の共重合体(二成分以上のものも含む)を構成していても良い。

【0023】

本発明において、使用することのできる酸感応性重合体は、前記(メタ)アクリレート系重合体を主体とするものを参照して説明すると、次式(V)に示すとおりである。

【0024】

【化7】



なお(メタ)アクリレート系3成分共重合体もこれに準じて構成することができる。上式において、R'は水素を表すかもしくは任意の置換基、例えばハロゲン、アルキル基、メチロール基等を表し、Yは任意の酸脱離性保護基、例えばtBu基、テトラヒドロピラニル基、イソボルニル基、2-メチル-2-アダマンチル基に代表されるものを表す。m, nは各モノマー単位のモル比であり、m+n=1である。XあるいはLACは、それぞれ特に断りのない限り水素原子、ハロゲン原子(塩素、臭素等)、低級アルキル基(メチル基、エチル基等)、シアノ基、その他であり、前式(III)のラクトン部分を表す。

【0025】

本発明で挙げた(メタ)アクリレート系重合体は、高分子化学において一般的に用いられている重合法を使用して調整することができる。例えば、所定のモノマー成分を、フリーラジカル開始剤として汎用されるAIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)の存在下加熱することによって有利に調整することができる。また、(メタ)アクリレート系重合体以外の酸感応性重合体も、同様に定法に従って有利に調整することができる。

【0026】

また、本発明のレジスト組成物においてその中に基材樹脂として含まれる酸感応性重合体が共重合体の形態をとる場合、第二の酸に不安定な保護基含有酸性官能基を含むモノマー単位は、より好ましくは次式(IV)により表せられる構造を前記酸性官能基の保護基として含有しているようなモノマー単位である。

【0027】

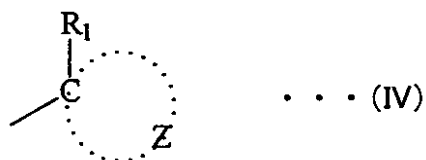
【化8】

10

20

30

40



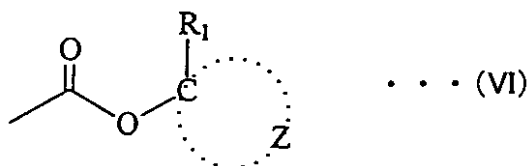
(上式において、 R_1 は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖、もしくは分岐鎖のアルキル基を表し、置換もしくは非置換のいずれであってもよく、 Z は R_1 が結合した炭素原子とともに脂環式炭化水素基を完成するのに必要な複数個の原子を表す)

10

また、第二の酸に不安定な保護基含有酸性官能基は、いろいろな形態で存在しうるといふものの、好ましくは次式 (VI) により表される。

【0028】

【化9】



20

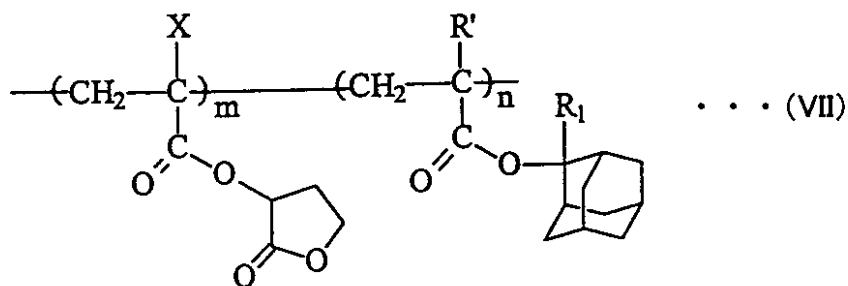
(上式において、 R_1 および Z はそれぞれ前記定義に同じである)

さらに詳しく述べると、それぞれのモノマー単位は保護基含有カルボキシル基を有し、本発明の実施において有利に使用できる酸感応性共重合体は、好ましくは次式 (V) によって表される共重合体である。さらに詳しく述べると、それぞれのモノマー単位が保護基含有カルボキシル基を有し、本発明の実施において有利に使用できる酸感応性共重合体は

30

【0029】

【化10】



40

(上式において、 R_1 , R' , X , m および n は前記定義に同じであり、主鎖の炭素原子に結合した置換基 R' および X は、同一もしくは異なっても良く、好ましくは水素原子もしくはメチル基である)

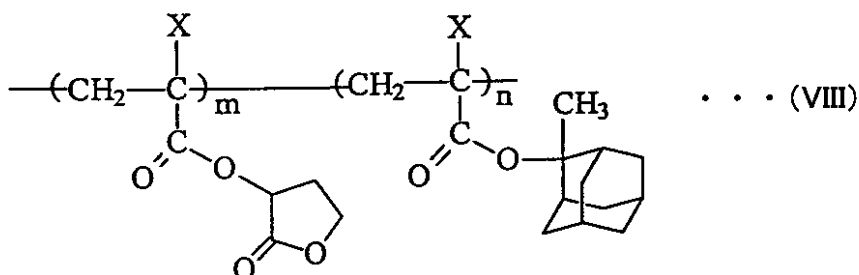
本発明の実施において、さらに有利に使用することのできる酸感応性共重合体は、次式 (VIII) に示される -ブチロラクトン-2-イルメタクリレート / 2-メチル-2-ア

50

ダマンチルメタクリレート共重合体である。

【0030】

【化11】



10

(Xはメチル基あるいは水素で同一もしくは異なっても良い)

このような共重合体あるいは、他の多環性脂環式エステルを含むレジスト組成物は、高いドライエッチング耐性(RIE耐性)を得ることを示す。ここで、現在汎用されているノボラックレジスト並のRIE耐性を得ようとするならば、共重合体中の第2のモノマー単位である2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートの含有量を50mol%程度にする必要がある。またこの共重合体は共役二重結合や芳香族環を含まない構造であるため、ArFエキシマレーザのような極短波長(193nm)において透明である。

20

【0031】

上記したような共重合体における第1のモノマー単位である - ブチロラクトン - 2 - イルメタクリレートの含有率は20~70mol%が好ましく、より好ましくは30~60mol%が推奨される。これらのモノマー単位の含有率が20mol%を下回ると、パターンの剥がれが顕著になり、また逆に80mol%を上回ると、塩基性水溶液に樹脂自身が溶解可能に変化してしまう。かかるモノマー単位の含有率は、さらに好ましくは40~60mol%である。

【0032】

また、上記したような第2のモノマー単位を含む共重合体における化学増幅のメカニズムは、一般的な化学増幅のメカニズムに同じであり、これに第1のモノマー単位におけるラクトンによるアルカリ可溶性の効果が付加される。

30

【0033】

すなわち、(メタ)アクリル酸の重合体は深紫外領域で高い透明性を有することが良く知られており、また例えば、前式(VIII)によって表される共重合体では、その構造において含まれる2種類のエステル部が、それぞれ190~250nmにおいてモル吸光係数の大きな発色団を含まないので、適量のPAG(光酸発生剤)を組み合わせれば、深紫外線を用いた露光にも有利に対応できる高感度なレジスト組成物が得られる。

【0034】

前式の重合体をレジストの基材樹脂とした場合、レジスト露光部では次のような反応が別々あるいは同時に進行する。上式の反応は、レジスト膜中に含まれるわずかな水分を消費して反応が進行する。そのため、反応点近傍の水分を消費した時点でこの反応は終結する。下式の反応は、アダマンチル基の脱離後プロトン酸を再生する反応であるため、高感度となる。

40

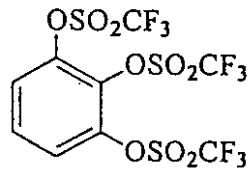
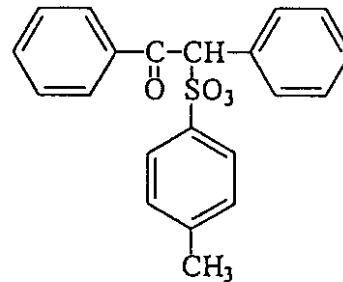
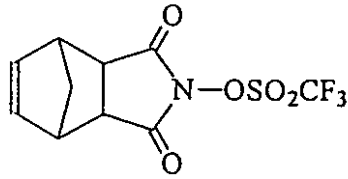
【0035】

【化12】

【 0 0 3 8 】

【 化 1 4 】

(2) スルホン酸エステル類 :



etc.

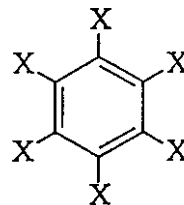
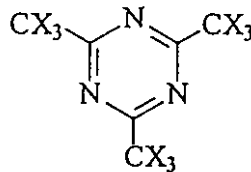
10

(3) ハロゲン化物類 :

【 0 0 3 9 】

【 化 1 5 】

(3) ハロゲン化物類 :



(X=Cl, Br)

etc.

20

30

これらのPAG(光酸発生剤)は、本発明のレジスト組成物中においていろいろな量で使用することができる。PAGの使用量は、0.1~50wt%(ポリマ重量に対する百分率)が推奨されるが、より好ましくは1~15wt%が推奨される。しかしながら、本発明のレジスト組成物では露光波長における吸光度(膜厚1μmのレジスト被膜を石英基板上に形成したとき)が1.75以下になるように、重合体並びにPAGの構造およびPAGの使用量を考慮することが好ましい。

40

【 0 0 4 0 】

本発明のレジスト組成物は、通常上記した酸感応性重合体及びPAGを適当な有機溶媒に溶解して、レジスト溶液の形で有利に使用することができる。レジスト溶液の調整に有用な有機溶媒は、乳酸エチル、メチルアミルケトン、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、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が推奨されるが、これらに限定はされない。また、これらの溶媒は単独で使用しても良いが、必要に応じて2種類以上の溶媒を混合使用しても良い。これらの溶媒の使用量は特に限定されないが、スピン塗布等の塗布に適当な粘度及び所望のレジスト膜厚を得るのに十分な量で使用するのが好ましい。

50

【 0 0 4 1 】

また、本発明のレジスト溶液には必要に応じて、上記したような溶媒（主溶媒）に加えて補助溶媒を使用しても良い。補助溶媒は、溶質の溶解性並びに溶液の塗布均一性によっては必要ないが、溶解度の低い溶質を用いた場合や塗布均一性が所望の状態でない場合に、通常主溶媒に対して1～30wt%の範囲で添加するのが好ましく、より好ましくは10～20wt%である。有用な補助溶媒の例は以下に限定されるものではないが、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールメチルエーテル等を含む。

【 0 0 4 2 】

本発明は、また上記したようなレジスト組成物を使用して、被処理基板上にレジストパターン、特にポジティブなパターンを形成する方法も提供する。本発明のポジティブレジストパターンの形成は、通常次のようにして実施することができる。

10

【 0 0 4 3 】

まず、被処理基板上に本発明のレジスト組成物を塗布しレジスト膜を形成する。被処理基板は、半導体装置、その他の装置において通常用いられている基板でよく、そのいくつかの例として、シリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などを挙げることができる。また、これらの基板に上方には、必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化膜層、配線用金属層、層間絶縁膜層、磁性膜などが存在していても良く、また各種の配線、回路等が作り込まれていても良い。さらにこれらの基板は、それに対するレジスト膜の密着性を高めるため、定法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン（HMDS）等を挙げること

20

【 0 0 4 4 】

レジスト組成物の塗布は、上記したように、それをレジスト溶液として非処理基板上に塗布することができる。レジスト溶液の塗布は、スピン塗布、ロール塗布、ディップ塗布などの常用の技法があるが、特にスピン塗布が有用である。レジスト膜厚は約0.1～200 μ mの範囲が推奨されるが、KrFやArFなどのエキシマレーザでの露光の場合は、0.1～1.5 μ mの範囲が推奨される。なお、形成されるレジストの膜厚は、その用途などのファクタに応じて広く変更することができる。

【 0 0 4 5 】

基板上に塗布したレジスト膜は、それを結像用放射線で選択的に露光する前に、約60～180 $^{\circ}$ Cの温度で約30～120秒間に渡ってプリベークすることが好ましい。このプリベークは、レジストプロセスでの常用の加熱手段を用いて実施することができる。適当な加熱手段として、例えばホットプレート、赤外線加熱オープンマイクロ波加熱オープンなどを挙げることができる。

30

【 0 0 4 6 】

次いで、プリベーク後のレジスト膜を常用の露光装置で結像用の放射線で選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線、深紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、その他である。露光条件はその都度適当な条件を選択することができるが、特に本発明では先にも述べたようにエキシマレーザ（波長248nmのKrFレーザ及び波長193nmのArFレーザ）を露光光源として使用するのが有利である。付言すると、本願明細書では“放射線”なる語を用いた場合、これらのいかなる光源からの放射線をも意味するものとする。

40

【 0 0 4 7 】

露光後のレジスト膜をPEBすることによって、酸を触媒とした保護基の脱離反応を生じさせる。この露光後ベークは脱離反応が十分に起こる範囲であれば先のプリベークと同様に行うことができる。例えばベークは典型的には約60～180 $^{\circ}$ Cの温度で約30～120秒間行うが、所望のパターンサイズ、形状などによって調節することが好ましい。

【 0 0 4 8 】

PEBの後、レジスト膜を現像液としての塩基性水溶液で現像する。この現像には、ス

50

ピンデベロッパ、ディップデベロッパ、スプレーデベロッパ等の常用の現像装置を使用することができる。ここで現像液として使用される塩基性水溶液は、水酸化カリウム等に代表されるI, II族に属する金属水酸化物の水溶液や、水酸化テトラアルキルアンモニウム等の金属イオンを含有しない有機塩基の水溶液が挙げられるが、より好ましくは水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)の水溶液であり、現像効果の向上のため界面活性剤の様な添加物を加えても良い。現像の結果として、レジスト膜の露光量域が溶解除去せしめられ、未露光量域のみがポジティブレジストパターンとして基板上に残留する。

【実施例】

【0049】

下記の実施例は、本発明の酸感応性重合体の合成及びレジスト組成物の調整、並びにレジストパターンの形成に関して詳細に説明したものである。なお、下記実施例はほんの1例であって、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

[実施例1]

- ブチロラクトン - 2 - イルメタクリレートの合成

十分に乾燥させた200mlの3つ口フラスコに滴下ロート、塩化カルシウム管、窒素導入管を付け、系内を窒素置換する。テフロンコーティングされたスターラーバー、50mlの乾燥塩化メチレン、2 - ヒドロキシ - ブチロラクトン5.0g(48.9mmol)、乾燥トリエチルアミン5.45g(53.9mmol)を導入し、窒素雰囲気下0で攪拌する。あらかじめ滴下ロートに入れてあったメタクリル酸クロリド5.11g(48.9mmol)を1時間かけて滴下し、その後2時間室温で攪拌する。反応溶液を300mlの分液ロートに移し、反応溶液を100mlの水、次いで飽和食塩水で洗浄した。水層は塩化メチレンで3回抽出し、先の有機層に加える。集めた有機層を無水硫酸ナトリウム上で乾燥させ、乾燥後の有機層を濾紙で濾過し、濾液の溶媒を減圧下留去した。得られた褐色のオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製したところ、無色透明の油状目的物が得られた。

【0050】

収量 7.25g(78.1%)

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{d}, \text{J in Hertz}): 1.98(3\text{H}, \text{s}), 2.35(1\text{H}, \text{m}), 2.76(1\text{H}, \text{m}), 4.35(1\text{H}, \text{m}), 4.51(1\text{H}, \text{m}), 5.43(1\text{H}, \text{t}, \text{J}=6.5), 5.70(1\text{H}, \text{s}), 6.22(1\text{H}, \text{s})$

ただし、カッコ内のsは一重項、1dは二重項、mは多重項を示す。

[実施例2]

- ブチロラクトン - 2 - イルメタクリレートと2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート共重合体の合成

100mlのナスフラスコに - ブチロラクトン - 2 - イルメタクリレート3g(17.6mmol)、2 - メチル - 2 - アダマンチルメタクリレート3.51g(14.4mmol)、マグネチックスターラーバー、AIBN788mg(4.8mmol, 15mol%)、ジオキサン10.7mlを入れ乾燥窒素雰囲気下70で8時間攪拌する。得られた粘性の高い溶液を、800mlのメタノールに滴下して沈澱させる。ガラスフィルタで樹脂を濾別し、45の真空オーブンで6時間乾燥させる。得られた樹脂をTHFに溶解させ、メタノールで沈澱精製を同様にさらに2度行って、45の真空オーブンで18時間乾燥させ、白色の樹脂粉末を得る。収量5.35g(82.2%)。

【0051】

$^1\text{H - NMR}$ により組成比はラクトン : アダマンチル = 51 : 49であった。 Mw : 14,900, Mw / Mn = 1.83 (標準ポリスチレン換算)

IRの分析結果は次の通りである。

【0052】

IR (KRS - 5, cm^{-1}): 2913, 1791, 1737, 1261, 1147, 1103

[実施例3]

レジストパターンの形成

10

20

30

40

50

前記実施例 2 で合成した共重合体を P G M E A (プロピレングリコールメチルエーテルアセテート) に溶解して 15 w t % 溶液とした。なお、この溶液には補助溶媒として 8 w t % の γ -ブチロラクトンも含ませた。得られた溶液に 2 w t % のトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを加えて十分に溶解させた。得られたレジスト溶液を 0.2 μ m のテフロンメンブランフィルタで濾過した後、H M D S 処理を施したシリコン基板上にスピコートし、120 $^{\circ}$ C で 60 秒プリベークを行い、0.7 μ m 厚のレジスト被膜を形成した。これを K r F エキシマレーザステッパ (N A = 0.45) で露光した後、110 $^{\circ}$ C で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 30.0 m J / c m² で 0.25 μ m L / S が解像した。

10

[実施例 4]

レジストパターンの形成

前記実施例 3 のレジスト溶液を用いて同様に H M D S 処理を施したシリコン基板上に 0.4 μ m 厚のレジスト被膜を形成した。これを A r F エキシマレーザ露光機 (N A = 0.55) で露光した後、100 $^{\circ}$ C で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 26 m J / c m² で 0.20 μ m L / S が解像した。

[実施例 5]

レジストパターンの形成

前記実施例 2 で合成した共重合体を 15 w t % の P G M E A 溶液とし、樹脂に対して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を 2 w t % 加えてレジストとした。これを H M D S 処理を施したシリコン基板上にスピコートし、120 $^{\circ}$ C で 60 秒プリベークを行い、0.4 μ m 厚のレジスト被膜を形成した。これを A r F エキシマレーザ露光装置で露光した後、100 $^{\circ}$ C で 60 秒間ベークし、2.38% のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (T M A H) 現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 20 m J / c m² で 0.20 μ m L / S が解像した。

20

[実施例 6]

γ -ブチロラクトン - 2 - イルメタクリレートとイソボルニルメタクリレート共重合体の合成

100 m l のナスフラスコに γ -ブチロラクトン - 2 - イルメタクリレート 5.0 g (29.4 m m o l) とイソボルニルメタクリレート 6.54 g (29.4 m o l)、テフロンコーティングされたスターラーバー、19.6 m l のジオキサソラン、1.44 g (8.8 m m o l) のアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) を入れ、窒素雰囲気下 70 $^{\circ}$ C で 8 時間攪拌する。反応溶液を T H F で薄め、少量のヒドロキノンを含んだ 11 のメタノールに滴下して沈澱させ、ガラスフィルターで濾別し、0.1 m m H g, 45 $^{\circ}$ C で 16 時間乾燥させる。得られた白色の粉末を再び T H F に溶解させ、上記の沈澱 ~ 乾燥作業を 2 度繰り返し、白色の樹脂粉末を得る。¹H N M R から、共重合比はラクトン : イソボルニル = 49 : 51 と判明した。この共重合体の 248 n m における透過率は 96%、193 n m では 65% (膜厚 1 μ m、石英基板上) であり、透明性に優れている。

30

【 0053 】

収量 8.61 g (80%)

重橋平均分子量 15400 (標準ポリスチレン換算)、分散度 1.82

I R (K R S - 5, c m⁻¹) : 2961, 1792, 1736, 1250, 1163, 1102

40

[実施例 7]

レジストパターンの形成

前記実施例 6 で合成した共重合体を 15 w t % の P G M E A 溶液とし、樹脂に対してトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを 2 w t % 加えてレジストとした (補助溶媒として 6 w t % の γ -ブチロラクトンを含む)。これを H M D S 処理を施したシリコン基板上にスピコートし、120 $^{\circ}$ C で 60 秒プリベークを行い、0.4 μ m

50

厚のレジスト被膜を形成した。これをA r Fエキシマレーザ露光装置で露光した後、100で60秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)現像液で現像後、脱イオン水でリンスした。露光量 32 mJ/cm^2 で $0.20\text{ }\mu\text{mL/S}$ が解像した。

【0054】

図1は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造方法を示す。

【0055】

図1(A)を参照するに、Si基板1の表面にゲート酸化膜2を形成し、Poly-Si(ポリシリコン)膜3をCVDにより形成し、リンなどのn型の不純物を注入し低抵抗化する。その後スパッタあるいはCVDによりWSi膜4を形成する。次いで図1(B)に示すように、本レジストを塗布した後プリベークを行いKrFエキシマ露光機により露光後PEBを行い、アルカリ現像により $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のパターン5を形成する。このレジストパターン5をマスクとし異方性エッチングでWSi膜4およびPoly-Si膜3をエッチングしPoly-Si膜3およびWSi膜4からなるゲート電極を形成する。

10

【0056】

次に、イオン注入によりリンを注入してLDD構造のN⁻拡散層6を形成する。レジストを剥離後、図1(C)のようにCVDにより酸化膜7を全面に形成する。次に図1(D)に示すように酸化膜7を異方性エッチングし、WSi膜4およびPoly-Si膜3からなるゲート電極側壁部サイドウォール8を形成する。次にWSi膜4およびサイドウォール8をマスクとしてイオン注入によりN⁺拡散層9を形成する。これを活性化させるため、窒素雰囲気中で熱処理し、その後酸素雰囲気中で加熱しゲート電極を熱酸化膜10で覆う(図1(E))。

20

【0057】

その後、図1(F)に示すように層間絶縁膜11をCVDにより形成し、本レジストを塗布した後プリベークを行い、A r Fエキシマ露光機により露光後PEBを行い、アルカリ現像により $0.20\text{ }\mu\text{m}$ の微細ホールパターンを形成する。このレジストパターンをマスクとし異方性エッチングで層間絶縁膜11にコンタクトホールを開孔しA1配線12を形成しNチャンネルの微細MOSトランジスタを完成する。

【0058】

本発明では、レジスト組成物の一部を構成するラクトン部分が大きな多極子モーメントを有するため、レジスト膜中に短波長での光吸収が小さく、ドライエッチング耐性の大きい脂環族系エステル基が含まれている場合にも、レジストパターン5は、その下の被エッチング層4に強固に密着する。

30

【0059】

本発明のレジスト組成物ではラクトン部分を、安価な2-ヒドロキシ- -ブチロラクトンより形成することにより、安価に、しかも従来のメバロニックラクトンを使った場合よりも高い収率で合成することが可能になる。

【発明の効果】

【0060】

本発明によるレジスト組成物を使用すると、実用可能な感度で膨潤がなく、剥がれのない微細なポジティブレジストパターンを形成できる。

40

【0061】

また、このレジスト組成物の酸感応性重合体を共重合体の形とし、その第1のモノマー単位の側鎖に前記(I)の構造の保護基含有カルボキシル基を含ませることに加えて、第2のモノマー単位にもその側鎖に第2の酸に不安定な保護基含有カルボキシル基を含ませた場合、カルボキシル基を保護している第2のエステル基が酸触媒反応によって脱離可能であるため、高い感度及び解像性を容易に得ることが出来る。また、特に2-ヒドロキシ- -ブチロラクトンでは、モノマーの合成が容易かつ高収率で行えるため、大量供給が容易である。先の各実施例において、モノマーおよび共重合体の合成の際、いずれも80%以上の収率が得られているのに注意すべきである。また、原料となる2-ヒドロキシ

50

- - ブチロラクトンは、メバロニックラクトンに比べて安価に入手できる。さらに、第2の保護基が多環性脂環式化合物の構造を有している場合、特にアダマンチル骨格を有している場合はR I E 耐性も高く、かつ深紫外領域で高い透明性を有するため、A r F エキシマレーザのような極短波長の露光光源にも対応可能な新規な高感度レジストを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A)～(F)は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造工程を示す図である。

【符号の説明】

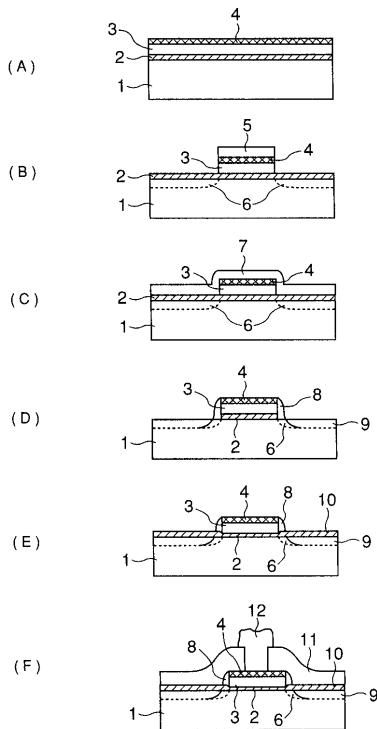
- 1 基板
- 2 ゲート電極
- 3 ポリシリコン膜
- 4 W S i 膜
- 5 レジスト
- 6 N⁻型拡散領域
- 7 C V D 酸化膜
- 8 サイドウォール
- 9 N⁺型拡散領域
- 10 熱酸化膜
- 11 層間絶縁膜
- 12 配線層

10

20

【図1】

(A)～(F)は、本発明のレジスト組成物を使った半導体装置の製造工程を示す図



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
G 0 3 F	7/30	(2006.01)	G 0 3 F	7/30	
G 0 3 F	7/40	(2006.01)	G 0 3 F	7/40	5 2 1
H 0 1 L	21/027	(2006.01)	H 0 1 L	21/30	5 0 2 R
H 0 1 L	21/302	(2006.01)	H 0 1 L	21/302	

- (56) 参考文献 特開平 1 0 - 2 0 7 0 6 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 9 0 6 3 7 (J P , A)

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F20/00 ~ 20/70
C08F220/00 ~ 220/70
C08L33/00 ~ 33/26
G03F7/039