

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676331号
(P3676331)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

F I

G 0 3 F 7/039
C 0 8 F 8/00
C 0 8 F 212/14
C 0 8 F 228/02
C 0 8 F 232/00G 0 3 F 7/039 G 0 1
C 0 8 F 8/00
C 0 8 F 212/14
C 0 8 F 228/02
C 0 8 F 232/00

請求項の数 19 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-250215 (P2002-250215)
 (22) 出願日 平成14年8月29日(2002.8.29)
 (65) 公開番号 特開2003-162062 (P2003-162062A)
 (43) 公開日 平成15年6月6日(2003.6.6)
 審査請求日 平成15年3月19日(2003.3.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-277592 (P2001-277592)
 (32) 優先日 平成13年9月13日(2001.9.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100077931
 弁理士 前田 弘
 (74) 代理人 100094134
 弁理士 小山 廣毅
 (74) 代理人 100110939
 弁理士 竹内 宏
 (74) 代理人 100110940
 弁理士 嶋田 高久
 (74) 代理人 100113262
 弁理士 竹内 祐二
 (74) 代理人 100115059
 弁理士 今江 克実

最終頁に続く

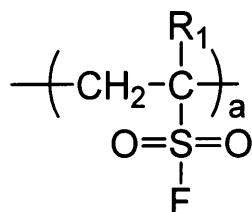
(54) 【発明の名称】 パターン形成材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

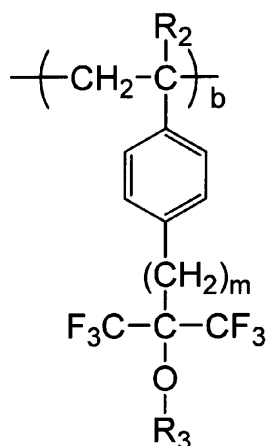
【請求項1】

[化1] で表わされる第1のユニットと [化2] で表わされる第2のユニットとを含むベ
 ース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化1】



【化 2】



10

(但し、 R_1 及び R_2 は、同種又は異種であって、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_3 は、酸により脱離する保護基であり、

m は、0～5の整数であり、

a 及び b は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 及び $0 < a + b < 1$ を満たす。)

【請求項 2】

20

前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと前記第2のユニットとがラジカル重合してなることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成材料。

【請求項 3】

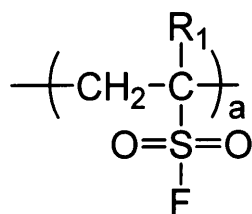
前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと、前記第2のユニットが R_3 で置換される前の前駆体とがラジカル重合することにより得られた重合体における前記前駆体に R_3 が結合してなることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成材料。

【請求項 4】

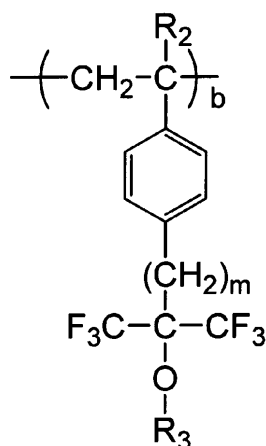
[化3]で表わされる第1のユニットと[化4]で表わされる第2のユニットと[化5]で表わされる第3のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

30

【化 3】

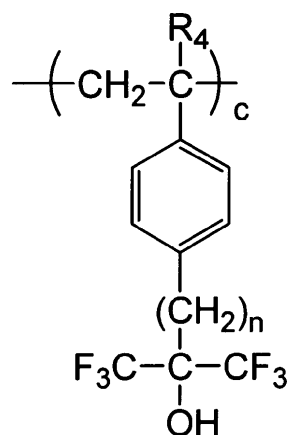


【化 4】



10

【化 5】



20

(但し、 R_1 、 R_2 及び R_4 は、同種又は異種であつて、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、
 R_3 は、酸により脱離する保護基であり、
 m は、0～5の整数であり、
 n は、0～5の整数であり、
 a 、 b 及び c は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 及び $0 < a + b + c < 1$ を満たす。)

30

【請求項 5】

前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと前記第2のユニットと前記第3のユニットとがラジカル重合してなることを特徴とする請求項4に記載のパターン形成材料。

【請求項 6】

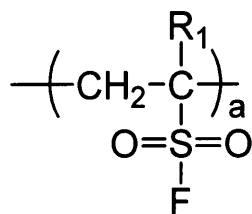
前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと前記第3のユニットとがラジカル重合することにより得られた重合体における前記第3のユニットのOH基のHの一部が R_3 で置換されてなることを特徴とする請求項4に記載のパターン形成材料。

40

【請求項 7】

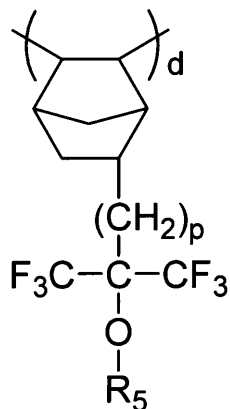
[化6]で表わされる第1のユニットと[化7]で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化 6】



【化 7】

10



20

(但し、 R_1 は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_5 は、酸により脱離する保護基であり、

p は、0～5の整数であり、

a 及び d は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < d < 1$ 及び $0 < a + d < 1$ を満たす。)

【請求項 8】

前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと前記第2のユニットとがラジカル重合してなることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成材料。

30

【請求項 9】

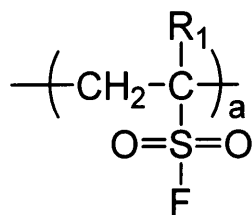
前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと、前記第2のユニットが R_5 で置換される前の前駆体とがラジカル重合することにより得られた重合体における前記前駆体に R_5 が結合してなることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成材料。

【請求項 10】

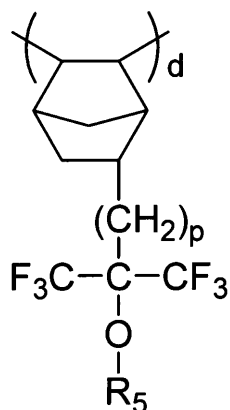
[化8]で表わされる第1のユニットと[化9]で表わされる第2のユニットと[化10]で表わされる第3のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【化 8】

40

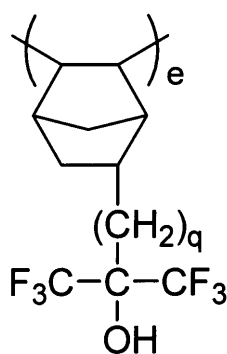


【化 9】



10

【化 10】



20

(但し、 R_1 は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_5 は、酸により脱離する保護基であり、

p は、0～5の整数であり、

q は、0～5の整数であり、

a 、 d 及び e は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ 及び $0 < a + d + e < 1$ を満たす。)

30

【請求項 11】

前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと前記第2のユニットと前記第3のユニットとが重合してなることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成材料。

【請求項 12】

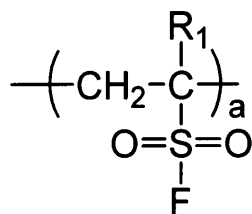
前記ベース樹脂は、前記第1のユニットと前記第3のユニットとがラジカル重合することにより得られた重合体における前記第3のユニットのOH基のHの一部が R_5 で置換されてなることを特徴とする請求項10に記載のパターン形成材料。

【請求項 13】

[化11]で表わされる第1のユニットと[化12]で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

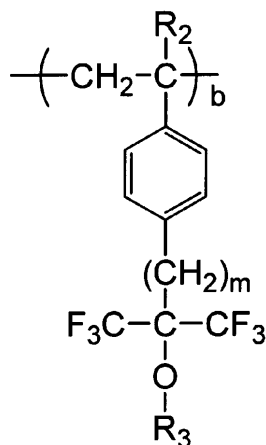
40

【化 1 1】



【化 1 2】

10



20

(但し、 R_1 及び R_2 は、同種又は異種であって、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_3 は、酸により脱離する保護基であり、

m は、0～5の整数であり、

a 及び b は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 及び $0 < a + b < 1$ を満たす。)

前記レジスト膜に対して、180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

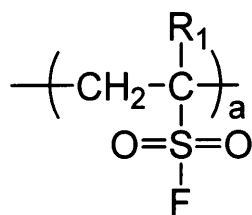
30

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 1 4】

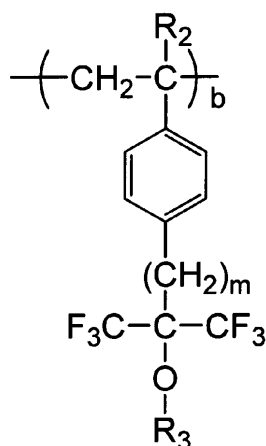
[化 1 3]で表わされる第1のユニットと[化 1 4]で表わされる第2のユニットと[化 1 5]で表わされる第3のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

【化 1 3】



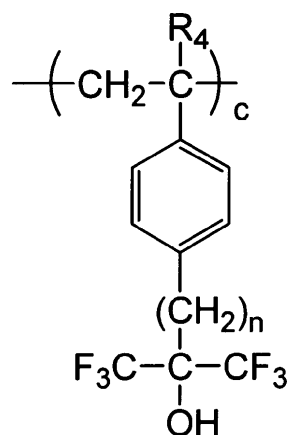
40

【化 1 4】



10

【化 1 5】



20

(但し、 R_1 、 R_2 及び R_4 は、同種又は異種であつて、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、 R_3 は、酸により脱離する保護基であり、 m は、0～5の整数であり、 n は、0～5の整数であり、 a 、 b 及び c は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 及び $0 < a + b + c < 1$ を満たす。)

30

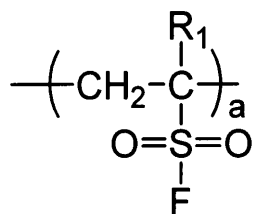
前記レジスト膜に対して、180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 15】

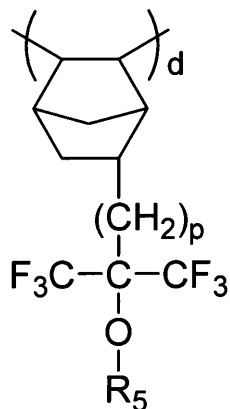
[化 1 6] で表わされる第 1 のユニットと [化 1 7] で表わされる第 2 のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

40

【化 1 6】



【化 1 7】



(但し、R₁は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₅は、酸により脱離する保護基であり、

pは、0～5の整数であり、

a及びdは、0 < a < 1、0 < d < 1及び0 < a + d < 1を満たす。)

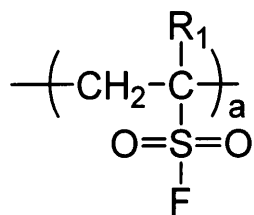
前記レジスト膜に対して、180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。 30

【請求項 1 6】

[化 1 8]で表わされる第1のユニットと[化 1 9]で表わされる第2のユニットと[化 2 0]で表わされる第3のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

【化 1 8】

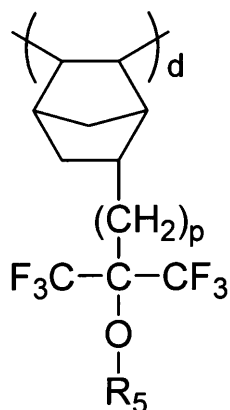


10

20

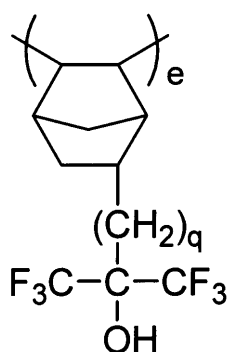
40

【化 19】



10

【化 20】



20

(但し、 R_1 は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_5 は、酸により脱離する保護基であり、

p は、0～5の整数であり、

q は、0～5の整数であり、

a 、 d 及び e は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ 及び $0 < a + d + e < 1$ を満たす。)

前記レジスト膜に対して、180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 17】

前記露光光は、Xe₂ レーザ光、F₂ レーザ光、Kr₂ レーザ光、ArKr レーザ光又はAr₂ レーザ光であることを特徴とする請求項 13～16のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項 18】

前記露光光は、軟X線であることを特徴とする請求項 13～16のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項 19】

前記露光光は、硬X線であることを特徴とする請求項 13～16のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パターン形成方法及びパターン形成材料に関し、特に基板上に半導体素子又は半導体集積回路を形成するためのレジストパターンを180nm帯以下の波長を持つ露光

50

光を用いて形成するパターン形成方法及び該方法に用いるパターン形成材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在、64メガビットのダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)、又は0.25 μ m~0.15 μ mのルールを持つロジックデバイス若しくはシステムLSI等に代表される大容量の半導体集積回路を形成するために、ポリヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤とを主成分とする化学増幅型レジスト材料を用いると共に、KrFエキシマレーザ(波長:248nm帯)を露光光として用いて、レジストパターンを形成している。

【 0 0 0 3 】

また、0.15 μ m~0.13 μ mのルールを持つ、256メガビットのDRAM、1ギガビットのDRAM又はシステムLSI等を製造するために、露光光として、KrFエキシマレーザよりも短波長であるArFエキシマレーザ(波長:193nm帯)を使うパターン形成方法の開発が進められている。

10

【 0 0 0 4 】

ところで、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料は、含有する芳香環の波長193nm帯の光に対する吸収性が高いため、波長193nm帯の露光光がレジスト膜の底部にまで均一に到達できないので、良好なパターン形状が得られない。このため、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料は、ArFエキシマレーザ用には用いることができない。

【 0 0 0 5 】

20

そこで、露光光としてArFエキシマレーザを用いる場合には、芳香環を有しないポリアクリル酸誘導体又はポリシクロオレフィン誘導体を主成分とする化学増幅型レジスト材料が用いられる。

【 0 0 0 6 】

一方、高解像度化に対応できるパターン形成方法の露光光としてはエレクトロンビーム(EB)等が検討されている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、露光光としてEBを用いる場合には、スループットの面で問題があるので、多量生産に適しないという問題が存在する。このため、露光光としてはEBは好ましくない。

30

【 0 0 0 8 】

従って、0.10 μ mよりも微細なレジストパターンを形成するためには、露光光として、ArFエキシマレーザよりも波長が短い、Xe₂レーザ光(波長:172nm帯)、F₂レーザ光(波長:157nm帯)、Kr₂レーザ光(波長:146nm帯)、ArKrレーザ光(波長:134nm帯)、Ar₂レーザ光(波長:126nm帯)、軟X線(波長:13nm帯、11nm帯又は5nm帯)又は硬X線(波長:1nm帯以下)等を用いることが必要になる。言い換えると、180nm帯以下の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成することが必要になる。

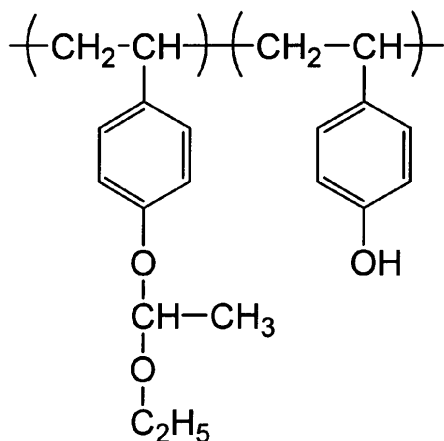
【 0 0 0 9 】

40

そこで、本件発明者らは、従来から知られており、[化21]に示すポリヒドロキシスチレン誘導体、[化22]に示すポリアクリル酸誘導体又は[化23]に示すポリシクロオレフィン誘導体を含む化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜に対して、F₂レーザ光(波長:157nm帯)を用いてパターン露光を行なって、レジストパターンを形成してみた。

【 0 0 1 0 】

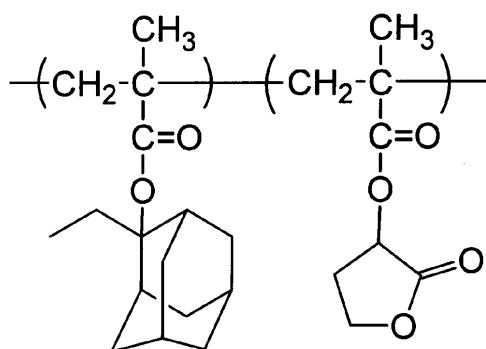
【化21】



10

【 0 0 1 1 】

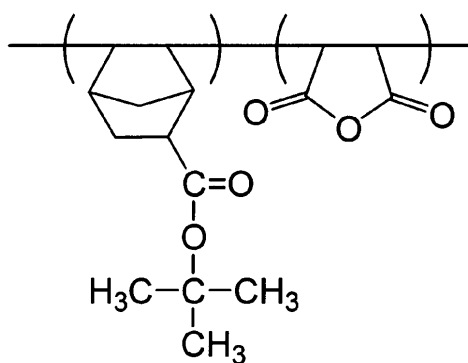
【 化 2 2 】



20

【 0 0 1 2 】

【 化 2 3 】



30

【 0 0 1 3 】

40

以下、従来から知られている前述の化学増幅型レジスト材料を用いてレジストパターンを形成する方法及びその問題点について、図2(a)～(d)を参照しながら説明する。

【 0 0 1 4 】

まず、図2(a)に示すように、前述の化学増幅型レジスト材料を半導体基板1上にスピコートした後、加熱することにより、0.3 μmの膜厚を持つレジスト膜2を形成した後、図2(b)に示すように、レジスト膜2に対してマスク3を介してF2 レーザ光4を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜2の露光部2aにおいては酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜2の未露光部2bにおいては酸が発生しない。

【 0 0 1 5 】

50

次に、図 2 (c) に示すように、ホットプレート 5 により、半導体基板 1 に対して、例えば 100 の温度下で 60 秒間の加熱を行なう。

【 0016 】

次に、レジスト膜 2 に対して、アルカリ性の現像液を用いて現像を行なって、図 2 (d) に示すように、レジストパターン 6 を形成する。

【 0017 】

ところが、図 2 (d) に示すように、不良なパターン形状を持つレジストパターン 6 が得られたと共に、半導体基板 1 の上に多数のスカム（残渣）が存在した。このような問題は、露光光が F₂ レーザ光である場合に限らず、180 nm 帯以下の波長を持つ光の場合にも同様に発生した。

10

【 0018 】

従って、前述の化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜に対して 180 nm 帯以下の波長を持つ露光光を照射してレジストパターンを形成することは実用的ではない。

【 0019 】

前記に鑑み、本発明は、180 nm 帯以下の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成する場合に、スカムを殆ど発生させることなく、良好なパターン形状を有するレジストパターンが得られるようにすることを目的とする。

【 0020 】

【課題を解決するための手段】

本件発明者らは、従来から知られている前述の化学増幅型レジスト材料を用いた場合に、

20

前述の問題が発生する原因について検討を加えた結果、以下のことを見出した。

【 0021 】

まず、前述の化学増幅型レジスト材料は 180 nm 帯以下の波長を持つ光に対する吸収性が高く、例えば、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とする化学増幅型レジストからなり 100 nm の厚さを有するレジスト膜は F₂ レーザ光（波長：157 nm 帯）に対して高々 20 % の透過率しか有していないことに気が付いた。

【 0022 】

そこで、化学増幅型レジスト材料の 180 nm 帯以下の波長を持つ光に対する透過性を向上させる方策について種々検討した結果、[化 25] で表わされるユニット及び [化 26] で表わされるユニットが 180 nm 帯以下の波長を持つ光に対する透過性を向上させる

30

【 0023 】

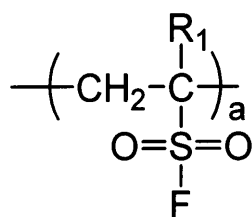
本発明は、前記の知見に基づいて成されたものであって、具体的には、以下に説明するパターン形成材料及びパターン形成方法を提供するものである。

【 0024 】

第 1 のパターン形成材料は、[化 25] で表わされる第 1 のユニットと [化 26] で表わされる第 2 のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有する。

【 0025 】

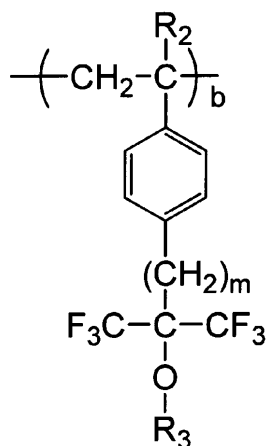
【化 25】



40

【 0026 】

【化 26】



10

【 0 0 2 7 】

(但し、 R_1 及び R_2 は、同種又は異種であって、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R_3 は、酸により脱離する保護基であり、

m は、0～5の整数であり、

a 及び b は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 及び $0 < a + b < 1$ を満たす。)

【 0 0 2 8 】

20

第1のパターン形成材料によると、ベース樹脂が[化25]で表わされる第1のユニット及び[化26]で表わされる第2のユニットを有しているため、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性が向上する。また、酸の作用により、第2のユニットから R_3 が脱離して、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールが生成されるので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上してレジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが向上すると共に、レジスト膜の濡れ性が良くなってレジスト膜の基板との密着性が向上する。さらに、第2のユニットがベンゼン環を有しているため、ドライエッチング耐性が向上する。

【 0 0 2 9 】

第1のパターン形成材料において、ベース樹脂としては、第1のユニットと第2のユニットとがラジカル重合してなるものを用いることができる。

30

【 0 0 3 0 】

また、第1のパターン形成材料において、ベース樹脂は、第1のユニットと、第2のユニットが R_3 で置換される前の前駆体とがラジカル重合することにより得られた重合体における前駆体に R_3 が結合してなるものを用いることができる。

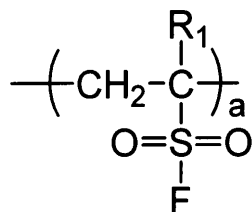
【 0 0 3 1 】

第2のパターン形成材料は、[化27]で表わされる第1のユニットと[化28]で表わされる第2のユニットと[化29]で表わされる第3のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有する。

【 0 0 3 2 】

40

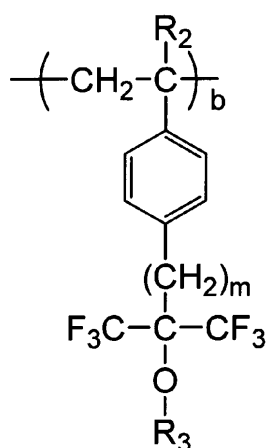
【 化 2 7 】



【 0 0 3 3 】

50

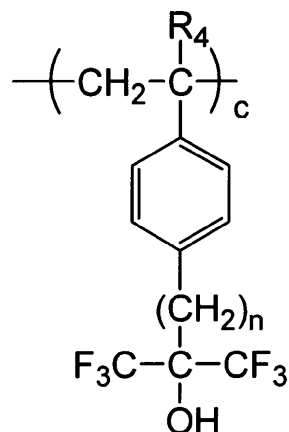
【化 2 8】



10

【 0 0 3 4】

【化 2 9】



20

【 0 0 3 5】

(但し、 R_1 、 R_2 及び R_4 は、同種又は異種であって、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、 R_3 は、酸により脱離する保護基であり、 m は、0～5の整数であり、 n は、0～5の整数であり、 a 、 b 及び c は、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 及び $0 < a + b + c < 1$ を満たす。)

30

【 0 0 3 6】

第2のパターン形成材料によると、ベース樹脂が第1のユニット、第2のユニット及び第3のユニットを有しているため、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上する。また、酸の作用により、第2のユニットから R_3 が脱離して、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールが生成されると共に、第3のユニットがヘキサフルオロイソプロピルアルコールを有しているので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上してレジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上すると共に、レジスト膜の濡れ性が良くなってレジスト膜の基板との密着性が大きく向上する。さらに、第2のユニット及び第3のユニットがそれぞれベンゼン環を有しているため、ドライエッチング耐性が大きく向上する。

40

【 0 0 3 7】

第2のパターン形成材料において、ベース樹脂としては、第1のユニットと第2のユニットと第3のユニットとがラジカル重合してなるものを用いることができる。

【 0 0 3 8】

50

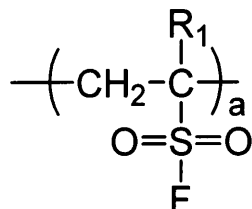
また、第 2 のパターン形成材料において、ベース樹脂としては、第 1 のユニットと第 3 のユニットとがラジカル重合することにより得られた重合体における第 3 のユニットの O H 基の H の一部が R₃ で置換されてなるものを用いることができる。

【 0 0 3 9 】

第 3 のパターン形成材料は、[化 3 0] で表わされる第 1 のユニットと [化 3 1] で表わされる第 2 のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有する。

【 0 0 4 0 】

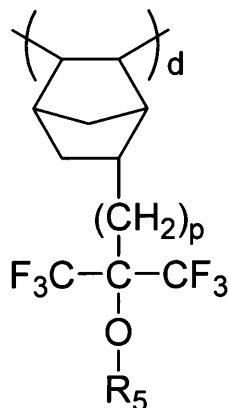
【 化 3 0 】



10

【 0 0 4 1 】

【 化 3 1 】



20

【 0 0 4 2 】

(但し、R₁は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₅は、酸により脱離する保護基であり、

p は、0 ~ 5 の整数であり、

a 及び d は、0 < a < 1、0 < d < 1 及び 0 < a + d < 1 を満たす。)

【 0 0 4 3 】

第 3 のパターン形成材料によると、ベース樹脂が第 1 のユニット及び第 2 のユニットを有しているため、レジスト膜の 180 nm 帯以下の波長を持つ光に対する透過性が向上する。特に、第 2 のユニットがノルボルネン環を有しているため、第 1 のパターン形成材料に比べて、レジスト膜の 180 nm 帯以下の波長を持つ光に対する透過性が一層向上する。また、酸の作用により、第 2 のユニットから R₅ が脱離して、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールが生成されるので、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上してレジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが向上すると共に、レジスト膜の濡れ性が良くなってレジスト膜の基板との密着性が向上する。さらに、第 2 のユニットがノルボルネン環を有しているため、ドライエッチング耐性が向上する。

40

【 0 0 4 4 】

第 3 のパターン形成材料において、ベース樹脂としては、第 1 のユニットと第 2 のユニットとがラジカル重合してなるものを用いることができる。

【 0 0 4 5 】

50

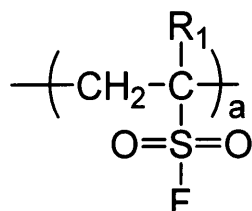
また、第3のパターン形成材料において、ベース樹脂は、第1のユニットと、第2のユニットがR₅で置換される前の前駆体とがラジカル重合することにより得られた重合体における前駆体にR₅が結合してなるものを用いることができる。

【0046】

第4のパターン形成材料は、[化32]で表わされる第1のユニットと[化33]で表わされる第2のユニットと[化34]で表わされる第3のユニットとを含むベース樹脂と、酸発生剤とを有するパターン形成材料。

【0047】

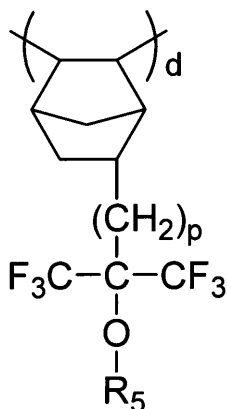
【化32】



10

【0048】

【化33】

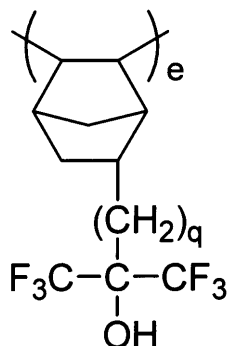


20

30

【0049】

【化34】



40

【0050】

(但し、R₁は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であり、

R₅は、酸により脱離する保護基であり、

pは、0～5の整数であり、

qは、0～5の整数であり、

a、d及びeは、0 < a < 1、0 < d < 1、0 < e < 1及び0 < a + d + e < 1を満たす

50

。)

【0051】

第4のパターン形成材料によると、ベース樹脂が第1のユニット、第2のユニット及び第3のユニットを有しているため、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上する。特に、第2のユニット及び第3のユニットがそれぞれノルボルネン環を有しているため、第2のパターン形成材料に比べて、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性が一層向上する。また、酸の作用により、第2のユニットからR₅が脱離して、ヘキサフルオロイソプロピルアルコールが生成されると共に第3のユニットがヘキサフルオロイソプロピルアルコールを有しているため、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性が向上してレジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上すると共に、レジスト膜の濡れ性が良くなってレジスト膜の基板との密着性が大きく向上する。さらに、第2のユニット及び第3のユニットがそれぞれノルボルネン環を有しているため、ドライエッチング耐性が大きく向上する。

10

【0052】

第1のパターン形成方法は、前述の第1のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0053】

第1のパターン形成方法によると、前述の第1のパターン形成材料を用いるため、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性が向上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが向上し、レジスト膜の基板との密着性が向上し、ドライエッチング耐性が向上する。

20

【0054】

第2のパターン形成方法は、前述の第2のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0055】

第2のパターン形成方法によると、前述の第2のパターン形成材料を用いるため、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性が大きく向上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上し、レジスト膜の基板との密着性が大きく向上し、ドライエッチング耐性が大きく向上する。

30

【0056】

第3のパターン形成方法は、前述の第3のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0057】

第3のパターン形成方法によると、前述の第3のパターン形成材料を用いるため、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性がより一層向上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが向上し、レジスト膜の基板との密着性が向上し、ドライエッチング耐性が向上する。

40

【0058】

第4のパターン形成方法は、前述の第4のパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して180nm帯以下の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

【0059】

第4のパターン形成方法によると、前述の第4のパターン形成材料を用いるため、レジス

50

ト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性がより一層大きく向上し、レジスト膜における露光部と未露光部との溶解性のコントラストが大きく向上し、レジスト膜の基板との密着性が大きく向上し、ドライエッチング耐性が大きく向上する。

【0060】

第1～第4のパターン形成方法において、露光光としては、Xe₂ レーザ光、F₂ レーザ光、Kr₂ レーザ光、ArKr レーザ光又はAr₂ レーザ光等の110nm帯～180nm帯の波長を有する光を用いることができ、また、1nm帯～30nm帯の波長を有する軟X線を用いることができ、さらに、1nm帯以下の波長を持つ硬X線を用いることができる。

【0061】

10

【発明の実施の形態】

(第1の実施形態)

以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。

【0062】

第1の実施形態は、[課題を解決するための手段]において説明した第1のパターン形成材料及びパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0063】

ベース樹脂：[化35]に示す樹脂

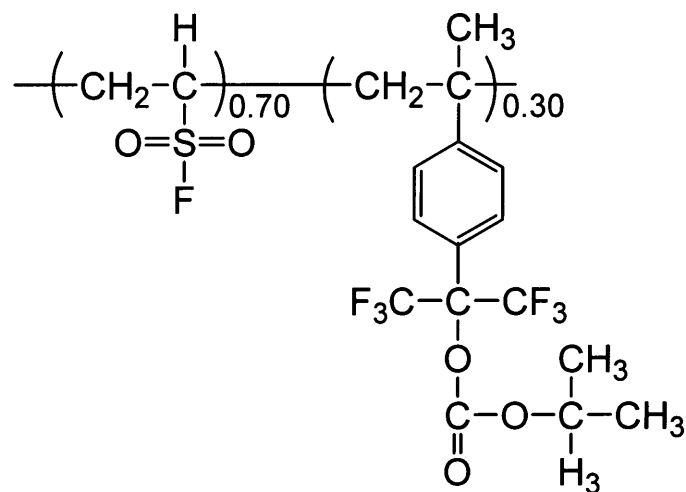
20

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート(ベース樹脂に対して5重量%)

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0064】

【化35】



30

【0065】

[化35]は、[化25]で表わされる第1のユニットと[化26]で表わされる第2のユニットとを含むベース樹脂の具体例である。

40

【0066】

尚、第1のユニットにおけるR₁及び第2のユニットにおけるR₂としては、同種又は異種であって、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基を用いることができる。

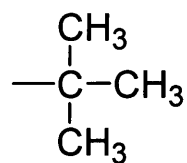
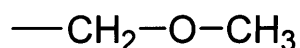
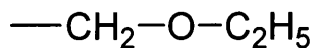
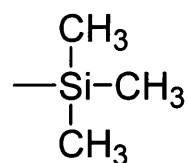
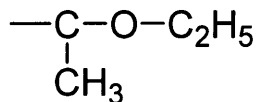
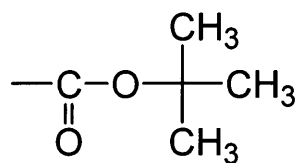
【0067】

また、第2のユニットにおけるR₃としては、例えば[化36]で表わされる保護基を広く用いることができる。

【0068】

【化36】

50



10

【 0 0 6 9 】

また、第2のユニットにおけるmは、0であるが、これに代えて、1～5の整数であってもよい。

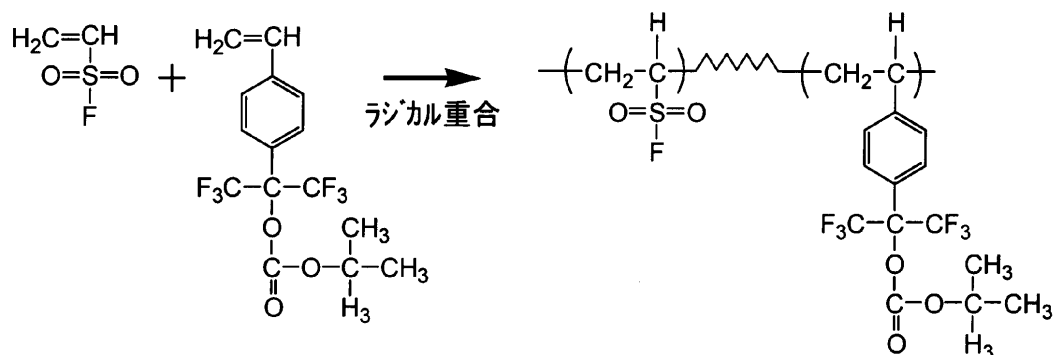
【 0 0 7 0 】

以下、第1のパターン形成材料のベース樹脂の第1の合成方法について、[化37]を参照しながら説明する。

【 0 0 7 1 】

【 化 3 7 】

20



30

【 0 0 7 2 】

すなわち、[化37]に示すように、[化25]で表わされる第1のユニットと[化26]で表わされる第2のユニットとをラジカル重合させて、第1のパターン形成材料のベース樹脂を得る。この場合、第1のユニットと第2のユニットとは、容易にラジカル重合させることができる。

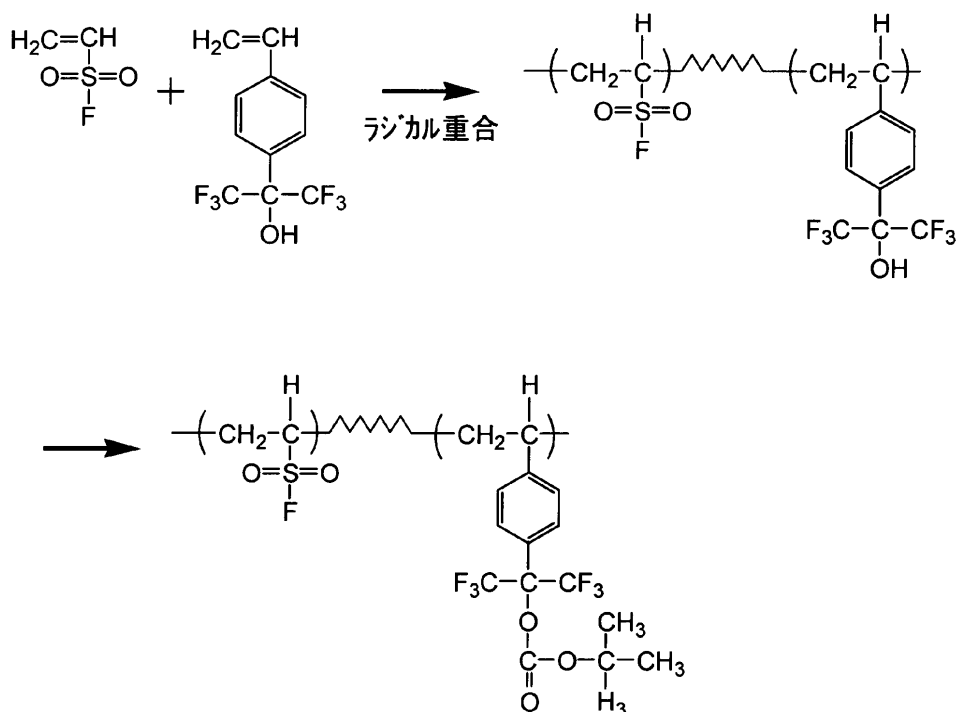
【 0 0 7 3 】

以下、第1のパターン形成材料のベース樹脂の第2の合成方法について、[化38]を参照しながら説明する。

【 0 0 7 4 】

【 化 3 8 】

40



10

20

【0075】

まず、重合管に触媒としてのAIBN(α,α-Azobis(isobutyronitrile))を3.2mg(3mmol)を入れておいた後、該重合管に、シリンジで別途合成した0.22g(2mmol)のビニルスルフォニルフルオライド(SO_2F) (第1のユニット)と、0.54g(2mmol)の4-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-hydroxypropyl)styrene(HFIS t) (第2のユニットが R_3 で置換される前の前駆体)と、トルエンとを入れる。

【0076】

次に、これらを十分に凍結脱気した後、重合管を封かんして加熱することにより、第1のユニットと前駆体とをラジカル重合させる。この場合、第1のユニットと前駆体とは、容易にラジカル重合させることができる。

30

【0077】

重合反応が終了すると、封かんを切った後、トルエンをエバポレーターで除去する。次に、重合体をアセトンに溶解させた後、ヘキサンに再び沈殿させる。これにより得られる固体に対して減圧、加熱及び乾燥を十分に行なった後、該固体を再びアセトンに溶解させて蒸留水に沈殿させる。次に、得られる白色固体を乾燥すると、 SO_2F -HFIS tポリマーが得られる。

【0078】

以下、第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)~(d)を参照しながら説明する。

【0079】

まず、図1(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板10上にスピンコートして、0.2μmの膜厚を有するレジスト膜11を形成する。このとき、ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜11はアルカリ難溶性である。

40

【0080】

次に、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対してマスク12を介して、 F_2 レーザー光(波長:157nm帯)13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、酸発生剤から酸が発生する一方、レジスト膜11の未露光部11bにおいては酸が発生しない。

【0081】

次に、図1(c)に示すように、半導体基板10ひいてはレジスト膜11をホットプレート

50

14により加熱する。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、ベース樹脂が酸の存在下で加熱されるため、[化26]における保護基が脱離するので、ベース樹脂はアルカリ可溶性になる。

【0082】

次に、レジスト膜11に対して、例えばテトラメチルヒドロオキシド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1(d)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン15が得られる。

【0083】

(第2の実施形態)

10

以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第2の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0084】

第2の実施形態は、[課題を解決するための手段]において説明した第2のパターン形成材料及びパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

【0085】

ベース樹脂：[化39]に示す樹脂

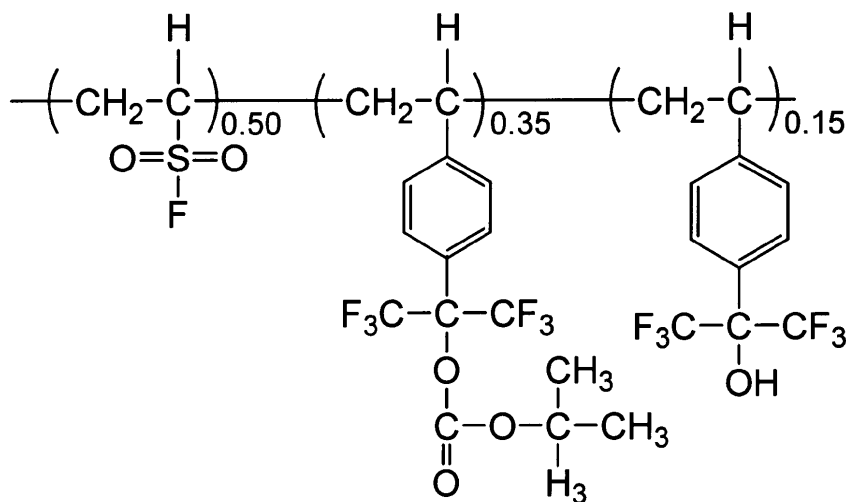
酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート（ベース樹脂に対して5重量%）

20

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0086】

【化39】



30

【0087】

[化39]は[化27]で表わされる第1のユニットと[化28]で表わされる第2のユニットと[化29]で表わされる第3のユニットとを含むベース樹脂の具体例である。

40

【0088】

尚、第1のユニットにおける R_1 、第2のユニットにおける R_2 及び第3のユニットにおける R_4 としては、同種又は異種であって、水素原子、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基を用いることができる。

【0089】

また、第2のユニットにおける R_3 としては、例えば[化36]で表わされる保護基を広く用いることができる。

【0090】

また、第2のユニットにおける m は、0であるが、これに代えて、1～5の整数であって

50

もよい。

【 0 0 9 1 】

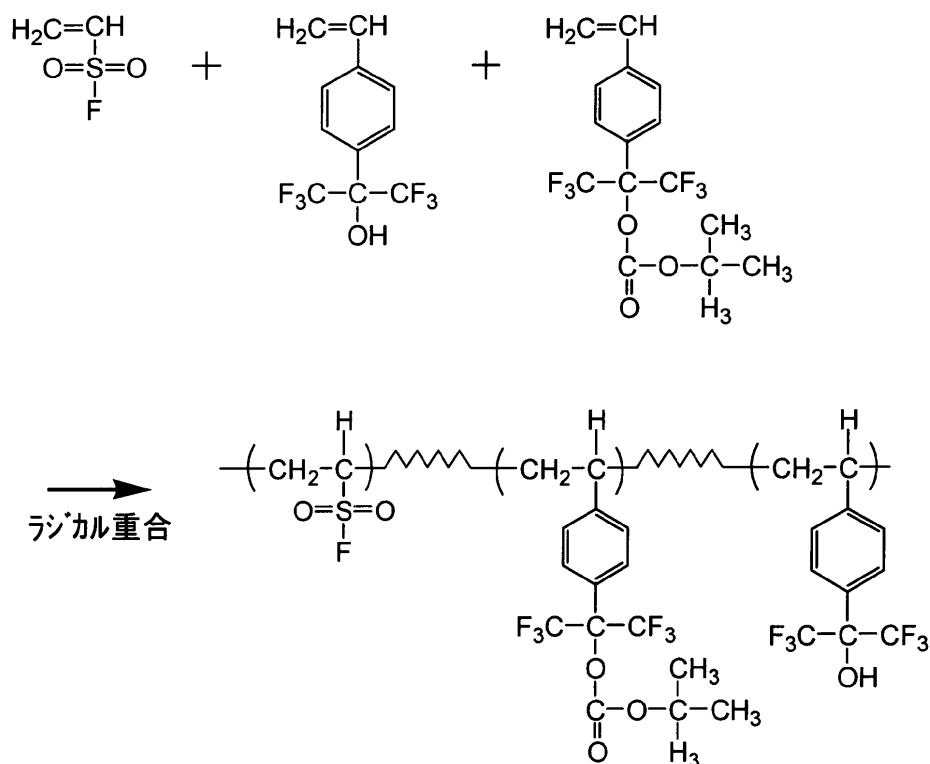
また、第3のユニットにおける n は、0であるが、これに代えて、1～5の整数であってもよい。

【 0 0 9 2 】

以下、第 2 のパターン形成材料のベース樹脂の第 1 の合成方法について、[化 4 0] を参照しながら説明する。

【 0 0 9 3 】

【化 4 0】



【 0 0 9 4 】

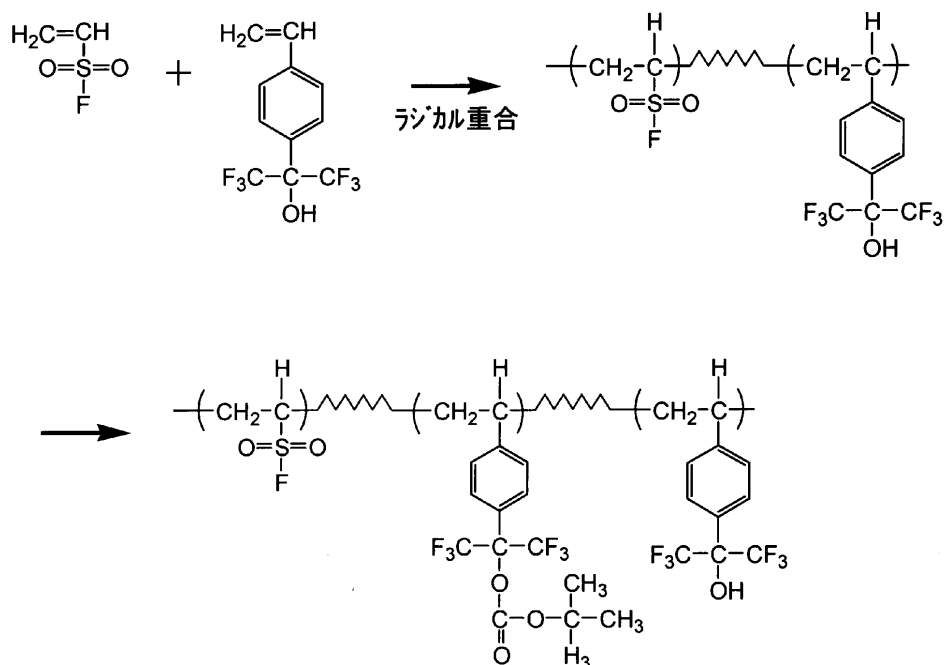
すなわち、[化40]に示すように、[化27]で表わされる第1のユニットと[化28]で表わされる第2のユニットと[化29]で表わされる第3のユニットとをラジカル重合させて、第2のパターン形成材料のベース樹脂を得る。この場合、第1のユニットと第2のユニットと第3のユニットとは、容易にラジカル重合させることができる。

【 0 0 9 5 】

以下、第 2 のパターン形成材料のベース樹脂の第 2 の合成方法について、[化 4 1] を参照しながら説明する。

【 0 0 9 6 】

【化 4 1】



10

【 0 0 9 7 】

すなわち、第 1 のユニットと第 3 のユニットとをラジカル重合して共重合体を得た後、該共重合体における第 3 のユニットの O H 基の H の一部を R₃ で置換する。この場合、第 1 のユニットと第 3 のユニットとは、容易にラジカル重合させることができる。

20

【 0 0 9 8 】

(第 3 の実施形態)

以下、本発明の第 3 の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第 3 の実施形態は、第 1 の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【 0 0 9 9 】

第 3 の実施形態は、[課題を解決するための手段] において説明した第 3 のパターン形成材料及びパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

30

【 0 1 0 0 】

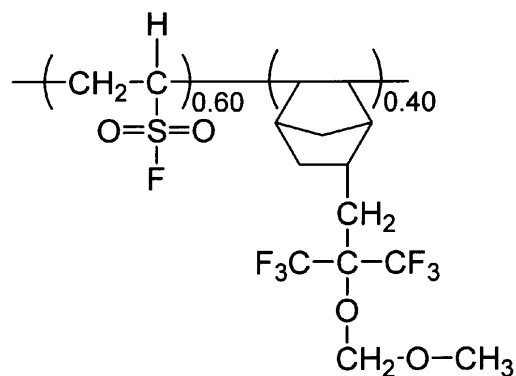
ベース樹脂：[化 4 2] に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート (ベース樹脂に対して 5 重量 %)

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 1 0 1 】

【 化 4 2 】



40

【 0 1 0 2 】

[化 4 2] は [化 3 0] で表わされる第 1 のユニットと [化 3 1] で表わされる第 2 のユ

50

ニットとを含むベース樹脂の具体例である。

【0103】

尚、第1のユニットにおける R_1 は、水素原子であるが、これに代えて、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であってもよい。

【0104】

また、第2のユニットにおける R_5 としては、例えば[化36]で表わされる保護基を広く用いることができる。

【0105】

また、第2のユニットにおける p は、1であるが、これに代えて、0又は2～5の整数であってもよい。

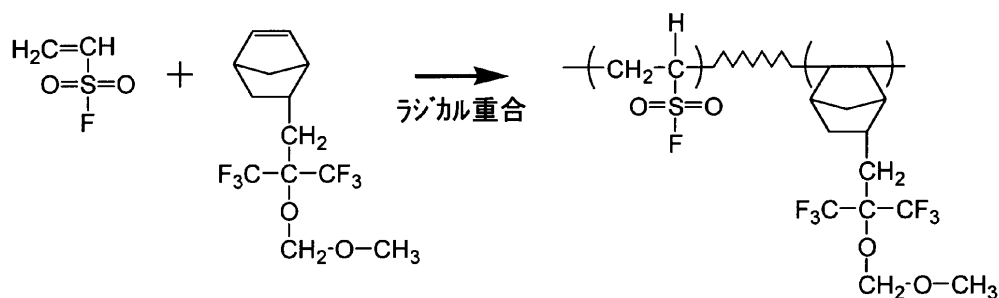
10

【0106】

以下、第3のパターン形成材料のベース樹脂の第1の合成方法について、[化43]を参照しながら説明する。

【0107】

【化43】



20

【0108】

すなわち、[化43]に示すように、[化30]で表わされる第1のユニットと[化31]で表わされる第2のユニットとをラジカル重合させて、第3のパターン形成材料のベース樹脂を得る。この場合、第1のユニットと第2のユニットとは、容易にラジカル重合させることができる。

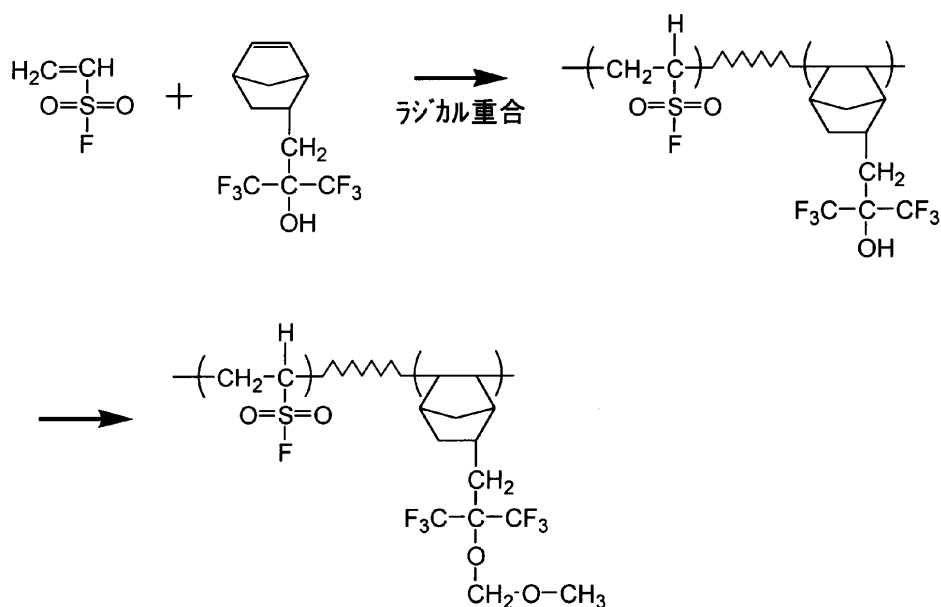
【0109】

30

以下、第3のパターン形成材料のベース樹脂の第2の合成方法について、[化44]を参照しながら説明する。

【0110】

【化44】



10

【 0 1 1 1 】

すなわち、[化 4 4] に示すように、[化 3 0] で表わされる第 1 のユニットと、[化 3 1] で表わされる第 2 のユニットが R_5 で置換される前の前駆体とをラジカル重合させて共重合体を得た後、該共重合体における前駆体に R_5 を結合させる。この場合、第 1 のユニットと前駆体とは、容易にラジカル重合させることができる。

20

【 0 1 1 2 】

(第 4 の実施形態)

以下、本発明の第 4 の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第 4 の実施形態は、第 1 の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【 0 1 1 3 】

第 4 の実施形態は、[課題を解決するための手段] において説明した第 4 のパターン形成材料及びパターン形成方法を具体化するものであって、レジスト材料の具体的な組成は以下の通りである。

30

【 0 1 1 4 】

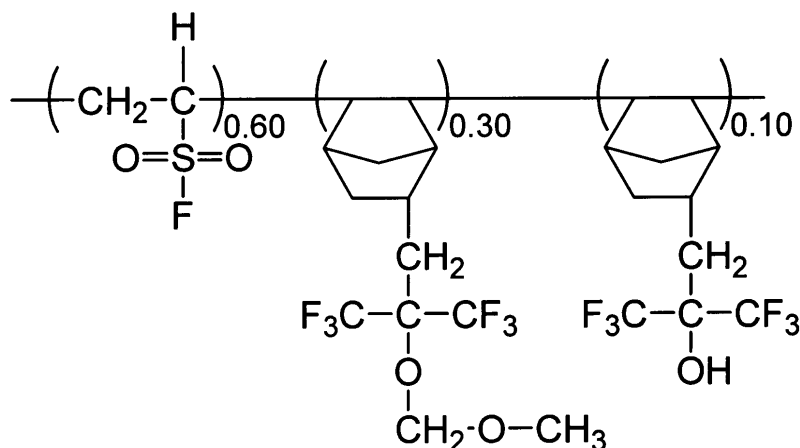
ベース樹脂：[化 4 5] に示す樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート (ベース樹脂に対して 5 重量 %)

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 1 1 5 】

【 化 4 5 】



10

【 0 1 1 6 】

[化 4 5] は [化 3 2] で表わされる第 1 のユニットと [化 3 3] で表わされる第 2 のユニットと [化 3 4] で表わされる第 3 のユニットとを含むベース樹脂の具体例である。

【 0 1 1 7 】

尚、第 1 のユニットにおける R_1 は、水素原子であるが、これに代えて、塩素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素原子を含むアルキル基であってもよい。

20

【 0 1 1 8 】

また、第 2 のユニットにおける R_5 としては、例えば [化 3 6] で表わされる保護基を広く用いることができる。

【 0 1 1 9 】

また、第 2 のユニットにおける p は、1 であるが、これに代えて、0 又は 2 ~ 5 の整数であってもよい。

【 0 1 2 0 】

また、第 3 のユニットにおける q は、1 であるが、これに代えて、0 又は 2 ~ 5 の整数であってもよい。

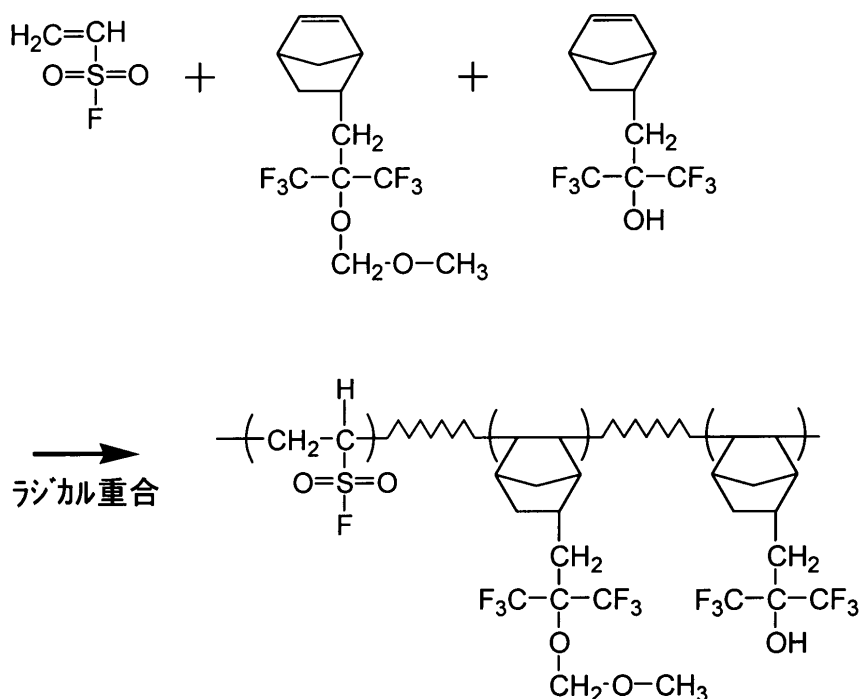
【 0 1 2 1 】

以下、第 4 のパターン形成材料のベース樹脂の第 1 の合成方法について、[化 4 6] を参照しながら説明する。

30

【 0 1 2 2 】

【 化 4 6 】



【 0 1 2 3 】

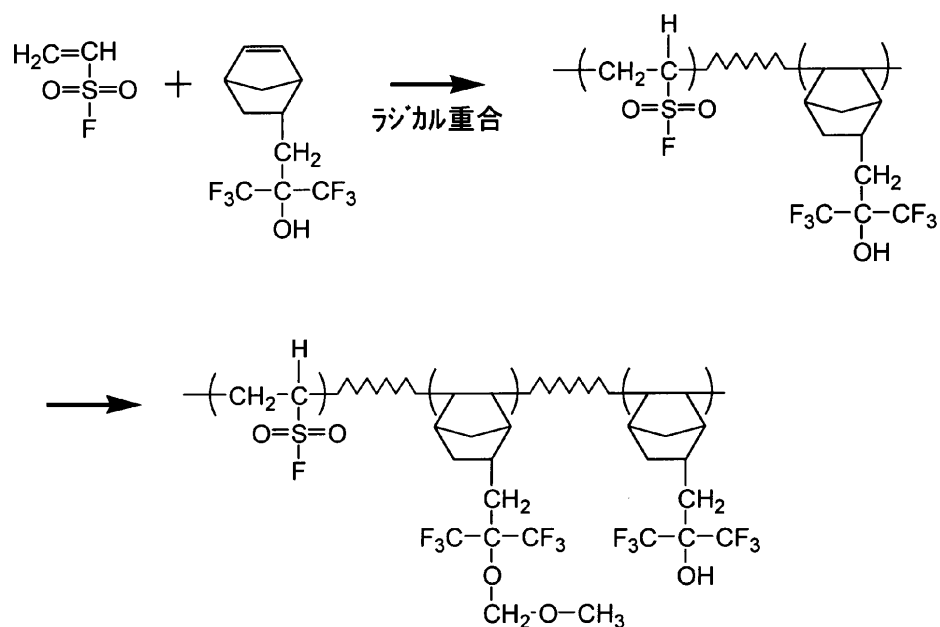
すなわち、〔化４６〕に示すように、〔化３２〕で表わされる第１のユニットと〔化３３〕で表わされる第２のユニットと〔化３４〕で表わされる第３のユニットとをラジカル重合させて、第４のパターン形成材料のベース樹脂を得る。この場合、第１のユニットと第２のユニットと第３のユニットは、容易にラジカル重合させることができる。

【 0 1 2 4 】

以下、第 4 のパターン形成材料のベース樹脂の第 2 の合成方法について、[化 4 7] を参照しながら説明する。

【 0 1 2 5 】

【化 4 7】



【 0 1 2 6 】

すなわち、[化 4 7] に示すように、[化 3 2] で表わされる第 1 のユニットと [化 3 4]

】で表わされる第3のユニットとをラジカル重合させて共重合体を得た後、該共重合体における第3のユニットのOH基のHの一部を R_5 で置換する。この場合、第1のユニットと第3のユニットとは、容易にラジカル重合させることができる。

【0127】

尚、第1～第4の実施形態においては、露光光としては、 F_2 レーザ光を用いたが、これに代えて、 Xe_2 レーザ光、 Kr_2 レーザ光、 $ArKr$ レーザ光又は Ar_2 レーザ光等の110nm帯～180nm帯の波長を有する光、1nm帯～30nm帯の波長を有する軟X線、又は1nm帯以下の波長を持つ硬X線を用いることができる。

【0128】

【発明の効果】

10

本発明に係る第1～第4のパターン形成材料又は第1～第4のパターン形成方法によると、レジスト膜の180nm帯以下の波長を持つ光に対する透過性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a)～(d)は、本発明の第1～第4の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

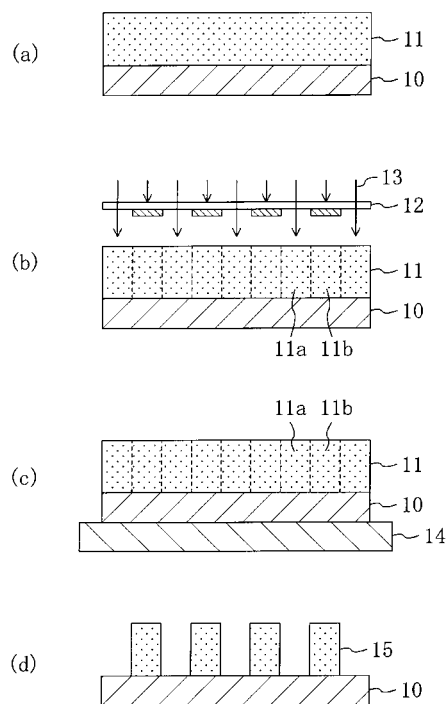
【図2】 (a)～(d)は、従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

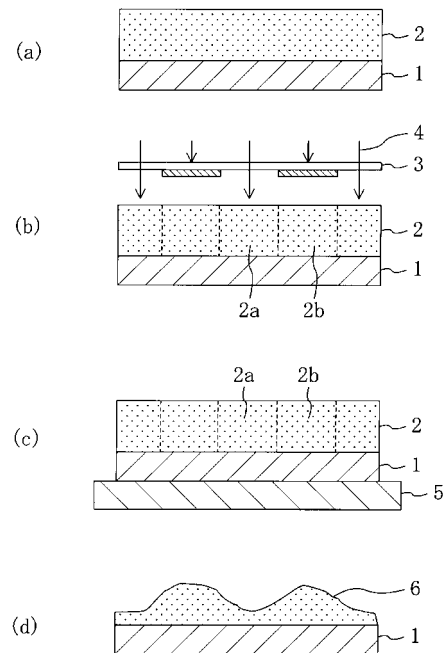
- 10 半導体基板
- 11 レジスト膜
- 11a 露光部
- 11b 未露光部
- 12 マスク
- 13 F_2 レーザ光
- 14 ホットプレート
- 15 レジストパターン

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I
C 0 8 K 5/00	C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 25/18	C 0 8 L 25/18
C 0 8 L 41/00	C 0 8 L 41/00
C 0 8 L 45/00	C 0 8 L 45/00
H 0 1 L 21/027	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(74)代理人 100115510
弁理士 手島 勝

(74)代理人 100115691
弁理士 藤田 篤史

(72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 上田 充
東京都江東区越中島 1 - 3 , 1 7 - 6 0 3

(72)発明者 藤ヶ谷 剛彦
埼玉県越谷市瓦曽根 1 - 6 - 2 5

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 3 0 2 8 9 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 4 2 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 3 0 2 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 6 6 7 8 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

G03F 7/039 601
C08F 8/00
C08F228/02
C08F212/14