

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年9月27日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/128251 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/32 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)  
G03F 7/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057019
- (22) 国際出願日: 2012年3月19日(19.03.2012)
- (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 2011-066290 2011年3月24日(24.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂本 力丸(Sakamoto, Rikimaru) [JP/JP]; 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP). 境田 康志(Sakaida, Yasushi) [JP/JP]; 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP). 何 邦慶(Ho, Bangqing) [—/JP]; 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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(条約第21条(3))

(54) Title: POLYMER-CONTAINING DEVELOPER

(54) 発明の名称: ポリマー含有現像液

(57) Abstract: [Problem] To provide: a developer which does not cause pattern collapse even when forming fine patterns; and a pattern-forming process using the same. [Solution] A developer to be used in a lithographic process, comprising both a polymer for forming a dry-etching mask and an organic solvent; a developer, wherein the polymer is a resin different from the resist; a developer, which is to be applied after the exposure of the resist; a developer, wherein the solvent is butyl acetate or a mixed solvent consisting of both butyl acetate and an alcohol, or alternatively, 2-pentanone or a mixed solvent consisting of both 2-pentanone and an alcohol; and a process for producing semiconductor devices, which includes a step (A) of applying a resist on a semiconductor substrate to form a resist layer, and subjecting the resist layer to exposure, a step (B) of bringing a developer into contact with the surface of the resist layer to form a polymer layer between the resist patterns, and a step (C) of removing the resist layer by dry etching to form a reverse pattern of the polymer.

(57) 要約: 【課題】 微細なパターンを形成する時に、パターン倒れを生じない現像液と、それを用いたパターン形成方法を提供する。【解決手段】 ドライエッチングマスク形成用ポリマーと有機溶剤とを含むリソグラフィプロセスに用いられる現像液。ポリマーがレジストとは異なる樹脂である。レジストの露光後に用いられる現像液。現像液が酢酸ブチル、又は酢酸ブチルとアルコールとの混合溶剤あるいは、2-ペンタノン、又は2-ペンタノンとアルコールとの混合溶剤である現像液。半導体基板にレジストを被覆しレジスト層を形成し、露光する工程(A)、該レジスト層の表面に現像液を接触させ、レジストパターン間にポリマー層を形成する工程(B)、レジスト層をドライエッチングで除去し、該ポリマーによるリバースパターンを形成する工程(C)を含む半導体装置の製造方法である。

WO 2012/128251 A1

## 明 細 書

発明の名称：ポリマー含有現像液

### 技術分野

[0001] 本発明はリソグラフィプロセスに用いられる現像液に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハーの上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もi線（波長365nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）からArFエキシマレーザー（波長193nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトレジストと基板の間に反射防止膜（bottom anti-reflective coating）を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

[0003] パターンの微細化によりリソグラフィ工程でレジストの露光後に行われる現像と現像液のリンス工程でパターンが倒れる現象が問題になっている。

[0004] パターン倒れの原因は、現像液やリンス液が乾燥する際の表面張力や液の流動に伴う力によるパターン間に働く力、即ちラプラス力によるものと考えられる。また、現像液やリンス液を遠心力を用いて外側に飛ばす時にも上記ラプラス力を生じパターン倒れが生じることと考えられる。

[0005] このような問題を解決するために、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜にエネルギー線を選択照射する工程と、前記潜像が形成された前記レジスト膜からレジストパターンを形成するために、前記レジスト膜上に現像液（アルカリ現像液）

を供給する工程と、前記基板上の現像液をリンス液に置換するために、前記基板の上に前記リンス液を供給する工程と、前記基板上のリンス液の少なくとも一部の溶剤と前記レジスト膜と異なる溶質とを含む塗布膜用材料に置換するために、前記基板の上に前記塗布膜用材料を供給する工程と、前記基板の上にレジスト膜を覆う塗布膜を形成するために、前記塗布膜用材料中の溶剤を揮発させる工程と、前記レジストパターン上面の少なくとも一部分を露出させる及び前記塗布膜で構成されたマスクパターンを形成するために、前記塗布膜の表面の少なくとも一部分を後退させる工程と、前記マスクパターンを用いて前記基板を加工する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法が開示されている（特許文献1参照）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-277052号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] レジストパターンが微細になると現像時に現像液をスピンドライするときにも、やはりラプラス力によりパターン倒れを生じる。

本発明の目的は微細なパターンを形成する時に、パターン倒れを生じない現像液と、それを用いたパターン形成方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明は第1観点として、リソグラフィプロセスに用いられる現像液であって、ドライエッチングマスク形成用ポリマーと有機溶剤を含む現像液、

第2観点として、前記ポリマーがレジスト膜を形成する硬化性樹脂とは異なる硬化性樹脂である第1観点到記載の現像液、

第3観点として、前記現像液は前記レジスト膜の露光後に用いられる第1観点又は第2観点到記載の現像液、

第4観点として、前記現像液の有機溶剤が酢酸ブチル、又は酢酸ブチルと

アルコールとの混合溶剤である第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の現像液、

第5観点として、前記現像液の有機溶剤が2-ペンタノン、又は2-ペンタノンとアルコールとの混合溶剤である第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の現像液、

第6観点として、前記ポリマーがノボラック樹脂又はポリオルガノシロキサンである第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の現像液、

第7観点として、前記現像液中の前記ポリマー濃度が0.5~20重量%である第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の現像液、

第8観点として、半導体基板にレジストを被覆しレジスト膜を形成し、露光する工程(A)、該レジスト膜の表面に第1観点乃至第7観点のいずれか1項に記載の現像液を接触させ、該パターン化されたレジスト膜のパターンの間に前記ポリマーの層を形成する工程(B)、該パターン化されたレジスト膜をドライエッチングで除去し、該ポリマーによるリバーパターンを形成する前記工程(C)を含む半導体装置の製造方法、

第9観点として、前記工程(A)におけるレジスト膜の形成が、半導体基板上にレジスト下層膜を形成し、その上にレジスト膜を形成することによるものである第8観点に記載の半導体装置の製造方法、

第10観点として、前記工程(A)におけるレジスト膜の形成が、半導体基板上に有機下層膜を形成し、その上にケイ素原子を含むハードマスクを形成し、その上にレジスト膜を形成することによるものである第8観点に記載の半導体装置の製造方法、

第11観点として、前記工程(B)において、前記ポリマー層の形成が熱を加えることを含むものである第8観点乃至第10観点のいずれか一つに記載の製造方法、及び

第12観点として、前記工程(C)において、レジスト/ポリマーのドライエッチング速度比が1.0以上である第8観点乃至第11観点のいずれか一つに記載の製造方法である。

## 発明の効果

[0009] 本発明によると、半導体基板上に被覆し膜形成したレジストを露光した後に、ポリマーを含む現像液を該レジスト膜に接触させることにより、該レジスト膜にパターンが形成されると共にパターンの中に該ポリマーが充填されることから、現像及び洗浄の際にレジストの倒壊を防ぐことができる。また、本発明では該ポリマーが、該レジスト膜を形成する硬化性樹脂とは異なる種類の硬化性樹脂であることから、ドライエッチングによりレジスト膜のみを選択的に除去することができる。これにより該ポリマーによる新たな微細パターンを形成することが可能である。

## 発明を実施するための形態

[0010] 上記特許文献1の従来技術においては、露光後のレジスト表面を現像液で現像後、リンス液で洗浄し、ポリマー成分を含有した塗布液でリンス液を置き換え、レジストパターンをポリマー成分で被覆し、その後にドライエッチングでレジストを除去して置き換えられたポリマー成分でリバーパターンを形成する方法である。

[0011] しかし、上記方法では現像液やリンス液でレジストを除去しレジストパターンを形成する時にラプラス力が働きパターン倒れを生じる可能性がある。

[0012] 本発明は、マスク露光後のレジスト表面にドライエッチングマスク形成用ポリマーを含む現像液に接触し、レジストは露光部が有機溶媒に不溶であり、未露光部を有機溶剤含有現像液で溶解すると共に含有されているポリマーでレジストパターン間をポリマーで充填し、レジストパターンの倒壊を防ぐものである。その後、レジストパターンを充填した表面をドライエッチングしてレジストパターンを除去して、充填されたポリマーが新たなレジストパターンとなる。これはリバープロセスということもできる。

[0013] レジスト層と充填されるポリマーは、ドライエッチングに用いられるガス種によりドライエッチング速度が変化する組み合わせとすることが好ましく、例えばレジスト層としてアクリル系レジスト材料を用いた場合に、充填されるポリマー層のポリマーはノボラック樹脂（フェノールノボラック樹脂、

ナフトールノボラック樹脂、又はそれらの組み合わせ)等の高い炭素含有率を有する樹脂や、ポリオルガノシロキサン材料を用いることが好ましい。

本発明は露光後のレジストにポリマーを含む現像液で被覆させることで、未露光部を現像しながら現像除去されたレジストパターン間にその後の工程で新たにパターンを形成することが可能なポリマーで充填するので、当初のレジストパターンが倒壊することなく充填が可能であり、その後のドライエッチングプロセスでリバースパターン（逆パターン）により、倒壊しない微細なパターンを形成することができる。

[0014] 次に本発明の組成物の構成について説明する。

本発明はドライエッチングマスク形成用ポリマーと有機溶剤とを含むリソグラフィプロセスに用いられるレジスト現像液である。

[0015] 現像液は有機溶剤に上記ドライエッチングマスク形成用ポリマーが溶解しているものであり、固形分は0.5～20.0質量%、又は1.0～10.0質量%である。固形分とは現像液から有機溶剤を取り除いた残りの割合である。

[0016] 固形分中に占める上記ドライエッチングマスク形成用ポリマーの割合は、50～100質量%、又は80～100質量%である。

[0017] 現像液中のドライエッチングマスク形成用ポリマーの濃度は、0.5～20.0質量%である。

[0018] 本発明ではレジストの露光後に用いられる現像液であるため、マスクを通じて露光後に上記現像液で除かれる部分は未露光部である。

[0019] ドライエッチングマスク形成用ポリマーはレジスト膜を形成する硬化性樹脂とは異なる硬化性樹脂である。

これにより後のドライエッチング工程で、ガス種の選定により、レジストを選択的にドライエッチング除去して充填したドライエッチングマスク形成用ポリマーによる新たなパターンが形成される。

[0020] これらの中でもヒドロキシ基を含有しない溶剤としては酢酸ブチルが好ましく、アルコールと酢酸ブチルとの混合溶剤を挙げることができる。例えば

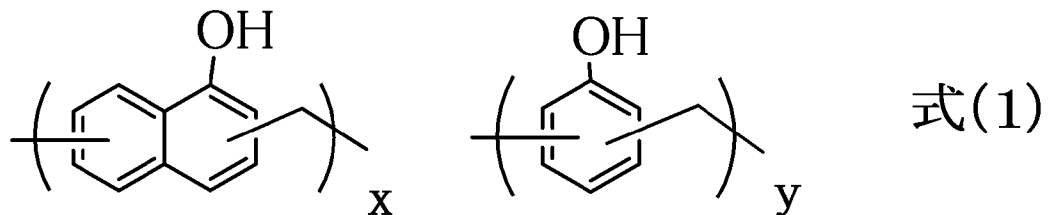
、4-メチル-2-ペンタノールと酢酸ブチルを1：99～20：80の質量比で混合した有機溶剤を挙げることができる。

[0021] また、プロピレングリコールモノメチルエーテルと酢酸ブチルとの混合溶剤を挙げることができる。例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルと酢酸ブチルを1：99～20：80の質量比で混合した有機溶剤を挙げることができる。

[0022] 現像液に含まれるドライエッチングマスク形成用ポリマーとしては、レジスト膜を形成する硬化性樹脂とは異なる硬化性樹脂が挙げられる。例えばレジストがアクリル系レジストを用いる場合に、充填されるポリマー層のポリマーはノボラック樹脂（フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、又はそれらの組み合わせ）等の高い炭素含有率を有する樹脂や、ポリオルガノシロキサン材料を用いることが好ましい。

[0023] ノボラック樹脂としては以下に例示される。

[化1]



[0024] 上記単位構造、又は上記単位構造の組み合わせを含むノボラック樹脂を用いることができる。xとyはモル比であり、 $x : y = 100 : 0 \sim 0 : 100$ 、又は80～20：20～80、又は70～30：30～70が挙げられる。

[0025] 式(1)の単位構造を有するポリマーの重量平均分子量は1000～30000、又は2000～10000の範囲とすることができる。

[0026] ポリシロキサン樹脂としては以下に例示される式(2)から選ばれる少なくとも1種の加水分解性シランを加水分解し縮合して得られたポリシロキサンを用いることができる。

[化2]



[0027] ただし式中R<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン化アラルキル基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、もしくはシアノ基を有する有機基、又はそれらの組み合わせであり、且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R<sup>2</sup>はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、aは0～3の整数を示す。

[0028] 式(2)から選ばれる少なくとも1種の加水分解性シランを加水分解し縮合して得られたポリシロキサンの重量平均分子量は、500～30000又は800～10000の範囲である。

[0029] 加水分解はアルコキシシリル基、アシロキシシリル基、又はハロゲン化シリル基の加水分解には、加水分解性基の1モル当たり、0.5～100モル、好ましくは1～10モルの水を用いる。

また、加水分解性基の1モル当たり0.001～10モル、好ましくは0.001～1モルの加水分解触媒を用いることができる。

[0030] 加水分解と縮合を行う際の反応温度は、通常20～80℃である。

加水分解は完全に加水分解を行うことも、部分加水分解することでも良い。即ち、加水分解縮合物中に加水分解物やモノマーが残存していても良い。加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。

[0031] 加水分解触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

[0032] 加水分解触媒としての有機酸は、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子

酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

[0033] 加水分解触媒としての無機酸は、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

[0034] 加水分解触媒としての有機塩基は、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロノナン、ジアザビスシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0035] 加水分解に用いられる有機溶剤としては、例えばn-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、

i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶剤；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4、2-メチルペンタンジオール-2,4、ヘキサジオール-2,5、ヘプタンジオール-2,4、2-エチルヘキサジオール-1,3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶剤；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニ

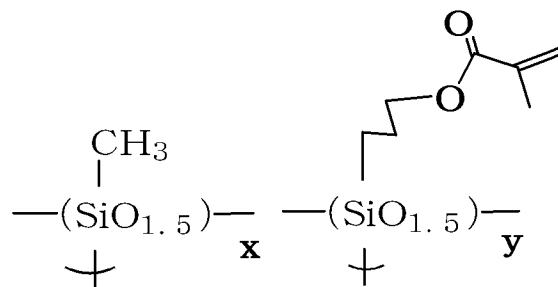
ルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

[0036] 4-メチル-2-ペンタノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢

酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶剤；*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン等の含窒素系溶剤；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶剤等を挙げることができる。これらの溶剤は1種又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

[0037] このポリシロキサンとしては例えば以下に例示される。

[化3]



式(2-1)

[0038]  $x$ と $y$ はモル比であり、 $x : y = 100 : 0 \sim 0 : 100$ 、又は $80 \sim 20 : 20 \sim 80$ 、又は $70 \sim 30 : 30 \sim 70$ が挙げられる。

[0039] 本発明は半導体基板にレジストを被覆しレジスト層を形成し、露光する工程(A)、該レジスト層の表面に第1観点乃至第7観点のいずれか1項に記載の現像液を接触し、レジストパターンの中にポリマー層を形成する工程(B)、レジスト層をドライエッチングで除去し、該ポリマーによるリバースパターンを形成する工程(C)を含む半導体装置の製造方法である。

[0040] 工程(A)に用いられるレジスト材料としては、例えばポリメタクリレート等の樹脂成分を有するレジストを挙げることができる。レジスト溶液は塗

布した後に焼成を焼成温度70.0~150.0℃で、焼成時間0.5~5分間にて行い、レジスト膜厚は10~1000nmの範囲で得られる。レジスト溶液や現像液や以下に示す塗布材料は、スピコート、ディップ法、スプレー法等で被覆できるが、特にスピコート法が好ましい。レジストの露光は所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）及びEUV光（波長13.5nm）、電子線等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃~150℃、加熱時間0.3~10分間から適宜、選択される。

- [0041] 工程（A）のレジストの形成が、半導体基板上にレジスト下層膜が形成され、その上にレジストを形成することができる。
- [0042] 工程（A）のレジストの形成が、半導体基板上に有機下層膜を形成し、その上にケイ素のハードマスクを形成し、その上にレジストを形成させることができる。
- [0043] 上記工程（A）で用いられるレジスト下層膜は上層レジストの露光時の乱反射を防止するものであり、また、レジストとの密着性を向上する目的で用いるものであり、例えばアクリル系樹脂やノボラック系樹脂を用いることができる。レジスト下層膜は半導体基板上に膜厚1~1000nmの被膜を形成することができる。
- [0044] また上記工程（A）に用いられる有機下層膜は有機樹脂を用いたハードマスクであり、炭素含有量が高く水素含有量が低い材料が用いられる。例えばポリビニルナフタレン系樹脂、カルバゾールノボラック樹脂、フェノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられる。これらは半導体基板上に膜厚5~1000nmで被膜を形成することができる。
- [0045] また上記工程（A）に用いられるケイ素のハードマスクとしては、上述のポリシロキサン樹脂としては以下に例示される式（2）から選ばれる少なくとも1種の加水分解性シランを加水分解して得られたポリシロキサンを用いる

ことができる。例えば、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、及びフェニルトリエトキシシランを加水分解し得られるポリシロキサンを例示することができる。これらは上記有機下層膜の上に膜厚5～200nmで被膜を形成することができる。

[0046] 工程(B)において、ドライエッチングマスク形成用ポリマー層の形成の為のポリマーは加熱して形成することができる。加熱は焼成温度50～180℃で、0.5～5分間行われる。

[0047] 工程(C)において、ドライエッチングはテトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)、パーフルオロプロパン(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素等のガスを用いて行われる。これにより当初のレジストパターンを除去し、現像液中に含まれていたドライエッチングマスク形成用ポリマーによるリバースパターンが形成される。

## 実施例

[0048] 合成例1

ナフトールノボラック樹脂(1-ナフトール:フェノール=50:50のモル比でホルムアルデヒドと反応しノボラック樹脂を合成した。重量平均分子量は3200)3gをプロピレングリコールモノメチルエーテル3.88g、酢酸ブチル93.12gに溶解させ、ドライエッチングマスク形成用ポリマーを含む現像液を得た。

[0049] 合成例2

シリコン含有樹脂(3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート:メチルトリエトキシシラン=20:80のモル比で混合し、混合したシランを加水分解と縮合を行いポリシロキサン樹脂を得た。重量平均分子量は2600)3gを4-メチル-2-ペンタノール3.88g、酢酸ブチル93.12gに溶解させ、ドライエッチングマスク形成用ポリマーを含む現像液を得た。

(レジスト未露光部の置換とドライエッチングによるパターンニング)

## [0050] 実施例 1

シリコン基板上にレジスト下層膜（市販品、樹脂成分はポリメタクリレート）をスピナーを用いて膜厚 80 nm で製膜し、その膜上に ArF 用レジスト溶液（市販品、樹脂成分はポリメタクリレート）を、スピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で、100℃で60秒間加熱することにより膜厚 100 nm のレジスト膜を形成した。ArF エキシマレーザー用露光装置（NIKON 社製、S307E）を用い、所定の条件で露光する。目的の線幅を 65 nm ラインアンドスペースとし、露光後、105℃で60秒間加熱（PEB）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却した。合成例 1 で得られた現像液をレジスト膜上に液盛りし、60秒間静置、1500 rpm で60秒スピンドライし、さらに合成例 1 の現像液を液盛りして5秒間静置し、1500 rpm で60秒スピンドライしてパターン形成膜とレジスト未露光部の置換を行なった。

レジスト未露光部の置換の有無は、断面 SEM 観察により判断した。

## [0051] 実施例 2

上記実施例 1 において、合成例 1 の現像液の代わりに合成例 2 の現像液を用いた以外は同様に行った。

## [0052] 比較例 1

上記実施例 1 において、有機溶剤のみからなる現像液をスピンドライし、その後に実施例 1 の現像液を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。

[0053] 表 1 においてドライエッチングマスク形成用ポリマーを含む現像液によるポリマーの埋め込み性の評価は、断面 SEM による観察でパターン形成が良好な場合を「良好」として、パターン形成が不良又はパターン形成が行われなかった場合を「なし」とした。

パターン倒れの有無の評価は断面 SEM による観察でパターン倒れがない場合を「なし」として、パターン倒れを生じた場合を「あり」とした。

## [0054]

[表1]

表 1

	パターン埋め込み性	パターン倒れの有無
実施例 1	良好	なし
実施例 2	良好	なし
比較例 1	なし	あり

[0055] 実施例 2 で埋め込んだ膜のドライエッチングによるパターンニングを行なった。エッチングガスとして  $CF_4$  を用いたドライエッチングを行い、レジストパターン上部を露呈させた。最後に、エッチングガスとして  $O_2$  を用いたドライエッチングを行い、レジストを除去してパターンが得られる。レジストパターンと共に、レジスト下層膜の少なくとも一部がエッチングされた。

#### 産業上の利用可能性

[0056] 微細なレジストパターンをパターン倒れを生じずに形成することが可能となり、高度に集積された半導体装置の製造に用いることが可能である。

## 請求の範囲

- [請求項1] リソグラフィプロセスに用いられる現像液であって、ドライエッチングマスク形成用ポリマーと有機溶剤を含む現像液。
- [請求項2] 前記ポリマーがレジスト膜を形成する硬化性樹脂とは異なる硬化性樹脂である請求項1に記載の現像液。
- [請求項3] 前記現像液は前記レジスト膜の露光後に用いられる請求項1又は請求項2に記載の現像液。
- [請求項4] 前記現像液中の有機溶剤が酢酸ブチル、又は酢酸ブチルとアルコールとの混合溶剤である請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の現像液。
- [請求項5] 前記現像液中の有機溶剤が2-ペンタノン、又は2-ペンタノンとアルコールとの混合溶剤である請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の現像液。
- [請求項6] 前記ポリマーがノボラック樹脂又はポリオルガノシロキサンである請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の現像液。
- [請求項7] 前記現像液中の前記ポリマーの濃度が0.5～20重量%である請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の現像液。
- [請求項8] 半導体基板にレジストを被覆しレジスト膜を形成し、露光する工程（A）、該レジスト膜の表面に請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の現像液を接触させ、該パターン化されたレジスト膜のパターン間に前記ポリマーの層を形成する工程（B）、該パターン化されたレジスト膜をドライエッチングで除去し、該ポリマーによるリバースパターンを形成する前記工程（C）を含む半導体装置の製造方法。
- [請求項9] 前記工程（A）におけるレジスト膜の形成が、半導体基板上にレジスト下層膜を形成し、その上にレジスト膜を形成することによるものである請求項8に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記工程（A）におけるレジスト膜の形成が、半導体基板上に有機下層膜を形成し、その上にケイ素原子を含むハードマスクを形成し、そ

の上にレジスト膜を形成することによるものである請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項11] 前記工程 (B) において、前記ポリマー層の形成が熱を加えることを含むものである請求項 8 乃至請求項 10 のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項12] 前記工程 (C) において、レジスト／ポリマーのドライエッチング速度比が 1.0 以上である請求項 8 乃至請求項 11 のいずれか1項に記載の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057019

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/32(2006.01) i, G03F7/40(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)

G03F7/32, G03F7/40, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2006-011207 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), (Family: none)	1-12
A	JP 10-104846 A (Sony Corp., Kansai Paint Co., Ltd.), 24 April 1998 (24.04.1998), & JP 3623059 B2	1-12
A	JP 2004-347983 A (Chugai Photo Chemical Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), (Family: none)	1-12

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 April, 2012 (09.04.12)Date of mailing of the international search report  
17 April, 2012 (17.04.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/057019

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-115118 A (Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc.), 28 April 2005 (28.04.2005), (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/32(2006.01)i, G03F7/40(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. G03F7/32, G03F7/40, 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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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 請求項の番号
A	JP 2006-011207 A (三菱製紙株式会社) 2006.01.12, (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-104846 A (ソニー株式会社、関西ペイント株式会社) 1998.04.24, & JP 3623059 B2	1-12
A	JP 2004-347983 A (中外写真薬品株式会社) 2004.12.09, (ファミリーなし)	1-12

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー                  「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                  「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                  「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)                  「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献                  「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                  「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                  「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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

国際調査を完了した日 09.04.2012	国際調査報告の発送日 17.04.2012
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 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2005-115118 A (株式会社半導体先端テクノロジーズ) 2005.04.28, (ファミリーなし)	1 - 12