

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6144000号
(P6144000)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月19日(2017.5.19)

(51) Int.Cl.	F I
GO3F 7/075 (2006.01)	GO3F 7/075 511
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 568
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 601
GO3F 7/004 (2006.01)	GO3F 7/004 501
GO3F 7/038 (2006.01)	GO3F 7/004 503A

請求項の数 12 外国語出願 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-22888 (P2011-22888)	(73) 特許権者	511032028
(22) 出願日	平成23年2月4日 (2011.2.4)		サム シュンユン スン
(65) 公開番号	特開2011-209694 (P2011-209694A)		Sam Xunyun Sun
(43) 公開日	平成23年10月20日 (2011.10.20)		アメリカ合衆国、ミズーリ州 65203
審査請求日	平成26年1月14日 (2014.1.14)		、コロンビア、リーズポート シーティー
(31) 優先権主張番号	12/749, 893		. 4500
(32) 優先日	平成22年3月30日 (2010.3.30)		4500 Reedsport Ct. C
(33) 優先権主張国	米国 (US)		olumbia, Missouri 65
(31) 優先権主張番号	12/754, 402		203, United States O
(32) 優先日	平成22年4月5日 (2010.4.5)		f America
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100130111
(31) 優先権主張番号	12/758, 419		弁理士 新保 斉
(32) 優先日	平成22年4月12日 (2010.4.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロフォトリソグラフィ用の多階調の感光性ハードマスク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

デュアルトーンの感光性を有するハードマスク膜を生成する方法であって、
そのハードマスク膜に含まれる樹脂分子の縮合反応を触媒することが可能な触媒であり、その縮合反応が分子内結合及び分子間結合を形成し、その結合が分子ネットワークを形成し、容易に光発生酸によって失活し、失活触媒が縮合反応を促進する能力を喪失する触媒と、

照射に露光すると酸を生成することが可能な化合物であり、その酸が、触媒を失活することが可能であり、ハードマスク膜の樹脂分子の縮合反応を触媒することが可能であり、照射の波長が400nm以下である光酸発生剤と、を備え、

デュアルトーンの感光性にする場合は、照射膜及び非照射膜は架橋させると共に、半照射膜は架橋させない

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

触媒に対する光酸発生剤のモル比が、1より大きい
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

縮合反応が、60～120 でハードマスク膜中に発生する
請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

分子ネットワークが、ハードマスク膜が有機溶媒またはアルカリ性水溶液に溶解することと、分散することとを防ぐ

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

縮合反応が、十分に照射される場合に発生し、光発生酸によって触媒される

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

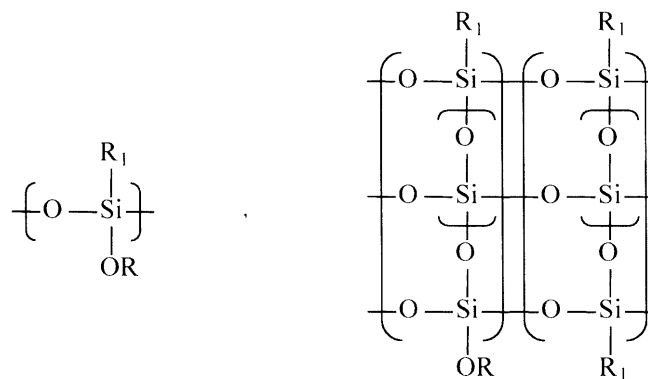
縮合反応が、ハードマスク膜が半照射される場合には発生せず、触媒が光発生酸によって失活する

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

デュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性のハードマスク組成物であって、次式

【化 1】



(式中、R は水素及び C₁ - C₄ アルキルから成る群から選択され、R₁ はアルキル、アリール、アルケン、脂環式基、エポキシ - アルキル及びエポキシ - シクロアルキルから成る群から選択される)

の分子構造を有するポリシロキサン及びポリシルセスキオキサンが生成されるポリマー樹脂と、

その樹脂の縮合反応を触媒することが可能な化合物の群から選択され、その化合物は第四級アンモニウム塩とアミンを含み、光発生酸によって容易に失活し、組成物に 0.005 ~ 0.2 重量%含まれる触媒と、

公知の光酸発生剤から選択され、その光酸発生剤が、トリフェニルスルホニウムトリス(トリフルオロメチル)メチドを含むオニウム塩を含み、触媒に対する光酸発生剤のモル比が、0.6 ~ 1.0 である光酸発生剤と、

ハードマスク膜の拡散経路を抑制することが可能であり、樹脂の 30 重量%を超えない膜改質剤と、

アルカリ性化合物から選択され、そのアルカリ性化合物が光発生酸を中和することが可能であり、n - b o c - ピペリジン、t - ブチル 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート、トリエタノールアミン、1 - ピペリジンエタノール、塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを含み、光酸発生剤に対する消光剤のモル比が 0.2 ~ 1.0 である消光剤と、

プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びエチルラクテートを含む溶媒またはその混合物と、を含む

ことを特徴とする組成物。

【請求項 8】

ポリマー樹脂及び他の固体化学物質が、組成物全体の最大 20% を構成する

請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

デュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスクが、30～41%のシリコンを含む乾燥膜から成る

請求項7に記載の組成物。

【請求項10】

触媒に対する光酸発生剤のモル比が、デュアルトーン及びネガ型に関しては1より大きく、ポジ型に関しては1である

請求項7に記載の組成物。

【請求項11】

中間層とともにデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスクを使用して前駆体構造を半導体基板に形成する方法であって、

組成物をスピンコーティングすることによって半導体基板上に中間層を形成することであり、その組成物が、少なくとも1つの炭化水素樹脂と1つの溶媒を含み、半導体基板が、ポリシリコン、誘電体及び金属を含み、表面が平坦または構造化されることと、

高温表面で中間層を硬化させることであり、硬化した中間層が厚さ50～500nmであることと、

請求項7に記載の組成物をスピンコーティングすることによって、中間層上にデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜を形成することと、

ホットプレート表面でデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜を乾燥させることであり、ホットプレート表面が25～100℃であり、乾燥したデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜が、厚さ20～100nmであることと、

画像コントラストの照射にデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜を露光させることであり、照射が波長400nm未満であることと、

加熱表面で露光したデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜をコンディショニングすることであり、加熱表面が60～120℃であることと、

有機溶媒またはアルカリ性水溶液によってデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜の非架橋部分を除去することであり、アルカリ性水溶液が水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を含み、除去の方法が、浸漬することと噴霧することを含み、除去処理によってデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜に画像を得ることと、

プラズマによってデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスクの画像のない領域の下の中間層の部分を除去することであり、プラズマが、酸素、塩素、臭化水素及びフッ素化炭化水素などのガスを含み、除去処理によって中間層に画像を得ることと、

プラズマによってデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスクの画像のない領域の下の基板の部分を除去することであり、プラズマが、酸素、塩素、臭化水素及びフッ素化炭化水素などのガスを含み、除去処理によって基板に構造を得ること、とを含む

ことを特徴とする方法。

【請求項12】

薄膜反射防止コーティングとともにデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスクを使用して前駆体構造を半導体基板に形成する方法であって、

組成物をスピンコーティングすることによって半導体基板上に薄膜反射防止コーティングを形成することであり、半導体基板が、ポリシリコン、誘電体及び金属を含み、表面が平坦または構造化されていることと、

加熱表面で薄膜反射防止コーティングを硬化させることであり、硬化した薄膜反射防止コーティングが厚さ20～80nmであることと、

請求項7に記載の組成物をスピン塗布することによって、薄膜反射防止コーティング上にデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型のハードマスク膜を形成することと、

加熱表面でデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜を乾燥さ

10

20

30

40

50

せることであり、加熱表面が25～100 であり、乾燥したデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜が、厚さ20～100nmであることと、

画像コントラストの照射にデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜を露光させることであり、照射が波長400nm未満であることと、

加熱表面で露光したデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜をコンディショニングすることであり、加熱表面が60～120 であることと、

有機溶媒またはアルカリ性水溶液によって、非架橋のデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜の部分を除去することであり、アルカリ性水溶液が水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を含み、除去の方法が、浸漬することと噴霧することを含み、除去処理によってデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスク膜に画像を得ることと、

10

プラズマによってデュアルトーンまたはポジ型或いはネガ型の感光性ハードマスクの画像のない領域の下の基板とともに反射防止コーティングの部分を除去し、プラズマが、酸素、塩素、臭化水素及びフッ素化炭化水素などのガスを含み、除去処理によって基板に構造を得ること、とを含む

ことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光層及び反射防止膜が半導体基板に構造パターンを形成するマイクロフォトリソグラフィの方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

マイクロフォトリソグラフィ用のフォトレジストは、紫外線に露光すると化学反応を起こす薄膜コーティングである。化学反応によって、コーティングの現像液への可溶性は増大したり、減少したりする。フォトレジスト膜にフォトマスクの放射線画像を露光する場合、露光領域と非露光領域との間の溶解率に偏りが発生する。フォトマスクの画像は、現像後にフォトレジスト膜に転写される。

【0003】

紫外線照射に露光することによって溶解性が増大する場合、本発明分野ではフォトレジストはポジ型と言われる。図1に(C)で示すように、ポジ型フォトレジストの照射領域が現像液によって除去されるものの、非露光領域が基板に保持される。フォトリソグラフィの分野では、ポジ型フォトレジストが集積回路(IC)製造に広く使用される。現在、最も一般にみられるフォトレジストは、いわゆる「脱保護」機構に基づいている。

30

【0004】

脱保護機構には、ポリマー側鎖にフェノール基またはカルボキシル基を有する樹脂が必要とされる。フェノール基またはカルボキシル基は、初期膜の不安定基によって保護される。このため、初期膜はアルカリ性現像液に不溶である。紫外線照射に露光すると、不安定基が加水分解され、フェノール基またはカルボキシル基は脱保護される。フェノール基またはカルボキシル基によって、照射膜は現像液に可溶となる。加水分解は光発生酸によって触媒される。広く使用される不安定基の1つが、第三ブトキシカルボニル(t-BOC)である。

40

【0005】

紫外線照射に露光することによって溶解性が低下する場合、本発明分野ではフォトレジストはネガ型と言われる。図1に(D)で示すように、ネガ型フォトレジストの照射領域が基板に保持されるものの、非露光領域が現像液によって除去される。ネガ型フォトレジストは、微小電気機械システム(MEMS)を製造したり、集積回路チップをパッケージングしたりする方法に広く使用される。集積回路製造に用いる前駆体構造の高解像度画像を描画するネガ型フォトレジストの使用例を得るは困難である。

【0006】

50

このように需要が少ないのは、ネガ型フォトレジストにとって実行可能な化学基盤が不足していることによると考えられる。報告されたネガ型フォトレジストは、直観的な架橋機構に基づいている。光発生酸の触媒下で、照射により膜樹脂が架橋する。非架橋膜を取り除くために有機溶媒が必要となる。本質的な問題は、架橋膜は有機溶媒中で膨張する傾向があることである。膜が膨張することは、高解像度描画に適していない。

【 0 0 0 7 】

従来技術のフォトレジストは、1つの様式（ポジ型或いはネガ型）で照射に反応できるようにすぎない。双方の様式で照射に同時に反応するあらゆるフォトレジストは、本開示以前の従来の考え方には合わず、想像を超えていた。本発明は、ポジ型、ネガ型またはデュアルトーンのフォトレジストに関する新規の機構、化学基盤及びリソグラフィ法を開示する。図1の（E）に示すように、デュアルトーンの膜は映像を分割することができる。画像分解能は従来技術のフォトレジストの2倍である。この膜には、40%超のシリコンが含まれる。エッチング性能は、ハードマスク膜と同等である。

10

【 発 明 の 概 要 】

【 0 0 0 8 】

本記載では、基本概要として本発明を簡潔に記載し、本発明の方法を詳細に記載せず、本発明の重要な要素を全部記載していない。本記載は、本発明の範囲を限定するためのものではない。

【 0 0 0 9 】

図2に、本発明のデュアルトーンの画像化の概念を示す。図2の（A）は、フォトマスクのクロムパターンを示す。フォトマスクを介してハードマスク膜に照射される。図2の（B）は、ハードマスク膜の表面に投影される模倣したフォトマスク画像、つまり影を示す。この画像は、肉眼で見えないと考えられるが、紫外線照射の「暗領域」、「明領域」及び「灰色領域」から成る。このため、ハードマスク膜はフォトマスク画像の強度コントラストで照射される。図2の（C）は、現像後のハードマスクを示す。暗領域に保持される膜がポジ型の特徴を示す。明領域に保持される膜がネガ型の特徴を示す。膜は、照射量が最大かつ最小の場合、架橋し、保持される。灰色領域の膜のみが現像液によって除去される。

20

【 0 0 1 0 】

デュアルトーンは、ハードマスク組成物を調整することによって分離することができる。分離する場合、ハードマスク膜はポジ型或いはネガ型で照射にそれぞれ反応する。図3は、明領域の膜が現像液によって除去されるポジ型のシナリオを示す。図4は、暗領域の膜が現像液によって除去されるネガ型のシナリオを示す。

30

【 0 0 1 1 】

デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物は、少なくとも樹脂、触媒、光酸発生剤及び溶媒を必要とする。光酸発生剤と触媒のモル比は1より大きくする必要がある。デュアルトーンの性質は、膜中の触媒反応と失活反応との平衡を維持することによって得られる。暗領域に照射しない場合は、膜は触媒によって触媒される縮合反応により架橋する。明領域に十分照射する場合、膜は光発生によって触媒される縮合反応により架橋する。灰色領域に中程度に照射する場合、触媒は光発生酸によって失活する。この場合、膜は架橋しない。架橋膜は、現像液に可溶でなく、保持されるが、非架橋膜は、現像液に可溶であり、除去される。

40

【 0 0 1 2 】

ポジ型の感光性ハードマスク組成物は、少なくとも樹脂、触媒、光酸発生剤及び溶媒を必要とする。触媒に対する光酸発生剤のモル比は、約1である。暗領域に照射されない場合、膜は触媒によって触媒される縮合反応のため架橋する。明領域に照射する場合、触媒は光発生酸によって失活するため、膜は架橋しない。デュアルトーンのシナリオと異なり、組成物には十分な光酸発生剤がないため、過露光によって膜が架橋しない。架橋膜は、現像液に可溶でなく、保持されるが、非架橋膜は、現像液に可溶であり、除去される。

【 0 0 1 3 】

50

ネガ型の感光性ハードマスク組成物は、少なくとも樹脂、触媒または消光剤、光酸発生剤及び溶媒を必要とする。触媒に対する光酸発生剤のモル比は、1を大きく下回る。暗領域に照射しない場合、組成物中に十分な触媒がないため、膜は架橋しない。明領域に照射する場合、十分な光発生酸があるため、膜は架橋する。明領域内の触媒は、完全に失活し、光酸発生剤に対して消光剤として作用する。架橋膜は、現像液に可溶でなく、保持されるが、非架橋膜は、現像液に可溶であり、除去される。

【0014】

多階調のハードマスクが作用するためには、樹脂は、触媒だけではなく光発生酸の触媒下で架橋できることが必要である。好適な樹脂は、ポリシロキサン及びポリシルセスキオキサンが選択される。

【0015】

触媒は、光発生酸によって容易に失活する必要がある。失活触媒は縮合反応を触媒する能力を喪失している。塩化ベンジルトリエチルアンモニウム(BTEAC)などの第四級アンモニウムは好適な触媒である。従来技術と異なり、光酸発生剤の機能は、多階調のハードマスク膜中で、架橋反応を触媒するだけでなく、触媒を失活することである。一般に、従来技術のフォトレジストに適したあらゆる光酸発生剤を、多階調のハードマスク組成物に適用することができる。

【0016】

シリコンの量が多いため、本発明の多階調の感光性ハードマスクは中間層の有無によらず半導体基板に前駆体構造を作製することができる。中間層は、基板に対するエッチングマスクとして機能する。

【0017】

一実施形態では、デュアルトーンの感光性ハードマスクは、中間層とともに使用され、IC製造用の半導体基板に前駆体構造を作製した。中間層を、ポリシリコン基板に組成物をスピニングすることによって形成した。中間層は、高温表面で硬化後の厚さが300nmであった。デュアルトーンのハードマスク膜を、組成物をスピニングすることによって中間層上に形成した。ハードマスク膜は、塗布後ベークにより乾燥させた。乾燥された膜は、厚さが 56 ± 5 nmであった。デュアルトーンのハードマスクを、フォトマスクを介して193nmの波長の照射に露光させた。次に、露光後ベークを実施した。次に、デュアルトーンのハードマスクを、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液で現像した。ハードマスクの露光領域及び非露光領域が保持された。ハードマスクの半露光領域が除去された。分割画像が形成された。画像を、酸素含有プラズマによって中間層にエッチングした。次に、中間層の画像を、塩素含有プラズマによってポリシリコン基板にエッチングした。

【0018】

別の実施形態では、デュアルトーンの感光性ハードマスクは、薄膜反射防止コーティングとともに使用され、IC製造用の半導体基板に前駆体構造を作製した。32nmの反射防止コーティングは、ポリシリコン基板に組成物をスピニングして熱硬化することによって形成した。デュアルトーンのハードマスク膜を、組成物をスピニングすることによって薄膜反射防止コーティング上に形成した。膜は、塗布後ベークにより乾燥させた。乾燥された膜は、厚さが 56 ± 5 nmであった。デュアルトーンのハードマスクは、フォトマスクを介して193nmの波長の照射に露光させた。次に、露光後ベークを実施した。次に、デュアルトーンのハードマスクを、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液で現像した。ハードマスクの露光領域及び非露光領域が保持された。ハードマスクの半露光領域が除去された。分割画像が形成された。画像を、酸素及び塩素含有プラズマによってポリシリコン基板にエッチングした。ARC層をエッチングした。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】(A)フォトマスクのパターンを示す図(B)照射プロファイルを示す図(C)ポジ型フォトレジストのパターンを示す図(D)ネガ型フォトレジストのパターンを示す

10

20

30

40

50

図（Ｅ）デュアルトーンのフォトレジストのパターンを示す図

【図２】（Ａ）デュアルトーンのハードマスクの画像処理を示し、フォトマスクのクロムラインを示す図（Ｂ）デュアルトーンのハードマスクの画像処理を示し、ハードマスク表面のフォトマスクの影を示す図（Ｃ）デュアルトーンのハードマスクの画像処理を示し、デュアルトーンのハードマスクの線パターンを示す図

【図３】（Ａ）ポジ型のハードマスクの画像処理を示し、フォトマスクのクロムラインを示す図（Ｂ）ポジ型のハードマスクの画像処理を示し、ハードマスク表面のフォトマスクの影を示す図（Ｃ）ポジ型のハードマスクの画像処理を示し、ポジ型ハードマスクの線パターンを示す図

【図４】（Ａ）ネガ型のハードマスクの画像処理を示し、フォトマスクのクロムラインを示す図（Ｂ）ネガ型のハードマスクの画像処理を示し、ハードマスク表面のフォトマスクの影を示す図（Ｃ）ネガ型のハードマスクの画像処理を示し、ネガ型のハードマスクの線パターンを示す図

【図５Ａ】中間層によるデュアルトーンの感光性ハードマスク処理用の膜積層を示す図

【図５Ｂ】フォトマスクを介して照射に露光されるデュアルトーンの感光性ハードマスクを示す図

【図５Ｃ】デュアルトーンのハードマスクに形成された分割パターンの断面図

【図５Ｄ】プラズマエッチングによって形成された中間層のパターンの断面図

【図５Ｅ】プラズマエッチングによって形成された基板のパターンの断面図

【図６Ａ】薄膜反射防止コーティングによるデュアルトーンの感光性ハードマスク処理用の膜積層を示す図

【図６Ｂ】フォトマスクを介して照射に露光されるデュアルトーンの感光性ハードマスクを示す図

【図６Ｃ】デュアルトーンのハードマスクに形成された分割パターンの断面図

【図６Ｄ】プラズマエッチングによって形成された基板のパターンの断面図

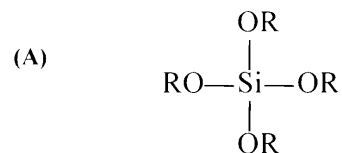
【発明を実施するための形態】

【００２０】

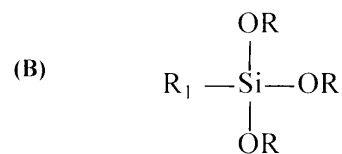
本発明の多段階の感光性ハードマスク組成物中の膜形成樹脂は、ポリシロキサン及びポリシルセスキオキサンから成り、分子式（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）のモノマーから生成される。

【００２１】

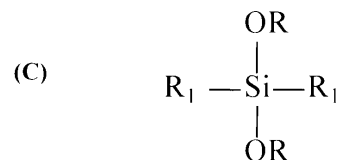
【化１】



【化２】



【化３】



【 0 0 2 2 】

式 (A)、(B) 及び (C) 中、R は水素及び C₁ - C₄ アルキルから成る群から選択され、R₁ はアルキル、アリアル、アルケン、脂環式基、エポキシ - アルキル及びエポキシ - シクロアルキルから成る群から選択される。

【 0 0 2 3 】

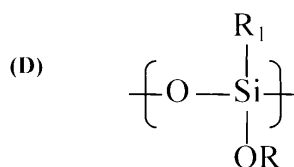
樹脂は、分子式 (A)、(B) 及び (C) のモノマーを重合することによって生成される。多階調のハードマスクに適した樹脂をそれぞれ生成するために、さまざまな R 基及び R₁ 基を含む複数のモノマーが必要である。重合は、触媒下の縮合反応である。酢酸は適切な触媒の 1 つである。揮発性アルカノールが縮合反応から生成される。この反応は、有機溶媒媒体中で発生する。好適な溶媒の中には、プロピレングリコールメチルエーテル (P G M E) 及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (P G M E A) がある。反応温度は、好ましくは 80 ~ 110 、さらに好ましくは 90 ~ 100 に制御される。反応が進むと、アルカノールは反応器から留出される。留出物には、触媒、水及び溶媒も含まれる。反応器に安定した窒素気流を導入し、蒸留を促進する。蒸留が完了すると、重合が停止する。反応時間は通常、2 ~ 8 時間である。合成されたポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの重量平均分子量は、好ましくは 50,000 g / mol 未満であり、さらに好ましくは 10,000 g / mol 未満である。

【 0 0 2 4 】

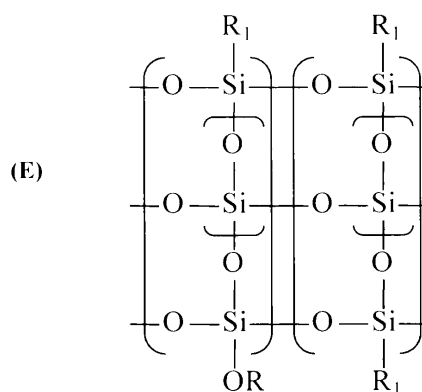
ポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの樹脂は、線形構造 (D) 及び網目構造 (E) から成る。

【 0 0 2 5 】

【 化 4 】



【 化 5 】



【 0 0 2 6 】

式 (D) 及び (E) 中、R は水素及び C₁ - C₄ アルキルから成る群から選択され、R₁ はアルキル、アリアル、アルケン、脂環基、エポキシ - アルキル及びエポキシ - シクロアルキルから成る群から選択される。

【 0 0 2 7 】

構造 (D) 及び (E) は、ポリマー分子を表す簡単な式である。ポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの分子構造の複雑性及び多様性のため、このような簡単な式を正確なテンプレートとしてみなし、樹脂ポリマーの選択性を制限してはならない。ポリマーは、モノマー組成物と重合過程の情報とともに構造 (D) 及び (E) によって定義する必要がある。ポリマーから生成された薄膜は、多くの有機溶媒とアルカリ性湿式現像剤に可溶で

10

20

30

40

50

ある。膜は、120 もの高温で、触媒非存在下でバークした場合でも、可溶性を維持する。

【0028】

ポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの樹脂のほか、多階調のハードマスク組成物の他の必須成分には、膜改質剤、触媒、光酸発生剤、消光剤及び溶媒が挙げられる。

【0029】

膜改質剤の機能は、膜の触媒、光酸発生剤及び消光剤の拡散長を制御することである。膜改質剤の分子は、膜の細孔を埋め、他の小分子の拡散経路を抑制する。好適な膜改質剤は、ポリマー、オリゴマーまたは非ポリマー化合物から選択される。ポリマー及びオリゴマーの重量平均分子量は、好ましくは5,000 g/mol未満であり、さらに好ましくは2,000 g/mol未満である。膜改質剤は炭化水素化合物であってよく、好ましくはケイ素含有化合物である。各膜改質剤分子には、少なくとも1つの水酸基を必要とする。水酸基は、分離過程で膜樹脂の縮合反応にかかわる。典型的な炭化水素膜改質剤には、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン及びペンタエリスリトールなどのポリオールが挙げられる。典型的なシリコン系改質剤には、ジフェニルシランジオールなどのシラノールが挙げられる。膜改質剤は、樹脂の30重量%、さらに好ましくは10重量%を超えてはならない。組成物中に含まれる膜改質剤は、拡散長を制御するのに使用される。1つの組成物に複数の膜改質剤を使用してもよい。

【0030】

触媒は、(1)ポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの縮合反応を触媒でき、(2)光発生酸によって容易に失活するという2つの基準を満たす必要がある。失活触媒は触媒能力を喪失する。ポリシロキサン及びポリシルセスキオキサンに対する触媒としてさまざまな化合物が適している。触媒として、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム(BTEAC)、塩化テトラメチルアンモニウム(TMAC)、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などの第四級アンモニウム塩が効果的であることがわかっている。トリエタノールアミンなどのアミンも好適な触媒である。感光性ハードマスク組成物には、触媒を好ましくは樹脂の0.1~6重量%で混ぜる。

【0031】

従来技術と異なり、光酸発生剤の機能は、多階調のハードマスク膜中で、架橋反応を触媒するだけでなく、触媒を失活することである。失活は、塩基と酸の間での中和などの急速な完全反応によって実施される。光酸発生剤は、所望の波長の照射に露光すると酸を放出する化合物である。フォトレジスト組成物を脱保護するあらゆる公知の光酸発生剤が、多階調のハードマスクにほぼ適している。ポリシロキサン膜及びポリシルセスキオキサン膜中の光酸発生剤の拡散方向を考慮する必要がある。好適な光酸発生剤には、スルホニウム塩及びヨードニウム塩などのオニウム塩が挙げられる。スルホニウム塩は、スルホニウムカチオンとスルホネートまたはメチドの化合物である。典型的なスルホニウムカチオンには、トリフェニルスルホニウム及びトリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが挙げられる。典型的なスルホネートには、トリフルオロメタンスルホネート及びペルフルオロ-1-ブタンスルホネートが挙げられる。典型的なメチドには、トリス(トリフルオロメチル)メチドが挙げられる。ヨードニウム塩は、ヨードニウムカチオンとスルホネートの化合物である。典型的なヨードニウムカチオンは、ジフェニルヨードニウム及びビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムなどのアリールヨードニウムカチオンである。典型的なスルホネートには、トリフルオロメタンスルホネート及びペルフルオロ-1-ブタンスルホネートが挙げられる。トリフェニルスルホニウムトリス(トリフルオロメチル)メチドは、多階調の感光性ハードマスク組成物に用いる特に重要な光酸発生剤である。

【0032】

多階調の感光性ハードマスク組成物中の消光剤には、2つの機能がある。ひとつは、望ましくない光発生酸を中和することによって、光速度を妥当な水準で制御することである。もう一方は、光酸発生剤の拡散を防ぐことである。多階調のハードマスクには、さまざま

10

20

30

40

50

まなアミンが好適な消光剤である。試験確認した消光剤には、*n*-*boc*-ピペリジン、*t*-ブチル4-ヒドロキシ-1-ピペリジんカルボキシレート、トリエタノールアミン、1-ピペリジンエタノール、塩化ベンジルトリエチルアンモニウムが挙げられる。

【0033】

多階調の感光性ハードマスク組成物に適した溶媒には、プロピレングリコールメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)及びエチルラクトート(EL)が挙げられるが、これに限定されない。

【0034】

多階調の感光性ハードマスク組成物は、攪拌下で成分を混合することによって生成される。固形分がすべて溶解すると、組成物は細孔が0.02 μmの膜によって濾過される。デュアルトーンのハードマスク組成物の固形分は1~20%である。

10

【0035】

多階調の感光性ハードマスク組成物は、好ましくはスピンコーティングによって基板に塗布して均質膜を形成する。スピン速度は、1500~5000 rpmにすることができる。スピン形成された多階調のハードマスク膜は、好ましくは25~120 で好ましくは30~120秒間、ホットプレート表面で乾燥させる必要がある。乾燥した多階調のハードマスク膜は、有機溶媒またはアルカリ性水溶液に可溶である。

【0036】

ケイ素元素は、乾燥した多階調のハードマスク膜の30~42重量%、さらに一般に35~41重量%を構成する。参考として、純二酸化ケイ素は46.7%のシリコンを含む。デュアルトーンのハードマスクは、酸素、塩素及びHBrプラズマに対する抵抗性が高い。

20

【0037】

組成物の粘度及びスピンコーティングの速度に応じて、膜厚を調節することができる。フォトリソグラフィパターン化工程では、膜厚は10~500 nm、さらに一般には40~100 nmである。膜の屈折率(*n*)は、1.4~1.9である。膜の吸光係数(*k*)は、0.01~0.4である。

【0038】

多階調の感光性ハードマスクは、塗布後ベーク直後に照射露光できる状態になっている。露光に適した照射源は、発明分野で一般に使用される365 nm、248 nm、193 nm及び13.5 nmなどの波長のものであってよい。一般に、波長が400 nm未満の照射が好ましい。所望のクロムパターンを有するフォトマスクは、照射源と感光性ハードマスクの表面との間に配置される。フォトマスクパターンの画像は、ハードマスクの表面に投影される。この画像は、肉眼で見えないと考えられるが、「暗領域」、「明領域」及び「灰色領域」から成る照射コントラストから成る。

30

【0039】

露光直後に、ホットプレート表面でベークすることが必要とされる。適切なベーク温度は、好ましくは30~120秒間で好ましくは60~120、さらに好ましくは80~100である。露光後ベーク(PEB)は、樹脂の架橋反応及び触媒の失活反応を促進する。

40

【0040】

デュアルトーン組成物では、酸が十分生成されず、露光の暗領域の触媒を失活する。触媒は、ポリシロキサンとポリシルセスキオキサン樹脂の縮合反応を触媒することができる。縮合反応は周囲温度で開始してもよいが、露光後ベーク後に完了する。縮合反応は、「-Si-O-」形式の分子内結合及び分子外結合を形成する。このため、暗領域の膜は、架橋し、現像液に不溶となる。言い換えれば、デュアルトーンのハードマスクは、照射に露光しない場合は可溶性でない。膜はポジ型で作用する。

【0041】

デュアルトーン組成物では、照射から十分な酸が生成されると、触媒全体を失活するだけでなく、露光の明領域の膜樹脂で架橋反応を触媒する。本願明細書の「失活」は、酸と

50

塩基の間の中和を含むあらゆる反応に用いる共通用語であり、触媒機能を無効にする。このような反応は、急速な完全反応となりうる。失活反応は、水分または揮発性副生成物を生成することがある。失活反応及び架橋反応は、周囲温度で開始し、露光後ベークの温度で完了してもよい。酸触媒架橋反応によって、膜が現像液に不溶となる。言い換えれば、デュアルトーンのハードマスクは、照射に露光する場合は不溶性になる。膜は、ネガ型で照射に反応する。

【 0 0 4 2 】

デュアルトーン組成物には、架橋反応を引き起こすほど照射から生成される過剰量の酸がないが、露光の灰色領域の触媒を失活させるために十分な酸がある。このため、触媒及び光発生酸が不足しているため、膜樹脂には架橋反応が発生しない。この領域の膜は、初期膜に似ており、依然として現像液に可溶である。この領域の膜が溶解することによって、明領域及び暗領域の膜を分離する。パターンが分割される。画像分解能は、2倍となる。露光の「灰色」情報は、常に存在するが、従来のフォトレジストによって利用されていない。

10

【 0 0 4 3 】

ポジ型組成物では、酸が十分生成されず、露光の暗領域の触媒を失活する。このため、露光後ベーク時の触媒による触媒反応下で、膜樹脂に対して架橋反応が発生する。好適な P E B 温度は、周囲温度 ~ 1 2 0 である。暗領域の膜は、現像液に不溶であり、現像工程で保持される。

【 0 0 4 4 】

20

ポジ型組成物では、照射から酸が十分生成され、露光の明領域の触媒を部分的に失活させるか、全体的に失活させる。同時に、縮合反応を触媒する過剰量の酸はない。このため、膜樹脂には架橋反応が発生しない。明領域の膜は、現像液に可溶であり、現像工程で除去される。

【 0 0 4 5 】

ネガ型組成物には、露光の暗領域で縮合反応を促進するほど十分な触媒がない。膜樹脂は架橋せず、依然として現像液に可溶である。暗領域の膜は、現像工程で除去される。

【 0 0 4 6 】

ネガ型組成物では、たとえあったとしても触媒がほとんどない。照射から十分な酸が生成され、触媒全体を失活するだけでなく、露光の明領域の膜樹脂で縮合反応を触媒する。触媒は消光剤として光発生酸に作用する。膜は明領域で架橋し、現像液に不溶となる。

30

【 0 0 4 7 】

多階調のハードマスクに適した現像液は、有機溶媒であってもよく、アルカリ性水溶液であってもよい。後者の方が好ましい。好ましい有機溶媒には、プロピレングリコールメチルエーテル (P G M E)、プロピレングリコールメチルエーテルアセート (P G M E A)、エチルラクテート (E L) 及びシクロヘキサノンが挙げられるが、これに限定されない。好ましいアルカリ性の現像液は、有機塩基または無機塩基の水溶液であってもよく、水酸化テトラメチルアンモニウム (T M A H)、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムが挙げられる。最も好ましい現像液は、濃度が 2 . 5 ~ 2 5 g / l の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である。

40

【 0 0 4 8 】

本発明の多階調の感光性ハードマスクは中間層の有無によらず半導体基板に前駆体構造を形成することができる。中間層は、厚さが 5 0 ~ 5 0 0 n m の有機ポリマーのコーティングである。プラズマエッチングから基板を保護するマスクとして、中間層が作用する。また、反射防止膜としても機能する。中間層が必要でない場合、基板からの照射反射を制御するために薄膜反射防止コーティングが使用される。反射防止膜は、厚さが 2 0 ~ 8 0 n m である。この薄膜層は、エッチングマスクではない。

【 0 0 4 9 】

図 5 A は、デュアルトーンの感光性ハードマスクを中間層とともに使用した一実施形態の膜積層を示す。中間層 (5 3) は、エッチングストップ層 (5 1) 上のポリシリコン基

50

板（５２）に組成物をスピンコーティングすることによって形成した。膜のキャリアはシリコンウエハ（５０）である。基板層は、ＩＣの製造に使用されるポリシリコン、誘電体、金属などのよくみられる材料のいずれかにすることができる。基板は、平坦な表面または地形学的な表面を有してよい。中間層（５３）を、６０秒間２００のホットプレート表面で硬化させた。中間層（５３）の厚さは 320 ± 10 nmであった。

【００５０】

中間層（５３）上で、デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物をスピンコートし、次に９０秒間６０のホットプレート表面でバークした。デュアルトーンのハードマスク（５４）は、厚さが 56 ± 5 nmであった。

【００５１】

図５Ｂは、フォトマスク（５５）を用い、照射に露光しているデュアルトーンのハードマスク（５４）を示す。デュアルトーンのハードマスク（５４）の表面に、フォトマスク（５５）の線パターンを投影した。照射は、波長が 193 nmであった。露光後、９０秒間１００のホットプレート表面でバークした。次に、ウエハを、現像するために濃度が 4.7 g/lの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液中に浸漬した。デュアルトーンのハードマスクの半露光部分が現像液に溶解した。デュアルトーンのハードマスク（５４）の分割パターンが形成された（図５Ｃ）。

【００５２】

図５Ｄは、酸素含有プラズマによって、中間層（５３）にデュアルトーンのハードマスク（５４）のパターンが転写されたことを示す。プラズマに曝した中間層（５３）の部分
20
を除去した。デュアルトーンのハードマスク（５４）によって保護された中間層（５３）の部分は損なわれなかった。残りのデュアルトーンハードマスク（５４）を、依然として目視することができた。

【００５３】

図５Ｅは、塩素が豊富なプラズマによって、ポリシリコン基板（５２）に中間層（５３）のパターンが転写されたことを示す。プラズマに曝したポリシリコン基板（５２）の部分
20
を除去した。中間層（５３）によって保護された基板（５２）の部分は損なわれなかった。残りの中間層（５３）を、依然として目視することができた。

【００５４】

図６Ａは、デュアルトーンの感光性ハードマスクを薄膜反射防止コーティング（ＡＲＣ）
30
とともに使用した別の実施形態の膜積層を示す。反射防止コーティング（６３）は、エッチングストップ層（６１）のポリシリコン基板（６２）に組成物をスピンコーティングすることによって形成した。膜のキャリアはシリコンウエハ（６０）であった。基板層は、集積回路（ＩＣ）の製造に使用されるポリシリコン、誘電体、金属などのよくみられる材料のいずれかにすることができる。基板は、平坦な表面または地形学的な表面を有してよい。反射防止コーティングは、６０秒間２００のホットプレート表面で硬化させた。反射防止膜（６３）は、厚さが 32 ± 2 nmであり、この厚さは反射率を制御するために最適化したものであった。薄膜反射防止コーティング（６３）はエッチングマスクとして機能しなかった。

【００５５】

反射防止コーティング（６３）上で、デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物をスピンコートし、次に９０秒間６０のホットプレート表面でバークした。デュアルトーン
40
のハードマスク膜（６４）は、厚さが 56 ± 5 nmであった。

【００５６】

図６Ｂは、フォトマスク（６５）を用い、照射に露光しているデュアルトーンのハードマスク（６４）を示す。デュアルトーンのハードマスク（６４）の表面に、フォトマスク（６５）の線パターンを投影した。照射は、波長が 193 nmであった。露光後、９０秒間１００のホットプレート表面でバークした。ウエハを、現像するために濃度が 4.7 g/lの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液中に浸漬した。デュアルトーンのハードマスクの半照射部分が現像液に溶解した。デュアルトーンのハードマスク（６４）の分割
50

パターンが形成された（図 6 C）。

【 0 0 5 7 】

図 6 D は、酸素含有プラズマによって、基板（ 6 2 ）にデュアルトーンのハードマスク（ 6 4 ）のパターンが転写されたことを示す。プラズマに曝した反射防止コーティング（ 6 3 ）及びポリシリコン基板（ 6 2 ）の部分除去した。感光性ハードマスク（ 6 4 ）によって保護された反射防止コーティング（ 6 3 ）及びポリシリコン基板（ 6 2 ）の部分は損なわれなかった。反射防止膜（ 6 3 ）は、厚さが薄く、エッチング速度が速いため、プラズマによって貫通した状態であった。残りの感光性ハードマスク（ 6 3 ）は依然として目視することができた。

【 0 0 5 8 】

以下の実施例は、本発明による好ましい方法に関して説明する。しかし、このような実施例は説明目的のものであり、本発明の全体範囲を限定するものとしてみなすべきでないことが理解される。

【実施例 1】

【 0 0 5 9 】

ポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの樹脂 I の合成法：

表 1 「ポリシロキサンとポリシルセスキオキサン樹脂 I の合成のためのモノマー」

【 0 0 6 0 】

【表 1】

メチルトリメトキシシラン (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	65.2 g
テトラエトキシシラン (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	26.6 g
フェニルトリメトキシシラン (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	5.06 g
2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	1.57 g

【 0 0 6 1 】

表 1 のモノマーと、80 g のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (Sigma Aldrich 社製 (ミルウォーキー、ウィスコンシン州)) とを 500 mL の 3 口丸底フラスコで混合した。蒸留コンデンサー、温度計及び窒素導入管をフラスコに装着した。窒素フローは 200 mL / 分に設定した。攪拌しながら、フラスコ内の混合物の温度を油浴で 95 に上昇させた。次に、50 g の 3 N 酢酸をゆっくりフラスコに添加した。縮合反応を開始した。揮発性の副産物をフラスコから留出し、回収した。4 時間後に蒸留を終了した。蒸留終了直後に加熱を停止した。全体として 96 g の蒸留物を回収した。このフラスコに 164 g の未使用のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートをすぐに添加し、温度を下げた。多階調の感光性ハードマスク組成物に、フラスコの最終内容物を、さらなる処理なしに、樹脂 I として使用した。

【実施例 2】

【 0 0 6 2 】

ポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの樹脂 II の合成法：

表 2 「ポリシロキサンとポリシルセスキオキサンの樹脂 II の合成のためのモノマー」

【 0 0 6 3 】

【表 2】

メチルトリメトキシシラン (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	66.2 g
テトラエトキシシラン (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	26.6 g
フェニルトリメトキシシラン (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	5.06 g

【0064】

表 2 のモノマーと、80 g のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (Sigma Aldrich 社製 (ミルウォーキー、ウィスコンシン州)) とを 500 mL の 3 口丸底フラスコで混合した。蒸留コンデンサー、温度計及び窒素導入管をフラスコに装着した。窒素フローは 200 mL / 分に設定した。攪拌しながら、フラスコ内の混合物の温度を油浴で 95 に上昇させた。次に、50 g の 3 N 酢酸をゆっくりフラスコに添加した。縮合反応を開始した。揮発性の副産物をフラスコから留出し、回収した。4 時間後に蒸留を終了した。蒸留終了直後に加熱を停止した。全体として 102 g の蒸留物を回収した。このフラスコに 164 g の未使用のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートをすぐに添加し、温度を下げた。多階調の感光性ハードマスク組成物に、フラスコの最終内容物を、さらなる処理なしに、樹脂 I I として使用した。

【実施例 3】

【0065】

デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物 I :

表 3 「デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物 I の成分」

【0066】

【表 3】

樹脂 I (実施例 1 から)	39 g
1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタン (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.1 g
トリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチド (Giba 社製、バーゼル、スイス)	0.06 g
t-ブチル 4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.06 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.02 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

【0067】

表 3 の成分を混合してデュアルトーンの組成物 I を生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が 0.02 μ m の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまり 1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタンは、樹脂の 2.7 重量% である。触媒、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムに対する光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチドのモル比は、1.42 である。混ぜた触媒は総重量の 0.014 % である。

表 4 「デュアルトーン組成物 I のフォトリソグラフィ条件」

【0068】

【表 4】

ウエハスピニング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後ベーク	25-100℃、60 秒間
好適な照射波長	193nm 及び 13.5nm
露光後ベーク	60-120℃、90 秒間
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g/L 中で 10~40 秒

【 0 0 6 9 】

露光後ベーク後のデュアルトーン組成物 I の膜には、36 重量% 超のシリコンが含まれる。

【実施例 4】

【 0 0 7 0 】

デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物 II :

表 5 「デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物 II の成分」

【 0 0 7 1 】

【表 5】

樹脂 I (実施例 1 から)	39 g
1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタン (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.1 g
トリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチド (Ciba 社製、バーゼル、スイス)	0.08 g
t-ブチル 4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.06 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.02 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

【 0 0 7 2 】

表 5 の成分を混合してデュアルトーンの組成物 II を生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が 0.02 μm の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまり 1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタンは、樹脂の 2.7 重量% である。触媒、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムに対する光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチドのモル比は、1.89 である。混ぜた触媒は総重量の 0.014 % である。

表 6 「デュアルトーン組成物 II のフォトリソグラフィ条件」

【 0 0 7 3 】

【表 6】

ウエハスピニング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後ベーク	25-100℃、60 秒間
好適な照射波長	193nm 及び 13.5nm
露光後ベーク	60-120℃、90 秒間
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g/L 中で 10~40 秒

【 0 0 7 4 】

露光後ベーク後のデュアルトーン組成物 II の膜には、36 重量% 超のシリコンが含ま

10

20

30

40

50

れる。

【実施例 5】

【0075】

デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物ⅠⅠⅠ：

表 7「デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物ⅠⅠⅠの成分」

【0076】

【表 7】

樹脂Ⅰ(実施例 1 から)	39 g
1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン(Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.1 g
トリフェニルスルホニウムトリフラート(Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.08 g
t-ブチル 4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート(Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.06 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム(Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.02 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

10

【0077】

表 7 の成分を混合してデュアルトーンの組成物ⅠⅠⅠを生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が 0.02 μm の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまり 1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタンは、樹脂の 2.7 重量%である。触媒、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムに対する光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリフラートのモル比は、2.21 である。混ぜた触媒は総重量の 0.014 % である。

20

表 8「デュアルトーン組成物ⅠⅠⅠのフォトリソグラフィ条件」

【0078】

【表 8】

ウエハスピンコーティング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後ベーク	25-100℃、60 秒間
好適な照射波長	193nm 及び 13.5nm
露光後ベーク	60-120℃、90 秒間
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g/L 中で 10~40 秒

30

【0079】

露光後ベーク後のデュアルトーン組成物ⅠⅠⅠの膜には、36 重量%超のシリコンが含まれる。

40

【実施例 6】

【0080】

デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物ⅠⅤ：

表 9「デュアルトーンの感光性ハードマスク組成物ⅠⅤの成分」

【0081】

【表 9】

樹脂 II (実施例 2 から)	39 g
1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタン (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.1 g
トリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチド (Ciba 社製、バーゼル、スイス)	0.06 g
t-ブチル 4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.06 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.02 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

10

【0082】

表 9 の成分を混合してデュアルトーンの組成物 I V を生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が $0.02 \mu\text{m}$ の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまり 1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) エタンは、樹脂の 2.7 重量 % である。触媒、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムに対する光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチドのモル比は、1.42 である。混ぜた触媒は総重量の 0.014 % である。

20

表 10 「デュアルトーン組成物 I V のフォトリソグラフィ条件」

【0083】

【表 10】

ウエハスピンコーティング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後バーク	25-100°C、60 秒間
好適な照射波長	193nm 及び 13.5nm
露光後バーク	60-120°C、90 秒間
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g/L 中で 10~40 秒

30

【0084】

露光後バーク後のデュアルトーン組成物 I V の膜には、38 重量 % 超のシリコンが含まれる。

【実施例 7】

【0085】

ポジ型感光性ハードマスク組成物 I :

表 11 「ポジ型感光性ハードマスク組成物 I の成分」

【0086】

【表 1 1】

樹脂 I (実施例 1 から)	39 g
1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタン (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.1 g
トリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチド (Ciba 社製、バーゼル、スイス)	0.04 g
t-ブチル 4-ヒドロキシ-1-ピペリジんカルボキシレート (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.06 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.02 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

10

【0087】

表 1 1 の成分を混合してポジ型組成物 I を生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が $0.02 \mu\text{m}$ の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまり 1, 1, 1-トリス (ヒドロキシメチル) エタンは、樹脂の 2.7 重量%である。光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチドに対する触媒、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムのモル比は、1 である。混ぜた触媒は組成物の総重量の 0.014 % である。

20

表 1 2 「ポジ型組成物 I のリソグラフィ条件」

【0088】

【表 1 2】

ウェハスピニング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後ベーク	25-100°C、60 秒間
好適な照射波長	193nm 及び 13.5nm
露光後ベーク	60-120°C、90 秒間
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g/L 中で 10~40 秒

30

【0089】

露光後ベーク後のポジ型組成物 I の膜には、36 重量%超のシリコンが含まれる。

【実施例 8】

【0090】

ポジ型感光性ハードマスク組成物 II :

表 1 3 「ポジ型感光性ハードマスク組成物 II の成分」

【0091】

【表 1 3】

樹脂 I (実施例 1 から)	39 g
1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタン (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.1 g
トリフェニルスルホニウムトリフラート (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.024 g
t-ブチル 4-ヒドロキシ-1-ピペリジんカルボキシレート (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.06 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (Aldrich、Milwaukee、(WI))	0.02 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

40

50

【 0 0 9 2 】

表 1 3 の成分を混合してポジ型組成物 I I を生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が 0 . 0 2 μ m の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまり 1 , 1 , 1 - トリス (ヒドロキシメチル) エタンは、樹脂の 2 . 7 重量 % である。光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリフラートに対する触媒、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムのモル比は、3 ~ 2 である。混ぜた触媒は組成物の総重量の 0 . 0 1 4 % である。

表 1 4 「ポジ型組成物 I I のリソグラフィ条件」

【 0 0 9 3 】

【表 1 4】

10

ウエハスピニング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後バーク	25-100°C、60 秒間
好適な照射波長	193nm 及び 13.5nm
露光後バーク	60-120°C、90 秒間
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g / L 中で 10~40 秒

【 0 0 9 4 】

露光後バーク後のポジ型組成物 I I の膜には、3 6 重量 % 超のシリコンが含まれる。

20

【実施例 9】

【 0 0 9 5 】

ネガ型感光性ハードマスク組成物 I :

表 1 5 「ネガ型感光性ハードマスク組成物 I の成分」

【 0 0 9 6 】

【表 1 5】

樹脂 I (実施例 1 から)	38 g
ジフェニルシランジオール (Gelest 社製、モリスビル、ペンシルバニア州)	0.2 g
トリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチド (Ciba 社製、バーゼル、スイス)	0.04 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.01 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

30

【 0 0 9 7 】

表 1 5 の成分を混合してネガ型組成物 I を生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が 0 . 0 2 μ m の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまりジフェニルシランジオールは樹脂の 5 重量 % である。消光剤、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムに対する光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチドのモル比は、4 ~ 3 である。混ぜた光酸発生剤は組成物の総重量の 0 . 0 2 9 % である。

40

表 1 6 「ネガ型組成物 I のリソグラフィ条件」

【 0 0 9 8 】

【表 16】

ウエハスピニング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後バーク	25-100℃、60 秒
好適な照射波長	193nm、248nm、13.5nm 及び 365nm
露光後バーク	60-120℃、90 秒
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g/L 中で 10~40 秒

【0099】

露光後バーク後のネガ型組成物 I の膜には、36 重量% 超のシリコンが含まれる。

【実施例 10】

【0100】

ネガ型感光性ハードマスク組成物 II :

表 17 「ネガ型感光性ハードマスク組成物 II の成分」

【0101】

【表 17】

樹脂 I (実施例 1 から)	39 g
1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタン (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.1 g
トリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチド (Ciba 社製、バーゼル、スイス)	0.04 g
塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (Aldrich 社製、ミルウォーキー、ウィスコンシン州)	0.01 g
プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	100 g

【0102】

表 17 の成分を混合してネガ型組成物 II を生成した。固形分がすべて溶解してから、細孔が 0.02 μ m の膜を用いて組成物を濾過した。組成物中の膜改質剤、つまり 1, 1, 1-トリス (ヒドロキシメチル) エタンは、樹脂の 2.5 重量% である。消光剤、つまり塩化ベンジルトリエチルアンモニウムに対する光酸発生剤、つまりトリフェニルスルホニウムトリス (トリフルオロメチル) メチドのモル比は、4 ~ 3 である。混ぜた光酸発生剤は組成物の総重量の 0.029 % である。

表 18 「ネガ型組成物 II のリソグラフィ条件」

【0103】

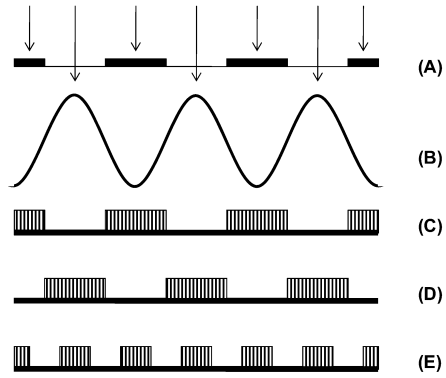
【表 18】

ウエハスピニング速度	1500-3000rpm、膜厚 40-60nm
塗布後バーク	25-100℃、60 秒
好適な照射波長	193nm、248nm、13.5nm 及び 365nm
露光後バーク	60-120℃、90 秒
現像	噴霧、攪拌または浸漬によって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 4.8 g/L 中で 10~40 秒

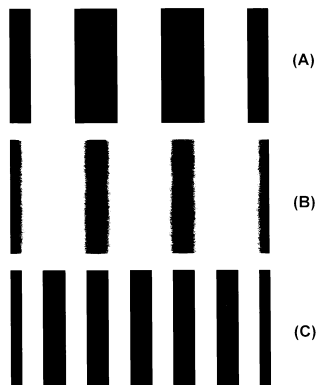
【0104】

露光後バーク後のネガ型組成物 II の膜には、36 重量% 超のシリコンが含まれる。

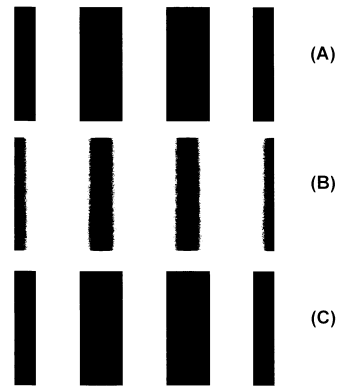
【図 1】



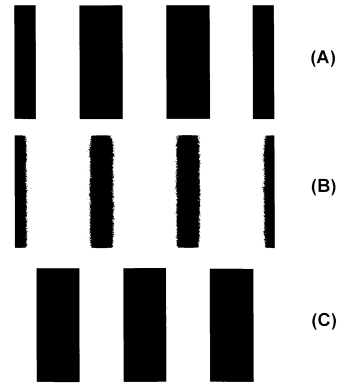
【図 2】



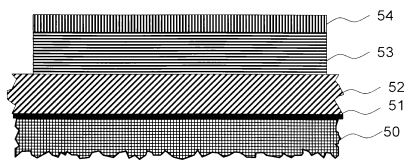
【図 3】



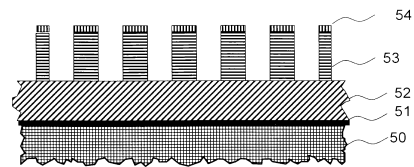
【図 4】



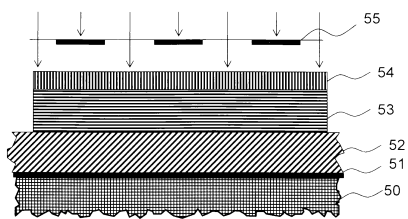
【図 5 A】



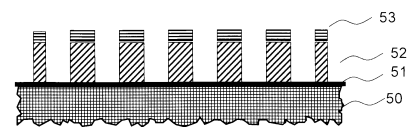
【図 5 D】



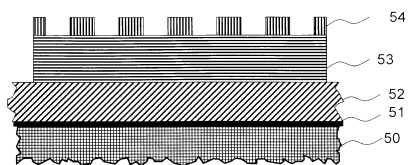
【図 5 B】



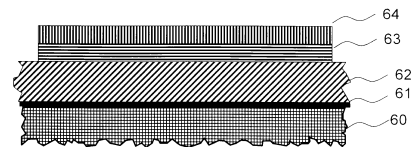
【図 5 E】



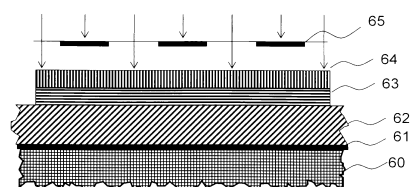
【図 5 C】



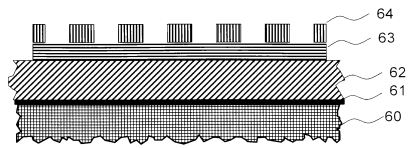
【図 6 A】



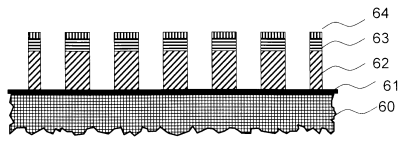
【図 6 B】



【図 6 C】



【図 6 D】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 3 F 7/038 6 0 1
G 0 3 F 7/004 5 0 3 B

(72)発明者 サム シュンユン スン
アメリカ合衆国、ミズーリ州 6 5 2 0 3、コロンビア、リーツポート シーティー、4 5 0 0

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2006-113498(JP,A)
特開2007-316531(JP,A)
特開2008-015187(JP,A)
特開2010-032996(JP,A)
国際公開第03/010603(WO,A1)
特開2001-288364(JP,A)
特開2003-185859(JP,A)
特開2003-185861(JP,A)
フォトレジスト材料開発の新展開,株式会社シーエムシー出版,2009年 8月12日

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 0 6 ; 7 / 0 7 5 - 7 / 1 1 5 ;
7 / 1 6 - 7 / 1 8