

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4662819号
(P4662819)

(45) 発行日 平成23年3月30日 (2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日 (2011.1.14)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/11 (2006.01)
 G03F 7/004 (2006.01)
 G03F 7/039 (2006.01)
 H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/11 501
 G03F 7/004 501
 G03F 7/039 601
 H01L 21/30 574

請求項の数 24 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-183965 (P2005-183965)
 (22) 出願日 平成17年6月23日 (2005.6.23)
 (65) 公開番号 特開2006-163345 (P2006-163345A)
 (43) 公開日 平成18年6月22日 (2006.6.22)
 審査請求日 平成20年4月17日 (2008.4.17)
 (31) 優先権主張番号 2004-100527
 (32) 優先日 平成16年12月2日 (2004.12.2)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 591024111
 株式会社ハイニックスセミコンダクター
 HYNIX SEMICONDUCTOR
 INC.
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山13
 6-1
 San 136-1, Ami-Ri, Bu
 bal-Eup, Ichon-Shi, K
 youngki-Do, Korea
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純

最終頁に続く

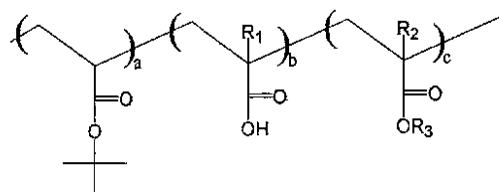
(54) 【発明の名称】 上部反射防止膜用三元共重合体、その製造方法およびこれを含む上部反射防止膜用組成物、半導体素子のパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化 1 で表示される三元共重合体であって、1,000 ~ 1,000,000 の重量平均分子量を有することを特徴とする上部反射防止膜用三元共重合体。

【化 1】



10

[上記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素、ふっ素、メチルまたはふっ化メチルで、 R_3 は、炭素数 1 乃至 10 の炭化水素であるか、水素の一部がふっ素に置換された炭素数 1 乃至 10 の炭化水素である。a, b, c は、各単量体のモル分率であって、各 a, b, c はそれぞれ 0.05 乃至 0.9 の範囲に存在し、且つ a, b, c の総和は 1 になる。]

【請求項 2】

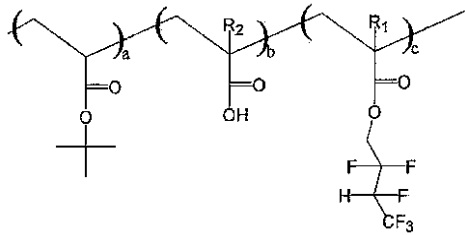
前記三元共重合体は、1,000 ~ 100,000 の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 1 記載の上部反射防止膜用三元共重合体。

20

【請求項 3】

前記三元共重合体は、下記化 2 のポリ（*t*-ブチルアクリレート - メタクリル酸 - 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート）であることを特徴とする請求項 1 記載の上部反射防止膜用三元共重合体。

【化 2】



10

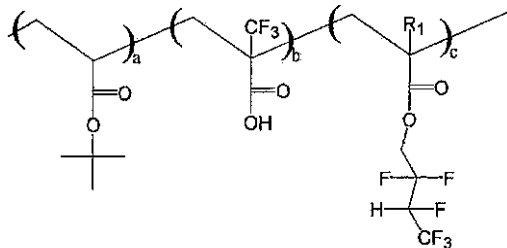
[上記式で、 R_1 および R_2 は、メチル基を示し、 a , b , c は、各単量体のモル分率であって、各 a , b , c はそれぞれ 0 . 05 乃至 0 . 9 の範囲に存在し、且つ a , b , c の総和は 1 になる。]

【請求項 4】

前記三元共重合体は、下記化 3 のポリ（*t*-ブチルアクリレート - 2（トリフルオロメチル）アクリル酸 - 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート）であることを特徴とする請求項 1 記載の上部反射防止膜用三元共重合体。

20

【化 3】



30

[上記式で、 R_1 は、メチル基を示し、 a , b , c は、各単量体のモル分率であって、各 a , b , c はそれぞれ 0 . 05 乃至 0 . 9 の範囲に存在し、且つ a , b , c の総和は 1 になる。]

【請求項 5】

t-ブチルアクリレート単量体、メタクリル酸単量体及び 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート単量体を有機溶媒に溶解し、重合開始剤を添加した後、57～77 の温度で 2～10 時間の間、前記各単量体を自由ラジカル重合することを特徴とする請求項 3 に記載の上部反射防止膜用三元共重合体の製造方法。

【請求項 6】

40

t-ブチルアクリレート単量体、2-（トリフルオロメチル）アクリル酸単量体及び 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート単量体を有機溶媒に溶解し、重合開始剤を添加した後、57～77 の温度で 2～10 時間の間、前記各単量体を自由ラジカル重合することを特徴とする請求項 4 に記載の上部反射防止膜用三元共重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記有機溶媒は、アセトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、エチルアセテート、ベンゼン、トルエンおよびキシレンからなるグループから選択された一つ以上の溶媒からなることを特徴とす

50

る請求項 5 または請求項 6 に記載の上部反射防止膜用三元共重合体の製造方法。

【請求項 8】

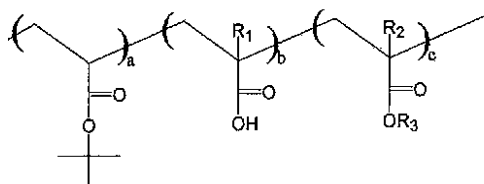
前記重合開始剤は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、t-ブチルペルアセテート、t-ブチルヒドロペルオキシドおよびジ-t-ブチルペルオキシドからなるグループから選択される一つ以上の重合開始剤であることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の上部反射防止膜用三元共重合体の製造方法。

【請求項 9】

下記化 4 で表示される三元共重合体であって、1, 000 ~ 1, 000, 000 の重量平均分子量を有する上部反射防止膜用三元共重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒と、を含むことを特徴とする上部反射防止膜用組成物。

10

【化 4】



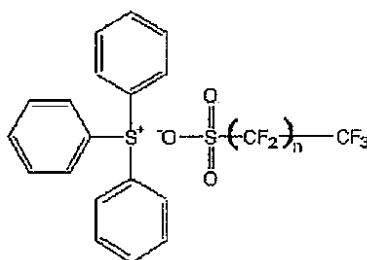
20

[上記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素、フッ素、メチルまたはフッ化メチルで、 R_3 は、炭素数 1 乃至 10 の炭化水素であるか、水素の一部がフッ素に置換された炭素数 1 乃至 10 の炭化水素である。a, b, c は、各単量体のモル分率であって、各 a, b, c はそれぞれ 0.05 乃至 0.9 の範囲に存在し、且つ a, b, c の総和は 1 になる。]

【請求項 10】

前記光酸発生剤は、下記化 5 で表示される化合物であることを特徴とする請求項 9 記載の上部反射防止膜用組成物。

【化 5】



30

[上記式で、 $n=7$ 乃至 25 である。]

【請求項 11】

前記化 5 で表示される化合物は、トリフェニルスルホニウム ペルフルオロオクタンスルホネートであることを特徴とする請求項 10 記載の上部反射防止膜用組成物。

40

【請求項 12】

前記上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして、0.05 ~ 8 重量%の光酸発生剤を含むことを特徴とする請求項 9 記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 13】

前記有機溶媒は、ノルマルブタノールであることを特徴とする請求項 9 記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 14】

上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして 1, 000 ~ 10, 000 重量%のノルマルブタノールに、前記三元共重合体を溶解して製造されることを特徴とする請求項 1

50

3 記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 15】

酸拡散防止剤をさらに含むことを特徴とする請求項 9 記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 16】

前記酸拡散防止剤は、L-プロリンであることを特徴とする請求項 15 記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 17】

上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして、1～20重量%のL-プロリンを含むことを特徴とする請求項 16 記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 18】

上部反射防止膜の屈折率は、1.4乃至2.0であることを特徴とする請求項 9 記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 19】

半導体素子の製造工程に使用されることを特徴とする請求項 9 乃至 18 のうちいずれか 1 項に記載の上部反射防止膜用組成物。

【請求項 20】

(a) 所定の下部構造が形成された半導体基板上にフォトレジスト膜を塗布する工程と、
(b) 前記フォトレジスト膜の上部に請求項 9 乃至 18 のうちいずれか 1 項に記載の上部反射防止膜用組成物を塗布し、上部反射防止膜を形成する工程と、
(c) 前記フォトレジスト膜に対して露光及び現像を行ってフォトレジストパターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする半導体素子のパターン形成方法。

【請求項 21】

露光前及び/または露光後、それぞれベーク工程をさらに行うことを特徴とする請求項 20 記載の半導体素子のパターン形成方法。

【請求項 22】

前記ベーク工程は、70～200 の温度で行われることを特徴とする請求項 21 記載の半導体素子のパターン形成方法。

【請求項 23】

前記露光工程における光源に対する媒質は、水であることを特徴とする請求項 20 記載の半導体素子のパターン形成方法。

【請求項 24】

前記現像工程は、0.01乃至5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を現像液として用いて行われることを特徴とする請求項 20 記載の半導体素子のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子の製造工程のうちフォトリソグラフィ工程で使用される反射防止膜用三元共重合体、その製造方法およびこれを含む反射防止膜用組成物に関するもので、詳しくは、50nm級以下の半導体素子を製造するために、イマージョンリソグラフィ(immersion lithography)で使用する上部反射防止膜用三元共重合体、その製造方法およびこれを含む上部反射防止膜用組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、フォトリソグラフィ工程といわれる写真工程は、フォトマスクに描かれた半導体回路パターンをウエハー上に転写する工程であり、半導体製造工程において、回路の微細化および集積度を決定づける核心的な工程である。

【0003】

最近、半導体素子の集積度が向上するにつれて、半導体素子の製造工程における微細加

10

20

30

40

50

工に対応する技術が開発されており、これによって、フォトリソグラフィ工程における微細加工技術もさらに要求されている。すなわち、回路線幅が一層微細化されることで、これを実現するために、照明光源としてKrF ArF F2 EUVのように一層短い波長が必須的に使用されており、高い口径数のレンズも要求されている。

【0004】

特に、最近は、50nm級以下の素子を開発するための研究が活発に進行されているが、このような成り行きに応じるため、露光光源としてF2およびEUVを使用するための関連装備および材料も活発に開発されている。しかしながら、F2の場合、ある程度は技術的に開発されたと見なされるが、短期間に高品質のCaF₂を量産することは困難である。また、ペリクルにおいても、ソフトペリクルの場合は、157nmの光によって変性が生じて寿命が非常に短くなり、ハードペリクルの場合は、費用が多くかかるという問題点があり、ペリクルの光に対する屈折現象により直ちに量産することは困難である。一方、EUVの場合は、これに適した光源、露光器およびマスクなどが開発されるべきであり、直ちに実用化するには無理がある。したがって、現在は、ArFエキシマレーザ対応のフォトレジストを使用して一層微細な高精密度のフォトレジストパターンを形成することが重要な課題となっており、そこで、最近関心を集めている技術がイメージョンリソグラフィである。

【0005】

すなわち、現在まで使用されるリソグラフィ工程は、ドライリソグラフィ(dry lithography)であって、露光レンズとウエハーとの間が空気で充填された露光システムである。これに比べると、NAスケール技術に該当するイメージョンリソグラフィは、露光レンズとウエハーとの間が水で充填された露光システムである。前記イメージョンリソグラフィの場合、光源に対する媒質が水であるため、空気に対する水の屈折率だけ、すなわち1.4倍だけNAが大きくなり、その結果、解像力が良好になるという効果がある。

【0006】

一方、50nm級以下の半導体素子製造における更なる問題点として、このような超微細パターン形成工程では、フォトレジスト膜に対する下部層の光学的性質およびフォトレジスト膜自体の厚さ変動による定在波、反射ノッチング、そして、前記下部層における回折光・反射光により、フォトレジストパターンのCD変動が回避に生じる。したがって、下部層における反射光などを防止するために、露光源として使用する光の波長帯で光をよく吸収する物質を導入しており、これを反射防止膜という。従来は、主に下部層とフォトレジスト膜との間に適用される下部反射防止膜のみを使用した。最近、フォトレジストパターンが一層微細化されることで、上部における反射光および回折光などによるフォトレジストパターンの崩れを解決するために、上部反射防止膜をも導入している。すなわち、半導体デバイスの縮小によってパターンが極度に微細化されることで、下部反射防止膜のみでは、乱反射によるパターンの崩れを完全に防止することが困難であるため、上部におけるパターンの崩れを防止できる上部反射防止膜が導入された。

【0007】

しかしながら、従来のドライリソグラフィに使用される上部反射防止膜は、水溶性であるため(KrF、ArF用)、イメージョンリソグラフィに適用されなかった。すなわち、イメージョンリソグラフィでは、光源に対する媒質が水であるため、この水によって上部反射防止膜が溶解されるという問題点があった。

【0008】

したがって、上部反射防止膜がイメージョンリソグラフィに使用されるためには、次のような要件、すなわち、1)光源に対して透明であること、2)上部反射防止膜の下部に使用される感光膜(フォトレジスト)によって差があるが、上部反射防止膜の屈折率がほぼ1.4~2.0であること、3)感光膜上に上部反射防止膜をコーティングするとき、この上部反射防止膜用組成物が感光膜を溶解しないこと、4)露光時に水に溶解されないこと、5)現像時、現像液に溶解されること、6)パターンの形成時、垂直のパターンを得ること、などを満たすべきである。

【 0 0 0 9 】

前記のように、イメージョンリソグラフィ用上部反射防止膜は、満たすべき条件が非常に厳しいため、開発するのにも難点が多い。特に、6)項目を満たすためには、新しい概念の上部反射防止膜用組成物が必要である。

【 0 0 1 0 】

そのため、水に溶解されずにイメージョンリソグラフィに適用されるとともに、半導体パターンの形成時、垂直のパターンが得られるイメージョンリソグラフィ専用上部反射防止膜の開発が切実に要求されている。

【 0 0 1 1 】

【特許文献1】米国特許第6,274,295号明細書

10

【特許文献2】米国特許出願公開第2003/0219682号明細書

【特許文献3】米国特許第5,879,853号明細書

【特許文献4】米国特許第6,057,080号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

上記の問題点を解決するために、本発明は、水に溶解されずにイメージョンリソグラフィで使用されるとともに、フォトレジストパターンの形成におけるフォトレジスト膜内の光の多重干渉を防止し、フォトレジスト膜の厚さ変動によるフォトレジストパターン寸法幅の変動を抑制できる上部反射防止膜用三元共重合体およびその製造方法を提供することを

20

【 0 0 1 3 】

また、前記上部反射防止膜用三元共重合体を含む上部反射防止膜用組成物およびこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

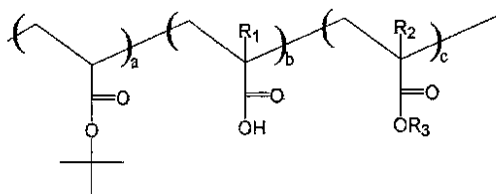
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

上記の目的を達成するために、本発明は、下記化1で表示される三元共重合体であって、1,000~1,000,000の重量平均分子量を有することを特徴とする上部反射防止膜用三元共重合体を提供する。

【化1】

30



[上記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素、ふっ素、メチルまたはふっ化メチルで、 R_3 は、炭素数1乃至10の炭化水素であるか、水素の一部がふっ素に置換された炭素数1乃至10の炭化水素である。 a, b, c は、各単量体のモル分率であって、各 a, b, c はそれぞれ0.05乃至0.9の範囲に存在し、且つ a, b, c の総和は1になる。]

40

【 0 0 1 5 】

特に、本発明は、前記上部反射膜用三元共重合体のうち、ポリ(t-ブチルアクリレート-メタクリル酸-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)およびポリ(t-ブチルアクリレート-2-(トリフルオロメチル)アクリル酸-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)の製造方法を提供する。

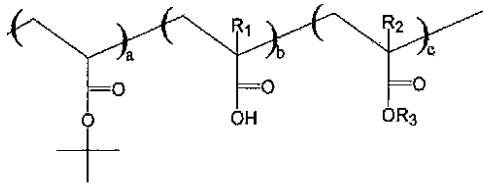
【 0 0 1 6 】

さらに、本発明は、下記化2で表示される三元共重合体であって、1,000~1,000,000の重量平均分子量を有する上部反射防止膜用三元共重合体と、光酸発生剤と

50

、有機溶媒と、を含む上部反射防止膜用組成物を提供する。

【化 2】



〔上記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素、ふっ素、メチルまたはふっ化メチルで、 R_3 は、炭素数 1 乃至 10 の炭化水素であるか、水素の一部がふっ素に置換された炭素数 1 乃至 10 の炭化水素である。 a , b , c は、各単量体のモル分率であって、各 a , b , c はそれぞれ 0 . 05 乃至 0 . 9 の範囲に存在し、且つ a , b , c の総和は 1 になる。〕

【0017】

さらに、本発明は、(a) 所定の下部構造が形成された半導体基板上にフォトレジスト膜を塗布する工程と、(b) 前記フォトレジスト膜の上部に本発明による上部反射防止膜用組成物を塗布し、上部反射防止膜を形成する工程と、(c) 前記フォトレジスト膜に対して露光及び現像を行ってフォトレジストパターンを形成する工程と、を含む半導体素子のパターン形成方法を提供する。

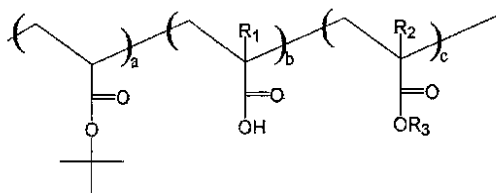
【0018】

以下、本発明の構成を、さらに詳しく説明する。

【0019】

まず、本発明は、下記化 3 のように表示される三元共重合体であって、1 , 000 ~ 1 , 000 , 000 の重量平均分子量を有する上部反射防止膜用三元共重合体を提供する。

【化 3】



〔上記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素、ふっ素、メチルまたはふっ化メチルで、 R_3 は、炭素数 1 乃至 10 の炭化水素であるか、水素の一部がふっ素に置換された炭素数 1 乃至 10 の炭化水素である。 a , b , c は、各単量体のモル分率であって、各 a , b , c はそれぞれ 0 . 05 乃至 0 . 9 の範囲に存在し、且つ a , b , c の総和は 1 になる。〕

【0020】

前記化 1 ~ 化 3 で表示される本発明による上部反射防止膜用三元共重合体は、透過度が高く、上部反射防止膜に使用するのに適している。また、露光後、現像液によく溶解されるため、パターンの形成に全く影響を与えない。しかも、水に溶解されないため、イメージリソグラフィに適用され、フォトレジストの上部における乱反射及びこれによるパターンの崩れ現象を効果的に防止できる。

【0021】

このような本発明による上部反射防止膜用三元共重合体は、1 , 000 ~ 1 , 000 , 000 の重量平均分子量を有し、望ましくは、1 , 000 ~ 100 , 000 の重量平均分子量を有する。これは、フォトレジスト膜の上部にコーティングされる反射防止膜の溶解度または屈折率などの物性を考慮したもので、分子量が過度に高い場合、現像液に対する溶解度が低下するため、現像工程後も反射防止膜が残存してパターンが汚染されるという

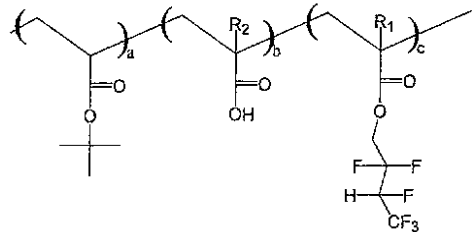
問題点があり、分子量が過度に低い場合、反射防止膜の屈折率が最適化されず、かつ、フォトレジスト膜の上部に確実にオーバーコーティングされないという問題点がある。

【 0 0 2 2 】

本発明で使用する上部反射防止膜用三元共重合体は、前記化 1 ～ 化 3 の構造を有する上部反射防止膜用三元共重合体であれば、特別に制限されないが、特に、下記化 4 のポリ (t - ブチルアクリレート - メタクリル酸 - 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート)、または、下記化 5 のポリ (t - ブチルアクリレート - 2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 - 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート) が好ましい。

【化 4】

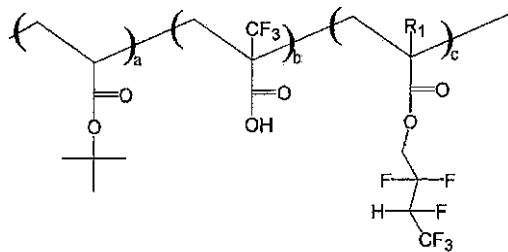
10



[上記式で、 R_1 および R_2 は、メチル基を示し、 a , b , c は、各単量体のモル分率であって、各 a , b , c はそれぞれ 0 . 0 5 乃至 0 . 9 の範囲に存在し、且つ a , b , c の総和は 1 になる。]

20

【化 5】



30

[上記式で、 R_1 は、メチル基を示し、 a , b , c は、各単量体のモル分率であって、各 a , b , c はそれぞれ 0 . 0 5 乃至 0 . 9 の範囲に存在し、且つ a , b , c の総和は 1 になる。]

【 0 0 2 3 】

また、本発明は、t - ブチルアクリレート単量体、メタクリル酸単量体及び 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブチルアクリレート単量体を有機溶媒に溶解し、重合開始剤を添加した後、5 7 ~ 7 7 の温度で 2 ~ 1 0 時間の間、前記各単量体を自由ラジカル重合することを特徴とする、前記化 4 のポリ (t - ブチルアクリレート - メタクリル酸 - 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート) の製造方法を提供する。

40

【 0 0 2 4 】

さらに、本発明は、t - ブチルアクリレート単量体、2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸単量体及び 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート単量体を有機溶媒に溶解し、重合開始剤を添加した後、5 7 ~ 7 7 の温度で 2 ~ 1 0 時間の間、前記各単量体を自由ラジカル重合することを特徴とする、前記化 5 のポリ (t - ブチルアクリレート - 2 - (トリフルオロメチル)アクリル酸 - 2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブチルメタクリレート) の製造方法を提供する。

【 0 0 2 5 】

50

このような製造方法において、前記有機溶媒には、自由ラジカル重合反応に対する一般的な有機溶媒が全て使用されるが、特に、アセトン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、メチルエチルケトン、エチルアセテート、ベンゼン、トルエンおよびキシレンからなるグループから選択された一つまたはそれ以上を混合して使用することが好ましく、特に、アセトンを使用することが最も好ましい。

【0026】

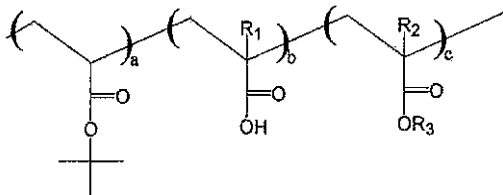
また、前記重合開始剤には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、t-ブチルペルアセテート、t-ブチルヒドロペルオキシドおよびジ-t-ブチルペルオキシドからなるグループから選択されたものを使用することが好ましく、特に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を使用することが最も好ましい。

10

【0027】

さらに、本発明は、下記化6で表示され、1, 000 ~ 1, 000, 000の重量平均分子量を有する上部反射防止膜用三元共重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒とを含む上部反射防止膜用組成物を提供する。

【化6】



20

[上記式で、 R_1 及び R_2 は、それぞれ水素、フッ素、メチルまたはフッ化メチルで、 R_3 は、炭素数1乃至10の炭化水素であるか、水素の一部がフッ素に置換された炭素数1乃至10の炭化水素である。a, b, cは、各単量体のモル分率であって、各a, b, cはそれぞれ0.05乃至0.9の範囲に存在し、且つa, b, cの総和は1になる。]

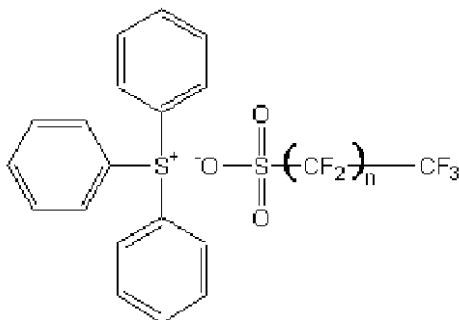
【0028】

30

本発明による上部反射防止膜用組成物で使用される光酸発生剤は、特別に制限されないが、そのうち、下記化7で表示される化合物を使用することが好ましい。このとき、n値が7未満であると、上部反射防止膜がイマージョン液である水に溶けて光酸発生剤が析出されるので、露光レンズを汚染することになり、n値が26以上であると、分子量が非常に大きくて酸の拡散が困難になり、現像工程で問題となるので、n値は、7乃至25であることが好ましい。このような化合物は、水に対する溶解度が極めて少ない上に、光酸発生剤としての役割を果たすので、イマージョンリソグラフィ用上部反射防止膜用組成物で使用する。また、これは、パターンの形成時、上部反射防止膜用組成物によって感光剤の上部にある光酸発生剤の一部が溶解され、上部が厚い形態の断面になることを防止する。

40

【化7】



50

[上記式で、 $n=7$ 乃至 25 である。]

【 0 0 2 9 】

特に、本発明の光酸発生剤としては、 n 値が 7 であるトリフェニルスルホニウム ペルフルオロオクタンスルホネートが好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明による上部反射防止膜用組成物は、上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして、 $0.05 \sim 5$ 重量%の光酸発生剤を含む。上部反射防止膜用組成物において、光酸発生剤が上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして 0.05 重量%未満に含まれる場合は、上記した光酸発生剤としての効果を得ることができない。また、光酸発生剤が上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして 5 重量%超過して含まれる場合は、 193 nmの光を吸収することで、実際に上部反射防止膜としての役割を果たしにくく、かつ、感光剤に到達する光の量の減少によって露光エネルギーがより多く要求されることで、生産性が減少するようになる。したがって、光酸発生剤は、上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして、 $0.05 \sim 5$ 重量%含まれることが好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

また、本発明による上部反射防止膜用組成物で使用される有機溶媒は、上部反射防止膜用三元共重合体及びトリフェニルスルホニウム ペルフルオロオクタンスルホネートなどの光酸発生剤などを溶解するものであれば、特別に制限されないが、そのうち、ノルマルブタノールを使用することが好ましい。これは、ノルマルブタノールがほとんどの感光剤を溶解しないので、感光剤の上部にコーティングするとき、上部反射防止膜用組成物と下部の感光剤とが混合されないためである。

20

【 0 0 3 2 】

本発明の上部反射防止膜用組成物においては、上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして、 $1,000 \sim 10,000$ 重量%のノルマルブタノールを使用することが好ましい。これは、反射防止膜の厚さを考慮したもので、ノルマルブタノールの量が過度に少ないか、多くなると、反射防止膜の最適な厚さを達成しにくくなる。

【 0 0 3 3 】

また、本発明の上部反射防止膜用組成物は、酸拡散防止剤をさらに含む。使用される酸拡散防止剤は、酸拡散を抑制するものであれば、特別に制限されないが、そのうち、L-プロリン (L-proline) が好ましい。また、酸拡散防止剤としてL-プロリンが使用される場合の上部反射防止膜用組成物は、上部反射防止膜用三元共重合体の量を基準にして、 $1 \sim 20$ 重量%のL-プロリンを含む。これは、上部反射防止膜用組成物に含まれ、非露光部位への酸拡散を一層抑制する役割を果たす。

30

【 0 0 3 4 】

本発明による上部反射防止膜 (又は上部反射防止膜用組成物) は、 1.4 乃至 2.0 の最適化された屈折率を有するので、フォトレジスト膜の上部にオーバーコーティングされて反射度を最小化することで、フォトレジストの上部における反射光によるパターンの崩れ現象などを防止できる。

【 0 0 3 5 】

さらに、本発明は、(a) 所定の下部構造が形成された半導体基板上にフォトレジスト膜を塗布する工程と、(b) 前記フォトレジスト膜の上部に本発明による上部反射防止膜用組成物を塗布し、上部反射防止膜を形成する工程と、(c) 前記フォトレジスト膜に対して露光及び現像を行ってフォトレジストパターンを形成する工程と、を含む半導体素子のパターン形成方法を提供する。

40

【 0 0 3 6 】

本発明のパターン形成方法は、本発明による上部反射防止膜用組成物を用いて、フォトレジストの上部に反射防止膜を形成する構成にその特徴があり、前記反射防止膜は、 $1.4 \sim 2.0$ の屈折率を有するため、フォトレジスト膜の上部における反射度を最小化することができ、本発明のパターン形成方法によってフォトレジストパターンを形成することで、パターンの均一度を著しく向上することができる。

50

【0037】

本発明によるパターン形成方法において、露光前及び／または露光後にベーク工程をさらに行うことができ、前記ベーク工程は、70～200の温度で行われることが好ましい。

【0038】

このような本発明の反射防止膜の組成物及びパターン形成方法は、主にArF光源(193nm)を使用する超微細パターン形成工程に適用されるが、水を媒質にして使用される場合、一層短い波長の光源、すなわち、F2、EUVなどを使用して行われる超微細パターン形成工程にも同様に適用される。ここで、このような光源を使用する前記露光工程は、0.1乃至50mJ/cm²の露光エネルギーで行われることが好ましい。

10

【0039】

一方、本発明のパターン形成方法において、前記現像工程は、アルカリ現像液を用いて行われるが、特に、前記アルカリ現像液には、0.01乃至5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を使用することが好ましい。

【0040】

また、本発明は、本発明の上部反射防止膜用組成物を半導体素子の製造工程に使用する用途を提供する。すなわち、本発明の上部反射防止膜用組成物は、超微細パターン形成工程の他にも、多様な半導体素子の製造工程に使用でき、乱反射を最小化することができる。

【0041】

ただ、各工程の種類によって、当業者に自明な通常の方法で前記上部反射防止膜用組成物が適用されるので、本発明の反射防止膜の組成物を半導体素子の各製造工程に適用する方法に対する具体的な開示は、省略することにする。

20

【発明の効果】

【0042】

本発明による上部反射防止膜用組成物によって製造された上部放射反射膜は、1)透過度が96%以上で光源に対して透明であること、2)屈折率が1.4～2.0の範囲であること、3)感光剤を溶解しないこと、4)露光時、水に溶解されないこと、5)現像時、現像液によく溶解されること、6)パターンの形成時、垂直のパターンを得ること、などのイメージンリソグラフィ用上部反射防止膜としての条件を全て満たす。

30

【0043】

特に、本発明による上部反射防止膜用組成物は、上部反射防止膜のコーティング時、上部反射防止膜用組成物によって感光剤の上部にある光酸発生剤の一部が溶解されることで、上部が厚い形態の断面になることを防止する。

【0044】

よって、本発明による上部反射防止膜は、イメージンリソグラフィで適用されるとともに、上部における反射度などを減少することで、CD変動を最小化することができる。したがって、前記上部反射防止膜用組成物を用いてフォトレジストパターンを形成する場合、微細なパターン形成が可能になり、50nm級以下の半導体素子を効率的に開発することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

以下、本発明の実施例に基づいて、本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本実施例は、本発明の権利範囲を限定するものでなく、例示として提示されたものである。

【実施例1】

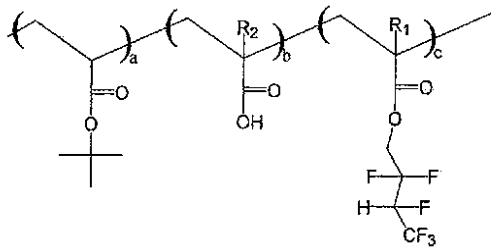
【0046】

上部反射防止膜用三元共重合体；ポリ(t-ブチルアクリレート-メタクリル酸-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルアクリレート)の製造：

t-ブチルアクリレート3g、メタクリル酸2.5g、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート4.5gおよびAIBN0.2gをアセトン溶媒50g

50

に溶かした後、67 の温度で6時間の間重合反応させた。この重合反応が終了した後、水を入れて沈澱してフィルタリングし、真空乾燥し、下記化8のポリ(t-ブチルアクリレート-メタクリル酸-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)を収率72%で収得した。前記三元共重合体に対するNMRグラフは、図1に示した。
【化8】



10

[上記式で、 R_1 および R_2 は、メチル基を示し、 a 、 b 、 c は、各単量体のモル分率であって、各 a 、 b 、 c はそれぞれ0.05乃至0.9の範囲に存在し、且つ a 、 b 、 c の総和は1になる。]

【実施例2】

【0047】

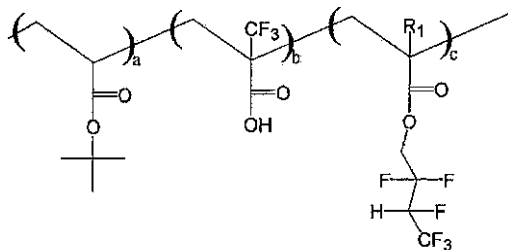
上部反射防止膜用三元共重合体；ポリ(t-ブチルアクリレート-2-(トリフルオロメチル)アクリル酸-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)の製造：

20

t-ブチルアクリレート5g、2-(トリフルオロメチル)アクリル酸2.5g、2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート2.5g及びAIBN0.2gをアセトン50gに溶かした後、67 の温度で6時間の間重合反応させた。この重合反応が終了した後、水を入れて沈澱してフィルタリングし、真空乾燥し、下記化9のポリ(t-ブチルアクリレート-2-(トリフルオロメチル)アクリル酸-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)を収率75%で収得した。前記三元共重合体に対するNMRグラフは、図2に示した。

【化9】

30



[上記式で、 R_1 は、メチル基を示し、 a 、 b 、 c は、各単量体のモル分率であって、各 a 、 b 、 c はそれぞれ0.05乃至0.9の範囲に存在し、且つ a 、 b 、 c の総和は1になる。]

40

【実施例3】

【0048】

上部反射防止膜用組成物の製造及びパターン形成実験：

前記実施例1で製造されたポリ(t-ブチルアクリレート-メタクリル酸-2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブチルメタクリレート)1.0g及びトリフェニルスルホンニウムペルフルオロオクタンスルホネート0.08gを60gのノルマルブタノールに溶かしてイメージソングラフィ用上部反射防止膜用組成物を製造した。

【0049】

50

ウエハー上にＪＳＲのＡＲ１２２１Ｊ感光剤を２００ｎｍコーティングした後、１３０で９０秒間ベークした。コーティングされた感光剤の上部に前記製造された上部反射防止膜用組成物を３０００ｒｐｍでコーティングした。コーティングした後、本発明による上部反射防止膜用組成物が水中で感光剤の保護膜になるかを確認するために、前記ウエハーを３分間水に浸漬した。その後、ＡｒＦ露光装置を用いて露光した後、再び１３０で９０秒間ベークした後、現像して図３のようなパターン写真を得た。図３に示すように、本発明による上部反射防止膜を使用した場合、パターンが垂直にしっかり形成されることが分かる。

【実施例４】

【００５０】

10

上部反射防止膜用組成物の製造及びパターン形成実験：

上部反射防止膜用三元共重合体として前記実施例２で製造されたポリ（ｔ－ブチルアクリレート－２－（トリフルオロメチル）アクリル酸－２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチルメタクリレート）を使用したことを除き、実施例３と同様な方式で、上部反射防止膜用組成物の製造及びパターン形成実験をした。

【００５１】

パターン形成実験で得た写真を図４に示した。図４に示すように、本発明による上部反射防止膜を使用した場合、パターンが垂直にしっかり形成されることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【００５２】

20

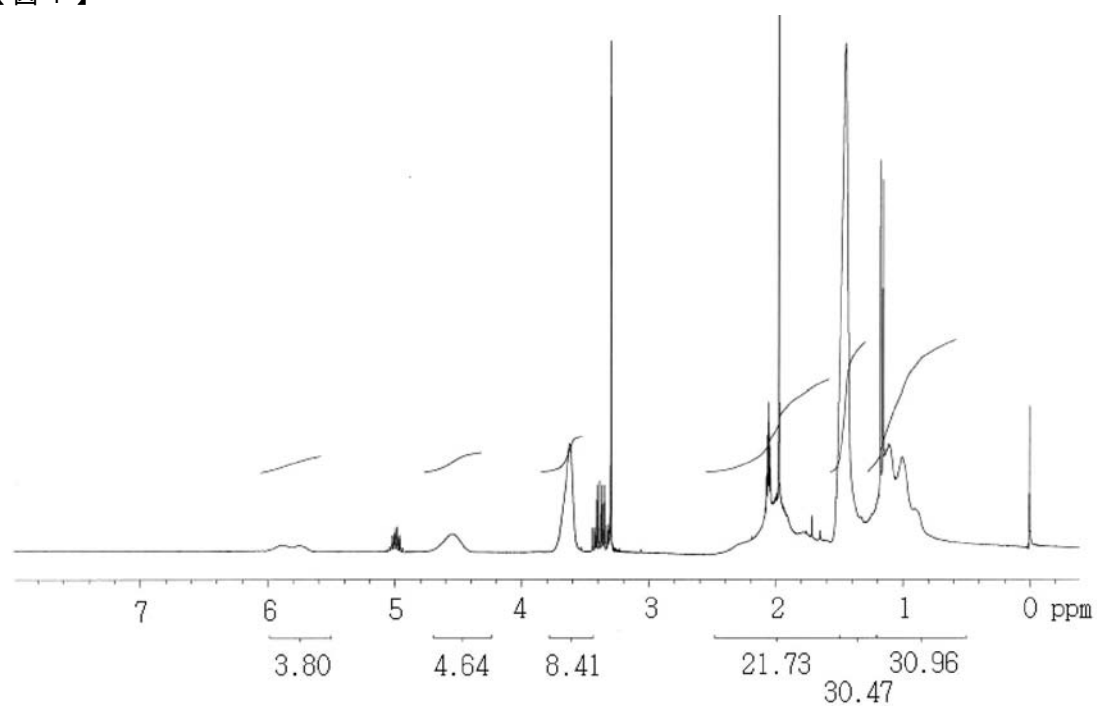
【図１】本発明の実施例１によって製造された上部反射防止膜用三元共重合体のＮＭＲグラフである。

【図２】本発明の実施例２によって製造された上部反射防止膜用三元共重合体のＮＭＲグラフである。

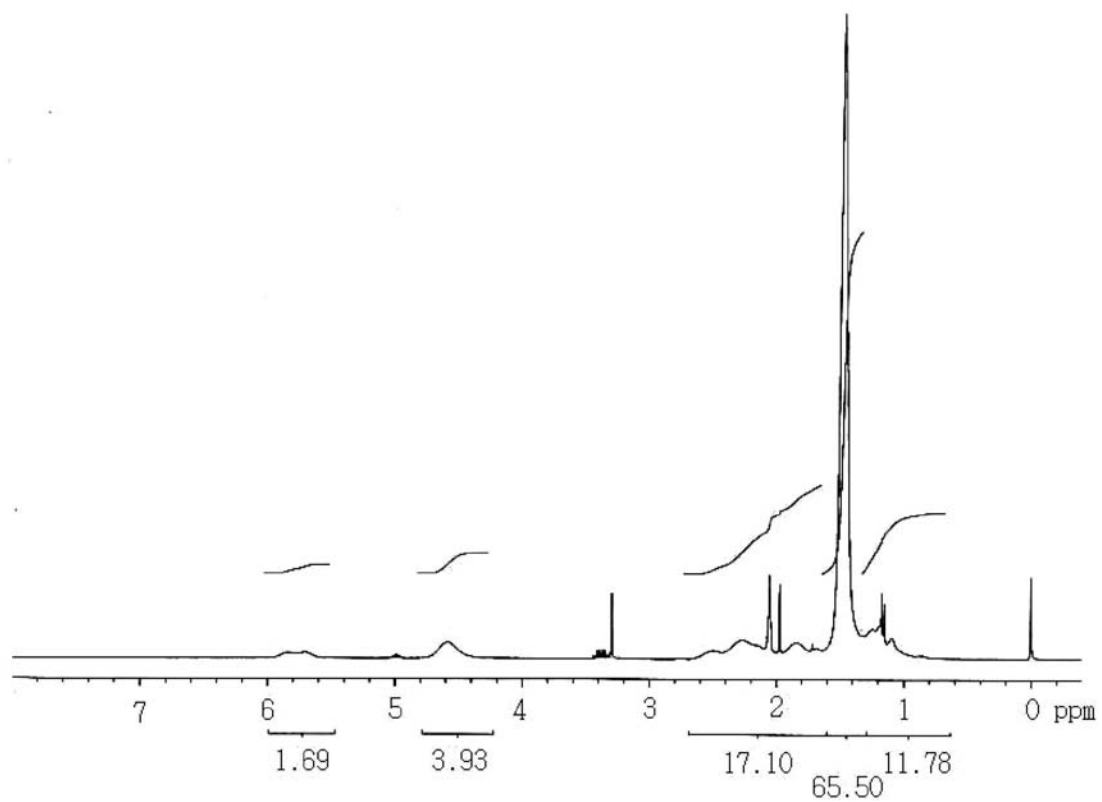
【図３】本発明の実施例３による上部反射防止膜用組成物を使用して半導体パターンを形成した場合、その８０ｎｍＬ／Ｓパターンを示した写真である。

【図４】本発明の実施例４による上部反射防止膜用組成物を使用して半導体パターンを形成した場合、その８０ｎｍＬ／Ｓパターンを示した写真である。

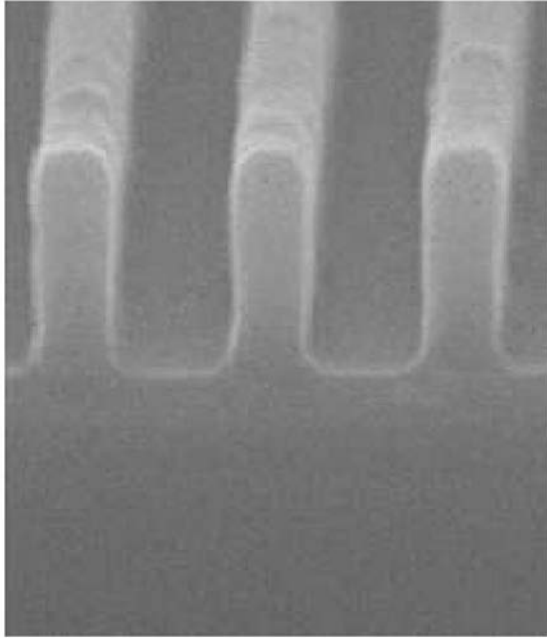
【図 1】



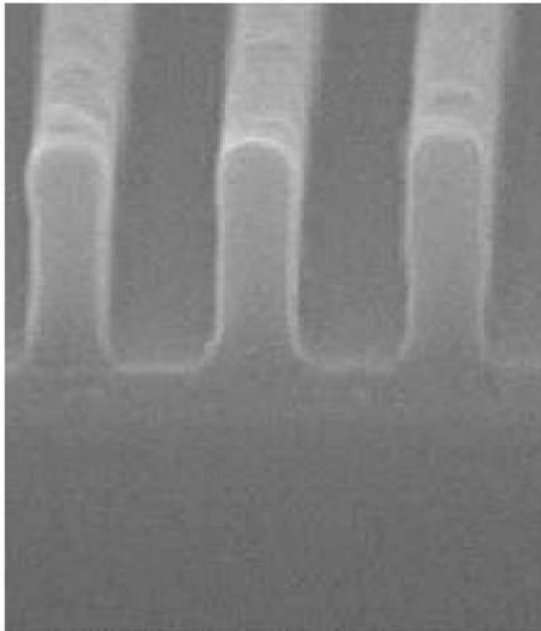
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジャエ チャン ユン
大韓民国 ソウル カントン - グ サンギル - ドン ユゴン 7 ダンジ サンギル ユゴン ア
パートメント 724 - 303
- (72)発明者 チェオル キュ ボク
大韓民国 ギュンギ - ドー イーチョン - シ ジュンボ - ドン シンハン アパートメント 10
9 - 1103
- (72)発明者 チャン ムーン リム
大韓民国 ギュンギ - ドー イーチョン - シ ブバル - エウプ アミ - リ ヒュンダエ 3チャ
アパートメント 301 - 1005
- (72)発明者 スーン チャン ムーン
大韓民国 ギュンギ - ドー ヨンギン - シ プーンデオクチェオン - ドン スジ 2ジク イムワ
ン アパートメント 301 - 401

審査官 倉本 勝利

- (56)参考文献 特開平04 - 142542 (JP, A)
特開2001 - 154362 (JP, A)
国際公開第03 / 057678 (WO, A1)
特開2005 - 316387 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/004 - 7/06 ; 7/075 - 7/115 ;
7/16 - 7/18