

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5440468号
(P5440468)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月27日(2013.12.27)

(51) Int.Cl.	F 1
G 0 3 F 7/039	(2006.01) G O 3 F 7/039 6 0 1
G 0 3 F 7/038	(2006.01) G O 3 F 7/038 6 0 1
H 0 1 L 21/027	(2006.01) H O 1 L 21/30 5 0 2 R
C 0 8 F 220/28	(2006.01) H O 1 L 21/30 5 6 9 E
C 0 8 F 212/32	(2006.01) C O 8 F 220/28

請求項の数 12 (全 74 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-227196 (P2010-227196)
(22) 出願日	平成22年10月7日(2010.10.7)
(65) 公開番号	特開2011-170316 (P2011-170316A)
(43) 公開日	平成23年9月1日(2011.9.1)
審査請求日	平成24年10月26日(2012.10.26)
(31) 優先権主張番号	特願2010-9869 (P2010-9869)
(32) 優先日	平成22年1月20日(2010.1.20)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
(74) 代理人	100124590 弁理士 石川 武史
(72) 発明者	畠山 潤 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究 所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸不安定基で置換又は非置換のナフトール基を有する繰り返し単位を含有する高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶媒とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

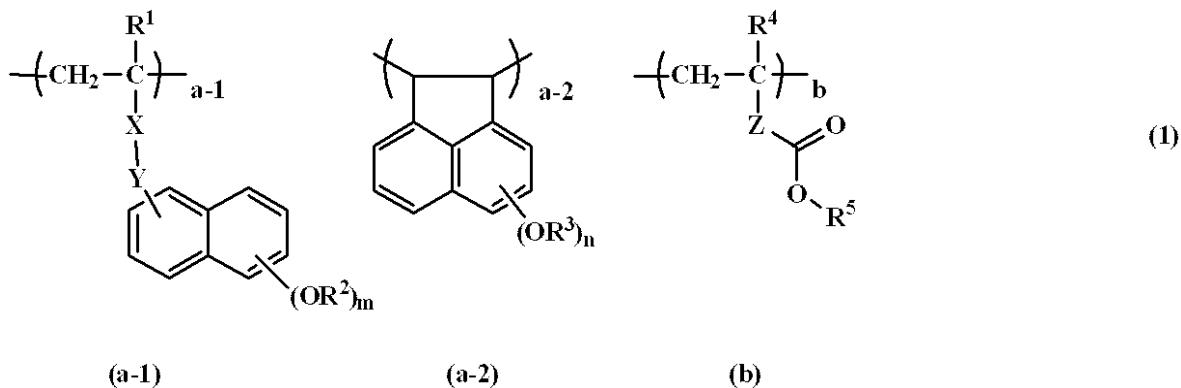
【請求項 2】

酸不安定基で置換又は非置換のナフトール基を有する繰り返し単位と酸不安定基で置換されたカルボキシル基を有する繰り返し単位とを含む高分子化合物と、酸発生剤と有機溶媒とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】

高分子化合物が、下記一般式(1)に示される繰り返し単位(a-1)及び(a-2)と繰り返し単位(b)を有するものであることを特徴とする請求項1又は2記載のパターン形成方法。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^4 は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、エーテル基、 $-C(=O)-O-$ 、又は $-C(=O)-NH-$ であり、Yは単結合、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又は炭素数6~10のアリーレン基で、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 m 、 n は1又は2であり、 R^2 、 R^3 は水素原子又は酸不安定基を示し、 R^5 は酸不安定基を示す。Zは単結合又は $-C(=O)-O-R^6-$ であり、 R^6 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、又はナフチレン基である。 $a-1$ 、 $a-2$ 、 b は0 $a-1 < 1.0$ 、0 $a-2 < 1.0$ 、0 $b < 1.0$ 、0 $< a-1 + a-2 < 1.0$ 、0 $< a-1 + a-2 + b < 1.0$ の範囲である。)

【請求項4】

現像液が、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘptaノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、酢酸フェニル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸-2-フェニルエチルから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

高エネルギー線による露光が、波長193nmのArFエキシマレーザーによる液浸リソグラフィー、波長13.5nmのEUVリソグラフィー、又は電子線リソグラフィーであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のパターン形成方法。

【請求項 6】

波長193nmのArFエキシマレーザーによる液浸リソグラフィーにおいて、ドットのシフターパターンが配置されたハーフトーン位相シフトマスクを用い、ドット部分に現像後のホールパターンを形成することを特徴とする請求項5記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

波長 193 nm の ArF エキシマレーザーによる液浸リソグラフィーにおいて、格子状のシフターパターンが配置されたハーフトーン位相シフトマスクを用い、格子状のシフターパターンの交点に現像後のホールパターンを形成することを特徴とする請求項 5 記載のパターン形成方法。

形成方法

ハニーピッチ以下のライン幅による格子状の第1のシフターと 第1のシフター上に第

1 のシフターの線幅よりもウエハー上の寸法で 2 ~ 3 0 nm 太い第 2 のシフターが配列された位相シフトマスクを用い、太いシフターが配列されたところだけにホールパターンを形成することを特徴とする請求項 7 記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

ハーフピッチ以下のライン幅による格子状の第 1 のシフターと、第 1 のシフター上に第 1 のシフターの線幅よりもウエハー上の寸法で 2 ~ 1 0 0 nm 太いドットパターンの第 2 のシフターが配列された位相シフトマスクを用い、太いシフターが配列されたところだけにホールパターンを形成することを特徴とする請求項 7 記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

ドットパターン又は格子状パターンが透過率 3 ~ 1 5 % のハーフトーン位相シフトマスクであることを特徴とする請求項 6 乃至 9 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。 10

【請求項 11】

酸不安定基で置換又は非置換のナフトール基を有する繰り返し単位を含有する高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶媒とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理後に保護膜を形成し、高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて保護膜と未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とする請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。

【請求項 12】

保護膜を形成する材料として、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパンノール残基を有する高分子化合物をベースとしてアミノ基又はアミン塩を有する化合物を添加した材料、あるいは前記高分子化合物中にアミノ基又はアミン塩を有する繰り返し単位を共重合したポリマーをベースとした材料を、炭素数 4 以上のアルコール系溶剤、炭素数 8 ~ 1 2 のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させたものを用いることを特徴とする請求項 1 1 記載のパターン形成方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、露光後、酸と熱によって脱保護反応を行い、特定の有機溶剤による現像によって未露光部分が溶解し、露光部分が溶解しないネガティブトーンを形成するためのパターン形成方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

近年、LSI の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。レジストパターン形成の際に使用する露光光として、1980 年代には水銀灯の g 線 (436 nm) もしくは i 線 (365 nm) を光源とする光露光が広く用いられた。更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、1990 年代の 64M ピット (加工寸法が 0.25 μm 以下) DRAM (ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー) 以降の量産プロセスには、露光光源として i 線 (365 nm) に代わって短波長の KrF エキシマレーザー (248 nm) が利用された。しかし、更に微細な加工技術 (加工寸法が 0.2 μm 以下) を必要とする集積度 256M 及び 1G 以上の DRAM の製造には、より短波長の光源が必要とされ、10 年ほど前から ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いたフォトグラフィーが本格的に検討されてきた。当初 ArF リソグラフィーは 180 nm ノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrF エキシマリソグラフィーは 130 nm ノードデバイス量産まで延命され、ArF リソグラフィーの本格適用は 90 nm ノードからである。更に、NA を 0.9 にまで高めたレンズと組み合わせて 65 nm ノードデバイスの量産が行われている。次の 45 nm ノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長 157 nm の F₂ リソグラフィーが候補に挙がった。しかしながら、投影レンズに高価な CaF₂ 単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて 40

低いためのハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジスト膜のエッチング耐性低下等の種々問題により、F₂リソグラフィーの開発が中止され、ArF液浸リソグラフィーが導入された。

【0003】

ArF液浸リソグラフィーにおいては、投影レンズとウエハーの間に屈折率1.44の水がパーシャルフィル方式によって挿入され、これによって高速スキャンが可能となり、NA1.3級のレンズによって45nmノードデバイスの量産が行われている。

【0004】

32nmノードのリソグラフィー技術としては、波長13.5nmの真空紫外光(EUV)リソグラフィーが候補に挙げられている。EUVリソグラフィーの問題点としてはレーザーの高出力化、レジスト膜の高感度化、高解像度化、低ラインエッジラフネス(LWR)化、無欠陥MoSi積層マスク、反射ミラーの低収差化等が挙げられ、克服すべき問題が山積している。

【0005】

32nmノードのもう一つの候補の高屈折率液浸リソグラフィーは、高屈折率レンズ候補であるLUGAの透過率が低いことと、液体の屈折率が目標の1.8に届かなかったことによって開発が中止された。

【0006】

ここで最近注目を浴びているのは1回目の露光と現像でパターンを形成し、2回目の露光で1回目のパターンの丁度間にパターンを形成するダブルパターンングプロセスである。ダブルパターンングの方法としては多くのプロセスが提案されている。例えば、1回目の露光と現像でラインとスペースが1:3の間隔のフォトレジストパターンを形成し、ドライエッ칭で下層のハードマスクを加工し、その上にハードマスクをもう1層敷いて1回目の露光のスペース部分にフォトレジスト膜の露光と現像でラインパターンを形成してハードマスクをドライエッ칭で加工して初めのパターンのピッチの半分のラインアンドスペースパターンを形成する方法である。また、1回目の露光と現像でスペースとラインが1:3の間隔のフォトレジストパターンを形成し、ドライエッ칭で下層のハードマスクをドライエッ칭で加工し、その上にフォトレジスト膜を塗布してハードマスクが残っている部分に2回目のスペースパターンを露光しハードマスクをドライエッ칭で加工する。いずれも2回のドライエッ칭でハードマスクを加工する。

【0007】

ラインパターンに比べてホールパターンは微細化が困難である。従来法で細かなホールを形成するために、ポジ型レジスト膜にホールパターンマスクを組み合わせてアンダー露光で形成しようとすると、露光マージンが極めて狭くなってしまう。そこで、大きなサイズのホールを形成し、サーマルフローTMやRELACSTM法等で現像後のホールをシュリンクする方法が提案されている。しかしながら、現像後のパターンサイズとシュリンク後のサイズの差が大きく、シュリンク量が大きいほど制御精度が低下する問題がある。また、ホールシュリンク法ではホールのサイズは縮小可能であるがピッチを狭くすることはできない。

【0008】

ポジ型レジスト膜を用いてダイポール照明を用いてX方向のラインパターンを形成し、レジストパターンを硬化させ、その上にもう一度レジスト組成物を塗布し、ダイポール照明でY方向のラインパターンを露光し、格子状ラインパターンのすきまよりホールパターンを形成する方法(非特許文献1: Proc. SPIE Vol. 5377, p. 255 (2004))が提案されている。高コントラストなダイポール照明によるX、Yラインを組み合わせることによって広いマージンでホールパターンを形成できるが、上下に組み合わされたラインパターンを寸法精度高くエッ칭することはむずかしい。X方向ラインのレベンソン型位相シフトマスクとY方向ラインのレベンソン型位相シフトマスクを組み合わせてネガ型レジスト膜を露光してホールパターンを形成する方法が提案されている(非特許文献2: IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1

10

20

30

40

50

996)。但し、架橋型ネガ型レジスト膜は超微細ホールの限界解像度がブリッジマージンで決まるために、解像力がポジ型レジストに比べて低い欠点がある。

【0009】

X方向のラインとY方向のラインの2回露光を組み合わせて露光し、これを画像反転によってネガパターンにすることによって形成されるホールパターンは、高コントラストなラインパターンの光を用いることによって形成が可能であるために、従来の方法よりもより狭ピッチでかつ微細なホールを開口できる。しかしながら、この場合マスクを交換しながらの2回の露光を行う必要があるため、これによるスループットの低下と、2回の露光の位置ずれが問題となる。

【0010】

非特許文献3(Proc. SPIE Vol. 7274, p. 72740N(2009))では、以下3つの方法による画像反転によるホールパターンの作成が報告されている。

即ち、ポジ型レジスト組成物のX、Yラインのダブルダイポールの2回露光によりドットパターンを作製し、この上にLPCVDで SiO_2 膜を形成し、 O_2 -RIEでドットをホールに反転させる方法、加熱によってアルカリ可溶で溶媒不溶になる特性のレジスト組成物を用いて同じ方法でドットパターンを形成し、この上にフェノール系のオーバーコート膜を塗布してアルカリ現像によって画像反転させてホールパターンを形成する方法、ポジ型レジスト組成物を用いてダブルダイポール露光、有機溶剤現像による画像反転によってホールを形成する方法である。これも前述の通り2回露光の問題点を有している。

【0011】

ここで、有機溶剤現像によるネガパターンの作製は古くから用いられている手法である。環化ゴム系のレジスト組成物はキシレン等のアルケンを現像液として用いており、ポリ-t-ブトキシカルボニルオキシスチレンベースの初期の化学增幅型レジスト組成物はアニソールを現像液としてネガパターンを得ていた。

【0012】

近年、有機溶剤現像が再び脚光を浴びている。ポジティブトーンでは達成できない非常に微細なホールパターンをネガティブトーンの露光で解像するために、解像性の高いポジ型レジスト組成物を用いた有機溶剤現像でネガパターンを形成するのである。更に、アルカリ現像と有機溶剤現像の2回の現像を組み合わせることにより、2倍の解像力を得る検討も進められている。

有機溶剤によるネガティブトーン現像用のArFレジスト組成物としては、従来型のポジ型ArFレジスト組成物を用いることができ、特許文献1~6(特開2008-281974号公報、特開2008-281975号公報、特開2008-281980号公報、特開2009-53657号公報、特開2009-25707号公報、特開2009-25723号公報)にパターン形成方法が示されている。

【0013】

これらの出願において、ヒドロキシアダマンタンメタクリレートを共重合、ノルボルナンラクトンメタクリレートを共重合、あるいはカルボキシル基、スルホ基、フェノール基、チオール基等の酸性基を2種以上の酸不安定基で置換したメタクリレート、環状の酸安定基エステルを有するメタクリレートを共重合した有機溶剤現像用レジスト組成物及びこれを用いたパターン形成方法が提案されている。

有機溶剤現像プロセスにおいて、レジスト膜上に保護膜を適用するパターン形成方法としては、特開2008-309878号公報(特許文献7)に公開されている。

有機溶剤現像プロセスにおいて、レジスト組成物としてスピンドルコート後のレジスト膜表面に配向して撥水性を向上させる添加剤を用いて、トップコートを用いないパターン形成方法としては、特開2008-309879号公報(特許文献8)に示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開 2008 - 281974 号公報
 【特許文献 2】特開 2008 - 281975 号公報
 【特許文献 3】特開 2008 - 281980 号公報
 【特許文献 4】特開 2009 - 53657 号公報
 【特許文献 5】特開 2009 - 25707 号公報
 【特許文献 6】特開 2009 - 25723 号公報
 【特許文献 7】特開 2008 - 309878 号公報
 【特許文献 8】特開 2008 - 309879 号公報

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献 1】 Proc. SPIE Vol. 5377, p. 255 (2004)

【非特許文献 2】 IEEE IEDM Tech. Digest 61 (1996)

【非特許文献 3】 Proc. SPIE Vol. 7274, p. 72740N (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

脱保護反応によって酸性のカルボキシル基などが生成し、アルカリ現像液に溶解するポジ型レジストシステムに比べると、有機溶剤現像の溶解コントラストは低い。アルカリ現像液の場合、未露光部と露光部のアルカリ溶解速度の割合は 1,000 倍以上の違いがあるが、有機溶剤現像の場合 10 倍程度の違いしかない。前述の特許文献 1 ~ 6 には、従来型のアルカリ水溶液現像型のフォトレジスト組成物が記載されているが、有機溶剤現像における溶解コントラスト差を大きくするための新規な材料開発が望まれている。

ネガティブ現像でホールを形成しようとする場合、ホールの外側は光が当たっており、酸が過剰に発生している。酸がホールの内側に拡散してくるとホールが開口しなくなるため、酸拡散の制御も重要である。

PEB 中に露光部の酸が蒸発し、未露光部に付着すると、アルカリ現像後のポジ型パターンではトップ形状が丸くなったり、膜減りが生じたりする。有機溶剤によるネガティブ現像では、その逆となり、ホールが開口しなかったり、ホール上部の開口サイズが小さくなったりすると考えられる。

フォトレジスト膜の上に保護膜を敷くことは PEB 中の酸の蒸発を防いでネガティブ現像後のホールの開口不良を防ぐことに対して効果的ではあるが、これだけでは不十分である。更に保護膜を用いないレジスト膜については、保護膜を用いる場合よりもネガティブ現像後のホールの開口不良問題は深刻である。

【0017】

本発明は、有機溶剤現像において溶解コントラストを大きくすることが可能なフォトレジスト組成物及び特に 1 回の露光と現像によってホールパターンを形成するための格子状のパターンが配置されたマスクを用いてポジネガ反転によってホールパターンを形成するパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記課題を解決するために、本発明者らは種々の検討を行った結果、酸不安定基で置換あるいは未置換のナフトル基を有する繰り返し単位と、酸による脱保護反応によってカルボキシル基が発生する繰り返し単位とを共重合したポリマーを用いることによって、有機溶剤現像における溶解コントラストが向上し、同時に酸の拡散を制御することによってポジネガ反転によって得られたホールパターンの感度、解像性とフォーカスマージン及び寸法均一性が向上することを見出した。

【0019】

従って、本発明は、下記のパターン形成方法を提供する。

10

20

30

40

50

請求項 1 :

酸不安定基で置換又は非置換のナフトール基を有する繰り返し単位を含有する高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶媒とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

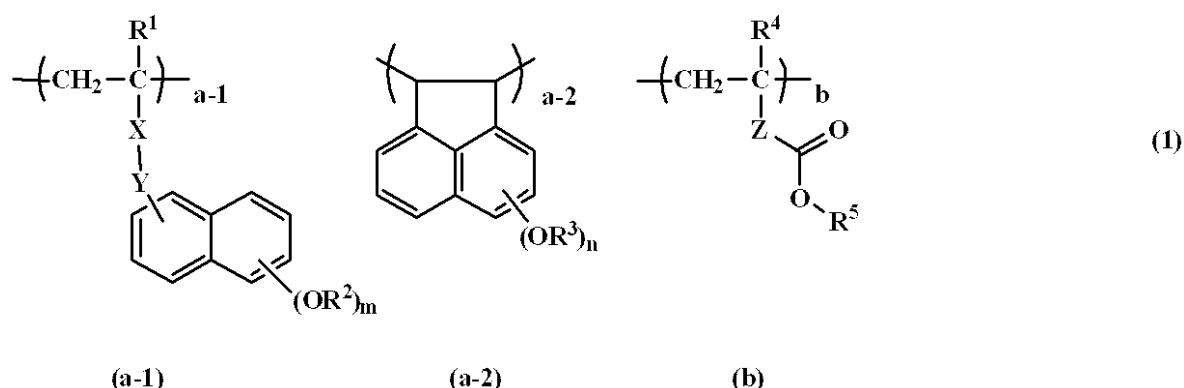
請求項 2 :

酸不安定基で置換又は非置換のナフトール基を有する繰り返し単位と酸不安定基で置換されたカルボキシル基を有する繰り返し単位とを含む高分子化合物と、酸発生剤と有機溶媒とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理後に高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

請求項 3 :

高分子化合物が、下記一般式(1)に示される繰り返し単位(a-1)及び(a-2)と繰り返し単位(b)を有するものであることを特徴とする請求項1又は2記載のパターン形成方法。

【化 1】



(式中、R¹、R⁴は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、エーテル基、-C(=O)-O-、又は-C(=O)-NH-であり、Yは単結合、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又は炭素数6~10のアリーレン基で、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。m、nは1又は2であり、R²、R³は水素原子又は酸不安定基を示し、R⁵は酸不安定基を示す。Zは単結合又は-C(=O)-O-R⁶-であり、R⁶は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、又はナフチレン基である。a-1、a-2、bは0 a-1<1.0、0 a-2<1.0、0 b<1.0、0<a-1+a-2<1.0、0<a-1+a-2+b 1.0の範囲である。)

請求項 4 :

現像液が、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、酢酸フェニル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸-2-フェニルエチルから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載

のパターン形成方法。

請求項 5 :

高エネルギー線による露光が、波長 193 nm の ArF エキシマレーザーによる液浸リソグラフィー、波長 13.5 nm の EUV リソグラフィー、又は電子線リソグラフィーであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。

請求項 6 :

波長 193 nm の ArF エキシマレーザーによる液浸リソグラフィーにおいて、ドットのシフターパターンが配置されたハーフトーン位相シフトマスクを用い、ドット部分に現像後のホールパターンを形成することを特徴とする請求項 5 記載のパターン形成方法。

請求項 7 :

波長 193 nm の ArF エキシマレーザーによる液浸リソグラフィーにおいて、格子状のシフターパターンが配置されたハーフトーン位相シフトマスクを用い、格子状のシフター格子の交点に現像後のホールパターンを形成することを特徴とする請求項 5 記載のパターン形成方法。

請求項 8 :

ハーフピッチ以下のライン幅による格子状の第 1 のシフターと、第 1 のシフター上に第 1 のシフターの線幅よりもウエハー上の寸法で 2 ~ 30 nm 太い第 2 のシフターが配列された位相シフトマスクを用い、太いシフターが配列されたところだけにホールパターンを形成することを特徴とする請求項 7 記載のパターン形成方法。

請求項 9 :

ハーフピッチ以下のライン幅による格子状の第 1 のシフターと、第 1 のシフター上に第 1 のシフターの線幅よりもウエハー上の寸法で 2 ~ 100 nm 太いドットパターンの第 2 のシフターが配列された位相シフトマスクを用い、太いシフターが配列されたところだけにホールパターンを形成することを特徴とする請求項 7 記載のパターン形成方法。

請求項 10 :

ドットパターン又は格子状パターンが透過率 3 ~ 15 % のハーフトーン位相シフトマスクであることを特徴とする請求項 6 乃至 9 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。

請求項 11 :

酸不安定基で置換又は非置換のナフトル基を有する繰り返し単位を含有する高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶媒とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、加熱処理後に保護膜を形成し、高エネルギー線で上記レジスト膜を露光し、加熱処理後に有機溶剤による現像液を用いて保護膜と未露光部を溶解させ、露光部が溶解しないネガ型パターンを得ることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項記載のパターン形成方法。

請求項 12 :

保護膜を形成する材料として、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパンノール残基を有する高分子化合物をベースとしてアミノ基又はアミン塩を有する化合物を添加した材料、あるいは前記高分子化合物中にアミノ基又はアミン塩を有する繰り返し単位を共重合したポリマーをベースとした材料を、炭素数 4 以上のアルコール系溶剤、炭素数 8 ~ 12 のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させたものを用いることを特徴とする請求項 11 記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0020】

酸不安定基で置換又は非置換のナフトル基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物と酸発生剤とを含むフォトレジスト膜は、有機溶剤による現像におけるポジネガ反転の画像形成において、未露光部分の溶解性が高く、露光部分の溶解性が低く溶解コントラストが高く、酸拡散を抑制する特徴を有する。このフォトレジスト膜を用いて格子状パターンのマスクを使って露光し、有機溶剤現像を行うことによって、微細なホールパターンを寸法制御よく形成することが可能となる。更にフォトレジスト膜上にアミノ基又はアミン塩を有する保護膜を適用させることによって、ホールパターンの開口不良を防ぎ、寸法均一性を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明に係るパターニング方法を説明するもので、(A)は基板上にフォトレジスト膜を形成した状態の断面図、(B)はフォトレジスト膜に露光した状態の断面図、(C)は有機溶剤で現像した状態の断面図である。

【図2】波長193nmのArFエキシマレーザーを用いたNA1.3レンズ、ダイポール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、s偏光でのピッチ90nm、ラインサイズ45nmのX方向ラインの光学像を示す。

【図3】同Y方向ラインの光学像を示す。

【図4】図3のY方向ラインと図2のX方向ラインの光学像を重ねたコントラストイメージを示す。 10

【図5】格子状のパターンが配されたマスクを示す。

【図6】NA1.3レンズ、クロス poole 照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、Azimuthally偏光照明でのピッチ90nm、幅30nmの格子状ラインパターンの光学像である。

【図7】NA1.3レンズ、クロス poole 照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、Azimuthally偏光照明でのピッチ90nm、一辺の幅が60nmの正四角形のドットパターンが配置されたマスクである。

【図8】同マスクにおける光学像コントラストである。

【図9】ピッチ90nmで、20nmラインの格子状パターン上に、ドットを形成したい部分に十字の太い交差ラインを配置したマスクを示す。 20

【図10】図9のマスクにおける光学像のコントラストイメージを示す。

【図11】ピッチ90nmで、15nmラインの格子状パターン上に、ドットを形成したい部分に太いドットを配置したマスクを示す。

【図12】図11のマスクにおける光学像のコントラストイメージを示す。

【図13】格子状パターンが配列されていないマスクを示す。

【図14】図13のマスクにおける光学像のコントラストイメージを示す。

【図15】実施例1-1における露光量と膜厚との関係を示すグラフである。

【図16】実施例1-2における露光量と膜厚との関係を示すグラフである。

【図17】実施例1-3における露光量と膜厚との関係を示すグラフである。 30

【図18】実施例1-4における露光量と膜厚との関係を示すグラフである。

【図19】比較例1-1における露光量と膜厚との関係を示すグラフである。

【図20】比較例1-2における露光量と膜厚との関係を示すグラフである。

【図21】ArF露光パターニング評価2,3で用いた格子状マスクを示す。

【図22】ArF露光パターニング評価4,5で用いた格子状の上にドットが配置されたパターンのマスクを示す。

【図23】ArF露光パターニング評価9で用いた格子状の上に太い格子が配置されたパターンのマスクを示す。

【図24】X方向のラインのコントラストを向上させるダイポール照明の露光機のアパチヤー形状を示す。 40

【図25】Y方向のラインのコントラストを向上させるダイポール照明の露光機のアパチヤー形状を示す。

【図26】クロス poole 照明の露光機のアパチヤー形状を示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

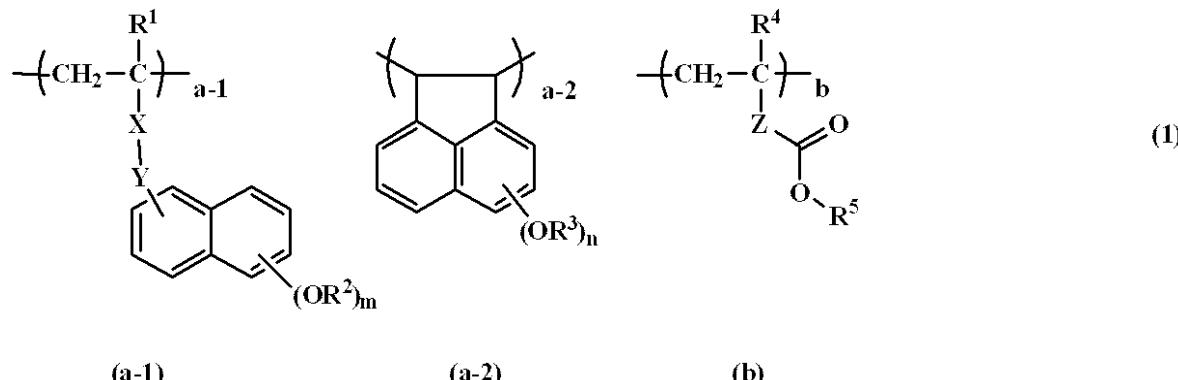
本発明は、上述したように酸不安定基で置換又は非置換のナフトール基を有する繰り返し単位と、好ましくは更に酸による脱保護反応によってカルボキシル基が発生する繰り返し単位とを共重合したポリマーをベースとするフォトレジスト組成物を塗布し、プリベークにより不要な溶剤を除去してレジスト膜を形成し、高エネルギー線で格子状のマスクパターンを用いて露光し、露光後加熱し、有機溶剤現像液で現像してネガ型パターンを得る 50

、ポジネガ反転を用いたパターン形成方法を提案するものである。

〔 0 0 2 3 〕

酸不安定基で置換又は非置換のナフトール基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(1)中の繰り返し卖位(a-1)及び(a-2)である。

【化 2】

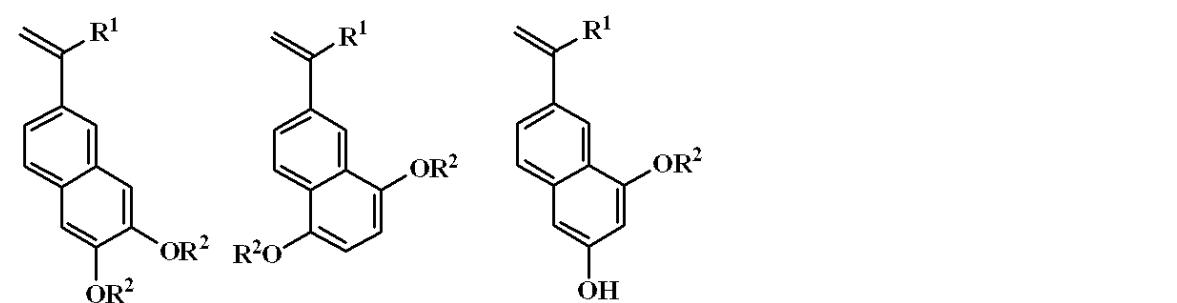
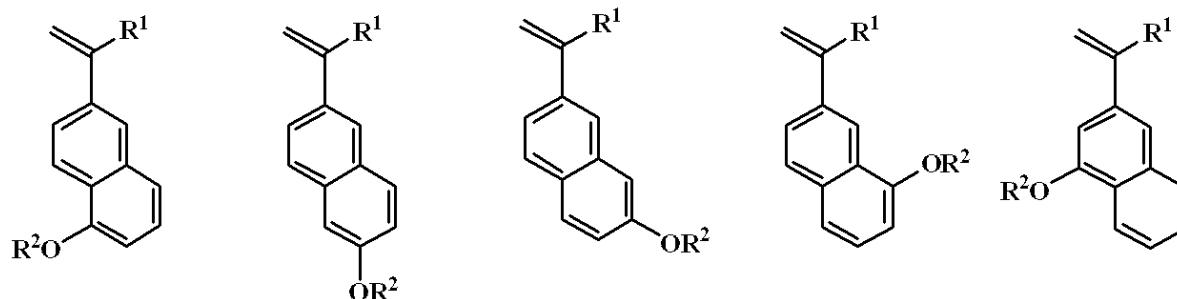
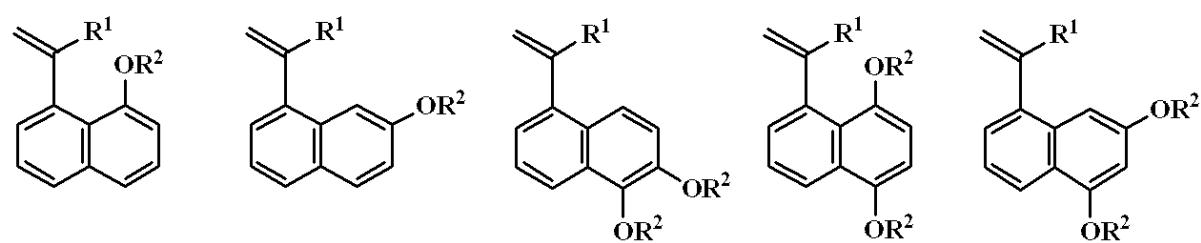
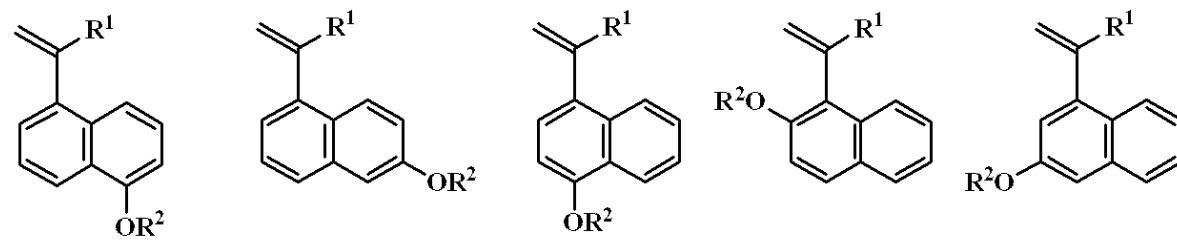


(式中、R¹、R⁴は同一又は異種の水素原子又はメチル基を示す。Xは単結合、エーテル基、-C(=O)-O-、又は-C(=O)-NH-であり、Yは単結合、炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、又は炭素数6~10のアリーレン基で、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。m、nは1又は2であり、R²、R³は水素原子又は酸不安定基を示し、R⁵は酸不安定基を示す。Zは単結合又は-C(=O)-O-R⁶-であり、R⁶は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基、エステル基、ラクトン環、ヒドロキシ基のいずれかを有していてもよく、又はナフチレン基である。a-1、a-2、bは0 a-1<1.0、0 a-2<1.0、0 b<1.0、0<a-1+a-2<1.0、0<a-1+a-2+b 1.0の範囲である。)

【 0 0 2 4 】

繰り返し単位 ($a - 1$)、($a - 2$)を得るためのモノマーは、具体的には下記のものを挙げることができる。なお、下記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は前述の通りである。

【化3】



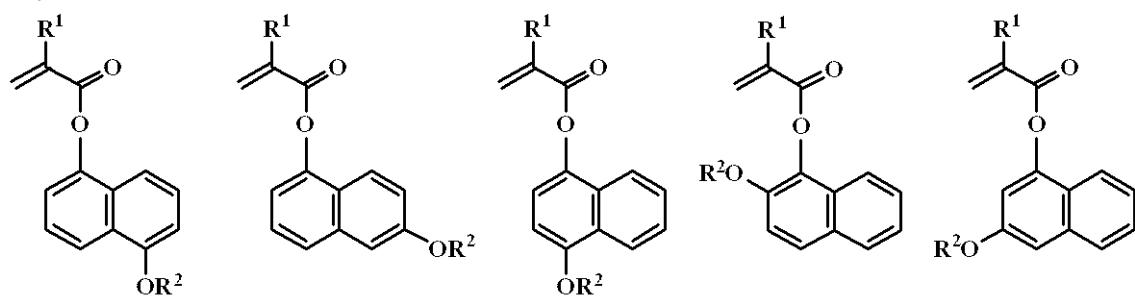
【0025】

10

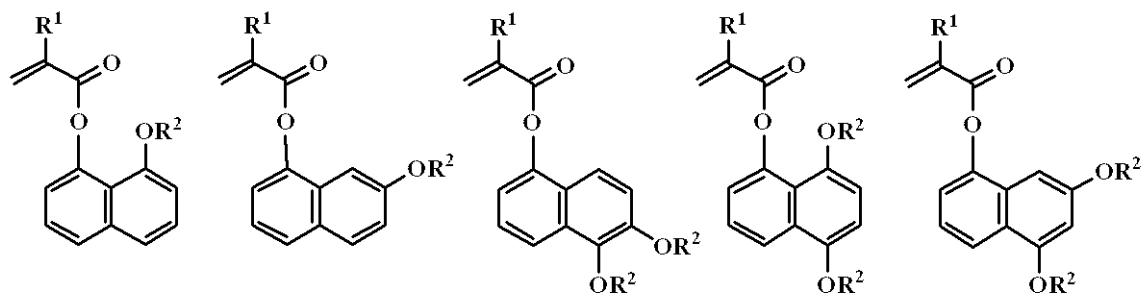
20

30

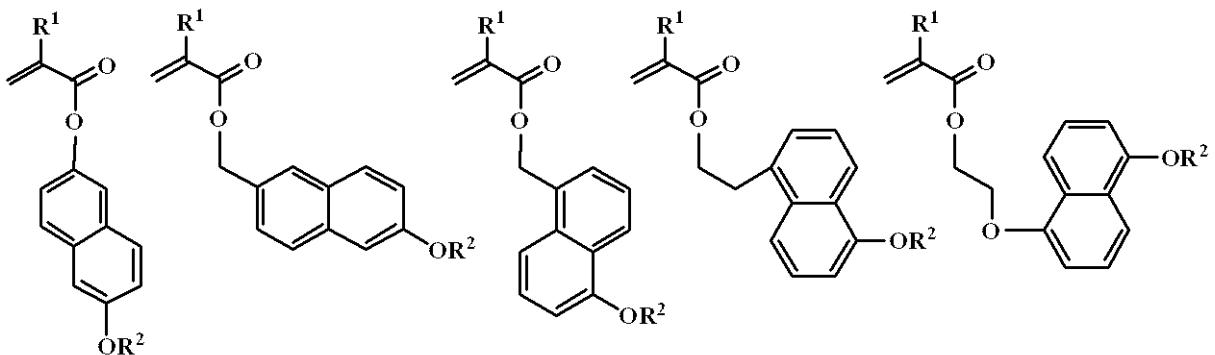
【化4】



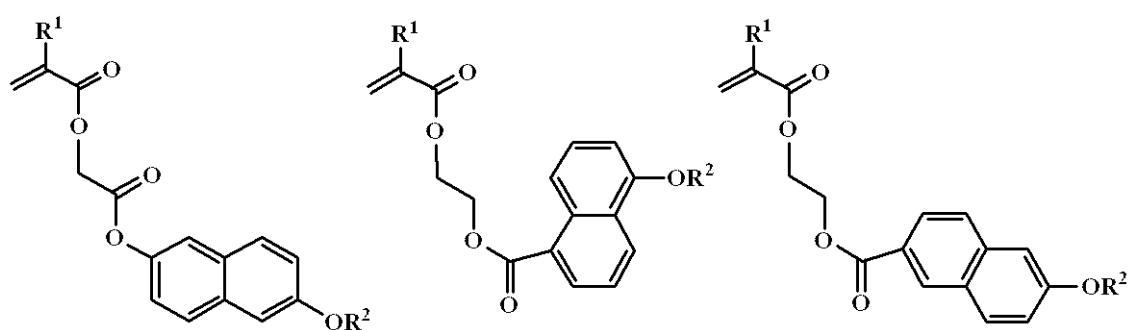
10



20

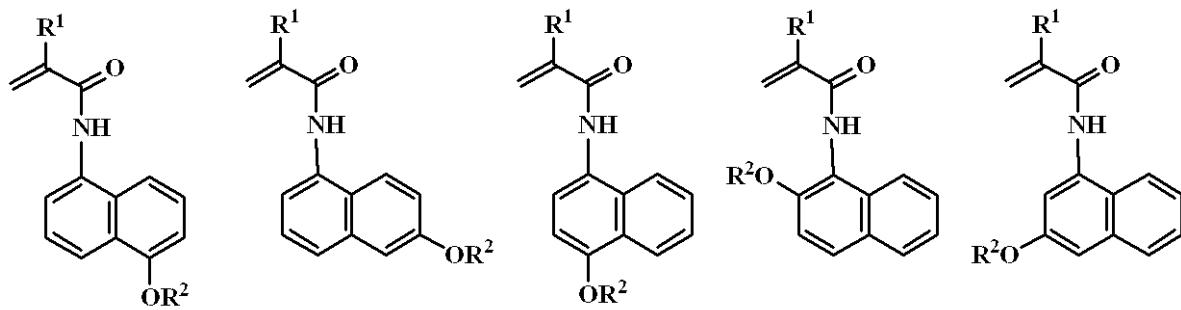


30

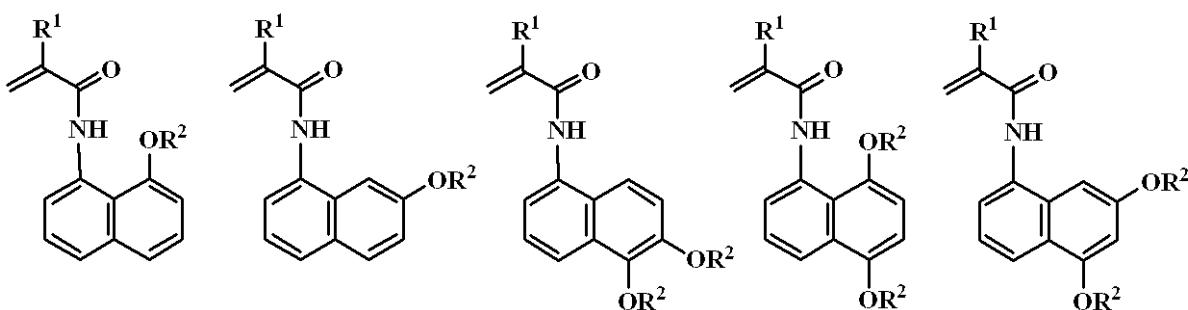


【0026】

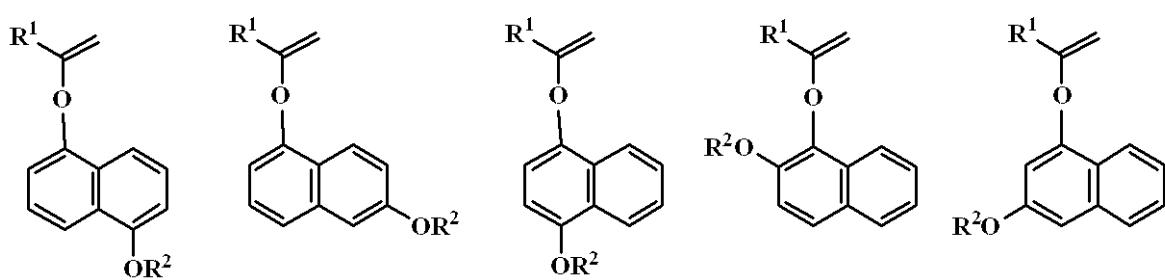
【化5】



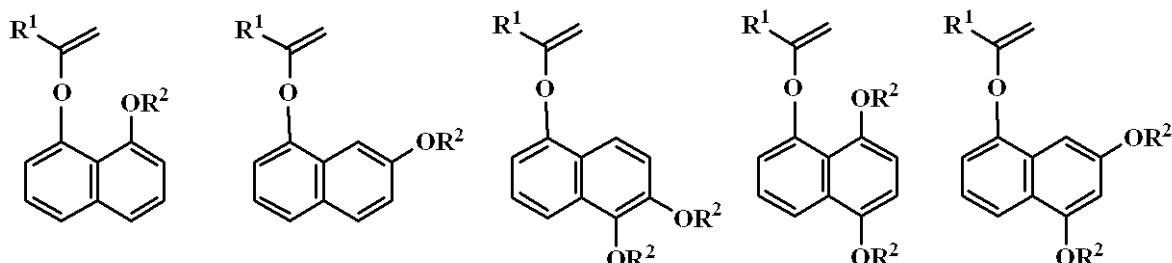
10



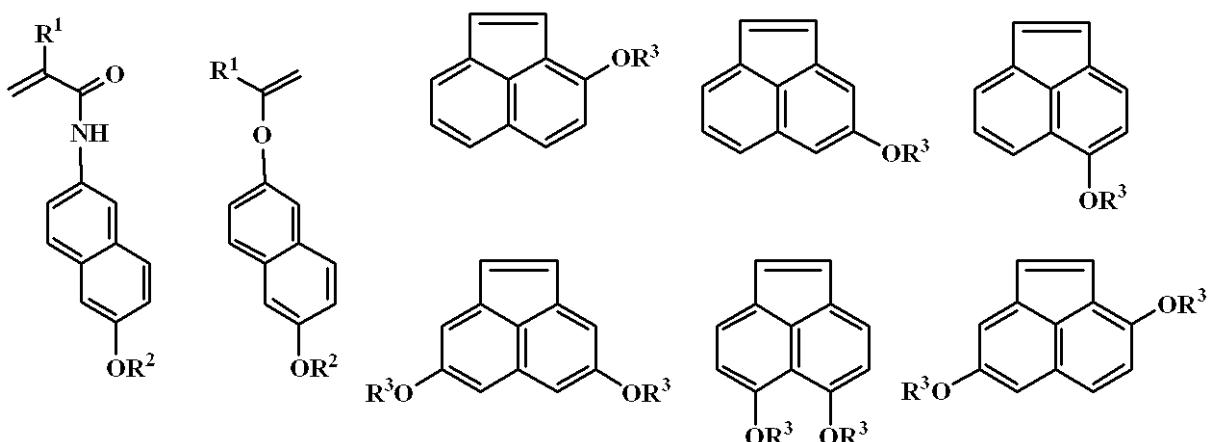
20



30



40



【0027】

50

本発明のパターン形成方法におけるポジネガ反転を行うための有機溶剤現像に適したレジスト組成物に用いるベース樹脂としては、上記一般式(1)中(a-1)、(a-2)で示される置換又は非置換のナフトールを有する繰り返し単位と、酸不安定基で置換されたカルボキシリル基を有する繰り返し単位(b)を含む高分子化合物を使用することが好ましい。

【0028】

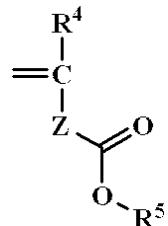
ナフトール基は、重合時に炭素数1～6のアシル基、あるいは酸不安定基で置換しておき、重合後脱保護することもできる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基、ピバロイル基が挙げられ、重合後の脱保護はアルカリ加水分解で行う。重合後に酸不安定基置換のまま用いる場合は、酸不安定基で置換されたナフトール含有モノマーを用いて重合を行う。酸不安定基は後述のものを用いることができ、重合後に酸によって脱保護する。この時、繰り返し単位(b)の酸不安定基のR⁵が脱保護しないようにするために、酢酸やシュウウ酸などの弱酸を触媒として脱保護を行う。重合後に脱保護を行うナフトールモノマーを保護する酸不安定基は弱酸で脱保護を行うことができるアセタール等が好ましい。

10

【0029】

ここで、繰り返し単位(b)を得るためのモノマーM_bは、下記式で示される。

【化6】



20

Mb

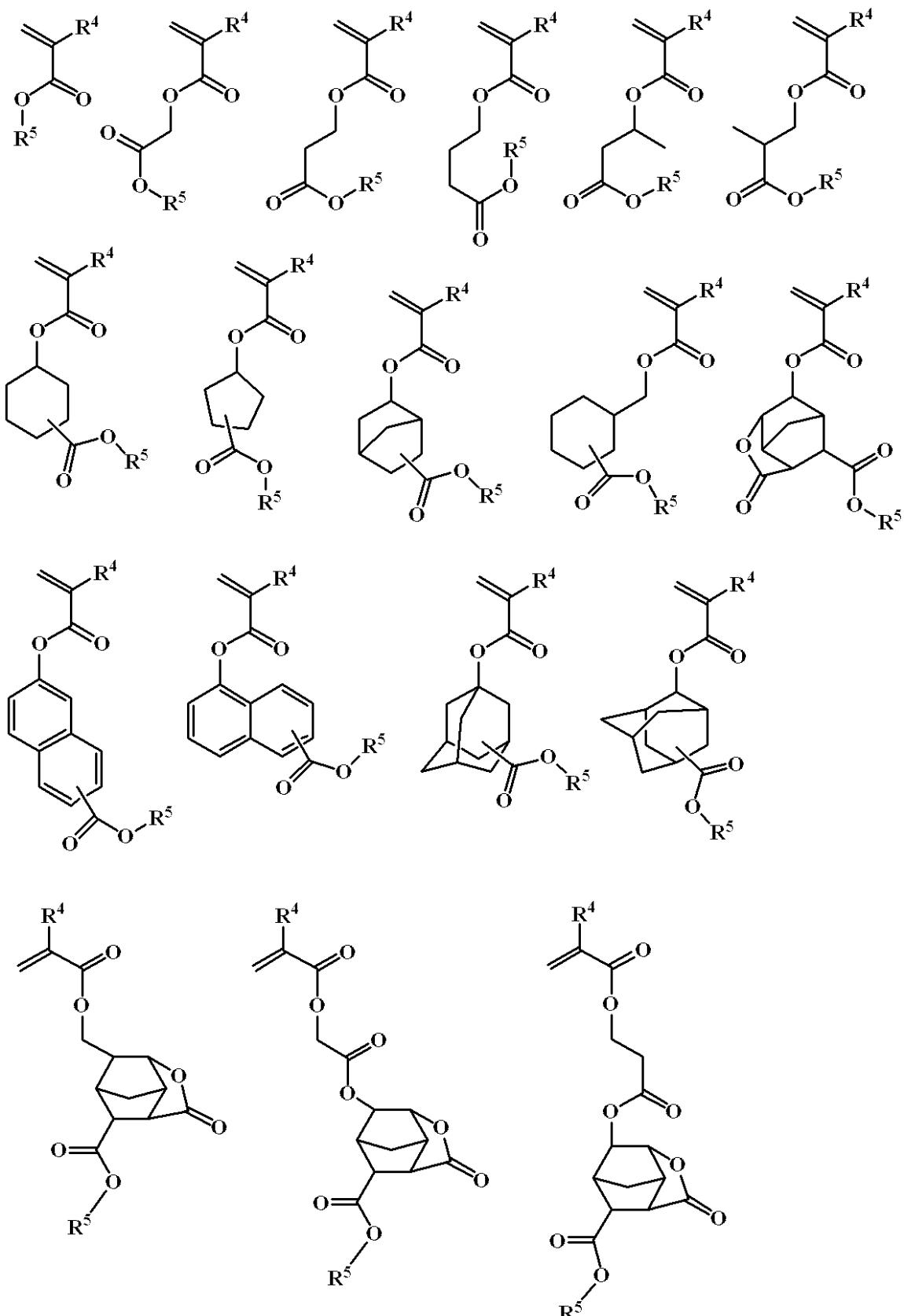
(式中、R⁴、R⁵、Zは上記の通りである。)

モノマーMbのZを変えた構造は、具体的には下記に例示することができる。なお、下記式中、R⁴、R⁵は前述の通りである。

【0030】

30

【化7】

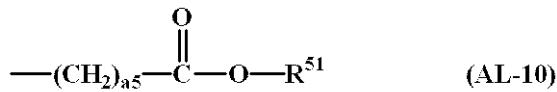


【0031】

一般式(1)中、R²、R³、R⁵で示される酸不安定基は種々選定され、同一又は異なつてもよく、特に下記式(AL-10)、(AL-11)で示される基、下記式(AL-12)で示される三級アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0032】

【化8】



【0033】

式(A L - 1 0)、(A L - 1 1)において、R⁵¹、R⁵⁴は炭素数1～40、特に1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。R⁵²、R⁵³は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよく、a5は0～10、特に1～5の整数である。R⁵²とR⁵³、R⁵²とR⁵⁴、又はR⁵³とR⁵⁴はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子と共に炭素数3～20、特に4～16の環、特に脂環を形成してもよい。

R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷はそれぞれ炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよい。あるいはR⁵⁵とR⁵⁶、R⁵⁵とR⁵⁷、又はR⁵⁶とR⁵⁷はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20、特に4～16の環、特に脂環を形成してもよい。

【0034】

式(A L - 1 0)に示される化合物を具体的に例示すると、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等、また下記一般式(A L - 1 0)-1～(A L - 1 0)-10で示される置換基が挙げられる。

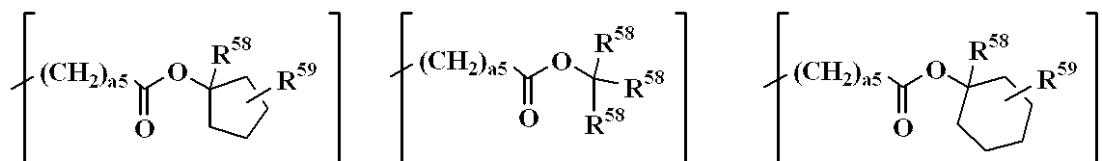
【0035】

10

20

30

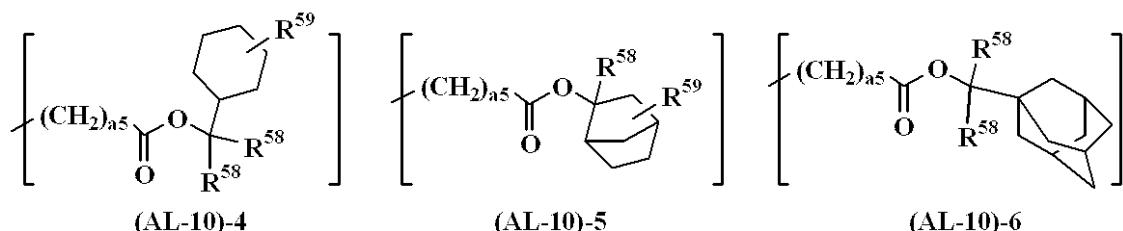
【化9】



(AL-10)-1

(AL-10)-2

(AL-10)-3

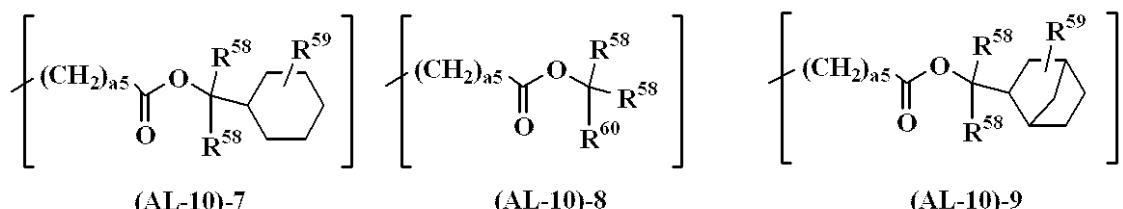


(AL-10)-4

(AL-10)-5

(AL-10)-6

10

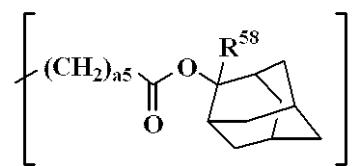


(AL-10)-7

(AL-10)-8

(AL-10)-9

20



(AL-10)-10

30

【0036】

式(A L - 1 0) - 1 ~ (A L - 1 0) - 1 0 中、R⁵⁸は同一又は異種の炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。R⁵⁹は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁶⁰は炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。a5は上記の通りである。

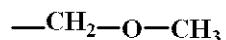
【0037】

前記式(A L - 1 1)で示されるアセタール化合物を(A L - 1 1) - 1 ~ (A L - 1 1) - 3 4に例示する。

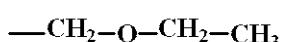
【0038】

40

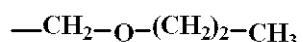
【化10】



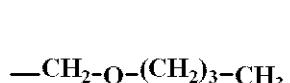
(AL-11)-1



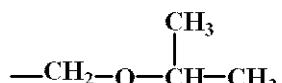
(AL-11)-2



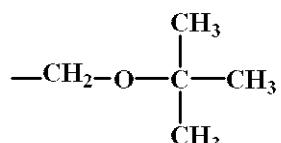
(AL-11)-3



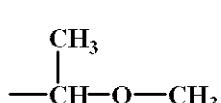
(AL-11)-4



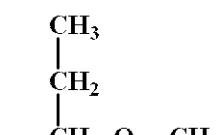
(AL-11)-5



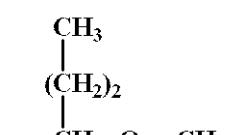
(AL-11)-6



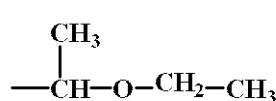
(AL-11)-7



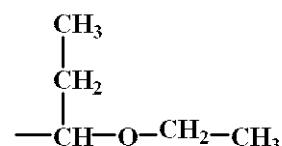
(AL-11)-8



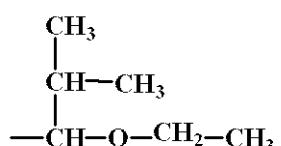
(AL-11)-9



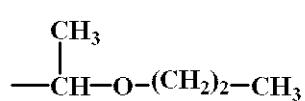
(AL-11)-10



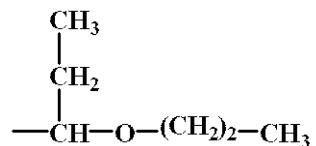
(AL-11)-11



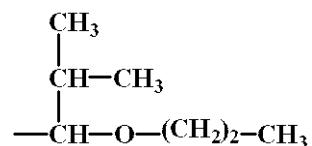
(AL-11)-12



(AL-11)-13



(AL-11)-14



(AL-11)-15

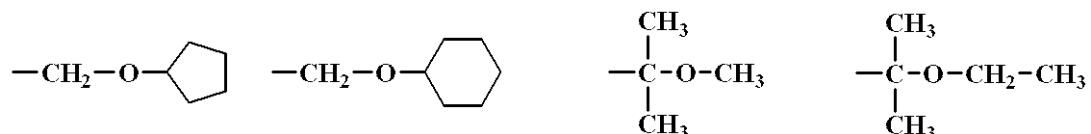
【0039】

10

20

30

【化11】

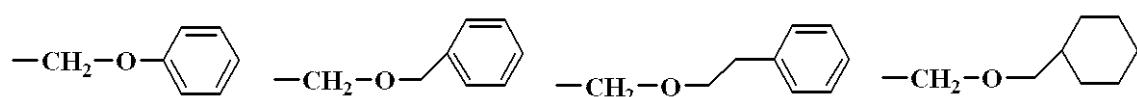


(AL-11)-16

(AL-11)-17

(AL-11)-18

(AL-11)-19



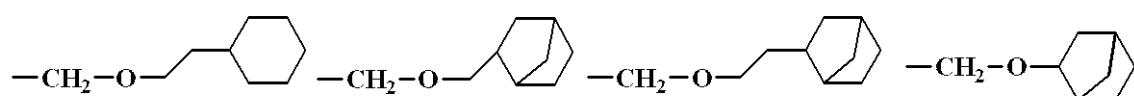
(AL-11)-20

(AL-11)-21

(AL-11)-22

(AL-11)-23

10



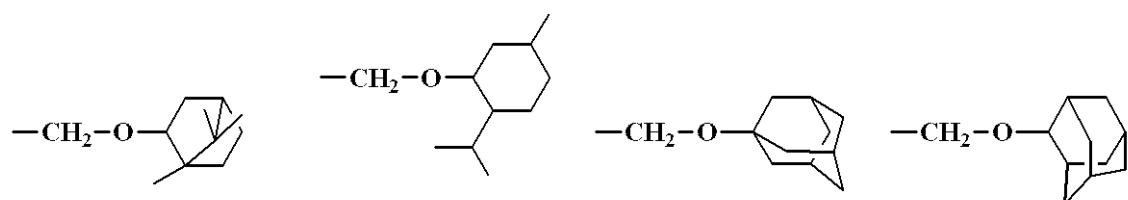
(AL-11)-24

(AL-11)-25

(AL-11)-26

(AL-11)-27

20



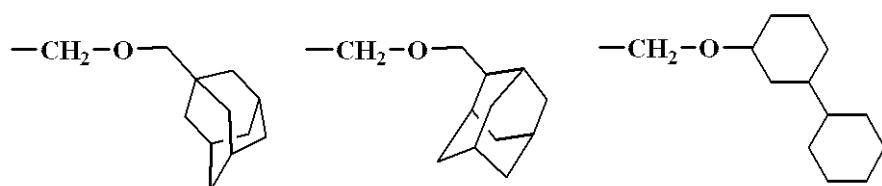
(AL-11)-28

(AL-11)-29

(AL-11)-30

(AL-11)-31

30



(AL-11)-32

(AL-11)-33

(AL-11)-34

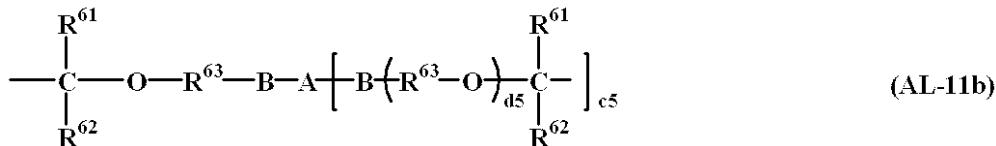
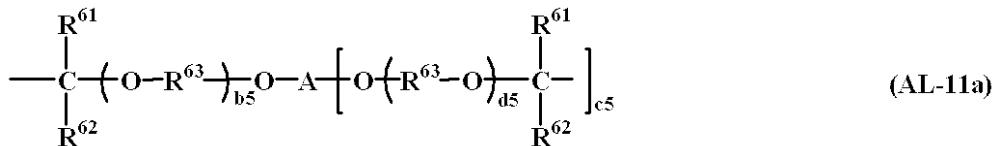
【0040】

また、酸不安定基として、下記一般式（AL-11-a）あるいは（AL-11-b）で表される基が挙げられ、該酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されてもよい。

【0041】

40

【化12】



【0042】

上記式中、 R^{61} 、 R^{62} は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{61} と R^{62} は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{61} 、 R^{62} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{63} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b5$ 、 $d5$ は0又は1～10の整数、好ましくは0又は1～5の整数、 $c5$ は1～7の整数である。Aは、($c5 + 1$)価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは- CO-O- 、- NHC(=O)NH- を示す。

【0043】

この場合、好ましくはAは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $c5$ は好ましくは1～3の整数である。

【0044】

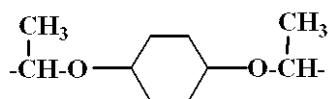
一般式(AL-11a)、(AL-11b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(AL-11)-35～(AL-11)-42のものが挙げられる。

【0045】

【化13】



(AL-11)-35



(AL-11)-36

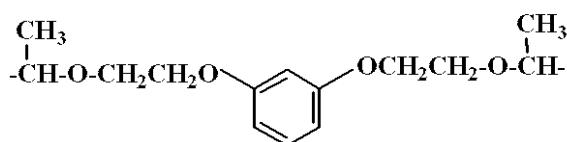


(AL-11)-37

10

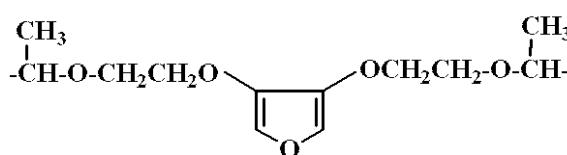


(AL-11)-38

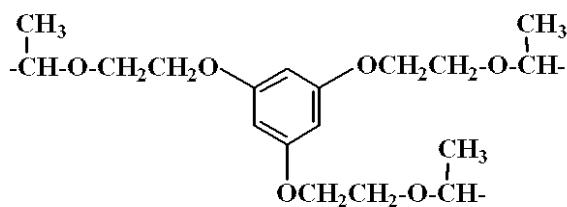


(AL-11)-39

20

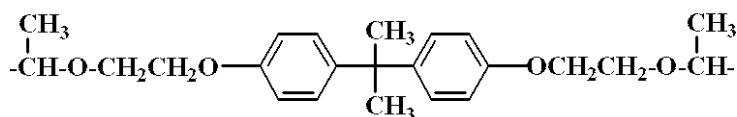


(AL-11)-40



(AL-11)-41

30



(AL-11)-42

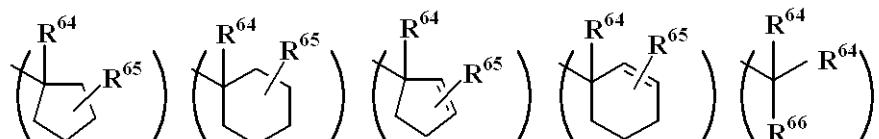
【0046】

次に、前記式（AL-12）に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、tert-アミル基等、あるいは下記一般式（AL-12）-1～（AL-12）-16で示される基を挙げることができる。

【0047】

40

【化14】



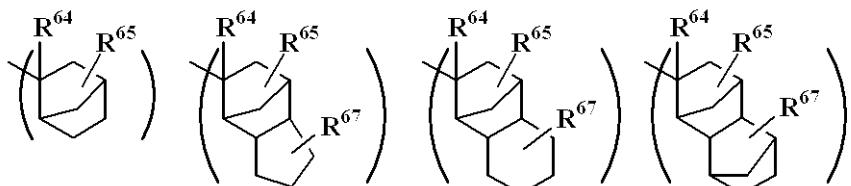
(AL-12)-1

(AL-12)-2

(AL-12)-3

(AL-12)-4

(AL-12)-5



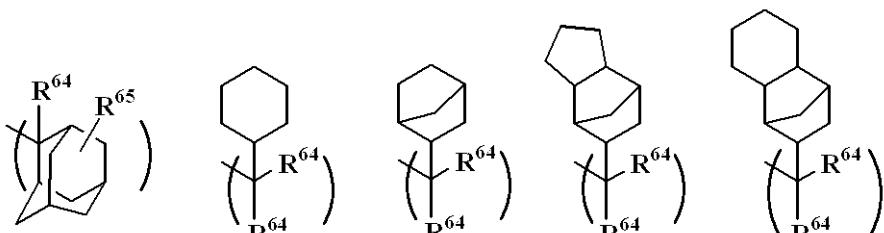
(AL-12)-6

(AL-12)-7

(AL-12)-8

(AL-12)-9

10



(AL-12)-10

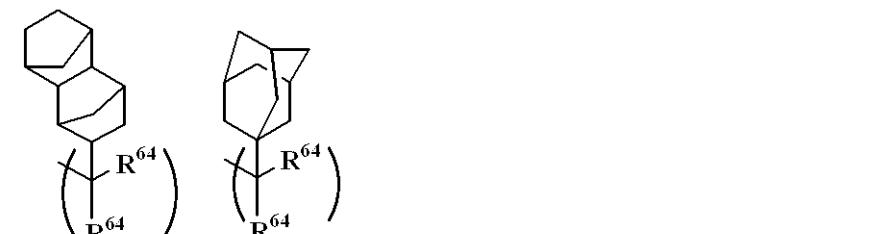
(AL-12)-11

(AL-12)-12

(AL-12)-13

(AL-12)-14

20



(AL-12)-15

(AL-12)-16

30

【0048】

上記式中、R⁶⁴は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。R⁶⁵、R⁶⁷は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁶⁶は炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。

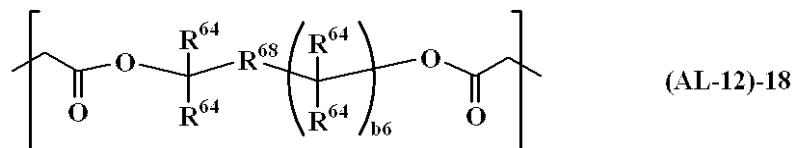
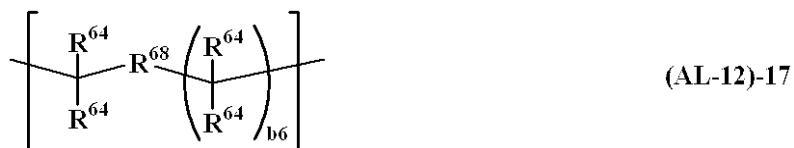
【0049】

40

更に、酸不安定基として、下記式(AL-12)-17、(AL-12)-18に示す基が挙げられ、2価以上のアルキレン基、又はアリーレン基であるR⁶⁸を含む該酸不安定基によってベース樹脂が分子内あるいは分子間架橋されていてよい。式(AL-12)-17、(AL-12)-18のR⁶⁴は前述と同様、R⁶⁸は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでいてよい。b₆は1～3の整数である。

【0050】

【化15】



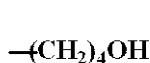
10

【0051】

なお、上述した R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶、R⁶⁷は酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を有してもよく、具体的には下記式 (AL-13)-1～(AL-13)-7 に示すことができる。

【0052】

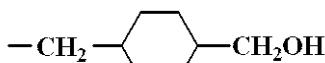
【化16】



(AL-13)-1



(AL-13)-2

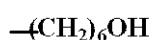


(AL-13)-3

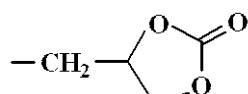
20



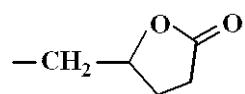
(AL-13)-4



(AL-13)-5



(AL-13)-6



(AL-13)-7

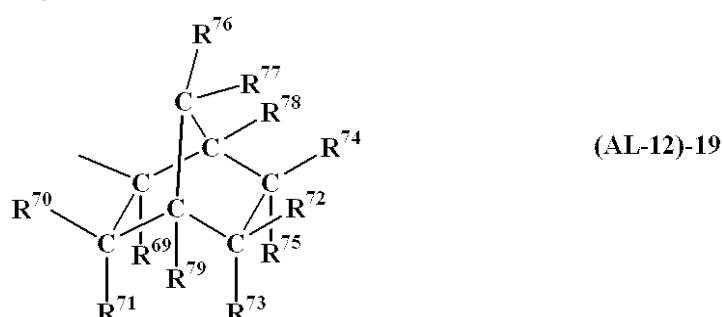
【0053】

特に、上記式 (AL-12) の酸不安定基としては、下記式 (AL-12)-19 に示されるエキソ体構造を有するものが好ましい。

30

【0054】

【化17】



40

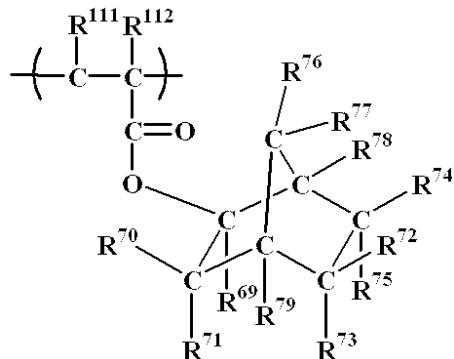
(式中、R⁶⁹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示す。R⁷⁰～R⁷⁵及びR⁷⁸、R⁷⁹はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよいアルキル基等の1価炭化水素基を示し、R⁷⁶、R⁷⁷は水素原子を示す。あるいは、R⁷⁰とR⁷¹、R⁷²とR⁷⁴、R⁷²とR⁷⁵、R⁷³とR⁷⁵、R⁷³とR⁷⁹、R⁷⁴とR⁷⁸、R⁷⁶とR⁷⁷、又はR⁷⁷とR⁷⁸は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環(特に脂環)を形成していてもよく、その場合には環の形成に関与するものは炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基等の2価炭化水素基を示す。またR⁷⁰とR⁷⁹、R⁷⁶とR⁷⁹、又はR⁷²とR⁷⁴は隣接する炭素に結

50

合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。また、本式により、鏡像体も表す。)

【0055】

ここで、一般式(AL-12)-19に示すエキソ体構造を有する下記繰り返し単位
【化18】



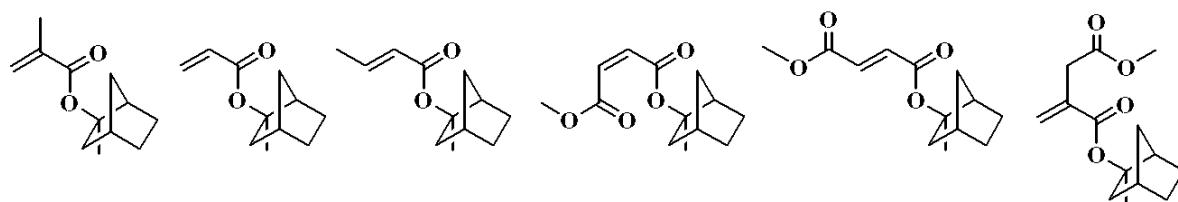
10

を得るためのエステル体のモノマーとしては、特開2000-327633号公報に示されている。具体的には下記に示すものを挙げることができるが、これらに限定されることはない。なお、R¹¹¹、R¹¹²は互いに独立に水素原子、メチル基、-COOCH₃、-CH₂COOCH₃等を示す。

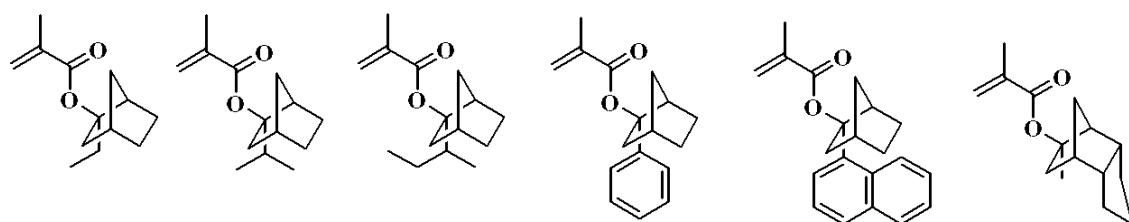
20

【0056】

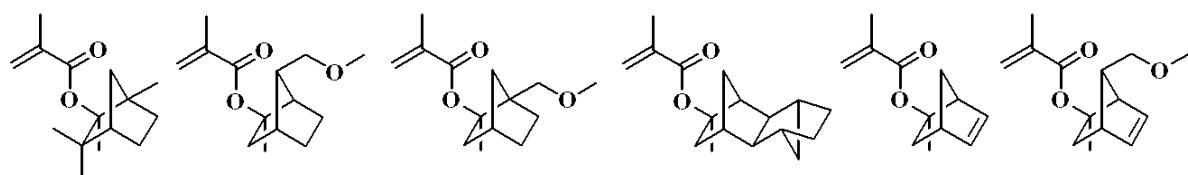
【化19】



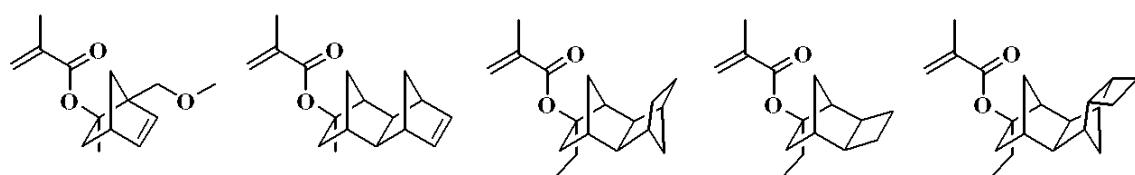
20



30



40



【0057】

更に、上記式(AL-12)の酸不安定基としては、下記式(AL-12)-20に示されるフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルを有する酸不安定基を挙げることができる。

50

【0058】

【化20】

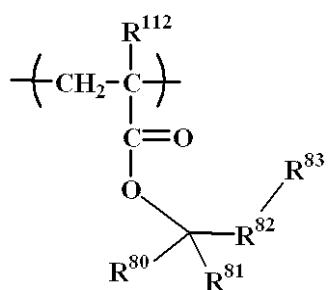


(式中、R⁸⁰、R⁸¹はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示す。又は、R⁸⁰、R⁸¹は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～20の脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R⁸²はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。R⁸³は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基等の1価炭化水素基を示す。)

【0059】

フランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルを有する酸不安定基で置換された繰り返し単位

【化21】



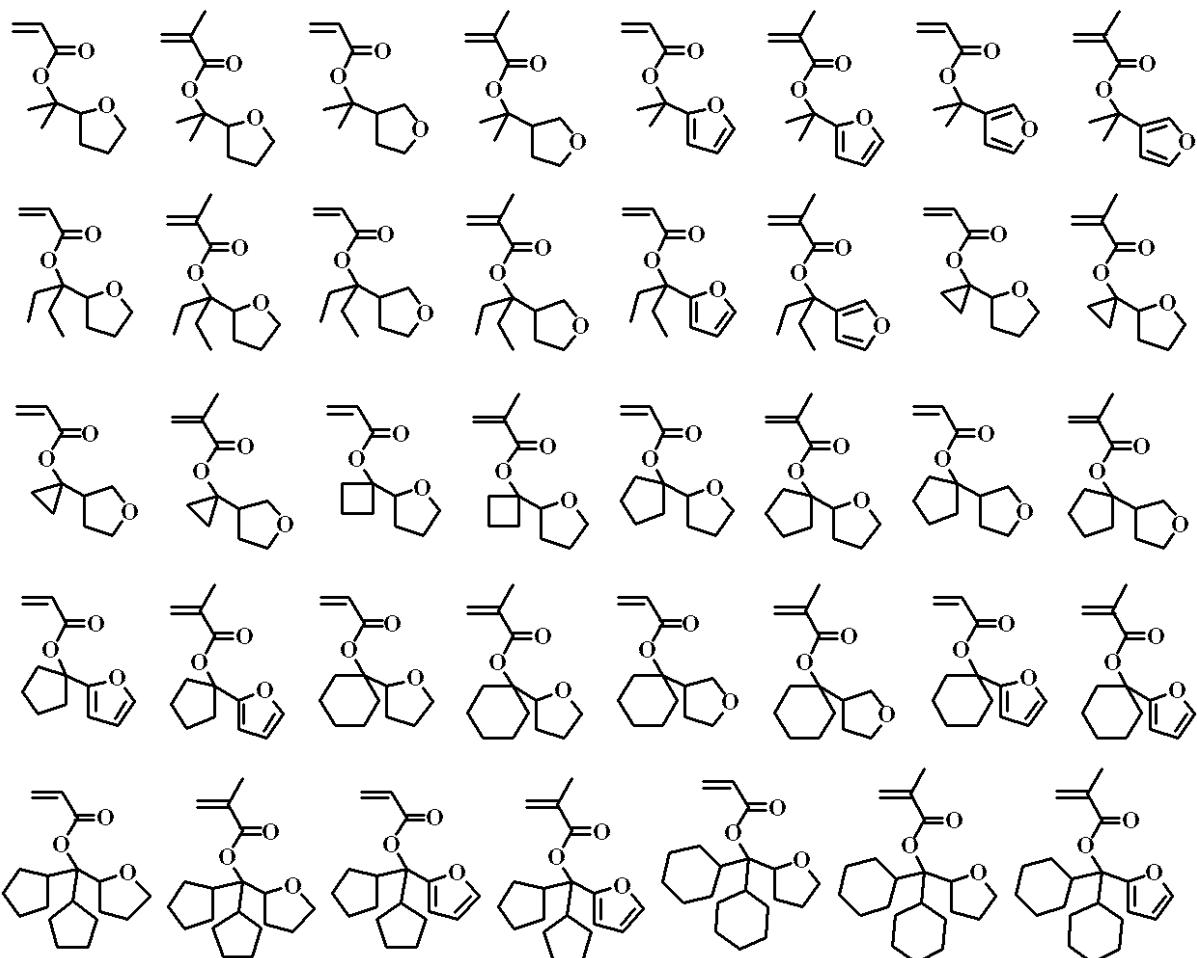
を得るためのモノマーとしては、下記に例示される。なお、R¹¹²は上記の通りである。また、下記式中Meはメチル基、Acはアセチル基を示す。

【0060】

10

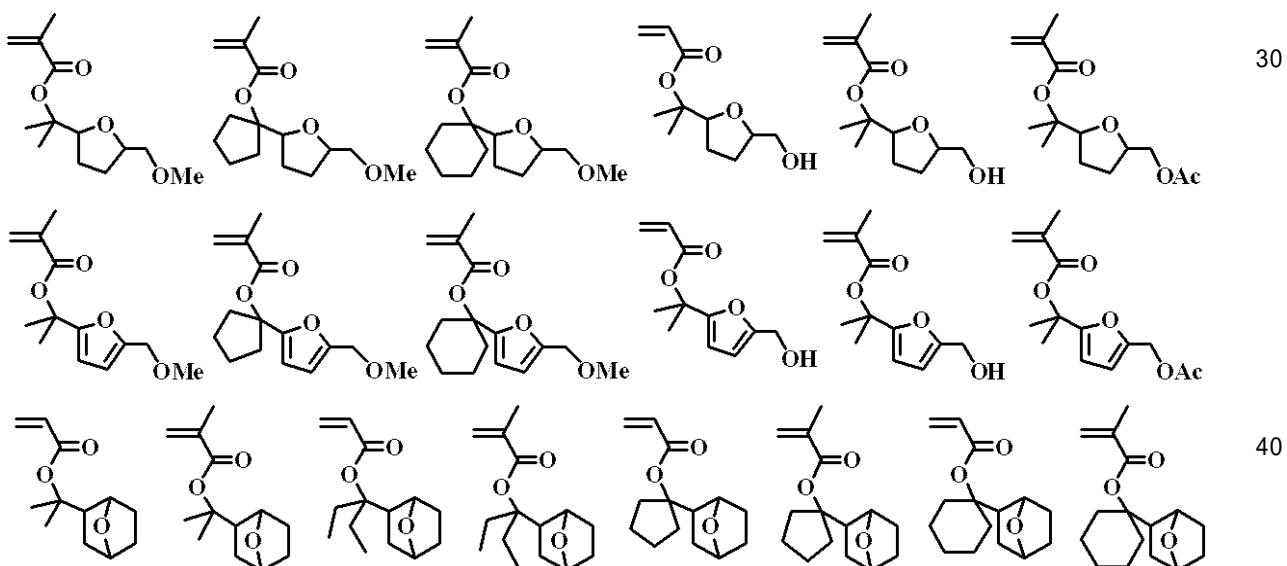
20

【化22】



【0061】

【化23】



【0062】

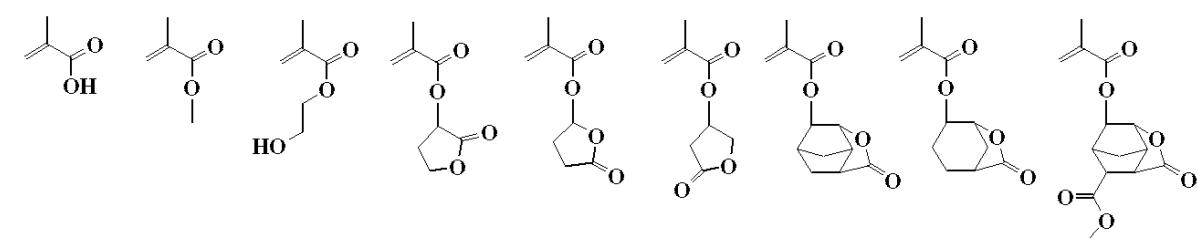
本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物のベースとなる高分子化合物は、一般式(1)の繰り返し単位(a-1)、(a-2)と繰り返し単位(b)を有することが好ましいが、更にはヒドロキシ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、ラクトン環、カルボキシリル基、カルボン酸無水物基等の密着性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位(c)を共重合させてもよい。

繰り返し単位(c)を得るためのモノマーとしては、具体的に下記に挙げることができ

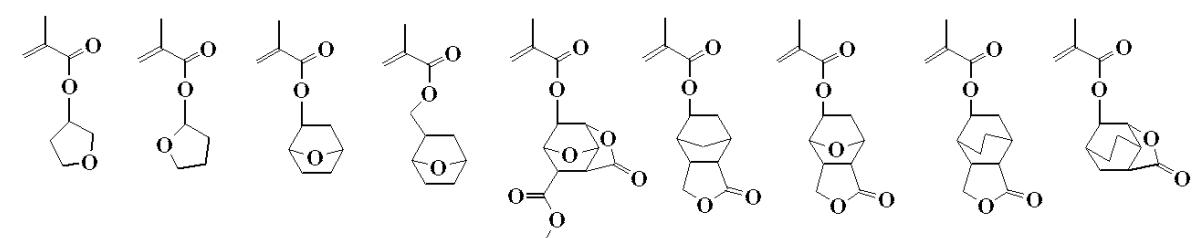
る。

【0063】

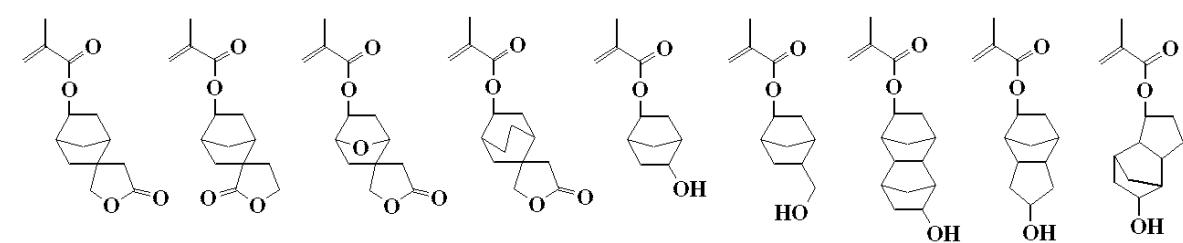
【化24】



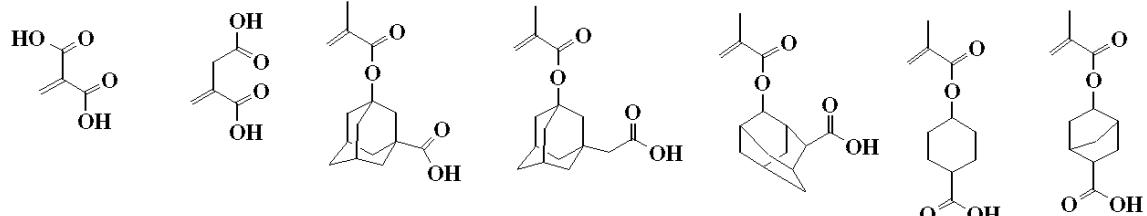
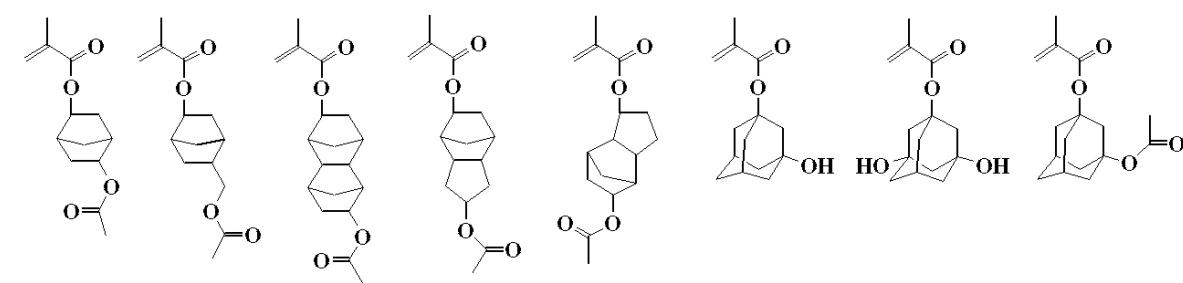
10



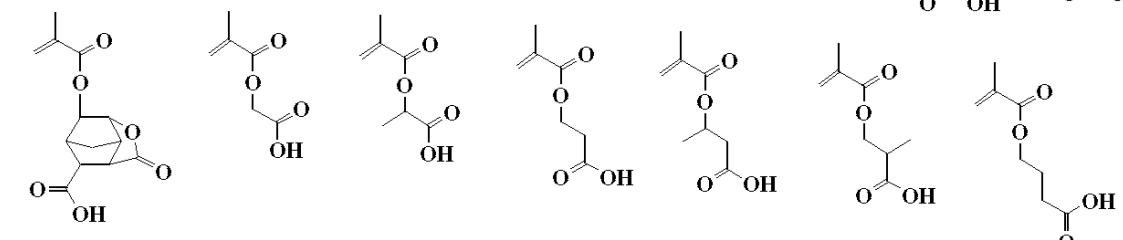
20



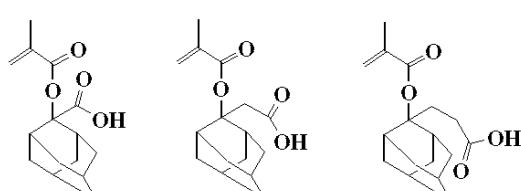
30



40

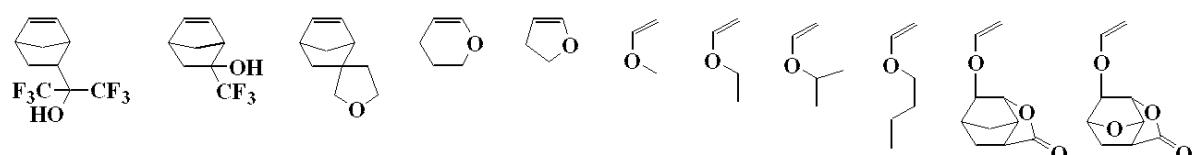
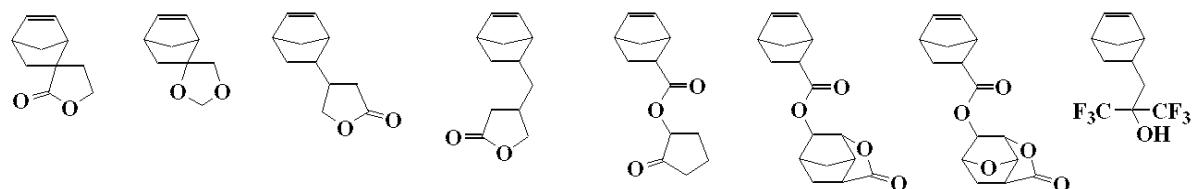
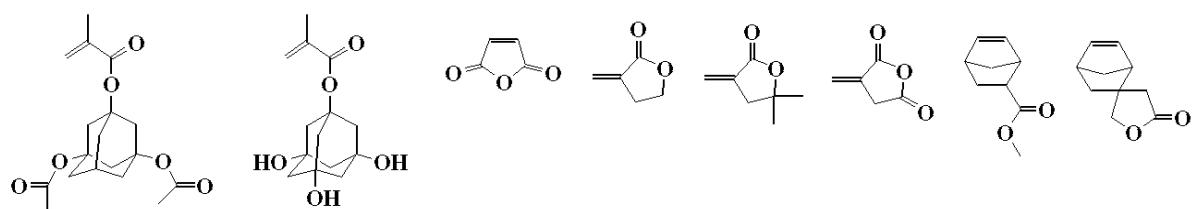


50



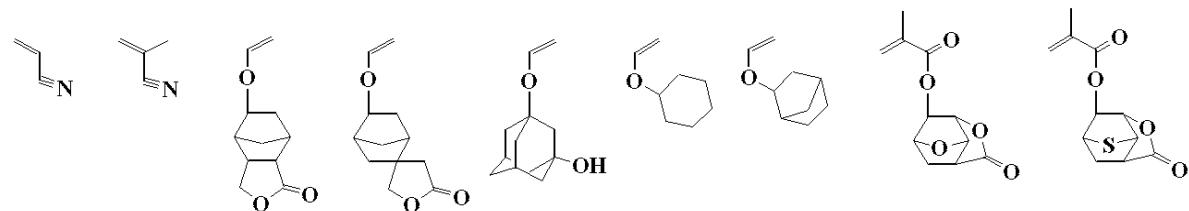
【 0 0 6 4 】

【 化 2 5 】



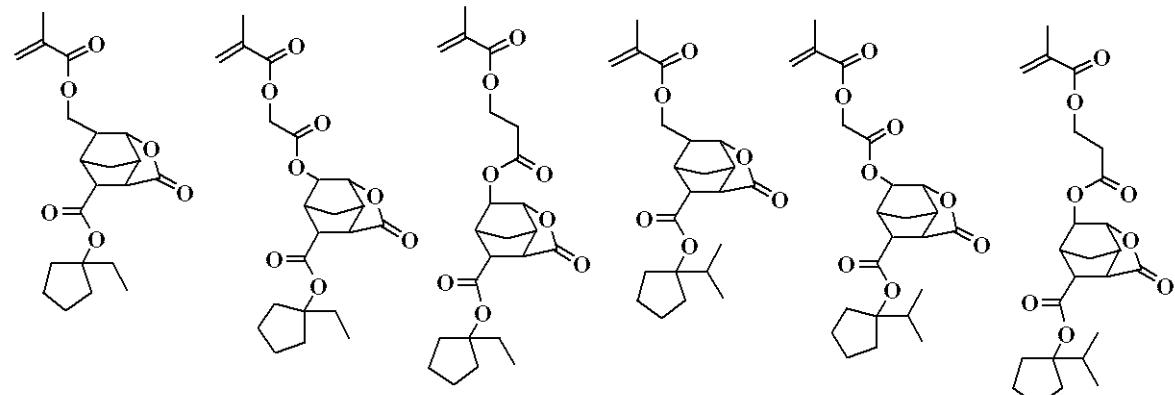
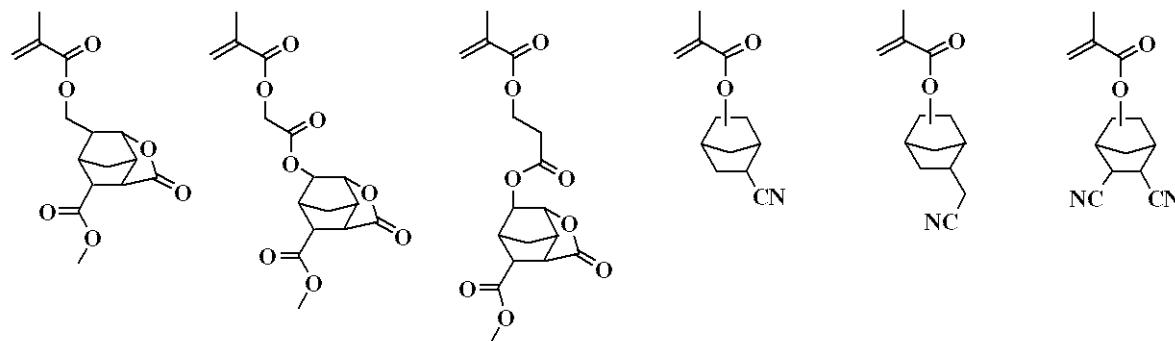
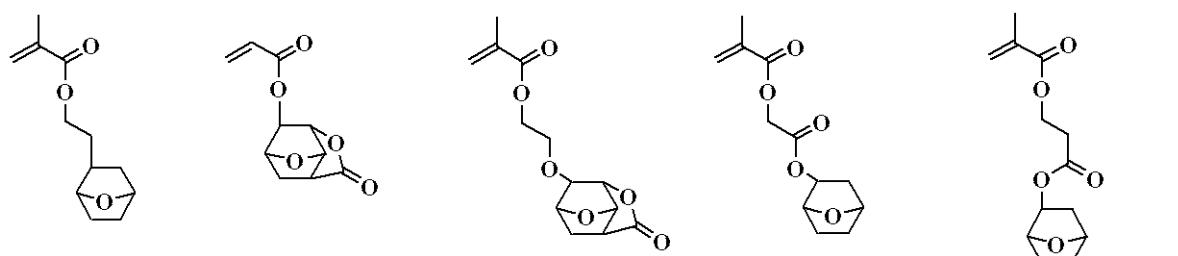
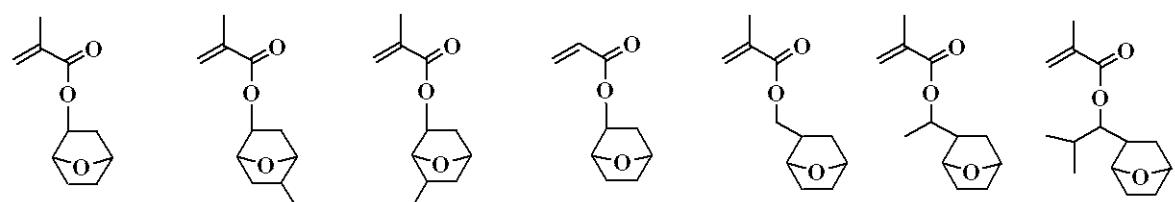
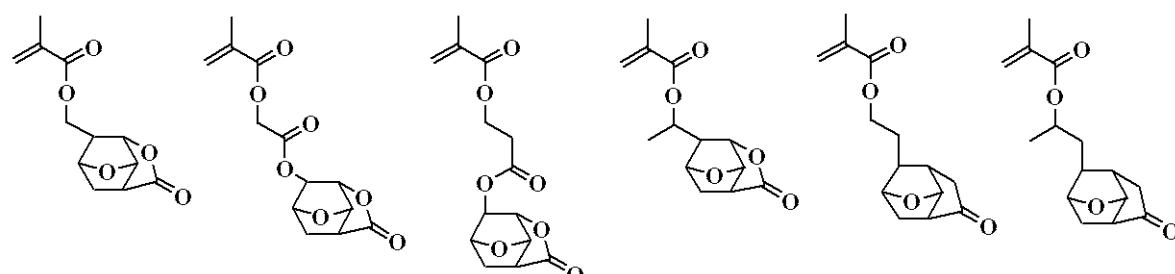
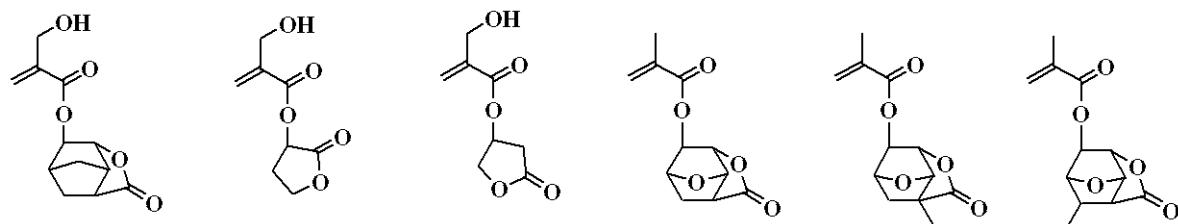
10

20



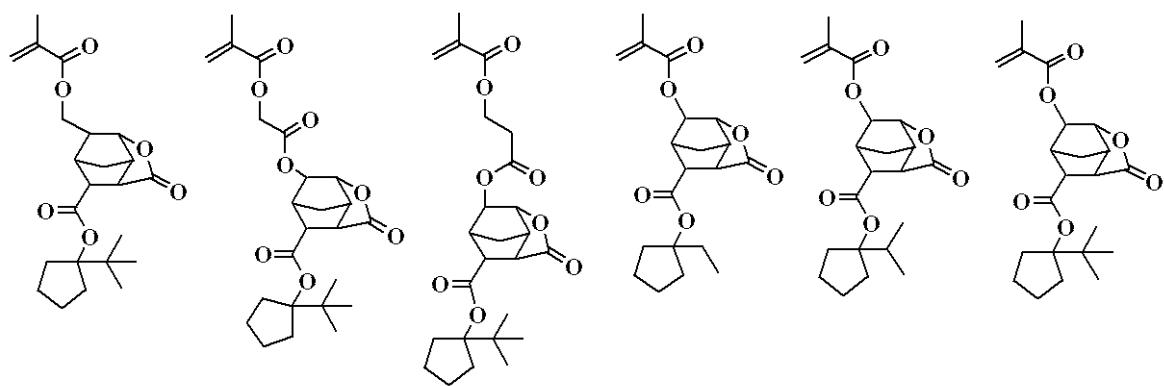
【 0 0 6 5 】

【化 2 6】

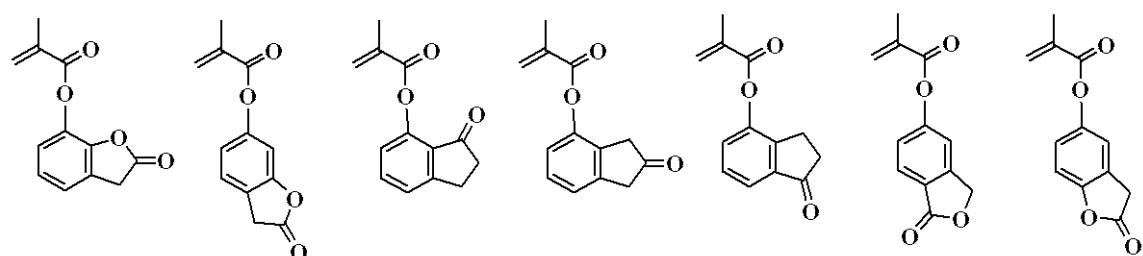


【 0 0 6 6 】

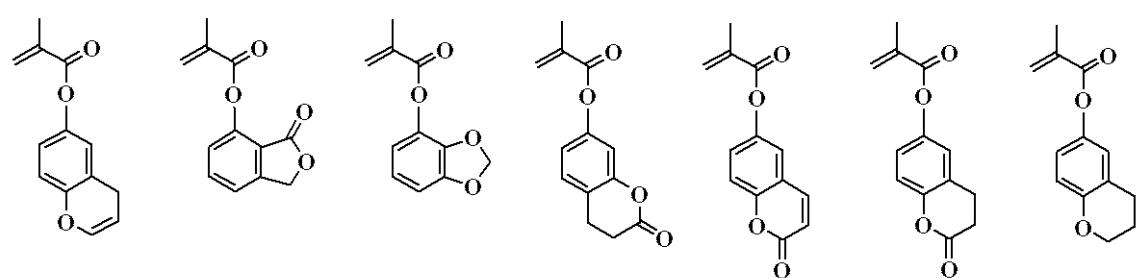
【化 27】



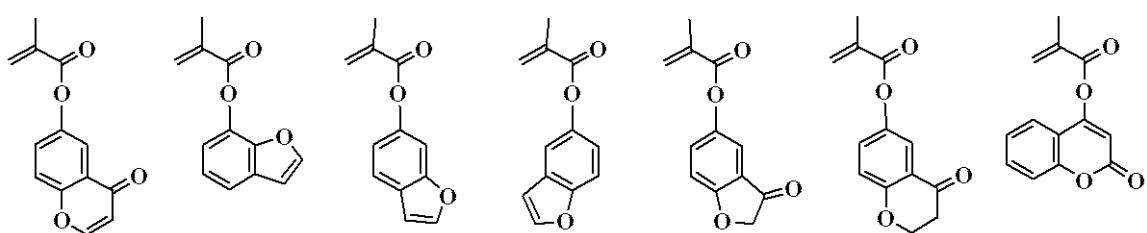
10



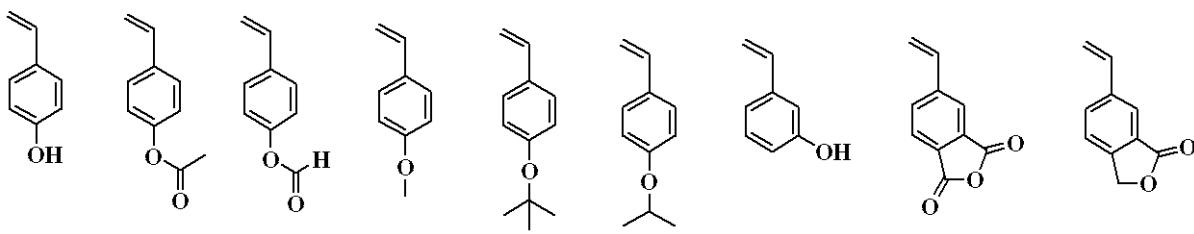
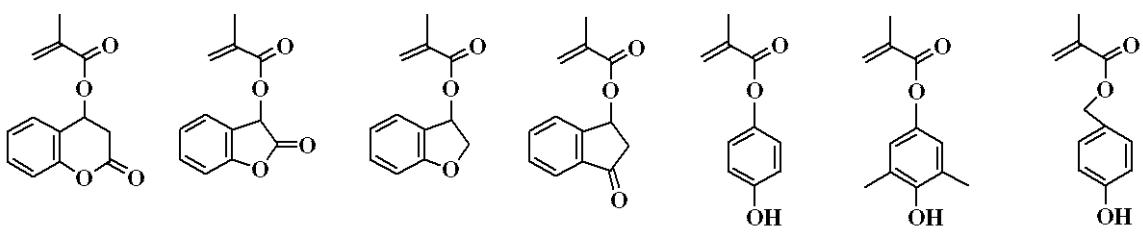
20



30

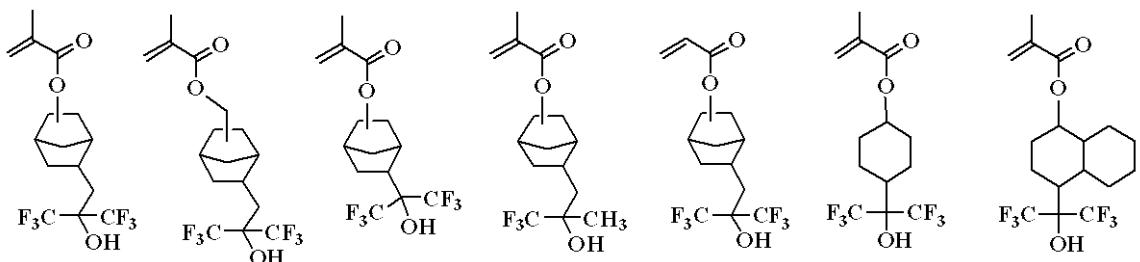


40

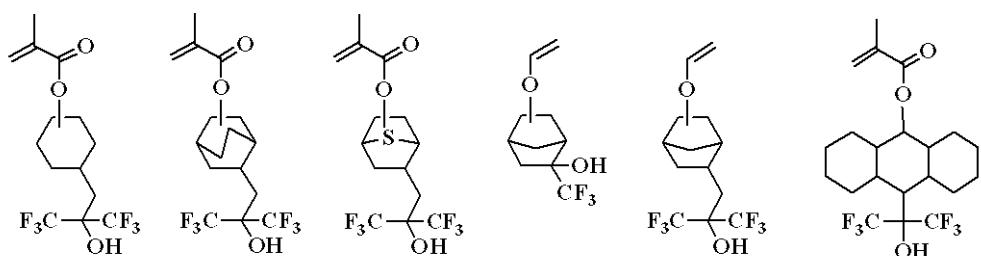


【 0 0 6 7 】

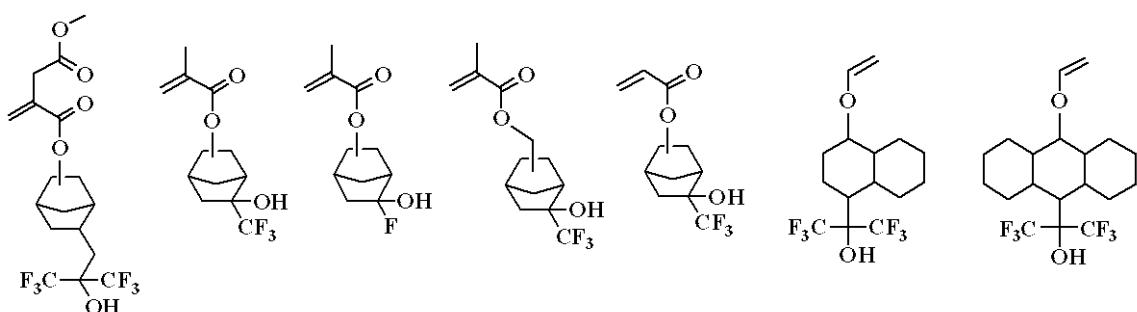
【化 2 8】



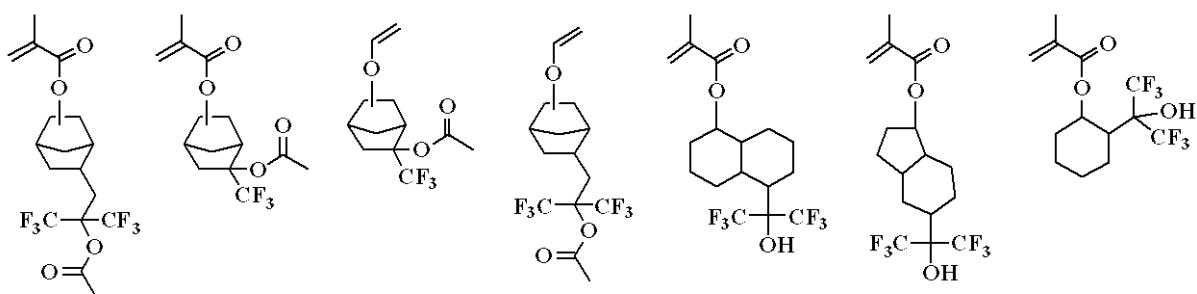
10



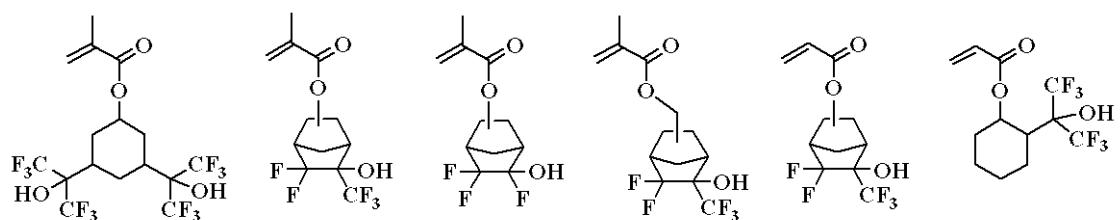
20



30

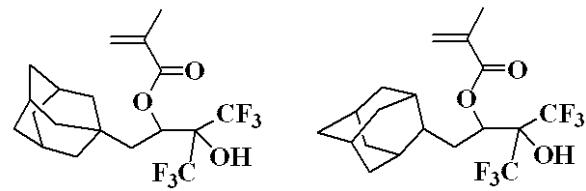
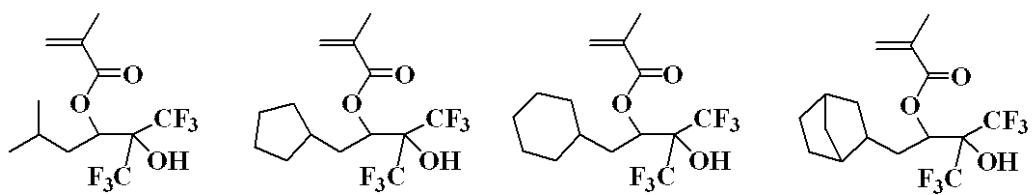
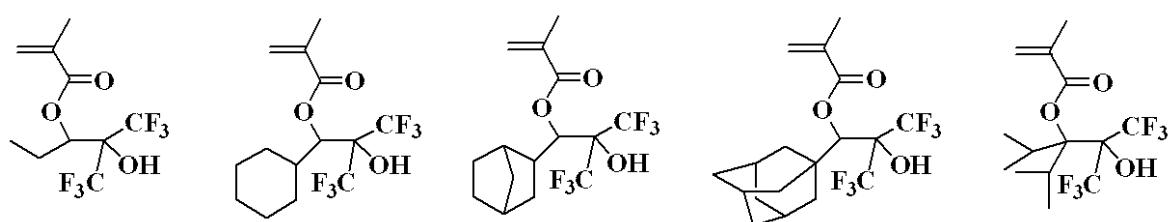
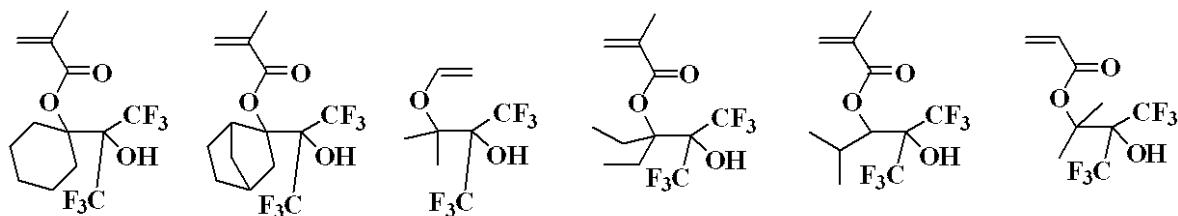
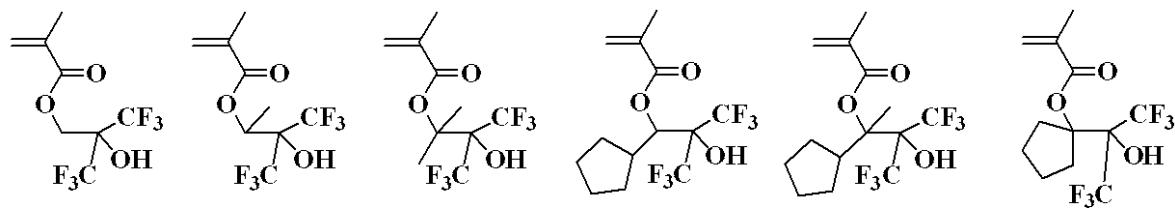


40



(0 0 6 8)

【化29】



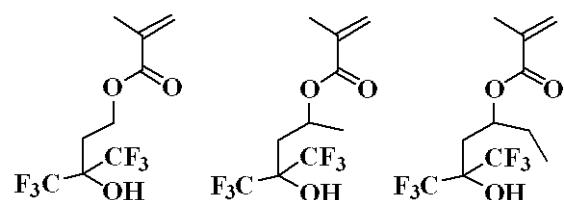
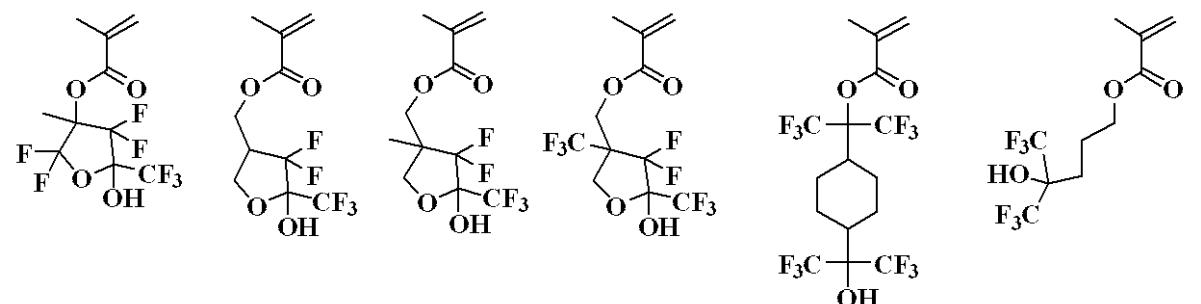
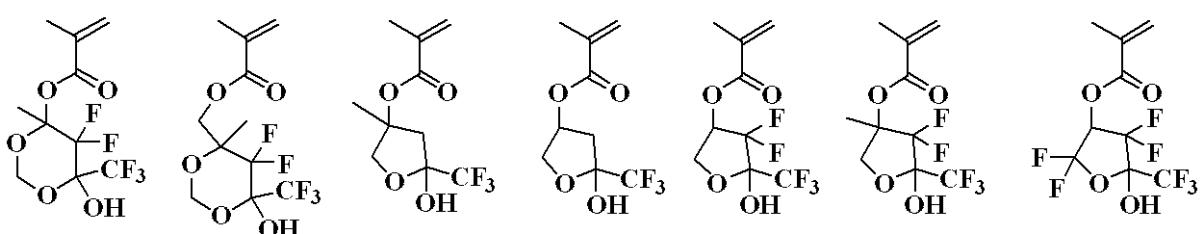
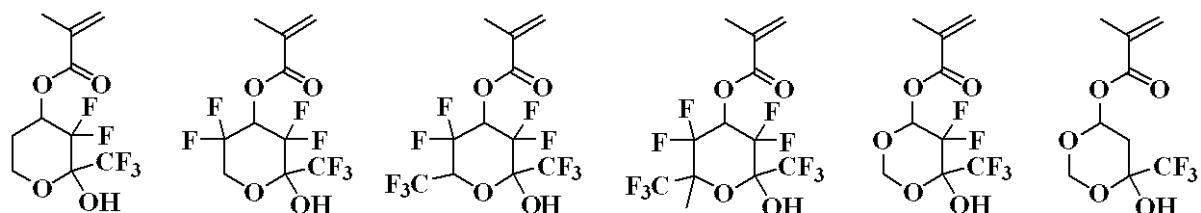
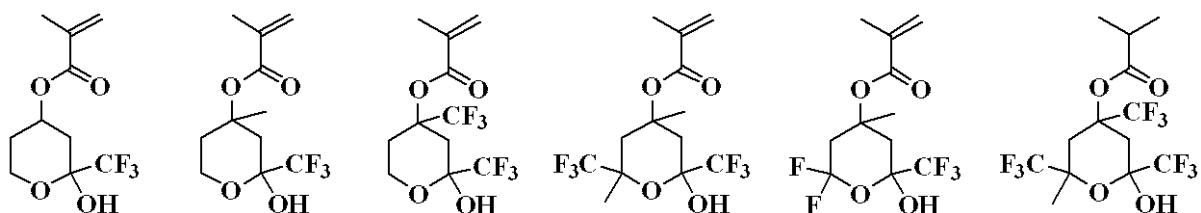
【0069】

10

20

30

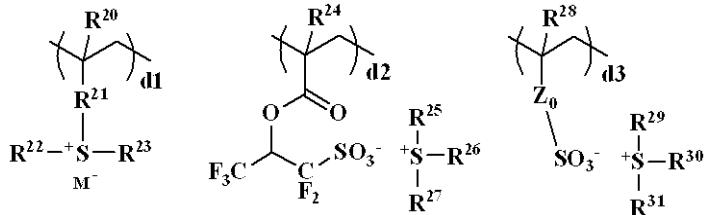
【化30】



【0070】

更に、下記一般式で示されるスルホニウム塩(d1)～(d3)のいずれかを共重合することもできる。

【化31】



(d1)

(d2)

(d3)

(式中、 R^{20} 、 R^{24} 、 R^{28} は水素原子又はメチル基、 R^{21} は単結合、フェニレン基、-O-R³³-、又は-C(=O)-Y-R³³-である。Yは酸素原子又はNH、R³³は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、フェニレン基又はアルケニレン基であり、カルボニル基(-CO-)、エステル基(-COO-)、エーテル基(-O-)又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} は同一又は異種の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、カルボニル基、エステル基又はエーテル基を含んでいてもよく、又は炭素数6~12のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又はチオフェニル基を表す。 Z_0 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-R³²-、又は-C(=O)-Z₁-R³²-である。 Z_1 は酸素原子又はNH、R³²は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、フェニレン基又はアルケニレン基であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。 M^- は非求核性対向イオンを表す。0 d 1 0 . 3、0 d 2 0 . 3、0 d 3 0 . 3、0 d 1 + d 2 + d 3 0 . 3の範囲である。)

【0071】

ナフトール基は、波長193nmにおける吸収がベンゼン環よりは少ないが、若干の吸収があるためナフトール基を有する繰り返し単位を40モル%以上導入した場合、ネガティブ現像したホールの断面形状が逆テーパーになる可能性がある。ネガティブ現像の溶解コントラストを高めるには酸不安定基の割合としては20モル%以上、好ましくは30モル%以上必要であるが、酸不安定基としてナフトール置換のものだけを導入した場合は逆テーパー形状になる可能性があるので、一部あるいは全てをカルボキシル基置換の酸不安定基を導入することによって吸収と溶解コントラストの問題を回避できる。

【0072】

上記繰り返し単位(a-1)、(a-2)、(b)、(c)、(d1)、(d2)、(d3)において、繰り返し単位の比率は、0 a-1 < 1 . 0、0 a-2 < 1 . 0、0 b < 1 . 0、0 < a-1 + a-2 < 1 . 0、0 c < 1 . 0、0 d1 < 0 . 2、0 d2 < 0 . 2、0 d3 < 0 . 2、好ましくは、0 a-1 0 . 8、0 a-2 0 . 8、0 b 0 . 75、0 . 1 a-1 + a-2 0 . 8、0 c 0 . 8、0 d1 < 0 . 15、0 d2 < 0 . 15、0 d3 < 0 . 15の範囲である。なお、a-1 + a-2 + b + c + d1 + d2 + d3 = 1である。

【0073】

ここで、例えばa+b=1とは、繰り返し単位a, bを含む高分子化合物において、繰り返し単位a, bの合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示し、a+b<1とは、繰り返し単位a, bの合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%未満でa, b以外に他の繰り返し単位c等を有していることを示す。

【0074】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物のベース樹脂となる高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~500,000、特に2,000~30,000であることが好ましい。重量平均分子量が小さすぎると有機溶剤現像時に膜減りを生じ易くなったり、大きすぎると有機溶剤への溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなる可能性がある。

【0075】

更に、本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物のベース樹脂となる高分子化合物においては、分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト組成物を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は1.0~2.0、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0076】

また、組成比率や分子量分布や分子量が異なる2つ以上のポリマーをブレンドしたり、ナフトルを含まないポリマーとブレンドすることも可能である。

【0077】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては繰り返し単位(a-1)、(a-2)、(b)、(c)、(d1)、(d2)、(d3)を得るための不飽和結合を有するモノマーを有機溶剤中、ラジカル開始剤を加えて加熱重合を行う方法があり、これにより高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)、ジメチル2,2-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50~80に加熱して重合できる。反応時間としては2~100時間、好ましくは5~20時間である。酸不安定基は、モノマーに導入されたものをそのまま用いてもよいし、酸不安定基を酸触媒によって一旦脱離し、その後、保護化あるいは部分保護化してもよい。10

【0078】

上記ポジ型レジスト組成物は、上述したように、基板上に塗布してレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線をこのレジスト膜の所用部分に照射、露光し、加熱処理後に有機溶剤の現像液を用いて上記レジスト膜の未露光部分を溶解、露光部分が膜として残りホールやトレンチ等のネガティブトーンのレジストパターンを形成する。20

なお、高分子化合物をこのようなネガティブトーンを形成するためには、繰り返し単位(a-1)及び(a-2)のナフトル基が酸不安定基で置換されている場合、(b)で示されるカルボキシル基が酸不安定基で置換されている繰り返し単位は必ずしも必要ではないが、前述の通りナフトルの吸収の影響を考慮してカルボキシル基が酸不安定基で置換されている繰り返し単位を併用することが好ましい。(b)で示される酸不安定基を有する繰り返し単位が全繰り返し単位中、0モル%以上90モル%以下、特に5モル%以上80モル%以下であることが好ましい。一方、(a-1)及び(a-2)のナフトル基が酸不安定基で置換されていない場合は、繰り返し単位(b)は必須であり、この場合10モル%以上90モル%以下、特に15モル%以上80モル%以下であることが好ましい。30

【0079】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物は、有機溶剤、高エネルギー線に感応して酸を発生する化合物(酸発生剤)、必要に応じて溶解制御剤、塩基性化合物、界面活性剤、その他の成分を含有することができる。

【0080】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物は、特に化学增幅ポジ型レジスト組成物として機能させるために酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有してもよい。この場合、光酸発生剤の配合量はベース樹脂100質量部に対し0.5~30質量部、特に1~20質量部とすることが好ましい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N-スルホニルオキシミド、オキシム-O-スルホネート型酸発生剤等がある。以下に詳述するが、これらは単独あるいは2種以上混合して用いることができる。40

【0081】

酸発生剤の具体例としては、特開2008-111110号公報の段落[0122]~[0142]に記載されている。繰り返し単位(d1)、(d2)、(d3)から選ばれる重合性の酸発生剤が共重合されている場合は、必ずしも酸発生剤は添加しなくてもよい。

【0082】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト組成物は、更に、有機溶剤、塩基性化合物、溶解制御剤、界面活性剤、アセチレンアルコール類のいずれか1つ以上を含有することができる。

【0083】

有機溶剤の具体例としては、有機溶媒の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0144]～[0145]に記載のシクロヘキサン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピ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、エチ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、-ブチロラクトン等のラクトン類及びその混合溶剤が挙げられ、塩基性化合物としては段落[0146]～[0164]に記載の1級、2級、3級のアミン化合物、特にヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環、シアノ基、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物あるいは特許第3790649号公報に記載のカルバメート基を有する化合物を挙げることができる。特開2008-158339号公報に記載されている位がフッ素化されていないスルホン酸、及びカルボン酸のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩をクエンチャーとして用いることもできる。位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸はカルボン酸エステルの酸不安定基を脱保護するために必要であるが、位がフッ素化されていないオニウム塩との塩交換によって位がフッ素化されていないスルホン酸、及びカルボン酸が放出される。位がフッ素化されていないスルホン酸、及びカルボン酸は脱保護反応を起こさないために、クエンチャーとして機能する。特に位がフッ素化されていないスルホン酸、及びカルボン酸のスルホニウム塩、ヨードニウム塩は光分解性があるために、光強度が強い部分のクエンチ能が低下すると共に位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸の濃度が増加する。これによって露光部分のコントラストが向上する。有機溶剤によるネガティブトーンの形成に於いて、露光部のコントラストが向上すると、ネガティブパターンの矩形性が向上する。位がフッ素化されていないスルホン酸、及びカルボン酸のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩は位がフッ素化されたスルホン酸、イミド酸、メチド酸の拡散を抑える効果が高い。これは、交換後のオニウム塩の分子量が大きいために、動きにくくなっていることによる。ネガティブ現像でホールパターンを形成する場合は、酸の発生領域が非常に多いために、露光部分から未露光部分に拡散していく酸の制御が非常に重要である。このため、位がフッ素化されていないスルホン酸、及びカルボン酸のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等のオニウム塩や、酸によってアミン化合物が発生するカルバメート化合物の添加は、酸拡散の制御の観点から重要である。

界面活性剤は段落[0165]～[0166]、溶解制御剤としては特開2008-122932号公報の段落[0155]～[0178]、アセチレンアルコール類は段落[0179]～[0182]に記載のものを用いることができる。

【0084】

スピニコート後のレジスト表面の撥水性を向上させるための高分子化合物を添加することもできる。この添加剤はトップコートを用いない液浸リソグラフィーに用いることができる。このような添加剤は特定構造の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-ブロパノール残基を有し、特開2007-297590号、同2008-111103号、同2008-122932号、同2009-98638号、同2009-276363号

公報に例示されている。レジストに添加される撥水性向上剤は、現像液の有機溶剤に溶解する必要がある。前述の特定の 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール残基を有する撥水性向上剤は、現像液への溶解性が良好である。撥水性の添加剤として、アミノ基やアミン塩を繰り返し単位として共重合した高分子化合物は、P E B 中の酸の蒸発を防いで現像後のホールパターンの開口不良を防止する効果が高い。アミノ基を共重合した撥水性の高分子化合物を添加するレジスト組成物としては、特開 2009 - 31
767 号公報に、スルホン酸アミン塩の共重合品は特開 2008 - 107443 号公報に、カルボン酸アミン塩の共重合品は特開 2008 - 239918 号公報に記載されているものを用いることができる。撥水剤の添加量は、フォトレジストのベースポリマー 100 質量部に対して 0 . 1 ~ 20 質量部、好ましくは 0 . 5 ~ 10 質量部である。

10

【 0085 】

なお、有機溶剤の配合量はベース樹脂 100 質量部に対し 100 ~ 10 , 000 質量部、特に 300 ~ 8 , 000 質量部とすることが好ましい。また、塩基性化合物の配合量はベース樹脂 100 質量部に対し 0 . 0001 ~ 30 質量部、特に 0 . 001 ~ 20 質量部とすることが好ましい。

【 0086 】

本発明に係るパターニング方法は、図 1 に示される。この場合、図 1 (A) に示したように、本発明においては基板 10 上に形成した被加工基板 20 に直接又は中間介在層 30 を介してポジ型レジスト組成物を基板上に塗布してレジスト膜 40 を形成する。レジスト膜の厚さとしては、10 ~ 1 , 000 nm、特に 20 ~ 500 nm であることが好ましい。このレジスト膜は、露光前に加熱(プリベーク)を行うが、この条件としては 60 ~ 1
80 、特に 70 ~ 150 で 10 ~ 300 秒間、特に 15 ~ 200 秒間行なうことが好ましい。

20

なお、基板 10 としては、シリコン基板が一般的に用いられる。被加工基板 20 としては、SiO₂、SiN、SiON、SiOC、p-Si、-Si、TiN、WSi、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、低誘電膜及びそのエッチングストップ膜が挙げられる。中間介在層 30 としては、SiO₂、SiN、SiON、p-Si 等のハードマスク、カーボン膜による下層膜と珪素含有中間膜、有機反射防止膜等が挙げられる。

【 0087 】

30

次いで、図 1 (B) に示すように露光 50 を行う。ここで、露光は波長 140 ~ 250 nm の高エネルギー線、波長 13 . 5 nm の EUV が挙げられるが、中でも ArF エキシマレーザーによる 193 nm の露光が最も好ましく用いられる。露光は大気中や窒素気流中のドライ雰囲気でもよいし、水中の液浸露光であってもよい。ArF 液浸リソグラフィーにおいては液浸溶剤として純水、又はアルカン等の屈折率が 1 以上で露光波長に高透明の液体が用いられる。液浸リソグラフィーでは、プリベーク後のレジスト膜と投影レンズの間に、純水やその他の液体を挿入する。これによって NA が 1 . 0 以上のレンズ設計が可能となり、より微細なパターン形成が可能になる。液浸リソグラフィーは ArF リソグラフィーを 45 nm ノードまで延命させるための重要な技術である。液浸露光の場合は、レジスト膜上に残った水滴残りを除去するための露光後の純水 rinsing (ポストソーク) を行ってもよいし、レジスト膜からの溶出物を防ぎ、膜表面の滑水性を上げるために、プリベーク後のレジスト膜上に保護膜を形成させてもよい。液浸リソグラフィーに用いられるレジスト保護膜を形成する材料としては、例えば、水に不溶でアルカリ現像液に溶解する 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール残基を有する高分子化合物をベースとし、炭素数 4 以上のアルコール系溶剤、炭素数 8 ~ 12 のエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤に溶解させた材料が好ましい。この場合、保護膜形成用組成物は、1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール残基を有する繰り返し単位等のモノマーから得られるものが挙げられる。保護膜は有機溶剤の現像液に溶解する必要があるが、1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール残基を有する繰り返し単位からなる高分子化合物は前述の有機溶媒現像液に溶解する。特に、特開 2007
40

50

- 25634号、同2008-3569号、同2008-81716号、同2008-11089号公報に例示の1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール残基を有する保護膜材料の有機溶剤現像液に対する溶解性は高い。

【0088】

保護膜形成用組成物にアミン化合物、アミン塩を配合あるいはアミン化合物、アミン塩を有する繰り返し単位を共重合した高分子化合物を用いることは、フォトレジストの露光部から発生した酸の未露光部分への拡散を制御し、ホールの開口不良を防止する効果が高い。アミン化合物を添加した保護膜材料としては、特開2008-3569号公報記載、アミノ基を共重合した保護膜材料としては特開2007-316448号公報に記載の材料を用いることができる。アミン化合物としては、上記フォトレジスト添加用の塩基性化合物として詳述したものの中から選定することができる。アミン化合物の配合量は、ベース樹脂100質量部に対して0.01~10質量部、特に0.02~8質量部が好ましい。フォトレジスト膜形成後に、純水 rinsing (ポストソーキ) を行うことによってレジスト膜表面からの酸発生剤等の抽出、あるいはパーティクルの洗い流しを行ってもよいし、露光後に膜上に残った水を取り除くための rinsing (ポストソーキ) を行ってもよい。PEB中に露光部から蒸発した酸が未露光部に付着し、未露光部分の表面の保護基を脱保護させると、現像後のホールの表面がブリッジして閉塞する可能性がある。特にネガティブ現像におけるホールの外側は、光が照射されて酸が発生している。PEB中にホールの外側の酸が蒸発し、ホールの内側に付着するとホールが開口しないことが起きる。酸の蒸発を防いでホールの開口不良を防ぐために保護膜を適用することは効果的である。更に、アミン化合物を添加した保護膜は、酸の蒸発を効果的に防ぐことができる。一方、カルボキシル基やスルホ基等の酸化合物を添加、あるいはカルボキシル基やスルホ基を有するモノマーを共重合したポリマーをベースとした保護膜を用いた場合は、ホールの未開口現象が起きることがあり、このような保護膜を用いることは好ましくない。10

【0089】

露光における露光量は1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように露光することが好ましい。次に、ホットプレート上で60~150、1~5分間、好ましくは80~120、1~3分間ポストエクスposure (PEB) する。20

【0090】

更に、図1(C)に示されるように有機溶媒の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより未露光部分が溶解するネガティブパターン30aが基板上に形成される。この時の現像液としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン、アセトフェノン、メチルアセトフェノンのケトン類、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、酢酸フェニル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸-2-フェニルエチルのエステル類を好ましく用いることができる。30

【0091】

現像の終了時には、 rinsing を行う。 rinsing 液としては、現像液と混溶し、レジスト膜を溶解させない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、炭素数3~10のアルコール、炭素数8~12のエーテル化合物、炭素数6~12のアルカン、アルケン、アルキン、芳香族系の溶剤が好ましく用いられる。40

【0092】

具体的に、炭素数6～12のアルカンとしてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナンが挙げられる。炭素数6～12のアルケンとしては、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、ジメチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、炭素数6～12のアルキンとしては、ヘキセン、ヘプチン、オクチンなどが挙げられ、炭素数3～10のアルコールとしては、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペントノール、2-ペントノール、3-ペントノール、tert-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペントノール、シクロヘキサンノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-ジエチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペントノール、2-メチル-2-ペントノール、2-メチル-3-ペントノール、3-メチル-1-ペントノール、3-メチル-2-ペントノール、3-メチル-3-ペントノール、4-メチル-1-ペントノール、4-メチル-2-ペントノール、4-メチル-3-ペントノール、シクロヘキサンノール、1-オクタノールが挙げられる。

炭素数8～12のエーテル化合物としては、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-イソブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-t-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシリエーテルから選ばれる1種以上の溶剤が挙げられる。

前述の溶剤に加えてトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、t-ブチルベンゼン、メシチレン等の芳香族系の溶剤を用いることもできる。

【0093】

ネガティブトーン現像によってホールパターンを形成する場合、X、Y方向の2回のラインパターンのダイポール照明による露光を行うことが最もコントラストが高い光を用いることができる。ダイポール照明に併せてs偏光照明を加えると、更にコントラストを挙げることができる。

【0094】

図2は、波長193nmのArFエキシマレーザーを用いたNA1.3レンズ、ダイポール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、s偏光でのピッチ90nm、ラインサイズ45nmのX方向ラインの光学像を示す。

図3は、波長193nmのArFエキシマレーザーを用いたNA1.3レンズ、ダイポール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、s偏光でのピッチ90nm、ラインサイズ45nmのY方向ラインの光学像を示す。色が濃い方が遮光部分、白い方が光の強い領域であり、白と黒のコントラスト差がはっきりしており、特に強い遮光部分が存在することが示されている。

図4は、Y方向ラインにX方向ラインの光学像を重ねたコントラストイメージである。XとYのラインの組み合わせで格子状のイメージができ上がるようと思われるがそうではなく、光の弱い黒い部分のパターンは円形である。円形のサイズが大きい場合は菱形形状で隣のパターンとつながり易いが、円のサイズが小さいほど円形度合いが向上し、強く遮光された小さな円が存在することが示されている。

【0095】

前述の非特許文献1では、X、Y方向のラインを2回のダイポール照明と偏光照明を組み合わせた露光は、最も高コントラストの光が形成される方法であるが、2回の露光との間のマスクの交換によってスループットが大幅に低下する欠点があるために実用的な方法とは言えない。そこで、格子状のパターンのマスクを用いてX、Y方向のそれぞれのダイポール照明で2回露光する方法が提案されている。格子状のパターンのマスクを用いて

X 方向のダイポール照明によって X 方向のラインを形成し、光照射によって X 方向のラインを不溶化し、この上にもう一度フォトレジストを塗布し、Y 方向のダイポール照明によって Y 方向のラインを形成し、X 方向のラインと Y 方向のラインの隙間にホールパターンを形成している。この方法では、マスクは 1 枚で済むが、2 回の露光の間に 1 回目のフォトレジストパターンの不溶化処理と 2 回目のフォトレジストの塗布と現像のプロセスが入るために、2 回の露光間にウエハーが露光ステージから離れ、この時にアライメントエラーが大きくなる問題が生じる。2 回の露光間のアライメントエラーを最小にするためには、ウエハーを露光ステージから離さずに連続して 2 回の露光を行う必要がある。格子状のパターンのマスクを用いて X 方向（水平方向）のラインを形成するためのダイポールのアパチャーフォームは図 24、Y 方向（垂直方向）のラインを形成するためのダイポールのアパチャーフォームは図 25 に示される。ダイポール照明に s 偏光照明を加えると更にコントラストが向上するので好ましく用いられる。格子状のマスクを用いて X 方向のラインと Y 方向のラインを形成する 2 回の露光を重ねて行ってネガティブトーンの現像を行うと、ホールパターンが形成される。
10

格子状のマスクを用いて 1 回の露光でホールパターンを形成する場合は、図 26 に示されるアパチャーフォームの 4 重極照明（クロスポート照明）を用いる。これに X-Y 偏光照明あるいは円形偏光の Azimuthally 偏光照明を組み合わせてコントラストを向上させる。

【0096】

本発明のホールパターンの形成方法では、露光を 2 回行う場合、1 回目の露光と 2 回目の露光の照明を変更して連続露光を行うため、アライメントエラーを最小にすることができる。もちろん 1 回の露光では、2 回の連続露光よりもアライメントエラーを小さくすることができます。

【0097】

マスクパターンとしては、図 5 に示される格子状のパターンを用いる場合、図 7 に示されるドットパターンを用いる場合、図 11 に示されるドットパターンと格子状パターンを組み合わせる場合がある。

格子状のパターンを用いる方が最も光のコントラストが向上するが、光の強度が低下するためにレジストの感度が低下する欠点がある。一方ドットパターンを用いる方法は光のコントラストが低下するが、レジストの感度が向上するメリットがある。
30

ホールパターンが水平と垂直方向に配列されている場合は前記の照明とマスクパターンを用いるが、これ以外の角度、例えば 45 度の方向に配列している場合は、45 度に配列しているパターンのマスクとダイポール照明あるいはクロスポート照明を組み合わせる。

2 回の露光を行う場合は X 方向ラインのコントラストを高めるダイポール照明に偏光照明を組み合わせた露光と、Y 方向ラインのコントラストを高めるダイポール照明に偏光照明を組み合わせた 2 回の露光を行う。1 枚のマスクを用いて X 方向と Y 方向のコントラストを強調した 2 回の連続した露光は、現在の市販のスキャナーで行うことが可能である。

格子状のパターンのマスクを使って、X、Y の偏光照明とクロスポート照明を組み合わせる方法は、2 回のダイポール照明の露光に比べると若干光のコントラストが低下するものの 1 回の露光でホールパターンを形成することができ、かなりのスループットの向上が見込まれるし、2 回露光によるアライメントずれの問題は回避される。このようなマスクと照明を用いれば、実用的なコストで 40 nm クラスのホールパターンを形成することが可能になる。
40

マスクプランクスのタイプとしてはバイナリーマスクと位相シフトマスクがあり、位相シフトマスクにはハーフトーンタイプとレベンソンタイプがあるが、いずれのタイプを用いることもできる。バイナリーマスクは製造コストが低く、安価なメリットがあるが、光のコントラストが低いために、位相シフトマスクが好ましく用いられる。位相シフトマスクの中でも透過率 3 ~ 15 % のハーフトーン位相シフトマスクが製造面で好ましく用いられる。

【0098】

10

20

30

40

50

図5に示される格子状のパターンが配されたマスクでは、格子の交点が強く遮光され、図6に示されるように、非常に遮光性の高い黒点が現れる。図6では、NA1.3レンズ、クロスホール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、Azimuthally偏光照明でのピッチ90nm、幅30nmの格子状ラインパターンの光学像である。このようなパターンのマスクを用いて露光を行い、ポジネガ反転を伴う有機溶剤による現像を行うことによって微細なホールパターンを形成することができる。

【0099】

図7に示されるNA1.3レンズ、クロスホール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、Azimuthally偏光照明でのピッチ90nm、一辺の幅が60nmの正四角形のドットパターンが配置されたマスクにおける光学像コントラストが図8に示される。この場合、図6に比べて強い遮光部分の円の面積が小さくなり、格子状パターンのマスクに比べてコントラストが低くなるものの、黒い遮光部分が存在するためにホールパターンの形成は可能である。
10

【0100】

ピッチや位置がランダムに配列された微細なホールパターンの形成が困難である。密集パターンは、ダイポール、クロスホール等の斜入射照明に位相シフトマスクと偏光を組み合わせた超解像技術によってコントラストを向上することができるが、孤立パターンのコントラストはそれほど向上しない。

【0101】

密集の繰り返しパターンに対して超解像技術を用いた場合、孤立パターンとの粗密(プロキシミティー)バイアスが問題になる。強い超解像技術を使えば使うほど密集パターンの解像力が向上するが、孤立パターンの解像力は変わらないために、粗密バイアスが拡大する。微細化に伴うホールパターンにおける粗密バイアスの増加は深刻な問題である。粗密バイアスを抑えるために、一般的にはマスクパターンの寸法にバイアスを付けることが行われている。粗密バイアスはフォトレジスト組成物の特性、即ち、溶解コントラストや酸拡散によっても変わるために、フォトレジスト組成物の種類毎にマスクの粗密バイアスが変化する。フォトレジスト組成物の種類毎に粗密バイアスを変えたマスクを用いることになり、マスク製作の負担が増している。そこで、強い超解像照明で密集ホールパターンのみを解像させ、パターンの上に1回目のポジ型レジストパターンを溶解させないアルコール溶媒のネガ型レジスト膜を塗布し、不必要的ホール部分を露光、現像することによって閉塞させて密集パターンと孤立パターンの両方を作製する方法(Pack and un pack; PAU法)が提案されている(Proc. SPIE Vol. 5753
30 p171 (2005))。この方法の問題点は、1回目の露光と2回目の露光の位置ずれが挙げられ、この点については文献の著者も指摘している。また、2回目の現像で塞がれないホールパターンは2回現像されることになり、これによる寸法変化も問題として挙げられる。

【0102】

ランダムピッチのホールパターンをポジネガ反転の有機溶剤現像で形成するためには、格子状のパターンが全面に配列され、ホールを形成する場所だけに格子の幅を太くしたマスクを用いる。

ピッチ90nmで、20nmラインの格子状パターン上に、図9に示すようにドットを形成したい部分に十字の太い交差ラインを配置する。色の黒い部分がハーフトーンのシフター部分である。孤立性の所ほど太いライン(図9では幅40nm)、密集部分では幅30nmのラインが配置されている。密集パターンよりも孤立パターンの方が光の強度が弱くなるために、太いラインが用いられる。密集パターンの端の部分も光の強度がやや低下するために、密集部分の中心よりもやや幅広の32nmのラインが宛われている。
40

図9のマスクの光学像のコントラストイメージが図10に示される。黒い遮光部分にポジネガ反転によってホールが形成される。ホールが形成されるべき場所以外にも黒点が見られるが、黒点のサイズは小さいために、実際には殆ど転写されない。不必要な部分の格子ラインの幅を狭くしたりするなどの更なる最適化によって、不必要なホールの転写を防
50

止することが可能である。

【0103】

同じく格子状のパターンを全面に配列し、ホールを形成する場所だけに太いドットを配置したマスクを用いることもできる。ピッチ 90 nm で、15 nm ラインの格子状パターン上に、図 11 に示すようにドットを形成したい部分に太いドットを配置する。色の黒い部分がハーフトーンのシフター部分である。孤立性の所ほど大きなドット（図 11 では一辺 90 nm）、密集部分では一辺 55 nm の四角状のドットが配置されている。ドットの形状は正四角形でも、長方形、菱形、5 角形、6 角形、8 角形、8 角形以上の多角形、円形でも構わない。図 11 のマスクにおける光学像のコントラストイメージが図 12 に示される。図 10 に比べてもほぼ同等の黒い遮光部分が存在し、ポジネガ反転によってホールが形成されることが示されている。
10

【0104】

図 13 に示されるような格子状パターンが配列されていないマスクを用いた場合、図 14 に示されるように黒い遮光部分は現れない。この場合はホールの形成が困難であるか、もし形成できたとしても光学像のコントラストが低いために、マスク寸法のバラツキがホールの寸法のバラツキに大きく反映する結果となる。

【実施例】

【0105】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例等に制限されるものではない。なお、重量平均分子量 (M_w) は GPC によるポリスチレン換算重量平均分子量を示す。
20

【0106】

[合成例]

レジスト組成物に用いる高分子化合物として、各々のモノマーを組み合わせてテトラヒドロフラン溶媒下で共重合反応を行い、メタノールに晶出し、更にヘキサンで洗浄を繰り返した後に単離、乾燥して、以下に示す組成の高分子化合物（ポリマー 1 ~ 16 及び比較ポリマー 1 ~ 3）を得た。得られた高分子化合物の組成は¹H-NMR、分子量及び分散度はゲルパーキエーションクロマトグラフィーにより確認した。

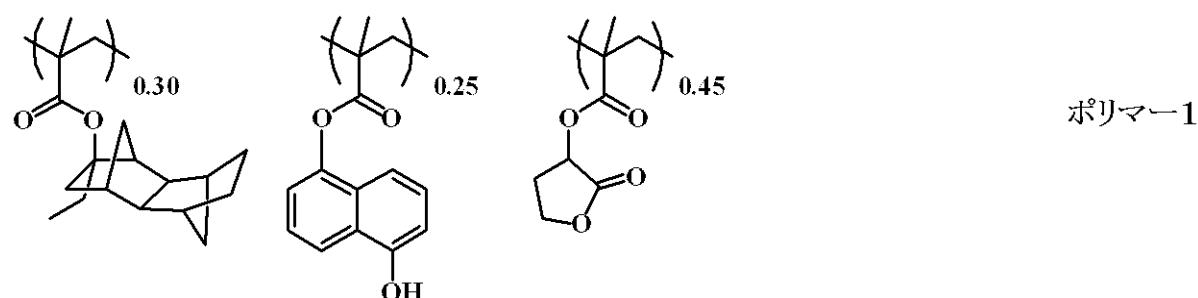
【0107】

レジストポリマー 1
30

分子量 (M_w) = 8,310

分散度 (M_w / M_n) = 1.73

【化 3-2】



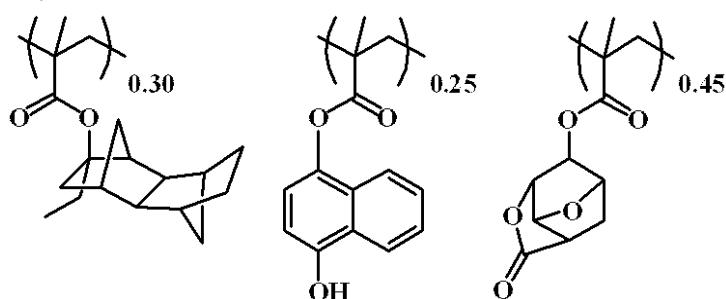
【0108】

レジストポリマー 2
40

分子量 (M_w) = 8,500

分散度 (M_w / M_n) = 1.86

【化33】



ポリマー2

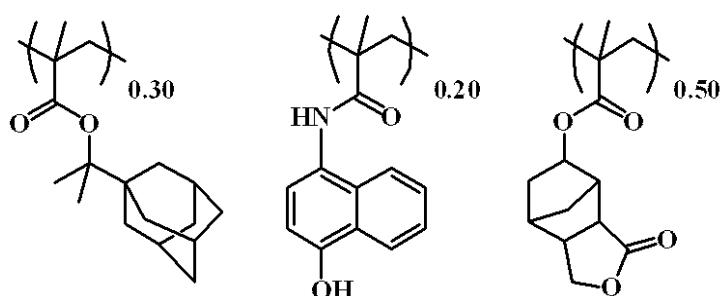
【0109】

レジストポリマー3

分子量 (Mw) = 8,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.86

【化34】



ポリマー3

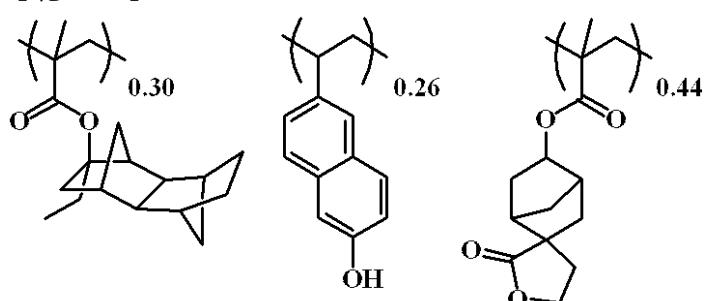
【0110】

レジストポリマー4

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.81

【化35】



ポリマー4

30

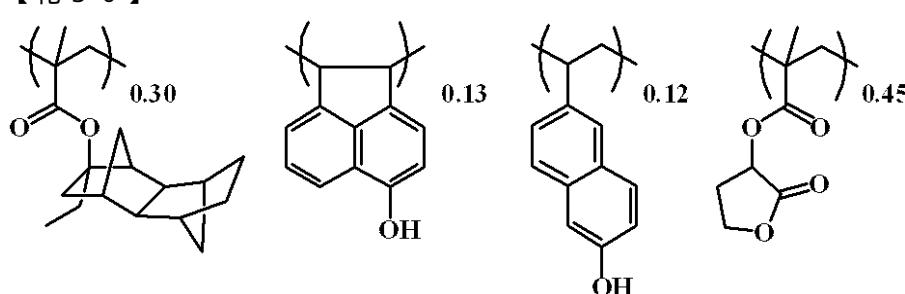
【0111】

レジストポリマー5

分子量 (Mw) = 6,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.79

【化36】



ポリマー5

40

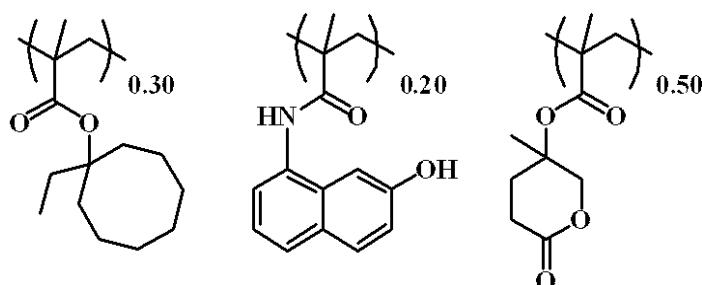
【0112】

レジストポリマー6

50

分子量 (Mw) = 8,770
分散度 (Mw/Mn) = 1.77

【化37】



ポリマー6

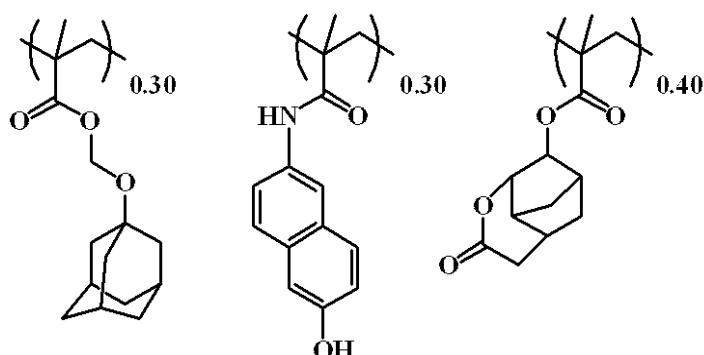
10

【0113】

レジストポリマー7

分子量 (Mw) = 8,400
分散度 (Mw/Mn) = 1.74

【化38】



ポリマー7

20

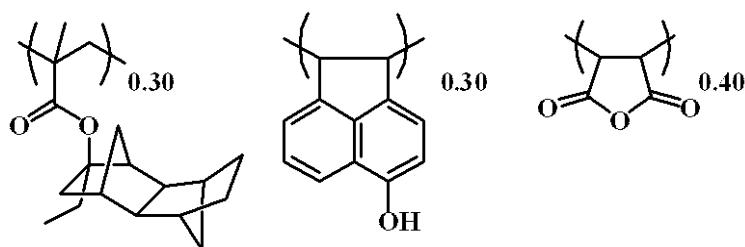
【0114】

レジストポリマー8

分子量 (Mw) = 5,300
分散度 (Mw/Mn) = 1.69

30

【化39】



ポリマー8

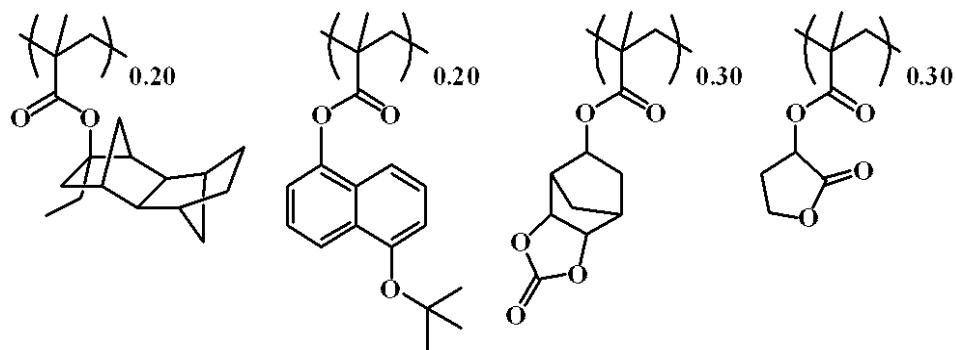
【0115】

レジストポリマー9

分子量 (Mw) = 8,900
分散度 (Mw/Mn) = 1.79

40

【化40】



ポリマー9

10

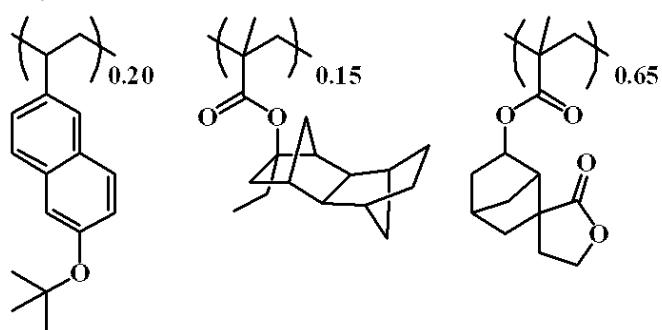
【0116】

レジストポリマー10

分子量 (Mw) = 8,100

分散度 (Mw / Mn) = 1.98

【化41】



ポリマー10

20

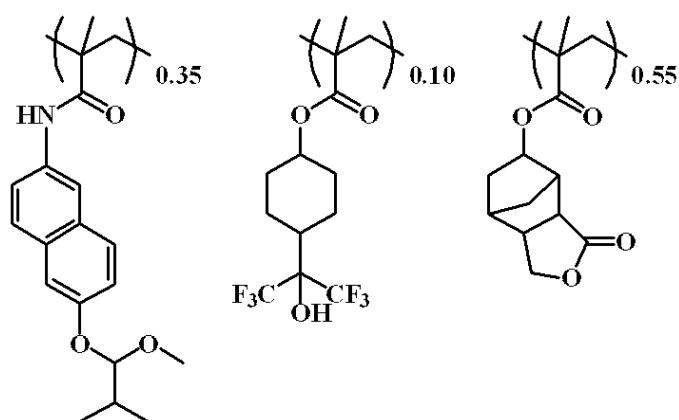
【0117】

レジストポリマー11

分子量 (Mw) = 8,400

分散度 (Mw / Mn) = 1.74

【化42】



ポリマー11

30

【0118】

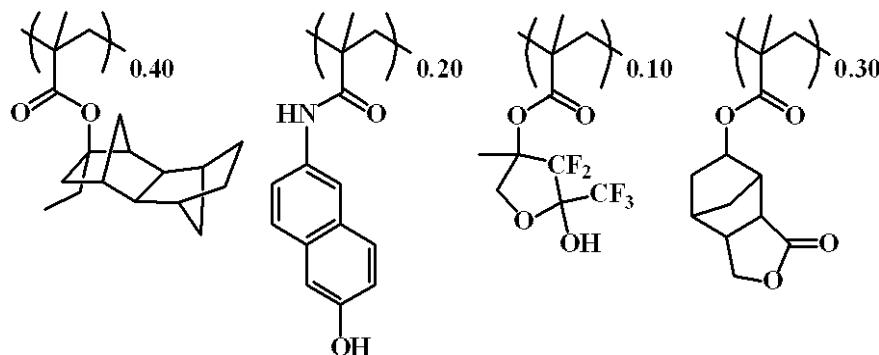
レジストポリマー12

分子量 (Mw) = 8,400

分散度 (Mw / Mn) = 1.74

40

【化43】



ポリマー-12

10

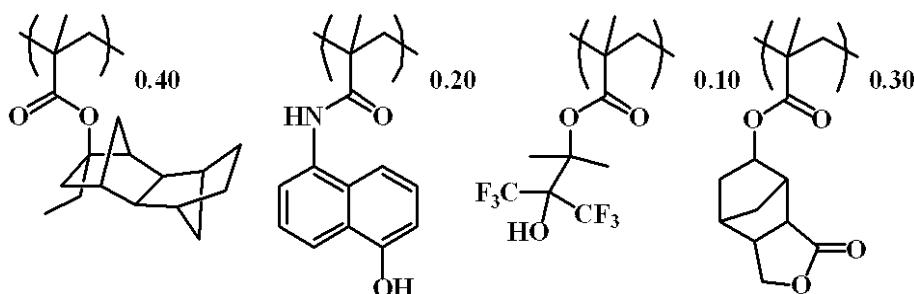
【0119】

レジストポリマー-13

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.89

【化44】



ポリマー-13

20

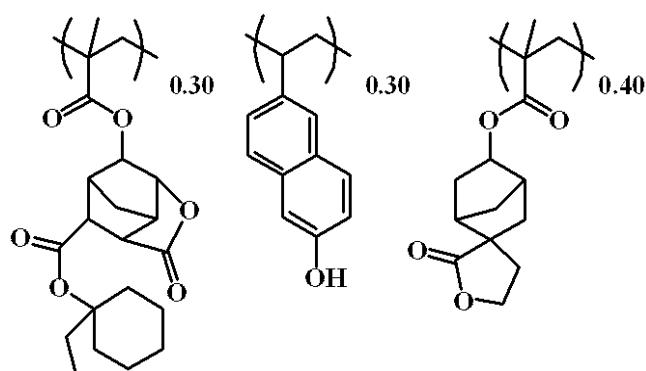
【0120】

レジストポリマー-14

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.99

【化45】



ポリマー-14

30

【0121】

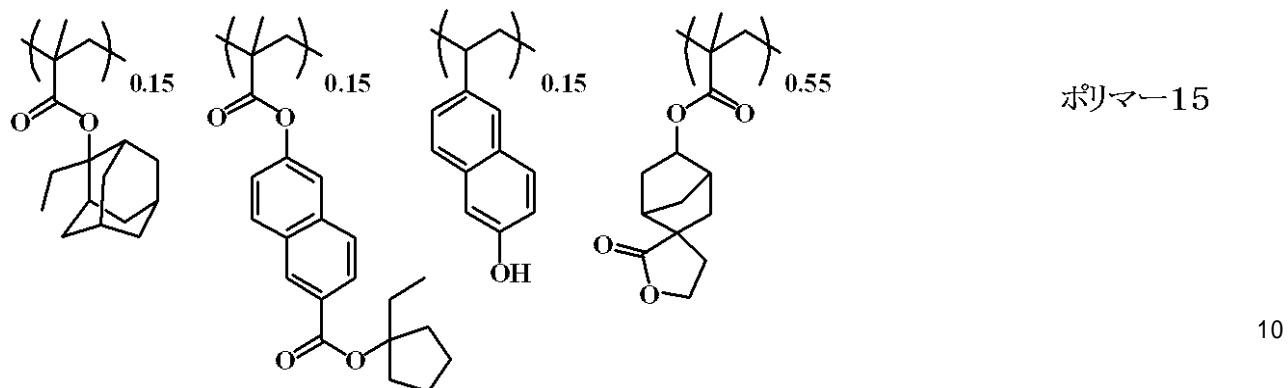
レジストポリマー-15

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.99

40

【化46】



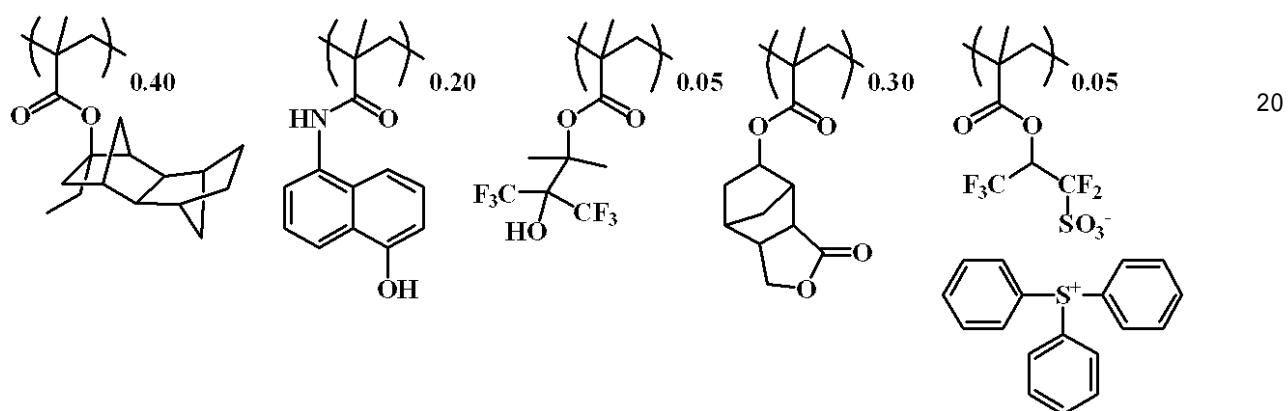
【0122】

レジストポリマー16

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.98

【化47】



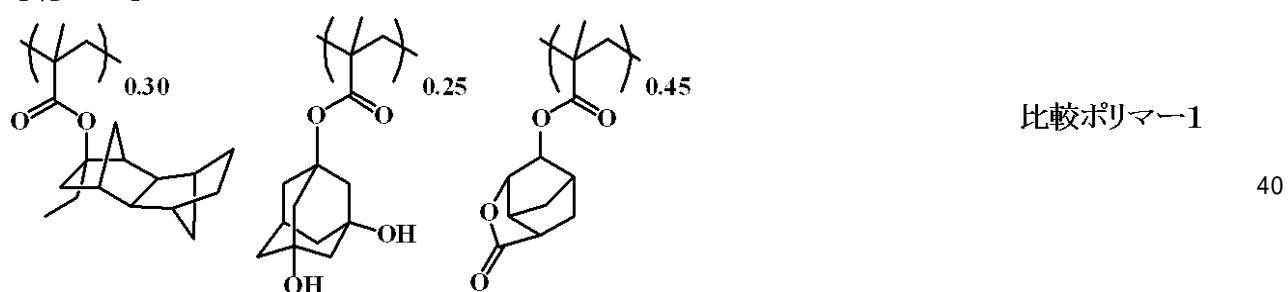
【0123】

比較レジストポリマー1

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.88

【化48】



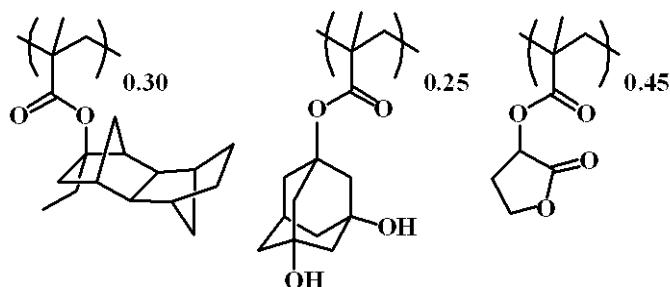
【0124】

比較レジストポリマー2

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.93

【化49】



比較ポリマー-2

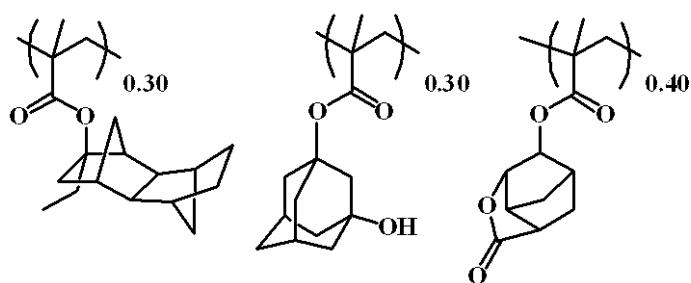
【0125】

比較レジストポリマー-3

分子量 (Mw) = 8,200

分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化50】



比較ポリマー-3

【0126】

ポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性保護膜形成用組成物の調製

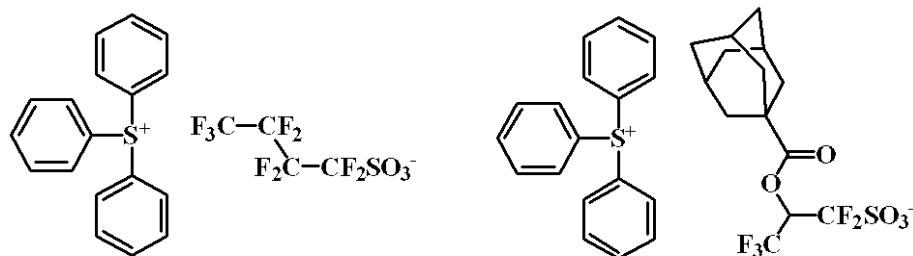
高分子化合物（レジストポリマー及び保護ポリマー）を用いて、下記表2に示す組成で溶解させた溶液及び下記表3に示す組成の保護膜形成用組成物溶液を0.2μmのテフロン（登録商標）フィルターで濾過した溶液を調製した。

下記表中の各組成は次の通りである。

【0127】

酸発生剤：PAG1（下記構造式参照）

【化51】



PAG1

PAG2

【0128】

保護膜ポリマー-1

分子量 (Mw) = 8,800

分散度 (Mw/Mn) = 1.69

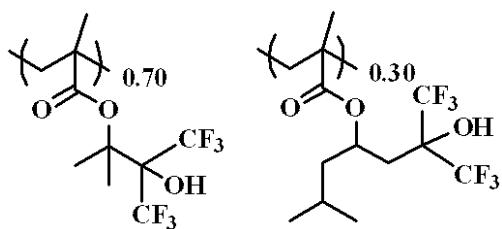
10

20

30

40

【化52】



【0129】

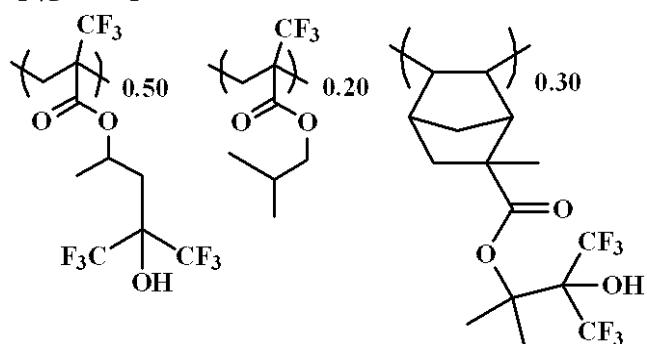
保護膜ポリマー2

分子量 (Mw) = 6,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.58

10

【化53】



20

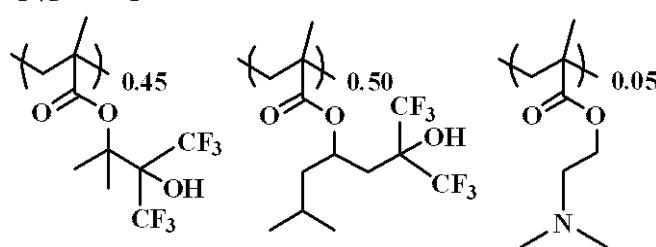
【0130】

保護膜ポリマー3

分子量 (Mw) = 9,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.93

【化54】



30

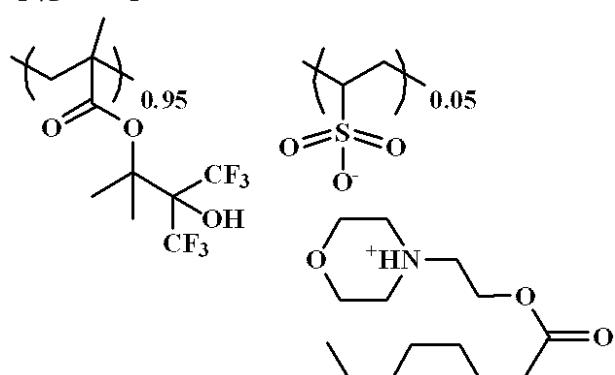
【0131】

保護膜ポリマー4

分子量 (Mw) = 7,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化55】



40

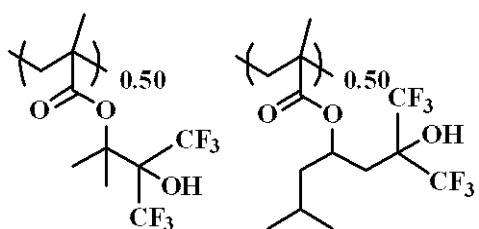
【0132】

保護膜ポリマー5

50

分子量 (Mw) = 8,700
分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化56】



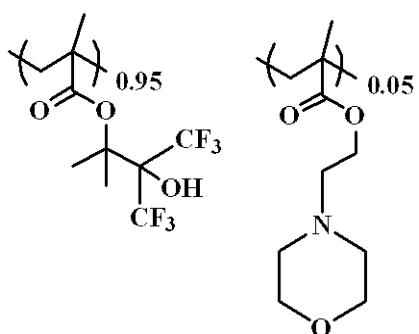
【0133】

保護膜ポリマー6

分子量 (Mw) = 8,300
分散度 (Mw/Mn) = 1.92

10

【化57】



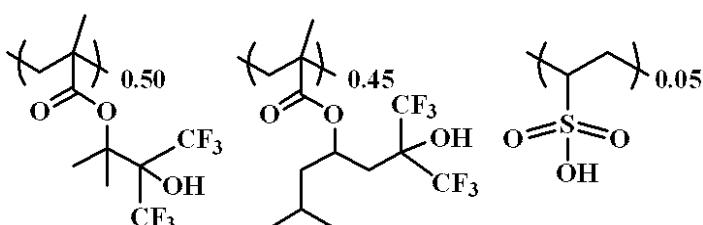
20

【0134】

保護膜ポリマー7

分子量 (Mw) = 7,200
分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化58】



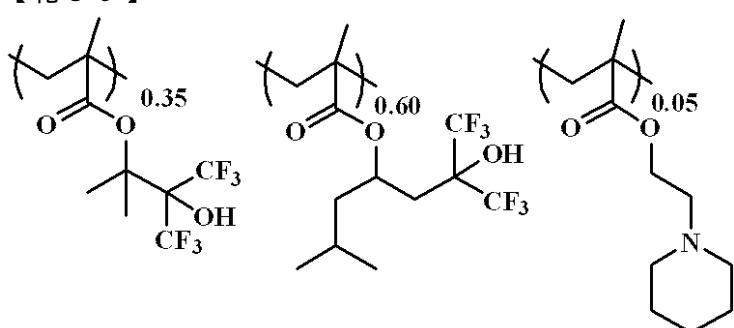
30

【0135】

撥水性ポリマー1

分子量 (Mw) = 9,300
分散度 (Mw/Mn) = 1.98

【化59】



40

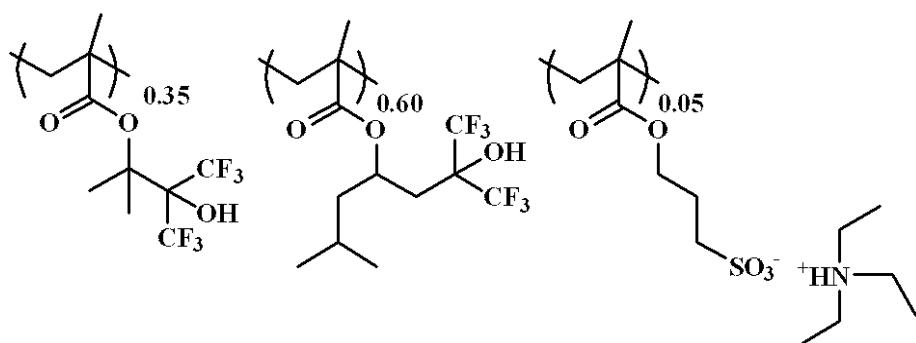
【0136】

撥水性ポリマー2

50

分子量 (Mw) = 8,200
分散度 (Mw/Mn) = 1.95

【化 6 0】



10

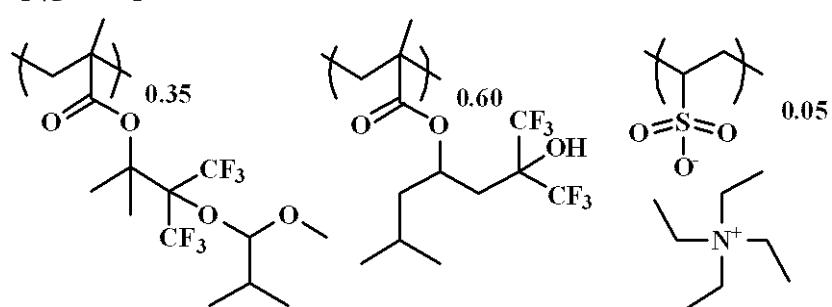
【 0 1 3 7 】

撥水性ポリマー-3

分子量 (M_w) = 7,900

分散度 (M_w / M_n) = 1.82

【化 6.1】



20

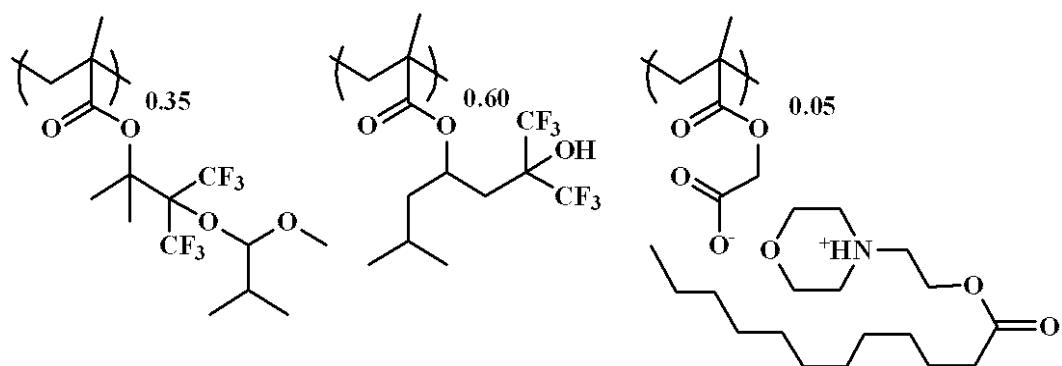
【 0 1 3 8 】

撥水性ポリマー-4

分子量 (M_w) = 8,800

分散度 (M_w / M_n) = 1.92

【化 6 2】



30

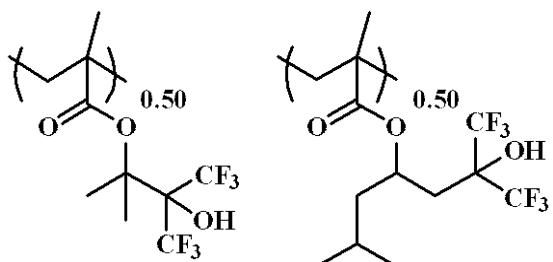
[0 1 3 0]

撥水性ポリマー E

分子量 (M_w) = 87,000

分子量 (M_w) = 8,700

【化63】

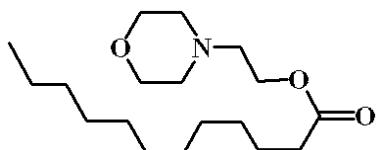


【0140】

塩基性化合物：Quencher 1（下記構造式参照）

10

【化64】



Quencher 1

有機溶剤：P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

20

C y H（シクロヘキサン）

【0141】

A r F 露光パターニング評価 1

下記表1に示す組成で調製したレジスト組成物を、シリコンウェハーに日産化学工業（株）製反射防止膜を80 nmの膜厚で作製した基板上にスピンドローリングし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを160 nmにした。

これをA r Fエキシマレーザースキャナー（（株）ニコン製、N S R - 3 0 5 B、N A 0 . 6 8 、 0 . 7 3 ）で0 . 2 mJ / cm²ステップで露光量を変化させながらオープンフレーム露光を行った。露光後110℃で60秒間ベーク（P E B）し、表1に示す現像液（有機溶剤）で60秒間パドル現像を行った後、表1に示すリンス液（有機溶剤）を用いて500 rpmでリンスした後、2,000 rpmでスピンドライし、100℃で60秒間ベークしてリンス液を蒸発させた。P E Bまでを前述と同じプロセスを行い、2 . 3 8 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（T M A H）水溶液での現像も行った。P E B後の膜厚、有機溶剤現像後の膜厚、T M A H水溶液現像後の膜厚を測定し、露光量と膜厚の関係（コントラストカーブ）を求めた。

結果を図15～20に示す。

【0142】

30

【表1】

		ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	現像液	リンス液
実施例 1-1	レジスト 1-1	ポリマー1 (100)	PAG1 (6.5)	Quencher1 (1.50)	PGMEA(800) CyH(400)	酢酸ブチル	4-メチル-2- ペンタノール
実施例 1-2	レジスト 1-4	ポリマー4 (100)	PAG1 (6.5)	Quencher1 (1.50)	PGMEA(800) CyH(400)	酢酸ブチル	1-ヘキサン
実施例 1-3	レジスト 1-4	ポリマー4 (100)	PAG1 (6.5)	Quencher1 (1.50)	PGMEA(800) CyH(400)	2-ヘキサン	キシレン
実施例 1-4	レジスト 1-4	ポリマー4 (100)	PAG1 (6.5)	Quencher1 (1.50)	PGMEA(800) CyH(400)	蟻酸ブチル	2-メチル-1- ブタノール
比較例 1-1	比較 レジスト 1-1	比較 ポリマー1 (100)	PAG1 (6.5)	Quencher1 (1.50)	PGMEA(800) CyH(400)	酢酸ブチル	4-メチル-2- ペンタノール
比較例 1-2	比較 レジスト 1-2	比較 ポリマー2 (100)	PAG1 (6.5)	Quencher1 (1.50)	PGMEA(800) CyH(400)	酢酸ブチル	4-メチル-2- ペンタノール

10

20

30

【0143】

A r F 露光パターニング評価 2

下記表2に示す組成で調製したレジスト組成物を、シリコンウエハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A941(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノンコーティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その上に表3に示す保護膜形成用組成物をスピノンコーティングし、90で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。実施例2-23~26、比較例2-6では保護膜の形成を行わなかった。

これをA r F エキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、クロスホール開口20度、Azimuthal 11y偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウエハー寸法がピッチ90nmライン幅30nmの図21に示されるレイアウトの格子状マスク)を用いて露光量を変化させながら露光を行い、露光後表4に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルでリンス後スピンドライし、100で20秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターン50箇所の寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDS EM(S-9380)で測定し、3の寸法バラツキを求めた。結果を表4に示す。

【0144】

40

【表2】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	添加剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
レジスト2-1	ポリマー1 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-2	ポリマー2 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-3	ポリマー3 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-4	ポリマー4 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-5	ポリマー5 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-6	ポリマー6 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-7	ポリマー7 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-8	ポリマー8 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-9	ポリマー9 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-10	ポリマー10 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-11	ポリマー11 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-12	ポリマー12 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-13	ポリマー13 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-14	ポリマー14 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-15	ポリマー15 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-16	ポリマー16 (100)	—	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-17	ポリマー1(50) ポリマー3(50)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-18	ポリマー16 (100)	—	Quencher1 (1.50)	撥水性ポリマー1 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-19	ポリマー16 (100)	—	Quencher1 (1.50)	撥水性ポリマー2 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-20	ポリマー16 (100)	—	Quencher1 (1.50)	撥水性ポリマー3 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
レジスト2-21	ポリマー16 (100)	—	Quencher1 (1.50)	撥水性ポリマー4 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較レジスト1-1	比較ポリマー1 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較レジスト1-2	比較ポリマー2 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較レジスト1-3	比較ポリマー3 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	—	PGMEA(2,000) CyH(500)
比較レジスト1-4	比較ポリマー3 (100)	PAG2 (12.5)	Quencher1 (1.50)	撥水性ポリマー5 (5.0)	PGMEA(2,000) CyH(500)

【0145】

【表3】

	ポリマー (質量部)	添加剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
TC-1	保護膜ポリマー1 (100)	トリ-n-オクチルアミン (0.5)	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)
TC-2	保護膜ポリマー2 (100)	トリ-n-オクチルアミン (0.5)	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)
TC-3	保護膜ポリマー3 (100)	—	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)
TC-4	保護膜ポリマー2(80) 保護膜ポリマー4(20)	—	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)
TC-5	保護膜ポリマー5(80) 保護膜ポリマー4(20)	—	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)
TC-6	保護膜ポリマー5(80) 保護膜ポリマー6(20)	—	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)
比較TC-1	保護膜ポリマー1 (100)	—	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)
比較TC-2	保護膜ポリマー7 (100)	—	ジイソアミルエーテル(2,700) 2-メチル-1-ブタノール(270)

10

20

【0146】

【表4】

	レジスト	保護膜	PEB 温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	ホール寸法バラツキ 3σ (nm)
実施例2-1	レジスト2-1	TC-1	90	45	2.5
実施例2-2	レジスト2-2	TC-1	95	50	2.3
実施例2-3	レジスト2-3	TC-1	100	52	2.2
実施例2-4	レジスト2-4	TC-1	100	50	2.1
実施例2-5	レジスト2-5	TC-1	110	55	2.5
実施例2-6	レジスト2-6	TC-1	90	42	2.8
実施例2-7	レジスト2-7	TC-1	105	58	2.6
実施例2-8	レジスト2-8	TC-1	115	55	3.1
実施例2-9	レジスト2-9	TC-1	105	44	2.8
実施例2-10	レジスト2-10	TC-1	100	40	2.8
実施例2-11	レジスト2-11	TC-1	105	46	2.8
実施例2-12	レジスト2-12	TC-1	105	42	2.7
実施例2-13	レジスト2-13	TC-1	100	40	2.6
実施例2-14	レジスト2-14	TC-1	95	42	2.8
実施例2-15	レジスト2-15	TC-1	95	42	2.6
実施例2-16	レジスト2-16	TC-1	100	55	2.0
実施例2-17	レジスト2-17	TC-1	95	48	2.4
実施例2-18	レジスト2-4	TC-2	100	50	2.1
実施例2-19	レジスト2-4	TC-3	100	50	2.1
実施例2-20	レジスト2-4	TC-4	100	50	2.2
実施例2-21	レジスト2-4	TC-5	100	50	2.3
実施例2-22	レジスト2-4	TC-6	100	50	2.0
実施例2-23	レジスト2-18	—	100	50	2.5
実施例2-24	レジスト2-19	—	100	50	2.4
実施例2-25	レジスト2-20	—	100	50	2.5
実施例2-26	レジスト2-21	—	100	51	2.6
比較例2-1	比較レジスト1-1	TC-1	110	80	5.8
比較例2-2	比較レジスト1-2	TC-1	105	75	5.2
比較例2-3	比較レジスト1-3	TC-1	110	92	3.8
比較例2-4	レジスト2-4	比較TC-1	100	50	3.2
比較例2-5	レジスト2-4	比較TC-2	100	ホール開口しない	—
比較例2-6	比較レジスト1-4	—	110	90	5.1

【0147】

A r F 露光パターニング評価 3

上記表2に示す組成で調製したレジスト組成物を、シリコンウェハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A941(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノンコーティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その上に表3に示す保護膜形成用組成物TC-1をスピノンコーティングし、90で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。

これをA r Fエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、ダイポール開口20度、Azimuthally 50

偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウエハー上寸法がピッチ90nmライン幅30nmの図21に示されるレイアウトの格子状マスク)を用いて露光量を変化させながら同じ場所をXダイポールとYダイポールの2回の連続露光を行い、露光後表5に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルでリヌス後スピンドライし、100で20秒間ベークしてリヌス溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターン50箇所の寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSSEM(S-9380)で測定し、3の寸法バラツキを求めた。結果を表5に示す。

【0148】

10

【表5】

	レジスト	PEB 温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	ホール寸法バラツキ 3σ (nm)
実施例3-1	レジスト2-1	90	15	1.8
実施例3-2	レジスト2-2	95	18	1.9
比較例3-1	比較レジスト1-1	110	22	3.1
比較例3-2	比較レジスト1-2	105	20	3.2
比較例3-3	比較レジスト1-3	110	25	2.8

20

【0149】

A r F 露光パターニング評価 4

上記表2に示す組成で調製したレジスト組成物を、シリコンウエハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノコーティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その上に表3に示す保護膜形成用組成物TC-1をスピノコーティングし、90で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、クロス poole 開口20度、Azimuthal 11y偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウエハー上寸法がピッチ90nmライン幅15nmの図22に示されるレイアウトの格子状の上にドットが配置されたパターンのマスク)を用いて露光量とフォーカス位置を変化させながら露光を行い、露光後表6に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルでリヌス後スピンドライし、100で20秒間ベークしてリヌス溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンの寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSSEM(S-9380)で測定し、40nm±5nmになっているフォーカスマージン(DoF)を求めた。同一露光量、同一フォーカスショット内50箇所のホールの寸法を測定し、3の寸法バラツキを求めた。結果を表6に示す。

【0150】

40

【表6】

	レジスト	PEB温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	ホール寸法バラツキ 3σ (nm)
実施例4-1	レジスト2-1	90	62	120	2.0
実施例4-2	レジスト2-2	95	68	130	2.1
比較例4-1	比較レジスト1-1	110	115	40	4.6
比較例4-2	比較レジスト1-2	105	105	30	5.0
比較例4-3	比較レジスト1-3	110	120	90	3.7

10

【0151】

ArF露光パターニング評価 5

表2に示すレジスト組成物を、シリコンウェハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノンコーティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その上に表3に示す保護膜形成用組成物TC-1をスピノンコーティングし、90で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、ダイポール開口20度、Azimuthally偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウェハー上寸法がピッチ90nmライン幅15nmの図22に示されるレイアウトの格子状の上にドットが配置されたパターンのマスク)を用いて露光量を変化させながら同じ場所をXダイポールとYダイポールの2回の連続露光を行い、露光後表7に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間を行い、ジイソアミルエーテルで rinsing 後スピンドライし、100で20秒間ベークして rinsing 溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンの寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSSEM(S-9380)で測定し、40nm±5nmになっているフォーカスマージン(DoF)を求めた。同一露光量、同一フォーカスショット内50箇所のホールの寸法を測定し、3の寸法バラツキを求めた。結果を表7に示す。

【0152】

【表7】

	レジスト	PEB温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	ホール寸法バラツキ 3σ (nm)
実施例5-1	レジスト2-1	90	22	110	2.2
実施例5-2	レジスト2-2	95	24	100	2.1
比較例5-1	比較レジスト1-1	110	33	30	3.6
比較例5-2	比較レジスト1-2	105	35	20	3.0
比較例5-3	比較レジスト1-3	110	38	80	2.9

20

30

40

【0153】

ArF露光パターニング評価 6

表2に示すレジスト組成物を、シリコンウェハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノンコーティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その

50

上に表3に示す保護膜形成用組成物TC-1をスピンドライングし、90で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、クロスポール開口20度、Azimuthal 11y偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウエハー寸法がピッチ90nm幅55nmの図7に示されるドットが配置されたパターンのマスク)を用いて露光量を変化させながら露光を行い、露光後表8に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルで rins 后スピンドライし、100で20秒間ベークして rins 溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンの寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSEM(S-9380)で測定し、40nm±5nmになっているフォーカスマージン(DoF)を求めた。同一露光量、同一フォーカスショット内50箇所のホールの寸法を測定し、3の寸法バラツキを求めた。結果を表8に示す。

【0154】

【表8】

	レジスト	PEB温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	ホール寸法バラツキ 3σ(nm)
実施例6-1	レジスト2-1	90	23	100	3.2
実施例6-2	レジスト2-2	95	26	95	3.1
比較例6-1	比較レジスト1-1	110	38	15	5.6
比較例6-2	比較レジスト1-2	105	39	10	5.0
比較例6-3	比較レジスト1-3	110	40	60	4.9

【0155】

ArF露光パターニング評価 7

表2に示すレジスト組成物を、シリコンウエハーに信越化学工業(株)製スピンドオンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピンドオンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピンドライングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その上に表3に示す保護膜形成用組成物TC-1をスピンドライングし、90で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、ダイポール開口20度、Azimuthal 11y偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウエハー寸法がピッチ90nm幅55nmの図7に示されるドットが配置されたパターンのマスク)を用いて露光量を変化させながら同じ場所をXダイポールとYダイポールの2回の連続露光を行い、露光後表9に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルで rins 后スピンドライし、100で20秒間ベークして rins 溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンの寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSEM(S-9380)で測定し、40nm±5nmになっているフォーカスマージン(DoF)を求めた。同一露光量、同一フォーカスショット内50箇所のホールの寸法を測定し、3の寸法バラツキを求めた。結果を表9に示す。

【0156】

【表9】

	レジスト	PEB温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	ホール寸法バラツキ 3σ (nm)
実施例7-1	レジスト2-1	90	22	105	2.0
実施例7-2	レジスト2-2	95	24	100	2.0
比較例7-1	比較レジスト1-1	110	33	20	3.4
比較例7-2	比較レジスト1-2	105	35	15	2.9
比較例7-3	比較レジスト1-3	110	38	70	2.8

10

【0157】

ArF露光パターニング評価 8

表2に示すレジスト組成物を、シリコンウェハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その上に表3に示す保護膜形成用組成物TC-1をスピノンコーティングし、90℃で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、ダイポール開口20度、Azimuthally偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウェハー上寸法がピッチ90nm幅55nmの図7に示されるドットが配置されたパターンのマスク)を用いて露光量を変化させながら同じ場所をXダイポールとYダイポールの2回の連続露光を行い、露光後表10に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから表10に示す溶剤を3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルで rinsing 後スピンドライし、100℃で20秒間ベークして rinsing 溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンの寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSSEM(S-9380)で測定し、40nm±5nmになっているフォーカスマージン(DoF)を求めた。同一露光量、同一フォーカスショット内50箇所のホールの寸法を測定し、3の寸法バラツキを求めた。結果を表10に示す。

【0158】

【表10】

	レジスト	PEB温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	現像液	DoF (nm)	ホール寸法 バラツキ 3σ (nm)
実施例8-1	レジスト2-1	90	22	2-ヘプタン	105	2.0
実施例8-2	レジスト2-1	95	23	安息香酸メチル	110	1.9
実施例8-3	レジスト2-1	95	21	安息香酸エチル	105	2.2
実施例8-4	レジスト2-1	95	22	酢酸フェニル	100	2.1
実施例8-5	レジスト2-1	95	23	酢酸ベンジル	100	2.3
実施例8-6	レジスト2-1	95	23	フェニル酢酸メチル	100	2.2
実施例8-7	レジスト2-1	95	23	安息香酸メチル:酢酸ブチル =6:4	100	2.3
実施例8-8	レジスト2-1	95	23	安息香酸メチル:2-ヘプタン =5:5	100	2.1

20

30

40

【0159】

ArF露光パターニング評価 9

50

表2に示すレジスト組成物を、シリコンウェハーに信越化学工業(株)製スピノンカーボン膜ODL-50(カーボンの含有量が80質量%)を200nm、その上に珪素含有スピノンハードマスクSHB-A940(珪素の含有量が43質量%)を35nmの膜厚で成膜したトライレイヤープロセス用の基板上にスピノンコーティングし、ホットプレートを用いて100で60秒間ベークし、レジスト膜の厚みを100nmにした。その上に表3に示す保護膜形成用組成物TC-1をスピノンコーティングし、90で60秒間ベークし、保護膜の厚みを50nmにした。

これをArFエキシマレーザー液浸スキャナー((株)ニコン製、NSR-610C、NA1.30、0.98/0.78、クロスポール開口20度、Azimuthal 11y偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク、ウェハー寸法がピッチ90nmの図23に示されるレイアウトの格子状の上に太い格子が配置されたパターンのマスク)を用いて露光量を変化させながら露光を行い、露光後表11に示される温度で60秒間ベーク(PEB)し、現像ノズルから酢酸ブチルを3秒間30rpmで回転させながら吐出させ、その後静止パドル現像を27秒間行い、ジイソアミルエーテルで rinsing 後スピンドライし、100で20秒間ベークして rinsing 溶剤を蒸発させた。

溶剤現像のイメージ反転されたホールパターンのマスク上AとB位置のホールの寸法を(株)日立ハイテクノロジーズ製TDSSEM(S-9380)で測定した。結果を表11に示す。

【0160】

【表11】

	レジスト	PEB 温度 (°C)	露光量 (mJ/cm ²)	A 位置ホール寸法 (nm)	B 位置ホール寸法 (nm)
実施例9-1	レジスト2-1	90	60	40	42
実施例9-2	レジスト2-2	95	66	38	40
比較例9-1	比較レジスト1-1	110	85	23	51
比較例9-2	比較レジスト1-2	105	80	21	50
比較例9-3	比較レジスト1-3	110	90	30	46

【0161】

20

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

【0162】

10 基板

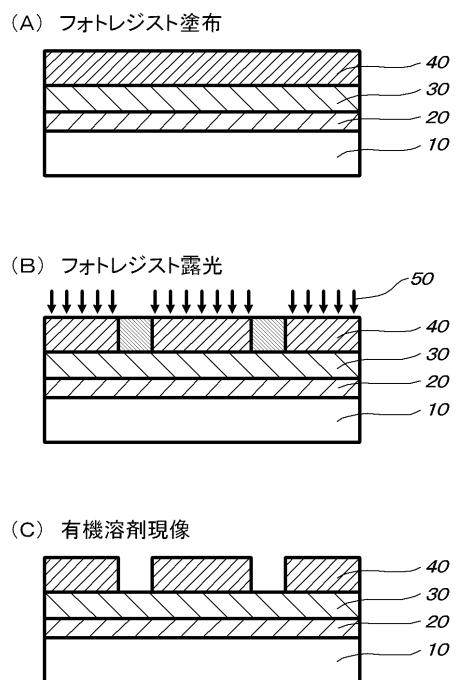
20 被加工基板

30 中間介在層

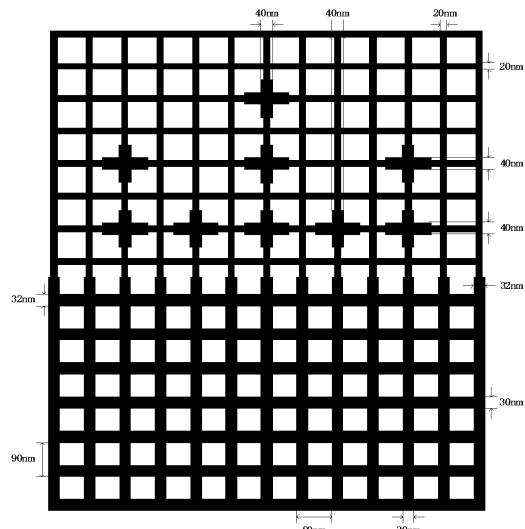
40 レジスト膜

30

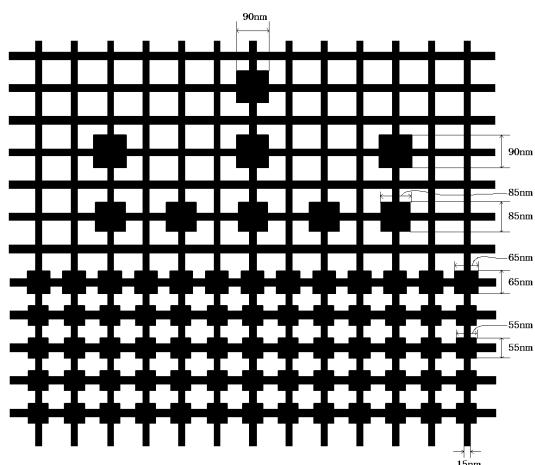
【図1】



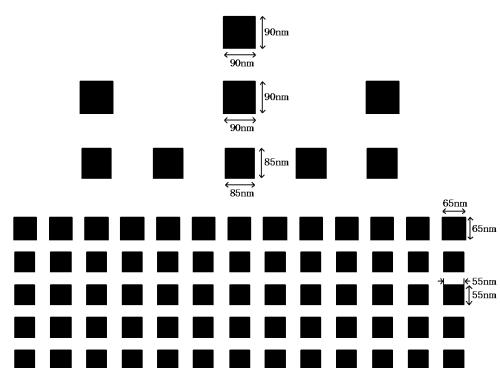
【図9】



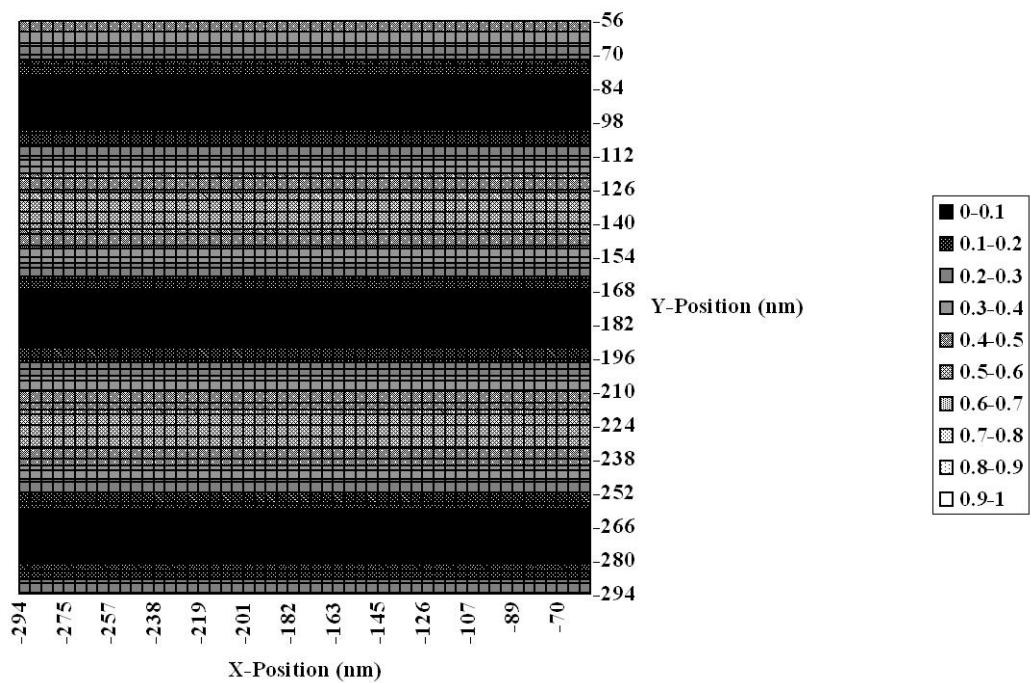
【図11】



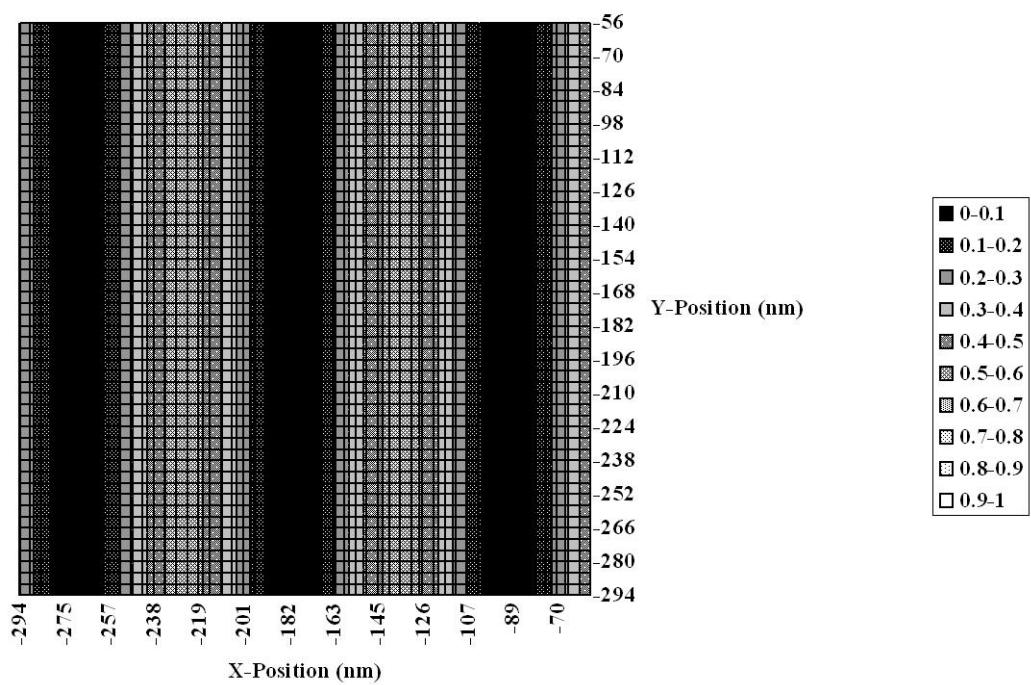
【図13】



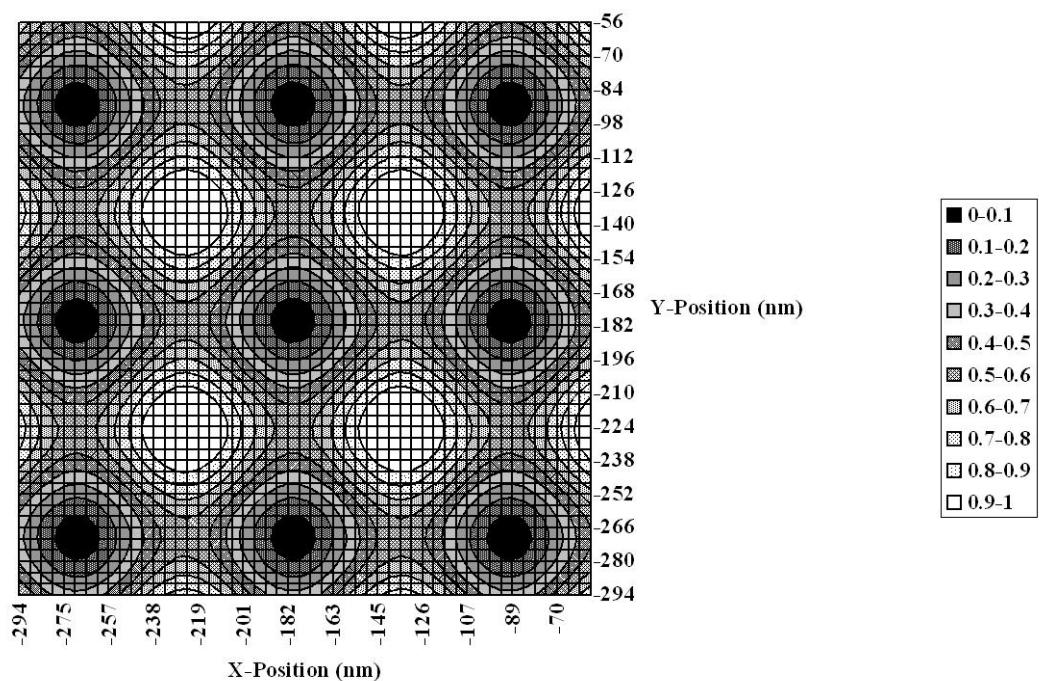
【図2】



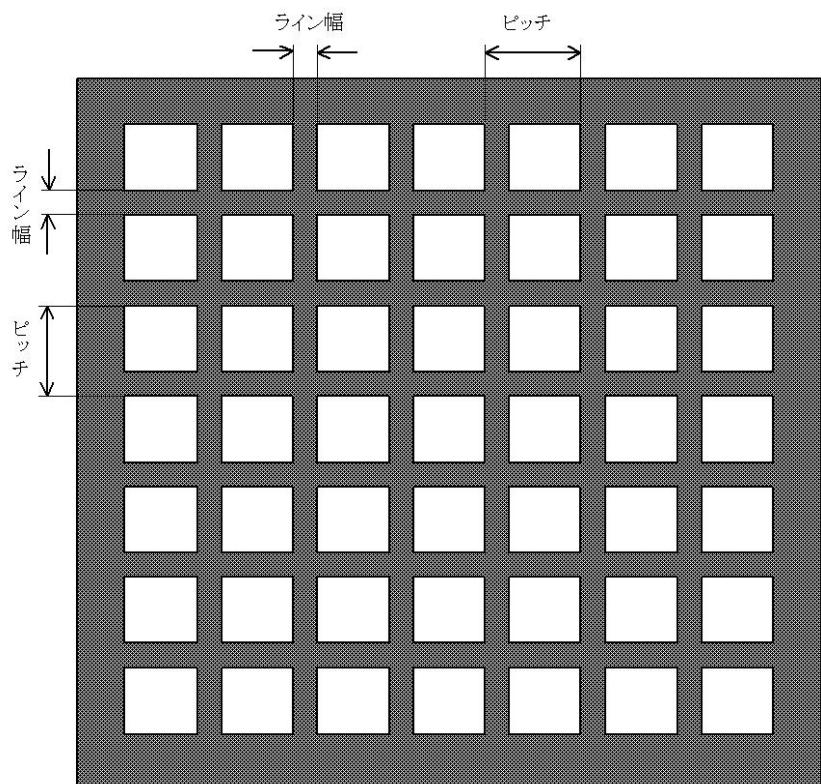
【図3】



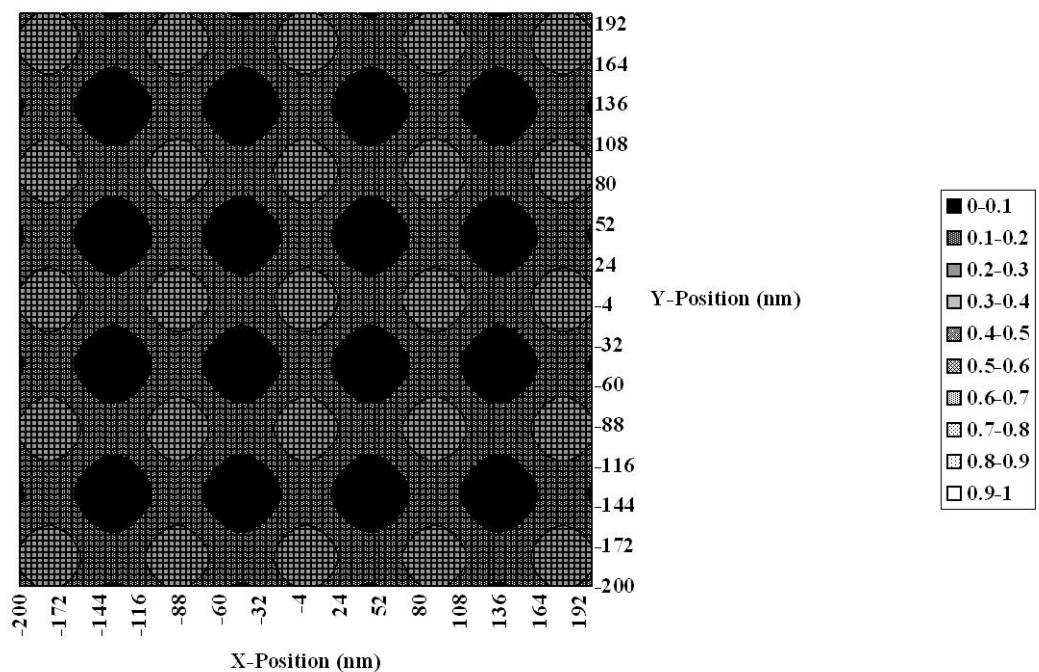
【図4】



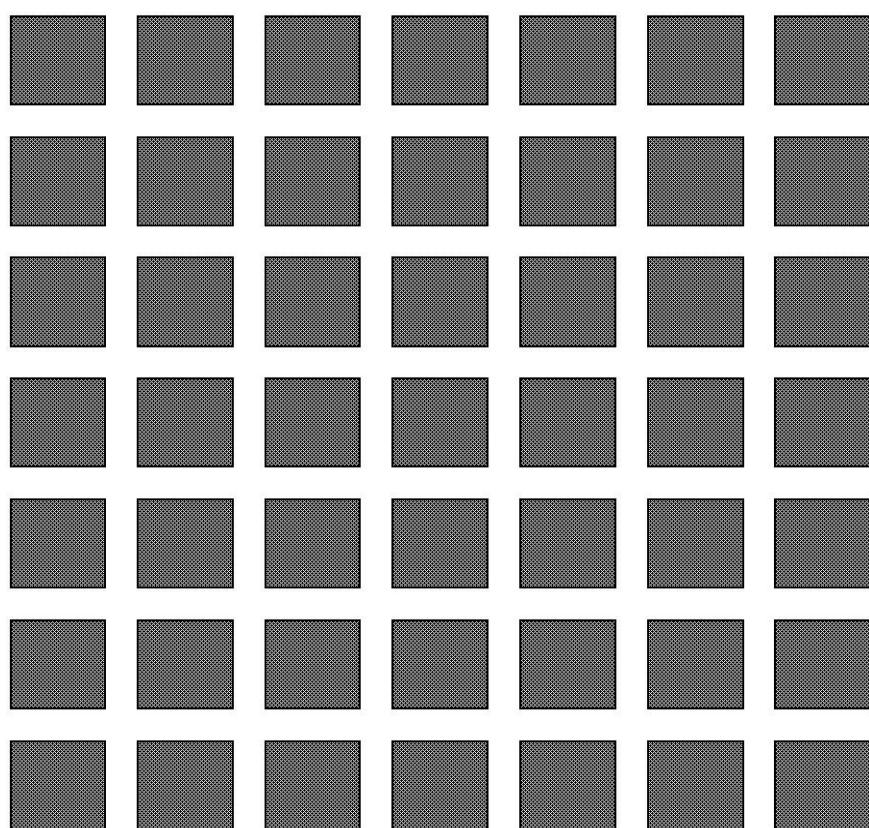
【図5】



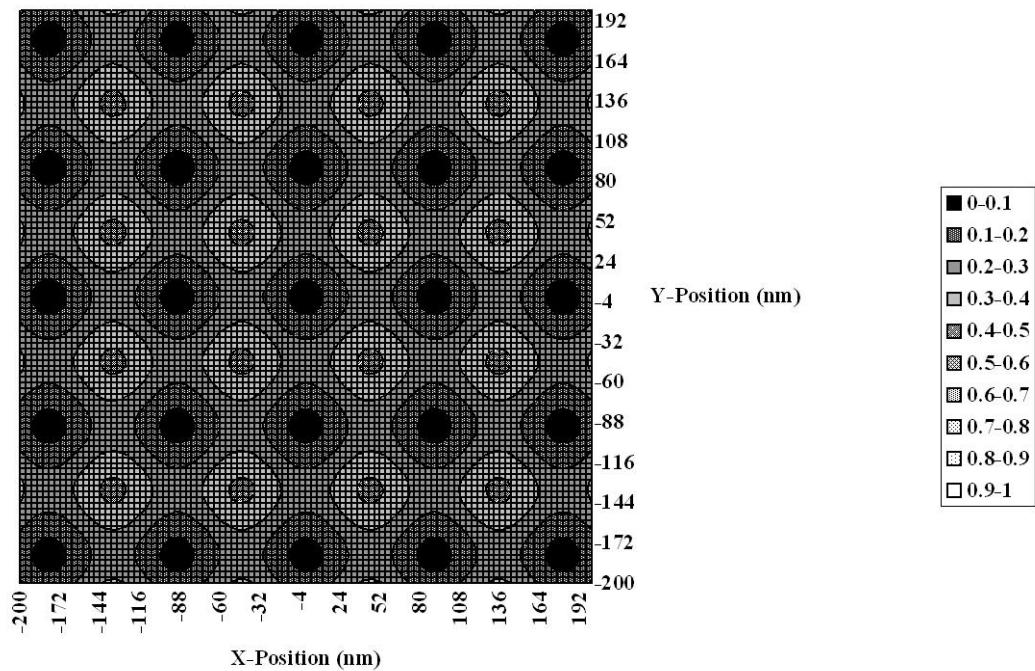
【図6】



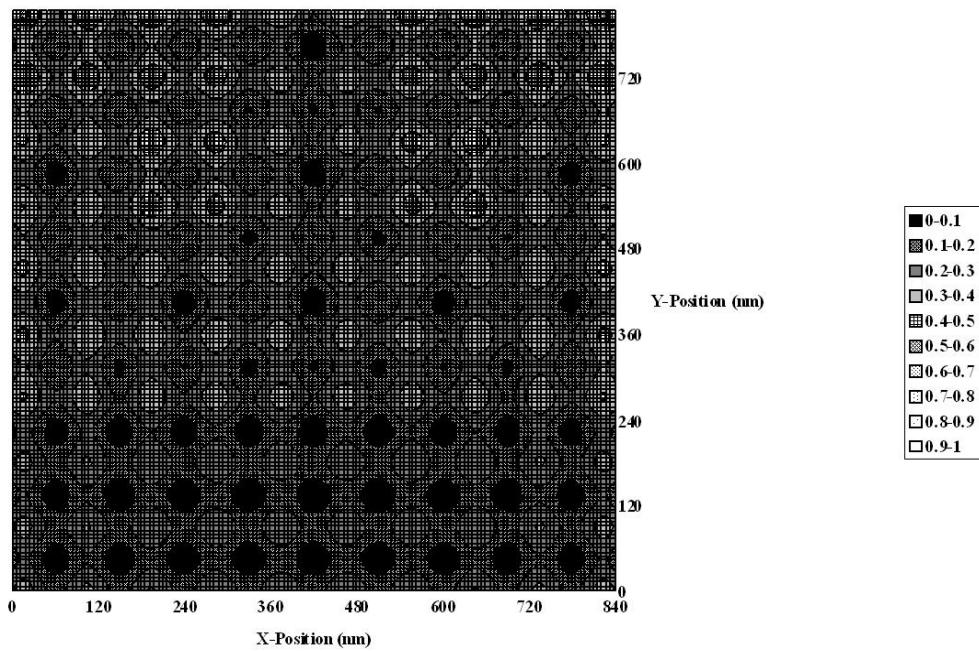
【図7】



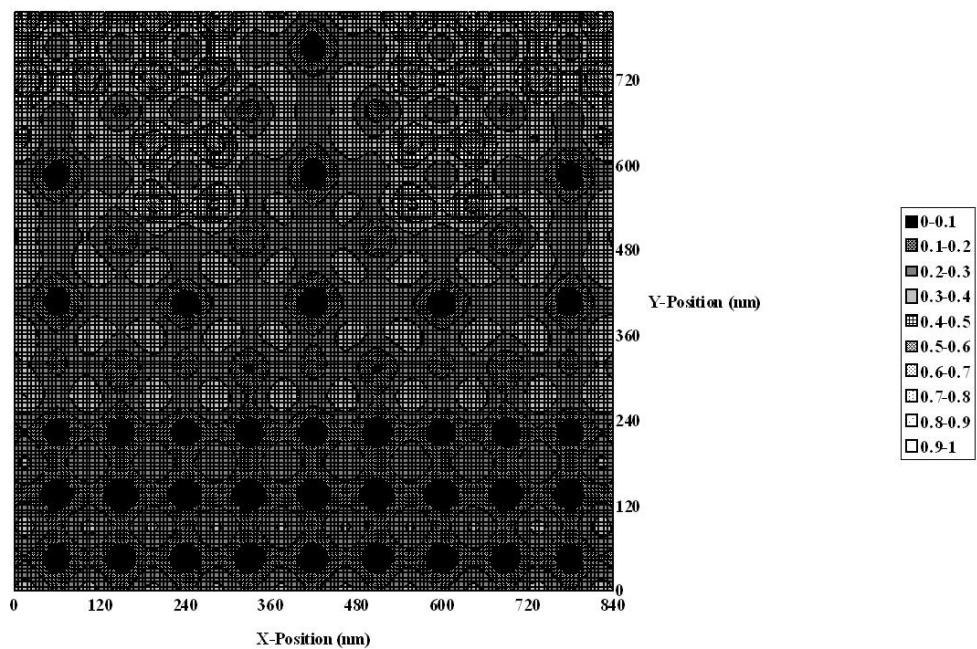
【図8】



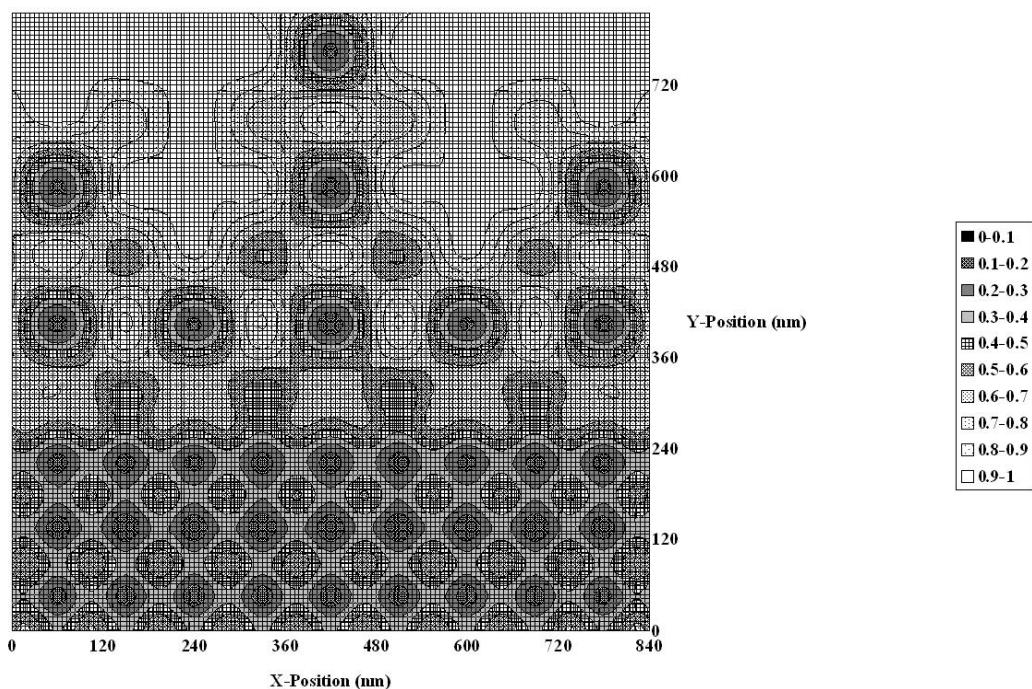
【図10】



【図12】

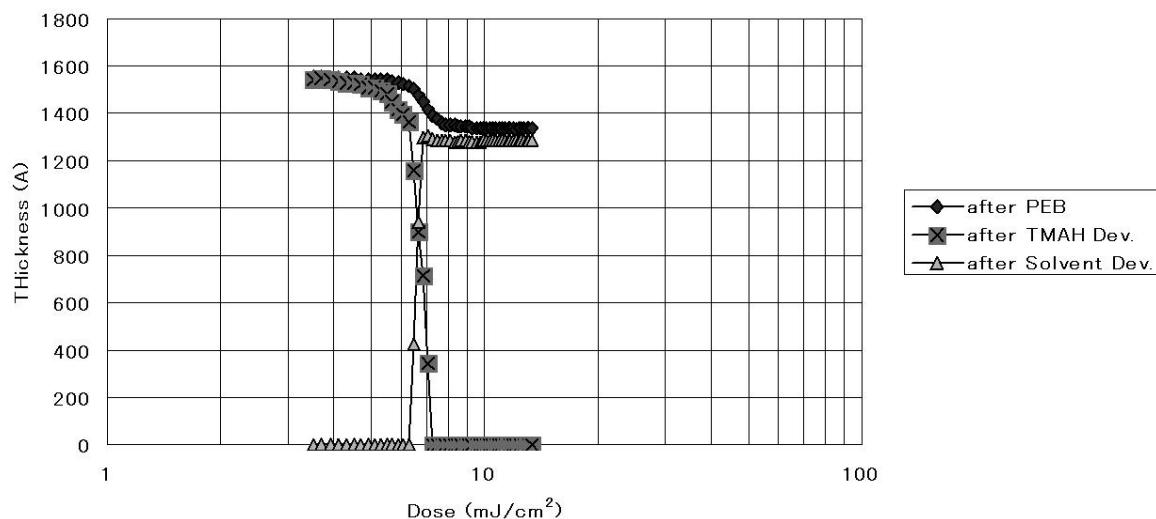


【図14】



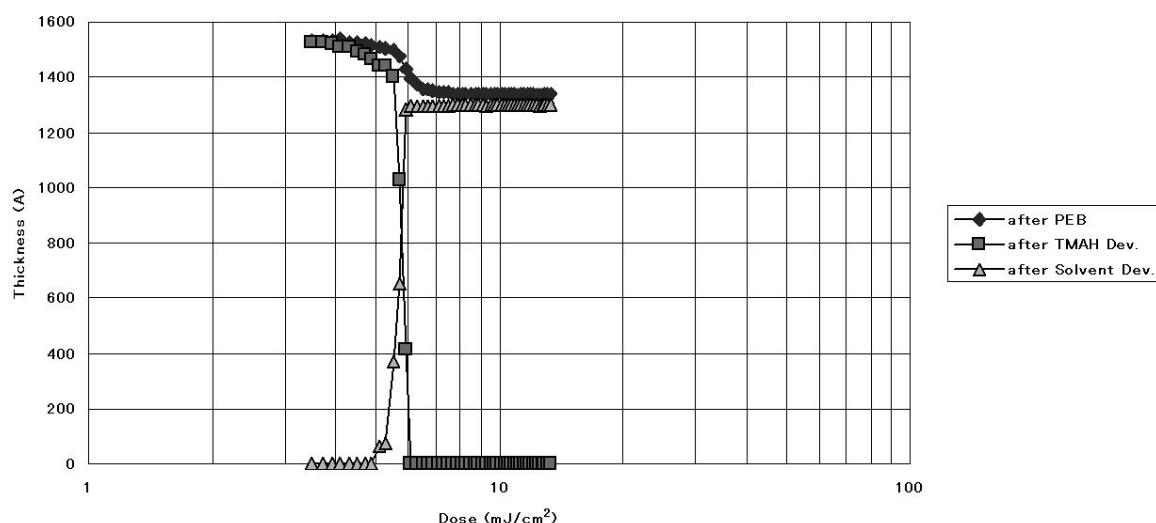
【図15】

実施例1-1



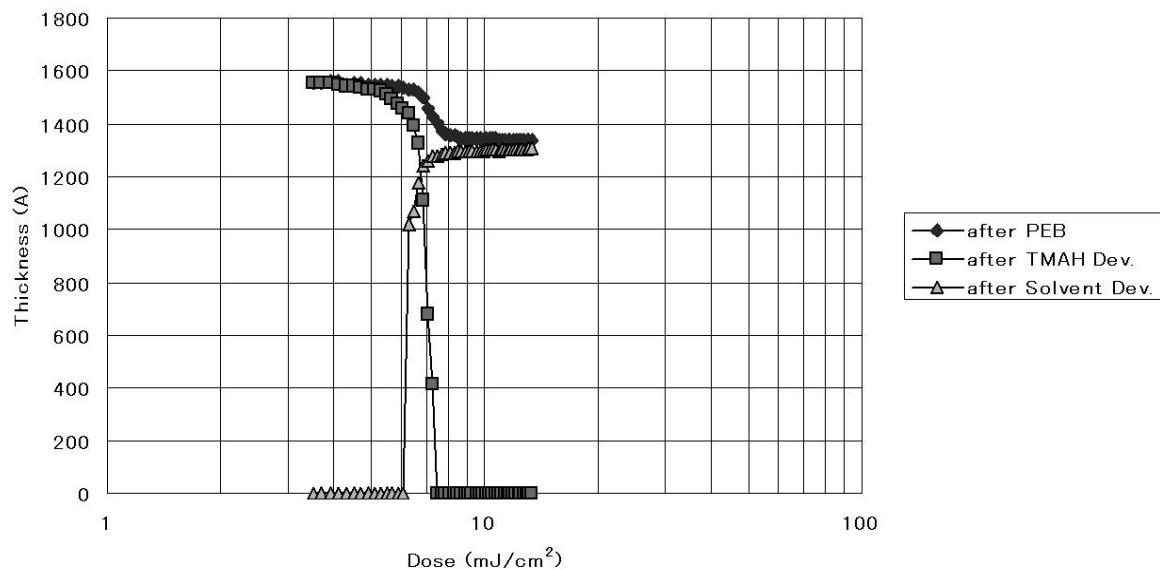
【図16】

実施例1-2



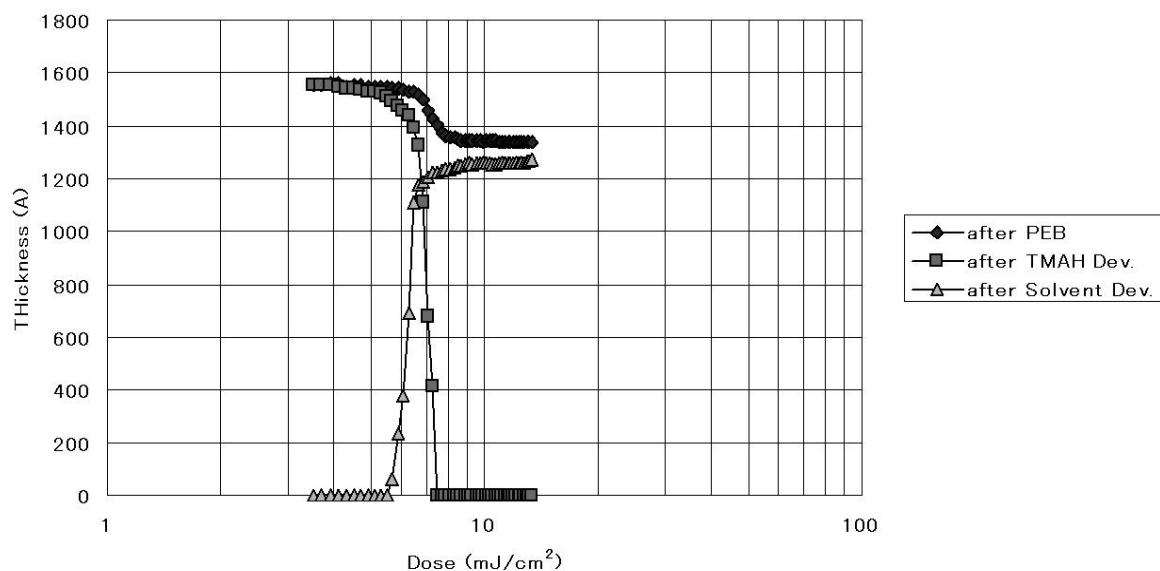
【図17】

実施例1-3



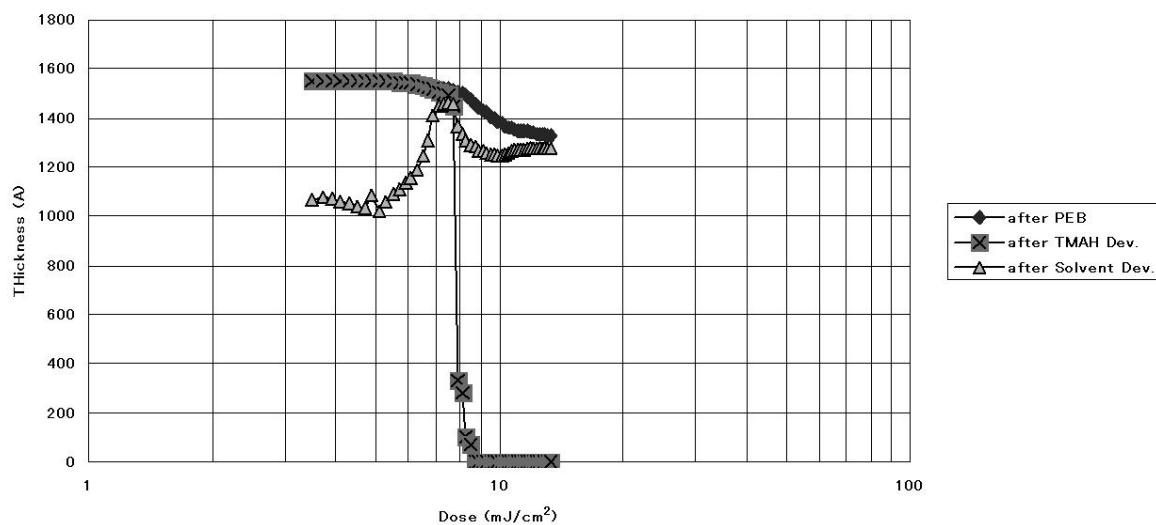
【図18】

実施例1-4



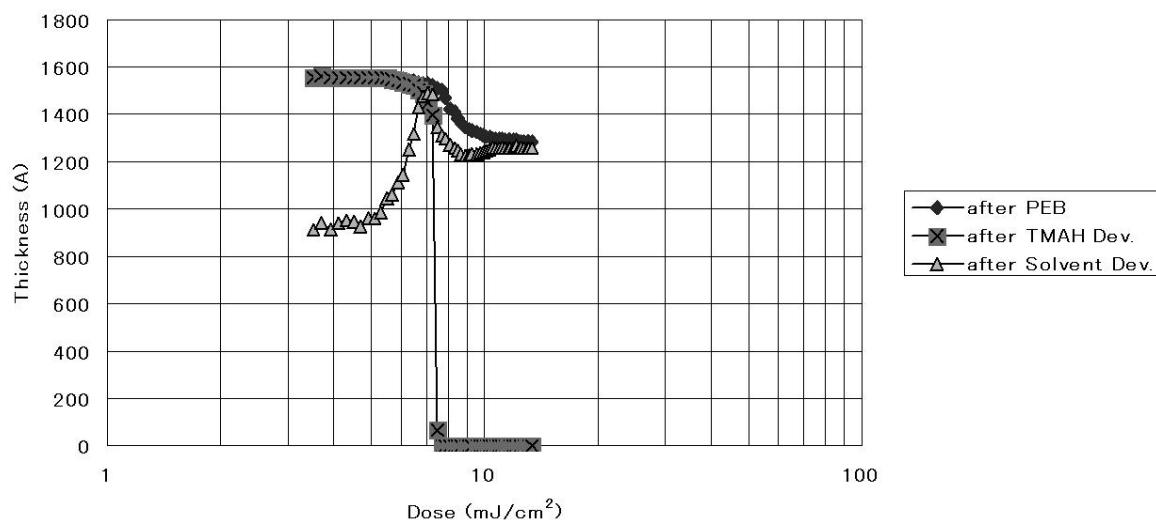
【図19】

比較例1-1

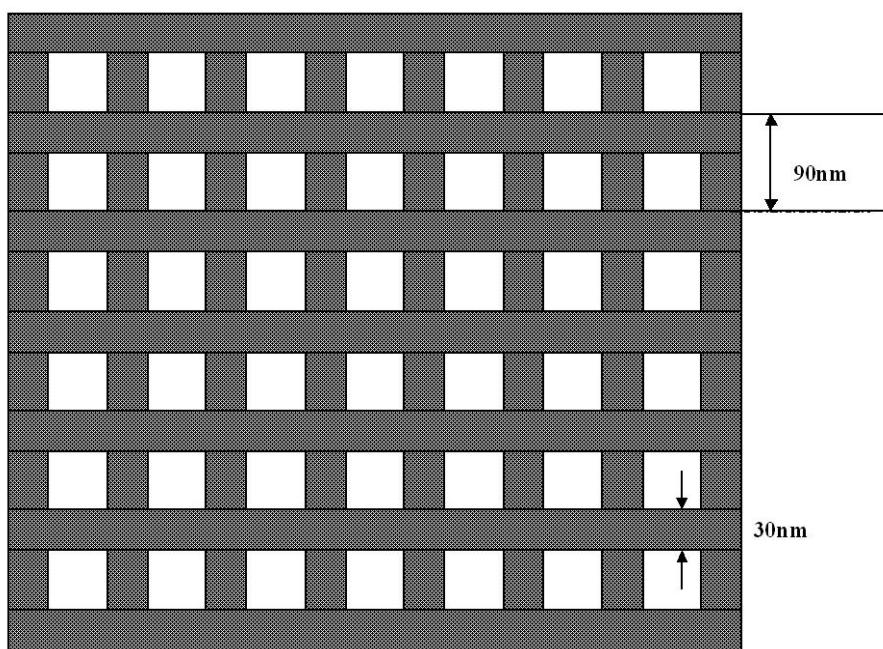


【図20】

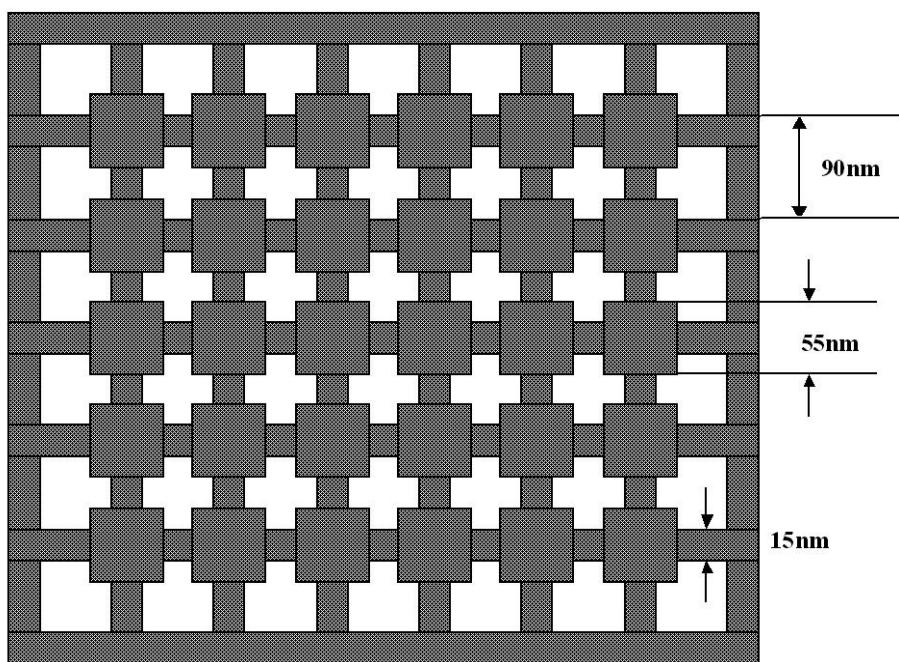
比較例1-2



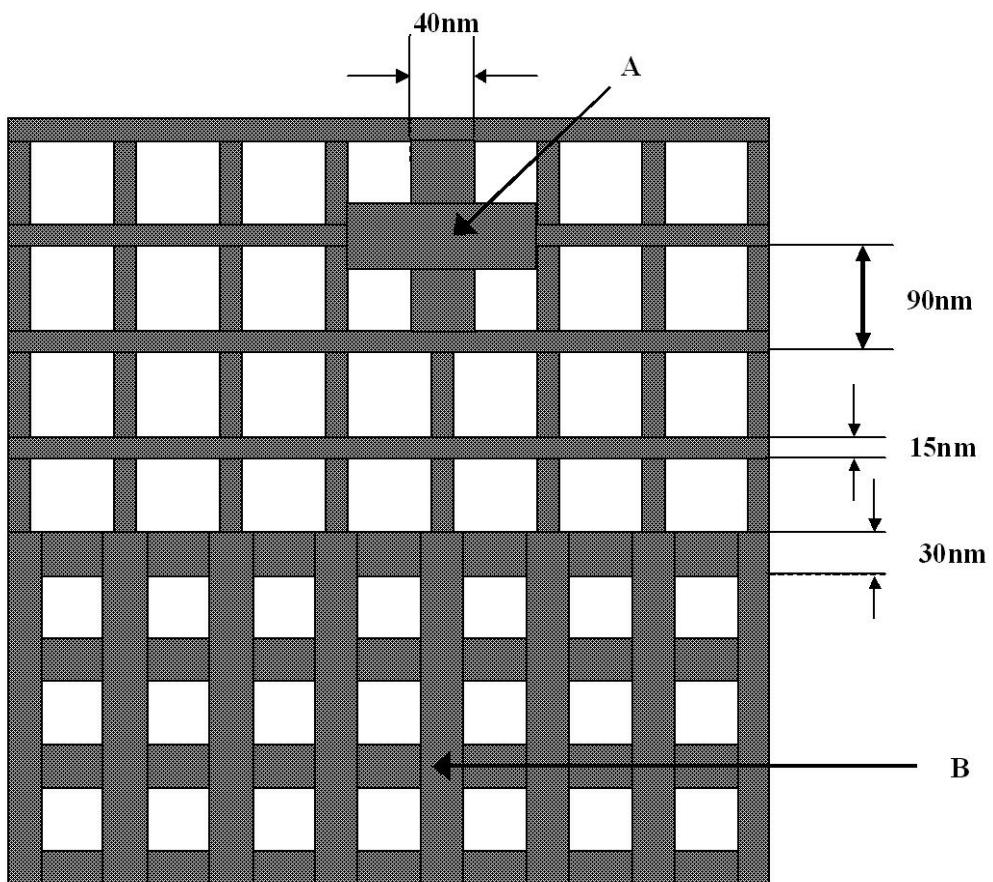
【図21】



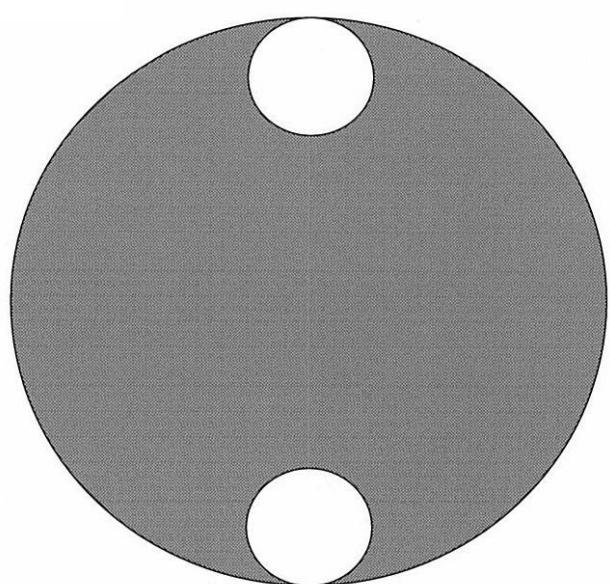
【図22】



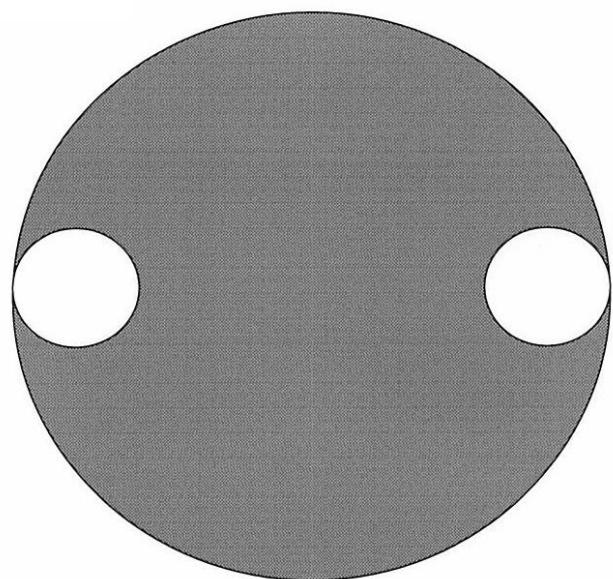
【図23】



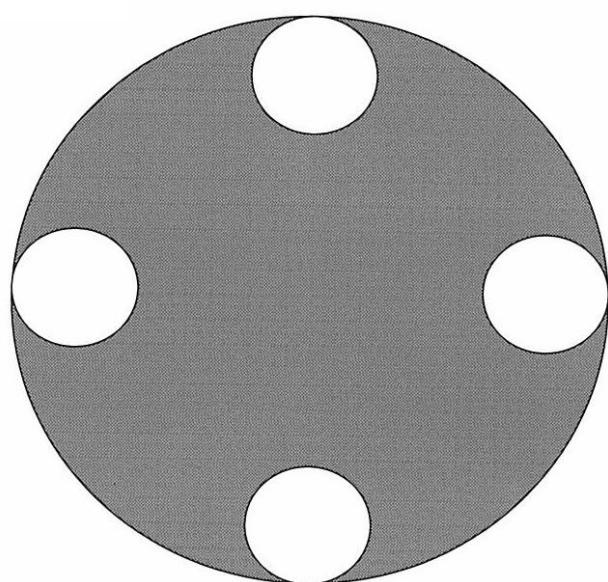
【図24】



【図25】



【図26】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 232/08 (2006.01) C 0 8 F 212/32
C 0 8 F 232/08

(72)発明者 永田 岳志
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
(72)発明者 長谷川 幸士
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開2008-309878 (JP, A)
特開2007-270128 (JP, A)
特開平10-012543 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2