

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-17921

(P2011-17921A)

(43) 公開日 平成23年1月27日(2011.1.27)

| | | |
|------------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
| G03F 7/039 (2006.01) | G03F 7/039 601 | 2H125 |
| H01L 21/027 (2006.01) | H01L 21/30 502R | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-162836 (P2009-162836) | (71) 出願人 | 000005821 |
| (22) 出願日 | 平成21年7月9日(2009.7.9) | | パナソニック株式会社 |
| | | | 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| | | (74) 代理人 | 100077931 |
| | | | 弁理士 前田 弘 |
| | | (74) 代理人 | 100110939 |
| | | | 弁理士 竹内 宏 |
| | | (74) 代理人 | 100110940 |
| | | | 弁理士 嶋田 高久 |
| | | (74) 代理人 | 100113262 |
| | | | 弁理士 竹内 祐二 |
| | | (74) 代理人 | 100115059 |
| | | | 弁理士 今江 克実 |
| | | (74) 代理人 | 100117581 |
| | | | 弁理士 二宮 克也 |

最終頁に続く

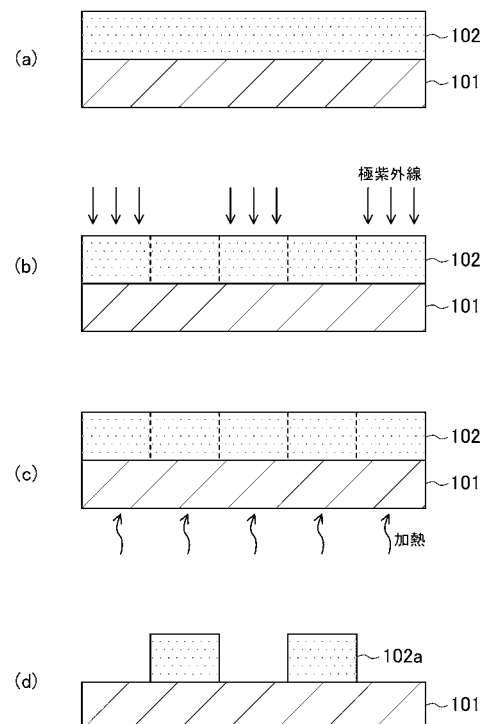
(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】極紫外線露光におけるパターン不良を防止して、良好な形状を有する微細パターンを形成できるようにする。

【解決手段】まず、基板101の上に、ポジ型の化学増幅型レジスト材料から膜厚が50nm以下のレジスト膜102を形成する。続いて、形成されたレジスト膜102に、極紫外線からなる露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行う。続いて、パターン露光が行われたレジスト膜102を加熱し、加熱されたレジスト膜102に対して現像を行って、レジスト膜102からレジストパターン102aを形成する。このとき、化学増幅型レジスト材料は、メインポリマーと結合した酸脱離基の少なくとも一部が、カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の上に、ポジ型の化学増幅型レジスト材料から膜厚が 50 nm 以下のレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に、極紫外線からなる露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行う工程と、

パターン露光が行われた前記レジスト膜を加熱する工程と、

加熱された前記レジスト膜に対して現像を行って、前記レジスト膜からレジストパターンを形成する工程とを備え、

前記化学増幅型レジスト材料は、メインポリマーと結合した酸脱離基の少なくとも一部が、カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基であることを特徴とするパターン形成方法。

10

【請求項 2】

基板の上に、ポジ型の化学増幅型レジスト材料から膜厚が 50 nm 以下のレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に、極紫外線からなる露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行う工程と、

パターン露光が行われた前記レジスト膜を加熱する工程と、

加熱された前記レジスト膜に対して現像を行って、前記レジスト膜からレジストパターンを形成する工程とを備え、

前記化学増幅型レジスト材料は、メインポリマーと、酸脱離基の少なくとも一部がカルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基であるポリマーを含むことを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項 3】

前記環状エーテル基が前記酸脱離基の一部である場合に、

前記酸脱離基の残部は、*t*-ブチル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、1-エトキシエチル基、メトキシメチル基、2-メチルアダマンチル基又は2-エチルアダマンチル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

前記環状エーテル基は、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基又は 2-2H-ピラニル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

30

【請求項 5】

前記極紫外線の波長は、13.5 nm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造プロセス等において用いられるパターン形成方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイジングに伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。現在のところ、露光光としては、水銀ランプ、KrF エキシマレーザ又は ArF エキシマレーザ等を用いる光リソグラフィによりパターン形成が行われている。近年、露光光の波長をさらに短波長化した極紫外線の使用が検討されている。極紫外線は、波長が 13.5 nm と従来の光リソグラフィと比べて 10 分の 1 以下と短波長化しているため、解像性の大幅な向上が期待できる。

【0003】

以下、従来のパターン形成方法について図 3 (a) ~ 図 3 (d) を参照しながら説明す

50

る。

【0004】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0005】

ポリ(ビニールフェノール(50mol%) - t - ブチルアクリレート(50mol%)) (メインポリマー) 2 g
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸(光酸発生剤) 0.05 g
 トリエタノールアミン(クエンチャー) 0.002 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 20 g
 次に、図5(a)に示すように、基板1の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布し、続いて、90の温度で60秒間加熱して、厚さが40nmのレジスト膜2を形成する。

10

【0006】

次に、図3(b)に示すように、開口数(NA)が0.25で、波長が13.5nmの極紫外線よりなる露光光をレジスト膜2に選択的に照射してパターン露光を行う。露光時の真空度は、 1×10^{-6} Paである。

【0007】

次に、図3(c)に示すように、パターン露光が行われたレジスト膜2に対して、ホットプレートにより105の温度で60秒間加熱する。

20

【0008】

次に、加熱されたレジスト膜2に対して、濃度が2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液により現像を行って、図3(d)に示すように、レジスト膜2の未露光部よりなり、30nmのライン幅を有するレジストパターン2aを得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平11-352693号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0010】

しかしながら、前記従来化学増幅型レジスト材料を用いたパターン形成方法は、パターンの上部が溶解せず、いわゆる頭張り形状(T-top形状)になるという不良が発生するという問題がある。

【0011】

このように、形状が不良なレジストパターンを用いて被処理膜に対してエッチングを行うと、被処理膜から得られるパターンの形状も不良になってしまうため、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが低下してしまう。

【0012】

前記従来問題に鑑み、本発明は、極紫外線露光におけるパターン不良を防止して、良好な形状を有する微細パターンを形成できるようにすることを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

本願発明者らは、極紫外線露光において頭張り形状となるパターン不良が生じる原因を種々検討した結果、極紫外線露光の雰囲気である真空下(例えば、圧力が 1×10^{-6} Pa以下)においては、レジスト膜から光酸発生剤が揮発しやすく、該レジスト膜の露光部に必要な酸の量が不足するという結論を得ている。光酸発生剤のレジスト膜からの揮発は、極紫外線露光による微細パターンの形成に用いられるレジスト膜の薄膜化(約50nm以下)が進むにつれて、光酸発生剤における揮発の割合が大きくなるためより顕著となる。

50

【0014】

そこで、本願発明者らは、極紫外線露光における光酸発生剤の揮発を防止すべく、鋭意検討した結果、以下のような知見を得ている。すなわち、ポジ型の化学増幅型レジスト材料におけるメインポリマーと結合されている酸脱離基の少なくとも一部をカルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基とする、又はポジ型の化学増幅型レジスト材料に、メインポリマーの他に、酸脱離基の少なくとも一部がカルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基であるポリマーを添加するというものである。

【0015】

カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基は、酸により容易に分解されるため、レジスト膜における露光部の現像液による溶解がスムーズに進行して、パターンの頭張り形状を防止することができる。従って、極紫外線露光時に酸の不足が顕著な50nm以下の膜厚のレジスト膜を用いる場合に、良好なパターン形成を行えるようになる。

10

【0016】

逆に、膜厚が50nmよりも厚いレジスト膜の場合には、酸の不足が顕著とはならないことから、カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基を用いた場合には、レジスト膜における露光部の現像液による溶解が大きくなりすぎるため、上部が丸まった肩落ち形状となるパターン不良が発生する。

【0017】

本発明は、上記の知見に基づいてなされ、具体的には、以下の構成により実現される。

20

【0018】

本発明に係る第1のパターン形成方法は、基板の上に、ポジ型の化学増幅型レジスト材料から膜厚が50nm以下のレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に、極紫外線からなる露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行う工程と、パターン露光が行われたレジスト膜を加熱する工程と、加熱されたレジスト膜に対して現像を行って、レジスト膜からレジストパターンを形成する工程とを備え、化学増幅型レジスト材料は、メインポリマーと結合した酸脱離基の少なくとも一部が、カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基であることを特徴とする。

【0019】

第1のパターン形成方法によると、ポジ型の化学増幅型レジスト材料は、メインポリマーと結合した酸脱離基の少なくとも一部が、カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基である。この環状エーテル基は、レジスト膜の露光部に発生した酸によって容易に分解されてアルカリ可溶となるため、露光光に極紫外線を用い、且つ膜厚が50nm以下のレジスト膜の場合に、光酸発生剤の一部が揮発したとしても、揮発した光酸発生剤の減少分を補償できる。その結果、頭張り形状等のパターン不良が防止されて、良好な形状を有するパターンを形成することができる。

30

【0020】

なお、カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基は、化学増幅型レジスト材料における酸脱離基のうちの約10%以上且つ約50%以下であってよい。少なすぎる場合には効果が出にくく、多すぎる場合には溶解性が大きくなりすぎて、レジスト膜の未露光部に影響を与える懸念がある。より好ましくは約20%以上且つ約40%以下である。

40

【0021】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、基板の上に、ポジ型の化学増幅型レジスト材料から膜厚が50nm以下のレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に、極紫外線からなる露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行う工程と、パターン露光が行われたレジスト膜を加熱する工程と、加熱されたレジスト膜に対して現像を行って、レジスト膜からレジストパターンを形成する工程とを備え、化学増幅型レジスト材料は、メインポリマーと、酸脱離基の少なくとも一部がカルボキシル基の水素原子と置換されたアセ

50

タール結合を形成する環状エーテル基であるポリマーとを含むことを特徴とする。

【0022】

第2のパターン形成方法によると、第1のパターン形成方法と同様に、頭張り形状等のパターン不良が防止されて、良好な形状を有するパターンを形成することができる。その上、メインポリマーとは別に、酸脱離基の少なくとも一部がカルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基であるポリマーを含むため、レジスト膜における溶解性のコントロールを容易に行うことができる。

【0023】

なお、本発明に係るカルボキシル基の水素原子に置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基であるポリマーのメインポリマーへの添加の割合は、約10wt%以上且つ約50wt%以下であってよい。但し、本発明においてはこの範囲に限られない。

【0024】

第1又は第2のパターン形成方法において、環状エーテル基が酸脱離基の一部である場合に、酸脱離基の残部には、*t*-ブチル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、1-エトキシエチル基、メトキシメチル基、2-メチルアダマンチル基又は2-エチルアダマンチル基を用いることができる。

【0025】

第1又は第2のパターン形成方法において、環状エーテル基には、2-テトラヒドロフラニル基、2-テトラヒドロピラニル基又は2-2H-ピラニル基を用いることができる。

【0026】

第1又は第2のパターン形成方法において、極紫外線の波長は、13.5nmであってよい。

【0027】

なお、上記の特許文献1には、環状エーテル基を含む酸脱離基は、3元共重合体に付加してもよいことを開示するものの、膜厚によるパターン形成の効果についての記載はない。本発明は、膜厚を限定した場合に初めてカルボキシル基に置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基を使用できることを見出している。また、本発明のように、メインポリマーに、カルボキシル基に置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基を持つポリマーを添加した際の効果についても一切記載はない。

【0028】

また、極紫外線露光時の真空度が高いほど、光酸発生剤の揮発量が多くなる。例えば、真空度が 1×10^{-8} Pa以下というような非常に真空度が高い場合でも、本発明は適用可能である。

【発明の効果】

【0029】

本発明に係るパターン形成方法によると、極紫外線露光におけるパターン不良を防止して、良好な形状を有する微細パターンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

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

【図2】(a)~(d)は本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)~(d)は従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

(第1の実施形態)

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

【0032】

10

20

30

40

50

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0033】

ポリ(ビニールフェノール(50mol%) - t - ブチルアクリレート(40mol%) - 2 - テトラヒドロピラニルアクリレート(10mol%)) (メインポリマー) 2 g
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸(光酸発生剤) 0.04 g
 トリエタノールアミン(クエンチャー) 0.002 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 20 g
 次に、図1(a)に示すように、基板101の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布し、続いて、90の温度で60秒間加熱して、厚さが50nm以下、例えば40nmのレジスト膜102を形成する。

10

【0034】

次に、図1(b)に示すように、開口数(NA)が0.25で、波長が13.5nmの極紫外線よりなる露光光をレジスト膜102に選択的に照射してパターン露光を行う。ここでは、露光時の真空度は、 1×10^{-6} Paとしている。

【0035】

次に、図1(c)に示すように、パターン露光が行われたレジスト膜102に対して、ホットプレートにより105の温度で60秒間加熱する。

【0036】

次に、加熱されたレジスト膜102に対して、濃度が2.38wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液により現像を行って、図1(d)に示すように、レジスト膜102の未露光部よりなり、ライン幅が30nmのレジストパターン102aを得る。

20

【0037】

このように、第1の実施形態によると、レジスト膜102を構成する化学増幅型レジスト材料に、メインポリマーと結合した酸脱離基(t - ブチル基)の少なくとも一部が、カルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基(2 - テトラヒドロピラニル基)としている。この2 - テトラヒドロピラニル基は、レジスト膜102の露光部に発生した酸によって容易に分解されてアルカリ可溶となるため、揮発した光酸発生剤の減少分を補償できる。その結果、頭張り形状等のパターン不良が防止されて、良好な形状を有するレジストパターン102aを形成することができる。

30

【0038】

(第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について図2(a) ~ 図2(d)を参照しながら説明する。

【0039】

まず、以下の組成を有するポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0040】

ポリ(ビニールフェノール(50mol%) - t - ブチルアクリレート(50mol%)) (メインポリマー) 1.5 g
 ポリ(ビニールフェノール(60mol%) - 2 - テトラヒドロフラニルアクリレート(40mol%)) (添加ポリマー) 0.5 g
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸(光酸発生剤) 0.04 g
 トリエタノールアミン(クエンチャー) 0.002 g
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) 20 g
 次に、図2(a)に示すように、基板201の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布し、続いて、90の温度で60秒間加熱して、厚さが50nm以下、例えば40nmのレジスト膜202を形成する。

40

【0041】

50

次に、図2(b)に示すように、開口数(NA)が0.25で、波長が13.5nmの極紫外線よりなる露光光をレジスト膜202に選択的に照射してパターン露光を行う。ここでは、露光時の真空度は、 1×10^{-6} Paとしている。

【0042】

次に、図2(c)に示すように、パターン露光が行われたレジスト膜202に対して、ホットプレートにより105の温度で60秒間加熱する。

【0043】

次に、加熱されたレジスト膜202に対して、濃度が2.38wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液により現像を行って、図2(d)に示すように、レジスト膜202の未露光部よりなり、ライン幅が30nmのレジストパターン202aを得る。

10

【0044】

このように、第2の実施形態によると、レジスト膜202を構成する化学増幅型レジスト材料に、酸脱離基(t-ブチル基)を含むメインポリマーに加え、他の酸脱離基としてカルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基(2-テトラヒドロフラニル基)を含むポリマーを添加している。この2-テトラヒドロフラニル基は、レジスト膜202の露光部に発生した酸によって容易に分解されてアルカリ可溶となるため、揮発した光酸発生剤の減少分を補償できる。その結果、頭張り形状等のパターン不良が防止されて、良好な形状を有するレジストパターン202aを形成することができる。

20

【0045】

なお、第2の実施形態においては、メインポリマーに加え、酸脱離基としてカルボキシル基の水素原子と置換されたアセタール結合を形成する環状エーテル基を含む添加ポリマーを含むため、レジスト膜202に対して溶解性のコントロールを容易に行うことができる。

【0046】

また、第1及び第2の実施形態において、メインポリマーに含まれる酸脱離基にt-ブチル基を用いたが、これに限られず、t-ブチルオキシカルボニル基、1-エトキシエチル基、メトキシメチル基、2-メチルアダマンチル基又は2-エチルアダマンチル基を用いることができる。

30

【0047】

また、第1の実施形態においては、環状エーテル基に2-テトラヒドロピラニル基を用い、第2の実施形態においては、環状エーテル基に2-テトラヒドロフラニル基を用いたが、これらの他に、2-2H-ピラニル基を用いることができる。

【0048】

また、上記の各実施形態に用いた化学増幅型レジスト材料、及び露光条件等は一例であって、本発明の効果を得られる限りは、適宜変更可能である。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明に係るパターン形成方法は、極紫外線露光におけるパターン不良を防止して、良好な形状を有する微細パターンを得ることができ、半導体装置の製造プロセス等において用いられるパターン形成方法等に有用である。

40

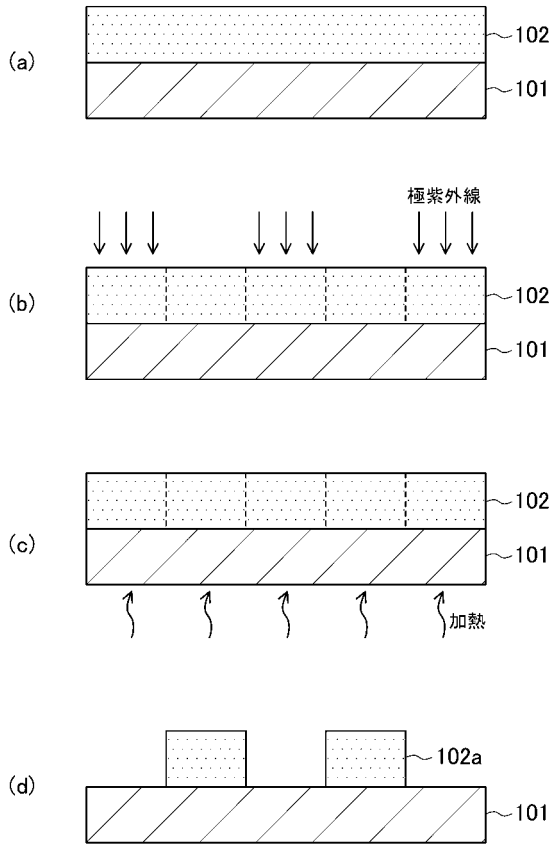
【符号の説明】

【0050】

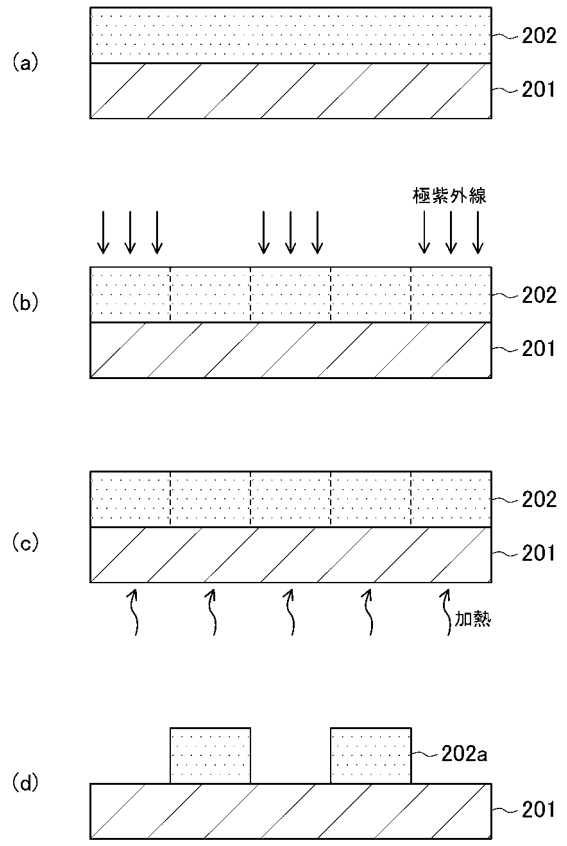
- 101 基板
- 102 レジスト膜
- 102a レジストパターン
- 201 基板
- 202 レジスト膜
- 202a レジストパターン

50

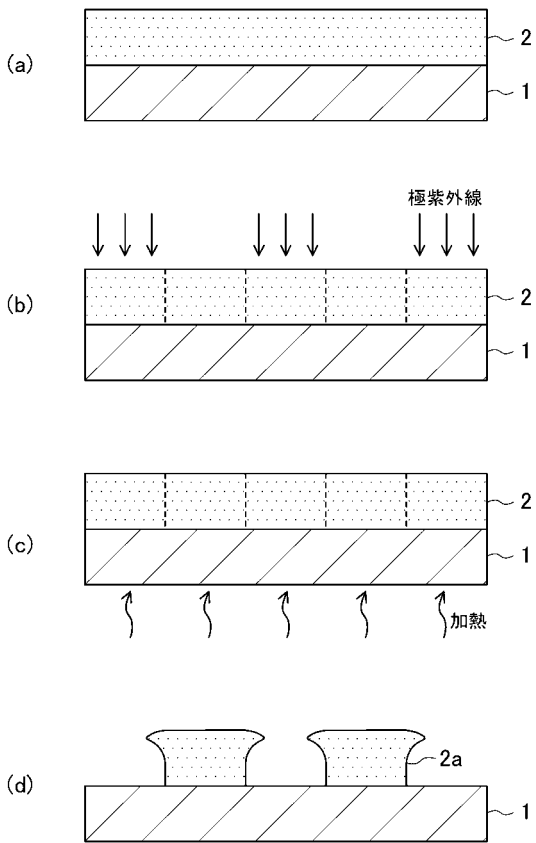
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(74)代理人 100117710

弁理士 原田 智雄

(74)代理人 100121728

弁理士 井関 勝守

(74)代理人 100124671

弁理士 関 啓

(74)代理人 100131060

弁理士 杉浦 靖也

(72)発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF35P AH05 AH07 AH12 AH29 AJ13Y AJ48Y AN39P AN64P
BA26P CA12 CB12 CC03 CC15