

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3641748号

(P3641748)

(45) 発行日 平成17年4月27日(2005.4.27)

(24) 登録日 平成17年2月4日(2005.2.4)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 232/08

C O 8 F 232/08

C O 7 C 69/753

C O 7 C 69/753

C

C O 8 F 222/00

C O 8 F 222/00

C O 8 F 234/02

C O 8 F 234/02

G O 3 F 7/039

G O 3 F 7/039

6 O 1

請求項の数 21 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-164520 (P2002-164520)
 (22) 出願日 平成14年6月5日(2002.6.5)
 (65) 公開番号 特開2003-105035 (P2003-105035A)
 (43) 公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)
 審査請求日 平成16年5月14日(2004.5.14)
 (31) 優先権主張番号 2001-35468
 (32) 優先日 平成13年6月21日(2001.6.21)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 591024111
 株式会社ハイニックスセミコンダクター
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山13
 6-1
 (74) 代理人 100090033
 弁理士 荒船 博司
 (74) 代理人 100093045
 弁理士 荒船 良男
 (72) 発明者 李 根守
 大韓民国京畿道利川市夫鉢邑新河里 三益
 アパート 103-302
 (72) 発明者 鄭 載昌
 大韓民国京畿道利川市大月面已洞里 現代
 電子社員アパート 107-1304

最終頁に続く

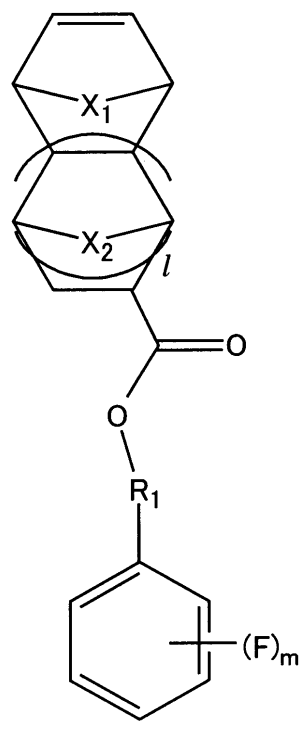
(54) 【発明の名称】 フォトレジスト単量体、フォトレジスト重合体、フォトレジスト重合体の製造方法、フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法、及び半導体素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で示されることを特徴とするフォトレジスト単量体。

【化 1】



10

20

前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

X_1 及び X_2 は、各々 CH_2 、 CH_2CH_2 又は O であり、

l は、0 又は 1 の整数で、

m は、1 ~ 5 の中から選択される整数である。

【請求項 2】

前記単量体は、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートであることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトレジスト単量体。

30

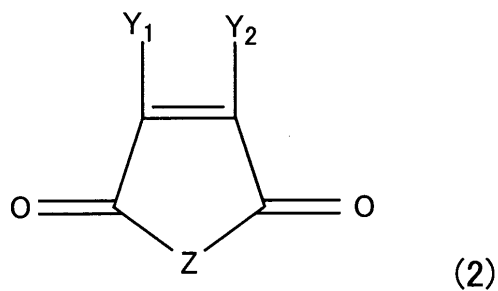
【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のフォトレジスト単量体を含むことを特徴とするフォトレジスト重合体。

【請求項 4】

下記式 (2) の共単量体をさらに含むことを特徴とする請求項 3 に記載のフォトレジスト重合体。

【化 2】



40

(2)

前記式で、

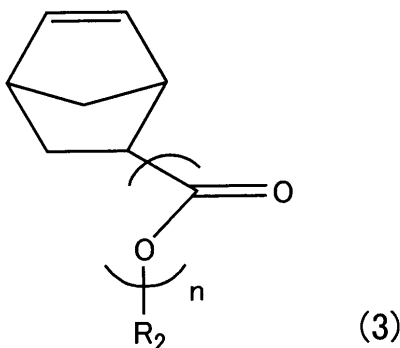
50

Y_1 及び Y_2 は、各々H又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)で、
 Z は、O、N-R又はN-O-Rであり、
 このとき、Rは、H又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)が置換されたアルキルグループである。

【請求項5】

下記式(3)の共単量体、及び下記式(4)の共単量体の中から選択される1つ以上の共単量体をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載のフォトレジスト重合体。

【化3】

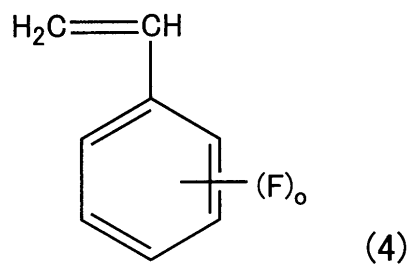


10

前記式で、

R_2 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループであり、
 n は、0又は1の整数である。

【化4】



30

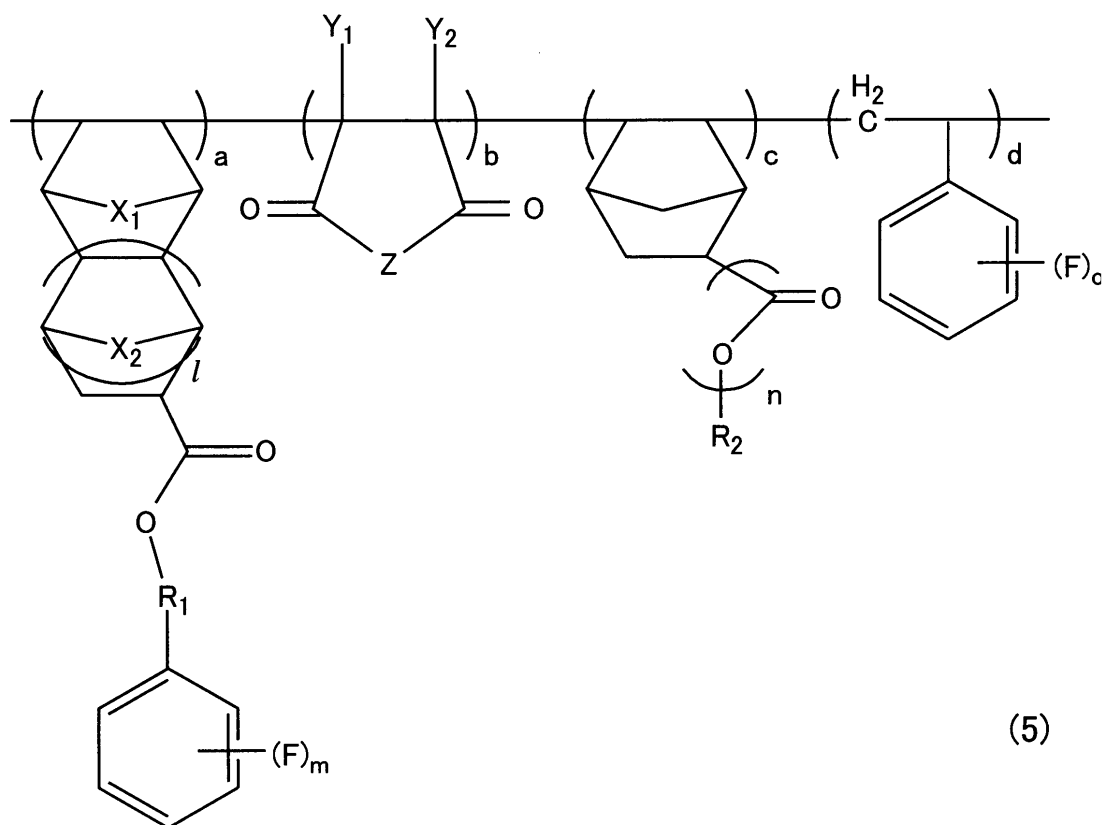
前記式で、

o は、1～5の中から選択される整数である。

【請求項6】

下記式(5)の重合反復単位を含むことを特徴とするフォトレジスト重合体。

【化5】



前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

X_1 及び X_2 は、各々 CH_2 、 CH_2CH_2 又は O であり、

Y_1 及び Y_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) で、

さらに、 Z は、 O 、 $N-R$ 又は $N-O-R$ であり、

このとき、 R は、 H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) が置換されたアルキルグループで、

R_2 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループであり、

l 及び n は、各々 0 又は 1 の整数で、

m 及び o は、各々 $1 \sim 5$ の中から選択される整数である。

このときの $a : b : c : d$ は、 $10 \sim 50$ モル% : $10 \sim 50$ モル% : $0 \sim 40$ モル% : $0 \sim 40$ モル% である。

【請求項7】

前記重合反復単位は、

ポリ(無水マレイン酸 / 4-フルオロスチレン / 2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート)、

ポリ(N-メチルマレイミド / ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート / 2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート)、

ポリ(N-t-ブトキシマレイミド / 2,6-ジフルオロスチレン / 2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート)、及び

ポリ(N-メチルマレイミド / 2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート) となる群から選択されることを特徴とする請求項6に記載の

10

20

30

40

50

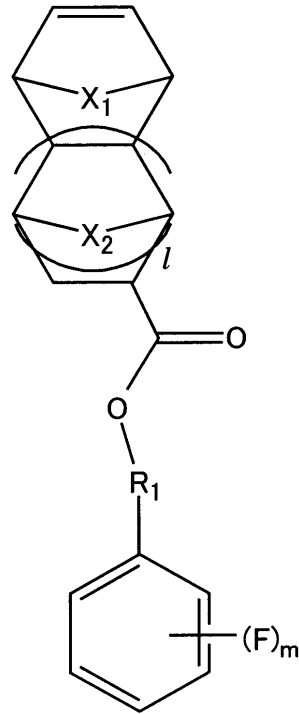
フォトレジスト重合体。

【請求項 8】

(a) (i) 下記式 (1) の化合物と、(ii) 下記式 (2) の化合物と、選択的に (iii) 下記式 (3) の化合物及び下記式 (4) の化合物の中から選択される 1 つ以上の化合物とを混合する段階と、

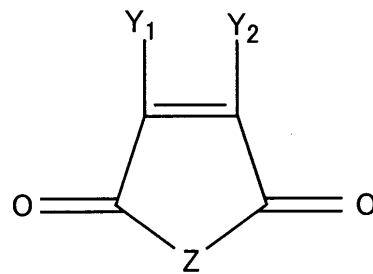
(b) 前記 (a) 段階の結果物に重合開始剤を添加し、下記式 (5) の重合反復単位を得る段階とを含むことを特徴とするフォトレジスト重合体の製造方法。

【化 6】



(1)

【化 7】



(2)

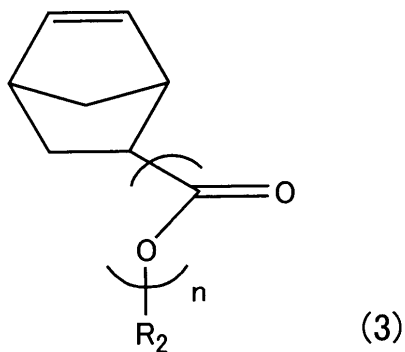
10

20

30

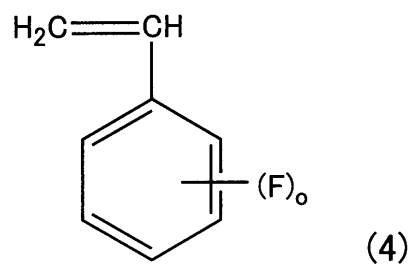
40

【化 8】



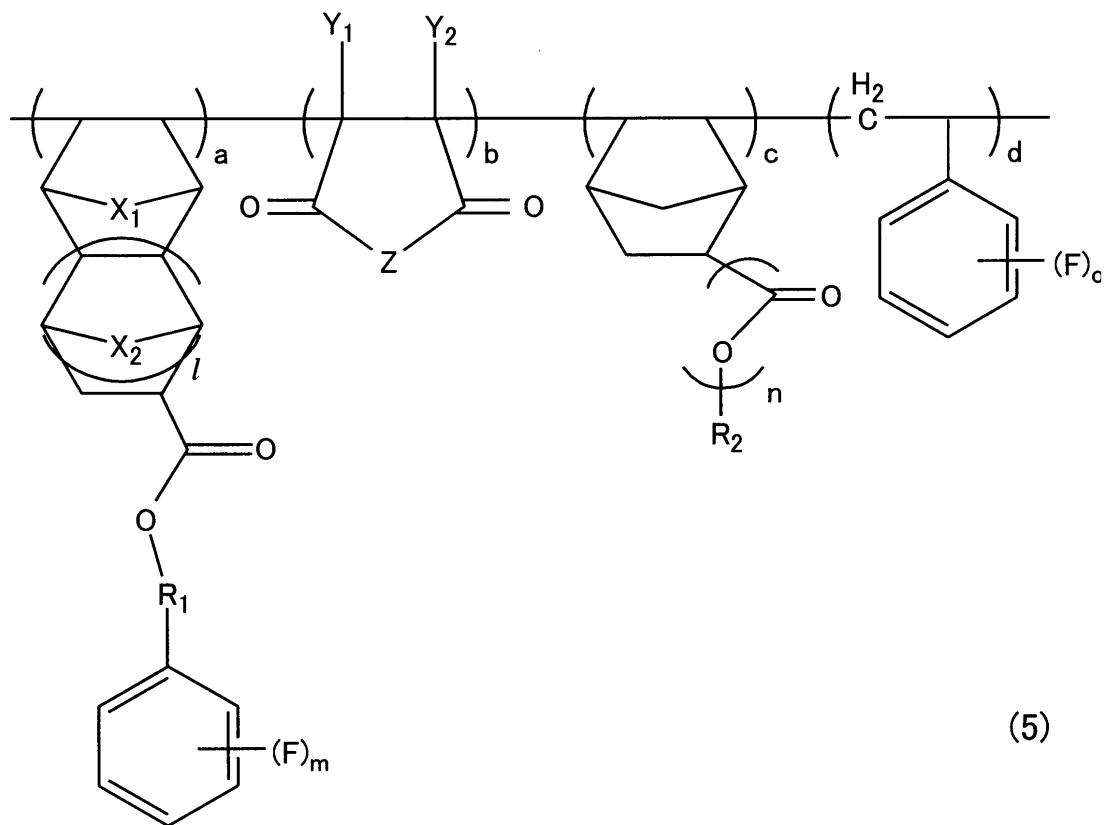
10

【化 9】



20

【化 10】



30

40

前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

50

X_1 及び X_2 は、各々 CH_2 、 CH_2CH_2 又は O であり、
 Y_1 及び Y_2 は、各々 H 又はハロゲン元素(F 、 Cl 、 Br 、 I)で、
 さらに、 Z は、 O 、 $N-R$ 又は $N-O-R$ であり、
 このとき、 R は、 H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素(F 、 Cl 、 Br 、 I)が置換されたアルキルグループで、
 R_2 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループであり、
 l 及び n は、各々 0 又は 1 の整数で、
 m 及び o は、各々 $1 \sim 5$ の中から選択される整数である。
 このときの $a : b : c : d$ は、 $10 \sim 50$ モル% : $10 \sim 50$ モル% : $0 \sim 40$ モル% : $0 \sim 40$ モル%である。

10

【請求項9】

前記(b)段階の重合はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサソ、ベンゼン、トルエン、キシレン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶媒でなる群から選択される溶媒内で行われることを特徴とする請求項8に記載のフォトレジスト重合体の製造方法。

【請求項10】

前記重合開始剤は、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド及び t -ブチルペルオキシドでなる群から選択されることを特徴とする請求項8に記載のフォトレジスト重合体の製造方法。

20

【請求項11】

請求項3から請求項7のいずれか一項に記載のフォトレジスト重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒とを含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項12】

前記光酸発生剤はフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、 n -デシルジスルホン、ナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネート及びこれらの混合でなる群から選択されることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項13】

さらに、光酸発生剤として、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択される1つ以上を含むことを特徴とする請求項12に記載のフォトレジスト組成物。

30

【請求項14】

前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の $0.05 \sim 10$ 重量%の量で用いられることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

40

【請求項15】

前記有機溶媒は、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、 n -ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノンでなる群から選択されることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項16】

前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体の $500 \sim 2000$ 重量%の量で用いられることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物。

【請求項17】

(a)請求項11から請求項16のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物を被エツ

50

チング層上部にコーティングしてフォトレジスト膜を形成する段階と、

(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階と、

(c) 前記結果物を現像する段階とを含むことを特徴とするフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 18】

前記(b)段階のi) 露光前及び露光後、又はii) 露光前又は露光後に各々ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする請求項 17 に記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 19】

前記ベーク工程は、70～200 で行われることを特徴とする請求項 18 に記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 20】

前記露光工程の光源は、KrF、ArF、VUV (Vacuum Ultra Violet)、EUV (Extreme Ultra Violet)、E-ビーム、X線及びイオンビームの中から選択されることを特徴とする請求項 17 に記載のフォトレジストパターン形成方法。

【請求項 21】

請求項 17 から請求項 20 のいずれか一項に記載のフォトレジストパターン形成方法を利用して製造されたことを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規のフォトレジスト単量体、その重合体及びこれを含むフォトレジスト組成物に関し、より詳しくは、高集積半導体素子の微細回路製造時に遠紫外線領域の光源、特にVUV (157nm) 光源を利用したリソグラフィ工程に用いるのに適したフォトレジスト重合体と、フォトレジスト重合体の製造方法、フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法及び半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

ArF及びVUV (vacuum ultraviolet) 用感光膜に利用されるためには193nm及び157nmの波長に対して光吸収度が低くならず、エッチング耐性と基板に対する接着性に優れなければならない、2.38重量%及び2.6重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で現像が可能でなければならない等の多くの条件を満足させなければならない。

【0003】

現在までの主な研究方向は248nm及び193nmの波長に対して高い透明性を示し、エッチング耐性がノボラック樹脂と同じ水準の樹脂を探ることであった。しかし、大部分のこれらのレジストは157nmの波長領域で強い吸光度を示すので、VUV用レジストとしては不適切である。これを補うため、フッ素 (fluorine) を含むポリエチレン及びポリアクリレート系樹脂を開発する研究が集中的に行われているが、未だ満足すべきVUV用レジストを開発していない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

現在のところフッ素を含むポリエチレン系、ポリスチレン系及びポリアクリレート系樹脂の場合、エッチング耐性が弱く、TMAH水溶液で溶解度が低いため現像が困難であり、シリコン基板に対する接着力が大きく落ちるという欠点がある。この他にも前記樹脂の場合大量生産が困難で、価格が高いため商業用に用いられるには適しない。

本発明の目的は、遠紫外線領域の光源、特にVUV (157nm) 光源を利用した工程に用いることができる新規のフォトレジスト単量体、フォトレジスト重合体、フォトレジスト重合体の製造方法、フォトレジスト組成物、フォトレジストパターン形成方法及び半導体素子を提供することにある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

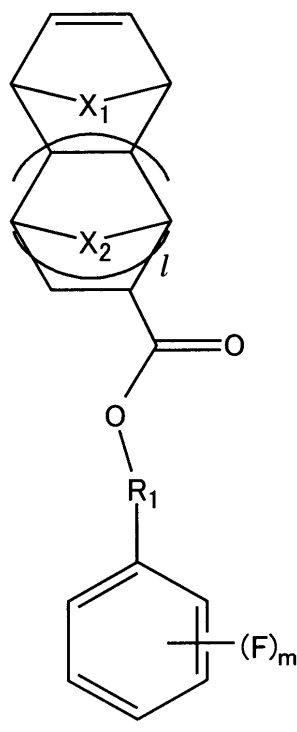
【 課題を解決するための手段 】

上記課題を考慮し、本発明者等はフッ素が置換されたベンジルカルボキシレートグループを含む単量体を用いた重合体が、157nm波長で低い吸光度を有するだけでなくエッチング特性も優れることを見出し本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】

請求項1に記載の発明のフォトレジスト単量体は、下記式(1)で示されることを特徴とする。

【 化 1 1 】



10

20

(1)

30

前記式で、

R₁は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数C₁～C₁₀のアルキレン、又はエーテルグループ(-O-)を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数C₁～C₁₀のアルキレンで、

X₁及びX₂は、各々CH₂、CH₂CH₂又はOであり、

lは、0又は1の整数で、

mは、1～5の中から選択される整数である。

【 0 0 0 7 】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のフォトレジスト単量体において、前記単量体は、2,6-ジフルオロ-4-メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレートであることを特徴とする。

40

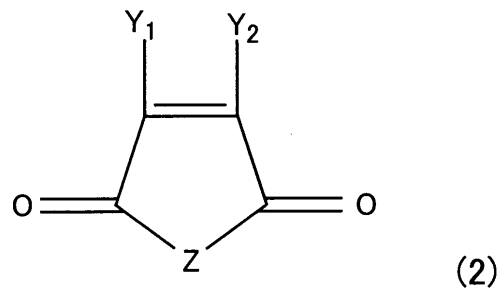
【 0 0 0 8 】

請求項3に記載の発明のフォトレジスト重合体は、請求項1又は請求項2に記載のフォトレジスト単量体を含むことを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

請求項4に記載の発明は、請求項3に記載のフォトレジスト重合体において、下記式(2)の共単量体をさらに含むことを特徴とする。

【 化 1 2 】



10

前記式で、

Y_1 及び Y_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) で、

Z は、O、N - R 又は N - O - R であり、

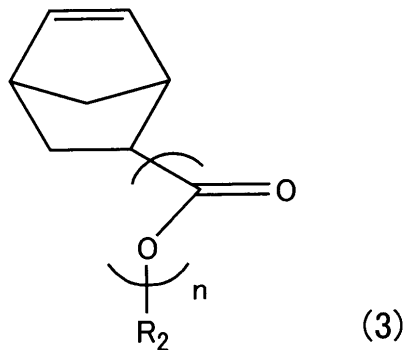
このとき、R は、H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F、Cl、Br、I) が置換されたアルキルグループである。

【0010】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 3 に記載のフォトレジスト重合体において、下記式 (3) の共単量体、及び下記式 (4) の共単量体の中から選択される 1 つ以上の共単量体をさらに含むことを特徴とする。

【化 1 3】

20



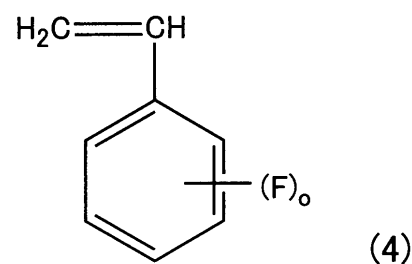
30

前記式で、

R_2 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループであり、

n は、0 又は 1 の整数である。

【化 1 4】



40

前記式で、

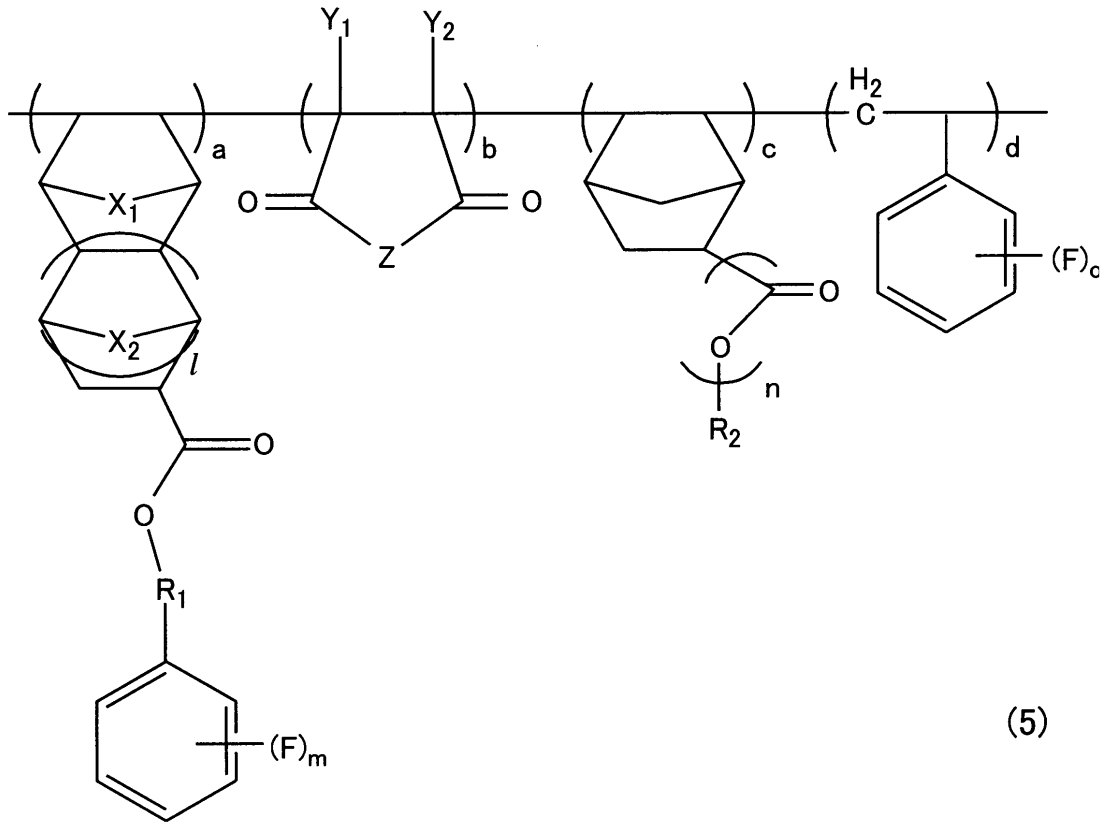
o は、1 ~ 5 の中から選択される整数である。

【0011】

請求項 6 に記載の発明のフォトレジスト重合体は、下記式 (5) の重合反復単位を含むことを特徴とする。

50

【化 1 5】



前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

X_1 及び X_2 は、各々 CH_2 、 CH_2CH_2 又は O であり、

Y_1 及び Y_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) で、

さらに、 Z は、 O 、 $N-R$ 又は $N-O-R$ であり、

このとき、 R は、 H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) が置換されたアルキルグループで、

R_2 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループであり、

l 及び n は、各々 0 又は 1 の整数で、

m 及び o は、各々 $1 \sim 5$ の中から選択される整数である。

このときの $a : b : c : d$ は、 $10 \sim 50$ モル% : $10 \sim 50$ モル% : $0 \sim 40$ モル% : $0 \sim 40$ モル% である。

【 0 0 1 2】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 6 に記載のフォトレジスト重合体において、前記重合反復単位は、

ポリ(無水マレイン酸 / 4 - フルオロスチレン / 2,6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート)、

ポリ(N - メチルマレイミド / ヘキサフルオロプロチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2,6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート)、

ポリ(N - t - ブトキシマレイミド / 2,6 - ジフルオロスチレン / 2,6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート)、及び

ポリ(N - メチルマレイミド / 2,6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン

10

20

30

40

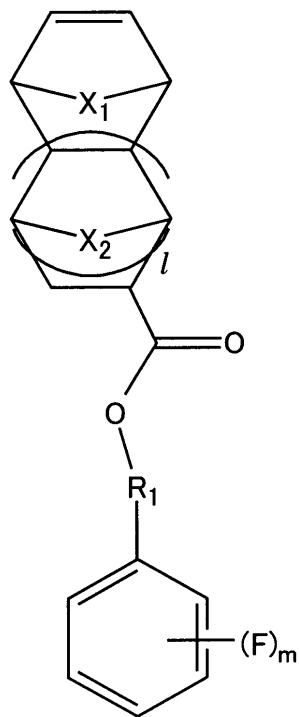
50

ン - 2 - カルボキシレート) となる群から選択されることを特徴とする。

【0013】

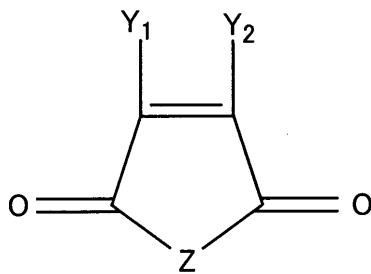
請求項 8 に記載の発明のフォトレジスト重合体の製造方法は、(a)(i) 下記式(1)の化合物と、(ii) 下記式(2)の化合物と、選択的に(iii) 下記式(3)の化合物及び下記式(4)の化合物の中から選択される 1 つ以上の化合物とを混合する段階と、(b) 前記(a) 段階の結果物に重合開始剤を添加し、下記式(5)の重合反復単位を得る段階とを含むことを特徴とする。

【化16】



(1)

【化17】



(2)

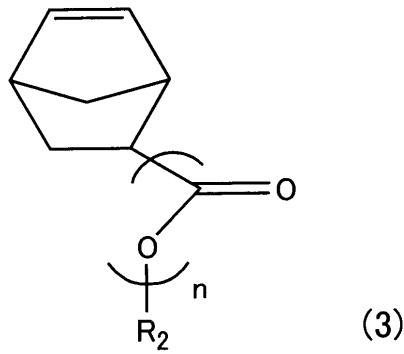
【化18】

10

20

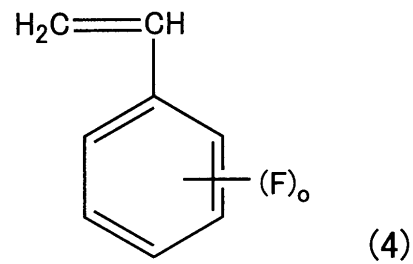
30

40



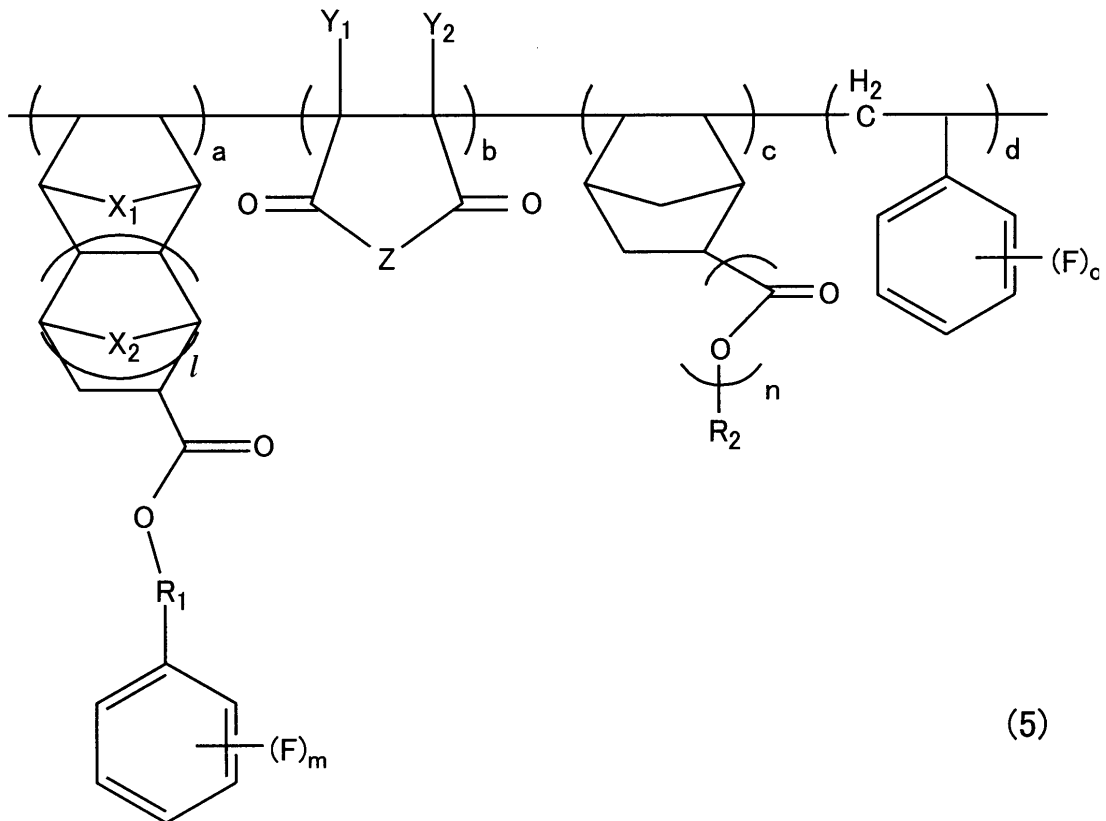
10

【化19】



20

【化20】



30

40

前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

X_1 及び X_2 は、各々 CH_2 、 CH_2CH_2 又は O であり、

50

Y₁及びY₂は、各々H又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)で、
 さらに、Zは、O、N-R又はN-O-Rであり、
 このとき、Rは、H又は炭素数C₁~C₁₀のアルキル又はハロゲン元素(F、Cl、Br、I)が置換されたアルキルグループで、
 R₂は、炭素数C₁~C₂₀のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループであり、
 l及びnは、各々0又は1の整数で、
 m及びoは、各々1~5の中から選択される整数である。
 このときのa:b:c:dは、10~50モル%:10~50モル%:0~40モル%:0~40モル%である。

10

【0014】

請求項9に記載の発明は、請求項8に記載のフォトレジスト重合体の製造方法において、前記(b)段階の重合はテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサソ、ベンゼン、トルエン、キシレン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶媒でなる群から選択される溶媒内で行われることを特徴とする。

【0015】

請求項10に記載の発明は、請求項8に記載のフォトレジスト重合体の製造方法において、前記重合開始剤は、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド及びt-ブチルペルオキシドでなる群から

20

【0016】

請求項11に記載の発明のフォトレジスト組成物は、請求項3から請求項7のいずれか一項に記載のフォトレジスト重合体と、光酸発生剤と、有機溶媒とを含むことを特徴とする。

【0017】

請求項12に記載の発明は、請求項11に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤はフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、n-デシルジスルホン、ナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネート及びこれらの混合でなる群から選択されることを特徴とする請求項11に記載のフォトレジスト組成物

30

【0018】

請求項13に記載の発明は、請求項12に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤に加え、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート及びジブチルナフチルスルホニウムトリフレートでなる群から選択される1つ以上をさらに含むことを特徴とする。

40

【0019】

請求項14に記載の発明は、請求項11に記載のフォトレジスト組成物において、前記光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の0.05~10重量%の量で用いられることを特徴とする。

【0020】

請求項15に記載の発明は、請求項11に記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、n-ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノンでな

50

る群から選択されることを特徴とする。

【0021】

請求項16に記載の発明は、請求項11に記載のフォトレジスト組成物において、前記有機溶媒は、前記フォトレジスト重合体の500～2000重量%の量で用いられることを特徴とする。

【0022】

請求項17に記載の発明のフォトレジストパターン形成方法は、(a)請求項11から請求項16のいずれか一項に記載のフォトレジスト組成物を被エッチング層上部にコーティングしてフォトレジスト膜を形成する段階と、(b)前記フォトレジスト膜を露光する段階と、(c)前記結果物を現像する段階とを含むことを特徴とする。

10

【0023】

請求項18に記載の発明は、請求項17に記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記(b)段階のi)露光前及び露光後、又はii)露光前又は露光後に各々ベーク工程を行う段階をさらに含むことを特徴とする。

【0024】

請求項19に記載の発明は、請求項18に記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記ベーク工程は、70～200で行われることを特徴とする。

【0025】

請求項20に記載の発明は、請求項17に記載のフォトレジストパターン形成方法において、前記露光工程の光源は、KrF、ArF、VUV(Vacuum Ultra Violet)、EUV(Extreme Ultra Violet)、E-ビーム、X線及びイオンビームの中から選択されることを特徴とする。

20

【0026】

請求項21に記載の発明の半導体素子は、請求項17から請求項20のいずれか一項に記載のフォトレジストパターン形成方法を利用して製造されたことを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明では、エッチング耐性が比較的強いフッ素が置換されたベンジルカルボキシレートグループを含むフォトレジスト単量体、その重合体及びこれを含むフォトレジスト組成物を提供する。

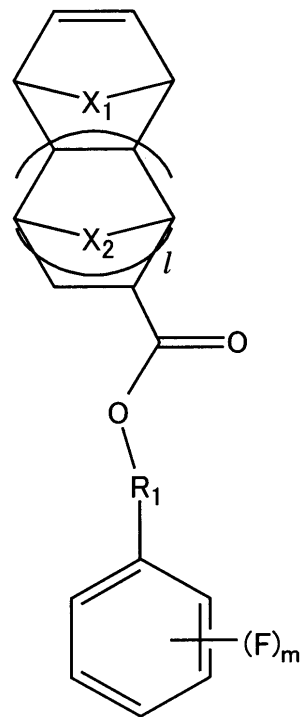
30

【0028】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明では先ず、下記式(1)で示されるようにフッ素を含むフォトレジスト単量体を提供する。

【化21】



(1)

10

20

前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ ($-O-$) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

X_1 及び X_2 は、各々 CH_2 、 CH_2CH_2 又は O であり、

l は、0 又は 1 の整数で、

m は、1 ~ 5 の中から選択される整数である。

【0029】

前記式 (1) の単量体の好ましい例には 2,6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレートがある。

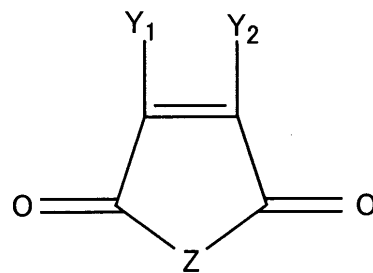
30

【0030】

さらに、本発明では、前記式 (1) の単量体を含む重合反復単位及びフォトレジスト重合体を提供する。

本発明の重合体は、前記式 (1) の単量体に加えて、下記式 (2) の化合物をさらに含むことができる。

【化22】



(2)

40

Y_1 及び Y_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) で、

Z は O 、 $N-R$ 又は $N-O-R$ であり、

R は H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) が置換

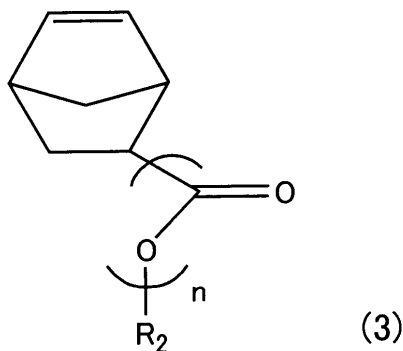
50

されたアルキルグループである。

【0031】

また、本発明の重合体は、前記式(1)の単量体に加えて、下記式(3)の化合物と下記式(4)の化合物の中から選択される1つ以上の化合物をさらに含むことができる。

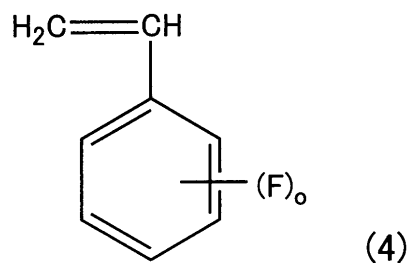
【化23】



10

R_2 は炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループで、
 n は0又は1の整数である。

【化24】



20

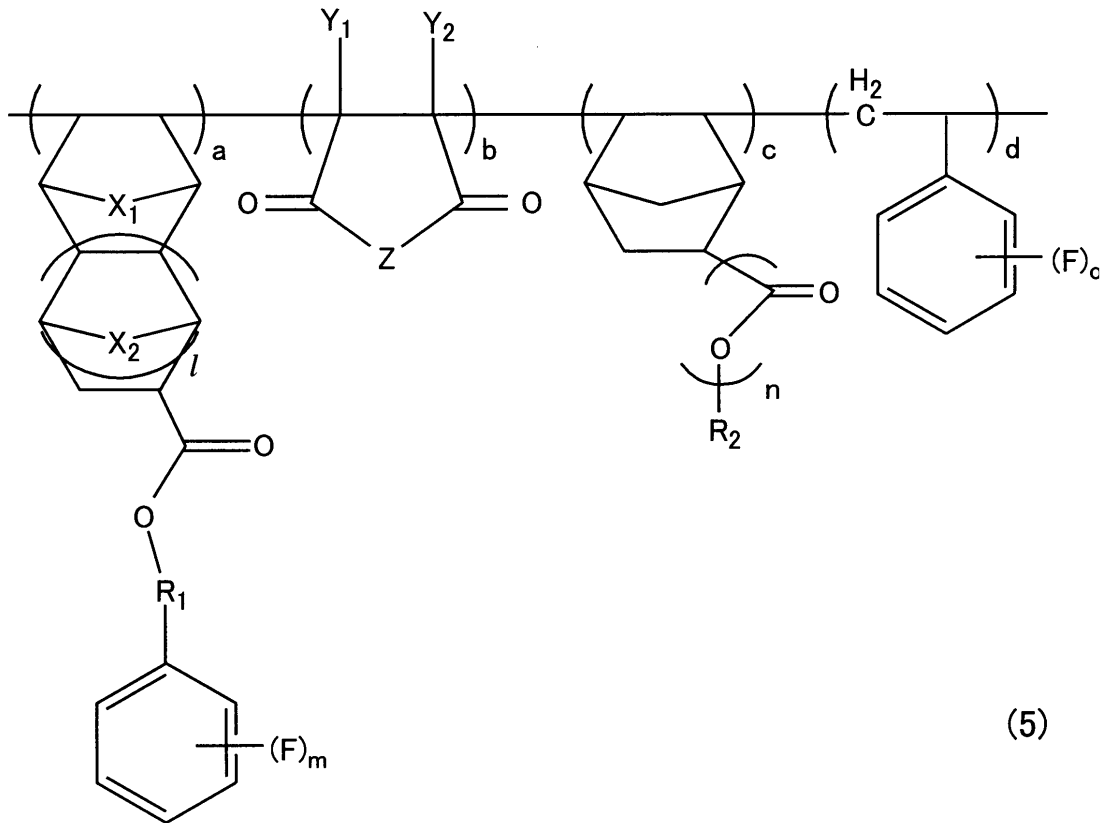
o は1~5の中から選択される整数である。

30

【0032】

また、本発明の重合体は、前記式(1)~(4)の共単量体のうち1つ以上の化合物を含む付加重合で構成することができ、好ましいフォトレジスト重合体は下記式(5)の重合反復単位(repeating unit)を含む。

【化25】



前記式で、

R_1 は、置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレン、又はエーテルグループ (- O -) を含む置換又は非置換された直鎖又は側鎖炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキレンで、

X_1 及び X_2 は、各々 CH_2 、 CH_2CH_2 又は O であり、

Y_1 及び Y_2 は、各々 H 又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) で、

Z は O 、 $N-R$ 又は $N-O-R$ であり、

R は、 H 又は炭素数 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル又はハロゲン元素 (F 、 Cl 、 Br 、 I) が置換されたアルキルグループで、

R_2 は、炭素数 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、ペルフルオロアルキル、又は部分的にフルオロ化されたアルキルグループであり、

l 及び n は、各々 0 又は 1 の整数で、

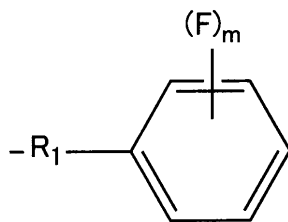
m 及び o は、各々 $1 \sim 5$ の中から選択される整数であり、

このときの $a : b : c : d$ の比は、 $10 \sim 50$ モル% : $10 \sim 50$ モル% : $0 \sim 40$ モル% : $0 \sim 40$ モル% である。

【 0 0 3 3 】

前記式 (5) の重合反復単位で、

【 化 2 6 】



及び R_2 は、酸に敏感な保護基のような機能を有する。

【 0 0 3 4 】

酸に敏感な保護基 (acid labile protecting group) とは酸により離脱できるグループであり、P R (photoresist) 物質のアルカリ現像液に対する溶解の可否を決めるもので、酸に敏感な保護基が結合されている場合は P R 物質がアルカリ現像液により溶解されるのが抑制されるが、露光で発生した酸により酸に敏感な保護基が離脱すると現像液に溶解できるようになる。酸に敏感な保護基は、US 5,212,043 (1993年5月18日)、WO 97/33198 (1997年9月12日)、WO 96/37526 (1996年11月28日)、EP 0 794 458 (1997年9月10日)、E P 0 789 278 (1997年8月13日)、US 5,750,680 (1998年5月12日)、US 6,051,678 (2000年4月18日)、GB 2,345,286 A (2000年7月5日)、US 6,132,926 (20 00年10月17日) 等に開示されたものであれば何れも使用可能であり、特に、*t*-ブチル、テトラヒドロピラン - 2 - イル、2 - メチル - テトラヒドロピラン - 2 - イル、テトラヒドロフラン - 2 - イル、2 - メチル - テトラヒドロフラン - 2 - イル、1 - メトキシプロピル、1 - メトキシ - 1 - メチルエチル、1 - エトキシプロピル、1 - エトキシ - 1 - メチルエチル、1 - メトキシエチル、1 - エトキシエチル、*t*-ブトキシエチル、1 - イソブトキシエチル又は 2 - アセチルメント - 1 - イル等を挙げることができる。

10

【 0 0 3 5 】

前記フォトレジスト重合体の好ましい例には、
 ポリ(無水マレイン酸 / 4 - フルオロスチレン / 2, 6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート)、
 ポリ(N - メチルマレイミド / ヘキサフルオロブチル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート / 2, 6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート)、
 ポリ(N - *t*-ブトキシマレイミド / 2, 6 - ジフルオロスチレン / 2, 6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート)、及び
 ポリ(N - メチルマレイミド / 2, 6 - ジフルオロ - - メチルベンジル - 5 - ノルボルネン - 2 - カルボキシレート)等を挙げることができる。

20

【 0 0 3 6 】

さらに、本発明では、
 (a) (i) 前記式 (1) の化合物と、(ii) 前記式 (2) の化合物と、選択的に (iii) 前記式 (3) の化合物及び前記式 (4) の化合物の中から選択される 1 つ以上の化合物とを混合する段階と、
 (b) 前記 (a) 段階の結果物に重合開始剤を添加して重合させる段階とを含むフォトレジスト重合体の製造方法を提供する。
 ここで、「選択的に」とは、式 (3)、(4) の化合物については、それぞれ必要に応じて混合することを意味する。

30

【 0 0 3 7 】

前記 (b) 段階の重合は、不活性気体の雰囲気下で行うことが好ましい。
 また、前記 (b) 段階の重合は、バルク重合又は溶液重合等で行うことができ、溶液重合で行われる場合、重合溶媒はテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran; 以下、THF と記す)、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート又はこれらの混合溶媒の中から選択されるのが好ましい。

40

【 0 0 3 8 】

さらに、重合開始剤には 2, 2 - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、ベンゾイルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシド及びジ - *t*-ブチルペルオキシド等を用いるのが好ましい。

【 0 0 3 9 】

さらに、前記生成された重合体を石油エーテル (petroleum ether)、ヘキサン、アルコール類 (メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、水又はこれらの混合溶媒を用

50

いて精製するのがより好ましい。

【0040】

本発明では前記のような方法で製造された重合体と、光酸発生剤と有機溶媒とを用いてフォトレジスト組成物を提供する。

本発明のフォトレジスト組成物に含まれる光酸発生剤は、光により酸を発生することができる化合物であれば何れも使用可能であり、有機溶媒は通常有機溶媒を用いることができ、このような組成物の製造方法は各々US 5,212,043 (1993年5月18日)、WO 97/33198 (1997年9月12日)、WO 96/37526 (1996年11月28日)、EP 0 794 458 (1997年9月10日)、EP 0 789 278 (1997年8月13日)、US 5,750,680 (1998年5月12日)、US 6,051,678 (2000年4月18日)、GB 2,345,286 A (2000年7月5日)及びUS 6,132,926 (2000年10月17日)等に開示されたものを含む。

10

【0041】

前記光酸発生剤に用いることができる化合物は、主に硫化塩系又はオニウム塩系化合物を用い、特に、157nm及び193nmで相対的に吸光度の低いフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、n-デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートでなる群から選択されたものを用いるのが好ましく、これらと共に、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパライソブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレート及びこれらの混合でなる群から選択された光酸発生剤を用いることができる。

20

【0042】

このときの光酸発生剤は、前記フォトレジスト重合体の0.05~10重量%の量で用いるのが好ましい。若し、0.05重量%以下であるときは、フォトレジストの光に対する感受度が弱くなり、10重量%以上で用いるときは光酸発生剤が遠紫外線を多く吸収し、酸が多量発生して断面の不良なパターンを得ることになる。

【0043】

さらに、フォトレジスト組成物に使用可能な有機溶媒にはジエチレングリコールジエチルエーテル、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、n-ヘプタノン、エチルラクテート及びシクロペンタノン等でなる群から選択されたものを単独に、又は混合して用いることができる。

30

【0044】

前記の溶媒の量は、望む厚さのフォトレジスト重合体を得るため反応に用いたフォトレジスト重合体の500~2000重量%を用いており、溶媒の量が重合体の1000重量%である場合、フォトレジストは、例えば、0.25µmの厚さを有する。

【0045】

本発明に係る重合反復単位を含むフォトレジスト組成物は、157nm波長領域で低い吸光度と優れたエッチング特性を示しており、2500オングストロームの厚さにコーティングされたとき157nm波長での吸光度が0.25であり、一般的なフォトレジストの吸光度の1/2以下の低い吸光度を有することが分かる(図1参照)。

40

【0046】

前記結果は、既存のフォトレジストでは157nm領域で600~700オングストローム以下の厚さにコーティングした場合のみパターンングが可能であるのに対して、本発明に係るフォトレジスト組成物は1200オングストローム以上の厚さにコーティングした場合でもパターンングが可能であることを示す。これは結局、従来のフォトレジストに比べて優れた耐エッチング性を確保し、優れたプロファイル(profile)を有するフォ

50

レジストパターンを得ることができるのでリソグラフィ工程の信頼性を向上させることを示している。

【0047】

さらに、本発明では

(a) 前述の本発明に係るフォトレジスト組成物を被エッチング層上部にコーティングしてフォトレジスト膜を形成する段階と、

(b) 前記フォトレジスト膜を露光する段階と、

(c) 前記結果物をベーク完了後2.38重量%のTMAH水溶液で40秒間現像する段階とを含むフォトレジストパターン形成方法を提供する。

【0048】

前記(b)段階のi)露光前及び露光後、又はii)露光前又は露光後に各々ベーク工程を行うことができ、このようなベーク工程は70~200で行われるのが好ましい。

前記露光工程の光源はKrF、ArF、VUV、EUV、E-ビーム、X線及びイオンビーム等を用いることができる。

【0049】

本発明ではさらに、前記本発明のフォトレジストパターンの形成方法を利用して製造された半導体素子を提供する。

【0050】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明する。但し、実施例は発明を例示するものであ

【0051】

I. フォトレジスト重合体の製造

〔実施例1. ポリ(無水マレイン酸/4-フルオロスチレン/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート)の製造〕

無水マレイン酸(maleic anhydride)(50mmol)、4-フルオロスチレン(10mmol)、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート(50mmol)及びAIBN(0.50g)を20mlのTHF溶液に溶解した後、65で10時間のあいだ反応させた。

反応終了後、反応混合物を石油エーテルに滴下して得た固体を真空乾燥させてから石油エーテルに添加した。この溶液を5分程度攪拌した後、濾過して純粋な標題の化合物を得た(収率55%)。

【0052】

〔実施例2. ポリ(N-メチルマレイミド/ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート)の製造〕

N-メチルマレイミド(50mmol)、ヘキサフルオロブチル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート(10mmol)、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート(40mmol)及びAIBN(0.30g)を20mlのTHF溶液に溶解した後、65で12時間のあいだ反応させた。

この混合物を実施例1と同一の方法で結晶、精製して標題の化合物を得た(収率51%)。

【0053】

〔実施例3. ポリ(N-t-プトキシマレイミド/2,6-ジフルオロスチレン/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート)の製造〕

N-t-プトキシマレイミド(50mmol)、2,6-ジフルオロスチレン(10mmol)、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート(50mmol)及びAIBN(0.50g)を20mlのTHF溶液に溶解した後、65で12時間のあいだ反応させた。

反応終了後、反応混合物を水/メタノールの混合溶液に滴下して得た固体を真空乾燥させ

10

20

30

40

50

てから石油エーテルに添加した。この溶液を5分程度攪拌した後、濾過して純粋な標題の化合物を得た(収率55%)。

【0054】

〔実施例4. ポリ(N-メチルマレイミド/2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート)の製造〕

N-メチルマレイミド(50mmol)、2,6-ジフルオロ- -メチルベンジル-5-ノルボルネン-2-カルボキシレート(50mmol)及びAIBN(0.50g)を20mlのTHF溶液に溶解した後、65℃で12時間のあいだ反応させた。

反応終了後、反応混合物を水/メタノールの混合溶液に滴下して固体を得て、これを真空乾燥させて純粋な標題の化合物を得た(収率46%)。

10

【0055】

II. フォトレジスト組成物の製造及びパターンの形成

〔実施例5.〕

実施例1で製造した重合体(2g)と、光酸発生剤のフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート(0.024g)と、トリフェニルスルホニウムトリフレート(0.06g)をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)20gに溶解した後、0.20μmフィルターで濾過させてフォトレジスト組成物を得た。

この組成物をシリコンウェーハ上にスピンコーティングした後、130℃で90秒間ベークした。ベーク後、KrFレーザー露光装置で露光してから130℃で90秒間再びベークした。ベーク完了後、2.38重量%のTMAH水溶液で40秒間現像し、0.13μm

20

【0056】

〔実施例6.〕

実施例1で製造した重合体の代わりに実施例2で製造した重合体を用いることを除いては、実施例5と同一の方法でフォトレジスト組成物を製造し、これを利用して0.12μm

【0057】

〔実施例7.〕

実施例1で製造した重合体の代わりに実施例3で製造した重合体を用いることを除いては、実施例5と同一の方法でフォトレジスト組成物を製造し、これを利用して0.13μm

30

【0058】

〔実施例8.〕

実施例1で製造した重合体の代わりに実施例4で製造した重合体を用いることを除いては、実施例5と同一の方法でフォトレジスト組成物を製造し、これを利用して0.13μm

【0059】

【発明の効果】

上述のように、本発明のフォトレジスト組成物はエッチング耐性、耐熱性及び接着性に優れ、現像液のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に現像可能であるだけでなく、193nm及び157nm波長で吸光度が低く、遠紫外線領域の光源、特にVUV(157nm)光源を利用した工程に非常に有効に用いることができる。

40

すなわち、本発明に係るフォトレジスト組成物を利用すると耐久性、耐エッチング性、耐熱性、接着性及び解像力の優れたフォトレジストパターンを形成することができ、1G以下のDRAMは勿論、4G、16GDRAM以上の超微細パターンの形成にも使用可能である。さらに、本発明のフォトレジスト重合体はフッ素を含んでいるため低い波長領域で吸光度に優れ、遠紫外線領域、特にVUV(157nm)光源で用いるのに適する。

【図面の簡単な説明】

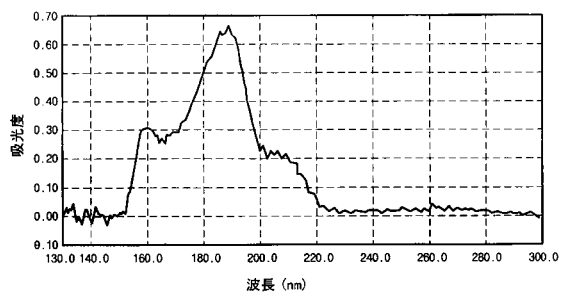
【図1】本発明の組成物に対するUVスペクトルである。

【図2】本発明の実施例5に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。

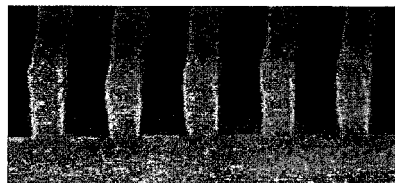
50

- 【図3】本発明の実施例6に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。
- 【図4】本発明の実施例7に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。
- 【図5】本発明の実施例8に係る組成物を利用して形成されたパターン写真である。

【図1】



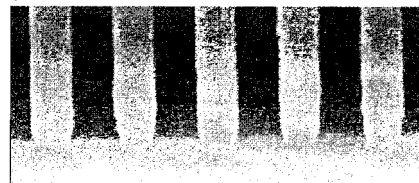
【図2】



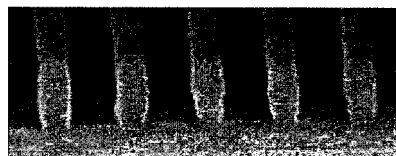
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/027

F I

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 申 起秀

大韓民国京畿道城南市盆唐区野塔2洞 キサンアパート 307-1301

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開2002-249520(JP,A)

特開2003-055408(JP,A)

特開平11-349637(JP,A)

特開平04-045113(JP,A)

特開2000-186118(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F232/08

C07C 69/753