

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5516195号
(P5516195)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F	7/40	(2006.01)	G O 3 F	7/40	5 1 1
G O 3 F	7/039	(2006.01)	G O 3 F	7/039	6 0 1
H O 1 L	21/027	(2006.01)	G O 3 F	7/40	5 0 1
G O 3 F	7/004	(2006.01)	H O 1 L	21/30	5 0 2 R
			G O 3 F	7/004	5 0 1

請求項の数 14 (全 89 頁)

(21) 出願番号 特願2010-171265 (P2010-171265)
 (22) 出願日 平成22年7月30日(2010.7.30)
 (65) 公開番号 特開2011-53666 (P2011-53666A)
 (43) 公開日 平成23年3月17日(2011.3.17)
 審査請求日 平成24年7月27日(2012.7.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-181504 (P2009-181504)
 (32) 優先日 平成21年8月4日(2009.8.4)
 (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 島山 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

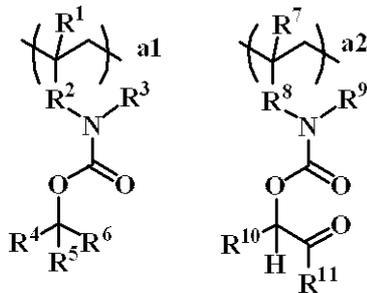
(54) 【発明の名称】 パターン形成方法及びレジスト材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ラク톤を密着性基として有する繰り返し単位、酸不安定基を有する繰り返し単位及び下記一般式(1)中のa1又はa2で表されるカーバメート構造を有する繰り返し単位を共重合してなる高分子化合物と、光酸発生剤を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して、第1のレジスト膜を形成する工程と、前記第1のレジスト膜を高エネルギー線で露光した後、加熱処理(PEB)し、現像液を用いて前記第1のレジスト膜を現像して第1のレジストパターンを形成する工程と、第1のレジストパターンを100~200で3~200秒間加熱して酸に対して不活性化し、前記基板上的前記第1のレジストパターン上に炭素数3~8のアルコール、又は炭素数3~8のアルコール及び炭素数6~12のエーテルを溶媒とする第2のポジ型レジスト材料を塗布して、第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜を高エネルギー線で露光し、PEB後、現像液を用いて前記第2のレジスト膜を現像して第2のレジストパターンを形成する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【化 1】



(1)

(式中、 R^1 、 R^7 は水素原子又はメチル基である。 R^2 、 R^8 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又は $-C(=O)-R^{12}$ である。 R^{12} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、又は炭素数2～12のアルケニレン基であり、 R^3 、 R^9 は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は R^2 、 R^8 が $-C(=O)-R^{12}$ の場合は R^{12} と結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、又は炭素数7～14のアラルキル基で、これらが炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環、カーボネート基、マレイミド基、アミド基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はスルホ基を含んでいてもよく、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^4 と R^6 とが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いてもよいが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の全てが水素原子、全てがアルキル基になることはない。 R^{10} 、 R^{11} は炭素数6～14のアリール基、又は炭素数7～14のアラルキル基で、炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。)

10

20

【請求項 2】

前記第1のレジストパターンのパターンが形成されていないスペース部分に前記第2のレジストパターンを形成することによって、前記第1のレジストパターンと前記第2のレジストパターンとの間の距離を縮小させることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

30

【請求項 3】

前記第2のレジストパターンを、前記第1のレジストパターンと交差させて形成することを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

前記第1のレジストパターンのパターンが形成されていない部分に、前記第1のレジストパターンとは異なる方向に、前記第2のレジストパターンが形成されることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

第1のレジストパターンの露光、第2のレジストパターンの露光の少なくともどちらか一方あるいは両方が水を用いた液浸リソグラフィ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。

40

【請求項 6】

炭素数3～8のアルコール、又は炭素数3～8のアルコール及び炭素数6～12のエーテルを溶媒とする第2のポジ型レジスト材料に用いられるベースポリマーが、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

2, 2, 2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位が、下記一

50

般式(2)で示されるものであることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

【化2】



10

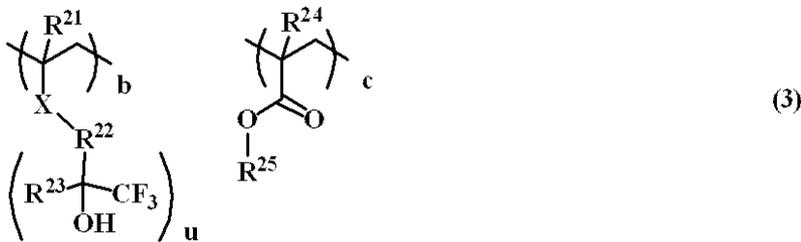
(式中、 R^{21} は水素原子又はメチル基、 X は単結合、 $-O-$ 又は $-C(=O)-O-$ で、 u は1又は2である。 R^{22} は u が1の場合、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、 R^{23} と結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 u が2の場合、 R^{22} は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。 R^{23} は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、 R^{22} と結合する場合は炭素数1~6のアルキレン基を示す。)

【請求項8】

下記一般式(3)で示される2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位bと酸不安定基を有する繰り返し単位cとを共重合した高分子化合物を

20

【化3】



30

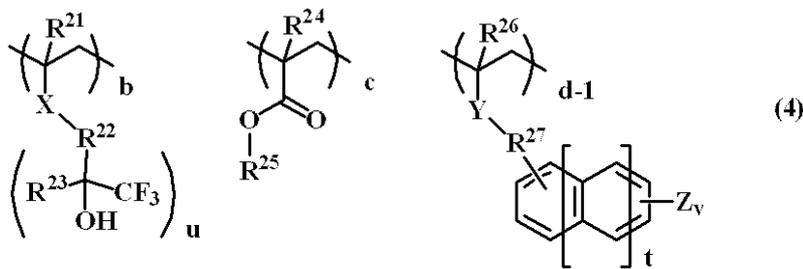
(式中、 R^{21} は水素原子又はメチル基、 X は単結合、 $-O-$ 又は $-C(=O)-O-$ で、 u は1又は2である。 R^{22} は u が1の場合、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、 R^{23} と結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。 u が2の場合、 R^{22} は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。 R^{23} は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、 R^{22} と結合する場合は炭素数1~6のアルキレン基を示す。 R^{24} は水素原子又はメチル基であり、 R^{25} は酸不安定基である。 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < b + c < 1.0$ の範囲である。)

【請求項9】

40

下記一般式(4)で示される、2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位bと、酸不安定基を有する繰り返し単位cと、フェノール基、カルボキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基又はカルボキシナフチル基を有する繰り返し単位d-1とを共重合した高分子化合物をベースポリマーとすることを特徴とする請求項6又は7に記載のパターン形成方法。

【化4】



(式中、 R^{21} は水素原子又はメチル基、 X は単結合、 $-O-$ 又は $-C(=O)-O-$ で、 u は1又は2である。 R^{22} は u が1の場合、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、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、 R^{23} と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い。 u が2の場合、 R^{22} は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。 R^{23} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、 R^{22} と結合する場合は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 R^{24} は水素原子又はメチル基であり、 R^{25} は酸不安定基である。 R^{26} は水素原子又はメチル基であり、 Y は単結合、 $-C(=O)-O-$ 又は $-C(=O)-NH-$ 、 R^{27} は単結合、又は炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。 Z はヒドロキシ基又はカルボキシル基である。 t は0又は1であり、 u 、 v は1又は2であり、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < (d-1) < 1.0$ 、 $0 < b + c + (d-1) < 1.0$ の範囲である。)

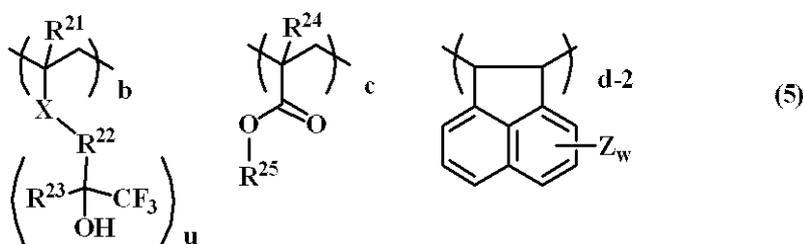
10

20

【請求項10】

下記一般式(5)で示される、2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位 b と、酸不安定基を有する繰り返し単位 c と、ヒドロキシアセナフチレン又はカルボキシアセナフチレンを重合してなる繰り返し単位 $d-2$ とを共重合した高分子化合物をベースポリマーとすることを特徴とする請求項6又は7に記載のパターン形成方法。

【化5】



(式中、 R^{21} は水素原子又はメチル基、 X は単結合、 $-O-$ 又は $-C(=O)-O-$ で、 u は1又は2である。 R^{22} は u が1の場合、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、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、 R^{23} と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い。 u が2の場合、 R^{22} は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。 R^{23} は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、 R^{22} と結合する場合は炭素数1～6のアルキレン基を示す。 R^{24} は水素原子又はメチル基であり、 R^{25} は酸不安定基である。 Z はヒドロキシ基又はカルボキシル基である。 u 、 w は1又は2であり、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < (d-2) < 1.0$ 、 $0 < b + c + (d-2) < 1.0$ の範囲である。)

30

40

【請求項11】

炭素数3～8のアルコールが、 n -プロパノール、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

50

ール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、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 - ペンタノール、シクロペンタノール、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 - エチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、4 - メチル - 3 - ペンタノール、1 - ヘプタノール、シクロヘキサノール、オクタノールから選ばれる1種あるいは2種以上であることを特徴とする請求項1 ~ 10のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

10

【請求項12】

炭素数6 ~ 12のエーテルが、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - sec - ブチルエーテル、ジ - sec - ペンチルエーテル、ジ - tert - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、アニソール、2 - メチルアニソール、3 - メチルアニソール、4 - メチルアニソール、2, 3 - ジメチルアニソール、2, 4 - ジメチルアニソール、3, 4 - ジメチルアニソール、2, 5 - ジメチルアニソール、2, 6 - ジメチルアニソール、3, 5 - ジメチルアニソール、3, 6 - ジメチルアニソール、2, 3, 4 - トリメチルアニソール、2, 3, 6 - トリメチルアニソール、2, 4, 6 - トリメチルアニソール、2, 4, 5, 6 - テトラメチルアニソール、2 - エチルアニソール、3 - エチルアニソール、4 - エチルアニソール、2 - イソプロピルアニソール、3 - イソプロピルアニソール、4 - イソプロピルアニソール、4 - プロピルアニソール、2 - ブチルアニソール、3 - ブチルアニソール、4 - ブチルアニソール、2 - tert - ブチルアニソール、3 - tert - ブチルアニソール、4 - tert - ブチルアニソール、ペンタメチルアニソール、2 - ビニルアニソール、3 - ビニルアニソール、4 - メトキシスチレン、エチルフェニルエーテル、プロピルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、エチル - 3, 5 - キシリルエーテル、エチル - 2, 6 - キシリルエーテル、エチル - 2, 4 - キシリルエーテル、エチル - 3, 4 - キシリルエーテル、エチル - 2, 5 - キシリルエーテル、メチルベンジルエーテル、エチルベンジルエーテル、イソプロピルベンジルエーテル、プロピルベンジルエーテル、メチルフェネチルエーテル、エチルフェネチルエーテル、イソプロピルフェネチルエーテル、プロピルフェネチルエーテル、ブチルフェネチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、アリルフェニルエーテル、ビニルベンジルエーテル、アリルベンジルエーテル、ビニルフェネチルエーテル、アリルフェネチルエーテル、4 - エチルフェネトール、tert - ブチルフェニルエーテルから選ばれる1種あるいは2種以上であることを特徴とする請求項1 ~ 11のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

20

30

【請求項13】

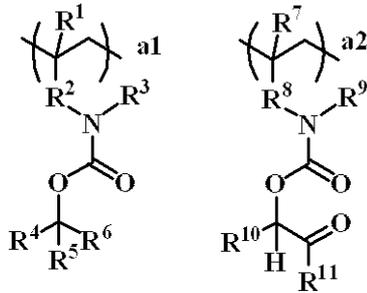
炭素数3 ~ 8のアルコール、又は炭素数3 ~ 8のアルコール及び炭素数6 ~ 12のエーテルは、第1のレジストパターンを溶解させず、かつ、第2のレジスト材料を溶解させ、炭素数3 ~ 8のアルコール、又は炭素数3 ~ 8のアルコール及び炭素数6 ~ 12のエーテルを第1のレジスト膜上に30秒間ディスペンスし、スピンドライと130 以下のベークによって前記溶媒を乾燥した後の第1のレジストパターンの膜減り量が10 nm以下であることを特徴とする請求項1 ~ 12のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

40

【請求項14】

ラク톤を密着性基として有する繰り返し単位と、酸不安定基を有する繰り返し単位と、下記一般式(1)中のa1又はa2で示される繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物と、光酸発生剤と、有機溶媒を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化 6】



(I)

(式中、 R^1 、 R^7 は水素原子又はメチル基である。 R^2 、 R^8 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又は $-C(=O)-R^{12}-$ である。 R^{12} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、又は炭素数2～12のアルケニレン基であり、 R^3 、 R^9 は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は R^2 、 R^8 が $-C(=O)-R^{12}-$ の場合は R^{12} と結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、又は炭素数7～14のアラルキル基で、これらが炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環、カーボネート基、マレイミド基、アミド基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はスルホ基を含んでいてもよく、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^4 と R^6 とが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いてもよいが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の全てが水素原子、全てがアルキル基になることはない。 R^{10} 、 R^{11} は炭素数6～14のアリール基、又は炭素数7～14のアラルキル基で、炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に1回目の露光でパターンを形成し、熱によって塩基を発生させて酸に対して不活性化し、1回目に形成されたパターンを溶解させない炭素数3～8のアルコール、又は炭素数3～8のアルコール及び炭素数6～12のエーテルを溶媒とするポジ型レジスト材料を塗布し、2回目のレジストパターンを形成することによって、1回目の露光で形成されたパターンのパターンが形成されていない部分に2回目の露光でラインパターンを形成して、パターン間の距離を縮小する方法として有効なパターン形成方法及びこれに用いるレジスト材料に関する。

【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(436nm)もしくはi線(365nm)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ビット(加工寸法が0.25 μ m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(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)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 μ m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(193nm)を用いたフォトリソグラフィが本格的に検

10

20

30

40

50

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た 65 nm ノードデバイスの検討が行われている。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げられた。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 リソグラフィーの先送りと、ArF 液浸リソグラフィーの早期導入が提唱された（非特許文献 1：Proc. SPIE Vol. 4690 xxxix (2002)）。

10

【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水を含浸させることが提案されている。193 nm における水の屈折率は 1.44 であり、NA（開口数）1.0 以上のレンズを使ってもパターン形成が可能で、理論上は NA を 1.44 近くまで上げることができる。当初、水温変化に伴う屈折率変化による解像性の劣化やフォーカスのシフトが指摘された。水温を 1/100 以内にコントロールすることと、露光によるレジスト膜からの発熱による影響もほぼ心配ないことが確認され、屈折率変化の問題が解決された。水中のマイクロバブルがパターン転写されることも危惧されたが、水の脱気を十分に行うことと、露光によるレジスト膜からのバブル発生の心配がないことが確認された。1980 年代の液浸リソグラフィーの初期段階では、ステージを全て水に浸ける方式が提案されていたが、高速スキャナーの動作に対応するために投影レンズとウエハーの間のみ水を挿入し、水の給排水ノズルを備えたパーシャルフィル方式が採用された。水を用いた液浸によって原理的には NA が 1.0 以上のレンズ設計が可能になったが、従来の屈折率系による光学系では巨大なレンズになってしまい、レンズが自身の自重によって変形してしまう問題が生じた。よりコンパクトなレンズ設計のために反射屈折（Catadioptric）光学系が提案され、NA 1.0 以上のレンズ設計が加速された。NA 1.2 以上のレンズと強い超解像技術の組み合わせで 45 nm ノードの可能性が示され（非特許文献 2：Proc. SPIE Vol. 5040 p724 (2003)）、更には NA 1.35 のレンズの開発も行われている。

20

30

【0004】

32 nm ノードのリソグラフィー技術としては、波長 13.5 nm 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（LER、LWR）化、無欠陥 MoSi 積層マスク、反射ミラーの低収差化などが挙げられ、克服すべき問題が山積している。

【0005】

NA 1.35 レンズを使った水液浸リソグラフィーの最高 NA で到達できる解像度は 40 ~ 38 nm であり、32 nm には到達できない。そこで更に NA を高めるための高屈折率材料の開発が行われている。レンズの NA の限界を決めるのは投影レンズ、液体、レジスト膜の中で最小の屈折率である。水液浸の場合、投影レンズ（合成石英で屈折率 1.5）、レジスト膜（従来のメタクリレート系で屈折率 1.7）に比べて水の屈折率が最も低く、水の屈折率によって投影レンズの NA が決まっていた。最近、屈折率 1.65 の高透明な液体が開発されてきている。この場合、合成石英による投影レンズの屈折率が最も低く、屈折率の高い投影レンズ材料を開発する必要がある。LuAG（Lu₃Al₅O₁₂）は屈折率が 2 以上であり、最も期待される材料ではあるが、複屈折率と吸収が大きい問題を持っている。また、屈折率 1.8 以上の投影レンズ材料が開発されたとしても屈折率 1.65 の液体では NA は 1.55 止まりであり、32 nm を解像できない。32 nm を解像するには屈折率 1.8 以上の液体が必要である。今のところ吸収と屈折率がトレードオフの関係にあり、このような材料は未だ見つからない。アルカン系化合物の場合、屈折

40

50

率を上げるためには直鎖状よりは有橋環式化合物の方が好ましいが、環式化合物は粘度が高いために露光装置ステージの高速スキャンに追従できない問題もはらんでいる。また、屈折率1.8の液体が開発された場合、屈折率の最小がレジスト膜になるために、レジスト膜も1.8以上に高屈折率化する必要がある。

【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ニングプロセスである(非特許文献3: Proc. SPIE Vol. 5992 59921Q-1-16 (2005))。ダブルパターンニ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、ドライエッチング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回目の露光のパターンが形成されていない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チング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、ドライエッチングで下層のハードマスクをドライエッチングで加工し、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チングで加工する方法もある。いずれも2回のドライエッチングでハードマスクを加工する。

【0007】

前者の方法では、ハードマスクを2回敷く必要があり、後者の方法ではハードマスクが1層で済むが、ラインパターンに比べて解像が困難なトレンチパターンを形成する必要がある。後者の方法では、トレンチパターンの形成にネガ型レジスト材料を使う方法がある。これだとポジパターンでラインを形成するのと同じ高コントラストの光を用いることができるが、ポジ型レジスト材料に比べてネガ型レジスト材料の方が溶解コントラストが低いために、ポジ型レジスト材料でラインを形成する場合に比較してネガ型レジスト材料で同じ寸法のトレンチパターンを形成した場合を比較するとネガ型レジスト材料を使った方が解像性が低い。後者の方法で、ポジ型レジスト材料を用いて広いトレンチパターンを形成してから、基板を加熱してトレンチパターンをシュリンクさせるサーマルフロー法や、現像後のトレンチパターンの上に水溶性膜をコートしてから加熱してレジスト膜表面を架橋させることによってトレンチをシュリンクさせるRELAES法を適用させることも考えられるが、プロキシミティーバイアスが劣化するという欠点やプロセスが更に煩雑化し、スループットが低下する欠点が生じる。

前者、後者の方法においても、基板加工のエッチングは2回必要なため、スループットの低下と2回のエッチングによるパターンの変形や位置ずれが生じる問題がある。

【0008】

エッチングを1回で済ませるために、1回目の露光でネガ型レジスト材料を用い、2回目の露光でポジ型レジスト材料を用いる方法がある。1回目の露光でポジ型レジスト材料を用い、2回目の露光でポジ型レジスト材料が溶解しないアルコールに溶解させたネガ型レジスト材料を用いる方法もある。これらの場合、解像性が低いネガ型レジスト材料を使うため解像性の劣化が生じる(特許文献6:特開2008-78220号公報)。

【0009】

1回目の露光の隣にハーフピッチだけずらした位置に2回目の露光を行うと、1回目と2回目のエネルギーが相殺されて、コントラストが0になる。レジスト膜上にコントラスト増強膜(CEL)を適用すると、レジストに入射する光が非線形となり、1回目と2回目の光が相殺せず、ピッチが半分の像が形成される(非特許文献4: Jpn. J. Appl. Phy. Vol. 33 (1994) p6874-6877)。また、レジストの酸発生剤として2光子吸収の酸発生剤を用いて非線形なコントラストを生み出すことによって同様の効果を生み出すことが期待される。

【0010】

10

20

30

40

50

ダブルパターンングにおいて最もクリティカルな問題となるのは、1回目のパターンと2回目のパターンの合わせ精度である。位置ずれの大きさがラインの寸法のバラツキとなるために、例えば32nmのラインを10%の精度で形成しようとする3.2nm以内の合わせ精度が必要となる。現状のスキナーの合わせ精度が8nm程度であるので、大幅な精度の向上が必要である。

1回目のレジストパターンを形成した後に、何らかの方法でパターンをレジスト溶媒とアルカリ現像液に不溶化させ、2回目のレジストを塗布し、1回目のレジストパターンのスペース部分に2回目のレジストパターンを形成するレジストパターンフリージング技術が検討されている。この方法を用いれば、基板のエッチングが1回で済むために、スループットの向上とエッチングのハードマスクの応力緩和による位置ずれの問題が回避される

10

【0011】

フリージングの技術として、熱による不溶化方法（非特許文献5：Proc. SPIE Vol. 6923 p69230G (2008)）、カバー膜の塗布と熱による不溶化方法（非特許文献6：Proc. SPIE Vol. 6923 p69230H (2008)）、波長172nm等の極短波長の光照射による不溶化方法（非特許文献7：Proc. SPIE Vol. 6923 p692321 (2008)）、イオン打ち込みによる不溶化方法（非特許文献8：Proc. SPIE Vol. 6923 p692322 (2008)）、CVDによる薄膜酸化膜形成による不溶化方法、及び光照射と特殊ガス処理による不溶化方法（非特許文献9：Proc. SPIE Vol. 6923 p69233C1 (2008)）、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属アルコキシド、金属アルコキシド金属ハライド、及びイソシアネート基を有するシラン化合物をレジストパターン表面に処理することによるレジストパターンの不溶化方法（特許文献1：特開2008-033174号公報）、レジストパターン表面を水性樹脂で覆うことでレジストパターンを不溶化させる方法（特許文献2：特開2008-83537号公報）、エチレンジアミンガスとベークによる不溶化方法（非特許文献10：J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 21, No. 5, p655 (2008)）、アミン化合物を含む溶液の塗布とハードベークの架橋による方法（特許文献3：国際公開第2008/070060号パンフレット）が報告されている。

20

30

また、フリージングそのものについての基本的なアイデアも提案されている（特許文献4：国際公開第2008/059440号パンフレット）。

また、光及び熱によって不溶化した第1のレジストパターン上に、ヘキサフルオロアルコール基と酸不安定基を有する繰り返し単位を有するベースポリマーをアルコール溶媒に溶解させたレジストを塗布し、第2のレジストパターンを形成する方法が提案されている（特許文献5：特開2008-192774号公報）。

これらの不溶化処理では、高温の加熱処理を行うためにパターンの変形（特に膜減り）や、寸法の細りあるいは太りが問題になっている。

ここで、光塩基発生剤としてニトロベンジルカーバメート類（非特許文献11：J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, p4303-4313）、あるいはこれを添加したフォトレジスト（特許文献7：特開平7-134399号公報、非特許文献12：Proc. SPIE Vol. 1466 p75 (1991)）が提案されている。特許文献7では、塩基に対して不安定な官能基を有するポリマーに光塩基発生剤をブレンドした化学増幅レジストが提案されている。非特許文献12では、レジストコート後の加熱によって熱酸発生剤の分解で酸を発生させ、露光部分に塩基を発生させ酸を中和し、酸が存在する部分を架橋することによってポジパターンを得ている。酸不安定基を有するベースポリマーに光酸発生剤を添加した通常のポジ型フォトレジストに、光塩基発生剤を添加したレジスト（特許文献8：特開平10-83079号公報）も提案されている。光酸発生剤と熱塩基発生剤が添加されたUVインクジェット記録用インクの提案（特許文献9：特開2003-313464号公報）、熱塩基発生剤を添加して加熱によ

40

50

りポリイミドを生成させるポリイミド前駆体組成物（特許文献10：特開2007-56196号公報）の提案も行われている。

アミンによって塩基物質を発生させる塩基増殖剤が提案されている（特許文献11：特開2000-330270号公報、特許文献12：特開2002-128750号公報）。塩基増殖機能を有する重合性モノマー及びこれを重合した高分子化合物も提案されている（特許文献13：特開2002-265531号公報）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2008-033174号公報

10

【特許文献2】特開2008-83537号公報

【特許文献3】国際公開第2008/070060号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2008/059440号パンフレット

【特許文献5】特開2008-192774号公報

【特許文献6】特開2008-78220号公報

【特許文献7】特開平7-134399号公報

【特許文献8】特開平10-83079号公報

【特許文献9】特開2003-313464号公報

【特許文献10】特開2007-56196号公報

【特許文献11】特開2000-330270号公報

20

【特許文献12】特開2002-128750号公報

【特許文献13】特開2002-265531号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 4690 xxix (2002)

【非特許文献2】Proc. SPIE Vol. 5040 p724 (2003)

【非特許文献3】Proc. SPIE Vol. 5992 59921Q-1-16 (2005)

【非特許文献4】Jpn. J. Appl. Phy. Vol. 33 (1994) p6874-6877

30

【非特許文献5】Proc. SPIE Vol. 6923 p69230G (2008)

【非特許文献6】Proc. SPIE Vol. 6923 p69230H (2008)

【非特許文献7】Proc. SPIE Vol. 6923 p692321 (2008)

【非特許文献8】Proc. SPIE Vol. 6923 p692322 (2008)

【非特許文献9】Proc. SPIE Vol. 6923 p69233C1 (2008)

40

【非特許文献10】J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 21, No. 5, p655 (2008)

【非特許文献11】J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, p4303-4313

【非特許文献12】Proc. SPIE Vol. 1466 p75 (1991)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

上述したように、2回の露光と現像により作製したレジストパターンを、2回のドライエッチングで基板加工を行おうとすると、スループットが半分に低下する。また、ドライ

50

エッチングによるパターンの位置ずれの問題が生じる。

前記レジストパターンの不溶化方法では、高温の加熱や光照射によってパターンの収縮による変形が生じる。即ちパターンの高さが低下したり、ライン幅が狭くなったり、長さ方向の収縮が起こる。

【0015】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、1回のドライエッチングで基板を加工するダブルパターンニングプロセスを可能にするためのパターン形成方法、及びこれに用いるレジスト材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記課題を解決するために、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、ラク톤を密着性基として有する繰り返し単位と、酸不安定基を有する繰り返し単位と、カーバメート構造を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を含む第1のポジ型レジスト材料を用いた1回目のレジストパターン(1回目のレジスト膜)をベークによってカーバメート構造を有する繰り返し単位から発生したアミン化合物で酸に対して不活性化し、その上に炭素数3~8のアルコール、又は炭素数3~8のアルコール及び炭素数6~12のエーテルを溶媒とする第2のポジ型レジスト材料を塗布し、1回目と2回目のレジスト膜のミキシングを防止し、更に2回目の光照射で1回目のレジストパターンに酸が発生しても、前記不活性化処理のために1回目のレジストパターンが2回目の現像液に溶解しないパターン形成方法を見出した。

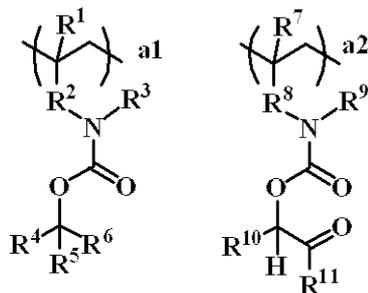
【0017】

従って、本発明は、下記のパターン形成方法及びこれに用いるレジスト材料を提供する。

請求項1:

ラク톤を密着性基として有する繰り返し単位、酸不安定基を有する繰り返し単位及び下記一般式(1)中のa1又はa2で表されるカーバメート構造を有する繰り返し単位を共重合してなる高分子化合物と、光酸発生剤を含む第1のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して、第1のレジスト膜を形成する工程と、前記第1のレジスト膜を高エネルギー線で露光した後、加熱処理(PEB)し、現像液を用いて前記第1のレジスト膜を現像して第1のレジストパターンを形成する工程と、第1のレジストパターンを100~200で3~200秒間加熱して酸に対して不活性化し、前記基板上的前記第1のレジストパターン上に炭素数3~8のアルコール、又は炭素数3~8のアルコール及び炭素数6~12のエーテルを溶媒とする第2のポジ型レジスト材料を塗布して、第2のレジスト膜を形成する工程と、前記第2のレジスト膜を高エネルギー線で露光し、PEB後、現像液を用いて前記第2のレジスト膜を現像して第2のレジストパターンを形成する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^7 は水素原子又はメチル基である。 R^2 、 R^8 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又は $-C(=O)-R^{12}-$ である。 R^{12} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、又は炭素数2~12のアルケニレン基

10

20

30

40

50

であり、 R^3 、 R^9 は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は R^2 、 R^8 が $-C(=O)-R^{12}-$ の場合は R^{12} と結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、又は炭素数7～14のアラルキル基で、これらが炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環、カーボネート基、マレイミド基、アミド基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はスルホ基を含んでいてもよく、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^4 と R^6 とが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いてもよいが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の全てが水素原子、全てがアルキル基になることはない。 R^{10} 、 R^{11} は炭素数6～14のアリール基、又は炭素数7～14のアラルキル基で、炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。)

10

請求項2：

前記第1のレジストパターンのパターンが形成されていないスペース部分に前記第2のレジストパターンを形成することによって、前記第1のレジストパターンと前記第2のレジストパターンとの間の距離を縮小させることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

請求項3：

前記第2のレジストパターンを、前記第1のレジストパターンと交差させて形成することを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

20

請求項4：

前記第1のレジストパターンのパターンが形成されていない部分に、前記第1のレジストパターンとは異なる方向に、前記第2のレジストパターンが形成されることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

請求項5：

第1のレジストパターンの露光、第2のレジストパターンの露光の少なくともどちらか一方あるいは両方が水を用いた液浸リソグラフィ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。

請求項6：

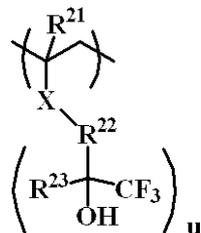
炭素数3～8のアルコール、又は炭素数3～8のアルコール及び炭素数6～12のエーテルを溶媒とする第2のポジ型レジスト材料に用いられるベースポリマーが、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

30

請求項7：

2, 2, 2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位が、下記一般式(2)で示されるものであることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

【化2】



40

(式中、 R^{21} は水素原子又はメチル基、Xは単結合、 $-O-$ 又は $-C(=O)-O-$ で、uは1又は2である。 R^{22} はuが1の場合、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、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、 R^{23} と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い。uが2の場合、 R^{22}

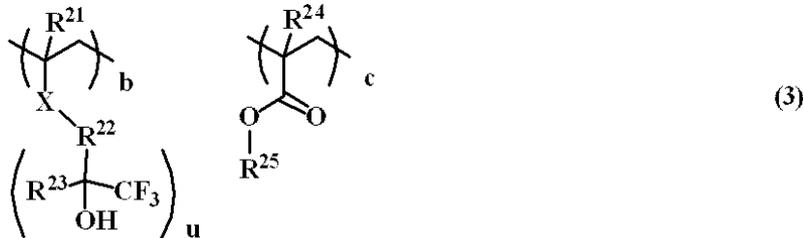
50

は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。R²³は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、R²²と結合する場合は炭素数1～6のアルキレン基を示す。)

請求項8:

下記一般式(3)で示される2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位bと酸不安定基を有する繰り返し単位cとを共重合した高分子化合物をベースポリマーとすることを特徴とする請求項6又は7に記載のパターン形成方法。

【化3】



10

(式中、R²¹は水素原子又はメチル基、Xは単結合、-O-又は-C(=O)-O-で、uは1又は2である。R²²はuが1の場合、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、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、R²³と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い。uが2の場合、R²²は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。R²³は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、R²²と結合する場合は炭素数1～6のアルキレン基を示す。R²⁴は水素原子又はメチル基であり、R²⁵は酸不安定基である。0 < b < 1.0、0 < c < 1.0、0 < b + c < 1.0の範囲である。)

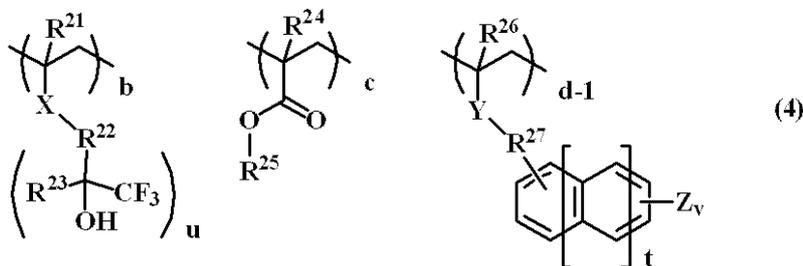
20

請求項9:

下記一般式(4)で示される、2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位bと、酸不安定基を有する繰り返し単位cと、フェノール基、カルボキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基又はカルボキシナフチル基を有する繰り返し単位d-1とを共重合した高分子化合物をベースポリマーとすることを特徴とする請求項6又は7に記載のパターン形成方法。

30

【化4】



40

(式中、R²¹は水素原子又はメチル基、Xは単結合、-O-又は-C(=O)-O-で、uは1又は2である。R²²はuが1の場合、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、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、R²³と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い。uが2の場合、R²²は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。R²³は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、R²²と結合する場合は炭素数1～6のアルキレン基を示す。R²⁴は水素原子又はメチル基であり、R²⁵は酸不安定基である。R²⁶は水素原子又はメチル基であり、Yは単結合、-C(=O)-O-又は-C(=O)-NH-、R²⁷は単結合、又は炭素数1～6の

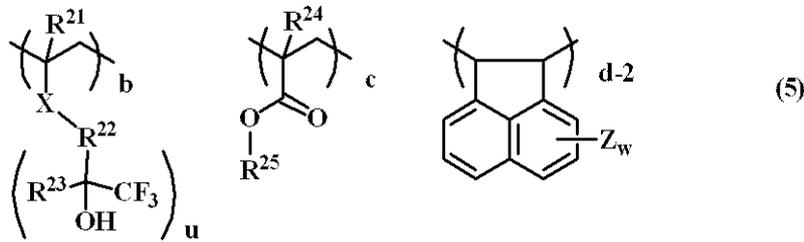
50

直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。Zはヒドロキシ基又はカルボキシル基である。
tは0又は1であり、u、vは1又は2であり、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < (d - 1) < 1.0$ 、 $0 < b + c + (d - 1) < 1.0$ の範囲である。)

請求項 1 0 :

下記一般式(5)で示される、2, 2, 2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基を有する繰り返し単位bと、酸不安定基を有する繰り返し単位cと、ヒドロキシアセナフチレン又はカルボキシアセナフチレンを重合してなる繰り返し単位d-2とを共重合した高分子化合物をベースポリマーとすることを特徴とする請求項6又は7に記載のパターン形成方法。

【化5】



(式中、 R^{21} は水素原子又はメチル基、Xは単結合、 $-O-$ 又は $-C(=O)-O-$ で、
uは1又は2である。 R^{22} はuが1の場合、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、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、 R^{22}
 R^{23} と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い。uが2の場合、 R^{22}
は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した
基である。 R^{23} は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基である
が、 R^{22} と結合する場合は炭素数1~6のアルキレン基を示す。 R^{24} は水素原子又はメ
チル基であり、 R^{25} は酸不安定基である。Zはヒドロキシ基又はカルボキシル基である。
u、wは1又は2であり、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < (d - 2) < 1.0$ 、
 $0 < b + c + (d - 2) < 1.0$ の範囲である。)

請求項 1 1 :

炭素数3~8のアルコールが、n-プロパノール、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-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、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-ペンタノール、シクロペンタノール、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-エチル-1-ブタノール
、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペ
ンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチ
ル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール
、4-メチル-3-ペンタノール、1-ヘプタノール、シクロヘキサノール、オクタノ
ールから選ばれる1種あるいは2種以上であることを特徴とする請求項1~10のいずれか
1項に記載のパターン形成方法。

請求項 1 2 :

炭素数6~12のエーテルが、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシル
エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、
ジ-n-ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエー
テル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-secブチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエー
テル、ジ-tert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、アニソール、2-メ
チルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、2, 3-ジメチルアニ
ソール、2, 4-ジメチルアニソール、3, 4-ジメチルアニソール、2, 5-ジメチル

10

20

30

40

50

アニソール、2,6-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、3,6-ジメチルアニソール、2,3,4-トリメチルアニソール、2,3,6-トリメチルアニソール、2,4,6-トリメチルアニソール、2,4,5,6-テトラメチルアニソール、2-エチルアニソール、3-エチルアニソール、4-エチルアニソール、2-イソプロピルアニソール、3-イソプロピルアニソール、4-イソプロピルアニソール、4-プロピルアニソール、2-ブチルアニソール、3-ブチルアニソール、4-ブチルアニソール、2-tert-ブチルアニソール、3-tert-ブチルアニソール、4-tert-ブチルアニソール、ペンタメチルアニソール、2-ビニルアニソール、3-ビニルアニソール、4-メトキシスチレン、エチルフェニルエーテル、プロピルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、エチル-3,5-キシリルエーテル、エチル-2,6-キシリルエーテル、エチル-2,4-キシリルエーテル、エチル-3,4-キシリルエーテル、エチル-2,5-キシリルエーテル、メチルベンジルエーテル、エチルベンジルエーテル、イソプロピルベンジルエーテル、プロピルベンジルエーテル、メチルフェネチルエーテル、エチルフェネチルエーテル、イソプロピルフェネチルエーテル、プロピルフェネチルエーテル、ブチルフェネチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、アリルフェニルエーテル、ビニルベンジルエーテル、アリルベンジルエーテル、ビニルフェネチルエーテル、アリルフェネチルエーテル、4-エチルフェネチルエーテル、tert-ブチルフェニルエーテルから選ばれる1種あるいは2種以上であることを特徴とする請求項1~1.1のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

10

請求項1.3:

20

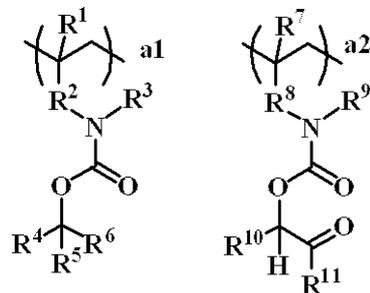
炭素数3~8のアルコール、又は炭素数3~8のアルコール及び炭素数6~12のエーテルは、第1のレジストパターンを溶解させず、かつ、第2のレジスト材料を溶解させ、炭素数3~8のアルコール、又は炭素数3~8のアルコール及び炭素数6~12のエーテルを第1のレジスト膜上に30秒間ディスペンスし、スピンドライと130以下のベークによって前記溶媒を乾燥した後の第1のレジストパターンの膜減り量が10nm以下であることを特徴とする請求項1~1.2のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

請求項1.4:

ラク톤を密着性基として有する繰り返し単位と、酸不安定基を有する繰り返し単位と、下記一般式(1)中のa1又はa2で示される繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物と、光酸発生剤と、有機溶媒を含有することを特徴とするレジスト材料。

30

【化6】



40

(式中、R¹、R⁷は水素原子又はメチル基である。R²、R⁸は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又は-C(=O)-R¹²-である。R¹²は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、又は炭素数2~12のアルケニレン基であり、R³、R⁹は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又はR²、R⁸が-C(=O)-R¹²-の場合はR¹²と結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。R⁴、R⁵、R⁶は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~14のアリール基、又は炭素数7~14のアラルキル基で、これらが炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン

50

環、カーボネート基、マレイミド基、アミド基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又はスルホ基を含んでいてもよく、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^4 と R^6 とが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いてもよいが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の全てが水素原子、全てがアルキル基になることはない。 R^{10} 、 R^{11} は炭素数 6 ~ 14 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 14 のアラルキル基で、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。))

【 0 0 1 8 】

このようなパターン形成方法を適用することによって、第 1 のレジストパターンの変形を起すことなく 2 回の露光によるダブルパターンニングによって第 1 のレジストパターンのスペース部分に第 2 のレジストパターンを形成することが可能になる。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、ラク톤を密着性基として有する繰り返し単位と、酸不安定基を有する繰り返し単位と、カーバメート構造を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を含む第 1 のポジ型レジスト材料を基板上に塗布して、第 1 のレジスト膜を形成し、前記第 1 のレジスト膜を高エネルギー線で露光した後、加熱処理 (P E B) し、現像液を用いて前記第 1 のレジスト膜を現像して第 1 のレジストパターンを形成し、第 1 のレジストパターンの加熱によってカーバメート構造を有する繰り返し単位より塩基を発生させて酸に対して不活性化し、前記基板上前記第 1 のレジストパターン上に炭素数 3 ~ 8 のアル

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】本発明のダブルパターンニング方法の一例を説明する断面図であり、A は、基板上に被加工層、ハードマスク、レジスト膜を形成した状態、B は、レジスト膜を露光、現像した状態、C は、レジスト膜を酸に対して不活性化した状態、D は、第 2 のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、E は、ハードマスクをエッチングした状態、F は、被加工層をエッチングした状態を示す。

30

【図 2】本発明のダブルパターンニング方法の一例を説明する概略図であり、A は、第 1 のパターン形成後、B は第 2 のパターン形成後の状態を示す。

【図 3】本発明のダブルパターンニング方法の一例を説明する概略図であり、A は、第 1 のパターン形成後、B は第 2 のパターン形成後の状態を示す。

【図 4】従来のダブルパターンニング方法の一例を説明する断面図であり、A は、基板上に被加工層、ハードマスク、レジスト膜を形成した状態、B は、レジスト膜を露光、現像した状態、C は、ハードマスクをエッチングした状態、D は、第 2 のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、E は、被加工層をエッチングした状態を示す。

40

【図 5】従来のダブルパターンニング方法の他の例を説明する断面図であり、A は、基板上に被加工層、第 1 及び第 2 のハードマスク、レジスト膜を形成した状態、B は、レジスト膜を露光、現像した状態、C は、第 2 のハードマスクをエッチングした状態、D は、第 1 のレジスト膜を除去して第 2 のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、E は、第 1 のハードマスクをエッチングした状態、F は、被加工層をエッチングした状態を示す。

【図 6】従来のダブルパターンニング方法の別の例を説明する断面図であり、A は、基板上に被加工層、ハードマスク、レジスト膜を形成した状態、B は、レジスト膜を露光、現像

50

した状態、Cは、ハードマスクをエッチングした状態、Dは、第1のレジスト膜を除去して第2のレジスト膜を形成後、このレジスト膜を露光、現像した状態、Eは、更にハードマスクをエッチングした状態、Fは、被加工層をエッチングした状態を示す。

【図7】ダブルパターニング評価(1)で評価したレジストパターンの平面図である。

【図8】ダブルパターニング評価(2)で評価したレジストパターンの平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明者らは、2回の露光と現像によって半分のピッチのパターンを得るダブルパターニングリソグラフィにおいて、1回のドライエッチングによって基板を加工するためのポジ型レジスト材料及びこれを用いるパターニング方法の鋭意検討を行った。

10

【0022】

即ち、本発明者らは、第1のポジ型レジスト材料を用い、露光と現像によって第1のパターンを形成後、加熱によって塩基化合物を発生させて酸を中和し、前記基板上的前記第1のレジストパターン上に炭素数3~8のアルコール、又は炭素数3~8のアルコールと炭素数6~12のエーテルの混合溶媒を溶媒とする第2のポジ型レジスト材料を塗布し、露光と現像によって第1のレジストパターンを保持したままで第2のレジストパターンを形成することによって第1のレジストパターンと第2のレジストパターンのピッチを半分にするダブルパターニングを行い、一度のドライエッチングによって基板を加工することが可能であることを見出し、本発明を完成させたものである。

20

【0023】

前記第1及び第2のポジ型レジスト材料は、化学増幅ポジ型レジスト材料であり、少なくとも第1のポジ型レジスト材料は、第2のポジ型レジスト材料の溶剤に溶解しないことが必要である。第1のポジ型レジスト材料のベースポリマーとして、ラクトンを主要な密着性基として有している場合、アルコールやエーテル系の溶剤には溶解しない。一方、第2のレジスト材料としてアルコールやエーテル系の溶剤に溶解するようにするためにはベースポリマーとして弱酸性のヒドロキシ基の存在が必須である。弱酸性のヒドロキシ基とは、2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基で表されるヘキサフルオロアルコール基、あるいはフェノール基、カルボキシル基である。ベンゼン環は波長193nmに強い吸収があるためレジスト用のベースポリマーとしては用いることができないが、あるいは共重合したとしても少量であるが、ナフタレン環であれば吸収最大波長が長波長側にシフトするために適用することができる。

30

【0024】

これまで提案されてきた前述の第1のレジストパターンの不溶化方法は、加熱処理による架橋反応の硬化による。架橋を行うための加熱処理は、一般的には140以上の高温で行われることが多く、ガラス転移点以上の温度で加熱すればパターンのフローが起きるし、酸不安定基の脱保護によるパターンのシュリンクが起こる。パターンのシュリンクによりラインの線幅や、パターンの高さや、パターンの長さが縮小したり、エルボパターンのコーナー部分が丸く変形する問題が生じる。パターンの変形を抑えるためには、加熱処理を伴わない、あるいはパターンが変形しない程度の低い温度での第1レジストパターンの不溶化が望まれている。

40

【0025】

第2パターンの露光時に、第1パターンには光が照射される。第2レジスト材料として第1レジストパターンを溶解させない溶剤を用いると第2レジスト材料の塗布時に第1レジストパターンとのミキシングや溶解を防ぐことはできるが、第1レジストパターン内に発生した酸によって第2レジスト膜の現像時に第1レジストパターンは溶解消失してしまう。

【0026】

ここで、第1レジストパターン内に2回目の露光によって発生する酸に対して過剰なアミン成分が存在していると、第2レジスト膜露光時に発生した酸を不活性化、即ち中和し、第2レジスト膜現像時に第1レジストパターンを溶解させることがない。フォトレジス

50

ト材料として、コントラストを上げ、酸拡散を抑制させる目的でアミンクエンチャーが添加されているが、酸発生剤よりは少量である。第1パターン内に酸発生剤の分解で生じる酸よりも多くのアミンを存在させるためには、第1レジスト材料として熱塩基発生剤を添加しておき、第1パターン形成後の加熱によって第1パターン内にアミン化合物を発生させてやる方法が考えられる。更には、アミン化合物がポリマーの主鎖に結合していれば、アミンが蒸発しないために酸の中和能を高くすることができる。このためには、レジストのベース樹脂として、共重合可能な塩基発生剤が必要である。

【0027】

塩基発生剤としては、感光性が無く、それ自身が塩基性でなく、100～200の加熱によって分解し、アミン類を発生させ、共重合可能な二重結合を有する化合物が理想的である。アミンとカルボン酸の塩や、アミンとスルホン酸の塩は感光性が無く、熱塩基発生剤として機能するが、レジスト膜の光露光で発生したフルオロスルホン酸とイオン交換することによってクエンチャーとして機能するために不適である。特開2001-166476号公報記載のt-ブチルカーバメート系のアミン化合物は、酸によって分解し、アミン化合物を生成する。ポストエクスポジチャーベーク(PEB)中にアミンが生成してしまうと、この段階でアミンが消失してしまうので好ましくない。メチルカーバメートは熱安定性に優れるため、分解させるために200以上の高温の熱処理が必要になる。200以上の高温処理を行うと、レジストパターンが熱フローしてしまうか、酸不安定基の分解によるシュリンクが起きる。ベンジルカーバメート型、ベンゾインカーバメート型の塩基発生剤は熱分解温度が150前後かそれ以下なので、本発明の目的のためには好ましく用いられる。100未満の温度で塩基が発生する場合は、スピンコート後のプリベークでアミンが発生し、1回目のフォトレジストの感度が低下するので好ましくない。アミンを触媒としてアミン化合物を発生させるアミン増殖剤は本発明の目的において好ましく用いることができる。アミン増殖剤については特開2000-330270号公報、特開2002-265531号公報に記載されている。更に本発明の目的のためには、重合性二重結合を有するベンジルカーバメート型、ベンゾインカーバメート型塩基発生剤を共重合させる必要がある。

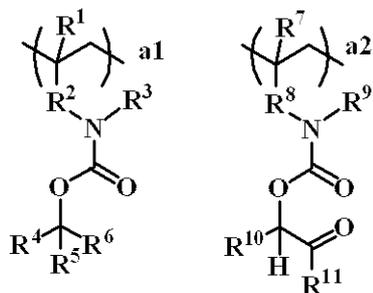
【0028】

従って、本発明において、第1のレジストパターンを形成するための第1のポジ型レジスト材料を構成するベース樹脂としては、ラク톤を密着性基として有する繰り返し単位と、酸不安定基を有する繰り返し単位と、カーバメート構造を有する繰り返し単位とを有する高分子化合物を使用する。

【0029】

ここで、カーバメート構造を有する繰り返し単位は、下記一般式(1)中のa1又はa2で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【化7】



(式中、 R^1 、 R^7 は水素原子又はメチル基である。 R^2 、 R^8 は単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又は $-C(=O)-R^{12}-$ である。 R^{12} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、又は炭素数2～12のアルケニレン基であり、 R^3 、 R^9 は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル

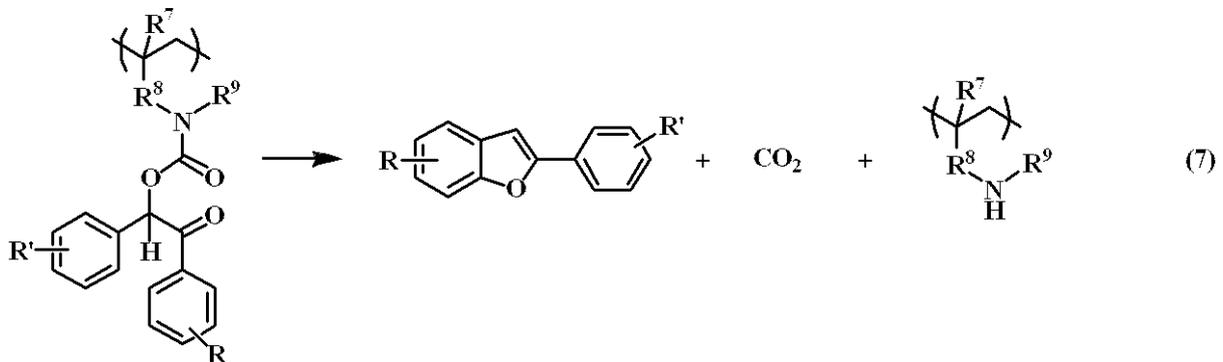
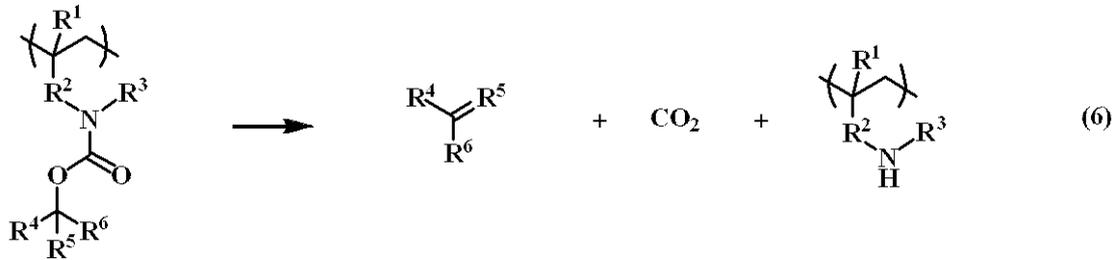
基、又は R^2 、 R^8 が $-C(=O)-R^{12}$ - の場合は R^{12} と結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。この場合の環は、炭素数 3 ~ 8 と窒素原子 1 個との非芳香環であることが好ましい。 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 14 のアラルキル基で、これらが炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環、カーボネート基、マレイミド基、アミド基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又はスルホ基を含んでいてもよく、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^4 と R^6 とが結合してこれらが結合する炭素原子と共に環、特に炭素数 3 ~ 10 の非芳香環又は芳香環を形成していてもよいが、 R^4 、 R^5 、 R^6 の全てが水素原子、全てがアルキル基になることはない。 R^{10} 、 R^{11} は炭素数 6 ~ 14 のアリール基、又は炭素数 7 ~ 14 のアラルキル基で、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。なお、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ である。) 10

【0030】

一般式(1)で示される重合性二重結合を有するカーバメート型塩基発生剤は下記一般式(6)、ベンゾインカーバメート型塩基発生剤は下記一般式(7)に示される分解機構でアミンを生成する。分解によって炭酸ガスと2級あるいは1級のポリマー主鎖に結合したアミン化合物とその他化合物が生成される。 20

【0031】

【化8】

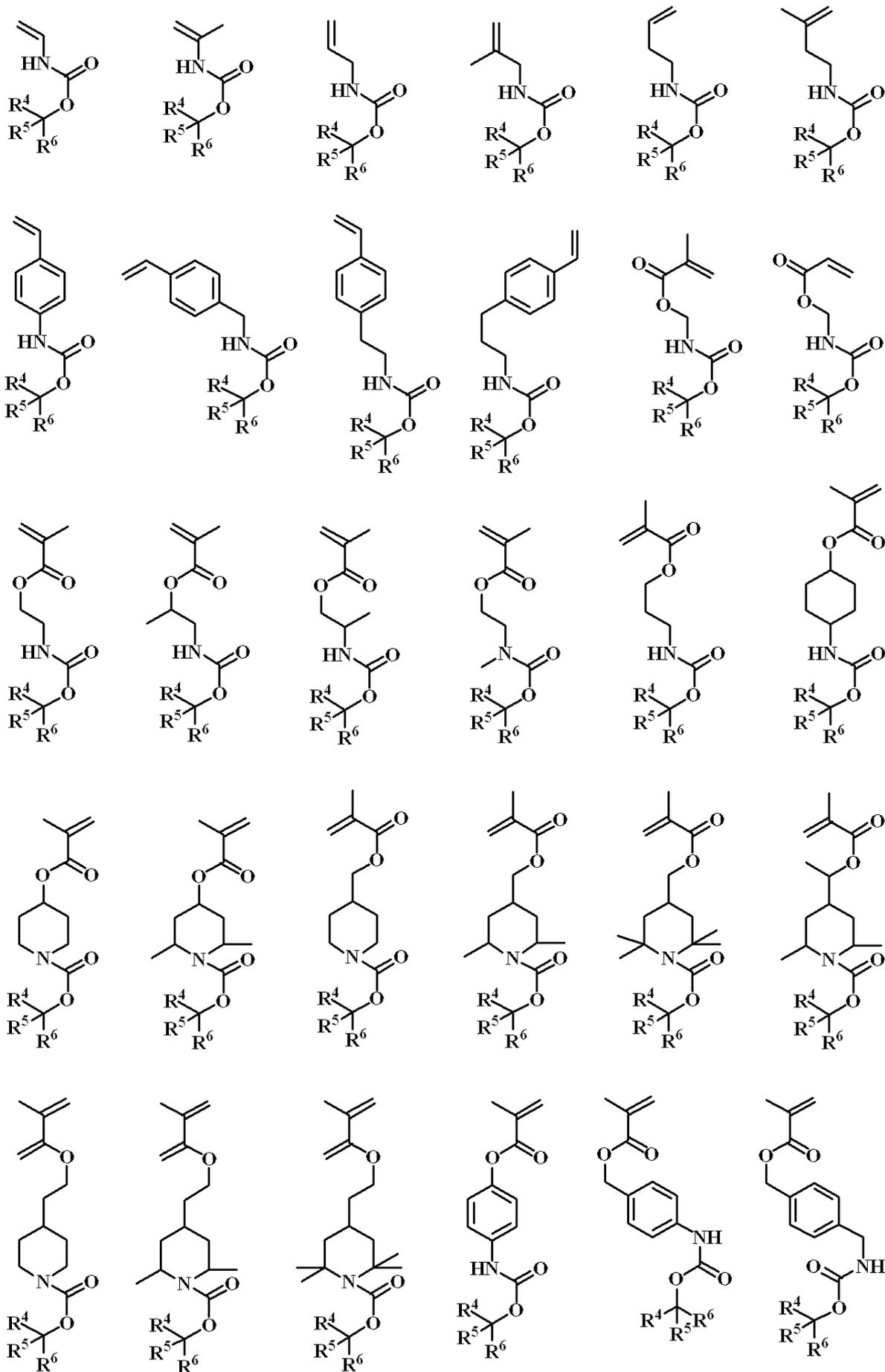


(式中、 $R^1 \sim R^9$ は前述の通りである。 R 、 R' は水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボニル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基を含んでもよい。) 40

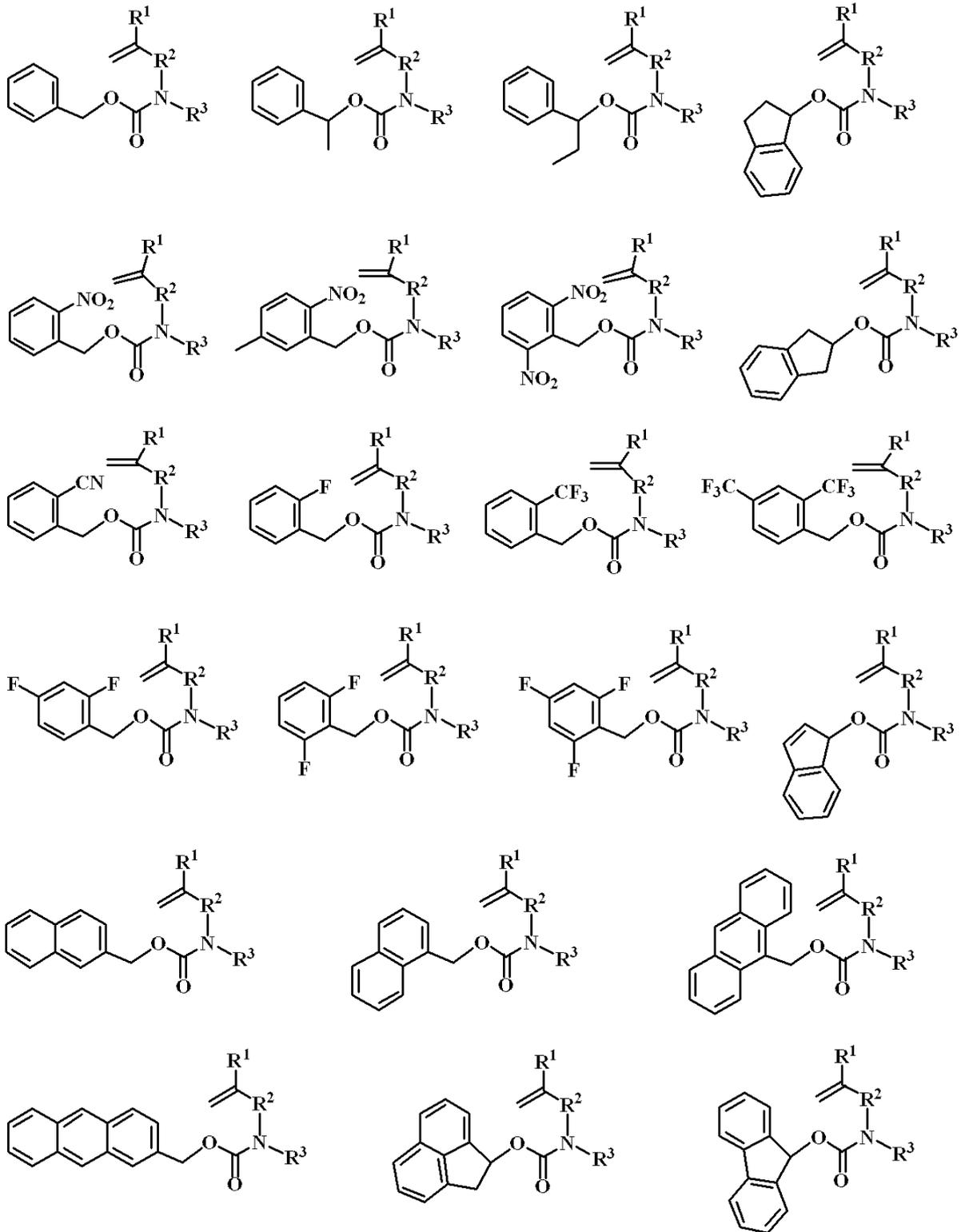
【0032】

一般式(1)の繰り返し単位 a_1 に示されるカーバメート型塩基発生剤を得るためのモノマーは、具体的には下記に例示される。下記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は前述の通りである。

【化 9】

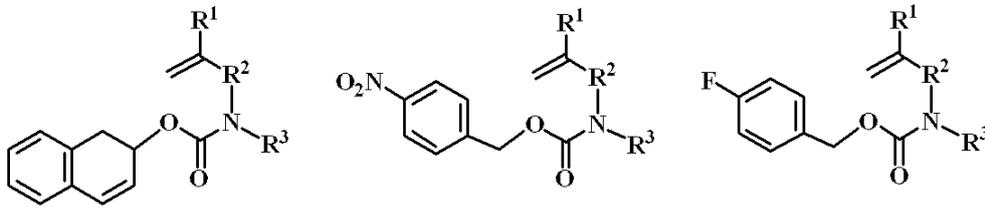
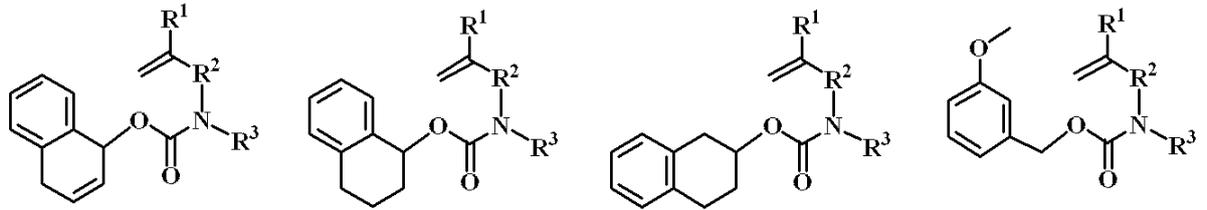


【化10】

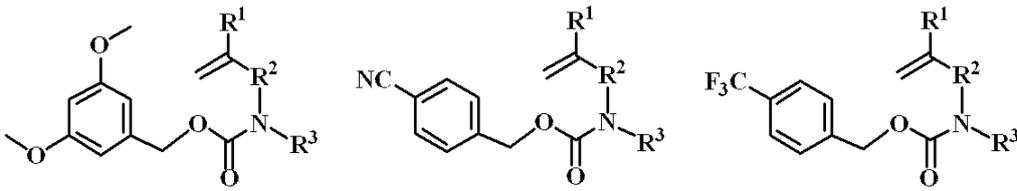


【0034】

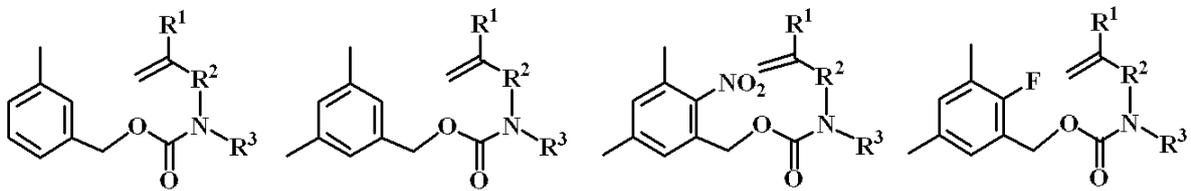
【化 1 1】



10

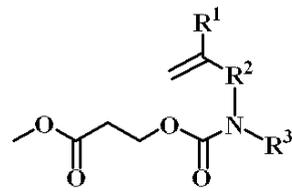
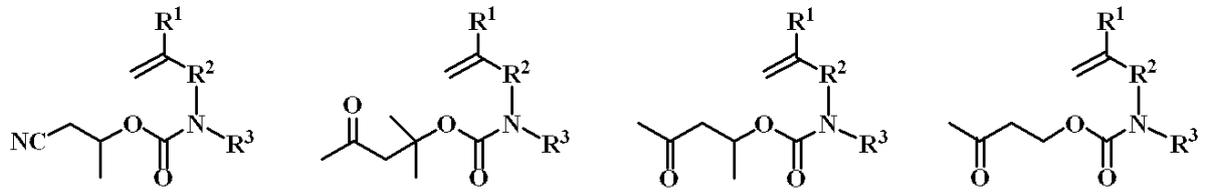
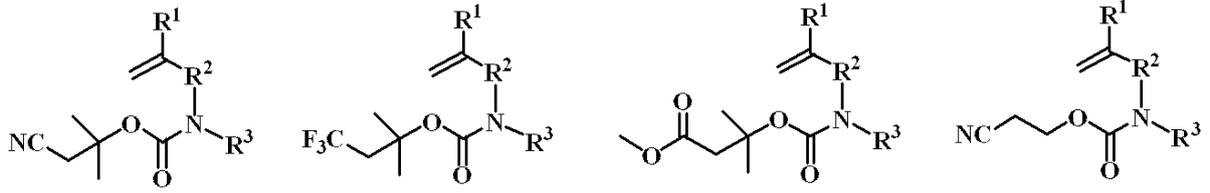


20



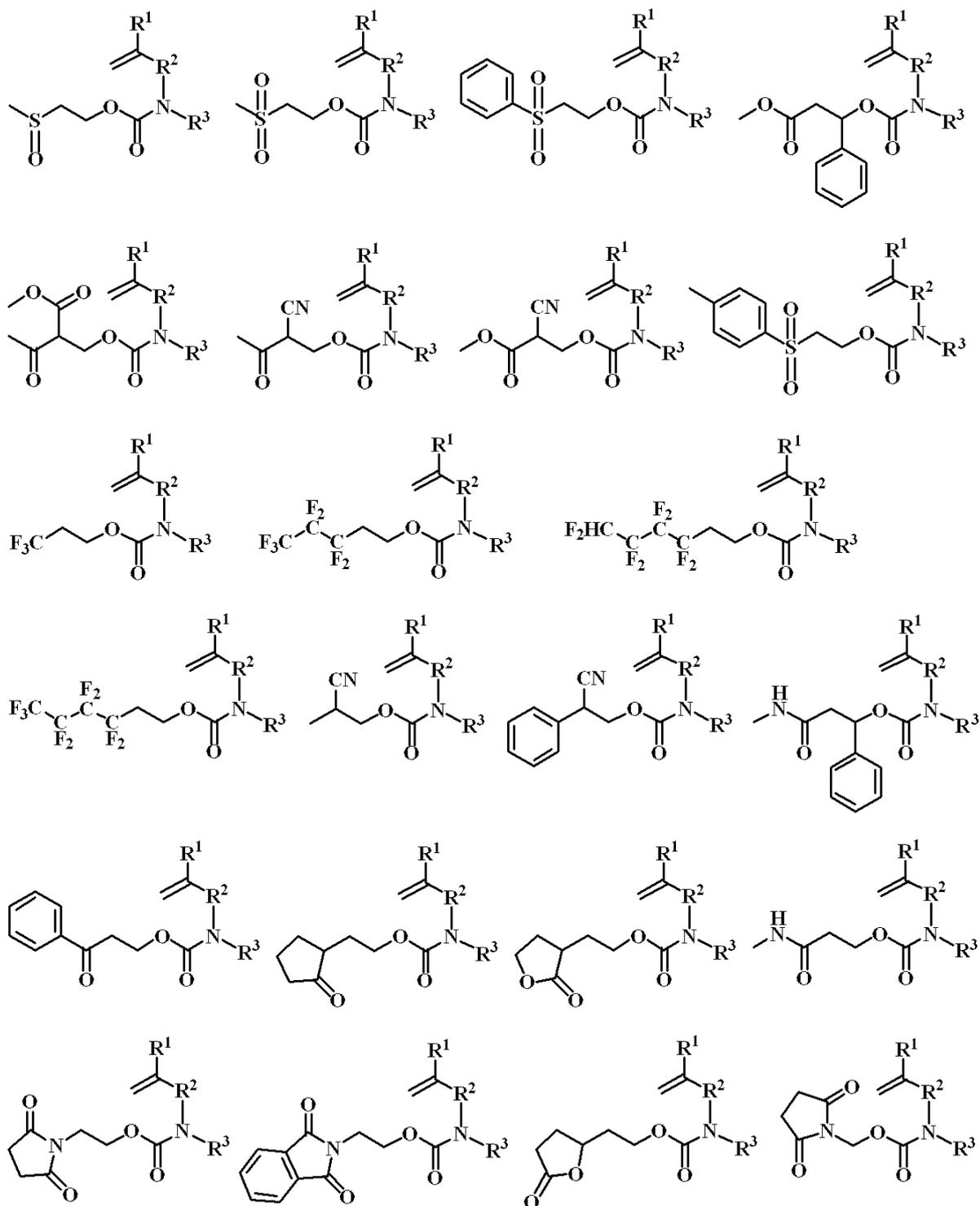
【 0 0 3 5 】

【化 1 3】



【 0 0 3 7】

【化 1 4】



10

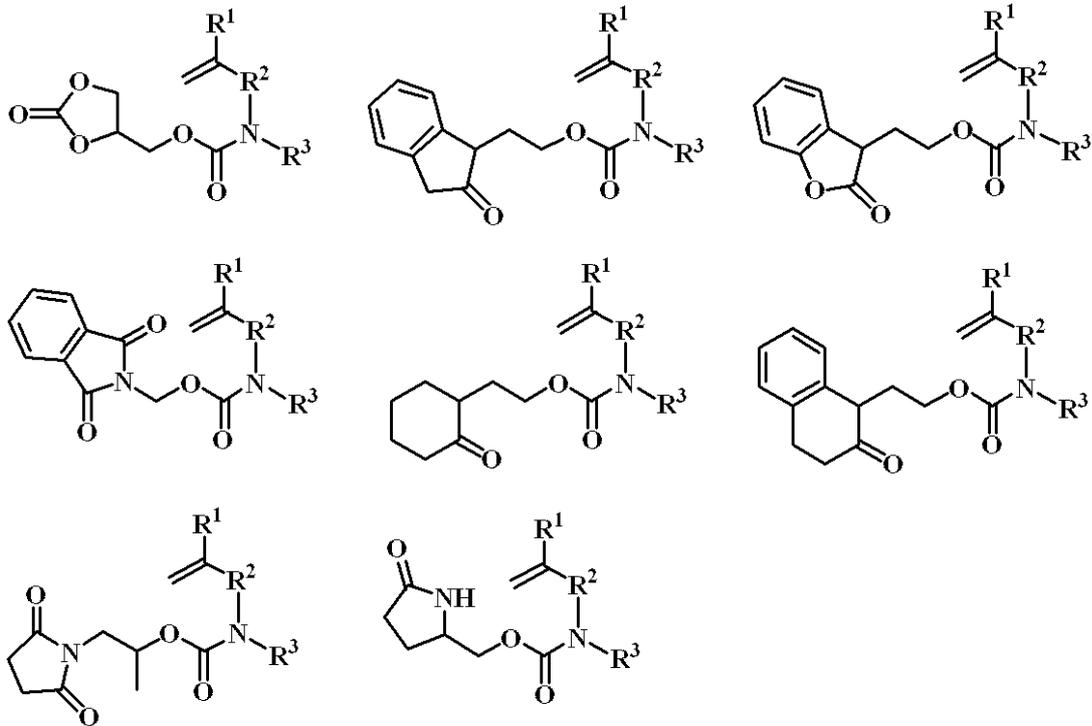
20

30

40

【 0 0 3 8 】

【化 15】



10

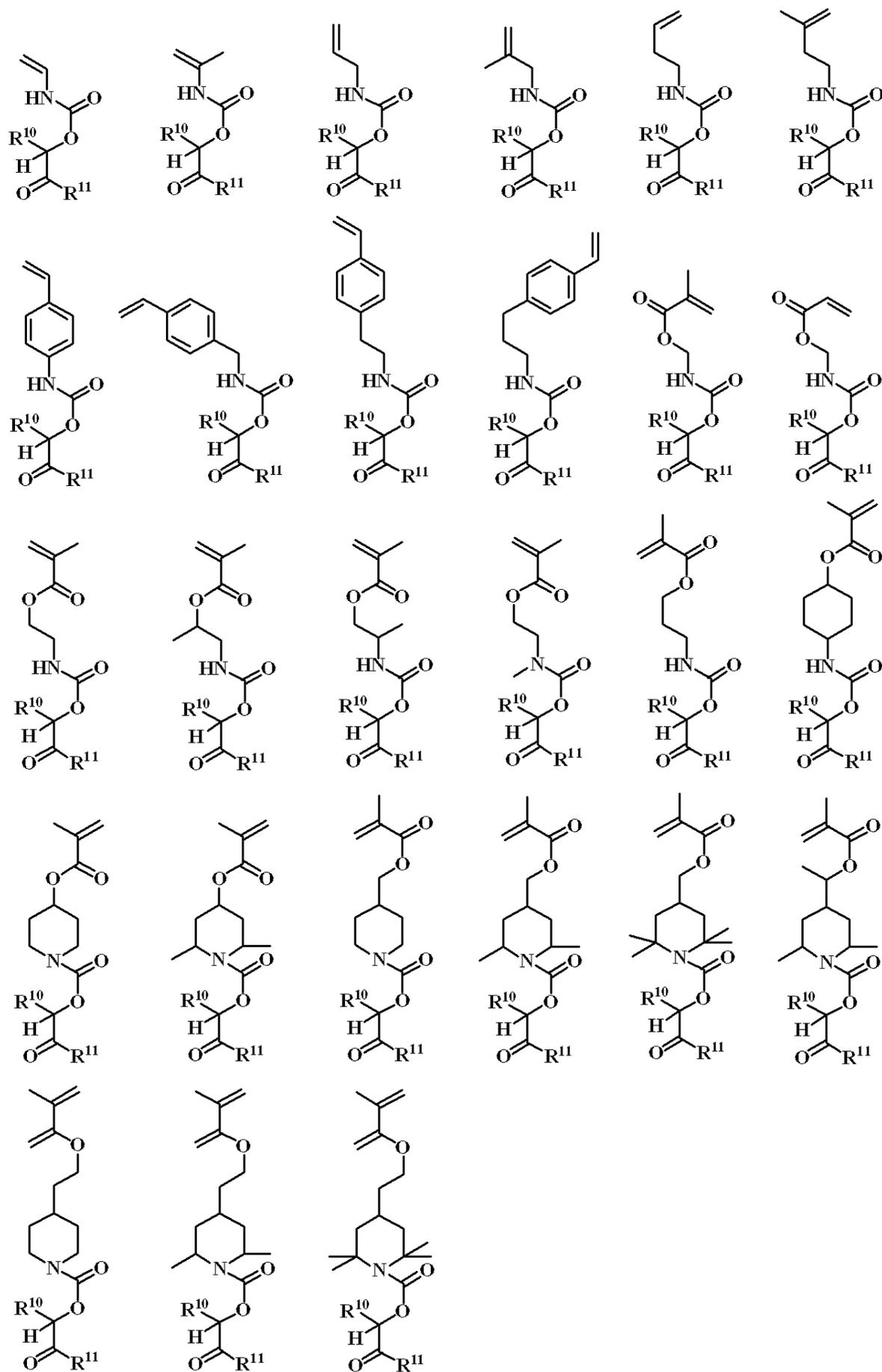
20

【0039】

一般式(1)の繰り返し単位 a 2 に示されるベンゾインカーバメート型塩基発生剤を得るためのモノマーは、具体的には下記に例示される。下記式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は前述の通りである。

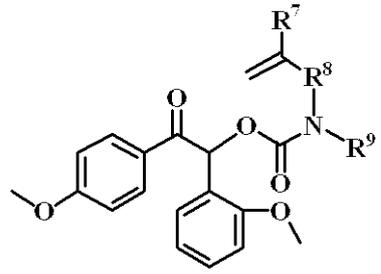
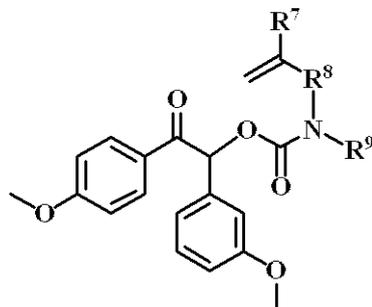
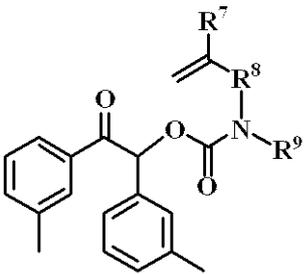
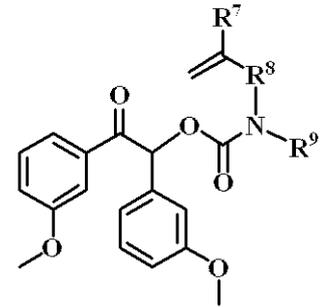
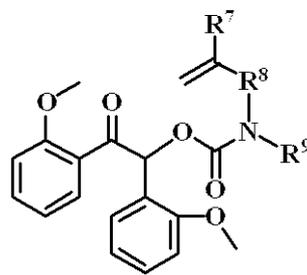
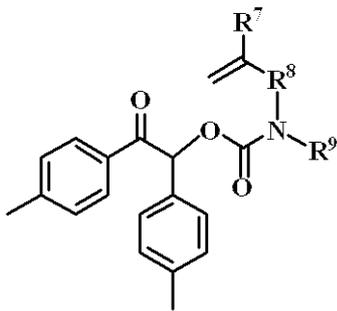
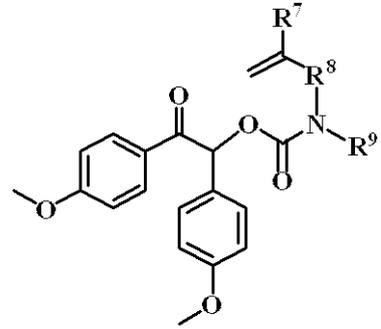
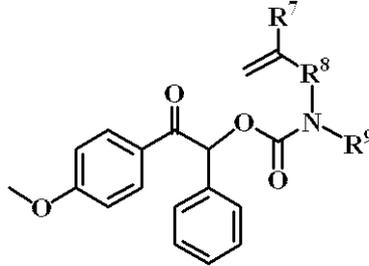
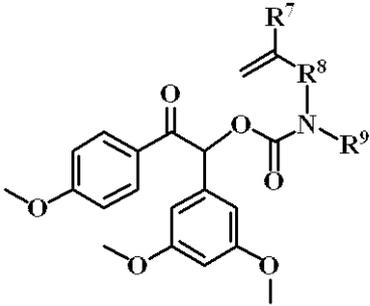
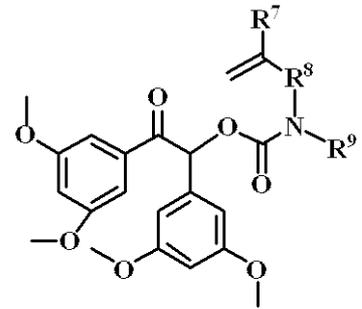
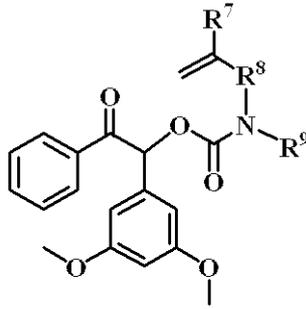
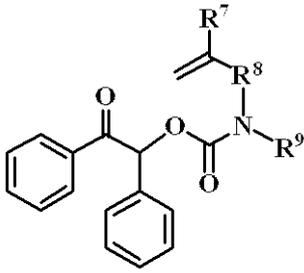
【0040】

【化 1 6】



【 0 0 4 1 】

【化 17】



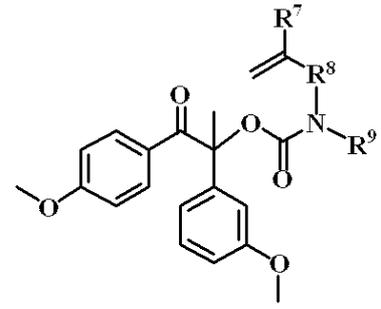
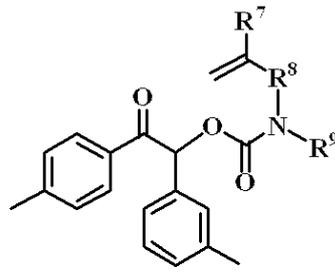
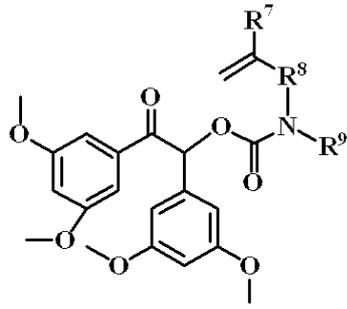
【 0 0 4 2 】

10

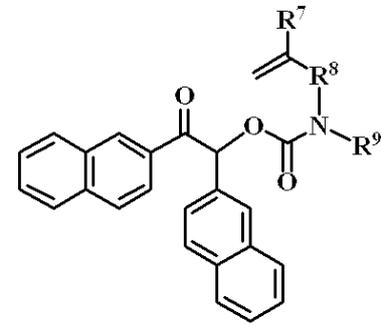
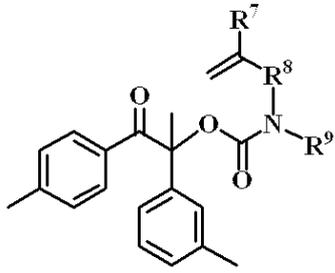
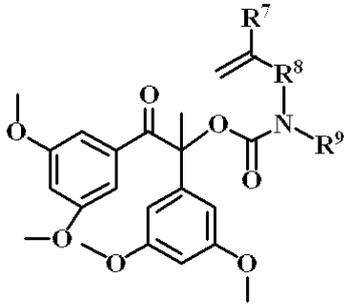
20

30

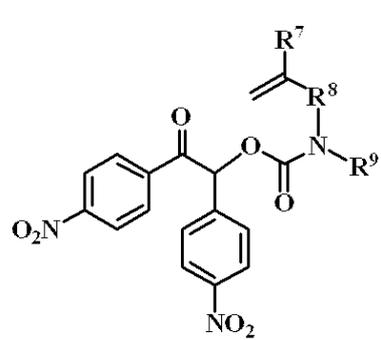
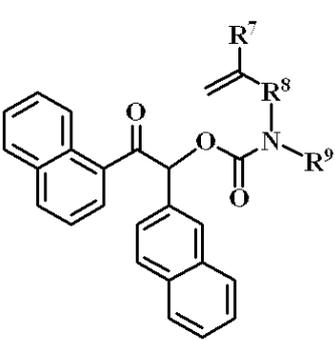
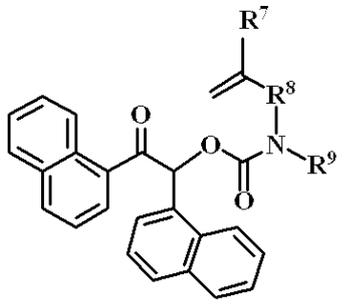
【化 1 8】



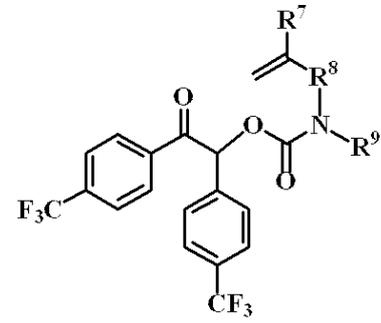
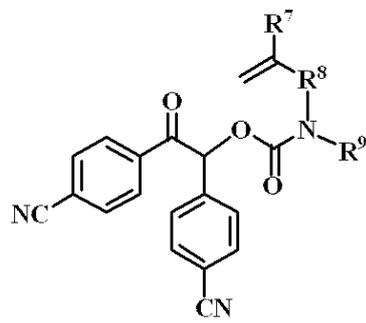
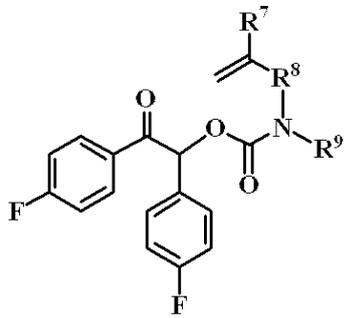
10



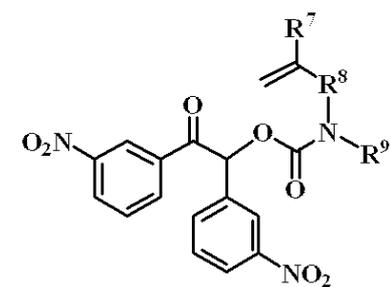
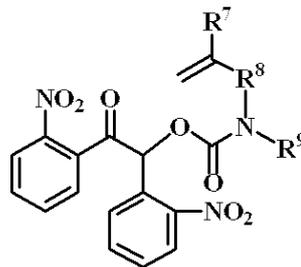
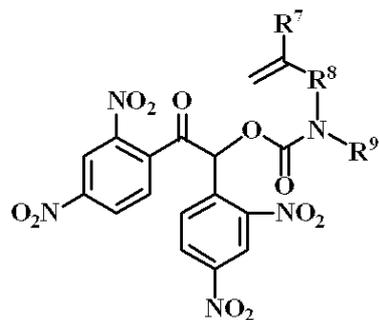
20



30



40



【 0 0 4 3】

50

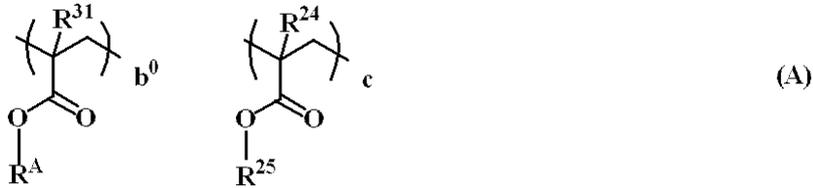
o-ニトロベンジルカーバメート、ベンゾインカーバメートは光塩基発生剤として知られているが、熱塩基発生剤としても機能する。o-ニトロベンジルカーバメート、ベンゾインカーバメートの光照射による塩基発生効率、トリフェニルスルホニウムオニウム塩の光照射の酸発生効率に比べて1/2~1/4程度なので、トリフェニルスルホニウムオニウム塩系の光酸発生剤と組み合わせた場合は、露光後大半のo-ニトロベンジルカーバメートが分解せずに残っており、加熱によって塩基を発生させることができる。

【0044】

第1のレジストパターンを形成するためのレジスト材料は、ベース樹脂として、更にラク톤を密着性基として有する繰り返し単位 b^0 と、酸不安定基を有する繰り返し単位 c を有するものが用いられ、下記式(A)で示されるものが好ましい。

10

【化19】



(式中、 R^{31} 、 R^{24} は水素原子又はメチル基、 R^A はラクトン構造を有する1価の有機基、 R^{25} は酸不安定基であり、 $0 < b^0 < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < b^0 + c < 1.0$ の範囲である。)

20

【0045】

上記繰り返し単位 b^0 としては、後述する繰り返し単位 e で示したもののうち、ラクトン構造を有するものと同様のものが例示される。なお、繰り返し単位 c については後述する。また、上記第1のレジスト材料のベース樹脂は、繰り返し単位 b^0 、 c に加えて後述するラクトン構造を持たない繰り返し単位 e を有していてもよい。

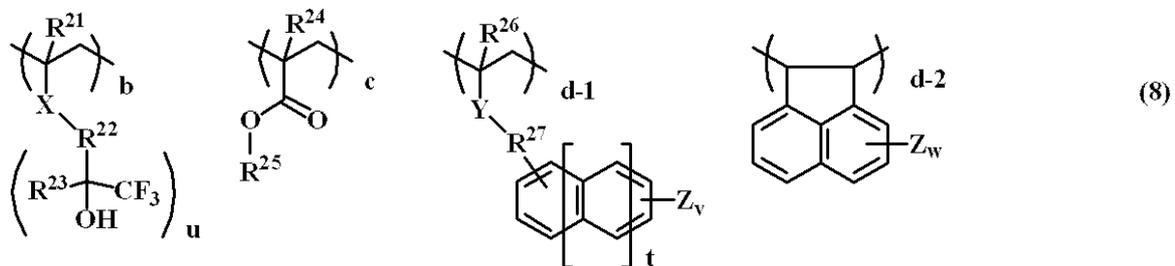
【0046】

2回目の露光に用いられるレジスト材料としては、1回目のレジストパターンを溶解させない炭素数3~8のアルコール、又は炭素数3~8のアルコール及び炭素数6~12のエーテルに溶解する必要がある。これらの溶媒に溶解させるためには2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル基、あるいはヒドロキシ又はカルボキシル基を有するナフチル基が必須であり、少なくとも下記一般式(8)で示される共重合体で構成される。

30

【0047】

【化20】



40

(式中、 R^{21} 、 R^{24} 、 R^{26} は水素原子又はメチル基、 X は単結合、 $-O-$ 又は $-C(=O)-O-$ 、 u は1又は2である。 R^{22} は $u=1$ の場合、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、エステル基、エーテル基、又はフッ素原子を有していてもよく、 R^{23} と結合してこれらが結合する炭素原子と共に非芳香環を形成してもよい。 $u=2$ の場合、 R^{22} は上記アルキレン基からこのアルキレン基の炭素原子に結合する水素原子が1個脱離した基である。 R^{23} は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、又はトリフルオロメチル基であるが、 R^{22} と結合する場合は炭素数1~6のアルキレン基を示す。 R^{25} は酸不安定基であり、 R^{26} は水素原子又はメチル基であり、 Y は単結合、 $-C(=O)-$

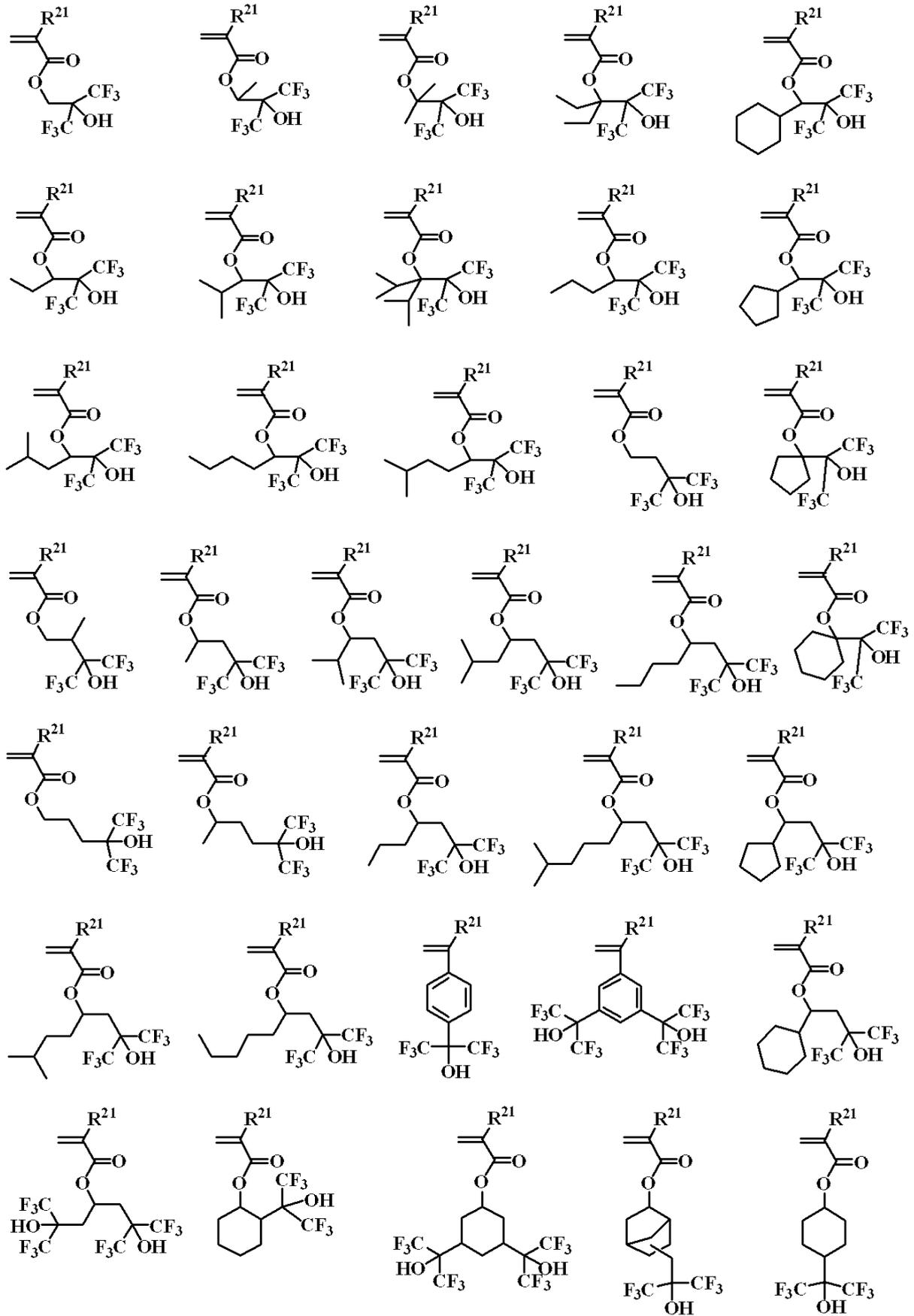
50

O - 又は - C (= O) - NH - 、 R²⁷は単結合、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。Z はヒドロキシ基又はカルボキシル基、v、w は 1 又は 2 であり、t は 0 又は 1 であり、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < (d - 1) < 1.0$ 、 $0 < (d - 2) < 1.0$ 、 $0 < b + c + (d - 1) + (d - 2) < 1.0$ の範囲である。)

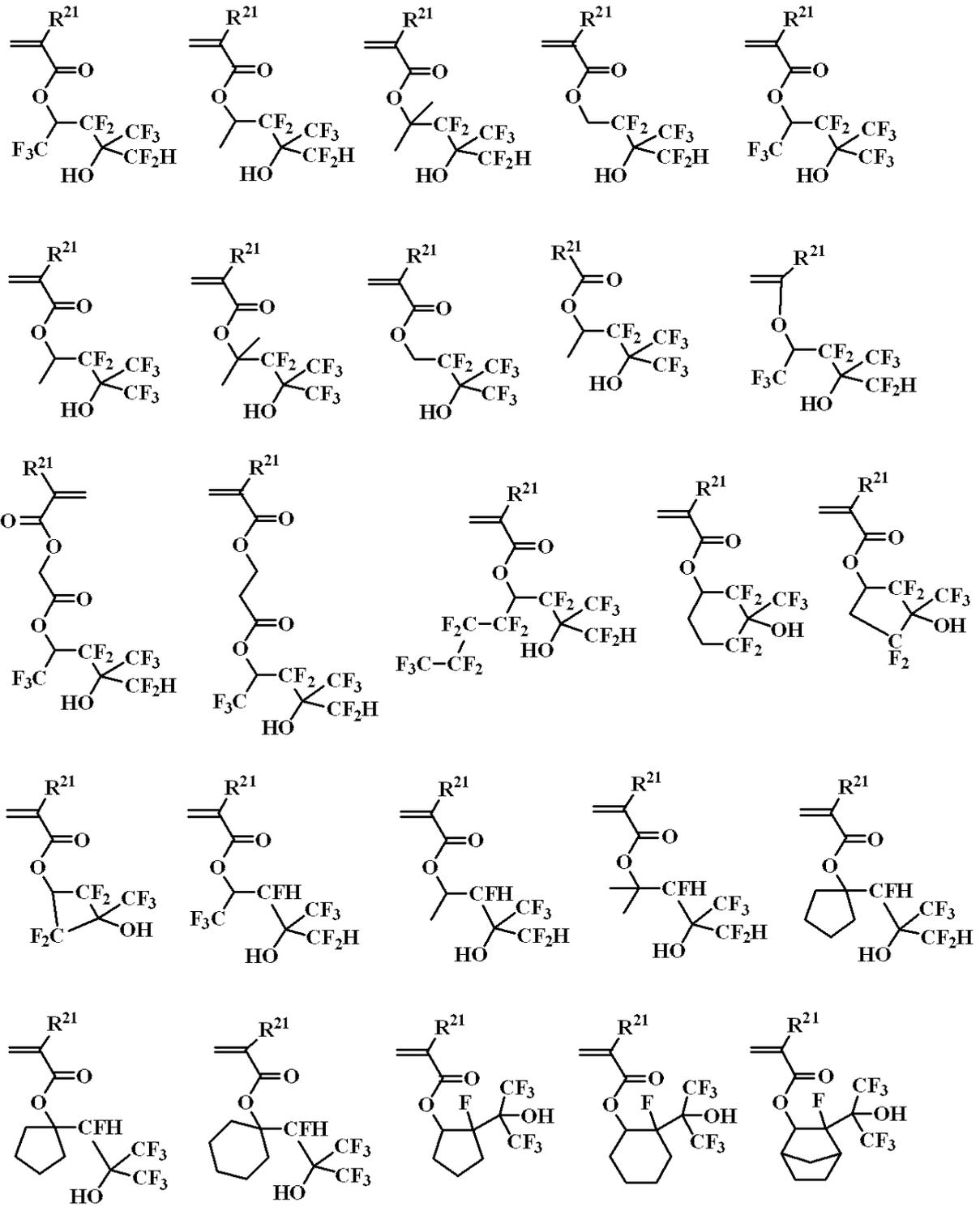
【 0 0 4 8 】

繰り返し単位 b を得るためのモノマーは、下記に示されるモノマーを挙げるることができる。R²¹ は前述と同じである

【化 2 1】

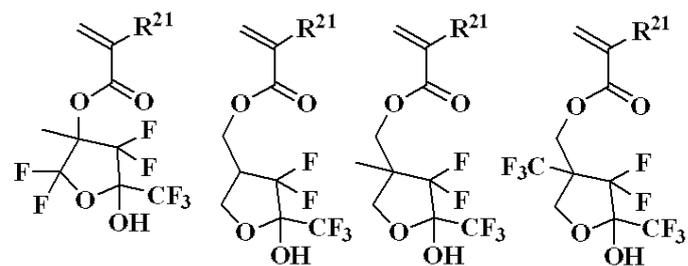
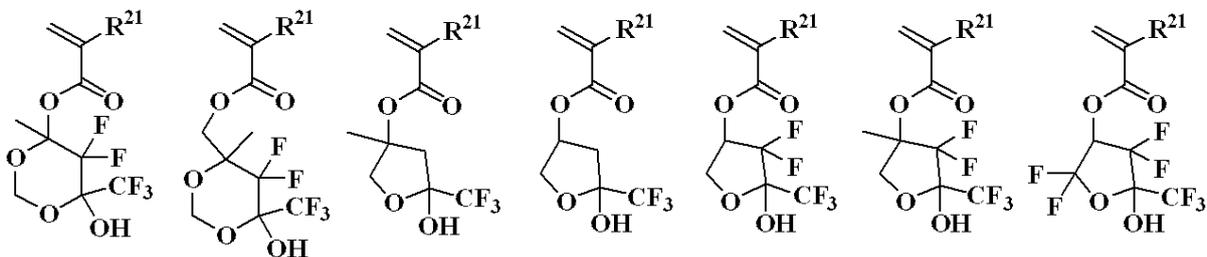
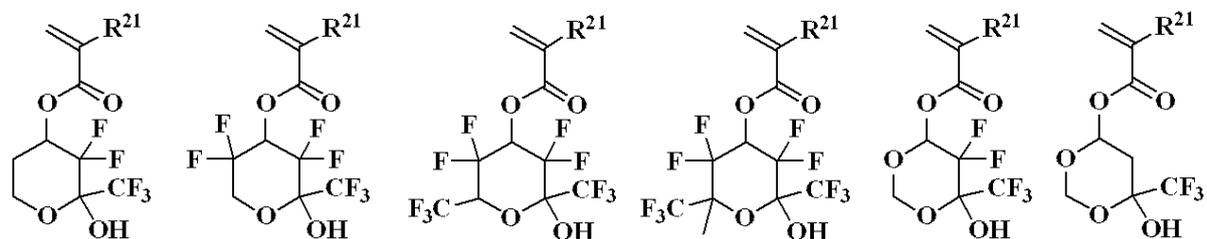
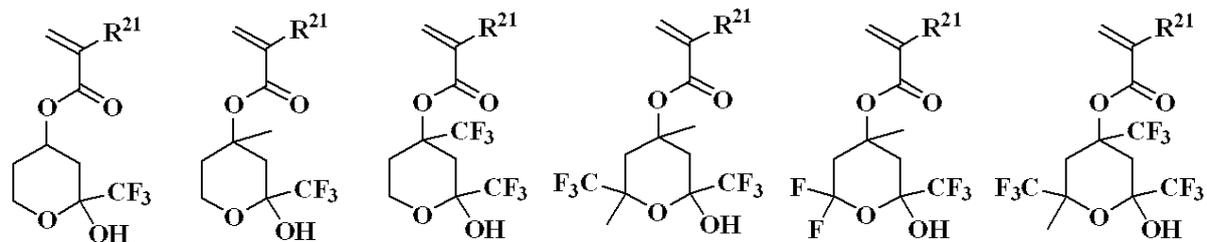


【化 2 2】



【 0 0 5 0】

【化 2 3】



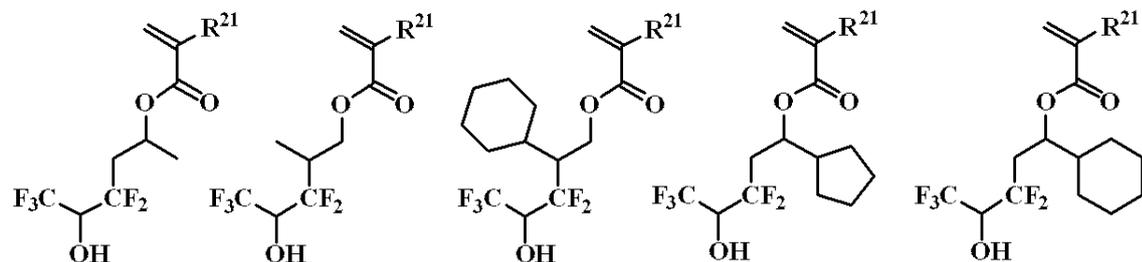
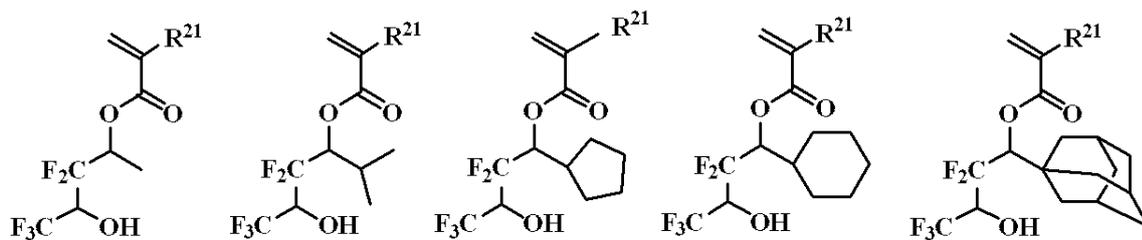
【 0 0 5 1】

10

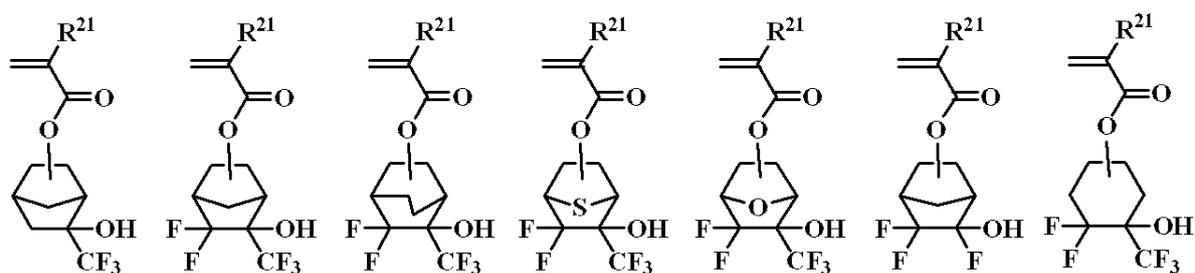
20

30

【化 2 4】



10



20

【0052】

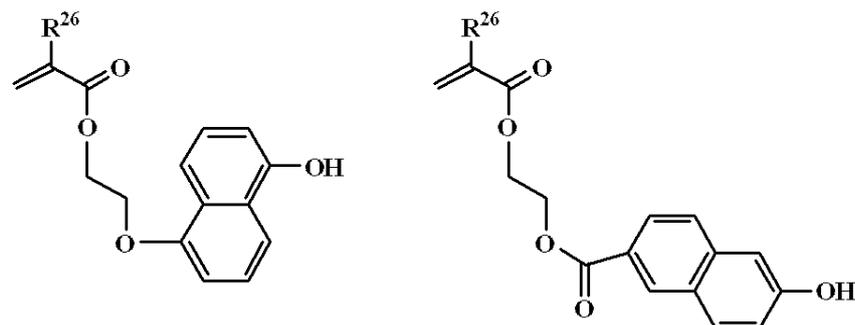
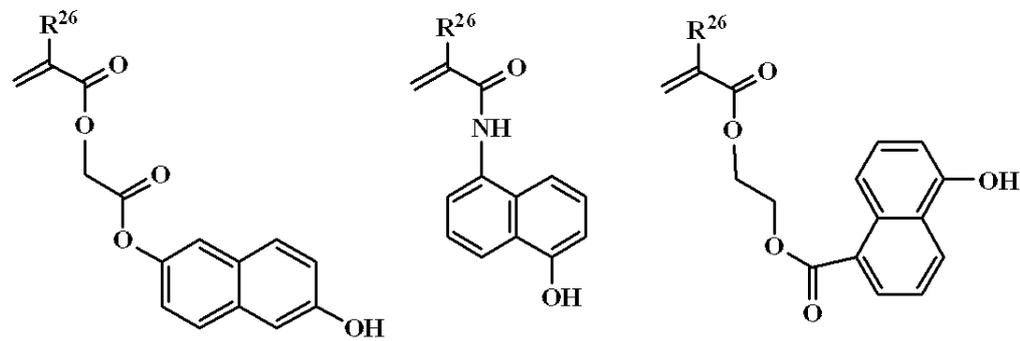
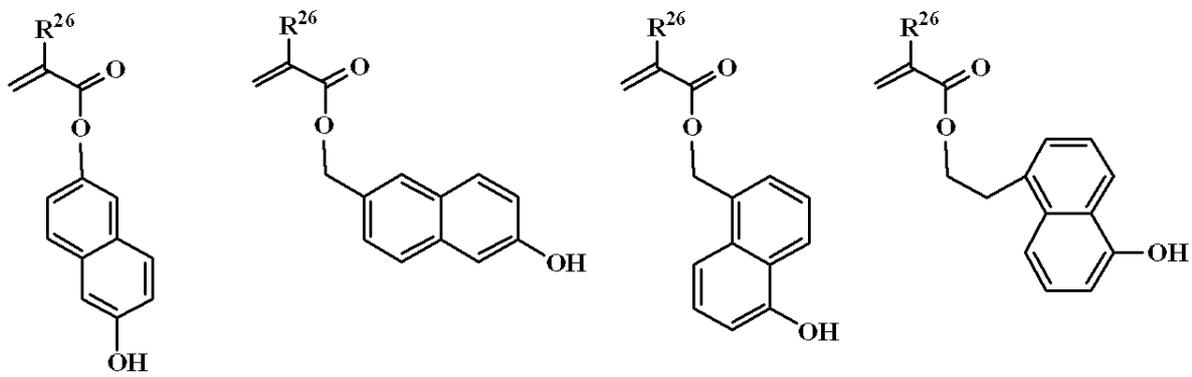
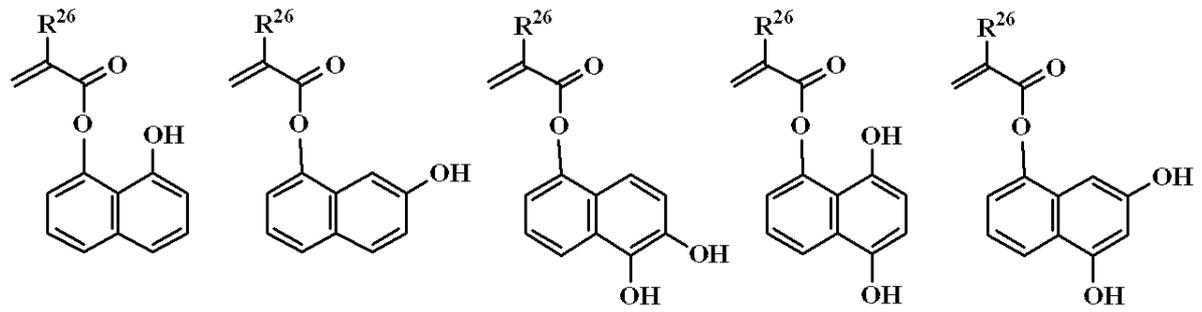
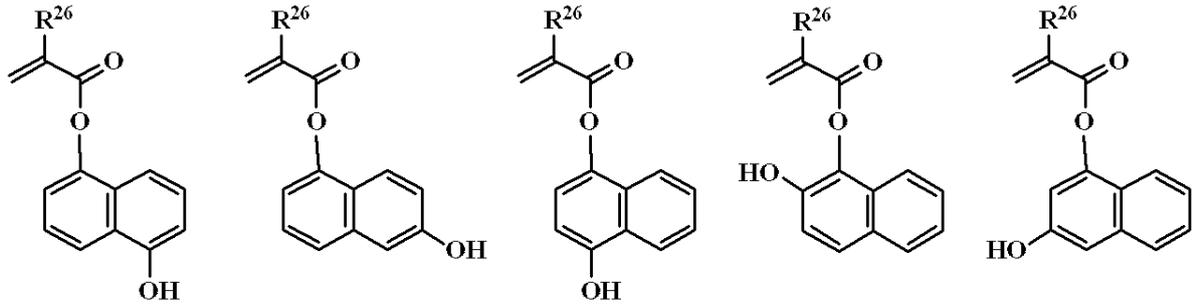
繰り返し単位 d - 1、d - 2 を得るためのモノマーは、下記に示されるモノマーを挙げることができる。R²⁶は前述と同じである。

ヒドロキシビニルナフタレン共重合ポリマーは特許第3829913号公報に、ヒドロキシアセナフチレン共重合は特許第3796568号公報に記載されている。

30

【0053】

【化 2 5】



【 0 0 5 4】

10

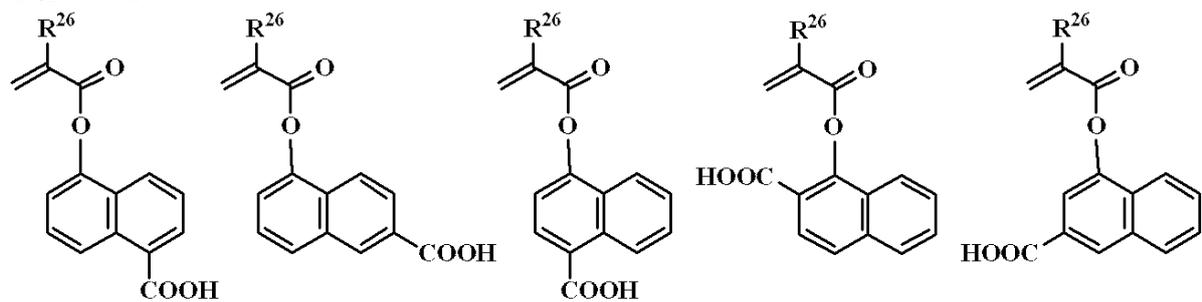
20

30

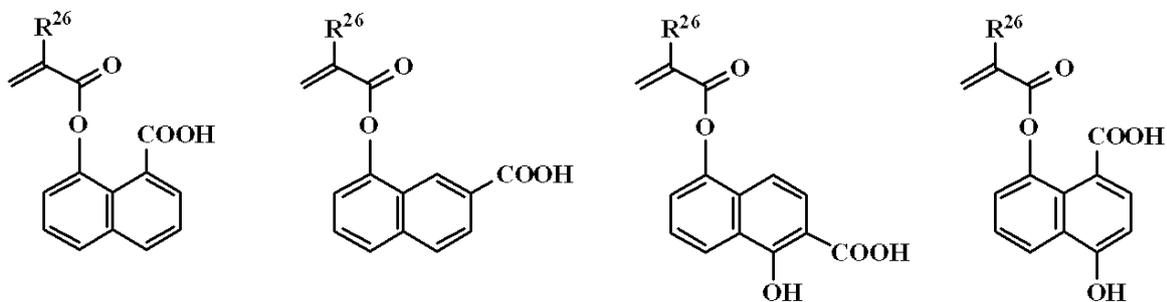
40

50

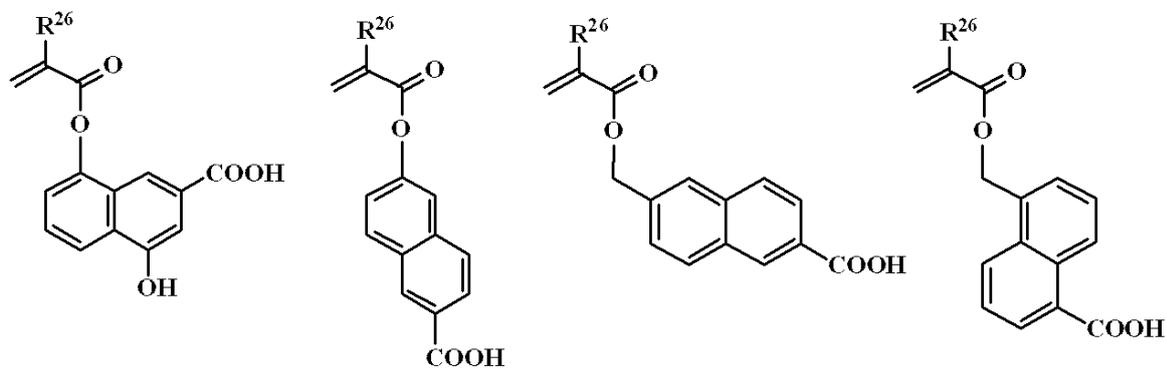
【化 2 6】



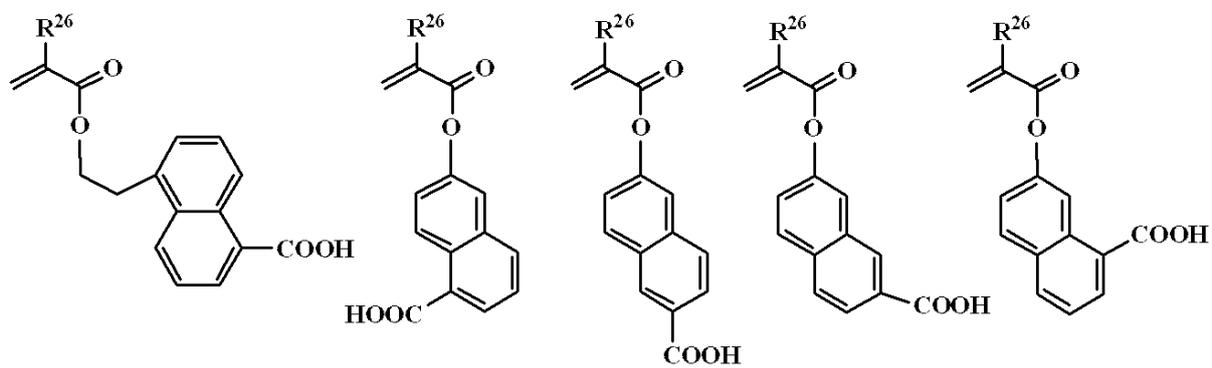
10



20



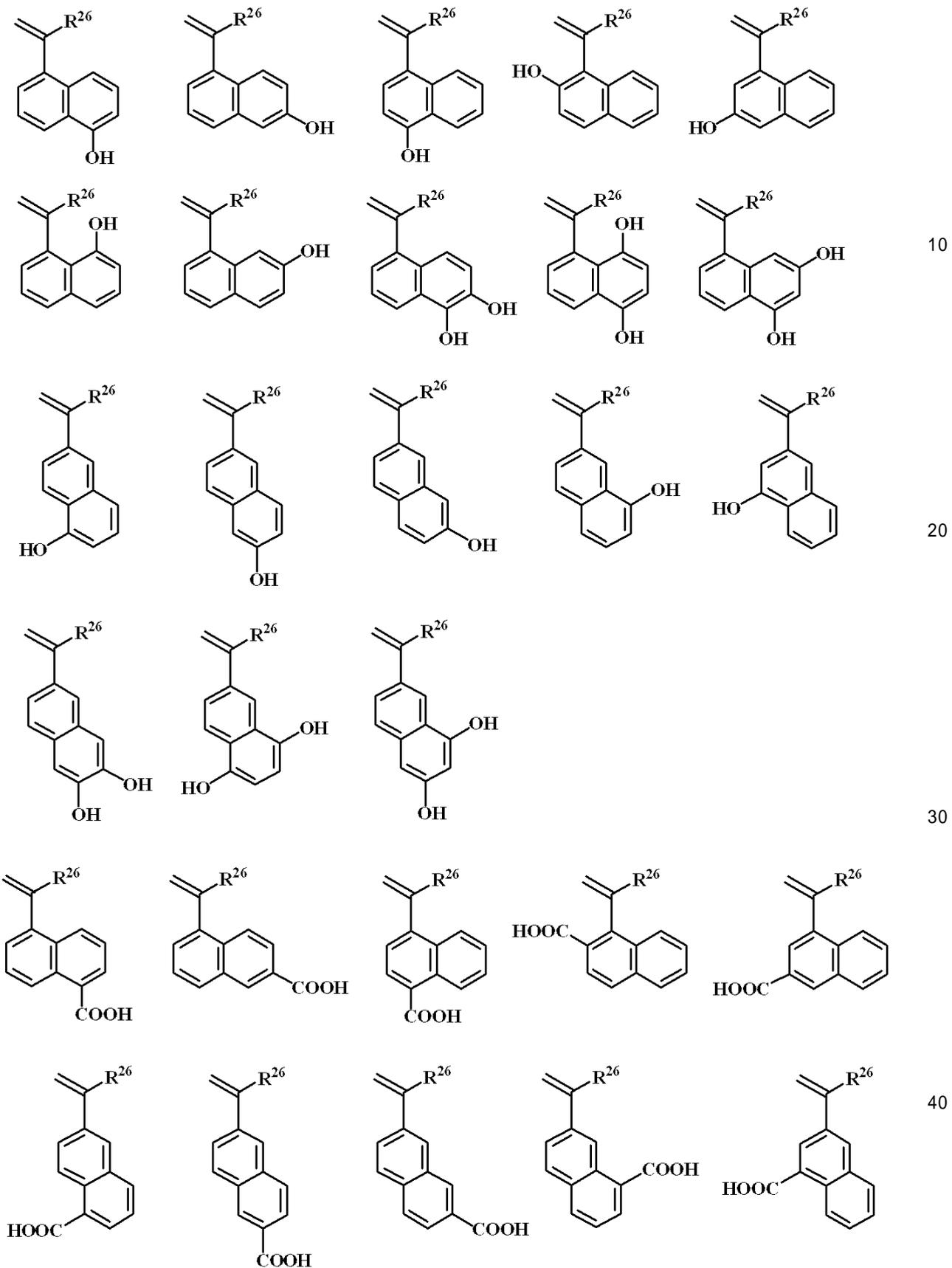
30



【 0 0 5 5】

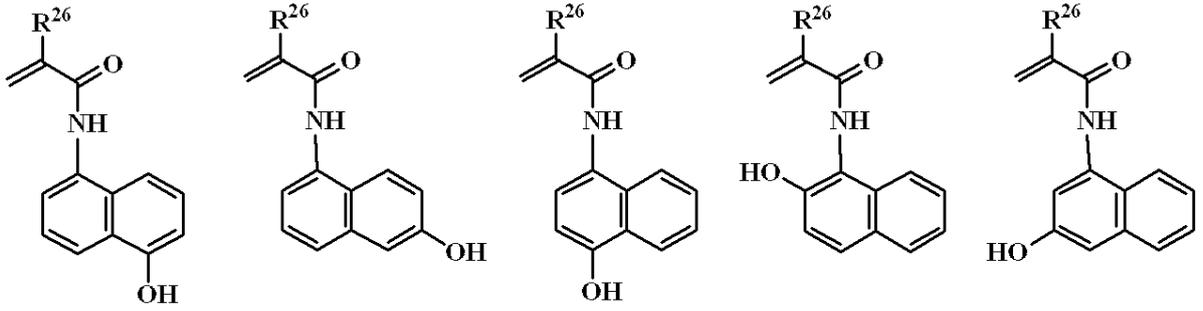
40

【化 27】

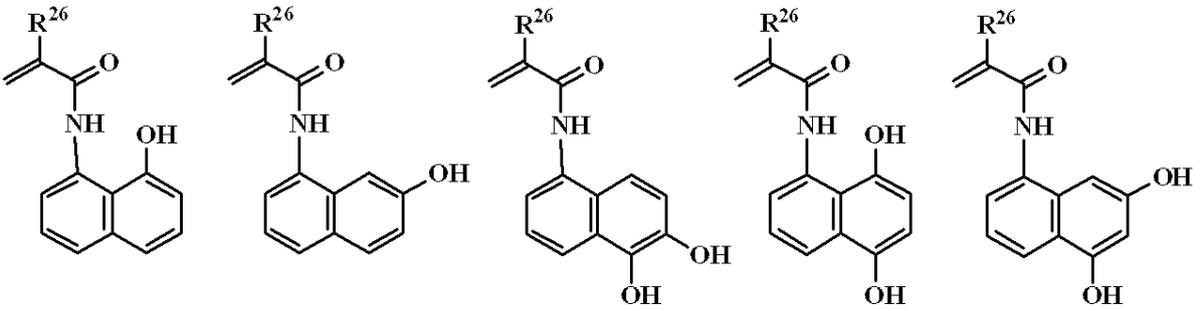


【 0 0 5 6 】

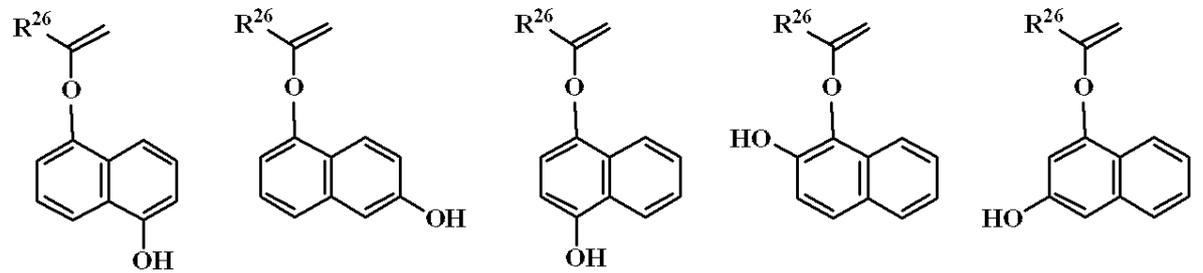
【化 2 8】



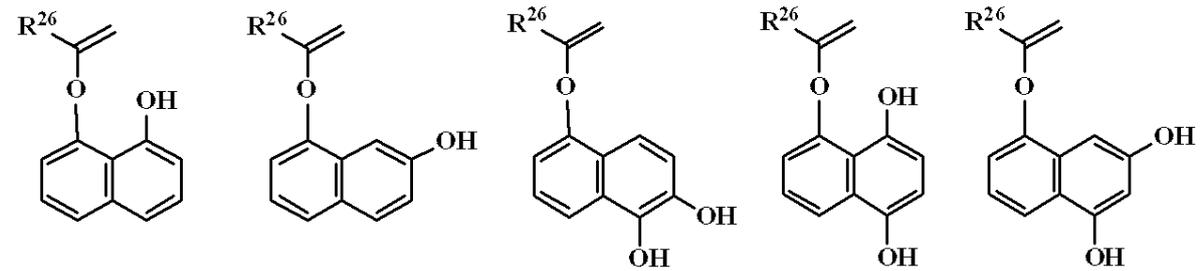
10



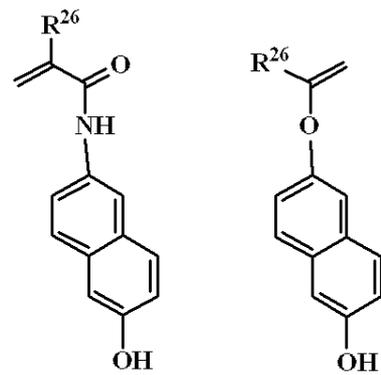
20



30

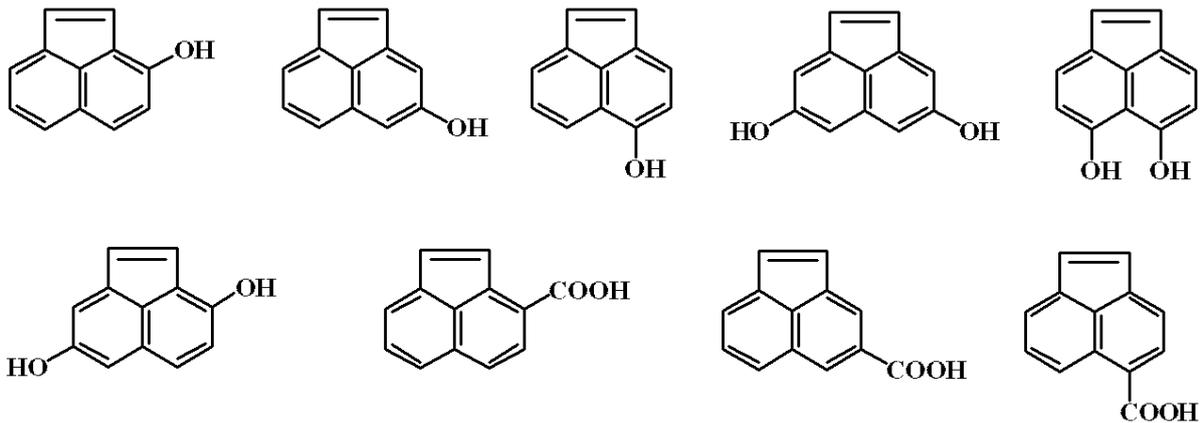


40



【 0 0 5 7】

【化29】



10

【0058】

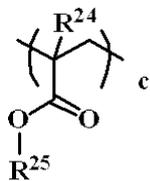
繰り返し単位 b、d - 1、d - 2 に示されるモノマーのヒドロキシ基は、アセタール基やホルミル基、アセチル基、ピバロイル基などで置換したモノマーを用いて重合し、重合後にアセタール基の場合は酸を用いて、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基の場合はアルカリで加水分解を行ってヒドロキシ基にしてもよい。

【0059】

第2のポジ型レジスト材料におけるベース樹脂としての高分子化合物は、前記繰り返し単位 b に加えて、酸不安定基を有する繰り返し単位 c を有する。

20

【化30】



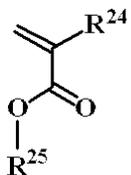
(式中、R²⁴は水素原子又はメチル基を示す。R²⁵は酸不安定基である。)

【0060】

第1、第2のレジスト材料に用いられる繰り返し単位 c を得るためのモノマーとしては、下記 M_c で示される。

30

【化31】

M_c

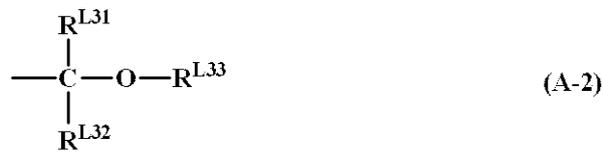
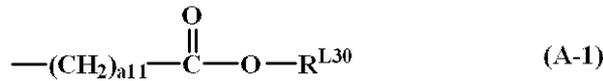
(式中、R²⁴、R²⁵は前述と同じである。)

【0061】

R²⁵で示される酸不安定基は種々選定されるが、同一でも異なってもよく、第1、第2のレジスト材料に用いられる酸不安定基は同一でも異なってもよく、特に下記式(A-1)~(A-3)で置換された基で示されるものが挙げられる。

40

【化 3 2】



【 0 0 6 2】

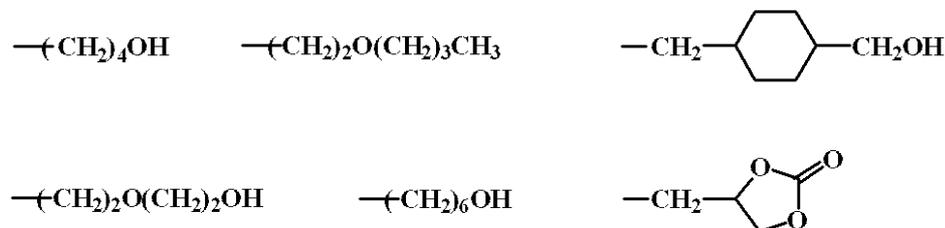
式 (A-1) において、 $\text{R}^{\text{L}30}$ は炭素数 4 ~ 20、好ましくは 4 ~ 15 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ~ 20 のオキソアルキル基又は上記一般式 (A-3) で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。a 1 1 は 0 ~ 6 の整数である。

【 0 0 6 3】

式 (A-2) において、 $\text{R}^{\text{L}31}$ 、 $\text{R}^{\text{L}32}$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 $\text{R}^{\text{L}33}$ は炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい 1 価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【 0 0 6 4】

【化 3 3】



【 0 0 6 5】

$\text{R}^{\text{L}31}$ と $\text{R}^{\text{L}32}$ 、 $\text{R}^{\text{L}31}$ と $\text{R}^{\text{L}33}$ 、 $\text{R}^{\text{L}32}$ と $\text{R}^{\text{L}33}$ と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環の形成に關与する $\text{R}^{\text{L}31}$ 、 $\text{R}^{\text{L}32}$ 、 $\text{R}^{\text{L}33}$ はそれぞれ炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、好ましくは環の炭素数は 3 ~ 10、特に 4 ~ 10 である。

【 0 0 6 6】

10

20

30

40

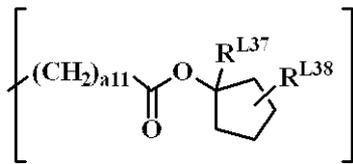
50

上記式(A-1)の酸不安定基としては、具体的には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、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオ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等が例示できる。

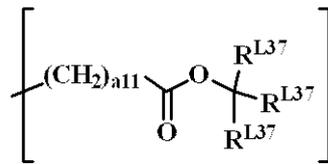
【0067】

更に、下記式(A-1)-1~(A-1)-10で示される置換基を挙げることもできる。

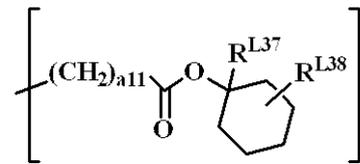
【化34】



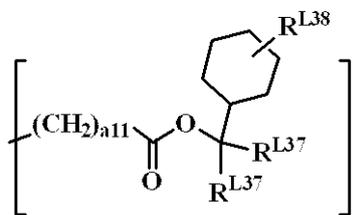
(A-1)-1



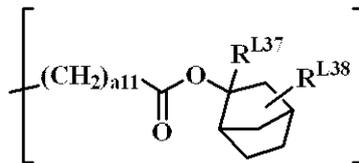
(A-1)-2



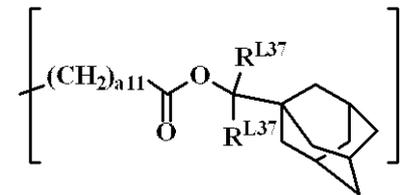
(A-1)-3



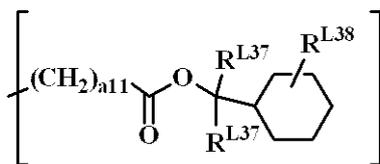
(A-1)-4



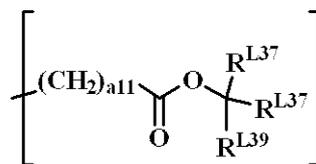
(A-1)-5



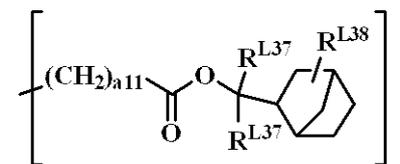
(A-1)-6



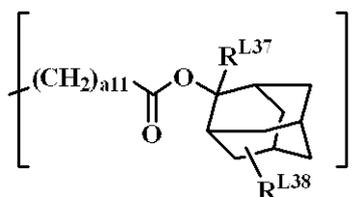
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



(A-1)-10

【0068】

ここで、上記中R^{L37}は互いに同一又は異種の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、R^{L38}は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

また、R^{L39}は互いに同一又は異種の炭素数2~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基である。

a11は上記の通りである。

10

20

30

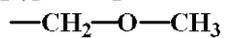
40

50

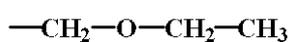
【 0 0 6 9 】

上記式 (A - 2) で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式 (A - 2) - 1 ~ (A - 2) - 3 5 のものを例示することができる。

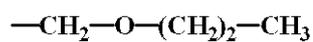
【 化 3 5 】



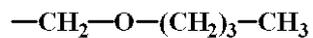
(A-2)-1



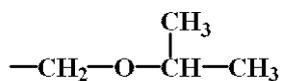
(A-2)-2



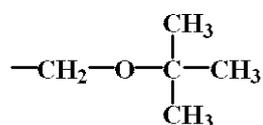
(A-2)-3



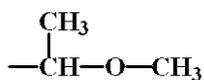
(A-2)-4



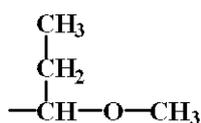
(A-2)-5



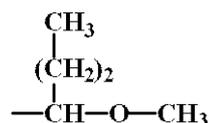
(A-2)-6



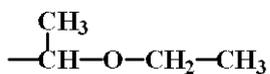
(A-2)-7



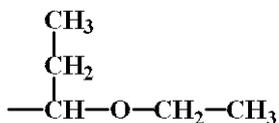
(A-2)-8



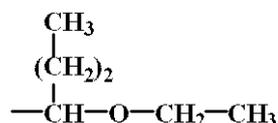
(A-2)-9



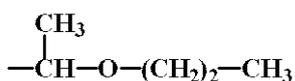
(A-2)-10



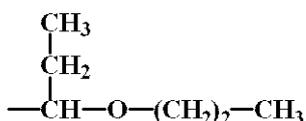
(A-2)-11



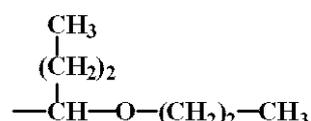
(A-2)-12



(A-2)-13



(A-2)-14



(A-2)-15

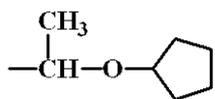
【 0 0 7 0 】

10

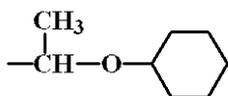
20

30

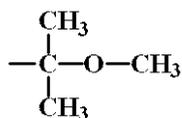
【化 3 6】



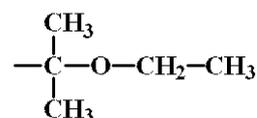
(A-2)-16



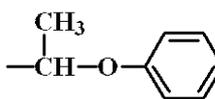
(A-2)-17



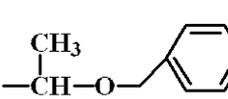
(A-2)-18



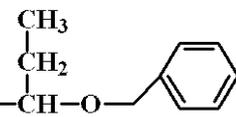
(A-2)-19



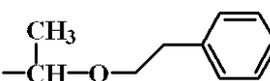
(A-2)-20



(A-2)-21

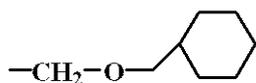


(A-2)-22

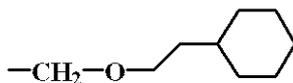


(A-2)-23

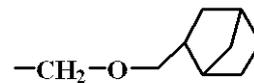
10



(A-2)-24

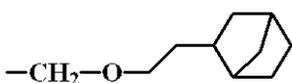


(A-2)-25

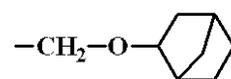


(A-2)-26

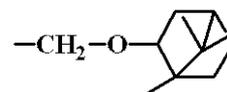
20



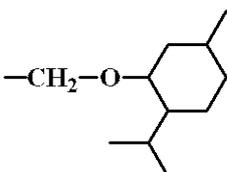
(A-2)-27



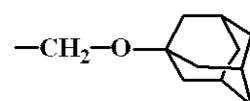
(A-2)-28



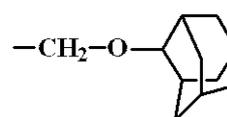
(A-2)-29



(A-2)-30

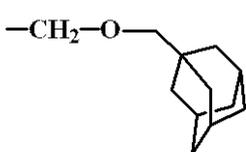


(A-2)-31

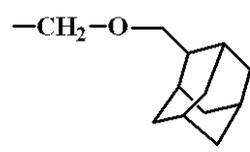


(A-2)-32

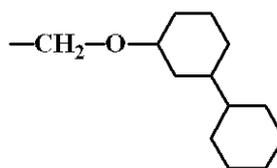
30



(A-2)-33



(A-2)-34



(A-2)-35

40

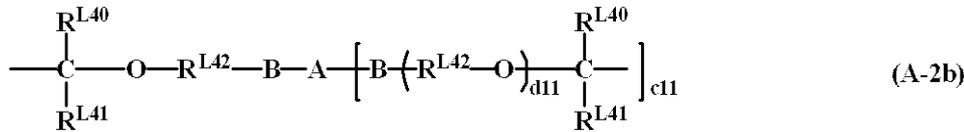
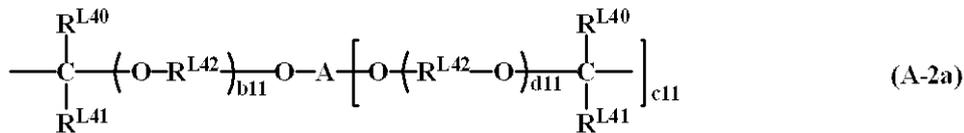
【0071】

上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0072】

また、下記一般式(A-2a)あるいは(A-2b)で表される酸不安定基によってベ-ス樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【化 37】



10

【0073】

上記式中、 R^{L40} 、 R^{L41} 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^{L40} と R^{L41} 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^{L40} 、 R^{L41} 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^{L42} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b11 、 d11 は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 c11 は1～7の整数である。Aは、 $(\text{c11} + 1)$ 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 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

20

【0074】

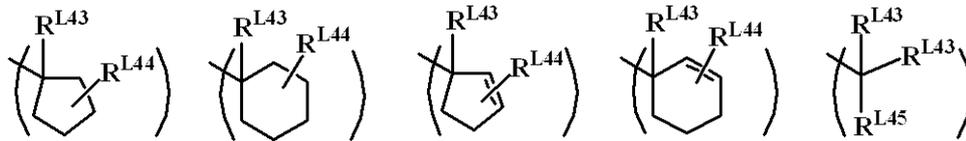
この場合、好ましくは、Aは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 c11 は好ましくは1～3の整数である。

【0075】

一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-36～(A-2)-43のものが挙げられる。

30

【化 3 9】



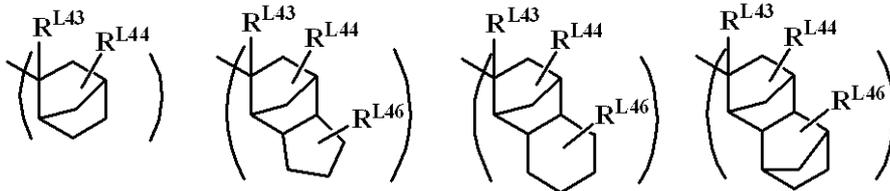
(A-3)-1

(A-3)-2

(A-3)-3

(A-3)-4

(A-3)-5

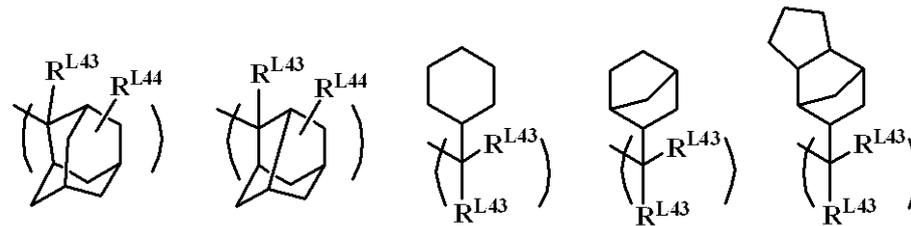


(A-3)-6

(A-3)-7

(A-3)-8

(A-3)-9



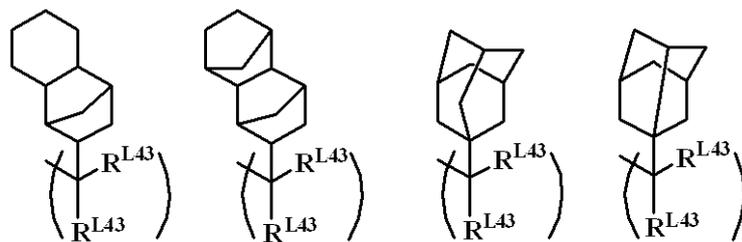
(A-3)-10

(A-3)-11

(A-3)-12

(A-3)-13

(A-3)-14



(A-3)-15

(A-3)-16

(A-3)-17

(A-3)-18

【0079】

式(A-3)-1~(A-3)-18中、 R^{L43} 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、又は炭素数6~20のフェニル基等のアリアル基を示す。 R^{L44} 、 R^{L46} 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。 R^{L45} は炭素数6~20のフェニル基等のアリアル基を示す。

【0080】

更に、下記式(A-3)-19、(A-3)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{L47} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。

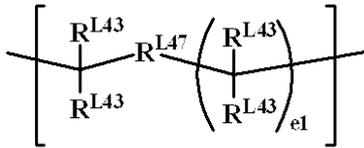
10

20

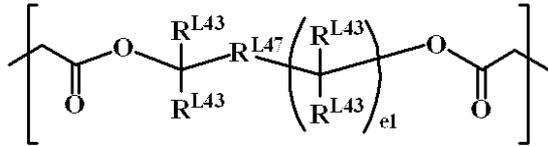
30

40

【化40】



(A-3)-19



(A-3)-20

【0081】

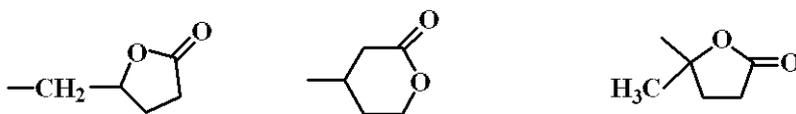
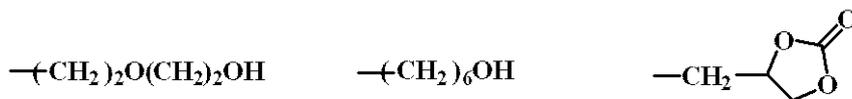
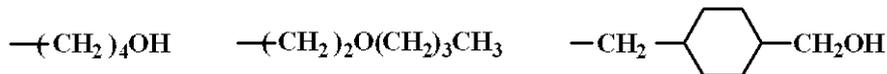
式(A-3)-19、(A-3)-20中、 R^{L43} は前述と同様、 R^{L47} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。e1は1~3の整数である。

【0082】

式(A-1)、(A-2)、(A-3)中の R^{L30} 、 R^{L33} 、 R^{L36} は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基、あるいはオキソアルキル基を挙げることができる。

【0083】

【化41】



【0084】

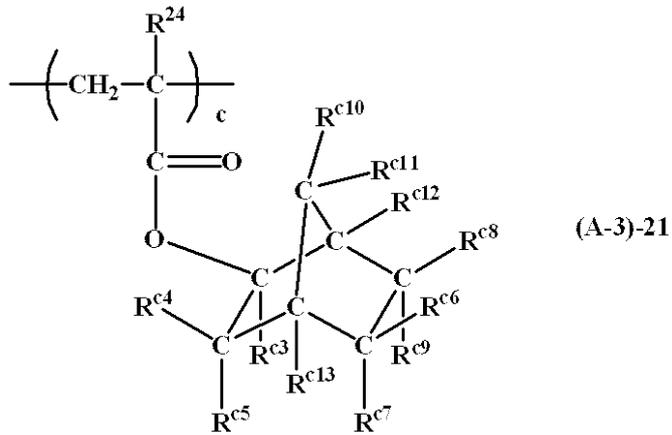
特に式(A-3)の酸不安定基を有する繰り返し単位としては、下記式(A-3)-21に示されるエキソ体構造を有する(メタ)アクリル酸エステルの繰り返し単位が好ましく挙げられる。

10

20

30

【化 4 2】



10

(上記式中、 R^{24} 、 c は前述の通り、 R^3 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アル基を示す。 R^4 ～ R^9 及び R^{12} 、 R^{13} 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1価の炭化水素基を示し、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子を示す。あるいは、 R^4 と R^5 、 R^6 と R^8 、 R^6 と R^9 、 R^7 と R^9 、 R^7 と R^{13} 、 R^8 と R^{12} 、 R^{10} と R^{11} 又は R^{11} と R^{12} は互いに環を形成していてもよく、その場合には環の形成に参与する基は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。また R^4 と R^{13} 、 R^{10} と R^{13} 又は R^6 と R^8 は隣接する炭素に結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。)

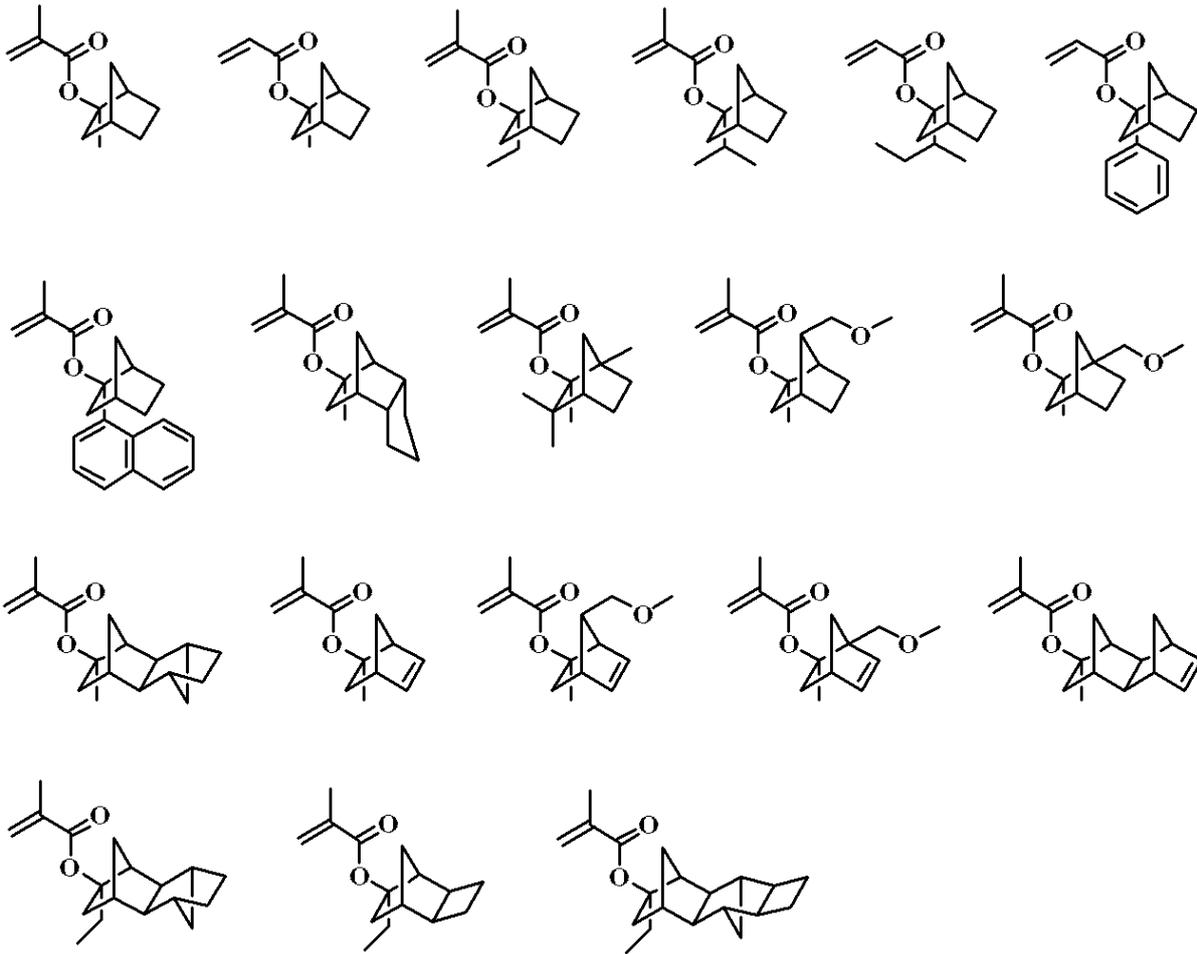
20

【0085】

ここで、一般式(A-3)-21に示すエキソ構造を有する繰り返し単位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。具体的には下記に挙げることができるが、これらに限定されることはない。

【0086】

【化 4 3】



10

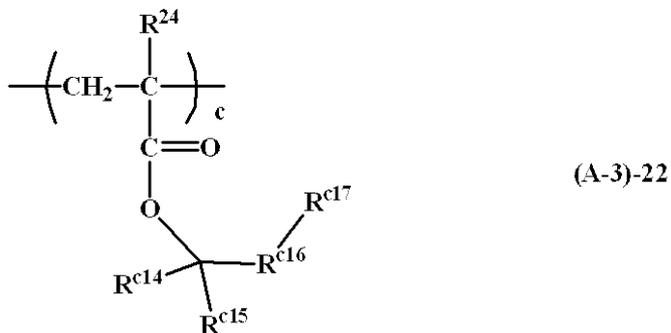
20

【 0 0 8 7】

次に式 (A - 3) に示される酸不安定基としては、下記式 (A - 3) - 22 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 (メタ) アクリル酸エステルの酸不安定基を挙げることができる。

30

【化 4 4】



40

(上記式中、 R^{24} 、 c は前述の通りである。 R^{c14} 、 R^{c15} 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 1 価炭化水素基を示す。又は、 R^{c14} 、 R^{c15} は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^{c16} 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。 R^{c17} 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 1 価炭化水素基を示す。)

【 0 0 8 8】

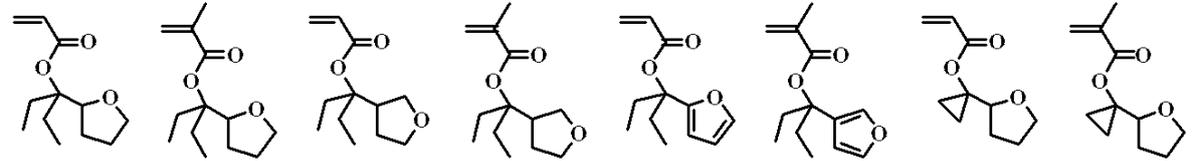
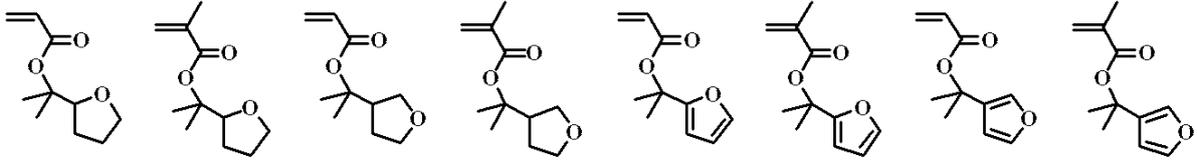
フランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルを有する酸不安定基で置換された繰り返し単位を得るためのモノマーは、下記に例示される。なお、A

50

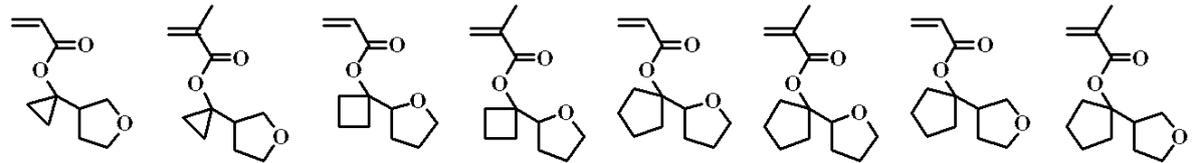
c はアセチル基、Me はメチル基を示す。

【 0 0 8 9 】

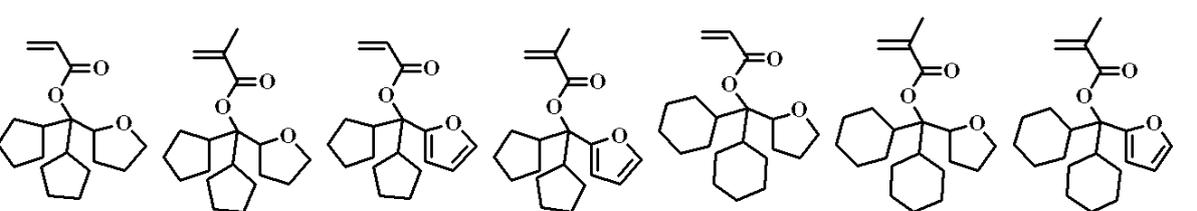
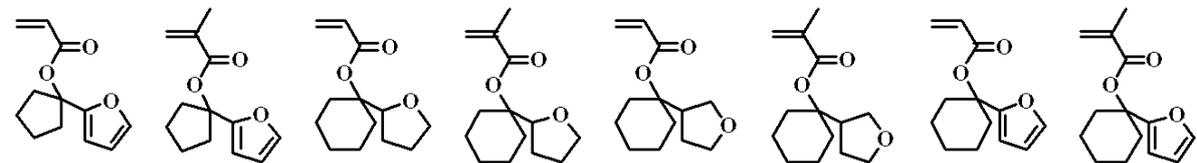
【 化 4 5 】



10



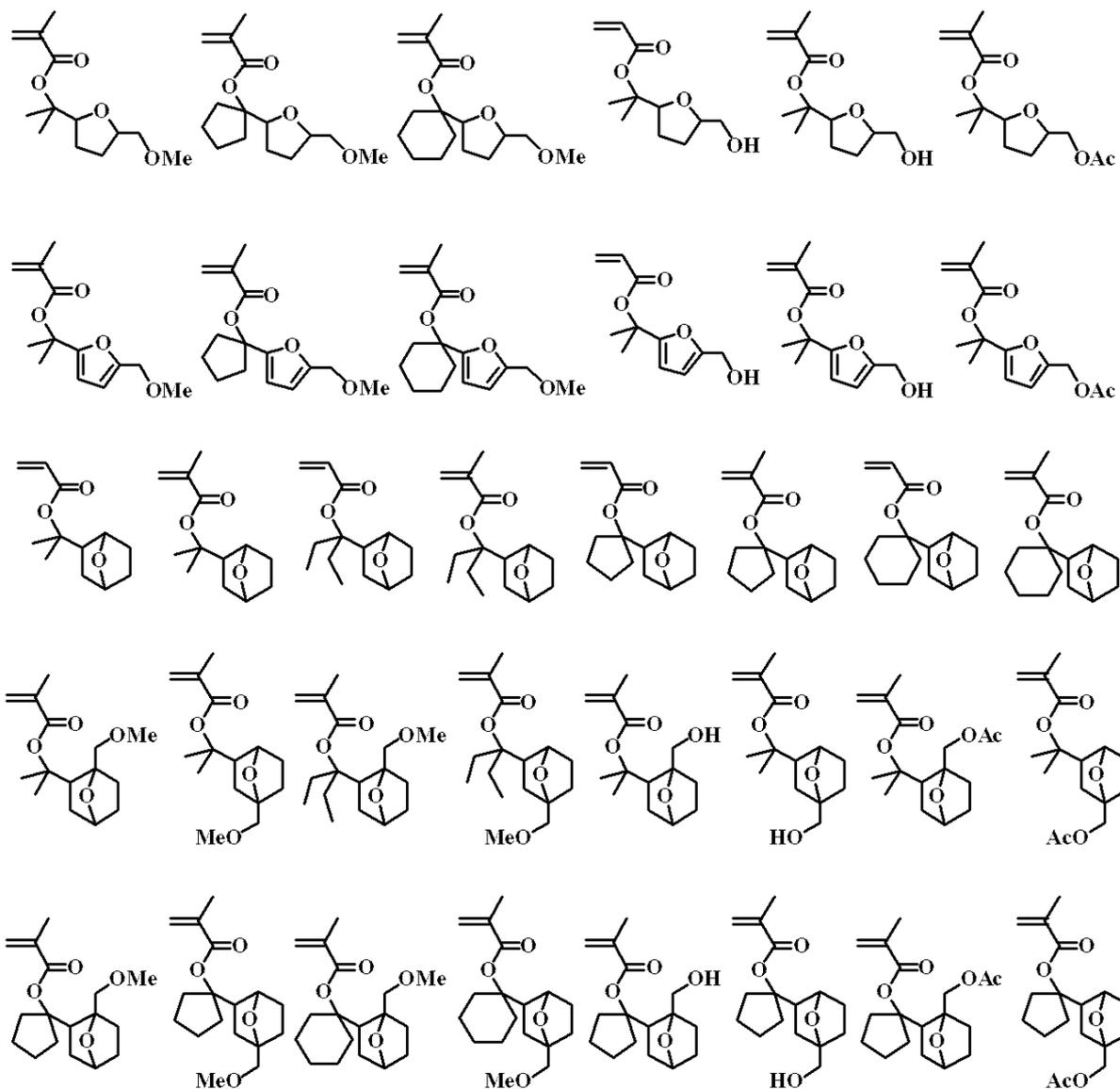
20



30

【 0 0 9 0 】

【化 4 6】

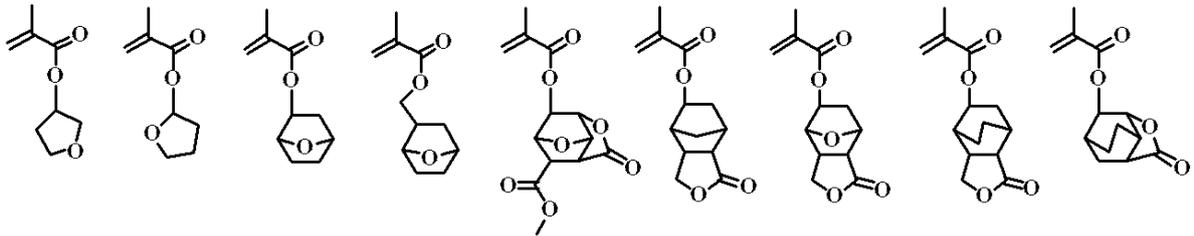
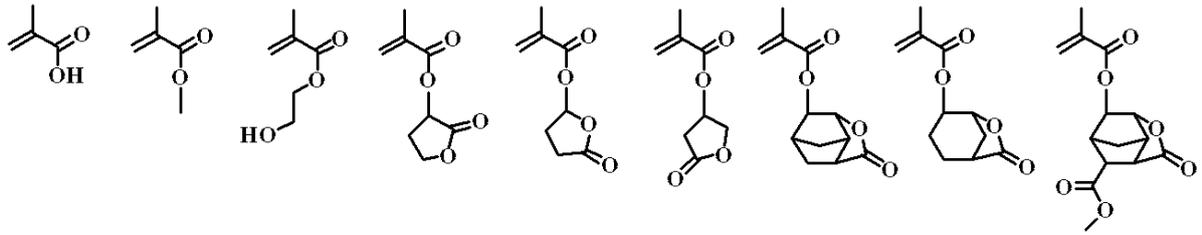


【 0 0 9 1】

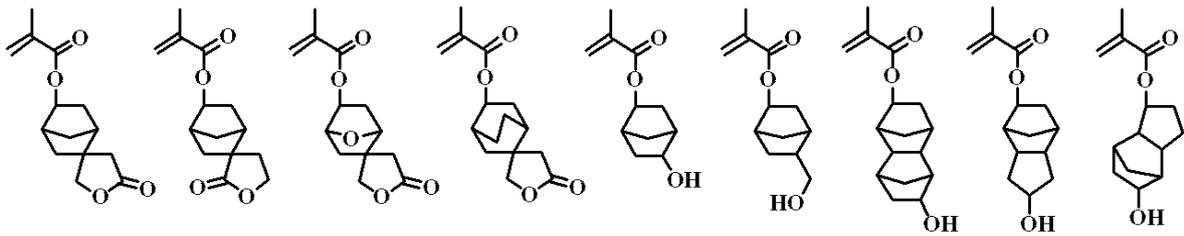
2回目の露光に用いるレジストの繰り返し単位としては、上記一般式(8)中のb、c、d-1、d-2単位が挙げられるが、これ以外のヒドロキシ基、ラクトン環、カーボネート基、シアノ基、エーテル基、エステル基などを有する繰り返し単位eを共重合してもよい。

具体的には下記に例示することができる。

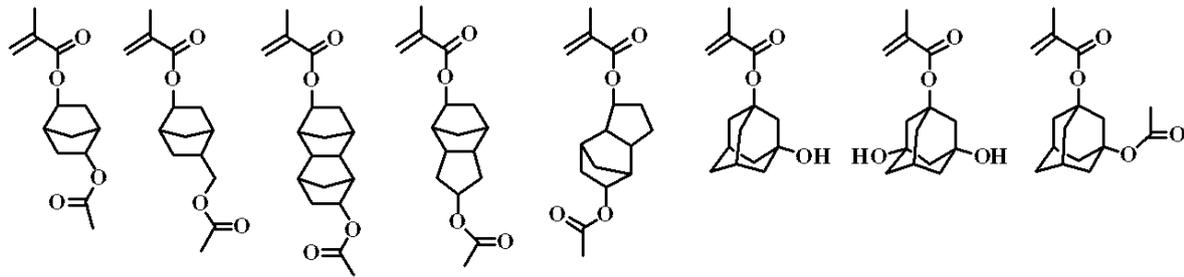
【化 4 7】



10



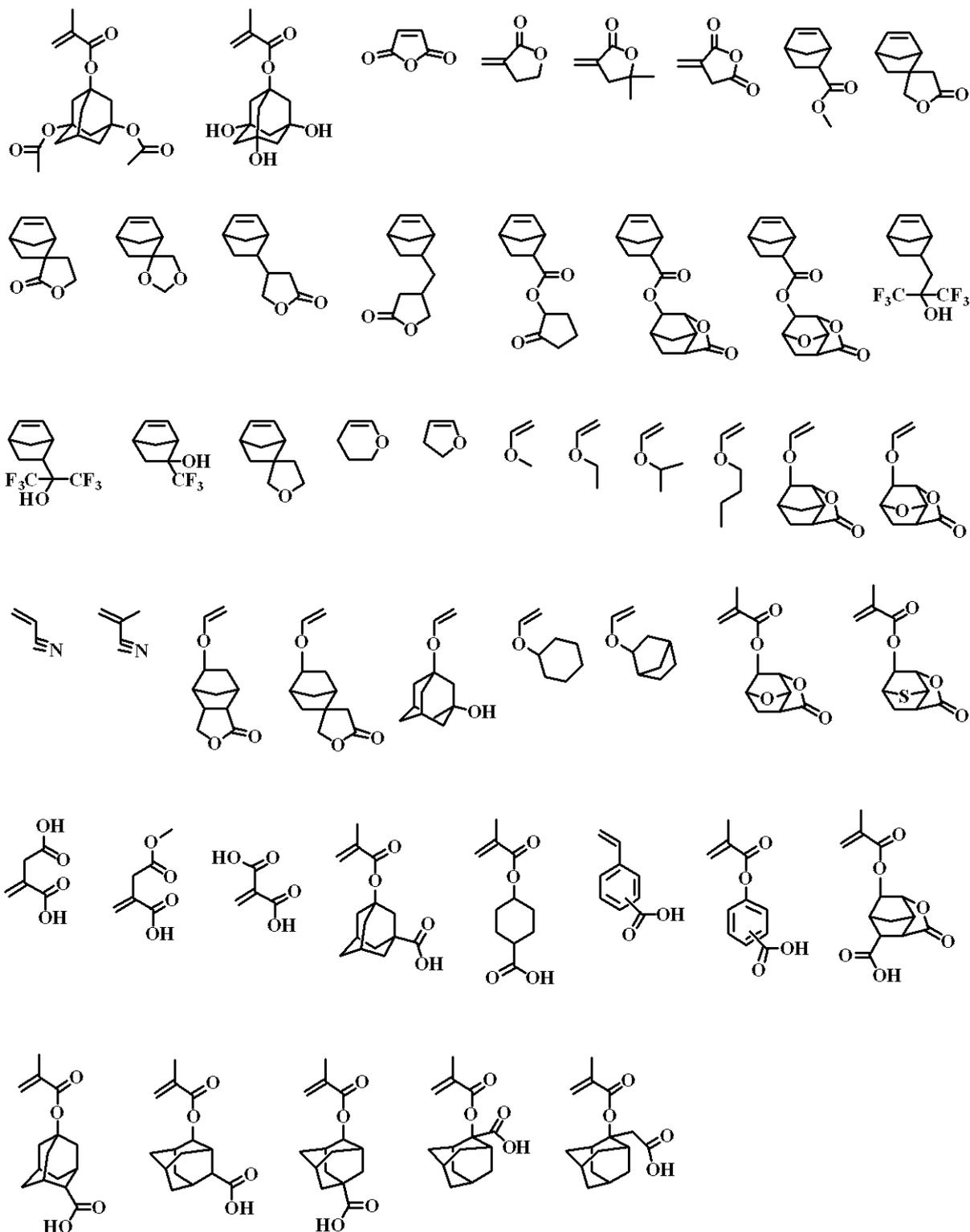
20



30

【 0 0 9 2 】

【化 4 8】



10

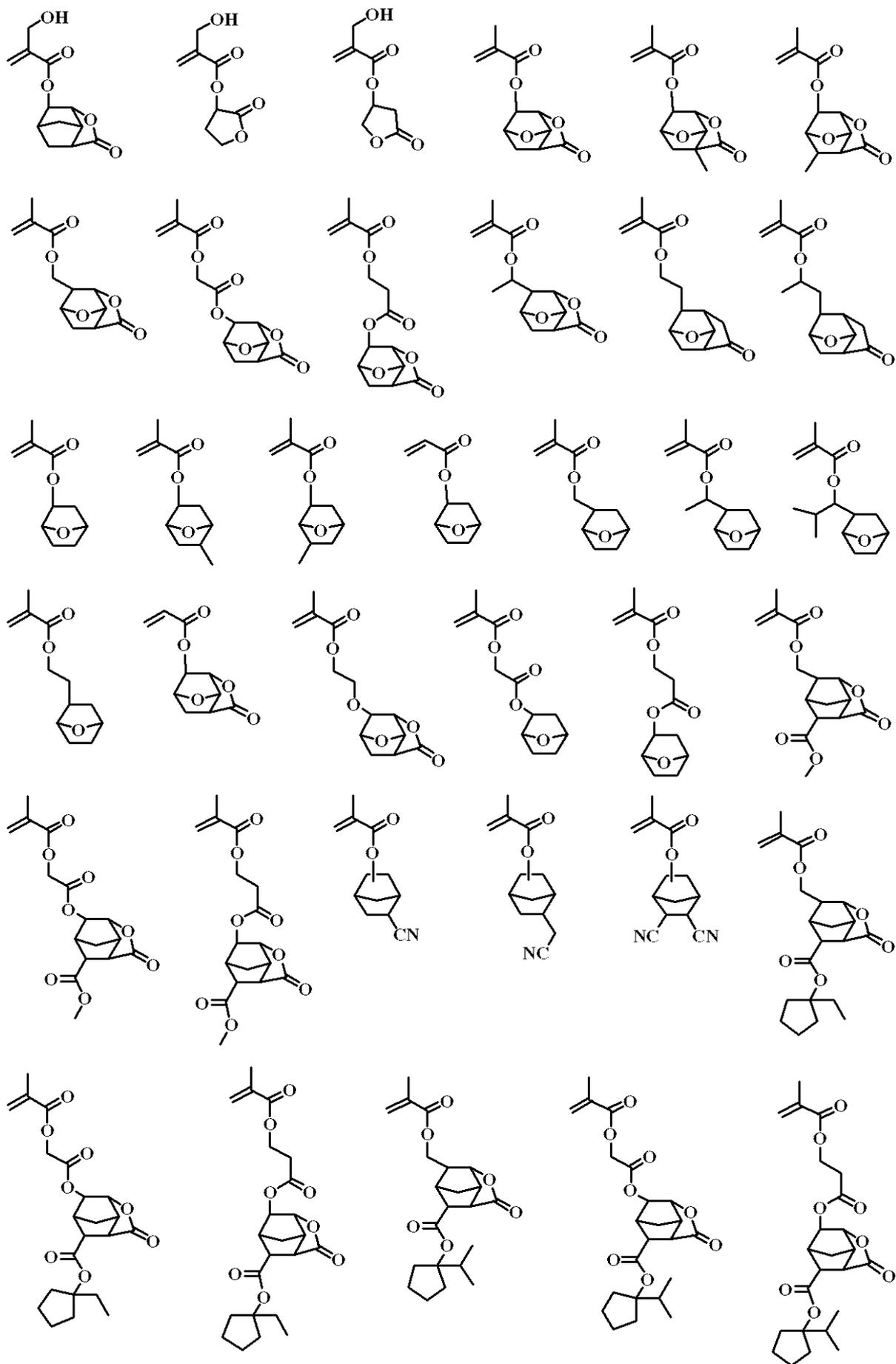
20

30

40

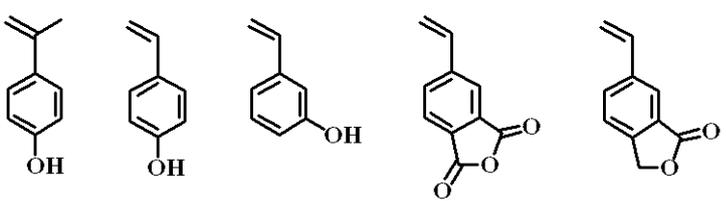
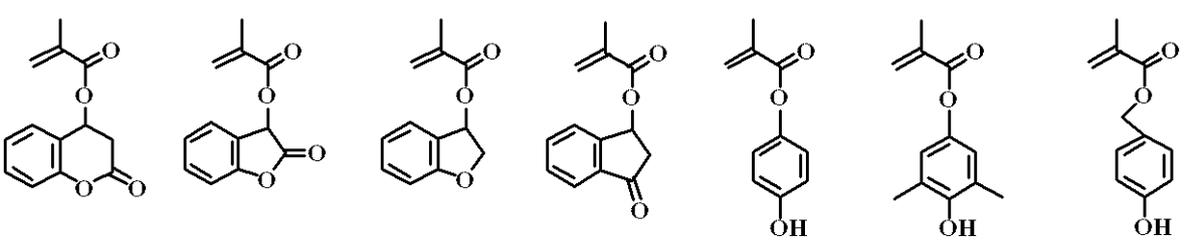
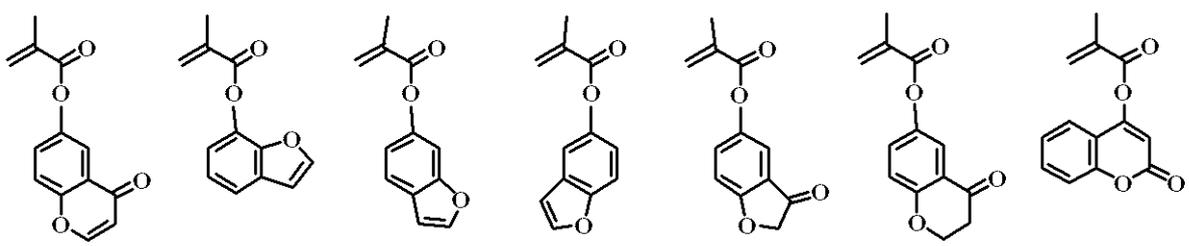
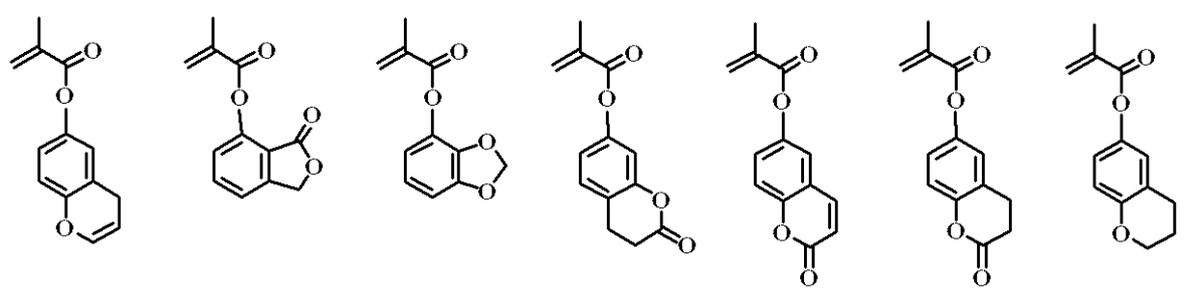
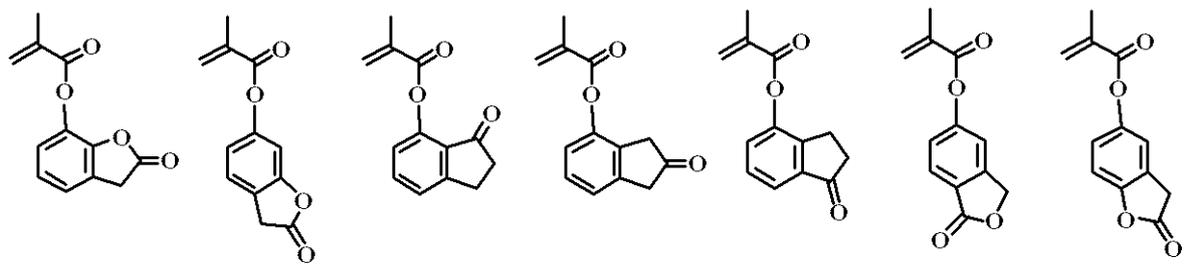
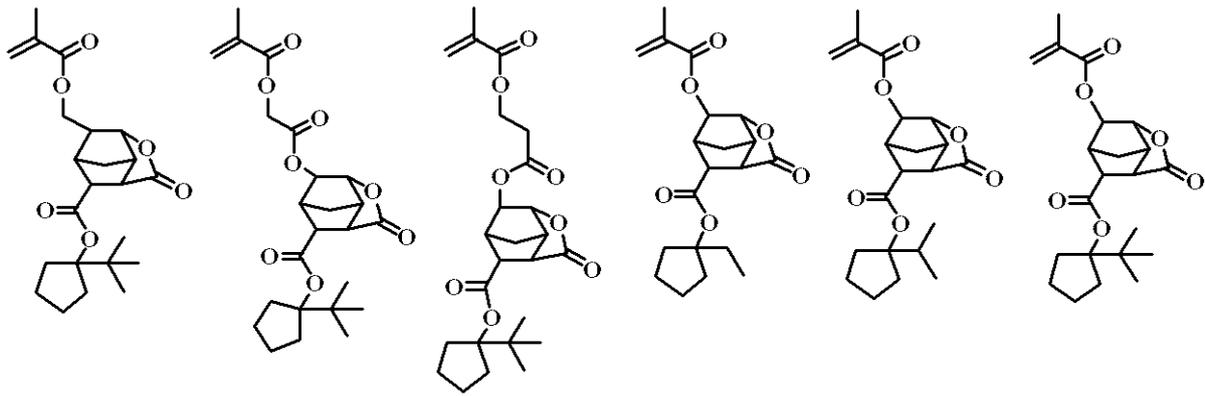
【 0 0 9 3 】

【化 4 9】



【 0 0 9 4】

【化50】

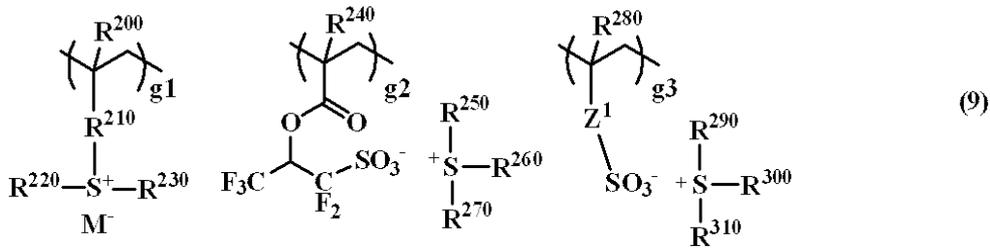


【0095】

更に、下記一般式(9)で示されるスルホニウム塩を持つ繰り返し単位 g 1、g 2、g

3のいずれかを共重合することができる。

【化51】



(上記式中、 R^{200} 、 R^{240} 、 R^{280} は水素原子又はメチル基、 R^{210} は単結合、フェニレン基、 $-O-R-$ 、又は $-C(=O)-Y-R-$ である。Yは酸素原子又はNH、R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^{220} 、 R^{230} 、 R^{250} 、 R^{260} 、 R^{270} 、 R^{290} 、 R^{300} 、 R^{310} 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^1 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、 $-O-R^{320}-$ 、又は $-C(=O)-Z^2-R^{320}-$ である。 Z^2 は酸素原子又はNH、 R^{320} 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。 g_1 は0、 g_2 は0、 g_3 は0、 $g_1 + g_2 + g_3 = 0.3$ である。)

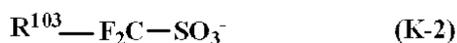
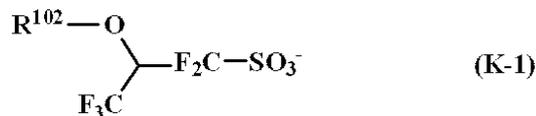
【0096】

M^- の非求核性対向イオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドなどのメチド酸を挙げることができる。

【0097】

更には下記一般式(K-1)、(K-2)で示される位がフルオロ置換されたスルホネートが挙げられる。

【化52】



【0098】

一般式(K-1)中、 R^{102} は水素原子、炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アシル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又はアリーロキシ基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はラクトン環を有していてもよい。

一般式(K-2)中、 R^{103} は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状の

アルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はラクトン環を有していてもよい。

【0099】

1 回目のパターンニングに用いられるレジスト材料のベースポリマーとしては、上述したように、炭素数 3 ~ 8 のアルコール、及び炭素数 6 ~ 12 のエーテルの溶媒に溶解しない特性が必要である。これらの溶剤に溶解させないためには、ラクトンを有する密着性基が必要である。一方、炭素数 3 ~ 8 のアルコール、又は炭素数 3 ~ 8 のアルコールと炭素数 6 ~ 12 のエーテルとの混合溶剤への溶解性を促進させるため、第 1 パターン用のレジストベースポリマーへ繰り返し単位 b 、 $d - 1$ 、 $d - 2$ の導入はしないか、あるいは導入したとしても共重合比として 20 モル%以下にすることが望まれる。

10

即ち 1 回目のパターンニングに用いられるレジスト材料のベースポリマーとしては、カーバメート構造を有する繰り返し単位 a_1 又は a_2 、繰り返し単位 c で示される酸不安定基を有する繰り返し単位、ラクトンを有する繰り返し単位 b^0 が必要であり、更にヒドロキシ基、カーボネート基、シアノ基、エーテル基、又はエステル基を有する繰り返し単位 e を共重合してもよい。

【0100】

1 回目のパターンニングレジスト用ベースポリマーの共重合組成としては、 $0 < a_1 < 1.0$ 、 $0 < a_2 < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 1.0$ 、 $0 < b^0 < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < e < 1.0$ 、 $0 < a_1 + a_2 + b^0 + c + e < 1.0$ 、好ましくは $0 < a_1 < 0.5$ 、 $0 < a_2 < 0.5$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 0.5$ 、 $0 < b^0 < 0.9$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < e < 0.9$ 、 $0 < b^0 + c + e < 1.0$ 、より好ましくは $0 < a_1 < 0.4$ 、 $0 < a_2 < 0.4$ 、 $0 < a_1 + a_2 < 0.4$ 、 $0 < b^0 < 0.8$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < e < 0.85$ 、 $0 < b^0 + c + e < 1.0$ である。

20

【0101】

2 回目のパターンニングレジスト用ベースポリマーの共重合組成としては、 $0 < b < 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、 $0 < (d - 1) < 1.0$ 、 $0 < (d - 2) < 1.0$ 、 $0 < b + c + (d - 1) + (d - 2) < 1.0$ 、 $0 < b + (d - 1) + (d - 2) < 0.9$ 、好ましくは $0 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.8$ 、 $0 < (d - 1) + (d - 2) < 0.5$ 、 $0 < b + c + (d - 1) + (d - 2) < 1.0$ 、 $0 < b + (d - 1) + (d - 2) < 0.85$ 、より好ましくは $0 < b < 0.8$ 、 $0 < c < 0.7$ 、 $0 < (d - 1) < 0.4$ 、 $0 < (d - 2) < 0.4$ 、 $0 < b + c + (d - 1) + (d - 2) < 1.0$ 、 $0 < b + (d - 1) + (d - 2) < 0.8$ である。

30

【0102】

なお、 e は $0 < e < 1.0$ 、好ましくは $0 < e < 0.7$ 、より好ましくは $0 < e < 0.6$ であり、 $b + c + (d - 1) + (d - 2) + e < 1.0$ である。ここで、例えば $b + c + (d - 1) + (d - 2) + e = 1$ とは、繰り返し単位 b 、 c 、 $d - 1$ 、 $d - 2$ 、 e を含む高分子化合物において、繰り返し単位 b 、 c 、 $d - 1$ 、 $d - 2$ 、 e 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、 $b + c + (d - 1) + (d - 2) + e < 1$ とは、繰り返し単位 b 、 c 、 $d - 1$ 、 $d - 2$ 、 e 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 b 、 c 、 $d - 1$ 、 $d - 2$ 、 e 以外に他の繰り返し単位 g ($g_1 \sim g_3$ のいずれか) を有していることを示す。

40

また、繰り返し単位 g_1 、 g_2 、 g_3 の割合は、 $0 < g_1 + g_2 + g_3 < 0.2$ であることが好ましい。

【0103】

本発明のパターン形成方法に用いられるレジストのベースポリマー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レジスト材料現像後の熱架橋における架橋効率が低下することがあり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現

50

象が生じ易くなる可能性がある。

【0104】

更に、本発明のパターン形成方法に用いられるレジスト材料のベースポリマーとなる高分子化合物においては、分子量分布 (M_w/M_n) 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材料を得るには、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。

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することも可能であり、塩基発生剤を有する繰り返し単位を含むポリマーと、塩基発生剤を含まない従来型ポリマーとをブレンドしてもよい。

10

【0105】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては上記繰り返し単位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-ジメチルバレロニトリル)、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く、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。なお、上記ベース樹脂を構成する高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

20

【0106】

本発明のパターン形成方法に用いる第1及び第2のポジ型レジスト材料は、化学増幅ポジ型レジスト材料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。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-スルホニルオキシイミド、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、これらは単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

30

酸発生剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0122]~[0142]に記載されている。その配合量は、ベース樹脂100質量部に対し、0.1~30質量部、特に0.5~25質量部である。

【0107】

本発明のレジスト材料は、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。

40

【0108】

第1パターンレジスト材料用の有機溶剤の具体例としては、特開2008-111103号公報の段落[0144]~[0145]に記載されている化合物を用いることができる。

【0109】

即ち、ここで使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、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、

50

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、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

10

【0110】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100質量部に対して200~8,000質量部、特に400~6,000質量部が好適である。

【0111】

第2パターンレジスト材料用の有機溶媒として炭素数3~8のアルコールとしては、具体的にはn-プロパノール、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-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、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-ペンタノール、シクロペンタノール、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-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、1-ヘプタノール、シクロヘキサノール、オクタノールを挙げることができる。

20

炭素数3~8のアルコールの中でも炭素数4~8の1級アルコールが好ましく、具体的には1-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、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、1-ヘキサノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、2,2-ジエチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノールである。炭素数4~8のアルコールは、第1パターンのレジストの溶解性が低く、1級のアルコールは第2レジストのフルオロアルコールを有するポリマーの溶解性が高い。

30

【0112】

炭素数6~12のエーテルとしては、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-secブチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-t-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、アニソール、2-メチルアニソール、3-メチルアニソール、4-メチルアニソール、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール、3,4-ジメチルアニソール、2,5-ジメチルアニソール、2,6-ジメチルアニソール、3,5-ジメチルアニソール、3,6-ジメチルアニソール、2,3,4-トリメチルアニソール、2,3,6-トリメチルアニソール、2,4,6-トリメチルアニソール、2,4,5,6-テトラメチルアニソール、2-エチルアニソール、3-エチルアニソール、4-エチルアニソール、2-イソプロピルアニソール、3-イソプロピルアニソール、4-イソプロピルアニソール、4-プロピル

40

50

アニソール、2 - ブチルアニソール、3 - ブチルアニソール、4 - ブチルアニソール、2 - t - ブチルアニソール、3 - t - ブチルアニソール、4 - t - ブチルアニソール、ペンタメチルアニソール、2 - ビニルアニソール、3 - ビニルアニソール、4 - メトキシスチレン、エチルフェニルエーテル、プロピルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、エチル - 3, 5 - キシリルエーテル、エチル - 2, 6 - キシリルエーテル、エチル - 2, 4 - キシリルエーテル、エチル - 3, 4 - キシリルエーテル、エチル - 2, 5 - キシリルエーテル、メチルベンジルエーテル、エチルベンジルエーテル、イソプロピルベンジルエーテル、プロピルベンジルエーテル、メチルフェネチルエーテル、エチルフェネチルエーテル、イソプロピルフェネチルエーテル、プロピルフェネチルエーテル、ブチルフェネチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、アリルフェニルエーテル、ビニルベンジルエーテル、アリルベンジルエーテル、ビニルフェネチルエーテル、アリルフェネチルエーテル、4 - エチルフェネトール、t - ブチルフェニルエーテルを挙げることができる。

炭素数 6 ~ 12 のエーテルの中では、好ましくは炭素数 8 ~ 12 のエーテルであり、具体的には、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - sec ブチルエーテル、ジ - sec - ペンチルエーテル、ジ - t - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、2 - メチルアニソール、3 - メチルアニソール、4 - メチルアニソール、2, 3 - ジメチルアニソール、2, 4 - ジメチルアニソール、3, 4 - ジメチルアニソール、2, 5 - ジメチルアニソール、2, 6 - ジメチルアニソール、3, 5 - ジメチルアニソール、3, 6 - ジメチルアニソール、2, 3, 4 - トリメチルアニソール、2, 3, 6 - トリメチルアニソール、2, 4, 6 - トリメチルアニソール、2, 4, 5, 6 - テトラメチルアニソール、2 - エチルアニソール、3 - エチルアニソール、4 - エチルアニソール、2 - イソプロピルアニソール、3 - イソプロピルアニソール、4 - イソプロピルアニソール、4 - プロピルアニソール、2 - ブチルアニソール、3 - ブチルアニソール、4 - ブチルアニソール、2 - t - ブチルアニソール、3 - t - ブチルアニソール、4 - t - ブチルアニソール、ペンタメチルアニソール、2 - ビニルアニソール、3 - ビニルアニソール、4 - メトキシスチレン、エチルフェニルエーテル、プロピルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、エチル - 3, 5 - キシリルエーテル、エチル - 2, 6 - キシリルエーテル、エチル - 2, 4 - キシリルエーテル、エチル - 3, 4 - キシリルエーテル、エチル - 2, 5 - キシリルエーテル、メチルベンジルエーテル、エチルベンジルエーテル、イソプロピルベンジルエーテル、プロピルベンジルエーテル、メチルフェネチルエーテル、エチルフェネチルエーテル、イソプロピルフェネチルエーテル、プロピルフェネチルエーテル、ブチルフェネチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、アリルフェニルエーテル、ビニルベンジルエーテル、アリルベンジルエーテル、ビニルフェネチルエーテル、アリルフェネチルエーテル、4 - エチルフェネトール、t - ブチルフェニルエーテルである。

【0113】

炭素数 8 ~ 12 のエーテルは、第 1 パターンをほとんど溶解させることがない特徴があり、このもの単独では第 2 レジストに用いられるポリマーを溶解させることはできないが、炭素数 3 ~ 8 のアルコールと混合することによって、第 2 レジスト用のポリマーを溶解させることができる。アルコールは一般的には粘度が高く、アルコールを溶媒とするフォトレジストはスピコートしにくい欠点がある。一方、エーテルは粘度が低いため、アルコールとエーテルの混合溶媒によって粘度を下げてコーティング性能を向上させることができる。第 2 レジストに用いられるアルコール溶媒として、イソブチルアルコールや、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノールは優れた溶解性を示すが、沸点が低くスピコート中の蒸発速度が速い。液浸リソグラフィーにおいて、保護膜を用いないトップコートレジストにおいて、レジスト材料として撥水性を向上させ高分子化合物を添加する手法が一般的に行われている。スピコートによる製膜中にレジスト表面に撥水性材料が配向するが、溶媒の沸点が低いと撥水性材料の配向が十分に進行する前に固化してしまい、撥水性が十分に上がらない問題が生じる。このため、前記溶解性が高く沸点が低い溶媒に、高沸点の溶媒をブレンドする手法が採られる。高沸点溶媒としては炭素数 6

10

20

30

40

50

～ 8 の 1 級のアアルコールや、炭素数 8 ～ 1 2 のエーテルが用いられる。

炭素数 3 ～ 8 のアルコール、又は炭素数 3 ～ 8 のアルコール及び炭素数 6 ～ 1 2 のエーテルは、第 1 のレジストパターンを溶解させず、かつ、第 2 のレジスト材料を溶解させる必要がある。第 1 のレジストパターンを溶解させないための目安としては、炭素数 3 ～ 8 のアルコール、又は炭素数 3 ～ 8 のアルコール及び炭素数 6 ～ 1 2 のエーテルを第 1 のレジスト膜上に 3 0 秒間ディスペンスし、スピンドライと 1 3 0 以下のベークによって前記溶媒を乾燥した後の膜減り量が 1 0 n m 以下である。

【 0 1 1 4 】

第 1 パターンレジスト用と第 2 パターンレジスト用の塩基性化合物としては特開 2 0 0 8 - 1 1 1 1 0 3 号公報の段落 [0 1 4 6] ～ [0 1 6 4] に記載されている第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド類、イミド類、カーバメート類等が挙げられる。また、界面活性剤としては段落 [0 1 6 5] ～ [0 1 6 6] に記載されている材料を用いることができる。

10

溶解制御剤としては特開 2 0 0 8 - 1 2 2 9 3 2 号公報の段落 [0 1 5 5] ～ [0 1 7 8]、アセチレンアルコール類としては段落 [0 1 7 9] ～ [0 1 8 2] に記載されている材料を用いることができる。

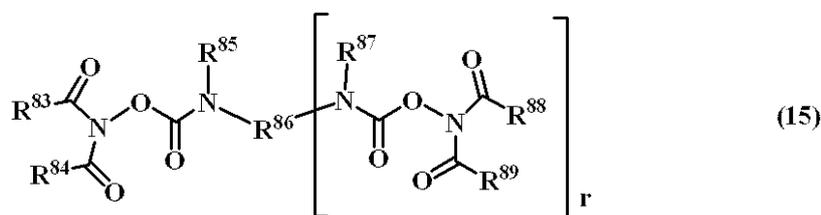
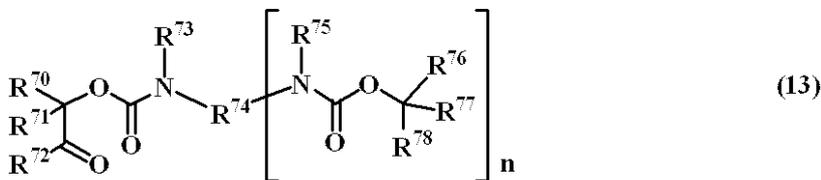
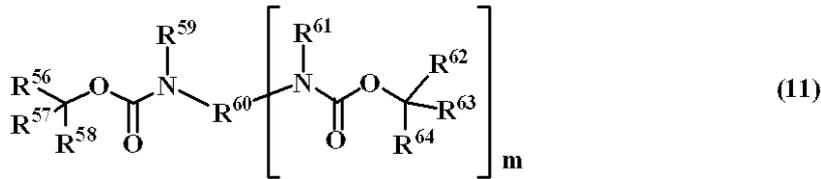
【 0 1 1 5 】

本発明は、塩基発生機構を有する繰り返し単位を共重合したポリマーをベースにするレジスト材料を用いたパターン形成方法を提案するが、塩基発生剤を更にブレンドによって添加することもできる。塩基発生剤としては、下記一般式 (1 0) ～ (1 5) に示すことができる。

20

【 0 1 1 6 】

【化 5 3】



(式中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{76} 、 R^{77} 、 R^{78} は水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~14のアリール基で、炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはアルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基で置換されていてもよく、 R^{51} ~ R^{53} 、 R^{56} ~ R^{58} 、 R^{62} ~ R^{64} 、 R^{65} ~ R^{67} 、 R^{70} ~ R^{72} 、 R^{76} ~ R^{78} のうち少なくとも1つがアリール基又はアルケニル基であり、少なくとも1つが水素原子であり、 R^{51} ~ R^{53} 及び R^{56} ~ R^{58} 及び R^{62} ~ R^{64} 及び R^{65} ~ R^{67} 及び R^{70} ~ R^{72} 及び R^{76} ~ R^{78} のうち、2つ以上が結合してこれらが結合する炭素原子と共に非芳香環を形成してもよい。 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{59} 、 R^{61} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{73} 、 R^{75} 、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{85} 、 R^{87} は水素原子、又は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、二重結合、エーテル基、アミノ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、又はエステル基を有していてもよく、 R^{54} と R^{55} 、 R^{59} と R^{61} 、 R^{59} と R^{60} 、 R^{61}

10

20

30

40

50

と R^{60} 、 R^{68} と R^{69} 、 R^{73} と R^{74} 、 R^{74} と R^{75} 、 R^{73} と R^{75} 、 R^{81} と R^{82} 、 R^{85} と R^{86} 、 R^{85} と R^{87} 、 R^{86} と R^{87} とが結合してこれらが結合する窒素原子と共に環を形成してもよい。 R^{60} 、 R^{74} 、 R^{86} は単結合、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ルキン基、炭素数6~20のアリーレン基、炭素数2~12のアルケニレン基、又は炭素数2~12のアルキニレン基で、二重結合、エーテル基、アミノ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、又はエステル基を有していてもよい。 R^{79} 、 R^{80} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{88} 、 R^{89} は炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキル基で、 R^{79} と R^{80} 、 R^{83} と R^{84} 、 R^{88} と R^{89} とが結合してこれらが結合する炭素原子及び窒素原子と共に環を形成してもよく、環の中にベンゼン環、ナフタレン環、二重結合、又はエーテル結合を有していてもよい。 m 、 n 、 r は1又は2である。) 10

【0117】

上記式(10)~(15)に示される塩基発生剤から発生したアミン化合物を触媒として、一般式(1)で示される繰り返し単位を有する化合物からアミンを発生させるアミン増殖機構を利用することもでき、この方法はアミンの発生効率を高めるメリットがある。

【0118】

ここで、ダブルパターニングについて説明する。図4~6は従来のダブルパターニング方法を示す。

図4に示すダブルパターニング方法1において、基板10上の被加工層20上にレジスト膜30を塗布、形成する。レジストパターンのパターン倒れ防止のため、レジスト膜の薄膜化が進行しており、それに伴うエッチング耐性の低下を補うためにハードマスクを用いて被加工基板を加工する方法が行われている。ここで、図4に示すダブルパターニング方法としては、レジスト膜30と被加工層20の間にハードマスク40を敷く積層膜である(図4-A)。ダブルパターニング方法において、ハードマスクは必ずしも必須ではないし、ハードマスクの代わりにカーボン膜による下層膜と珪素含有中間膜を敷いてもよく、ハードマスクとレジスト膜との間に有機反射防止膜を敷いてもよい。ハードマスクとしては、 SiO_2 、 SiN 、 $SiON$ 、 $p-Si$ 、 TiN などが用いられる。また、ダブルパターニング方法1において、用いるレジスト材料はポジ型レジスト材料である。この方法においては、上記レジスト膜30を露光、現像し(図4-B)、次いでハードマスク40をドライエッチングし(図4-C)、レジスト膜を剥離後、2回目のレジスト膜50を塗布、形成し、露光、現像を行う(図4-D)。次に、被加工層20をドライエッチングする(図4-E)が、ハードマスクパターンと、2回目のレジストパターンをマスクにしてエッチングするために、ハードマスク40とレジスト膜50のエッチング耐性の違いにより被加工基板のエッチング後のパターン寸法にずれが生じる。 20 30

【0119】

前記問題を解決するために、図5に示すダブルパターニング方法2では、ハードマスクを2層敷き、1回目のレジストパターンで上層のハードマスク42を加工し、2回目のレジストパターンで下層のハードマスク41を加工し、2つのハードマスクパターンを用いて被加工基板をドライエッチングする。第1ハードマスク41と第2ハードマスク42のエッチング選択比が高いことが必要であり、かなり複雑なプロセスになる。

【0120】

図6に示すダブルパターニング方法3は、トレンチパターンを用いる方法である。これならばハードマスクは1層で済む。しかしながら、ラインパターンに比べてトレンチパターンは光のコントラストが低いために、現像後のパターンの解像が難しく、マージンが狭い欠点がある。広いトレンチパターンを形成してからサーマルフローやRELA法などでシュリンクさせることも可能であるが、プロセスが煩雑化する。ネガ型レジスト材料を用いれば高い光学コントラストで露光が可能であるが、ネガ型レジスト材料は一般的にポジ型レジスト材料に比べてコントラストが低く、解像性能が低い欠点がある。トレンチプロセスは、1回目のトレンチと2回目のトレンチの位置ずれが、最終的に残るラインの線幅ずれにつながるため、非常に高精度なアライメントが必要である。 40

【0121】

いずれにしてもこれまでに挙げたダブルパターニング方法 1 ~ 3 は、ハードマスクのエッチングを 2 回行うことになり、プロセス上の欠点である。

【0122】

これに対し、本発明に係るダブルパターニング方法は、図 1 に示す通りであり、図 4 - A と同様に、基板 10 上の被加工層 20 上にハードマスク 40 を介して第 1 のポジ型レジスト材料による第 1 のレジスト膜 30 を形成する (図 1 - A)。次いで、第 1 のレジスト膜 30 を露光、現像し (図 1 - B)、その後ベークによる塩基発生剤部分の分解と塩基発生でレジスト膜 30 を酸に対して不活性化させたレジストパターン 30 a を形成する (図 1 - C)。加熱温度としては、100 ~ 200、3 ~ 200 秒の範囲が好ましい。200 よりも高い温度ではパターンの熱フローによる変形、酸不安定基の脱保護による収縮が起きやすくなるため好ましくない。100 よりも低い温度では、塩基発生剤部分の分解がほとんど起こらない。加熱温度としては好ましくは 100 以上 180 以下、より好ましくは 110 以上 160 以下、更に好ましくは 110 以上 150 以下である。150 以下の加熱に抑えることによってパターンの変形はほとんど起こらなくなる。

更に、その上に第 2 のレジスト材料を塗布して第 2 のレジスト膜を形成し、露光、現像して、上記第 1 のレジスト膜 30 (酸不活性レジストパターン 30 a) のパターンが形成されていない部分に第 2 のレジスト膜のパターン 50 を形成する (図 1 - D)。次に、ハードマスク 40 をエッチングし (図 1 - E)、更に被加工層 20 をドライエッチングし、上記酸不活性レジストパターン 30 a 及び第 2 のレジストパターン 50 を除去する (図 1 - F)。

【0123】

図 1 に示されるのは、第 1 のパターンの間に第 2 のパターンを形成する方法であるが、第 1 のパターンと直交する第 2 のパターンを形成してもよい (図 2)。1 回の露光で直交するパターンを形成することもできるが、ダイポール照明と偏光照明を組み合わせればラインパターンのコントラストを非常に高くすることができる。図 2 - A に示されるように Y 方向のラインをパターニングし、このパターンを本発明の方法で溶解から保護し、図 2 - B に示されるように 2 回目のレジストを塗布し X 方向ラインを形成する。X と Y のラインを組み合わせると格子状パターンを形成することによって空いた部分をホールにする。形成するのは直交パターンだけとは限らず、T 型パターンもよいし、図 3 に示されるように離れていてもよい。

【0124】

この場合、基板 10 としては、シリコン基板が一般的に用いられる。被加工層 20 としては、 SiO_2 、 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パー膜が挙げられる。また、ハードマスク 40 としては、上述した通りである。なお、ハードマスクの代わりにカーボン膜による下層膜と珪素含有中間膜あるいは有機反射防止膜等の中間介在層を形成してもよい。

【0125】

本発明においては、上記被加工層に直接又は上記ハードマスク等の中間介在層を介して第 1 のポジ型レジスト材料による第 1 のレジスト膜を形成するが、第 1 の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 ~ 180、特に 70 ~ 150 で 10 ~ 300 秒間、特に 15 ~ 200 秒間行うことが好ましい。

【0126】

次いで、露光を行う。ここで、露光は波長 140 ~ 250 nm の高エネルギー線、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 液浸リソグラフィにおいては液浸溶媒として純水、又はアルカンなどの屈折率が 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

10

20

30

40

50

、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。液浸リソグラフィはArFリソグラフィを45nm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リンス（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、プリバーク後のレジスト膜上に保護膜を形成させてもよい。液浸リソグラフィに用いられるレジスト保護膜としては、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、及びこれらの混合溶媒に溶解させた材料が好ましい。レジスト膜形成後に、純水リンス（ポストソーク）を行うことによって膜表面からの酸発生剤などの抽出、あるいはパ

10

ーティクルの洗い流しを行ってもよく、露光後に膜上に残った水を取り除くためのリンス（ポストソーク）を行ってもよい。

レジスト材料として、レジスト表面の撥水性を上げるための添加剤を加えてもよい。このものは、フルオロアルコール基を有する高分子体であり、スピコート後のレジスト表面に配向することによって表面エネルギーを低下させ、滑水性が向上する。このような材料は、特開2007-297590号公報、特開2008-122932号公報に示される。

【0127】

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

20

【0128】

、1~5分間、好ましくは80~120、1~3分間ポストエクスポージャーバーク（PEB）する。

更に、0.1~5質量%、好ましくは2~3質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、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基板上に目的のパターンが形成される。

【0129】

第2のレジスト膜については、常法に従って、露光、現像を行い、第2のレジスト膜のパターンを第1レジスト膜パターンのパターンが形成されていない部分に形成し、パターン間の距離を半減することが好ましい。なお、第2のレジスト膜の膜厚、露光、現像等の条件としては、上述した条件と同様とすることができる。

30

【0130】

次いで、これら第1レジスト膜及び第2のレジスト膜をマスクとしてハードマスク等の中間介在層をエッチングし、更に被加工層のエッチングを行う。この場合、ハードマスク等の中間介在層のエッチングは、フロン系、ハロゲン系のガスを用いてドライエッチングすることによって行うことができ、被加工層のエッチングは、ハードマスクとのエッチング選択比をとるためのエッチングガス及び条件を適宜選択することができ、フロン系、ハロゲン系、酸素、水素等のガスを用いてドライエッチングすることによって行うことができる。次いで、第1レジスト膜、第2のレジスト膜を除去するが、これらの除去は、ハードマスク等の中間介在層のエッチング後に行ってもよい。なお、第1レジスト膜の除去は、酸素、ラジカルなどのドライエッチングによって行うことができ、第2のレジスト膜の除去は上記と同様に、あるいはアミン系、又は硫酸/過酸化水素水などの有機溶媒などの剥離液によって行うことができる。

40

【実施例】

【0131】

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（Mw）はGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量を示す。

【0132】

50

【合成例】

レジスト材料に添加される高分子化合物として、各々のモノマーを組み合わせ、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 - 1 ~ 1 - 11、2 - 1 ~ 2 - 18、比較ポリマー 1）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ミエーションクロマトグラフにより確認した。

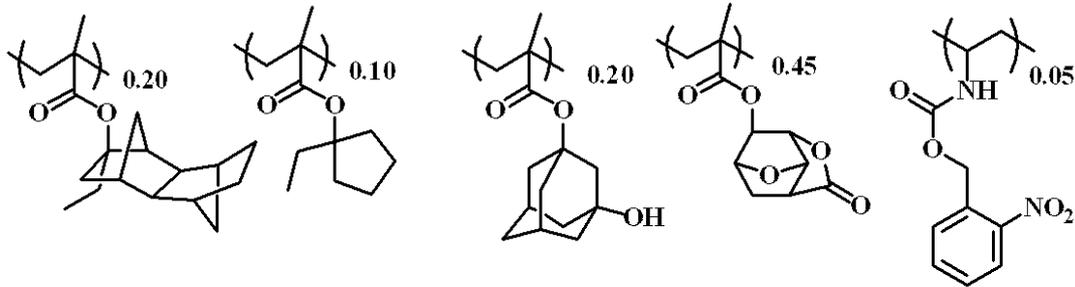
【0133】

ポリマー 1 - 1

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.76

【化54】



ポリマー 1 - 1

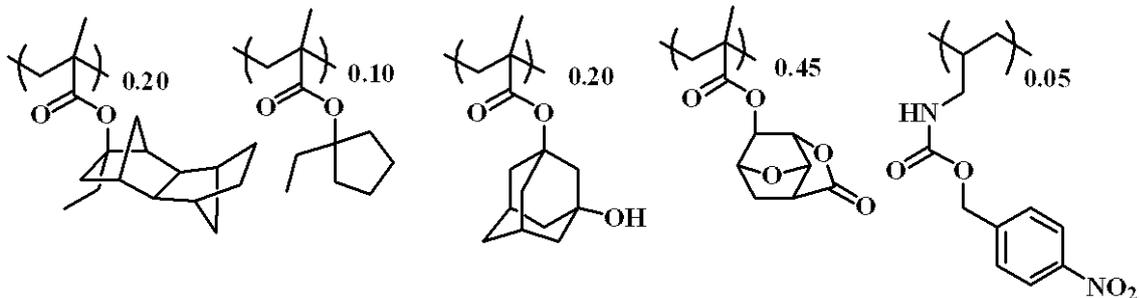
【0134】

ポリマー 1 - 2

分子量 (Mw) = 8,800

分散度 (Mw/Mn) = 1.77

【化55】



ポリマー 1 - 2

【0135】

ポリマー 1 - 3

分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.79

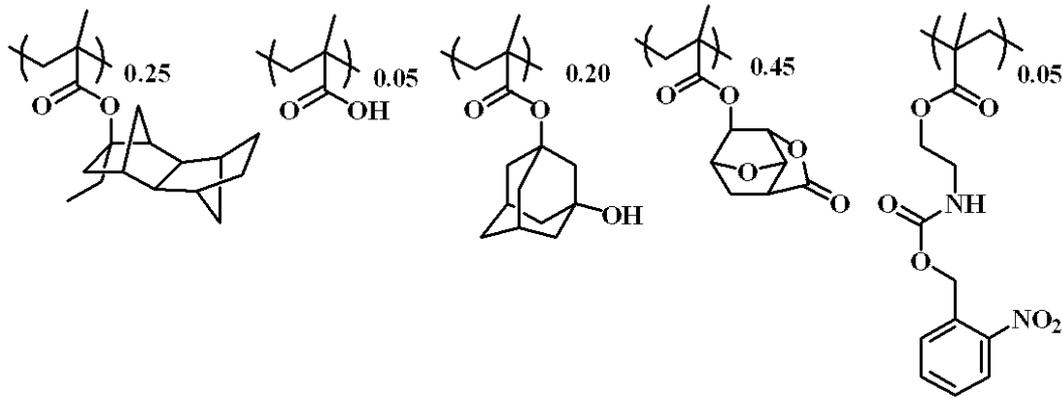
10

20

30

40

【化56】



10

ポリマー1-3

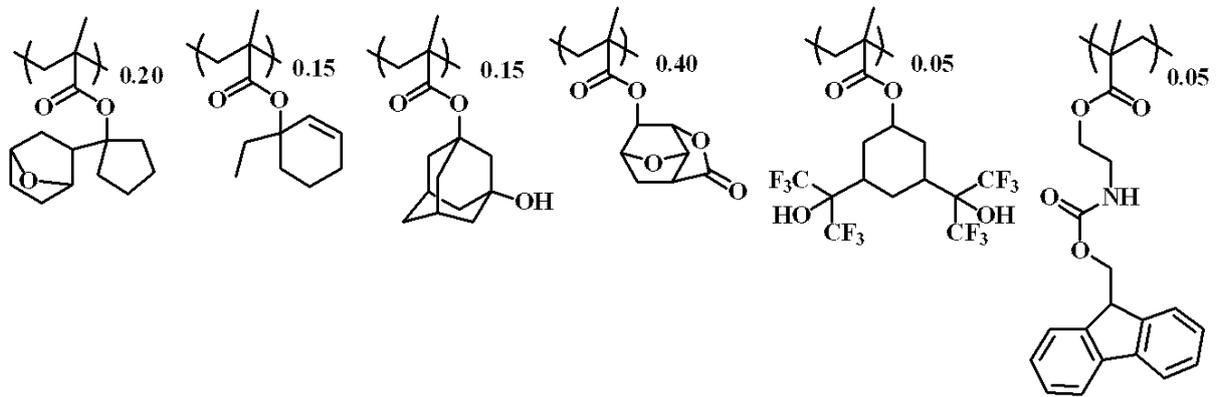
【0136】

ポリマー1-4

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.93

【化57】



20

ポリマー1-4

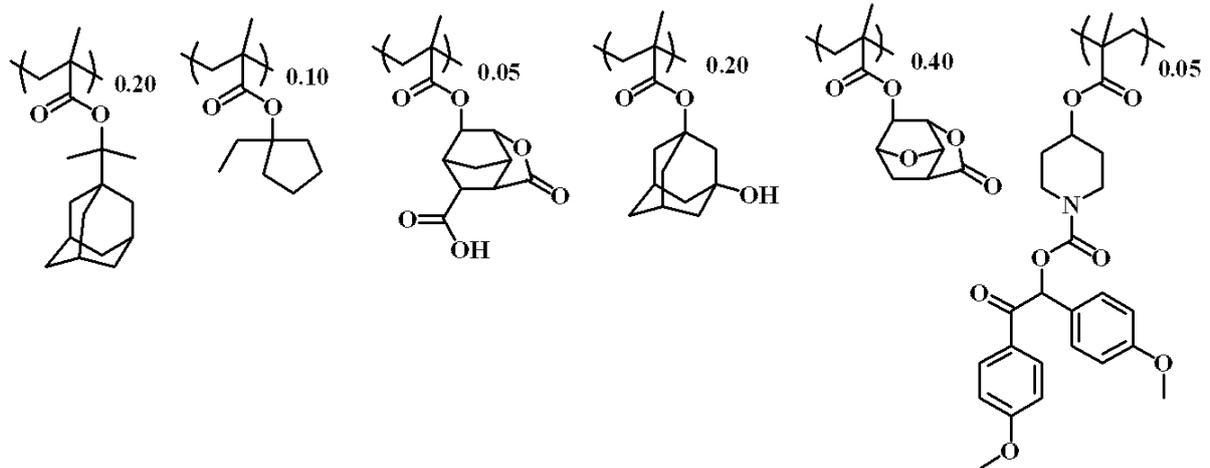
【0137】

ポリマー1-5

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.92

【化58】



40

ポリマー1-5

【0138】

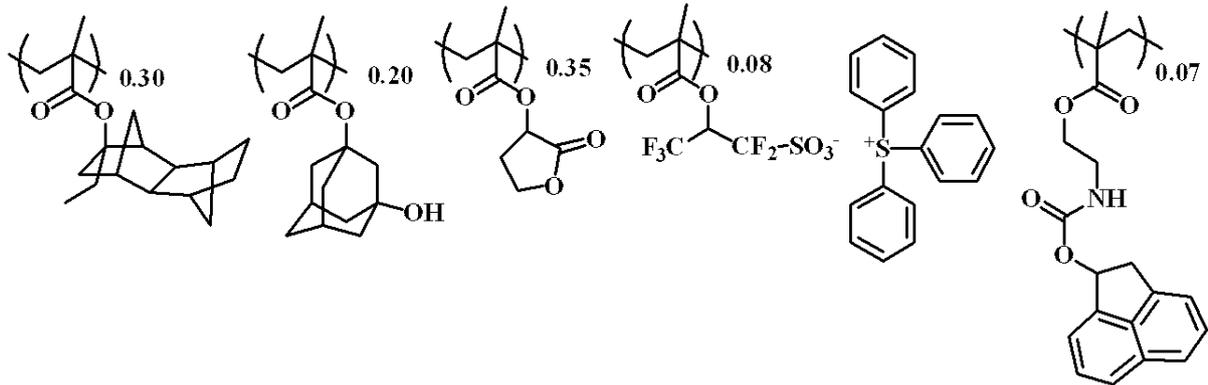
50

ポリマー 1 - 6

分子量 (Mw) = 8,900

分散度 (Mw / Mn) = 1.83

【化59】



10

ポリマー 1-6

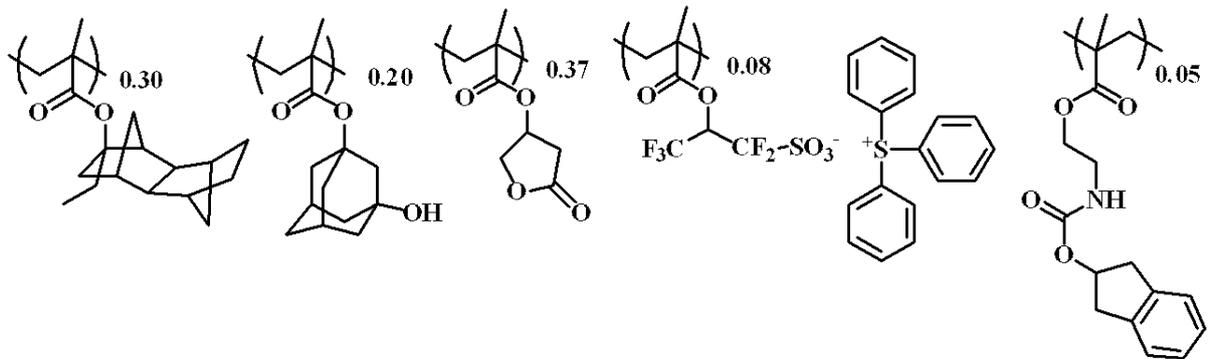
【0139】

ポリマー 1 - 7

分子量 (Mw) = 8,200

分散度 (Mw / Mn) = 1.76

【化60】



20

ポリマー 1-7

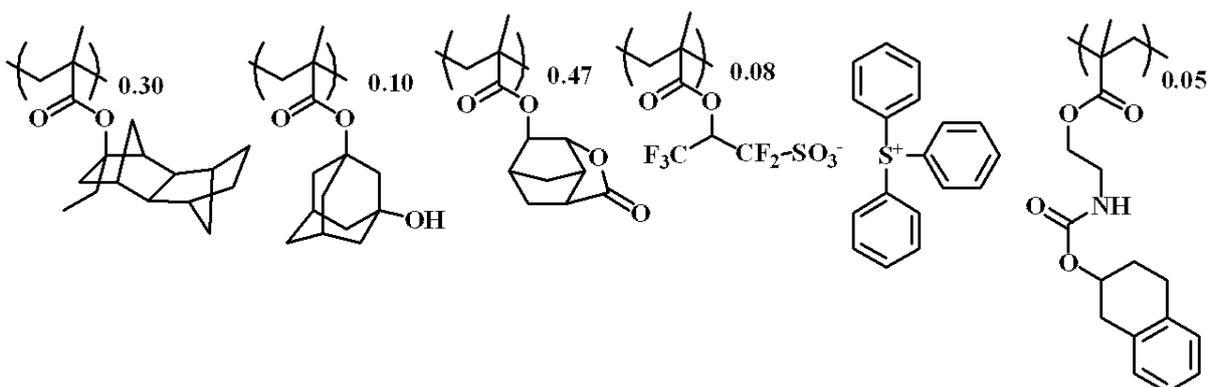
【0140】

ポリマー 1 - 8

分子量 (Mw) = 8,400

分散度 (Mw / Mn) = 1.88

【化61】



40

ポリマー 1-8

【0141】

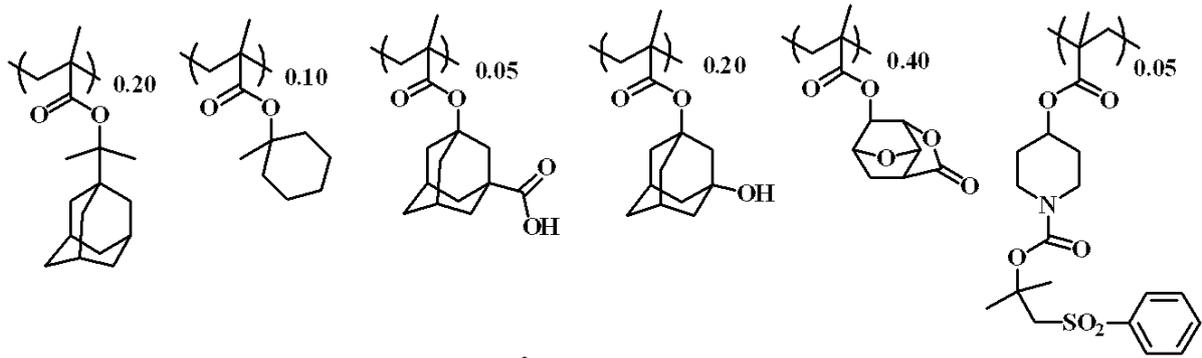
ポリマー 1 - 9

分子量 (Mw) = 7,800

50

分散度 (Mw / Mn) = 1.85

【化62】



10

ポリマー1-9

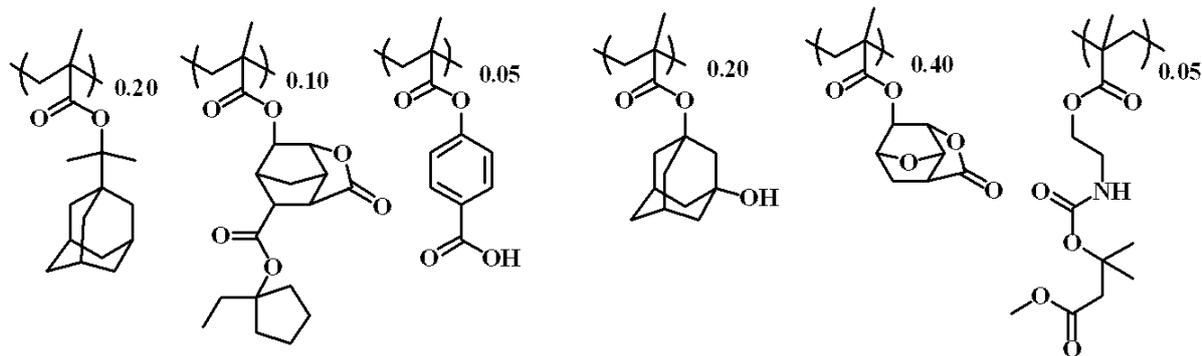
【0142】

ポリマー1-10

分子量 (Mw) = 7,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.81

【化63】



20

ポリマー1-10

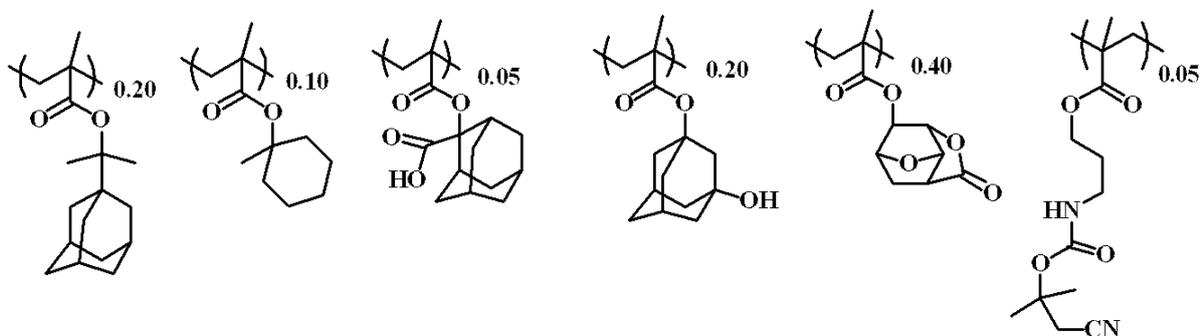
【0143】

ポリマー1-11

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.79

【化64】



40

ポリマー1-11

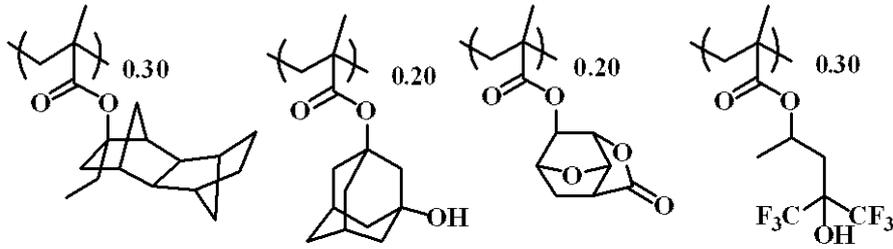
【0144】

ポリマー2-1

分子量 (Mw) = 8,100

分散度 (Mw / Mn) = 1.83

【化65】



ポリマー2-1

10

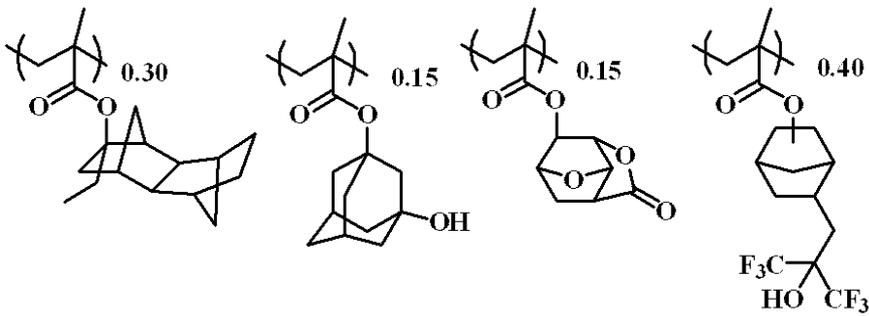
【0145】

ポリマー2-2

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.89

【化66】



ポリマー2-2

20

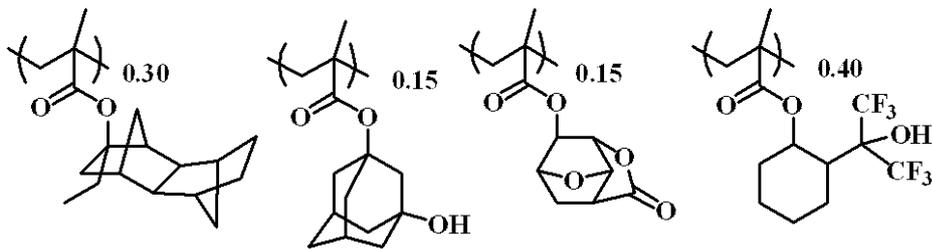
【0146】

ポリマー2-3

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化67】



ポリマー2-3

30

【0147】

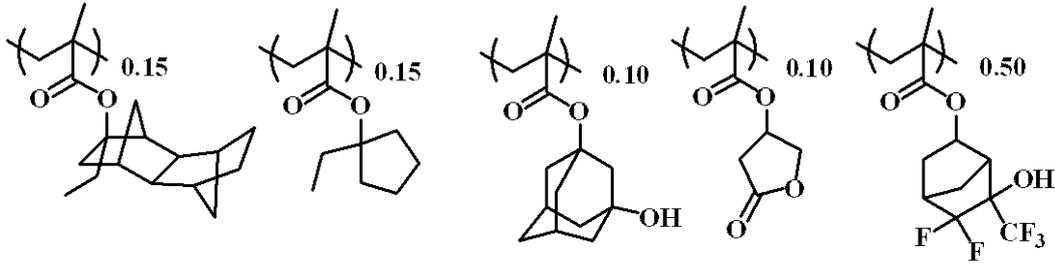
ポリマー2-4

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.82

40

【化68】



ポリマー2-4

10

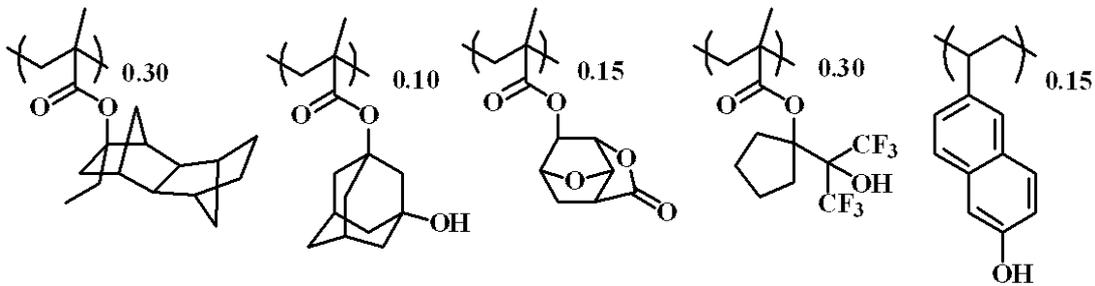
【0148】

ポリマー2-5

分子量 (Mw) = 8,100

分散度 (Mw / Mn) = 1.83

【化69】



20

ポリマー2-5

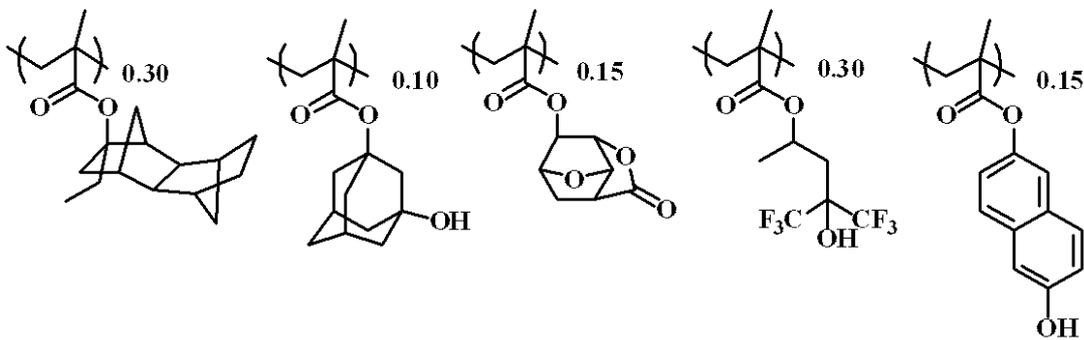
【0149】

ポリマー2-6

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw / Mn) = 1.94

【化70】



30

ポリマー2-6

【0150】

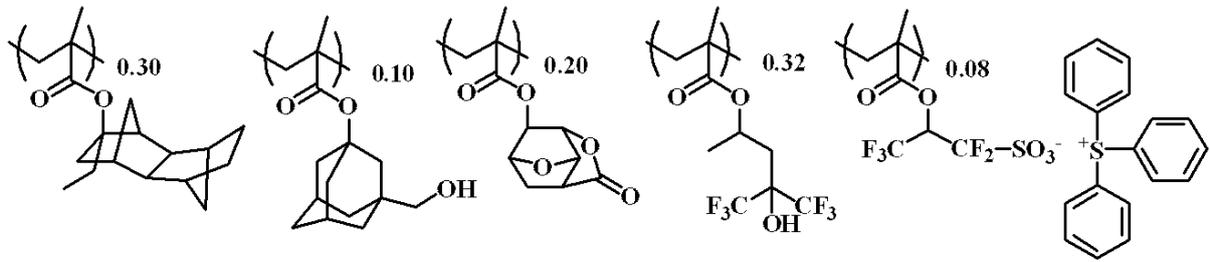
ポリマー2-7

分子量 (Mw) = 8,100

分散度 (Mw / Mn) = 1.90

40

【化71】



ポリマー2-7

10

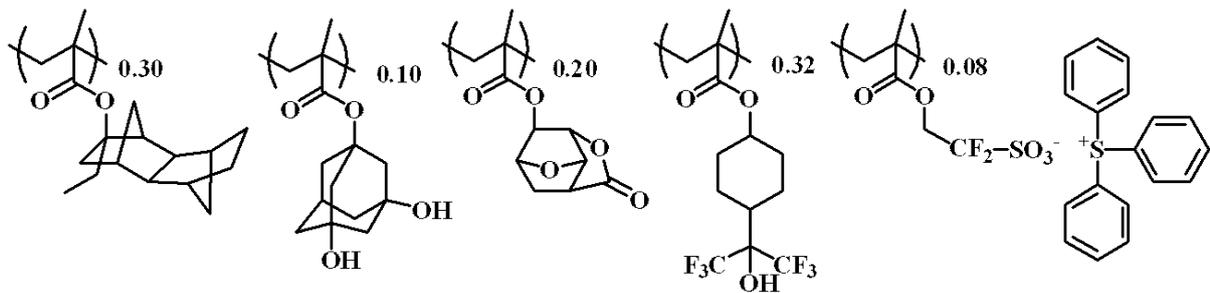
【0151】

ポリマー2-8

分子量 (Mw) = 8,000

分散度 (Mw/Mn) = 1.83

【化72】



ポリマー2-8

20

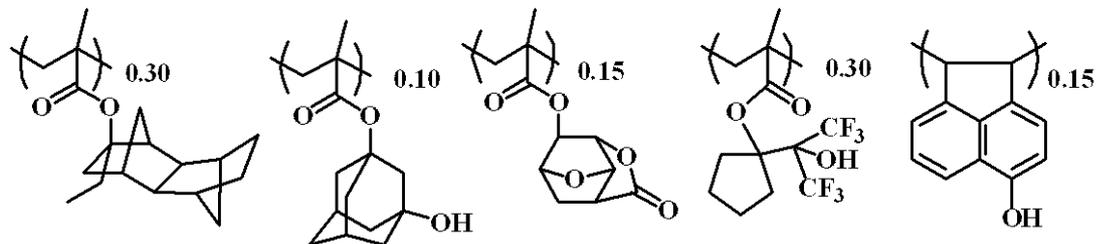
【0152】

ポリマー2-9

分子量 (Mw) = 7,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.88

【化73】



ポリマー2-9

30

【0153】

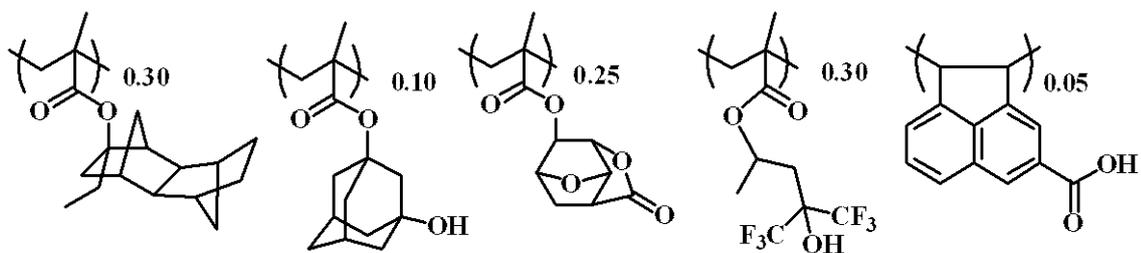
ポリマー2-10

分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.81

40

【化74】



ポリマー2-10

10

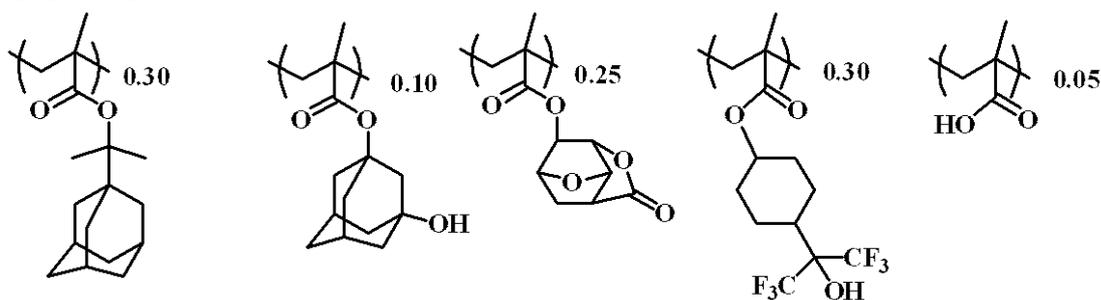
【0154】

ポリマー2-11

分子量 (Mw) = 9,100

分散度 (Mw/Mn) = 1.92

【化75】



ポリマー2-11

20

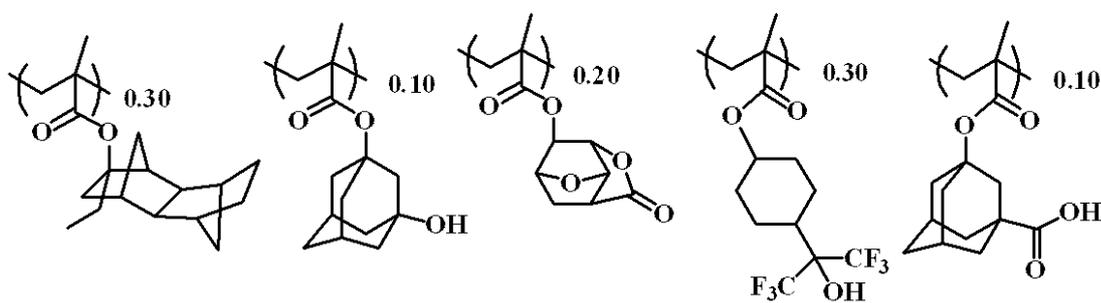
【0155】

ポリマー2-12

分子量 (Mw) = 8,200

分散度 (Mw/Mn) = 1.95

【化76】



ポリマー2-12

30

【0156】

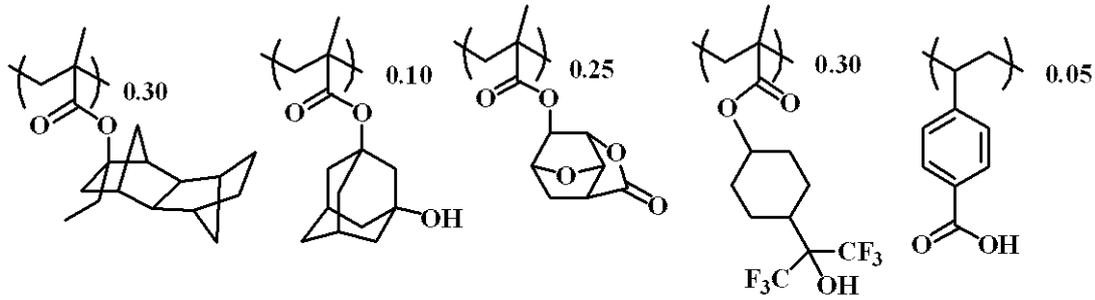
ポリマー2-13

分子量 (Mw) = 8,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.99

40

【化77】



ポリマー2-13

10

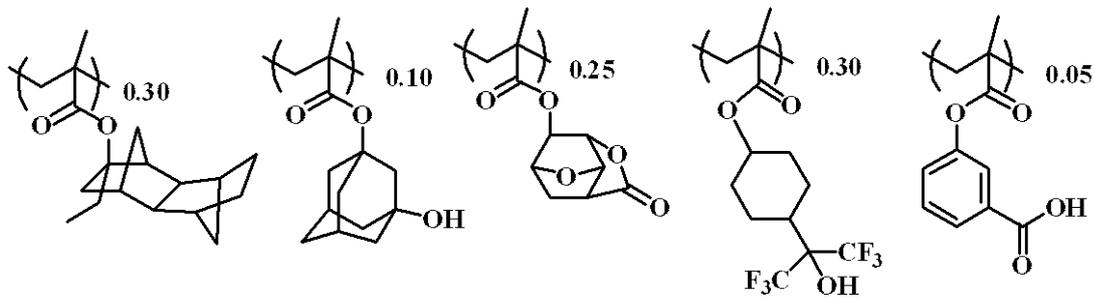
【0157】

ポリマー2-14

分子量 (Mw) = 8,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.82

【化78】



ポリマー2-14

20

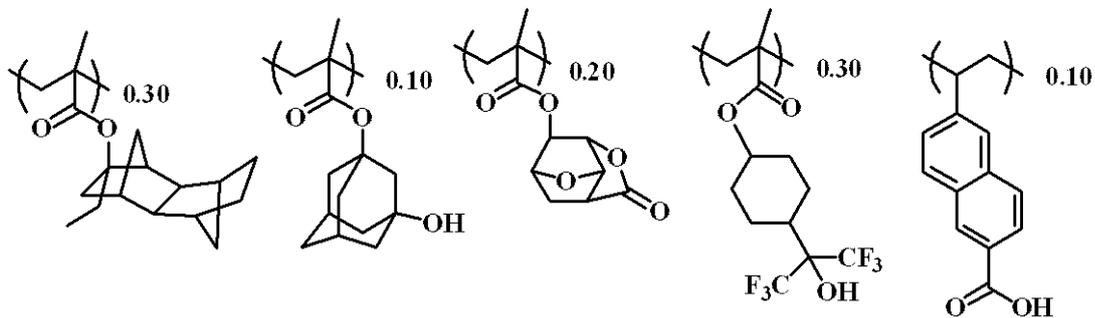
【0158】

ポリマー2-15

分子量 (Mw) = 7,600

分散度 (Mw/Mn) = 1.92

【化79】



ポリマー2-15

30

【0159】

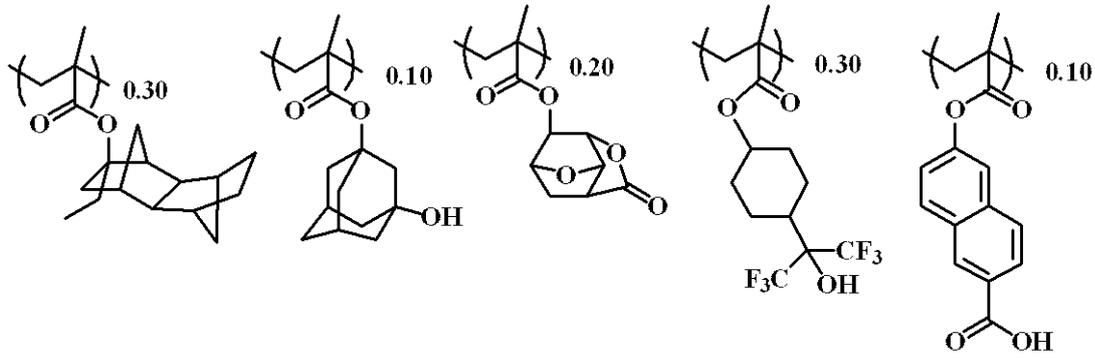
ポリマー2-16

分子量 (Mw) = 7,900

分散度 (Mw/Mn) = 1.77

40

【化 8 0】



ポリマー2-16

10

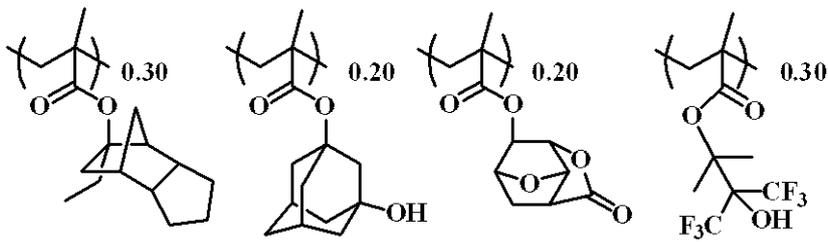
【0160】

ポリマー2-17

分子量 (Mw) = 7,300

分散度 (Mw/Mn) = 1.71

【化 8 1】



ポリマー2-17

20

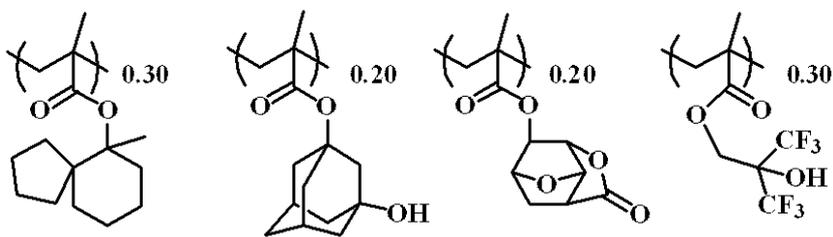
【0161】

ポリマー2-18

分子量 (Mw) = 7,200

分散度 (Mw/Mn) = 1.74

【化 8 2】



ポリマー2-18

30

【0162】

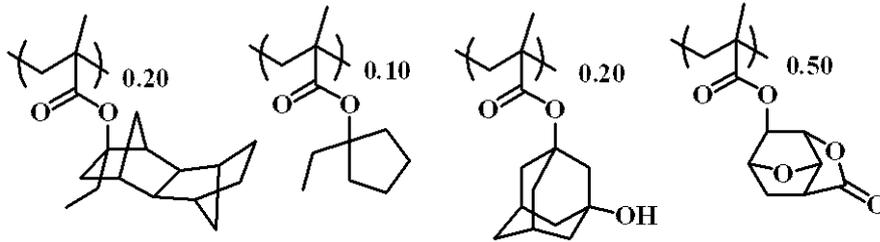
比較ポリマー1

分子量 (Mw) = 8,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.73

40

【化 8 3】



比較ポリマー1

10

【 0 1 6 3 】

[第 1 レジストの組成]

上記で合成した高分子化合物（ポリマー 1 - 1 ~ 1 - 11、ポリマー 2 - 1、比較ポリマー 1）、酸発生剤、塩基発生剤、塩基性化合物（アミンクエンチャー）、レジスト表面撥水剤、住友スリーエム（株）製界面活性剤：FC - 4430 が 50 ppm 混合された溶剤を表 1 の組成で混合し、0.2 μm 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。比較レジスト 1 - 3 のレジスト溶液は、ポリマー 1 - 3 が溶媒に溶解しなかった。

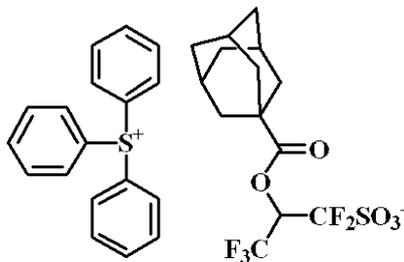
【 0 1 6 4 】

なお、下記表中の各組成は次の通りである。

20

酸発生剤：PAG 1（光酸発生剤）

【化 8 4】

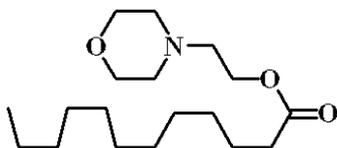


PAG 1

30

塩基性化合物（アミンクエンチャー：Quencher 1）

【化 8 5】

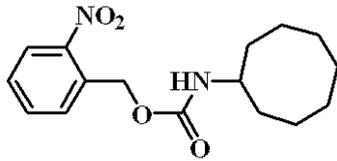


Quencher 1

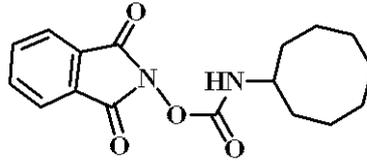
40

塩基発生剤：BG 1 ~ 4

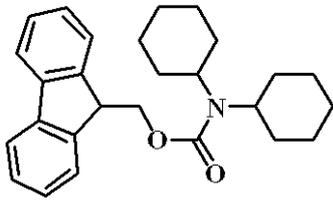
【化 8 6】



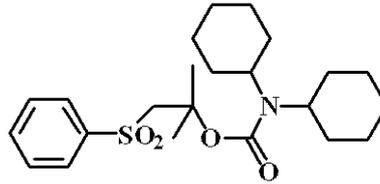
BG 1



BG 2



BG 3

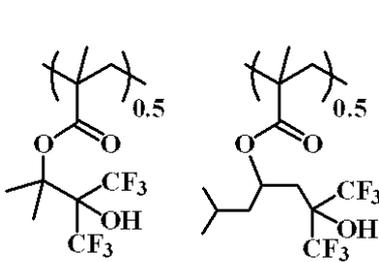


BG 4

10

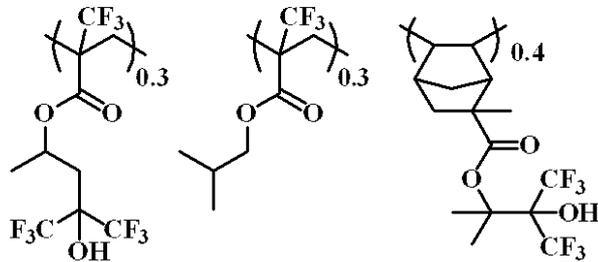
レジスト表面撥水剤：撥水剤ポリマー 1, 2

【化 8 7】



撥水剤ポリマー1

Mw=8,900
Mw/Mn=1.96



撥水剤ポリマー2

Mw=8,300
Mw/Mn=1.53

20

有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

CyH（シクロヘキサノン）

PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）

【0165】

30

【表 1】

	ポリマー (質量部)	塩基発生剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	レジスト表面 撥水剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
レジスト1-1	ポリマー1-1 (100)	—	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-2	ポリマー1-2 (100)	—	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-3	ポリマー1-3 (100)	—	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-4	ポリマー1-4 (100)	BG1 (2.0)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-5	ポリマー1-5 (100)	—	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-6	ポリマー1-6 (100)	BG1 (2.0)	—	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,800) PGME(200)
レジスト1-7	ポリマー1-7 (100)	BG1 (2.0)	—	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-8	ポリマー1-8 (100)	BG1 (2.0)	—	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-9	ポリマー1-9 (100)	BG1 (2.0)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-10	ポリマー1-10 (100)	BG1 (2.0)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-11	ポリマー1-11 (70) 比較ポリマー1 (30)	BG2 (1.2)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-12	ポリマー1-3 (100)	BG3 (2.0)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
レジスト1-13	ポリマー1-3 (100)	BG4 (2.0)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
比較レジスト1-1	比較ポリマー1 (100)	—	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	PGMEA(1,500) CyH(500)
比較レジスト1-2	ポリマー2-1 (100)	—	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	2-メチル-1-ブ タノール(2,100)
比較レジスト1-3	ポリマー1-3 (100)	—	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー1 (4.0)	2-メチル-1-ブ タノール(2,100)

10

20

【0166】

[第2レジストの組成]

上記で合成した高分子化合物(ポリマー2-1~2-18)、酸発生剤、塩基性化合物(アミンクエンチャー)、レジスト表面撥水剤、住友スリーエム(株)製界面活性剤:FC-4430が50ppm混合された溶剤を表2の組成で混合し、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。

【0167】

30

【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)	レジスト 表面撥水剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
レジスト2-1	ポリマー2-1 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	4-メチル-2-ペンタノール(3,000)
レジスト2-2	ポリマー2-2 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	3-メチル-1-ブタノール(3,000)
レジスト2-3	ポリマー2-3 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,400) ジソアミルエーテル(600)
レジスト2-4	ポリマー2-4 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	イソブチルアルコール(1,200) 4-メチル-2-ペンタノール(1,800)
レジスト2-5	ポリマー2-4 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,100) 1-ヘプタノール(600) 2,6-ジメチルアニソール(300)
レジスト2-6	ポリマー2-4 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,100) 1-ヘプタノール(600) 2,6-ジメチルアニソール(300)
レジスト2-7	ポリマー2-4 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (5.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,100) 2-ペンタノール(600) ジ-n-ブチルエーテル(300)
レジスト2-8	ポリマー2-4 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (5.0)	3-メチル-1-ブタノール(2,700) 4-アリルアニソール(300)
レジスト2-9	ポリマー2-4 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,100) 2-ヘキサノール(600) 2-エチルアニソール(300)
レジスト2-10	ポリマー2-5 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	1-ヘプタノール(2,400) ジ-n-ヘキシルエーテル(600)
レジスト2-11	ポリマー2-6 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,700) n-ブチルフェニルエーテル(300)
レジスト2-12	ポリマー2-7 (100)	-	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,100) 2-ヘプタノール(600) 4-メチルエチル(300)
レジスト2-13	ポリマー2-8 (100)	-	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,400) 4-エチルアニソール(200)
レジスト2-14	ポリマー2-9 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,100) イソブチルアルコール(600) n-ペンタノール(300)
レジスト2-15	ポリマー2-10 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,400) 4-エチルアニソール(600)
レジスト2-16	ポリマー2-11 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,700) 4-エチルフェネトール(300)
レジスト2-17	ポリマー2-12 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,400) 3,5-ジメチルアニソール(600)
レジスト2-18	ポリマー2-13 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,400) 2,6-ジメチルアニソール(600)
レジスト2-19	ポリマー2-14 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(2,400) 2,4-ジメチルアニソール(600)
レジスト2-20	ポリマー2-15 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(3,000)
レジスト2-21	ポリマー2-16 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(3,000)
レジスト2-22	ポリマー2-17 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(3,000)
レジスト2-23	ポリマー2-18 (100)	PAG1 (14.0)	Quencher1 (1.60)	撥水剤ポリマー2 (4.0)	2-メチル-1-ブタノール(3,000)

10

20

30

【0168】

[実施例、比較例]

第1レジスト膜の溶媒による膜減り

表1中に示される第1パターン用レジスト材料を、シリコンウエハーに塗布し、100で60秒間ベークして100nm膜厚のレジスト膜を作製した。レジスト膜上に表3記載の溶媒を20秒間静止ディスペンスし、その後スピンドライ、100で60秒間ベークして溶媒を蒸発させ、膜厚を測定して溶媒ディスペンスによる減少した膜厚を求めた。結果を表3に示す。

【0169】

40

【表 3】

	溶媒(質量比)	膜減り(nm)
レジスト1-1	4-メチル-2-ペンタノール	1.5
レジスト1-1	3-メチル-1-ブタノール	1.6
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:ジイソアミルエーテル=8:2	0.6
レジスト1-1	イソブチルアルコール:4-メチル-2-ペンタノール=4:6	1.6
レジスト1-1	3-メチル-1-ブタノール:4-アリルアニソール=9:1	0.5
レジスト1-1	1-ヘプタノール:2, 3, 5-トリメチルアニソール=9:1	0.6
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:2-ペンタノール:ジ-n-ブチルエーテル=7:2:1	0.6
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:2-ヘプタノール:4-メキシトルエン=7:2:1	0.6
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:2-ヘキサノール:2-エチルアニソール=7:2:1	0.9
レジスト1-1	1-ヘプタノール:ジ-n-ヘキシルエーテル=8:2	0.8
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:n-ブチルフェニルエーテル=9:1	0.6
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:イソブチルアルコール:n-ペンタノール=7:2:1	1.4
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:4-エチルアニソール=8:2	1.0
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:4-エチルフェネトール=9:1	0.6
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:3, 5-ジメチルアニソール=8:2	0.6
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:2, 6-ジメチルアニソール=8:2	0.5
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール:2, 4-ジメチルアニソール=8:2	0.4
レジスト1-1	PGMEA	100
レジスト1-1	CyH	100
レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール	1.5
レジスト1-2	2-メチル-1-ブタノール	1.6
レジスト1-3	2-メチル-1-ブタノール	2.1
レジスト1-4	2-メチル-1-ブタノール	2.5
レジスト1-5	2-メチル-1-ブタノール	2.1
レジスト1-6	2-メチル-1-ブタノール	2.0
レジスト1-7	2-メチル-1-ブタノール	2.0
レジスト1-8	2-メチル-1-ブタノール	1.8
レジスト1-9	2-メチル-1-ブタノール	1.6
レジスト1-10	2-メチル-1-ブタノール	1.5
レジスト1-11	2-メチル-1-ブタノール	1.3
レジスト1-12	2-メチル-1-ブタノール	1.9
レジスト1-13	2-メチル-1-ブタノール	1.9
比較レジスト1-1	2-メチル-1-ブタノール	1.8
比較レジスト1-2	2-メチル-1-ブタノール	100

レジスト1-1~1-13は、上記のアルコール系、アルコール系とエーテル系の混合溶媒に不溶であることが確認された。

【0170】

ダブルパターンング評価(1)

表1中に示される第1パターン用レジスト材料を、シリコンウエハーにARC-29A(日産化学工業(株)製)を80nmの膜厚で成膜した基板の上にスピンコーティングし、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。これをArFエキシマレーザースキャナー((株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30, 0.98/0.78, 35度クロスポール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いてAzimuthally偏光照明でY方向40nmライン160nmピッチのパターンを露光し、露光後、実施例1-1~1-35、比較例1-1, 1

- 2は100 で60秒間ベークし、比較例1-3, 1-4は80 で60秒間ベークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、ラインとスペースの比が1:3のライン寸法が40nmの第1パターンを得た。第1パターンが形成された基板を、表4, 5に示す温度で60秒間ベークし、塩基発生剤部分からアミン化合物を発生させた。次に第1パターン上に第2パターン用の表2に示される第2レジスト材料を平坦基板上で膜厚80nmになる条件で塗布し、100 で60秒間ベークし、ArFエキシマレーザースキャナー(株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30、0.98/0.78、35度クロスポール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いて第1パターンよりX方向に80nmずらした位置にAzimutally偏光照明でY方向40nmライン160nmピッチのパターンを露光し、露光後、比較例1-2以外は80 で60秒間ベークし、比較例1-2は100 で60秒間ベークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、寸法が40nmのラインアンドスペースのパターンを得た(図7)。なお、図7中、Aは第1パターン、Bは第2パターンを示す。

10

第1パターンと、これと平行する第2パターンのそれぞれのラインの幅を測長SEM(株)日立製作所製S-9380)で測定した。結果を表4, 5に示す。

【0171】

【表4】

	第1パターン用レジスト	ベーク温度(°C)	第2パターン用レジスト	第1パターン現像後寸法	第2のパターン形成後第1のパターン寸法	第2のパターン寸法
実施例1-1	レジスト1-1	140	レジスト2-1	41nm	38nm	40nm
実施例1-2	レジスト1-2	140	レジスト2-1	40nm	40nm	41nm
実施例1-3	レジスト1-3	140	レジスト2-1	40nm	37nm	41nm
実施例1-4	レジスト1-4	140	レジスト2-1	40nm	36nm	41nm
実施例1-5	レジスト1-5	130	レジスト2-1	40nm	36nm	41nm
実施例1-6	レジスト1-6	150	レジスト2-1	40nm	40nm	41nm
実施例1-7	レジスト1-7	150	レジスト2-1	40nm	40nm	41nm
実施例1-8	レジスト1-8	150	レジスト2-1	42nm	40nm	42nm
実施例1-9	レジスト1-9	150	レジスト2-1	40nm	40nm	41nm
実施例1-10	レジスト1-10	150	レジスト2-1	41nm	40nm	41nm
実施例1-11	レジスト1-11	150	レジスト2-1	41nm	40nm	42nm
実施例1-12	レジスト1-3	140	レジスト2-2	41nm	39nm	41nm
実施例1-13	レジスト1-3	140	レジスト2-3	40nm	40nm	41nm
実施例1-14	レジスト1-3	140	レジスト2-4	40nm	40nm	41nm
実施例1-15	レジスト1-3	120	レジスト2-5	40nm	40nm	41nm
実施例1-16	レジスト1-3	140	レジスト2-6	40nm	42nm	41nm
実施例1-17	レジスト1-3	140	レジスト2-7	40nm	42nm	40nm
実施例1-18	レジスト1-3	140	レジスト2-8	40nm	42nm	40nm
実施例1-19	レジスト1-3	140	レジスト2-9	40nm	42nm	40nm
実施例1-20	レジスト1-3	140	レジスト2-10	40nm	43nm	41nm
実施例1-21	レジスト1-3	150	レジスト2-11	40nm	40nm	41nm
実施例1-22	レジスト1-3	140	レジスト2-12	40nm	40nm	41nm
実施例1-23	レジスト1-3	160	レジスト2-13	40nm	40nm	41nm
実施例1-24	レジスト1-3	140	レジスト2-14	40nm	40nm	41nm
実施例1-25	レジスト1-3	130	レジスト2-15	40nm	40nm	41nm
実施例1-26	レジスト1-3	140	レジスト2-16	40nm	39nm	41nm
実施例1-27	レジスト1-3	130	レジスト2-17	40nm	38nm	41nm
実施例1-28	レジスト1-3	130	レジスト2-18	40nm	39nm	41nm
実施例1-29	レジスト1-3	140	レジスト2-19	40nm	40nm	41nm
実施例1-30	レジスト1-3	130	レジスト2-20	40nm	39nm	41nm
実施例1-31	レジスト1-3	140	レジスト2-21	41nm	38nm	42nm
実施例1-32	レジスト1-12	140	レジスト2-1	41nm	40nm	40nm
実施例1-33	レジスト1-13	140	レジスト2-1	40nm	40nm	41nm
実施例1-34	レジスト1-12	140	レジスト2-22	41nm	40nm	40nm
実施例1-35	レジスト1-12	140	レジスト2-23	41nm	40nm	40nm

10

20

30

40

【0172】

【表5】

	第1パターン用レジスト	ベーク温度(°C)	第2パターン用レジスト	第1パターン現像後寸法	第2のパターン形成後第1のパターン寸法	第2のパターン寸法
比較例1-1	レジスト1-3	—	レジスト2-1	40nm	27nm	41nm
比較例1-2	レジスト1-3	140	レジスト1-3	40nm	パターン消失	41nm
比較例1-3	比較レジスト1-1	140	レジスト2-1	40nm	23nm	41nm
比較例1-4	比較レジスト1-2	140	レジスト2-1	40nm	パターン消失	40nm

【0173】

10

ダブルパターンング評価(2)

表1中に示される第1パターン用レジスト材料を、シリコンウエハーにARC-29A(日産化学工業(株)製)を80nmの膜厚で成膜した基板の上にスピコートし、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。これをArFエキシマレーザースキャナー((株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30, 0.98/0.78, 20度ダイポール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いてs偏光照明でX方向40nmライン80nmピッチのラインアンドスペースパターンを露光し、露光後、実施例2-1~2-35、比較例2-1, 2-2は100で60秒間ベークし、比較例2-3, 2-4は80で60秒間ベークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、寸法が40nmのラインアンドスペースの第1パターンを得た。第1パターンが形成された基板を、表6, 7に示す温度で60秒間ベークし、塩基発生剤部分からアミン化合物を発生させた。次に第1パターン上に第2パターン用の表2に示される第2レジスト材料を平坦基板上で膜厚60nmになる条件で塗布し、100で60秒間ベークし、ArFエキシマレーザースキャナー((株)ニコン製、NSR-S610C, NA1.30, 0.98/0.78, 20度ダイポール照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)を用いてs偏光照明でY方向40nmライン80nmピッチのラインアンドスペースパターンを露光し、露光後、比較例2-2以外は80で60秒間ベークし、比較例2-2は100で60秒間ベークし、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、寸法が40nmのラインアンドスペースの第2パターンを得た(図8)。なお、図8中、Aは第1パターン、Bは第2パターンを示す。

20

30

第1パターンと、これと直交する第2パターンのそれぞれのラインの幅を測長SEM((株)日立製作所製S-9380)で測定した。結果を表6, 7に示す。

【0174】

【表6】

	第1パターン用レジスト	ベーク温度(°C)	第2パターン用レジスト	第1パターン現像後寸法	第2のパターン形成後第1のパターン寸法	第2のパターン寸法
実施例2-1	レジスト1-1	140	レジスト2-1	41nm	37nm	40nm
実施例2-2	レジスト1-2	140	レジスト2-1	40nm	39nm	41nm
実施例2-3	レジスト1-3	140	レジスト2-1	40nm	37nm	41nm
実施例2-4	レジスト1-4	140	レジスト2-1	41nm	37nm	41nm
実施例2-5	レジスト1-5	130	レジスト2-1	42nm	36nm	41nm
実施例2-6	レジスト1-6	150	レジスト2-1	43nm	40nm	41nm
実施例2-7	レジスト1-7	130	レジスト2-1	42nm	36nm	41nm
実施例2-8	レジスト1-8	150	レジスト2-1	43nm	40nm	41nm
実施例2-9	レジスト1-6	150	レジスト2-1	41nm	40nm	41nm
実施例2-10	レジスト1-7	130	レジスト2-1	42nm	40nm	41nm
実施例2-11	レジスト1-8	150	レジスト2-1	41nm	40nm	41nm
実施例2-12	レジスト1-3	140	レジスト2-2	41nm	40nm	41nm
実施例2-13	レジスト1-3	140	レジスト2-3	42nm	40nm	41nm
実施例2-14	レジスト1-3	140	レジスト2-4	41nm	40nm	41nm
実施例2-15	レジスト1-3	120	レジスト2-5	42nm	40nm	41nm
実施例2-16	レジスト1-3	140	レジスト2-6	42nm	40nm	41nm
実施例2-17	レジスト1-3	140	レジスト2-7	40nm	38nm	41nm
実施例2-18	レジスト1-3	140	レジスト2-8	40nm	39nm	41nm
実施例2-19	レジスト1-3	140	レジスト2-9	40nm	38nm	42nm
実施例2-20	レジスト1-3	140	レジスト2-10	40nm	39nm	41nm
実施例2-21	レジスト1-3	150	レジスト2-11	40nm	40nm	40nm
実施例2-22	レジスト1-3	140	レジスト2-12	40nm	38nm	41nm
実施例2-23	レジスト1-3	160	レジスト2-13	40nm	38nm	41nm
実施例2-24	レジスト1-3	140	レジスト2-14	40nm	38nm	41nm
実施例2-25	レジスト1-3	130	レジスト2-15	42nm	39nm	41nm
実施例2-26	レジスト1-3	140	レジスト2-16	41nm	38nm	41nm
実施例2-27	レジスト1-3	130	レジスト2-17	40nm	39nm	41nm
実施例2-28	レジスト1-3	130	レジスト2-18	41nm	38nm	42nm
実施例2-29	レジスト1-3	140	レジスト2-19	43nm	39nm	41nm
実施例2-30	レジスト1-3	130	レジスト2-20	42nm	39nm	40nm
実施例2-31	レジスト1-3	140	レジスト2-21	41nm	39nm	41nm
実施例2-32	レジスト1-12	140	レジスト2-1	41nm	38nm	40nm
実施例2-33	レジスト1-13	140	レジスト2-1	40nm	39nm	41nm
実施例2-34	レジスト1-12	140	レジスト2-22	41nm	39nm	40nm
実施例2-35	レジスト1-12	140	レジスト2-23	40nm	40nm	41nm

10

20

30

40

【表 7】

	第1パターン用レジスト	ベーク温度(°C)	第2パターン用レジスト	第1パターン現像後寸法	第2のパターン形成後第1のパターン寸法	第2のパターン寸法
比較例2-1	レジスト1-3	—	レジスト2-1	40nm	パターン消失	41nm
比較例2-2	レジスト1-3	140	レジスト1-3	40nm	パターン消失	41nm
比較例2-3	比較レジスト1-1	140	レジスト2-1	40nm	パターン消失	41nm
比較例2-4	比較レジスト1-2	140	レジスト2-1	40nm	パターン消失	40nm

【0176】

10

実施例1-1～1-35のパターン形成方法では、第1のパターンの間に第2のパターンのラインが形成されていることが確認された。

実施例2-1～2-35のパターン形成方法では、第1のパターンと交差する第2のパターンのラインが形成されていることが確認された。

比較例1-1, 2-1では、第1パターン形成後にベークによる塩基発生剤の熱分解を行わなかったために、第2パターン形成時に第1パターンが現像液に溶解してしまった。

比較例1-2, 2-2と1-4, 2-4では、2回目のレジスト塗布時に第1パターンが溶解してしまった。比較例1-3, 2-3では、第1レジスト用のベースポリマーとしてアミン発生剤が共重合されていないために、2回目の現像時に第1パターンが溶解してしまった。

20

【0177】

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の構成を有し、同様の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。

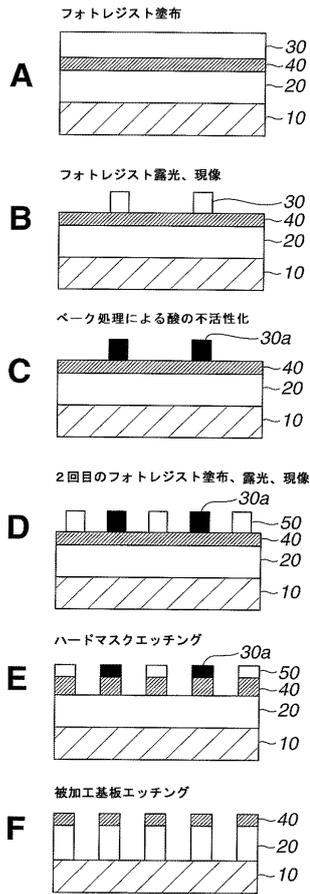
【符号の説明】

【0178】

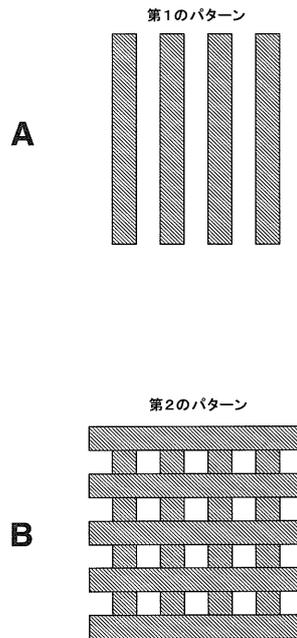
- 10 基板
- 20 被加工層
- 30 レジスト膜
- 30 a 酸に対して不活性化したレジストパターン
- 40 ハードマスク
- 50 第2のレジストパターン

30

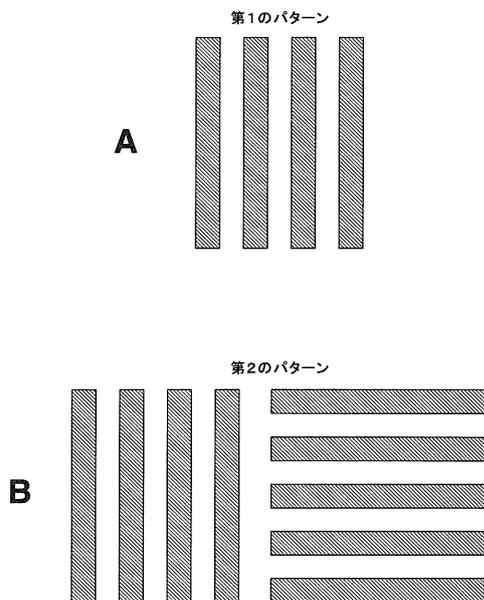
【図1】



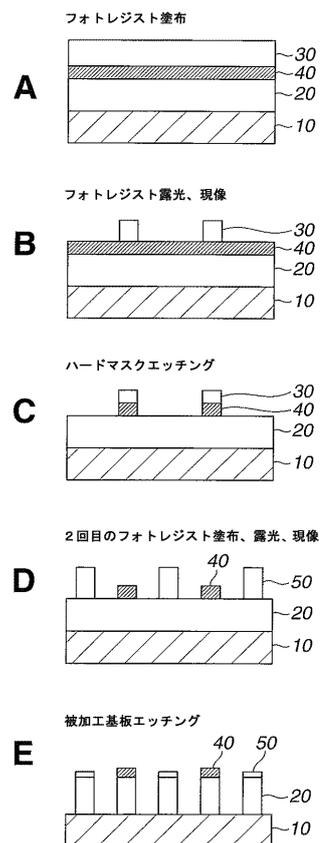
【図2】



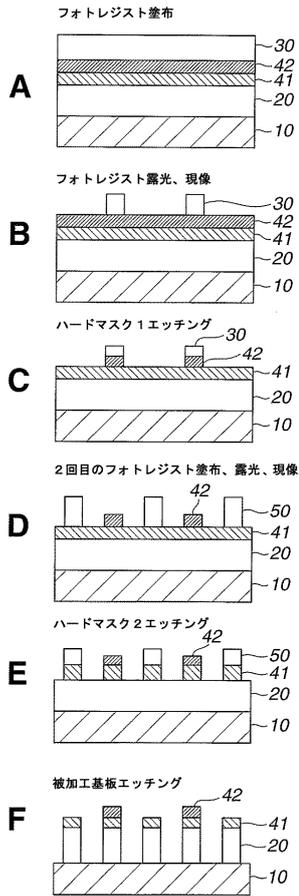
【図3】



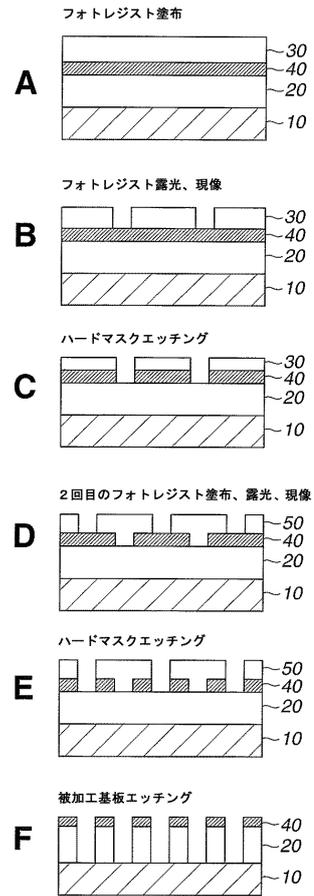
【図4】



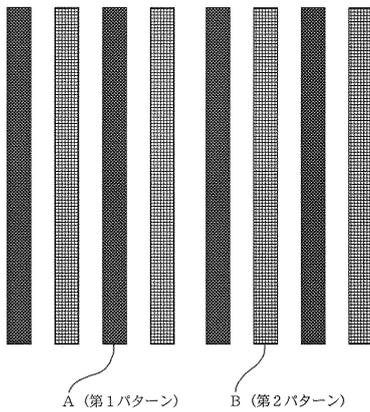
【図5】



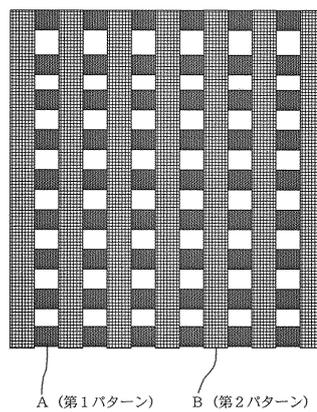
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 片山 和弘
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 大澤 洋一
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 大橋 正樹
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 倉本 勝利

- (56)参考文献 国際公開第2008/117693(WO, A1)
特開2009-288343(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42