

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3761322号

(P3761322)

(45) 発行日 平成18年3月29日(2006.3.29)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int. Cl.	F I
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601
C08F 212/14 (2006.01)	C08F 212/14
C08K 5/42 (2006.01)	C08K 5/42
C08L 25/18 (2006.01)	C08L 25/18
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501
請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平10-113586	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成10年4月23日(1998.4.23)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開平11-305441		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成11年11月5日(1999.11.5)	(74) 代理人	100071825
審査請求日	平成14年11月21日(2002.11.21)		弁理士 阿形 明
		(74) 代理人	100095153
			弁理士 水口 崇敏
		(72) 発明者	大森 克実
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	湯川 博人
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型ホトレジスト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ヒドロキシル基含有スチレン単位50~85モル%、スチレン単位15~35モル%及び酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位2~18モル%からなる共重合体樹脂成分100重量部に対し、(B) 炭素数3~10のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩1~20重量部及び(C) 脂肪族第三級アミン0.001~10重量部を配合したことを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト。

【請求項2】

(A) 成分の酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位が、アクリル酸又はメタクリル酸の第三級アルキルエステル単位、アルコキシアルキルエステル単位、テトラヒドロピラニルエステル単位及びテトラヒドロフラニルエステル単位の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト。

【請求項3】

(A) 成分の酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位が、アクリル酸又はメタクリル酸の第三級アルキルエステル単位である場合、これがtert-ブチルアクリレート又はメタクリレート単位である請求項2記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト。

【請求項4】

10

20

(A)成分の酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位が、アクリル酸又はメタクリル酸のアルコキシアルキルエステル単位である場合、これが1 エトキシエチルアクリレート又はメタクリレート単位である請求項2記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト。

【請求項5】

(B)成分がノナフルオロブタンスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩である請求項1ないし4のいずれかに記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト。

【請求項6】

ノナフルオロブタンスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩がビス(4 tert ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネートである請求項5記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト。 10

【請求項7】

(C)脂肪族第三級アミンが第三級アルカノールアミンである請求項1ないし6のいずれかに記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト。

【請求項8】

さらに、(A)成分100重量部当り、(D)有機カルボン酸0.001~10重量部を配合した請求項1ないし7のいずれかに記載の化学増幅型ポジ型ホトレジスト。

【請求項9】

(A)ヒドロキシル基含有スチレン単位50~85モル%、スチレン単位15~35モル%及び酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位2~18モル%からなる共重合体樹脂成分100重量部に対し、(B)炭素数3~10のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩1~20重量部、(C)脂肪族第三級アミン0.001~10重量部、(D)有機カルボン酸0.001~10重量部及び(E)ジメチルアセトアミド0.1~5.0重量部を配合してなる化学増幅型ポジ型ホトレジスト。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、KrFエキシマレーザーのような放射線を用いて微細なレジストパターンを形成させるための化学増幅型ポジ型ホトレジストに関するものである。 30

【0002】

【従来の技術】

近年、化学増幅型ポジ型ホトレジストを用いた0.25µm付近の解像性を必要とするリソグラフィプロセスの実用化が図られる一方、半導体素子の微細化への要求は益々高まり、KrFエキシマレーザーを用いた0.15~0.22µmの微細パターンについての次世代プロセスの開発が進められている。

【0003】

そして、これらの要求にこたえるために、例えばヒドロキシル基含有スチレン単位、スチレン単位及びtert ブチルアクリレート又はメタクリレート単位を、モル比40:20:40又は33:17:50の割合で含む共重合体、すなわちヒドロキシル基含有スチレン単位が比較的少なく、tert ブチルアクリレート又はメタクリレート単位が比較的多い共重合体を樹脂成分として用いた化学増幅型ポジ型ホトレジストが提案されている(特開平7-209868号公報)。しかしながら、このようにヒドロキシル基含有スチレン単位が少なかったり、tert ブチルアクリレート又はメタクリレート単位が多い共重合体を用いたホトレジストは、0.15~0.22µmという超微細パターンを形成させた場合、良好な断面形状のパターンが得られないという欠点がある。 40

【0004】

一方、最近、化学増幅型ポジ型レジストに用いる好適な酸発生剤としてオニウム塩、特にアニオンとしてスルホン酸イオンを含むものが注目され、これまでビス(p tert ブチルフェニル)ヨードニウムカチオンとショウノウスルホン酸イオン、p メチルベン 50

ゼンスルホン酸イオン及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンの中から選ばれたアニオンとの塩（特開平9-179302号公報）や、2,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸（4-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムのような分子中のフェニル基に少なくとも1個の酸不安定基を有し、かつフルオロアルキルスルホン酸イオンを含むオニウム塩（特開平10-7650号公報）を用いた化学増幅型ポジ型レジストが提案されている。

【0005】

しかしながら、ショウノウスルホン酸イオンやp-メチルベンゼンスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩は、レジスト溶剤に対する溶解性が低く、配合量が少なくなるため感度が低いし、またレジスト溶液の状態での保存安定性を欠き、しかも分子が大きくなるため、露光後加熱時の拡散距離が短くなり、解像性がよくないという欠点がある。一方、トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、分子が小さすぎるため、逆に拡散過剰となり、レジストパターンの細りの原因となる。

10

【0006】

また、酸不安定基を有し、かつフルオロアルキルスルホン酸イオンを含むオニウム塩は、レジスト溶剤に対する溶解性が低く、配合量が少なくなるため、感度が低下するのを免れない上、レジスト溶液の状態での保存安定性に欠くという欠点があり、さらにプレバーク（レジスト塗布後の乾燥処理）温度を120以上にした場合、酸不安定基が分解し、酸発生剤として作用しなくなるおそれがあり、必ずしも満足するものではない。

【0007】

そのほか、波長193nmのArFエキシマレーザー用レジストの酸発生剤として、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネートを用いることは知られているが、ArFエキシマレーザー用レジストは、基材樹脂としてアクリル系樹脂又はシクロオレフィンと無水マレイン酸の共重合体を用いており、ヒドロキシル基をもつメチルスチレンとスチレンとアクリレート又はメタクリレートとの共重合体を基材樹脂とするKrFエキシマレーザー用レジストにおいて、良好な結果をもたらすか否かは全く予測できない。

20

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、KrFエキシマレーザーを用いて微細なレジストパターンを形成する際に、優れた感度、解像度を示し、かつ断面形状の良好なパターンを与える化学増幅型ポジ型ホトレジストを提供することを目的としてなされたものである。

30

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、KrFエキシマレーザー用として適した化学増幅型ポジ型ホトレジストを開発するために鋭意研究を重ねた結果、基材樹脂として、ヒドロキシル基含有スチレンとスチレンと酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリレート又はメタクリレートとの共重合体において、ヒドロキシル基含有スチレン単位の割合を多く、酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリレート又はメタクリレート単位の割合を少なくしたものを、また酸発生剤として特定のオニウム塩を用い、かつ脂肪族第三級アミンを配合することにより、感度、解像度が高く、かつKrFエキシマレーザーにより断面形状の良好な微細レジストパターンを与える化学増幅型ポジ型ホトレジストが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

40

【0010】

すなわち、本発明は、(A)ヒドロキシル基含有スチレン単位50～85モル%、スチレン単位15～35モル%及び酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位2～18モル%からなる共重合体樹脂成分100重量部に対し、(B)炭素数3～10のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩1～20重量部及び(C)脂肪族第三級アミン0.001～10重量部を配合したことを特徴とする化学増幅型ポジ型ホトレジスト、及びホールパターンを形成するのに好適な

50

(A) ヒドロキシル基含有スチレン単位 50 ~ 85 モル%、スチレン単位 15 ~ 35 モル% 及び酸により脱離可能な溶解抑制基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位 2 ~ 18 モル% からなる共重合体樹脂成分 100 重量部に対し、(B) 炭素数 3 ~ 10 のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩 1 ~ 20 重量部、(C) 脂肪族第三級アミン 0.001 ~ 10 重量部、(D) 有機カルボン酸 0.001 ~ 10 重量部及び (E) ジメチルアセトアミド 0.1 ~ 5.0 重量部からなる化学増幅型ポジ型ホトレジストを提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジストにおいては、(A) 成分の樹脂成分として、(イ) ヒドロキシル基含有スチレン単位 50 ~ 85 モル%、(ロ) スチレン単位 15 ~ 35 モル% 及び (ハ) 酸により脱離可能な溶解抑制基を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル単位 2 ~ 18 モル% からなる共重合体が用いられる。この共重合体において、(イ) 単位はアルカリ水溶液に対する溶解性という観点から少なくとも 1 個のヒドロキシル基をもつスチレン単位であることが必要であり、このようなものとしては、例えばヒドロキシスチレン単位、メチルヒドロキシスチレン単位を挙げることができる。

10

【0012】

上記共重合体において、(ハ) 単位は、アルカリ水溶液に対する溶解抑制作用をもつ基で保護されたカルボキシル基を有するものであるが、この保護基は露光により酸発生剤から生じた酸により分解してカルボキシル基を遊離するので、アルカリ水溶液に可溶となり、アルカリ水溶液を用いる現像処理によって、レジストパターンを形成する。

20

【0013】

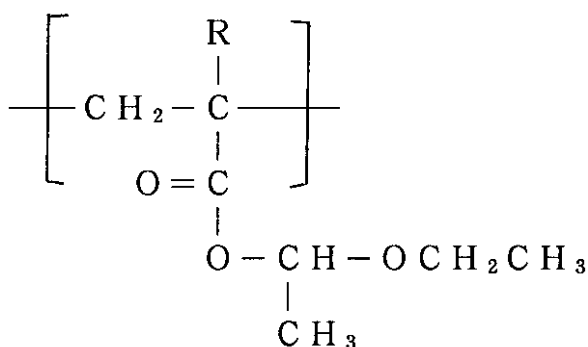
この(ハ) 単位における酸により脱離可能な溶解抑制基としては従来公知の保護基を挙げることができるが、これらの中で tert ブチル基、tert ペンチル基などの第三級アルキル基や、1 エトキシエチル基、1 メトキシプロピル基のようなアルコキシアルキル基や、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などが好適である。これらの溶解抑制基は 1 種を用いてもよいし、2 種以上組み合わせ用いてもよい。

【0014】

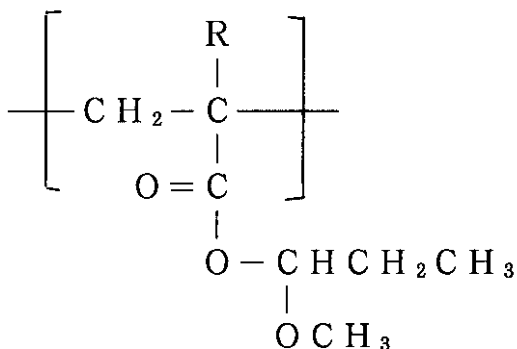
この(ハ) 単位の中で、酸により脱離可能な溶解抑制基のアルコキシアルキル基をもつアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル単位の例としては、一般式

30

【化1】



10



20

で表わされる単位を挙げることができる。なお、Rは水素原子又はメチル基である。

【0015】

この(八)単位としては、特にtertブチルアクリレート又はメタクリレート単位、1エトキシエチルアクリレート又はメタクリレート単位、及びテトラヒドロピラニルアクリレート又はメタクリレート単位が、酸により分解しやすく、形状の優れたレジストパターンを与えるので、好ましい。

【0016】

このような(A)成分の共重合体は、特定割合の(イ)、(ロ)及び(八)単位からなり、溶解抑制基をポリヒドロキシステレンに一部導入した樹脂に比べ、アルカリ溶解性の抑制力が大きいので、未露光部の膜減りがなく、良好な断面形状のレジストパターンが得られる。

30

【0017】

本発明のホトレジストにおいては、(A)成分として、前記共重合体を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよいが、(イ)単位62~68モル%、(ロ)単位15~25モル%及び(八)単位12~18モル%からなる共重合体と、(イ)単位62~68モル%、(ロ)単位25~35モル%及び(八)単位2~8モル%からなる共重合体とを、重量比9:1ないし5:5、好ましくは8:2ないし6:4の割合で混合したものが、より一層感度、解像性、レジストパターンの断面形状に優れるので、特に好適である。

40

【0018】

この(A)成分として用いられる共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマト法(GPC法)に基づきポリスチレン基準で3,000~30,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が前記範囲未満では被膜性に劣り、また前記上限範囲を超えるとアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する。

【0019】

一方、本発明のホトレジストにおける(B)成分は、酸発生剤、すなわち放射線の照射により、酸を発生する化合物であるが、この酸発生剤としては、炭素数3~10のフルオロアルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩を用いることが必要である

このオニウム塩のカチオンとしては、従来公知のものの中から任意に選ぶことができるが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n* ブチル基、*tert* ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨードニウムやスルホニウムなどが挙げられる。

【0020】

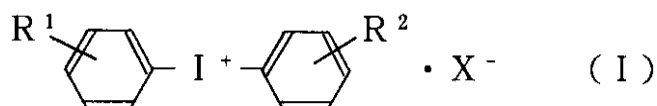
一方、アニオンは、炭素数3～10のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンである。そして、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率（アルキル基中のフッ素原子の割合）が小さくなるほど、スルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数3～5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

10

【0021】

このようなオニウム塩としては、例えば一般式

【化2】



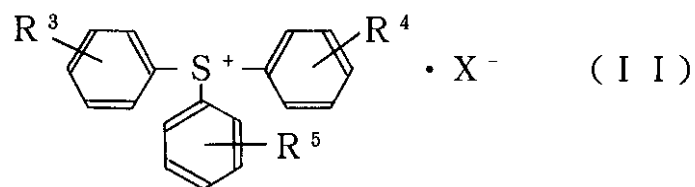
（式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子、炭素数1～4のアルキル基、メトキシ基又はエトキシ基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 X^- は炭素数3～

20

10のフルオロアルキルスルホン酸イオンである）

で表わされるヨードニウム塩、又は一般式

【化3】



（式中の R^3 、 R^4 及び R^5 は、それぞれ水素原子、炭素数1～4のアルキル基、メトキシ基又はエトキシ基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよく、 X^- は前記と同じ意味をもつ）

30

で表わされるスルホニウム塩などを挙げるができる。

【0022】

したがって、このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。これらの中で、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタン

40

【0023】

本発明においては、この(B)成分のオニウム塩は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、その配合量は、前記(A)成分100重量部当り、1～20重量部の範囲で選ばれる。このオニウム塩の量が1重量部未満では像形成ができにくいし、20重量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0024】

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジストには、前記(A)成分及び(B)成分に加えて、さらに(C)成分として放射線の照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止し、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得るために脂肪族第三級アミンを配合すること

50

が必要である。この脂肪族第三級アミンの例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N, N ジメチルプロピルアミン、N エチル N メチルブチルアミンなどの第三級アルキルアミン、N, N ジメチルモノエタノールアミン、N, N ジエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの第三級アルカノールアミンなどが挙げられる。これらの脂肪族第三級アミンは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中で、第三級アルカノールアミン、特にトリエタノールアミンのような炭素数2~4のアルカノール基をもつ低級脂肪族第三級アルカノールアミンが好ましい。

この(C)成分は、(A)成分100重量部当り、0.001~10重量部、好ましくは0.01~1.0重量部の範囲で配合する。これにより、放射線の照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止することができ、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができる。

10

【0025】

本発明のホトレジストにおいては、前記(C)成分による感度劣化を防止するとともに、解像性をさらに向上させるなどの目的で、所望により、(D)成分として有機カルボン酸を配合することができる。この有機カルボン酸としては、例えば飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸などを挙げることができる。ここで、飽和脂肪族カルボン酸の例としては、酪酸、イソ酪酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの一価又は多価カルボン酸が挙げられ、脂環式カルボン酸の例としては、1,1シクロヘキサンジカルボン酸、1,2シクロヘキサンジカルボン酸、1,3シクロヘキサンジカルボン酸、1,4シクロヘキサンジカルボン酸、1,1シクロヘキシルジ酢酸などが挙げられる。一方、芳香族カルボン酸の例としては、o, m 又はp ヒドロキシ安息香酸、2 ヒドロキシ 3 ニトロ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの水酸基やニトロ基などの置換基を有する芳香族モノカルボン酸やポリカルボン酸などがある。これらの有機カルボン酸は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0026】

これらの有機カルボン酸の中では、芳香族カルボン酸が適当な酸性度を有するので好ましく、特にo ヒドロキシ安息香酸が、レジスト溶剤に対する溶解性がよく、かつ各種基板に対して良好なレジストパターンを形成しうるので好適である。

30

【0028】

また、所望により用いられる(D)成分は、(A)成分100重量部当り、0.001~10重量部、好ましくは0.01~1.0重量部の範囲で含有させるのがよい。これにより、前記(C)成分による感度劣化を防止しうると共に、解像度をさらに向上させることができる。

【0029】

このポジ型ホトレジストは、その使用に当ては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2ヘプタノンなどのケトン類やエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体やジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

40

該ホトレジストには、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されている

50

ものを添加含有させることができる。

【0030】

ところで、半導体リソグラフィにおいて形成されるレジストパターンは大別して、(1)ライン巾とスペース巾が1:1となるラインアンドスペースパターン、(2)コンタクトホールを形成するホールパターン及び(3)ライン巾に対するスペース巾が1以上となるアイソレートパターンに分けられる。

0.15~0.22 μ mのような超微細パターンの形成においては、上記(1)、(2)及び(3)を同時に満足するレジストの開発は非常に困難であり、それぞれの用途に応じたレジストの開発が従来にもまして一層必要となってきた。

そのような状況下において、本発明は特に0.20~0.22 μ mのラインアンドスペースパターンとホールパターンを目的としたものである。

10

【0031】

本発明のホトレジストを用いて、このようなラインアンドスペースパターン及びホールパターンを形成するには、露光により生じた酸の拡散距離を制御する目的でプレベーク(塗布後の乾燥処理)とPEB(露光後の加熱処理)を次のような条件で行うと一層好ましい。すなわち、プレベークを120~140、好ましくは130~140の範囲で施し、PEBを110~130の範囲で施す。ただし、必ずプレベーク温度をPEB温度より高くする。

また、ホールパターン形成を目的とした場合、上記の(A)ないし(D)成分に加えて、さらに(E)成分としてジメチルアセトアミドを配合するのが好ましい。その(E)成分の配合割合は、(A)成分100重量部に対し0.1~5.0重量部である。

20

【0032】

本発明のホトレジストを用いてレジストパターンを形成するには従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法と同様にして行うことができる。例えば、まずヘキサメチルジシラザンなどにより密着性増強処理したシリコンウエーハのような支持体上に、該ホトレジストの溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥処理してレジスト層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光のような放射線を所望のマスクパターンを介して照射したのち、加熱処理する。次いでこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。

30

このようにして、マスクパターンに忠実で、断面形状の良好な0.20~0.22 μ m程度の微細なレジストパターンを形成することができる。

【0033】

【発明の効果】

本発明の化学増幅型ポジ型ホトレジストを用い、KrFエキシマレーザーにより露光すれば、感度、解像度が高く、かつマスクパターンに忠実で断面形状の良好な超微細パターンを形成させることができる。また、このポジ型ホトレジストは電子線、X線用の化学増幅型ポジ型ホトレジストとしても好適に使用できる。

【0034】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

40

【0035】

実施例1

ヒドロキシスチレン単位65モル%とスチレン単位20モル%とtertブチルアクリレート単位15モル%とからなる重量平均分子量10,000の共重合体I 60重量部、ヒドロキシスチレン単位65モル%とスチレン単位30モル%とtertブチルアクリレート単位5モル%とからなる重量平均分子量10,000の共重合体II 40重量部、ビス(4tertブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート3重量部、トリエタノールアミン0.5重量部及びサリチル酸0.5重量部を、プロピ

50

レングリコールモノエチルエーテルアセテート 800 重量部に溶解した後、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターを通してろ過しポジ型レジスト溶液を得た。

【0036】

一方、ヘキサメチルジシラザン処理した 6 インチシリコンウエーハ上に上記ポジ型レジスト溶液をスピコートし、ホットプレート上 130 で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 0.7 μm のレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置 FPA-3000EX3 (キャノン社製) により、KrF エキシマレーザー光を選択的に照射したのち、120 で 90 秒間加熱処理し、次いで 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 65 秒間パドル現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

【0037】

このようにして得られた 0.22 μm のラインアンドスペースパターンが解像され、そのレジストパターン形状は基板面から垂直に切り立った矩形の良好なものであった。また、0.22 μm のレジストパターンを得るのに要する最小露光量 (感度) は 30 mJ/cm^2 であった。また、限界解像度は 0.19 μm であった。

【0038】

比較例 1

実施例 1 において、樹脂成分として、共重合体 I 60 重量部と共重合体 II 40 重量部の代わりに、ヒドロキシスチレン単位 55 モル% とスチレン単位 20 モル% と tert ブチルアクリレート単位 25 モル% とからなる重量平均分子量 10,000 の共重合体 100 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてレジストパターンニングを行った。

その結果、0.25 μm のラインアンドスペースパターンしか得られず、その断面形状はテーパ形状であり、0.25 μm のラインアンドスペースパターンが得られた時の感度は 30 mJ/cm^2 であった。

【0039】

比較例 2

実施例 1 において、ビス(4 tert ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネートの代わりに、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、レジストパターンニングを行ったところ、0.25 μm のラインアンドスペースパターンしか得られず、その断面形状はテーパ形状であり、0.25 μm のラインアンドスペースパターンが得られた時の感度は 25 mJ/cm^2 であった。さらに限界解像度は 0.24 μm であった。

【0040】

実施例 2

ヒドロキシスチレン単位 65 モル% とスチレン単位 20 モル% と tert ブチルアクリレート単位 15 モル% とからなる重量平均分子量 10,000 の共重合体 I 80 重量部、ヒドロキシスチレン単位 65 モル% とスチレン単位 30 モル% と tert ブチルアクリレート単位 5 モル% とからなる重量平均分子量 10,000 の共重合体 II 20 重量部、ビス(4 tert ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート 3 重量部、トリエタノールアミン 0.5 重量部、サリチル酸 0.5 重量部及びジメチルアセトアミド 2 重量部を、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 800 重量部に溶解したのち、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターを通してろ過しポジ型レジスト溶液を得た。

【0041】

一方、ヘキサメチルジシラザン処理した 6 インチシリコンウエーハ上に上記ポジ型レジスト溶液をスピコートし、ホットプレート上 140 で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 0.7 μm のレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置 FPA-3000EX3 (キャノン社製) により、KrF エキシマレーザー光を選択的に照射したのち、130 で 90 秒間加熱処理し、次いで 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 65 秒間パドル現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

【0042】

10

20

30

40

50

このようにして、 $0.20\ \mu\text{m}$ のホールパターンが解像され、そのレジストパターン形状は基板底部まで垂直に貫通した良好なホールパターンであった。また、 $0.20\ \mu\text{m}$ のホールパターンを得るのに要する最小露光量(感度)は $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、限界解像度は $0.19\ \mu\text{m}$ であった。

【0043】

比較例3

実施例2において、樹脂成分として、共重合体I 80重量部と共重合体II 20重量部の代わりに、ヒドロキシスチレン単位55モル%とスチレン単位20モル%とtertブチルアクリレート単位25モル%とからなる重量平均分子量10,000の共重合体100重量部を用いた以外は、実施例2と同様にしてレジストパターンニングを行った。

10

【0044】

比較例4

実施例2において、ビス(4 tertブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンサルホネートの代わりに、トリフェニルサルホニウムトリフルオロメタンサルホネートを用いた以外は、実施例2と同様にして、レジストパターンニングを行ったところ、 $0.22\ \mu\text{m}$ のホールパターンしか解像されず、そのレジストパターン形状は基板底部まで垂直に貫通した良好なホールパターンであった。また、 $0.22\ \mu\text{m}$ のホールパターンを得るのに要する最小露光量(感度)は $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/027 (2006.01) G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 内田 竜介
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 和史
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 欧州特許出願公開第00813113 (EP, A1)
特開平09-012537 (JP, A)
特開平09-274312 (JP, A)
特開平10-090901 (JP, A)
特開平11-125907 (JP, A)
特開平11-167206 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18