

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-323111

(P2006-323111A)

(43) 公開日 平成18年11月30日(2006.11.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/085 (2006.01)</b>	G03F 7/085	2H025
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 6O1	
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 5O2R	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-146057 (P2005-146057)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成17年5月18日 (2005.5.18)	(74) 代理人	100077931 弁理士 前田 弘
		(74) 代理人	100094134 弁理士 小山 廣毅
		(74) 代理人	100110939 弁理士 竹内 宏
		(74) 代理人	100110940 弁理士 嶋田 高久
		(74) 代理人	100113262 弁理士 竹内 祐二
		(74) 代理人	100115059 弁理士 今江 克実

最終頁に続く

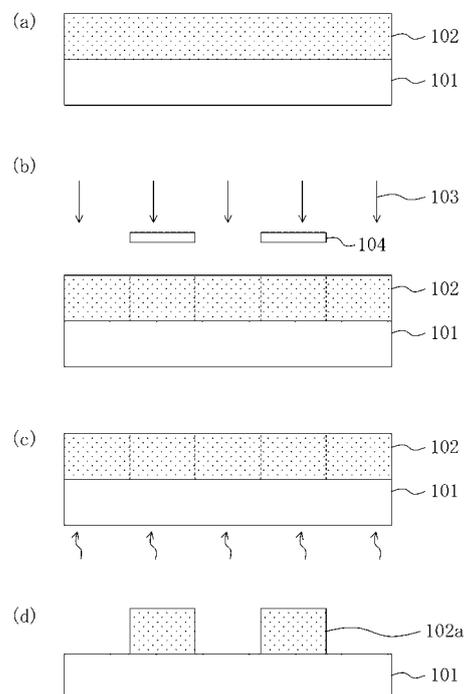
(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】レジストパターンの被処理膜との密着性を向上して、パターンの形状不良を防止できるようにする。

【解決手段】基板101の上に、ヘテロ環式ケトンである4-ペンタンラクタムを含むレジストからなるレジスト102膜を形成し、続いて、レジスト膜102に対して露光光103をマスク104を通して照射することによりパターン露光を行なう。続いて、パターン露光されたレジスト膜102を現像することによりレジストパターン102aを形成する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むことを特徴とするレジスト材料。

## 【請求項 2】

ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むポリマーを含むことを特徴とするレジスト材料。

## 【請求項 3】

ヘテロ環式スルホンを含むことを特徴とするレジスト材料。

## 【請求項 4】

ヘテロ環式スルホンを含むポリマーを含むことを特徴とするレジスト材料。

10

## 【請求項 5】

前記ヘテロ環式ケトンはラクタムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のレジスト材料。

## 【請求項 6】

前記ラクタムは、4 - ペンタンラクタム、6 - ヘキサンラクタム、2 - ペンテン - 5 - ラクタム又は 3 - ヘキセン - 6 - ラクタムであることを特徴とする請求項 5 に記載のレジスト材料。

## 【請求項 7】

前記ヘテロ環式ケトンの異性体はラクチムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のレジスト材料。

20

## 【請求項 8】

前記ラクチムは、2 - ペンタンラクチム、6 - ヘキサンラクチム、2 - ペンテン - 5 - ラクチム又は 3 - ヘキセン - 6 - ラクチムであることを特徴とする請求項 7 に記載のレジスト材料。

## 【請求項 9】

前記ヘテロ環式スルホンはスルタムであることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のレジスト材料。

## 【請求項 10】

前記スルタムは、ブタン - 1,4 - スルタム、プロパン - 1,3 - スルタム、ペンタン - 1,5 - スルタム又はヘキサン - 1,6 - スルタムであることを特徴とする請求項 9 に記載のレジスト材料。

30

## 【請求項 11】

基板の上に、ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

## 【請求項 12】

基板の上に、ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むポリマーを含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、

40

前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

## 【請求項 13】

基板の上に、ヘテロ環式スルホンを含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、

50

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 14】

基板の上に、ヘテロ環式スルホンを含むポリマーを含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、

パターン露光が行なわれた前記レジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 15】

前記ヘテロ環式ケトン<sup>10</sup>はラクタムであることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 16】

前記ラクタムは、4-ペンタンラクタム、6-ヘキサンラクタム、2-ペンテン-5-ラクタム又は3-ヘキセン-6-ラクタムであることを特徴とする請求項 15 に記載のパターン形成方法。

【請求項 17】

前記ヘテロ環式ケトンの異性体はラクチムであることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 18】

前記ラクチムは、2-ペンタンラクチム、6-ヘキサンラクチム、2-ペンテン-5-ラクチム又は3-ヘキセン-6-ラクチムであることを特徴とする請求項 17 に記載のパターン形成方法。

【請求項 19】

前記ヘテロ環式スルホンはスルタムであることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載のパターン形成方法。

【請求項 20】

前記スルタムは、ブタン-1,4-スルタム、プロパン-1,3-スルタム、ペンタン-1,5-スルタム又はヘキサン-1,6-スルタムであることを特徴とする請求項 19 に記載のパターン形成方法。

【請求項 21】

前記露光光は、KrFエキシマレーザー光、Xe<sub>2</sub>レーザー光、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>レーザー光、KrArレーザー光又はAr<sub>2</sub>レーザー光であることを特徴とする請求項 11 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体製造装置の製造プロセス等において用いられるレジスト材料及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路の大集積化及び半導体素子のダウンサイジングに伴って、リソグラフィ技術の開発の加速が望まれている。現在のところ、露光光として、水銀ランプ、KrFエキシマレーザー又はArFエキシマレーザー等を用いる光リソグラフィによりパターン形成が行なわれている。

【0003】

近年、液浸リソグラフィ (immersion lithography) の ArF 光源への適用が試みられている。このような状況から、ArFエキシマレーザーによるリソグラフィの延命化が重要視されており、ArFエキシマレーザーを用いるレジスト材の開発が進められている。ArFレジストには、ポリマーの組成にラクトン環が含まれる場合がある (例えば、非特許文

10

20

30

40

50

献 1 を参照。 )。これは、ラクトン環にレジストパターンの被処理膜との密着性向上の機能が期待されるためである。

【 0 0 0 4 】

以下、従来の A r F レジストを用いたパターン形成方法について図 5 ( a ) ~ 図 5 ( d ) を参照しながら説明する。

【 0 0 0 5 】

まず、以下の組成のラクトンをベースポリマーに含むポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

【 0 0 0 6 】

ポリ ( 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート ( 50mol% ) - -ブチロラクトンメタクリレート ( 40mol% ) - 2-ヒドロキシアダマンタンメタクリレート ( 10mol% ) ) ( ベースポリマー ) ..... 2 g  
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸 ( 酸発生剤 ) .....  
 ..... 0 . 0 6 g  
 トリエタノールアミン ( クエンチャー ) ..... 0 . 0 0 2 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( 溶媒 ) ..... 2 0 g  
 次に、図 5 ( a ) に示すように、基板 1 の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、 0 . 3 5  $\mu$  m の厚さを持つレジスト膜 2 を形成する。

【 0 0 0 7 】

次に、図 5 ( b ) に示すように、 N A ( 開口数 ) が 0 . 6 8 である A r F エキシマレーザよりなる露光光 3 をマスク 4 を介してレジスト膜 2 に照射してパターン露光を行なう。

【 0 0 0 8 】

次に、図 5 ( c ) に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜 2 に対して、ホットプレートにより 1 0 5 の温度下で 6 0 秒間加熱した後、濃度が 0 . 2 6 N のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液により現像を行なうと、図 5 ( d ) に示すように、レジスト膜 2 の未露光部よりなり 0 . 0 9  $\mu$  m のライン幅を有するレジストパターン 2 a が得られる。

【非特許文献 1】 T.Kudo et al., " Illumination, Acid Diffusion and Process Optimization Considerations for 193 nm Contact Hole Resists ", Proc. SPIE, vol.4690, p .150 (2002).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

ところが、図 5 ( d ) に示すように、従来の A r F レジストを用いたパターン形成方法により得られるレジストパターン 2 a のパターン形状は不良であった。

【 0 0 1 0 】

本願発明者らは、従来のレジストパターン 2 a の形状が不良となる原因について種々の検討を重ねた結果、ラクトン環を含むポリマーを用いた従来のレジストは密着性が不十分であり、レジストパターン 2 a にはがれが生じるということを突き止めた。

【 0 0 1 1 】

このように形状が不良なレジストパターンは、半導体装置の製造プロセスにおける生産性及び歩留まりが低下してしまうという問題がある。

【 0 0 1 2 】

本発明は、前記従来の問題に鑑み、レジストパターンの被処理膜との密着性を向上して、パターンの形状不良を防止できるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本願発明者らは、ヘテロ環式ケトン ( [ 化 1 ] ) 又はその異性体 ( 例えばラクチム [ 化 2 ] ) が環状構造の中にケトン基と窒素原子とを含むことから電子親和性が高まって、被処理膜との相互作用が大きくなるため、ヘテロ環式ケトン又はその異性体をレジストに添

10

20

30

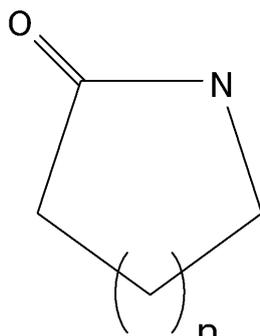
40

50

加することにより、被処理膜とレジスト膜との密着性が向上することを見出した。なお、ヘテロ環式ケトン又はその異性体は単体でレジスト中に含めても、また、ポリマーとしてレジスト中に含めてもよい。いずれの場合もレジストの密着性向上の効果をもたらす。

【0014】

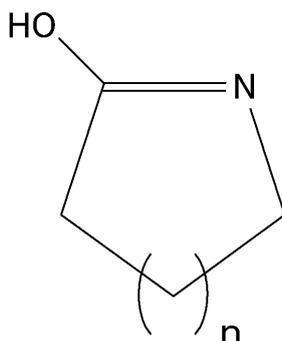
【化1】



10

【0015】

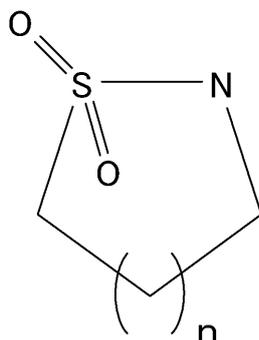
【化2】



20

【0016】

【化3】



30

【0017】

また、ヘテロ環式スルホン（[化3]）はその環状構造の中に酸素が2個含まれることから電子親和性が特になくなり、窒素原子による電子親和力の向上と相まって、被処理膜との相互作用が大きくなるため、ヘテロ環式スルホンをレジストに添加することにより、被処理膜とレジスト膜との密着性が向上することを見出した。なお、ヘテロ環式スルホンは単体でレジスト中に含めても、また、ポリマーとしてレジスト中に含めてもよい。いずれの場合も密着性向上の効果をもたらす。

40

【0018】

ところで、レジストにおいて、電子親和性が高くなると、被処理膜との密着性が向上するのは、被処理膜中の原子に存在する電子とレジストとが相互作用をより起こしやすくなるためである。これを電気陰性度の観点から説明すると、[表1]に示すように、ヘテロ

50

環式ケトンは電気陰性度が炭素（C）原子よりも高い窒素（N）原子を、また、ヘテロ環式スルホンは電気陰性度が炭素（C）原子よりも高い窒素（N）原子及び酸素原子（O）を、従来の化学増幅型レジストに含まれる炭素（C）を骨格とするラクトンと比べて多く含む。その結果、レジストが電子をより多く含むようになる。すなわち、電子親和性が向上し、電気的な相互作用によって被処理膜との密着性が向上する。

【0019】

【表1】

電気陰性度	
炭素 (C)	2.55
酸素 (O)	3.44
窒素 (N)	3.04
硫 (S)	2.58

10

【0020】

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

20

【0021】

本発明に係る第1のレジスト材料は、ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むことを特徴とする。

【0022】

本発明に係る第2のレジスト材料は、ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むポリマーを含むことを特徴とする。

【0023】

本発明に係る第3のレジスト材料は、ヘテロ環式スルホンを含むことを特徴とする。

30

【0024】

本発明に係る第4のレジスト材料は、ヘテロ環式スルホンを含むポリマーを含むことを特徴とする。

【0025】

第1又は第2のレジスト材料において、ヘテロ環式ケトンにはラクタムを用いることができる。

【0026】

この場合に、ラクタムには、4-ペンタンラクタム、6-ヘキサンラクタム、2-ペンテン-5-ラクタム又は3-ヘキセン-6-ラクタムを用いることができる。

【0027】

第1又は第2のレジスト材料において、ヘテロ環式ケトンの異性体にはラクチムを用いることができる。

40

【0028】

この場合に、ラクチムには、2-ペンタンラクチム、6-ヘキサンラクチム、2-ペンテン-5-ラクチム又は3-ヘキセン-6-ラクチムであることが好ましい。

【0029】

第3又は第4のレジスト材料において、ヘテロ環式スルホンにはスルタムを用いることができる。

【0030】

この場合に、スルタムには、ブタン-1,4-スルタム、プロパン-1,3-スルタム、ペン

50

タン - 1,5 - スルタム又はヘキサシ - 1,6 - スルタムを用いることができる。

【0031】

本発明に係る第1のパターン形成方法は、基板の上にヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とする。

【0032】

第1のパターン形成方法によると、レジストにヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むため、ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むレジストの電子親和性が高くなる。その結果、被処理膜である基板との相互作用が強まることにより、レジスト膜の基板に対する密着性が向上して、得られるレジストパターンの形状が良好となる。

10

【0033】

本発明に係る第2のパターン形成方法は、基板の上に、ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むポリマーを含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とする。

【0034】

第2のパターン形成方法によると、レジストがヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むポリマーを含むため、ヘテロ環式ケトン又はその異性体を含むポリマーにより、レジストの電子親和性が高くなる。その結果、被処理膜である基板との相互作用が強まることにより、レジスト膜の基板に対する密着性が向上して、得られるレジストパターンの形状が良好となる。

20

【0035】

本発明に係る第3のパターン形成方法は、基板の上に、ヘテロ環式スルホンを含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とする。

30

【0036】

第3のパターン形成方法によると、レジストにヘテロ環式スルホンを含むため、ヘテロ環式スルホンを含むレジストの電子親和性が高くなる。その結果、被処理膜である基板との相互作用が強まることにより、レジスト膜の基板に対する密着性が向上して、得られるレジストパターンの形状が良好となる。

【0037】

本発明に係る第4のパターン形成方法は、基板の上に、ヘテロ環式スルホンを含むポリマーを含むレジストからなるレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して露光光を選択的に照射することによりパターン露光を行なう工程と、パターン露光が行なわれたレジスト膜に対して現像を行なうことによりレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とする。

40

【0038】

第4のパターン形成方法によると、レジストにヘテロ環式スルホンを含むポリマーを含むため、ヘテロ環式スルホンを含むポリマーにより、レジストの電子親和性が高くなる。その結果、被処理膜である基板との相互作用が強まることにより、レジスト膜の基板に対する密着性が向上して、得られるレジストパターンの形状が良好となる。

【0039】

第1～第4のパターン形成方法において、露光光には、KrFエキシマレーザー光、Xe<sub>2</sub>レーザー光、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>レーザー光、KrArレーザー光又はAr<sub>2</sub>レーザー光を用いることができる。

50

## 【0040】

なお、ヘテロ環式化合物を単体として含むレジスト材料と、ヘテロ環式化合物をポリマー状態で含むレジスト材料とを比べると、ヘテロ環式化合物をポリマー状態で含むレジストの方がポリマー鎖が連結していることにより、ヘテロ環式化合物の基板との接触確率が高くなるので、基板に対する密着性がより向上する。

## 【発明の効果】

## 【0041】

本発明に係るレジスト材料及びそれを用いたパターン形成方法によると、レジストパターンを形成する基板と該レジストとの相互作用が強まることにより、レジスト膜の基板に対する密着性が向上して、レジストパターンの形状が良好となる。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0042】

(第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態について図面を参照しながら説明する。

## 【0043】

図1(a)~図1(d)は本発明の第1の実施形態に係る化学増幅型レジスト材料を用いたパターン形成方法の工程順の断面構成を示している。

## 【0044】

まず、以下の組成のラクタムを含むポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

## 【0045】

ポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(50mol%) - ブチロラクトンメタクリレート(40mol%) - 2-ヒドロキシアダマンタンメタクリレート(10mol%))(ベースポリマー) ..... 2 g  
 4-ペンタンラクタム(ヘテロ環式ケトン) ..... 0.6 g  
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタン sulfonium 酸(酸発生剤) ..... 0.06 g  
 ..... 0.06 g  
 トリエタノールアミン(クエンチャー) ..... 0.002 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g

20

次に、図1(a)に示すように、基板101の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μmの厚さを持つレジスト膜102を形成する。

30

## 【0046】

次に、図1(b)に示すように、NAが0.68であるArFエキシマレーザよりなる露光光103をマスク104を介してレジスト膜102に照射してパターン露光を行なう。

## 【0047】

次に、図1(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜102に対して、ホットプレートにより105の温度下で60秒間加熱した後、濃度が0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液により現像を行なうと、図1(d)に示すように、レジスト膜102の未露光部よりなり0.09 μmのライン幅を有するレジストパターン102aを得る。

40

## 【0048】

このように、第1の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料にヘテロ環式ケトンであるラクタム(4-ペンタンラクタム)を添加しているため、このラクタムを構成するケトン基及び窒素原子によりレジストの電子親和性が高くなる。このため、レジスト膜102と基板101との相互作用が強くなるので、レジスト膜102の基板101に対する密着性が向上する。その結果、はがれが生じない良好な形状を有するレジストパターン102aを得ることができる。

## 【0049】

(第2の実施形態)

以下、本発明の第2の実施形態について図面を参照しながら説明する。

50

## 【0050】

図2(a)～図2(d)は本発明の第2の実施形態に係る化学増幅型レジスト材料を用いたパターン形成方法の工程順の断面構成を示している。

## 【0051】

まず、以下の組成のラクタムをベースポリマーに含むポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

## 【0052】

ポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(50mol%) - 4-ペンタンラクタムメタクリレート(40mol%) - 2-ヒドロキシアダマンタンメタクリレート(10mol%))(ベースポリマー) ..... 2 g  
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタン sulfonium 酸(酸発生剤) .....  
 ..... 0.06 g  
 トリエタノールアミン(クエンチャー) ..... 0.002 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g  
 次に、図2(a)に示すように、基板201の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μmの厚さを持つレジスト膜202を形成する。

10

## 【0053】

次に、図2(b)に示すように、NAが0.68であるArFエキシマレーザよりなる露光光203をマスク204を介してレジスト膜202に照射してパターン露光を行なう。

20

## 【0054】

次に、図2(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜202に対して、ホットプレートにより105の温度下で60秒間加熱した後、濃度が0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液により現像を行なうと、図2(d)に示すように、レジスト膜202の未露光部よりなり0.09 μmのライン幅を有するレジストパターン202aを得る。

## 【0055】

このように、第2の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料のベースポリマーにヘテロ環式ケトンであるラクタム(4-ペンタンラクタムメタクリレート)を含んでいるため、このラクタムを構成するケトン基及び窒素原子によりレジストの電子親和性が高くなる。このため、レジスト膜202と基板201との相互作用が強くなるので、レジスト膜202の基板201に対する密着性が向上する。その結果、はがれが生じない良好な形状を有するレジストパターン202aを得ることができる。

30

## 【0056】

なお、第1及び第2の実施形態においては、4-ペンタンラクタムに代えて、6-ヘキサンラクタム、2-ペンテン-5-ラクタム又は3-ヘキセン-6-ラクタムを用いることができる。

## 【0057】

また、ラクタムの異性体であるラクチムを用いてもよく、例えば、2-ペンタンラクチム、6-ヘキサンラクチム、2-ペンテン-5-ラクチム又は3-ヘキセン-6-ラクチムを用いることができる。

40

## 【0058】

(第3の実施形態)

以下、本発明の第3の実施形態について図面を参照しながら説明する。

## 【0059】

図3(a)～図3(d)は本発明の第3の実施形態に係る化学増幅型レジスト材料を用いたパターン形成方法の工程順の断面構成を示している。

## 【0060】

まず、以下の組成のラクタムを含むポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

## 【0061】

50

ポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(50mol%) - ブチロラクトンメタクリレート(40mol%) - 2-ヒドロキシアダマンタンメタクリレート(10mol%)) (ベースポリマー) ..... 2 g  
 ブタン-1,4-スルタム(ヘテロ環式スルホン) ..... 0.5 g  
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタン sulfonium 酸(酸発生剤) .....  
 ..... 0.06 g  
 トリエタノールアミン(クエンチャー) ..... 0.002 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g  
 次に、図3(a)に示すように、基板301の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μmの厚さを持つレジスト膜302を形成する。

10

## 【0062】

次に、図3(b)に示すように、NAが0.68であるArFエキシマレーザよりなる露光光303をマスク304を介してレジスト膜302に照射してパターン露光を行なう。

## 【0063】

次に、図3(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜302に対して、ホットプレートにより105の温度下で60秒間加熱した後、濃度が0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液により現像を行なうと、図3(d)に示すように、レジスト膜302の未露光部よりなり0.09 μmのライン幅を有するレジストパターン302aを得る。

20

## 【0064】

このように、第3の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料にヘテロ環式スルホンであるスルタム(ブタン-1,4-スルタム)を添加しているため、このスルタムを構成する窒素原子及び2個の酸素原子によりレジストの電子親和性が高くなる。このため、レジスト膜302と基板301との相互作用が強くなるので、レジスト膜302の基板301に対する密着性が向上する。その結果、はがれが生じない良好な形状を有するレジストパターン302aを得ることができる。

## 【0065】

(第4の実施形態)

以下、本発明の第4の実施形態について図面を参照しながら説明する。

30

## 【0066】

図4(a)~図4(d)は本発明の第4の実施形態に係る化学増幅型レジスト材料を用いたパターン形成方法の工程順の断面構成を示している。

## 【0067】

まず、以下の組成のスルタムをベースポリマーに含むポジ型の化学増幅型レジスト材料を準備する。

## 【0068】

ポリ(2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(50mol%) - ブタン-1,4-スルタムメタクリレート(40mol%) - 2-ヒドロキシアダマンタンメタクリレート(10mol%)) (ベースポリマー) ..... 2 g  
 トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタン sulfonium 酸(酸発生剤) .....  
 ..... 0.06 g  
 トリエタノールアミン(クエンチャー) ..... 0.002 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(溶媒) ..... 20 g  
 次に、図4(a)に示すように、基板401の上に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布して、0.35 μmの厚さを持つレジスト膜402を形成する。

40

## 【0069】

次に、図4(b)に示すように、NAが0.68であるArFエキシマレーザよりなる露光光403をマスク404を介してレジスト膜402に照射してパターン露光を行なう。

50

## 【0070】

次に、図4(c)に示すように、パターン露光が行なわれたレジスト膜402に対して、ホットプレートにより105の温度下で60秒間加熱した後、濃度が0.26Nのテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド現像液により現像を行なうと、図4(d)に示すように、レジスト膜402の未露光部よりなり0.09 $\mu$ mのライン幅を有するレジストパターン402aを得る。

## 【0071】

このように、第4の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料のベースポリマーにヘテロ環式スルホンであるスルタム(ブタン-1,4-スルタムメタクリレート)を含んでいるため、このスルタムを構成する窒素原子及び2個の酸素原子によりレジストの電子親和性が高くなる。このため、レジスト膜402と基板401との相互作用が強くなるので、レジスト膜402の基板401に対する密着性が向上する。その結果、はがれが生じない良好な形状を有するレジストパターン402aを得ることができる。

## 【0072】

なお、第3及び第4の実施形態においては、ブタン-1,4-スルタムに代えて、プロパン-1,3-スルタム、ペンタン-1,5-スルタム又はヘキサン-1,6-スルタムを用いることができる。

## 【0073】

また、第1~第4の各実施形態において、露光光はArFエキシマレーザ光に限られず、KrFエキシマレーザ光、Xe<sub>2</sub>レーザ光、F<sub>2</sub>レーザ光、KrArレーザ光又はAr<sub>2</sub>レーザ光を用いることができる。

## 【0074】

また、各実施形態に係るレジスト材料は、レジスト膜の露光工程において、レジスト膜と投影レンズとの間に開口数NAの値を高める液体を配した状態で露光する液浸リソグラフィにも適用可能である。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0075】

本発明に係るレジスト材料及びそれを用いたパターン形成方法は、レジストパターンを形成する基板と該レジストとの相互作用が強まることにより、レジスト膜の基板に対する密着性が向上して、レジストパターンの形状が良好となり、基板に微細パターンを形成する方法等に有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0076】

【図1】(a)~(d)は本発明の第1の実施形態に係るレジスト材料を用いたパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)~(d)は本発明の第2の実施形態に係るレジスト材料を用いたパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)~(d)は本発明の第3の実施形態に係るレジスト材料を用いたパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】(a)~(d)は本発明の第4の実施形態に係るレジスト材料を用いたパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図5】(a)~(d)はラクトンを含む従来のレジスト材料を用いたパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0077】

- 101 基板
- 102 レジスト膜
- 102a レジストパターン
- 103 露光光
- 104 マスク

10

20

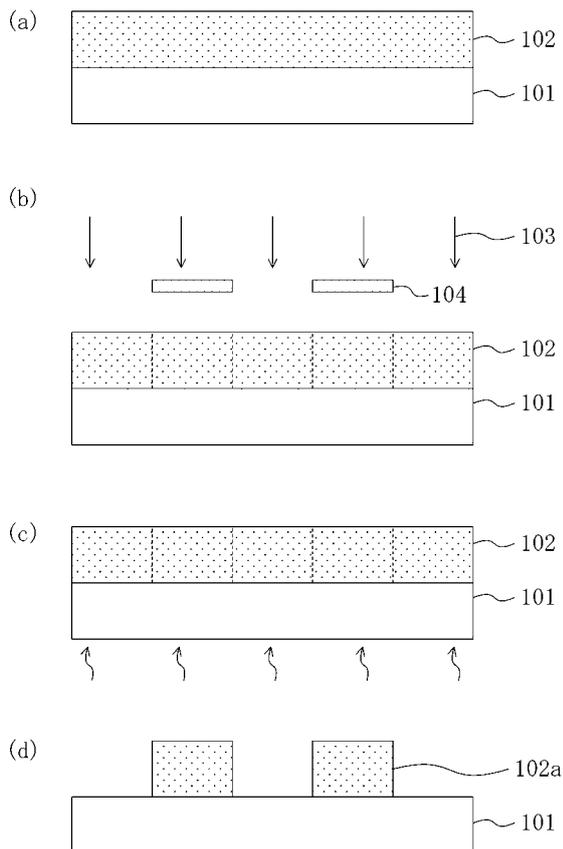
30

40

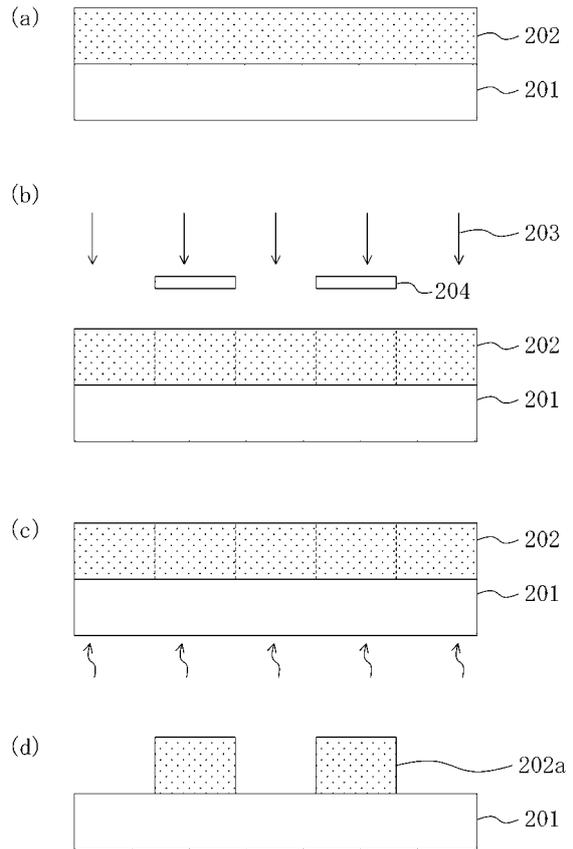
50

- 2 0 1 基板
- 2 0 2 レジスト膜
- 2 0 2 a レジストパターン
- 2 0 3 露光光
- 2 0 4 マスク
- 3 0 1 基板
- 3 0 2 レジスト膜
- 3 0 2 a レジストパターン
- 3 0 3 露光光
- 3 0 4 マスク
- 4 0 1 基板
- 4 0 2 レジスト膜
- 4 0 2 a レジストパターン
- 4 0 3 露光光
- 4 0 4 マスク

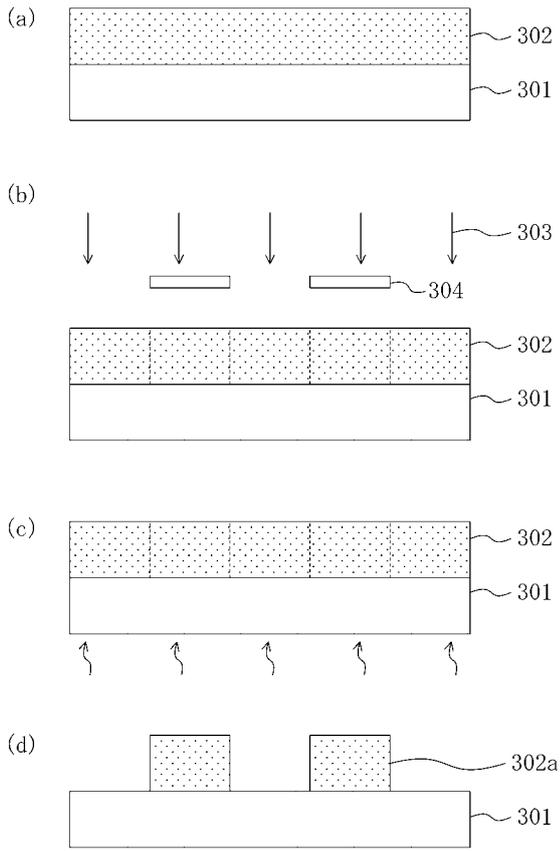
【 図 1 】



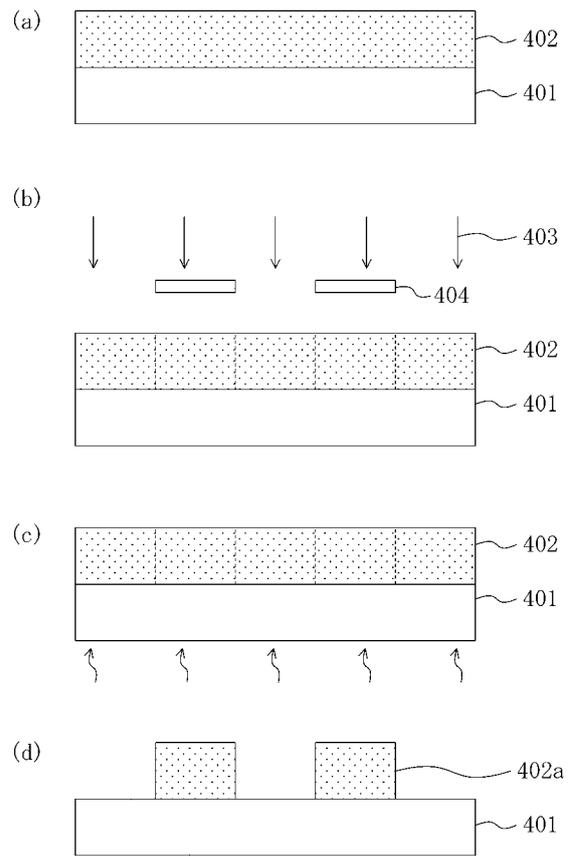
【 図 2 】



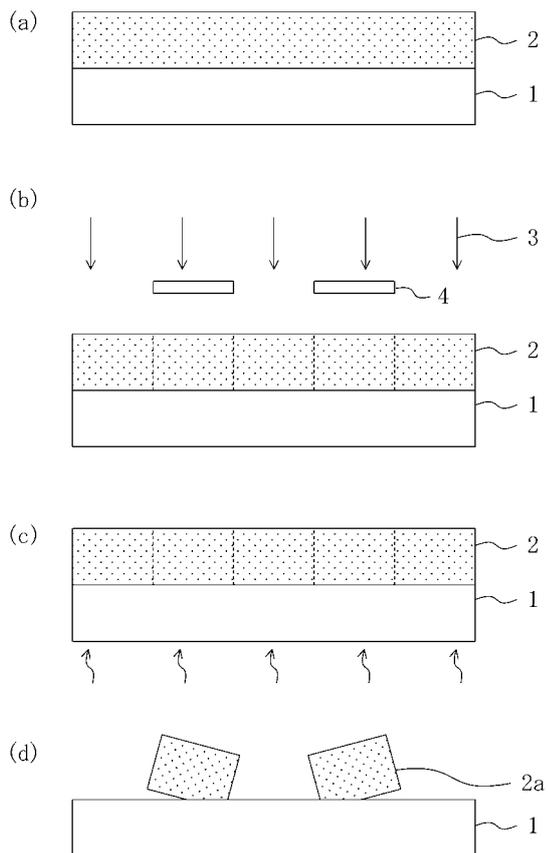
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(74)代理人 100115691

弁理士 藤田 篤史

(74)代理人 100117581

弁理士 二宮 克也

(74)代理人 100117710

弁理士 原田 智雄

(74)代理人 100121728

弁理士 井関 勝守

(74)代理人 100124349

弁理士 米田 圭啓

(74)代理人 100124671

弁理士 関 啓

(74)代理人 100131060

弁理士 杉浦 靖也

(72)発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA14 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14

CB41 CC06 FA03 FA17