

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6088800号  
(P6088800)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int.Cl.	F I
<b>HO 1 L 21/3065 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/302 1 O 5 A
<b>HO 1 L 21/027 (2006.01)</b>	HO 1 L 21/30 5 O 2 D
<b>GO 3 F 7/004 (2006.01)</b>	GO 3 F 7/004 5 2 1
<b>GO 3 F 7/38 (2006.01)</b>	GO 3 F 7/38 5 1 1
<b>GO 3 F 7/40 (2006.01)</b>	GO 3 F 7/40 5 2 1
請求項の数 4 (全 19 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2012-245531 (P2012-245531)  
 (22) 出願日 平成24年11月7日(2012.11.7)  
 (65) 公開番号 特開2014-96407 (P2014-96407A)  
 (43) 公開日 平成26年5月22日(2014.5.22)  
 審査請求日 平成27年9月8日(2015.9.8)

(73) 特許権者 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100108062  
 弁理士 日向寺 雅彦  
 (72) 発明者 日恵野 敦  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社  
 東芝内  
 (72) 発明者 中村 裕子  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社  
 東芝内  
 (72) 発明者 浅川 綱児  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社  
 東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下地層の上に設けられ開口部を有するレジスト層の前記開口部内に、ポリスチレン誘導体と、側鎖の炭素数が6以上18以下のアクリルと、を含むブロック共重合体層を形成する工程と、

前記ブロック共重合体層を相分離させて、前記開口部内に前記ポリスチレン誘導体を含む第1の層と前記アクリルを含む第2の層とを形成する工程と、

前記第2の層を除去する工程と、

を備え、

前記第1の層と前記第2の層とを形成する工程は、前記開口部内に、前記第1の層と前記第2の層とを含むシリンダ構造を形成することを含み、

前記ポリスチレン誘導体は、ポリスチレンを含み、前記アクリルは、ポリヘキシルメタクリレートを含む、パターン形成方法。

【請求項2】

前記ブロック共重合体層を形成する前に、前記レジスト層を形成する工程をさらに備え、

前記レジスト層の前記形成は、前記レジスト層に前記開口部が形成された後に、前記レジスト層を架橋させて、前記レジスト層を、前記ブロック共重合体層を溶解する溶媒に対して不溶化させることを含む請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】

前記下地層は、シリコン化合物を含む第3の層と、前記第3の層の下に設けられた被加工膜と、を含み、

前記レジスト層と前記第1の層をマスクにして前記第3の層をエッチングする工程と、  
前記エッチングされた前記第3の層をマスクにして前記第3の層の下に設けられた前記被加工膜をエッチングして、前記エッチングされた前記被加工膜のパターンを形成する工程と、

をさらに備えた請求項1または2に記載のパターン形成方法。

【請求項4】

前記下地層は、シリコン化合物を含む第3の層と、前記第3の層の下に設けられた被加工膜と、を含み、

前記第3の層と前記被加工膜との間に有機膜を形成する工程と、

前記レジスト層と前記第1の層をマスクにして前記第3の層をエッチングする工程と、

前記第3の層をマスクに前記有機膜をエッチングする工程と、

をさらに備えた請求項1または2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】

本発明の実施形態は、電子デバイスにおけるパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、半導体装置などの各種の電子デバイスにおける微細なパターンは、リソグラフィ技術によって形成される。今後のパターンの微細化に対応するための新しいリソグラフィ技術として、複数種類のポリマーが結合したブロック共重合体をマイクロ相分離させ、これを用いて加工を行う方法がある。この方法においては、ブロック共重合体を所望の位置に所望の配向でマイクロ相分離させることが重要である。また、工程数を減らすなどしてより安価に微細なパターンを形成することが望まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/0297847号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の実施形態の課題は、ポリスチレン誘導体と側鎖の炭素数が6以上のアクリルから成るブロック共重合体を用いることにより、レジストをガイドパターンとして利用することができるためプロセス数を減らすことである。また、相分離アニール温度を低温化することができるため安価に微細なC/Hパターンを形成する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の実施形態によれば、下地層の上に設けられ開口部を有するレジスト層の前記開口部内に、ポリスチレン誘導体と、側鎖の炭素数が6以上18以下のアクリルと、を含むブロック共重合体層を形成する工程と、前記ブロック共重合体層を相分離させて、前記開口部内に前記ポリスチレン誘導体を含む第1の層と前記アクリルを含む第2の層とを形成する工程と、前記第2の層を除去する工程と、を備えたパターン形成方法が提供される。前記第1の層と前記第2の層とを形成する工程は、前記開口部内に、前記第1の層と前記第2の層とを含むシリンダ構造を形成することを含む。前記ポリスチレン誘導体は、ポリスチレンを含み、前記アクリルは、ポリヘキシルメタクリレートを含む。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】図1(a)～図1(c)は、実施形態に係るパターン形成方法を示す模式的断面

10

20

30

40

50

図である。

【図2】図2(a)～図2(c)は、実施形態に係るパターン形成方法を示す模式的平面図である。

【図3】図3(a)～図3(d)は、参考例に係るパターン形成方法を例示する模式的断面図である。

【図4】図4(a)～図4(f)は、実施形態に係るパターン形成を例示する模式的断面図である。

【図5】図5(a)～図5(f)は、実施形態に係るパターン形成を例示する模式的平面図である。

【図6】図6は、アクリルの側鎖の炭素数に対する水の接触角を表すグラフ図である。 10

【図7】図7(a)～図7(f)は、実施形態に係るパターン形成方法における相分離を例示するAFM像である。

【図8】図8は、実施形態に係るアクリルの側鎖の炭素数とドライエッチング耐性との経験則を例示するグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下に、本発明の各実施の形態について図面を参照しつつ説明する。

なお、図面は模式的または概念的なものであり、各部分の厚みと幅との関係、部分間の大きさの比率などは、必ずしも現実のものとは限らない。また、同じ部分を表す場合であっても、図面により互いの寸法や比率が異なって表される場合もある。 20

【0008】

なお、本願明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には同一の符号を付して詳細な説明は適宜省略する。

【0009】

図1(a)～図1(c)は、実施形態に係るパターン形成方法を例示する模式的断面図である。

図2(a)～図2(c)は、実施形態に係るパターン形成方法を例示する模式的平面図である。

【0010】

これらの図において、下地層15の主面に対して垂直な方向をZ軸方向とする。Z軸方向に対しての垂直な1つの方向をX軸方向とする。Z軸方向とX軸方向とに対して垂直な方向をY軸方向とする。 30

【0011】

図1(a)に表したように、実施形態に係るパターン形成方法は、下地層15の上に設けられ開口部20hを有するレジスト層20の開口部20h内に、ブロック共重合体層30を形成する工程(第1ステップ)を含む。下地層15は、例えばSi基板である。開口部20hは、例えば孔である。開口部20hは、凹部であることもある。ブロック共重合体層30は、ポリスチレン誘導体と、側鎖の炭素数が6以上のアクリルと、を含む。

【0012】

図2(a)に表したように、この例では、レジスト層20の開口部20hは、円形状の形態を有し、X方向とY方向とに周期的に配列されている。ただし、開口部20hの平面形状は、円形状に限らない。 40

【0013】

本パターン形成方法は、さらに、ブロック共重合体層30を相分離させて、開口部20h内にポリスチレン誘導体を含む第1の層31とアクリルを含む第2の層32とを形成する工程(第2ステップ)を備える。

【0014】

ブロック共重合体が2種類のポリマーA、Bを含み、ポリマーAの表面エネルギーの方が小さいとする。レジスト層20の表面エネルギーがポリマーBの表面エネルギーよりポリマーAの表面エネルギーに近い場合、ポリマーAとレジスト層20の親和性が高くなり 50

、ポリマー A がレジスト層 20 の側壁に集まりやすくなる。一方、レジスト層 20 の表面エネルギーがポリマー A の表面エネルギーよりポリマー B の表面エネルギーに近い場合、ポリマー B とレジスト層 20 の親和性が高くなり、ポリマー B がレジスト層 20 の側壁に集まりやすくなる。

【0015】

ブロック共重合体層 30 を形成する前に、開口部 20 h を有するレジスト層 20 が形成される。開口部 20 h が形成された後に、レジスト層 20 は架橋し、架橋後のレジスト層 20 は、ブロック共重合体を溶解する溶媒に対して不溶化される。ブロック共重合体を溶解する溶媒は、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、の溶媒としては、シクロヘキサノン、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブル類が挙げられる。その他にもテトラヒドロフランやクロロホルム等の良溶媒が挙げられる。溶媒は、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0016】

図1(b)に表したように、アニールによりブロック共重合体層 30 がミクロ相分離されて、開口部 20 h 内に、ポリスチレン誘導体を含む第1の層 31 とアクリルを含む第2の層 32 とが形成される。この例では、シリンダ構造 40 のパターンが形成される。シリンダ構造 40 は、第1の層 31 と、第2の層 32 と、を含む。本実施形態では、ブロック共重合体をアニールする方法及び雰囲気は特に限定されない。例えば、ブロック共重合体のミクロ相分離を水素などの還元作用のあるガスを不活性ガスに混合したフォーミングガス中で加熱することにより行う。これ以外にもアニール時の雰囲気は真空中やアルゴン、窒素などの不活性ガス中でも良い。アニール装置については特に限定されないが、好ましくはオープン、ホットプレート等を用いて行う。

20

【0017】

また、加熱以外のアニール方法として、溶媒雰囲気下にブロック共重合体を曝すことでミクロ相分離構造を形成させる溶媒アニール法を用いても良い。溶媒アニールに用いる溶媒は、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、の溶媒としては、シクロヘキサノン、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブル類が挙げられる。その他にもテトラヒドロフランやクロロホルム等の良溶媒を用いても良い。溶媒は、必要に応じて2種以上を組み合わせ用いることができる。

30

【0018】

ブロック共重合体層 30 に含まれるポリマーの一方と、レジスト層 20 と、の親和性が他方のポリマーに比べて高くなると、ブロック共重合体に含まれるポリマーのうちの、一方のポリマーがレジスト層 20 の側壁に集まりやすくなる。

【0019】

第1の層 31 のレジスト層 20 に対する親和性は、第2の層 32 のレジスト層 20 に対する親和性よりも高い。

40

【0020】

従って、図2(b)に表したように、レジスト層 20 に接触する第1の層 31 と、第1の層 31 によって取り囲まれた第2の層 32 と、を有するシリンダ構造 40 が形成される。第1の層 31 は、円筒状の形態を有し、第2の層 32 は、円柱状の形態を有する。

【0021】

本パターン形成方法は、さらに、レジスト層 20 の開口部 20 h から第2の層 32 を除去する工程(第3ステップ)を備える。

【0022】

図1(c)に表したように、エッチングによってレジスト層 20 の開口部 20 h において第2の層 32 を除去する。ここで、第2の層 32 のエッチング耐性は、第1の層 31 の

50

エッチング耐性よりも低い。従って、第2の層32が開口部20hから選択的に除去される。マイクロ相分離後に片方のポリマーを除去する方法（ここでは層32を除去する方法）は、反応性イオンエッチング（RIE）とウェットエッチングが挙げられる。RIEでは、ブロック共重合体を構成しているポリマーAとポリマーBが異なるRIE耐性を有することを利用して、一方のポリマーを除去できる。

#### 【0023】

例えば、ポリスチレンとポリブタジエンからなるブロック共重合体をマイクロ相分離させた場合には、オゾン処理によりポリスチレンブロックのみを残すことができる。また、ポリスチレンとポリメチルメタクリレートからなるブロック共重合体をマイクロ相分離させた場合には、酸素、ハロゲン化炭素などの反応性ガスを用いたRIEによりポリスチレンブ

10

#### 【0024】

一方、ウェットエッチングは、エネルギー線の照射により分解するポリマーAとエネルギー線に対して難分解性のポリマーBとを有するブロック共重合体をマイクロ相分離させた後、ブロック共重合体層に光、もしくは電子線を照射してポリマーAを分解させ、溶剤で洗い流すことによりポリマーAを選択的に除去することができる。例えば、エネルギー線とは紫外線、電子線、X線等が挙げられる。溶剤としては、トルエン、キシレン、メシ

20

#### 【0025】

また、ケトン類、セロソルブ類、およびエステル類といった有機溶媒も使用できる。ケトン類の溶剤としては、シクロヘキサノン、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。セロソルブ類の溶剤としては、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等

30

#### 【0026】

図2(c)に表したように、第2の層32が開口部20hから除去された後には、円筒状の第1の層31が開口部20h内に残る。これにより、開口部20hの内径よりもさらに径が小さい開口部31hが形成される。

#### 【0027】

ブロック共重合体層の相分離の例について説明する。

ブロック共重合体は、例えば、同一種類のモノマーが連続して複数結合したもの（ブロック）を含む。各々のブロックは、互いに化学結合している。ブロック共重合体において、ブロック状になった複数種類のポリマーが互いに化学結合している。ポリマー間の斥力によりマイクロ相分離させることで、微細な周期パターンが形成される。ブロック共重合体相分離構造のモルフォロジー（形態）は、ブロックの体積分率により決まる。モルフォロジーは、例えば、シリンダ構造及びラメラ構造などを含む。

40

#### 【0028】

例えば、2種類のポリマー（ポリマーA、ポリマーB）からなるブロック共重合体の場合、シリンダ構造においては、一方のポリマーの体積分率が約30%である。ラメラ構造においては、2つのポリマーの体積分率が約50%である。シリンダ構造においては、比率の低いポリマーが円柱状の形態をとり、周期的に円柱が並ぶ。体積分率の高いポリマーが、その周囲のマトリックス相を形成する。一方、ラメラ構造においては、交互に層が形

50

成され、ポリマー A、ポリマー B、ポリマー A、ポリマー B ... と、ポリマー A 及びポリマー B が、交互に並ぶ。

【0029】

マイクロ相分離させただけでは、指紋状のパターンや、種々のドメインなどが形成される。この場合には、規則的なパターンを形成することは困難である。規則的なパターンは、例えば、半導体のパターンに必要なコンタクトホール (C/H) パターンやラインアンドスペース (L & S) パターンなどを含む。さらに、マイクロ相分離させただけの場合は、所望の位置にどのポリマーが配列するかも規定できない。ブロック共重合体の特定のポリマーを所望の位置に規則的に配列させるためのガイドパターンが設けられる。これにより、規則的なパターンが形成でき、ポリマーの位置も規定できる。ガイドパターンには、物理ガイドとケミカルガイドがある。

10

【0030】

本実施形態に係る物理ガイドについて説明する。物理ガイドはブロック共重合体を規則的に配向させるための凹凸の構造体である。その構造体の溝内の側壁とポリマーとの親和性が利用される。構造体の側壁と一方のポリマーとの親和性が高い場合には、側壁上に一方のポリマーが並ぶ。これを起点にして、ブロック共重合体が溝内で規則的に配列する。例えば、構造体の底面にも配向制御層を形成して、ブロック共重合体の配向をさらに制御することもできる。本実施形態では、物理ガイドが提供される。

【0031】

シリンダ構造 40 を形成する場合は、物理ガイドを用いて、シリンダの軸が下地層 15 の層面に対して垂直になるように、第 1 の層 31 及び第 2 の層 32 が配向する。例えば、第 1 の層 31 がシリンダとなり、第 2 の層 32 が第 1 の層 31 を取り囲む場合は、第 1 の層 31 の軸が、下地層 15 の層面に対して垂線になる。逆に、例えば、第 2 の層 32 がシリンダとなり、第 1 の層 31 が第 2 の層 32 を取り囲む場合は、第 2 の層 32 の軸が、下地層 15 の層面に対して垂線になる。これにより、ブロック共重合体を所望の位置で所望の配向でマイクロ相分離させることができる。

20

【0032】

実施形態においては、下地層 15 は、例えば、Si 基板である。しかし、実際の半導体素子作製には、回路基板を用いる。さらに回路基板を加工するために下地層 15 はレジスト、反射防止膜、転写膜等を含んでいる。実施形態は、例えば、半導体のパターンを形成するリソグラフィ技術に関する。実施形態は、例えば、特に、ブロック共重合体をマイクロ相分離させた後、一方のポリマー相を除去して、残存しているポリマー相をエッチングマスクとするパターンニング技術に使用される。

30

【0033】

マイクロ相分離後のラメラ構造やシリンダ構造のうち、ブロック共重合体を構成している片方のポリマーを選択的に除去することで、C/H パターンや L & S パターンを形成できる。基板表面に垂直な円柱の軸を持つシリンダ構造は、円柱部分を形成しているポリマー相を除去することで、C/H パターンとなる。また、基板表面に垂直にポリマー界面を持つように配向したラメラ構造は、片方のポリマー相を選択的に除去することで、L & S パターンとなる。このようにブロック共重合体のマイクロ相分離構造で形成された C/H パターンや L & S パターンはレジストパターンに代わるエッチングマスクとなる。

40

【0034】

レジスト層 20 の開口部 20h に、例えば、ポリスチレン (PS) と、ポリメチルメタクリレート (PMMA) と、を含むブロック共重合体を用いると、適切なコンタクトホールパターンが形成されない可能性がある。これは、レジストは親水性のため、親水性の PMMA の一部がレジストの側壁に集まってしまうためである。

【0035】

このため、PS と、PMMA と、を含むブロック共重合体を用いたパターン形成方法では、以下のプロセスが検討されている。

【0036】

50

図3(a)~図3(d)は、参考例に係るパターン形成方法を例示する模式的断面図である。

【0037】

図3(a)に表されるように、被加工膜11の上にC膜12が設けられ、C膜12の上にSi酸化膜13が設けられている。さらに、Si酸化膜13の上にC膜12が設けられ、このC膜12の上にSi酸化膜13が設けられている。つまり、C膜12とSi酸化膜13とを含む組を2組用意する。そして、最上層のSi酸化膜13の上にレジスト層20を形成する。レジスト層20には上述した開口部20hが設けられている。レジスト層20から表出したSi酸化膜13と、レジスト層20から表出したSi酸化膜13の下のC膜12と、をRIEにより除去する。

10

【0038】

これにより、図3(b)に表されるように、レジストパターンがSi酸化膜13に転写され、Si酸化膜パターンがC膜12に転写される。C膜12には、開口部12hが形成される。この段階では、レジスト層20が既に除去されている。

【0039】

次に、図3(c)に表されるように、C膜12の開口部12hに、ポリスチレン(P S)と、ポリメチルメタクリレート(P M M A)と、を含むブロック共重合体層35を形成する。

【0040】

次に、図3(d)に表されるように、ブロック共重合体層35に加熱処理(例えば、250 付近)を施す。この加熱処理により、ブロック共重合体層35がマイクロ相分離されて、開口部12h内に、ポリスチレンを含む層36と、ポリメチルメタクリレートを含む層37とが形成される。ここで、ポリスチレンのC膜12に対する親和性は、ポリメチルメタクリレートのC膜12に対する親和性よりも高い。従って、レジスト層20に接触する層36と、層36によって取り囲まれた層37と、が形成される。層36および層37は、シリンダ構造を有する。

20

【0041】

図3(a)~図3(d)に例示されるプロセスでは、Si酸化膜13とC膜12とからなる組が2組必要になる。これにより、コストが高くなっている。また、シリンダ構造を得るために、250 付近で加熱処理をするため、アニール工程においてもコストが高くなってしまう。

30

【0042】

つまり、安価にC/Hパターンを形成するためには、Si酸化膜13およびC膜12の製造工程数を減らし、加熱処理における温度を下げるのが有効である。しかし、現状では、これらを兼ねた方法がなく、参考例のようなプロセスを経なければならず、コストが増大している。

【0043】

図4(a)~図4(f)は、実施形態に係るパターン形成を例示する模式的断面図である。

図5(a)~図5(f)は、実施形態に係るパターン形成を例示する模式的平面図である。

40

【0044】

図4(a)にパターン形成方法を適用したレジスト物理ガイド200を示す。レジスト物理ガイド200は、レジストパターンである。レジストパターンの開口部(200h)においてSi酸化膜を表出させている。レジストパターンエッジがブロック共重合体マイクロ相分離後のブロック共重合体配列の起点となる。

【0045】

レジスト物理ガイド200のパターニングは、通常の光露光プロセスと同じなので、反射低減機能が利用される。例えば、光露光ではArF光が用いられる。ここでは、Si酸化膜130(SOG膜: Spin-On-Glass)/C膜120(SOC膜: Spin-On-Carbon)の

50

積層構造が反射低減膜の機能を持つ。Si酸化膜130は、シリコン化合物膜の一例であり、C膜120は有機膜の一例である。また、レジスト物理ガイド200から下層の積層体を下地層とする。

【0046】

C膜120の下には、被加工膜110がある。例えば、被加工膜110とは、Si酸化膜131(TEOS膜:Tetraethyl orthosilicate)中に埋め込まれた金属配線132で構成されている。金属配線にもちいる材料は、タングステン、アルミニウム、銅、銅コバルト、ニッケルシリサイド、コバルトシリサイド、タングステンシリサイド等が挙げられる。

【0047】

図5(a)に表されるように、レジスト物理ガイド200は、C/Hパターンを有する。例えば、レジスト物理ガイド200には、円形状の開口部200hが設けられている。

【0048】

次に、図4(b)に表されるように、レジスト物理ガイド200の開口部200hのなかに、ポリスチレン(PS)と、ポリnヘキシルメタクリレート(PnHMA)と、を含むブロック共重合体層300を形成する。

【0049】

図5(b)に表されるように、開口部200hのなかに形成されたブロック共重合体層300は、マイクロ相分離前の状態にある。例えば、重量平均分子量70000、モル分率(f(PS))が0.80のブロック共重合体PS-b-PnHMAを開口部200hのなかに形成する。

【0050】

次に、図4(c)に表されるように、ブロック共重合体層300にアニール処理を施す。アニール温度は、室温(例えば、25)以上150以下に調整される。第1の実施例では、一例として、150、8時間のアニール処理を施す。また、図1(b)で説明したようにアニール方法及び雰囲気は特に限定されない。

【0051】

図4(c)はマイクロ相分離後の状態を例示している。この例では、レジスト物理ガイド200とポリスチレン(PS)とに親和性があるので、レジストパターンの側壁にポリスチレンが集まる。ブロック共重合体層300がマイクロ相分離すると、開口部200h内に、ポリスチレン(PS)を含む層310と、ポリnヘキシルメタクリレート(PnHMA)を含む層320とが形成される。

【0052】

図5(c)に表されるように、レジスト物理ガイド200に接触する層310と、層310によって取り囲まれた層320と、が形成される。層310および層320は、リング構造を有する。

【0053】

次に、図4(d)に表されるように、エッチングによって層320を選択的に除去する。層320を選択的に除去する方法は、図1(c)の層32を除去する方法と同様である。

【0054】

このため、図5(d)に表されるように、開口部200hよりもさらに径の小さい開口部310hが形成される。

【0055】

次に、図4(e)及び図5(e)に表されるように、残った層310とレジスト物理ガイド200とをマスクとしてパターン転写をSi酸化膜130とC膜120とに対して行う。

【0056】

例えば、レジスト物理ガイド200及び層310をマスクとして、フッ素系のガスを使用してSi酸化膜130をエッチングする。続いて、Si酸化膜パターンをマスクとして

10

20

30

40

50



、 $CF_4/O_2/Ar$ 系のガスを使用してC膜120をエッチングする。

【0057】

続いて、図4(f)及び図5(f)に表されるように、C膜のパターンをマスクとして、フッ素系のガスを使用してSi酸化膜131をエッチングする。最後に金属配線132に到達する。

【0058】

PSパターンをSOG膜に、SOGパターンをSOC膜に、SOC膜パターンをSi酸化膜と金属配線に転写することで、十分なエッチング選択比をとることができ、膜厚の薄いPSでもエッチング加工が可能である。

【0059】

上記方法によれば、フォトリソットのガイドパターンを利用できるためSOG/SOC層は一組で足りる。また、PS-b-PnHMAは、室温以上、150以下の範囲で相分離構造を形成できるため、PS-b-PMMAと比べてアニール温度を低減させることができる。このため、本実施例は、コスト削減に繋がる。

【0060】

上記ではArF光によりレジスト物理ガイド200を形成した例を示した。しかし、レジスト物理ガイド200を形成する手段はこれに限定されない。エネルギー線照射により現像液可溶部と不溶部ができる材料であればレジスト物理ガイド200として使用できる。また、ArF光以外のエネルギー線として、電子ビーム、EUV光、イオンビーム、粒子線を使用することが可能である。

【0061】

以下にポリスチレン誘導体と側鎖の炭素数が6以上のアクリルのブロック共重合体を選択した理由について説明する。

【0062】

はじめにアクリルを選択した理由について説明する。親水性のレジストの物理ガイド内に適切なシリンダ構造を形成するためには、PSとPSよりも疎水性のポリマーのブロック共重合体を選択する必要がある。上記ブロック共重合体を用いた場合、マトリックス相のPSがレジストの物理ガイド側壁に集まりやすく、PSよりも疎水性のポリマーがシリンダ相を形成するため適切なシリンダ構造を形成するからである。例えばアクリル以外にPSよりも疎水性が高いポリマーとしてポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリ2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(PTFEMA)が挙げられる。しかし、以下の点でアクリルの方がPDMSおよびPTFEMAより優れている。

【0063】

PS-b-PDMSを用いた場合について説明する。 $O_2$ プラズマに対するPDMSのエッチング耐性は、PSのエッチング耐性よりも高い。従って、RIE後には、マトリックス相のPSが先に取り除かれて、円柱状のPDMSが残るため、C/Hパターンを形成することができない。

【0064】

続いて、PS-b-PTFEMAを用いた場合について説明する。ブロック共重合体の相分離は一般的にガラス転移温度以上で起こるため、ガラス転移温度が低い場合、相分離をより低温で行うことができる。アクリルであるPnHMAのガラス転移温度( $T_g$ )は、 $-27$ であるのに対し、PTFEMAのガラス転移温度( $T_g$ )は、 $80$ である。このため、PS-b-PnHMAほどの低温アニールによって、PSとPTFEMAとをミクロ相分離させることができない可能性がある。

【0065】

また、アクリル系ポリマーの合成面における利点は、原料であるモノマーが入手しやすいことや、重合方法が簡便であることが挙げられる。

したがって、PSよりも疎水性のポリマーのとしてアクリルを選択した。

【0066】

次に炭素数が6以上のアクリルを選択した理由について説明する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 7 】

まず、ガラス転移温度の観点から説明する。一般的にガラス転移温度以上でブロック共重合体をアニールすることによりミクロ相分離構造が得られる。よってガラス転移温度が低ければ、相分離のためのアニール温度を低くすることができる。アクリルの側鎖の炭素数を多くすることでポリマー鎖間の分子間力が低下してガラス転移温度を低くすることができる。例えば分子量が同程度のPMMA、PnBMA、PnHMAのガラス転移温度はそれぞれ110、39、-27である。したがって、相分離のためのアニール温度を低くするためには、アクリルの側鎖の炭素数はより多い方が良い。

## 【 0 0 6 8 】

続いて、表面エネルギーの観点から説明する。

図6は、アクリルの側鎖の炭素数における水の接触角を表すグラフ図である。

図6には、ポリnヘキシルメタクリレート(PnHMA)、ポリスチレン(PS)、ポリnブチルメタクリレート(PnBMA)、ポリnプロピルメタクリレート(PnPMA)、およびポリメチルメタクリレート(PMMA)のそれぞれの水に対する接触角が表されている。水の接触角を表面エネルギーの指標とした。水の接触角が大きくなると表面エネルギーが小さくなる。一方、水の接触角が小さくなると表面エネルギーが大きくなる。

## 【 0 0 6 9 】

ブロック共重合体の一例として、PS-b-PnHMAを考える。ただし、PSはマトリックス相、PnHMAはシリンダ相となる。各ホモポリマーの接触角を測定した場合、水との接触角は、PSでは、94°、PnHMAは、104°である。従って、PnHMAの方がPSよりも表面エネルギーが小さい。つまり、親水性のレジストのガイドパターン内にPS-b-PnHMAのシリンダ構造を形成した場合、表面エネルギーの高いPSがレジストの側壁に集まりやすい。したがって、レジストのガイドパターン内に適切なシリンダ構造を形成することができる。一方、PnBMA、PnPMA、およびPMMAのそれぞれの水との接触角は、PSよりも低い。言い換えるとPnBMA、PnPMA、およびPMMAはPSよりも表面エネルギーが大きい。

## 【 0 0 7 0 】

そのため、レジストをガイドパターンに用いた場合、表面エネルギーの高いPnBMA、PnPMA、およびPMMAがレジストの側壁に集まりやすく適切なC/Hパターンが形成されない。また、図6から推測するとポリnペンチルメタクリレート(側鎖の炭素数が5である)の場合、PSの接触角と同程度になる。そのため、PSとポリnペンチルメタクリレート間の斥力が低下してPSとポリnペンチルメタクリレートの共重合体は、相分離を起こしにくくなる。同様にアクリルの側鎖の炭素数に対する溶解度パラメータの関係が過去の文献で報告されている(Ruzette et al. *Macromolecules* 1998, 31, 8509-8516を参照)。したがって、アクリルの側鎖の炭素数は6以上が好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

実際に相分離させたブロック共重合体の平面AFM(Atomic Force Microscope)像を例示する。

## 【 0 0 7 2 】

図7(a)~図7(f)は、実施形態に係るパターン形成方法における相分離を例示するAFM像である。

図7(a)~図7(f)には、塗布直後のブロック共重合体の平面AFM像(上段)と、アニール処理後のブロック共重合体の平面AFM像(下段)と、が例示されている。また、AFM像では、物理ガイドが設けられていない。すなわち、このAFM像では、2種類のポリマーA、Bを含むブロック共重合体層が所定の温度でポリマーAを含む層とポリマーBを含む層とに相分離するかが確認されている。なお、それぞれのアニール時間は、8時間とした。

## 【 0 0 7 3 】

図7(a)及び図7(d)には、PS-b-PMMA層の平面AFM像が例示されている。アニール前(図7(a))のPS-b-PMMA層においては、相分離パターンが現れ

10

20

30

40

50

なかった。160 でのアニール処理後において、相分離パターンが現れた(図7(d))。

図7(b)及び図7(e)には、PS-b-PnBMA層の平面AFM像が例示されている。アニール前(図7(b))のPS-b-PnBMA層においては、相分離パターンが現れなかった。また、図7(e)に示すようにアニール処理後においても、相分離パターンが現れなかった。アニール温度は、180 である。なお、熱重量分析により180 以上ではPnBMAが分解してしまうので、アニール温度は、180 が上限である。従って、PS-b-PnBMA層は、180 においても相分離しにくいことが分かった。

【0074】

これに対し、図7(c)及び図7(f)には、PS-b-PnHMA層の平面AFM像が例示されている。図7(c)に示すようにPS-b-PnHMA層においては、アニールをしなくても、相分離パターンが現れた。150 でのアニール処理においても、相分離パターンを確認することができた(図7(f))。PS-b-PnHMA層は、150 程度で十分に相分離することが分かった。従って、PS-b-PnHMAはPS-b-PMMAと比べてアニール温度を低くできる。

【0075】

図8は、実施形態に係るポリスチレンの側鎖の炭素数とドライエッチング耐性との経験則を例示するグラフ図である。

【0076】

横軸がポリスチレンの側鎖の炭素数で、縦軸が大西パラメータ( $N / (N_c - N_o)$ )である。ここで、Nは、総原子数を表し、Ncは、炭素原子数を表し、Noは、酸素原子数を表す。

【0077】

また、大西パラメータは重合性単位容積あたりの炭素密度を表し、一般に大西パラメータが小さくなるとエッチング耐性が向上する。

【0078】

図8から分かるように、側鎖の炭素数が6から18まではドライエッチング耐性が増加する。また、側鎖の炭素数が大きくなるに従い立体障害が高くなりポリマーを合成しにくくなる。従って、アクリルの側鎖の炭素数は6以上18以下がより好ましい。

【0079】

なお、PSのドライエッチング耐性は、アクリルのドライエッチング耐性よりも高い。これにより、PSとアクリルとを含むシリンダ構造にドライエッチング加工を施した場合、アクリルが選択的にエッチング除去される。

【0080】

本実施形態では、ポリスチレン誘導体と側鎖の炭素数が6以上のアクリルのブロック共重合体を用いられる。例えば、ポリスチレン誘導体とはポリスチレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリ2ビニルピリジン等が挙げられる。また側鎖の炭素数が6以上のアクリルとはポリnヘキシルメタクリレート(PnHMA)、ポリnヘプチルメタクリレート、ポリnオクチルメタクリレート、ポリnノニルメタクリレート、ポリnデシルメタクリレート、ポリnウンデシルメタクリレート、ポリラウリルメタクリレート(PnLMA)、ポリオクタデシルメタクリレート(PnOMA)、ポリnヘキシルアクリレート、ポリnヘプチルアクリレート、ポリnオクチルアクリレート、ポリnノニルアクリレート、ポリnデシルアクリレート、ポリnウンデシルアクリレート、ポリラウリルアクリレート、ポリnオクタデシルアクリレート等が挙げられる。これ以外にもアクリルの側鎖が6以上であれば、類似した化学構造のアクリルも含むことができる。

【実施例】

【0081】

以下、実施例を説明する。

<実施例1>

Si基板上にArF露光用のフォトリソレジスト(JSR社製AR2395)を1500rp

10

20

30

40

50

m、30秒間の条件で回転塗布する。続いて120、90秒でプリベイクした後、C/Hパターンのレチクルを用いてArFエキシマレーザでパターン露光を行う。露光量は $25\text{ mJ/cm}^2$ とする。PEB(Post Exposure Bake)を125、60秒で行い、2.38% TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)で現像を行う。続いて現像後のフォトレジストをArFエキシマレーザで全面露光を行う。露光量は $25\text{ mJ/cm}^2$ とする。続いて185、120秒でのアニールによりフォトレジストを硬化させる。フォトレジストを全面露光し、アニールすることによりブロック共重合体溶液に対して不溶化させる。ここで全面露光に用いる光源をKrFエキシマレーザ、低圧水銀灯、あるいは高圧水銀灯に変えても同様な結果が得られる。ただし、低圧水銀灯と高圧水銀灯の露光量は波長254 nmに換算した値を用いる。このようにしてフォトレジストの膜厚が125 nm、開口した径が70 nmのC/Hパターン(物理ガイド)を得る。

10

**【0082】**

続いて、PS-b-PnHMA(ポリスチレン-ポリnヘキシルメタクリレートブロック共重合体)溶液を調製する。ここで、用いたPS-b-PnHMAの重量平均分子量は70000、モル分率( $f(\text{PS})$ )が0.80である。このPS-b-PnHMAを相分離させた場合、PSがマトリックス相で、PnHMAが径25 nmのシリンダ相を形成する。そのPS-b-PnHMAをPGMEA(プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート)に溶解させて濃度1.5 wt%に調製したPS-b-PnHMA溶液を得る。次に、調製したPS-b-PnHMA溶液をC/Hパターンに加工したフォトレジスト上に2000 rpm、35秒間で回転塗布する。物理ガイド内のPS-b-PnHMA層の膜厚は、80 nmである。得られた膜を110、90秒でベイクして溶媒を除去する。そして、PS-b-PnHMAを相分離するために150、60分間でアニールを行う。その結果、径が70 nmの物理ガイド内にPS-b-PnHMAが相分離構造を形成する。PSがマトリックス相で、PnHMAが径25 nmのシリンダ相を形成する。

20

**【0083】**

その後、 $\text{O}_2$ プラズマエッチングによりPnHMAで構成されているシリンダ相を選択的に除去する。Si基板表面が現れるまで $\text{O}_2$ プラズマエッチングをした結果、径が25 nmのC/Hパターンを形成することができる。C/Hパターンの断面をSEM(Scanning Electron Microscope)で観察した結果、高さ35 nmのC/Hパターンが基板表面に対して垂直に形成できていることを確認できる。アスペクト比は(ホール径/ホール長=1/1.4)C/Hパターンを得ることができる。

30

**【0084】**

## &lt;実施例2&gt;

相分離後のPS-b-PnHMAを選択的に除去する方法をウェットエッチングにした場合を示す。

**【0085】**

Si基板の上にArF露光用のフォトレジスト(JSR社製AR2395)を1500 rpm、30秒間の条件で回転塗布する。続いて120、90秒でプリベイクした後、C/Hパターンのレチクルを用いてArFエキシマレーザでパターン露光を行う。露光量は $25\text{ mJ/cm}^2$ とする。PEBを125、60秒で行い、2.38% TMAHで現像を行う。続いて現像後のフォトレジストをArFエキシマレーザで全面露光を行う。露光量は $25\text{ mJ/cm}^2$ とする。続いて185、120秒でのアニールによりフォトレジストを硬化させる。フォトレジストを全面露光し、アニールすることによりブロック共重合体溶液に対して不溶化させる。ここで全面露光に用いる光源をKrFエキシマレーザ、低圧水銀灯、高圧水銀灯に変えても同様な結果が得られる。ただし、低圧水銀灯と高圧水銀灯の露光量は波長254 nmに換算した値を用いる。このようにしてフォトレジストの膜厚が125 nm、開口した径が70 nmのC/Hパターン(物理ガイド)を得る。

40

**【0086】**

続いて、PS-b-PnHMA溶液を調製する。ここで、用いたPS-b-PnHMA

50

の重量平均分子量は70000、モル分率( $f(PS)$ )が0.80である。このPS-b-PnHMAを相分離させた場合、PSがマトリックス相で、PnHMAが径25nmのシリンダ相を形成する。そのPS-b-PnHMAをPGMEAに溶解させて濃度1.5wt%に調製したPS-b-PnHMA溶液を得る。次に、調製したPS-b-PnHMA溶液をC/Hパターンに加工したフォトレジスト上に2000rpm、35秒間で回転塗布する。物理ガイド内のPS-b-PnHMA層の膜厚は、80nmである。得られた膜を110℃、90秒でバイクして溶媒を除去する。そして、PS-b-PnHMAを相分離するために150℃、60分間でアニールを行う。その結果、径が70nmの物理ガイド内にPS-b-PnHMAが相分離構造を形成する。PSがマトリックス相で、PnHMAが径25nmのシリンダ相を形成する。

10

#### 【0087】

その後、波長172nmのDUV(真空紫外光)を1800mJ/cm<sup>2</sup>で全面照射する。このDUV照射によって、PnHMAが分解する。光源をKrFエキシマレーザ、低圧水銀灯と高圧水銀灯に変えても同様な結果が得られる。続いて、メチルイソブチルケトンと2-プロパノールを1:3の混合溶媒で30秒間現像する。この現像によって、分解したPnHMAのみが選択的に除去される。したがって、径が25nmのC/Hパターンを形成することができる。現像液として、酢酸ブチル、キシレン、ジブチルエーテル、あるいはトルエンを用いても同様な結果が得られる。C/Hパターンの断面をSEMで観察した結果、高さ75nmのC/Hパターンが基板表面に対して垂直に形成できていることを確認できる。また、O<sub>2</sub>プラズマエッチングのようにPS相はエッチングされないため、アスペクト比の高い(ホール径/ホール長=1/3)C/Hパターンを得ることができる。

20

#### 【0088】

##### <実施例3>

最上層にW(タングステン)配線(配線幅100nm)とそれを被覆したTEOS膜(膜厚150nm)で構成されている半導体回路基板の上にSOC層(膜厚150nm)、SOG層(膜厚45nm)の順に積層させる。JSR社製CT08を用いて1500rpm、30秒でTEOS膜上に回転塗布してSOC層を形成する。その後、JSR社製SOG080を用いて1500rpm、30秒でSOC上に回転塗布してSOG層を形成する。続いて、その多層膜上にArF露光用のフォトレジスト(JSR社製AR2395)を1500rpm、30秒間の条件で回転塗布する。続いて120℃、90秒でプリバイクした後、C/Hパターンのレチクルを用いてArFエキシマレーザでパターン露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。PEBを125℃、60秒で行い、2.38%TMAHで現像を行う。続いて現像後のフォトレジストをArFエキシマレーザで全面露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。続いて185℃、120秒でのアニールによりフォトレジストを硬化させる。フォトレジストを全面露光し、アニールすることによりブロック共重合体溶液に対して不溶化させる。ここで全面露光に用いる光源をKrFエキシマレーザ、低圧水銀灯、高圧水銀灯に変えても同様な結果が得られる。ただし、低圧水銀灯と高圧水銀灯の露光量は波長254nmに換算した値を用いる。このようにしてフォトレジストの膜厚が125nm、開口した径が70nmのC/Hパターン(物理ガイド)を得る。

30

40

#### 【0089】

続いて、PS-b-PnHMA溶液を調製する。ここで、用いたPS-b-PnHMAの重量平均分子量は70000、モル分率( $f(PS)$ )が0.80である。このPS-b-PnHMAを相分離させた場合、PSがマトリックス相で、PnHMAが径25nmのシリンダ相を形成する。そのPS-b-PnHMAをPGMEAに溶解させて濃度1.5wt%に調製したPS-b-PnHMA溶液を得る。次に、調製したPS-b-PnHMA溶液をC/Hパターンに加工したフォトレジスト上に2000rpm、35秒間で回転塗布する。物理ガイド内のPS-b-PnHMA層の膜厚は、80nmである。得られた膜を110℃、90秒でバイクして溶媒を除去する。そして、PS-b-PnHMAを

50

相分離するために150、60分間でアニールを行う。その結果、径が70nmの物理ガイド内にPS-b-PnHMAが相分離構造を形成する。PSがマトリックス相で、PnHMAが径25nmのシリンダ相を形成する。

【0090】

その後、O<sub>2</sub>プラズマエッチングによりPnHMAで構成されているシリンダ相を選択的に除去する。SOG基板表面が現れるまでO<sub>2</sub>プラズマエッチングをする。フォトレジストの物理ガイドとPSのマトリックス相をマスクとして、フッ素系のガスによりSOG膜をエッチングする。続いて、SOGのパターンをマスクとして、CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar系のガスによりSOC膜をエッチングする。最後にSOCのパターンをマスクにしてフッ素系のガスによりTEOS膜をエッチングする。その結果、径が25nmのC/HパターンがW配線上に形成される。また、C/Hパターンの断面をSEMで観察した結果、高さ80nmのC/HパターンがW配線表面に対して垂直に形成できていることを確認できる。

10

【0091】

<実施例4>

用いるブロック共重合体をPS-b-PnHMAからPS-b-PnOMA（ポリスチレン-ポリオクタデシルメタクリレートブロック共重合体）に変更した場合を示す。

【0092】

Si基板の上にArF露光用のフォトレジスト（JSR社製AR2395）を1500rpm、30秒間の条件で回転塗布する。続いて120、90秒でプリベイクした後、C/Hパターンのレチクルを用いてArFエキシマレーザでパターン露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。PEBを125、60秒で行い、2.38%TMAHで現像を行う。続いて現像後のフォトレジストをArFエキシマレーザで全面露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。続いて185、120秒でのアニールによりフォトレジストを硬化させる。フォトレジストを全面露光し、アニールすることによりブロック共重合体溶液に対して不溶化させる。ここで全面露光に用いる光源をKrFエキシマレーザ、低圧水銀灯、高圧水銀灯に変えても同様な結果が得られる。ただし、低圧水銀灯と高圧水銀灯の露光量は波長254nmに換算した値を用いる。このようにしてフォトレジストの膜厚が125nm、開口した径が70nmのC/Hパターン（物理ガイド）を得る。

20

【0093】

続いて、PS-b-PnOMA溶液を調製する。ここで、用いたPS-b-PnOMAの重量平均分子量は70000、モル分率（f（PS））が0.89である。このPS-b-PnOMAを相分離させた場合、PSがマトリックス相で、PnOMAが径25nmのシリンダ相を形成する。そのPS-b-PnOMAをPGMEAに溶解させて濃度1.5wt%に調製したPS-b-PnOMA溶液を得る。次に、調製したPS-b-PnOMA溶液をC/Hパターンに加工したフォトレジスト上に2500rpm、35秒間で回転塗布する。物理ガイド内のPS-b-PnOMA層の膜厚は、80nmである。得られた膜を110、90秒でベイクして溶媒を除去する。そして、PS-b-PnOMAを相分離するために150、60分間でアニールを行う。その結果、径が70nmの物理ガイド内にPS-b-PnOMAが相分離構造を形成する。PSがマトリックス相で、PnOMAが径25nmのシリンダ相を形成する。

30

40

【0094】

その後、O<sub>2</sub>プラズマエッチングによりPnOMAで構成されているシリンダ相を選択的に除去する。Si基板表面が現れるまでO<sub>2</sub>プラズマエッチングをした結果、径が25nmのC/Hパターンを形成することができる。なお、C/Hパターンの断面をSEMで観察した結果、高さ25nmのC/Hパターンが基板表面に対して垂直に形成できていることを確認できる。

【0095】

<比較例1>

用いるブロック共重合体をPS-b-PMMAにする場合、PS-b-PnHMAのような適切なC/Hパターンができない例を示す。

50

## 【0096】

Si基板上にArF露光用のフォトレジスト(JSR社製AR2395)を1500rpm、30秒間の条件で回転塗布する。続いて1200、90秒でプリベイクした後、C/Hパターン用のレチクルを用いてArFエキシマレーザでパターン露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。PEBを1250、60秒で行い、2.38%TMAHで現像を行う。続いて現像後のフォトレジストをArFエキシマレーザで全面露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。続いて1850、120秒でのアニールによりフォトレジストを硬化させる。フォトレジストを全面露光し、アニールすることによりブロック共重合体溶液に対して不溶化させる。このようにしてフォトレジストの膜厚が125nm、開口した径が70nmのC/Hパターン(物理ガイド)を得る。

10

## 【0097】

続いて、PS-b-PMMA溶液を調製する。ここで、用いたPS-b-PMMAの重量平均分子量は70000、モル分率(f(PS))が0.68である。このPS-b-PMMAを相分離させた場合、PSがマトリックス相で、PMMAが径25nmのシリンダ相を形成する。そのPS-b-PMMAをPGMEAに溶解させて濃度1.5wt%に調製したPS-b-PnHMA溶液を得る。次に、調製したPS-b-PMMA溶液をC/Hパターンに加工したフォトレジスト上に2000rpm、35秒間で回転塗布する。1100、90秒でベイクした後、2000、1分間でアニールを行う。その結果、PS-b-PMMAが相分離して、径が25nmシリンダ構造を形成する。その後、O<sub>2</sub>プラズマエッチングでPMMA相を選択的に除去した結果、適切なC/Hパターンが得られない。

20

## 【0098】

<比較例2>

用いるブロック共重合体をPS-b-PnBMAにする場合、PS-b-PnHMAのような微細なC/Hパターンができない例を示す。

## 【0099】

Si基板上にArF露光用のフォトレジスト(JSR社製AR2395)を1500rpm、30秒間の条件で回転塗布する。続いて1200、90秒でプリベイクした後、C/Hパターン用のレチクルを用いてArFエキシマレーザでパターン露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。PEBを1250、60秒で行い、2.38%TMAHで現像を行う。続いて現像後のフォトレジストをArFエキシマレーザで全面露光を行う。露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>とする。続いて1850、120秒でのアニールによりフォトレジストを硬化させる。フォトレジストを全面露光し、アニールすることによりブロック共重合体溶液に対して不溶化させる。このようにしてフォトレジストの膜厚が125nm、開口した径が70nmのC/Hパターン(物理ガイド)を得る。

30

## 【0100】

続いて、別途用意しておいたPS-b-PnBMA溶液をC/Hパターンに加工したフォトレジスト上に塗布する。ここで、用いたPS-b-PnBMAの重量平均分子量は70000、モル分率(f(PS))が0.76である。1100、90秒でベイクした後、1800、60分間でアニールを行う。しかし、PS-b-PnBMAはシリンダ構造を形成することができない。そのため、最終的に物理ガイドよりも微細なC/Hパターンを形成することができない。これは図6に示したようにPnBMAの接触角はPSと同程度であるため(PSとPnBMAの表面エネルギーが同程度)、PS-b-PnBMAは、PSとPnBMA間の斥力が小さく相分離構造を形成しにくい。これは図7のAFMの結果からも分かる。

40

## 【0101】

実施形態によれば、ポリスチレン誘導体と側鎖の炭素数が6以上のアクリルから成るブロック共重合体を用いることにより、レジストをガイドパターンとして利用することができるためプロセス数を減らすことができる。そして、相分離アニール温度を低温化するこ

50

とができるため安価に微細なC/Hパターンを形成する方法およびパターン形成に用いるブロック共重合体を提供できる。

【0102】

以上、具体例を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明した。しかし、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。例えば、パターン形成方法で用いられる、各種の層、膜、固体、液体及びガスなどの各要素の具体的な構成に関しては、当業者が公知の範囲から適宜選択することにより本発明を同様に実施し、同様の効果を得ることができる限り、本発明の範囲に包含される。

【0103】

また、各具体例のいずれか2つ以上の要素を技術的に可能な範囲で組み合わせたものも、本発明の要旨を包含する限り本発明の範囲に含まれる。

10

【0104】

その他、本発明の実施の形態として上述したパターン形成方法を基にして、当業者が適宜設計変更して実施し得る全てのパターン形成方法も、本発明の要旨を包含する限り、本発明の範囲に属する。

【0105】

その他、本発明の思想の範疇において、当業者であれば、各種の変更例及び修正例に想到し得るものであり、それら変更例及び修正例についても本発明の範囲に属するものと了解される。

【0106】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

20

【符号の説明】

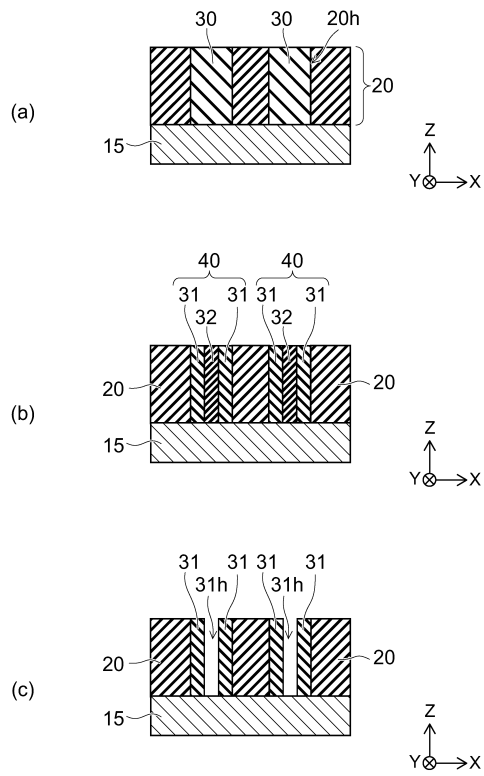
【0107】

11・・・被加工膜、 12・・・C膜、 12h・・・開口部、 13・・・Si酸化膜、  
15・・・下地層、 20・・・レジスト層、 20h・・・開口部、 30 ブロック共重合  
体層、 31・・・層、 31h・・・開口部、 32・・・層、 35・・・ブロック共重合  
体層、 36・・・層、 37・・・層、 40・・・シリンダ構造、 120・・・C膜、 13  
0・・・Si酸化膜、 131・・・Si酸化膜、 132・・・金属配線、 200・・・レジ  
スト物理ガイド、 200h・・・開口部、 300・・・ブロック共重合体層、 310・  
層、 310h・・・開口部、 320・・・層

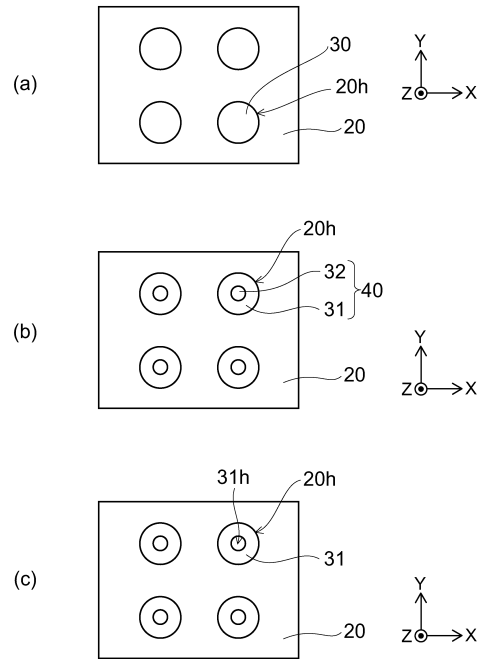
30



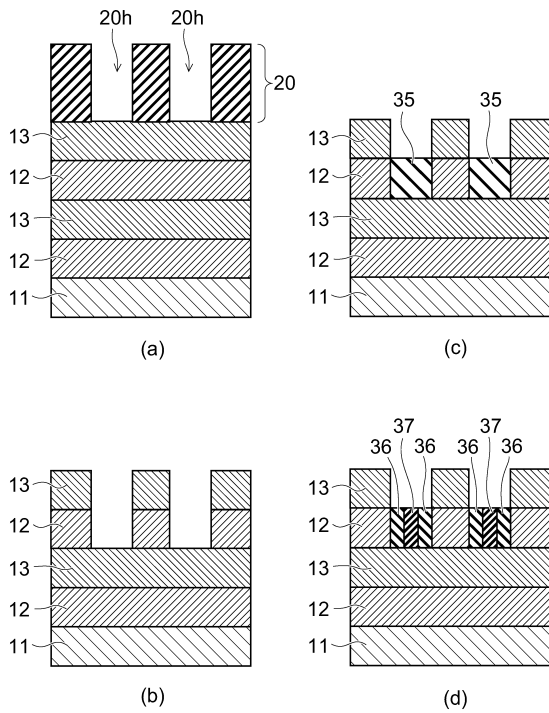
【 図 1 】



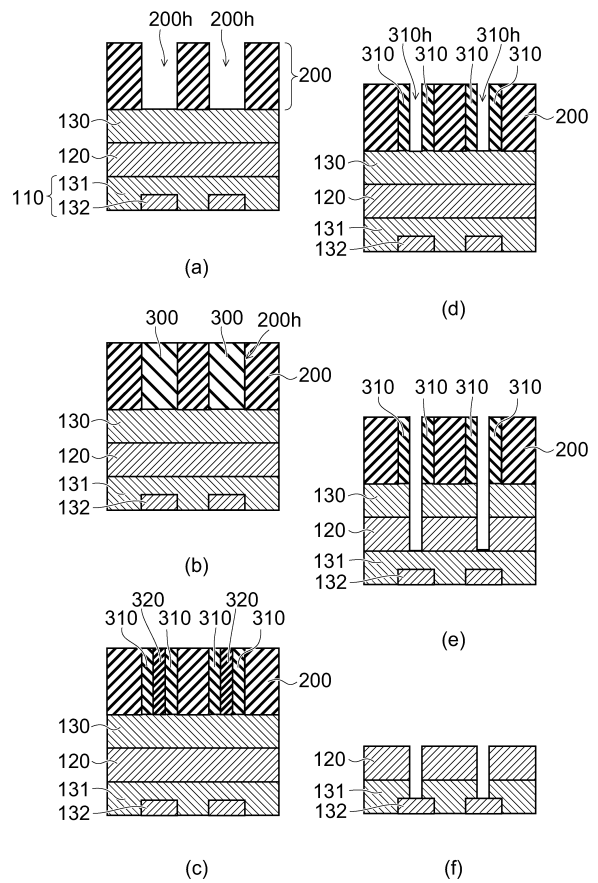
【 図 2 】



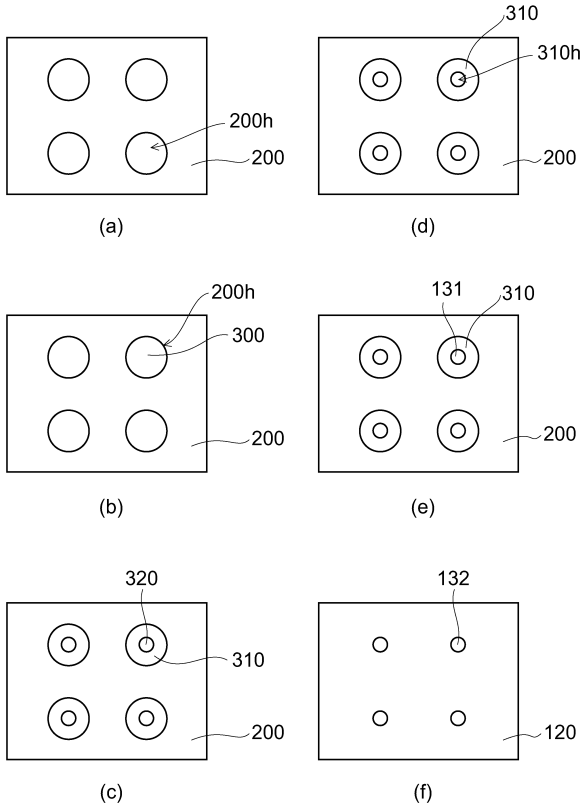
【 図 3 】



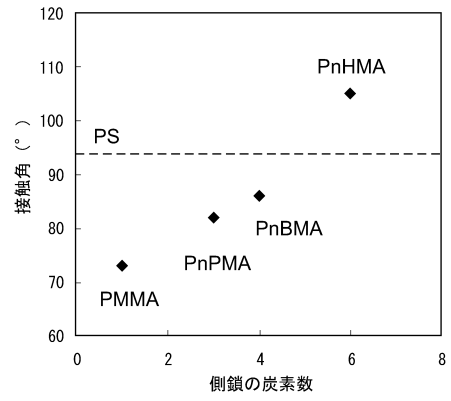
【 図 4 】



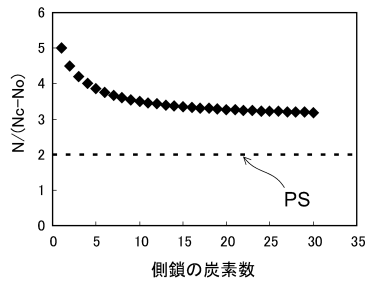
【 図 5 】



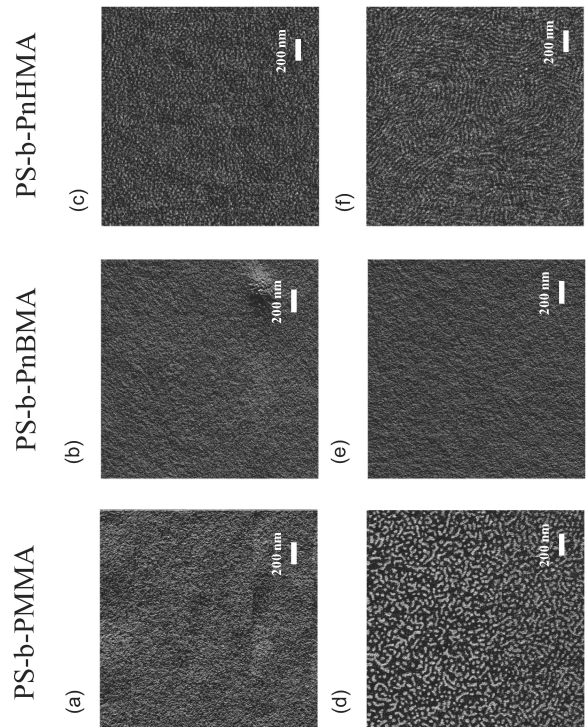
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 L 21/768 (2006.01) H 0 1 L 21/90 A

審査官 鈴木 聡一郎

(56)参考文献 特開2007-128087(JP,A)  
特開2008-036491(JP,A)  
特開2010-269304(JP,A)  
特開2012-064783(JP,A)  
国際公開第2012/046770(WO,A1)  
国際公開第2011/036778(WO,A1)  
特開2009-260330(JP,A)  
国際公開第2010/133422(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 21/027  
H 0 1 L 21/205  
H 0 1 L 21/30  
H 0 1 L 21/302  
H 0 1 L 21/3065  
H 0 1 L 21/31  
H 0 1 L 21/365  
H 0 1 L 21/46 - 21/461  
H 0 1 L 21/469  
H 0 1 L 21/768  
H 0 1 L 21/86  
G 0 3 F 7/004  
G 0 3 F 7/38  
G 0 3 F 7/40