

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4530368号
(P4530368)

(45) 発行日 平成22年8月25日 (2010. 8. 25)

(24) 登録日 平成22年6月18日 (2010. 6. 18)

| | | | | | |
|----------------|---------------|-------------------|---------|-------|---------|
| (51) Int. Cl. | | F I | | | |
| G O 3 F | 7/039 | (2006. 01) | G O 3 F | 7/039 | 6 O 1 |
| G O 3 F | 7/075 | (2006. 01) | G O 3 F | 7/075 | 5 1 1 |
| G O 3 F | 7/11 | (2006. 01) | G O 3 F | 7/11 | 5 O 2 |
| H O 1 L | 21/027 | (2006. 01) | H O 1 L | 21/30 | 5 O 2 R |

請求項の数 13 (全 20 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2006-536874 (P2006-536874) | (73) 特許権者 | 390009531 |
| (86) (22) 出願日 | 平成16年10月22日 (2004. 10. 22) | | インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション |
| (65) 公表番号 | 特表2007-512549 (P2007-512549A) | | INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION |
| (43) 公表日 | 平成19年5月17日 (2007. 5. 17) | | アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2004/035253 | (74) 代理人 | 100108501 |
| (87) 国際公開番号 | W02005/040918 | | 弁理士 上野 剛史 |
| (87) 国際公開日 | 平成17年5月6日 (2005. 5. 6) | (74) 代理人 | 100112690 |
| 審査請求日 | 平成19年10月3日 (2007. 10. 3) | | 弁理士 太佐 種一 |
| (31) 優先権主張番号 | 10/693, 199 | (74) 代理人 | 100091568 |
| (32) 優先日 | 平成15年10月24日 (2003. 10. 24) | | 弁理士 市位 嘉宏 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性化エネルギーの低いケイ素含有レジスト・システム

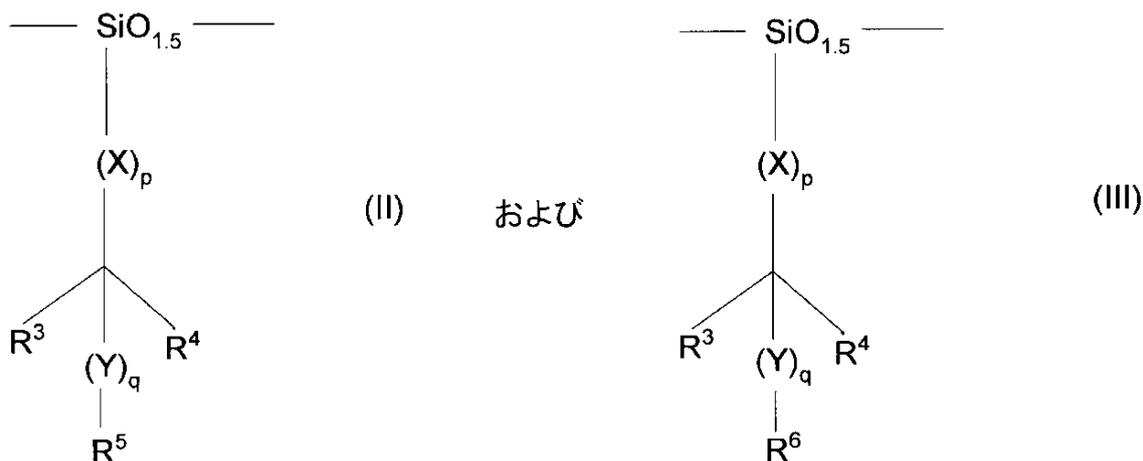
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸感応性像形成ポリマーと、
放射線感応性酸発生剤と、
を含むレジスト組成物であって、

前記像形成ポリマーが、シルセスキオキサン骨格と、酸触媒による開裂のための活性化エネルギーが 20 Kcal/mol より低い溶解抑制型ペンダント酸不安定部分とを含み、前記酸不安定部分は室温で開裂可能であり、前記像形成ポリマーの少なくとも一部はフッ素化されたレジストであり、前記像形成ポリマーはモノマー単位 (I I) 及び (I I I) からなり、前記モノマー単位 (I I) 及び (I I I) が次式によって示され、

【化 1】



10

ここで、各 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、直鎖アルキル、分枝鎖アルキル、フッ素化直鎖アルキル、フッ素化分枝鎖アルキル、フルオロシクロアルキル、フルオロアリアル、又はこれらのいずれかの組み合わせからなる群から個別に選択されたものであり、

各 X は、酸素原子、硫黄原子、 NR^3 、直鎖アルキル、分枝鎖アルキル、フッ素化直鎖アルキル、フッ素化分枝鎖アルキル、フルオロシクロアルキル、又はフルオロアリアルからなる群から個別に選択され、 p は 1 又は 0 の値をもつ整数であり、

20

各 Y は、直鎖アルキル、分枝鎖アルキル、フッ素化直鎖アルキル、フッ素化分枝鎖アルキル、フルオロシクロアルキル、又はフルオロアリアルからなる群から個別に選択され、 q は 1 又は 0 の値をもつ整数であり、

各 R^4 は、フッ素原子、フッ素化直鎖アルキル、フッ素化分枝鎖アルキル、フルオロシクロアルキル、フルオロアリアル、又はこれらのいずれかの組み合わせからなる群から個別に選択されたものであり、

各 R^5 は、個別の溶解抑制基であり、

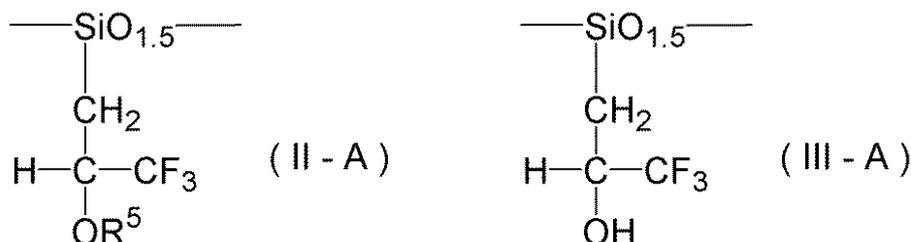
各 R^6 は、個別の溶解促進基であることを特徴とするレジスト組成物。

30

【請求項 2】

前記モノマー単位 (II) が、下記モノマー単位 (II-A) であり、かつ前記モノマー単位 (III) が、下記モノマー単位 (III-A) である、請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【化 2】



40

【請求項 3】

前記溶解抑制型ペンダント酸不安定部分が、アセタール、ケタール、オルトエステル、及びこれらのフッ素化形態からなる群から選択されたものである、請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 4】

前記溶解抑制型ペンダント酸不安定部分の少なくとも一部がフッ素化されている、請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 5】

50

前記 R⁵ が、1 - メトキシシクロヘキシル基、1 - エトキシエチル基、1 - エトキシシクロヘキシル基、2 - メトキシプロピル基、及び、2 - テトラヒドロピラニル基よりなる群から選ばれた基である、請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 6】

前記 R⁵ が、1 - メトキシシクロヘキシル基である、請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 7】

前記像形成ポリマーが、800 から 500,000 の重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載のレジスト組成物。

【請求項 8】

基板上に構造体を形成する方法であって、
 (a) 基板を準備するステップと、
 (b) 前記基板に請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 つに記載のレジスト組成物を塗布して、前記基板上にレジスト層を形成するステップと、
 (c) 前記基板を放射線でパターン状に露光し、それにより、前記レジスト層の露光された領域において前記放射線感応性酸発生剤によって酸が発生するステップと、
 (d) 前記レジスト層のパターン状の可溶部分を除去して、前記レジスト層にスペース・パターンを形成するステップと、
 (e) 前記基板に前記スペース・パターンを転写するステップと、
 を含む方法。

【請求項 9】

パターン状に露光する前記ステップ (c) の後に、前記露光されたレジスト層をベークして、前記レジスト層の露光部分における酸触媒反応を促進するステップをさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記基板上に平坦化層を形成するステップをさらに含み、前記レジスト層は、前記平坦化層に直接塗布される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記平坦化層が下層組成物を含み、前記下層組成物は、
 (A) 前記下層組成物が別の架橋剤を必要としない場合には、(i) 環状エーテル部分、
 (ii) 飽和多環式部分、及び (iii) 芳香族部分を含むポリマーを、
 (B) 前記下層組成物が別の架橋剤を必要とする場合には、(i) 飽和多環式部分、及び (ii) 芳香族部分を含むポリマー、
 を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記下層組成物がさらに、フッ素化多環式部分、フッ素化芳香族部分、又はこれらの組み合わせを含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記転写するステップがさらに、堆積すること、注入すること、及びエッチングすることからなる群から選択された方法を含む、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リソグラフィプロセスに関し、より詳細にはレジスト組成物に使用するためのポリマー組成物及びこうしたレジスト組成物を半導体集積回路の製造のためのリソグラフィプロセスに使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロエレクトロニクス産業では競争力のあるコストと性能を維持しなければならず、そのことが集積回路における半導体素子の密度を絶えず増大させている。素子密度の増

10

20

30

40

50

大を促進するために、こうした半導体素子の最小加工寸法を小さくできる新規な技術が必要とされ続けている。このため、マイクロエレクトロニクス回路のパターン形成に使用される主要な技術である高解像度のリソグラフィが必要となる。この20年ほどにわたって、この産業では、より小さい形状に対する高まる要求に応えるために解像度を上げる主要な手段として、より短波長のフォトリソグラフィに移行している。フォトリソグラフィの波長は、中間紫外線(MUV)波長(350~450nm)から深紫外線(DUV)放射線(190~300nm)及び真空UV(VUV、125~160nm)に移行している。同様に、フォトリソグラフィに使用される感光性材料であるレジストも進化している。MUVリソグラフィでは、ジアゾナフトキノン(DNQ)及びノボラック系レジストを使用していた。これらの材料は高性能であるが、DUV及びVUV波長において不透明であるため、こうした短波長に拡張できなかつた。さらに、これらのレジストは、高いスループットの製造を行うのに十分なだけの感応性を有していなかつた。

10

【0003】

DUV像形成のための新規な不透明度が低い高感応性材料に対する必要性に応えるために、Itoらは、光化学的に発生する酸(感光性酸発生剤から)の触媒作用による酸不安定ポリマーの脱保護(deprotection)に基づいた化学増幅型レジスト(CAR)の開発を開示した(特許文献1)。すなわち、ポジ型トーンCARに関して、ポリマーの酸不安定部分が、酸触媒による熱分解反応によって開裂して、その脱保護された形態のポリマーが、続いて適用される水性塩基のような現像剤に対して可溶性になる。故に、投影されたパターン状の放射線の像が、現像後にレジスト膜に形成され、それが次に、後続のパターン転写工程のためのエッチング耐性マスクとして働くことになる。得られる解像度は、空間像(aerial image)の質、及びレジストがその像を維持する能力に依存する。

20

【0004】

248、193及び157nmリソグラフィのためのCARが開発されている。リソグラフィ・ステッパのような光学投影システムの解像度Rは、Rayleighの式に記述されるパラメータによって制限され、

$$R = k / NA$$

式中、 k は投影システムに使用される光源の波長を表わし、NAは使用される投影光学部品の開口数を表わす。「 k 」は、組み合わされたリソグラフィ・システムが理論的な解像度限界を実際にどの程度利用できるかを示す因子を表わし、それは標準露光システムについては約0.8から約0.5まで下がった範囲となり得る。同じサイズのハーフピッチ形状の理論的な寸法限界は、レジストに適用される露光量が強度の平方に等しいので、NA=1の場合、波長の4分の1($k=0.25$)であり、故に解像度は $k/4$ 又は $k/2$ のピッチを超えては調節できない。最新世代の材料の各々において達成可能な解像度は、低 k 技術及び開口数の大きいツールを使用することによって、こうした限界に近づいている。157nmのリソグラフィに関して、非常に大きい可能性としては製造可能な0.95のNA、最小 k 因子を用いる製造のために開発された最新のVUV波長(すなわち、 $k/4$)は約40nmに等しい。この加工寸法未満の像を得るためには、液浸リソグラフィ(immersion lithography)にて提供されるようにNAを >1 に拡張するか、又は回折限界のない非光学リソグラフィ・システム、例えばいわゆる次世代リソグラフィ(ngl)を用いるという選択肢がある。これらnglの最も有望なものは、極紫外線(EUV、軟x線とも呼ばれることもある)又は電子線リソグラフィ(EBL)である。

30

40

【0005】

所望される構造体寸法が減少しているので、現在のレジストの多くは、より小さい形状を製造するのに解像能が十分でない。100nm未満の解像度を達成しなければならないことが、露光ツールの開口数(NA)の増大を促している。より高いNAはより小さい構造体寸法の解像度を改善できるが、より高いNAはまたレジスト膜に投影される空間像の焦点深度を浅くもする。焦点深度がより浅くなるので、レジスト膜の厚さがレジストの適

50

切な露光を左右することになる。故に、高解像度での適切な露光のために、より薄いレジスト膜が必要となる場合があるが、こうした膜は、特に下にある基板に対するエッチング要件を考慮した場合、許容可能な総合的な性能が得られないことが多い。

【 0 0 0 6 】

レジスト膜を薄くしてより高いNAを得る場合、レジストは、下にある半導体基板の後処理に対するエッチング・マスクとして不向きとなる。例えば、レジスト膜が薄いので、厚さの変動がより重要になり、基板上に形成される後続素子に欠陥を生じる場合がある。また、エッチングによる基板へのレジスト像の転写の間にレジスト層の上方部分にマイクロチャネルが形成されることが多い。レジスト層が薄い場合、このマイクロチャネルは、下にある基板にも延びる場合があり、レジストはマスクとして有効でなくなる。

10

【 0 0 0 7 】

さらに、現在のレジストの多くは、そのプロセス寛容度が、特定許容範囲内でより小さい所望の構造体を一貫して製造するのに十分でない。一部のプロセス・パラメータは変動を避けるのが困難な場合があり、そのようなプロセス・パラメータとしては、ベーク時間及び温度、露光時間及び光源出力、空間像焦点、並びに現像時間及び温度が挙げられる。レジストのプロセス寛容度は、こうした変動がどの程度なら解像度及びノ又は像プロファイル（すなわちレジスト像の大きさ及びノ又は形状）に変化が生じ得ないかの指標である。すなわち、プロセス寛容度が十分広い場合、プロセス・パラメータが変動しても、その変動によってレジスト像に特定許容範囲に適合しないような変化を生じない。

【 0 0 0 8 】

20

より高いNAの露光ツール並びにより薄いレジスト膜の使用を可能にする1つの手法は、多層レジスト処理である。ある種類の多層レジスト処理は、エネルギー吸収性の高い下層を半導体基板にまずキャストし、次いで薄いケイ素含有像形成層（レジスト膜）をその下層の上部にキャストすることによる二層（2つの層）像形成方法を使用する。ケイ素含有レジストは、酸素含有プラズマを用いる反応性イオンエッチング（RIE）のような異方性のドライエッチング・プロセスに対して良好なエッチング選択性を提供する。次に、ケイ素含有層の選択された部分が露光され、現像されて、ネガ型レジスト膜の露光されなかった部分又はポジ型レジスト膜の露光された部分が除去される。一般に、下層は像形成波長にて吸収性が高く、像形成層と適合する。考慮されるべき相互作用には、2つの層の接着、下層構成成分による像形成層との混合及び汚染が含まれる。また下層の屈折率は、ケイ素含有レジストの解像度を低下させないように、ケイ素含有レジスト層の屈折率に合わせられる。

30

【 0 0 0 9 】

従来の下層としては、半導体基板上にキャストされたジアゾナフトキノン（DNQ）/ノボラックレジスト材料又はノボラック樹脂が挙げられる。下層は、通常、異方性エッチングに対して良好な選択性を有し、構造体のつぶれを最小にするのに十分なだけ剛直になるように選択される。

【 0 0 1 0 】

像形成層に関して、種々広範なケイ素含有ポリマーを含有するレジストが使用されており、それらにはシルセスキオキサン、ケイ素含有アクリル、シランなどが含まれる。いくつかの可能なケイ素含有ポリマーのうち、水性塩基に可溶性のシルセスキオキサン・ポリマー、例えばポリ（p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン）（PHBS）が、二層レジスト・システムのケイ素含有ポリマーの最も有望な候補となっている。残念ながら、有望であるけれども、PHBSにはいくつかの欠点がある。

40

【 0 0 1 1 】

像ぼやけ（image blur）として知られる現象は、パターンの完全性を損なう（非特許文献1及び非特許文献2）。像ぼやけは、光化学的に発生した酸の濃化として膜に転写される、投影された空間像からの現像可能な像の偏差として定義することができる。脱保護反応速度を高めながら熱エネルギーを加えると、パターン状の露光の間に形成される酸の空間像の忠実度が減少する。像ぼやけは、2つの寄与因子、すなわち勾配作用に

50

よる酸拡散及び反応伝播に分類できる。両方の因子は、ぼやけの原因となるが、異なる程度であり、異なる温度依存性を示す。

【0012】

像ぼやけに寄与する第1の因子は、しばしば酸拡散と呼ばれ、固体のFickian拡散モデルによって説明できる(非特許文献1)。光酸発生剤(PAG)から発生される光酸(photoacid)の選択及び選択されたポリマー・マトリックスにおける移動度(mobility)がこの因子を決定する。ポリマー・マトリックスにおける移動度は、ポリマーの化学的官能性、マトリックスの自由体積、ポリマーのガラス転移温度(Tg)、並びにレジスト処理中に受けるベークの温度及び時間に依存する。Tgを超える温度での処理は、像ぼやけを増大させる傾向がある。

10

【0013】

像ぼやけに寄与する第2の因子は、反応伝播として説明されることがあり(非特許文献1、非特許文献2)、Arrhenius挙動によって最も良く説明される。活性化エネルギー(エンタルピー、以降Eaとして言及される)、生成物の揮発性(エントロピー)、及び湿度のような脱保護反応依存性の共反応物(co-reactant)の利用性及び濃度は、反応が元の酸プロファイルから離れて伝播する程度を決定する。脱保護反応(deprotection reaction)のより高いEaは、より高いベーク温度を必要とし、それが像ぼやけを増大させる傾向にある。193nmのリソグラフィのための現在のレジストは、相対的に高いEa(すなわち、約20kcal/molを超える)を有する。

20

【0014】

高解像度、高感度及び高いプロセス寛容度を達成するために、像ぼやけ因子の両方が除去されるか、最小化されなければならない。これら寄与因子の両方は、像ぼやけを低減することがわかっている酸クエンチャー又は塩基の添加によって調節できる。さらに、像ぼやけは温度依存性であり、処理温度が増大するにつれて増大する傾向にあることが認識されている。Breytらは、特許文献2において、適切なベーク条件がCARによって達成可能な解像度を最適化できることを開示する。しかし、熱により誘発された像ぼやけの程度は、様々な研究者によって従来のレジスト処理方法について10~50nmのオーダーであることが見積もられているので(非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3、非特許文献4)、この現象を低減する処理がさらに所望されている。

30

【0015】

ぼやけを誘発する膜の不安定性を回避するために、より高いTgが望まれることが多い。より高いTgは、通常、側鎖基により長い環状鎖を与えることによって得られる。例えば、Tgを増大させるために、窩高い基、例えば脂環式構造が側鎖に使用される。残念ながら、これらの窩高い基(bulky group)は、対象となる波長におけるレジスト配合物の透明性を減じる傾向にある。ポリマー構造中にフッ素を添加すると透明性を改善できるが、フッ素の添加では、十分な透明性、並びに他の所望のレジスト特性及び性能を達成するのに充分でない場合がある。

【0016】

【特許文献1】米国特許第4,491,628号

40

【特許文献2】米国特許第6,227,546号

【特許文献3】米国特許第5,712,078号

【特許文献4】EP公開出願EP0628876A1

【特許文献5】米国特許第4,731,605号

【特許文献6】米国特許出願公開US2003/0113658A1

【特許文献7】米国特許出願公開US2002/0058204A1

【非特許文献1】Hinsberg他著、Proc. SPIE, 2000, 3999, 148。

【非特許文献2】Houle他著、J. Vac. Sci. Technol. B, 2000, 18, 1874。

50

【非特許文献3】Krasnaperova他著、J. Vac. Sci. Technol. B, 1994, 12, 3900。

【非特許文献4】Lin他著、Science 2002, 297, 372。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

故に、193nm以下の波長にて改善された透明性を有し、像ぼやけを最小にする、レジスト組成物及びフォトリソグラフィ・プロセスに有用な改善されたシルセスキオキサン・ポリマー構造が必要とされている。

【0018】

本発明は、レジスト組成物に有用な改善されたシルセスキオキサン・ポリマー構造、193nm以下の波長にて改善された透明性を有し、像ぼやけが最小であるレジスト組成物、並びにこうしたレジスト組成物を用いるフォトリソグラフィ・プロセスを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明のシルセスキオキサン・ポリマーは、好ましくは(a)酸触媒による開裂又は脱保護反応のための活性化エネルギーが低い溶解抑制型ペンダント酸不安定部分が存在すること、及び(b)光学密度の高い部分を最小化又は回避することで特徴付けられる。

【0020】

本発明のさらに別の目的は、パターン形成された像の高解像度での転写を提供するために193nm以下の波長にて有効な、基板に構造体を形成するフォトリソグラフィ方法を提供することにある。

【0021】

本発明は、レジスト組成物、特にポジ型レジスト組成物に有用なシルセスキオキサン・ポリマー、並びにこうしたレジスト組成物を用いるフォトリソグラフィ像形成方法を提供する。本発明のリソグラフィ像形成方法は、非常に高解像度でパターン形成された構造体をもつ集積回路又はその他の同様のパターン形成された構造体を製造するのに特に有用である。

【0022】

従って、本発明は、酸感応性像形成ポリマー及び放射線感応性酸発生剤を含むレジスト組成物を提供し、この像形成ポリマーは、シルセスキオキサン骨格と、酸触媒による開裂のための活性化エネルギーが低い溶解抑制型ペンダント酸不安定部分とを含み、像形成ポリマーの少なくとも一部はフッ素化されており、光学密度の高い部分の存在を最小化又は回避する。

【0023】

本発明の別の態様において、本発明のレジスト組成物における像形成ポリマーはまた、ペンダント溶解促進部分を含む。

【0024】

本発明は、基板上に構造体を形成する方法を対象とし、この方法は、

(a) 基板を準備するステップと、

(b) レジスト組成物であって、(i) 酸感応性像形成ポリマー及び(ii) 放射線感応性酸発生剤を含み、この像形成ポリマーが、シルセスキオキサン骨格と、酸触媒による開裂のための活性化エネルギーが低い溶解抑制型ペンダント酸不安定部分とを含み、像形成ポリマーの少なくとも一部がフッ素化されており、光学密度の高い部分の存在を最小化又は回避するレジスト組成物を基板に塗布して、基板上にレジスト層を形成するステップと、

(c) 基板を放射線でパターン状に露光し、それにより、レジスト層の露光された領域において放射線感応性酸発生剤によって酸が発生するステップと、

(d) レジスト層のパターン状の可溶部分を除去して、レジスト層にスペース・パターンを形成するステップと、

10

20

30

40

50

(e) スペース・パターンを基板に転写するステップと、を含む。

【 0 0 2 5 】

任意に、この方法はまた、露光後に、露光されたレジスト層をベークし、レジスト層の露光部分における酸触媒反応を促進するステップ（露光後ベーク、すなわち P E B ）を含んでいてもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明のさらに別の態様において、リソグラフィ方法は、平坦化層が材料層の上に形成され、レジスト層が平坦化層に直接塗布される、多層の方法である。

【 0 0 2 7 】

本発明の別の態様によれば、材料層にパターンを転写するステップは、スペース・パターンを通して基板を堆積し、注入し又はエッチングすることのいずれかを含んでいてもよい。

【 0 0 2 8 】

本発明の前述の及びその他の特徴及び利点は、本発明の次の詳細な説明から明らかになるであろう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 9 】

本発明は、レジスト又はレジスト組成物に有用である、特にポジ型レジスト組成物に有用である、新規なシルセスキオキサン・ポリマーを提供する。本発明はまた、上述のシルセスキオキサン・ポリマーを含有するレジスト組成物、並びに、基板にパターン形成された材料構造体を形成する際にこうしたレジスト組成物を用いる方法を包含する。

【 0 0 3 0 】

本発明のレジスト組成物は、一つにはシルセスキオキサン・ポリマー構成成分の存在を特徴とし、ここで、

(i) ポリマー構成成分の少なくとも一部はフッ素化部分を有し、

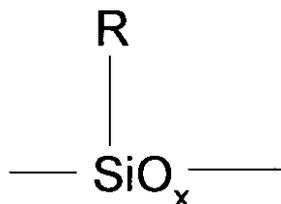
(i i) ポリマー構成成分の少なくとも一部は、酸触媒による開裂反応のための活性化エネルギーが低く、光学密度の高い部分の存在を最小化するか又は回避する、水性アルカリ溶液中でのレジストの溶解抑制型ペンダント酸不安定部分を有し、

(i i i) ポリマー構成成分の少なくとも一部は、水性アルカリ溶液中でのレジストのアルカリ溶解を促進するペンダント極性部分を有する。

【 0 0 3 1 】

シルセスキオキサン・ポリマーは、ポリマー骨格 (b a c k b o n e) の一部として又はポリマー骨格からつり下がった (p e n d a n t) 基に存在する S i O 部分を有していてもよい。S i O 部分は、シルセスキオキサン・ポリマー骨格又はマトリックス構造の一部を形成することが好ましい。シルセスキオキサン・ポリマー構成成分は、好ましくは次の構造のモノマーを含む。

【 化 1 】



【 0 0 3 2 】

式中、x は約 1 . 5 であり、R は、(i) 少なくとも一部が、フッ素化されて透明性を増大させ、(i i) 水性アルカリ溶液中でのレジストのアルカリ溶解を促進する極性部分

10

20

30

40

50

を有し、(i i i) 水性アルカリ溶液中でのレジストの溶解を抑制する酸不安定部分を有する基である。光学密度の高い部分の存在を最小化又は回避することが好ましい。

【 0 0 3 3 】

好ましい溶解促進極性部分は、好ましくはヒドロキシル又はカルボン酸部分、より好ましくはヒドロキシル部分を含む。Rの溶解促進部分は、スルホンアミド、ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシジカルボキシイミド、いずれかの他のアミノ基又はいずれかのイミノ基を含んでいてもよい。Rはまた、こうした溶解促進部分のフッ素化されたものを含んでいてもよい。

【 0 0 3 4 】

溶解を抑制する酸不安定部分は、好ましくは骨格又はマトリックス・ポリマーから釣り下がるとともに、又は酸不安定部分を有する別個の溶解抑制分子としてポリマー・マトリックスに与えられる。酸不安定部分は、像ぼやけが最小になる又は回避される温度にて酸の存在下で開裂可能であることが好ましい。好ましい実施形態において、酸不安定部分は、室温で酸の存在下にて開裂可能である。好ましい酸不安定部分は、活性化エネルギー(E a)の低い保護基として分類されるものである(すなわち、ここでE aは20 kcal / mol未満である)。

【 0 0 3 5 】

酸不安定部分は、活性化エネルギーの低い基、好ましくはアセタール、ケタール又はオルトエステルであるのが好ましい。好ましいケタール保護基の例としては、メトキシプロピル、メトキシシクロヘキシル及びベンジルオキシプロピル、並びにそれらの誘導体及び類縁体(a n a l o g)が挙げられるが、これらに限定されない。他の好ましいケタール部分は、特許文献3及び特許文献4に記載されている。

【 0 0 3 6 】

シルセスキオキサン・ポリマーは、好ましくは(a) ~ (b) から選択された異なるR基を有するモノマー(I)の組み合わせを含む。したがって、本発明のシルセスキオキサン・ポリマーは、次から成る群から選択された1以上のモノマーを含むのが好ましい。

【 化 2 】



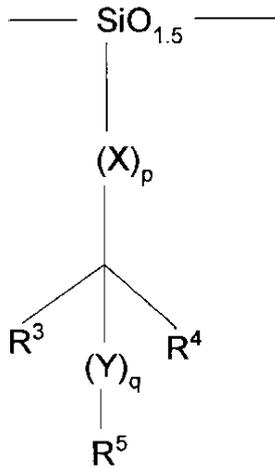
【 0 0 3 7 】

式中、R¹は、水性アルカリ溶液中でのレジストのアルカリ溶解を促進する極性部分を含み、R²は水性アルカリ溶液中でのレジストの溶解を抑制する酸不安定部分を含む。シルセスキオキサン・ポリマーは、好ましくはモノマー(a)及び(b)の組み合わせを含む。シルセスキオキサン・ポリマーの少なくとも一部は、フッ素化されていることが好ましく、モノマー(a)および(b)或いはこの両方のフッ素化部分を少なくとも含んでいてもよい。

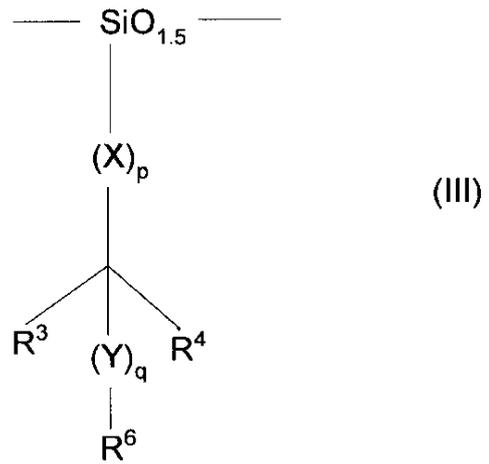
【 0 0 3 8 】

本発明の新規なシルセスキオキサン・ポリマーは、次式によって表されるモノマー単位(I I)及び(I I I)の組み合わせを含むのが好ましい。

【化3】



および



10

【0039】

式中、各 R^3 は、水素原子、フッ素原子、直鎖又は分枝鎖アルキル、フッ素化直鎖又は分枝鎖アルキル、フルオロシクロアルキル、フルオロアリアル、又はこれらのいずれかの組み合わせのいずれかから個別に選択され、 R^3 は任意に酸素、硫黄又は窒素のいずれかをさらに含んでもよい。

20

【0040】

各 X は、酸素原子、硫黄原子、 NR^3 、直鎖又は分枝鎖アルキル、直鎖又は分枝鎖フルオロアルキル、フルオロシクロアルキル、フルオロアリアル、又はこれらのいずれか1つから個別に選択され、式中、 p は1又は0の値を有する整数である（すなわち、シルセスキオキサン基のケイ素原子と側鎖基の炭素原子との単一結合を含む）。

【0041】

各 Y は、直鎖又は分枝鎖アルキル、直鎖又は分枝鎖フルオロアルキル、フルオロシクロアルキル、フルオロアリアル、又はこれらのいずれか1つから個別に選択され、式中、 q は1又は0の値を有する整数である（すなわち、 R^3 、 R^4 、 R^5 は同じ炭素原子に結合する）。

【0042】

各 R^4 は、フッ素、直鎖又は分枝鎖フルオロアルキル、フルオロシクロアルキル、フルオロアリアル、又はこれらのいずれかの組み合わせのいずれかから個別に選択され、 R^4 は任意に、酸素、硫黄又は窒素、或いはそれらのいずれかの組み合わせのいずれかをさらに含んでもよい。

30

【0043】

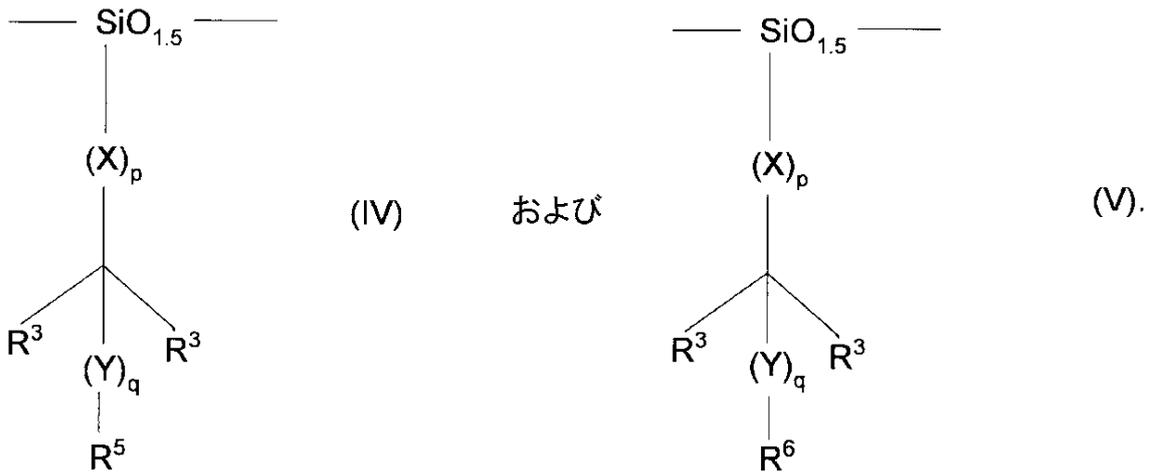
R^5 は個別に選択された溶解抑制基を表わし、 R^6 は個別に選択された溶解促進基を表わす。溶解促進基は、好ましくはヒドロキシル又はカルボン酸部分、より好ましくはヒドロキシル部分、例えばフルオロアルコールである。溶解促進基はまた、イミノ基又はアミノ基であってもよく、それらにはスルホンアミド、ジカルボキシイミド、 N -ヒドロキシジカルボキシイミドフェノール、又はそれらのフッ素化されたものが挙げられるが、これらに限定されない。溶解抑制基は、シルセスキオキサン構造からのペンダント基の一部として形成され得るいずれかの酸不安定部分を有してもよい。好ましくは、酸不安定部分は、アセタール、ケタール又はオルトエステル、或いはそれらのフッ素化されたものである。

40

【0044】

本発明の新規なシルセスキオキサン・ポリマーはまた、好ましくはモノマー単位（ II ）及び（ V ）又は単位（ II ）及び（ V ）の組み合わせを含んでもよく、これらの単位（ IV ）及び（ V ）は次式によって表される。

【化4】



【0045】

本発明の新規なFSQポリマーは、好ましくは約800～500,000、より好ましくは約1,500～100,000、最も好ましくは約1,500～10,000の重量平均分子量を有する。

【0046】

この点で興味のある特性としては、水性アルカリ現像剤に対する溶解、及び塗布後ベーク(PAB)及び露光後ベーク(PEB)のような通常の熱処理と適合するガラス転移温度(Tg)が挙げられる。Tgは、好ましくは30～400、より好ましくは30～250、最も好ましくは30～150である。これらの特性は、レジスト組成物の議論にて以下でさらに議論される。

【0047】

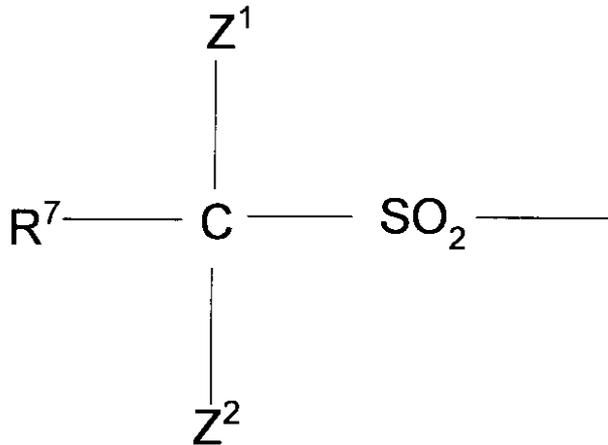
本発明のレジスト組成物に使用される感光性酸発生剤(PAG)は、特にポジ型レジスト組成物のために、レジスト分野にて既知であるか、そうでなければレジスト組成物の他の選択された構成成分と適合性であるいずれかの好適な感光性酸発生剤であってもよい。好ましい感光性酸発生剤(PAG)の例としては、特許文献5に開示されるような、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-ピシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド(「MDT」)、オニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、及びN-ヒドロキシアミド又はイミドのスルホン酸エステルが挙げられる。また、N-ヒドロキシ-ナフタルイミドのドデカン・スルホネート(「DDSN」)のような弱酸を生成するPAGを使用してもよい。フッ素化PAGはまた、157nmにて良好な透明性のために好ましい。好ましいPAGの別の例としては、特許文献6(2003年6月19日公開)に記載されるような、次式の構造を有するPAGが挙げられる。

10

20

30

【化5】



10

【0048】

式中、 R^7 は、フッ素含量が50重量%以下の一価の有機基、ニトロ基、シアノ基、又は水素原子であり、 Z^1 及び Z^2 は個々にフッ素原子或いは1~10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。PAGの組み合わせを使用してもよい。

【0049】

上記構成成分に加えて、本発明のレジスト組成物は、一般に、組成物全体を基板表面に均一に塗布し、欠陥のないコーティングを提供し得るように、他の構成成分を溶解するためのキャスト溶媒を含む。レジスト組成物が多層像形成プロセスに使用される場合、像形成層レジストに使用される溶媒は、下層材料に対する溶媒でないのが好ましく、そうでなければ所望でない混和 (intermixing) が生じ得る。下層組成物が架橋剤手法を使用する場合、架橋された下層は混合を防止する。この場合、像形成層及び下層には同一又は異なる溶媒を使用できる。好適なキャスト溶媒の例としては、エトキシエチルプロピオネート (「EEP」)、EEPとγ-ブチロラクトン (「GBL」) との組み合わせ、プロピレン-グルコールモノメチルエーテルアセテート (glycohnonoethyl ether acetate) (PGMEA) 及びエチルラクテートが挙げられる。本発明は、いずれかの特定溶媒の選択に制限されない。

20

30

【0050】

レジスト組成物はさらに、有機塩基添加剤、界面活性剤、増感剤又はその他の当該技術分野で既知の機能剤が挙げられる。本発明の組成物は、これらの機能剤のいずれかの具体的な選択に制限されない。

【0051】

塩基添加剤の例としては、ジメチルアミノピリジン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン (「クマリン1」)、三級アミン、イミダゾール、イミド、アミド、プロトンスポンジ、ベルベリン、及びBASF社からのPLURONIC (登録商標) 又はTETRONIC (登録商標) シリーズとしてのポリマーアミンが挙げられる。水酸化テトラアルキルアンモニウム又は水酸化セチルトリメチルアンモニウムは、PAGがオニウム塩である場合、塩基添加剤として使用されてもよい。

40

【0052】

可能な界面活性剤の例としては、フッ素含有界面活性剤、例えばFLUORAD (登録商標) シリーズ、好ましくはFC-430、より好ましくはFC-4430 (両方とも3M Company (ミネソタ州セントポール) から入手可能)、シロキサン含有界面活性剤、例えばSILWET (登録商標) シリーズ (Union Carbide Corporation (コネティカット州Danbury) から入手可能) が挙げられる。

【0053】

本発明のレジスト組成物は、種々の構成成分のいずれかの具体的な割合に制限されない

50

。本発明のレジスト組成物は、組成物の像形成ポリマーの総量に基づいて好ましくは約 0.1 ~ 25 重量%、より好ましくは約 0.5 ~ 15 重量%の P A G を含む。本発明のレジスト組成物は、酸感応性ポリマーの総量に基づいて、好ましくは 0.02 ~ 8 重量%、より好ましくは約 0.1 ~ 2 重量%の塩基添加剤を含有する。本発明のレジスト組成物は、溶媒を含有し、組成物全体としては約 50 ~ 98 重量%の溶媒を含有することが好ましい。

【0054】

本発明のレジスト組成物は、単層フォトリソグラフィ・プロセスに有用であり、多層フォトリソグラフィ・プロセス、例えば二層又は三層プロセスにおける像形成層として特に有用である。好ましくは本発明のレジスト組成物は、365 nm 波長、深紫外線（特に 248 nm、193 nm、157 nm 波長）、極紫外線（およそ 13 nm 波長）、x 線、電子線、及びイオンビームのような種々のタイプの放射線を用いてパターン形成されてもよい。適切な放射線のタイプは、レジスト組成物全体の構成成分（例えば、ポリマー構成成分の選択、感光性酸発生剤（P A G）、塩基（又はクエンチャー）、界面活性剤、溶媒など）に依存し得る。本発明のレジスト組成物は、一般に、所望の溶解挙動と組み合わせて高解像度（およそ 100 nm 以下の解像度、より詳細には 70 nm 未満）を提供する。

【0055】

本発明は、基板に構造体を形成する単層方法を包含し、この方法は、

(a) 基板を準備するステップと、

(b) レジスト組成物であって、(i) 酸感応性像形成ポリマー及び (ii) 放射線感応性酸発生剤を含み、この像形成ポリマーが、シルセスキオキサン骨格と、酸触媒による開裂のための活性化エネルギーが低い溶解抑制型ペンダント酸不安定部分とを含み、像形成ポリマーの少なくとも一部がフッ素化されているレジスト組成物を基板に塗布して、基板上にレジスト層を形成するステップと、

(c) 基板を放射線でパターン状に露光し、それにより、レジスト層の露光された領域において放射線感応性酸発生剤によって酸が発生するステップと、

(d) レジスト層のパターン状の可溶部分を除去して、レジスト層にスペース・パターンを形成するステップと、

(e) スペース・パターンを基板に転写するステップと、を含む。

露光されたレジスト層は、ベークされてレジスト層の露光部分における酸触媒反応を促進してもよい。

【0056】

基板はパターン形成されるべき材料層を含んでいてもよく、この方法はさらに、レジスト層のスペース・パターンを通して材料層の一部を除去することによって、レジスト層のスペース・パターンを下にある基板に転写するステップを含んでいてもよい。或いは、この方法は、材料（例えば有機誘電体、金属、セラミック又は半導体）をレジスト層のスペースにて基板上に堆積させることによって、又は基板材料にドーパントを注入することによって下にある基板材料（1 以上の材料層を含んでもよい）にレジスト層のスペース・パターンを転写するステップを含んでもよい。基板としては、マイクロエレクトロ構造体の形成に有用ないずれかの好適な材料を挙げることができ、好ましくは有機誘電体、金属、セラミック又は半導体のいずれかから選択される。

【0057】

本発明はまた、多層（例えば、二層又は三層）リソグラフィ方法を包含し、この方法は、a) 基板に平坦化材料の第 1 の層を形成するステップと、b) 第 1 の層上に、本発明のレジスト組成物を含む第 2 の（像形成）レジスト材料層を形成するステップと、c) パターン形成ツールを用いて第 2 の層を放射線でパターン状に露光し、任意に続いて露光後ベーク（P E B）を行うステップと、d) 第 2 の層のパターンを現像し、第 2 の層の露光されていない部分を除去して、パターン形成されたレジストを形成し、第 1 の層の一部を露呈するステップとを含む。単層方法にあるように、多層方法はさらに、堆積、注入又はエ

ツチングのような従来のいずれかの方法によってレジストのスペース・パターンを転写するステップを含んでもよい。

【0058】

第1の層は、エネルギー吸収性が高いとともに、又は像形成レジスト層の反射を減らす、平坦化下層であることが好ましい。平坦化下層は、パターン形成されるべき材料層の上に直接塗布されることが好ましい。続いて、本発明のレジスト組成物の層は、スピニング又はその他の技術を用いて第1の平坦化下層の上に塗布される。レジストコーティングは、出来る限り薄いのが好ましいが、ただし厚さは実質的に均一であるのが好ましく、レジスト層は平坦化下層にリソグラフィパターンを転写するための後続処理（通常反応性のイオンエッチング（RIE））に耐えるのに十分でなければならない。任意に、レジストコーティングを有する基板は、加熱（露光前ベーク又は適用後ベーク（PAB））されて、溶媒を除去し、レジスト層の密着性を改善してもよい。PAB工程は、好ましくは約10秒～約15分間、より好ましくは約15秒～約2分間で行われる。PAB温度は、レジストのTgによって変動してもよい。

10

【0059】

次いでレジストパターンは、所望の放射線（例えば、157nm放射線）でパターン状に露光される。電子線のような走査粒子線を使用する場合、パターン状の露光は、基板にわたってビームを走査し、所望のパターンにビームを選択的に適用することによって達成されてもよい。より典型的には、波状放射線、例えば193nm又は157nmのUV放射線は、マスクを通して投影されて、レジストにパターン状の放射線露光を与える。好ましくは第2の層に形成されたレジスト像は、高解像度のレジスト像である。解像度向上技術（RET）、例えば減衰型位相シフト（attPSM）又は交互位相シフト（altPSM）マスク、或いはその他のRET方法を、放射線波長が短い場合に使用してもよい。

20

【0060】

任意に、パターン状に露光されたレジスト層は、露光工程と現像工程との間にベーク（露光後ベーク、すなわちPEB）されて、酸触媒反応をさらに完了させ、レジスト層の放射線露光部分における酸不安定基の脱保護を促進し、露光されたパターンのコントラストを向上させてもよい。PEBは、好ましくは約10～175、より好ましくは約20～120で行われる。PEBは、好ましくは約30秒～5分間行われる。

【0061】

所望のパターンを有するレジスト構造体は、レジスト層を、放射線露光されたレジスト領域を選択的に溶解するアルカリ溶液と接触させることによって得られる（ステップ（d）におけるように現像される）。好ましいアルカリ溶液（現像液）は、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）の水溶液である。好ましくは、第2の層を現像する工程は、約0.14N以上、より好ましくは約0.20N以上、最も好ましくは約0.26N以上のTMAH水性溶液を使用する。基板上に得られたリソグラフィ構造体は、通常、次いで乾燥されて、残存する現像液溶媒が除去される。

30

【0062】

第1の平坦化下層の一部は、エッチングによって除去される（すなわち、ステップ（e）においては、マスクとして第2の層の残存部分を用いて第1の層の露呈部分を除去する）のが好ましい。好ましくは、エッチングは、O₂プラズマ反応性イオンエッチング（RIE）又はその他の異方性エッチング技術によって行われる。下層の所望の部分が除去されたら、下層の除去された部分に対応する位置の基板を、例えばエッチング（例えば、反応性イオンエッチング）することによって、パターンが基板の一部に転写され得る。所望のパターンの転写が起こったら、残存する下層及びレジストは従来の剥離技術を用いることによって除去されてもよい。

40

【0063】

平坦化下層は、下層材料層をパターン形成するのに必要なエッチング・プロセスに対する耐性を有するとともに、上層レジストに対して選択的に十分にエッチング可能で（エッチングされた下層において良好なプロファイルが得られ）なければならない。さらに、平

50

平坦化下層組成物は、追加の反射防止コーティング（ARC）層が必要とならないように、所望の光学特性（例えば、屈折率、光学密度など）を有していなければならない。平坦化下層組成物はまた、フッティング（footing）及び／又はスカム（scumming）を生じ得るような所望でない相互作用を回避するために、像形成レジスト層と物理的／化学的に適合性があるべきである。好ましくは、平坦化下層組成物は、特許文献7（2002年5月16日公開）に記載されるように、別の架橋剤を必要としない組成物であるときには、（A）（i）環状エーテル部分、（ii）飽和多環式部分、及び（iii）芳香族部分を含むポリマー、又は別の架橋剤を必要とする組成物であるときには（B）（i）飽和多環式部分及び（ii）芳香族部分を含むポリマーの存在を特徴とする。最も好ましくは、上述の平坦化下層組成物の一部はさらに、フッ素化多環式部分及び／又はフッ素化芳香族部分を含む。

10

【0064】

次の実施例は、本発明をさらに説明するために提供される。

本発明は、実施例の詳細に限定されない。

【実施例1】

【0065】

25%メトキシシクロヘキセン（MOCH）保護されたポリ（2-ヒドロキシ-3,3,3-トリフルオロプロピルシルセスキオキサン）（FSQ-25%MOCH）の合成
25gの20重量%ポリ（2-ヒドロキシ-3,3,3-トリフルオロプロピルシルセスキオキサン）のPGMEA溶液に、約35mgのシュウ酸を添加した。酸を溶解した後、1.54gの1-メトキシシクロヘキセンをその溶液に添加し、攪拌しながら一晩、室温で反応を行った。次いで5gの塩基性活性酸化アルミニウムによって反応をクエンチした。C13NMRによってフルオロカルビノール基について保護レベルが25%であることが測定された。

20

【実施例2】

【0066】

40%メトキシシクロヘキセン（MOCH）保護されたポリ（2-ヒドロキシ3,3,3-トリフルオロプロピルシルセスキオキサン）（FSQ-40%MOCH）の合成
100gの20重量%ポリ（2-ヒドロキシ-3,3,3-トリフルオロプロピルシルセスキオキサン）のPGMEA溶液に約60mgのシュウ酸を添加した。酸を溶解した後、12.56gの1-メトキシシクロヘキセンをその溶液に添加し、攪拌しながら一晩、室温で反応を行った。次いで7.2gの塩基性活性酸化アルミニウムによって反応をクエンチした。フラスコに窒素を流し、実質的にMOCHを除去した。C13NMRによってフルオロカルビノール基について保護レベルが40%であることが測定された。

30

【実施例3】

【0067】

保護基エチルビニルエーテル（EVE）、エトキシシクロヘキセン（EOCH）、メトキシプロペン（MOP）、及びジヒドロピラン（DHP）、保護されるポリ（2-ヒドロキシ-3,3,3-トリフルオロプロピルシルセスキオキサン）から、それぞれFSQ保護ポリマーFSQ-EVE、FSQ-EOCH、FSQ-MOP及びFSQ-THPを得るFSQの合成

40

異なるアセタール及びケタール保護されたFSQのための合成手順を、以下の表1に列挙される材料量で実施例1と同じ方法で行った。全ての反応を1.5gのAl₂O₃でクエンチした。

【0068】

【表 1】

表 1

| ポリマー | FSQ(20%固形分) | 保護基 | 触媒 | NMR |
|----------|-------------|----------------------|--------------------|-------|
| FSQ-EVE | 10g | 0.58g エチルヒニルエーテル | 約4.5mg トリフルオロ酢酸 | 44%保護 |
| FSQ-EOCH | 10g | 0.85g エトキシシクロヘキセン | 約10mg シュウ酸 | 8%保護 |
| FSQ-MOP | 12g | 0.56g メキシプロペン | 約5mg シュウ酸 | 15%保護 |
| FSQ-THP | 12g | 0.70g ジヒドロピレン | 約5mg トリフルオロ酢酸 | — |

10

【実施例 4】

【0069】

異なる保護基で保護されたFSQポリマーを用いて配合されたレジストの電子線感応性の評価

部分的に保護されたポリマー（実施例 3 から）を、0.4重量%（ポリマーに対して）水酸化テトラブチルアンモニウム（TBAH）及び3重量%のトリフェニルスルホニウムトリフレート（TPS TRF）及び200～1000ppmのFLUORAD（登録商標）FC-430界面活性剤（3M Companyから入手可能）とをPGMEA溶媒中で混合することによって、レジスト配合物を得た。溶液中の固形分の総量は約14%であった。レジストをヘキサメチルジシラザン（HMDS）下塗りウエハにスピンコーティングした。膜を90～100のホットプレート上で1分間ベーク（塗布後ベーク、すなわちPAB）した。25kVにてElectron Vision Group製のElectron Cure（登録商標）-200Mで露光を行った。露光後、レジストを90～110で1分間ベークするか、又は露光後ベーク（PEB）なしで30分間おき、次いで0.26NのTMAHで60～75秒間現像した。次の表2は、異なるアセタール及びケタール保護されたポリマーを有するレジスト配合物が露呈した大きい区画をクリアにする露光量を列挙する。

20

【0070】

30

【表 2】

表 2

| レジスト配合物中のポリマー | プロセス条件 | クリアにする露光量 |
|---------------|--|-------------------------------|
| FSQ-25%MOCH | 1500rpm, 110°C/60秒PAB及び90°C/60秒PEB, 0.26NのTMAH60秒 | 5.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |
| FSQ-40%MOCH | 2000rpm, 110°C/60秒PAB及びPEBなし, 0.26NのTMAH60秒 | 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |
| FSQ-EVE | 1500rpm, 110°C/60秒PAB及び90°C/60秒PEB, 0.26NのTMAH60秒 | 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |
| FSQ-EOCH | 1500rpm, 110°C/60秒PAB及びPEBなし, 0.26NのTMAH60秒 | 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |
| FSQ-MOP | 1500rpm, 90°C/60秒PAB及びPEBなし, 0.26NのTMAH75秒 | 8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |
| FSQ-THP | 1500rpm, 100°C/60秒PAB及び100°C/60秒PEB, 0.26NのTMAH60秒 | 5.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ |

40

【実施例 5】

【0071】

FSQ-MOCHを用いて配合されたレジストの193nmリソグラフィの評価

50

実施例4のFSQ-25%MOCHを有するレジスト配合物を、AR40(Shipley Companyから入手可能なARC)コーティングウエハ上に3300rpmでスピニングした。膜を110のホットプレートで1分間ベークした。減衰型位相シフトマスク(AttPSM)を用いて、NAが0.75のASML PAS5500/1100ツールにて露光を行った。露光後、レジストを90で1分間ベークし、次いで0.263NのTMAHを用いて60秒間現像した。8.5mJ/cm²にて105nmライン/スペース(1/s)像を解像した。このレジスト配合物は、VASE(登録商標)Ellipsometer(J.A.Wooliam Co.Inc.から入手可能)を用いて測定される場合、1.52の屈折率(n)値を有し、0.030の消光係数(k)を有するが、比較として通常のあるポリアクリレート市販品の193nm単層レジストは、1.70の屈折率及び0.034の消光係数を有する。FSQ-25%MOCHと0.56重量%(ポリマーに対して)水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH)及び6.5重量%のジ(t-ブチル)フェニルヨードニウムペルフルオロブタンスルホネート及び200~1000ppmのFC-430界面活性剤(3M Companyから入手可能)をPGMEA溶媒中で混合することによって別の配合物を得た。溶液中の固形分の総量は約14%であった。NAが0.75のASML PAS5500/1100ツールにて、attPSMマスクを用いて露光を行った。露光後、レジストを90で1分間ベークし、次いで0.263NのTMAHを用いて60秒間現像した。105nm1/s像を29mJ/cm²で解像した。実施例4のFSQ-40%MOCHを有するレジスト配合物を、3000rpmにてAR40(Shipley Company製)ARCコーティングウエハにスピニングした。膜をホットプレートにて100で1分間ベークした。NAが0.75のASML PAS5500/1100ツールにてattPSMマスクを用いて露光した。露光後、レジストを90で1分間ベークし、次いで0.263NのTMAHを用いて60秒間現像した。11mJ/cm²にて180nmピッチで80nmライン像を解像した。

【実施例6】

【0072】

FSQ-MOCHを用いて配合されたレジストの電子線リソグラフィ評価
 実施例4のFSQ-25%MOCHを有するレジスト配合物を4500rpmにてHMDS下塗りウエハ上にスピニングした。膜をホットプレートにて100で1分間ベークした。100kVのLeica露光システムにて露光を行った。露光後、レジストをPEBを行わずに通常の実験室環境に30分間置き、次いで0.263NのTMAHを用いて60秒間現像した。レジストラインが立った状態で高解像度の50nm1/sの像が20μC/cm²にて得られ、ラインが倒れた状態で40nm1/sの像を解像した。実施例3のFSQ-40%MOCHを有するレジスト配合物をPGMEAで希釈し、9%固形分レジストを形成し、次いで、HMDS下塗りウエハ上に3000rpmでスピニングした。膜をホットプレートにて100で1分間ベークした。100kVのLeica露光システムにて露光を行った。露光後、レジストをPEBを行わずに通常の実験室環境に30分間置き、次いで0.263NのTMAHを用いて60秒間現像した。32μC/cm²にて、ラインの間に若干の残留物があったが高解像度の30nm1/s像が得られた。

【実施例7】

【0073】

FSQ-EVEを用いて配合されたレジストの193nmリソグラフィ評価
 実施例4のFSQ-EVEを有するレジスト配合物を、3800rpmにてAR40ARCコーティングウエハにスピニングした。膜をホットプレートにて110で1分間ベークした。NAが0.75のASML PAS5500/1100ツールにてattPSMマスクを用いて露光を行った。露光後、レジストを90で1分間ベークし、次いで0.263NのTMAHを用いて60秒間現像した。11mJ/cm²にて105nm1/s像を解像した。

【実施例 8】

【0074】

F S Q - M O C Hを用いて配合されたレジストの157nmリソグラフィ評価
 実施例4のF S Q - 25% M O C Hを有するレジスト配合物をD U V 30 J (B r e w e r S c i e n c e , I n c . から入手可能) A R Cコーティングウエハ上にスピ
 ンコーティングし、厚さ約150nmのレジストを得た。膜をホットプレートにて100で1分間
 ベークした。E x i t e c h , I n c . から入手可能な、0.85NA及び0.3シグマの153nm
 ステツパにて、交互位相シフトマスク(a l t P S M)を用いて露光を行った。露光後、
 レジストを50で1分間ベークし、次いで0.263NのT M A Hで60秒間現像した。86mJ/cm²
 にて60nm l / s 像を解像した。実施例3のF S Q - 25% M O C Hを有するレジスト配合物をD U V 30 J
 A R Cコーティングウエハ上にスピ
 ンコーティングし、厚さ約150nmのレジストを得た。膜をホットプレートにて100
 で1分間ベークした。E x i t e c h , I n c . から入手可能な、0.85NA及び0.3シグマの153nm
 ステツパにてa l t P S Mを用いて露光した。露光後、レジストを50で1分間ベークし、
 次いで0.263NのT M A Hで60秒間現像した。106mJ/cm²にて55nm l / s 像を解像した。

10

【実施例 9】

【0075】

活性化エネルギーの低い配合物と活性化エネルギーの高い配合物との比較

活性化エネルギーの低い配合物(低E aレジスト): 実施例4におけるようなF S Q -
 40% M O C Hのレジスト配合物。

20

活性化エネルギーの高い配合物(高E aレジスト): ポリ[2-ヒドロキシ-3,3,
 3-トリフルオロプロピルシルセスキオキサン-co-5-(2-t-プトキシ-カルボ
 ニル)ノルボニルシルセスキオキサン]と0.5重量%(ポリマーに対して)のトリフェ
 ニルイミダゾール及び5重量%のジ(t-ブチル)フェニルヨードニウムペルフルオロ
 タンスルホネート及び3.9%の(ペルフルオロブタンスルホニルオキシ)-ビスクロ[
 2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド及び200~1000pp
 mのF C - 430界面活性剤をP G M E A溶媒中で混合することによってレジスト配合物
 を得た。溶液中の固形分総量は約11%であった。

低活性化レジストは実施例5及び8と同様に処理したが、高活性化レジストは130
 /60秒P A B及び110 /60秒P E Bでベークした。193nmについては位相シ
 フトマスク(P S M)、157nmについてはクロム-オン-ガラス(C O G)マスクを
 用いて同じ露光ツールにより比較を行ったので、結果を表3に示す。

30

【0076】

【表3】

表3

| レジスト | 193nm露光線量寛容度 (dose latitude) (105nm l / s) | 157nm解像度 (COGマスク使用) | 157nmでの吸光度 |
|---------|--|------------------------|------------|
| 低Eaレジスト | 11% | 80nm | 1.27/μm |
| 高Eaレジスト | 5~8% | 90nm | 2.1/μm |

40

【0077】

本発明をその好ましい実施形態を参照して詳細に示し、説明したが、当業者は、本発明
 の精神及び範囲から逸脱することなく、形態及び詳細について本発明の範囲内で様々な変
 更を行うことができることを理解するであろう。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明のポリマー、レジスト組成物及びリソグラフィ方法は、半導体集積回路を製造す
 るのに有用であり、特に193nm以下の波長におけるポジ型レジスト・リソグラフィ・

50

プロセスに有用である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100086243
弁理士 坂口 博
- (72)発明者 ホワン、ウー、ソン
アメリカ合衆国 1 2 6 0 3 ニューヨーク州 ポキプシー アイルランド・ドライブ 3 3
- (72)発明者 アレン、ロバート、ディー
アメリカ合衆国 9 5 1 2 0 カリフォルニア州 サンノゼ ダル・デル・コネホ 6 1 8 6
- (72)発明者 アンジェロパウロス、マリー
アメリカ合衆国 1 0 5 6 7 ニューヨーク州 コートランド・マナー イースト・ヒル・ロード
3 0
- (72)発明者 クォン・ラーニー・ダブリュー
アメリカ合衆国 1 2 5 9 0 ニューヨーク州 ワピンガーズ・フォールズ ミナ・ドライブ 3
1
- (72)発明者 スーリヤクマラン、ラトナム
アメリカ合衆国 9 5 1 2 0 カリフォルニア州 サンノゼ ブライアー・ランチ・レーン 7 1
1

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2002 - 268226 (JP, A)
特開2002 - 268227 (JP, A)
特開2001 - 305737 (JP, A)
特開2002 - 338690 (JP, A)
特開2002 - 082437 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039
G03F 7/075
G03F 7/11
H01L 21/027