

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3945741号

(P3945741)

(45) 発行日 **平成19年7月18日(2007.7.18)**

(24) 登録日 平成19年4月20日(2007.4.20)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/039 G01

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 G01

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/004 G03A

H01L 21/30 G02R

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-369225 (P2000-369225)
 (22) 出願日 平成12年12月4日(2000.12.4)
 (65) 公開番号 特開2002-169292 (P2002-169292A)
 (43) 公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)
 審査請求日 平成17年6月1日(2005.6.1)

(73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100071825
 弁理士 阿形 明
 (74) 代理人 100095153
 弁理士 水口 崇敏
 (72) 発明者 羽田 英夫
 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 藤村 悟史
 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

最終頁に続く

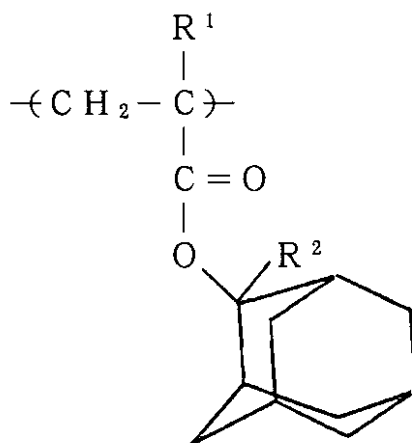
(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸の作用によりアルカリに対する溶解性を増大する樹脂成分(A)と、放射線照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、有機溶剤成分(C)とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、樹脂成分(A)として、一般式

【化1】



10

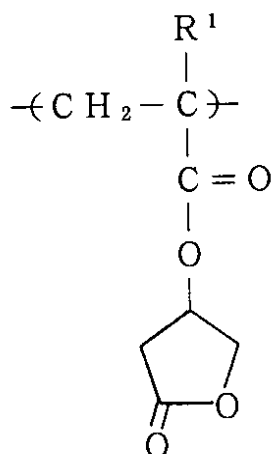
(式中の R¹ は水素原子又はメチル基、R² はメチル基、エチル基又はプロピル基である

20

)

で表わされる構成単位 (a₁) 20 ~ 80 モル%、一般式

【化2】

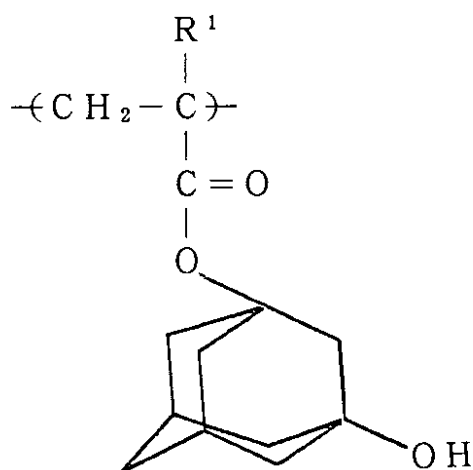


10

(式中の R¹ は前記と同じ意味をもつ)

で表わされる構成単位 (a₂) 10 ~ 60 モル%、及び一般式

【化3】



20

30

(式中の R¹ は前記と同じ意味をもつ)

で表わされる構成単位 (a₃) 10 ~ 60 モル% からなる共重合体を、また (B) 成分として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を用いるとともに、(D) 成分としてトリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ n プロピルアミン、トリ n プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンの中から選ばれた少なくとも1種の脂肪族アミンを含有させたことを特

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、200 nm以下の波長を光源として用いるプロセスに適した化学増幅型ポジ型レジスト組成物、特にライン・スリミングの小さい微細レジストパターンを与えうる新規な化学増幅型ポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

これまで化学増幅型レジストの樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー (248 nm

50

m) に対する透明性が高いポリヒドロキシスチレンやこれの水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられてきた。

しかしながら、今日では、半導体素子の微細化はますます進み、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いたプロセスの開発が精力的に進められている。

ArFエキシマレーザーを光源とするプロセスでは、ポリヒドロキシスチレンのようなベンゼン環を有する樹脂はArFエキシマレーザー(193nm)に対する透明性が不十分である。

【0003】

このような欠点を解決するためにベンゼン環の代わりに、アダマンタン環を含むアクリル酸又はメタクリル酸エステルの単位を構成単位として、主鎖に導入した樹脂が注目されるようになり、現在までに多数のこの種の樹脂を含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提案されている(特許第2881969号公報、特開平5-346668号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報、特開平9-90637号公報、特開平10-161313号公報、特開平10-319595号公報及び特開平11-12326号公報)。

10

【0004】

そして、最近、ArFエキシマレーザーやKrFエキシマレーザー用の化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、感度や解像度がよく、基板への接着性、ドライエッチング性の優れたレジストパターンを与えるものとして、アクリル酸又はメタクリル酸の3-ヒドロキシ-1-アダマンチルエステルとアクリロニトリル又はメタクリロニトリルとの共重合体を樹脂成分として用いたものが提案されている(特開2000-137327号公報)。

20

【0005】

しかしながら、現在の半導体素子製造において必要とされるデザインルールはいっそう狭まり、150nm以下や100nm付近の解像度が必要とされ、解像度の向上が要望されている。加えて、ライン・スリミングの解決が要望されている。ライン・スリミングとは、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いたレジストパターンの観察時に、形成されたレジストパターンが細くなる現象である。ライン・スリミングの原因は、「ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science Technology)」、第13巻、第4号、第497ページ(2000)の記載からSEMに用いられている電子線に形成されたレジストパターンが暴露されることにより、架橋反応が進行し、スリミングを起こしているものと推測されている。

30

このようなライン・スリミングの問題はデザインルールが細くなるほど半導体素子の製造に大きな影響を与えるようになるため、その改善が望まれているが、これまでこれに適切に対応できる化学増幅型ポジ型レジスト組成物は知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ArFエキシマレーザーのような200nm以下の波長の光源を用いたときに、優れた感度及び解像度を示し、かつ耐ドライエッチング性及び基板との密着性が良好な上に、ライン・スリミングの小さい微細なレジストパターンを与える化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、200nm以下の波長をもつ光源を用いるプロセスに適した化学増幅型ポジ型レジスト組成物を開発するために種々研究を重ね、樹脂成分として、アクリル酸又はメタクリル酸の2-アルキル-2-アダマンチルエステルから誘導された構成単位と、酸解離性の2-オキソオキサペンチル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位からなる共重合体を用いると、優れた感度及び解像度を示し、かつ耐ドライエッチング性及び基板との密着性の良好なレジストパターンを与えることを知った

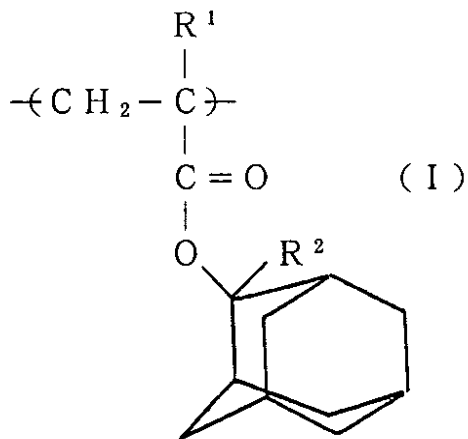
50

が、このものはライン・スリミングが大きいという欠点を有していた。

そのため、本発明者らは、さらに研究を進めた結果、前記の共重合体に、さらにアクリル酸又はメタクリル酸の 1-ヒドロキシアダマンチルエステル単位を導入すれば、意外にもライン・スリミングを著しく小さくしうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】

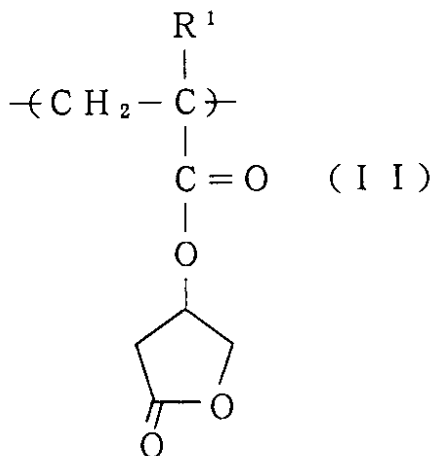
すなわち、本発明は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性を増大する樹脂成分(A)と、放射線照射により酸を発生する酸発生剤成分(B)と、有機溶剤成分(C)とを含む化学増幅型ポジ型レジスト組成物において、樹脂成分(A)として、一般式



(式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はメチル基、エチル基又はプロピル基である)

で表わされる構成単位 (a_1) 20 ~ 80 モル%、一般式

【化5】



(式中の R^1 は前記と同じ意味をもつ)

で表わされる構成単位 (a_2) 10 ~ 60 モル%、及び一般式

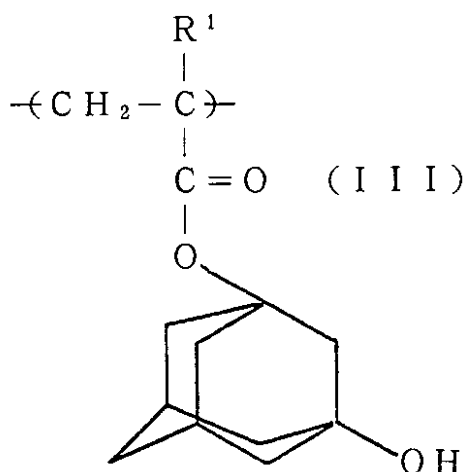
【化6】

10

20

30

40



10

(式中の R^1 は前記と同じ意味をもつ)

で表わされる構成単位 (a_3) 10 ~ 60 モル% からなる共重合体を、また (B) 成分として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を用いるとともに、(D) 成分としてトリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ n プロピルアミン、トリ n プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンの中から選ばれた少なくとも1種の脂肪族アミンを含有させたことを特徴とするポジ型レジスト組成物を提供するものである。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明組成物において樹脂成分 (A) としては、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂であることが必要であり、通常、このような樹脂としては、例えば溶解抑制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から誘導される構成単位を主鎖に有し、エステル基が酸により解離される重合体又は共重合体を用いられている。

【0010】

そして、本発明のポジ型レジスト組成物においては、この (A) 成分である酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂成分として、特に (a_1) アクリル酸又はメタクリル酸の2-アルキル-2-アダマンチルエステルから誘導された構成単位、(a_2) 酸解離性の2-オキソオキサペンチル基をもつアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導された構成単位、及び (a_3) アクリル酸又はメタクリル酸の1-ヒドロキシアダマンチルエステルから誘導された構成単位からなる共重合体を用いる点に特徴がある。

30

【0011】

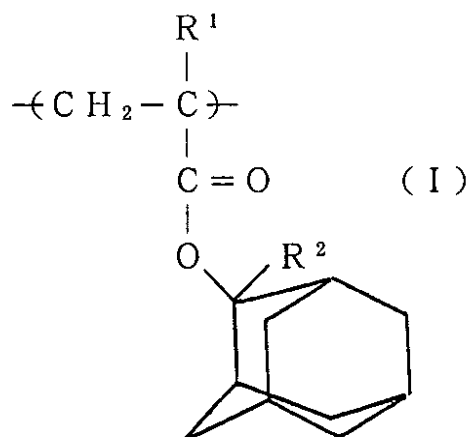
すなわち、本発明では、上記構成単位 (a_1) と構成単位 (a_2) を含ませることにより、耐ドライエッチング性及び基板との密着性が良好で、高感度、高解像性のレジストパターンが形成され、さらに構成単位 (a_3) を加えることによりライン・スリミングの小さなレジストパターンを与えることが可能となる。

40

【0012】

上記構成単位 (a_1) としては、一般式

【化7】



10

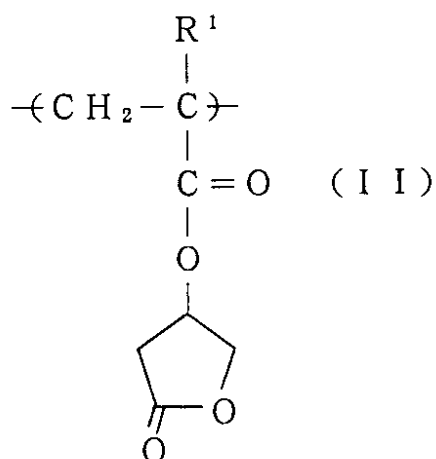
(式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 はメチル基、エチル基又はプロピル基である)

で表わされるものが用いられる。これは、炭素鎖が長くなるほど酸で解離しやすくなるため、感度が向上する。また、2-アルキルアダマンチル基が酸解離性であるため、露光により生じた酸によりアクリル酸又はメタクリル酸が生成し、露光部はアルカリ可溶性を示し、未露光部は解離していないアダマンチル基のためにアルカリ不溶性と耐ドライエッチング性を示すことになる。

20

【0013】

次に、上記構成単位 (a_2) は、2-オキソオキサペンチル基の4位でエステル結合を形成した酸解離性のアクリル酸又はメタクリル酸エステルから誘導される、一般式【化8】



30

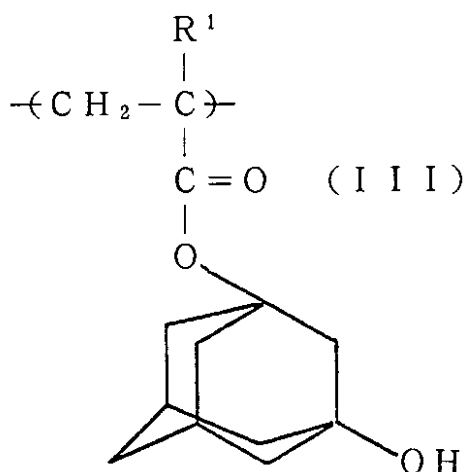
(式中の R^1 は前記と同じ意味をもつ) で表わされるものである。

これは、酸解離性であるので、露光により生じた酸により、アクリル酸又はメタクリル酸が生成し、露光部はアルカリ可溶性を示し、未露光部はアルカリ不溶性を示すことで、感度、解像性が向上する役割を果す。また、未露光部はラクトン基を有することから、基板との密着性を向上させる役割も果している。

40

【0014】

他方、上記構成単位 (a_3) は、一般式【化9】



10

(式中の R^1 は前記と同じ意味をもつ)
で表わされるものである。

この構成単位 (a_3) は酸非解離性であり、高高度多環式のアダマンチル基を有することから、良好な耐ドライエッチング性を示し、また極性基である水酸基を有することからライン・スリミングを抑制する役割を果す。

20

【0015】

本発明の樹脂成分 (A) においては、構成単位 (a_1) は 20 ~ 80 モル%、好ましくは 30 ~ 60 モル%、構成単位 (a_2) は 10 ~ 60 モル%、好ましくは 20 ~ 50 モル%、構成単位 (a_3) は 10 ~ 60 モル%、好ましくは 20 ~ 40 モル% の範囲のものである。

また、本発明における樹脂成分 (A) の質量平均分子量は、5,000 ~ 20,000、好ましくは 8,000 ~ 15,000 の範囲内で選ばれる。

【0016】

【0017】

【0018】

【0019】

30

この樹脂成分 (A) は、相当するアクリル酸エステルモノマーをアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いて重合する公知のラジカル重合により容易に製造することができる。

【0020】

一方、本発明組成物における露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンサルホネートが用いられる。

【0021】

その配合量は、樹脂成分 (A) 100 質量部に対し、0.5 ~ 30 質量部、好ましくは 1 ~ 10 質量部の範囲で選ばれる。この配合量が 0.5 質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30 質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となる。

40

【0022】

本発明組成物は、前記の樹脂成分 (A) 及び酸発生剤成分 (B) を有機溶剤 (C) に溶解させて溶液として用いられる。この際用いる有機溶剤としては、上記の両成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来化学増幅型レジストの溶媒として公知のものの中から任意のものを 1 種又は 2 種以上適宜選択して用いることができる。

【0023】

このような有機溶剤 (C) 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

50

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を挙げることができる。

【0024】

本発明組成物においては、この有機溶剤として、特に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乳酸エチルの中から選ばれる少なくとも1種とブチロラクトンとの混合溶剤を用いるのが有利である。この場合、混合割合としては、前者と後者の質量比が70：30ないし95：5の範囲になるように選ばれる。

【0025】

本発明組成物においては、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、(A)～(C)成分に加えて、さらに(D)成分としてトリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ n プロピルアミン、トリ n プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンの中から選ばれた少なくとも1種の脂肪族アミン、特にトリアルカノールアミンを含有させることが必要である。

これらの(D)成分は、樹脂成分(A)に対して、通常0.01～0.2質量%の範囲で用いられる。

【0026】

本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。

【0027】

本発明組成物の使用方法としては、従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに例えばArF露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれをアルカリ現像液、例えば0.1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理する。このようにして、マスクパターンに忠実なパターンを得ることができる。

また、本発明組成物は、特にArFエキシマレーザーに有用であるが、それより短波長のF₂レーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線に対しても有効である。

【0028】

【発明の効果】

本発明組成物は、化学増幅型であって、波長200nm以下の活性光、特にArFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、高感度、高解像性を有するとともに、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び基板との密着性が良好な上に、ライン・スリミングの小さい微細なレジストパターンを与えることができる。したがって、ArFエキシマレーザー光を光源とする化学増幅型のポジ型レジストとして、超微細加工が要求される半導体素子などの製造に好適に用いられる。

【0029】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、各例中の耐ドライエッチング性及びライン・スリミング性は次の方法により測定したものである。

10

20

30

40

50

【0030】

(1) 耐ドライエッチング性；テトラフルオロメタン (CF_4)、トリフルオロメタン (CHF_3) 及びヘリウムの混合ガス (流量比 30 : 30 : 100) をエッチングガスとして用い、エッチング装置 (東京応化工業社製, 商品名「OAPM-2400」) により処理したときの膜減り量を測定し、評価した。

【0031】

(2) ライン・スリミング性；孤立パターンを形成し、測長SEM (日立製作所社製, 商品名「S-8820」) を用いて、照射前後のレジストパターンの幅を測定し、対比した。

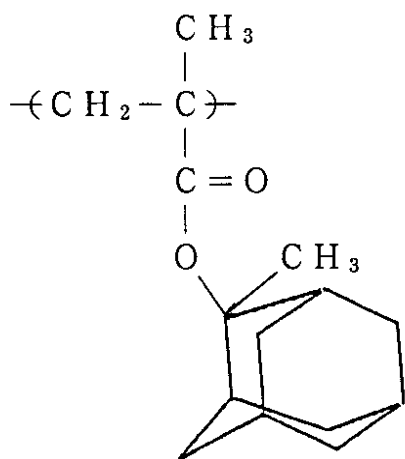
【0032】

10

実施例

(イ) 式

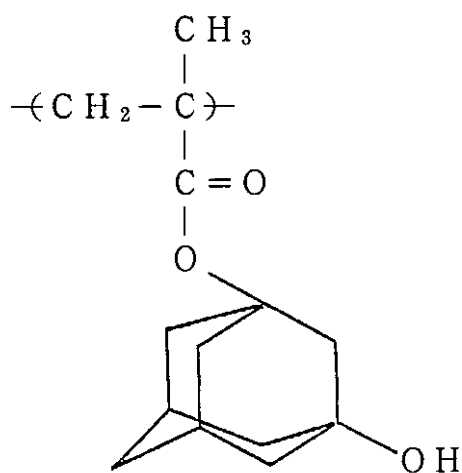
【化10】



20

で表わされる構成単位 40 モル%、(ロ) 式

【化11】

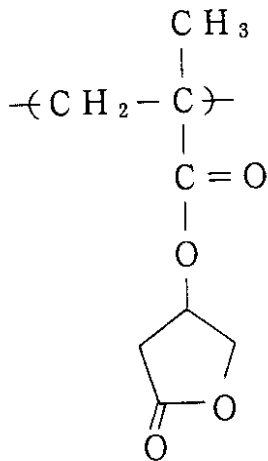


30

40

で表わされる構成単位 20 モル% 及び (ハ) 式

【化12】



10

で表わされる構成単位40モル%からなる質量平均分子量10,000の共重合体(A成分)100質量部と、トリフェニルスルホニムノナフルオロブタンスルホネート2.0質量部と、トリエタノールアミン0.2質量部とをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート700質量部に溶解してポジ型レジスト溶液を調製した。

次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いて、膜厚820の有機反射防止膜(シプレー社製、商品名「AR-19」)を設けたシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で140(pre bake)で90秒間乾燥することにより、膜厚400nmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置(ISI社製、商品名「MICROSTEP」)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を選択的に照射したのち、120、90秒間加熱(PEB)処理し、次いで、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。

20

このような操作で形成されたレジストパターンの限界解像度は120nmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成された。

また、その際の露光時間(感度)を mJ/cm^2 (エネルギー量)単位で測定したところ、 $30.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、また130nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は垂直性に優れ、良好なレジストパターンであった。このレジストパターン

30

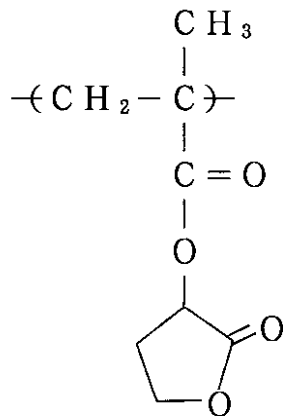
については膜剥がれは認められず、良好な密着性を示した。さらに膜減り量を求めたところ、70nmであった。また、ライン・スリミング性は、当初100nm幅のレジストパターンが95nmとなっており、ほとんど変化がなかった。

【0033】

比較例1

実施例における(A)成分の共重合体の代りに、(イ)式で表わされる構成単位40モル%、(ロ)式で表わされる構成単位20モル%、(ニ)式

【化13】



10

で表わされる構成単位40モル%からなる質量平均分子量10,000の共重合体100質量部を用いたこと以外は、実施例と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製した。

次いで、このレジスト溶液を用い、実施例と同様にしてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、限界解像度は、130nmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成され、劣ることが分かった。

その際の露光時間(感度)を測定したところ、55mJ/cm²であり、また、140nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は垂直性に優れ、良好なレジストパターンであったが、130nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は不良であった。

20

また、上記レジストパターンの膜剥がれ、密着性、耐ドライエッチング性、及びライン・スリミング性は実施例と同様であった。

【0034】

比較例2

比較例1における(A)成分の共重合体の代わりに、(イ)式で表わされる構成単位50モル%、(ロ)式で表わされる構成単位0モル%、(ニ)式で表わされる構成単位50モル%からなる共重合体100質量部を用いた以外は、比較例1と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いでこれを用いてレジストパターンを形成させた。

30

このようにして得たレジストパターンについては、130nmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成され、感度は50mJ/cm²であり、また、140nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状については垂直性に優れ、良好なレジストパターンであったが、130nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は不良であった。

また、上記レジストパターンの膜剥がれは見られず、密着性も良好であった。

さらに、膜減り量は90nm、ライン・スリミング性は、当初100nm幅のレジストパターンが85nmに変化していた。

【0035】

40

比較例3

実施例における(A)成分の共重合体の代わりに、(イ)式で表わされる構成単位50モル%、(ロ)式で表わされる構成単位0モル%、(ハ)式で表わされる構成単位50モル%からなる共重合体100質量部を用いた以外は、実施例と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いでこれを用いてレジストパターンを形成させた。

このようにして得たレジストパターンについては、130nmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成され、感度は44mJ/cm²であり、また、140nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状については垂直性に優れ、良好なレジストパターンであったが、130nmのラインアンドスペースが1:1のパターン形状は不良であった。

50

また、上記レジストパターンの膜剥がれは見られず、密着性も良好であった。

さらに、膜減り量は81nm、ライン・スリミング性は当初100nm幅のレジストパターンが85nmに変化していた。

フロントページの続き

- (72)発明者 佐々木 一仁
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 岩井 武
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 特開2000-275845(JP,A)
特開2000-137327(JP,A)
特開2000-275843(JP,A)
特開2000-330283(JP,A)
特開2000-338679(JP,A)
特開2000-338676(JP,A)
特開2000-347409(JP,A)
特開2000-347408(JP,A)
特開2000-338681(JP,A)
特開2000-338674(JP,A)
特開2001-183836(JP,A)
特開2001-131143(JP,A)
特開2001-215704(JP,A)
特開2002-145954(JP,A)
特開2001-192569(JP,A)
特開平11-352694(JP,A)
特開平10-319595(JP,A)
特開平10-207069(JP,A)
特開2002-062657(JP,A)
特開2000-214588(JP,A)
特開2000-187327(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
H01L 21/027