

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6182381号
(P6182381)

(45) 発行日 平成29年8月16日(2017.8.16)

(24) 登録日 平成29年7月28日(2017.7.28)

(51) Int.Cl.	F 1				
G03F 7/11 (2006.01)	G03F	7/11	501		
G03F 7/004 (2006.01)	G03F	7/11	502		
H01L 21/027 (2006.01)	G03F	7/004	501		
C08F 212/14 (2006.01)	H01L	21/30	575		
C08F 232/08 (2006.01)	H01L	21/30	541P		
請求項の数 18 (全 21 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2013-156354 (P2013-156354)
 (22) 出願日 平成25年7月29日(2013.7.29)
 (65) 公開番号 特開2015-25987 (P2015-25987A)
 (43) 公開日 平成27年2月5日(2015.2.5)
 審査請求日 平成28年4月22日(2016.4.22)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (73) 特許権者 390019839
 三星電子株式会社
 Samsung Electronics
 Co., Ltd.
 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
 129, Samsung-ro, Yeon
 g-tong-gu, Suwon-si, G
 yeonggi-do, Republic
 of Korea
 (74) 代理人 110000051
 特許業務法人共生国際特許事務所

最終頁に続く

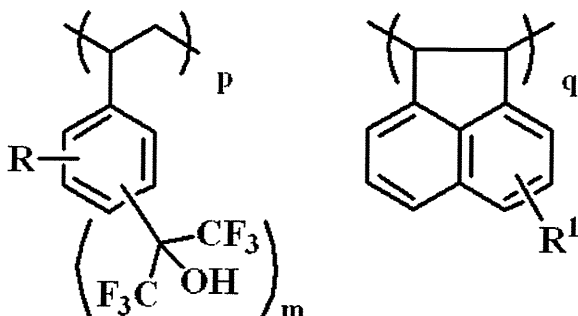
(54) 【発明の名称】レジスト保護膜材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィーによるパターン形成方法において用いるレジスト保護膜材料であって、下記一般式(1)で示される1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位とアセナフチレン類に由来する繰り返し単位を有する高分子化合物をベース樹脂とすることを特徴とするレジスト保護膜材料。

【化1】



(1)

(一般式(1)中、Rは水素原子又はヒドロキシ基、R¹は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、又は-OC(=O)R²(R²は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基)であり、mは2である。p、qは0<p<1.0、0<q<1.0の正数で、0<p+q<1.0である。)

【請求項2】

前記保護膜材料が、アルカリ現像液に可溶であることを特徴とする請求項1記載のレジスト保護膜材料。

【請求項3】

更に、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-tert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルから選ばれるエーテル系溶媒を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のレジスト保護膜材料。

【請求項4】

エーテル系溶媒に加えて、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、tert-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノールから選ばれるアルコール系溶媒を含有することを特徴とする請求項3に記載のレジスト保護膜材料。

【請求項5】

全溶媒中、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-tert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルから選ばれるエーテル系溶媒を50質量%以上含有することを特徴とする請求項3又は4に記載のレジスト保護膜材料。

【請求項6】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィによるパターン形成方法において、上記レジスト保護膜材料として請求項1乃至5のいずれか1項に記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、真空中で露光を行うパターン形成方法において、上記レジスト保護膜材料として請求項1乃至5のいずれか1項に記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】

露光における波長が3～15nmの範囲、又は露光に電子線を用いることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。

【請求項9】

露光後に行う現像工程において、アルカリ現像液によりフォトレジスト層の現像とレジ

10

20

30

40

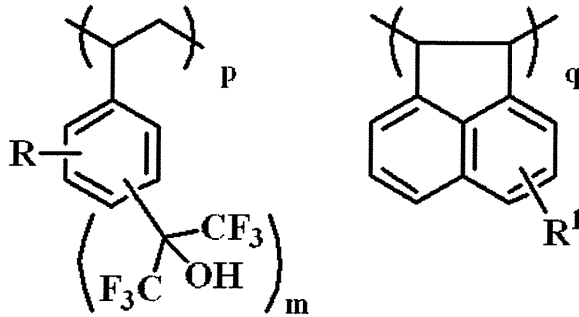
50

スト保護膜材料の保護膜の剥離を同時に行うことを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィーによるパターン形成方法において用いるレジスト保護膜材料であって、下記一般式で示される 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位とアセナフチレン類に由来する繰り返し単位を有する高分子化合物をベース樹脂とし、

【化 3】



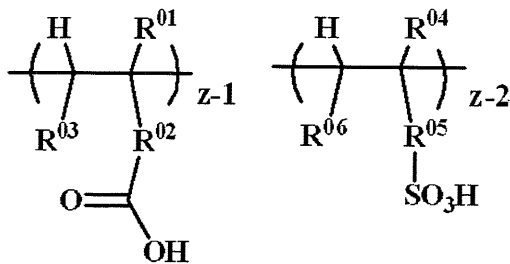
10

(式中、Rは水素原子又はヒドロキシ基、R¹は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、又は -OC(=O)R² (R²は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基) であり、mは 1 又は 2 である。p、qは 0 < p < 1.0、0 < q < 1.0 の正数で、0 < p + q < 1.0 である。)

20

前記ベース樹脂は、下記一般式で示されるカルボキシル基及び/又はスルホ基を有する繰り返し単位 z を更に有することを特徴とするレジスト保護膜材料。

【化 5】



30

(式中、R⁰¹は水素原子、メチル基、-COOH、又は-CH₂COOHである。R⁰²は単結合、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、フェニレン基、又はナフチレン基であり、アルキレン基はエーテル基又はエステル基を有するものを含む。R⁰³は水素原子、又はR⁰²と結合してR⁰²とR⁰³を合わせてこれらが結合する炭素原子と共に形成された炭素数 4 ~ 12 の脂環である。R⁰⁴は水素原子又はメチル基、R⁰⁵は単結合、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、アルキレン基はエステル基を有するものを含む。R⁰⁶は水素原子、又はR⁰⁵と結合してR⁰⁵とR⁰⁶を合わせてこれらが結合する炭素原子と共に形成された炭素数 4 ~ 12 の脂環である。(z-1) + (z-2) = z であり、z > 0 である。)

40

【請求項 11】

前記保護膜材料が、アルカリ現像液に可溶であることを特徴とする請求項 10 記載のレジスト保護膜材料。

【請求項 12】

50

更に、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - s e c - ブチルエーテル、ジ - s e c - ペンチルエーテル、ジ - t e r t - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテルから選ばれるエーテル系溶媒を含有することを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載のレジスト保護膜材料。

【請求項 1 3】

エーテル系溶媒に加えて、1 - ブチルアルコール、2 - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t e r t - ブチルアルコール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、t e r t - アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3 , 3 - ジメチル - 1 - ブタノール、3 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、4 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノールから選ばれるアルコール系溶媒を含有することを特徴とする請求項 1 2 に記載のレジスト保護膜材料。

10

【請求項 1 4】

全溶媒中、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - s e c - ブチルエーテル、ジ - s e c - ペンチルエーテル、ジ - t e r t - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテルから選ばれるエーテル系溶媒を 5 0 質量 % 以上含有することを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載のレジスト保護膜材料。

20

【請求項 1 5】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィによるパターン形成方法において、上記レジスト保護膜材料として請求項 1 0 乃至 1 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

30

【請求項 1 6】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、真空中で露光を行うパターン形成方法において、上記レジスト保護膜材料として請求項 1 0 乃至 1 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 1 7】

露光における波長が 3 ~ 1 5 n m の範囲、又は露光に電子線を用いることを特徴とする請求項 1 6 に記載のパターン形成方法。

【請求項 1 8】

露光後に行う現像工程において、アルカリ現像液によりフォトレジスト層の現像とレジスト保護膜材料の保護膜の剥離を同時に行うことを特徴とする請求項 1 5 乃至 1 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられるレジスト保護膜材料及びこれを使用したパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微

50

細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジスト材料の性能向上、短波長化が挙げられる。

【0003】

KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト材料は、一般的に0.3μmプロセスに使われ始め、0.13μmルール of 量産まで適用された。KrFからArFエキシマレーザー(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることは可能であるが、従来用いられてきたノボラック樹脂やポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト材料用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系の樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討され、ArFリソグラフィを用いたデバイスの量産が行われた。

10

【0004】

次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF₂リソグラフィが候補に挙がった。しかしながら、投影レンズに高価なCaF₂単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためのハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジスト膜のエッチング耐性低下等の種々の問題により、F₂リソグラフィの先送りと、ArF液浸リソグラフィの早期導入が提唱され、これを用いた45nmノードデバイスが量産されている。32nmノードデバイスの量産には、サイドウォールスパーサー技術を用いたダブルパターニングが用いられているが、プロセスの複雑さと長さが問題になっている。

20

【0005】

32nm以降のデバイスでは、プロセスコストの高いダブルパターニングではなく、露光波長を1桁以上短波長化して解像性を向上させた波長13.5nmの真空紫外光(EUV)リソグラフィの到来が期待されており、開発が進んでいる。

EUVリソグラフィにおいては、レーザーのパワーが低いことと反射ミラーの光の減衰のための光量低下によって、ウエハー面に到達する光の強度が低い。低い光量でスループットを稼ぐため高感度レジスト膜の開発が急務である。しかしながら、レジスト膜の感度を上げると解像度とエッジラフネス(LEER、LWR)が劣化するという問題があり、感度とのトレードオフの関係が指摘されている。

【0006】

EUVレジスト材料は感度が高いために、環境の影響を受けやすいという問題がある。通常化学増幅型レジスト材料には空気中のアミンコンタミネーションの影響を受けにくくするためにアミンクエンチャーが添加されているが、ArFレジスト材料などに比べてEUVレジスト材料のアミンクエンチャーの添加量は数分の一である。このため、EUVレジスト材料はレジスト膜表面からのアミンの影響を受けてT-top形状になり易い。

30

環境の影響を遮断するためにはレジスト膜の上層に保護膜を形成することが有効である。アミンクエンチャーが添加されていなかった、t-BOC(tert-ブトキシカルボニル)で保護されたポリヒドロキシシレンベースのKrFエキシマレーザー用の初期型の化学増幅型レジスト材料には保護膜の適用が有効であった。ArF液浸リソグラフィの初期段階においても、水への酸発生剤の流出を防いでこれによるT-top形状防止のために保護膜が適用された。

40

ここで、EUVリソグラフィプロセスにおいてもレジスト膜の上層に保護膜を形成することが提案されている(非特許文献1: Proc. SPIE Vol. 7969, p796916-1 (2011))。保護膜を形成することによって環境耐性を向上させることができ、レジスト膜からのアウトガスを低減させることができる。

【0007】

DPP、LPPのEUVレーザーからは、パターンを形成する波長13.5nmの光以外に弱いながらも波長140~300nmのブロードな光(アウトオブバンド: OOB)が発振される。ブロード光は強度が弱い、波長帯が幅広いためにエネルギー量としては無視できない。OOBをカットするためのZrフィルターがEUVマイクロステッパーに

50

装着されているが、光量が低下する。スルーショットを向上させるために光量低下が許されないEUVスキャナーでは、フィルターが装着されない可能性がある。

非特許文献1では、O O B光を遮断する保護膜をレジスト上層に設けることの優位性が示されている。

【0008】

レジスト保護膜としては、ArF液浸リソグラフィ用途において多くの材料が提案された。この中で、波長193nmにおける吸収が非常に高く実用に耐えないと推察されるが、特許文献1(特開2005-352384号公報)には1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基含有スチレンの繰り返し単位を有する保護膜材料が示されている。

10

【0009】

液浸リソグラフィ用の保護膜において、保護膜用の溶剤がレジスト膜表面を溶解させ、保護膜とレジスト膜とがミキシングを起こして現像後のレジストパターンが膜減りを起こすことが指摘されている(特許文献2:特許第4771083号公報)。特にアルコール系溶媒を用いた場合に膜減りが顕著である。膜減りを防止するためにエーテル系溶媒が効果的であることが示されている。エーテル系溶媒に溶解するポリマーとしては、特許文献2に記載されるように1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基(HFA)含有のポリマーを挙げることができる。しかしながら、フッ素原子はEUVの光に対して強い吸収があるために、HFA含有ポリマーをレジスト上層保護膜として用いた場合、パターン後のレジスト膜の感度が低下してしまう問題がある。

20

【0010】

前述の非特許文献1には、ウエハーを全面露光した場合、隣のショットから漏れだしたO O B光が多数回露光されるために、ポジ型レジスト膜の場合ショットの周辺部のラインの線幅が細くなる現象が報告されている。波長200~300nmにおける吸収を有する保護膜をレジスト膜上に適用することによってショット内の寸法ばらつきを小さくできることが報告されている。特許文献3(米国特許出願公開第2012/0021355号明細書)には、ヒドロキシスチレンやクレゾールノボラック樹脂を4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、イソプロピルアルコール、3, 3, 5-トリメチル-1-ヘキサノール等のアルコール系溶媒に溶解させた保護膜が提案されている。

30

【0011】

【特許文献1】特開2005-352384号公報

【特許文献2】特許第4771083号公報

【特許文献3】米国特許出願公開第2012/0021355号明細書

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 7969, p796916-1 (2011)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、レジスト膜の環境からの影響を低減させ、O O B光を効率よく遮断させるだけでなくレジストパターンの膜減りやパターン間のブリッジを低減させ、レジスト膜を高感度化させる効果やレジスト膜からのアウトガスの発生を抑える効果も併せ持つレジスト保護膜材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、レジスト膜の環境からの影響を低減させ、O O B光を吸収し、レジストパターンの膜減りやパターン間のブリッジを低減させるために、後述する保護膜を形成することが有効であることを知見した。この保護膜は、アルカリ現像液に可溶であるために、レジスト膜の現像と同時に剥離が可能であり、溶媒剥離型の保護膜に比べてプロセスがシンプルであるために、プロセスコスト

50

の上昇を最小限に抑えることが可能である。

【0014】

なお、波長13.5nmにおいて、水素原子、炭素原子、珪素原子、硫黄原子の吸収が小さく、酸素原子、フッ素原子の吸収は大きいことが報告されている。フッ素ポリマーは波長13.5nmに大きな吸収を持つ。レジスト保護膜に吸収があると、レジスト膜の感度が低感度化にシフトする。レーザーパワーが低いEUVリソグラフィーにおいてレジスト膜の低感度化は問題である。よって、レジスト保護膜としては高透明である必要がある。また、アルカリ現像液に溶解しないフッ素ポリマーは現像前に別途レジスト保護膜専用の剥離カップが必要となり、プロセスが煩雑化する。レジスト膜の現像と同時に剥離可能な保護膜が望ましく、保護膜材料の設計としてアルカリ溶解性基を有する材料が必要となるが、後述する保護膜は、かかる要求に応えられるものである。

10

【0015】

なお、アルカリ溶解性基としてはカルボキシル基、フェノール基、スルホ基、ヘキサフルオロアルコール基等が挙げられるが、透明性の観点ではヘキサフルオロアルコール基はフッ素原子が6個も存在しているための強い吸収がある。

しかしながら、ヘキサフルオロアルコール基を含有するポリマーは、レジスト膜へのダメージが極めて少ないエーテル系の溶媒に溶解するというメリットがある。

【0016】

ポリヒドロキシスチレンベースのレジスト材料は、EUV照射時の酸発生効率が高いことが報告されている。EUV照射によってフェノール基から酸発生剤へのエネルギー移動による増感効果によって感度が向上する。このため、レジスト膜の感度を上げるためにポリヒドロキシスチレンベースのレジスト材料が検討されている。

20

【0017】

ポリマー主鎖に酸発生剤(PAG)を結合したレジスト材料が提案されている。特に主鎖にスルホン酸が結合したスルホニウム塩、ヨードニウム塩の酸発生剤を用いると酸の拡散距離を短くすることによって酸拡散による像のボケを少なくすることができ、微細パターン形成に有利である(特許第4425776号公報)。PAGがバウンドされたレジスト膜の欠点は感度が低いことである。このため、フェノール基を有するヒドロキシスチレン等を共重合することによって感度向上を図っている。しかしながら、アルカリ溶解速度が向上するフェノール基を有するモノマーの共重合は、レジストパターンの膜減りを生じさせ、好ましいことではない。高感度で、現像後のパターンの膜減りが少ないレジスト材料の開発が望まれている。

30

【0018】

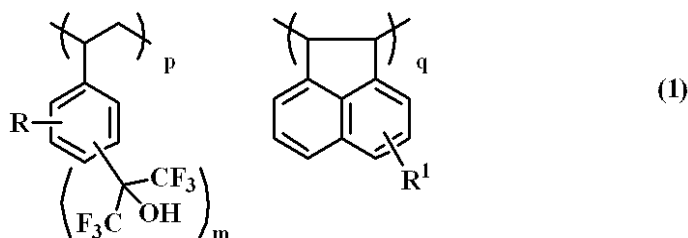
従って、本発明は、下記のレジスト保護膜材料及びパターン形成方法を提供するものである。

〔1〕

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィーによるパターン形成方法において用いるレジスト保護膜材料であって、下記一般式(1)で示される1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位とアセナフチレン類に由来する繰り返し単位を有する高分子化合物をベース樹脂とすることを特徴とするレジスト保護膜材料。

40

【化1】



50

(一般式(1)中、Rは水素原子又はヒドロキシ基、R¹は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、又は-OC(=O)R²(R²は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基)であり、mは1又は2である。p、qは0<p<1.0、0<q<1.0の正数で、0<p+q<1.0である。)

{2}

前記保護膜材料が、アルカリ現像液に可溶であることを特徴とする{1}記載のレジスト保護膜材料。

10

{3}

更に、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-tert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルから選ばれるエーテル系溶媒を含有することを特徴とする{1}又は{2}に記載のレジスト保護膜材料。

{4}

エーテル系溶媒に加えて、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、tert-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノールから選ばれるアルコール系溶媒を含有することを特徴とする{3}に記載のレジスト保護膜材料。

20

{5}

全溶媒中、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-tert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルから選ばれるエーテル系溶媒を50質量%以上含有することを特徴とする{3}又は{4}に記載のレジスト保護膜材料。

30

{6}

ウエハーに形成したフォトリソレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、露光を行った後、現像を行うリソグラフィによるパターン形成方法において、上記レジスト保護膜材料として{1}~{5}のいずれかに記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

40

{7}

ウエハーに形成したフォトリソレジスト層上にレジスト保護膜材料による保護膜を形成し、真空中で露光を行うパターン形成方法において、上記レジスト保護膜材料として{1}~{5}のいずれかに記載のレジスト保護膜材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

{8}

露光における波長が3~15nmの範囲、又は露光に電子線を用いることを特徴とする{7}に記載のパターン形成方法。

{9}

50

露光後に行う現像工程において、アルカリ現像液によりフォトリソ層の現像とレジスト保護膜材料の保護膜の剥離を同時に行うことを特徴とする〔6〕～〔8〕のいずれかに記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

【0019】

本発明のレジスト保護膜材料を適用することによって、大気中のアミンコンタミネーションによるレジストパターンの頭張りを防ぐことができ、レジスト膜への増感効果によってレジスト膜の感度を向上させることができる。同時に真空中の露光におけるレジスト膜からのアウトガスの発生を抑えることもできる。本発明のレジスト保護膜材料は、アルカリ現像液に可溶なためにレジスト膜の現像と同時に剥離が可能である。更に、レジスト膜を溶解することが無く、ミキシング層を形成することも無いので、現像後のレジスト形状に変化を与えることがない。更には、EUVレーザーから発生する波長140～300nmのアウトオブバンド(OOB)の光を吸収し、これにレジスト膜が感光することを防ぐ効果も併せ持つ。また、レジスト層を溶解させることがないエーテル系溶媒やアルコール系溶媒に溶解させることによってレジスト層にほとんどダメージを与えずに保護膜層とレジスト層との間にミキシング層を形成することがなく、現像後のレジストパターンの膜減りを抑えることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の一実施形態に係る保護膜溶液TC-1の分光特性を示すチャートである

20

【図2】比較保護膜溶液である比較TC-1の分光特性を示すチャートである。

【図3】比較保護膜溶液である比較TC-2の分光特性を示すチャートである。

【図4】比較保護膜溶液である比較TC-4の分光特性を示すチャートである。

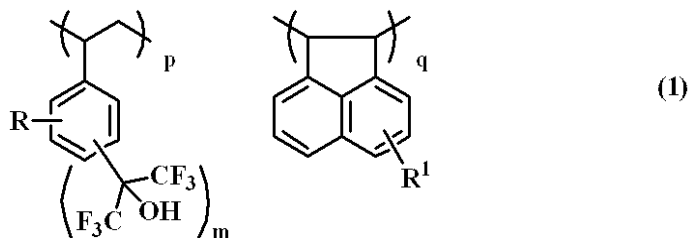
【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明のレジスト保護膜材料は、保護膜用ベース材料として、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位とアセナフチレン類に由来する繰り返し単位を有する下記一般式(1)で示される高分子化合物を用いる。

30

【化2】



(一般式(1)中、Rは水素原子又はヒドロキシ基、R¹は水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、又は-O-C(=O)R²(R²は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化アルキル基)であり、mは1又は2である。p、qは0<p<1.0、0<q<1.0の正数で、0<p+q<1.0である。)

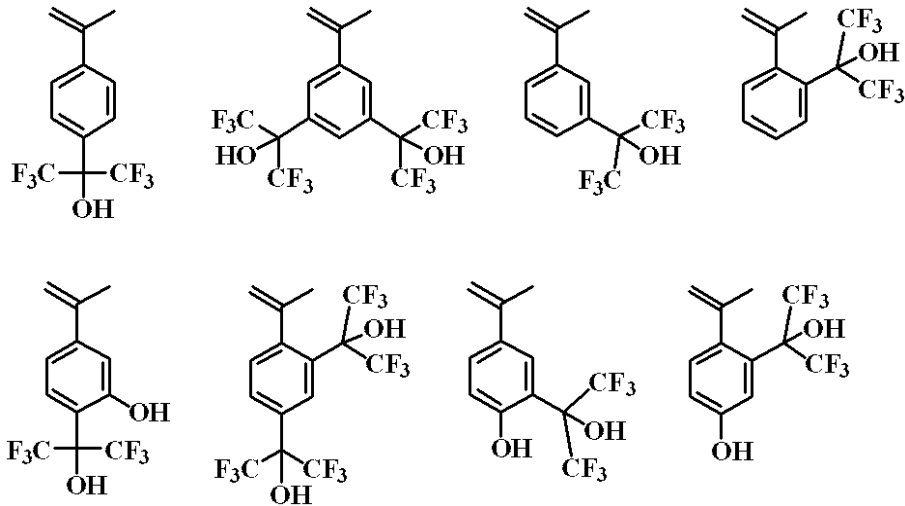
40

【0022】

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位を有する重合体は、レジスト膜にダメージを与えないエーテル系溶媒への溶解性が高い。繰り返し単位pを得るためのモノマーとしては、下記に挙げるができる。

50

【化3】

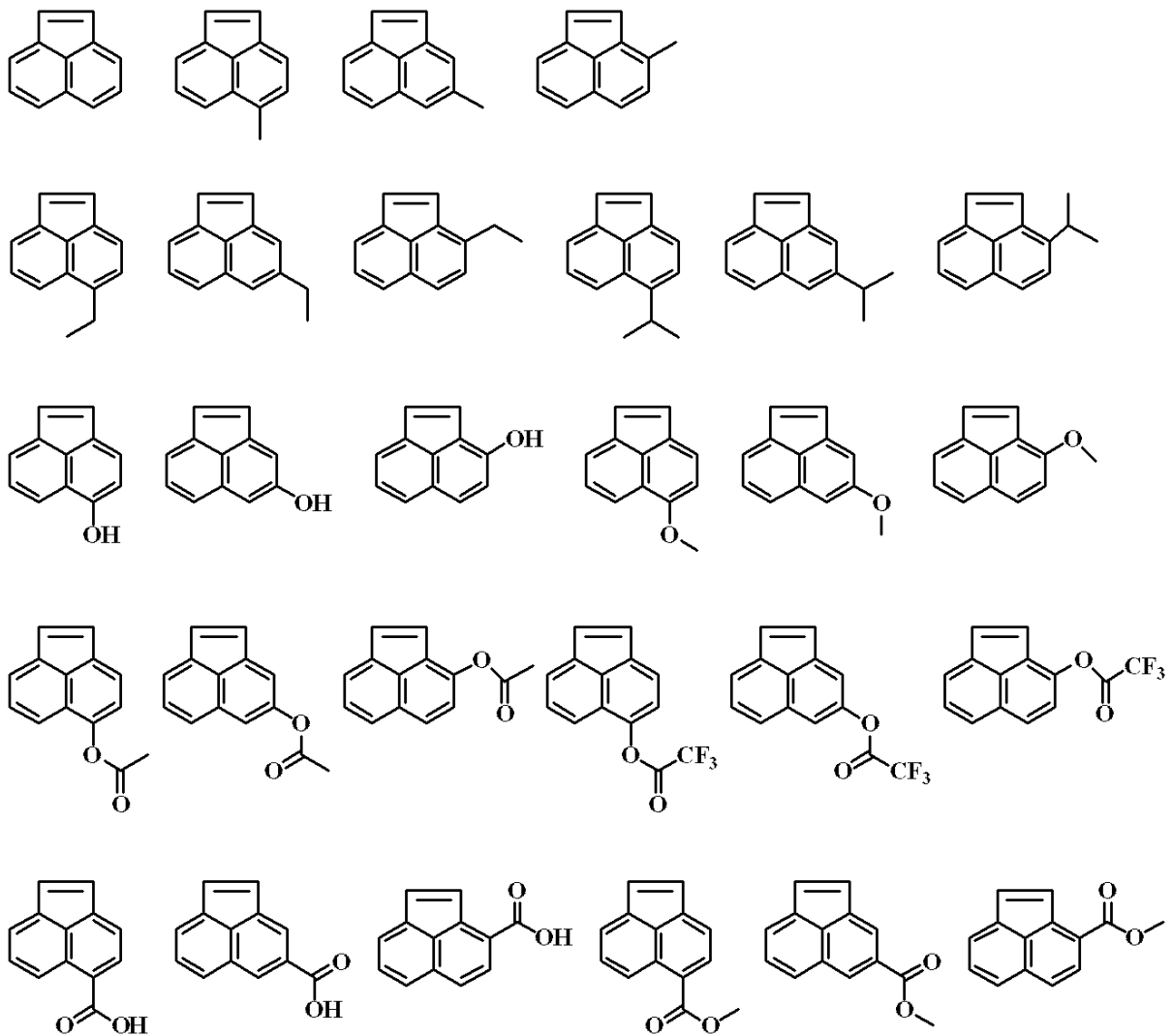


10

【0023】

qの繰り返し単位を得るためのアセナフチレン類のモノマーは、具体的には下記に例示することができる。

【化4】



20

30

40

【0024】

本発明は、繰り返し単位 p で示されるアルカリ可溶性の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位を必須とする

50

が、EUV光の露光中にフォトリソ膜から発生するアウトガスを遮断させる効果を高めるためにアセナフチレン類に由来する繰り返し単位qを共重合することを特徴とする。アセナフチレン類は、これを共重合することによってアウトガスの発生を抑えることができ、O₂光を吸収する効果を高めることができ、好ましく用いることができる。

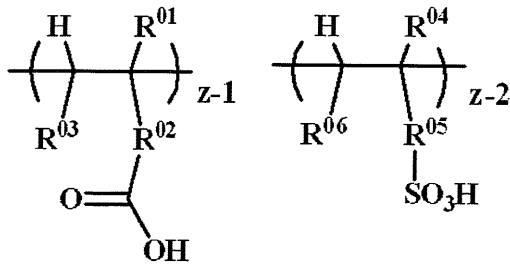
【0025】

本発明の保護膜用のベース樹脂としての高分子化合物としては、繰り返し単位p、qを有することを特徴とするが、保護膜のアルカリ溶解性を向上させるために、特開2008-65304号公報に記載のカルボキシル基及び/又はスルホ基を有する繰り返し単位zを共重合してもよい。

【0026】

即ち、この繰り返し単位zとしては、下記のものが好ましい。

【化5】



(式中、 R^{01} は水素原子、メチル基、 $-COOH$ 、又は $-CH_2COOH$ である。 R^{02} は単結合、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、フェニレン基、又はナフチレン基であり、アルキレン基はエーテル基又はエステル基を有していてもよい。 R^{03} は水素原子、又は R^{02} と結合して R^{02} と R^{03} を合わせてこれらが結合する炭素原子と共に炭素数4~12の脂環を形成してもよい。 R^{04} は水素原子又はメチル基、 R^{05} は単結合、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又はフェニレン基であり、アルキレン基はエステル基を有していてもよい。 R^{06} は水素原子、又は R^{05} と結合して R^{05} と R^{06} を合わせてこれらが結合する炭素原子と共に炭素数4~12の脂環を形成してもよい。 $z-1=0$ 、 $z-2=0$ で、 $(z-1)+(z-2)=z$ である。)

【0027】

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位pと、アセナフチレン類に由来する繰り返し単位q、カルボキシル基及び/又はスルホ基を有する繰り返し単位zとの共重合比は、 $0.1 < p < 1.0$ 、 $0 < q < 0.9$ 、 $0.5 < p+q < 1.0$ 、 $0 < z < 0.5$ 、好ましくは $0.2 < p < 0.9$ 、 $0.05 < q < 0.8$ 、 $0.6 < p+q < 1.0$ 、 $0 < z < 0.4$ 、更に好ましくは $0.3 < p < 0.9$ 、 $0.1 < q < 0.7$ 、 $0.7 < p+q < 1.0$ 、 $0 < z < 0.3$ であり、 $p+q+z=1.0$ である。なお、 $0 < z$ の場合、 $p+q < 1.0$ である。

【0028】

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位p、アセナフチレン類に由来する繰り返し単位qを含有するポリマーの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~10,000の範囲が好ましい。Mw10,000を超える場合は溶媒とアルカリ現像液への溶解性が低下し、Mw1,000未満の場合はレジスト膜とのミキシングによって現像後のレジストパターンが膜減りすることがある。

【0029】

本発明のレジスト保護膜用の高分子化合物の重合においては、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)等のラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)等が一般的である。これらの重合はそ

10

20

30

40

50

の常法に従って行うことができる。

ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシピバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化系化合物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5質量%、特に0.01~2質量%が採用される。

10

【0030】

また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル等のエーテル系溶媒が使用できる。これらの溶媒は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。またドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

20

重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0031】

レジスト保護膜材料用として用いられる溶媒としては、フォトレジスト膜を溶解させない溶媒である必要がある。フォトレジスト膜を溶解させる溶媒としては、例えば、レジスト溶媒として用いられるシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類などが挙げられ、これらの溶媒を用いることはできない。

30

40

【0032】

フォトレジスト膜を溶解させず、本発明で好ましく用いられる溶媒としては、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-sec-ブチルエーテル、ジ-sec-ペンチルエーテル、ジ-tert-アミルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル等のエーテル系溶媒を挙げることができる。更にこれらのエーテル系溶媒に加えて炭素数4以上の高級アルコールを混合させることもできる。炭素数4以上の高級アルコールは具体的には1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノー

50

ル、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、tert - アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 1 - ブタノール、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、2 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 3 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ペンタノール、3 - メチル - 2 - ペンタノール、3 - メチル - 3 - ペンタノール、4 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、4 - メチル - 3 - ペンタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等を挙げることができる。

炭素数4以上の高級アルコールに加えて、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ - n - ペンチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、メチルシクロヘキシルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - sec - ブチルエーテル、ジ - sec - ペンチルエーテル、ジ - tert - アミルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル等のエーテル、トルエン、キシレン、メジチレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、tert - ブチルベンゼン、アニソール等の芳香族系溶媒を混ぜることによってレジスト膜とのミキシングを防止することができる。エーテル系溶媒の比率は全溶媒中の50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上である。

【0033】

本発明のパターン形成方法に用いられる保護膜材料には酸発生剤を含んでもよく、例えば、活性光線又は放射線に感応して酸を発生する化合物(光酸発生剤)を含有してもよい。光酸発生剤の成分としては、高エネルギー線照射により酸を発生する化合物であればいずれでも構わない。好適な光酸発生剤としてはスルホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニルジアゾメタン、N - スルホニルオキシミド、オキシム - O - スルホネート型酸発生剤等がある。これらは単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

酸発生剤の具体例としては、特開2008 - 111103号公報の段落[0122] ~ [0142]に記載されている。

保護膜材料に酸発生剤を添加することによって現像後のレジストパターン間のブリッジ欠陥を低減させる効果がある。なお、酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100質量部に対し0 ~ 10質量部が好ましく、配合する場合は0.1 ~ 5質量部とすることが好ましい。

【0034】

本発明のパターン形成方法に用いられる保護膜材料にはアミンクエンチャーを含んでもよく、具体的には特開2008 - 111103号公報の段落[0146] ~ [0164]に記載されている。アミンクエンチャーを添加することによって現像後のレジストパターンの矩形性を向上させることができる。酸発生剤とアミンクエンチャーを併用することによってレジストパターンのLWRを低減させることができる。なお、アミンクエンチャーの添加量は、ベース樹脂100質量部に対し0 ~ 2質量部が好ましく、配合する場合は0.1 ~ 1質量部とすることが好ましい。

【0035】

本発明のレジスト保護膜材料には特開2008 - 111103号公報の段落[0165] ~ [0166]に記載の界面活性剤を添加することができる。

上記界面活性剤の配合量は、保護膜用ベース樹脂100質量部に対して0.0001 ~ 10質量部、特に0.001 ~ 5質量部が好適である。

【0036】

本発明のパターン形成方法に用いるフォトレジスト材料としては化学増幅型ポジ型レジスト材料であり、例えば特開2010 - 237661号公報中、段落[0041]、[化22]に記載の式(7)で示されるカルボキシル基が酸不安定基で置換された繰り返し単位e、及び/又はヒドロキシ基が酸不安定基で置換された繰り返し単位fを有していることが好ましい。更には、段落[0038]、[化21]に記載の酸発生剤が主鎖に結合した繰り返し単位を有することによってエッジラフネス(LWR)を低減させることができ

10

20

30

40

50

る。

【0037】

レジスト材料に用いられるベース樹脂としての高分子化合物は、GPCによるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~500,000、好ましくは2,000~30,000であるのが望ましい。重量平均分子量が1,000以上であれば、レジスト材料が耐熱性に優れるものとなり、500,000以下であれば、アルカリ溶解性が低下することもなく、パターン形成後に裾引き現象が生じることもない。

【0038】

更に、レジスト材料に用いられる高分子化合物においては、多成分共重合体の分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりする。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は1.0~2.0、特に1.0~1.5と狭分散であることが好ましい。

10

【0039】

次に、本発明のレジスト保護膜材料を用いたパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は、少なくとも、基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、該フォトレジスト膜の上に、前記本発明のレジスト保護膜材料を用いてレジスト保護膜を形成する工程と、露光する工程と、現像液を用いて現像する工程とを含む。

20

【0040】

まず、基板上にフォトレジスト膜を形成する。

成膜方法としては、例えば、スピコート法などが挙げられる。この時、フォトレジスト膜材料のスピコーティングにおけるディスペンス量を削減するために、フォトレジスト溶媒あるいはフォトレジスト溶媒と混用する溶液で基板を塗らした状態でフォトレジスト膜材料をディスペンスし、スピコートするのが好ましい(例えば、特開平9-246173号公報参照)。これにより、フォトレジスト膜材料の溶液の基板への広がりが改善され、フォトレジスト膜材料のディスペンス量を削減できる。

レジスト膜の膜厚は5~500nm、特に10~300nmとすることが好ましい。

【0041】

30

次に、フォトレジスト膜の上に、本発明のレジスト保護膜材料を用いてレジスト保護膜を形成する。

成膜方法としては、例えば、スピコート法などが挙げられる。レジスト保護膜材料のスピコートにおいても、前述のフォトレジスト膜と同様のプロセスが採用でき、レジスト保護膜材料の塗布前にフォトレジスト膜の表面を溶媒で塗らしてからレジスト保護膜材料を塗布してもよい。形成するレジスト保護膜の膜厚は2~200nm、特に5~50nmとすることが好ましい。フォトレジスト膜の表面を溶媒で塗らすには回転塗布法、ペーパープライム法が挙げられるが、回転塗布法がより好ましく用いられる。この時用いる溶媒としては、前述のフォトレジスト膜を溶解させないエーテル系溶媒を主とし、場合によっては高級アルコールを混合させるのがより好ましい。

40

【0042】

本発明のレジスト保護膜のアルカリ溶解速度は、3nm/s以上の溶解速度であることが好ましく、より好ましくは5nm/s以上の溶解速度である。

【0043】

レジスト膜上に保護膜を形成した後に露光を行う。露光における波長は3~15nmの範囲、又は露光に電子線を用いることができる。

露光時の環境としては、EUV、EB共に真空中であることが好ましい。

露光後、必要に応じてベーク(ポストエクスポージャーベーク;PEB)を行い、現像を行う。

現像工程では、例えば、アルカリ現像液で3~300秒間現像を行う。アルカリ現像液

50

としては2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられている。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液の代わりにテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いることもできる。

この場合、現像工程において、アルカリ現像液を用いて現像し、前記フォトリソ膜にレジストパターンを形成すると同時に、フォトリソ膜上のレジスト保護膜の剥離を行うのが好ましい。このようにすれば、従来装置に剥離装置を増設することなく、より簡便にレジスト保護膜の剥離を行うことができる。

なお、上記工程に加え、エッチング工程、レジスト除去工程、洗浄工程等のその他の各種工程が行われてもよい。

【実施例】

【0044】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

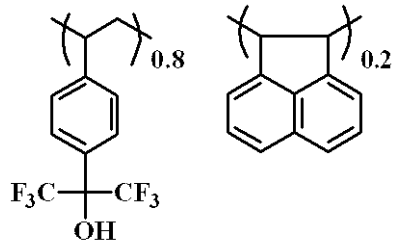
【0045】

[実施例、比較例]

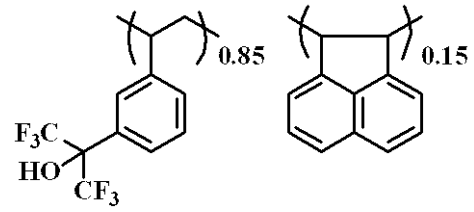
保護膜用の1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール基を有するスチレンに由来する繰り返し単位とアセナフチレン類に由来する繰り返し単位を有する高分子化合物としては、以下に示す材料を用いた。

【0046】

【化6】

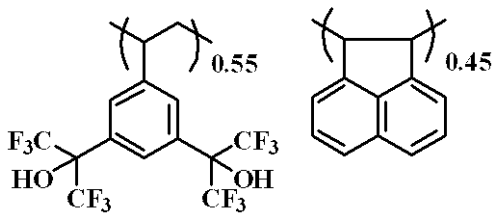


保護膜用ポリマー1
Mw 7,800
Mw/Mn 1.66

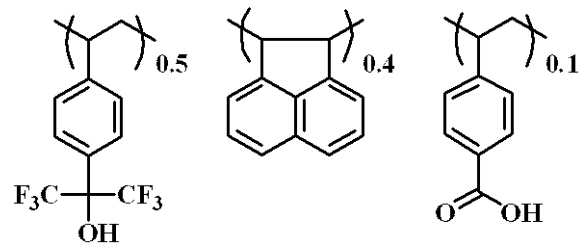


保護膜用ポリマー2
Mw 8,500
Mw/Mn 1.69

10

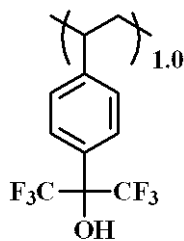


保護膜用ポリマー3
Mw 7,980
Mw/Mn 1.84

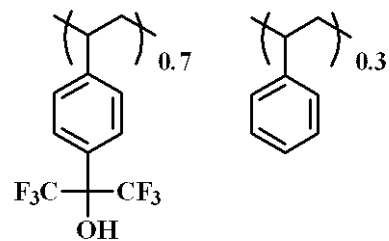


保護膜用ポリマー4
Mw 9,100
Mw/Mn 1.89

20

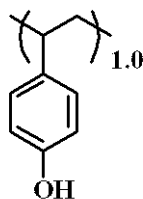


比較保護膜用ポリマー1
Mw 7,800
Mw/Mn 1.66



比較保護膜用ポリマー2
Mw 7,860
Mw/Mn 1.62

30



比較保護膜用ポリマー3
Mw 8,100
Mw/Mn 1.72

40

【0047】

下記表1に示す添加化合物及び溶媒を混合し、下記表1に示す組成のレジスト保護膜溶

50

液TC-1~12、比較TC-1~4を作製した。比較TC-3は、比較保護膜用ポリマー3がジソペンチルエーテルに溶解しなかった。

【0048】

【表1】

レジスト保護膜溶液	ベース材料 (質量部)	添加剤 (質量部)	溶媒 (質量部)
TC-1	保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(550)
TC-2	保護膜用ポリマー2 (10)	—	ジソペンチルエーテル(550)
TC-3	保護膜用ポリマー3 (10)	—	ジソペンチルエーテル(550)
TC-4	保護膜用ポリマー4 (10)	—	ジソペンチルエーテル(550)
TC-5	保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(400) 4-メチル-2-ペンタノール(200)
TC-6	保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(500) 2-メチル-1-ブタノール(100)
TC-7	保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(500) 3-メチル-3-ペンタノール(100)
TC-8	保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(500) 2-メチル-2-ペンタノール(100)
TC-9	保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(500) 2-メチル-3-ペンタノール(100)
TC-10	保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(400) 3-メチル-2-ペンタノール(200)
TC-11	保護膜用ポリマー1 (10)	トリ-n-オクチルアミン (0.01)	ジソペンチルエーテル(550)
TC-12	保護膜用ポリマー1 (10)	1-アミノピレン (0.01)	ジソペンチルエーテル(550)
比較TC-1	比較保護膜用ポリマー1 (10)	—	ジソペンチルエーテル(550)
比較TC-2	比較保護膜用ポリマー2 (10)	—	ジソペンチルエーテル(550)
比較TC-3	比較保護膜用ポリマー3 (10)	—	ジソペンチルエーテル(550)
比較TC-4	比較保護膜用ポリマー3 (10)	—	4-メチル-2-ペンタノール(700)

【0049】

シリコン基板の上にレジスト保護膜溶液TC-1~12、比較TC-1、2、4をスピコートし、100℃で60秒間ベークして、20nm膜厚のレジスト保護膜(TC-1~12、比較TC-1、2、4)を形成した。

次に、上記方法でレジスト保護膜を形成したシリコン基板を用いて、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間現像し、現像後のレジスト保護膜の膜厚を測定した。その結果を下記表2に示す。現像後、レジスト保護膜は全て溶解していることが確認された。

【0050】

10

20

30

40

【表 2】

レジスト保護膜	現像後の膜厚(nm)
TC-1	0
TC-2	0
TC-3	0
TC-4	0
TC-5	0
TC-6	0
TC-7	0
TC-8	0
TC-9	0
TC-10	0
TC-11	0
TC-12	0
比較TC-1	0
比較TC-2	0
比較TC-4	0

10

20

【0051】

Si基板上に形成した膜厚20nmのTC-1、比較TC-1、比較TC-2、比較TC-4の分光特性をJ.A.Wooliam(株)製の分光エリブソメトリVUV-VA SE400で測定した。結果を図1~4に示す。

30

TC-1は波長150~230nmにおいて20%以上の吸収を有する。一方、比較TC-1、比較TC-2の保護膜は波長200nm以上の吸収が少なく、20%以下の吸収となっている。比較TC-4の保護膜は実施例1と同じ波長150~230nmにおいて20%以上の吸収を有するが、レジスト膜にダメージを与えないエーテル系溶媒に不溶である。

【0052】

Si基板上に形成した膜厚20nmのTC-1の2.38質量%のTMAH水溶液のアルカリ溶解速度を、リソテックジャパン(株)製RDA-800を用いて測定した。結果は157nm/sであった。

40

【0053】

EUV露光評価

フォトリソ材料としては、信越化学工業(株)製EUVレジスト材料SEVR-140を用いた。200℃でベーク後、100℃で90秒間ヘキサメチルジシラザン(HMDS)ペーパープライム処理した直径300mmのSiウエハー上にレジスト材料を塗布し、105℃で60秒間ベークして膜厚50nmのレジスト膜を作製した。保護膜を形成する場合は、レジスト膜上に保護膜溶液を塗布し、100℃で60秒間ベークして20nm膜厚の保護膜を形成した。これをASML社製EUVスキャナーNXE3100(NA0.25、0.8、通常照明)で、1ショット26mm×33mmの面積で34nmラ

50

インアンドスペースパターンが1：1になっている露光量でウエハー全面を露光し、95で60秒間ベーク（PEB）を行い、2.38質量%のTMAH水溶液で30秒間現像した。ショット内50点のラインアンドスペースのライン寸法を測長SEMで測定し、ショット内寸法の最大と最小の寸法差を求めた。この場合、O O Bの影響が大きい程ショット内寸法差が大きくなる。ショット中心のエッジラフネス（LWR）も同時に測定した。その結果を下記表3に示す。

【0054】

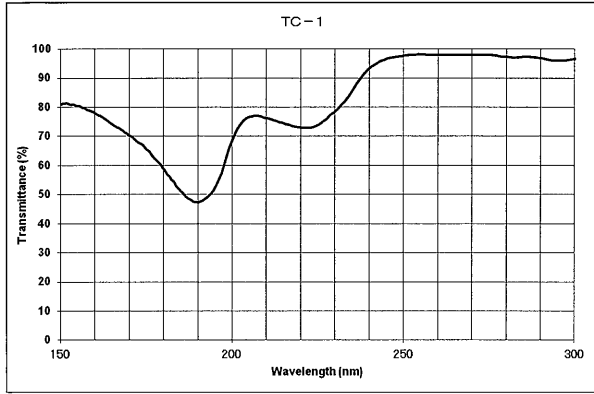
【表3】

	レジスト名	保護膜	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	ショット内寸法差 (nm)
実施例1	SEVR-140	TC-1	15.27	5.28	1.79
実施例2	SEVR-140	TC-2	15.33	5.21	1.80
実施例3	SEVR-140	TC-3	15.55	5.21	1.71
実施例4	SEVR-140	TC-4	14.06	5.20	1.72
実施例5	SEVR-140	TC-5	15.11	5.28	1.80
実施例6	SEVR-140	TC-6	15.11	5.29	1.80
実施例7	SEVR-140	TC-7	15.20	5.21	1.81
実施例8	SEVR-140	TC-8	15.18	5.21	1.79
実施例9	SEVR-140	TC-9	15.24	5.28	1.80
実施例10	SEVR-140	TC-10	15.21	5.28	1.78
実施例11	SEVR-140	TC-11	15.30	5.11	1.73
実施例12	SEVR-140	TC-12	15.33	5.19	1.71
比較例1	SEVR-140	比較TC-1	16.08	5.12	1.89
比較例2	SEVR-140	比較TC-2	15.31	5.31	1.86
比較例3	SEVR-140	比較TC-4	13.49	5.53	2.07
比較例4	SEVR-140	-	13.28	5.11	1.94

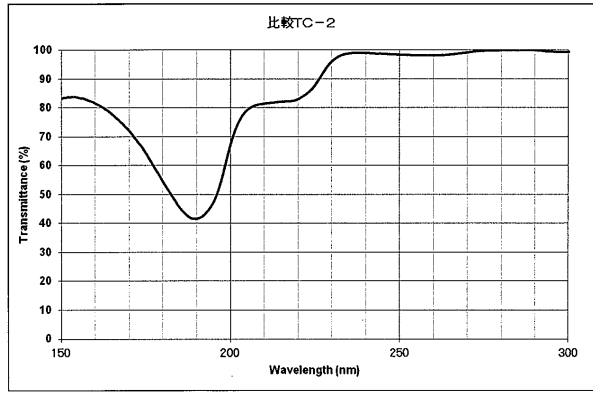
【0055】

本発明の保護膜を適用することによって、ショット内寸法差を小さくすることができる。比較TC-1、比較TC-2よりも本発明の保護膜はショット内寸法差が小さく、感度の低下が少ない。感度の低下は保護膜のEUV光の吸収によるものであり、アセナフチレンの共重合によってEUV光における透明性を上げることができている。比較TC-2のようにスチレンの共重合によってもEUV光の透明性を上げて感度の低下を抑えることができるが、スチレンの共重合は波長200nm以上の吸収を上げることがないためにO O Bを遮断する効果が小さく、ショット内寸法差が大きい。比較TC-4は、O O Bを遮断する効果が高いが、エーテル系溶媒に溶解しないために、レジストパターンへのダメージが大きくこれによってLWRが大きくなり、ショット内寸法も劣化した。

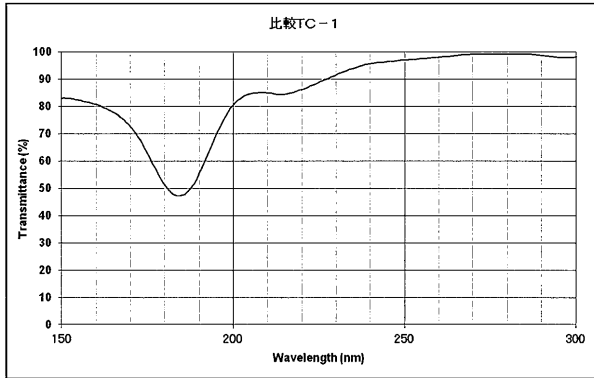
【 図 1 】



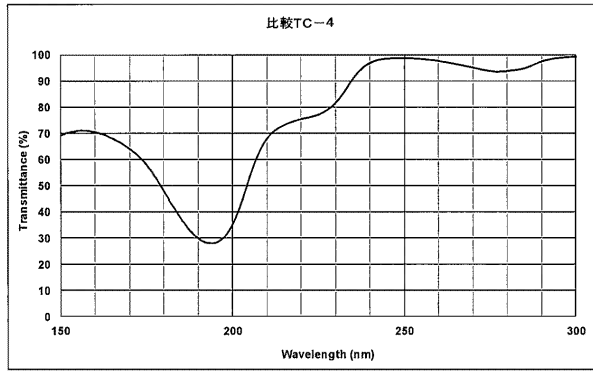
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 212/14
C 0 8 F 232/08

(72)発明者 畠山 潤
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
(72)発明者 金 賢友
大韓民国京畿道水原市霊通区梅灘洞416 三星電子株式会社内

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 特開2015-025880(JP,A)
特開2014-081496(JP,A)
特開2014-067012(JP,A)
特開2013-164588(JP,A)
国際公開第2014/133048(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
G 0 3 F 7 / 1 1
C 0 8 F 2 1 2 / 1 4
C 0 8 F 2 3 2 / 0 8
G 0 3 F 7 / 0 0 4
H 0 1 L 2 1 / 0 2 7