

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4687893号
(P4687893)

(45) 発行日 平成23年5月25日(2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

(51) Int. Cl. F I
GO3F 7/11 (2006.01) GO3F 7/11 501
HO1L 21/027 (2006.01) HO1L 21/30 575

請求項の数 8 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2005-335255 (P2005-335255)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成17年11月21日(2005.11.21)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-140228 (P2007-140228A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成19年6月7日(2007.6.7)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成19年11月29日(2007.11.29)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	島山 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

最終頁に続く

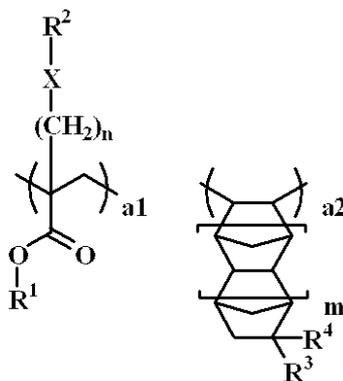
(54) 【発明の名称】 レジスト保護膜材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記繰り返し単位 a 1 又は a 2 で示されるフルオロアルキル基とアルキル基の両方を有する繰り返し単位を含む高分子化合物を用いることを特徴とする液浸リソグラフィ用レジスト保護膜材料。

【化1】



(式中、R¹、R²のいずれか一方は炭素数1~20のアルキル基であり、他方は炭素数1~20のフッ素化されたアルキル基である。R³、R⁴のいずれか一方は炭素数1~20のアルキル基であり、他方は炭素数1~20のフッ素化されたアルキル基であり、エステル

基及び/又はエーテル基を含んでいてもよい。Xは - C (= O) - 、 - O - 、 - O - C (= O) - であり、nは0～3の整数、mは0又は1である。)

【請求項2】

高分子化合物が、更にアルカリ溶解性の繰り返し単位を含む請求項1記載のレジスト保護膜材料。

【請求項3】

アルカリ溶解性の繰り返し単位が、カルボキシル基又は - フルオロアルコールを有する繰り返し単位である請求項2記載のレジスト保護膜材料。

【請求項4】

更に、上記高分子化合物を溶解する溶媒を含有する請求項1、2又は3記載のレジスト保護膜材料。

10

【請求項5】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層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、上記レジスト上層膜材料として請求項1乃至4のいずれか1項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6】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として請求項1乃至4のいずれか1項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。

20

【請求項7】

液浸リソグラフィーが、180～250nmの範囲の露光波長を用い、投影レンズとウエハーの間に水を挿入させたものである請求項6記載のパターン形成方法。

【請求項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上層膜材料の保護膜の剥離とを同時に行う請求項5、6又は7記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工、特に波長193nmのArFエキシマレーザーを光源とし、投影レンズとウエハーの間に水を挿入する液浸フォトリソグラフィーにおいて、フォトレジスト層を保護すべくレジスト上層膜材料として用いる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に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LSI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求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。レジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられた。更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)以降の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、10年ほど前からArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィーが本格的に検討されてきた。当初ArFリソグラフィーは180nmノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrFエキシマリソグラフィーは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィーの

40

50

本格適用は90 nmノードからである。更に、NAを0.9にまで高めたレンズと組み合わせ、65 nmノードデバイスの検討が行われている。次の45 nm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157 nmのF₂リソグラフィーが候補に挙げられた。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ヤ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リソグラフィーの先送りと、ArF液浸リソグラフィーの早期導入が提唱された（非特許文献1：Proc. SPIE Vol. 4690 xxix）。

【0003】

ArF液浸リソグラフィーにおいて、投影レンズとウエハーの間に水を含浸させることが提案されている。193 nmにおける水の屈折率は1.44であり、NA1.0以上のレンズを使ってもパターン形成が可能で、理論上はNAを1.44にまで上げることができる。NAの向上分だけ解像力が向上し、NA1.2以上のレンズと強い超解像技術の組み合わせで45 nmノードの可能性が示されている（非特許文献2：Proc. SPIE Vol. 5040 p724）。

【0004】

ここで、レジスト膜の上に水が存在することによる様々な問題が指摘された。発生した酸や、クエンチャーとしてレジスト膜に添加されているアミン化合物が水に溶解してしまうことによる形状変化や、膨潤によるパターン倒れなどである。そのため、レジスト膜と水との間に保護膜を設けることが有効であることが提案されている（非特許文献3：2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography）。

【0005】

レジスト上層の保護膜は、今まで反射防止膜として検討された経緯がある。例えば、特許文献1～3：特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開昭60-38821号公報に示されるARCOR法などである。ARCOR法はレジスト膜上に透明な反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、その簡便な方法で微細かつ高精度及び合わせ精度の高いパターンを形成する方法である。反射防止膜として低屈折率材料のパーフルオロアルキル化合物（パーフルオロアルキルポリエーテル、パーフルオロアルキルアミン）を用いると、レジスト膜-反射防止膜界面の反射光を大幅に低減し、寸法精度が向上する。フッ素系の材料としては、前述の材料以外に特許文献4：特開平5-74700号公報に示されるパーフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）-テトラフルオロエチレン共重合体、パーフルオロ（アリルビニルエーテル）、パーフルオロブテニルビニルエーテルの環化重合体などの非晶質ポリマーなどが提案されている。

【0006】

しかし、上記パーフルオロアルキル化合物は、有機物との相溶性が低いことから、塗布膜厚を制御するための希釈液にはフロンなどが用いられているが、周知の通りフロンは現在環境保全の観点からその使用が問題となっている。また、上記化合物は均一な成膜性に問題があり、反射防止膜としては十分であるとはいえなかった。また、フォトレジスト膜の現像前に、反射防止膜をフロンの剥離しなければならなかった。そのため、従来装置に反射防止膜剥離用のシステムの増設をしなければならない、フロン系溶剤のコストがかなりかさむなど実用面でのデメリットが大きかった。

【0007】

従来装置に増設無しで反射防止膜の剥離を行おうとすると、現像ユニットを使って剥離を行うのが最も望ましい。フォトレジストの現像ユニットで用いられる溶液は、現像液であるアルカリ水溶液と、リンス液である純水であるので、これらの溶液で容易に剥離できる反射防止膜材料が望ましいといえる。そのため、数多くの水溶性の反射防止膜材料及びこれらを用いるパターン形成方法が提案された。例えば、特許文献5,6：特開平6-2

10

20

30

40

50

73926号公報、特許第2803549号公報などである。

【0008】

ところが、水溶性保護膜は、露光中に水に溶解してしまうので液浸リソグラフィーには用いることができない。一方で、非水溶性のフッ素系ポリマーは特殊なフロン系の剥離剤が必要であるということとフロン系溶媒専用の剥離カップが必要という問題があり、非水溶性で、簡便に剥離可能なレジスト保護膜が求められていた。

【0009】

ここで、ヘキサフルオロアルコールをペンダントしたメタクリレートをベースにする現像液可溶性トップコートが提案されている(非特許文献4: J. Photopolym. Sci. and Technol. Vol. 18 No. 5 p615 (2005))。このものはTgが150と高く、アルカリ溶解性も高く、レジスト膜との相性も良好である。

露光機のスキャンスピードを上げるためには、水に接触するフォトレジスト保護膜の滑水性を上げる必要がある。滑水性を上げるには、単に撥水性を上げるだけではなく、異種の撥水性基を組み合わせ、マイクロドメイン構造を形成することが効果的であると報告されている。例えば、シロキサンをグラフトしたフッ素樹脂などは非常に優れた滑水性を示す(非特許文献5: XXIV FATIPEC Congress Book., Vol. B, p15-38 (1997))。このものは、フッ素樹脂単独、シリコン樹脂単独よりも優れた滑水性であり、TEM観察により、10~20nmのドメイン構造を形成していることが示されている(非特許文献6: Progress in Organic Coatings, 31, p97-104 (1997))。

【0010】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 4690 xxix

【非特許文献2】Proc. SPIE Vol. 5040 p724

【非特許文献3】2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography

【非特許文献4】J. Photopolym. Sci. and Technol. Vol. 18 No. 5 p615 (2005)

【非特許文献5】XXIV FATIPEC Congress Book., Vol. B, p15-38 (1997)

【非特許文献6】Progress in Organic Coatings, 31, p97-104 (1997)

【特許文献1】特開昭62-62520号公報

【特許文献2】特開昭62-62521号公報

【特許文献3】特開昭60-38821号公報

【特許文献4】特開平5-74700号公報

【特許文献5】特開平6-273926号公報

【特許文献6】特許第2803549号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、良好な液浸リソグラフィーを可能とし、しかもフォトレジスト層の現像時に同時に除することができて、優れたプロセス適用性を有する液浸リソグラフィー用レジスト保護膜材料、及びこのような材料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。

【課題を解決するための手段】

【0012】

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、疎水性基としてフルオロアルキル基とアルキル基の両方を有する繰り返し単位によって、滑水性が非常に高いフ

10

20

30

40

50

オトレジスト保護膜材料として有望であることを見出した。

【0013】

即ち、上記非特許文献6によると、フルオロアルキル基のフッ素原子は水分子の水素原子と弱く結合する。一方、アルキル基は水分子の酸素と結合する。分子軌道法による計算では、フルオロアルキル基と水によるフッ素 - 水素結合距離は0.187 nmであり、アルキル基 - 水による水素 - 酸素結合距離0.252 nmよりも短く、フルオロアルキル基の方がアルキル基よりも水分子と短い結合距離にすることが示されている。水分子との結合距離が短いと、滑水性が低下することになり、好ましくない。ここでは、フルオロアルキル基とアルキル基とでは、水分子集合体への配向角度が示され、それぞれの配向角度が異なることが示されている。

10

【0014】

これに対し、本発明者らは、水への結合距離を長くするために、フルオロアルキル基とアルキル基の両方を撥水性基として用いることを試みた(特願2005-301197号)。ここで、フルオロアルキル基を持つポリマーと、アルキル基を持つポリマーとのブレンド、あるいはフルオロアルキル基を有する繰り返し単位とアルキル基を有する繰り返し単位との共重合によって、今までにない高い滑水性を得ることができたものである。フルオロアルキル基とアルキル基とが共存すると、それぞれに対する水の最適な配向位置が異なるために、撥水性基と水との間に斥力が働き、水との結合距離が長くなることによって高い滑水性を得ることができたと考えられる。

20

【0015】

更に本発明においては、1分子中にフルオロアルキル基とアルキル基の両方を存在させることによって水との斥力を更に増大させる効果が達成され、これによって今までにない程の優れた滑水性を有する液浸リソグラフィ用の保護膜を得ることができ、本発明を完成させたのである。

【0016】

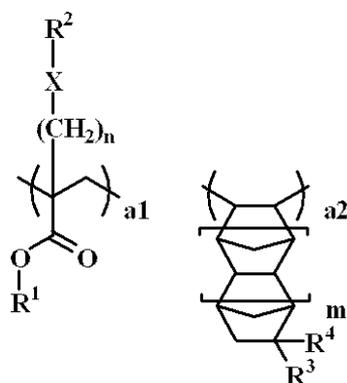
従って、本発明は、下記レジスト保護膜材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1:

下記繰り返し単位 a1 又は a2 で示されるフルオロアルキル基とアルキル基の両方を有する繰り返し単位を含む高分子化合物を用いることを特徴とする液浸リソグラフィ用レジスト保護膜材料。

30

【化1】



40

(式中、 R^1 、 R^2 のいずれか一方は炭素数1~20のアルキル基であり、他方は炭素数1~20のフッ素化されたアルキル基である。 R^3 、 R^4 のいずれか一方は炭素数1~20のアルキル基であり、他方は炭素数1~20のフッ素化されたアルキル基であり、エステル基及び/又はエーテル基を含んでもよい。 X は $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ であり、 n は0~3の整数、 m は0又は1である。)

請求項2:

高分子化合物が、更にアルカリ溶解性の繰り返し単位を含む請求項1記載のレジスト保護膜材料。

50

請求項 3 :

アルカリ溶解性の繰り返し単位が、カルボキシル基又は -フルオロアルコールを有する繰り返し単位である請求項 2 記載のレジスト保護膜材料。

請求項 4 :

更に、上記高分子化合物を溶解する溶媒を含有する請求項 1、2 又は 3 記載のレジスト保護膜材料。

請求項 5 :

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層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、上記レジスト上層膜材料として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項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。

10

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上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項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 :

液浸リソグラフィーが、180 ~ 250 nm の範囲の露光波長を用い、投影レンズとウエハーの間に水を挿入させたものである請求項 6 記載のパターン形成方法。

請求項 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上層膜材料の保護膜の剥離とを同時に行う請求項 5、6 又は 7 記載のパターン形成方法。

20

【発明の効果】

【0017】

本発明の液浸リソグラフィーによるパターン形成方法は、レジスト膜上に形成されるレジスト保護膜が、非水溶性でアルカリ水溶液（アルカリ現像液）に溶解可能であり、しかも滑水性に優れ、レジスト膜とミキシングしないものであるため、良好な液浸リソグラフィーを行うことができ、またアルカリ現像時にレジスト膜の現像と保護膜の除去とを同時に一括して行うことができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

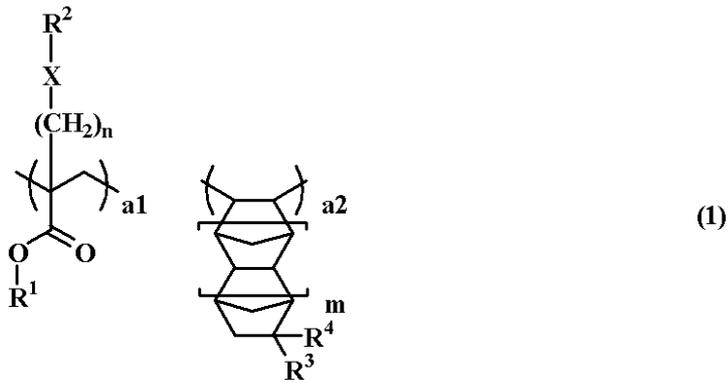
本発明のレジスト保護膜材料は、特に、ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として用いられるもので、疎水性基として 1 つの繰り返し単位内にフルオロアルキル基とアルキル基の両方を有する高分子化合物を添加してなるものである。

【0019】

ここで、フルオロアルキル基とアルキル基を有する繰り返し単位は、下記式(1)の繰り返し単位 a 1 又は a 2 で示すことができる。

40

【化 2】



10

【 0 0 2 0 】

ここで、式中、 R^1 、 R^2 のいずれか一方は炭素数 1 ~ 20、特に 2 ~ 16 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、他方は炭素数 1 ~ 20、特に 2 ~ 16 の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^3 、 R^4 のいずれか一方は炭素数 1 ~ 20、特に 2 ~ 16 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、他方は炭素数 1 ~ 20、特に 2 ~ 16 の直鎖状、分岐状又は環状のフッ素化されたアルキル基であり、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ という態様でエステル基及び/又はエーテル基を含んでいてもよい。 X は $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、又は $-O-C(=O)-$ であり、 n は 0 ~ 3 の整数、 m は 0 又は 1 である。

20

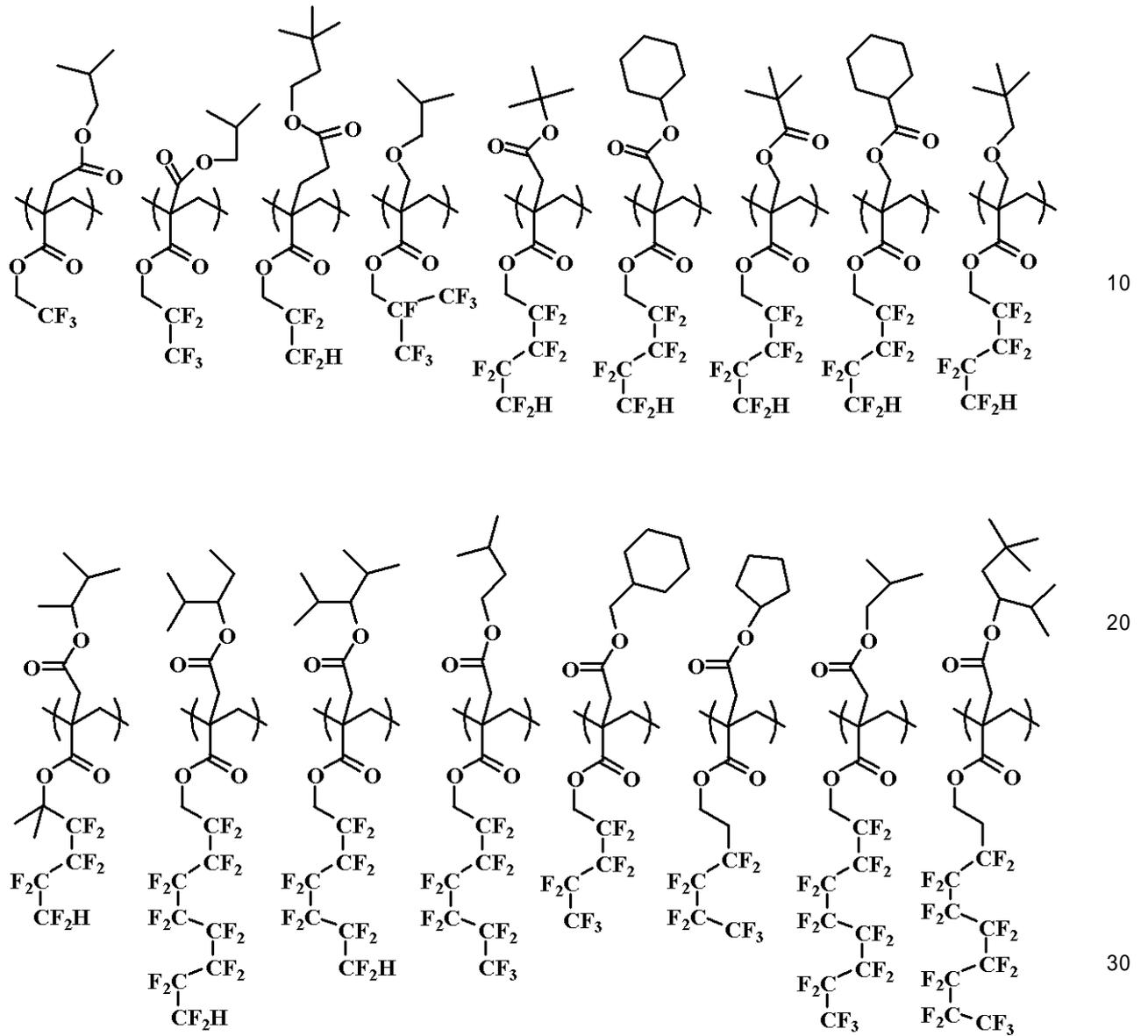
【 0 0 2 1 】

繰り返し単位 a_1 は、具体的には下記に例示することができる。

ここでは、 R^1 がフルオロアルキル基、 R^2 がアルキル基の例を示したが、必ずしもこの通りでなく、 R^1 がアルキル基、 R^2 がフルオロアルキル基であってもよい。

【 0 0 2 2 】

【化 3】



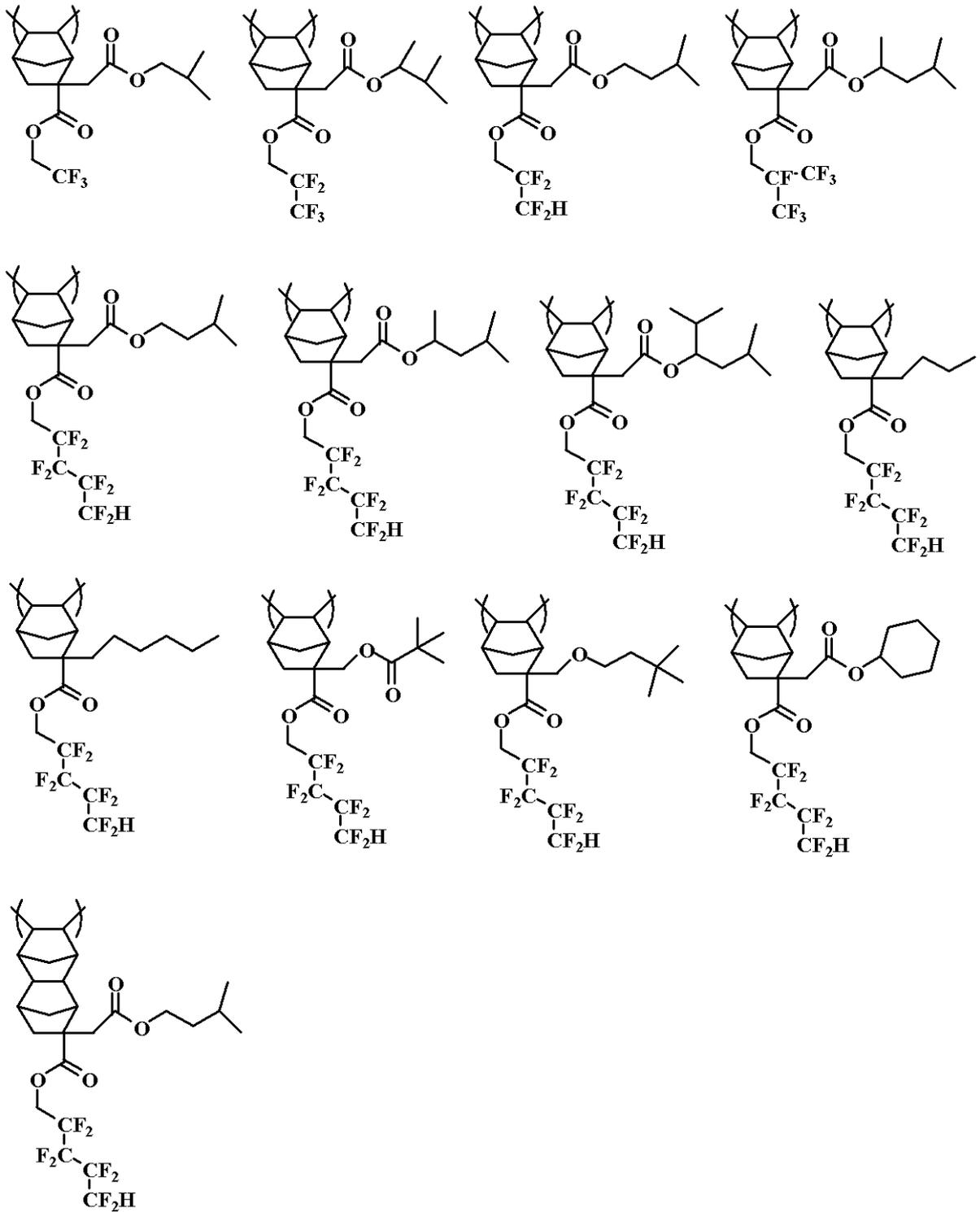
【 0 0 2 3 】

繰り返し単位 a 2 は、具体的には下記に例示することができる。

ここでも、 R^3 がフルオロアルキル基、 R^4 がアルキル基の例を示したが、必ずしもこの通りでなく、 R^3 がアルキル基、 R^4 がフルオロアルキル基であってもよい。

【 0 0 2 4 】

【化 4】



10

20

30

40

【0025】

本発明のレジスト保護膜材料は、フルオロアルキル基とアルキル基の両方を1分子中に含む繰り返し単位として含むことを必須とする。このレジスト保護膜は、露光、ポストエクスポージャーバーク(P E B)後、剥離を行う。この場合、有機溶媒で剥離してもよいが、アルカリ溶解性によって現像時に剥離してもよい。アルカリ溶解性のためには、a 1及び/又はa 2の繰り返し単位にアルカリ溶解性の繰り返し単位bを共重合して含有させる必要がある。

【0026】

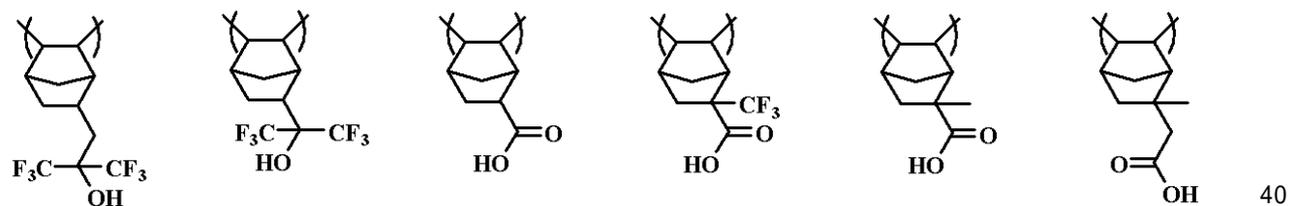
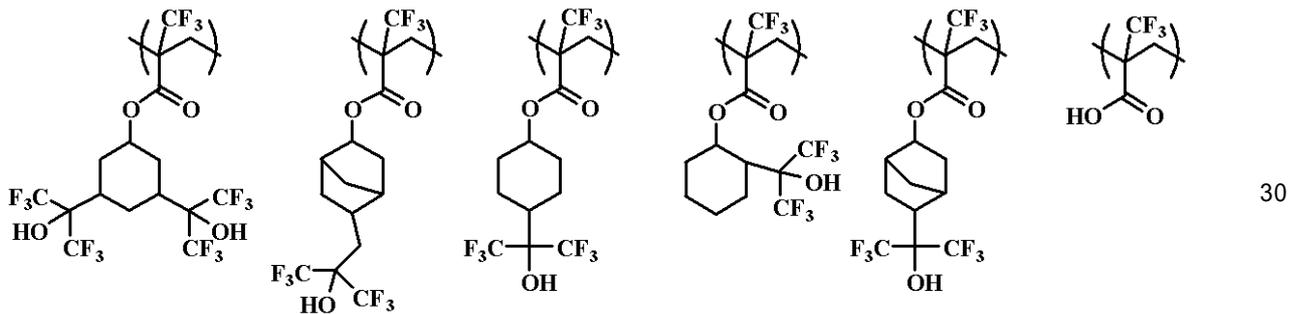
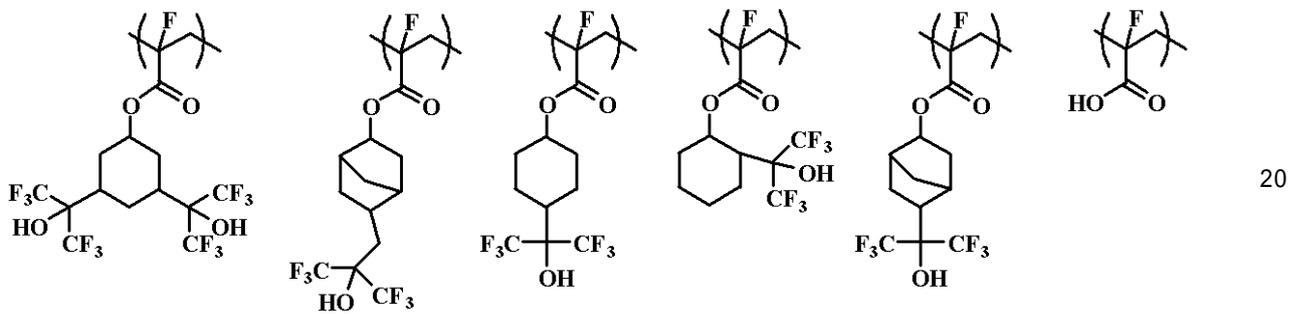
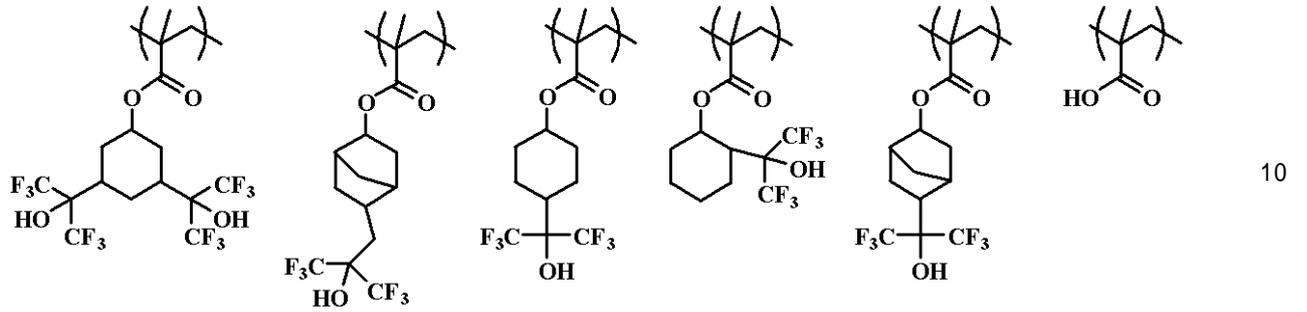
ここで、a 1及び/又はa 2と共重合するアルカリ溶解性を得るための溶解性基について示す。アルカリ溶解性基としては、フェノール基、スルホ基、カルボキシル基、 -フ

50

ルオロアルコール等が挙げられ、これらの中ではカルボキシル基と -フルオロアルコールを好ましく用いることができる。カルボキシル基あるいは -フルオロアルコールを有する繰り返し単位としては、具体的には下記に例示することができる。

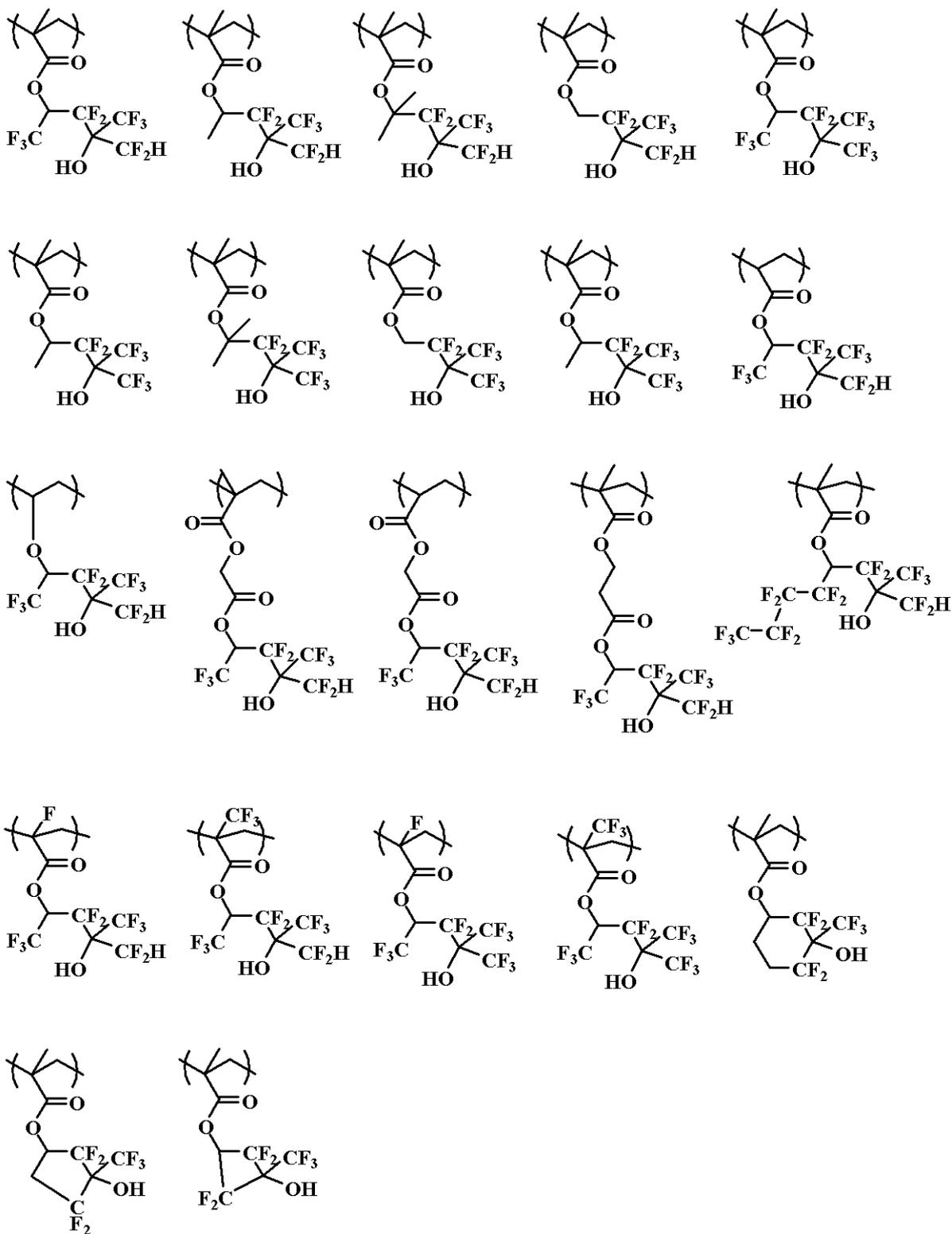
【 0 0 2 7 】

【 化 5 】



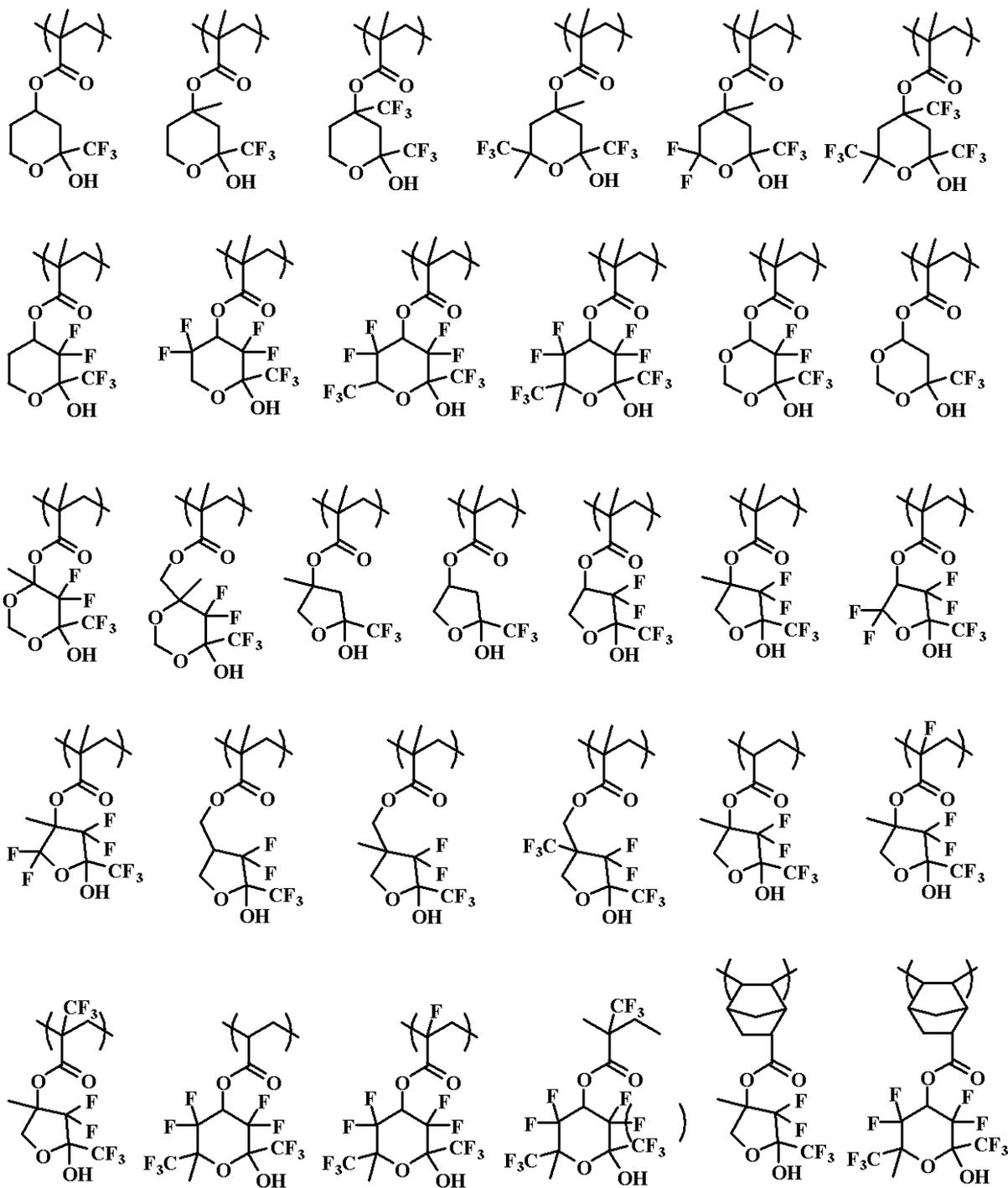
【 0 0 2 8 】

【化 6】



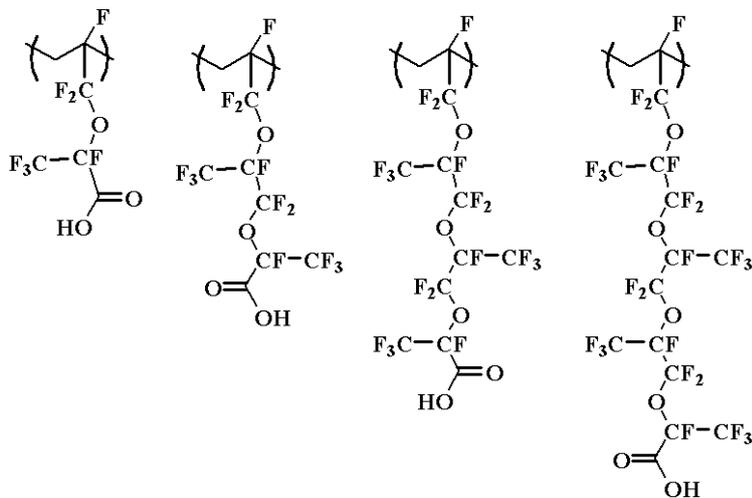
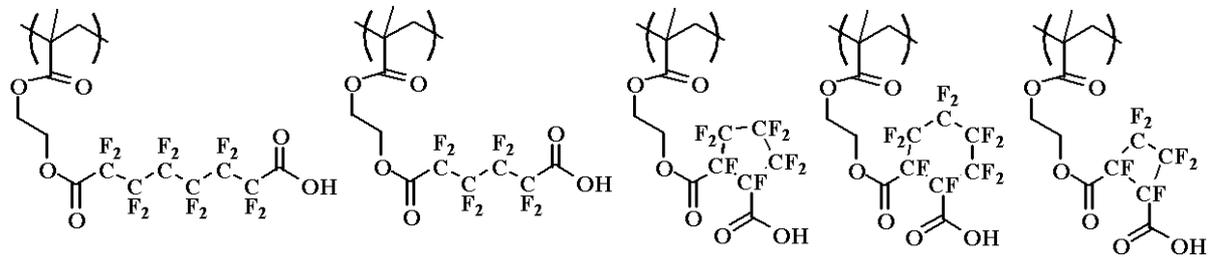
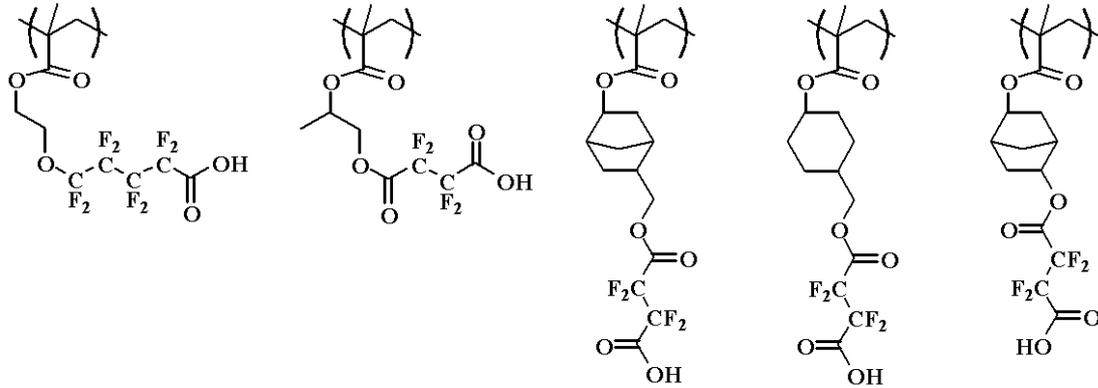
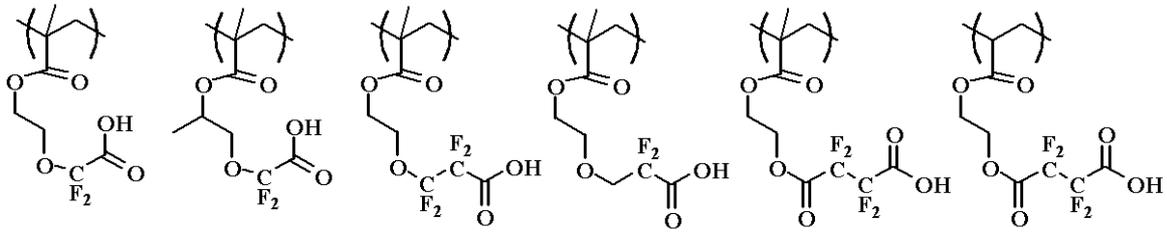
【 0 0 2 9 】

【化7】



【0030】

【化 8】



【 0 0 3 1 】

この場合、式(1)の撥水性の繰り返し単位 a 1、a 2 とアルカリ溶解性の繰り返し単位 b を共重合させた高分子化合物の水への溶解速度が 0.1 (オンゲストローム) / s 以下、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からなる現像液の溶解速度が 300 / s 以上のレジスト保護膜を形成することができる。

【 0 0 3 2 】

a 1、a 2 と b との共重合比率は、アルカリ可溶型トップコートの場合は、アルカリ溶解速度の調整によって変動する。この場合の好ましい共重合比率は、0 a 1 0.8、

10

20

30

40

50

0 a 2 0 . 8、0 . 0 3 a 1 + a 2 0 . 8、0 b 0 . 9、より好ましくは0 a 1 0 . 7、0 a 2 0 . 7、0 . 0 5 a 1 + a 2 0 . 6、0 b 0 . 8の範囲である。この場合、 $a_1 + a_2 + b = 1$ であり、 $a_1 + a_2 + b < 1$ の場合、残りの単位は、式(1)の単位 a_1 、 a_2 において、アルキル基又はフルオロアルキル基のみを有する繰り返し単位である。

【0033】

なお、ここで、 $a_1 + a_2 + b = 1$ とは、繰り返し単位 a_1 、 a_2 、 b を含む高分子化合物において、繰り返し単位 a_1 、 a_2 、 b の合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示す。

【0034】

本発明の高分子化合物は、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の重量平均分子量が、1,000~500,000、好ましくは2,000~30,000であることが望ましい。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料とミキシングを起こしたり、水に溶解し易くなったりする。大きすぎるとスピコート後の成膜性に問題が生じたり、アルカリ溶解性が低下したりすることがある。

【0035】

これら高分子化合物の合成は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などによるが、ブロック重合を行う場合、リビングアニオン重合などのリビング重合が有効である。重合方法としては、繰り返し単位 a_1 、 a_2 、 b を得るための不飽和結合を有するモノマーを有機溶剤中、開始剤を加え、加熱重合を行うことにより、高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が例示できる。重合開始剤としては、ラジカル重合においては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、アニオン重合としてはアルキルリチウムが用いられ、その中でも特にsec-ブチルリチウム、n-ブチルリチウムがリビングアニオン重合用開始剤として好ましく用いられる。カチオン重合としては、硫酸、リン酸、塩酸、硝酸、次亜塩素酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸等の酸、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ などのフリーデルクラフツ触媒のほか、 I_2 、 $(C_6H_5)_3CCl$ のようにカチオンを生成し易い物質が使用される。重合温度としては、好ましくは50~80に加熱して重合できる。反応時間としては2~100時間、好ましくは5~20時間である。

【0036】

本発明のレジスト保護膜材料は、上記高分子化合物を溶媒に溶解させて用いることが好ましい。またこの場合、スピコーティング法による成膜性の点から、上記高分子化合物の濃度が0.1~20質量%、特に0.5~10質量%となるように溶媒を使用することが好ましい。

【0037】

用いられる溶媒としては特に限定されないが、レジスト層を溶解させる溶媒は好ましくない。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tert-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

10

20

30

40

50

テート等のエステル類などは好ましくない。

【 0 0 3 8 】

レジスト層を溶解しない溶媒としては、炭素数 4 以上の高級アルコール、トルエン、キシレン、アニソール、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、エーテルなどの非極性溶媒を挙げることができる。特に炭素数 4 以上の高級アルコールが好ましく用いられ、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、シクロペンタノール、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 - ジエチル - 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、シクロヘキサノール、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、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が挙げられる。

10

【 0 0 3 9 】

一方、フッ素系の溶媒もレジスト層を溶解しないので好ましく用いることができる。

このようなフッ素置換された溶媒を例示すると、2 - フルオロアニソール、3 - フルオロアニソール、4 - フルオロアニソール、2, 3 - ジフルオロアニソール、2, 4 - ジフルオロアニソール、2, 5 - ジフルオロアニソール、5, 8 - ジフルオロ - 1, 4 - ベンゾジオキサン、2, 3 - ジフルオロベンジルアルコール、1, 3 - ジフルオロ - 2 - プロパノール、2', 4' - ジフルオロプロピオフェノン、2, 4 - ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル - 3 - ヒドロキシ - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 2 - メチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロブチレート、エチル - 4, 4, 4 - トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル - 3 - (トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、S - エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 7, 7 - ジメチル - 4, 6 - オクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペンタン - 2, 4 - ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 2 - ペンタノン、イソプロピル 4, 4, 4 - トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ (2 - メチル - 3 - オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6 - オクタフルオロ - 2, 4 - ヘキサジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロ - 1 - ペンタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロ - 1 - デカノール、パーフルオロ (2, 5 - ジメチル - 3, 6 - ジオキサニオニック) 酸メチルエステル、2 H - パーフルオロ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサノナン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H - パーフルオロノナン - 1, 2 - ジオール、1 H, 1 H, 9 H - パーフルオロ - 1 - ノナノール、1 H, 1 H - パーフルオロオクタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフルオロオクタノール、2 H - パーフルオロ - 5, 8, 11, 14 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタオ

20

30

40

50

キサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ - 2 , 5 , 8 - トリメチル - 3 , 6 , 9 - トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1 H , 1 H , 2 H , 3 H , 3 H - パーフルオロウンデカン - 1 , 2 - ジオール、トルフルオロブタノール 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 5 - メチル - 2 , 4 - ヘキサンジオン、1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - プロパノール、3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ (1 , 2 - ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ (1 , 3 - ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3 - トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 5 , 5 - ジメチル - 2 , 4 - ヘキサンジオン、1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - メチル - 2 - プロパノール、2 , 2 , 3 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロ - 1 - ブタノール、2 - トリフルオロメチル - 2 - プロパノール、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール、3 , 3 , 3 - トリフルオロ - 1 - プロパノール、4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 1 - ブタノールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0040】

本発明の非水溶性でかつアルカリ可溶性のレジスト保護膜 (上層膜) 材料を使ったパターン形成方法について説明する。まず、フォトリソレジスト層の上に非水溶性でかつアルカリ可溶性のレジスト保護膜 (上層膜) 材料をスピコート法などで成膜する。膜厚は10 ~ 500 nmの範囲が好ましい。露光方法は、レジスト保護膜と投影レンズの間が空気あるいは窒素などの気体であるドライ露光でもよいが、レジスト保護膜と投影レンズ間が液体で満たされている液浸露光でもよい。液浸露光では水が好ましく用いられる。液浸露光において、ウエハー裏面への水の回り込みや、基板からの溶出を防ぐために、ウエハーエッジや裏面のクリーニングの有無、及びそのクリーニング方法は重要である。例えばレジスト保護膜をスピコート後に40 ~ 130 の範囲で10 ~ 300秒ベークすることによって溶媒を揮発させる。レジスト塗布や、ドライ露光の場合は、スピコート時にエッジクリーニングを行うが、液浸露光の場合、親水性の高い基板面が水に接触すると、エッジ部分の基板面に水が残ることがあり、好ましいことではない。そのため、レジスト保護膜のスピコート時にはエッジクリーニングをしない方法が挙げられる。

【0041】

レジスト保護膜を形成後、KrF又はArF液浸リソグラフィーによって水中で露光する。露光後、ポストエクスポジチャーベーク (PEB) を行い、アルカリ現像液で10 ~ 300秒現像を行う。アルカリ現像液は、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おり、本発明のレジスト保護膜の剥離とレジスト膜の現像を同時に行う。PEB前に、レジスト保護膜上に水が残っている場合がある。水が残っている状態でPEBを行うと、水が保護膜を通過し、レジスト中の酸と共沸脱水を起こしてしまい、パターン形成ができなくなる。PEB前に保護膜上の水を完全に除去するため、PEB前のスピンドライ、保護膜表面の乾燥空気や窒素によるパーズ、あるいは露光後のステージ上の水回収ノズル形状や水回収プロセスの最適化などによって、保護膜上の水を乾燥あるいは回収する必要がある。更に、本発明に示される撥水性が高く、滑水性に優れたレジスト保護膜は、水回収性に優れている特徴がある。

【0042】

レジスト材料の種類は、特に限定されない。ポジ型でもネガ型でもよく、通常の炭化水素系の単層レジスト材料でもよく、珪素原子などを含んだバイレイヤーレジスト材料でもよい。KrF露光におけるレジスト材料は、ベース樹脂としてポリヒドロキシスチレン又

10

20

30

40

50

はポリヒドロキシスチレン - (メタ)アクリレート共重合体の、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された重合体が好ましく用いられる。

【0043】

A r F 露光におけるレジスト材料は、ベース樹脂として芳香族を含まない構造が必須であり、具体的にはポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体 - 無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体 - 無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、ノルボルネン誘導体 - マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体 - マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、及びこれらの2つ以上の、あるいはポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体から選択される1種あるいは2種以上の高分子重合体が好ましく用いられる。

10

【実施例】

【0044】

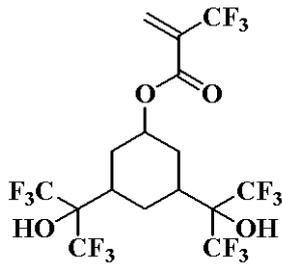
以下、合成例及び実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例中、GPCはゲルパーミエーションクロマトグラフィーであり、ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)を求めた。

また、合成例で使用したモノマー1～16の構造式を下記に示す。

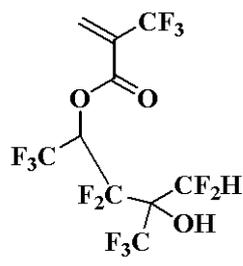
【0045】

20

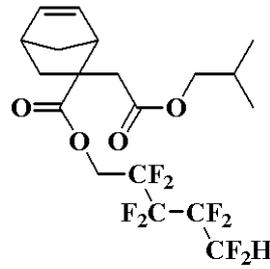
【化 9】



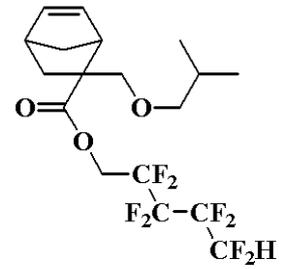
モノマー1



モノマー2

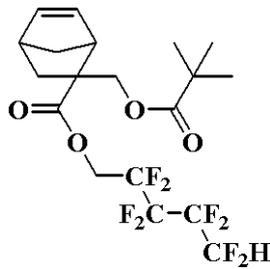


モノマー3

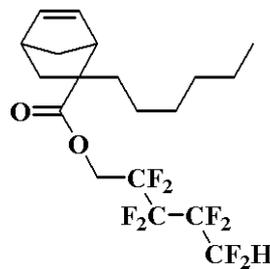


モノマー4

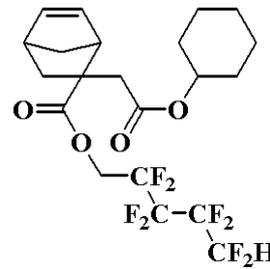
10



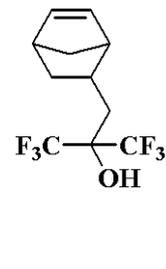
モノマー5



モノマー6

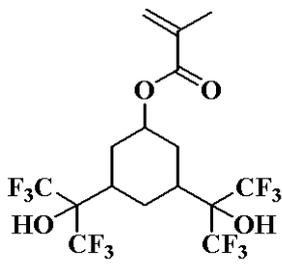


モノマー7

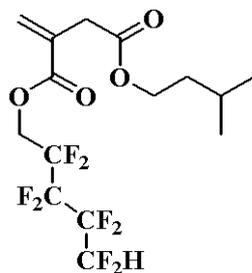


モノマー8

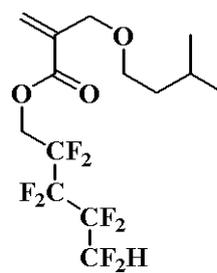
20



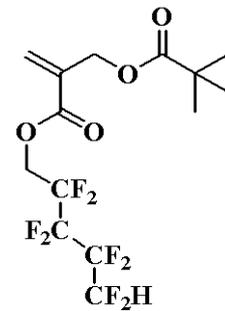
モノマー9



モノマー10

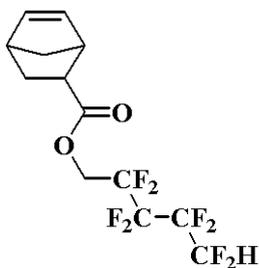


モノマー11

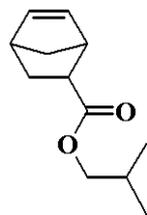


モノマー12

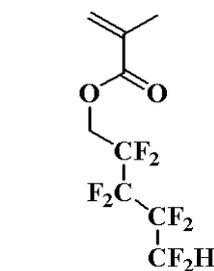
30



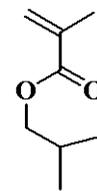
モノマー13



モノマー14



モノマー15



モノマー16

40

【0046】

[合成例1]

200 mLのフラスコにモノマー1を41.5 g、モノマー3を13.9 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は

50

¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 1 とした。

【0047】

[合成例 2]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 41.5 g、モノマー 4 を 13.1 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 2 とした。

【0048】

[合成例 3]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 41.5 g、モノマー 5 を 14.0 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 3 とした。

【0049】

[合成例 4]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 41.5 g、モノマー 6 を 13.1 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 4 とした。

【0050】

[合成例 5]

200 mL のフラスコにモノマー 1 を 41.5 g、モノマー 7 を 9.8 g、モノマー 8 を 2.7 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 5 とした。

【0051】

[合成例 6]

200 mL のフラスコにモノマー 2 を 32.5 g、モノマー 4 を 13.1 g、モノマー 8 を 2.7 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H - NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー 6 とした。

【0052】

[合成例 7]

200 mL のフラスコにモノマー 2 を 32.5 g、モノマー 7 を 9.8 g、モノマー 8 を 5.4 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65 °C まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。

10

20

30

40

50

得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー7とした。

【0053】

[合成例8]

200 mLのフラスコにモノマー2を32.5 g、モノマー3を14.0 g、モノマー8を2.7 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー8とした。

10

【0054】

[合成例9]

200 mLのフラスコにモノマー9を30.0 g、モノマー10を14 g、溶媒としてメタノールを60 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー9とした。

【0055】

[合成例10]

200 mLのフラスコにモノマー9を30.0 g、モノマー11を13.6 g、溶媒としてメタノールを60 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー10とした。

20

【0056】

[合成例11]

200 mLのフラスコにモノマー9を30.0 g、モノマー12を14.5 g、溶媒としてメタノールを60 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー11とした。

30

【0057】

[比較合成例1]

200 mLのフラスコにモノマー1を41.5 g、モノマー13を10.5 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、分子量はGPCで確認し、比較例ポリマー1とした。

40

【0058】

[比較合成例2]

200 mLのフラスコにモノマー1を41.5 g、モノマー14を5.8 g、溶媒としてメタノールを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は¹

50

^1H -NMR、分子量はGPCで確認し、比較例ポリマー2とした。

【0059】

[比較合成例3]

200 mLのフラスコにモノマー9を30.0 g、モノマー15を9.0 g、モノマー13を5.0 g、溶媒としてメタノールを60 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70 まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65 まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は ^1H -NMR、分子量はGPCで確認し、比較例ポリマー3とした。

【0060】

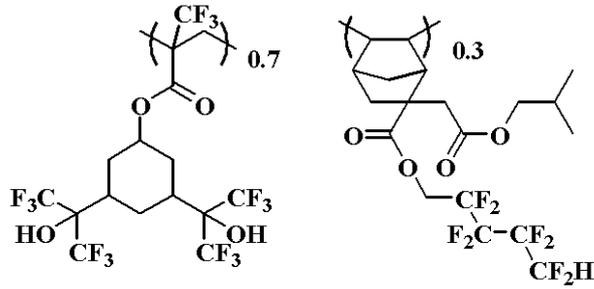
[比較合成例4]

200 mLのフラスコにモノマー9を30.0 g、モノマー16を4.3 g、溶媒としてメタノールを60 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70 まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を3 g加え、65 まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は ^1H -NMR、分子量はGPCで確認し、比較例ポリマー4とした。

【0061】

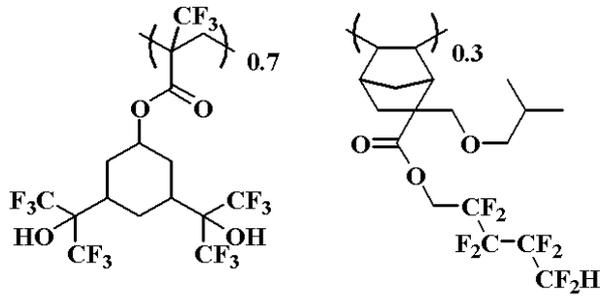
【化 1 0】

実施例ポリマー 1
Mw6,200
Mw/Mn1.45



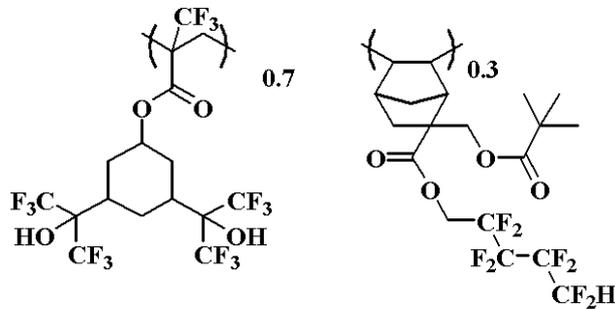
10

実施例ポリマー 2
Mw7,900
Mw/Mn1.61



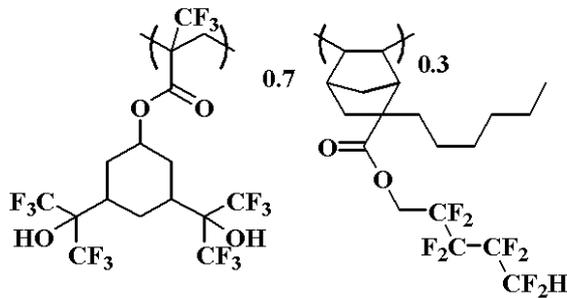
20

実施例ポリマー 3
Mw6,800
Mw/Mn1.56



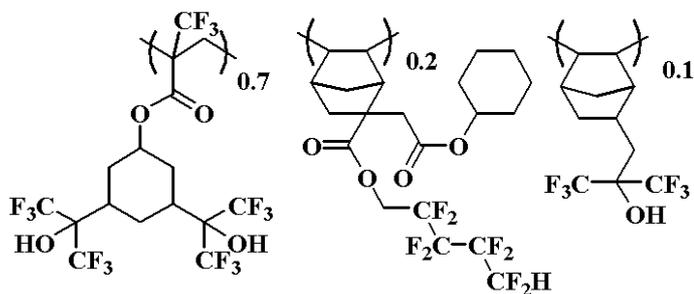
30

実施例ポリマー 4
Mw6,900
Mw/Mn1.51



40

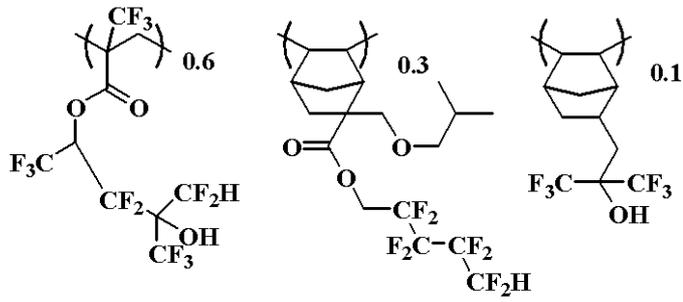
実施例ポリマー 5
Mw7,500
Mw/Mn1.55



【 0 0 6 2 】

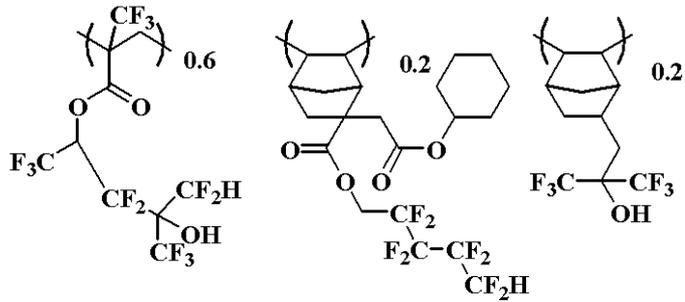
【化 1 1】

実施例ポリマー 6
Mw7,600
Mw/Mn1.59



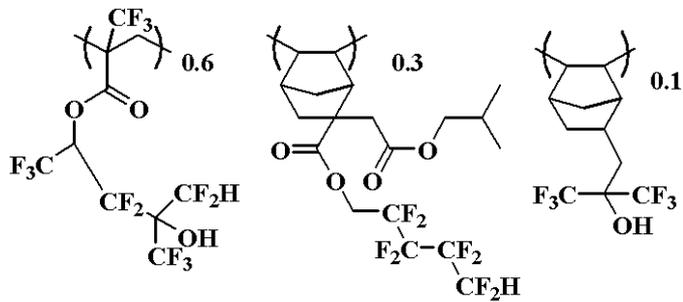
10

実施例ポリマー 7
Mw8,100
Mw/Mn1.63



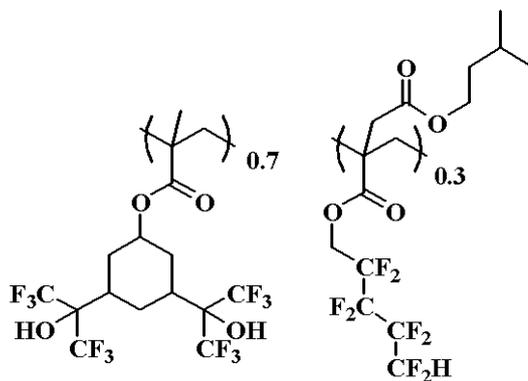
20

実施例ポリマー 8
Mw7,500
Mw/Mn1.55



30

実施例ポリマー 9
Mw8,300
Mw/Mn1.98

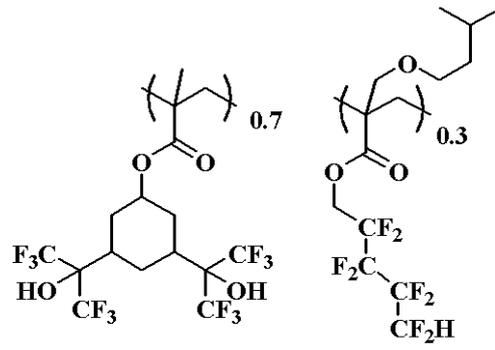


40

【 0 0 6 3 】

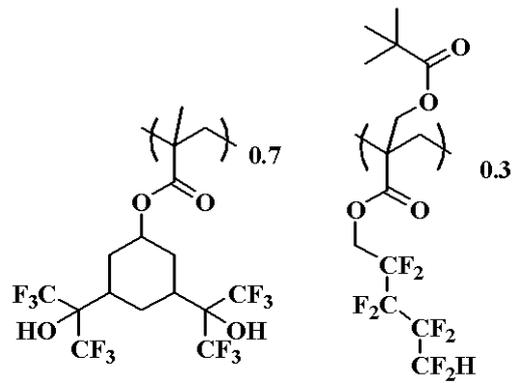
【化 1 2】

実施例ポリマー 10
 Mw8,600
 Mw/Mn1.91



10

実施例ポリマー 11
 Mw9,200
 Mw/Mn1.95

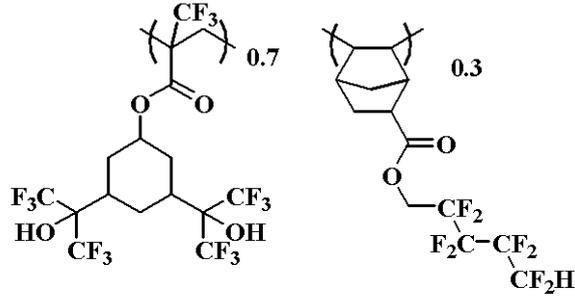


20

【 0 0 6 4 】

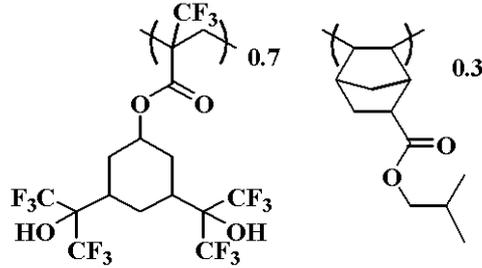
【化 1 3】

比較例ポリマー 1
Mw 6,900
Mw/Mn 1.53



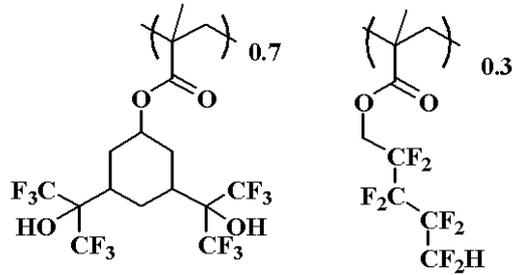
10

比較例ポリマー 2
Mw 7,100
Mw/Mn 1.56



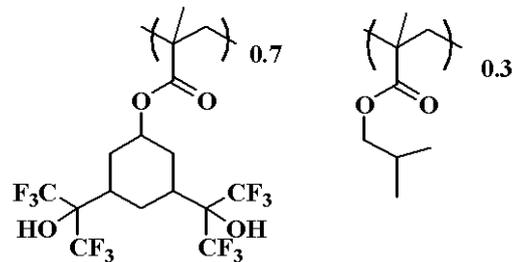
20

比較例ポリマー 3
Mw 9,300
Mw/Mn 1.78



30

比較例ポリマー 4
Mw 9,800
Mw/Mn 1.73



【 0 0 6 5 】

実施例ポリマー 1 ~ 11 及び比較例ポリマー 1 ~ 4 は、上記合成例に示したポリマーを用い、それぞれ 0.5 g をイソブチルアルコール 25 g に溶解させ、それぞれ 0.2 ミクロンサイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト保護膜溶液を作製した。

40

ヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理したシリコンウエハー上にレジスト保護膜溶液を塗布し、100 で 60 秒間ベークして厚さ 50 nm のレジスト保護膜を作製した。

次に、上記方法でレジスト保護膜を形成したウエハーを純水で 5 分間リンスし、膜厚の変動を観察した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

保護膜用ポリマー	リンス前後の膜厚変化(nm)
実施例ポリマー1	0
実施例ポリマー2	0
実施例ポリマー3	0
実施例ポリマー4	0
実施例ポリマー5	0
実施例ポリマー6	0
実施例ポリマー7	0
実施例ポリマー8	0
実施例ポリマー9	0
実施例ポリマー10	0
実施例ポリマー11	0
比較例ポリマー1	0
比較例ポリマー2	0
比較例ポリマー3	0
比較例ポリマー4	0

10

20

【0067】

また、上記方法でレジスト保護膜を形成したウエハーを2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像し、膜厚の変動を観察した。結果を表2に示す。

30

【0068】

【表 2】

保護膜用ポリマー	現像後の膜厚(nm)
実施例ポリマー1	0
実施例ポリマー2	0
実施例ポリマー3	0
実施例ポリマー4	0
実施例ポリマー5	0
実施例ポリマー6	0
実施例ポリマー7	0
実施例ポリマー8	0
実施例ポリマー9	0
実施例ポリマー10	0
実施例ポリマー11	0
比較例ポリマー1	0
比較例ポリマー2	0
比較例ポリマー3	0
比較例ポリマー4	0

10

20

【0069】

協和界面科学製の傾斜法接触角計 Drip Master 500 を用いて、上記方法でレジスト保護膜（TC1～11、比較TC1～4）を形成して水平に保ったウエハー上に50 μ Lの純水を滴下し、水玉を形成した。次にこのウエハーを徐々に傾斜させ、水玉が転落し始めるウエハーの角度（転落角）と後退接触角を求めた。結果を表3に示す。

30

【0070】

【表 3】

レジスト保護膜	保護膜用ポリマー	転落角(度)	後退接触角(度)
TC-1	実施例ポリマー1	14	69
TC-2	実施例ポリマー2	13	69
TC-3	実施例ポリマー3	14	69
TC-4	実施例ポリマー4	14	69
TC-5	実施例ポリマー5	13	71
TC-6	実施例ポリマー6	13	70
TC-7	実施例ポリマー7	12	72
TC-8	実施例ポリマー8	13	70
TC-9	実施例ポリマー9	13	69
TC-10	実施例ポリマー10	13	69
TC-11	実施例ポリマー11	13	69
比較TC-1	比較例ポリマー1	24	62
比較TC-2	比較例ポリマー2	20	61
比較TC-3	比較例ポリマー3	18	61
比較TC-4	比較例ポリマー4	17	60

10

20

【0071】

転落角が小さいことは、水が流動し易いことを示し、後退接触角は高速のスキャン露光においても液滴が残りづらいことを示す。本発明のフルオロアルキル基とアルキル基とを1分子中に有する繰り返し単位のポリマーの場合は、フルオロアルキル基を有する繰り返し単位とアルキル基を有する繰り返し単位それぞれ単独で有するポリマーよりも転落角が小さくなり、後退接触角が大きくなる特徴がある。

30

【0072】

更に、下記に示すレジストポリマー5g、PAG0.25g、クエンチャー0.5gを、55gのプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液に溶解し、0.2ミクロンサイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。Si基板に作製した日産化学社製反射防止膜ARC-29Aの87nm膜厚上にレジスト溶液を塗布し、120℃で60秒バークして膜厚150nmのレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜を塗布し、120℃で60秒間バークした。擬似的な液浸露光を再現するために、露光後の膜の純水リンスを5分間行った。ニコン製ArFスキャナーS307E(NA0.85 0.93 4/5輪帯照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)で露光し、純水をかけながら5分間リンスを行い、110℃で60秒間ポストエクスポジチャーバーク(PEB)を行い、2.38質量%TMAH現像液で60秒間現像を行った。

40

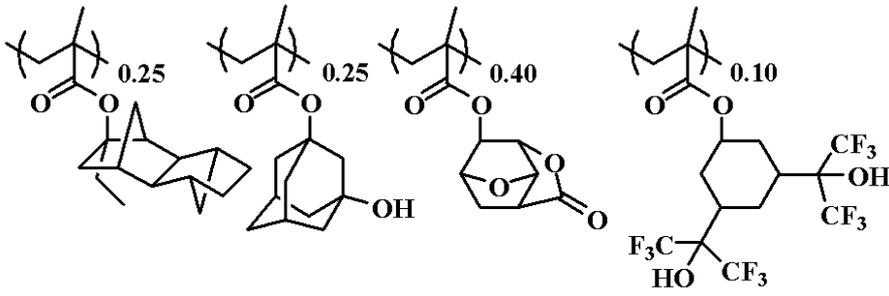
保護膜無しで露光、純水リンス、PEB、現像、また露光後純水リンスを行わない通常のプロセスも行った。

ウェハーを切断し、75nmラインアンドスペースのパターン形状、感度を比較した。結果を表4に示す。

【0073】

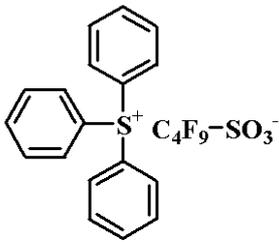
50

【化14】

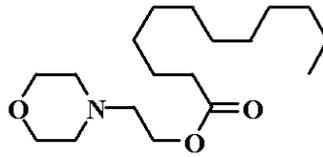


レジストポリマー
Mw7,600
Mw/Mn1.76

10



PAG



クエンチャー

20

【0074】

【表4】

レジスト保護膜	75nmパターン形状
保護膜無し、露光後リンス無しの 通常プロセス	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-1	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-2	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-3	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-4	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-5	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-6	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-7	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-8	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-9	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-10	35mJ/cm ² 矩形形状
TC-11	35mJ/cm ² 矩形形状
比較TC-1	35mJ/cm ² 矩形形状
比較TC-2	35mJ/cm ² 矩形形状
比較TC-3	35mJ/cm ² 矩形形状
比較TC-4	35mJ/cm ² 矩形形状
保護膜無し	37mJ/cm ² T-top形状

10

20

【0075】

保護膜無しで露光後純水リンスを行った場合はT-top形状になった。これは発生した酸が水に溶解したためと考えられる。一方、本発明の保護膜を使った場合は形状の変化は起こらなかった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 原田 裕次

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 渡辺 武

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

審査官 石附 直弥

- (56)参考文献 特開2005-316352(JP,A)
特開2006-184574(JP,A)
特開2006-243308(JP,A)
特開2006-291177(JP,A)
特開2006-267521(JP,A)
特開2006-243309(JP,A)
国際公開第2006/091523(WO,A1)
国際公開第2007/049637(WO,A1)
国際公開第2005/069076(WO,A1)
特開平10-017623(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-18

H01L 21/027