明　細　書

発明の名称 ：

上層膜形成用組成物およびそれを用いたレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明はフォトリソグラフィー法に用いられる上層膜形成用組成物に関するものである。より詳しくは、フォトリソグラフィー法によりレジストパターンを形成させようとする場合に、極紫外線レジスト膜を露光するのに先立って、レジスト膜の上に形成される上層膜を形成させるための組成物に関するものである。また、本発明はそのような上層膜形成用組成物を用いたパターン形成方法にも関するものである。

背景技術

[0002] 近年、各種装置の小型化に伴って半導体集積回路の高集積化の要求が高く、それにこたえるべくレジストパターンもより微細なものが求められるようになっている。このようなニーズに応えるためにはフォトリソグラフィー法において、より波長の短い光で露光することが必要となる。このため、用いられる光はより短波になり、可視光から、紫外線、遠紫外線、さらには極紫外線まで使われるようになっている。例えば、ＩＣやＬＳＩ等の半導体デバイス、より具体的にはＤＲＡＭ、フラッシュメモリー、ロジック系半導体の製造過程においては、超微細パターンを形成させることが要求されるため、極紫外線によるフォトリソグラフィーの重要性が高まっている。

[0003] これに対応して、それぞれの波長の光に対して感度を有する各種のレジスト組成物が開発されている。ここで極紫外線を用いたフォトリソグラフィー法には、従来市販されている化学増幅型レンジストの殆どが利用できると考えられていた。具体的には一般的なＫｒＦレーザー露光用レジストまたはＡｒＦレーザー露光用レジストは、極紫外線により露光するフォトリソグラフィーにも利用できるとされていた。しかしながら、現実には解像度、感度、またはラフネスなど改良が望ましい点が多数残されているのが現状である。

[0004] 一方、露光装置にも光源やマスクの問題が残されており、極紫外線を用いたリソグラフィー法の実用化が遅れている理由となっている。極紫外線光源の中に含まれている長波長光、特に深紫外線光、例えば波長が１９３ｎｍや２４８ｎｍの光はレジストパターン形状の悪化を引き起こす重要な原因として認識されていた。前記したように、極紫外線を利用したフォトリソグラフィー法に、ＫｒＦレーザー用、またはＡｒＦレーザー用レジスト組成物を用いた場合、これらのレジストは極紫外線より波長の長い深紫外線に対しても高い感度を示すことは当然である。

[0005] 露光光源から放射される極紫外線には、より長波長の光、例えば深紫外線が含まれるのが一般的である。このため、極紫外線を用いたフォトリソグラフィー法によってパターンを形成させる場合には、そのような深紫外線の含有量が少ない光源が望ましい。露光装置から照射される光から深紫外線を除去するためには、極紫外線の発生方法を調整すること、たとえば光学系を調整することが行われる。しかしながら、従来の露光光源では、深紫外線を完全に除去することが困難であり、従来の露光装置では極紫外線に含まれる深紫外線の含有量を３％以下に抑えることができなかった。このように極紫外線に含まれる深紫外線は、レジストパターンのラフネス悪化や、パターン形状の悪化を引き起こす要因となっており、そのような課題の改良手段が望まれていた。

[0006] また、極紫外線による露光は高真空条件で行われるのが一般的である。このため、フォトリソグラフィー法において露光をする際には、レジスト膜に含まれている、感光性材料、光酸発生剤などの組成物の各成分や、光反応によって形成される低分子量化合物などがガスとして揮発することが多い。このようなガスは、アウトガスと呼ばれ、露光装置中のミラー等の光学系やフォトマスクなどを汚染し、この結果、露光精度が劣化することがある。したがって、レジストから揮発するガスを抑制することも望まれていた。

[0007] このような課題に対して、レジスト膜の上側に、レジスト膜からのガスの放出を抑制し、また深紫外光を吸収する上層膜を形成させる方法が開発され

ている（特許文献１および２）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００４－３４８１３３号公報

特許文献2：米国特許公開第２０１２／２１５５５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来の技術による上層膜形成用組成物は、有機溶媒を含むものが一般的であった。このような有機溶媒は、上層膜の直下にあるレジスト膜に対してダメージを与え、パターン形状を劣化させてしまう傾向があった。また、溶媒以外の成分もレジスト膜との極性の差が小さいために、界面近傍でそれぞれの膜の成分が混ざり合うインターミックスが起こり易い傾向もあった。本発明は、これらの課題を改良することができる上層膜形成用組成物を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明による上層膜形成用組成物は、レジスト膜の上側に形成される上層膜を形成するためのものであって、波長１７０～３００ｎｍの光を吸収する深紫外線吸収基と、親水性基とを含んでなる水溶性ポリマーと、水性溶媒とを含んでなり、前記水性溶媒の水含有量が前記水性溶媒の総重量を基準として７０重量％以上であることを特徴とするものである。

[0011] また、本発明によるパターン形成方法は、基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、前記レジスト膜上に、上記の上層膜形成用組成物を塗布し、加熱により硬化させ、極紫外の光を用いて露光し、現像することを含んでなることを特徴とするものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、極紫外線を用いたフォトリソグラフィー法によってパターンを形成させる際に、レジストパターンのラフネス悪化や、パターン形状

の悪化を引き起こすことなく、また露光時にレジストからのガスの揮発を抑制することができる上層膜を形成させることができる上層膜形成用組成物が提供される。また、本発明のパターン形成方法によれば、露光装置内をレジストから発生するガスによって汚染させることなく、微細なパターンを精度よく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0014] 本発明による上層膜形成用組成物は、レジスト膜の上側に形成される上層膜を形成するためのものである。この組成物は、波長１７０～３００ｎｍの光、主に１９３ｎｍと２４８ｎｍ（以下、深紫外光ということがある）を吸収する深紫外線吸収基と、親水性基とを含んでなる水溶性ポリマーを含んでなる。

[0015] 本発明において、このポリマーは下記の三つの作用を奏するものである。

（１）上層膜を構成する際の被膜形成成分としての作用

（２）露光の際に、レジスト膜に照射される光に含まれる深紫外光を吸収して除去する作用

（３）露光の際に、レジスト膜内に発生するガスが、雰囲気中に揮発することを抑制する作用

[0016] このような３つの作用を兼ね備えるものであれば、任意の構造のものを選択することができるが、より具体的に説明すると以下の通りである。

[0017] まず、被膜形成成分として作用するものとしては、一般に高分子化合物が選択される。高分子化合物には天然高分子化合物もあるが、本発明においては後述するようにその構造を特定することが必要であるので、繰り返し単位を有する合成高分子化合物であるコポリマーまたはホモポリマーが用いられる。

[0018] ここで、ポリマーの重合様式は特に限定されない。すなわち、モノマーが重合する様式は特に限定されず、縮合重合、開環重合、付加重合など、いずれの様式で重合したものであってもよい。これらのうち、ビニル基を有する

モノマーを付加重合させたポリマーが特に好ましい。

[0019] 本発明において用いられる水溶性ポリマーは、深紫外線吸収基と親水性基とを含んでなる。本発明に用いられる水溶性ポリマーにおいて、これらの基はモノマーのいずれの位置に結合していてもよい。すなわち、深紫外線吸収基を含むモノマーと、親水性基を含むモノマーとを重合させたものであってもよいし、重合させるモノマーのひとつが深紫外線吸収基と親水性基を含んでいてもよい。

[0020] 水溶性ポリマーが、深紫外線吸収基を含むコモノマーと、親水性基を含むコモノマーとを共重合させたコポリマーである場合、ポリマーはランダムポリマーでもブロックポリマーであってもよい。また、付加重合ポリマーに限られず、グラフトポリマーなどであってもよい。また、深紫外線吸収基および親水性基を含まないコモノマーを用いることもできる。

[0021] また、モノマーのひとつに深紫外線吸収基と親水性基との両方が含まれ、そのモノマーを重合させた水溶性ポリマーを用いることもできる。この場合、これらの基はどのような形式で結合していてもよい。すなわち、水溶性ポリマーがビニルモノマーを重合させたポリマーである場合、深紫外線吸収基と親水性基とがそれぞれ独立にビニル基に結合したモノマー、親水性基が深紫外線吸収基を介してビニル基に結合したモノマー、および深紫外線吸収基が親水性基を介して結合したモノマーのいずれを用いてもよい。

[0022] また、モノマーのひとつに深紫外線吸収基と親水性基が含まれている場合、そのモノマーだけを重合させたホモポリマーであっても、その他のモノマーを含むコポリマーであってもよい。このような場合には、コモノマーとして、深紫外線吸収基を含むモノマー、親水性基を含むモノマー、深紫外線吸収基および親水性基を含まないモノマーのいずれを用いることもできる。

[0023] なお、これらの水溶性ポリマーにおいて用いられるモノマーは、それぞれ分類されたモノマーを２種類以上を組み合わせることもできる。例えば、吸収波長が異なる深紫外線吸収基を含むモノマーを２種類組み合わせて用いたり、深紫外線吸収基と親水性基との両方を含むモノマーにおいて、親水性基

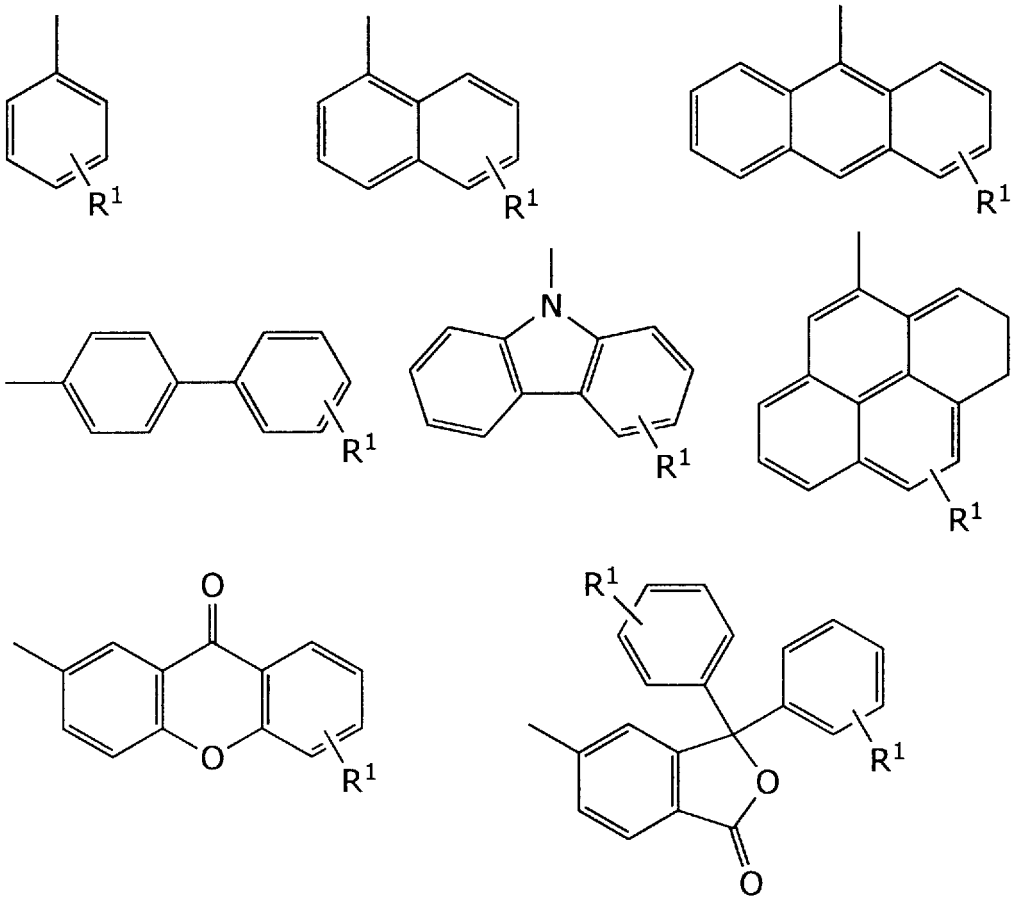
のみがことなるものを２種類組み合わせて用いたりすることも可能である。

[0024] 本発明においては、深紫外線吸収基は１７０～３００ｎｍの光を吸収する基をいう。このような基としては、芳香族基、特にフェニル基、ナフチル基、およびアトンラセニル基が挙げられる。これらの基は、必要に応じて置換基を有していてもよい。置換基のひとつとしてはアルキル基などの炭化水素基が挙げられる。ここでポリマーを水溶性とするために、炭化水素の炭素数は過度に大きすぎないことが好ましく、通常、置換基として含まれる炭化水素基の炭素数は１０以下であることが好ましい。また、置換基としては、水酸基やカルボキシル基も挙げられる。これらの基は親水性基としても寄与するものである。

[0025] このほか、フェニル基、ナフチル基、またはアトンラセニル基を構造中に含む置換基も深紫外線吸収基として機能する。具体的には、ビフェニル骨格、ピレン骨格、カルバゾール骨格、キサントン骨格、またはフェノールフタレイン骨格を含むものなどが挙げられる。これらの骨格を有する基は、さらなる置換基を有するものも含めて、深紫外線吸収基として機能する。

[0026] このような深紫外線吸収基の具体例は、以下の通りである。

[化1]



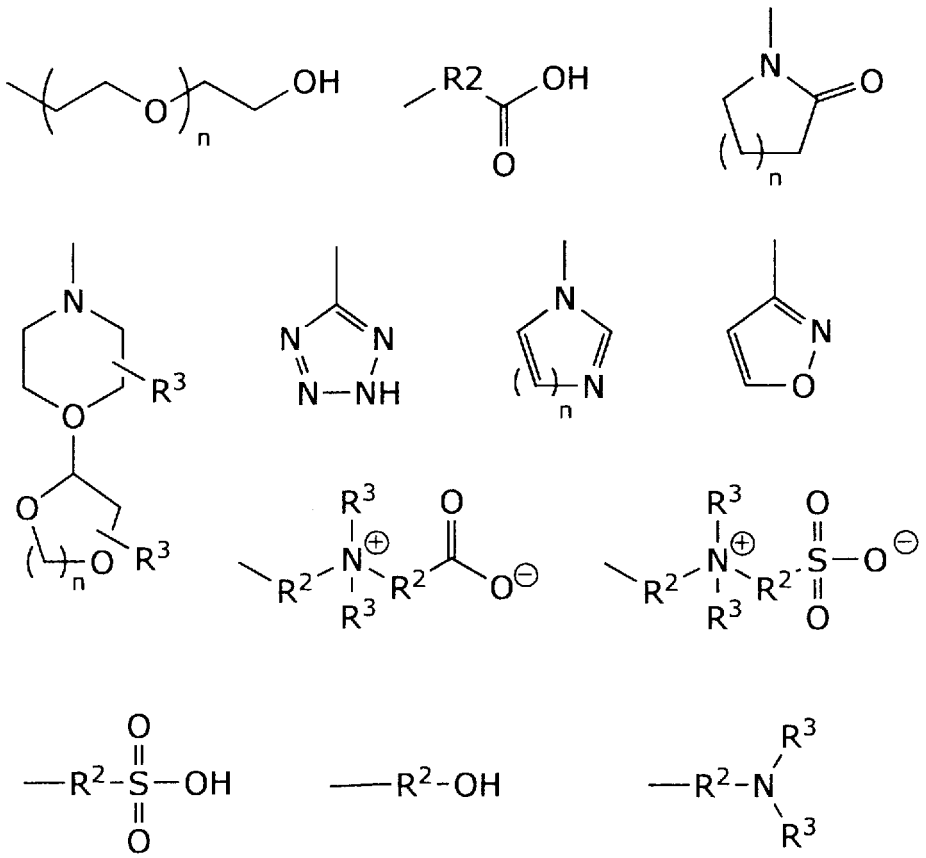
式中、Ｒ１は、水素、炭化水素基、水酸基、およびカルボキシル基からなる群から選択される置換基である。

[0027] また、本発明における親水性基とは、水溶性ポリマーが水に対して溶解可能とする作用をする基である。このような親水性基は一般によく知られたものであり、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、置換および非置換のアミノ基、置換および非置換のアンモニウム基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、置換および非置換のアミド基、アルキレンオキシド基、およびオキシム基などが挙げられる。これらのうち、特に水酸基およびカルボキシル基が好ましい。これらの基が置換基を有する場合、アルキル基などの脂肪族炭化水素やフェニル基などの芳香族基を置換基とすることができる。このとき、置換基が芳香族基であると深紫外線吸収基としての作用を奏することもある。

[0028] なお、本発明において親水性基は水溶性ポリマーの水溶性改良に寄与するほかに、アウトガス抑制にも寄与するものである。すなわち、親水性基のうち多くのものは水素結合を形成し得るものである。この水素結合により上層膜がより緻密なものとなり、レジスト膜において精製したガスを透過しにくくなる。また露光によるアウトガスは、レジスト樹脂に含まれていた保護基が露光により遊離したもの、光酸発生剤に含まれていたカチオン、レジスト組成物中に含まれていたアミン類などであるが、これらは親水性基によって捕捉される。これらの作用によりアウトガスが上層膜を通過しにくくなり、アウトガスの問題が改良されるものと考えられている。

[0029] このような親水性基の具体例は、以下の通りである。

[化2]



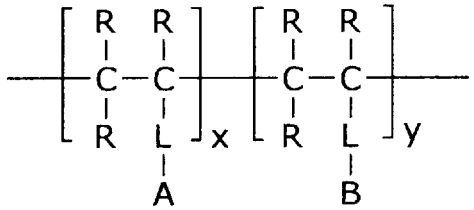
式中、R^2は、２価の連結基であり、例えば単結合、置換または非置換の炭化水素鎖、エーテル結合、アミド結合、エステル結合などであり、

R^3は、水素、炭化水素基、水酸基、およびカルボキシル基からなる群から選択される置換基であり、複数のR^3を含む場合にはそれらが同一であっても異なっていてもよい。

[0030] このような親水性基を有する繰り返し単位を形成させることができるモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルアルコール、ビニルピロリドン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルからなる群から選択される少なくとも１種類のモノマーが挙げられる。特に、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、アクリル酸ポリエチレンオキサイド付加物、メタクリル酸ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸ポリエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

[0031] 本発明において用いられる水溶性ポリマーは、前記した通りの深紫外線吸収基と親水性基を含む限り、その構造は限定されないが、取扱性や製造の容易性などの観点から、下記一般式（Ｉ）で表されるものが好ましい。

[化3]



（Ｉ）

式中、

Ａは深紫外線吸収基であり、

Ｂは親水性基であり、

Ｒは水素、炭素数１～３の炭化水素基であり、それぞれのＲは同一であっても異なっていてもよく、

Ｌは２価の連結基であり、それぞれのＬは同一であっても異なっていてもよく、

ｘおよびｙはそれぞれの繰り返し単位のモル比を表す数である。

ここで、深紫外線吸収基を含む繰り返し単位と親水性基を含む繰り返し単

位との配列は特に限定されず、ランダムコポリマーであっても、ブロックコポリマーであってもよい。

[0032] すなわち、このような水溶性ポリマーは、深紫外線吸収基を含むコモノマーと、親水性基を含むコモノマーとを重合させたコポリマーである。ここで、ＡおよびＢは、前記した深紫外線吸収基および親水性基に対応するものである。また、ＬはＡまたはＢをモノマー主鎖と連結するための２価の連結基であり、単結合、エーテル結合、イミド結合、アミド結合、カルボキシラト結合などが挙げられる。ここで、イミド結合、アミド結合、カルボキシラト結合は、親水性基としても作用し得る。

[0033] なお、一般式（Ｉ）において、深紫外線吸収基を含む繰り返し単位または親水性基を含む繰り返し単位は、それぞれ２種類以上組み合わせてもよい。ここで、深紫外線をより広い範囲で吸収させるために、異なる波長の深紫外線を吸収する繰り返し単位を組み合わせることが好ましい。具体的には、相対的に長波長の深紫外線を吸収するフェニル基を含む繰り返し単位と、相対的に短波長の深紫外線を吸収するアントラセニル基を含む繰り返し単位とを組み合わせることが好ましい。

[0034] ｘおよびｙは、深紫外線吸収基を含む繰り返し単位と、親水性基を含む繰り返し単位とのモル比を表す数である。ここで、深紫外線吸収基と親水性基との両方を含む繰り返し単位は、一般式（Ｉ）におけるＡを含む繰り返し単位として取り扱う。すなわち、Ｂを含む繰り返し単位は、親水性基を含むが深紫外線吸収基を含まない繰り返し単位であるとして取り扱う。また、深紫外線吸収基を含む繰り返し単位を２種類以上含む場合、または親水性基を含む繰り返し単位を２種類以上含む場合には、それぞれの合計モル数を基準にしてｘおよびｙを定める。

[0035] 一般式（Ｉ）においては、深紫外線吸収基および親水性基のいずれも含まない繰り返し単位が含まれていないが、このような場合には、ｘとｙの合計は１００モル％となる。そして、その割合は一般にｘ：ｙ＝１：９９～１００：０であり、５：９５～５０：５０であることが好ましい。ここで、ｘが

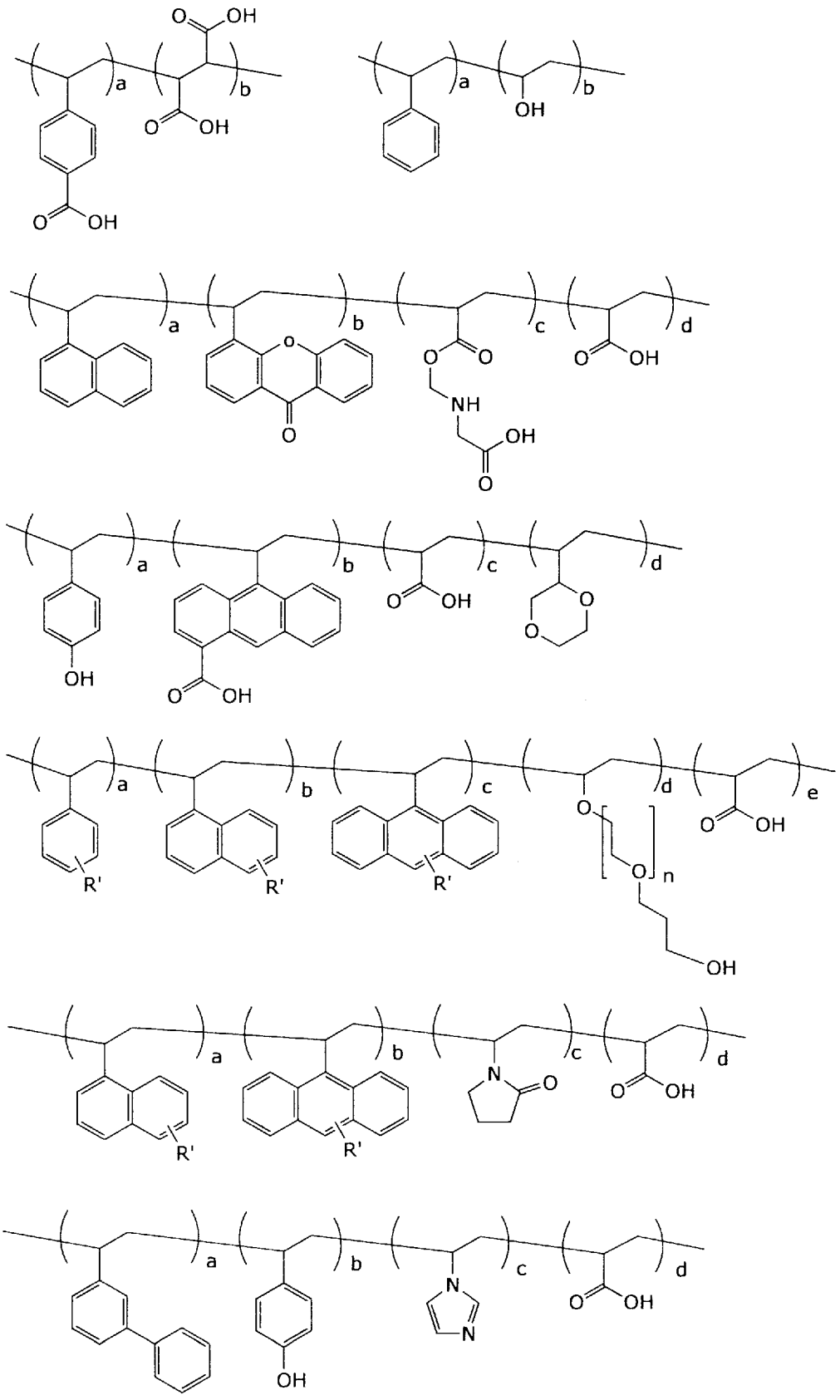
１００モル％である場合は、Ａを含む繰り返し単位が深紫外線吸収基と親水性基との両方を含む繰り返し単位を含む場合に対応する。この場合、ポリマーはＡを含む繰り返し単位に含まれる親水性基によって水溶性を示す。

[0036] なお、繰り返し単位のすべてが深紫外線吸収基と親水性基との両方を含んでもよいが、深紫外線を吸収する芳香族環に親水性基を付加させることは比較的困難であり、ポリマーの水溶性が不十分となる傾向がある。また深紫外線を吸収する芳香族環に親水性基が付加したポリマーは、レジスト樹脂と近い極性を有しており、レジスト膜の上に上層膜を形成させたときに界面でインターミックスが起こり、パターン形状が悪化する傾向にある。一方で、深紫外線吸収基を含むコモノマーと、親水性基を有するコモノマーとを重合させたコポリマーは、配合比の調整によって、深紫外線の吸収性とポリマーの水溶性とを制御しやすく、そのようなコポリマーとレジスト樹脂との極性の差は相対的に大きいのでインターミックスの問題も少ない。さらには、ポリマーに含まれる親水性基の数を増やせるので、アウトガスに対する改良効果も大きくできる。このため、一般式（Ｉ）において、ｙが０でないことが好ましく、５０モル％以上であることが好ましく、７０モル％以上であることがより好ましい。

[0037] また、本発明に用いられる水溶性ポリマーは、一般式（Ｉ）に表される繰り返し単位のほかに、本発明の効果を損なわない範囲で、深紫外線吸収基および親水性基のいずれも含まない繰り返し単位を含むことができる。このような繰り返し単位が含まれる場合、その割合は、水溶性ポリマーを構成する繰り返し単位の総数に対して５０モル％以下であることが好ましく、３０モル％以下であることがより好ましい。

[0038] 本発明において用いることができる好ましい水溶性ポリマーの具体例は、例えば以下のようなものである。

[化4]



式中、Ｒ’は任意の置換基であり、例えば、水素、炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などであり、

ａ、ｂ、ｃ、ｄ、およびｅは、それぞれの繰り返し単位のモル比を表す数であり

ｎは重合度を表す数である。

[0039] 本発明に用いられる水溶性ポリマーは、被膜形成作用を発揮するために、一定以上の分子量を有することが好ましい。このため本発明に用いられる水溶性ポリマーの質量平均分子量は１，０００以上であることが好ましく、３，０００以上であることがより好ましい。一方、上層膜形成用組成物の塗布性を維持するために、分子量は言って以下であることが好ましい。このため本発明に用いられる水溶性ポリマーの質量平均分子量は３０，０００以下であることが好ましく、２０，０００以下であることがより好ましい。

[0040] 本発明による上層膜形成用組成物は、後述するように、溶媒として水を用いる。また、形成された上層膜は、現像処理の際に容易に除去される必要がある。このため、水溶性ポリマーは水に対して一定以上の溶解度を有する必要がある。本発明においては、水溶性ポリマーの水に対する溶解度は２５℃において、０．１　ｇ／１００ｃｃ以上であることが好ましく、０．５ｇ／１００ｃｃ以上であることがより好ましい。 なお、水溶性ポリマーの溶解性は一定以上であればよく、その上限は無い。

[0041] また、上層膜形成用組成物に含まれる水溶性ポリマーの含有率は、目的とする膜厚などに応じて調整されるが、一般に上層膜形成用組成物の総質量を基準として、０．１～１０質量％であり、０．５～５質量％であることが好ましい。水溶性ポリマーの含有率は過度に高いと形成される上層膜の膜厚が大きくなり、極紫外光の吸収が大きくなることがあるので、注意が必要である。

[0042] また、本発明による上層膜形成用組成物は水性溶媒を含んでなる。ここで、水性溶媒の水含有量は前記水性溶媒の総重量を基準として７０重量％以上、好ましくは８０重量％以上とされる。すなわち、本発明による上層膜形成

用組成物は、一般的にレジスト膜の上に直接塗布される。このため、上層膜形成用組成物がレジスト膜に影響を与え、パターン形状の悪化などを起こさないものであることが望ましい。このため、レジスト膜に影響の少ない水性溶媒が使用される。このような水性溶媒に用いられる水としては、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたものが好ましい。

[0043] なお、組成物の成分の溶解性を改良することなどを目的として、前記水性溶媒の総重量を基準として３０重量%以下の有機溶媒を少量含む混合溶媒を用いることもできる。そのような混合溶媒に用いられる有機溶媒としては、（ａ）炭化水素、例えばｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、シクロヘキサン等、（ｂ）アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等、（ｃ）ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン等、および（ｄ）エステル、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等、（ｅ）エーテル、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル等、（ｆ）その他の極性溶媒、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等、などから目的に応じて任意のものを用いることができる。これらのうち、炭素数が１～２０のアルコール、特にメチルアルコール、エチルアルコール、またはイソプロピルアルコールはレジストに対する影響が少ないので好ましいものである。

[0044] また、本発明による上層膜形成用組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で塩基性化合物を含むことができる。このような塩基性化合物は、水溶性ポリマーが酸基を有する場合、その酸基に作用して塩形成し、溶解度を改良することができる。すなわち、塩基性化合物を用いることにより、組成物中の水溶性ポリマーの含有率を上昇させ、さらに膜厚の厚い上層膜の形成が可能になる。このような塩基性化合物としては、アンモニア、モノエタノールアミンなどのアルカノールアミン、アルキルアミン、芳香族

アミンなどのアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0045] 本発明による上層膜形成用組成物は、さらに他の添加剤を含んでもよい。ここで、これらの成分は、組成物のレジスト上への塗布性を改良すること、形成される上層膜の物性を改良することなどを目的に用いられる。このような添加剤の一つとして界面活性剤が挙げられる。用いられる界面活性剤の種類としては、（ａ）陰イオン性界面活性剤、例えばアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ならびにアルキル硫酸、およびそれらのアンモニウム塩または有機アミン塩など、（ｂ）陽イオン性界面活性剤、例えばヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなど、（ｃ）非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル（より具体的には、ポリオキシエチルラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなど）、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、アセチレングリコール誘導体など、（ｄ）両性界面活性剤、例えば２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなど、が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他の添加剤としては、増粘剤、染料などの着色剤、酸および塩基などを添加剤として用いることができる。これらの添加剤の添加量は、それぞれの添加剤の効果などを考慮して決定されるが、一般に組成物全体の質量を基準として、０．０１～１質量％、好ましくは０．１～０．５質量％である。

[0046] 本発明による上層膜形成用組成物は、従来の上層膜形成用組成物や上面反射防止膜形成用組成物と同様に用いることができる。言い換えれば、本発明による上層膜形成用組成物を用いるにあたって、製造工程を大幅に変更する必要はない。具体的に本発明による上層膜形成用組成物を用いたパターン形

成方法を説明すると以下の通りである。

[0047] まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の表面に、レジスト組成物をスピンコート法など従来から公知の塗布法により塗布して、レジスト組成物層を形成させる。レジスト組成物の塗布に先立ち、レジスト下層に下層膜が塗布形成されてもよい。このような下層膜は、一般にレジスト層と基板との密着性を改善することができるものである。また、レジスト下層として遷移金属またはそれらの酸化物を含む層を形成させることによって、反射光を増大させ、露光マージンを改善することもできる。

[0048] 本発明のパターン形成方法には、極紫外線に感度を有するレジスト組成物の中から任意のものを用いることができる。現状では、深紫外線用レジスト組成物、例えばＡｒＦレーザー用フォトレジスト組成物やＫｒＦレーザー用フォトレジスト組成物が用いられるのが一般的である。本発明のパターン形成方法に用いることができるレジスト組成物は、極紫外線に感度があるものであれば限定されず、任意に選択することができる。しかしながら、好ましいレジスト組成物として、特に、ポジ型とネガ型化学増幅型レジスト組成物などが挙げられる。

[0049] また、化学増幅型のレジスト組成物は、ポジ型およびネガ型のいずれであっても本発明のパターン形成方法に用いることができる。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

[0050] 基板上に塗布されたレジスト膜上に、スピンコート法などにより本発明による上層膜形成用組成物を塗布し、加熱により溶媒を蒸発させて上面膜を形成させる。加熱は、例えばホットプレートなどを用いて行われる。加熱温度は、組成物に含まれる溶媒の種類などに応じて選択される。具体的には。一

般に２５～１５０℃であり、８０～１３０℃であることが好ましく、９０～１１０℃であることがより好ましい。このとき、形成される上層膜の厚さは、一般に１～１００ｎｍ、好ましくは５～５０ｎｍである。

[0051] なお、レジスト膜を塗布後、レジスト膜を単独で加熱硬化させ、その後に上層膜形成用組成物を塗布して加熱することもできる。

[0052] このように形成された上層膜は、極紫外線の透過率が高いものである。一般に、極紫外線の透過はポリマーの置換基などにはほとんど影響を受けず、相対的に元素種の影響のほうが大きい。そして、上層膜の主構成元素である炭素や水素は極紫外線の吸収が少ないので、上層膜は一般に本発明の効果を達成するのに十分な透過率を示す。具体的には、波長１３．５ｎｍの光に対する透過率が８０％以上であることが好ましく、８５％以上であることがより好ましい。一方、このように形成された上層膜は深紫外線の透過率が低いものである。具体的には、波長２４８ｎｍの光に対する透過率が２０％以下であることがより好ましく、１５％以下であることがより好ましい。

[0053] レジスト膜はその後、極紫外線、例えば波長５～２０ｎｍの光、特に波長１３．５ｎｍの光を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。

[0054] 露光後、必要に応じ露光後加熱を行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジスト膜の現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。ここで、本発明による上層膜形成用組成物に含まれる水溶性ポリマーは親水性基を有しているため、現像液により容易に除去される。

[0055] このため本発明においては、特別な処理をすることなくアルカリ現像液で現像処理することにより、上層膜の除去とレジストの現像を同時に行うことができる。しかしながら、水などの水性溶媒で上層膜を除去してから、別途アルカリ現像液でレジストを現像することもできる。

[0056] 現像に用いられるアルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（ＴＭＡＨ）などの水溶液或いは水性溶液が用いられる。現像処理後、必要に応じてリンス液、好ましくは純水、を用

いてレジストパターンのリンス（洗浄）が行われる。なお、形成されたレジストパターンは、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジストとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

[0057] レジストパターンの膜厚などは用いられる用途などに応じて適宜選択されるが、一般に　０．１～１５０ｎｍ、好ましくは２０～８０ｎｍの膜厚が選択される。

[0058] 本発明によるパターン形成方法により得られたレジストパターンは、引き続き用途に応じた加工が施される。この際、本発明によるパターン形成方法を用いたことによる制限は特になく、慣用の方法により加工することができる。

[0059] 本発明を諸例を用いて説明すると以下の通りである。

[0060] 例１０１～１１７

各種の置換基を有するビニルモノマーを表１に示す通りに組み合わせて、水溶性ポリマーを製造した。このポリマーを純水、または水／イソプロパノール混合溶媒（イソプロパノール含有率３０質量％）に、水溶性ポリマーの含有量が３質量％となるように溶解させて、上層膜形成用組成物を調製した。

[0061] 基板上に、レジスト組成物を膜厚５０ｎｍとなるようにスピンコートにより塗布した。レジスト組成物としては、ＡＺ　ＡＸ２１１０、ＡＺ　ＤＸ５２４０、またはＡＺ　ＤＸ７２６０（いずれも商品名、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）を用いた。レジスト組成物を塗布後、さらに各上層膜形成用組成物を膜厚３０ｎｍとなるようにスピンコートした。塗布後、１２０℃で６０秒間加熱して上層膜により被覆されたレジスト膜を得た。

[0062] 得られたレジスト膜を２．３８％水酸化テトラアンモニウム水溶液で３０秒間現像し、膜面の残留物を評価した。得られた結果は表１に示す通りであった。

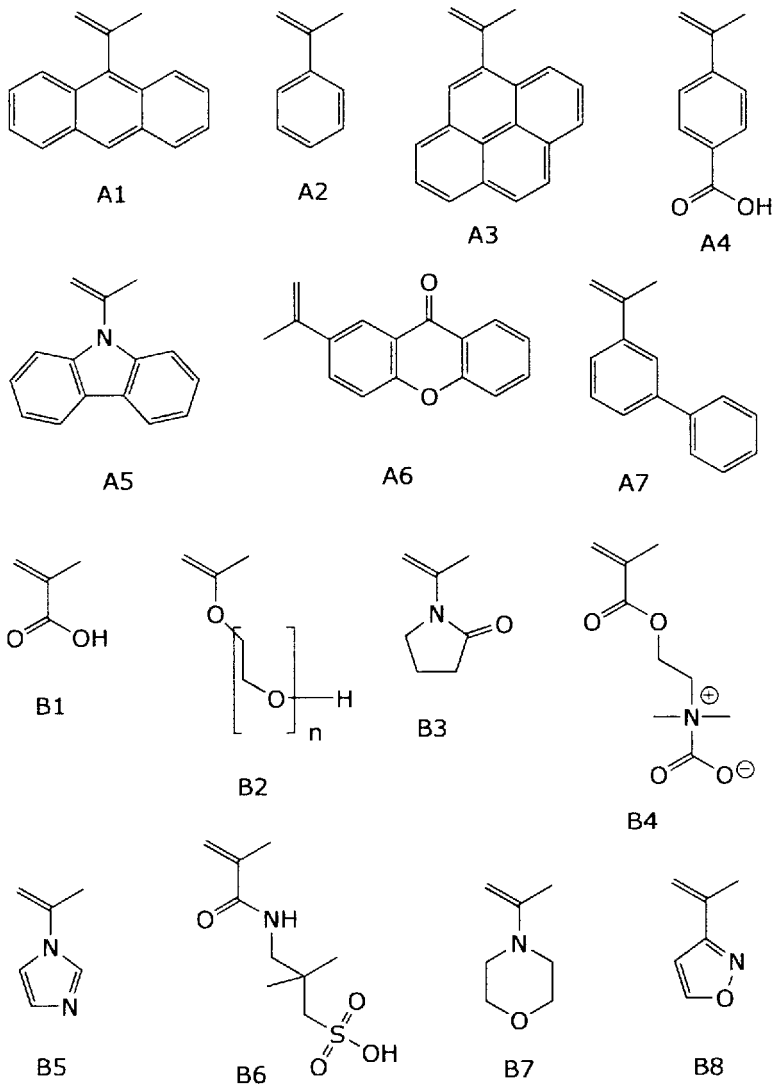
[表1]

表1

例番号		水溶性ポリマーを構成するモノマー															溶媒	レジスト樹脂	膜面残留物
		紫外線吸収基を含むモノマー(モル%)							親水基を含むモノマー(モル%)										
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8			
101	実施例	20							80								H_2O/IPA	AZ AZ2110	無
102	実施例	20							80								H_2O/IPA	AZ DX5240	無
103	実施例	20							80								H_2O/IPA	AZ DX7260	無
104	実施例	10	10						80								H_2O	AZ DX7260	無
105	実施例	20							60	20							H_2O	AZ DX7260	無
106	実施例	10	10						70	10							H_2O	AZ DX7260	無
107	実施例	10	10						60	10	10						H_2O	AZ DX7260	無
108	実施例	10							60		10	10	10				H_2O	AZ DX7260	無
109	実施例	10	10						60			20					H_2O	AZ DX7260	無
110	実施例		10	10					65	15							H_2O	AZ DX7260	無
111	実施例			10	10				60			20					H_2O	AZ DX7260	無
112	実施例				10	10			60			20					H_2O	AZ DX7260	無
113	実施例				10		10		60			20					H_2O	AZ DX7260	無
114	実施例							20	60			20					H_2O	AZ DX7260	無
115	実施例	10			10								40	40			H_2O	AZ DX7260	無
116	実施例	10			10									40	40		H_2O	AZ DX7260	無
117	実施例	10			10									40		40	H_2O	AZ DX7260	無
118	比較例	30	70														Xylene	AZ DX7260	有

[0063] 表中の各モノマーは、以下のものを用いた。

[化5]



[0064] 例２０１～２１６

各種の置換基を有するビニルモノマーを表２に示す通りに組み合わせて、ポリマーを製造した。このポリマーを純水、水／イソプロパノール混合溶媒（イソプロパノール含有率３０質量%）、または水に、ポリマーの含有量が３質量%となるように溶解させて、上層膜形成用組成物を調製した。

[0065] 基板上に、レジスト組成物を膜厚５０ｎｍとなるようにスピンコートにより塗布した。レジスト組成物としては、ＡＺ　ＥＸＲ－０１５（商品名、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）を用いた。レジスト組成物を

塗布後、さらに各上層膜形成用組成物を膜厚３０ｎｍとなるようにスピンコートした。上層膜形成用組成物を塗布後、１２０℃で６０秒間加熱して上層膜により被覆されたレジスト膜を得た。

[0066] 得られたレジスト膜を、Ｓｐｒｉｎｇ－８のＢＬ０３を利用して、照度０．３５ｍＷ／ｃｍ^{2}で露光した。さらに 露光後のレジスト膜を２．３８％水酸化テトラアンモニウム水溶液で３０秒間現像し、パターンを得るために必要な露光量$Ｅ_{ｔｈ}$（膜抜け感度）を測定した。得られた結果は表２に示す通りであった。

[0067]

[表2]

表2

例番号		水溶性ポリマーを構成するモノマー															溶媒	レジスト樹脂	露光量E_{th} (mJ/cm^2)
		紫外線吸収基を含むモノマー(モル%)							親水基を含むモノマー(モル%)										
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8			
201	実施例				100												H_2O/IPA	AZ EXR-015	7
202	実施例	20							80								H_2O	AZ EXR-015	7
203	実施例	20							60	20							H_2O	AZ EXR-015	8
204	実施例	10	10						70	10							H_2O	AZ EXR-015	6
205	実施例	10	10						60	10	10						H_2O	AZ EXR-015	8
206	実施例	10							60		10	10	10				H_2O	AZ EXR-015	7
207	実施例	10	10						60			20					H_2O	AZ EXR-015	8
208	実施例		10	10					65	15							H_2O	AZ EXR-015	7
209	実施例			10	10				60			20					H_2O	AZ EXR-015	7
210	実施例				10	10			60			20					H_2O	AZ EXR-015	8
211	実施例				10		10		60			20					H_2O	AZ EXR-015	9
212	実施例							20	60			20					H_2O	AZ EXR-015	5
213	実施例	10			10								40	40			H_2O	AZ EXR-015	6
214	実施例	10			10									40	40		H_2O	AZ EXR-015	7
215	実施例	10			10									40		40	H_2O	AZ EXR-015	6
216	比較例								100								H_2O	AZ EXR-015	8*

＊例２１６では、得られたレジストパターンの形状が劣っていた。

[0068] 例３０１～３１９

例２０１と同様にしてパターン形成を行った。このとき、極紫外線による露光を行いながら、露光の前後で露光チャンバーの圧力変化ΔＰを測定した。また、上層膜形成用組成物の成分を変更したほかは、同様にして圧力変化ΔＰを測定した。得られた結果は表３に示す通りであった。

[0069]

[表3]

表3

例番号		水溶性ポリマーを構成するモノマー															溶媒	レジスト樹脂	ΔP (×10^{-7}Pa)
		紫外線吸収基を含むモノマー(モル%)							親水基を含むモノマー(モル%)										
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8			
301	比較例	上層なし																AZ EXR-015	17.0
302	比較例		100														Xylene	AZ EXR-015	13.0
303	実施例				100												H_2O/IPA	AZ EXR-015	7.20
304	実施例	20							80								H_2O	AZ EXR-015	5.60
305	実施例	20							60	20							H_2O	AZ EXR-015	4.00
306	実施例	10	10						70	10							H_2O	AZ EXR-015	5.00
307	実施例	10	10						60	10	10						H_2O	AZ EXR-015	7.00
308	実施例	10							60		10	10	10				H_2O	AZ EXR-015	7.00
309	実施例	10	10						60			20					H_2O	AZ EXR-015	6.00
310	実施例		10	10					65	15							H_2O	AZ EXR-015	5.00
311	実施例			10	10				60			20					H_2O	AZ EXR-015	6.00
312	実施例				10	10			60			20					H_2O	AZ EXR-015	5.50
313	実施例				10		10		60			20					H_2O	AZ EXR-015	6.00
314	実施例							20	60			20					H_2O	AZ EXR-015	8.00
315	実施例	10			10								40	40			H_2O	AZ EXR-015	6.00
316	実施例	10			10									40	40		H_2O	AZ EXR-015	5.00
317	実施例	10			10									40		40	H_2O	AZ EXR-015	7.00
318	比較例	30	70														Xylene	AZ EXR-015	14.00
319	比較例								100								H_2O	AZ EXR-015	4.00

上層膜が形成されていない例３０１や、ポリマーが親水性基を含まない例３１８に比較して、本発明による上層膜では圧力変化が小さく、ガスの揮発が抑制されていることがわかった。

[0070] 例４０１～４０３

上層膜形成用組成物塗布時のスピンコートの回転速度を変えて、形成させる上層膜の膜厚を変化させたほかは、例２０４と同様にして、パターンを得るために必要な露光量を測定した。得られた結果は表４に示す通りであった。

[0071] [表4]

表4

例番号		上層膜厚 (nm)	露光量E_{th} (mJ/cm^2)
401	実施例	10	6
402	実施例	20	6
403	実施例	30	6

例４０１～４０３から、上層膜の厚さを変動させても感度には影響がほとんどないことがわかった。

[0072] 例５０１～５０６

深紫外線吸収基を含むモノマーとしてＡ１を２０モル%、Ａ２を２０モル%、親水性基を含むモノマーとしてＢ１を５０モル%、およびＢ２を１０モル%を配合して水溶性ポリマーを形成させた。このポリマーを水／イソプロパノール混合溶媒、イソプロパノール、またはＰＧＭＥＡに、水溶性ポリマーの含有量が３質量%となるように溶解させて、上層膜形成用組成物を調製した。水／イソプロパノール混合溶媒を用いる場合には、その組成比が異なるものも準備した。

[0073] 基板上に、ＡＺ　ＤＸ７２６０（商品名、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ株式会社製）を膜厚５０ｎｍとなるようにスピンコートにより塗布した。レジスト組成物を塗布後、さらに各上層膜形成用組成物を膜厚３０ｎｍとなるようにスピンコートした。塗布後、１２０℃で６０秒間加熱して上層膜により被覆されたレジスト膜を得た。

このレジスト膜に対して、レジストの膜厚変動を評価した。評価にはＭ６１００型膜厚測定計（商品名、ナノメトリクス・ジャパン株式会社製）を用いた。得られた結果は表５に示す通りであった。表のレジスト膜厚の項中、「変化有」はレジスト膜厚の変動率が１０％以上であることを意味し、「変化無」は変動率が１０％未満であることを意味する。

[0074] [表5]

表5

例番号		溶媒混合比(重量%)			レジスト膜厚変動
		H_2O	IPA	PGMEA	
501	比較例	-	-	100	変化有
502	比較例	-	100	-	変化有
503	比較例	50	50	-	変化有
504	実施例	40	60	-	変化無
505	実施例	80	20	-	変化無
506	実施例	90	10	-	変化無

溶媒として水の含有量が７０重量％以上である水性溶媒を用いることでレジストの膜厚変動を抑制できることがわかった。これによって、溶媒として水を含む本発明による上層膜形成用組成物が優れた効果を奏することが確認された。

請求の範囲

[請求項1] レジスト膜の上側に形成される上層膜を形成するための上層膜形成用組成物であって、波長１７０～３００ｎｍの光を吸収する深紫外線吸収基と、親水性基とを含んでなる水溶性ポリマーと、水性溶媒とを含んでなり、前記水性溶媒の水含有量が前記水性溶媒の総重量を基準として７０重量％以上であることを特徴とする上層膜形成用組成物。

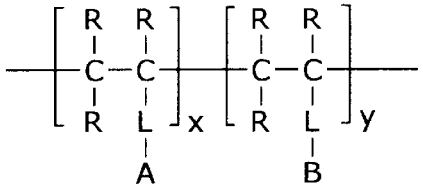
[請求項2] 前記水溶性ポリマーが、深紫外線吸収基を含む繰り返し単位と、親水性基を含む繰り返し単位との共重合体である、請求項１に記載の上層膜形成用組成物。

[請求項3] 前記深紫外線吸収基が、置換および非置換のフェニル基、置換および非置換のナフチル基、ならびに置換および非置換のアントラセニル基からなる群から選択される、請求項１または２に記載の上層膜形成用組成物。

[請求項4] 前記親水性基が、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、置換および非置換のアミノ基、置換および非置換のアンモニウム基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、置換および非置換のアミド基、およびオキシム基からなる群から選択される、請求項１～３のいずれか１項に記載の上層膜形成用組成物。

[請求項5] 前記水溶性ポリマーが、下記一般式（Ｉ）：

[化1]



（Ｉ）

（式中、

Ａは深紫外線吸収基であり、

Ｂは親水性基であり、

Ｒは水素、炭素数１～３の炭化水素基であり、それぞれのＲは同一で

あっても異なっていてもよく、

Ｌは２価の連結基であり、それぞれのＬは同一であっても異なっていてもよく、

ｘおよびｙはそれぞれの繰り返し単位のモル比を表す数である。）

で表される、請求項１～４のいずれか１項に記載の上層膜形成用組成物。

［請求項6］　前記水溶性ポリマーの含有量が、組成物の全質量を基準として０．０１～１０質量％である、請求項１～５のいずれか１項に記載の上層膜形成用組成物。

［請求項7］　基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、前記レジスト膜上に、請求項１～６のいずれか一項に記載の上層膜形成用組成物を塗布し、加熱により硬化させ、極紫外線を用いて露光し、現像することを含んでなることを特徴とする、パターン形成方法。

［請求項8］　前記極紫外線の波長が５～２０ｎｍである、請求項７に記載のパターン形成方法。

［請求項9］　形成される上面反射防止膜の膜厚が１～１００ｎｍである、請求項８に記載のパターン形成方法。

［請求項10］　前記加熱の温度が、２５～１５０℃である、請求項７～９のいずれか１項に記載のパターン形成方法。