

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年12月23日 (23.12.2004)

PCT

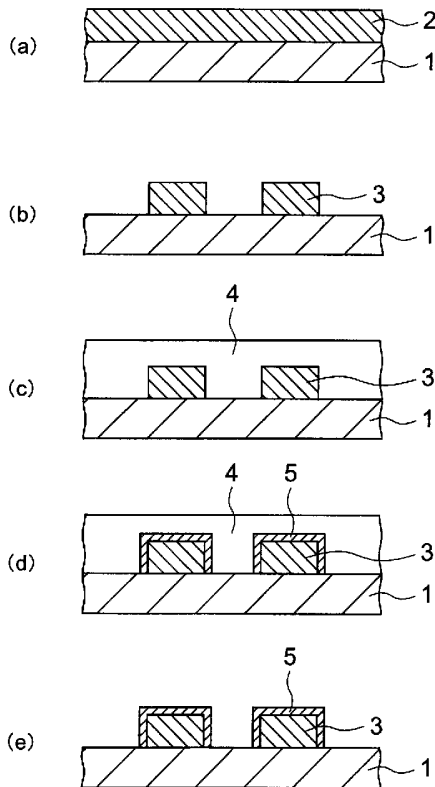
(10) 国際公開番号
WO 2004/111735 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/40, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007832
- (22) 国際出願日: 2004年6月4日 (04.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-165972 2003年6月11日 (11.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリアントインターナショナルリミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH4132 ムッテンツ 1、ロートハウスシュトラッセ 6 1 Muttensz (CH).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 清久 (TAKAHASHI, Kiyohisa) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP). 高野 祐輔 (TAKANO, Yusuke) [JP/JP]; 〒4371496 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアントジャパン株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKI, Hiroki et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町 2 丁目 1 0 番 1 4 号 ばんだいビル 2 階 むつみ国際特許事務所 千代田オフィス Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

[続葉有]

(54) Title: MICROPATTERN FORMATION MATERIAL AND METHOD OF MICROPATTERN FORMATION

(54) 発明の名称: 微細パターン形成材料および微細パターン形成方法



(57) Abstract: A method of micropattern formation, comprising forming resist pattern (3) constituted of a chemical amplification type photoresist on substrate of 6 inches or more (1); applying onto the resist pattern (3) a micropattern formation material composed of a water soluble resin, a water soluble crosslinking agent and water or a mixed solvent of water and water soluble organic solvent so as to form coating layer (4); baking the chemical amplification type photoresist pattern and the coating layer; and developing the coating layer after baking to thereby form a miniaturized pattern, wherein a water soluble resin exhibiting, in DSC curve, a melting heat peak temperature which is higher than the baking temperature at the above baking step and exceeds 130°C is used as the water soluble resin of the micropattern formation material.

(57) 要約: 6インチ以上の基板 1 上に化学増幅型フォトレジストからなるレジストパターン 3 を形成し、このパターン 3 上に水溶性樹脂、水溶性架橋剤および水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を含む微細パターン形成材料を塗布し被覆層 4 を形成した後、前記化学増幅型フォトレジストパターンと前記被覆層をバークし、バーク後被覆層を現像することにより微細化されたパターンを形成する方法において、前記微細パターン形成材料の前記水溶性樹脂として、DSC 曲線において融解熱ピーク温度が上記バーク工程におけるバーク温度より高く、且つ 130°C 超である水溶性樹脂を用いて微細化されたパターンを形成する。



WO 2004/111735 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

微細パターン形成材料および微細パターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体製造プロセスなどにおいてレジストパターンを形成する際、既に形成されたレジストパターン間の幅またはパターン開口サイズを減少させることにより、より微細なパターンを形成することができるパターン形成方法およびこの方法において用いられる微細パターン形成材料に関する。

背景技術

- [0002] LSI等の半導体素子の製造や、LCDパネルの液晶表示面の作成、サーマルヘッド等の回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うため、基板上にレジストパターンを形成することが行われている。このレジストパターンの形成においては、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線等の活性光線にて感光性樹脂組成物を選択的に照射、露光した後、現像処理を行う、いわゆるフォトリソグラフィ法が利用されている。このフォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。
- [0003] 近年、半導体デバイス等の高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化されてきており、これに対応すべくg線、i線、エキシマレーザー等の短波長光源を利用した露光装置が使用され、また露光の際に位相シフトマスク等を用いることも行われている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成することは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトマスク等を用いる装置は高価である。
- [0004] このため、このような高価な装置を用いることなく、従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、また従来公知のパターン形成装置を用いてレジストパターンを形成し、この形成されたレジストパターンを実効的に微細化する方法が鋭意研究されてきた。そして、レジストパターンを実効的に微細化する方法の一つとして、公知の感光性樹脂組成物、例えば化学増幅型フォトレジストを用い、従来法によりパ

ターン形成を行った後、形成されたレジストパターン上に水溶性樹脂を含む微細パターン形成材料からなる被覆層を施し、レジストの加熱および／または露光により、レジスト中に生成された酸あるいはレジスト中に存在する酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸により被覆層を架橋、硬化させ、その後未架橋の被覆層を除去することによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くし、レジストパターンの分離サイズあるいはホール開口サイズを縮小してレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する方法が提案されている(例えば、特開平5-241348号公報、特開平6-250379号公報、特開平10-73927号公報、特開平11-204399号公報参照)。

[0005] 現在、ArFレジストプロセスの開発により、レジスト単層で例えば0.13 μm コンタクトホール等の微細パターン形成が可能であるが、実用レベルでの実績は乏しいのが現状である。一方、KrFレジストプロセスの発達により、例えばKrFレジスト単層で0.16-0.18 μm コンタクトホール形成が可能となった。この技術については実用レベルである。

[0006] 以上説明したように、実用レベルで例えば0.13 μm のコンタクトホール形成をレジスト単層で行うことは、いまのところ難しいのが現状である。そこで、実用レベルで可能な微細パターン、例えば0.18 μm コンタクトホールを形成し、このパターンを上記公知の方法により実効的に微細化することが考えられる。しかし、この方法でレジストパターン上に微細パターン形成材料からなる被覆層を形成し、加熱などにより被覆層に酸を拡散させ、未硬化部を現像液で現像すると、現像後に現像欠陥が多数見られ、製品歩留まりが悪いという問題がある。これは6インチ以上の大口径基板においては大きな問題となっている。また、KrFレジストプロセスなどの進歩により、高微細化パターン形成が可能となったが、これを微細パターン形成材料を用いて更に微細化するには、微細パターン形成材料により薄く且つ意図した膜厚での硬化被覆膜を形成することが、従来にもまして必要とされるようになってきている。しかし、従来の微細パターン形成材料は、現像欠陥数を低減すべくベーク温度を上げて被覆層の架橋、硬化を行うと、架橋・硬化膜の膜厚が厚くなり、意図した膜厚を有する架橋、硬化した薄膜を形成できず、均一な口径或いは分離幅を有するパターンが形成できない

という問題もある。

[0007] したがって、本発明は、上記微細パターン形成材料を用いて実効的にレジストパターンを微細化する方法において、現像欠陥の発生が低減され、レジストパターン上に形成された硬化被覆層の層厚をベーク温度に係わらず薄くかつ常にほぼ一定の厚さにすることのできる微細パターンの形成方法及びこの方法で用いられる微細パターン形成材料を提供することを目的とする。

発明の開示

[0008] 本発明者は、鋭意研究、検討を行った結果、前記公知の微細パターンの形成方法において、微細パターン形成材料を構成する水溶性樹脂として、特定の水溶性樹脂を用いることにより、前記従来の問題が改善されることを見出して、本発明が成されたものである。

[0009] 即ち、本発明は、6インチ以上の基板上に化学増幅型フォトリソグラフィからなるレジストパターンを形成する工程と、このパターン上に水溶性樹脂、水溶性架橋剤および水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を含む微細パターン形成材料を塗布し被覆層を形成する工程と、前記化学増幅型フォトリソグラフィパターンと前記被覆層をベークする工程と、ベーク後被覆層を現像する工程を含む微細パターンの形成方法において、前記微細パターン形成材料の前記水溶性樹脂が、DSC曲線において融解熱ピーク温度が上記ベーク工程におけるベーク温度より高く、且つ130°C超である水溶性樹脂であることを特徴とする微細パターンの形成方法に関する。

[0010] また、本発明は、上記微細パターンの形成方法に用いられる、水溶性樹脂、水溶性架橋剤および水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を含む微細パターン形成材料であって、前記水溶性樹脂が、DSC曲線において融解熱ピーク温度がベーク工程におけるベーク温度より高く、且つ130°C超である水溶性樹脂であることを特徴とする微細パターン形成材料に関する。

[0011] また、本発明は、前記微細パターン形成材料において、用いられる水溶性樹脂が、重合度が300から1700の、保護基で保護された変性ポリビニルアルコールあることを特徴とする微細パターン形成材料に関する。

[0012] 更に、本発明は、前記微細パターン形成材料において、用いられる水溶性架橋剤

がメラミン誘導体および尿素誘導体から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする微細パターン形成材料に関する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、微細パターン形成材料を用いてレジストパターンを太らせ、レジストパターン間のサイズを狭くし、レジストパターンの微細化を行う工程を説明する説明図である。図1において、1は基板、2はフォトレジスト層、3はレジストパターン、4は微細パターン形成材料による被覆層、5は現像液不溶性の架橋・硬化層である。

[0014] 発明の具体的説明

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の微細パターンの形成方法は、公知微細パターンの形成方法における従来の問題点を、水溶性樹脂として、DSC曲線において融解熱ピーク温度がベーク工程におけるベーク温度より高く、且つ130℃超である水溶性樹脂を用いることにより改良したものである。このような特性を有する水溶性樹脂を用いることにより従来の問題点が改善され、また本発明の効果が得られる理由は、次のようなことによるものと推察されるが、これにより本発明が限定されるものではない。

[0015] すなわち、従来、前記各特許文献にも記載されているように、水溶性樹脂、及び水溶性架橋剤を主成分とし、水又は水と水溶性有機溶媒との混合液を溶媒として用いて溶解して得た微細パターン形成材料を、酸を供給するレジストパターン上に塗布して、被覆層を形成し、加熱および／または露光によって前記レジストパターンから酸を発生させ、この酸により被覆層のレジストパターンに接する部分において架橋反応を惹起せしめて被覆層に架橋、硬化膜を形成させ、非架橋部分を現像剤により剥離せしめてレジストパターンを太らせ、これによってレジストパターンの微細化を行う方法が知られている。この架橋反応を行う際にレジストパターンおよび被覆層は、従来85℃から130℃の温度で加熱(ベーク)処理されるが、実用レベルで使用されている微細パターン形成材料中の水溶性樹脂、例えばポリビニルアセタールは85℃から130℃の間に融解熱ピーク温度を持っている。そのため、酸を供給するレジストパターン上に形成された被覆層は、加熱処理の間熔融状態にある。このため酸の拡散が意図した範囲より広い範囲にまで及んで、意図した範囲より広い範囲で被覆層の架橋、

硬化が起こり、硬化被覆層の膜厚が厚くなる。

[0016] 本発明のように、微細パターン形成材料中の水溶性樹脂として、DSC曲線において融解熱ピーク温度が130°C超、好ましくは150°C以上のものが用いられると、架橋反応を促進させるための加熱処理が行われる際、被覆層は溶融せず、このためレジストパターンから供給される酸の拡散距離が、層が溶融しない場合に比べ短くなり、架橋反応の範囲が狭くかつほぼ一定の厚さ範囲で起こり、結果として被覆形成量の膜厚を薄く且つ加熱温度にあまり左右されることなくほぼ所定の厚みとすることができると考えられる。

[0017] また、水溶性樹脂のDSC曲線における融解熱ピーク温度を130°C超に保つためには、水溶性樹脂が変性ポリビニルアルコールである場合、アセチル基、アセタール基などによる保護基の保護率を低くしなければならないことを本発明者は見出した。これと同時に、ポリビニルアルコールへのアセチル基、アセタール基等の保護基による保護率が低いと、現在実用レベルで使用されている微細パターン形成材料中の水溶性樹脂と比較し、水への溶解性が向上していることも見出した。そのため、レジストパターン上に本発明の微細パターン形成材料を用いて被覆層を形成し、レジストパターンから供給される酸により、レジストパターンに接する部分で架橋反応を惹起せしめて被覆層に架橋、硬化層を形成すると、水又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒で現像して未架橋部分を剥離する際、未架橋部分の現像剤に対する溶解性が従来のものに比べ向上していることにより、現像残渣による欠陥の発生が低減することも判明した。また、架橋部分と未架橋部分の現像液に対する溶解性のコントラストが大きくなったことから、現像後のパターン形状も向上されることも判明した。

[0018] 本発明の微細パターン形成材料に使用されるDSC曲線における融解熱ピーク温度が130°C超の水溶性樹脂としては、例えばポリビニルアルコールの水酸基の20mol%以下がアセチル基、アセタール基、ホルマール基、ブチラール基などの保護基で保護された変性ポリビニルアルコールが代表的なものとして挙げられる。ポリビニルアルコールの水酸基をアセチル基、アセタール基、ホルマール基、ブチラール基などで保護するための反応は、例えば、特開平10-158328号公報などに記載される公知の方法によって行うことができる。また、ポリビニルアルコールの水酸基を保護する

保護基は、前記のもの他、ホルミル基、マロニル基、ベンゾイル基、シナモイル基、*t*-ブトキシカルボニル基、エトキシエチレン基などであってもよい。前記変性ポリビニルアルコールの重合度は300から1700の範囲であることが好ましい。変性ポリビニルアルコールの重合度が300未満であると、製膜できないという問題がある。一方、重合度が1700を超えると現像性が悪くなり、現像欠陥が発生し易くなる。DSC曲線における融解熱ピーク温度が130℃超の水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール変性物の他に、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸誘導体等が挙げられる。

[0019] また、微細パターン形成材料には、上記水溶性樹脂の他に水溶性架橋剤及び溶剤が含有される。水溶性架橋剤は、酸により水溶性樹脂を架橋・硬化し、現像液に対し不溶性の膜を形成するものである限り、いずれのものも用いることができる。このような水溶性架橋剤としては、メラミン誘導体、尿素誘導体などが挙げられる。これら水溶性架橋剤のうちメラミン誘導体の例としては、メラミン、メトキシメチル化メラミン、メトキシエチル化メラミン、プロポキシメチル化メラミン、ヘキサメチロールメラミンなどが挙げられる。また、尿素誘導体としては、尿素、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、アルコキシメチレン尿素、*N*-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素などが挙げられる。これら水溶性架橋剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができ、その配合量は水溶性樹脂100重量部当たり、1〜70重量部、好ましくは5〜60重量部、より好ましくは10〜30重量部である。

[0020] また、溶媒としては水または水と水溶性有機溶媒との混合溶液が用いられる。溶媒として用いられる水は、水であれば特に制限はなく、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、金属イオンを除去したもの、例えば純水が好ましい。

[0021] 一方、水溶性有機溶媒としては、水に対し0.1重量%以上溶解する溶媒であれば特に制限はなく、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール(IPA)等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、エチ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エチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリ

コールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピ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等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、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等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができ、好ましいものとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブタノール等のC₁~C₄の低級アルコール、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。これら溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これら溶媒は、微細パターン形成材料とした際に、該材料をレジストパターン上に塗布した際に、被覆対象となるレジストパターンが溶解されない範囲の量で用いられる。

[0022] また、本発明の微細パターン形成材料には、必要に応じ、界面活性剤やレベリング剤、可塑剤等の添加剤が含有されてもよい。界面活性剤としては、例えば、川研ファインケミカル株式会社製のアセチレノール類、日信化学工業株式会社製のサーフィノール類、竹本油脂株式会社製のパイオニン類、3M社製のフロラード、三洋化成工業株式会社製のノニポール、大日本インキ化学工業株式会社製のメガファックなどが挙げられる。また、可塑剤としては、エチレングリコール、グリセリン、トリエチルグリコールなどが挙げられる。

[0023] 本発明の微細パターン形成材料は、水又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒100重量部当たり、DSC曲線において融解熱ピーク温度が130°C超の水溶性樹脂を1~30重量部、好ましくは2~15重量部、水溶性架橋剤を0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部含むことが好ましい。

[0024] 本発明の微細パターンの形成方法におけるレジストパターンの形成は、従来公知の方法によればよい。その一例を、図1(a)及び(b)を参照しつつ説明する。まず、図1(a)に示されるように、例えば半導体基板1などの被加工基板上に、化学増幅型が

ジ型感放射線性樹脂組成物を塗布し、必要に応じ、例えば、70～150℃で1分程度、プリベークを行い、フォトレジスト層2を形成する。次いで、図示されていないフォトマスクを介して露光した後、必要に応じ、例えば、ベーク温度50～150℃でポストエクスポージャーベーク(PEB)を行い、現像し、更に、必要であれば、例えば、60～120℃での現像後ベークを行うことによって、図1(b)に示されるようなポジのレジストパターン3が形成される。

[0025] 上記のレジストパターンの形成において用いられる半導体基板1は、ベアな半導体基板でもよいが、必要に応じ表面にシリコン酸化膜やアルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜、ITOなどの金属酸化膜、ポリシリコンなどのシリコン膜を有するシリコンなどの基板、或いは更にこれら基板上に、回路パターン或いは半導体素子などが形成された基板とされてもよい。また、化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物の塗布は、例えばスピコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など従来公知の方法によればよい。露光光源としては、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーなどの遠紫外線、X線、電子線などが用いられる。更に、フォトレジスト膜の現像剤は、使用する化学増幅型ポジ型感放射線性樹脂組成物を現像することのできるものであればいずれのものでもよく、通常水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液が用いられる。現像法は、パドル法、スプレー法など、従来フォトレジストを現像するために用いられている方法によればよい。

[0026] 次いで、上記で得られたレジストパターン上に酸で架橋された被覆層を形成し、これによってレジストパターン間の距離を狭くして、露光波長の限界解像度以下のパターンを形成する方法を、図1(c)～(e)を参照しつつ説明する。まず、図1(c)に示すように、レジストパターン3上に、本発明の微細パターン形成材料を塗布し、必要に応じ、例えば、65～85℃で1分程度ベークして、被覆層4を形成する。次いでレジストパターン3から酸を被覆層4に拡散させるため、例えば90～130℃で1分程度ベークする。これによりレジストパターン3から酸が拡散し、図1(d)に示されるように、被覆層4に架橋・硬化層5が形成される。被覆層4を専用の現像液で現像して、架橋・硬化していない被覆層を除去することにより、図1(e)に示されるように、架橋・硬化層5によ

りたらされたパターンが形成され、結果として、レジストパターン間が狭くなり、より微細化されたパターンが形成される。微細化されたパターンは、エッチングマスク、イオン注入マスクなど、基板の微細加工或いは被処理レジストマスクとして用いられる。

[0027] 従来公知の微細パターン形成材料を用いてレジストパターンの微細化を行う場合、現像欠陥が特に6インチ以上の大口径基板において発生し易い。このため、本発明の方法は基板として6インチ以上のものが用いられる場合、特に好ましい結果が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例の説明に先立ち、実施例および比較例で用いられる水溶性樹脂の合成乃至調製例から説明する。

[0029] 合成例1

(水溶性樹脂の調製)

ケン化度88%、重合度500のポリビニルアルコール(日本合成化学社製)を純水に投入し、95°C温度下で加熱溶解した後、固形分量10%となるように純水量を調整し、ポリマーA(アセチル化度:12mol%)の水溶液を得た。

[0030] (融点測定)

ポリマーAの水溶液の100gを高速攪拌したアセトン(1リットル)中に注ぎ、ポリマー成分Aを析出させた。析出したポリマー成分Aをろ過により取り除き、アセトンで洗浄した。室温で乾燥させた後、40°Cオープン中で絶乾させ、融点測定用の試料を得た。そして、示差走査型熱量測定装置を用い、温度30°Cから250°Cまで毎分10°Cの速度で昇温させ、融点測定を行った。結果を表1に示す。

[0031] 合成例2

ケン化度88%、重合度500のポリビニルアルコールを純水に投入し、95°C温度下で加熱溶解してポリビニルアルコール水溶液を調製した後、塩酸触媒下でアセトアルデヒドと反応させることによりアセタール化し、その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和処理をして、アセタール化率20mol%のポリビニルアセタール溶液を得た。固形分

量10%となるように純水量を調整し、ポリマーBの水溶液(アセチル化度:12mol%、アセタール化度:20mol%)を得た。合成例1と同様にして、ポリマーBの融点測定を行った。結果を表1に示す。

[0032] 合成例3

ケン化度88%、重合度500のポリビニルアルコールを純水に投入し、95℃温度下で加熱処理してポリビニルアルコール水溶液を調製した後、水酸化ナトリウム存在下で、加熱処理を行い、ケン化度99%のポリビニルアルコールを得た。その後、塩酸存在下でアセトアルデヒドと反応させることによりアセタール化し、水酸化ナトリウムで中和処理をして、アセタール化度20mol%のポリビニルアセタール溶液を得た。固形分量10%となるように純水量を調整し、ポリマーCの水溶液(アセチル化度:1mol%、アセタール化度:20mol%)を得た。合成例1と同様にして、ポリマーCの融点測定を行った。結果を表1に示す。

[0033]

表 1

	ポリマー	アセチル化度 (mol%)	アセタール化度 (mol%)	融解熱ピーク温度 (°C)
合成例 1	A	12	0	200-205
合成例 2	B	12	20	85-90
合成例 3	C	1	20	125-130

[0034] 表1から、ポリビニルアルコールの水酸基への保護基の導入量が少ないほど、融点が高くなることがわかる。

[0035] 実施例1

(微細パターン形成材料の調製)

合成例1で調製したポリマーAの水溶液100重量部に対して、尿素誘導体の水溶性架橋剤2重量部、水溶性有機溶剤であるイソプロピルアルコール7重量部、純水50重量部を混合、溶解することにより、微細パターン形成材料A(以下、「材料A」という。)を調製した。

次いで、材料Aを、以下の「被覆層膜厚の検査」及び「現像後の欠陥検査」に付した。

[0036] (被覆層膜厚の検査)

AZ KrF-17B 80(クラリアント社製、「AZ」は登録商標(以下同じ))を6インチのベア(Bare)なシリコンウエハ上にスピン塗布し、180°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、0.080 μ m厚の反射防止膜を形成した。さらにAZ DX5240P(クラリアント社製)をスピン塗布し、90°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0.585 μ m厚の化学増幅型ポジ型フォトリソ膜を形成した。このレジスト膜を248.4nm KrFエキシマレーザー光により、ハーフトーンマスクを介して選択的に露光し、120°Cで60秒間ダイレクトホットプレートにてポストエクスポージャーベーク(PEB)した後、現像液としてAZ 300MIF(クラリアント社製;2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用い、60秒間パドル現像することにより、シリコンウエハ上に直径0.220 μ mサイズのホールパターンを形成した。このホールパターン上に、材料Aを回転塗布し、85°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベークして、0.350 μ mの膜を形成した。次いで、レジスト層と材料Aとの界面での架橋反応を促進させるため、105、110、115、120、125、130°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベーク(ミキシングベーク)を行った後、純水で60秒間流水現像することにより、被覆層の形成を行った。CD-SEM(日立ハイテクノロジーズ社製S9220)を使用し、被覆層形成後のホールパターンの直径を測長し、当初のホール径との差を被覆層膜厚とした。結果を表2に示す。

[0037] (現像後の欠陥検査)

AZ KrF-17B 80(クラリアント社製)を6インチのベア(Bare)なシリコンウエハ上にスピン塗布し、180°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、0.080 μ m厚の反射防止膜を形成した。さらにAZ DX5240P(クラリアント社製)をスピン塗布し、90°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0.585 μ m厚のレジスト膜を形成した。このレジスト膜を248.4nm KrFエキシマレーザー光により、バイナリーマスクを介して選択的に露光し、120°Cで60秒間ダイレクトホットプレートにてポストエクスポージャーベーク(PEB)した後、現像液としてAZ 300MIF(クラリアント社製;2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用い、60秒間パドル現像することにより、シリコンウエハ上に直径0.250 μ mサイズのホールパターンを形成した。このホールパターン上に、材料Aを回転塗布し、85°Cで70秒間ダイレクト

ホットプレートにてベークして、 $0.350\ \mu\text{m}$ の膜を形成した。次いで、レジスト層と材料Aとの界面での架橋反応を促進させるため、105、110、115、120、125、130°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベーク(ミキシングベーク)を行った後、純水で60秒間流水現像することにより、被覆層の形成を行った。表面欠陥検査計(KLAテック社製、KLA-2115)を使用し、現像後の欠陥検査測定を行った。現像後の欠陥数の評価は、現像後のホールパターンにブリッジなどが形成され、ホールパターンがきれいに抜けて現像されていない場合を現像後の欠陥とし、ウエハ上の全欠陥数を、現像後の欠陥数とした。結果を表3に示す。

[0038] 比較例1

ポリマーAに替えて合成例2で得られたポリマーBを用いることを除き実施例1と同様にして、微細パターン形成材料B(以下、「材料B」という。)を調製した。実施例1と同様にして、材料Bの「被覆層膜厚の検査」及び「現像後の欠陥検査」を行った。結果をそれぞれ表2、表3に示す。

[0039] 比較例2

ポリマーAに替えて合成例3で得られたポリマーCを用いることを除き実施例1と同様にして、微細パターン形成材料C(以下、「材料C」という。)を調製した。実施例1と同様にして、材料Cの「被覆層膜厚の検査」及び「現像後の欠陥検査」を行った。結果をそれぞれ表2、表3に示す。

[0040] 比較例3

ポリマーB100重量部に対して、尿素誘導体の水溶性架橋剤1.5重量部、水溶性有機溶剤であるイソプロピルアルコール7重量部、純水50重量部を混合、溶解することにより、微細パターン形成材料D(以下、「材料D」という。)を調製した。実施例1と同様にして、材料Dの「被覆層膜厚の検査」及び「現像後の欠陥検査」を行った。結果をそれぞれ表2、表3に示す。

[0041]

表 2 被覆形成量の検査

ミキシング ベーク温度 (°C)	実施例1		比較例1		比較例2		比較例3	
	ホールサイズ (μm)	被覆形成 量 (μm)	ホールサイズ (μm)	被覆形成 量 (μm)	ホールサイズ (μm)	被覆形成 量 (μm)	ホールサイズ (μm)	被覆形成 量 (μm)
材 料	A		B		C		D	
イニシャル	0.220	-	0.220	-	0.221	-	0.220	-
105	0.174	0.046	0.155	0.065	0.172	0.049	0.170	0.050
110	0.173	0.047	0.151	0.069	0.170	0.051	0.165	0.055
115	0.172	0.048	0.146	0.074	0.168	0.053	0.159	0.061
120	0.171	0.049	0.128	0.092	0.167	0.054	0.143	0.077
125	0.171	0.049	-	-	0.164	0.057	-	-
130	0.170	0.050	-	-	0.160	0.061	-	-

[0042] 上記表中、ホールサイズの欄が「-」となっているものは、被覆形成量が大きすぎ、コンタクトホールが潰れる現象欠陥が多数発生したため、測定できなかったことを示す。

[0043] 表2から、DSC曲線において融解熱ピーク温度が130°C超の水溶性樹脂を用いた材料Aでは、ミキシングベーク温度が130°Cの場合でも、被覆形成量が0.050 μm で、小さいことがわかる。また、ベーク温度による被覆形成量の差も小さい。これに対し、融点が130°C以下の水溶性樹脂を用いた材料B、C、Dでは、被覆形成量を0.050 μm にするためには、ミキシングベーク温度を低くするか、又は水溶性架橋剤量を少なくしなければならないことがわかる。

[0044]

表 3 現像後の欠陥検査

ミキシングベーク温度 (°C)	欠陥数 (個/ウエハ)			
	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
105	253	415	288	520
110	180	292	296	405
115	143	198	181	243
120	56	94	90	117
125	39	78	81	89
130	21	-	59	-

[0045] 上記表中「-」は、被覆形成量が大きすぎ、コンタクトホールが潰れる現像欠陥が多数発生したため、測定できなかったことを示す。

[0046] 表3から、現像後の欠陥数はミキシングベーク温度を高くすることにより、減少傾向にあることがわかる。しかし、表2の結果から、ミキシングベーク温度を高くした場合、材料B、C、Dでは被覆層膜厚が厚くなってしまい、ホールパターンがターゲットサイズより小さくなってしまふ。DSC曲線において融解熱ピーク温度が130℃超の水溶性樹脂を使用して調製した実施例1の材料Aにおいては、ミキシングベーク温度を高くしても被覆形成量は変わらず、尚且つ現像後の欠陥数が低減する極めて優れた特性を有するものであることがわかる。

[0047] 発明の効果

以上詳しく述べたように、本発明により、レジストパターンを被覆する架橋、硬化被覆層の膜厚をベーク温度が高くても薄くすることができ、またベーク温度の差による架橋、硬化膜の膜厚のばらつきも小さくすることができ、ベーク温度に係わらず、所定の値とすることができるとともに、薄い被覆層でかつ現像欠陥数の低減した微細化されたパターンを形成することができる。これにより、半導体等の電子部品や三次元微細構造物製造のための微細加工において、露光波長の限界解像度以下のサイズのパターンを、設計通りのデザインルールに従って、高精度、高スループットで形成することができる。

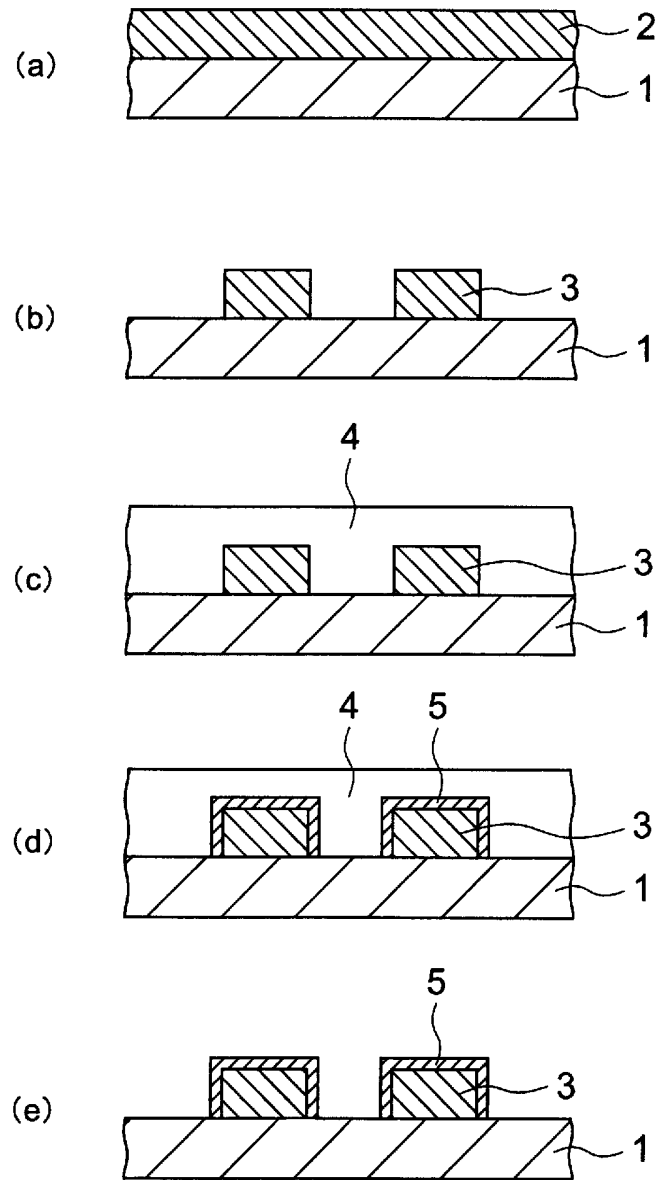
産業上の利用可能性

[0048] 本発明の微細パターン形成材料は、半導体製造プロセスなどにおいてレジストパターンを形成する際、より微細なパターンを形成するための補助剤として用いられる。

請求の範囲

- [1] 6インチ以上の基板上に化学増幅型フォトレジストからなるレジストパターンを形成する工程と、このパターン上に水溶性樹脂、水溶性架橋剤および水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を含む微細パターン形成材料を塗布し被覆層を形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジストパターンと前記被覆層をバークする工程と、バーク後被覆層を現像する工程を含む微細パターンの形成方法において、前記微細パターン形成材料の前記水溶性樹脂が、DSC曲線において融解熱ピーク温度が上記バーク工程におけるバーク温度より高く、且つ130°C超である水溶性樹脂であることを特徴とする微細パターンの形成方法。
- [2] 請求の範囲第1項に記載の微細パターンの形成方法に用いられる、水溶性樹脂、水溶性架橋剤および水または水と水溶性有機溶媒との混合溶媒を含む微細パターン形成材料であって、前記水溶性樹脂が、DSC曲線において融解熱ピーク温度がバーク工程におけるバーク温度より高く、且つ130°C超である水溶性樹脂であることを特徴とする微細パターン形成材料。
- [3] 請求の範囲第2項に記載の微細パターン形成材料において、前記水溶性樹脂が、重合度が300から1700の、保護基で保護された変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする微細パターン形成材料。
- [4] 請求の範囲第2項または第3項に記載の微細パターン形成材料において、前記水溶性架橋剤がメラミン誘導体および尿素誘導体から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする微細パターン形成材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-73927 A (Mitsubishi Electric Corp.), 17 March, 1998 (17.03.98), Full text; all drawings & US 6579657 B1 & DE 19814142 A1	2-4 1
Y A	JP 2001-19860 A (Clariant International Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), Full text & WO 01/735 A1 & EP 1152036 A1 & US 6555607 B1	1, 2, 4 3
Y A	JP 2002-23389 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Full text (Family: none)	1, 2 3, 4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 June, 2004 (23.06.04)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/40, H01L21/027		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/40, H01L21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-73927 A (三菱電機株式会社) 1998.03.17, 全文, 全図 & US 6579657 B1 & DE 19814142 A1	2-4 1
Y A	JP 2001-19860 A (クラリアント インターナショナル リミテッド) 2001.01.23, 全文 & WO01/735 A1 & EP 1152036 A1 & US 6555607 B1	1, 2, 4 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日	23.06.2004	国際調査報告の発送日 06.7.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美	2H 3209
		電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-23389 A (信越化学工業株式会社) 2002.01.23, 全文 (ファミリーなし)	1, 2 3, 4