

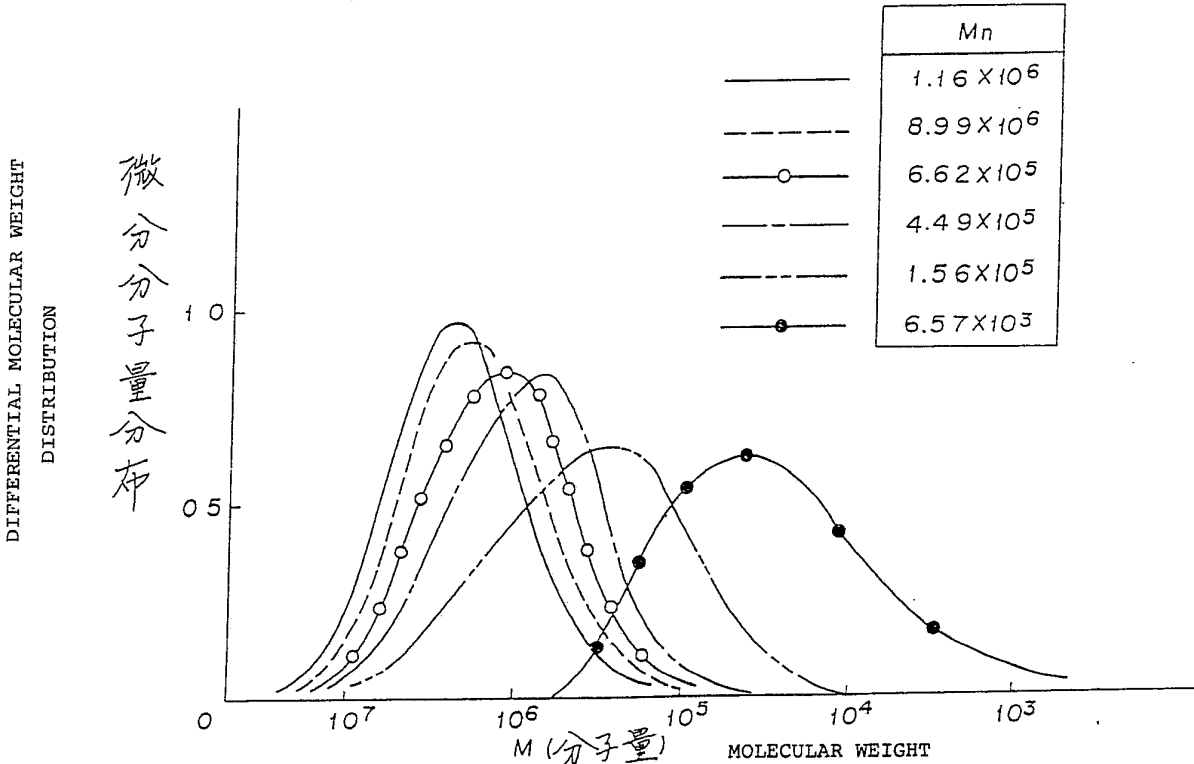


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類<sup>4</sup> G03F 7/20, 7/10, G03C 5/08 G03C 1/72, H01L 21/30 G03C 5/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 89/07787</p> <p>(43) 国際公開日 1989年8月24日 (24.08.89)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP89/00152 (22) 国際出願日 1989年2月15日 (15. 02. 89) (31) 優先権主張番号 特願昭63-34872 (32) 優先日 1988年2月17日 (17. 02. 88) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国の除外するすべての指定国について) テルモ株式会社 (TERUMO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒151 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目4番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国のみ) 村原正隆 (MURAHARA, Masataka) [JP/JP] 〒248 神奈川県鎌倉市二階堂935 Kanagawa, (JP) 下村 猛 (SHIMOMURA, Takeshi) [JP/JP] 高橋 徹 (TAKAHASHI, Tohru) [JP/JP] 〒417 静岡県富士市大淵2656番地の1 テルモ株式会社内 Shizuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 八田幹雄 (HATTA, Mikio) 〒102 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアバレス二番町 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AU, BE (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: METHOD OF PREPARING SUBSTRATE HAVING PATTERN FORMED THEREON

(54) 発明の名称 パターンが形成された基板の製造方法



(57) Abstract

A method of preparing a substrate having a pattern of a high-resolution formed thereon by irradiating a resist-coated substrate through a mask with a beam having a wavelength shorter than 300 nm at a dose smaller than 2 J/cm<sup>2</sup>.

(57) 要約

表面にレジスト層が形成された基板の上に、マスクを介して300nm以下の短波長ビームを2J/cm<sup>2</sup>以下の照射量で照射することによりなる高解像力のパターンが形成された基板の製造方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

## 明 細 書

### パターンが形成された基板の製造方法

#### [技術分野]

本発明は、パターンが形成された基板の製造方法に関するものである。詳しく述べると、特に線幅1ミクロン以下の高解像度のパターンを与え得る基板の製造方法に関するものである。

#### [背景技術]

一般に、IC、LSIないし超LSI回路等の半導体デバイス構成においては、任意の位置に任意の不純物分布を導入すること、すなわち、不純物分布の制御が極めて重要な課題である。今日、上記のごとき半導体デバイスの作製は、不純物拡散技術の導入によって、結晶面に平行のpn接合の深さ方向の位置の精度は、非常に向上し、さらに、上記のごとき不純物拡散において拡散を望まない部分を不純物の通り難い物質で覆うことによる選択拡散技術によって、結晶面方向における不純物分布の精密化も可能となされている。

この不純物の通り難い物質のパターンを半導体表面に形成するには、従来、多くの場合において、基板表面を、レジスト材料にて覆い、この上にマスクングを置き、上部より光照射して露光したのち、該マスクングを取り除き、レジスト材料の感光部分もしくは非感光部分を（必要に応じて現像処理して）除去し、レジスト材料の付いていない部

分の基板を、溶剤によりエッチングするフォトエッチングと呼ばれる写真技術の応用が用いられている。また、さらに半導体デバイスの作製においては、電極孔の形成、電極蒸着後における不溶蒸着金属の除去、ゲート形成などにも同様の技法が活用される。

また、従来、レジスト材料に対する光源としては356 nmの高圧水銀ランプなどのような水銀ランプやキセノンランプなどが用いられ、5～10分といった長時間露光が行なわれていたが、このように長時間露光を行なうと、焦点がずれたり、計測中に計測台の振動を受ける等の影響を受け、鮮明な像を得ることが困難であった。

このため、最近、露光源としてより強力な光源を用いる傾向にあり、その1つとして、エキシマーレーザーの利用が提唱されている。エキシマー(excimer)とは励起原子または分子と基底原子または分子の二量体のことであり、このレーザーは、高出力で短パルスの紫外線を出すことができるものである。従って従来の水銀ランプやキセノンランプなどによる光化学反応とは桁外れに短時間で1光子または2光子吸収反応を行なうことができることが知られている〔渡部俊太郎ら、応用物理、46,978(1977)〕。

しかしながら、露光後の現像処理に際して、エキシマレーザー照射により、化学または物理反応でできたレジスト材料の反応生成物がうまく除去されなかったり、あるいは、ケトン類、アルコール類、トルエン、キシレン、ベンゼン、

シクロヘキサン、酢酸メチル等の現像液あるいはフッ酸水溶液で現像を行う際に、レジスト材料自身が侵食を受けたりするため、現像の制御が難しく、より短時間でしかも簡易な方法で高解像度のパターンが得られる現像方法が望まれていた。

したがって、本発明の目的は、パターンが形成された基板の新規な製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、線幅1ミクロン以下の高解像度のパターンを得え得る基板の製造方法を提供することにある。

#### [発明の開示]

上記諸目的は、表面にレジスト層が形成された基板上に、マスクを介して300nm以下の短波長ビームを $2\text{ J/cm}^2$ 以下の照射量で照射することによりなるパターンが形成された基板の製造方法により達成される。

本発明はまた、レジスト層の厚さが $100\text{ \AA}$ ~1ミクロンであるパターンが形成された基板の製造方法である。

#### [図面の簡単な説明]

第1図は、KrFレーザー照射によるレジストの分子量変化を示すグラフ、

第2図は、KrFレーザーの1回の照射エネルギーの差による分子量の変化を示すグラフ、

第3図は、レジスト層の現像特性を示すグラフであり、また

第4図は、レジスト層のフーリエ変換型赤外分光分析結

果を示すグラフである。

[発明を実施するための最良の形態]

本発明によるパターンが形成された基板は、表面にレジスト層が形成されている基板上にマスクを介して300nm以下の短波長ビームを $2\text{ J/cm}^2$ 以下の照射量で照射し、ついで該レジスト層を現像することにより製造される。

本発明で使用されるレジスト材料は、300nm以下の短波長のビームに対して、透過性および照射エネルギー吸収性が良いことが必要である。このようなレジスト材料としては、粘度平均分子量が $4.33 \times 10^5$ 以上（極限粘度 $\eta$ が $1 \times 10^2$ 以上）、好ましくは $1.08 \times 10^6 \sim 5.56 \times 10^7$ （極限粘度 $\eta$ が $2 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3$ ）であるアルキルメタクリレート共重合体よりなるものが好ましい。なお、ここでいう極限粘度は、30℃（ベンゼン中）における値である。

アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメチクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート等の炭素原子数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートがあり、これらは1種または2種以上を用いることができるが、好ましくは少なくともメチルメタクリレートを含むものであり、最も好ましくはメチルメタクリレートである。

前記共重合体における共単量体としては、レジスト材料としての共重合体の吸収ピークを紫外線波長領域内に示す発色基を有する他の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性単量体が挙げられる。このような共重合体においては、該共重合体中に組入れられた共単量体により光増感作用がなされるため、増感された光吸収特性が、温度等の外部因子に左右されることなく極めて安定しており、高いエッチング効率を示すことになる。しかして、吸収ピークを紫外線波長領域内に示す発色基を有する共単量体としては、発色基として芳香族環または複素芳香族環を有するビニル単量体があり、一例を挙げると、ビニルビフェニル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、ビニルフルオレン等がある。アルキルメタクリレートと該共単量体とのモル比は $10:1 \sim 10^3:1$ 、好ましくは $10:1 \sim 10^2:1$ である。

前記のごときアルキルメタクリレートと他の共単量体とを重合させて共重合体を得る方法としては、各種の重合方法の適用が考えられ得るが、上記のごとく、粘度平均分子量が $4.33 \times 10^5$ 以上というように超高分子量を有する共重合体の形成は前記単量体の周知な重合法によっては困難である。さらに超高分子量体の重合方法として、広く知られる一般的なプラズマ開始重合法によっても、上記のごとき共重合組成に重合を生起させることは困難である。

ところが、このような超高分子量を有する本発明で使用

されるレジスト材料は、単量体蒸気を含む気相中にラジカル重合開始剤を存在させておき、この気相中にプラズマを照射し、発生した重合開始活性種を単量体の凝固相へ導き、単量体の連鎖成長重合を行なう、ラジカル重合開始剤を併用するプラズマ開始重合法（日本国特許出願公開昭和61年第183,303号）により容易にかつ収率よく調製され得る。なお該重合法において気相中には、必ずしも共重合体を構成するすべての種類の単量体を存在させておく必要はなく、プラズマ照射後の後重合に存在すれば、単量体は1種のみであってもよい。また後重合を行なう凝固相中にアルコールを存在させておくと重合時間が短縮されさらに収率も良好なものとなる（日本国特許出願公開昭和62年第86,004号）。

このプラズマ開始重合法において用いられるラジカル重合開始剤としては、単量体の一般的ラジカル重合に用いられるものであればいずれであってもよいが、例えば、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ-(メトキシイソプロピルパーオキシ)ジカーボネート、ジ-(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネ

ート、ジ - ( 3 - メチル - 3 - メトキシブチル ) パーオキシジカーボネート、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸化物、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 ) 等のアゾ化合物などの低温活性ラジカル重合開始剤、およびt - ブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、p - メンタンヒドロパーオキシド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ - ( t - ブチルパーオキシ ) ヘキシン - 3、1,1,3,3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、2,5 - ジメチルヘキサン - 2,5 - ジヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t - ブチルヒドロパーオキシド、1,1 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) - 3,3,5 - トリメチルシクロヘキサン、1,1 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) シクロヘキサン、t - ブチルパーオキシマレエート、t - ブチルパーオキシラウレート、t - ブチルパーオキシ - 3,5,5 - トリメチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキシド、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ ( ベンゾイルパーオキシ ) ヘキサン、2,2 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) オクタン、t - ブチルパーオキシアセテート、2,2 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) ブタン、t - ブチルパーオキシ

ベンゾエート、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*m*-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、サクシニックアシッドパーオキシド等の過酸化物、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カーボニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物などの高温活性ラジカル重合開始剤がある。ここで低温活性ラジカル重合開始剤としては、10時間半減期を得るための分解温度が50℃以下のものであり、一方高温活性ラジカル重合開始剤としては10時間半減期を得るための分解温度が60~220℃程度のものである。

これらのラジカル重合開始剤の単量体への添加量は、得ようとする共重合体の重合度ならびに単量体およびラジカル重合開始剤の種類により大きく左右されるため一概には言えない。しかしながら、必要以上にラジカル重合開始剤を添加すると、ラジカル重合開始剤がポリマーの重合期間中に消失することなく、生成する共重合体中に残存してし

まうことになるので好ましくない。

上記プラズマ開始重合法において用いられるプラズマとしては、非平衡プラズマ、特にグロー放電による低温プラズマが好ましく、該低温プラズマは、減圧下、例えば0.1~10mmHgの圧力下にある気体に20~100W、好ましくは30~50Wの電圧を加えることによって得られる。用いられる電極としては外部または内部平行平板電極あるいはコイル状電極等があり、好ましくは外部平行平板電極である。プラズマ発生源の気体は、水素、メタン、窒素、アルゴン、エチレン等の任意の気体、あるいは単量体ガス自体であってもよい。

しかして、気相へのプラズマ照射は、減圧された気相中にモノマー蒸気が存在し得る温度、一般的には室温付近の温度条件下で行なわれ、照射時間は、特に限定されることはないが、重合活性種を発生させるには、短時間でも十分であり、通常数秒~数分間程度である。また凝固相における後重合は、用いられるラジカル重合開始剤等の種類などにも左右されるが、室温程度で行なわれる。すなわち、後重合においてあまり高い温度条件下で行なわせると、熱重合的に反応が進み、重合度の低い共重合体を生起する虞れがあるためである。またあまり低い温度条件下で行なうと重合がうまく進行しない虞れがあるためである。しかしながら、ラジカル重合開始剤として低温活性ラジカル重合開始剤を用いた場合、凝固相における後重合は、従来のプラ

ズマ開始重合法においては、後重合の進行が困難である程の低温域、例えば0～-20℃においても十分に進行した。

さらに、プラズマ開始重合法において得られるポリマーの重合度の調節は、プラズマ照射により重合活性種を得る場合において、重合活性種を理論量発生させることで行ない得る。

また、反応系内に上記したように添加する場合において用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、ペプタノール、オクタノール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール等の炭素原子数1～10個程度のアルコール類が挙げられるが、中でも低級アルコール、特にメタノールが望ましい。なおこれらのアルコール類はプラズマ照射の際、気相中には、存在してもまたしていなくてもよい。

前記共重合体は、メチルイソブチルケトン、アセトン、ベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル等の有機溶媒に溶解し、その溶液を基板の表面に塗布することによりレジスト層が形成される。レジスト層の乾燥膜厚は100Å～1ミクロンであり、好ましくは400～2,000Åである。すなわち、1ミクロンを越えると、レーザービームがレジスト層を透過するのが困難になり、レジスト層の表面のみ

を描画し、高解像度のパターンが得られないからであり、また、100 Å未満では、基板の凹凸に左右され、層被覆の作用が少なくなるからである。

使用する基板としては、シリコン、ガラス類、金属酸化物類、セラミックス、アルミナ、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{PdO}_x$ 等がある。

パターンを基板上に形成するには、マスクを介して、基板上形成されたレジスト層に対して300 nm以下の短波長ビームを照射する。このような短波長ビームとしては、現像処理後に高分子パターンを形成するために、300 nm以下の短波長域のビームがよく、特に150～290 nmの短波長域のものがよい。一例を挙げると、例えばX線ビーム、電子線ビーム、エキシマレーザービーム等がある。エキシマレーザービームとしては、 $\text{KrF}$  (249 nm)、 $\text{ArF}$  (193 nm)、 $\text{F}_2$  (157 nm)、 $\text{KrCl}$  (222 nm)、 $\text{ArCl}$  (175 nm)、 $\text{XeBr}$  (282 nm)等があり、特に $\text{KrF}$  (249 nm)が好ましい。

照射する短波長ビームのエネルギーとしては、 $2 \text{ J/cm}^2$ 以下が好ましく、特に $50 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましい。すなわち、 $50 \text{ mJ/cm}^2$ 未満ではパターンの高解像度が得られ難く、一方、 $2 \text{ J/cm}^2$ を越えると、アブレーションが生じる。

マスクとしては、原寸マスクとレチクルマスクとがあり、

好ましくはレチクルマスクである。ビーム露光には、(a) 密着（プロキシシティ）露光、(b) 等倍投影露光、および(c) 縮小投影露光がある。密着露光と等倍投影露光においては原寸マスクが用いられ、縮小投影露光においては、レチクルマスクが用いられる。縮小投影露光では、目的とするパターンより大きい寸法（通常5倍から10倍）の1チップ分のマスクを使用し、縮小光学系を用いてウェーハ上にチップ数だけ繰返しパターンを縮小転写する。この拡大寸法マスクをレチクルマスクあるいは単にレチクルという。露光工程のスループットを上げるためには、レチクルを数チップ分のパターンに載せることもできる。

本発明によるパターンの形成方法は、(1)  $2 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以下、特に  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以下のエネルギーで  $300 \text{ nm}$ 以下の短波長ビーム（例えばKrFエキシマレーザービーム）の照射により、レジスト層を、数平均分子量において、 $10^3$ オーダーで低分子化でき、(2) レーザービームの照射エネルギーが  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上で、レジスト層に対して光透過が生起し、レジスト層と基板の界面付近までレーザービームが到達し、ポジ型レジストとしての有用性が発揮でき、また(3) レジスト層が、アブレーションが生ずる限度付近まで低分子化できるため、ポストベークまたは現像処理時に、レーザービームの照射により低分子化部分が容易に剥離されるので高解像度のパターンが基板上に形成される。

露光後、レジスト層は現像処理に供される。ここに、現

像処理とは、ビーム照射により反応した生成物を選択的に除去する処理である。すなわち、レジスト層の現像方法は、基板特に形成されたレジスト層の露光部分に存在する共重合体を露光により分解反応あるいは低分子化反応を生じさせたのち、現像剤により選択的に溶解させて除去する方法であり、これにより未露光部分にパターンが形成されるのである。

つぎに、実施例を挙げて本発明方法をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

内径 15 mm のパイレックスガラス製重合管 (容量 42 ml) にメチルメタクリレート 2.67 ml ( $2.50 \times 10^{-2}$  mol)、2-ビニルナフタレン  $6.40 \times 10^2$  g ( $4.17 \times 10^{-4}$  mol) および過酸化ベンゾイル  $3 \times 10^{-3}$  g ( $4.13 \times 10^{-3}$  mol) を入れ、重合管を真空ラインに接続し、液体窒素で凍結した。

この系を  $10^{-3}$  Torr 以下で脱気し、十分系内の酸素を送り出し、再び溶解した。この操作を 3 回繰り返した後、コックを閉じ重合管内の単量体の一部が溶解しはじめた時点で気相中にプラズマを発生させた。13.56 MHz の高周波発生装置により 50 W で 60 秒間プラズマ処理を行った。

重合管を封管し、25°C で静置し、5 日間重合を行なった。得られた重合反応物をベンゼン 100 ml に溶解し、エ

タノール 2.0ℓ に再沈澱させて精製し白色ポリマーを得た。生成共重合体の重合は、0.18g (収率 7.5 重量%) であった。また、この共重合体の 30℃での極限粘度  $[\eta]$  は  $5.99 \times 10^2$  であった。なお、マークホーウィンク式  $[\eta] = KM^\alpha$  で係数  $K = 5.2 \times 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0.76$  を代入して求めた粘度平均分子量は、 $4.57 \times 10^6$  (数平均分子量で  $1.16 \times 10^6$ ) であった。

得られた共重合体の 1 重量% のメチルイソブチルケトン溶液をスピコーター (ミカサ株式会社製) を用い、2,000 r. p. m で、厚さ 0.45 mm のシリコンウエハ上に、厚さ 1,000 Å の薄膜を形成した後、プレバーク (110℃、30 分間) を行ない、ついで線幅 0.5 ミクロンのレチクルを介し KrF エキシマレーザー (249 nm) で  $1 \text{ J/cm}^2$  (5 回照射; 1 回当たり  $200 \text{ mJ/cm}^2$ ) 照射し、さらにポストベーキング (170℃、30 分間) を行ない、線幅 0.5 μm の微細パターンを得た。

#### 試験例 1

実施例 1 に用いたシリコン基板上に形成されたレジスト層 (1000 Å) の KrF (249 nm) エキシマレーザー照射条件による数平均分子量の変化を測定した。

この時の分子量分布変化の実験は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (日本分光株式会社製); TRIROTAR VI) に、カラムとして東洋曹株式会社製 G 7000HXL および GMH 6 を取り付けたカラム装置を用いて測定した。

この結果を第1表に示す。また、各々の分子量分布曲線を第1図に示す。なお、レジスト層は薄膜であるため、分子量変化の度合は数平均分子量によって求めた。

第 1 表

Mn	Mw	K r F 照 射	ポストトベーク
1. 16 × 10 <sup>6</sup>	3. 22 × 10 <sup>6</sup>	未 照 射	無
8. 99 × 10 <sup>6</sup>	2. 47 × 10 <sup>6</sup>	未 照 射	有
6. 62 × 10 <sup>5</sup>	1. 87 × 10 <sup>6</sup>	60 mJ/cm <sup>2</sup> (40 mJ/cm <sup>2</sup> × 15回)	無
4. 49 × 10 <sup>5</sup>	1. 48 × 10 <sup>6</sup>	100 mJ/cm <sup>2</sup> (50 mJ/cm <sup>2</sup> × 2回)	無
1. 56 × 10 <sup>5</sup>	7. 52 × 10 <sup>5</sup>	200 mJ/cm <sup>2</sup> (200 mJ/cm <sup>2</sup> × 1回)	無
6. 57 × 10 <sup>3</sup>	5. 01 × 10 <sup>4</sup>	1000 mJ/cm <sup>2</sup> (240 mJ/cm <sup>2</sup> × 5回)	無

Mn : 数平均分子量、Mw : 重量平均分子量  
 但し、Mnが1. 16 × 10<sup>6</sup> の粘度平均分子量は、4. 57 × 10<sup>6</sup> である。

この結果によると、プレベーク（110℃、30分間）後、レーザー照射なしにポストベークしても、数平均分子量（ $M_n$ ）は116万から89.9万に変化するのみである。

プレベーク後、KrFエキシマレーザーの照射量を60、100、200および1000  $mJ/cm^2$ と変化させたところ、数平均分子量は、それぞれ $6.62 \times 10^5$ 、 $4.49 \times 10^5$ 、 $1.56 \times 10^5$  および $6.57 \times 10^3$ と、著しく低分子化していた。

#### 試験例2

KrFレーザーの照射の総エネルギー量1  $J/cm^2$ とし、照射回数を20回（1回当りの照射エネルギー50  $mJ/cm^2$ ）、10回（1回当りの照射エネルギー100  $mJ/cm^2$ ）、5回（1回当りの照射エネルギー200  $mJ/cm^2$ ）として、分子量分布の変化を測定し、第2表および第2図の結果を得た。

### 第2表

$M_n$	$M_w$	KrF照射
$1.16 \times 10^6$	$3.22 \times 10^6$	未照射
$5.52 \times 10^4$	$5.78 \times 10^5$	50 $mJ/cm^2 \times 20$ 回
$2.05 \times 10^4$	$3.58 \times 10^5$	100 $mJ/cm^2 \times 10$ 回
$6.57 \times 10^3$	$5.01 \times 10^4$	200 $mJ/cm^2 \times 5$ 回

この結果、照射エネルギーが同一の場合、1回の照射エネルギーが大きければ照射後の粘度分子量の低下が大きいことが明らかとなった。

1回の照射エネルギーが $200\text{ mJ/cm}^2$ では、 $10^3$ オーダーもの数平均分子量の低下を生ずる。

### 実施例2

メチルメタクリレートと2-ビニルナフタレンとの仕込みのモル比を60:1とし、実施例1と同様の重合処理を行ない、粘度平均分子量 $9.44 \times 10^6$ の共重合体(30°Cでの極限粘度 $[\eta] = 1.04 \times 10^3$ )を得た。

得られた共重合体の1重量%メチルイソブチルケトン溶液をスピルコーター(ミカサ株式会社製)を用い、2,000 r.p.mで、シリコンウエハ上に、厚さ1,000 Åの薄膜を形成した後、プレベーク(110°C、30分間)を行ない、KrFエキシマレーザー(249 nm)で、 $1\text{ J/cm}^2$ (5回照射; 1回当たり $200\text{ mJ/cm}^2$ )照射した。なお、1回の照射時間は、10ナノ秒であった。

次いで、ベーキング処理(170°C、30分間)を行ない、線幅 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の微細パターンを得た。

### 試験例3

実施例1で得られたシリコン基板上のレジスト層(400 Å)の現像特性を、現像液(イソプロパノール:メチルイソブチルケトン=7:3; 体積比)に浸漬し、乾燥後の膜厚の変化を触針式表面形状測定器(日本真空技術株式会

社製；DEKTAK#3030)で測定した。

比較のために、粘度平均分子量  $1.39 \times 10^6$  (比較例1) および  $3.50 \times 10^5$  (比較例2) のポリメチルメタクリレート (エルバサイト<sup>®</sup>；デュポン社製) のメチルイソブチルケトン溶液をスピナーにより膜厚  $400 \text{ \AA}$  に調製したものをを用いた。

この結果を示したものが第3図である。比較例1および2では現像液により膨潤し、膜厚が  $50 \sim 80 \text{ \AA}$  変化するが、本実施例では膜厚の変化は  $30 \text{ \AA}$  である。このことから、本実施例では、 $400 \text{ \AA}$  の薄膜においても、耐現像性に優れていることが明らかである。

#### 試験例4

実施例1で得られたシリコン基板上のレジスト層 ( $400 \text{ \AA}$ ) のエキシマレーザー照射後のフーリエ変換型赤外分光分析 (FT-IR) 結果を示したのが第4図である。

比較のために、粘度平均分子量  $1.39 \times 10^6$  (比較例1) のポリメチルメタクリレート (エルバサイト<sup>®</sup>；デュポン社製) のメチルイソブチルケトン溶液をスピナーにより膜厚  $400 \text{ \AA}$  に調整したものをを用いた。

$909 \text{ cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  (R :  $\text{COOCH}_3$ ) の  $\delta$  (面外変角) = CH に基づく吸収並びに  $814 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $\text{CHR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$  (R<sub>2</sub> :  $\text{COOCH}_3$ , R<sub>3</sub> :  $\text{COOCH}_3$ ) の  $\delta$  (面外変角) = CH に基づく吸収が明確に現れるが、実施例1では  $909 \text{ cm}^{-1}$  の吸収が僅かに観測さ

れるに過ぎない。このことは、光増感剤である2-ビニルナフタレンのペンダント基への光吸収反応が効果的に生じていることを示しており、ナフタレン骨格による水素の引き抜きが働いているからである。なお、分析装置として、日本バイオラッドラボラトリーズ株式会社性FTS-10型を用いた。

また、膜厚500 Åでは、1,000 mJ/cm<sup>2</sup>照射した場合、数平均分子量は $7.53 \times 10^3$ となり、1,000 Åの場合とほぼ同じ大きさの分子量となった。

#### [産業上の利用分野]

以上述べたように、本発明は、表面にレジスト層が形成された板上に、マスク、特にレチクルマスクを介して300 nm以下の短波長ビームを2 J/cm<sup>2</sup>以下の照射量で照射することによりなるパターンが形成された基板の製造方法であるから、極めて高い解像力が得られる。したがって、線幅1ミクロン以下のパターンを基板上に形成することができ、IC、LSI等のデバイス用基板として極めて有用である。

## 請求の範囲

1. 表面にレジスト層が形成された基板の上に、マスクを介して300nm以下の短波長ビームを $2\text{ J/cm}^2$ 以下の照射量で照射することよりなるパターンが形成された基板の製造方法。
2. レジスト層の厚さが100Å～1ミクロンである請求の範囲第1項に記載の方法。
3. レジスト層は、粘度平均分子量が $4.33 \times 10^5$ 以上を有するアルキルメタクリレート共重合体である請求の範囲第1項に記載の方法。
4. アルキルメタクリレートのアルキル基の炭素原子数が1～4である請求の範囲第3項に記載の方法。
5. アルキルメタクリレートがメチルメタクリレートである請求の範囲第4項に記載の方法。
6. アルキルメタクリレートと共重合し得る単量体が吸収ピークを紫外線波長領域内に示す発色基を有するビニル単量体である請求の範囲第4項に記載の方法。
7. 発色基が芳香族環または複素芳香族環である請求の範囲第6項に記載の方法。
8. 共単量体がビニルビフェニル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾールおよびビニルフルオレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである請求の範囲第7項に記載の方法。
9. 共単量体がビニルナフタレンである請求の範囲第7項

に記載の方法。

10. 照射量が $50 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ である請求の範囲第2項に記載の方法。

11. ビームの波長が $150 \sim 290 \text{ nm}$ である請求の範囲第10項に記載の方法。

12. レジスト層の厚さが $400 \sim 2,000 \text{ \AA}$ である請求の範囲第3項に記載の方法。

13. マスクがレチクルマスクである請求の範囲第1項に記載の方法。

FIG. 1

Mn
1.16 X 10 <sup>6</sup>
8.99 X 10 <sup>6</sup>
6.62 X 10 <sup>5</sup>
4.49 X 10 <sup>5</sup>
1.56 X 10 <sup>5</sup>
6.57 X 10 <sup>3</sup>

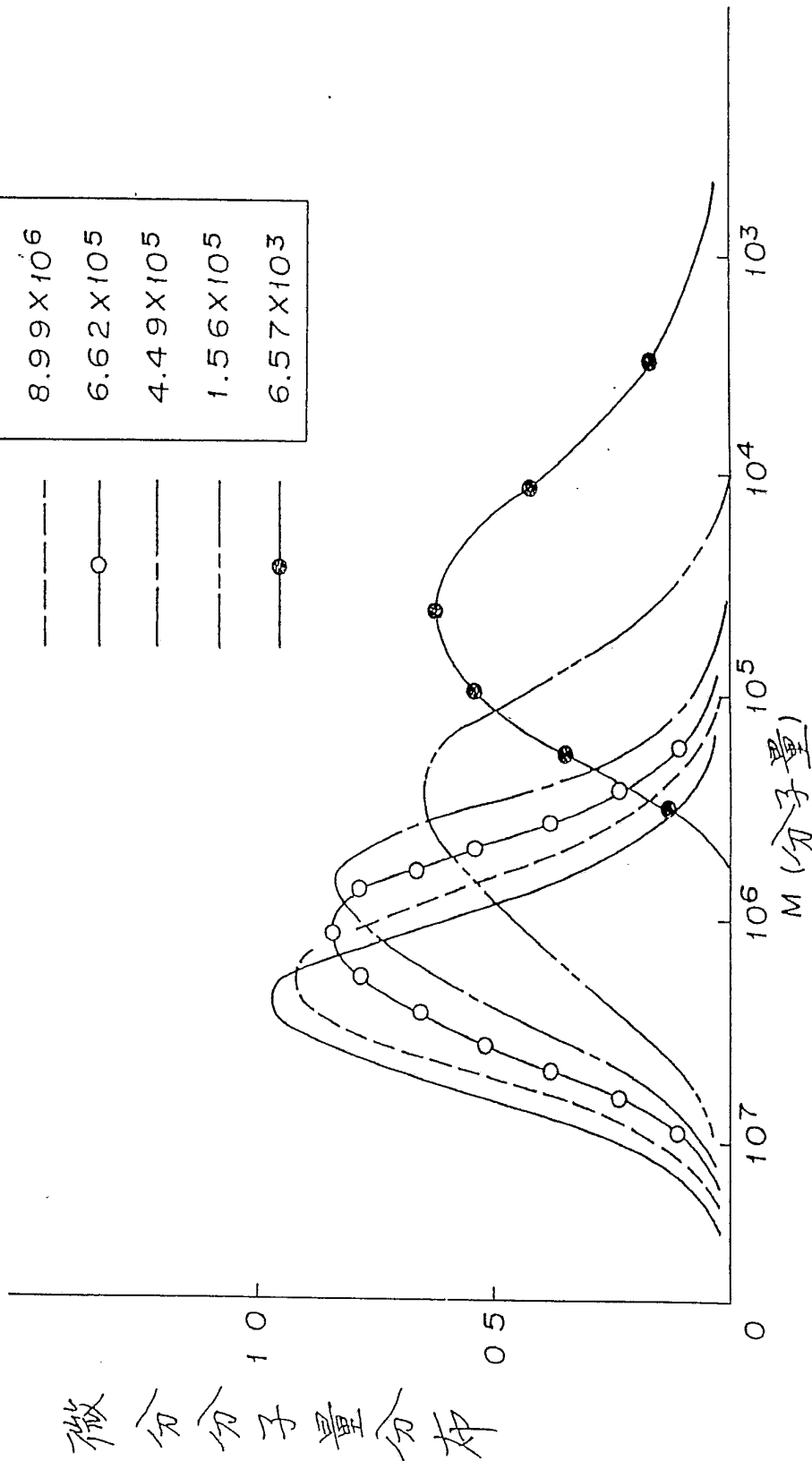
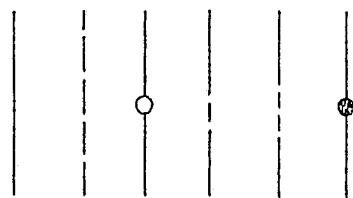


FIG.2

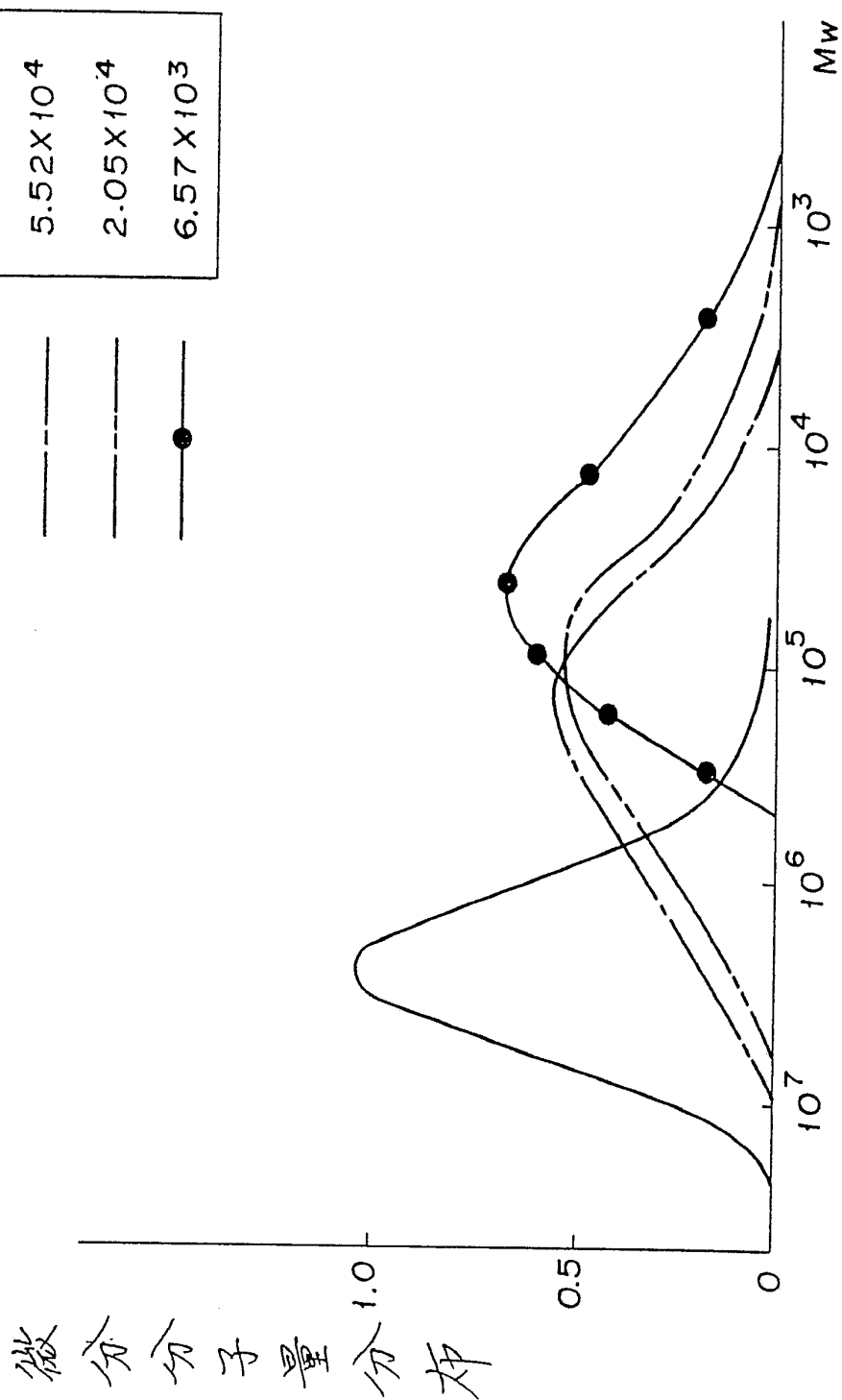


FIG. 3

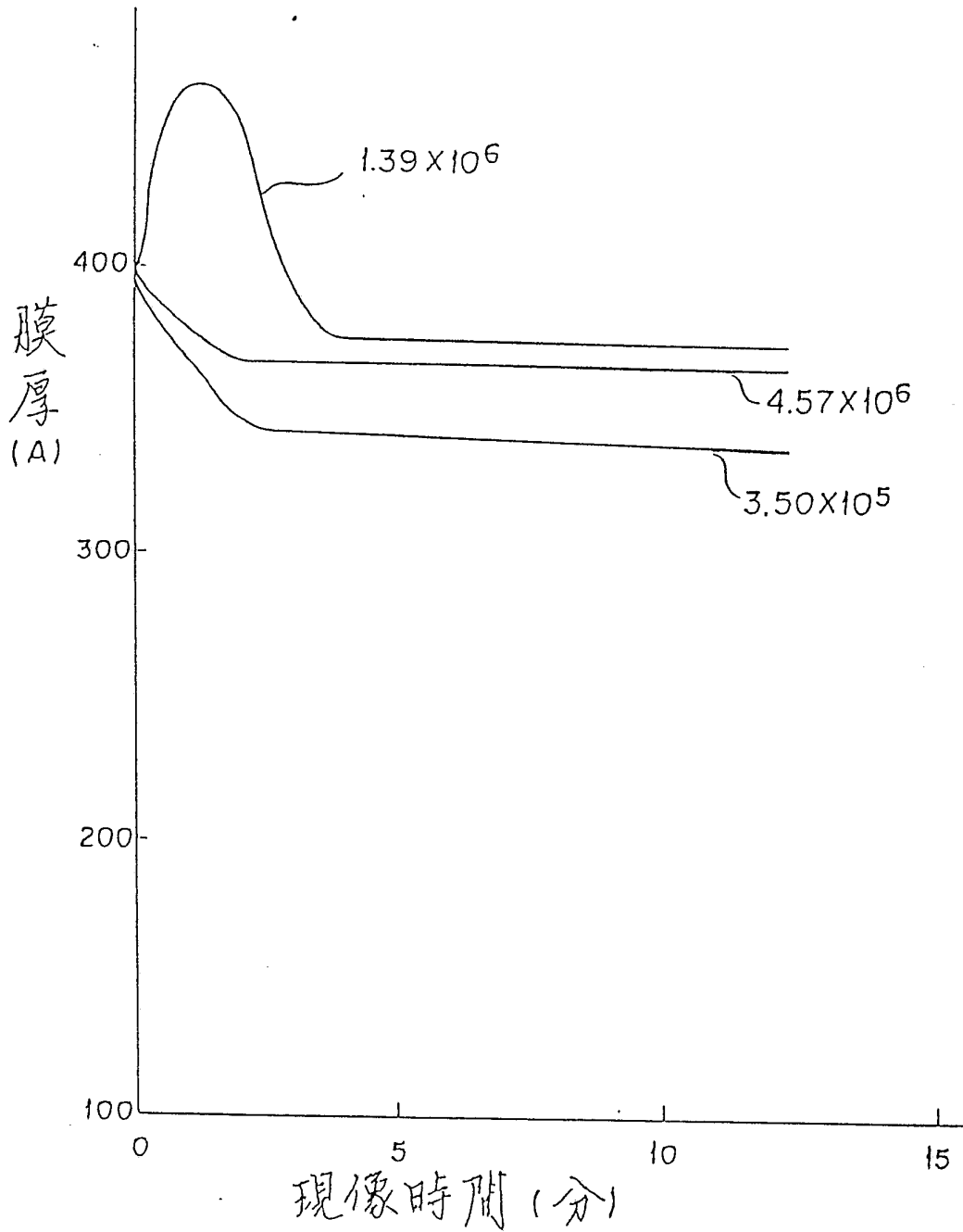
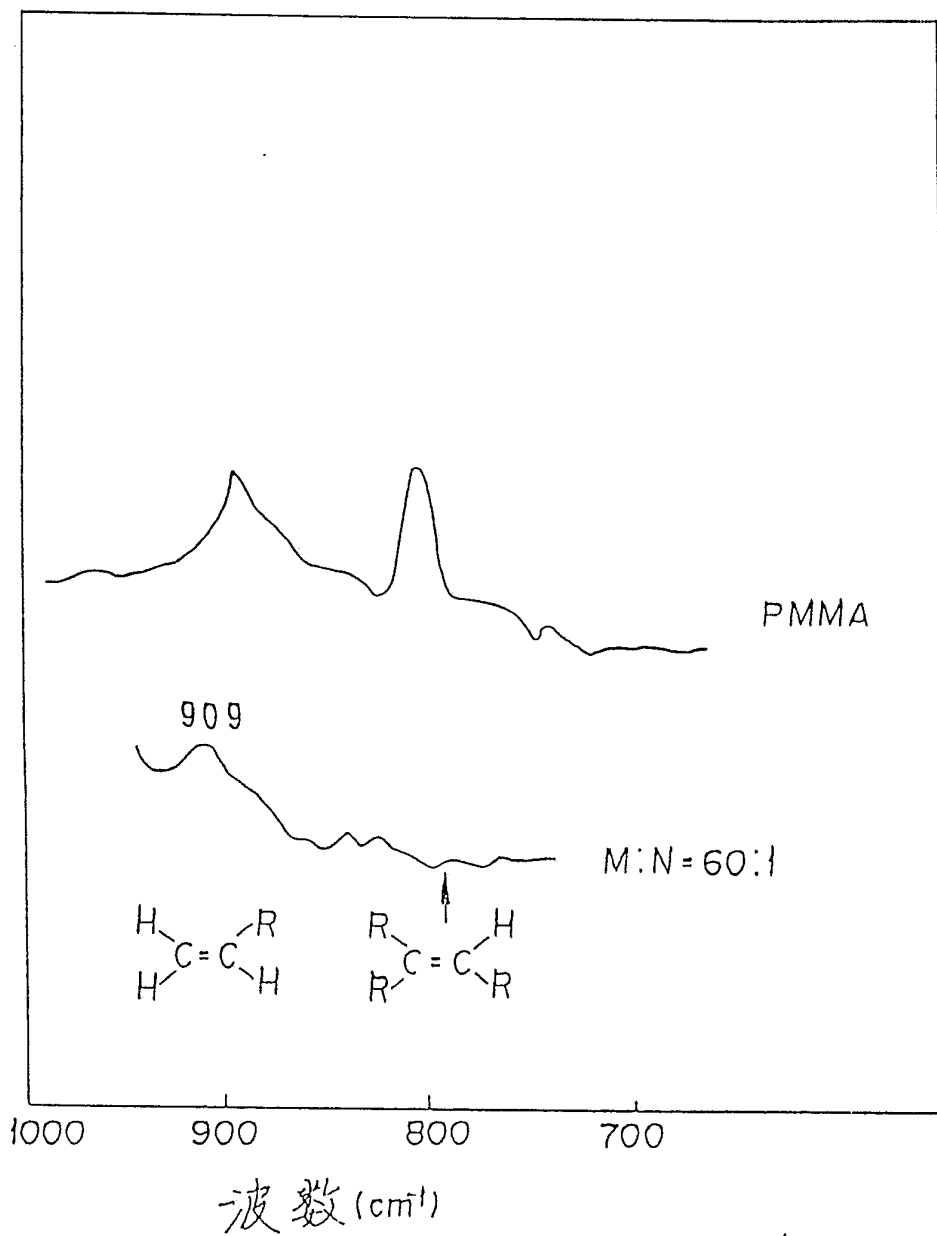


FIG. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/00152

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>4</sup>	G03F7/20, G03F7/10, G03C5/08 G03C1/72, H01L21/30, G03C5/16	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	G03F7/00, G03F7/10, G03F7/20, G03C1/72, G03C5/08, G03C5/16, H01L21/30	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1989	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1989	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	Semiconductor, Integrated circuit Gijutsu, The 32nd Symposium Koen Ronbun-shu, pages 49 to 55, (June, 1987), Nakase Makoto et al. [Excimer laser lithography Gijutsu]	1-13
X	JP, A, 61-223837 (I.B.M. Co.) 4 October 1986 (04. 10. 86) Page 3, lower left column, lines 5 to 6 (Family: none)	1, 2, 10-13
X	JP, A, 59-92532 (I.B.M. Corp.) 28 May 1984 (28. 05. 84) Page 2, lower right column, lines 2 to 4 & EP, A1, 111655	1, 2, 10-13
X	JP, A, 61-209442 (Matsushita Electronics Corp.) 17 September 1986 (17. 09. 86) (Family: none)	1-5, 10-13
Y	JP, A, 57-34550 (Fujitsu Ltd.)	6-8
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"g" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
May 8, 1989 (08. 05. 89)	May 22, 1989 (22. 05. 89)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	24 February 1982 (24. 02. 82) (Family: none)  JP, A, 58-189627 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 5 November 1983 (05. 11. 83) (Family: none)	6-8
---	---	-----

V.  OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE <sup>1</sup>

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1.  Claim numbers ....., because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.  Claim numbers ....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.  Claim numbers ....., because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI.  OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING <sup>2</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP89/00152

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>4</sup> G03F7/20, G03F7/10, G03C5/08 G03C1/72, H01L21/30, G03C5/16		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	G03F7/00, G03F7/10, G03F7/20, G03C1/72, G03C5/08, G03C5/16, H01L21/30	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報	1926-1989年	
日本国公開実用新案公報	1971-1989年	
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
X	半導体・集積回路技術 第32回シンポジウム講演論文集 第49～55頁、(1987年6月), 中瀬真ら「エキシマレ ーザリソグラフィ技術」	1-13
X	JP, A, 61-223837 (I. B. M. Co.) 4. 10月, 1986 (04. 10. 86) 第3頁, 左下欄, 第5-6行 (ファミリーなし)	1. 2. 10-13
X	JP, A, 59-92532 (I. B. M. Corp.) 28. 5月, 1984 (28. 05. 84) 第2頁, 右下欄, 第2-4行 & EP, A1, 111655	1. 2. 10-13
X	JP, A, 61-209442 (松下電子工業株式会社) 17. 9月, 1986 (17. 09. 86) (ファミリーなし)	1-5. 10-13
Y	JP, A, 57-34550 (富士通株式会社)	6-8
※引用文献のカテゴリー		
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日の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
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの		「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
「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)		「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリーの文献
「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		
IV. 証 証		
国際調査を完了した日	08. 05. 89	国際調査報告の発送日 22. 05. 89
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 江 藤 保 子 ©

第2ページから続く情報

<p>Y</p>	<p>( III欄の続き )</p> <p>24. 2月. 1982 ( 24. 02. 82 ) (ファミリーなし)</p> <p>JP, A, 58-189627 (日本合成ゴム株式会社)</p> <p>5. 11月. 1983 ( 05. 11. 83 ) (ファミリーなし)</p>	<p>6-8</p>
----------	---	------------

V.  一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI.  発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
3.  追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
4.  追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたため、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。