

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3612077号

(P3612077)

(45) 発行日 平成17年1月19日(2005.1.19)

(24) 登録日 平成16年10月29日(2004.10.29)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G 0 3 F 7/023

G 0 3 F 7/023 5 1 1

C 0 8 G 8/00

C 0 8 G 8/00 F

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平8-521104	(73) 特許権者	クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成7年12月21日(1995.12.21)		イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、シトコ ビルディング (番地なし)
(65) 公表番号	特表平10-512970	(74) 代理人	弁理士 江崎 光史
(43) 公表日	平成10年12月8日(1998.12.8)	(74) 代理人	弁理士 三原 恒男
(86) 国際出願番号	PCT/US1995/016785	(74) 代理人	弁理士 奥村 義道
(87) 国際公開番号	W01996/021176		
(87) 国際公開日	平成8年7月11日(1996.7.11)		
審査請求日	平成14年9月18日(2002.9.18)		
(31) 優先権主張番号	08/365, 659		
(32) 優先日	平成6年12月30日(1994.12.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極性溶剤中でイオン交換触媒を用いてノボラック樹脂中の金属イオンを減少する方法、及びそれから得られるフォトレジスト組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水不溶性でかつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性ノボラック樹脂の製造方法であって

a) アニオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄し、このアニオン交換樹脂を鉍酸溶液で洗浄し、このアニオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄し、このアニオン交換樹脂を水酸化アンモニウムで洗浄し、このアニオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄することによって、このアニオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ;

b) カチオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄し、このカチオン交換樹脂を鉍酸溶液で洗浄し、このカチオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄することによって、このカチオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ;

c) 段階 a) からのアニオン交換樹脂及び段階 b) からのカチオン交換樹脂を、ノボラック樹脂溶剤と同一かまたは少なくとも相溶性の溶剤ですすぎ;

d) 2:1~1:2の溶剤比における極性有機溶剤と非極性有機溶剤との混合物中のノボラック樹脂の溶液を調製し、この溶液を0.04~0.5マイクロメートルの孔サイズを有するフィルターに通し、この溶液を上記アニオン交換樹脂に通すことによってこの溶液中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ;

e) このノボラック樹脂溶液を上記カチオン交換樹脂に通し次いで極性溶剤を留去して、それぞれ100ppb未満のナトリウム及び鉄イオン含有率を有する非極性溶剤中のノボラック

10

20

樹脂の溶液を得る、
ことからなる上記方法。

【請求項 2】

上記アニオン交換樹脂及び上記カチオン交換樹脂の両方を洗浄して、100ppb未満にまでナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ減少させる第 1 項の方法。

【請求項 3】

ノボラック樹脂溶液中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ50ppb未満にまで減少させる請求の範囲第 1 項の方法。

【請求項 4】

極性有機溶剤を、アセトン、メタノール及びエタノールからなる群から選択する請求の範囲第 1 項の方法。 10

【請求項 5】

非極性有機溶剤を、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、2 - ヘプタノン及びエチル - 3 - エトキシプロピオネートからなる群から選択する請求の範囲第 1 項の方法。

【請求項 6】

ポジ型フォトレジスト組成物を製造する方法であって、

a) アニオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄し、このアニオン交換樹脂を鉍酸溶液で洗浄し、このアニオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄し、このアニオン交換樹脂を水酸化アンモニウムで洗浄し、このアニオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄することによって、このアニオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ； 20

b) カチオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄し、このカチオン交換樹脂を鉍酸溶液で洗浄し、このカチオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄することによって、このカチオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ；

c) 段階 a) からのアニオン交換樹脂及び段階 b) からのカチオン交換樹脂を、ノボラック樹脂溶剤と同一かまたは少なくとも相溶性の溶剤ですすぎ；

d) 2:1 ~ 1:2の溶剤比における極性有機溶剤と非極性有機溶剤との混合物中の水不溶性でかつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性ノボラック樹脂の溶液を調製し、この溶液を、0.04 ~ 0.5 マイクロメートルの孔サイズを有するフィルターに通し、この溶液を上記アニオン交換樹脂に通すことによって、この溶液中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ； 30

e) この溶液を上記カチオン交換樹脂に通し、次いで極性溶剤を留去して、それぞれ100ppb未満のナトリウム及び鉄イオン含有率を有する非極性溶剤中のノボラック樹脂溶液を得；

f) 1) フォトレジスト組成物を光増感させるのに十分な量の感光性成分、2) 上記水不溶性でかつ水性アルカリ可溶性フィルム形成性ノボラック樹脂及び3) 適当なフォトレジスト溶剤との混合物を調製する、
ことからなる上記方法。

【請求項 7】 40

上記アニオン交換樹脂及び上記カチオン交換樹脂の両方を洗浄して、100ppb未満にまでナトリウム及び鉄イオンレベルをそれぞれ減少させる請求の範囲第 6 項の方法。

【請求項 8】

上記有機極性溶剤が、アセトン、メタノール及びエタノールからなる群から選択される請求の範囲第 6 項の方法。

【請求項 9】

上記有機非極性溶剤が、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、2 - ヘプタノン及びエチル - 3 - エトキシプロピオネートからなる群から選択される請求の範囲第 6 項の方法。

【請求項 10】 50

適当な基体上にフォトイメージを形成することによって半導体デバイスを製造する方法であって、

a) アニオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄し、このアニオン交換樹脂を鉍酸溶液で洗浄し、このアニオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄し、このアニオン交換樹脂を水酸化アンモニウムで洗浄し、このアニオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄することによって、ナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ；

b) カチオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄し、このカチオン交換樹脂を鉍酸溶液で洗浄し、このカチオン交換樹脂を再び脱イオン水で洗浄することによって、このカチオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ；

c) 段階 a) からのアニオン交換樹脂及び段階 b) からのカチオン交換樹脂を、ノボラック樹脂溶剤と同一かまたは少なくとも相溶性の溶剤ですすぎ；

d) 2:1~1:2の溶剤比における極性有機溶剤と非極性有機溶剤との混合物中のノボラック樹脂の溶液を調製し、この溶液を、0.04~0.5マイクロメートルの孔サイズを有するフィルターに通し、この溶液を上記アニオン交換樹脂に通すことによって、この溶液のナトリウム及び鉄イオンの全レベルをそれぞれ200ppb未満にまで減少させ；

e) この溶液を上記カチオン交換樹脂に通し、次いで極性溶剤を留去して、それぞれ100ppb未満のナトリウム及び鉄イオン含有率を有する非極性溶剤中のノボラックの溶液を得；

f) 1) フォトレジスト組成物を光増感させるのに十分な量の感光性成分、2) 上記の水不溶性かつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性ノボラック樹脂及び3) 適当なフォトレジスト溶剤の混合物を調製し；

g) 適当な基体をこのフォトレジスト組成物で被覆し；

h) この被覆した基体を、実質的に全ての溶剤が除去されるまで熱処理し；

i) このフォトレジスト組成物を像露光し；そして

j) 上記フォトレジスト組成物の像露光された領域を適当な現像剤で除去する、ことからなる上記方法。

【請求項 1 1】

上記アニオン交換樹脂及び上記カチオン交換樹脂の両方を洗浄して、ナトリウム及び鉄イオンのレベルを100ppb未満にまで減少させる請求の範囲第10項の方法。

【請求項 1 2】

上記フォトレジスト溶剤を、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、乳酸エチル及びエチル-3-エトキシプロピオネートからなる群から選択する請求の範囲第10項の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は、金属イオンを極めて低レベルで含む水不溶性かつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性ノボラック樹脂を製造する方法に関する。また本発明は、ポジ型フォトレジスト組成物において有用な感光性組成物を製造する方法にも関する。更に、本発明は、この感光性組成物で基体を被覆する方法、並びに基体上でこの感光性組成物を被覆、像形成及び現像する方法に関する。

フォトレジスト組成物は、コンピューターチップ及び集積回路等の小型化された電子部品の製造のためのマイクロリソグラフィープロセスにおいて使用される。通常、これらの方法では、先ず集積回路を作るために使用されるシリコンウェハー等の基体材料をフォトレジスト組成物フィルムの薄膜で被覆する。次いで、被覆された基体を加熱し(baking)、フォトレジスト組成物中のすべての溶剤を実質的に蒸発させ、そして基体上にこの被膜を定着させる。次に、この基体の被覆されそして加熱処理された表面に、露光し像を形成させる。

この露光により、被覆された表面の露光された領域において化学的な変化が生ずる。可視光線、紫外線(UV)、電子ビーム及びX-線の放射エネルギーが、現在マイクロリソグラフィープロセスにおいて通常使用される放射線種である。この像露光(image-wise exposure)の後に、被覆された基体を現像剤溶液で処理し、基体の被覆された表面の露光ま

10

20

30

40

50

たは非露光領域を溶解・除去する。

高密度集積回路及びコンピューターチップの製造において金属による汚染が長い間問題となっており、これはしばしば欠陥の増大、収量損失、劣化 (degradation) 及び性能低下を導く。プラズマ法においては、ナトリウム及び鉄等の金属がフォトレジスト中に存在する場合は、これらは特にプラズマ剥離の間に汚染を引き起こす恐れがある。しかし、これらの問題は、その製造方法の間に実質的な範囲にまで解決されている。例えば、高温度アニールサイクルの間に汚染物のHCLゲッターリング (HCL gettering) を利用する。

半導体デバイスがより精巧になるにつれ、これらの問題を解決するのがより困難となってきた。シリコンウェハーを液状ポジ型フォトレジストで被覆し、次いで酸素マイクロ波プラズマ等を用いて剥離した際には、半導体デバイスの性能及び安定性がしばしば低下するのが観測される。プラズマ剥離プロセスが繰り返されるにつれて、デバイスの劣化がより頻繁に生ずる。このような問題の主な原因は、フォトレジスト中の金属汚染物質、特にナトリウム及び鉄イオンであることがわかっている。フォトレジスト中における1.0ppm程度の低い金属レベルが、このような半導体デバイスの性質に悪影響を与えることがわかっている。

10

液状フォトレジスト配合物中のフィルム形成性ポリマー性バインダーとしてノボラック樹脂がしばしば使用される。これらの樹脂は、典型的には、ホルムアルデヒドと一種またはそれ以上の多置換フェノール類とを、シュウ酸またはマレイン酸無水物等の酸触媒の存在下に縮合反応させることによって製造される。

フォトレジスト組成物にはネガ型とポジ型の二つのタイプのものである。ネガ型フォトレジスト組成物を像露光した場合は、露光されたレジスト組成物領域が現像剤溶液に対して溶けにくくなり (例えば、架橋反応が生ずることにより)、一方フォトレジスト被膜の非露光領域はこのような溶液に対して比較的可溶のままに維持される。それゆえ、露光したネガ型レジストを現像剤で処理することにより、フォトレジスト被膜の非露光領域が除去され、そして被膜中にネガ型の像が形成される。それにより、フォトレジスト組成物が被覆されたいその下の基体表面の所望の部分が裸出される。

20

一方、ポジ型フォトレジスト組成物を像露光した場合には、露光されたフォトレジスト組成物領域は現像剤溶液に対してより可溶性になり (例えば、転位反応が生ずることにより)、そして非露光領域は、現像剤溶液に対して比較的不可溶性のまま維持される。それゆえ、露光されたポジ型フォトレジストを現像剤溶液で処理することにより、被膜の露光領域が除去されそしてフォトレジスト被膜にポジ型の像が形成する。ここでもまた、下にある基体表面の所望の部分が裸出される。

30

この現像操作の後に、今や部分的に非保護の基体を、基本 - エッチング溶液またはプラズマガス等のもので処理することができる。エッチング溶液またはプラズマガスは、現像の間にフォトレジスト被膜が取り除かれた基体部分を腐食する。フォトレジスト被膜がなお残る基体領域は保護され、そして像露光に使用したフォトマスクに対応するエッチングパターンが基体材料に形成される。その後、フォトレジスト被膜の残りの領域は剥離操作の後に除去してもよく、これによってエッチングされたきれいな基体表面が得られる。幾つかの場合においては、下にある基体に対するフォトレジスト層の粘着性及びエッチング溶液に対するフォトレジスト層の耐性を向上するために、現像段階の後かつエッチング段階の前に、残りのフォトレジスト層を熱処理することが望ましい。

40

ポジ型フォトレジスト組成物は、通常、ネガ型レジストよりも良好な解像能力及びパターン転写特性を有するため、現在これらはネガ型レジストよりも好まれている。フォトレジスト解像度とは、レジスト組成物が露光及び現像の後に、高いレベルの鋭い像縁をもってフォトマスクから基体へと転写できる最小のフィーチャー (feature) と定義される。現在、多くの製造用途において、1マイクロメートル未満のオーダーのレジスト解像度が必要とされている。さらに、現像したフォトレジストの壁の側面が基体に対してほぼ垂直であることが大概において望まれる。このようなレジスト被覆の現像領域と非現像領域との間の明確な区分が、マスク像の基体への正確なパターン転写へと変換される。

本発明の要約

50

本発明は、極めて低レベルで金属イオンを含むノボラック樹脂を製造する方法に関する。更に本発明は、これらのノボラック樹脂と光増感剤 (photosensitizer) とを含むポジ型フォトレジストを製造する方法、並びにこのようなフォトレジストを半導体デバイスの製造に使用する方法に関する。

本発明の方法は、酸性触媒の存在の下に、一種またはそれ以上のメチルフェノール類とホルムアルデヒドとの混合物を溶剤中で縮合させることによって得られた、水不溶性かつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性ノボラック樹脂を提供する。縮合反応の完了後は、水、未反応ホルムアルデヒド、未反応メチルフェノール類及び反応溶剤を除去するためにノボラック樹脂を蒸留処理によって単離する。少なくとも一種の極性溶剤を含む適当な溶剤または溶剤混合物をノボラック樹脂に添加する。

得られるノボラック樹脂は、鉄、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、銅及び亜鉛等の金属イオンを極めて低レベルで含む。この金属イオンレベルは、各々500ppbより低い。ナトリウムと鉄は、最も通常に見られる金属イオンの汚染物質でありそして検出が最も簡単なものの一つである。これらの金属イオンのレベルは、他の金属イオンのレベルの目安となる。ナトリウム及び鉄イオンのレベルは、それぞれ100ppb未満及び400ppb未満、好ましくはそれぞれ75ppb未満及び300ppb未満、より好ましくはそれぞれ50ppb未満及び200ppb未満、更により好ましくはそれぞれ30ppb未満及び130ppb未満、最も好ましくはそれぞれ10ppb未満及び10ppb未満である。

極めて低いレベルで金属イオンを含む水不溶性かつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性ノボラック樹脂は、酸性触媒の存在の下に、一種またはそれ以上のメチルフェノール類とホルムアルデヒドとの混合物を適当な溶剤中で縮合させることによって得ることができる。縮合反応の完了後、水、未反応ホルムアルデヒド、未反応メチルフェノール類及び溶剤を除去するためにノボラック樹脂を蒸留処理によって単離する。適当な極性溶剤、または極性溶剤を含む溶剤混合物をこのノボラック樹脂に添加する。

この極めて低い金属イオンレベルを有する、水不溶性かつ水性アルカリ可溶性フィルム形成性ノボラック樹脂は：1) ノボラック樹脂を0.04~0.5 μ mフィルターを通して濾過し、それに次いでカチオン交換樹脂を利用するか、あるいは2) アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂を組み合わせ利用し、極性溶剤、または極性溶剤と非極性溶剤の混合物中でこのようなノボラック樹脂を精製し、その後この溶剤を除去し、次いでフォトレジスト組成物に使用される溶剤と同じ溶剤の添加によって、溶剤レベルを加えるかまたは調節することによっても得ることができる。

好ましい態様の詳細な説明

本発明は、極めて低レベルの金属イオンを含むノボラック樹脂を製造する方法を提供する。一つの態様では、本方法は、カチオン交換樹脂を利用して、極性溶剤及び非極性溶剤の混合物中でノボラック樹脂溶液を精製する。特に好ましい態様では、本方法は、アニオン交換樹脂を利用した後に、同じ溶液をカチオン交換樹脂を用いて精製する。この方法は、a) カチオン交換樹脂を脱イオン水 (DI水) ですすいだ後、鉍酸溶液 (例えば、硫酸、硝酸または塩酸の5~98%溶液) ですすぎ、そして再びDI水ですすぐことによって、このカチオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルを、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、もっとも好ましくはほんの20ppbに減少させ

;

b) アニオン交換樹脂をDI水ですすいだ後、鉍酸溶液 (例えば、硫酸、硝酸または塩酸の5~98%溶液) ですすぎ、再びDI水ですすぎ、次いでエレクトロニックグレードの非金属 (例えばアンモニウム) 水酸化物溶液 (通常は、4~28%溶液) ですすぎ、そして再びDI水ですすぐことによって、アニオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンレベルを、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、最も好ましくはほんの20ppbに減少させ;

c) 段階a) からのアニオン交換樹脂及び段階b) からのカチオン交換樹脂を、ノボラック樹脂溶剤と同一かまたは少なくとも相溶性の溶剤ですすぎ;

d) ノボラック樹脂を、極性溶剤、または極性溶剤と非極性溶剤との混合物中に溶解し

10

20

30

40

50

、そしてこのノボラック樹脂溶液をアニオンイオン交換樹脂中に通し、次いでこの溶液をカチオン交換樹脂中に通すことによって、金属レベルを、それぞれ100ppb未満、好ましくは50ppb未満、より好ましくは25ppb未満、最も好ましくは10ppb未満にまで減少させ；

e) この樹脂溶液を蒸留することによって極性溶剤を除去し、これに次いでフォトレジスト組成物に使用される溶剤と同じ溶液を用いて溶剤レベルを加えるかまたはこれに調節して、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、更により好ましくは10ppb未満の金属レベルを有するノボラック樹脂溶液を製造する、ことからなる。

更に本発明は、非常に低い金属イオンレベルを有するポジ型フォトレジスト組成物を製造する方法を提供する。この方法は；

a) カチオン交換樹脂をDI水ですすいだ後、鉍酸溶液（例えば硫酸、硝酸または塩酸の5～98%溶液）ですすぎ、そして再びDI水ですすぐことによってこのイオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンレベルを、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、最も好ましくはほんの20ppbにまで減少させ；

b) アニオン交換樹脂をDI水ですすいだ後、鉍酸溶液（例えば、硫酸、硝酸または塩酸の5～98%溶液）ですすぎ、そして再びDI水ですすぎ、次いでエレクトロニックグレードの非金属（例えば、アンモニウム）水酸化物溶液（例えば、4～28%溶液）ですすぎ、そしてまた再びDI水ですすぐことによって、このアニオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルを、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、最も好ましくはほんの20ppbにまで減少させ；

c) 段階a)からのアニオン交換樹脂及び段階b)からのカチオン交換樹脂を、ノボラック樹脂溶剤と同一かまたは少なくとも相溶性の溶剤ですすぎ；

d) 極性溶剤、または極性溶剤と非極性溶剤との混合物中のノボラック樹脂の溶液を調製し、そしてこのノボラック樹脂溶液を上記アニオン交換樹脂に通し、これに次いでこのノボラック樹脂溶液を上記カチオン交換樹脂に通すことによって、各金属イオンのレベルを、それぞれ100ppb未満、好ましくは50ppb未満、より好ましくは25ppb未満、最も好ましくは10ppb未満にまで減少させ；

e) このノボラック樹脂溶液を蒸留することによって極性溶剤を除去し、これに次いでフォトレジスト組成物に使用する溶剤と同じ溶液を添加するかまたはこれに調節して、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、更に好ましくは10ppb未満の金属イオンレベルを有するノボラック樹脂を製造し；

f) フォトレジスト組成物を光増感するのに十分な量の感光性成分；2) 全金属イオンを低レベルで有する水不溶性でかつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性上記ノボラック樹脂及び3) 適当な溶剤の混合物を調製する；

ことからなる。

更に本発明は、適当な基体にポジ型フォトレジスト組成物を被覆して基体上にフォトイメージを形成させることによって半導体デバイスを製造する方法を提供し、この方法は；

a) カチオン交換樹脂をDI水ですすいだ後、鉍酸溶液（例えば、硫酸、硝酸または塩酸の5～98%溶液）ですすぎ、そして再びDI水ですすぐことによって、このカチオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルを、それぞれ200ppb、好ましくは100ppb、より好ましくは50ppb、最も好ましくはほんの20ppbにまで減少させ；

b) アニオン交換樹脂をDI水ですすいだ後、鉍酸溶液（例えば、硫酸、硝酸または塩酸の5～98%溶液）ですすぎ、そして再びDI水ですすぎ、次いでエレクトロニックグレードの非金属（例えば、アンモニウム）水酸化物溶液（例えば、4～28%溶液）ですすいだ後、再びDI水ですすぐことによって、このアニオンイオン交換樹脂中のナトリウム及び鉄イオンのレベルを、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、最も好ましくはほんの20ppbにまで減少させ；

c) 段階a)からのアニオン交換樹脂及び段階b)からのカチオン交換樹脂を、ノボラック樹脂溶剤と同一かまたは少なくとも相溶性の溶剤ですすぎ；

d) 極性溶剤、あるいは極性溶剤と非極性溶剤との混合物中にノボラック樹脂を溶解す

10

20

30

40

50

ることによってノボラック樹脂溶液を調製し、そしてそしてこのノボラック樹脂溶液を上記アニオン交換樹脂に通し、それに次いでこのノボラック樹脂溶液を上記カチオン交換樹脂に通すことによって、金属イオンのレベルを、それぞれ100ppb未満、好ましくは50ppb未満、より好ましくは25ppb未満、最も好ましくは10ppb未満にまで減少させ；

e) このノボラック樹脂溶液を蒸留することによって溶剤を除去した後、フォトレジスト組成物に使用する溶剤と同じ溶剤を添加するかまたはこれに調節して、それぞれ200ppb未満、好ましくは100ppb未満、より好ましくは50ppb未満、更により好ましくは10ppb未満の金属イオンレベルを有するノボラック樹脂を製造し；

f) 1) フォトレジスト組成物を光増感するのに十分な量の感光性成分；2) 全金属イオンを低レベルで有する、水不溶性でかつ水性アルカリ可溶性フィルム形成性上記ノボラック樹脂及び3) 適当な溶剤の混合物を調製することによって、フォトレジスト組成物を製造し；

g) 適当な基体をこのフォトレジスト組成物で被覆し；

h) この被覆された基体を、実質的に全ての溶剤が除去されるまで熱処理し；この感光性組成物を像露光し、そしてこの組成物の像露光された領域を適当な現像剤、例えば水性アルカリ性現像剤で除去する（この際、場合によっては、この除去段階の直前またはその後に基体をベーキングすることもできる）；

からなる。

極めて低いレベルで金属イオン汚染物を有するフィルム形成性ノボラック樹脂は、

1) ノボラック樹脂を先ず極性溶剤、または極性溶剤を含む溶剤混合物中に溶解し、2) 次いでこのノボラック樹脂を、Amberlyst R 21等のアニオン交換樹脂に通し、それに次いで、このノボラック樹脂をAmberlyst R 15等のカチオン交換樹脂に通し、3) この際、これらのイオン交換樹脂は両方とも上記のように洗浄されており、5) また、金属イオンを除去するためにノボラック樹脂溶液を各イオン交換樹脂に通す前に、ノボラック樹脂溶液のための溶剤または各溶剤と相溶性の溶剤を、両方のイオン交換樹脂をすすぐために使用する；

ことなく、先ず多置換フェノール類とホルムアルデヒドとを触媒の存在下に縮合し、縮合物樹脂を非極性溶剤中に単離し、次いでこのノボラック樹脂から金属イオンを除去しようと試みるだけでは得ることができないことがわかった。

予期できないことには、メタノール、エタノール、アセトン、これらの混合物等の極性溶剤、あるいは極性溶剤と非極性溶剤との混合物をノボラック樹脂溶液に添加するか、あるいはこのような溶剤をノボラック樹脂溶液を調製するために使用することにより、金属イオン汚染物を極めて低いレベルで有するフィルム形成性ノボラック樹脂の製造のための金属イオンの除去を非常に容易にすることが見出された。また、純粋な極性溶剤、または極性溶剤の混合物中のノボラック樹脂溶液が実質的に同じ結果を与え得ることも見出された。しかし、PGMEA等の純粋な非極性溶剤中のノボラック樹脂溶液は、ナトリウムの場合を除いて、ほとんど脱イオン化しなかった。

スチレン/ジビニルベンゼンカチオン交換樹脂等のカチオン交換樹脂が本方法において利用される。このようなカチオン交換樹脂は、Rohm and Haas Companyから得られ、例えばAMBERLYST R 15樹脂がある。これらの樹脂は、通常、ナトリウム及び鉄をそれぞれ80,000~200,000ppbもの量で多く含む。本発明方法で利用する前に、このイオン交換樹脂は、金属イオンレベルを下げるために水、次いで鉍酸溶液で処理しなければならない。カチオン交換樹脂は先ず脱イオン水ですすいだ後、10%硫酸溶液等の鉍酸溶液ですすぎ、再び脱イオン水ですすぎ、また再び鉍酸溶液ですすぎ、そしてもう一度脱イオン水ですすぎ。ノボラック樹脂溶液を脱イオン化する前に、両方のイオン交換樹脂を、ノボラック樹脂用溶剤と同じかまたは少なくともこれと相溶性の溶剤ですすぎことも重要である。

好ましくはノボラック樹脂は、約1:2~2:1、好ましくは約1:1の溶剤比におけるプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の非極性溶剤とメタノール等の極性溶剤との混合物中に溶解し、この際ノボラック樹脂固体含有率は約5%~約30%、好ましくは約15%~約25%である。ノボラック樹脂溶液を、イオン交換樹脂を含むカラムに通してもよい。

10

20

30

40

50

このようなノボラック樹脂溶液は、通常、ナトリウム及び鉄イオンをそれぞれ約250～1500ppbの量で含む。本発明方法の間に、これらのレベルはそれぞれ10ppbまで低レベルに低められる。

本発明は、フォトレジスト組成物の製造方法、及びこのフォトレジスト組成物を用いた半導体デバイスの製造方法を提供する。このフォトレジスト組成物は、光増感剤、本発明による水不溶性でかつ水性アルカリ可溶性のフィルム形成性ノボラック樹脂及び適当な溶剤の混合物を調製することによって形成される。このフォトレジスト及びノボラック樹脂に好適な溶剤として、プロピレングリコールモノ-アルキルエーテル、プロピレングリコールアルキル（例えばメチル）エーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、乳酸エチル、エチル-3-エトキシプロピオネートと乳酸エチルとの混合物、酢酸ブチル、キシレン、ジグリム、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが包含され得る。好ましい溶剤は、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチル-3-エトキシプロピオネート（EEP）及び3-メトキシ-3-メチルブタノールである。

着色剤、染料、アンチストライエーション剤、レベリング剤、可塑剤、接着促進剤、増速剤（speed enhancer）、溶剤及び非イオン性界面活性剤等の界面活性剤等の他の任意成分を、フォトレジスト組成物を基体に被覆する前にノボラック、光増感剤及び溶剤との溶液に添加してもよい。本発明のフォトレジスト組成物と一緒に使用することができる染料添加物の例としては、PHSと光増感剤の合計重量を基準として1～10重量%レベルのメチルバイオレット2B（C.I.No.42535）、クリスタルバイオレット（C.I.42555）、マラカイトグリーン（C.I.No.42000）、ピクトリアブルーB（C.I.No.44045）及びニュートラルレッド（C.I.No.50040）が包含される。染料添加物は、基体から出る光の後方散乱の阻止によって、高まった解像度を与えることを助ける。

アンチストライエーション剤は、ノボラック及び光増感剤の合計重量を基準として、約5重量%レベルまで使用することができる。使用し得る可塑剤としては、例えば、ノボラックと光増感剤の合計重量を基準として約1～10重量%レベルの燐酸トリ-（ベータ-クロロエチル）-エステル；ステアリン酸；ジカンフル；ポリプロピレン；アセタール樹脂；フェノキシ樹脂；及びアルキル樹脂が包含される。可塑剤添加物は、該材料の被覆特性を改善しそして滑らかでそして均一な厚さのフィルムを基体に適用することを可能にする。使用し得る粘着促進剤としては、例えば、ノボラック及び光増感剤の合計重量を基準として約4重量%レベルまでの、ベータ-（3,4-エポキシ-シクロヘキシル）-エチルトリメトキシシラン；パラ-メチル-ジシラン-メチルメタクリレート；ビニルトリクロロシラン；及びガンマ-アミノ-プロピルトリエトキシシランが包含される。使用し得る現像増速剤としては、例えば、ノボラックと光増感剤の合計重量を基準として約20重量%レベルまでのピクリン酸、ニコチン酸またはニトロケイ皮酸が包含される。これらの増速剤は、露光された領域及び非露光の領域の両方においてフォトレジスト被膜の溶解性を増大させる傾向があるので、これらは、たとえコントラストの程度が多少犠牲にされようとも、現像速度を最も考慮すべきことであるような用途において使用される；つまりフォトレジスト被膜の露光領域は現像剤によってより急速に溶解される一方、この高められた速度は、非露光領域からのより多量のフォトレジスト被膜の損失をも引き起こす。

溶剤は、組成物中の固形物の95重量%までの量で組成物中全体に存在することができる。もちろん、溶剤は、フォトレジスト溶液を基体上に被覆しそして乾燥した後に実質的に除去される。使用し得る非イオン性界面活性剤としては、例えば、ノボラックと光増感剤の合計重量を基準として約10重量%レベルまでの、ノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール；オクチルフェノキシエタノールが包含される。

調製したフォトレジスト溶液は、フォトレジストの分野において使用される全ての慣用の方法、例えば浸漬被覆法、噴霧被覆法、遠心除滴（whirling）被覆法及び回転（spin）被覆法によって基体に適用できる。例えば回転被覆法の場合には、所望の厚さの被膜を与えるために、レジスト溶液を、利用される回転装置の種類及び回転プロセスに許される時間量の下に、固形物含有量パーセンテージに関して調節できる。適当な基体としては、ケイ

10

20

30

40

50

素、アルミニウム、ポリマー性樹脂、二酸化ケイ素、ドーブした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミック、アルミニウム/銅混合物；ヒ化ガリウム及び他のこのようなIII/V族化合物が含まれる。

上記方法によって製造されるフォトレジスト被膜は特に、マイクロプロセッサ及び他の小型化された集積回路部品等の製造に使用される熱成長ケイ素/二酸化ケイ素 - 被覆ウェハーに使用するのに適している。アルミニウム/酸化アルミニウムウェハーも使用できる。基体は、様々なポリマー性樹脂、特にポリエステル等の透明なポリマーからなることもできる。基体は、適当な組成の粘着促進層、例えばヘキサ - アルキルジシラザンを含む層を有していてもよい。

フォトレジスト組成物溶液は次いで基体上に被覆され、そしてこの基体は約70 ~ 約110 10
の温度で、ホットプレート上で約30秒 ~ 約180秒または熱対流炉中で約15分 ~ 約90分処理する。この温度処理は、フォトレジスト中の残留溶剤の濃度を減らすために選択され、光増感剤を熱分解させることは実質的にない。一般的には、溶剤濃度は最小にすることが望まれるので、この最初の温度処理は実質的に全ての溶剤が蒸発されそしてフォトレジスト組成物の薄い被膜が、1マイクロメートル厚さのオーダーで基体上に残るまで行われる。好ましい態様では、その温度は約85 ~ 約95 である。この処理は、溶剤除去の変化の割合が比較的取るに足らなくなるまで行われる。温度と時間の選択は、ユーザーによって所望とされるフォトレジスト特性、並びに使用する装置及び工業的に所望とされる被覆時間に依存する。次いで、被覆された基体を化学線、例えば約300nm ~ 約450nmの波長の紫外線、X - 線、電子ビーム、イオンビームまたはレーザー線を用いて、適当なマスク、ネガ 20
、ステンシル、テンプレート等を使用することによって形成される所望のパターンに露光することができる。

次いで場所によってはフォトレジストを、現像の前または後に露光後第二ベーキングまたは熱処理に付す。加熱温度は、約90 ~ 約120 の範囲、より好ましくは約100 ~ 約110 の範囲であることができる。この加熱は、ホットプレート上で約30秒 ~ 約2分、より好ましくは約60秒 ~ 約90秒、または熱対流炉によって約30 ~ 約45分行うことができる。

露光されたフォトレジスト - 被覆基体を、像露光領域を除去するためにアルカリ性現像溶液中に浸漬することによって現像するかまたは噴霧現像方法によって現像する。この溶液は好ましくは、例えば窒素噴出攪拌法 (nitrogenburst agitation) によって攪拌する。基体は、全てのまたは実質的に全てのフォトレジスト被膜が露光領域から溶解されるまで現像剤中に維持する。現像剤としては、アンモニウムまたはアルカリ金属水酸化物の水溶液が含まれ得る。一つの好ましい水酸化物はテトラメチルアンモニウム水酸化物である。現像溶液から被覆されたウェハーを取出した後、被覆の粘着性及びエッチング溶液及び他の物質に対する耐薬品性を高めるために、任意の現像後熱処理 (post - development heat treatment) またはベーキングを行ってもよい。現像後熱処理は、被膜の軟化点以下での被膜及び基本のオープンベーキングからなり得る。工業的用途、特にケイ素/二酸化ケイ素 - タイプの基本でマイクロ回路ユニットを製造する際には、現像した基体を、緩衝されたフッ化水素酸ベースエッチング溶液 (hydrofluoric acid base etching solution) で処理してもよい。本発明のフォトレジスト組成物は、酸塩基エッチング溶液に対して耐性がありそして基体の非露光フォトレジスト被膜領域に効果的な保護を与える。 30
40

以下特定の実施例は、本発明の組成物を製造及び使用する方法の詳細な例示を与えるものである。しかし、これらの実施例は決して本発明の範囲を限定または減縮するものではなく、本発明を実施するのに排他的に使用するべき条件、パラメーターまたは値を与えるものと解釈すべきではない。

実施例 1

湿潤したAmberlyst R 21アニオン交換樹脂ビーズ80gを三角フラスコ中に入れそして脱イオン水を、全ての樹脂ビーズが水の中に入るように加えた。このフラスコをシールしそして一晩放置して樹脂ビーズを膨潤させた。次の朝、水をデカントし、そして更に脱イオン水を添加して樹脂ビーズを覆い次いでこのフラスコをゆっくりと振盪した。この水を再びデカントした。脱イオン水ですすぎそしてこれをデカントする段階を更に3回繰り返し 50

た。生じたアニオン交換樹脂のスラリーを、多孔性ディスクとストップコックを備えた一定の直径を有するガラス製カラム中に注いだ。樹脂を底部に沈降させそしてこのカラムを脱イオン水で25分間バックフラッシュした。樹脂を再び底部に沈降させた。

床長さを測定し、そして床容量は125mlと計算された。10%硫酸溶液を、約10ml/分の速度でこの樹脂床に上から下に通した。6床容量のこの酸溶液を樹脂床に通した。次いで、この酸を除去するのに十分な量の脱イオン水を、ほぼ同じ流速で樹脂床に上から下に通した。6床容量の6%水酸化アンモニウム溶液を同じ速度で上から下にカラムに通し、それに次いで水酸化アンモニウムを除去するために約60床容量のDI水を通した。流出水のpHを測定し、これが新鮮な脱イオン水の6.0のpHに一致したことを確認した。2床容量のエレクトロニックグレードのメタノールをカラムに上から下に通して水を除去した。

10

AMBERLYST R 15イオン交換樹脂ビーズ55gを三角フラスコ中に入れ、そして脱イオン水を、全ての樹脂ビーズが水の中に入るように添加した。このフラスコをシールしそして一晩放置して樹脂ビーズを膨潤させた。次の朝、水をデカントし、脱イオン化を添加して樹脂ビーズを覆いそしてフラスコをゆっくりと振盪した。水を再びデカントした。脱イオン水ですすぎそしてこれをデカントする段階を更に3回繰り返した。生じるアニオン交換樹脂のスラリーを、多孔性ディスクとストップコックを備えたガラス製カラム中に注いだ。この樹脂を底部に沈降させそしてこのカラムを脱イオン水で25分間バックフラッシュした。樹脂を再び底部に沈降させた。

床長さを測りそして床容量は100mlであることがわかった。10%硫酸溶液を、約10ml/分の速度でこの樹脂床に上から下に通した。6床容量のこの酸溶液を樹脂床に上から下に通した。次いで脱イオン水60床容量を、ほぼ同じ流速で樹脂床に上から下に通した。流出水のpHを測定し、これが新鮮な脱イオン水の6.0のpHに一致することを確認した。エレクトロニックグレードのメタノール2床容量をカラムに上から下へと通し水を除去した。

20

PGMEA中のノボラック樹脂(40%溶液)330gをビーカーに添加しそして同じ量のエレクトロニックグレードメタノールを添加した。このビーカーの内容物を攪拌し、次いで12~15分間の滞留時間で、0.1 μ m(マイクロメートル)フィルターから、洗浄及びすすぎしたAmberlyst R 21イオン交換樹脂床、それに次いでAmberlyst R 15イオン交換樹脂床に通した。メタノールを留去してPGMEA中にノボラック樹脂溶液(40%固形物)を得た。

処理前及び処理後の金属分液の結果を以下の表1に示す。

表1

実施例	金属	前	後
1	Na	429	15
	Fe	156	7

30

参考例 2

湿潤したAmberlyst R A21アニオン交換樹脂21.77Kg(48ポンド)(乾燥状態で17.24Kg - 38ポンド)を、275,790PA(40psig)の圧力等級を有する0.03メートル³(1.2ft.³)樹脂キャニスター中に入れた。689,475PA(100psig)の圧力等級、攪拌機及び7.62cm(3インチ)の696,370PA(101psig)破裂板を有するガラスでライニングした2112リットル(500ガロン)のフィードケトルに、脱イオン水422リットル(100.0ガロン)を供給した。このフィードケトルを窒素で137,495PA(20psig)にまで加圧し、そして水を、底部排出弁から樹脂キャニスター次いで供給弁を通して、1,034,212PA(150psig)の圧力等級及び5.08cm(2インチ)の689,475PA/689,475PA(100/100psig)ダブル破裂板を有するガラスでライニングしたプロダクトケトルにゆっくりと移した。両方のケトルを次いで排水した。全ての弁を閉じて、10%水酸化アンモニウム溶液(エレクトロニックグレード,J.T.Baker)232リットル(55ガロン)をフィードケトルに装入した。攪拌機を60rpmにセットしそして温度を20~30に維持した。このフィードケトルを窒素で137,895PA(20psig)にまで加圧し、そして底部排出弁を開いて、樹脂キャニスターから開口装入弁を介してプロダクトケトルに水酸化アンモニウム溶液をゆっくりと移した。装入弁を開いて、約1.48リットル/分(0.35ガロン/分)の液流速を与えた。このフィードケトルとプロダクトケトルを

40

50

次いで排水し、樹脂キャニスターに通ずるフィードケトルの排出弁を閉じそしてこのフィードケトルを脱イオン水ですすいだ。

脱イオン水1901リットル(450ガロン)をこのフィードケトルに装入し、温度を20~30に維持しそして攪拌機を60rpmにセットした。このフィードケトルを窒素で137,895PA(20psig)に加圧し、そして底部排出弁を開いて、約7.6リットル/分(1.8ガロン/分)の液流速において、樹脂キャニスターから装入弁を介して水をゆっくりとプロダクトキャニスターに移した。このプロダクトケトル中の水のpHを試験して、これが新鮮な脱イオン水の6.0のpHに一致したことを確認した。攪拌機のスイッチを切りそして全ての弁を閉じた後に、フィードキャニスター及びプロダクトキャニスターの内容物を完全に排出した。

湿潤したAmberlyst R 15カチオン交換樹脂21.77Kg(48ポンド)(乾燥状態で17.24Kg - 38ポンド)を、275,790PA(40psig)の圧力等級を有する0.03メートル³(1.2ft³)樹脂キャニスター中に入れた。689,475PA(100psig)の圧力等級、攪拌機及び7.62cm(3インチ)の696,370PA(101psig)破裂板を有する、ガラスでライニングした2112リットル(500ガロン)フィードケトルに、脱イオン水422リットル(100.0ガロン)を供給した。このフィードケトルを窒素を用いて137,495PA(20psig)に加圧し、そして1,034,212PA(150psig)の圧力等級及び5.08cm(2インチ)の689,475PA/689,475PA(100/100psig)ダブル破裂板を有するガラスでライニングしたプロダクトケトルに、底部排出弁から樹脂キャニスターそして供給弁を介して、水をゆっくりと移した。両方のケトルを次いで排水した。

全ての弁を閉じ、脱イオン水232リットル(55ガロン)、次いで98%硫酸25Kg(55ポンド)をフィードケトルに装入した。攪拌機は60rpmにセットしそして温度は20~30に維持した。このフィードケトルを窒素を用いて137,895PA(20psig)に加圧し、そして底部排出弁を開いて、樹脂キャニスターから開口装入弁を介して、硫酸溶液をプロダクトケトルにゆっくりと移した。この装入弁は、約1.48リットル/分(0.35ガロン/分)の液流速が得られるように開いた。次いでフィードケトル及びプロダクトケトルを排水し、樹脂キャニスターに通ずるフィードケトルの排出弁を閉じそしてフィードケトルを脱イオン水ですすいだ。

脱イオン水1901リットル(450ガロン)をこのフィードケトルに装入し、温度を20~30に維持しそして攪拌機を60rpmにセットした。このフィードケトルを窒素を用いて137,895PA(20psig)に加圧し、そして底部排出弁を開いて、約7.6リットル/分(1.8ガロン/分)の液流速において、樹脂キャニスターから装入弁へと介して、プロダクトキャニスターに水をゆっくりと移した。プロダクトケトル中の水のpHを試験し、これが新鮮な脱イオン水の6.0のpHに一致したことを確認した。攪拌機のスイッチを切りそして全ての弁を閉じた後に、フィード及びプロダクトキャニスターの内容物を完全に排出した。

PGMEA中のノボラック樹脂の40%溶液232リットル(55ガロン)をフィードケトルに装入しそして温度を20~30に維持した。エレクトロニックグレードのメタノール232リットル(55ガロン)を攪拌しながら添加した。底部排出弁をゆっくりと開いて、この溶液を、2.96リットル/分(0.7ガロン/分)の速度で0.1µmフィルターからAmberlyst R 21樹脂キャニスター、それに次いでAmberlyst R 15樹脂キャニスターに通してプロダクトケトルに移した。この樹脂溶液を蒸留してメタノールを除去し、実質的に金属を含まない、PGMEA溶液中のノボラック樹脂を得た。未処理及び処理した樹脂の金属数(ppb)を以下の表2に示す。

参考例 3 ~ 5

参考例 2 の手順を三回繰り返した。その結果を金属のppbの形で以下の表 2 に示す。

表2

金属	未処理	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
Na	155	<5	<5	<5	<5
K		<5	<5	<5	<5
Fe	297	<5	<5	56	24
Cr	10	<5	<5	6	7
Cu		<5	<5	<5	<5
Pb		<5	<5	<5	
Mg		<5	<5		
Zn		7	27		
Ca		<5	7	87	<5
Al		<5	<5	59	<5
Mn		<5	<5	<5	
Ni		25	19	17	8

参考例 6

乾燥したAMBERLYST R 15イオン交換樹脂ビーズ60gを三角フラスコ中に入れそして脱イオン水を全ての樹脂ビーズが水の中に入るように添加した。このフラスコをシールしそして一晩放置して樹脂ビーズを膨潤させた。次の朝、水をデカントし、脱イオン水を添加し樹脂ビーズを覆いそしてこのフラスコをゆっくりと振盪した。再び水をデカントした。脱イオン水ですすぎそしてこれをデカントする段階を更に三回繰り返した。生じるイオン交換樹脂のスラリーを、多孔性ディスクとストップコックを有するガラス性カラム中に注いだ。この樹脂を底部に沈降させそしてこのカラムを脱イオン水で25分間バックフラッシュした。再びこの樹脂を底部に沈降させた。

床長さを測り、そして床容量は120mlとわかった。10%硫酸溶液を、約12ml/分の速度でこの樹脂床に上から下に通した。この酸溶液6床容量を樹脂床に通した。次いで、脱イオン水50床容量を、ほぼ同じ流速で樹脂床に上から下に通した。流出水のpHを測定して、これが新鮮な脱イオン水の6のpHに一致したことを確認した。金属不含のジグリム1床容量を通し、次いでPGMEA1床容量をこのカラムに通した。

PGMEA中30%のノボラック樹脂300gをビーカーに加え、そしてメタノール300gを添加し、そしてこのビーカーの内容物を一時間半攪拌した。このノボラック樹脂溶液を、同じ流速で樹脂床に通した。この樹脂溶液をフラスコ内に集めそして蒸留してメタノールを除去してPGMEA中40%溶液(固形物)を得た。未処理の樹脂溶液と処理した樹脂溶液の金属分析の結果を以下に示す。

未処理 Fe 500ppb

処理済み Fe 57ppb

実施例 7

50gのフォトレジスト試験サンプルを、以下の配合に従って調製した：

RI 292 [光増感剤の混合物：トリヒドロキシフェニルエタンの2,1,5-(70%)及び2,1,4-(30%)-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル(95%エステル化) 2.51gm

実施例 1 の樹脂 11.46gm

PGMEA 36.00gm

10%FC-430 = [フルオロ脂肪族ポリマー性エステル(98.5%)、トルエン(1.5%) - 3Mから入手可能] PGMEA溶液 0.13gm

から入手可能] PGMEA溶液

50gmフォトレジスト標準サンプルをこの樹脂溶液から調製し、そして適格の未処理のノボラック樹脂(樹脂72,m-クレゾール/3,5キシレノール-6.3/3比,ヘキストセラニーズコーポレーションから入手可能)を用いた同じ比較フォトレジストサンプルと比較した。

フォトレジスト標準サンプル：

10

20

30

40

50

フォトレジスト試験サンプルを、HMDS（ヘキサメチレンジシラザン）を下塗りしたシリコンウェハーに1.29mm厚さに被覆し、そしてI - 線ホットプレート（SVG R 8100）上で10 で60秒間ソフトベーキングした。フォトレジスト標準サンプルも、同じ手順で1.29mm厚さに被覆した。露光マトリックスを、0.54 NANIKON R i - 線ステッパー及びNIKON R レゾリューションレチクルを用いて、被覆されたウェハーにプリントした。この露光したウェハーを、I - 線ホットプレート上で110 で60秒間PEB [（post exposure bake）露光後ベーキング]した。次いで、このウェハーを、AZ R 300 MIF TMAH現像剤を用いて現像した。現像したウェハーを、HITACHI R S - 400 SEM [（scanning electron microscope）走査式電子顕微鏡]を用いて検査した。呼称線量 [プリントするための線量（Dose to Print）“DTP”]、つまり与えられたフィーチャーを正確に再現するのに必要とされる線量を最良の焦点で測定した。フォトスピード、解像力及び焦点寛容の深度を測定し、そして以下に示すように全てのウェハーについて実質的に同じであった。

フォトスピード： $165\text{mJ}/\text{cm}^2$

解像力： 0.35マイクロメートル

焦点深度： $+0.6 / -0.4\text{マイクロメートル}$

本発明の方法で処理したノボラック樹脂の全体の性能は、以下に示すとおり未処理の標準的なノボラック樹脂と同じくらい良好であった。

樹脂を用いた比較例	標準的な ノボラック RMW*	DTC** mJ/cm^2	DTP mJ/cm^2	解像力 μm	DOF μm
-	-	mJ/cm^2	mJ/cm^2	μm	$0.4\mu\text{m}$
(a)	10.8	126	225	0.35	$-0.2/0.4$
(b)	9.5	220	370	0.35	$0/0.6$
(c)	8.8	80	145	0.40	$-0.4/0.2$
(d)	8.5	70	130	0.35	$-0.6/0.4$

*RMW = 相対分子量

**DTC = ドーズ・トゥ・クリア (Dose to Clear)

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ラーマン・エム・ダリル
アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 08822 フレミングトン、コンコルド・リッジ・ロード、62
- (72)発明者 オービン・ダニエル・ピー
アメリカ合衆国、コネチカット州 06384 バラータウン、コングドン・ロード、202
- (72)発明者 カーナ・ディネシュ・エヌ
アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 08822 フレミングトン、サットン・ファーム・ロード、7
- (72)発明者 マッケンジー・ダグラス
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州 18045 イーストン、ダンベリー・ドライブ、4003

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開平01-228560(JP,A)
特開平01-258749(JP,A)
特開昭51-041791(JP,A)
特開昭55-134647(JP,A)
国際公開第93/018437(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B01J 39/04

C08G 8/10 - 8/12

G03F 7/00 - 7/18,7/26 - 7/42