

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4805448号  
(P4805448)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.

H01L 21/027 (2006.01)  
G03F 7/40 (2006.01)

F 1

H01L 21/30 570  
H01L 21/30 568  
G03F 7/40

請求項の数 44 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2000-368421 (P2000-368421)  
 (22) 出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)  
 (65) 公開番号 特開2001-176795 (P2001-176795A)  
 (43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)  
 審査請求日 平成19年12月3日 (2007.12.3)  
 (31) 優先権主張番号 09/452878  
 (32) 優先日 平成11年12月2日 (1999.12.2)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 505413587  
 アクセリス テクノロジーズ, インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 O 1 9 1 5 マサチューセッツ州 ビバリー チェリー ヒル ドライブ 108  
 (74) 代理人 100123788  
 弁理士 宮崎 昭夫  
 (74) 代理人 100106138  
 弁理士 石橋 政幸  
 (72) 発明者 ロバート ダグラス モンドロ  
 アメリカ合衆国 2 1 7 8 4 メリーランド州 サイケスビル ノリス アヴェニュー  
 7380

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フォトレジストのUV支援による化学的修飾

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

露光され現像されたフォトレジスト・フィーチャを改変するための方法であって、現像されたフォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの化合物にさらすこと、ここで該化合物はその化合物自身と反応する自己重合する化合物で、該反応は前記フォトレジストの少なくとも1成分の存在下で起こり、並びに現像されたフォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの前記化合物にさらす前、さらすと同時、およびさらした後からなる群から選ばれた少なくとも一つの時期に、前記フォトレジスト・フィーチャを反応開始エネルギーにさらすことを含む方法。

## 【請求項2】

少なくとも1つの前記化合物が蒸気、気体または液体である請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

少なくとも1つの前記化合物とその化合物自身との反応の結果として、前記フォトレジスト・フィーチャが実質的に同じ寸法を有する請求項2に記載の方法。

## 【請求項4】

前記フォトレジスト・フィーチャを反応開始エネルギーにさらす前、およびさらすと同時に選ばれた少なくとも一つの時期に、フォトレジスト・フィーチャを室温より高い温度にさらすことをさらに含む請求項1に記載の方法。

## 【請求項5】

前記フォトレジスト・フィーチャが反応開始エネルギーおよび室温より高い温度に連続

的にさらされる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フォトレジスト・フィーチャが反応開始エネルギーおよび室温より高い温度に間欠的にさらされる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記温度が約 20 ~ 約 250 である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

前記フォトレジスト・フィーチャが反応開始エネルギーに連続的にさらされる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記フォトレジスト・フィーチャが反応開始エネルギーに間欠的にさらされる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記フォトレジスト・フィーチャが合計約 5 秒 ~ 約 1 時間の間、少なくとも 1 つの前記化合物にさらされる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記フォトレジスト・フィーチャが合計約 5 秒 ~ 約 5 分の間、反応開始エネルギーにさらされる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記フォトレジスト・フィーチャが合計約 5 秒 ~ 約 1 時間の間、室温より高い温度にさらされる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記フォトレジスト・フィーチャが約 20 ~ 200 の温度で、少なくとも 1 つの前記化合物にさらされる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記フォトレジスト・フィーチャを光安定化させることをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記光安定化がフォトレジスト中に少なくとも 1 つの酸を発生させ、該酸が前記化合物のその化合物自身との反応を触媒する請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記光安定化がフォトレジスト中にフリーラジカルを発生させ、該フリーラジカルが前記化合物のその化合物自身との反応を触媒する請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

少なくとも 1 つの前記化合物が、アクリルモノマー類、スチレンモノマー類およびアクリロニトリルモノマー類からなる群から選択された少なくとも 1 つのモノマーを含む請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

少なくとも 1 つの前記化合物とその化合物自身との反応が、フォトレジスト・フィーチャの質量を増大させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

少なくとも 1 つの前記化合物とその化合物自身との反応が、フォトレジスト・フィーチャの幅と高さの少なくとも一方を増加させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

少なくとも 1 つの前記化合物とその化合物自身との反応が、フォトレジスト・フィーチャの幅と高さの少なくとも一方を減少させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

少なくとも 1 つの前記化合物とその化合物自身との反応が、フォトレジストのエッティング選択性を増大させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 22】

10

20

30

40

50

少なくとも 1 つの前記化合物とその化合物自身との反応が、フォトレジスト・フィーチャの臨界寸法制御を増大させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記フォトレジスト・フィーチャが遠紫外フォトレジストを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記フォトレジスト・フィーチャが可変強度を有する反応開始エネルギーにさらされる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記フォトレジスト・フィーチャを大気圧より低い圧力にさらすことをさらに含む請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 2 6】

前記圧力が実質的に真空である請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記フォトレジスト・フィーチャを非酸化性雰囲気にさらすことをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 8】

少なくとも 1 つの前記化合物が、エポキシ類、エポキシド類、ビニルエーテル類、フラン類、クマリン類、インデン類、スチレン類、アクリロニトリル類、アクリラート類、アリールハライド類、ハロシラン類、アルキン類、アルケン類、環状エーテル類および二酸化硫黄からなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 2 9】

少なくとも 1 つの前記化合物がビニルモノマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 0】

少なくとも 1 つの前記化合物がビニルエーテルモノマーを含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記ビニルモノマーが芳香族基を含んでいる請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記ビニルモノマーが、インデン、2,3-ジベンゾフラン、フェニルビニルエーテル、メチルビニルエーテルおよび2,3-ジヒドロフランからなる群から選択された少なくとも 1 種を含む請求項 2 9 に記載の方法。 30

【請求項 3 3】

前記ビニルモノマーが極めて揮発性であるか、または気体である請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記ビニルモノマーが極めて揮発性であるか、または気体であり、メチルビニルエーテルおよび2,3-ジヒドロフランから選択された少なくとも 1 種を含む請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 5】

少なくとも 1 つの前記化合物がエポキシ官能基含有モノマーを含んでいる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記エポキシ官能基含有モノマーが、(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドから選択される請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記エポキシ官能基含有モノマーが極めて揮発性であるか、または気体である請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 8】

10

20

30

40

50

少なくとも 1 つの前記化合物のその化合物自身との反応が、フォトレジストを元のフィーチャより大きなサイズに膨潤させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 9】

フォトレジスト・フィーチャが、フォトレジストの堆積する表面と平行な少なくとも一方向およびフォトレジストの堆積する前記表面と垂直な方向の少なくとも一方に膨潤する請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

フォトレジスト・フィーチャがフォトレジストの堆積する表面と平行な少なくとも一方向に膨潤し、それによってフォトレジスト・フィーチャに隣接する空間の縮小をもたらす請求項 3 8 に記載の方法。

10

【請求項 4 1】

フォトレジスト・フィーチャの膨潤が、フォトレジスト・フィーチャによって囲まれたビアの縮小をもたらす請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記反応開始エネルギーが、UV 光、電子ビームおよびイオン衝撃からなる群から選択された少なくとも 1 つのエネルギー形態を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】

半導体デバイス構造を形成する方法であって、半導体基板上にフォトレジスト層を堆積すること、該フォトレジスト内に像パターンを露光すること、フォトレジスト・フィーチャを現像すること、現像されたフォトレジスト・フィーチャを光安定化プロセスにさらすこと、現像されたフォトレジスト・フィーチャを少なくとも 1 つの化合物にさらすこと、ここで該化合物はその化合物自身と反応する自己重合する化合物で、該反応はフォトレジストの少なくとも 1 成分の存在下で起こり、並びに現像されたフォトレジスト・フィーチャを少なくとも 1 つの前記化合物にさらす前、さらすと同時、およびさらした後からなる群から選ばれた少なくとも一つの時期に、前記フォトレジスト・フィーチャを反応開始エネルギーにさらすことを含む方法。

20

【請求項 4 4】

前記反応開始エネルギーが、UV 光、電子ビームおよびイオン衝撃からなる群から選択された少なくとも 1 つのエネルギー形態を含む請求項 4 3 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフォトレジストの物理的、化学的特性を改変する方法に関する。特に、本発明は、露光され現像されたフォトレジスト・フィーチャの物理的、化学的特性を改変することに関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路を製造する過程で、一般的に半導体ウェーハにフォトレジストが塗布される。紫外光は、透明、不透明に係わりなく予備画定されたフィーチャのマスクを通過し、その後でフォトレジスト内に伝達される。UV 照射の結果としてフォトレジストは化学的に変化する。これらの変化で一般的にフォトレジストの溶解特性が変わる。溶解特性の変化の結果として、現像工程中にフォトレジストの一部が除かれ、ウェーハ上にマスクにより決定されるフォトレジスト・フィーチャのパターンが形成される。

40

【0003】

フォトレジスト・フィーチャのパターンを画定し、現像した後、ウェーハが処理される。パターンにより決定された領域のエッチング除去、不純物のドーピング等の工程を含め、幾つかの処理段階に準じて処理が実行される。フォトレジスト・フィーチャの全部または一部がその後除かれ。フォトレジスト・フィーチャのマスクを画定し、ウェーハ上で処理を実行する工程は、所望の集積回路デバイスが作製されるまで反復される。

【0004】

50

一層小さなサブミクロンのフィーチャ・サイズへの間断のない潮流が続いている。フィーチャ・サイズが小さくなるにつれ、一定サイズのチップ中に含まれる構成要素が増加し、かつ高速化された。しかし、フィーチャ・サイズの縮小により、マイクロリソグラフィー処理に対して多数の技術的な解決課題が生じた。

#### 【0005】

技術的な解決課題には、所望の小さなリソグラフィー構造を正確にかつ再現性良く製造することができる材料およびプロセスを開発し、具体化することが挙げられる。そうする1手段として、一層短い波長の光を利用してフォトレジストを照射することがある。波長を短くすることでより小さなフィーチャを解像することが可能となった。しかし、レジストの溶解特性の変化等の所望の結果を生むためには、フォトレジストが光と相互作用を起こす能力を持つ必要がある。

10

#### 【0006】

このようにして、ノボラック樹脂系の従来のI線レジストは、約0.35μmまでのフィーチャ・サイズに対して良く機能した。これらの樹脂中の芳香族基の密度が一般的な場合、十分なプラズマ・エッチング耐性を提供する。しかし、このレベルより低い光学解像度に伴う問題を克服するためには、新しいフォトレジストポリマーおよび写真撮像機構の設計が必要となった。

#### 【0007】

I線波長光（約365nm）は、約0.35μmより小さいフィーチャ・サイズを解像する際に不都合な回折効果を生じるので、リソグラフィーに対して約248nmおよび約193nmの光、すなわち遠紫外（DUV）光の使用が増加している。しかし、既存光源のこれらの波長光の強度はI線よりはるかに低い。このような波長で使用されるフォトレジストを、一般的には遠紫外（DUV）フォトレジストと称している。

20

#### 【0008】

その高感度および実証された約0.25μm以下のパターン解像力のために、「化学增幅」機構に基くDUVレジストは益々一般的となってきた。これらのレジスト系はポリ（ビニルフェノール）ポリマーまたはコポリマーに基いており、その中のフェノール基またはカルボン酸基が、化学的に開裂してフェノールまたはカルボン酸を再生することのできる部分によって部分的に「封鎖」または保護されている。それによって、DUVフォトレジストは現像のための溶解度差を与える。

30

#### 【0009】

光酸発生剤（PAG）は、UVにより活性化される触媒開裂反応用の強酸源を提供する。これらの系の高感度を主として引起るのはこの触媒機構である。しかし、そのポリマーのプラズマ・エッチング耐性は、ポリマー内部にある芳香族基の濃度が低いために、I線レジストより本質的に低い。I線フォトレジストのような高度に芳香族基をもつポリマーは、DUV照射波長での透明性が不十分である。

#### 【0010】

もっと新しい193nmレジストは上記の問題を一層顕著に示す。この原因の少なくとも一部は、芳香族基が193nm光に対して極めて高い吸光度を示すために、これらのポリマーに芳香族基がないか殆どないことである。

40

#### 【0011】

エッチング感受性の問題に対処するために、環状オレフィン系の新しい一群の193nmレジストが開発された。しかし、これらのより新しいレジストのエッチング性能はI線レジストよりも劣っている。

#### 【0012】

化学構造とプラズマ・エッチング耐性との関係の研究に対して、研究者達は多大な努力を注いできた。以下で述べる少数の撮像後プロセスを別とすれば、元のフォトレジストポリマーの中にエッチング耐性を構築することに大部分の関心が向けられてきた。しばしば、撮像後プロセスの結果にはリソグラフィー品質を犠牲にすることがあった。

#### 【0013】

50

しばしば、フォトレジストは高温処理を受ける。高温にさらされる間にレジストがガラス転移点に達したり、または基本的に溶融するので、このような処理によってレジストで形成されたフィーチャの流れや歪みについての問題が生じ得る。フォトレジストの高温プラズマ・エッチング中に起こる流れや歪みを軽減する1つの方法は、光安定化と称するプロセスである。光安定化は一般にフォトレジスト・パターンが形成された後で、エッチングおよび／またはイオン注入の前に実行される。

【0014】

迅速な安定化時間を生じるフォトレジスト光安定化の好ましい方法は、米国特許第4548688号に開示されており、その内容全体を参考文献として本明細書に引用する。その好ましい方法では、フォトレジストはUV光にさらされ、その間に光照射による重合度の増加で温度が上昇する。その上、照射中の任意の時点の上昇温度は、その時点のレジストの流れ温度より低く保たれる。

10

【0015】

光安定化はI線フォトレジストの処理に利点をもたらし、また遠紫外フォトレジストに対してもいくつかの利点をもたらした。その利点は架橋反応が起こることから生じると思われるもので流動に対する耐性である。Jordhamo and Moreau, DUV Hardening of DUV Resists, SPIE, Vol. 2724, PP. 588-600 (1996)にこのことが記載され、その内容全体を本明細書に引用する。

20

【0016】

DUVフォトレジストの光安定化は有利な効果を生むが、このプロセスには光安定化中のフィーチャの収縮という形の重大な悪影響が伴う。以下に述べる通り、収縮はその後の処理で多くの問題を生じ、最終的なデバイス構造に係わってくる。図1はフォトレジストで形成されたフィーチャが処理中に収縮する様子を示している。

【0017】

収縮は明らかにDUVクラスのフォトレジストに特に関係がある幾つかの原因から発生する。遠紫外フォトレジスト樹脂、典型的にはヒドロキシスチレンのポリマーまたはコポリマーは、I線フォトレジストに使用されるノボラック樹脂より高い分子量およびガラス転移点を普通有している。その結果、前者は、後者ほどに効率良く塗布工程中に充填されない。非効率な充填のために、フォトレジスト中にかなりの量の自由体積が発生するようである。

30

【0018】

光安定化のようなフィーチャ形成後の熱処理の間に、ポリマー鎖がもっと効率的に充填された後に収縮するので、フォトレジスト中のこの自由体積は消失する。同時に捕捉されていた溶媒も放出され、さらに質量ロスが複合化される。そして、光安定化すなわち十分に高い温度での任意の熱処理が光酸発生剤の分解を起こし得ることが恐らく最も重要なことである。PAGの分解は、強酸の形成およびフォトレジスト・ポリマー上の溶解性阻害基の脱保護作用を起こす。これがさらなる質量ロスとさらなる収縮を起こし得る。一部の遠紫外フォトレジスト系では、この収縮が一次元で20%近くになることは珍しいことではない。

40

【0019】

フォトレジスト・フィーチャの収縮問題を軽減する手法がこれまで提案してきた。その開示の内容全体が参考文献として明細書に引用される米国特許出願第08/924096号に記載された「フォトレジスト中に形成されたフィーチャの収縮減少を目的とした制御されたアミン被毒」についてのプロセスによれば、所定の条件下でフォトレジストの収縮が測定され、あるいは書き留められる。次いで、その収縮を考慮してリソグラフィー・マスクを設計する。

【0020】

米国特許出願第08/943623号に記載され、その開示の内容全体が参考文献として本明細書に引用される別の手法では、アンモニアガスのようなアミン存在下での光安定化

50

が実施されている。その機構には発生した光酸の中和、および中和による脱保護とレジストからの質量ロスの防止が関与している。

#### 【0021】

DUVフォトレジストに伴う臨界寸法(CD)制御およびエッチング選択性に関する問題を回避するための他の研究によれば、撮像したフォトレジストの選択的シリル化後に酸素反応性イオン・エッチング(RIE)乾式現像を使用する多層プロセスが設計された。このようなプロセスは、シーガー等により「薄厚フィルム像：過去・現在・未来」IBM JOURNAL OF RESEARCH & DEVELOPMENT, Vol. 41, No. 1/2 (1997)に記載されている。これらのプロセスは主にI線型フォトレジストのために開発されたもので、多数のプロセス段階を含んでいる。

10

#### 【0022】

さらに別の手法は、フォトレジスト・パターンの化学処理を用いてCD制御およびエッチング選択性に関する問題に直接対処しようと試みている。米国特許第5173393号にはこのような方法が記載されている。これらの方法は外部から加えた薬品の取込みおよびフォトレジストとの熱反応を利用している。レジストポリマーと加えた薬品の双方が熱反応性の基を含んでいる。米国特許第5173393号に記載の光活性化合物は化学增幅遠紫外フォトレジストに使用される型の光酸発生剤ではなく、I線フォトレジストに利用されるo-キノンジアジド型化合物である。米国特許第5173393号も、芳香族基を含有する応用反応剤の使用に関するものである。

20

#### 【0023】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、露光され現像されたフォトレジスト・フィーチャを改変する方法に関する。フォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの化合物にさらす。ここでその化合物は少なくとも1種のその化合物自身およびフォトレジストの少なくとも1成分と反応するものであり、その反応はフォトレジストの少なくとも1成分の存在下に起こさせる。フォトレジスト・フィーチャを前記少なくとも1つの化合物にさらす前、さらすと同時に、およびさらした後からなる群から選ばれた少なくとも一つの時期に、フォトレジスト・フィーチャを反応開始エネルギーにさらす。

#### 【0024】

さらに、本発明は半導体デバイス構造を形成する方法に関する。半導体基板上にフォトレジスト層を堆積させる。フォトレジストにフィーチャのパターンを露光する。フォトレジスト・フィーチャを現像する。さらに、フォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの化合物にさらして、その化合物の少なくとも1個とフォトレジストの少なくとも1成分と反応させ、その反応をフォトレジストの少なくとも1成分の存在下に起こす。その上、フォトレジスト・フィーチャを前記少なくとも1つの化合物にさらす前、さらすと同時に、およびさらした後のうちの少なくとも一つの時期に、フォトレジスト・フィーチャを反応開始エネルギーにさらす。

30

#### 【0025】

さらに、本発明は、フォトレジストおよびフォトレジストに結合され、またはそれに含有される少なくとも1つの化合物を含む露光、現像された改変フォトレジストを提供する。

40

#### 【0026】

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の詳細な説明から当分野の技術者には容易に明らかとなるだろう。以下の説明では、本発明を実行する企図された最良の形態の単に例として、本発明の好ましい実施形態を示し、説明する。後に明らかとなるように、本発明は他の異なる実施形態も含むことができ、幾つかの具体例では、本発明から逸脱することなく、様々な明白な点からの改変をすることもできる。したがって、図や説明は本来例示的な性格のものであり、限定的なものとみなすべきではない。

#### 【0027】

本発明の上記目的および利点は、図面を参照しつつ考察すればより明確に理解されるであろう。

50

## 【0028】

## 【発明の実施の形態】

本発明者等は、フォトレジストの処理および半導体構造の形成において一定の目標を達成するため、フォトレジストの物理的、化学的性質に影響し得るプロセスの必要性を確認した。本発明の目標にはエッチング耐性、臨界寸法制御等を高めることが含まれる。フォトレジストの物理的、化学的特性を制御することによって、本発明は所望のサイズを有するフォトレジスト・フィーチャの所望のパターンを予測通りに、かつ正確に生み出すことを可能にする。その結果、半導体デバイス構造が、半導体ウェーハの表面と内部に正確に、かつ予測通りに形成される。

## 【0029】

10

上述のように図1はフォトレジストで形成されたフィーチャで、そのフィーチャが処理中に収縮した状態を示す。一方、図2は本発明の実施形態の効果を示すもので、収縮が減殺された状態を示す。「C」および矢印で示す通り、本発明による工程の間に薬品がフォトレジストに入り、出てゆく。

## 【0030】

このようにして、本発明により、エッチング耐性機能をレジストポリマーに組込む試みに伴う妥協を避けながら、フォトレジストのリソグラフィー分解能を最適化することができる。本発明に従えば、フォトレジスト・フィーチャの現像およびパターン形成後のエッチング耐性不十分なフォトレジストが、気相、蒸気相および/または液相の薬品と反応開始エネルギーとの組合せで処理される。反応開始エネルギーとしては、特に光子、イオンおよび/または電子が挙げられる。光子には紫外(UV)、X線、および/または他の形態の電磁線が含まれる。そのプロセスにはフォトレジストを室温より高い温度にさらすことも含まれる。こうした処理により、フォトレジスト・フィーチャは制御された様式で所望の最終臨界寸法(CD)に変化する。そのフィーチャはエッチング耐性の高い構造にも変化する。

20

## 【0031】

本発明による処理後のフォトレジスト・フィーチャの寸法は、処理の目標に応じて変化する。このようにして、本発明は、本発明によらない処理または本明細書に記載するような任意の光安定化工程を実行する前の処理と比較して、より大きい、より小さい、または実質的に同じ寸法をもつフィーチャを生じる。

30

## 【0032】

本発明は、撮像し、現像したフォトレジスト・パターンのエッチング耐性を向上し、および/または臨界寸法制御を改善するための方法をも提供する。本発明は、フォトレジストポリマー内に拡散する薬品の制御された適用により、エッチング耐性および/または臨界寸法制御の改善を達成する。薬品はフォトレジストの表面から内部まで存在する。薬品の反応により、レジストは熱的に安定となり、および/またはエッチング耐性を示す。

## 【0033】

薬品は、フォトレジスト・ポリマーまたは薬品自体のいずれかと反応し、あるいは反応させられる。薬品にさらすのはUV照射、電子線照射、イオン衝撃照射、および/または他のエネルギーの暴露、および場合により熱への暴露の前、同時、および/または後に実行される。

40

## 【0034】

本発明のプロセスの実施形態は、市販のDUVフォトレジストを使用できるように設計されている。このDUVフォトレジストは、収縮や不十分なエッチング耐性のためにエッチングのような後の処理段階におけるCD変化が最小となるよう主にリソグラフィー性能が最適化されている。リソグラフィー分解能を犠牲にすることなくレジスト・フィーチャをもっと強化することによって、幾つかの利点が実現される。さらに、本発明により、より多数の工程を要する多層構成の必要性をなくし得るので、処理の時間や経費を大いに節約できる。例えば、シリル化工程には一つのレジストから他のレジストへ画像を転写することに要する追加の工程が含まれる。

50

## 【0035】

実際に、本プロセスが従来のハードベークまたは光安定化段階を代替すると想定すれば、本発明ではいかなる追加の工程も不要である。このようにして、薬品暴露を単一の器具中で光安定化段階の間に行うことができる。光安定化はUV光への照射を含むので、光安定化はUV光への照射を提供することができる。UV光への追加照射が実際に行われることはあるても、それを実行する必要はない。

## 【0036】

エッティング耐性の向上は1組の経路を介してレジストに与えられると考えられる。最も単純な場合、酸触媒または熱による脱保護に起因する材料ロスの防止または削減によって、エッティングを実施した後の正味ロスが減少する。

10

## 【0037】

あるいは、追加した質量が始めのフォトレジストと同様にエッティング耐性がない場合でさえもフォトレジスト・フィーチャに質量を単に追加しただけでもエッティング後の正味ロスが減少する。架橋されたエッティング耐性の構造を形成するためにフォトレジストが既に光安定化され、同時に収縮した場合に、質量の追加が特に有効である。その場合、質量と体積が、フォトレジスト・フィーチャを元の大きさに戻すために、前記構造に追加される。サイズの増加は高さおよび/または幅の増加である。

## 【0038】

フォトレジストポリマーの架橋は、分子量とガラス転移点( $T_g$ )の有効な増加によりエッティング耐性の実際の増加をもたらす。この機構は、岸村等による「レジストベースポリマーのドライエッティング耐性およびその改良」SPIE, Vol. 3049, pp. 944-954 (1997)で論じられ、その開示の内容全体が参考文献として本明細書に引用される。架橋は、光安定化または電子線硬化工程によって得られるエッティング耐性の改善の一端を担っている。

20

## 【0039】

本発明の場合、レジストを架橋できる薬品を添加することによっても架橋が実現される。最後に、フォトレジストポリマーよりエッティング耐性が元来大きい物質の添加が、実際のエッティング速度を減少させることによって、エッティング耐性をもっと効果的に増加させることに寄与する。質量が追加されるかどうか、あるいは何か他の効果とは関係なく、少なくとも1つの化合物のそれ自体、フォトレジストおよび/またはフォトレジスト内の物質との反応が、フォトレジストのエッティング選択性を増加させることができる。これにより、エッティング工程の制御をはるかに促進することができる。

30

## 【0040】

本発明のUV、電子線および/またはイオン照射は、外部適用薬品がフォトレジスト成分やそれ自体と反応する機構を決し得るので、プロセスの重要な要素である。本発明によるプロセスは、室温より高い温度だけによっても実施することができる。しかし、引き金機構としてエネルギーを与えるある種の照射がなければ、プロセスの成績は低下する。また、熱だけに依存する場合には、反応を受ける薬品類の選択がもっと限定され、特定の官能基を有するフォトレジストにもっと注意深く合致させられねばならない。例えば、その開示の全内容が本明細書の参考文献として引用されている米国特許第5173393号では、例えは無水物またはエポキシ官能基含有フォトレジストポリマーを用い、それから外部適用芳香族アミンと反応させて、DUVフォトレジストを処理するプロセスが記載されている。リソグラフィーとエッティング耐性との均衡を取ろうとして、しばしば構造的に妥協した極めて特異的な型のフォトレジストを使用する必要性から、この手法には制約がある。したがって、米国特許第5173393号に開示された手法は、一般的とも最も効果的とも言えない。

40

## 【0041】

本発明の一実施形態によれば、薬品による処理の前に、フォトレジストをUV、電子線、イオン衝撃および/または熱エネルギーで処理する。フォトレジストポリマーを可塑化することのできる液体を蒸気か液体の形態で適用する場合、このようなUVおよび/または

50

熱工程の前にポリマーの架橋を終えていなければ、レジスト・フィーチャが流れる恐れがある。もっと重要なことは、前記エネルギー処理がレジスト内に化学変化を起こし、外部からの適用薬品が反応を起こすことを可能にすることである。

#### 【0042】

この実施形態の特定の一例によれば、UV照射がPAGの分解を起こし、強酸を発生させる。次いで、その酸は例えればカチオン重合の開始剤として作用する。この実施形態の別の例によれば、ラジカルの形成がフリー・ラジカル開始重合または他の化学反応に対する反応部位を提供する。

#### 【0043】

あるいは、UV照射によって別の反応機構の可能性が考えられる。レジスト画像が光励起することのできる蒸気相薬品にさらされる場合、レジストおよび蒸気相がUV光で照射された結果、フォトレジスト中に拡散し、反応する反応性種を発生させる。この機構は、蒸気相薬品がフォトレジストにも実質的に吸収される波長で光励起性UV光を吸収する場合に、特に有用である。典型例として、薬品がUV照射の前にフォトレジストに最初に吸収されるならば、マトリックスの競合的吸収のために光励起はあまりにも非効率である。

10

#### 【0044】

一般に光安定化時に遠紫外フォトレジスト中に起こる架橋反応が、UV照射の際、尚ある程度起こると予想されるかもしれない。ここに記載した本発明の付加的な利便効果を実現し得るのは、フォトレジスト構造への反応性薬品の付加である。これらの効果には、フィーチャ・サイズの収縮を最小限に抑え、および/またはレジスト・フィーチャ・サイズを制御した状態でのエッチング耐性の増加が含まれ得る。

20

#### 【0045】

本発明によるプロセスには、フォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの化合物にさらすことが含まれ、その化合物は少なくとも1種のその化合物自身およびフォトレジストの少なくとも1成分と反応するものである。その少なくとも1つの化合物は一般に流体である。言い換えれば、その少なくとも1つの化合物は気体および/または液体である。また、その少なくとも1つの化合物は蒸気でもよい。

#### 【0046】

本発明によるプロセスには、多数の化合物の任意の1種または複数種を利用することができます。上記のように、その化合物はそれ自体、フォトレジスト、および/またはフォトレジスト中の1種または複数種の物質と反応する。このようにして、その化合物はフォトレジストと反応し、結合する。

30

#### 【0047】

光安定化を本発明の一部として、または本発明とは独立に実行してもよい。本明細書で述べるように、光安定化は酸を発生することができる。前記化合物は酸と反応してもよい。その代わりに、またはそれに加え、酸は化合物のそれ自体との反応、フォトレジストおよび/またはフォトレジスト中の物質との反応を触媒してもよい。

#### 【0048】

光安定化は他の方式で作用して本発明の結果を起こし得る。一実施形態によれば、光安定化はフォトレジスト中にフリー・ラジカルを発生させる。そのフリー・ラジカルは、その少なくとも1つの化合物のそれ自体との反応を触媒する。

40

#### 【0049】

本発明に従って利用される化合物の性質は他の反応を起こすことができる。例えば、フォトレジストに向けたUV光または他のエネルギーおよび少なくとも1つの化合物が、その少なくとも1つの化合物の光分解を起こし、フォトレジストと反応することのできるフリー・ラジカルを形成する。別の実施形態によれば、UV光で照射するか、または他のエネルギーにさらした際に、その少なくとも1つの化合物は結合開裂を受ける。結合開裂はラジカルを生成する。例えば、その少なくとも1つの化合物の性質が、結合開裂によって生成するラジカルがフェニル・ラジカルとなるものかもしれない。フェニル・ラジカルは他の芳香環とカップリングすることができる。

50

**【 0 0 5 0 】**

その少なくとも 1 つの化合物はフォトレジスト中の分子の様々な部分と反応することができる。例えば、その少なくとも 1 つの化合物はフォトレジスト中のフェノール基と反応することができる。その少なくとも 1 つの化合物はフォトレジスト分子の他の部分とも反応することができる。例えば、その少なくとも 1 つの化合物はフォトレジスト分子上の芳香環またはカルボン酸基と反応することができる。

**【 0 0 5 1 】**

上記の記述は、その少なくとも 1 つの化合物について起こる反応の例を提供する。本発明により利用される化合物の例には、エポキシド類、ビニルエーテル類、フラン類、クマリン類、インデン類、スチレン類、アクリロニトリル類、アクリラート類、アリールハライド類、ハロシラン類、アルキン類、アルケン類、環状エーテル類、および二酸化硫黄が含まれる。選択されたものがフォトレジストに所望の効果をもたらす限り、これらのグループ中の任意のグループの任意の物質を本発明に従って利用してよい。10

**【 0 0 5 2 】**

その少なくとも 1 つの化合物がアクリレートである場合、アクリレートの例にはメタクリル酸メチルおよびメタクリル酸フェニルが含まれ得る。本発明により利用されるニトリルの一例はメタクリロニトリルである。さらに、本発明により利用されるアルケンおよびアルキンの例は、エチレン、ブタジエン、アセチレンおよびインデンである。

**【 0 0 5 3 】**

一部の例では、化合物上の一定の基の存在に基づいて、その少なくとも 1 つの化合物が選択される。例えば、その少なくとも 1 つの化合物にはビニルモノマーが含まれ得る。ビニルモノマーにはビニルエーテルモノマーが含まれ得る。幾つかの実施形態によれば、ビニルモノマーは芳香族基を含む。ビニルモノマーが有する別の性質は、ビニルモノマーは非常に揮発性であるか、気体であることである。ビニルモノマーを含む化合物の例は、インデン、2,3-ベンゾフラン、フェニルビニルエーテル、メチルビニルエーテルおよび2,3-ジヒドロフランである。20

**【 0 0 5 4 】**

その少なくとも 1 つの化合物が含む他の基は、エポキシ官能基含有モノマーである。幾つかの実施形態によれば、エポキシ官能基含有モノマーは非常に揮発性であるか、気体である。エポキシ官能基含有モノマーの例には、(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドが含まれる。30

**【 0 0 5 5 】**

その少なくとも 1 つの化合物は多様なモノマーを含むことができる。そのモノマーには、アクリルモノマー類、スチレンモノマー類および/またはアクリロニトリルモノマー類が含まれ得る。

**【 0 0 5 6 】**

より広義の用語では、その少なくとも 1 つの化合物の幾つかの実施形態には光不安定な結合が含まれる。また、その少なくとも 1 つの化合物は少なくとも 1 つのエッチング耐性構造を含む。エッチング耐性構造には、芳香環、ノルボルニル基のような環状または多環状炭化水素が含まれる。40

**【 0 0 5 7 】**

より具体的な例によれば、その少なくとも 1 つの化合物はアリールハライドでもよい。アリールハライドとしては、ヨードベンゼン、プロモベンゼンおよびクロロベンゼンが挙げられる。

**【 0 0 5 8 】**

さらに、その少なくとも 1 つの化合物は少なくとも 1 つのクロロシランを含んでもよい。クロロシランの例にはジメチルフェニルクロロシランが挙げられる。

**【 0 0 5 9 】**

さらにまた、その少なくとも 1 つの化合物は、アルキン基および/または少なくとも 1 つの芳香環を含むことができる。アルキンにはフェニルアセチレンおよびブタジエンが含ま50

れる。

【0060】

本発明者等は、例えば遠紫外フォトレジストのCD制御を改善し、エッティングロスを減少することができる広範な薬品および反応機構を予想した。薬品を現像されたフォトレジスト・フィーチャ内に拡散させ、それから、フォトレジストから拡散して戻ることができないような方式でその薬品に反応を受けさせる任意のUV、電子線またはイオン衝撃補助プロセスを用いる。その後のプロセス段階で形成されると予想される条件、特にプラズマ・エッティングの下で、このプロセスは収縮を減少させ、それによってCD制御を改善し、フォトレジスト材料の反応性エッティング化学に対する耐性を増加させることによって、プラズマ・エッティング中のフィーチャの正味ロスをも減少させることができる。単なる例として、所望の結果をもたらし得る幾つかの化学プロセスを以下に記載する。 10

【0061】

一般に本発明では、露光し、現像したフォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの化合物で処理することが含まれる。フォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの化合物にさらす全時間は、約5秒から約1時間である。所望の効果を実現するために必要な任意の時間を利用してもよいことは当然である。

【0062】

フォトレジスト・フィーチャおよび少なくとも1つの化合物は、UV光、電子線またはイオン衝撃の形態のエネルギーあるいは他のエネルギーにさらされる。UVまたは他のエネルギーは連続的に、または間欠的に適用される。フォトレジスト・フィーチャおよび少なくとも1つの化合物が紫外光に照射される全時間は、約5秒から約5分である。UV光または他形態のエネルギーは、典型的には約10mWから約1Wの範囲の一定または可変の強度を有する。 20

【0063】

UVまたは他のエネルギー照射の前、最中および/または後の少なくとも一つの時期に、フォトレジスト・フィーチャおよび少なくとも1つの化合物は室温より高い温度にもさらされる。UVまたは他のエネルギー照射と全く同様に、高温曝露は連続的か間欠的である。典型的には、フォトレジスト・フィーチャは約20より高く、約250までの温度にさらされる。もっと典型的には、温度は約20より高く、約200までである。実施形態が高温への連続的曝露または間欠的曝露を利用するかに係わらず、フォトレジスト・フィーチャおよび少なくとも1つの化合物が高温にさらされる全時間は、典型的には約5秒から約1時間である。 30

【0064】

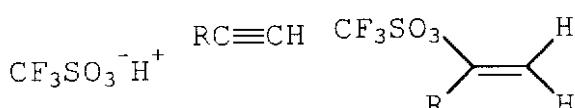
一実施形態によれば、フォトレジストの脱保護温度より低温で、光発生した酸を不可逆的に清掃できる少なくとも1つの薬品が使用される。この型の化学は、その開示の全内容が本明細書の参考文献として引用される1997年10月3日に出願された米国特許出願第08/943623の主題であるアンモニアと他のアミンの使用に類似しているが、アミンと酸との酸塩基反応の可逆性によって起こされる後者の熱安定性問題を免れている。

【0065】

本発明の目的に適合した薬品の一例はアセチレンである。一般にアルキンは、低温でトリフルオロメタンスルホン酸との容易な付加反応を受ける (J. A. M. C. H. E. M. S. O. C., 96 (IV), 1100 (1974) を参照)。その反応は以下に示す通りである。 40

【0066】

【化1】



【0067】

トリフルオロメタンスルホン酸は、光酸発生剤の光反応から生じる光酸の代表的なものである。アセチレンは多数のポリマーへの高い拡散係数を有する非常に小さな分子であり、さらに室温で気体であるという利点がある。酸プロトンはこの過程で不可逆的に結合し、それによって酸触媒脱保護反応を阻止し、収縮によるフィーチャ・サイズのロスを最小限に抑えるだけでなく、アセチレン付加生成物の形でレジストに質量も追加される。アセチレンおよびその他のアルキンは、これらの化合物が高い炭素対水素比を有するために、反応により高いエッティング耐性をもつ組成物を形成すると予想される。

【0068】

本発明による別のプロセスを実行する場合、フォトレジスト・ポリマーへのUV補助による付加に関与し得る任意数の化学試薬を用いてもよい。ここで付加とは、ポリマーとの化学反応およびポリマーへの付着を意味する。このプロセスの特殊な例は、化学試薬がポリマー上の複数の部位と反応する結果、架橋を起こし、したがってエッティング耐性をさらに高める場合である。

10

【0069】

いずれの例でも質量がフォトレジスト構造に追加される。追加された質量は、プラズマ・エッティング後の構造ロスの減少も起こし得る。膨潤には収縮の正味の減少だけでなく、フォトレジスト・フィーチャが収縮を生じる処理の前の寸法より大きな寸法をもつ場合も含まれ得る。

【0070】

フォトレジスト・フィーチャは、質量の追加と関係なく、本発明の結果として形成される大きさより大きな大きさに膨潤することができる。このようにして本発明のプロセスを実行した後、フォトレジスト・フィーチャの少なくとも1つの物理的寸法は、フォトレジスト・フィーチャの現像後の対応する物理寸法より大きい。例えば、フォトレジスト・フィーチャは、フォトレジストの堆積表面に平行な少なくとも1方向の少なくともひとつで、かつフォトレジストの堆積表面に垂直な方向で膨潤することができる。

20

【0071】

フォトレジストの膨潤はフォトレジスト・フィーチャ内、フォトレジスト・フィーチャ間の空域、および/またはフォトレジスト・フィーチャ近傍のスペースに逆の効果を及ぼし得る。例えば、フォトレジストが膨潤すれば、フォトレジスト・フィーチャに囲まれたビアは収縮するであろう。

30

【0072】

このようにして、特にウェーハの表面積がレジストでほぼ完全に覆われたままで、撮像領域が実際にレジスト中のホールであるとき、制御された膨潤は収縮に拮抗する作用である。これらの「ホール」は最も一般的にはコンタクトまたはビアと呼ばれる。これらの「ホール」画像は、レジスト中のホールを介してエッティングされる露出材料下の層に達するまで、レジスト下の露出材料をエッティングすることによって、層と層とを接続する手段を提供する。

【0073】

レジストを保持するか、または制御しつつ膨潤させることによりレジストの「収縮」する本来の傾向を除去くことによって、コンタクトまたはビアは元の形や大きさを実際に維持するであろう。そうでなければ、もっと小さくなるであろう。言い換えれば、その直径や高さが小さくなるであろう。コンタクトおよびビアは円形のホールなので、膨潤は収縮と同様に一般に対称である。

40

【0074】

その上、前記線または「面」フィーチャの高さ、長さおよび幅も制御しつつ膨潤される。これらのフィーチャは「予備収縮」され、その後に、施したプロセス処理に応じて元の大きさに、またはもっと大きく膨潤される。しかし、いずれの場合もプロセスを要因によって制御し、所望のフィーチャまたはホールを所定の寸法に処理することができる。

【0075】

図18と19は膨潤のコンタクト・ホールに対する効果を示す。このようにして、図18

50

は露光し、現像したフォトレジストで、フォトレジスト内に形成されたビアを示す。一方、図19はフォトレジストを本発明の実施形態に従って処理した際に、フォトレジスト内に形成されたビアを示す。図18と19を比較してわかる通り、図19に示されたビアは図18のビアより小さい。

【0076】

本発明によりフォトレジストで形成されるフィーチャの寸法を制御することができる1つの大きな利点は、例えば、図18に示す寸法をもつビアがフォトリソグラフィーの限界を示し、図19に示す対応寸法をもつビアを撮像できないとしても、回りのフォトレジストを膨潤させることによって図19に示す大きさをもつビアが形成できることである。

【0077】

他の実施形態によれば、重合することができ、および／またはフォトレジストポリマー上の反応性基に付加することができる多様なビニル型モノマーがフォトレジスト中に拡散する。PAGの光開始分解による強酸の発生の前または後に、重合および／またはポリマーへの付加が開始される。二官能または多官能モノマーの場合、架橋も起こることがある。

【0078】

強酸触媒によって開始される重合には、ビニルエーテルが特に適合する。このような技術に基くUV硬化被膜が多くの用途で商業的に使用されている。ビニルエーテルは主に自己重合する性質をもつが、アルコールとの酸触媒付加反応を受けることもできる。遠紫外フォトレジストポリマーは、ビニルエーテルとのこのような反応を受けることのできるフェノール基を含有し、したがってフォトレジスト・マトリックス内に成長ポリマー鎖をさらに固定する。

【0079】

典型的な例によれば、ビニルモノマーはプラズマ・エッチングに耐性を示す基を含有する。例えば、ビニルモノマーは芳香族基を含んでいる。このようなモノマーの例は、インデン、ベンゾフランおよびフェニルビニルエーテルに限らない。

【0080】

さらに他の実施形態によれば、高揮発性か、または気体のモノマーが使用される。このようなモノマーを利用することは、フォトレジスト構造周辺のその薬品を高濃度にすることを容易にし、したがって拡散速度を促進する。このような揮発性モノマーの例には、約5から約6の沸点をもつメチルビニルエーテル、および約5.4から約5.5の沸点をもつ2,3-ジヒドロフランが含まれる。

【0081】

酸触媒重合および／またはフォトレジストポリマーへの付加を受けることのできる他の部類のモノマーには、エポキシ基含有薬品が含まれる。ビニルエーテルと同様に、エポキシ基含有モノマーはUV硬化被膜に商業的用途を見出した。具体例には同様に、(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン等のエッチング耐性構造を含むものと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等の高揮発性かまたは気体の薬品が挙げられる。

【0082】

本発明のプロセスのさらに他の例によれば、UV照射した際にフリー・ラジカルがフォトレジスト・マトリックス中に発生するという事実を利用することが可能である(Jordhamo and Moreau, SPIE, Vol. 2724, p. 588を参照)。このようなフリー・ラジカルは、フリー・ラジカル重合性モノマーの重合を開始するために使用される。このようなモノマーの例には、メタクリル酸メチル等のアクリルモノマーや例えば、スチレンおよびアクリロニトリルが含まれる。後者の2例は、各々エッチング耐性構造含有モノマーおよび高揮発性モノマーを示す。

【0083】

多くのフリー・ラジカル重合性モノマーの開始はUV照射だけで起こすことができる。UV照射単独、または熱や酸の存在等の他の要素と組合せたUV照射の結果がどうであれ、UV照射の後、それと同時に、またはその前にフォトレジスト構造中のモノマーの吸収によって、ラジカルが形成され、重合を開始し、それによってレジスト構造中に付加された

10

20

30

40

50

モノマーを固定する。

【0084】

自己重合性のモノマーを利用する一利点は、モノマーを化学量論的に制御する必要がないことである。米国特許第5173393号に記載されているようなフォトレジスト・ポリマーと必ず反応する化学薬品の場合には、全ての接近可能な反応性ポリマー部位が消費された後では反応することができない過剰の薬品を適用することは可能ではある。このような場合、揮発性物質がレジスト内に残り、後の処理でそれを脱気するときに問題を起こし得る。

【0085】

その上、化学量論量の化学的処理では、自由体積を満たし、かなりの収縮に対してレジスト・フィーチャを十分に安定化させるには十分でない。自己反応性薬品を使用することによって、レジスト中に拡散した物質量に関係なく本質的に完全な反応を起こすことができ、したがって臨界寸法やエッチング耐性をより良く制御することができる。

10

【0086】

本発明のプロセスのさらに他の例によれば、UV照射で光分解を起こし易く、フォトレジストポリマーと反応することのできるフリー・ラジカルを形成する多様な薬品を単独で、または複数で使用することができる。これらの薬品は光不安定な結合を含む。典型的には、本発明により利用されるこの部類の材料は、エッチング耐性構造を含む。エッチング耐性構造は芳香環を含むことができる。これらの化合物の一例にはアリールハライドが含まれる。アリールハライドの例にはヨードベンゼン、ブロモベンゼンおよびクロロベンゼンが含まれる。

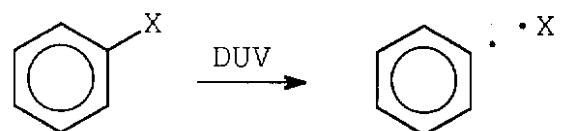
20

【0087】

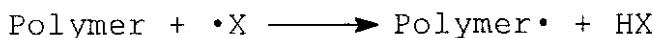
これらの薬品は照射されたときに結合開裂を受ける。結合開裂によってフェニル・ラジカルが生じる。フェニル・ラジカルは、DUVフォトレジストポリマーに見られるもの等の他の芳香環とカップリングすることができる。この反応は下図によって示される。

【0088】

【化2】



30



40

(式中、XはCl、BrまたはIである。)

【0089】

この例の結果は、芳香環密度の増加したポリマーであり、したがってエッチング耐性の改善である。他の適当な薬品にはクロロシランが含まれる。任意のクロロシランが利用される。クロロシランの一例はジメチルフェニルクロロシランである。

【0090】

本発明の実施形態に関する前記説明は、本発明の要件を満たすために利用可能な広範な光化学反応機構を示している。他の多くの化学反応も利用可能であり、その一部は多重機構

50

を介して反応する。化学反応の他の例については下記で論じる。

【0091】

二酸化硫黄は、本発明に従って薬品の1つとして利用される化合物の1つである。二酸化硫黄は、フォトレジストポリマーとの反応を受けることのできる非常に多機能な試薬である。例えば、二酸化硫黄は光安定化中に発生するもの等の炭素系ラジカルに付加して、スルフィネート基を形成するか、または酸素の存在下でスルフォネート基を形成する。

【0092】

二酸化硫黄は標準の温度と圧力で気体であり、多くの有機ポリマーに良い拡散性と溶解性を有する。二酸化硫黄の有機ポリマーへの化学的付加は質量を追加する有効な方法である。二酸化硫黄の分子量は64である。

10

【0093】

他の機構によれば、二酸化硫黄は、脱保護時に生成するもの等のオレフィンと共に重合によって反応し、ポリスルフォンを形成する。さらに他の機構によれば、二酸化硫黄の、光安定化中に発生するようなキノン・ラジカルとの結合で、芳香族スルフォン結合が生成し得る。いずれの場合も質量が追加されると同時に収縮が減少し、その結果エッチング耐性が増加する。

【0094】

多重機構を介して反応することのできる化学薬品の他の例には、アルキン官能基含有薬品が含まれる。これらの化合物の不可逆的酸清掃剤としての役割は既に議論された。アルキンはUV光の吸収も起こし、フリー・ラジカルを形成する。生成したフリー・ラジカルは、自己重合および/またはフォトレジストポリマー中に見られるような芳香環への付加反応等の様々な反応を受けることがある。

20

【0095】

反応性アルキン基と芳香環の両方を含有する薬品は、フォトレジスト・フィーチャのエッチング耐性を高めるために特に有効である。このような化合物の一例がフェニルアセチレンである。

【0096】

一定のアルキンが光化学的に反応し得るさらに他の機構が、ブタジインの場合で示される。ブタジインは約124nmまたは約147nmの光を吸収し、C<sub>2</sub>(原子状炭素)およびアセチレンを形成する。炭素対水素の比に基くモデルから予測されるように、原子状炭素は極めて高いプラズマ・エッチング耐性を有する。

30

【0097】

フォトレジスト・パターンの化学的、熱的、および/または照射処理を実行するために、一定の特殊な装置を利用することができ望ましく、および/または有利である。一実施形態によれば、その装置には密閉チャンバが含まれる。チャンバには熱制御されたチャックが含まれる。照射は、所望の光反応に適した波長出力をもつ強度の調節、変更が可能なUV源を用いて実施される。

【0098】

プロセスの少なくとも一部を大気圧より低い圧力で実施することも望ましい。したがって、本発明によるプロセスを実施する装置には、チャンバを真空ポンプで脱気する機構が含まれる。真空ポンプは幾つかの理由により望ましい。

40

【0099】

典型的には、本発明によるプロセスは約1トル(torr)から約100気圧の圧力で実施される。このようにして、その少なくとも1つの薬品は、プロセスに利用される条件下で気体、液体または蒸気である。

【0100】

大気が所望の反応に有害な効果を及ぼす場合、酸素と空気が処理用チャンバから除去されることが、対策の例に含まれる。また、チャンバ内を真空にすることは、常温、常圧で液体の薬品の処理による蒸気形成を促進する手段を提供する。さらに、チャンバを真空にできることは、大気に排出される前に気体や蒸気をチャンバから一掃することを可能にし、

50

それによって毒性の疑いがある物質の放出を予防できる。

【0101】

気体薬品による処理の場合、圧力や流速を制御しながらチャンバに気体を送る機構を含むことが、一般には望ましい。処理薬品が気体であるか否かに係わらず、装置には処理用チャンバ内の雰囲気を制御する機構が含まれる。このようにして、フォトレジスト・フィーチャを非酸化性雰囲気にさらすことが望ましい。そのため、本発明による装置には1種または複数の気体をチャンバに導入したり、抜取ったりする機構が含まれる。

【0102】

薬品蒸気による処理の場合、加熱チャンバに通じる加熱配管を付属する液体用加熱容器を含めることが望ましい。このようにして、系全体の温度と圧力の制御により、薬品の所望の蒸気圧がチャンバ内とウェーハ回りで維持される。

10

【0103】

本発明は半導体デバイス構造を形成するプロセスも提供する。このようなプロセスには、前記シリコン・ウェーハのような半導体基板上にフォトレジスト層を堆積することが含まれる。フィーチャのパターンがフォトレジスト中に露光される。その後フォトレジスト・フィーチャが現像される。次に、フォトレジスト・フィーチャは光安定化工程にさらされる。

【0104】

露光および現像の後、フォトレジスト・フィーチャを少なくとも1つの化合物にさらして、その化合物の少なくとも1個およびフォトレジストの少なくとも1成分と反応させる。その反応はフォトレジストの少なくとも1成分の存在下に起こる。その少なくとも1つの化合物にさらした後、フォトレジスト・フィーチャを前記少なくとも1つの化合物にさらす前、同時、後からなる少なくとも1時期に、フォトレジスト・フィーチャを反応開始エネルギーにさらす。上記の、または本明細書の他の箇所で言及する反応開始エネルギーには、紫外光、電子線、イオン衝撃、および/またはここに述べる反応を開始および/または推進するのに必要なエネルギーを与える任意の他のエネルギーが含まれ得る。

20

【0105】

フォトレジストの改変によって本発明の他の態様がもたらされる。この態様は露光、現像後の改変されたフォトレジストに関する。そのフォトレジストには、フォトレジストに結合され、またはそれに含有された少なくとも1つの化合物を有するフォトレジスト・フィーチャが含まれる。そのフォトレジスト・フィーチャは既に光安定化にさらされており、光安定化前のフィーチャと比較して寸法が同じに、小さく、または大きくなり得る。

30

【0106】

【実施例】

以下に本発明により実現された方法および結果を特定する実施例を示す。実施例は説明のためのものにすぎないと考えるべきである。

蒸気処理チャンバ

以下の実験を実行するために、特別に設計した蒸気処理器具を製作した。この器具は、加熱ウェーハ・チャックが取付けられ、真空ポンプに接続された本質的に真空気密の加熱チャンバを有しており、マノメーターでチャンバ内の蒸気圧を測定できる。その上、DHFのような液体薬品を収容する加熱タンクが、バルブ付きの加熱蒸気配管によりチャンバに接続されている。別の配管でチャンバに窒素を通気できる。チャンバの上端部には石英板が取付けられ、そこから処理中のウェーハを観察することができ、あるいは、蒸気処理中にウェーハを照射することを望むならそこからUV光を当てることができる。チャンバ内の全表面またはほぼ全表面および蒸気配管を加熱することによって、表面での凝縮を避けながら、チャンバ内とウェーハ上方の薬品の蒸気相を維持することができる。タンクの温度は薬品の蒸気圧を制御するために利用することができる。

40

【0107】

一実施形態によれば、ウェーハを蒸気処理する工程は、

ウェーハを所望の温度に加熱したチャックに配置することと、

50

チャンバのドアを閉め、完全な真空に達するまで真空ポンプに対してバルブを開けることと、  
真空ポンプに対してバルブを閉めることと、  
薬品タンクに対してバルブを開け、蒸気圧が所望のレベル（普通は平衡蒸気圧）に達することと、  
所望の処理時間が経過後、薬品タンクに対してバルブを閉めることと、  
チャンバから蒸気を除くために、真空ポンプに対してバルブを所望により開けることと、  
チャンバに窒素を通気し、チャンバを大気圧に到達させ、チャンバのドアを開け、ウェーハを取出ることが含まれる。

## 【0108】

10

実施例1：E S C A P型フォトレジストにおける膨潤率に対する予備的UV照射の効果  
8インチ・シリコン・ウェーハをUV-6<sup>TM</sup>、シプレー社製のE S C A P型遠紫外フォトレジストでスピinn・コートし、接触ホット・プレート上約130°、約45秒間ソフト・ペークした。写真造影／パターン形成中に通常行われる露光後ペークをシミュレートするために、ウェーハを最後に接触ホット・プレート上約140°、約60秒間処理した。それから塗膜厚さをルドルフテクノロジー社製のFOCUS<sup>TM</sup>エリプソメータで測定した。

## 【0109】

それから塗布されたウェーハの一部を以下の通り化学蒸気にさらした。

## 【0110】

20

他のウェーハは次の通りUV光で処理した。塗布したウェーハをイートン社フュージョンシステムズ部門の300mm P C U フォトスタビライザーの中に配置し、常温でH-Mo<sub>d</sub>電球からの約105mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度にさらした。この電球は248nm近辺の有意なレベルを含む広域スペクトル出力を生じる。このような出力を生じる他の任意の電球も利用できる。

## 【0111】

ウェーハは常温で約30秒間照射された。この照射は光酸発生剤を完全に分解し、酸を放出するのに十分に余裕がある。

## 【0112】

照射、未照射を含め全てのウェーハは、下記の表1に示すように、それから約200トル、約30°で様々な時間、2,3-ジヒドロフラン（DHF）蒸気を含む特別設計のチャンバ中で処理された。

30

## 【0113】

## 【表1】

表1

## UV照射がESCAP型フォトレジストのDHF膨潤率に及ぼす効果

		処理後の厚さ (オングストローム)			
		UV		No UV	
初期厚さ	処理時間	DHF後	140°C後	DHF後	140°C後
8715	1	11064	9713		
8630	5			8816	8125
8665	5	11576	10123		
8658	20	12829	10869		
8643	60			9193	8427
8641	60	15806	11773		
8667	120			9499	8667

## 【0114】

UV光にさらされなかったレジストの外観に変化はなかった。一方、照射されたレジストは、DHF蒸気にさらされた後、数秒以内に動的に変色した。蒸気処理の終わりに、チャンバに窒素を通気し、大気圧に戻した。

## 【0115】

塗布したウェーハをそれから前記フォトスタビライザー中、常温で約30秒間、H-Mo<sup>d</sup>電球からの約105mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度で処理した。それから塗膜厚さをエリプソメータで測定した。全てのウェーハは約140で約60秒間ベークされ、その厚さが再測定された。本実施例の結果は図3に図示されている。

## 【0116】

図3に示した結果はUV照射例についての膨潤率の劇的な増加を示す。予備的な前処理をしていないこの特定のレジストの厚さは、UVで照射後、約140に加熱すると約8%減少する。DHF処理試料も140に加熱後に収縮したが、その原因は吸収されたが未反応のDHFの脱保護、重合および/または揮発化の組合せのためと考えられる。

## 【0117】

しかし、照射したレジストの場合、約1分間の蒸気処理でも140ベーク後の正味の厚さが約10%増加している。これらの比較から、非照射レジストで140ベーク後の被膜の厚さが正味変化0%となるには、約2時間蒸気にさらすことが必要である。

## 【0118】

実施例2a: DHFのESCAP型フォトレジストとの相互作用に対する予備的な高強度UV照射の効果

実施例1のように塗布したウェーハを常温で約30秒間、H-Mo<sup>d</sup>電球からの約275mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度にさらした。その後、ウェーハを表2に示すように様々な時間と温度でDHF蒸気にさらした。

## 【0119】

## 【表2】

10

20

30

40

表2

DHFのESCAP型フォトレジストとの相互作用に対する高強度UV照射の効果

温度	時間(分)	観察
30°C	1	表面が約30秒以内にくすみ、粒子の粗い状態となった
40°C	1	変色およびくすんだ領域の散在
50°C	1	変色および光沢は維持
50°C	5	最後の約30秒まで光沢を維持、くすんだ点が中央部にでき始めた

10

## 【0120】

表面上における粒子形成は、約140°Cの温度で実行されたポスト・ベークに影響されなかつた。温度上昇および処理時間の短縮によりこの現象の事例が減少した。

## 【0121】

他のウェーハを紫外光で同様に処理し、図6に示した温度で1分間DHF蒸気で処理した。全ての例でフォトレジスト被膜は平滑で光沢を示した。図4に示したグラフには、DHFの代わりに窒素を用いる以外、全く同様に処理したウェーハに対する実験データが含まれている。

20

## 【0122】

図6から明らかなように、高強度UV光にさらしたESCAPレジスト中のDHFの高い膨潤率が、表面欠陥を避けながらより高い温度で容易に実現される。約140°Cでベーキングした後でも、厚さの正味増加を容易に実現できるのに対し、窒素処理対照では約8%の収縮が起こった。

## 【0123】

比較実施例2b:アセトンのESCAP型フォトレジストとの相互作用に対する予備的な高強度UV照射の効果

30

観察された高膨潤率は、レジスト中に発生した光酸と接触した際のDHFの重合能力に起因するという仮説を試験する目的で、アセトンの挙動を比較のために調べた。アセトンは揮発性がDHFとほぼ等しい。アセトンはレジストに対する良溶媒であるので、容易に拡散するはずである。DHFと異なり、アセトンは急速重合の機構を有していない。

## 【0124】

塗布した2枚のウェーハを例2aのようにUV光で処理した。それからウェーハを約190トル、約70°Cのアセトン蒸気で約1分間および約5分間処理した。いずれの場合もレジスト被膜に眼に見える変化はなかった。エリプソメータで測定したところ、起こった厚さの変化は各々約0.76%と約2.07%であった。UV光にさらさなかった第3のウェーハを1分間アセトン蒸気で同様に処理した結果、厚さの変化は全く検出されなかった。

40

## 【0125】

1分間のアセトン蒸気処理後の収縮は、図6に示したように窒素処理した例とほぼ同等であった。これは有意の反応や質量付加が起こらなかったことを示す。対照的に、DHFはこれらの条件下でレジスト厚さを約16%増加させた。

## 【0126】

約5分のアセトン処理後に被膜ロスが大幅に増大した原因は、恐らく約70°Cで脱保護がさらに進んだことである。脱保護が起こり得ず、アセトンが反応しないので、非UV照射レジストは厚さの変化を受けない。

## 【0127】

50

実施例3：DHFのESCAP型フォトレジストとの相互作用に対する予備的高温、高強度UV照射の効果

実施例1のように塗布したウェーハを約30秒間、約80℃から約120℃まで温度を上げながら、H-Mo<sub>d</sub>電球からの約275mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度に光安定化装置中でさらした。その後、ウェーハを約140℃、約1分間ベークした。エリプソメータによる測定では、ウェーハは被膜厚さの約8%を失っていた。

【0128】

次に図7に示すように、ウェーハを約90℃で様々な時間DHF蒸気にさらした。約140℃、約1分間の最終的なベークで収縮を起こした。この収縮も図7に示されている。このように、レジストが架橋され、高密度化され、完全に脱保護されてしまう条件下でさえも、より高い温度でかなりの膨潤率がまだ得られる。

【0129】

実施例4：ESCAP型フォトレジスト中にパターン化した高温、高強度UV照射グループ・ラインに対するDHF蒸気の効果

ESCAP型フォトレジスト、JSRマイクロエレクトロニクス社製のKRFM20Gを8インチ・シリコン・ウェーハ上のBottom Anti-Reflective Coating (BARC) 上面に塗布し、様々なフィーチャを含むテスト・マスクでパターン形成した。

【0130】

これらのウェーハの1枚を次のように処理した。最初に、約30秒間、約80℃から約120℃まで温度を上げながら、H-Mo<sub>d</sub>電球からの約275mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度に光安定化装置中でさらした。その後、ウェーハを約140℃、約1分間ベークした。

【0131】

エリプソメータによる測定では、レジストは被膜厚さの約8%を失っていた。それから、ウェーハを約90℃で90秒間DHF蒸気にさらした結果、被膜厚さが約17.8%の正味増加を示した。このウェーハの一部を約140℃、約1分間の最終的なベークを実施したところさらに収縮を起こした。

【0132】

このウェーハの開裂部分からの一連の対ラインの走査電子顕微鏡 (SEM) 写真によって、図8に示す約140℃でのベーク前、および図9に示すベーク後の各顕微鏡写真を、図10に示す未処理、または図11に示すUV/ベークだけの各ウェーハの写真と比較した。図12に示す通り、これらのラインの測定も行った。その結果、DHF処理は、単にUVと熱を用いるプロセスより原寸法にはるかに近い光安定化レジスト・フィーチャを製造できることが示される。

【0133】

実施例5：ESCAP型フォトレジスト中にパターン化した高温、高強度UV照射ビアに対するDHF蒸気の効果

ESCAP型フォトレジスト、JSRマイクロエレクトロニクス社製のKRFM20Gを8インチ・シリコン・ウェーハ上のBottom Anti-Reflective Coating (BARC) 上面に塗布し、様々なフィーチャを含むテスト・マスクでパターン形成した。

【0134】

これらのウェーハの1枚を次のように処理した。最初に、約30秒間、約80℃から約120℃まで温度を上げながら、H-Mo<sub>d</sub>電球からの約275mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度に光安定化装置中でさらし、その後、ウェーハを約140℃、約1分間ベークした。エリプソメータによる測定から、レジストは被膜厚さの約8%を失っていた。それから、ウェーハを約90℃で約80秒間DHF蒸気にさらした結果、被膜厚さが約20.5%の正味増加を示した。このウェーハの一部の約140℃、約1分間の最終的なベークでさらに収縮を起こした。

10

20

30

40

50

## 【0135】

このウェーハの開裂部分からの一連のビアの走査電子顕微鏡 (SEM) 写真によって、図 13 に示す約 140 °C でのベーク前、および図 14 に示すベーク後の各顕微鏡写真を、図 15 に示す未処理のウェーハの写真と比較した。その結果、DHF 处理は、周囲のフォトレジストの膨潤のために未処理パターンのビアより幅の狭いビアを製造できることが示された。その上、このプロセスは第 1 段階として光安定化 (UV と熱) を含んでいるとはいえ、UV と熱だけを用いるプロセスでは、周囲のフォトレジストの収縮のために未処理パターンのビアよりビアが大きくなってしまう。

## 【0136】

実施例 6：予備的 UV 照射のアセタール型フォトレジストにおける膨潤率に対する効果 10  
8 インチ・シリコン・ウェーハを住友の PEK1037A でスピン・コートし、接触ホット・プレート上約 90 °C、約 90 秒間ソフト・ベークした。写真造影 / パターン形成中に通常行われる露光後ベークをシミュレートするために、ウェーハを次に接触ホット・プレート上約 110 °C、約 90 秒間処理した。それから塗膜厚さをルドルフテクノロジー社製の FOCUS™ エリプソメータで測定した。

## 【0137】

それから塗布されたウェーハの一部を以下の通り化学蒸気にさらした。

## 【0138】

他のウェーハは次の通り UV 光で処理した。塗布したウェーハをイートン社フォージョンシステムズ部門の 300 mm P C U フォトスタビライザーの中に配置し、常温で約 30 秒間、H-Modd 電球からの約 105 mW / cm² の UV 放射照度にさらした。 20

## 【0139】

それから、照射、未照射を含め全てのウェーハは、約 220 トル、約 30 °C で様々な時間、2, 3, 3 - ジヒドロフラン (DHF) 蒸気を含む特別設計のチャンバ内で処理された。

## 【0140】

UV 光にさらされなかったレジストの外観に変化はなかった。一方、照射されたレジストは、DHF 蒸気にさらされた後数秒以内で動的な変色を受けた。

## 【0141】

塗布したウェーハをそれから前記フォトスタビライザー中、常温で約 30 秒間、H-Modd 電球からの約 105 mW / cm² の UV 放射照度で処理した。それから塗膜厚さをエリプソメータで測定した。全てのウェーハは約 140 °C で約 60 秒間ベークされ、その厚さが再測定された。結果は図 16 に図示されている。 30

## 【0142】

図 16 に示した結果は、E S C A P レジストの場合にも観察されたように、UV 照射例に対する膨潤率の劇的な増加を示している。予備的な前処理をしていないこの特定のレジストの厚さは、常温で UV に照射後、約 14 % 減少し、その後約 140 °C に加熱した後は約 17 % 減少する。しかし、その後 DHF にさらすと、厚さを約 5 分以下で完全に回復することができる。

## 【0143】

実施例 7：DHF のアセタール型フォトレジストとの相互作用に対する予備的高温、高強度 UV 照射の効果 40

実施例 6 のように塗布したウェーハを約 30 秒間、約 80 °C から約 120 °C まで温度を上げながら、H-Modd 電球からの約 275 mW / cm² の UV 放射照度に光安定化装置中でさらした。その後、ウェーハを約 140 °C、約 1 分間ベークした。エリプソメータによる測定では、ウェーハは被膜厚さの約 17 % を失っていた。

## 【0144】

次に図 17 に示すように、ウェーハを約 90 °C で様々な時間 DHF 蒸気にさらした。約 140 °C、約 1 分間の最終的なベークで収縮を起こした。この収縮も図 17 に示されている。

## 【0145】

10

20

30

40

50

即ち、レジストが架橋され、高密度化され、完全に脱保護されてしまう条件下でさえも、より高い温度でかなりの膨潤率がまだ得られる。予備的なUVと熱処理により失ったレジスト厚さの大部分を回復することができる。

【0146】

実施例8：本発明に準じて処理したESCAPレジストのエッチ耐性向上の実証

6インチ・シリコン・ウェーハをUV-6<sup>TM</sup>、シプレー社製のESCAP型遠紫外フォトレジストでスピンドルコートし、接触ホット・プレート上130、45秒間ソフト・ベークした。写真造影／パターン形成中に通常行われる露光後ベークをシミュレートするために、ウェーハを最後に接触ホット・プレート上約140、約60秒間処理した。それから塗膜厚さをルドルフテクノロジー社製のFOCUS<sup>TM</sup>エリプソメータで測定した。 10

【0147】

それから塗布されたウェーハの一部を以下の通り処理した。

プロセス1

ウェーハを窒素下で約30秒間、約80から約120までチャック温度を上げながら、H-Mod電球からの約275mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度に光安定化装置中でさらした。最後に、ウェーハを約140、約60秒間加熱した。

プロセス2

ウェーハを窒素下で約30秒間、約80から約120までチャック温度を上げながら、H-Mod電球からの約275mW/cm<sup>2</sup>のUV放射照度に光安定化装置中でさらした。次に、約90で約75秒間加熱しながら、ウェーハを約225トルのDHF蒸気で処理した。最後に、ウェーハを約140、約60秒間加熱した。 20

【0148】

数枚の未処理対照を含む全ての塗布ウェーハを单一チャンバのDrytekプラズマ・エッチング装置中、約1200オングストロームのアルミニウムをエッチングするように設計した次の処方を用いて処理した。

ステップ1

BCl<sub>3</sub> - 60sccm

Cl<sub>2</sub> - 20sccm

N<sub>2</sub> - 40sccm

圧力 = 220ミリトル

高周波出力 = 170W

始動遅れ = 30秒

最大時間 = 60秒

ステップ2

SF<sub>6</sub> - 10sccm

He - 20sccm

圧力 = 180ミリトル

高周波出力 = 160W

始動遅れ = 10秒

最大時間 = 30秒

それから被膜厚さを測定した。全被膜ロス量が表3に示されている。 40

【0149】

【表3】

表3

## E S C A P エッチング研究に対する被膜厚さの測定

塗布後の被膜厚さ (オングストローム)	エッチング後の被膜厚さ (オングストローム)	被膜ロス (オングストローム)	被膜ロス (%)
<u>未処理</u>			
9119	6579	2540	27.85
9258	6549	2709	29.26
9296	6339	2957	31.81
9256	6552	2704	29.21
平均:		2728	29.5±1.7
<u>処理 1:</u>			
9237	5830	3407	36.88
9470	5858	3612	38.14
9179	5908	3271	35.64
9142	6189	2953	32.30
平均:		3311	35.7±2.5
<u>処理 2:</u>			
9500	7063	2437	25.65
9321	7161	2160	23.17
9288	7365	1923	20.70
9172	7106	2066	22.53
9118	7113	2005	21.99
9375	7212	2163	23.07
平均:		2126	22.9±1.6

## 【 0 1 5 0 】

本発明によって処理されたレジストは、未処理レジストよりエッチング後の全被膜ロスが約 22 %少なく、UV / ベーク処理レジストより全被膜ロスが約 36 %少ない。

## 【 0 1 5 1 】

以上の記載が本発明を説明している。また、本開示内容は本発明の好ましい実施形態を示し、記述しているにすぎないが、前述の通り、本発明は他の様々な組合せ、改変および環境で使用でき、上記の教示および / または関連技術の技巧や知識と同一基準で、本明細書に表現された発明概念の範囲内で変更または改変をすることができるべきである。上記した実施形態は、本発明を実施する最良の方式を説明すること、および当分野の他の技術者がこのような、あるいは他の実施形態で、かつ本発明の特定の用途または使用に必要な多様な改変をして本発明を利用できるようにすることをさらに意図している。したがって、本記述は本発明をここに開示した形式に限定することを意図するものではない。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】基板上のフォトレジストで形成されたフィーチャの断面図で、フォトレジスト・フィーチャが処理の結果収縮した状態を示す。

【 図 2 】基板上のフォトレジストで形成されたフィーチャの断面図で、本発明によって、薬品が図 1 に示した収縮を減殺した状態を示す。

【 図 3 】被膜厚さのパーセント変化率と時間との関係を示すグラフである。

【 図 4 】本発明によるプロセスの一実施形態に従って処理されたビアを透視図で示す図面代用顕微鏡写真である。

【 図 5 】本発明によるプロセスに従って処理されなかったビアを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

【図6】被膜厚さのパーセント変化率と温度との関係を示すグラフである。

【図7】被膜厚さのパーセント変化率と時間との関係を示すグラフである。

【図8】本発明によるプロセスに従って処理された、露光後ベーク工程前のフォトレジストの対ラインを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。

【図9】図8に示す対ラインを処理するために利用される本発明のプロセスに従って処理され、露光後ベーク工程に掛けた対ラインを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。

【図10】本発明によるプロセスに従って処理されず、露光後ベーク工程にも掛けなかつた対ラインを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。

【図11】本発明によるプロセスに従って処理されず、光安定化工程に掛けた対ラインを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。 10

【図12】様々な処方により処理された様々な群のフォトレジスト・ラインの厚さを示すグラフである。

【図13】本発明によるプロセスに従って処理された、露光後ベーク工程前のフォトレジストの対ラインを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。

【図14】図13に示す対ラインを処理するために利用される本発明のプロセスに従って処理され、露光後ベーク工程に掛けた対ラインを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。 20

【図15】本発明によるプロセスに従って処理されず、露光後ベーク工程にも掛けなかつた対ラインを断面図で示す図面代用顕微鏡写真である。

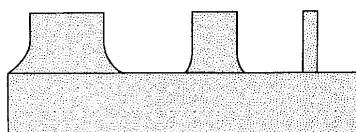
【図16】シリコン・ウェーハ上に塗布し、様々な処方で処理したフォトレジストに対する、被膜厚さのパーセント変化率と時間との関係を示すグラフである。

【図17】シリコン・ウェーハ上に塗布し、様々な処方で処理したフォトレジストに対する、被膜厚さのパーセント変化率と時間との関係を示すグラフである。

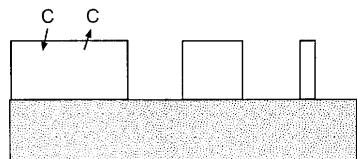
【図18】未処理のフォトレジスト中に形成されたビアの上面図である。

【図19】本発明の一実施形態に従って処理されたフォトレジスト中のビアの上面図である。

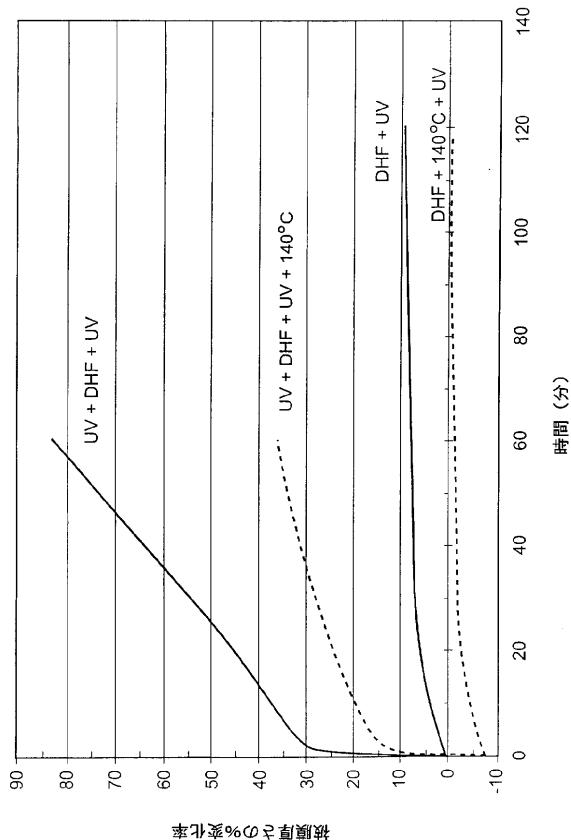
【図1】



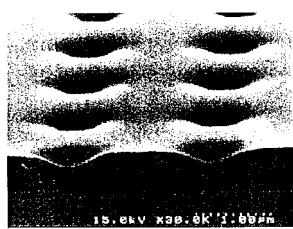
【図2】



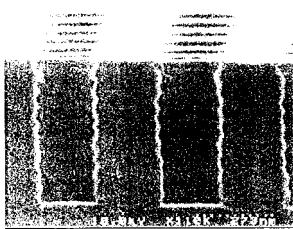
【図3】



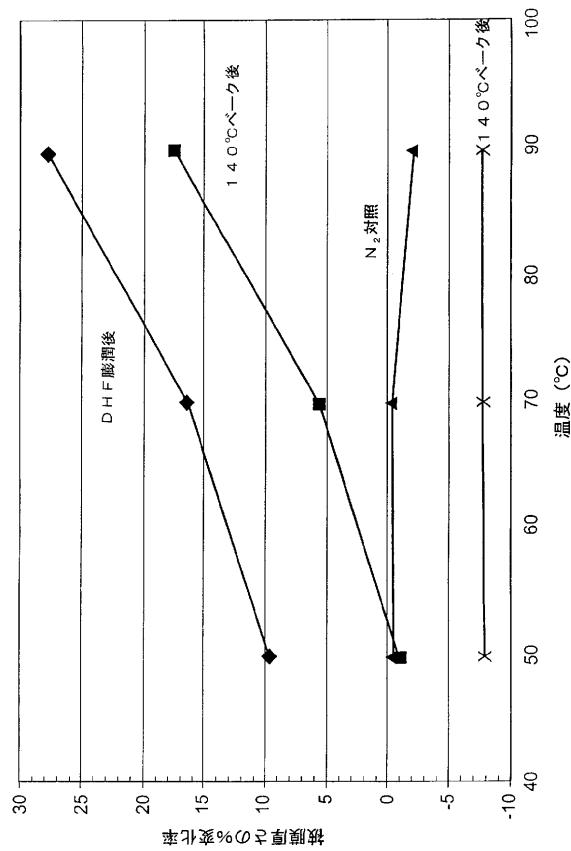
【図4】



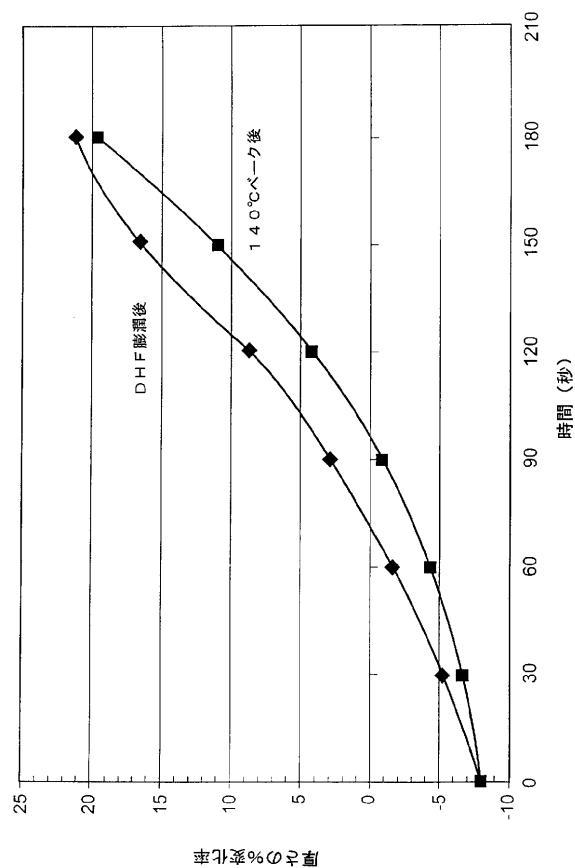
【図5】



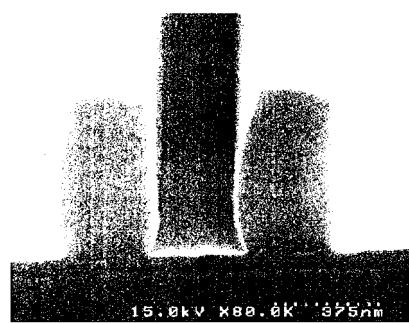
【図6】



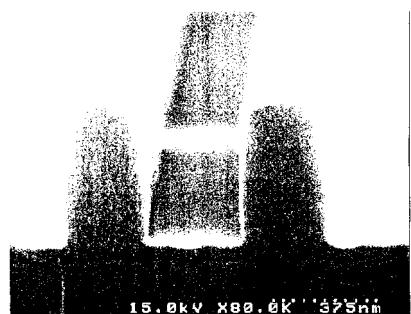
【図7】



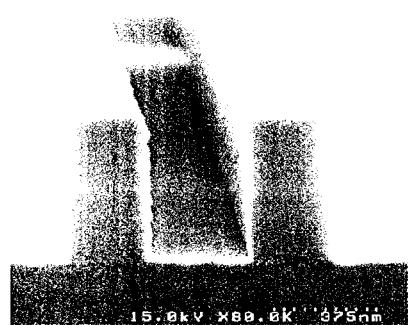
【図8】



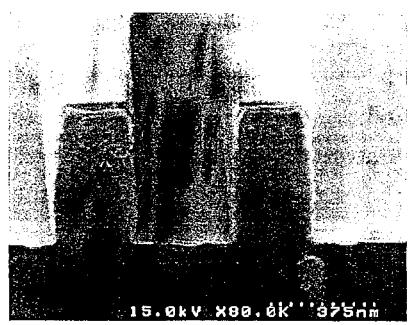
【図9】



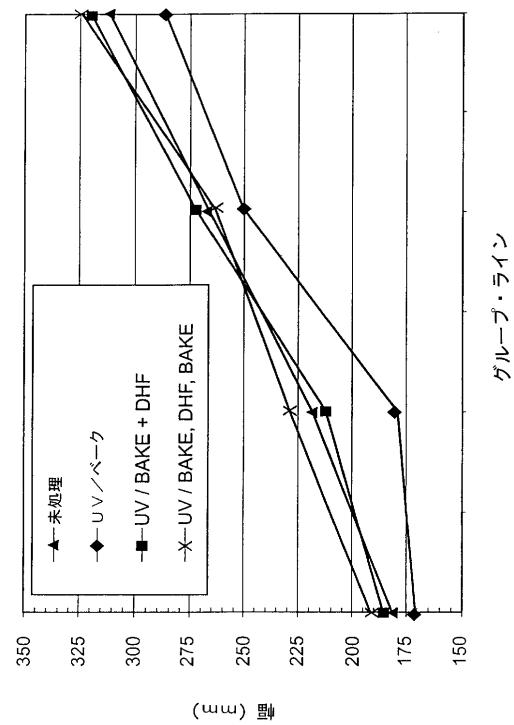
【図10】



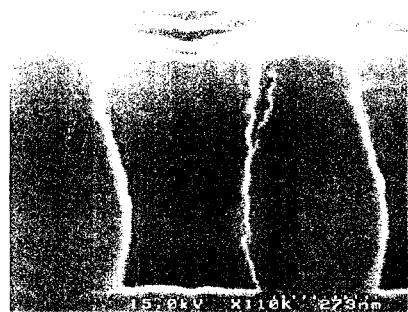
【図11】



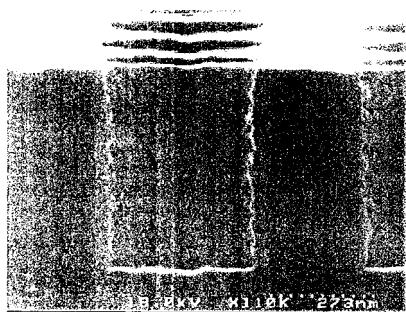
【図12】



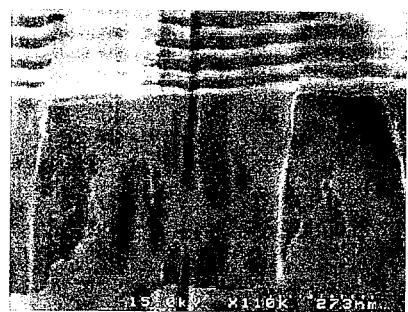
【図13】



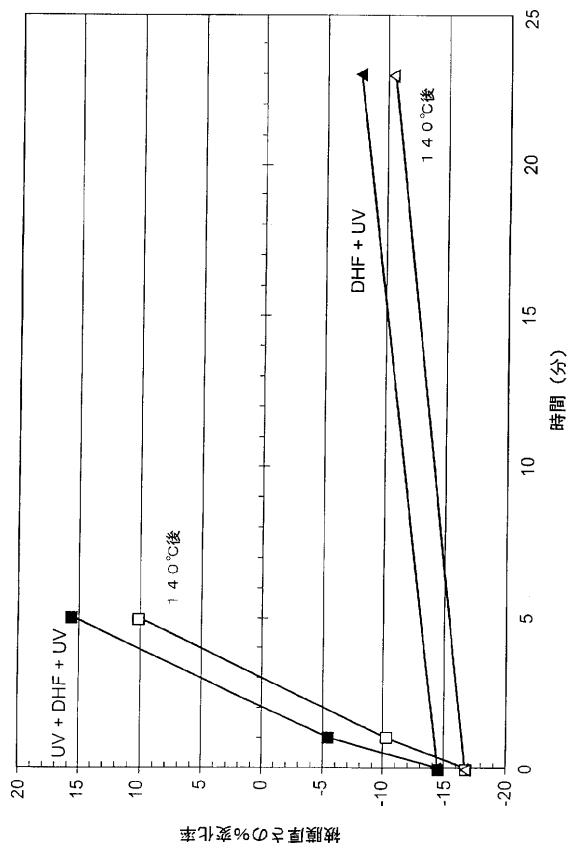
【図15】



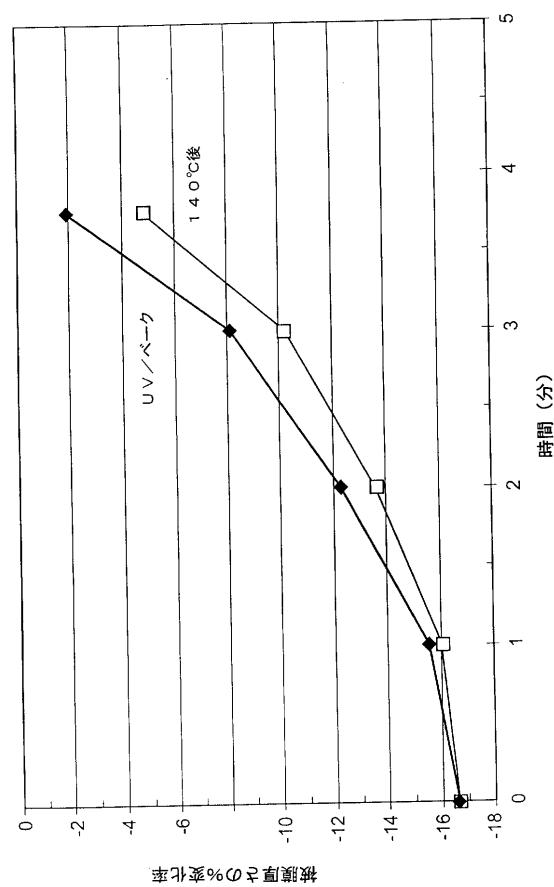
【図14】



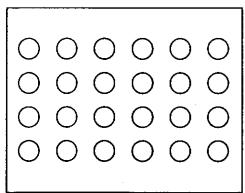
【図16】



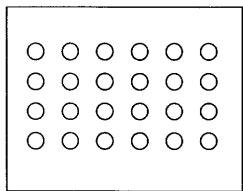
【図17】



【図18】



【図19】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ジョーン スコット ハロック  
アメリカ合衆国 20854 メリーランド州 ポトマック コニストン コート 10313

審査官 植木 隆和

(56)参考文献 特開平11-202501 (JP, A)  
特開平10-246959 (JP, A)  
特開平11-190908 (JP, A)  
特開平06-214402 (JP, A)  
特開平06-250379 (JP, A)  
特開平10-073927 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027

G03F 7/40