

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6324955号
(P6324955)

(45) 発行日 平成30年5月16日 (2018. 5. 16)

(24) 登録日 平成30年4月20日 (2018. 4. 20)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/32 (2006. 01)
H O 1 L 21/027 (2006. 01)
G O 3 F 1/76 (2012. 01)
H O 1 L 21/304 (2006. 01)

G O 3 F 7/32 5 O 1
H O 1 L 21/30 5 6 9 E
G O 3 F 1/76
H O 1 L 21/304 6 4 7 B
G O 3 F 7/32

請求項の数 19 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2015-521102 (P2015-521102)
(86) (22) 出願日 平成25年7月1日 (2013. 7. 1)
(65) 公表番号 特表2015-529840 (P2015-529840A)
(43) 公表日 平成27年10月8日 (2015. 10. 8)
(86) 国際出願番号 PCT/IB2013/055392
(87) 国際公開番号 W02014/009847
(87) 国際公開日 平成26年1月16日 (2014. 1. 16)
審査請求日 平成28年7月1日 (2016. 7. 1)
(31) 優先権主張番号 61/669, 686
(32) 優先日 平成24年7月10日 (2012. 7. 10)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
B A S F S E
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
イヒスハーフェン・アム・ライン カール
ーボッシュ・シュトラッセ 38
C a r l - B o s c h - S t r a s s e
38, 67056 L u d w i g s h a
f e n a m R h e i n, G e r m a
n y
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

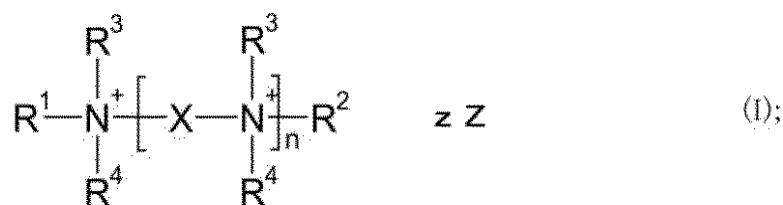
(54) 【発明の名称】 ジェミニ添加剤を含む抗パターン崩壊処理用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォトレジストの現像後の半導体基板、又はフォトリソグラフィ・マスクの欠陥低減す
すぎ液用の水性組成物における、一般式 I :

【化 1】



[式中、

X は、各々の繰返し単位 1 ~ n ごとに独立して、

(a) 任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘ
テロ原子で中断されていてもよい直鎖又は分岐の C₁ ~ C₂₀ アルカンジイル、

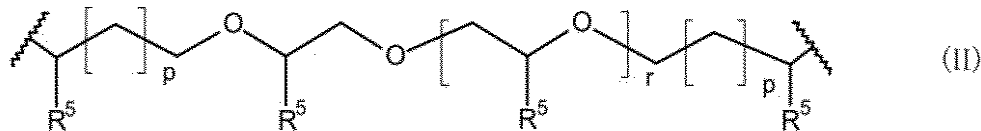
(b) 任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘ
テロ原子で中断されていてもよい C₆ ~ C₂₀ シクロアルカンジイル、

(c) 式 : X¹ - A - X² - ; (式中、X¹ 及び X² は、独立して C₁ ~ C₇ の直鎖
又は分岐のアルカンジイルから選択され、A は、H 原子が任意に置換されていてもよく、
且つ C 原子が任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよ

い、 $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族部分、又は $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルカンジイルから選択される。
) の $C_6 \sim C_{20}$ 有機基、

(d) 式 I I :

【化 2】



(式中、 p は 0 又は 1 であり、 r は 1 ~ 100 の整数であり、且つ R^5 は、H、及び直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基から選択される。)

のポリオキシアルキレンジラジカル、
 から選択される二価の基であり、

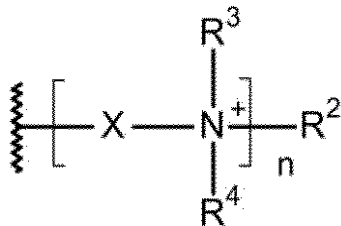
R^1 及び R^2 は、独立して H、直鎖若しくは分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アリール、 $C_6 \sim C_{20}$ のアルキルアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、又は $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレンのホモポリマー若しくはコポリマーから選択される一価の基であり、これらの全ては、任意にさらに置換されていてもよく、

R^3 及び R^4 は、独立して直鎖又は分岐の $C_5 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、及び $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレンのホモポリマー又はコポリマーから選択される一価の基であり、これらの全ては、任意に置換されていてもよく、対の $R^3 - R^4$ 及び隣接した $R^4 - R^4$ 及び $R^3 - R^3$ が、任意に一緒になって二価の基 X を形成してもよく、及び分岐による分子の連続 Q であってもよく、 n が 2 以上の場合は、 R^3 、 R^4 、又は R^3 及び R^4 はまた、水素原子であってもよく、

n は、1 ~ 5 の整数であるか、又は X 、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 種が、 $C_2 \sim C_4$ ポリオキシアルキレン基を含む場合、 n は、1 ~ 10000 の整数であってもよく、ただし、少なくとも 1 個の Q が存在する場合、 n は、分岐 Q の全ての繰り返し単位を含み、

Q は、

【化 3】



であり、

z は、界面活性剤全体で電氣的に非荷電となるように選択される整数であり、

Z は、対イオンである。]

で表されるジェミニ添加剤の使用。

【請求項 2】

X が、非置換の直鎖又は分岐の $C_3 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択される請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

X が、ブタン - 1, 6 - ジイル、ヘキサン - 1, 6 - ジイル、又はオクタン - 1, 8 - ジイルから選択される請求項 1 に記載の使用。

【請求項 4】

X が、式： $X^3 - O - X^4$ ；(X^3 及び X^4 は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_9$ アルカンジイルである。) から選択される請求項 1 に記載の使用。

【請求項 5】

X^1 及び X^2 が、独立してメタンジイル、エタンジイル、プロパンジイル及びブタンジ

10

20

30

40

50

イルから選択され、A が、ベンゼン及びアントラセンから選択される請求項 1 に記載の使用。

【請求項 6】

R^1 及び R^2 が、独立して $C_1 \sim C_{12}$ アルカンジイルから選択される請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 7】

R^1 が H から選択され、 R^2 が、独立して H、直鎖若しくは分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、又は $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレンのホモポリマー若しくはコポリマーから選択され、これらの全ては、任意に更に置換されていてもよい請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 8】

R^3 及び R^4 が、式 VI :

【化 4】



[式中、

X^3 は、化学結合、及び直鎖又は分岐の、好ましくは直鎖の $C_1 \sim C_4$ のアルカンジイル、最も好ましくはメタンジイルから選択され、

R^5 は、OH、H、及び直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_5$ アルキル、好ましくはメチル又は OH から選択され、

R^6 は、H、及び直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_1 \sim C_{20}$ アリールアルキルから選択され、

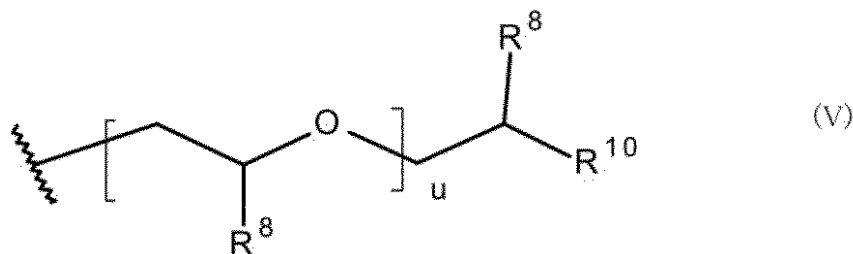
R^7 は、H、及び直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくはメチル又は tert - ブチルから選択される。]

から選択される請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 9】

R^3 及び R^4 が、式 V :

【化 5】



[式中、

u は、0 ～ 100 の整数であり、

R^8 は、各々の繰り返し単位 u ごとに独立して、H、及び直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_2$ アルキル基から選択され、

R^{10} は、ヒドロキシ (- OH)、カルボキシ (- CO - OH 又はその塩)、アミン (- NH₂)、アミド (- CO - NH₂)、スルホンアミド (- SO₂ - NH₂)、スルホン酸塩 (- SO₂ OH 又はその塩)、硫酸塩 (- OSO₂ OH 又はその塩)、ホスホン酸塩 (- PO (OH)₂ 又はその塩)、リン酸塩 (- O - PO (OH)₂、又はその塩) から選択される。]

から選択される請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 10】

前記基板が、30 nm 以下の隙間を含む構造を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 11】

半導体基板を洗浄するための請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 12】

フォトリソグラフィ・マスクを洗浄するための請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 13】

集積回路デバイス、光学デバイス、マイクロマシン及び機械的精度デバイスを製造するための方法であって、前記方法が、

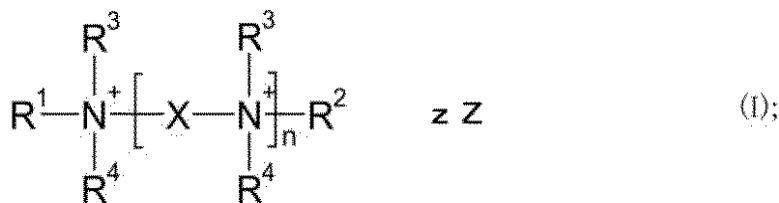
(a) 基板を供給する工程、
(b) 前記基板にフォトレジスト層を供給する工程、
(c) 前記フォトレジスト層を、浸液あり又は浸液なしで、マスクを介して化学線で露光する工程、

(d) 前記基板を、少なくとも 1 回、フォトレジストを現像するための現像組成物と接触させ、32 nm 以下のライン・スペース寸法及び、2 より大きいアスペクト比を有するパターンを得る工程、

(e) 前記基板を、少なくとも 1 回、水性洗浄組成物と接触させる工程、
を含み、

工程 (e) の前記洗浄組成物の少なくとも 1 種が、式 (I) :

【化 6】



[式中、

X は、各々の繰り返し単位 1 ~ n ごとに独立して、

(a) 任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい直鎖又は分岐の C₁ ~ C₂₀ アルカンジイル、

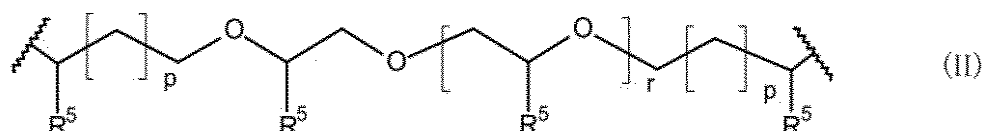
(b) 任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい C₆ ~ C₂₀ シクロアルカンジイル、

(c) 式: X¹ - A - X² - ; (式中、X¹ 及び X² は、独立して C₁ ~ C₇ の直鎖又は分岐のアルカンジイルから選択され、A は、H 原子が任意に置換されていてもよく、且つ C 原子が任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい、C₅ ~ C₁₂ 芳香族部分、又は C₅ ~ C₃₀ シクロアルカンジイルから選択される。

) の C₆ ~ C₂₀ 有機基、

(d) 式 II :

【化 7】



(式中、p は 0 又は 1 であり、r は 1 ~ 100 の整数であり、且つ R⁵ は、H、及び直鎖又は分岐の C₁ ~ C₂₀ アルキル基から選択される。)

のポリオキシアルキレンジラジカル、

から選択される二価の基であり、

10

20

30

40

50

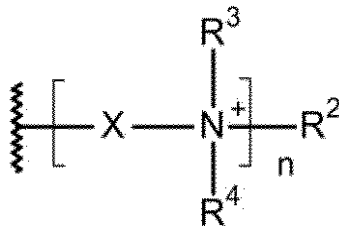
R^1 及び R^2 は、独立して H、直鎖若しくは分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アリール、 $C_6 \sim C_{20}$ のアルキルアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、又は $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレンのホモポリマー若しくはコポリマーから選択される一価の基であり、これらの全ては、任意にさらに置換されていてもよく、

R^3 及び R^4 は、独立して直鎖又は分岐の $C_5 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、及び $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレンのホモポリマー又はコポリマーから選択される一価の基であり、これらの全ては、任意に置換されていてもよく、対の $R^3 - R^4$ 及び隣接した $R^4 - R^4$ 及び $R^3 - R^3$ が、任意に一緒になって二価の基 X を形成してもよく、及び分岐による分子の連続 Q であってもよく、n が 2 以上の場合は、 R^3 、 R^4 、又は R^3 及び R^4 はまた、水素原子であってもよく、

n は、1 ~ 5 の整数であるか、又は X、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 種が、 $C_2 \sim C_4$ ポリオキシアルキレン基を含む場合、n は、1 ~ 10000 の整数であってもよく、ただし、少なくとも 1 個の Q が存在する場合、n は、分岐 Q の全ての繰り返し単位を含み、

Q は、

【化 8】



であり、

z は、界面活性剤全体で電氣的に非荷電となるように選択される整数であり、

Z は、対イオンである。]

のジェミニ添加剤を含む方法。

【請求項 14】

前記パターニングされた材料層が、非フォトレジスト構造について 32 nm 以下のライン - スペース寸法及び 10 より大きいアスペクト比、及びフォトレジスト構造について、2 より大きいアスペクト比を有している請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記パターニングされた材料層が、パターニングされた現像されたフォトレジスト層、パターニングされたバリア材料層、パターニングされたマルチスタック材料層及びパターニングされた誘電材料層からなる群から選択される請求項 13 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記組成物が、溶液の全部の質量に基づいて、0.0005 ~ 1 質量%の前記ジェミニ添加剤を含む請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

前記基板が、以下の工程：

(i) 基板に液浸フォトレジスト層、極紫外線 (EUV) フォトレジスト層、又は電子線 (e Beam) フォトレジスト層を供給する工程、

(ii) フォトレジスト層を、浸液あり又は浸液なしで、マスクを介して化学線で露光する工程、

(iii) 前記露光したフォトレジスト層を、現像剤溶液で現像し、32 nm 以下のライン - スペース寸法及び、2 より大きいアスペクト比を有するパターンを得る工程、

(iv) 化学的すすぎ溶液を、前記現像されたパターニングされたフォトレジスト層へ塗布する工程、及び

(v) 前記化学的すすぎ溶液の塗布後、前記半導体基板をスピン乾燥する工程、

を含み、

以下の：前記浸液、及び前記化学的すすぎ溶液の少なくとも１種が、ジェミニ添加剤を含む水性溶液である、

フォトリソグラフィプロセスによって供給される請求項１３～１６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１８】

パターン崩壊を防止するため、ラインエッジラフネスを低減するため、ウォーターマーク欠陥を防止及び除去するため、及び粒子を除去することによって欠陥を低減するために使用されることを特徴とする請求項１３～１７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１９】

前記集積回路デバイスが、大規模集積（ＬＳＩ）、極大規模集積（ＶＬＳＩ）又は超大規模集積（ＵＬＳＩ）を有する集積回路を含むことを特徴とする請求項１３～１８のいずれか１項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、特に集積回路デバイス、光学デバイス、マイクロマシン及び機械的精度デバイスを製造するための方法において、特に抗パターン(anti pattern)の崩壊を回避するフォトレジストを現像する工程、及びポストエッチ残留物除去のために有用な組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

ＬＳＩ、ＶＬＳＩ、及びＵＬＳＩを製造する方法において、パターンニングされたフォトレジスト層のようなパターンニングされた材料層、窒化チタン、タンタル又は窒化タンタルを含む、又はそれらからなるパターンニングされたバリア材料層、例えば交互のポリシリコン及び二酸化ケイ素層等の積み重ねを含む、又はそれらからなるパターンニングされたマルチスタック材料層、及び二酸化ケイ素又は低誘電率（low-k）、超低誘電率（ultra-low-k）の誘電材料を含む、又はそれらからなるパターンニングされた誘電材料層が、フォトリソグラフィ技術によって製造される。最近では、そのようなパターンニングされた材料層は、高アスペクト比で、実に２２nmより低い寸法の構造を含む。

【０００３】

フォトリソグラフィは、マスク上のパターンが半導体ウエハーのような基板上へ投影される方法である。半導体フォトリソグラフィは、通常、半導体基板の頂面上へフォトレジストの層を塗布する工程、及びフォトレジストを、マスクを介して、化学線、特に、例えば１９３nmの波長のＵＶ線に露光する工程を含む。１９３nmのフォトリソグラフィを２２nm及び１５nmの技術ノードへ広げるため、液浸フォトリソグラフィ（immersion photolithography）が、分解能向上技術として開発されている。この技術において、光学システムの最終レンズ及びフォトレジスト表面の間に空隙（air gap）が、１より大きい屈折率を有する液体媒体、例えば１９３nmの波長で１．４４の屈折率を有する超純水等に置き換えられる。しかしながら、浸出、水の取り込み及びパターン劣化を回避するため、バリアコーティング、又は耐水フォトレジストを使用しなければならない。しかしながら、これらの手段は、製造工程の煩雑さを追加し、そのために不利である。

【０００４】

１９３nmの液浸リソグラフィの他に、有意により短い波長の照射技術が、２０nm以下の印刷形状になるように、さらなるダウンスケールの必要性を実現させる解決策であると考えられている。電子線（e-Beam）の他、約１３．５nmの波長での極紫外線（Extreme Ultraviolet）（EUV）リソグラフィは、将来、液浸リソグラフィの後を継ぐ最も有望な候補であると思われる。露光の後、続くプロセスフローは、液浸及びEUVリソグラフィに関して非常に類似している。

【０００５】

10

20

30

40

50

任意の露光後ベイク (post-exposure bake) (PEB) は、露光したフォトリソレジストポリマーを開裂することができるようによく行なわれる。その後、開裂されたポリマーフォトリソレジスト含む基板は、水性現像組成物に可溶性である、露光したフォトリソレジストを除去するために現像チャンバーへ移される。通常、そのような現像組成物は、限定されないが、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 等の水酸化テトラアルキルアンモニウムを含み、露光したフォトリソレジストを現像するため、パドル (puddle) 状にレジスト表面へ塗布される。その後、溶解したフォトリソレジストのポリマーを除去するため、脱イオン水すすぎ液が基板へ塗布される。次いで、基板は、スピン乾燥プロセスへ送られる。その後、基板は、フォトリソレジスト表面から水分を全て除去するハードベイクプロセスを含み得る次のプロセスへ送られ得る。

10

【0006】

しかしながら、露光技術に関わりなく、小さいパターンの湿式化学処理は、複数の問題を伴う。技術が進歩し、寸法要求がますます厳しくなるにつれて、フォトリソレジストパターンは、比較的薄く、且つ高い構造又は特徴、すなわち基板上に、高いアスペクト比を有する特徴を含むことが要求される。これらの構造は、特に、化学的すすぎプロセス、及びスピン乾燥プロセスから残存し、隣接したフォトリソレジスト特徴間に付いたすすぎ液脱イオン水の液体又は溶液の過度の毛細管力のため、スピン乾燥プロセス中に、折り曲げ及び/又は崩壊 (いわゆる崩壊) を被り得る。毛細管力により引き起こされる小さい特徴間の計算される最大応力は、Namatsura, Appl. Phys. Lett. 66(20), 1995年に従い、以下の通り：

20

【数1】

$$\sigma = \frac{6 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{D} \cdot \left(\frac{H}{W} \right)^2$$

[式中、 γ は流体の表面張力、 θ は特徴材料表面上の流体の接触角、 D は特徴間の距離、 H は特徴の高さ、及び W は特徴の幅である。]

説明され得る。

【0007】

最大応力を低くするためには、一般に、以下のアプローチがある：

30

- (a) 流体の表面張力 γ を低くする、
- (b) 特徴材料表面上の流体の接触角 θ を低くする。

【0008】

液浸リソグラフィについて最大応力を低くするための別のアプローチでは、より疎水性にするための変性ポリマーを有するフォトリソレジストを使用することを含み得る。しかしながら、この溶液は現像剤溶液の湿潤性を低下させ得る。

【0009】

従来のフォトリソグラフィプロセスの別の問題は、レジスト及び光学分解能の限界に起因するラインエッジラフネス (LER) 及びラインワイズラフネス (LWR) である。LERは、特徴の理想型からの水平及び垂直偏差を含む。特に、限界寸法が縮小するにつれて、LER及びLWSが、より問題になり、ICデバイスの製造プロセスにおける歩留まり損失を引き起こし得る。

40

【0010】

寸法の収縮に起因して、欠陥低減を達成するため、粒子の除去もまた重要な要因となる。これはフォトリソレジストパターンだけではなく、光学デバイス、マイクロマシン、及び機械的精度デバイスの製造中に発生する他のパターンニングされた材料層にも適用する。

【0011】

従来のフォトリソグラフィプロセスのさらなる問題は、ウォーターマーク欠陥が存在することである。ウォーターマークは、脱イオン水又はすすぎ液をフォトリソレジストの疎水性表面から振り落とすことができないときに、フォトリソレジスト上に生じ得る。フォトリソ

50

トは、特に分離した、又は疎の (non-dense) パターニングの領域で疎水性であり得る。
ウォーターマークは、歩留まり、及び IC デバイス性能に悪影響を有する。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、上記のすすぎ / 洗浄工程の他に、フォトレジスト現像工程におけるフォトレジストの膨張もまた、パターン崩壊の危険性を増加させ得、そのため回避されるべきである。

【 0 0 1 3 】

E P 1 5 5 3 4 5 4 A 2 は、90 nm のライン - スペース寸法 (line-space dimension) を有するパターン用のすすぎ (rinsing) 組成物中のカチオン界面活性剤として、セチルメチルアンモニウム、ステアリルメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム、ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、ドデシルメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ベンジルメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、及び塩化ベンザルコニウムの使用を開示する。

10

【 0 0 1 4 】

U S 6 6 7 0 1 0 7 B 2 は、臨界ミセル濃度以下の濃度で、カチオン性及び非イオン性界面活性剤を含む電子デバイスにおける欠陥の低減のための方法を開示する。U S 2 0 1 0 / 0 2 4 8 1 6 4 A 1 は、アニオン性界面活性剤、アミン及び水からなるパターン崩壊を防止するためのすすぎ溶液を開示する。

【 0 0 1 5 】

20

特許出願 U S 2 0 0 0 / 5 3 1 7 2 A 1 は、アセチレンジオール系の界面活性剤溶液が、フォトレジスト表面を親水性にして、そのためすすぎ液又は溶液の湿潤性を改善することによってパターン崩壊を防止することを開示する。

【 0 0 1 6 】

要約すると、パターン崩壊は、一般に：

A . 現像段階におけるフォトレジストの膨張、

B . すすぎの終わりの液体振り落とし (spin-off) の間のすすぎ / 洗浄組成物の毛細管作用、

C . パターニングされた構造の下層への弱い接着、

D . 膨張及び構造の弱化の原因となる材料の不適合、
によって引き起こされ得る。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 7 】

【 特許文献 1 】 E P 1 5 5 3 4 5 4 A 2

【 特許文献 2 】 U S 6 6 7 0 1 0 7 B 2

【 特許文献 3 】 U S 2 0 1 0 / 0 2 4 8 1 6 4 A 1

【 特許文献 4 】 U S 2 0 0 0 / 5 3 1 7 2 A 1

【 非特許文献 】

【 0 0 1 8 】

40

【 非特許文献 1 】 N a m a t s u ら、A p p l . P h y s . L e t t . 6 6 (2 0) , 1 9 9 5 年。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 9 】

本発明は、主に A 及び B に基づく問題、すなわち、フォトレジストの現像後の欠陥低減すすぎ液 (defect reduction rinse) を使用することによってフォトレジストの膨張を防止すること、及びパターン崩壊を防止することに対処する。

【 0 0 2 0 】

したがって、本発明の目的は、50 nm 以下のノードのための、特に 32 nm 以下のノ

50

ードのための、特に 22 nm 以下のノードのための集積回路を製造する方法であって、もはや従来技術の製造方法の不利な点を示さない方法を提供することである。

【0021】

本発明のさらなる目的は、50 nm 以下のノードのための、特に 32 nm 以下のノードのための、特に 22 nm 以下のノードのためのフォトリソグラフィ・マスクを製造する方法であって、もはや従来技術の製造方法の不利な点を示さない方法を提供することである。

【0022】

特に、本発明による化合物は、

高いアスペクト比、及び 50 nm 以下、特に 32 nm 以下、特に 22 nm のライン - スペース寸法を有するパターンを含む、

フォトレジスト層の液浸フォトリソグラフィ、

マスクを介して化学線で露光したフォトレジスト層の現像、

パターニングされた材料層の化学的すすぎ、

フォトリソグラフィ・マスクの化学的すすぎを、

パターン崩壊を引き起こすこと、LER、LWR 及びウォーターマーク欠陥の増加なしに可能にしなければならない。

【0023】

本発明による構成要素は、現像されたフォトレジストパターンの表面の粗さを平滑化することによって、LER 及び LWR の有意な低減を可能にすべきである。本発明はまた、パターニングされた材料層上、特に、これに限定されるものではないが、フォトレジストパターン上のウォーターマーク欠陥の効果的な防止及び / 又は除去を可能にすべきである。また、本発明はまた、パターニングされた材料層上の有意な欠陥低減を達成するため、効果的な粒子の除去を可能にすべきである。

【0024】

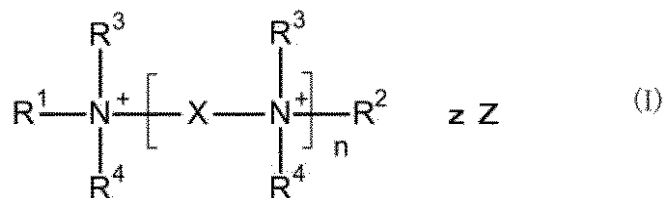
本発明による構成要素はまた、フォトレジストの膨張の有意な低減を可能にすべきである。

【課題を解決するための手段】

【0025】

本発明の第 1 の実施形態は、半導体基板又はフォトリソグラフィ・マスクを処理するための組成物における一般式 I :

【化 1】



[式中、

X は、各々の繰り返し単位 1 ~ n ごとに独立して、

(a) 任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい直鎖又は分岐の C₁ ~ C₂₀ アルカンジイル、

(b) 任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい C₆ ~ C₂₀ シクロアルカンジイル、

(c) 式 : X¹ - A - X² - ; (式中、X¹ 及び X² は、独立して C₁ ~ C₇ の直鎖又は分岐のアルカンジイルから選択され、A は、H 原子が任意に置換されていてもよく、且つ C 原子が任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい、C₅ ~ C₁₂ 芳香族部分、又は C₅ ~ C₃₀ シクロアルカンジイルから選択される。

) の C₆ ~ C₂₀ 有機基、

(d) 式 II :

10

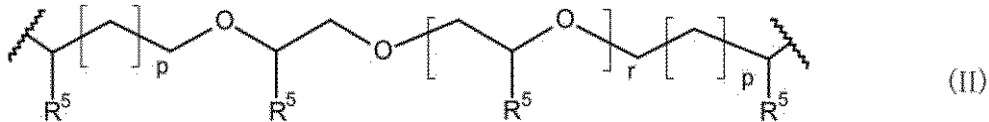
20

30

40

50

【化 2】



(式中、 p は 0 又は 1 であり、 r は 1 ~ 100 の整数であり、且つ R^5 は、H、及び直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基から選択される。)

のポリオキシアルキレンジラジカル、
から選択される二価の基であり、

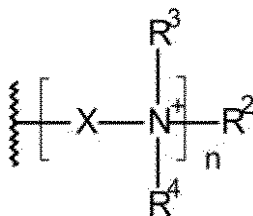
R^1 及び R^2 は、独立して H、直鎖状若しくは分岐した $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 \sim C_{20}$ アリール、 $C_6 \sim C_{20}$ のアルキルアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、又は $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレンのホモポリマー若しくはコポリマーから選択される一価の基であり、これらの全ては、任意にさらに置換されていてもよく、

R^3 及び R^4 は、独立して直鎖又は分岐の $C_5 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロキシアルキル、及び $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレンのホモポリマー又はコポリマーから選択される一価の基であり、これらの全ては、任意に置換されていてもよく、対の $R^3 - R^4$ 及び隣接した $R^4 - R^4$ 及び $R^3 - R^3$ が、任意に共に二価の基 X を形成してもよく、及び分岐による分子の連続 Q であってもよく、 n が 2 以上の場合には、 R^3 、 R^4 、又は R^3 及び R^4 はまた、水素原子であってもよく、

n は、1 ~ 5 の整数であるか、又は X 、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 種が、 $C_2 \sim C_4$ ポリオキシアルキレン基を含む場合、 n は、1 ~ 10000 の整数であってもよく、ただし、少なくとも 1 種の Q が存在する場合、 n は、分岐 Q の全ての繰り返し単位を含み、

Q は、

【化 3】



であり、

z は、界面活性剤全体で電氣的に非荷電となるように選択される整数であり、

Z は、対イオン (counter-ion) である。]

で表されるジェミニ添加剤 (gemini additive) の使用方法である。

【0026】

本発明の別の実施形態によれば、集積回路デバイス、光学デバイス、マイクロマシン及び機械的精度デバイスを製造するための方法が見出されており、前記方法は、以下の工程：

- (a) 基板を供給する工程、
 - (b) 前記基板にフォトレジスト層を供給する工程、
 - (c) 前記フォトレジスト層を、浸液あり又は浸液なしで、マスクを介して化学線で露光する工程、
 - (d) 前記基板を、少なくとも 1 回、フォトレジストを現像するための現像組成物と接触させ、32 nm 以下のライン - スペース寸法及び、2 以上のアスペクト比を有するパターンを得る工程、
 - (e) 前記基板を、少なくとも 1 回、水性洗浄組成物と接触させる工程、
- を含み、

工程 (d) の前記現像組成物、及び工程 (e) の前記洗浄組成物の少なくとも 1 種が、ジェミニ添加剤を含む。

【発明の効果】

【0027】

従来技術を考慮すると、本発明の目的が、本発明による使用又は方法によって解決され得たことは、驚くべきことであり、当業者に予期され得ないことであった。

【0028】

本発明によるジェミニ添加剤の使用が、フォトレジスト層の液浸フォトリソグラフィ、マスクを介して化学線で露光されたフォトレジスト層の現像、パターンニングされた材料層若しくはフォトリソグラフィ・マスクの洗浄、又はそれらの組合せを可能にさせることは驚くべきことである。

【0029】

本発明による界面活性剤は特に、パターン現像するため、又は50nm以下、特に32nm以下、さらに特に22nm以下のライン・スペース寸法を有するパターンを含む現像されたフォトレジスト層若しくはフォトリソグラフィ・マスクを洗浄するために有用である。

【0030】

また、本発明によるジェミニ添加剤は特に、フォトレジスト構造については2以上、特に非フォトレジスト構造については10以上のアスペクト比のために有用であり、フォトレジストの場合のパターン崩壊、ラインエッジラフネス(LEER)、ラインワイズラフネス(LWR)、ウォーターマーク欠陥を引き起こすことなく、高いアスペクト比の場合の抗パターン崩壊、欠陥低減及び洗浄のために有用である。

【0031】

本発明によるジェミニ添加剤を含む組成物は一般に、フォトレジスト構造、及び高いアスペクト比(HARS、通常アスペクト比が10以上)を有する非フォトレジストパターンの抗パターン崩壊を回避するために有用であることに留意すべきである。

【0032】

それどころか、本発明の方法は、現像されたフォトレジストパターンの表面の粗さを滑らかにすることによるLEER及びLWRの有意な低減、フォトレジストパターン上だけでなく、他のパターンニングされた材料層上のウォーターマーク欠陥の効果的な防止及び/又は除去、及び粒子の効果的な除去を可能にさせ、これによりフォトレジストパターン上だけでなく、他のパターンニングされた材料層上の有意な欠陥低減が、達成され得た。

【0033】

如何なる理論にも拘束されることなく、現像剤組成物におけるジェミニ添加剤の使用は、低減された拡散のためフォトレジスト層の膨張を防止することができたようである。このことはまた、続く工程中のフォトレジストのパターン崩壊の危険性を低減する。ジェミニ添加剤の現像剤溶液における使用は、表面張力、及び現像剤溶液とフォトレジストの相互作用を調整することを可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】フォトレジスト構造又は高アスペクト比スタック2が、蒸発する洗浄溶液4の毛細管力によって、どのように互いに引き合い、毛細管力がパターン崩壊を引き起こすことを示す。

【図2】実施例1に従い、ジェミニ界面活性剤A1を使用することによるフォトレジストのライン・スペース構造(line-space structure)のすすぎ処理の結果を示す。

【図3】実施例2に従い、ジェミニ界面活性剤A2を使用することによるフォトレジストのライン・スペース構造のすすぎ処理の結果を示す。

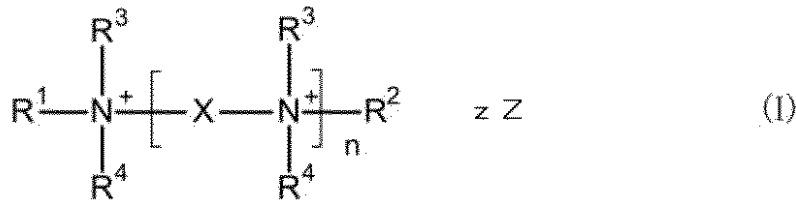
【図4】比較例3に従い、如何なる添加剤なしで、超純水を使用することによるフォトレジストの現像処理の結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0035】

一般式I:

【化 4】



のジェミニ界面活性剤は、ＩＣデバイスを製造する方法においてだけでなく、nm寸法のパターニングされた構造を有して提供される他のデバイスのためにも有利に使用され得る。前記ジェミニ添加剤は特に、フォトレジスト現像組成物、及び半導体基板をパターニングするためのフォトリソグラフィプロセス中の洗浄又はすすぎ組成物において使用される。ジェミニ添加剤はまた、フォトリソグラフィ・マスクの製造中の洗浄又はすすぎ組成物において有利に使用され得る。用語「すすぎ」及び「洗浄」は、同意語として、フォトレジスト現像工程後の欠陥低減すすぎ工程のために使用される。

【 0 0 3 6 】

ＩＣデバイス、光学デバイス、マイクロマシン及び機械的精度デバイスを製造するために使用される、如何なる慣習及び公知の基板も本発明の方法に使用され得る。好ましくは、基板は半導体基板であり、さらに好ましくはシリコン・ガリウムウエハーを含むシリコンウエハーであり、ウエハーは、ＩＣデバイス、特にＬＳＩ、ＣＬＳＩ及びＵＬＳＩを有するＩＣを含むＩＣデバイスを製造するために慣習的に使用される。

【 0 0 3 7 】

前記組成物は特に、50nm以下、特に32nm以下、及び特に22nm以下のライン・スペース寸法を有するパターニングされた材料層、すなわち、sub-22nm技術ノード用のパターニングされた材料層を有する基盤を処理するために適切である。前記パターニングされた材料層は好ましくは、2を超える比、好ましくは10を超える比、さらにいっそう好ましくは50を超える比を有する。特にパターニングされた材料層がフォトレジスト構造を含む、又はそれらからなる場合、前記比は2を超え、それらが非フォトレジスト構造を含む、又はそれらからなる場合、前記比は10を超える。最も好ましくは、前記アスペクト比は、例として、15nmフラッシュデバイス用に、75以下の範囲である。

【 0 0 3 8 】

以下のリソグラフィのフォトマスクの種類は、現在、そのようなライン・スペース寸法及びアスペクト比を調製するために使用され、両方ともモリブデン及びシリコン層を含む。

【 0 0 3 9 】

(a) 193nm ArFリソグラフィ（及び旧世代）において使用されたフォトマスクは、透明であり、ガラス上の不透明なモリブデン（Mo）シリコン（Si）（OMOG）フォトマスクを使用する透過型フォトマスクとして知られている。この場合、OMOGフォトマスクブランクは、限定されないが、合成水晶基板等の193nm放射線に透過性の適切な基板上に、交互のMo/Si層を被覆することにより作製される。その後、薄いクロムフィルムがこれらの層の最上部に被覆される。前記Mo/Si層及びクロム層は、ArF放射光を吸収するが、これらの層が基板のある範囲から除去されたとき、光はその範囲を通過する。この方法は、標準の位相シフトマスクよりも低いパターニングアスペクト比を可能とし、より細かいデザインノードにより適切である。この種類のリソグラフィは浸液あり又は浸液なしで使用され得る。

【 0 0 4 0 】

(b) EUVマスクは一般に、モリブデン（Mo）及びシリコン（Si）の多数の交互の層で作製され、反射型マスクとして知られている。EUV光の波長が、13.5nmであり、それはほとんど全ての物質によって吸収されるので、したがって、EUVマスクは、反射材料を使用する。これらのマスクは、ガラス基板上に反射性のMo及びSiの8

10

20

30

40

50

0以下の交互層（各々40層）を被覆することによって作製される。反射性Mo/Si層の最上部に緩衝及び吸収層が被覆され、パターンングされる。吸収層は通常、窒素と結合させたホウ化タンタル系材料（nitrogenized tantalum boride-based material）（TaBN）を含む。緩衝層は通常、SiO₂製である。交互のMo/Si層に衝突するEUV光は反射され、吸収層に衝突するEUV光は吸収される。

【0041】

本発明による組成物は、それらの形状により崩壊の傾向がある構造である限り、如何なるパターンングされた材料の基板にも適用され得る。

【0042】

例として、パターンングされた材料層は、

（a）既に放射線で露光され、現像剤溶液で現像されたフォトレジスト層

（b）ルテニウム、窒化チタン、タンタル又は窒化タンタルを含む、又はそれらからなるパターンングされたバリア材料層、

（c）シリコン、ポリシリコン、二酸化ケイ素、低誘電率及び超低誘電率材料、高誘電（high-k）材料、シリコン及びポリシリコン以外の半導体及び金属からなる群から選択される少なくとも2種の異なる材料を含む、又はそれらからなるパターンングされたマルチスタック材料層、及び

（d）二酸化ケイ素又は低誘電率若しくは超低誘電率誘電材料を含む、又はそれらからなるパターンングされた誘電材料層、

（e）例えば半導体デバイスの製造等における、任意のフォトリソグラフィプロセスに使用されるパターンングされたフォトリソグラフィ・マスク、

であり得る。

【0043】

洗浄/すすぎ組成物、及び前記ジェミニ添加剤を含む現像剤組成物は、好ましくは水性溶液である。

【0044】

通常、洗浄/すすぎ組成物は、約6～約8のpHで使用される。

【0045】

通常、現像組成物は、8以上のpHで、好ましくは9～14のpHで使用される。

【0046】

「水性」は、溶媒が主溶媒として、水、好ましくは脱イオン水、最も好ましくは超純水を含むことを意味する。前記組成物の水性の本質を台無しにしないような少量ではあるが、水性組成物は水混和性の極性有機溶媒を含み得る。溶媒は、本質的に水、好ましくは脱イオン水、最も好ましくは超純水からなることが好ましい。超純水の例は、5ppm（ng/kg）又はそれより良い濃度、5ppb（ng/g）又はそれより良いアニオン濃度、50ppb又はそれより良い全有機体含量（TOC）で、0.2mmより大きい粒子がml当たり10000未満含む。

【0047】

本発明による添加剤の本質的な部分は、一般式Ia：

【化5】



で表されるジェミニアンモニウム化合物である。

【0048】

また、対イオンZは中性の根拠のために存在する必要がある。式Iaによるアンモニウム化合物は、「ジェミニ添加剤」又は「ジェミニ界面活性剤」とも称される。

【 0 0 4 9 】

式 I において、 n は 1 ~ 5 の整数であってもよい。好ましくは、 n は 1 ~ 3 の整数であり、最も好ましくは、 n は 1 である。

【 0 0 5 0 】

しかしながら、 X 、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 種が、オキシアルキレン又はポリオキシアルキレン基を含む場合、水中での溶解度がより高い分子量の化合物でかなり良くなり、したがって、 n は 1 ~ 1 0 0 0 0 の整数であってもよく、この場合好ましくは、 n は 1 ~ 1 0 0 0 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 1 0 0 の整数、さらにいっそう好ましくは 1 ~ 2 0 の整数、さらにいっそう好ましくは 1 ~ 3 の整数、最も好ましくは 1 であってもよく、ただし、少なくとも 1 種の Q が存在する場合、 n は、分岐 Q の全ての繰り返し単位を含む。

10

【 0 0 5 1 】

第 1 の実施形態において、 X は、各々の繰り返し単位 1 ~ n ごとに独立して、任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルカンジイルから選択される二価の基であってもよい。好ましい実施形態において、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルカンジイルは、非置換の直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_{20}$ アルカンジイルであってもよい。さらに別の好ましい実施形態において、 X は $C_2 \sim C_{16}$ アルカンジイル、さらに好ましくは $C_3 \sim C_{12}$ アルカンジイル、最も好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ アルカンジイルから選択される。さらに別の好ましい実施形態において、 X は直鎖状アルカンジイルである。

20

【 0 0 5 2 】

さらに好ましくは、 X は一般式 I I I :

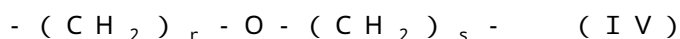


[式中、添字 q は、1 ~ 2 0 の整数、好ましくは 2 ~ 1 6 の整数、最も好ましくは 4 ~ 1 0 の整数である。] を有するアルカンジイル基から選択される。最も好ましくは、ブタン - 1 , 4 - ジイル、ヘキサン - 1 , 6 - ジイル、又はオクタン - 1 , 8 - ジイルが使用される。

【 0 0 5 3 】

さらに別の好ましい実施形態において、 X は、 $X^3 - O - X^4$; [X^3 及び X^4 は、直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_9$ アルカンジイルである。] である。最も好ましくは、 X は式 I V :

30



[式中、添字 r 及び s は、各々の添字で独立して、1 ~ 8 の整数、好ましくは 2 ~ 6 の整数、最も好ましくは 3 ~ 4 の整数である。] の酸素原子で中断されているアルカンジイル基から選択される。

【 0 0 5 4 】

第 2 の実施形態において、 X は、任意に置換されていてもよく、且つ任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい $C_6 \sim C_{20}$ シクロアルカンジイルから選択されてもよい。そのようなシクロアルカンジイルは、限定されないがヘキサデカン等の単環シクロアルカン、限定されないがピシクロヘキシル等の多重環 (multi-ring) シクロアルカン、又は限定されないがスピロ [4 . 4] ノナン等のスピロアルカン、オルブリッジド環 (orbridged-ring) アルカンのような多環式 (poly-cyclic) シクロアルカンから選択されてもよい。

40

【 0 0 5 5 】

第 3 の実施形態において、 X は、式 : $X^1 - A - X^2 -$; [式中、 X^1 及び X^2 は、独立して $C_1 \sim C_7$ の直鎖又は分岐のアルカンジイルから選択され、 A は、 H 原子が任意に置換されていてもよく、且つ C 原子が任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で中断されていてもよい、 $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族部分、又は $C_5 \sim C_{30}$ シクロアルカンジイルから選択される。] の $C_6 \sim C_{20}$ 有機基から選択されてもよい。好ましいアリールアルカンジイルにおいて、 X^1 及び X^2 は、独立してメタンジイル、エタンジイル、

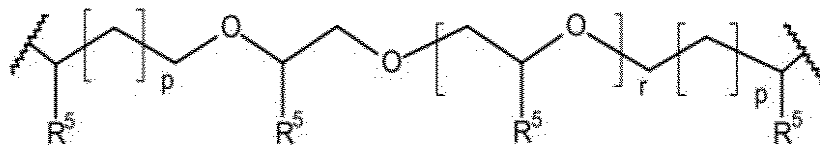
50

プロパンジイル及びブタンジイルから選択されてもよい。別の好ましいアリールアルカンジイルにおいて、Aは、ベンゼン、アントラセン、ピフェニル、及びナフタレンから選択される。最も好ましくは、アリールアルカンジイルは1,4-キシレンジイルである。

【0056】

第4の実施形態において、Xは、式II：

【化6】



(II)

10

[式中、pは0又は1であり、rは1～100の整数であり、且つR⁵は、H、及び直鎖又は分岐のC₁～C₂₀アルキル基から選択される。]のポリオキシアルキレンジラジカルから選択されてもよい。好ましくは、rは1～50の整数、さらに好ましくは1～20の整数、最も好ましくは1～10の整数である。好ましくは、R⁵はH、及び直鎖又は分岐のC₁～C₆アルキル基から選択され、さらに好ましくは、R⁵はH、メチル、エチル又はプロピルである。

【0057】

式Iにおいて、R¹及びR²は、独立してH、任意にさらに置換されていてもよい、直鎖又は分岐のC₁～C₂₀アルキル、C₅～C₂₀シクロアルキル、C₅～C₂₀アリール、C₆～C₂₀のアルキルアリール、C₆～C₂₀アリールアルキル、C₁～C₂₀ヒドロキシアルキルから選択される一価の基である。そのようなさらなる置換基は好ましくは、ヒドロキシル、カルボキシ、カルボニル、アミノ、アミド、スルホンアミド、スルホン酸塩、硫酸塩であってもよい。最も好ましくは、R¹及びR²は非置換であるか、又は1個以上のヒドロキシル又はアミノ基で置換されている。R¹及びR²は、一般に同一であっても、異なってもよい。

20

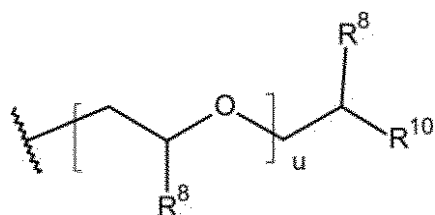
【0058】

第1の好ましい実施形態において、R¹及びR²は非置換である。別の好ましい実施形態において、R¹及びR²は、独立してC₁～C₁₆アルキル、さらに好ましくはC₁～C₁₂アルキル、さらに好ましくはC₁～C₁₀、最も好ましくはメチル、エチル、プロピル又はブチルから選択される。さらに別の好ましい実施形態において、R¹及びR²は、直鎖状アルキルである。そのようなアルキルは、任意にヒドロキシ(-OH)、カルボキシ(-CO-OH又はその塩)、アミン(-NH₂)、アミド(-CO-NH₂)、スルホンアミド(-SO₂-NH₂)、スルホン酸塩(-SO₂OH又はその塩)、硫酸塩(-OSO₂OH又はその塩)、ホスホン酸塩(-PO(OH)₂又はその塩)、及びリン酸塩(-O-PO(OH)₂、又はその塩)によって置換されていてもよい。置換は、洗浄組成物における使用において特に有用である。好ましい実施形態において、R¹及びR²の少なくとも1種はC₂～C₁₆ヒドロキシアルキル、さらに好ましくはC₂～C₁₂ヒドロキシアルキル、最も好ましくはC₂～C₃ヒドロキシアルキルから選択される。さらに別の好ましい実施形態において、R¹及びR²の少なくとも1種は式V：

30

40

【化7】



(V)

[式中、uは、0～100の整数であり、R⁸は、各々の繰返し単位uごとに独立して、H、及び直鎖又は分岐のC₁～C₂アルキル基から選択され、R¹⁰は、ヒドロキシ(-OH)、カルボキシ(-CO-OH又はその塩)、アミン(-NH₂)、アミド(-C

50

O - NH₂)、スルホンアミド (- SO₂ - NH₂)、スルホン酸塩 (- SO₂ OH又はその塩)、硫酸塩 (- O SO₂ OH又はその塩)、ホスホン酸塩 (- PO (OH)₂ 又はその塩)、リン酸塩 (- O - PO (OH)₂、又はその塩) から選択される。] から選択される。好ましくは、u は 4 ~ 50 の整数、さらに好ましくは 9 ~ 40 の整数、さらに好ましくは 19 ~ 30 の整数である。好ましくは、R⁸ は H 及びメチルから選択される。R¹⁰ は、好ましくはヒドロキシ、スルホン酸塩、硫酸塩及びリン酸塩から選択される。

【0059】

特に好ましい実施形態において、R¹ 及び R² の少なくとも 1 種は、基 R⁸ によって終結されるオキシエチレン又はオキシプロピレンのホモポリマー又はコポリマーから選択される。そのようなコポリマーは、ランダム、ブロック、交互又は勾配構造を有していてもよい。

10

【0060】

現像剤として使用されるには、R¹ は H であり、且つ R² は、任意にさらに置換されていてもよい、直鎖又は分岐の C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₅ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₅ ~ C₂₀ アリール、C₆ ~ C₂₀ アルキルアリール、C₆ ~ C₂₀ アリールアルキル、C₁ ~ C₂₀ ヒドロキシアルキルから選択される。具体的な実施形態において、R² は、独立して C₁ ~ C₁₆ アルキル、さらに好ましくは C₁ ~ C₁₂ アルキル、さらに好ましくは C₁ ~ C₁₀ アルキル、最も好ましくはメチル、エチル、プロピル又はブチルから選択される。さらに別の好ましい実施形態において、R¹ 及び R² は直鎖状アルキルである。

【0061】

20

式 I において、R³ 及び R⁴ は、独立して直鎖又は分岐の C₅ ~ C₃₀ アルキル基、C₅ ~ C₃₀ シクロアルキル、C₁ ~ C₂₀ ヒドロキシアルキル、及び C₂ ~ C₄ ポリオキシアルキレンから選択される一価の基である。そのようなポリオキシアルキレンは、ホモポリマーであっても、コポリマーであってもよい。コポリマーは、ランダム、ブロック、交互又は勾配コポリマーであってもよい。好ましくは、ポリオキシアルキレン基は上記式 V の化合物から選択され、これらの全ては、任意に置換されていてもよく、対の R³ - R⁴ 及び隣接した R⁴ - R⁴ 及び R³ - R³ が、任意に共に上記の二価の基 X を形成してもよく、及び分岐による分子の連続 Q であってもよく、n が 2 以上の場合は、R³、R⁴、又は R³ 及び R⁴ はまた、水素原子であってもよい。

【0062】

30

好ましい実施形態において、R³ 及び R⁴ は式 VI :

【化 8】



[式中、

X³ は、化学結合、及び直鎖又は分岐の、好ましくは直鎖状の C₁ ~ C₄ のアルカンジイル、最も好ましくはメタンジイルから選択され、

40

R⁵ は、OH、H、及び直鎖又は分岐の C₁ ~ C₅ アルキル、好ましくはメチル又は OH から選択され、

R⁶ は、H、及び直鎖又は分岐の C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₁ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₁ ~ C₂₀ アリール、C₁ ~ C₂₀ アルキルアリール、C₁ ~ C₂₀ アリールアルキルから選択され、

R⁷ は、H、及び直鎖又は分岐の C₁ ~ C₁₀ アルキル、好ましくはメチル又は tert - ブチルから選択される。]

から選択される。

【0063】

別の好ましい実施形態において、R⁶ は、- (CH₂)_m - R⁷ ; [式中、

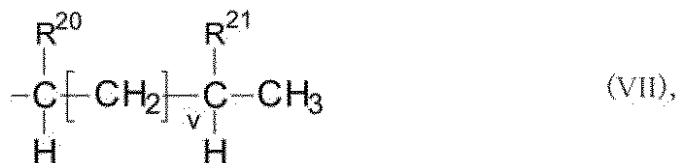
50

R^7 は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルから選択され、
 m は、 $1 \sim 10$ の整数、好ましくは $2 \sim 6$ の整数、最も好ましくは $2 \sim 4$ の整数である。
 。] である。

【0064】

さらなる好ましい実施形態において、 R^3 及び R^4 は、独立して式 VII :

【化9】



10

[式中、 R^{20} は、OH 及び H から選択され、 R^{21} は H 又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルから選択され、 v は $1 \sim 10$ の整数、好ましくは $1 \sim 6$ の整数、最も好ましくは $2 \sim 4$ の整数である。] から選択される。

【0065】

前記 $C_2 \sim C_4$ ポリオキシアルキレン基は、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びスチレンオキシドのホモポリマー及びコポリマーからなる群から、最も好ましくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのホモポリマー又はコポリマーから習う群から選択される。

【0066】

20

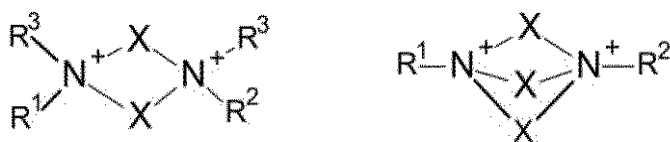
ポリオキシアルキレン基からなる前記基 R^3 及び R^4 は、末端基としてヒドロキシ基を有していてもよい。しかしながら、末端ヒドロキシ基又は末端ヒドロキシ基の一部は、多塩基酸、好ましくは硫酸及び / 又はリン酸によってエステル化され、それによりアニオン性及び / 又は潜在的アニオン性基、好ましくは硫酸エステル及び / 又はリン酸エステル基を得ていてもよい。前述のカチオンは、そのようなアニオン性基のための対イオンとして使用されてもよい。

【0067】

別の好ましい実施形態において、同一の N 中心に属する R^3 及び R^4 は、対で共にブタンジイル、ペンタンジイル、及びヘキサンジイルから選択される二価の基 X を形成してもよい。また、隣接した $R^4 - R^4$ 及び $R^3 - R^3$ は、任意に共に上記で規定した二価の基 X を形成してもよい。このようにして、

30

【化10】



のような構造が形成されてもよい。

【0068】

R^3 及び R^4 は、個別に分岐による分子の連続 Q を形成してもよいことは強調される必要がある。

40

【0069】

n 化 2 以上である具体的な事例において、 R^3 , R^4 又は R^3 及び R^4 は、水素原子であってもよい。

【0070】

第 4 級アンモニウム塩の分野における、慣習及び公知の如何なる種類の有機又は無機アニオン Z は、一般式 I のカチオン用の対イオンとして使用されてもよい。好ましくは、Z は、アニオン Z^{x-} ; (x は、 $1, 2, 3$ 又は 4 から、好ましくは 1 又は 2 から選択される。) である。適切な対イオンの具体的な例としては、そのことで本発明を限定することなしに、水酸化物、塩化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、モノメチル硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩及びプロピオン酸縁イオンから選択される。好ましくは、モノメチル硫酸塩、硫酸塩又

50

は塩化物が、対イオンとして使用される。さらに、それらは、上述のアニオン性対イオンを含み得る。

【 0 0 7 1 】

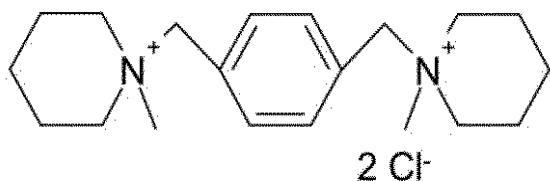
現像剤組成物に使用するために、水酸化物は、好ましい対イオンである。洗浄組成物に使用するために、好ましい対イオンは、塩化物、臭化物、硝酸塩、硫酸塩、モノメチル硫酸塩、ギ酸塩、酢酸塩及びプロピオン酸塩から選択される。負電荷の置換基が、正電荷を持つN原子を超えて、アンモニウム化合物に存在する場合、Zはまた、カチオンであってもよい。この場合、非金属カチオンが好ましい。

【 0 0 7 2 】

本発明の具体的な実施形態において、 R^1 、 R^2 はメチルであり、 R^3 及び R^4 は、共にN原子を有する C_6 環部分を形成するためにペンタンジイルジラジカルを形成し、Xは、1,4-キシレンジイルである：

10

【 化 1 1 】



【 0 0 7 3 】

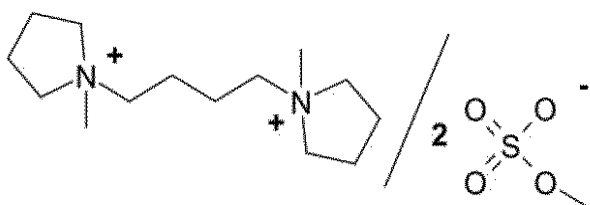
この場合、塩化物対イオンは、上記の任意の他の対イオンによって交換されていてもよい。

20

【 0 0 7 4 】

別の実施形態において、 R^1 、 R^2 はメチルであり、 R^3 及び R^4 は、共にN原子を有する C_6 環部分を形成するためにブタンジイルジラジカルを形成し、Xは、ブタンジイルである：

【 化 1 2 】



30

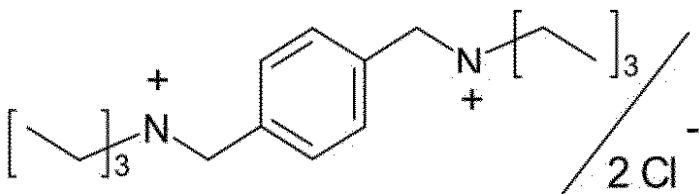
【 0 0 7 5 】

この場合、硫酸塩対イオンは、上記の任意の他の対イオンによって交換されていてもよい。

【 0 0 7 6 】

さらに別の実施形態において、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ はエチルであり、Xは、1,4-キシレンジイルである：

【 化 1 3 】



40

【 0 0 7 7 】

この場合、塩化物対イオンは、上記の任意の他の対イオンによって交換されていてもよい。

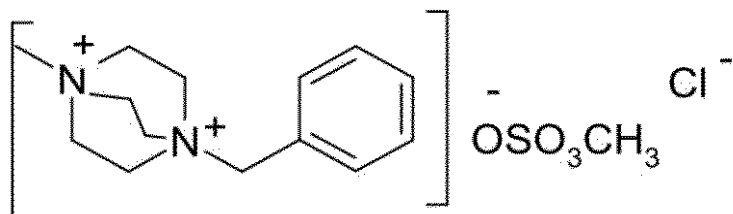
【 0 0 7 8 】

さらに別の実施形態において、 R^1 はメチルであり、 R^2 はベンジルであり、 R^3 及び R^4

50

⁴ の 2 対は、共に基 X を形成し、X は、エタンジイルである：

【化 1 4】



【0079】

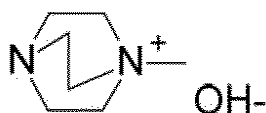
この場合、モノメチル硫酸塩及び塩化物対イオンは、上記の任意の他の対イオンによって交換されていてもよい。

10

【0080】

さらに別の実施形態において、 R^1 は H であり、 R^2 はメチルであり、 R^3 及び R^4 の 2 対は、共に基 X を形成し、X は、エタンジイルである：

【化 1 5】



【0081】

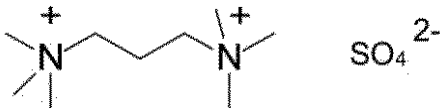
この場合、水酸化物対イオンは、上記の任意の他の対イオンによって交換されていてもよい。

20

【0082】

さらに別の実施形態において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はメチルであり、X は、プロパンジイルである：

【化 1 6】



30

【0083】

この場合、硫酸塩対イオンは、上記の任意の他の対イオンによって交換されていてもよい。

【0084】

特に適切なジェミニ添加剤の他の例としては、式 I の式中、

X が、直鎖又は分岐の C₁ ~ C₁₀ アルキル、好ましくは n - ペンチル又は n - ヘキシルであり、

R^1 及び R^2 が、C₁ ~ C₆ アルキル、好ましくはメチル又はエチルから選択され、

R^3 が、式 I V、又は - (C₂H₄ - O)_x - H から選択され、

R^4 が、式 I V、又は - (C₂H₄ - O)_x - SO₃⁻ から選択され、

40

x が、10 ~ 40 の整数、好ましくは 20 ~ 30 の整数である、

ものである。

【0085】

水性すすぎ溶液中のジェミニ添加剤の濃度は、主に臨界ミセル濃度値 (CMC 値) に依存する。したがって、前記濃度は、広範に変化させ得、したがって、所定の本発明の方法の具体的な要求に最も有利に適合させ得る。好ましくは、前記濃度は、約 0.00005 ~ 約 5 質量%、好ましくは約 0.0002 ~ 約 2 質量%、さらに好ましくは約 0.0005 ~ 約 0.05 質量%、最も好ましくは約 0.001 ~ 約 0.01 質量%の範囲であり、質量パーセントは、溶液の全部の質量に基づいたものである。

【0086】

50

現像剤溶液中のジェミニ添加剤の濃度は、通常、約 1.0×10^{-5} ~ 約 1.5 N (アンモニウム基又は対応する水酸化物に基づいて)、好ましくは約 1.0×10^{-4} ~ 約 1.0 N 、さらに好ましくは約 1.0×10^{-3} ~ 約 0.8 N 、最も好ましくは約 0.05 ~ 約 0.7 N の範囲である。

【0087】

水性溶液は、水混和性極性有機溶媒を含んでいてもよい。適切な溶媒の例としては、US 2008/0280230 A、第2頁段落[0016]に記載される。最も好ましくは、水性溶液は、如何なる有機溶媒も含まない。

【0088】

さらなる添加剤が、本発明による洗浄溶液中に存在していてもよい。

10

【0089】

そのような添加剤は、

(I) 一般に湿潤性を改善するためのアルコール又はアミン

(II) 限定されないが、アンモニア含有緩衝剤、トリス - ヒドロキシメチル - アミノメタン、最も好ましいナトリウムを含まない緩衝系等の pH 調整のための緩衝剤成分、

(III) 表面張力及び湿潤性を改善するための、非イオン性或いはカチオン性の1種以上のさらなる界面活性剤、

であってもよい。

【0090】

本発明の方法に従って、ジェミニ添加剤を含む水性溶液は種々の目的及び対象物に使用されてもよい。したがって、マスクを介して化学光で照射中のフォトレジストを液浸するための浸液として、マスクを介して化学線に露光したフォトレジスト層用の現像剤溶液として、及びパターニングされた材料層及びフォトリソグラフィ・マスクをすすぐための化学的すすぎ溶液として使用されてもよい。

20

【0091】

一実施形態において、集積回路デバイス、光学デバイス、マイクロマシン及び機械的精度デバイスを製造するための方法が見出されており、前記方法は、以下の工程：

(1) 50 nm 以下のライン - スペース寸法及び2以上のアスペクト比を有するパターニングされた材料層を有する基板を供給する工程、

(2) 前記基板を、少なくとも1回、少なくとも1種の本明細書に記載されたジェミニ添加剤を含む水性溶液と接触させる工程、及び

30

(3) 前記基板との接触から前記水性溶液を除去する工程、を含む。

【0092】

本発明による第3の工程において、水性溶液は基板との接触から除去される。固体表面から液体を除去するために慣習的に使用される如何なる公知の方法も使用され得る。好ましくは、溶液Sは、スピン乾燥、又はマランゴニ効果を使用する乾燥プロセスによって除去される。

【0093】

好ましくは、本発明の方法の第1の工程において、基板は以下の工程：

40

(i) 基板に液浸フォトレジスト層、極紫外線 (EUV) フォトレジスト層、又は電子線 (e Beam) フォトレジスト層を供給する工程、

(ii) フォトレジスト層を、浸液あり又は浸液なしで、マスクを介して化学線で露光する工程、

(iii) 前記露光したフォトレジスト層を、現像剤溶液で現像し、 50 nm 以下、特に 32 nm 以下、最も特に 22 nm 以下のライン - スペース寸法及び、2より大きい、好ましくは10より大きい、さらにいっそう好ましくは50、最も好ましくは75以下のアスペクト比を有するパターンを得る工程、

(iv) 化学的すすぎ溶液を、前記現像されたパターニングされたフォトレジスト層へ塗布する工程、及び

50

(v) 前記化学的すすぎ溶液の塗布後、前記半導体基板を、好ましくはスピン乾燥、又はマランゴニ効果を使用する乾燥プロセスによって乾燥する工程、を含むフォトリソグラフィプロセスによって供給される。

【0094】

如何なる慣習及び公知のポジ又はネガ液浸フォトレジスト、EUVフォトレジスト又はeBeamフォトレジストも使用され得る。液浸フォトレジストは、既に少なくとも1種のフッ素を含まない(fluorine-free)カチオン性、アニオン性、又は両性界面活性剤Aを含んでいてもよい。さらに、液浸フォトレジストは、非イオン性界面活性剤を含み得る。適切な非イオン性界面活性剤は、例えば、US2008/0299487A1、第6段落[0078]に記載される。最も好ましくは、液浸フォトレジストはポジ・レジストである。

10

【0095】

e-Beam露出、又は約13.5nmの極紫外線の他にも、好ましくは、193nmの波長のUV放射が化学線として使用される。

【0096】

液浸リソグラフィの場合、好ましくは、超純水が浸液として使用される。さらに好ましくは、前記浸液は少なくとも1種のフッ素を含まないカチオン性、両性又は両性イオン性ジェミニ添加剤を含む。

【0097】

如何なる慣習及び公知の現像組成物も露光されたフォトレジスト層を現像するために使用され得る。一般に、そのような現像組成物は、さらなる添加剤を含んでいてもよい。好ましくは、限定されないが、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)等の水酸化テトラアルキルアンモニウムを含む水性現像剤溶液が使用される。最も好ましくは、水性現像剤溶液は少なくとも1種のカチオン性、アニオン性、両性、又は両性イオン性ジェミニ添加剤を含む。

20

【0098】

好ましくは、化学的すすぎ溶液は水性溶液である。好ましくは、化学的すすぎ溶液はパドルとして露光され且つ現像されたフォトレジスト層へ塗布される。

【0099】

以下の、液浸溶液、現像剤溶液又は化学的すすぎ溶液の少なくとも1種が、少なくとも戸の1種のジェミニ添加剤を含むことが、本発明の方法によるフォトリソグラフィプロセスに必須である。最も好ましくは、少なくとも1種のカチオン性、アニオン性又は両性若しくは両性イオン性ジェミニ添加剤が、化学的すすぎ溶液に含まれる。

30

【0100】

半導体産業において慣習的に使用される慣習及び公知の設備が、本発明の方法に従うフォトリソグラフィプロセスを実行するために使用され得る。

【0101】

如何なる理論に拘束されることを要求することなしに、パターンニングされた層状材料の表面の正及び負の電荷は、図1で説明されるようなパターン崩壊を防止する隣接した表面の相互の静電反発力を引き起こすと信じられている。

40

【0102】

全てのパーセント、ppm又は比較値は、別段の指示がある場合を除き、各々の組成物の総質量に対する質量に言及する。本出願に引用された文書は、全体として参照することにより包含される。

【0103】

[図面の簡単な説明]

図1は例となる本質なので、表現された空間及び寸法の関係は、実際の状態の複製としては解釈されない。

【0104】

図において、参照番号は以下の意味を有する：

50

- 1 基板、
- 2 フォトレジストパターン又は高アスペクト比スタック（HARS）、
- 3 ジェミニ添加剤、
- 4 ジェミニ添加剤を含む洗浄溶液、及び

図1は、フォトレジスト構造又は高アスペクト比スタック2が、蒸発する洗浄溶液4の毛細管力によって、どのように互いに引き合い、毛細管力がパターン崩壊を引き起こすことを示す。

【0105】

図2は、実施例1に従い、ジェミニ界面活性剤A1を使用することによるフォトレジストのライン-スペース構造のすすぎ処理の結果を示す。

10

【0106】

図3は、実施例2に従い、ジェミニ界面活性剤A2を使用することによるフォトレジストのライン-スペース構造のすすぎ処理の結果を示す。

【0107】

図4は、比較例3に従い、如何なる添加剤なしで、超純水を使用することによるフォトレジストの現像処理の結果を示す。

【実施例】

【0108】

[実施例1]

ライン-スペース構造、並びに40nmのライン幅及び約2.5のアスペクト比の特徴を有するパターニングされたフォトレジスト層の、界面活性剤（A1）を使用した製造。フォトレジストライン間のスペースは80nmであった。

20

【0109】

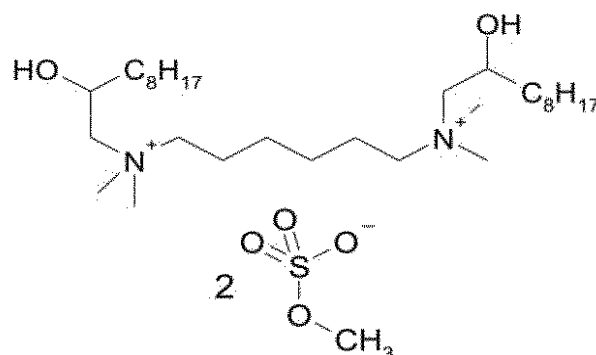
シリコンウエハーを、液浸フォトレジストの100nm厚層で供給した。前記フォトレジスト層を、浸液として超純水をしようして、マスクを介して193の波長のUV放射で露光した。その後、露光したフォトレジスト層をバイクし、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）を含む水性現像剤溶液で現像した。バイクされ、現像されたフォトレジスト層を、0.002質量%の界面活性剤（A1）を含む化学的すすぎ溶液を使用した化学的すすぎ処理を受けさせた。

【0110】

30

【化17】

(A1)



40

【0111】

前記化学的すすぎ溶液を、パドルとして前記ウエハー上に塗布した。その後、前記シリコンウエハーをスピン乾燥した。

【0112】

図2は、ジェミニ界面活性剤A1を使用することによるすすぎ処理の後、AFMで測定されたそれぞれの高さプロファイルを示す。40nmのライン-スペース寸法及び約2.5のアスペクト比のパターンを有する乾燥されたパターニングされたフォトレジスト層は、如何なるパターン崩壊も示さなかった。

【0113】

50

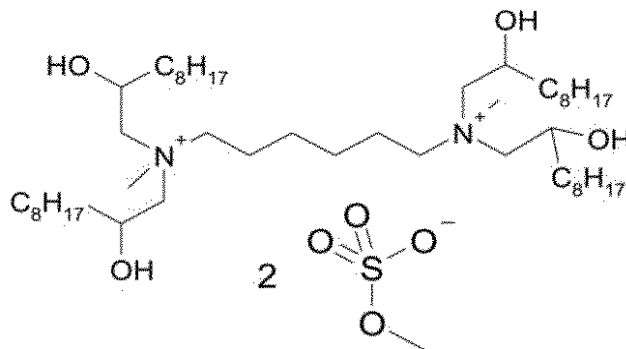
【実施例 2】

ジェミニ界面活性剤 A 2 を、化学的すすぎ溶液中のジェミニ界面活性剤 A 1 の代わりに使用した以外は、実施例 1 を繰り返した。

【0114】

【化 18】

(A2)



10

【0115】

図 3 は、ジェミニ界面活性剤 A 2 を使用することによるすすぎ処理の後、A F M で測定されたそれぞれの高さプロファイルを示す。40 nm のフォトレジストライン - 幅寸法 (photoresist line-width dimension) 及び約 2.5 のアスペクト比を有する乾燥されたパターンニングされたフォトレジスト層は、如何なるパターン崩壊も示さなかった。

20

【0116】

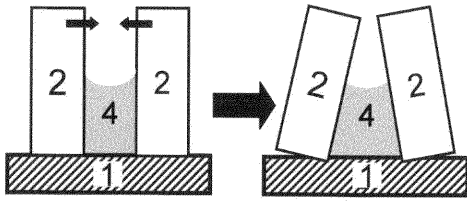
【実施例 3 (比較例)】

化学的すすぎ溶液中に、如何なる添加剤も含まない超純水を使用した以外は、実施例 1 を繰り返した。

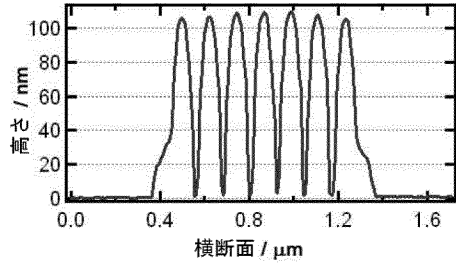
【0117】

図 4 は、如何なる添加剤も含まない超純水を使用することによるフォトレジスト現像処理の結果を示す。40 nm のフォトレジストライン - 幅寸法及び約 2.5 のアスペクト比を有する乾燥されたパターンニングされたフォトレジスト層は、実施例 1 及び 2 に従うすすぎと比較して、有意に増加したパターン崩壊を示した。

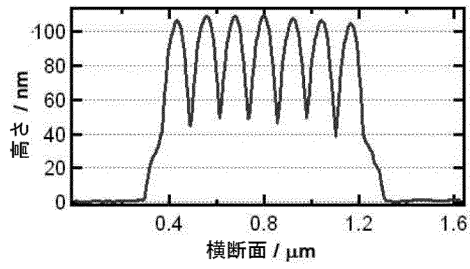
【図 1】



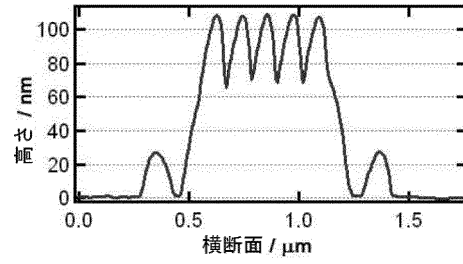
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 クリップ, アンドレアス
ドイツ、67245 ランプスハイム、フィクトリアリング 15
- (72)発明者 ホンチウク, アンドライ
ドイツ、67063 ルートヴィッヒスハーフェン、シュマーレ ガッセ 1
- (72)発明者 エター, ギュンター
ドイツ、67227 フランケンタール、ハンス - フォン - マレース - シュトラーセ 21
- (72)発明者 ビットナー, クリスティアン
ドイツ、64625 ベンスハイム、ニーダーヴァルトシュトラーセ 50

審査官 倉本 勝利

- (56)参考文献 特開平11-295902(JP, A)
特開2009-237169(JP, A)
特表2005-508400(JP, A)
米国特許出願公開第2005/0233922(US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42