

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-516859

(P2009-516859A)

(43) 公表日 平成21年4月23日 (2009.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/11 (2006.01)</b>	G03F 7/11 501	2H025
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	2H096
<b>G03F 7/38 (2006.01)</b>	G03F 7/38 501	
<b>G03F 7/32 (2006.01)</b>	G03F 7/32	
<b>G03F 7/40 (2006.01)</b>	G03F 7/40 521	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-540550 (P2008-540550)  
 (86) (22) 出願日 平成18年10月13日 (2006.10.13)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年5月12日 (2008.5.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/067371  
 (87) 国際公開番号 W02007/057263  
 (87) 国際公開日 平成19年5月24日 (2007.5.24)  
 (31) 優先権主張番号 11/284, 358  
 (32) 優先日 平成17年11月21日 (2005.11.21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531  
 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション  
 INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION  
 アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード  
 (74) 代理人 100108501  
 弁理士 上野 剛史  
 (74) 代理人 100112690  
 弁理士 太佐 種一  
 (74) 代理人 100091568  
 弁理士 市位 嘉宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 193 nm浸漬リソグラフィのための水でキャスト可能で水で剥離可能なトップコート

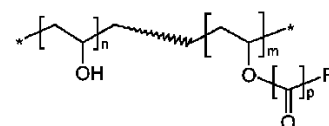
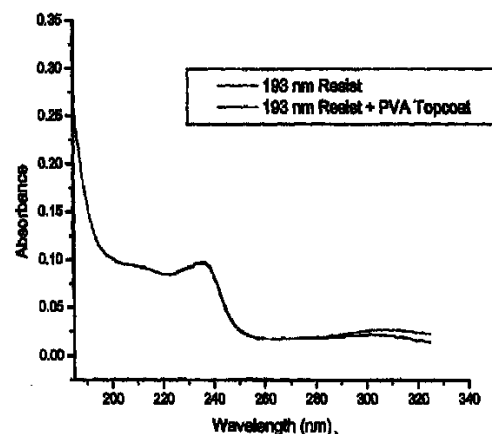
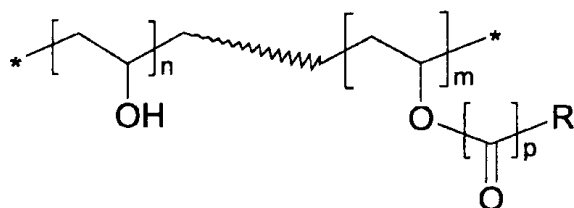
## (57) 【要約】

【課題】 193 nm浸漬リソグラフィのための水でキャスト可能で水で剥離可能なトップコートを提供する

【解決手段】 フォトリソグ材料の上に塗布するトップコート材料を開示する。トップコート材料は、約25

又はそれ以下の温度では水に僅かに可溶又は不溶であるが、約60 又はそれ以上の温度では水に可溶であるポリマーを含む。そのポリマーは、ポリビニルアルコールのモノマー単位と、ポリ酢酸ビニル又はポリビニルエーテルのモノマー単位とを含み、下図の構造を有する。

【化1】



式中、Rは脂肪族又は脂環式基であり、m及びnは独立

## 【特許請求の範囲】

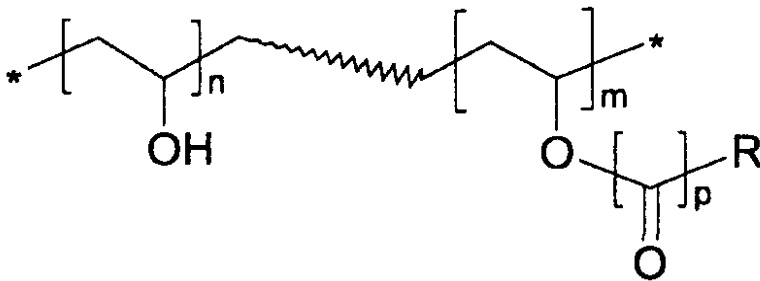
## 【請求項 1】

フォトレジスト材料の上に塗布するためのトップコート材料であって、25 又はそれ以下の温度では水に僅かに可溶又は不溶であるが、60 又はそれ以上の温度では水に可溶であるポリマーを含むトップコート材料。

## 【請求項 2】

前記ポリマーは、ポリビニルアルコールのモノマー単位と、ポリ酢酸ビニル又はポリビニルエーテルのモノマー単位とを含み、下図のポリマー構造を有し、

## 【化 1】



10

式中、R は脂肪族又は脂環式基であり、m 及び n は独立に、同じ又は異なる整数であり、p はゼロ又は 1 である、請求項 1 に記載のトップコート材料。

## 【請求項 3】

前記ポリマーは、前記下層のフォトレジスト材料に適切な露光用放射に対して、実質的に光学的に透明である、請求項 1 に記載のトップコート材料。

20

## 【請求項 4】

前記ポリマーは、1.2 から 1.8 までの範囲の屈折率を有する、請求項 1 に記載のトップコート材料。

## 【請求項 5】

前記ポリマーは、10 K ダルトンから 250 K ダルトンまでの範囲で調節可能な分子量を有する、請求項 1 に記載のトップコート材料。

## 【請求項 6】

基板上にパターン付けされた材料層を形成する方法であって、

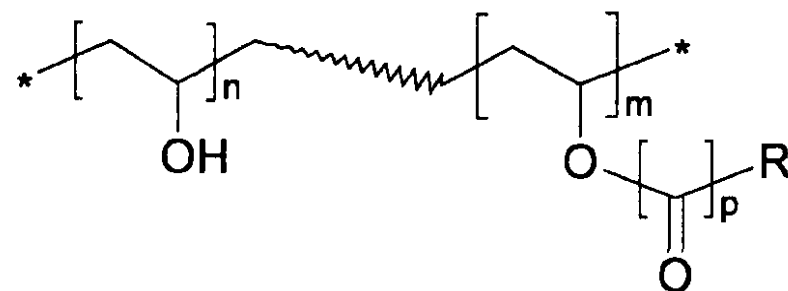
表面上に材料層を有する基板を準備するステップと、

前記基板上にフォトレジスト組成物を堆積させて、材料の上にフォトレジスト層を形成するステップと、

30

前記フォトレジスト層の上にトップコート材料を塗布してコーティングされた基板を形成するステップであって、前記トップコート材料はポリマーを含み、そのポリマーは、ポリビニルアルコールのモノマー単位と、ポリ酢酸ビニル又はポリビニルエーテルのモノマー単位とを含み、下図のポリマー構造を有し、

## 【化 2】



40

式中、R は脂肪族又は脂環式基であり、m 及び n は独立に、同じ又は異なる整数であり、p はゼロ又は 1 である、ステップと、

前記コーティングされた基板をパターン様式で画像形成用放射に露光するステップと、

50

前記コーティングされた基板を60 又はそれ以上の温度で水に接触させて、前記コーティングされた基板から前記トップコート材料を除去するステップと、

前記コーティングされた基板を塩基水溶液に接触させて、前記コーティングされた基板から前記フォトレジスト層の前記露光された部分を除去し、前記材料層上にパターン付けされたフォトレジスト層を形成するステップと、

前記フォトレジスト層の前記パターンを前記材料層に転写するステップとを含む方法。

【請求項7】

前記トップコート材料及び前記フォトレジスト層の部分は、前記レジスト層を60 又はそれ以上の温度で水と接触させることにより除去する、請求項6に記載の方法。

10

【請求項8】

前記材料層は、セラミック、誘電体、金属及び半導体層から成る群から選択される、請求項6に記載の方法。

【請求項9】

前記画像形成用放射は、193nm放射、157nm放射、又は248nm放射のうちの1つである、請求項6に記載の方法。

【請求項10】

前記コーティングされた基板をパターン様式で画像形成用放射に露光するステップの前に、前記コーティングされた基板に画像形成用媒体を塗布するステップをさらに含む、請求項6に記載の方法。

20

【請求項11】

前記画像形成用媒体は水である、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記画像形成用媒体は有機液体である、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記画像形成用媒体は脂環式炭化水素液体である、請求項10に記載の方法。

【請求項14】

前記フォトレジスト層の前記パターンは、前記パターン付けされたフォトレジスト層で覆われていない前記材料層の部分を除去することにより、前記材料層に転写される、請求項6に記載の方法。

30

【請求項15】

前記塩基水溶液は、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液である、請求項6に記載の方法。

【請求項16】

前記材料層の部分は、前記パターン付けされたフォトレジスト層により覆われていない領域における前記材料層をエッチングすることにより除去する、請求項14に記載の方法。

【請求項17】

前記材料層の部分は反応性イオン・エッチング法を用いて除去する、請求項14に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はトップコート材料及びリソグラフィ・プロセスにおける使用法に関する。より具体的には、本発明は、約25 又はそれ以下の温度において水に僅かに可溶又は不溶であるが、約60 又はそれ以上の温度では水に可溶であるポリマーを含むトップコート材料に向けられる。本発明のトップコート材料は、水などの液体が、露光ツールのレンズ固定具とフォトレジストでコーティングされたウェハとの間の露光用媒体として用いられる浸漬リソグラフィに対して特に有用である。本発明のトップコート材料はまた、水以外の浸漬媒体を用いる浸漬リソグラフィに対しても有用である。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

先進的な電子デバイス製造のためのより小さな構造体のプリントを推進し続けるには、より高解像度の光リソグラフィ・ツールの使用が必要である。浸漬リソグラフィは、現在の193nmフッ化アルゴン・ベースのテクノロジーを、所与の光学的開口数(NA)に対して焦点深度プロセス・ウィンドウを効果的に改善することにより、45nm臨界寸法(ハーフ・ピッチDRAM)にまで及びそれを越えて拡張する可能性を与える。そのプロセスは、露光ツールの最終段のレンズ素子とレジストでコーティングされた基板との間の間隙を超純水で充填することを必要とする。空気より高い屈折率を有する媒体を使用することは、開口数(NA)を大きくし、従ってより小さな構造をプリントすることを可能にする。非特許文献1を参照されたい。さらに非特許文献2及び非特許文献3を参照されたい。加えて、浸漬リソグラフィは、1.0より大きな開口数を有するレンズの設計を可能にするので、オプティカル・スキャナの改善された解像度をもたらす。非特許文献4を参照されたい。

10

## 【0003】

浸漬リソグラフィ法が直面している技術的課題の1つは、フォトレジスト成分と浸漬媒体の間の拡散である。即ち、浸漬リソグラフィ・プロセスの間に、フォトレジスト成分が浸漬媒体中に浸出し、浸漬媒体はフォトレジスト膜内に浸透する。このような拡散はフォトレジストの性能に対して有害であり、ひどいレンズ損傷又は4000万ドルのリソグラフィ・ツールの汚染を生じる可能性がある。トップコート材料は、フォトレジスト膜と露光用媒体の間の拡散を減らすか又は無くすことを目的として、フォトレジストの上に塗布することができる。

20

## 【0004】

伝統的に、トップコート材料はフォトリソグラフィにおいてフォトレジスト上の反射防止膜として用いられてきた。上面反射防止コーティング(TARC)材料は、露光中にフォトレジスト層内で起る多重干渉を防止することができる。その結果、フォトレジスト膜の厚さの変動により生じるフォトレジスト・パターンの幾何学的構造の臨界寸法(CD)の変動を最小にすることができる。トップコートの反射防止効果の利点を十分に生かすためには、トップコート材料の屈折率( $n_t$ )は、露光用媒体の屈折率( $n_m$ )と下層のフォトレジストの屈折率( $n_r$ )の積の平方根に凡そ等しいことが必要である。乾式リソグラフィにおけるように露光用媒体が空気である場合は、空気の屈折率がほぼ1であるので、トップコート材料の最適の屈折率( $n_t$ )は、下層のフォトレジストの屈折率( $n_r$ )の平方根に凡そ等しいことが必要である。

30

## 【0005】

処理を容易にするために、古典的なTARC材料は水と塩基水溶液現像液の両方に可溶であるように設計され、その結果、それらは水溶液から直接塗布することができ、その後現像段階の間に塩基水溶液現像液により除去することができる。

## 【0006】

最適屈折率及び溶解度に関するこれら2つの要件を満たす、多くのトップコート材料が開発されてきた。例えば、特許文献1及び特許文献2は、1.3~1.4の程度のほぼ理想的な屈折率を有する、ポリマー・バインダとフルオロカーボン化合物を含んだ水溶性TARC材料を開示している。特許文献3はまた、湿式プロセスで除去可能なTARC材料を開示している。特許文献4は、部分的にフッ素化した化合物を含む、やはり水溶性のTARCを開示している。特許文献5は、フォトレジストを露光するのに用いる露光用波長よりも、大きな最大吸収波長を有する光吸収性化合物を含んだTARC材料を開示している。このTARCはまた水溶性とすることができる。最後に特許文献6は、酸触媒レジスト組成物に対する保護膜として用いて、有機及び無機塩基の蒸気からの汚染を防ぐための保護材料を開示している。TARCとして明確には開示されていないが、この保護膜はまた水溶性とすることができる。

40

## 【0007】

50

193 nm浸漬リソグラフィの露光用媒体として水が第1世代の浸漬ツールで使用されているので、上述のような古典的な水溶性TARC材料はその方法のトップコートとして用いることはできない。現在193 nm浸漬リソグラフィ用に用いられている水に不溶な保護用トップコートは、塩基水溶液現像液又は有機剥離溶媒中で剥離される有機キャストイング溶媒を利用している。幾つかの有機キャストイング溶媒は引火性であり、従って半導体製造工業におけるような大規模生産には適さない。さらに、有機キャストイング溶媒を使用すると、トップコートとレジスト膜の混合が生じ、そのためフォトレジストの劣化が引き起こされる。さらに、これらの溶媒を使用することは、集積回路(IC)の製造に著しいプロセスの複雑さとコストを付け加える。現在入手可能な他の市販材料は、半導体製造ラインに適合しない溶媒を必要とするか、或いはフォトレジストのリソグラフィ性能に悪影響を及ぼす。従って、現在「乾式」リソグラフィに用いられている標準的な水キャスト可能なトップコートの加工技術を、水又は代りの浸漬流体を用いる193 nm浸漬リソグラフィ用に拡張することが非常に望まれる。

10

20

30

40

50

#### 【0008】

【特許文献1】米国特許第5,744,537号

【特許文献2】米国特許第6,057,080号

【特許文献3】米国特許第5,879,853号

【特許文献4】米国特許第5,595,861号

【特許文献5】米国特許第6,274,295号

【特許文献6】米国特許第5,240,812号

【特許文献7】米国特許第6,534,239号

【特許文献8】米国特許第6,635,401 B2号

【特許文献9】米国特許出願第10/665,553号(2003年9月16日出願)

【非特許文献1】「Technology Backgrounder: Immersion Lithography」、ICKnowledge.com出版、<http://www.icknowledge.com>、2003年5月28日。

【非特許文献2】L. Geppert、「Chip Making's Wet New World」、IEEE Spectrum、41巻、5号、2004年5月、pp. 29-33。

【非特許文献3】M. Slezak、「Exploring the needs and tradeoffs for immersion resist topcoating」、Solid State Technology、47巻、7号、2004年7月。

【非特許文献4】A. Hand、「Tricks With Water and Light: 193 nm Extension」、Semiconductor International、27巻、2号、2004年2月。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

従って、水によりキャスト可能、水により剥離可能、そしてフォトレジストに適合するトップコート材料の必要性が依然として存在する。理想的には、トップコート材料はまた、TARCとしても用いることができるように望ましい光学特性を有する。水で処理可能なトップコート材料を用いることは有機キャストイング溶媒の使用を回避し、簡単なレジスト処理法及び低製造コストをもたらす。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

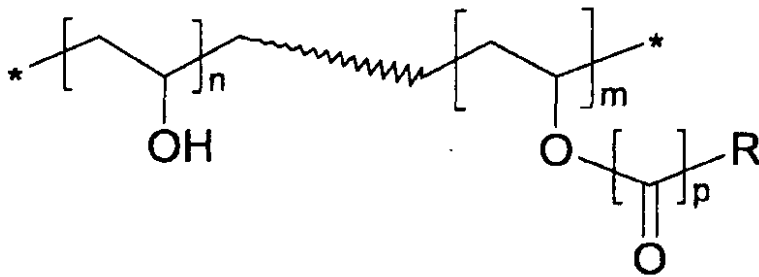
本発明のトップコート材料は、水によりキャスト可能で水により剥離可能であり、193 nm浸漬リソグラフィのために有用である。本発明のトップコート材料は、水以外の浸漬媒体を用いる浸漬リソグラフィにも有用である。そのような浸漬媒体には、炭化水素又は置換炭化水素を含む有機液体が含まれる。

#### 【0011】

それゆえに、本発明はフォトレジスト材料の上に塗布するためのトップコート材料に向けられる。本発明のトップコート材料は、約25℃又はそれ以下の温度では水に僅かに可溶又は不溶であるが、約60℃又はそれ以上の温度では水に可溶であるポリマーを含む。本発明のポリマーはポリビニルアルコールのモノマー単位と、ポリ酢酸ビニル又はポリビ

ニルエーテルのモノマー単位とを含み、下図のポリマー構造を有する。

【化 1】



10

式中、Rは脂肪族又は脂環式基であり、m及びnは独立に、同じ又は異なる整数であり、pはゼロ又は1である。

【0012】

別の態様において、本発明は基板の上にパターン付けされた材料層を形成する方法に向けられるが、その方法は、表面上に材料層を有する基板を準備するステップと、基板の上にフォトレジスト組成物を堆積させて材料の上にフォトレジスト層を形成するステップと、フォトレジスト層上に上記のトップコート材料を塗布してコーティングされた基板を形成するステップと、コーティングされた基板を画像形成用放射にパターン様式で露光するステップと、コーティングされた基板を約60℃又はそれ以上の温度で水に接触させてトップコート材料をコーティングされた基板から除去するステップと、コーティングされた基板を塩基水溶液に接触させてフォトレジスト層の露光部分を選択的にコーティングされた基板から除去し、材料層上にパターン付けされたフォトレジスト層を形成するステップと、フォトレジスト層のパターンを材料層に転写するステップとを含む。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、約25℃又はそれ以下の温度では水に僅かに可溶又は不溶であるが、約60℃又はそれ以上の温度では水に可溶であるポリマーを含むトップコート材料に向けられる。ポリマーは、ポリビニルアルコール部分と、ポリ酢酸ビニル又はポリビニルエーテル部分とを有する繰り返し単位を含む。ここで用いられる「僅かに可溶」という語句は、溶媒に1重量パーセント未満で0.1重量パーセントを上回るポリマーが溶解することを意味する。ここで用いられる「不溶」という用語は、「僅かに可溶」よりも小さな溶解度を意味する。ここで用いられる「可溶」という語句は、5重量パーセントを上回るポリマーが溶媒に溶けることを意味する。

30

【0014】

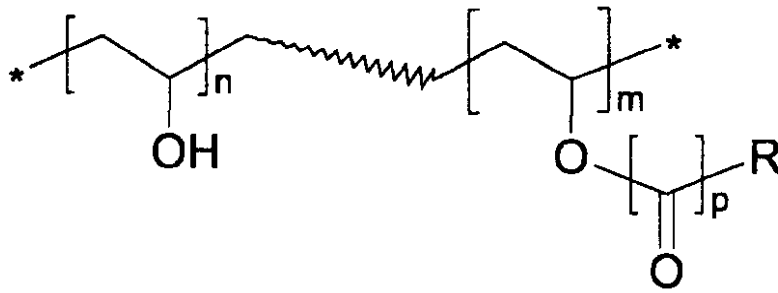
本発明のトップコートは、193nm浸漬リソグラフィに用いることができるように、約60℃又はそれ以上の温度では水に可溶であるが、室温においては水に僅かに可溶又は不溶であることが好ましい。「室温」は、約20℃から約25℃までの範囲の温度を意味する。さらに、本発明のトップコート材料は、TARCとして機能するように調節することができ、その結果、画像形成における改善されたプロセス制御を達成することができる。水を露光用媒体として用いる193nm浸漬リソグラフィに対して、TARC材料の最適の屈折率は約1.5から約1.7までである。

40

【0015】

本発明はまた、ポリビニルアルコールのモノマー単位と、ポリ酢酸ビニル又はポリビニルエーテルのモノマー単位とを含み、下図のポリマー構造を有するポリマーを含むトップコート材料に向けられる。

## 【化 2】



10

式中、Rは脂肪族又は脂環式基であり、m及びnは独立に、同じ又は異なる整数であり、pはゼロ又は1である。pがゼロであるとき、Rは共有結合により酸素原子に直接結合する。ここで用いられる「脂肪族」という用語は、鎖状に結合する炭素原子を有する炭化水素基を示す。ここで用いられる「脂環式」という用語は、環を含むが芳香族ではない炭化水素基を示す。ここで用いられる「炭化水素」という用語は、炭素と水素だけを含む有機化合物を示す。R基の典型的な例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、シクロブチル、ペンチル、シクロペンチル、及びヘキシルが含まれるが、それらに限定されない。Rは1個から6個までの炭素原子を有する脂肪族又は脂環式基であることが好ましい。

## 【0016】

20

上に示したポリマーは水への好都合な溶解度を有する。即ち、水に対するポリマーの溶解度は、ポリマー内に生じる水素結合の結果として減少し、ポリマーと水の水素結合の結果として増加する。従って、ポリマーの性能は、分子量及び骨格組成により調節することができる。より具体的には、より大きなポリマー分子量はより低い溶解度をもたらす、より大きなエステル化度はより高い溶解度をもたらす。さらに、分子量及び骨格組成に応じて、上に示したポリマーは室温において水に僅かに可溶又は不溶となるが、約60又はそれ以上の温度などの高温においては高度に可溶となる。得られるポリマー溶液は室温で安定であることが好ましい。「安定」は、溶液を室温に放置しているときに高分子が溶液から析出しないことを意味する。上記のポリマーの溶解度特性及び透水性は当技術分野では周知のことであり、この型のポリマーの溶解度特性及び透水性はポリマー組成を変更すること、ポリマー分子量を調節すること、及び架橋剤を用いることにより「調節」することができることは当業者には理解される。

30

## 【0017】

本発明のトップコート材料は、約20nmから約100nmまで、好ましくは約50nmから約80nmまでの厚さを有するようにコーティングされる。上記のポリマーは熱水に可溶であるので、トップコート材料はレジスト現像ステップ中に熱水で剥離することができる。「熱水」は約60又はそれ以上の温度を有する水を意味する。トップコート材料は、標準的な現像時間内で熱水により完全に剥離できることが好ましい。

## 【0018】

さらに、上記のポリマーは、下層のフォトレジスト材料のための適切な露光用放射に対して実質的に透明であり、フォトレジスト材料のパターン付けを可能にすることが好ましい。コーティングに用いるためには、本発明のポリマーは193nmにおいて実質的に透明であることが非常に好ましい。

40

## 【0019】

上記のポリマーは、約1.2から約1.8までの範囲の屈折率を有することが好ましい。水を露光用媒体として用いる193nm浸漬リソグラフィに対して、ポリマーの屈折率は約1.5から約1.7までの範囲にあることが非常に好ましい。

## 【0020】

本発明のポリマーはまた、固体含有量が高く適切な粘性率を有するスピン・キャスト可能な溶液の形成を可能にするように、約10Kダルトンから約250Kダルトンまでの範

50

囲で調節可能なポリマー分子量を有することが好ましい。コーティング膜の機械的耐久性  
はポリマー分子量の増加によって向上するので、コーティング膜に用いるポリマーは約 8  
0 K ダルトンから約 2 0 0 K ダルトンまでの大きなポリマー分子量を有することが特に好  
ましい。またモノマーを加えて、向上した機械的耐久性を有するコポリマー材料を調製  
すること、及びコーティング膜の屈折率を調節することができる。そのようなモノマー  
単位の例には、アクリル酸脂肪族又は脂環式エステル、及び脂肪族又は脂環式ビニルエー  
テル、例えば、酢酸ビニル、ブチル酸ビニル、プロピオン酸ビニル、メチルビニルエーテ  
ル、エチルビニルエーテル、及びハロゲン化ビニルなどが含まれるが、それらに限定され  
ない。

#### 【 0 0 2 1 】

1 つの例示的な実施形態において、トップコート・ポリマーは、非常に安価な市販のポ  
リマーである、9 8 . 4 - 9 9 . 8 % 加水分解のグレード 7 0 - 6 2 の Dupont Elvano 1 (登録商標) である。この Dupont Elvano 1 (登録商標) を、  
約 7 0 から約 1 0 0 までの温度の水に、1 - 1 0 % の固体含有量において攪拌しなが  
ら加えて混合物を形成した。得られた混合物を熱ろ過して透明な溶液を得たが、この溶液  
は室温で安定であった、即ち室温で放置してもポリマーの析出は起こらなかった。得られ  
た透明な溶液をシリコン基板に塗布してトップコート膜を形成したが、この膜は 1 3 0  
又はそれ以上の温度で塗付後ベークしたとき約 2 0 nm から 1 0 0 nm までの厚さを有し  
ていた。得られたトップコート膜は冷水、即ち室温の水に不溶であったが、6 0 又はそ  
れ以上の温度では水に可溶であった。グリオキサールなどの架橋剤を用いて、トップコ  
ート膜を不溶性にするのに必要な塗布後ベークの温度を低くし、トップコート膜と下層のレ  
ジスト膜との間の相互作用を最小にすることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

上記のトップコート膜の光学特性は浸漬用途に好適である。図 1 は、本願の唯一の図で  
あるが、1 9 3 nm フォトレジストと、上に PVA トップコートを有する 1 9 3 nm フォ  
トレジストとの両方の吸光度を示す。広範囲の波長に対して、1 9 3 nm フォトレジスト  
と、上に PVA トップコートを有する 1 9 3 nm フォトレジストとの両方の吸光度ほぼ同  
一であり、このトップコート膜が浸漬用途に用いるのに望ましい透明性を有することを示  
している

#### 【 0 0 2 3 】

本発明の別の態様において、トップコート材料は基板の上にパターン付けされた材料層  
を形成する方法において用いることができる。材料層は、例えば、セラミック、誘電体、  
金属又は半導体など、高性能集積回路デバイスおよび関連するチップ担体パッケージの製  
造に用いられるような材料とすることができる。そのような材料の多層も本明細書におい  
て考慮されている。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の方法においては、初めにフォトレジスト組成物を既知の手段により基板の上に  
堆積させて材料の上にフォトレジスト層を形成する。次に、フォトレジスト層を有する基  
板をベーク (塗布後ベーク、本明細書では以後「PAB」) してフォトレジスト組成物か  
らあらゆる溶媒を除去し、フォトレジスト層の密着性を向上させる。典型的な PAB ベー  
クの温度は約 8 0 から約 1 5 0 までである。典型的なフォトレジストの厚さは約 1 0  
0 nm から約 5 0 0 nm までである。引用により本明細書に組み入れられる特許文献 7、  
特許文献 8、及び特許文献 9 に開示されているレジスト組成物など、任意の適切なレジス  
ト組成物を用いることができる。

#### 【 0 0 2 5 】

次に、本発明のトップコート材料をフォトレジスト層の上に塗布して、コーティングさ  
れた基板を形成する。1 . 0 重量 % から 5 . 0 重量 % までのポリマー溶液に対して、2 -  
5 K R P M のスピン速度により 5 0 nm から 2 0 0 nm までの厚さのコーティング膜を  
生じることができる。1 2 5 mm ウェハに対して、投与体積は室温で 1 ミリリットルから  
1 0 ミリリットルまでの範囲にすることができる。次にコーティングされた基板をベーク

(塗布後ベーク)してトップコート材料から水を除去し、コーティング層の密着性を向上させる。典型的なソフトベークの温度は、約100 から約150 までである。典型的な塗布後ベークの時間は約60秒である。塗布後ベークの後、スピン・キャスト膜は、約25 又はそれ以下の温度で水に僅かに可溶又は不溶となる。次に、コーティングされた基板をパターン付けされたマスクを通して適切な光源に露光する。1つの例示的な実施形態において、画像形成用放射は193nm放射である。別の実施形態においては、画像形成用放射は157nm放射である。別の実施形態においては、画像形成用放射は248nm放射である。コーティングされた基板はまた、露光前に画像形成用媒体をコーティングされた基板に塗布する浸漬リソグラフィ法を用いて、それらの画像形成用放射に露光することができる。好ましい実施形態においては、画像形成用媒体は水である。別の実施形態において、画像形成用媒体は有機液体である。有機液体は炭化水素又は置換炭化水素であることが好ましい。有機液体は脂環式炭化水素であることが非常に好ましい。有機液体の典型的な例はシクロオクタンを含むが、それに限定されない。次に、露光された基板をベーク(露光後ベーク)してフォトレジスト及びコーティング層の密着性を向上させる。典型的な露光後ベークの温度は、フォトレジストの性質によって決められる。当業者であれば、過度の実験をせずに必要条件を確かめることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0026】

次いで、露光された基板を熱水、即ち60 又はそれ以上の温度の水に接触させて、トップコート材料をコーティングされた基板から除去する。次に、露光された基板を塩基水溶液(現像液)に接触させて、フォトレジスト層の露光された部分を除去する。好ましい塩基水溶液は、アルカリ性水溶液であり、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液がより好ましい。本発明の1つの実施形態においては、0.2Nの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いてフォトレジストの露光部分を除去する。塩基水溶液との接触により材料層上にパターン付けされたフォトレジスト層が形成される。

#### 【0027】

次に、フォトレジスト層のパターンを下層の基板上の材料層に転写する。典型的には、転写は反応性イオン・エッチング又は他のエッチング法により実施される。本発明の方法は、金属配線ライン、コンタクト又はビアのホール、絶縁区域(例えば、ダマシン・トレンチ又は浅いトレンチ分離)、キャパシタ構造体のためのトレンチなど、集積回路の設計に用いることができるパターン付けされた材料層構造体を作成するために用いることができる。

#### 【0028】

これらの(セラミック、誘電体、金属又は半導体)構造を作成するプロセスは、一般に、パターン付けすべき基板の材料層又は区域を準備するステップと、材料層又は区域の上にフォトレジストの層を塗布するステップと、フォトレジスト層の上にトップコート層を塗布するステップと、トップコート及びフォトレジスト層をパターン様式で放射に露光するステップと、露光されたレジストを露光後ベークするステップと、露光されたトップコート及びフォトレジストを現像液に接触させてパターンを現像するステップと、パターンの空白部分においてフォトレジスト層の下にある層をエッチングしてパターン付けされた材料層又は基板を形成するステップと、基板からあらゆる残留レジストを除去するステップとを含む。幾つかの場合には、ハード・マスクをフォトレジスト層の下に用いて、さらに下層の材料層又は区域へのパターンの転写を容易にすることができる。本発明はいずれの特定のリソグラフィ法又はデバイス構造体にも限定されないことを理解されたい。

#### 【実施例1】

#### 【0029】

通常の193nm反射防止層(AR40)でコーティングされたシリコン・ウェハを、市販のフォトレジスト(JSR ARF AR237J-27)でコーティングし、次いで130 で60秒間塗布後ベークを行った。

#### 【0030】

脱イオン水中の5重量%のポリ(ビニルアルコール)(99%加水分解、平均Mwが1

24,000-186,000) 溶液を塗布し、140 で60秒間の塗布後ベークの後、230nmのコーティング厚を得た。20 の水で水洗しても、ポリ(ビニルアルコール)コーティング膜の厚さの減損は起らなかった。ウェハを193nmステップ内で露光し、130 で60秒間露光後ベークを行った。ポリ(ビニルアルコール)のトップコート層を70 で60秒間の水処理により剥離した。最後に、画像形成されたウェハを0.26NのTMAH現像液で処理して露光されたレジストを現像した。ポリ(ビニルアルコール)のトップコートを有するフォトレジストに対するコントラスト曲線及び露光線量の要件は、トップコートを有しないレジストから得られたものと基本的に変わらなかった。

#### 【実施例2】

##### 【0031】

実施例1で説明したプロセスを用いたところ、JSR ARF AR414J-28は、ポリ(ビニルアルコール)トップコートを有するものとコントラスト曲線又は露光線量において殆ど又は全く変わらない基本的に同じ結果を与えた。

##### 【0032】

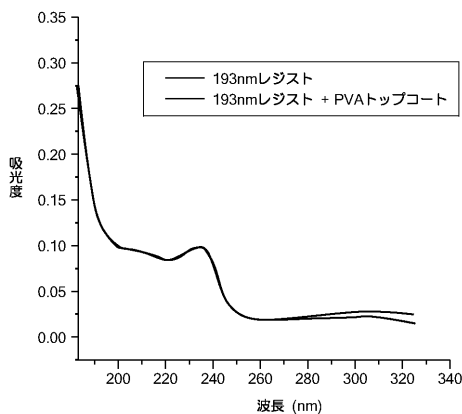
本発明は、その好ましい実施形態に関して具体的に示し説明したが、当業者は、形状における前述の及び他の変更を理解するであろう。そして本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく詳細を実施することができる。従って、本発明は、説明し例証した通りの形状及び細部には限定されず、添付の特許請求の範囲に含まれることが意図されている。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0033】

【図1】193nmフォトレジストと、上面にポリビニルアルコール(PVA)のトップコートを有する193nmフォトレジストとの両方の吸光度を示す、波長(nm)に対して吸光度をプロットしたグラフである。

#### 【図1】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/067371

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09D129/00 C09D131/04 G03F7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 352 630 A2 (HOECHST AG [DE]) 31 January 1990 (1990-01-31) claim 1	1
A	US 2005/239296 A1 (JUNG JAE-CHANG [KR]) 27 October 2005 (2005-10-27) claims 1,6,11	1,2,5,6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  20 December 2006		Date of mailing of the international search report  12/01/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Miao, Kathryn

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/067371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0352630	A2	31-01-1990	CA 1337677 C 05-12-1995
		DE 3825836 A1 08-02-1990	
		JP 2103051 A 16-04-1990	
		JP 2736124 B2 02-04-1998	
US 2005239296	A1	27-10-2005	CN 1690098 A 02-11-2005
		DE 102005002410 A1 17-11-2005	
		JP 2005316387 A 10-11-2005	
		KR 20050103788 A 01-11-2005	
		NL 1028255 C2 20-12-2005	
		NL 1028255 A1 31-10-2005	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100086243

弁理士 坂口 博

(72)発明者 ブロック、フィリップ、ジョー

アメリカ合衆国 9 4 0 8 6 カリフォルニア州 サニーベール カロライナ・アベニュー 7 5 7

(72)発明者 チャ、ジェニファー

アメリカ合衆国 9 4 5 8 7 カリフォルニア州 ユニオン・シティ デコト・ロード 1 5 0 1  
アパートメント 2 5 4

(72)発明者 ギル、ダリオ

アメリカ合衆国 1 0 5 7 0 ニューヨーク州 プレザントビル フォックスウッド・ドライブ  
2 8 ナンバー 6

(72)発明者 ラーソン、カール、エリック

アメリカ合衆国 9 5 1 2 3 カリフォルニア州 サン・ノゼ ラブリー・クリーク・コート 6  
5 1 3

(72)発明者 サンドバーグ、リンダ、カーリン

アメリカ合衆国 9 5 0 3 2 カリフォルニア州 ロス・ガトス ウィロー・ヒル・コート 3 0  
8

(72)発明者 ワルラフ、グレゴリー

アメリカ合衆国 9 5 0 3 7 カリフォルニア州 モーガン・ヒル デル・モンテ・アベニュー  
1 6 9 2 5 ナンバー 1 4 2

F ターム(参考) 2H025 AA16 AB16 AC04 AC08 DA02 DA03 FA01 FA12 FA17 FA41

2H096 AA25 DA10 EA05 FA01 FA05 GA09 HA23

## 【要約の続き】

に、同じ又は異なる整数であり、pはゼロ又は1である。このトップコート材料は、トップコート材料をフォトレジスト層の上に塗布するリソグラフィ・プロセスにおいて用いることができる。このトップコート材料は、水を画像形成用媒体として用いる浸漬リソグラフィ法において特に有用である。本発明のトップコート材料はまた、有機液体を浸漬液体として用いる浸漬リソグラフィ法においても有用である。

【選択図】 図1