

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月9日 (09.03.2006)

PCT

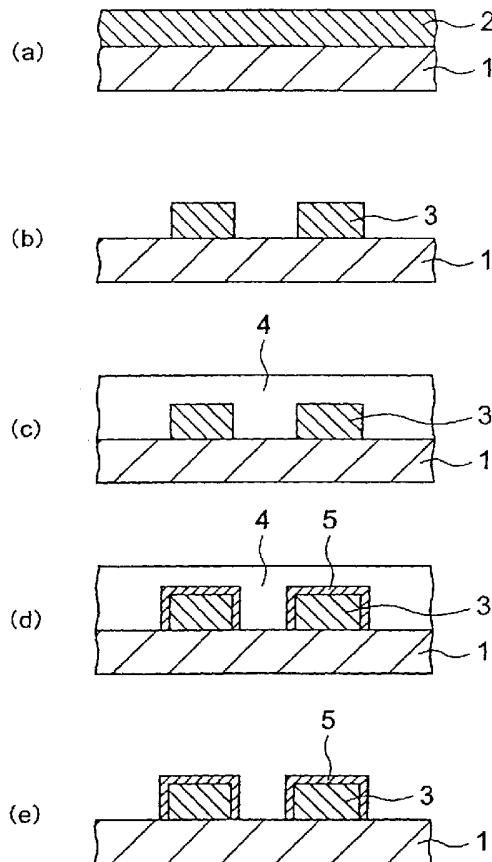
(10) 国際公開番号
WO 2006/025439 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03F 7/40, H01L 21/027
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015883
- (22) 国際出願日: 2005年8月31日 (31.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-252123 2004年8月31日 (31.08.2004) JP
特願2005-224050 2005年8月2日 (02.08.2005) JP
- (71) 出願人(オーストリア、ベルギー、ブルガリア、イスラエル、キプロス、チェコ、ドイツ、デンマーク、エストニア、スペイン、フィンランド、フランス、英国、ギリシャ、ハンガリー、アイルランド、アイスランド、イタリア、リトアニア、ルクセンブルグ、ラトヴィア、モナコ、オランダ、ポーランド、ポルトガル、ルーマニア、スウェーデン、スロヴェニア、スロバキア、トルコ、米国を除く全ての指定国について): AZ エレクトロニクスマテリアルズ株式会社 (AZ ELECTRONIC MATERIALS (JAPAN) K.K.) [JP/JP]; 〒1130021 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート Tokyo (JP).
- (71) 出願人(オーストリア、ベルギー、ブルガリア、イスラエル、キプロス、チェコ、ドイツ、デンマーク、エストニア、スペイン、フィンランド、フランス、英国、ギリシャ、ハンガリー、アイルランド、アイスランド、イタリア、リトアニア、ルクセンブルグ、ラトヴィア、モナコ、オランダ、ポーランド、ポルトガル、ルーマニア、スウェーデン、スロヴェニア、スロバキア、トルコについてのみ): AZ エレクトロニクスマテリアルズ USA コーポレーション (AZ ELECTRONIC MATERIALS USA)

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD FOR FINE PATTERN FORMATION

(54) 発明の名称: 微細パターン形成方法



(57) Abstract: A method for fine pattern formation, which can effectively microfabricate a resist pattern using a material for fine pattern formation, is provided. The method for fine pattern formation can suppress the thickness of a crosslinked film and does not cause development defects. A fine pattern is formed by a material for fine pattern formation, comprising a water-soluble resin, a water-soluble crosslinking agent, and a solvent comprising water or a mixed liquid composed of water and a water-soluble organic solvent, and an amine compound-containing developing solution. The amine compound-containing developing solution is preferably a primary amine compound such as polyallylamine, monomethanolamine, or monoethanolamine, a secondary amine compound such as dimethylamine, diethylamine, dimethanolamine, or diethanolamine, a tertiary amine compound such as trimethylamine, triethylamine, trimethanolamine, or triethanolamine, or a quaternary amine compounds such as tetramethylamine hydroxide.

(57) 要約: 微細パターン形成材料を用いて実効的にレジストパターンを微細化する微細パターン形成方法において、架橋膜膜厚を抑え、尚且つ現像欠陥がない微細パターン形成方法を提供する。水溶性樹脂、水溶性架橋剤、および、水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒を含有する微細パターン形成材料とアミン化合物含有現像液を用いて、微細パターンを形成させる。アミン化合物含有現像液は、ポリアリルアミン、モノメタノールアミン、モノエタノールアミン等の第1級アミン化合物、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン化合物、水酸化テトラメチルアミン等の第4級アミン化合物が好ましい。

WO 2006/025439 A1



CORP.) [US/US]; 08876 ニュージャージー州 サマーヴィルマイスター・アベニュー 70 New Jersey (US).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高橋 清久 (TAKA-HASHI, Kiyohisa) [JP/JP]; 〒4371412 静岡県掛川市千浜3330 AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社内 Shizuoka (JP). 高野 祐輔 (TAKANO, Yusuke) [JP/JP]; 〒4371412 静岡県掛川市千浜3330 AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, HR,

HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

微細パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体プロセスにおいて、レジストパターンを形成する際、既に形成されたレジストパターン間の分離サイズまたはパターン開口サイズを縮小することにより、より微細なパターンを形成することができると共に、アミン化合物含有現像液を使用することにより、これまで両立させることが困難であった、架橋膜膜厚を抑えながら現像欠陥がない、微細パターン形成を可能にした微細パターン形成材料を用いたパターン形成方法に関するものである。

背景技術

[0002] LSI等の半導体素子の製造や、LCDパネルの液晶表示面の作成、サーマルヘッド等の回路基盤の製造等を始めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うため、基板上にレジストパターンを形成させることができていている。このレジストパターンの形成においては、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線等の活性光線にて感光性樹脂組成物を選択的な照射により露光した後、現像処理を行う、いわゆるフォトリソグラフィー法が利用されている。このフォトリソグラフィー法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。

[0003] 近年、半導体デバイス等の高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化されてきており、これに対応すべくg線、i線、エキシマレーザー等の短波長光源を利用した露光装置が使用され、また露光の際に位相シフトマスク等を用いることも行われている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィー技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成させることは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトマスク等を用いる装置は高価である。このため、このような高価な装置を用いることなく、また従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、従来公知のパターン形成装置を用いてレジストパターンを形成させ、この形成されたレジストパターンを実効的に微細化する方法が鋭意研

究されてきた。

- [0004] そして、レジストパターンを実効的に微細化する方法の一つとして、公知の感光性樹脂組成物、例えば化学增幅型フォトレジストを用い、従来法によりパターン形成を行った後、形成されたレジストパターン上に水溶性樹脂を含む微細パターン形成材料からなる被覆層を施し、レジストを加熱および／または露光することにより、レジスト中に生成された酸あるいはレジスト中に存在する酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸によりレジスト近傍の被覆層を架橋、硬化させ、その後未架橋の被覆層を除去することにより最初に形成したレジストパターンを架橋膜で覆うことによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くし、レジストパターンの分離サイズあるいはホール開口サイズを縮小してレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成させる方法が提案されている（例えば、特許文献1～4参照）。
- [0005] 現在、レジストパターン上に微細パターン形成材料を塗布して被覆層を形成させ、加熱および／または露光処理を行った後、現像して、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成させる際、上記未架橋の被覆層を除去するために、専用現像液（例えば、特許文献5参照）や、水と水溶性有機溶媒の混合液からなる現像液が用いられている。また、現在リソグラフィー技術の進歩に伴いレジストパターンサイズが従来より小さくなっているために、微細パターン形成材料を用いてさらにパターンサイズを微細化する場合、架橋膜の膜厚を抑えたものの需要が高まっている。このような需要に応えるために水と水溶性有機溶媒からなる専用現像液、及び純水現像では、架橋膜の膜厚を抑えるために、微細パターン形成材料中の水溶性架橋剤の量を少なくしたり、架橋反応を行う際の温度を低くしたりすることが行われている。しかし、このような方法で架橋膜の膜厚を抑えようとすると架橋膜の架橋密度が低下し、現像欠陥が多発することがある。すなわち、従来の方法では架橋膜の膜厚を抑えながら、現像欠陥の発生を抑制することは困難であった。
- 特許文献1:特開平5-241348号公報
- 特許文献2:特開平6-250379号公報
- 特許文献3:特開平10-73927号公報

特許文献4:特開平11－204399号公報

特許文献5:特開2002－49161号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] したがって、本発明の目的は、従来の問題の改善された、即ち、形成される架橋膜の膜厚を抑えながら、現像欠陥の発生もなくした実使用上問題のない微細パターン形成方法を提供することである。
- [0007] 本発明の他の目的は、レジストパターン上に微細パターン形成材料を塗布してレジストパターン上に被覆層を形成させ、レジストパターンの加熱などにより発生した酸を被覆層に拡散させることによりレジストパターンの近傍に架橋層を形成させ、現像により未架橋の被覆層を除去する方法において、実使用上問題のないレジストパターンを形成することのできる微細パターン形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、鋭意、研究検討を行った結果、水溶性樹脂、水溶性架橋剤、および水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒とを含有する微細パターン形成材料において、アミン化合物含有現像液を使用して現像することにより架橋膜の膜厚を抑え、架橋膜の厚さが薄い場合であっても現像欠陥のない微細パターン形成を達成でき、現像液のアミン化合物濃度をコントロールすることにより架橋膜の膜厚を制御できることも見出して、本発明をなしたものである。
- [0009] すなわち、本発明による微細パターンの形成方法は、加熱により酸を供給することができる物質を含むレジストパターン上に微細パターン形成材料組成物を塗布して被覆層を形成させ、加熱によりレジストパターンから酸を拡散させ、前記被覆層の前記レジストパターンに接する部分において架橋反応を起こさせて前記被覆層に架橋膜を形成させ、前記被覆層の未架橋部分を現像液を用いて除去することにより現像する微細パターン形成方法において、前記微細パターン形成材料組成物が水溶性樹脂、水溶性架橋剤、および、水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒を含んでなり、前記被覆層の未架橋部分の除去をアミン化合物を含有する現像液を用いて行うことを特徴とするものである。

[0010] また、本発明による微細パターンは前記の方法により形成されるものである。

発明の効果

[0011] 本発明のアミン化合物含有現像液を用いた微細パターン形成方法により、微細パターン形成材料に含まれる水溶性架橋剤の量を少なくすることなく、かつ架橋反応時の加熱温度を低くすることなく、架橋膜の膜厚を抑え、尚且つ微細パターン形成材料由来の現像欠陥がない微細パターンを得ることができる。本発明の微細パターン形成方法により、半導体等の電子部品や三次元微細構造物製造のための微細加工において、露光波長の限界解像度以下のサイズパターンを、設計通りのデザインルールに従って、高精度、高スループット、安価に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]微細パターン形成材料を用いて、レジストパターンを太らせ、レジストパターン間のサイズを狭くし、実効的にレジストパターンの微細化を行う方法を説明する工程説明図である。

符号の説明

- [0013] 1 基板
- 2 フォトレジスト層
- 3 レジストパターン
- 4 微細パターン形成材料による被覆層
- 5 現像液不溶性の架橋膜

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

[0015] 本発明は、従来公知の微細パターン形成方法に改良を加え、形成される架橋膜の膜厚を抑え、現像欠陥をなくした微細パターン形成を可能にしたものである。本発明における微細パターン形成方法とは、加熱などにより酸を供給することができる物質を含むレジストパターン上に微細パターン形成材料組成物を塗布し、加熱などによりレジストパターンから酸を発生または拡散させ、被覆層のレジストパターンに接する部分において架橋反応を起こさせて被覆層に架橋膜を形成させ、未架橋部分を現像

液を用いて除去する方法をいう。以下、被覆層の未架橋部分を除去することを、フォトレジストを形成する際の現像と区別するために第2の現像という。従来公知の微細パターン形成技術は、例えば特許文献3に示されている。

- [0016] 本発明による微細パターン形成方法を説明すると以下の通りである。
- [0017] 本発明による微細パターン形成方法において、レジストパターンは、慣用のレジストパターンを用いることができる。したがって、レジストパターンを形成させるために用いられるフォトレジスト組成物、およびそれを用いたレジストの形成方法は従来公知のフォトレジスト組成物および従来公知のレジスト形成法のいずれのものであってもよい。なお、レジストパターンは、加熱により酸を微細パターン形成材料からなる被覆層に拡散、供給できるものであることが必要である。このような酸供給性レジストパターンを形成させることができるフォトレジストとしては、化学增幅ポジ型フォトレジストが好ましいものとして挙げられる。また、微細パターン形成材料によるレジストパターンへの被覆法は従来公知の方法の何れの方法も用いることができる。
- [0018] 上記のレジストパターンの形成において用いられる半導体基板は、ベアな半導体基板であってもよいが、必要に応じて表面にシリコン酸化膜やアルミニウム、モリブデン、クロムなどの金属膜、ITOなどの金属酸化膜、ポリシリコンなどのシリコン膜を有するシリコンなどの基板、或いは更にこれら基板上に、回路パターン或いは半導体素子などが形成された基板であってもよい。また、フォトレジスト組成物の塗布は、例えばスピンドルコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など従来公知の方法を用いることができる。露光光源としては、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーなどの遠紫外線、X線、電子線などが用いられる。更に、フォトレジスト膜の現像剤は、使用する化学增幅ポジ型フォトレジストを現像することのできるものであればいずれのものでもよく、通常水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液が用いられる。現像法は、パドル法、スプレー法など、従来フォトレジストを現像するために用いられている方法によればよい。
- [0019] 次に、このようにして準備されたレジストパターンに微細パターン形成材料組成物を塗布する。本発明において微細パターン形成材料組成物は、水溶性樹脂、水溶性架橋剤、および、水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒を含んでな

るものである。ここで、水溶性樹脂および水溶性架橋剤は、レジストパターンから拡散してくる酸により架橋反応して、架橋膜を形成できるものであれば任意のものを用いることができる。具体的には、水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリアクリル酸およびその誘導体等が挙げられ、水溶性架橋剤としては、メラミン誘導体、尿素誘導体、グアナミン誘導体、グリコールウリル、アルコキシアルキル化アミノ樹脂等が挙げられる。これらの成分は溶媒に溶解されて組成物とされるが、本発明において用いることができる溶媒は水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒である。一般に水を用いることが好ましいが、各種成分の溶解性を改良したり、塗布性を改良するなどの理由で水溶性有機溶媒を混合した混合溶媒を用いることもできる。この場合に用いることのできる水溶性有機溶媒としては、レジストパターンを溶解しないものであることが好ましい。また、水との混和性の観点から水に対し0.1重量%以上溶解する溶媒であることが好ましい。具体的には、イソプロピルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。

- [0020] 本発明に使用される微細パターン形成材料組成物において各成分の配合比は任意であるが、水又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒100重量部当たり、水溶性樹脂の含有量は一般に1~30重量部、好ましくは2~15重量部、水溶性架橋剤の含有量は一般に0.2~5重量部、好ましくは0.5~2重量部、である。
- [0021] 本発明において微細パターン形成材料組成物は、必要に応じて、アミン化合物を含んでなることができる。このようなアミン化合物としては、例えばメトキシカルボニル化ポリアリルアミン、エトキシカルボニル化ポリアリルアミン等のポリアリルアミン誘導体、グルコサミン誘導体等が挙げられる。微細パターン形成材料組成物がアミン化合物を含んでいる場合、このアミン化合物は現像の際に未架橋の被覆層の溶解を促進する作用を有するものと考えられる。本願発明による微細パターン形成方法においては現像欠陥が発生しにくいものであるが、微細パターン形成材料組成物がアミン化合物を含む場合、より顕著な効果が発現する。
- [0022] 本発明による方法において、微細パターン形成材料組成物がアミン化合物を含む場合には、その含有量は水又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒100重量部当たり

0. 1～5重量部であることが好ましく、0. 2～2重量部であることがより好ましい。

- [0023] 本発明において微細パターン形成材料組成物は、必要に応じて、界面活性剤をさらに含んでなることができる。このような界面活性剤は微細パターン形成材料組成物の塗布時の塗布性を改良するのに効果がある。用いることができる界面活性剤としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル等の非イオン性界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸等の陰イオン界面活性剤、ラウリルメチルアンモニウムクロライド等の陽イオン界面活性剤等が挙げられる。本発明による方法において、微細パターン形成材料組成物が界面活性剤を含む場合には、その含有量は水又は水と水溶性有機溶媒の混合溶媒100重量部当たり0. 01～0. 1重量部であることが好ましく、0. 03～0. 05重量部であることがより好ましい。
- [0024] 本発明による方法においては、前記の成分を含んでなる微細パターン形成材料組成物をレジストパターン上に塗布して被覆層を形成させる。このときの塗布方法は任意であり、慣用の方法、例えばスピンドルコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法などが挙げられる。被覆層の厚さはレジストパターン上に均一に塗布される限り特に限定されない。
- [0025] 微細パターン形成材料組成物が塗布されたレジストパターンは、必要に応じて加熱等により溶媒を除去した後、加熱される。この加熱によってレジストパターンから酸が被覆層に拡散して、被覆層のレジストパターンに隣接した部分が架橋され、硬化する。
- [0026] 加熱時間および加熱温度は、用いるレジストパターンの種類、微細パターン形成材料組成物の種類等、形成させようとする架橋膜の厚さなどに応じて任意に選択されるが、加熱時間を十分に長く、または加熱温度を十分に高くすることで現像欠陥を効果的に減少させることができる。一方、形成される架橋膜の膜厚を過度に厚くしないために、加熱時間および加熱温度を適当に選択するべきである。このような観点から、加熱の温度及び時間は、一般に90～130°C、好ましくは100～120°Cで、30～100秒、好ましくは50～80秒、である。
- [0027] 加熱により架橋膜が形成されたレジストパターンは、引き続き現像され、未架橋の被覆層が除去される(第2の現像)。

- [0028] 本発明による微細パターン形成方法において、この第2の現像工程に用いられる現像液はアミン化合物を含んでなる。本発明の微細パターン形成方法において、未架橋の被覆層を除去するための現像工程に使用することができるアミン化合物としては、例えば、ポリアリルアミン、モノメタノールアミン、モノエタノールアミン等の第1級アミン化合物、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン等の第2級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン等の第3級アミン化合物、水酸化テトラメチルアミン等の第4級アミン化合物等が好ましいものである。ここで、この現像液に含まれるアミン化合物は、微細パターン形成材料組成物中に含まれるアミン化合物とは異なるものであってもよい。
- [0029] また、この第2の現像液に含まれるアミン化合物の含有量は、第2の現像の現像条件や用いた微細パターン形成材料組成物に応じて適当に調整される。一般に、微細パターン形成材料組成物中の水溶性架橋剤の含有量が少ない場合、第2現像後の架橋膜の膜厚は減少し、多い場合には増加する。また、微細パターン形成材料組成物中の水溶性架橋剤の含有量が少ない場合に、第2現像液中のアミン化合物の含有量が過度に多いと、アミン化合物によって架橋膜まで溶解されることがあり、その結果フォトレジストに形成されたパターンが元のサイズよりも大きくなってしまうこともある。一方、第2現像液中のアミン化合物の含有量が少ないと、本発明の効果、すなわち現像欠陥の低減が達成されないことがある。また、微細パターン形成材料組成物中にアミン化合物が含まれる場合、第2現像液中のアミン化合物はより少ない量で本発明の効果を達成することができる。これらの観点から、アミン化合物含有現像液の濃度は現像液全体の重量を基準として、0.05%から2.5%が好ましく、より好ましくは0.1%から2.0%である。
- [0030] また、微細パターン形成材料組成物中のアミン化合物の、組成物中の溶媒の重量を基準とした含有率x(%)と第2現像液中のアミン化合物の第2現像液の重量を基準とした濃度y(%)とは、形成される架橋膜の膜厚および現像欠陥を両立させるために、
$$0.1 \leq x + y \leq 5$$
の関係を満たすことが好ましく、

$$0.2 \leq x+y \leq 2.5$$

の関係を満たすことが特に好ましい。

- [0031] この現像液に用いられる溶媒は、未架橋の被覆層を除去できるものであれば特に限定されないが、レジストパターンを溶解しないものであることが好ましい。具体的には、水、水溶性有機溶媒等が挙げられるが、水が特に好ましい。
- [0032] 本発明の方法において、第2現像の現像温度および現像時間は、形成させようとする架橋膜の膜厚、微細パターン形成材料組成物、第2現像液の種類等によって変化する。一般に現像時間が長い方が現像欠陥は減少する傾向があるが、スループットも考慮すると、現像条件は通常、15～30℃、好ましくは20～25℃で15～100秒、好ましくは45～90秒である。
- [0033] 本発明の微細パターン形成方法は、上記微細パターン形成材料と第2現像液としてアミン化合物含有現像液を用いることを除いて、従来公知の方法が用いることができる。
- [0034] 本発明の微細パターンの形成方法に用いることができるレジストパターンの形成法の一例を、図1(a)及び(b)を参照しつつ説明すると以下の通りである。まず、図1(a)に示されるように、半導体基板1などの被加工基板上に、化学增幅ポジ型感放射線性樹脂組成物を塗布し、必要に応じプリベーク(例えば、ピーク温度:70～150℃で1分程度)を行い、フォトレジスト層2を形成させる。次いで、図示されていないレチカル等フォトマスクを介して露光した後、必要に応じポストエクスポージャーベーク(PEB)(例えば、ピーク温度:50～150℃)を行い、現像し、更に、必要であれば現像後ベーク(例えば、ピーク温度:60～120℃)を行うことによって、図1(b)に示されるようなポジのレジストパターン3が形成される。
- [0035] さらに、このようにして得られたフォトレジストを用いて、レジストパターン上に酸で架橋された架橋膜を形成させ、これによってレジストパターン間の距離を狭くして、露光波長の限界解像度以下のパターンを形成する本発明の方法の一例を、図1(c)～(e)を参照しつつ説明すると以下の通りである。まず、図1(c)に示すように、化学增幅ポジ型フォトレジストにより形成されたレジストパターン3上に、本発明の微細パターン形成材料組成物を塗布し、必要に応じ、例えば、65～85℃で1分程度ベークして、

被覆層4を形成させる。次いでレジストパターン3から酸を被覆層4に拡散させるため、例えば90～130°Cで1分程度加熱が行われる。これによりレジストパターン3から酸が拡散し、図1(d)に示されるように、レジストパターンに隣接する被覆層4に架橋膜5が形成される。被覆層4をアミン化合物含有現像液で現像して(第2現像)、未架橋の被覆層を除去することにより、図1(e)に示されるように、架橋膜5により太らされたパターンが形成され、結果として、レジストパターン間が狭くなり、より微細化されたパターンが形成される。

- [0036] このように本発明による方法で形成された微細化されたパターンは、露光波長の限界解像度以下のパターンを有するものであり、半導体等の電子デバイス装置や三次元微細構造物製造のための微細加工等の微細なパターンを要求される電子素子に有効に利用されるものである。
- [0037] 以下の諸例は本発明をより詳細に説明するためのものであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038] 比較例1

(微細パターン形成材料の調製、及びパターン形成評価)

ポリビニルアセタール(アセチル化度:12mol%、アセタール化度:30mol%)10重量部と尿素誘導体(メキシメチルイミダゾリジノン)の水溶性架橋剤20重量部とメキシカルボニル化ポリアリルアミン(PAA-U50:商品名)(日東紡製)4重量部と界面活性剤であるアセチレノールEL(川研ファインケミカル社製)0.5重量部と、純水と水溶性有機溶媒であるイソプロピルアルコールとの混合溶媒(純水95重量部に対して、イソプロピルアルコール5重量部)1470重量部に溶かし、微細パターン形成材料組成物(組成物A)を調製した。次いで以下の「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」に付した。

[0039] (架橋膜膜厚の検査)

AZKrF-17B80(クラリアント社製、「AZ」は登録商標(以下同じ))を6インチのベア(Bare)なシリコンウェハ上にスピンドル塗布し、180°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、0.080 μm厚の反射防止膜を形成した。さらにAZDX5240P(クラリアント社製)をスピンドル塗布し、90°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークし

て、0. 585 μ m厚のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜を248. 4nmKrFエキシマレーザー光により、ハーフトーンマスクを介して選択的に露光し、120°Cで60秒間ダイレクトホットプレートにてポストエクスposure（PEB）した後、現像液としてAZ300MIF（クラリアント社製；2. 38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用い、60秒間パドル現像することにより、シリコンウェハ上に直径0. 220 μ mサイズのホールパターンを形成させた。このホールパターン上に、組成物Aを回転塗布し、85°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベークして、0. 350 μ mの膜を形成した。次いで、レジスト層と組成物Aとの界面での架橋反応を促進させるため、115°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにて加熱（ミキシングベーク）を行った後、純水で60秒間流水現像することにより、架橋膜の形成を行った。CD-SEM（日立ハイテクノロジーズ社製S9220）を使用し、架橋膜形成後のホールパターンの直径を測長し、初期ホール径との差を架橋膜の膜厚とした。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0040] (現像後の欠陥検査)

AZKrF-17B80（クラリアント社製）を8インチのベアなシリコンウェハ上にスピニ塗布し、180°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークし、0. 080 μ m厚の反射防止膜を形成させた。さらにAZDX5240P（クラリアント社製）をスピニ塗布し、90°Cで60秒間ダイレクトホットプレートによりベークして、0. 585 μ m厚のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜を248. 4nmKrFエキシマレーザー光により、バイナリーマスクを介して選択的に露光し、120°Cで60秒間ダイレクトホットプレートにてポストエクスposure（PEB）した後、現像液としてAZ300MIF（クラリアント社製；2. 38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用い、60秒間パドル現像することにより、シリコンウェハ上に直径0. 250 μ mサイズのホールパターンを形成させた。このホールパターン上に、組成物Aを回転塗布し、85°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにてベークして、0. 350 μ mの膜を形成した。次いで、レジスト層と組成物Aとの界面での架橋反応を促進させるため、115°Cで70秒間ダイレクトホットプレートにて加熱（ミキシングベーク）を行った後、純水で60秒間流水現像することにより、架橋膜の形成を行った。表面欠陥検査計（KLAテンコール社製、KLA-2115）を使用し、

現像後の欠陥検査測定を行った。現像後の欠陥数の評価は、現像後のホールパターンにプリッジなどが形成され、ホールパターンがきれいに抜けて現像されていない場合を現像後の欠陥とし、ウエハ上の全欠陥数を、現像後の欠陥数とした。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0041] 比較例2

(水溶性架橋剂量を減らした微細パターン形成材料の調製、及びパターン形成評価)

ポリビニルアセタール(アセチル化度:12mol%、アセタール化度:30mol%)100重量部と尿素誘導体(メキシメチルイミダゾリジノン)の水溶性架橋剤10重量部とメキシカルボニル化ポリアリルアミン(日東紡製)4重量部と界面活性剤であるアセチレノールEL(川研ケミカル社製)0.5重量部と、純水と水溶性有機溶媒であるイソプロピルアルコールとの混合溶媒(純水95重量部に対して、イソプロピルアルコール5重量部)1470重量部に溶かし、微細パターン形成材料(組成物B)を調製した。比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0042] 比較例3

(架橋反応温度を低くしたパターン形成評価)

組成物Aを用い、架橋反応工程時(ミキシングベイク)の温度を115°Cではなく90°Cにすることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0043] 実施例1

ポリビニルアセタール(アセチル化度:12mol%、アセタール化度:30mol%)100重量部と尿素誘導体(メキシメチルイミダゾリジノン)の水溶性架橋剤20重量部と界面活性剤であるアセチレノールEL(川研ケミカル社製)0.5重量部と、純水と水溶性有機溶媒であるイソプロピルアルコールとの混合溶媒(純水95重量部に対して、イソプロピルアルコール5重量部)1470重量部に溶かし、微細パターン形成材料(組成物C)を調製した。そして、組成物Cを用い、現像時に使用する溶液が純水に変えて0.5%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液であることを除き、比較例

1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0044] 実施例2

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて0. 05%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0045] 実施例3

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて0. 25%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0046] 実施例4

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて0. 5%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0047] 実施例5

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて1. 0%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0048] 実施例6

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて1. 5%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0049] 実施例7

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて2. 38%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0050] 実施例8

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて0. 5%ポリアリルアミン水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0051] 実施例9

組成物Aを用い、現像時に使用する溶液が純水に替えて0. 5%ジエチルアミン水溶液であることを除き、比較例1と同様にして、「架橋膜膜厚の検査」および「現像後の欠陥検査」を行った。得られた結果は表1に示す通りであった。

[0052] [表1]

表1 架橋膜膜厚の検査および現像後の欠陥検査

例	組成物	架橋反応時 温度(°C)	現像液	現像時間16秒		現像時間60秒	
				架橋膜厚 (nm)	現像欠陥数 (個)	架橋膜厚 (nm)	現像欠陥数 (個)
比較例1	A	1115	純水	1116	208	81	42
比較例2	B	1115	純水	86	240	58	118
比較例3	A	90	純水	83	375	50	158
実施例1	C	1115	0.5%TMAH	78	32	69	8
実施例2	A	1115	0.05%TMAH	90	150	75	30
実施例3	A	1115	0.25%TMAH	82	45	72	0
実施例4	A	1115	0.5%TMAH	77	28	68	0
実施例5	A	1115	1.0%TMAH	66	23	47	0
実施例6	A	1115	1.5%TMAH	50	20	25	0
実施例7	A	1115	2.38%TMAH	7	15	0	0
実施例8	A	1115	0.5%ポリアリルアミン	74	30	62	0
実施例9	A	1115	0.5%ジエチルアミン	77	29	64	0

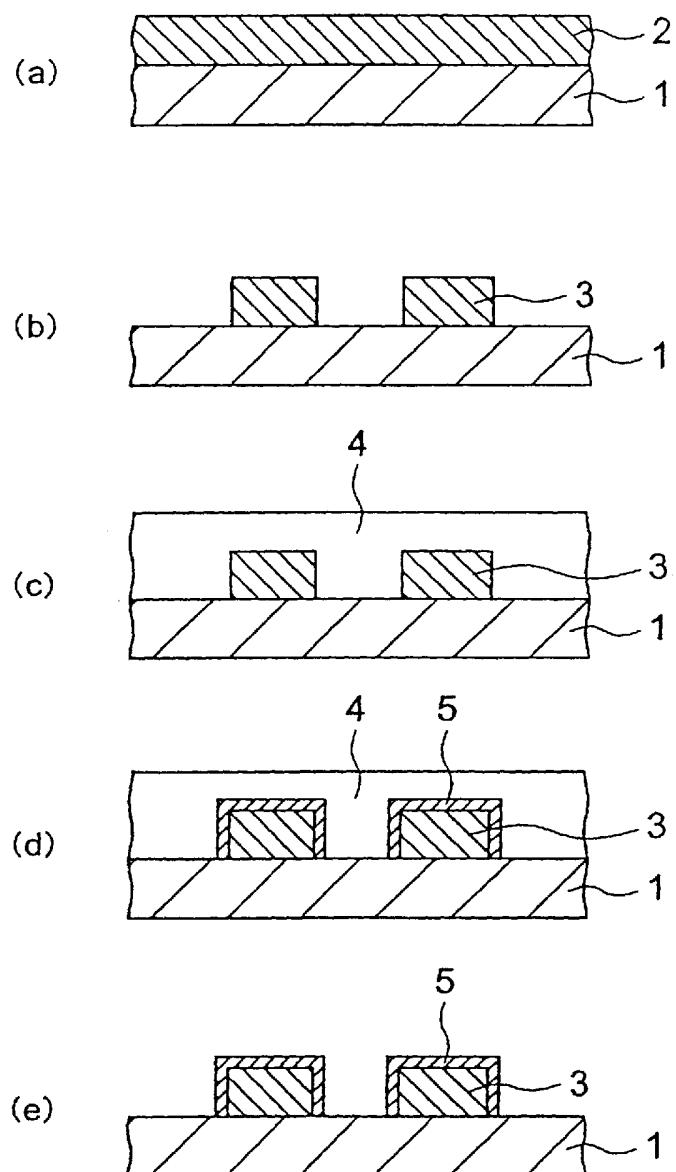
[0053] 表1から、現行の微細パターン形成材料組成物(組成物A)を用い、純水現像にて架橋膜膜厚を抑えた微細パターンを形成させる場合、架橋反応時の温度を低くすることによって架橋膜の膜厚を抑えることができるが、現像欠陥数は増加する欠点があることがわかる。また、微細パターン形成材料中に含まれる水溶性架橋剤の量を減らすこと、架橋反応時の温度を低くすることなく、架橋膜膜厚を抑えた微細パターンを形成させることができるとあるが、このような方法でも現像欠陥数は増加してしまう欠点がある。

一方、本願発明による実施例1の結果から、微細パターン形成材料中にアミン化合物が含まれていない場合でも現像欠陥は比較例に比べ減少していることがわかる。また、実施例2～7のようにアミン化合物含有現像液を用いて微細パターン形成材料の現像を行った場合、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の濃度により架橋膜膜厚がコントロールされ、架橋膜の膜厚を抑えながら、同時に現像欠陥の発生をも抑制した微細パターンの形成が可能になることがわかる。また、実施例8～9の結果から水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに、ポリアリルアミン水溶液、ジエチルアミン水溶液を用いても、架橋膜膜厚を抑えながら、尚且つ現像欠陥がない微細パターンの形成が可能になることがわかる。

請求の範囲

- [1] 加熱により酸を供給することができる物質を含むレジストパターン上に微細パターン形成材料組成物を塗布して被覆層を形成させ、加熱により前記レジストパターンから酸を拡散させ、前記被覆層の前記レジストパターンに接する部分において架橋反応を起こさせて前記被覆層に架橋膜を形成させ、前記被覆層の未架橋部分を現像液を用いて除去することにより現像する微細パターン形成方法において、前記微細パターン形成材料組成物が水溶性樹脂、水溶性架橋剤、および、水または水と水溶性有機溶媒との混合液からなる溶媒を含んでなり、前記被覆層の未架橋部分の除去をアミン化合物を含有する現像液を用いて行うことを特徴とする微細パターン形成方法。
- [2] 前記微細パターン形成材料組成物が、アミン化合物をさらに含んでなる、請求項1に記載の微細パターン形成方法。
- [3] 前記微細パターン形成材料組成物が、界面活性剤をさらに含んでなる、請求項1または2に記載の微細パターン形成方法。
- [4] 前記現像液が、第1級アミン化合物、第2級アミン化合物、第3級アミン化合物、第4級アミン化合物からなる群から選ばれる化合物の少なくとも1種類を含んでなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の微細パターン形成方法。
- [5] 前記現像液中のアミン化合物濃度が0.1～2.0%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の微細パターン形成方法。
- [6] 前記現像を15～30°Cで行う、請求項1～5に記載の微細パターン形成方法。
- [7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の微細パターン形成方法により形成されたことを特徴とするパターン。
- [8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の微細パターン形成方法を用いて製造されたことを特徴とする半導体素子。
- [9] 請求項1～6のいずれか1項に記載の微細パターン形成方法を用いて製造されたことを特徴とするLCDパネルの液晶表示面。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-19860 A (Clariant International Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), Full text & WO 2001/735 A1 & CN 1314931 A & EP 1152036 A1 & US 6555607 B1	1, 3-9 2
Y	JP 2004-77951 A (Fujitsu Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Full text; all drawings & CN 1477447 A & EP 1398671 A1 & US 2004/121259 A1	2
Y	JP 2004-61668 A (Fujitsu Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text; all drawings & CN 1490672 A & EP 1385059 A1 & US 2004/96780 A1	2

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 application or patent 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
15 September, 2005 (15.09.05)Date of mailing of the international search report
04 October, 2005 (04.10.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-316026 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 2003-107752 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Full text & CN 1396627 A & EP 1273974 A2 & US 2003/8968 A1	1-9
A	JP 2002-60641 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ G03F7/40, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ G03F7/40, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-19860 A (クラリアント インターナショナル リミテッド) 2001.01.23, 全文	1, 3-9
	& WO 2001/735 A1 & CN 1314931 A & EP 1152036 A1 & US 6555607 B1	2
Y	JP 2004-77951 A (富士通株式会社) 2004.03.11, 全文, 全図 & CN 1477447 A & EP 1398671 A1 & US 2004/121259 A1	2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15.09.2005	国際調査報告の発送日 04.10.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231 2H 3209

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 4 - 6 1 6 6 8 A (富士通株式会社) 2 0 0 4 . 0 2 . 2 6 , 全文, 全図 & CN 1 4 9 0 6 7 2 A & EP 1 3 8 5 0 5 9 A 1 & US 2 0 0 4 / 9 6 7 8 0 A 1	2
A	J P 2 0 0 3 - 3 1 6 0 2 6 A (東京応化工業株式会社) 2 0 0 3 . 1 1 . 0 6 , 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2 0 0 3 - 1 0 7 7 5 2 A (東京応化工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 4 . 0 9 , 全文 & CN 1 3 9 6 6 2 7 A & EP 1 2 7 3 9 7 4 A 2 & US 2 0 0 3 / 8 9 6 8 A 1	1-9
A	J P 2 0 0 2 - 6 0 6 4 1 A (信越化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 0 2 . 2 6 , 全文 (ファミリーなし)	1-9