

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-186432

(P2011-186432A)

(43) 公開日 平成23年9月22日(2011.9.22)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/039 (2006.01) G 0 3 F 7/039 G 0 1 2 H 1 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-279146 (P2010-279146)	(71) 出願人	591016862
(22) 出願日	平成22年12月15日 (2010.12.15)		ローム・アンド・ハース・エレクトロニク・マテリアルズ, エル. エル. シー,
(31) 優先権主張番号	61/286744		アメリカ合衆国、マサチューセッツ O 1
(32) 優先日	平成21年12月15日 (2009.12.15)		7 5 2、マールボロ、フォレスト・ストリート 4 5 5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110000589
			特許業務法人センダ国際特許事務所
		(72) 発明者	ゲルハルト・ポーラー
			アメリカ合衆国、マサチューセッツ州・O
			2 4 9 4、ニーダム、イーブリン・ロード・4 9
		F ターム (参考)	2H125 AF13P AF36P AH17 AJ14X AJ64X
			AJ65X AN57P AN83P BA05P BA26P
			CA12 CB09 CC03 CC15 CD08P
			CD38

(54) 【発明の名称】 フォトレジストおよびその使用方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】イオン注入リソグラフィ用途に特に有用な、S i 含有基を含む接着促進成分を含む新規のフォトレジストの提供。

【解決手段】本発明のフォトレジストは、S i 含有基を含む接着促進成分を含有するフォトレジストであり、これを用いることでS i O N、酸化ケイ素、窒化ケイ素および他の無機表面のような下地無機表面に対して良好な解像度、接着性を示し、イオン注入リソグラフィ用途に特に有用であり、サブ300nm、および200nm、例えば248nm、193nmおよびEUVをはじめとする短波長像形成に有用である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1 以上の Si 含有基を含む接着促進成分、樹脂、および光活性成分；を含む化学増幅ポジ型フォトリソレジスト組成物のレリーフ像を、半導体基体上にコーティングした半導体基体を提供し；並びに

イオンを前記基体に適用する；

ことを含む、イオン注入された半導体基体を提供する方法。

【請求項 2】

接着促進成分が有機物質であり、1000未満の分子量を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

フォトリソレジストが化学増幅ポジ型フォトリソレジストである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

接着促進成分が非ポリマーである、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

接着促進成分がポリマーである、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

樹脂、光活性成分、および接着促進成分；を含む化学増幅ポジ型フォトリソレジスト組成物のレリーフ像を、半導体ウェハ上にコーティングした半導体ウェハであって；

ドーパントイオンを適用した前記ウェハ；

を含むコーティングされた基体。

【請求項 7】

(a) 1 以上の Si 含有基を含む接着促進成分、樹脂、および光活性成分；を含むフォトリソレジストを基体上に適用し；並びに

(b) フォトリソレジスト塗膜層をパターン化された活性化放射線に露光する；

ことを含む、フォトリソレジストレリーフ像を形成する方法。

【請求項 8】

放射線が193nmである、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

フォトリソレジスト組成物が無機表面上に適用される、請求項7または8に記載の方法。

【請求項 10】

樹脂、光活性成分、並びに接着促進成分；を含むフォトリソレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、Si含有成分を含み、イオン注入リソグラフィ用途に特に有用な、新規のフォトリソレジストに関する。本発明のフォトリソレジストはSiON、酸化ケイ素、窒化ケイ素および他の無機表面のような下地無機表面に対して良好な接着性を示すことができる。

【背景技術】**【0002】**

フォトリソレジストは基体に像を移すために使用される感光膜である。フォトリソレジストの塗膜層が基体上に形成され、次いで、フォトリソレジスト層は、フォトマスクを通して活性化放射線源に露光される。

【0003】

イオン注入技術は、半導体ウェハをドーピングするために使用されてきた。このアプローチによって、イオンビーム注入装置は真空（低圧）チャンバー内でイオンビームを生じさせ、そのイオンがウェハに向けられ、ウェハに「注入」される。

【0004】

しかし、現在のイオン注入方法では顕著な問題が生じている。とりわけ、注入リソグラ

10

20

30

40

50

フィブプロトコルにおいては、フォトレジストは多くの場合有機下地層上に堆積されず、その代わりに無機層、例えば、酸化窒素化ケイ素 (SiON)、 SiO (酸化ケイ素) 層上に堆積され、そして他の無機物質、例えば、 Si_3N_4 コーティングが半導体デバイス製造に、例えば、エッチストップ層および無機反射防止層として使用されてきた。例えば、米国特許第 6, 124, 217 号; 第 6, 153, 504 号; および第 6, 245, 682 号を参照。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 6, 124, 217 号明細書

10

【特許文献 2】米国特許第 6, 153, 504 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6, 245, 682 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

SiON および他の無機基体層上での良好な解像度および接着性を提供する新規のフォトレジストシステムを有することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

ここで、本発明者は、接着促進成分、光酸不安定 (photoacid-labile) 基含有樹脂、並びに 1 種以上の光酸発生剤化合物を好ましくは含む、新規なフォトレジスト組成物を提供する。本発明の好ましいレジストは、サブ 300 nm、およびサブ 200 nm 波長、例えば、248 nm、193 nm および EUV をはじめとする短波長像形成に有用である。

20

【発明を実施するための形態】

【0008】

接着促進成分 (一般的に、本明細書においては、「接着促進成分」または「接着促進添加剤」と称される) は、好適に 1 以上の Si 原子を含む。

【0009】

特定の好ましい形態においては、本明細書において言及される接着促進成分または添加剤は、フォトレジスト組成物に組み込まれ、レジストの SiON または酸化ケイ素表面層への接着の認識できる増大を提供する化合物であることができる。接着の認識できる増大は、対照レジスト (同じ方法で処理された同じレジストであるが、接着促進成分を含まないレジスト) よりも増大した解像度によって示される。この増大した解像度は、候補の接着促進成分を含むレジスト (試験レジスト) および対照レジストの走査型電子顕微鏡写真 (SEM) の目視検査によって決定される。よって、何らかの所定のレジストシステムに好適な接着促進成分は実験的に容易に特定されうる。

30

【0010】

本発明のレジストにおいて使用するのに好適な接着促進成分は、 Si の他に、追加の基を好適に含むことができる。好ましい接着促進成分は炭素を含むことができ (すなわち、この成分が有機物質である)、比較的小さい分子量、例えば、約 5000 未満、好適には約 4000 または 3000 未満であることができ、また好適には、約 2000 または 1000 未満の分子量、またはさらには約 800、700、600、500、400、300、250、200、150 もしくは 100 未満の分子量であることができる。本発明のレジストにおいて使用するための接着促進成分は、好適には、ポリマーまたは非ポリマー (すなわち、非ポリマー群は複数の繰り返し単位を含まない) であることができる。

40

【0011】

好ましい接着促進成分は、1 以上のヘテロ原子 (N 、 O および / または S) を含む他の基、エポキシのような反応性基も含むことができる。例えば、エポキシの他に、接着促進成分は窒素含有部分、例えば、環式窒素基を含む部分、例えば、1 ~ 3 個の窒素環原子を

50

有し、かつ4～約16の全環原子を有する非芳香族環基、例えば、場合によって置換されたアゾール、場合によってはテトラゾール、場合によって置換されたトリアゾール、場合によって置換されたイミダゾール、および場合によって置換されたベンゾトリアゾールなどを含むことができる。

【0012】

本発明の好ましいレジストは、248nm、193nmおよびEUVのようなサブ300nmおよびサブ200nmをはじめとする短波長で像形成されうる。

【0013】

本発明の特に好ましいフォトレジストは、本明細書において開示されるような接着促進成分、像形成有効量の1種以上の光酸発生剤化合物(PAG)、並びに以下の群から選択される樹脂を含む：

1) 248nmでの像形成に特に好適な、化学増幅ポジ型レジストを提供できる酸不安定基を含むフェノール樹脂。この種類の特に好ましい樹脂には以下のものが挙げられる：
i) ビニルフェノールおよびアクリル酸アルキルの重合単位を含むポリマー、このポリマーにおいては、重合されたアクリル酸アルキル単位は光酸の存在下でデブロッキング(deblocking)反応を受けうる。典型的には、光酸誘起デブロッキング反応を受けうるアクリル酸アルキルには、例えば、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、および光酸誘起反応を受けうる他の非環式アルキルおよび脂環式アクリラートが挙げられ、例えば、米国特許第6,042,997号および第5,492,793号(参照により本明細書に組み込まれる)におけるポリマーが挙げられる；
ii) ビニルフェノール、場合によって置換された(ただし、ヒドロキシまたはカルボキシ環置換基を含まない)ビニルフェニル(例えば、スチレン)、および上記ポリマーi)について記載されるデブロッキング基のもののようなアクリル酸アルキルの重合単位を含むポリマー、例えば、米国特許第6,042,997号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載されているポリマー；並びに、
iii) 光酸と反応しうるアセタールまたはケタール部分を含む繰り返し単位を含み、および場合によって芳香族繰り返し単位、例えば、フェニルもしくはフェノール性基などを含むポリマー；

2) 実質的にまたは完全にフェニルまたは他の芳香族基を含まない樹脂、これは193nmのようなサブ200nm波長での像形成に特に好適な化学増幅ポジ型レジストを提供できる。特に好ましいこの種類の樹脂には以下のものが挙げられる；
i) 場合によって置換されたノルボルネンのような、非芳香族環式オレフィン(環内二重結合)の重合単位を含むポリマー、例えば、米国特許第5,843,624号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載されているポリマー；
ii) アクリル酸アルキル単位、例えば、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸メチルアダマンチル、メタクリル酸メチルアダマンチル、および他の非環式アルキルおよび脂環式アクリラートを含むポリマー；例えば、米国特許第6,057,083号に記載されているポリマー。

【0014】

本発明のレジストは、別個のPAGの混合物、典型的には2または3種の異なるPAGの混合物、より典型的には、合計2種類の別個のPAGからなる混合物を含むこともできる。

【0015】

本発明は、サブ(sub)クォーターミクロン寸法以下の、例えば、サブ0.2またはサブ0.1ミクロン寸法の、高解像でパターン形成されたフォトレジスト像(例えば、本質的に垂直の側壁を有するパターン形成されたライン)を形成する方法をはじめとする、本発明のフォトレジストのレリーフ像を形成する方法も提供する。

【0016】

本発明は、本発明のフォトレジストおよびレリーフ像を基体上にコーティングした、マイクロエレクトロニクスウェハのような基体を含む製造物品をさらに含む。本発明はマイクロエレクトロニクスウェハおよび他の物品を製造する方法も含む。

【 0 0 1 7 】

さらに、論じられるように、好ましい形態においては、本発明は、知られているイオン注入処理を提供した。このプロセスは、マスクとして機能する開示されるような有機フォトレジストを基体上に有する基体（例えば、半導体ウェハ）の表面にドーパントイオン（例えば、第Ⅲ族および／またはⅤ族イオン、例えば、ホウ素、ヒ素、リンなど）を注入することを含みうる。イオン化可能なソースからのイオンのプラズマおよび減圧を提供する反応チャンバー内に、レジストでマスクされた基体が配置されうる。これらのイオンは、基体に注入されるときに電氣的に活性な、言及されたようなドーパントを含む。ドーパントイオンを選択的に注入するために、反応チャンバー内に（導電性チャンバー壁を通すなどで）電圧が適用されうる。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の他の形態が以下に開示される。

上述のように、ここで、本発明者は、本明細書において開示されるような、１）光酸不安定基を好適に含むことができる樹脂成分；２）１種以上の光酸発生剤化合物；および３）接着促進成分；を好適に含む新規のフォトレジストを提供する。本発明の好ましいフォトレジストはポジ型レジストであり、特に化学増幅型レジストである。本発明は、ネガ型フォトレジストも含み、この場合、このレジストは、本明細書において開示されるように、樹脂、架橋機能および接着促進成分を含むことができる。

【 0 0 1 9 】

本発明のレジストにおいて使用するのに特に好ましい接着促進化合物は、１以上のシランアルコキシ部分、例えば、 Si 、１以上の酸素、例えば、１～３個の酸素、および１～２０個の炭素を含む基、例えば、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ などを含むことができる。

20

【 0 0 2 0 】

接着促進成分の他の好ましい基には、シアノ、ハロゲン化基、例えば、フッ素化フェニルをはじめとするハロゲン化炭素環式アリール（例えば、フェニル）、並びに、ハロゲン化 C_{1-20} アルキル、例えば、フルオロアルキルが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

本発明のレジストにおいて使用するのに特に好ましいのは、１）１以上の Si 基（１以上のシランアルコキシ部分など）、並びに２）１以上のエポキシ基；を含む接着促進化合物である。

30

【 0 0 2 2 】

ある実施形態においては、接着促進化合物は１以上のエポキシ基を含むことができ、 Si 含有基が存在しない。このようなエポキシ含有成分は好ましくは、１以上のエーテル基と共に存在することができる。

【 0 0 2 3 】

上述のように、レジスト接着促進成分は、好適にそして多くの場合好ましくは、非ポリマーである場合があり、すなわち、複数の繰り返し単位を含まない場合がある。

40

【 0 0 2 4 】

別の形態においては、接着促進添加剤は好適にはポリマーであることができ、例えば、エポキシ基などを有する複数の繰り返し単位を含むことができる。本発明のこの形態においては、接着促進添加剤は好適には比較的大きな分子量、例えば、１，０００または１，５００ダルトンを超える分子量を有することができる。しかし、このようなポリマー添加剤は、好ましくは、約３，０００、４，０００、５，０００または１０，０００ダルトンを超える重量平均分子量を有しない場合がある。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、接着促進成分はフォトレジスト組成物中で安定であり、レジストのリソグラフィック処理を妨げないことができる。すなわち、この添加剤成分は、好ましくは、レ

50

ジストの早すぎる分解を促進せず（すなわち、低減された貯蔵寿命）またはリソグラフィック処理条件を変えることを必要としない。

【 0 0 2 6 】

接着促進添加剤は、典型的には、他のレジスト成分、例えば、光酸不安定またはデブロッキング樹脂、光酸発生剤、塩基性添加剤、界面活性剤／レベラー、可塑剤および／または溶媒とはさらに別個の樹脂成分であることができる。よって、少なくとも特定の形態においては、レジストにおける使用に好適な接着促進添加剤は、フォトリソレジスト露光工程の結果としてデブロッキング反応を受ける光酸不安定エステルまたはアセタール基のような光酸不安定部分を含まなくても良い。

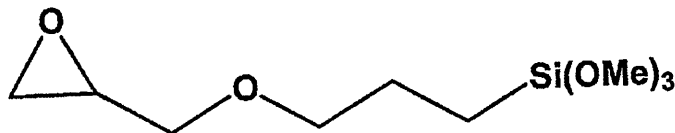
【 0 0 2 7 】

接着促進添加剤はレジスト組成物に他の機能を提供することができ、例えば、固体成分の溶解力を提供または増大させることができる。しかし、他の揮発性溶媒とは異なり、露光前熱処理の後で、接着促進添加剤は有効量でレジスト層内に留まることができ、例えば、好ましくは、液体レジスト組成物中に配合される接着促進添加剤の量の少なくとも約 10、20、30、40、または 50 モルパーセントは露光前熱処理の後でレジスト組成物中に留まることができる。典型的には、効果的な結果を達成するために、何らかの熱処理の後で、接着促進添加剤の少量だけがレジスト塗膜層内に留まる必要があり、例えば、接着促進添加剤は、揮発性溶媒除去後のレジスト層の全物質の約 0.05 または 0.1 重量パーセントから約 5 重量パーセントの量で好適に存在することができる。

【 0 0 2 8 】

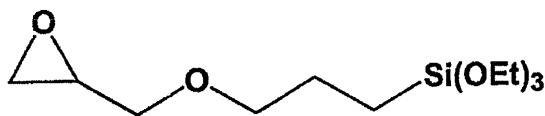
本発明のフォトリソレジストにおいて使用するのに特に好ましい接着促進物質には、以下のものが挙げられる（化合物名は構造のすぐ下に示される）：

【 化 1 】



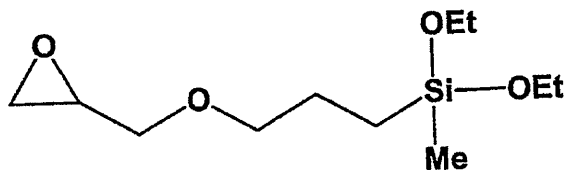
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

【 化 2 】



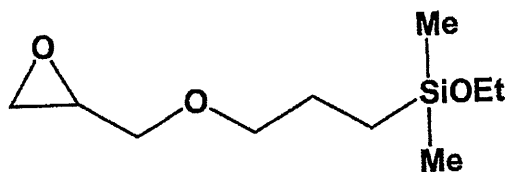
3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

【 化 3 】



3-グリシドキシプロピル(メチル)ジエトキシシラン

【化 4】



3-グリシドキシプロピル (ジメチル) エトキシシラン

【化 5】



n-ブチルトリメトキシシラン

10

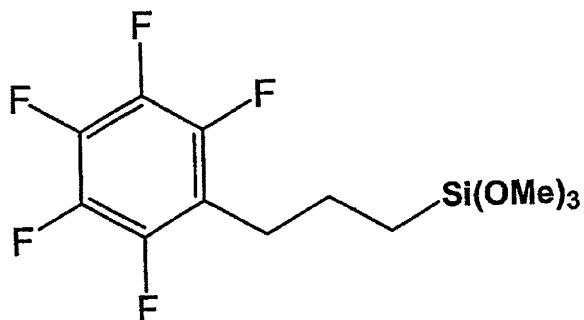
【化 6】



n-オクチルトリメトキシシラン

20

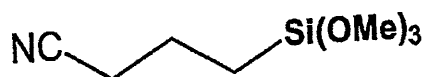
【化 7】



ペンタフルオロフェニルチルトリメトキシシラン

30

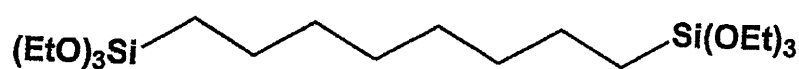
【化 8】



3-シアノプロピルトリメトキシシラン

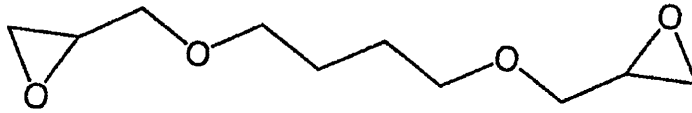
40

【化 9】



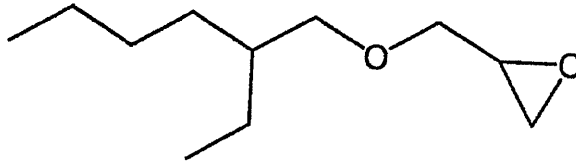
1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン

【化 1 0】



ブタンジオールジグリシジルエーテル

【化 1 1】



エチルヘキシルグリシジルエーテル

【0029】

本明細書において示されるように、レジストの成分の様々な置換基が場合によって置換されうる。置換部分は1以上の利用可能な位置において、例えば、F、Cl、Brおよび/またはIのようなハロゲン、ニトロ、シアノ、スルホノ、アルキル、例えば、 C_{1-16} アルキル(C_{1-8} アルキルが好ましい)、ハロアルキル、例えば、フルオロアルキル(例えば、トリフルオロメチル)およびペルハロアルキル、例えば、ペルフルオロ C_{1-4} アルキル、アルコキシ、例えば、1以上の酸素結合を有する C_{1-16} アルコキシ(C_{1-8} アルコキシが好ましい)、アルケニル、例えば、 C_{2-12} アルケニル(C_{2-8} アルケニルが好ましい)、アルケニル、例えば、 C_{2-12} アルケニル(C_{2-8} アルケニルが好ましい)、アリール、例えば、フェニルまたはナフチル、並びに置換アリール、例えば、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルキニルおよび/またはアルキル置換アリール(好ましくは、対応する基についての上記炭素原子数を有する)によって、好適に置換される。好ましい置換アリール基には、置換フェニル、アントラセニルおよびナフチルが挙げられる。

【0030】

本発明のフォトレジストは典型的には、樹脂バインダーおよび光活性成分および接着促進成分を含む。例えば、好ましいのは、極性官能基、例えば、ヒドロキシルまたはカルボキシラートを含む樹脂バインダーである。好ましくは、樹脂バインダーはレジスト組成物中で、レジストをアルカリ水溶液で現像可能にするのに十分な量で使用される。

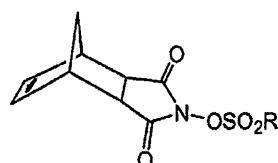
【0031】

多くの実施形態において、化学増幅ポジ型レジストが好ましい。このようなレジスト組成物の多くは、例えば、米国特許第4,968,581号;第4,883,740号;第4,810,613号;および第4,491,628号;並びに、カナダ国特許出願公開第2,001,384号に記載されている。

【0032】

本発明において使用するためのフォトレジストは、活性化放射線への露光の際にレジストの塗膜層に潜像を生じさせるのに十分な量で好適に使用される光活性成分、特に1種以上の光酸発生剤(すなわち、PAG)も含む。193nmおよび248nm像形成での像形成に好ましいPAGには、下記式の化合物のようなイミドスルホナートが挙げられる:

【化 1 2】



式中、Rはカンフル、アダマンタン、アルキル(例えば、 C_{1-12} アルキル)およびフ

ルオロアルキル、例えば、フルオロ (C_{1-18} アルキル)、例えば、 RCF_2- (R は場合によって置換されたアダマンチルである) である。

【0033】

他の既知の PAG も本発明のレジストにおいて使用されうる。特に 193 nm での像形成のためには、向上した透明性を提供するために、上記イミドスルホナートのような、芳香族基を含まない PAG が概して好ましい。

【0034】

本フォトレジストにおいて使用するのに好適な他の光酸発生剤には、例えば、オニウム塩、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、(*p*-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリ
 ス(*p*-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、
 トリフェニルスルホニウム *p*-トルエンスルホナート；ニトロベンジル誘導体、例えば、
 2-ニトロベンジル *p*-トルエンスルホナート、2, 6-ジニトロベンジル *p*-トルエン
 スルホナート、および 2, 4-ジニトロベンジル *p*-トルエンスルホナート；スルホン酸
 エステル、例えば、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2,
 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、および 1, 2, 3-トリ
 ス(*p*-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン；ジアゾメタン誘導体、例えば、ビス(ベン
 ゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン；グリ
 オキシム誘導体、例えば、ビス-*O*-(*p*-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオ
 キシム、およびビス-*O*-(*n*-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム；*N*-
 ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体、例えば、*N*-ヒドロキシスクシン
 イミドメタンスルホン酸エステル、*N*-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンス
 ルホン酸エステル；並びに、ハロゲン含有トリアジン化合物、例えば、2-(4-メトキ
 シフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、および 2-
 (4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリア
 ジンが挙げられる。このような PAG の 1 種以上が使用されてよい。

【0035】

本発明に従って使用されるフォトレジストの好ましい任意の添加剤は追加塩基、特にテ
 トラメチルアンモニウムヒドロキシド($TBAH$)またはテトラメチルアンモニウムラク
 タートであり、これは現像されたレジストレリーフ像の解像度を向上させることができる
 。 193 nm で像形成されるレジストについては、好ましい追加塩基はテトラメチルアン
 モニウムヒドロキシドの乳酸塩、並びに様々な他のアミン、例えば、トリイソプロパノール、
 ジアザビスクロウンデセンまたはジアザビスクロノネンである。追加塩基は比較的少
 量で、例えば、全固形分に対して約 0.03 ~ 5 重量パーセントで好適に使用される。

【0036】

本発明に従って使用されるフォトレジストは他の任意の物質も含むことができる。例え
 ば、他の任意の添加剤には、抗ストリエーション剤(*anti-striation agent*)、可塑剤、速度向上剤などが挙げられる。比較的高濃度、例えば、レジスト
 の乾燥成分の合計重量の約 5 ~ 30 重量パーセントの量で存在することができる充填剤お
 よび染料を除いて、このような任意の添加剤は、典型的には、フォトレジスト組成物中に
 低濃度で存在する。

【0037】

本発明に従って使用されるフォトレジストは、概して以下の既知の手順に従って製造さ
 れる。例えば、本発明のレジストは、フォトレジストの成分を好適な溶媒に溶解すること
 によりコーティング組成物として製造されることができ、この好適な溶媒には、例えば、
 グリコールエーテル、例えば、2-メトキシエチルエーテル(ジグリム)、エチレング
 リコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル；プロピレング
 リコールモノメチルエーテルアセタート；乳酸エステル、例えば、乳酸エチルまたは乳酸
 メチル、乳酸エチルが好ましい；プロピオン酸エステル、特にプロピオン酸メチル、プロ
 ピオン酸エチルおよびエチルエトキシプロピオナート；セロソルブエステル、例えば、メ

10

20

30

40

50

チルセロソルブアセタート；芳香族炭化水素、例えば、トルエンもしくはキシレン；またはケトン、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンおよび2-ヘプタノンが挙げられる。フォトレジストの固形分量は、典型的には、フォトレジスト組成物の全重量の5～35重量パーセントで変化する。このような溶媒のブレンドも好適である。

【0038】

液体フォトレジスト組成物は、例えば、スピニング、ディッピング、ローラーコーティングまたは他の従来のコーティング技術によって基体に適用されうる。スピニングの場合には、コーティング溶液の固形分量は、使用される具体的なスピニング装置、溶液の粘度、スピナーの速度およびスピニングが可能な時間量に基づいて、所望のフィルム厚みを提供するように調節されうる。

10

【0039】

本発明に従って使用されるフォトレジスト組成物は、フォトレジストでのコーティングを伴うプロセスにおいて従来使用されてきた基体に好適に適用される。例えば、この組成物は、マイクロプロセッサおよび他の集積回路部品の製造のためのシリコンウェハ、または二酸化ケイ素でコーティングされたシリコンウェハ上に適用されうる。アルミニウム-酸化アルミニウム、ガリウムヒ素、セラミック、石英、銅、ガラス基体なども好適に使用される。フォトレジストは、反射防止層、特に有機反射防止層上にも好適に適用されうる。

【0040】

基体上へのフォトレジストのコーティングに続いて、フォトレジストは、好ましくはフォトレジスト塗膜が粘着性でなくなるまで、加熱により乾燥させられて溶媒を除去することができる。

20

【0041】

次いで、フォトレジスト層は像形成性放射線に露光される。液浸リソグラフィプロセスが使用されても良い。本明細書における「液浸露光」または他の類似の用語についての言及は、露光ツールと塗布されたフォトレジスト組成物層との間に挿入された流体層（例えば、水または添加剤を含む水）を用いて露光が行われることを示す。

【0042】

フォトレジスト組成物層は、フォトレジスト組成物の成分および露光ツールに応じて、典型的に約1～100mJ/cm²の範囲の露光エネルギーを有する活性化放射線に露光されて、好適にパターン形成される。本明細書における、フォトレジストを活性化する放射線にフォトレジスト組成物を露光することについての言及は、光活性成分の反応を誘起する（例えば、光酸発生剤化合物から光酸を生じさせる）ことによるなどして、その放射線がフォトレジスト内に潜像を形成できることを示す。

30

【0043】

上述のように、フォトレジスト組成物は好ましくは短い露光波長、特にサブ400nm、サブ300nm、およびサブ200nmの露光波長で光活性化され、EUV並びに、I線（365nm）、248nmおよび198nmが特に好ましい露光波長である。

【0044】

露光に続いて、組成物の膜層は好ましくは約70～約160の範囲の温度でベークされる。その後、膜は、好ましくは水性現像剤、例えば、第四級アンモニウムヒドロキシド溶液、例えば、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド溶液；様々なアミン溶液、好ましくは、0.26Nのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミンもしくはメチルジエチルアミン；アルコールアミン、例えば、ジエタノールアミンもしくはトリエタノールアミン；環式アミン、例えば、ピロール、ピリジンなど；での処理によって現像される。

40

【0045】

本発明のフォトレジストおよび方法は様々な用途において、例えば、バックエンド注入（back-end implant）、CDマスク、磁気ディスクおよび薄膜ヘッド（

50

例えば、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$) の製造に使用されうる。

【0046】

また、本発明のフォトリソは金属パンプを半導体ウェハ上に形成するのに有用であり得る。このような処理は、a) 半導体ウェハ上に本発明のフォトリソを配置し、好ましくは、 $50 \mu\text{m}$ 以上の乾燥レジスト塗膜層のような厚いフィルム塗膜層を提供し；c) この感光性組成物の層を化学線、例えば、サブ 300 nm またはサブ 200 nm 放射線、特に 248 nm および 193 nm で像形成するように (*image wise*) 露光し；d) 感光性組成物の露光された層を現像して、パターン形成された領域を提供し；e) パターン形成された領域に金属を堆積させ；並びに、f) 露光された感光性組成物を除去して、金属パンプを有する半導体ウェハを提供する；ことを含むことができる。

10

【0047】

このようなパンプ形成方法においては、フォトリソ層は感光層内にバイアのような開口部を形成するように像形成される。このようなプロセスにおいては、感光層は電子デバイス上の導電層上に配置される。感光性組成物の露光およびその後の現像は、感光性組成物に画定された穴 (バイア) を提供し、下にある導電層を露出させる。よって、このプロセスの次の工程は、画定された穴 (バイア) に金属または金属合金パンプを堆積させることである。このような金属堆積は無電解または電解堆積プロセスによることができる。電解金属堆積が好ましい。電解金属堆積プロセスにおいては、電子デバイス基体、すなわち、半導体ウェハがカソードとして機能する。

20

【0048】

ハンダとして好適であるような金属または金属合金の堆積前に、銅またはニッケルのような導電層がスパッタリング、無電解堆積などによって堆積されて、アンダーパンプメタル (*under-bump-metal*) を形成することができる。このようなアンダーパンプメタル層は典型的には、 $1000 \sim 50,000$ の厚みであり、そして、その後めっきされるハンダパンプに対して濡れ性の基礎として機能する。

【0049】

銅、スズ - 鉛、ニッケル、金、銀、パラジウムなどをはじめとするが、これに限定されない様々な金属が無電解堆積されうる。電解堆積されうる好適な金属および金属合金には、これに限定されないが、銅、スズ、スズ - 鉛、ニッケル、金、銀、スズ - アンチモン、スズ - 銅、スズ - ビスマス、スズ - インジウム、スズ - 銀、パラジウムなどが挙げられる。

30

【0050】

ある実施形態においては、半導体ウェハ上の金属堆積物はハンダパンプとして有用である。よって、金属パンプが、スズ、スズ - 鉛、スズ - 銅、スズ - 銀、スズ - ビスマス、スズ - 銅 - ビスマス、スズ - 銅 - 銀などのようなはんだ付け可能な金属および金属合金であることが好ましい。ハンダパンプ形成に好適な金属および金属合金は米国特許第 $5,186,383$ 号；第 $5,902,472$ 号；第 $5,990,564$ 号；第 $6,099,713$ 号；および第 $6,013,572$ 号、並びに、欧州特許出願公開第 $EP1148548$ 号 (チェン (*Chen*) ら) に開示されており、これら全ては、参照によって本明細書に組み込まれる。典型的な金属および金属合金には、これに限定されないが、スズ；2重量%未満の銅、好ましくは約0.7重量%の銅を有するスズ - 銅合金；20重量%未満の銀、好ましくは3.5 ~ 10重量%の銀を有するスズ - 銀合金；5 ~ 25重量%のビスマス、好ましくは約20重量%のビスマスを有するスズ - ビスマス合金；および5重量%未満の銀、好ましくは約3.5重量%の銀、2重量%未満の銅、好ましくは約0.7重量%の銅および残部のスズを有するスズ - 銀 - 銅合金が挙げられる。ある実施形態においては、ハンダパンプに使用される金属合金は鉛を含まず、すなわち、その金属合金は 10 ppm 以下しか鉛を含まない。

40

【0051】

一般に、好適な電解金属めっき浴は酸性であり、そして酸、水、堆積される金属 (1 種

50

または複数種)の可溶性形態、並びに任意に1種以上の有機添加剤、例えば、光沢剤(促進剤)、キャリア(抑制剤)、レベラー、延性増強剤、湿潤剤、浴安定化剤(特に、スズ含有浴のために)、グレインリファイナー(grain refiner)などを含む。各任意成分の存在、種類および量は使用される具体的な金属めっき浴に応じて変動する。このような金属めっき浴は、例えば、シブレイカンパニー(Shipley Company)などから一般に市販されている。

【0052】

このようなプロセスにおいて、レジスト組成物はめっきされるべきでない領域に対する保護層として機能する。金属堆積の後で、残存するレジスト組成物は、約40 ~ 69の温度で、市販のN-メチルピロリドン(NMP)ベースの剥離剤を用いることによるな

10

【0053】

本明細書において言及される全ての文献は参照により本明細書に組み込まれる。以下の非限定的な例は本発明の例示である。

【0054】

実施例1：レジスト製造

以下の成分(以下の1~5)を混合することにより、フォトレジストが調製され、量はレジストの全重量の重量パーセントとして表される。

1. 樹脂

フォトレジストの樹脂は、流体フォトレジストの全重量を基準にして10. / 80重量パーセントで存在する(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸ベータ-ヒドロキシ-ガンマ-ブチロラクトン/メタクリル酸シアノノルボルニル)のターポリマーである。

20

2. 光酸発生剤化合物(PAG)

PAGは、流体フォトレジストの全重量の2.5重量パーセントで存在するt-ブチルフェニルテトラメチレンスルホニウムペルフルオロブタンスルホネートである。

3. 塩基性添加剤

塩基性添加剤は、フォトレジスト組成物の全重量を基準にして0.017重量%の量のN-アルキルカプロラクタムである。

30

4. 接着促進成分

接着促進成分は、フォトレジストの全重量を基準にして2.5重量パーセントの量で存在する3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

5. 溶媒

溶媒は乳酸エチルであり、レジストの残部を提供する。

【0055】

実施例2：リソグラフィ処理

実施例1の配合されたレジスト組成物はSiONウェハ表面上にスピンコートされ、90で60秒間、真空ホットプレートでソフトベークされる。レジスト塗膜層は、フォトマスクを通した193nmで露光され、次いで、露光された塗膜層は110で露光後ベ

40

ークされる。コーティングされたウェハは、次いで0.26Nのテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で処理されて、像形成されたレジスト層を現像する。フォトレジストレリーフ像の形成後、基体(レジストマスクを有する)は高エネルギー(>20eV、減圧環境)リンイオン注入処理にかけられる。

【外国語明細書】

2011186432000001.pdf

2011186432000002.pdf

2011186432000003.pdf