



(10) **DE 11 2004 000 774 T5** 2011.11.24

(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/087773**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2004 000 774.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2004/003650**
(86) PCT-Anmeldetag: **18.03.2004**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **14.10.2004**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **24.11.2011**

(51) Int Cl.: **C08F 16/00 (2006.01)**
C08F 8/00 (2006.01)
C08L 29/00 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2003-090376 28.03.2003 JP

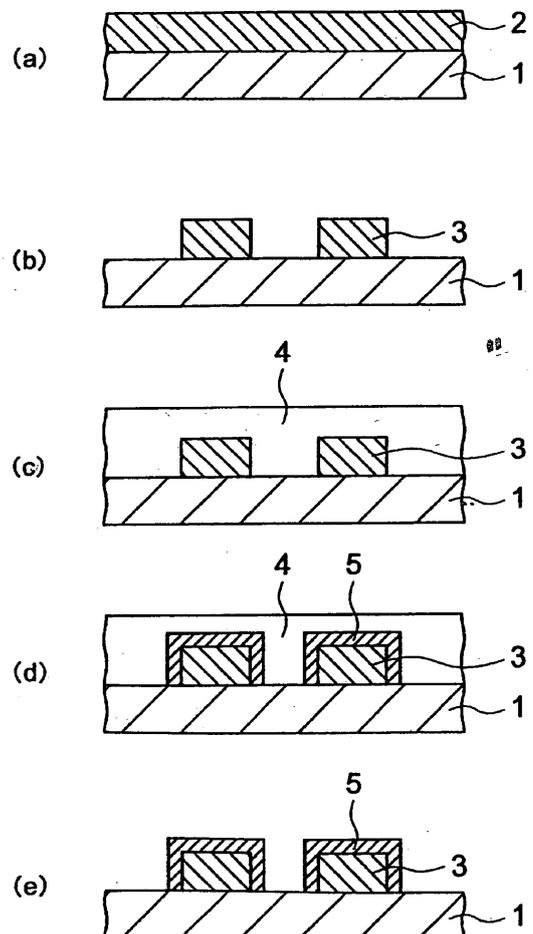
(74) Vertreter:
**Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler LLP,
68163, Mannheim, DE**

(71) Anmelder:
**AZ Electronic Materials USA Corp., Somerville,
N.J., US**

(72) Erfinder:
**Nishikawa, Masato, Shizuoka, JP; Takahashi,
Kiyohisa, Shizuoka, JP**

(54) Bezeichnung: **Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur und ein Verfahren zur Herstellung desselben**

(57) Zusammenfassung: Ein modifizierter Polyvinylalkohol (PVA), geschützt mit einer Schutzgruppe, enthaltend 1000 ppm oder weniger an hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten mit einem gewichtsmittleren Molgewicht von 250.000 oder mehr (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polyethylenglykol Standards) wird bereitgestellt. Der modifizierte PVA wird durch Abtrennung von Metallionen und Säure aus dem modifizierten PVA, beispielsweise einem acetalisierten PVA, mit Ionenaustauscher und anschließendem Erhitzen auf 80°C oder höher hergestellt. Ein Reagenz zur Feinstrukturbildung enthält den modifizierten PVA, ein wasserlösliches Quervernetzungsmittel und Wasser oder ein Lösungsmittel aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel. Das Reagenz zur Feinstrukturbildung wird auf eine Resiststruktur 3 unter Ausformung einer Beschichtung 4 aufgetragen. Anschließend werden Resiststruktur 3 und Beschichtung 4 erhitzt, wobei eine Säure aus der Resiststruktur 3 in die Beschichtung 4 diffundiert. Als Ergebnis wird die Beschichtung in der Nähe der Resiststruktur durch die eindiffundierte Säure quervernetzt und gehärtet. Die Beschichtung wird entwickelt und bildet eine Lochstruktur mit einer quervernetzten und gehärteten Schicht auf der Resiststruktur, wobei die Lochgröße geringer ist als die Auflösungsgrenze der Wellenlänge der Belichtung und die Resiststruktur keine Entwicklungsdefekte aufweist.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur, das in einem strukturbildenden Verfahren eingesetzt wird, durch das eine Resiststruktur mit einer Strukturgröße an oder unter der Auflösungsgrenze der Wellenlänge des für die Belichtung verwendeten Lichts erhalten werden kann, wobei das Reagenz auf eine Photoresiststruktur aufgebracht wird, um diese Photoresiststruktur im Feinprocessing bei der Herstellung elektronischer Bauteile, wie Halbleiter etc., oder dreidimensionaler feinstrukturierter Gegenstände, zu verdicken, weiterhin ein Ausgangspolymer für das Reagenz und eine Herstellungsmethode für dieses Ausgangspolymer.

Technischer Hintergrund

[0002] Photolithographische Techniken wurden bisher im Allgemeinen zum Feinprocessing bei der Herstellung elektronischer Bauteile, wie Halbleiter etc., dreidimensionaler feinstrukturierter Gegenstände und dergleichen eingesetzt. In photolithographischen Verfahren werden positiv-arbeitende oder negativ-arbeitende strahlungsempfindliche Harzzubereitungen zur Bildung einer Resiststruktur verwendet. Unter diesen strahlungsempfindlichen Harzzubereitungen wird eine strahlungsempfindliche Harzzubereitung, die beispielsweise ein alkalilösliches Harz und eine Diazochinonverbindung, welche eine photoempfindliche Substanz darstellt, enthält, weithin als positiv-arbeitender Photoresist verwendet.

[0003] Im Übrigen wird in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Herstellung mikroelektronischer Vorrichtungen im Rahmen von Maßnahmen, die einen hohen Grad von Integration und eine hohe Prozessgeschwindigkeit der LSI bewirken, eine Verfeinerung der Designvorgabe, beispielsweise auf ein Mikron oder feiner, verlangt.

[0004] Um auf die weitere Verfeinerung der Designvorgaben zu reagieren, sind die bis heute angewandten Lichtquellen, wie sichtbares Licht, nahes UV-Licht (Wellenlänge 400–300 nm) etc., als Belichtungsquellen nicht ausreichend.

[0005] Deshalb ist es notwendig geworden, fernes UV-Licht, wie den KrF Excimerlaser (248 nm), den ArF Excimerlaser (193 nm) etc., oder Strahlung noch kürzerer Wellenlänge, wie Röntgenstrahlen oder Elektronenstrahlen, zu verwenden; und lithographische Verfahren, die diese Lichtquellen benutzen, wurden vorgeschlagen und in die Praxis eingeführt. Um der weiteren Verfeinerung der Designvorgaben zu entsprechen, ist eine höhere Auflösung auch für die strahlungsempfindliche Harzzubereitung, die als Photoresist beim Feinprocessing verwendet wird, notwendig. Weiterhin wird von der strahlungsempfindlichen Harzzubereitung neben der hohen Auflösung gleichzeitig eine Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie Empfindlichkeit und Genauigkeit der Bilddimension, erwartet. Um dem zu entsprechen, wurde eine „chemically amplified radiation sensitive resin composition“ (chemisch verstärkte, strahlungsempfindliche Harzzubereitung) als strahlungsempfindliche Harzzubereitung mit hoher Auflösung und Empfindlichkeit für die Bestrahlung mit kurzen Wellenlängen vorgeschlagen. Diese chemisch verstärkte strahlungsempfindliche Harzzubereitung enthält eine Verbindung, die beim Einfall von Strahlung eine Säure erzeugt und die vorteilhaft zum Erreichen einer hohen Empfindlichkeit in dem bilderzeugenden Schritt ist, der durch die katalytische Wirkung der Säure, die durch Belichtung der säurebildenden Verbindung gebildet wird, zustande kommt.

[0006] Daher hat die chemisch verstärkte strahlungsempfindliche Harzzubereitung die Stelle der bisher verwendeten strahlungsempfindlichen Harzzubereitungen übernommen und ist heute die vorherrschende.

[0007] Jedoch hat die Strukturzeugung mit dem KrF Excimerlaser (248 nm) nicht mit den Feinstruktur-Abmessungen, die derzeit gefordert werden, Schritt gehalten, und es besteht die Situation, dass Verfahren mit dem ArF Excimerlaser noch nicht in die Praxis eingeführt wurden. In diesem Zusammenhang wurde das folgende Verfahren zur Ausbildung einer Resistfeinstruktur vorgeschlagen. Dabei wird zunächst eine Resiststruktur durch Verwendung eines chemisch verstärkten Resists in einem strukturbildenden Verfahren mit einem KrF Excimerlaser erzeugt. Danach wird ein wasserlöslicher Harzfilm auf der Resiststruktur gebildet, wobei auf die Resiststruktur ein Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur aufgebracht wird, das eine wasserlösliche Harzzubereitung ist, die durch Säure vernetzt oder gehärtet wird. Die Resiststruktur mit dem Reagenz wird vollständig, ohne eine Maske belichtet und/oder erhitzt, und Säure diffundiert aus der Resiststruktur in den wasserlöslichen Harzfilm, wodurch der wasserlösliche Harzfilm vernetzt oder gehärtet und dadurch unlöslich für den Entwickler gemacht wird. Anschließend werden ungehärtete Bereiche durch Entwicklung entfernt, um die Resiststruktur zu verdicken und damit die Abstände zwischen Resiststrukturen zu verringern, wodurch ei-

ne Verfeinerung der Resiststruktur gelingt und eine Resist-Feinstruktur unterhalb der Auflösungsgrenze der Belichtungswellenlänge einfach und wirkungsvoll ausgebildet wird (siehe z. B. die japanischen Offenlegungsschriften Hei 5-241348, Hei 6-250379 und Hei 10-73927).

[0008] Dieses Verfahren hat als eine nützliche Methode Aufmerksamkeit gefunden, weil es keine Investitionen in hochpreisige Einrichtungen, wie Belichtungsvorrichtungen für kurze Wellenlängen, verlangt und es möglich macht, das Ausmaß der Fläche einer Resiststruktur wirksam zu verkleinern. Reagenzien zur Ausbildung einer Feinstruktur, enthaltend eine wasserlösliche Härzzubereitung, die zur Bildung einer Feinstruktur angewendet wird, sind bereits auf dem Markt erhältlich, beispielsweise als die RELAC Serie (hergestellt von Clariant Japan K. K.).

[0009] Das oben genannte Reagenz enthält als eine Komponente einen modifizierten Polyvinylalkohol, der wasser- oder alkalilöslich und mit einer Schutzgruppe geschützt ist (im Folgenden manchmal der Einfachheit halber „modifizierter Polyvinylalkohol“ genannt). Andererseits ist es bekannt, dass Polyvinylalkohol durch Wasserstoffbrückenbindungen einen assoziierten Zustand bildet. Diese assoziierte Substanz ist eine Art hochmolekulargewichtiges Gel und kann als ein Stoff mit einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur angesehen werden, der mit dem Lösungsmittel aufgequollen ist, wobei das System überall durch Wasserstoffbrücken verbunden ist. Dazu ist Polyvinylalkohol ein kristallines Polymer, und ein quervernetzter Punkt darin kann als ein eingeschlossener Punkt angesehen werden, der zwischen Mikrokristalliten gefangen ist.

[0010] Diese assoziierte Substanz ist sehr zäh in wässriger Lösung, kann Störungen hervorrufen, wie die Herabsetzung der Filtrationsgeschwindigkeit bei Verwendung eines Filters der Größe 0,1 µm oder weniger etc., und kann als ein Fremdkörper in einem aufgetragenen Film ein Problem darstellen. Weiterhin verursacht diese assoziierte Substanz ein Problem mit der Lagerstabilität, da die Wahrscheinlichkeit besteht, dass sie sich nach Entfernen erneut bildet.

[0011] Der modifizierte Polyvinylalkohol, der als Ausgangsstoff für das Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur genutzt wird, enthält in gleicher Weise wie andere Polyvinylalkohole eine hochmolekulargewichtige Substanzkomponente, gründend auf Assoziierung, und zeigt Schwierigkeiten bei den Filtrationseigenschaften und der Lagerstabilität. Daher unterliegt ein Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur, das durch Verwendung dieses modifizierten Polyvinylalkohols hergestellt wird, den gleichen Problemen wie der oben beschriebene Polyvinylalkohol. Weiterhin ergibt sich ein anderes Problem bezüglich des Reagenzes zur Ausbildung einer Feinstruktur, das unter Verwendung des modifizierten Polyvinylalkohols hergestellt wurde, dadurch, dass Applikationsdefekte beim Aufbringen auf ein Substrat auftreten. Zusätzlich gibt es das weitere Problem von Entwicklungsdefekten in Strukturen, verursacht durch Rückstände von überschüssigem Reagenz zur Feinstrukturbildung, welches bei der Entfernung des ungehärteten Reagenzes zur Feinstrukturbildung durch Entwicklung, nach Auftragen des Reagenzes zur Feinstrukturbildung, anschließender Belichtung, und anschließendem Aufheizen etc., nicht entfernt wurde und auf der Resiststruktur verbleibt.

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Reagenz zur Feinstrukturbildung bereitzustellen, bei dem die oben genannten Probleme gelöst sind, das insbesondere gute Filtrationseigenschaften hat, eine geringere Anzahl von Applikation- und Entwicklungsdefekten aufweist, eine gute Lagerstabilität besitzt und bei der Herstellung von Halbleitern verwendet werden kann.

[0013] Weiterhin Aufgabe der Erfindung ist es, einen modifizierten Polyvinylalkohol bereitzustellen, der als Bestandteil in dem oben beschriebenen Reagenz zur Feinstrukturbildung verwendet wird und eine hervorragende Filtrierfähigkeit und Lagerstabilität aufweist, sowie ein Herstellungsverfahren dafür.

Beschreibung der Erfindung

[0014] Als Ergebnis intensiver Studien und Untersuchungen fanden die Erfinder, dass das oben beschriebene Reagenz mit vorteilhaften Eigenschaften erhalten werden kann, wenn der Anteil an hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten mit einem gewichtsmittleren Molgewicht von über 250.000 (bestimmt durch Polyethylenglykol Standards, gemessen mit Gelpermeationschromatographie (GPC)) in dem modifizierten Polyvinylalkohol geringer ist als der gewöhnlich bestimmte Gehalt in einem Reagenz zur Feinstrukturbildung, das einen modifizierten Polyvinylalkohol enthält, und der solche Eigenschaften aufweisende modifizierte Polyvinylalkohol durch Ausführung einer Wärmebehandlung, gegebenenfalls nach der Abtrennung von Verunreinigungen aus dem modifizierten Polyvinylalkohol, erhalten werden kann- und vollendeten so die vorliegende Erfindung.

[0015] Daher bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur, enthaltend einen modifizierten Polyvinylalkohol, geschützt durch eine Schutzgruppe, ein wasserlösliches Vernetzungsmittel und Wasser oder eine Lösungsmittelmischung aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, wobei der Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten des modifizierten Polyvinylalkohols, die eine gewichtsmittlere durchschnittliche Molmasse (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polyethylenglykol Standards) von 250.000 oder mehr aufweisen, in dem modifizierten Polyvinylalkohol 1.000 ppm oder geringer ist.

[0016] Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf das oben beschriebene Reagenz, wobei der durch eine Schutzgruppe geschützte modifizierte Polyvinylalkohol so vorbehandelt wurde, dass Säurekomponenten und Metallionen daraus entfernt wurden.

[0017] Ebenso bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen modifizierten Polyvinylalkohol, geschützt durch eine Schutzgruppe, worin der Anteil von hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten mit einer gewichtsmittleren durchschnittlichen Molmasse von 250.000 oder mehr (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polyethylenglykol Standards) 1.000 ppm oder geringer ist.

[0018] Weiterhin bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung des durch eine Schutzgruppe geschützten modifizierten Polyvinylalkohols, wobei eine Lösung des durch eine Schutzgruppe geschützten, modifizierten Polyvinylalkohols bei einer Temperatur von 80°C oder höher wärmebehandelt wird.

[0019] Ebenso bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines durch eine Schutzgruppe geschützten modifizierten Polyvinylalkohols, wobei die Lösung des durch eine Schutzgruppe geschützten, modifizierten Polyvinylalkohols wärmebehandelt wird, nachdem in einem Schritt zuvor Säurekomponenten und Metallionen aus der Lösung entfernt werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0020] In [Fig. 1](#) sind die Schritte erläutert, um eine Resiststruktur durch Verwendung eines Reagenzes zur Feinstrukturbildung zu verdicken, um die Größe der Abstände zwischen zwei Resiststrukturen zu verringern und um eine Resiststruktur auszubilden, bei welcher der Zwischenraum zwischen Strukturen bei der Auflösungsgrenze oder darunter liegt.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0021] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden in weiteren Einzelheiten erläutert.

[0022] In der vorliegenden Erfindung wird die Schutzgruppe des mit einer Schutzgruppe geschützten modifizierten Polyvinylalkohols veranschaulicht durch: die Formylgruppe, die Acetylgruppe, die Malonylgruppe, die Benzoylgruppe, die Cinnamoylgruppe, die Formalgruppe, die Acetalgruppe, die Butyralgruppe, die t-Butoxycarbonylgruppe, die Ethoxyethylengruppe etc. In modifizierten Polyvinylalkoholen, die mit diesen Schutzgruppen geschützt sind, muss der Gehalt an hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten mit gewichtsmittlerem Molekulargewicht von über 250.000 (bestimmt durch die Gelpermeationschromatographie (GPC) Methode mit Polyethylenglykol Standards; im Folgenden der Einfachheit halber „das gewichtsmittlere Molekulargewicht nach GPC“ genannt) 1.000 ppm oder geringer, bezogen auf den modifizierten Polyvinylalkohol, betragen, bevorzugt beträgt der hochmolekulargewichtige Anteil 100 ppm oder weniger. Wenn der Anteil der hochmolekulargewichtigen Komponente, mit einem gewichtsmittleren Molgewicht nach GPC von 250.000 oder mehr, 1.000 ppm überschreitet, kann ein Reagenz zur Feinstrukturherstellung mit hervorragender Filtrierfähigkeit, Applikationseigenschaften und Entwicklungseigenschaften nicht länger erhalten werden. Ein modifizierter Polyvinylalkohol, worin der Anteil von hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten mit einem gewichtsmittleren Molgewicht von 250.000 oder mehr nach GPC 1.000 ppm oder weniger beträgt, kann durch Reaktion des Polyvinylalkohols mit einer Verbindung, die zur Bildung einer Schutzgruppe geeignet ist, wodurch eine geschützte Gruppe entsteht, und eine anschließend durchzuführende Wärmebehandlung bei 80°C oder höher, vorzugsweise 90°C oder höher, erhalten werden. Um einen modifizierten Polyvinylalkohol mit hervorragender Lagerstabilität zu erhalten, ist es weiterhin erforderlich, Verunreinigungen in der Polymerlösung durch Abtrennen von sauren Komponenten und Metallionen zu entfernen, bevor die Wärmebehandlung durchgeführt wird.

[0023] Sowohl der modifizierte Polyvinylalkohol, der mit einer Schutzgruppe, beispielsweise der Formylgruppe, der Acetylgruppe, der Malonylgruppe, der Benzoylgruppe, der Cinnamoylgruppe, der Formalgruppe, der Acetalgruppe, der Butyralgruppe, der t-Butoxycarbonylgruppe, der Ethoxyethylengruppe etc., geschützt ist, wie

auch Verfahren zu dessen Herstellungen sind weithin bekannt. Als modifizierter Polyvinylalkohol, welcher einer Wärmebehandlung und einer Behandlung zur Entfernung von Säurekomponenten und Metallionen unterworfen wird, kann jeder beliebige dienen, der nach den heute bekannten Herstellmethoden hergestellt werden kann. Beispielsweise kann ein Polyvinylalkohol mit einer Acetalgruppe als Schutzgruppe hergestellt werden, in dem Polyvinylalkohol in Wasser gelöst wird und darin eine Reaktion mit Acetaldehyd in Gegenwart einer Säure durchgeführt wird. Ebenso kann durch Reaktion von Polyvinylalkohol mit Formaldehyd oder Butyraldehyd die Formalgruppe oder die Butyralgruppe in gleicher Weise wie oben für die Acetalgruppe beschrieben eingeführt werden. Da der erfindungsgemäß eingesetzte modifizierte Polyvinylalkohol wasserlöslich sein muss, ist es notwendig, den Grad der Modifikation zu kontrollieren, beispielsweise den Grad der Acetalisierung in einem geeigneten Umfang zu belassen, um den modifizierten Polyvinylalkohol nach der Reaktion wasserlöslich zu halten. Dieses Erfordernis gilt ebenso bei der Einführung anderer Schutzgruppen. Beispiele von erfindungsgemäß bevorzugten Schutzgruppen sind die Formalgruppe, die Acetalgruppe und die Butyralgruppe. Als Polyvinylalkohole zur Herstellung des modifizierten Polyvinylalkohols werden im Allgemeinen Polyvinylalkohole mit einem Polymerisationsgrad von 300 bis 2.400, vorzugsweise 500 bis 1.000, und einem Verseifungsgrad von 70 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 88 bis 95 Mol-%, verwendet.

[0024] Die Temperatur bei der Wärmebehandlung zur Herstellung des modifizierten Polyvinylalkohols gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt 80°C oder höher, vorzugsweise 90°C oder höher. Falls die Behandlungstemperatur weniger als 80°C beträgt, wird der Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente in dem modifizierten Polyvinylalkohol durch die Hitzebehandlung nicht wesentlich verringert. Wenn ein Reagenz zur Feinstrukturherstellung aus einem solchen Polymer hergestellt wird, sind Anwendungseigenschaften, wie Applikationsdefekte, Entwicklungsdefekte und Filtrierfähigkeit, denen eines Reagenzes zur Feinstrukturherstellung unterliegen, das einer Wärmebehandlung bei 80°C oder höher unterworfen wurde. Die Dauer der Wärmebehandlung ist im Wesentlichen nicht beschränkend, da sie mit der Temperatur der Wärmebehandlung variiert, jedoch beträgt sie vorzugsweise 5 Minuten oder länger, stärker bevorzugt 15 Minuten oder länger. Der modifizierte Polyvinylalkohol wird in einem Lösungsmittel gelöst und die Wärmebehandlung in Lösung durchgeführt. Gewöhnlicherweise wird Wasser als Lösungsmittel benutzt, die Konzentration beträgt ungefähr 5 bis 20% und die Wärmebehandlung wird dann durchgeführt.

[0025] Die Behandlung zur Abtrennung von Verunreinigungen, wie Säuren und Metallionen, aus dem modifizierten Polyvinylalkohol, die vor dem Erwärmen durchgeführt wird, kann beispielsweise durch Behandlung der modifizierten Polyvinylalkohollösung mit einem Ionenaustauscherharz durchgeführt werden. Viele Arten von Harzen sind bereits als Ionenaustauscher bekannt und werden zur Abtrennung von Säuren und Metallionen eingesetzt. Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Abtrennung von Säuren und Metallionen durch Anwendung eines beliebigen bekannten und üblichen Ionenaustauscherharzes durchgeführt werden. Die Konzentration von Metallionen und Säuren in dem modifizierten Polyvinylalkohol nach der Abtrennung von Verunreinigungen beträgt vorzugsweise 1,0 ppm oder weniger für die ersteren, und 50 ppm oder weniger, vorzugsweise 5 ppm oder weniger, für die letzteren.

[0026] Das erfindungsgemäße Reagenz zur Feinstrukturherstellung enthält neben dem so behandelten modifizierten Polyvinylalkohol ein wasserlösliches Quervernetzungsmittel und ein Lösungsmittel. Als wasserlösliches Quervernetzungsmittel kann jedes Mittel eingesetzt werden, das geeignet ist, den modifizierten Polyvinylalkohol quervernetzen oder zu härten und unter Einwirkung einer Säure einen entwicklerunlöslichen Film zu bilden. Beispiele von wasserlöslichen Quervernetzungsmitteln beinhalten bevorzugt Melaminderivate, Guanaminderivate, Harnstoffderivate, Glykoloridderivate, alkoxyalkylierte Aminoharze etc..

[0027] Unter diesen wasserlöslichen Quervernetzungsmitteln seien von den Melaminderivaten methoxymethylierte Melamine, ethoxymethylierte Melamine, propoxymethylierte Melamine, butoxymethylierte Melamine, Hexamethylolmelamin etc. hervorgehoben. Als Guanaminderivate seien hervorgehoben Acetoguanamin, Benzoguanamin und methyliertes Benzoguanamin etc.. Als Harnstoffderivate seien hervorgehoben Harnstoff, Monomethylolharnstoff, Dimethylolharnstoff, Alkoxy-methylenharnstoff, N-Alkoxy-methylenharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenharnstoffcarbonsäure etc.

[0028] Andererseits beinhalten Beispiele für alkoxyalkylierte Aminoharze alkoxyalkyliertes Melaminharz, alkoxyalkyliertes Benzoguanaminharz, alkoxyalkyliertes Harnstoffharz usw.. Spezielle Beispiele dafür beinhalten methoxymethyliertes Melaminharz, ethoxymethyliertes Melaminharz, propoxymethyliertes Melaminharz, butoxymethyliertes Melaminharz, ethoxymethyliertes Benzoguanaminharz, methoxymethyliertes Harnstoffharz, ethoxymethyliertes Harnstoffharz, propoxymethyliertes Harnstoffharz, butoxymethyliertes Harnstoffharz usw..

[0029] Diese wasserlöslichen Quervernetzungsmittel können einzeln oder in Kombination von zweien oder mehreren davon verwendet werden, und die Menge davon beträgt 1 bis 17 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 33 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des modifizierten Polyvinylalkohols.

[0030] Als Lösungsmittel wird Wasser oder ein gemischtes Lösungsmittel aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel eingesetzt. Soweit Wasser als Lösungsmittel verwendet wird, gibt es keine besonderen Einschränkungen, jedoch wird Wasser, aus dem organische Verunreinigungen und Metallionen beispielsweise durch Destillation oder Ionenaustauschreaktionen, Filtrierung, verschiedene Arten von Absorptionsbehandlungen oder ähnlichem abgetrennt wurden, beispielsweise reines Wasser, bevorzugt. Das wasserlösliche organische Lösungsmittel kann andererseits jedes Lösungsmittel sein, das mit einer Menge von 0,1 Gew.-% oder mehr in Wasser löslich ist. Als organische Lösungsmittel, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, seien hervorgehoben: Alkohole, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol (IPA) usw.; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, 2-Heptanon, Cyclohexanon usw.; Ester, wie Methylacetat, Ethylacetat usw.; Ethylenglykolmonoalkylether, wie Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether usw.; Ethylenglykolmonoalkyletheracetate, wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat usw.; Propylenglykolmonoalkylether, wie Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether usw.; Propylenglykolmonoalkyletheracetate, wie Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat usw.; Milchsäureester, wie Methylactat, Ethyllactat usw.; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol usw.; Amide, wie N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon usw.; Lactone, wie γ -Butyrolacton usw. Als bevorzugte organische Lösungsmittel seien hervorgehoben C_{1-4} niederer Alkohole, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid usw. Diese organischen Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination von zweien oder mehreren verwendet werden. Die Lösungsmittel werden in einer Menge eingesetzt, in der sie die Resiststruktur nicht auflösen.

[0031] Das Reagenz zur Feinstrukturbildung gemäß der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls weitere Additive, wie Tenside, enthalten. Beispiele für Tenside beinhalten Fluorat, hergestellt von 3M Co., Ltd., Nonypol, hergestellt von Sanyo Kasei kogyo K. K., Megafac, hergestellt von Dai-Nippon Inc. & Chemicals, Inc., Acetylenalkohole, Acetylenglykole, Polyethoxylate von Acetylenalkoholen und Polyethoxylate von Acetylenglykolen. Das erfindungsgemäße Reagenz zur Feinstrukturbildung enthält 1 bis 30 Gewichtsteile an einem modifizierten Polyvinylalkohol, der wärmebehandelt und einer Behandlung zur Abtrennung von Verunreinigungen unterzogen wurde, vorzugsweise 2 bis 15 Gewichtsteile, und 0,01 bis 10 Gewichtsteile an einem wasserlöslichen Quervernetzungsmittel, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Wasser oder einer Mischung von Wasser und einem wasserlöslichen Lösungsmittel.

[0032] Die Resiststruktur, auf der das Reagenz zur Feinstrukturbildung gemäß der vorliegenden Erfindung aufgebracht wird, kann nach Methoden, die bekannt und üblich sind, hergestellt werden. Ein Beispiel dafür wird durch Bezug auf **Fig. 1(a)** und **(b)** erläutert. Zuerst wird wie in **Fig. 1(a)** eine chemisch verstärkte strahlungsempfindliche Harzzubereitung auf ein zu verarbeitendes Substrat aufgebracht, beispielsweise ein Halbleitersubstrat **1**, und ein Vor-Backen (Pre-Bake) durchgeführt, um gegebenenfalls eine Photoresistschicht **2** zu bilden (beispielsweise bei einer Erwärmungstemperatur von 70 bis 150°C etwa für eine Minute). Nach der Belichtung durch eine Photomaske (in der Abbildung nicht dargestellt) wird die Photoresistschicht dem Nach-Belichtungs-Backen (Post-Exposure-Baking (PEB)) unterzogen (beispielsweise bei einer Backtemperatur von 50 bis 150°C), entwickelt und nach Entwicklung, falls notwendig, gebacken (beispielsweise bei einer Backtemperatur von 60 bis 120°C), um so ein Positivresiststruktur **3**, wie in **Fig. 1(b)** gezeigt, zu erzeugen.

[0033] Das Halbleitersubstrat, das zu der oben beschriebenen Bildung einer Resiststruktur genutzt wird, kann ein blankes Halbleitersubstrat oder, gegebenenfalls, ein Substrat aus Silicium oder ähnlichem mit einer Siliciumoxidschicht, einer Metallschicht, beispielsweise einer Aluminium-, Molybdän-, Chrom- oder ähnlichen Schicht, einer Metalloxidschicht, beispielsweise ITO etc., oder einer Siliciumschicht, wie Polysilicium, auf seiner Oberfläche sein und weiterhin ein Substrat, auf dem die Struktur eines Schaltkreises oder ein Halbleiterelement gebildet wird. Das Aufbringen der chemisch verstärkten strahlungsempfindlichen Harzzubereitung erfolgt nach bekannten und üblichen Methoden, beispielsweise durch Spincoating, durch Rollcoating, durch Landcoating, durch Flow- und Spreadcoating, Dipcoating etc. Beispiele für Strahlungsquellen, die benutzt werden können, beinhalten fernes UV-Licht, beispielsweise aus dem KrF Excimerlaser, dem ArF Excimerlaser, Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen etc. Als Entwickler für den Photoresistfilm kann weiterhin jeder Entwickler genommen werden, der die chemisch verstärkte strahlungsempfindliche Harzzubereitung entwickeln kann; üblicherweise wird eine wässrige alkalische Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid, Natriumhydroxid oder ähnlichem verwendet. Als Entwicklungsmethode kann jede bis heute bekannte Methode zur Entwicklung eines Photoresists verwendet werden, beispielsweise die Puddlemethode oder die Spraymethode. Im Übrigen kann die

strahlungsempfindliche Harzzubereitung eine solche sein, bei der nach Bildung der Resiststruktur durch Bestrahlung und/oder Erhitzen eine Säure aus der Resiststruktur **3** in die beschichtete Schicht **4** diffundiert, und ist nicht auf die oben beschriebene chemisch verstärkte positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Harzzubereitung beschränkt.

[0034] Das Verfahren, bei dem eine Beschichtung, die mit einer Säure quervernetzt ist, auf der Resiststruktur gebildet wird, wodurch der Abstand zwischen den Resiststrukturen vermindert und eine Struktur mit Abständen unterhalb der Auflösungsgrenze der Wellenlänge des belichtenden Lichtes erhalten wird, wird im Folgenden durch Bezug auf die **Fig. 1(c)** bis **(e)** erläutert. Wie in **Fig. 1(c)** gezeigt, wird das Reagenz zur Feinstrukturbildung gemäß der vorliegenden Erfindung zunächst auf eine Resiststruktur **3** aufgebracht, gegebenenfalls gebacken (beispielsweise bei einer Backtemperatur von 65 bis 85°C für ungefähr 1 Minute), um eine Beschichtung **4** zu bilden, und anschließend bestrahlt und/oder gebacken (beispielsweise bei einer Backtemperatur von 90 bis 140°C für ungefähr 1 Minute), damit Säure aus der Resiststruktur **3** in die Beschichtung **4** diffundieren kann. Dabei diffundiert Säure aus der Resiststruktur **3** und bildet eine quervernetzte oder gehärtete Schicht **5** auf der Beschichtung **4**, wie in **Fig. 1(d)** gezeigt. Die Beschichtung **4** wird mit einem speziellen Entwickler entwickelt; der Teil der Schicht, der weder quervernetzt noch gehärtet ist, wird entfernt, um eine Struktur zu bilden, die durch die quervernetzte oder gehärtete Schicht **5** verdickt ist, wie in **Fig. 1(e)** gezeigt ist. Dadurch wird der Abstand zwischen den Resiststrukturen verringert, wodurch eine Struktur mit einem Linienabstand unterhalb der Auflösungsgrenze der Wellenlänge des für die Bestrahlung verwendeten Lichtes gebildet wird. Die gebildete Struktur wird beispielsweise als Resistmaske zum Feinprocessing eines Substrats oder einer Resistmaske, beispielsweise zur Verwendung als Ätzmaske, als Ionenimplantiermaske oder ähnlichem, verwendet.

Beste Methode zur Durchführung der Erfindung

[0035] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden genauer beschrieben, insbesondere durch Bezug auf die Beispiele, die jedoch nicht genutzt werden sollen, um die vorliegende Erfindung in irgendeiner Weise zu beschränken.

Herstellungsbeispiel (Herstellung eines acetalisierten Polyvinylalkohols)

[0036] Polyvinylalkohol (PVA) mit einem Verseifungsgrad von 88% und einem Polymerisationsgrad von 500, hergestellt von Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., wurde zur Acetalisierung mit Acetaldehyd in Gegenwart von Salzsäure als Katalysator umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt mit wässriger Natriumhydroxidlösung neutralisiert, wobei ein modifizierter PVA mit einem Acetalisierungsgrad von 30 Mol-% (Polymer a) erhalten wurde. Der Natriumgehalt in Polymer a betrug 28 ppm, der Acetatgehalt betrug 1.250 ppm, und der Gehalt an Chloridionen betrug 221 ppm.

[0037] Im nächsten Schritt wurde das Polymer a zur Abtrennung von Metallionen, mit einem Ionenaustauscherharz (Amberlight EG-290, hergestellt von Organo Corp.) behandelt, um Metallionen zu entfernen. Anschließend wurde es zur Abtrennung von Säure mit einem Ionenaustauscherharz (Amberlyst IRA 96 SB, hergestellt von Organo Corp.) behandelt, um Säure zu entfernen und ein im Wesentlichen säure- und metallionenfreies modifiziertes PVA zu erhalten (Polymer A). Polymer A wurde schließlich als eine wässrige 10%ige Lösung hergestellt. Bei der oben beschriebenen Ionenaustauschbehandlung wurde der Gehalt an Natriumionen in dem modifizierten PVA von 28 ppm auf 5 ppm reduziert, der Essigsäuregehalt wurde von 1.250 ppm auf 41 ppm reduziert und der Chloridionengehalt wurde von 221 ppm auf 1 ppm oder weniger reduziert.

[0038] Dabei wurde der Natriumionengehalt mit der Atomabsorptionsmethode bestimmt und der Gehalt an Essigsäureanionen und Chloridionen durch Ionenaustauschchromatographie.

Beispiel 1

[0039] 1 kg einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polymer A wurde in einen Dreihalskolben gegeben und in einem Ölbad für 180 Minuten auf 100°C erhitzt, um Polymer B zu erhalten. Die Bestimmung der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente mit einem gewichtsmittleren Molgewicht von 250.000 oder höher gemäß GPC (im Folgenden der Einfachheit halber als „hochmolekulargewichtige Substanzkomponente“ bezeichnet) in dem Polymer B und die Evaluierung der Filtrierfähigkeit wurde wie folgt durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Messung der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente in dem Polymer:

[0040] LC-Modul 1 (hergestellt von Waters Co.) wurde als GPC-Messinstrument und SB-800 P, SB-804 HQ, SB-803 HQ und SB-802.5 HQ (alle hergestellt von Showa Denko Co., Ltd.) als Säulen eingesetzt. Ein Eluat wurde durch Zugabe von 1 Gewichtsteil Acetonitril in 9 Gewichtsteile einer wässrigen Natriumnitratlösung mit einer Konzentration von 0,1 mol/Liter hergestellt. Die Flussgeschwindigkeit wurde auf 0,8 Milliliter (ml)/Minute (min), die Einspritzrate der Probe auf 200 Mikroliter (μ l) und die Säulentemperatur auf 40°C eingestellt.

[0041] Messungen wurden durchgeführt, indem 0,50 g einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polymer B in 10 ml des Eluats gelöst wurden, eine Auftrennung nach Molekulargewicht durch GPC unter den oben angegebenen Bedingungen durchgeführt wurde und die hochmolekulargewichtige Substanzkomponente mit einem gewichtsmittleren Molgewicht von 250.000 oder höher (bestimmt durch Polyethylenglykol Standards) detektiert und kalibriert wurde. Die Kalibrierung wurde rechnerisch durchgeführt, wobei das Flächenverhältnis der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente mit dem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 250.000 oder höher (bestimmt durch Polyethylenglykolstandards) relativ zu der Fläche des Hauptpeaks bestimmt wurde.

Evaluierung der Filtrierfähigkeit

[0042] Die Veränderung der Filtrationsgeschwindigkeit einer 3 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polymer B wurde verfolgt, indem eine Druckfiltration bei 1,4 kgf/cm² Stickstoffdruck mit einem Filter aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einer Porengröße von 0,20 μ m und einem Durchmesser von 13 mm (hergestellt von Mikrolis Co.) durchgeführt wurde. Die Evaluierung der Filtrierfähigkeit wurde durch Messung der filtrierten Menge pro Minute 2 bis 3 Minuten nach dem Beginn der Filtration und der filtrierten Menge pro Minute 9 bis 10 Minuten nach Beginn der Filtration, Vergleich dieser Werte und Bewertung nach den unten beschriebenen Kriterien durchgeführt.

Bewertungskriterien für die Filtrierfähigkeit

- O: Reduzierung der Menge des Filtrats pro Minute 9–10 Minuten nach Beginn der Filtration gegenüber der Filtratmenge pro Minute 2–3 Minuten nach Beginn der Filtration beträgt 30% oder weniger.
- x: Reduzierung der Menge des Filtrats pro Minute 9–10 Minuten nach Beginn der Filtration gegenüber der Filtratmenge pro Minute 2–3 Minuten nach Beginn der Filtration beträgt aber 30%.

Beispiel 2

[0043] 1 kg einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polymer A wurde in einen Dreihalskolben gegeben und in einem Ölbad für 15 Minuten auf 100°C erhitzt, um Polymer C zu erhalten. Es wurden GPC-Messungen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, um den Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente in dem Polymer C zu bestimmen. Die Evaluierung der Filtrierfähigkeit von Polymer C wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

[0044] 1 kg einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polymer A wurde in einen Dreihalskolben gegeben und in einem Ölbad für 180 Minuten auf 80°C erhitzt, um Polymer D zu erhalten. Es wurden GPC-Messungen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, um den Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente in dem Polymer D zu bestimmen. Die Evaluierung der Filtrierfähigkeit von Polymer D wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0045] GPC-Messungen von Polymer A, das gemäß Herstellungsbeispiel erhalten wurde, wurden in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt und der Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente in Polymer A ermittelt. Die Evaluierung der Filtrierfähigkeit von Polymer A wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

[0046] 1 kg einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polymer A wurde in einem Dreihalskolben vorgelegt und in einem Ölbad für 180 Minuten auf 60°C erhitzt, um Polymer E zu erhalten. Eine GPC-Messung wurde

in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt und der Anteil an hochmolekulargewichtiger Substanzkomponente in dem Polymer E ermittelt. Eine Evaluierung der Filtrierfähigkeit von Polymer E wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Polymer	Heiztemperatur (°C)	Heizdauer (Min.)	Anteil an hochmolekulargewichtiger Substanzkomponente	Bewertung der Filtrierfähigkeit
Beispiel 1	B	100	180	100 oder weniger	O
Beispiel 2	C	100	15	100 oder weniger	O
Beispiel 3	D	80	180	300	O
Vergleichsbeispiel 1	A	-	-	2700	x
Vergleichsbeispiel 2	E	60	180	2400	x

[0047] Aus der Tabelle 1 ist erkennbar, dass durch eine Hitzebehandlung des modifizierten PVA bei einer Temperatur von 80°C oder höher der Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente in dem Polymer stark verringert ist und dass der erfindungsgemäße modifizierte PVA mit einem verringerten Anteil an hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten eine hervorragende Filtrierfähigkeit zeigt.

Beispiel 4

[Herstellung eines Reagenzes zur Feinstrukturbildung]

[0048] 100 Gewichtsteile von Polymer B, erhalten in Beispiel 1, und 19 Gewichtsteile eines wasserlöslichen Quervernetzungsmittels aus einem Harnstoffderivat wurden in 1.470 Gewichtsteilen einer gemischten Lösungsmittelmischung aus reinem Wasser und Isopropylalkohol, ein in Wasser lösliches Lösungsmittel, (5 Gewichtsteile von Isopropylalkohol zu 95 Gewichtsteilen von reinem Wasser) gelöst, um ein Reagenz B zur Feinstrukturbildung herzustellen (Zusammensetzung B). Anschließend wurde die Zusammensetzung B einer „Inspektion auf Applikationsdefekte“ und einer „Inspektion auf Entwicklungsdefekte“ unterzogen.

[Untersuchung auf Applikationsdefekte]

[0049] Zusammensetzung B wurde durch Spincoating auf einen blanken 8-inch großen Siliciumwafer aufgebracht, gefolgt von einem Pre-Baking-Schritt für 70 Sekunden bei 85°C direkt auf einer Heizplatte, um einen Film von 0,35 µm Dicke zu bilden. Die Untersuchung des beschichteten Films auf Defekte wurde mit Hilfe eines Oberflächendefektinspektionsinstruments KLA-2115, hergestellt von KLA Tencor Co., durchgeführt. Eine Bewertung der Zahl der Applikationsdefekte wurde mit der Gesamtzahl der Applikationsdefekte auf dem Wafer durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 gezeigt.

[Untersuchung auf Entwicklungsdefekte]

[0050] AZ KrF-17B80, hergestellt von Clariant Co. („AZ“ ist hier wie im Folgenden eine eingetragene Marke), wurde durch Spincoating auf einen blanken 8-inch Siliciumwafer aufgebracht, gefolgt von einem Backen bei 180°C für 60 Sekunden direkt auf einer Heizplatte, um eine Anti-Reflektions-Schicht von 0,080 µm Dicke herzustellen. Weiterhin wurde AZ DX524 0P (7cP) (hergestellt von Clariant Co.) durch Spincoating darauf aufgebracht, gefolgt von einem Pre-Baking-Schritt bei 90°C für 60 Sekunden direkt auf einer Heizplatte, um einen Resistfilm von 0,450 µm Dicke zu bilden. Der Resistfilm wurde durch eine binäre Maske selektiv mit einem KrF Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 248,4 nm belichtet, anschließend einem „Post Exposure Bake“ (PEB) bei 120°C für 60 Sekunden direkt auf einer Heizplatte unterzogen und durch Puddleentwicklung mit AZ 300MIF, hergestellt von Clariant Co., (eine 2,38 Gew.-%ige wässrige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid) für 60 Sekunden entwickelt, um ein Lochmuster auf dem Siliciumwafer zu erzeugen. Zusammensetzung B wurde durch Spincoating auf das Lochmuster aufgetragen und bei 85°C für 70 Sekunden direkt auf einer Heizplatte gebacken, um einen Film von 0,350 µm Dicke zu erzeugen. Nach Durchführung eines Backschritts (Mixing Bake) direkt auf einer Heizplatte bei 110°C für 70 Sekunden, um die Quervernetzungreaktion an der Grenzfläche zwischen der Resistschicht und dem Reagenz zur Feinstrukturbildung zu beschleunigen, schloss sich

eine Wasserstrahlentwicklung mit AZ R2 Entwickler (hergestellt von Clariant Co.) für 60 Sekunden an, um die Feinstruktur zu bilden. Unter Verwendung des Oberflächendefektinspektionsinstruments KLA-2115 (hergestellt von KLA Tencor Co.) wurde eine Messung der Defekte nach Entwicklung ausgeführt.

[0051] Die Bewertung der Entwicklungsdefekte wurde durchgeführt, indem die Gesamtzahl der Defekte nach Entwicklung ermittelt wurde, wobei als ein Entwicklungsdefekt angesehen wurde, wenn die Struktur nicht durchgängig war und sich Stege bildeten.

Beispiel 5

[0052] Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 4 vorgegangen, außer dass Polymer C, erhalten gemäß Beispiel 2, statt Polymer B zur Herstellung des Reagenzes C zur Feinstrukturbildung verwendet wurde (Zusammensetzung C). In gleicher Weise wie in Beispiel 4 wurde eine „Inspektion auf Applikationsdefekte“ und eine „Inspektion auf Entwicklungsdefekte“ der Zusammensetzung C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Beispiel 6

[0053] Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 4 gearbeitet, außer dass Polymer D, erhalten gemäß Beispiel 3, statt Polymer B zur Herstellung des Reagenzes D zur Feinstrukturbildung (Zusammensetzung D) verwendet wurde. In gleicher Weise wie in Beispiel 4 wurde eine „Inspektion auf Applikationsdefekte“ und eine „Inspektion auf Entwicklungsdefekte“ der Zusammensetzung D durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

[0054] Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 4 gearbeitet, außer dass statt Polymer B das Polymer A, das gemäß Herstellungsbeispiel erhalten wurde und nicht wärmebehandelt war, zur Herstellung des Reagenzes A zur Feinstrukturbildung verwendet wurde (Zusammensetzung A). In gleicher Weise wie in Beispiel 4 wurden eine „Inspektion auf Applikationsdefekte“ und eine „Inspektion auf Entwicklungsdefekte“ der Zusammensetzung A durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

[0055] Es wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 4 gearbeitet, außer dass statt Polymer B das Polymer E, erhalten in Vergleichsbeispiel 2, zur Feinstrukturbildung verwendet wurde (Zusammensetzung E). In gleicher Weise wie in Beispiel 4 wurden eine „Inspektion auf Applikationsdefekte“ und eine „Inspektion auf Entwicklungsdefekte“ der Zusammensetzung E ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Polymer	Anteil an hochmolekulargewichtiger Substanzkomponente	Zahl der Applikationsdefekte (Stück/Wafer)	Zahl der Entwicklungsdefekte (Stück/Wafer)
Beispiel 4	B	100 oder weniger	50	65
Beispiel 5	C	100 oder weniger	55	72
Beispiel 6	D	300	75	84
Vergleichsbeispiel 3	A	2700	160	183
Vergleichsbeispiel 4	E	2400	112	146

[0056] Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Zahl der Applikationsdefekte bei Applikation und Bildung der Struktur und die Zahl der Entwicklungsdefekte bei dem erfindungsgemäßen Reagenz zur Feinstrukturbildung, das unter Verwendung eines modifizierten PVA mit äußerst geringen Anteilen an hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten hergestellt wurde, stark verbessert ist im Vergleich mit einem Reagenz zur Feinstrukturbildung, das unter Verwendung eines modifizierten PVA hergestellt wurde, ohne ein Erhitzen oder eine ge-

eignete Hitzebehandlung durchzuführen, und das einen Gehalt von über 1000 ppm an hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten aufweist. Das Reagenz zur Feinstrukturbildung gemäß vorliegender Erfindung weist äußerst vorteilhafte Eigenschaften auf.

[Evaluierung der Lagerstabilität]

Beispiel 7

[0057] Polymer B wurde bei Raumtemperatur (25°C) und bei einer niedrigen Temperatur (5°C) für zwei Wochen und für einen Monat gelagert. Anschließend wurde der Anteil an hochmolekulargewichtiger Substanzkomponente in Polymer B jeweils durch GPC gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

[0058] 1 kg einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Polymer a aus dem Herstellungsbeispiel, das nicht mit Ionenaustauscher behandelt war, wurde in einen Dreihalskolben gegeben und in einem Ölbad für 180 Minuten auf 100°C erhitzt, um Polymer F zu erhalten. Der Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponente in Polymer F wurde mit GPC in gleicher Weise wie in Beispiel 1 gemessen und zeigte ein gutes Ergebnis von 100 ppm oder weniger. Polymer F wurde bei Raumtemperatur (25°C) und bei tiefer Temperatur (5°C) jeweils für zwei Wochen und einen Monat gelagert. Anschließend wurde der jeweilige Anteil an hochmolekulargewichtiger Substanzkomponente mit GPC gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Testergebnisse zur Stabilitätsdauer

(Anteil an hochmolekulargewichtiger Substanzkomponente (ppm))

	vor der Lagerung	nach 2 Wochen Lagerung		nach 1 Monat Lagerung	
		Lagerung bei 5°C	Lagerung bei 25°C	Lagerung bei 5°C	Lagerung bei 25°C
Beispiel 7	100 oder weniger	100	200	200	200
Vergleichsbeispiel 5	100 oder weniger	4000	5800	9900	10800

[0059] Aus Tabelle 3 ist zu sehen, dass ein modifizierter PVA mit exzellenter Lagerstabilität erhalten werden konnte, indem ein Abtrennungsschritt für Verunreinigungen durchgeführt wurde.

Vorteile der Erfindung

[0060] Wie oben im Detail dargestellt wurde, werden durch die vorliegende Erfindung ein Reagenz zur Feinstrukturbildung mit hervorragenden Eigenschaften, wie einer guten Filtrierfähigkeit und weniger Defekten bei Applikation oder Strukturbildung, ein Ausgangsmaterial dafür und eine Herstellungsmethode für das Ausgangspolymer bereitgestellt. Weiterhin stellt die vorliegende Erfindung ein Reagenz zur Feinstrukturbildung, das hervorragende Stabilitätseigenschaften hat, ein Ausgangspolymer dafür und eine Herstellungsmethode für das Ausgangspolymer bereit. Dadurch kann beim Feinprocessing von elektronischen Bauteilen, wie Halbleitern, oder der Produktion von dreidimensionalen feinstrukturierten Gegenständen eine Struktur mit einem Abstand unter der Auflösungsgrenze der Wellenlänge der Belichtung mit hoher Genauigkeit und hohem Durchsatz und im Einklang mit den Designvorgaben hergestellt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0061] Das erfindungsgemäße Reagenz zur Feinstrukturbildung wird zur Bildung einer Resiststruktur, mit einer Strukturgröße von der Grenzauflösung der Wellenlänge des zur Belichtung verwendeten Lichts oder weniger, zum Feinprocessing bei der Herstellung elektronischer Bauteile, wie Halbleiter etc., oder dreidimensionaler feinstrukturierter Gegenstände, wie Mikromaschinen, genutzt.

[0062] Weiterhin wird der erfindungsgemäße modifizierte Polyvinylalkohol vorzugsweise als Bestandteil des obigen Reagenzes zur Feinstrukturbildung verwendet.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 5-241348 [0007]
- JP 6-250379 [0007]
- JP 10-73927 [0007]

Patentansprüche

1. Ein Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur, enthaltend einen modifizierten Polyvinylalkohol, geschützt durch eine Schutzgruppe, ein wasserlösliches Quervernetzungsmittel und Wasser oder eine Lösungsmittelmischung aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, wobei der Anteil der hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten des modifizierten Polyvinylalkohols, die eine gewichtsmittlere durchschnittliche Molmasse (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polyethylenglykol Standards) von 250.000 oder mehr aufweisen, in dem modifizierten Polyvinylalkohol 1.000 ppm oder geringer ist.
2. Das Reagenz zur Ausbildung einer Feinstruktur gemäß Anspruch 1, wobei der durch eine Schutzgruppe geschützte modifizierte Polyvinylalkohol so behandelt wurde, dass Säurekomponenten und Metallionen daraus entfernt wurden.
3. Ein modifizierter Polyvinylalkohol, geschützt durch eine Schutzgruppe, worin der Anteil an hochmolekulargewichtigen Substanzkomponenten mit einer gewichtsmittleren durchschnittlichen Molmasse von 250.000 oder mehr (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polyethylenglykol Standards) 1.000 ppm oder geringer ist.
4. Ein Verfahren zur Herstellung des durch eine Schutzgruppe geschützten modifizierten Polyvinylalkohols gemäß Anspruch 3, wobei eine Lösung des durch eine Schutzgruppe geschützten, modifizierten Polyvinylalkohols bei einer Temperatur von 80°C oder höher wärmebehandelt wird.
5. Das Verfahren zur Herstellung eines durch eine Schutzgruppe geschützten modifizierten Polyvinylalkohols gemäß Anspruch 4, wobei die Lösung des durch eine Schutzgruppe geschützten, modifizierten Polyvinylalkohols wärmebehandelt wird, nachdem in einem Schritt davor Säurekomponenten und Metallionen entfernt wurden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig 1

