

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5306755号
(P5306755)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/32	(2006.01)	G03F	7/32	501
G03F	7/40	(2006.01)	G03F	7/40	511

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-236575 (P2008-236575)	(73) 特許権者	312001188
(22) 出願日	平成20年9月16日(2008.9.16)		AZエレクトロニックマテリアルズIP株式会社
(65) 公開番号	特開2010-72072 (P2010-72072A)		東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
(43) 公開日	平成22年4月2日(2010.4.2)	(74) 代理人	100117787
審査請求日	平成23年5月13日(2011.5.13)		弁理士 勝沼 宏仁
前置審査		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(72) 発明者	王 暁 偉
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理液およびそれを用いたレジスト基板処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

現像済みフォトリソパターンを有するレジスト基板を処理するためのレジスト基板処理液であって、

水、アルコール、およびそれらの混合物から選択される、前記フォトリソパターンを溶解しない溶媒と、

前記溶媒に溶解しえるポリマーと、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、およびテトラエチレングリコールからなる群から選択される、前記フォトリソパターンを溶解しえる溶解性調整剤と、

を含んでなることを特徴とするレジスト基板処理液。

【請求項2】

前記ポリマーが水溶性ポリマーである、請求項1に記載のレジスト基板処理液。

【請求項3】

前記水溶性ポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルアルコール、およびビニルピロリドン、ならびにそれらの誘導体からなる群から選択される単量体由来する繰り返し単位を有する共重合体である、請求項2に記載のレジスト基板処理液。

【請求項4】

前記溶媒が水を含んでなるものである、請求項1～3のいずれか1項に記載のレジスト

10

20

基板処理液。

【請求項 5】

前記溶解性調整剤を、前記レジスト基板処理液の総重量を基準として 0.1 ~ 10 重量 % 含んでなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト基板処理液。

【請求項 6】

界面活性剤をさらに含んでなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のレジスト基板処理液。

【請求項 7】

現像処理後のレジスト基板を、水、アルコール、およびそれらの混合物から選択される、前記レジスト基板の表面に存在するフォトレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しえるポリマーと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2 - (2 - エトキシエトキシ) エタノール、およびテトラエチレングリコールからなる群から選択される、前記フォトレジストパターンを溶解しえる溶解性調整剤とを含んでなるレジスト基板処理液に接触させ、リンス処理に付すことを特徴とする、レジスト基板の処理方法。

10

【請求項 8】

現像処理後のレジスト基板を前記レジスト基板処理液に接触させ、引き続きベーク処理を行い、その後にリンス処理に付す、請求項 7 に記載のレジスト基板の処理方法。

【請求項 9】

前記ポリマーが、前記リンス処理に用いられるリンス液に対して溶解しえるものである、請求項 7 または 8 に記載のレジスト基板の処理方法。

20

【請求項 10】

現像処理後のレジスト基板を、水、アルコール、およびそれらの混合物から選択される、前記レジスト基板の表面に存在するフォトレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しえるポリマーと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2 - (2 - エトキシエトキシ) エタノール、およびテトラエチレングリコールからなる群から選択される、前記フォトレジストパターンを溶解しえる溶解性調整剤と、を含んでなるレジスト基板処理液に接触させ、リンス処理に付すことによって、レジスト基板表面に付着するレジスト残渣を除去することを特徴とする、レジスト残渣の除去方法。

30

【請求項 11】

現像処理後のレジスト基板を、水、アルコール、およびそれらの混合物から選択される、前記レジスト基板の表面に存在するフォトレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しえるポリマーと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、2 - (2 - エトキシエトキシ) エタノール、およびテトラエチレングリコールからなる群から選択される、前記フォトレジストパターンを溶解しえる溶解性調整剤と、を含んでなるレジスト基板処理液に接触させ、リンス処理に付すことによって、レジストパターンの表面を除去し、レジストパターンの寸法を調整することを特徴とする、レジストパターン寸法の調整方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体等の製造プロセスなどにおいて、現像済みのレジスト基板を処理して、基板表面に付着する残渣または残膜を除去するためのレジスト基板処理液、およびそれを用いたレジスト基板の処理方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

LSI などの半導体集積回路や、FPD の表示面の製造、カラーフィルター、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成或いは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が利用されている。フォトリ

50

ソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するため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、各種装置の小型化に伴って半導体集積回路の高集積化の要求が高く、それにこたえるべくレジストパターンもより微細なものが求められるようになってきている。しかし、レジストパターンをより微細なものにしようとする、より問題も起こりやすくなる。

【0004】

たとえば、レジストパターン製造過程において現像処理が行われるが、このときに除去されるべきレジストの一部が残渣として基板表面に付着または残存し、所望のレジストパターンが得られないことがある。また、形成される溝部が狭い場合にはパターン間にブリッジが発生する場合がある。これらはレジスト組成物に含まれる成分の現像液に対する溶解性が低いことや、基板などに起因する光干渉によって所望の部分に光の照射が不十分となることなどに起因するものである。さらには、形成されるレジストパターンの幅が細い場合にはそのパターンが倒れてしまうこともある。これらの残渣などは欠陥に結びつく場合もあり、製品の歩止まりの低下につながるので好ましくない。

【0005】

そこでこのような問題を防止するために、レジスト組成物に含まれるレジスト樹脂の改良、残渣を低減させることができるその他の成分の使用、現像工程における現像方法の変更、現像液の改良、反射防止膜などの中間層を使用することによる層構造の改良など、残渣生成を減少させる方法が種々検討されている。

【0006】

更に現像処理後の基板をリンス液によって処理することも検討されている。この方法では、界面活性剤などを含むリンス液でレジスト表面を処理し、レジストパターンの倒れを防ぎ、残渣を除去することが行われることがある。しかしながら、このようなリンス液による処理では残渣が完全に除去できないこともある。これは、レジスト組成物の種類、露光、現像などの条件によって、基板上に残存する残渣が厚さ数nm～10nmにもおよぶ残膜となることがあるためである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、従来の方法で完全に除去できなかったレジスト残渣を完全に除去し、製造されるデバイスの歩留まり低下を抑制するために、厚いレジスト残膜であっても完全に除去することができる、現像済みレジスト基板の処理方法およびそれに用いられる処理液が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によるレジスト基板処理液は、現像済みフォトレジストパターンを有するレジスト基板を処理するためのものであって、前記フォトレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しえるポリマーとを含んでなることを特徴とするものである。

【0009】

また本発明によるレジスト基板の処理方法は、現像処理後のレジスト基板を、前記レジスト基板の表面に存在するフォトレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しえるポリマーとを含んでなるレジスト基板処理液により処理し、洗浄することを特徴とするものである。

【0010】

また、本発明によるレジスト残渣の除去方法は、現像処理後のレジスト基板を、前記レジスト基板の表面に存在するフォトレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しえるポリマーとを含んでなるレジスト基板処理液に接触させ、リンス処理に付すことによって、レジスト基板表面に付着するレジスト残渣を除去することを特徴とするものである。

10

20

30

40

50

【0011】

また、本発明によるレジストパターン寸法の調整方法は、現像処理後のレジスト基板を、前記レジスト基板の表面に存在するフォトリソレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しうるポリマーとを含んでなるレジスト基板処理液に接触させ、リンス処理に付すことによって、レジストパターンの表面を除去し、レジストパターンの寸法を調整することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、現像後のレジスト基板の表面に付着したレジストの残渣または残膜を完全に除去することができ、クリーンなレジストパターンを形成することができる。その結果、製造されるデバイスなどの歩留まり低下を防止することができる。

10

【0013】

さらには、本発明によるレジスト基板処理液は、基板表面に形成されたレジストパターンおよびレジスト残渣と混合層を形成し、その後の洗浄工程において形成された混合層が除去される。このために、レジスト残渣が除去されると同時に、レジストパターンの外側表面が層状に除去されるために、レジストパターンの幅を微細化することができる。したがって、本発明によるレジスト基板処理液を用いることによって、レジストパターンの幅を制御することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明によるレジスト基板の処理方法を詳細に説明すると以下の通りである。

本発明によるレジスト基板の処理方法は、現像後のレジストパターンに対してレジスト基板処理液による処理を行うものである。レジストパターンを現像して、元になるパターンを形成させるための方法は特に限定されず、任意の方法で行うことができる。したがって、元のパターンを形成させるリソグラフィ工程は、公知のポジ型の感光性樹脂組成物、ネガ型の感光性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する方法として知られた何れのものであってもよい。本発明のレジスト基板処理液が適用される代表的なパターン形成方法をあげると、次のような方法が挙げられる。

20

【0015】

まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の表面に、感光性樹脂組成物をスピコート法など従来から公知の塗布法により塗布して、感光性樹脂組成物層を形成させる。

30

【0016】

本発明のパターン形成方法には、従来知られている何れの感光性樹脂組成物を用いることもできる。本発明のパターン形成方法に用いることができる感光性樹脂組成物の代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるもの、化学増幅型感光性樹脂組成物などが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物を含有するもの或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物などが挙げられる。

40

【0017】

ここでキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド系感光剤の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂の例としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデ

50

ヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

【0018】

また、化学増幅型の感光性樹脂組成物は、ポジ型およびネガ型のいずれであっても本発明のパターン形成方法に用いることができる。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

【0019】

基板上に形成された感光性樹脂組成物層は、例えばホットプレート上でプリベークされて感光性樹脂組成物中の溶媒が除去され、フォトレジスト膜とされる。プリベーク温度は、用いる溶媒或いは感光性樹脂組成物により異なるが、通常20～200、好ましくは50～150程度の温度で行われる。

【0020】

なお、必要に応じて感光性樹脂組成物層の上層または下層に反射防止膜が塗布形成されてもよい。このような反射防止膜により断面形状および露光マージンを改善することができる。

【0021】

フォトレジスト膜はその後、高圧水銀灯(i-線、g-線)、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、遠紫外線光源、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置など公知の照射装置を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。

【0022】

露光後、必要に応じベークを行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジストの現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。アルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)などの水溶液が用いられる。

【0023】

現像処理後、必要に応じてリンス液、好ましくは純水、を用いてレジストパターンのリンス(洗浄)処理が行われる。このリンス処理は、レジストパターンに付着した現像液を洗浄するために行われるものである。なお、本発明においては、この現像後に行うリンス処理を、本願発明の処理液を適用した後に行うリンス処理(詳細後述)と区別するために、現像後リンス処理という。現像後に使用されるレジスト基板処理液が現像液により汚染されることを防ぎ、また最少量のレジスト基板処理液により処理をするためには、現像後、処理液による処理を行う前に、純水による現像後リンス処理を行うことが好ましい。

【0024】

本発明によるレジスト基板の処理方法においては、現像後のレジストパターンを特定のレジスト基板処理液に接触させる。一般に、現像後、あるいは純水による現像後リンス処理後、乾燥をせずにレジスト基板処理液に接触させるが、必要に応じて、現像直後、あるいは現像後リンス処理後に一度乾燥させてから処理液に接触させることによっても本発明の効果を得ることができる。

【0025】

本発明によるレジスト基板の処理方法は、任意のパターンサイズを有するレジストパターンにも適用することができる。しかしながら、特に精密な表面性状やサイズを要求される微細なレジストパターンに対して適用した場合に顕著な改良効果を得ることができる。したがって、本発明によるレジスト基板の処理方法は、このような微細なレジストパターンが形成されるリソグラフィ工程、すなわち、露光光源として、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー、更にはX線、電子線などを用いる、250nm以下の露光波長での露光を含むリソグラフィ工程を組み合わせることが好ましい。さらに、レジス

10

20

30

40

50

トパターンのパターン寸法でみると、ライン・アンド・スペース・パターンにおける線幅のスペース部が300nm以下、好ましくは200nm以下、またはコンタクトホール・パターンにおける孔径が300nm以下、好ましくは200nm以下、のレジストパターンを形成するリソグラフィ工程を含むものが好ましい。

【0026】

レジストパターンの膜厚などは用いられる用途などに応じて適宜選択されるが、一般に0.05~5μm、好ましくは0.1~2.5μm、さらに好ましくは0.2~1.5μm、の膜厚が選択されるが、これらに限定されず、必要に応じて適宜調整することが可能である。

【0027】

本発明によるレジスト基板の処理方法においては、レジストパターンを現像後、現像によって形成されたフォトリソレジストパターンを溶解しない溶媒と、前記溶媒に溶解しえるポリマーを含んでなるレジスト基板処理液を用いて処理する。

【0028】

本発明によるレジスト基板処理液は、現像により形成されたレジストパターンの形状を維持したまま、不要なレジスト残渣を除去することを目的のひとつとするものである。このため、レジスト基板処理液の多くの割合を占める溶媒は、現像により形成されたレジストパターンを溶解しないものであることが必要である。ここで、溶媒がレジストパターンを溶解しないとは、その溶媒がレジストパターンに接触したときに膜厚または寸法を実質的に変化させないことをいう。ここでレジストポリマーとパターンの溶解性は通常一致する。このためレジストパターンの溶解性は、レジストパターンを構成するレジストポリマーの溶解性で判断することができる。具体的には、本発明においては、レジストパターンを形成させるのに用いられたレジストポリマーの溶媒に対する溶解度が室温で1重量%以下であるとき、この溶媒がレジストパターンを溶解しないものであるとする。

【0029】

このような溶媒は、前記の条件を満たすものであれば特に限定されず、任意のものを用いることができる。具体的には、処理しようとするフォトリソレジストパターンの種類に依存するが、一般に、水、アルコール、エーテル、アルカン、シクロアルカン、およびその混合物から選択される。アルコールとしては、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、オクチルアルコールなどが挙げられる。また、水とアルコールとの混合溶媒、たとえばメチルアルコール-水、イソプロピルアルコール-水などの混合溶媒を用いることもできる。また、ポリマーとして水に溶けにくいものを用いる場合には、溶剤として、エーテル、アルカン、シクロアルカン、水に難溶性の高級アルコール、およびそれらの混合物から選択することができる。具体的には、ジブチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、炭素数8以上の直鎖または分岐鎖アルコール、ヘプタン、オクタン、テトラリンなどを用いることができる。またペガゾール(商標名、モービル石油株式会社より販売)などの市販の石油系混合用溶媒を用いることもできる。これらのうち、現像液やリンス液との親和性の観点から、水を用いることが好ましい。

【0030】

また、本発明によるレジスト基板処理液は、ポリマーを含んでなる。このポリマーは前記した溶媒に均一に溶解しえるものであることが必要である。これは、本発明によるレジスト処理液は基板を処理するために基板表面に塗布された後、レジストパターンに対して均一に塗布され、また不溶性の残留物が基板表面に付着することを防ぐためである。

【0031】

このようなポリマーとしては、水溶性ポリマーであることが好ましい。水溶性ポリマーは一般に水などのレジストパターンを溶解しない溶媒に溶解しやすく、一方で水溶性ポリマーは親水性基によってレジストパターンそのものに対して相容性が高いため、後述するようにレジスト残渣を効率的に除去できるためである。このようなポリマーとしては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルエーテル、ビニルア

10

20

30

40

50

ルコール、およびビニルピロリドン、ならびにそれらの誘導体からなる群から選択される単量体に由来する繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。これらのポリマーは、必要に応じて任意の分子量のものを用いることができ、その重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、一般に500～200,000、好ましくは1,000～100,000である。このようなポリマーのうち、被膜形成が可能なものが好ましい。

【0032】

なお、本発明に用いることができるポリマーはこれらに限定されるものではない。また、2種類以上のポリマーを組み合わせて用いることもできる。ここで、ポリマーを2種類以上組み合わせて用いる場合には、そのポリマー全体が、フォトレジストパターンを溶解しない溶媒に溶解することが必要である。

10

【0033】

本発明によるレジスト基板処理液に含まれるポリマーの濃度は特に限定されないが、目的や使用方法に応じて調整されることが好ましい。具体的には、レジスト基板処理液の総重量を基準として、一般に0.01～20%、好ましくは0.1～10%、より好ましくは0.1～7%である。一般に濃度が高い方が、塗布時の膜厚を厚くすることができるため、凹凸のある現像後のレジスト基板表面を全体的に被覆するのに有利であり、反対に濃度が低い方が、塗布時に均一性がよい傾向がある。

【0034】

本発明によるレジスト基板処理液は、前記の溶媒とポリマーとを必須成分とするものであるが、その他の成分を含んでもよい。例えば、必要に応じて、塗布性を改善するために界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は各種のものが知られており、必要に応じて任意に選択することができ、たとえばイオン系および非イオン系界面活性剤から選択することができる。より具体的には、アルキルスルホン酸、アルキルカルボン酸、またはそのフッ素含有誘導体、あるいはそれらのエステルやアンモニウム塩など、またはエチレンオキシドやプロピレンオキシドを構造中に含むものが挙げられる。

20

【0035】

なお、本発明におけるレジスト基板処理液は、前記した界面活性剤やその他の理由で酸を含むことがある。しかし、このような酸は塗布性改良などのために用いられる任意成分であって、レジストパターンの膜厚減少に直接寄与するものではない。

【0036】

本発明においては、溶媒としてレジストパターンを溶解しないものを用いるが、本発明の効果を損なわない範囲でレジストパターンを溶解しうる溶解性調整剤を含んでもよい。ここで、レジストパターンを溶解しえるとは、前記したレジストパターンを溶解しない溶媒よりもレジストパターンの溶解性が高いものである。このような溶解性調整剤を適当な量で用いることにより、レジスト残渣の除去効率が改良される。

30

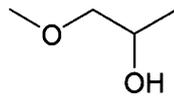
【0037】

このような溶解性調整剤は、レジストパターンを溶解しうるものであり、またレジスト基板処理液に均一に混合することができるものであれば、特に種類は限定されない。例として、プロピレングリコールモノメチルエーテル(以下、PGMEという)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(以下、TGDEという)、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール(以下、EEEという)、テトラエチレングリコール(以下、TEGという)があげられる。

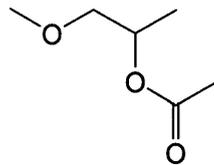
40

。

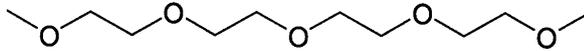
【化1】



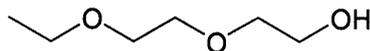
PGME



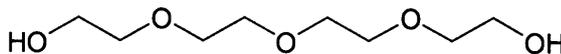
PGMEA



TGDE



EEE



TEG

10

20

【0038】

また、溶解性調整剤は室温で液体のものに限定されず、一定温度に加熱された状態で液体化し、レジストパターンを溶解し得るものであってもよい。

【0039】

このような溶解性調整剤の含有量は、過度に高いと現像済みのレジストパターンの構造を大きく破壊してしまうことがあるのが、適切な量を用いることでレジスト残渣を除去する効率を改良することができる。このため溶解性調整剤の含有量は、レジスト基板処理液の総重量を基準として0.1～10重量%であることが好ましい。また、レジスト基板処理液に含まれるポリマーの重量を基準として考えた場合には、0.1～30重量%であることが好ましく、1～15重量%であることがより好ましい。

30

【0040】

本発明によるレジスト基板の処理方法は、現像処理後のレジスト基板を、前記のレジスト基板処理液に接触させ、リンス処理に付すことを含んでなる。レジストパターンにレジスト基板処理液を接触させる方法は、レジスト基板をレジスト基板処理液に浸漬する方法、レジスト基板にレジスト基板処理液をディッピングやパドル塗布により塗布する方法などが挙げられる。また、レジスト基板処理液をレジスト基板に接触させる時間、すなわち処理時間は特に制限されないが、パターン表面の残渣除去の効果を強く発現させるために、1秒以上であることが好ましく、10秒以上であることがより好ましい。また、処理時間の上限は特に制限されないが、製造過程における効率の観点からは300秒以下であることが好ましい。

40

【0041】

また、レジスト基板処理液の温度も特に限定されないが、パターン表面の残渣除去の効果の観点から、5～50とするのが一般的であり、20～30とするのが好ましい。

【0042】

本発明によるレジスト基板の処理方法においては、前記のレジスト基板処理液にレジスト基板を接触させた後、さらに洗浄処理、すなわちリンス処理に付す。このリンス処理はレジスト基板処理液を洗浄除去すると同時に、レジスト基板処理液により溶解性の変化したレジスト残渣または残膜を除去するために行われるものである。このリンス処理により現像後のレジスト残渣または残膜が除去され、所望のレジストパターンが形成されるので

50

本発明によるレジスト処理液を適用した後のリンス処理は必須である。また、このときレジスト基板処理液に含まれるポリマーが、レジスト基板の表面に残留しないよう、そのポリマーを溶解しえるリンス液を用いてリンス処理を行うことが好ましい。逆の観点からいえば、レジスト基板処理液に含まれるポリマーは、リンス液に溶解性の高いものを選択することが好ましい。ここで、レジスト基板処理液が2種類以上のポリマーを含む場合には、ポリマー全体がリンス液に対して溶解性が高いことが好ましく、またレジスト基板処理液に含まれるポリマーのそれぞれがリンス液に対して溶解性が高いことが好ましい。

【0043】

このリンス処理に用いられるリンス液は、一般に純水が用いられる。特に、ポリマーとして水溶性ポリマーを用いた場合には、ポリマーを有効に洗浄できるうえ、安全性の面やコストの面で有利であるので好ましい。ただし、用いられるレジスト基板処理液の成分によってはその他のリンス液を用いることもできる。たとえば、純水に界面活性剤などを添加した水溶液や、レジスト基板処理液に用いられた溶媒をリンス液として用いることもできる。また、レジスト残渣の除去を効率的に行うために、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下、TMAHという）や水酸化ナトリウムなどのアルカリ化合物を含む水溶液を用いることもできる。このようなアルカリ化合物を含む水溶液は、レジストの現像液としても使用されるものをそのまま、あるいは濃度を変更して使用することもできる。

【0044】

リンス処理の方法は任意の方法により行うことができ、例えばレジスト基板をリンス液に浸漬すること、あるいは回転しているレジスト基板表面にリンス液を滴下、噴霧または吹き付けにより供給することにより行うことができる。

【0045】

ここで、本発明によるレジスト処理液を用いてレジスト基板を処理したときに、現像後のレジスト残渣が除去される機構は以下のようなものであると考えられる。

【0046】

一般に、レジスト基板が現像された後、除去されるべきレジストの一部が残渣として基板表面に付着または残存する。たとえば、フォトレジストが像露光されてから現像されると、ネガ型フォトレジストの場合は光の照射された部分が、ポジ型フォトレジストの場合は光の照射されなかった部分が現像により除去され、その部分は基板表面が露出するはずである。しかし、実際には基板表面が露出されるべき部分にフォトレジストの残渣または残膜が付着していることが多い。ここで、本発明によるレジスト基板処理液を現像済みのレジスト基板表面に塗布すると、処理液に含まれる溶媒がフォトレジストを溶解するものではないのでフォトレジストの形状を破壊することはない。しかし、処理液に含まれるポリマーがフォトレジストに対して相容性があるために相互作用してレジストパターンの表面の溶解性を変化させ、溶解しやすくする。これによってレジストパターンに対して相対的に厚さの薄いレジスト残渣または残膜の溶解性が上昇して、その後のリンス処理によって除去されるものと考えられる。

【0047】

このような機構によりレジスト残渣が除去される場合、レジストパターンの最表面部分もレジスト残渣と同様の影響を受ける。すなわち、レジストパターンの最表面部はレジスト基板処理液の作用により溶解性が変化し、その後のリンス処理によって除去される。この結果、レジストパターンの最表面、すなわちレジストパターンの上側および側面の表面が除去され、レジストパターンの幅は狭くなる。また、コンタクトホールの場合には、ホール内側側面の表面が除去されて孔径が大きくなる。したがって、本発明によるレジストパターン処理液で現像済みのレジストパターンを処理することによって、レジストパターンの寸法を調整することが可能となる。

【0048】

ここで、このようなレジスト残渣除去を改良することや、レジストパターンの寸法調整量を変化させることを目的として、本発明によるレジスト基板処理方法に対して、ベーク処理を組み合わせることができ。具体的には、レジスト基板にレジスト基板処理液を接

10

20

30

40

50

触させる前に、ベーク処理を行ったり、レジスト基板にレジスト基板処理液を接触させた後、リンス処理を行う前にベーク処理を行ったりすることができる。このようなベーク処理を行うことで、レジストパターンの性質を変化させ、またレジストパターンとレジスト基板処理液との相互作用を変化させることができる。この結果、レジスト残渣の除去をさらに改善し、またレジストパターンの寸法変化量を調整することが可能となる。

【0049】

本発明によるレジスト基板の処理方法によりレジスト残渣が除去され、または寸法調整されたレジストパターンは、引き続き用途に応じた加工が施される。この際、本発明によるレジスト基板の処理方法を用いたことによる制限は特になく、慣用の方法により加工することができる。

10

【0050】

このように本発明の方法により形成されたパターンは、半導体デバイス、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ（FPD）、電荷結合素子（CCD）、カラーフィルター、磁気ヘッドなどに、従来の方法で製造されたパターンと同様に適用することができる。

【0051】

本発明を諸例により説明すると以下の通りである。ただし、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0052】

参考例 1～3、実施例 4

20

シリコン基板上にKrF露光に対応した底面反射防止膜用組成物（AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製KrF-17B（商品名））を用いて80nmの膜厚で反射防止膜を製膜した。その上にKrFレジスト組成物（AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製DX5250P（商品名））を膜厚440nmになるように塗布し、90 / 60秒の条件でベキングしてレジスト膜を有する基板を準備した。

【0053】

次に、表1に示す通りのレジスト基板処理液を調製した。具体的には、ポリマーおよびその他の成分を超純水に溶解させ、日本エンテグリス社製UPFフィルター（ポアサイズ0.05μm）でろ過することにより調製した。ポリマーとして、ポリビニルピロリドン（以下、PVPという）（重量平均分子量3,000）の粉末、またはポリマレイン酸（重量平均分子量5,000）を用いた。また、追加の添加剤として、炭素数が約12個の直鎖アルキルスルホン酸（界面活性剤）またはTGDE（溶解性調整剤）を用いた。

30

【0054】

準備されたレジスト基板上に、それぞれ表1に示す通りのレジスト基板処理液を塗布し、さらに120 で60秒ベキングした後に、純水でリンス処理をして基板表面に塗布された処理液を除去した。レジスト処理液による処理の前後でそれぞれレジスト膜厚を測り、レジスト膜の変化量を計算した。得られた結果は表1に示す通りであった。この結果より、本発明によるレジスト基板処理液でレジスト基板を処理することによって、レジストパターンの最表面を除去して、レジストパターンの線幅および膜厚の調整ができることがわかった。

40

【0055】

【表 1】

表1

	ポリマー		補助剤 (TGDE)	直鎖アルキル スルホン酸	膜厚減少量(nm)
	種類	含有量* (重量%)	含有量* (重量%)	含有量* (重量%)	
参考例1	PVP	6	—	—	0.3
参考例2	PVP	6	—	0.06	0.6
参考例3	ポリマレイン酸	3	—	—	9.7
実施例4	ポリマレイン酸	3	1	—	10.7

*レジスト基板処理液総重量に対する含有量

10

【0056】

参考例3A～3D

シリコン基板上にKrF露光に対応した底面反射防止膜用組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製KrF-17B(商品名))を用いて80nmの膜厚で反射防止膜を製膜した。その上にKrFレジスト組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製DX5250P(商品名))を膜厚440nmになるように塗布し、90/60秒の条件でベーキングしてレジスト膜を有する基板を準備した。得られた基板をKrF露光装置(キャノン株式会社製FPA-EX5(商品名))で露光し、現像して、ピッチ1:1の200nmのコンタクトホール・パターンを有する現像済みレジスト基板を製作した。

20

【0057】

この現像済みレジスト基板に、参考例3と同様にして調製したレジスト基板処理液を塗布し、水でリンス処理した。このレジスト処理液による処理の前後でホール寸法を測定し、ホール寸法の変化量を測定した。また、これとは別に、水でリンス処理をする前に、表2に示された通りのベーキング処理をそれぞれ行ったほかは、同様にして処理を行い、ホール寸法の変化量を測定した。得られた結果は表2に示す通りであった。ここで、ホール寸法変化量は、ホール直径の変化量であり、ホールの内側側面が、表2に示されるホール寸法変化量の半分の厚さで除去されたことを意味する。この結果より、ベーキング条件によってレジスト膜除去量を調整でき、ホール寸法を調整できることが確認できた。

【表 2】

30

表2

	ベーク処理条件	ホール寸法変化量(nm)
参考例3A	ベーク処理なし	1.0
参考例3B	40°C/60秒	6.0
参考例3C	80°C/60秒	8.8
参考例3D	120°C/60秒	10.2

【0058】

参考例5～7、9、10、実施例8および比較例1

まず、表3に示す通りのレジスト基板処理液を調製した。具体的には、ポリマーおよびその他の成分を超純水に溶解させ、日本エンテグリス社製UPFフィルター(ポアサイズ0.05μm)でろ過することにより調製した。ポリマーとして、ポリビニルピロリドン(重量平均分子量3,000)、ポリアクリル酸(重量平均分子量50,000)、ポリマレイン酸(重量平均分子量5,000)を用いた。また、追加の添加剤として、炭素数が約12個の直鎖アルキルスルホン酸(界面活性剤)またはTGDE(溶解性調整剤)を用いた。

40

【0059】

次に、膜厚減少および寸法減少を評価するための現像済みレジスト基板を準備した。まず、シリコン基板上にKrF露光に対応した底面反射防止膜用組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製KrF-17B(商品名))を用いて80nmの膜厚で反射防止膜を製膜した。その上にKrFレジスト組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ

50

株式会社製DX5240P（商品名）を膜厚200nmになるように塗布し、120/90秒の条件でベーキングしてレジスト膜を有する基板を準備した。得られた基板をKrF露光装置（キャノン株式会社製FPA-EX5（商品名））で露光し、現像して、ピッチ1：1の250nmのラインパターンを有する、膜厚減少および寸法減少を評価するための現像済みレジスト基板を作製した。

【0060】

この現像済みレジスト基板に表3に示されたレジスト基板処理液をそれぞれ1,000rpmの条件でスピン塗布した。引き続きそのまま、または110/70秒間ベーク処理を行ってから、2.38%TMAH水溶液でリンス処理をした。未露光部の膜厚およびライン寸法を処理の前後で測定し、その変化量を測定した。得られた結果は表4に示す通りであった。

10

【0061】

次に、残膜を評価するための現像済みレジスト基板を準備した。まず、300nmの膜厚の二酸化ケイ素膜を有するシリコン基板上に、ヘキサメチルジシラザンを120/35秒の条件で蒸着させてから、KrFレジスト組成物（AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製DX7260P（商品名））を膜厚200nmになるように塗布し、120/90秒の条件でベーキングしてから、上層反射膜（AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製AQUATARVII-A45（商品名））を膜厚45nmになるように塗布し、90/60秒でベーキングして、レジスト膜を有する基板を準備した。得られた基板をKrF露光装置（キャノン株式会社製FPA-EX5（商品名））で露光し、現像して、ピッチ1：1の250nmのラインパターンを有し、そのスペース部に残膜を有する、残膜を評価するための現像済みレジスト基板を作成した。

20

【0062】

この現像済みレジスト基板に表3に示されたレジスト基板処理液をそれぞれ1,000rpmの条件でスピン塗布した。引き続きそのまま、または110/70秒間ベーク処理を行ってから、2.38%TMAH水溶液でリンス処理をした。処理の前後で、パターンのスペース部を断面SEMで撮影し、残膜の除去の効果を目視にて評価した。得られた結果は表4に示す通りであった。

【0063】

【表3】

30

表3

	ポリマー		補助剤 (TGDE)	直鎖アルキル スルホン酸
	種類	含有量* (重量%)	含有量* (重量%)	含有量* (重量%)
参考例5	PVP	6	—	1.8
参考例6	PVP	6	—	3.6
参考例7	PVP	6	—	6
実施例8	PVP	6	0.6	0.6
参考例9	ポリアクリル酸	3	—	—
参考例10	ポリマレイン酸	3	—	—
比較例1	レジスト基板処理液を使用せず			

*レジスト基板処理液総重量に対する含有量

40

【0064】

【表4】

表4

	膜厚減少量(nm)		寸法減少量(nm)		残膜除去の効果	
	ベーク処理なし	ベーク処理あり	ベーク処理なし	ベーク処理あり	ベーク処理なし	ベーク処理あり
参考例5	23.6	41.0	24.8	42.8	効果あり	効果あり
参考例6	24.7	58.8	26.1	78.4	効果あり	効果あり
参考例7	33.7	104.1	14.4	100nm以上	効果あり	効果あり
実施例8	81.7	46.5	100nm以上	100nm以上	効果あり	効果あり
参考例9	22.8	32.5	9.6	28.5	効果あり	効果あり
参考例10	60.2	168.3	75.2	100nm以上	効果あり	効果あり
比較例1	21.9	30.0	19.0	33.6	効果なし	効果なし

【0065】

参考例3Eおよび比較例2

シリコン基板の上にKrF露光に対応した底面反射防止膜用組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製KrF-17B(商品名))を用いて80nmの膜厚で反射防止膜を製膜した。その上にKrFレジスト組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製DX5250P(商品名))を塗布およびベークしてレジスト膜を有する基板を準備した。得られた基板を露光および現像して、現像済みレジストパターンを形成させた。このとき、現像液の量を少なくし、かつ現像時間を短くすることによって、基板表面に意図的にレジスト残渣が残留するようにした。

【0066】

この現像済みレジスト基板に、参考例3と同様にして調製したレジスト基板処理液を塗布し、水でリンス処理した(参考例3E)。レジスト処理液による処理の前後の基板表面の状態を走査型電子顕微鏡(日立製作所株式会社製CDSEM S-9200型(商品名))により観察した。本発明によるレジスト基板処理液で処理することで、レジスト残渣が除去されることが確認できた。

【0067】

次に、参考例3Eに対して、界面活性剤水溶液だけでレジストパターンによる処理を評価した(比較例2)。シリコン基板の上にKrFレジスト組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製DX5250P(商品名))を塗布およびベークしてレジスト膜を有する基板を準備した。得られた基板を露光および現像して、現像済みレジストパターンを形成させた。このレジスト基板を界面活性剤溶液(SPC-116A(商品名)、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製:非イオン系界面活性剤)でリンス処理をした後、さらに水洗した。処理の前後で未露光部の膜厚変化を測定したところ、膜厚が2nm増加していた。この結果より、従来行われていた界面活性剤処理では、レジスト基板の微細化はできないことがわかった。

【0068】

実施例11~14および比較例3

シリコン基板の上にKrF露光に対応した底面反射防止膜用組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製KrF-17B(商品名))を用いて80nmの膜厚で反射防止膜を製膜した。その上にKrFレジスト組成物(AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製DX7260P(商品名))を膜厚200nmになるように塗布し、120/90秒の条件でベーク処理してレジスト膜を有する基板を準備した。得られた基板をKrF露光装置(キャノン株式会社製FPA-EX5(商品名))で露光し、現像して、ピッチ1:1の250nmのラインパターンを有する現像済みレジスト基板を作製した。

【0069】

次に、表5に示す通りのレジスト基板処理液を調製した。具体的には、ポリマーおよび溶解性調整剤を超純水に溶解させ、日本エンテグリス社製UPFフィルター(ポアサイズ0.05μm)でろ過することにより調製した。ポリマーとして、ポリビニルピロリドン

(重量平均分子量 3,000) の粉末、またはビニルアルコールと酢酸ビニルが 87 : 13 のモル比で重合した共重合体 (重量平均分子量 28,000、以下、PVA 共重合体という) を用いた。また、溶解性調整剤として、TGDE を用いた。

【0070】

先に準備した現像済みレジスト基板に準備したサンプルをそれぞれ 1,000 rpm の条件でスピン塗布した。引き続きそのまま、2.38% TMAH 水溶液でリンス処理をした。未露光部の膜厚およびライン寸法を処理の前後で測定し、その変化量を測定した。得られた結果は表 5 に示す通りであった。

【0071】

【表 5】

表5

	ポリマー		補助剤 (TGDE)	直鎖アルキル スルホン酸	膜厚減少量 (nm)	寸法減少量 (nm)
	種類	含有量* (重量%)	含有量* (重量%)	含有量* (重量%)		
実施例11	PVP	6	0.06	—	23.1	17.4
実施例12	PVP	6	0.3	—	43.0	31.7
実施例13	PVP	6	0.6	—	74.7	78.0
実施例14	PVA共重合体	6	0.6	—	79.5	100nm以上
比較例3	レジスト基板処理液を使用せず				21.8	16.8

*レジスト基板処理液総重量に対する含有量

【0072】

実施例 15 および比較例 4

シリコン基板上に ArF 露光に対応した底面反射防止膜用組成物 (AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製 ArF1C5D (商品名)) を用いて 37 nm の膜厚で反射防止膜を製膜した。その上に ArF レジスト組成物 (AZ エレクトロニックマテリアルズ株式会社製 AX1120P (商品名)) を膜厚 200 nm になるように塗布し、120 / 90 秒の条件でベーク処理してレジスト膜を有する基板を準備した。得られた基板を ArF 露光装置 (ニコン株式会社製 NSR-S306C (商品名)) で露光し、現像して、ピッチ 1 : 1 の 120 nm のラインパターンを有する現像済みレジスト基板を作製した。

【0073】

次に、実施例 14 と同様にして調製したレジスト基板処理液を 1,000 rpm でスピン塗布し、2.38% TMAH 水溶液でリンス処理し、さらに水洗した (実施例 17)。この結果、レジスト基板処理液による処理を行う前後で、ライン寸法が 30 nm 減少した。

【0074】

また、比較として、現像済みレジスト基板にレジスト基板処理液を接触させずに、2.38% TMAH 水溶液でリンス処理し、さらに水洗した (比較例 4)。このとき、ライン寸法の減少量は 3 nm であった。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 松 浦 裕里子
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
- (72)発明者 小 池 徹
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
- (72)発明者 片 山 朋 英
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
- (72)発明者 康 文 兵
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

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2006-011054(JP,A)
特開2001-281886(JP,A)
特開2003-215814(JP,A)
特開2006-163212(JP,A)
特開2004-212967(JP,A)
特開2003-035963(JP,A)
特開2002-299202(JP,A)
特開2001-249465(JP,A)
特開2000-035672(JP,A)
国際公開第2008/047720(WO,A1)
国際公開第2008/047719(WO,A1)
国際公開第2006/025303(WO,A1)
特開平07-335519(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/32, 7/40