

(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2021-81545  
(P2021-81545A)**

(43) 公開日 令和3年5月27日(2021.5.27)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/40</b> (2006.01)	G03F 7/40	2 H 1 9 6
<b>G03F 7/20</b> (2006.01)	G03F 7/20	2 H 1 9 7
<b>H01L 21/027</b> (2006.01)	H01L 21/30	5 F 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2019-207844 (P2019-207844)	(71) 出願人	506427679 メルク、パテント、ゲゼルシャフト、ミット、ペシュレンクトル、ハフツング M e r c k P a t e n t G m b H ドイツ連邦共和国ダルムシュタット、フランクフルター、シュトラーセ、250
(22) 出願日	令和1年11月18日 (2019.11.18)	(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟
		(74) 代理人	100187159 弁理士 前川 英明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジストパターン間置換液、およびそれを用いたレジストパターンの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 レジストパターン倒れ、及びレジストパターンにおける欠陥等を抑制するレジストパターン間置換液、並びにそれを用いたレジストパターン製造方法の提供。

【解決手段】 レジストパターン形成後に、(A)スルホニル基含有化合物、(B)含窒素化合物、および(C)溶媒を含んでなるレジストパターン間置換液により処理を行うことを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (A) スルホニル基含有化合物、  
 (B) 含窒素化合物、および  
 (C) 溶媒

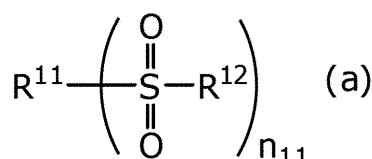
を含んでなるレジストパターン間置換液：

ここで、

(A) スルホニル基含有化合物は式(a)で表され、

## 【化1】

10



$\text{R}^{11}$  は、 $\text{C}_{1-20}$  アルキル、水素の一部または全てがハロゲンまたは $-\text{OH}$  で置換された $\text{C}_{1-20}$  アルキル、非置換または $\text{R}^{13}$  で置換された $\text{C}_{6-10}$  アリール、 $-\text{OH}$ 、または窒素であり、窒素にイオン結合する $\text{H}^+$  は $\text{NH}_4^+$  と変更しても良く、

$\text{R}^{12}$  は、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}_{1-15}$  アルキル、または水素の一部または全てがハロゲンで置換された $\text{C}_{1-15}$  アルキルであり、

$\text{R}^e$  は、 $\text{C}_{1-5}$  アルキル、または水素の一部または全てがハロゲンで置換された $\text{C}_{1-5}$  アルキルであり、

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^e$  または $\text{R}^{13}$  におけるアルキルは環を形成してもよく、これらのうち 2 つ以上が互いに結合することで環を形成してもよく、

$n_{11} = 1$ 、2 または 3 であり；かつ

(C) 溶媒は水を含んでなる。

## 【請求項 2】

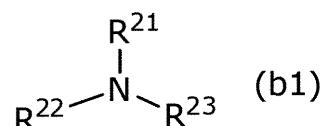
(B) 含窒素化合物が、(B1) モノアミン化合物、(B2) ジアミン化合物、または(B3) 含まれる窒素の数が 1 ~ 3 のヘテロアリールである、請求項 1 のレジストパターン間置換液：

30

ここで、

(B1) モノアミン化合物は、式(b1)で表され、

## 【化2】



ここで、

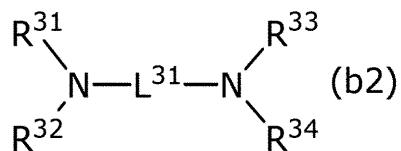
$\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  および $\text{R}^{23}$  は、それぞれ独立に、 $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-5}$  アルキル、または $\text{C}_{1-5}$  アルカノールであり、

$\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  および $\text{R}^{23}$  におけるアルキルは環を形成してもよく、これらのうち 2 つ以上が互いに結合してもよく、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^e$  および $\text{R}^{23}$  におけるアルキルの $-\text{CH}_2-$  部分は $-\text{O}-$  で置換されてもよい；

(B2) ジアミン化合物は、式(b2)で表され、

40

## 【化3】



ここで、

$\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ および $\text{R}^{34}$ は、それぞれ独立に、H、C<sub>1</sub>～<sub>5</sub>アルキル、またはC<sub>1</sub>～<sub>5</sub>アルカノールであり、

10  
 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ および $\text{R}^{34}$ におけるアルキルは環を形成してもよく、これらのうち2つ以上が互いに結合してもよく、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ および $\text{R}^{34}$ におけるアルキルの-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-部分は-O-で置換されてもよく、

$\text{L}^{31}$ はC<sub>1</sub>～<sub>5</sub>アルキレンであり、アルキレンの-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-部分は-O-で置換されてもよい。

## 【請求項3】

さらに(D)ポリマーを含んでなる、請求項1または2に記載のレジストパターン間置換液。

## 【請求項4】

レジストパターン間置換液の総質量を基準として、(A)スルホニル基含有化合物の含有量が0.01～10質量%である、請求項1～3の少なくともいずれか一項に記載のレジストパターン間置換液；

好ましくは、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、(B)含窒素化合物の含有量が0.01～20質量%である；

好ましくは、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、(C)溶媒の含有量が80～99.98質量%である；

好ましくは、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、(C)溶媒に含まれる水が80～99.94質量%である；

好ましくは、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、(D)ポリマーの含有量が0.1～20質量%である。

## 【請求項5】

さらに(E)界面活性剤を含んでなる、請求項1～4の少なくともいずれか一項に記載のレジストパターン間置換液。

## 【請求項6】

さらに(F)添加剤を含んでなる、請求項1～5の少なくともいずれか一項に記載のレジストパターン間置換液；

ここで、(F)添加剤は、酸、塩基、(E)界面活性剤以外の界面活性剤、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤または防カビ剤を含んでなる；

好ましくは、レジストパターン間置換液を基準として、(F)添加剤の含有量が0.0005～20質量%である。

## 【請求項7】

前記レジストパターン置換液がレジストパターン間に適用されることで、レジストパターン間に存在する液体を置換することを特徴とする、請求項1～6の少なくともいずれか一項に記載のレジストパターン間置換液。

## 【請求項8】

下記工程を含んでなるレジストパターンの製造方法：

(1) 1以上の中間層を介しましたは中間層を介さずに、感光性樹脂組成物を基板に適用し、感光性樹脂層を形成する；

(2) 前記感光性樹脂層を放射線に露光する；

(3) 露光された感光性樹脂層に現像液を適用して、レジストパターンを形成する；

10

20

30

40

50

(4) 請求項 1 ~ 7 の少なくともいずれか一項に記載のレジストパターン間置換液をレジストパターンに適用して、レジストパターン間に存在する液体を置換する；かつ

(5) レジストパターン間置換液を除去する。

#### 【請求項 9】

下記工程をさらに含んでなる請求項 8 に記載のレジストパターンの製法方法：

(3.1) 洗浄液をレジストパターンに適用し、レジストパターンを洗浄する。

#### 【請求項 10】

工程(3)から(4)までの間に、レジストパターンが乾燥されないことを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のレジストパターンの製造方法。

#### 【請求項 11】

工程(5)のレジストパターン間置換液の除去が、洗浄液をレジストパターンに適用することで行われる請求項 8 ~ 10 の少なくともいずれか一項に記載のレジストパターンの製造方法。

#### 【請求項 12】

工程(4)および(5)によって、レジストパターンから現像液由来の残留成分を減少させる、請求項 8 ~ 11 の少なくともいずれか一項に記載のレジストパターンの製造方法：

好ましくは、(5)の工程で得られるレジストパターンは、(3)までの工程で得られるレジストパターンよりも硬度および／または弾性率が高い。

#### 【請求項 13】

下記工程を含んでなる加工基板の製造方法；

請求項 8 ~ 12 の少なくともいずれか一項に記載の方法でレジストパターンを製造する；かつ

(6) レジストパターンをマスクとして加工処理を行う。

#### 【請求項 14】

下記工程を含んでなるデバイスの製造方法；

請求項 13 に記載の方法で加工基板を製造する。

#### 【請求項 15】

下記工程をさらに含んでなる請求項 14 に記載のデバイスの製造方法。

(7) 加工基板に配線を形成する。

20

30

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、レジストパターン間置換液、およびそれを用いたレジストパターンの製造方法に関するものである。本発明は、さらに、加工基板の製造方法およびデバイスの製造方法に関するものである。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

近年、LSIの高集積化のニーズが高まっており、レジストパターンの微細化が求められている。このようなニーズに対応するために、短波長の、KrFエキシマレーザー(248 nm)、ArFエキシマレーザー(193 nm)、極端紫外線(EUV; 13 nm)、X線、電子線等を用いるリソグラフィープロセスが実用化されつつある。このようなレジストパターンの微細化に対応するべく、微細加工の際にレジストとして用いられる感光性樹脂組成物にも高解像性のものが要求されている。しかしながら上記のように微細化が進むと、レジストのパターン倒れや欠陥数の増加やパターンラフネスの悪化が起こる傾向にある。

#### 【0003】

レジストパターン倒れは、現像後に水(脱イオン水)でパターンを洗浄する際に、水の表面張力によってパターン間に負圧が生じることによっても起こると考えられている。レジストパターン倒れを改良するために、従来の水に代えて特定の成分を含むリンス液によ

40

50

って洗浄することという手段が存在する（例えば特許文献1）。また、レジスト表面粗さを改良するために、乾燥後のレジストパターンに特定の成分を含む組成物を適用する手段が存在する（例えば特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開2018/095885号公報

【特許文献2】国際公開2016/060116号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明者は、いまだ改良が求められる1以上の課題が存在すると考えた。それらは例えば以下が挙げられる。

微細なレジストパターンにおいてレジストパターン倒れを防ぐ；微細なレジストパターンにおいて欠陥を減少させる；レジスト膜の表面エネルギーのばらつきを抑制する；レジストパターン膜内に残留する現像液由来成分を減少する；レジストパターンの膨潤を抑制する；レジストパターンを乾燥させる工程において、水滴の発生頻度を下げる；レジストパターンの硬度および／または弾性率を上げる；レジストパターンの形状のばらつきを抑える。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

本発明によるレジストパターン間置換液は、

(A)スルホニル基含有化合物、

(B)含窒素化合物、および

(C)溶媒

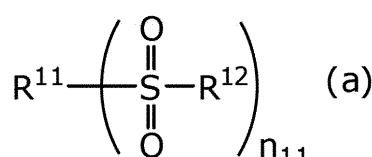
を含んでなり、

ここで、

(A)スルホニル基含有化合物は式(a)で表され、

【化1】

30



$\text{R}^{11}$ は、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、水素の一部または全てがハロゲンまたは $-\text{OH}$ で置換された $\text{C}_{1-20}$ アルキル、非置換または $\text{R}^{13}$ で置換された $\text{C}_{6-10}$ アリール、 $-\text{OH}$ 、または窒素であり、窒素にイオン結合する $\text{H}^+$ は $\text{NH}_4^+$ と変更しても良く、

$\text{R}^{12}$ は、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}_{1-15}$ アルキル、または水素の一部または全てがハロゲンで置換された $\text{C}_{1-15}$ アルキルであり、

$\text{R}^{13}$ は、 $\text{C}_{1-5}$ アルキル、または水素の一部または全てがハロゲンで置換された $\text{C}_{1-5}$ アルキルであり、

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ または $\text{R}^{13}$ におけるアルキルは環を形成してもよく、これらのうち2つ以上が互いに結合することで環を形成してもよく、

$n_{11}=1$ 、2または3であり；かつ

(C)溶媒は水を含んでなる。

【0007】

本発明によるレジストパターンの製造方法は、下記工程を含んでなる：

(1)1以上の中間層を介しましたは中間層を介さずに、感光性樹脂組成物を基板に適用し、感光性樹脂層を形成する；

40

50

- (2) 前記感光性樹脂層を放射線に露光する；
- (3) 露光された感光性樹脂層に現像液を適用して、レジストパターンを形成する；
- (4) 上記に記載のレジストパターン間置換液をレジストパターンに適用して、レジストパターン間に存在する液体を置換する；かつ
- (5) レジストパターン間置換液を除去する。

**【0008】**

本発明による加工基板の製造方法は、下記工程を含んでなる：  
上記の方法でレジストパターンを製造する；かつ  
(6) レジストパターンをマスクとして加工処理を行う。

**【0009】**

本発明によるデバイスの製造方法は、下記工程を含んでなる：  
上記に記載の方法で加工基板を製造する。

**【発明の効果】****【0010】**

本発明によるレジストパターン間置換液を用いることで、以下の1または複数の効果を望むことが可能である。

微細なレジストパターンにおいてレジストパターン倒れを防ぐことができる；微細なレジストパターンにおいて欠陥を減少させることができる；レジスト膜の表面エネルギーのばらつきを抑制することができる；レジストパターン膜内に残留する現像液由来成分を減少することができる；レジストパターンの膨潤を抑制することができる；レジストパターンを乾燥させる工程において、水滴の発生頻度を下げることができる；レジストパターンの硬度およびまたは弾性率を上げることができる；レジストパターンの形状のばらつきを抑えることができる。

**【発明を実施するための形態】****【0011】**

本発明の実施の形態について詳細に説明すると以下の通りである。

**【0012】****定義**

本明細書において、特に限定されて言及されない限り、本パラグラフに記載の定義や例に従う。

単数形は複数形を含み、「1つの」や「その」は「少なくとも1つ」を意味する。ある概念の要素は複数種によって発現されることが可能であり、その量（例えば質量%やモル%）が記載された場合、その量はそれら複数種の和を意味する。

「および／または」は、要素の全ての組み合わせを含み、また単体での使用も含む。

「～」または「-」を用いて数値範囲を示した場合、これらは両方の端点を含み、単位は共通する。例えば、5～25モル%は、5モル%以上25モル%以下を意味する。

「 $C_{x-y}$ 」、「 $C_x \sim C_y$ 」および「 $C_x$ 」などの記載は、分子または置換基中の炭素の数を意味する。例えば、 $C_{1-6}$ アルキルは、1以上6以下の炭素を有するアルキル鎖（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等）を意味する。

ポリマーが複数種類の繰り返し単位を有する場合、これらの繰り返し単位は共重合する。これら共重合は、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合、またはこれらの混在のいずれであってもよい。ポリマーや樹脂を構造式で示す際、括弧に併記されるnやm等は繰り返し数を示す。

温度の単位は摂氏（Celsius）を使用する。例えば、20度とは摂氏20度を意味する。

添加剤は、その機能を有する化合物そのものをいう（例えば、塩基発生剤であれば、塩基を発生させる化合物そのもの）。その化合物が、溶媒に溶解または分散されて、組成物に添加される態様もあり得る。本発明の一形態として、この溶媒は（C）溶媒またはその他の成分として本発明にかかる組成物に含有されることが好ましい。

**【0013】**

10

20

30

40

50

## &lt;レジストパターン間置換液&gt;

本発明によるレジストパターン間置換液(以下、置換液といふことがある)は、(A)スルホニル基含有化合物、(B)含窒素化合物、および(C)溶媒を含んでなる。

ここで、レジストパターン間置換液は、レジストパターン間に適用されることで、レジストパターン間に存在する液体を置換することを特徴とする。つまり、本発明によるレジストパターン間置換液は現像処理後の濡れた状態のレジストパターン間に適用されるものであり、現像処理後に乾燥された後のレジストパターンに適用されるレジストパターン処理液とは異なるものである。

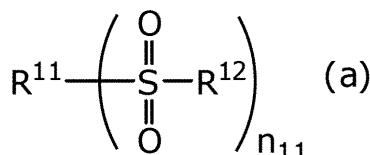
## 【0014】

## (A)スルホニル基含有化合物

10

本発明に用いられる(A)スルホニル基含有化合物は式(a)で表される。

## 【化2】



$\text{R}^{11}$ は、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、水素の一部または全てがハロゲン(好ましくはフッ素)または-OHで置換された $\text{C}_{1-20}$ アルキル、非置換または $\text{R}^{1-3}$ で置換された $\text{C}_{6-10}$ アリール、-OH、または窒素である。ここで、窒素は、 $n_{11}=1$ のとき-NH<sub>2</sub>を、 $n_{11}=2$ のとき-NH-を意味する。窒素にイオン結合するH<sup>+</sup>はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と変更しても良い。例えば $n_{11}=2$ のとき-NH-のH<sup>+</sup>がNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と変更しアンモニウム塩を形成することも許容される。本発明の好適な一態様は、窒素にイオン結合するH<sup>+</sup>はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に変更されない。ここで、前記した $\text{C}_{1-20}$ アルキルは、 $n_{11}$ が2または3のとき、 $\text{C}_{1-20}$ の2価または3価の飽和炭化水素基を意味するものとする。

20

$\text{R}^{12}$ は、-OH、 $\text{C}_{1-15}$ アルキル、または水素の一部または全てがハロゲンで置換された $\text{C}_{1-15}$ アルキルである。

$\text{R}^{13}$ は、 $\text{C}_{1-5}$ アルキル、または水素の一部または全てがハロゲンで置換された $\text{C}_{1-5}$ アルキルである。

30

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ または $\text{R}^{13}$ におけるアルキルは環を形成してもよく、これらのうち2つ以上が互いに結合することで環を形成してもよい。

$n_{11}=1$ 、2または3であり；好ましくは1または2であり；より好ましくは1である。 $n_{11}=2$ も別の好ましい態様である。

理論に拘束されないが、スルホニル基(より好適にはスルホン酸またはスルホニルイミド骨格)を有することで、レジストパターンに残った現像液(より好適にはアルカリ水溶液、さらに好適にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液)の残留成分を除去することが可能と考えられる。

## 【0015】

好ましい形態の1つとして、式(a)は、式(a-1)で表される。

40

$\text{R}^{14}-\text{SO}_3\text{H} \quad (\text{a}-1)$

ここで、

$\text{R}^{14}$ は、 $\text{C}_{1-20}$ アルキル、水素の一部または全てがフッ素または-OHで置換された $\text{C}_{1-20}$ アルキル、非置換または $\text{R}^{1-3}$ で置換された $\text{C}_{6-10}$ アリール、または-OHであり、

$\text{R}^{13}$ は、 $\text{C}_{1-5}$ アルキルである。

## 【0016】

式(a-1)は、好ましくは式(a-1-1)、(a-1-2)、または(a-1-3)で表される。

## 【0017】

50

$R^{1-5}-SO_3H$  (a-1-1)

ここで、

$R^{1-5}$  は、 -OH、  $C_{1-9}$  アルキル、 または水素の一部または全てがフッ素または -OH で置換された  $C_{1-9}$  アルキルである。  $R^{1-5}$  は、 好適には -OH、 直鎖  $C_{1-3}$  アルキル、 ヒドロキシメチル、 ヒドロキシエチル、 または水素の一部または全てがフッ素で置換された  $C_{1-8}$  アルキルであり； より好適には -OH、 メチル、 エチル、 ヒドロキシメチル、 水素の全てがフッ素で置換された  $C_{1-4}$  アルキル、 または水素の一部がフッ素で置換された  $C_{5-8}$  アルキルである。

これらの例としては、 硫酸、 メタンスルホン酸、 エタンスルホン酸、 トリフルオロメタンスルホン酸、 ヒドロキシメタンスルホン酸、 ノナフルオロブタンスルホン酸およびトリデカフルオロオクタンスルホン酸が挙げられる。

10

【0018】

$C_mH_{2m+1}SO_3H$  (a-1-2)

ここで、

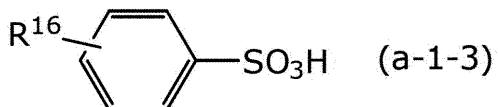
$m$  は、 10 ~ 20 の数である。  $m$  は、 好ましくは 11 ~ 19 の数であり、 より好ましくは 12 ~ 18 の数であり、 さらに好ましくは 13 ~ 18 の数である。

これらの例としては、 デカンスルホン酸、 1 - ドデカンスルホン酸および 1 - テトラデカンスルホン酸が挙げられる。 例えば、 炭素数 11 ~ 19 ( 上記の  $m = 11 ~ 19$  ) の ( a - 1 - 2 ) で表されるアルキルスルホン酸は、 本発明の ( A ) スルホニル基含有化合物として好適な一態様である。

20

【0019】

【化3】



ここで、  $R^{1-6}$  は、 水素または  $C_{1-5}$  アルキルであり、 好ましくは、 水素、 メチルまたは t - ブチルであり、 さらに好ましくは、 水素またはメチルである。

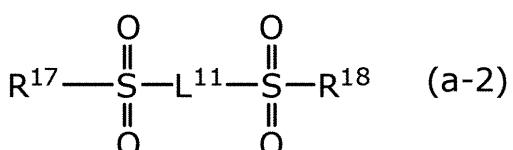
これらの例としては、 ベンゼンスルホン酸およびトルエンスルホン酸が挙げられる。

30

【0020】

好みしい形態の 1 つとして、 式 ( a ) は、 式 ( a - 2 ) で表される。

【化4】



ここで、

$L^{1-1}$  は、  $C_{1-5}$  アルキレン、 または -NH- であり； 好ましくは、  $C_{1-3}$  アルキレンまたは -NH- であり； より好ましくは -NH- である。 窒素にイオン結合する  $H^+$  は  $NH_4^+$  と変更しても良い。 本発明の好適な一態様は、 窒素にイオン結合する  $H^+$  は  $NH_4^+$  と変更されない。

それぞれ独立に、  $R^{1-7}$  および  $R^{1-8}$  は -OH、  $C_{1-15}$  アルキル、 または水素の一部または全てがフッ素で置換された  $C_{1-15}$  アルキルであり； 好ましくは、 -OH または水素の全てがフッ素で置換された  $C_{1-5}$  アルキルである。

$R^{1-7}$  および  $R^{1-8}$  のアルキルが互いに結合することで環を形成してもよい。

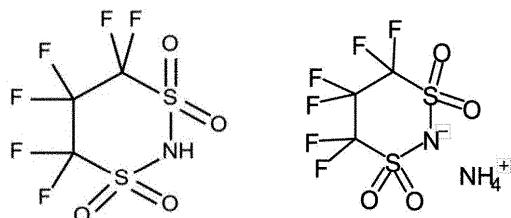
これらの例としては、 エタンジスルホン酸、 ビス ( トリフルオロメタンスルホニル ) アミド、 ビス ( ノナフルオロブタンスルホニル ) イミドおよびシクロヘキサフルオロプロパ

50

ン - 1 , 3 - ビス (スルホニルアミド) が挙げられる。

例えば、下記左化合物はシクロヘキサフルオロプロパン - 1 , 3 - ビス (スルホニルアミド) であり、式 (a - 2) に含まれ得る。この場合、 $L^{11}$  は - NH - であり、 $R^{17}$  はフルオロエチル ( $C_2$ ) であり、 $R^{18}$  はフルオロメチル ( $C_1$ ) であり、 $R^{17}$  と  $R^{18}$  が互いに結合することで環を形成している様子と読むことができる。下記右化合物は下記左化合物の窒素にイオン結合する  $H^+$  を  $NH_4^+$  に変更したアンモニウム塩である。

【化 5】



10

【0021】

(A) スルホニル基含有化合物の分子量は、好ましくは 90 ~ 600 であり；より好ましくは 90 ~ 300 であり；さらに好ましくは 220 ~ 350 である。

【0022】

(A) スルホニル基含有化合物の含有量は、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、好ましくは 0.01 ~ 1.0 質量 % であり、より好ましくは 0.05 ~ 3 質量 % であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 質量 % である。

【0023】

(B) 含窒素化合物

本発明による置換液は、(B) 含窒素化合物を含んでなる。(B) 含窒素化合物は、本発明による置換液の酸性度を制御する役割を果たす。理論に拘束されないが、(B) 含窒素化合物を含まない場合、酸性成分（例えば (A) スルホニル基含有化合物や (D) ポリマー）によってレジストの脱保護が誘発され、パターン倒れを起こしてしまうと考えられる。

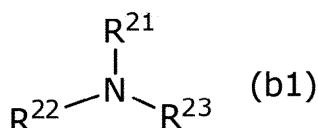
(B) 含窒素化合物は、(B1) モノアミン化合物、(B2) ジアミン化合物、または (B3) 含まれる窒素の数が 1 ~ 3 のヘテロアリールである。

【0024】

(B1) モノアミン化合物

(B1) モノアミン化合物は式 (b1) で表される。

【化 6】



30

40

ここで、

$R^{21}$ 、 $R^{22}$  および  $R^{23}$  は、それぞれ独立に、H、 $C_{1-5}$  アルキル、または  $C_{1-5}$  アルカノールであり、

$R^{21}$ 、 $R^{22}$  および  $R^{23}$  におけるアルキルは環を形成してもよく、これらのうち 2 つ以上が互いに結合してもよく、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  および  $R^{23}$  におけるアルキルの -  $CH_2$  - 部分は - O - で置換されてもよい。

本発明において、(B1) モノアミン化合物に、アンモニア ( $R^{21}$ 、 $R^{22}$  および  $R^{23}$  が全て H) を含めるものとする。(B1) モノアミン化合物として、アンモニアも好適な一態様である。

(B1) モノアミン化合物のアンモニア以外の例としては、以下の化合物が挙げられる

50

。

( i ) 第 1 級アミン、例えばプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、2 - メチルブチルアミン、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、アミノエトキシエタノール、シクロヘキシリルアミン、およびシクロベンチルアミン、

( i i ) 第 2 級アミン、例えばジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、時メタノールアミン、ジエタノールアミン、ビペリジン、モルホリン、およびピロリジンならびに

( i i i ) 第 3 級アミン、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、N - メチルジエチルアミン、トリメタノールアミン、およびトリエタノールアミン。

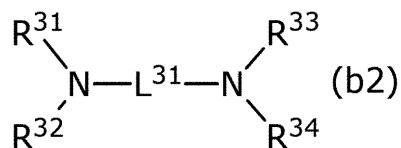
【0025】

10

## ( B 2 ) ジアミン化合物

( B 2 ) ジアミン化合物は、式 ( b 2 ) で表される。

【化 7】



ここで、

20

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$  および  $R^{34}$  は、それぞれ独立に、H、C<sub>1</sub> - 5 アルキル、または C<sub>1</sub> - 5 アルカノールであり、

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$  および  $R^{34}$  におけるアルキルは環を形成してもよく、これらのうち 2 つ以上が互いに結合してもよく、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$  および  $R^{34}$  におけるアルキルの - CH<sub>2</sub> - 部分は - O - で置換されてもよく、

$L^{31}$  は C<sub>1</sub> - 5 アルキレンであり、アルキレンの - CH<sub>2</sub> - 部分は - O - で置換されてもよい。

( B 2 ) ジアミン化合物の例としては、

エチレンジアミン、

1 , 2 - ジアミノプロパン、

30

1 , 3 - ジアミノプロパン

N , N , N' , N' - テトラメチルエチレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラエチルエチレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラプロピルエチレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトライソプロピルエチレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラブチルエチレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトライソブチルエチレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラメチル - 1 , 2 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラエチル - 1 , 2 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラプロピル - 1 , 2 - プロピレンジアミン、

40

N , N , N' , N' - テトライソプロピル - 1 , 2 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラメチル - 1 , 3 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラエチル - 1 , 3 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラプロピル - 1 , 3 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトライソプロピル - 1 , 3 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトライソブチル - 1 , 3 - プロピレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラメチル - 1 , 2 - ブチレンジアミン、

N , N , N' , N' - テトラエチル - 1 , 2 - ブチレンジアミン、

N , N - ジメチルアミノエチルアミン、

N , N - ジエチルアミノエチルアミン、

50

N , N - ジメチルアミノプロピルアミン、  
 N , N - ジエチルアミノプロピルアミン、  
 N - メチルアミノエチルアミン、  
 N - エチルアミノエチルアミン、  
 N - ( 2 - アミノエチルアミノ ) エタノール、  
 ピペラジン、および  
 1 , 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン。

## 【 0 0 2 6 】

( B 3 ) 含まれる窒素の数が 1 ~ 3 のヘテロアリール

含まれる窒素の数が 1 ~ 3 のヘテロアリールは、好ましくは五員環または六員環であり  
 、例えばピリジン、イミダゾール、トリアジンが挙げられる。含まれる窒素の数は、好ましくは 1 または 2 であり、より好ましくは 1 である。

## 【 0 0 2 7 】

( B ) 含窒素化合物の含有量は、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 質量 % であり；より好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 質量 % であり；さらに好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 質量 % であり；よりさらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 質量 % である。  
 。

## 【 0 0 2 8 】

( B ) 含窒素化合物の分子量は、好ましくは 1 7 ~ 1 7 0 であり；より好ましくは 1 7 ~ 1 5 0 であり；さらに好ましくは 1 7 ~ 1 2 0 であり；よりさらに好ましくは 5 0 ~ 1 2 0 である。

## 【 0 0 2 9 】

## ( C ) 溶媒

本発明による置換液は、( C ) 溶媒を含んでなる。( C ) 溶媒は、水を含んでなる。水は好適には脱イオン水である。精細なレジストパターンに使用するため、( C ) 溶媒は不純物が少ないものが好ましい。好ましい( C ) 溶媒は、不純物が 1 p p m 以下であり；より好ましくは 1 0 0 p p b 以下であり；さらに好ましくは 1 0 p p b 以下である。微細なプロセスに使用するために、液をフィルトレーションすることも本発明の好適な一態様である。

( C ) 溶媒の総質量を基準とした水の含有量は、好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 質量 % であり；より好ましくは 9 8 ~ 1 0 0 質量 % であり；さらに好ましくは 9 9 ~ 1 0 0 質量 % であり；よりさらに好ましくは 9 9 . 9 ~ 1 0 0 質量 % である。本発明の好適な形態として、( C ) 溶媒は実質的に水のみからなる。ただし、添加物が水以外の溶媒に溶解および／または分散された状態（例えば界面活性剤）で、本発明の置換液に含有される態様は、本発明の好適な態様として許容される。

## 【 0 0 3 0 】

水を除く( C ) 溶媒の具体例としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペントノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル ( P G M E ) 、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセタート ( P G M E A ) 、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、 - ブチロラクトン、乳酸エチル、またはこれらの混合液が好適である。これらは溶液の保存安定性の点で好ましい。これらの溶媒は、2 種以上を混合して使用することもができる。

## 【 0 0 3 1 】

( C ) 溶媒の含有量は、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、好ましくは 8 0 ~ 9 9 . 9 8 質量 % であり、より好ましくは 9 0 ~ 9 9 . 5 質量 % であり、さらに好ましくは 9 5 ~ 9 9 質量 % である。

また、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、( C ) 溶媒に含まれる水は、

10

20

30

40

50

好ましくは 80 ~ 99 . 94 質量 % であり ; より好ましくは 90 ~ 99 . 94 質量 % であり、さらに好ましくは 95 ~ 99 . 94 質量 % である。

#### 【 0032 】

本発明による置換液は、前記した (A) ~ (C) 成分を必須とするものであるが、必要に応じて更なる化合物を含むことができる。以降、詳述する。なお、組成物全体にしめる (A) ~ (C) 以外の成分(複数の場合、その和)は、置換液の総質量を基準として、好ましくは 0 ~ 10 質量 % であり ; より好ましくは 0 ~ 5 質量 % であり ; さらに好ましくは 0 ~ 3 質量 % である。本発明による置換液が (A) ~ (C) 以外の成分を含まない(0 質量 % ) 態様も、本発明の好適な態様である。

#### 【 0033 】

##### (D) ポリマー

本発明による置換液は、(D) ポリマーをさらに含むことができる。

(D) ポリマーは、置換液との親和性の観点から水溶性ポリマーであることが好ましい。これらのうち、繰り返し単位に、スルホ (-SO<sub>3</sub>H) 、カルボキシ (-COOH) 、ヒドロキシ (-OH) 、およびカルボニル (-CO-) およびこれらの塩からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有することがより好ましい。(D) ポリマーは、さらに好ましくは、繰り返し単位に、スルホ (-SO<sub>3</sub>H) および / またはカルボキシ (-COOH) を有する。

(D) ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、フッ化ビニルエーテルアルキル酸ポリマー、ポリ 2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸、ポリトリフルオロメチルアクリル酸、およびこれらの塩、およびこれらいづれかの共重合体が挙げられる。

また、(D) ポリマーとしては、ポリアクリルアミドやポリ(トリフルオロメチル) - 4 - ペンテン - 2 - オールを用いることもできる。

#### 【 0034 】

(D) ポリマーを含むことで、倒れ防止効果および欠陥抑制効果を向上させることができる。

#### 【 0035 】

(D) ポリマーの質量平均分子量は、好ましくは、1,000 ~ 100,000 であることが好ましく、より好ましくは 2,000 ~ 50,000 であり、特に好ましくは 3,000 ~ 20,000 である。ここで質量平均分子量とは、ポリスチレン換算質量平均分子量であり、ポリスチレンの基準としてゲル浸透クロマトグラフィーにより測定することができる。

#### 【 0036 】

(D) ポリマーの含有量は、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、好ましくは 0.1 ~ 20 質量 % であり、より好ましくは 0.2 ~ 15 質量 % であり ; さらに好ましくは 0.5 ~ 10 質量 % であり ; よりさらに好ましくは 1 ~ 8 質量 % である。

#### 【 0037 】

##### (E) 界面活性剤

本発明による置換液は (E) 界面活性剤をさらに含むことができる。(E) 界面活性剤は、(A) ~ (D) とは異なる成分である。

界面活性剤を含むことで、塗布性を向上させることができる。

本発明において、(E) 界面活性剤とは、上記の機能を有する化合物そのものをいう。その化合物が溶媒に溶解または分散されて、組成物に含有される場合もあるが、このような溶媒は (C) 溶媒またはその他の成分として組成物に含有されることが好ましい。以降、組成物に含まれうる各種添加剤に対しても同様とする。

本発明に用いることができる界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、または非イオン界面活性剤を挙げることができる。より具体的にはラウリルピリジニウムクロライド、およびラウリルメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレ

10

20

30

40

50

ンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、およびポリオキシエチレンアセチレニックグリコールエーテル、フッ素含有界面活性剤（例えばフロラード（商品名、住友3M）、メガファック（商品名、D I C）、スルフロン（商品名、旭硝子））、または有機シロキサン界面活性剤（例えばK P 3 4 1、商品名、信越化学工業）が挙げられる。

#### 【0038】

(E) 界面活性剤の含有量は、本発明による置換液の総質量を基準として、好ましくは0.01～5質量%であり、より好ましくは0.03～1質量%である。(E) 界面活性剤を含まない(0.0質量%)ことも好適な一態様である。

#### 【0039】

##### (F) 添加剤

本発明に用いられる置換液は、(F) 添加剤をさらに含んでもよい。(F) 添加剤は、(A)～(E)とは異なる成分である。(F) 添加剤は、好ましくは酸、塩基、(E) 界面活性剤以外の界面活性剤、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤または防カビ剤を含んでなり；より好ましくは酸、塩基、殺菌剤、抗菌剤、防腐剤または防カビ剤を含んでなる。

(F) 添加剤の含有量は、レジストパターン間置換液の総質量を基準として、好ましくは0.0005～20質量%であり、より好ましくは0.0005～1質量%である。(F) 添加剤を含まない(0.0質量%)ことも好適な一態様である。

#### 【0040】

##### <レジストパターンの製造方法>

本発明によるレジストパターンの製造方法は以下を含んでなる。

(1) 1以上の中間層を介しましたは中間層を介さずに、感光性樹脂組成物を基板に適用し、感光性樹脂層を形成する；

(2) 感光性樹脂層を放射線に露光する；

(3) 露光された感光性樹脂層に現像液を適用して、レジストパターンを形成する；

(4) 本発明によるレジストパターン間置換液をレジストパターンに適用して、レジストパターン間に存在する液体を置換する；かつ

(5) レジストパターン間置換液を除去する。

明確性のために記載すると、( )の中の数字は、順番を意味する。例えば、(5)工程の前に、(4)の工程が行われる。

#### 【0041】

以下、詳細について説明する。

基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、シリコンウェハ基板、ガラス基板およびITO基板等）の上方に、適当な方法により感光性樹脂組成物を適用する。ここで、本発明において、上方とは、直上に形成される場合および他の層を介して形成される場合を含む。例えば、基板の直上に、平坦化膜やレジスト下層膜を形成し、その直上に感光性樹脂組成物が適用されていてもよい。適用方法は特に限定されないが、例えばスピナー、コーティングによる塗布による方法が挙げられる。塗布後、必要に応じて加熱することにより感光性樹脂層が形成される。加熱は、例えばホットプレートによって行われる。加熱温度は、好ましくは60～140；より好ましくは90～110；である。ここでの温度は加熱雰囲気、例えばホットプレートの加熱面温度である。加熱時間は、好ましくは30～900秒間；より好ましくは60～300秒間である。加熱は、好ましくは大気または窒素ガス雰囲気で行われる。

感光性樹脂層の膜厚は、目的に応じて選択される。感光性樹脂層の厚さを1μmより大きくすることも可能である。

#### 【0042】

本発明によるレジストパターン製造方法において、感光性樹脂層以外の膜や層の存在も許容される。基板と感光性樹脂層が直接に接さずに、中間層が介在しても良い。中間層とは基板と感光性樹脂層の間に形成される層であり、下層膜とも言われる。下層膜として、基板改質膜、平坦化膜、下層反射防止膜(BARC)、無機ハードマスク中間層(ケイ素

10

20

30

40

50

酸化膜、ケイ素窒化膜およびケイ素酸化窒素膜)や密着膜が挙げられる。中間層は1層でも複数層で構成されていても良い。また、感光性樹脂層の上に上層反射防止膜(TARC)が形成されても良い。

#### 【0043】

感光性樹脂層に、所定のマスクを通して放射線による露光が行なわれる。他層も含む場合(TARC層等)は共に露光されてよい。露光に用いられる光の波長は特に限定されないが、波長が13.5~248nmの光で露光することが好ましい。具体的には、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、および極端紫外線(波長13.5nm)等を使用することができる。これらの波長は±1%の範囲を許容する。露光後、必要に応じて露光後加熱(PEB; post exposure bake)を行なうこともできる。PEBの温度は70~150℃; 好ましくは80~120℃、加熱時間は30~300秒間; 好ましくは30~120秒間、の中から適宜、選択される。加熱は、好ましくは大気または窒素ガス雰囲気にて行われる。

10

#### 【0044】

次いで、露光された感光性樹脂層に現像液が適用され、レジストパターンが形成される。現像法としては、パドル現像法、浸漬現像法、揺動浸漬現像法など従来フォトレジストの現像の際用いられている方法を用いることができる。好ましくは、現像法はパドル現像法である。また現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウムなどの無機アルカリ、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、トリエチルアミンなどの有機アミン、TMAHなどの第四級アミンなどを含むアルカリ水溶液が用いられ、好ましくは2.38質量%(±1%が許容される)のTMAH水溶液が使用される。さらに、これらの現像液に界面活性剤等を加えることができる。現像液の温度は一般に5~50℃; 好ましくは25~40℃、現像時間は一般に10~300秒; 好ましくは20~60秒から適宜選択される。

20

#### 【0045】

レジストパターン間に現像液が残っている状態で、必要に応じて、さらに工程:(3.1)洗浄液をレジストパターンに適用し、レジストパターンを洗浄するをさらに含んでいてもよい。ここでの洗浄液は、公知の手法で用いられるものを使用でき、例えば、水(脱イオン水)または公知の rinsing 液が用いることができる。

30

レジストパターン間に現像液または上記の洗浄液が残っている状態に、本発明による置換液をレジストパターンに適用して、レジストパターン間に存在する液体を置換する。

#### 【0046】

感光性樹脂層に現像液が適用されレジストパターンが形成される際、現像液に含まれる成分(例えば、アルカリ成分、TMAH)がレジストパターン膜内に残ることがある。

理論に拘束されないが、発明者らは以下のように考えた。現像液由来の残留成分は上記した洗浄液(水や rinsing 液)では除去されにくい。本発明による置換液をレジストパターンに適用することで、本発明による置換液に含まれるスルホニル基含有化合物によって、現像液由来の残留成分をレジストパターン膜から除去することができると考えられる。作用として、中和エネルギーによる吸引も起こりうる。つまり、工程(4)および/または(5)によって、レジストパターンから現像液由来の残留成分が減少する。

40

レジストパターン膜内に存在する現像液由来の残留成分はレジストパターンを膨潤させたり、アルカリ成分がレジストパターン中に不均一に存在することによりレジストパターン中の表面エネルギーが不均一になると考えられる。レジストパターン表面エネルギーが不均一であると、パターンの乾燥において水滴の発生のきっかけを生み、パターン倒れの原因になると考えられる。本発明による置換液の適用により、現像液由来の残留成分が減少することで、レジストパターンの膨潤が抑制され、レジストパターンの硬度が増加し、さらに、レジストパターンの表面エネルギーが均一化され、その結果、レジストパターン倒れを抑制する効果を有すると考えられる。よって、本発明の置換液を適用する前にレジストパターンを乾燥しないことが、より好適である。すなわち、工程(3)から工程(4)までの間に、レジストパターンが乾燥されないことが好ましい。

50

なお、(5)の工程で得られるレジストパターンは、(3)までの工程で得られるレジストパターンよりも硬度および／または弾性率が高いと考えられる。

#### 【0047】

なお、乾燥中のレジスト壁に掛かる応力としては、以下が知られている。

Namatsu et al. Appl. Phys. Lett. 1995 (66) p 2655 - 2657 の式(8)として、

$$m_{ax} = 6 \cos / D x (H/W)^2$$

が記載されるように乾燥中の壁に掛かる応力は以下の式によって表記することができる。また、同報のFIG.5に模式図が示される。

$m_{ax}$  : レジストに掛かる最大応力、: 液の表面張力

: 接触角、D : 壁間の間隔

H : 壁の高さ、W : 壁の幅

D、H および W の長さは、既知の方法(例えばSEM写真)、により測定することができる。

上記の式から分かるように、短いDまたは短いWは、応力をより多く引き起こす。

#### 【0048】

本発明による置換液を適用後、この置換液は除去される。除去方法は、特に限定されないが、好ましくは洗浄液をレジストパターンに適用することで行われる。好ましい洗浄液は上記と同様に水またはリンス液である。

最後に、例えば基板を高速回転することにより、乾燥されたレジストパターンが形成される。

#### 【0049】

上記の洗浄液や本発明による置換液の適用方法は、特に限定されないが、レジストパターンに接触させる時間、すなわち処理時間は1秒以上が好ましい。また、処理温度も任意で良い。接触させる方法も任意であり、例えば基板を液中に浸漬させたり、回転している基板表面に液を滴下することにより行うことができる。

#### 【0050】

本発明のレジストパターン製造方法において、現像液を水で置換し、その水を本発明による置換液で置換し、その置換液を洗浄液で置換し、その後、基板を高速回転処理により乾燥させる方法が、本発明の製造方法の好適な一態様である。

#### 【0051】

本発明の方法で製造したレジストパターンは、ブリッジ等の欠陥の発生が抑制され、レジストパターン倒れも抑制される。本明細書においてブリッジとは、レジストパターンの溝に目的外の構造が存在するものであり、欠陥の一種である。レジストパターン(壁)同士がつながったり、流されるはずの異物が溝に挟まって残ることが原因として挙げられる。目的の溝がブリッジで埋まると、エッチング等の後の工程で目的の回路を設計できなくなる。本発明による置換液を用いた場合にブリッジ等の欠陥の発生が抑制されるメカニズムは解明されておらず、そのような効果が得られることは予想外のことであった。

#### 【0052】

<加工基板およびデバイスの製造方法>

上記のようにレジストパターンを製造した後に、工程:

(6) レジストパターンをマスクとして加工処理を行う  
を行い、本発明による加工基板を形成する。

本発明の製造方法で製造したレジストパターンをマスクにして、中間層および／または基板をパターン化することができる。パターン形成には、エッチング(ドライエッチング、ウェットエッチング)等の公知の手法を用いることができる。例えば、レジストパターンをエッチングマスクにして中間層をエッチングし、得られた中間層パターンをエッチングマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することができる。また、レジストパターンをエッチングマスクにして、フォトレジスト層から下方の層(例えば中間層)をエッチングしつつ、そのまま基板をエッチングすることもできる。形成されたパタ

10

20

30

40

50

ーンを利用して基板に配線を形成することができる。

これらの層は好適には O<sub>2</sub>、C F<sub>4</sub>、C H F<sub>3</sub>、C l<sub>2</sub> または B C l<sub>3</sub> でドライエッチングすることで除去でき、好適には O<sub>2</sub> または C F<sub>4</sub> が使用できる。

### 【0053】

その後、必要に応じて、工程：

#### (7) 加工基板に配線を形成する

を行い、デバイスが形成される。これらのさらなる加工は、公知の方法を適用することができる。デバイス形成後、必要に応じて、基板をチップに切断し、リードフレームに接続され、樹脂でパッケージングすることができる。デバイスの好適例は、半導体デバイスである。

10

### 【0054】

本発明を諸例を用いて説明すると以下の通りである。なお、本発明の態様はこれらの例に限定されるものではない。

### 【0055】

<実施例 101 ~ 115、比較例 102、103 >

水(脱イオン水)中に、(A)スルホニル基含有化合物としてエタンスルホン酸および(B)含窒素化合物としてアンモニアをそれぞれ0.2質量%および0.5質量%となるように加え、溶解させる。これをfiltration (pore size = 10 nm)して、実施例 101 の置換液を調製する

(A)スルホニル基含有化合物、(B)含窒素化合物、および(D)ポリマーをそれぞれ表 1 に記載の種類および濃度とした以外は、実施例 101 と同様にして、実施例 101 ~ 115、比較例 102 および 103 の置換液を調製する。

20

### 【表 1】

		組成					評価	
		(A)スルホニル基 含有化合物 (質量%)	(B)含窒素 化合物 (質量%)	(D)ポリマー (質量%)	倒れ防止	欠陥抑制		
実施例	101	A1 0.2	B1 0.5	-	-	A	B	
	102	A2 0.2	B1 0.5	-	-	A	B	
	103	A3 0.2	B1 0.5	-	-	A	B	
	104	A4 0.2	B1 0.5	-	-	A	B	
	105	A5 0.2	B1 0.5	-	-	A	B	
	106	A6 0.2	B1 0.5	-	-	A	B	
	107	A7 0.2	B5 0.5	-	-	A	B	
	108	A2 0.2	B2 0.5	-	-	A	B	
	109	A3 0.2	B3 0.5	-	-	A	B	
	110	A1 0.2	B1 0.5	D1 2	A	A		
	111	A2 0.2	B2 0.5	D2 2	A	A		
	112	A3 0.2	B3 0.5	D3 2	A	A		
	113	A4 0.2	B4 0.5	D4 2	A	A		
比較例	101	- -	- -	-	-	B	C	
	102	A1 0.2	- -	D1 2	B	B		
	103	- -	B1 0.5	D1 2	B	D		

30

40

表中、

A 1 : エタンスルホン酸、

A 2 : メタンスルホン酸、

A 3 : デカンスルホン酸、

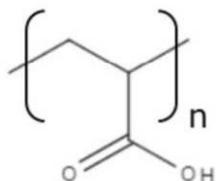
A 4 : 硫酸、

A 5 : トリフルオロメタンスルホン酸、

50

- A 6 : ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、  
 A 7 : 炭素数 13 ~ 18 のアルキルスルホン酸化合物の混合物、  
 B 1 : アンモニア、  
 B 2 : トリエチルアミン、  
 B 3 : 2 - アミノエタノール、  
 B 4 : ジエタノールアミン、  
 B 5 : N - (2 - アミノエチルアミノ)エタノール、  
 D 1 : 以下の構造式で表されるポリアクリル酸、

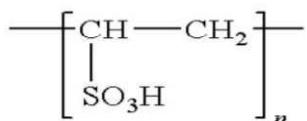
【化 8】



10

- D 2 : 以下の構造式で表されるポリビニルスルホン酸、

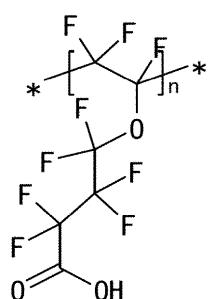
【化 9】



20

- D 3 : 以下の構造式で表されるフッ化ビニルエーテルアルキル酸ホモポリマー

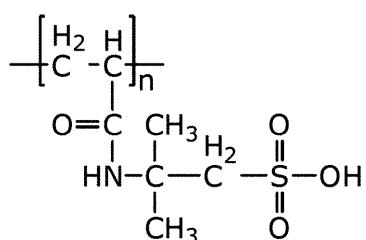
【化 10】



30

- D 4 : ポリ(2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸)

【化 11】



40

【0056】

&lt;倒れ防止効果の評価&gt;

シリコン基板上に下地反射防止膜形成組成物(AZ Kr - F17B、メルクパフォーマンスマテリアルズマテリアルズ株式会社(以下MPMとする)製)をスピンドルコートによって塗布し、ホットプレート上で180~60秒間加熱し、膜厚80nmの下層反射防止膜を得る。この上にPHS-アクリレート系化学增幅型レジスト(DX6270P、MP

50

M製)を塗布し、ホットプレート上で120~90秒間加熱し、膜厚620nmのレジスト膜を得る。この基板をKrf露光装置(FPA3000EX5、キヤノン製)を用いて、マスク(250nm ライン/スペース 1:1)を介して露光する。このとき露光量は25mJ/cm<sup>2</sup>~40mJ/cm<sup>2</sup>と変化させ、得られるライン幅が変わるようにする。その後、露光後加熱(PEB)をホットプレート上で100~60秒間行い、現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、60秒間保持する(パドル)。現像液がパドルされている状態で、水を流し始め、基板を回転させながら、現像液から水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、90秒間静置する。その後、水でパドルさせた状態に、上記で調製した実施例101の置換液を流し入れ、水から置換液に置換し、置換液でパドルさせた状態で停止し、30秒間静置する。その後、30秒間の高速回転処理により乾燥させ、さらに水を流し入れて30秒間洗浄する。最後に、高速回転処理により基板を乾燥させた後、レジストパターンが倒れているか否かを測長SEM CG4000(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて観察する。

それぞれ実施例102~115、比較例102、103の置換液を用いて、同様に行う。

比較例101は、上記の実施例101と同様に現像液をパドルした後、水を流し入れ、30秒間洗浄し、高速回転処理により基板を乾燥させる。すなわち、比較例101では置換液での処理は行わない。このとき、ライン幅が188nmより細くなると、レジストパターンの倒れが確認される。

#### 【0057】

評価基準は、以下のとおりである。得られた結果は表1に記載のとおりである。  
A: ライン幅が150nm以上178nm未満のときは、レジストパターンの倒れが確認されない。

B: ライン幅が178nm以上188未満のときに、レジストパターンの倒れが確認される。

C: ライン幅が188nm以上220nm以下のときに、レジストパターンの倒れが確認される。

#### 【0058】

##### <欠陥抑制効果の評価>

シリコン基板上に、EUV用PHS-アクリレート系化学增幅型レジストをスピンドルによって塗布し、ホットプレート上で110~60秒間加熱し、膜厚45nmのレジスト膜を得る。現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、30秒間保持する。現像液がパドルされている状態で、水を流し始め、基板を回転させながら、現像液から水に置換し、水でパドルさせた状態で90秒間停止させる。その後、水でパドルさせた状態に、上記で調製した実施例101の置換液を流し入れ、水から置換液に置換し、置換液でパドルさせた状態で30秒間停止する。その後、30秒間高速回転処理により乾燥させ、さらに水を流し入れて30秒間洗浄する。最後に、高速回転処理により基板を乾燥させた。

それぞれ実施例102~115、比較例102、103の置換液を用いて、同様に行う。

比較例101は、上記の実施例101と同様に現像液をパドルした後、水を流し入れ、30秒間洗浄し、高速回転処理により基板を乾燥させる。すなわち、置換液での処理は行わない。

#### 【0059】

それぞれの欠陥数を、ウェハ表面検査装置LS9110(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて観察し、以下のように評価する。得られた結果は表1に記載のとおりである。

A: 比較例101と比較して欠陥数が25%未満である。

B: 比較例101と比較して欠陥数が25%以上50%未満である。

C: 比較例101と比較して欠陥数が50%以上150%未満である。

D: 比較例101と比較して欠陥数が150%以上である。

10

20

30

40

50

## 【0060】

&lt;実施例201～208&gt;

(A)スルホニル基含有化合物、(B)含窒素化合物、および(D)ポリマーをそれぞれ表2に記載の種類および濃度とした以外は、実施例101と同様にして、実施例201～208の置換液を調製する。

## 【表2】

	表2	組成						評価 限界パター ンサイズ (nm)
		(A)スルホニル基 含有化合物	(質量%)	(B)含窒素 化合物	(質量%)	(D)ポリマー	(質量%)	
実施例	201	A1	0.2	B1	0.5	-	-	15.3
	202	A1	0.2	B1	0.5	D1	2	14.6
	203	A3	0.2	B1	0.5	-	-	15.0
	204	A3	0.2	B1	0.5	D1	2	14.2
	205	A6	0.2	B1	0.5	-	-	15.0
	206	A6	0.2	B1	0.5	D1	2	14.4
	207	A7	0.2	B1	0.5	-	-	14.5
	208	A7	0.2	B1	0.5	D1	2	13.7
比較例	201	-	-	-	-	-	-	17.0

10

20

30

## 【0061】

&lt;限界パターンサイズの評価1&gt;

シリコン基板を90 30秒間、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で処理する。その上に、EUV用PHS-アクリレート系化学增幅型レジストをスピンドルコートによって塗布し、ホットプレート上で110 60秒間加熱し、膜厚45nmのレジスト膜を得る。この基板をEUV露光装置(NXE:3300B、ASML製)を用いて、マスク(18nmライン/スペース1:1)を介して露光する。このとき露光量を変化させ、得られるライン幅が変わるようにする。その後、露光後加熱(PEB)をホットプレート上で100 60秒間行い、現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、30秒間保持する(パドル)。現像液がパドルされている状態で、水を流し始め、基板を回転させながら、現像液から水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、90秒間静置する。その後、水でパドルさせた状態に、実施例201の置換液を流し入れ、水から置換液に置換し、置換液でパドルさせた状態で停止し、30秒間静置する。その後、30秒間高速回転処理により乾燥させ、界面活性剤入りリーンス液(AZ SPC-708、MPM)を流し入れて30秒間洗浄し、その後、高速回転処理により基板を乾燥させる。

形成されたレジストパターンを、測長SEM CG4000を用いて、ライン幅およびパターン倒れの有無を観察する。パターン倒れが確認されなかった最小ラインサイズを限界パターンサイズとする。

それぞれ実施例202～208の置換液を用いて、同様に、限界パターンサイズを求める。

比較例201は、置換液を流し入れないこと以外は、上記と同様に行った結果である。

## 【0062】

以下の方法により、プロセスを評価する。後述それぞれの方法で形成されたレジスト膜を比較例301とする。比較例301のレジスト膜をそれぞれプロセスA～Eで処理したサンプルを、比較例302、比較例303、実施例301、実施例302および実施例303とする。

## [レジスト膜の形成]

シリコン基板を90 30秒間、HMDSで処理する。その上に、EUV用PHS-アクリレート系化学增幅型レジストをスピンドルコートによって塗布し、ホットプレート上で1

40

50

10 60秒間加熱し、膜厚40nmのレジスト膜を得る。

[プロセスA]

基板に現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、30秒間保持する。現像液が基板上にパドルされている状態で水を流し始め、回転させながら、現像液を水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、90秒間静置する。次に、水を流し入れながら30秒間洗浄した後、高速回転処理し、基板を乾燥させる。

[プロセスB]

基板に現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、30秒間保持する。現像液が基板上にパドルされている状態で水を流し始め、回転させながら、現像液を水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、90秒間静置する。次に、界面活性剤入りリンス液(AZ SPC-708、MPM)を流し入れながら30秒間洗浄した後、高速回転処理し、基板を乾燥させる。

10

[プロセスC]

基板に現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、30秒間保持する。現像液が基板上にパドルされている状態で水を流し始め、回転させながら、現像液を水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、90秒間静置する。次に、実施例109の置換液を流し入れて水と置換液を置換した後、置換液でパドルさせた状態で30秒間静置する。その後、30秒間高速回転処理し、基板を乾燥させる。この基板に水を流し入れながら30秒間洗浄した後、高速回転処理し、基板を乾燥させる。

20

[プロセスD]

基板に現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、30秒間保持する。現像液が基板上にパドルされている状態で水を流し始め、回転させながら、現像液を水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、90秒間静置する。次に、実施例109の置換液を流し入れて水と置換液を置換した後、置換液でパドルさせた状態で30秒間静置する。その後、30秒間高速回転処理し、基板を乾燥させる。この基板に界面活性剤入りリンス液(AZ SPC-708、MPM)を流し入れながら30秒間洗浄した後、高速回転処理し、基板を乾燥させる。

20

[プロセスE]

基板に現像液2.38質量%TMAH水溶液を流し入れた後、30秒間保持する。現像液が基板上にパドルされている状態で水を流し始め、回転させながら、現像液を水に置換し、水でパドルさせた状態で停止し、90秒間静置する。次に、実施例109の置換液を流し入れて水と置換液を置換した後、置換液でパドルさせた状態で30秒間静置する。その後、30秒間高速回転処理し、基板を乾燥させる。

30

【0063】

< TMAH強度 >

上記のレジスト膜の形成で得るレジスト膜を比較例301とする。

飛行時間型二次イオン質量分析装置TOF-SIMS(TOF.SIMS5、ION-TOF)を用いて、比較例302のレジスト膜(比較例301のレジスト膜にプロセスAを行った後のレジスト膜)の表面から深さ2nmをアルゴンスパッタリングによりTMAH残存量を計測し、このTMAH強度を1.0とする(基準)。比較例301のレジスト膜、および比較例301のレジスト膜にそれぞれプロセスB~Eを行った後のレジスト膜に対して、同様にTMAH残存量を測定し、基準に対するTMAH強度を評価する。

40

得られた結果は表3に記載のとおりである。本発明による置換液を用いることで、レジスト膜に残るTMAH量が少なくなることが確認される。

【表3】

表3		TMAH強度	限界パターンサイズ (nm)	欠陥削減率	接触角 (degree)	接触角均一性 (3 sigma)
比較例	301	レジスト膜のみ	0.0	-	-	84.5
	302	プロセスA	1.0	19.0	0%	78.0
	303	プロセスB	1.0	17.0	70%	-
実施例	301	プロセスC	0.5	17.1	75%	74.4
	302	プロセスD	0.5	15.3	92%	-
	303	プロセスE	0.6	-	-	-

10

## 【0064】

## &lt;限界パターンサイズの評価2&gt;

シリコン基板を90 30秒間、H M D Sで処理する。その上に、E U V用P H S - アクリレート系化学増幅型レジストをスピンドルコートによって塗布し、ホットプレート上で110 60秒間加熱し、膜厚45 nmのレジスト膜を得る。この基板をE U V露光装置(N X E : 3300 B、A S M L製)を用いて、マスク(18 nm ライン/スペース 1:1)を介して露光する。このとき露光量を変化させ、得られるライン幅が変わるようにする。その後、露光後加熱(P E B)をホットプレート上で100 60秒間行う。その後、それぞれプロセスA～Dを行う(比較例302、比較例303、実施例301および実施例302)。

20

## 【0065】

形成されたレジストパターンを、それぞれ、測長S E M C G 4 0 0 0を用いて、ライン幅およびパターン倒れの有無を観察する。パターン倒れが確認されなかつた最小ラインサイズを限界パターンサイズとする。得られた結果は表3に記載のとおりである。

## 【0066】

## &lt;欠陥削減率の評価&gt;

露光量を変化させないこと以外は、上記の限界パターンサイズの評価2を行った手順と同様に、レジスト膜を得る。このレジスト膜に、それぞれプロセスA～Dを行い、レジストパターンを形成する(比較例302、比較例303、実施例301および実施例302)。形成されたレジストパターン上について、欠陥検査装置(U V i s i o n 4、アプライドマテリアルズ社製)を用いて、欠陥数を測定する。プロセスAを行った場合の欠陥数を基準として、プロセスB～Dを行った場合の欠陥削減率を算定する。なお、欠陥削減率の数値が高いほど、欠陥が抑制されていることを示す。得られた結果は表3に記載のとおりである。

30

## 【0067】

## &lt;接触角、接触角均一性の評価&gt;

シリコン基板を90 30秒間、H M D Sで処理する。その上に、E U V用P H S - アクリレート系化学増幅型レジストをスピンドルコートによって塗布し、ホットプレート上で110 60秒間加熱し、膜厚40 nmのレジスト膜を得る(処理なし、比較例301)。同様にして得るレジスト膜をプロセスAまたはプロセスCで処理する(比較例302、実施例301)。レジスト膜の上面にD I Wを滴下し、接触角を測定する。同一サンプルにおいて100か所で測定を行い、3 s i g m aを得る。得られた結果は表3に記載のとおりである。理論に拘束されないが、T M A H液処理によって膜表面のT M A H残存量に偏りが生じ、それを本発明の表面改質剤で処理することで、均一性を回復することが可能であると考えられる。

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100206265

弁理士 遠藤 逸子

(72)発明者 山本 和磨

静岡県掛川市千浜3330 メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 絹田 貴史

静岡県掛川市千浜3330 メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 長原 達郎

静岡県掛川市千浜3330 メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 石井 牧

静岡県掛川市千浜3330 メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社内

F ターム(参考) 2H196 AA25 BA11 EA07 GA08 GA17 HA02

2H197 AA06 CA06 CA08 CA10 DB06 GA01 HA03 JA14 JA21 JA22

JA24

5F146 BA04 CA04 CA08 GA21 LA12