



## (12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114730144 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 08

(21) 申请号 202080079209.5

(22) 申请日 2020.11.16

(30) 优先权数据

2019-207844 2019.11.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.05.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/082179 2020.11.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/099235 EN 2021.05.27

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 山本和磨 绢田贵史 长原达郎

石井牧

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

专利代理师 刘卓然

(51) Int.Cl.

G03F 7/40 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

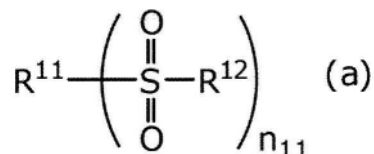
抗蚀图案间的置换液、以及使用其的抗蚀图案的制造方法

(57) 摘要

问题：一种抗蚀图案间的置换液、以及使用其的抗蚀图案的制造方法。解决方案：提供一种含有 (A) 含磺酰基的化合物、(B) 含氮化合物、和 (C) 溶剂的抗蚀图案间的置换液。

1. 一种抗蚀图案间的置换液, 其含有 (A) 含磺酰基的化合物、(B) 含氮化合物、和 (C) 溶剂, 其中,

(A) 含磺酰基的化合物以式 (a) 表示,



$\text{R}^{11}$  为  $\text{C}_{1-20}$  烷基、部分或全部的氢被卤素或  $-\text{OH}$  取代的  $\text{C}_{1-20}$  烷基、非取代或由  $\text{R}^{13}$  取代的  $\text{C}_{6-10}$  芳基、 $-\text{OH}$ 、或氮, 与氮进行离子键合的  $\text{H}^+$  可以变更为  $\text{NH}_4^+$ ,

$\text{R}^{12}$  为  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}_{1-15}$  烷基、或部分或全部的氢被卤素取代的  $\text{C}_{1-15}$  烷基,

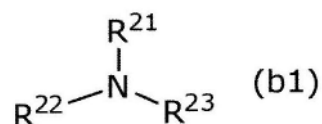
$\text{R}^{13}$  为  $\text{C}_{1-5}$  烷基、或部分或全部的氢被卤素取代的  $\text{C}_{1-5}$  烷基,

$\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  或  $\text{R}^{13}$  中的烷基可以形成环、也可以通过它们中的 2 个以上相互键合而形成环,

$n_{11}=1, 2$  或  $3$ ; 并且 (C) 溶剂含有水。

2. 根据权利要求 1 所述的抗蚀图案间的置换液, 其中, (B) 含氮化合物为 (B1) 单胺化合物、(B2) 二胺化合物、或 (B3) 所含的氮的数量为 1~3 的杂芳基:

这里, (B1) 单胺化合物由式 (b1) 表示,

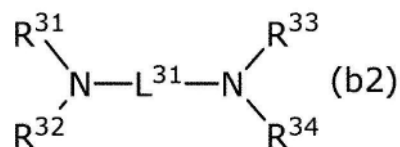


其中,

$\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  和  $\text{R}^{23}$  分别独立地为  $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-5}$  烷基、或  $\text{C}_{1-5}$  烷醇基,

$\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  和  $\text{R}^{23}$  中的烷基可以形成环, 它们中的 2 个以上也可以相互键合,  $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$  和  $\text{R}^{23}$  中烷基的  $-\text{CH}_2-$  部分可以由  $-\text{O}-$  替换;

(B2) 二胺化合物由式 (b2) 表示,



其中,

$\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$  和  $\text{R}^{34}$  分别独立地为  $\text{H}$ 、 $\text{C}_{1-5}$  烷基、或  $\text{C}_{1-5}$  烷醇基,

$\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$  和  $\text{R}^{34}$  中的烷基可以形成环, 它们中的 2 个以上可以相互键合,  $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$  和  $\text{R}^{34}$  中烷基的  $-\text{CH}_2-$  部分可以由  $-\text{O}-$  替换,

$\text{L}^{31}$  为  $\text{C}_{1-5}$  亚烷基, 亚烷基的  $-\text{CH}_2-$  部分可以由  $-\text{O}-$  替换。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的抗蚀图案间的置换液, 其进一步含有 (D) 聚合物。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的抗蚀图案间的置换液, 其中, 以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准, (A) 含磺酰基的化合物的含量为 0.01~10 质量%; 优选以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准, (B) 含氮化合物的含量为 0.01~20 质量%; 优选以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准, (C) 溶剂的含量为 80~99.98 质量%; 优选以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准, (C) 溶剂中所含的水为 80~99.94 质量%; 优选以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准, (D) 聚合物的含量为 0.1~20 质量%。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的抗蚀图案间的置换液,其进一步含有(E)表面活性剂。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的抗蚀图案间的置换液,其进一步含有(F)添加剂:  
其中,(F)添加剂为酸、碱、(E)表面活性剂以外的表面活性剂、杀菌剂、抗菌剂、防腐剂、抗真菌剂、或它们的组合;

优选以抗蚀图案间的置换液为基准,(F)添加剂的含量为0.0005~20质量%。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的抗蚀图案间的置换液,其特征在于,通过将前述抗蚀图案置换液应用于抗蚀图案之间,置换抗蚀图案之间存在的液体。

8. 一种抗蚀图案的制造方法,其包括以下工序:

(1) 隔着1个以上的中间层或不隔着中间层,将感光性树脂组合物应用于基板上,形成感光性树脂层;

(2) 将前述感光性树脂层曝光于放射线中;

(3) 对被曝光的感光性树脂层应用显影液,形成抗蚀图案;

(4) 将权利要求1~7中任一项所述的抗蚀图案间的置换液应用于抗蚀图案之间,将抗蚀图案之间存在的液体置换;并且

(5) 除去抗蚀图案间的置换液。

9. 根据权利要求8所述的抗蚀图案的制造方法,其包括以下工序:

(3.1) 将洗涤液应用于抗蚀图案来洗涤抗蚀图案。

10. 根据权利要求8或9所述的抗蚀图案的制造方法,其特征在于,在工序(3)至(4)之间,抗蚀图案未被干燥。

11. 根据权利要求8~10中任一项所述的抗蚀图案的制造方法,工序(5)的抗蚀图案间的置换液的除去通过将洗涤液应用于抗蚀图案之间来进行。

12. 根据权利要求8~11中任一项所述的抗蚀图案的制造方法,其中,通过工序(4)和(5)从抗蚀图案中减少显影液来源的残留成分:

优选工序(5)中得到的抗蚀图案比工序(3)及之前的工序中得到的抗蚀图案的硬度和/或弹性模量高。

13. 一种加工基板的制造方法,其包括下述工序:

由权利要求8~12中任一项所述的方法制造抗蚀图案;且(6)以抗蚀图案作为掩模进行加工处理。

14. 一种器件的制造方法,其包括下述工序:

以权利要求13所述的方法制造加工基板。

15. 根据权利要求14所述的器件的制造方法,其进一步包括下述工序:

(7) 在加工基板上形成布线。

## 抗蚀图案间的置换液、以及使用其的抗蚀图案的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及抗蚀图案间的置换液和使用其的抗蚀图案的制造方法。本发明还涉及一种加工基板的制造方法和设备的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,对LSI的高集成化的需求日益增加,并且寻求抗蚀图案的精细化。为了满足这样的需求,使用短波长的KrF准分子激光(248nm)、ArF准分子激光(193nm)、极端紫外线(EUV;13nm)、X射线、电子束等的光刻工艺已经得到实际使用。为了应对这种抗蚀图案的精细化,还要求在精细加工中用作抗蚀剂的感光性树脂组合物具有高分辨率。然而,随着如上所述的精细化,有引起抗蚀图案的塌陷、缺陷数量的增加、并且图案粗糙度的劣化的倾向。

[0003] 认为抗蚀图案的塌陷是因显影后用水(去离子水)洗涤图案时、由水的表面张力在图案之间产生负压而引起的。为了改善抗蚀图案的塌陷,有代替以往的水而使用含有特定成分的洗涤液进行洗涤的方法(例如,专利文献1)。此外,为了改善抗蚀剂表面的粗糙度,有在干燥后的抗蚀图案上应用含有特定成分的组合物(例如,专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开2018/095885号公报

[0007] 专利文献2:国际公开2016/060116号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

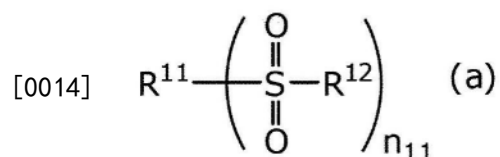
[0009] 本发明人认为还存在一个以上的问题需要改进。它们可列举出例如以下:

[0010] 在精细的抗蚀图案中,防止抗蚀图案的塌陷;减少精细抗蚀图案中的缺陷;抑制抗蚀剂膜的表面能量的参差不齐;减少残留在抗蚀图案膜内的显影液来源的成分;抑制抗蚀图案的溶胀;在使抗蚀图案干燥的工序中,降低水滴的发生频率;增加抗蚀图案的硬度和/或弹性模量;抑制抗蚀图案形状的参差不齐。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明的抗蚀图案间的置换液含有(A)含磺酰基的化合物、(B)含氮化合物、和(C)溶剂,其中,

[0013] (A)含磺酰基的化合物以式(a)表示,



[0015]  $\text{R}^{11}$ 为 $\text{C}_{1-20}$ 烷基、部分或全部的氢被卤素或-OH取代的 $\text{C}_{1-20}$ 烷基、非取代或由 $\text{R}^{13}$ 取代的 $\text{C}_{6-10}$ 芳基、-OH、或氮,与氮进行离子键合的 $\text{H}^+$ 可以变更为 $\text{NH}_4^+$ ,

- [0016]  $R^{12}$ 为-OH、 $C_{1-15}$ 烷基、或部分或全部的氢被卤素取代的 $C_{1-15}$ 烷基，
- [0017]  $R^{13}$ 为 $C_{1-5}$ 烷基、或部分或全部的氢被卤素取代的 $C_{1-5}$ 烷基，
- [0018]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 或 $R^{13}$ 中的烷基可以形成环、也可以通过它们中的2个以上相互键合而形成环，
- [0019]  $n_{11}=1,2$ 或3；并且(C)溶剂含有水。
- [0020] 本发明的抗蚀图案的制造方法，包括以下工序：
- [0021] (1)隔着1个以上的中间层或不隔着中间层，将感光性树脂组合物应用于基板上，形成感光性树脂层；
- [0022] (2)将前述感光性树脂层曝光于放射线中；
- [0023] (3)对被曝光的感光性树脂层应用显影液，形成抗蚀图案；
- [0024] (4)将上述抗蚀图案间的置换液应用于抗蚀图案之间，将抗蚀图案之间存在的液体置换；并且
- [0025] (5)除去抗蚀图案间的置换液。
- [0026] 本发明的加工基板的制造方法包括以下工序：
- [0027] 以上述的方法制造抗蚀图案；且
- [0028] (6)以抗蚀图案作为掩模进行加工处理。
- [0029] 本发明的器件(device)的制造方法包括以下工序：
- [0030] 以上述方法制造加工基板。
- [0031] 发明的效果
- [0032] 通过使用根据本发明的抗蚀图案间的置换液，可以获得以下一种或多种效果。
- [0033] 在精细的抗蚀图案中，可以防止抗蚀图案的塌陷；可以减少精细抗蚀图案中的缺陷；可以抑制抗蚀剂膜的表面能量的层次不齐；可以减少抗蚀图案膜内残留的显影液来源的成分；可以抑制抗蚀图案的溶胀；在使抗蚀图案干燥的工序中，能够降低水滴的发生频率；可以提高抗蚀图案的硬度和/或弹性模量。可以抑制抗蚀图案的形状的参差不齐。

## 具体实施方式

- [0034] 实施发明的模式
- [0035] 下面将详细描述本发明的实施方式。
- [0036] 定义
- [0037] 本说明书中，除非另有说明，否则遵循本段中提供的定义和示例。
- [0038] 单数形式包括复数形式，“一个”或“那个”意味着“至少一个”。某个概念的要素可能用多个种类来表示，在记载量(例如质量%或摩尔%)的情况下，该量是指多个种类的总和。
- [0039] “和/或”包括要素的所有组合，也包括单个的使用。
- [0040] 当数值范围用“至”或“ $\sim$ ”表示时，包括两个端点，单位通用。例如， $5\sim 25\text{mol}\%$ 是指 $5\text{mol}\%$ 以上且 $25\text{mol}\%$ 以下。
- [0041] “ $C_{x-y}$ ”、“ $C_x\sim C_y$ ”和“ $C_x$ ”等描述是指分子或取代基中的碳数。例如， $C_{1-6}$ 烷基是指具有1个以上6个以下碳原子的烷基链(甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等)。
- [0042] 如果聚合物具有多种类型的重复单元，这些重复单元将共聚。这些共聚物可以是

交替共聚、无规共聚、嵌段共聚、接枝共聚或它们的混合的任一种。当聚合物或树脂由结构式表示时,写在括号里的n、m等表示重复次数。

[0043] 温度的单位是摄氏度。例如,20度表示20摄氏度。

[0044] 添加剂是指具有该功能的化合物本身(例如,在碱产生剂的情况下,产生碱的化合物本身)。也可以是将该化合物溶解或分散在溶剂中并添加到组合物中的方式。作为本发明的一个实施方式,优选该溶剂作为(C)溶剂或其他成分包含在本发明的组合物中。

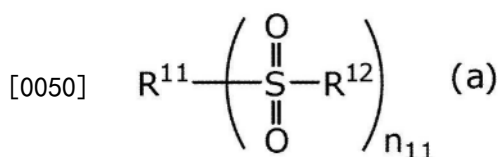
[0045] <抗蚀图案间的置换液>

[0046] 本发明的抗蚀图案间的置换液(以下有时称为置换液)含有(A)含磺酰基的化合物、(B)含氮化合物和(C)溶剂。

[0047] 这里,抗蚀图案间的置换液的特征在于,通过应用于抗蚀图案之间来置换抗蚀图案之间存在的液体。即,本发明的抗蚀图案间的置换液是应用于显影处理后润湿状态的抗蚀图案之间,与应用于显影处理后干燥后的抗蚀图案的抗蚀图案处理液不同。

[0048] (A)含磺酰基的化合物

[0049] 本发明中使用的(A)含磺酰基的化合物由式(a)表示。



[0051] 其中, $R^{11}$ 为 $C_{1-20}$ 烷基、部分或全部的氢被卤素(优选氟)或-OH取代的 $C_{1-20}$ 烷基、非取代或由 $R^{13}$ 取代的 $C_{6-10}$ 芳基、-OH、或氮。这里,氮在 $n_{11}=1$ 时为 $-NH_2$ 、在 $n_{11}=2$ 时为 $-NH-$ 。与氮进行离子键合的 $H^+$ 可以变更为 $NH_4^+$ 。例如 $n_{11}=2$ 时, $-NH-$ 的 $H^+$ 变更为 $NH_4^+$ 而形成铵盐也是被允许的。本发明的优选实施方式之一,与氮进行离子键合的 $H^+$ 不变更为 $NH_4^+$ 。这里,前述的 $C_{1-20}$ 烷基在 $n_{11}$ 为2或3时,意味着 $C_{1-20}$ 的2价或3价的饱和烃基。

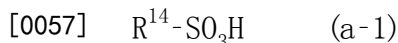
[0052]  $R^{12}$ 为-OH、 $C_{1-15}$ 烷基、或部分或全部的氢被卤素取代的 $C_{1-15}$ 烷基。

[0053]  $R^{13}$ 为 $C_{1-5}$ 烷基、或部分或全部的氢被卤素取代的 $C_{1-5}$ 烷基。

[0054]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 或 $R^{13}$ 中的烷基可以形成环、也可以通过它们中的2个以上相互键合而形成环。

[0055] 不受理论束缚,认为通过含有磺酰基(更优选磺酸或磺酰亚胺骨架),可以除去残留在抗蚀图案中的显影液(更优选碱性水溶液,进一步优选氢氧化四甲基铵(TMAH)水溶液)的残留成分。

[0056] 作为优选的方式之一,式(a)由式(a-1)表示。



[0058] 其中,

[0059]  $R^{14}$ 为 $C_{1-20}$ 烷基、部分或全部的氢被氟或-OH取代的 $C_{1-20}$ 烷基、非取代或由 $R^{13}$ 取代的 $C_{6-10}$ 芳基、或-OH,

[0060]  $R^{13}$ 为 $C_{1-5}$ 烷基。

[0061] 式(a-1)优选由式(a-1-1)、(a-1-2)、或(a-1-3)表示。



[0063] 其中,

[0064]  $R^{15}$ 为-OH、 $C_{1-9}$ 烷基、或部分或全部的氢被氟或-OH取代的 $C_{1-9}$ 烷基。 $R^{15}$ 优选为-OH、直链 $C_{1-3}$ 烷基、羟甲基、羟乙基、或部分或全部的氢被氟取代的 $C_{1-8}$ 烷基；更优选为-OH、甲基、乙基、羟甲基、全部氢被氟取代的 $C_{1-4}$ 烷基、或部分氢被氟取代的 $C_{5-8}$ 烷基。

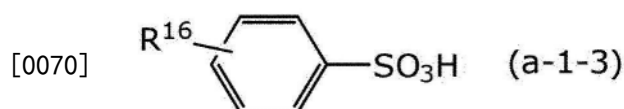
[0065] 作为它们的例子，可列举出硫酸、甲磺酸、乙磺酸、三氟甲磺酸、羟基甲磺酸、九氟丁烷磺酸和十三氟辛烷磺酸。

[0066]  $C_m H_{2m+1} SO_3H$  (a-1-2)

[0067] 其中，

[0068]  $m$ 为10~20的数。 $m$ 优选为11~19的数，更优选为12~18的数，进一步优选为13~18的数。

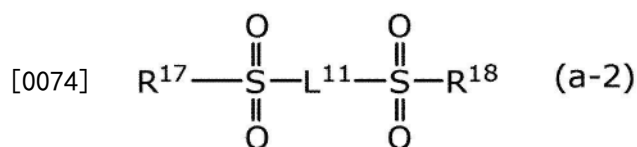
[0069] 作为它们的例子，可列举出癸烷磺酸、1-十二烷磺酸和1-十四烷磺酸。例如，由碳原子数11~19(上述的 $m=11\sim19$ )的(a-1-2)所表示的烷基磺酸作为本发明的(A)含磺酰基的化合物为优选的方式之一。



[0071] 其中， $R^{16}$ 为氢或 $C_{1-5}$ 烷基，优选为氢、甲基或叔丁基，进一步优选为氢或甲基。

[0072] 作为它们的例子，可列举出苯磺酸和甲苯磺酸。

[0073] 作为优选的方式之一，式(a)由式(a-2)表示。



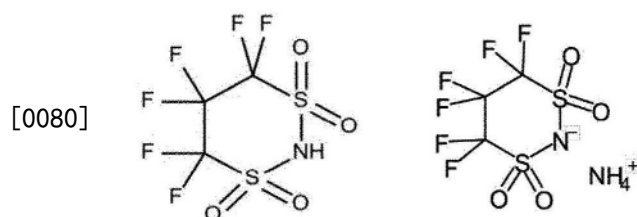
[0075] 其中，

[0076]  $L^{11}$ 为 $C_{1-5}$ 亚烷基或-NH-；优选为 $C_{1-3}$ 亚烷基或-NH-；更优选为-NH-。与氮进行离子键合的 $H^+$ 还可以变更为 $NH_4^+$ 。本发明的优选的方式之一是与氮进行离子键合的 $H^+$ 不变更为 $NH_4^+$ 。

[0077]  $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 分别独立地为-OH、 $C_{1-15}$ 烷基、或者部分或全部的氢被氟取代的 $C_{1-15}$ 烷基；优选为-OH或全部氢被氟取代的 $C_{1-5}$ 烷基。

[0078]  $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 的烷基可以相互键合而形成环。作为它们的例子，可列举出乙烷二磺酸、双(三氟甲烷磺酰)酰胺、双(九氟丁烷磺酰)亚胺和环六氟丙烷-1,3-双(磺酰胺)。

[0079] 例如，下述左边的化合物为环六氟丙烷-1,3-双(磺酰胺)，可以包含在式(a-2)中。在这种情况下，可以理解为 $L^{11}$ 为-NH-、 $R^{17}$ 为氟乙基( $C_2$ )、 $R^{18}$ 为氟甲基( $C_1$ )、 $R^{17}$ 和 $R^{18}$ 相互键合而形成环的方式。下述右边的化合物是将与下述左边的化合物的氮进行离子键合的 $H^+$ 变更为 $NH_4^+$ 而得到的铵盐。



[0081] (A) 含磺酰基的化合物的分子量优选为90~600；更优选为90~300；进一步优选为

220~350。

[0082] (A) 含磺酰基的化合物的含量,以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准,优选为0.01~10质量%,更优选为0.05~3质量%,进一步优选为0.1~1质量%。

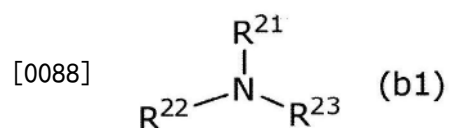
[0083] (B) 含氮化合物

[0084] 本发明的置换液含有(B)含氮化合物。(B)含氮化合物起到控制本发明的置换液的酸度的作用。尽管不受理论的束缚,但认为在不包含(B)含氮化合物的情况下,酸性成分(例如,(A)含磺酰基的化合物或(D)聚合物)会引起抗蚀剂的脱保护,从而产生图案塌陷。

[0085] (B)含氮化合物为(B1)单胺化合物、(B2)二胺化合物、或(B3)所含的氮的数量为1~3的杂芳基。

[0086] (B1)单胺化合物

[0087] (B1)单胺化合物由式(b1)表示。



[0089] 其中,

[0090]  $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 和 $\text{R}^{23}$ 分别独立地为H、 $\text{C}_{1-5}$ 烷基、或 $\text{C}_{1-5}$ 烷醇基,

[0091]  $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 和 $\text{R}^{23}$ 中的烷基可以形成环,它们中的2个以上可以相互键合, $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 和 $\text{R}^{23}$ 中烷基的 $-\text{CH}_2-$ 部分可以被 $-\text{O}-$ 替换。

[0092] 本发明中,(B1)单胺化合物包括氨( $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 和 $\text{R}^{23}$ 全部为H)。作为(B1)单胺化合物,氨也是优选的方式之一。

[0093] 作为(B1)单胺化合物除氨以外的例子,可列举出以下的化合物。

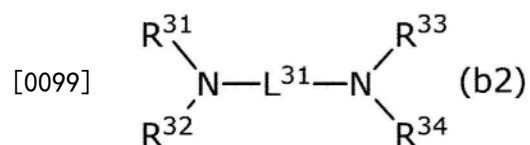
[0094] (i)伯胺,例如丙胺、丁胺、戊胺、2-甲基丁胺、2-氨基乙醇、3-氨基-1-丙醇、氨基乙醇、环己胺和环戊胺,

[0095] (ii)仲胺,例如二乙胺、二丙胺、二丁胺、二甲醇胺、二乙醇胺、哌啶、吗啉和吡咯烷以及

[0096] (iii)叔胺,例如三乙胺、三丙胺、N-甲基二乙胺、三甲醇胺和三乙醇胺。

[0097] (B2)二胺化合物

[0098] (B2)二胺化合物由式(b2)表示。



[0100] 其中,

[0101]  $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 和 $\text{R}^{34}$ 分别独立地为H、 $\text{C}_{1-5}$ 烷基、或 $\text{C}_{1-5}$ 烷醇基,

[0102]  $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 和 $\text{R}^{34}$ 中的烷基可以形成环,它们中的2个以上可以相互键合, $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ 和 $\text{R}^{34}$ 中烷基的 $-\text{CH}_2-$ 部分可以被 $-\text{O}-$ 替换, $\text{L}_{31}$ 为 $\text{C}_{1-5}$ 亚烷基,亚烷基的 $-\text{CH}_2-$ 部分可以被 $-\text{O}-$ 替换。

[0103] (B2)二胺化合物的例子包括,乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四乙基乙二胺、N,N,N',N'-四丙基乙二胺、N,N,N',N'-四异丙基乙二胺、N,N,N',N'-四丁基乙二胺、N,N,N',N'-四异丁基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-



1,2-丙二胺、N,N,N',N'-四乙基-1,2-丙二胺、N,N,N',N'-四丙基-1,2-丙二胺、N,N,N',N'-四异丙基-1,2-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四乙基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四丙基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四异丙基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四异丁基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,2-丁二胺、N,N,N',N'-四乙基-1,2-丁二胺、N,N-二甲基氨基乙胺、N,N-二乙基氨基乙胺、N,N-二甲基氨基丙胺、N,N-二乙基氨基丙胺、N-甲基氨基乙胺、N-乙基氨基乙胺、N-(2-氨基乙基氨基)乙醇、哌嗪、和1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。

[0104] (B3) 所含氮的数量为1~3的杂芳基

[0105] 含1~3个氮的杂芳基优选为5元环或6元环,例如可列举出吡啶、咪唑和三嗪。所含氮的数量优选为1或2,更优选为1。

[0106] (B) 含氮化合物的含量,以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准,优选为0.01~20质量%;更优选为0.01~5质量%;进一步优选为0.01~1质量%;更进一步优选为0.1~1质量%。

[0107] (B) 含氮化合物的分子量优选为17~170;更优选为17~150;进一步优选为17~120;更进一步优选为50~120。

[0108] (C) 溶剂

[0109] 本发明的置换液含有(C)溶剂。(C)溶剂含有水。水优选为去离子水。为了用于精细的抗蚀图案,(C)溶剂优选杂质较少。优选的(C)溶剂的杂质为1ppm以下;更优选为100ppb以下;进一步优选为10ppb以下。为了用于精细的工艺,将液体过滤也是本发明优选的方式之一。

[0110] 以(C)溶剂的总质量为基准的水的含量,优选为90~100质量%;更优选为98~100质量%;进一步优选为99~100质量%;更进一步优选为99.9~100质量%。作为本发明的优选方式,(C)溶剂实质上仅由水构成。然而,添加物溶解和/或分散在水以外的溶剂中的状态(例如表面活性剂),包含在本发明的置换液中的方式,作为本发明优选的方式是被允许的。

[0111] 作为除水以外的溶剂(C)的具体例,例如环己酮、环戊酮、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、丙二醇1-单甲醚2-乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、 $\gamma$ -丁内酯、乳酸乙酯或它们的混合液是合适的。这些在溶液的储存稳定性方面是优选的。这些溶剂也可以两种以上混合使用。

[0112] (C)溶剂的含量,以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准,优选为80~99.98质量%、更优选为90~99.5质量%、进一步优选为95~99质量%。

[0113] 此外,以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准,(C)溶剂中所含的水优选为80~99.94质量%;更优选为90~99.94质量%、进一步优选为95~99.94质量%。

[0114] 本发明的置换液以上述成分(A)~(C)为必须,但根据需要可以进一步含有化合物。在下文中,将详细描述。需要说明的是,组合物整体中所占的(A)~(C)以外的成分(多种时为总计)以置换液的总质量为基准计优选为0~10质量%,更优选为0~5质量%,进一步优选为0~3质量%。本发明的置换液不含有(A)~(C)以外的成分(0质量%)的方式也是本发明的优选方式。

[0115] (D) 聚合物

[0116] 本发明的置换液还可以进一步含有(D)聚合物。

[0117] 从与置换液的亲和性的观点出发, (D) 聚合物优选为水溶性聚合物。其中, 更优选重复单元具有从由磺基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、羧基 ( $-\text{COOH}$ )、羟基 ( $-\text{OH}$ )、和羰基 ( $-\text{CO}-$ ) 及它们的盐所组成的群组中选出的至少一种基团。(D) 聚合物进一步优选重复单元中具有磺基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 和/或羧基 ( $-\text{COOH}$ )。

[0118] 作为 (D) 聚合物, 可列举出例如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸、聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸、氟乙烯醚烷基酸聚合物、聚2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸、聚三氟甲基丙烯酸及它们的盐、以及它们任一者的共聚物。

[0119] 此外, 作为 (D) 聚合物, 也可以使用聚丙烯酰胺或聚(三氟甲基)-4-戊烯-2-醇。

[0120] 通过含有 (D) 聚合物, 能够提高防塌陷效果和抑制缺陷效果。

[0121] (D) 聚合物的质均分子量优选为1,000~100,000, 更优选为2,000~50,000, 特别优选为3,000~20,000。这里, 质均分子量是指苯乙烯换算质均分子量, 作为苯乙烯的基准可以通过凝胶渗透色谱法来测定。

[0122] (D) 聚合物的含量, 以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准, 优选为0.1~20质量%, 更优选为0.2~15质量%; 进一步优选为0.5~10质量%; 更进一步优选为1~8质量%。

[0123] (E) 表面活性剂

[0124] 本发明的置换液可以进一步含有 (E) 表面活性剂。(E) 表面活性剂是与 (A) ~ (D) 不同的成分。

[0125] 通过含有表面活性剂, 可以提高涂布性。

[0126] 在本发明中, (E) 表面活性剂是指具有上述功能的化合物本身。该化合物可以溶解或分散在溶剂中并包含在组合物(液体)中, 但这种溶剂优选作为 (C) 溶剂或其他成分包含在组合物中。在下文中, 对于可包含在组合物中的各种添加剂也同样。

[0127] 作为可用于本发明的表面活性剂, 可列举出阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂。更具体而言, 可列举出月桂基吡啶鎓氯化物和月桂基甲基氯化铵、聚氧乙烯辛基醚、聚氧乙烯月桂基醚和聚氧乙烯炔二醇醚、含氟表面活性剂(例如, Fluorad (商品名, 住友3M)、Megafac (商品名, DIC)、Surflon (商品名, 旭硝子) 或有机硅氧烷表面活性剂(例如KP341, 商品名, 信越化学工业)。

[0128] (E) 表面活性剂的含量, 以本发明的置换液的总质量为基准, 优选为0.01~5质量%、更优选为0.03~1质量%。不含有 (E) 表面活性剂(0.0质量%) 也是优选的方式之一。

[0129] (F) 添加剂

[0130] 本发明中使用的置换液还可以进一步含有 (F) 添加剂。(F) 添加剂是与 (A) ~ (E) 不同的成分。(F) 添加剂优选含有酸、碱、(E) 表面活性剂以外的表面活性剂、杀菌剂、抗菌剂、防腐剂、抗真菌剂、或它们的组合; 更优选含有酸、碱、杀菌剂、抗菌剂、防腐剂或抗真菌剂。

[0131] (F) 添加剂的含量, 以抗蚀图案间的置换液的总质量为基准, 优选为0.0005~20质量%、更优选为0.0005~1质量%。不含有 (F) 添加剂(0.0质量%) 也是优选的方式之一。

[0132] <抗蚀图案的制造方法>

[0133] 本发明的抗蚀图案的制造方法包括以下。

[0134] (1) 隔着1个以上的中间层或不隔着中间层, 将感光性树脂组合物应用于基板上, 形成感光性树脂层;

[0135] (2) 将感光性树脂层曝光于放射线中；

[0136] (3) 对被曝光的感光性树脂层应用显影液，形成抗蚀图案；

[0137] (4) 将本发明的抗蚀图案间的置换液应用于抗蚀图案之间，将抗蚀图案之间存在的液体置换；并且

[0138] (5) 除去抗蚀图案间的置换液。

[0139] 为清楚起见，括号中的数字表示顺序。例如，(4) 的工序在 (5) 的工序之前进行。

[0140] 以下进行详细说明。

[0141] 将感光性树脂组合物以适当的方法涂布于基板（例如硅/二氧化硅涂布基板、氮化硅基板、硅晶片基板、玻璃基板、和ITO基板等）的上方。这里，在本发明中，“上方”包括形成在正上方的情况和隔着其他层形成的情况。例如，也可以在基板的正上方形成平坦化膜或抗蚀剂下层膜，在其正上方应用感光性树脂组合物。应用方法没有特别限定，例如可列举出利用旋涂机、涂布机的涂布方法。涂布后，根据需要通过加热形成感光性树脂层。加热例如通过热板进行。加热温度优选为60~140℃；更优选为90~110℃。这里的温度是加热气氛，例如电热板的加热面温度。加热时间优选为30~900秒，更优选为60~300秒。加热优选在大气或氮气气氛中进行。

[0142] 感光性树脂层的膜厚可以根据目的选择。也可以将感光性树脂层的厚度增加到1μm以上。

[0143] 在本发明的抗蚀图案制造方法中，还允许存在除感光性树脂层之外的膜或层。基板与感光性树脂层不直接接触，也可以隔着中间层。中间层是形成于基板与感光性树脂层之间的层，也称为下层膜。作为下层膜，可列举出基板改质膜、平坦化膜、下层防反射膜（BARC）、无机硬掩模中间层（氧化硅膜、氮化硅膜和氧化硅氮膜）、粘合膜。中间层可以由一层或多层组成。此外，还可以在感光性树脂层上形成上层防反射膜（TARC）。

[0144] 通过规定的掩模对感光性树脂层进行基于放射线的曝光。在还包括其他层（TARC层等）的情况下，可以一起曝光。用于曝光的光的波长没有特别限制，但优选波长为13.5~248nm的光进行曝光。具体而言，可以使用KrF准分子激光（波长248nm）、ArF准分子激光（波长193nm）、和极端紫外线（波长13.5nm）等。这些波长允许±1%的范围。曝光后，如果需要，也可以进行曝光后加热（PEB）。PEB的温度适当地选自70~150℃；优选为80~120℃，加热时间为30~300秒；优选为30~120秒。加热优选在大气或氮气气氛中进行。

[0145] 接下来，将显影液施加到曝光后的感光性树脂层以形成抗蚀图案。作为显影方法，可以使用旋覆浸没显影法、浸渍显影法、摇动浸渍显影法等以往用于光致抗蚀剂显影时的方法。优选显影方法是旋覆浸没显影法。另外，作为显影液，可以使用含有氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠等无机碱，氨、乙胺、丙胺、二乙胺、二乙氨基乙醇、三乙胺等有机胺，TMAH等季胺等的碱水溶液，优选使用2.38质量%（允许±1%）的TMAH水溶液。此外，可以将表面活性剂等添加到这些显影液中。显影液的温度一般为5~50℃；优选25~40℃，显影时间一般为10~300秒；优选20~60秒。

[0146] 在抗蚀图案间残留有显影液的状态下，根据需要，可以进一步含有工序：

[0147] (3.1) 将洗涤液应用于抗蚀图案上来洗涤抗蚀图案。

[0148] 作为此处的洗涤液，可以使用公知的方法所使用的洗涤液，例如可以使用水（去离子水）或公知的清洗液。

[0149] 在抗蚀图案间残留有显影液或上述洗涤液的状态下,将本发明的置换液应用于抗蚀图案以置换抗蚀图案间存在的液体。

[0150] 当将显影液应用于感光性树脂层以形成抗蚀图案时,显影液中所含的成分(例如,碱成分,TMAH)有时残留在抗蚀图案膜内。

[0151] 尽管不受理论束缚,发明人等认为如下。显影液来源的残留成分难以用上述洗涤液(水或清洗液)除去。认为通过将本发明的置换液应用于抗蚀图案,可以通过本发明的置换液中包含的含磺酰基的化合物从抗蚀图案膜中除去显影液来源的残留成分。其作用,也可以引起基于中和能量的吸收。即,通过工序(4)和/或(5),显影液来源的残留成分从抗蚀图案中减少。

[0152] 认为抗蚀图案膜内存在的显影液来源的残留成分使抗蚀图案溶胀,或者碱成分不均匀地存在于抗蚀图案中,使得抗蚀图案中的表面能量变得不均匀。若抗蚀图案的表面能量不均匀,则在图案的干燥中引发水滴的产生,认为成为图案塌陷的原因。通过应用本发明的置换液,显影液来源的残留成分减少,抗蚀图案的溶胀得到抑制,抗蚀图案的硬度提高,进而抗蚀图案的表面能量均匀化,其结果,认为具有抑制抗蚀图案塌陷的效果。因此,更优选在应用本发明的置换液之前不干燥抗蚀图案。即,优选在工序(3)和(4)之间不使抗蚀图案干燥。另外,作为本发明的优选方式之一,本发明的置换液可以说是含有上述成分(A)、(B)、(C)等的抗蚀膜表面改性剂。这里所说的抗蚀剂膜不限于图案化的抗蚀剂膜,但更优选图案化的抗蚀剂膜。

[0153] 需要说明的是,认为在工序(5)中获得的抗蚀图案比在工序(3)及之前的工序中获得的抗蚀图案具有更高的硬度和/或弹性模量。

[0154] 需要说明的是,以下被称为干燥期间施加到抗蚀剂壁的应力。

[0155] 作为Namatsu et al.Appl.Phys.Lett.1995(66)p2655-2657的式(8),如下式所记载的那样,

$$[0156] \quad \sigma_{\max} = 6 \gamma \cos \theta / D \times (H/W)^2$$

[0157] 干燥过程中施加在壁上的应力可用下式表示。此外,该刊的FIG.5中示出了模式图。

[0158]  $\sigma_{\max}$ :施加到抗蚀剂的最大应力, $\gamma$ :液体的表面张力

[0159]  $\theta$ :接触角,D:壁间距

[0160] H:壁高,W:壁宽

[0161] D、H和W的长度可以通过已知方法(例如,SEM照片)测量。

[0162] 从上式可以看出,短的D或短的W会导致更大的应力。

[0163] 在应用本发明的置换液后,除去该置换液。除去方法没有特别限制,但优选通过将洗涤液应用到抗蚀图案来进行。优选的洗涤液是如上所述的水或清洗液。

[0164] 最后,例如,通过高速旋转基板,形成干燥的抗蚀图案。

[0165] 上述的洗涤液或本发明的置换液的应用方法没有特别限定,与抗蚀图案接触的时间、即处理时间优选为1秒以上。此外,处理温度可以是任意的。接触方法也是任意的,例如可以通过将基板浸入液体中或将液体滴在旋转的基板表面来进行。

[0166] 在本发明的抗蚀图案的制造方法中,将显影液置换为水、将该水置换为本发明的置换液、将该置换液置换为洗涤液,然后通过高速旋转处理使基板干燥的方法,是本发明的

制造方法的优选方式之一。

[0167] 由本发明的方法制造的抗蚀图案,抑制了桥等缺陷的产生,还抑制了抗蚀图案的塌陷。本说明书中,桥是缺陷的一种,是指抗蚀图案的凹槽中存在与预期结构不同的结构。原因可列举出抗蚀图案(壁)之间相互连接,或者应该被冲走的异物仍然卡在凹槽中。如果目标凹槽内填有桥,则无法在蚀刻等后续的工艺中设计目标电路。在使用本发明的置换液的情况下,能够抑制桥等缺陷的产生,机理尚未阐明,能够得到这样的效果是出人意料的。

[0168] <加工基板和器件的制造方法>

[0169] 如上所述制造抗蚀图案后,进行工序:

[0170] (6) 以抗蚀图案作为掩模进行加工处理。

[0171] 形成本发明的加工基板。

[0172] 可以将由本发明的制造方法制造的抗蚀图案作为掩模对中间层和/或基板进行图案化。图案形成可以使用蚀刻(干式蚀刻、湿式蚀刻)等公知的方法。例如,可以将抗蚀图案作为蚀刻掩模对中间层进行蚀刻,将得到的中间层图案作为蚀刻掩模对基板进行蚀刻,在基板上形成图案。此外,还可以将抗蚀图案作为蚀刻掩模,对光致抗蚀剂层下面的层(例如,中间层)进行蚀刻,同时直接对基板进行蚀刻。可以利用所形成的图案在基板上形成布线。

[0173] 这些层优选使用 $O_2$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $Cl_2$ 或 $BCl_3$ 干式蚀刻而除去,优选使用 $O_2$ 或 $CF_4$ 。

[0174] 然后,根据需要进行工序:

[0175] (7) 在加工基板上形成布线

[0176] 形成器件。它们进一步的加工可以使用公知的方法。器件形成后,根据需要可以将基板切割成芯片,连接到引线框架,并用树脂封装。该器件的优选例是半导体器件。

[0177] 下面将使用各种例子来说明本发明。需要说明的是,本发明的方式不限于这些示例。

[0178] <实施例101~115、比较例102、103>

[0179] 向水(去离子水)中按照达到0.2质量%的方式添加乙磺酸作为(A)含磺酰基的化合物、按照达到0.5质量%的方式添加氨作为(B)含氮化合物并使其溶解。将其过滤(孔尺寸=10nm),制备实施例101的置换液。

[0180] 使(A)含磺酰基的化合物、(B)含氮化合物、和(D)聚合物分别为表1所记载的种类和浓度,除此以外与实施例101同样地操作,制备实施例101~115、比较例102和103的置换液。

[0181] [表1]

表 1		组成						评价		
		(A)含磺酰基的化合物 (质量%)		(B)含氮化合物 (质量%)		(D)聚合物 (质量%)		防止塌陷	抑制缺陷	
[0182]	实施例	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
		114	A5	0.2	B1	0.5	D1	2	A	A
		115	A3	0.2	B1	0.5	D2	2	A	A
比较例	101	-	-	-	-	-	-	B	C	
	102	A1	0.2	-	-	D1	2	B	B	
	103	-	-	B1	0.5	D1	2	B	D	

[0183] 表中，

[0184] A1:乙磺酸、

[0185] A2:甲磺酸、

[0186] A3:癸烷磺酸、

[0187] A4:硫酸、

[0188] A5:三氟甲磺酸、

[0189] A6:双(三氟甲烷磺酰)酰胺、

[0190] A7:碳原子数13~18的烷基磺酸化合物的混合物、

[0191] B1:氨、

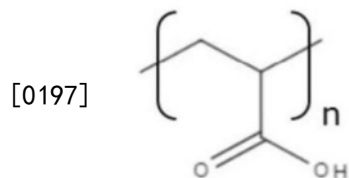
[0192] B2:三乙胺、

[0193] B3:2-氨基乙醇、

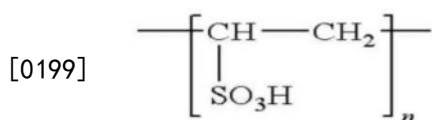
[0194] B4:二乙醇胺、

[0195] B5:N-(2-氨基乙基氨基)乙醇、

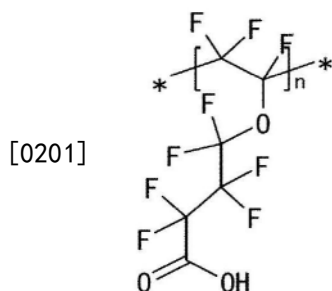
[0196] D1:由以下的结构式表示的聚丙烯酸、



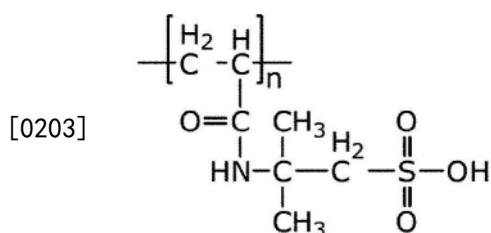
[0198] D2:由以下的结构式表示的聚乙烯磺酸、



[0200] D3: 由以下的结构式表示的氟乙烯醚烷基酸均聚物



[0202] D4: 聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)



[0204] <防塌陷效果的评价>

[0205] 通过旋涂在硅基板上涂布基础防反射膜形成组合物(AZKr-F17B, 由Merck Performance Materials Co., Ltd. 制造(以下简称MPM)), 并在180℃的热板上加热60秒得到厚度为80nm的下层防反射膜。在其上涂布PHS-丙烯酸酯系化学放大型抗蚀剂(DX6270P, MPM公司制), 在120℃的热板上加热90秒, 得到膜厚620nm的抗蚀剂膜。使用KrF曝光装置(FPA3000 EX5, 佳能制造)隔着掩模(250nm线/空间1:1)对该基板进行曝光。此时, 曝光量在25mJ/cm<sup>2</sup>~40mJ/cm<sup>2</sup>变化, 使得到的线宽发生变化。然后, 在100℃的热板上进行60秒曝光后加热(PEB), 倒入显影液的2.38质量% TMAH水溶液, 然后保持60秒(旋覆浸没)。在显影液被旋覆浸没的状态下, 开始流水, 边旋转基板边用水置换显影液, 在用水使其旋覆浸没的状态下停止, 静置90秒。然后, 在用水使其旋覆浸没的状态下, 流入上述制备的实施例101的置换液, 用置换液置换水, 在用置换液使其旋覆浸没的状态下停止, 静置30秒。然后, 通过30秒的高速旋转处理使其干燥, 再流入水并洗涤30秒。最后, 在通过高速旋转处理使基板干燥后, 使用测长SEM CG4000(由Hitachi High-Technologies Corporation制造)观察抗蚀图案是否塌陷。

[0206] 分别使用实施例102~115、比较例102、103的置换液, 同样地进行。

[0207] 比较例101与上述实施例101同样地将显影液旋覆浸没, 然后流入水, 进行30秒洗涤, 通过高速旋转处理使基板干燥。即, 在比较例101中, 未进行置换液的处理。此时, 当线宽变得小于188nm时, 确认到抗蚀图案的塌陷。

[0208] 评价标准如下所示。所得到的结果如表1所记载的那样。

[0209] A: 线宽为150nm以上且不足178nm时, 未确认到抗蚀图案的塌陷。

[0210] B: 线宽为178nm以上且不足188nm时, 确认到抗蚀图案的塌陷。

[0211] C: 线宽为188nm以上且220nm以下时, 确认到抗蚀图案的塌陷。

[0212] <缺陷抑制效果的评价>

[0213] 通过旋涂在硅基板上涂布EUV用PHS-丙烯酸酯系化学放大型抗蚀剂,在110℃的热板上加热60秒,得到膜厚45nm的抗蚀剂膜。流入显影液的2.38质量%TMAH水溶液后,保持30秒。在显影液被旋覆浸没的状态下,开始流水,边旋转基板边用水置换显影液,在用水使其旋覆浸没的状态下停止90秒。然后,在用水使其旋覆浸没的状态下,流入上述制备的实施例101的置换液,将水置换成置换液,在用置换液使其旋覆浸没的状态下停止30秒。然后,通过30秒高速旋转处理使其干燥,进一步流入水并洗涤30秒。最后,通过高速旋转处理对基板进行干燥。

[0214] 分别使用实施例102~115和比较例102、103的置换液进行同样的操作。

[0215] 比较例101与实施例101同样地将显影液旋覆浸没后,流入水,洗涤30秒,通过高速旋转处理使基板干燥。即,不进行置换液的处理。

[0216] 使用晶片表面检查装置LS9110(由Hitachi High-Technologies Corporation制造)观察各缺陷的数量,并评估如下。所得结果如表1所示。

[0217] A:与比较例101相比,缺陷数小于25%。

[0218] B:与比较例101相比,缺陷数为25%以上且小于50%。

[0219] C:与比较例101相比,缺陷数为50%以上且小于150%。

[0220] D:与比较例101相比,缺陷数为150%以上。

[0221] <实施例201~208>

[0222] 使(A)含磺酰基的化合物、(B)含氮化合物、和(D)聚合物分别为表2所记载的种类和浓度,除此以外,与实施例101同样地操作,制备实施例201~208的置换液。

[0223] [表2]

表 2		组成						评价	
		(A)含磺酰基的化合物	(质量%)	(B)含氮化合物	(质量%)	(D)聚合物	(质量%)	极限图案尺寸 (nm)	
[0224]	实施例	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
比较例	201	-	-	-	-	-	-	17.0	

[0225] <极限图案尺寸的评价1>

[0226] 将硅基板用六甲基二硅氮烷(HMDS)在90℃下处理30秒。在其上通过旋涂涂布EUV用PHS-丙烯酸酯系化学放大型抗蚀剂,在110℃的热板上加热60秒,得到膜厚45nm的抗蚀剂膜。使用EUV曝光装置(NXE:3300B,由ASML制造)隔着掩模(18nm线/空间1:1)对该基板进行曝光。此时,改变曝光量,使获得的线宽改变。然后,在100℃的热板上进行60秒曝光后加热(PEB),流入显影液的2.38质量%TMAH水溶液,保持30秒(旋覆浸没)。在显影液被旋覆浸没的状态下,开始流水,边使基板旋转边将显影液置换成水,在用水使其旋覆浸没的状态下停



止,静置90秒。然后,在用水使其旋覆浸没的状态下,流入实施例201的置换液,将水置换成置换液,在用置换液使其旋覆浸没的状态下停止,静置30秒。然后,通过30秒高速旋转处理使其干燥,流入加有表面活性剂(AZSPC-708,MPM)的清洗液并洗涤30秒,然后通过高速旋转使基板干燥。

[0227] 使用测长SEM CG4000观察形成的抗蚀图案的线宽以及有无图案塌陷。将未确认图案塌陷的最小线尺寸作为极限图案尺寸。

[0228] 分别使用实施例202~208的置换液,以相同方式获得极限图案尺寸。

[0229] 通过以下的方法评价工艺。将通过后述的各方法形成的抗蚀剂膜作为比较例301。将在工艺A~E中对比较例301的抗蚀剂膜进行处理而得到的样品作为比较例302、比较例303、实施例301、实施例302和实施例303。

[0230] [抗蚀剂膜的形成]

[0231] 用HMDS在90℃下对硅基板进行30秒处理。在其上通过旋涂涂布EUV用PHS-丙烯酸酯系化学放大型抗蚀剂,在110℃的热板上加热60秒,得到膜厚40nm的抗蚀剂膜。

[0232] [工艺A]

[0233] 将显影液的2.38质量%TMAH水溶液流入基板后,保持30秒。在显影液在基板上被旋覆浸没的状态下开始流水,边旋转边将显影液置换成水,在用水使其旋覆浸没的状态下停止,静置90秒。接着,边流入水边洗涤30秒后,进行高速旋转处理,使基板干燥。

[0234] [工艺B]

[0235] 将显影液的2.38质量%TMAH水溶液流入基板后,保持30秒。在显影液在基板上被旋覆浸没的状态下开始流水,边旋转边将显影液置换成水,在用水使其旋覆浸没的状态下停止,静置90秒。接着,一边流入加有表面活性剂(AZSPC-708,MPM)的清洗液,一边洗涤30秒后,进行高速旋转处理,使基板干燥。

[0236] [工艺C]

[0237] 将显影液的2.38质量%TMAH水溶液流入基板后,保持30秒。在显影液在基板上被旋覆浸没的状态下开始流水,边旋转边将显影液置换成水,在用水使其旋覆浸没的状态下停止,静置90秒。接着,流入实施例109的置换液,将水和置换液置换后,在用置换液使其旋覆浸没的状态下静置30秒。然后,进行30秒高速旋转处理,使基板干燥。边向该基板流入水边洗涤30秒后,进行高速旋转处理使基板干燥。

[0238] [工艺D]

[0239] 将显影液的2.38质量%TMAH水溶液流入基板后,保持30秒。在显影液在基板上被旋覆浸没的状态下开始流水,边旋转边将显影液置换成水,在用水使其旋覆浸没的状态下停止,静置90秒。接着,流入实施例109的置换液,将水和置换液置换后,在用置换液使其旋覆浸没的状态下静置30秒。然后,进行30秒高速旋转处理使基板干燥。边将加有表面活性剂(AZSPC-708,MPM)的清洗液流入基板,边洗涤30秒,然后进行高速旋转处理使基板干燥。

[0240] [工艺E]

[0241] 将显影液的2.38质量%TMAH水溶液流入基板后,保持30秒。在显影液在基板上被旋覆浸没的状态下开始流水,边旋转边将显影液置换成水,在用水使其旋覆浸没的状态下停止,静置90秒。接着,流入实施例109的置换液,将水和置换液置换后,在用置换液使其旋覆浸没的状态下静置30秒。然后,进行30秒高速旋转处理,使基板干燥。

[0242] <TMAH强度>

[0243] 将通过上述抗蚀剂膜的形成所获得的抗蚀剂膜作为比较例301。

[0244] 使用飞行时间二次离子质谱仪TOF-SIMS (TOF.SIMS5, ION-TOF), 对比较例302的抗蚀剂膜 (对比较例301的抗蚀剂膜进行工艺A后的抗蚀剂膜) 的表面至2nm的深度, 利用氩溅射测量TMAH残留量, 并将该TMAH强度作为1.0 (基准)。对于比较例301的抗蚀剂膜、和对比较例301的抗蚀剂膜分别实施工艺B~E后的抗蚀剂膜同样地测定TMAH的残留量, 评价相对于基准的TMAH强度。

[0245] 所得结果如表3所示。可以确认, 通过使用本发明的置换液, 残留在抗蚀剂膜上的TMAH量减少。

[0246] [表3]

表3			TMAH 强度	极限图案尺寸(nm)	缺陷减少率	接触角 (度)	接触角均匀性 (3 sigma)
[0247]	比较例	301 仅抗蚀剂膜	0.0	-	-	84.5	3.1
		302 工艺A	1.0	19.0	0%	78.0	6.0
		303 工艺B	1.0	17.0	70%	-	-
	实施例	301 工艺C	0.5	17.1	75%	74.4	3.0
		302 工艺D	0.5	15.3	92%	-	-
		303 工艺E	0.6	-	-	-	-

[0248] <极限图案尺寸的评价2>

[0249] 用HMDS在90℃下对硅基板进行30秒处理。通过旋涂涂布EUV用PHS-丙烯酸酯系化学放大型抗蚀剂, 在110℃的热板上加热60秒, 得到膜厚45nm的抗蚀剂膜。使用EUV曝光装置 (NXE:3300B, 由ASML制造) 隔着掩模 (18nm线/空间1:1) 对该基板进行曝光。此时, 改变曝光量, 使获得的线宽改变。然后, 在100℃的热板上进行60秒曝光后加热 (PEB)。之后, 分别进行工艺A~D (比较例302、比较例303、实施例301、和实施例302)。

[0250] 对于各形成的抗蚀图案, 使用测长SEM CG4000观察线宽和图案塌陷的有无。将未确认图案塌陷的最小线尺寸作为极限图案尺寸。所得结果如表3所示。

[0251] <缺陷减少率的评价>

[0252] 除了不改变曝光量之外, 以与在上述极限图案尺寸的评价2中进行的顺序相同的方式获得抗蚀剂膜。对该抗蚀剂膜分别进行工艺A~D以形成抗蚀图案 (比较例302、比较例303、实施例301和实施例302)。使用缺陷检查装置 (UVsion4, 由Applied Materials制造) 对形成的抗蚀图案上测量缺陷的数量。进行工序B~D时的缺陷减少率是以进行工序A时的缺陷数为基准来计算的。需要说明的是, 缺陷减少率的值越高, 缺陷被抑制得越多。所得结果如表3所示。

[0253] <接触角以及接触角均匀性的评价>

[0254] 用HMDS在90℃下对硅基板进行30秒处理。通过旋涂涂布EUV用PHS-丙烯酸酯系化学放大型抗蚀剂, 在110℃的热板上加热60秒, 得到膜厚40nm的抗蚀剂膜 (未处理, 比较例301)。对同样得到的抗蚀剂膜进行工艺A或工艺C (比较例302、实施例301) 处理。将DIW滴在抗蚀剂膜的上表面并测量接触角。在同一样品的100个位置进行测量, 获得3sigma。所得结果如表3所示。虽然不受理论的束缚, 认为通过TMAH液处理在膜表面的TMAH残留量产生偏差, 通过用本发明的置换液作为表面改性剂对其进行处理, 可以恢复均匀性。