

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6246830号  
(P6246830)

(45) 発行日 平成29年12月13日(2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)  
 C 1 1 D 1/75 (2006.01)  
 C 1 1 D 1/82 (2006.01)  
 C 1 1 D 1/722 (2006.01)  
 C 1 1 D 1/72 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 4 7 B  
 C 1 1 D 1/75  
 C 1 1 D 1/82  
 C 1 1 D 1/722  
 C 1 1 D 1/72

請求項の数 22 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-547217 (P2015-547217)  
 (86) (22) 出願日 平成25年12月4日(2013.12.4)  
 (65) 公表番号 特表2016-508287 (P2016-508287A)  
 (43) 公表日 平成28年3月17日(2016.3.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2013/060616  
 (87) 国際公開番号 W02014/091363  
 (87) 国際公開日 平成26年6月19日(2014.6.19)  
 審査請求日 平成28年11月18日(2016.11.18)  
 (31) 優先権主張番号 61/737,123  
 (32) 優先日 平成24年12月14日(2012.12.14)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 50nm以下のライン間寸法を有するパターン化材料を処理する際におけるアンチパターン崩壊を回避するための、界面活性剤及び疎水剤を含む組成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種の非イオン界面活性剤A及び少なくとも1種の疎水剤Bを含む水溶性組成物で、50nm以下のライン間寸法を有するパターンを含む基板を処理する方法であって、

(a) 少なくとも1種の界面活性剤Aが、10mN/m～35mN/mの平衡表面張力を有し、この平衡表面張力は、臨界ミセル濃度における少なくとも1種の界面活性剤Aの水溶液より決定され、

(b) 疎水剤Bは、水の基板に対する接触角が、基板を疎水剤Bの水溶液と接触させることにより、この接触前の水の基板に対する接触角に比較して、5～95°増加するように選択され、

前記水溶性組成物は、有機溶媒を5重量%を超えて含まないことを特徴とする方法。

【請求項2】

界面活性剤Aが、基板に対して0°～30°の平衡接触角を有する請求項1に記載の方法。

【請求項3】

非イオン界面活性剤Aが、短鎖分岐パーフルオロアルキル界面活性剤(A1)、シリコンを基礎とする界面活性剤(A2)、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのアルコキシ末端共重合体の界面活性剤(A3)、アルキルポリグリコシド及びソルベートの界面活性剤(A4)、アルキルアミンオキシド界面活性剤(A5)及びアセチレンジオール界

面活性剤（A 6）から選択される請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

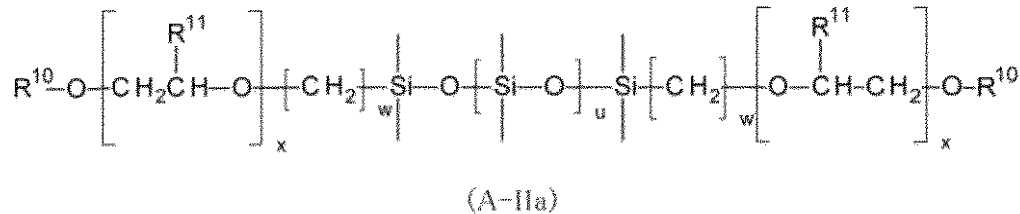
短鎖分岐パーフルオロアルキル界面活性剤（A 1）が、少なくとも 3 個の短鎖パーフルオロアルキル基  $R^f$  を含み、この  $R^f$  がトリフルオロエチル、パーフルオロエチル、ペンタフルオロエチル、1-ヘプタフルオロプロピル、2-ヘプタフルオロプロピル、及びペンタフルオロスルファニルから選択される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

シリコンを基礎とする界面活性剤（A 2）が、下記の一般式 A-I I a 及び A-I I b  
:

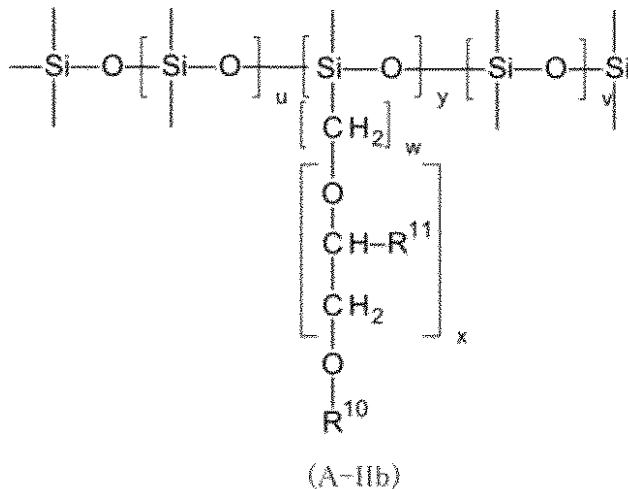
【化 1】

10



【化 2】

20



30

[但し、

- u、v は、独立して 0～5 から選択される整数であり、
- w は、0～6 から選択される整数であり、
- x は、1～22 から選択される整数であり、
- y は、1～5 から選択される整数であり、
- $R^{10}$  は、水素及び  $C_{10}$  アルキル基から選択され、
- $R^{11}$  は、水素、メチル及びエチルから選択される。]

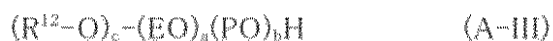
で表されるシロキサン界面活性剤から選択される請求項 3 に記載の方法。

40

【請求項 6】

エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのアルコキシ末端共重合体の界面活性剤（A 3）が、下記の一般式 A-I I I :

【化 3】



[但し、

$R^{12}$  は、 $C_{40}$  アルキル基（任意に、フッ素化又は完全フッ素化されていてもよい）から選択される c-原子価基であり、

50

E Oは、オキシエチレンジイルであり、  
 P Oは、オキシプロピレンジイルであり、  
 aは、1～100から選択される整数であり、  
 bは、0～100から選択される整数であり、  
 cは、1～6から選択される整数である。」、  
 を有する請求項3に記載の方法。

【請求項7】

アルキルポリグリコシド界面活性剤（A4）が、下記の一般式A－IV：

【化4】



10

[但し、

R<sup>21</sup>は、アルキル、アルキルフェニル及びヒドロキシルアルキルフェニルから選択される疎水基であり、このアルキルは、10～18の炭素原子数を含み、

nは、好ましくは2又は3であり、

jは、0～10であり、

kは、1～8であり、そして

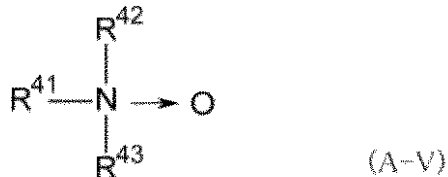
Zは、ヘキソース、グルコース、グルコース誘導体、スクロースから選択される。]を  
 を有する請求項3に記載の方法。

20

【請求項8】

アルキルアミンオキシド界面活性剤（A5）が、下記の一般式A－V：

【化5】



30

[但し、

R<sup>41</sup>は、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>疎水性有機基であり、

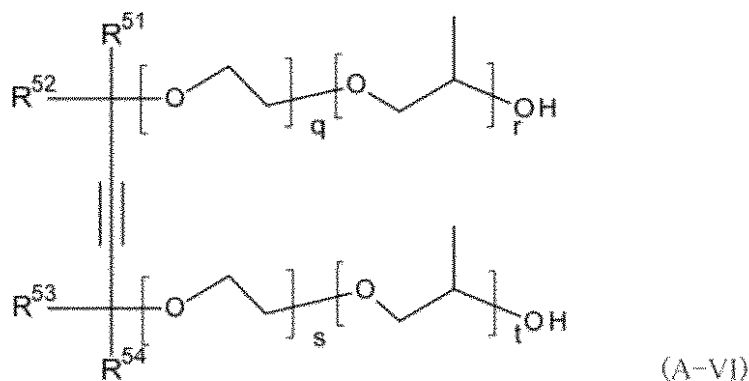
R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシルアルキル基から選択される。]

を有する請求項3に記載の方法。

【請求項9】

アセチレンジオール界面活性剤（A6）が、下記の一般式A－VI：

【化6】



40

50

[但し、

$R^{51}$ 、 $R^{54}$ は、直鎖又は分岐の $C_3 \sim C_{10}$ アルキルであり、

$R^{52}$ 、 $R^{53}$ は、水素及び直鎖又は分岐の $C_1 \sim C_5$ アルキルから選択され、

q、r、s及びtは0～20の整数である。]

を有する請求項3に記載の方法。

【請求項10】

第2の界面活性剤B（疎水剤B）は、水の基板に対する接触角が、基板を第2の界面活性剤B（疎水剤B）の水溶液と接触させることにより、この接触前の水の基板に対する接触角に比較して、少なくとも10°増加するように選択される請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項11】

疎水剤Bが、30mN/m～70mN/mの平衡表面張力を有する請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

疎水剤Bが、カチオン性、両親媒性又は両性イオン性である請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

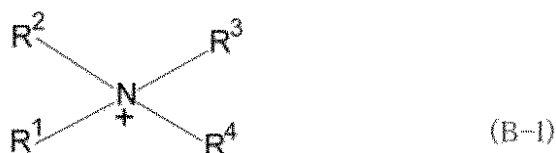
疎水剤Bが、第4級アルキルアンモニウム化合物（B1）、ジェミニ型第4級アルキルアンモニウム化合物（B2）、及びポリアミン（B3）から選択される請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項14】

第4級アルキルアンモニウム化合物（B1）が下記の一般式B-I：

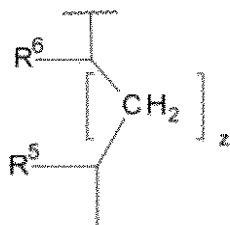
【化7】



[但し、

$R^1$ は、下記式：

【化8】



の部分から選択され、

40

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、 $R^1$ 及びHから選択され、

$R^5$ は、H、OH及び $C_1 \sim C_{10}$ アルキルから選択され、

zは、1～18の整数であり、

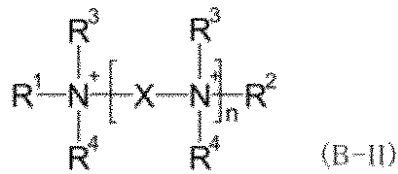
$R^6$ は、H及び $C_1 \sim C_{10}$ アルキルから選択される。]

を有する請求項13に記載の方法。

【請求項15】

ジェミニ型第4級アルキルアンモニウム化合物（B2）が下記の一般式B-II：

## 【化 9】



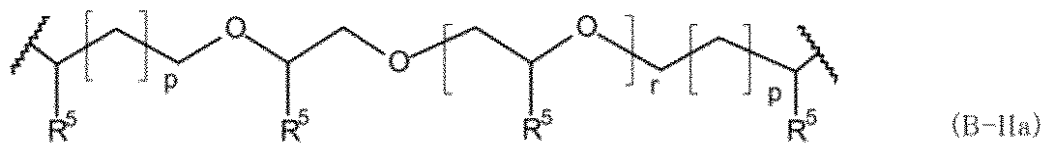
[但し、

Xは、2 価の基であり、それぞれ繰り返し単位を 1～n 個有し、それぞれ独立して、

(a) 直鎖又は分岐の C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルカンジイルであり、任意に置換されていてもよく、任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で遮断されていてもよく、(b) C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub> シクロアルカンジイルであり、任意に置換されていてもよく、任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で遮断されていてもよく、(c) 式 -X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>- の C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub> 有機基であり、X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> は、独立して C<sub>1</sub>～C<sub>7</sub> 直鎖又は分岐のアルカンジイル基であり、A は C<sub>5</sub>～C<sub>12</sub> 芳香族部分又は C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub> シクロアルカンジイルであり、H 原子は任意に置換されていてもよく、C 原子は任意に O 及び N から選択される 5 個以下のヘテロ原子で遮断されていてもよく、そして

(d) 式 B-I I a のポリオキシアルキレンの 2 価の基：

## 【化 10】

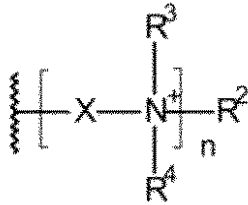
{但し、p は 0 又は 1 であり、r は 1～100 の整数であり；R<sup>5</sup> は H 又は直鎖又は分岐の C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキル基から選択される。}

から選択され、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、独立して、水素、直鎖又は分岐の C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキル基、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub> アリール基、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub> アルキルアリール基、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub> アリールアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> ヒドロキシアルキル基及び C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub> オキシアルキレン単独又は共重合体から選択される 1 価の基であり、これらのすべての基はさらに置換されていてもよく、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、独立して、直鎖又は分岐の C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub> アルキル基、C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub> シクロアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> ヒドロキシアルキル基及び C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub> オキシアルキレン単独又は共重合体から選択される 1 価の基であり、これらのすべての基はさらに置換されていてもよく、一对の R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup>、及び近接する R<sup>4</sup>-R<sup>4</sup> 及び R<sup>3</sup>-R<sup>3</sup> は、任意に一緒になって、上述の 2 価の基 X を形成してもよく、また分岐による分子の延長 Q でもよく、さらに n が 2 以上の場合、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 又は R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、水素原子であってもよく、n は、1～5 の整数であるか、或いは X、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> の少なくとも 1 個が C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub> ポリオキシアルキレン基を含む場合、n は 1～10000 の整数でもよく、少なくとも 1 個の Q が存在する場合、n は分岐 Q のすべての繰り返し単位を含むとの条件で、

Q は、

【化 1 1】



である。]

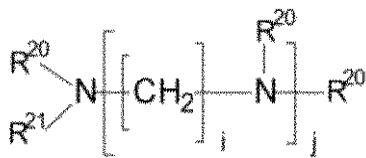
を有する請求項 1 3 に記載の方法。

10

【請求項 1 6】

ポリアミン (B 3) が下記の一般式 B-I I I :

【化 1 2】



(B-III)

[但し、

20

R<sup>21</sup> は、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル又はアルケニルであり、R<sup>20</sup> は、H、C<sub>1</sub> ~ C<sub>24</sub> アルキル又は H-(O(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>)<sub>1</sub>-基であり、

i は、2 又は 3 であり、

j は、3 ~ 7 の整数であり、

k は、1 ~ 3 の整数であり、

l は、1 ~ 5 の整数である。]

を有する請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

疎水剤 B が、その表面のゼータ電位を、より正の電位に対して少なくとも 10 mV シフトする請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 1 8】

集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び精密機械装置を製造する方法であって、下記の工程：

(1) 50 nm 以下のライン間寸法及び 2 以上のアスペクト比を有するパターン化材料層を有する基板を準備する工程、

(2) 基板を、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の方法に記載されている少なくとも 1 種の界面活性剤 A 及び少なくとも 1 種の疎水剤 B を含む水溶液に、少なくとも 1 回接触させる工程、及び

(3) 水溶液を基板との接触から外す工程を含むことを特徴とする製造方法。

40

【請求項 1 9】

パターン化材料層が、非フォトレジスト構造として 32 nm 以下のライン間寸法及び 10 以上のアスペクト比を有し、フォトレジスト構造として 2 以上のアスペクト比を有する請求項 1 8 に記載の製造方法。

【請求項 2 0】

パターン化材料層が、パターン化現像フォトレジスト層、パターン化バリヤー材料層、パターン化マルチスタック材料層、及びパターン化誘電材料層から選択される請求項 1 8 又は 1 9 に記載の製造方法。

【請求項 2 1】

水溶液が、水溶液の総質量に対して、0.0005 ~ 1 質量%の界面活性剤 A 及び 0.

50

0005～1質量%の疎水剤Bを含む請求項18～20のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項22】

基板が、下記工程：

(i) 含浸フォトリソレジスト層、EUVフォトリソレジスト層又は電子ビームフォトリソレジスト層を基板に設ける工程、

(ii) フォトリソレジスト層を化学線に、マスクを介して、含浸液を用いて或いは用いることなく、暴露する工程、

(iii) 暴露されたフォトリソレジスト層を現像液で現像し、32nm以下のライン間寸法及び2を超えるアスペクト比を有するパターンを得る工程、

(iv) 現像したパターン化フォトリソレジストに化学リンス溶液を施す工程、及び

(v) 化学リンス溶液を施した後、半導体基板をスピン乾燥する工程を含むフォトリソグラフィ法により準備され、且つ

含浸液、現像液及び化学リンス溶液の少なくとも1つが、請求項1～17のいずれか1項に記載の方法に記載されている少なくとも1種の界面活性剤A及び少なくとも1種の疎水剤Bを含む水溶液である請求項18～21のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び精密機械装置の製造方法において有用な、特にパターン崩壊を回避するために有用な組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

LSI、VLSI及びULSIを備えたICの製造方法において、パターン化材料層、例えばパターン化フォトリソレジスト層、窒化チタン、タンタル又は窒化タンタルを含むパターン化バリヤー材料層、スタック（例、交互のポリシリコン及び二酸化ケイ素層のスタック）を含む又はからなるパターン化マルチスタック材料層、及び二酸化ケイ素又はlow-k又はultra-low-k誘電材料を含む又はからなるパターン化誘電材料層等が、フォトリソグラフィ法により製造されている。最近では、このようなパターン化材料は、22nmより一層低い寸法で高いアスペクト比を有する構造を含んでいる。

【0003】

フォトリソグラフィ法は、半導体ウエハ等の基板上に、マスク上のパターンを投影する方法である。半導体フォトリソグラフィは、一般に半導体基板の最上表面にフォトリソレジストの層を設ける工程、フォトリソレジスト層を化学線、特にUV光（例えば波長193nmのUV）にマスクを介して曝す工程を含むものである。193nmフォトリソグラフィを22nm及び15nm技術ノードに拡大するため、その解決改良技術として、含浸フォトリソグラフィが開発されている。この技術では、光学システムの最後のレンズとフォトリソレジスト表面との間隙が、1より大きい屈折率を有する液体媒体、例えば193nmの波長に対して1.44の屈折率の超純水、によって置き換えられる。しかしながら、浸出、吸水及びパターン劣化を回避するために、バリヤー被覆又は耐水性フォトリソレジストを用いる必要がある。しかしながら、これらの手段は、製造工程を複雑にするので、不利である。

【0004】

193nm含浸リソグラフィのほかに、かなり短い波長を用いる照射技術が、20nmノード以下という、印刷されるべき形状のさらなるダウンスケーリングの要求を満たす解決策と考えられている。e-Beam（電子線）露光のほか、約13.5nmの波長を用いる超紫外リソグラフィが、将来的には、含浸リソグラフィに代わる最も有望な候補であると思われる。暴露後、続く工程フローが、下記の摘要に記載のような含浸及びEUVリソグラフィに極めて類似している。

【0005】

露光後焼き付け（PEB(post-exposure bake)）が、露光されたフォトリソレジストポリマ

10

20

30

40

50

ーを開裂させるためにしばしば行われる。その後、開裂したフォトレジストポリマーを含む基板は現像チャンバーに移され、露光フォトレジストを除去するが、その際レジストは現像水溶液に溶解する。一般に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等の現像溶液を、パドル(puddle)状でレジスト表面に施し、露光フォトレジストを現像する。次いで、脱イオン水リンスを基板に施しフォトレジストの溶解したポリマーを除去する。それから、基板をスピン乾燥工程に送る。その後、基板を次の処理工程に移すが、その処理工程は、フォトレジスト表面から水分を除去するための硬焼き工程を含んでも良い。

【0006】

しかしながら、露光技術とは関係なく、サイズの小さいパターンの湿式化学処理は複数の問題を含んでいる。技術が進歩し、そして寸法要求がますます厳しくなるにつれ、フォトレジストパターンは、比較的細く背の高い構造、即ちフォトレジストの特徴部分（即ち高いアスペクト比を有する特徴）をその基板上に含むことが要求されている。これらの構造は、化学リンス工程及びスピン乾燥工程後に残っている、隣接するフォトレジストの特徴部分（形状）間にあるリンス液の脱イオン水の液体又は溶液の過剰毛細管現象力による、曲げ及び／又は崩壊を、特にスピン乾燥工程において、受けるかもしれない。毛細管現象力により生ずるサイズの小さい特徴部分間の最大応力 $\sigma$ は、非特許文献1（Namat su等、Appl. Phys. Lett. 66(20), 1995）に従い、下記のように記載することができる。

【0007】

【数1】

$$\sigma = \frac{6 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{D} \cdot \left( \frac{H}{W} \right)^2$$

【0008】

上式において、 $\gamma$ は流体の表面張力であり、 $\theta$ は特徴部分の材料表面に流体の接触角であり、 $D$ は特徴部分間の距離であり、 $H$ は特徴部分の高さであり、そして $W$ は特徴部分の幅である。

【0009】

最大応力を下げるために、一般に、以下のアプローチが存在する：

- (a) 流体の表面張力 $\gamma$ を下げる、
- (b) 特徴部分の材料の表面上の流体の接触角を下げる。

【0010】

別のアプローチとしては、含浸リソグラフィの最大応力 $\sigma$ を低下させるために、より疎水化した変性ポリマーのフォトレジストを使用することが挙げられる。しかしながら、このよう溶液は現像溶液との濡れ性を低下させるであろう。

【0011】

従来のフォトリソグラフィ処理の他の問題点としては、レジスト及び光解像度限界によるラインエッジ粗さ（LER）及びライン幅粗さ（LWR）である。LERは、特徴部分の理想形からの水平及び垂直偏差を含んでいる。特に、重大な寸法収縮として、LERはより問題となり、IC装置の製造方法における収率低下をもたらすであろう。

【0012】

寸法収縮のため、欠陥縮減を達成するためには粒子の除去も重大要因となる。これは、フォトレジストパターンのみならず、光学装置、マイクロマシン及び精密機械装置の製造方法において作製される他のパターン化材料層にも適用される。

【0013】

従来のフォトリソグラフィ処理のさらなる問題点としては、ウォーターマーク欠陥の存在である。ウォーターマークは、脱イオン水又はリンス液をフォトレジストの疎水性表面から振り落とすことができなかった場合、フォトレジスト上に形成され得る。フ

10

20

30

40

50

ォトレジストは、孤立した又は疎なパターンの領域において特に疎水性になり得る。ウォーターマークは、収率及びIC装置の性能に悪影響を及ぼす。

【0014】

特許文献1 (US 7741260 B2) には、構造の接触角を40から少なくとも70に変化させる能力を有し、これにより構造のパターン崩壊を最小限にすることができる少なくとも1種の成分をからなるリンス流体が開示されている。

【0015】

洗浄溶液のための他の多くの添加剤が従来から知られている。しかしながら、これらのいずれも、2種類の添加剤の組み合わせで使用することができない。例えば、数種の化合物が、特許文献2 (US 7238653 B2)、特許文献3 (US 7795197 B2)、特許文献4 (WO 2002067304 A1)、特許文献5 (US 7314853 B2)、特許文献6 (JP 4437068 B2)、特許文献7 (WO 2008047719 A1)、特許文献8 (WO 2006/025303 A1)、特許文献9 (WO 2005/103830 A1)、特許文献10 (US 7129199 B2)、特許文献11 (US 2005/0176605 A1)、特許文献12 (US 7053030 B2)、特許文献13 (US 7195863 B2)、特許文献14 (DE 102004 009 530 A1)、特許文献15 (EP 1 553 454 A2)、特許文献16 (US 2000/53172 A1)、特許文献17 (US 2005/0233922 A1) において提案されている。

【0016】

特許文献18 (US 7521405 B2) には、リンス処方に使用することができる界面活性剤、例えばアセチレンジオール化合物及び多くの他のタイプの界面活性剤が開示されている。この文献には、さらに、表面張力と、界面活性剤処方のフォトレジスト表面に対する接触角のコサイン(cos)との積を低くすれば、最小のパターン崩壊が達成されることも開示されている。

【0017】

特許文献19 (US 2010/0248164 A1) には、アニオン界面活性剤、アルカノールアミン又は第4級アンモニウム化合物等のアミン化合物及び水からなりパターン化臨界寸法の膨張を防止する、パターン崩壊防止リンス溶液が、開示されている。

【0018】

特許文献20 (US 6670107 B2) には、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を含むリンス溶液を用いることにより電子装置の欠陥を減少させる方法が開示されている。一般に、カチオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の混合物、及びアニオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との混合物を使用すればよいと記載されている。

【0019】

特許文献21 (US 2009/0004608 A1) には、窒素含有カチオン界面活性剤をアニオン界面活性剤と組み合わせて含む耐パターン崩壊洗浄剤処方が開示されている。この組み合わせにより、界面活性剤の含有量を低減させることができ、低い表面張力を維持しながらフォトレジストの膨張を防止することができると考察されている。

【0020】

界面活性剤全体の濃度の低減は有利であるが、アニオン界面活性剤とカチオン界面活性剤との混合には、以下のようにいくつかの顕著な不利がある：

【0021】

1. 相対する帯電（荷電）体の間の強い相互作用及び極めて疎水性の複合体のために不溶性沈殿物が形成され、その沈殿物はその処方から沈殿するか、或いはその媒体及びアニオン-カチオン界面活性剤の処方に長期安定性に影響を与え得る。

【0022】

2. アニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤が、アニオン/カチオン界面活性剤の溶解度積の近辺或いはそれを超える濃度で存在する場合、或いは濃度の局所変動のために、微粒子及び凝集物（沈殿）の現場生成が起こり得る。

## 【0023】

3. 洗浄溶液は、純粋なアニオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤に比較して表面ゼータ電位の大きさの増大させる能力が低いため、表面の汚れ又は粒子の再付着を防止することができない。

## 【0024】

4. システム安定性及び界面活性剤－表面相互作用に関して予測不可能なシステムである。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0025】

10

【特許文献1】US 7 7 4 1 2 6 0 B 2

【特許文献2】US 7 2 3 8 6 5 3 B 2

【特許文献3】US 7 7 9 5 1 9 7 B 2、

【特許文献4】WO 2 0 0 2 0 6 7 3 0 4 A 1

【特許文献5】US 7 3 1 4 8 5 3 B 2

【特許文献6】JP 4 4 3 7 0 6 8 B 2

【特許文献7】WO 2 0 0 8 0 4 7 7 1 9 A 1、

【特許文献8】WO 2 0 0 6 / 0 2 5 3 0 3 A 1

【特許文献9】WO 2 0 0 5 / 1 0 3 8 3 0 A 1

【特許文献10】US 7 1 2 9 1 9 9 B 2

20

【特許文献11】US 2 0 0 5 / 0 1 7 6 6 0 5 A 1

【特許文献12】US 7 0 5 3 0 3 0 B 2

【特許文献13】US 7 1 9 5 8 6 3 B 2

【特許文献14】DE 1 0 2 0 0 4 0 0 9 5 3 0 A 1

【特許文献15】EP 1 5 5 3 4 5 4 A 2

【特許文献16】US 2 0 0 0 / 5 3 1 7 2 A 1

【特許文献17】US 2 0 0 5 / 0 2 3 3 9 2 2 A 1

【特許文献18】US 7 5 2 1 4 0 5 B 2

【特許文献19】US 2 0 1 0 / 0 2 4 8 1 6 4 A 1

【特許文献20】US 6 6 7 0 1 0 7 B 2

30

【特許文献21】US 2 0 0 9 / 0 0 0 4 6 0 8 A 1

## 【非特許文献】

## 【0026】

【非特許文献1】Namatsu等、Appl. Phys. Lett. 66 (20), 1995

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0027】

本発明の目的は、50 nm以下、特に32 nm以下、なかでも22 nm以下のノードの集積回路を製造する方法で、且つもはや従来の製造方法における不利をもたらさない製造方法を提供することにある。

40

## 【0028】

特に、本発明の化合物は、フォトレジスト層の含浸フォトリソグラフィを可能にし、マスクを介して化学線で露光したフォトレジスト層の現像を可能にし、高いアスペクト比及び50 nm以下、特に32 nm以下、なかでも22 nm以下のライン間寸法(line-space dimensions)を有するパターンを含むパターン化材料層の化学リンス(rinse)を、パターン崩壊を起こすことなく、またLER及びLWRの増加、ならびにウォーターマーク欠陥を起こすことなく可能にすることができる。

## 【0029】

本発明の成分は、現像後のフォトレジストパターン表面の粗さを平滑にすることにより

50

L E R及びL W Rを顕著に低下させることができる。また、パターン化材料層上のウォーターマークの有効な防止及び／又は除去を可能にし、特にそのパターンはフォトレジストパターンに限定されない。さらに、パターン化材料層上の欠陥の大幅な低減を得るために、粒子の有効な除去を可能にするものであり、特にそのパターンはフォトレジストパターンに限定されない。

【課題を解決するための手段】

【0030】

本発明の第1の態様は、少なくとも1種の非イオン又は両性イオン界面活性剤A及び少なくとも1種の疎水剤Bを含む水溶性組成物の、50nm以下のライン間寸法を有するパターンを含む基板を処理するための使用であって、

10

(a) 少なくとも1種の界面活性剤Aが、10mN/m～35mN/mの平衡表面張力を有し、この平衡表面張力は、臨界ミセル濃度における少なくとも1種の界面活性剤Aの水溶液より決定され、

(b) 疎水剤Bは、水の基板に対する接触角が、基板を疎水剤Bの水溶液と接触させることにより、この接触前の水の基板に対する接触角に比較して、5～95°増加するように選択されることを特徴とする使用にある。

【0031】

本発明の別の態様は、集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び精密機械装置を製造する方法であって、

下記の工程：

20

(1) 50nm以下のライン間寸法及び2以上のアスペクト比を有するパターンを有する基板を準備する工程、

(2) 基板を、上記で定義された少なくとも1種の界面活性剤A及び少なくとも1種の疎水剤Bを含む水溶液に、少なくとも1回接触させる工程、及び

(3) 水溶液を基板との接触から外す工程を含むことを特徴とする製造方法にある。

【発明の効果】

【0032】

従来技術から見て、本発明の目的が本発明の使用及び方法により解決することができることは、驚くべきことであり、当業者には予測できないことである。

30

【0033】

驚くべきことに、本発明は、非イオン界面活性剤及びカチオン界面活性剤を組み合わせるにより従来技術の全ての不利を完全に回避することができる。根本的な相違は、界面活性剤混合物の不溶性の本質的原因を取り除いたことである。本発明では、定義された基準に従い選択された非イオン界面活性剤とカチオン界面活性剤との混合物を使用する。非イオン界面活性剤とカチオン界面活性剤とに基づく処方（組成物）は、アニオン-カチオン界面活性剤混合物に基づく処方に比較して、より長期の安定性及びより良好な粒子除去効率を有し、さらに本質的な粒子発生能力が無いか減少している。

【0034】

界面活性剤A及び疎水剤Bは、成分の少なくとも1種の沈殿のおそれが無く比較的高い濃度で存在することができる。

40

【0035】

本発明の少なくとも2種の異なる添加剤、非イオン界面活性剤A及び疎水剤B、の使用は、50nm以下、特に32nm以下、なかでも22nm以下のライン間寸法を有するパターンを含む現像されたパターン化フォトレジストにおいて特に有効である。

【0036】

さらに、本発明に従う少なくとも2種の異なる添加剤、非イオン界面活性剤A及び疎水剤Bの使用は、フォトレジスト構造の場合は2以上のアスペクト比、特に非フォトレジスト構造の場合は10以上のアスペクト比の場合に、パターン崩壊、ラインエッジ粗さ（LER）及びライン幅粗さ（LWR）及びウォーターマーク欠陥を起こすことないので、特

50

に有効である。

#### 【0037】

本発明に従う少なくとも2種の異なる添加剤を含む洗浄溶液は、一般に、フォトリジスト構造のアンチパターン崩壊、同様に高いアスペクト比のスタック（HARS）を有する非フォトリジストパターンのアンチパターン崩壊を回避するのに有効であることに注目すべきである。

#### 【0038】

フォトリジストの場合、アンチパターン崩壊、LER及びLWRの低減、及び欠陥除去（一般にアスペクト比は2～4である）が必要である。HARSの場合、アンチパターン崩壊、及び欠陥低減／洗浄（一般にアスペクト比は10以上である）が必要である。しかしながら、本発明に従う少なくとも2種の異なる添加剤を用いることによりパターン崩壊を抑制する基本的考え方については共通である。

10

#### 【0039】

それと全く反対に、現像後のフォトリジストパターンの表面の粗さを平滑にすることにより、LER及びLWRの顕著な低減を可能にし、現像後のフォトリジストパターン上のみならず他のパターン化材料層において、ウォーターマークの有効な抑制及び／又は除去、及び微粒子の効率的な除去を可能にし、これにより、現像後のフォトリジストパターン上のみならず他のパターン化材料層においての顕著な欠陥低減を達成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0040】

20

【図1】図1は、フォトリジスト構造又は高いアスペクト比スタック2が、蒸発する洗浄溶液4の毛細管現象力により、如何にして相互に向き合って引き寄せられるか示している。この毛細管現象力はパターン崩壊を起こす。

【図2】図2は、本発明の洗浄組成物を用いることにより、負の荷電表面を有するフォトリジスト表面のゼータ電位のより正の且つより高い大きさのゼータ電位への変化を示している。

【図3】図3は、比較例1の非イオン界面活性剤A1を用いるリンス処理の結果を示す。

【図4】図4は、比較例2の疎水剤1を用いるリンス処理の結果を示す。

【図5】図5は、比較例1で用いた界面活性剤A1と比較例2で用いた疎水剤B1との組み合わせを含む組成物を用いる実施例3のリンス処理の結果を示す。

30

【図6】図6は、界面活性剤A2及びA2と、比較例5で用いた疎水剤B1との組み合わせを含む組成物を用いる実施例4のリンス処理の結果を示す。

【図7】図7は、比較例5の疎水剤B1を含む組成物を用いるリンス処理の結果を示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0041】

本発明は、集積回路（IC）装置、光学装置、マイクロマシン及び精密機械装置、特にIC装置、のようなサブ32nmサイズ特徴部分を含むパターン化材料を製造するのに特に好適な組成物に関するものである。

#### 【0042】

集積回路（IC）装置、光学装置、マイクロマシン及び精密機械装置を製造するために使用される慣用、公知の基板を本発明の方法で使用することができる。好ましくは、基板は半導体基板であり、より好ましくはシリコン－ガリウムウエハ等のシリコンウエハであり、ウエハはIC装置（デバイス）、特にLSI、VLSI及びULSIを有するICを含むIC装置の製造に慣用的に使用されるものである。

40

#### 【0043】

組成物は、50nm以下、特に32nm以下、なかでも22nm以下のライン間寸法を有するパターンを有するパターン化材料層（すなわち、サブ22nm技術的ノード用パターン化材料層）を有する基板を処理するのに特に好適である。パターン化材料層は、2を超える比、好ましくは4を超える比、さらに好ましくは10を超える比を有することが好ましい。特に、パターン化材料層が、フォトリジスト構造を含むか或いはからなる場合

50

、その比は2を超えるものであり、パターン化材料層が、非フォトリソ構造を含むか或いはからなる場合、その比は10を超えるものである。最も好ましくは、アスペクト比は75以下の範囲であり、例えば15nmフラッシュデバイス用である。

#### 【0044】

本発明の組成物は、その構造が、その形状に起因して崩壊傾向にある限り、どのようなパターン化材料の基板にでも適用することができる。

#### 【0045】

例えば、パターン化材料層は、

(a) パターン化現像後フォトリソ層、

(b) ルテニウム、窒化チタン、タンタル又は窒化タンタルを含むか或いはからなるパターン化バリヤー材料層、 10

(c) シリコン、ポリシリコン、二酸化ケイ素、low-k（低-k）及びultra-low-k（超低-k）材料、high-k（高-k）材料、シリコン及びポリシリコン以外の半導体、及び金属から選択される少なくとも2種の材料の層を含むか或いはからなるパターン化マルチスタック材料層、及び

(d) 二酸化ケイ素、low-k又はultra-low-k誘電材料を含むか或いはからなるパターン化誘電材料層  
であり得る。

#### 【0046】

本発明の組成物は、少なくとも界面活性剤A及び少なくとも疎水剤Bを含んでいる。疎水剤Bは主としてリンスされる表面の疎水剤として作用するが、界面活性剤の性質を有していても良い。界面活性剤A及び疎水剤Bの両方とも、添加剤と呼ばれる。 20

#### 【0047】

異なる少なくとも2種の添加剤を含む組成物は、水溶液であることが好ましい。

#### 【0048】

「水溶性組成物」における「水溶性」は、溶剤が、水、好ましくは脱イオン水、最も好ましくは超純水を主溶剤として含むことを意味する。水溶性組成物は、水混和性極性有機溶剤を含むことができるが、組成物の水溶性の性質を危うくしない量でのみ含むことができる。溶剤は実質的に水、好ましくは脱イオン水、最も好ましくは超純水からなることが好ましい。例えば、濃度が5ppt（ng/kg）以上の超純水、濃度が5ppb（ng/g）以上のアニオン、50ppb（ng/g）以上の総有機含有量（TOC）で、そして>0.2mmの粒子を1m当たり10000個未満で含む。 30

#### 【0049】

「臨界ミセル濃度」、即ち「CMC」は、水中の界面活性剤濃度で、且つその濃度より上で、界面活性剤濃度を上昇させても表面張力が実質的に変化しないで留まる濃度を意味する。このような臨界ミセル濃度は、当業者にはよく知られている。一般に、本発明で使用される界面活性剤の量は、約5000ppm未満、好ましくは約1000ppm未満、さらに好ましくは500ppm未満、最も好ましくは約250ppm未満である。臨界ミセル濃度は、気-液界面張力対界面活性剤濃度の減少を観察することにより決定しても良い（表面張力はISO304-1985（2）に従いプレート法(plate method)により測定される）。 40

#### 【0050】

界面活性剤A

本発明の非イオン界面活性剤（界面活性剤Aともいう）は、水の表面張力約72mN/m（25℃）に比較して低い平衡表面張力、即ち、35mN/m以下、好ましくは30mN/m以下、さらに好ましくは25mN/m以下、最も好ましくは20mN/m以下を得ることができるタイプの界面活性剤から選択することができる。この表面張力は、その臨界ミセル濃度（CMC）以上で決定される。

#### 【0051】

一般に、CMC値は、表面張力対界面活性剤濃度、電導度等を観察する等の様々な方法 50

で決定することができ、それは、その分子が凝集し始めてミセルと呼ばれる実体になる界面活性剤の濃度に関係している。CMC値を超える界面活性剤のさらなる添加は、気-液界面張力をさらに低下させるのではなく、むしろ核生成及びミセル実体の成長に寄与する。この場合、CMC値は、表面張力対界面活性剤濃度を、25℃、泡のない条件で、ISO 304に従うプレート法(plate method)を用いて観察することに庵測定した。

#### 【0052】

CMC以上で界面活性剤Aの水溶液は、目的の基板上で良好な濡れ性を有するはずであり、即ち、約25℃で完全な濡れ性を有することが好ましい。さらに、CMC以上で界面活性剤Aを含む溶液は、目的の基板に対する接触角が35°以下（最初の滴下形成から30秒後）に到達するはずである。好ましくは、CMC以上での界面活性剤Aの水溶液の接触角は、0°～30°、より好ましくは0°～20°、最も好ましくは0°～10°（30秒未満後）である。

10

#### 【0053】

界面活性剤Aは非イオン（性）である。ここで使用される「非イオン」とは、すべての化合物は非荷電で、電氣的に中性であるいかなる対イオンも必要としないことを意味する。界面活性剤Aは、両性イオン、両性であり、電荷は内部で補償されているか、分子内で非イオンである。界面活性剤Aは分子内で非イオンであることが好ましい。

#### 【0054】

非イオン界面活性剤Aは以下のものから選択することができるが、これらに限定されるものではない：

20

- (A1) 短鎖分岐パーフルオロアルキル界面活性剤、
- (A2) トリシロキサン界面活性剤、
- (A3) アルコキシ化アルキル及びパーフルオロアルキル界面活性剤、
- (A4) アルキルポリグリコシド
- (A5) アミノキシド、及び
- (A6) アセチレン（系）ジオール。

#### 【0055】

短鎖分岐パーフルオロアルキル界面活性剤（A1）は、トリフルオロメチル、ペンタフルオロメチル、1-ヘプタフルオロメチル、2-ヘプタフルオロメチル及びペンタフルオロスルファニルから選択される少なくとも3個の短鎖完全フッ素化(perfluorinated)基 $R^f$ を有する界面活性剤であり得るが、これらに限定されるものではない。

30

#### 【0056】

好ましくは、完全フッ素化基 $R^f$ が、同一分子の多価中心部分Mに結合していることである。

#### 【0057】

さらに好ましくは、界面活性剤Aの完全フッ素化基 $R^f$ が、同一分子の多価中心部分Mに、共有結合、ケイ素原子、窒素原子、リン原子、酸素原子、イオウ原子及び2価の有機結合基 $L^A$ ；一般式 $(R^f X^A -)_a M^A -$ の疎水基 $D^A$ を構成する $R^f$ 、 $M^A$ 及び $X^A$ （“a”は少なくとも3の整数）から選ばれるリンカーXを介して、に結合していることである。界面活性剤Aは少なくとも1個の疎水基 $D^A$ を含むことができる。

40

#### 【0058】

特に好ましい態様では、少なくとも1個の疎水基 $D^A$ は、アニオン性基、カチオン性基及び非イオン性基から選択される少なくとも1種の親水性基 $E^A$ に；共有結合、ケイ素原子、窒素原子、リン原子、酸素原子、イオウ原子及び2価の有機結合基 $L^A$ ；一般式 $(D^A Y^A -)_b E^A -$ の界面活性剤Aを構成する $D^A$ 、 $Y^A$ 及び $E^A$ （“b”は少なくとも1の整数）から選ばれるリンカーYを介して、結合することができる。

#### 【0059】

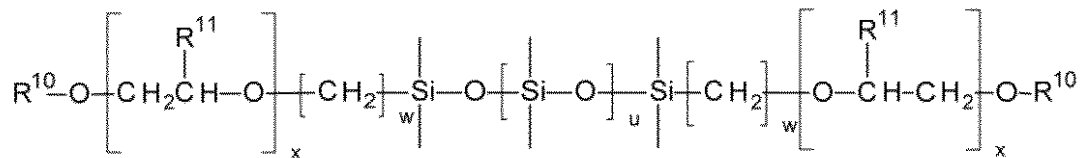
例えば、短鎖分岐パーフルオロアルキル界面活性剤（A1）は、WO 2012/101545、WO 2008/003443 A1、WO 2008/003445 A1、WO 2008/003446 A2及びWO 2009/149807 A1及びUS 2009/02

50

シリコン（ケイ素）を基礎とする界面活性剤（A2）が、下記の一般式A-I I a及びA-I I bのシロキサン界面活性剤から選択することができるが、これらに限定されるものではない：

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \left[ \text{Si} \text{---} \text{O} \right]_u \text{---} \left[ \text{Si} \text{---} \text{O} \right]_y \text{---} \left[ \text{Si} \text{---} \text{O} \right]_v \text{---} \text{Si} \text{---} \\ \left| \qquad \qquad \qquad \left| \qquad \qquad \qquad \left| \qquad \qquad \qquad \left| \qquad \qquad \qquad \left| \right. \right. \right. \\ \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \left| \right. \\ \text{O} \\ \left| \right. \\ \text{CH} \text{---} \text{R}^{11} \\ \left| \right. \\ \text{CH}_2 \\ \left| \right. \\ \text{O} \\ \left| \right. \\ \text{R}^{10} \end{array} \right]_w \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \left| \right. \\ \text{CH} \text{---} \text{R}^{11} \\ \left| \right. \\ \text{CH}_2 \\ \left| \right. \\ \text{O} \\ \left| \right. \\ \text{R}^{10} \end{array} \right]_x \end{array}$$

【化 2】



【 0 0 6 0 】

R<sup>11</sup> は、水素、メチル又はエチル、好ましくは水素又はメチル、最も好ましくはHである。

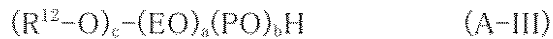
式 I I a は、いわゆるトリシロキサンタイプ及びレーキ(rake)タイプシロキサン界面活性剤を包含している。式 I I b は、いわゆる A B A タイプシロキサン界面活性剤を包含している。

トリシロキサン界面活性剤が好ましい。このようなトリシロキサン界面活性剤は、商品名：Silwet（登録商標）L-77、Tegopren（登録商標）5847等で市販されている。ポリシロキサン界面活性剤の安定性は高いpHでは低いため、加水分解に安定な処方は穏やかな塩基性pHでのみ使用すべきである。

## 【0063】

エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのアルコキシ末端共重合体の界面活性剤（A3）は下記の一般式A-I I Iを有する：

## 【化3】



## 【0064】

上式において、

$R^{12}$ は、水素及び $C_4 \sim C_{30}$ アルキル基（任意に、フッ素化又は完全フッ素化されていてもよい）から選択される $c$ -原子価基であり、

10

EOは、オキシエチレンジイル（いわゆるオキシエチレン）であり、

POは、オキシプロピレンジイル（いわゆるオキシプロピレン）であり、

$a$ は、1～100の整数であり、

$b$ は、0～100の整数であり、

$c$ は、1～6の整数である。

## 【0065】

$R^{12}$ は、好ましくは $C_6 \sim C_{25}$ アルキル基、最も好ましくは $C_8 \sim C_{18}$ アルキル基であり、

$a$ は、好ましくは1～20、最も好ましくは1～10の整数であり、

$b$ は、好ましくは0～20、最も好ましくは0～10の整数であり、

20

$c$ は、好ましくは1～4の整数、さらに好ましくは1又は2、最も好ましくは1である。

。

## 【0066】

このようなエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの共重合体は、EO及びPO単位の、ブロック、ランダム、交互又は他のあらゆる構造配列を含むことができる。

## 【0067】

このような界面活性剤（A3）は、例えば、BASFからPlurafacR、LutensolR、LutensitR及びEmulanRの登録商標で入手可能である。完全フッ素化エトキシ化界面活性剤は、DuPontから例えばCapstone FS 30、FS 31、FS 34、FS 35、Zonyl FSH、Zonyl FS 300、Zonyl FSN、Zonyl FSN-100、onyl FSO、Zonyl FSO-100で入手可能であり、これらは極めて低い表面張力と優れた濡れ性を示す。

30

## 【0068】

さらに、これらに限定されるものではないが、例えば、Akzo NobelのAromoxR及びBASFのDehyton PL等のアミノキシ界面活性剤、DuPontのCapstone（登録商標）FS-51等の完全フッ素化アルキルアミノキシド、2-スルホコハク酸エステル（BASFから市販されているLutensitR ABO）、LutensitRALBA（BASFから市販）を挙げることができる。

完全フッ素化界面活性剤の範疇においては、Capstone（登録商標）FS-30、35、51、61、64、65、Zonyl FS（登録商標）300、510、610、640（以上DuPont製）を挙げることができる。

40

## 【0069】

アルキルポリグリコシド又は多糖類（ポリサッカライド）（A4）は、下記の一般式A-I Vにより記載される：

## 【化4】



## 【0070】

上式において、

$R^{21}$ は、アルキル、アルキルフェニル及びヒドロキシアルキルフェニルから選択され

50

る疎水基であり、このアルキルは、約10～18、好ましくは12～14の炭素原子数を含み、

nは、好ましくは2又は3、好ましくは2であり、

jは、0～10、好ましくは0であり、

kは、1～8、好ましくは1～3であり、そして

Zは、ヘキソース、グルコース、グルコース誘導体、スクロースから選択され、好ましくはグルコースである。

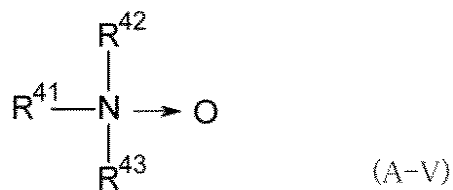
#### 【0071】

市販のポリグルコシドの例としては、C8／10アルキル鎖及び1，4の重合度を有するGlucopon 225 CS、C10の直鎖アルキル（デシル）及び29mN／m（0.1質量％）を有するGlucopon 225 DK／HH、Glucopon 650 EC C12（ラウリルグリコシド）、及び他の種類、即ちBASF銘柄のPlantapon（登録商標）、Glucopon（登録商標）、Plantacare（登録商標）、T-MAZ（登録商標）を挙げることができる。

#### 【0072】

非イオンタイプ界面活性剤と考えられる適当なアミノオキシド（A5）は、下記の一般式A-Vを有する化合物を含むが、これらに限定されるものではない：

#### 【化5】



#### 【0073】

上式において、

R<sup>41</sup>は、C<sub>6</sub>～C<sub>30</sub>疎水有機基であり、

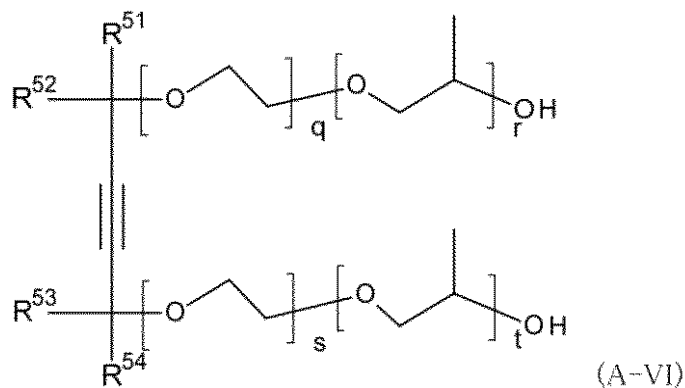
R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基から選択される。

#### 【0074】

これらに限定されないが、例として、アミノオキシド界面活性剤、例えばAkzo NobelのAromox<sup>R</sup>及びBASFのDehyton PL、ClariantのGenaminox<sup>R</sup>、Mason Chemical CompanyのMacat<sup>R</sup>を挙げることができる。

別の種類の適当な非イオンアセチレンジオール界面活性剤（A6）として、下記の一般式A-VIを有する界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

#### 【化6】



#### 【0075】

上式において、

$R^{51}$ 、 $R^4$  は、直鎖又は分岐の  $C_3 \sim C_{10}$  アルキルであり、  
 $R^{52}$ 、 $R^{53}$  は、水素及び直鎖又は分岐の  $C_1 \sim C_5$  アルキルから選択され、  
 $q$ 、 $r$ 、 $s$  及び  $t$  は  $0 \sim 20$  の整数である。

【0076】

例えば、Air Products の Surfyrol 及び Dynol 銘柄を挙げることができ、これらに限定されるものではない。これらは、優れた濡れ性及び中から低い表面張力で知られている。

【0077】

疎水剤 B

本発明の第2のタイプの添加剤（疎水剤 B と呼ばれ、界面活性剤 A と一緒に使用され、化合物 A 及び B と呼ばれる）は、目的の基板の含浸後に、表面疎水化を達成し得る種類の界面活性剤から選択される。即ち、目的の基板の含浸は、露光又は非露光の目的の基板を、疎水剤 B（飲み）の水溶液（水溶液 B）に、水溶液 B に含浸前後に水の接触角が変化するように、含浸することを意味する。含浸後の接触角は含浸前の接触角に比べて  $5 \sim 95^\circ$  だけ増加する。好ましくは、接触角は、少なくとも  $5^\circ$ 、さらに好ましくは少なくとも  $10^\circ$ 、より好ましくは少なくとも  $20^\circ$ 、一層好ましくは少なくとも  $25^\circ$ 、最も好ましくは少なくとも  $30^\circ$  増加する。より大きく増加すればするほど、疎水剤 B の性能も良いことになる。

【0078】

含浸時間は、定常状態に達するように十分に長い時間を確保すべきである。含浸時間は約 5 秒～約 5 分が一般に有用である。含浸時間が短すぎると、疎水効果が制限され、長すぎると受け入れがたい消費時間となる。好ましくは、含浸時間は 10 秒～2 分である。一般に、接触角は疎水剤 B の含浸 30 秒後に定常状態になるはずである。

【0079】

各基板の接触角のシフト（変化）は、各溶液 B による処理の前後の基板についての水の接触角を測定することにより決定される。接触角は、Mobile Drop（登録商標）接触角測定装置（KRUS S GmbH, Hamburg, 2006-2008）のユーザーマニュアルに記載された方法に従って決定することができる。

【0080】

どのような理論に結び付かなくても、疎水剤 B は、パターン化材料の表面に結合し、その表面エネルギー（濡れ性、または疎水性の程度）を変化させ、リンス段階の最後で、表面エネルギーが最初より低くなると、発明者等は信じている。

【0081】

疎水剤 B が表面に結合し留まっているとの直接の結果及び証拠は、所望のリンス処方（組成物）との接触前、接触中及び接触後におけるゼータ電位を測定することにより観察することができる。良好な洗浄効率、及び疎水粒子又は汚れの基板への再付着防止のために、ゼータ電位の絶対量を元の表面のそれより高い値に（正の値または負の値のいずれかに）増加させる正味の効果があることが好ましい。

【0082】

ゼータ電位、即ち ISO 13099 に従うストリーミング電位／電流法 (streaming potential/current method)、は、SurPASS 動電分析器（Anton Parr GmbH, 2012, Graz, Austria）の指示マニュアルに記載された方法により決定された。

【0083】

効率のよい粒子の再付着を防止するために、ゼータ電位は、少なくとも  $\pm 15$  mV、さらに好ましくは少なくとも  $\pm 24$  mV、一層好ましくは少なくとも  $\pm 30$  mV、一層好ましくは少なくとも  $\pm 35$  mV、最も好ましくは少なくとも  $\pm 40$  mV だけ変化することが好ましい。その変化は大きければ大きいほど、疎水剤 B の性能がより良いということになる。

【0084】

説明のための図2は、ストリーミング電位／電流法により測定された非露光フォトレジスト表面（含浸A r Fフォトレジスト）のゼータ電位を示している。そこには、第1のバーが、水と1 m M K C l（電解質）中における元の表面ゼータ電位値（ $-25\text{ mV}$ ）を示している。第2のバーは、同一のセルにおいて、疎水剤B含有溶液のフロー中にその場で測定された表面ゼータ電位値（ $+36\text{ mV}$ ）を示している。負から正へのゼータ電位の逆転は明らかである。第3のバーは、最終フロー後、疎水剤B処方を水と1 m M K C lに換えて、同一のセルにおいて測定されたフォトレジスト表面のゼータ電位を示している。その表面ゼータ電位は負（ $-7\text{ mV}$ ）に戻ったが、その大きさは元の表面ゼータ電位値（ $-25\text{ mV}$ ）よりかなり低い。これらの事実に基づいて、発明者等は、疎水剤Bは水と1 m M K C lでリンスした後でさえ表面に留まっていると結論づける。

10

## 【0085】

疎水剤Bのみの水溶液は、好ましくは $30\text{ mN/m}$ ～ $80\text{ mN/m}$ の表面張力、さらに好ましくは $35\text{ mN/m}$ ～ $75\text{ mN/m}$ の表面張力、最も好ましくは $40\text{ mN/m}$ ～ $70\text{ mN/m}$ の表面張力を有することができる。

## 【0086】

疎水剤Bは、カチオン性、両親媒性又は両性イオン性でもよい。疎水剤Bは、カチオン性であることが好ましい。

## 【0087】

疎水剤Bは、モノマー化合物でもポリマー化合物でもよい。ポリマーとは、その成分が少なくとも2個のモノマー単位、好ましくは少なくとも10個のモノマー単位、最も好ましくは少なくとも20個のモノマー単位を含むことを意味する。

20

疎水剤Bは、窒素原子を含むことが好ましい。

## 【0088】

疎水剤Bは、

(B1) 第4級（低）アルキルアンモニウム化合物、

(B2) ジェミニ型第4級アルキルアンモニウム化合物（B2）、及び

(B3) ポリアミン

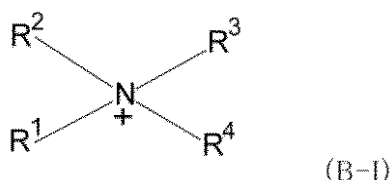
から選択されることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

## 【0089】

第4級アルキルアンモニウム化合物（B1）は下記の一般式B-Iで表される：

30

## 【化7】



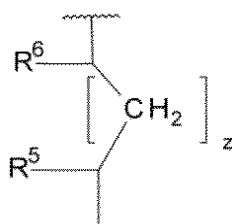
## 【0090】

上式において、

$\text{R}^1$  は、下記式：

## 【化8】

40



の部分から選択され、

$\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は、 $\text{R}^1$  及びHから選択され、

$\text{R}^5$  は、H、OH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  アルキル、ならびに $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  フルオロ及びパーフルオロアルキルから選択され、

50

z は、1～18の整数であり、

R<sup>6</sup> は、H、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub> アルキル、ならびにC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub> フルオロ及びパーフルオロアルキルから選択される。

【0091】

R<sup>5</sup> は、H、OH、及びC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub> アルキルから選択されることが好ましい。

【0092】

z は、好ましくは1～12の整数、より好ましくは1～8の整数、最も好ましくは1～5の整数である。

【0093】

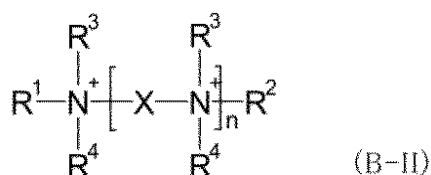
R<sup>6</sup> は、好ましくはH及びC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> アルキル、より好ましくはH及びC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub> アルキル、最も好ましくはH及びC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub> アルキルから選択される。

10

【0094】

ジェミニ型第4級アルキルアンモニウム化合物(B2)は下記の一般式B-I Iで表される：

【化9】



20

【0095】

上式において、

Xは、2価の基であり、それぞれ繰り返し単位を1～n個有し、独立して、

(a) 直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルカンジイルであり、任意に置換されていてもよく、任意にO及びNから選択される5個以下のヘテロ原子で遮断されていても良く、

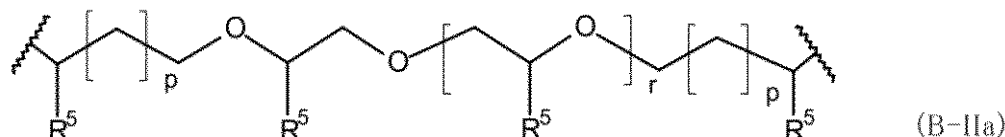
(b) C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub> シクロアルカンジイルであり、任意に置換されていてもよく、また任意にO及びNから選択される5個以下のヘテロ原子で遮断されていても良く、

(c) 式 -X<sup>1</sup>-A-X<sup>2</sup>- のC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub> 有機基であり、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、独立してC<sub>1</sub>～C<sub>7</sub> 直鎖又は分岐のアルカンジイル基であり、AはC<sub>5</sub>～C<sub>12</sub> 芳香族部分又はC<sub>5</sub>～C<sub>30</sub> シクロアルカンジイルであり、H原子は任意に置換されていても良く、C原子は任意にO及びNから選択される5個以下のヘテロ原子で遮断されていても良く、そして

30

(d) 式B-I I aのポリオキシアルキレンの2価の基：

【化10】



{但し、pは0又は1であり、rは1～100の整数であり；R<sup>5</sup>はH又は直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキル基である。}

から選択され、

40

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、独立して、直鎖又は分岐のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> アルキル基、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub> アリール基、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub> アルキルアリール基、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub> アリールアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> ヒドロキシアルキル基及びC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub> オキシアルキレン単独又は共重合体から選択される1価の基であり、これらのすべての基はさらに置換されていても良く、スルホネート基で置換されるのが好ましく、

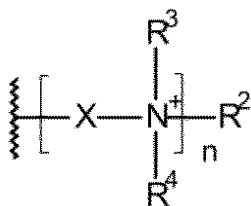
R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、独立して、直鎖又は分岐のC<sub>5</sub>～C<sub>30</sub> アルキル基、C<sub>5</sub>～C<sub>30</sub> シクロアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> ヒドロキシアルキル基及びC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub> オキシアルキレン単独又は共重合体から選択される1価の基であり、これらのすべての基はさらに置換されていても良く、一対のR<sup>3</sup>-R<sup>4</sup>、及び隣接するR<sup>4</sup>-R<sup>4</sup>及びR<sup>3</sup>-R<sup>3</sup>は、任意に一緒になって、上述の2価の基Xを形成してもよく、また分岐による分子の延長Qであっ

50

ても良く、そしてnが2以上の場合は、 $R^3$ 、 $R^4$ 又は $R^3$ 及び $R^4$ は、水素原子であっても良く、

nは、1～5の整数であるか、或いはX、 $R^3$ 及び $R^4$ が $C_2 \sim C_4$ ポリオキシアルキレン基の場合、nは1～10000の整数でも良く、少なくとも1個のQが存在する場合、nは分岐Qのすべての繰り返し単位を含むとの条件で、

Qは、  
【化11】



10

であり、

zは整数で、すべての界面活性剤は荷電されないよう選択され、

Zは対イオンである。

【0096】

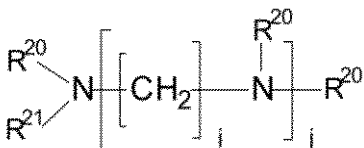
このようなジェミニ型第4級アルキルアンモニウム化合物(B2)は、米国公開特許出願No. 61/669686に詳細に記載されており、その内容は本明細書の一部を構成するものとして援用する。

20

【0097】

ポリアミン疎水剤(B3)が下記の一般式B-IIIで表される：

【化12】



(B-III)

【0098】

上式において、

$R^{21}$ は、H及び $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであり、

$R^{20}$ は、H、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル又は $H-(O(CH_2)_k)_1$ -基であり、

iは、2又は3であり、

jは、3～7の整数であり、

kは、1～3の整数であり、

lは、1～5の整数である。

【0099】

このような、ポリアミン界面活性剤は $C_1 \sim C_{24}$ アルキルでプロトン化又はN-4級化されてよい。

【0100】

例えば、このようなポリアミン界面活性剤はUS 6316582、US 4126640及びUS 4195152に記載されている。

【0101】

他のポリアミン界面活性剤は、Sokalan PG 617、Lupasol PN 50、Lupasol FG (以上BASF製)、Luviquat FC、Polyquart FDI、Polyquart 701、Polyquart Ampho 149等である。

【0102】

少なくとも1種の界面活性剤A及び少なくとも1種の疎水剤Bを含むすべての組成物は1つの相の溶液であるべきである。その溶液は実質的に少なくとも1種の界面活性剤A及

30

40

50

び少なくとも1種の疎水剤Bからなることが好ましい。

【0103】

界面活性剤として作用する（すなわち、表面に付着しそのエネルギーを変える）公知の窒素含有ポリマー等の他の添加剤は、ここでは、L u g a l v a n（登録商標） P、T r i l l o n（登録商標）タイプ、L u t r o p u r L M M、S o k a l a n（登録商標） H Pタイプの形で挙げることができる。

【0104】

対イオンZは、疎水剤Bとともに中性原因として存在すべきかもしれない。理論と結びつかなくても、界面活性剤Aは、低い平衡及び／又は動的表面張力を有する最初の相において、界面活性剤A及び疎水剤Bを含むリンス溶液の良好な濡れ性を保証し、一方、疎水剤Bは、その表面に付着しそのエネルギーをより高いところ（親水性）からより低いところ（疎水性）に変化させ、これにより洗浄液を、スピントフ（除去）中に、構造部分の最小毛細管現象応力ですぐに乾燥させる。さらに、ゼータ電位は、元の（生来の）表面のゼータ電位に比較して、より高い値にリンス中に変化する。

10

【0105】

溶液の性質は、A及びBの濃度、それらの割合を変えることにより調節することができる。

【0106】

水溶液中の界面活性剤A及びBの濃度は、主として臨界ミセル濃度値（CMC値）に依存して代わる。このため、濃度は極めて広い範囲で変化し、それゆえ本発明の方法の特定の要件に最も有利なように選択され得る。好ましくは、濃度は、0.00005～3質量%の範囲、さらに好ましくは0.0005～1質量%の範囲、さらに好ましくは0.001～0.5質量%の範囲である。質量%は、溶液総量に対するものである。

20

【0107】

界面活性剤Aと疎水剤Bとの間の質量比は、1：500～500：1、好ましくは1：200～200：1、最も好ましくは1：50～50：1をとることができる。

【0108】

溶液中には少なくとも1種の界面活性剤A及び少なくとも1種の界面活性剤Bがあることができる。好ましい態様において、溶液中には1種の界面活性剤A及び2種以上の界面活性剤Bがある。別の好ましい態様において、溶液中には2種以上の界面活性剤A及び1種の界面活性剤Bがある。1種以上の界面活性剤A及び／又は界面活性剤Bを使用した場合、界面活性剤又は疎水剤の組み合わせが、それぞれ本発明の要件を満たす必要がある。また、好ましくは複数の界面活性剤A及び複数の界面活性剤Bのそれぞれが本発明の要件を満たすことが好ましい。

30

【0109】

好ましい態様において、非イオンフッ素化界面活性剤を、トリールアルキルアンモニウム化合物と併用することができる。

【0110】

別の好ましい態様では、アルコキシル化非イオン界面活性剤A1をトリールアルキルメチルアンモニウム化合物B1と併用しても良く、所望により分岐フッ素化非イオン界面活性剤A2と併用しても良い。

40

【0111】

さらに別の好ましい態様では、フッ素化非イオン界面活性剤A1をトリールアルキルメチルアンモニウム化合物B1と併用しても良く、所望によりアミノオキシド界面活性剤A2と併用しても良い。

【0112】

さらに別の好ましい態様では、アセチレンジオール非イオン界面活性剤A1をトリールアルキルメチルアンモニウム化合物B1と併用しても良く、所望によりアミノオキシド界面活性剤A2と併用しても良い。

【0113】

50

さらに別の好ましい態様では、分岐フッ素化アニオン界面活性剤 A 1 をジェミニ化合物 B 1 と併用しても良く、所望によりアルキルアミノオキシド界面活性剤 A 2 と併用しても良い。

【0114】

さらに別の好ましい態様では、アルキルアミノオキシド界面活性剤 A 1 をトリアルキルメチルアンモニウム化合物 B 1 及び／又はジェミニ化合物 B 2 と併用しても良い。

【0115】

水溶液は水一混和性極性有機溶媒を含んでも良い。好適な溶剤の例は、US 2008/0280230 の第 2 頁 [0016] に記載されている。

【0116】

水溶液は有機溶剤を、好ましくは 5 質量%を超えて、さらに好ましくは 1 質量%を超えて含むことはなく、有機溶剤を含まないことが最も好ましい。

【0117】

さらに、添加剤は本発明の洗浄溶液に存在しても良い。このような添加剤として以下のものを挙げることができる：

(I) イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、及び成分の濡れ性能及び／又は溶解性を改善する一般的なアルコール、

(II)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  /  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /  $\text{NaHCO}_3$ 、トリスーヒドロキシメチルアミノメタン /  $\text{HCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  /  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  等（これらに限定されるものではない）の pH 調節剤のための緩衝成分、

(III) 混合物の表面張力及び溶解性を改善する、1 種以上の別の界面活性剤、非イオン又はアニオン性界面活性剤のいずれか、又は

(IV) 除去された汚れ粒子又はポリマー粒子の表面再付着を防止する分散剤。

【0118】

本発明の方法に従い、2 種の異なるタイプの界面活性剤を含む水溶液は異なる目的及び目標に使用することができる。従って、その水溶液は、マスクを介しての化学光照射中のフォトレジストを含浸するための含浸液として、マスクを介して化学線に暴露されたフォトレジスト層の現像液として、及びパターン化材料層をリンスする化学リンス溶液として、使用することができる。

【0119】

一態様において、集積回路装置、光学装置、マイクロマシン及び精密機械装置の製造方法が見出されている。その方法は下記工程を含む：

(1) 50 nm 以下のライン間寸法及び 2 以上のアスペクト比を有するパターン化材料層を有する基板を準備する工程、

(2) 基板を、ここに記載されている少なくとも 1 種の界面活性剤 A 及び少なくとも 1 種の疎水剤 B を含む水溶液に、少なくとも 1 回接触させる工程、及び

(3) 水溶液を基板との接触から外す工程。

【0120】

本発明の方法の第 3 工程において、水溶液を基板との接触から外す。液体を基板との接触から外す慣用公知の方法を使用することができる。

【0121】

好ましくは、本発明の方法の第 1 工程において、基板は、下記工程を含むフォトリソグラフィ法により準備される：

(i) 含浸フォトレジスト層、EUV フォトレジスト層又は eBeam（電子ビーム）フォトレジスト層を基板に設ける工程、

(ii) フォトレジスト層を化学線に、マスクを介して、含浸液を使用して或いは使用することなく、暴露する工程、

(iii) 暴露されたフォトレジスト層を現像液で現像し、50 nm 以下、特に好ましくは 32 nm 以下、最も好ましくは 22 nm 以下のライン間寸法及び 2 以上、好ましくは 10 を超える、さらに好ましくは 50 を超える、最も好ましくは 75 以下のアスペクト比

10

20

30

40

50

を有するパターンを得る工程、

(iv) 現像したパターン化フォトレジストに化学リンス溶液を施す工程、及び

(v) 化学リンス溶液を施した後、半導体基板を、好ましくはスピン乾燥するか、又はマランゴニ(Marangoni)効果を用いる方法で乾燥する工程。

【0122】

含浸フォトレジスト層、EUVフォトレジスト層又はeBeam（電子ビーム）フォトレジスト層として、慣用公知のものを使用することができる。含浸フォトレジストは少なくとも1種の化合物A又はB、或いはこれらの組み合わせを、すでに含むことができる。さらに、含浸フォトレジストは、非イオン界面活性剤を含むことができる。適当な非イオン界面活性剤は、例えば、US 2008/0299487 A1の第6頁段落[0078]に記載されている。含浸フォトレジストはポジレジストであることが最も好ましい。

10

【0123】

eBeam（電子ビーム）露光又は約13.5nmの極度紫外線照射のほかに、好ましくは波長193nmの紫外線照射が化学線として用いられる。

【0124】

含浸リソグラフィの場合、超純水を含浸液として使用することが好ましい。

【0125】

現像液として、慣用公知のものを、露光フォトレジスト層の現像に使用することができる。好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド(TMAH)を含む現像水溶液が使用される。

20

【0126】

好ましくは、化学リンス溶液は水溶液である。

【0127】

好ましくは、化学リンス溶液は露光及び現像後のフォトレジスト層に、パドル(puddles)として施される。

【0128】

本発明のフォトリソグラフィ法において、下記のもの：含浸溶液、現像液又は化学リンス溶液、の少なくとも1種が、少なくとも1種の界面活性剤A及び少なくとも1種の添加剤Bを含むことが本質である。界面活性剤(A)及び疎水剤(B)の組み合わせが化学リンス溶液に含まれることが最も好ましい。

30

【0129】

半導体工業において通常使用される慣用公知の装置を、本発明の方法におけるフォトリソグラフィ法を行うために使用することができる。

【実施例】

【0130】

シリコンウエハに1000nm厚さの含浸フォトレジスト層を設けた。フォトレジスト層を含浸液として超純水を用いて波長193nmのUV放射線にマスクを介して暴露した。マスクは22nmの寸法の特徴部分を含んでいた。その後、露光されたフォトレジスト層を焼き付け、TMAHを含む現像水溶液で現像した。焼き付け、現像したフォトレジスト層を、界面活性剤A、界面活性剤B及び異なる割合の界面活性剤A+界面活性剤Bを含む化学リンス溶液を用いてリンス処理に付した。

40

【0131】

実施例及び比較例では下記の化合物が使用された：

A1：フッ素化界面活性剤（非イオン）、

B1：トリ（C>6）アルキルメチルアンモニウム塩、

A2：（C>10）アルキルアミノオキシド界面活性剤（非イオン）、及び

A3：アルケンアセチレンジオール（非イオン）。

【0132】

各化学リンス溶液をパドル(puddle)として施した。その後、シリコンウエハをスピン乾燥した。乾燥したシリコンウエハはウォーターマークを示さなかった。ライン幅26nm

50

、スペース幅 52 nm のライン化寸法、及びアスペクト比約 4 のパターンを有する乾燥、パターン化フォトレジスト層は、パターン崩壊を示さないことが、走査型電子顕微鏡法 (SEM) と原子間力顕微鏡法 (AFM) により裏付けられた。

#### 【0133】

その結果が図 3～7 に示されている。

#### 【0134】

##### 比較例 1

ライン間構造及びライン幅 26 nm 及びアスペクト比約 4 を備えた挑戦的特徴部分寸法を有するパターン化フォトレジスト層の製造を、非イオン界面活性剤 A を用いて行った。フォトレジストライン間スペースは 52 nm [L (ライン) 26 nm、P (ピッチ) 78 nm] であった。

#### 【0135】

シリコンウエハに 100 nm 厚さの含浸フォトレジスト層を設けた。フォトレジスト層を含浸液として超純水を用いて波長 193 nm の UV 放射線にマスクを介して暴露した。その後、露光されたフォトレジスト層を焼き付け、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) を含む現像水溶液で現像した。焼き付け、現像したフォトレジスト層を、3 種の選択できる、ACFS 002 界面活性剤を異なる濃度で含む化学リンス溶液 (すなわち、0.00005、0.0002 および 0.0004 質量%で、それぞれ結果として生じる表面張力の減少が 42 mN/m から 22 mN/m、21 mN/m である) を用いて化学リンス処理に付した。

#### 【0136】

図 3 が、ACFS 002 界面活性剤を用いてリンス処理した後の、AFM により測定された各高さプロファイルを示す。濃度は、左から右に、0.00005 及び 0.0002 質量%に増加し、その結果として生じる表面張力の減少が 42 mN/m から 22 mN/m である。その際、顕著なパターン崩壊は見られない。ライン間寸法 26 nm 及びアスペクト比約 4 を備えたパターンを有する乾燥後のパターン化フォトレジスト層は、顕著なパターン崩壊がみられた。

#### 【0137】

##### 比較例 2

化学リンス溶液において、疎水剤 B を界面活性剤 A 1 の代わりに使用した以外は、実施例 1 を繰り返した。0.002 質量%濃度溶液の表面張力は約 44 mN/m であった。

#### 【0138】

図 4 は、疎水剤 B 1 及び 44 mN/m の処方表面張力を用いてリンス処理後に、AFM により測定された各高さプロファイルを示した。ライン幅寸法 26 nm 及びアスペクト比約 4 を備えたパターンを有する乾燥後のパターン化フォトレジスト層は、顕著なパターン崩壊がみられた。

#### 【0139】

##### 実施例 3

3 種の化学リンス溶液において、ただ、非イオン界面活性剤 A 1 の代わりに非イオン界面活性剤 A 1 及び疎水剤 B 1 の組み合わせを用いた以外は、実施例 1 を繰り返した。さらに、A 1 の濃度を、実施例 1 に従う同じ値、即ち 0.00005 及び 0.0002 質量%で変化させ、一方、B 1 化合物の濃度は、比較例 2 と同様に同じ値、0.002 質量%に一定にした。リンス処方の表面張力も、界面活性剤 A 1 の量の増加とともに、32 から 36 mN/m に低下した。

#### 【0140】

図 5 は、添加剤 A 1 及び B 1 の組み合わせを用いてリンス処理後に、AFM により測定された各高さプロファイルを示した。ライン幅寸法 26 nm 及びアスペクト比約 4 を備えたパターンを有する乾燥後のパターン化フォトレジスト層は、パターン崩壊は顕著に低減したか、見られなかった。

#### 【0141】

## 実施例 4

異なるライン間のフォトレジスト構造、即ち、100nm厚さフォトレジスト層から得られるライン幅40nm、ピッチ120nm、アスペクト比約2を有するもの、を用いた以外は、実施例1を繰り返した。フォトレジストライン間スペースは80nm〔L（ライン）40nm、P（ピッチ）120nm〕であった。さらに、添加剤A2、A3、B1（A2：A3：B1が2.5：2.5：1（質量比）である）を含む水溶液のリンス組成物を用いた。結果を図6に示した。崩壊は観察されなかった。

【0142】

## 比較例 5

水溶液のリンス処方が添加剤B2のみ0.002質量%（実施例4で使用したB1の濃度と同じ）で含む以外は実施例4を繰り返した。水溶液の表面張力は約44mN/mであった。結果を図7に示した。アニオン界面活性剤が使用された実施例4（図6）と対照的に、図7では激しい崩壊がみられた。

【0143】

【表1】

表1

| 実施例   | 界面活性剤A | 疎水剤 B | 崩壊していない<br>ラインの数 |
|-------|--------|-------|------------------|
| 1（比較） | A1     | 無し    | 5                |
| 2（比較） | 無し     | B1    | 5                |
| 3     | A1     | B1    | 7                |
| 4     | A2 +A3 | B1    | 8                |
| 5（比較） | 無し     | B1    | 5                |

【符号の説明】

【0144】

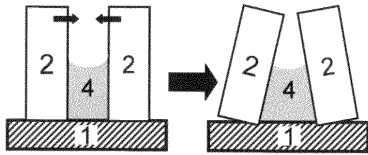
図1は代表的特質を示しているので、描かれた空間及び寸法の関係は、実際の条件の正確な複製として構成されてはいない。

【0145】

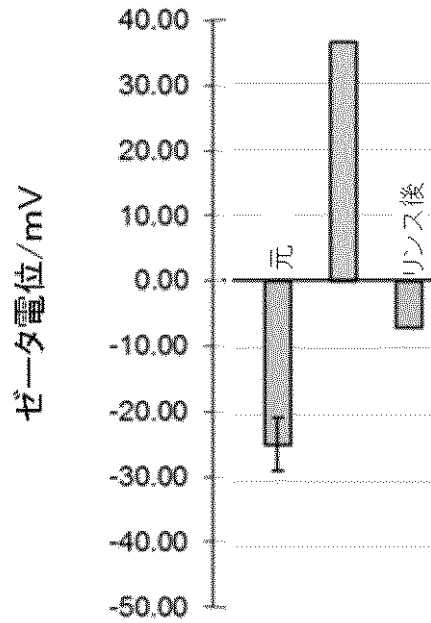
図における参照番号（符号）は以下のとおりである：

- 1 基板
- 2 フォトレジストパターン、又は高いアスペクト比スタック（HARS）
- 4 界面活性剤／疎水剤を含まない洗浄溶液

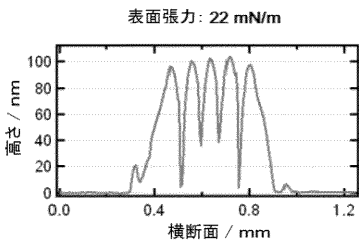
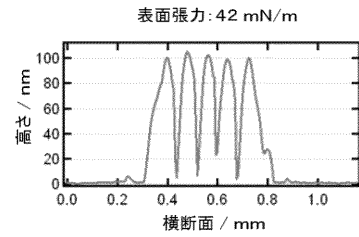
【図 1】



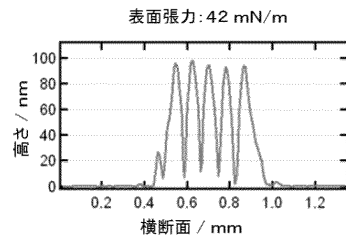
【図 2】



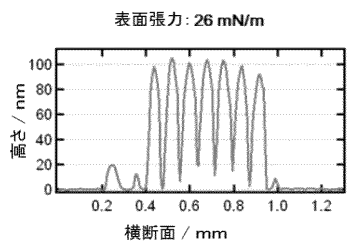
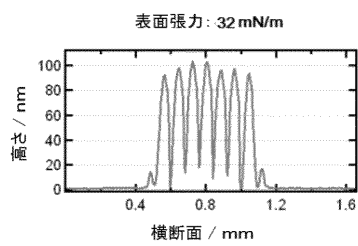
【図 3】



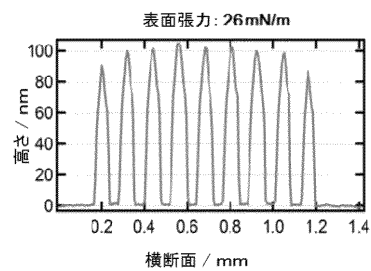
【図 4】



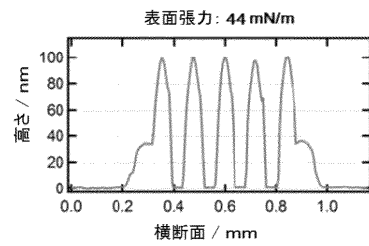
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

|                |               |                  |                |              |                |
|----------------|---------------|------------------|----------------|--------------|----------------|
| (51)Int.Cl.    |               |                  | F I            |              |                |
| <i>C 1 1 D</i> | <i>1/68</i>   | <i>(2006.01)</i> | <i>C 1 1 D</i> | <i>1/68</i>  |                |
| <i>C 1 1 D</i> | <i>1/88</i>   | <i>(2006.01)</i> | <i>C 1 1 D</i> | <i>1/88</i>  |                |
| <i>C 1 1 D</i> | <i>1/62</i>   | <i>(2006.01)</i> | <i>C 1 1 D</i> | <i>1/62</i>  |                |
| <i>C 1 1 D</i> | <i>1/40</i>   | <i>(2006.01)</i> | <i>C 1 1 D</i> | <i>1/40</i>  |                |
| <i>C 1 1 D</i> | <i>17/08</i>  | <i>(2006.01)</i> | <i>C 1 1 D</i> | <i>17/08</i> |                |
| <i>G 0 3 F</i> | <i>7/32</i>   | <i>(2006.01)</i> | <i>G 0 3 F</i> | <i>7/32</i>  |                |
| <i>H 0 1 L</i> | <i>21/027</i> | <i>(2006.01)</i> | <i>G 0 3 F</i> | <i>7/32</i>  | <i>5 0 1</i>   |
|                |               |                  | <i>H 0 1 L</i> | <i>21/30</i> | <i>5 6 9 E</i> |

- (72)発明者 クリップ, アンドレアス  
ドイツ、6 7 2 4 5 ランプスハイム、フィクトリアリング 1 5
- (72)発明者 ホンチウク, アンドライ  
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、シュマーレ ガッセ 1
- (72)発明者 エター, ギュンター  
ドイツ、6 7 2 2 7 フランケンタール、ハンスーフォンーマレーヌーシュトラーセ 2 1
- (72)発明者 ビットナー, クリスティアン  
ドイツ、6 4 6 2 5 ベンスハイム、ニーダーヴァルトシュトラーセ 5 0

審査官 鈴木 和樹

- (56)参考文献 国際公開第2012/027667 (WO, A1)  
特開平05-326392 (JP, A)  
特開2004-078217 (JP, A)  
国際公開第2012/101545 (WO, A1)  
特開2011-122071 (JP, A)  
特表2001-526327 (JP, A)  
特開平09-043838 (JP, A)  
特開平06-232707 (JP, A)  
特開2010-163608 (JP, A)  
特開2004-182773 (JP, A)  
特開2002-226348 (JP, A)  
特開2010-144031 (JP, A)  
特開2011-038113 (JP, A)  
特開2007-262262 (JP, A)  
特開2005-309260 (JP, A)  
特表2013-537724 (JP, A)  
特表2014-508318 (JP, A)  
特表2008-511744 (JP, A)  
国際公開第96/026257 (WO, A1)  
米国特許出願公開第2010/0279906 (US, A1)  
米国特許第06316582 (US, B1)  
米国特許第06461537 (US, B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 L 2 1 / 3 0 4  
C 1 1 D 1 / 4 0  
C 1 1 D 1 / 6 2

|      |        |
|------|--------|
| C11D | 1/68   |
| C11D | 1/72   |
| C11D | 1/722  |
| C11D | 1/75   |
| C11D | 1/82   |
| C11D | 1/88   |
| C11D | 17/08  |
| G03F | 7/32   |
| H01L | 21/027 |