

(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2005-292827

(P2005-292827A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/32	G03F 7/32 501	2H096
H01L 21/027	H01L 21/30 569E	5F046

審査請求 有 請求項の数 34 O L 外国語出願 (全 45 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-79885 (P2005-79885)</p> <p>(22) 出願日 平成17年3月18日 (2005.3.18)</p> <p>(31) 優先権主張番号 10/804513</p> <p>(32) 優先日 平成16年3月19日 (2004.3.19)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 591035368 エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレン タウン ハミルトン ブールヴァード 7201</p> <p>(74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤</p> <p>(74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬</p> <p>(74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 界面活性剤を含有する処理溶液

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの欠陥、特にパターンの倒壊及びフォトレジストラインの凹凸を低減するための方法を提供すること。

【解決手段】 1つ又は複数の界面活性剤を含む処理溶液を用いて、半導体デバイスの製造における欠陥の数を低減する。この処理溶液は、パターンニングされたフォトレジスト層の現像の際又はその後、リンス溶液として用いられた場合に、パターンの倒壊又はライン幅の凹凸のような現像後の欠陥を低減することができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体デバイスを製造する際の欠陥数を低減する方法であって、

フォトリソコートを含む基材を提供する工程と；

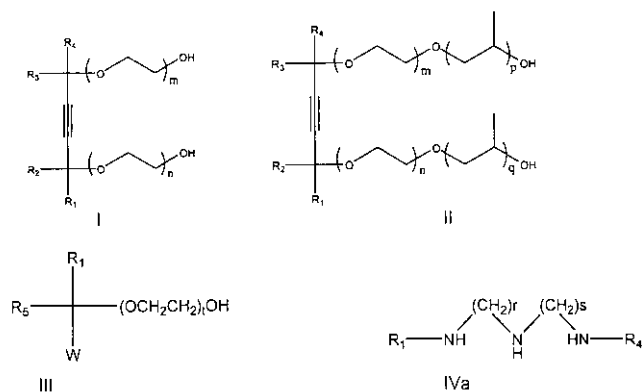
該基材を放射線源にさらして該フォトリソコート上にパターンを形成する工程と；

該基材に現像溶液を適用してパターンングされたフォトリソコートを形成する工程と；

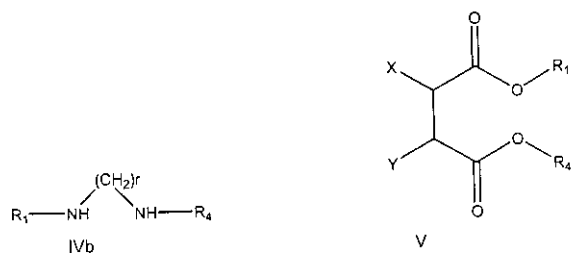
任意選択で該基材を脱イオン水でリンスする工程と；

該基材を、式 (I)、(I I)、(I I I)、(I V a)、(I V b)、(V)、(V I)、(V I I)、(V I I I)、(I X a)、(I X b)、(I X c)、(X a)、(X b)、(X c) 又は (X d)、即ち、

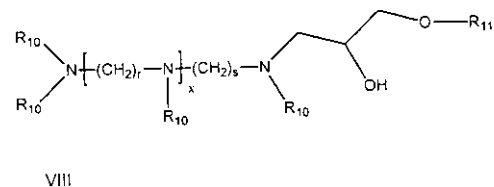
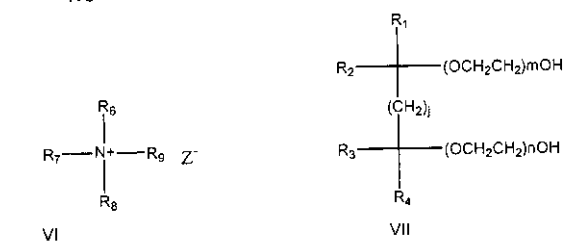
【化 1】



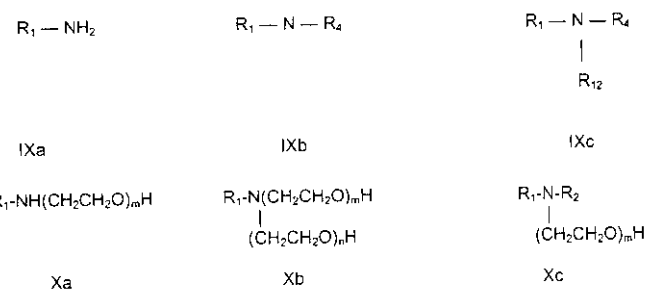
10



20



30



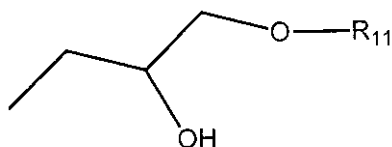
40

(式中、R、R₁、R₄及びR₁₂はそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₂及びR₃はそれぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり；R₅は1～10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₆は4～16個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状

50

のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_{10} は独立してH又は以下の式

【化2】



10

によって表される基であり； R_{11} は4～22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；Wは水素原子又はアルキニル基であり；X及びYはそれぞれ独立して水素原子又はヒドロキシル基であり；Zはハライド原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基であり；i、m、n、p及びqはそれぞれ独立して0～20の数であり；r及びsはそれぞれ独立して2又は3であり；tは0～2の数であり；jは1～5の数であり；xは1～6の数である）を有する少なくとも1つの界面活性剤を10ppm～約10,000ppm、少なくとも1つの水性溶媒、及び水性溶媒に混和性の少なくとも1つの非水性溶媒を含む処理溶液と接触させる工程（接触工程）とを含む、半導体デバイスを製造する際の欠陥数を低減する方法。

20

【請求項2】

前記接触工程が動的なリンスを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記接触工程が静的なリンスを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記接触工程における前記基材の表面が、前記現像溶液で濡れている、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記接触工程における前記基材の表面が、前記脱イオン水のリンス液で濡れている、請求項1に記載の方法。

30

【請求項6】

前記溶媒に前記少なくとも1つの界面活性剤を10～10,000ppm注入することにより処理流が形成される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記基材の表面に前記少なくとも1つの界面活性剤を10～10,000ppm適用し、該基材表面に前記溶媒を適用することにより処理流が形成される、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記少なくとも1つの界面活性剤を含むカートリッジに前記溶媒を通すことにより処理流が形成される、請求項1に記載の方法。

40

【請求項9】

前記接触工程の時間が1～200秒である、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記接触工程の時間が1～150秒である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記接触工程の時間が1～40秒である、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

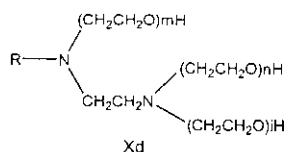
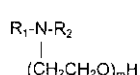
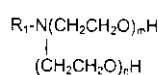
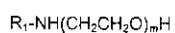
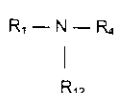
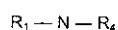
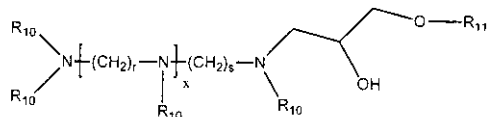
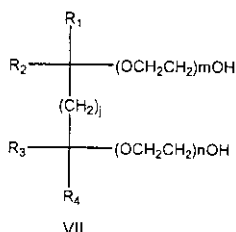
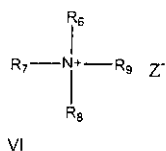
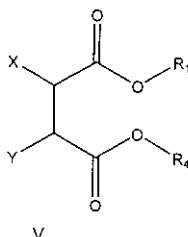
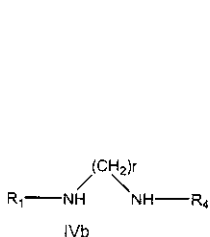
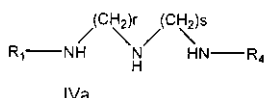
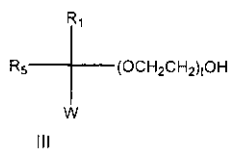
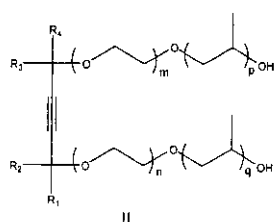
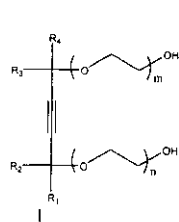
前記接触工程の少なくとも1つの温度が10～100である、請求項40に記載の方法。

【請求項13】

50

複数の基材表面上の現像パターンの倒壊を回避する方法であって、
その表面上に現像されたフォトリソパターンを含む第1基材を提供する工程と；
式(I)、(II)、(III)、(IVa)、(IVb)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IXa)、(IXb)、(IXc)、(Xa)、(Xb)、(Xc)又は(Xd)、即ち、

【化 3】



10

20

30

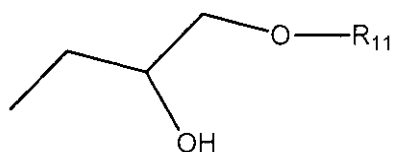
40

(式中、R、R₁、R₄及びR₁₂はそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₂及びR₃はそれぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有する直鎖、分枝若しくは環状のアルキル基であり；R₅は1～10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり；R₆は4～16個の炭素原子を有する

50

直鎖又は分枝のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり； R_{10} は独立してH原子又は以下の式

【化4】



10

によって表される基であり； R_{11} は4～22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；Wは水素原子又はアルキニル基であり；X及びYはそれぞれ独立して水素原子又はヒドロキシル基であり；Zはハライド原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基であり；i、m、n、p及びqはそれぞれ独立して0～20の数であり；r及びsはそれぞれ独立して2又は3であり；tは0～2の数であり；jは1～5の数であり；xは1～6の数である）を有する少なくとも1つの界面活性剤を10ppm～約10,000ppm含む処理溶液を調製する工程（調製工程）と；

該第1基材と該処理溶液を接触させる工程（第1接触工程）と；

該第1基材上の該処理溶液の表面張力及び接触角を測定する工程（測定工程）と；

20

該表面張力と該接触角のコサインとを掛け算して該処理溶液の付着張力値を与える工程（かけ算工程）と；

各基材がその表面上に現像されたフォトリジストパターンを含む複数の基材を提供する工程と；

該処理溶液の該付着張力値が30以下である場合に該複数の基材と該処理溶液を接触させる工程（第2接触工程）と

を含む、複数の基材表面上の現像パターンの倒壊を回避する方法。

【請求項14】

前記付着張力値が30以下になるまで、前記調製工程、前記第1接触工程、前記測定工程、及び前記かけ算工程が繰り返される、請求項13に記載の方法。

30

【請求項15】

前記第2接触工程における前記複数の基材の表面が、脱イオン水のリンス液で濡れている、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

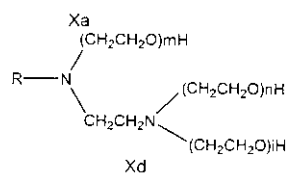
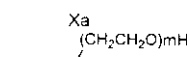
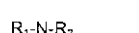
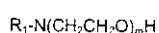
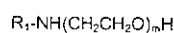
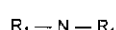
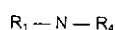
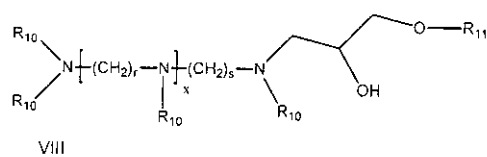
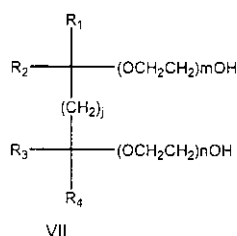
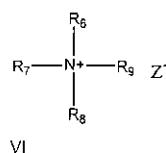
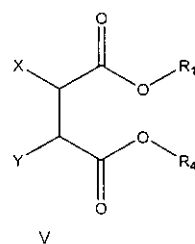
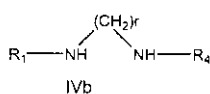
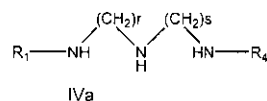
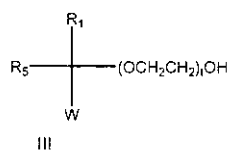
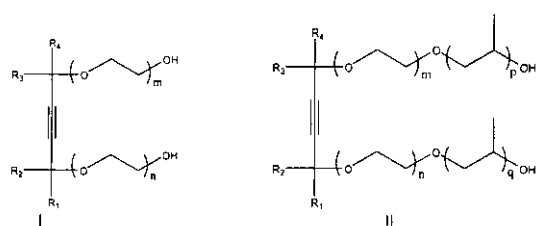
前記複数の基材の表面が現像溶液で濡れている、請求項13に記載の方法。

【請求項17】

パターンの倒壊及びライン幅の凹凸から選択される、パターンングされかつ現像された基材表面上の少なくとも1つの欠陥を低減するための処理リンス溶液であって、水性溶媒と、非水性溶媒と、式(I)、(II)、(III)、(IVa)、(IVb)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IXa)、(IXb)、(IXc)、(Xa)、(Xb)、(Xc)又は(Xd)、即ち、

40

【化5】



10

20

30

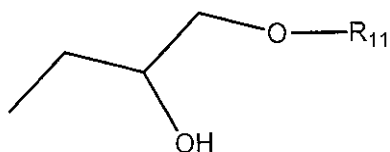
40

(式中、R、R₁、R₄及びR₁₂はそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₂及びR₃はそれぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有する直鎖、分枝若しくは環状のアルキル基であり；R₅は1～10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₆は4～16個の炭素原子を

50

有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_{10} は水素原子又は以下の式

【化6】



10

によって表される基であり； R_{11} は4～22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； W は水素原子又はアルキニル基であり； X 及び Y はそれぞれ独立して水素原子又はヒドロキシル基であり； Z はハライド原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基であり； i 、 m 及び n はそれぞれ独立して0～20の数であり； r 及び s はそれぞれ独立して2又は3であり； t は0～2の数であり； j は1～5の数であり； x は1～6の数である）を有する界面活性剤の群より選択された少なくとも1つの界面活性剤とを含む、処理リンス溶液。

【請求項18】

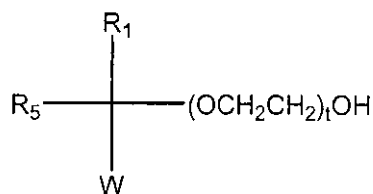
20

前記非水性溶媒が、前記水性溶媒に混和性である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項19】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(III)、即ち、

【化7】



III

30

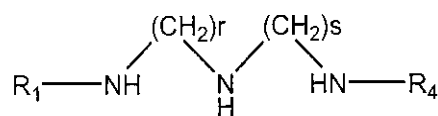
を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 が3～25個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり； R_5 が1～10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり； W が水素原子又はアルキニル基であり； t が0～2の数である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項20】

40

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(IVa)、即ち、

【化8】



IVa

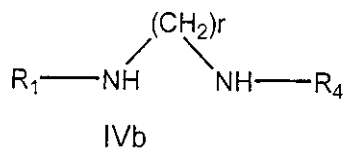
50

を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 及び R_4 がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり、 r 及び s がそれぞれ独立して2又は3である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項21】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(IVb)、即ち、

【化9】



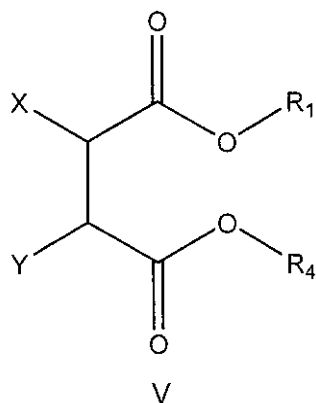
10

を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 及び R_4 がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり、 r が2又は3である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項22】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(V)、即ち、

【化10】



20

30

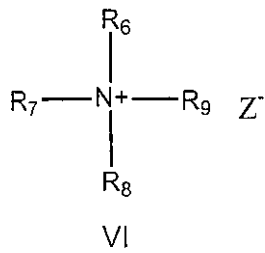
を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 及び R_4 がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり、 X 及び Y がそれぞれ独立して水素原子又はヒドロキシル基である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項23】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(VI)、即ち、

40

【化 1 1】



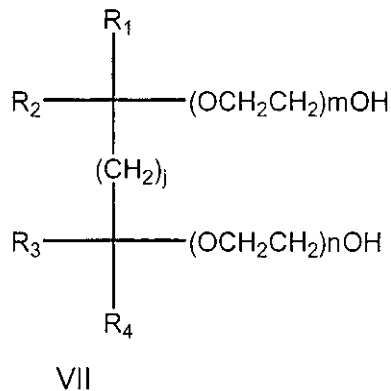
10

を有する界面活性剤であって、式中、 R_6 が4～16個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 がそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり； Z がハライド原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項24】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(VII)、即ち、

【化 1 2】



20

30

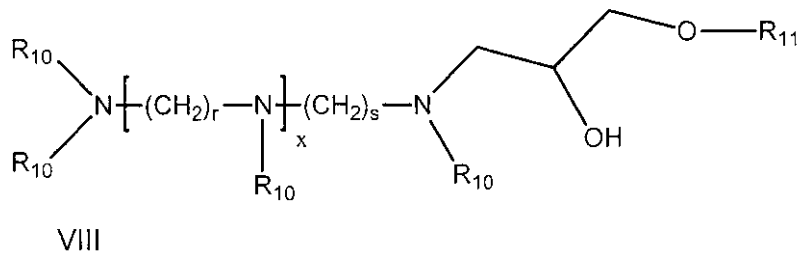
を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 及び R_4 がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり； R_2 及び R_3 がそれぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり； m 及び n がそれぞれ独立して0～20の数であり； j が1～5の数である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項25】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(VIII)、即ち、

40

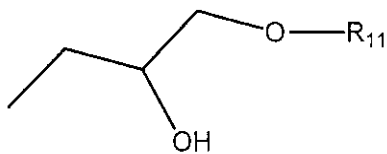
【化 1 3】



10

を有する界面活性剤であって、式中、 R_{10} が水素原子又は以下の式

【化 1 4】



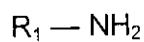
20

によって表される基であり； R_{11} が独立して4～22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； r 及び s がそれぞれ独立して2又は3であり； x が1～6の数である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項 2 6】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式（IXa）、即ち、

【化 1 5】



IXa

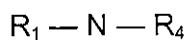
30

を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 が3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項 2 7】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式（IXb）、即ち、

【化 1 6】



IXb

40

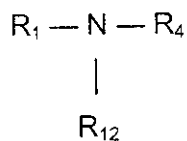
50

を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 及び R_4 がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項28】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(Xc)、即ち、

【化17】



10

IXc

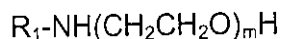
を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 、 R_4 及び R_{12} がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項29】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(Xa)、即ち、

20

【化18】



Xa

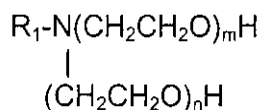
を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 が3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； m が0～20の数である、請求項17に記載の処理溶液。

30

【請求項30】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(Xb)、即ち、

【化19】



Xb

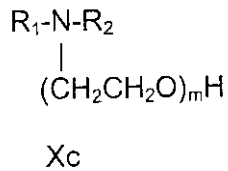
40

を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 及び R_2 がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； m 及び n がそれぞれ独立して0～20の数である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項31】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(Xc)、即ち、

【化 2 0】



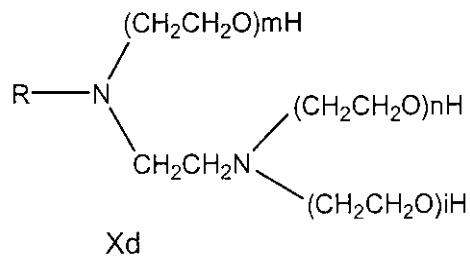
10

を有する界面活性剤であって、式中、 R_1 及び R_2 がそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； m が0～20の数である、請求項17に記載の処理溶液。

【請求項32】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、以下の式(Xd)、即ち、

【化 2 1】



20

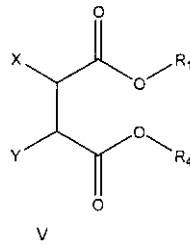
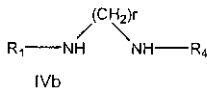
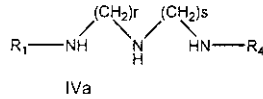
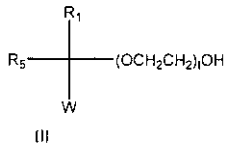
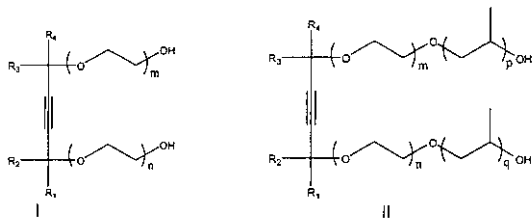
を有する界面活性剤であって、式中、 R が独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； i 、 m 及び n がそれぞれ独立して0～20の数である、請求項17に記載の処理溶液。

30

【請求項33】

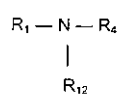
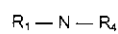
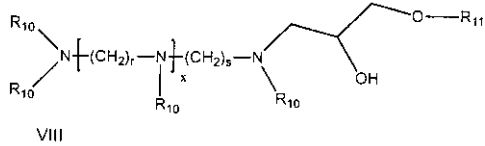
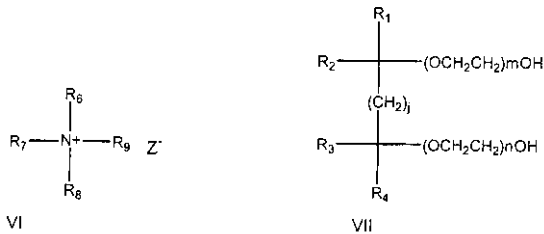
パターンニングされかつ現像された基材表面上のパターン倒壊の欠陥を低減する方法であって、該基材を、水性溶媒と、非水性溶媒と、式(I)、(II)、(III)、(IVa)、(IVb)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IXa)、(IXb)、(IXc)、(Xa)、(Xb)、(Xc)又は(Xd)、即ち、

【化 2 2】



10

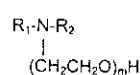
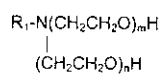
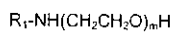
20



IXa

IXb

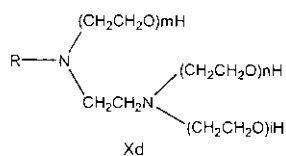
IXc



Xa

Xb

Xc



30

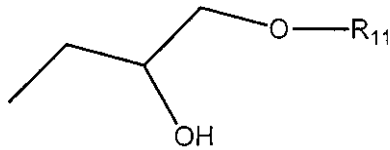
40

(式中、R、R₁、R₄及びR₁₂はそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₂及びR₃はそれぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有する直鎖、分枝若しくは環状のアルキル基であり；R₅は1～10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₆は4～16個の炭素原子を

50

有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_{10} は水素原子又は以下の式

【化23】



10

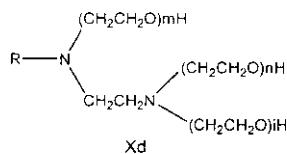
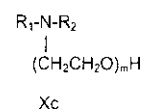
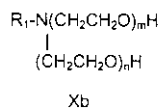
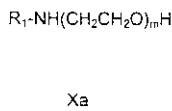
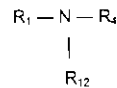
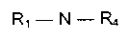
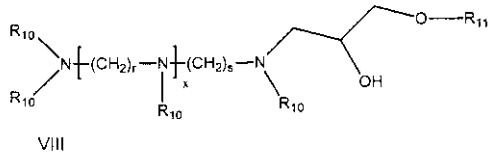
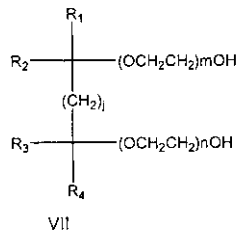
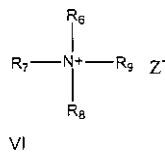
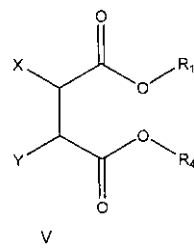
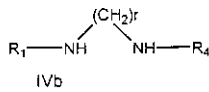
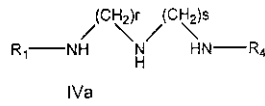
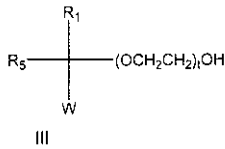
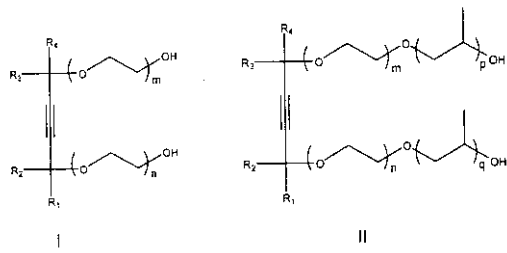
によって表される基であり； R_{11} は4～22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； W は水素原子又はアルキニル基であり； X 及び Y はそれぞれ独立して水素原子又はヒドロキシル基であり； Z はハライド原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基であり； i 、 m 及び n はそれぞれ独立して0～20の数であり； r 及び s はそれぞれ独立して2又は3であり； t は0～2の数であり； j は1～5の数であり； x は1～6の数である）を有する少なくとも1つの界面活性剤とを含む処理溶液と接触させる工程を含む、パターンニングされかつ現像された基材表面上のパターン倒壊の欠陥を低減する方法。

20

【請求項34】

パターンニングされかつ現像された基材表面上のライン幅の凹凸の欠陥を低減する方法であって、該基材を、水性溶媒と、非水性溶媒と、式(I)、(II)、(III)、(IVa)、(IVb)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IXa)、(IXb)、(IXc)、(Xa)、(Xb)、(Xc)又は(Xd)、即ち、

【化 2 4】



10

20

30

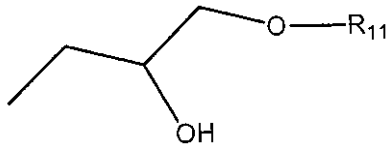
40

(式中、R、R₁、R₄及びR₁₂はそれぞれ独立して3～25個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₂及びR₃はそれぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有する直鎖、分枝若しくは環状のアルキル基であり；R₅は1～10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₆は4～16個の炭素原子を

50

有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_{10} は水素原子又は以下の式

【化25】



10

によって表される基であり； R_{11} は4～22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； W は水素原子又はアルキニル基であり； X 及び Y はそれぞれ独立して水素原子又はヒドロキシル基であり； Z はハライド原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基であり； i 、 m 及び n はそれぞれ独立して0～20の数であり； r 及び s はそれぞれ独立して2又は3であり； t は0～2の数であり； j は1～5の数であり； x は1～6の数である）を有する少なくとも1つの界面活性剤とを含む処理溶液と接触させる工程を含む、パターンングされかつ現像された基材表面上のライン幅の凹凸の欠陥を低減する方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に言えば半導体デバイスの製造方法に関する。より詳しく言うと、本発明は、製造プロセス中に受ける半導体デバイスの欠陥、特にパターンの倒壊及びフォトレジストラインの凹凸を、処理量を犠牲にすることなく低減するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

欠陥は、特にデバイスの大きさが低下しかつウェハサイズが300mmまで大きくなると、生産収率とデバイスの機能とにとって主要な制限的因子となる。ここで使用する「欠陥」という用語は、半導体デバイスの収率を低下させかねず、あるいは損失の原因となりかねない欠陥、例えば、基材表面上のフォトレジストパターンの倒壊；「ライン幅の凹凸」又は「ライン端の凹凸」などのようなフォトレジストラインの凹凸；リソグラフィー、エッチング、剥離（ストリッピング）及び化学機械的平坦化（CMP）の残留物などのような処理の結果として基材上に持ち込まれる粒子状物質；製造プロセスに特有であるかあるいはその結果として生じる粒子状物質；閉じられた又は部分的に開放のあるいは閉塞されたコンタクト又はビアなどのようなパターンの不完全部分；ライン幅の変動；並びに基材表面へのレジストの不十分な密着の結果生じる欠陥、等の欠陥に係する。

30

【0003】

欠陥を減らし、それにより収率を向上させようとする原動力は、半導体デバイスの生産における製造工程、即ち、リソグラフィー、エッチング、剥離、及び化学機械的平坦化（CMP）プロセスに対して新たな難題を提起する。リソグラフィープロセスは一般に、基材にポジ型又はネガ型フォトレジストを塗布し、基材を放射線源に暴露して画像を作り、基材を現像して基材上にパターンングしたフォトレジスト層を形成するものである。このパターンングした層はその後の基材パターンングプロセスのための、例えば、エッチング、ドーピング、及びノ又は金属、他の半導体材料もしくは絶縁材料を用いたコーティングのためのマスクとして働く。エッチングプロセスは一般に、パターンングしたフォトレジストにより保護されていない基材の表面を化学エッチング剤又はプラズマエッチング剤を使用して除去し、それにより下地の表面を更なる処理のために露出させるものである。剥離プロセスは一般に、架橋したフォトレジストパターンを湿式の剥離又は酸素プラズマア

40

50

ッシングにより基材から除去するものである。CMPプロセスは一般に、基材の表面を研磨して処理中の平坦さを維持するものである。上述のプロセスの全ては、通常、これらのプロセスから発生する、あるいはその副生物である、何らかの粒子状物質を除去するためにリンス工程を使用する。

【0004】

パターンの倒壊は、新世代のデバイスにおけるより大きなアスペクト比のために、半導体デバイスの生産において新たに生じた問題となっている。パターンングしたフォトレジスト層の厚さとアスペクト比は、リソグラフィ後のその後のエッチング工程にとって重要なパラメータである。130nmのノードでは、厚さ500nmのフォトレジスト層のアスペクト比は4の値に達することがある。この値は、現像液及び/又はリンス溶液の毛管力がパターンングしたフォトレジスト層の倒壊を招来しかねない程度となりかねない。毛管力のほかにも、パターンの倒壊の問題はその他の要因、例えば、レジストの機械的強さ、その他のコーティング、即ち、反射防止コーティング(ARC)の塗布、そしてフォトレジスト層のスピンオン塗布の際のノズルのタイプ、位置及び遠心力、などの影響を更に受けることがある。

10

【0005】

パターンの倒壊に関与する主要なものは、現像後の乾燥段階の際の水の毛管力であり、これについてはTanaka, T.らの“Mechanism of Resist Pattern Collapsed During Developer Process”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, 1993, 6059-64頁(非特許文献1)を参照されたい。パターンングしたフォトレジスト層に影響を及ぼす毛管力を減らすには、パターン現像後のリンス液の表面張力を低下させることなくすのを利用することができる。リンス液の表面張力を低下させることなくすための2つの普通のアプローチは、パターンングしたフォトレジストの表面形状を凍結乾燥すること又はパターンングしたフォトレジスト層を現像後に超臨界流体を使って乾燥させることであろう。これらのアプローチの両方とも、半導体デバイスの製作では普通使用されることのない余分な製造工程と特別な機器を必要としよう。

20

【0006】

表面張力を低下させるためのより普通のアプローチは、リンス液に界面活性剤を添加することであろう。空気と液との界面における水の表面張力を低下させることができることは、低下した表面張力が一般に基材表面の水の濡れを増大させることに関連するので、様々な用途において非常に重要である。水を基にした系における表面張力の低下は、一般には界面活性剤の添加によりなされる。平衡表面張力の性能は系が静止している場合に重要ではあるが、動的条件下で表面張力を低下させる能力は、高い表面生成速度が使用される用途、即ち、スピンコーティング、ローリング、スプレーコーティングなどにおいて非常に重要である。動的表面張力は、溶液が高速の塗布条件下で表面張力を低下させそして濡れをもたらす能力の尺度を提供する。さらに、スプレー塗布する際などのような幾つかの塗布においては、界面活性剤は、配合物の表面張力を気泡の発生と発泡の問題を最小限に抑えるようにして低下させることが有利である。発泡や気泡の発生は欠陥を招きかねない。従って、発泡の問題を解決することに向けて半導体産業において相当の努力が払われてきた。

30

40

【0007】

特開平7-142349号公報(特許文献1)には、フッ素系界面活性剤、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウム又はパーフルオロアルキルエトキシレートなどを現像溶液又はリンス液に添加することが記載されている。

【0008】

米国特許第6,152,148号明細書(特許文献2)には、ポリ(アリーレンエーテル)誘電体膜コーティングを有する半導体ウェハをCMP後に洗浄するのに用いられる水溶液に、フルオロ界面活性剤やテトラアルキル第四アンモニウムヒドロキシド化合物などの界面活性剤を添加することが記載されている。

50

【0009】

論文、Domke, W. Dらの“Pattern Collapse in High Aspect Ratio DUV - and 193nm Resists”, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 3999, 313 - 321, 2000 (非特許文献2)には、現像溶液に界面活性剤を添加して、アクリル樹脂レジストとシクロオレフィン無水マレイン酸レジストのパターンの倒壊の可能性を低下させることが記載されている。現像溶液に添加された「界面活性剤」は溶媒、イソプロピルアルコールであった。Domkeらの論文によれば、現像溶液への「界面活性剤」の添加は、パターンの倒壊に関して一貫した効果を及ぼさなかった。

【0010】

国際公開第02/23598号パンフレット(特許文献3)には、界面活性剤のラウリル硫酸アンモニウムを脱イオン(DI)水のリンス液と現像液に添加しそれらをパターンニングしたフォトレジストに適用して、現像後の欠陥を最小限に抑えるか又はなくすことが記載されている。

【0011】

特開平8-8163号公報(特許文献4)には、現像後のリンス液に温水、有機溶媒、及び界面活性剤を添加してパターンの倒壊を防止することが記載されている。具体的な界面活性剤についての記載はなかった。

【0012】

国際公開第87/03387号パンフレット(特許文献5)には、エッチングの際及びその他のプロセスの際に発生する熱による歪又は劣化に対して、像の現像後ベークの前に熱安定化用保護膜を基材に適用することにより、フォトレジスト像を保護することが記載されている。膜に用いられる材料には、フルオロカーボン界面活性剤、膜形成用ポリマー、硫酸クロム、トリクロロ酢酸、クロモトローブ酸、及びそれらの塩類が含まれる。

【0013】

論文、Cheung, C.らの“A Study of a Single Closed Contact for 0.18 micron Photolithography Process” Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 3998, 738 - 741, 2000 (非特許文献3)には、フォトレジスト残留物及び単一閉接点の欠陥をなくすために、リンス溶液においてオクチル及びノニルフェノールエトキシレートなどの界面活性剤、例えば、TRITON(登録商標)X-114、X-102、X-45及びX-15を使用することが開示されている。Cheungらの論文によれば、リンス溶液において界面活性剤を用いることはあまり多くの成功をもたらさなかった。

【0014】

米国特許第5,977,041号明細書(特許文献6)には、水、水溶性有機酸、及び水溶性界面活性剤を含む水性の剥離後リンス溶液が記載されている。界面活性剤には、少なくとも1つのアセチレンアルコール基を有するオリゴ(酸化エチレン)化合物が含まれる。

【0015】

国際公開第00/03306号パンフレット(特許文献7)には、溶媒と界面活性剤との混合物を含む剥離剤組成物であって、溶媒の量が全組成物の約50~約99.9質量%であり、界面活性剤の量が全組成物の約0.1~約30質量%である剥離剤組成物が記載されている。

【0016】

米国特許出願第2002/0115022号明細書(特許文献8)には、パーフルオロアルキルスルホン酸アンモニウム又はパーフルオロアルキルカルボン酸アンモニウムなどのアニオン界面活性剤をそれぞれが含有している、現像液とリンス溶液が記載されている。これらの溶液は、パターンの倒壊を減らすために連続して適用される。

【0017】

論文、Hienらの“Collapse Behavior of Single Lay

10

20

30

40

50

er 193 and 157nm Resists: Use of Surfactants in the Rinse to Realize the Sub 130nm Nodes", Advances in Resist Tech. And Processing XIX, Proceedings of SPIE, Vol. 4690 (2002), 254-261頁 (非特許文献4)には、現像後の基材に10%のフルオロ界面活性剤と水とのリンス溶液を適用してパターン倒壊を減らすことが記載されている。Hienらの論文によれば、使用したフルオロ界面活性剤の一部は倒壊の挙動を悪化させた。

【0018】

半導体デバイスの製造における更に別の新たな問題は、例えば、本明細書でライン端の凹凸(LER)と称される単一フォトレジストラインの一方の端、又は本明細書でライン幅の凹凸(LWR)と称されるフォトレジストラインの両端におけるフォトレジストの凹凸である。ライン幅の凹凸は、要求される限界寸法(「CD」)からのライン幅の変動によって典型的に測定される。国際半導体技術ロードマップの2003年度版では、LWRはCDの8%以内であることが要求される。例えば、ライン幅の3%変動によって測定されるLWRは、90nmテクノロジーノードに関して3nm以内であり、65nmノードに関して2.0以内である。フォトレジストラインの凹凸に寄与することができる様々なファクターには、例えば、フォトレジストの配合(即ち、分子量、分子量分布、レジストポリマー構造物、光酸発生剤)及びプロセス、並びにツールに関連したファクター(即ち、酸の拡散、現像液のパーコレーション、ショートノイズ、マスクの粗さ、及び潜像プロファイルの品質)がある。フォトレジストラインの凹凸の欠陥を低減する先の試みは、フォトレジストの配合を改良すること及び潜像のコントラストを調整することを含む。

【0019】

界面活性剤は現像後リンス溶液として広く使用されているが、これらの溶液は動的条件下で表面張力を低下させるのに有効ではないであろう。さらに、これらの溶液は、泡の発生という望ましくない副作用を有する場合がある。これらの問題のために、当技術分野で用いられる一般的な界面活性剤を使用するリンス溶液は、半導体デバイスにおける欠陥の全て、特にパターン倒壊の欠陥を低減するのに有効ではないであろう。

【0020】

本明細書で引用した全ての参考文献は、その参照により全体として本明細書に含まれる。

【0021】

【特許文献1】特開平7-142349号公報

【特許文献2】米国特許第6,152,148号明細書

【特許文献3】国際公開第02/23598号パンフレット

【特許文献4】特開平8-8163号公報

【特許文献5】国際公開第87/03387号パンフレット

【特許文献6】米国特許第5,977,041号明細書

【特許文献7】国際公開第00/03306号パンフレット

【特許文献8】米国特許出願第2002/0115022号明細書

【非特許文献1】Tanaka, T.らの“Mechanism of Resist Pattern Collapsed During Developer Process”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, 1993, 6059-64頁

【非特許文献2】Domke, W. D.らの“Pattern Collapse in High Aspect Ratio DUV- and 193nm Resists”, Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 3999, 313-321, 2000

【非特許文献3】Cheung, C.らの“A Study of a Single Closed Contact for 0.18 micron Photolithography Process” Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 3998, 738-741, 2000

10

20

30

40

50

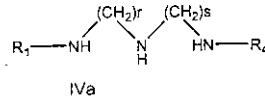
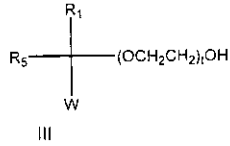
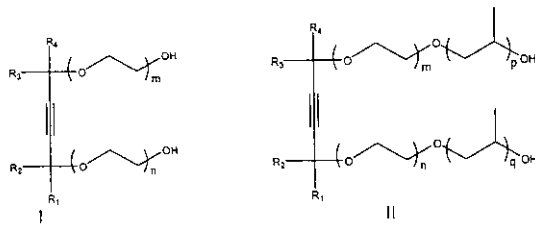
【非特許文献4】Hienらの“Collapse Behavior of Single Layer 193 and 157nm Resists: Use of Surfactants in the Rinse to Realize the Sub 130nm Nodes”, Advances in Resist Tech. And Processing XIX, Proceedings of SPIE, Vol. 4690 (2002), 254 - 261頁

【発明の開示】

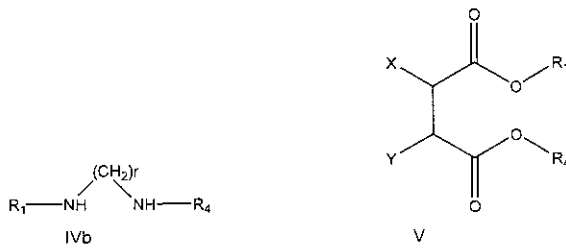
【0022】

本発明は、処理溶液とそれを使用する方法を提供することにより、当技術分野のニーズの全てではないとしてもその一部を満足するものである。具体的に言えば、本発明の1つの態様において、半導体デバイスの製造における欠陥を低減する方法が提供される。この方法は、フォトレジストコーティングを含む基材を提供する工程と；該基材を放射線源にさらして該フォトレジストコーティング上にパターンを形成する工程と；該基材に現像溶液を適用してパターンニングされたフォトレジストコーティングを形成する工程と；任意選択で該基材を脱イオン水でリンスする工程と；該基材を、式(I)、(II)、(III)、(IVa)、(IVb)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IXa)、(IXb)、(IXc)、(Xa)、(Xb)、(Xc)又は(Xd)、即ち、

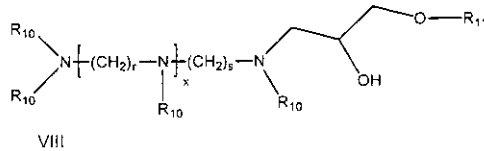
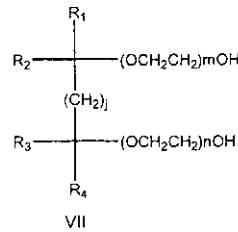
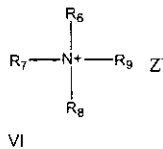
【化1】



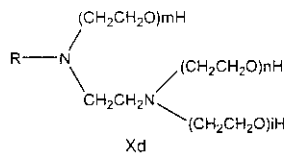
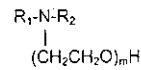
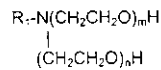
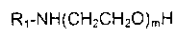
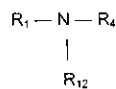
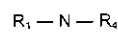
10



20



30



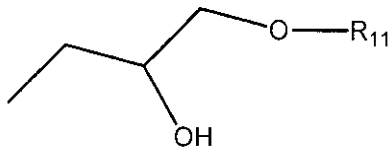
40

(式中、R、R₁、R₄及びR₁₂はそれぞれ独立して2～250個又は3～10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₂及びR₃はそれぞれ独立して水素原子又は1～10個若しくは1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり；R₅は1～10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；R₆は4～16個の

50

炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して1～6個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_{10} は独立してH又は以下の式

【化2】



10

によって表される基であり； R_{11} は4～22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；Wは水素原子又はアルキニル基であり；X及びYはそれぞれ独立して水素原子又はヒドロキシル基であり；Zはハライド原子、ヒドロキシル基、アセテート基又はカルボキシレート基であり；i、m、n、p及びqはそれぞれ独立して0～20の数であり；r及びsはそれぞれ独立して2又は3であり；tは0～2の数であり；jは1～5の数であり；xは1～6の数である）を有する少なくとも1つの界面活性剤を10ppm～約10,000ppm及び溶媒を含む処理溶液と接触させる工程とを含む。

20

【0023】

本発明の更に別の態様では、複数の基材表面上の現像パターンの倒壊を回避しかつフォトリジストラインの凹凸を低減する方法であって、その表面上に現像されたフォトリジストパターンを含む第1基材を提供する工程と；本明細書に記載される式(I)、(II)、(III)、(IVa)、(IVb)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IXa)、(IXb)、(IXc)、(Xa)、(Xb)、(Xc)又は(Xd)を有する少なくとも1つの界面活性剤を10ppm～約10,000ppm含む処理溶液を調製する工程と；該第1基材と該処理溶液を接触させる工程と；該第1基材上の該処理溶液の表面張力及び接触角を測定する工程と；該表面張力と該接触角のコサインとをかけ算して該処理溶液の付着張力値を与える工程と；各基材がその表面上に現像されたフォトリジストパターンを含む複数の基材を提供する工程と；該処理溶液の該付着張力値が30以下である場合に該複数の基材と該処理溶液を接触させる工程とを含む方法が提供される。

30

【0024】

本発明のなお更なる態様では、パターンングされかつ現像された基材表面上のパターン倒壊欠陥を低減するための処理リンス溶液であって、水性溶媒又は非水性溶媒から成る群より選択された少なくとも1つのキャリア媒体と、本明細書に記載される式(I)、(II)、(III)、(IVa)、(IVb)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IXa)、(IXb)、(IXc)、(Xa)、(Xb)、(Xc)又は(Xd)を有する界面活性剤の群より選択された少なくとも1つの界面活性剤とを含む処理リンス溶液が提供される。

40

【0025】

本発明のこれら及び他の態様は、以下の詳細な説明より明らかとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明は、半導体デバイスの製造中に被る欠陥の数を低減するのに使用される処理溶液と、それを使用する方法に向けられる。少量存在する1つ又は複数の界面活性剤を有する処理溶液を用いて基材を処理することは、以下の利点、即ち、パターンングしたフォトリジスト層の表面に関する溶液の濡れを改善することにより現像後の欠陥を低減すること；パターンングしたラインに作用してそれによりパターン倒壊の欠陥に寄与する毛管力を低減すること；ラインの凹凸の原因に関係なくフォトリジストラインの凹凸を改善すること

50

のうち少なくとも1つを提供することができると考えられる。さらに、この処理溶液は、当技術分野で現在用いられている他の界面活性剤と比べて相対的に少ない泡の生成とともに、動的なリンス状況においてより効果的に作用する。

【0027】

本発明の処理溶液は、半導体デバイスの製造に関連する様々なプロセス、例えば、リソグラフィの処理溶液、即ち、リンス、レジスト、エッジビード除去剤及び反射防止コーティング（ARC）の溶液；エッチング後の処理溶液、即ち、側壁膜、剥離剤、剥離/アッシュ後のリンス溶液；ウェハ洗浄の処理溶液、即ち、RCA又は他の標準的な洗浄溶液、超臨界CO₂洗浄溶液への添加剤；並びに航空宇宙用途向けの臨界洗浄又は精密洗浄用処理溶液のようなプロセスにおいて使用することができる。幾つかの好ましい態様においては、本発明の処理溶液は、脱イオン水のリンスに加えて又はその代わりにリソグラフィのリンス溶液として使用することができる。処理溶液中の界面活性剤により、発泡を最小限に抑えながら平衡表面張力と動的表面張力を低減することができる。

10

【0028】

本発明の処理溶液は、キャリアー相又は媒体として水性溶媒及び/又は非水性溶媒を有することができる。本明細書で使用する「水性」という用語は、少なくとも80質量%、好ましくは90質量%、より好ましくは少なくとも95質量%の水を含む溶媒又は液体分散媒体を表すものである。好ましい水性溶媒は脱イオン水である。処理溶液が水性である実施態様においては、少なくとも1つの式I~Xの界面活性剤は、その参照により全体として本明細書に含まれるLangmuir 1986, 2, 428-432に記載されている表面張力を測定する最大泡圧法に従って、23の水中に5質量%以下の濃度及び1気泡/秒で以って45ダイン/cm未満の動的表面張力を示すことが望ましい。

20

【0029】

水などの水性溶媒に加え又はその代わりに非水性溶媒を使用する実施態様では、選択した非水性溶媒は、その中に含まれる少なくとも1つの界面活性剤、処理溶液中の他の添加剤又は基材自体と反応しない。好適な溶媒には、炭化水素類（例えば、ペンタン又はヘキサン）；ハロカーボン類（例えば、Freon 113）、エーテル類（例えば、エチルエーテル（Et₂O）、テトラヒドロフラン（「THF」）、エチレングリコールモノメチルエーテル若しくは2-メトキシエチルエーテル（ジグリム））；ニトリル類（例えば、CH₃CN）；又は芳香族化合物（例えば、ベンゾトリフルオライド）が含まれるがそれらに限定されない。なお更なる例示的な溶媒には、ラクテート類、ピルベート類、及びジオール類が含まれる。これらの溶媒には、アセトン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、アセトン、1-メチル-2-ピロジジアノン（NMP）及びメチルエチルケトンが含まれるがそれらに限定されない。他の溶媒には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、グリセロール及び誘導体、ナフタレン及び置換体、無水酢酸、プロピオン酸及び無水プロピオン酸、ジメチルスルホン、ベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、フェノール、m-クレゾール、ジメチルスルホキシド、ジフェニルエーテル、テルフェニルなどが含まれる。なお更なる溶媒には、プロピレングリコールプロピルエーテル（PGPE）、メタノール、エタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ペンタノール、5-メチル-2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-ヘキサノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PGMEA）、エチレングリコール、イソプロピルアルコール（IPA）、n-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル（PGBE）、1-ブトキシ-2-プロパノール、2-メチル-3-ペンタノール、2-メトキシエチルアセテート、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート、1-ペンタノール、及びプロピレングリコールメチルエーテルが含まれる。上に挙げた非水性溶媒は、単独で又は2つ以上の溶媒と組み合わせて使用することができる。

30

40

【0030】

幾つかの実施態様においては、処理溶液は、水性溶媒に混和性であるか又は水に混和性

50

である少なくとも1つの非水性溶媒を含有することができる。これらの実施態様では、処理溶液中の非水性溶媒の量は約1～約50質量%であることができ、処理溶液中の溶媒の残りは水性溶媒を含む。水混和性非水性溶媒の例には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール及びTHFが含まれる。

【0031】

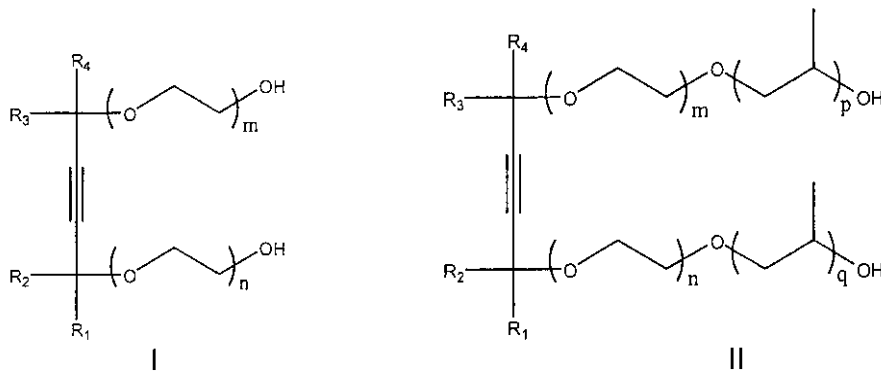
本発明の溶液は、構造式I～Xで表される少なくとも1つの界面活性剤を10～10,000ppm含む。典型的な界面活性剤は両親媒性の特性を示し、これはそれらが同時に親水性と疎水性の両方であることができることを意味する。両親媒性界面活性剤は、水に対して強い親和性を持つ親水性の1又は複数の頭部基と、親油性でかつ水をはじく長い疎水性の末端を有する。本発明で使用される少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤は、イオン性（即ち、アニオン性、カチオン性）又は非イオン性であることができる

10

【0032】

本発明の幾つかの実施態様では、処理溶液は、アセチレンジオール誘導体である1つ又は複数の非イオン性界面活性剤を含有することができる。本発明の界面活性剤は、以下の式I又は式IIで表すことができる。

【化3】



20

30

式中、 R_1 及び R_4 はそれぞれ独立して3～10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル鎖であり； R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル鎖であり； i 、 m 、 n 、 p 及び q はそれぞれ独立して0～20の数である。これらの界面活性剤は、本発明の譲受人である米国ペンシルバニア州、アレタウンのエア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社よりSURFYNOL（登録商標）及びDYNOL（登録商標）の商品名で商業的に入手可能である。幾つかの好ましい実施態様においては、式I又はIIの分子のアセチレンジオール部分は2, 4, 5, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール又は2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールである。アセチレンジオールから誘導された界面活性剤は、例えば、本発明の譲受人に譲渡されておりかつその参照により全体として本明細書に含まれる米国特許第6, 313, 182号明細書及びヨーロッパ特許出願公開第1115035号明細書に記載されている方法を含め、幾つかの方法で調製することができる。

40

【0033】

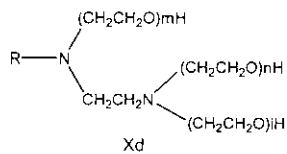
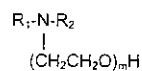
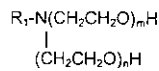
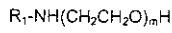
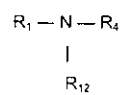
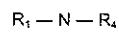
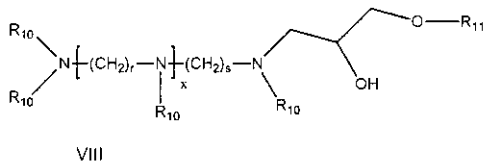
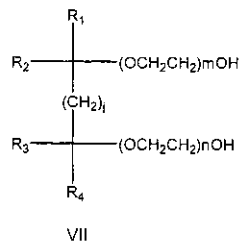
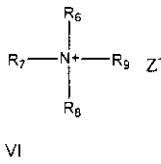
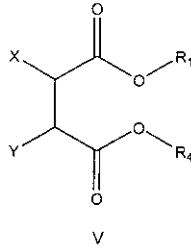
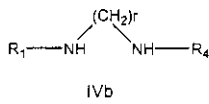
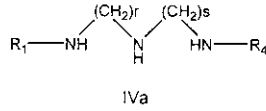
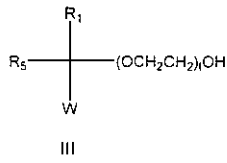
式I及びIIにおいて、 (OC_2H_4) により表される酸化アルキレン部分は $(n+m)$ の重合酸化エチレン(EO)分子単位であり、 (OC_3H_6) により表される部分は $(p+q)$ の重合酸化プロピレン(PO)分子単位である。 $(n+m)$ の値は0～30、好ましくは1.3～15、より好ましくは1.3～10であることができる。 $(p+q)$ の値は0～30、好ましくは1～10、より好ましくは1～2であることができる。

【0034】

50

本発明の幾つかの好ましい態様においては、処理溶液は、以下の式 (I I I) ~ (X) により表される少なくとも1つの界面活性剤を 1 0 ~ 1 0 , 0 0 0 p p m 含有する。

【化 4】



10

20

30

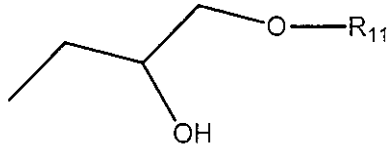
40

【 0 0 3 5 】

上記式のそれぞれにおいて、R、R₁、R₄及びR₁₂はそれぞれ独立して2~25個又は 50

3 ~ 10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して水素原子又は1 ~ 10個若しくは1 ~ 5個の炭素原子を有する直鎖、分枝若しくは環状のアルキル基であり； R_5 は1 ~ 10個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_6 は4 ~ 16個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり； R_7 、 R_8 及び R_9 はそれぞれ独立して1 ~ 6個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり； R_{10} は独立してH又は以下の式

【化5】



10

によって表される基であり； R_{11} は4 ~ 22個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環状のアルキル基であり；Wは水素原子又はアルキニル基であり；X及びYは水素原子又はヒドロキシ基であり；Zはハライド原子、ヒドロキシ基、アセテート基又はカルボキシレート基であり；i、m、n、p及びqはそれぞれ独立して0 ~ 20の数であり；r及びsはそれぞれ独立して2又は3であり；tは0 ~ 2の数であり；jは1 ~ 5の数であり；xは1 ~ 6の数である。式IIIの界面活性剤の例には、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールと2,6-ジメチル-4-ヘプタノールが含まれるがそれらに限定されない。式IVaの界面活性剤の例には、N,N'-ビス(1,3-ジメチルブチル)エチレンジアミンが含まれるがそれに限定されない。式Vの界面活性剤の例には、酒石酸ジイソペンチルが含まれるがそれに限定されない。式VIの界面活性剤の例には、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライドが含まれるがそれに限定されない。式VIIの界面活性剤の例には、2,4,7,9-テトラメチル-4,7-デカンジオールが含まれるがそれに限定されない。式VIIIの界面活性剤の例には、ジエチレントリアミンとn-ブチルグリシジルエーテルの付加物(アダクト)が含まれるがそれに限定されない。式IXa、IXb又はIXcの界面活性剤は、第一、第二又は第三アルキルアミンである。式XIaの界面活性剤の例には、アクチルアミンが含まれるがそれに限定されない。式Xa、Xb、Xc又はXdの界面活性剤は、アルキルアミンエトキシレートである。

20

30

【0036】

処理溶液は、任意選択で分散剤を含有することができる。処理溶液に加えられる分散剤の量は、約10 ~ 約10,000ppm、好ましくは約10 ~ 約5,000ppm、より好ましくは約10 ~ 約1,000ppmである。本明細書で使用する分散剤という用語は、ダスト、処理残留物、炭化水素類、金属酸化物、顔料又は処理溶液中の他の汚染物質などの粒子の分散を高める化合物を表す。本発明に好適な分散剤は、好ましくは約10 ~ 10,000の数平均分子量を有する。

40

【0037】

分散剤はイオン性又は非イオン性化合物であることができる。イオン性又は非イオン性化合物は、コポリマー、オリゴマー又は界面活性剤を単独で又は組み合わせてさらに含むことができる。本明細書で使用するコポリマーという用語は、2つ以上の高分子化合物から成るポリマー化合物、例えば、ブロックコポリマー、スターコポリマー又はグラフトコポリマーに関するものである。非イオン性コポリマー分散剤の例には、トリブロックEO-PO-EOコポリマー、PLURONIC(登録商標)L121、L123、L31、L81、L101及びP123(BASF社)などの高分子化合物が含まれる。本明細書で使用するオリゴマーという用語は、数個のモノマー単位のみから成るポリマー化合物に関するものである。イオン性オリゴマー分散剤の例には、SMA(登録商標)1440及

50

び2625オリゴマー(Elf Alfochem)が含まれる。

【0038】

あるいはまた、分散剤は界面活性剤を含むことができる。分散剤が界面活性剤を含む場合、界面活性剤は、イオン性(即ち、アニオン性、カチオン性)又は非イオン性であることができる。界面活性剤の更なる例には、シリコーン界面活性剤、ポリ(酸化アルキレン)界面活性剤、及びフルオロケミカル界面活性剤が含まれる。処理溶液で使用するのに好適な非イオン性界面活性剤には、TRITON(登録商標)X-114、X-102、X-45、X-15などのオクチル及びノニルフェノールエトキシレート類、並びにBRIJ(登録商標)56($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{10}OH$)(ICI)、BRIJ(登録商標)58($C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$)(ICI)などのアルコールエトキシレート類が含まれるがそれらに限定されない。なお更なる例示的な界面活性剤には、アルコール(第一及び第二)エトキシレート類、アミンエトキシレート類、グルコシド類、グルカミド類、ポリエチレングリコール類、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体)、又は米国ニュージャージー州、グレンロックのManufacturers Confectioners Publishing社により出版された参考文献McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, North American Edition for the Year 2000で提示されている他の界面活性剤が含まれる。

10

【0039】

処理溶液には、用途に応じて、種々の他の添加剤を任意選択で加えることができる。これらの添加剤には、安定剤、溶解助剤、着色剤、湿潤剤、消泡剤、緩衝剤、及び他の追加の界面活性剤を含めることができるがそれらに限定されない。一般に、別段の断りがない限り、これら添加剤のそれぞれの量は、処理溶液の総質量に基づいて約0.0001~1質量%、より好ましくは0.0001~0.1質量%である。処理溶液に1つ又は複数の追加の界面活性剤が添加される実施態様では、界面活性剤は、本明細書で開示された界面活性剤又は参考文献McCutcheon's Emulsifiers and Detergentsで提示されている界面活性剤のいずれでもよい。

20

【0040】

幾つかの実施態様では、本発明の処理溶液は、非水性フォトレジストとして使用することができる。この点について、処理溶液は、60~90質量%、好ましくは70~90質量%の非水性溶媒；5~40質量%、好ましくは10~20質量%のレジストポリマー；0.5~約2質量%の光活性化化合物；10~10,000ppmの少なくとも1つの式1~Xの界面活性剤；並びに1質量%未満の他の添加剤、例えば、重合防止剤、染料、可塑剤、粘度調節剤などを含むことが好ましい。フォトレジストの粘度は、ポリマー/溶媒の比を変えることにより調整でき、そうしてレジストを様々な膜厚のコーティング用に配合するのを可能にする。フォトレジスト処理溶液中の好適な非水性溶媒の例には、本明細書に記載された溶媒のいずれも含まれる。レジストポリマーの限定的でない例には、ノボラック樹脂又はポリビニルフェノールコポリマーが含まれる。光活性化化合物の限定的でない例には、ジアゾナフトキノン又は光酸発生剤(PAG)が含まれる。

30

【0041】

本発明の処理溶液は、非水性のエッジビード除去剤として使用することもできる。エッジビード除去剤は、パターンングしたフォトレジスト層をベークしてその中のポリマーを架橋させる前に適用してもよく又はリソグラフィーの前に適用してもよい。この実施態様では、処理溶液は、99~100質量%の非水性溶媒；10~10,000ppmの少なくとも1つの式I~Xの界面活性剤；及び1質量%未満の他の添加剤を含むことが好ましい。エッジビード除去剤処理溶液中の好適な非水性溶媒の例には、本明細書に記載された溶媒のいずれも含まれる。幾つかの好ましい実施態様では、溶媒は、PGMEA、乳酸エチル又はアニソールであることができる。

40

【0042】

本発明の処理溶液は、基材の上面又は底面用の反射防止コーティングとして使用するこ

50

ともできる。この実施態様では、処理溶液は、60～99質量%の非水性溶媒；1～40質量%、好ましくは1～20質量%のポリマー；10～10,000ppmの少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤；及び1質量%未満の他の添加剤、例えば、1つ又は複数の架橋剤、1つ又は複数の界面活性剤、染料化合物などを含むことが好ましい。一般に、処理溶液の固形分含有量は、処理溶液の総質量の約0.5～約40質量%、好ましくは0.5～約20質量%、より好ましくは2～10質量%であることができる。ARC処理溶液中の好適な非水性溶媒の例には、本明細書に記載された溶媒のいずれも含まれる。幾つかの好ましい実施態様では、溶媒は、PGMEA又は乳酸エチルであることができる。ARC処理溶液中の好適なポリマーの例には、米国特許第6,410,209号明細書に開示されているようなアクリレートポリマー又はフェニル含有ポリマー、並びに米国特許第6,268,457号明細書及び同第6,365,765号明細書に開示されているようなスピノンガラス材料、例えば、メチルシロキサン、メチルシルセスキオキサン及びシリケートポリマーが含まれるがそれらに限定されない。

10

【0043】

本発明の処理溶液は、現像工程後に行われるRCAタイプの洗浄のようなウェハ洗浄法で使用することができる。この実施態様では、剥離工程、CMP工程、アッシュ洗浄工程及び/又はエッチング工程の完了後に基材を処理溶液で処理することができる。本発明の1つの実施態様においては、処理溶液は、水性溶媒又は水中に、アミン及び/又は水酸化アンモニウム、アルキルアンモニウムヒドロキッドなどの塩基と； H_2O_2 などの酸化剤と；任意選択でキレート化剤と；10～10,000ppmの少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤とを含む。キレート化剤の幾つかの限定的でない例は、以下の有機酸並びにその異性体及び塩類である。即ち、(エチレンジニトリロ)四酢酸(EDTA)、ブチレンジアミン四酢酸、クロロヘキサン-1,2-ジアミン四酢酸(CyDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DETPA)、エチレンジアミン四プロピオン酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、(ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、N,N',N'-エチレンジアミン四メチレンホスホン酸(EDTMP)、クエン酸、酒石酸、フタル酸、グルコン酸、糖酸、カテコール、没食子酸、ピロガロール、没食子酸プロピル及びシステインである。他の実施態様においては、処理溶液は、希HF；10～10,000ppmの少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤；及び水を含む。更なる実施態様では、処理溶液は、硫酸又はHClなどの酸及び H_2O_2 などの酸化剤であって、その比が1：1である酸及び酸化剤と；任意選択でキレート化剤と；10～10,000ppmの少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤と；水性溶媒又は水とを含む。別の実施態様では、処理溶液は、電解イオン化水などの水性溶媒と10～10,000ppmの少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤とを含む。さらに別の実施態様では、処理溶液は、UV/オゾンと；10～10,000ppmの少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤と；水とを含む。ウェハ洗浄用途の場合には、処理溶液は、メガソニック洗浄又はスプレー塗布などの通常の洗浄に使用することができる。

20

30

【0044】

本発明の処理溶液は、少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤を水性及び/又は非水性の溶媒並びに任意の追加の添加剤と混合して調製することができる。幾つかの態様においては、この混合は、その中に含まれる成分の溶解に作用する約40～60の温度で行うことができる。得られた処理溶液は、任意選択で濾過して基材を害する可能性のある如何なる未溶解粒子も除去することができる。

40

【0045】

処理溶液は、好ましくは現像工程中に又はその後で基材の表面を処理するのに使用される。好適な基材には、ヒ化ガリウム(「GaAs」)、ケイ素、タンタル、銅、セラミックス、アルミニウム/銅合金、ポリイミド、並びにケイ素含有組成物、例えば、結晶シリコン、ポリシリコン、アモルファスシリコン、エピタキシャルシリコン、二酸化ケイ素(「SiO₂」)、窒化ケイ素、ドーブされた二酸化ケイ素などの材料が含まれるがそれらに限定されない。更なる例示的な基材には、ケイ素、アルミニウム又はポリマー樹脂が含

50

まれる。

【0046】

幾つかの好ましい態様においては、処理溶液は、フォトレジストコーティングを塗布された基材に適用される。次に、このフォトレジストをコーティングした基材を放射線に暴露して、フォトレジストコーティングにパターンを描画する。使用できる放射線源の例には、紫外（UV）光、電子ビーム、X線、レーザー又はイオンビームが含まれる。幾つかの態様では、その中に含まれる如何なる溶媒も除去するため、暴露（露光）工程の前にプリベーク又はソフトベーク工程を行うことができる。このプリベーク又はソフトベーク工程は、例えば、ホットプレート上で90 ~ 150 の温度で以って30 ~ 120秒間行うことができる。

10

【0047】

フォトレジストコーティングがポジ型であるかネガ型であるかに応じて、放射線は、後に適用されるアルカリ性現像液、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム又は他の塩基を含有する処理溶液へのフォトレジストコーティングの溶解度を増大させるか又は低下させる。現像溶液の更なる例には、米国特許第6,455,234号；同第6,268,115号；同第6,238,849号；同第6,127,101号；及び同第6,120,978号各明細書に提示されたものが含まれる。ポジ型フォトレジストコーティングにおいては、放射線からマスクされた領域が現像後に残存する一方で、露光された領域は溶解してなくなる。ネガ型フォトレジストコーティングでは、反対のことが起こる。本発明の処理溶液は、ポジ型又はネガ型のフォトレジストコーティングを有する基材の処理に適している。パターンニングしたフォトレジスト像は、限定されることなく静置、浸漬、スプレー又はパドル現像を含めて、様々な異なる手段により現像することができる。静置法では、例えば、露光した基材表面に現像液を適用し、パターンを現像するのに十分な時間の後、基材表面にリンス液を適用する。現像時間と温度は使用方法によって変わる。

20

【0048】

パターンニングしたフォトレジスト像を現像した後、基材をベークしてフォトレジスト中に含まれるポリマーを硬化させる。ベーク工程は、例えば、70 ~ 150 の温度で30 ~ 120秒間行うことができる。

【0049】

処理溶液は、調製された溶液として基材表面に適用されることが好ましい。しかしながら、別の実施態様では、処理溶液は、基材表面と接触する直前又はその間にリンス液の流れ中で調製することができる。例えば、所定量の1つ又は複数の式I~Xの界面活性剤を、任意選択で他の添加剤を含む水及び/又は非水性溶媒媒体の連続流に注入し、それにより処理溶液を形成することができる。本発明の幾つかの実施態様においては、少なくとも1つの式I~Xの界面活性剤の一部は、処理溶液の適用後に基材に加えることができる。この場合には、処理溶液は、基材を処理している間に複数の工程で形成することができる。本発明のなお他の実施態様では、少なくとも1つの式I~Xの界面活性剤は、カートリッジ又はフィルターなどの表面積の大きな装置の材料（これは他の添加剤を含んでもよくあるいは含まなくともよい）上に堆積させるか、又は界面活性剤でそれを構成することもできる。その後、水及び/又は非水性溶媒の流れがカートリッジ又はフィルターを通過して、それにより処理溶液が形成される。本発明のなお別の実施態様では、処理溶液は接触工程の間に調製される。これについては、少なくとも1つの式I~Xの界面活性剤をスポート又は他の手段により基材の表面に導入する。次いで、水及び/又は非水性溶媒の媒体を基材表面に導入し、基材表面上で少なくとも1つの式I~Xの界面活性剤と混合して、それにより処理溶液を形成する。

30

40

【0050】

本発明の他の実施態様では、少なくとも1つの式I~Xの界面活性剤を含む濃縮組成物を与え、それを水及び/又は非水性溶媒で希釈して処理溶液を提供することができる。本発明の濃縮組成物、即ち、「濃縮物」は、当該濃縮物を所望の濃度とpHに希釈すること

50

が可能である。この濃縮物はまた、製品のより長い保存寿命と、より容易な輸送及び貯蔵も可能とする。

【0051】

処理溶液を基材表面と接触させるのには、種々の手段を用いることができる。接触工程の実際の条件（即ち、温度、時間など）は、広い範囲にわたって変わることがあり、そして一般には様々な因子、例えば、基材表面の残留物の性質と量、及び基材表面の疎水性又は親水性など、しかしそれらに限定されない因子に依存している。接触工程は、例えば、基材表面に処理溶液を適用するための流線法のような動的方法、又は例えば、パドルリンス若しくは基材を処理液の入った浴内に浸漬するなどのような静的方法において行うことができる。処理溶液はまた、動的方法、例えば、連続プロセスにおいて基材表面にスプレーすることができるか、又は静的方法において表面にスプレーしそのままそこに残すこともできる。幾つかの好ましい態様においては、接触工程は静的方法で行われる。接触工程の時間又は処理溶液を基材表面に接触させる時間は、数分の1秒から数百秒であることができる。好ましくは、この時間は1～200秒、好ましくは1～150秒、より好ましくは1～40秒であることができる。接触工程のための温度範囲は10～100、より好ましくは10～40であることができる。

【0052】

接触工程が静的であるか動的であるかに関係なく、処理溶液又は濃縮物はまだ湿っている基材表面に適用するのが好ましい。例えば、1つの実施態様では、処理溶液は、フォトレジスト層の現像後にリンス溶液として使用する。この点について、フォトレジストをコーティングした基材を現像溶液で現像する。現像後、処理溶液を、脱イオン水に加えて又はその代わりにリンス液として基材表面に適用する。基材が現像溶液及び/又は脱イオン水でまだ濡れている間に、処理溶液を動的方法又は静的方法で以って、例えば、それを基材の表面へパドルリングすることにより適用することができる。供給している間、例えば、100回転/分（「rpm」）の速度でゆっくりと基材を回転させて、処理溶液を基材表面に分配する。動的方法の場合、処理溶液を基材上へ連続的に供給しながら基材をゆっくり回転させる。パドル法のような静的方法の場合には、基材を短時間、例えば、15秒間静止させたままにする。処理溶液によるリンス工程が完了した後、リンス処理したウェハを、例えば、より高い回転数でスピン乾燥することにより乾燥させる。

【0053】

本発明のなお更なる実施態様では、パターンニングしたフォトレジストをコーティングした基材に関するパターン倒壊の欠陥数を最小限にする、少なくとも1つの式I～Xの界面活性剤を含む処理溶液を選択するための方法が提供される。これについて言うと、この方法は、少なくとも1つの界面活性剤を10～10,000ppm含有する処理溶液の表面張力を求め接触角を測定することを含む。最初に、試料のフォトレジストをコーティングした基材表面に処理溶液を適用する。この処理溶液の表面張力、好ましくは動的表面張力は、本明細書に記載した最大泡圧法に従って測定することができる。次いで、基材表面上の処理溶液の液滴のベースラインと液滴の底部における接線とのなす角度である処理溶液の接触角を測定する。幾つかの好ましい実施態様では、高速カメラを使って、1秒当たり2フレームの速度で液滴が広がるのを2分間撮影し、そして接触角を写真画像により測定することができる。

【0054】

処理溶液についての表面張力と接触角を得た後、表面張力に接触角の測定値のコサインをかけ算して、本明細書において「付着張力値」と称される所定の値を得る。処理溶液の付着張力値がより小さいことは、パターン倒壊の欠陥がより大きく低減することと相関している。30以下、好ましくは25以下、より好ましくは20以下の付着張力値は、処理溶液が、脱イオンしたリンス溶液又は従来技術の文献に記載されている他の界面活性剤を含有する処理溶液と比べて、パターン倒壊の欠陥数を低減するのにより有効な場合があることを示す。付着張力値が許容できる（即ち、30以下である）場合には、処理溶液を生産ロットに使用することができる。式I～Xの界面活性剤の濃度は、各界面活性剤に関し

10

20

30

40

50

て異なる濃度で計算された最小の付着張力値により求められる。幾つかの好ましい態様では、この処理溶液によって、アスペクト比が3.0以上でピッチが1:1.4以上、又は標準化したアスペクト比が少なくとも0.015 1/nmのパターニングし現像したフォトレジストでコーティングした基材について、脱イオン水のリンス液と比べてパターン倒壊の欠陥数が25%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは75%以上減少した。

【0055】

本発明を以下の例を参照してより詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されるものではないと解されるべきである。

【実施例】

【0056】

[例1~5:動的表面張力(DST)]

2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール(例1~3)又は2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール(例4, 5)に由来するアセチレンジオール界面活性剤を含有する5つの処理溶液を、連続攪拌下で0.1質量%の界面活性剤を脱イオン水に添加することにより調製した。

【0057】

各処理溶液に関する動的表面張力(DST)のデータを、Langmuir 1986, 2, 428-432頁に記載されている最大泡圧法によって得た。データは、米国ノースカロライナ州、シャーロットのKruss社製Kruss BP3泡圧張力計を用いて0.1気泡/秒(b/s)~20b/sの気泡速度において得た。各例に関するEO及びPOの分子単位と動的表面張力のデータを表1に与える。

【0058】

動的表面張力のデータは、ほぼ平衡(0.1b/s)から比較的高い表面生成速度(20b/s)までの条件における界面活性剤の性能について情報を与える。半導体又はIC加工処理のような用途の場合には、高い気泡速度によって、より速い基材回転速度又は現像後のリンス処理における動的な供給に対応することができる。動的表面張力は、高い気泡速度で水の動的表面張力(即ち、20b/sで70~72ダイン/cm)よりも低くすることにより、特に、フォトレジストをコーティングした基材の濡れを良好にし、欠陥数を減少させ、そしてパターン倒壊を防ぐことが望ましい。表1に示すように、全ての処理溶液が高い気泡速度において水の動的表面張力よりも低い動的表面張力を示した。このことは、本発明の処理溶液が水の表面張力を低下させるのに有効であることを示している。

【0059】

【表1】

表1:動的表面張力

例	モルEO (m+n)	モルPO (p+q)	DST (ダイン/cm) 0.1b/s	DST (ダイン/cm) 1b/s	DST (ダイン/cm) 6b/s	DST (ダイン/cm) 15b/s	DST (ダイン/cm) 20b/s
1	5	2	34.0	35.3	37.6	41.5	44.3
2	5	0	35.1	35.2	38.1	42.0	44.4
3	0	0	32.1	33.1	34.2	36.1	40.3
4	0	0	34.1	43.6	58.1	68.3	69.8
5	4	0	26.8	26.8	31.5	35.9	39.1

【0060】

[例5~7:発泡特性]

2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール(例5及び6)又は2

10

20

30

40

50

、5、8、11-テトラメチル-6-ドデシン-5、8-ジオール(例7)に由来するアセチレンジオール界面活性剤を含有する3つの処理溶液を、連続攪拌下で0.1質量%の各界面活性剤を脱イオン水に添加することにより調製した。

【0061】

発泡は、リンス溶液における界面活性剤の望ましくない副作用である。例5~7の発泡特性は、ASTM D 1173-53のロスマイルス試験法に基づいた手順によって試験した。得られた結果を表2に与える。この試験では、室温で200mlの量の各処理溶液を高い位置の泡ピペットから50mlの同じ溶液を入れた泡受け器に加えた。ロスマイルス法は、液体を同じ液体の入った円筒状容器へ注ぎ込む作用をシミュレーションする。得られた結果を表2に与える。添加完了時に泡高さを測定し(「初期泡高さ」)、そして泡が消失するのに要する時間を記録する(「泡がなくなる時間」)。幾つかの用途においては、泡は、それによって基材の表面を十分に被覆できないことによる欠陥が生じる可能性があるので望ましくない場合がある。表2に示すように、泡がなくなる時間はおよそ1分以下である。

10

【0062】

さらに、例5の処理溶液を、ロスマイルス試験によって0.1質量%のフルオロ界面活性剤(パーフルオロアルキルエトキシレート)を含有する処理溶液及びイオン性界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム)を含有する処理溶液と比較した。この比較の結果を表3に与える。表3に示すように、フルオロ界面活性剤を含有する溶液とイオン性界面活性剤を含有する溶液は、5又は10分の時間をおいてもなおかなりの泡を示した。半導体処理加工の用途では、泡が相当に存在することは望ましくなく、プロセス上の欠陥の増加に通じかねない。

20

【0063】

【表2】

表2：発泡特性

例	モルE0 (m+n)	モルP0 (p+q)	初期泡高さ (cm)	泡がなくなる時間 (秒)
5	5	2	0.6	6
6	0	0	2.0	3
7	4	0	2.5	60

30

【0064】

【表 3】

表 3：他の界面活性剤を含有する溶液との発泡特性の比較

リンス組成物	初期泡高さ (cm)	6秒での泡高さ (cm)	5分での泡高さ (cm)	5分での泡高さ (cm)
例 5	0.6	0	0	0
フルオロ界面活性剤 (0.1質量%) ⁽¹⁾	14.5	14.5	データなし	13.5
イオン性界面活性剤 (0.25質量%) ⁽²⁾	22.0	22.0	20.0	データなし

(1) デュポンのZONYL(登録商標)の市販文献より得た情報

(2) Weil, J.K. らの“Synthetic Detergents from Animal Fats: the Sulfonation of Tallow Alcohols”, J. Am. Oil Chem. Soc. 31, 444-47頁(1954)より得た情報

10

【0065】

[例 8 ~ 9 : 接触角データ]

2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール (例 8 a 及び 8 b) 又は 2, 5, 8, 11 - テトラメチル - 6 - ドデシン - 5, 8 - ジオール (例 9 a 及び 9 b) に由来する界面活性剤を種々の量含有する処理溶液と、比較としての脱イオン水 (比較例 1) の湿潤特性を、セシルドロップ法により、米国ノースカロライナ州、シャーロットの Kruss USA により供給されている G10 / DSA10 Kruss 液滴形状分析計上で測定した。この方法では、フォトレジストをコーティングした基材表面の局所領域の湿潤特性を、水性現像溶液の液滴のベースラインと液滴底部における接線との接触角を測定することにより評価する。高速カメラにより 1 秒当たり 2 フレームの速度で液滴が広がるのを 2 分間撮影し、そして接触角を測定した。

20

【0066】

2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオールと 2, 5, 8, 11 - テトラメチル - 6 - ドデシン - 5, 8 - ジオールに基づいた界面活性剤の処理溶液を以下のようにして調製した。メスフラスコに種々の量の界面活性剤と脱イオン水を入れ、室温で 100 ml のレベルにした。界面活性剤が溶解して処理溶液が形成するまで混合液を攪拌した。例 8 a、8 b、9 a 及び 9 b の処理溶液中の界面活性剤の量を表 4 に与える。

30

【0067】

米国カリフォルニア州、サンノゼの Wafernet 社により供給されているシリコンウェハに、大阪の住友化学工業株式会社により供給されている AX 4318 フォトレジストコーティングをスピンコーティング法を用いて 3200 rpm の回転速度でコーティングした。フォトレジスト表面の処理溶液の接触角を測定した。表 4 は、秒で表される様々な滴下時間での処理溶液及び脱イオン水 (比較例 1) に関する接触角の値を与える。

【0068】

一般に、約 20° 以下の接触角は基材表面の完全な濡れを示す。表 4 に示すように、本発明の処理溶液で処理したフォトレジストをコーティングした基材上の TMAH 現像液の接触角は、脱イオン水で処理したフォトレジストの接触角よりも小さい。さらに、処理溶液中の界面活性剤の量が多くなると、界面活性剤の吸着が多くなり、濡れが改善されることになる。

40

【0069】

【表 4】

表 4

例	界面活性剤量	接触角 (0秒)	接触角 (5秒)	接触角 (10秒)	接触角 (30秒)
比較例 1 - 脱イオン水	—	61.8	61.7	61.5	61.1
例 8 a	125ppm	47.3	46.9	46.5	45.4
例 8 b	600ppm	47.3	42.6	40.6	36.4
例 9 a	100ppm	50.0	46.8	45.0	41.6
例 9 b	350ppm	40.0	29.4	25.3	17.2

10

【0070】

[例 10：脱イオン水によるリンスと処理溶液によるリンス後の現像後欠陥数の対比]

基材を脱イオン水のリンス液（比較例 2）と本発明の処理溶液を含有するリンス液（例 10）で処理した後、基材上の現像後欠陥数を比較した。この処理溶液は、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールに由来する界面活性剤を 50 ppm、そして Elf A l f o c h e m により供給されているオリゴマー分散剤 SMA（登録商標）1440 を 170 ppm 含有していた。基材は以下のように処理した。即ち、フォトレジストをコーティングした基材を 365 nm の光で露光し、およそ 110 の温度に約 1 分間加熱し、次いで希釈 TMAH 溶液で現像してパターニングしたフォトレジストを形成した。TMAH 溶液は、基材上に 0.21 N の TMAH 溶液を 100 秒間動的に供給することにより適用した。

20

【0071】

比較例 2 では、現像液用ノズルを閉じる 15 秒前に脱イオン水を含むリンス液でリンスを開始し 7 分間続けた。米国カリフォルニア州、サンノゼの K L A - T e n c o r 社により供給されている T e r e S t a r（登録商標）K L A - T e n c o r 欠陥検査器を用いて基材の欠陥について検査し、そして欠陥を分類して数を数えた。検査結果を表 5 に与える。

30

【0072】

同じ現像液とプロセス条件を用いて比較例 2 と同様に基材を処理した。しかしながら、100 秒の現像後、アセチレンジオール界面活性剤を含む処理溶液（例 10）を用いて、パターニングしたフォトレジストをコーティングした基材をリンスした。現像液と重なり合う時間は比較例 2 と同じであった。処理溶液で 120 秒リンスした後、さらに 7 分間脱イオン水を用いてリンスした。T e r e S t a r（登録商標）K L A - T e n c o r 欠陥検査器を用いて基材の欠陥について検査し、そして欠陥を分類して数を数えた。検査結果を表 6 に与える。

40

【0073】

表 6 に示すように、本発明の処理溶液は、パターニングしたフォトレジスト表面からフォトレジスト残留物を完全に除去することができた。対照的に、表 5 は、脱イオン水でリンスした後、残留フォトレジストと他の供給源に由来する欠陥が多くあったことを示している。したがって、本発明の処理溶液で基材をリンスすることにより、現像後の欠陥数が効果的になくなり、プロセス収率が向上した。

【0074】

【表 5】

表5：脱イオン水でリンス後の現像後欠陥

欠陥のタイプ	小	中	大	特大	合計
パターンの欠陥	0	55	35	1	91
ピンホール／ドット	0	148	2	0	150
合計	0	203	37	1	241

10

【0075】

【表 6】

表6：処理溶液でリンス後の現像後欠陥

欠陥のタイプ	小	中	大	特大	合計
パターンの欠陥	0	0	0	0	0
ピンホール／ドット	0	0	0	0	0
合計	0	0	0	0	0

20

【0076】

[例11：処理溶液とフルオロ界面活性剤含有溶液の平衡表面張力及び動的表面張力の比較]

平衡表面張力（EST）及び動的表面張力（DST）を比較するために、2，5，8，11-テトラメチル-6-ドデシン-5，8-ジオールに由来する界面活性剤を0.1質量%含有する処理溶液と、米国ミズーリ州、セントルイスの3Mにより供給されているフルオロ界面活性剤、カリウムパーフルオロオクタンカルボキシレートを0.1質量%含有する処理溶液を調製した。両溶液に関するESTは、米国ノースカロライナ州、シャーロットのKrus社製Krus BP3泡圧張力計によりウィルヘルミープレート法を用いて測定した。各処理溶液のDSTは、例1～5で使用した最大泡圧法により測定した。EST及びDST試験の結果を表7に与える。

30

【0077】

表7について言うと、フルオロ界面活性剤は、本発明の処理溶液と比べてより低いESTを示し、非常に悪いDSTは、フルオロ界面活性剤が動的表面張力を低下させる能力に乏しいことを示している。半導体の製造で用いられる動的リンスプロセスのような高い表面生成速度を必要とする用途に関して、本発明の処理溶液は、そのより低いDST値のためにフルオロ界面活性剤を含有する溶液よりも適している。

【0078】

【表 7】

40

表7

リンス組成物(0.1質量%)	EST(ダイン/cm)	DST(ダイン/cm)
例11	25.8	28.4
フルオロ界面活性剤	21.2	72.4

【0079】

[例12～18：本発明の処理溶液の付着張力値の測定]

50

式 I ~ V I I I を有する界面活性剤を含有する 7 つの処理溶液を、連続攪拌下で 1 質量 % 未満の界面活性剤を脱イオン水に添加することにより調製した。各処理溶液中の界面活性剤の濃度は表 8 に与えられ、各界面活性剤に関して様々な濃度で計算された最小付着張力値により決定される。例 1 2 は、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール (式 I I I) を含有していた。例 1 3 は、A l d r i c h により供給されている 2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノール (式 I V a) を含有していた。例 1 4 は、N, N' - ビス (1, 3 - ジメチルブチル) エチレンジアミン (式 V) を含有していた。例 1 5 は、酒石酸ジイソペンチル (式 I I I) を含有していた。例 1 6 は、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド (式 I V a) を含有していた。例 1 7 は、2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 4, 7 - デカンジオール (式 V) を含有していた。例 1 8 は、2, 5, 8, 1 1 - テトラメチル - 6 - ドデシン - 5, 8 - ジオールに由来する界面活性剤 (式 I I) を含有していた。例 1 9、2 0 及び 2 1 はそれぞれ、ジエチレントリアミン (x = 2) と n - ブチルグリシジルエーテル (式 V I I I) の、それぞれ 1 : 3 付加物 (濃度 0 . 0 5 w t %)、1 : 5 付加物 (濃度 0 . 0 1 2 w t %)、1 : 5 付加物 (濃度 0 . 0 3 w t %) を含有していた。

10

【 0 0 8 0 】

各処理溶液に関する動的表面張力 (D S T) のデータは、L a n g m u i r 1 9 8 6 , 2 , 4 2 8 - 4 3 2 頁に記載されている最大泡圧法によって得た。データは、米国ノースカロライナ州、シャーロットの K r u s s 社製 K r u s s B P 3 泡圧張力計を用いて 0 . 1 気泡 / 秒 (b / s) ~ 2 0 b / s の気泡速度において得た。各処理溶液に関する 0 . 1 気泡 / 秒での表面張力値を表 8 に与える。

20

【 0 0 8 1 】

米国カリフォルニア州、サンノゼの W a f e r n e t 社により供給されているシリコンウェハに、東京の東京応化工業株式会社により供給されている 3 0 0 n m 厚さの T O K 6 0 6 3 1 9 3 n m フォトレジストコーティングをコーティングした。フォトレジスト表面の処理溶液の接触角は、セシルドロップ法により、米国ノースカロライナ州、シャーロットの K r u s s U S A により供給されている G 1 0 / D S A 1 0 K r u s s 液滴形状分析計上で測定した。表 8 は、液滴形成後 1 0 秒の時点で測定された各処理溶液に関する接触角を与える。

【 0 0 8 2 】

各処理溶液に関する付着張力値は、表面張力と接触角のコサインとをかけ算して計算した。この計算の結果を表 8 に与える。表 8 に示すように、全処理溶液の付着張力値が 2 5 未満であった。例 1 3、1 4、1 6、1 9、2 0 及び 2 1 それぞれの付着張力値は 2 0 未満であった。このことは、これらの処理溶液がより高い付着張力値を持つ 1 つ又は複数の界面活性剤を有する処理溶液よりもパターン倒壊の欠陥数をより一層低減できるということを示している。

30

【 0 0 8 3 】

【 表 8 】

表 8 : 付着張力値

例	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
濃度(質量%)	0.9	0.12	0.095	0.05	4	0.05	0.045	0.05	0.012	0.03
表面張力(ST) (ダイン/cm)	36.6	41.4	32.0	35.4	41.5	38.4	25.8	38.7	37.9	35.6
接触角(θ)	55.0	70.7	53.1	45.5	62.7	56.1	28.1	59	59.2	59.7
付着張力値	21.0	13.6	19.2	24.8	19.0	21.4	22.8	19.9	19.4	17.9

40

【 0 0 8 4 】

50

[パターン倒壊の低減]

例 12、14 及び 17 の処理溶液を、連続攪拌下でそれぞれ 0.9 質量%の 3,5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、0.095 質量%の N,N' - ビス(1,3 - ジメチルブチル)エチレンジアミン及び 0.05 質量%の 2,4,7,9 - テトラメチル - 4,7 - デカンジオールを脱イオン水に添加することにより調製した。基材は以下のように処理した。即ち、Wafernet 社により供給され、反射防止コーティングをコーティングしたシリコンウェハに TOK 6063 193 nm フォトレジストをコーティングし、ASML PAS 5500 / 1100 スキャナを用いて 193 nm の光に露光し、およそ 115 の温度に約 1 分間加熱し、次いで希釈 TMAH 溶液で現像してパターンニングしたフォトレジストを形成した。TMAH 現像溶液は基材上に 0.26 N の TMAH 溶液を動的に供給することにより適用し、45 秒間静置したままにした。次いで処理溶液を基材表面に動的に供給しながら、ウェハ基材を 500 rpm でゆっくり回転させて溶液を基材表面に分配した。この供給プロセスを 15 秒間続けた。その後、基材を 3,500 rpm で回転させて乾燥した。

10

【 0085 】

比較例では、例 12、14 及び 17 の処理溶液と同じ処理条件下において TMAH 現像溶液でパターンニングしたフォトレジストコーティングを現像した後、脱イオン水のリンス溶液を基材表面に適用した。

【 0086 】

本発明の処理溶液の現像後リンス液及び脱イオン水の現像後リンス液で処理したシリコンウェハを走査型電子顕微鏡によって比較した。図 1 (a) と図 1 (b) は、それぞれ脱イオン水のリンス液と例 14 の処理溶液を利用したリンス液を用いた 1 : 1 ピッチ、80 nm の高密度ラインの断面 SEM 像を示している。図 1 (b) について言えば、脱イオン水に加えて又はその代わりに本発明の処理溶液を現像後リンス溶液として用いると、パターン倒壊の発生率が最小限に抑えられるか又は減少し、ラインの鮮明度が維持される。

20

【 0087 】

各ウェハの表面形状の限界寸法(「CD」)を、日立製作所の CD - SEM 装置を用いウェハ当たり 37 の部位で測定し、そしてパターンの倒壊をトップダウン SEM 像により目視観察した。ウェハは 16.5 mJ / cm² の同じ線量エネルギーで露光した。目視観察の結果を表 9 に与える。

30

【 0088 】

表 9 に示すように、本発明の処理溶液によって、倒壊部位が少なくとも半分まで減少し、アスペクト比が 3 から 3.3 に増加した。したがって、基材を脱イオン水ではなく本発明の処理溶液でリンスすることにより、高アスペクト比の表面形状をパターンニングする際のパターン倒壊が効果的に低減された。

【 0089 】

【 表 9 】

表 9 : パターン倒壊のデータ

リンス溶液	アスペクト比	倒壊に関する部位の割合(%)
脱イオン水	3.0	97
例12	3.3	48
例14	3.2	3
例17	3.1	6

40

【 0090 】

[ライン幅の凹凸の低減]

例 22 の処理溶液を連続攪拌下で 0.05 質量%の N,N' - ビス(1,3 - ジメチル

50

ブチル)エチレンジアミン(式Vの界面活性剤)と0.05質量%の2,6-ジメチル-4-ヘプタノール(式IIIの界面活性剤)を脱イオン水に添加することにより調製し、例23の処理溶液を連続攪拌下でジエチレントリアミン(x=2)とn-ブチルグリシジルエーテル(式VIIの界面活性剤)の0.1質量%1:5付加物を脱イオン水に添加することにより調製した。基材は以下のように処理した。即ち、Wafernet社により供給され、反射防止コーティングを堆積したシリコンウェハにTOK 6063 193 nmフォトレジストをコーティングした。このコーティングしたウェハをASML PAS 5500/1100スキャナを用いて193 nmの光に露光し、およそ115 °Cの温度に約1分間加熱し、次いで希釈TMAH溶液で現像してパターンングしたフォトレジストを形成した。TMAH現像溶液は基材上に0.26NのTMAH溶液を動的に供給することにより適用し、45秒間静置したままにした。脱イオン水で15秒間リンスした後、基材を3,500 rpmで回転させて乾燥した。次いでウェハをより小さい断片に切断し、脱イオン水、例22の処理溶液、例23の処理溶液のいずれかに15秒間浸し、次いで乾燥させた。処理プロセスの前後で、100 nmの1:1高密度ラインを示す断面のSEM写真を撮影した。

【0091】

図2の(a)~(c)は、ウェハの断面のSEM像を示している。図2(a)では、脱イオン水のみで処理した基材のパターンングレジストの表面形状が粗い定常波を示したことが示される。しかしながら、それぞれ図2の(b)及び(c)に示される基材のように、処理溶液22又は23を用いて処理することにより、パターンングレジストの表面形状ははるかに滑らかになり、定常波がなくなる。

【0092】

[例24及び25]

例24及び25の処理溶液を、連続攪拌下でそれぞれ0.12質量%のN,N'-ビス(1,3-ジメチルブチル)エチレンジアミン(式Vの界面活性剤)と5質量%の非水性溶媒エタノール及びメタノールを脱イオン水に添加することにより調製した。追加の処理溶液の例14を、N,N'-ビス(1,3-ジメチルブチル)エチレンジアミン(式Vの界面活性剤)のみを脱イオン水に添加することにより先に記載した通り調製した。

【0093】

基材は以下のように処理した。即ち、酸化ケイ素のウェハに193 nmフォトレジストをコーティングした。このコーティングしたウェハをASML PAS 5500/950スキャナを用いて193 nmの光に露光し、およそ115 °Cの温度に約1分間加熱し、次いで希釈TMAHで現像してパターンングしたフォトレジストを形成した。TMAH現像溶液は基材上に0.26NのTMAH溶液を動的に供給することにより適用し、45秒間静置したままにした。次いで処理溶液を基材表面に動的に供給しながら、ウェハ基材を500 rpmでゆっくり回転させて溶液を基材表面に分配した。次いでウェハを静止させ、処理溶液の下で5秒間パドリングした。その後、基材を3,500 rpmで回転させて乾燥した。

【0094】

トップダウンSEMを用いて、100 nmのライン/スペース、1:1のピッチでLWRの測定値を得た。各処理溶液の結果を表10に与える。表10はまた、パターンングレジストの表面形状の倒壊を引き起こすことなくウェハに適用された最大エネルギー線量、対応する最小CD及び最大アスペクト比を与える。

【0095】

【表 1 0】

表10：平均CD及びLWRの結果

処理溶液	最大エネルギー (mJ/cm^2)	最小CD (nm)	最大アスペクト比	LWR(3σ , nm)
例14	23.25	103.6	2.90	5.5
例24	25.5	92.5	3.24	5.4
例25	24.75	94.3	3.18	4.8

10

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図1】80nmの高密度ライン、1:1のピッチ及び3.75のアスペクト比を有する193nmフォトレジストをコーティングした基材の断面の走査型電子顕微鏡写真(SEM)の像を示し、(a)は脱イオン水のリンス液で処理したものであり、(b)は本発明の処理溶液で処理したものである。

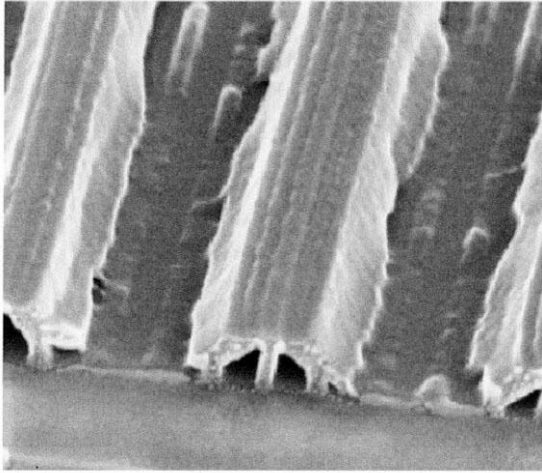
【図2】(a)~(c)は、それぞれ脱イオン水；式Vの界面活性剤と式IIIの界面活性剤を含有する本発明の処理溶液；及び式VIIの界面活性剤を含有する本発明の処理溶液で処理した後の、193nmフォトレジストをコーティングした基材の断面のSEM像を示している。

20

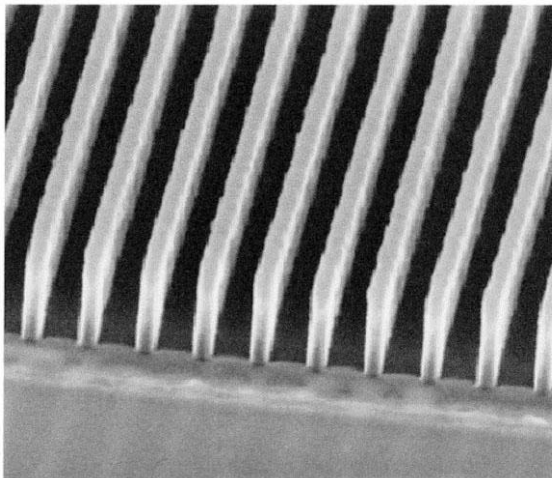
【図1】

図1

(a)



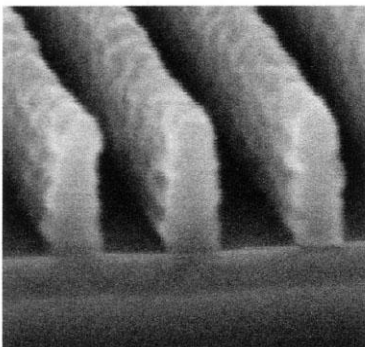
(b)



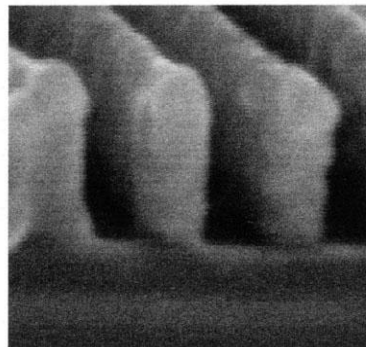
【図2】

図2

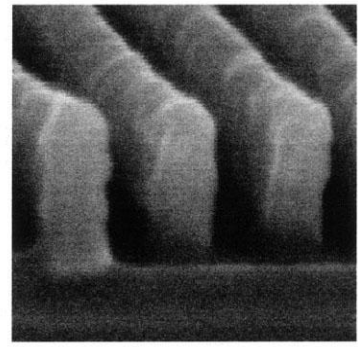
(a)



(b)



(c)



(a) 脱イオン水 (b) 処理溶液22及び (c) 処理溶液23による
処理後の断面のSEM写真

【手続補正書】

【提出日】平成17年6月7日(2005.6.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項12

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項12】

前記接触工程の少なくとも1つの温度が10～100 である、請求項1に記載の方法

。

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ベン ザン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18951, クエイカータウン, グレイ フォックス サークル 1344

(72)発明者 ダニエル ミーガン キング カージ

アメリカ合衆国, カリフォルニア 94117, サンフランシスコ, ベーカー ストリート 1, ナンバー4エー

(72)発明者 ユージーン ジョセフ カーワッキ, ジュニア

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18069, オレフィールド, スノードリフト レーン 5620

(72)発明者 レスリー コックス バーバー

アメリカ合衆国, アリゾナ 85331, ケイブ クリーク, イースト サンダー ホーク ロード 5418

Fターム(参考) 2H096 AA25 EA02 EA06 EA07 GA18 LA16

5F046 LA12

【外国語明細書】

2005292827000001.pdf