

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 10 月 14 日(14.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/116646 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/38 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/002138
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 25 日(25.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-094296 2009 年 4 月 8 日(08.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上原剛(UEHARA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式

会社内 Kyoto (JP). 青山哲平(AOYAMA, Teppei) [JP/JP]; 〒6018105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町 2-2 積水化学工業株式会社内 Kyoto (JP).

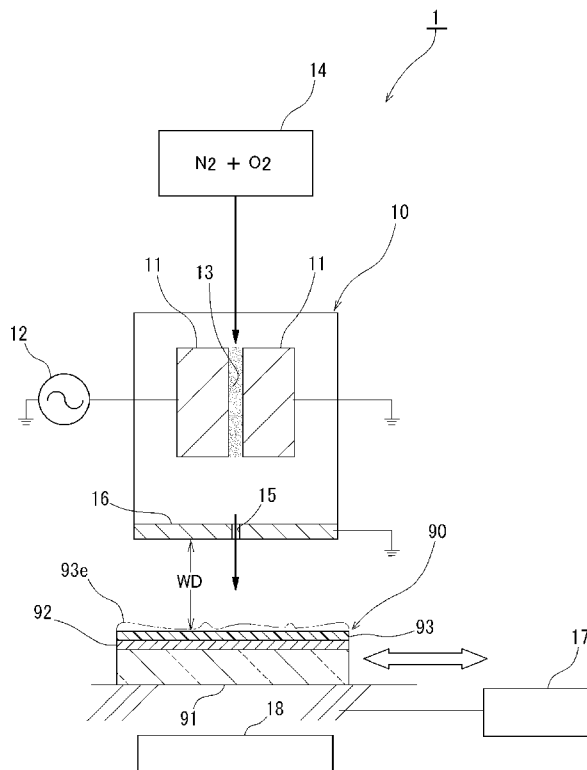
- (74) 代理人: 渡辺昇, 外(WATANABE, Noboru et al.); 〒1020074 東京都千代田区九段南 3 丁目 7 番 7 号、九段南グリーンビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND DEVICE

(54) 発明の名称: レジストパターンの形成方法及びデバイス

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a method for forming a resist pattern, wherein a good resist pattern is obtained by performing light exposure using a resist layer that has a uniform thickness when the resist pattern is formed on a device such as a photoresist. Specifically, a resist layer (93) is formed by applying a photosensitive resist over a substrate (91) (resist application step). Then, a process gas for ashing is brought into contact with the resist layer (93) by being expelled through a discharge space (13) near atmospheric pressure (atmospheric-pressure remote plasma ashing step). After that, the resist layer (93) is partially irradiated with light (light exposure step). Then, a developer liquid (5) is brought into contact with the resist layer (93) (development step).

(57) 要約: フォトリソ等のデバイスにレジストパターンを形成する際、レジスト層の厚さを均一化して露光を行なうことで、良好なレジストパターンを得る。基板 91 に感光性のレジストを塗布してレジスト層 93 を形成する(レジスト塗布工程)。次に、アッシング用処理ガスを、大気圧近傍の放電空間 13 に通して吹出し、レジスト層 93 に接触させる(大気圧リモートプラズマアッシング工程)。次に、レジスト層 93 に部分的に光を照射する(露光工程)。次に、レジスト層 93 に現像液 5 を接触させる(現像工程)。



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：レジストパターンの形成方法及びデバイス

技術分野

- [0001] この発明は、レジストパターンを形成する方法及び該方法にて製造されたデバイスに関し、特に上記デバイスとしてフォトマスクやカラーフィルタを製造するのに適したレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

- [0002] フォトマスクは、集積回路等の電子素子を製造するのに用いられるデバイスである。フォトマスクのパターンが電子素子に転写されるため、パターンの良否が電子素子の品質に大きく関わる。
- [0003] フォトマスクの製造工程の一例を説明する。

十分に洗浄したガラス基板の表面全体にクロム等からなる遮光膜を被膜する（遮光膜形成工程）。この遮光膜上に、スピコートやスリットコートによって感光性のレジストを塗布する（レジスト塗布工程）。レジストは、ポジ型とネガ型に分類できる。塗布したレジストをプリベーク（最初の焼き）した後、所望のパターンに沿って露光する（露光工程）。ポジ型のレジストにおいては、露光部分が分解して可溶性になる。ネガ型のレジストにおいては、露光部分が重合して不溶性になる。露光後、場合によっては再度ベークする。その後、現像液をレジストに接触させ、パターンを現像する（現像工程）。ポジ型のレジストの場合、露光部分を溶かす現像液を用いる。ネガ型のレジストの場合、露光部分以外のレジストを溶かす現像液を用いる。これにより、ポジ型のレジストは露光部分が除去され、ネガ型のレジストは露光部分が残る。現像後、リンス液で洗浄し、水分を十分に除去したうえで、ポストベーク（最終の焼き）を行なう。ここまでの工程は、フォトリソグラフィ法と呼ばれる。その後、レジストが被さっていない部分の遮光膜をエッチングする（エッチング工程）。そして、残った遮光膜を覆っているレジストを有機溶媒に溶かす等して除去する（レジスト除去工程）。

上記のフォトリソグラフィ法は、液晶ディスプレイのカラーフィルタの製造にも適用されている。

[0004] 品質の優れたフォトマスクやカラーフィルタ等のデバイスを作製するためには、レジストの露光部分と非露光部分を明確にして、設計通りのレジストパターンを形成する必要がある。そのため、露光工程と現像工程が特に重要視されている。

[0005] 露光工程は、電子ビームをレジストに照射してパターンを直接的に描画する方式や、レジストの上側にパターンマスクを配置し、このパターンマスクの上側から紫外線を照射して露光する方式が採用されている。

[0006] 現像工程は、一般に、ディップ（dip）、シャワー（shower）、パドル（paddle）の3つの現像方式の何れかによって行なわれている。

ディップ現像は、被現像基板を現像液の中に浸漬して揺動させる現像方式である。量産初期の手作業による現像作業に適用されることが多い。多数枚の被現像基板をまとめて専用の懸架器具に取り付けて行うのが一般的である。この方法では、液交換が容易でないため、現像液の劣化や現像液中への混入異物の増加などの問題が起きやすい。また、被現像基板を現像液中で揺動させるのは、現像の進行を促進させるためであるが、シャワー現像と比べると、被現像基板表面での現象液の流れが悪い。

[0007] シャワー現像は、現像液を噴出口からシャワー状に常時吹出しながら、被現像基板をローラーコンベアに載せて現像液のシャワーを横切るように移動させる現像方式である。自動化された流れ作業を行う装置において最も一般的な方法である。次々と新しい現像液が加速度をつけて被現像基板の表面のレジストと接触する。このため、現像速度が、3つの現像方式のうち最も速い。また、吹き付け後の現像液を回収して濾過装置に通して循環再利用することで、被現像基板1枚当たりの現像液の消費量を少なくできる。しかし、現像液のシャワーが不均一になりやすく、現像ムラが起きやすい。シャワーの噴出口の配置や動き（首振り式等）により被現像基板表面への現像液の当たり具合が偏らないようにする工夫がなされているが、現像ムラはなかなか

解消できていない。

[0008] パドル現像は、被現像基板の表面に現像液の膜を形成し、現像する方法である。現像液の膜は、被現像基板の表面に現像液をスリット状の開口部から滴下したり、噴霧器で霧状に吹き付けたりして形成する。パドル現像は、現像の均一性の点では3つの現像方式の中で最も優れており、シャワー現像における現像ムラに対処するには有効である。一方、現像期間中、現像液が被現像基板の表面の同じ位置に留まる。したがって、レジストと現像液との接触は静的であり、ほとんど化学的反応力のみで現像される。このため、現像速度が他の現像方式よりも遅い。また、現像液が被現像基板上に静止しているため、使用済みの現像液は、劣化して現像力が低下している。不純物の混入量も多い。したがって、現像液を循環再利用するのは困難であり、常に新しい現像液を使う必要がある。このため、被現像基板1枚当たりの現像液の消費量が他の現像方式よりも多い。特にレジストの表面が凸凹になっていると、現像液の膜厚を大きくする必要があり、現像液の消費量が益々増加する。

[0009] 特許文献1には、大気圧近傍下で酸素を含むガスをプラズマ化し、フォトリソレジストをアッシングすることが記載されている。

特許文献2には、フッ化物を含むガスを大気圧放電させ、レジストをアッシングすることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2003-163207号公報

特許文献2：特許第2768760号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] レジスト塗布工程において、レジストを均一の厚さになるように塗布するのは困難である。

レジスト塗布工程をスピコートにて行なった場合、基板の外周部のレジスト厚さが基板の内側部のレジスト厚さに比べて大きくなる傾向がある。また、スリットコートにて行なった場合、塗り始めの部分のレジスト厚さが他の部分に比べて大きくなる傾向がある。レジストに厚さのばらつきがあると、露光工程の際、レジストの露光されるべき領域内における光吸収量が場所によって異なり、感光による変質度合いに違いが生じる。結果として、パターンの鮮明度が低下する。レジストの膜厚を均一にするために、レジストの粘度、温度、室内の湿度、スピン（塗布）速度などのコーティング条件を実験的に最適化することが行われている。しかし、実験による最適化は煩雑であり、しかも十分な均一性を得るまでには至っていない。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するために、本発明に係るレジストパターンの形成方法は、デバイスの基板に感光性のレジストを塗布してレジスト層を形成するレジスト塗布工程と、

アッシング用処理ガスを、大気圧近傍の放電空間に通して吹出し、前記レジスト層に接触させる大気圧リモートプラズマアッシング工程と、

前記レジスト層に部分的に光を照射する露光工程と、

前記レジスト層に現像液を接触させる現像工程と、

を順次実行することを特徴とする。

大気圧リモートプラズマアッシング工程では、レジスト層の表層部分を軽くアッシング（ライトアッシング）する。アッシングの時間や処理ガス条件などを調節することで、レジスト層の表層より下側の層部分は残置されるようにする。リモートプラズマアッシングにおいては、被処理体の盛り上がっている部分のほうが凹んでいる部分よりも、より活性のアッシングガスと接触しやすく、アッシング速度が大きい。これによって、レジスト層の厚さを均一化でき、レジスト層の表面を平坦化できる。したがって、その後の露光工程において、露光すべきレジスト部分を均一に露光して均一に変質させることができ、該変質されたレジスト部分と変質されていないレジスト部分と

を明瞭に区分けできる。よって、現像工程において、現像液によって除去されるレジスト部分と残るレジスト部分とを明瞭に区分けできる。この結果、所望のレジストパターンを形成でき、良好な品質の製品を作製できる。

- [0013] 前記アッシング用処理ガスは、窒素ガス、又は窒素と酸素の混合ガスであることが好ましい。アッシング用処理ガスの酸素含有量は、好ましくは0～20体積%であり、より好ましくは0～10体積%であり、一層好ましくは0.01～5体積%である。
- [0014] 大気圧リモートプラズマアッシング工程は、大気圧を含む大気圧近傍下で行なう。大気圧近傍とは、 $1.013 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 50.663 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲を言い、圧力調整の容易化や装置構成の簡便化を考慮すると、 $1.333 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 10.664 \times 10^4 \text{ Pa}$ が好ましく、 $9.331 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 10.397 \times 10^4 \text{ Pa}$ がより好ましい。
- [0015] なお、真空プラズマによってレジストをライトアッシングすることは困難である。プリベーク状態のレジストを真空装置に入れ、真空引きすると、レジスト中の溶剤が揮発し、レジストの組成が変質してしまうからである。
- レジストが感光性であるため、紫外線アッシャーにてライトアッシングすることもできない。紫外線アッシャーとは、オゾン等のガスを導入したアッシング室内で、紫外線の照射下でガスとレジストの化学反応を使ってレジストを剥離する光励起アッシング装置である。
- [0016] 大気圧プラズマアッシングであっても、被処理基板を大気圧近傍の放電空間の内部に配置して、プラズマを被処理基板にダイレクトに照射する大気圧ダイレクトプラズマアッシングの場合、プラズマ光が感光性レジストに照射されるため、採用困難である。また、被処理基板に金属膜が被膜されていると、該金属膜に放電が落ち、被処理基板がダメージを受けるおそれがある。
- [0017] これに対して、大気圧リモートプラズマアッシングは、被処理基板を大気圧近傍の放電空間から離して配置し、放電空間でプラズマ化した処理ガスを被処理基板へ向けて吹き出すものである。そのため、放電空間と処理ガスの吹出し口との位置関係を調節したり、放電空間と吹出し口との間又は吹出し

口と被処理基板との間に遮光部材を設けたりすることで、放電空間で発生するプラズマ光が被処理基板に当たるのを容易に回避でき、プラズマ光によるレジストの変質を防止できる。また、被処理基板に金属膜が被膜されていても、電極と被処理基板との距離を調節したり、電氣的に接地された導電体からなる電界遮蔽部材を電極と被処理基板との間に介在させたりすることで、被処理基板がダメージを受けるのを容易に防止できる。

[0018] 前記露光工程の後、かつ前記現像工程の前に、親液化用処理ガスを、大気圧近傍の第2の放電空間に通して吹出し、前記レジスト層に接触させる大気圧リモートプラズマ親液化工程を行なうことが好ましい。大気圧リモートプラズマ親液化工程は、大気圧を含む大気圧近傍下で行なう。

これによって、レジスト層の表面を親液化でき、濡れ性を向上できる。したがって、その後の現像工程において、現像液をレジスト層の表面に均一に被膜でき、現像を均一に行なうことができる。濡れ性が良いため、シャワー現像においても現像の均一性を十分に確保できる。ディップ現像において被現像基板表面での現象液の流れが多少悪くても現像の均一性を十分に確保できる。よって、良好なレジストパターンを形成でき、良好な品質の製品を作製できる。また、濡れ性が良いため、現像液の消費量を低減できる。特に、パドル現像において、レジスト層の表面が凸凹になっていても、現像液の膜厚をあまり大きくする必要がなく、現像液の消費量を確実に低減できる。

[0019] 前記親液化用処理ガスは、窒素ガス、又は窒素と酸素の混合ガスであることが好ましい。親液化用処理ガスの酸素含有量は、好ましくは0～20体積%であり、より好ましくは0～5体積%であり、一層好ましくは0.01～1体積%である。

[0020] なお、親液化（表面濡れ性付与、表面エネルギーの向上）処理方法として、酸素（空気）雰囲気での紫外線照射処理やコロナ処理がよく知られている。しかし、レジストが感光性であるため紫外線照射処理を適用することはできない。また、コロナ処理においては、被処理基板に金属膜が被膜されると、金属膜に局所的なアーク放電が落ち、被処理基板を損傷するおそれがある。

ある。

真空下で酸素プラズマに曝すことで濡れ性を付与することも考えられるが、被処理基板を真空装置に入れ、プラズマ処理後、取り出して次工程に進めるのは、工程が増え、設備コストの増大及び処理時間の増大を招く。

[0021] 大気圧プラズマ親液化処理であっても、被処理基板を大気圧近傍の放電空間の内部に配置して、プラズマを被処理基板にダイレクトに照射する大気圧ダイレクトプラズマ親液化処理の場合、プラズマ光が感光性レジストに照射されるため、採用困難である。また、被処理基板に金属膜が被膜されていると、該金属膜に放電が落ち、被処理基板がダメージを受けるおそれがある。

[0022] これに対して、大気圧リモートプラズマ親液化処理は、被処理基板を大気圧近傍の放電空間から離して配置し、放電空間でプラズマ化した処理ガスを被処理基板へ向けて吹き出すものである。そのため、放電空間と処理ガスの吹出し口との位置関係を調節したり、放電空間と吹出し口との間又は吹出し口と被処理基板との間に遮光部材を設けたりすることで、放電空間で発生するプラズマ光が被処理基板に当たるのを容易に回避でき、プラズマ光によるレジストの変質を防止できる。また、被処理基板に金属膜が被膜されていても、電極と被処理基板との距離を調節したり、電氣的に接地された導電体からなる電界遮蔽部材を電極と被処理基板との間に介在させたりすることで、被処理基板がダメージを受けるのを容易に防止できる。

[0023] 本発明に係るデバイスは、上記のレジストパターンの形成方法により製造したことを特徴とする。デバイスとして、例えばフォトレジストや、カラーフィルタが挙げられる。本発明に係るレジストパターンの形成方法をフォトレジストの製造に適用することで、良好な転写パターンを有するフォトレジストを得ることができる。このフォトレジストを用いることで、優れた品質の電子素子製品を製造できる。発明に係るレジストパターンの形成方法をカラーフィルタの製造に適用することで、良好なマトリックスパターンを有し、ひいては良好なRGBパターンを有するカラーフィルタを得ることができる。

発明の効果

- [0024] 本発明によれば、レジスト層の厚さの均一度及びレジスト層の表面の平坦度を高めたうえで、露光及び現像を行なうことができる。これによって、良品質のレジストパターンを形成できる。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]本発明の一実施形態に係るフォトマスク（デバイス）の製造工程を示し、レジスト塗布工程ないしはプリベーク工程後、大気圧リモートプラズマアッシング工程前のフォトマスクブランクの断面図である。
- [図2]上記フォトマスクの製造工程における、大気圧リモートプラズマアッシング工程を解説的に示す正面断面図である。
- [図3]上記フォトマスクの製造工程における、露光工程を解説的に示す正面断面図である。
- [図4]上記フォトマスクの製造工程における、大気圧リモートプラズマ親液化工程を解説的に示す正面断面図である。
- [図5]上記フォトマスクの製造工程における、現像工程を解説的に示す正面断面図である。
- [図6]上記フォトマスクの製造工程における、遮光膜エッチング工程を解説的に示す正面断面図である。
- [図7]上記フォトマスクの断面図である。

発明を実施するための形態

- [0026] 以下、本発明の一実施形態を説明する。

図7に示すように、この実施形態において製造対象とするデバイスは、フォトマスク9である。フォトマスク9は、ガラス基板91を有している。ガラス基板91の表面に遮光膜92が被膜されている。遮光膜92に所定のパターン92aが形成されている。

- [0027] フォトマスク9の製造方法を説明する。

[洗浄工程]

まず、ガラス基板91の表面を洗浄し、基板91の表面の有機物や脂質を

落す。これにより、遮光膜 9 2 やレジスト 9 3 の付着性を確保できる。

[0028] [遮光膜形成工程]

次に、図 1 に示すように、ガラス基板 9 1 の全面に遮光膜 9 2 を被膜し、フォトマスクブランク 9 0 を形成する。遮光膜 9 2 の成分は、例えばクロム等の金属である。被膜方法としては、例えばスパッタリングを適用する。

[0029] [レジスト塗布工程]

次に、遮光膜 9 2 上に液状の感光性樹脂からなるレジストを塗布し、レジスト層 9 3 を形成する。この実施形態では、ポジ型のレジストを用いているが、ネガ型のレジストを用いてもよい。レジスト層 9 3 の厚さは、数 μm ~ 100 μm 程度である。塗布機として、スピコートを用いてもよく、スリットコートを用いてもよい。レジストをスピコートにて塗布すると、フォトマスクブランク 9 0 の外周部のレジストの厚さがフォトマスクブランク 9 0 の内側部のレジストの厚さに比べて大きくなりやすい。スリットコートにて塗布すると、塗り始めの部分のレジストの厚さが他の部分に比べて大きくなりやすい。したがって、図 1 において誇張して示すように、レジスト層 9 3 の表面（上面）が凸凹になりやすい。

[0030] [プリベーク工程]

次に、フォトマスクブランク 9 0 を焼き、レジスト層 9 3 を硬化させる。

[0031] [大気圧リモートプラズマアッシング工程]

次に、図 2 に示すように、フォトマスクブランク 9 0 を大気圧リモートプラズマアッシング装置 1 に導入する。大気圧リモートプラズマアッシング装置 1 は、処理ヘッド 1 0 を有している。処理ヘッド 1 0 内に一對の電極 1 1 , 1 1 が互いに対向して設けられている。各電極 1 1 の対向面には固体誘電体層（図示省略）が形成されている。一方の電極 1 1 が電源 1 2 に接続されている。他方の電極 1 1 が電氣的に接地されている。電源 1 2 からの電圧供給によって、電極 1 1 , 1 1 間の空間が大気圧近傍の放電空間 1 3 になる。電源 1 2 の供給電圧の波形は、パルス波でもよく連続波でもよい。

[0032] アッシング用処理ガス供給源 1 4 が放電空間 1 3 の上流端に連なっている

。供給源 14 のアッシング用処理ガスとして、窒素の純ガス、又は窒素及び酸素の混合ガスが用いられている。処理ガス中の酸素濃度は、好ましくは 0 ～ 20 体積%であり、より好ましくは 0 ～ 10 体積%であり、一層好ましくは 0.01 ～ 5 体積%である。

[0033] このアッシング用処理ガス ($N_2 + O_2$) を、放電空間 13 に導入してプラズマ化する。プラズマ化された処理ガスを、処理ヘッド 10 の底部の吹出し口 15 から吹き出す。処理ヘッド 10 の下方に離してフォトマスクブランク 90 を配置する。このフォトマスクブランク 90 に、上記プラズマ化されたアッシング用処理ガスを吹き付ける。これにより、図 2 の仮想線で示すように、レジスト層 93 の表層部分 93e を軽くアッシングする。アッシングの時間や処理ガス条件などを調節することで、表層部分 93e より下側のレジスト層 93 は残置されるようにする。通常、リモートプラズマ照射では、被処理体の盛り上がっている部分が、該被処理体の凹んでいる部分と比べて、処理ヘッド 10 により近く、より高活性のアッシングガスと接触し、アッシング速度がより大きい。したがって、レジスト層 93 の表面の凸の部分が、該レジスト層 93 の表面の凹の部分より先にアッシングされて除去される。これより、レジスト層 93 の厚さを均一にでき、レジスト層 93 の表面を平坦化できる。したがって、上記レジスト塗布工程では、塗布の均一性をシビアに要求する必要が無い。

[0034] アッシング用処理ガスの吹き付けと併行して、移動機構 17 によってフォトマスクブランク 90 を左右に往復移動させる。フォトマスクブランク 90 を固定し、処理ヘッド 10 を往復移動させてもよい。往復移動の速度及び回数は、レジストの種類及びアッシングしたい膜厚に応じて適宜設定し、望ましくはレジストを軽くアッシングする程度に設定する。具体的には、移動速度は、好ましくは 0.2 ～ 10 m/min であり、より好ましくは 0.5 ～ 2 m/min である。移動回数は、往方向又は復方向の片道分を 1 回として、好ましくは 5 ～ 50 回程度である。

[0035] 更に、加熱部 18 によってフォトマスクブランク 90 を適度な温度に加熱

することにしてもよい。

[0036] フォトマスクブランク 90 が放電空間 13 の外部に配置されているため、遮光膜 92 がプラズマに晒されてダメージを受けるのを容易に防止できる。また、放電空間 13 と吹出し口 15 の配置関係を調節したり、放電空間 13 と吹出し口 15 との間又は吹出し口 15 とフォトマスクブランク 90 との間に遮光部材（図示せず）を設けたりすることで、放電空間 13 で発生するプラズマ光がフォトマスクブランク 90 に当たるのを容易に回避できる。これにより、レジスト層 93 がプラズマ光によって変質するのを防止できる。

処理ヘッド 10 の底部には電界遮蔽部材 16 を設けることが好ましい。電界遮蔽部材 16 は、金属で構成され、電氣的に接地されている。電界遮蔽部材 16 は、電源 12 に接続された電極 11 からの電界を遮蔽し、ひいては、電極 11 から遮光膜 92 にアーク放電が落ちるのを防止する。これにより、フォトマスクブランク 90 が電界ダメージを受けるのを防止できる。

処理ヘッド 10 とフォトマスクブランク 90 との間の距離 WD は、小さいほど有効であるが、フォトマスクブランク 90 の反りなどがあつた場合でも処理ヘッド 10 が接触しない程度の大きさにする。通常、距離 WD は、 $WD = 0.3 \sim 10 \text{ mm}$ とするのが好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ とするのがより好ましい。

[0037] [露光工程]

次に、図 4 に示すように、電子ビーム照射装置 3 にてフォトマスクブランク 90 に電子ビーム 3a を照射し、かつ電子ビーム 3a の照射点を、所望のパターンを描画するようにフォトマスクブランク 90 に対し相対移動させる。これにより、レジスト層 93 を部分的に露光できる。レジスト層 93 の表面が十分に平坦化されているため、レジスト層 93 のうち露光すべきレジスト部分 93a を均一に露光して均一に変質させることができる。したがって、当該露光により変質されたレジスト部分 93a と、露光されず変質していないレジスト部分 93b とを明瞭に区分けすることができる。

[0038] 電子ビーム 3a でパターンを直接描画するのに代えて、フォトマスクブラ

ンク 90 の上側にパターンマスクを配置し、紫外線をパターンマスク 3 のパターン孔を通してレジスト層 93 に部分的に照射してもよい。紫外線としては、主に、436 nm の g 線、又は 365 nm の i 線を用いる。レジストの種類に応じて何れの紫外線を選択するとよい。紫外線の露光時間は、通常、数秒～30 秒程度である。

[0039] [PEB (Post Exposure Bake) 工程]

露光後のフォトマスクブランク 90 を焼く。この工程は、省略される場合が多い。

[0040] [大気圧リモートプラズマ親液化工程]

次に、図 4 に示すように、フォトマスクブランク 90 を大気圧リモートプラズマ親液化装置 2 に導入する。大気圧リモートプラズマ親液化装置 2 は、処理ヘッド 20 を有している。処理ヘッド 20 内に一對の電極 21, 21 が互いに対向して設けられている。各電極 21 の対向面には固体誘電体層（図示省略）が形成されている。一方の電極 21 が電源 22 に接続されている。他方の電極 21 が電氣的に接地されている。電源 22 からの電圧供給によって、電極 21, 21 間の空間が大気圧近傍の第 2 の放電空間 23 になる。電源 22 の供給電圧の波形は、パルス波でもよく連続波でもよい。

[0041] 親液化用処理ガス供給源 24 が放電空間 23 の上流端に連なっている。供給源 24 の親液化用処理ガスとして、窒素の純ガス、又は窒素及び酸素の混合ガスが用いられている。処理ガス中の酸素濃度は、好ましくは 0～20 体積%であり、より好ましくは 0～5 体積%であり、一層好ましくは 0.01～1 体積%である。

[0042] この処理ガス ($N_2 + O_2$) を、放電空間 23 に導入してプラズマ化する。プラズマ化された処理ガスを、処理ヘッド 20 の底部の吹出し口 25 から吹き出す。処理ヘッド 20 の下方に離してフォトマスクブランク 90 を配置する。このフォトマスクブランク 90 に、上記プラズマ化された処理ガスを吹き付ける。これにより、レジスト層 93 の表面エネルギーが高くなり、レジスト層 93 の表面を親液化して現像液に対する濡れ性を向上できる。

[0043] 処理ガスの吹き付けと併行して、移動機構 27 によってフォトマスクブランク 90 を左右方向に移動させる。フォトマスクブランク 90 を固定し、処理ヘッド 20 を移動させてもよい。移動の速度及び回数は適宜設定できるが、通常、片道方向に 1 回の移動で十分である。

[0044] フォトマスクブランク 90 が放電空間 23 の外部に配置されているため、遮光膜 92 がプラズマに晒されてダメージを受けるのを容易に防止できる。また、放電空間 23 と吹出し口 25 の配置関係を調節したり、放電空間 23 と吹出し口 25 との間又は吹出し口 25 とフォトマスクブランク 90 との間に遮光部材（図示せず）を設けたりすることで、放電空間 23 で発生するプラズマ光がフォトマスクブランク 90 に当たるのを容易に回避できる。これにより、レジスト層 93 がプラズマ光によって変質するのを防止できる。

処理ヘッド 20 の底部には電界遮蔽部材 26 を設けることが好ましい。電界遮蔽部材 26 は、金属で構成され、電氣的に接地されている。電界遮蔽部材 26 は、電源 22 に接続された電極 21 からの電界を遮蔽し、ひいては、電極 21 から遮光膜 92 にアーク放電が落ちるのを防止する。これにより、フォトマスクブランク 90 が電界ダメージを受けるのを防止できる。

[0045] [現像工程]

次に、図 5 に示すように、現像液 5 をフォトマスクブランク 90 に接触させる。前工程の大気圧リモートプラズマ処理によってレジスト層 93 の表面が親水化されているため、現像液 5 をレジスト層 93 の表面に速やかに均一に接触させることができる。これにより、ポジ型レジスト層 93 の光照射された変質部分 93a が現像液 5 に溶けて除去され、光照射されていない非変質部分 93b だけが残る。なお、ネガ型のレジストを用いた場合には、光照射されていない非変質部分が除去され、光照射された変質部分が残る。変質部分 93a と非変質部分 93b とが明瞭に区分けされているため、所望のレジストパターンを得ることができる。

[0046] 現像方式は、ディップ現像でもよく、シャワー現像でもよく、パドル現像でもよい。現像液 5 の塗れ性が良いため、パドル現像では勿論のこと、シャ

ワー現像においても、現像ムラを防止して、十分に均一に現像できる。ディップ現像においてフォトマスクブランク 90 の表面での現象液の流れが多少悪くても現像の均一性を十分に確保できる。更には、露光前の大気圧リモートプラズマアッシング工程によりレジスト層 93 の表面が平坦化されているため、現像液 5 をレジスト層 93 の表面に確実に均一に接触させることができ、現像の均一性をより高めることができる。更には、1 枚のフォトマスクブランク 90 あたりの現像液 5 の消費量を低減できる。特にパドル現像において、レジスト層 93 上に張る現像液 5 の膜の厚さを小さくでき、現像液 5 の消費量を低減できる。なお、レジスト層 93 の表面がたとえ凸凹になっていたとしても、濡れ性が良いため、パドル現像において、現像液 5 の膜厚をあまり大きくする必要がなく、現像液の消費量を確実に低減できる。

[0047] [リンス工程]

現像後、リンス液で洗浄する。リンス液は、純水でもよい。

[0048] [ポストベーク工程]

次に、現像工程及びリンス工程で付着した水分を十分に除去したうえで、最終の焼きを行ない、残ったレジストを十分に硬化させる。

洗浄工程からポストベークまでの工程が、フォトリソグラフィ法と呼ばれている。

[0049] [遮光膜エッチング工程]

次に、図 6 に示すように、レジスト層 93 が被さっていない部分の遮光膜 92 をエッチングする。レジスト層 93 に覆われている部分の遮光膜 92 が残される。

[0050] [レジスト除去工程]

次に、図 7 に示すように、残った遮光膜 92 を覆っているレジスト層 93 を有機溶剤で溶解する等して除去する。これにより、遮光膜 92 が露出する。現像工程において所望のレジストパターンが得られているため、遮光膜 92 についても所望のパターン 92 a を得ることができる。これにより、良好な品質のフォトマスク 9 を形成することができる。

[0051] 本発明は、上記実施形態に限定されず、その要旨の範囲内において種々の態様を採用できる。

例えば、１つの大気圧リモートプラズマ処理装置を、大気圧リモートプラズマアッシング装置１及び大気圧リモートプラズマ親液化装置２として兼用してもよい。

各工程の具体的手順は適宜変更してもよく、洗浄工程、ベーク工程等は適宜省略してもよい。

本発明は、フォトマスクの製造に限られず、カラーフィルタ等の、フォトリソグラフィ法による他のデバイスの製造にも適用できる。

実施例 １

[0052] 実施例を説明する。本発明が、この実施例に限定されないことは言うまでもない。

ガラス基板 ９１の全面にポジ型レジストをスリットコートにて塗布し、更にプリベークした。ガラス基板のサイズは、 $510\text{ mm} \times 610\text{ mm}$ であった。レジスト層 ９３の初期平均厚さは、 500 nm であった。レジストとして、日本ゼオン社製の ZEP 520 を用いた。プリベークの温度は、 150°C とした。

図 2 又は図 4 に示す大気圧リモートプラズマ処理装置 1, 2 と実質的に同じ構造の装置を用い、上記のサンプルに大気圧リモートプラズマ処理を施した。処理ガスとして、窒素

600 L/min と、酸素 0.15 L/min の混合ガスを用いた。電源 12 から電極 11 への投入電力は、 3 kW とした。移動機構 17 による搬送速度は、 1.2 m/min とした。移動回数（処理回数）は、片道移動を 1 回として 20 回とした、処理ヘッド 10 とサンプルとの距離は、 $WD = 1\text{ mm}$ とした。処理温度は室温とし、加熱は行なわなかった。

その後、現像工程、リンス工程、ポストベーク工程を順次行なった。現像工程の現像方式は、ディップ現像とした。現像液として ZED-50N（日本ゼオン社製）を用いた。現像液の浸漬時間は 90 sec とした。リンスエ

程のリンス液として純水を用いた。ポストベークの温度は、150℃とした。

[0053] そして、レジスト層93の厚さを測定し、厚さの減少量（初期平均厚さ－測定厚さ）を評価した。測定は、レジスト層93の表面の搬送方向と直交する幅方向に60mm間隔、搬送方向に65mm間隔で、合計99箇所で行った。また、プリベーク後（大気圧リモートプラズマ処理前）及び大気圧リモートプラズマ処理後におけるレジスト層93の表面の対水接触角を測定した。

[0054] 比較例として、大気圧リモートプラズマ処理を省略したこと以外、実施例1と同一の条件で同一の処理工程を施したサンプルに対し、実施例1と同様にレジスト厚さの減少量評価及び対水接触角の測定を行なった。

[0055] 結果を下記の表1及び表2に示す。

[表1]

膜減り量

	最大値	最小値	平均値	最大－最小	標準偏差
実施例1	399.3nm	319.7nm	374.0nm	79.6nm	20.2
比較例	271.3nm	56.8nm	215.1nm	214.5nm	34.8

[0056] [表2]

対水接触角

	プリベーク後	プラズマ処理後
実施例1	85～90度	20～25度
比較例	85～90度	

[0057] 表 1 から明らかなように、大気圧リモートプラズマ処理を行なうことによって、レジスト層の表面を平坦化できることが確認された。

表 2 から明らかなように、大気圧リモートプラズマ処理を行なうことによって、レジスト層の親水性を大きく向上できた。よって、その後の現像工程において、現像液をレジスト層の表面に速やかに均一に接触させることができ、均一に現像できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明は、例えばフォトマスクの製造に適用可能である。

符号の説明

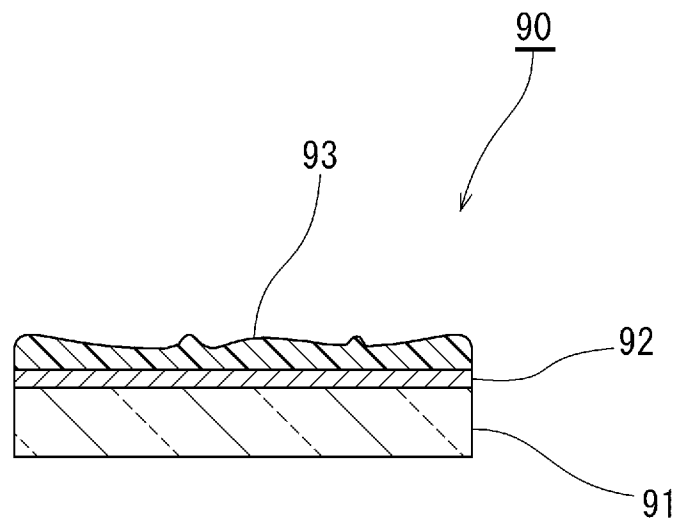
- [0059] 1 大気圧リモートプラズマアッシング装置
- 1 0 処理ヘッド
 - 1 1 電極
 - 1 2 電源
 - 1 3 放電空間
 - 1 4 アッシング用処理ガス供給源
 - 1 5 吹出し口
 - 1 6 電界遮蔽部材
 - 1 7 移動機構
 - 1 8 加熱部
- 2 大気圧リモートプラズマ親液化装置
- 2 0 処理ヘッド
 - 2 1 電極
 - 2 2 電源
 - 2 3 第 2 の放電空間
 - 2 4 親液化用処理ガス供給源
 - 2 5 吹出し口
 - 2 6 電界遮蔽部材
 - 2 7 移動機構

- 3 電子ビーム照射機
- 3 a 電子ビーム
- 5 現像液
- 9 フォトマスク（デバイス）
- 9 0 フォトマスクブランク（被処理物）
- 9 1 ガラス基板
- 9 2 遮光膜
- 9 2 a パターン
- 9 3 レジスト
- 9 3 a 変質部分
- 9 3 b 非変質部分
- 9 3 e アッシング除去部

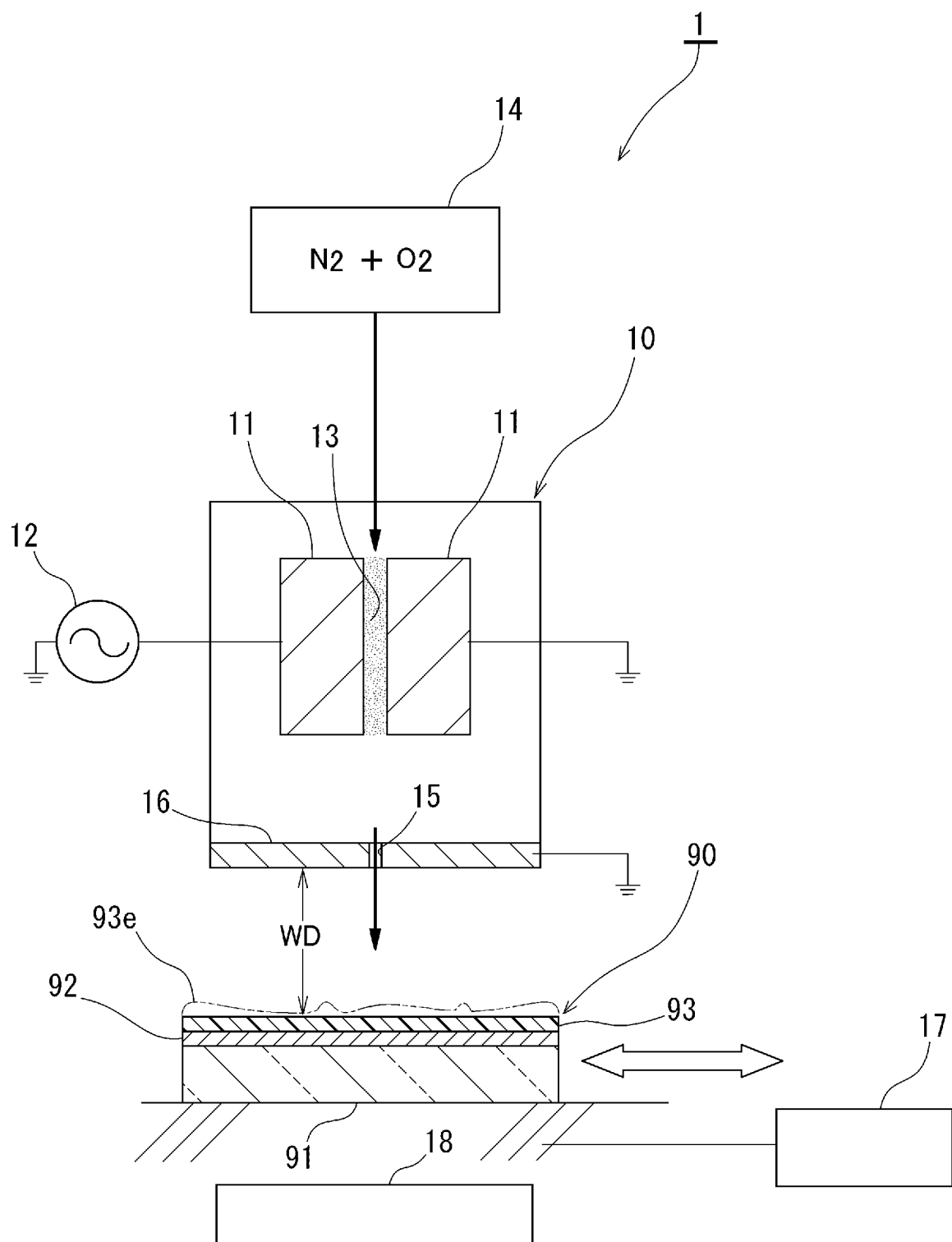
請求の範囲

- [請求項1] デバイスの基板に感光性のレジストを塗布してレジスト層を形成するレジスト塗布工程と、
- アッシング用処理ガスを、大気圧近傍の放電空間に通して吹出し、前記レジスト層に接触させる大気圧リモートプラズマアッシング工程と、
- 前記レジスト層に部分的に光を照射する露光工程と、
- 前記レジスト層に現像液を接触させる現像工程と、
- を順次実行することを特徴とするレジストパターンの形成方法。
- [請求項2] 前記アッシング用処理ガスが、窒素ガス又は窒素と酸素の混合ガスであり、酸素含有量が0～20体積%であることを特徴とする請求項1に記載のレジストパターンの形成方法。
- [請求項3] 前記露光工程の後、かつ前記現像工程の前に、親液化用処理ガスを、大気圧近傍の第2の放電空間に通して吹出し、前記レジスト層に接触させる大気圧リモートプラズマ親液化工程を行なうことを特徴とする請求項1に記載のレジストパターンの形成方法。
- [請求項4] 前記親液化用処理ガスが、窒素ガス又は窒素と酸素の混合ガスであり、酸素含有量が0～20体積%であることを特徴とする請求項3に記載のレジストパターンの形成方法。
- [請求項5] 請求項1～4の何れか1項に記載のレジストパターンの形成方法により製造したことを特徴とするデバイス。

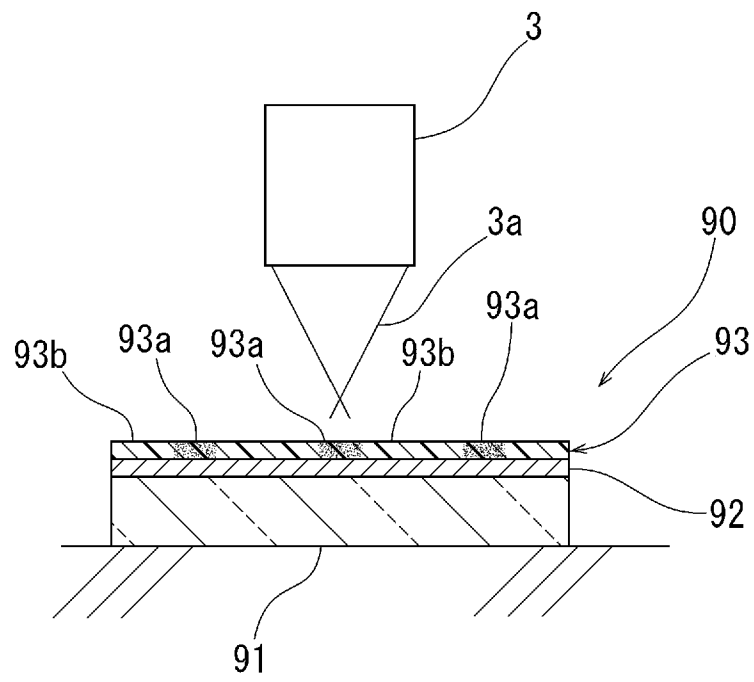
[図1]



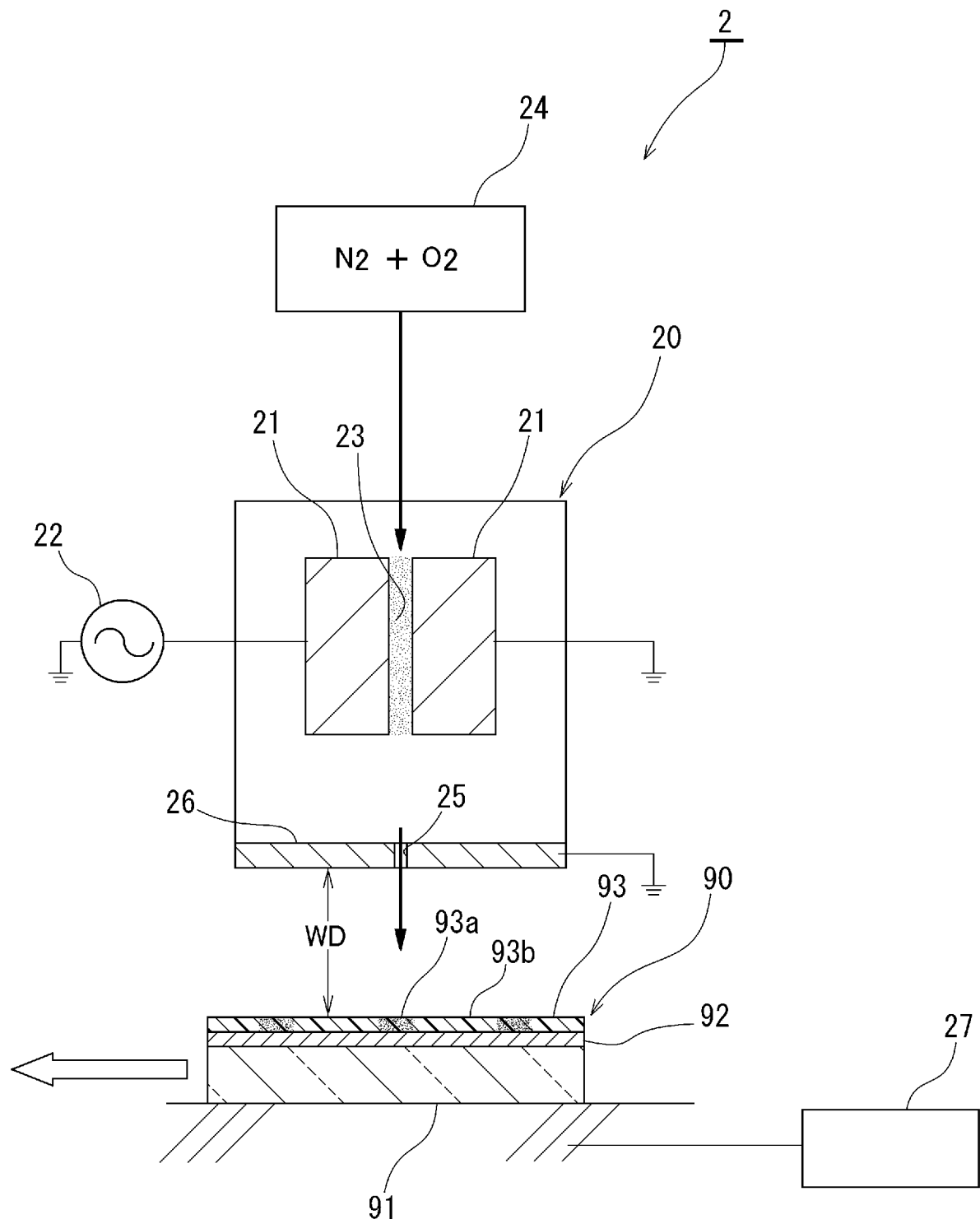
[図2]



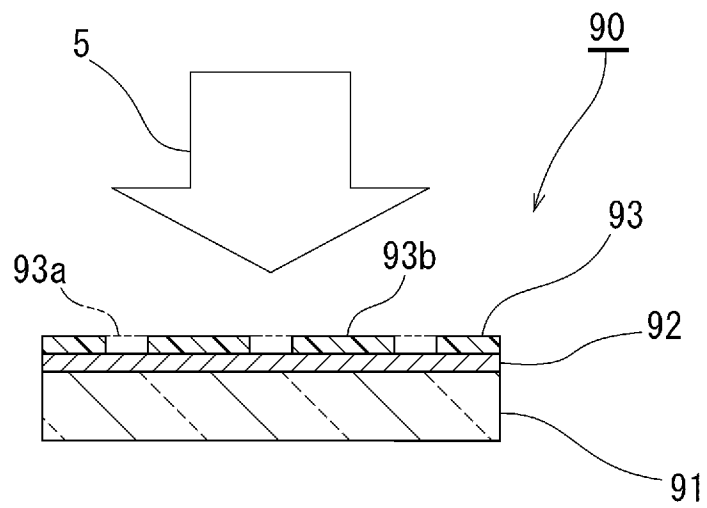
[図3]



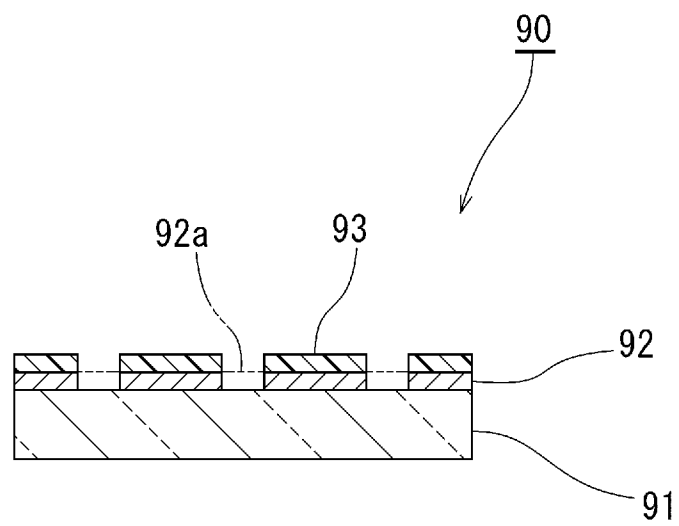
[図4]



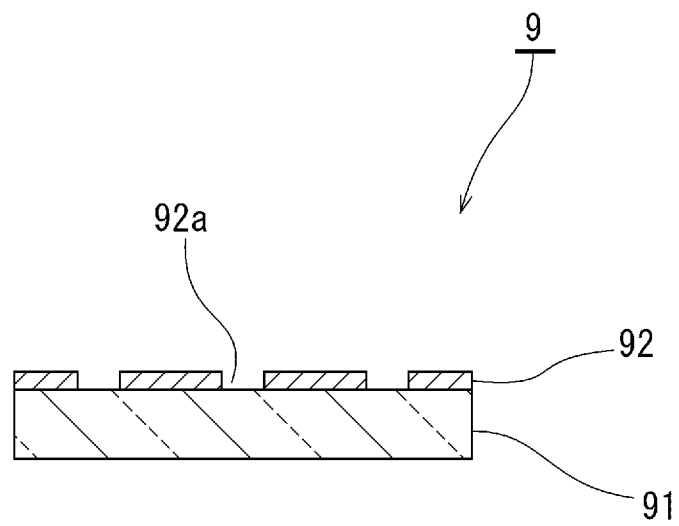
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/38(2006.01)i, G03F1/08(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/38, G03F1/08, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2006-030230 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claims; paragraphs [0001], [0010] to [0012], [0028] (Family: none)	5 1, 2 3, 4
Y	JP 2007-027187 A (Sharp Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims; paragraphs [0002], [0004], [0005] (Family: none)	1
Y	JP 2003-163207 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 June 2003 (06.06.2003), claims; paragraphs [0001], [0038] to [0044] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2010 (15.04.10)Date of mailing of the international search report
27 April, 2010 (27.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002138

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-045968 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), entire text & US 2004/0009433 A1	1-5
A	JP 2007-264187 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 10-153867 A (Hitachi, Ltd.), 09 June 1998 (09.06.1998), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 9-246166 A (Nittetsu Semiconductor Kabushiki Kaisha), 19 September 1997 (19.09.1997), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2768760 B2 (Toshiba Corp.), 10 April 1998 (10.04.1998), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/38(2006.01)i, G03F1/08(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/38, G03F1/08, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2006-030230 A（三洋電機株式会社）2006.02.02, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0010】 - 【0012】, 【0028】（ファミリーなし）	5 1, 2 3, 4
Y	JP 2007-027187 A（シャープ株式会社）2007.02.01, 【特許請求の範囲】, 【0002】, 【0004】, 【0005】（ファミリーなし）	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

古妻 泰一

2 H

3 4 0 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-163207 A (積水化学工業株式会社) 2003.06.06, 【特許請求の範囲】, 【0001】, 【0038】 - 【0044】 (ファミリーなし)	2
A	JP 2004-045968 A (松下電器産業株式会社) 2004.02.12, 全文 & US 2004/0009433 A1	1 - 5
A	JP 2007-264187 A (凸版印刷株式会社) 2007.10.11, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 10-153867 A (株式会社日立製作所) 1998.06.09, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 9-246166 A (日鉄セミコンダクター株式会社) 1997.09.19, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2768760 B2 (株式会社東芝) 1998.04.10, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5