

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年5月10日 (10.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/052544 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) C11D 7/26 (2006.01)
C09D 9/00 (2006.01) C11D 7/32 (2006.01)
C11D 1/66 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/321475
- (22) 国際出願日: 2006年10月27日 (27.10.2006)
- (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 2005-317540
2005年10月31日 (31.10.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 越山淳 (KOSHIYAMA, Jun) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 横谷次朗 (YOKOYA, Jiro) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 平野智之 (HIRANO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 辻裕光 (TSUJI, Hiromitsu) [JP/JP];
- (74) 代理人: 長谷川洋子 (HASEGAWA, Yoko); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町2-2-3 堀口ビル 403号 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WASHING LIQUID AND WASHING METHOD

(54) 発明の名称: 洗浄液および洗浄方法

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a washing liquid, which, in a liquid immersion exposure process, can prevent damage to an exposure system by a component eluted from a photoresist, can realize easy wastewater treatment, can realize high replacement efficiency with a liquid immersion medium, does not cause any trouble with the throughput of the semiconductor production, and has an excellent cleaning capability, and to provide a washing method. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] In a liquid immersion exposure process in which exposure is carried out in such a state that a liquid immersion medium is filled into between an optical lens part in an exposure system and an exposure object mounted on a wafer stage, a washing liquid comprising the liquid immersion medium and an organic solvent is used for washing of the exposure system after the exposure. There is also provided a washing method using the washing liquid.

(57) 要約: 課題 液浸露光プロセスにおいて、ホトレジストからの溶出成分による露光装置へのダメージを防止し、廃液処理が簡便で、液浸媒体との置換効率が高く、半導体製造のスループットに支障をきたさず、洗浄性能に優れた洗浄液および洗浄方法を提供する。解決手段 露光装置の光学レンズ部とウェーハステージ上に載置した露光対象物との間を液浸媒体で満たして露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、前記露光装置の洗浄に使用される洗浄液であって、前記液浸媒体と、有機溶剤を含有する洗浄液、およびこれを用いた洗浄方法。

WO 2007/052544 A1

明 細 書

洗浄液および洗浄方法

技術分野

- [0001] 本発明は、液浸露光(Liquid Immersion Lithography)プロセスに用いられる洗浄液および洗浄方法に関する。

背景技術

- [0002] 半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造にホトリソグラフィー法が多用されている。近年、半導体デバイスの高集積化、微小化の進展が著しく、ホトリソグラフィー工程におけるホトレジストパターン形成においてもより一層の微細化が要求されている。
- [0003] 現在、ホトリソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が90nm程度の微細なホトレジストパターンの形成が可能となっているが、さらに線幅65nmといったより微細なパターン形成の研究・開発が行われている。
- [0004] このようなより微細なパターン形成を達成させるためには、一般に、露光装置やホトレジスト材料の改良による対応策が考えられる。露光装置による対応策としては、F₂エキシマレーザー、EUV(極端紫外光)、電子線、X線、軟X線等の光源波長の短波長化や、レンズの開口数(NA)の増大等の方策が挙げられる。
- [0005] しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となる。また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレード・オフの関係にあるため、解像度を上げても焦点深度幅が低下するという問題がある。
- [0006] 最近、このような問題を解決可能とするホトリソグラフィー技術として、液浸露光(Liquid Immersion Lithography)法が報告されている(例えば、非特許文献1～3参照)。この方法は、露光時に、露光装置のレンズとウェーハステージ上に載置した露光対象物(基板上のホトレジスト膜)との間の露光光路の、少なくとも前記ホトレジスト膜上に所定厚さの液浸媒体を介在させて、ホトレジスト膜を露光し、ホトレジストパターンを形成するというものである。この液浸露光法は、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を、これら空間(気体)の屈折率よりも大きく、かつ、ホトレジス

ト膜の屈折率よりも小さい屈折率(n)をもつ液浸媒体(例えば純水、フッ素系不活性液体など)で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の露光光を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されるとともに、焦点深度幅の低下も生じない、という利点を有する。

[0007] このような液浸露光プロセスを用いれば、現存の露光装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるホトレジストパターンの形成が実現できるため、大変注目されている。

[0008] しかし、液浸露光プロセスでは、露光用レンズとホトレジスト膜との間に液浸媒体を介在させた状態で露光を行うことから、ホトレジスト膜から液浸媒体中への溶出成分による露光装置へのダメージ(例えば、露光用レンズ晶材の曇り、およびそれにより引き起こされる透過率の低下、露光ムラの発生等)などが懸念される。

[0009] これに対する対応策として、ホトレジスト材料を改良してホトレジストからの溶出分を防止する方策や、ホトレジスト層上に保護膜を一層設けて、ホトレジストからの溶出分の滲出を防止する方策等がとられている。しかしながら、前者の方法はホトレジスト材料の面からの開発上の制約があり、またホトレジストの幅広い用途への適用を困難にするという問題があり、後者の方法によってもなお、溶出成分を完全に抑制しきれものではない。

[0010] そこで、現在汎用されているホトレジストや保護膜を利用し、上記問題点を解決する方策として、液浸媒体に接触する露光装置の光学レンズ部を、洗浄液を用いて洗浄する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0011] しかし該公報に記載の洗浄液は、ケトン系、アルコール系の有機溶剤からなるものであり、これら有機溶剤を洗浄液として適用した場合、液浸媒体として用いる水と流路を共有すると廃液処理が困難であり、また露光時に、レンズとホトレジスト層との間を洗浄液に代えて液浸媒体に置換する場合、液置換の前に露光装置を乾燥させる工程を別途設ける必要があり、時間を要する等の問題がある。また、汚染要因として高いリスクのあるホトレジスト溶出成分に対する洗浄効果が十分でなく、露光装置の光学特性を維持することが難しい。

[0012] 非特許文献1:「ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー B(Jo

urnal of Vacuum Science & Technology B)」、(米国)、1999年、第17巻、6号、3306－3309頁

非特許文献2:「ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー B(Journal of Vacuum Science & Technology B)」、(米国)、2001年、第19巻、6号、2353－2356頁

非特許文献3:「プロシーディングス・オブ・エスピーアイイー (Proceedings of SPIE)」、(米国)、2002年、第4691巻、459－465頁

特許文献1:特開2005－79222号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、液浸露光プロセスにおいて、現在汎用されているホトレジストや保護膜を利用しながら、ホトレジストからの溶出成分による露光装置へのダメージを防止し、廃液処理が簡便で、液浸媒体との置換効率が高く、半導体製造のスループットに支障をきたすことなく、製造コスト低減を図った、清浄性能に優れる洗浄液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 上記課題を解決するために本発明は、露光装置の光学レンズ部とウェーハステージ上に載置した露光対象物との間を液浸媒体で満たして露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、前記露光装置の洗浄に使用される洗浄液であって、前記液浸媒体と、有機溶剤を含有することを特徴とする洗浄液を提供する。
- [0015] また本発明は、さらに非イオン系界面活性剤を含有する、上記洗浄液を提供する。
- [0016] また本発明は、光学レンズ部と、ウェーハステージと、液導入流路と、液排出流路を少なくとも備えた露光装置を用いて、前記光学レンズ部と前記ウェーハステージ上に載置した露光対象物との間の空間に、前記液導入流路を通して液浸媒体を導入して、該空間を液浸媒体で満たしつつ、同時に前記液排出流路を通して液浸媒体を排出しながら露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、上記洗浄液を、上記液浸媒体の導入に用いた流路と同じ導入流路で導入して光学レンズ部に所定時間接触させることによって洗浄し、該使用済みの洗浄液を、上記液浸媒体の排出に用

いた流路と同じ排出流路を通して排出することを特徴とする洗浄方法を提供する。

- [0017] また本発明は、露光装置の光学レンズ部とウェーハステージ上に載置した露光対象物との間を液浸媒体で満たして露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、上記光学レンズ部に上記洗浄液を吹き付ける、または、該洗浄液を曝した布で上記光学レンズ部を拭取ることによって、該光学レンズ部を洗浄することを特徴とする洗浄方法を提供する。

発明の効果

- [0018] 本発明により、洗浄性能が高く、露光用レンズ晶材へのダメージがなく、廃液の処理が容易で、液浸媒体との置換効率が高く、半導体製造のスループットに支障をきたすことなく、製造コスト低減を図った、清浄性能に優れる洗浄液およびこれを用いた洗浄方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明について詳述する。

- [0020] 本発明の洗浄液は、露光装置の光学レンズ部とウェーハステージ上に載置した露光対象物との間を液浸媒体で満たして露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、前記露光装置の洗浄に使用されるものであって、前記液浸媒体と、有機溶剤を含有する。

- [0021] 液浸媒体としては、空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるホトレジスト膜(露光対象物)の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体であれば、特に限定されるものでない。本発明では、解像度の向上性を図って、屈折率が1.44以上で、かつ、上述したように使用されるホトレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体が好ましく用いられる。このような液浸媒体としては、水(純水、脱イオン水。屈折率1.44)、水に各種添加剤を配合して高屈折率化した液体、フッ素系不活性液体、シリコン系不活性液体、炭化水素系液体等が挙げられるが、近い将来に開発が見込まれる高屈折率特性を有する液浸媒体も使用可能である。フッ素系不活性液体の具体例としては、 C_3HClF_2 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{F}_3$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体が挙げられる。これらのうち、コスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からは、193nmの波長の露光光(例えばArFエキシマレーザーなど)を用いた場合

は水(純水、脱イオン水)を用いることが好ましいが、157nmの波長の露光光(例えばF₂エキシマレーザーなど)を用いた場合は、露光光の吸収が少ないという観点から、フッ素系溶剤を用いることが好ましい。

[0022] 上記液浸媒体は、本発明洗浄液中に1～99質量%含まれるが、好ましくは20～98質量%、より好ましくは30～95質量%である。液浸媒体の配合量下限値は50質量%以上とするのが特に好ましい。液浸媒体の配合量を上記範囲とすることにより、ホトレジストからの溶出成分による露光用レンズ晶材へのダメージを防止し、液浸媒体との置換効率がよく、半導体製造のスループットに支障をきたすことなく、清浄性能に優れるなどの特性が得られる。

[0023] 本発明洗浄液には、上記液浸媒体の他に、有機溶剤を含む。有機溶剤としては、アルカノールアミン類、アルキルアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、グリコール類、エーテル類、ケトン類、アセテート類、およびカルボン酸エステル類の中から選ばれ、少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0024] 上記アルカノールアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール[=ジグリコールアミン]、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。

[0025] 上記アルキルアミン類としては、2-エチルーヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。

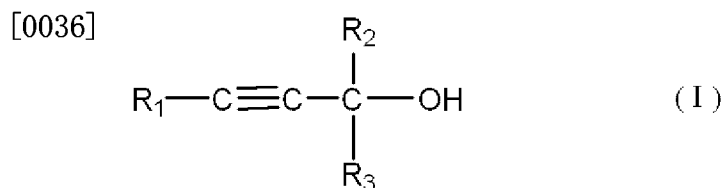
[0026] 上記ポリアルキレンポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、N-エチルーエチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。

- [0027] グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。
- [0028] 上記エーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル〔＝メチルセロソルブ〕、エチレングリコールモノエチルエーテル〔＝エチルセロソルブ〕、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル〔＝ブチルジグリコール〕、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。
- [0029] 上記ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジ-イソ-プロピルケトン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。
- [0030] 上記アセテート類としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート〔＝メチルセロソルブアセテート〕、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート〔＝エチルセロソルブアセテート〕、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート〔＝*n*-ブチルセロソルブアセテート〕、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。
- [0031] 上記カルボン酸エステル類としては、例えば、アルキル-または脂肪族-カルボン酸エステル、モノオキシカルボン酸エステル等が挙げられ、具体的には、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル等が例示される。ただしこれら例示に限定されるものでない。
- [0032] 本発明では、上記有機溶剤として、アルカノールアミン類、グリコール類、エーテル類、ケトン類、アセテート類、およびカルボン酸エステル類が好ましく用いられる。

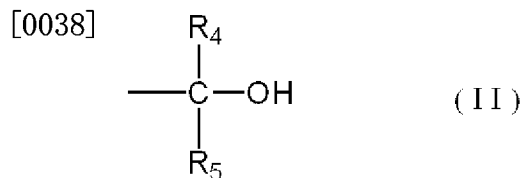
[0033] 有機溶剤の配合量は、本発明洗浄液中に1～99質量%含まれるが、好ましくは2～80質量%、より好ましくは5～70質量%である。有機溶剤の配合量を上記範囲とすることにより、洗浄性能が高く、廃液の処理が容易で、液浸媒体との置換効率が高く、半導体製造のスループットに支障をきたすことなく、製造コスト低減などの特性が得られる。

[0034] 本発明洗浄液にはさらに、非イオン系界面活性剤を配合してもよい。本発明に用いる非イオン系界面活性剤としては、アセチレンアルコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が好ましく用いられる。

[0035] アセチレンアルコール系界面活性剤としては、例えば下記一般式(I)



[0037] (ただし、 R_1 は水素原子または下記式(II)



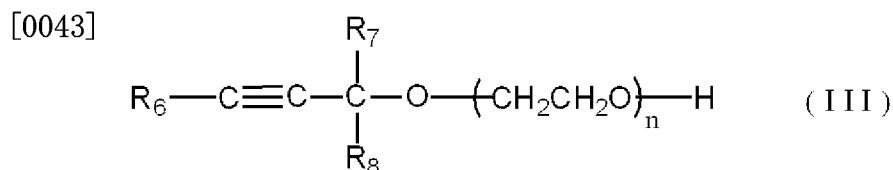
[0039] で表される基を示し; R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)

で表される化合物が好ましく用いられる。

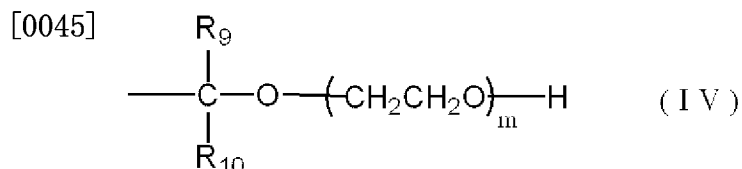
[0040] このアセチレンアルコール系界面活性剤は、例えば「サーフィノール」、「オルフィン」(以上いずれもAir Product and Chemicals Inc.製)等のシリーズとして市販されており、好適に用いられる。中でもその物性面から「サーフィノール104」、「サーフィノール82」あるいはこれらの混合物が最も好適に用いられる。他に「オルフィンB」、「オルフィンP」、「オルフィンY」等も用いることができる。

[0041] また上記アセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加した化合物も用いることができる。上記アセチレンアルコールに付加されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはその混合物が好ましく用いられる。

[0042] 上記アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物として下記一般式(III)



[0044] (ただし、 R_6 は水素原子または下記式(IV)



[0046] で表される基を示し; R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)

で表される化合物が好ましく用いられる。ここで(n+m)は1～30までの整数を表し、このエチレンオキシドの付加数によって水への溶解性、表面張力等の特性が微妙に変わってくる。

[0047] アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は、界面活性剤としてそれ自体は公知の物質である。これらは「サーフィノール」(Air Product and Chemicals Inc.製)のシリーズ、あるいは「アセチレノール」(川研ファインケミカル(株)製)のシリーズ等として市販されており、好適に用いられる。中でもエチレンオキシドの付加数による水への溶解性、表面張力等の特性の変化等を考慮すると、「サーフィノール440」(n+m=3.5)、「サーフィノール465」(n+m=10)、「サーフィノール485」(n+m=30)、「アセチレノールEL」(n+m=4)、「アセチレノールEH」(n+m=10)、あるいはそれらの混合物が好適に用いられる。特に「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」の混合物が好ましく用いられる。中でも、「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を2:8～4:6(質量比)の割合で混合したものが特に好適に用いられる。

[0048] ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が好適に用いられる。

[0049] このアセチレンアルコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の非イオン系界面活性剤を配合することにより、洗浄液自体の浸透性を向上させ、濡れ性を向上させることができる。

- [0050] 本発明洗浄液中に非イオン系界面活性剤を配合する場合、その配合量は0.01質量%以上5質量%未満とすることが好ましい。非イオン系界面活性剤の配合量を上記範囲とすることにより、洗浄性能の向上などの特性が得られる。
- [0051] 本発明の洗浄液を用いた洗浄方法は、例えば以下のように行う。
- [0052] まず、露光対象物として、シリコンウェーハ等の基板上に、慣用のホトレジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレバーク(PAB処理)し、ホトレジスト膜を形成する。なお、基板上有機系または無機系の反射防止膜(下層反射防止膜)を1層設けてから、ホトレジスト膜を形成してもよい。
- [0053] ホトレジスト組成物は、特に限定されるものでなく、ネガ型およびポジ型ホトレジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジストを任意に使用できる。このようなホトレジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、および(iv)光により酸あるいはラジカルを発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0054] なお、上記ホトレジスト膜の表面に保護膜を形成してもよい。
- [0055] 次に、このホトレジスト膜が形成された基板を、露光装置のウェーハステージ上に載置する。該露光装置は、前記ウェーハステージの他に、該ウェーハステージ上に所定間隔隔てて対向して光学レンズ部が配設されており、そのほかに液導入流路と、液排出流路を備えたものが好ましく用いられる。
- [0056] 次に、このホトレジスト膜が形成された基板と光学レンズ部との間の空間に、ウェーハステージの一方の方向から液導入流路を通して液浸媒体を導入しつつ、同時にウェーハステージの他方の方向へ液排出流路を通して液浸媒体を排出(吸出)しながら、上記空間を液浸媒体に満たした状態で、ホトレジスト膜に対して、マスクパターンを介して選択的に露光を行う。

- [0057] ここで局所液浸露光方式では、露光用レンズを高速でスキャニング移動させながら、液浸媒体を液導入ノズル(液導入流路)からホトレジスト膜上に連続滴下しながら、ホトレジスト層を選択的に露光する。この液浸媒体連続滴下状態の基板上のホトレジスト膜に対して、マスクパターンを介して選択的に露光を行う。余分な液浸媒体は液排出ノズル(液排出流路)を通して排出される。
- [0058] あるいは、上記ホトレジスト層が形成された基板を液浸媒体中に浸漬状態として露光する方式でもよい。
- [0059] 上記いずれかの状態で、少なくともレンズとホトレジスト層が形成された基板との間を液浸媒体で満たす。
- [0060] この状態の基板のホトレジスト膜に対して、マスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、液浸媒体を通過してホトレジスト膜に到達することになる。
- [0061] このとき、ホトレジスト膜から液浸媒体中にホトレジスト構成成分が溶出しそれが露光装置に汚染物として付着することがある。
- [0062] 露光光は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、 F_2 エキシマレーザー、EB、EUV、VUV(真空紫外線)などの放射線を用いて行うことができる。
- [0063] 液浸媒体は、空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるホトレジスト膜の屈折率よりも小さい屈折率を有する液体であれば、特に限定されるものでない。このような液浸媒体としては、水(純水、脱イオン水。屈折率1.44)、水に各種添加剤を配合して高屈折率化した液体、フッ素系不活性液体、シリコン系不活性液体、炭化水素系液体等が挙げられるが、近い将来に開発が見込まれる高屈折率特性を有する液浸媒体も使用可能である。フッ素系不活性液体の具体例としては、 C_3HClF_2 、 $C_2F_5OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 C_5H_5F 等のフッ素系化合物を主成分とする液体が挙げられる。これらのうち、コスト、安全性、環境問題および汎用性の観点からは、水(純水、脱イオン水)を用いることが好ましいが、157nmの波長の露光光(例えば F_2 エキシマレーザーなど)を用いた場合は、露光光の吸収が少ないという観点から、フッ素系溶剤を用いることが好ましい。

- [0064] 前記液浸状態での露光工程が完了したら、基板を液浸媒体から取り出し、基板から液体を除去する。
- [0065] この後、露光装置、特に光学レンズ部など、における前記液浸媒体に接触した部位に、本発明洗浄液を接触させて洗浄し、ホトレジスト膜からの溶出分等を除去洗浄する。接触時間は、ホトレジスト溶出分が洗浄・除去されるに足る時間であれば特に限定されるものでないが、通常、30秒～10分間程度である。これにより、露光装置、特に光学レンズ部等へホトレジスト膜からの溶出分が付着した場合でも速やかに除去することができるので、常に清浄な状態で高精度な露光処理を行うことが可能となる。またこの露光によって信頼性の高いホトレジストパターン形成が可能となる。
- [0066] なお、本発明洗浄液は、液浸媒体を含有することから、液浸媒体の導入・排出に用いた流路と同じ流路を共用することができる。したがって洗浄液用流路を別途設ける必要がなく、製造コストの低減化を図ることができる。
- [0067] 光学レンズ部との接触の方法として、上記記載した方法の他にも、本発明洗浄液を光学レンズ部に吹き付ける、あるいは、洗浄液を曝した布で上記光学レンズ部を拭取ることによって、該光学レンズ部を洗浄する、等の方法が挙げられる。
- [0068] 洗浄方法は上記例示した方法に限定されるものでない。
- [0069] この後、上記露光したホトレジスト膜に対してPEB(露光後加熱)を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理を行う。アルカリ現像液は慣用のものを任意に用いることができる。このアルカリ現像処理により、保護膜はホトレジスト膜の可溶部分と同時に溶解除去される。なお、現像処理に続いてポストベークを行ってもよい。続いて、純水等を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解した保護膜成分とホトレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、ホトレジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、ホトレジストパターンが得られる。
- [0070] このようにしてホトレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のホトレジストパターン、特にピッチが小さいライン・アンド・スペースパターンを良好な解像度で製造することができる。

実施例

- [0071] 次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものでない。
- [0072] (実施例1～16、比較例1～4)
- 液浸露光状態での露光用レンズの汚れを再現するため、以下の構成のテストツールを用意した。
- [0073] 初めに、露光用レンズの汚れの原因と予想されている、ホトレジスト成分中の光酸発生剤である、「TPS-PFBS (ペルフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルスルホニウム塩)」を純水に溶解させ、この500ppm水溶液を試験薬液とした。
- [0074] 次いで、一定流量で液体を送液可能な配管上に、透明セルを設置し、この一方の側の配管から上記試験薬液を流入させ、反対側の配管から試験薬液を排出させる構成とし、さらに、この透明セルの配管が設置されていないいずれかの側面に液浸露光用レンズを設置する構成とした。
- [0075] この液浸露光用レンズが設置された側面方向から、パルス状のArFエキシマレーザーを照射しながら、液浸露光用レンズが設置された透明セル内に試験薬液を通液する構成とした。
- [0076] なお、ArFエキシマレーザーの照射をパルス状とするのは、露光用レンズの汚れが、光の照射により解離してイオン性を呈した光酸発生剤によって引き起こされるものであっても、光が照射されず解離していない光酸発生剤によって引き起こされるものであっても、実際の露光時の汚れとして、テストツールの汚れに反映されるようにしたものである。
- [0077] かかる構成のテストツールを用いて、上記試験薬液を0.1L/minの流量でフローさせながら、ArFエキシマレーザーを0.18mJの露光量にて 1.76×10^5 パルスで照射し、露光レンズ表面に汚染物を付着させた。
- [0078] この汚染物が付着した液浸露光用レンズを表1に示す各組成の洗浄液に10分間浸漬させ、続いて30秒間水洗した後、窒素ブローにより乾燥させたものを目視により観察し、洗浄効果について下記評価基準により評価した。結果を表1に示す。
- [洗浄効果の評価基準]

○：汚染物が完全に除去された

△：わずかに汚染物が残った

×：汚染物が残存していた

[0079] [表1]

	洗浄液組成(質量%)	洗浄効果
実施例1	水(95)+BDG(5)	○
実施例2	水(95)+PGMEA(5)	○
実施例3	水(90)+BDG(5)+MEA(5)	○
実施例4	水(90)+BDG(5)+MIPA(5)	○
実施例5	水(90)+PGMEA(5)+MIPA(5)	○
実施例6	水(90)+PGME(5)+MEA(5)	○
実施例7	水(90)+BDG(8.6)+MEA(1.3)+ATOH(0.1)	○
実施例8	水(90)+PGMEA(8.6)+MIPA(1.3)+PERE(0.1)	○
実施例9	水(50)+BDG(50)	○
実施例10	水(70)+BDG(30)	○
実施例11	水(50)+PGMEA(50)	○
実施例12	水(70)+PGMEA(30)	○
実施例13	水(50)+PGME(43)+MEA(7)	○
実施例14	水(50)+BDG(43)+MEA(7)	○
実施例15	水(50)+BDG(49.8)+ATOH(0.2)	○
実施例16	水(50)+PGMEA(49.8)+PERE(0.2)	○
比較例1	BDG(100)	△
比較例2	水(100)	×
比較例3	水(99.8)+ATOH(0.2)	×
比較例4	水(99.8)+PERE(0.2)	×

[0080] なお表1中、各略号は以下の化合物を示す。

BDG：ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル[=ジブチルジグリコール]

、

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、

MEA：モノエタノールアミン、

MIPA：モノイソプロパノールアミン、

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル、

ATOH: アセチレンアルコール系界面活性剤(=非イオン系界面活性剤)、

PERE: ポリオキシエチレンラウリルエーテル(=非イオン系界面活性剤)。

[0081] 表1の結果から明らかなように、本発明洗浄液は、優れた洗浄性能を有することがわかった。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の洗浄液および洗浄方法は、清浄性能に優れ、液浸露光プロセスにおいて、現在汎用されているホトレジストや保護膜を利用しながら、ホトレジストからの溶出成分による露光装置へのダメージを防止することができる。また廃液処理が簡便で、液浸媒体との置換効率が高く、半導体製造のスループットに支障をきたすことなく、製造コストの低減が可能である。

請求の範囲

- [1] 露光装置の光学レンズ部とウェーハステージ上に載置した露光対象物との間を液浸媒体で満たして露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、前記露光装置の洗浄に使用される洗浄液であって、前記液浸媒体と、有機溶剤を含有することを特徴とする洗浄液。
- [2] 前記液浸媒体の屈折率が1.44以上である、請求項1記載の洗浄液。
- [3] 前記露光装置の洗浄が、露光時に液浸媒体と接触した露光装置部位の洗浄である、請求項1記載の洗浄液。
- [4] 前記露光時に液浸媒体と接触した露光装置部位が、前記光学レンズ部である、請求項3記載の洗浄液。
- [5] 前記有機溶剤が、アルカノールアミン類、アルキルアミン類、ポリアルキレンポリアミン類、グリコール類、エーテル類、ケトン類、アセテート類、およびカルボン酸エステル類の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の洗浄液。
- [6] 前記有機溶剤が、アルカノールアミン類、グリコール類、エーテル類、ケトン類、アセテート類、およびカルボン酸エステル類の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の洗浄液。
- [7] 液浸媒体を1～99質量%、有機溶剤を99～1質量%含有する、請求項1記載の洗浄液。
- [8] 液浸媒体を20～98質量%、有機溶剤を80～2質量%含有する、請求項1記載の洗浄液。
- [9] 液浸媒体を30～95質量%、有機溶剤を70～5質量%含有する、請求項1記載の洗浄液。
- [10] 液浸媒体を50質量%以上含有する、請求項1記載の洗浄液。
- [11] さらに非イオン系界面活性剤を含有する、請求項1記載の洗浄液。
- [12] 非イオン系界面活性剤が、アセチレンアルコール系界面活性剤、およびポリオキシエチレンアルキルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項11記載の洗浄液。
- [13] 非イオン系界面活性剤を0.01質量%以上5質量%未満含有する、請求項11記載

の洗浄液。

- [14] 光学レンズ部と、ウェーハステージと、液導入流路と、液排出流路を少なくとも備えた露光装置を用いて、前記光学レンズ部と前記ウェーハステージ上に載置した露光対象物との間の空間に、前記液導入流路を通して液浸媒体を導入して、該空間を液浸媒体で満たしつつ、同時に前記液排出流路を通して液浸媒体を排出しながら露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、請求項1記載の洗浄液を、上記液浸媒体の導入に用いた流路と同じ導入流路で導入して光学レンズ部に所定時間接触させることによって洗浄し、該使用済みの洗浄液を、上記液浸媒体の排出に用いた流路と同じ排出流路を通して排出することを特徴とする洗浄方法。
- [15] 露光装置の光学レンズ部とウェーハステージ上に載置した露光対象物との間を液浸媒体で満たして露光を行う液浸露光プロセスにおいて、露光後、上記光学レンズ部に請求項1記載の洗浄液を吹き付ける、または、該洗浄液を曝した布で上記光学レンズ部を拭取ることによって、該光学レンズ部を洗浄することを特徴とする洗浄方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01)i, C09D9/00(2006.01)i, C11D1/66(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/32(2006.01)i, G03F7/20(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)

H01L21/027, C09D9/00, C11D1/00-19/00, G03F7/20, H01L21/304

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
Y	US 2005/205108 A1 (Taiwan Semiconductor Manufacturing Co., Ltd.), 22 September, 2005 (22.09.05), Par. Nos. [0004], [0013], [0026] to [0031]; all drawings (Family: none)	1-15
Y	JP 2005-223030 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 18 August, 2005 (18.08.05), Par. Nos. [0004] to [0015] (Family: none)	1-15
Y	JP 2005-79222 A (Nikon Corp.), 24 March, 2005 (24.03.05), Par. Nos. [0043] to [0046]; Fig. 5 (Family: none)	15

☒ 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
22 December, 2006 (22.12.06)

Date of mailing of the international search report
09 January, 2007 (09.01.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/321475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-72404 A (Sony Corp.), 17 March, 2005 (17.03.05), Par. Nos. [0016] to [0017]; Fig. 1 (Family: none)	15
A	WO 2004/093130 A2 (NIKON CORP.), 28 October, 2004 (28.10.04), Claims & EP 1614001 A2 & US 2006/23185 A1 & KR 2005-121722 A & JP 2006-523031 A	1
A	WO 2004/050266 A1 (Nikon Corp.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims & EP 1586386 A1 & US 2005/274898 A1 & KR 2005-72497 A & JP 2004-570722 A & CN 1720110 A & AU 2003-284672 A & TW 2004-15375 A	1
P,A	US 2006-103818 A1 (International Business Machines Corp.), 18 May, 2006 (18.05.06), Full text; all drawings & JP 2006-148093 A & CN 1776531 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, C09D9/00(2006.01)i, C11D1/66(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i,
C11D7/32(2006.01)i, G03F7/20(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. H01L21/027, C09D9/00, C11D1/00-19/00, G03F7/20, H01L21/304

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 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号
Y	US 2005/205108 A1 (Taiwan Semiconductor Manufacturing Co., Ltd.) 2005. 09. 22, 段落[0004], [0013], [0026]-[0031], 全図（ファミリー なし）	1-15
Y	JP 2005-223030 A（三菱瓦斯化学株式会社）2005. 08. 18, 段落 [0004]-[0015]（ファミリーなし）	1-15
Y	JP 2005-79222 A（株式会社ニコン）2005. 03. 24, 段落[0043]-[0046], 図 5（ファミリーなし）	15

☒ 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

2 2 . 1 2 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 1 . 2 0 0 7

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

渡戸 正義

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4

2M

9 0 2 3

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-72404 A (ソニー株式会社) 2005. 03. 17, 段落[0016]-[0017], 図 1 (ファミリーなし)	15
A	WO 2004/093130 A2 (NIKON CORPORATION) 2004. 10. 28, 特許請求の 範囲 & EP 1614001 A2 & US 2006/23185 A1 & KR 2005-121722 A & JP 2006-523031 A	1
A	WO 2004/050266 A1 (株式会社ニコン) 2004. 06. 17, 特許請求の範囲 & EP 1586386 A1 & US 2005/274898 A1 & KR 2005-72497 A & JP 2004-570722 A & CN 1720110 A & AU 2003-284672 A & TW 2004-15375 A	1
P, A	US 2006/103818 A1 (International Business Machines Corporation) 2006. 05. 18, 全文, 全図 & JP 2006-148093 A & CN 1776531 A	1-15