(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
2006 年3 月16 日 (16.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/027942 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015091

(22) 国際出願日: 2005 年8 月18 日 (18.08.2005)

(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2004-259042 2004 年9 月6 日 (06.09.2004) 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): 脇屋 和正 (WAKIYA, Kazumasa) [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).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1006019 東京都千代田区霞が関三丁目２番５号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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), ヨーロッパ (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:** IMMERSION LIQUID FOR LIQUID IMMERSION LITHOGRAPHY PROCESS AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN USING SUCH IMMERSION LIQUID

(54) 発明の名称: 液浸露光プロセス用浸漬液および該浸漬液を用いたレジストパターン形成方法

(57) **Abstract:** The present invention enables to form a high-resolution resist pattern by liquid immersion lithography while preventing deterioration of a resist film and deterioration of a liquid used therefor at the same time during a liquid immersion lithography process, especially a process wherein the resolution of a resist pattern is improved by performing an exposure while having a liquid of a certain thickness which has a higher refractive index than the air lie at least on a resist film in the path through which a lithography exposure light reaches the resist film. Specifically, a liquid composed of a fluorine-containing solvent which is reduced in the hydrogen atom concentration, sufficiently transparent to the exposure light for lithography process having a wavelength of not more than 200 nm, and has a boiling point of 70-270°C is used as the immersion liquid for liquid immersion lithography.

(57) 要約: 液浸露光プロセス、中でもリソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高い所定厚さの液体を介在させた状態で露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる液浸露光プロセスにおいて、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とする。水素原子の濃度が低減化され、露光プロセスに用いる波長２００ｎｍ以下の露光光に対しても十分な透明性を有し、その沸点が７０～２７０℃であるフッ素系溶剤から構成した液体を、液浸露光の浸漬液として使用する。

WO 2006/027942 A1

明 細 書

液浸露光プロセス用浸漬液および該浸漬液を用いたレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、液浸露光(Liquid Immersion Lithography)プロセスに、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が大きい所定厚さの液体を介在させた状態で前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成の液浸露光プロセスに用いて好適な前記液体(以下、浸漬液と記す)、および該浸漬液を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。

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は、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンにも微細化が要求されている。

[0003] 現在では、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程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

[0004] このような90nmより微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第1のポイントとなる。露光装置においては、F_2レーザー、EUV(極端紫外光)、電子線、X線等の光源波長の短波長化やレンズの開口数(NA)の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

[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し、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リソグラフィー技術として、液浸露光(リキッドイマージョンリソグラフィー)法という方法が報告されている(例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3)。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜

との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液体(浸漬液)を介在させるというものである。この方法では、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屈折率(n)のより大きい液体、例えば純水等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光源を用いた場合や高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同時に焦点深度幅の低下もない。

[0007] このような液浸露光を用いれば、現存の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レジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

[0008] 非特許文献1:Journal of Vacuum Science & Technology B(ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー)(J. Vac. Sci. Technol. B)((発行国)アメリカ)、1999年、第17巻、6号、3306－3309頁.

非特許文献2:Journal of Vacuum Science & Technology B(ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー)(J. Vac. Sci. Technol. B)((発行国)アメリカ)、2001年、第19巻、6号、2353－2356頁.

非特許文献3:Proceedings of SPIE Vol.4691(プロシーディングスオブエスピーアイイ((発行国)アメリカ)2002年、第4691巻、459－465頁.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上述のような液浸露光プロセスにおいては、使用する浸漬液としては、純水や脱イオン水などの不活性水、およびパーフルオロエーテルとが提案され、コストや取り扱いの容易性などから不活性水が有望視されているが、露光時にレジスト膜が直接に浸漬液に接触するので、レジスト膜は液体による侵襲を受けることになる。したがって、従来使用されてきたレジスト組成物をそのまま適用可能か否かを検証する必要がある。

[0010] 現在慣用のレジスト組成物は、露光光に対する透明性を有することという最重要必須特性から可能な樹脂が既に広範に検討されて確立された組成物である。本発明者等は、このような現在提案されているレジスト組成物のうち、そのままの組成で、あ

るいは組成を若干調整することによって、液浸露光に適する特性を持つレジスト組成物が得られないかを実験検討した。その結果、実用上、期待のできるレジスト組成物が存在することが判明した。その一方で、液浸露光では、液による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト組成物でも、通常の空気層を介した露光によるリソグラフィーでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。このようなレジスト組成物は、多くの開発資源を費やして確立された組成物であり、露光光に対する透明性、現像性、保存安定性等の様々なレジスト特性に優れた組成物であり、かかるレジスト組成物には浸漬液に対する耐性のみが劣るというものが、多数存在する。

[0011] なお、前述の液浸露光に適するレジスト膜を用いた場合であっても、液浸露光を行った場合、空気層を介した露光に比べて、幾分品質および良品収率が落ちることも確認されている。

[0012] なお、前述の従来のレジスト膜の液浸露光適性は、次のような液浸露光方法に対する分析を踏まえて、評価したものである。

[0013] すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i)液浸露光法による光学系の性能、(ii)浸漬液に対するレジスト膜からの影響、(iii)浸漬液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

[0014] (i)の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬液に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬液から影響も受けず、浸漬液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

[0015] (ii)の浸漬液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変化すれば、パタ

ーン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した場合、成分が溶け出して、浸漬液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

[0016] これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

[0017] (iii)の浸漬液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬液の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

[0018] 前記現象(ii)と(iii)とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の液による変質程度を確認することによって、把握できる。

[0019] このような分析に基づき、前述の現在提案されているレジスト膜の液浸露光適性を、「露光後に浸漬液(純水)のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験(以下、「評価試験1」と記す)により、確認した。なお、露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成の「2光束干渉露光法」を用いて、実際の製造工程をシミュレートした評価試験(以下、「評価試験2」と記す)により、確認した。さらにレジスト膜と浸漬液との関係について、極微量な膜厚変化を測定する方法として、水晶振動子法(水晶天秤:Quarts Crystal Microbalanceによる重量変化に基づいて膜厚を検出する膜厚測定法)による評価試験(以下、「評価試験3」と記す)により、確認した。

[0020] 上述のように、液浸露光に適するレジスト膜を新たに製造するには、多くの開発資源を必要とすることが確実である反面、現在提案されているレジスト組成物のうちには、そのままの組成で、あるいは組成に若干の調整を施すことによって、品質上幾分かの劣化は生じるものの、液浸露光に適する特性を持つレジスト組成物が存在すること、その一方で、液浸露光では、浸漬液(純水)による変質が生じて十分なパターン解像性が得られないレジスト膜でも、通常の空気層を介した露光によるリソグラフィーでは微細かつ高い解像性を示すものが多く存在することも確認された。

[0021] 本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、多くの開発資源を費やして確立した従来のレジスト組成物から得られるレジスト膜を液浸露光にも準用できる技術を提供することを課題とするものであり、具体的には、液浸露光法に用いる浸漬液として、水を用いず、露光光、望ましくは200nm以下の短波長光に対しても十分な透明性を有し、露光工程における温度条件下での揮発が少なく、かつ、露光後のレジスト膜からの除去が容易な特性を有する液体を用いることによって、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体自身の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とすることを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0022] 前記課題を解決するために、本発明に係る液浸露光プロセス用浸漬液は、液浸露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、前記露光プロセスに供するレジスト膜に対して実質的に不活性であるフッ素系溶剤から構成されている液浸露光プロセス用浸漬液であって、前記フッ素系溶剤の水素原子濃度が低減化されていることを特徴とする。

[0023] また、本発明に係るレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前記浸漬液を、前記レジスト膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、そして、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程を含むことを特徴とする。

また、本発明に係る第2のレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程、前記浸漬液を、前記保護膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、そして、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程を含むことを特徴とする。

なお、前記構成において、液浸露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きい所定厚さの液体を介在させた状態で、露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成のものが好適である。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、慣用のどのようなレジスト組成物を用いてレジスト膜を構成しても、さらに、露光光として200nm以下の短波長光を用いた場合でも、液浸露光工程においてレジストパターンのT－トップ形状化、レジストパターンの表面の荒れ、パターンのゆらぎ、糸引き現象等の不良化現象がなく、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れる、精度の高いレジストパターンを得ることができる。また、レジスト膜上に保護膜を形成し、該保護膜上に本発明の浸漬液を設けた場合でも、優れたレジストパターンを形成できる。

従って、本発明の浸漬液を用いると、液浸露光プロセスにおいて露光光として200nm以下の短波長光を用いることにより精度の高いレジストパターンの形成を効果的に行うことができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、沸点が174℃であるパーフルオロトリブチルアミンの市販品のNMRチャートである。

[図2]図2は、沸点が174℃であるパーフルオロトリブチルアミンの水素原子濃度低減品のNMRチャートである。

[図3]図3は、沸点が174℃であるパーフルオロトリブチルアミンの市販品の波長200nmから600nmの範囲の光に対するUV吸収チャートである。

[図4]図4は、沸点が174℃であるパーフルオロトリブチルアミンの水素原子低減品の波長200nmから600nmの範囲の光に対するUV吸収チャートである。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 本発明にかかる浸漬液は、前述のように、液浸露光プロセスに用いる露光光として200nm以下の短波長光を用いた場合でも、透明であることを特徴とする。この透明性は浸漬液を構成するフッ素系液体の水素原子濃度を低減化することにより確保される。

[0027] 本発明でいう「浸漬液が露光光に対して透明である」とは、液浸露光に用いる通常の厚み(1cm程度)の浸漬液に露光光を入射した場合、浸漬液の表面から底面にまで光が到達する場合を意味する。入射光が底面にまで到達しない場合は不透明と見なす。前述のように入射光が浸漬液の底面にまで到達することがレジスト膜を露光するための必須条件であり、到達光の強度がどの程度であれば、レジスト膜の露光が実現できるのかは、使用するレジスト膜の感度により左右されるため、一義的に決定できない。

[0028] また、本発明でいう「フッ素系液体の水素原子濃度」とは、例えば、フッ素系液体の構造中に含まれる炭素原子－水素原子結合における水素原子、および液体中に存在する遊離プロトンなどの濃度を合わせた濃度を意味する。従って、この水素原子濃度が1ppmであるとは、前述した不純物の濃度が1ppm以下ということである。本発明において、この水素原子濃度は1ppm以下が好ましく、さらに好ましくは0．5ppmである。

[0029] さらに、本発明の浸漬液を構成するフッ素系液体は、70～270℃の沸点を有することを特徴としている。

このような沸点範囲のフッ素系液体から構成される浸漬液は、(i)慣用の全てのレジスト組成物から形成したレジスト膜に対して不活性であり、レジスト膜を変質させない、(ii)レジスト膜の成分を溶出させることがないため、露光の前後を通して浸漬液自身の成分を常に一定に保つことができ、露光光に対する屈折率を一定に維持し、安定した良好な露光光路を提供することができ、(iii)沸点が70℃以上であるので、室温近辺で行う露光工程において、液の揮発による浸漬液自身の成分比の変動や、液

面レベルの変動を防止することができ、安定した良好な露光光路を維持することを可能にし、(iv)沸点が270℃以下であるので、液浸露光を終了した後のレジスト膜からの浸漬液の除去を簡便な方法、例えば、室温乾燥、スピンドライ、加熱乾燥、窒素ブロー等の手段により容易かつ十分に行うことができる、という優れた効果を提供できる。また、上記浸漬液は、酸素、窒素等の気体に対する溶解性が高いことから、リソグラフィーに悪影響を及ぼすマイクロバブル、あるいはナノバブルなどの発生を、効果的に抑制し得る。

[0030] 本発明の浸漬液に好適なフッ素系液体は、前述のように、沸点が70～270℃であり、より好ましくは、沸点が80～220℃である。このようなフッ素系液体としては、具体的には、パーフロオロアルキル化合物を挙げることができ、このパーフロオロアルキル化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2－ブチル－テトラヒドロフラン)(沸点102℃)のようなパーフルオロアルキル環式エーテルを挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリプロピルアミン$N(C_3F_7)_3$(沸点130℃)、パーフルオロトリブチルアミン$N(C_4F_9)_3$(沸点174℃)、パーフルオロトリペンチルアミン$N(C_5F_{11})_3$(沸点215℃)、パーフルオロトリヘキシルアミン$N(C_6F_{13})_3$(沸点約255℃)等を挙げることができ、このようなフッ素系液体中の水素原子濃度を1ppm以下まで高純度化したものが、露光光に対する透明性が高い点から好ましい。

また、これらの中でもさらに露光光に対する吸収が小さく、液浸液として適度な揮発性を有するものがこのましい。このようなものとしてはパーフルオロトリプロピルアミン、パーフルオロトリブチルアミンが好ましい。

[0031] なお、前述のように、液浸露光に関する先行技術文献である非特許文献において、浸漬液としてパーフルオロアルキルポリエーテルが提案されているが、本発明者等は、本発明をなすに当たって、前述の開発上の観点から、このパーフルオロアルキルポリエーテルの各種市販品について、浸漬液としての実用性を検討した。その結果、本発明者等が、浸漬液の特性として必須と判断した因子の一つである沸点が270℃

以下であるものがなく、そのために、露光終了後に行う浸漬液の除去が少なくとも前記した簡便な方法では、十分に行うことができず、その浸漬液の残留物のためにレジストパターンの形成が不可能になることを確認した。

また、これらのパーフルオロアルキルポリエーテルは、その分子量の分散度が大きく、このような特性は露光光の屈折率の安定化を阻害する要因となり、ひいては、露光条件の光学的安定性を阻害する原因となり得る。

本発明の浸漬液は、分子量の分散度は比較的小さいものと考えられ、かかる光学的安定性をも阻害しない点から好適な液体であると推測される。

[0032] 本発明において使用可能なレジスト膜は、従来慣用のレジスト組成物を用いて得られたあらゆるレジスト膜が使用可能であり、特に限定して用いる必要はない。すなわち、本発明液浸露光プロセスに用いられるレジスト組成物としては、慣用のポジ型レジスト、ネガ型フォトレジスト用のレジスト組成物を使用することができる。この点が本発明の最大の特徴でもある。特に、本発明の浸漬液は、その構造骨格に結合している水素原子濃度を低減化することによって200nm以下の短波長光に対する透明性の確保を図っているものであるので、使用するレジスト組成物としては、F_2レーザー光に高い感度を示す公知のF_2レジスト組成物を用いることが好ましい。そのようなF_2レジスト組成物としては、例えば、フッ素含有ポリマーを樹脂成分として使用している組成物が公知である。

[0033] 次に、本発明の浸漬液を用いた液浸露光法によるレジストパターン形成方法について、説明する。

本発明に係る第1のレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、前述の浸漬液を、前記レジスト膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、次いで、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。

[0034] また、本発明に係る第2のレジストパターン形成方法は、液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する

工程、前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程、前述の浸漬液を、前記保護膜上に、直接配置する工程、前記浸漬液と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、次いで、前記レジスト膜を現像しレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とするレジストパターン形成方法である。

[0035] 第1のレジストパターン形成方法は、まず、シリコンウェーハ等の基板上に、慣用のレジスト組成物をスピンナーなどで塗布した後、プレベーク(PAB処理)を行う。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

[0036] ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

[0037] 次に、基板上のレジスト膜を、前述の浸漬液と接触させる。接触とは、特に限定されないが、基板を前記浸漬液中に浸漬したり、レジスト膜上に前記浸漬液を直接配置したりすることをいう。

[0038] この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、所望の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、浸漬液を通過してレジスト膜に到達することになる。

[0039] このとき、レジスト膜は浸漬液に直接触れているが、浸漬液は、前述のようにレジスト膜に対して不活性であり、レジスト膜に変質を起こさず、自身もレジスト膜によって変質することもなく、その屈折率等の光学的特性を変質させることもない。また、沸点は、すくなくとも70℃であり、露光工程における温度はほぼ室温程度であるので、揮発により液面低下や濃度の変化もなく、安定した一定の屈折率、透明性を維持した光路が提供される。

[0040] この場合の露光に用いる波長は、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レーザー、EUV(極端紫外線)、VUV(真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明の浸漬液は、200nm以下の短波長光に対する透明性の確保が図られているので、前記いずれの波長の光を用いるかは、主に、レジスト膜の特性によって決定される。

[0041] 前記浸漬液を用いた液浸状態での露光工程が完了したら、例えば、基板を浸漬液から取り出し、基板から、例えば、室温乾燥、スピンドライ、加熱乾燥、窒素ブロー等の手段により浸漬液を除去する。浸漬液の沸点は、高くとも270℃であるので、上記処理によって完全にレジスト膜から除去することができる。

[0042] 次いで、露光した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する。また、現像処理に続いてポストベークを行っても良い。そして、好ましくは純水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、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターニングされた、レジストパターンが得られる。

[0043] 第2のレジストパターン形成方法は、第1のレジストパターン形成方法において、レジスト膜と浸漬液の間に保護膜を設ける以外は同様である。

本発明の浸漬液は、上記したように水液浸耐性の低い樹脂を用いたレジストに対して、液浸露光プロセスへの汎用性を広げる手段として有用なものであるが、このようなレジスト膜上に保護膜を設けるプロセスにおいても、好適に用いることができる。該保護膜を設ける保護膜形成塗布液としては、水溶性若しくはアルカリ可溶性膜形成成分を含有してなる水溶液が好ましい。

[0044] この水溶性膜形成成分については、水溶性又はアルカリ可溶性を有し、かつ露光光に対して透過性を有するものであれば、どのようなものを用いてもよく、特に限定されないが、例えば、i)スピン塗布法など慣用的な塗布手段により均一な塗膜を形成することができること、ii)フォトレジスト膜上に塗膜しても、フォトレジスト膜との間に変質層を形成しないこと、iii)活性光線を十分に透過することができること、iv)吸収係数の小さい透明性の高い被膜を形成できること等の特性を有するものを用いるのが好ましい。

[0045] このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、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により製造することができる。なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターン

の線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

実施例

[0046] 以下、本発明の実施例を説明するが、その前に沸点70～270℃のフッ素系液体の水素原子濃度を低減化することにより200nm以下の短波長光に対する透明性が確保し得ることを示す実験例を示す。その後、実施例および比較例を示すこととする。以下に示す実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

[0047] (実験例)

沸点が174℃であるパーフルオロトリブチルアミンの市販品(水素原子を低減していないもの)および水素原子濃度低減品につき、それぞれNMR測定およびUV吸収を測定した。

NMR測定に関しては400MHzのプロトンNMRにて測定を行った。

UV吸収測定に関しては、紫外可視分光光度計「UV－2500PC」(株式会社島津製作所社製)を用いて測定を行った。

その結果得られたチャートを図面として示す。

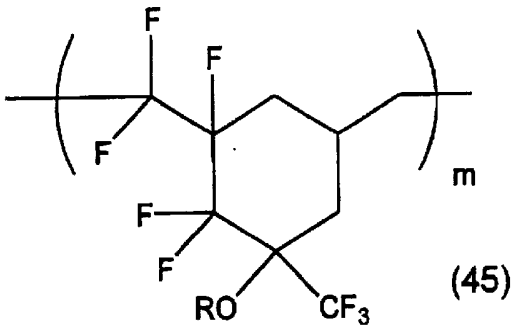
図1は市販品のNMRチャートであり、図2は水素原子濃度低減品のNMRチャートであり、図3は市販品の波長200nmから600nmの範囲の光に対するUV吸収チャートを示しであり、さらに図4は、図2の本発明水素原子低減品の波長200nmから600nmの範囲の光に対するUV吸収チャートである。

このNMR測定結果よりパーフルオロトリブチルアミンは水素原子濃度が低減されたことが分かり、さらにUV吸収測定結果から200nmの露光光に対する吸収が低減されていることが分かる。

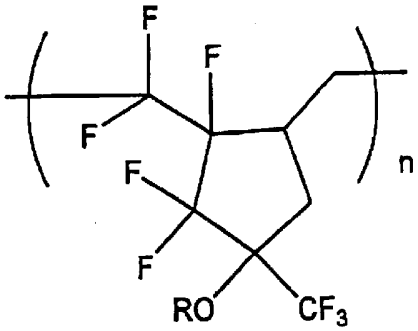
[0048] (実施例)

下記一般式(45)および(46)で表される樹脂成分100重量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを2．0重量部、アミン類であるトリドデシルアミンを0．6重量部、固形分濃度が8．5重量％のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、ポジ型レジスト組成物を得た。

[0049] [化1]



(45)



(46)

[0050] 上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR－19」(商品名、シプレー社製)を、スピンナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物を、スピンナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で95℃、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚102nmのレジスト層を形成した。

[0051] そして、評価試験2として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムとパーフルオロトリプロピルアミンからなるフッ素系溶媒と193nmの2本の光束干渉による実験(二光束干渉実験)を行った。同様の方法は、前記非特許文献2にも開示されており、実験室レベルで簡易にラインアンドスペースパターンが得られる方法として公知である。

本実施例における浸漬露光においては保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、上記図2に示したチャートに基づくフッ素系溶媒層を形成した。

なお、露光量は、ラインアンドスペースパターンが安定して得られる露光量を選択し、マスクを介して露光した後、上記フッ素系液体を拭き取り、次に115℃で90秒間の条件でPEB処理した。

[0052] その後、さらに23℃にて2．38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像処理を行った。

その結果、65nmのライアンドスペース(1:1)が得られていることがわかった。

[0053] (比較例)

浸漬液として、200℃における蒸気圧が10^{-1}torr以下である、すなわち揮発性が極めて低いパーフルオロアルキルポリエーテル化合物であるダイキン工業株式会社製、商品名:DEMNUM S－20を用いたこと以外は、前記実施例1と同様のレジスト膜に対して同様の操作にて、同様にレジストパターンの形成を行った。

[0054] その結果、露光工程の後に行うスピンドライ工程によって浸漬液の除去が時間をかけても、その他の手段である加熱工程、窒素ブロー工程を行っても、除去できず、レジスト膜に浸漬液であるパーフルオロポリエーテル化合物が残留してしまい、結果的にレジストのパターン形成ができなかった。

産業上の利用可能性

[0055] 以上説明したように、本発明にかかる液浸露光プロセス用浸漬液は、液浸露光工程に用いることにより、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れる、精度の高いレジストパターンを製造することができる点で有用であり、特に、慣用のどのようなレジスト組成物を用いてレジスト膜を構成しても、さらに、露光光として200nm以下の短波長光を用いた場合であっても、液浸露光工程においてレジストパターンがT－トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れや、パターンのゆらぎ、糸引き現象等の不良化現象がないレジストパターンの製造に適している。

また、本発明にかかる液浸露光プロセス用浸漬液を用いたレジストパターン形成方法は、レジスト膜上に直接上記浸漬液を配置した場合でも、レジスト膜上に保護膜を形成し、該保護膜上に本発明の浸漬液を設けた場合でも、優れたレジストパターンを製造することができる点で有用である。

請求の範囲

[1] 液浸露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、前記露光プロセスに供するレジスト膜に対して実質的に不活性であるフッ素系溶剤から構成されている液浸露光プロセス用浸漬液であって、

前記フッ素系溶剤の水素原子濃度が低減化されていることを特徴とする液浸露光プロセス用浸漬液。

[2] 前記フッ素系溶剤の水素原子濃度の低減化により200nm以下の波長光に対する透明性を有していることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[3] 前記水素原子濃度が1ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[4] 前記水素原子濃度が0．5ppm以下であることを特徴とする請求項3に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[5] 前記フッ素系溶剤の沸点が70～270℃であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[6] 前記フッ素系溶剤がパーフルオロアルキル化合物であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[7] 前記パーフルオロアルキル化合物がパーフルオロアルキルエーテル化合物であることを特徴とする請求項6に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[8] 前記パーフルオロアルキル化合物がパーフルオロアルキルアミン化合物であることを特徴とする請求項6に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[9] 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの該浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光プロセス用浸漬液。

[10] 液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、

基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、

液浸露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、前記露光プロセスに供するレ

ジスト膜に対して実質的に不活性であるフッ素系溶剤から構成されている液浸露光プロセス用浸漬液であって、前記フッ素系溶剤の水素原子濃度が低減化されている浸漬液を、前記レジスト膜上に、直接配置する工程、

前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、

必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、そして、

前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程を含むレジストパターン形成方法。

[11] 液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、

基板上に少なくともフォトレジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程、

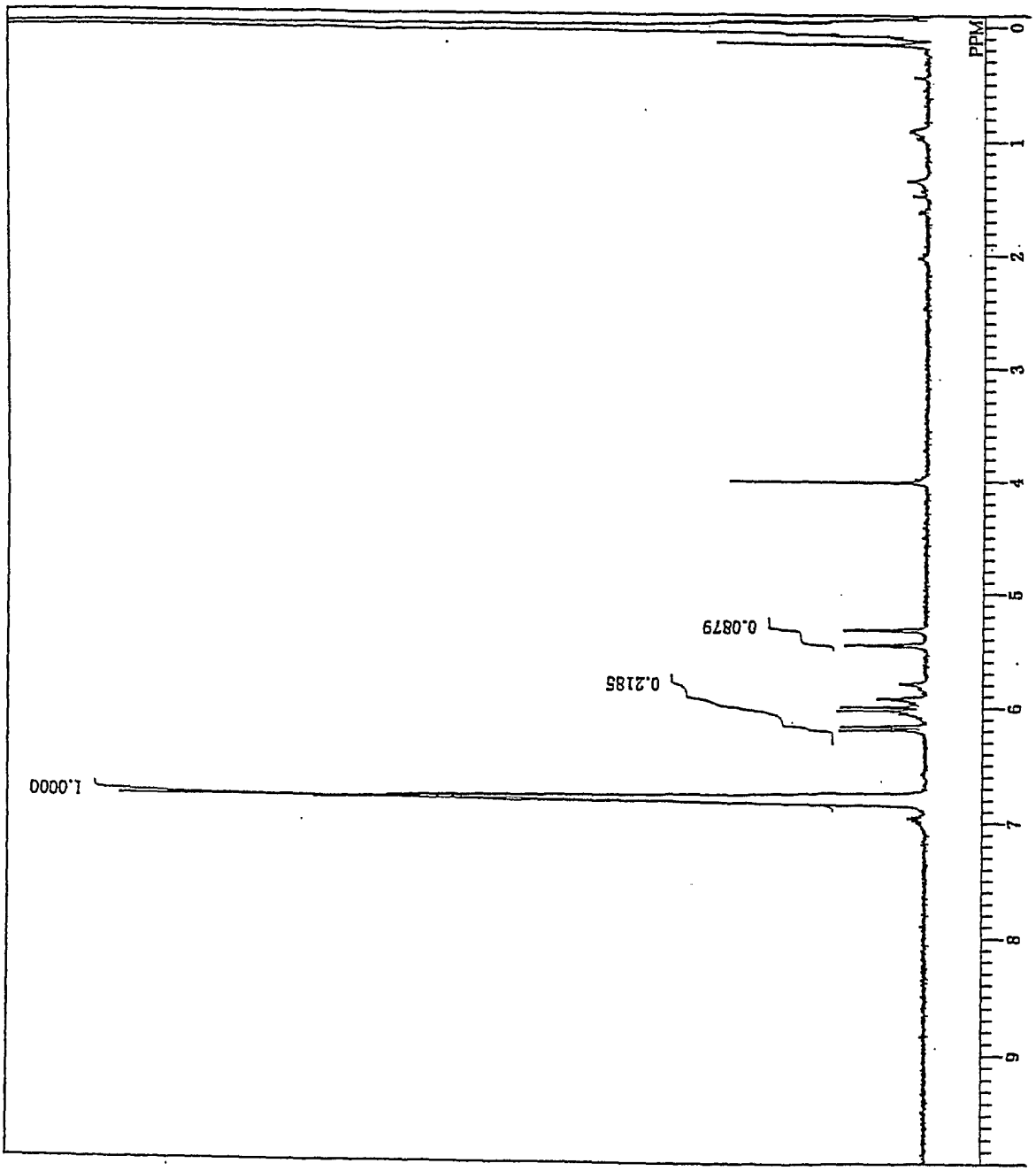
液浸露光プロセスに用いる露光光に対して透明で、前記露光プロセスに供するレジスト膜に対して実質的に不活性であるフッ素系溶剤から構成されている液浸露光プロセス用浸漬液であって、前記フッ素系溶剤の水素原子濃度が低減化されている浸漬液を、前記保護膜上に、直接配置する工程、

前記浸漬液と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光する工程、

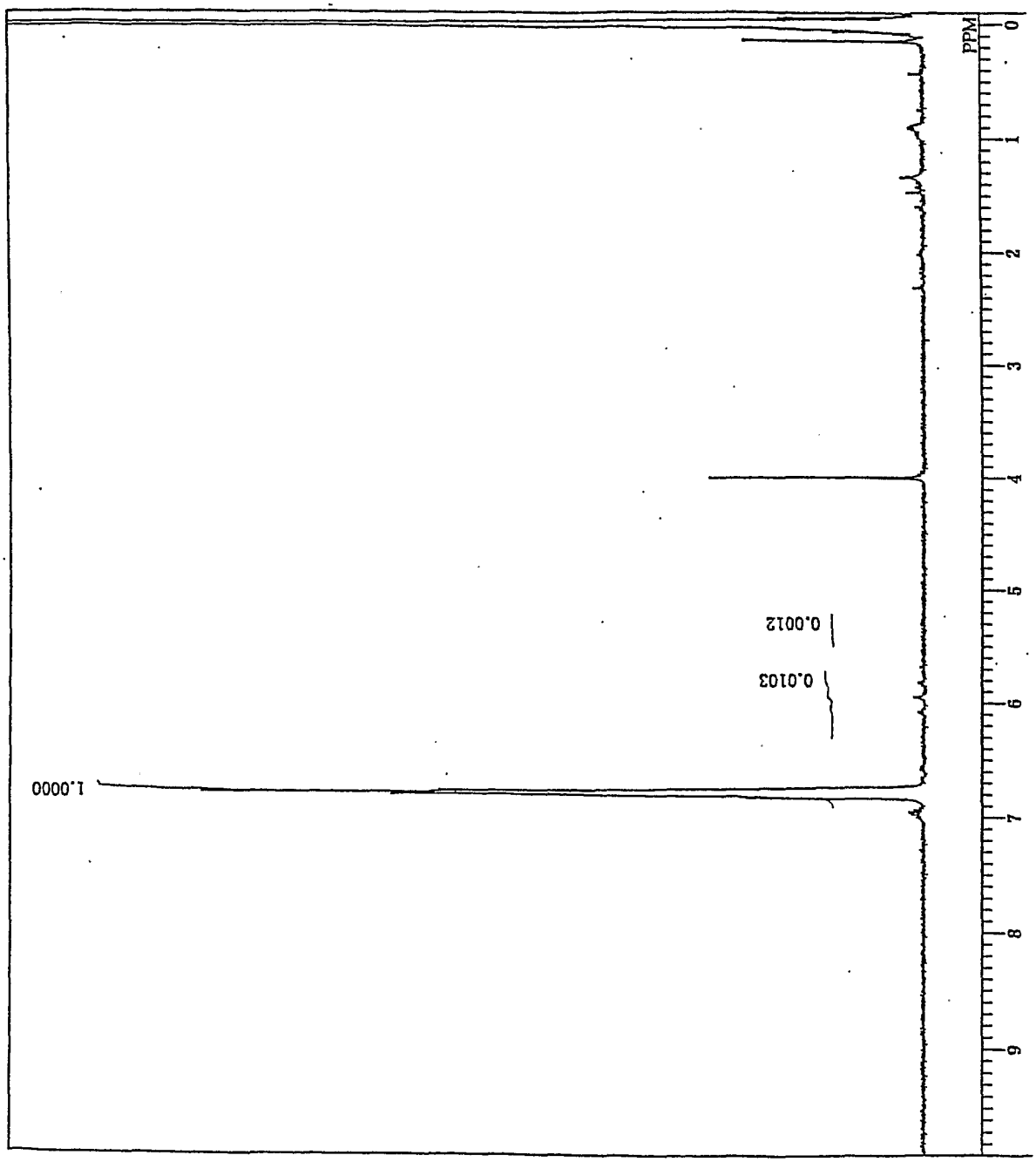
必要に応じて前記レジスト膜を加熱処理する工程、そして、

前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程を含むレジストパターン形成方法。

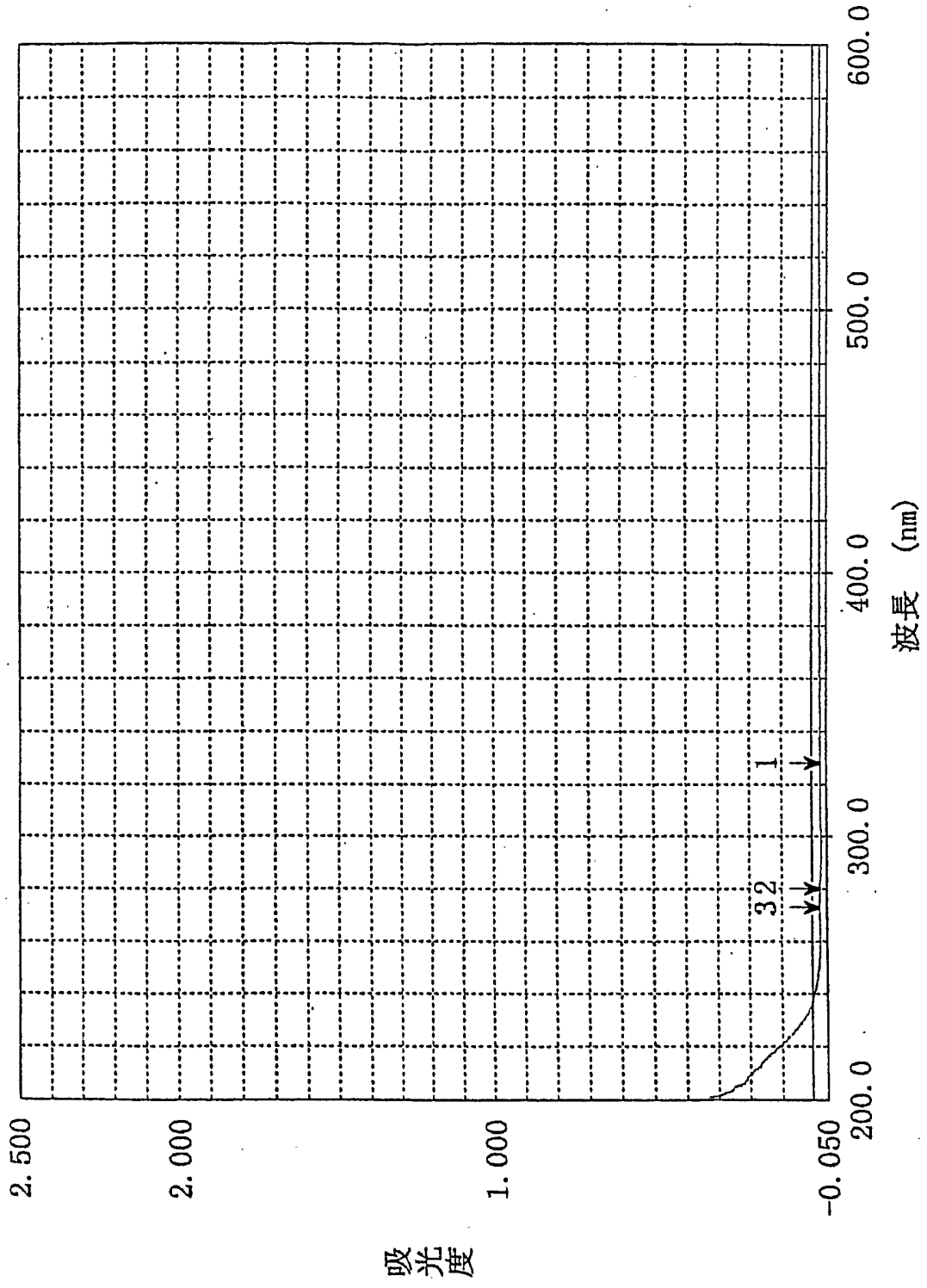
【図1】



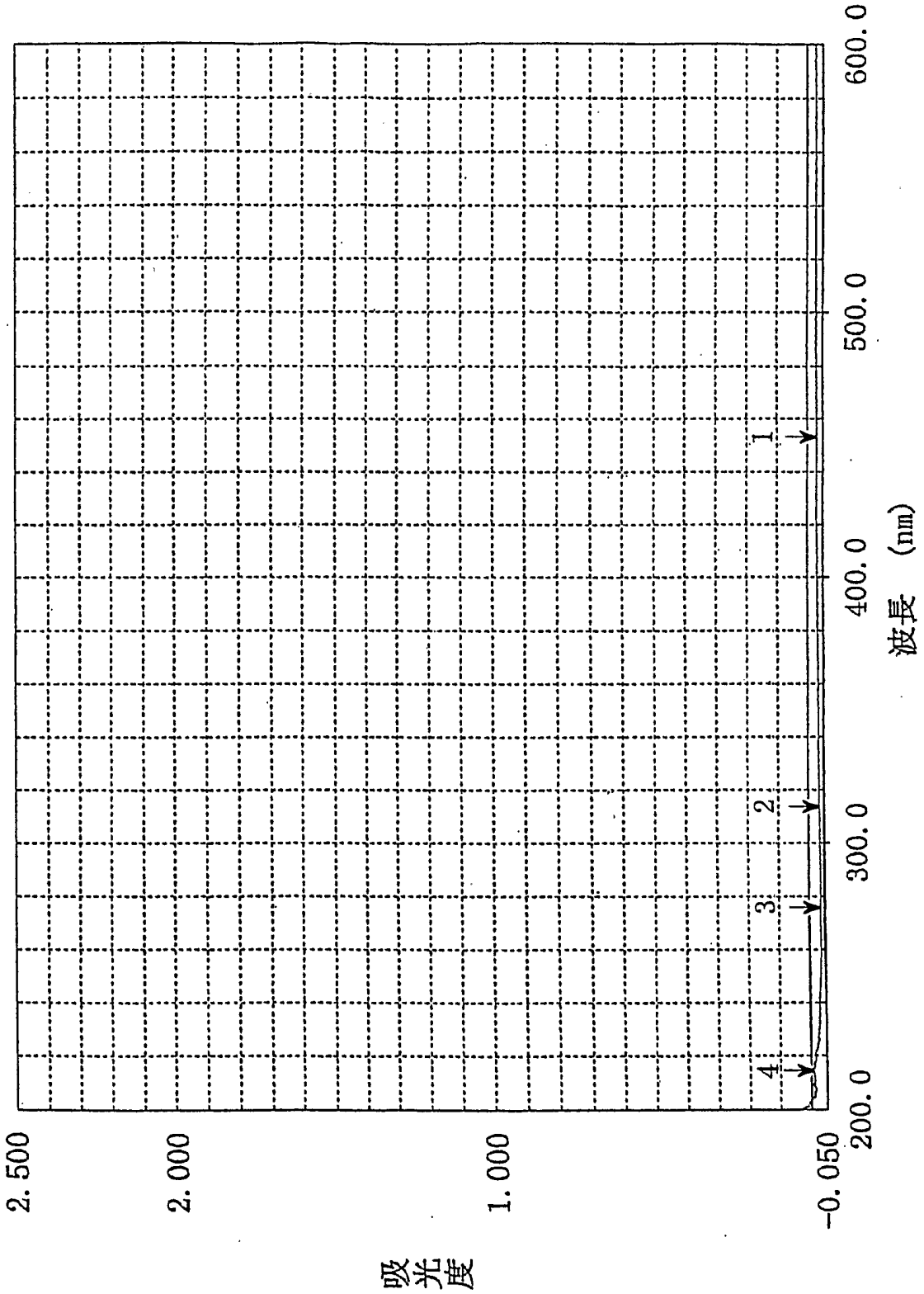
【図2】



【図3】



【図4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/015091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/027 (2006.01), ***G03F7/38*** (2006.01), ***G03F7/20*** (2006.01)

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 (2006.01), ***G03F7/38*** (2006.01), ***G03F7/20*** (2006.01)

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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	WO 2004/068242 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 August, 2004 (12.08.04), Page 1, description, page 35 & JP 2005-208509 A & US 2005/014090 A1 & EP 1589375 A1	1-11
X	WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.), 30 September, 1999 (30.09.99), Page 1, description, page 20 & AU 2747999 A	1-11
P,X	WO 2004/079800 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 16 September, 2004 (16.09.04), Page 1; description, pages 7, 8; Claims & JP 2005-101498 A	1,2,5-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
15 November, 2005 (15.11.05)	29 November, 2005 (29.11.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/015091

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2005-079140 A (Nikon Corp.), 24 March, 2005 (24.03.05), Par. No. [0034] (Family: none)	1,2,5-11
A	JP 2004-207710 A (Nikon Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Par. No. [0070] & WO 2004/053954 A1 & US 2005/219489 A1 & EP 1571696 A1 & AU 2003289237 A1	1-11
A	JP 2004-207711 A (Nikon Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Par. No. [0058] & WO 2004/053956 A1 & US 2005/0237504 A1 & EP 1571698 A1 & AU 2003289271 A1	1-11
A	JP 2004-207696 A (Nikon Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Par. No. [0080] & WO 2004/053958 A1 & EP 1571699 A1 & AU 2003289273 A1	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１５０９１

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　***H01L21/027*** (2006.01), ***G03F7/38*** (2006.01), ***G03F7/20*** (2006.01)

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　***H01L21/027*** (2006.01), ***G03F7/38*** (2006.01), ***G03F7/20*** (2006.01)

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５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
X	WO 2004/068242 A1 (東京応化工業株式会社) 2004.08.12 第１頁、明細書35頁 & JP 2005-208509 A & US 2005/014090 A1 & EP 1589375 A1	1-11
X	WO 99/49504 A1 (株式会社ニコン) 1999.09.30 第１頁、明細書20頁 & AU 2747999 A	1-11

☑ 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 １５．１１．２００５	国際調査報告の発送日 ２９．１１．２００５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　2M　9355 岩本　勉 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７４

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
P,X	WO 2004/079800 A1 (東京応化工業株式会社) 2004.09.16 第１頁、明細書7,8頁、請求の範囲 & JP 2005-101498 A	1,2,5-11
P,X	JP 2005-079140 A (株式会社ニコン) 2005.03.24 [0034] (ファミリーなし)	1,2,5-11
A	JP 2004-207710 A (株式会社ニコン)　2004.07.22 [0070] & WO 2004/053954 A1 & US 2005/219489 A1 & EP 1571696 A1 & AU 2003289237 A1	1-11
A	JP 2004-207711 A (株式会社ニコン) 2004.07.22 [0058] & WO 2004/053956 A1 & US 2005/0237504 A1 & EP 1571698 A1 & AU 2003289271 A1	1-11
A	JP 2004-207696 A (株式会社ニコン) 2004.07.22 [0080] & WO 2004/053958 A1 & EP 1571699 A1 & AU 2003289273 A1	1-11