

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 26 年 11 月 13 日 (2014.11.13)

【公開番号】特開 2014-53439 (P2014-53439A)

【公開日】平成 26 年 3 月 20 日 (2014.3.20)

【年通号数】公開・登録公報 2014-015

【出願番号】特願 2012-196737 (P2012-196737)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/027 (2006.01)

H 0 1 L 21/312 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 21/30 5 0 2 D

H 0 1 L 21/30 5 6 3

H 0 1 L 21/30 5 7 0

H 0 1 L 21/312 D

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 9 月 29 日 (2014.9.29)

【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】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 のポリマーと第 2 のポリマーとを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理する方法であって、

前記第 1 のポリマーと前記第 2 のポリマーに対して中間の親和性を有する中性層を基板上に形成する中性層形成工程と、

前記中性層上にレジストパターンが形成された基板に対して、前記レジストパターンから露出した前記中性層の露出面を表面処理する中性層処理工程と、

前記中性層処理工程後に前記レジストパターンが除去された基板に対して、前記ブロック共重合体を前記中性層上に塗布するブロック共重合体塗布工程と、

前記中性層上の前記ブロック共重合体を前記第 1 のポリマーと前記第 2 のポリマーに相分離させるポリマー分離工程と、

を有することを特徴とする、基板処理方法。

【請求項 2】

前記中性層処理工程における表面処理は、前記中性層の露出面の疎水化処理又は親水化処理のいずれかであることを特徴とする、請求項 1 に記載の基板処理方法。

【請求項 3】

前記中性層上に形成されたレジストパターンは、リフローにより線幅を広げたものであることを特徴とする、請求項 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 4】

前記レジストパターンのスペース部は、前記ポリマー分離工程において相分離する第 1 のポリマー又は第 2 のポリマーのいずれかの 1 層以上 2 層未満の幅を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の基板処理方法。

【請求項 5】

前記中性層処理工程の表面処理において、前記中性層の露出面に紫外線を照射して、当該露出面を親水化することを特徴とする、請求項 2 ～ 4 のいずれか 一項 に記載の基板処理方

法。

【請求項 6】

前記紫外線の波長は 172 nmであることを特徴とする、請求項 5 に記載の基板処理方法。

【請求項 7】

前記中性層処理工程において、前記中性層の露出面と前記レジストパターン上に親水性を有する親水膜を形成して、当該露出面を親水化し、  
前記ブロック共重合体塗布工程において処理される基板には、前記レジストパターンと共に、当該レジストパターン上の前記親水膜が除去され、前記中性層の露出面のみに前記親水膜が残っていることを特徴とする、請求項 2 ～ 4 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

【請求項 8】

前記中性層処理工程において、前記中性層の露出面と前記レジストパターン上に疎水性を有する疎水膜を形成して、当該露出面を疎水化し、  
前記ブロック共重合体塗布工程において処理される基板には、前記レジストパターンと共に、当該レジストパターン上の前記疎水膜が除去され、前記中性層の露出面のみに前記疎水膜が残っていることを特徴とする、請求項 2 ～ 4 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

【請求項 9】

前記相分離したブロック共重合体から、前記第 1 のポリマー又は前記第 2 のポリマーのいずれかを選択的に除去するポリマー除去工程を有していることを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

【請求項 10】

前記レジストパターンは、平面視において直線状のライン部と直線状のスペース部を有するパターンであり、  
前記ブロック共重合体における前記第 1 のポリマーの分子量の比率は、40%～60%であることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

【請求項 11】

前記ポリマー分離工程において、前記スペース部に前記第 1 のポリマーと前記第 2 のポリマーが交互に奇数層に相分離されることを特徴とする、請求項 10 に記載の基板処理方法。

【請求項 12】

前記レジストパターンは、平面視において円形状のスペース部を有するパターンであり、  
前記ブロック共重合体における前記第 1 のポリマーの分子量の比率は、20%～40%であることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 13】

前記第 1 のポリマーは親水性を有する親水性ポリマーであり、前記第 2 のポリマーは、疎水性を有する疎水性ポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

【請求項 14】

前記親水性ポリマーはポリメタクリル酸メチルであり、  
前記疎水性ポリマーはポリスチレンであることを特徴とする、請求項 13 に記載の基板処理方法。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の基板処理方法を基板処理システムによって実行させるために、当該基板処理システムを制御する制御部のコンピュータ上で動作するプログラム。

【請求項 16】

請求項 15 に記載のプログラムを格納した読み取り可能なコンピュータ記憶媒体。

【請求項 17】

第 1 のポリマーと第 2 のポリマーとを含むブロック共重合体を用いて、基板を処理するシステムであって、

前記第 1 のポリマーと前記第 2 のポリマーに対して中間の親和性を有する中性層を基板上に形成する中性層形成装置と、

前記中性層上にレジストパターンが形成された基板に対して、前記レジストパターンから露出した前記中性層の露出面を表面処理する中性層処理装置と、

前記中性層処理装置で前記露出面が表面処理された後に前記レジストパターンが除去された基板に対して、前記ブロック共重合体を前記中性層上に塗布するブロック共重合体塗布装置と、

前記中性層上の前記ブロック共重合体を前記第 1 のポリマーと前記第 2 のポリマーに相分離させるポリマー分離装置と、

を有することを特徴とする、基板処理システム。

【請求項 18】

前記中性層処理装置における表面処理は、前記中性層の露出面の疎水化処理又は親水化処理のいずれかであることを特徴とする、請求項 17 に記載の基板処理システム。

【請求項 19】

前記中性層上に形成されたレジストパターンの線幅をリフローにより広げるリフロー装置を有することを特徴とする、請求項 18 に記載の基板処理システム。

【請求項 20】

前記リフロー装置によるリフロー後のレジストパターンのスペース部は、前記ポリマー分離装置において相分離する第 1 のポリマー又は第 2 のポリマーのいずれかの 1 層以上 2 層未満の幅を有することを特徴とする、請求項 19 に記載の基板処理システム。

【請求項 21】

前記中性層処理装置の表面処理において、前記中性層の露出面に紫外線を照射して、当該露出面を親水化することを特徴とする、請求項 18 ~ 20 のいずれか一項に記載の基板処理システム。

【請求項 22】

前記紫外線の波長は 172 nm であることを特徴とする、請求項 21 に記載の基板処理システム。

【請求項 23】

前記中性層処理装置は、前記中性層の露出面と前記レジストパターン上に親水性を有する親水膜を形成して、当該露出面を親水化し、

前記ブロック共重合体塗布装置において処理される基板には、前記レジストパターンと共に、当該レジストパターン上の前記親水膜が除去され、前記中性層の露出面のみに前記親水膜が残っていることを特徴とする、請求項 18 ~ 20 のいずれか一項に記載の基板処理システム。

【請求項 24】

前記中性層処理装置は、前記中性層の露出面と前記レジストパターン上に疎水性を有する疎水膜を形成して、当該露出面を疎水化し、

前記ブロック共重合体塗布装置において処理される基板には、前記レジストパターンと共に、当該レジストパターン上の前記疎水膜が除去され、前記中性層の露出面のみに前記疎水膜が残っていることを特徴とする、請求項 18 ~ 20 のいずれか一項に記載の基板処理システム。

【請求項 25】

前記相分離したブロック共重合体から、前記第 1 のポリマー又は前記第 2 のポリマーのいずれかを選択的に除去するポリマー除去装置を有していることを溶特徴とする、請求項 17 ~ 24 のいずれか一項に記載の基板処理システム。

【請求項 26】

前記レジストパターンは、平面視において直線状のライン部と直線状のスペース部を有するパターンであり、

前記ブロック共重合体における前記第 1 のポリマーの分子量の比率は、40%～60%であることを特徴とする、請求項 17～25 のいずれか一項に記載の基板処理システム。

【請求項 27】

前記ポリマー分離装置は、前記スペース部に前記第 1 のポリマーと前記第 2 のポリマーを交互に奇数層に相分離することを特徴とする、請求項 26 に記載の基板処理システム。

【請求項 28】

前記レジストパターンは、平面視において円形状のスペース部を有するパターンであり、前記ブロック共重合体における前記第 1 のポリマーの分子量の比率は、20%～40%であることを特徴とする、請求項 17～25 のいずれか一項に記載の基板処理システム。

【請求項 29】

前記第 1 のポリマーは親水性を有する親水性ポリマーであり、前記第 2 のポリマーは、疎水性を有する疎水性ポリマーであることを特徴とする、請求項 17～28 のいずれか一項に記載の基板処理システム。

【請求項 30】

前記親水性ポリマーはポリメタクリル酸メチルであり、  
前記疎水性ポリマーはポリスチレンであることを特徴とする、請求項 29 に記載の基板処理システム。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

前記リフロー装置によるリフロー後のレジストパターンのスペース部は、前記ポリマー分離装置において相分離する第 1 のポリマー又は第 2 のポリマーのいずれかの 1 層以上 2 層未満の幅を有していてもよい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

なお、ブロック共重合体塗布装置 35 でウェハ W 上に塗布されるブロック共重合体は、第 1 のポリマーと第 2 のポリマーとを有する。第 1 のポリマーとしては、疎水性（非極性）を有する疎水性ポリマーが用いられ、第 2 のポリマーとしては、親水性（極性）を有する親水性ポリマーが用いられる。本実施の形態では、親水性ポリマーとして例えばポリメタクリル酸メチル（PMA）が用いられ、疎水性ポリマーとしては例えばポリスチレン（PS）が用いられる。また、ブロック共重合体における親水性ポリマーの分子量の比率は 40%～60%であり、ブロック共重合体における疎水性ポリマーの分子量の比率は 60%～40%である。そして、ブロック共重合体は、これら親水性ポリマーと疎水性ポリマーが、直線的に化合した高分子である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

次に、以上のように構成された基板処理システム 1 を用いて行われるウェハ処理について説明する。図 6 は、かかるウェハ処理の主な工程の例を示すフローチャートである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

ここで、上述したようにブロック共重合体 404 において、親水性ポリマー 405 の分子量の比率は 40%～60%であり、疎水性ポリマー 406 の分子量の比率は 60%～40%である。そうすると、工程 S6 において、図 12 及び図 13 に示すように親水性ポリマー 405 と疎水性ポリマー 406 はラメラ構造に相分離される。また、上述した工程 S3 においてレジストパターン 402 のスペース部 402b の幅が所定の幅に形成されているので、中性層 401 の親水性領域 403 上には、親水性ポリマー 405 と疎水性ポリマー 406 が交互に奇数層、例えば 3 層に配置される。具体的には、親水性領域 403 の表面は親水性を有するので、当該親水性領域 403 上の真中に親水性ポリマー 405 が配置され、その両側に疎水性ポリマー 406、406 が配置される。そして、中性層 401 のその他の領域上にも、親水性ポリマー 405 と疎水性ポリマー 406 が交互に配置される。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

また、工程 S3 で形成されるレジストパターン 402 はラインアンドスペースのレジストパターンであり、ブロック共重合体 404 において親水性ポリマー 405 の分子量の比率は 40%～60%であり、疎水性ポリマー 406 の分子量の比率は 60%～40%であるので、工程 S7 において、ブロック共重合体 404 を親水性ポリマー 405 と疎水性ポリマー 406 にラメラ構造に相分離できる。しかも、上述した工程 S3 においてレジストパターン 402 のスペース部 402b の幅が所定の幅に形成されているので、中性層 401 の親水性領域 403 上には、親水性ポリマー 405 と疎水性ポリマー 406 が交互に奇数層、例えば 3 層に配置される。そうすると、ウェハ W 上に親水性ポリマー 405 と疎水性ポリマー 406 を適切なラメラ構造で形成することができる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

その後、工程 S5 において、洗浄装置 31 でウェハ W 上に有機溶剤が供給され、図 17 に示すようにウェハ W 上のレジストパターン 402 と共に、当該レジストパターン 402 上の親水膜 510 も除去される。また、中性層 401 の露出面上の親水膜 510 の上部も併せて除去される。こうして、中性層 401 の露出面のみに、例えば膜厚が 5 nm の薄い親水膜 510 が形成される。なお、図示の例では親水膜 510 は視認できるが、実際には中性層 401 の膜厚に対して親水膜 510 の膜厚は無視できるほど小さく、中性層 401 の表面は平坦に維持されている。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0104】

ところで、本発明者らによれば、上述のようにレジストパターン402から露出した露出面を表面処理により親水化または疎水化した、平坦な中性層401上にブロック共重合体404を塗布した場合、所望のパターンでラメラ構造に相分離できない場合があることが確認された。具体的には、所望のラメラ構造は例えば図13に示すように、中性層401に表面処理をすることにより形成した親水性領域403の長手方向に沿ったものである。しかしながら、平坦な中性層401上にブロック共重合体404を塗布してラメラ構造に相分離した場合、例えば図20に示すように、親水性領域403の長手方向に直交してラメラ構造が配列してしまうことがある。なお、図20においては、表面処理していない中性層401におけるブロック共重合体404によるパターンについては描図を省略している。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0105】

これは、親水性領域403の幅が、親水性ポリマー405と疎水性ポリマー406が交互に奇数層、例えば3層に配置されるようになっていたため、親水性領域403の長手方向に直交してポリマー405、406が延伸できることが原因であると考えられる。そこで、本発明者らは、親水性領域403の長手方向に直交してラメラ構造が配列しないように、レジストパターン402のスペース部402bの幅を、親水性ポリマー405、疎水性ポリマー406のいずれかの1層以上2層未満とすることに着想した。しかしながら、スペース部402bの幅は、親水性ポリマー405と疎水性ポリマー406が交互に3層に配置される場合であってもレジストによるパターンニングとしては十分に微細であり、1層分のスペース部402bをレジストにより形成することはできない。

## 【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0112】

本実施の形態によれば、リフローによりライン部402aの幅を広げることで、スペース部402bの幅を、例えば親水性ポリマー405、疎水性ポリマー406のいずれかの1層以上2層未満の幅に調整した。そのため、平坦な中性層401上にブロック共重合体404を塗布してラメラ構造に相分離した場合、親水性領域403の長手方向に直交してラメラ構造が配列してしまうことを防止できる。したがって本実施の形態では、親水性領域403の長手方向沿って確実にラメラ構造を配置することができる。

## 【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 1 1 9 】

本実施の形態で用いられるブロック共重合体 4 0 4 は、親水性ポリマー 4 0 5 の分子量の比率が 2 0 % ~ 4 0 % であり、ブロック共重合体 4 0 4 における疎水性ポリマー 4 0 6 の分子量の比率が 8 0 % ~ 6 0 % である。なお、本実施の形態でも、上記実施の形態と同様の構造を有する基板処理システム 1 が用いられる。