(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
2015 年 5 月 28 日(28.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/075833 A1

(51) 国際特許分類:
B05D 7/24 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
B05C 9/14 (2006.01) *G03F 7/38* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081617

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 25 日(25.11.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村松 誠 (MURAMATSU, Makoto); 〒8611116 熊本県合志市福原１－１ 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 北野 高広 (KITANO, Takahiro); 〒8611116 熊本県合志市福原１－１ 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 冨田 忠利 (TOMITA, Tadatoshi); 〒8611116 熊本県合志市福原１－１ 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP). 田内 啓士 (TANOUCHI, Keiji); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロン九州株式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 金本 哲男, 外 (KANEMOTO, Tetsuo et al.); 〒1620065 東京都新宿区住吉町１－２０ 角張ビル はづき国際特許事務所 Tokyo (JP).

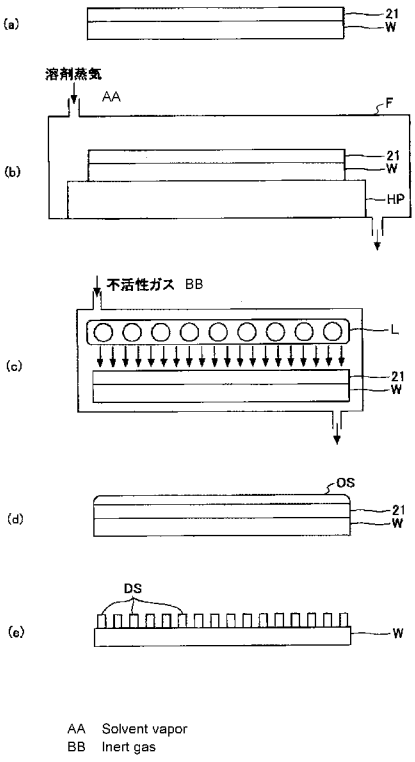
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

WO 2015/075833 A1

(54) **Title**: PATTERN FORMING METHOD AND HEATING DEVICE

(54) 発明の名称 : パターン形成方法及び加熱装置



AA Solvent vapor
BB Inert gas

(57) **Abstract**: When a pattern is formed on a substrate in the present invention, a film of a block copolymer containing at least two polymers is formed on the substrate and this film of the block copolymer is heated in a solvent vapor atmosphere, so that the block copolymer undergoes phase separation and one of the polymers of the phase-separated block copolymer is removed. According to the present invention, fluidization of the polymers of the block copolymer can be accelerated, thereby accelerating the phase separation.

(57) 要約: 本発明は、基板上にパターンを形成するにあたり、少なくとも二つのポリマーを含むブロック共重合体の膜を基板に形成し、当該ブロック共重合体の膜を溶剤蒸気雰囲気の下で加熱して、ブロック共重合体を相分離させ、相分離されたブロック共重合体の膜のうち一のポリマーを除去するようにしたので、ブロック共重合体のポリマーの流動化を促進して相分離を促進させることができる。

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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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 ： パターン形成方法及び加熱装置

技術分野

[0001] 本発明は、自己組織的（ＤＳＡ）リソグラフィー技術に関し、この技術を利用するパターン形成方法及び加熱装置に関する。

背景技術

[0002] ブロック共重合体が自己組織的に配列する性質を利用した自己組織的リソグラフィー技術の実用化が検討されている（例えば特許文献１及び２、並びに非特許文献１）。自己組織的リソグラフィー技術においては、まず、例えばＡポリマー鎖とＢポリマー鎖とを含むブロック共重合体の溶液が基板に塗布され、ブロック共重合体による薄膜が形成される。

次に、基板を加熱すると、薄膜中で互いにランダムに固溶していたＡポリマー鎖とＢポリマー鎖が相分離し、規則的に配列されるＡポリマー領域とＢポリマー領域とが形成される。

[0003] ブロック共重合体の相分離は、加熱によってＡポリマー及びＢポリマーが流動化し、Ａポリマーどうしが集まり、Ｂポリマーどうしが集まることにより実現される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００５－２９７７９号公報

特許文献2：特開２００７－１２５６９９号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：K. W. Guarini, et al., "Optimization of Diblock Copolymer ThinFilm Self Assembly", Advanced Materials, 2002, 14, No. 18, September 16,pp.1290-1294. (p. 1290, ll.31-51)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ブロック共重合体の薄膜が形成された基板を加熱し、ブロック共重合体を相分離させてＡポリマー領域とＢポリマー領域とを形成する際、一般に加熱温度が高いほど、また加熱時間が長いほど、確実に相分離が生じる。しかしながら、加熱温度が高すぎる場合には、Ａポリマー及びＢポリマーの溶媒が蒸発して、それぞれが流動化し難くなったり、Ａポリマー及び／又はＢポリマーが蒸発したりしてしまうという問題がある。また、加熱時間を長くすると、製造スループットが低下するという問題も生じる。

[0007] 本発明は、上記の事情に鑑み、ブロック共重合体のポリマーの流動化を促進することにより、相分離の促進を可能とするパターン形成方法及び加熱装置を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第１の態様によれば、本発明は基板上にパターンを形成するパターン形成方法であって、少なくとも二のポリマーを含むブロック共重合体の膜を基板に形成するステップと、前記ブロック共重合体の膜を溶剤蒸気雰囲気の下で加熱して、前記ブロック共重合体を相分離させるステップと、相分離された前記ブロック共重合体の膜のうち一のポリマーを除去するステップとを含む。

[0009] 本発明の第２の態様によれば、本発明は基板を加熱する加熱装置であって、容器内に配置され、ブロック共重合体の膜が形成される基板が載置される載置台と、前記載置台に内蔵され、当該載置台に載置される前記基板を加熱する加熱部と、前記容器内に、溶剤の蒸気を含む気体を供給する溶剤蒸気供給部と、前記容器内の前記気体を排気する排気部とを含む。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ブロック共重合体のポリマーの流動化を促進することにより、相分離の促進を可能とするパターン形成方法及び加熱装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]（ａ）～（ｅ）は、本発明の実施形態によるパターン形成方法を工程ご

とに説明する説明図である。

[図2]（ａ）～（ｃ）は、各々本発明の実施形態によるパターン形成方法に従って形成したパターンの表面像である。

[図3]本発明の実施形態による加熱装置の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、添付の図面を参照しながら、本発明の限定的でない例示の実施形態について説明する。添付の全図面中、同一または対応する部材または部品については、同一または対応する参照符号を付し、重複する説明を省略する。

[0013] 図１は、本発明の実施形態によるパターン形成方法により処理される基板（例えば半導体ウエハ）の各ステップにおける一部断面を示す。

まず、例えばスピン塗布法により、基板としての半導体ウエハ（以下、単にウエハ）W上に、ポリスチレン（ＰＳ）－ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）ブロック共重合体（以下、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡ）を有機溶媒に溶解した溶液（以下、塗布液とも言う）を塗布すると、図１（ａ）に示すように、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１が形成される。この膜２１においては、ＰＳポリマーとＰＭＭＡポリマーとが互いにランダムに混ざり合っている。

[0014] 次いで、図１（ｂ）に示すように、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１が形成されたウエハWを加熱装置Ｆ内へ搬入し、ホットプレートＨＰ上に載置する。ホットプレートＨＰにより、溶剤蒸気雰囲気の下で所定の温度でウエハWを加熱すると、ウエハW上の膜２１内においてＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡに相分離が生じる。相分離によりＰＳポリマー領域ＤＳとＰＭＭＡポリマー領域ＤＭとが交互に配列することとなる。なお、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡのＰＳポリマー領域ＤＳとＰＭＭＡポリマー領域ＤＭとを所定のパターンで配列させるため、ウエハWの表面にガイドパターンを形成することが好ましい。

[0015] ここで、溶剤としては、ＰＳポリマーとＰＭＭＡポリマーとが溶解可能なものであれば、特に限定されることなく、例えばトルエン、アセトン、エタノール、メタノール、及びシクロヘキサノンなどを用いることができる。また、例えばアトマイザーを用いて溶剤を噴霧化し、溶剤の噴霧を不活性ガス

で加熱装置Ｆ内に輸送することにより、加熱装置Ｆ内に溶剤蒸気雰囲気を生成できる。また、加熱中の膜２１の温度は、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡのガラス転移温度より高いことが好ましく、例えば約１５０℃から約３５０℃までの範囲の温度であってよい。

[0016] 所定の時間経過後、加熱装置Ｆ内への溶剤蒸気の供給を停止し、膜２１を乾燥させるため、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガスやヘリウムガスなどの希ガス）の雰囲気の下で、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１を更に加熱する。これにより、膜２１中の溶剤（及び溶媒）が蒸発する。なお、乾燥時の膜２１の温度は、乾燥時にＰＳポリマー及びＰＭＭＡポリマーが流動しないように、ガラス転移温度よりも低いと好ましい。

[0017] 加熱終了後、図１（ｃ）に模式的に示すように、ウエハW上のＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１に対して、アルゴン（Ａｒ）やヘリウム（Ｈｅ）などの希ガスや、窒素ガスなどの不活性ガスの雰囲気下で紫外光が照射される。紫外光は、紫外光領域に属する波長成分を有していれば、特に限定されることはないが、例えば２００ｎｍ以下の波長成分を有していることが好ましい。また、紫外光が、ＰＭＭＡに吸収され得る１８５ｎｍ以下の波長成分を含んでいることが更に好ましい。波長２００ｎｍ以下の波長成分を有する紫外光を使用する場合、光源Ｌとして、波長１７２ｎｍの紫外光を発するＸｅエキシマランプを好適に使用することができる。

[0018] ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１に紫外光が照射されると、ＰＳにおいては架橋反応が生じるため、ＰＳが有機溶剤へ溶け難くなる一方、ＰＭＭＡにおいては主鎖が切断されるため、ＰＭＭＡが有機溶剤へ溶け易くなると考えられる。なお、波長１７２ｎｍの紫外光を用いる場合、その照射強度（ドーズ量）は約１８０ｍＪ以下であることが好ましい。１８０ｍＪより大きいドーズ量で波長１７２ｎｍの紫外光をＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１に照射すると、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１に対して後に有機溶剤を供給する際に有機溶剤がＰＳポリマー領域ＤＳに浸透し易くなり、その結果、ＰＳポリマー領域ＤＳが膨潤し、ＰＭＭＡポリマー領域ＤＭが除去され難くなるためである。さ

らに、紫外光のドーズ量が１８０ｍＪより大きい場合、ＰＭＭＡポリマー領域ＤＭが、変質し凝固するおそれがあり、有機溶剤に溶解し難くなるおそれがある。

[0019] なお、不活性ガスによりウエハW周囲の雰囲気中の酸素濃度は低下されるが、具体的には、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は例えば４００ｐｐｍ以下であれば十分である。

[0020] 次に、図１（ｄ）に示すように、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１に対して有機溶剤ＯＳが供給される。有機溶剤ＯＳにより、膜２１中のＰＭＭＡポリマー領域ＤＭが溶け、ＰＳポリマー領域ＤＳがウエハWの表面上に残る。ここで、有機溶剤ＯＳとしては、例えばイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）を好適に使用することができる。

[0021] 所定の時間が経過した後、ウエハWの表面を乾燥させると、図１（ｅ）に示すように、ウエハWの表面上にＰＳポリマー領域ＤＳによるパターンが得られる。

[0022] 上述した本実施形態によるパターン形成方法によれば、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１の加熱が溶剤蒸気雰囲気の下で行われるため、加熱中の膜２１に溶剤が吸収され得る。このため、膜２１に残存する溶媒が加熱中に蒸発しても、吸収された溶剤により膜２１中のＰＳポリマー及びＰＭＭＡポリマーの（溶媒及び溶剤に対する）濃度が低下するのが抑制される。したがって、ＰＳポリマー及びＰＭＭＡポリマーの流動性が維持され、相分離が容易化され得る。よって、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの流動化を促進することにより、相分離を促進することが可能となる。

[0023] また、例えば大気雰囲気の下で膜２１を加熱する場合には、膜２１に残存する溶媒が蒸発し、ＰＳポリマー及びＰＭＭＡポリマーの流動性が失われてしまうおそれがあるため、加熱温度は、例えば約１５０℃程度以下とせざるを得ない。この程度に低い温度においては相分離に時間がかかり、スループットが低下してしまう。これに対し、本実施形態のパターン形成方法によれば、溶剤蒸気雰囲気の下で膜２１を加熱するため、加熱温度を高くできる。

これにより、相分離を更に促進することが可能となる。

[0024] 次に、上述のパターン形成方法に従って形成したＰＳポリマー領域ＤＳによるパターンを形成した結果について図２を参照しながら説明する。

図２（ａ）及び図２（ｂ）は、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡを用いて形成したパターンの上面を撮像した走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像である。具体的には、図１（ｅ）に示すＰＳポリマー領域ＤＳからなるパターンの上面を示している。なお、これらのパターンを形成したときには、ガイドパターンを用いなかったため、指紋状のパターンとなっている。

[0025] また、図２（ａ）に示すパターンは、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１を加熱する際に（図１（ｂ））、ウエハＷの周囲の雰囲気はトルエン蒸気雰囲気とした。このときのトルエン分圧は約１５Ｔｏｒｒとした（この分圧のトルエンと窒素ガスにより常圧）。また、図２（ｂ）に示すパターンにおいても、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１を加熱する際に、ウエハＷの周囲の雰囲気はトルエン蒸気雰囲気とした。このときのトルエン分圧は約３０Ｔｏｒｒとした。また、図２（ｃ）は、比較のため、空気中で大気圧にてウエハＷを加熱して形成したパターン（ＰＳポリマー領域ＤＳ）を示している。これらのＳＥＭ像を比較すると、トルエン蒸気の雰囲気下でウエハＷ（及び膜２１）を加熱した場合には、短時間で、より明確なパターンが得られることが分かる。これは、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡの膜２１中のＰＳポリマー及びＰＭＭＡポリマーの流動性が、空気だけの場合に比べ、トルエン蒸気によって向上したためと考えられる。

[0026] 次に、本発明の実施形態によるパターン形成方法を実施するに好適な、本発明の実施形態による加熱装置について説明する。図３は、加熱装置の概略構成図である。

[0027] 図３を参照すると、加熱装置１０は、上端開口及び底部を有する円筒形状の容器本体２０２と、この容器本体２０２の上端開口を覆う蓋体２０３とを備えている。容器本体２０２は、円環形状を有する枠体２２１と、枠体２２１の底部から内側に延びる鍔状の底部２２２と、底部２２２に支持されるウ

エハ載置台２０４とを備えている。ウエハ載置台２０４の内部には加熱部２０４ｈが設けられ、加熱部２０４ｈには、電源２０４Ｐが接続されている。これによりウエハ載置台２０４上に載置されるウエハWが加熱される。加熱部２０４ｈ、電源２０４Ｐ、及び温調器（不図示）により、ウエハ載置台２０４が加熱され、ウエハ載置台２０４に載置されるウエハWが加熱される。

[0028] ウエハ載置台２０４には、外部の搬送手段（不図示）との間でウエハWの受け渡しを行なうための複数本の昇降ピン２４１が設けられており、この昇降ピン２４１は昇降機構２４２により昇降自在に構成されている。図中の参照符号２４３は、ウエハ載置台２０４の裏面に設けられた、この昇降機構２４２の周囲を囲むカバー体である。容器本体２０２と蓋体２０３は、互いに相対的に昇降自在に構成されている。この例では、昇降機構（図示せず）により蓋体２０３が、容器本体２０２と接続される処理位置と、容器本体２０２の上方側に位置する基板搬出入位置との間で昇降自在である。

[0029] 一方、蓋体２０３は、容器本体２０２の枠体２２１の上面に蓋体２０３の周縁部２３１がＯリングなどのシール部材２０２Ｓを介して載置されている。これにより、容器本体２０２の上端開口が蓋体２０３により閉じられる。そして、容器本体２０２と蓋体２０３との間に処理室２２０が区画されている。

[0030] 蓋体２０３の中央部には、ウエハ載置台２０４上に載置されるウエハWに対して溶剤蒸気を含む気体（以下、単に溶剤蒸気という）を供給するためのガス供給路２３３が貫通している。ガス供給路２３３には、後述する溶剤蒸気供給機構２７０と接続される配管２６１が接続されている。また、配管２６１には、処理室２２０をパージする窒素ガス供給源（不図示）が接続され、パージガスとしての窒素ガスを処理室２２０へ供給することができる。

[0031] ガス供給路２３３の下端部の下方に整流板２３４が配置されている。整流板２３４には、複数のスリット（又は開口）２３４Ｓが形成されている。複数のスリット２３４Ｓは、ガス供給路２３３から流出する溶剤蒸気がウエハ載置台２０４へ向かって流れるのを許容すると共に、整流板２３４の上側（

ガス供給路２３３側）の空間と下側（ウエハ載置台２０４側）の空間との間に大きな圧力差が生じるように形成されている。このため、ガス供給路２３３を通して処理室２２０へ供給された溶剤蒸気は、整流板２３４の上側で横方向に、すなわち蓋体２０３の外周に向かって、広がると共に、スリット２３４Ｓを通してウエハＷに向かって流れる。したがって、溶剤蒸気はほぼ均一な濃度でウエハＷに対して供給され得る。

[0032] また、蓋体２０３の上壁部２３２の内部には、ガス供給路２３３が形成された中央領域以外の領域に面状に伸び、例えばリング状の平面形状を有する扁平な空洞部２８２が形成されている。この空洞部２８２には、蓋体２０３の外周側であってウエハ載置台２０４上のウエハＷよりも外側において上下方向に延び、処理室２２０に開口する排気路２８１が連結されている。また、空洞部２８２には、例えば蓋体２０３の中央近傍領域にて、複数本の（例えば６本の）排気管２８３が接続されている。排気管２８３はエジェクタ２７５に接続され、エジェクタ２７５はトラップタンク２７６に接続されている。なお、図３中の参照符号２３５はヒータを示し、このヒータ２３５により蓋体２０３が所定の温度に加熱される。これにより蓋体２０３への溶剤蒸気の凝結が抑制される。

[0033] 溶剤蒸気供給機構２７０は、溶剤タンク２７１、流量制御器２７２、及び気化器２７３を有している。溶剤タンク２７１の内部には溶剤が貯留され、窒素ガス供給源（図示せず）から窒素ガスで内部を加圧することにより、溶剤が配管２７４へ流出し、流量制御器２７２によって流量制御されて気化器２７３へ供給される。気化器２７３では溶剤が噴霧化され、窒素ガス供給源から供給される窒素ガスとともに配管２７４を通して配管２６１へ供給される。

[0034] また、加熱装置１０には、図３に示すように、電源２０４Ｐ、溶剤蒸気供給機構２７０、エジェクタ２７５などの加熱装置１０を構成する部品又は部材と、図中の一点鎖線で模式的に示すように電気的に接続される制御部３００が設けられている。制御部３００は、例えばコンピュータからなり、不図

示のプログラム格納部を有している。このプログラム格納部には、ブロック共重合体の膜が形成されたウエハを溶剤蒸気雰囲気化で加熱する加熱工程（図１（ｂ）参照）を加熱装置１０に実行させるように命令が組まれたプログラムが格納されている。制御部３００は、このプログラムに基づいて、電源２０４Ｐ、溶剤蒸気供給機構２７０、エジェクタ２７５などの部品又は部材に指令信号を出力し、電源２０４Ｐから加熱部２０４ｈへ供給される電力、溶剤蒸気供給機構２７０の流量制御器２７２や気化器２７３により供給される溶剤蒸気の流量や濃度、及び処理室２２０からエジェクタ２７５により排気される溶剤蒸気を含む気体の排気量などを制御する。プログラムは、例えばハードディスク、コンパクトディスク、マグネットオプティカルディスクまたはメモリーカードなどの記憶媒体に収納された状態でプログラム格納部に格納される。

[0035] 以上の構成により、溶剤蒸気供給機構２７０により生成される溶剤蒸気は配管２６１及びガス供給路２３３を通して処理室２２０へ供給され、整流板２３４により均一に、加熱部２０４ｈにより加熱されるウエハWに供給される。その後、溶剤蒸気は、排気路２８１、空洞部２８２、及び排気管２８３を通して、エジェクタ２７５により排気される。エジェクタ２７５により排気された気体はトラップタンク２７６に至り、ここで気体中の溶剤成分が取り除かれ、外部へと排気される。なお、処理室２２０内の圧力は、供給する溶剤蒸気の供給量とエジェクタ２７５とにより制御することができ、例えば常圧又は常圧に対して０Ｐａから３０ｋＰａの圧力（弱陽圧）に維持することが好ましい。

[0036] 上述の構成を有する加熱装置１０によれば、溶剤蒸気雰囲気の下でウエハWを加熱することができる。したがって、ブロック共重合体のポリマーの流動化を促進することにより、相分離を促進することが可能となる。

[0037] 以上、本発明の好ましい実施形態を参照しながら本発明を説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されることなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々に変形し、変更することができる。

[0038] 例えばブロック共重合体の膜を溶剤蒸気雰囲気の下で加熱する際、ウエハW周囲の雰囲気中の溶剤蒸気（下記の混合溶剤の蒸気を含む）の濃度を漸次低下させてもよい。また、例えばトルエン、アセトン、エタノール、メタノール、及びシクロヘキサノンなどのうちの少なくとも２つを混合した混合溶剤により、溶剤蒸気雰囲気を形成しても良い。また、加熱中に、ＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡブロック共重合体に対する溶解度の大きいトルエンを使用し、次いで溶解度の小さいアセトンを使用してもよい。これによれば、初期段階において、ＰＳポリマー及びＰＭＭＡポリマーの流動性を大きくして早期に相分離させ、ＰＳポリマー及びＰＭＭＡポリマーがそれぞれある程度まで集まった後に流動性を低くすることにより、所望のパターンに配列し易くすることが可能となる。なお、これと同様な効果は、加熱中の温度を低下させることによっても得ることができる。例えば、加熱中の温度を約３００℃から約１００℃までステップ状に又は漸次に低下させてもよい。

[0039] さらに、加熱期間を、溶剤の種類に応じて第１から第３の期間に分けてもよい。例えば第１の期間は、トルエンのみの蒸気雰囲気の下でブロック共重合体の膜を加熱し、第２の期間は、トルエンとアセトンの混合溶剤の蒸気雰囲気の下でブロック共重合体の膜を加熱し、第３の期間は、アセトンのみの蒸気雰囲気の下でブロック共重合体の膜を加熱してもよい。さらにまた、第２の期間においては、トルエンとアセトンの混合溶剤中のトルエンの濃度を５０％（アセトンの濃度も５０％）としてもよい。また、第２の期間において、トルエンの濃度を１００％から０％まで変化させると共に、アセトンの濃度を０％から１００％まで変化させてもよい。

[0040] なお、二以上の種類の溶剤を用いる場合は、それらを混合した混合溶剤を溶剤タンク２７１に貯留する代わりに、溶剤に対応する複数の溶剤蒸気供給機構２７０を設けても良い。この場合、複数の溶剤蒸気供給機構２７０は制御部３００により制御され得る。これによれば、制御部３００により、各溶剤蒸気供給機構２７０が制御され、使用する溶剤の変更や、溶剤濃度の変更などを容易に行うことが可能となる。

[0041] また、上述の実施形態においては、ウエハW周囲の雰囲気はトルエン蒸気と窒素ガスとの混合気体雰囲気であったが、窒素ガスの代わりに、アルゴンガスやヘリウムガスなどの希ガスや、清浄空気を用いてもよい。

[0042] また、上述の実施形態においては、ブロック共重合体としてＰＳ－ｂ－ＰＭＭＡを例示したが、これに限定されることなく、例えばポリブタジエン－ポリジメチルシロキサン、ポリブタジエン－４－ビニルピリジン、ポリブタジエン－メチルメタクリレート、ポリブタジエン－ポリ－ｔ－ブチルメタクリレート、ポリブタジエン－ｔ－ブチルアクリレート、ポリ－ｔ－ブチルメタクリレート－ポリ－４－ビニルピリジン、ポリエチレン－ポリメチルメタクリレート、ポリ－ｔ－ブチルメタクリレート－ポリ－２－ビニルピリジン、ポリエチレン－ポリ－２－ビニルピリジン、ポリエチレン－ポリ－４－ビニルピリジン、ポリイソプレン－ポリ－２－ビニルピリジン、ポリメチルメタクリレート－ポリスチレン、ポリ－ｔ－ブチルメタクリレート－ポリスチレン、ポリメチルアクリレート－ポリスチレン、ポリブタジエン－ポリスチレン、ポリイソプレン－ポリスチレン、ポリスチレン－ポリ－２－ビニルピリジン、ポリスチレン－ポリ－４－ビニルピリジン、ポリスチレン－ポリジメチルシロキサン、ポリスチレン－ポリ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ポリブタジエン－ポリアクリル酸ナトリウム、ポリブタジエン－ポリエチレンオキシド、ポリ－ｔ－ブチルメタクリレート－ポリエチレンオキシド、ポリスチレン－ポリアクリル酸、ポリスチレン－ポリメタクリル酸等がある。

[0043] 特にポリスチレン－ポリジメチルシロキサン（ＰＳ－ｂ－ＰＤＭＳ）のように有機ポリマーと無機ポリマーとにより構成されるブロック共重合体においては、流動性が低いため、このようなブロック共重合体を使用する場合には、本発明の実施形態を好適に適用できる。

[0044] なお、上述の溶剤蒸気供給機構２７０は、溶剤タンク２７１、流量制御器２７２、及び気化器２７３の代わりに、貯留される溶剤をキャリアガスでバブリングすることにより溶剤蒸気を生成するバブラータンクと、溶剤蒸気を

含むキャリアガスの流量を制御する制御器とを有してもよい。

[0045] また、上述のパターン形成方法において、ウエハWを加熱する温度や、加熱時間等を例示したが、これらに限らず、予備実験等を通して加熱温度や加熱時間等を設定してよいことはもちろんである。

符号の説明

[0046]

１０	加熱装置
２０４	ウエハ載置台
２０４ｈ	加熱部
２３４	整流板
２６１	配管
２３３	ガス供給路
２２０	処理室
２３４	整流板
２８１	排気路
２８２	空洞部
２８３	排気管
２７０	溶剤蒸気供給機構
２７１	溶剤タンク
２７２	流量制御器
２７３	気化器
２７５	エジェクタ
２７６	トラップタンク
Ｗ	ウエハ

請求の範囲

[請求項1] 基板上にパターンを形成するパターン形成方法であって、
少なくとも二つのポリマーを含むブロック共重合体の膜を基板に形成するステップと、
前記ブロック共重合体の膜を溶剤蒸気雰囲気の下で加熱して、前記ブロック共重合体を相分離させるステップと、
相分離された前記ブロック共重合体の膜のうち一のポリマーを除去するステップと、を有する。

[請求項2] 請求項１に記載のパターン形成方法において、
前記相分離させるステップにおいて、前記溶剤蒸気雰囲気中の溶剤蒸気の分圧を連続的に又は段階的に低下させる。

[請求項3] 請求項１に記載のパターン形成方法において、
前記相分離させるステップにおいて、前記溶剤蒸気雰囲気に第１の溶剤の蒸気と第２の溶剤の蒸気とが含まれる。

[請求項4] 請求項３に記載のパターン形成方法において、
前記第１の溶剤の蒸気の分圧と、前記第２の溶剤の蒸気の分圧との比を経時的に変化させる。

[請求項5] 請求項１に記載のパターン形成方法において、
前記相分離させるステップにおいて、前記溶剤蒸気雰囲気中の溶剤蒸気を第３の溶剤の蒸気から第４の溶剤の蒸気に変更する。

[請求項6] 請求項１に記載のパターン形成方法において、
前記相分離させるステップにおいて、前記前記ブロック共重合体の膜を加熱する温度を低下させる。

[請求項7] 請求項１に記載のパターン形成方法において、
前記相分離させるステップの後に、前記ブロック共重合体の膜を不活性ガス雰囲気の下で加熱し、前記膜を乾燥させるステップをさらに有する。

[請求項8] 請求項７に記載のパターン形成方法において、

前記乾燥させるステップにおける温度が前記相分離させるステップにおける温度よりも高い。

[請求項9] 基板を加熱する加熱装置であって、

容器内に配置され、ブロック共重合体の膜が形成される基板が載置される載置台と、

前記載置台に内蔵され、当該載置台に載置される前記基板を加熱する加熱部と、

溶剤の蒸気を含む気体を前記容器内に供給する溶剤蒸気供給部と、

前記容器内の前記気体を排気する排気部と、を有する。

[請求項10] 請求項９に記載の加熱装置において、

前記溶剤蒸気供給部を制御して、前記溶剤の蒸気を含む気体中の前記溶剤の蒸気の分圧を連続的に又は段階的に低下させる制御部をさらに有する。

[請求項11] 請求項９に記載の加熱装置において、

前記溶剤の蒸気が、第１の溶剤の蒸気と第２の溶剤の蒸気とを含む。

[請求項12] 請求項９に記載の加熱装置において、

前記溶剤蒸気供給部が第１の溶剤の蒸気を含む気体を前記容器内に供給し、

第２の溶剤の蒸気を含む気体を前記容器内に供給する追加の溶剤蒸気供給部と、

前記溶剤蒸気供給部及び前記追加の溶剤蒸気供給部を制御して、前記第１の溶剤の蒸気の分圧と、前記第２の溶剤の蒸気の分圧との比を経時的に変化させる制御部と、をさらに有する。

[請求項13] 請求項１２に記載の加熱装置において、

前記制御部が、前記溶剤蒸気供給部及び前記追加の溶剤蒸気供給部を制御して、前記容器内に供給される前記溶剤の蒸気を含む気体中の前記溶剤の蒸気を第１の溶剤の蒸気から第２の溶剤の蒸気に変更する。

[請求項14] 請求項９に記載の加熱装置において、

前記加熱部を制御して、前記前記ブロック共重合体の膜を加熱する温度を低下させる制御部をさらに有する。

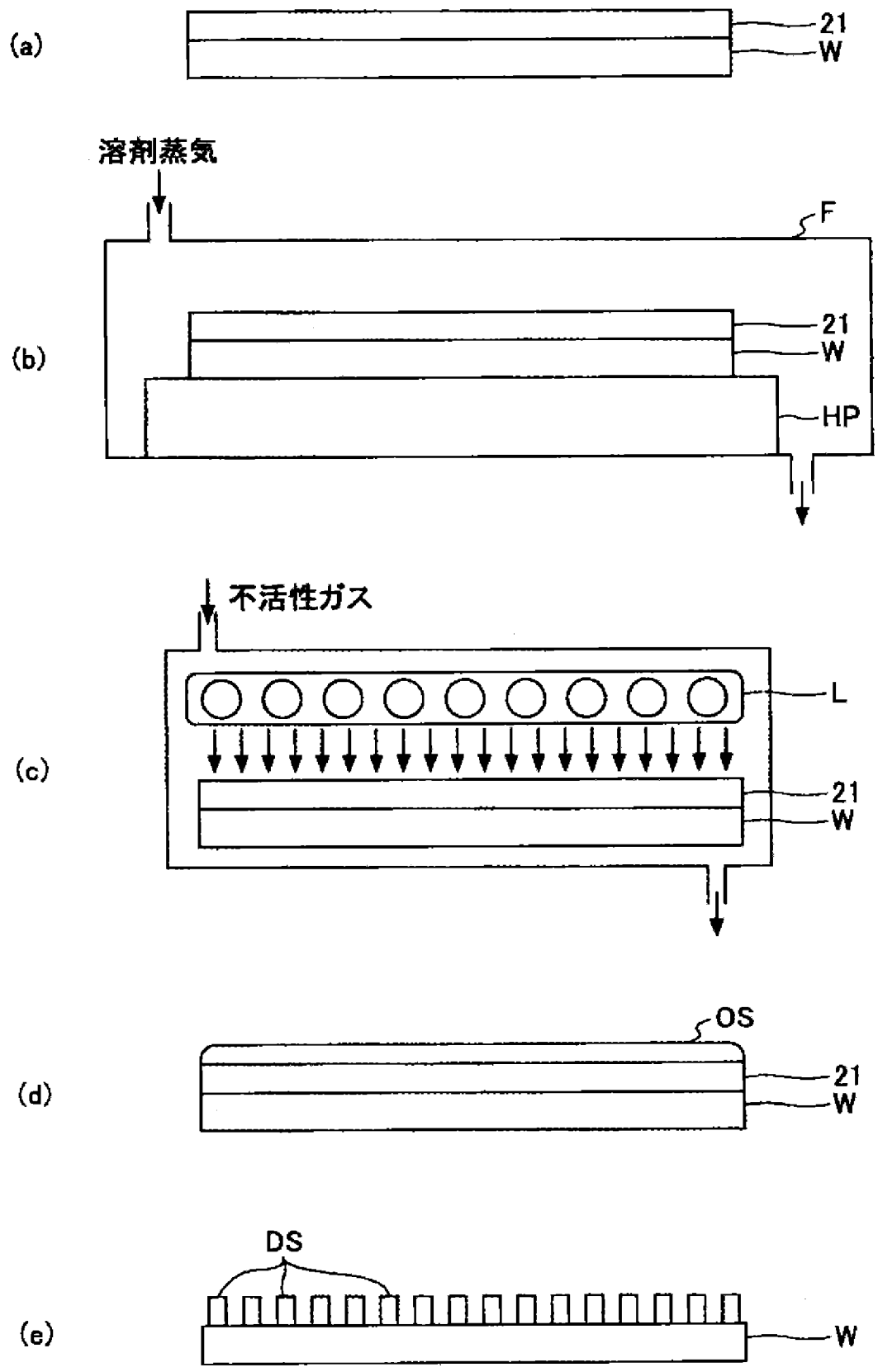
[請求項15] 請求項９に記載の加熱装置において、

前記加熱部は、前記基板上の前記ブロック共重合体の膜を不活性ガス雰囲気の下で加熱する。

[請求項16] 請求項１５に記載の加熱装置において、

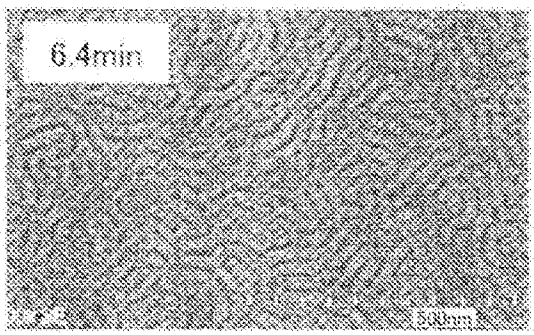
前記ブロック共重合体の膜を乾燥させるときの温度が前記ブロック共重合体の膜を加熱するときの温度よりも高い。

[図1]

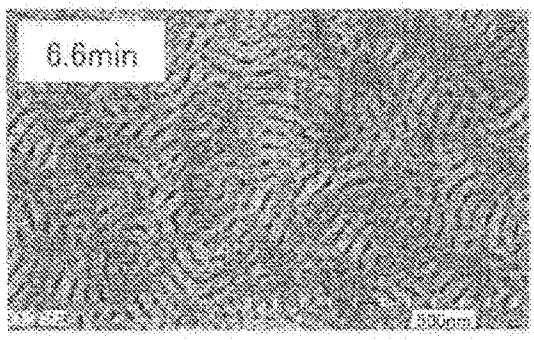


[図2]

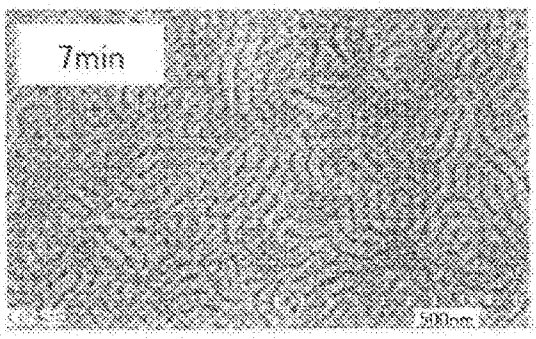
(a)



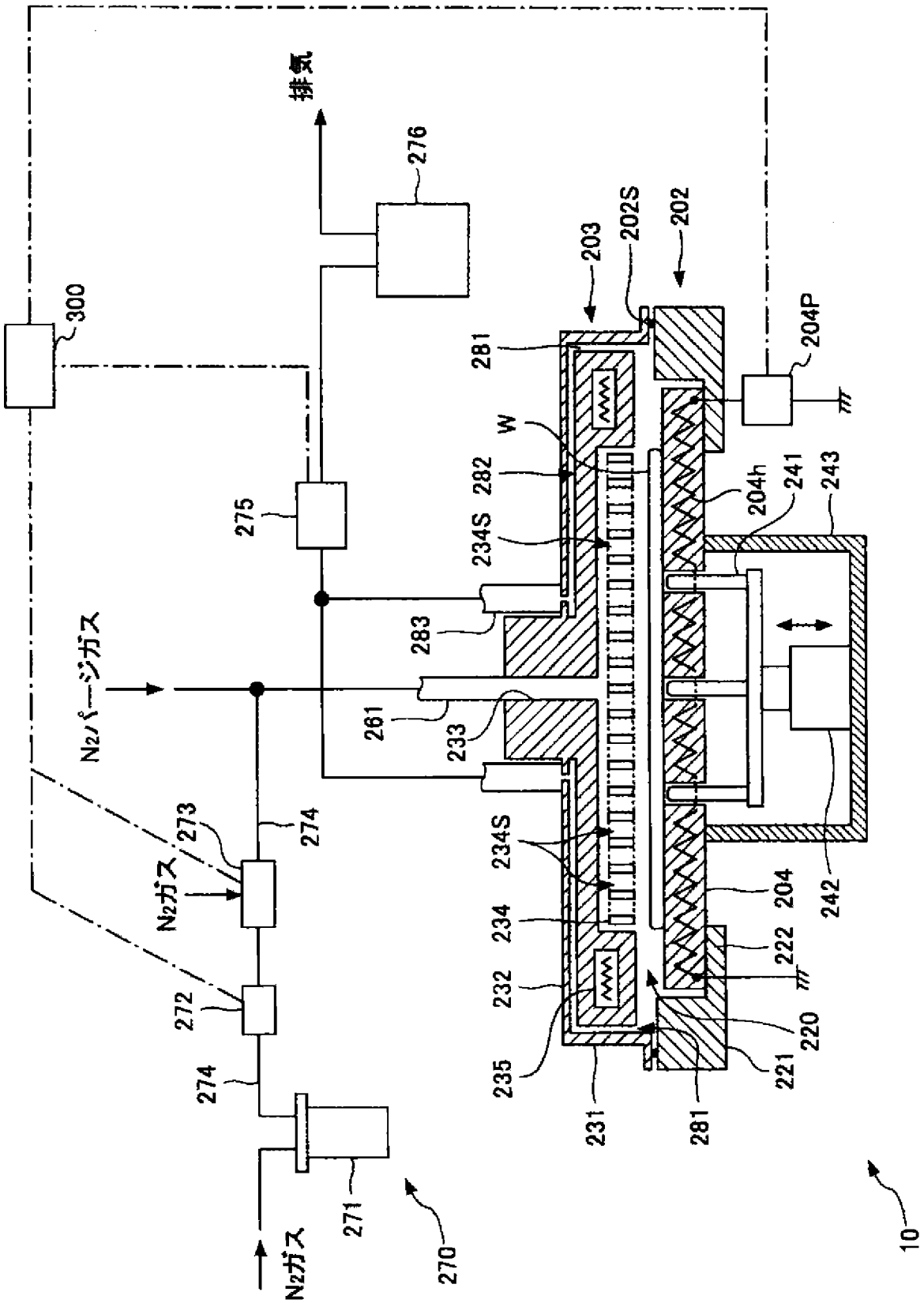
(b)



(c)



[図3]


排気
276
300
203
202S
202
204P
281
W
282
234S
275
241
243
204h
283
N2パージガス
261
233
273
274
N2ガス
234S
204
242
234
222
272
232
220
274
235
221
231
281
271
270
N2ガス
10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/081617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B05D7/24(2006.01)i, *B05C9/14*(2006.01)i, *B05D3/02*(2006.01)i, *B05D3/10*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/38*(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)
B05D1/00-7/26, B05C1/00-21/00, G03F7/00-7/42, H01L21/00-21/98

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2001-151834 A (Toshiba Corp.), 05 June 2001 (05.06.2001), claims; examples; drawings & JP 2005-8882 A & JP 2005-29779 A & JP 2007-297644 A & JP 2012-36078 A & US 2003/0222048 A1 & US 2004/0050816 A1 & US 2006/0231525 A1 & US 2009/0130380 A1 & US 2012/0037594 A1 & US 2012/0037595 A1 & US 2012/0041121 A1 & US 6565763 B1	1-16
A	JP 2012-166302 A (Tokyo Electron Ltd. et al.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims; examples; drawings & KR 10-2012-0093093 A & US 2012/0207940 A1	1-16

☒ 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
12 February, 2014 (12.02.14)	25 February, 2014 (25.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/081617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/039847 A1 (Toshiba Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; examples; drawings & US 8481246 B2	1-16
A	WO 2012/111694 A1 (Riken, Japan et al.), 23 August 2012 (23.08.2012), claims; examples; drawings & TW 201247521 A	1-16
A	WO 2013/150955 A1 (Tokyo Electron Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), claims; paragraphs [0013] to [0071]; drawings (Family: none)	1-16
A	JP 2000-91224 A (Tokyo Electron Ltd.), 31 March 2000 (31.03.2000), claims; paragraphs [0020] to [0056]; drawings (Family: none)	1-16
A	JP 2003-17402 A (Tokyo Electron Ltd.), 17 January 2003 (17.01.2003), claims; paragraphs [0024] to [0115]; drawings & KR 10-2002-0081117 A & US 2002/0150691 A1 & US 2005/0100679 A1	1-16
A	JP 2003-92256 A (Hirata Corp.), 28 March 2003 (28.03.2003), claims; paragraphs [0011] to [0052]; drawings (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８１６１７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B05D7/24(2006.01)i, B05C9/14(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/38(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B05D1/00-7/26, B05C1/00-21/00, G03F7/00-7/42, H01L21/00-21/98

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
Ａ	JP 2001-151834 A (株式会社東芝) 2001.06.05, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 & JP 2005-8882 A & JP 2005-29779 A & JP 2007-297644 A & JP 2012-36078 A & US 2003/0222048 A1 & US 2004/0050816 A1 & US 2006/0231525 A1 & US 2009/0130380 A1 & US 2012/0037594 A1 & US 2012/0037595 A1 & US 2012/0041121 A1 & US 6565763 B1	１－１６

☑　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	国際調査報告の発送日
１２．０２．２０１４	２５．０２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｓ	９２８０
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	山　本　　昌　広		
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４		

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
A	JP 2012-166302 A (東京エレクトロン株式会社　外１名) 2012.09.06, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 & KR 10-2012-0093093 A & US 2012/0207940 A1	１－１６
A	WO 2011/039847 A1 (株式会社東芝) 2011.04.07, 請求の範囲, 実施例, 図面 & US 8481246 B2	１－１６
A	WO 2012/111694 A1 (独立行政法人理化学研究所　外１名) 2012.08.23, 請求の範囲, 実施例, 図面 & TW 201247521 A	１－１６
A	WO 2013/150955 A1 (東京エレクトロン株式会社) 2013.10.10, 請求の範囲, [0013]-[0071], 図面 (ファミリーなし)	１－１６
A	JP 2000-91224 A (東京エレクトロン株式会社) 2000.03.31, 特許請求の範囲, [0020]-[0056], 図面 (ファミリーなし)	１－１６
A	JP 2003-17402 A (東京エレクトロン株式会社) 2003.01.17, 特許請求の範囲, [0024]-[0115], 図面 & KR 10-2002-0081117 A & US 2002/0150691 A1 & US 2005/0100679 A1	１－１６
A	JP 2003-92256 A (平田機工株式会社) 2003.03.28, 特許請求の範囲, [0011]-[0052], 図面 (ファミリーなし)	１－１６