

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-24692
(P2006-24692A)

(43) 公開日 平成18年1月26日(2006.1.26)

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|----------------------|-------------|
| HO 1 L 21/027 (2006.01) | HO 1 L 21/30 5 1 5 D | 2 H O 9 6 |
| GO 3 F 7/20 (2006.01) | GO 3 F 7/20 5 O 1 | 2 H O 9 7 |
| GO 3 F 7/38 (2006.01) | GO 3 F 7/38 5 1 1 | 5 F O 4 6 |

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 21 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-200610 (P2004-200610) | (71) 出願人 | 000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成16年7月7日(2004.7.7) | (74) 代理人 | 100058479 弁理士 鈴江 武彦 |
| | | (74) 代理人 | 100091351 弁理士 河野 哲 |
| | | (74) 代理人 | 100088683 弁理士 中村 誠 |
| | | (74) 代理人 | 100108855 弁理士 蔵田 昌俊 |
| | | (74) 代理人 | 100075672 弁理士 峰 隆司 |
| | | (74) 代理人 | 100109830 弁理士 福原 淑弘 |

最終頁に続く

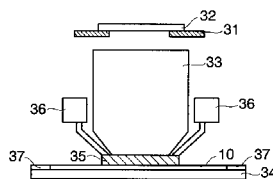
(54) 【発明の名称】 レジストパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】液浸露光法において、不良形状、ウェハ面内及び/或いはショット内における寸法・形状差を抑制し得るレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】投影レンズ系33と基板10との間に、フッ素溶剤に酸を添加した光路媒質を介在させた状態でレチクルに形成されたパターンをレジスト膜に転写する工程と、潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、加熱されたレジスト膜を現像する工程を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上にレジスト膜を形成する工程と、
投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、
マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、
前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、

前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に純水以外の溶媒と酸とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、

10

前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、
前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 2】

基板上にレジスト膜を形成する工程と、
投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、
マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、
前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、

前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に緩衝溶液である溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、

20

前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、
前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 3】

基板上にレジスト膜を形成する工程と、
投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、
マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、
前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、

30

前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に純水以外の溶媒と界面活性剤とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、

前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、
前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 4】

前記溶液は、酸または酸化性物質を更に含むことを特徴とする請求項 3 に記載のレジストパターン形成方法。

40

【請求項 5】

基板上にレジスト膜を形成する工程と、
投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、
マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、
前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、

前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に酸化性物質とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、

前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、

50

前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 6】

基板上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程と、

投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、

マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、

前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、

前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に純水以外の溶媒と所定の添加物質とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、

前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、

前記加熱後に前記保護膜を除去する工程と、

前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 7】

前記洗浄溶液が、酸、酸化性物質、及び界面活性剤のいずれかを含むことを特徴とする請求項 6 に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 8】

基板上にレジスト膜を形成する工程と、

投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、

マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、

前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、

前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と投影光学系との間に純水以外の溶媒と所定の添加物質とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、

洗浄溶液を用いて前記潜像が形成されたレジスト膜の表面を洗浄する工程と、

前記レジスト膜を加熱する工程と、

前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 9】

前記添加物質が、酸、前記溶液を緩衝溶液とするための塩、酸化性物質、及び界面活性剤を含むグループから一つ以上選ばれた物質であることを特徴とする請求項 8 に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 10】

前記洗浄溶液が、酸、酸化性物質、及び界面活性剤のいずれかを含むことを特徴とする請求項 8 に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 11】

基板上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程と、

前記保護膜の表面を洗浄溶液によって洗浄する工程と、

投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、

マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、

前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、

前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と投影光学系との間に溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、

10

20

30

40

50

前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、
前記加熱後に前記保護膜を除去する工程と、
前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項 1 2】

前記洗浄溶液が、アルコール、エーテル、界面活性剤、酸化性物質、水素、二酸化炭素のいずれかを含むことを特徴とする、請求項 1 1 に記載のレジストパターン形成方法。

【請求項 1 3】

半導体基板上に形成された被加工膜上に請求項 1 ~ 請求項 1 2 の何れかに記載されたレジストパターン形成方法を用いてレジストパターンを形成する工程と、

10

前記レジストパターンをマスクに前記被加工膜を加工する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液浸露光によってパターンをレジスト膜に転写するレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置上のパターン微細化に伴って、露光装置の改良が検討されている。193 nm の ArF レーザーを光源とする露光装置を用いたリソグラフィ技術が現在量産あるいは開発に用いられている先端露光装置である。次世代のリソグラフィ技術としては、157 nm の F₂ レーザーを光源とするリソグラフィ技術が有力視されていた。しかし、装置および技術開発の遅れ、また技術寿命などの様々な要素から、現時点においては、193 nm 光源による液浸露光装置が次世代露光装置として最有力となっている（特許文献 1，非特許文献 1）。液浸露光は、投影レンズと露光対象であるレジスト複合膜間の光路を占める媒質（以下、光路媒質）の屈折率を大きくすることで、投影レンズの光軸下流側における臨界角を大きくすることを可能として、光路媒質が空気である通常の露光装置の限界解像以下の微細パターンによる回折光の投影を可能にする技術である。現在、開発の主流とされている液浸露光装置は、基板表面の全体を光路媒質に浸漬するのではなく、投影レンズと基板の間に位置する光路周辺部のみを局所的に光路媒質で占める方式である。

20

30

【0003】

光路媒質としては露光波長における高い透明性が最も重要な特性となる。193 nm 光源の液浸露光装置においては、前記溶媒として屈折率が約 1.43 である超純水が最も有力な候補とされている。また、157 nm 光源においてはフッ素樹脂溶剤における実験の報告例がある。光路媒質の屈折率が上昇することで前記投影レンズの光軸下流側の臨界角が大きくなり、適切な設計の光学系を用いることで、より微細なパターン形成が可能となる。

【0004】

液浸露光では、光路媒質とレジスト膜が接触することに起因して、レジストプロセスにおける不都合が生じることが懸念される。具体的な例を以下に挙げる。

40

【0005】

(1) 多くのレジスト材料において T - t o p 形状が発生する。溶解不良による現像欠陥の発生が増加する、

(2) ウェハ面内及び / 或いはショット内における寸法・形状差が生じる、

(3) 露光後に基板上に光路媒質が残留した場合、露光装置及び / 或いは塗布・現像装置の汚染及び / 或いは故障の原因となりうる、

(4) 光路中で泡が発生した場合には、フレアや収差として光学像の劣化をもたらす。光路媒質が脱気されて供給されていても、基板段差上あるいは基板周縁部において光路媒質の移動が生じることによって露光装置内雰囲気ガスが取り込まれる可能性がある。

【0006】

50

レジスト膜上に保護膜を使用した場合であっても、保護膜の光路媒質に対する遮蔽性が完全ではない場合、保護膜の塗布溶媒によって溶解したレジスト膜中成分の保護膜中への取り込みが起きる場合、保護膜塗布及び/或いは加熱における表面への吸着物の付着が生じる場合、においては、程度の差はあるが保護膜を使用しても前記問題の全てあるいは少なくともウェハ面内/ショット内における寸法均一性が不十分となる。

【特許文献1】国際公開第99/49504号パンフレット

【非特許文献1】Bruce W. Smith et al., Optical Microlithography XVII, Proceedings of SPIE vol. 5377(2004), pp.273-284

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明の目的は、液浸露光において、不良形状、ウェハ面内及び/或いはショット内における寸法・形状差を抑制し得るレジストパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一例に係わるレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成する工程と、投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に純水以外の溶媒と酸とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とする。

20

【0009】

本発明の一例に係わるレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成する工程と、投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に緩衝溶液である溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とする。

30

【0010】

本発明の一例に係わるレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成する工程と、投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に純水以外の溶媒と界面活性剤とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とする。

40

【0011】

本発明の一例に係わるレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成する工程と、投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に酸化性物質とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とする。

50

【0012】

本発明の一例に係わるレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程と、投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と前記投影光学系との間に純水以外の溶媒と所定の添加物質とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、前記加熱後に前記保護膜を除去する工程と、前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とする。

10

【0013】

本発明の一例に係わるレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成する工程と、投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と投影光学系との間に純水以外の溶媒と所定の添加物質とを含む溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、洗浄溶液を用いて前記潜像が形成されたレジスト膜の表面を洗浄する工程と、前記レジスト膜を加熱する工程と、前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とする。

20

【0014】

本発明の一例に係わるレジストパターン形成方法は、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜上に保護膜を形成する工程と、前記保護膜の表面を洗浄溶液によって洗浄する工程と、投影光学系を具備する露光装置を用意する工程と、マスクパターンが形成されたフォトマスクを用意する工程と、前記レジスト膜が形成された基板および前記フォトマスクとを前記露光装置に搭載する工程と、前記レジスト膜に潜像を形成するために、前記レジスト膜と投影光学系との間に溶液が介在した状態で、前記フォトマスクに形成されたマスクパターンを前記レジスト膜に転写する工程と、前記潜像が形成されたレジスト膜を加熱する工程と、前記加熱後に前記保護膜を除去する工程と、前記加熱されたレジスト膜を現像する工程とを含むことを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、酸、前記溶液を緩衝溶液とするための塩、酸化性物質、界面活性剤を含む溶液を基板と投影レンズ系との間に介在させた状態でマスクパターンを転写することで、不良形状、ウェハ面内及び/或いはショット内における寸法・形状差を抑制し得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の実施の形態を以下に図面を参照して説明する。

【0017】

(第1の実施形態)

157nm用レジスト材料は、C-H結合の吸収が問題となることから(メタ)アクリル樹脂が主流である193nm用レジスト、ポリヒドロキシシスチレン誘導体が主流である248nm用レジスト、ノボラック樹脂が主流であるi線およびg線用の従来のレジスト材料とは異なり、フッ素樹脂の使用が検討されている。157nm用レジスト用樹脂としては、TFE(tetrafluoroethylene)とノルボルネン(norbornene)誘導体の共重合体樹脂がある。

40

【0018】

157nm用液浸露光装置における光路媒質としては、PFPE(prefluorinated polyethers)、PFTG(perfluorotriglyme: $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_3\text{OCF}_3$)、IF24(デュボン社製)などのフッ素溶剤(あるいはフッ素オイル)の使用が検討されている。

50

(M. Switkes et al., J. Vac. Sci. Technol. B21(6), pp. 2794-2799 (2003))

純水以外の光路媒質を用いる液浸露光装置であって、酸が添加された光路媒質であって、保護膜を使用しない場合の実施形態について記述する。

【0019】

所定基板上に、第1の反射防止膜層を形成する。前記第1の反射防止層は、基板の加工マスクとなる材料である。第1の反射防止膜層上に、第2の反射防止膜層を形成する。第2の反射防止膜は、前記第1の反射防止膜の加工マスクとなる材料である。第2のマスク材料上に、レジスト膜用塗布溶液を供給して回転塗布により化学増幅型レジスト膜形成用塗布溶液を塗布する。所定温度および時間による塗布後ベークによって、化学増幅型レジスト膜を形成する。基板を露光光が157nmの液浸露光装置に搬送する。液浸露光装置内には、あるレイヤーの半導体素子パターンを形成するためのフォトマスクが格納されている。液浸露光装置の構成を図1に示す。図1は、本発明の第1の実施形態に係わる露光装置の概略構成を示す図である。図示されない照明光学系の下方にレチクルステージ31が配置されている。レチクルステージ31上にフォトマスクであるレチクル32が設置されている。レチクルステージ31は平行移動可能である。レチクルステージ31の下方に投影レンズ系33が配置されている。投影レンズ系33の下方にウェハステージ34が配置されている。ウェハステージ34上に前述した処理が行われた半導体基板10が設置されている。ウェハステージ34は、半導体基板10と共に平行移動する。半導体基板10の周囲にはサポート板37が設けられている。

10

【0020】

投影レンズ系33の下方には、フェンス35が取り付けられている。投影レンズ系33の横にフェンス35内への溶液の供給及びフェンス35内からの水の排出を行う一対の溶液供給・排出器36が設けられている。露光は、フェンス35と投影レンズ33で囲まれた領域の基板10と投影レンズ系33との間に溶液が介在した状態で行われる。照射領域にあたる基板表面のフォトレジストにレチクル32上のマスクパターン(図示せず)の像が投影され、潜像が形成される。

20

【0021】

図1に示した液浸露光装置により、レチクル上のパターンを化学増幅型レジスト膜に転写する。本実施形態では、投影レンズ系と基板との間に介在する溶液として、フッ素溶剤に所定濃度の酸を添加したものをを用いる。フッ素溶剤は、気体を含む溶存物を除去した工業的に可能な純粋な溶液である。

30

【0022】

前記露光工程後の基板に対して、所定時間温度のPEB工程を行う。2.38%のTMAH現像液による所定時間の現像を行う。現像リンス工程を行った後、乾燥工程を行う。現像リンス工程は典型的には純水で行うが、界面活性剤の添加や、極性溶媒による置換、超臨界状態の気体による置換などを実施してもよい。

【0023】

酸が添加された溶液を用いると、酸を添加しない場合に比べて、レジストパターンのT-top形状の改善、またウェハ面内及び/或いはショット面内におけるレジストパターン寸法・形状の均一性が改善される。また、レジストの現像欠陥の低減が期待できる場合がある。

40

【0024】

T-top形状の改善効果は下記要因に因ると考えられる。

【0025】

要因1:レジスト膜中から溶液に溶出した塩基物質が、レジスト表面に吸着し、結果的に露光部の光発生酸が不足する場合。この場合には、レジスト膜中から溶出する塩基物質を溶液中の酸がトラップする作用によって改善される。

【0026】

要因2:レジスト膜中の光酸発生剤(PAG:Photo Acid Generator)が溶液へ溶出し、レジスト膜露光部におけるPAGの不足によって光発生酸が不足する場合。この場合に

50

は、レジスト露光部において不足する酸を溶液中の酸が補う作用によって改善される。

【0027】

要因3：レジスト膜中の露光部の光発生酸が溶液に溶出し、レジスト膜露光部の酸が不足する場合。この場合には、要因2と同様にレジスト露光部において不足する酸を溶液中の酸が補う作用とともに、特にレジスト膜露光部中からの酸の溶液への溶出を概同種の物質が存在することで溶出速度を低下させる作用によって改善される。

【0028】

要因4：レジスト膜に浸透した溶液が乾燥することで、レジスト膜表面にレジスト膜中の物質が偏析、あるいは膜厚方向の分布の変化を生じて、レジスト膜表面の疎水性が増加する場合。より詳細には、レジスト膜の表面状態の差によって、露光後にレジスト表面に吸着あるいは浸入する光路溶液量が変化するためにPEB工程の基板温度がウェハ面内で変化し、パターン寸法・形状に影響する。また、現像工程における現像液のレジスト中への浸入速度に差が生じる。この場合には、レジスト膜上の酸濃度を高めることで溶解抑制基の脱離反応を促進し、親水化する作用によって改善される。

10

【0029】

また、光路周辺のみならず局所的な領域に溶液を供給する液浸露光装置においては、ショット配置および露光順序などによって、溶液とレジスト膜との接触履歴に差が生じる。その結果、要因1～4の要因について、前記接触履歴に応じて差が出ることから、ウェハ面内及び/或いはショット内においてレジストパターン寸法・形状に差が生じると考えられる。溶液に酸を入れることによって、T-top形状の緩和と同時にパターン寸法・形状の均一性改善効果を得ることが可能となる。

20

【0030】

溶液に添加する酸の種類としては、硫酸、硝酸、亜硝酸、酢酸、塩酸、次亜塩素酸、パーフロロアルキルスルホン酸やシクロヘキシルスルホン酸などの有機スルホン酸などの有機スルホン酸などの種々の酸が考えられる。化学増幅型レジストに使用される光酸発生剤から光反応によって発生する酸の典型例は、有機スルホン酸である。より詳細には、要因1～4のレジスト形状不良の原因によって望ましい酸の種類が変化すると考えられる。

【0031】

要因1においては、塩基物質のトラップが重要であることから、一般論としては生成される塩の乖離定数が低い弱酸が望ましい。

30

【0032】

要因2～要因4においては、レジスト膜中に含まれる光酸発生剤が露光して発生する光発生酸と同じ酸であることがもっとも望ましい。これは、PEB工程における脱保護反応に対する寄与、さらに拡散特性が変化しないために、レジストパターン寸法・形状の均一性を改善する効果が高いためである。あるいは、PEB工程におけるレジストの脱保護反応が拡散律速反応、反応律速反応であるに応じて、反応の律速要因である特性が元の光発生酸と概等しい酸を光路媒質中に添加することが、レジストパターン形状・寸法均一性改善の上で望ましい。前述したように、光酸発生剤から光反応によって発生する酸の典型例は、有機スルホン酸である。パーフロロアルキルスルホン酸の例としては、トリフロロメチルスルホン酸、ノナフロロブチルスルホン酸、がある。

40

【0033】

前記いずれの要因であっても、液浸露光工程における光路媒質とレジスト膜の接触に起因してレジスト表面に形成される表面難溶層が緩和される。その結果、溶解不良に起因する現像欠陥の低減が期待できる。

【0034】

酸の濃度としては、レジストパターンに対する前記効果が得られるに十分である、出来るだけ低濃度で使うことが望ましい。これは、一つには光路媒質の屈折率の変化に伴う投影光学系の調整を必要としないことが望ましいこと、さらには露光装置の光路媒質と接触する機構の腐食等の可能性を出来るだけ低減するためである。

【0035】

50

本実施形態では157nm用液浸露光を想定して記述したが、純水以外の光路媒質を使用する液浸露光であれば、光源の波長が異なっても同様の効果を得られる場合がある。

【0036】

レジスト膜上に保護膜を使用した場合であっても、保護膜の溶液に対する遮蔽性が完全ではない場合、保護膜の塗布溶媒によって溶解したレジスト膜中成分の保護膜中への取り込みが起きる場合、保護膜塗布及び/或いは加熱における表面への吸着物の付着が生じる場合、においては前記と同様の効果が得られる。

【0037】

この場合、レジスト膜上への保護膜用塗布溶液の塗布工程および加熱工程が、レジスト膜形成構成とパターン露光工程の間に加わり、PEB工程の後に保護膜の剥離工程が追加される。保護膜の剥離工程としては、専用の剥離溶剤を用いた保護膜剥離工程と保護膜リンス工程を必要とする場合、あるいはレジスト現像液によって現像工程と連続あるいは保護膜除去リンス工程をさらに追加する場合がある。

10

【0038】

いずれの種類の場合であっても、本実施形態において、レジスト膜表面とある記載を保護膜表面と読み替える。

【0039】

(第2の実施形態)

純水以外の光路媒質を用いる液浸露光装置を用いる場合において、前記光路媒質に酸を添加する場合の実施形態について記述する。

20

【0040】

本実施形態では、レジスト膜上に保護膜が形成された場合について説明する。

【0041】

ウェハ上に第1の実施形態と同様に化学増幅型レジスト膜を形成する。さらに、化学増幅型レジスト膜上に保護膜用塗布溶液を塗布する。必要に応じて所定時間・温度の加熱を行うことで、化学増幅型レジスト膜上に保護膜を形成する。保護膜形成後、液浸露光を行う。液浸露光の条件は、第1の実施形態と同様に、露光波長が157nm、液浸溶液が酸を添加したフッ素溶剤である。

【0042】

露光後の基板に対して、所定時間温度のPEB工程を行う。保護膜上に所定の保護膜剥離液を供給して保護膜を剥離する。剥離後、純水による剥離後リンス処理を行う。典型的には2.38%のTMAH現像液により所定時間現像して、レジストパターンを形成する。現像後リンス処理を行った後、乾燥処理を行う。剥離後リンス処理、現像後リンス処理は純水で行うが、界面活性剤の添加や、極性溶媒による置換、超臨界状態の気体による置換などを実施してもよい。

30

【0043】

なお、本実施形態においては、専用の保護膜剥離剤を使用する場合を記述したが、現像液で溶解する保護膜を使用して、保護膜除去と現像とを連続的に行ってもよい。あるいは、現像液に溶解する保護膜であっても、保護膜の現像液への必要溶解時間などにおいて一度現像液及び保護膜の溶解物を除去し、必要に応じてリンス工程を行った後に、再び現像液の供給を行ってもよい。

40

【0044】

液浸溶液に酸を添加したフッ素溶液を用いることによって、前記酸を添加しない場合に比べて、レジストパターンのT-top形状の改善、またウェハ面内及び/或いはショット面内におけるレジストパターン寸法・形状の均一性が改善される。また、保護膜の剥離不良が改善されることも考えられる。

【0045】

保護膜を使用する場合には、保護膜の基本特性である光路媒質の遮蔽性およびレジスト膜中組成物の溶出の遮蔽性の程度によって、前記効果が得られる要因がある程度異なると考えられる。

50

【 0 0 4 6 】

保護膜の前記 2 つの遮蔽性が不十分である場合には、程度の差はあるものの、第 1 の実施形態に記載した保護膜を使用しない場合と概同一の要因が存在する。特に、第 1 の実施形態に記載の要因 1 ~ 3 については、望ましい酸の種類も同一である。

【 0 0 4 7 】

第 1 の実施形態に記載の要因 4 は、保護膜を使用する本実施形態においては重要ではない。一方で、保護膜表面の乾燥状態が、保護膜と光路媒質との接触履歴によって変化する。その結果、第 1 の実施形態に記載の要因 4 と同様に P E B の温度履歴の差が生じて、パターン寸法・形状均一性に影響すると考えられるため、同様に酸を添加して保護膜の表面状態を均一にするで、パターン寸法・形状均一性が改善される。

10

【 0 0 4 8 】

一方、保護膜の前記 2 つの遮蔽性が十分優れている場合には、主に保護膜表面状態が保護膜と光路媒質との接触履歴の差によって変化するることによる光路媒質の吸着量に差が生じて P E B 温度履歴に差が生じることに由来すると考えられる。

【 0 0 4 9 】

保護膜中には低分子成分が存在していなくとも、保護膜用塗布溶液のレジスト上への供給時において、レジスト膜、特にその上部に偏析している光酸発生剤が保護膜中に取り込まれ、保護膜上部に偏析する。前記保護膜中の偏析物の分布が前記接触履歴によって変化することでレジスト表面状態が変化すると考えられる。これに対して、保護膜表面に酸を供給することで、表面状態の変化を緩和できると考えられる。

20

【 0 0 5 0 】

光路媒質への酸の添加量としては、レジストパターンに対する前記効果が得られるに十分である、出来るだけ低濃度で使用する事が望ましい。これは、一つには光路媒質の屈折率の変化に伴う投影光学系の調整を必要としないことが望ましいこと、さらには露光装置の光路媒質と接触する機構の腐食等の可能性を出来るだけ低減するためである。

【 0 0 5 1 】

本実施形態は 1 5 7 n m 用液浸露光を想定して記述したが、純水以外の光路媒質を使用する液浸露光であれば、光源の波長が異なっても同様の効果が得られる場合がある。

【 0 0 5 2 】

(第 3 の実施形態)

第 1 の実施形態では、純水以外の溶媒に酸を添加した光路媒質を用いて液浸露光を行う方法を説明した。本実施形態では、純水以外の溶媒に界面活性剤を添加して液浸露光を行う方法について説明する。本実施形態では、保護膜を使用しない場合の実施形態について記述する。界面活性剤が添加された光路媒質を用いて液浸露光を行うこと以外は、第 1 の実施形態と同様なのでレジスト膜形成から現像までの工程の詳しい説明を省略する。

30

【 0 0 5 3 】

界面活性剤が添加された光路媒質を用いることで、光路媒質中の泡の発生量あるいは大きさが変化し、光学像の劣化、異常パターンの転写を低減できる。

【 0 0 5 4 】

レジスト表面状態は、光路媒質とレジストとの接触履歴の差によって変化すると考えられる。また、光路媒質の吸着量あるいは浸入量の変化によって生じる P E B 工程の温度履歴の変動によって、ウェハ面内 / ショット面内におけるレジストパターン寸法・形状の不均一性が生じる。レジスト表面状態を界面活性剤の作用によって均一にすることで、前記寸法・形状の均一性が向上すると考えられる。

40

【 0 0 5 5 】

界面活性剤が添加された光路媒質を用いる方法は、光路媒質中への溶出による光発生酸あるいは P A G の不足もしくは光路媒質中に溶出した塩基のレジスト表面への付着によるレジスト表面の溶解抑止基脱離反応の不足による表面難溶層の形成、光路媒質の乾燥によるレジスト表面の疎水化、などに起因するレジストパターンの T - t o p 形状や形状の差異、現像欠陥の発生などに対して、レジスト膜表面を親水化させることで改善させると考

50

えられる。

【0056】

本実施形態は157nm用液浸露光を想定して記述したが、純水以外の光路媒質を使用する液浸露光であれば、光源の波長が異なっても同様の効果を得られる場合がある。

【0057】

本実施形態では、レジスト膜上に保護膜を使用しない場合について記述した。しかし、本実施形態は保護膜を使用する場合であっても、保護膜の前記遮蔽性に問題がある場合にはレジスト膜とほぼ同様に、前記遮蔽性が十分であっても保護膜用塗布溶液供給時に取り込まれる成分のために、ウェハ面内において基板表面状態に差が生じる。したがって、保護膜を使用する場合であっても、光路媒質に溶解して不足する酸を補充する効果によって、ウェハ面内における基板表面状態の差を改善することが可能となる。

【0058】

(第4の実施形態)

本実施形態では、露光波長が193nmの液浸露光装置を用いて露光を行う例を説明する。

【0059】

ウェハ上に、必要に応じて反射防止膜を形成する。反射防止膜上に化学増幅型レジスト膜用塗布溶液を塗布する。塗布後ベーク(Pre Bake)を行って化学増幅型レジスト膜を形成する。少なくとも投影レンズ系の対物レンズから発した光が前記基板に達する光のパスが光路媒質で満たされた液浸露光装置を用いて、前記基板上的化学増幅型レジスト膜に対して、所定のフォトマスクに形成されたパターンを転写する。

【0060】

本実施形態では、純水に塩を添加した緩衝溶液が光路媒質として用いられる。塩の濃度は、光学定数の変化が露光装置の解像性に実質的に影響しない程度に調整される。パターンが転写された化学増幅型レジスト膜に対して、PEB工程、2.38%のTMAHによる現像工程、純水によるリンス工程を順次行う。緩衝溶液とは、化学反応の結果生ずる水素イオン濃度の変化を、最小にするように調製された溶液のことである。

【0061】

緩衝溶液を用いると、純水の場合に比べて、レジストパターン形状のウェハ/ショット内の位置による差が緩和する。

【0062】

緩衝溶液を光路媒質とする方法は、光路媒質が純水の場合におけるT-top形状のウェハ/ショット内位置による差が緩和することの原因が、下記の場合において有効であると考えられる。

【0063】

要因I：レジスト膜中から光路媒質に溶出した光発生酸がレジスト表面に吸着し、光発生酸のレジスト表面への吸着量がウェハ/ショット内位置によって差異が存在し、レジスト膜形状に差異が発生する場合。

【0064】

要因II：この場合には、レジスト膜中から溶出する光発生酸を光路媒質中の塩基がトラップし、付着量を一定とする作用による。

【0065】

要因III：レジスト膜中のPAGが光路媒質に溶出し、光路媒質中において発生する光発生酸のレジスト表面への吸着量がウェハ/ショット内位置によって差異が存在し、レジスト膜形状に差異が発生する場合。

【0066】

要因IV：この場合には、レジスト膜中から溶出する光発生酸を光路媒質中の塩基がトラップし、付着量を一定とする作用による。

【0067】

要因V：ウェハ上のパターンレイアウトに依存して光路媒質中に溶出する光発生酸の量

10

20

30

40

50

が変化することで、パターンレイアウトによって収差量が変化し、その影響によってレジストパターン寸法・形状が変化する。この作用が溶解した物質濃度に応じて変化する光路媒質の屈折率の変化が、緩衝作用によって緩和され、レイアウトに依存したレジストパターン寸法・形状変化が緩和される。ただし、この影響自体は比較的小さいものであると考えられる。

【 0 0 6 8 】

緩衝溶液としては、種々の弱酸あるいは中酸と弱塩基あるいは中塩基との塩が望ましい。さらに、緩衝溶液が酸性側の組成であることが望ましい。また、レジスト表面への付着が少ない塩の塩基アニオンあるいは塩基を添加されていることが望ましい。

【 0 0 6 9 】

レジスト膜上に保護膜を形成した場合であっても、保護膜の光路媒質に対する遮蔽性が完全ではない場合、保護膜の塗布溶媒によって溶解したレジスト膜中成分の保護膜中への取り込みが起きる場合、保護膜塗布及び/或いは加熱における表面への吸着物の付着が生じる場合、においては前記と同様の効果が得られる。

【 0 0 7 0 】

この場合、レジスト膜上への保護膜用塗布溶液の塗布工程および加熱工程が、レジスト膜形成構成とパターン露光工程の間に加わり、PEB工程の後に保護膜の剥離工程が追加される。保護膜の剥離工程としては、専用の剥離溶剤を用いた保護膜剥離工程と保護膜リンス工程を必要とする場合、あるいはレジスト現像液によって現像工程と連続あるいは保護膜除去リンス工程をさらに追加する場合がある。いずれの種類の場合であっても、本実施形態において、レジスト膜表面とある記載を保護膜表面と読み替える。

【 0 0 7 1 】**(第 5 の 実 施 形 態)**

第5の実施形態では、純水に酸化性物質を添加した溶液を用いて液浸露光を行う。酸化性物質の種類としては、過酸化水素水、オゾン、次亜塩素酸、酸素などが考えられる。酸化性物質の濃度は、純水からの光学定数の変化が露光装置の解像性に実質的に影響しない範囲にすることが好ましい。光路媒質が異なること以外は、第3の実施形態と同様なのでレジストパターンの形成についての詳細な説明を省略する。

【 0 0 7 2 】

酸化性物質が添加されている光路媒質を用いることによって、得られるレジストパターンのT-top形状が緩和し、あるいは/およびエッジラフネスの低下/周辺パターン密度に依存した着目パターン寸法変化の低下、が期待できる。また、レジスト表面の表面難溶層の除去作用、レジスト表面の親水化作用を有することによって、T-top形状の緩和、それに由来するエッジラフネスの低下、現像欠陥の減少、などの効果が得られると考えられる。

【 0 0 7 3 】

レジスト膜上に保護膜を使用した場合であっても、保護膜の光路媒質に対する遮蔽性が完全ではない場合、保護膜の塗布溶媒によって溶解したレジスト膜中成分の保護膜中への取り込みが起きる場合、保護膜塗布及び/或いは加熱における表面への吸着物の付着が生じる場合、においては前記と同様の効果が得られる。

【 0 0 7 4 】

この場合、レジスト膜上への保護膜用塗布溶液の塗布工程および加熱工程が、レジスト膜形成構成とパターン露光工程の間に加わり、PEB工程の後に保護膜の剥離工程が追加される。保護膜の剥離工程としては、専用の剥離溶剤を用いた保護膜剥離工程と保護膜リンス工程を必要とする場合、あるいはレジスト現像液によって現像工程と連続あるいは保護膜除去リンス工程をさらに追加する場合がある。いずれの種類の場合であっても、本実施形態において、レジスト膜表面とある記載を保護膜表面と読み替える。

【 0 0 7 5 】**(第 6 の 実 施 形 態)**

酸化性物質と界面活性剤とが添加された光路媒質を用いることで、基本的特性として、

10

20

30

40

50

酸化性物質のみ或いは界面活性剤のみを添加した場合と同一の効果が得られる。

【0076】

本実施形態は、第2の実施形態と同様に、化学増幅型レジスト膜上に保護膜が形成された状態で波長157nmの露光光で液浸露光を行う。液浸露光以外の工程は、第2の実施形態と同様なので説明を省略する。

【0077】

添加した酸化性物質の濃度が高い場合には、露光中に泡が発生し、フレアや異常パターン転写の原因となる。このため、酸化性物質の添加によってレジスト膜塗布・レジスト表面状態の親水性の向上を図るにおいても、その上限が存在する。しかるに、酸化性物質、基板膜種に応じた適切な界面活性剤を用いることで、泡の発生を抑制し、より高い親水性の向上作用を得ることが可能となる。その結果、レジストパターン寸法・形状の均一性の向上、表面難溶層の低減による現像欠陥の低減などの効果を得ることが可能となる。

10

【0078】

酸化性物質としては、前記オゾン以外にも、過酸化水素、次亜塩素酸などでも良い。

【0079】

また、純水に変えて、純粋溶媒を使用する液浸露光装置の場合には、さらに付随した効果を得ることが可能となる。157nm用の光路媒質として検討されている下記3溶媒の157nmの吸光係数は、PFPE (perfluorinated polyethers) が 6 cm^{-1} 、PFTG (perfluorotriglyme: $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_3\text{OCF}_3$) が 0.64 cm^{-1} 、IF24 (デュポン社製) が 0.2 cm^{-1} である (M. Switkes et al., J. Vac. Sci. Technol. B21(6), pp. 2794-2799 (2003))。これらの光路媒質の透明性が低い場合には、露光光による光路媒質の分解が生じる。その結果、光路媒質内にガスが発生する。このため、気体あるいは気体を発生させやすい酸化性物質が添加されている場合には、泡が発生する危険性が高い。しかし、適切な界面活性剤を添加することで、泡の発生を抑制することが可能となる。

20

【0080】

また、本実施形態は、レジスト膜上に保護膜を形成している場合を示したが、保護膜を形成しない場合においても、同様の効果を得ることが可能であって、保護膜の有無による限定されるものではない。

【0081】

(第7の実施形態)

本実施形態は、第2の実施形態と同様に、化学増幅型レジスト膜上に保護膜が形成された状態で波長157nmの露光光で液浸露光を行う。液浸露光以外の工程は、第2の実施形態と同様なので説明を省略する。

30

【0082】

本実施形態では、純水以外の溶媒に酸と界面活性剤とが添加された光路媒質を用いる場合について記述する。望ましい酸の種類は第1の実施形態に記載されたものと同様である。酸と界面活性剤とが添加された光路媒質を用いることで、基本的特性として、酸のみを添加した場合と界面活性剤のみを添加した効果を併せた効果が得られる。

【0083】

さらに下記の副次的効果を得ることができる。酸の種類によっては、添加した酸の濃度が高い場合には、露光中に泡が発生し、フレアや異常パターン転写の原因となる場合が存在する。このため、酸の添加によってレジスト膜中の酸の不足あるいは塩基の溶出の影響を打ち消す効果を得るにおいても、その添加量の上限から、得られる効果の上限が存在していた。しかるに、添加する酸、基板膜種に応じた適切な界面活性剤を用いることで、泡の発生を抑制し、より高いレジストパターン寸法・形状均一性の改善、現像欠陥改善の効果を得ることが可能となる。

40

【0084】

また、純水に変えて、純粋溶媒を使用する液浸露光装置の場合には、さらに付随した効果を得ることが可能となる。157nm用の光路媒質として検討されている下記3溶液の

50

157nmの吸光係数は、PFPE (perfluorinated polyethers) が 6 cm^{-1} 、PFTG (perfluorotriglyme: $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_3\text{OCF}_3$) が 0.64 cm^{-1} 、IF24 (デュボン社製) が 0.2 cm^{-1} である (M. Switkes et al., J. Vac. Sci. Technol. B21(6), pp. 2794-2799 (2003))。これらの光路媒質の透明性が低い場合には、露光による光路媒質の分解が生じる。その結果、光路媒質においてガスが発生する。このため、気体あるいは気体を発生する酸化性物質が添加されている場合には、泡が発生する危険性が高い。しかし、適切な界面活性剤を添加することで、泡の発生を抑制することが可能となる。

【0085】

また、本実施形態は、レジスト膜上に保護膜を形成する場合について記載したが、保護膜を形成している場合においても、それぞれ第2の実施形態と第3の実施形態に記載した効果を併せた上、前記の追加効果を得ることが可能である。 10

【0086】

(第8の実施形態)

半導体基板上に、必要に応じて反射防止膜を形成し、その上にレジスト膜用塗布溶液を塗布、塗布後ベーク (Pre Bake) を行ってレジスト膜を形成する。少なくとも対物レンズから発した光が前記基板に達する光のパスが前記溶媒で満たされた液浸露光装置を用いて、前記基板のレジストパターンに対して、所定のフォトマスクを用いてパターン露光を行う。パターンが転写された基板に対して、酸性溶液による洗浄処理を実施する。なお、必要に応じて、露光後洗浄処理後に、リンス処理を行っても良い。ついで、PEB工程、2.38%のTMAHによる現像工程、純水によるリンス工程を行う。 20

【0087】

洗浄処理後、基板の主面に酸、アルカリをフィルタリングしたガスを吹き付けるエアナイフが基板上を走査することで乾燥させることが好ましい。エアナイフから吹き付けられるエアの向きはエアナイフの進行方向であることが望ましい。向きを同じにすることで、効率的且つ短時間で水の除去が可能である。この工程での洗浄溶液の除去のポイントは、熱処理または減圧下で乾燥を行わないことにある。熱処理または減圧下での乾燥を行った場合にはレジスト膜内部から酸発生材と酸トラップ材が抽出されて再び膜表面に現れてしまい、洗浄の効果を失う。径が小さい基板の場合にはエアナイフを使わずに基板を回転して乾燥を行っても良い。また、エアナイフの代わりにエアガンが基板上を走査しても良い。ただし、残留水の除去能力は、エアガンを用いるより、エアナイフを用いた方が高い。 30

【0088】

露光工程とPEB工程の間に洗浄処理を行わない場合には、レジストパターンのT-top形状の発生、或はノ及びエッジラフネスの低下、ウェハ内及びショット内におけるパターン寸法が不十分である、などの現象が生じる。

【0089】

洗浄溶液に酸性溶液を用いることで、レジスト膜上部に酸が補充される。この結果、ほぼ全てのレジストプロセスにおいて、T-top形状、エッジラフネス、パターン寸法の周辺パターン密度依存が改善される。T-top形状の改善効果は下記要因に因ると考えられる。 40

【0090】

要因A：レジスト膜中の光酸発生剤 (PAG: Photo Acid Generator) が光路媒質及びノまたは洗浄溶液へ溶出し、レジスト膜露光部におけるPAGの不足によって光発生酸が不足する場合。この場合には、レジスト露光部において不足する酸を洗浄溶液中の酸が補う作用によって改善される。

【0091】

要因B：洗浄液中へ溶出した塩基のレジスト膜への再付着による露光部の酸の失活。この場合には、レジスト露光部において不足する酸を洗浄溶液中の酸が補う作用によって改善される。

【 0 0 9 2 】

要因 C : レジスト膜に浸透した光路媒質が乾燥することで、レジスト膜表面にレジスト膜中の物質が偏析、あるいは膜厚方向の分布の変化が生じて、レジスト膜表面の疎水性が増加する場合。より詳細には、レジスト膜の表面状態の差によって、露光後にレジスト表面に吸着あるいは浸入する光路媒質量が変化するために P E B 工程の基板温度がウェハ面内で変化し、パターン寸法・形状に影響する。また、現像工程における現像液のレジスト中への浸入速度に差が生じる。この場合には、レジスト膜上の酸濃度を高めることで溶解抑止基の脱離反応を促進し、親水化する作用によって改善される。

【 0 0 9 3 】

(第 9 の実施形態)

本実施形態では、露光後洗浄処理において酸化性物質を添加した洗浄溶液を用いる。必要に応じて、洗浄工程後に、リンス工程を加えても良い。その他の処理は、第 8 の実施形態と同様なので説明を省略する。

10

【 0 0 9 4 】

酸化性物質が添加された洗浄溶液で洗浄することで、レジスト膜上部が酸化され、親水性が向上すると考えられる。この結果、ほぼ全てのレジストプロセスにおいて、T - t o p 形状、エッジラフネス、パターン寸法の周辺パターン密度依存が改善される

なお、レジスト膜表面を酸化することが目的であることから、実施形態としては、基板上に液体を供給するのではなく、基板表面を微細液体粒子 (ミスト) または蒸気にさらす処理であっても良い。

20

【 0 0 9 5 】

(第 1 0 の実施形態)

本実施形態では、露光後洗浄処理において界面活性剤を添加した溶液を用いる。必要に応じて、洗浄工程後に、リンス工程を加えても良い。その他の処理は、第 8 の実施形態と同様なので説明を省略する。

【 0 0 9 6 】

これらの要因に対して、界面活性剤が添加された洗浄溶液を用いることで、レジスト膜の現像液に対する濡れ性、あるいは親水性が向上すると考えられる。この結果、ほぼ全てのレジストプロセスにおいて、T - t o p 形状、エッジラフネス、パターン寸法の周辺パターン密度依存が改善される。

30

【 0 0 9 7 】

なお、界面活性剤をレジスト膜上に接触させることが目的であることから、実施形態としては、基板上に液体を供給するのではなく、基板表面を微細液体粒子 (ミスト) または蒸気にさらす処理であっても良い。

【 0 0 9 8 】

(第 1 1 の実施形態)

所定基板上に、必要に応じて反射防止膜を形成し、その上にレジスト膜用塗布溶液を塗布、必要に応じて塗布後バーク (Pre Bake) を行ってレジスト膜を形成する。少なくとも対物レンズから発した光が前記基板に達する光のパスが前記溶媒で満たされた液浸露光装置を用いて、前記基板上のレジストパターンに対して、所定のフォトマスクを用いてパターン露光を行う。純水に対して、純水の光学定数が露光装置の解像性に実質的に影響しない低濃度において、所定濃度で所定物質を添加した光路媒質を用いる。パターンが露光 (転写) された基板に対して、洗浄溶液による洗浄工程、必要に応じてリンス工程を行う。洗浄工程後に、P E B 工程、2 . 3 8 % の T M A H による現像工程、純水によるリンス工程を行う。

40

【 0 0 9 9 】

光路媒質への添加物質としては、酸、緩衝溶液となる塩、酸化性物質、界面活性剤などが望ましい。これらの効果は、第 1 ~ 第 4 の実施形態に記載したものと同一である。

【 0 1 0 0 】

この結果、各ショット内におけるレジストの T - t o p 形状の改善およびショット内の

50

レジスト寸法および形状差の改善に加えて、ウェハ面内に存在するレジスト寸法および形状差の改善が可能となる。

【0101】

第1～第4の実施形態に示したように、所定濃度で所定物質が添加された光路媒質を用いて露光することで、レジストのT-top形状、さらにショット内のレジスト形状の差異等を改善することができると考えられる。しかし、さらにレジスト膜上への光路媒質の存在時間、スキャン速度、液の流速等によって、ウェハ面内において、さらに異なる分布を有するレジスト形状変化が生じる可能性がある。これは、レジスト膜上への前記光路媒質の存在時間、スキャン速度、液の流速等の差異によって、光路媒質中の所定添加物あるいはレジスト膜中からの溶出物のレジスト表面への吸着量あるいは影響に、ウェハ面内あるいは露光エリアの露光順序に応じた分布が生じるためであると考えられる。本検討に示すように、液浸露光後に洗浄工程を入れることで、前記添加物あるいは溶出物のウェハ面内あるいは露光順序に応じた分布を除去あるいは全体に低減することになる。

10

【0102】

前記液浸露光後の洗浄処理において、洗浄工程へのレジスト組成物の溶出、洗浄溶液の浸漬あるいは乾燥によるレジスト膜中組成物分布の変化あるいはレジスト膜表面状態の変化は、液浸露光によって生じる問題点であり、抑制する必要がある。このため、液浸露光後の洗浄工程は、液浸露光中における光路媒質の接触時間、光路媒質のウェハに対する相対流速および圧力を鑑みて、相対的に短時間、低圧力で行うことが望ましい。

【0103】

(第12の実施形態)

第11の実施形態記載の方法において、液浸露光後の洗浄溶液への添加物として、酸性溶液を用いる。この結果、第11の実施形態の効果に加えて、洗浄工程の時間、圧力等の条件を決定することが容易となる。

20

【0104】

酸性である洗浄溶液からレジスト膜上部に酸が供給されることで、洗浄によるレジスト中の光発生酸の洗浄溶液への溶出による酸の不足を補うことができる。あるいは、洗浄溶液の染込みおよび乾燥によるレジスト表面状態の疎水化が起きるが、レジスト表面に酸を付着させることで溶解抑止基の脱離反応を増加させて、レジスト表面の親水性を増加させることができる。

30

【0105】

(第13の実施形態)

第11の実施形態記載の方法において、液浸露光後の洗浄溶液への添加物として、酸化性物質を含む溶液を用いる。この結果、第11の実施形態の効果に加えて、洗浄工程の時間、圧力等の条件を決定することが容易となる。

【0106】

液浸露光および洗浄によって生じるレジスト上部の表面難溶層を酸化作用によって除去することで、ショット内に加えて、ショット間およびウェハ面内のレジスト寸法・形状差を低減することができる。その低減効果が純水で洗浄する場合に比べて高いため、洗浄工程の時間、圧力等の条件を決定することが容易となる。

40

【0107】

(第14の実施形態)

第11の実施形態記載の方法において、液浸露光後の洗浄処理に、界面活性剤を含む洗浄溶液を用いる。この結果、第11の実施形態の効果に加えて、洗浄工程の時間、圧力等の条件を決定することが容易となる。

【0108】

液浸露光および洗浄によって生じるレジスト上部の表面難溶層を界面活性剤の作用によって親水化させることで、以降の現像工程における現像液との親和性を高めることができ、表面難溶層形成にレジスト寸法・形状差を低減することが可能となる。去その低減効果が純水で洗浄する場合に比べて高いのみならず、洗浄工程の時間、圧力等の条件を決定す

50

ることが容易となる。

【0109】

なお、界面活性剤をレジスト膜上に接触させることが目的であることから、実施形態としては、基板上に液体を供給するのではなく、基板表面を微細液体粒子（ミスト）または蒸気にさらす処理であっても良い。

【0110】

（第15の実施形態）

本実施形態では、レジスト上に保護膜を形成する液浸露光プロセスにおいて、露光前に保護膜上を所定の溶媒によって洗浄する工程を含むパターン形成方法について説明する。

【0111】

基板上に、必要に応じて一層あるいは多層の反射防止膜を形成する。基板あるいは反射防止膜上に、レジスト膜用塗布溶液を塗布し、所定温度および時間の加熱によってレジスト膜を形成する。

【0112】

前記レジスト膜上に、保護膜用塗布溶液を塗布し、保護膜用塗布溶液の種類に応じて必要な所定温度および時間による加熱を行い、保護膜を形成する。前記保護膜上に所定物質を所定濃度で含む溶媒を供給した後、前記溶媒の除去を行う洗浄工程を実施する。洗浄工程についての詳細は後記する。

【0113】

前記基板を、少なくとも対物レンズとパターン形成対象であるレジスト膜上の保護膜との間に位置する光路を液体である光路媒質で満たした液浸露光装置によって、フォトマスク上のパターンの転写を行ない、レジスト膜中において光反応を生じさせる。

【0114】

前記選択露光を実施した後に、露光後加熱（Post Exposure Bake：PEB）工程を実施する。次いで保護膜を除去した後、レジスト膜の現像工程、リンス工程を行う。

【0115】

露光前の洗浄工程について記述する。

【0116】

典型的な洗浄工程例としては、基板を回転させながら、基板中央あるいは基板中央付近の対称位置に溶媒を所定時間供給した洗浄処理を行った後に、基板を高速回転されることで乾燥させる（スピン乾燥）。

【0117】

洗浄工程を行うための溶媒としては、純水が一般的である。しかし、本実施形態の意図する効果を得る上では、光路媒質の主成分が純水である場合には、所定の物質を添加した溶液を使用することが望ましい。望ましい添加物質は、酸化性物質、水素、二酸化炭素、界面活性剤、アルコールである。

【0118】

また、光路媒質が水以外の純粋溶媒、あるいは複数の純粋溶媒の所定比率の混合溶媒である場合には、前記純粋溶媒、あるいは前記混合溶媒の主成分の一つで洗浄することが望ましい。さらに、酸化性物質、水素、二酸化炭素、界面活性剤、アルコールを添加することで、より良い効果が得られる。

【0119】

本実施形態に掛かる方法を用いることで、形成されるレジストパターンの寸法を含む三次元的な形状の基板面内及び/或いはショット内における変動が緩和される。

【0120】

本効果が得られる原因、および望ましい洗浄溶液、添加物質について説明する。

【0121】

保護膜が保護膜用塗布溶液の塗布、加熱工程によって形成されることから、保護膜が複数の固形成分から成る場合には、膜厚方向において成分分布の変動が存在する。保護膜用塗布溶液中に低分子成分、特に極性を有する低分子成分が存在する場合には、保護膜表面付

10

20

30

40

50

近に前記低分子成分の偏析が生じる。前記低分子成分が光路媒質に可溶である場合、液浸露光工程における前記露光媒質との接触する履歴に差が存在する場合には、基板面内或いはノショット間において前記低分子成分の分布に差が生じる。この結果、保護膜の表面状態に差が乗ることから、保護膜上に吸着する前記光路媒質の量に差が生じる。PEB工程においては、前記光路媒質が蒸発する際に気化熱が吸収されるため、基板面内或いはノ及びショット間においてレジスト膜の温度履歴に変動が生じる。この結果、基板面内或いはノ及びショット間におけるレジストパターン形状の変化が生じる。また、甚だしい場合には、前記表面状態の変動がレジスト膜上への光路媒質残留の原因となり、前記PEB工程の温度履歴変動によるレジスト形状変化に加えて、露光装置のウェハステージからPEB工程までの間の露光装置及びノ或いは塗布・現像装置中に前記露光媒質を滴下させる可能性もあり、装置の汚染、さらには電気制御系の故障に繋がる可能性もある。

10

【0122】

前記低分子成分としては、保護膜用塗布溶液の塗布性を改善するための界面活性剤、レジスト膜中から保護膜中への光発生酸の拡散によるレジスト膜中の光発生酸の不足を補うために添加される酸がある。また、保護膜中に低分子成分が存在しない場合であっても、保護膜用塗布溶液の溶媒によってレジスト膜上部に偏析した光酸発生剤などが保護膜中に溶解し、前記保護膜用塗布溶液中に低分子成分が存在する場合と同様の現象を引き起こす場合がある。また、保護膜用塗布溶液の溶媒の種類によっては、残留溶媒の分布によって、同様の影響を引き起こす場合も考えられる。

【0123】

洗浄工程によって、前記保護膜上部に偏析した低分子成分、特に極性成分を除去することで、形成されるレジストパターンの寸法を含む三次元的な形状の基板面内及びノ或いはショット間における変動が緩和される。

20

【0124】

前記保護膜上部の成分偏析が問題である場合において、洗浄溶液である純水、光路媒質（あるいは混合溶媒である場合にはその主成分の溶媒）に添加することが望ましい添加物は、洗浄溶液よりも沸点が低く、保護膜樹脂を溶解しない溶媒である。該当する添加物として望ましい溶媒には、アルコール、エステル、特に低級アルコール、低級エステルがある。アルコール、エステル等が望ましい理由は、気化熱が小さいことから、該当洗浄溶液の速乾性が期待できるためである。

30

【0125】

別の要因としては、保護膜形成工程中の塗布工程あるいは加熱工程において保護膜上面に付着あるいは吸着した物質の影響によって、保護膜上への光路媒質の吸着あるいは浸漬量に変化することで、PEB工程における温度履歴の変動からレジストパターン寸法・形状差が生じる。また、これらの吸着物が原因となって、保護膜の剥離不良を引き起こすことも考えられる。

【0126】

前記保護膜上の付着物・吸着物の除去においては、前記洗浄溶液としては、純水、光路媒質、光路媒質が混合溶媒である場合にはその主成分に、アルコール、界面活性剤、水素、炭素、オゾンや過酸化水素などの酸化性物質などがある。アルコール、界面活性剤の有する界面活性化作用、また水素、炭素、オゾンから適切な電位調整機能によって、前記付着物・吸着物の除去が保護膜表面から遊離しやすくなる。水素、炭素、オゾンなどは、前記付着物・吸着物の洗浄溶液中の電位に応じて、適切な物質を選ぶことが望ましい。

40

【0127】

オゾンや過酸化水素などの酸化作用を有する物質においては、前記電位調整機能が作用する以外に、保護膜表面の付着物を酸化・分解作用に加えて、保護膜表面を酸化することで光路媒質に対する濡れ性、親和性を調整することで、選択的な光路媒質の供給範囲の境界における雰囲気気体の巻き込みを抑制することも可能となる。

【0128】

露光前洗浄工程および乾燥工程においては、乾燥が速やかに終了すること、ウェハ面内

50

における洗浄処理時間および乾燥速度が均一であることが望ましい。前記乾燥時間が長い場合にはクロマトグラフによってレジスト膜或いは保護膜中に新たな偏析層を形成する。洗浄処理時間および乾燥速度がウェハ面内で不均一である場合には、レジスト膜或いは保護膜の低分子成分の膜厚方向分布について、ウェハ面内について新たな分布を生み出す。

【0129】

洗浄溶液の供給および乾燥機構について説明する。例えば基板以上の長さのスリット状の開口から洗浄溶液を吐出する洗浄溶液供給ノズルから洗浄溶液を基板上に供給する。洗浄溶液の供給量のスリット長手方向の分布が均一になるようにする。洗浄溶液を供給しつつ洗浄溶液供給ノズルが、スリットの長手方向と垂直方向に基板上を走査する。また、エアナイフが基板上を走査して、洗浄溶液を乾燥させる。洗浄溶液の接触時間を均一にするために、洗浄溶液供給ノズルとエアナイフとの距離が一定になるように調整することが好ましい。さらに洗浄溶液供給ノズルとエアナイフの間にリンス液供給ノズルを設けても良い。やはり、洗浄溶液の接触時間を均一にするために、洗浄溶液供給ノズルとリンス液供給ノズルとの距離が一定になるように調整することが好ましい。

10

【0130】

レジスト膜及び、塗膜から形成される反射防止膜は、搬送ケース中におけるダスト発生及び/或いは加工工程におけるダスト発生、有機物等による装置汚染、加工均一性の問題から、通常は基板周辺部の所定領域の除去工程を膜形成工程中に含むことが多い。塗膜形成工程において、当該塗膜が可溶である溶剤を基板周辺部に供給することで基板周辺部の当該塗膜の除去を行う。前記保護膜は、少なくとも基板あるいは反射防止膜上に段差部が露出しているレジスト膜の全面を被覆するように形成される必要があり、さらに望ましくは、該当膜中から物質が光路媒質に溶出する可能性がある反射防止膜、下層膜の全てを被覆するように形成されることが望ましい。

20

【0131】

基板全面を光路媒質に浸すのではなく、従来のスキャン・アンド・リピート方式の露光装置における露光フィールド周囲の所定範囲のみに選択的に光路媒質を供給かつ除去を行う方式が有力視されている。ただし、パターン寸法・形状の均一性の改善という本実施形態の主な効果は、光路媒質の供給範囲、および露光フィールドの移動方法（ステップ・アンド・リピート方式など）によって限定されるものではない。

【0132】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施することが可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0133】

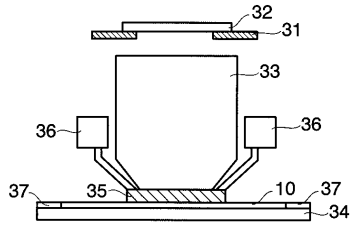
【図1】本発明の一実施形態に係わる液浸露光装置の概略構成を示す図。

【符号の説明】

【0134】

31...レチクルステージ, 32...レチクル, 33...投影レンズ系, 34...ウェハステージ, 35...フェンス, 36...水供給・排出器, 37...サポート板。

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 河村 大輔

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 三本木 晶子

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 佐藤 隆

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株式会社東芝横浜事業所内

Fターム(参考) 2H096 AA25 BA11 BA20 EA05 EA18 EA27 FA01 GA08

2H097 EA01 LA10

5F046 CB01 CB25 DA12