

(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2010-128464

(P2010-128464A)

(43) 公開日 平成22年6月10日(2010.6.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/38 (2006.01)	G03F 7/38 512	2H096
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/38 501	
	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-306435 (P2008-306435)	(71) 出願人	504435829 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート
(22) 出願日	平成20年12月1日(2008.12.1)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640 弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342 弁理士 横田 修孝

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】

【課題】表面欠陥の発生を抑制したパターン形成方法の提供。

【解決手段】露光後、レジスト表面に酸性の膜を形成させてから、加熱処理を行い、現像をするパターン形成方法。ArFエキシマレーザーなどの短波長光や液浸リソグラフィなどの非常に微細なパターンを形成する場合に用いられる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、
前記レジスト膜を露光し、
前記レジスト膜に、前記レジスト膜を溶解しない溶剤とポリマーとを含んでなる酸性膜形成組成物を塗布して酸性膜で被覆し、
前記レジスト膜を加熱し、
現像液により現像することを含んでなることを特徴とする、パターン形成方法。

【請求項 2】

前記露光に用いる露光波長が 250nm 以下である、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】

前記露光を、電子ビームまたは極紫外線で行う、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

前記露光を液浸露光により行う、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

前記酸性膜形成組成物の pH が 0.5 ~ 6.5 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の方法により製造されたパターンを具備することを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体等の製造プロセスなどのレジストパターン形成プロセスに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

昨今の半導体回路の製造には、一般的に光リソグラフィーが用いられている。このような光リソグラフィーにおいては、レジスト膜に光を像様に照射し、光化学反応によって酸を発生させ、その酸によってレジストの保護基の脱離反応などによって溶解度を変化させ、パターンを形成させている。

【0003】

しかし、光リソグラフィー工程においては、レジストが置かれた環境によっては、露光後の露光パターン領域での酸の濃度が変化することがあり、レジストの保護基の脱離反応などが不十分になることがある。この結果、レジスト残渣、プロップ欠陥、ホールパターンの閉塞欠陥などの表面欠陥が発生してしまう。このような欠陥は、水溶性の酸性表層反射防止膜をレジスト表面に設けることで改善できることもある。

【0004】

一方、昨今の半導体回路の微細化要求に伴い、レジストのパターンサイズにも微細化が要求されている。このような要求に応えるため、KrF や ArF のエキシマーレーザーを用いた、より短波長の光を利用したリソグラフィーが検討され、さらに微細化を達成するために液浸リソグラフィーが使われ始めている。この液浸リソグラフィーとは、露光時に投影レンズとウェハーの間に液体を挿入し、その屈折率を利用することでより解像度の高いパターンを形成させるものである。このような液浸リソグラフィーとして、純水を液浸媒体として利用するプロセスが実生産プロセスに採用されてきている。

【0005】

しかし、液浸リソグラフィーでは、レジストが純水などの液浸媒体に直接接触するため

10

20

30

40

50

に、レジスト中の成分が液浸媒体中に溶出してしまふことが多い。すなわち、一般的な光リソグラフィーよりも、露光後のレジスト中の酸濃度が変化しやすい。しかし、前記した一般的な光リソグラフィーで用いることができた水溶性の酸性表層反射防止膜を利用する方法は、浸リソグラフィーではレジスト表面が水に接触するので利用することはできない。この場合、レジスト中の成分が液浸媒体に溶出しないように、液浸媒体に不溶な膜をレジスト表面に塗布したり、レジストに成分の溶出を防ぐ添加物を入れるなどの工夫がされている。

【0006】

また液浸リソグラフィーにおいて、液浸媒体に純水を用い、露光処理速度を上げる場合には、水滴がレジスト表面に残らないように、レジスト表面に対する純水の接触角を大きくすることが一般的に行われている。しかし、接触角を大きくすると、現像工程では溶媒が水である現像液がレジストへ浸透しにくくなってしまい、欠陥が発生しやすくなることがある。このように、処理速度を速めるためには接触角を大きくしたいが、接触角を大きくするとホールパターンの閉塞欠陥やブロップ欠陥が発生しやすいというジレンマがあった。

10

【0007】

これらの問題を解決するために、レジストの露光、加熱バーク、現像液で現像した後にリンス液でリンスするプロセスが提案されている。その中で、表面張力の低いリンス液を用いるプロセス（特許文献1）、加熱された温水や、界面活性剤あるいは純水と混合可能な有機溶媒をリンスとして用いる方法（特許文献2）、界面活性剤としてフッ素界面活性剤を用いる方法（特許文献3）、アルコールなどの溶媒を含有するリンス液を用いる方法（特許文献4、および5）、熱水などの低粘度のリンス液を用いる方法（特許文献6）、特定の構造を有する界面活性剤を添加するリンス液を用いる方法（特許文献7、および8）が提案されている。それらの方法はレジスト現像後で、欠陥が発生してからそれを除こうとするものである。また、レジスト露光、加熱バーク後に現像液のレジスト表面への接触角を低くする表面改質剤（特許文献9）を用いる方法も提案されている。しかしながら、これらの方法は現像後のパターンに存在する欠陥を後から除去しようとするものであり、前記したような露光後の露光パターン領域における酸濃度現象という原因を解決するものではなかった。

20

【特許文献1】特公平6 - 105683号公報

30

【特許文献2】特開平8 - 8163号公報

【特許文献3】特開平7 - 142349号公報

【特許文献4】特開平7 - 140674号公報

【特許文献5】特開2008 - 152103号公報

【特許文献6】特開平6 - 222570号公報

【特許文献7】特開2004 - 7217号公報

【特許文献8】特開2004 - 184648号公報

【特許文献9】特開2008 - 145674号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0008】

本発明は、リソグラフィーによるレジストパターン形成時に起こるブロップ欠陥やホールの閉塞欠陥を防止できるパターン形成方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によるパターン形成方法は、

基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、

前記レジスト膜を露光し、

前記レジスト膜に、前記レジスト膜を溶解しない溶剤とポリマーとを含んでなる酸性膜形成組成物を塗布して酸性膜で被覆し、

50

前記レジスト膜を加熱し、
現像液により現像する
ことを含んでなることを特徴とするものである。

【0010】

また本発明による半導体装置は、前記の方法により製造されたパターンを具備することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、現像時に発生する欠陥やコンタクトホールの開孔不良を改善することができ、欠陥の少ないレジストパターンを形成することができる。さらに、本発明によれば、このようなレジストパターンプロセスを提供することで、半導体製品そのものの不良を低減させ、製造の歩留まりを改良することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

従来一般的な光リソグラフィーによるパターン形成方法は、
基板上にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成させ、
前記レジスト膜を露光し、
前記レジスト膜を加熱し、
現像液により現像する
ことを含んでなる。本発明はこのような従来のパターン形成方法に対して、レジスト膜を露光し、その後加熱するまでの間に、酸性膜を形成させることを含むものである。すなわち、形成されるパターンの欠陥をこのような簡単な方法によって改善できる。

【0013】

このような本発明によるパターン形成方法は、酸性膜を形成させること以外は、従来のパターン形成方法と同様に実施することができる。このような本発明によるパターン形成方法を具体的に説明すると以下の通りである。

【0014】

まず、必要に応じて前処理された、シリコン基板、ガラス基板等の基板の表面に、レジスト組成物をスピンコート法など従来から公知の塗布法により塗布して、レジスト組成物を形成させる。レジスト組成物の塗布に先立ち、レジスト下層に下層反射防止膜が塗布形成されてもよい。このような下層反射防止膜は断面形状および露光マージンを改善することができるものである。

【0015】

本発明のパターン形成方法には、従来知られている何れのレジスト組成物を用いることもできる。本発明のパターン形成方法に用いることができるレジスト組成物の代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなる組成物などが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含む組成物、芳香族アジド化合物を含有する組成物、あるいは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有する組成物、ジアゾ樹脂を含む組成物、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物などが挙げられる。また、化学増幅型レジスト組成物を用いることも好ましい。

【0016】

ここでキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型レジスト組成物において用いられるキノンジアジド系感光剤の例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂の例としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸あるいはメタクリル酸のコポリマーなどが挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムア

10

20

30

40

50

ルデヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

【0017】

また、化学増幅型のレジスト組成物は、ポジ型およびネガ型のいずれであっても本発明のパターン形成方法に用いることができる。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。本発明においては、環境などの影響により引き起こされるレジスト膜中の酸濃度変動を補うことにより欠陥などの改善が達成されると考えられるため、このような化学増幅型レジスト組成物を用いたパターン形成方法に組み合わせることが特に好ましい。

10

【0018】

レジストパターンの膜厚などは用いられる用途などに応じて適宜選択されるが、一般に0.05~2.5 μm 、好ましくは0.1~1.5 μm 、の膜厚が選択される。

【0019】

基板上に形成されたレジスト組成物層は、例えばホットプレート上でプリベークされてレジスト組成物中の溶媒の少なくとも一部が除去され、レジスト膜とされる。プリベーク温度は、レジスト組成物に用いられる溶媒やレジスト化合物により異なるが、通常20~200、好ましくは50~150程度の温度で行われる。

20

【0020】

レジスト膜はその後、250nm以下の波長の光、例えばKrFエキシマーレーザーまたはArFエキシマーレーザー、好ましくはArFエキシマーレーザーを用い、必要に応じてマスクを介して露光される。また、より微細なパターンを得るためにはより短波長の光が用いられるが、電子ビームまたは極紫外線(extreme UV)を用いて露光することも好ましい。また、より短波長の光を用いるためには技術的またはコスト的な問題が多いため、同じ波長の光を用いてより微細なパターンを形成できる液浸露光技術を用いることができる。液浸露光技術では、レジストが液浸媒体に接触することによりレジスト中の酸濃度が低下する傾向にあるため、本発明は液浸露光技術と組み合わせることが特に好ましい。このような技術を用いることで、パターン幅が30nm程度の、欠陥の少ないパターンを得ることができる。

30

【0021】

液浸露光技術は、ウェハーと投影レンズとの間を液浸媒体で満たして露光する技術である。一般に液浸媒体には純水が用いられることが多いが、より高屈折率の液体を用いてもよい。本発明のパターン形成方法においては、液浸露光技術を用いる場合には、一般的な方法を用いることができ、特に制限事項はない。

【0022】

露光後、レジスト膜の表面に酸性膜形成組成物を塗布する。この酸性膜形成組成物を塗布することにより、レジスト膜の表面がpH7未満の酸性膜で被覆される。

40

【0023】

この酸性膜形成組成物は、露光後のレジスト膜の形状を変化させることがないように、レジスト膜を溶解しない溶剤を含んでなる。従って、溶剤はレジスト膜の種類に応じて選択される。しかし、一般にレジスト膜は樹脂からなることが多いので、酸性膜形成用組成物に用いられる溶剤としては水がもっとも好ましいもののひとつとして挙げられる。また、このほか、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールなどを用いることもできる。さらに2種類以上の溶剤を組み合わせることもできる。

【0024】

本発明において、酸性膜形成組成物は、レジスト膜の表面に酸性膜を形成させるためのものである。したがって、酸性膜形成組成物そのものが酸性であることが必要である。具

50

体的には、組成物のpHが0.6~6.5であることが好ましく、1.4~2.7であることがより好ましい。このように組成物を酸性にするためには酸性物質が用いられるが、酸性物質の種類は特に限定されず、有機酸であっても、無機酸であってもよい。有機酸としては、例えば、アルキルカルボン酸、アルキルスルホン酸、フッ化アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸などを用いることができる。これらは、直鎖構造であっても分岐鎖構造であってもよく、芳香族置換基を含むものであっても、酸性基を複数有するものであってもよい。また、無機酸としては、硫酸、フッ化水素酸などを用いることができる。これらの酸は、用いられるレジスト組成物の種類や、形成させるパターン用途などに応じて選択されるが、一般的には有機酸を用いることが好ましい。

【0025】

また、この酸性膜形成組成物はポリマーを含んでなる。このポリマーによって、レジスト膜の表面に被膜が形成される。このようなポリマーとしては、ポリビニルピロリドンなどのビニルピロリドン含有共重合体、ビニルアルコール、ビニルイミダゾール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレンオキシド単位含有ビニルモノマーなどが挙げられる。

【0026】

また、酸性膜形成組成物は酸性物質とポリマーとをそれぞれ含む必要はなく、酸性ポリマーを含んでもよい。例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリスチレンスルホン酸のような酸性共重合体を酸性物質およびポリマーの組み合わせとして用いることもできる。本発明による酸性膜形成組成物は、これらのポリマーおよび酸性物質を組み合わせ用いることもできる。

【0027】

また、さらに、レジスト膜への膜形成性を良くするために界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤が用いられる場合、その種類は特に限定されないが、非イオン性のものが特に好ましい。例としてアセチレングリコール系、ポリエチレンオキシドなどがあげられる。

【0028】

本発明における酸性膜形成物質の固形分濃度はレジスト膜上に酸性膜が形成できればよく、特に限定されない。しかし、レジスト膜上に5nmから500nmの膜、より好ましくは、20nmから100nmまでの膜形成ができる固形分濃度であることが好ましい。

【0029】

酸性膜形成組成物を塗布する方法は特に限定されず、レジスト膜の塗布と同様のものから任意に選択される。しかしながら、簡便性などの観点からスピンコートが好ましく用いられる。

【0030】

酸性膜形成組成物を塗布してレジスト膜上に酸性膜を形成させた後、加熱を行う。この加熱は、一般的なパターン形成方法における露光後加熱(Post Exposure Baking、以下PEBという)に相当するものである。本発明においては、露光の直後ではなく、酸性膜形成後に行う加熱であるが、便宜的に本発明においてもPEBという。

【0031】

一般にPEBの目的は、レジスト膜中における保護基の脱離反応などの化学増幅効果を促進することにある。ここで、本発明においては酸性膜が存在するため、露光部においてはレジスト中の酸濃度のばらつきが補われてPEBにおける保護基の脱離反応などがより均一になり、欠陥そのものの発生が抑えられるものと考えられる。一方、未露光部でも酸性膜から放出される酸などにより、現像液に対する親和性が向上するため、欠陥の発生がさらに抑制される。酸性膜は露光部および未露光部の両方に寄与するため、例えばポジ型レジストの場合を考えると、全体的に膜減りするが、その量は数nmであるため、欠陥抑制の効果に比べて影響は少ない。また、より良好なパターンを得られるように酸性膜のpHなどによって調整が可能である。このように、本発明は欠陥の発生を抑制するものであ

10

20

30

40

50

り、特許文献 1 ~ 9 に記載されているような、生じた欠陥を除去しようとするものとは異なっている。

【0032】

P E Bを行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行われ、レジストパターンが形成される。レジスト膜の現像は、通常アルカリ性現像液を用いて行われる。

【0033】

本発明において現像に用いられるアルカリ性現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、T M A H）などの水溶液が用いられる。現像処理後、必要に応じてリンス液、好ましくは純水、を用いてレジストパターンのリンス（洗浄）が行われる。なお、形成されたレジストパターンは、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジストとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

10

【0034】

本発明によるパターン形成方法により得られたレジストパターンは、引き続き用途に応じた加工が施される。この際、本発明によるパターン形成方法を用いたことによる制限は特になく、慣用の方法により加工することができる。

【0035】

このように本発明の方法により形成されたパターンは、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ（F P D）、半導体デバイス、電荷結合素子（C C D）、カラーフィルターなどに、従来の方法で製造されたパターンと同様に適用することができる。

【0036】

以下の諸例は本発明を説明するためのものであるが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

20

【0037】

調製例 酸性塗膜組成物の調製

重量平均分子量 3 0 0 0 のポリビニルピロリドン（以下、P V Pという）の粉末を超純水中に固形分含有量 6 % の濃度で溶解させ、さらに炭素数が約 1 2 個の直鎖アルキルスルホン酸を溶液中重量濃度 0 . 0 6 % として添加し、日本エンテグリス株式会社製 U P E フィルター（ポアサイズ 0 . 0 5 μ m）でろ過して、サンプル 1（p H = 2 . 9）とした。

【0038】

また、同じ P V P を超純水中に 0 . 6 重量 % の濃度で溶解させ、さらに炭素数約 1 2 個の直鎖アルキルスルホン酸を P V P に対して 1 重量 % の濃度を添加した。次にパーフルオロブタンスルホン酸を P V P に対して 5 0 重量 % の濃度で添加した溶液を調製した。この溶液を分割し、モノエタノールアミンの添加量を変化させることで酸性度を調整し、p H が 1 . 2、1 . 9、2 . 1、3 . 0、3 . 3 および 4 . 0 の溶液を作成した。さらに、それぞれの溶液を U P E フィルターでろ過して、サンプル 2、3、4、5、6 および 7 を得た。

30

【0039】

また、側鎖にカルボン酸基を有するフッ素化されたポリエチレン系共重合体の水溶液を同様の方法で調製し、さらにモノエタノールアミンで p H = 1 . 4、1 . 7、および 2 . 2 となるように調整し、それぞれ U P E フィルターでろ過してサンプル 8、9 および 1 0 とした。

40

【0040】

さらに、同様の手法で、ポリアクリル酸水溶液を用いてサンプル 1 1（p H = 1 . 9）、ポリマレイン酸を用いてサンプル 1 2（p H = 1 . 5）、ポリビニルアルコール水溶液にオクチルスルホン酸および界面活性剤としてエアプロダクツ・アンド・ケミカル社製サーフィノール 2 5 0 2（商品名）を 3 0 0 p p m の濃度で添加したサンプル 1 3（p H = 2 . 4）を調製した。

【0041】

実施例 1 ~ 1 3 および比較例 1 K r F レジストを用いた評価

シリコン基板上に A Z エレクトロニックマテリアルズ株式会社製の K r F レジスト D X

50

5250P（商品名）を膜厚510nmになるように塗布し、90 / 60秒の条件でベークした。次に、キャノン株式会社製KrF露光装置FPA-EX5（商品名）で、ピッチ1:1の200nmのコンタクトホールパターンが得られる露光条件で露光した。このような方法で、露光済みのレジスト塗膜を複数準備した。

【0042】

得られた露光済みレジスト塗膜に、調製例の項で説明されたサンプル1~13をそれぞれのレジスト基板上に1500rpmの回転数でスピンコートし、110 で70秒の条件でPEBを行なってから、そのまま2.38%テトラメチルアンモニウム水酸化物水溶液（以下、2.38%TMAHという）で現像してパターンを形成させた。

【0043】

また、比較例1として、露光済みレジストに酸性膜を塗布せずにPEBを行い、2.38%TMAHで現像してパターンを形成させた。

【0044】

こうして得られたコンタクトホールパターン基板をCD-SEMS-9200（商品名、日立製作所株式会社製）で観察した。

【0045】

酸性膜を塗布しなかった比較例1では、開口不十分な（閉塞）コンタクトホールが多数観測された。一方、酸性膜を塗布してからPEBを行なった実施例1~13では、十分な改善効果が認められ、実施例1~4および8~13では開口不十分なコンタクトホールはほとんど無く、また実施例5~7では開口不十分なコンタクトホールがわずかにあったが、実用上問題にならないものであった。また、各パターンの断面の形状を走査電子顕微鏡（日立製作所株式会社製S-4700（商品名））で観察した。酸性膜を塗布しなかった比較例1では、全く開口していないホールが多数存在し、実用性が極めて低いパターン形状であった。一方、本発明による実施例では、酸性膜の形成に用いた組成物のpHが低いと、膜減りが多い傾向にあり、またpHが高くと、パターン形状が若干T-Top形状に近づく傾向があったが、いずれも実用上問題ないレベルであり、特にpHが1.4~2.7である酸性膜を形成させた場合にはパターン形状は非常に良好であった。これらの結果は表1に示すとおりであった。

【0046】

【表1】

表1

	サンプル番号	pH	開口不十分なホール数	パターン形状
実施例1	1	2.9	ほとんど無し	わずかにT-Topだが形状良好
実施例2	2	1.2	ほとんど無し	膜減りが大きい形状良好
実施例3	3	1.9	ほとんど無し	形状良好
実施例4	4	2.1	ほとんど無し	形状良好
実施例5	5	3.0	わずかに有り	わずかにT-Topだが形状良好
実施例6	6	3.3	わずかに有り	わずかにT-Topだが形状良好
実施例7	7	4.0	わずかに有り	わずかにT-Topだが形状良好
実施例8	8	1.4	ほとんど無し	形状良好
実施例9	9	1.7	ほとんど無し	形状良好
実施例10	10	2.2	ほとんど無し	形状良好
実施例11	11	1.9	ほとんど無し	形状良好
実施例12	12	1.5	ほとんど無し	形状良好
実施例13	13	2.4	ほとんど無し	形状良好
比較例1	酸性膜なし		多数有り	全く開口していないホール多数

【0047】

実施例14~18および比較例2 ArF液浸露光での評価

シリコン基板上にAZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のArFレジストAX2050P（商品名）を膜厚120nmで塗布して、100 60秒ベークした。ArF

10

20

30

40

50

露光装置（株式会社ニコン製）でピッチ 1 : 1 の 130 nm コンタクトホールが得られる露光条件で液浸露光した。このような方法で、露光済みのレジスト塗膜を複数準備した。

【0048】

調製例において説明したサンプル 3、4、8、10、および 11 をそれぞれレジスト表面に塗布し、PEB を 110 60 秒で行なってから 2.38% TMAH で現像した。

【0049】

また、比較例 2 として、露光済みレジストに酸性膜を塗布せずに PEB を行い、2.38% TMAH で現像してパターンを形成させた。

【0050】

得られた結果は表 2 に示すとおりであった。酸性膜を塗布しなかった比較例 2 は、開口不十分なホールが多数観察された上、全く開口していないホールも多数あった。一方、酸性膜を塗布した実施例では、いずれも開口不十分なホールはほとんどなく、パターン断面の形状も良好であった。

10

【表 2】

表 2

	サンプル 番号	pH	開口不十分な ホール数	パターン形状
実施例 14	3	1.9	ほとんど無し	形状良好
実施例 15	4	2.1	ほとんど無し	形状良好
実施例 16	8	1.4	ほとんど無し	形状良好
実施例 17	10	2.2	ほとんど無し	形状良好
実施例 18	11	1.9	ほとんど無し	形状良好
比較例 2	酸性膜なし		多数有り	全く開口していないホール多数

20

【0051】

実施例 19 および比較例 3 ArF 液浸プロセスでのプロップ欠陥評価

シリコン基板上に AZ エレクトロニック マテリアルズ 株式会社製の ArF レジストを膜厚 100 nm の厚さで塗布して、100 60 秒ベークした。これを ArF 液浸露光装置でピッチ 1 : 1 の 70 nm のラインが得られる条件で露光した後、調製例で作成したサンプル 3 をレジスト表面に塗布して、110 60 秒の条件で PEB を行なってから、2.38% TMAH で現像した。

30

【0052】

また、比較例として、酸性膜を塗布しない基板をそのまま PEB を行い、2.38% TMAH で現像した。

【0053】

CD-SEMS-9200（商品名、日立製作所株式会社製）で表面観察した結果、実施例 19 による基板表面は、比較例 3 に比べてプロップ欠陥がかなり少ないことが分かった。

フロントページの続き

- (72)発明者 康 文 兵
静岡県掛川市千浜3 3 3 0 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 王 暁 偉
静岡県掛川市千浜3 3 3 0 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
- (72)発明者 松 浦 裕里子
静岡県掛川市千浜3 3 3 0 A Zエレクトロニックマテリアルズ株式会社内
- Fターム(参考) 2H096 AA25 AA27 AA28 BA11 DA04 EA03 EA05 EA23 FA05 GA08