

明 細 書

発明の名称：フォトレジスト現像液

技術分野

[0001] 本発明は、フォトレジスト現像液に関する。

背景技術

[0002] 第四級アンモニウム化合物は、相間移動触媒、界面活性剤、消毒剤などに用いられている。第四級アンモニウム化合物の中でも、特に、水酸化テトラメチルアンモニウムは強塩基性を示す有機アルカリの一種として、半導体製造時の洗浄、エッチング、現像液などに用いる半導体用アルカリ水溶液に利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、金属イオン及びハロゲンイオンの含有量が所定の数値である、2.35重量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平4-226466号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者らは、水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAHとも記載）水溶液をフォトレジスト現像液として用いたところ、当該フォトレジスト現像液は、フォトレジスト層を現像する能力が不十分である場合があることを見出した。フォトレジスト層を現像する能力が不十分であると、現像時にフォトレジスト層の残渣が基板上に残存してしまい、パターン形状が不良となる場合がある。

[0006] そこで、本発明は、フォトレジスト層を現像する能力が高く、パターン形状が良好となるフォトレジスト現像液を提供することを目的とする。また、パターン形状が良好となるフォトレジスト現像方法を提供することを目的と

する。さらに、パターン形状が良好となる半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、パターン形状が良好となるフォトレジスト現像液を取得べく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の第四級アンモニウムイオンと、ハロゲン化物イオンと、水酸化物イオンと、水と、を含むフォトレジスト現像液を用いると、パターン形状が良好となり得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

項1 下記（A）、（B）、（C）、及び（D）を含む、フォトレジスト現像液。

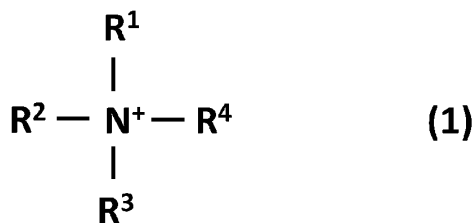
（A）下記式（1）で表される第四級アンモニウムイオン

（B）ハロゲン化物イオン

（C）水酸化物イオン

（D）水

[化1]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16であり、且つ R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない。）

項2 前記フォトレジスト現像液の表面張力が25℃において73.0mN/m以下である、項1に記載のフォトレジスト現像液。

項3 前記式（1）の R^1 、 R^2 、及び R^3 がメチル基であり、前記式（1）の

R⁴が炭素数2～16のアルキル基である、項1又は2に記載のフォトレジスト現像液。

項4 前記(B)ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン又は臭化物イオンである、項1～3のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

項5 前記フォトレジスト現像液における前記水酸化物イオンの重量を1重量部としたときの前記ハロゲン化物イオンの重量部が、0.0000001～0.01重量部である、項1～4のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

項6 さらに、アルコール、及びアミンからなる群から選択される1以上の化合物を含む、項1～5のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

項7 感光性樹脂を含む、露光されたフォトレジスト層を現像するためのフォトレジスト現像液である、項1～6のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

項8 前記フォトレジスト現像液が、カルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、クロムイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、鉛イオン及びアルミニウムイオンからなる群から選択される一以上の金属イオンを含み、前記フォトレジスト現像液における各金属イオンの含有量がそれぞれ独立して1ppb以下である、項1～7のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

項9 KrFエキシマレーザー及びArFエキシマレーザーからなる群から選択される一以上のエキシマレーザーを用いて露光されたフォトレジスト層を現像するためのフォトレジスト現像液である、項1～8のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

項10 ポリヒドロキシスチレン樹脂を含むフォトレジスト層の温度23℃における溶解速度評価試験において、

前記ポリヒドロキシスチレン樹脂中の水酸基とtert-ブトキシカルボニル基との比が物質質量基準で70:30であり、

前記フォトレジスト層の厚さが200nmであり、

前記フォトリソグレイ現像液を用いた場合の前記フォトリソグレイ層の溶解速度が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含むフォトリソグレイ現像液を用いた場合の前記フォトリソグレイ層の溶解速度に対して110%以上である、項1～9のいずれか一項に記載のフォトリソグレイ現像液。

項11 さらに、界面活性剤を含み、前記フォトリソグレイ現像液における前記界面活性剤の濃度が100質量ppm未満である、項1～10のいずれか一項に記載のフォトリソグレイ現像液。

項12 さらに、テトラメチルアンモニウムイオンを含む、項1～11のいずれか一項に記載のフォトリソグレイ現像液。

項13 項1～12のいずれか一項に記載のフォトリソグレイ現像液を用いて、露光されたフォトリソグレイ層を現像する現像工程を含む、フォトリソグレイ現像方法。

項14 基板上のフォトリソグレイ層に、所定のパターンを有するフォトリソマスクを介して光を照射する露光工程と、

前記露光工程で露光されたフォトリソグレイ層を現像して、前記フォトリソマスクのパターンに対応するレジストパターンを形成する現像工程と、を有する半導体デバイスの製造方法であって、

前記現像工程において、項1～12のいずれか一項に記載のフォトリソグレイ現像液を用いて、露光されたフォトリソグレイ層を現像する、半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、パターン形状が良好となるフォトリソグレイ現像液が提供される。また、パターン形状が良好となるフォトリソグレイ現像方法が提供される。さらに、パターン形状が良好となる半導体デバイスの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]電解槽を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に限定されない。また、本発明は、その要旨を逸脱しない範囲内で任意に変更して実施することができる。

[0012] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味し、「A～B」は、A以上B以下であることを意味する。さらに、数値範囲が段階的に記載されている場合、各数値範囲の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。

また、本明細書において、(メタ)アクリル樹脂との記載は、メタクリル樹脂及び／又はアクリル樹脂を示す。また、モノマーユニットとは、ポリマー中のモノマー物質の反応した形態をいう。

[0013] 本発明のフォトレジスト現像液は、下記(A)、(B)、(C)、及び(D)を含む。

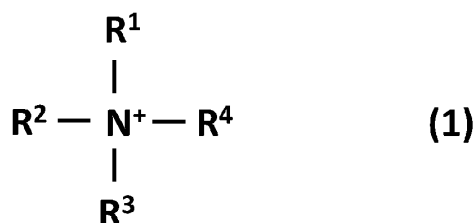
(A) 下記式(1)で表される第四級アンモニウムイオン

(B) ハロゲン化物イオン

(C) 水酸化物イオン

(D) 水

[化2]



(式中、R¹、R²、R³、及びR⁴はそれぞれ独立して、炭素数1～16(好ましくは1～8、より好ましくは1～4)のアルキル基であり、ただし、R¹、R²、R³、及びR⁴のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16(好ましくは2～8、より好ましくは2～4)であり、且つR¹、R²、R³、及びR⁴の全てが同一のアルキル基であることはない。)

[0014] フォトレジスト現像液が、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンを含むことによって、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液をフォトレジスト現像液として用いるよりも、パターン形状が良好となりやすくなる。パターン形状が良好となる理由は定かではないが、本発明者らは以下のよう想定している。

[0015] フォトレジスト現像液を用いたフォトリソグラフィにおいては、基板上に設けられたフォトレジスト層に、所定のパターンを有するフォトマスクを介して光を照射して露光する。この際、露光されたフォトレジスト層のうち、露光された領域に含まれるフォトレジストは、光によって化学反応を起こす。一方、フォトレジスト層のうち、露光されていない領域に含まれるフォトレジストは、化学反応を起こさない。化学反応を起こしたフォトレジストと、化学反応を起こさなかったフォトレジストとの間で、反応性や溶媒への溶解性などが変化し、現像性が変化する。そして、露光されたフォトレジスト層を、フォトレジスト現像液を用いて現像することによって、フォトマスクに対応するレジストパターンが形成される。

このように、露光された領域に含まれるフォトレジストは、光によって化学反応を起こす。しかしながら、この化学反応は、フォトマスクの中央付近に比べ、フォトマスクの境界付近では進行しにくい。このため、例えば、フォトレジストがポジ型フォトレジストの場合、フォトマスクの境界付近のフォトレジストは現像液に対する溶解性が十分には得られず、残渣が基板上に残存してしまい、パターン形状が不良となる。

[0016] 一方で、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数１～１６のアルキル基であり、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはなく、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち１以上のアルキル基の炭素数が２～１６であることから、窒素原子を中心として非対称の形状をとり、かつ少なくとも１つのアルキル基は炭素数２～１６のアルキル基を持つ。そのため、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンは、アルキル基の炭素の長い

部分が親油的となる。その結果、例えばフォトレジストがポジ型フォトレジストの場合、露光による化学反応が進行しにくい部分に対する親和性が高まる。これにより、現像液とフォトレジストとの接触性が改善され、化学反応が十分に進行していないフォトマスクの境界付近のフォトレジストであっても、現像液に対する極性面での親和性の影響も含めて、十分に溶解することができると考えられる。

この結果、現像時の残渣が残りにくく、良好なパターン形状を得ることが可能となる。

[0017] $R^1 \sim R^4$ の炭素数が上記範囲を超えると、親油性が大きくなりすぎ、現像速度が低下する場合がある。また、上記観点から、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16であることも好ましく、3～16であることがより好ましく、3～8であることがさらに好ましく、3～4であることが最も好ましい。

[0018] 上記式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない。これを別の表現で示すと、下記(1)～(3)で示す化合物が好ましい。

(1) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つが同一のアルキル基であり、残りの一つがそれらと異なるアルキル基である化合物

(2) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つが同一のアルキル基であり、残りの二つがそれらと異なるアルキル基である化合物（該残りの二つは同一であっても異なってもよい）

(3) R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが異なるアルキル基である化合物

[0019] 上記(1)の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つが同一の炭素数1～16のアルキル基であり、残りの一つが炭素数1～16のアルキル基であり、最初の三つと残りの一つが異なるアルキル基であり、最初の三つか残りの一つのどちらかが炭素数2～16である化合物を挙げることができる。前記式(1)の R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、三つが同一の基であり、残りの一つが該基とは異なる炭素数2～16のアルキル基であることが好ま

しい。この場合、式（１）で表される化合物は２種類のアルキル基を有する。この態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つがメチル基であり、残りの一つのアルキル基が炭素数２～１６である化合物が好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つがメチル基であり、残りの一つが炭素数２～１６であると、後述する界面活性剤の役割を果たしやすくなる。その中でも、残りの一つのアルキル基が炭素数２～８である化合物がより好ましく、２～４である化合物がさらに好ましい。また、残りの一つのアルキル基が炭素数３～１６である化合物であることも好ましく、炭素数３～８である化合物であることもより好ましく、炭素数３～４である化合物であることもさらに好ましい。上記範囲であると、パターン形状がより良好となりやすい。

[0020] 上記（２）の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つが同一の炭素数１～１６のアルキル基であり、残りの二つが最初の二つとは異なる炭素数１～１６のアルキル基であり、残りの二つは互いに同一または異なるアルキル基であり、最初の二つか残りの二つのどちらかが炭素数２～１６である化合物を挙げることができる。この場合、式（１）で表される化合物は２種または３種のアルキル基を有する。この態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つがメチル基であり、残りの二つのアルキル基が炭素数２～１６である化合物が好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか二つがメチル基であると、後述する界面活性剤の役割を果たしやすくなる。その中でも、残りの二つのアルキル基が炭素数２～８である化合物がより好ましく、２～４である化合物がさらに好ましい。

[0021] 上記（３）の場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが異なるアルキル基であり、これらの少なくとも一つが炭素数２～１６である化合物を挙げることができる。この場合、式（１）で表される化合物は４種のアルキル基を有する。この態様において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか一つがメチル基であり、残りの三つのアルキル基が炭素数２～１６である化合物が好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか一つがメチル基であると、後述する界

面活性剤の役割を果たしやすくなる。その中でも、残りの三つのアルキル基が炭素数2～8である化合物がより好ましく、2～4である化合物がさらに好ましい。

[0022] 上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの具体例を示せば、エチルトリメチルアンモニウムイオン、ジエチルジメチルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ブチルトリメチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。これら第四級アンモニウムイオンは1種を用いてもよく、複数種類を用いてもよい。

[0023] ハロゲン化物イオンは特に限定されないが、具体例を示せば、塩化物イオン、臭化物イオン、及びヨウ化物イオンからなる群から選択される一以上が挙げられる。また、塩化物イオン又は臭化物イオンであることが好ましい。

[0024] フォトレジスト現像液における水酸化物イオンの重量を1重量部としたときのハロゲン化物イオンの重量部は特に限定されないが、0.0000001～0.01重量部であることが好ましく、より好ましくは0.0000001～0.001重量部、さらに好ましくは0.0000001～0.0005重量部である。ハロゲン化物イオンの重量部は、フォトレジスト現像液の製造方法により大きく変わり、特に電気分解による製造方法を用いることでハロゲン化物イオンを低減した溶液を調製できる。また、電気分解に使用する電槽構造や陽イオン交換膜の選定、電流密度などの条件を変更することによって調整することができる。

[0025] フォトレジスト現像液がハロゲン化物イオンを多く含んでいると、フォトレジスト層を現像する際に、半導体の表面にハロゲン化物イオンが残存する可能性がある。このような場合、現像時にスカムが発生し、半導体の物性が低下する場合がある。

ハロゲン化物イオンの重量部が上記範囲であることにより、フォトレジスト現像液を用いた場合に、現像時のパターン形状が向上しやすくなる。

[0026] フォトレジスト現像液におけるハロゲン化物イオンの重量部は、イオンクロマトグラフィーにて分析を行うことができ、特にフォトレジスト現像液が

高濃度である場合は、中和法による分析が有効である。具体的には、フォトレジスト現像液を陰イオンのイオンクロマトグラフィーに導入する前に、フォトレジスト現像液中の陽イオンを水素イオンと交換し、水酸化物イオンを水に変換する。これにより、水酸化物イオンを除去できる。さらに、濃縮することで感度を高める。この方法を用いることで低濃度のハロゲン化物イオン濃度の測定が可能である。

[0027] フォトレジスト現像液は、水酸化物イオンを含む。フォトレジスト現像液が上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含むことは、フォトレジスト現像液が、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含む水酸化第四級アンモニウム（式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの水酸化物）を含有することを示しているともいえる。

式（１）で表される第四級アンモニウムイオンを含有することによって、フォトレジスト現像液として用いることができる。

[0028] フォトレジスト現像液における上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオン、及び水酸化物イオンの濃度は特に制限はなく、水酸化第四級アンモニウムとして１．０～６５．０質量％で製造することが好ましい。例えば、水酸化第四級アンモニウムとして１．０～１０．０質量％で使用することがより好ましく、１．０～７．０質量％で使用することがさらに好ましい。また、１．０～４．５質量％とすることもより好ましい。

また、モル濃度としては、水酸化第四級アンモニウムとして０．１０～１．０ｍｏｌ／Ｌで使用することが好ましく、０．１０～０．５０ｍｏｌ／Ｌで使用することがより好ましく、０．１０～０．３３ｍｏｌ／Ｌで使用することがより好ましい。

[0029] さらに、高濃度の式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの水酸化物を含む、高濃度のフォトレジスト現像液を希釈して使用することもできる。高濃度とすることで、運搬時の容量を減らし、輸送コストを抑えることができる。また、容器への充填時や運搬時において、フォトレジスト現像液に

汚染が発生した場合でも、希釈を行わない場合よりも、希釈を行う分だけ汚染の影響が低減できる。

希釈前の高濃度のフォトレジスト現像液における、式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの水酸化物の濃度は１０．０～５０．０質量％が好ましく、２０．０～４０．０質量％がより好ましい。水酸化第四級アンモニウム濃度は酸による中和滴定などにより確認できる。

[0030] さらに、フォトレジスト現像液における上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの濃度は、０．８～５２．９質量％とすることが好ましい。また、０．８～８．２質量％とすることがより好ましく、０．８～５．７質量％とすることがさらに好ましい。

また、高濃度のフォトレジスト現像液における式（１）で表される第四級アンモニウムの水酸化物の濃度は、８．０～４０．７質量％とすることが好ましく、１６．２～３２．５質量％とすることがより好ましい。

また、フォトレジスト現像液における水酸化物イオンの濃度は、０．１５～１２．２質量％とすることが好ましい。また、０．１５～１．９質量％とすることがより好ましく、０．１５～１．３質量％とすることがさらに好ましい。

また、高濃度のフォトレジスト現像液における水酸化物イオンの濃度は、１．９～９．４質量％とすることが好ましく、３．７～７．５質量％とすることがより好ましい。

[0031] フォトレジスト現像液は、水を含む。水の態様は特段制限されず、公知の水を任意に用いることができ、金属不純物を低減させた超純水であることが特に好ましい。また、フォトレジスト現像液中の水の含有量は特段制限されないが、９０．０～９９．０質量％であることが好ましく、９３．０～９９．０質量％であることがより好ましく、９５．５～９９．０質量％であることがさらに好ましい。

[0032] また、フォトレジスト現像液は、アルコール、及びアミンからなる群から選択される一以上の化合物を含んでもよい。フォトレジスト現像液における

アルコール、及びアミンからなる群から選択される一以上の化合物の濃度は特に限定されないが、0.1～10000質量ppmであることが好ましく、0.1～100質量ppmであることがより好ましい。

アルコールとしては特に限定されず、公知のアルコールを用いることができる。例えば、メタノール、エタノール、及び1-プロパノールのような第一級アルコール、2-プロパノール、2-ブタノールのような第二級アルコール、2-メチル-2-プロパノールのような第三級アルコールが挙げられる。また、アルコールの価数は特に限定されず、一価のアルコールを用いてもよく、二価以上のアルコールを用いてもよい。中でも、長鎖になると現像時に吸着阻害などを起こす可能性が高まる観点から、炭素数が16以下（より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4）のアルコールが好ましい。

[0033] アミンとしては特に限定されず、公知のアミンを用いることができる。例えば、メチルアミンのような第一級アミン、ジメチルアミンのような第二級アミン、トリメチルアミンのような第三級アミンが挙げられる。また、アミンの価数は特に限定されず、一価のアミンを用いてもよく、二価以上のアミンを用いてもよい。中でも、長鎖になると現像時に吸着阻害などを起こす可能性が高まる観点から、炭素数が16以下（より好ましくは2～8、さらに好ましくは2～4）のアミンが好ましい。

[0034] フォトレジスト現像液が、カルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、クロムイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、鉛イオン及びアルミニウムイオンからなる群から選択される一以上の金属イオン含み、かつフォトレジスト現像液における各金属イオンの含有量がそれぞれ独立して特定の濃度以下であることが望ましい。中でも、クロムイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、及びアルミニウムイオンの濃度が、それぞれ特定の濃度以下であることがより望ましい。当該金属イオンを低減させることで、現像後の基板の表面における金属汚染が低減され、半導体の動作不良率が低減しやすくなる。

[0035] また、フォトレジスト現像液における各金属イオンの含有量は、それぞれ

独立して1 p p b以下であることが好ましく、0.5 p p b以下であることがより好ましく、0.2 p p b以下であることがさらに好ましい。下限は特に限定されないが、0.1 p p t以上1 p p b以下、0.1 p p t以上0.5 p p b以下、0.1 p p t以上0.2 p p b以下であってよい。

金属イオン濃度はICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析法）にて測定することができる。

金属イオンは、製造原料や接液部等からのコンタミによって混入する場合がある。そのため、各金属イオンの含有量が多い場合は、イオン交換樹脂などによる精製によって低減を図ることが可能である。

[0036] フォトレジスト現像液は低毒性であることも好ましい。例えば、フォトレジスト現像液が上記式（1）で表される第四級アンモニウムイオンを含む場合、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液をフォトレジスト現像液とする場合に比べ低毒性である。

フォトレジスト現像液の毒性評価として、OECDのTG420急性経口毒性に基づき、ラットを用いた毒性試験において、第四級アンモニウムイオンの水酸化物を100質量%として換算した半数致死量（LD50）値が、50 mg/kgを超えることが好ましい。これにより、使用時の安全性がより高く、低環境負荷により繋がりがやすくなる。また、GHS区分でLD50値が50 mg/kg以下の場合は区分2に該当し、保管や輸送等における規制も厳しく、さらに5 mg/kg以下の場合は区分1となりさらに厳しくなることから、50 mg/kgを超えることが好ましい。LD50値は、50 mg/kg超10000 mg/kg以下であることがより好ましく、3000 mg/kg超10000 mg/kg以下であることがさらに好ましく、2000 mg/kg超10000 mg/kg以下であることが特に好ましい。

[0037] LD50値は、上記式（1）で表される第四級アンモニウムイオンの種類を変更することにより、調整することができる。

この毒性の観点で、例えば、上記式（1）中の R^1 、 R^2 、及び R^3 が炭素数1のアルキル基であり、 R^4 が炭素数2～4（より好ましくは3～4）のアル

キル基である第四級アンモニウムイオンを用いることが好ましい。より具体的には、エチルトリメチルアンモニウムイオン、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ブチルトリメチルアンモニウムイオンが好ましく、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ブチルトリメチルアンモニウムイオンがさらに好ましい。

[0038] また、フォトレジスト現像液は、界面活性剤を含んでもよい。前記フォトレジスト現像液における前記界面活性剤の濃度は100質量ppm未満であることが好ましい。前記フォトレジスト現像液は界面活性剤を含まなくてもよい。

前記フォトレジスト現像液に含まれる式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは、窒素原子を中心として非対称の形状をとり、かつ R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16であることにより、それ自身が界面活性剤の役割も果たすと考えられる。具体的には、アルキル基の炭素数の長い部分が親油的になり、炭素数の少ない部分が親水的に働く。そのため、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは、イオン構造中に親油的な部分と、親水的な部分が存在し、界面活性剤の役割を果たすと考えられる。

そのため、フォトレジスト現像液は界面活性剤を全く含まなくてもよく、含んでいてもその濃度は100質量ppm未満という低濃度でよい。前記界面活性剤の濃度は50質量ppm未満であることがより好ましく、30質量ppm未満であることがさらに好ましく、10質量ppm未満が特に好ましい。フォトレジスト現像液に含まれる界面活性剤を含まない、または含んでいてもその濃度が100質量ppm未満であることで、例えば、フォトレジスト現像液の発泡を抑制したり、界面活性剤由来の不純物を抑制できる。また、使用済の現像液から分離、精製などを行うことで第四級アンモニウム水酸化物を回収し、繰り返し使用する場合において、現像液として界面活性剤を必要とする場合には再度添加する必要がある。この場合にも、界面活性剤濃度が少ないと、再度加える界面活性剤の量が抑制できる。また、フォトレ

ジスト現像液が界面活性剤を含まない場合は、回収した液をそのまま現像液として使用可能である。

界面活性剤の下限は特に規定されないが、上記効果を発現させる観点から、0.01質量ppm以上、0.1質量ppm以上含むことが好ましい。すなわち、界面活性剤の濃度は、例えば0.01質量ppm以上100質量ppm未満、0.01質量ppm以上50質量ppm未満、0.01質量ppm以上30質量ppm未満、0.01質量ppm以上10質量ppm未満、0.1質量ppm以上10質量ppm未満であってよい。

界面活性剤としては、1分子中に、親水基と、疎水基（親油基）とを有する化合物であり、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

なお、界面活性剤は、フォトレジスト現像液に含まれ得る上記化合物とは異なる化合物である。

[0039] フォトレジスト現像液は、テトラメチルアンモニウムイオンを含んでもよい。フォトレジスト現像液が第四級アンモニウムイオンとしてテトラメチルアンモニウムイオンのみを含んでいる場合、界面活性剤を多量に必要とする場合があることを本発明者は見出した。この理由は、以下のように推定される。

例えば、フォトレジスト現像液が、第四級アンモニウムイオンを含み、第四級アンモニウムイオンが、テトラメチルアンモニウムイオンである場合、第四級アンモニウムイオンは炭素数の少ないメチル基のみを有する。その結果、テトラメチルアンモニウムイオンは全体として親水的となる。すなわち、テトラメチルアンモニウムは界面活性剤の効果を発現しない。

しかしながら、本発明のフォトレジスト現像液に含まれる式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは、上記の通りそれ自身が界面活性剤の役割も果たすと考えられる。したがって、界面活性剤の効果を発現しないテトラメチルアンモニウムを含む場合にも、界面活性剤の量を低減させることができる。

また、フォトレジスト現像液が、上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンを含み、さらにテトラメチルアンモニウムイオンを含むことによっても、フォトレジスト現像液の現像性能が優れやすくなる。前述のように上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンは界面活性剤の役割も果たすと考えられる。そのため、テトラメチルアンモニウムを含む場合であっても、現像性能が向上しやすくなる。このとき、上述の通り、フォトレジスト現像液は、界面活性剤を含まなくてもよい。

[0040] フォトレジスト現像液がテトラメチルアンモニウムイオンを含む場合、フォトレジスト現像液は、テトラメチルアンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含む。フォトレジスト現像液がテトラメチルアンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含むことは、フォトレジスト現像液が、テトラメチルアンモニウムイオンと、水酸化物イオンとを含む水酸化テトラメチルアンモニウムを含有することを示しているともいえる。

[0041] フォトレジスト現像液におけるテトラメチルアンモニウムイオンの濃度は特に制限はなく、水酸化テトラメチルアンモニウムとして１．０～３０．０質量％で製造することが好ましい。例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムとして０．１～５．０質量％で使用することがより好ましく、０．５～３．０質量％とすることがさらに好ましい。

また、モル濃度としては、水酸化テトラメチルアンモニウムとして０．０１～０．５５mol/Lで使用することが好ましく、０．０５～０．３３mol/Lで使用することがより好ましく、０．１～０．２７mol/Lで使用することがさらに好ましい。

[0042] また、フォトレジスト現像液におけるテトラメチルアンモニウムイオンの濃度は、０．０８～４．０質量％とすることが好ましい。また、０．４～２．４質量％とすることがより好ましく、０．８～２．０質量％とすることがさらに好ましい。

[0043] フォトレジスト現像液におけるテトラメチルアンモニウムイオン及び上記式（１）で表される第四級アンモニウムイオンの合計の濃度は、０．５～６

、0質量%であることが好ましい。また、1、0～5、0質量%であることがより好ましく、1、2～4、0質量%であることがさらに好ましい。

フォトレジスト現像液における水酸化テトラメチルアンモニウム及び式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの水酸化物の合計の濃度は、0、4～5、0質量%であることが好ましい。また、0、8～4、0質量%であることがより好ましく、1、0～3、2質量%であることがさらに好ましい。

高濃度のフォトレジスト現像液におけるテトラメチルアンモニウムイオン及び上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの合計の濃度は、10、0～50、0質量%であることが好ましい。また、15、0～40、0質量%であることがより好ましく、20、0～30、0質量%であることがさらに好ましい。

[0044] 上記の通り、式(1)で表される第四級アンモニウムイオンは界面活性剤の役割も果たすと考えられる。その結果、フォトレジスト現像液は、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液よりも、表面張力が低下する。その結果、現像時のフォトレジストへの濡れ性が向上しやすくなる。フォトレジスト現像液がテトラメチルアンモニウムイオンを含む場合においても、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液よりも表面張力が低下し、現像特性の改善が図られる。

表面張力は表面張力計DY-300(協和界面化学社製)を用いて測定する。フォトレジスト現像液の表面張力が25℃において73、0mN/m以下であることが好ましく、72、0mN/m以下であることがより好ましく、71、0mN/m以下であることがさらに好ましい。測定はJIS2241の「ウィルヘルミー表面張力計による試験方法」に準じて実施する。

[0045] 本発明のフォトレジスト現像液は、フォトレジスト層を現像する能力が高く、パターン形状が良好となる。

なお、本発明のフォトレジスト現像液には、本発明の効果を損なわない範囲で従来の現像液に使用されている公知の添加剤を適宜含有させることがで

きる。そのような添加剤としては、湿潤剤、安定剤および溶解助剤などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる添加してもよい。

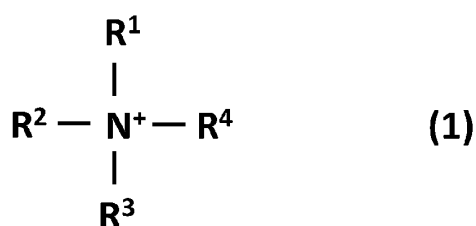
[0046] フォトリジスト現像液の製造方法は特に限定されないが、ハロゲン化物イオン濃度を抑える観点から、第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解して得るのが好ましい。すなわち、第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含むことが好ましい。具体的には、下記（A）、（B）、及び（D）を含む第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程を含むことが好ましい。（A）、（B）、及び（D）は、上述のものを用いることができる。

（A）下記式（1）で表される、第四級アンモニウムイオン

（B）ハロゲン化物イオン

（D）水

[化3]



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16（好ましくは1～8、より好ましくは1～4）のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16（好ましくは2～8、より好ましくは2～4）であり、且つ R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない。）

[0047] また、フォトリジスト現像液がテトラメチルアンモニウムイオンを含む場合、フォトリジスト現像液の製造方法は、テトラメチルアンモニウムイオン、上記（B）及び上記（D）を含む第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程Aと、上記（A）、上記（B）、及び上記（D）を

含む第四級アンモニウムハライド水溶液を電気分解する電気分解工程Bと、
を含んでもよい。電気分解工程Aにより、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液が得られ、電気分解工程Bにより、式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの水酸化物の水溶液が得られる。そして、得られた水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液と、式(1)で表される第四級アンモニウムイオンの水酸化物の水溶液とを混合することにより、フォトレジスト現像液を得ることができる。

[0048] 電気分解によるフォトレジスト現像液の製造は、陽極と陰極の間に一以上の陽イオン交換膜が配置され、第四級アンモニウムハライド水溶液を原料として供給する原料室と、水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成される塩基室（陰極室）とを設けた電解槽を用いることができる。この電解槽を用いる製造方法では、電気分解の際に、第四級アンモニウムハライド水溶液に含まれる第四級アンモニウムイオンが、陰極側に配置された陽イオン交換膜を通過する。これにより、塩基室にて水酸化第四級アンモニウム水溶液が生成される。

上記の例は一以上の陽イオン交換膜が配置された例であるが、水酸化第四級アンモニウム水溶液を生成することができれば、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜、及びバイポーラ膜（陽イオン交換膜と陰イオン交換膜から成る複合膜）からなる群から選択される複数枚を設置した電解槽を用いてもよい。

[0049] この時、第四級アンモニウムハライドの陰イオンであるハロゲン化物イオンは陽極側へと移動するが、ハロゲン化物イオンの一部は、拡散により陰極側へも移動する。このため、原料に用いる液の濃度にも依存するが、1～数十ppmほどのハロゲン化物イオンが水酸化第四級アンモニウム水溶液に混入してしまう場合がある。

[0050] フォトレジスト現像液の製造方法は、上記の電気分解工程の前に、当該電気分解工程において原料として用いる第四級アンモニウムハライド水溶液を準備する準備工程を含んでもよい。

当該準備工程は特に限定されず、例えば第四級アンモニウムハライド水溶

液を製造することで、第四級アンモニウムハライド水溶液を準備することができる。また、第四級アンモニウムハライド水溶液の製造方法は特に制限されない。例えば、生産性や品質の観点でトリアルキルアミンとアルキルハライドとを超純水中で反応させて、第四級アンモニウムハライドを得る工程であることが好ましい。

[0051] 原料として用いるトリアルキルアミンとアルキルハライドは、上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオンを得ることができれば特に限定されないが、具体的には、トリアルキルアミンに含まれるアルキル基及びアルキルハライドに含まれるアルキル基のうち、一以上のアルキル基が炭素数2～16（好ましくは2～8、より好ましくは2～4）のアルキル基であり、その他のアルキル基が炭素数1～16（好ましくは1～8、より好ましくは1～4）のアルキル基であるものを用いることができる。

また、フォトレジスト現像液がテトラメチルアンモニウムイオンを含む場合、トリアルキルアミンがトリメチルアミンを含み、アルキルハライドに含まれるアルキル基がメチル基であってもよい。

また、アルキルハライドの陰イオンであるハロゲン化物イオンは、上述の(B)と同様のものを用いることができる。

第四級アンモニウムハライドに含まれる不純物は、水酸化第四級アンモニウム水溶液にも拡散して混入するため、高純度の第四級アンモニウムハライドを用いることが好ましい。具体的には、第四級アンモニウムハライド水溶液におけるアルコールの濃度が0.1～10000質量ppmであることが好ましく、0.1～100質量ppmであることがより好ましい。またアミンの濃度が0.1～10000質量ppmであることが好ましく、0.1～100質量ppmであることがより好ましい。

[0052] フォトレジスト現像液は、露光されたフォトレジスト層を現像することができる。すなわち、本発明のフォトレジスト現像方法は、本発明のフォトレジスト現像液を用いて、露光されたフォトレジスト層を現像する現像工程を含んでよい。現像工程としては、後述の半導体デバイスの製造方法における

現像工程と同様の工程を用いることができる。

また、後述の通り、フォトレジスト層は、感光性樹脂を含む。すなわち、フォトレジスト現像液は、感光性樹脂を含む、露光されたフォトレジスト層を現像するための現像液であることが好ましい。感光性樹脂は、感光性樹脂に含まれるポリマーが感光性を有していてもよく、感光性樹脂が感光剤を含むことで、感光性を有していてもよい。例えば、感光性樹脂に含まれるポリマーが露光により化学的な変化や構造的な変化を生じてもよく、感光性樹脂に含まれる感光剤が露光により化学的な変化や構造的な変化を生じてもよく、また、感光材の変化により感光性樹脂の化学的な変化や構造的な変化を生じてもよい（化学増幅型フォトレジスト）。感光剤としては公知のものを用いることができる。

また、本発明の一態様は、感光性樹脂を含むフォトレジスト層を現像するためのフォトレジスト現像液の使用である。

[0053] 以下、本発明の一態様である半導体デバイスの製造方法について説明する。

本発明のフォトレジスト現像液を用いた半導体デバイスの製造は、公知の方法に従って行うことができる。

例えば、半導体デバイスの製造方法は、基板上のフォトレジスト層に、所定のパターンを有するフォトマスクを介して光を照射する露光工程と、

前記露光工程で露光されたフォトレジスト層を現像して、前記フォトマスクのパターンに対応するレジストパターンを形成する現像工程と、を有する半導体デバイスの製造方法であって、

前記現像工程において、上記フォトレジスト現像液を用いて、露光されたフォトレジスト層を現像する、半導体デバイスの製造方法が挙げられる。

[0054] また、上記工程以外にも、半導体デバイスの製造方法は、以下の工程を含んでよい。

例えば、感光性樹脂を含む塗布液を所定の基板表面に塗布し、乾燥することによってフォトレジスト層を形成する形成工程が挙げられる。形成工程に

おける乾燥温度は特に限定されないが、例えば50～190℃、好ましくは70～160℃が挙げられる。また、乾燥時間は特に限定されないが、例えば30～150秒、好ましくは60～120秒が挙げられる。

塗布液は、例えば感光性樹脂と、溶媒とを含む。溶媒としては感光性樹脂を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステル系溶媒、ケトン系溶媒を用いることができる。

塗布液を塗布する方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、例えばスピコート法が挙げられる。

フォトレジスト層の厚さは特に限定されないが、例えば1 nm～20 μmであることが好ましい。

[0055] また、半導体デバイスの製造方法は、現像工程後、リンス液を用いて溶出したレジスト成分を含有する現像液を洗浄除去する洗浄工程や、洗浄工程で得られた半導体デバイスを乾燥する乾燥工程を含んでよい。洗浄工程における洗浄時間は特に限定されないが、例えば10～120秒、好ましくは10～90秒が挙げられる。また、洗浄工程の温度は特に限定されず、例えば10～40℃が挙げられる。リンス液としては、例えばイオン交換水などの公知の水を用いることができる。

乾燥工程における乾燥温度は特に限定されないが、例えば50～100℃が挙げられる。また、乾燥時間は特に限定されないが、例えば30～150秒が挙げられる。

[0056] また、化学増幅型フォトレジストが使用されている場合には、酸の発生を促進するため、必要により、半導体デバイスの製造方法は、フォトレジスト層を加熱する加熱工程を有することが好ましい。加熱温度は特に限定されないが、例えば70～110℃が挙げられる。この加熱工程は、露光工程後に行われる。加熱工程における加熱時間は特に限定されないが、1～10分が挙げられる。

[0057] 露光工程においては、基板上のフォトレジスト層に、所定のパターンを有

するフォトリソマスクを介して光を照射する。光の波長は、フォトリソレジストが有している光感度に応じた波長を用いることが好ましい。微細なレジストパターンを形成する場合には、エキシマレーザー光等の短波長の光を照射する。電子線やX線照射による露光もフォトリソレジストの種類によっては可能である。光源としては例えばg線（436nm）、h線（405nm）、及びi線（365nm）に用いられる水銀ランプ、KrF（248nm）、及びArF（193nm）に用いられるエキシマレーザー、EUV（13.5nm）光源、また電子線光源などがあげられる。すなわち、フォトリソレジスト現像液は、水銀ランプ、エキシマレーザー、EUV光源及び電子線光源からなる群から選択される一以上の光源を用いて露光されたフォトリソレジスト層を現像するためのフォトリソレジスト現像液であってよく、KrFエキシマレーザー及びArFエキシマレーザーからなる群から選択される一以上のエキシマレーザーを用いて露光されたフォトリソレジスト層を現像するためのフォトリソレジスト現像液であってよい。

[0058] また、本発明の一態様は、露光されたフォトリソレジスト層を現像するためのフォトリソレジスト現像液の使用である。露光には、上記の光源を用いることができる。例えば、エキシマレーザーを用いて露光されたフォトリソレジスト層を現像するためのフォトリソレジスト現像液の使用であってもよい。さらに、KrFエキシマレーザー及びArFエキシマレーザーからなる群から選択される一以上のエキシマレーザーを用いて露光されたフォトリソレジスト層を現像するためのフォトリソレジスト現像液の使用であることが好ましい。

[0059] フォトリソレジスト層は、感光性樹脂（フォトリソレジスト）を含む層である。フォトリソレジストとしては特に限定されず、ポジ型フォトリソレジストであってよく、ネガ型フォトリソレジストであってよい。ポジ型フォトリソレジストは、露光領域が現像液に可溶化する感光性樹脂であり、ネガ型フォトリソレジストは、露光領域が現像液に不溶化する感光性樹脂である。

ポジ型フォトリソレジストとしては例えば、ポリメチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン等のウレタン樹脂、ノボラック樹

脂等のフェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン（PHS）樹脂等のスチレン樹脂、脂肪族多環状骨格を有する樹脂などが挙げられる。中でも、（メタ）アクリル樹脂及びスチレン樹脂からなる群から選択される一以上の樹脂が好ましい。これらの樹脂は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

ネガ型フォトレジストとしては例えば、ポリケイ皮酸ビニルや、不飽和炭素結合を有する樹脂とアジド化合物との混合物などが挙げられる。

[0060] 上記の通り、スチレン樹脂としてはポリヒドロキシスチレン樹脂が挙げられる。

ポリヒドロキシスチレン樹脂を含むフォトレジストの一態様としては、フォトレジストに含まれるポリヒドロキシスチレン樹脂の水酸基の一部が保護基で置換されていることが好ましい。保護基が導入されることにより、未露光領域においてはフォトレジストがフォトレジスト現像液に対して不溶化する。また、露光部においては保護基が脱離して水酸基に置き換わる化学反応が起こり、フォトレジストがフォトレジスト現像液に可溶化する。このとき、フォトレジストに含まれるポリヒドロキシスチレン樹脂の水酸基の物質量を100molとしたとき、ポリヒドロキシスチレン樹脂中の保護基の物質量は、75～300molであることが好ましく、90～200molであることがより好ましい。

保護基としては特に限定されず、例えばアセタール基、ケタール基、シリル基、シリルエーテル基、第三級アルキルエステル基などが挙げられる。保護基は、任意の置換基を有していてもよいし、環状構造を有していてもよい。具体的には例えば、tert-ブトキシカルボニル基や、イソプロポキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などを用いることができる。中でも、tert-ブトキシカルボニル基が好ましい。

[0061] ポリヒドロキシスチレン樹脂を含むフォトレジスト層の温度23℃における溶解速度評価試験において、ポリヒドロキシスチレン樹脂中の水酸基とtert-ブトキシカルボニル基との比が物質質量基準で70：30であり、フ

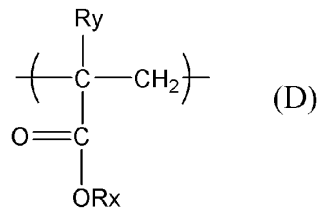
フォトレジスト層の厚さが200nmであり、本発明のフォトレジスト現像液を用いた場合のフォトレジスト層の溶解速度が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含むフォトレジスト現像液を用いた場合のフォトレジスト層の溶解速度に対して110%以上であることが好ましく、130%以上であることがより好ましい。本発明のフォトレジスト現像液を用いた場合のフォトレジスト層の溶解速度が上記範囲であることは、光による化学反応が進行しにくいフォトマスクの境界付近のフォトレジストの溶解性が優れていることを示している。その結果、パターン形状が良好となりやすい。溶解速度評価試験の具体的な方法は後述するが、溶解速度評価試験の温度は、評価対象のフォトレジスト現像液の温度を示す。

上記溶解速度の上限は特に限定されず、例えば110～500%、110～300%、130%～200%が挙げられる。

上記溶解速度は、例えば上記式(1)で表される第四級アンモニウムイオン中のアルキル基である $R^1 \sim R^4$ の炭素数を変更することによって調整することができる。例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つがメチル基であり、残りの一つのアルキル基が炭素数2～16のアルキル基である化合物を用いると、溶解速度が高くなりやすい。親油部であるアルキル基の炭素数が大きすぎると吸着阻害によるレジスト層の溶解速度の低下が発生してしまうため、親油部であるアルキル基の炭素数は16以下である。また、アルキル基の炭素数は好ましくは8以下であり、より好ましくは4以下である。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のいずれか三つがメチル基であると、上記親油部に対して親水部を形成するため、フォトレジスト樹脂との濡れ性が改善され、溶解速度を向上させることができるため好ましい。

[0062] 上記の通り、フォトレジストとしては、(メタ)アクリル樹脂が挙げられる。(メタ)アクリル樹脂の構造は特に限定されないが、(メタ)アクリル樹脂は、下記式(D)で示されるモノマーユニットを有することが好ましい。また、下記式(D)で示されるモノマーユニットは、同一のモノマーユニットであってもよく、異なるモノマーユニットであってもよい。

[化4]



式（D）中、R_xは任意の保護基を示し、R_yは水素又はメチル基を示す。

[0063] R_xが示す保護基は露光により脱離する官能基であれば特に限定されないが、例えば炭素数3～12（好ましくは炭素数6～9）の炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は直鎖であってもよく、分岐を有していてもよく、環状であってもよい。中でも、脂環式炭化水素基であることが好ましい。

（メタ）アクリル樹脂中の式（D）で示されるモノマーユニットの含有量は特に限定されないが、50～100質量部であってよく、70～100質量部であってよい。

[0064] 具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、2-メチルアダマンチルオキシカルボニル基のような2-アルキル置換アダマンチルオキシカルボニル基、2,6-カルボラクトンノルボルニル基のような2-アルキル基置換ノルボルニルオキシカルボニル基、2-ピラニルオキシカルボニル基が好ましい。

[0065] 現像工程では、露光工程で露光されたフォトレジスト層を現像して、前記フォトマスクのパターンに対応するレジストパターンを形成する。本発明の半導体デバイスの製造方法においては、上記フォトレジスト現像液を用いて、露光されたフォトレジスト層を現像する。すなわち、基板上にはレジストパターンが形成され、レジストパターンで覆われる領域と、レジストパターンで覆われない領域が形成される。

フォトレジスト層の現像は、例えば露光工程で露光されたフォトレジスト層に本発明のフォトレジスト現像液を塗布する方法が好ましい。

[0066] 露光されたフォトレジスト層の現像は、上記フォトレジスト現像液を用い

ること以外は特段限定されず、例えば、浸漬法、パドル現像法、スプレー現像法等の公知の方法が特に限定なく採用できる。浸漬法とは、フォトリジスト層が形成されたシリコンウエハ等の基板を、一定時間、現像液に浸漬した後、純水に浸して乾燥させる現像法である。また、パドル現像法とは、フォトリジスト層上に現像液を滴下して、一定時間静置した後、純水で洗浄して乾燥させる現像法である。さらに、スプレー現像法とは、フォトリジスト層上に現像液をスプレーした後に、純水で洗浄して乾燥させる現像法である。

このとき、フォトリジストがポジ型フォトリジストであると、露光工程で露光されたフォトリジスト層の露光領域が除去される。一方、フォトリジストがネガ型フォトリジストであると、露光工程で露光されていないフォトリジスト層の未露光領域が除去される。

現像工程の温度は特に限定されないが、例えば10～40℃が挙げられ、好ましくは15～30℃が挙げられる。現像工程の時間は特に限定されないが、例えば10～120秒、好ましくは10～90秒が挙げられる。

なお、半導体基板とは、半導体デバイス製造過程中の呼称である。

[0067] 半導体デバイスの製造方法は、レジストパターンを表面に有する基板の、当該レジストパターンで覆われない領域を加工する加工工程を有することが好ましい。加工工程は、現像工程より後の工程である。半導体デバイスの製造方法が、加工工程を有することによって、パターン形成された基板を有する半導体デバイスを得ることができる。加工方法としては、公知の方法を用いることができるが、例えばウェットエッチングやドライエッチングなどのエッチング加工や、メッキ加工が挙げられる。

実施例

[0068] 以下、本発明を具体的に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において実施されている評価は、以下の方法により求めた。

[0069] (実施例1～7, 比較例1～3)

[フォトリジスト現像液]

各水酸化第四級アンモニウム水溶液を0.26mol/Lに調製し、フォトレジスト現像液とした。また、後述の方法でフォトレジストの溶解速度評価を実施した。

- ・エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（ETMAH、原料から作製）
 - ・プロピルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（PTMAH、原料から作製）
 - ・ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（BTMAH、原料から作製）
 - ・テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH、トクヤマ製）
 - ・テトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAH、東京化成工業製）
- [界面活性剤]
- ・サーフィノール（登録商標）465（日新化学工業製）

[0070] [水酸化第四級アンモニウム水溶液の作製]

ETMAH, PTMAH, BTMAHは、以下の手順で作製した。原料であるトリアルキルアミンとアルキルハライドより第四級アンモニウムハライド水溶液を作製し、これを原料として電気分解により水酸化第四級アンモニウム水溶液を作製した。具体的には、ETMAHの場合、トリメチルアミンとエチルクロライドをモル比1:1で、超純水を入れた反応容器中に仕込み、反応温度60℃で保持し、50質量%エチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を作製した。未反応分であるトリメチルアミンとエチルクロライド、および副産物としてのエタノールが、それぞれ100ppm未満となるまで減圧除去を行った後、図1に示す電解槽を用いてETMAHの作製を行った。図1中、1は陽極を示し、2は陰極を示し、3は電源を示し、4は陽極室を示し、5は原料室を示し、6は中間室を示し、7は陰極室を示し、8は陰イオン交換膜を示し、9は陽イオン交換膜を示す。

[0071] 陰極には白金メッキしたニッケル板、陽極には白金メッキしたチタン板、陽イオン交換膜にはナフィオンN324（ケマーズ製）を2枚、陰イオン交

換膜にはA S E（アストム製）を用い、陽極室に0.5規定の塩酸、陰イオン交換膜と陰極側の陽イオン交換膜の間の原料室に50質量%エチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液、陰極室と2枚の陽イオン交換膜の間の中間室に超純水をそれぞれ循環させ、電流密度を徐々に上げていき、最終的に電流密度30 A/dm²、温度は40℃に維持しながら、連続的に電解を実施した。電解中は原料室のエチルトリメチルアンモニウムクロライド濃度が40質量%以上を維持するようにエチルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を補充し、陰極室のE T M A H濃度が30質量%まで上昇したところで電解を終了し、E T M A H水溶液を取得した。このE T M A H水溶液を超純水により希釈し、表1に記載の濃度として実施例1で使用した。

[0072] P T M A H, B T M A Hの作製についてはアルキルハライドとしてプロピルクロライド、ブチルクロライドをそれぞれ用い、表1に記載の濃度とした以外はE T M A H作製と同様に実施し、実施例2～7で使用した。また、実施例6～7及び比較例3は表1に記載の界面活性剤を添加した。

実施例1～7及び比較例1～3のフォトレジスト現像液中のアミンの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。さらに、実施例1～7及び比較例1～3のフォトレジスト現像液中のアルコールの濃度は、いずれも100質量ppm未満であった。また、実施例1～7及び比較例1、3のフォトレジスト現像液中のカルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、クロムイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、鉛イオン及びアルミニウムイオンはいずれも0.1ppb以下であった。また、比較例2のフォトレジスト現像液は陽イオン交換樹脂による精製を行い、フォトレジスト現像液中のカルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、クロムイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、鉛イオン及びアルミニウムイオンをいずれも0.1ppb以下に低減した。

[0073] [評価方法]

1) ハロゲン化物イオン濃度の測定

フォトレジスト現像液の水酸化第四級アンモニウム濃度が5質量%以下の

場合はそのまま、5質量%を超える場合は超純水にて5質量%に希釈した液をオンガードカートリッジI I H+型2.5cc（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）に通した。その後、液を回収し、イオンクロマトグラフ（Integrion、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）にて回収した液の陰イオン分析を行い、ハロゲン化物イオン濃度を求めた。

[0074] 2) 水酸化物イオン濃度

実施例及び比較例で調製した現像液1mLに対し、平沼自動滴定装置（COM-1700、HIRANUMA製）を用いて、0.1mol/L塩酸による中和滴定を行った。中和に要した0.1mol/L塩酸の液量から、フォトレジスト現像液の水酸化物イオン濃度を求めた。

[0075] 3) フォトレジスト層の溶解速度評価

フォトレジスト現像液に対するフォトレジスト層の溶解速度をQCM法（Quartz Crystal Microbalance Method）を用いて評価した。

QCMの基板に後述のフォトレジスト樹脂をスピンコートし、90℃、90秒でプリバークし、厚さ200nmのフォトレジスト層を作成した。このフォトレジスト層を温度23℃のフォトレジスト現像液に浸漬し、フォトレジスト層の溶解速度を評価した。溶解速度は、QCM法で得られるインピーダンスの値が上昇した後に低下に転じるまでに要した時間で判断した。フォトレジスト層が全て溶解すると界面の粘度が低下することから、インピーダンスが低下に転じる時間が短いほど、フォトレジスト層の溶解の速度が速いと判断できる。

[0076] フォトレジスト樹脂には、あらかじめ露光前の樹脂組成、露光後の樹脂組成でそれぞれ調整した液を使用した。具体的には、ポリヒドロキシスチレンの水酸基（OH基）をtert-ブトキシカルボニル基（t-Boc基）で保護し、物質質量基準でOH基：t-Boc基=70：30となるように置換した樹脂（30%t-Boc-PHS）を用意し、プロピレングリコールモ

ノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解して調整した液を使用した。

溶解速度は、2.4質量%（0.26M）TMAHを基準とし、下記の評価基準に従って評価した。その結果を「溶解速度」として表1に示した。

（評価基準）

A：TMAHの溶解速度の130%以上

B：TMAHの溶解速度の110%以上～130%未満

C：TMAHの溶解速度の90%以上～110%未満

D：TMAHの溶解速度の90%未満

[0077] 4）現像特性評価

現像特性評価は異なるレジストA、Bについてそれぞれパターン形成を行い、その形状評価を行った。

〔レジストAを使用したパターン形成〕

・水酸基の水素原子の50モル%がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン（重量平均分子量10,000）

100質量部

・ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム

5質量部

・トリエタノールアミン

0.2質量部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

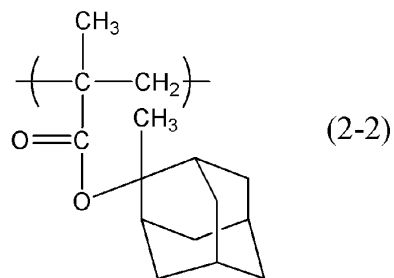
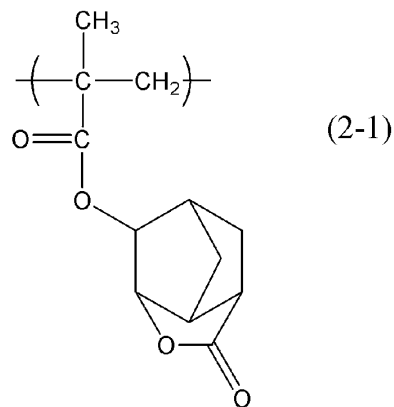
400質量部

調製したレジストAを、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理されたシリコンウエハ上に回転塗布し、ホットプレートを用いて90℃で90秒間ベークを行い、膜厚0.6μmのレジスト膜を得た。この膜に、KrF露光装置を用いて、マスクパターン（線幅260nmの1：1のラインアンドスペース）を介してKrFエキシマレーザーにて露光した。その後、110℃、60秒間の露光後ベークを行った。さらに、表1に示した濃

度の第4級アンモニウムヒドロキシドの水溶液で23℃にて30秒間現像し、超純水で30秒間リンスして乾燥し、パターン形状を得た。

[0078] [レジスト B を使用したパターン形成]

[化5]



・上記式(2-1)で表されるモノマーユニットと、上記式(2-2)で表されるモノマーユニットとを、モル比50:50の割合で含む共重合体(重量平均分子量14,000)

100質量部、

・トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.5 質量部

・ トリエタノールアミン 0.1 質量部

上記材料を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）950質量部とγ-ブチロラクトン100質量部との混合溶媒に溶解して、ポジ型レジスト溶液を得た。次いで、このレジスト溶液を、スピン

コーターを用いてシリコンウエハ上に塗布し、ホットプレート上で140℃（pre bake）で90秒間乾燥することにより、250nmレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置、ArFエキシマレーザー光（193nm）をマスクパターン（線幅100nmの1：1のラインアンドスペース）を介して照射した。その後、130℃、90秒間加熱（Post Exposure Bake：PEB）処理した。次いで、表1に示した濃度の第4級アンモニウムヒドロキシドの水溶液で20秒間パドル現像したのち、60秒間水洗して乾燥した。

[0079] [形状の評価]

前記のパターンの形成にて得られたラインアンドスペースの状態を、走査型電子顕微鏡（JSM-7800F Prime、日本電子社製）により観察し、露光底部の幅を10点観察し、観察した幅の算術平均値を求めた。そして、マスクパターンのサイズに対する、観察した幅の算術平均値の寸法差を以下の式により算出した。そして、下記の基準に従って評価した。その結果を「現像形状」として表1に示した。

$$(\text{寸法差}(\%)) = (\text{マスクパターンのサイズ}(\text{nm}) - \text{幅の算術平均値}(\text{nm})) / \text{マスクパターンのサイズ}(\text{nm}) \times 100$$

（評価基準）

A：寸法差が3%未満

B：寸法差が3%以上5%未満

C：寸法差が5%以上10%未満

D：寸法差が10%以上、もしくはレジストが残存して底部見られず

[0080] 5) 表面張力

表面張力計DY-300（協和界面化学社製）を用い、実施例及び比較例で調製した現像液の25℃における表面張力を測定した。測定はJIS2241の「ウィルヘルミー表面張力計による試験方法」に準じて実施した。

[0081] （実施例8）

実施例1のCl濃度を210ppmとした以外は実施例1と同様のフォト

レジスト現像液を用い、レジスト A を使用した現像特性評価を行った。その結果、現像形状は実施例 1 と同様に B の評価だったが、実施例 1 と比較し、レジスト残渣部の割合は増加した。

[0082] (実施例 9)

実施例 2 の C I 濃度を 85 p p m とした以外は実施例 2 と同様のフォトレジスト現像液を用い、レジスト A を使用した現像特性評価を行った。その結果、現像形状は実施例 1 と同様に A の評価だったが、実施例 2 と比較し、レジスト残渣部の割合は増加した。

[表1]

	水酸化第二級アンモニウム		TMAH	界面活性剤		水酸化物イオン		水	ハロゲン化物イオン		溶解速度	現像特性		表面張力
	種	質量%		種	質量ppm	質量%	質量%		種	質量ppm		レジストA	レジストB	
実施例 1	ETMAH	2.7	—	—	—	0.44	97.3	Cl	0.03	B	B	B	B	72.8
実施例 2	PTMAH	3.1	—	—	—	0.44	96.9	Cl	0.5	A	A	A	A	71.9
実施例 3	BTMAH	3.5	—	—	—	0.44	96.5	Cl	0.3	A	A	A	A	70.6
実施例 4	BTMAH	1.7	1.2	—	—	0.44	97.1	Cl	0.2	—	—	A	A	—
実施例 5	BTMAH	0.4	2.1	—	—	0.44	97.5	Cl	0.1	—	—	B	B	—
実施例 6	BTMAH	0.4	2.1	サーファイノール465	20	0.44	97.5	Cl	0.1	—	—	A	A	—
実施例 7	PTMAH	0.4	2.1	サーファイノール465	20	0.44	97.5	Cl	0.2	—	—	A	A	—
比較例 1	—	—	2.4	—	—	0.44	97.6	Cl	0.1	C	C	C	C	73.2
比較例 2	TEAH	3.8	—	—	—	0.44	96.2	Cl	4	D	D	D	D	—
比較例 3	—	—	2.4	サーファイノール465	20	0.44	97.6	Cl	0.1	—	—	C	C	—

表 1

表中、溶解速度の欄及び表面張力の欄において、「—」は未測定であることを示す。

[0083] 表 1 に示すように、ETMAH、PTMAH、及びBTMAHはTMAH に対して溶解速度が速く、かつ現像特性に優れる結果が得られた。現像時、露光部のマスク近傍付近では保護基が残りやすく、TMAHのみの場合では露光部の側面の溶け残りが発生し、マスクパターンの線幅に対して露光底部幅は狭くなった。一方で、ETMAH、PTMAH、及びBTMAHは露光

部の側面の溶け残りが少なく、露光底部幅はマスクパターンの線幅に近くなり、より矩形状で側面が底部に対して垂直に近いパターンを得ることができた。また、BTMAHとTMAHを混合した場合も、TMAHのみの場合よりも側面部の溶け残りが少なく、より矩形状のパターンが得られた。さらに界面活性剤を少量加えた場合には、さらに溶け残りが減少することが分かった。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明のフォトリソ現像液は、パターン形状が良好なフォトリソ現像液として用いることができる。

符号の説明

- [0085]
- 1 : 陽極
 - 2 : 陰極
 - 3 : 電源
 - 4 : 陽極室
 - 5 : 原料室
 - 6 : 中間室
 - 7 : 陰極室
 - 8 : 陰イオン交換膜
 - 9 : 陽イオン交換膜

請求の範囲

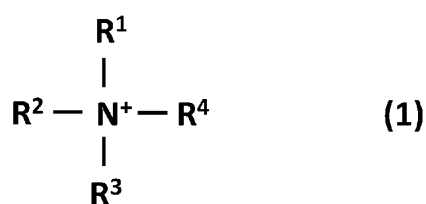
[請求項1] 下記（A）、（B）、（C）、及び（D）を含む、フォトレジスト現像液。

（A）下記式（1）で表される第四級アンモニウムイオン

（B）ハロゲン化物イオン

（C）水酸化物イオン

（D）水



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 はそれぞれ独立して、炭素数1～16のアルキル基であり、ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 のうち、1以上のアルキル基の炭素数が2～16であり、且つ R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の全てが同一のアルキル基であることはない。）

[請求項2] 前記フォトレジスト現像液の表面張力が25℃において73.0 mN/m以下である、請求項1に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項3] 前記式（1）の R^1 、 R^2 、及び R^3 がメチル基であり、前記式（1）の R^4 が炭素数2～16のアルキル基である、請求項1又は2に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項4] 前記（B）ハロゲン化物イオンが、塩化物イオン又は臭化物イオンである、請求項1～3のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項5] 前記フォトレジスト現像液における前記水酸化物イオンの重量を1重量部としたときの前記ハロゲン化物イオンの重量部が、0.0000001～0.01重量部である、請求項1～4のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項6] さらに、アルコール、及びアミンからなる群から選択される1以上

の化合物を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項7] 感光性樹脂を含む、露光されたフォトレジスト層を現像するためのフォトレジスト現像液である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項8] 前記フォトレジスト現像液が、カルシウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、クロムイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、鉛イオン及びアルミニウムイオンからなる群から選択される一以上の金属イオンを含み、前記フォトレジスト現像液における各金属イオンの含有量がそれぞれ独立して 1 p p b 以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項9] K r F エキシマレーザー及び A r F エキシマレーザーからなる群から選択される一以上のエキシマレーザーを用いて露光されたフォトレジスト層を現像するためのフォトレジスト現像液である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項10] ポリヒドロキシスチレン樹脂を含むフォトレジスト層の温度 2 3 ℃ における溶解速度評価試験において、

前記ポリヒドロキシスチレン樹脂中の水酸基と t e r t -ブトシカルボニル基との比が物質質量基準で 7 0 : 3 0 であり、

前記フォトレジスト層の厚さが 2 0 0 n m であり、

前記フォトレジスト現像液を用いた場合の前記フォトレジスト層の溶解速度が、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含むフォトレジスト現像液を用いた場合の前記フォトレジスト層の溶解速度に対して 1 1 0 % 以上である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

[請求項11] さらに、界面活性剤を含み、前記フォトレジスト現像液における前記界面活性剤の濃度が 1 0 0 質量 p p m 未満である、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。

- [請求項12] さらに、テトラメチルアンモニウムイオンを含む、請求項1～11のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液を用いて、露光されたフォトレジスト層を現像する現像工程を含む、フォトレジスト現像方法。
- [請求項14] 基板上のフォトレジスト層に、所定のパターンを有するフォトマスクを介して光を照射する露光工程と、
前記露光工程で露光されたフォトレジスト層を現像して、前記フォトマスクのパターンに対応するレジストパターンを形成する現像工程と、を有する半導体デバイスの製造方法であって、
前記現像工程において、請求項1～12のいずれか一項に記載のフォトレジスト現像液を用いて、露光されたフォトレジスト層を現像する、半導体デバイスの製造方法。