

申請日期： 91-12-03	IPC分類
申請案號： 91135127	H01L21/027

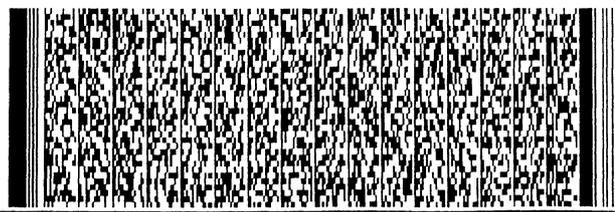
(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200301923

一、 發明名稱	中文	化學放大型光阻組成物、及使用此組成物之半導體裝置之製造方法與半導體基板
	英文	CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE PHOTORESIST COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING A SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION, AND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 永原 誠司
	姓名 (英文)	1. Nagahara, Seiji
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國神奈川縣川崎市中原區下沼部1753番地 NEC電子股份有限公司內
	住居所 (英文)	1. c/o NEC Electronics Corporation, 1753 Shimonumabe, Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa Japan

三、 申請人 (共2人)	名稱或姓名 (中文)	1. NEC電子股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. NEC Electronics Corporation
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國神奈川縣川崎市中原區下沼部1753番地 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 1753 Shimonumabe, Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa Japan
	代表人 (中文)	1. 戶坂 馨
	代表人 (英文)	1. Tosaka, Kaoru

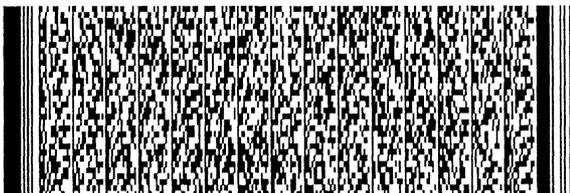


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	2. 櫻田 豊久
	姓名 (英文)	2. Sakurada, Toyohisa
	國籍 (中英文)	2. 日本 JP
	住居所 (中文)	2. 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島28番地之1 信越化學工業股份有限公司 新機能材料技術研究所內
	住居所 (英文)	2. c/o Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 28-1, Nishifukushima, Kubiki-mura, Nakakubiki-gun, Niigata, Japan
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓名 (中文)	2. 信越化學工業股份有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	2. Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.
	國籍 (中英文)	2. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	2. 日本國東京都千代田區大手町二丁目6番1號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	2. 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
	代表人 (中文)	2. 金川 千尋
	代表人 (英文)	2. Kanagawa, Chihiro

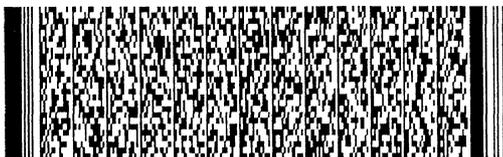


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	3. 吉原 隆夫
	姓名 (英文)	3. Yoshihara, Takao
	國籍 (中英文)	3. 日本 JP
	住居所 (中文)	3. 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島28番地之1 信越化學工業股份有限公司 新機能材料技術研究所內
	住居所 (英文)	3. c/o Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 28-1, Nishifukushima, Kubiki-mura, Nakakubiki-gun, Niigata, Japan
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2001/12/03	特願2001-369039	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

一、【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種化學放大型光阻組成物與使用此化學放大型光阻組成物之半導體裝置的製造方法與半導體基板，尤有關於一種防止光阻圖案之解像不良的化學放大型光阻組成物與使用此組成物之半導體裝置的製造方法與半導體基板。

二、【先前技術】

關於形成半導體積體電路裝置之多層導線的方法，埋入導線（鑲嵌式）技術為一種有效的方式。其中，於絕緣膜形成已完成上層導線，以及連接該上層導線與底層導線（或基板）的介層洞（或接觸孔）之後，將相同金屬膜埋入該導線溝與介層洞中而將導線與介層洞形成一體之雙鑲嵌式技術，係藉由製造步驟之簡化及迅速化，具有能夠顯著減低製造成本的優點。

另外，低介電常數膜（Low-k膜）已逐漸被使用於多層導線構造之導線間的層間絕緣膜。此係為了藉由縮小導線間容量，減少連通導線信號之延遲。

以下，顯示習知介層洞優先之雙鑲嵌式導線之形成方法的一例。

首先，於Cu底層底層導線8上，自基板側起，依序長成第1蝕刻阻障膜7、第1層間絕緣膜6、第2蝕刻阻障膜5、第2層間絕緣膜4（低介電常數膜）、罩膜3（絕緣膜）的基板整面上，塗布反射防止膜，於反射防止膜表面形成第1光阻圖案（介層洞形成用），將此作為蝕刻遮罩，直到



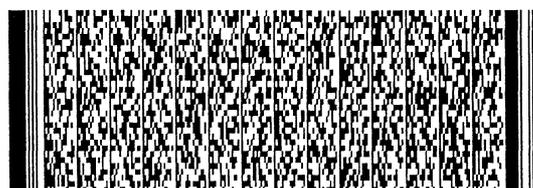
五、發明說明 (2)

露出第1蝕刻阻障膜7為止，選擇性地連續蝕刻反射防止膜、罩膜3、第2層間絕緣膜4、第2蝕刻阻障膜5及第1層間絕緣膜6。藉此形成介層洞21（參照圖9（a））。

接著，藉由灰化蝕刻或有機剝離液去除反射防止膜及第1光阻圖案之後（參照圖9（a）），於基板整面長成反射防止膜2（完全埋入介層洞21）（參照圖9（b）），再於反射防止膜2表面塗布光阻1（參照圖9（c）），將已塗布的光阻予以曝光而形成第2光阻圖案1（導線溝形成用）（參照圖9（d）），將此作為蝕刻遮罩，直到露出第2蝕刻阻障膜5為止，選擇性地連續蝕刻反射防止膜2、罩膜3及第2層間絕緣膜4（參照圖9（e）（f））。藉此形成導線溝22。

接著，藉由灰化蝕刻或有機剝離液將反射防止膜2及第2光阻圖案1予以剝離或去除之後，並藉由反蝕刻法，將裸露的第1蝕刻阻障膜7予以蝕刻，直到露出Cu底層導線層8為止（參照圖9（g））。接著，將露出Cu底層導線層8一部分的基板洗淨之後，直到將基板上（粒狀膜，長成金屬阻障膜之後）之Cu電鍍層9埋入介層洞及導線溝為止成長薄膜，之後，藉由進行CMP（Chemical Mechanical Polishing：化學機械研磨）將Cu電鍍膜9及罩膜3予以平坦化（罩膜3被研磨至幾乎沒有為止）（參照圖9（h））。藉此，形成Cu底層導線層8與電性連接的雙鑲嵌式導線9（參照日本公開專利公報第2001-217242號）。

三、【發明內容】



五、發明說明 (3)

發明所欲解決之問題

根據發明人等之實驗，光阻使用習知之化學放大型光阻組成物（正型）之情形下，一旦形成第2光阻圖案1，介層洞21內（含其鄰近處）之光阻，即使曝光也不會被顯影，以顯影液處理之後仍有光阻殘留之問題隨即產生（參照圖9（d））。將其基板表面之模樣顯示於圖3（比較例）。若參照圖3比較例之各圖案，相當於原來介層洞的部分係以其溝槽陰影而呈現黑色，但是，此比較例因溝槽所造成的黑色陰影並不呈現，發生光阻埋入於介層洞內。

根據發明人等之見解，產生如此般問題的原因，係因為未進行前處理（加熱處理、UV處理、氧電漿處理等）而將反射防止膜及化學放大型光阻組成物予以塗布、曝光的情形下，因為附著或滲入基板表面（層間絕緣膜之介層洞壁面等）的鹼性化合物或水分等污染物質，於反射防止膜及光阻熱烤（預烤：溶劑之去除）之際，貫穿反射防止膜而滲入光阻中。

亦即，於介層洞優先之雙鑲嵌法，蝕刻形成介層洞之後，為了去除介層洞形成用之光阻圖案，而使用鹼性之有機剝離液。於此有機剝離液中所含之鹼性化合物（胺成分）或空氣中之水分或浮游鹼性物質等污染物質將附著或滲入介層洞之壁面（層間絕緣膜）而增加濃度。之後，於含有介層洞壁面的基板表面，一旦塗布並預烤導線溝用之反射防止膜及光阻（化學放大型光阻組成物），於介層洞壁面已增加濃度的污染物質將從介層洞壁面，貫穿反射防止



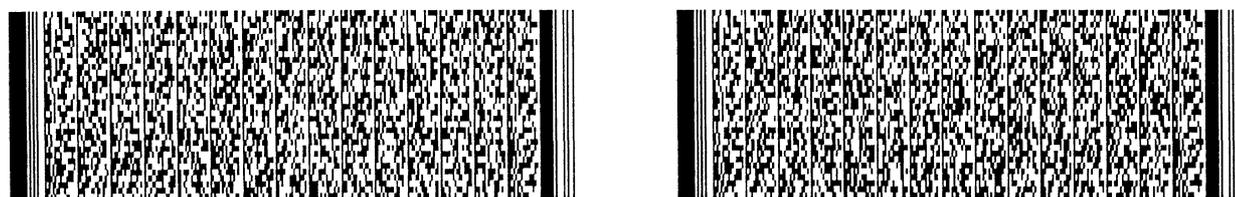
五、發明說明 (4)

膜，污染物質將滲入光阻中。於曝光之際，滲入的污染物質（胺成分等）因光阻（化學放大型光阻組成物）中之酸產生劑的光分解，而與產生的酸觸媒（ H^+ ）起中和反應。一旦發生此污染物質與酸觸媒之中和反應，光阻中之酸觸媒將因而失去活性（不足）（稱此為毒性物質）。酸觸媒失去活性區域的光阻，即使曝光，可溶於顯影液之物質便無法起變化（極性變化）（例如，縮醛基等保護基將脫離保護，變成羥基的連鎖反應變得難以發生）。於顯影液中，可溶物質不發生變化之區域（介層洞內或其鄰近處）的光阻，便不溶於顯影液中而被殘留。其結果，於介層洞內或其鄰近處，將發生光阻圖案之解像不良。

另外，若根據發明人等之實驗，習知之化學放大型光阻係於發生毒化之條件，進行30秒鐘顯影，雖然無介層洞之情形下可以良好地將光阻圖案解像，但是於介層洞周圍，毒化之程度嚴重，導致光阻圖案解像不良。另外，藉由將顯影時間延長至60秒鐘，雖然可以提高對毒化的抵抗性，但解像性仍為不足。

再者，若根據發明人等之實驗，得知如此般問題（解像不良）係針對層間絕緣膜4、6而言，若從習知之矽氧化膜轉而使用低介電常數膜（Low-k膜；比介電常數 $k < 4.0$ ），將變得更為顯著。亦即，使用低介電常數膜之情形下，產生不溶於顯影液而殘留的區域（即使曝光也無法解像之光阻）將擴大之類的问题。

若根據發明人等之見解，產生如此般問題的原因，往



五、發明說明 (5)

往低介電常數膜 (Low-k 膜) 於分子構造內具有間隔的多孔質膜，由於隨著低介電率化之演進，於分子構造內間隔 (細孔) 有增加之傾向，因為較一般之層間絕緣膜 (SiO_2) 便有更多的污染物質附著 (吸附) 或滲入。其結果，從低介電常數膜滲入光阻中之污染物質的量，較矽氧化膜時更為增加，發生光阻圖案解像不良的區域將擴大。

如此般殘留的光阻係覆蓋於罩膜3表面的介層洞周圍，蝕刻形成導線溝22之際，殘留的光阻將於罩膜3上成為傘狀，於介層洞外圍區域，造成由罩膜3至第2層間絕緣膜4所形成的尖而細之圓筒狀突起物10 (參照圖9 (g))。於層間絕緣膜使用低介電常數膜 (Low-k 膜) 之情形下，突起物10將變大。於殘留如此般突起物10的狀態，一旦形成Cu雙鑲嵌式導線9，因突起物10將產生Cu雙鑲嵌式導線9的介層部分與導線部分之分離或接觸不良，Cu雙鑲嵌式導線9的介層部分與導線部分之電性連接便不完全 (參照圖9 (h))。其結果，導致半導體裝置之信賴性將降低。

本發明之第1目的係提供一種半導體裝置之製造方法，適用於表面具有高低差光阻圖案之基板的光阻圖案。

本發明之第2目的係提供一種半導體裝置之製造方法，適用於具有低介電常數膜之基板的光阻圖案。

本發明之第3目的係提供一種半導體裝置之製造方法，適用於製造步驟之簡略化及迅速化。

本發明之第4目的係提供一種良好地形成光阻圖案的



五、發明說明 (6)

半導體基板。

本發明之第5目的係提供一種適用於該半導體裝置之製造方法的化學放大型光阻組成物。

解決問題之方法

本發明之第1觀點，一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：

於基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成光阻圖案。

本發明之第2觀點，一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：

於表面已形成孔洞或溝槽之基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成光阻圖案。

本發明之第3觀點，一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：

a) 剝離光阻圖案的步驟，由利用第1光阻圖案而被蝕刻的基板，至少使用一種有機剝離液將該第1光阻圖案予以剝離；以及

b) 形成光阻圖案的步驟，於已剝離該第1光阻圖案之基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光



五、發明說明 (7)

阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成第2光阻圖案。

本發明之第4觀點，一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：

a) 剝離光阻圖案的步驟，由利用第1光阻圖案而形成介層洞的基板，至少使用一種有機剝離液將該第1光阻圖案予以剝離；以及

b) 形成光阻圖案的步驟，於已形成介層洞之基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成用於導線溝形成之第2光阻圖案。

本發明之第5觀點，一種化學放大型光阻組成物，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物。

另外，最好該基板是一種：(1)於表面或側壁面，露出1或2種以上多孔質膜的基板。(2)於表面或側壁面，露出1或2種以上層間絕緣膜的基板。(3)於表面或側壁面，露出比介電常數小於4之1或2種以上低介電常數膜的基板。

另外，最好該化學放大型光阻組成物使用每100g基本樹脂中添加2mmol以上、50mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物。

另外，最好該化學放大型光阻組成物對於每100重量



五、發明說明 (8)

份數的基本樹脂中添加0.2重量份數以上、20重量份數以下範圍之酸產生劑的化學放大型光阻組成物，更理想的話，對於每100重量份數的基本樹脂中添加0.5重量份數以上、10重量份數以下範圍之酸產生劑的化學放大型光阻組成物。

另外，該半導體裝置之製造方法上，最好該光阻圖案或該第2光阻圖案包含於基板上高低差處之側壁面的區域，具有開口部。

另外，該半導體裝置之製造方法上，最好將該光阻膜之既定區域予以曝光之後，使用顯影液進行30秒鐘以上之顯影，更理想的話，進行60秒鐘以上之顯影。

本發明之第6觀點，一種半導體基板，具備藉由該半導體裝置的製造方法之所形成的光阻圖案。

四、【實施方式】

一種半導體裝置的製造方法，藉由包含：於表面具有高低差（圖1(a)之21）之基板（半導體基板）上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜（圖1(c)之1），並藉由對該光阻膜之既定區域進行曝光而形成光阻圖案（圖1(d)之1）的步驟；於高低差部分，因已附著有機剝離液中之毒性成分，即使光阻受到毒化，利用光阻中之鹼性化合物的緩衝作用，能防止酸觸媒之極度的濃度下降，對於顯影液，因為可以改變曝光部分光阻之可溶性（正型之情形下）或難溶性（負型之情形下），故可



五、發明說明 (9)

以良好地形形成光阻圖案。

實施例

茲將參照附隨的圖示，以說明本發明之實施例1。圖1係示意顯示有關於本發明實施例1之半導體裝置製造方法的各步驟基板之部分剖面圖。

首先，於表面形成露出的Cu底層導線層8之基板表面，藉由CVD (Chemical Vapor Deposition) 法或塗布法，從基板側起，依序長成蝕刻阻障膜7 (SiCN；膜厚70nm)、層間絕緣膜6 (SiO₂；膜厚350~400nm)、蝕刻阻障膜5 (SiC；膜厚50nm)、層間絕緣膜4 (矽氧化膜或Low-k膜；膜厚300nm)、單膜3 (SiO₂；膜厚250nm) (步驟A1、參照圖1(a))。

於此實施例，除了使用SiO₂之外，單膜3也可以使用SiN、SiC、SiON、SiCN等CMP擋膜。

實施例之層間絕緣膜4係使用矽氧化膜或Low-k膜 (HSQ膜 (hydrogensilsesquioxane)；含Si-H之SiO₂膜，膜形成方法為塗布法，比介電常數k < 3.0)，除此之外，也可以使用SiOF、SiOB、BN、SiOC、多孔質矽化膜等無機絕緣膜；含甲基之SiO₂；聚醯亞胺系膜；杷日靈系膜；聚四氟乙烯系膜；其他共聚合膜；及摻雜氟之非晶形碳膜等有機絕緣膜等之Low-k膜。

除了使用SiC之外，蝕刻阻障膜5也可以使用SiN、SiC、SiON、SiCN等。

除了使用SiO₂之外，層間絕緣膜6也同樣可以使用



五、發明說明 (10)

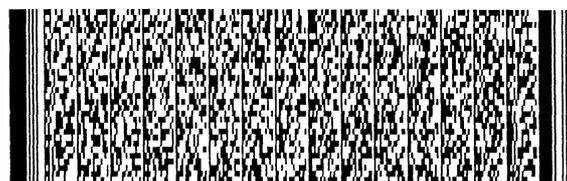
Low-k 膜。

蝕刻阻障膜7，除了使用SiCN之外，SiC、SiN、SiON等也可以適用於作為蝕刻阻障膜7。還有，蝕刻阻障膜7係於利用蝕刻時的選擇比之情形下，使用與蝕刻阻障膜5不同的材料。

接著，於罩膜3表面塗布反射防止膜形成用組成物（旋轉塗布），於200℃，預烤90秒鐘而調整並長成膜厚50nm的反射防止膜（步驟A2）。之後，於長成薄膜之反射防止膜表面，塗布（旋轉塗布）光阻組成物（化學放大型光阻組成物），利用熱板於200℃，預烤90秒鐘而調整並長成膜厚600nm的光阻膜（步驟A3）。然後，將長成光阻膜（化學放大型光阻）的基板，利用KrF準分子雷射掃瞄式曝光機（Nikon公司製NSR-S204B），並以最佳的曝光量與焦距進行曝光，曝光後立即於105℃，進行90秒鐘之熱烤，以顯影液2.38%重量之四甲基銨氫氧化物水溶液進行60秒鐘的顯影（步驟A4）。藉此，可以得到介層洞形成用光阻圖案。

於此實施例，反射防止膜形成用組成物係使用含有聚合物材料、吸光劑（吸光部位）、酸觸媒、有機溶劑、水之東京應化工業公司製的反射防止膜形成用組成物（參照日本公開專利公報第2001-92122號）或是Client公司製的反射防止膜形成用組成物（參照國際公開專利公報第W000/01752號）。

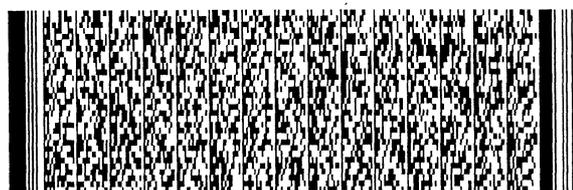
於本實施例的光阻組成物係一種化學放大型光阻組成



五、發明說明 (11)

物，含有基本樹脂、酸產生劑、鹼性化合物、溶劑。

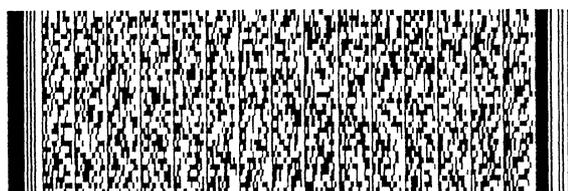
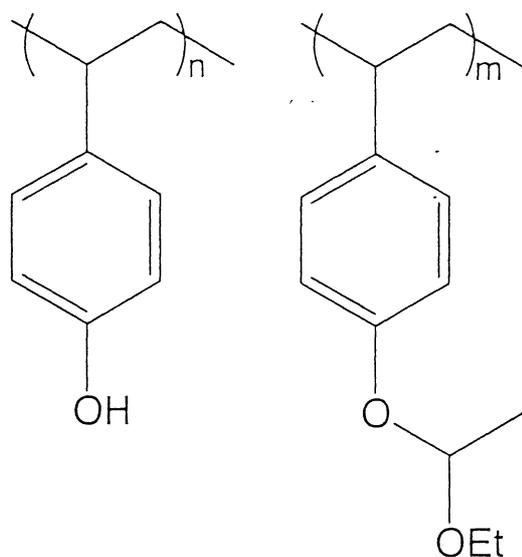
於本實施例的基本樹脂係羥基苯乙烯之一部分被酸不安定基（保護基；縮醛基）所保護（參照下述化學式1），為一種具有以酸不安定基所保護之酸官能基的鹼不溶性或難溶性樹脂，於該酸不安定基脫離時，成為可溶性樹脂。此基本樹脂之重量平均分子量（ M_w ）為10500。因此樹脂之酸不安定基所造成的置換比率（保護率）為30莫耳%（酚性氫氧基為70莫耳%）。此基本樹脂之多分散度（ M_w/M_n ）為1.1（ M_n 為基本樹脂之數目平均分子量）。除了聚羥基苯乙烯之外，基本樹脂也可以為聚羥基苯乙烯衍生物之酚性氫氧基的一部分被酸不安定基所保護。此情形下，最好此基本樹脂之重量平均分子量設為5000～100000。因為若低於5000，往往成膜性、解像性變差；若超過100000，往往解像性變差。除了縮醛基之外，最好基本樹脂上的酸不安定基（保護基）以下述化學式2之一般式（1）所示之官能基、下述化學式2之一般式（2）所示之官能基、碳數4～20之三級烷基、各烷基分別為碳數1～6的三烷基矽烷基、及碳數4～20的羰氫化烷基之中的1種或2種以上。最好基本樹脂上之酸不安定基所造成的置換比率為0～80莫耳%，更理想的話，為12～70莫耳%。針對基本樹脂之詳細情形，請參照日本公開專利公報第平11-84639號之段落[0046]～[0075]、日本公開專利公報第2001-194776號之段落[0011]～[0017]。還有，基本樹脂也可以使用羥基苯乙烯類與甲基丙烯酸酯類所形成的共聚



五、發明說明 (12)

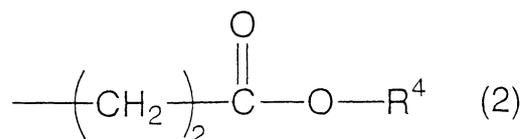
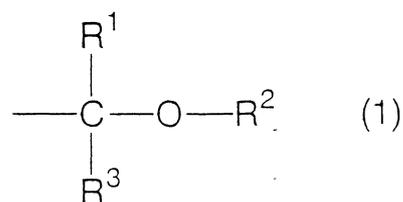
物，即所謂的ESCAP系聚合物（參照日本公開專利公報第2001-139696號），相較於使用縮醛保護基之情形，容易造成解像不良。但是，目的為了得到縮醛系聚合物的矩形形狀等，於光阻解像性不劣化之範圍內，少量摻混ESCAP系聚合物也是有效的。另外，關於基本樹脂（聚合物材料），認為不僅可以使用於如上所述之KrF準分子雷射掃瞄式微影，即使選擇使用適合於ArF準分子雷射掃瞄式微影、F₂準分子雷射掃瞄式微影、電子線微影等微影光源之聚合物材料，也可以得到同樣的效果。

【化學式1】

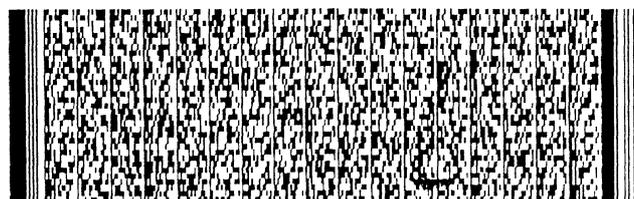


五、發明說明 (13)

【化學式2】

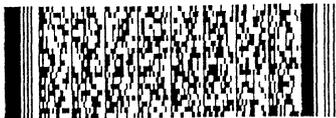
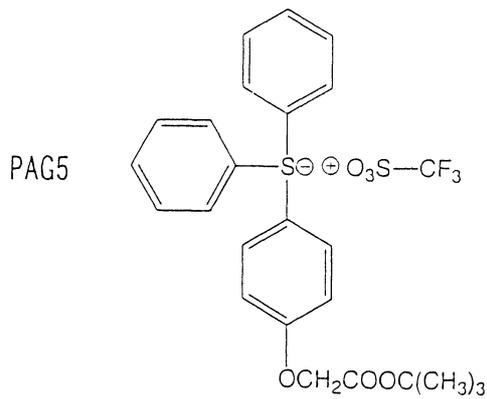
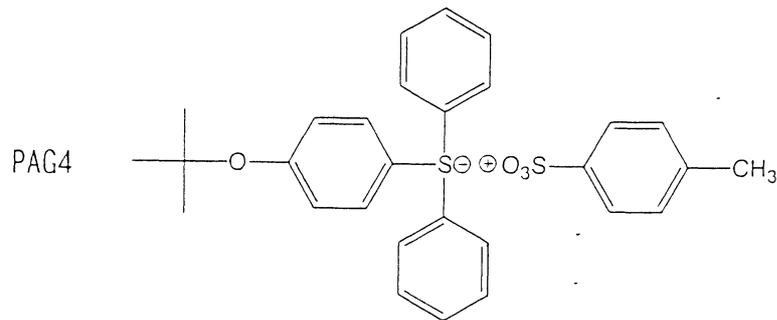
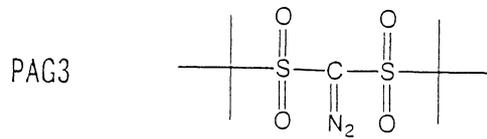
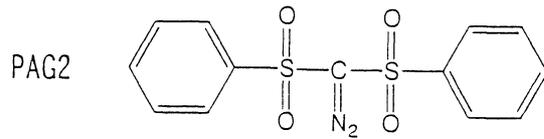
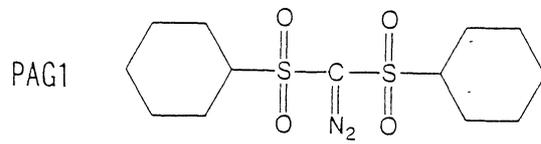


本實施例之酸產生劑係使用PAG1~5 (參照下述化學式3)，對於基本樹脂100重量份數而言，其使用量 (合計使用量) 為1~9.6重量份數。還有，除了PAG1~5之外，酸產生劑也可以列舉：鎘鹽、二偶氮甲烷衍生物、乙二肟衍生物、 β -酮砒衍生物、二砒衍生物、硝基苯磺酸鹽衍生物、磺酸酯衍生物、醯亞胺-L-磺酸鹽衍生物等。另外，對於基本樹脂100重量份數而言，最好酸產生劑之使用量為0.2~20重量份數，更理想的話，為0.5~10重量份數。因為若不足0.2重量份數，往往曝光時之酸產生量減少，使得解像性變差；若超過20重量份數，往往光阻之光透過率降低，使得解像性變差。針對酸產生劑之詳細情形，請參照日本公開專利公報第平11-84639號之段落[0076]~[0084]、日本公開專利公報第平2001-194776號之段落[0018]~[0028]。



五、發明說明 (14)

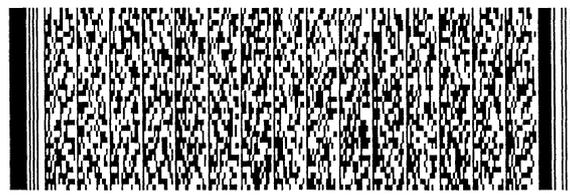
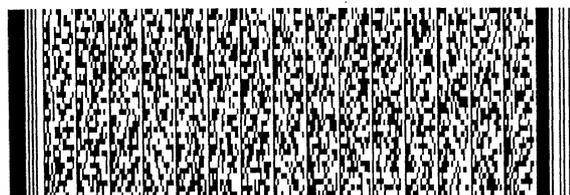
【化學式3】



五、發明說明 (15)

本實施例之鹼性化合物（抑制劑）係使用三乙醇胺、三-n-丁基胺、2-丁氧基吡啶之中的1種或2種，每100g基本樹脂，本實施例之其添加量為1~4.2mmol鹼性化合物（以下，單位設為mmol/poly-100g）。還有，除了此等之外，鹼性化合物（抑制劑）也可以為習用之第一級、第二級、第三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺衍生物、醯亞胺衍生物等。另外，最好鹼性化合物（抑制劑）之使用量為1~100mmol/poly-100g，更理想的話，為2~50mmol/poly-100g。因為若不足1mmol/poly-100g，往往曝光時之酸便無法保持一定，使得解像性變差。另外，因為若超過100mmol/poly-100g，酸產生劑添加量之增加而延長顯影時間，即使進行基本樹脂保護率之增加，感度之調整將變得困難。視層間絕緣膜材料的種類而定，針對適合之條件，因為若不足2mmol/poly-100g，往往使得解像性變差。另外，50mmol/poly-100g以下之情形，考慮實用之曝光量（1J/cm²以下）。針對鹼性化合物之種類等之詳細情形，請參照日本公開專利公報第平11-84639號之段落[0027]~[0043]、日本公開專利公報第平2001-194776號之段落[0008]~[0009]及[0030]~[0033]。

本實施例之有機溶劑係使用丙二醇單甲基醚醋酸酯（PGMEA）、乳酸乙酯（EL）之中的1種或2種，對於基本



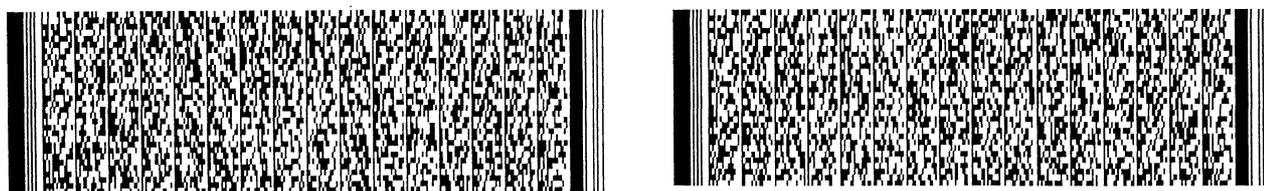
五、發明說明 (16)

樹脂100重量份數而言，溶劑使用量為600重量份數。還有，除了此等之外，最好有機溶劑也可以溶解基本樹脂、酸產生劑等，例如，可列舉：酮類、醇類、醚類、酯類，可以單獨1種或混合此等之2種以上而加以使用，但是並不限定於該等溶劑。另外，對於基本樹脂100重量份數而言，最好有機溶劑之使用量為100~5000重量份數，更理想的話，為300~2000重量份數。針對有機溶劑之詳細情形，請參照日本公開專利公報第平11-84639號之段落[0044]~[0045]、日本公開專利公報第平2001-194776號之段落[0010]。

接著，將已形成介層洞形成用光阻圖案之基板，藉由乾蝕刻（電漿蝕刻），直到露出蝕刻阻障膜7為止，從表層起，依序選擇性地連續蝕刻反射防止膜、罩膜3、層間絕緣膜4、蝕刻阻障膜5、層間絕緣膜6（步驟A5）。藉此，形成介層洞（ $\phi 0.2 \mu\text{m}$ ）（參照圖1（a））。

接著，由已形成介層洞之基板， O_2 電漿灰化蝕刻介層洞形成用光阻圖案，之後，使用有機剝離液加以去除（步驟A6）。藉此，基板剖面成為圖1（a）之狀態。

此時，於有機剝離液中所含之胺成分將附著（吸附）或滲入於介層洞已露出之間絕緣膜4、6。將進行此時（乾燥後）之附著於層間絕緣膜4、6之成分鑑定的結果，顯示於圖2。圖2係顯示藉由毛細管電泳法，鑑定以純水萃取出附著於具有實施例1步驟A6後之Low-k膜基板之成分時，其結果的圖形與鑑定已認定之有機剝離液之成分相比對。雖



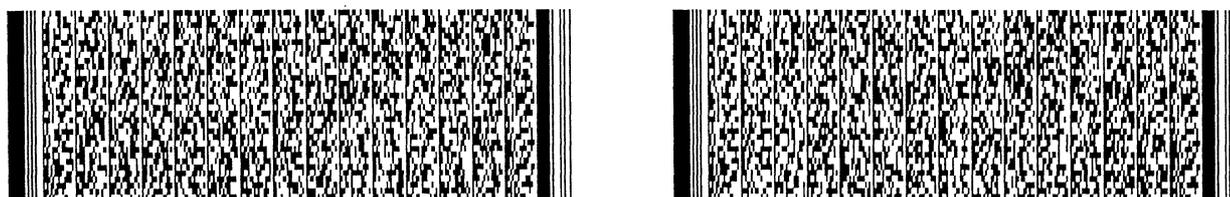
五、發明說明 (17)

然，有機剝離液之成分尚未被確定，若將關於有機剝離液之成分之圖形與關於附著於基板的成分之圖形相比對，波峰之出現位置幾乎一致。藉此，即使於剝離光阻、乾燥之後，基板上仍可能附著有有機剝離液。

一次洗淨並去除附著於層間絕緣膜4、6之胺成分便成為困難之事。為了減低附著於層間絕緣膜4、6之胺成分，往往進行一定程度之熱處理，但是要完全去除胺成分，因為對於其他導線層之溫度上的限制，技術上是有困難的。於此實施例，有機剝離液係市售的有機鹼性系混合液，認為含有乙基二胺、單乙醇胺、甲胺、三乙基胺、甲基單乙醇胺等胺成分，但其化學組成等則尚未明確。還有，針對於有機剝離液中所含的胺成分，揭示的文獻，請參照日本公開專利公報第平6-331541號、日本公開專利公報第平2001-226696號、日本公開專利公報第平2000-89488號。

接著，於已去除介層洞形成用光阻圖案之基板表面，塗布反射防止膜形成用組成物（旋轉塗布），於200℃，預烤90秒鐘而調整並長成膜厚50nm（單膜3表面的膜厚）的反射防止膜2（步驟A7）。藉此，於介層洞之側壁表面，長成薄的反射防止膜2，於其底部，如積存反射防止膜2般之形狀（整個介層洞內未填的形狀）而長成薄膜（參照圖1（b））。

此時，預烤反射防止膜2之際，認為可能有些附著於層間絕緣膜4、6之胺成分被釋出至大氣，但是大部分之胺成分仍附著於層間絕緣膜4、6或是存在於反射防止膜2之



五、發明說明 (18)

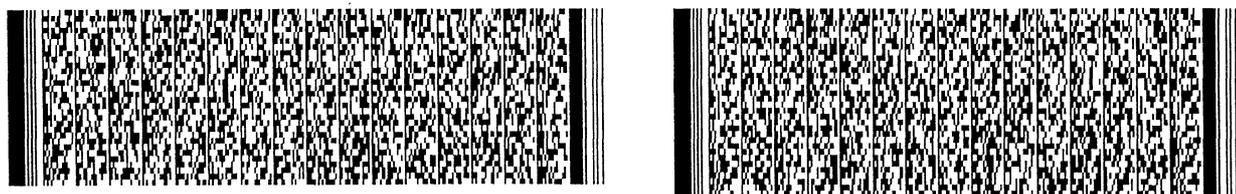
中。於此實施例，反射防止膜2係與該介層洞形成之際所用之反射防止膜為相同的材料。

接著，於反射防止膜2表面，塗布（旋轉塗布）光阻（化學放大型光阻組成物），利用熱板於95℃，預烤90秒鐘而調整並長成膜厚600nm（單膜3表面的膜厚）的光阻膜（步驟A8）。藉此，光阻填入介層洞的形狀而長成薄膜（參照圖1（c））。

此時，預烤光阻1之際，附著於層間絕緣膜4、6或反射防止膜2中存在之胺成分將貫穿反射防止膜2而溶入光阻1之中。於此實施例，光阻1之原液係與於介層洞形成之際所使用的光阻（化學放大之正型光阻組成物），由同樣的材料所構成的，包含：基本樹脂、酸產生劑、鹼性化合物（1~4.2 mmol/poly-100g）、溶劑。

接著，將長成光阻膜1的基板，利用KrF準分子雷射掃描式曝光機（Nikon公司製NSR-S204B），並以最佳的曝光量與焦距進行曝光，曝光後立即於105℃，進行90秒鐘之熱烤，以顯影液2.38%重量之四甲基銨氫氧化物水溶液進行60秒鐘的顯影（步驟A9）。藉此，可以得到導線溝形成用之光阻圖案（包含基板上高低差之側壁面的區域，具有開口部之光阻圖案）（參照圖1（d））。

此時，不同於使用未含鹼性化合物1 mmol/poly-100g以上之習知光阻之時，於介層洞內或是其鄰近處，成為解像不良之光阻並不殘留，能夠以顯影液去除被曝光的光阻。將其基板表面之模樣顯示於圖3（實施例1）。若參照



五、發明說明 (19)

圖3之實施例1的各圖案，相當於介層洞的部分係以其溝槽陰影而呈現黑色，光阻之殘留物並未殘留於介層洞內。

於此實施例，藉由曝光而由酸產生劑所產生的酸觸媒 (H^+) 部分與光阻中之鹼性物質 (抑制劑) 起中和反應，同時，與滲入光阻的胺成分 (外來的) 起中和反應。若此胺成分起中和反應，雖然減少光阻中的酸觸媒 (H^+)，起中和反應之鹼性物質 (質子及鹼性物質之鹽) 的一部分將解離成質子 (H^+) 與鹼性物質，可以抑制光阻中之酸觸媒 (H^+) 的濃度降低。並藉由可以抑制光阻中之酸觸媒 (H^+) 的濃度降低，能夠使基本樹脂於顯影液中變成可溶的物質 (能夠將基本樹脂上的保護基變成羥基)。亦即，提高對於光阻之毒性物質的抵抗性。鹼性物質與質子、及質子與鹼性物質的鹽，係處於平衡狀態。

接著，將已形成導線溝形成用之光阻圖案的基板，藉由乾蝕刻法，直到露出蝕刻阻障膜5為止，從表層起，依序選擇性地連續蝕刻反射防止膜2、罩膜3、層間絕緣膜4 (步驟A10)。藉此，形成導線溝22 (參照圖1(c)、(f))。

接著，由已形成導線溝之基板，02電漿灰化蝕刻導線溝形成用光阻圖案，之後，使用有機剝離液加以去除 (步驟A11)。

接著，將已去除導線溝形成用光阻圖案的基板，藉由反蝕刻法，蝕刻露出的蝕刻阻障膜7，直到露出Cu底層導線層8為止 (步驟A12)。藉此，基板剖面成為圖1(g)之



五、發明說明 (20)

狀態。

最後，洗淨露出Cu底層導線層8之一部分的基板之後，藉由CVD，於基板表面長成Cu電鍍膜9（埋入介層洞及導線溝），並藉由CMP予以平坦化（直到露出層間絕緣膜4為止）（步驟A13）。藉此，能夠作出與Cu底層導線層8電性連接的Cu雙鑲嵌式導線9（參照圖1（h））。

根據本實施例，介層洞21內的光阻係經由曝光而被解像，以顯影液處理後並不殘留（參照圖1（d））。觀察圖3實施例1之各圖案即可得知，相當於介層洞的部分係以其溝槽陰影而呈現黑色，得知良好地形成光阻圖案。明顯與比較例不同。

接著，針對實施例1之導線溝形成用光阻圖案形成後（相當於圖1（d））之介層洞堵塞與光阻組成之關係加以說明。

於此實施例，調查因光阻之毒性物質所造成的介層洞堵塞，與光阻組成有無何種之關係？

基板之製造上，進行實施例1之步驟A1（絕緣膜之成膜步驟）～A9（導線溝形成用光阻圖案之形成步驟）。於下表1，顯示用於測試之基板1～3的各構成膜之材料、膜厚、處理及態樣之內容（參照圖1（d））。於此實施例，HSQ為含Si-H之 SiO_2 膜。所謂前處理，係指於實施例1之步驟A6（介層洞形成用光阻之剝離步驟）與步驟A7（導線溝形成用之反射防止膜的成膜步驟）之間，進行之加熱溫度 350°C 、加熱時間30分鐘之熱處理。於熱處理，設定加熱

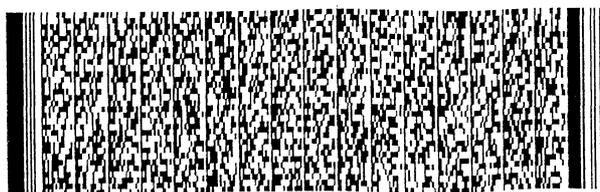


五、發明說明 (21)

溫度為 350°C 係因為實驗上所吸附的毒物成分（胺成分），於 300~400°C 之間，自層間絕緣膜 4 脫離的量為尖峰值（參照圖 4）。另外，設定熱處理時間為 30 分鐘係因為實驗上為了完全去除來自於層間絕緣膜 4 的毒物成分（胺成分），必須以 300~400°C 左右之高溫，加熱 30 分鐘以上（參照圖 5）。於此實施例，圖 4 係顯現徐徐昇溫時之昇溫曲線，與自具有實施例 1 步驟 A6（介層洞形成用光阻之剝離步驟）後之 Low-k 膜的基板所脫離之毒物成份（胺成分 A）之各時間的檢出強度曲線的複合圖。圖 5 係顯現急速昇溫至 400°C 並維持定溫時之昇溫曲線，與自具有實施例 1 步驟 A6（介層洞形成用光阻之剝離步驟）後之 Low-k 膜的基板所脫離之毒物成份（胺成分）之各時間的檢出強度曲線的複合圖。

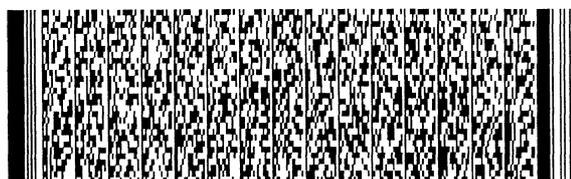
【表 1】

	基板 1	基板 2	基板 3
光阻 1	參照	表 2、3/600nm	
反射防止膜 2	東京應化	工業社製/50nm	
層間絕緣膜 3	SiO ₂ /250nm		
層間絕緣膜 4	SiO ₂ /300nm	HSQ/300nm	HSQ/300nm
蝕刻阻障膜 5	SiC/50nm		
層間絕緣膜 6	SiO ₂ /350~400nm		
蝕刻阻障膜 7	SiCN/70nm		
前處理	無	無	無
介層洞直徑	φ0.2μm		



五、發明說明 (22)

將使用於光阻1之化學放大型光阻組成物之組成(試料)顯示於表2~3。還有,基本樹脂之Polymer A係顯示於該化學式1之基本樹脂。酸產生劑之PAG1~5係顯示於該化學式3的酸產生劑。鹽基(抑制劑)之單位為[mmol/poly-100g](每100g基本樹脂之鹼性化合物的mmol)。鹽基之「鹽基1」為三乙醇胺(分子量149.19)、「鹽基2」為三-n-丁基胺(分子量185.36)、「鹽基3」為2-丁氧基吡啶(分子量151.21)。有機溶劑之「PGMEA」為丙二醇單甲基醚醋酸酯、「EL」為乳酸乙酯。



五、發明說明 (23)

【表 2】

試料	基本樹脂 (重量份數)	酸產生劑 ① (重量份數)	酸產生劑 ② (重量份數)	鹽基 (單位)	有機溶劑 (重量份數)
試料 1	Polymer A (100)	PAG1 (2)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (0.3)	PGMEA (600)
試料 2	Polymer A (100)	PAG1 (2)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (0.6)	PGMEA (600)
試料 3	Polymer A (100)	PAG1 (2)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (1)	PGMEA (600)
試料 4	Polymer A (100)	PAG1 (2)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (1.5)	PGMEA (600)
試料 5	Polymer A (100)	PAG1 (2)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (1.9)	PGMEA (600)
試料 6	Polymer A (100)	PAG1 (2)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (3.1)	PGMEA (600)
試料 7	Polymer A (100)	PAG1 (2)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (4.2)	PGMEA (600)
試料 8	Polymer A (100)	PAG1 (9)	PAG2 (0.6)	鹽基 1 (3.1)	PGMEA (600)

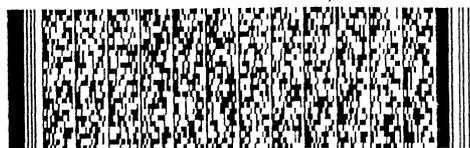


五、發明說明 (24)

【表 3】

試料	基本樹脂 (重量份數)	酸產生劑① (重量份數)	酸產生劑② (重量份數)	鹽基 (單位)	有機溶劑 (重量份數)
試料 9	Polymer A (100)	PAG3 (2)	PAG4 (1)	鹽基 2 (0.5)	PGMEA/EL (600)
試料 10	Polymer A (100)	PAG3 (2)	PAG4 (1)	鹽基 2 (1.5)	PGMEA/EL (600)
試料 11	Polymer A (100)	PAG3 (2)	PAG4 (1)	鹽基 2 (2)	PGMEA/EL (600)
試料 12	Polymer A (100)	PAG5 (1)		鹽基 3 (0.5)	PGMEA/EL (600)
試料 13	Polymer A (100)	PAG5 (1)		鹽基 3 (1)	PGMEA/EL (600)
試料 14	Polymer A (100)	PAG5 (1)		鹽基 3 (2)	PGMEA/EL (600)

於各基板 (基板 1~ 3; 參照表 1), 因選用各試料 (試料 1~ 14; 參照表 2、3) 情形下之毒物所造成的堵塞不良之有無, 將其結果顯示於表 4。還有, 於表 4, 「有」堵塞不良之情形為比較例, 「無」堵塞不良之情形為實施例。

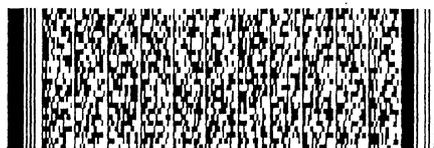


五、發明說明 (25)

【表 4】

試料 (光阻)	因光阻之毒性物質造成介層洞 堵塞的不良現象		
	基板 1	基板 2	基板 3
試料 1	有	有	有
試料 2	有	有	有
試料 3	無	有	無
試料 4	無	有	無
試料 5	無	有	無
試料 6	無	無	無
試料 7	無	無	無
試料 8	無	無	無
試料 9	有	有	有
試料 10	無	有	無
試料 11	無	無	無
試料 12	有	有	有
試料 13	無	有	無
試料 14	無	無	無

將基板1 (矽氧化膜) 及基板2 (Low-k膜) 選用各試料1~6 (化學放大型光阻組成物) 之情形下的基板表面模樣，顯示於圖6 (基板1 ; SiO_2) 及圖7 (基板2 ; HSQ) 。

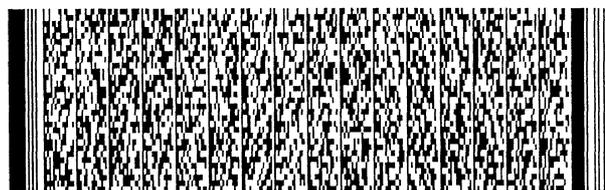


五、發明說明 (26)

探討其結果，於圖1 (d) 之層間絕緣膜4，使用矽氧化膜之基板1，係抑制劑濃度為小於1 mmol/poly-100g 之試料1 (0.3)、試料2 (0.6)、試料9 (0.5)、試料12 (0.5)，產生介層洞之堵塞不良；抑制劑濃度為1 mmol/poly-100g 以上之試料3~8、10、11、13及14，不會產生介層洞之堵塞不良。因此，圖1 (d) 之層間絕緣膜4為矽氧化膜之情形下，抑制劑濃度為1 mmol/poly-100g 以上，可以發揮對於光阻毒物的抵抗性。

再者，於圖1 (d) 之層間絕緣膜4，使用Low-k膜 (HSQ) 之未經前處理的基板2，抑制劑濃度為2 mmol/poly-100g 以下之試料1~5、9、10、12及13，產生介層洞之堵塞不良；抑制劑濃度為2 mmol/poly-100g 以上之試料6~8、11及14，不會產生介層洞之堵塞不良。因此，圖1 (d) 之層間絕緣膜4為未經前處理的Low-k膜 (HSQ) 之情形下，抑制劑濃度為2mmol/poly-100g 以上，可以發揮對於光阻毒物的抵抗性。

另外，於圖1 (d) 之層間絕緣膜4，使用Low-k膜 (HSQ) 之已經前處理的基板3，抑制劑濃度為1 mmol/poly-100g 以下之試料1、2、9及12，產生介層洞之堵塞不良；抑制劑濃度為1 mmol/poly-100g 以上之試料3~8、10、11、13及14，不會產生介層洞之堵塞不良。因此，圖1 (d) 之層間絕緣膜4為已經前處理的Low-k膜 (HSQ) 之情形下，抑制劑濃度為1mmol/poly-100g 以上，可以發揮對於光阻毒物的抵抗性。

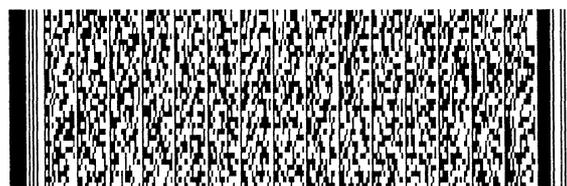
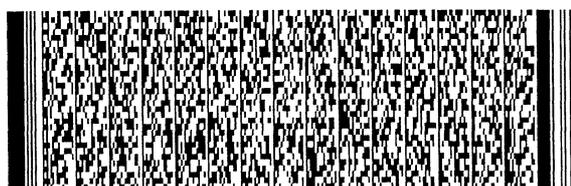


五、發明說明 (27)

藉由以上之探討，層間絕緣膜使用Low-k膜之有介層洞之基板（基板2），係相較於層間絕緣膜使用矽氧化膜之有介層洞之基板（基板1），更容易接受光阻之毒化。因此，認為層間絕緣膜之低介電率化越低，亦即，間隙越增加，有必要提高抑制劑濃度。還有，為了參考起見，實施例1之步驟A6（介層洞形成用光阻之剝離步驟）後之基板，探討使基板昇溫至一定溫度時的有機剝離液成分A（胺A）及有機剝離液成分B（胺B）之脫離量，得到以下之結果。以使其慢慢昇溫至350℃之條件，從具有矽氧化膜之基板（相當於基板1）之脫離量，胺A為6.1ng/cm²、胺B為63ng/cm²。以使其慢慢昇溫至400℃之條件，從具有Low-k膜之基板（相當於基板2）之脫離量，胺A為44ng/cm²、胺B為220ng/cm²。

另外，因為一旦於基板上已成長層間絕緣膜的膜厚或是介層洞直徑變大，認為介層洞之表面積將變大，將有很多之有機剝離液等不純物成分附著，抑制劑濃度將提高。另一方面，因為一旦介層洞直徑變小，認為介層洞之表面積將變小，有機剝離液等不純物成分附著將減少，抑制劑濃度將減低，但是。一旦介層洞直徑變得太小，認為因表面張力之故，有機剝離液將容易殘留於介層洞內，而無法將抑制劑濃度降得太低。

再者，只要化學放大型光阻組成物能確保為一定之抑制劑濃度的話，即使不進行去除不純物成分之前處理，也可以發揮對於毒物之抵抗性。因此，光阻剝離後之前處理



五、發明說明 (28)

步驟之刪減或是刪除便成為可能。

另外，化學放大型光阻組成物，認為因為抑制劑產生的中和反應而導致酸觸媒不足之時，因應於抑制劑之濃度，也可以使化學放大型光阻組成物之酸產生劑的外加量適度地增加（例如，參照表2之試料6與試料8）。

接著，茲將參照附隨的圖示，針對本發明之實施例2加以說明。圖8係示意顯示有關於本發明實施例2之半導體裝置製造方法的各步驟基板之部分剖面圖。

首先，於表面已形成露出的Cu底層導線層8之基板表面，從基板側起，與實施例1同樣地依序長成蝕刻阻障膜7、層間絕緣膜6、蝕刻阻障膜5、層間絕緣膜4、罩膜3（參照圖8（a））。

接著，於罩膜3表面，長成反射防止膜，於反射防止膜表面，與實施例1同樣地形成介層洞形成用光阻圖案。

接著，將已形成介層洞形成用光阻圖案之基板，直到露出蝕刻阻障膜7為止，從表層起，與實施例1同樣地選擇性地連續依序蝕刻反射防止膜、罩膜3、間絕緣膜4、蝕刻阻障膜5、層間絕緣膜6。藉此，形成介層洞21（參照圖8（a））。

接著，從已形成介層洞之基板起，與實施例1同樣地以 O_2 電漿灰化蝕刻形成用光阻圖案，之後，使用有機剝離液加以去除。藉此，基板剖面成為圖8（a）之狀態。

此時，於有機剝離液中所含之胺成分將附著（吸附）或滲入於介層洞之已露出的間絕緣膜4、6。



五、發明說明 (29)

接著，於去除介層洞形成用光阻圖案之基板表面，塗布（旋轉塗布）反射防止膜2之原液使其完全填入介層洞中，於200℃，預烤90秒鐘而調整並長成膜厚150nm（於單膜3表面的膜厚）的反射防止膜（參照圖8（b））。

此時，預烤反射防止膜2之際，認為可能有些附著於層間絕緣膜4、6之胺成分被釋出至大氣，但是大部分之胺成分仍附著於層間絕緣膜4、6或是存在於反射防止膜2之中。於此實施例，反射防止膜2係與實施例1所用之材料相同。

接著，於反射防止膜2表面，塗布（旋轉塗布）光阻（化學放大型光阻組成物），利用熱板於95℃，預烤90秒鐘而調整並長成膜厚600nm（單膜3上的膜厚）的光阻膜1。藉此，光阻填入介層洞的形狀長成薄膜（參照圖8（c））。

此時，預烤光阻1之際，附著於層間絕緣膜4、6或反射防止膜2中存在之胺成分將貫穿反射防止膜2而溶入光阻1之中。於此實施例，光阻1之原液係與於實施例1所使用的材料相同（鹼性化合物；1~4.2 mmol/poly-100g）。

接著，將長成光阻膜1（化學放大之正型光阻）的基板，利用KrF準分子雷射掃描式曝光機（Nikon公司製NSR-S204B），並以最佳的曝光量與焦距進行曝光，曝光後立即於105℃，進行90秒鐘之熱烤，以顯影液2.38%重量之四甲基銨氫氧化物水溶液進行60秒鐘的顯影。藉此，可以得到導線溝形成用光阻圖案（參照圖8（d））。於此實



五、發明說明 (30)

施例，也與實施例1同樣地提高對於光阻毒物之抵抗性。

接著，藉由乾蝕刻法，蝕刻已形成導線溝形成用光阻圖案的基板，直到露出罩膜3為止（參照圖8（e）），之後，並藉由乾蝕刻法，直到露出蝕刻阻障膜5為止，從表層起，依序選擇性地連續蝕刻罩膜3、層間絕緣膜4。藉此，形成導線溝22（參照圖8（f））。

接著，由已形成導線溝之基板， O_2 電漿灰化蝕刻導線溝形成用光阻圖案，然後，使用有機剝離液加以去除。

接著，將已去除導線溝形成用光阻圖案的基板，藉由反蝕刻法，蝕刻露出的蝕刻阻障膜7，直到露出Cu底層導線層8為止。藉此，基板剖面成為圖8（g）之狀態。

最後，於去除導線溝形成用光阻圖案的基板表面，藉由CVD，於基板表面長成Cu電鍍膜9（埋入介層洞及導線溝），並藉由CMP，直到露出層間絕緣膜4為止而予以平坦化。藉此，能夠作出與Cu底層導線層8電性連接的Cu雙鑲嵌式導線9（參照圖8（h））。

根據本實施例，介層洞21內的光阻係經由曝光而被解像，以顯影液處理後，也與實施例1同樣地不殘留（參照圖8（d））。

接著，針對其他之實施例加以說明。

實施例3係將實施例1或2所使用的基板，也可以適用於使用層間絕緣膜內之多孔質膜的基板。因為很多毒物成分（胺成分）滲入有機剝離液中之多孔質膜的情形下，也可以發揮對於光阻中毒物的抵抗性。



五、發明說明 (31)

實施例4為實施例1或2之曝光後的化學放大型光阻的顯影時間，但不受限於60秒鐘，30秒鐘以上的話也可以。藉由於化學放大型光阻中，添加一定量以上之抑制劑，提高對於光阻毒物之抵抗性的結果，由於縮短顯影時間也可能達成良好的光阻圖案。另外，最好此顯影時間延長至60秒鐘以上。因為若延長顯影時間，可以減少為了形成圖案之曝光量，同時，也可以藉由抑制劑之添加，彌補降低的化學放大型光阻的感度。還有，藉由將顯影時間由30秒延長至60秒，感度提高3~20%（約10%）。

實施例5係也可以將化學放大之負型光阻組成物適用於實施例1或2所使用的光阻。含有基本樹脂、架橋劑、酸產生劑、溶劑之化學放大之負型光阻組成物，若未含一定量之鹼性化合物，也因酸產生劑之光分解所產生的酸觸媒將被滲入層間絕緣膜中的毒物成分（胺成分）所毒化，因此而無法架橋。

發明之效果

根據本發明，藉由使用已添加0.1mmol/poly-100g以上抑制劑之光阻，於具有附著或滲入有機剝離液（毒性物質）之高低差的基板表面，能夠良好地形成光阻圖案。因為具有對於附著於基板（層間絕緣膜）之有機剝離液的抵抗力。

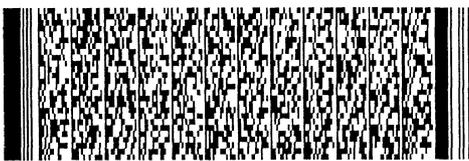
另外，可以減輕（處理時間之縮短等）、刪減於介層洞形成步驟與導線溝形成步驟之間所進行的毒性物質之去除的前處理（熱處理、UV處理、氧電漿處理等）步驟。再



五、發明說明 (32)

者，即使不進行毒性物質（有機剝離液）之去除，也能夠良好地形成光阻圖案。

再者，於導線溝形成步驟，不需要將長成的反射防止膜完全填入之前步驟所形成的介層洞內，能夠期望反射防止膜塗布時間之縮短、反射防止膜塗布量之刪減。



圖式簡單說明

五、【圖式簡單說明】

圖1(a)~(h)係示意顯示有關於本發明實施例1之半導體裝置製造方法的各步驟基板之部分剖面圖。

圖2係顯示藉由毛細管電泳法，鑑定附著於具有實施例1步驟A6後之Low-k膜基板等成分時之結果的圖形。

圖3係比較有關於實施例1及比較例之半導體裝置製造方法，其導線溝形成用之光阻圖案形成步驟後之基板平面狀態的放大照片。

圖4係顯示自具有實施例1步驟A6後之Low-k膜基板所脫離之毒物成份各時間的檢出強度曲線，與徐徐昇溫時之昇溫曲線的複合圖。

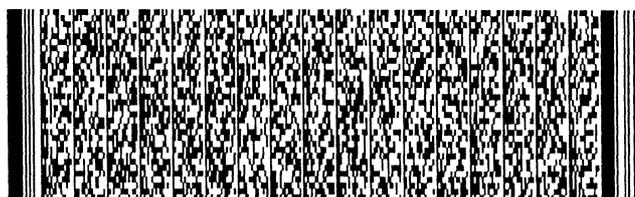
圖5係顯示自具有實施例1步驟A6後之Low-k膜的基板所脫離之毒物成份各時間的檢出強度曲線，與急速昇溫至400°C並維持定溫時之昇溫曲線的複合圖。

圖6係顯示有關於實施例1（包含比較例）之半導體裝置製造方法，其導線溝形成用之光阻圖案形成步驟後之基板平面狀態的放大照片（基板1、試料1~6）。

圖7係顯示有關於實施例1（包含比較例）之半導體裝置製造方法，其導線溝形成用之光阻圖案形成步驟後之基板平面狀態的放大照片（基板2、試料1~6）。

圖8(a)~(h)係示意顯示有關於本發明實施例2之半導體裝置製造方法的各步驟基板之部分剖面圖。

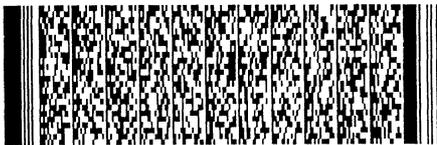
圖9(a)~(h)係示意顯示有關於比較例之半導體裝置製造方法的各步驟基板之部分剖面圖。



圖式簡單說明

元件符號說明：

- 1 ~ 光阻膜 (光阻圖案)
- 2 ~ 反射防止膜
- 3 ~ 罩膜
- 4 ~ 層間絕緣膜
- 5 ~ 蝕刻阻障膜
- 6 ~ 層間絕緣膜
- 7 ~ 蝕刻阻障膜
- 8 ~ Cu 底層導線
- 9 ~ Cu 電鍍層
- 10 ~ 突起物
- 21 ~ 介層洞
- 22 ~ 導線溝



四、中文發明摘要 (發明名稱：化學放大型光阻組成物、及使用此組成物之半導體裝置之製造方法與半導體基板)

本發明提供一種適用於表面具有高低差之基板的光阻圖案化之化學放大型光阻組成物，及使用此組成物之半導體裝置的製造方法與半導體基板。半導體裝置之製造方法係於表面具有高低差且附著或滲入有機剝離液的基板上，使用每100g基本樹脂添加1~100mmol鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成光阻圖案。

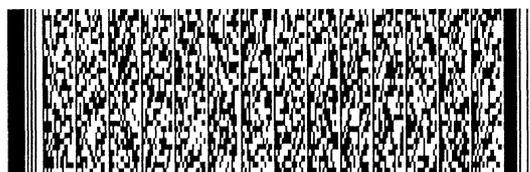
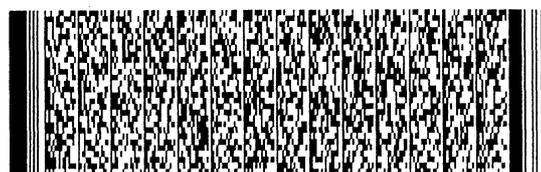
伍、(一)、本案代表圖為：第 1 圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 ~ 光阻膜 (光阻圖案)
- 2 ~ 反射防止膜
- 3 ~ 罩膜

六、英文發明摘要 (發明名稱：CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE PHOTORESIST COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING A SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION, AND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE)

To provide a chemical amplification type positive photoresist composition suited to resist patterning of a substrate presenting surface step differences, a method for manufacturing the semiconductor device employing this composition, and a semiconductor substrate. In a method for manufacturing a semiconductor device, a resist film is formed using a chemical amplification type



四、中文發明摘要 (發明名稱：化學放大型光阻組成物、及使用此組成物之半導體裝置之製造方法與半導體基板)

4 ~ 層間絕緣膜

5 ~ 蝕刻阻障膜

6 ~ 層間絕緣膜

7 ~ 蝕刻阻障膜

8 ~ Cu 底層導線

六、英文發明摘要 (發明名稱：CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE PHOTORESIST COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING A SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION, AND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE)

positive photoresist composition, comprised of a base resin and a basic compound added to the base resin at a rate of 1 to 100 mmol to 100 g of the base resin, on a substrate halving surface step differences and into which the organic removing solution is deposited or oozed, and a predetermined area of the resist film is exposed to light to form a resist pattern.



六、申請專利範圍

申請專利範圍：

1. 一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：

於基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成光阻圖案。

2. 一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：

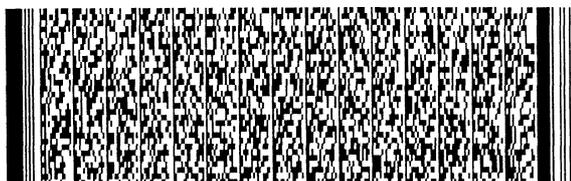
於表面形成有孔洞或溝槽之基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成光阻圖案。

3. 一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：

a) 剝離第1光阻圖案的步驟，由利用第1光阻圖案而被蝕刻的基板，至少使用一種有機剝離液將該第1光阻圖案予以剝離；以及

b) 形成第2光阻圖案的步驟，於已剝離該第1光阻圖案之基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成第2光阻圖案。

4. 一種半導體裝置的製造方法，包含如下步驟：



六、申請專利範圍

a) 剝離第1光阻圖案的步驟，由利用第1光阻圖案而形成介層洞的基板，至少使用一種有機剝離液將該第1光阻圖案予以剝離；以及

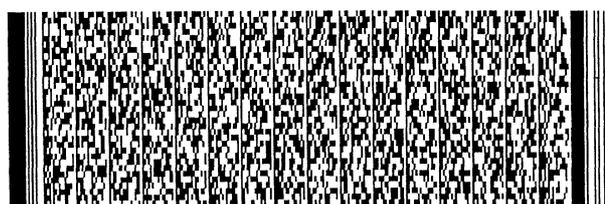
b) 形成第2光阻圖案的步驟，於已形成該介層洞之基板上，使用每100g基本樹脂中添加1mmol以上、100mmol以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物而長成光阻膜，藉由將該光阻膜之既定區域予以曝光而形成用於導線溝的形成之第2光阻圖案。

5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，該基板係一種於表面或高低差處之側壁面，露出1或2種以上多孔質膜的基板。

6. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，該基板係一種於表面或高低差處之側壁面，露出1或2種以上層間絕緣膜的基板。

7. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，該基板係一種於表面或高低差處之側壁面，露出比介電常數小於4之1或2種以上之低介電常數膜的基板。

8. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，該化學放大型光阻組成物係使用每100g基



六、申請專利範圍

本樹脂中添加 2mmol 以上、 50mmol 以下範圍之鹼性化合物的化學放大型光阻組成物。

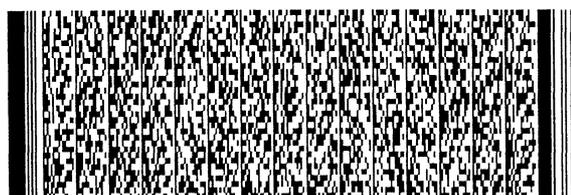
9. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，該化學放大型光阻組成物係對於每100重量份數的基本樹脂中添加 0.2 重量份數以上且 20 重量份數以下範圍之酸產生劑的化學放大型光阻組成物。

10. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，該化學放大型光阻組成物係對於每100重量份數的基本樹脂中添加 0.5 重量份數以上且 10 重量份數以下範圍之酸產生劑的化學放大型光阻組成物。

11. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，該光阻圖案或該第2光阻圖案係在包含基板上之高低差處側壁面的區域，設有開口部。

12. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之半導體裝置的製造方法，其中，將該光阻膜之既定區域予以曝光之後，使用顯影液進行 30 秒鐘以上之顯影。

13. 一種化學放大型光阻組成物，其中，使用每 100g 基本樹脂中添加 1mmol 以上、 100mmol 以下範圍之鹼性化合物。

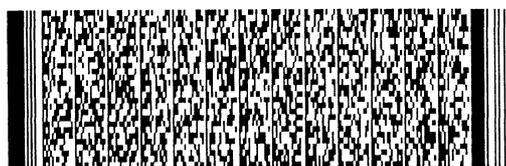


六、申請專利範圍

14. 一種化學放大型光阻組成物，其中，使用每100g基本樹脂中添加2mmol以上、50mmol以下範圍之鹼性化合物。

15. 如申請專利範圍第13或14項之化學放大型光阻組成物，其中，對於每100重量份數的基本樹脂中添加0.2重量份數以上、20重量份數以下範圍之酸產生劑。

16. 一種半導體基板，具備藉由如申請專利範圍第1至4項中之半導體裝置的製造方法所形成的光阻圖案。



圖式

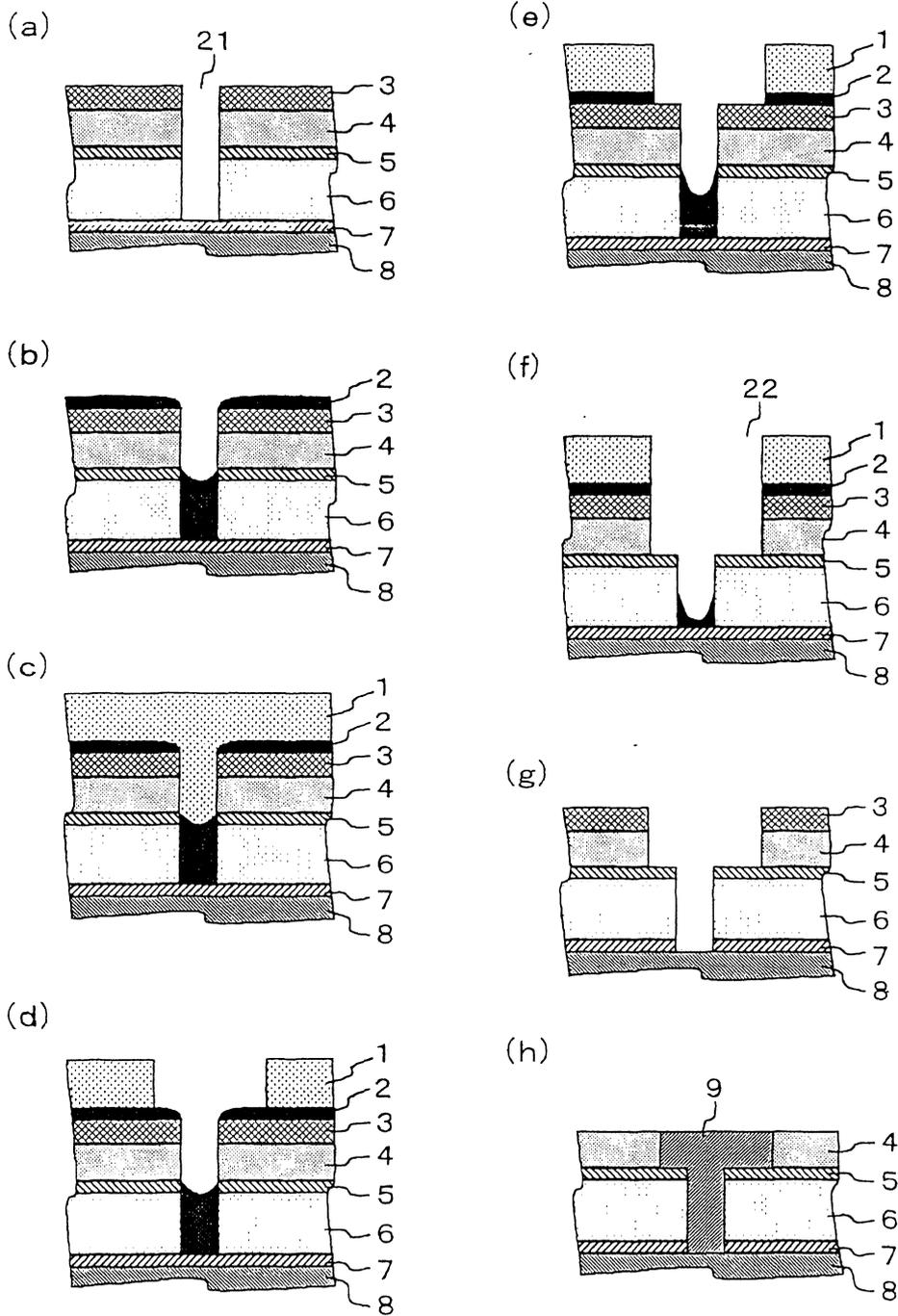


圖 1

圖式

毛細管電泳

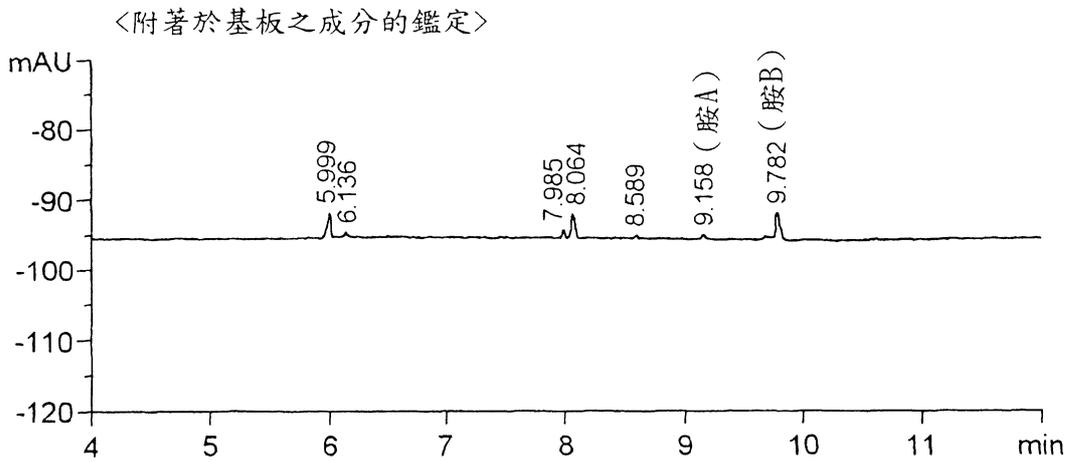
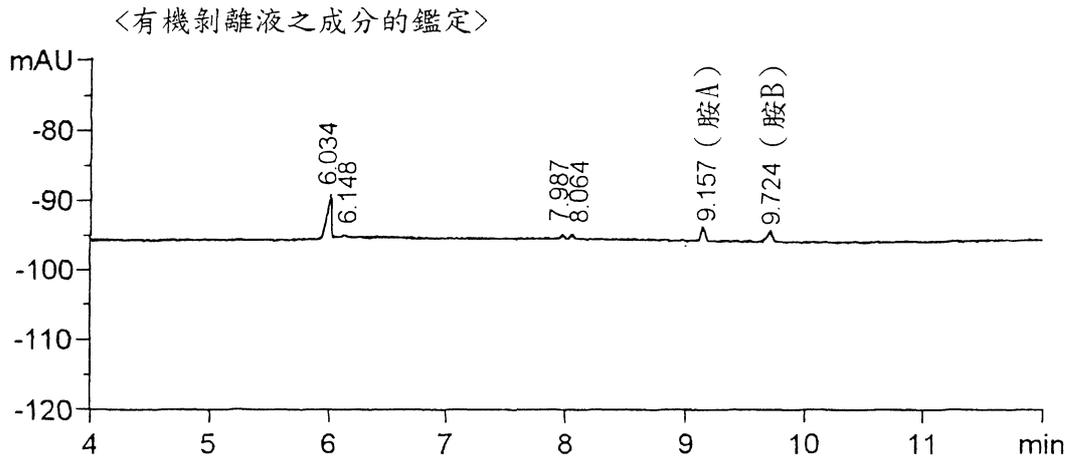


圖 2

圖式

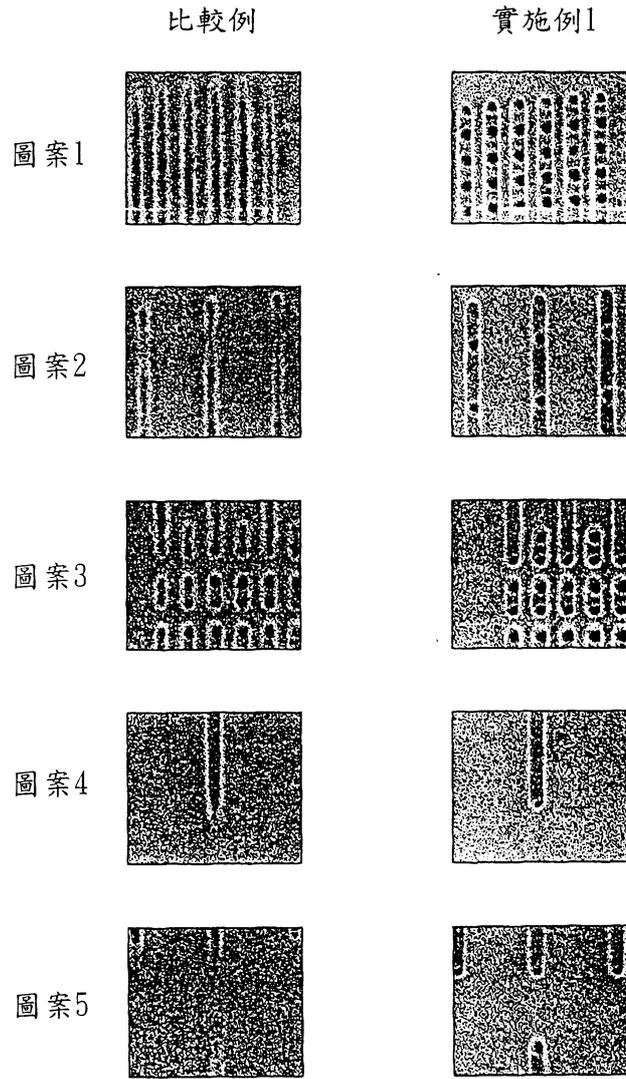


圖 3

圖式

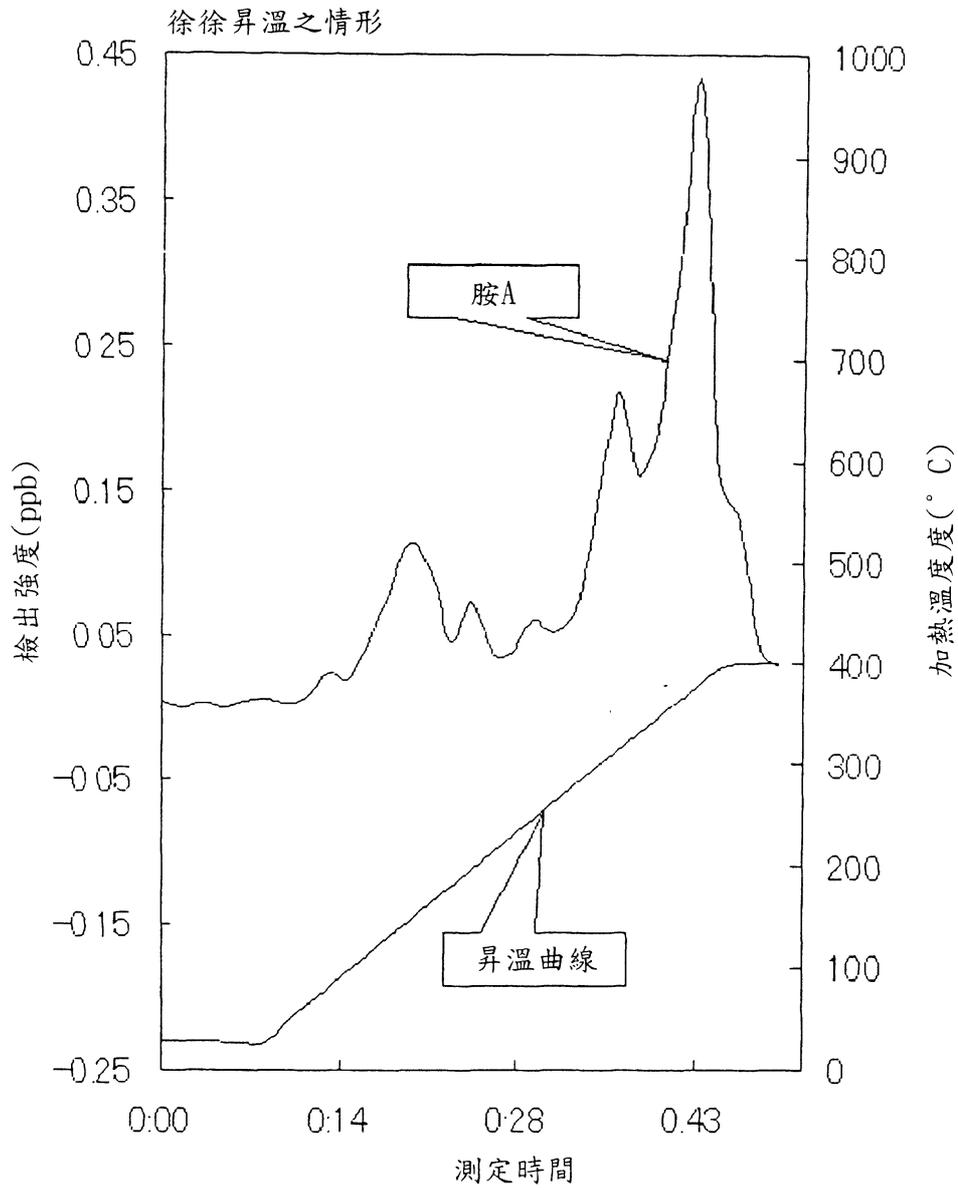


圖 4

圖式

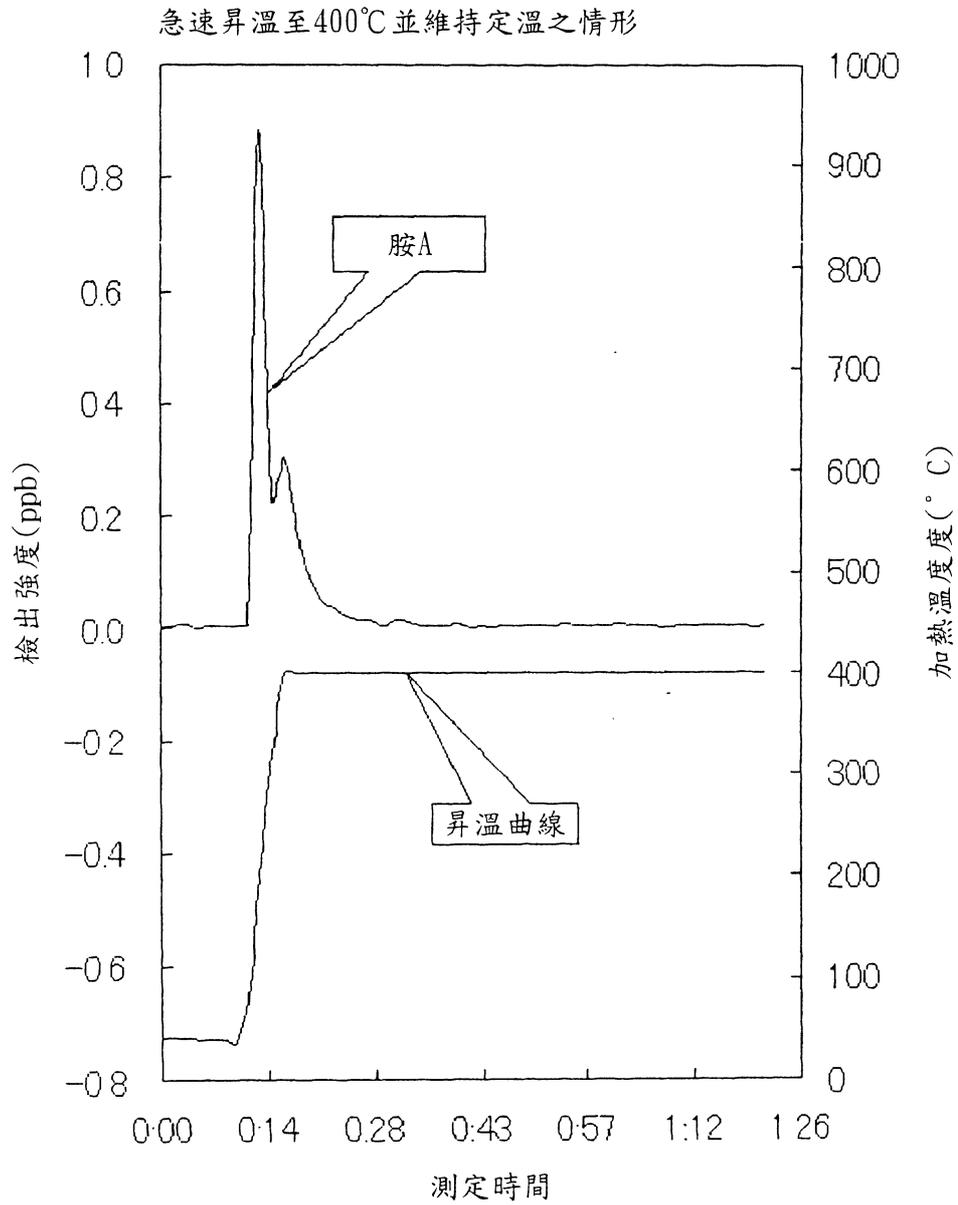


圖 5

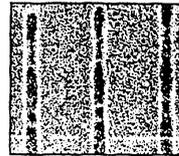
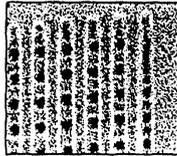
圖式

[基板1 (矽氧化膜)]

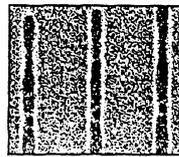
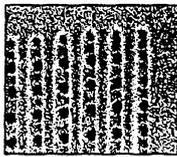
圖案1

圖案2

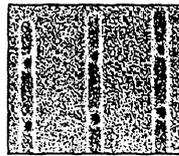
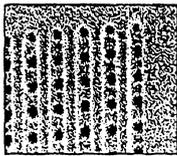
試料1
(比較例)



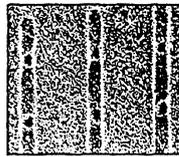
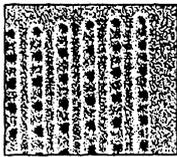
試料2
(比較例)



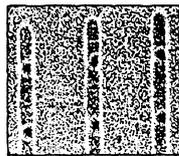
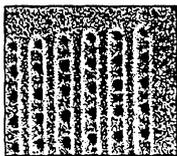
試料3
(比較例)



試料4
(比較例)



試料5
(比較例)



試料6
(比較例)

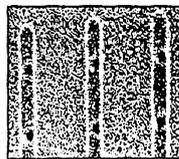
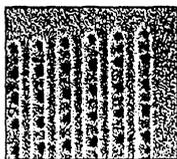


圖 6

圖式

[基板2 (Low-k膜 ; HSQ)]

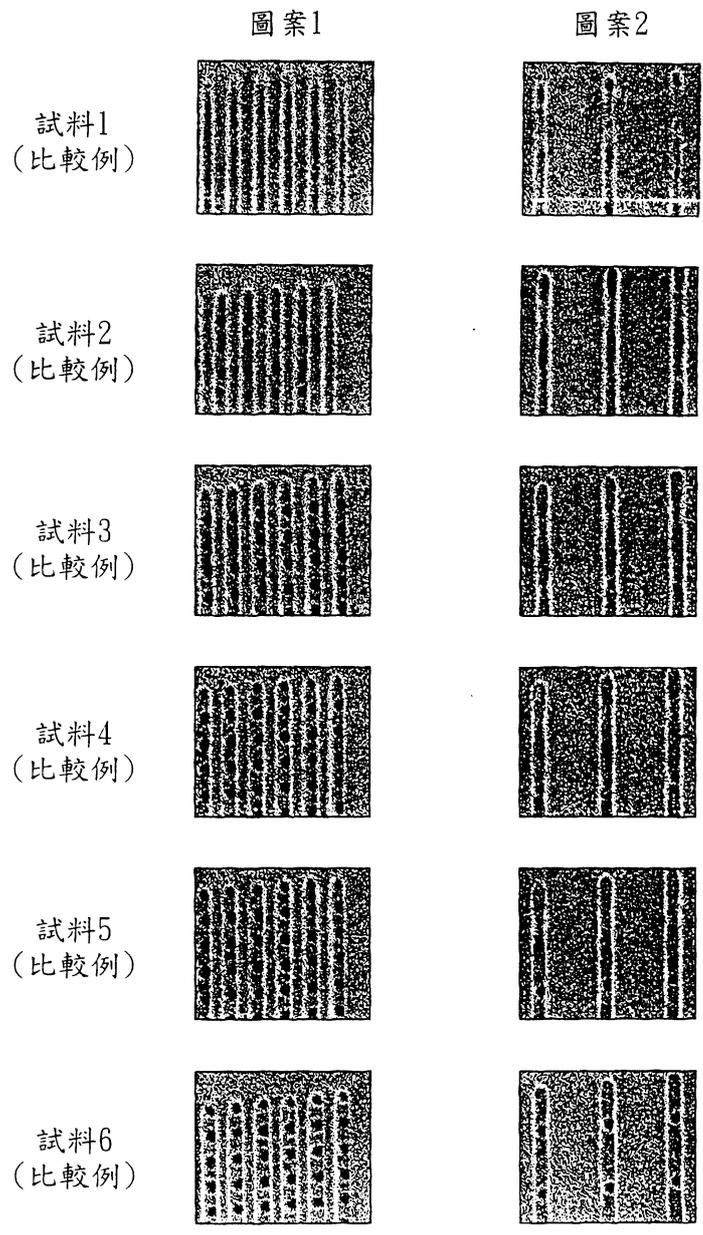


圖 7

圖式

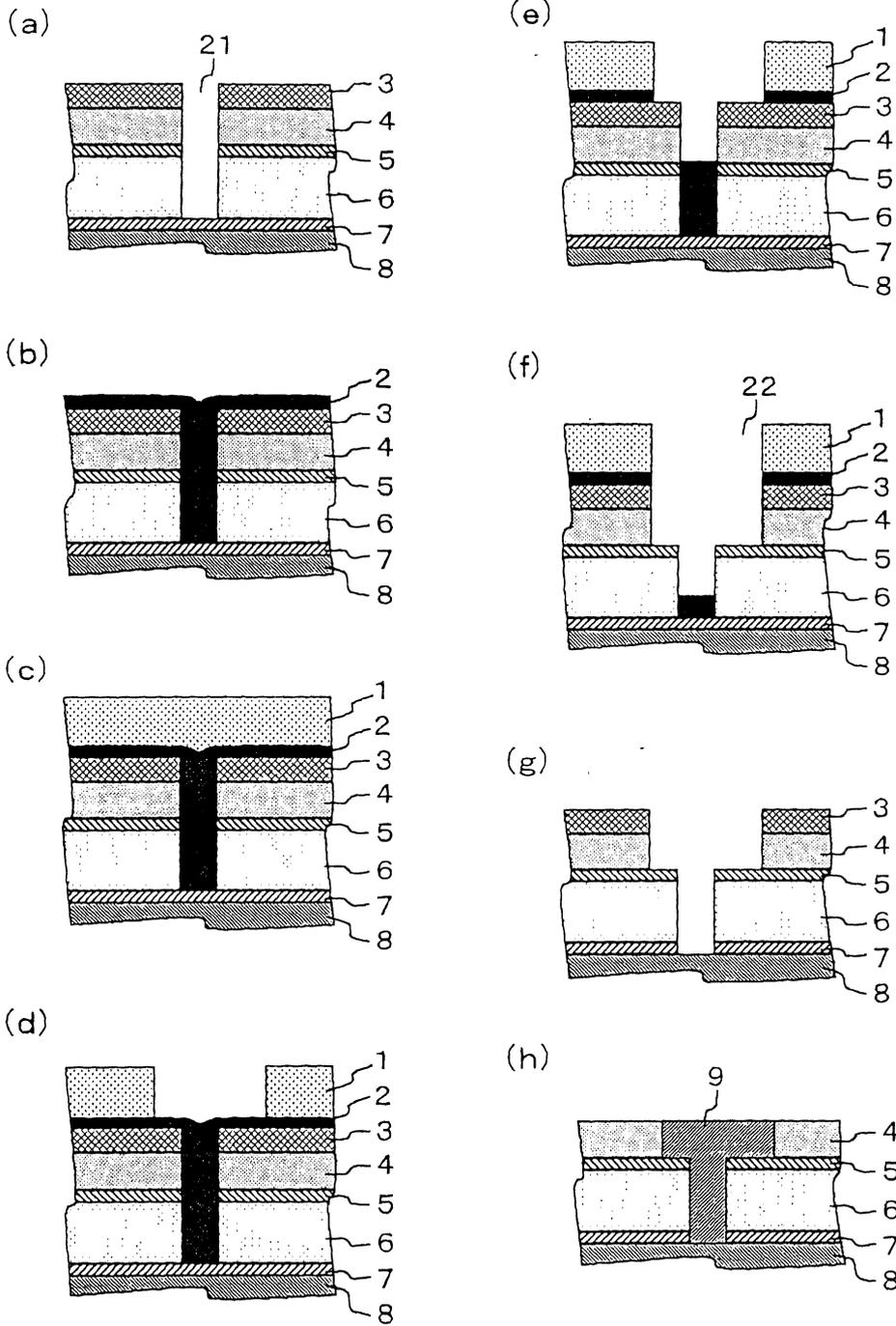


圖 8

圖式

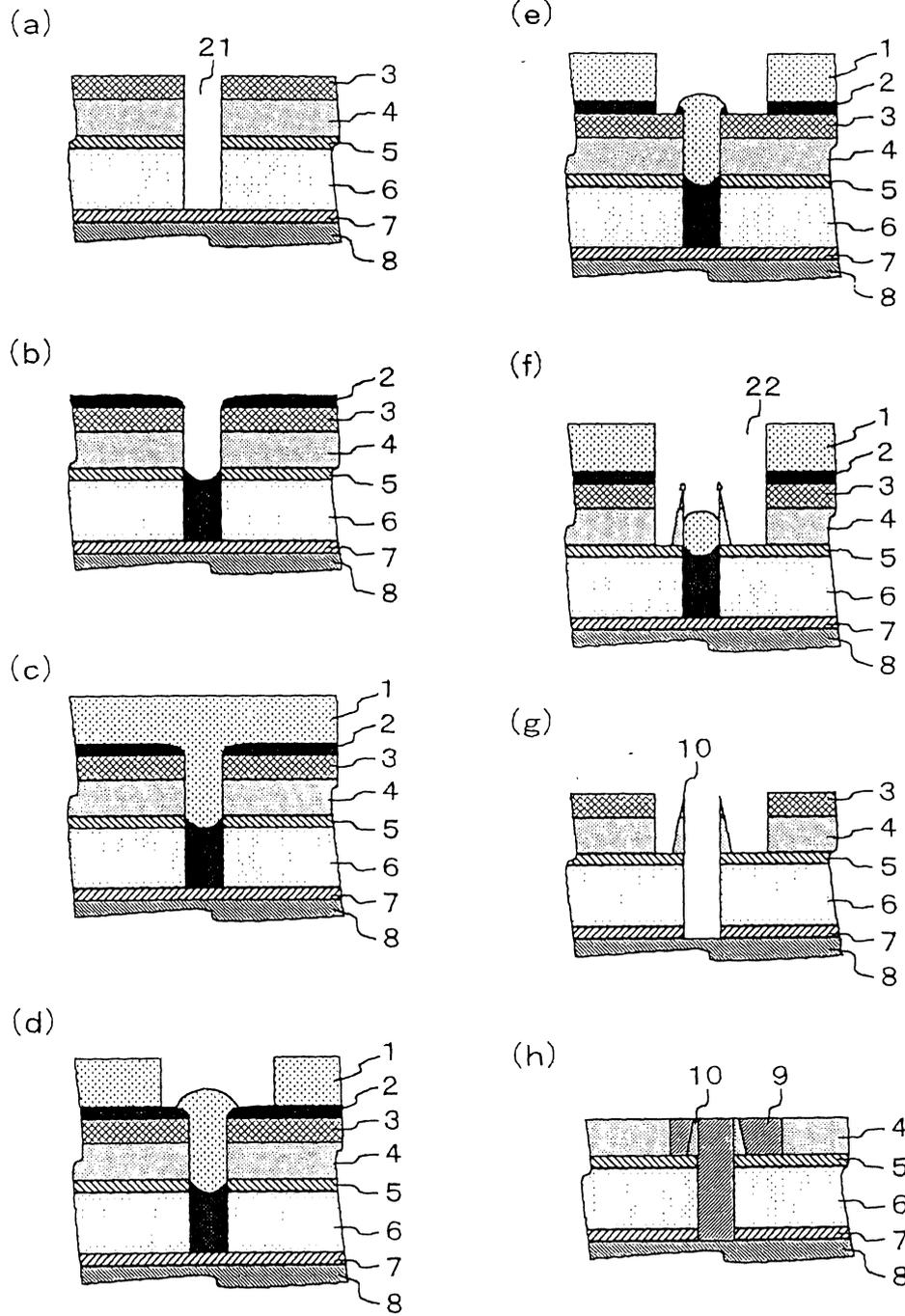


圖 9