

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510082642.1

[45] 授权公告日 2008年8月20日

[11] 授权公告号 CN 100413027C

[22] 申请日 2005.7.6

[21] 申请号 200510082642.1

[30] 优先权

[32] 2004.7.7 [33] JP [31] 200610/2004

[73] 专利权人 株式会社东芝

地址 日本东京都

[72] 发明人 河村大辅 三本木晶子 佐藤隆

[56] 参考文献

JP8-76382A 1996.3.22

CN1371121A 2002.9.25

CN1222756A 1999.7.14

US6136505A 2000.10.24

CN1751272A 2006.3.22

审查员 钟杰

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 陈海红 段承恩

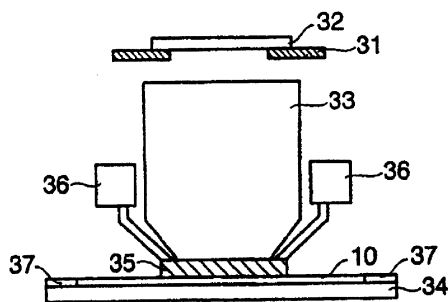
权利要求书4页 说明书25页 附图1页

[54] 发明名称

元件的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种元件的制造方法，其中包括，在基板上形成抗蚀剂膜，准备具备投影光学系统的曝光装置，准备形成掩模图形的光掩模，在所述曝光装置上，搭载形成所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模，为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间，存在含有氧化性物质的溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制形成在所述光掩模上的掩模图形，加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜，显影所述加热的抗蚀剂膜。



1. 一种元件的制造方法，其中包括：
 - 在基板上形成抗蚀剂膜；
 - 准备具备投影光学系统的曝光装置；
 - 准备形成有掩模图形的光掩模；
 - 在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；
 - 为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间，存在含有氧化性物质的溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制在所述光掩模上形成的掩模图形；
 - 加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜；
 - 显影所述加热的抗蚀剂膜。
2. 一种元件的制造方法，其中包括：
 - 在基板上形成抗蚀剂膜；
 - 在所述抗蚀剂膜上形成保护膜；
 - 准备具备投影光学系统的曝光装置；
 - 准备形成有掩模图形的光掩模；
 - 在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；
 - 为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述保护膜和所述投影光学系统之间，存在包括作为缓冲溶液的酸或氧化性物质的溶剂的状态，在所述抗蚀剂膜上复制在所述光掩模上形成的掩模图形；
 - 加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜；
 - 在所述加热后，除去所述保护膜；
 - 显影所述加热的抗蚀剂膜。
3. 一种元件的制造方法，其中包括：
 - 在基板上形成抗蚀剂膜；
 - 准备具备投影光学系统的曝光装置；
 - 准备形成有掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；
为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间，存在含有表面活性剂和酸或氧化性物质的溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制在所述光掩模上形成的掩模图形；

加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

4. 一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

在所述抗蚀剂膜上形成保护膜；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成有掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述保护膜和所述投影光学系统之间存在溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制在所述光掩模上形成的掩模图形，其中所述溶液包括氟溶剂或氟油溶剂以及作为添加物质的以下物质中的任一种：酸、构成缓冲溶液的盐、氧化性物质、或表面活性剂；

加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜；

在所述加热后，除去所述保护膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

5. 一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成有掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间存在溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制在所述光掩模上形成的掩模图形，其中所述溶液包括氟溶剂或氟油溶剂以及作为添加物质的以下物质中的任一种：酸、构成缓冲溶液的盐、氧化性物质、或表面活性剂；

采用洗净溶液，洗净形成有所述潜像的抗蚀剂膜的表面；

加热所述抗蚀剂膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

6. 一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

在所述抗蚀剂膜上形成保护膜；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成有掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述保护膜和所述投影光学系统之间存在溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制在所述光掩模上形成的掩模图形，其中所述溶液包括氟溶剂或氟油溶剂以及作为添加物质的以下物质中的任一种：酸、构成缓冲溶液的盐、氧化性物质、或表面活性剂；

采用洗净溶液，洗净形成有所述潜像的抗蚀剂膜上的所述保护膜的表面；

加热所述抗蚀剂膜；

在所述加热后除去所述保护膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

7. 一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

在所述抗蚀剂膜上形成保护膜；

利用洗净溶液洗净所述保护膜的表面；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成有掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述保护膜和所述投影光学系统之间，存在溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制在所述光掩模上形成的掩模图形；

加热所述抗蚀剂膜；

在所述加热后，除去所述保护膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

8. 如权利要求7所述的元件的制造方法，其中：所述洗净溶液含有醇、醚、表面活性剂、氧化性物质、氢、二氧化碳中的任何一种。

元件的制造方法

技术领域

本发明涉及一种元件的制造方法，包括通过液浸曝光在抗蚀剂膜上复制图形的工序。

背景技术

随着半导体装置上的图形的微细化，一直在研究曝光装置的改进。现在采用利用以波长 193nm 的 ArF 激光作为光源的曝光装置的光刻技术。作为下一代的光刻技术，最近，以波长 157nm 的 F₂ 激光作为光源的光刻技术，被认为最有希望。但是，由于装置及技术的开发的迟缓，或技术寿命的短命性等多种因素，目前，采用以 193nm 波长激光光源作为光源的液浸曝光装置的光刻技术，作为下一代的光刻技术，最有希望（国际公开第 99 / 49504 号，或 Bruce W.Smith et al., *Optical Microlithography XVII, Proceedings of SPIE vol.5377 (2004)*, pp.273-284)。在液浸曝光技术中，提高占据投影透镜和曝光对象即抗蚀剂复合膜间的光路的介质（以下，称为光路介质）的折射率。通过提高光路介质的折射率，增大投影透镜的光轴下游侧上的临界角，由此能够进行光路介质为空气的通常的曝光装置的界限析像以下的微细图形形成的衍射光的投影。现在，在作为开发主流的液浸曝光装置中，不仅在光路介质中浸渍基板表面的整体，光路介质只局部占据位于投影透镜和基板之间的光路及其周边部。

作为光路介质，重要的是在曝光波长具有高透明性。在采用 193nm 波长光源的液浸曝光装置中，作为所述溶剂，折射率大约为 1.44 的超纯水成为最有希望的候补。此外，采用 157nm 波长光源的液浸曝光装置中，作为溶剂，报告有采用氟树脂溶剂的实验例。通过提高光路介质的折射率，所

述投影透镜的光轴下游侧的临界角增大，因而，通过采用适当的设计的光学系统，能够形成更微细的图形。

在液浸曝光中，担心因光路介质和抗蚀剂膜接触，在抗蚀剂工艺中产生不合适。具体的问题列举如下。

(1) 对于多数抗蚀剂材料，在形成的抗蚀剂图形上发生 T-top 形状。或溶解不良造成的显影缺陷的发生次数增加。

(2) 在晶片面内及 / 或曝光区域 (shot) 内的抗蚀剂图形上，产生尺寸或形状不均。

(3) 在曝光后，在基板上残留光路介质的情况下，成为曝光装置及 / 或涂布·显影装置的污染及 / 或故障的原因。

(4) 在光路中，在产生泡的情况下，作为光斑或像差，导致光学像的劣化。即使脱气光路介质，因在基板台阶上或基板周边部产生光路介质的移动，有可能曝光装置内的气氛气体进入光路介质内。

为了避免光路介质和抗蚀剂膜接触，有时在抗蚀剂膜上设置保护膜。但是，即使在设置保护膜时，在相对于保护膜的光路介质的遮蔽性不完全的情况下，或者在引起被保护膜的涂布溶剂溶解的抗蚀剂膜组分进入保护膜中的情况下，或者在保护膜涂布及 / 或加热中的保护膜表面上附着吸附物的情况下，都出现某种程度的差，但也有所述问题全部发生的可能性，至少晶片内 / 曝光区域内的抗蚀剂图形有发生尺寸不均的可能性。

发明内容

根据本发明的一视点，提供一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间，存在含有氧化性物质的溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制形成

在所述光掩模上的掩模图形；

加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

根据本发明的另一视点，提供一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

在所述抗蚀剂膜上形成保护膜；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜和保护膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间，存在缓冲溶液即溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制形成在所述光掩模上的掩模图形；

加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜；

在所述加热后，除去所述保护膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

根据本发明的另一视点，提供一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间，存在含有表面活性剂和氧或氧化性物质的溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制形成在所述光掩模上的掩模图形；

加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

根据本发明的另一视点，提供一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

在所述抗蚀剂膜上形成保护膜;

准备具备投影光学系统的曝光装置;

准备形成有掩模图形的光掩模;

在所述曝光装置上, 搭载形成有所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模;

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像, 以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间, 存在含有纯水以外的溶剂和规定的添加物质的溶液的状态, 在所述抗蚀剂膜上复制形成在所述光掩模上的掩模图形;

加热形成有所述潜像的抗蚀剂膜;

在所述加热后, 除去所述保护膜;

显影所述加热的抗蚀剂膜。

根据本发明的另一视点, 提供一种元件的制造方法, 其中包括:

在基板上形成抗蚀剂膜;

准备具备投影光学系统的曝光装置;

准备形成掩模图形的光掩模;

在所述曝光装置上, 搭载形成所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模;

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像, 以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间, 存在含有纯水以外的溶剂和规定的添加物质的溶液的状态, 在所述抗蚀剂膜上复制形成在所述光掩模上的掩模图形;

采用洗净溶液, 洗净形成所述潜像的抗蚀剂膜的表面;

加热所述抗蚀剂膜;

显影所述加热的抗蚀剂膜。

根据本发明的另一视点, 提供一种元件的制造方法, 其中包括:

在基板上形成抗蚀剂膜;

在所述抗蚀剂膜上形成保护膜;

准备具备投影光学系统的曝光装置;

准备形成掩模图形的光掩模;

在所述曝光装置上, 搭载形成所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模;

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像, 以在所述保护膜和所述投影光学系统

之间，存在含有纯水以外的溶剂和规定的添加物质的溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制形成在所述光掩模上的掩模图形；

采用洗净溶液，洗净形成所述潜像的抗蚀剂膜上的所述保护膜的表面；

加热所述抗蚀剂膜；

在上述加热后，除去上述保护膜。

显影所述加热的抗蚀剂膜。

根据本发明的另一视点，提供一种元件的制造方法，其中包括：

在基板上形成抗蚀剂膜；

在所述抗蚀剂膜上形成保护膜；

利用洗净溶液洗净所述保护膜的表面；

准备具备投影光学系统的曝光装置；

准备形成掩模图形的光掩模；

在所述曝光装置上，搭载形成所述抗蚀剂膜的基板及所述光掩模；

为在所述抗蚀剂膜上形成潜像，以在所述抗蚀剂膜和所述投影光学系统之间，存在溶液的状态，在所述抗蚀剂膜上复制形成在所述光掩模上的掩模图形；

加热形成所述潜像的所述抗蚀剂膜；

在上述加热后，除去所述保护膜；

显影所述加热的抗蚀剂膜。

附图说明

图 1 是表示根据本发明的一实施方式的液浸曝光装置的简要构成的图示。

具体实施方式

以下，参照附图说明本发明的实施方式。

(第 1 实施方式)

作为 157nm 波长用抗蚀剂材料，由于 C-H 键的吸收成为问题，因此不

同于以(甲基)丙烯酸树脂为主流的193nm波长用抗蚀剂、以聚羟基苯乙烯衍生物为主流的248nm波长用抗蚀剂膜、以酚醛环氧树脂为主流的i线及g线用的以往的抗蚀剂用材料,研究使用氟树脂。作为157nm波长用抗蚀剂树脂,例如,有TFT(tetrafluoroethylene,四氟乙烯)和(norbornene,降冰片烯)衍生物的共聚物树脂。

作为157nm波长用液浸曝光装置中的光路介质,PFPE(perfluorinated polyethers,全氟化聚醚)、PFTG(perfluorotriglyme,全氟化三甘醇二甲醚:CF₃[OCF₂CF₂]₃OCF₃)、IF24(杜邦公司制造)等氟溶剂(氟油)。(M.Switkes et al., J.Vac.Sci.Technol.B21(6), pp.2794-2799(2003))记述了采用纯水以外的光路介质的液浸曝光装置,是添加酸的光路介质,不使用保护膜时的实施方式。

在基板上,形成第1反射防止膜层。所述第1反射防止膜层,由成为基板的加工用掩模的第1掩模材料构成。在第1反射防止膜层上,形成第2反射防止膜层。第2反射防止膜层,由成为所述第1反射防止膜的加工用掩模的第2掩模材料构成。通过向第2掩模材料上供给化学放大型抗蚀剂膜用溶液,并且使基板旋转,在基板上涂布化学放大型抗蚀剂膜形成用溶液。通过用规定温度进行规定时间涂布后烘干,形成化学放大型抗蚀剂膜。接着,将基板传送给以波长157nm的激光作为光源的液浸曝光装置。在液浸曝光装置内,存储用于形成某层的半导体元件图形的光掩模。图中表示液浸曝光装置的构成。图表示根据本发明的第1实施方式的曝光装置的简要构成。照明光学系统(未图示)的下方,配置原版载置台31。在原版载置台31上,设置光掩模即原版32。原版载置台31可平行移动。在原版载置台31的下方配置投影透镜系统33。在投影透镜系统33的下方配置晶片载置台34。在晶片载置台34上设置进行了所述处理的半导体基板10。晶片载置台34,与半导体基板10一同平行移动。在半导体基板10的周围,设置支撑板37。

在投影透镜系统33的下方,安装围栏35。在投影光学系统33的横向,设置一对溶液供给·排出器36,用于向围栏35内供给溶液及从围栏35内

排出水。曝光，以在由围栏 35 和投影透镜系统 33 围住的区域的基板 10 和投影透镜系统 33 之间存在溶液的状态进行。通过曝光，在照射区域上的基板表面上的化学放大型抗蚀剂膜上，投影原版 32 上的掩模图形(未图示)的像，形成潜像。

在本实施方式中，作为存在在投影透镜系统和基板之间的溶液，采用在氟溶剂中添加规定浓度的酸的溶液。氟溶剂是除去含有气体的溶解物的、可工业化生产的纯的溶液。

对所述曝光工序后的基板，进行规定时间及温度的 PEB(Post Exposure Bake 曝光后烘焙) 工序。然后，利用 2.38% 的 TMAH 显影液进行规定时间的显影。在进行了显影和清洗工序后，进行干燥工序。显影和清洗工序标准地用纯水进行，但也可以添加表面活性剂。此外，也可以实施利用极性溶剂的替换或利用超临界状态的气体的替换等。

如果采用添加酸的溶液，与不添加酸时相比，降低抗蚀剂图形的 T-top 形状的发生，此外晶片面内及 / 或曝光区域面内的抗蚀剂图形的尺寸或形状的不均匀性降低。此外，也能够期待抗蚀剂的显影缺陷的降低。

T-top 形状的降低，认为是因以下主要原因。

主要原因 1: 认为是，从抗蚀剂膜中溶出到溶液中的碱性物质，吸附在抗蚀剂表面上，结果曝光部的光生成酸不足。在此种情况下，通过溶液中的酸捕获从抗蚀剂膜中溶出的碱性物质的作用，能够降低抗蚀剂图形上的 T-top 形状的发生。

主要原因 2: 认为是，抗蚀剂膜中的光酸生成剂 (PAG: Photo Acid Generator) 向溶液中溶出，因抗蚀剂膜曝光部上的 PAG 的不足，导致光生成酸不足。在此种情况下，通过溶液中的酸，向抗蚀剂曝光部，补充不足部分的酸的作用，降低抗蚀剂图形上的 T-top 形状的发生。

主要原因 3: 认为是，抗蚀剂膜中的曝光部的光生成酸在溶液中溶出，抗蚀剂膜曝光部的酸不足。在此种情况下，与主要原因 2 同样，通过在抗蚀剂曝光部，溶液中的酸补充不足部分的酸的作用，同时尤其通过利用存在大致同种的物质，降低酸从抗蚀剂曝光部向溶液的溶出，降低溶出速度

的作用，降低抗蚀剂图形上的 T-top 形状的发生。

主要原因 4: 认为是，通过干燥浸透在抗蚀剂膜中的溶液，在抗蚀剂膜表面，抗蚀剂膜中的物质产生偏析，或抗蚀剂膜中的物质向膜厚方向产生分布变化，增加抗蚀剂膜表面的疏水性。更具体地是，由于因抗蚀剂膜的表面状态的差异，在曝光后吸附或浸入抗蚀剂表面的光路溶液量变化，因此 PEB 工序的基板温度在晶片面内变化，影响图形尺寸或图形形状。此外，在显影工序中的显影液向抗蚀剂中的浸入速度出现不同。在此种情况下，通过提高抗蚀剂膜上的酸浓度，促进溶解抑制基的脱离反应，通过亲水化的作用，降低抗蚀剂图形上的 T-top 形状的发生。

此外，在只在光路周边，向局部区域供给溶液的液浸曝光装置中，因曝光区域配置及曝光顺序等，在溶液和抗蚀剂膜的接触履历方面产生差异。其结果，关于所述主要原因 1~4，认为由于根据所述接触履历出现差异，所以在晶片面内及 / 或曝光区域内产生抗蚀剂图形的尺寸或形状的不均匀。通过在溶液中加入酸，能够与 T-top 形状的降低同时，降低抗蚀剂图形的尺寸或形状的不均匀。

作为添加到溶液中的酸的种类，可考虑硫酸、硝酸、亚硝酸、醋酸、盐酸、次氯酸、全氟烷基磺酸或环己基磺酸等有机磺酸等种种酸。从化学放大型抗蚀剂所用的光酸生成剂，通过光反应生成的酸的典型例，是有机磺酸。更具体地讲，可根据主要原因 1~4 的抗蚀剂形状不良的原因，变化优选的酸的种类。

在主要原因 1 中，由于重要的是捕获碱性物质，因此作为添加到溶液中的酸，一般来讲，优选生成的碱的分解常数低的弱酸。

在主要原因 2~4 中，作为添加到溶液中的酸，更优选与抗蚀剂膜中所含的光酸生成剂曝光产生的光生成酸相同的酸。这是因为，由于添加到溶液中的酸有助于 PEB 工序中的脱保护反应，而且，扩散特性不变化，所以降低抗蚀剂图形尺寸·形状的不均匀性的效果高。或者，优选，在降低抗蚀剂图形尺寸·形状的不均匀性方面，根据 PEB 工序中的抗蚀剂的脱保护反应根据是扩散速率反应，还是反应速率反应，在光路介质中添加，反应

的速度主要原因即特性大致等于原来的光生成酸的酸。如前所述，通过光反应从光酸生成剂生成的酸的典型例，是有机磺酸。作为全氟烷基磺酸的例子，有三氟甲基磺酸、九氟丁基磺酸。

即使是所述任一个的主要原因，也能够缓和起因于液浸曝光工序中的光路介质和抗蚀剂膜的接触，形成在抗蚀剂表面上的表面难溶层。其结果，能够期望降低起因于溶解不良的显影缺陷的降低。

关于酸的浓度，优选使用足够得到相对于抗蚀剂图形的所述效果的、尽量低的浓度。这是因为，一方面优选不需要调整伴随光路介质的折射率的变化了的投影光学系统，另一方面尽量降低曝光装置的与光路介质接触的机构的腐蚀等的可能性。

在本实施方式中，说明了假设 157nm 波长用液浸曝光，但只要是使用纯水以外的光路介质的液浸曝光，即使光源的波长不同，也能够得到相同的效果。

即使在抗蚀剂膜上使用保护膜时，在相对于保护膜的溶液的遮蔽性不完全的情况下、在引起通过保护膜的涂布溶剂溶解的抗蚀剂膜中组分进入保护膜中的情况下、在保护膜涂布或加热的表面上附着吸附物的情况下，都能够得到与所述同样的效果。

在此种情况下，在抗蚀剂膜上的保护膜用涂布溶液的涂布工序及加热工序，加在抗蚀剂膜形成构成和图形曝光工序之间，并且在 PEB 工序后追加保护膜的剥离工序。作为保护膜的剥离工序，有时进行采用专用的剥离溶剂保护膜剥离工序和保护膜清洗工序。或者也有时通过抗蚀剂显影液连续进行保护膜剥离工序和抗蚀剂显影工序。在此种情况下，有时在保护膜剥离后，追加清洗工序。

无论是哪种保护膜，当在抗蚀剂膜上设置保护膜的情况下，在本实施方式中，可将抗蚀剂膜表面和某些记载读换成保护膜表面。

(第 2 实施方式)

记述在采用使用纯水以外的光路介质的液浸曝光装置的情况下，在所述光路介质中添加酸时的实施方式。

在本实施方式中，说明在抗蚀剂膜上形成保护膜。

在晶片上，与第1实施方式同样地，形成化学放大型抗蚀剂膜。另外，在化学放大型抗蚀剂膜上，涂布保护膜用涂布溶液。根据需要，通过进行规定时间及规定温度的加热，在化学放大型抗蚀剂膜上形成保护膜。在形成保护膜后，进行液浸曝光。液浸曝光的条件，与第1实施方式相同，曝光波长为157nm，液浸溶液是添加了酸的氟溶剂。

对曝光后的基板，进行规定时间及规定温度的PEB工序。向保护膜上供给规定的保护膜剥离液，剥离保护膜。在剥离后，利用纯水进行剥离后清洗处理。典型地，利用2.38%的TMAH显影液显影规定时间，形成抗蚀剂图形。在显影后，在进行了清洗工序后，进行干燥工序。剥离后清洗处理、显影后清洗处理用纯水进行，但也可以实施表面活性剂的添加或利用极性溶剂的替换、超临界状态的气体的替换等。

另外，在本实施方式中，记述了使用专用的保护膜剥离剂，但也可以使用可被抗蚀剂显影液溶解的保护膜，连续进行保护膜除去和抗蚀剂显影。或者，也可以用显影液一定时间溶解可溶解于显影液的保护膜，其后，一度除去显影液及保护膜的溶解物，另外根据需要，在进行了清洗工序后，也可以再次进行显影液的供给。

通过采用在液浸溶液添加酸的氟溶液，与不添加所述酸时相比，能够减小抗蚀剂图形的T-top形状的降低、或降低晶片面内及/或曝光区域面内的抗蚀剂图形尺寸·形状的不均匀性。此外，认为也能够降低保护膜的剥离不良。

在使用保护膜的情况下，认为，因保护膜的基本特性即光路介质的遮蔽性及抗蚀剂膜中组合物的溶出的遮蔽性的程度，得到所述效果的主要原因，在某种程度上不同。

在保护膜的所述2个遮蔽性不足的情况下，尽管具有程度差异，但是存在与不使用第1实施方式中记载的保护膜时大致相同的主要原因。尤其，关于第1实施方式记载的主要原因1~3，优选的酸的种类也相同。

第1实施方式记载的主要原因4，在使用保护膜的本实施方式中不重

要。一方面，保护膜表面的干燥状态，因保护膜和光路介质的接触履历而变化。其结果，由于认为，与第1实施方式记载的主要原因4相同地，产生PEB的温度履历的差异，影响图形的尺寸·形状的不均匀性，所以同样通过添加酸，使保护膜的表面状态均匀化，降低图形的尺寸·形状的不均匀性。

另一方面，在保护膜的所述2个遮蔽性很好的情况下，其主要原因，认为主要来自，因保护膜表面状态根据保护膜和光路介质的接触履历的差而变化，保护膜的光路介质的吸附量出现不同，PEB的温度履历出现不同。

即使在保护膜中不存在低分子组分，在向抗蚀剂上供给保护膜用涂布溶液时，在抗蚀剂膜，尤其是其上部偏析的光酸生成剂，进入保护膜中，在保护膜上部偏析。认为，由于所述保护膜中的偏析物的分布根据所述接触履历变化，所以抗蚀剂表面状态发生变化。对此，认为，通过向保护膜表面供给酸，能够缓和表面状态的变化。

关于添加到光路介质中的酸的添加量，优选使用足够得到相对于抗蚀剂图形的所述效果的、尽量低的浓度。这是因为，一方面优选不需要调整伴随光路介质的折射率的变化了的投影光学系统，另一方面尽量降低曝光装置的与光路介质接触的机构的腐蚀等的可能性。

在本实施方式中，记述了假设157nm波长用液浸曝光，但只要是使用纯水以外的光路介质的液浸曝光，即使光源的波长不同，也能够得到相同的效果。

(第3实施方式)

在第1实施方式中，说明了采用在纯水以外的溶剂中添加酸的光路介质，进行液浸曝光的方法。在本实施方式中，说明在纯水以外的溶剂中添加表面活性剂，进行液浸曝光的方法。在本实施方式中，记述不使用保护膜时的实施方式。除采用添加有表面活性剂的光路介质，进行液浸曝光外，其它构成，由于与第1实施方式相同，所以省略从抗蚀剂膜形成到显影的工序的详细说明。

通过采用添加有表面活性剂的光路介质，光路介质中的泡的发生量或

尺寸变化，能够降低光学像的劣化、异常图形的复制。

认为，抗蚀剂表面状态，根据光路介质和抗蚀剂的接触履历的差而变化。此外，根据因抗蚀剂的光路介质的吸附量或向抗蚀剂的浸入量的变化而产生的PEB工序的温度履历的变动，晶片面内/曝光区域面内的抗蚀剂图形出现尺寸·形状的不均匀。认为，通过利用表面活性剂的作用，使抗蚀剂表面状态均匀，能够降低所述尺寸·形状的不均匀。

采用添加表面活性剂的光路介质的方法，认为是，对于起因于碱性物质及光酸生成剂(PAG: Photo Acid Generator)从抗蚀剂膜中向光路介质中的溶出形成的抗蚀剂膜曝光部上的光酸生成剂或PAG的不足，或因在光路介质中溶出的碱在抗蚀剂表面上的附着而形成抗蚀剂表面的溶解抑制基脱离反应的不足，导致的表面难溶层的形成、光路介质的干燥形成的抗蚀剂表面的疏水化等的抗蚀剂图形的T-top形状、显影缺陷的发生等，通过使抗蚀剂膜表面亲水化，能够降低上述现象的发生。

本实施方式，记述了假设157nm波长用液浸曝光，但只要是使用纯水以外的光路介质的液浸曝光，即使光源的波长不同，也能够得到相同的效果。

在本实施方式中，记述了在抗蚀剂膜上不使用保护膜。但是，即使在使用保护膜时，在保护膜的所述遮蔽性存在问题的情况下，大致与抗蚀剂膜同样，因在保护膜用涂布溶液供给时进入的组分，在晶片面内，基板表面状态也出现不同。因而，即使在使用保护膜时，通过对光路介质补充因溶解而不足部分的酸的效果，也能够降低晶片面内的基板表面状态的不均匀性。

(第4实施方式)

在本实施方式中，说明采用曝光波长193nm的液浸曝光装置，进行曝光的例子。

在晶片上，根据需要形成反射防止膜。在反射防止膜上涂布化学放大型抗蚀剂膜用涂布溶液。涂布后进行烘干(Pre Bake)，形成化学放大型抗蚀剂膜。采用至少从投影光学系统的物镜发出的光到达所述基板的光通

路充满光路介质的液浸曝光装置,在所述基板上的化学放大型抗蚀剂膜上,复制形成在规定的掩模上的图形。

在本实施方式中,作为光路介质,采用在纯水中添加盐的缓冲溶液。盐的浓度调整到光学常数的变化实质上不影响曝光装置的析像性的程度。相对于复制图形的化学放大型抗蚀剂膜,依次进行 PEB 工序、利用 2.38% 的 TMAH 的显影工序、纯水清洗工序。所谓缓冲溶液,是以化学反应的结果生成的氢离子浓度的变化达到最小的方式调制的溶液。

如果采用缓冲溶液,与采用纯水时相比,能够降低晶片/曝光区域内位置造成的抗蚀剂图形形状的不均匀性。

以缓冲溶液作为光路介质的方法,降低光路介质为纯水时的 T-top 形状的晶片/曝光区域内位置造成的不均匀性的原因,在下述的情况下,认为有效。

主要原因 I: 从抗蚀剂膜中溶出到光路介质中的光酸吸附在抗蚀剂表面,光酸在抗蚀剂表面上的吸附量,因抗蚀剂表面的晶片/曝光区域内的位置而异,抗蚀剂图形形状出现不均匀性。

主要原因 II: 在此种情况下,光路介质中的碱捕获从抗蚀剂膜中溶出光生成酸,利用使附着量固定的作用,降低 T-top 形状的晶片/曝光区域内位置造成的不均匀性。

主要原因 III: 抗蚀剂膜中的 PAG 向光路介质溶出,在光路介质中发生的光生成酸的在抗蚀剂表面的吸附量,因抗蚀剂表面的晶片/曝光区域内的位置而异,抗蚀剂图形形状出现不均匀性。

主要原因 IV: 在此种情况下,光路介质中的碱捕获从抗蚀剂膜中溶出光生成酸,利用使附着量固定的作用,降低 T-top 形状的晶片/曝光区域内位置造成的不均匀性。

主要原因 V: 通过变化依赖于晶片上的图形布局、从抗蚀剂膜中溶出于光路介质中的光生成酸的量,根据图形布局变化像差量,因其影响抗蚀剂图形尺寸·形状变化。该作用根据溶解的物质的浓度变化的光路介质的折射率的变化,被缓冲作用缓和,依赖于布局抗蚀剂图形尺寸·形状变化

被缓和。认为该影响本身是比较小的。

作为缓冲溶液，优选弱酸或中性酸和弱碱或中碱的盐。另外，优选缓冲溶液是酸性侧的组成。此外，优选，添加在抗蚀剂表面上的附着少的盐的碱阴离子或碱。

即使在抗蚀剂膜上形成保护膜时，在相对于保护膜的光路介质的遮蔽性不完全的情况下、在引起通过保护膜的涂布溶剂溶解的抗蚀剂膜中组分进入保护膜中的情况下、在保护膜涂布及/或加热的表面上附着吸附物的情况下，都能够得到与所述同样的效果。

在此种情况下，在抗蚀剂膜上的保护膜用涂布溶液的涂布工序及加热工序，加在抗蚀剂膜形成构成和图形曝光工序之间，并且在PEB工序后追加保护膜的剥离工序。作为保护膜的剥离工序，有时进行采用专用的剥离溶剂保护膜剥离工序和保护膜清洗工序。或者也有时通过抗蚀剂显影液连续进行保护膜剥离工序和抗蚀剂显影工序。在此种情况下，有时在保护膜剥离后，追加清洗工序。无论是哪种保护膜，当在抗蚀剂膜上设置保护膜的情况下，在本实施方式中，可将抗蚀剂膜表面和某些记载读换成保护膜表面。

(第5实施方式)

在第5实施方式中，采用在纯水中添加氧化性物质的溶液，进行液浸曝光。作为氧化性物质的种类，认为有过氧化氢水、臭氧、次氯酸、氧等。氧化性物质的浓度，优选在来自纯水的光学常数的变化实质上不影响曝光装置的析像性的范围内。由于除光路介质不同以外，其它构成与第3实施方式相同，因此省略有关抗蚀剂图形的形成的详细的说明。

通过采用添加有氧化性物质的光路介质，能够缓和得到的抗蚀剂图形的T-top形状，或/及期待边缘粗糙度的降低/依赖于周边图形密度的着重图形尺寸变化的降低。此外，认为通过具有抗蚀剂表面的表面难溶层的除去作用和抗蚀剂表面的亲水化作用，能够得到T-top形状的缓和、由此的边缘粗糙度的降低、显影缺陷的减少等效果。

即使在抗蚀剂膜上使用保护膜时，在相对于保护膜的光路介质的遮蔽

性不完全的情况下、在引起通过保护膜的涂布溶剂溶解的抗蚀剂膜中组分进入保护膜中的情况下、在保护膜涂布及/或加热的表面上附着吸附物的情况下，都能够得到与所述同样的效果。

在此种情况下，在抗蚀剂膜上的保护膜用涂布溶液的涂布工序及加热工序，加在抗蚀剂膜形成构成和图形曝光工序之间，并且在PEB工序后追加保护膜的剥离工序。作为保护膜的剥离工序，有时进行采用专用的剥离溶剂保护膜剥离工序和保护膜清洗工序。或者也有时通过抗蚀剂显影液连续进行保护膜剥离工序和抗蚀剂显影工序。在此种情况下，有时在保护膜剥离后，追加清洗工序。无论是哪种保护膜，当在抗蚀剂膜上设置保护膜的情况下，在本实施方式中，可将抗蚀剂膜表面和某些记载读换成保护膜表面。

(第6实施方式)

通过采用添加有氧化性物质和表面活性剂的光路介质，作为基本特性，能够得到与只添加氧化性物质或只添加表面活性剂时同样的效果。

本实施方式，与第2实施方式同样，以在化学放大型抗蚀剂膜上形成保护膜的状态，进行用波长157nm的曝光光进行液浸曝光。液浸曝光以外的工序，由于与第2实施方式同样，因此省略说明。

在添加的氧化性物质的浓度高的情况下，在曝光中产生泡，成为光斑或异常图形复制的原因。因此，即使在通过添加氧化性物质，谋求提高抗蚀剂膜·抗蚀剂表面状态的亲水性中，也存在其上限。然而，通过采用氧化性物质、符合基板膜种的适合的表面活性剂，能够抑制泡的发生，得到更高亲水性的提高作用。其结果，能够得到抗蚀剂图形尺寸·形状的不均匀性的降低、通过抑制表面难溶层降低显影缺陷等效果。

作为氧化性物质，除所述臭氧以外，也可以是过氧化氢、次氯酸等。

此外，在是替代纯水，使用纯溶剂的液浸曝光装置的情况下，还能够得到附加的效果。作为157nm波长用的光路介质研究的以下3溶剂的157nm的吸光系数，PFPE (perfluorinated polyethers) 为 6cm^{-1} 、PFTG (perfluorotriglyme: $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_3\text{OCF}_3$) 为 0.64cm^{-1} 、IF24 (杜邦公

司制造)为 0.2cm^{-1} 的 (M.Switkes et al., J.Vac.Sci.Technol.B21 (6), pp.2794-2799 (2003))。在这些的光路介质的透明性低的情况下,产生曝光光分解光路介质。其结果,在光路介质内产生气体。因此,在添加气体或容易产生气体的氧化性物质的情况下,产生泡的危险性高。但是通过添加适当的表面活性剂,能够抑制泡的发生。

此外,本实施方式,介绍了在抗蚀剂膜上形成保护膜的形成,但在不形成保护膜的情况下,也能够得到同样的效果,不受保护膜有无的限定。

(第7实施方式)

本实施方式,与第2实施方式同样,以在化学放大型抗蚀剂膜上形成保护膜的状态,利用波长 157nm 的曝光光进行液浸曝光。液浸曝光以外的工序,由于与第2实施方式同样,因此省略说明。

在本实施方式中,记述在纯水以外的溶剂中使用添加酸和表面活性剂的光路介质的构成。优选的酸的种类,与第1实施方式记载的相同。通过采用添加酸和表面活性剂的光路介质,作为基本的特性,能够得到只添加酸时的效果和只添加表面活性剂时的效果相加的效果。

进而能够得到以下附加的效果。根据酸的种类,在添加的酸的浓度高的情况下,存在在曝光中产生泡,成为光斑或异常图形复制的原因的问题。因此,即使在通过添加酸,得到消除抗蚀剂膜中的酸的不足或碱的溶出的影响的效果中,由于其添加量,所以得到的效果也存在上限。然而,通过采用添加酸、符合基板膜种的适当的表面活性剂,能够抑制泡的发生,能够得到抗蚀剂图形尺寸·形状的不均匀性的降低、显影缺陷降低等效果。

此外,在是替代纯水,使用纯溶剂的液浸曝光装置的情况下,还能够得到附加的效果。作为 157nm 波长用的光路介质研究的以下3种溶剂的 157nm 的吸光系数,PFPE (perfluorinated polyethers) 为 6cm^{-1} 、PFTG (perfluorotriglyme: $\text{CF}_3[\text{OCF}_2\text{CF}_2]_3\text{OCF}_3$) 为 0.64cm^{-1} 、IF24 (杜邦公司制造) 为 0.2cm^{-1} 的 (M.Switkes et al., J.Vac.Sci.Technol.B21 (6), pp.2794-2799 (2003))。在这些的光路介质的透明性低的情况下,产生曝光光分解光路介质。其结果,在光路介质内产生气体。因此,在添加气

体或容易产生气体的氧化性物质的情况下，产生泡的危险性高。但是通过添加适当的表面活性剂，能够抑制泡的发生。

此外，本实施方式，记载了在抗蚀剂膜上形成保护膜的形成，但在不形成保护膜的情况下，除分别合并第2实施方式和第3实施方式记载的效果外，还能够得到所述追加效果。

(第8实施方式)

在半导体基板上，根据需要形成反射防止膜，在其上涂布抗蚀剂膜用涂布溶液，涂布后进行烘干 (Pre Bake)，形成抗蚀剂膜。采用至少从投影光学系统的物镜发出的光到达所述基板的光通路以上述溶剂充满的液浸曝光装置，对所述基板上的抗蚀剂图形，采用规定的光掩模，进行曝光。对复制有图形的基板，利用酸性溶液实施洗净处理。另外，根据需要，在曝光后的洗净处理后，也可以进行清洗处理。然后，进行PEB工序、利用2.38%的TMAH的显影工序、纯水清洗工序。

在洗净处理后，优选，利用对基板的主面吹喷经过酸、碱过滤的气体的气刀，通过沿基板上扫描，干燥基板。从气刀吹喷出的气体的朝向最好是气刀的前进方向。通过使朝向相同，能够有效地且在短时间内除去水。用该工序除去洗净溶液的时机，在于不在热处理或减压下进行干燥。在进行在热处理或减压下的干燥的情况下，从抗蚀剂膜内部提取酸生成剂和酸捕获剂，再次出现在膜表面，失去洗净的效果。在是小直径的基板的情况下，也可以不使用气刀，通过旋转基板进行干燥。此外，也可以代替气刀，采用气枪。但是，关于残留水的除去能力，气刀大于气枪。

在不在曝光工序和PEB工序之间进行洗净处理的情况下，出现抗蚀剂图形的T-top形状的发生、或/及边缘粗糙度的降低、晶片内及曝光区域内的图形尺寸等不均匀的现象。

通过洗净溶液采用酸性溶液，向抗蚀剂膜上部补充酸。结果，在大致整个抗蚀剂工艺中，降低T-top形状、边缘粗糙度、图形尺寸的对周边图形密度依赖性。T-top形状的降低效果，认为归因于以下主要原因。

主要原因A：抗蚀剂膜中的光酸生成剂(PAG: Photo Acid Generator)

向光路介质及/或洗净溶液中溶出,因抗蚀剂膜曝光部上的PAG的不足,导致光生成酸不足。在此种情况下,通过洗净溶液中的酸,向抗蚀剂曝光部,补充不足部分的酸的作用,降低T-top形状。

主要原因 B: 向洗净液中溶出的碱在抗蚀剂膜上的再附着导致曝光部的酸失去活性。在此种情况下,通过溶液中的酸,向抗蚀剂曝光部,补充不足部分的酸的作用,降低T-top形状。

主要原因 C: 通过干燥浸透在抗蚀剂膜中的光路介质,在抗蚀剂膜表面,抗蚀剂膜中的物质产生偏析,或抗蚀剂膜中的物质向膜厚方向产生分布变化,增加抗蚀剂膜表面的疏水性。更具体地是,由于因抗蚀剂膜的表面状态的差,在曝光后吸附或浸入抗蚀剂表面的光路溶液量变化,因此PEB工序的基板温度在晶片面内变化,影响图形尺寸或图形形状。此外,在显影工序中的显影液向抗蚀剂中的浸入速度出现不同。在此种情况下,通过提高抗蚀剂膜上的酸浓度,促进溶解抑制基的脱离反应,通过亲水化的作用,降低抗蚀剂图形上的T-top形状的发生。

(第9实施方式)

在本实施方式中,采用在曝光后洗净处理中添加氧化性物质的洗净溶液。根据需要,在洗净工序后,也可以增加清洗工序。其它的处理,由于与第8实施方式同样,因此省略说明。

认为,通过用添加氧化性物质的洗净溶液洗净,抗蚀剂膜上部氧化,亲水性提高。结果,在大致整个抗蚀剂工艺中,降低T-top形状、边缘粗糙度、图形尺寸的对周边图形密度依赖性。

另外,从氧化抗蚀剂膜表面的目的考虑,作为实施方式,不仅是向基板上供给液体的处理,也可以是在微细液体粒子(喷雾)或蒸汽中暴露基板表面的处理。

(第10实施方式)

在本实施方式中,采用在曝光后洗净处理中添加表面活性剂的洗净溶液。也可以根据需要,在洗净工序后增加清洗工序。其它的处理,由于与第8实施方式同样,因此省略说明。

对于这些主要原因，认为，通过用添加表面活性剂的洗净溶液洗净，提高对抗蚀剂膜的显影液的润湿性，或提高亲水性。结果，在大致整个抗蚀剂工艺中，降低 T-top 形状、边缘粗糙度、图形尺寸的对周边图形密度依赖性。

另外，从使表面活性剂与抗蚀剂膜上接触的目的考虑，作为实施方式，不仅是向基板上供给液体的处理，也可以是在微细液体粒子（喷雾）或蒸汽中暴露基板表面的处理。

（第 11 实施方式）

在规定基板上，根据需要形成反射防止膜，在其上涂布抗蚀剂膜用涂布溶液，根据需要，进行涂布后烘干（Pre Bake），形成抗蚀剂膜。采用至少从投影光学系统的物镜发出的光到达所述基板的光通路以所述溶剂充满的液浸曝光装置，对所述基板上的抗蚀剂图形，采用规定的光掩模，进行曝光。采用相对于纯水，在纯水的光学常数实质上不影响曝光装置的析像性的低浓度下，按规定浓度添加规定物质的光路介质。对曝光（复制）图形的基板，利用洗净溶液进行洗净工序，根据需要进行清洗工序。在洗净工序后，进行 PEB 工序、利用 2.38% 的 TMAH 的显影工序、纯水清洗工序。

作为光路介质中的添加物质，优选酸、成为缓冲溶液的盐、氧化性物质、表面活性剂等。这些效果，与第 1～第 4 实施方式所记载的相同。

结果，除各曝光区域内的抗蚀剂的 T-top 形状降低及曝光区域内的抗蚀剂尺寸及形状差的降低外，也能够降低在晶片面内存在的抗蚀剂尺寸及形状差。

如第 1～第 4 实施方式所示，认为，通过采用按规定浓度添加规定物质的光路介质曝光，能够降低抗蚀剂的 T-top 形状以及曝光区域内的抗蚀剂形状的差异等。但是，另外还有因光路介质在抗蚀剂膜上的存在时间、扫描速度、液体的流速等，在晶片面内，再产生具有不同分布的抗蚀剂形状变化的可能性。认为这是因为，因所述光路介质在抗蚀剂膜上的存在时间、扫描速度、液体的流速等的差异，光路介质中的规定添加物或从抗蚀

剂膜中溶出的溶出物在抗蚀剂表面上的吸附量，产生根据晶片面内的规定位置或曝光区域的曝光顺序的分布。如本研究所示，通过在液浸曝光后加入洗净工序，能够除去或整体降低根据所述添加物或溶出物的所述晶片面内位置或曝光顺序的分布。

在所述液浸曝光后的洗净处理中，在洗净工序的抗蚀剂组合物的溶出、洗净溶液的浸渍或干燥造成的抗蚀剂膜中组合物分布的变化或抗蚀剂膜表面状态的变化，是因液浸曝光而产生的问题点，需要控制。因此，液浸曝光后的洗净工序，优选鉴于液浸曝光中的光路介质的接触时间、光路介质的对于晶片的相对流速及压力，相对地在短时间、低压力下进行。

(第12实施方式)

在第11实施方式的方法中，作为液浸曝光后的洗净溶液的添加物，采用酸性溶液。其结果，除第11实施方式的效果外，还能够易于确定洗净工序的时间、压力等条件。

通过从酸性的洗净溶液向抗蚀剂膜上部供给酸，能够补充因洗净形成的抗蚀剂中的光生成酸向洗净溶液的溶出造成的酸的不足。或者，引起洗净溶液的渗入及干燥形成的抗蚀剂表面状态的疏水化，但通过抗蚀剂表面附着酸，能够增加溶解抑制基的脱离反应，增加抗蚀剂表面的亲水性。

(第13实施方式)

在第11实施方式的方法中，作为液浸曝光后的洗净溶液的添加物，采用含有氧化性物质的溶液。其结果，除第11实施方式的效果外，还能够易于确定洗净工序的时间、压力等条件。

通过利用氧化作用除去因液浸曝光及洗净而产生的上部的表面难溶层，除曝光区域内外，还能够降低曝光区域间及晶片面内的抗蚀剂尺寸·形状差。由于其降低效果比用纯水洗净时高，所以易于确定洗净工序的时间、压力等条件。

(第14实施方式)

在第11实施方式的方法中，在液浸曝光后的洗净处理中，采用含有表面活性剂的溶液。其结果，除第11实施方式的效果外，还能够易于确定洗

净工序的时间、压力等条件。

通过利用表面活性剂的作用，使因液浸曝光及洗净而产生的抗蚀剂上部的表面难溶层亲水化，能够提高与以后的显影工序中的显影液的亲和性，能够降低抗蚀剂尺寸·形状差。其降低效果不仅比用纯水洗净时高，而且易于确定洗净工序的时间、压力等条件。

另外，从使表面活性剂与抗蚀剂膜上接触的目的考虑，作为实施方式，不仅是向基板上供给液体的处理，也可以是在微细液体粒子（喷雾）或蒸汽中暴露基板表面的处理。

（第15实施方式）

在本实施方式中，说明在抗蚀剂上形成保护膜的液浸曝光工艺中，包括在曝光前利用规定的溶剂洗净保护膜上的工序的图形形成方法。

在基板上，根据需要形成一层或多层反射防止膜。在基板或反射防止膜上，涂布抗蚀剂膜用涂布溶液，通过规定温度及规定时间的加热，形成抗蚀剂膜。

在所述抗蚀剂膜上，涂布保护膜用涂布溶液，根据保护膜用涂布溶液的种类，进行所需规定温度及规定时间的加热，形成保护膜。在向所述保护膜上供给了按规定浓度含有规定物质的溶剂后，实施除去所述溶剂的洗净工序。洗净工序的详细情况，后述。

在所述基板上，通过至少在物镜和抗蚀剂膜上的保护膜间的光通路以光路介质充满的液浸曝光装置，进行光掩模上的图形的复制，在抗蚀剂膜中产生光反应。

在实施了所述选择曝光后，实施曝光后加热（Post Exposure Bake: PEB）工序。接着，在除去保护膜后，进行抗蚀剂膜的显影工序、清洗工序。

下面，说明曝光前的洗净工序。

作为典型的洗净工序例，一边旋转基板，一边按规定时间进行向基板中央或基板中央附近的对称位置供给溶剂的洗净处理，然后通过高速旋转基板，使其干燥（旋转干燥）。

作为进行洗净工序所用的溶剂，一般采用纯水。但是，为得到本实施方式所谋求的效果，在光路介质的主组分是纯水的情况下，优选使用添加规定物质的溶液。优选的添加物质，是氧化性物质、氢、二氧化碳、表面活性剂、醇。

此外，在光路介质是水以外的纯溶剂或多种纯溶剂按规定比率混合的混合溶剂的情况下，优选使用所述纯溶剂或所述混合溶剂的主组分的一种洗净。进而，通过添加氧化性物质、氢、二氧化碳、表面活性剂、醇，能够得到更好的效果。

通过采用本实施方式所述的方法，缓和含有形成的抗蚀剂图形的尺寸的三维形状的基板面内及/或曝光区域内的变动。

下面，说明得到本效果的原因及优选的洗净溶液、添加物质。

由于通过保护膜用涂布溶液的涂布、加热工序形成保护膜，因此在由多种固态组分构成保护膜的情况下，在膜厚度方向，存在组分分布的变动。在保护膜用涂布溶液中存在低分子组分、尤其是具有极性的低分子组分的情况下，在保护膜表面附近产生所述低分子组分的偏析。在所述低分子组分可溶于光路介质中的情况下，在液浸曝光工序中的与所述曝光介质的接触的履历存在不同的情况下，在基板面内或/及曝光区域间，产生所述低分子组分的分布差。结果，由于在保护膜的表面状态上乘以分布差，因此吸附在保护膜上的所述光路介质的量出现不均。在PEB工序中，由于在所述光路介质蒸发时吸收气化热，所以在基板面内或/及曝光区域间，抗蚀剂膜的温度履历产生变动。结果，产生基板面内或/及曝光区域间的抗蚀剂图形形状的变化。此外，在特别的情况下，所述表面状态的变动成为在抗蚀剂膜上残留光路介质的原因，除所述PEB工序的温度履历变动造成的抗蚀剂形状变化外，也有在从曝光装置的晶片载置台到PEB工序之间的曝光装置及/或涂布·显影装置中，滴下所述曝光介质的可能性，也有导致装置的污染以及电气控制系统的故障的可能性。

作为所述低分子组分，有用于降低保护膜用涂布溶液的涂布性的表面活性剂、用于补充因从抗蚀剂膜向保护膜中扩散光生成酸造成的抗蚀剂膜

中的光生成酸的不足所添加的酸。此外，即使在保护膜中不存在低分子组分时，通过保护膜用涂布溶液的溶剂，在抗蚀剂膜上部偏析的光酸生成剂等溶解于保护膜中，有时也引起与在所述保护膜用涂布溶液中存在低分子组分时相同的现象。此外认为，有时因保护膜用涂布溶液的溶剂的种类，通过残留溶剂的分布，引起相同的影响。

通过利用洗净工序，除去在保护膜上部偏析的低分子组分，尤其是极性组分，能够缓和在形成的包含抗蚀剂图形尺寸的三维形状的基板面内及/或曝光区域内的变动。

在所述保护膜上部的组分偏析成为问题的情况下，优选添加到洗净溶液即纯水、光路介质（或是混合溶剂的情况下，其主组分的溶剂）中的添加物，是沸点低于洗净溶液、不溶解保护膜树脂的溶剂。在作为该添加物优选的溶剂中，有醇、酯，尤其是低级醇、低级酯。优选醇、酯等的理由是因为，由于气化热小，所以能够期待该洗净溶液的速干性。

作为其它的主要原因，在保护膜形成工序中的涂布工序或加热工序中，由于因附着或吸附在保护膜上面的物质的影响，保护膜上的光路介质的附着量或浸渍量变化，因此从PEB工序中的温度履历的变动，产生抗蚀剂图形尺寸·形状差。此外认为，因这些吸附物的原因，也引起保护膜的剥离不良。

在所述保护膜上的附着物·吸附物的除去中，作为所述洗净溶液，有纯水、光路介质，在光路介质是混合溶剂的情况下，在其主组分中，具有醇、表面活性剂、氢、碳、臭氧或过氧化氢等氧化性物质等。通过醇、表面活性剂所具有的表面活性化作用，以及来自氢、碳、臭氧的适当的电位调整功能，容易从保护膜表面游离除去所述附着物·吸附物。氢、碳、臭氧等，优选根据所述附着物·吸附物的洗净溶液中的电位，选择适当的物质。

在具有臭氧或过氧化氢等的氧化作用的物质中，除发挥所述电位调整功能外，增加氧化·分解保护膜表面的附着物的作用，通过氧化保护膜表面，调整对光路介质的润湿性、亲和性，还能够抑制选择的光路介质的供

给范围的分界上的气氛气体的卷入。

在曝光前洗净工序及干燥工序中，优选快速结束干燥，晶片面内的洗净处理时间及干燥速度均匀。在所述干燥时间长度的情况下，利用色层谱，形成抗蚀剂膜或保护膜中的新的偏析层。在洗净处理时间及干燥速度在晶片面内不均匀的情况下，关于抗蚀剂膜或保护膜的分子量组分的厚度方向分布，在晶片面内生出新分布。

下面，说明洗净溶液的供给及干燥机构。例如从洗净溶液供给喷嘴向基板上供给洗净溶液，该喷嘴从基板以上的长度的缝隙状的开口排出洗净溶液。洗净溶液的供给量的缝隙纵向的分布要均匀。洗净溶液供给喷嘴一边供给洗净溶液，一边向与缝隙的纵向的垂直方向扫描基板上。此外，气刀扫描基板上，使洗净溶液干燥。为使洗净溶液的接触时间均匀，优选以达到固定的方式调整洗净溶液供给喷嘴和气刀的距离。另外在洗净溶液供给喷嘴和气刀之间，也可以设置清洗液供给喷嘴。此外，为使洗净溶液的接触时间均匀，优选以达到固定的方式调整洗净溶液供给喷嘴和清洗液供给喷嘴的距离。

抗蚀剂膜及从涂膜形成的反射防止膜，因搬送箱中的粉末发生及/或加工工序中的粉末发生、有机物等造成的装置污染、加工均匀性的问题，在膜形成工序中，通常多包括基板周边部的规定区域的除去工序。在涂膜形成工序中，通过向基板周边部供给可溶该涂膜的溶剂，除去基板周边上的该涂膜。所述保护膜，至少需要以覆盖露出台阶部的抗蚀剂膜的全面的方式，形成在基板或反射防止膜上，更优选，以覆盖从该膜中向光路介质中溶出物质的可能性的反射防止膜、下层膜的全部的方式形成。

不在光路介质中浸入基板全面，只在以往的扫描与重复方式的曝光装置中的曝光范围周围的规定范围，有选择地供给且除去光路介质的方式，被认为最有希望。但是，降低图形尺寸·形状的不均匀性的本实施方式的主要效果，不受光路介质的供给范围及曝光范围的移动方法（步进及重复方式等）的限定。

此外，上述各实施例所示的曝光技术，能够用于各种器件的制造方法，

例如，半导体器件的制造方法、磁器件的制造方法、其它包括采用曝光技术形成图形的工序的所有器件的制造方法。

在所述发明中，说明了特征内容和具体的实施例。然而，本发明不局限于所述的特征内容和具体的实施例。在不脱离本发明的宗旨的范围内，当然能够增加多种修改或变更，这些改进及变更也都包含在本发明中。

