(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117178231 A
(43)申请公布日 2023.12.05

(21)申请号 202280027313.9
(22)申请日 2022.04.25
(30)优先权数据
2021-074152 2021.04.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/018653 2022.04.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/230790 JA 2022.11.03
(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 窪寺俊 岸冈高广 西田登喜雄
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李渊茹 段承恩
(51)Int.Cl.
G03F 7/09(2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

抗蚀剂图案形成方法

(57)摘要

在半导体装置制造工序中,在具有高低差的金属基板中,通过制成氧化金属(例如,氧化铜)与抗蚀剂下层膜的叠层结构来减少从基板的曝光反射率,从而减少抗蚀剂图案的驻波(由反射引起的不良状况),在基板上获得良好的矩形的抗蚀剂图案。一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包含下述工序:对表面包含金属的基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜的工序;在上述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;将被上述金属氧化膜和上述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;以及将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

CN 117178231 A

1.一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包含下述工序:

对表面包含金属的基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜的工序,

在所述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

将被所述金属氧化膜和所述抗蚀剂被覆了的基板曝光的工序;以及

将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

2.一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包含下述工序:

对表面包含金属的基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

将被所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂被覆了的基板曝光的工序;以及

将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

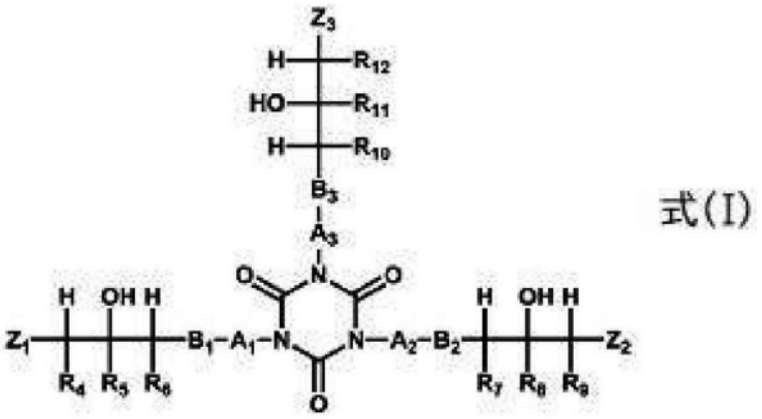
3.根据权利要求1或2所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,抗蚀剂图案的驻波被减少。

4.根据权利要求1所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,所述氧化处理选自氧存在下的加热处理、氧等离子体处理、臭氧处理、过氧化氢处理和含有氧化剂的碱性药液处理。

5.根据权利要求1或2所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,所述金属包含铜。

6.根据权利要求2所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,所述抗蚀剂下层膜包含杂环化合物。

7.根据权利要求2～6中任一项所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,所述抗蚀剂下层膜包含下述式(I)所示的化合物,



式(I)

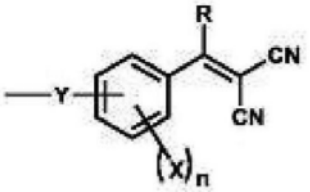
在式(I)中,

A_1～A_3各自独立地为直接键合、可以被取代的碳原子数1～6的亚烷基,

B_1～B_3各自独立地表示直接键合、醚键、硫醚键或酯键,

R_4～R_{12}各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

Z_1～Z_3表示下述式(II):



式(II)

在式(II)中,

n个X各自独立地表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基,

R表示氢原子、烷基或亚芳基,

Y表示醚键、硫醚键或酯键,n表示0～4的整数。

8.一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

对表面包含金属的半导体基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜的工序;

在所述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

将被所述金属氧化膜和所述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;以及

将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

9.一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

对表面包含金属的半导体基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

将被所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;以及

将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

10.一种抗蚀剂图案的驻波减少方法,其包含下述工序:

对表面包含金属的基板或半导体基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜的工序;

在所述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

将被所述金属氧化膜和所述抗蚀剂被覆了的基板或半导体基板曝光的工序;以及

将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

11.一种抗蚀剂图案的驻波减少方法,其包含下述工序:

对表面包含金属的基板或半导体基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

将被所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂被覆了的基板或半导体基板曝光的工序;以及

将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

抗蚀剂图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及抗蚀剂图案形成方法、带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、半导体装置的制造方法以及抗蚀剂图案的驻波减少方法。

背景技术

[0002] 在半导体制造中,在基板与形成在其上的抗蚀剂膜之间设置抗蚀剂下层膜,形成所希望的形状的抗蚀剂图案的光刻工艺是众所周知的。近年来,所谓的配线工序(后工序)的微细化发展,进行对铜等金属基板通过光刻工序进行加工的操作。

[0003] 在专利文献1中公开了抗蚀剂图案和导体图案的制造方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2006-154570号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在半导体装置制造工序中,在具有高低差的金属基板(例如铜)基板上使用抗蚀剂下层膜的情况下,为了减少蚀刻负荷,要求膜厚均匀性(保形性)高的抗蚀剂下层膜,通过将抗蚀剂下层膜薄膜化从而膜厚均匀性(保形性)改善,但有不能充分抑制从基板的反射、上层的抗蚀剂图案产生驻波这样的问题。

[0009] 用于解决课题的方法

[0010] 本发明包含以下方案。

[0011] [1]

[0012] 一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包含下述工序:

[0013] 对表面包含金属的基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜(或上述金属的氧化物的膜)的工序;

[0014] 在上述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0015] 将被上述金属氧化膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工序;以及

[0016] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0017] [2]

[0018] 一种带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,其包含下述工序:

[0019] 对表面包含金属的基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜(或在上述基板上具有上述金属的氧化物的膜、并且在其上具有抗蚀剂下层膜的叠层体)的工序;

[0020] 在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0021] 将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工

序;以及

[0022] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0023] [3]

[0024] 根据[1]或[2]所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,抗蚀剂图案的驻波被减少。

[0025] [4]

[0026] 根据[1]所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,上述氧化处理选自氧存在下的加热处理、氧等离子体处理、臭氧处理、过氧化氢处理和含有氧化剂的碱性药液处理。

[0027] [5]

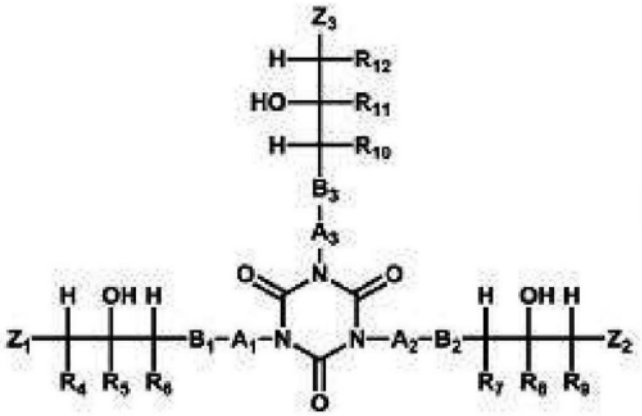
[0028] 根据[1]或[2]所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,上述金属包含铜。

[0029] [6]

[0030] 根据[2]所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,上述抗蚀剂下层膜包含杂环化合物。

[0031] [7]

[0032] 根据[2]~[6]中任一项所述的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法,上述抗蚀剂下层膜包含下述式(I)所示的化合物。

[0033]  式(I)

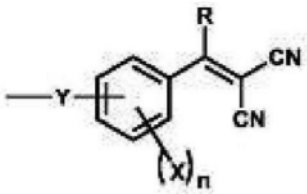
[0034] [在式(I)中,

[0035] A_1~A_3各自独立地为直接键合、可以被取代的碳原子数1~6的亚烷基,

[0036] B_1~B_3各自独立地表示直接键合、醚键、硫醚键或酯键,

[0037] R_4~R_{12}各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

[0038] Z_1~Z_3表示下述式(II):

[0039]  式(II)

[0040] (在式(II)中,

[0041] n个X各自独立地表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基,

[0042] R表示氢原子、烷基或亚芳基、

[0043] Y表示醚键、硫醚键或酯键,

[0044] n表示0～4的整数。)]

[0045] [8]

[0046] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

[0047] 对表面包含金属的半导体基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜(或上述金属的氧化物的膜)的工序;

[0048] 在上述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0049] 将被上述金属氧化膜和上述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;以及

[0050] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0051] [9]

[0052] 一种半导体装置的制造方法,其包含下述工序:

[0053] 对表面包含金属的半导体基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜(或在上述基板上具有上述金属的氧化物的膜、并且在其上具有抗蚀剂下层膜的叠层体)的工序;

[0054] 在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0055] 将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;以及

[0056] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0057] [10]

[0058] 一种抗蚀剂图案的驻波减少方法,其包含下述工序:

[0059] 对表面包含金属的基板、优选为半导体基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜(或上述金属的氧化物的膜)的工序;

[0060] 在上述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0061] 将被上述金属氧化膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工序;以及

[0062] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0063] [11]

[0064] 一种抗蚀剂图案的驻波减少方法,其包含下述工序:

[0065] 对表面包含金属的基板、优选为半导体基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜(或在上述基板上具有上述金属的氧化物的膜、并且在其上具有抗蚀剂下层膜的叠层体)的工序;

[0066] 在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0067] 将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工序;以及

[0068] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0069] 发明的效果

[0070] 金属氧化膜(例如氧化铜膜)对例如i射线(365nm)显示高的n/k(折射率/吸光系数)值。因此在半导体装置制造中的光刻工序中,通过预先在半导体基板表面形成金属氧化膜(例如氧化铜)、或制成金属氧化膜(例如氧化铜)与抗蚀剂下层膜的叠层结构,来减少从基板的曝光反射率,从而能够减少抗蚀剂图案的驻波(由反射引起的不良状况),在基板(例如,铜基板)上获得良好的矩形的抗蚀剂图案。通过应用该制造方法,从而可以制造带有具

有良好形状的抗蚀剂图案的基板、使用该抗蚀剂图案而制造出的半导体装置。此外,也可以提供在半导体装置的光刻工序中,减少抗蚀剂图案的不良状况(驻波)的方法。

具体实施方式

[0071] ＜带有抗蚀剂图案的基板的制造方法＞

[0072] 本发明的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法包含下述工序:

[0073] 对表面包含金属的基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜的工序;

[0074] 在上述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0075] 将被上述金属氧化膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工序;以及

[0076] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0077] 本发明的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法可以包含下述工序:

[0078] 对表面包含金属的基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜的工序;

[0079] 在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0080] 将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工序;以及

[0081] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0082] 上述抗蚀剂图案的驻波可以被减少。所谓驻波(起伏、standing wave)被减少,可以通过与在基板表面未形成金属氧化膜的情况相比,通过本发明的方法制造出的抗蚀剂图案的驻波明显减少来判断。

[0083] 为了减少上述驻波,需要使例如日本特表2000-506288号公报所记载的、下述式所示的、作为将驻波定量化的指标的“驻波比S”小。例如,用于形成本发明的抗蚀剂图案的抗蚀剂膜、根据情况的抗蚀剂下层膜、金属氧化膜、基板等的叠层膜的反射率计算结果需要为20%以下,优选为15%以下,优选为10%以下,优选为7%以下,优选为6%以下。

[0084] [数1]

[0085] $$S = 4\sqrt{R_t R_b}\,exp(-\alpha D/\cos\theta_r)$$

[0086] 这里,S为驻波比,Rt为抗蚀剂与空气的界面反射率,Rb为抗蚀剂与基底基板的界面反射率,α为抗蚀剂对曝光光源波长的吸收系数,D为抗蚀剂膜厚,曝光光的入射角θi与折射角θr处于$\sin\theta i/\sin\theta r = n_{air}/n_{resist}$的关系($n_{air}$、$n_{resist}$分别为空气和抗蚀剂的折射率)(文献;T.Brunner,Proc.SPIE1466,297(1991))。

[0087] ＜金属＞

[0088] 本发明中所谓金属,只要是在半导体装置制造中,作为配线材料等而使用的金属,就没有特别限制。作为具体例,可举出铁、铜、锡和铝,但特别优选为铜和铝,特别优选为铜。

[0089] ＜氧化处理＞

[0090] 本发明中所谓氧化处理,只要是在上述金属基板上形成一定膜厚的氧化金属的方法就没有限制,可以选自氧存在下的加热处理、氧等离子体处理、臭氧处理、过氧化氢处理和含有氧化剂的碱性药液处理。

[0091] ＜膜厚、n/k(折射率/吸光系数)＞

[0092] (膜厚)

[0093] 关于本发明中所谓的氧化金属膜的膜厚,利用对曝光波长的n/k(折射率/吸光系数)值,例如通过日本特表2000-506288号公报等所记载的公知的反射率模拟等,能够被调整为适当的膜厚,例如为1～100nm。因此,在本发明中适合的抗蚀剂下层膜/金属氧化膜的膜厚范围为(5～300nm)/(1～100nm)。

[0094] (n/k(折射率/吸光系数))

[0095] 本发明中使用的、金属氧化膜与抗蚀剂下层膜的n/k的值例如在曝光波长为365nm时为以下范围的值。

[0096] 金属氧化膜;n＝1.0～4.0,k＝0.1～2.0

[0097] 抗蚀剂下层膜;n＝1.5～2.0,k＝0.1～0.6

[0098] ＜抗蚀剂下层膜＞

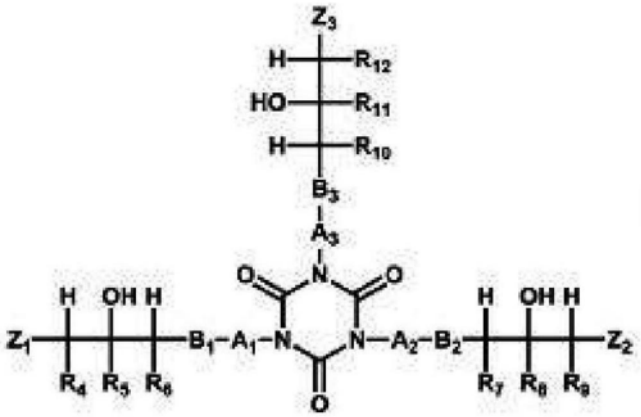
[0099] 本发明中所谓的抗蚀剂下层膜,是在半导体装置制造的光刻工序中,被配置在抗蚀剂下的膜,只要是发挥本申请的效果的抗蚀剂下层膜,就没有限制,可以包含公知的有机化合物,也可以包含公知的杂环化合物。

[0100] 此外,可以包含公知的有机聚合物或无机聚合物。

[0101] 本发明所记载的抗蚀剂下层膜可以通过将公知的抗蚀剂下层膜形成用组合物在基板上进行涂布、烧成来制造。

[0102] 例如,可以为WO2020/255984所记载的包含具有二氰基苯乙烯基的杂环化合物的抗蚀剂下层膜。

[0103] 例如,可以为下述式(I)所示的化合物。

[0104] 

式(I)

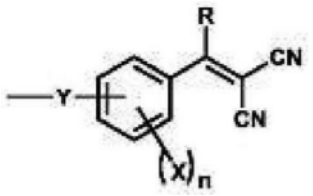
[0105] [在式(I)中,

[0106] A_1～A_3各自独立地为直接键合、可以被取代的碳原子数1～6的亚烷基,

[0107] B_1～B_3各自独立地表示直接键合、醚键、硫醚键或酯键,

[0108] R_4～R_{12}各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

[0109] Z_1～Z_3表示式(II)。

[0110] 

式(II)

[0111] (在式(II)中,

[0112] n个X各自独立地表示烷基、羟基、烷氧基、烷氧基羰基、卤原子、氰基或硝基,

[0113] R表示氢原子、烷基或亚芳基,

[0114] Y表示醚键、硫醚键或酯键,

[0115] n表示0～4的整数。)]

[0116] 作为上述烷基,可举出可以具有也可以不具有取代基的直链或具有支链的烷基,可举出例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正庚基、正辛基、环己基、2-乙基己基、正壬基、异壬基、对叔丁基环己基、正癸基、正十二烷基壬基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基和二十烷基等。优选为碳原子数1～20的烷基,更优选为碳原子数1～12的烷基,进一步优选为碳原子数1～8的烷基,最优选为碳原子数1～4的烷基。

[0117] 作为上述烷氧基,可举出氧原子与上述烷基结合了的基团。例如为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

[0118] 作为上述烷氧基羰基,可举出氧原子和羰基与上述烷基结合了的基团。例如为甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等。

[0119] 作为上述亚烷基,可举出从上述烷基进一步除去了氢原子的2价基。例如为亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基等。

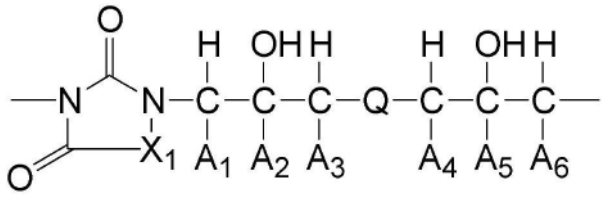
[0120] 作为上述亚芳基,可举出亚苯基、邻甲基亚苯基、间甲基亚苯基、对甲基亚苯基、α-亚萘基、β-亚萘基、邻亚联苯基、间亚联苯基、对亚联苯基、1-亚蒽基、2-亚蒽基、9-亚蒽基、1-亚菲基、2-亚菲基、3-亚菲基、4-亚菲基和9-亚菲基。优选为碳原子数6～14的亚芳基,更优选为碳原子数6～10的亚芳基。

[0121] 所谓卤原子,通常是指氟、氯、溴、碘的各原子。

[0122] 本发明中所谓的酯键包含-COO-和-OCO-。

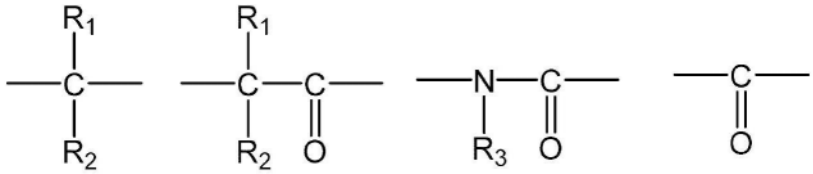
[0123] WO2020/255984的全部公开内容作为本申请的参考而被援用。

[0124] 本发明中所谓抗蚀剂下层膜可以包含WO2013/018802所记载的、具有下述式(1)所示的重复单元结构的聚合物。

[0125] 

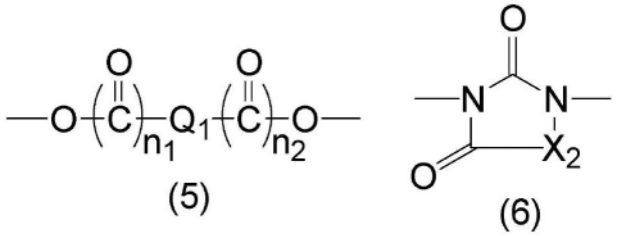
(1)

[0126] 〔式中,A_1、A_2、A_3、A_4、A_5、和A_6各自表示氢原子、甲基或乙基,X_1表示式(2)、式(3)、式(4)、或式(0),Q表示式(5)或式(6)〕

[0127] 

(2) (3) (4) (0)

[0128] (式中R_1和R_2各自表示氢原子、卤原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数3～6的烯基、苄基或苯基,进而,上述碳原子数1～6的烷基、碳原子数3～6的烯基、苄基和苯基可以被选自碳原子数1～6的烷基、卤原子、碳原子数1～6的烷氧基、硝基、氰基、羟基、羧基和碳原子数1～6的烷硫基中的基团取代,此外,R_1与R_2可以彼此结合而形成碳原子数3～6的环,R_3表示卤原子、碳原子数1～6的烷基、碳原子数3～6的烯基、苄基或苯基,进而,上述苯基可以被选自碳原子数1～6的烷基、卤原子、碳原子数1～6的烷氧基、硝基、氰基、羟基、和碳原子数1～6的烷硫基中的基团取代)

[0129] 

(5) (6)

[0130] (式中Q_1表示碳原子数1～10的亚烷基、亚苯基、亚萘基、或亚蒽基,进而,上述亚烷基、亚苯基、亚萘基、和亚蒽基各自可以被碳原子数1～6的烷基、碳原子数2～7的羰氧基烷基、卤原子、碳原子数1～6的烷氧基、苯基、硝基、氰基、羟基、碳原子数1～6的烷硫基、具有二硫基的基团、羧基或由它们的组合构成的基团取代,n_1和n_2各自表示0或1的数,X_2表示式(2)、式(3)、或式(0))

[0131] 本发明中所谓抗蚀剂下层膜可以由WO2020/255985所记载的下述抗蚀剂下层膜形成用组合物衍生,上述抗蚀剂下层膜形成用组合物:

[0132] 包含具有二氰基苯乙烯基的聚合物(P)或具有二氰基苯乙烯基的化合物(C),

[0133] 且包含溶剂,

[0134] 且不包含由三聚氰胺、脲、苯胍胺、或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂,

[0135] 且不包含质子酸固化催化剂。

[0136] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以由日本特表平11-511194号公报所记载的、被改良了的ARC组合物衍生,上述被改良了的ARC组合物包含:

[0137] 1.a.预先被选择了的苯酚-或羧酸-官能性染料、与具有大于2.0且小于10的环氧官能度的聚(环氧化物)树脂的染料-接枝化羟基-官能性低聚物反应生成物;该生成物具有对基底层的ARC涂布有效的光-吸收特性;

[0138] b.由三聚氰胺、脲、苯胍胺或甘脲衍生的烷基化氨基塑料交联剂;

[0139] c.质子酸固化催化剂;以及

[0140] d.包含低沸点或中沸点醇的溶剂系;在该溶剂系中,醇占总溶剂含量的至少二十(20)重量%且醇的摩尔比相对于氨基塑料的每当量羟甲基单元至少为4比1(4:1);

[0141] 进而具有:

[0142] e.由聚(环氧化物)分子衍生的醚或酯键;

[0143] 该被改良了的ARC通过ARCs的热固化作用而消除抗蚀剂/ARC成分的相互混合,提供在目标曝光和ARC层厚被改善了的光学密度,并且消除显示高溶解度差的高分子量热塑性ARC粘合剂的必要性。

[0144] 本发明中所谓的抗蚀剂下层膜可以由防反射涂布组合物衍生,上述防反射涂料组合物是日本特开2009-37245号公报所记载的、在微光刻工序中使用的防反射涂料组合物,上述组合物含有被分散或溶解于溶剂系的聚合物、交联剂、光衰减用化合物和强酸,

[0145] 上述聚合物选自丙烯酸系聚合物、聚酯、环氧酚醛清漆、多糖、聚醚、聚酰亚胺、和它们的混合物,

[0146] 上述交联剂选自氨基树脂和环氧树脂,

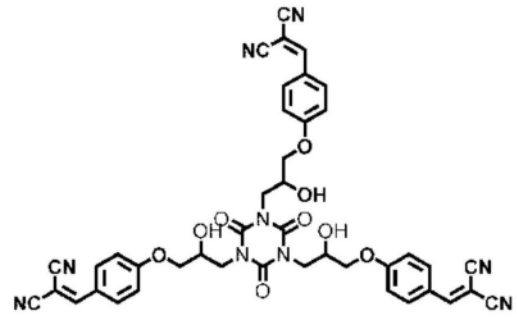
[0147] 上述光衰减用化合物选自酚化合物、羧酸、磷酸、氰基化合物、苯、萘和蒽,

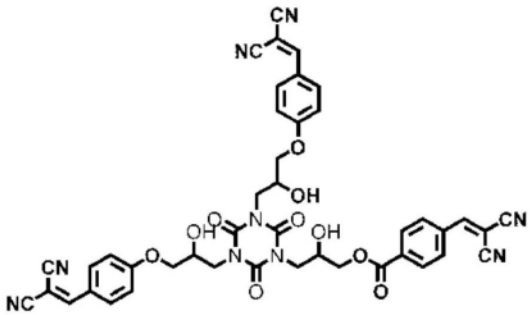
[0148] 在将上述组合物的总质量设为100质量%的情况下含有小于1.0质量%的上述强酸,上述强酸选自对甲苯磺酸、硫酸、盐酸、氢溴酸、硝酸、三氟乙酸和高氯酸。

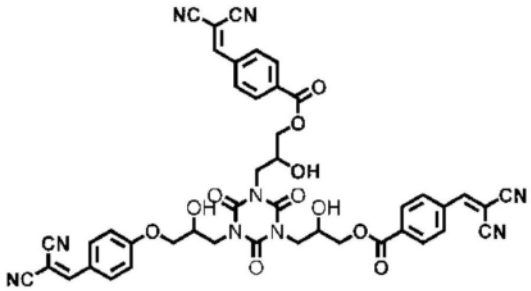
[0149] WO2013/018802、WO2020/255985、日本特表平11-511194号和日本特开2009-37245号公报公报的全部公开内容作为本申请的参考而被援用。

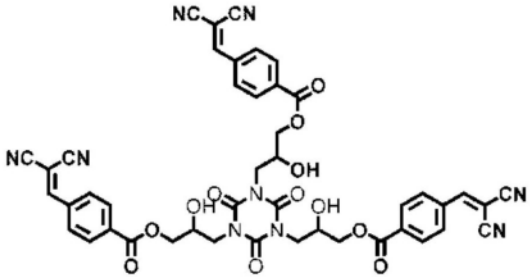
[0150] 另外,可以为包含下式所示的化合物的抗蚀剂下层膜。

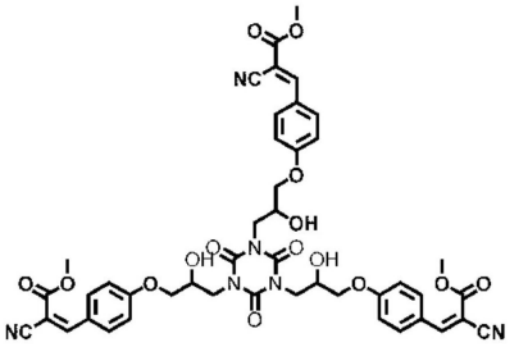
[0151]

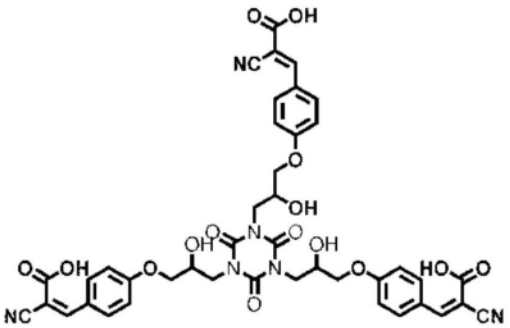


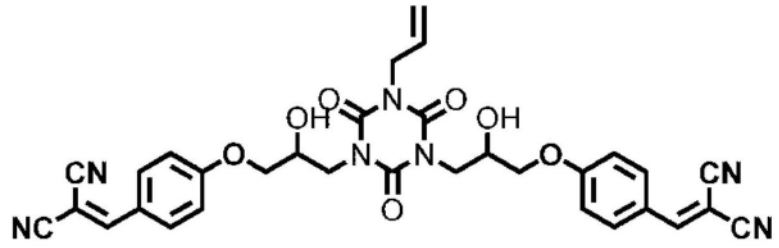




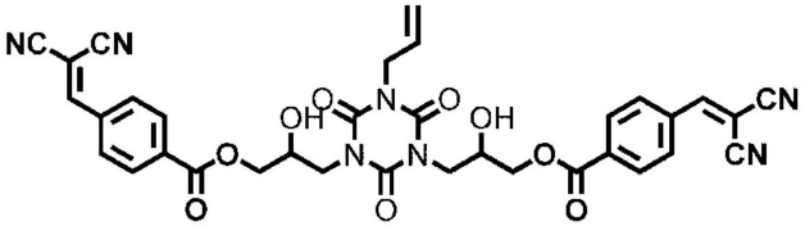


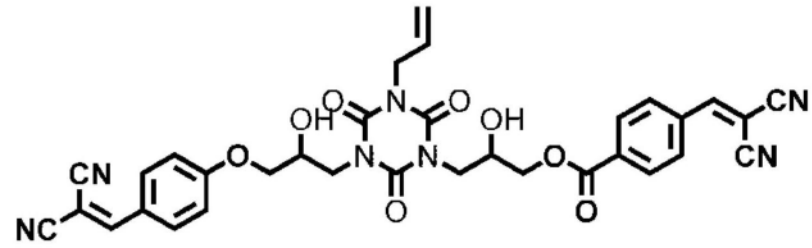






[0152]

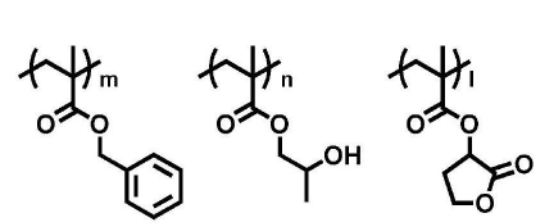
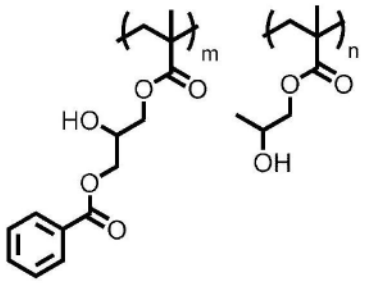
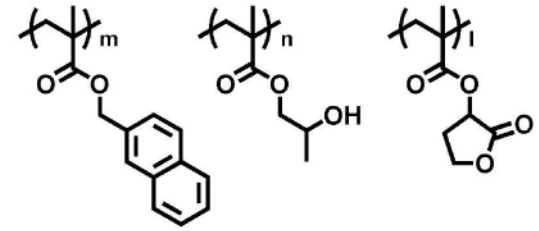
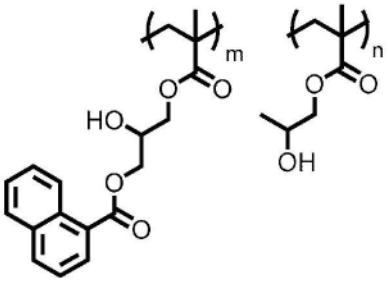
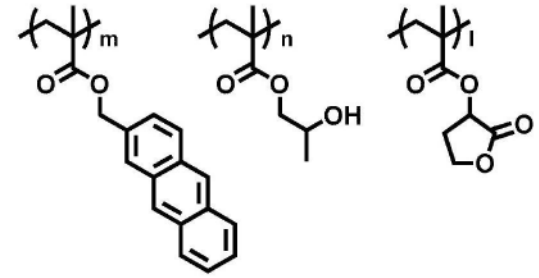
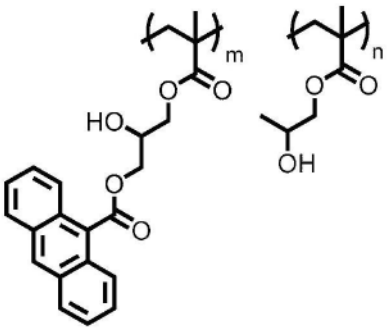
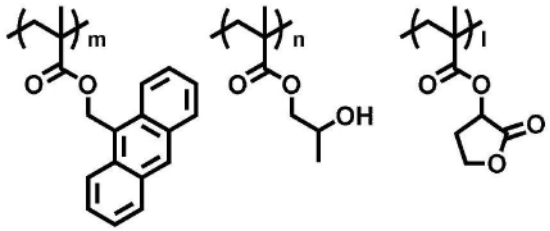
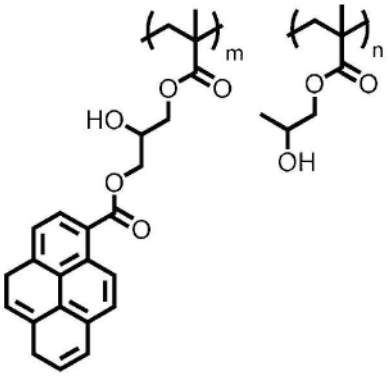
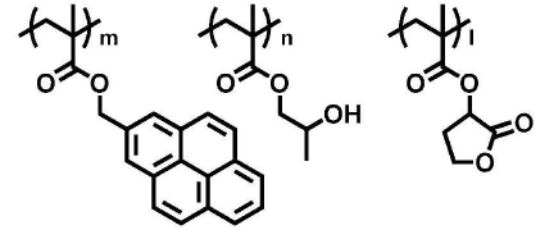


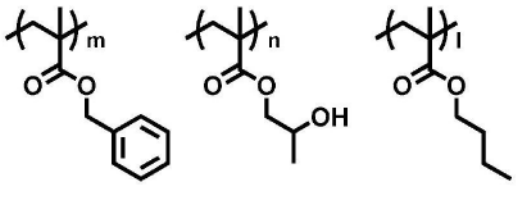
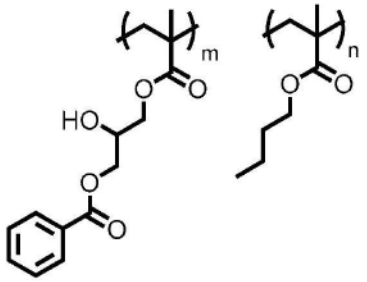


[0153] 可以为包含含有下式所示的单元结构的聚合物的抗蚀剂下层膜。

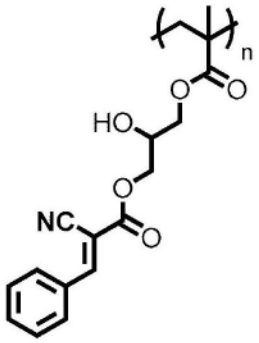
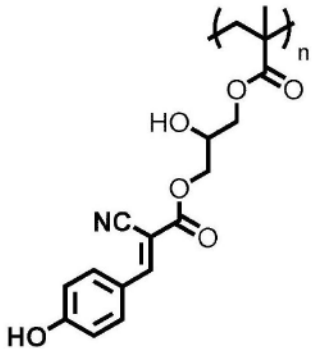
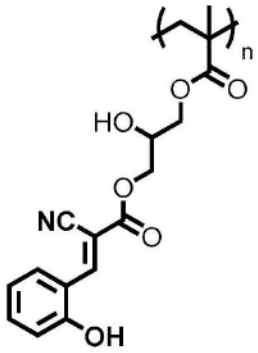
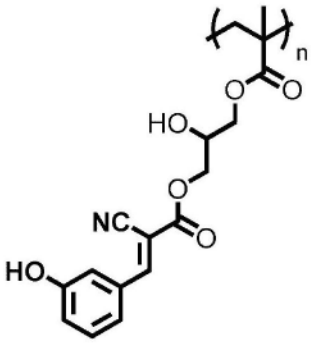
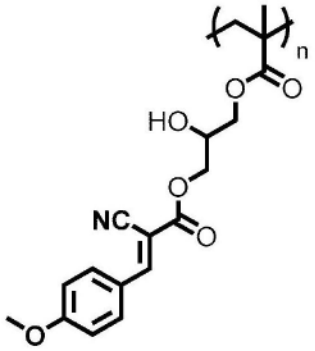
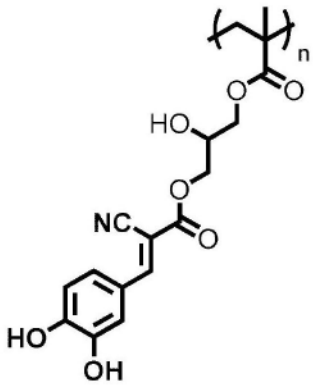
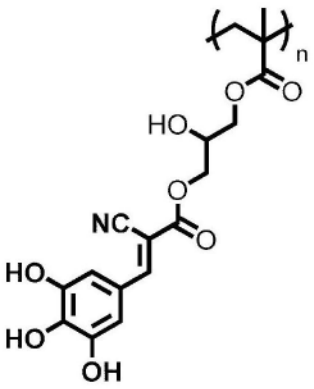
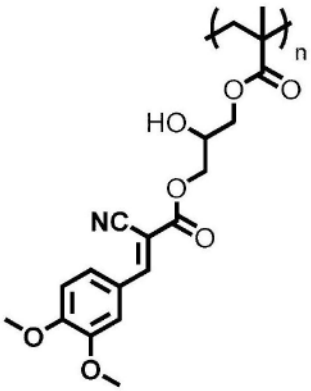
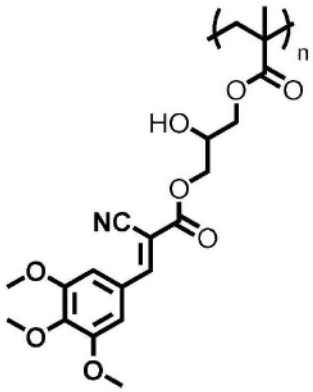
[0154] (式中,m、n和l表示重复单元数、或共聚摩尔比率)

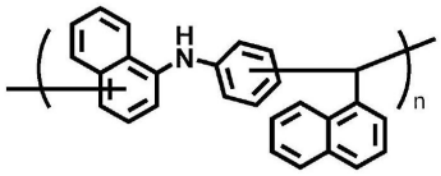
[0155]

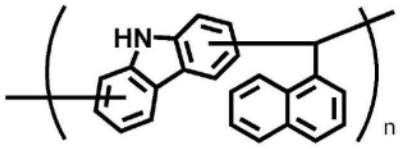










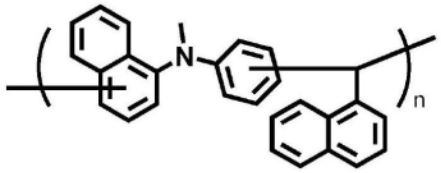



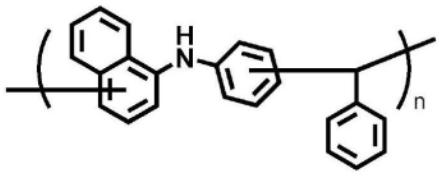
[0156]

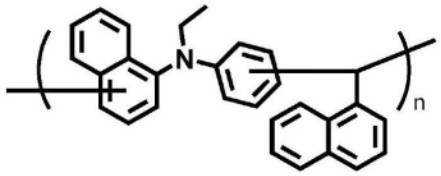










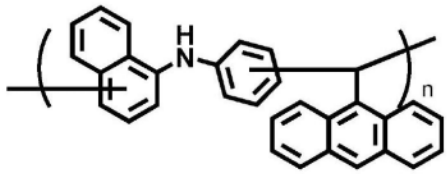




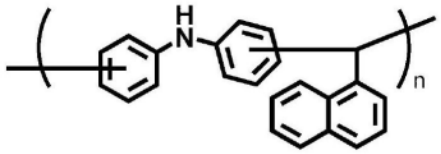


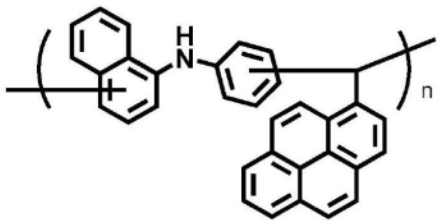


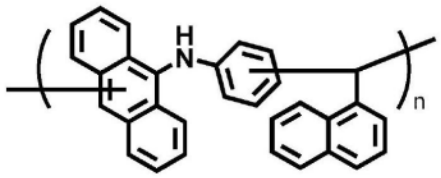


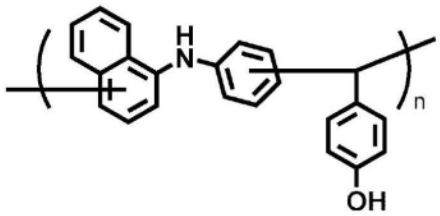


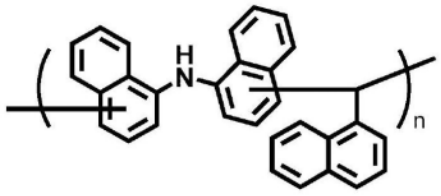
[0157]

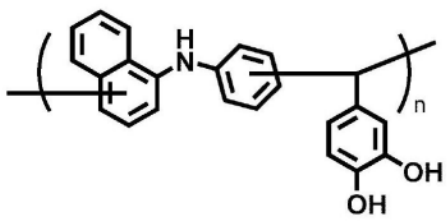




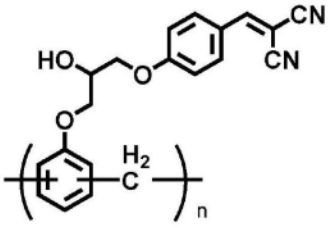
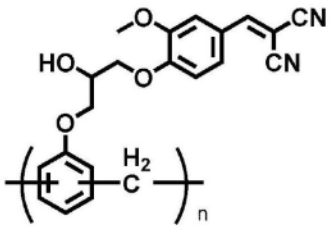
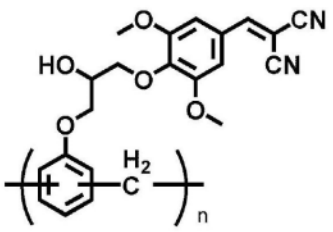
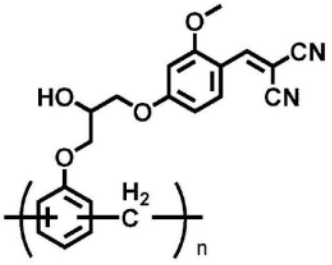
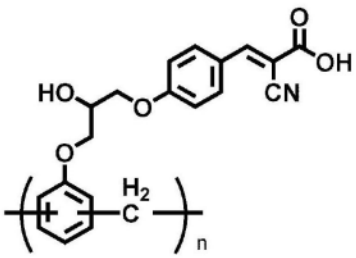
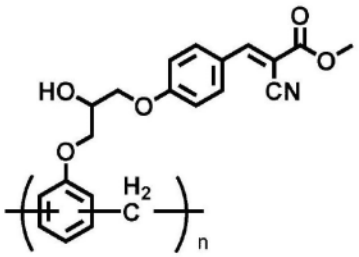
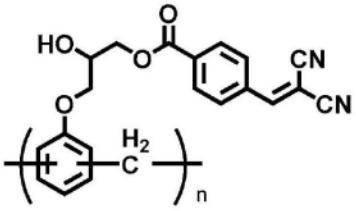
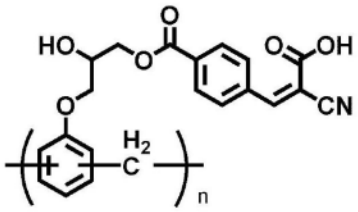
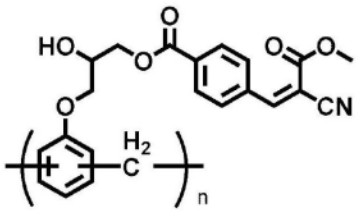


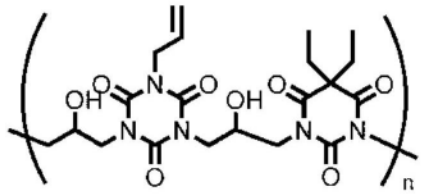


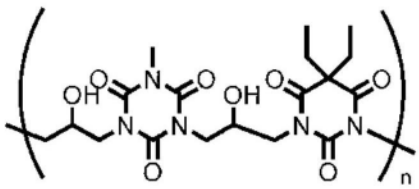


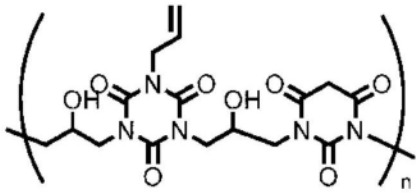


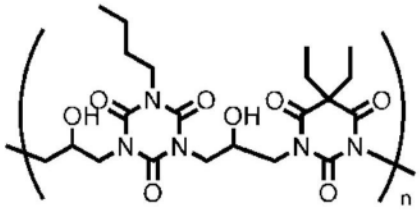
[0158]

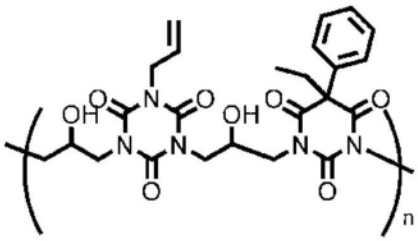










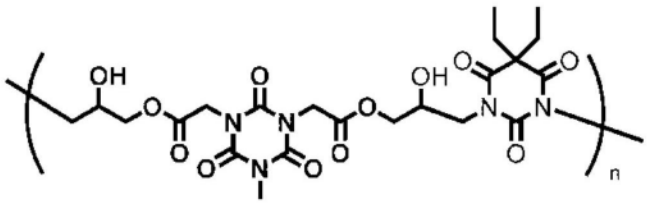




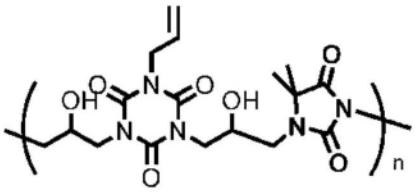


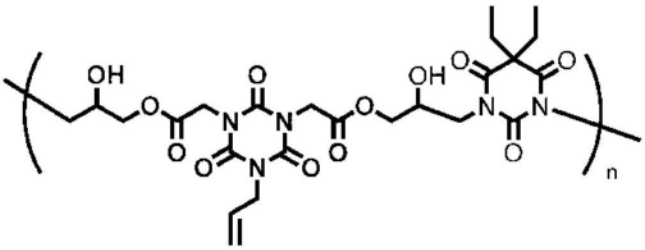


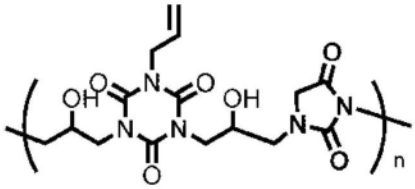


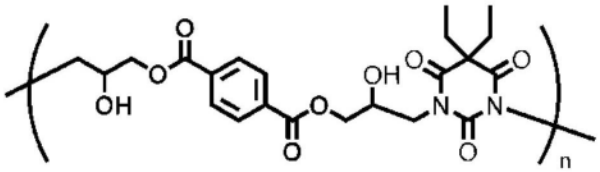


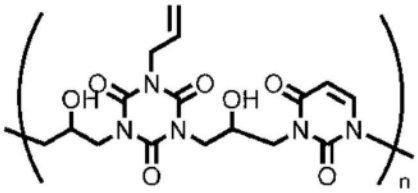
[0159]

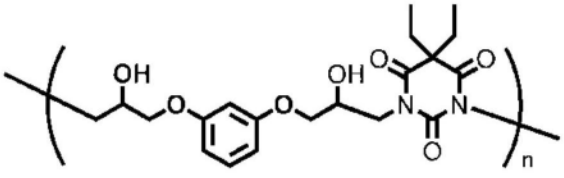


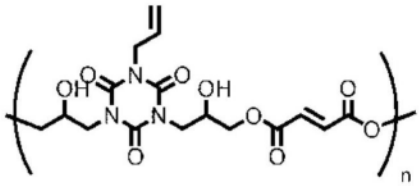
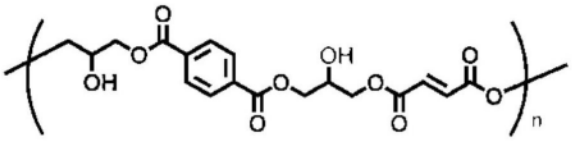
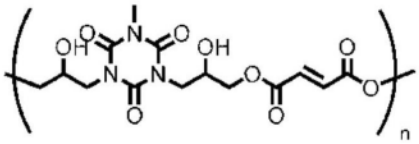
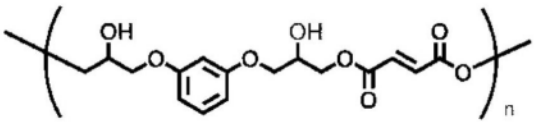
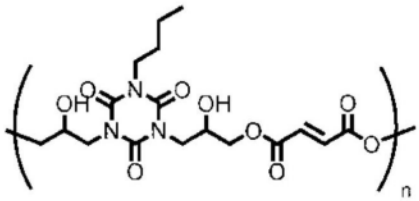
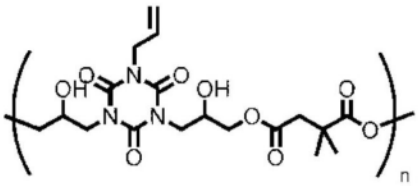




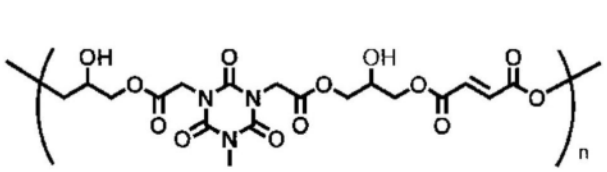
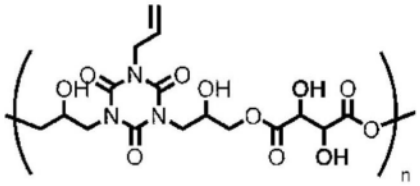
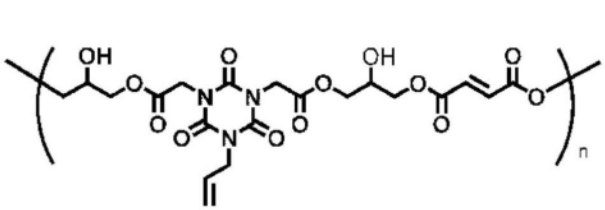
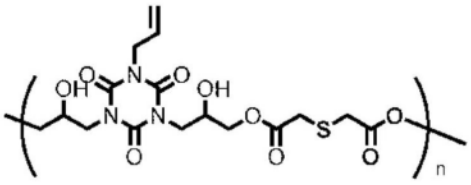
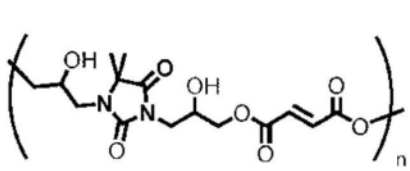
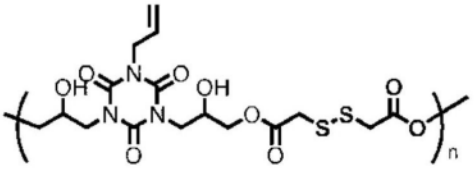


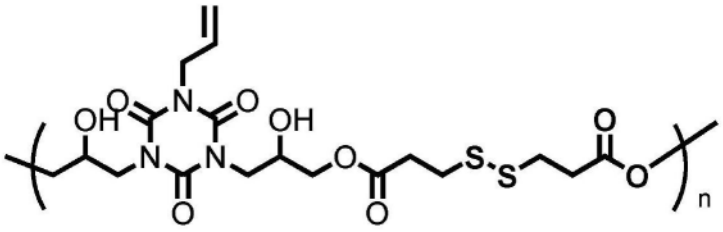


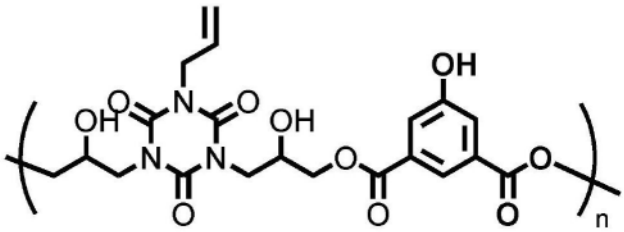


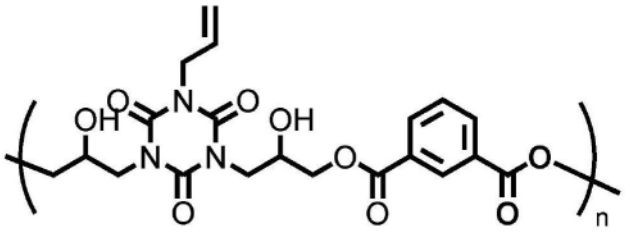
[0160]

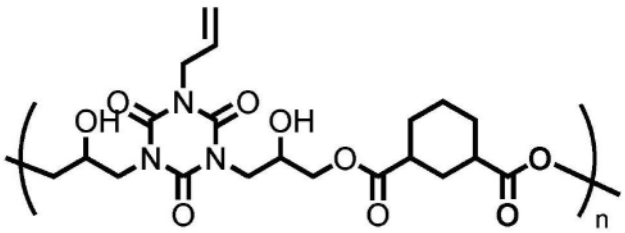











[0161]





[0162] ＜半导体装置的制造方法、抗蚀剂下层膜、抗蚀剂图案形成方法＞

[0163] 本发明的半导体装置的制造方法包含下述工序：

[0164] 对表面包含金属的基板进行氧化处理，在基板表面形成金属氧化膜的工序；

[0165] 在上述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序；

[0166] 将被上述金属氧化膜和上述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序；以及

[0167] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影，进行图案形成的工序。

[0168] 本发明的半导体装置的制造方法可以包含下述工序：

[0169] 对表面包含金属的基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物，接着在氧存在下加热，形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜的工序；

[0170] 在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序；

[0171] 将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序；以及

[0172] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影，进行图案形成的工序。

[0173] [基板]

[0174] 在本发明中，在制造半导体装置所使用的基板(半导体基板)中，例如，包含硅晶片基板、硅/二氧化硅被覆基板、氮化硅基板、玻璃基板、ITO基板、聚酰亚胺基板、和低介电常

数材料(low-k材料)被覆基板等。

[0175] 另外,最近,在半导体制造工序的三维安装领域中,以由半导体芯片间的配线长度缩短化引起的高速响应性、省电化为目的而开始应用FOWLP工艺。在制作半导体芯片间的配线的RDL(再配线)工序中,使用铜(Cu)作为配线构件,随着铜配线微细化,需要应用防反射膜(抗蚀剂下层膜形成用组合物)。

[0176] [抗蚀剂下层膜和半导体装置的制造方法]

[0177] 以下,对本发明涉及的抗蚀剂下层膜和半导体装置的制造方法进行说明。

[0178] 在上述制造半导体装置所使用的基板(例如,表面包含铜的基板)上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法而涂布本发明中所谓的公知的抗蚀剂下层膜形成用组合物,然后,进行烧成,从而形成抗蚀剂下层膜。

[0179] 本发明中所谓的抗蚀剂下层膜通常包含用于防反射的折射率调整、用于获得与包含吸光和抗蚀剂的材料的密合性的化合物、聚合物、产酸剂、交联剂、溶剂。作为进行烧成的条件,从烧成温度80℃～400℃、烧成时间0.3～60分钟中适当选择。优选为烧成温度150℃～350℃、烧成时间0.5～2分钟。这里,作为所形成的下层膜的膜厚,例如为1～1000nm,或为2～500nm,或为3～400nm,或为5～300nm、或5～200nm、或5～100nm、或5～80nm、或5～50nm、或5～30nm、或5～20nm。

[0180] 此外,也可以在本发明涉及的有机抗蚀剂下层膜上形成无机抗蚀剂下层膜(硬掩模)。例如,除了WO2009/104552A1所记载的通过旋转涂布而形成含有硅的抗蚀剂下层膜(无机抗蚀剂下层膜)形成用组合物的方法以外,还可以通过CVD法等形成Si系的无机材料膜。

[0181] 接着,在该抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜,例如光致抗蚀剂的层。光致抗蚀剂的层的形成可以通过从由抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂布膜中除去溶剂的周知的方法,即,光致抗蚀剂组合物溶液向下层膜上的涂布和烧成而进行。作为光致抗蚀剂的膜厚,例如为50～10,000nm,或为100～4,000nm。

[0182] 作为形成在抗蚀剂下层膜上的光致抗蚀剂,只要对曝光所使用的光感光,就没有特别限定。负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂都可以使用。有由酚醛清漆树脂和1,2-萘醌重氮基磺酸酯构成的正型光致抗蚀剂、由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和碱溶性粘合剂和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、和由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂等。可举出例如,シプレー公司制商品名APEX-E、住友化学工业株式会社制商品名PAR710、和信越化学工业株式会社制商品名SEPR430等。此外,可以举出例如,Proc.SPIE,Vol.3999,330-334(2000)、Proc.SPIE,Vol.3999,357-364(2000)、Proc.SPIE,Vol.3999,365-374(2000)所记载那样的、含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0183] 接下来,通过光或电子射线的照射与显影而形成抗蚀剂图案。首先,通过规定的掩模进行曝光。曝光使用了近紫外线、远紫外线、或超紫外线(例如,EUV(波长13.5nm))等。具体而言,可以使用i射线(波长365nm)、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)和F_2准分子激光(波长157nm)等。它们之中,优选为i射线(波长365nm)。在曝光后,根据需要也可以进行曝光后加热(post exposure bake)。曝光后加热在从加热温度70℃～

150℃、加热时间0.3～10分钟中适当选择的条件下进行。

[0184] 此外,在本发明中作为抗蚀剂,可以代替光致抗蚀剂而使用电子射线光刻用抗蚀剂。作为电子射线抗蚀剂,负型、正型都可以使用。有由产酸剂和具有通过酸进行分解而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂构成的化学放大型抗蚀剂、由碱溶性粘合剂和产酸剂和通过酸进行分解而使抗蚀剂的碱溶解速度变化的低分子化合物构成的化学放大型抗蚀剂、由产酸剂和具有通过酸进行分解而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂和通过酸进行分解而使抗蚀剂的碱溶解速度变化的低分子化合物构成的化学放大型抗蚀剂、由具有通过电子射线进行分解而使碱溶解速度变化的基团的粘合剂构成的非化学放大型抗蚀剂、由具有被电子射线切断而使碱溶解速度变化的部位的粘合剂构成的非化学放大型抗蚀剂等。在使用了这些电子射线抗蚀剂的情况下也可以与使照射源为电子射线而使用了光致抗蚀剂的情况同样地形成抗蚀剂图案。

[0185] 接着,通过显影液进行显影。由此,例如在使用了正型光致抗蚀剂的情况下,被曝光了的部分的光致抗蚀剂被除去,形成光致抗蚀剂的图案。

[0186] 作为显影液,可以举出氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属氢氧化物的水溶液、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙基胺、乙二胺等胺水溶液等碱性水溶液作为例子。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。作为显影的条件,从温度5～50℃、时间10～600秒中适当选择。

[0187] 在本发明中,可以在基板上形成了有机下层膜(下层)后,在其上形成无机下层膜(中间层),进一步在其上被覆光致抗蚀剂(上层)。由此,光致抗蚀剂的图案宽度变窄,在为了防止图案倒塌而将光致抗蚀剂薄薄地被覆了的情况下,也能够通过选择适当的蚀刻气体而进行基板的加工。例如,能够将相对于光致抗蚀剂成为充分快的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体而对抗蚀剂下层膜进行加工,此外能够将相对于无机下层膜成为充分快的蚀刻速度的氟系气体作为蚀刻气体而进行基板的加工,进一步可以将相对于有机下层膜成为充分快的蚀刻速度的氧系气体作为蚀刻气体而进行基板的加工。

[0188] 进而,将这样操作而形成了的光致抗蚀剂的图案作为保护膜进行无机下层膜的除去,接着将由进行了图案化的光致抗蚀剂和无机下层膜构成的膜作为保护膜,进行有机下层膜的除去。最后,将进行了图案化的无机下层膜和有机下层膜作为保护膜,进行半导体基板的加工。

[0189] 首先,将光致抗蚀剂被除去了的部分的无机下层膜通过干蚀刻除去,使半导体基板露出。在无机下层膜的干蚀刻中,可以使用四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、一氧化碳、氩气、氧气、氮气、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮和三氟化氯、氯气、三氯硼烷和二氯硼烷等气体。在无机下层膜的干蚀刻中优选使用卤素系气体,更优选采用氟系气体。作为氟系气体,可举出例如,四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、和二氟甲烷(CH_2F_2)等。

[0190] 然后,将由进行了图案化的光致抗蚀剂和无机下层膜构成的膜作为保护膜,进行有机下层膜的除去。

[0191] 大量包含硅原子的无机下层膜由于通过采用氧系气体的干蚀刻不易被除去,因此有机下层膜的除去经常通过采用氧系气体的干蚀刻而进行。

[0192] 最后,进行半导体基板的加工。半导体基板的加工优选通过采用氟系气体的干蚀

刻而进行。

[0193] 作为氟系气体,可举出例如,四氟甲烷(CF_4)、全氟环丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷、和二氟甲烷(CH_2F_2)等。

[0194] 此外,在抗蚀剂下层膜的上层中,可以在光致抗蚀剂形成前形成有机系的防反射膜。因此作为所使用的防反射膜组合物,没有特别限制,可以从迄今为止在光刻工艺中被惯用的物质中任意选择而使用,此外,可以通过惯用的方法,例如,采用旋涂器、涂布机的涂布和烧成来进行防反射膜的形成。

[0195] 此外,通过抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜根据在光刻工艺中使用的光的波长,有时具有对该光的吸收。进而,在那样的情况下,可以作为具有防止来自基板的反射光的效果的防反射膜起作用。进一步,由本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的下层膜也能够作为硬掩模起作用。本发明的下层膜也能够作为用于防止基板与光致抗蚀剂的相互作用的层、具有防止光致抗蚀剂所使用的材料或在对光致抗蚀剂曝光时生成的物质对基板的不良作用的功能的层、具有防止在加热烧成时由基板生成的物质向上层光致抗蚀剂的扩散的功能的层、和用于使由半导体基板电介质层引起的光致抗蚀剂层的中毒效果减少的阻挡层等而使用。

[0196] 此外,由抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的下层膜被应用于在双镶嵌工艺中使用的形成了通孔的基板,可以作为可以没有间隙地填充孔穴的埋入材料而使用。此外,也可以作为用于将有凹凸的半导体基板的表面平坦化的平坦化材料而使用。

[0197] 另一方面,也研究了以工艺工序的简化、基板破坏减少、成本减少为目的,代替干蚀刻除去,采用使用了药液的湿蚀刻除去的方法。然而,由以往的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜本来为了在抗蚀剂涂布时抑制与抗蚀剂的混合,需要制成具有耐溶剂性的固化膜。此外,在抗蚀剂图案形成时,为了将抗蚀剂析像而需要使用显影液,在该显影液中耐性也是必不可少的。在本发明的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法中,可以为能够通过湿蚀刻液而蚀刻(除去)的抗蚀剂下层膜。

[0198] 作为上述湿蚀刻液,例如,优选包含有机溶剂,可以包含酸性化合物或碱性化合物。作为有机溶剂,可举出二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、乙二醇、丙二醇、二甘醇二甲基醚等。作为酸性化合物,可举出无机酸或有机酸,作为无机酸,可举出盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等,作为有机酸,可举出对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、水杨酸、5-磺基水杨酸、4-苯酚磺酸、樟脑磺酸、4-氯苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、乙酸、丙酸、三氟乙酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸、萘甲酸等。此外,作为碱性化合物,可举出无机碱或有机碱,作为无机碱,可以举出氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等氢氧化季铵、乙醇胺、丙基胺、二乙基氨基乙醇、乙二胺等胺。进而,上述湿蚀刻液可以仅使用一种有机溶剂,或可以组合使用二种以上。此外,可以仅使用一种酸性化合物或碱性化合物,或可以组合使用二种以上。酸性化合物或碱性化合物的混配量相对于湿蚀刻液为0.01~20重量%,优选为0.1~5重量%,特别优选为0.2~1重量%。此外,作为湿蚀刻液,优选为包含碱性化合物的有机溶剂,特别优选为包含二甲亚砜和氢氧化四甲基铵的混合液。

[0199] 另外,最近,在半导体制造工序的三维安装领域中,开始应用FOWLP(扇出型晶圆级封装,Fan-Out Wafer Level Package)工艺,在形成铜配线的RDL(再配线)工序中,可以应

用抗蚀剂下层膜。

[0200] 以下说明代表性的RDL工序,但不限于此。首先,在半导体芯片上使感光性绝缘膜成膜了后,通过光照射(曝光)和显影进行图案形成,从而使半导体芯片电极部开口。接着,通过溅射而形成用于通过镀敷工序而形成成为配线构件的铜配线的铜的晶种层。进一步,在将抗蚀剂下层膜和光致抗蚀剂层依次成膜了后,进行光照射和显影,进行抗蚀剂的图案形成。不需要的抗蚀剂下层膜通过干蚀刻而被除去,在露出了的抗蚀剂图案间的铜晶种层上进行电解镀铜,形成成为第一配线层的铜配线。进一步,将不需要的抗蚀剂和抗蚀剂下层膜和铜晶种层通过干蚀刻或湿蚀刻或这两者而除去。进一步,在将形成了的铜配线层再次用绝缘膜被覆了后,按照铜晶种层、抗蚀剂下层膜、抗蚀剂的顺序成膜,进行抗蚀剂图案形成、抗蚀剂下层膜除去、镀铜,从而形成第二铜配线层。重复该工序,使目标的铜配线形成后,形成电极引出用的凸块。

[0201] 本发明所记载的抗蚀剂下层膜由于能够将抗蚀剂下层膜通过湿蚀刻除去,因此作为这样的RDL工序中的抗蚀剂下层膜,从工艺工序的简化、对加工基板的破坏减少的观点考虑,可以特别适合使用。

[0202] 其它上述说明所使用的术语的含义如上所述。

[0203] <抗蚀剂图案的驻波减少方法>

[0204] 本发明的抗蚀剂图案的驻波减少方法包含下述工序:

[0205] 对表面包含金属的基板、优选为半导体基板进行氧化处理,在基板表面形成金属氧化膜的工序;

[0206] 在上述金属氧化膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0207] 将被上述金属氧化膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工序;以及

[0208] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0209] 本发明的抗蚀剂图案的驻波减少方法可以包含下述工序:

[0210] 对表面包含金属的基板、优选为半导体基板涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物,接着在氧存在下加热,形成在金属氧化膜上存在抗蚀剂下层膜的叠层膜的工序;

[0211] 在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;

[0212] 将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的基板、优选为半导体基板曝光的工序;以及

[0213] 将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0214] 上述说明所使用的术语的含义如上所述。

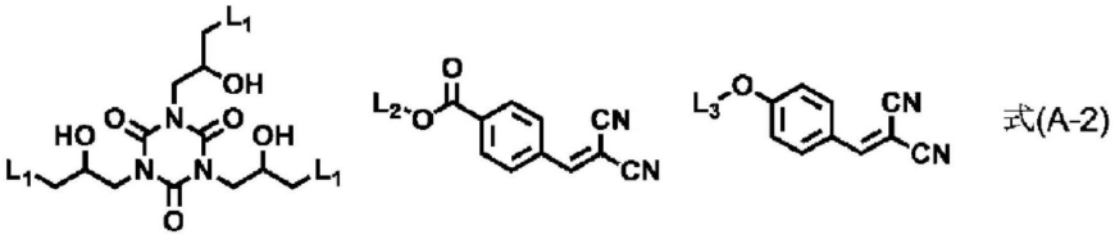
[0215] 实施例

[0216] 接下来举出实施例具体地说明本发明的内容,但本发明不限定于它们。

[0217] (调制例1)[抗蚀剂下层膜形成用组合物的调制]

[0218] 在利用按照WO2020/255984的合成例2的方法而制造出的反应生成物的溶液(固体成分为16.78重量%)3.63g中,加入作为交联剂的四甲氧基甲基甘脲(商品名:POWDER LINK[注册商标]1174,日本サイエンティックインダストリーズ(株)制)0.12g、作为交联催化剂的吡啶鎓-对甲苯磺酸盐0.006g、メガファックR-30N(DIC(株)制,商品名)0.01g、丙二醇单甲基醚134.37g、丙二醇单甲基醚乙酸酯14.93g,调制出光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的

溶液。上述反应生成物包含下述式(A-2)所示的结构。

[0219] 

式(A-2)

[0220] (L_1表示与L_2和L_3的结合部分)

[0221] [氧化铜膜的光学常数的评价]

[0222] 作为光学常数的评价,将铜基板在电热板上在150℃下烘烤(烧成)10～60分钟,在铜基板表层形成了氧化铜膜。将所得的氧化铜膜使用光谱椭偏仪(M-2000D,J.A.Woolam制),测定了波长365nm(i射线波长)下的n值(折射率)和k值(衰减系数)。将其结果示于表1中。

[0223] [表1]

[0224]

烘烤条件	n/k(365nm)
150℃、10分钟	2.74/1.32
150℃、30分钟	2.74/1.32
150℃、60分钟	2.71/1.34

[0225] 根据上述结果,通过电热板上的烘烤处理而获得的氧化铜膜由于在365nm具有适度的n值和k值,因此在使用i射线等放射线的光刻工序中,具有可以抑制成为不期望的抗蚀剂图案的主要原因的从基底基板的反射(驻波)的防反射功能。因此,氧化铜膜作为抗蚀剂下层膜是有用的。

[0226] [调制例1的光学常数的评价]

[0227] 作为光学常数的评价,将在调制例1中被调制出的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物以成为膜厚50nm左右的方式,利用旋转涂布机而涂布在硅晶片上,在电热板上在200℃下烘烤(烧成)了90秒。将所得的抗蚀剂下层膜使用光谱椭偏仪(VUV-VASE,J.A.Woolam制),测定了波长365nm(i射线波长)下的n值(折射率)和k值(衰减系数)。将其结果示于表2中。

[0228] [表2]

[0229]

	n/k(365nm)
调制例1	1.82/0.22

[0230] 根据上述结果,通过调制例1而获得的抗蚀剂下层膜形成用组合物由于在365nm具有适度的n值和k值,因此在使用i射线等放射线的光刻工序中,具有可以抑制成为不期望的抗蚀剂图案的主要原因的从基底基板的反射(驻波)的防反射功能。因此,作为抗蚀剂下层膜是有用的。

[0231] [抗蚀剂图案形状的评价]

[0232] ＜实施例1＞

[0233] 通过将直径8英寸的铜基板在电热板上在150℃下烘烤(烧成)30分钟,从而在铜基板表层形成了氧化铜膜(膜厚约20nm)。接着,将市售的i射线曝光用正型抗蚀剂以成为膜厚约2μm的方式,利用旋转涂布机而涂布,在90℃下在电热板上预烘烤3分钟,形成了光致抗蚀

剂叠层体。接下来,将光致抗蚀剂叠层体使用步进曝光机(Nikon公司制,NSR-2205i12D),经由分辨率测定用的图案掩模而进行了i射线曝光。在曝光后,在90℃下进行90秒后烘烤,将其用作为抗蚀剂显影液的2.38%氢氧化四甲基铵(四甲基氢氧化铵:TMAH)水溶液(制品名:NMD-3,东京应化株式会社制)进行显影,获得了0.8μm的1:1线与间隙的抗蚀剂图案。然后,将该抗蚀剂图案的截面形状通过扫描型电子显微镜进行观察,评价了由抗蚀剂图案形状的驻波(standing wave)引起的起伏的程度。

[0234] ＜实施例2＞

[0235] 将在调制例1中调制出的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物以成为膜厚10nm左右的方式,利用旋转涂布机而涂布在直径8英寸的铜基板上,在电热板上在200℃下烘烤(烧成)90秒,从而同时在铜基板表层形成了氧化铜膜(膜厚约10nm)和在其上层形成了光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。接着,将一般的i射线抗蚀剂以成为膜厚约2μm的方式,利用旋转涂布机进行涂布,在90℃下在电热板上预烘烤3分钟,形成了光致抗蚀剂叠层体。接下来,将光致抗蚀剂叠层体使用步进曝光机(Nikon公司制,NSR-2205i12D),经由分辨率测定用的图案掩模而进行了i射线曝光。曝光后,在90℃下进行90秒后烘烤,将其用作为抗蚀剂显影液的2.38%氢氧化四甲基铵(四甲基氢氧化铵:TMAH)水溶液(制品名:NMD-3,东京应化株式会社制)进行显影,获得了0.8μm的1:1线与间隙的抗蚀剂图案。然后,将该抗蚀剂图案的截面形状通过扫描型电子显微镜进行观察,评价了由抗蚀剂图案形状的驻波(standing wave)引起的起伏的程度。

[0236] ＜实施例3＞

[0237] 将直径8英寸的铜基板在电热板上在150℃下烘烤(烧成)30分钟,从而在铜基板表层形成了氧化铜膜(膜厚约20nm)。接着,将在调制例1中调制出的光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物以成为膜厚10nm左右的方式,利用旋转涂布机进行涂布,在电热板上在200℃下烘烤(烧成)90秒,从而在氧化铜膜的上层形成了光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。接下来,将一般的i射线抗蚀剂以成为膜厚约2μm的方式,利用旋转涂布机进行涂布,在90℃下在电热板上预烘烤3分钟,形成了光致抗蚀剂叠层体。接下来,将光致抗蚀剂叠层体使用步进曝光机(Nikon公司制,NSR-2205i12D),经由分辨率测定用的图案掩模而进行了i射线曝光。在曝光后,在90℃下进行90秒后烘烤,将其用作为抗蚀剂显影液的2.38%氢氧化四甲基铵(四甲基氢氧化铵:TMAH)水溶液(制品名:NMD-3,东京应化株式会社制)进行显影,获得了0.8μm的1:1线与间隙的抗蚀剂图案。然后,将该抗蚀剂图案的截面形状通过扫描型电子显微镜进行观察,评价了由抗蚀剂图案形状的驻波(standing wave)引起的起伏的程度。

[0238] ＜比较例1＞

[0239] 在直径8英寸的铜基板上,将市售的i射线曝光用正型抗蚀剂以成为膜厚约2μm的方式,利用旋转涂布机进行涂布,在90℃下在电热板上预烘烤3分钟,形成了光致抗蚀剂叠层体。接下来,将光致抗蚀剂叠层体使用步进曝光机(Nikon公司制,NSR-2205i12D),经由分辨率测定用的图案掩模而进行了i射线曝光。在曝光后,在90℃下进行90秒后烘烤,将其用作为抗蚀剂显影液的2.38%氢氧化四甲基铵(四甲基氢氧化铵:TMAH)水溶液(制品名:NMD-3,东京应化株式会社制)进行显影,获得了0.8μm的1:1线与间隙的抗蚀剂图案。然后,将该抗蚀剂图案的截面形状通过扫描型电子显微镜进行观察,评价了由抗蚀剂图案形状的驻波(standing wave)引起的起伏的程度。

[0240] 实施例1～3和比较例1的抗蚀剂图案形状的评价基准是相对于比较例1,在由抗蚀剂图案形状的驻波(standing wave)引起的起伏大的情况下设为“×”,在由抗蚀剂图案形状的驻波(standing wave)引起的起伏小的情况下设为“○”,将其结果示于下述表3中。另外,氧化铜膜的膜厚使用扫描型电子显微镜而观察基板的截面,进行了测长。

[0241] [表3]

[0242] 表3抗蚀剂图案形状的评价结果

[0243]

	无机物膜	抗蚀剂下层膜	驻波的抑制
实施例 1	氧化铜 约 20nm	-	○
实施例 2	氧化铜 约 10nm	约 10nm	○
实施例 3	氧化铜 约 20nm	约 10nm	○
比较例 1	-	-	-

[0244] 根据上述结果,实施例1～3与比较例1相比,获得了由驻波引起的起伏小的抗蚀剂图案形状。即,通过氧化铜膜、或氧化铜膜与抗蚀剂下层膜的同时并用,从而在光刻时的曝光时,能够减少从铜基板的反射(驻波),可以抑制显影后的抗蚀剂图案形状起伏的不期望的现象。

[0245] 产业可利用性

[0246] 根据本发明,通过在半导体装置制造的光刻工序中,减少从基板的曝光反射率,从而可以减少抗蚀剂图案的驻波(由反射引起的不良状况),在基板上获得良好的矩形的抗蚀剂图案。