



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104698746 B

(45)授权公告日 2019.05.17

(21)申请号 201510138362.1

(22)申请日 2010.03.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104698746 A

(43)申请公布日 2015.06.10

(30)优先权数据

2009-059981 2009.03.12 JP

(62)分案原申请数据

201010136569.2 2010.03.11

(73)专利权人 瑞萨电子株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 寺井护 萩原琢也

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 杨宏军 牛蔚然

(51)Int.Cl.

G03F 7/00(2006.01)

G03F 7/36(2006.01)

(56)对比文件

TW 200616101 A, 2006.05.16,

TW 200616101 A, 2006.05.16,

US 2004069226 A1, 2004.04.15,

审查员 王碧琛

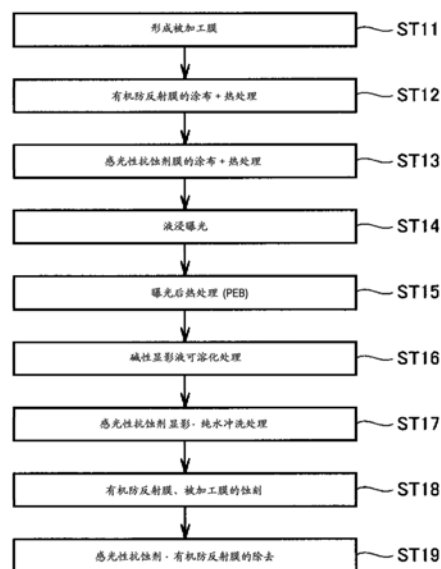
权利要求书2页 说明书15页 附图11页

(54)发明名称

抗蚀剂图案的形成方法

(57)摘要

本发明涉及一种抗蚀剂图案形成方法,其目的在于:提供方法简单、成本低、可进行高速扫描且赋予高疏水性的抗蚀剂图案形成方法,用于得到消除了显影缺陷的电子器件。本发明的抗蚀剂图案形成方法的特征在于,按如下顺序包含下述工序:对抗蚀剂膜实施液浸曝光的工序、将实施了液浸曝光的抗蚀剂膜溶于碱性显影液的工序,通过碱浸渍使已溶于碱性显影液的抗蚀剂膜显影的工序、对显影后的抗蚀剂膜进行纯水冲洗处理的工序,其中,溶于碱性显影液的工序不是将已进行了液浸曝光的抗蚀剂膜进行紫外线照射,而是将其暴露在臭氧气体中(以下有时也称“臭氧处理”)。



1. 一种抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,
所述抗蚀剂图案形成方法使用无面涂层抗蚀剂,
所述抗蚀剂图案形成方法按如下顺序包括以下工序:
对抗蚀剂膜实施液浸曝光的工序;
将进行了液浸曝光的抗蚀剂膜的表层的表面偏析剂层溶于碱性显影液的工序;
将已溶于碱性显影液的抗蚀剂膜的表层的表面偏析剂层浸渍于碱性显影液而除去表面偏析剂层部分的工序;及
对显影后的抗蚀剂膜进行纯水冲洗处理的工序;
其中,所述溶于碱性显影液的工序不是将已进行液浸曝光的抗蚀剂膜进行紫外线照射,而是将其暴露在臭氧气体中,所述被除去的表面偏析剂层部分的厚度为3~10nm。
2. 如权利要求1所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:
所述溶于碱性显影液的工序,与液浸曝光后烘烤处理同时进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。
3. 如权利要求1所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:
所述溶于碱性显影液的工序,在实施了液浸曝光后烘烤处理之后进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。
4. 如权利要求1所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:
所述溶于碱性显影液的工序,在即将实施液浸曝光后烘烤处理之前进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,所述溶于碱性显影液的工序是利用臭氧生成装置和碱性显影液可溶化处理装置来进行的,所述碱性显影液可溶化处理装置设有内部设置晶片可进行加热的加热部件、气体排出口及气体导入口,所述臭氧生成装置或碱性显影液可溶化处理装置具有如下结构,即,含有在生成臭氧时所用的紫外线的光不直接照射抗蚀剂膜的结构。
6. 如权利要求1所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:
所述溶于碱性显影液的工序中,实施液浸曝光后烘烤处理。
7. 如权利要求6所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:
所述溶于碱性显影液的工序,与液浸曝光后烘烤处理同时进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。
8. 如权利要求6所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:
所述溶于碱性显影液的工序,在实施了液浸曝光后烘烤处理之后进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。
9. 如权利要求6所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:
所述溶于碱性显影液的工序,在即将实施液浸曝光后烘烤处理之前进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。
10. 如权利要求6至9中任一项所述的抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,所述溶于碱性显影液的工序是利用臭氧生成装置和碱性显影液可溶化处理装置来进行的,所述碱性显影液可溶化处理装置设有内部设置晶片可进行加热的加热部件、气体排出口及气体导入口,所述臭氧生成装置或碱性显影液可溶化处理装置具有如下结构,即,含有在生成臭氧时所

用的紫外线的光不直接照射抗蚀剂膜的结构。

抗蚀剂图案的形成方法

[0001] 本申请是申请日为2010年3月11日的中国发明专利申请201010136569.2的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种抗蚀剂图案的形成方法。

背景技术

[0003] 液浸曝光 (immersion exposure) 是一种利用水的表面张力在透镜和晶片的微小缝隙间形成水膜 (弯液面) 由此提高透镜和被照射面 (晶片) 之间的折射率的方式, 与通常的干式曝光相比, 可将有效的透镜开口数 (NA) 提高到接近水的折射率1.44左右, 作为能够将光刻法的析像分辨极限细微化的技术, 其工业实用化得到发展。

[0004] 在上述浸没式光刻法 (immersion lithography) 中, 由于在透镜和作为被照射面 (晶片) 最上层的抗蚀剂之间具有浸液, 所以人们担心在使用一般的干式曝光用的化学增幅抗蚀剂时, 其中的光产酸剂、碱等低分子内容物溶入浸液中, 从而对透镜等曝光设备造成污染。另外, 当在晶片上移动上述水膜 (弯液面) 的情况下, 如果抗蚀剂的疏水性低, 则弯液面移动后在抗蚀剂上残留微小的液滴, 由于局部长时间地与水分接触的影响等, 将诱发图案缺陷。因此, 人们采用了一种在抗蚀剂上使用抗蚀剂上层保护膜 (面涂层) 的技术, 所述抗蚀剂上层保护膜溶解于显影液中, 用于使浸液与抗蚀剂不直接接触。另外, 人们开发并开始销售一种无面涂层抗蚀剂, 即, 使微量的临界表面张力小的高分子 (主要是含氟聚合物) 作为疏水剂混入抗蚀剂液中, 在形成涂膜时利用疏水剂的表面偏析效果使疏水剂只聚集在表面, 由此作为单一涂布膜自发地形成上述抗蚀剂和面涂层共2层。

[0005] 浸没式光刻法中, 如图1所示, 在感光性抗蚀剂层上使浸液形成膜状的弯液面, 一边通过此弯液面进行光照射一边对晶片进行扫描 (图1中的箭头A方向), 实施扫描曝光。为了防止化学增幅抗蚀剂内的光产酸剂、碱等低分子化合物溶解到浸液中、并且为了实现可高速、顺畅地、且没有液滴残留地进行弯液面移动, 人们采用了一种使抗蚀剂层表面处于难溶状态且使其为疏水性的技术。

[0006] 此技术的一例为面涂层方法, 即, 抗蚀剂层由通过2次涂布处理形成的2层膜构成, 在一般的抗蚀剂上涂布抗蚀剂上层保护膜 (面涂层)。为了形成可溶于碱性显影液在冲洗时自动剥离、且疏水性高的膜, 通常情况下此面涂层由含碱性可溶部的含氟聚合物构成。此面涂层方法的流程如图2 (a) 所示。但是, 此面涂层方法存在如下问题: 即, 由于伴有2次涂布处理而导致操作过程长, 由于要使用形成感光性抗蚀剂和面涂层的2种药液而造成材料成本增加等问题。另外, 由于面涂层含有显影可溶基团与具有高疏水性存在折衷选择的关系, 所以通常情况下虽然由更高速的扫描可产生高产量的曝光, 但是疏水性却不够充分。

[0007] 另一方面, 作为另外一种技术, 开发并销售无面涂层抗蚀剂, 即, 使微量的临界表面张力小的高分子 (含氟聚合物) 作为疏水剂混入感光性抗蚀剂液中, 在形成涂膜时利用疏水剂的表面偏析效果使疏水剂只聚集 (偏析) 在表面, 由此采用1次涂布处理就可作为单一

涂布膜自发形成具有上述感光性抗蚀剂和面涂层效果的偏析层。使用此材料能够抑制面涂层操作的冗长性、及由此导致的装置成本上升(涂层杯1个,加热板1个)和材料成本上升。

[0008] 使用此无面涂层抗蚀剂材料的流程如图2(b)所示。微量添加到无面涂层抗蚀剂材料中的疏水剂,与面涂层材料相同地使用可溶于显影液的物质时,也可考虑使用微量的完全无碱溶性的疏水剂。另外,有时也使用下述疏水剂,即,该疏水剂本身,与化学增幅抗蚀剂相同地,在由曝光所产生的酸的催化作用下脱保护,仅曝光部分在之后的曝光后热处理(PEB:Post Exposure Bake)时变为可溶于碱性显影液的状态。如上所述,疏水剂主要有3种构成方式。

[0009] 添加到无面涂层抗蚀剂材料中的疏水剂为碱性疏水剂时,在进行碱性显影时疏水剂溶解,由此同时除去附着在抗蚀剂表面的杂质,因此不易产生抗蚀剂图案缺陷。另外,由于除去疏水剂后抗蚀剂只具有自身的疏水性,所以结果与碱性显影前相比被亲水化,因此,在碱浸渍后用纯水冲洗时,残留下由于疏水性太高无法干净地清洗而产生的、如图11(c)所示的粒状残渣10d缺陷(Blob)的可能性也很低。但是,由于赋予碱性显影性,所以存在疏水剂的偏析特性低的倾向,通常情况下与面涂层的问题相同无法获得充分的疏水性。

[0010] 作为疏水剂使用完全无碱溶性的疏水剂时,在显影时疏水剂作为不溶物残留,存在如下风险,即引起如图11(a)所示的残渣10b缺陷,即使程度轻微也将诱发如图11(b)所示的微桥10c,或者在碱浸渍后进行纯水冲洗时因疏水性太高而残留粒状残渣(Blob)(图11(c))等。

[0011] 另外,一般认为,即使使用的疏水剂是其自身在酸作用下脱保护、仅曝光部分在随后的曝光后热处理(PEB)时变为可溶于碱性显影液的状态的疏水剂时,在未曝光部分也产生与使用上述完全无碱溶性的疏水剂时同样的缺陷。即,在使用了正性抗蚀剂的开孔工序、Cu布线的槽形成工序等使用暗场掩模板(dark field mask)的工序中,通常认为由于背景为未曝光部,所以产生上述缺陷的可能性很高。

[0012] 专利文献1:日本特开2007-180253号公报

[0013] 专利文献2:日本特开平4-217258号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2000-89475号公报

发明内容

[0015] 在现有的浸没式光刻法中,为了维持化学增幅抗蚀剂的性能、且实现液浸曝光,而广泛应用使用面涂层的方法,但此方法存在着设备及材料成本增高、和高速扫描时不易得到疏水性等问题。另一方面,在为降低浸没式光刻法的成本且抑制抗蚀剂图案缺陷而使用无面涂层抗蚀剂的方法中,在使用碱性疏水剂的情况下,产生与面涂层方法同样的问题(高速扫描时的疏水性),在使用无碱溶性或因曝光引起的极性变化型的疏水剂的情况下,存在因不溶于显影液而导致的抗蚀剂图案缺陷的问题。上述图案缺陷导致如下问题,即疏水添加剂再次附着在抗蚀剂图案上,或在未曝光部的抗蚀剂表层维持高疏水性时由浸入引起的缺陷增大。另外,在形成残留有大量抗蚀剂表层的孔图案时,这些问题尤为显著。

[0016] 专利文献1中,在使用面涂层的方法中,经过液浸曝光工序之后,通过利用可选择性地溶解衬底上的保护膜(面涂层)的剥离液来剥离保护膜,能够抑制由浸入引起的缺陷。

[0017] 但是,利用上述专利文献1的方法,需要根据所使用的保护膜的材料特性,每次改

变剥离液的成分。而且,还需要追加通过剥离液进行剥离的工序,因此导致产品的成本增加及生产效率降低。另外,在用于面涂层抗蚀剂时,由于疏水剂层和抗蚀剂层之间不存在明确的界面,所以很难充分剥离除去疏水剂,不能抑制由浸入引起的缺陷。

[0018] 专利文献2公开了如下的抗蚀剂图案的制作方法,所述方法不改变显影装置,通过对抗蚀剂表面进行改质来提高抗蚀剂的亲水性。根据专利文献2的抗蚀剂图案制作方法,在对抗蚀剂进行曝光后,使通过加热及紫外线照射产生的臭氧与抗蚀剂反应,从而赋予抗蚀剂亲水性。例如,通过臭氧处理使由酚醛树脂构成的抗蚀剂的甲基转换为醛,从而提高抗蚀剂表面的亲水性。

[0019] 但是,根据上述专利文献2所述的方法,由于在对抗蚀剂进行中间掩模图案(reticle pattern)的曝光投影后进行紫外线照射,所以形成的抗蚀剂图案形状有时因曝光后的紫外线照射而软化或变形。尤其是在抗蚀剂图案是大小为100nm以下的细微布线及孔时,软化或变形更为显著。

[0020] 另外,专利文献3中公开了一种通过光照射对抗蚀剂表面进行改质、提高抗蚀剂亲水性的抗蚀剂图案的制作方法。根据专利文献3的抗蚀剂图案制作方法,在涂布抗蚀剂后进行中间掩模图案的曝光投影之前,对抗蚀剂进行光照射,提高抗蚀剂的亲水性,提高抗蚀剂与显影液的亲和性,降低显影缺陷。

[0021] 但是,根据上述专利文献3记载的方法,在曝光投影处理之前进行抗蚀剂表面的亲水化处理。因此,浸没式光刻法在扫描曝光时所需的抗蚀剂表面的疏水性在曝光前丧失,难以发挥出无面涂层抗蚀剂的本来目的。

[0022] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其涉及一种在无面涂层抗蚀剂的显影工序前,通过对抗蚀剂膜实施臭氧处理而不是对其进行紫外线照射,使抗蚀剂膜表层溶于碱性显影液的方法。

[0023] 具体而言,本发明涉及一种抗蚀剂图案的制作方法,其特征在于,按如下顺序包括下述工序:对抗蚀剂膜进行液浸曝光的工序;将已实施了液浸曝光的抗蚀剂膜溶于碱性显影液的工序;通过碱浸渍将已溶于碱性显影液的抗蚀剂膜进行显影的工序;对显影后的抗蚀剂膜进行纯水冲洗处理的工序;其中,溶于碱性显影液的工序是将已实施了液浸曝光处理的抗蚀剂膜暴露在臭氧气体中(以下,有时也称“臭氧处理”),而不是对其进行紫外线照射。

[0024] 本发明涉及一种抗蚀剂图案形成方法,其中,所述溶于碱性显影液的工序与液浸曝光后烘烤处理(PEB)同时进行,之后实施通过碱性浸渍进行显影的工序和进行纯水冲洗处理的工序(有时将这两个工序合起来称为通常的显影处理)。

[0025] 另外,本发明涉及一种抗蚀剂图案形成方法,其中,所述溶于碱性显影液的工序,在进行臭氧处理后进行PEB处理,之后进行通常的显影处理。

[0026] 另外,本发明涉及一种抗蚀剂图案形成方法,其中,作为所述溶于碱性显影液的工序,在进行PEB处理后实施臭氧处理,之后进行通常的显影处理。

[0027] 并且,本发明涉及通过上述任一种抗蚀剂图案形成方法制造的电子器件。

[0028] 本发明的目的在于,在使用了无面涂层抗蚀剂的简便低成本且可高速扫描并可获高疏水性的方法中,通过在进行曝光后的显影处理之前,对抗蚀剂膜表面进行臭氧处理而不是进行紫外线照射,从而消除无面涂层抗蚀剂的缺陷即显影缺陷。通过抑制在生成臭氧

时产生的紫外线等直接照射抗蚀剂面,能够避免抗蚀剂图案的溶解、破坏或者变形等问题。

[0029] 另外,本申请提供如下所述的抗蚀剂图案形成方法:通过臭氧处理使抗蚀剂表层溶于碱性显影液,能够溶解并除去为缺陷产生原因的物质。而且,还可以赋予与抗蚀剂树脂原有的亲水性相比更低的亲水性。由此,可实现高产量且低缺陷的浸没式光刻方法。另外,此抗蚀剂图案形成方法不仅适用于无面涂层抗蚀剂方法,还适用于使用面涂层的方法以及干式曝光方法,可以获得减少抗蚀剂图案缺陷的效果。

[0030] 另外,所述抗蚀剂图案形成方法,使所用疏水剂的特定抗蚀剂表层溶于碱性显影液,同时还可提高抗蚀剂表面的亲水化。

[0031] 所述溶于碱性显影液是通过利用臭氧处理使抗蚀剂保护基团脱保护而实现的。另外,抗蚀剂表面的亲水化,除了通过经臭氧处理实施脱保护反应来实现之外,也可以通过赋予抗蚀剂组合物羟基或羧基等极性基团来实现。

[0032] 另外,所述抗蚀剂图案方法不仅可用于无面涂层抗蚀剂方法,还可用于使用面涂层的方法。

[0033] 本发明涉及下述的项。

[0034] 项1.一种抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,

[0035] 按如下顺序包括以下工序:

[0036] 对抗蚀剂膜实施液浸曝光的工序;

[0037] 将进行了液浸曝光的抗蚀剂膜溶于碱性显影液的工序;

[0038] 通过碱浸渍将已溶于碱性显影液的抗蚀剂膜进行显影的工序;及

[0039] 对显影后的抗蚀剂膜进行纯水冲洗处理的工序;

[0040] 其中,所述溶于碱性显影液的工序不是将已进行液浸曝光的抗蚀剂膜进行紫外线照射,而是将其暴露在臭氧气体中。

[0041] 项2.如项1所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:

[0042] 所述溶于碱性显影液的工序,与液浸曝光后烘烤处理同时进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。

[0043] 项3.如项1所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:

[0044] 所述溶于碱性显影液的工序,在实施了液浸曝光后烘烤处理之后进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。

[0045] 项4.如项1所述的抗蚀剂图案形成方法,其中:

[0046] 所述溶于碱性显影液的工序,在即将实施液浸曝光后烘烤处理之前进行,之后实施所述通过碱浸渍进行显影的工序及所述进行纯水冲洗处理的工序。

[0047] 项5.如项1至4中任一项所述的抗蚀剂图案形成方法,其特征在于,所述溶于碱性显影液的工序是利用臭氧生成装置和碱性显影液可溶化处理装置来进行的,所述碱性显影液可溶化处理装置设有内部设置晶片可进行加热的加热部件、气体排出口及气体导入口,所述臭氧生成装置或碱性显影液可溶化处理装置具有如下结构,即,含有在生成臭氧时所用的紫外线的光不直接照射抗蚀剂膜的结构。

[0048] 项6.一种电子器件,所述电子器件按照项1至5中任一项所述的抗蚀剂图案形成方法制造。

附图说明

[0049] [图1]为液浸扫描曝光的概略图。

[0050] [图2]表示现有技术的操作流程图。(a)为对使用面涂层的操作进行说明的概略图, (b)为对使用无面涂层抗蚀剂的操作进行说明的概略图。

[0051] [图3]是使用无面涂层抗蚀剂的操作的说明图。

[0052] [图4]是实施方式1及实施例1的操作流程图。

[0053] [图5]是对实施方式1及实施例1的操作进行说明的概略图。

[0054] [图6]是显影液可溶化处理腔室的概略图。

[0055] [图7]是实施方式2及实施例2的操作流程图。

[0056] [图8]是对实施方式2及实施例2的操作进行说明的概略图。

[0057] [图9]是实施方式3及实施例3的操作流程图。

[0058] [图10]是对实施方式3及实施例3的操作进行说明的概略图。

[0059] [图11]是现有技术的抗蚀剂图案形成方法中产生的缺陷的图像。

[0060] 符号说明

[0061] 1 晶片

[0062] 2 感光性抗蚀剂层

[0063] 3 透镜

[0064] 4 浸液供给部

[0065] 5 浸液

[0066] 6 载物台

[0067] 7 衬底

[0068] 8 被加工膜

[0069] 9 有机防反射膜

[0070] 10 感光性抗蚀剂膜

[0071] 11 掩模

具体实施方式

[0072] 以下,进一步详细地说明本发明。需要说明的是,在下述对实施方式的说明中,采用附图进行说明,在本申请附图中具有相同的参考符号的部分,表示相同或相当的部分。

[0073] (实施方式1)

[0074] 本实施方式1对图4所示的操作流程中抗蚀剂图案的形成进行说明。图5表示按照图4所示的操作流程形成抗蚀剂图案的概略图。

[0075] (形成被加工膜:ST11)

[0076] 图4的ST11与图5(a)对应,为在衬底7上形成被加工膜8的工序,是形成在电子器件上通常形成的 SiO_2 、 Si_3N_4 、 $\text{TEOS}((\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4)$ 作为被加工膜的工序。上述被加工膜可以通过公知的方法形成。

[0077] (有机防反射膜的涂布及热处理:ST12)

[0078] 图4的ST12与图5(b)对应,是在上述被加工膜8上涂布形成有机防反射膜的材料

的工序及在涂布后经过热处理使上述材料固化而形成有机防反射膜9的工序。作为形成有机

防反射膜的材料可使用涂布后经热固化而形成的公知的材料。

[0079] (感光性抗蚀剂膜的涂布及热处理:ST13)

[0080] 图4的ST13与图5(c)对应,是在上述有机防反射膜9上涂布形成感光性抗蚀剂膜的感光性抗蚀剂的工序、及在涂布后经过热处理使该材料固化后形成感光性抗蚀剂膜10的工序。作为上述感光性抗蚀剂可以使用所谓的无面涂层抗蚀剂及面涂层抗蚀剂中的任一种,在使用无面涂层抗蚀剂时,本发明的效果显著。

[0081] 上述无面涂层抗蚀剂可以使用含有表面偏析剂成分和化学增幅抗蚀剂的公知的材料。上述无面涂层抗蚀剂固化形成的感光性抗蚀剂膜10为单层膜,已知在其表面侧,表面偏析剂偏析,随着从感光性抗蚀剂膜10表面往衬底7方向的深度的增大,表面偏析剂成分的浓度呈指数函数形式递减(功能材料、株式会社CMC出版[CMC Publishing CO.,LTD.],2003年5月号、Vol.23、No.5)。上述所谓向表面偏析,尽管根据表面偏析剂成分对化学增幅抗蚀剂的含有率而变化,但偏析深度为大约从最表面至5~20nm的深度。

[0082] 作为上述化学增幅抗蚀剂,无特别限定,只需根据目的选用现有公知的抗蚀剂即可,例如,可以举出基于丙烯酸或甲基丙烯酸的抗蚀剂。化学增幅抗蚀剂通过光反应使抗蚀剂中产生酸,并以酸作为催化剂通过曝光后的加热使化学增幅抗蚀剂的基材树脂产生反应并形成图案,即使在曝光时产生的酸的量很少,但是通过热扩散使其进行连锁反应,因此可获得极高的感度。

[0083] 另外,作为上述表面偏析剂,可以使用上述无面涂层抗蚀剂中使用的公知的临界表面张力小的高分子。具体来说,例如可以举出具有由通式—(CH₂—C(COOY₀R_f)R)—表示的结构单元的含氟树脂成分等含氟聚合物。需要说明的是,在上述通式中,R为氢原子、低级烷基、卤原子或卤代低级烷基,Y₀为亚烷基,R_f为氟化烷基。上述表面偏析剂相对于化学增幅抗蚀剂的含有率,可以根据使其偏析的深度进行适当调整。

[0084] (液浸曝光:ST14)

[0085] 图4的ST14与图5(d)对应,是通过具有所期望的抗蚀剂图案的掩模11对感光性抗蚀剂膜10进行曝光的工序。此曝光通过液浸曝光进行。

[0086] 液浸曝光(浸没式光刻)的概要如图1所示。浸没式光刻是如图1所示的光刻法,即,在置于载物台6上的晶片1的最上面形成的感光性抗蚀剂膜2和透镜3的微小间隙间,使浸液5形成膜状的弯液面5a,并一边通过此弯液面5a和掩模(图中未示出)进行光照射,一边对晶片1进行扫描(例如,图1中的箭头A),实施扫描曝光。此处,形成弯液面5a的浸液5形成如下结构:从设于透镜3周围的流入口4a流入,并从吸入口4b被吸到外部装置,以此替换充满透镜3和感光性抗蚀剂膜2的间隙的浸液5。

[0087] (曝光后热处理:ST15)

[0088] 图4的ST15与图5(e)相对应,通过对曝光后的感光性抗蚀剂膜10进行热处理的曝光后热处理(也称“曝光后烘烤处理、PEB处理),从感光性抗蚀剂膜10的曝光部分在深度方向通过热扩散进行连锁反应,形成所期望的图案10a部分。此时,感光性抗蚀剂膜的总膜厚为L₁,表面偏析剂偏析在其表层。

[0089] 曝光后热处理是指至少将形成于晶片上的感光性抗蚀剂膜10在80℃~130℃的范围内加热60~120秒的工序。

[0090] (碱性显影液可溶化处理:ST16)

[0091] 图4的ST16与图5(f)对应,是为了使在进行了曝光后热处理的感光性抗蚀剂膜10的表面形成的、由对显影液无溶解性或缺乏溶解性的表面偏析剂构成的层溶于作为显影液的碱性显影液而进行处理(有时称为碱性显影液可溶化处理或显影液可溶化处理)的工序。本发明的特征在于,上述溶于碱性显影液的工序不是通过将实施了液浸曝光的抗蚀剂膜进行紫外线照射进行,而是通过将其暴露在臭氧气体中进行的(有时称为臭氧处理)。

[0092] 生成进行臭氧处理所需的臭氧时,可使用公知的臭氧生成装置,但是已知这类臭氧生成装置中为了生成臭氧而使用紫外线等光。本申请发明人等经过研究发现,如果上述紫外线等光对曝光后或PEB处理后的感光性抗蚀剂膜10表面直接照射,就会产生在显影后本应残留的抗蚀剂图案发生溶解、被破坏或者变形等问题。

[0093] 为了防止如上所述由紫外线等光对抗蚀剂图案产生的不良影响,本发明具备下述结构,该结构使含有在生成臭氧时所用的紫外线的光不直接照射到抗蚀剂膜。这种结构可以配备在用于显影液可溶化处理的腔室中,也可以配备在臭氧生成装置中。

[0094] 显影液可溶化处理中所用的腔室的概略图如图6(a)及图6(b)所示。显影液可溶化处理中所用的腔室63设有:内部装有晶片61可用来加热的加热板等加热部件62,气体排出口64及导入口65。臭氧生成装置中配备使在产生臭氧时使用的紫外线等光不直接照射到抗蚀剂膜的结构时,如图6(a)所示,臭氧气体从臭氧生成装置(图中未示出)中通过配管等排出,再通过显影可溶化处理中所用的腔室的导入口65导入臭氧气体,使晶片表面暴露在臭氧中,进行显影液可溶化处理。另外,在用于显影可溶化处理的腔室内配备使在产生臭氧时所用的紫外线等光不直接照射到抗蚀剂膜的结构时,在如图6(b)所示于上述腔室内装有产生臭氧的臭氧生成装置67的方案中,有用。作为使用配备上述臭氧生成装置的腔室进行显影液可溶化处理的方法,有如下两种:(1)处理中所用的臭氧的全部期望量由配设于腔室内的臭氧生成装置产生;(2)处理中所用的臭氧,除包括由配设于腔室内的臭氧生成装置产生的臭氧以外,还使用在腔室外部产生再导入腔室内的臭氧。前者(1)的情况,通过由电极或者光照射装置构成的臭氧生成装置67,例如采用阻挡放电等将由导入口65导入腔室内的氧气臭氧化,将晶片表面暴露在臭氧下,进行显影液可溶化处理。后者(2)的情况,是在为了更高精度地调整腔室内的臭氧浓度时使用的,即,由导入口65导入腔室内的臭氧,在导入时或者在腔室内失活等,臭氧浓度与导入时相比发生变化(减少)时,为了补充此变化分量,使腔室内追加产生臭氧,将晶片表面暴露在此导入的臭氧和在腔室内生成的臭氧的气体下,进行显影液可溶化处理。此时,为了不使氧气臭氧化时产生的紫外线等光线直接照射到抗蚀剂表面,例如可在臭氧生成装置67和晶片61之间设置遮蔽板66。遮蔽板66可以采用下述方案,例如,可由设在臭氧生成装置67两端的支持体来支撑,或者不通过臭氧生成装置67支撑而通过另外的图中未示出的其它支持体来保持在所期望的位置。

[0095] 需要说明的是,本发明中显影液可溶化处理中所用的腔室不限于图6(a)及图6(b)所示的结构,导入口、气体排出口的位置或数量、臭氧生成装置的配置位置、构造及腔室形状等无特别要求,只要能进行上述显影液可溶化处理即可。另外,气体排出口64、气体导入口65用于排出或导入干燥空气、惰性气体、臭氧或氧气等。如下所述,干燥空气、惰性气体在导入臭氧及氧气的同时导入腔室63,用于调节臭氧的浓度。

[0096] 上述臭氧处理方法中,臭氧浓度很重要。臭氧浓度低时,由于显影可溶化处理需要较长的时间,所以从提高器件制造效率的观点考虑,不理想。另一方面,如果臭氧浓度高,则

处理时间短,因此较理想。作为臭氧浓度的适当值,优选为1.5~20.5%,更优选为8.4~20.5%。本发明中上述臭氧浓度以处理区域的每单位体积的浓度表示,为上述范围时,在处理区域内可以存在浓度梯度。

[0097] 上述臭氧处理中,虽然臭氧浓度高时,臭氧处理时间较短,但是从生产率的观点来看,臭氧处理时间优选为1~300秒,更优选为5~60秒。另外,例如使用臭氧浓度为20.5%以上的高浓度臭氧气体时,虽然可在更短时间内完成显影液可溶化处理,但由于存在爆炸的危险,所以还必须采取相应对策。

[0098] 此外,上述显影液可溶化处理中适用的处理时间、处理温度不限于上述的范围,可以根据所用的无面涂层抗蚀剂的类型,基于上述臭氧浓度与显影液可溶化的关系,选择最适合的条件。只要在能够充分地抑制由液浸曝光引起的缺陷、且在不阻碍蚀刻等后续工序的范围内即可,对显影液可溶化处理距离感光性抗蚀剂膜表面的深度没有限制,疏水剂等表面偏析剂可以残留在显影液可溶化处理后进行碱性显影、进而用纯水进行冲洗处理后的感光性抗蚀剂膜表层上,或者也可以实施显影液可溶化处理直至能够完全除去疏水剂等表面偏析剂的深度。但是,如果显影液可溶化处理所需的时间过长,就会影响在碱性显影后形成的抗蚀剂图案的形状或干蚀刻耐性。另外,操作时间的延长有时也将造成晶片的产量的下降。因此,基于上述的理由,显影液可溶化处理时间优选为1~300秒,更优选为5~60秒。

[0099] 另外,所用的臭氧气体中可导入Ar或氮气等惰性气体、干燥空气,另外,为了提高表面偏析剂对显影可溶化处理的反应性,在不对抗蚀剂图案及图案缺陷造成不良影响的范围内也可以导入氨、乙酸、水蒸气等添加物。

[0100] 另外,使用了臭氧气体的显影液可溶化处理条件,根据构成感光性抗蚀剂膜的材料而不同,但是,如本实施方式1所示,为分别实施曝光后加热处理(PEB)和显影液可溶化处理的操作流程时,为了抑制对抗蚀剂图案形状的影响,显影液可溶化处理优选在120℃以下实施,较理想。在使用臭氧气体的显影液可溶化处理时进行加热是促进显影液可溶化进程的有效手段,因此,为了得到所希望的抗蚀剂图案,对臭氧处理时的加热和PEB两者进行控制是有效的手段。在此情况下,由于臭氧浓度高时可以在短时间内进行显影液可溶化处理,所以也可抑制对抗蚀剂图案产生的不良影响。

[0101] (感光性抗蚀剂显影·纯水冲洗处理:ST17)

[0102] 图4的ST17与图5(g)对应,进行如下工序:对经显影液可溶化处理的感光性抗蚀剂膜10进行显影的工序、及接下来用纯水对经显影的感光性抗蚀剂膜10进行冲洗处理的工序。

[0103] 将上述感光性抗蚀剂膜10显影的工序,通过将晶片全体或形成在晶片表面上的被膜部分浸渍于公知的碱性显影液中进行。感光性抗蚀剂膜10的图案部分10a及经上述显影液可溶化处理的表面偏析剂层部分在上述的显影工序中被除去。此处,一般的无面涂层抗蚀剂的表面偏析剂层约为5nm~20nm,但经本处理除去的表面偏析剂层,能够以尽可能大幅度抑制由液浸曝光导致的缺陷的量被除去。此除去量根据所用的抗蚀剂的特性而不同,除去量少时不能获得充分降低缺陷的效果。另外,除去量多时,在采用蚀刻进行被加工膜加工时,感光性抗蚀剂膜不能发挥作为掩模的功能、曝光裕度降低、或对抗蚀剂图案形状带来不良影响。因此,作为上述除去量的适当值优选为3nm~30nm、更优选为5nm~20nm。即在完成本显影工序后,表面偏析剂层可以残留,也可以完全除去。

[0104] 上述用纯水进行冲洗的工序,可以利用公知的方法进行,即,通过将晶片浸渍于纯水中、或用纯水冲洗被膜进行。

[0105] (有机防反射膜、被加工膜蚀刻:ST18)

[0106] 图4的ST18与图5(h)对应,是将已进行上述显影工序和纯水冲洗处理工序的感光性抗蚀剂膜10作为掩膜,对有机防反射膜9和被加工膜8进行蚀刻的工序。上述蚀刻工序可通过公知的干蚀刻法来进行。

[0107] (感光性抗蚀剂膜・有机防反射膜的除去:ST19)

[0108] 图4的ST19与图5(i)对应,是在进行上述蚀刻工序后除去感光性抗蚀剂膜10和有机防反射膜9的工序。可以使用含有能够溶解构成上述膜的树脂的溶剂的溶液,除去上述感光性抗蚀剂膜和有机防反射膜。本发明可通过上述工序形成抗蚀剂图案。

[0109] (其它工序)

[0110] 本发明的抗蚀剂图案形成方法中,在各工序之间可以进行适当包含纯水冲洗工序。

[0111] (电子器件的制造方法)

[0112] 使用按照上述工序形成了抗蚀剂图案的衬底,可制造电子器件。这里所示的是制造电子器件的一个例子。作为公知的接触工序中的层间膜,将TEOS氧化硅膜进行CVD成膜,进而将此TEOS氧化硅膜作为被加工膜,通过包括上述显影液可溶化处理工序的浸没式光刻法形成接触孔图案的抗蚀剂掩模。随后,通过干蚀刻法在作为被加工膜的TEOS氧化硅膜上开孔,接下来除去抗蚀剂掩模。在此孔内形成薄膜势垒金属,在其上通过CVD形成钨膜后,通过利用CMP进行的回蚀,将钨填埋入接触孔内形成栓塞。

[0113] 接着,作为第一金属布线形成工序为了形成单镶嵌式结构,先形成低介电常数层间绝缘膜(Low-K膜),将此低介电常数层间绝缘膜(Low-K膜)作为被加工膜通过公知的方法进行光刻、蚀刻及除去抗蚀剂,从而形成槽(沟道)布线图案。在此槽(沟道)内形成薄膜势垒金属,通过电镀处理填埋Cu,再通过CMP进行回蚀,形成第一金属布线。

[0114] 进而,作为第二金属布线形成工序为了形成双镶嵌式结构,先形成离型膜(liner film)、低介电常数层间绝缘膜(Low-K膜),通过孔和槽(沟道)的光刻和蚀刻、及除去抗蚀剂,形成第二金属布线。重复进行数次上述工序形成叠层,完成电子器件的晶片形成操作。进而,之后可通过钝化、切割(dicing)、焊线(wire bonding)、成型(mold)等公知的工序制造电子器件。

[0115] 使用具有按照本发明的抗蚀剂图案形成方法形成的抗蚀剂图案的衬底制造的电子器件,由于能够进行高产量且低缺陷的浸没式光刻,所以可提供寿命及可靠性优异的电子器件。作为上述电子器件,例如可以举出半导体器件、液晶显示元件、磁头、微透镜等。

[0116] (实施方式2)

[0117] 在上述实施方式1中,溶于碱性显影液的工序是在完成PEB处理后进行的,PEB处理与溶于碱性显影液的工序同时进行也可获得本发明所述的效果。上述实施方式2的操作流程如图7所示。另外,图8是按照图7所示的操作流程形成抗蚀剂图案的概略图。

[0118] 因为图7的ST21~ST24的各工序按顺序与图5的ST11~ST14的各工序对应,图7的ST26~ST28的各工序按顺序与图5的ST17~ST19的各工序对应,所以在此省略其说明。

[0119] 本实施方式2中,如上所述,PEB处理和碱性显影液可溶化处理同时进行(图7的

ST25)。在衬底7上形成被加工膜8(图8(a)),再形成有机防反射膜9(图8(b))。接着,涂布成为感光性抗蚀剂膜10的材料后进行热处理,形成感光性抗蚀剂膜10(图8(c))。通过掩模11对感光性抗蚀剂膜10进行液浸曝光(图8(d))。

[0120] 与感光性抗蚀剂膜的曝光后热处理同时处理时(图8(e)),必须结合感光性抗蚀剂膜最适合的加热温度及时间,实施显影液可溶化处理。一般情况下,曝光后的加热处理通过在90℃~130℃的温度范围内加热处理约60秒来进行。为了以此处理时间程度同时完成显影液可溶化处理,需要较高的臭氧浓度,臭氧浓度优选为3~20.5%,更优选为8~20.5%。此处,如果在臭氧处理(显影可溶化处理)刚刚完成后马上打开装有晶片的腔室,则具有在晶片搬运路径或装置内部、净化室内臭氧泄露的危险。为了防止出现此类危险,在臭氧处理后将腔室内用干燥空气或Ar、氮气等惰性气体置换,十分有效。另外,从抑制对抗蚀剂图案形状的影响和对晶片产量的影响的观点考虑,采用同时进行曝光后加热处理和显影液可溶化处理的操作流程时,包括置换为上述其他气体的时间,显影液可溶化处理优选在180秒以内、较优选在60秒以内实施,为理想方式。

[0121] 如上所述,对经过同时进行曝光后热处理和显影可溶化处理的感光性抗蚀剂膜10实施显影工序和纯水冲洗处理工序(图8(f)),将有机防反射膜9和被加工膜8进行蚀刻后(图8(g)),除去感光性抗蚀剂膜10和有机防反射膜9,由此得到形成有抗蚀剂图案的衬底7(图8(h))。所得的衬底7与上述实施方式1相同地用于制造电子器件。

[0122] (实施方式3)

[0123] 本发明中,也可以采用上述显影液可溶化处理在液浸曝光后烘烤处理之前进行。上述实施方式3的操作流程如图9所示。另外,图10表示按照图9所示的操作流程形成抗蚀剂图案的概略图。

[0124] 图9的ST31~ST34的各工序按顺序与图5的ST11~ST14的各工序对应,图9的ST36~ST39的各工序按顺序与图5的ST15、ST17~ST19的各工序对应,因此省略其说明。

[0125] 本实施方式3中,在衬底7上形成被加工膜8(图10(a)),再形成有机防反射膜9(图10(b))。接着,涂布成为感光性抗蚀剂膜10的材料后进行热处理,形成感光性抗蚀剂膜10(图10(c))。通过掩模11对感光性抗蚀剂膜10进行液浸曝光(图10(d))。

[0126] 接下来,进行本实施方式3中的显影可溶化处理(图10(e))。此时,显影液可溶化处理的处理时间、处理温度可以与上述实施方式1同样地设定,可以选择最适合于所用无面涂层抗蚀剂的条件。但是,如果显影液可溶化处理的时间过长,则有时从曝光到曝光后烘烤处理之间的时间就过长,此时对碱性显影后形成的抗蚀剂图案的形状造成不良影响。另外,操作时间的延长也将造成晶片的产量降低。因此,如本实施方式3所示在即将进行曝光后烘烤处理之前进行显影液可溶化处理时,显影液可溶化处理时间优选为300秒以内,更优选为60秒以内。

[0127] 对如上所述已进行显影可溶化处理的感光性抗蚀剂膜10实施曝光后热处理(图10(f)),接着实施显影工序和纯水冲洗处理工序(图10(g)),将有机防反射膜9和被加工膜8进行蚀刻后(图10(h)),除去感光性抗蚀剂膜10和有机防反射膜9,由此便可得到形成有抗蚀剂图案的衬底7(图10(i))。所得的衬底7可以与上述实施方式1相同地用于电子器件的制造。

[0128] 实施例

[0129] 以下列举实施例更详细地说明本发明,但是本发明并不限于这些内容。需要说明的是,在下文的叙述(包括表)中,所谓Ref.是指通过除了不包括臭氧处理之外与各个对应的实施例相同的方法形成图案的比较例。

[0130] (实施例1)

[0131] 按照上述实施方式1采用图4及图5所示的操作流程形成抗蚀剂图案。首先,在形成有被加工膜8的衬底7上,涂布有机防反射膜9(膜厚45~100nm),在150~230℃下进行60~180秒烘烤处理(热处理)。之后,分别按照表1所示的条件对含有表1所示的具有不同特性的疏水剂(表面偏析剂)的市售的无面涂层抗蚀剂(膜厚150nm)进行旋转式涂布及进行烘烤处理,形成感光性抗蚀剂膜10。接着,用液浸曝光机对此衬底进行液浸曝光处理,在表1所示的条件下进行曝光后加热处理后,在表2所示的条件进行臭氧处理。之后,用四甲基氢氧化铵的2.38%水溶液进行显影处理,接着进行纯水冲洗处理,由此,完成图案的形成。

[0132] 【表1】

[0133]

| 市售的无 TC 抗蚀剂 | 疏水剂类型 | 涂布膜厚 (nm) | 曝光前烘烤 (°C/sec) | 曝光后烘烤 (°C/sec) |
|-------------|-------|-----------|----------------|----------------|
| Resist-A | 碱溶性 | 150 | 85/60 | 90/60 |
| Resist-B | 酸脱保护 | 150 | 115/60 | 115/60 |
| Resist-C | 碱不溶性 | 150 | 100/60 | 115/60 |

[0134] 【表2】

[0135]

| | 臭氧浓度 (%) | 臭氧处理时间 (sec) | 加热板温度 (°C) |
|------|----------|--------------|------------|
| Ref. | - | - | - |
| 条件 1 | 8.4 | 30 | 24 |
| 条件 2 | 8.4 | 60 | 24 |
| 条件 3 | 8.4 | 180 | 24 |
| 条件 4 | 8.4 | 30 | 85 |
| 条件 5 | 8.4 | 60 | 85 |
| 条件 6 | 8.4 | 180 | 85 |
| 条件 7 | 8.4 | 30 | 115 |
| 条件 8 | 8.4 | 60 | 115 |
| 条件 9 | 8.4 | 180 | 115 |

[0136] 本实施例中使用的无面涂层抗蚀剂(图5(c)的感光性抗蚀剂膜10)及未曝光部的显影液可溶化处理后(图5(f))的感光性抗蚀剂膜10的膜厚如表3所示。由表3所示可知,通过使用了臭氧的显影液可溶化处理后,在显影后除去由无显影液溶解性或缺乏显影液溶解性的疏水剂(表面偏析剂)构成的感光性抗蚀剂膜表层,此部分的感光性抗蚀剂膜的膜厚减少,随之缺陷数量也减少了。

[0137] 本实施例所用的无面涂层抗蚀剂(图5(c))及未曝光部的显影液可溶化处理后(图5(f))的感光性抗蚀剂膜最表面相对于纯水的接触角如表4所示。由表4所示可知,通过显影液可溶化处理后,碱性显影及纯水冲洗后的抗蚀剂表面的疏水性逐步亲水化。

[0138] 此时,可以确认臭氧处理时间越长越易被亲水化,另外臭氧处理时的温度越高越易被亲水化。

[0139] 而且,除了Resist-A的条件1外,实施显影液可溶化处理并经碱性显影及纯水冲洗处理的感光性抗蚀剂膜最表面的接触角,与未实施显影液可溶化处理但经碱性显影及纯水冲洗处理的抗蚀剂表面(图5(g))相比更易被亲水化。这意味着通过显影液可溶化处理可以赋予抗蚀剂亲水性使接触角与抗蚀剂本来具有的接触角相比更低。通过本处理可抑制在碱性显影液处理及之后的纯水冲洗处理时由于疏水性高而产生的、如图11所示的各种缺陷。

[0140] 使用经过上述处理的衬底,按如下方式实施电子器件的晶片形成操作。

[0141] 采用CVD成膜形成TEOS氧化硅膜作为接触工序中的层间膜。进而,将此TEOS氧化硅膜作为被加工膜,通过包含上述显影液可溶化处理工序的浸没光刻法形成接触孔图案的抗蚀剂掩模。之后,通过干蚀刻在作为被加工膜的TEOS氧化硅膜上开孔,然后除去抗蚀剂掩模。在此孔内形成薄膜势垒金属,通过CVD方式在其上形成钨膜后,采用通过CMP进行的回蚀将钨埋入接触孔内形成栓塞。

[0142] 接着,作为第一金属布线形成工序为了形成单镶嵌式结构,形成低介电常数层间绝缘膜(Low-K膜),将此低介电常数层间绝缘膜(Low-K膜)作为被加工膜,通过公知的方法进行光刻、蚀刻及除去抗蚀剂,从而形成槽(沟道)布线图案。在此槽(沟道)中形成薄膜势垒金属,通过电镀处理填入Cu,利用CMP进行回蚀,形成第一金属布线。

[0143] 进而,作为第二金属布线形成工序为了形成双镶嵌式结构,形成离型膜、低介电常数层间绝缘膜(Low-K膜),通过孔和槽(沟道)的光刻和蚀刻、及除去抗蚀剂,形成第二金属布线。重复进行数次上述工序形成叠层,完成电子器件的晶片形成操作。之后经过钝化、切割、焊线、成型等公知的工序完成电子器件的制造。

[0144] 【表3】

[0145]

| | Resist-A | | | Resist-B | | | Resist-C | | |
|------|------------|--------------|----|------------|--------------|----|------------|--------------|----|
| | 膜厚 (nm) | 膜减少量 (nm) | 缺陷 | 膜厚 (nm) | 膜减少量 (nm) | 缺陷 | 膜厚 (nm) | 膜减少量 (nm) | 缺陷 |
| Ref. | 151 | - | × | 157 | - | × | 150 | - | × |
| 条件 1 | 150 | 1 | × | 156 | 1 | × | 149 | 1 | × |
| 条件 2 | 149 | 2 | × | 155 | 2 | △ | 149 | 1 | × |
| 条件 3 | 139 | 12 | ◎ | 145 | 12 | ◎ | 145 | 5 | ◎ |
| 条件 4 | 148 | 3 | △ | 154 | 3 | ○ | 148 | 2 | △ |
| 条件 5 | 147 | 4 | ○ | 154 | 3 | ○ | 147 | 3 | ○ |
| 条件 6 | 135 | 16 | ◎ | 142 | 15 | ◎ | 144 | 6 | ◎ |

[0146]

| | | | | | | | | | |
|------|-----|----|---|-----|----|---|-----|----|---|
| 条件 7 | 147 | 4 | ○ | 153 | 4 | ◎ | 147 | 3 | ○ |
| 条件 8 | 147 | 4 | ○ | 153 | 4 | ◎ | 145 | 5 | ◎ |
| 条件 9 | 127 | 24 | ◎ | 138 | 19 | ◎ | 140 | 10 | ◎ |

[0147] 表3中的缺陷栏,以Ref.的缺陷数为100,“×”表示缺陷数在Ref.的缺陷数的20%以上100%以下,“△”表示缺陷数在Ref.的缺陷数的10%以上且不满20%,”○”表示缺陷数

超过Ref.的缺陷数的0.1%且不满10%，缺陷数不足Ref.的缺陷数的0.1%时为“◎”。

[0148] 【表4】

| | 抗蚀剂表面的静态接触角(°) | | |
|-------------------------|----------------|----------|----------|
| | Resist-A | Resist-B | Resist-C |
| 图 6-[3] (图 2(b)-[3]) | 90 | 94 | 94 |
| (图 2(b)-[6]) | 60 | 94 | 94 |
| 条件 1 | 68 | 87 | 79 |
| 条件 2 | 58 | 60 | 71 |
| 条件 3 | 57 | 59 | 63 |
| 条件 4 | 60 | 60 | 73 |
| 条件 5 | 58 | 61 | 57 |
| 条件 6 | 54 | 58 | 49 |
| 条件 7 | 52 | 53 | 50 |
| 条件 8 | 50 | 51 | 49 |
| 条件 9 | 50 | 52 | 48 |

[0150] (实施例2)

[0151] 按照上述实施方式2,采用图7及图8所示的操作流程形成抗蚀剂图案。首先,在形成有被加工膜8的衬底7上,涂布有机防反射膜(膜厚45~100nm),在150~230℃下进行60~180秒的烘烤处理(热处理)。之后,分别在表1所示的条件下对含有表1所示的不同特性的疏水剂的、市售的无面涂层抗蚀剂(膜厚150nm)进行旋转式涂布,进行烘烤处理,形成抗蚀剂膜。接着,用液浸曝光机对此衬底进行曝光处理,在表5所示的条件下同时进行显影液可溶化处理和曝光后热处理。最后,用四甲基氢氧化铵的2.38%水溶液进行显影、以及纯水冲洗处理,形成抗蚀剂图案。

[0152] 【表5】

[0153]

| | 臭氧浓度 (%) | 臭氧处理时间 (sec) | 加热板温度 (°C) |
|-------|-------------|-----------------|---------------|
| Ref. | - | - | - |
| 条件 10 | 8.4 | 10 | 115 |
| 条件 11 | 8.4 | 60 | 115 |
| 条件 12 | 3.5 | 10 | 115 |
| 条件 13 | 3.5 | 60 | 115 |
| 条件 14 | 1.6 | 10 | 115 |

[0154] 本实施例中使用的无面涂层抗蚀剂(图8(c)的感光性抗蚀剂膜10)及未曝光部的显影液可溶化处理后(图8(e))的感光性抗蚀剂膜的膜厚如表6所示。表6中缺陷栏是基于与表3的缺陷栏相同的标准得到的结果。由表6所示可知,通过使用臭氧的显影液可溶化处理,感光性抗蚀剂膜表层在显影后被除去,此部分的感光性抗蚀剂膜的膜厚减少。通过设定适宜的臭氧浓度和处理时间,可以除去含有由无显影液溶解性或缺乏显影液溶解性的疏水剂构成的偏析层的感光性抗蚀剂膜表层,大幅地减少由液浸曝光引起的缺陷。另外,可知通过

抑制在生成臭氧时所用的紫外线等直接照射抗蚀剂面,可避免抗蚀剂图案的溶解、破坏或者变形等问题。

[0155] 【表6】

[0156]

| | Resist-A | | | Resist-B | | | Resist-C | | |
|-------|------------|--------------|----|------------|--------------|----|------------|--------------|----|
| | 膜厚 (nm) | 膜减少量 (nm) | 缺陷 | 膜厚 (nm) | 膜减少量 (nm) | 缺陷 | 膜厚 (nm) | 膜减少量 (nm) | 缺陷 |
| Ref. | 151 | - | × | 157 | - | × | 150 | - | × |
| 条件 10 | 148 | 3 | ◎ | 156 | 1 | ○ | 148 | 2 | ○ |
| 条件 11 | 147 | 4 | ◎ | 153 | 4 | ◎ | 145 | 5 | ◎ |
| 条件 12 | 149 | 2 | △ | 156 | 1 | ○ | 149 | 1 | × |
| 条件 13 | 148 | 3 | ○ | 157 | 0 | × | 148 | 2 | ○ |
| 条件 14 | 150 | 1 | × | 157 | 0 | × | 149 | 1 | × |

[0157] 本实施例得到的无面涂层抗蚀剂(图8(c))、及未曝光部的显影液可溶化处理后(图8(e))的感光性抗蚀剂膜最表面对纯水的接触角如表7所示。由表7所示可知,通过显影液可溶化处理,可使感光性抗蚀剂膜最表面亲水化。与显影液可溶化处理同时进行,必须结合与抗蚀剂最适的加热温度及时间进行显影液可溶化处理,如实施方式2所述,一般为90~130℃/60秒。为了以此程度的处理时间完成显影液可溶化处理,需要较高的臭氧浓度,优选为3~20.5%,更优选为8~20.5%。

[0158] 【表7】

[0159]

| | 抗蚀剂表面的静态接触角(°) | | |
|-----------------|----------------|----------|----------|
| | Resist A | Resist B | Resist C |
| Ref. [图 9-3] | 90 | 94 | 94 |
| 条件 10 | 81 | 76 | 64 |
| 条件 11 | 46 | 43 | 52 |
| 条件 12 | 85 | 81 | 45 |
| 条件 13 | 38 | 62 | 57 |
| 条件 14 | 87 | 87 | 83 |

[0160] 使用经过上述处理的衬底,采用与实施例1相同的工序进行电子器件的晶片形成操作。

[0161] 表8表示采用表1所示的Resist-A、使用条件10所示的显影液可溶化处理形成的100nm线与间隔、100nm孤立间隔、100nm孤立线的图案结果。表8中所谓“微桥”是指作为图案缺陷产生了微桥,“—”表示没产生图案缺陷。从表8的结果可知,未进行显影液可溶化处理时,可见大量的微桥缺陷,但在实施了显影液可溶化处理后,未观察到此缺陷。其原因在于经过显影液可溶化处理,抗蚀剂表层溶解于显影液后被冲走,另外,其原因还在于通过提高抗蚀剂表层的亲水性,抑制了抗蚀剂图案缺陷的发生。

[0162] 【表8】

[0163]

| | Resist-A 的图案形成结果 | | |
|------|------------------|------------|-----------|
| | 100nm 线及间隔 | 100nm 孤立间隔 | 100nm 孤立线 |
| Ref. | 微桥 | 微桥 | - |

[0164]

| | | | |
|-------|---|---|---|
| 条件 10 | - | - | - |
|-------|---|---|---|

[0165] (实施例3)

[0166] 按照上述实施方式3,采用图9及图10所示的操作流程,形成抗蚀剂图案。首先,在形成有被加工膜8的衬底7上,涂布有机防反射膜9(膜厚45~100nm),在150~230℃下进行60~180秒的烘烤处理(热处理)。之后,分别在表1所示的条件下,对具有表1所示的不同特性的疏水剂(表面偏析剂)的市售的无面涂层抗蚀剂(膜厚150nm)进行旋转式涂布及烘烤处理,形成抗蚀剂膜。接着,用液浸曝光机对此衬底实施曝光处理,进行使用臭氧的显影液可溶化处理。接着在表1所示的条件下进行曝光后加热处理。然后,用四甲基氢氧化铵的2.38%水溶液进行显影,并进行纯水冲洗处理,由此完成抗蚀剂图案的形成。

[0167] 使用经过上述处理的衬底,与实施例1相同地进行电子器件的晶片形成操作。

[0168] 通过上述处理,可以抑制在碱性显影液及其后的纯水冲洗处理时由于疏水性高而产生的、如图11所示的各种缺陷的生成。

[0169] 以上对本发明的实施方式及实施例进行了说明,从最初已经预定本发明还包括上述各实施方式及实施例的适当组合。

[0170] 从各方面考虑,应该认为本次公开的实施方式及实施例只是举例说明,并不作限定性解释。另外,本发明的范围并不是上述说明所示的内容,而是由权利要求表示的内容,还包括与权利要求的范围等同以及此范围内的所有变更。

[0171] 产业上的可利用性

[0172] 本发明的抗蚀剂图案形成方法,不仅适用于使用无面涂层抗蚀剂的晶片形成,也适用于使用面涂层抗蚀剂的晶片形成。

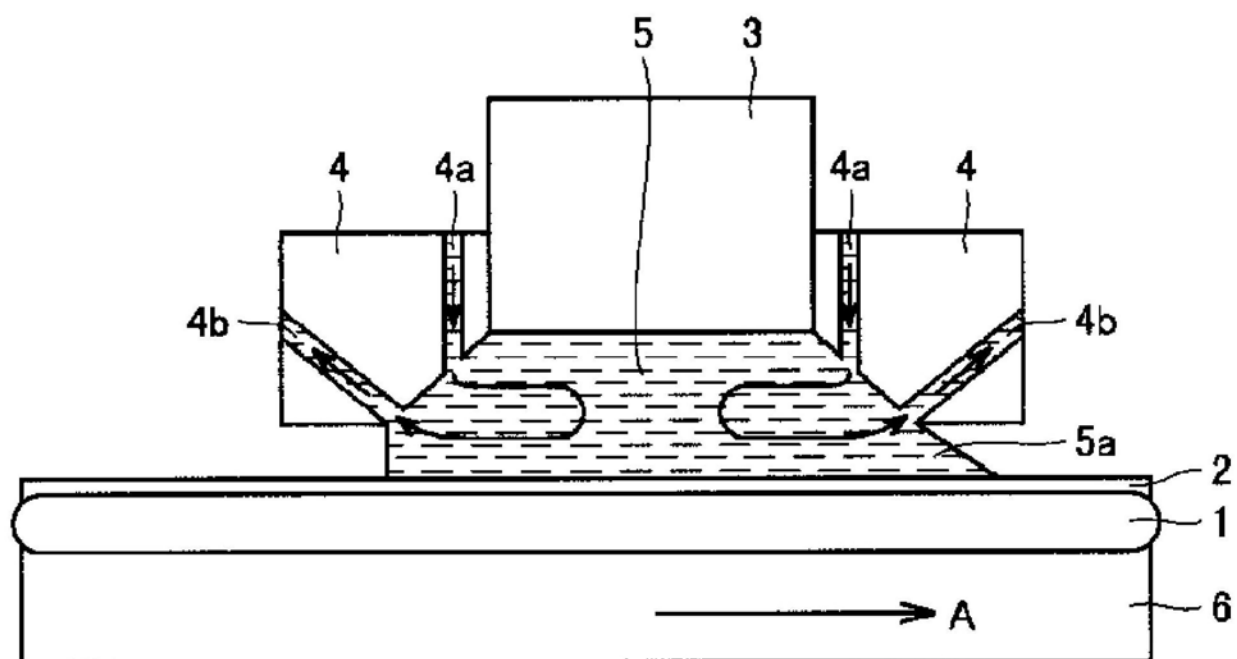


图1

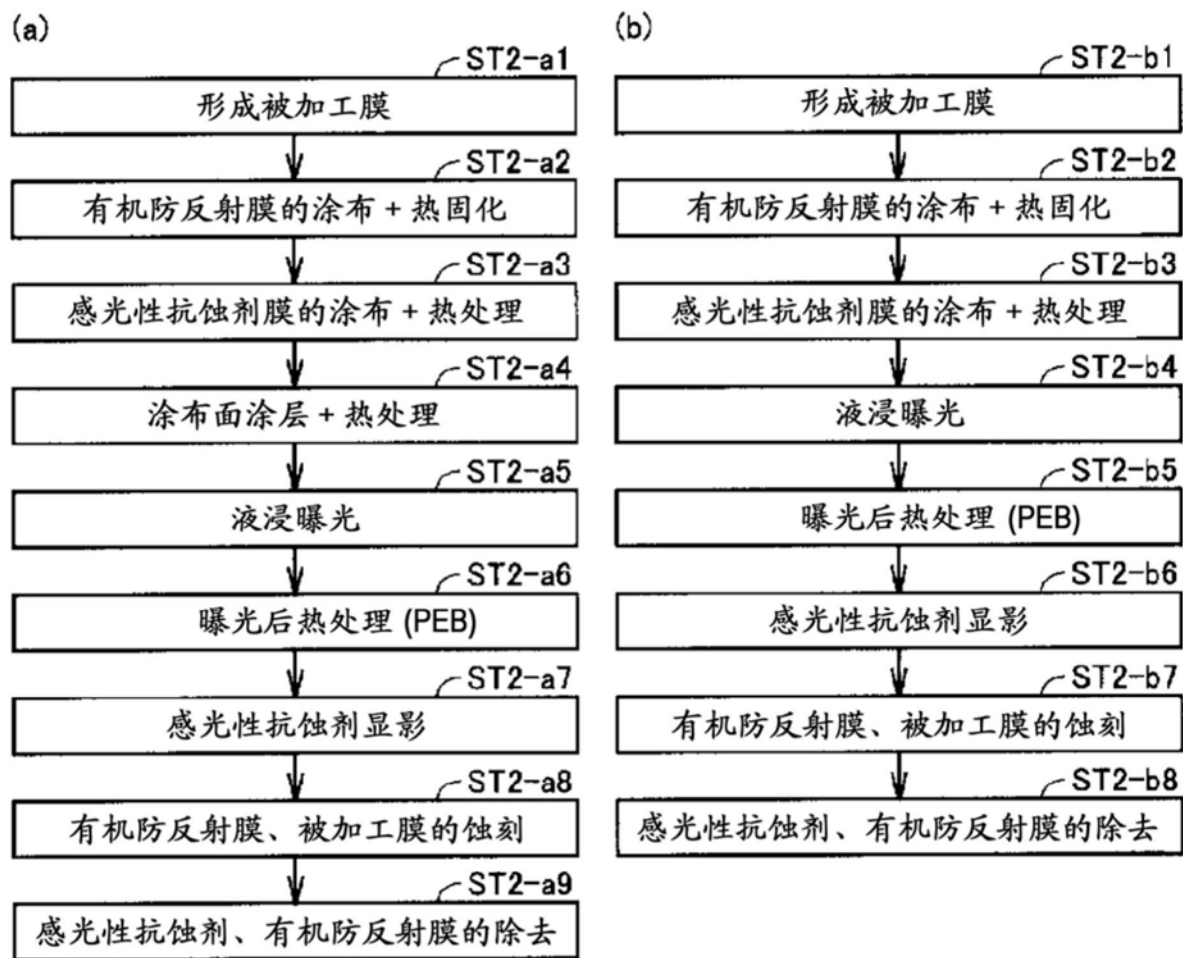


图2

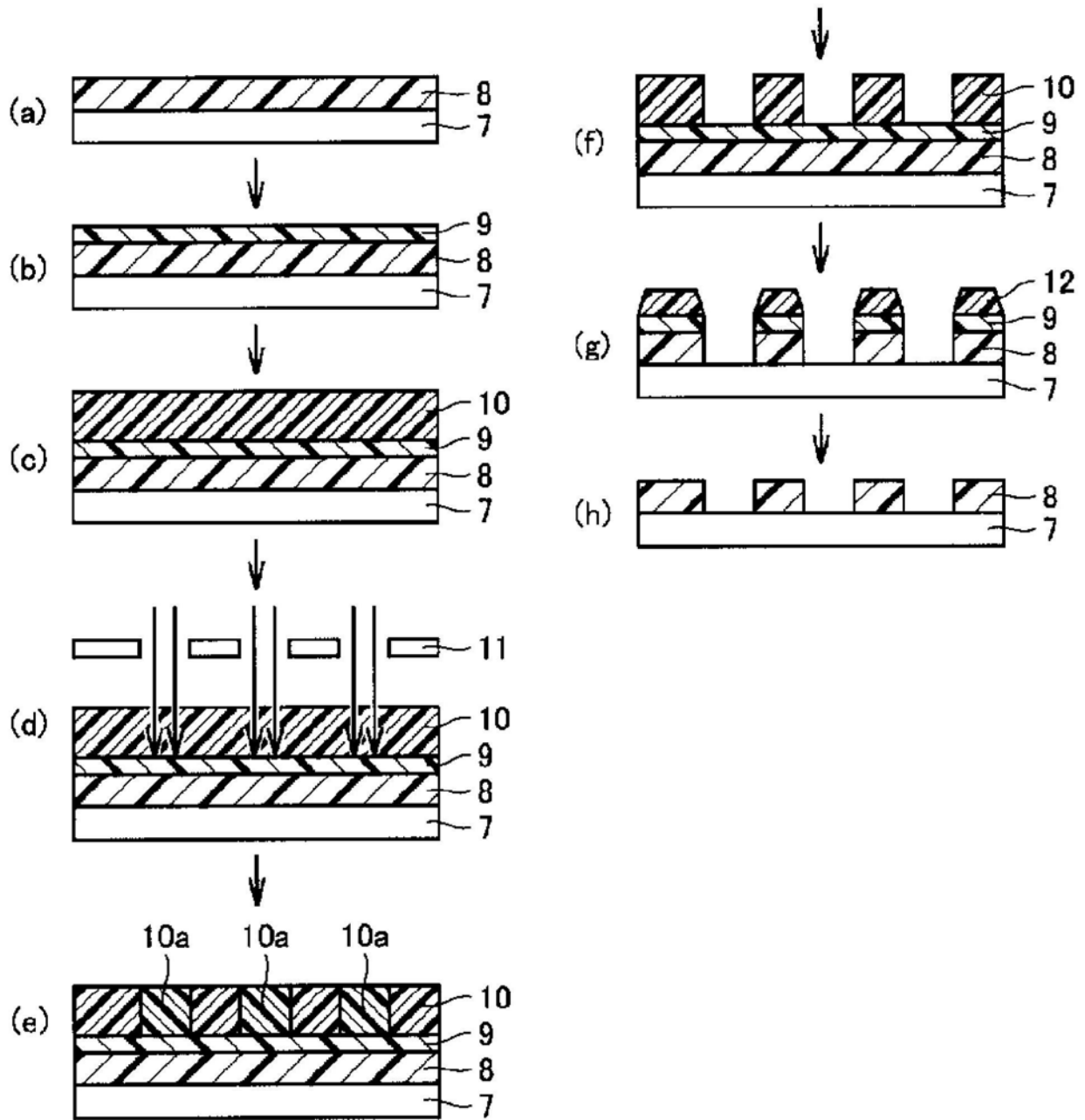


图3

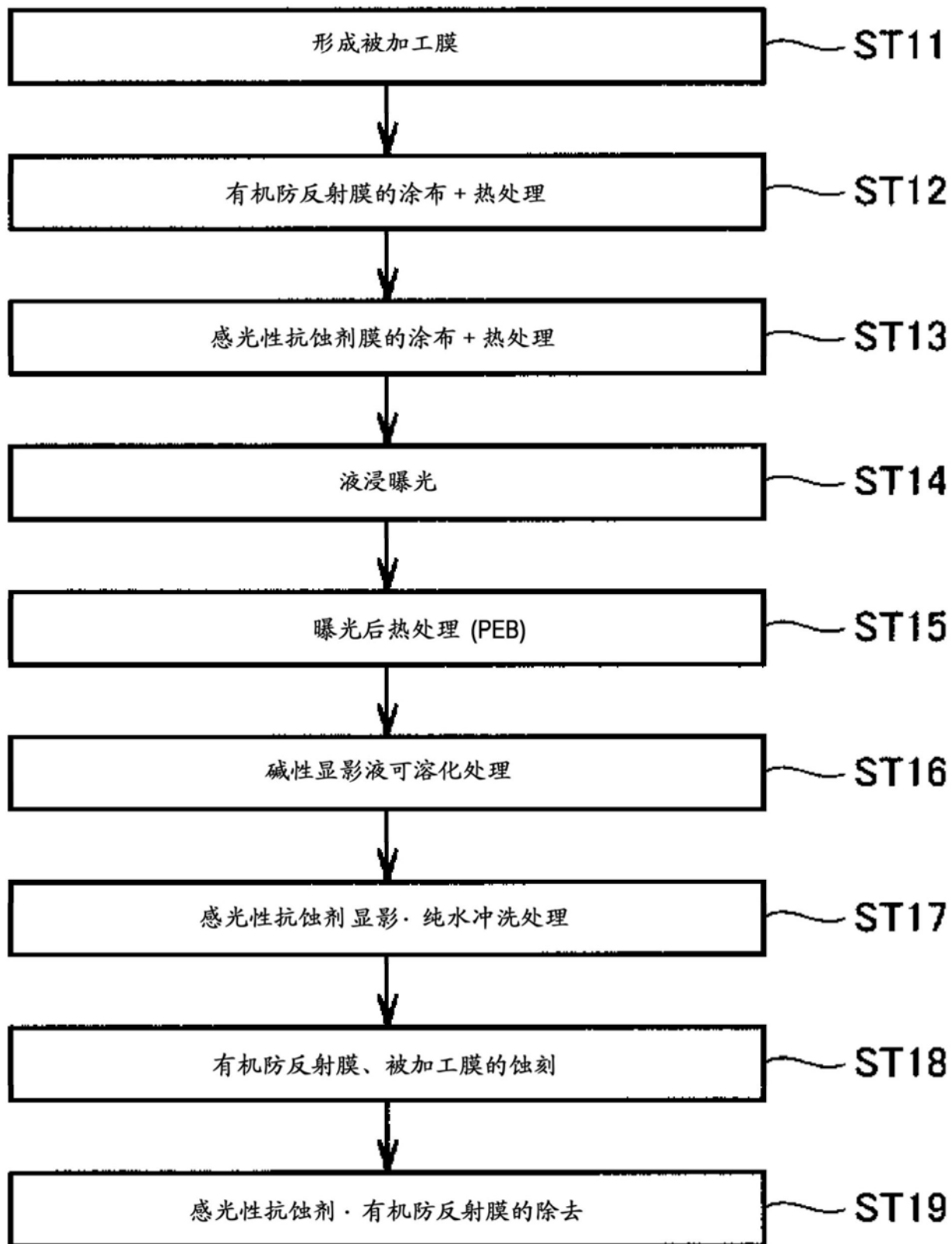


图4

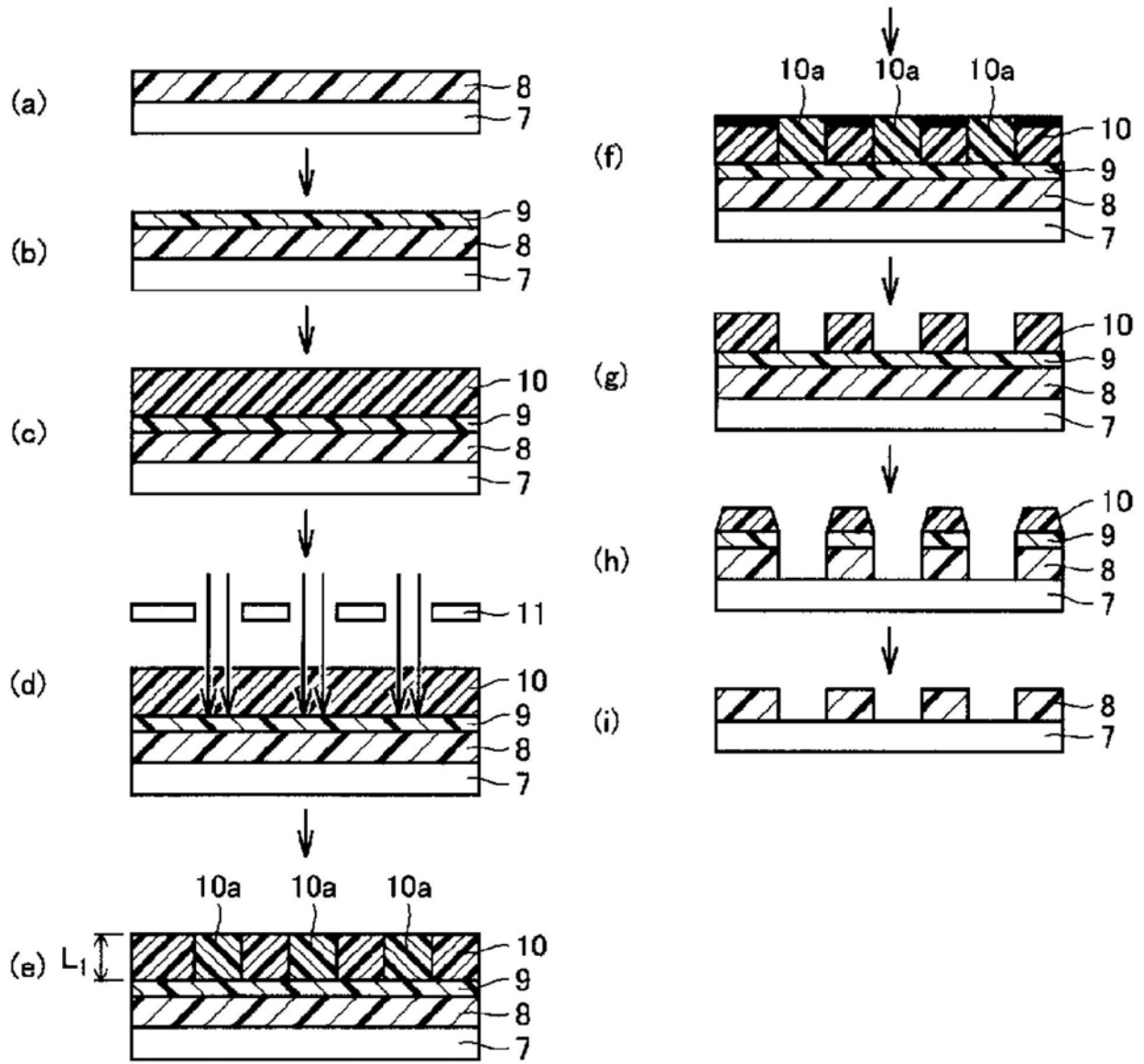


图5

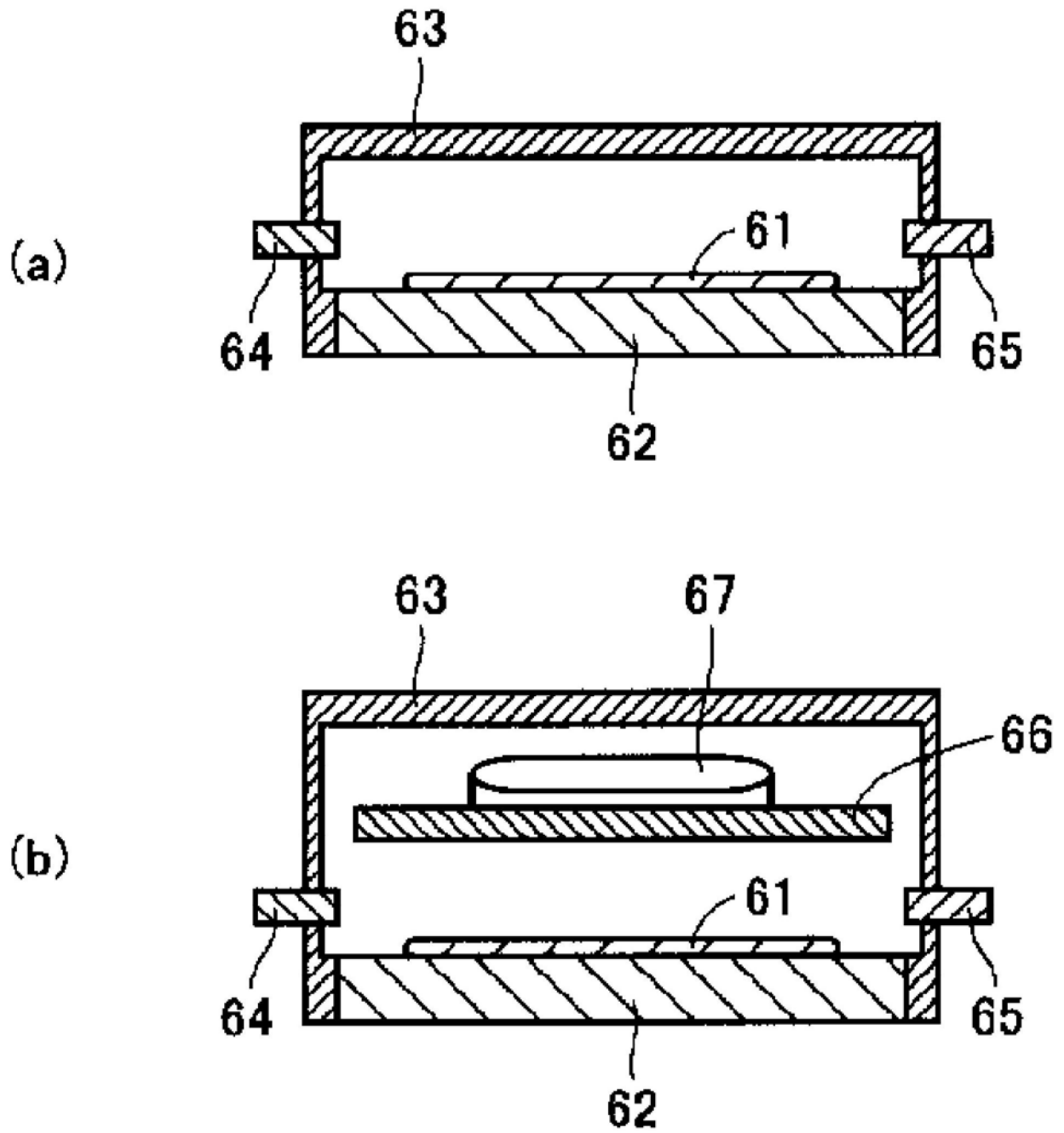


图6

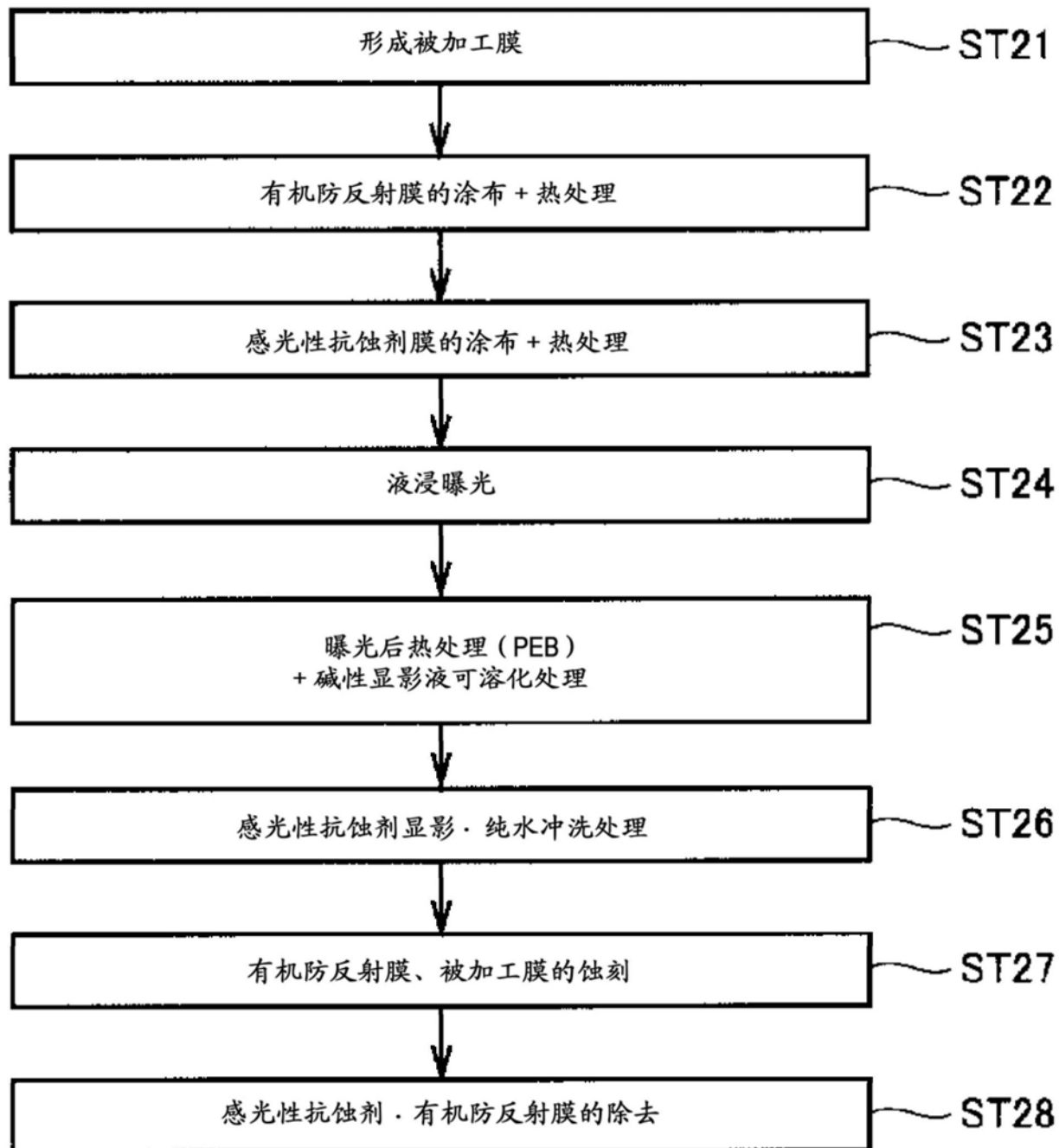


图7

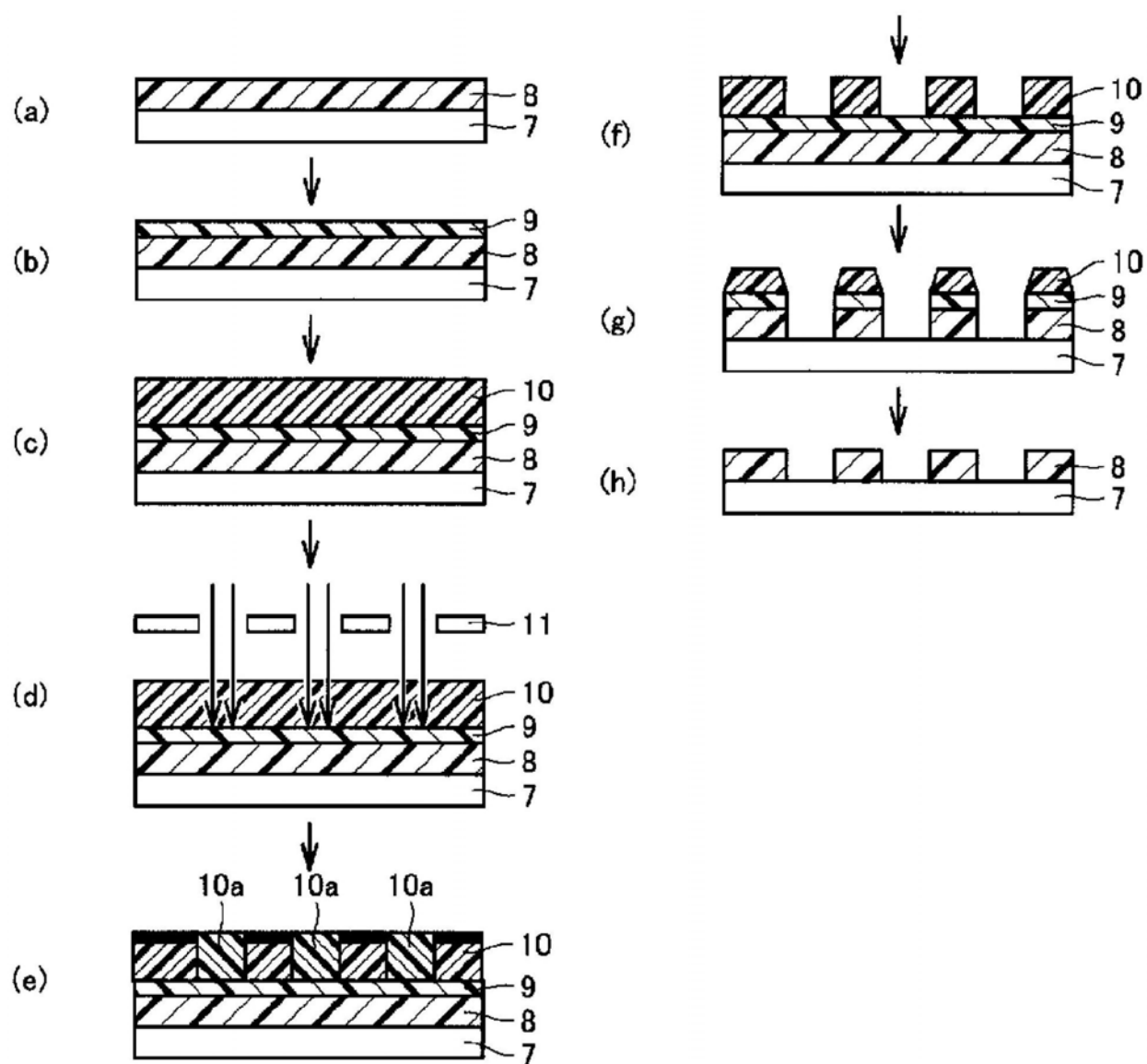


图8

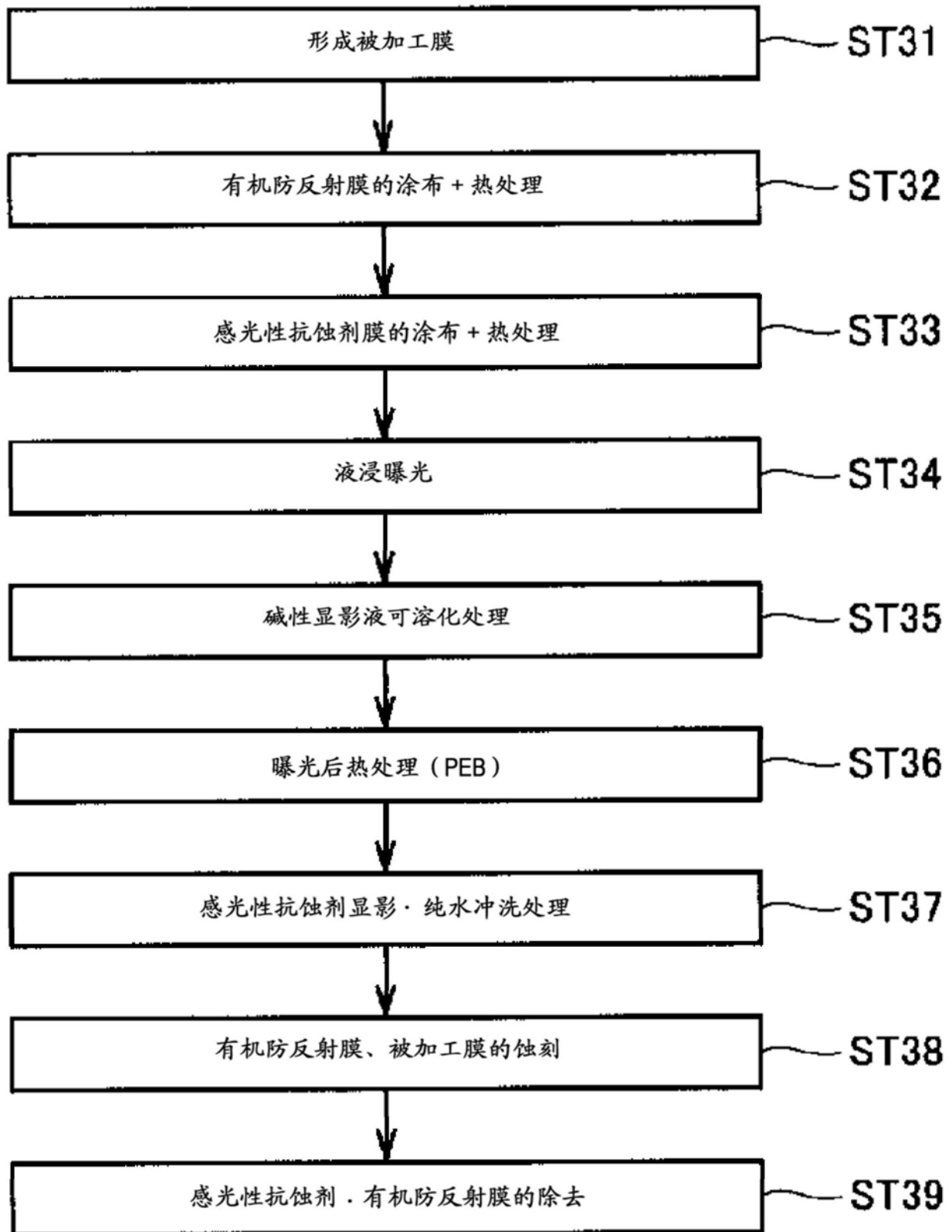


图9

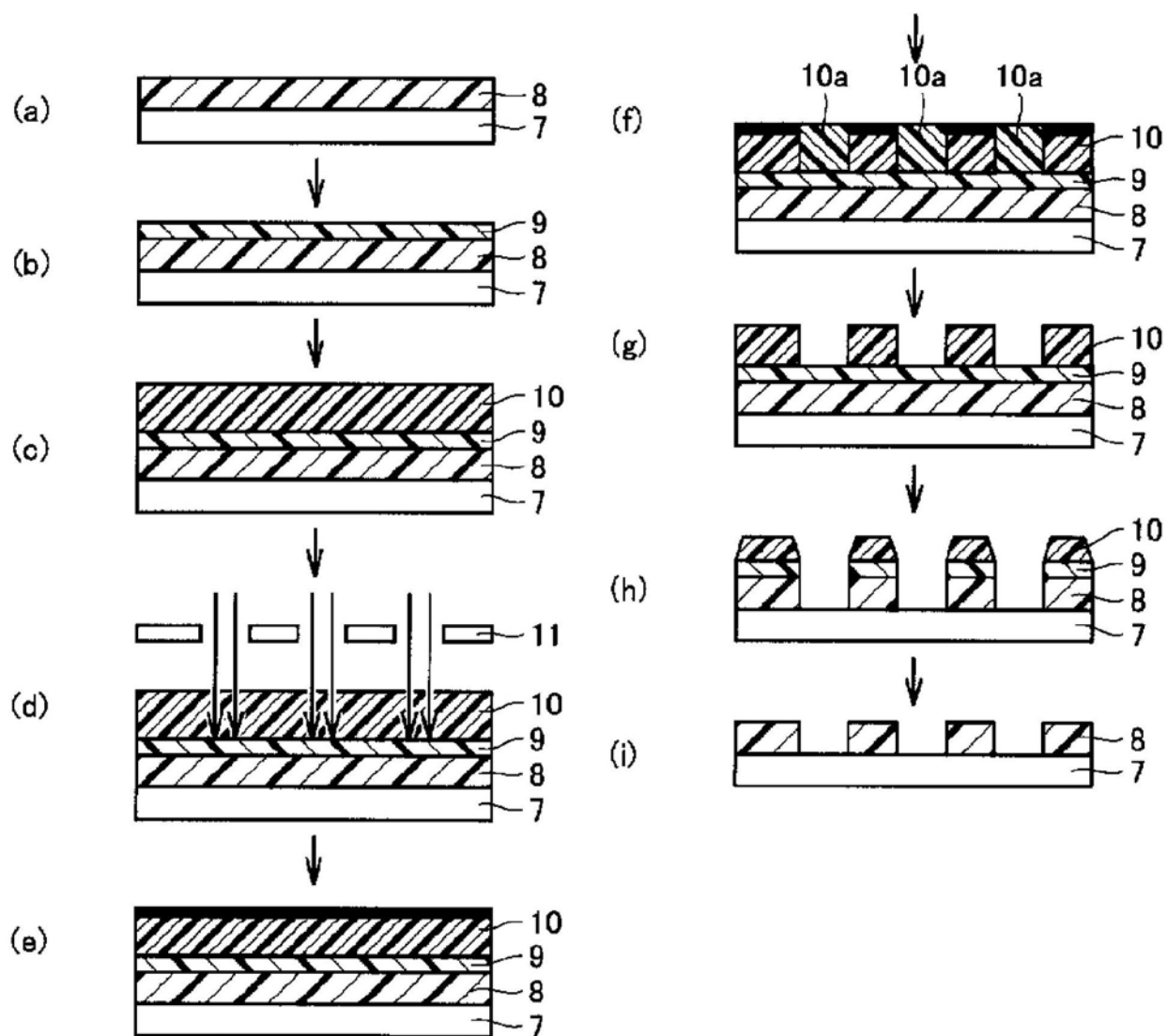


图10

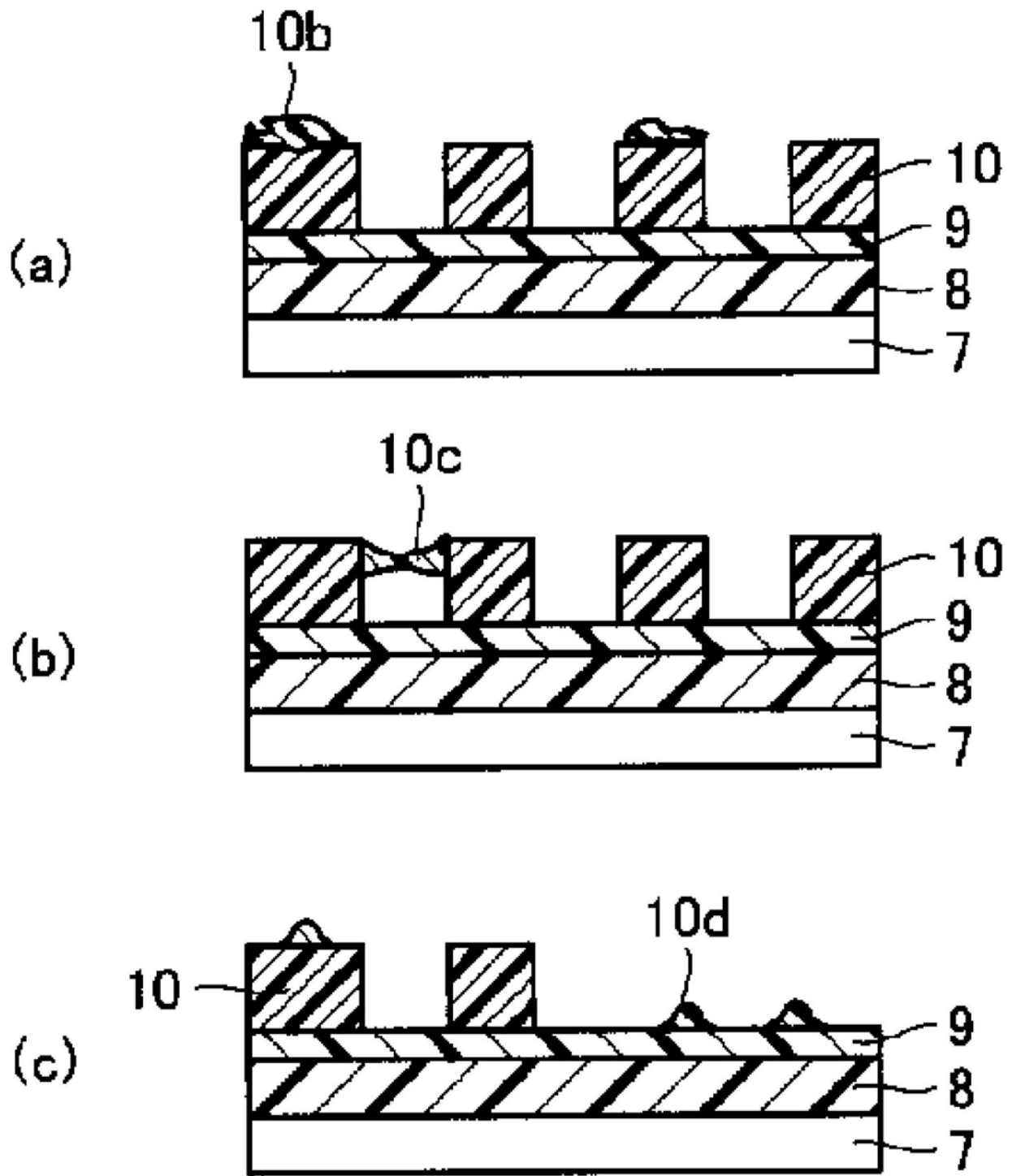


图11