

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02152770.9

G03F 7/095 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100478780C

[22] 申请日 2002.11.27 [21] 申请号 02152770.9  
[30] 优先权

[32] 2001.11.27 [33] JP [31] 2001-361505

[32] 2002.5.14 [33] JP [31] 2002-139317

[32] 2002.11.12 [33] JP [31] 2002-328931

[73] 专利权人 富士通株式会社

地址 日本神奈川

[72] 发明人 小泽美和 野崎耕司 並木崇久

今纯一 矢野映

[56] 参考文献

JP9-73173A 1997.3.18

JP11-149160A 1999.6.2

US6268108B1 2001.7.31

JP10-100250A 1998.4.21

审查员 王 阳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王永刚

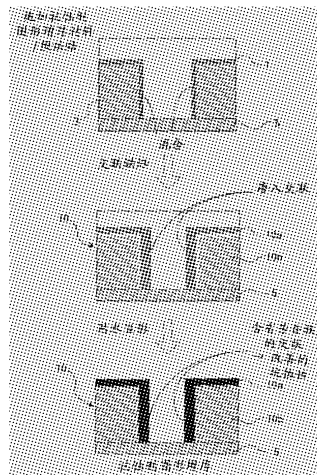
权利要求书 4 页 说明书 40 页 附图 13 页

[54] 发明名称

抗蚀图增厚材料、抗蚀图及其形成工艺以及  
半导体器件及其制造工艺

[57] 摘要

抗蚀图增厚材料含有树脂、交联剂和具有环状结构的化合物或部分具有环状结构的树脂。抗蚀图包括在要增厚的抗蚀图上的表面层，在相同条件下，要增厚的抗蚀图与表面层的腐蚀率 (nm/s) 之比 (要增厚的抗蚀图/表面层) 为 1.1 或更大，或包括在要增厚的抗蚀图上的表面层。形成抗蚀图的工艺包括在形成要增厚的抗蚀图之后在表面涂覆抗蚀图增厚材料。半导体器件包括由抗蚀图形成的图形。半导体器件的制造工艺包括在底层上形成要增厚的抗蚀图之后，在图形的表面涂覆增厚材料来增厚，并通过采用图形作为掩模进行腐蚀以构图底层。



1. 一种抗蚀图增厚材料，其特征在于该抗蚀图增厚材料被施加到抗蚀图案上以便增厚该抗蚀图案，该抗蚀图增厚材料包含：

树脂；

交联剂；

具有环状结构的化合物；以及

纯水。

2. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中该抗蚀图增厚材料为水溶性的和碱溶性的中的一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 的抗蚀图增厚材料，其中具有环状结构的化合物，其水溶性为 25℃ 水中 0.1g 或更多至 100g，或者其碱溶度为 25℃ 的 2.38% 质量百分比氢氧化四甲铵水溶液中 0.1g 或更大。

4. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中具有环状结构的化合物具有两个或更多个极性基。

5. 根据权利要求 4 的抗蚀图增厚材料，其中极性基从下面这些中选择：羟基、氨基、磺酰基、羧基和羰基。

6. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中具有环状结构的化合物从芳香族化合物、脂环化合物和杂环化合物中选择。

7. 根据权利要求 6 的抗蚀图增厚材料，其中芳香族化合物从下面这些中选择：聚苯酚化合物、芳香羧基化合物、苯甲酮化合物、类黄酮化合物，以及它们的衍生物和配糖物，

脂环化合物从下面这些中选择：聚环烷、环烷、类固醇，以及它们的衍生物和配糖物，以及

杂环化合物从下面这些中选择：吡咯烷、吡啶、咪唑、恶唑、morpholine、吡咯烷酮、呋喃、吡喃和糖类。

8. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中该树脂的一部分具有环状结构。

9. 根据权利要求 8 的抗蚀图增厚材料，其中环状结构从芳香族化

合物、脂环化合物和杂环化合物中选择。

10. 根据权利要求 8 的抗蚀图增厚材料，其中部分具有环状结构的树脂含量为 5mol% 或更大。

11. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中树脂为水溶性的或碱溶性的。

12. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中树脂为至少从聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙酸乙烯酯中选择一种。

13. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中树脂含有 5% 质量百分比至 40% 质量百分比的聚乙烯醇缩乙醛。

14. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中树脂具有两个或更多个极性基。

15. 根据权利要求 14 的抗蚀图增厚材料，其中极性基从下面这些中选择：羟基、氨基、磺酰基、羧基和羰基。

16. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中交联剂至少是选自三聚氰胺衍生物、尿素衍生物、uril 衍生物中的一种。

17. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，进一步包括表面活性剂。

18. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料，其中表面活性剂是至少选自下面这些中的一种：非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性电解质表面活性剂。

19. 根据权利要求 18 的抗蚀图增厚材料，

其中非离子表面活性剂至少选自下面这些中的一种：聚氧乙烯烷-氧乙烯烷浓缩化合物、聚乙二醇烷基醚化合物、聚氧乙烯烷基醚化合物、聚氧乙烯衍生化合物、山梨聚糖脂肪酸酯化合物、甘油脂肪酸酯化合物、伯醇乙氧基化合物、酚乙氧基化合物、烷氧基化表面活性剂、脂肪酸酯表面活性剂、酰胺表面活性剂、乙醇表面活性剂、乙二胺表面活性剂；阳离子表面活性剂至少选自下面这些中的一种：碱阳离子表面活性剂、酰胺型四元阳离子表面活性剂和酯型四元阳离子表面活性剂；两性电解质表面活性剂至少选自下面这些中的一种：氧化胺表面活性剂和甜菜碱表面活性剂。

20. 根据权利要求 1 的抗蚀图增厚材料, 进一步包含有机溶剂。

21. 根据权利要求 20 的抗蚀图增厚材料, 其中有机溶剂至少是选自酒精溶剂、链酯溶剂、环酯溶剂、酮溶剂、链醚溶剂、环醚溶剂中的一种。

22. 一种抗蚀图增厚材料, 其特征在于该抗蚀图增厚材料包含:  
在一部分上具有环状结构的树脂;  
交联剂; 以及  
纯水。

23. 一种抗蚀图, 其特征在于该抗蚀图在要增厚的抗蚀图上具有表面层, 在相同条件下腐蚀速率之比为 1.1 或更大; 腐蚀速率之比为要增厚的抗蚀图与表面层的腐蚀速率之比, 腐蚀速率单位为 nm/s, 其中在形成要增厚的抗蚀图之后, 在要增厚的抗蚀图的表面涂覆根据权利要求 1 至 22 中任何一个的抗蚀图增厚材料, 来覆盖要增厚的抗蚀图的表面。

24. 根据权利要求 23 的抗蚀图, 其中表面层含有具有环状结构的化合物。

25. 根据权利要求 23 或 24 的抗蚀图, 其中具有环状结构的化合物的含量从表面层向内部递减。

26. 一种形成抗蚀图的工艺, 其特征在于该形成抗蚀图的工艺包括:

在形成要增厚的抗蚀图之后, 涂覆抗蚀图增厚材料以覆盖要增厚的抗蚀图表面的步骤, 其中抗蚀图增厚材料根据权利要求 1 至 22 中任何一个。

27. 根据权利要求 26 的形成抗蚀图的工艺, 其中抗蚀图增厚材料的显影在涂覆抗蚀图增厚材料之后进行。

28. 根据权利要求 27 的形成抗蚀图的工艺, 其中显影用去离子水来进行。

29. 根据权利要求 26 至 28 中任何一个的工艺, 其中抗蚀图具有提供在要增厚的抗蚀图上的表面层, 在相同条件下腐蚀速率之比为 1.1

或更大；腐蚀速率之比为要增厚的抗蚀图与表面层的腐蚀速率之比，腐蚀速率单位为 nm/s。

30. 根据权利要求 29 的形成抗蚀图的工艺，其中表面层至少含有具有环状结构的化合物和至少部分具有环状结构的树脂二者之一。

31. 根据权利要求 29 或 30 的形成抗蚀图的工艺，其中具有环状结构的化合物和至少部分具有环状结构的树脂二者中的一个的含量从表面层向内部递减。

32. 半导体器件，其特征在于该半导体器件具有由根据权利要求 23 至 25 中任何一个的抗蚀图所形成的图形。

33. 一种制造半导体器件的工艺，其特征在于该制造半导体器件的工艺包括下面这些步骤：

形成抗蚀图，在底层之上形成要增厚的抗蚀图之后，通过涂覆根据权利要求 1 至 22 中任何一个的抗蚀图增厚材料来覆盖要增厚的抗蚀图表面来增厚该要增厚的抗蚀图以形成抗蚀图；以及

对底层进行构图，利用在形成抗蚀图步骤中所形成的增厚了的抗蚀图作为掩模进行腐蚀。

34. 根据权利要求 33 的制造半导体器件的工艺，其中抗蚀图由 ArF 抗蚀剂形成。

35. 根据权利要求 34 的制造半导体器件的工艺，其中 ArF 抗蚀剂为至少选自下面这些中的一种：丙稀抗蚀剂、环烯-顺丁烯二酸酐抗蚀剂，以及环烯抗蚀剂。

36. 根据权利要求 33 至 35 中任何一个的半导体器件制造工艺，进一步包括：

在形成抗蚀图步骤之前，在要增厚的抗蚀图的表面涂覆非离子表面活性剂的步骤；

其中非离子表面活性剂至少是选自聚氧乙烯烷-氧乙烯烷浓缩化合物、聚乙二醇烷基醚化合物、聚氧乙烯烷基醚化合物、聚氧乙烯衍生物化合物、山梨聚糖脂肪酸酯化合物、甘油脂肪酸酯化合物、伯醇乙氧基化合物、酚乙氧基化合物中的一种类型。

## 抗蚀图增厚材料、抗蚀图及其形成 工艺以及半导体器件及其制造工艺

### 相关申请的交叉参考

本申请以申请日为 2001 年 11 月 27 日的日本专利申请 No. 2001-361505, 申请日为 2002 年 5 月 14 日的日本专利申请 No. 2002-139317, 和申请日为 2002 年 11 月 12 日的日本专利申请 No. 2002-328931 为基础并要求其优先权, 在此引入其内容作为参考。

### 技术领域

本发明涉及抗蚀图增厚材料, 将其用到 ArF 抗蚀剂形成的抗蚀图上以增厚抗蚀剂, 可形成超过曝光设备的光源曝光极限的精细图形, 还可以提高抗蚀图的抗蚀性; 本发明还涉及可用 ArF 受激准分子激光器等形成的抗蚀图, 它具有精细结构, 以及出色的抗蚀性; 本发明涉及形成该抗蚀图的有效工艺; 还涉及具有由该抗蚀图形成的精细图形的半导体器件以及制造该半导体器件的有效工艺。

### 背景技术

最近, 半导体集成电路高度集成。实现了 LSI 和 VLSI。因此, 布线图现在已达到了低于  $0.2\ \mu\text{m}$  的量级, 最小图形已达到  $0.1\ \mu\text{m}$  或更低。为了形成精细布线图, 发展光刻技术就变得很重要, 光刻指的是下面这些步骤: 用抗蚀膜覆盖薄膜形成的处理衬底, 在选择曝光之后通过显影形成抗蚀图, 利用该抗蚀图作为掩模进行干法腐蚀。之后, 通过移除抗蚀图获得所要图形也很重要。

为了形成精细布线图, 必须缩短曝光设备的光源波长, 并研究具有基于光源特性的高分辨率的抗蚀材料。然而, 为了缩短曝光设备上光源的波长, 更新曝光设备是必不可少的, 这导致费用相当的上升。

研究适合于短波长曝光的抗蚀材料也不很容易。

制造半导体器件的工艺包括：首先用抗蚀图形成精细图形，然后好好地使用该抗蚀图和掩模。因此，抗蚀图要有出色的抗蚀性。然而，最新的技术——ArF（氟化氩）受激准分子激光器曝光——却有这样的问题：用在曝光中的抗蚀图在抗蚀性方面不理想。可以使用 KrF（氟化氪）抗蚀剂，但是 KrF 抗蚀剂有时在下面这样的情形中又不具有足够的抗腐蚀能力：恶劣的腐蚀条件、厚的处理层、形成精细图形以及薄的抗蚀剂厚度。需要一种技术来形成抗蚀性能出色的抗蚀图，并利用该抗蚀图形成精细图形。

在日本专利申请特许公开 No. 10-73927 中说明了称作 RELACS 的技术，其中通过使用 KrF（氟化氪）受激准分子激光器（波长：248nm）的深紫外线光束作为抗蚀剂的曝光光源。该技术包括：通过采用 KrF（氟化氪）受激准分子激光器（波长：248nm）作为曝光光源曝光抗蚀剂（正型或负型）来形成抗蚀图、提供通过采用水溶性树脂合成物以覆盖抗蚀图的薄膜、通过使用在抗蚀图的材料中的残留酸液使该薄膜与接触面上的抗蚀图相互作用以增厚（下文也常称为膨胀）抗蚀图，从而缩短抗蚀图之间的距离以形成精细图形。

然而，在该情形中，KrF（氟化氪）抗蚀剂为芳香树脂合成物，诸如多羟基苯乙烯、萘醌二嗪农等。由于芳香树脂合成物中的芳香环吸收 ArF 受激准分子激光，ArF（氟化氩）受激准分子激光无法穿透 KrF 抗蚀剂。因此，波长短于 KrF 受激准分子激光的 ArF（氟化氩）受激准分子激光不能用作曝光光源。

从形成精细布线图的观点来看，优选的，也可使用 ArF（氟化氩）受激准分子激光。

因此，在构图时利用 ArF（氟化氩）受激准分子激光作为曝光器件光源以便以低成本形成具有出色抗蚀性的精细图形的技术还没有给出。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种能以低成本形成精细图形的抗蚀图增厚材料，通过应用该抗蚀图增厚材料，可超过曝光设备的光源曝光极限，提高抗蚀图的抗蚀性。

本发明进一步的目的是提供一种可利用 ArF 受激准分子激光器构图的抗蚀图，它具有精细结构，且具有出色的抗蚀性。

本发明的另一目的是提供一种能够利用 ArF 受激准分子激光作为曝光光源，以出色的批量生产能力形成抗蚀图，并用低成本、简易且提高了抗蚀性的抗蚀图超过光源曝光极限形成精细图形的工艺。

本发明还有一个目的就是提供一种通过抗蚀图形成具有精细图形的高性能半导体器件。

为达到上述目的，本发明提供一种抗蚀图增厚材料，其特征在于该抗蚀图增厚材料被施加到抗蚀图案上以便增厚该抗蚀图案，该抗蚀图增厚材料包含：树脂；交联剂；具有环状结构的化合物；以及纯水。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中该抗蚀图增厚材料为水溶性的和碱溶性的中的一种。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中具有环状结构的化合物，其水溶性为 25℃ 水中 0.1g 或更多至 100g，或者其碱溶度为 25℃ 的 2.38 % 质量百分比氢氧化四甲铵水溶液中 0.1g 或更大。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中具有环状结构的化合物具有两个或更多个极性基。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中极性基从下面这些中选择：羟基、氨基、磺酰基、羧基和羰基。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中具有环状结构的化合物从芳香族化合物、脂环化合物和杂环化合物中选择。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中芳香族化合物从下面这些中选择：聚苯酚化合物、芳香羧基化合物、苯甲酮化合物、类黄酮化合物，以及它们的衍生物和配糖物，

脂环化合物从下面这些中选择：聚环烷、环烷、类固醇，以及它们的衍生物和配糖物，以及



杂环化合物从下面这些中选择：吡咯烷、吡啶、咪唑、恶唑、morpholine、吡咯烷酮、呋喃、吡喃和糖类。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中该树脂的一部分具有环状结构。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中环状结构从芳香族化合物、脂环化合物和杂环化合物中选择。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中部分具有环状结构的树脂含量为 5mol% 或更大。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中树脂为水溶性的或碱溶性的。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中树脂为至少从聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙酸乙烯酯中选择一种。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中树脂含有 5% 质量百分比至 40% 质量百分比的聚乙烯醇缩乙醛。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中树脂具有两个或更多个极性基。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中极性基从下面这些中选择：羟基、氨基、磺酰基、羧基和羰基。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中交联剂至少是选自三聚氰胺衍生物、尿素衍生物、uril 衍生物中的一种。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，进一步包括表面活性剂。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中表面活性剂是至少选自下面这些中的一种：非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性电解质表面活性剂。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，其中非离子表面活性剂至少选自下面这些中的一种：聚氧乙烯烷-氧乙烯烷浓缩化合物、聚乙二醇烷基醚化合物、聚氧乙烯烷基醚化合物、聚氧乙烯衍生化合物、山梨聚糖脂肪酸酯化合物、甘油脂肪酸酯化合物、伯醇乙氧基化合物、酚乙氧基化合物、烷氧基化表面活性剂、脂肪酸酯表面活性剂、酰胺表

面活化剂、乙醇表面活化剂、乙二胺表面活化剂；阳离子表面活化剂至少选自下面这些中的一种：碱阳离子表面活化剂、酰胺型四元阳离子表面活化剂和酯型四元阳离子表面活化剂；两性电解质表面活化剂至少选自下面这些中的一种：氧化胺表面活化剂和甜菜碱表面活化剂。

根据本发明的上述抗蚀图增厚材料，进一步包含有机溶剂。

根据本发明的上述的抗蚀图增厚材料，其中有机溶剂至少是选自酒精溶剂、链酯溶剂、环酯溶剂、酮溶剂、链醚溶剂、环醚溶剂中的一种。

本发明还提供一种抗蚀图增厚材料，其特征在于该抗蚀图增厚材料包含：在一部分上具有环状结构的树脂；交联剂；以及纯水。

本发明还提供一种抗蚀图，其特征在于该抗蚀图在要增厚的抗蚀图上具有表面层，在相同条件下腐蚀速率之比为 1.1 或更大；腐蚀速率之比为要增厚的抗蚀图与表面层的腐蚀速率之比，腐蚀速率单位为 nm/s，其中在形成要增厚的抗蚀图之后，在要增厚的抗蚀图的表面涂覆根据上面所述的抗蚀图增厚材料，来覆盖要增厚的抗蚀图的表面。

根据本发明的上述抗蚀图，其中表面层含有具有环状结构的化合物。

根据本发明的上述抗蚀图，其中具有环状结构的化合物的含量从表面层向内部递减。

本发明还提供一种形成抗蚀图的工艺，其特征在于该形成抗蚀图的工艺包括：在形成要增厚的抗蚀图之后，涂覆抗蚀图增厚材料以覆盖要增厚的抗蚀图表面的步骤，其中抗蚀图增厚材料根据上面提及的抗蚀图增厚材料中的任何一个。

根据本发明的上述形成抗蚀图的工艺，其中抗蚀图增厚材料的显影在涂覆抗蚀图增厚材料之后进行。

根据本发明的上述形成抗蚀图的工艺，其中显影用去离子水来进行。

根据本发明的上述工艺，其中抗蚀图具有提供在要增厚的抗蚀图上的表面层，在相同条件下腐蚀速率之比为 1.1 或更大；腐蚀速率之

比为要增厚的抗蚀图与表面层的腐蚀速率之比，腐蚀速率单位为 nm/s。

根据本发明的上述形成抗蚀图的工艺，其中表面层至少含有具有环状结构的化合物和至少部分具有环状结构的树脂二者之一。

根据本发明的上述形成抗蚀图的工艺，其中具有环状结构的化合物和至少部分具有环状结构的树脂二者中的一个的含量从表面层向内部递减。

本发明还提供一种半导体器件，其特征在于该半导体器件具有由根据上面提及的任何一个抗蚀图所形成的图形。

本发明还提供一种制造半导体器件的工艺，其特征在于该制造半导体器件的工艺包括下面这些步骤：形成抗蚀图，在底层之上形成要增厚的抗蚀图之后，通过涂覆根据上面提及的任何一个的抗蚀图增厚材料来覆盖要增厚的抗蚀图表面来增厚该要增厚的抗蚀图以形成抗蚀图；以及对底层进行构图，利用在形成抗蚀图步骤中所形成的增厚的抗蚀图作为掩模进行腐蚀。

根据本发明的上述制造半导体器件的工艺，其中抗蚀图由 ArF 抗蚀剂形成。

根据本发明的上述制造半导体器件的工艺，其中 ArF 抗蚀剂为至少选自下面这些中的一种：丙稀抗蚀剂、环烯-顺丁烯二酸酐抗蚀剂，以及环烯抗蚀剂。

根据本发明的上述半导体器件制造工艺，进一步包括：在形成抗蚀图步骤之前，在要增厚的抗蚀图的表面涂覆非离子表面活性剂的步骤；其中非离子表面活性剂至少是选自聚氧乙烯烷-氧乙烯烷浓缩化合物、聚乙二醇烷基醚化合物、聚氧乙烯烷基醚化合物、聚氧乙烯衍生物化合物、山梨聚糖脂肪酸酯化合物、甘油脂肪酸酯化合物、伯醇乙氧基化合物、酚乙氧基化合物中的一种类型。

本发明的抗蚀图增厚材料含有树脂、交联剂和具有环状结构的化合物，或者它含有部分具有环状结构的树脂和交联剂。

当抗蚀图增厚材料涂覆到抗蚀图上时，在所涂覆的抗蚀图增厚材

料中，靠近抗蚀图界面的部分渗入抗蚀图并与抗蚀图的材料交联（混合）。抗蚀图增厚材料表现出对抗蚀图很好的亲和力。因此，在抗蚀图（抗蚀图增厚材料有效地增厚了抗蚀图）表面有效地形成了表面层（混合层），在表面层处，抗蚀图增厚材料结合（混合）到抗蚀图中。

由于表面层由抗蚀图增厚材料形成，且包含具有环状结构的化合物或至少部分具有环状结构的树脂，抗蚀图中的表面层具有出色的抗蚀性。结果，所形成的抗蚀图（此后称作“抗蚀图”）已经被抗蚀图增厚材料所增厚，抗蚀图所形成的图形具有更精细的结构，超过了曝光极限。

本发明的抗蚀图含有在要增厚的抗蚀图之上的一个表面层，在相同条件下，表面层与该抗蚀图的腐蚀速率（nm/s）之比（要增厚的抗蚀图/表面层）为1.1或更大。抗蚀图可利用ArF受激准分子激光器作为曝光光源来形成。由于该抗蚀图具有高抗蚀性表面层，它适用于腐蚀工艺，并适用于形成精细图形。

本发明形成抗蚀图的工艺包括涂覆本发明的抗蚀图增厚材料以在形成要增厚的抗蚀图之后覆盖要增厚的抗蚀图的表面的步骤。当抗蚀图增厚材料被涂覆到要增厚的抗蚀图上时，在所涂覆的抗蚀图增厚材料中，靠近抗蚀图界面的部分渗入要增厚的抗蚀图并与抗蚀图的材料交联（混合）。因此，抗蚀图增厚材料结合到要增厚的抗蚀图中（形成混合层）。表面层由抗蚀图增厚材料形成，且包含具有环状结构的化合物或至少部分具有环状结构的树脂，所以表面层具有出色的抗蚀性。这样形成的抗蚀图已被抗蚀图增厚材料所增厚。因此，抗蚀图所形成的图形具有更精细的结构，超过了曝光极限。

本发明的半导体器件包含由本发明的抗蚀图所形成的图形。

由于该半导体激光器具有由该抗蚀图所形成的精细图形，所以它具有高质量和高性能。

本发明制造半导体器件的工艺包括形成抗蚀图的步骤，该步骤在底层上形成要增厚的抗蚀图之后，用本发明的抗蚀图增厚材料覆盖要增厚的抗蚀图表面来增厚要增厚的抗蚀图以形成该抗蚀图；该工艺还

包括利用形成抗蚀图的步骤中所形成的增厚抗蚀图作为掩模通过腐蚀对底层进行构图步骤。

在制造半导体器件的工艺中，在要增厚的抗蚀图形成在底层上之后，抗蚀图增厚材料被涂覆到要增厚的抗蚀图上。靠近要增厚的抗蚀图界面的抗蚀图增厚材料渗入要增厚的抗蚀图并与抗蚀图材料交联。因此，在要增厚的抗蚀图上形成与要增厚的抗蚀图结合的表面层。由于表面层（混合层）由抗蚀图增厚材料形成并包含具有环状结构的化合物和至少部分具有换装结构的树脂，所以最终的抗蚀图中的表面层具有出色的抗蚀性，可适合于腐蚀工艺等。由于最终的抗蚀图被抗蚀图增厚材料增厚，由该抗蚀图所形成的图形的间距比由增厚前的抗蚀图所形成的间距更小（更精细），到抗蚀图增厚材料增厚部分的程度。该抗蚀图所形成的更精细图形超过了光源的曝光极限。

通过腐蚀掉具有出色抗蚀性的抗蚀图掩模，对内层进行了精细构图。

结果，可以有效地形成具有极其精细图形的半导体器件。

#### 附图说明

图 1A 至 1C 为示出通过使用根据本发明的抗蚀图增厚材料的抗蚀图的增厚机制的示意图。

图 2A 至 2E 为示出根据本发明形成抗蚀图的工艺的某一实施例的示意图。

图 3A 和 3B 为一 FLASH EPROM 的上表面图，它是根据本发明的半导体器件的一个实施例。

图 4A 至 4C 为示出 FLASH EPROM 的制造工艺的示意剖面图（1），该工艺为根据本发明制造半导体器件的工艺的一个实施例。

图 5D 至 5F 为示出 FLASH EPROM 的制造工艺的示意剖面图（2），该工艺为根据本发明制造半导体器件的工艺的一个实施例。

图 6G 至 6I 为示出 FLASH EPROM 的制造工艺的示意剖面图（3），该工艺为根据本发明的半导体器件制造工艺的一个实施例。

图 7A 至 7C 为示出 FLASH EPROM 制造工艺的示意剖面图，该工艺是根据本发明制造半导体器件的工艺的另一实施方案。

图 8A 至 8C 为示出 FLASH EPROM 制造工艺的示意剖面图，该工艺是根据本发明制造半导体器件的工艺的另一实施方案。

图 9A 至 9D 为示出抗蚀图用于制造磁头的某一应用实施例的示意剖面图，该抗蚀图使用本发明的抗蚀图增厚材料增厚。

图 10 为示出抗蚀图用于制造磁头的某一应用实施例的工艺 (1) 的示意剖面图，该抗蚀图使用本发明的抗蚀图增厚材料增厚。

图 11 为示出抗蚀图用于制造磁头的某一应用实施例的工艺 (2) 的示意剖面图，该抗蚀图使用本发明的抗蚀图增厚材料增厚。

图 12 为示出抗蚀图用于制造磁头的某一应用实施例的工艺 (3) 的示意剖面图，该抗蚀图使用本发明的抗蚀图增厚材料增厚。

图 13 为示出抗蚀图用于制造磁头的某一应用实施例的工艺 (4) 的示意剖面图，该抗蚀图使用本发明的抗蚀图增厚材料增厚。

图 14 为示出抗蚀图用于制造磁头的某一应用实施例的工艺 (5) 的示意剖面图，该抗蚀图使用本发明的抗蚀图增厚材料增厚。

图 15 为示出抗蚀图用于制造磁头的某一应用实施例的工艺 (6) 的示意剖面图，该抗蚀图使用本发明的抗蚀图增厚材料增厚。

图 16 为示出在图 10 - 15 的工艺中制造的磁头的一个实施例的平面图。

## 具体实施方式

### (抗蚀图增厚材料)

本发明的抗蚀图增厚材料为水溶性或碱溶性合成物，适用于水溶液中。这些合成物可存在于胶溶液中、乳溶液中，等等。

本发明的抗蚀图增厚材料的优选实施例包括第一和第二实施方案。

第一实施方案的抗蚀图增厚材料含有树脂、交联剂和具有环状结构的化合物，进一步含有表面活性剂、有机溶剂以及其它根据需要的

成分。树脂可部分具有环状结构。

第二实施方案的抗蚀图增厚材料含有交联剂和部分具有环状结构的树脂。该抗蚀图增厚材料进一步含有树脂、具有环状结构的化合物、非离子表面活性剂、有机溶剂和其它组分。

- 树脂 -

对树脂没有特别限制，可根据用途适当选用。然而，优选实施例包括水溶性树脂和碱溶性树脂。更优选的实施例包括能引起交联反应的树脂，或能与交联剂混合的树脂。这些树脂可单独使用，也可两种或多种混合使用。

当树脂为水溶性树脂时，其水溶度在 25℃ 下优选的在水中为 0.1g 或更大，更优选的在水中为 0.3g 或更大，特别更优选的在水中为 0.5g 或更大。

水溶性树脂的实施例包括：聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚乙烯砵砵烷酮、聚乙烯亚胺、聚环氧乙烷、苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物、聚乙烯胺、聚芳基胺、哌啶啉基-含水溶性树脂、水溶性三聚氰胺树脂、水溶性尿素树脂、醇酸树脂、磺胺树脂，等。

当树脂为碱溶性的时，其碱溶度在 25℃ 下优选的在 2.38%（质量百分比）的氢氧化四甲铵（TMAH）水溶液中为 0.1g 或更大，更优选的在 TMAH 中为 0.3g 或更大，特别优选的在 TMAH 中为 0.5g 或更大。

碱溶性树脂的实施例包括：酚醛清漆树脂、乙烯基-苯基树脂、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸（polymethacryl acid）、聚 p-羟苯基丙烯酸酯（poly p-hydroxyphenylacrylate）、聚 p-羟苯基甲基丙烯酸酯（poly p-hydroxyphenylmethacrylate），它们的共聚物，等。

其中优选使用聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛和聚乙酸乙烯酯。在本发明中，树脂优选地含有聚乙烯醇缩乙醛，并且更优选含有 5%（质量百分比）至 40%（质量百分比）聚乙烯醇缩乙醛，因为通过交联容易改变溶解度。

在本发明中，在抗蚀图增厚材料涉及第一实施方案的情形中，树脂可部分含有环状结构。涉及第二实施方案的抗蚀图增厚材料主要包括部分具有环状结构的树脂，并可进一步包含该树脂。环状结构的实施例并没有特别限制，可根据用途进行优选。实施例可从芳香族化合物、脂环化合物和杂环化合物中选取。

芳香族化合物的实施例包括：多价苯酚化合物、聚苯酚化合物、芳香聚苯酚化合物、芳香羧基化合物、过氧化氢萘化合物(perhydroxy naphthalene compound)、苯甲酮化合物、类黄酮化合物、卟菲碱(porphine)、水溶性苯氧基树脂、含芳香水溶性色素(aromatic-containing water-soluble pigment)，它们的衍生物和配糖物，等。它们可单独使用，也可两种或多种混合使用。

多价苯酚化合物的实施例包括：间苯二酚、[4]芳香烃间苯二酚(resorcin[4]arene)、焦酚、五倍子酸，它们的衍生物和配糖物，等。

聚苯酚化合物及其衍生物的实施例包括：邻苯二酚、花色素(花葵素型(pelargonidine type)(4'-羟基)、氰型(cyanidin type)(3',4'-二羟基)、翠雀昔型(delphinidin type)(3',4',5'-三羟基)、去氧黄酮-3,4-二醇、proanthocyanidin，它们的衍生物和配糖物，等。

芳香羧基化合物及其衍生物的实施例包括：水杨酸、邻苯二甲酸、二羧基苯甲酸、丹宁酸，它们的衍生物和配糖物，等。

过氧化氢萘化合物(perhydroxy naphthalene compound)及其衍生物的实施例包括：萘二醇、萘三醇，它们的衍生物和配糖物，等。

苯甲酮化合物及其衍生物的实施例包括：茜素黄 A，其衍生物和配糖物，等。

类黄酮化合物及其衍生物的实施例包括：黄酮、异黄酮、黄烷醇、二氢黄酮、黄酮醇、黄烷-3-醇、aurone、查耳酮、二氢查耳酮、栝皮酮，它们的衍生物和配糖物，等。

脂环化合物的实施例包括：聚环烷、环烷、浓缩环(condensed ring)，它们的衍生物和配糖物，等。它们可单独使用，也可两种或多种混合使用。



聚环烷的实施例包括：降蒎烷、金刚烷、norpinane、sterane，等。

环烷的实施例包括：环戊烷、环己烷，等。

浓缩环的实施例包括类固醇等。

杂环化合物的合适实施例包括：含氮环状化合物，像吡咯烷、吡啶、咪唑、恶唑、morpholine、吡咯烷酮等；含氧环状化合物，像呋喃、吡喃、多糖（包括戊糖、己糖）等。

在树脂和部分具有环状结构的树脂中，从该树脂的水溶性或碱溶性中至少有一个出色的角度来考虑，优选的树脂或部分具有环状结构的树脂应具有两个或更多个极性基。

极性基的实施例并没有特别的限制，可根据目的而选择。合适的实施例包括：羟基、氰基、烷氧基（alkoxyl group）、羧基、羰基、氨基、酰胺基、烷氧羰基、羟烷基、磺酰基、氢基（hydride group）、内酯基、氰酸基、异氰酸基、甲酮基，等。在那些极性基中，更合适的实施例包括：羟基、羧基、羰基、氨基、磺酰基，等。

当树脂含有部分具有环状结构的化合物时，环状结构的剩余部分可根据目的来选择，只要它是水溶性的或碱溶性的。实施例包括：水溶性树脂，像聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛等；碱溶性树脂，像酚醛清漆树脂、乙烯基-苯基树脂等。

当树脂部分具有环状结构时，环状结构的 mol 含量没有特别的限制，可根据目的进行选择。如果树脂需要高的抗蚀性，则 mol 含量优选的为 5mol% 或更大，更优选地，为 10mol% 或更大。

mol 含量可通过，例如，NMR 等进行测量。

抗蚀图增厚材料中树脂的 mol 含量可根据目的适当地确定。尽管会随类型而改变，交联剂、具有环状结构的化合物以及表面活性剂的含量可根据目的而选择。

- 交联剂 -

交联剂并没有特别的限制，可根据目的选择任一种。优选水溶性或碱溶性交联剂。也可优选能通过热或酸而交联的那些。适当的实施例包括氨基型交联剂等。

氨基型交联剂的适当的实施例包括：三聚氰胺衍生物、尿素衍生物、uril 衍生物，等。这些可以单独或组合使用。

尿素衍生物的实施例包括：尿素、烷氧基亚甲基尿素、N-烷氧基亚甲基尿素、环亚乙基脲、环亚乙基脲羧酸，它们的衍生物等。

三聚氰胺衍生物的实施例包括烷氧甲基三聚氰胺及其衍生物等。

uril 衍生物的实施例包括：苯胍胺、glycouril，它们的衍生物等。

尽管抗蚀图增厚材料中交联剂的含量随类型、含量等而改变，它可根据目的而适当地选择，含有具有环状结构的化合物的树脂和表面活性剂不能不加选择地进行调整。

#### - 具有环状结构的化合物 -

具有环状结构的化合物的实施例可以是化合物或树脂。更优选地，那些树脂或化合物可是水溶性的或碱溶性的。由于本发明的抗蚀图增厚材料含有具有环状结构的化合物，它可能显著提高增厚抗蚀图的抗蚀性。

如果具有环状结构的化合物是水溶性的，优选的水溶性为在 25℃ 水中 0.1g 或更多至 100g，或更优选地为在 25℃ 水中 0.3g 或更多至 100g，特别优选地为在 25℃ 水中 0.5g 或更多至 100g。

当具有环状结构的化合物为碱溶性的时，优选的碱溶性为在 25℃ 的 2.38% 氢氧化四甲铵溶液中 0.1g 或更大，更优选地为 25℃ 的 2.38% 氢氧化四甲铵溶液中 0.3g 或更大，特别优选地为 25℃ 的 2.38% 氢氧化四甲铵溶液中 0.5g 或更大。

具有环状结构的化合物的实施例包括：芳香族化合物、脂环化合物、杂环化合物，等。那些化合物的特殊实施例已在上面示出。

在那些具有环状结构的化合物中，从该化合物的水溶性或碱溶性出色的角度来考虑，该具有环状结构的化合物优选地有两个或更多个极性基，更优选地有 3 个或更多个极性基，特别优选地有 4 个或更多个极性基。

极性基没有特别的限制，可根据目的适当地选择任一极性基，包括：羟基、氰基、烷氧基（alkoxyl group）、羧基、羰基、氨基、酰胺基、烷氧羰基、羟烷基、磺酰基、氢基（hydride group）、内酯基、氰酸基、异氰酸基、甲酮基，等。其中，合适的实施例包括：羟基、羧基、羰基、氨基、磺酰基。

当具有环状结构的化合物为树脂时，树脂中具有环状结构的化合物的 mol 含量没有特别的限制，可根据目的适当地选择。如果该树脂需要高的抗蚀性，那么这个含量优选地为 5mol% 或更大，更优选地为 10mol% 或更大。mol 含量可用 NMR 等进行测量。

抗蚀图增厚材料中具有环状结构的化合物的含量可根据树脂、交联剂、表面活化剂等的类型和含量而适当地确定。

#### - 表面活化剂 -

当抗蚀图增厚材料与涂覆在抗蚀图增厚材料上的抗蚀图（例如，ArF 抗蚀图）的亲合性不足时，可适当采用表面活化剂。当在抗蚀图增厚材料中含有表面活化剂时，在出色的平面一致性的状态下抗蚀图可被有效增厚以有效地、均匀地形成精细图形，并且可以有效地抑制抗蚀图增厚材料的泡沫。

对表面活化剂没有特殊的限制，根据目的可适当选择任一表面活化剂，包括非离子表面活化剂、阳离子表面活化剂、阴离子表面活化剂、两性电解质表面活化剂、硅树脂型表面活化剂等。这些可以单独或组合使用。其中，由于非离子表面活化剂的结构中不包含金属离子，所以优选非离子表面活化剂。

非离子表面活化剂没有特别的限制，可根据目的而选择。非离子表面活化剂的特殊实施例从以下材料中选择：烷氧基化（alkoxylate）表面活化剂、脂肪酸酯表面活化剂、酰胺表面活化剂、乙醇表面活化剂、乙二胺表面活化剂。那些表面活化剂的特殊实施例包括：聚氧乙烯烷-氧乙烯烷浓缩化合物、聚乙二醇烷基醚化合物、聚氧乙烯烷基醚化合物、聚氧乙烯衍生化合物、山梨聚糖脂肪酸酯化合物、甘油脂肪酸酯化合物、伯醇乙氧基化合物、酚乙氧基化合物、壬基苯酚乙氧基

化物型、辛基苯酚乙氧基化物型、月桂醇乙氧基化物型、油醇乙氧基化物型、脂肪酸型、酰胺型、自然醇型（natural alcohol type）、乙烯二胺型、次醇乙氧基化物型（secondary alcoholethoxylate type），等。

阳离子表面活性剂没有特别的限制，可根据目的而选择。实施例包括：碱阳离子表面活性剂、酰胺型四元阳离子表面活性剂、酯型四元阳离子表面活性剂，等。

两性电解质表面活性剂没有特别的限制，可根据目的而选择。实施例包括氧化胺表面活性剂和甜菜碱表面活性剂等。

虽然抗蚀图增厚材料中的表面活性剂的含量随着上述树脂、交联剂、具有环状结构的化合物等的种类、含量等的不同而变化，但可以适当地确定在抗蚀图增厚材料中的表面活性剂的含量，并且不能不加选择的调整。

#### - 有机溶剂 -

通过在抗蚀图增厚材料中加入有机溶剂，可改进上述抗蚀图增厚材料中的树脂、交联剂、具有环状结构的化合物以及部分具有环状结构的树脂的溶解性。

对有机溶剂没有特殊的限制，根据目的可适当选择任一有机溶剂，包括酒精有机溶剂、链酯有机溶剂、环酯有机溶剂、酮有机溶剂、链醚有机溶剂、环醚有机溶剂等。

酒精有机溶剂的实施例包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇等。

链酯有机溶剂的实施例包括乙基乳酸脂、丙二醇甲醚乙酸酯（PGMEA）等。

环酯有机溶剂的实施例包括内酯型，诸如 $\gamma$ -丁内酯等。

酮有机溶剂的实施例包括酮型，诸如丙酮、环己酮、庚酮等。

链醚有机溶剂的实施例包括乙二醇二甲基醚等。

环醚有机溶剂的实施例包括四氢呋喃、二氧杂环乙烷等。

这些有机溶剂可以单独或组合使用。在这些有机溶剂中，因为要精细地进行增厚，优选使用其中沸点为大约 80-200℃的有机溶剂。

虽然抗蚀图增厚材料中的有机溶剂的含量随着上述树脂、交联剂、具有环状结构的化合物和表面活性剂等的种类、含量等的不同而变化，但可以适当地确定在抗蚀图增厚材料中的有机溶剂的含量，并且不能不加选择的调整。

#### - 其它成分 -

对其它成分只要不削弱本发明的效果就没有特殊的限制，根据目的可适当地选择任一其他成分，包括各种已知的添加剂。合适的实施例包括：热酸（thermal acid）发生器、通过胺型、酰胺型、铵盐等表现的猝火剂。

虽然抗蚀图增厚材料中的其它成分的含量随着上述树脂、交联剂、具有环状结构的化合物、表面活性剂和有机溶剂等的种类、含量等的不同而变化，但可以适当地确定在抗蚀图增厚材料中的其它成分的含量，并且不能不加选择的调整。

#### - 使用等 -

本发明的抗蚀图增厚材料可用于涂覆在抗蚀图上。

在涂覆中，表面活性剂可在涂覆抗蚀图增厚材料之前分开涂覆，不必包含在抗蚀图增厚材料中。

在将抗蚀图增厚材料涂覆到要增厚的抗蚀图上时，抗蚀图被增厚于是形成了增厚抗蚀图。

通过增厚抗蚀图而形成的图形，相对于前述的抗蚀图所形成的图形来说，通孔图形的直径以及线和空隙图形的间距都要更小。涂覆抗蚀图增厚材料允许一个图形形成更精细的图形，超过用来对抗蚀图进行构图的曝光设备的曝光极限。例如，当使用 ArF 受激准分子激光器时，所获得的抗蚀图被本发明的抗蚀图增厚材料所增厚，形成了增厚抗蚀图。这样做时，由改增厚抗蚀图形成的图形具有可与电子束所形成的图形相媲美的精细图形。

抗蚀图的增厚部分可控制在一个期望的范围内，取决于抗蚀图增厚材料的粘滞性、所用材料的厚度、烘焙温度、烘焙时间等。

#### - 抗蚀图（要增厚的抗蚀图）材料 -

对抗蚀图（要增厚的抗蚀图）的材料没有特殊的限制，根据目的可从已知的抗蚀剂材料中适当选择，抗蚀剂材料可以是正型或负型，包括化学放大抗蚀剂材料，它的代表有：g-线抗蚀剂、i-线抗蚀剂、KrF抗蚀剂、ArF抗蚀剂、F2抗蚀剂、电子束抗蚀剂等，他们可由g-线、i-线、KrF受激准分子激光器、ArF受激准分子激光器、F2受激准分子激光器、电子束等构图。那些可以是化学放大型，也可以是非化学放大型。其中，优选KrF抗蚀剂、ArF抗蚀剂等。更优选ArF抗蚀剂。

抗蚀图材料的实施例包括：酚醛清漆（novolac）抗蚀剂、PHS抗蚀剂、丙稀抗蚀剂、环烯-顺丁烯二酸酐（COMA型）抗蚀剂、环烯抗蚀剂、杂化物（脂环族丙烯酸盐-COMA共聚物）抗蚀剂，等。那些抗蚀剂可以是氟化了的。

抗蚀图的形成工艺、尺寸、厚度等没有特别的限制，可根据目的适当选择。特别地，厚度通常设置为大约 $0.2\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ ，尽管它可依据要加工的底层、腐蚀条件等适当确定。

在下文中参考附图说明采用本发明的抗蚀图增厚材料对抗蚀图的增厚。

如图1A所示，在衬底（基底材料）5上形成抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3，然后将抗蚀图增厚材料1涂覆到抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3的表面，并预烘焙（加热和烘干）以形成膜。随后在抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3与抗蚀图增厚材料1之间的接触面上发生抗蚀图增厚材料1的混入（渗入）抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3。混入（渗入）部分是交联的，这样混合层就包含要增厚的抗蚀图3和抗蚀图增厚材料1。如图1B所示，抗蚀图包含要增厚的抗蚀图10b（要增厚的抗蚀图3）之上的混合层表面层10a。

因此，如图1C所示，进行显影工艺，从而使涂覆的抗蚀图增厚材料1中未与要增厚的抗蚀图3交联的部分被溶解和清除掉，以形成（显影）增厚的抗蚀图10。

显影步骤可以是水显影或用碱显影剂显影。

抗蚀图 10 包括在要增厚的抗蚀图 10b 上通过混入(渗入)和交联抗蚀图增厚材料 1 而形成的表面层 10a。由于增厚抗蚀图 10 被增厚至表面层 10a 厚度部分的延伸,与抗蚀图(要增厚的抗蚀图)3 相比,由增厚抗蚀图 10 所形成的图形的间距小于由抗蚀图 3 所形成的图形,并且由增厚抗蚀图 10 所形成的图形精细。这使得可以形成超过曝光设备的光源曝光极限的更精细图形。由增厚抗蚀图 10 所形成的图形比由抗蚀图 3 所形成的图形更精细。

增厚抗蚀图 10 中的表面层 10a 由抗蚀图增厚材料 1 形成,抗蚀图增厚材料 1 包含具有环状结构的化合物或部分具有环状结构的树脂,这样,抗蚀图增厚材料具有出色的抗蚀性。因此,即使要增厚的抗蚀图 3 由抗腐蚀性差的材料形成,表面具有抗蚀性出色的表面层 10a 的增厚抗蚀图 10 由此具有非常出色的抗蚀性。

- 使用 -

本发明的抗蚀图增厚材料可适用于增厚抗蚀图、精制图形、超过曝光极限。抗蚀图增厚材料可进一步适用于增厚要增厚的抗蚀图,特别适用于本发明的抗蚀图及其形成工艺以及本发明的半导体器件及其制造工艺。

本发明的抗蚀图增厚材料含有具有环状结构的化合物或部分具有环状结构的树脂。因此,该抗蚀图增厚材料适用于等离子体等,也适用于涂覆和增厚由树脂形成的需要提高表面抗蚀性的图形。特别是在要增厚的抗蚀图的材料不包括具有环状结构的化合物或部分具有环状结构的树脂时,该抗蚀图增厚材料更为适用。

(抗蚀图)

本发明的抗蚀图包括要增厚的抗蚀图上的表面层。

与要增厚的抗蚀图相比,优选具有出色抗蚀性的表面层,并且优选腐蚀率(nm/s)小的。具体地,要增厚的抗蚀图与表面层的腐蚀率(nm/s)的比(内层抗蚀图/表面层)优选 1.1 或更高,更优选 1.2 或更高,特别优选 1.3 或更高。

腐蚀率(nm/s)可通过,例如,使用已知的腐蚀器件在预定的时

间内进行腐蚀工艺，通过测量样品的膜的减少量并计算单位时间内膜减少的量来测量。

表面层优选地含有具有环状结构的化合物或至少部分具有环状结构的树脂，并可使用本发明的抗蚀图增厚材料来适当形成。

表面层是否含有具有环状结构的化合物或至少部分具有环状结构的树脂，可通过，例如，分析该表面层的 IR 或 UV 吸收谱来确定。

抗蚀图可以含有具有环状结构的化合物或至少部分具有环状结构的树脂中的至少之一。从转移要增厚的抗蚀图的角度看，本实施例也是优选的。

本发明的抗蚀图可以在要增厚的抗蚀图与表面层之间具有清晰的界限或不清晰的界限的结构。在前一种结构中，从表面层到内部，具有环状结构的化合物和至少部分具有环状结构的树脂的含量通常不连续的减少，而在后一种结构中，从表面层到内部，具有环状结构的化合物和至少部分具有环状结构的树脂的含量通常逐渐减少。

根据下述形成本发明抗蚀图的工艺可适当地形成本发明地抗蚀图。

本发明的抗蚀图适用于诸如掩模图形、rectile 图形、磁头、LCD（液晶显示器）、PDP（等离子体显示面板）、SAW 滤波器（表面声波滤波器）等功能部件；用于光布线连接的光学部件；诸如微传动装置等的微型部件；半导体器件等，并适用于本发明后面介绍的半导体器件。

#### （形成抗蚀图的工艺）

本发明的抗蚀图的形成工艺包括在形成要增厚的抗蚀图之后涂覆抗蚀图增厚材料以覆盖要增厚的抗蚀图的表面的步骤。

要增厚的抗蚀图的材料包括上述的用于本发明的抗蚀图增厚材料。一个优选的实施例是 ArF 抗蚀剂。

要增厚的抗蚀图可根据已知的工艺形成。

要增厚的抗蚀图可由底层（基底材料）形成。对底层（基底材料）没有特殊的限制，根据目的可适当选择任何底层（基底材料）。当要



增厚的抗蚀图像通常形成在半导体器件上时，衬底的实施例包括硅、各种氧化物膜等。

对抗蚀图增厚材料的用法没有特殊的限制，根据目的可由已知的应用工艺中适当选择任何工艺，适当地包括旋涂等。旋涂的条件，例如，转速设为大约 100rpm 至 10000rpm，优选 800rpm 至 5000rpm，涂覆时间设为大约 1 秒至 10 分钟，优选 1 秒至 90 秒。

涂覆中所用的材料厚度通常约为 10nm 至 1000nm (100Å 至 10000Å)，更优选地为 50nm 至 500nm (500Å 至 5000Å)。

在涂覆中，表面活化剂可在涂覆抗蚀图增厚材料之前分开涂覆，不必包含在抗蚀图增厚材料中。

由于可有效地促使在要增厚的抗蚀图与抗蚀图增厚材料之间的接触面上发生抗蚀图增厚材料混入（渗入）要增厚的抗蚀图中，优选在涂覆中或之后预烘焙（加热和烘干）抗蚀图增厚材料。

只要抗蚀图不软化，对预烘焙（加热和烘干）的条件、工艺等就没有特殊的限制，根据目的可适当选择任何一种。例如，温度设为大约 40℃ 至 120℃，优选 70 至 100℃，时间设为大约 10 秒至 5 分钟，优选 40 至 100 秒。

由于在要增厚的抗蚀图与抗蚀图增厚材料之间的接触面上的混合（渗入）部分的交联反应能够有效地进行，优选在预烘焙（加热和烘干）之后进行涂覆的抗蚀图增厚材料的交联烘焙（交联反应）。

对交联烘焙（交联反应）的条件、工艺等没有特殊的限制，根据目的可适当选择任何一种。通常，采用的温度条件高于预烘焙（加热和烘干）的温度。交联烘焙（交联反应）的条件，例如，温度设为大约 70℃ 至 150℃，优选 90℃ 至 130℃，时间设为大约 10 秒至 5 分钟，优选 40 秒至 100 秒。

优选在交联烘焙（交联反应）之后进行涂覆的抗蚀图增厚材料的显影步骤，在此情形中，涂覆的抗蚀图增厚材料中未与要增厚的抗蚀图交联的部分和弱交联（混合）部分（高水溶性部分）可以被溶解和清除掉，以显影（获得）本发明在增厚状态下形成的抗蚀图。

显影步骤与前述相同。

下面参考附图说明本发明的抗蚀图的形成工艺。

如图 2A 所示，抗蚀剂材料 3a 涂覆到衬底（基底材料）5 上，然后，如图 2B 所示，构图以形成抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3。抗蚀图增厚材料 1 涂覆到要增厚的抗蚀图 3 的表面上，并预烘焙（加热和烘干）以形成涂膜。在抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3 与抗蚀图增厚材料 1 之间的接触面上发生抗蚀图增厚材料 1 的混入（渗入）抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3。

如图 2D 所示，当交联烘焙（交联反应）在高于预烘焙（加热和烘干）的温度下进行时，在要增厚的抗蚀图 3 与抗蚀图增厚材料 1 之间的接触面上的混合（渗入）层发生交联。随后，如图 2E 所示，进行显影步骤，从而使涂覆的抗蚀图增厚材料 1 中未与抗蚀图（要增厚的抗蚀图）3 混合的部分和弱交联部分（高水溶性部分）被溶解和清除掉，以形成（显影）具有在要增厚的抗蚀图 10b（要增厚的抗蚀图 3）上的表面层 10a 的抗蚀图 10。

显影步骤可采用水显影或碱的水溶液显影。优选水显影，因为显影步骤可以低成本有效地进行。

增厚抗蚀图 10 包括在要增厚的抗蚀图 10b（要增厚的抗蚀图 3）的表面上将抗蚀图增厚材料 1 与要增厚的抗蚀图 3 混合形成的表面层 10a。由于增厚抗蚀图 10 由表面层 10a 的厚度部分增厚，与要增厚的抗蚀图 3（抗蚀图 10b）相比，由增厚抗蚀图 10 形成的图形间距小于由要增厚的抗蚀图 3（内层抗蚀图 10b）形成的图形间距，并且由增厚抗蚀图 10 形成的图形更精细。

在抗蚀图 10 中的表面层 10a 由抗蚀图增厚材料 1 形成，由于抗蚀图增厚材料 1 含有具有环状结构的化合物和具有环状结构的树脂，所以其抗蚀性非常出色。因此，即使要增厚的抗蚀图 3（内层抗蚀图 10b）由抗蚀性差的材料形成，也可形成具有抗蚀性出色的表面层 10a 的抗蚀图 10。

增厚抗蚀图 10 在内层抗蚀图 10b 和表面层 10a 之间可具有明确的

或不明确的边界。

根据本发明的抗蚀图的形成工艺形成的抗蚀图为本发明的抗蚀图。抗蚀图包括在要增厚的抗蚀图的表面上将本发明的抗蚀图增厚材料与要增厚的抗蚀图混合形成的表面层。因此，即使要增厚的抗蚀图由抗蚀性差的材料形成，在要增厚的抗蚀图形的表面上具有出色抗蚀性表面层的抗蚀图可根据本发明的抗蚀图的形成工艺高效的形成，因为抗蚀图增厚材料至少含有具有环状结构的化合物和部分具有环状结构的树脂二者之一。根据本发明的增厚抗蚀图的形成工艺形成的抗蚀图被表面层的增厚部分增厚，与要增厚的抗蚀图相比，由制造的抗蚀图形成的图形间距小于由增厚前的要增厚的抗蚀图形成的间距度。根据本发明的抗蚀图的形成工艺，可以高效地形成精细图形。

根据本发明的增厚抗蚀图的形成工艺形成的抗蚀图可以适用于诸如掩模图形、标线片 (reticle) 图形、磁头、LCD (液晶显示器)、PDP (等离子体显示面板)、SAW 滤波器 (表面声波滤波器) 等功能部件；用于通过光布线连接的光学部件；诸如微传动装置的微型部件；半导体器件等，并适用于本发明下面介绍的半导体器件及其制造工艺。

(半导体器件及制造半导体器件的工艺)

对本发明的半导体器件除具有上述本发明的抗蚀图外没有特殊的限制，根据目的可从已知元件中适当选择。

本发明的半导体器件的具体例子包括闪存、DRAM、FRAM 等。

根据下述本发明的半导体器件的制造工艺适于形成本发明的半导体器件。

本发明的半导体器件的制造工艺包括形成要增厚的抗蚀图的步骤和构图步骤，还包括根据具体需要适当选择的其它工序。

形成抗蚀图的步骤包括，在衬底 (底层) 上形成要增厚的抗蚀图之后通过涂覆抗蚀图增厚材料以覆盖要增厚的抗蚀图的表面以增厚要增厚的抗蚀图而形成抗蚀图的形成抗蚀图的步骤。衬底 (底层) 的实施例包括半导体器件中的各种部件的表面层，并且适于采用例如硅晶片的衬底及其表面层。要增厚的抗蚀图与上述相同。涂覆工艺也与上

述相同。涂覆之后，优选进行上述预烘焙、交联烘焙等。

构图的步骤包括采用在抗蚀图形成步骤中形成的增厚抗蚀图（作为掩模图形），通过腐蚀，对衬底（底层）进行构图。

对腐蚀工艺没有特殊的限制，根据目的可由已知的工艺中适当选择任何工艺，适当的工艺包括干法腐蚀等。对腐蚀条件没有特殊的限制，根据目的可适当选择。

其它工艺的适当例子包括涂覆表面活化剂的步骤、显影的步骤等。

涂覆表面活化剂的步骤包括在形成抗蚀图之前在要增厚的抗蚀图的表面涂覆表面活化剂。

表面活化剂可根据目的进行选择。实施例包括上述的那些，更适当地为：聚氧乙烯-聚氧丙烯浓缩化合物、聚氧化烯烷基醚化合物、聚氧乙烯烷基醚化合物、聚乙烯衍生物化合物、山梨聚糖脂肪酸酯化合物、甘油脂肪酸酯化合物、伯醇乙氧基化合物、酚乙氧基化合物、壬基苯酚乙氧基化合物型、辛基苯酚乙氧基化合物型、月桂醇乙氧基化合物型、自然醇型（**natural alcohol type**）、乙烯二胺型、次醇乙氧基化合物型（**secondary alcoholethoxylate type**）、烷基阳离子型（**alkylcationic type**）、酰胺型四元阳离子型（**amide type quaternary cationic type**）、脂型四元阳离子型（**ester type quaternary cationic type**）、氧化胺型、甜菜碱型，等。

显影步骤包括在形成抗蚀图的步骤之后及构图步骤之前对涂覆的抗蚀图增厚材料显影的步骤。显影步骤与上述相同。

根据本发明的半导体器件的制造工艺，例如，包括闪存、DRAM、FRAM等的各种类型的半导体器件均可高效地制造。

#### [实施例]

下面更具体的说明本发明的实施例，但本发明并不被这些实施例所限定。

#### （实施例 1）

#### - 抗蚀图增厚材料的准备 -

准备具有在表 1 中示出的成分的根据本发明的抗蚀图增厚材料

1A-1J。在表 1 中，圆括号中的数字的单位表示一份质量。在“树脂”列中，“KW3”代表聚乙烯醇缩乙醛树脂（由 SEKISUI CHEMICAL 有限公司制造），而“PVA”表示聚乙烯醇树脂（由 KURARAY 有限公司制造，Poval 117）。在“交联剂”列中，“Uril”代表四甲氧基甲基甘脲，“尿素”表示 N, N'-二甲氧基甲基二甲氧基乙烯脲，而“三聚氰胺”表示六甲氧基甲基三聚氰胺。在“表面活性剂”列中，“TN-80”代表一种非离子表面活性剂（由 ASAHI DENKA 有限公司制造的伯醇乙氧基化物型表面活性剂），“PC-6”代表一种非离子表面活性剂（ASAHI DENKA 有限公司，一种特殊的酚乙氧基化物型表面活性剂），“PC-8”代表一种非离子表面活性剂（ASAHI DENKA 有限公司，一种特殊的酚乙氧基化物型表面活性剂），“PC-12”代表一种非离子表面活性剂（ASAHI DENKA 有限公司，一种特殊的酚乙氧基化物型表面活性剂）。作为主要溶剂成分的除了上述树脂、交联剂和含有环状结构的化合物之外，还使用了纯水（去离子水）与异丙醇（纯水（去离子水）与异丙醇的质量比=98.6:0.4）的混合物。

表 1

	树脂	交联剂	具有环状结构的化合物	表面活性剂
1A	KW-3(16)	Uril(1.16)	儿茶酚(5)	无
1B	KW-3(16)	尿素(1.16)	儿茶酚(5)	无
1C	KW-3(16) PVA(3)	三氯氰胺(0.8)	儿茶酚(5)	无
1D	KW-3(16)	Uril(1.16)	儿茶酚(5)	TN-80(0.25)
1E	KW-3(16)	尿素(1.16)	儿茶酚(5)	PC-8(0.25)
1F	KW-3(16) PVA(3)	三氯氰胺(0.8)	儿茶酚(5)	PC-12(0.25)
1G	KW-3(16)	Uril(1.16)	翠雀素(5)	无
1H	KW-3(16)	Uril(1.16)	间苯二酚(5)	TN-80(0.25)
1I	KW-3(16)	尿素(1.16)	1,3-萘二酚(5)	PC-8(0.25)
1J	KW-3(16)	Uril(1.16)	4-羟基金刚烷-2-羧酸(0.8)	PC-6(0.25)

## - 抗蚀图及其形成 -

这些准备好的抗蚀图增厚材料 1A-1J 的每一个通过首先在 1000rpm/5s 然后在 3500rpm/40s 的条件下的旋涂到由 ArF 抗蚀剂(由 SUMITOMO CHEMICAL 有限公司制造, PAR700, 脂环抗蚀剂)形成的通孔图形中, 并经受 85℃/70s 条件下的预烘焙以及 110℃/70s 条件下的交联烘焙。然后所得的抗蚀图增厚材料 1A-1J 经过 60 秒的纯水(去离子水)冲洗, 以去掉未交联部分, 并显影被抗蚀图增厚材料 1A-1J 增厚的抗蚀图, 从而形成了各抗蚀图。

抗蚀图所形成的通孔图形的尺寸(由增厚抗蚀图之后的抗蚀图所形成的通孔图形的尺寸)与初始图形尺寸(要增厚的抗蚀图所形成的通孔图形的尺寸)一起示于表 2 中。在表 2 中, “1A” - “1J” 分别对应抗蚀图增厚材料 1A-1J。

表 2

	初始图形尺寸 (nm)	增厚之后的图形尺寸 (nm)
1A	200.5	175.2
1B	203.3	181.2
1C	199.8	180.0
1D	205.7	154.4
1E	202.6	171.7
1F	203.9	160.3
1G	198.8	171.1
1H	201.1	148.7
1I	200.8	165.6
1J	202.6	178.6

这些准备好的抗蚀图增厚材料 1A-1J 的每一个通过首先在 1000rpm/5s 然后在 3500rpm/40s 的条件下的旋涂到由 ArF 抗蚀剂(由 SUMITOMO CHEMICAL 公司制造, PAR700)形成的线和空隙图形中, 并经受 85℃/70s 条件下的预烘焙以及 110℃/70s 条件下的交联烘焙。然后所得的抗蚀图增厚材料 1A-1J 经过 60 秒的纯水(去离子水)冲洗, 以去掉未交联部分, 并显影被抗蚀图增厚材料 1A-1J 增厚的抗蚀图, 从而形成了各抗蚀图。

由增厚抗蚀图所形成的空隙图形的尺寸(由增厚抗蚀图之后的抗蚀图形成的空隙图形的尺寸)与初始图形的尺寸(由要增厚的抗蚀图形成的空隙图形的尺寸)一起示于表 3 中。在表 3 中, “1A”-“1J”分别对应抗蚀图增厚材料 1A-1J。

表 3

	初始图形空隙尺寸 (nm)	增厚之后的图形空隙尺寸 (nm)
1A	165.2	135.2
1B	162.3	143.8
1C	159.8	137.7
1D	155.7	116.9
1E	158.5	128.8
1F	160.2	123.0
1G	163.4	125.4
1H	160.0	121.1
1I	158.0	120.5
1J	163.8	138.1

显然，由表 2 和表 3 的结果可见，本发明的抗蚀图增厚材料适用于通孔图形以及线和空隙图形均以增厚它们。当本发明的抗蚀图增厚材料用于形成通孔图形时，可使通孔图形的内径变窄和精细，当用于形成线性图形时，可使线性图形的宽度（形成线图形的抗蚀剂之间的间距）变小和精细，当用于形成隔离图形时，可增加隔离图形的面积。

本发明的抗蚀图增厚材料 1D、1H、1I 和 1J 分别涂覆并交联到形成在硅衬底上的抗蚀剂表面上，以在其上形成 0.5 $\mu\text{m}$  厚的表面层。这些表面层与作为比较的 KrF 抗蚀剂（由 SHIPLEY 制造，UV-6）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）通过使用腐蚀机（平行板型 RIE 器件，由 FUJITSU 有限公司制造）在  $P_{\mu}=200\text{W}$ ，压力=0.02Torr， $\text{CF}_4$  气=100sccm 的条件下腐蚀 3 分钟，并且测量样品的膜的减少量，以计算腐蚀率，然后根据 KrF 抗蚀剂的腐蚀率对其进行相对的评估。



表 4

材料名称	腐蚀率 (nm/s)	腐蚀率比
UV-6	62.7 (627Å/s)	1.00
PMMA	77.0 (770Å/s)	1.23
1D	60.0 (600Å/s)	0.96
1H	61.0 (610Å/s)	0.97
1I	59.0 (590Å/s)	0.94
1J	57.5 (575Å/s)	0.92

显然，由表 4 的结果可见，本发明的抗蚀图增厚材料的抗蚀性与 KrF 抗蚀剂接近并比 PMMA 更出色。

当抗蚀图增厚材料 1A-1J 涂覆到允许曝光后在清洁室外放置一个月的晶片衬底上的要增厚的抗蚀图上时，可以得到与在曝光之后马上涂覆的图形相似的增厚效果。

由该结果可假设，本发明的抗蚀图增厚材料不是像称为 RELACS 的现有技术那样通过酸的扩散通过采用交联反应增厚要增厚的抗蚀图，而是依赖于和要增厚的抗蚀剂的相容性。

#### (实施例 2)

##### - 抗蚀图增厚材料的准备 -

准备具有在表 5 中示出的成分的根据本发明的抗蚀图增厚材料 2A-2M。在表 5 中，圆括号中的数字的单位表示一份质量。在“树脂”列中，“树脂 1”、“树脂 2”和“树脂 3”如下合成。在“交联剂”列中，“Uril”代表四甲氧基甲基甘脲，“尿素”表示 N, N'-二甲氧基甲基二甲氧基乙烯脲，而“三聚氰胺”表示六甲氧基甲基三聚氰胺。在“表面活性剂”列中，“TN-80”代表一种非离子表面活性剂(由 ASAHI DENKA 有限公司制造的伯醇乙氧基化物型表面活性剂)。作为主要溶剂成分的除了上述树脂、交联剂和表面活性剂之外，还使用了纯水(去离子水)与异丙醇(纯水(去离子水)与异丙醇的质量比=16:0.75)的混合物。“树脂 1”为如下合成的聚乙烯-β-间苯二酚缩醛树脂。即，10g PVA 500(由 KANTO

KAGAKU 制造)溶解在 100g 去离子水中,在其中加入 0.8g 浓缩盐酸盐,然后将该去离子水在 40℃下搅拌三个小时。进一步在该去离子水中加入 2.36g 的  $\beta$ -间苯二酚乙醛(由 TOKYO KASEI KOGYO 有限公司制造),然后将该去离子水在 40℃下搅拌六个小时。在反应溶液的温度降到室温之后,在该去离子水中加入 15% 质量百分比的 TMAH (氢氧化四甲铵)来中和。将反应溶液滴入 2L 乙醇中以将树脂从反应溶液中分离出来。用玻璃过滤器过滤该树脂,然后在真空烘焙箱的低压中在 45℃下烘干六个小时。重复该过程三次之后,就合成了聚乙烯- $\beta$ -间苯二酚缩醛树脂。产量为 6.8g。由 NMR 缩醛化(acetalization)的比例为 20.6% 的 mol 百分比。

“树脂 2”为如下合成的“聚乙烯-2,3-二羟苯缩醛树脂”。即,3,4-二羟苯缩醛树脂的合成工艺与“树脂 1”的工序相同,除了用 2,3-二羟苯乙醛代替  $\beta$ -间苯二酚乙醛之外。产量为 6.6g。由 NMR 缩醛化(acetalization)的比例为 20.1% 的 mol 百分比。

“树脂 3”为如下合成的聚乙烯- $\beta$ -间苯二酚缩醛树脂。即,10g 聚乙烯醇 500(由 KANTO KAGAKU 制造)溶解在 100g 去离子水中,在其中加入 0.4g 浓缩盐酸盐,然后将该去离子水在 40℃下搅拌三个小时。在该去离子水中加入 0.5g 的  $\beta$ -间苯二酚乙醛(由 TOKYO KASEI KOGYO 有限公司制造),然后将该去离子水在 40℃下搅拌六个小时。反应溶液的温度降到环境温度,在该去离子水中加入 15% 质量百分比的 TMAH (氢氧化四甲铵)来中和。将反应溶液滴入 2L 乙醇中以将树脂从反应溶液中分离出来。用玻璃过滤器过滤该树脂,然后在真空烘焙箱的低压中在 45℃下烘干六个小时。重复该过程三次之后,就合成了聚乙烯- $\beta$ -间苯二酚缩醛树脂。产量为 4.1g。由 NMR 缩醛化(acetalization)的比例为 3.7% 的 mol 百分比。

表 5

润滑材料 名称	树脂	交联剂	表面活性剂
2A	树脂 1(1)	Uril(0.5)	无
2B	树脂 1(1)	尿素(0.5)	无
2C	树脂 1(1)	三氯氰胺 (0.25)	无
2D	树脂 1(1)	Uril(0.5)	TN-80(0.0025)
2E	树脂 1(1)	尿素(0.5)	TN-80(0.0025)
2F	树脂 1(1)	三氯氰胺 (0.25)	TN-80(0.0025)
2G	树脂 2(1)	Uril(0.5)	无
2H	树脂 2(1)	尿素(0.5)	无
2I	树脂 2(1)	三氯氰胺 (0.25)	无
2J	树脂 2(1)	Uril(0.5)	TN-80(0.0025)
2K	树脂 2(1)	尿素(0.5)	TN-80(0.0025)
2L	树脂 2(1)	三氯氰胺 (0.25)	TN-80(0.0025)
2M	树脂 2(1)	Uril(0.5)	无

## - 抗蚀图及其形成 -

这些准备好的抗蚀图增厚材料 2A 至 2L 的每一个通过首先在 1000rpm/5s 然后在 3500rpm/40s 的条件下的旋涂到由 ArF 抗蚀剂(由 SUMITOMO CHEMICAL 有限公司制造, PAR700, 脂环抗蚀剂)形成的通孔图形中, 并经受 85℃/70s 条件下的预烘焙以及 110℃/70s 条件下的交联烘焙。然后所得的抗蚀图增厚材料 2A 至 2L 经过 60 秒的纯水(去离子水)冲洗, 以去掉未交联部分, 并显影被抗蚀图增厚材料 2A 至 2L 增厚的抗蚀图, 从而形成了各抗蚀图。

所形成的抗蚀图（增厚抗蚀图）所形成的图形的尺寸与初始图形尺寸（增厚之前的抗蚀图所形成的通孔图形的尺寸）一起示于表 6 中。在表 6 中，“2A”至“2L”分别对应抗蚀图增厚材料 2A 至 2L。

表 6

润滑材料名称	初始图形尺寸 (nm)	润滑之后的图形尺寸 (nm)
2A	201.5	194.2
2B	203.1	197.4
2C	199.8	190.9
2D	205.1	191.8
2E	195.6	187.4
2F	196.9	170.3
2G	198.0	190.0
2H	201.0	194.8
2I	200.6	189.6
2J	199.8	184.6
2K	204.1	191.0
2L	200.8	173.9

这些准备好的抗蚀图增厚材料 2A-2L 每一个通过首先在 1000rpm/5s 然后在 3500rpm/40s 的条件下的旋涂到由 ArF 抗蚀剂（由 SUMITOMO CHEMICAL 公司制造，PAR700 脂环抗蚀剂）形成的线和空隙图形中，并经受 85℃/70s 条件下的预烘焙以及 110℃/70s 条件下的交联烘焙。然后所得的抗蚀图增厚材料 2A-2L 经过 60 秒的纯水（去离子水）冲洗，以去掉未交联部分，并显影被抗蚀图增厚材料 2A-2L 增厚的抗蚀图，从而形成了各抗蚀图。

由抗蚀图所形成的图形的尺寸与初始图形的尺寸（增厚该抗蚀图之前的线和空隙图形的尺寸）一起示于表 7 中。在表 7 中，“2A”-“2L”分别对应抗蚀图增厚材料 2A-2L。

表 7

润滑材料名称	初始图形空隙尺寸 ( nm )	润滑之后的图形空隙尺寸 ( nm )
2A	160.2	147.2
2B	158.8	148.5
2C	159.6	147.2
2D	157.7	128.6
2E	160.5	139.8
2F	161.2	129.4
2G	160.4	140.1
2H	163.0	145.2
2I	156.8	136.5
2J	162.1	129.4
2K	161.8	131.8
2L	155.6	123.9

显然，由表 6 和表 7 的结果可见，本发明的抗蚀图增厚材料适用于通孔图形以及线和空隙图形均以增厚它们。当本发明的抗蚀图增厚材料用于形成通孔图形时，可使通孔图形的内径变窄和精细，当用于形成线性图形时，可使线性图形的间距（形成线图形的抗蚀剂之间的间距）变小和精细，当用于形成隔离图形时，可增加隔离图形的面积。

本发明的抗蚀图增厚材料 2A、2G 和 2M 分别涂覆并交联到形成在硅衬底上的抗蚀剂表面上，以在其上形成 0.5 $\mu\text{m}$  厚的表面层。这些表面层与作为比较的 KrF 抗蚀剂（由 SHIPLEY 制造，UV-6）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）通过使用腐蚀机（平行板型 RIE 器件，由 FUJITSU 有限公司制造）在  $P_{\mu}=200\text{W}$ ，压力=0.02Torr， $\text{CF}_4$  气=100sccm 的条件下腐蚀 3 分钟，并且测量样品的膜的减少量，以计算腐蚀率，然后根据 KrF 抗蚀剂的腐蚀率对其进行相对的评估。

表 8

材料名称	腐蚀率 (nm/s)	腐蚀率比
UV-6	63.3 (633Å/s)	1.00
PMMA	78.1 (781Å/s)	1.23
2A	59.5 (595Å/s)	0.94
2G	60.0 (600Å/s)	0.95
2M	80.5 (805Å/s)	1.27

显然，由表 8 的结果可见，本发明的抗蚀图增厚材料的抗蚀性与 KrF 抗蚀剂接近并比 PMMA 更出色。

抗蚀图增厚材料 2M 中芳基乙缩醛的含量小于 5% mol 百分比。抗蚀图增厚材料 2M 的抗蚀性比芳基乙缩醛的含量大于或等于 5% mol 百分比的抗蚀图增厚材料 2A 和 G 的稍微差一点。

当抗蚀图增厚材料 2A-2M 涂覆到允许曝光后在清洁室外放置一个月的晶片衬底上的要增厚的抗蚀图上时，可以得到与在曝光之后马上涂覆抗蚀图增厚材料的图形相同的增厚效果。

由该结果可假设，本发明的抗蚀图增厚材料不是像称为 RELACS 的传统技术那样通过酸的扩散通过采用交联反应增厚抗蚀图，而是依赖于和抗蚀剂的相容性。

### (实施例 3)

#### - 闪存及其制造 -

实施例 3 是采用本发明的抗蚀图增厚材料的本发明的半导体器件及其制造工艺的一个实施方案。在实施例 3 中，抗蚀剂膜 26、27、29、32 和 34 根据与实施例 1 和 2 中相同的工艺通过采用本发明的抗蚀图增厚材料被增厚。

图 3A 和 3B 为称作 FLOTOX 型或 ETOX 型的 FLASH EPROM 的上表面图 (平面图)。图 4A 至 4C、图 5D 至 5F 以及图 6G 至 6I 示出了用于 FLASH EPROM 的制造工艺的一个实施例的示意性剖面图，其中图 4A 到 6I 的左图为在存储单元块 (第一元件区) 中形成具有浮栅电极的 MOS 晶体管的部件的栅极的横向 (图 3A 和 3B 中的

X-方向)示意性剖面(A-方向剖面)图,中图为在存储单元部分中与左图相同的部分与X-方向垂直的在栅极的纵向(图3A和3B中的Y-方向)示意性剖面(B-方向剖面)图,右图为在外围电路部分(第二元件区)中用于形成MOS晶体管的的部分的示意性剖面(图3A和3B中A-方向剖面)图。

如图4A所示,在p型Si衬底22上由SiO<sub>2</sub>形成的场氧化物膜23选择性地形成在元件分隔区上。因此,在存储单元部分(第一元件区)的MOS晶体管中通过热氧化作用由SiO<sub>2</sub>形成厚度为10nm至30nm(100-300Å)的第一栅极绝缘膜24a,在另一个工序中在外围电路部分(第二元件区)的MOS晶体管中通过热氧化作用也由SiO<sub>2</sub>形成厚度为10nm至50nm(100-500Å)的第二栅极绝缘膜24b。当形成的第一栅极绝缘膜24a和第二栅极绝缘膜24b具有相同的厚度时,氧化物膜可以同时相同的工序中形成。

为了在存储单元部分(图4A中的左和中图)中形成具有n-凹陷型沟道的MOS晶体管,为了达到控制阈值电压的目的,外围电路部分(图4A中的右图)由抗蚀剂膜26遮蔽。对于正好在浮栅电极下的用于形成沟道区的区域,磷(P)或砷(As)作为n-型杂质通过离子注入以 $1 \times 10^{11}$ - $1 \times 10^{14}$ cm<sup>-2</sup>的剂量引入,以形成第一阈值控制层25a。杂质的剂量和导电类型可根据选定的凹陷类型和堆积类型来适当选择。

为了在外围电路部分(图4B中的右图)中形成具有n-凹陷型沟道的MOS晶体管,为了达到控制阈值电压的目的,存储单元部分(图4B中的左和中图)由抗蚀剂膜27遮蔽。对于在栅电极下的用于形成沟道区的区域,磷(P)或砷(As)作为n-型杂质通过离子注入以 $1 \times 10^{11}$ - $1 \times 10^{14}$ cm<sup>-2</sup>的剂量被引入,以形成第二阈值控制层25b。

厚50nm-200nm(500-2000Å)的第一多晶硅膜(第一导电膜)28形成在整个表面,作为存储单元部分(图4C中的左和中图)的MOS晶体管的浮栅电极和外围电路部分(图4C中的右图)的MOS晶体管的栅电极。

如图 5D 所示,用形成的抗蚀剂膜 29 作为掩模对第一多晶硅膜 28 进行构图,以形成在存储单元部分(图 5D 中的左和中图)的 MOS 晶体管中的浮栅电极 28a。此时,如图 5D 所示,在 X-方向进行构图,以取得最终尺寸宽度,不在 Y-方向进行构图,以留下用于形成 S/D 区层的区域该层由抗蚀剂膜 29 所覆盖。

如图 5E 中的左和中图所示,在抗蚀剂膜 29 去掉后,通过热氧化作用形成包含  $\text{SiO}_2$  膜的厚度为大约  $20\text{nm} - 50\text{nm}$  ( $200-500\text{\AA}$ ) 的电容绝缘膜 30a,以覆盖浮栅电极 28a。此时,在外围电路部分(图 5E 中的右图)的第一多晶硅膜 28 上也形成包含  $\text{SiO}_2$  的电容绝缘膜 30b,在这里仅有  $\text{SiO}_2$  形成的电容绝缘膜 30a 和 30b,可以是由包括  $\text{SiO}_2$  膜和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜以 2-3 层碾压形成的复合膜。

如图 5E 所示,形成作为控制栅电极的厚度为  $50\text{nm}$  至  $200\text{nm}$  ( $500-2000\text{\AA}$ ) 的第二多晶硅膜(第二导电膜) 31,以覆盖浮栅电极 28a 和电容绝缘膜 30a。

接着,如图 5F 所示,存储单元部分(图 5F 中的左和中图)用抗蚀剂膜 32 遮蔽,通过腐蚀连径去掉第二多晶硅膜 31 和电容绝缘膜 30b 以暴露第一多晶硅膜 28。

仅在 X-方向构图的存储单元部分(图 6G 中的左和中图)的第二多晶硅膜 31、电容绝缘膜 30a 和第一多晶硅膜 28a 以抗蚀剂膜 32 作为掩模在 Y-方向构图,从而如图 6G 所示取得第一栅极部分 33a 的最终尺寸,由此,在 Y-方向形成大约  $1\mu\text{m}$  宽的由控制栅电极 31a/电容绝缘膜 30c/浮栅电极 28c 组成的迭片结构。外围电路部分(图 6G 中的右图)的第一多晶硅膜 28 也以抗蚀剂膜 32 作为掩模进行构图,从而取得第二栅极部分 33b 的最终尺寸,由此,形成大约  $1\mu\text{m}$  宽的栅电极 28b。

通过采用存储单元部分(图 6H 中的左和中图)中由控制栅电极 31a/电容绝缘膜 30c/浮栅电极 28c 组成的迭片结构作为掩模,磷(P)或砷(As)通过离子注入以  $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  的剂量被引入到元件形成区中的 Si 衬底 22,以形成 n-型 S/D 区层 35a 和 35b。随后,



通过采用外围电路部分（图 6H 中的右图）的栅电极 28b 作为掩模，磷（P）或砷（As）通过离子注入以  $1 \times 10^{14}$ - $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  的剂量引入到元件形成区中的 Si 衬底 22，以形成 S/D 区层 36a 和 36b。

通过 PSG 膜，形成厚度为大约 500nm (5000Å) 的内层绝缘膜 37，以覆盖存储单元部分（图 6I 中的左和中图）的第一栅极部分 33a 和外围电路部分（图 6I 中的右图）的第二栅极部分 33b。

此后，在 S/D 区层 35a 和 35b 以及 S/D 区层 36a 和 36b 上形成的内层绝缘膜 37 中形成接触孔 38a 和 38b 以及接触孔 39a 和 39b，然后形成 S/D 电极 40a 和 40b 以及 41a 和 41b。

根据上述，制造的 FLASH EPROM 即图 6I 所示的半导体器件。

在该 FLASH EPROM 中，由于外围电路部分（图 4A 到 5F 中的右图）的第二栅绝缘膜 24b 在形成以后总被第一多晶硅膜 28 或栅电极 28b 覆盖（图 4C 至 5F 中的右图），所以第二栅绝缘膜 24b 保持刚形成时的厚度。因此，容易进行第二栅绝缘膜 24b 的厚度控制，并且也容易进行用于阈值电压控制的导电杂质浓度的调节。

在上述实施例中，首先在栅极横向（图 3A 和 3B 中的 X-方向）按规定的宽度进行构图以形成第一栅极部分 33a，然后在栅极纵向（图 3A 和 3B 中的 Y-方向）构图以形成最终规定的宽度，但也可以反过来，先在栅极纵向（图 3A 和 3B 中的 Y-方向）构图以形成规定的宽度，然后在栅极横向（图 3A 和 3B 中的 X-方向）构图以形成最终规定的宽度。

在图 7A 到 7C 中示出的制造 FLASH EPROM 的实施例与上述实施例相同，除了在图 7A 到 7C 所示的上述实施方案中改变在图 5F 所示工序后的工序。即，上述实施例中的不同点在于在存储单元部分（图 7A 中的左和中图）的第二多晶硅膜 31 和外围电路部分（图 7A 中的右图）的第一多晶硅膜 28 上形成厚度为大约 200nm (2000Å) 的由钨（W）膜或钛（Ti）膜形成的高熔点金属膜（第四导电膜）42，以提供多酸膜。在图 7A 之后的工序或在图 7B 到 7C 中所示的工序与图 6G

到 6I 按相同的方式进行。省略与图 6G 到 6I 相同工序的说明, 在图 7A 到 7C 中与图 6G 中相同的部分显示相同的标号。

根据上述, 制造的 FLASH EPROM 即图 7C 所示的半导体器件。

在该 FLASH EPROM 中, 由于在控制栅电极 31a 和栅电极 28b 上提供高熔点金属膜(第四导电膜)42a 和 42b, 可以进一步减小电阻。

作为高熔点金属膜(第四导电膜), 除了上述的高熔点金属膜(第四导电膜)42a 和 42b, 也可以使用诸如硅化钛(TiSi)等的高熔点金属硅化物膜。

在图 8A 到 8C 中示出的制造 FLASH EPROM 的实施例与上述实施例相同, 除了构成外围电路部分(第二元件区)(图 8A 中的右图)的第二栅极部分 33c, 以获得与存储单元部分(第一元件区)(图 8A 中的左和中图)的第一栅极部分 33a 类似的由第一多晶硅膜 28b(第一导电膜)/SiO<sub>2</sub>膜 30d(电容绝缘膜)/第二多晶硅膜 31b(第二导电膜)组成的结构, 并短路第一多晶硅膜 28b 和第二多晶硅膜 31b, 以形成如图 8B 或 8C 所示的栅电极。

如图 8B 所示, 例如, 在与图 8A 所示的第二栅极部分 33c 不同的位置, 在绝缘膜 54 上形成延伸过第一多晶硅膜 28b(第一导电膜)/SiO<sub>2</sub>膜 30d(电容绝缘膜)/第二多晶硅膜 31b(第二导电膜)的开口部分 52a, 并且第三导电膜, 例如, 如 W 膜、Ti 膜等高熔点金属膜埋置在开口部分 52a 中, 从而使第一多晶硅膜 28b 和第二多晶硅膜 31b 短路。如图 8C 所示, 形成延伸过第一多晶硅膜 28b(第一导电膜)/SiO<sub>2</sub>膜 30d(电容绝缘膜)的开口部分 52b, 以暴露在开口部分 52b 的下部的第一多晶硅膜 28b 的下层, 并且第三导电膜, 例如, 如 W 膜、Ti 膜等高熔点金属膜埋置在开口部分 52a 中, 从而使第一多晶硅膜 28b 和第二多晶硅膜 31b 短路。

在该 FLASH EPROM 中, 由于外围电路部分的第二栅极部分 33c 具有与存储单元部分的第一栅极部分 33a 相同的结构, 因此, 外围电路部分可与存储单元部分同时形成, 以有效地简化制造工序。

除上述的单独形成之外，第三导电膜 53a 和 53b 与高熔点金属膜（第四导电膜）42 可以作为公共的高熔点金属膜同时形成。

（实施例 4）

- 磁头的制造 -

实施例 4 涉及磁头的制造，作为采用根据本发明的抗蚀图增厚材料涂覆本发明的抗蚀图的实施例。在实施例 4 中，通过使用根据本发明的抗蚀图增厚材料采用与实施例 1 和 2 相同的工艺增厚抗蚀图 102 和 126。

图 9A 至 9D 示出了制造磁头的流程图。

如图 9A 所示，在内层绝缘层 100 上形成厚度为  $6\mu\text{m}$  的抗蚀剂膜，随后曝光并显影以形成用于形成螺旋薄膜电磁线圈的具有开口部分的主要增厚的抗蚀图 102。

如图 9B 所示，通过蒸发在要增厚的抗蚀图 102 和其上未形成要增厚的抗蚀图 102 的部分或在内层绝缘层 100 上的开口部分 104 的暴露表面上形成由  $0.01\mu\text{m}$  厚的 Ti 附着层和  $0.05\mu\text{m}$  厚的 Cu 附着层的叠层结构组成的电镀底层 106。

如图 9C 所示，在其上未形成要增厚的抗蚀图 102 的部分中，或在内层绝缘层 100 上形成在开口部分 104 的曝光表面上的在电镀底层 106 的表面上形成由  $3\mu\text{m}$  厚的 Cu 附着膜组成的薄膜导体 108。

如图 9D 所示，当要增厚的抗蚀图 102 被溶解和去掉并从内层绝缘层 100 上移去时，通过薄膜导体 108 的螺旋图形形成薄膜电磁线圈 110。

根据上述，制造了磁头。

在所得的磁头中，由于通过使用根据本发明的增厚材料增厚要增厚的抗蚀图 102 可精细地形成螺旋图形，薄膜电磁线圈 110 非常精细，并在批量生产中也非常出色。

图 10 到 15 示出了另一个磁头的制造的流程图。

如图 10 所示，通过溅射在陶瓷非磁性衬底 112 上形成间隙层 114。

通过溅射由氧化硅形成的绝缘层和未示出的由 Ni-Fe 坡莫合金形成的导电底层主要形成在非磁性衬底 112 上,并在其上进一步形成由 Ni-Fe 坡莫合金形成的下磁性层。在间隙层 114 上除了未示出的形成下磁性层的磁尖部分外的规定的区域中通过使用热固性的树脂形成树脂绝缘层 116。然后在树脂绝缘层 116 上涂覆树脂材料以形成树脂膜 118。

如图 11 所示,树脂膜 118 随后经过曝光和显影,以形成螺旋图形。如图 12 所示,螺旋图形的树脂膜 118 在几百℃下热定形大约 1 小时,以形成凸起状的第一螺旋图形 120。在其表面上进一步形成包含 Cu 的导电底层 122 以覆盖它。

如图 13 所示,通过旋涂在导电底层 122 上涂覆抗蚀剂材料,以形成抗蚀剂膜 124,并且在第一螺旋图形 120 上构图抗蚀剂膜 124,以形成抗蚀图 126。

如图 14 所示,在导电底层 122 的曝光的表面上或在未在其上形成抗蚀图 126 的部分通过电镀形成 Cu 导体层 128。此后,如图 15 所示,通过溶解和去除将抗蚀图 126 从导电底层 122 上去掉,由 Cu 导体层 128 形成螺旋薄膜电磁线圈 130。

如上所述,如图 16 所示的平面图示出的,在表面上制造具有在树脂绝缘层 116 和薄膜电磁线圈 130 上的磁性层 132 的磁头。

在所得的磁头中,由于通过使用根据本发明的增厚材料增厚的抗蚀图 126 所精细形成的螺旋图形,薄膜电磁线圈 130 非常精细,并在批量生产中也非常出色。

根据本发明,可以给出用来以低成本通过涂覆该抗蚀图增厚材料而形成精细图案的抗蚀图增厚材料,超过了曝光设备的光源曝光极限,提高了抗蚀图的抗蚀性。

进一步,根据本发明,可以给出能用 ArF 受激准分子激光器构图的抗蚀图,它具有精细结构和出色的抗蚀性。

根据本发明,可以给出一种工艺,可以出色的批量生产能力形成能用 ArF 受激准分子激光作为光源的抗蚀图,并用低成本、简易且提

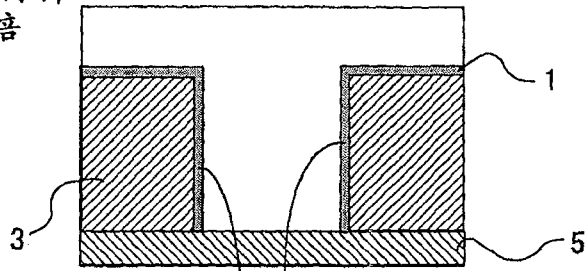
高了抗蚀性的超过光源曝光极限的抗蚀图精细制造精细图形。

根据本发明，可以给出具有抗蚀图所形成的精细图形的高性能半导体器件。

更进一步，根据本发明，可以利用 ArF 受激准分子激光作为曝光光源，也可以给出制造具有精细图形的高性能半导体器件的高效的和批量生产的工艺。

施加抗蚀剂  
图形增厚材料  
/预烘焙

图1A



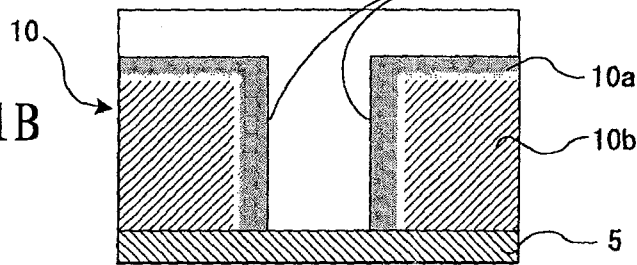
混合

交联烘焙



渗入交联

图1B

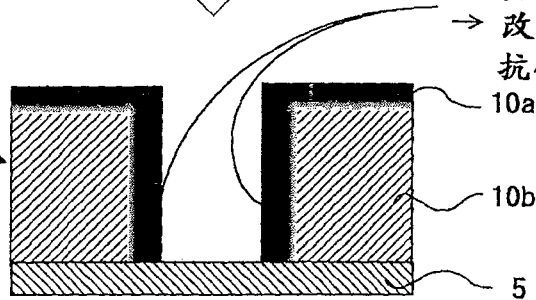


用水显影



含有芳香族  
的交联  
→ 改善的  
抗蚀性

图1C



抗蚀剂图形增厚

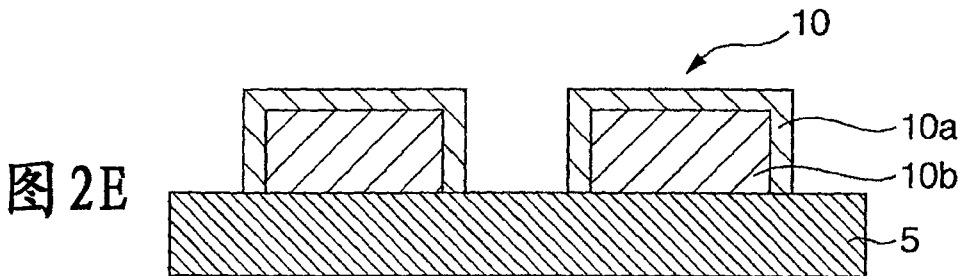
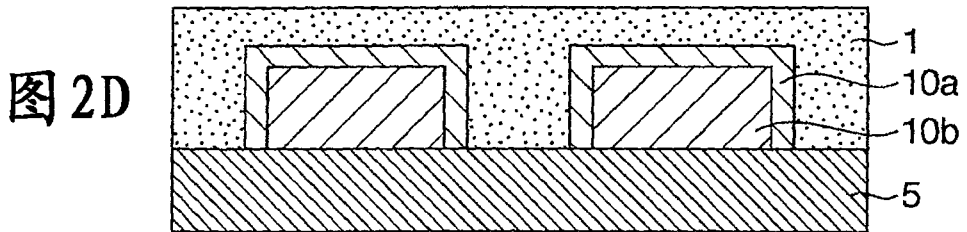
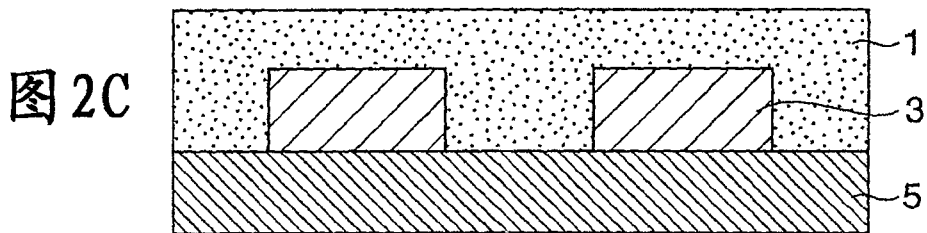
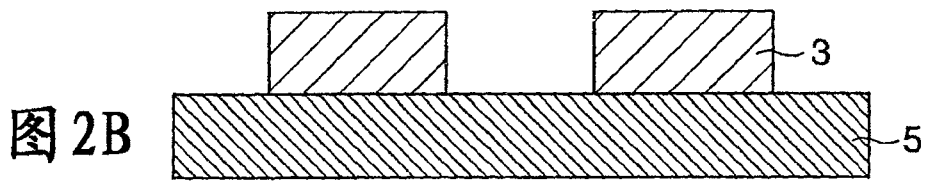
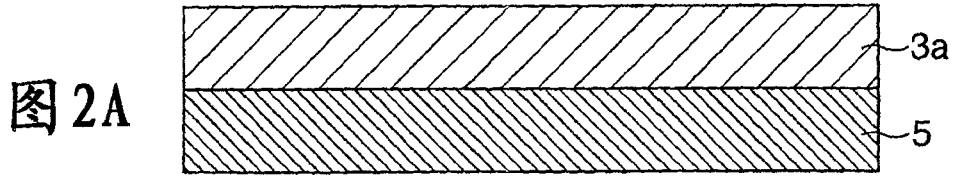


图 3A

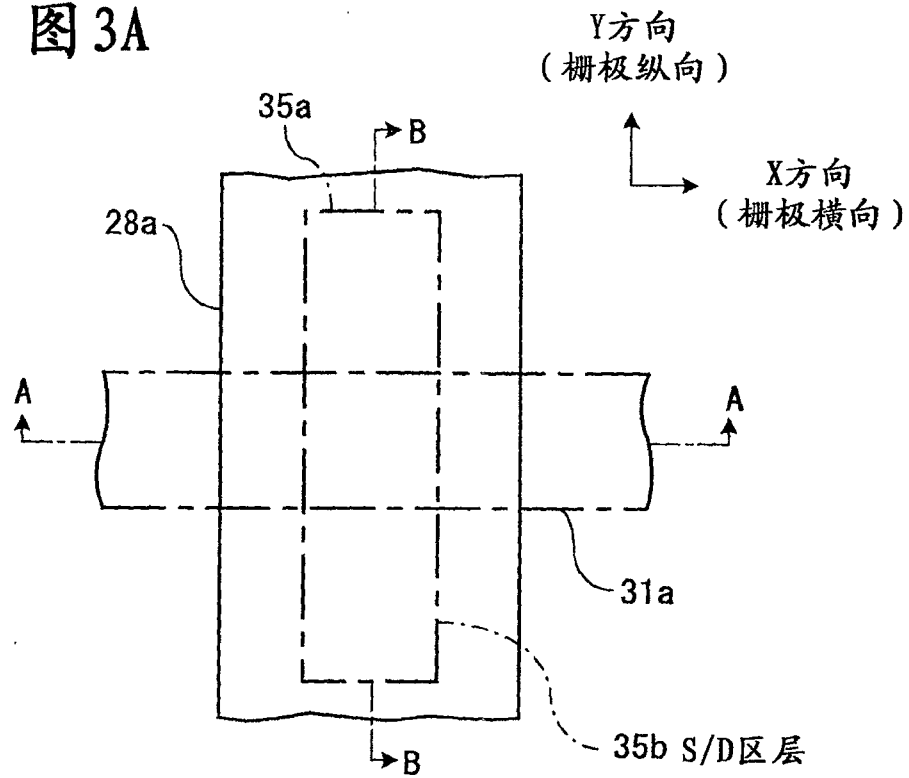
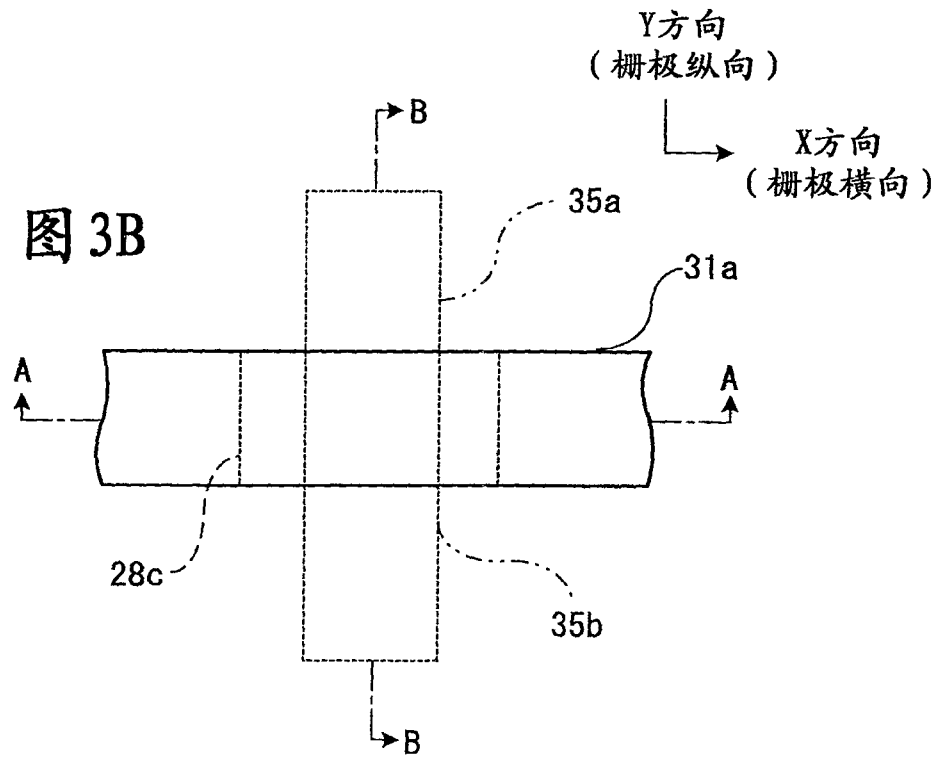
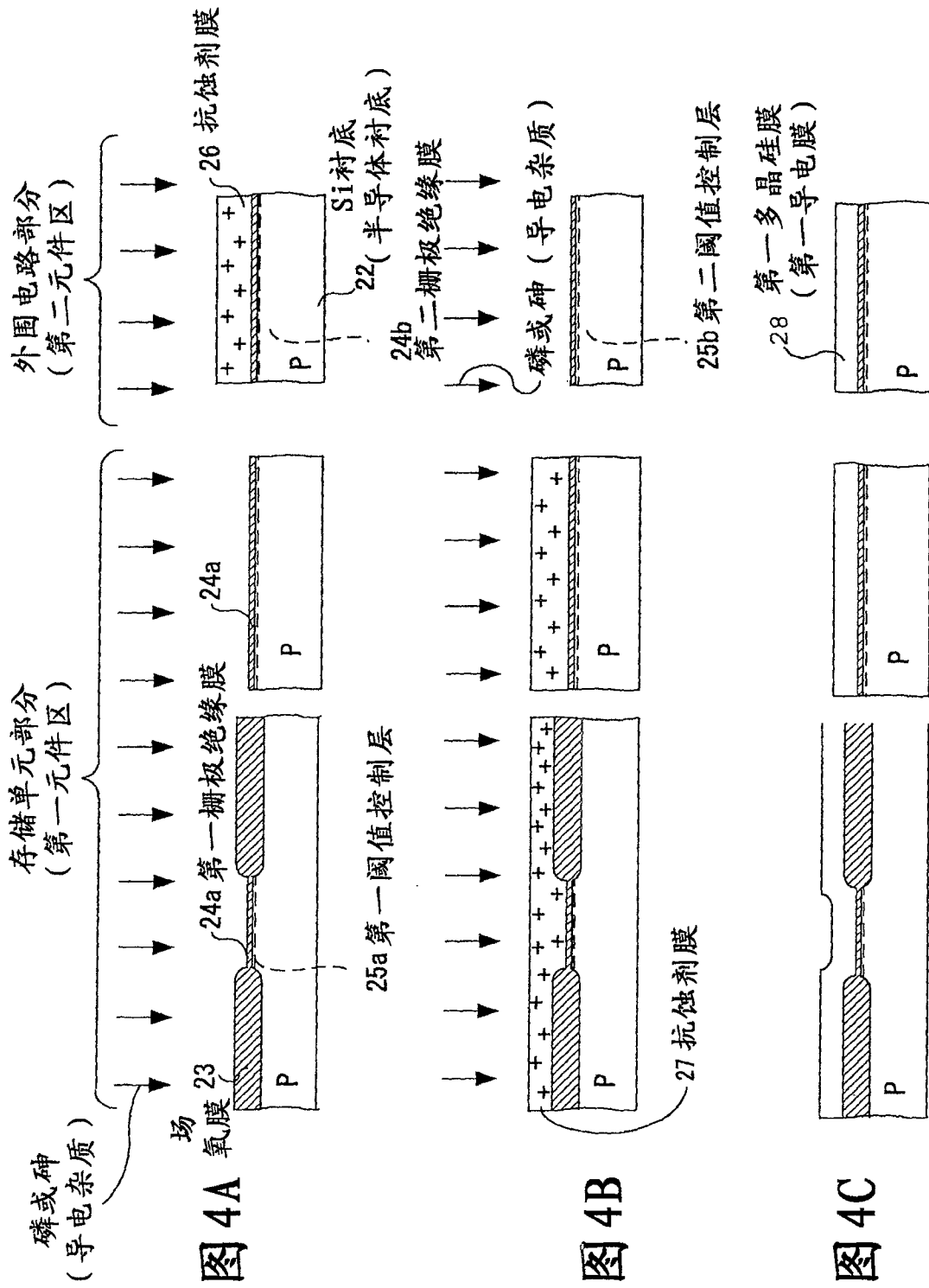
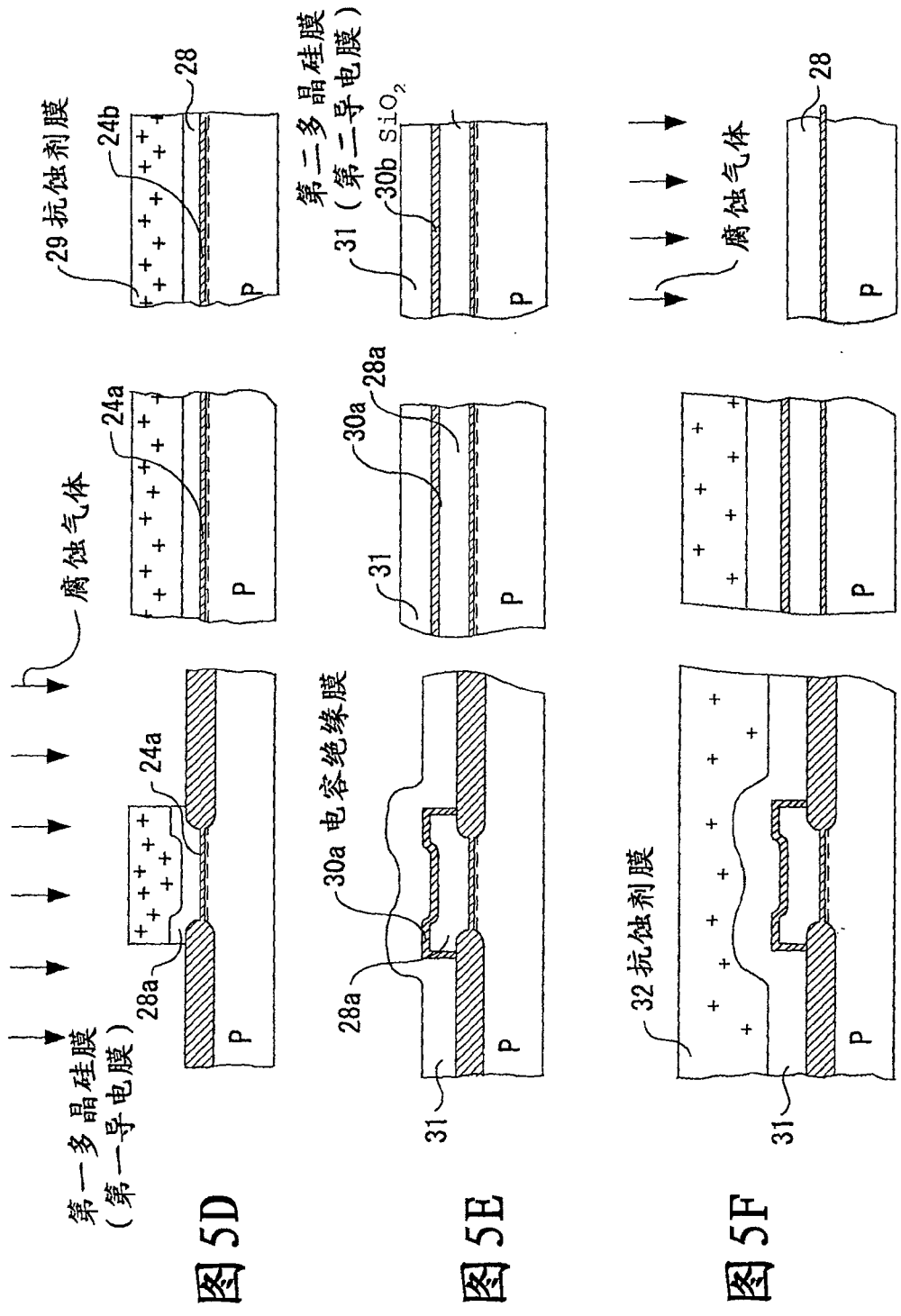


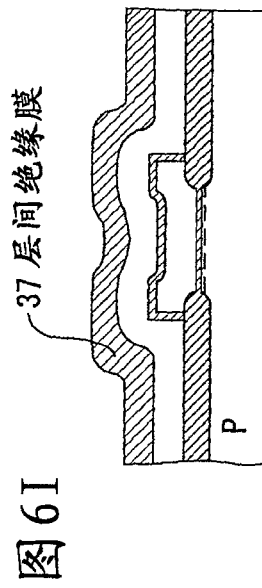
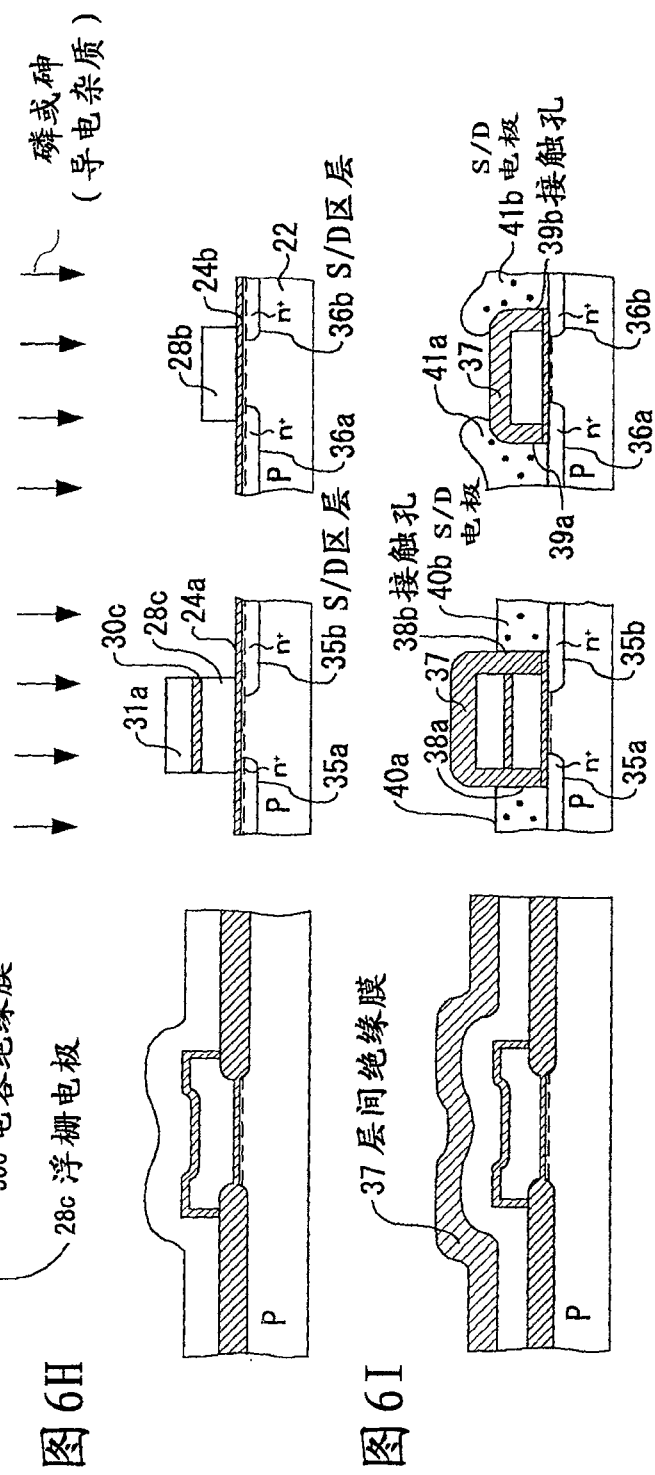
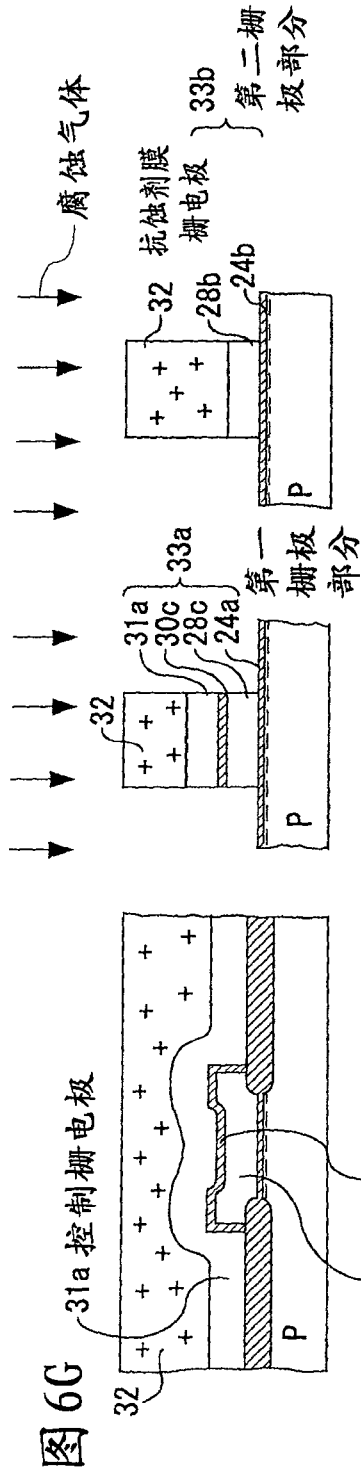
图 3B













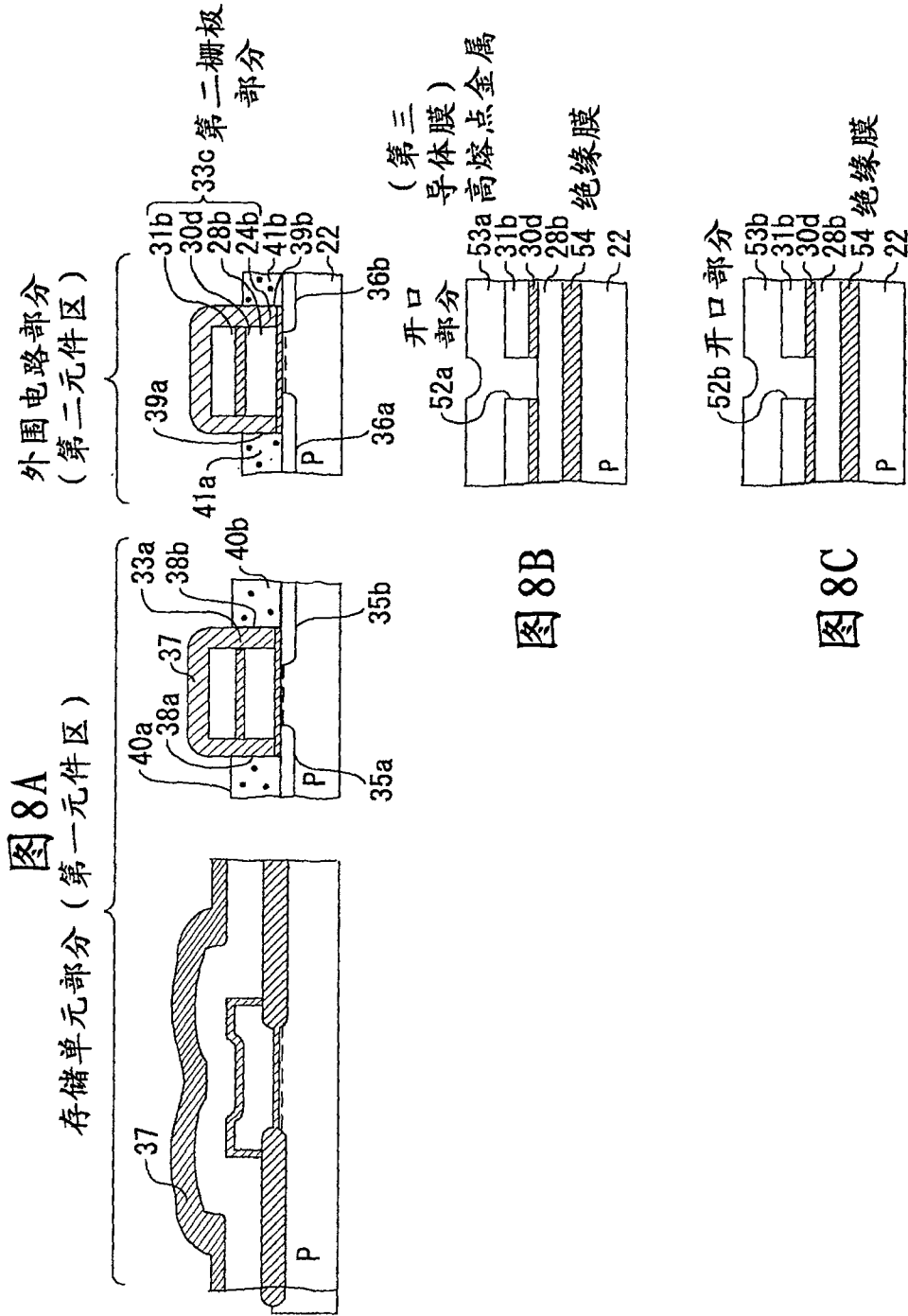


图8A

图8B

图8C

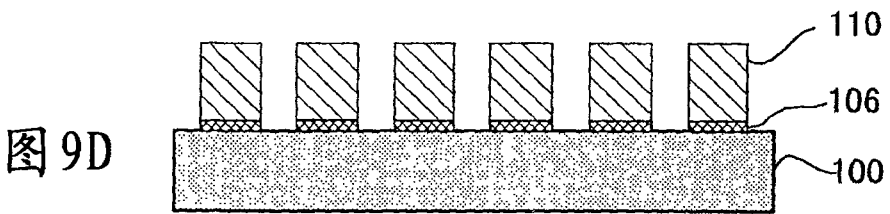
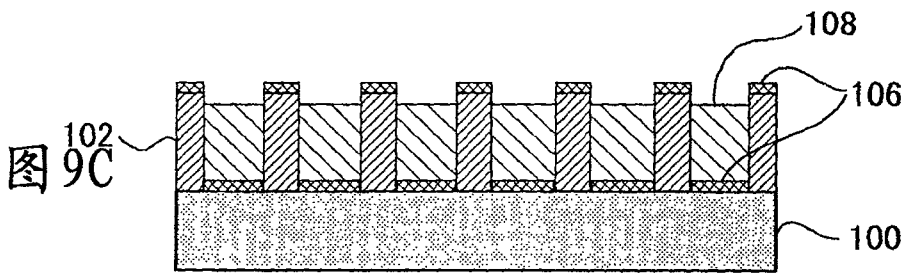
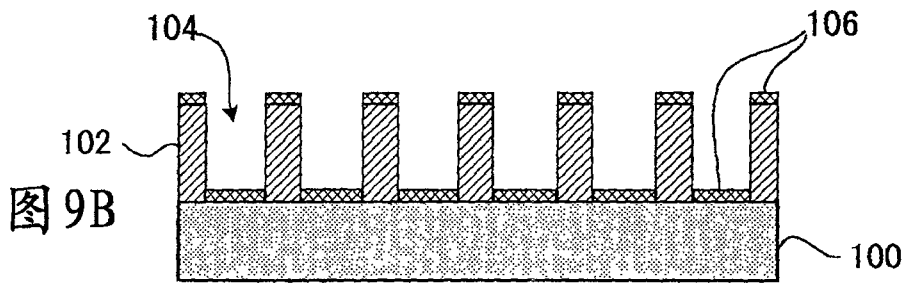
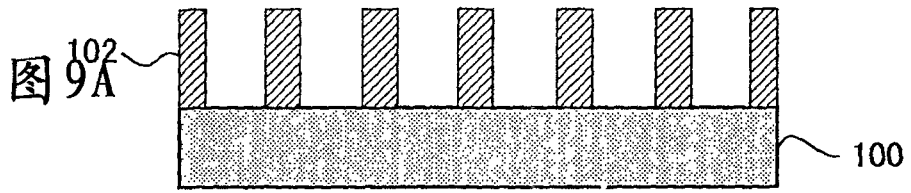


图10

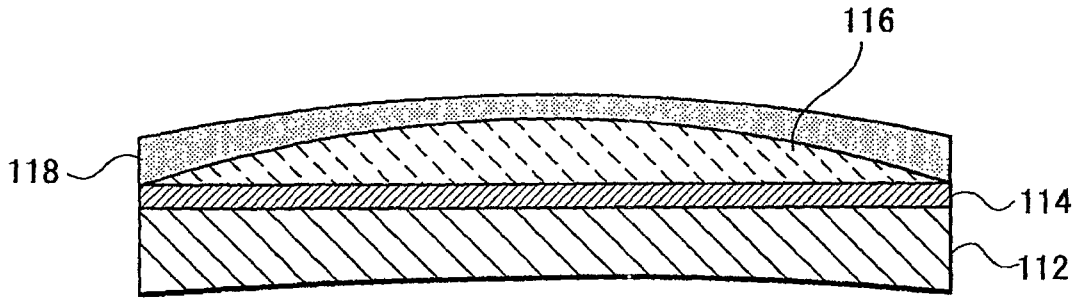


图11

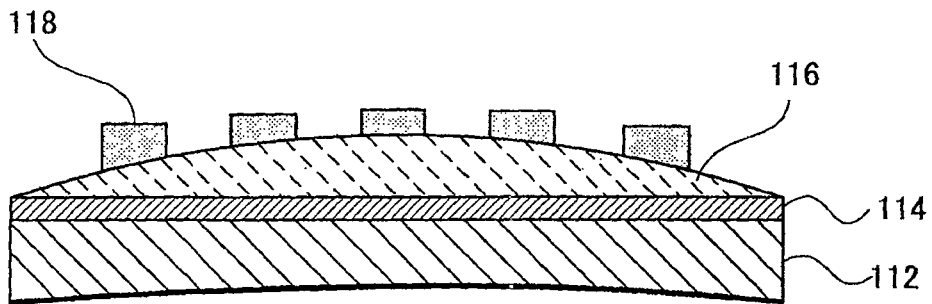


图12

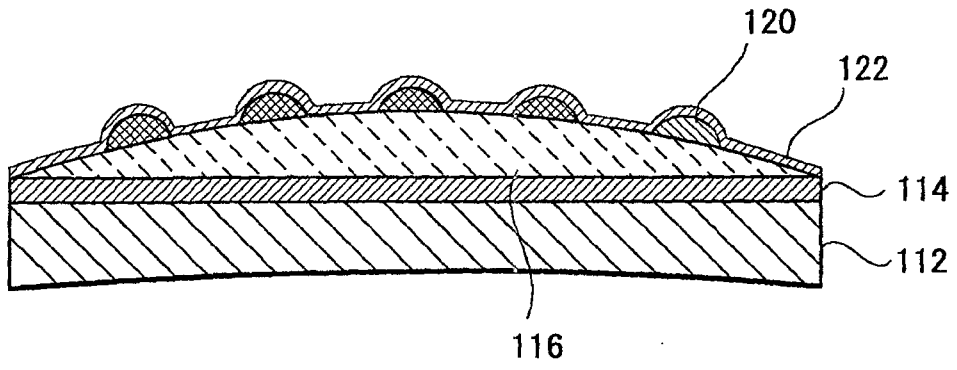


图13

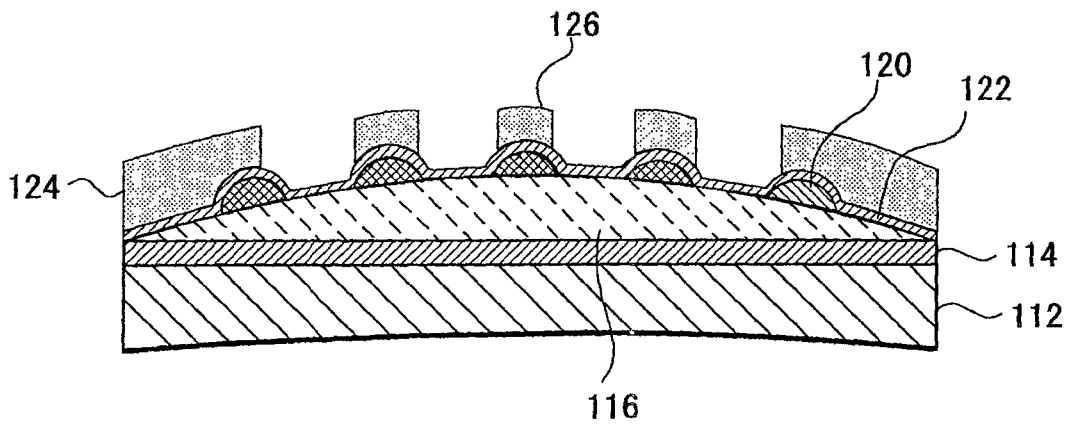




图14

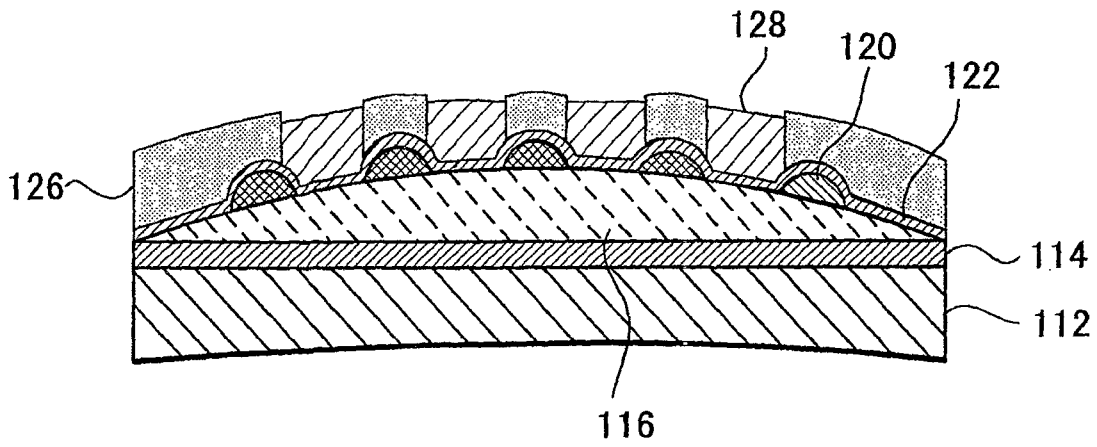


图15

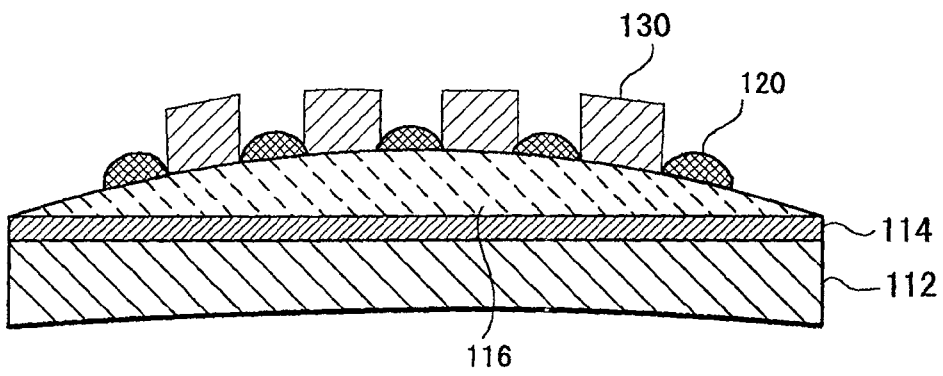


图16

