

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G03F 7/004

G03F 7/20

H01L 21/027



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410081724. X

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1637600A

[22] 申请日 2004. 12. 21

[21] 申请号 200410081724. X

[30] 优先权

[32] 2003. 12. 22 [33] JP [31] 2003 - 425071

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 远藤政孝 笹子胜

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

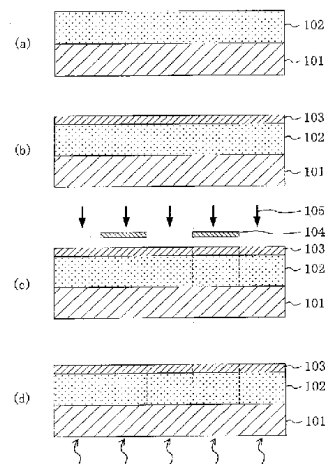
代理人 汪惠民

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 7 页

[54] 发明名称 水溶性材料、化学放大型抗蚀剂及使用它们的图形形成方法

## [57] 摘要

一种水溶性材料、化学放大型抗蚀剂以及图形形成方法，在抗蚀膜(102)上形成含有水溶性聚合物、酸生成剂以及形成可包含该酸生成剂的包合物的化合物的水溶性膜(103)。接着，借助水溶性膜(103)，对抗蚀膜(102)照射由NA为0.68的KrF准分子激光器发出的透过掩膜(104)的曝光光(105)，以进行图形曝光。然后，对已进行图形曝光的抗蚀膜(102)，使用电热板在105℃的温度下烘焙60秒。接着，在用水除去水溶性膜(103)之后，对已烘焙的抗蚀膜(102)进行显影，得到由抗蚀膜(102)的未曝光部构成的具有良好形状的抗蚀图形(102a)。根据本发明可以得到显影时不会生成表面难溶层且具有良好形状的微细化图形。



ISSN 1008-4274

- 1、一种水溶性材料，其包含：  
水溶性聚合物；  
5 酸生成剂；  
表面活性剂；和  
用于结合所述酸生成剂的包合物。
- 2、根据权利要求1所述的水溶性材料，  
其中所述包合物是环状低聚糖。
- 10 3、一种化学放大型抗蚀剂，其包含：  
酸生成剂；和  
用于结合所述酸生成剂的包合物。
- 4、根据权利要求3所述的化学放大型抗蚀剂，  
其中构成包合物的所述化合物是环状低聚糖。
- 15 5、根据权利要求4所述的化学放大型抗蚀剂，  
其中所述环状低聚糖是环糊精。
- 6、一种图形形成方法，该方法包含如下步骤：  
在基板上形成化学放大型抗蚀膜；  
在所述抗蚀膜上形成包括水溶性聚合物、酸生成剂以及用于结合所述  
20 酸生成剂的包合物的水溶性膜；  
通过所述水溶性膜对所述抗蚀膜选择性地照射曝光光以进行图形曝  
光；和  
在图形曝光之后，除去所述水溶性膜而后对所述抗蚀膜进行显影。
- 7、根据权利要求6所述的图形形成方法，  
25 其中所述包合物是环状低聚糖。
- 8、根据权利要求7所述的图形形成方法，  
其中所述环状低聚糖是环糊精。
- 9、根据权利要求8所述的图形形成方法，  
其中所述环糊精是 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精或 $\delta$ -环糊  
30 精。

- 10、根据权利要求6所述的图形形成方法，  
其中所述水溶性聚合物是聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸或支链淀粉。
- 11、根据权利要求6所述的图形形成方法，  
5 其中所述水溶性材料进一步包括表面活性剂。
- 12、根据权利要求11所述的图形形成方法，  
其中所述表面活性剂是阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂。
- 13、根据权利要求12所述的图形形成方法，  
其中所述阳离子表面活性剂是十六烷基甲基氯化铵、硬脂基甲基氯化  
10 铵、十六烷基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、硬脂基二甲基苄基氯化铵、十二烷基甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、苄基甲基氯化铵、苄基三甲基氯化铵或氯苄烷铵。
- 14、根据权利要求12所述的图形形成方法，  
其中所述非离子表面活性剂是壬基苯酚乙氧基化物、辛基苯基聚氧乙  
15 烯醚、月桂基聚氧乙烯醚、十六烷基聚氧乙烯醚、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙  
烯羊毛脂脂肪酸酯、聚氧乙炔山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙炔二醇单脂肪  
酸酯、脂肪酸单乙醇酰胺、脂肪酸二乙醇酰胺或脂肪酸三乙醇酰胺。
- 15、根据权利要求6所述的图形形成方法，  
其中所述曝光光是 KrF 准分子激光、ArF 准分子激光、F<sub>2</sub> 激光、ArKr  
20 激光、Ar<sub>2</sub> 激光、不低于 1nm 且不超过 30nm 的波长带的远紫外线、或电  
子射线。
- 16、一种图形形成方法，该方法包含以下步骤：  
在基板上形成化学放大型抗蚀膜；  
在所述抗蚀膜上形成包括水溶性聚合物、酸生成剂以及用于结合所述  
25 酸生成剂的包合物的水溶性膜；  
通过所述水溶性膜对所述抗蚀膜选择性照射曝光光以进行图形曝光；  
和  
在图形曝光之后，对所述抗蚀膜进行显影和除去所述的水溶性膜。
- 17、根据权利要求16所述的图形形成方法，  
30 其中所述曝光光是 KrF 准分子激光、ArF 准分子激光、F<sub>2</sub> 激光、ArKr

激光、Ar<sub>2</sub>激光、不低于 1nm 且不超过 30nm 的波长带的远紫外线、或电子射线。

18、一种图形形成方法，该方法包含以下步骤：

5 形成含有酸生成剂以及用于结合所述酸生成剂的包合物的化学放大  
型抗蚀膜；

对所述抗蚀膜进行选择性曝光光照射以进行图形曝光；和  
图形曝光后，对所述抗蚀膜进行显影。

19、根据权利要求 18 所述的图形形成方法，  
其中所述包合物是环状低聚糖。

10 20、根据权利要求 18 所述的图形形成方法，

其中所述曝光光是 KrF 准分子激光、ArF 准分子激光、F<sub>2</sub> 激光、ArKr  
激光、Ar<sub>2</sub>激光、不低于 1nm 且不超过 30nm 的波长带的远紫外线、或电  
子射线。

水溶性材料、化学放大型抗蚀剂及使用它们的图形形成方法

5 技术领域

本发明涉及在半导体装置的制造工序等的图形形成中使用的水溶性材料、化学放大型抗蚀剂以及使用它们的图形形成方法。

背景技术

10 伴随着半导体集成电路的大集成化以及半导体元件的小型化，对光刻技术所要求的性能也正在逐渐地提高。特别是为了实现图形的微细化，目前，将化学放大型抗蚀剂用作抗蚀剂材料。化学放大型抗蚀剂在曝光以及曝光后的加热条件下，其成分中的酸生成剂生成酸，并将生成的酸作为催化剂而引起抗蚀剂的反应，由此可以改善曝光的分辨力以及感光度。

15 下面，参照图 7 (a) ~ 图 7 (d) 对以往的图形形成方法进行说明。首先，准备具有下述组成的正型化学放大型抗蚀剂材料。

- 聚（（叔丁氧基羰基甲氧基苯乙烯）（65mol%）—（羟基苯乙烯）（35mol%））（基体聚合物）.....2g
- 三苯基硫九氟甲磺酸盐（酸生成剂）.....0.05g
- 20 丙二醇单甲基醚醋酸酯（溶剂）.....18g

接着，如图 7 (a) 所示，在基板 1 上涂敷上述的化学放大型抗蚀剂材料，形成厚度为 0.4μm 的抗蚀膜 2。

接着，如图 7 (b) 所示，借助掩膜 4 对抗蚀膜 2 照射由 NA 为 0.68 的 KrF 准分子激光器发出的曝光光 3，进行图形曝光。

25 接着，如图 7 (c) 所示，针对已进行图形曝光的抗蚀膜 2，使用电热板在 105℃ 的温度下加热 60 秒（曝光后烘焙）。

接着，如图 7 (d) 所示，利用 2.38wt% 的氢氧化四甲基铵水溶液（碱性显影液）对已烘焙的抗蚀膜 2 进行显影，此时，如图 7 (d) 所示，可以得到由抗蚀膜 2 的未曝光部构成的具有 0.14μm 的线宽的抗蚀图形 2a。

30 专利文献 1：特许第 3343219 号公报

非专利文献 1: O. P. Kishkovich and C. E. Larson, “Amine Control for DUV Lithography: Identifying Hidden Sources”, Proc. SPIE, 3999, 699 (2000)。

然而, 如图 7 (d) 所示, 使用以往的图形形成方法得到的抗蚀图形 2a, 在各图形侧面的上端部会出现被称为表面难溶层 2b 的帽形 (T-Top 形) 不理想部分 (例如, 参照非专利文献 1)。

当使用这种形状不良的抗蚀图形 2a 对被处理膜进行蚀刻时, 由被处理膜获得的图形形状也不理想, 所以在半导体装置的制造过程中会出现生产率和合格率下降的问题。

10 还有, 该帽形表面难溶层出现于正型抗蚀剂中, 在负型抗蚀剂中会出现因图形的膜缩减造成的图形不良。

## 发明内容

15 鉴于上述情况, 本发明的目的在于获得一种在显影时不会生成表面难溶层且具有良好的形状的微细化图形。

本发明人等为了查明显影时在化学放大型抗蚀剂上生成表面难溶层的原因, 进行了各种研究, 结果得到了如下的结论。即, 添加到化学放大型抗蚀剂中的酸生成剂通常在溶剂中对抗蚀剂的溶解性不高, 所以很难在抗蚀剂中溶解足够量的酸生成剂, 容易导致通过曝光以及随后的加热所生成的酸量不足。进而, 如果在环境中的杂质、例如氨等的影响下, 曝光时生成在抗蚀膜上部的酸会被中和而失活, 则显影时无法获得足够的酸。另外, 当抗蚀剂材料中所含的酸生成剂的量本来就不充分时, 会进一步降低图形的分辨力, 并生成表面难溶层。

25 本发明人等发现, 通过在由化学放大型抗蚀剂构成的抗蚀膜上形成含有可形成可以包合酸生成剂的包合物的化合物的水溶性膜, 或者在抗蚀剂材料本身中添加可形成包合物的化合物, 来补偿因抗蚀膜上部的酸的失活所减少的量时, 能够防止表面难溶层的生成。

30 形成包合物的化合物可以包合疏水性等化合物而使之溶解于水溶液中。形成包合物的化合物主要是在中心部具有空穴且截面呈梯形的圆筒形状 (水桶形) 的化合物, 亲水基配位于该化合物的外侧且疏水基被包在该

化合物的内侧。即，形成包合物的化合物在其外侧部分和内侧部分呈现不同的性质。为此，通过将含有包合物的化合物添加到抗蚀膜上的水溶性膜中或抗蚀膜自身中，可以将通常难以溶解于水溶液中的酸生成剂引入到包合物中，由此能够在稳定的状态下添加到水溶性膜或抗蚀膜内。具体地说，  
5 通过酸生成剂和包合物内侧的疏水基的相互作用，将酸生成剂包在该包合物的内侧，而包合物外侧的亲水基与水溶性膜成分或抗蚀剂成分相互作用，由此能够在水溶性材料或抗蚀剂中溶解大量的酸生成剂。由此，如果在化学放大型抗蚀膜上形成含有可形成包合酸生成剂的包合物的化合物的水溶性膜，并借助已成为膜的水溶性膜进行曝光，则可由形成在该抗蚀膜上的水溶性膜产生大量的酸。这是因为包合物中引入的酸生成剂在曝光光的作用下生成酸，且生成的酸从抗蚀膜上侧扩散至其内部。另外，如果将包合酸生成剂的包合物添加到抗蚀膜自身后进行曝光，则在抗蚀膜的曝光部分会生成大量的酸。这是因为抗蚀膜中原有的酸生成剂和被引入到包合物中的酸生成剂都在曝光光的作用下生成酸。其结果，即使生成的酸在  
10 周围环境中杂质的影响下出现某种程度的失活，通过来自包合物的酸，也能够形成在抗蚀膜充分保留析像所需的酸，所以不会形成表面难溶层，能够形成形状良好的微细图形。其中，包合物是连成直链状的聚合物相互缠绕而成，几乎不含有芳香族环等碳间重键部分，所以即使酸生成剂被包含在其中，也能够得到生成酸所需的足够的曝光量。

20 本发明正是基于上述观点而完成的，通过向抗蚀膜或形成在抗蚀膜上的水溶性膜中添加形成可以包合酸生成剂的包合物的化合物，防止形成为抗蚀图形形状的表面难溶层，具体可以通过如下所述的方法实现。

本发明的水溶性材料的特征在于，以用于形成在化学放大型抗蚀膜上形成为膜的水溶性膜的水溶性材料为对象，含有水溶性聚合物、酸生成剂  
25 以及形成可包合该酸生成剂的包合物的化合物。

如果在使用本发明的水溶性材料的水溶性膜形成于化学放大型抗蚀膜上的状态下进行曝光，则会由形成为膜的水溶性膜中的包合酸生成剂的包合物中生成大量的酸，且生成的酸从化学放大型抗蚀膜上均匀扩散，所以即使生成在抗蚀膜上部的酸受到环境中杂质的影响而失活，仍有足够的  
30 酸用于析像，所以不会形成表面难溶层，其结果能够得到形状良好且微细

化了的抗蚀图形。

另外，本发明的化学放大型抗蚀剂的特征在于，含有酸生成剂以及形成可包含该酸生成剂的包合物的化合物的化合物。

通过本发明的化学放大型抗蚀剂，在曝光时会从包含酸生成剂的包合物向抗蚀膜中生成大量的酸，所以即使生成在抗蚀膜上部的酸受到环境中杂质的影响而失活，仍有足够的酸用于析像，所以不会形成表面难溶层，其结果能够得到形状良好且微细化了的抗蚀图形。

在本发明的水溶性材料或化学放大型抗蚀剂中，形成包合物的化合物优选为环状低聚糖。

此时，环状低聚糖优选为环糊精。众所周知，环糊精具有弯曲成梯形（水桶形）的圆筒形状的结构，在该圆筒形内部引入客体化合物而形成包合物。作为该环糊精能够使用 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精或 $\delta$ -环糊精。还有，环糊精的适宜添加量为0.001重量%以上且1重量%以下，但并不限于该数值范围。

本发明的水溶性材料中，作为水溶性聚合物可以使用聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸或者支链淀粉（pullulan）。

本发明的水溶性材料中优选含有表面活性剂。在这种情况下，通过表面活性剂的极化作用，可以促进形成包合物的化合物的效果。这是因为通过上述可以进一步改善形成包合物的化合物的亲水性。

此时，作为表面活性剂能够使用阳离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。其中，表面活性剂的适宜添加量在 $1 \times 10^{-4}$ wt%以上且 $1 \times 10^{-2}$ wt%以下，但并不限于这些数值范围。

本发明的第1图形形成方法的特征在于，具备：在基板上形成化学放大型抗蚀膜的工序，在抗蚀膜上形成由含有水溶性聚合物、酸生成剂以及形成可包含该酸生成剂的包合物的化合物的水溶性材料构成的水溶性膜的工序，借助水溶性膜对抗蚀膜选择性地照射曝光光而进行图形曝光的工序，在除去水溶性膜之后通过对已进行图形曝光的抗蚀膜进行显影而从抗蚀膜形成抗蚀图形的工序。

根据第1图形形成方法，在形成的化学放大型抗蚀膜上形成由含有水溶性聚合物、酸生成剂以及形成可包含该酸生成剂的包合物的化合物的水

溶性材料构成的水溶性膜，然后，借助水溶性膜对抗蚀膜选择性地照射曝光光而进行图形曝光，接着，在除去水溶性膜之后进行显影。由此，在曝光时，从形成为膜的水溶性膜中的包合酸生成剂的包合物生成大量的酸，且生成的酸从化学放大型抗蚀膜的上侧均匀扩散。因此，即使生成在抗蚀膜上部的酸受到环境中杂质的影响而失活，仍有足够的酸用于析像，所以不会形成表面难溶层，其结果能够得到形状良好且微细化了的抗蚀图形。

本发明的第2图形形成方法的特征在于，具备：在基板上形成化学放大型抗蚀膜的工序，在抗蚀膜上形成由含有水溶性聚合物、酸生成剂以及形成可包合该酸生成剂的包合物的化合物的水溶性材料构成的水溶性膜的工序，借助水溶性膜对抗蚀膜选择性地照射曝光光以进行图形曝光的工序，通过对经图形曝光的抗蚀膜进行显影以除去水溶性膜而从抗蚀膜形成抗蚀图形的工序。

根据第2图形形成方法，在形成的化学放大型抗蚀膜上形成由含有水溶性聚合物、酸生成剂以及形成可包合该酸生成剂的包合物的化合物的水溶性材料构成的水溶性膜，然后，借助水溶性膜对抗蚀膜选择性地照射曝光光而进行图形曝光，所以从形成为膜的水溶性膜中的可包合酸生成剂的包合物中生成大量的酸，且生成的酸从化学放大型抗蚀膜的上侧均匀扩散。由此，即使生成在抗蚀膜上部的酸受到环境中杂质的影响而失活，仍有足够的酸用于析像，所以不会形成表面难溶层，其结果能够得到形状良好且微细化了的抗蚀图形。

还有，在第1图形形成方法中，在进行显影之前从抗蚀膜上除去水溶性膜，另一方面，在第2图形形成方法中，在显影过程中从抗蚀膜上除去水溶性膜。当采用第1图形形成方法时，因为在显影前除去水溶性膜，所以显影处理可以按通常的方法进行，另外，当采用第2图形形成方法时，因在显影时除去水溶性膜，所以能够控制抗蚀剂的溶解特性，其结果，具有可以改善抗蚀剂的溶解特性的效果。还有，关于溶解特性的控制如后所述。

本发明的第3图形形成方法具备：形成化学放大型抗蚀膜的工序，该化学放大型抗蚀膜中含有酸生成剂以及形成可包合该酸生成剂的包合物的化合物；对抗蚀膜选择性地照射曝光光而进行图形曝光的工序；通过对

经图形曝光的抗蚀膜进行显影，从抗蚀膜形成抗蚀图形的工序。

根据第3图形形成方法，因为在化学放大型抗蚀膜中含有酸生成剂以及形成可包含该酸生成剂的包合物的化合物，所以当对经图形曝光的抗蚀膜进行显影时，会从可包含被添加至抗蚀膜中的酸生成剂的包合物生成大量的酸。由此，即使生成在抗蚀膜上部的酸受到环境中杂质的影响而失活，仍有足够的酸用于析像，所以不会形成表面难溶层，能够得到形状良好且微细化了的抗蚀图形。

在第1~第3图形形成方法中，形成包合物的化合物优选为环状低聚糖。

10 此时，环状低聚糖优选为环糊精。

此时，作为环糊精能够使用 $\alpha$ -环糊精、 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精或 $\delta$ -环糊精。

在第1或第2图形形成方法中，作为水溶性聚合物能够使用聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸或支链淀粉。

15 另外，在第1或第2图形形成方法中，水溶性材料中优选含有表面活性剂。

此时，作为表面活性剂能够使用阳离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂。

20 在第1~第3图形形成方法中，作为曝光光能够使用KrF准分子激光、ArF准分子激光、F<sub>2</sub>激光、ArKr激光、Ar<sub>2</sub>激光、1nm以上且30nm以下的波段的远紫外线或电子射线。

通过本发明的水溶性材料、化学放大型抗蚀剂以及使用它们的图形形成方法，可以防止在显影后的抗蚀图形上生成由表面难溶层造成的不理想图形，能够得到具有良好形状的抗蚀图形。

25

### 附图说明

图1(a)~(d)是表示使用本发明的第1实施方式的水溶性材料的图形形成方法的各工序的截面图。

30 图2(a)以及(b)是表示使用本发明的第1实施方式的水溶性材料的图形形成方法的各工序的截面图。

图 3 (a) ~ (d) 是表示使用本发明的第 2 实施方式的水溶性材料的图形形成方法的各工序的截面图。

图 4 是表示使用本发明的第 2 实施方式的水溶性材料的图形形成方法的各工序的截面图。

5 图 5 是用于说明对使用本发明的第 2 实施方式的水溶性材料的图形形成方法中的抗蚀剂的溶解性的控制的曲线图。

图 6 是表示使用本发明的第 3 实施方式的化学放大型抗蚀剂的图形形成方法的各工序的截面图。

图 7 (a) ~ (d) 是表示以往的图形形成方法的各工序的截面图。

10 图中：101—基板，102—抗蚀膜，102a—抗蚀图形，103—水溶性膜，104—掩膜，105—曝光光，201—基板，202—抗蚀膜，202a—抗蚀图形，203—水溶性膜，204—掩膜，205—曝光光，301—基板，302—抗蚀膜，302a—抗蚀图形，304—掩膜，305—曝光光。

15 具体实施方式

(第 1 实施方式)

参照图 1 (a) ~ 图 1 (d)、图 2 (a) 和图 2 (b)，对使用本发明的第 1 实施方式的水溶性材料的图形形成方法进行说明。

首先，准备具有下述组成的正型化学放大型抗蚀剂材料。

- 20 聚（（叔丁氧基羰基甲氧基苯乙烯）（65mol%）—（羟基苯乙烯）（35mol%））（基体聚合物）.....2g
- 三苯基铈三氟甲磺酸盐（triphenylsulfonium triflate）（酸生成剂）.....0.05g
- 丙二醇单甲基醚醋酸酯（溶剂）.....18g

25 接着，如图 1 (a) 所示，在基板 101 上涂敷上述的化学放大型抗蚀剂材料，形成厚度为 0.4μm 的抗蚀膜 102。

接着，如图 1 (b) 所示，例如使用旋涂法，在抗蚀膜 102 上用具有下述组成的水溶性材料形成厚度为 0.08μm 的水溶性膜 103。

- 30 聚乙烯醇（基体聚合物）.....1g
- 二苯基碘鎓三氟甲磺酸盐（酸生成剂）.....0.04g

$\alpha$ —环糊精（形成包合物的化合物）……………0.07g  
水（溶剂）……………7.5g

接着，如图 1（c）所示，借助水溶性膜 103，对抗蚀膜 102 照射由 NA 为 0.68 的 KrF 准分子激光器射出的透过掩膜 104 的曝光光 105，进行  
5 图形曝光。

接着，如图 1（d）所示，针对已进行图形曝光的抗蚀膜 102，使用电加热板在 105℃ 的温度下加热 60 秒（曝光后烘焙）。

接着，如图 2（a）所示，用水除去水溶性膜 103，之后用 2.38wt% 的氢氧化四甲基铵水溶液（碱性显影液）对已烘焙的抗蚀膜 102 进行显影，  
10 此时，如图 2（b）所示，可以得到由抗蚀膜 102 的未曝光部构成的具有 0.14 $\mu\text{m}$  的线宽的抗蚀图形 102a。

如上所述，根据第 1 实施方式的图形形成方法，在抗蚀膜 102 上形成添加了酸生成剂和作为形成可包合该酸生成剂的包合物的化合物的  $\alpha$ —环糊精的水溶性膜 103，并在此状态下进行图形曝光，所以曝光时，在曝光光 105 的作用下会从水溶性膜 103 的被包合物所包围的酸生成剂生成大量的酸。大量生成的酸通过随后的曝光后烘焙扩散至抗蚀膜 102 的上部，所以即使产生在抗蚀膜 102 上部的酸受到环境中杂质等的影响而失活，也不会出现析像所需的酸不足的情况，其结果能够得到形状良好的抗蚀图形 102a。  
15

其中，添加到水溶性膜 103 中的环糊精并不限于  $\alpha$ —环糊精，还能够用  $\beta$ —环糊精、 $\gamma$ —环糊精或  $\delta$ —环糊精等代替。  
20

另外，构成水溶性膜 103 的聚合物并不限于聚乙烯醇，还能够用聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸或支链淀粉等代替。

（第 2 实施方式）

参照图 3（a）～图 3（d）以及图 4，对使用本发明的第 2 实施方式的水溶性材料的图形形成方法进行说明。  
25

首先，准备具有下述组成的正型化学放大型抗蚀剂材料。

聚（（叔丁氧基羰基甲氧基苯乙烯）（65mol%）—（羟基苯乙烯）（35mol%））（基体聚合物）……………2g  
30 三苯基铈三氟甲磺酸盐（酸生成剂）……………0.05g

丙二醇单甲基醚醋酸酯（溶剂）……………18g

接着，如图3（a）所示，在基板201上涂敷上述的化学放大型抗蚀剂材料，形成厚度为0.4 $\mu\text{m}$ 的抗蚀膜202。

接着，如图3（b）所示，例如使用旋涂法，在抗蚀膜202上用具有下述组成的水溶性材料形成厚度为0.07 $\mu\text{m}$ 的水溶性膜203。

聚乙烯基吡咯烷酮（基体聚合物）……………1g

三苯基铀九氟甲磺酸盐（酸生成剂）……………0.05g

$\beta$ -环糊精（形成包合物的化合物）……………0.08g

氯化十六烷基甲基铵（表面活性剂）……………0.0002g

10 水（溶剂）……………7.5g

接着，如图3（c）所示，借助水溶性膜203，对抗蚀膜202照射由NA为0.68的KrF准分子激光器发出的透过掩膜204的曝光光205，进行图形曝光。

接着，如图3（d）所示，对已进行图形曝光的抗蚀膜202，使用电热板在105 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热60秒（曝光后烘焙）。

接着，如图4所示，对于已烘焙的抗蚀膜202，用2.38wt%的氢氧化四甲基铵水溶液（碱性显影液）除去水溶性膜203，进而进行显影，此时，可以得到由抗蚀膜202的未曝光部构成的具有0.14 $\mu\text{m}$ 的线宽的抗蚀图形202a。

20 如上所述，根据第2实施方式的图形形成方法，在抗蚀膜202上形成添加了酸生成剂、作为形成可包含该酸生成剂的包合物的化合物的 $\beta$ -环糊精以及表面活性剂的水溶性膜203，并在此状态下进行图形曝光，所以曝光时，在曝光光205的作用下从被水溶性膜203的包合物所包含的酸生成剂中生成大量的酸。大量生成的酸通过随后的曝光后烘焙扩散至抗蚀膜202的上部，所以即使产生在抗蚀膜202上部的酸受到环境中杂质等的影响而失活，也不会出现析像中所需的酸不足的情况，其结果能够得到形状良好的抗蚀图形202a。

其中，添加到水溶性膜203中的环糊精并不限于 $\beta$ -环糊精，还能够用 $\alpha$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精或 $\delta$ -环糊精等来代替。

30 另外，构成水溶性膜203的聚合物并不限于聚乙烯基吡咯烷酮，还能

够用聚乙烯醇、聚苯乙烯磺酸、聚丙烯酸或支链淀粉代替。

另外，添加到水溶性膜 203 中的表面活性剂并不限于作为阳离子型表面活性剂的氯化十六烷基甲基铵，还可以使用非离子型表面活性剂。作为阳离子型表面活性剂，除了氯化十六烷基甲基铵之外，还能够使用氯化硬脂基甲基铵、氯化硬脂基三甲基铵、氯化二硬脂基二甲基铵、氯化硬脂基二甲基苄铵、氯化十二烷基甲基铵、氯化十二烷基三甲基铵、氯化苄基甲基铵、氯化苄基三甲基铵、氯化苄烷铵等。

另外，作为非离子型表面活性剂能够使用壬基苯酚乙氧基化物、辛基苯基聚氧化乙烯醚、月桂基聚氧化乙烯醚、十六烷基聚氧化乙烯醚、蔗糖脂肪酸酯、聚氧化乙烯羊毛脂脂肪酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚乙二醇单脂肪酸酯、脂肪酸单乙醇酰胺、脂肪酸二乙醇酰胺(fatty diethanolamide)、脂肪酸三乙醇酰胺等。

另外，在水溶性膜 203 中并非必须添加表面活性剂，相反，在第 1 实施方式中，可以向第 1 实施方式的水溶性膜 103 中添加上述阳离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂中的任一种。

但是，第 2 实施方式的图形形成方法和第 1 实施方式不同，在显影过程中随即用显影液除去水溶性膜 203。由此，可以控制抗蚀膜 202 的溶解特性。下面，参照附图对溶解特性的控制进行说明。

通常，如同图 5 中虚线所示的曲线 A，抗蚀剂在显影液中具有优良的溶解特性的图表中，当曝光量超过某一阈值时，溶解速度将急剧加快。溶解速度相对曝光量的变化越陡，抗蚀膜 202 上的曝光部和未曝光部的溶解性的差会变大，所以能够得到高分辨力即具有良好形状的抗蚀图形 202a。因此，如同图 5 中实线所示的曲线 B，当在显影时同时除去水溶性膜 203 时，溶解速度在除去该水溶性膜 203 期间内会整体下降，所以能够减少曲线 B 中用圆 C 所圈住的部分的变化量而使其接近平坦的曲线 A。其结果，当实际的抗蚀剂的溶解特性是如曲线 B 所示的情况时，能够对曝光量较少时的溶解速度进行调节，以便在曝光量较少且具有某种程度的宽度的情况下，仍能以较慢的溶解速度达到比较稳定的溶解状态。因此，抗蚀膜 202 的曝光部和未曝光部的溶解性的差实际上会增大，容易得到具有良好形状的抗蚀图形。

(第3实施方式)

参照图6, 对使用本发明的第3实施方式的化学放大型抗蚀剂的图形形成方法进行说明。

首先, 准备具有下述组成的正型化学放大型抗蚀剂材料。

- 5 聚((叔丁氧基羰基甲氧基苯乙烯)(65mol%) - (羟基苯乙烯)(35mol%))(基体聚合物).....2g  
 $\alpha$ -环糊精(形成包合物的化合物).....0.25g  
 三苯基铊三氟甲磺酸盐(酸生成剂).....0.2g  
 丙二醇单甲基醚醋酸酯(溶剂).....18g

10 接着, 如图6(a)所示, 在基板301上涂敷上述的化学放大型抗蚀剂材料, 形成厚度为0.4 $\mu$ m的抗蚀膜302。

接着, 如图6(b)所示, 对抗蚀膜302照射由NA为0.68的KrF准分子激光器发出的透过掩膜304的曝光光305, 进行图形曝光。

15 接着, 如图6(c)所示, 对已进行图形曝光的抗蚀膜302, 使用电热板在105 $^{\circ}$ C的温度下加热60秒(曝光后烘焙)。

接着, 如图6(d)所示, 对于已烘焙的抗蚀膜302, 用2.38wt%的氢氧化四甲基铵水溶液(碱性显影液)进行显影, 此时, 可以得到由抗蚀膜302的未曝光部构成的具有0.14 $\mu$ m的线宽的抗蚀图形302a。

20 如上所述, 根据第3实施方式的图形形成方法, 因为在含有酸生成剂的化学放大型抗蚀材料中添加作为形成可包合该酸生成剂的包合物的化合物的 $\alpha$ -环糊精, 所以曝光时, 在曝光光305的作用下从被包合物所包合的酸生成剂中生成大量的酸。大量生成的酸通过随后的曝光后烘焙扩散至抗蚀膜302中, 所以即使产生在抗蚀膜302上部的酸受到环境中杂质等的影响而失活, 也不会出现析像所必需的酸不足的情况, 其结果能够得到  
 25 形状良好的抗蚀图形302a。

其中, 添加到水溶性膜303中的环糊精并不仅限于 $\alpha$ -环糊精, 还能够用 $\beta$ -环糊精、 $\gamma$ -环糊精或 $\delta$ -环糊精等代替。

30 另外, 在第1~第3实施方式中, 用于图形曝光的曝光光并不仅限于KrF准分子激光, 还能够使用ArF准分子激光、F<sub>2</sub>激光、ArKr激光、Ar<sub>2</sub>激光、1nm以上且30nm以下的波段的远紫外线或电子射线等。

另外，在第1~第3实施方式中，使用了正型化学放大型抗蚀剂，不过本发明也能够适用于负型化学放大型抗蚀剂。

#### 工业上的可利用性

- 5 本发明的水溶性材料、化学放大型抗蚀剂以及图形形成方法，能够防止在显影后的抗蚀图形上出现由表面难溶层造成的不良图形，所以能够得到具有良好形状的抗蚀图形，可用作使用于半导体装置的制造工序等的图形形成中的水溶性材料、化学放大型抗蚀剂以及使用它们的图形形成方法等中。

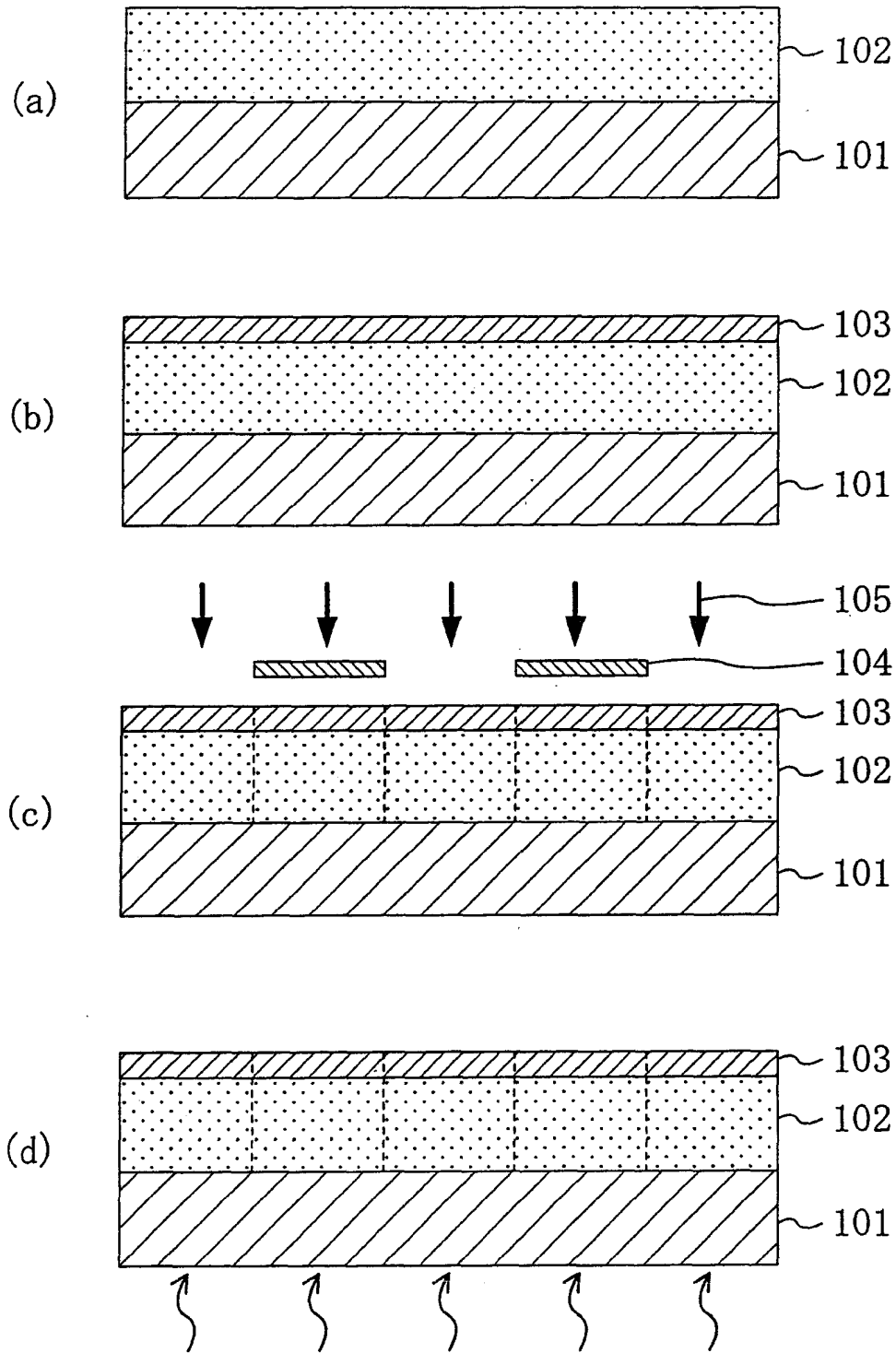


图 1

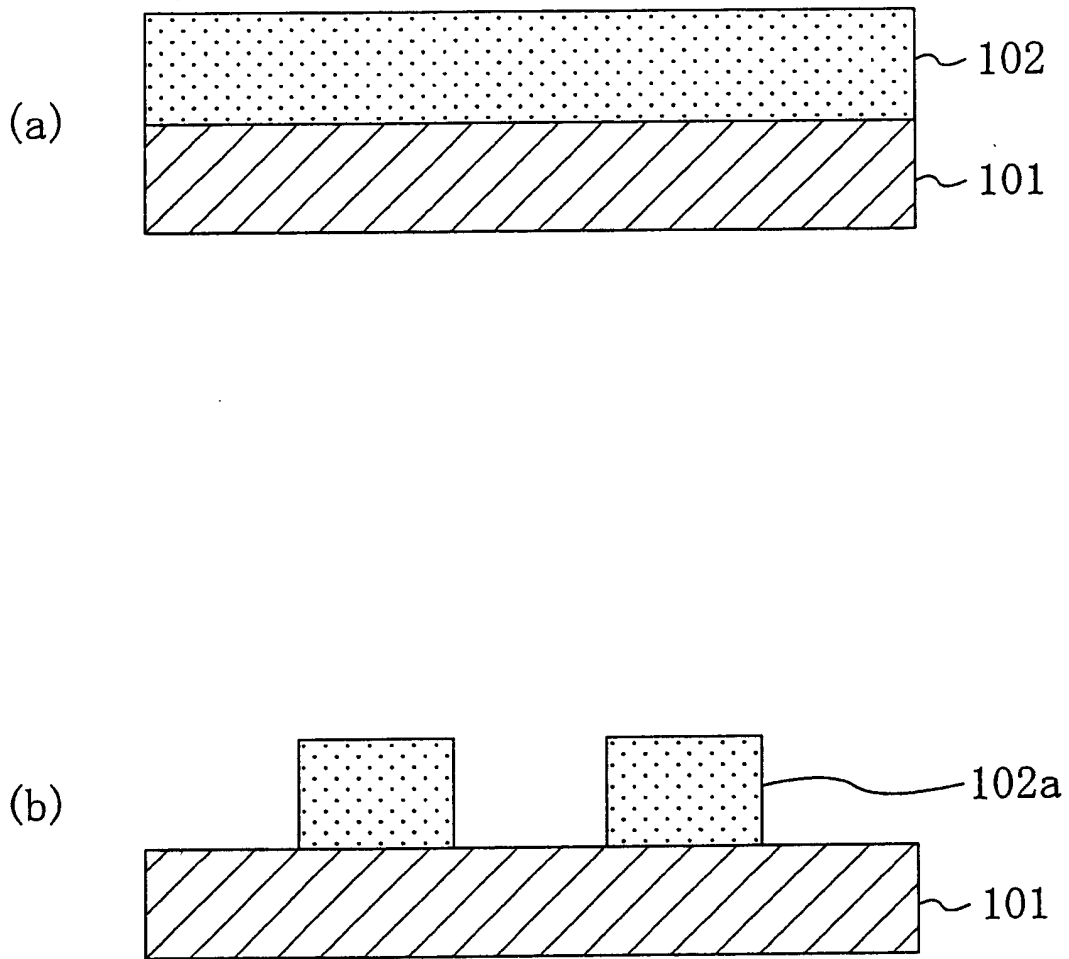


图 2

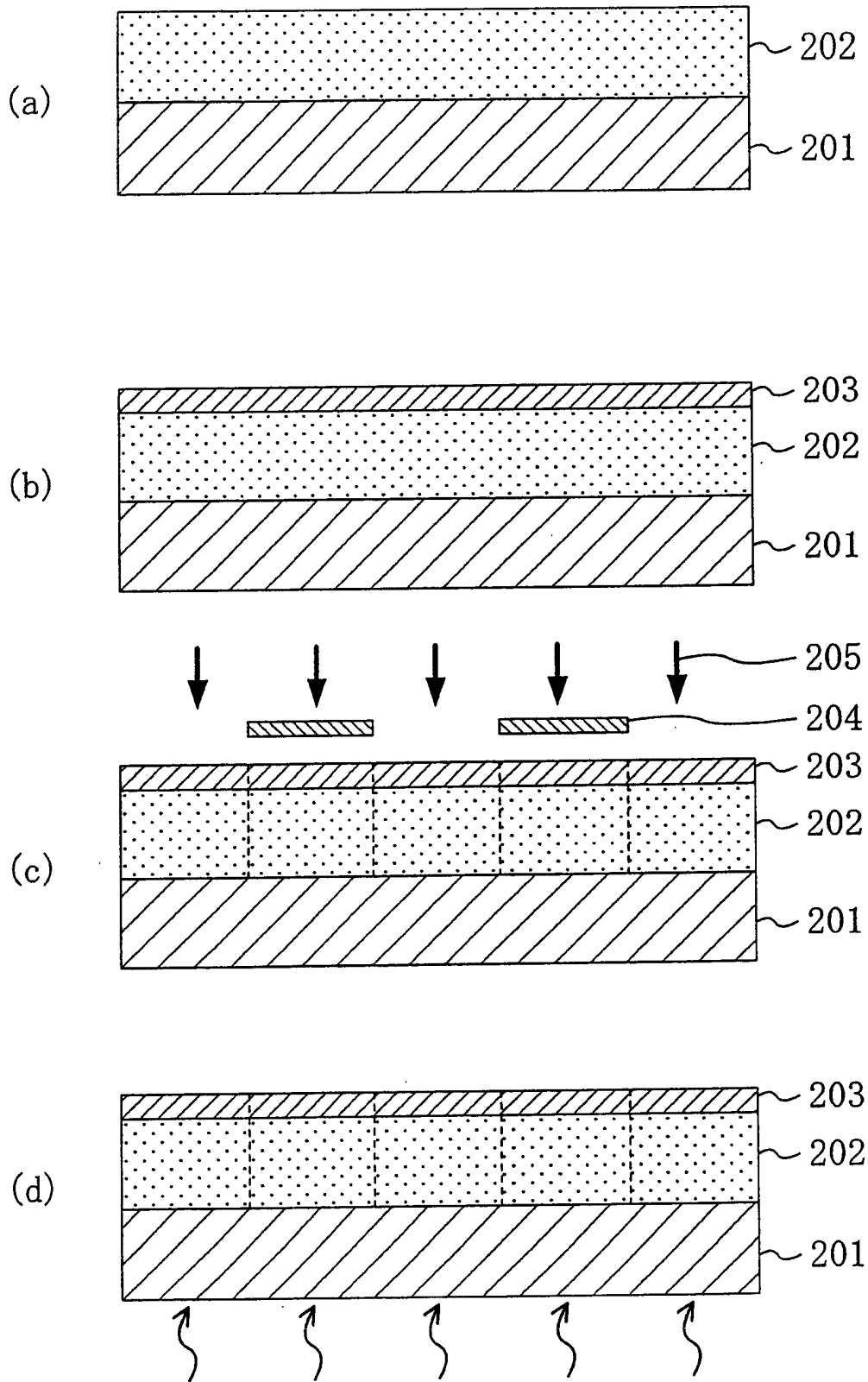


图 3

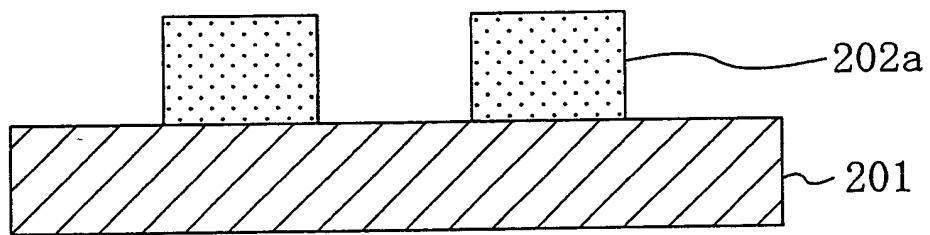


图 4

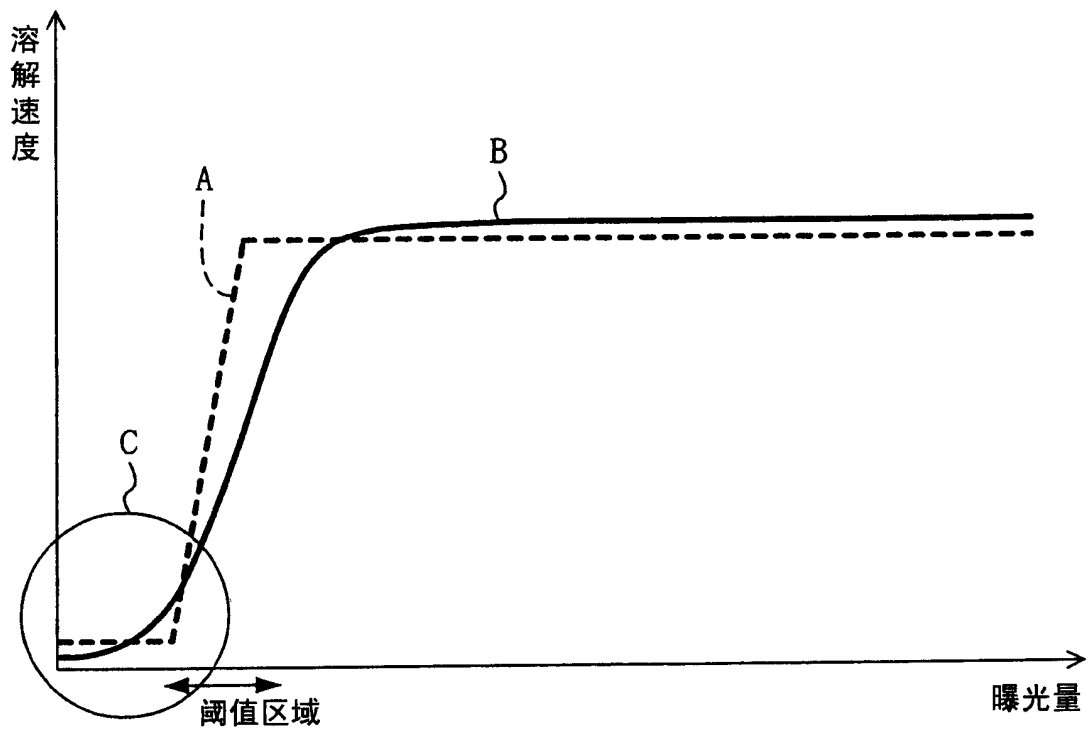


图 5

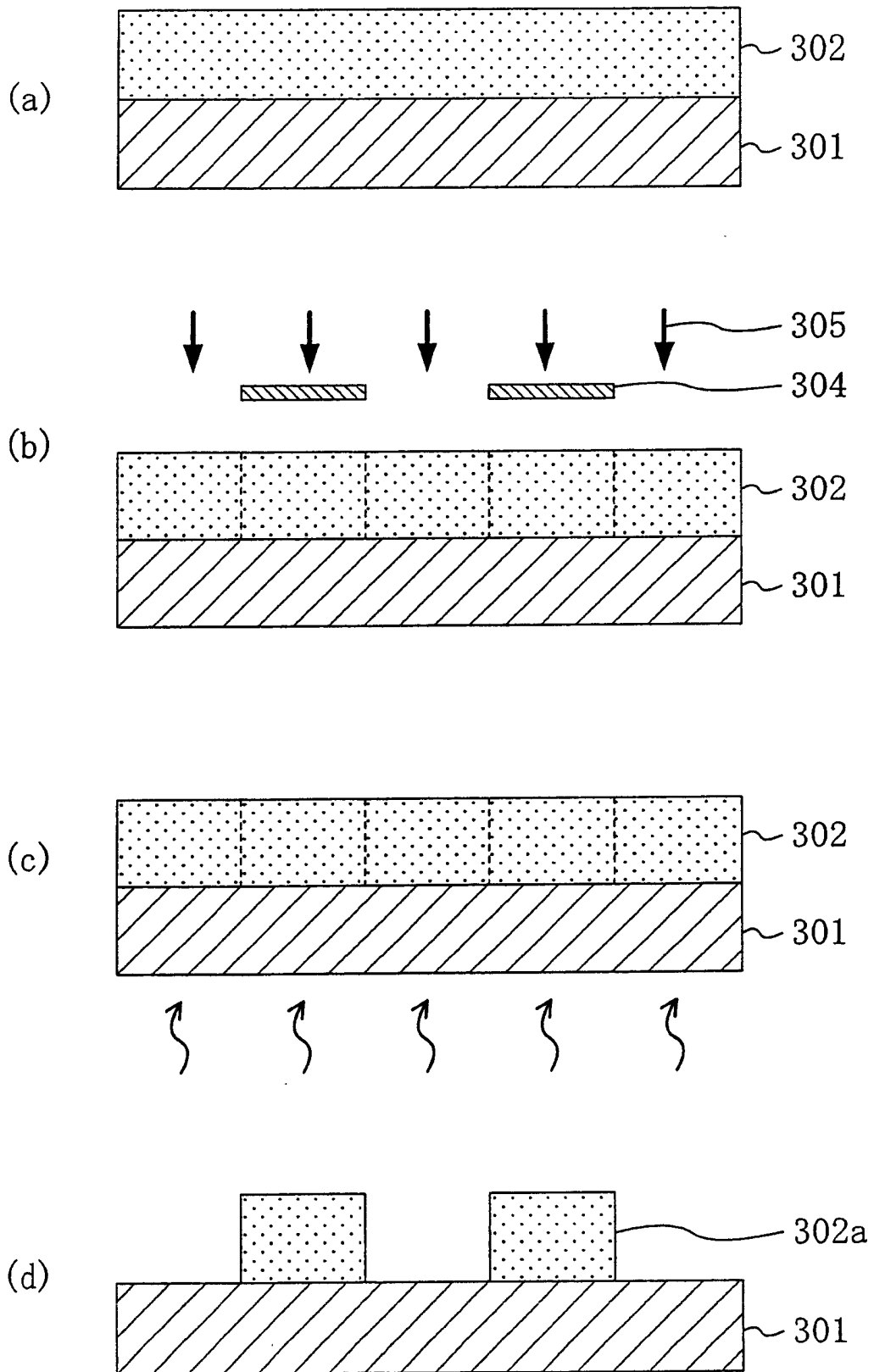


图 6

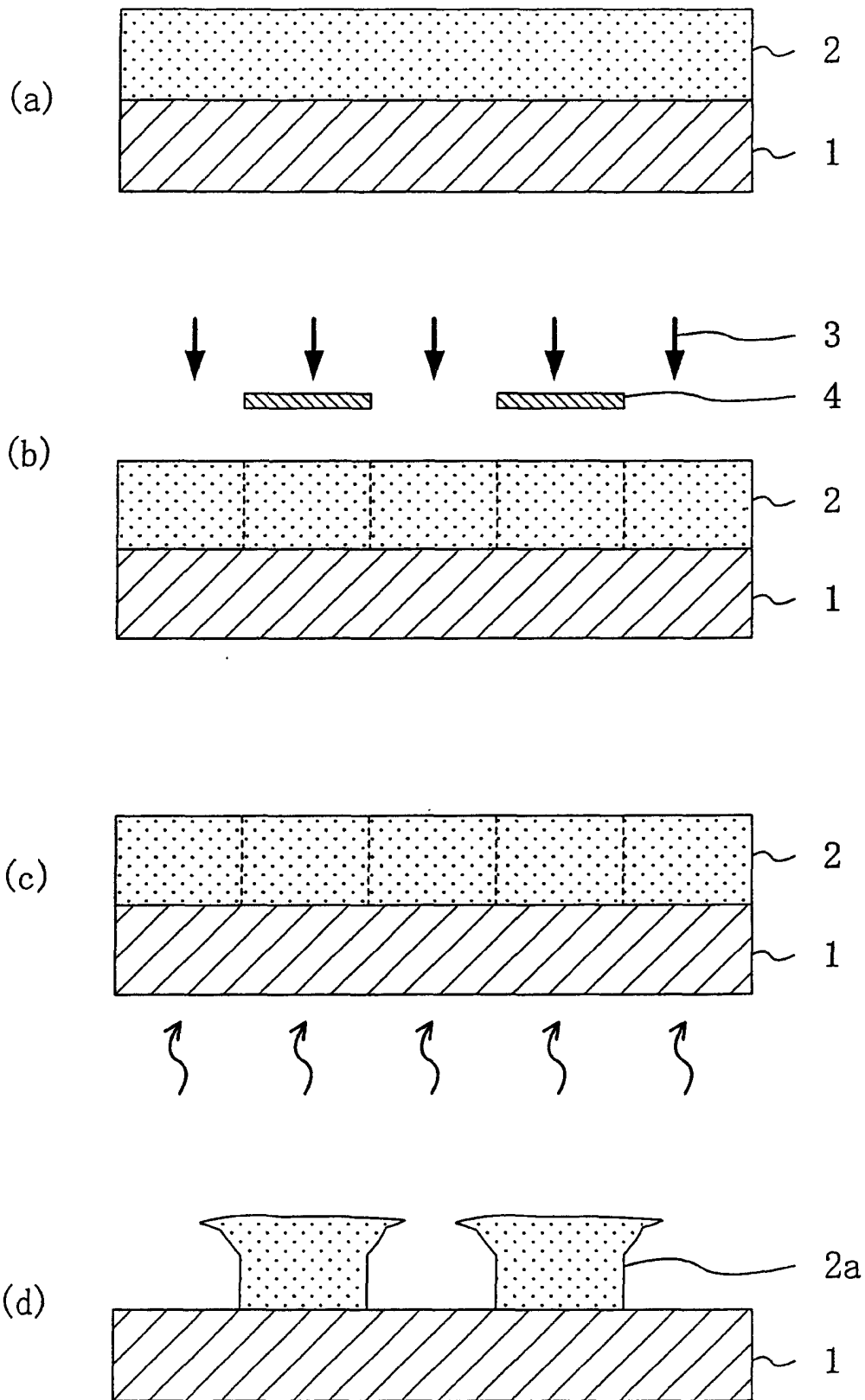


图 7