393699

申請日期： 87-08-26	案號： 87114121	公告本
類別： H01L 21/302、21/027		

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	半導體裝置及其製造方法
	英文	393699
二、發明人	姓名（中文）	1. 石橋健夫 2. 豐島利之 3. 片山圭一 4. 保田直紀
	姓名（英文）	1. 2. 3. 4.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 東京都千代田區丸之內二丁目2番3號 2. 東京都千代田區丸之內二丁目2番3號 3. 兵庫縣伊丹市端原四丁目七番地 4. 東京都千代田區丸之內二丁目2番3號
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1. 三菱電機股份有限公司
	姓名（名稱）（英文）	1. 三菱電機株式會社
	國籍	1. 日本
	住、居所（事務所）	1. 東京都千代田區丸之內二丁目2番3號
	代表人姓名（中文）	1. 北岡隆
	代表人姓名（英文）	1.

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	1998/01/09	10-003205	有

有關微生物已寄存於　　寄存日期　　寄存號碼

五、發明說明 (1)

本發明有關於一種半導體裝置之製造方法，其係於半體製程之形成光阻圖案時，使用圖案之分離尺寸或孔洞開口尺寸之微細分離光阻圖案得以縮小的形成方法，以及使用蝕刻後之微細分離圖案側壁之粗面化得以實現的加工方法，並且有關於以此製造方法所製得之半導體裝置。

伴隨著半導體裝置的高集積化，製造製程中所要求的配線和分離寬度要非常地微細。一般而言，微細圖案的形成是，藉由微影技術來形成光阻圖案，之後，以所形成的光阻圖案作為光罩，藉以蝕刻下埋的各種薄膜。

所以，對於形成微細圖案，微影技術是非常重要的。微影技術是由光阻的塗佈，光罩的組合，曝光，顯影所構成的。由於曝光波長的限制，所以對於微細化產生了限制。

所以，為了要超過以習知曝光之微影技術之限制的微細化工程，這種光阻圖案形成的方式在特開平6-250379號公報、特開平7-134422號公報等中有所揭露。這些方法是利用第1光阻和第2光阻之樹脂成份的相互擴散。然而，在這些方法中，是使用可溶於使第1光阻溶解之有機溶劑中的光阻材料作為第2光阻，所以會有第1光阻圖案變形的問題發生。

再者，除去第2光阻的處理方法是曝光第2光阻，使產生酸，使用可溶解第2光阻的顯影液來溶解除去第2光阻，顯影液可為TMAH(tetramethyl ammonium hydroxide; 四甲基氫氧化胺)。然而，在曝光第2光阻時，藉由也對於下

埋的第1光阻曝光，而可溶化第1光阻。可溶化的第1光阻是，由於對於溶解第2光阻的溶液成為可溶，所以在溶解除去第2光阻時，使得第1光阻溶解的可能性變高，作為製程的邊緣(margin)變小。

再者，當第2光阻是使用特開平6-250379號公報中所記載的聚乙烯醇時，會有許多問題產生，例如第2光阻的效果小，處理後的圖案形狀惡化。再者，由於只使用水來顯影，不能洗得非常乾淨，所以在圖案上會有殘留污痕等的顯影殘渣，且接下來的蝕刻時會有圖案缺陷。

如以上說明，在習知曝光之微影技術中，要形成超過其波長限制的微細光阻圖案是非常困難的。

再者，雖然有人提出形成超過波長限制之圖案的可能方法，但有許多問題，很難應用在實際的半導體製造上。

本發明有關於分離圖案、孔洞圖案之微細化，而提供一種可以形成超過波長限制之圖案，而得以實現形成微細分離光阻圖案的技術。

再者，本發明提供一種形成具優良圖案形狀，沒有污痕等殘留之非常乾淨之圖案的方法。

再者，本發明提供使用上述之微細分離光阻圖案形成技術而製得的半導體裝置。

本發明之第1半導體裝置之製造方法包括：

形成第1光阻膜及形成此膜之圖案，以在半導體基材上形成有酸供給的第1光阻圖案；

在第1光阻圖案上形成第2光阻，此第2光阻不會溶解

第1光阻圖案，而且會因酸的存在而產生架橋反應；

藉由該第1光阻圖案所供給之酸，而在與該第1光阻圖案接觸之該第2光阻之界面部分上，形成架橋膜；

藉由多階段處理來形成第2光阻圖案，係以不會溶解第1光阻圖案、但會溶解第2光阻之溶解性高的溶液來顯像該第2光阻之非架橋部分，再以溶解性低的溶液來洗淨；以及

以該第2光阻圖案作為光罩，以蝕刻該半導體基材。

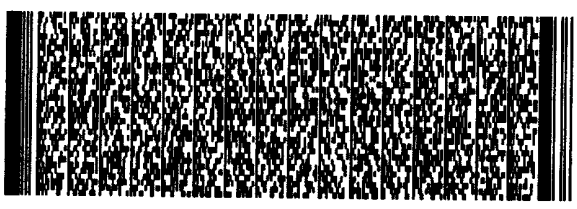
再者，本發明之第2半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該溶解性高的溶液，在不溶解第1光阻的範圍內，為水和醇類之混合溶液，或水和水溶性之有機溶劑之混合溶液，該溶解性低的溶液為水。

再者，本發明之第3半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該醇類可為甲醇、乙醇、丙醇、或丁醇。

再者，本發明之第4半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該水溶性之有機溶劑可為N-甲基吡咯烷酮、2-庚酮、或丙酮。

再者，本發明之第5半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該溶解性高之溶液含有界面活性劑。

再者，本發明之第6半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該第1光阻經曝光或經熱



處理會產生酸。

再者，本發明之第7半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該第1光阻經熱處理時，會因光阻圖案中所含有的酸，而使第2光阻之界面部分產生架橋。

再者，本發明之第8半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該第1光阻經曝光及加熱處理會產生酸。

再者，本發明之第9半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該第1光阻含有酸。

再者，本發明之第10半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，藉由以酸性液體或酸性氣體對於該第1光阻圖案施行表面處理，可使第1光阻圖案得到酸的供給。

再者，本發明之第11半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，藉由選擇性地對於該第1光阻圖案之既定區域進行曝光及加熱，而在該既定區域之第1光阻圖案表面上形成該架橋膜。

再者，本發明之第12半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，藉由選擇性地對於該第1光阻圖案之既定區域照射電子束，而在該既定區域以外之第1光阻表面上形成該架橋膜。

再者，本發明之第13半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該第1光阻係由清漆

(novolac)樹脂和萘醌二疊氮(naphthoquinonediazide)系感光劑之混合物所構成的。

再者，本發明之第14半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該第1光阻為使用會因紫外線、EB(電子線)、或X線之照射而產生酸之機構的之化學增幅型光阻。

再者，本發明之第15半導體裝置之製造方法為，在上述第1半導體裝置之製造方法中，該第2光阻為水溶性樹脂、或會因酸之存在而產生架橋反應之水溶性樹脂、或水溶性架橋劑、或上述之混合物。

再者，本發明之第16半導體裝置之製造方法為，在上述第15半導體裝置之製造方法中，該水溶性樹脂為聚丙烯酸、聚乙烯乙縮醛、聚乙烯吡咯酮、聚乙烯醇、聚乙烯亞胺、苯乙烯-馬來酸酐共聚物、聚乙烯胺、聚烯丙基胺、含有噁唑啉基的水溶性樹脂、水溶性胺基甲酸乙酯(urethane)、水溶性酚、水溶性環氧、水溶性蜜胺樹脂、水溶性尿素樹脂、醇酸(alkyd)樹脂、磺醯胺、及其鹽類之一種，或兩種以上之混合物。

再者，本發明之第17半導體裝置之製造方法為，在上述第15半導體裝置之製造方法中，該水溶性架橋劑為蜜胺衍生物、羥甲基蜜胺衍生物等之蜜胺系架橋劑，如尿素衍生物、羥甲基尿素衍生物、乙烯尿素碳酸、羥甲基乙烯尿素衍生物等之尿素系架橋劑，以及如benzoguanamine、甘脲(glycoluril)、異氰酸鹽等之胺系架橋劑之一種，或者

兩種以上之混合物。

再者，本發明之第18半導體裝置之製造方法為，在上述第15半導體裝置之製造方法中，藉由使用聚乙烯乙縮醛作為第2光阻，調整此聚乙烯乙縮醛樹脂之乙縮醛化度，而可控制其與該第1光阻圖案之反應量。

再者，本發明之第19半導體裝置之製造方法為，在上述第15半導體裝置之製造方法中，藉由使用水溶性樹脂和水溶性架橋劑之混合物作為第2光阻，調整該水溶性架橋劑之混合量，而可控制其與該第1光阻圖案之反應量。

再者，本發明之第20半導體裝置之製造方法為，在上述第15半導體裝置之製造方法中，該第2光阻更含有1種之可塑劑或兩種以上之可塑劑之混合物作為添加劑。

再者，本發明之第21半導體裝置之製造方法為，在上述第15半導體裝置之製造方法中，該第2光阻更混合1種之界面活性劑或兩種以上之界面活性劑之混合物。

再者，本發明之第22半導體裝置之製造方法為，在上述第15半導體裝置之製造方法中，乃使用水，或者水和醇、N-甲基吡咯酮等之水溶性溶劑之混合溶劑作為第2光阻之溶劑。

再者，本發明之第1半導體裝置，係依據上述第1至22半導體裝置之製造方法中之任何一種而製得的。

【發明的實施形態】

實施形態1

圖1為顯示本發明中用來形成經微細分離之光阻圖案

之光罩圖案的例子，圖1(a)是微細孔洞之光罩圖案100，圖1(b)是微細間隔之光罩圖案200，圖1(c)是孤立殘留的圖案300。圖2和圖3是用以說明本發明實施形態1之微細分離光阻圖案形成方法的製程流程圖。

首先，參照圖1至圖2，說明本實施形態之微細分離光阻圖案形成方法以及使用此方法的半導體裝置之製造方法。

如圖2(a)所示，將藉由適當加熱處理而會由內部產生酸的第1光阻1塗佈在半導體基板(半導體晶圓)3上，例如，厚度0.7~1.0 μm程度。

此第1光阻1是藉由旋塗等方式塗佈在半導體基板3上。接著，施行預烤(於70~110℃下熱處理1分鐘)以蒸發第1光阻1中的溶劑。

接著，為了形成第1光阻圖案1a，使用g線，i線，或深UV，KrF激子(excimer)，ArF激子，EB(電子線)，X-射線等對應第1光阻1之感光波長所適用的光源，使用含有圖1所示之圖案的光罩來投影曝光。

在此所用之第1光阻1，並不特別限定，只要是加熱處理或以光照射後在光阻內部可產生酸性成份者即可，例如，可以是以KrF激子，ArF激子，EB(電子線)，X-射線等照射後，可產生酸的光阻，再者，可為正型或負型光阻。

例如，第1光阻1可為由清漆(novolac)樹脂、萘醌二疊氮(naphthoquinonediazide)系感光劑所構成的正型光阻。

再者，第1光阻1可適用使用曝光後有產生酸機構的化學增幅型光阻，只要是利用曝光後產生酸反應系的光阻材料，並不特別限定。

在進行第1光阻1的曝光後，可依需要進行PEB(曝光後烘烤)(例如，PEB溫度：50~130℃)，以提昇光阻的解像度。然後，使用TMAH(四甲基氫氧化胺)等約0.05~3.0 wt%的鹼性水溶液來顯影。圖2(b)顯示所形成之第1光阻圖案1a。

進行顯影處理後，依需要進行顯影後烘烤(例如，烘烤溫度為60~120℃，60秒程度)。由於此熱處理會影響之後的架橋反應，最好是依據所使用的第1光阻或第2光阻的材料而設定適當的溫度。

以上，除了使用產生酸的第1光阻之外，光阻圖案是依一般製程一樣的方式形成的。

接著，如圖2(c)所示，將第2光阻2塗佈在半導體基板1上。第2光阻含有藉由酸的存在而形成架橋的架橋性化合物，且溶解在不會溶解如圖1所示之第1光阻1的水、或者水和水溶性溶劑之混合溶液中。

第2光阻2的塗佈方法是，只要是可均勻地塗佈在第1光阻圖案1a上即可，並不特別限定，可為噴塗、或者浸漬在1光阻溶液中(浸塗)。

接著，塗佈第2光阻2後，依需要預烘烤(例如，85℃，60秒程度)，而形成第2光阻層2。

接著，如圖2(d)所示，加熱處理在半導體基板1上所

形成的第1光阻圖案1a和在其上形成的第2光阻2(混合烘烤，以下依需要略記為MB。加熱溫度例如85~150℃)，以促進從第1光阻圖案1a到第2光阻2中的酸的擴散，於是使得在第2光阻2和第1光阻圖案1a的界面上發生架橋反應。此情況的MB溫度/時間為，例如85~150℃/60~120秒，最好是依據所用的光阻材料種類，所需的反應層厚度來設定最適條件。

接著，如圖2(e)所示，首先，以不會溶解第1光阻圖案1a之水和水溶性有機溶劑(例如，丙醇)之混合溶液來洗淨，接著，以水洗淨，乾燥以除去未架橋的第2光阻2。藉由以上的處理，可以得到孔洞內徑或分離寬度縮小，或者孤立殘留之圖案面積擴大的光阻圖案。

水對丙醇的濃度是，可設定在1~30 wt%程度的範圍下，使得第1光阻不會溶解，而第2光阻之未架橋部分可完全溶解的範圍。將其他水溶性有機溶劑混合在水中的情況下也是一樣的。

以上，在參照圖2以說明微細光阻圖案形成方法中，可說明在形成第2光阻層2於第1光阻圖案1a上之後，藉由適當的加熱處理，使得酸會從第1光阻圖案1a中向第2光阻2擴散的方法。

接著，說明取代加熱處理，或者在加熱處理之前以曝光方式來產生酸的擴散方法。

圖3是為了說明此情況之微細分離光阻圖案之形成方法之製程流程圖。首先，圖3(a)~(c)的工程由於和圖2(a)

~(c)一樣，故省略其說明。再者，在此情況下，第1光阻1可使用曝光後會產生酸之機構的化學增幅型光阻。化學增幅型光阻乃是藉由光或電子線、X線等引起酸觸媒之生成反應，利用所生成之酸觸媒而引起的增幅反應。

接著，形成如圖3(c)所示之第2光阻層2之後，如3(d)示，藉由Hg燈之g線或i線再度全面曝光半導體基板，使得第1光阻圖案1a中產生酸，藉此如圖3(e)所示，第1光阻圖案1a接觸第2光阻2之界面上有架橋層4形成。

此時曝光用之光源是，對應於第1光阻的感光波長，可為Hg燈，KrF激子，ArF激子等，只要是可以藉由曝光而使酸產生即可，並不特別限定，也可以使用對應於所用之第1光阻之感光波長的光源、曝光量來曝光。

如上所述，在圖3的例子中，在塗佈第2光阻2之後曝光，使得第1光阻圖案1a中產生酸。由於第1光阻圖案1a是在覆蓋在第1光阻2的狀態下曝光的，藉由調整曝光量而能在廣泛的範圍下正確地控制在第1光阻圖案1a中所產生的酸量，所以能精確地控制架橋層4的膜厚。

接著，依需要而對半導體基板1進行加熱處理(例如，於60~130℃下混合烘烤)，以促進酸從第1光阻圖案向第2光阻2的擴散，並促進在第2光阻2和第1光阻圖案1之界面上的架橋反應。此情況下的MB溫度/時間，例如，60~130℃/60~120秒，也可依所用的光阻材料和所需的架橋層4厚度來設定最適條件。

藉由混合烘烤，有架橋反應發生的架橋層4，以被覆

第1光阻圖案1a的方式而在第2光阻2中形成。

接著，圖3(f)的工程是和圖2(e)相同的。藉由以上的處理，而可得到孔洞內徑或線圖案之分離寬度縮小，或者孤立殘留圖案的面積擴大的光阻圖案。

再者，參照圖3而說明的方法中，藉由曝光而使第1光阻圖案1a中產生酸成份的工程是，特別適合於第1光阻1和第2光阻2的反應性皆低的情況下，或者，所需的架橋層厚度比較厚的情況下，或者，架橋反應均勻的情況下。

在此，說明用作第2光阻2的材料。

第2光阻2，可為架橋性之水溶性樹脂之單獨或兩種以上的混合物，或者，水溶性架橋劑之單獨或兩種以上的混合物，或者，水溶性樹脂組成物和架橋劑的混合物。

在使用混合物作為第2光阻2的情況下，其材料組成可依適用的第1光阻種類，或所設定的反應條件等，來設定最適的組成，並不特別限定。

所使用之第2光阻2之水溶性樹脂組成物的具體例子，如圖4所示，可為聚乙烯乙縮醛樹脂，聚乙烯醇樹脂，聚丙烯酸樹脂，含有噁唑啉的水溶性樹脂，水性胺基甲酸乙酯樹脂，聚烯丙基胺樹脂，聚乙烯亞胺樹脂，聚乙烯胺樹脂，水溶性酚樹脂，水溶性環氧樹脂，苯乙烯-馬來酸共聚物等特別有效。再者，另一種組成物是在酸性成份存在下會生成架橋反應，或者，不生成架橋反應或只生成低量的架橋反應，則此組成物只要可和水溶性架橋劑混合即可，並不特別限定。再者，單獨使用或以混合物的方式使

用皆有效。

上述之水溶性樹脂，可使用1種類，或2種類以上之混合物，並可依與下埋光阻之反應量、反應條件等作適宜調整。再者，為了提昇在水中的溶解性，上述之水溶性樹脂可以使用鹽酸鹽等之鹽類。

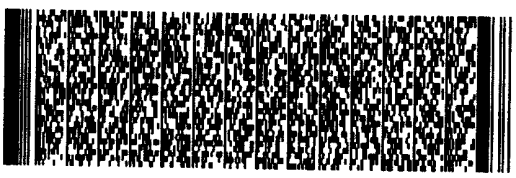
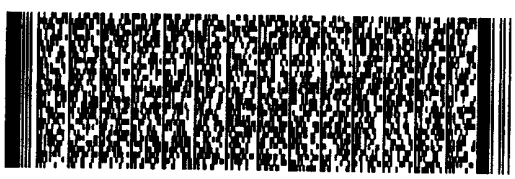
接著，可用於第2光阻2中作為水溶性架橋劑的具體例子，包括如圖5所示之如蜜胺衍生物、羥甲基蜜胺衍生物等之蜜胺系架橋劑，如尿素衍生物、羥甲基尿素衍生物、乙烯尿素、乙烯尿素碳酸、羥甲基乙烯尿素衍生物等之尿素系架橋劑，如異氰酸鹽、benzoguanamine，甘脲(glycoluril)等之胺系架橋劑等較為有效，但只要是可因酸而產生架橋的水溶性架橋劑即可，並不特別限定。

再者，用於第2光阻2之作為水溶性光阻材料的具體例子，可為在上述水溶性樹脂之單獨或混合物中，同樣地混入上述水溶性架橋劑之單獨或混合物。

例如，具體而言，可使用聚乙烯乙縮醛樹脂作為水溶性樹脂組成物，混合甲氧基羥甲基蜜胺，或乙烯尿素等作為水溶性架橋劑。此情況下，由於相互溶解性高，所以具有混合溶液之保存安定的優點。

再者，適用作第2光阻之材料，只要是水溶性的，或者是可溶於不會溶解第1光阻圖案的溶性溶劑中，而且，在酸成份的存在下，會產生架橋反應的材料，並不特別限定。

再者，如前所述，不進行第1光阻圖案1a的再曝光而

產生酸，只進行加熱處理，也可以實現架橋反應。在此情況下，第2光阻2，最好是選擇反應性高的適當材料，進行適當的加熱處理(例如，85~150℃)。

此情況下的具體例子，可為聚乙烯乙縮醛樹脂和乙烯尿素混合而成之水溶性材料組成物，聚乙烯醇和乙烯尿素混合而成之水溶性材料組成物，或者上述成份以適當的比率混合而成之水溶性材料組成物。

控制第1光阻圖案1a和第2光阻2之間的架橋反應，對於在第1光阻圖案1a上所形成之架橋層4之厚度的控制是很重要的。架橋反應的控制，最好是依據所適用之第1光阻和第2光阻之間的反應性、第1光阻圖案1a的形狀、所需之架橋反應層4的厚度等，來作最適當的調整。

第1光阻和第2光阻之間的架橋反應之控制，可以藉由調整製程條件的方式，或者調整第2光阻材料的方式來實施。

以製程方式來控制架橋反應的有效方式如下：

(1)調整第1光阻圖案之曝光量。

(2)調整MB(混合烘烤)溫度、處理時間。

特別是，藉由調整加熱以產生架橋的時間，而控制架橋層的厚度。這有非常高的反應控制性。

再者，藉由調整所用之第2光阻之材料組成的有效方式是：

(3)混合適當的2種類以上的水溶性樹脂，藉由調整其混合比，而調整與第1光阻的反應量。

(4)在水溶性樹脂中混合適當的水溶性架橋劑，藉由調整其混合比，而調整與第1光阻的反應量。

然而，架橋反應的控制，並不是僅由上述的調整方式就能決定的，還必須考慮：

(1)第2光阻材料和適用之第1光阻材的反應性，

(2)第1光阻圖案之形狀、膜厚，

(3)所需之架橋劑層的膜厚，

(4)可能使用的曝光條件，或加熱處理(MB)條件，

(5)塗佈條件等各種條件。

特別是，因為第1光阻和第2光阻的反應性會受到第1光阻材料的組成的影響，所以，實際上本發明所適用的情況是，最好要考慮上述之因素，而選擇最適合的第2光阻材料組成物。因此，可用作第2光阻之水溶性材料的種類和其組成比，並不特別限定，而要依所用材料之種類及熱處理條件等，作最適當的選擇。

再者，可以在第2光阻材料中加入乙二醇、甘油、三甘醇等可塑劑。再者，為了提昇第2光阻材料的成膜性，也可加入界面活性劑，例如3M社製之Florade，三洋化成社製之Nonipole等水溶性界面活性劑。

接著，說明用於第2光阻之溶劑。用於第2光阻的溶劑，可為水或含水溶性有機溶劑的水溶液。其必須不會溶解第1光阻圖案，但會使水溶性材料充分溶解，只要能滿足此條件，並不特別限定何種溶劑。

例如，第2光阻之溶劑，可為水(純水)，或者水和IPA

等醇系溶劑之混合溶液，或者N-甲基吡咯烷酮等之水溶性有機溶劑之單獨或與水之混合溶液。與水混合之溶劑，只要是水溶性即可，並不特別限定，例如乙醇、甲醇、異丙醇等之醇類，γ-丁內酯、丙酮等。考慮用於第2光阻材料的溶解性，第2光阻之溶劑要在不會溶解第1光阻圖案的範圍下與第2光阻混合。

在以上之例子中，已說明了在半導體基板1的全面上形成微細光阻圖案的方法。接著，說明僅在半導體基板1之所希望區域上選擇性地形成光阻圖案的方法。圖6是此情況之製造方法的製程流程圖。

圖6(a)~(c)之工程，和圖3(a)~(c)的工程一樣。如圖6(c)所示，在形成第2光阻層2之後，如圖6(d)所示，以遮光板5遮光半導體基板3的一部分，對於所選擇的區域，再度以Hg燈之g線或i線來曝光，使得第1光阻圖案1a中產生酸。藉此，如圖6(e)所示，在曝光的部分，第1光阻圖案1a與第2光阻2相接的界面上，有架橋層4形成。

之後的圖6(f)的工程，由於和圖3(f)之工程一樣，所以說明省略。

如此，如圖6(f)所示，在半導體基板3的選擇區域中，可在第1光阻圖案1a上形成架橋層4，而在其他的區域中，在第1光阻圖案1a上不會形成架橋層。

藉由上述的形成方法，使用適當的曝光光罩來在半導體基板3上選擇性地曝光，可區別曝光部分和未曝光部份，在第2光阻圖案2a在與第1光阻圖案1a的邊界部份，可

形成架橋區域和未架橋區域。

藉此，在同一半導體基板上，可形成不同尺寸的微細孔洞，或微細間隔。

圖7是在僅半導體基板3之所希望區域中選擇性地形成微細光阻圖案之其他形成方法的製程流程圖。

圖7(a)~(b)的工程和圖2(a)~(b)的工程一樣。如圖7(b)所示，在形成第1光阻圖案1a之後，如圖7(c)所示，以電子線遮蔽板6來遮蔽半導體基板3之選擇區域，對於其他的區域，照射電子線。

接著，在圖7(d)的工程中，形成第2光阻2，在圖7(e)的工程中，進行加熱處理，在照射電子線的區域中，不形成架橋層，僅在遮蔽電子線照射的區域中形成架橋層4。

之後的圖7(f)的工程和圖3(f)的工程一樣，說明省略。

如此，如圖7(f)所示，在半導體基板3之選擇區域中，可在第1光阻圖案1a上有架橋層4形成，而在其他的區域中，在第1光阻圖案1a上沒有架橋層形成。藉此，可在同一半導體基板上，形成不同尺寸之微細孔洞或微細間隔。

以上雖已詳細地說明在半導體基板3上形成微細分離光阻圖案的方法，但本發明之微細分離光阻圖案並不限於在半導體基板3上，可依據半導體裝置的製造製程，而形成在氧化矽膜等絕緣層上，也可形成在多晶矽膜等之導電層上。

如上所述，本發明之微細分離光阻圖案之形成，並不限制在下埋膜，只要是在可以形成光阻圖案的基材上皆可，在那個情況下都可適用，可依需要在所需的基材上形成。上述所有的基材可總稱為半導體基材。

再者，在本發明中，以上述所形成之微細分離光阻圖案作為光罩，蝕刻下埋的各種薄膜，在下埋薄膜上形成微細間隔或微細孔洞，而製造出半導體裝置。

再者，本發明藉由適當地設定第2光阻材料和材料組成，或者加熱以形成架橋的時間(MB時間)，以在第1光阻圖案1a上形成架橋層4而得到之微細分離光阻圖案(第2光阻圖案2a)作為光罩，蝕刻半導體基材，而使得本發明具有蝕刻後之基材圖案之側壁表面得以粗面化的效果。

實施形態2

圖8為說明本發明實施形態2之微細分離光阻圖案形成方法的製程流程圖。參照圖1和圖8，以說明此實施形態之微細分離光阻圖案形成方法，以及使用此方法之半導體裝置的製造方法。

如圖8所示，將內部含有一些酸性物質之第1光阻11塗佈在半導體基板3上。第1光阻11施行預烘烤(於70~100℃下熱處理1分鐘)後，使用Hg燈之g線或i線，以含有圖1那樣圖案的光罩來投影曝光(在圖8中省略)。

在實施形態1中所說明者，用作此處第1光阻11之材料很有效。為了避免重覆，此詳細的說明省略。再者，具體而言，碳酸系之低分子酸等，適合於作為第1光阻11中所

含的酸。

之後，依據需要，以PEB(10~130℃)作熱處理，以提昇光阻的解像度之後，使用TMAH(四甲基氫氧化胺)之約2.0wt%稀釋水溶液來顯影。如此所形成的第1光阻圖案11a如圖8(b)所示。

之後，依據需要進行顯影後烘烤。由於此熱處理會影響之後的混合反應，所以有必要設定適當的溫度。如上，除了使用含酸之第1光阻11之外，藉由習知之光阻製程來作製程，也可以形成同樣的光阻圖案。

接著，形成圖8(b)之圖案後，如圖8(c)所示，將第2光阻12塗佈在半導體基板(晶圓)3上，此第2光阻12含有因酸之存在而形成架橋之架橋性化合物，且溶解於不會溶解第1光阻11之溶劑中。

在此所用之第2光阻12之材料和其溶劑，可使用實施形態1中所述之同樣者，亦有效。因此為免重覆，詳細的說明省略。

塗佈第2光阻12之後，可依需要進行烘烤。此熱處理由於會影響之後的混合反應，所以最好設定適當的溫度。

接著，如圖8(d)所示，對半導體基板3進行熱處理(60~130℃)，藉由來自於第1光阻11a中所含有的一些酸性物質之酸的供給，使得第2光阻12和第1光阻圖案11a之間的界面上產生架橋反應，藉此，以被覆第1光阻圖案11a的形式，而在第2光阻12中形成架橋反應所產生的架橋層14。

接著，如圖8(f)所示，首先，在不會溶解第1光阻圖案11a之水和水溶性有機溶劑(例如，丙醇)之混合溶劑中洗淨，接著，藉由在水中洗淨，而除去未架橋的第2光阻12。藉由以上的處理，可得到孔洞或分離寬度縮小，而且孤立殘留之圖案面積擴大的光阻圖案。

如上所述，實施形態2之第1光阻11本身含有酸，藉由熱處理而使酸擴散，產生架橋反應。由於這樣的調整，因此沒必要藉由曝光而產生酸。雖然碳酸系之低分子酸等適合於作為第1光阻11中所含有的酸，但只要其可與第1光阻11混合即可，並不特別限定。

再者，如上所述，第2光阻圖案12a在各種半導體基材上形成，以此作為光罩，可在半導體基材上形成微細的分離間隔或微細孔洞等，與前述之實施形態1一樣。

實施形態3

圖9為說明本發明實施形態3之微細分離光阻圖案之形成方法的製程流程圖。參照圖1和圖9，以說明實施形態3之微細分離光阻圖案之形成方法，以及使用此形成方法之半導體裝置之製造方法。

首先，如圖9(a)所示，將第1光阻21塗佈在半導體基板3上。對於第1光阻21施行預烘烤(於70~100℃下熱處理1分鐘)後，依據第1光阻21的感光波長，例如，使用Hg燈之g線或i線，以含有和圖1相同圖案之光罩來投影曝光(在圖9中省略)。依據需要，以PEB(10~130℃)作熱處理，以提昇光阻的解像度之後，使用TMAH(四甲基氫氧化胺)之約

2.0wt%稀釋水溶液來顯影。如此所形成的第1光阻圖案21a如圖9(b)所示。

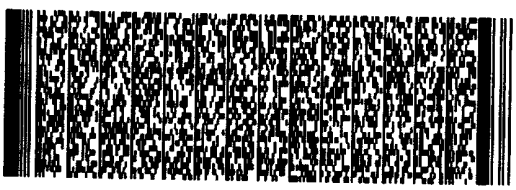
之後，依據需要進行顯影後烘烤。由於此熱處理會影響之後的混合反應，所以有必要設定適當的溫度。如上，可藉由和習知一樣之光阻和製程來形成光阻圖案。

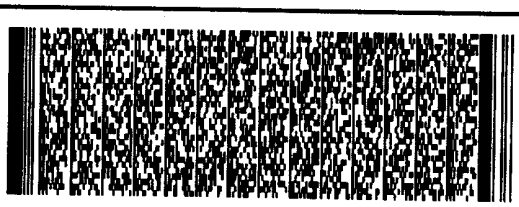
形成圖9(b)之圖案後，如圖9(c)所示，將半導體基板(晶圓)3在酸性溶液中作浸漬處理。此處理方法可以一般的漿式(paddle)顯像方式來進行。再者，也可以在酸性溶液的蒸氣(噴塗)中進行。再者，此情況之酸性溶液，可為有機酸或無機酸。具體而言，例如，低濃度之醋酸。在此工程中，酸浸入第1光阻圖案21a之界面附近，而形成含有酸之薄層。之後，依需要而用純水洗淨。

之後，如圖9(e)所示，將第2光阻22塗佈在第1光阻圖案21a上，此第2光阻22含有因酸之存在而產生架橋的架橋性化合物，且溶解在不會溶解第1光阻圖案21a之溶劑中。

在此，所用之第2光阻22之構成和其溶劑，可使用和實施形態1中所述之相同者，同樣有效。為避免重覆，詳細的說明省略。接著，塗佈第2光阻22之後，依需要預烘烤第2光阻22。由於此熱處理會影響之後的混合反應，所以要設定適當的溫度。

接著，如圖9(f)所示，熱處理(60~130℃)半導體基板，以進行架橋烘烤，以使得第1光阻圖案21a的酸向第2光阻22和第1光阻圖案21a之間的界面上擴散，以產生架橋反應。藉此，以被覆第1光阻圖案21a的形式，而在第2光





阻22中形成架橋反應所產生的架橋層24。

接著，如圖9(g)所示，首先，以不會溶解第1光阻圖案11之水和水溶性有機溶劑(例如，丙醇)之混合溶劑來洗淨，接著，以水洗淨，乾燥，以除去未架橋的第2光阻22。藉由以上的處理，可得到孔洞或分離寬度縮小，而且孤立殘留之圖案面積擴大的光阻圖案。

如上所述，藉由本實施形態3，由於在第2光阻22成膜於第1光阻圖案21a上之前，藉由酸性液體而作表面處理，藉由熱處理而使酸擴散，以產生架橋，所以不需要藉由曝光處理而使得第1光阻產生酸。

再者，如上述，第2光阻圖案22a在各種半導體基材上形成，以此作為光罩，可在半導體基材上形成微細的分離間隔或微細孔洞等，以製造出半導體裝置，與前述之實施形態1和2一樣。

【實施例】

接著，說明和前述各實施形態有關之實施例。由於一個實施例和一個以上的實施形態有關，因此匯集第1光阻材料、第2光阻材料、和微細光阻圖案形成之各實施例來說明。

首先，說明和第1光阻材料有關的實施例1~4。

實施例1

使用由清漆樹脂和萘醌二疊氮所構成者作為第1光阻，以乳酸乙酯和丙二醇醋酸單乙酯作為溶劑，使用三菱化學社製之i線光阻，以形成光阻圖案。

首先，將上述之光阻滴在Si晶圓上，旋轉塗佈後，在85℃/70秒下進行預烘烤，使得光阻中的溶劑蒸發，而形成膜厚約1.0 μm之第1光阻。

接著，使用i線縮小投影曝光裝置作為曝光裝置，使用如圖1所示之光罩作為曝光光罩，以曝光第1光阻。接著，在120℃/70秒下進行PEB處理，接著，使用鹼性顯影液(東京應化工業社製、NMD3)來進行顯影，而得到如圖10所示之具有分離尺寸之光阻圖案。

實施例2

使用由清漆樹脂和萘醌二疊氮所構成者作為第1光阻，以2-庚酮作為溶劑，使用住友化學工業社製之i線光阻，以形成光阻圖案。

首先，將上述之光阻滴在Si晶圓上，藉由旋轉塗佈以形成膜厚約0.8 μm之膜。接著，於85℃/70秒之下進行預烘烤，使得光阻中之溶劑乾燥。接著，使用i線縮小投影曝光裝置，使用如圖1所示之光罩，進行曝光。

接著，在120℃/70秒下進行PEB處理，接著，使用鹼性顯影液(東京應化工業社製、NMD3)來進行顯影，而得到如圖11所示之具有分離尺寸之光阻圖案。

實施例3

使用東京應化社製之化學增幅型激子(excimer)光阻，來形成光阻圖案。

首先，將上述之光阻滴在Si晶圓上，藉由旋轉塗佈以形成膜厚約0.8 μm之膜。接著，於90℃/90秒之下進行預

烘烤，使得光阻中之溶劑乾燥。接著，使用KrF激子縮小投影曝光裝置，使用如圖1所示之光罩，進行曝光。

接著，在100℃/90秒下進行PEB處理，接著，使用鹼性顯影液(東京應化社製、NMD-W)來進行顯影，而得到如圖12所示之光阻圖案。

實施例4

使用由t-Boc化聚羥基苯乙烯和酸發生劑所構成之三菱電化成社製之化學增幅型光阻(MELKER, J. Vac. Sci. Technol., B11(6)2773, 1993)作為第1光阻，以形成光阻圖案。

首先，將上述之光阻滴在Si晶圓上，藉由旋轉塗佈以形成膜厚約0.52μm之膜。接著，於12℃/180秒之下進行預烘烤，使得光阻中之溶劑乾燥。接著，將昭和電工社製之Espacer-ESP-100同樣地旋轉塗佈於此光阻上作為帶電防止膜之後，在80℃/120秒下進行烘烤。

接著，使用EB描畫裝置，於17.4μC/cm2下進行描畫。接著，在80℃/120秒下進行PEB處理之後，使用純水以除去帶電防止膜，接著，使用TMAH鹼性顯影液(東京應化社製、NMD-W)來進行光阻圖案的顯影。其結果為得到如圖13所示之約0.2μm之EB光阻圖案。

接著，說明與第2光阻材料有關的實施例5~12。

實施例5

使用1L(公升)之mess瓶，將400g之純水分別加入積水化學社製之聚乙烯乙縮醛樹脂之Esflex KW3以及KW1之20

wt%水溶液100g中，在室溫下攪拌混合6小時，而得到聚乙烯乙縮醛樹脂KW3以及KW1之5 wt%水溶液，以作為第2光阻材料。

實施例6

步驟同實施例5，但將實施例5之聚乙烯乙縮醛樹脂改為聚乙烯醇、含有噁唑啉之水溶性樹脂(日本觸媒社製、Epocross WS500)、苯乙烯-馬來酸酐共聚物(ARCO chemical社製、SMA1000, 1440H)，而分別得到上述之5 wt%水溶液，以作為第2光阻材料。

實施例7

使用1L之mess瓶，將100g之甲氧基羥甲基蜜胺(三井Cynamide社製，Cymel 370)和780g之純水，40g之IPA在室溫下攪拌混合6小時，得到約10 wt%之羥甲基蜜胺水溶液，以作為第2光阻材料。

實施例8

使用1L之mess瓶，將860g純水、40g之IPA在室溫下分別加入100g之(N-甲氧基甲基)甲氧基乙烯尿素，100g之(N-甲氧基甲基)羥基乙烯尿素，100g之N-甲氧基乙基尿素中，攪拌混合6小時，而分別得到約10 wt%之乙烯尿素水溶液，以作為第2光阻材料。

實施例9

將160g之實施例5所得之聚乙烯乙縮醛之KW3水溶液、20g之實施例7所得之甲氧基羥甲基蜜胺水溶液、20g之純水，在室溫下攪拌混合6小時，而得到水溶性樹脂和水溶

性架橋劑之混合溶液，以作為第2光阻材料。

實施例10

將20g之純水加入160g之實施例5所得之聚乙烯乙縮醛之KW3水溶液和20g之實施例8所得之(N-甲氧基甲基)甲氧基乙烯尿素水溶液中，在室溫下攪拌混合6小時。另外，將20g之純水加入160g之實施例5所得之聚乙烯乙縮醛之KW3水溶液和20g之實施例8所得之(N-甲氧基甲基)羥基乙烯尿素中，在室溫下攪拌混合6小時。另外，將20g之純水加入160g之實施例5所得之聚乙烯乙縮醛之KW3水溶液和20g實施例8所得之N-甲氧基乙基尿素中，在室溫下攪拌混合6小時。如此，得到3種水溶性樹脂和水溶性架橋劑之混合溶液，以作為第2光阻材料。

實施例11

20g純水，實施例5所得之聚乙烯乙縮醛之KW3水溶液，分別與10g、20g、30g之實施例8所得之甲氧基乙烯尿素水溶液在室溫下混合6小時，以作為第2光阻材料。結果為，得到3種第2光阻水溶液，水溶性架橋劑之甲氧基乙烯尿素濃度(相對於聚乙烯乙縮醛樹脂)為約11wt%，20wt%，27wt%。

實施例12

將100g之實施例5所得之5 wt%聚乙烯乙縮醛樹脂水溶液，與35.5g、72.2g之實施例6所得之5wt%聚乙烯醇水溶性樹脂水溶液混合，在室溫下攪拌混合6小時，而得到聚乙烯乙縮醛樹脂和聚乙烯醇樹脂之混合比率不同的混合溶

液，以作為第2光阻。

接著，說明與微細光阻圖案形成有關的實施例13~22。

實施例13

在已形成實施例1所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，滴下實施例12所得之第2光阻材料，旋轉塗佈後，於85℃/70秒下進行預烘烤，而形成第2光阻膜。

接著，在120℃/90秒下進行混合烘烤(MB)，使產生架橋反應。接著，以異丙醇水溶液在10秒內靜止洗淨，再以水在60秒間洗淨，以溶解除去非架橋層，然後旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，如圖14所示，形成第2光阻圖案。

在圖14中，變化聚乙烯乙縮醛樹脂和聚乙烯醇樹脂之混合量，而形成架橋層，變化水溶性樹脂之混合比，而測定架橋層形成後之光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)，以作為之後的孔洞的測長部分。

此情況下，如圖15之表所示，藉由變化聚乙烯乙縮醛樹脂和聚乙烯醇樹脂之混合比，可控制在第1光阻上所形成之架橋層的厚度。

實施例14

在已形成實施例2所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，滴下實施例5所得之KW3之樹脂水溶液作為第2光阻材料，旋轉塗佈後，於85℃/70秒下進行預烘烤，而形成第2光阻膜。

接著，使用i線曝光裝置，對於晶圓進行全面曝光。之後，於150℃/90秒下進行混合烘烤(MB)，使產生架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液在10秒內靜止洗淨，再以水在60秒間洗淨，以溶解除去非架橋層，然後旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，如圖16所示，形成第2光阻圖案。再者，圖中，0.36 μm之值表示在形成架橋層之前的孔洞尺寸。

在圖16中，在進行全面曝光及不進行全面曝光的情況下，測定架橋層形成後的光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)。

如圖17所示，在架橋層形成前之第1光阻圖案尺寸為0.36 μm的情況下，當進行全面曝光時，其光阻圖案尺寸約縮小了0.14 μm，而當不進行全面曝光時，其光阻圖案尺寸約縮小了0.11 μm。

此情況下，藉由在MB烘烤前進行全面曝光，與不進行全面曝光的情況下相比，由於有更多的架橋反應，使得在第1光阻表面上可形成較厚的架橋層。

實施例15

在已形成實施例2所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，使用實施例11所之聚乙烯縮醛樹脂和乙烯尿素(20 wt%)之混合溶液作為第2光阻。

滴下第2光阻材料，旋轉塗佈後，進行於105℃/60秒，115℃/60秒，125℃/60秒之下3種條件的混合烘烤

(MB)，進行架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液在10秒內靜止洗淨，再以水在60秒間洗淨，以溶解除去非架橋層，然後旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，如圖18所示，形成第2光阻圖案(孔洞圖案，線圖案和孤立殘留圖案)。

在圖18中，變化MB溫度，以測定架橋層形成後的各光阻圖案的測長部分之尺寸。

如圖19之表所示，在架橋層形成後之光阻圖案中，在實施例2所形成之0.36μm尺寸之孔洞圖案的內徑，以及線圖案及孤立殘留圖案之間隔之尺寸(0.40μm)都縮小，此縮小量隨著MB溫度之增高而增大。

因此，藉由控制MB的溫度，可精確地控制架橋反應。

實施例16

在已形成實施例2所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，使用實施例5所得之聚乙烯乙縮醛水溶液、實施例10所得之聚乙烯乙縮醛樹脂水溶液和不同濃度之水溶性架橋劑之甲氧基乙烯尿素3種類的混合溶液作為第2光阻。

滴下第2光阻材料，旋轉塗佈後，於115℃/60秒下進行混合烘烤(MB)，進行架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液在10秒內靜止洗淨，再以水在60秒間洗淨，以溶解除去非架橋層，然後旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，如圖20所示，形成第2光阻圖案。

在圖20中，變化水溶性架橋劑之濃度，以測定架橋層形成後的光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)。

結果如圖21之表所示，實施例2所形成之約0.36 μm尺寸之孔洞圖案之內徑縮小了，其縮小量隨著水溶絨架橋劑之混合量的增加而變大。

由此可知，藉由調整水溶性材料之混合比，可精確地控制架橋反應。

實施例17

在已形成實施例3所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，使用(1)實施例5所得之聚乙烯乙縮醛水溶液、(2)實施例10所得之聚乙烯乙縮醛樹脂水溶液和水溶性架橋劑之(N-甲氧基甲基)-二甲氧基乙烯尿素混合水溶液、(3)實施例10所得之聚乙烯乙縮醛樹脂水溶液和水溶性架橋劑之(N-甲氧基甲基)甲氧基羥基乙烯尿素之混合溶液、(4)實施例10所得之聚乙烯乙縮醛樹脂水溶液和水溶性架橋劑之N-甲氧基乙基尿素之混合溶液作為第2光阻。滴下第2光阻材料，旋轉塗佈後，於105℃/60秒下進行混合烘烤(MB)，進行架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液在10秒內靜止洗淨，再以水在60秒間洗淨，以溶解除去非架橋層，然後旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，如圖20所示，形成第2光阻圖案。

在圖20中，變化水溶性架橋劑的種類，以測定架橋層形成後的光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)。

結果如圖22之表所示，在實施例3所形成之約0.24 μm尺寸之孔洞圖案之內徑縮小了，其縮小量被認為因水溶性架橋劑之不同而不同。

由此可知，藉由改變混合之水溶性材料的種類，可控制架橋反應。

實施例18

在已形成實施例3所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，使用聚乙烯乙縮醛樹脂水溶液和水溶性架橋劑之N-甲氧基甲基-羥基甲氧基乙烯尿素混合水溶液作為第2光阻。

滴下第2光阻材料，旋轉塗佈後，在既定的溫度下進行60秒的混合烘烤(MB)，進行架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液在10秒內靜止洗淨，再以水在60秒間洗淨，以溶解除去非架橋層，然後旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，和圖20所示一樣，形成第2光阻圖案。

在圖20中，變化水溶性架橋劑的量和混合烘溫度(MB溫度)，以測定架橋層形成後的光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)。

結果如圖23之表所示，在實施例3所形成之約0.24 μm之光阻圖案尺寸縮小了，被認為會因水溶性架橋劑量和MB溫度而有不同。

由此可知，本發明在使用以光照射而產生酸之化學增幅型光阻時，藉由架橋反應，可控制光阻圖案的尺寸。

實施例19

在已形成實施例3所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，使用包括實施例6所得之聚乙烯醇水溶液，以及實施例8所得之尿素之混合量調整為10 wt%的(N-甲氧基甲基)二甲氧基乙烯尿素和聚乙烯醇之溶液作為第2光阻材料。

滴下第2光阻材料，旋轉塗佈後，於95℃，105℃，115℃/60秒下進行混合烘烤(MB)，進行架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液在1分鐘內靜止顯影，再以水在1分鐘內洗淨，以溶解除去非架橋層，然後旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，和圖20所示一樣，形成第2光阻圖案。

在圖20中，在有添加架橋劑的情況下，及沒有添加架橋劑的情況下，變化混合烘烤的溫度(MB溫度)，以測定架橋層形成後的光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)。

結果如圖24之表所示，在實施例3所形成之約0.24 μm之光阻孔洞尺寸縮小了，藉由添加架橋劑，可更促進架橋反應，藉由加熱處理溫度，可很容易地控制縮小量，而使控制範圍更廣。

實施例20

在已形成實施例3所得之第1光阻圖案後的8吋Si晶圓上，使用包括實施例6所得之聚乙烯醇水溶液以及實施例19所得之聚乙烯醇和乙烯尿素(10 wt%)之混合溶液，作為第2光阻材料。

滴下第2光阻材料，旋轉塗佈後，於115℃/60秒下進行混合烘烤(MB)，進行架橋反應。

接著，以四種方式洗淨以溶解除去非架橋層：僅以水洗淨60秒，180秒，300秒，以及以異丙醇水溶液洗淨10秒、再以水洗淨50秒。接著，藉由在110℃下進行後烘烤，得到縮小的圖案。

再者，在所得之圖案中，使用KLA缺陷裝置，進行缺陷、異物的檢查，結果如圖25之表所示，在僅以水洗淨的情況下，觀察到在8吋晶圓的面內，有許多污痕狀的缺陷以及溶解殘渣。在以異丙醇水溶液洗淨再以水洗淨的情況下，完全沒有觀察到有污痕狀的缺陷和殘渣。再者，在有水溶性架橋劑混入的情況下，發現由於未架橋部分的溶解性提昇，所以洗淨後的污痕和殘渣都減少了。

以溶解力高的溶液來洗淨，再以水洗淨這樣兩階段的洗淨方法，對於除去溶解殘渣是非常有效的。

實施例21

在已形成實施例4所得之第1光阻圖案後的Si晶圓上，使用實施例5所得之聚乙烯乙縮醛KW3水溶液，實施例10所得之聚乙烯乙縮醛樹脂KW3水溶液和水溶性架橋劑之甲氧基乙烯尿素混合水溶液，實施例19中經調整之聚乙烯醇和甲氧基乙烯尿素(10 wt%)之混合溶液等三種，作為第2光阻。

滴下第2光阻材料，旋轉塗佈後，於85℃/70秒下進行預烘烤，形成第2光阻膜。

接著，於105℃，115℃/60秒下進行混合烘烤(MB)，進行架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液靜止洗淨10秒，再以水洗淨60秒，以溶解除去非架橋層，接著旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上形成第2光阻架橋層，和圖20所示一樣，形成第2光阻圖案。

在圖20中，變化架橋劑，以測定架橋層形成後之光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)。

結果如圖26之表所示，實施例4所形成之約0.2μm尺寸之光阻圖案之尺寸縮小了，此縮小量被認為因水溶性樹脂之不同而不同。

由上可知，本發明在使用由t-Boc化聚羥基苯乙烯和酸發生劑所構成之化學增幅型之EB光阻時，藉由架橋反應，可控制光阻圖案之尺寸。

實施例22

將電子線選擇性地照射在實施例2所得之第1光阻圖案上。電子線的照射量為50μC/cm2。

接著，將實施例11所得之聚乙烯乙縮醛樹脂水溶液和水溶性架橋劑所構成之甲氧基乙烯尿素(10wt%)混合水溶液作為第2光阻塗佈在經電子線照射的光阻圖案上。塗佈是滴下第2光阻材料以旋轉塗佈的方式而進行的，然後，在110℃/60秒下進行混合烘烤，進行架橋反應。

接著，以異丙醇水溶液靜止洗淨10秒，再以水洗淨60

秒，以溶解除去非架橋層，接著旋轉乾燥。

接著，藉由在110℃下進行後烘烤，以在第1光阻圖案上選擇性地形成第2光阻架橋層，和圖20所示一樣，形成第2光阻圖案。

在圖20中，測定對於電子線照射部分和電子線未照射部分之架橋層形成後之光阻圖案尺寸(孔洞尺寸)。

結果如圖27之表所示，可發現到實施例2所形成之約0.36μm尺寸之光阻圖案，在沒有照射電子線的部分縮小了，而選擇性地照射電子線的部分則沒有發生架橋反應，孔洞尺寸並沒有縮小。

由上可知，本發明在形成光阻圖案後，藉由選擇性地照射電子線，由於在照射部分之圖案中沒有反應發生，所以可以選擇性地控制光阻圖案之尺寸。

【發明的效果】

如上所述，藉由本發明，關於光阻之分離圖案及孔洞圖案之微細化，可得到可形成超過波長界限之圖案之微細分離光阻圖案之形成用材料，以及使用該材料之微細圖案形成方法，而且，亦可得到沒有污痕之缺陷或溶解殘渣等之非常清淨之微細圖案。藉此，可使孔洞系光阻圖案之孔洞直徑變得比習知者小，且線系光阻圖案之分離寬度比變得比習知者小。

再者，使用如上所形成之微細分離光阻圖案作為光罩，可在半導體基材上形成經微細分離之間隔或孔洞。

再者，藉由上述之製造方法，可得到具有經微細分離

之間隔或孔洞之半導體裝置。

【圖式之簡單說明】

圖1為說明本發明實施形態1之光阻圖案形成方法的光罩圖案之圖。

圖2為說明本發明實施形態1之光阻圖案形成方法的工程流程圖。

圖3為說明本發明實施形態1之光阻圖案形成方法的工程流程圖。

圖4是用於本發明實施形態中之水溶性樹脂組成物的具體例子。

圖5是用於本發明實施形態中之水溶性架橋劑組成物的具體例子。

圖6是說明本發明實施形態1之光阻圖案形成方法的工程流程圖。

圖7是說明本發明實施形態1之光阻圖案形成方法的工程流程圖。

圖8是說明本發明實施形態2之光阻圖案形成方法的工程流程圖。

圖9是說明本發明實施形態3之光阻圖案形成方法的工程流程圖。

圖10為顯示本發明實施例1之第1光阻圖案的平面圖。

圖11為顯示本發明實施例2之第1光阻圖案的平面圖。

圖12為顯示本發明實施例3之第1光阻圖案的平面圖。

圖13為顯示本發明實施例4之第1光阻圖案的平面圖。



圖14為顯示本發明實施例13之第2光阻圖案的平面圖。

圖15為顯示本發明實施例13之光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖16為顯示本發明實施例14之第2光阻圖案的平面圖。

圖17為顯示本發明實施例14之光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖18為顯示本發明實施例15之第2光阻圖案的平面圖。

圖19為顯示本發明實施例15之光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖20為顯示本發明實施例16之第2光阻圖案的平面圖。

圖21為顯示本發明實施例16之光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖22為顯示本發明實施例17之第2光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖23為顯示本發明實施例18之第2光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖24為顯示本發明實施例19之第2光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖25為顯示本發明實施例20之第2光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖26為顯示本發明實施例21之第2光阻圖案尺寸之測定結果的表。

圖27為顯示本發明實施例22之第2光阻圖案尺寸之測定結果的表。

【符號說明】

1、11和21~第1光阻，1a、11a和21a~第1光阻圖案，2、12和22~第2光阻，3~半導體基板(半導體基材)，4、14和24~架橋層。

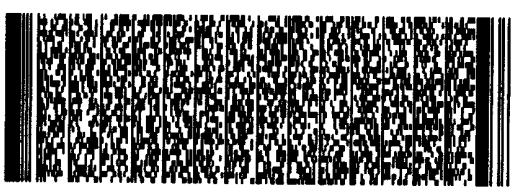


四、中文發明摘要　(發明之名稱：半導體裝置及其製造方法)

在以曝光法形成光阻圖案時，因波長而使得微細化受到限制。希望提供能夠形成超過此限制、具有良好圖案形狀、且清淨之光阻圖案的方法。

將含有因酸的存在會形成架橋之材料的第2光阻2，覆蓋在含有因曝光而產生酸之材料的第1光阻圖案1a上。藉由曝光使第1光阻圖案1a中產生酸，在界面上形成架橋層4，形成比第1光阻圖案1a更大的第2光阻圖案2a。之後，藉由兩階段處理，即以溶於水之有機溶劑溶液除去第2光阻2，再以水洗淨，而得到清淨且微細之光阻圖案。藉此，可縮小光阻之孔洞直徑和分離寬度。

英文發明摘要　(發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1. 一種半導體裝置之製造方法，其包括：

形成第1光阻膜及形成此膜之圖案，以在半導體基材上形成有酸供給的第1光阻圖案；

在第1光阻圖案上形成第2光阻，此第2光阻不會溶解第1光阻圖案，而且會因酸的存在而產生架橋反應；

藉由該第1光阻圖案所供給之酸，而在與該第1光阻圖案接觸之該第2光阻之界面部分上，形成架橋膜；

藉由多階段處理來形成第2光阻圖案，係以不會溶解第1光阻圖案、但會溶解第2光阻之溶解性高的溶液來顯像該第2光阻之非架橋部分，再以溶解性低的溶液來洗淨；以及

以該第2光阻圖案作為光罩，以蝕刻該半導體基材。

2. 如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該溶解性高的溶液，在不溶解第1光阻的範圍內，為水和醇類之混合溶液，或水和水溶性之有機溶劑之混合溶液，該溶解性低的溶液為水。

3. 如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該溶解性高之溶液含有界面活性劑。

4. 如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該第1光阻經曝光或經熱處理會產生酸。

5. 如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該第1光阻經熱處理時，會因光阻圖案中所含有的酸，而使第2光阻之界面部分產生架橋。

6. 如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方

法，其中該第1光阻經曝光及加熱處理會產生酸。

7.如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該第1光阻含有酸。

8.如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中藉由以酸性液體或酸性氣體對於該第1光阻圖案施行表面處理，可使第1光阻圖案得到酸的供給。

9.如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中藉由選擇性地對於該第1光阻圖案之既定區域進行曝光及加熱，而在該既定區域之第1光阻圖案表面上形成該架橋膜。

10.如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中藉由選擇性地對於該第1光阻圖案之既定區域照射電子束，而在該既定區域以外之第1光阻表面上形成該架橋膜。

11.如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該第1光阻係由清漆(novolac)樹脂和萘醌二疊氮(naphthoquinonediazide)系感光劑之混合物所構成的。

12.如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該第1光阻為使用會因紫外線、EB(電子線)、或X線之照射而產生酸之機構的之化學增幅型光阻。

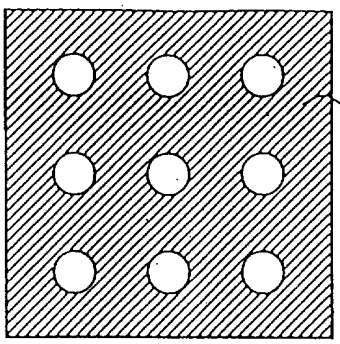
13.如申請專利範圍第1項所述之半導體裝置之製造方法，其中該第2光阻為水溶性樹脂、或會因酸之存在而產生架橋反應之水溶性樹脂、或水溶性架橋劑、或上述之混合物。

六、申請專利範圍

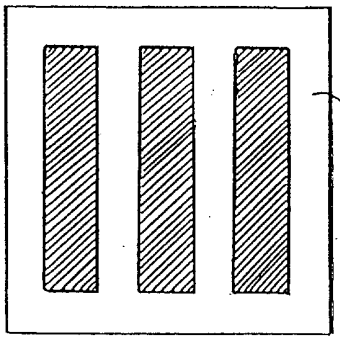
14. 一種半導體裝置，其係依據申請專利範圍第1、2、5~15項中之任一項所述之半導體裝置之製造方法所製得。

圖式

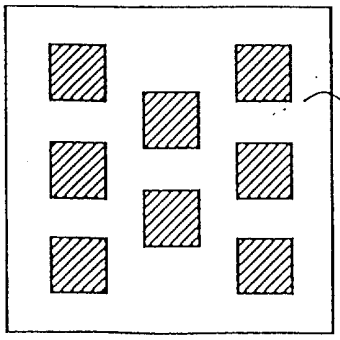
(a)



(b)

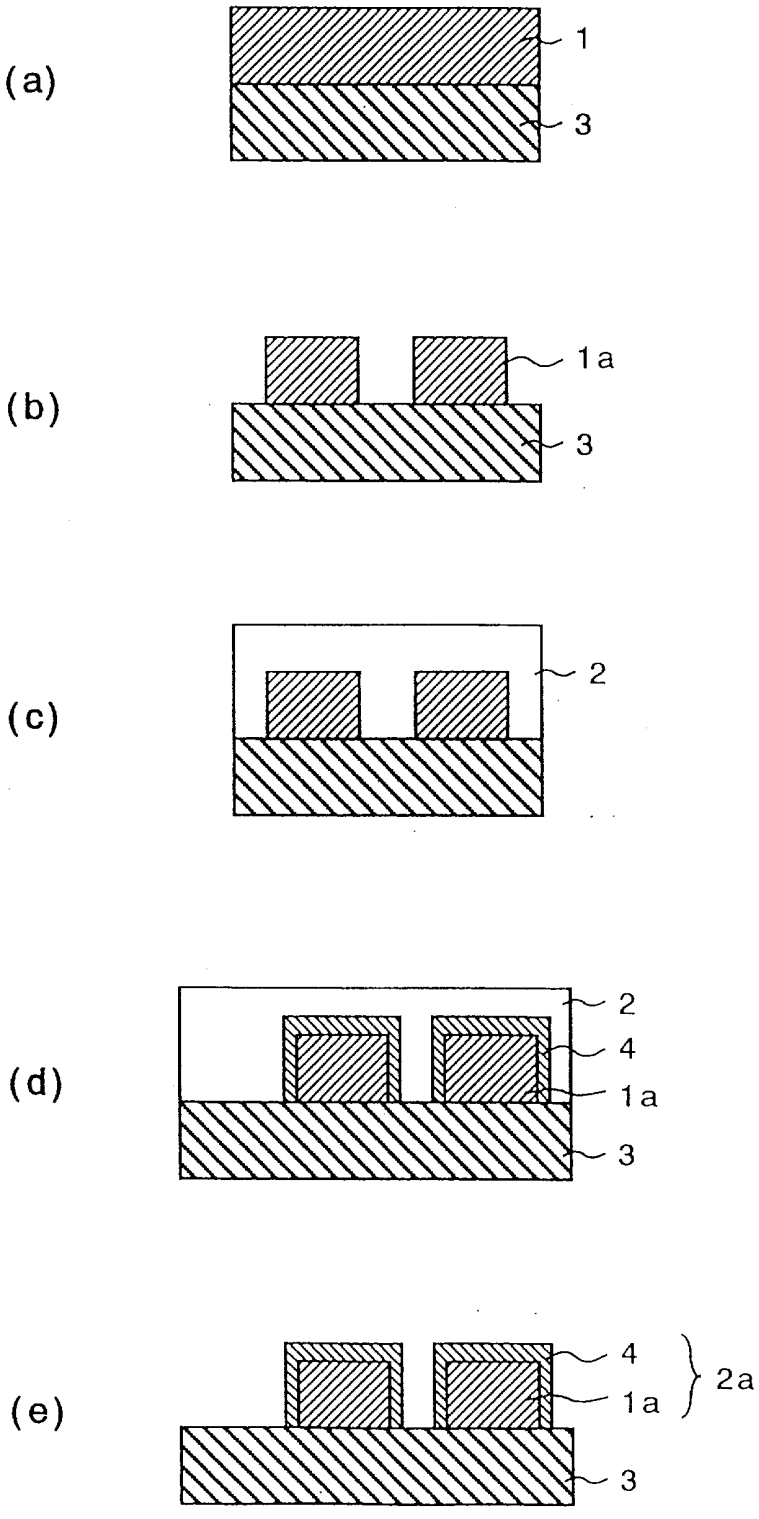


(c)



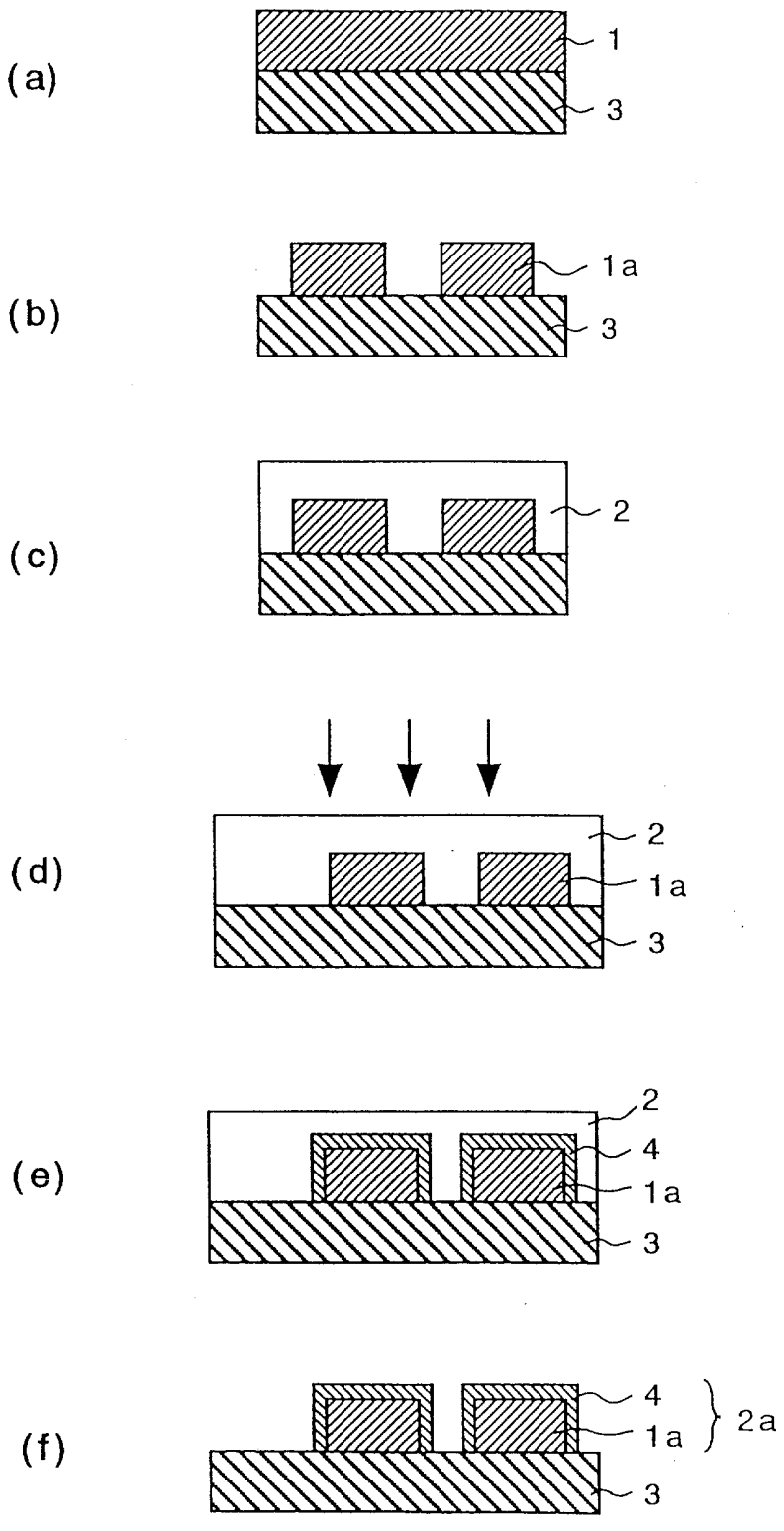
第 1 圖

圖式



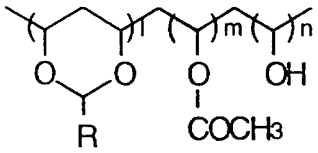
第 2 圖

圖式



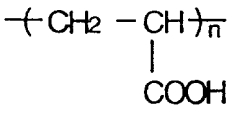
第 3 圖

圖式

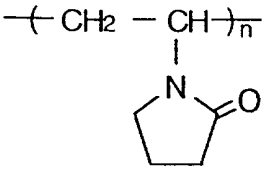


R = H, CH_3

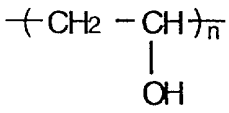
聚乙烯乙縮醛



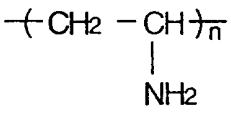
聚丙烯酸



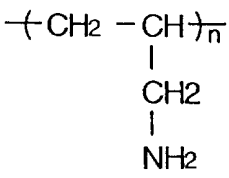
聚乙烯吡咯烷酮



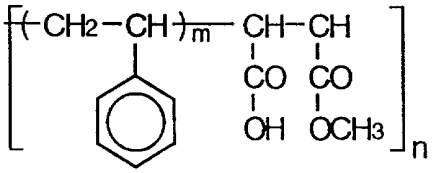
聚乙烯醇樹脂



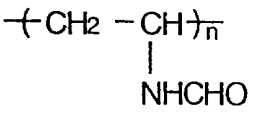
聚乙烯胺



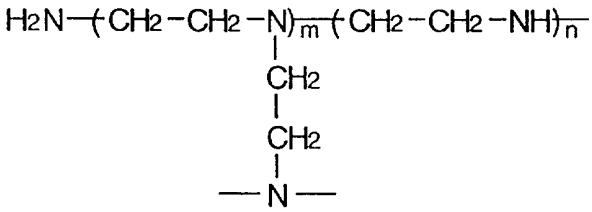
聚烯丙基胺樹脂



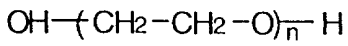
苯乙烯-馬來酸共聚物



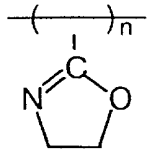
聚-N-乙烯甲醯胺



聚乙烯亞胺



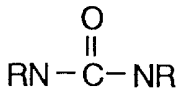
聚氧化乙烯



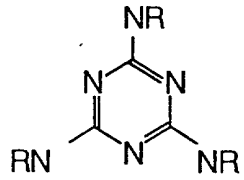
含有噁唑啉基的水溶性樹脂

第 4 圖

圖式

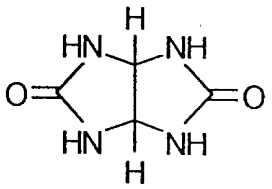


尿素衍生物

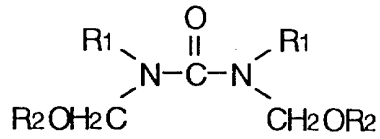


R=H , CH_3 , CH_2OMe , CH_2OEt

蜜胺衍生物



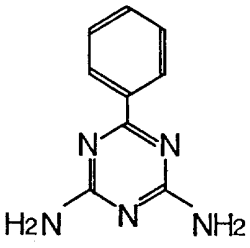
甘脲



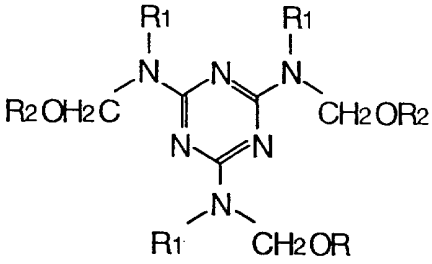
R_1=H , CH_3 , CH_2OMe , CH_2OEt

R_2=H , CH_3 , Et

羥甲基尿素衍生物



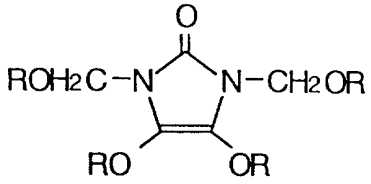
benzoguanamine



R_1=H , CH_3 , CH_2OMe , CH_2OEt

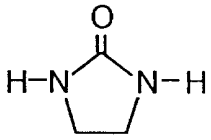
R_2=H , CH_3

羥甲基蜜胺衍生物

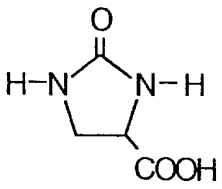


R=H , CH_3 , Et

羥甲基乙烯尿素衍生物



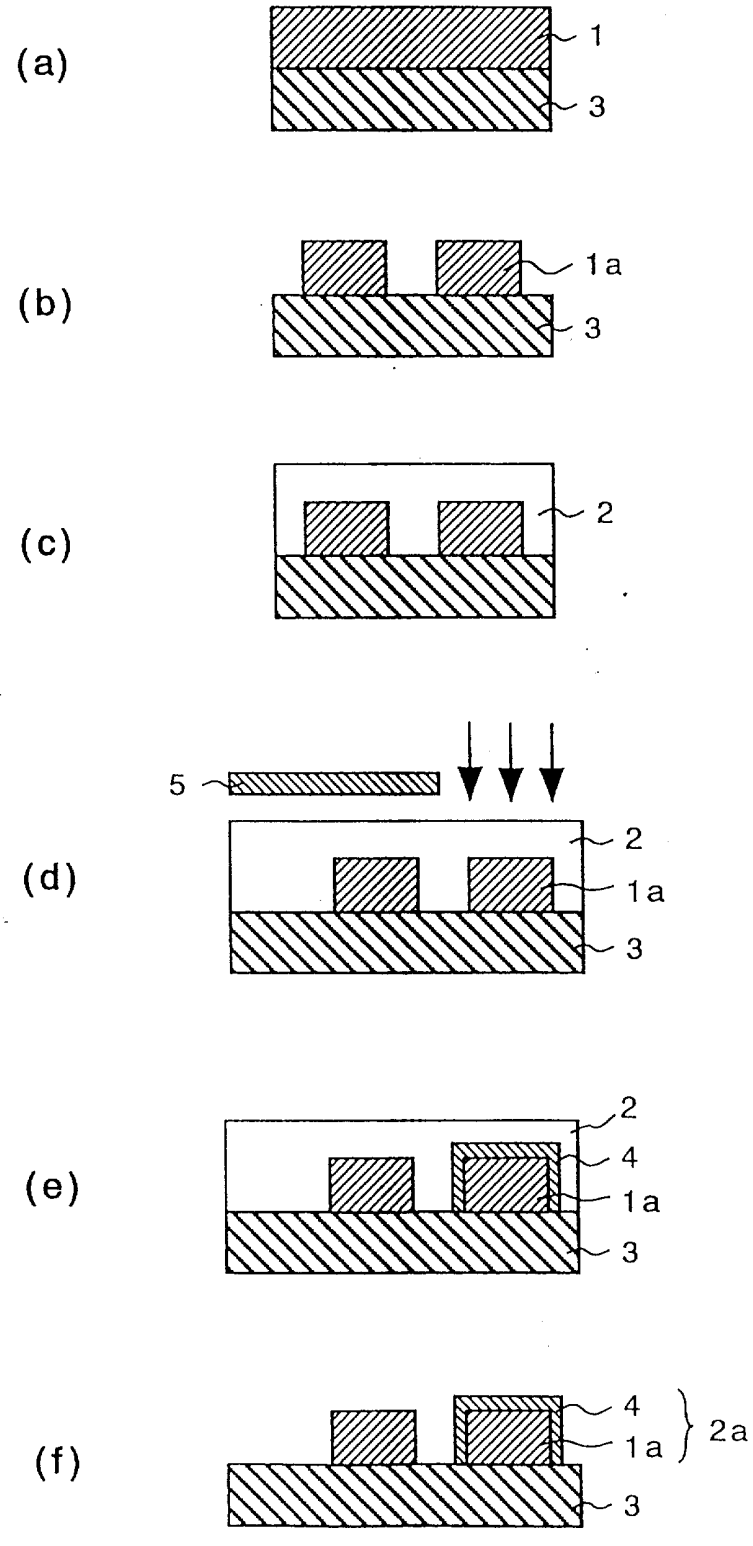
乙烯尿素



乙烯尿素碳酸

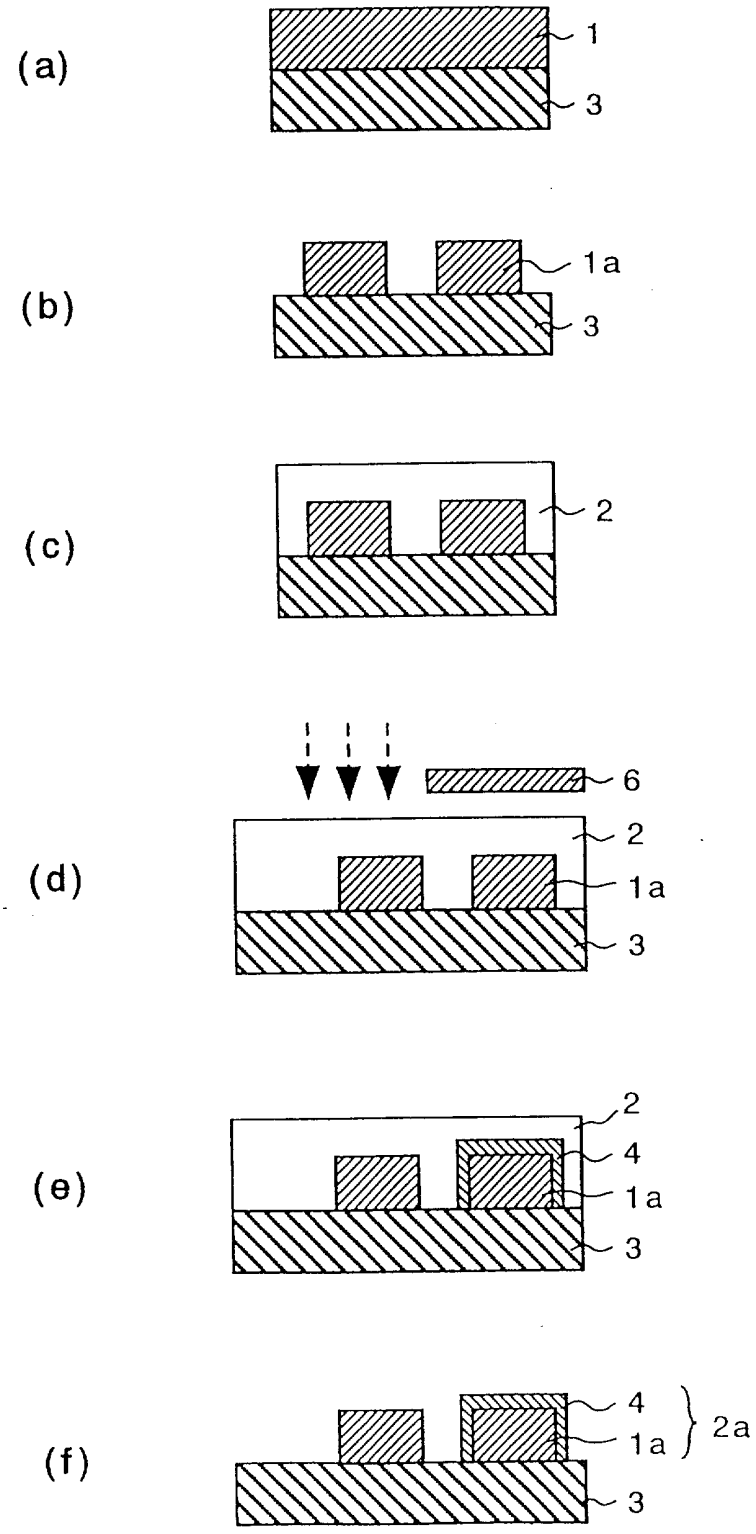
第 5 圖

圖式



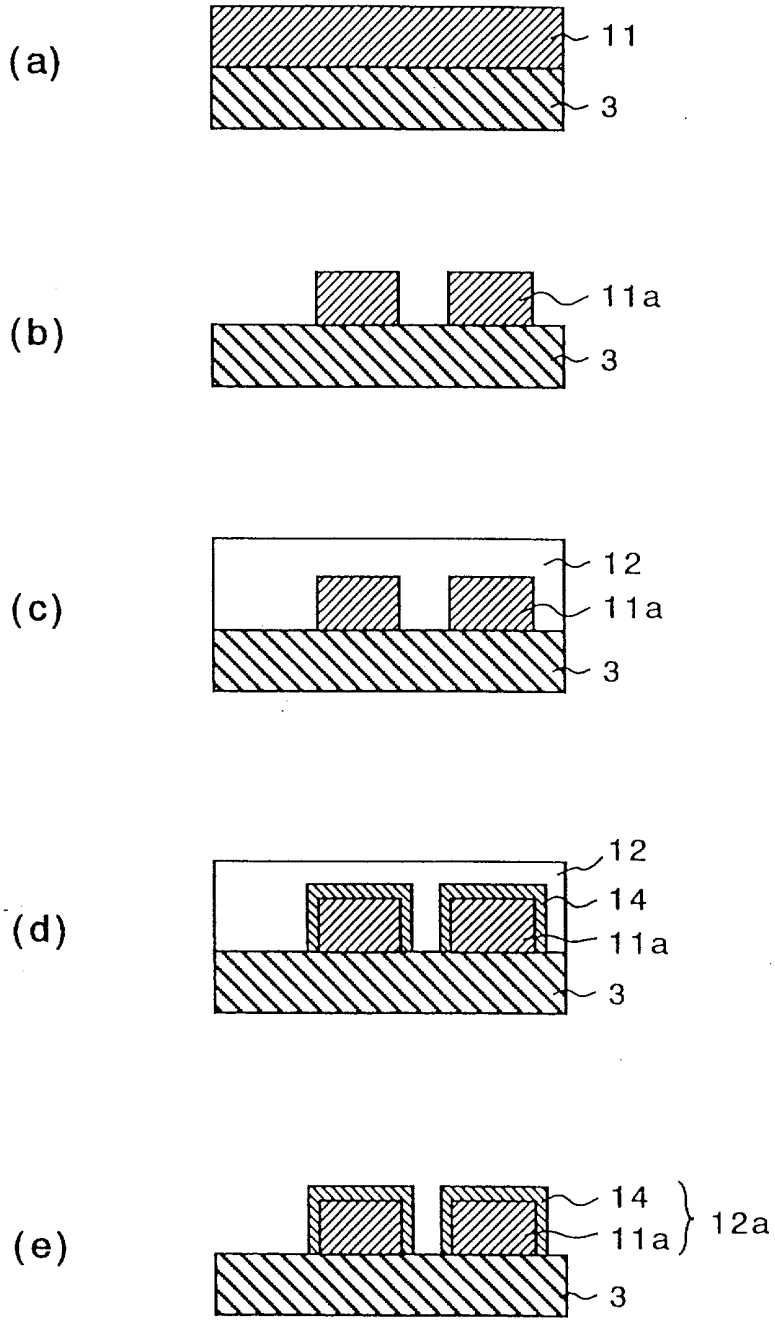
第 6 圖

圖式



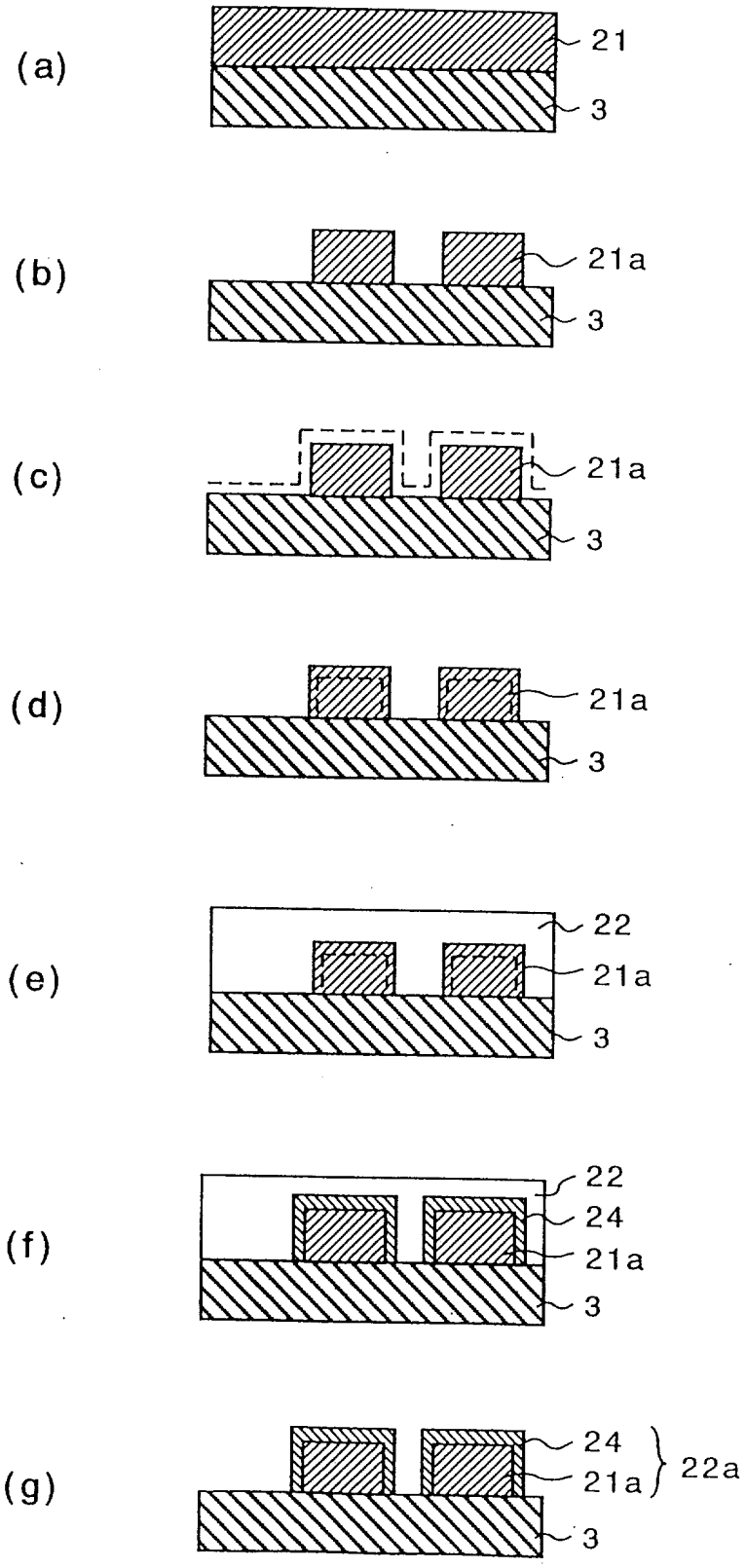
第 7 圖

圖式



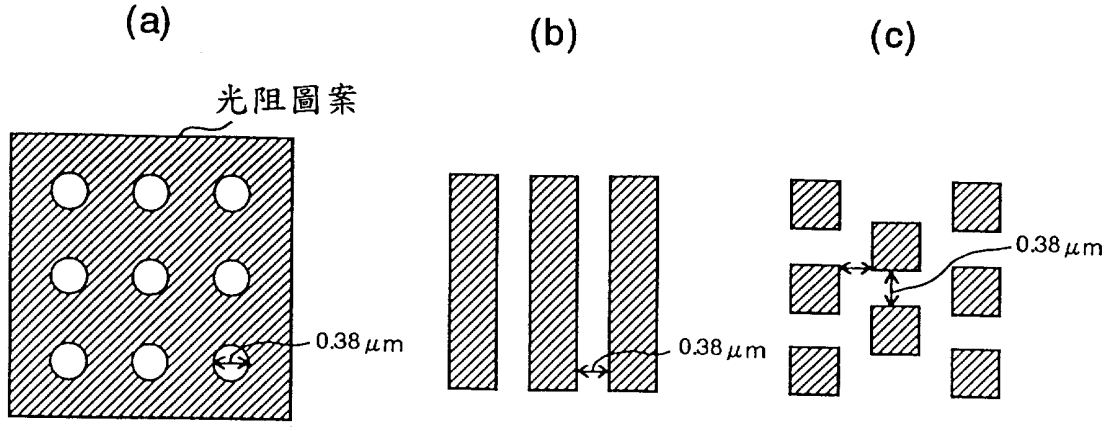
第 8 圖

圖式

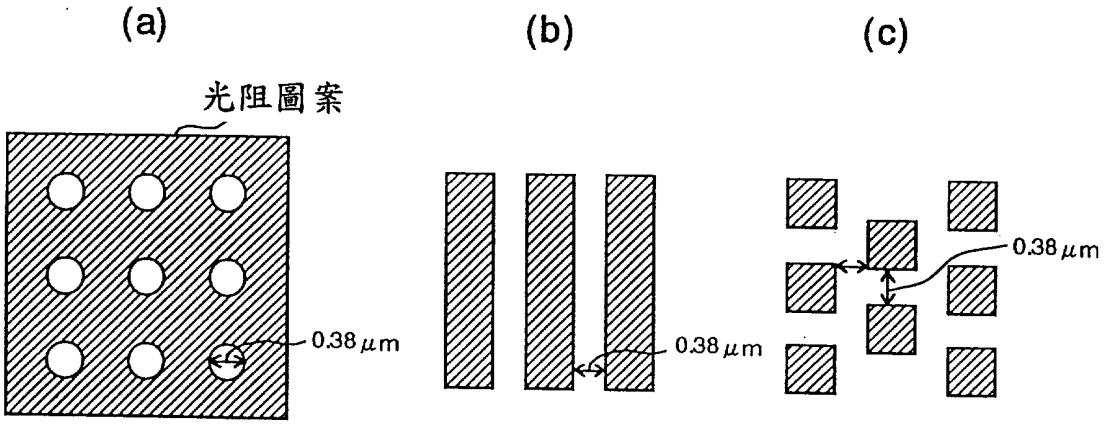


第 9 圖

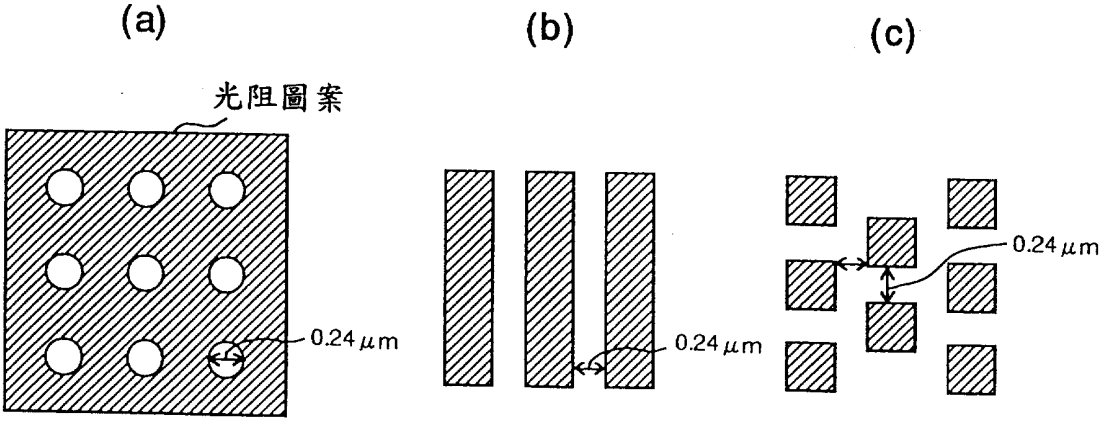
圖式



第 10 圖

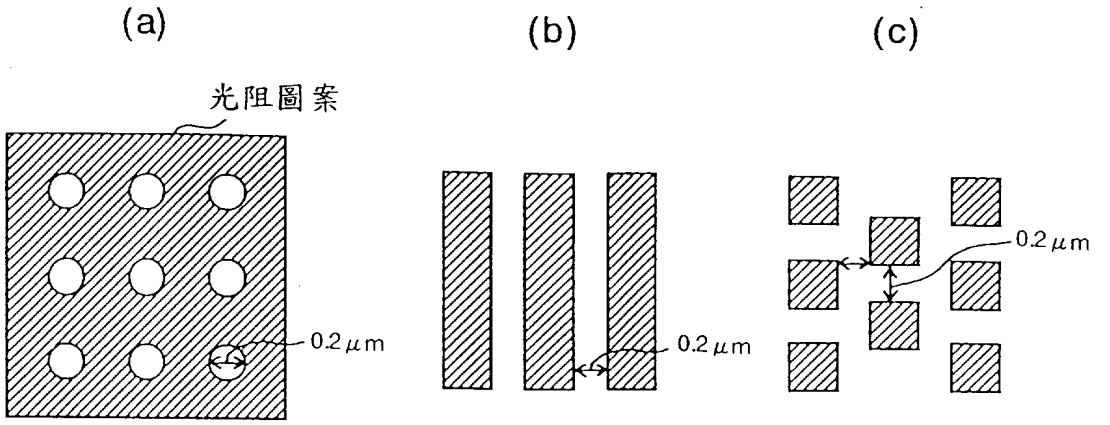


第 11 圖

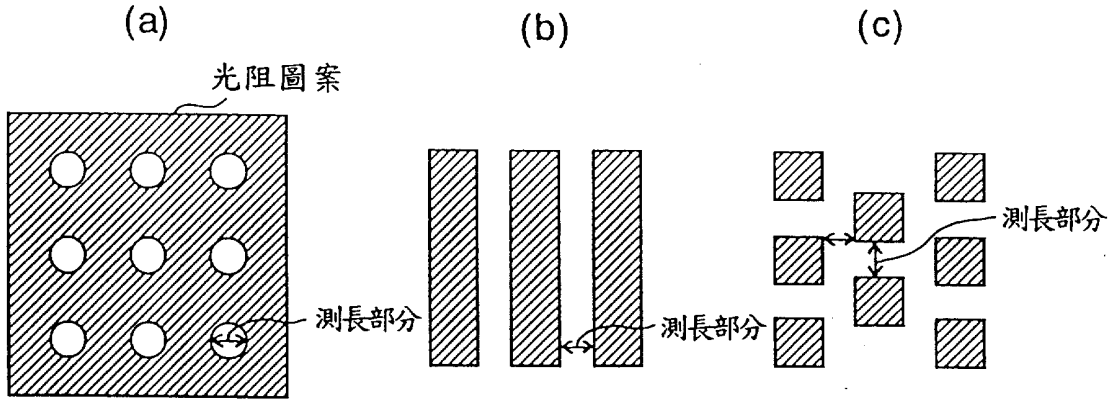


第 12 圖

圖式



第 13 圖



第 14 圖

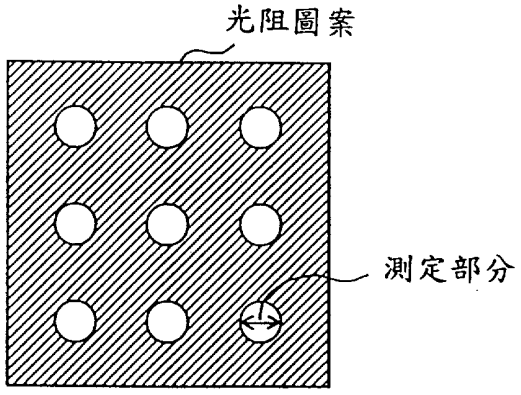
混合比 (wt)		孔洞尺寸(μm)
聚乙烯乙縮醛	聚乙烯醇	
0	0	0.38
0	1	0.37
5	3.68	0.36
5	1.76	0.34
1	0	0.28

第 15 圖

圖式

MB溫度 (℃)		孔洞 (μm)	線 (μm)	孤立殘留 (μm)
	實施例 2	0.36	0.40	0.40
105		0.26	0.329	0.325
115		0.24	0.321	0.319
125		0.22	0.312	0.308

第 19 圖



第 20 圖

甲氧基亞甲基尿素之濃度(wt%)	MB溫度(℃)	
	100	110
(實施例 2)	0.36	0.36
0	0.36	0.35
11	0.34	0.3
20	0.30	0.2
27	0.2	0.23

第 21 圖

水溶性材料	孔洞尺寸(μm)
實施例 3	0.24
僅使用聚乙烯乙縮醛樹脂	0.22
聚乙烯乙縮醛樹脂+N-甲氧基甲基-二甲氧基乙烯尿素	0.12
聚乙烯乙縮醛樹脂+N-甲氧基甲基-羥基甲氧基乙烯尿素	0.13
聚乙烯乙縮醛樹脂N-甲氧基甲基-尿素	0.18

第 22 圖

上層劑	光阻圖案尺寸(初期值，μm)	處理後之圖案尺寸(μm) 混合烘烤溫度	
		105℃	115℃
聚乙烯乙縮醛+甲氧基乙烯尿素(5wt%)	0.24	0.20	0.16
聚乙烯乙縮醛+甲氧基乙烯尿素(10wt%)	0.24	0.16	0.13

第 23 圖

圖式

加熱處理溫度(℃)	孔洞尺寸(μm)	
	聚乙烯醇	聚乙烯醇 N-甲氧基甲基- 二甲氧基乙烯尿素
(實施例 3)	0.24	0.24
95	0.24	0.18
105 (圖 21)	0.24	0.14
115	0.24	0.12

第 24 圖

第 2 光阻	第 2 光阻洗淨方法	KLA檢查結果	
		污痕(個)	殘渣(個)
聚乙烯醇	純水/60 秒洗淨	400	300
	純水/180 秒洗淨	220	110
	純水/300 秒洗淨	200	110
	純水+異丙醇/10 秒洗淨+ 純水/50 秒洗淨	0	0
聚乙烯醇 +N-甲氧基甲基-二 甲氧基乙烯尿素	純水/60 秒洗淨	5	1
	純水+異丙醇/10 秒洗淨+ 純水/50 秒洗淨	0	0

第 25 圖

圖式

上層劑	光阻圖案尺寸(初期值，μm)	處理後之圖案尺寸(μm) 混合烘烤溫度	
		105℃	115℃
聚乙烯乙縮醛+甲氧基乙烯尿素(10wt%)	0.20	0.18	0.14
聚乙烯乙縮醛+甲氧基乙烯尿素(20wt%)	0.20	0.14	0.11
聚乙烯醇+甲氧基乙烯尿素(10wt%)	0.20	0.18	0.16

第 26 圖

	光阻圖案尺寸	本發明實施後之光阻圖案尺寸
實施例 2	0.36	—
實施例 20	電子線照射部分	0.36
	電子線未照射部分	0.24

第 27 圖