

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97110930

※ 申請日期：97/03/27

※IPC 分類：

H01L 21/027

一、發明名稱：(中文/英文)

阻障圖案之形成方法及由該方法製造之半導體裝置

Method of Forming Resist Pattern and Semiconductor Device
Manufactured with the Same

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞薩科技股份有限公司

Renesas Technology Corp. (株式会社ルネサステクノロジ)

代表人：(中文/英文)

塚本克博 / Katsuhiko TSUKAMOTO (塚本克博)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區大手町二丁目 6 番 2 號

6-2, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 石橋健夫 / Takeo ISHIBASHI

(2) 寺井護 / Mamoru TERAU

(3) 萩原琢也 / Takuya HAGIWARA (萩原琢也)

(4) 山口敦美 / Atsumi YAMAGUCHI

國 籍：(中文/英文)

(1)~(4) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007/03/30；2007-094042

2. 日本；2008/01/31；2008-021604

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在液浸曝光中所要求之撥水性高且抑制膜剝離之效果大之阻障圖案之形成方法，及由該方法製造之半導體裝置。

【先前技術】

藉由液浸型曝光而形成阻障圖案時，係使用圖 2 中所示之構造的裝置（參照 Tomoharu Fujiwara et al., "Wafer Management between Coat/Developer Track and Immersion Lithography Tool, "Optical Microlithography XIX edited by Donis G. Flagello, Proc. of SPIE, vol. 6154, 2006）。該液浸型曝光裝置中，於透鏡 21 的下方配置晶圓 22，於透鏡 21 與晶圓 22 之被照射面之間，以裝滿純水 23 之方式將純水自噴嘴 24 之流入口 24a 流入，自吸入口 24b 排出。於被照射面，將微細加工用阻障膜形成為單層阻障膜或多層阻障膜。於後者之多層阻障膜的情況，微細加工用阻障膜之構成複雜化，包含下層有機膜層、含有矽之中間層、感光性阻障層之最少三種層。又，液浸型曝光（液浸微影術）中，存在下述情況：於微細加工用阻障膜之最上層（即，感光性阻障層）上，為了避免由於用以液浸之液與感光性阻障層直接接觸所引起之液浸對液的有機污染，而形成頂塗層。

液浸型曝光中可採用下述方式：利用水之表面張力而於透鏡與晶圓之微小間隙形成水膜（彎液面，meniscus），藉

此將透鏡與屬於被照射面之晶圓之間高折射率化。使用形成該彎液面之型的液浸裝置將晶圓周緣部曝光時，存在有彎液面之一部分外露於晶圓外之欠曝光區域。圖 8A 表示液浸型曝光裝置之平面圖。液浸蓮蓬頭 82 向箭頭方向對設置於載物台 80 之晶圓 81 上進行掃描。於蓮蓬頭 82 中安裝有透鏡 85，純水自水流入口 84 流入，自水吸入口 83 排出。圖 8B 係將晶圓 81 之周緣部曝光時的液浸蓮蓬頭 82 之部分放大圖，打上○記號之 2 個晶片可用作操作晶片，然而由於彎液面外露於晶圓外，故而打上×記號之 4 個晶片要捨棄。由此，將晶圓周緣部曝光時，產生彎液面之一部分外露於晶圓外之欠曝光區域。

圖 8B 所示之欠曝光區域之情況，存在裝滿於晶圓 81 與透鏡 85 之間的水的一部分自晶圓 81 與載物台 80 之外周框的間隙 86 灑落之情況。液浸液灑落較多時，彎液面破壞，液浸曝光自身無法進行。又，即使灑落量為少量，亦會污染曝光裝置及基板背面，且產生在後續曝光之晶圓中引起由基板背面之異物所造成之散焦之 2 次損害。又，將欠曝光區域進行液浸曝光之際，存在下述問題：晶圓邊緣之塗佈膜對基板之密著力較弱時引起膜剝離，或者於具有流速之液浸液中混入自邊緣進行膜剝離所得之異物，污染晶圓液浸液，導致於晶圓中央部出現圖案缺陷。

圖 3 表示毛細管內的水之行為。圖 3A 係毛細管之內面為親水性之情況，藉由毛細管力，水於毛細管內向箭頭方向前進。另一方面，圖 3B 係毛細管之內面為撥水性之情

況，藉由毛細管力，水倒退。因此，先前將裝置設計為晶圓與載物台之外周框的間隔極其狹小之構造，對載物台之外周框使用撥水性之構件，且晶圓外周部分亦於晶圓整面以撥水性塗佈膜被覆，藉此利用毛細管力抑制液浸液之灑落。

由此，為了藉由毛細管力將液向上方提升，必須使毛細管之水接觸表面成為撥水性，增大接觸角。圖 6 例示實施有撥水化處理之習知多層阻障膜。如圖 6 中所示，以六甲基二矽氮烷(hexamethyldisilazane)(以下亦稱作「HMDS」)將形成於基板 61 上的被加工膜 62 自身進行氣相矽烷化，形成 HMDS 處理區域 63，藉此將基板撥水化，晶圓之側面部(斜面部)與頂面之周緣部藉由 HMDS 而撥水化。其後，形成下層有機膜層 64、含有矽之中間層 65、感光性阻障層 66。繼而，形成作為液浸之保護膜的撥水性且可溶解於顯影液之頂塗層 67。又，於晶圓外周附近，撥水性且可溶解於顯影液之頂塗層 67 亦露出於最表面，從而提高毛細管力。圖 7 例示實施有撥水化處理之習知單層阻障膜。如圖 7 中所示，在形成於基板 71 上之被加工膜 72 上形成 HMDS 處理區域 73，藉此將基板撥水化。其後，形成塗佈型有機抗反射膜 74、感光性阻障層 76，從而形成作為液浸之保護膜的撥水性且可溶解於顯影液中之頂塗層 77。

然而，上述習知方法中，斜面部的撥水性僅限於 HMDS 處理水準，水之接觸角為 60° 左右，故而存在撥水性不足

之情況。又，HMDS 僅可對形成各種塗佈膜之前的被加工膜進行處理，該處理係以對晶圓整面進行處理為前提，故而存在僅可賦予對圖案形成並無影響之程度之撥水性的問題。又，存在為了維持晶圓外周部之撥水性，而對晶圓外周的阻障劑等之邊緣去除加以限制，從而制約發塵對策的問題。進而，為了抑制剝離而提高密著力，係僅於被加工膜與其正上方的塗佈膜之間進行，由膜剝離所引起的圖案缺陷抑制效果並不充分，液浸曝光時，由於液浸液之對流，由自晶圓邊緣之剝離所引起之異物懸浮，導致出現圖案缺陷。又，習知之撥水化處理中，晶圓整面之撥水性處理可能會對曝光步驟造成不良影響，並未研究出對表面整體賦予較佳撥水性之方法。

【發明內容】

本發明之課題在於提供一種在液浸曝光中所要求之撥水性充分高、且抑制膜剝離之效果大之阻障圖案之形成方法，及由該方法製造之半導體裝置。

藉由本發明之實施形態，提供一種阻障圖案之形成方法，其係於形成有被加工膜之半導體裝置的基板上配置物鏡，於物鏡與基板之間形成液膜，且進行曝光之液浸曝光者，其特徵在於，將以至少包含撥水化劑與溶劑之撥水化劑藥液所處理的基板曝光。又，藉由本發明之其他實施形態，提供一種由該阻障圖案之形成方法製造之半導體裝置。

本發明之上述及其他目的、特徵、態樣及優點係根據與

所添附之圖式相關而理解之本發明有關的以下詳細說明而明瞭。

【實施方式】

本發明之阻障圖案之形成方法係藉由液浸曝光之阻障圖案之形成方法，其特徵在於，將以至少包含撥水化劑與溶劑之撥水化劑藥液進行處理的基板曝光。藉由以液狀之上述撥水化劑藥液處理晶圓，可強力地進行撥水化，故而是可藉由較強之毛細管力而提高抑制液浸液之灑落的效果。習知之 HMDS 處理中，水的接觸角限於 60° 左右，僅可獲得對圖案形成並無影響之程度的撥水性，然而藉由本發明，可進行水之接觸角為 80° 左右或其以上之強力的撥水化處理。因此，藉由本發明之阻障圖案之形成方法，可防止彎液面之破壞與基板背面之污染，故而是可提供一種不會出現由晶圓背面之異物引起之散焦所導致之圖案缺陷之高品質半導體裝置。液浸微影術中，存在為了防止來自液浸液之有機污染，而於感光性阻障層上形成可溶解於顯影液之頂塗層之情況。可溶解於顯影液之頂塗層一般係撥水性，故而是於形成頂塗層覆蓋最表面之構造時，對晶圓周緣部之液浸曝光時的液灑落較為有利，且就成本等之觀點而言，不使用可溶解於顯影液之頂塗層時，本發明之撥水化處理方法尤其有效。

又，撥水化處理對阻障劑之塗佈性能等造成影響、且對圖案形成造成不良影響時，必須選擇性地僅將無法獲得半導體晶片之產生欠曝光區域之晶圓的外周部進行撥水化

處理。本發明之方法中，用於撥水化處理之藥品為液狀，故而可僅向晶圓之外周部吹附撥水化處理劑等，選擇性地僅將晶圓之外周部進行撥水化處理。又，由於係對圖案化並無影響之對晶圓外周部進行的處理，故而可進行將水之接觸角設為 80° 左右或其以上的強力撥水化處理。於晶圓之外周部，作為發塵對策常常進行邊緣去除，於多層阻障步驟中，有各種邊緣去除形狀係根據步驟而成為必需之情況。習知之方法中，存在若任意進行邊緣去除則導致親水性表面露出於最表面之情況，故而導致邊緣去除之自由度低。然而，本發明中，可藉由選擇性地僅對無法製造半導體產品之晶圓的外周部吹附撥水化處理劑並使其接觸，而對於所有邊緣去除形狀，使最表面成為撥水性。

於上述基板上形成下層有機膜層、含有矽之中間層、及感光性阻障層時，較佳為藉由包含旋塗步驟之多層光阻法而於上述基板上形成該等層，較佳為至少於各旋塗之間、最初之旋塗之前、及最後之旋塗後之任一階段中以撥水化劑藥液進行處理。藉由該處理，與如習知般僅提高被加工膜與其正上方之下層有機膜層之間的密著力之態樣不同，可提高多層阻障層構造之各膜間的密著力。又，可藉由對圖案形成區域並不造成影響，選擇性地僅對液浸曝光時易於剝離且要求密著力之晶圓外周部實施矽烷偶合劑等撥水化劑藥液之處理，而抑制剝離。使用矽烷偶合劑作為撥水化劑時，可獲得密著強化之效果。同樣，就提高基板與形成於基板上之感光性阻障層之密著力方面、提高感

光性阻障層與形成於感光性阻障層上之頂塗層的密著力方面、及抑制液浸曝光時之剝離方面而言，更佳為包含將感光性阻障劑旋塗於基板上之步驟的光微影步驟，於該光微影步驟中，較佳為至少於上述各旋塗之間、最初之旋塗之前、及最後之旋塗後之任一階段中以包含矽烷偶合劑等之撥水化劑藥液進行處理。

於用以形成阻障圖案之微細加工用阻障膜下所形成之被加工膜並無特別限制，通常係多晶矽、矽氧化膜、矽氮化膜、CVD 形成非晶碳膜等無機膜，或者於其上形成下層無機之抗反射膜的膜。撥水化處理係對由上述微細加工用阻障膜之基底層（即，被加工膜表面）、形成於基板上之下層有機膜層、含有矽之中間層、及感光性阻障層的積層所構成之膜中，在液浸曝光時與水接觸之最表面實施。又，撥水化處理並非氣相處理，而係藉由撥水化劑藥液之液體的吹附或浸漬而進行處理，對處理表面賦予撥水性者。又，將包含矽烷偶合劑之藥液作為撥水化劑藥液之處理（密著強化處理）可與撥水化處理同樣地進行，可賦予密著性。

撥水化處理亦可以如下方式進行：例如藉由利用圖 4 所示之裝置，將由包含 1 種以上之撥水化劑之撥水化劑藥液所構成之處理藥液攪拌，形成液膜而對晶圓整面實施。此時晶圓轉速可以靜止(0rpm)作為基本，以數秒間隔進行 50rpm 之搖動，從而攪拌液體。然而，對晶圓整面進行處理時，將後續步驟中所塗佈之微細加工用阻障膜的被圖案

化部分撥水化，故而存在對塗佈性能、顯影性能、多層步驟乾式顯影性能造成不良影響之擔憂等，因此限制撥水化處理方法。故而一般認為並未充分賦予作為目的之撥水性。於上述情況，作為後述之撥水化劑，較佳為使用非氟系撥水化劑、且於構造中包含烷基及環氧基中之至少任一者的撥水化劑，又，藉由向撥水化劑藥液中追加水、酸及鹼中之至少任一者，可充分賦予撥水性。對晶圓整面進行撥水化處理時，可進一步改善抑制阻障層之圖案崩塌的效果。圖 17A 至 C 表示阻障圖案之概略圖。圖 17A 表示膜厚（阻障層之圖案高度） H 、線寬度 d 之圖案的一例，圖 17B 係表示圖案崩塌之概略圖，圖 17C 係表示正常圖案之概略圖。不論液浸曝光如何，伴隨阻障圖案微細化，縱橫比即膜厚 H /線寬度 d 增大，基板與阻障圖案之接觸面積縮小，因此存在容易引起阻障層之圖案崩塌的問題。本發明中，如上述所示使用包含撥水化劑之撥水化劑藥液對晶圓整面進行處理時發現，可提高基板與阻障層之密著性，其結果為可抑制圖案崩塌。因此，對於對晶圓整面進行之撥水化處理加以制約時，如後述所示，可局部性地將晶圓外周部進行處理，但為了抑制圖案崩塌等問題，較理想為對晶圓整面進行撥水處理。

又，對於對晶圓整面進行之撥水化處理加以制約時，存在下述方法：僅限定於除被圖案化部分以外之晶圓的側面、頂面之周緣部及底面的周緣部（歸納該等，以下亦稱作「外周部」），局部性地進行撥水化處理等。如圖 5 所

示，該方法係使用邊緣清洗機構，以撥水化劑藥液等對晶圓外周部局部性地進行處理之方法。具體而言，一邊以100rpm~2000rpm左右使晶圓旋轉，一邊以撥水化劑藥液等選擇性地僅將晶圓之頂面的周緣部進行處理，從而提高液浸液之接觸角。此時，周緣部之撥水化處理等區域寬度可藉由以步進馬達對噴嘴位置進行高精度之位置控制而調整為距離晶圓邊緣0.3mm~3.0mm左右。該噴嘴可直接使用現存技術中進行晶圓邊緣之塗佈膜去除的邊緣清洗噴嘴，與邊緣清洗分開使用時，可藉由增設邊緣清洗噴嘴而容易地進行。再者，所謂塗佈膜係指下層有機膜、含有矽之中間層、阻障層及抗反射膜、頂塗層等為了獲得所需之圖案而暫時形成於基板上之膜，係指最終不會殘留於半導體裝置上之膜。又，所謂被加工膜係指包含上述塗佈膜在內，且包含包括成為下層有機膜之底層的基板部分(矽基板、氧化膜、氮化膜、Low-K膜等)之膜中，最終作為半導體裝置之形成膜而殘留之構件。

晶圓之底面的周緣部亦可藉由自背面側吹附撥水化劑藥液等，而進行撥水化處理等。藉由使底面成為撥水性，於液浸曝光等時，液浸液旋轉入底面，從而可排除由曝光機載物臺上之異物所產生的影響。該背面撥水化用之噴嘴亦可直接使用現存技術之進行塗佈膜去除的後部清洗噴嘴，與後部清洗分開使用時，可藉由增設後部清洗噴嘴而容易地進行。必須進行撥水化處理等之區域係藉由毛細管力而產生提升水之力的部分，係晶圓邊緣之表面並非水平

的部分之最表面。對毛細管力之影響最大的是距離載物台之外周框較近之晶圓基材自身的斜面部分，但較理想為對其內側之塗佈膜的非水平部分亦進行撥水化。因此，晶圓中央部無須撥水化，將晶圓外周部之既定區域進行撥水化即可。

撥水化處理係利用塗佈機之邊緣清洗機構而進行，故而撥水化區域之最小值係以邊緣清洗之位置決定精度(0.2mm~0.3mm左右)來決定。又，如圖 8B 之晶圓邊緣的放大圖中所示，最大值為邊緣曝光區域中的有效晶片(○記號)並未減少之程度之值。通常，藉由以下所記載之各種步驟，阻障層的邊緣清洗除去寬度可達到約 3.0mm 左右，此時，即使撥水化處理至 3.0mm 亦不會對產品產率造成影響，故而所謂有效晶片並未減少之程度的值係指邊緣清洗之最大去除寬度。此時，撥水化處理係對形成微細加工用阻障膜之前或後的基板表面進行。又，微細加工用阻障膜具有多層構造時，可對多層膜堆疊之各層塗佈形成前後之任意的表面進行處理。用於撥水化處理之撥水化劑與基板之反應較佳為選擇於常溫時反應者，於反應性不良之撥水化劑的情況，使撥水化劑藥液與表面接觸後，亦可藉由加熱板(熱板)等，以 60℃~120℃之溫度進行 1 分鐘左右之熱處理，較佳為實施 110℃~150℃左右的熱處理。若熱處理之溫度過低，則存在無法輔助撥水化劑與基板之反應性之情況。又，若熱處理之溫度過高，則存在導致存在於基板上的積層膜之性質變化的情況，故而欠佳。

作為撥水化劑，可使用氟系撥水化劑、聚矽氧系撥水化劑、氟/聚矽氧系撥水化劑、矽烷偶合劑、矽烷化劑、烷化劑或鹽化劑。該等可使用一種或者混合使用兩種以上。於任一種情況下，均使用在適用於各撥水化劑之溶劑中稀釋為 0.5 質量%~5.0 質量%者。作為撥水化劑，可舉出下述式(1)與式(2)所表示者作為例子。再者，為了避免撥水化劑之水解，而藉由蒸餾處理、利用吸收劑或利用去除水分之過濾器，將所使用之溶劑脫水，將水分調整為較佳為 50ppm 以下、更佳為 30ppm 以下。再者，水分量可藉由卡耳費雪法(Karl Fischer's method)進行確認。

作為氟系撥水化劑、聚矽氧系撥水化劑、氟·聚矽氧系撥水化劑，可例示以下者。

[化 1]



(式(1)中， R_1 、 R_2 、 R_3 為 H 、 CH_3 、 C_2H_5 或 C_3H_7 ，

n 為 0~5 之整數，

R 為 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 或 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ， m 為 1~10 之整數。)

[化 2]



(式(2)中， R_1 、 R_2 、 R_3 為 $(\text{CH}_2)_n-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ， n 為 0~5 之整

數， m 為 $1 \sim 10$ 之整數，

R_0 係 H 、 C_kH_{2k+1} 、 $Si(OC_3H_7)_3$ 、 $Si(OC_2H_5)_3$ 、 $Si(OC_3H_7)_3$ 、或與 NH 鍵之右側構造($SiR_1R_2R_3$)相同之構造， k 為 $1 \sim 3$ 之整數。)

進行晶圓整面之撥水化處理時，於氟系撥水劑之情況，與晶圓之相互作用並不充分，圖案崩塌之抑制效果不足，但使用含有烷基或環氧基之上述式(2)所表示的化合物作為撥水劑時，可提高密著力，與使用 HMDS 等之習知處理相比，可更加提高密著力，其結果為抑制圖案崩塌之效果得到顯著改善。上述式(2)中，較佳為末端為胺基。

亦可使用矽烷化劑作為撥水化劑。作為矽烷化劑，例如可使用 BSA(N, O -bis(trimethylsilyl)acetamide, N, O -雙(三甲基矽基)乙醯胺)、BSTFA(N, O -bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, N, O -雙(三甲基矽基)三氟乙醯胺)、HMDS(hexamethyldisilazane, 六甲基二矽氮烷)、MSTFA(N -methyl- N -trimethylsilyl-trifluoroacetamide, N -甲基- N -三甲基矽基-三氟乙醯胺)、TMCS(trimethylchlorosilane, 三甲基氯矽烷)、TMSI(N -trimethylsilylimidazole, N -三甲基矽基咪唑)、DMSDMA(dimethylsilyldimethylamine, 二甲基矽基二甲胺)等。

作為具有密著強化效果之撥水化劑，主要可使用矽烷偶合劑。又，矽烷偶合劑中亦存在顯示撥水化處理性能者。作為撥水化處理性能較高者，丙氧基矽烷衍生物於水中之

水解緩慢，故有效。矽烷偶合劑中有：乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、(胺基乙基)3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫化物、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等，該等中，將甲氧基矽烷、乙氧基矽烷取代為丙氧基矽烷所得者可有效用作撥水化劑。密著強化處理中，較佳為反應性高之甲氧基矽烷衍生物。再者，為了避免包含矽烷偶合劑之撥水化劑藥液的水解，而藉由蒸餾處理、利用吸收劑或利用去除水分之過濾器，將所使用之溶劑脫水，將水分調整為較佳為 50ppm 以下、更佳為 30ppm 以下。

作為烷化劑，可使用五氟苄基溴、1,4,7,10,13,16-六氧雜環十八烷等。又，作為醯化劑，可使用PFPA(pentafluoropropionic anhydride，五氟丙酸酐)、HFBA(Heptafluorobutyric anhydride，七氟丁酸酐)、乙酸酐等。被撥水化處理面為用於多層阻障層之下層有機膜層、感光性阻障層等有機膜時，較理想為使用以0.5質量%~5.0質量%之比例將如下述式(3)或式(4)之構造的化合物溶解於並不溶解有機膜之溶劑中所得的撥水化劑藥液。

[化 3]



(式(3)中， R_1 、 R_2 、 R_3 為甲氧基、乙氧基、丙氧基或乙醯氧基，

n 為 0~5 之整數，

官能基 Y 為乙烯基、環氧基、甲基丙烯醯基、胺基、巰基、苯乙烯基、丙烯醯氧基、脲基、氯丙基、硫醚基、異氰酸酯基或烷氧基。)

[化 4]



(式(4)中， R 為 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ 或 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ， m 為 1~10 之整數，

n 為 0~5 之整數，

官能基 Y 為乙烯基、環氧基、甲基丙烯醯基、胺基、巰基、苯乙烯基、丙烯醯氧基、脲基、氯丙基、硫醚基、異

氰酸酯基或烷氧基。)

依據以上內容，劃分為作為被處理素材之無機膜與有機膜，表 1 中例示撥水化劑之較佳組合。另一方面，分類為溶解多層阻障層之溶劑、不溶解多層阻障層之溶劑及亦不溶解可溶解於顯影液之頂塗層的溶劑，可較佳使用之溶劑例示於表 2 中。又，與邊緣清洗同時進行之針對曝光基板之處理時，較佳為選擇可溶解熱硬化前之塗佈膜的溶劑。進而，將塗佈膜作為被處理膜，並不進行邊緣清洗時，較佳為選擇並不溶解塗佈膜之溶劑的態樣。另一方面，處理後立即進入塗佈後之熱處理時，作為矽烷偶合劑，就降低水解性、提高撥水性方面而言，較佳為乙氧基矽烷醇衍生物或丙氧基矽烷醇衍生物。然而，處理後立即進入塗佈處理，而非熱處理時，較佳為於常溫下反應之甲氧基矽烷醇衍生物。以一種藥液獲得撥水化劑之撥水性與密著強化兩者之效果時，較佳為使用式(1)所表示之構造的撥水化劑與反應性一般之乙氧基矽烷醇系矽烷偶合劑之混合液。又，式(2)所表示之構造的撥水化劑與用作矽烷化劑之矽氮烷系化合物產生氨作為副產物，故而必須注意圖案化。進而，如上述所示，將兩種以上之撥水化劑混合使用之態樣可確保對各種基板之反應性，故而就可成為通用性高之撥水/密著強化材料而言較佳。

[表 1]

被處理素材	撥水化劑	具有密著強化效果之撥水化劑
無機膜	式(1)	矽烷偶合劑 ^(*2)
	式(2)	
	矽烷偶合劑 ^(*1)	
	矽烷化劑	
有機膜	式(3)	矽烷偶合劑 ^(*2)
	烷化劑	
	醃化劑	

(*1)常溫下使反應結束時，較佳為甲氧基矽烷醇衍生物。

(*2)為了維持撥水處理性能，較佳為水解性低之丙氧基矽烷醇。

重視常溫反應性時，較佳為甲氧基矽烷醇。

重視通用性時，較佳為乙氧基矽烷醇。

[表 2]

溶解多層阻障層 ^(*3) 之溶劑	PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)等乙酸酯系溶劑
	PGME(丙二醇單甲醚)等二醇醚系溶劑
	環己酮、 γ -丁內酯等酮系溶劑
不溶解多層阻障層 ^(*3) 之溶劑	C ₄ 以上之高級醇
	醚系溶劑
	非極性溶劑
亦不溶解可溶解於液浸顯影之頂塗層的溶劑	水

(*3)除可溶解於液浸顯影之頂塗層以外。

本發明之撥水化處理的典型例子示於圖 1A、B 與圖 9A 至 C～圖 13A 至 C 中。基本而言較佳為：具有強化包含矽烷偶合劑之密著性之效果的撥水化劑藥液之處理係於上層與下層之密著性較低的膜之間進行，不包含矽烷偶合劑之撥水化劑藥液的撥水化處理係於形成所有層後進行。然而，可能會由於後續之曝光步驟、蝕刻、擴散或注入等中之剝離、凝集等之物理接觸而引起發塵，亦可能會由於膜特性自身之剝離等而產生發塵。並且，由該等各種步驟決

定了阻障層之邊緣部分的下層有機膜層、含有矽之中間層、感光性阻障層、可溶解於顯影液之頂塗層之去除的必要性。因此，流程中必須進行變化，下述實施例係處理流程之一例，可視情況而考慮各種變化。

圖 1A、B 係頂塗層覆蓋最表面時之例，圖 1A 表示流程，圖 1B 表示處理後之晶圓外周部的剖面構造。如圖 1B 中所示，於基板 1 上形成被加工膜 2 後，形成包含本發明之撥水化劑藥液的撥水化處理層 3，其後，形成塗佈型有機抗反射膜 4、感光性阻障層 6、頂塗層 7。被撥水化處理表面一般為無機膜，撥水化處理劑較理想為使用式(1)、式(2)或矽烷化劑、矽烷偶合劑。又，任一種化合物均於溶劑中稀釋為 0.5 質量%~5.0 質量%而使用，所使用之溶劑為醇系、乙酸酯系、酮系、水系、芳香族系等，並無特別限制，可使用化合物之溶解穩定性高者。被撥水化處理表面為有機膜時，較理想為使用式(3)或者包含丙氧基矽烷醇或乙氧基矽烷醇之矽烷偶合劑。若向基板上供給撥水化劑藥液，則於基板表面吸附撥水化劑，藉由化學反應而形成撥水化劑之單分子層，故而可避免基板與載物台外周部 9 之間的液浸液之灑落。液浸曝光結束後，在感光性阻障劑顯影步驟、蝕刻步驟後，為了去除阻障層而實施利用氧電漿之灰化及使用硫酸與過氧化氫水混合液之濕潤處理。實施該濕潤處理之際，將形成於表面及背面之撥水化處理層 3 剝離。

圖 9A 至 C 係並不形成頂塗層時之例，圖 9A 表示流程，

圖 9B 與圖 9C 表示處理後之晶圓外周部的剖面構造。首先，於基板 1 上形成被加工膜 2、塗佈型有機抗反射膜 4、感光性阻障層 6 後，形成撥水化處理層 3。被撥水化處理表面混有無機膜與有機膜，故而撥水化劑較理想為使用式(1)、式(2)與式(3)之混合溶液或者包含丙氧基矽烷醇或乙氧基矽烷醇之矽烷偶合劑。又，任一種化合物均於溶劑中稀釋為 0.5 質量%~5.0 質量%而使用，所使用之溶劑可自丁醇以上之高級醇、丁醚以上之高級烷基醚、水系等中選擇不溶解感光性阻障層之溶劑。將撥水化處理層 3 於阻障層去除步驟中剝離。又，圖 9B 之例中，撥水化處理層 3 形成於基板之側面、基板之頂面的周緣部及基板之底面的周緣部。又，圖 9C 所示之例中，撥水化處理層 3 形成於基板之側面、基板之頂面及基板之底面的周緣部。

圖 10A、B 係形成頂塗層、且同時進行邊緣清洗與撥水化處理時之例，圖 10A 表示流程，圖 10B 表示處理後之晶圓外周部的剖面構造。如圖 10B 所示，於基板 1 上形成被加工膜 2、塗佈型有機抗反射膜 4、感光性阻障層 6、頂塗層 7 後，進行頂塗層邊緣清洗，形成撥水化處理層 3。被撥水化處理表面混有無機膜與有機膜，故而撥水化劑較理想為使用式(1)、式(2)與式(3)之混合溶液或者包含丙氧基矽烷醇或乙氧基矽烷醇之矽烷偶合劑。又，任一種化合物均於溶劑中稀釋為 0.5 質量%~5.0 質量%而使用。所使用之溶劑係自於可溶解於顯影液之頂塗層的溶劑中所使用之丁醇以上的高級醇、丁醚以上的高級烷基醚等中選

擇，可選擇將可溶解於顯影液之頂塗層溶解、且不溶解感光性阻障層之溶劑。將撥水化處理層 3 於阻障劑除去步驟中剝離。

圖 11A、B 係並不形成頂塗層而同時進行邊緣清洗與撥水化處理時之例，圖 11A 表示流程，圖 11B 表示處理後之晶圓外周部的剖面構造。如圖 11B 中所示，於基板 1 上形成被加工膜 2、塗佈型有機抗反射膜 4、感光性阻障層 6 後，進行邊緣清洗，形成撥水化處理層 3。被撥水化處理表面混有無機膜與有機膜，故而撥水化劑較理想為使用式(1)、式(2)與式(3)之混合溶液或者包含丙氧基矽烷醇或乙氧基矽烷醇之矽烷偶合劑。又，任一種化合物均於溶劑中稀釋為 0.5 質量%~5.0 質量%而使用，所使用之溶劑為 PGMEA(propyleneglycolmonomethylether acetate，丙二醇單甲醚乙酸酯)等乙酸酯系溶劑、PGME(propyleneglycolmonomethylether，丙二醇單甲醚)等二醇醚系溶劑、環己酮、 γ -丁內酯等酮系溶劑等，選擇溶解感光性阻障層之溶劑。將撥水化處理層 3 於阻障層去除步驟中剝離。

繼而，針對為了抑制由多層光阻法之積層膜於液浸曝光時之剝離所引起之圖案缺陷而提高各多層膜相互之密著性的方法加以說明。圖 12A、B 係並不形成頂塗層而進行感光性阻障層之邊緣清洗的態樣，係提高含有矽之中間層與感光性阻障層之密著性時之例，圖 12A 表示流程，圖 12B 表示處理後之晶圓外周部的剖面構造。如圖 12B 中所

示，於基板 1 上形成被加工膜 2、下層有機膜層 8、含有矽之中間層 5 後，對含有矽之中間層 5 之表面進行密著強化處理。繼而，於形成感光性阻障層 6 後，立即藉由邊緣清洗而將感光性阻障層 6 以下之膜進行撥水化，且藉由於撥水化劑藥液中包含矽烷偶合劑之處理藥液而形成撥水密著強化處理層 3a。含有矽之中間層 5 之密著強化處理係於即將進行感光性阻障劑的旋轉塗佈之前實施，故而處理後並不進行熱處理，而是立即藉由溶解感光性阻障層之溶劑來沖洗未反應之撥水化劑，因此較佳為使用常溫下反應性高之甲氧基矽烷醇衍生物。

撥水化處理係自塗佈杯中搬出，並不進行熱處理而連續地進行。將含有矽之中間層於該時間點熱硬化，並不以該溶劑溶解。於後續之撥水化處理中，在將感光性阻障層進行邊緣清洗之同時，必須將感光性阻障層以下之露出表面全部撥水化。該被撥水化處理表面混有無機膜與有機膜，故而撥水化劑較理想為使用式(1)、式(2)與式(3)之混合溶液或者包含丙氧基矽烷醇或乙氧基矽烷醇之矽烷偶合劑。又，任一種化合物均於溶劑中稀釋為 0.5 質量%~5.0 質量%而使用，所使用之溶劑可自醇系、乙酸酯系、酮系等中選擇使用邊緣清洗特性優良者。撥水化劑吸附於經撥水化處理之表面，進行化學反應而形成撥水化劑之單分子層，從而可避免液浸液之灑落。液浸曝光結束，在感光性阻障劑顯影步驟、蝕刻步驟後，為了去除阻障層而實施利用氧電漿之灰化及使用硫酸與過氧化氫水混合液之濕潤

處理，此時，將撥水化處理層（撥水密著強化處理層 3a）剝離。

圖 13A 至 C 係提高感光性阻障層與頂塗層之密著性時的例子。圖 13A 表示流程，圖 13B 與圖 13C 係處理後之晶圓外周部的剖面圖。首先，於基板 1 上形成被加工膜 2、下層有機膜層 8 與含有矽之中間層 5，塗佈阻障劑後，於約 100℃ 下烘烤 1 分鐘，形成感光性阻障層 6。繼而，以包含矽烷偶合劑之撥水化劑藥液將感光性阻障層 6 的表面進行處理，且將感光性阻障層以下之混有無機膜與有機膜之被處理表面進行撥水化處理後，形成頂塗層 7。於形成頂塗層 7 之前，以包含矽烷偶合劑之撥水化劑藥液進行處理，藉此可提高感光性阻障層 6 與可溶於液浸用之顯影液中之頂塗層 7 的界面之密著力。用於密著強化處理與撥水化處理中之溶劑係自丁醇以上之高級醇、丁醚以上之高級烷基醚、水等中選擇並不溶解感光性阻障層之溶劑。可以不同溶液進行密著強化處理與撥水化處理，亦可藉由處理劑之選擇而進行 1 液處理。考慮到處理後並不立即進入熱處理、以及極力抑制烷氧基矽烷醇之水解性，包含矽烷偶合劑之撥水化劑藥液較佳為使用包含反應性一般之乙氧基矽烷醇之矽烷偶合劑。撥水化劑較理想為使用式(1)、式(2)與式(3)之混合溶液，以及包含丙氧基矽烷醇或乙氧基矽烷醇之矽烷偶合劑。將撥水化處理層於阻障層去除步驟中剝離。

圖 13B 係例示藉由撥水化劑藥液等將基板側面進行處

理，並且將基板之頂面的周緣部與基板之底面的周緣部進行處理之態樣。基板之側面、基板之頂面的周緣部及基板之底面的周緣部係對圖案形成區域無影響、且於液浸曝光時易於產生剝離之密著力不穩定的區域，又，係易於出現液浸液洩漏之區域。因此，較佳為將上述基板之外周部進行撥水化、密著強化之態樣。又，根據晶圓製程之多樣性，除了基板之側面以外，將基板之頂面的周緣部、或基板之底面的周緣部進行撥水化且進行密著強化之態樣亦有效。同樣，如圖 13C 中所示，藉由以撥水化劑藥液等將基板之側面、基板之頂面及基板之底面的周緣部進行處理而撥水化且進行密著強化之態樣亦有效。又，於基板上形成塗佈膜後，於基板之側面、基板之頂面的周緣部及基板之底面的周緣部，藉由溶解塗佈膜之溶劑而將塗佈膜去除，且藉由撥水化劑藥液等而將溶解去除塗佈膜之區域進行處理，上述方法對圖案化並無影響，選擇性地將對撥水性與密著性要求最高之外周部進行撥水化，強化密著度，藉此可提高發塵防止效果與撥水化效果，故而較佳。

又，上述任一態樣中，可於不損及本發明效果之範圍內，向撥水化劑藥液等中添加其他添加劑等。為了控制撥水化劑之撥水性能、密著性能，較佳為使所使用之各藥液中含有水、酸及鹼中之至少一種以上。作為酸並無特別限制，例如可舉出乙酸等烷基羧酸、芳香族羧酸等。又，作為鹼，並無特別限制，可使用四甲基氫氧化銨(TMAH, Tetramethylammonium hydroxide)等有機胺等。就所製備

之藥劑的化學穩定性方面而言，作為酸及鹼，較佳為具有適度之揮發性，例如較佳為使用沸點為 100°C 以上者。由於水解反應之進行與伴隨其之撥水化劑之寡聚物化等所引起之化學構造變化，而導致無法獲得所需之撥水性及密著性時，向該等酸或鹼之非稀釋原液(原料)或者將純水等水分控制在較佳為 50ppm 以下的醚溶劑中，將溶解保存撥水化劑、且於即將使用之前溶解保存之藥液，與包含上述所需水分之醇系溶劑或者溶解 PGMEA 等阻障劑之溶劑混合製備後，進行使用。所添加之水等的含量可考慮撥水化劑或密著化劑之種類或濃度等而決定，較佳為相對於處理藥液整體而設為 0.01~5 質量%之範圍。於 1~2 個月以上等長期保存中必須維持所需之撥水性及密著性時，必須更加高精度地控制上述處理藥液中之水、鹼及酸中之至少一種以上的含量。此時之含量相對於藥液整體較佳為 0.04~2.7 質量%，為了於保存中將變動幅度控制在該範圍之各值 ± 0.2 質量%的範圍內，較佳為事先進行與外部氣體之接觸隔斷、容器之氮氣沖洗。添加酸或鹼時，該等添加量較佳為調整為 pH 為 4~10 之範圍，更佳為調整為 pH 為 6~8 之範圍。

於使上述撥水化劑藥液中含有水、鹼及酸中之至少一種以上之情況，於即將使用之前混合該等時、如上述所示於混合後進行保存而使用時，均存在水等之含量過少時無法獲得所需之撥水性能之情況，又，含量過多時，存在水解過分進行，導致藥液白濁，無法獲得所需之撥水性及密著

性能的情況。因此，尤其於長期保存中必須維持該等之品質時，較佳為控制上述水等之含量與變動幅度。

又，於不溶解阻障層之撥水化劑藥液的情況，可使用二異戊醚或正丁醚等醚系溶劑、異戊醇或異丙醇等醇系溶劑、或該等之混合溶液。製成混合溶液時，該等之混合比率可考慮與所含有之水、酸及鹼中之至少任一者之相溶性而進行調整，例如較理想為醚系溶劑：醇系溶劑＝5：5～7：3 左右。再者，需要上述之長期保存時，較理想為將水等之含量與變動幅度控制在上述範圍內。於溶解阻障層之撥水化劑藥液中混合溶劑而進行使用時，可將上述「醇系溶劑」換稱作「溶解感光性阻障層之溶劑」，可於上述相同之範圍內調整處理藥液。

再者，於即使添加水等，撥水化劑藥液之品質亦無變化時，並不如上述所示控制含量及變動幅度，可於使用前事先使水、酸及鹼中之至少任一者包含於撥水化劑藥液中。此時之含量，例如相對於處理藥液整體，較佳為 0.01～5 質量%。

(例)

以下，列舉實施例來更加詳細地說明本發明，但本發明並不限定於該等。

(實施例 1)

以提高 Si 晶圓之撥水性為主要目的，製備使用並不溶解阻障層之溶劑的撥水化劑藥液 A。又，以提高 Si 晶圓之撥水性為主要目的，製備使用溶解阻障層之溶劑的撥水

化劑藥液 D。作為撥水化劑藥液 A，準備 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷(信越化學(股)製造之 KBM 7103)、十三氟己基三甲氧基矽烷(GELEST(股)製造之 SIT 8176-0)、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷(信越化學(股)製造之 KBM 303)、KBM 7103 與 KBM303 之混合物(混合比為 3:1)、或 SIT 8176-0 與 KBM 303 之混合物(混合比為 3:1)。使各撥水化劑溶解於二異戊醚或正丁醚中，製備約 3.0 質量%之稀釋溶液。另一方面，作為撥水化劑藥液 D，準備 KBM 7103、KBM 303、KBM 7103 與 KBM 303 之混合物(混合比為 3:1)、或 SIT 8176-0 與 KBM 303 之混合物(混合比為 3:1)。使各撥水化劑溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)中，製備約 3.0 質量%之稀釋溶液。再者，為了避免撥水化劑之水解，而藉由蒸餾處理、利用吸收劑或利用去除水分之過濾器，將所使用之溶劑脫水，將水分調整為 50ppm 以下。

本實施例中，於單獨使用撥水化劑藥液 A 作為撥水化劑藥液時，及單獨使用撥水化劑藥液 D 作為撥水化劑藥液時實施。又，按照圖 1A 之流程，製造圖 1B 中所示之構造的晶圓。首先，於 Si 基板 1 上之被照射面形成被加工膜 2 後，使用圖 5 中可看到之塗佈杯，噴射撥水化劑藥液，形成撥水化處理層 3。撥水化處理層 3 之形成係以如下方式進行：於以 1000rpm 將晶圓旋轉時，於距離晶圓邊緣 0.5 mm 之位置使噴嘴靜止，對晶圓之頂面方向使用邊緣清洗噴嘴，且對底面方向使用後部清洗噴嘴噴射藥液，從而推

進撥水/密著強化反應。藉由使撥水化劑藥液之自噴嘴之噴射時間與晶圓之轉速最佳化，可控制撥水化劑之吸附量，可調整撥水性。

其後，將塗佈型有機抗反射膜 4 形成約 40nm~80nm 之膜厚，於 200℃~250℃ 下加熱硬化約 1 分鐘~1.5 分鐘。繼而，旋塗甲基丙烯酸酯系之 ArF 化學增幅型正性阻障劑（膜厚為 100nm~200nm），於 120℃ 下進行 60 秒烘烤處理，形成感光性阻障層 6。繼而，將可溶解於顯影液之頂塗層 7 於阻障層上塗佈為約 35nm~90nm 之膜厚，於 110℃ 下進行 60 秒烘烤處理，形成阻障膜。如以上所示，撥水化/密著強化處理可僅於除對圖案化有影響之晶圓的中心部以外之晶圓周緣部進行。

以液浸曝光機對塗佈有該阻障劑之基板進行曝光處理後，以四甲基氫氧化銨之 2.38 質量%水溶液進行顯影處理，結束圖案形成後，將阻障膜作為光罩，對被加工膜進行電漿乾式蝕刻。電漿乾式蝕刻係對作為被加工膜之電晶體形成步驟之多晶矽實施。蝕刻結束後，藉由 O₂ 電漿灰化、以及使用硫酸及過氧化氫水之濕潤處理而將感光性阻障層與塗佈型有機抗反射膜去除。此時，亦可確認先面所形成之撥水化處理層剝離。繼而，將接觸孔形成步驟（接觸步驟）之矽氧化膜成膜，將其表面作為被照射面，反覆進行本實施例，從而完成接觸步驟之圖案形成。同樣亦反覆進行配線形成步驟（金屬步驟）、通道步驟，從而完成半導體裝置。於單獨使用撥水化劑藥液 A 作為撥水化劑藥液

之情況、單獨使用撥水化劑藥液 D 作為撥水化劑藥液之情況、混合使用撥水化劑藥液 A 與 D 作為撥水化劑藥液之情況中的任一種情況，於液浸曝光時均未確認到液浸液之灑落。

又，將十三氟己基三甲氧基矽烷(SIT 8176-0)於二異戊醚中之濃度固定為 3.0 質量%，且將環氧基矽烷偶合劑即 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷(KBM 303)之濃度於 0 質量%~2.0 質量%內移動時之密著強度與接觸角示於表 3 與圖 14 中。根據圖 14 之結果可明瞭，藉由增加環氧基矽烷偶合劑之量，可將接觸角保持為 70°左右之較高水準，並且可將密著強度提高為 1.35N/mm² 以上。

[表 3]

環氧基矽烷偶合劑(mass%)	密著強度(N/mm ²)	接觸角(°)
0.0	0.93	67.3
0.5	1.17	70.9
1.0	1.29	68.0
2.0	1.38	70.8

(實施例 2)

本實施例中，分別使用撥水化劑藥液 A 或撥水化劑藥液 B 作為撥水化劑藥液。撥水化劑藥液 A 係使用實施例 1 中所使用者。撥水化劑藥液 B 以提高有機膜之撥水性為主要目的，使用並不溶解阻障層之溶劑進行製備。作為撥水化劑，使用癸基三甲氧基矽烷(信越化學(股)製造之 KBM 3103C)、KBM 7103、或者 KBM 3103C 與 KBM7103 之混合物(混合比為 1:1)，作為具有密著強化效果之撥水化劑，係相對於上述撥水化劑之總質量，將 KBM 303 調整為混合

比 3 : 1 而使用。使各撥水化劑溶解於二異戊醚或正丁醚中，製備 3.0 質量%之稀釋溶液。再者，為了避免撥水化劑之水解，而藉由蒸餾處理、利用吸收劑或利用去除水分之過濾器，將所使用之溶劑脫水，將水分調整為 50ppm 以下。

本實施例中，按照圖 9A 之流程，製造圖 9B 與圖 9C 中所示之構造的晶圓。首先，於 Si 基板 1 上的被照射面形成被加工膜 2 後，將塗佈型有機抗反射膜 4 形成約 40nm ~ 80nm 之膜厚，於 200℃ ~ 250℃ 下進行約 1 分鐘 ~ 1.5 分鐘之加熱硬化處理，藉此使溶劑充分地揮發，並且於熱反應活性部位之反應中使聚合物交聯。其後，旋塗甲基丙烯酸酯系之 ArF 化學增幅型正性阻障劑(膜厚為 100nm ~ 200nm)，於 120℃ 下進行 60 秒烘烤處理，形成感光性阻障層 6。繼而，使用圖 4 或圖 5 中所示之塗佈杯，於圖 4 之情況，於以 1000rpm 將晶圓旋轉時以直線噴嘴塗佈撥水化劑藥液，如圖 9C 中所示，於晶圓之頂面、晶圓之側面及晶圓之底面的周緣部形成撥水化處理層 3。又，於圖 5 之情況，以 1000rpm 旋轉時，於距離晶圓邊緣 0.5mm 之位置使噴嘴靜止，對晶圓之頂面使用邊緣清洗噴嘴，且對底面使用後部清洗噴嘴噴射撥水化劑藥液，進行塗佈。其結果為，除了對圖案化有影響之晶圓的頂面之中心區域以外，可對晶圓之頂面的周緣部、晶圓之側面及晶圓之底面的周緣部進行撥水化處理。又，藉由將撥水化劑藥液之自噴嘴的噴射時間與晶圓之轉速最佳化，可控制撥水化劑之

吸附量，可調整撥水性。

形成撥水化處理層 3 之後，以液浸曝光機進行曝光處理，於液浸曝光時為確認到液浸液之灑落。繼而，以四甲基氫氧化銨之 2.38 質量%水溶液進行顯影處理，結束圖案形成後，將阻障膜作為光罩，對被加工膜進行電漿乾式蝕刻。電漿乾式蝕刻係對作為被加工膜之電晶體形成步驟的多晶矽實施。於任一種情況，均於蝕刻結束後，藉由 O_2 電漿灰化、以及使用硫酸及過氧化氫水之濕潤處理而將阻障層與有機抗反射膜去除。此時，亦可確認先前所形成之撥水化處理層剝離。繼而，將接觸步驟之矽氧化膜成膜，將其表面作為被照射面，反覆進行本實施例，從而完成接觸步驟之圖案形成。同樣亦反覆進行金屬步驟、通道步驟，完成半導體裝置。

(實施例 3)

本實施例中，按照圖 10A 之流程，製造圖 10B 中所示之構造的晶圓。撥水化劑藥液單獨為撥水化劑藥液 A 時、單獨為撥水化劑藥液 B 時、及為撥水化劑藥液 A 與撥水化劑藥液 B 之混合物(混合比 5:5)時實施。又，撥水化劑藥液 A 係使用實施例 1 中所使用者，撥水化劑藥液 B 係使用實施例 2 中所使用者。首先，於基板 1 形成被加工膜 2 後，將塗佈型有機抗反射膜 4 形成為約 40nm~80nm 之膜厚，於 200℃~250℃ 下進行約 1 分鐘~1.5 分鐘之加熱硬化處理，藉此使溶劑充分地揮發，並且於熱反應活性部位之反應中使聚合物交聯。其後，旋塗甲基丙烯酸酯系之 ArF 化

學增幅型正性阻障劑(膜厚 100nm~200nm)，於 120℃ 下進行 60 秒烘烤處理，藉此形成感光性阻障層 6。繼而，將可溶解於顯影液之頂塗層 7 塗佈為約 35nm~90nm 之膜厚後，立即使用圖 5 中所示之塗佈杯，僅於晶圓之外周部形成撥水化處理層 3。撥水化處理層 3 之形成係以如下方式進行：於 1000rpm 之旋轉中，於距離晶圓邊緣 0.5mm 之位置使噴嘴靜止，對晶圓之頂面使用邊緣清洗噴嘴，且對底面使用後部清洗噴嘴噴射撥水化劑藥液，同時進行頂塗層之切邊與撥水化反應。其後，於 110℃ 下進行 60 秒烘烤處理，形成阻障膜。

形成撥水化處理層後，以液浸曝光機將基板曝光。液浸曝光時未確認到液浸液之灑落。繼而，以四甲基氫氧化銨之 2.38 質量%水溶液進行顯影處理，結束圖案形成後，將該阻障膜作為光罩，對被加工膜進行電漿乾式蝕刻。電漿乾式蝕刻係對作為被加工膜之電晶體形成步驟的多晶矽實施。於任一種情況，均於蝕刻結束後，藉由 O₂ 電漿灰化、以及使用硫酸及過氧化氫水之濕潤處理而將阻障層與有機抗反射膜去除。此時，亦可確認先前所形成之撥水化處理層剝離。繼而，將接觸步驟之矽氧化膜成膜，將其表面作為被照射面，反覆進行本實施例，從而完成接觸步驟之圖案形成。同樣亦反覆進行金屬步驟、通道步驟，完成半導體裝置。

又，將十三氟己基三甲氧基矽烷(SIT 8176-0)的濃度固定為 3.0 質量%，且將環氧基矽烷偶合劑即 2-(3,4-環氧

基環己基)乙基三甲氧基矽烷(KBM 303)之濃度於 0 質量% ~ 2.0 質量%內移動之結果為，藉由增加環氧基矽烷偶合劑之量，可將接觸角保持為較高水準，並且可提高密著強度。

(實施例 4)

本實施例中，分別使用撥水化劑藥液 D 或撥水化劑藥液 E 作為撥水化劑藥液。撥水化劑藥液 D 係使用實施例 1 中所使用者。撥水化劑藥液 E 以提高有機膜之撥水性為主要目的，使用溶解阻障層之溶劑進行製備。作為撥水化劑，使用癸基三甲氧基矽烷(信越化學(股)製造之 KBM 3103C)、KBM 7103、或 KBM 3103C 與 KBM7103 之混合物(混合比為 1:1)，作為具有密著強化效果之撥水化劑，係相對於上述撥水化劑之總質量，將 KBM 303 調整為混合比 3:1 而準備。使各撥水化劑溶解於 PGMEA 中，製備 3.0 質量%之稀釋溶液。再者，為了避免撥水化劑之水解，而藉由蒸餾處理、利用吸收劑或利用去除水分之過濾器，將所使用之溶劑脫水，將水分調整為 50ppm 以下。

本實施例中，按照圖 11A 之流程，製造圖 11B 中所示之構造的晶圓。首先，於基板 1 上形成被加工膜 2 後，將塗佈型有機抗反射膜 4 形成為 40nm~80nm 之膜厚，於 200℃~250℃下進行約 1 分鐘~1.5 分鐘之加熱硬化處理，藉此使溶劑充分地揮發，並且於熱反應活性部位之反應中使聚合物交聯。其後，旋塗甲基丙烯酸酯系之 ArF 化學增幅型正性阻障劑(膜厚為 100nm~200nm)，形成感光性阻

障層 6。撥水化處理層之形成係以如下方式進行：使用圖 5 中所示之塗佈杯，將撥水化劑藥液，於 1000rpm 旋轉時，於距離晶圓邊緣 0.5mm 之位置使噴嘴靜止，對晶圓之頂面使用邊緣清洗噴嘴，且對底面使用後部清洗噴嘴噴射撥水化劑藥液，藉此進行塗佈。又，同時進行切邊與撥水化反應，其後，於 120℃ 下進行 60 秒烘烤處理，形成阻障膜。

繼而，以液浸曝光機進行曝光處理，尤其未確認到液浸液之灑落。其後，以四甲基氫氧化銨之 2.38 質量%水溶液進行顯影處理，結束圖案形成。繼而，將阻障膜作為光罩，對被加工膜進行電漿乾式蝕刻。電漿乾式蝕刻係對作為被加工膜之電晶體形成步驟的多晶矽實施。於任一種情況，均於蝕刻結束後，藉由 O_2 電漿灰化、以及使用硫酸及過氧化氫水之濕潤處理而將阻障層與有機抗反射膜去除。此時，亦可確認先前所形成之撥水化處理層剝離。繼而，將接觸步驟之矽氧化膜成膜，將其表面作為被照射面，反覆進行本實施例，從而完成接觸步驟之圖案形成。同樣亦反覆進行金屬步驟、通道步驟，完成半導體裝置。

又，將十三氟己基三甲氧基矽烷(SIT 8176-0)的濃度固定為 3.0 質量%，且將環氧基矽烷偶合劑之 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷(KBM 303)之濃度於 0 質量%~2.0 質量%內移動之結果為，藉由增加環氧基矽烷偶合劑之量，可將接觸角保持為較高水準，並且可提高密著強度。

(實施例 5)

本實施例中，按照圖 12A 之流程，製造圖 12B 中所示之構造的晶圓。撥水化劑藥液單獨為撥水化劑藥液 D 時、單獨為撥水化劑藥液 E 時、及為撥水化劑藥液 D 與撥水化劑藥液 E 之混合物(混合比 5:5)時實施。又，撥水化劑藥液 D 係使用實施例 1 中所使用者，撥水化劑藥液 E 係使用實施例 4 中所使用者。另一方面，本實施例中，使用撥水化劑藥液 C 或撥水化劑藥液 F。撥水化劑藥液 C 以提高無機膜與有機膜之密著性為目的，使用並不溶解阻障層之溶劑進行製備，係使用使 3-縮水甘油氧基丙基甲基三甲氧基矽烷(信越化學(股)製造之 KBE 403)溶解於二異戊醚或正丁醚中而製成 3.0 質量%之稀釋溶液者。又，撥水化劑藥液 F 以提高無機膜與有機膜之密著性為主要目的，使用溶解阻障層之溶劑進行製備，係使用使 3-縮水甘油氧基丙基甲基三甲氧基矽烷(信越化學(股)製造之 KBE 403)溶解於 PGMEA 中而製成 3.0 質量%之稀釋溶液者。再者，為了避免包含矽烷偶合劑之撥水化劑藥液的水解，而藉由蒸餾處理、利用吸收劑或利用去除水分之過濾器，將所使用之溶劑脫水，將水分調整為 50ppm 以下。

首先，於基板 1 上形成被加工膜 2 後，將下層有機膜層 8 塗佈為約 150nm~300nm 之膜厚，於 200℃~250℃ 下進行約 1 分鐘~1.5 分鐘之加熱硬化處理，藉此使溶劑充分地揮發，並且於熱反應活性部位之反應中使聚合物交聯。其後，作為含有矽之中間層 5，將無機 SOG、有機 SOG 等倍半矽氧烷系聚合物衍生物旋塗為約 80nm 左右之膜厚，

於 $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 下進行約 1 分鐘 $\sim$ 1.5 分鐘之熱處理，藉此進行脫水縮合反應、或使環氧官能基等反應活性部位反應而進行交聯。

繼而，使用圖 5 中所示之塗佈杯，於 1000rpm 之旋轉中，於距離晶圓邊緣 0.5mm 的位置使噴嘴靜止，對晶圓之頂面使用邊緣清洗噴嘴，且對底面使用後部清洗噴嘴噴射撥水化劑藥液 C 或撥水化劑藥液 F，形成密著強化處理層。於常溫下難以結束反應時，自旋轉杯搬送晶圓，於熱板上，於 120°C 下加熱 60 秒。再者，藉由使撥水化劑藥液之自噴嘴的噴射時間與晶圓之轉速最佳化，可控制包含矽烷偶合劑之撥水化劑藥液的吸附量，可調整密著強度。

其後，旋塗甲基丙烯酸酯系之 ArF 化學增幅型正性阻障劑（膜厚為 $100\text{nm} \sim 200\text{nm}$ ）而作為作為感光性阻障層 6 後，使用圖 5 中所示之塗佈杯，於 1000rpm 之旋轉中，於距離晶圓邊緣 0.5mm 之位置使噴嘴靜止，對晶圓之頂面使用邊緣清洗噴嘴，且對底面使用後部清洗噴嘴噴射撥水化劑藥液，進行阻障劑之切邊與撥水化反應。其後，於 120°C 下進行 60 秒烘烤處理，形成撥水密著強化處理層 3a。

以液浸曝光機將該撥水密著強化處理後之基板進行曝光處理之結果為，並未出現液浸液之灑落，於單獨使用撥水化劑藥液 C 時或單獨使用撥水化劑藥液 F 時中之任一種情況，均未確認到由液浸液之對流等所引起的自晶圓邊緣之剝離。其後，以四甲基氫氧化銨之 2.38 質量%水溶液進行顯影處理，結束圖案形成。將該阻障膜作為光罩，對被

加工膜進行電漿乾式蝕刻。電漿乾式蝕刻係對作為被加工膜之電晶體形成步驟的多晶矽實施。於任一種情況，均於蝕刻結束後，藉由 O_2 電漿灰化、以及使用硫酸及過氧化氫水之濕潤處理而將阻障層與下層有機膜層去除。此時，亦可確認先前所形成之撥水密著強化處理層剝離。

本實施例係並未藉由頂塗層覆蓋晶圓之最表面時的實施例，形成感光性阻障層後之圖案化步驟示於圖 15A 至 F 中。首先，將如圖 15A 中所示之於基板 1 上具備被加工膜 2、下層有機膜層 8、含有矽之中間層 5 及感光性阻障層 6 之晶圓曝光顯影，如圖 15B 中所示，形成阻障圖案 6a。繼而，如圖 15C 中所示，將阻障圖案 6a 作為光罩，將含有矽之中間層 5 蝕刻。其後，如圖 15D 中所示，將中間層圖案 5a 作為光罩，將下層有機膜層 8 蝕刻，形成有機膜層圖案 8a。繼而，如圖 15E 中所示，將有機膜層圖案 8a 作為光罩，將被加工膜 2 蝕刻，形成被加工膜圖案 2a。最後，如圖 15F 中所示，去除有機膜層圖案 8a，結束圖案形成。其後，將接觸步驟之矽氧化膜成膜，將其表面作為被照射面，反覆進行本實施例，從而完成接觸步驟之圖案形成。同樣亦反覆進行金屬步驟、通道步驟，完成半導體裝置。

(實施例 6)

本實施例中，按照圖 13A 之流程，製造圖 13B 及圖 13C 中所示之構造的晶圓。撥水化劑藥液分別使用以下者。

撥水化劑藥液 A

撥水化劑藥液 G：撥水化劑藥液 A 與撥水化劑藥液 C 之混合物(混合比為 5：1)

撥水化劑藥液 B

撥水化劑藥液 H：撥水化劑藥液 B 與撥水化劑藥液 C 之混合物(混合比為 5：1)

撥水化劑藥液 I：撥水化劑藥液 A 與撥水化劑藥液 B 之混合物(混合比為 5：5)

撥水化劑藥液 J：撥水化劑藥液 G 與撥水化劑藥液 H 之混合物(混合比為 5：5)

又，撥水化劑藥液 A 係使用實施例 1 中所使用者，撥水化劑藥液 B 係使用實施例 2 中所使用者，撥水化劑藥液 C 係使用實施例 5 中所使用者。

首先，於基板 1 上形成被加工膜 2 後，將下層有機膜層 8 塗佈為約 150nm～300nm 之膜厚，於 200℃～250℃ 下進行約 1 分鐘～1.5 分鐘之加熱硬化處理，藉此使溶劑充分地揮發，並且於熱反應活性部位之反應中使聚合物交聯。其後，作為含有矽之中間層 5，將無機 SOG、有機 SOG 等倍半矽氧烷系聚合物衍生物旋塗為約 80nm 左右之膜厚，於 200℃～250℃ 下進行約 1 分鐘～1.5 分鐘之熱處理，藉此進行脫水縮合反應、或者使環氧官能基等反應活性部位反應而進行交聯。

其後，旋塗甲基丙烯酸酯系之 ArF 化學增幅型正性阻障劑(膜厚為 100nm～200nm)作為感光性阻障層 6，使用圖 4 或圖 5 中所示之塗佈杯，形成撥水密著強化處理層 3a。

於圖 4 之情況，於 1000rpm 之旋轉中以直線噴嘴塗佈上述各撥水化劑藥液，如圖 13C 中所示，於晶圓之頂面、晶圓之側面及晶圓之底面的周緣部形成撥水密著強化處理層 3a。另一方面，於圖 5 之情況，以 1000rpm 旋轉時，於距離晶圓邊緣 0.5mm 之位置使噴嘴靜止，對晶圓之頂面使用邊緣清洗噴嘴，且對底面使用後部清洗噴嘴噴射各撥水劑藥液。其結果為，如圖 13B 中所示，於晶圓之頂面的周緣部、晶圓之側面及晶圓之底面的周緣部形成撥水密著強化處理層 3a。其後，於 120℃ 下進行 60 秒烘烤處理，將可溶解於顯影液之頂塗層 7 於阻障劑上塗佈為約 35nm~90nm 之膜厚，於 110℃ 下進行 60 秒烘烤處理。

其後，以液浸曝光機進行曝光處理之結果為，任一種撥水化劑藥液均未出現液浸液之灑落，又，未確認到由於液浸液之對流等所引起的自晶圓邊緣之剝離。其後，以四甲基氫氧化銨之 2.38 質量%水溶液進行顯影處理，結束圖案形成後，將阻障膜作為光罩，對被加工膜進行電漿乾式蝕刻。電漿乾式蝕刻係對作為被加工膜之電晶體形成步驟的多晶矽實施。於任一種情況，均於蝕刻結束後，藉由 O_2 電漿灰化、以及使用硫酸及過氧化氫水之濕潤處理而將阻障劑與下層有機膜層去除。此時，亦可確認先前所形成之撥水密著強化處理層剝離。

本實施例中，藉由可溶解於顯影液之頂塗層而將晶圓的最表面覆蓋，且僅於晶圓之外周部形成撥水密著強化處理層之態樣中的感光性阻障層形成後之圖案化步驟示於圖

16A 至 H 中。首先，於如圖 16A 所示之於基板 1 上具備被加工膜 2、下層有機膜層 8、含有矽之中間層 5 及感光性阻障層 6 之晶圓上，如圖 16B 中所示，形成可溶解於顯影液之頂塗層 7。繼而，如圖 16C 中所示進行曝光，如圖 16D 中所示進行顯影，將可溶解於顯影液之頂塗層 7 與阻障層之曝光部 6b 去除，形成阻障圖案 6a。繼而，如圖 16E 中所示，將阻障圖案 6a 作為光罩，將含有矽之中間層 5 蝕刻。其後，如圖 16F 中所示，將中間層圖案 5a 作為光罩，將下層有機膜層 8 蝕刻，形成有機膜層圖案 8a。繼而，如圖 16G 中所示，將有機膜層圖案 8a 作為光罩，將被加工膜 2 蝕刻，形成被加工膜圖案 2a。最後，如圖 16H 中所示，去除有機膜層圖案 8a，結束圖案形成。其後，將接觸步驟之矽氧化膜成膜，將其表面作為被照射面，反覆進行本實施例，從而完成接觸步驟之圖案形成。同樣亦反覆進行金屬步驟、通道步驟，完成半導體裝置。

（實施例 7）

除了變更撥水化劑藥液，對晶圓整面實施撥水化處理以外，藉由與實施例 1 相同之程序進行撥水化處理，其後製造半導體裝置。本實施例中，於使作為撥水化劑的 3 質量 % 之十三氟己基三甲氧基矽烷 (GELEST(股)製造之 SIT 8176-0)、與作為具有密著強化效果之撥水化劑的 1 質量 % 之 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷 (信越化學(股)製造之 KBM 303) 溶解於異戊醚中而製成之藥液 3 g 中，添加 0.005ml 之超純水而製備處理藥液 A。不會由該

超純水之含量而引起作為溶劑之異戊醚的層分離。又，製備並不添加超純水之處理藥液 B 作為對照。

為了評價實施有撥水化處理之基板表面的撥水性，而藉由接觸角計（協和界面科學公司製造）測定基板表面之接觸角。使用處理藥液 B 時之接觸角為 41.4° ，使用添加超純水之處理藥液 A 時之接觸角為 54.1° 。

（實施例 8）

除了使用替代處理藥液 A 中所添加之超純水，而添加作為鹼之 0.001ml 之 2.38% 四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液、及 0.04ml 之用以提高 TMAH 之溶解性的異丙醇（IPA）的處理藥液 C 以外，藉由與實施例 7 相同之程序，對晶圓整面實施撥水化處理，其後製造半導體裝置。再者，使用上述處理藥液 B 作為對照。

使用處理藥液 B 時之接觸角為 41.4° ，使用添加 IPA 之處理藥液 C 時之接觸角為 58.1° 。

（實施例 9）

於使作為撥水化劑的 3 質量%之十三氟己基三甲氧基矽烷（GELEST（股）製造之 SIT 8176-0）、及作為具有密著強化效果之撥水化劑的 1 質量%之 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷（信越化學（股）製造之 KBM 303）溶解於異丙基醇（IPA）中而製成之藥液 3g 中，添加 0.002ml 之 2.38% TMAH 水溶液而製備處理藥液 D，添加 0.01ml 而製備處理藥液 E，添加 0.13ml 而製備處理藥液 F 此三種。除了將處理藥液 A 分別變更為該等之處理藥液 D~F 以外，藉由

與實施例 7 相同之程序，對晶圓整面實施撥水化處理，其後製造半導體裝置。以 pH 計測定各處理藥液之 pH 的結果為，處理藥液 D 之 pH 為 7~8，處理藥液 E 之 pH 為 7~8，處理藥液 F 之 pH 為 9~10。

使用上述各處理藥液 D~F 時之接觸角為 105.1° (處理藥液 D)、 103.7° (處理藥液 E)、 104.5° (處理藥液 F)，各藥液間並無較大差異。又，觀測撥水化處理後之晶圓表面的狀態時，於處理藥液 D 之情況無處理不均，於處理藥液 E 之情況觀測到若干處理不均，又，於處理藥液 F 之情況觀測到處理不均。再者，以目視確認處理不均之有無，將處理後之晶圓上可看到色不均之情況判定為有處理不均。(實施例 10)

本實施例中，係於撥水化處理或密著強化處理後進行被加工膜之形成、或對晶圓施加熱處理時，為了確認上述處理中所提高之撥水性是否維持而進行。

使作為撥水化劑之 1.94 質量%之 Rf(含有氟構造物)三甲氧基矽烷(Rf(含有氟構造物)三甲氧基矽烷(70409:旭硝子(股)製造))、及作為具有密著強化效果之撥水化劑的 0.97 質量%之 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷(信越化學(股)製造之 KBM 303)，溶解於將戊醇與異戊醚以體積比 3:7 混合所得之混合溶劑中，以成為 1.9 質量%之方式添加超純水而製備處理藥液 G。於晶圓上，以向晶圓中央部滴下處理藥液之方式自所設定邊緣清洗噴嘴滴下 1ml 之處理藥液 G，藉由與實施例 7 相同之程序進行晶

圓整面的撥水化處理。由此，製作三個進行撥水化處理之晶圓，分別於不同溫度下進行 1 分鐘之初始烘烤處理。其後，對各晶圓表面測定表示撥水性之接觸角。初始烘烤處理之溫度分別為 110°C 、 130°C 、 150°C 。繼而，對整個晶圓於 205°C 下進行 1 分鐘之烘烤處理，再次測定接觸角。將初始烘烤溫度設為 110°C 時，接觸角減少 9.7° ，初始烘烤溫度為 130°C 時，減少幅度為 8.4° ，為 150°C 時，減少幅度止於 2.6° 。又，將初始烘烤溫度設定較高時，瞭解到與更加低溫下之處理相比，減少後之晶圓表面的接觸角增大。

藉由本發明之實施形態，可將基板強力地撥水化，故而可藉由較強之毛細管力而提高抑制液浸液之灑落的效果。

此次所揭示之實施形態及實施例於所有方面均為例示，並不限制本發明。本發明之範圍並非上述之說明，而係由申請專利範圍所揭示，亦包含與申請專利範圍相同之含義及範圍內之所有變更。

已詳細說明本發明，但其僅用以例示，並無任何限制，應明確理解發明範圍係由所添附之申請專利範圍來解釋。

【圖式簡單說明】

圖 1A、B 係本發明之撥水化處理的典型例，係表示頂塗層覆蓋最表面時之例的圖，圖 1A 係表示流程，圖 1B 係表示處理後之晶圓外周部的剖面構造之模式圖。

圖 2 係表示藉由液浸型曝光而形成阻障圖案之裝置的構造之圖。

圖 3A、B 係表示毛細管內之水的行為之圖，圖 3A 係表示毛細管之內面為親水性時之水的行為之概略圖，圖 3B 係表示毛細管之內面為撥水性時之水的行為之概略圖。

圖 4 係表示藉由形成撥水化劑藥液等之液膜而進行撥水化處理之裝置的一例之圖。

圖 5 係表示藉由形成撥水化劑藥液等之液膜而進行撥水化處理之裝置的其他例之圖。

圖 6 係表示實施有撥水化處理之習知多層阻障膜之構造的圖。

圖 7 係表示實施有撥水化處理之習知單層阻障膜之構造的圖。

圖 8A、B 係液浸型曝光裝置之平面圖，圖 8A 係表示液浸型曝光裝置之平面圖，圖 8B 係將對晶圓 81 之周緣部進行曝光時之液浸蓮蓬頭 82 的部分放大之模式圖。

圖 9A 至 C 係本發明之撥水化處理之典型例，係表示未形成頂塗層時之例的圖，圖 9A 係表示流程，圖 9B 及圖 9C 係分別表示撥水化處理後之晶圓外周部的剖面構造之一例的模式圖。

圖 10A、B 係本發明之撥水化處理的典型例，係表示形成頂塗層且同時進行邊緣清洗與撥水化處理時之例的圖，圖 10A 表示流程，圖 10B 係表示撥水化處理後之晶圓外周部的剖面構造之一例的模式圖。

圖 11A、B 係本發明之撥水化處理的典型例，係表示不形成頂塗層且同時進行邊緣清洗與撥水化處理時之例的

圖，圖 11A 表示流程，圖 11B 係表示撥水化處理後之晶圓外周部的剖面構造之一例的模式圖。

圖 12A、B 係本發明之撥水化處理的典型例，係不形成頂塗層且進行感光性阻障層之邊緣清洗的態樣，係表示提高含有矽之中間層與感光性阻障層之密著性時之例的圖，圖 12A 表示流程，圖 12B 係表示撥水化處理後之晶圓外周部的剖面構造之一例的模式圖。

圖 13A 至 C 係本發明之撥水化處理的典型例，係表示提高感光性阻障層與頂塗層之密著性時之例的圖，圖 13A 表示流程，圖 13B 及圖 13C 係分別表示撥水化處理後之晶圓外周部的剖面構造之一例的模式圖。

圖 14 係表示由增加環氧基矽烷偶合劑之量所引起之接觸角與密著強度的變化之圖。

圖 15A 至 F 係表示未藉由頂塗層而覆蓋晶圓之最表面時，形成感光性阻障層後之圖案化步驟的圖，圖 15A 至圖 15F 係表示圖案化之各步驟的模式圖。

圖 16A 至 H 係表示藉由可溶解於顯影液之頂塗層而覆蓋晶圓之最表面，並僅於晶圓之外周部形成撥水密著強化處理層時，形成感光性阻障層後之圖案化步驟之圖，圖 16A 至圖 16H 係表示圖案化之各步驟的模式圖。

圖 17A 至 C 係表示阻障圖案之概略圖，圖 17A 係圖案之一例的模式圖，圖 17B 係表示圖案崩塌之概略圖，圖 17C 係表示正常之圖案的概略圖。

【主要元件符號說明】

1、61、71	基板
2、62、72	被加工膜
2a	被加工膜圖案
3	撥水化處理層
3a	撥水密著強化處理層
4、74	塗佈型有機抗反射膜
5、65	含有矽之中間層
5a	中間層圖案
6、66、76	感光性阻障層
6a	阻障圖案
7、67、77	頂塗層
8、64	下層有機膜層
8a	有機膜層圖案
9	載物台外周部
21、85	透鏡
22、81	晶圓
23	純水
24	噴嘴
24a、84	流入口
24b、83	吸入口
63、73	HMDS 處理區域
80	載物台
82	蓮蓬頭
86	晶圓 81 與載物台 80 之外周框的間隙

五、中文發明摘要：

藉由本發明之實施形態，可提供一種阻障圖案之形成方法，其係於形成有被加工膜之半導體裝置的基板上配置物鏡，於物鏡與基板之間形成液膜並進行曝光之液浸曝光者，其特徵在於，將經至少包含撥水化劑與溶劑之撥水化劑藥液處理的基板予以曝光。

六、英文發明摘要：

A method of forming a resist pattern through liquid immersion exposure in which exposure is performed such that a liquid film is formed between a substrate for a semiconductor device on which a processed film is formed and an objective lens arranged above the substrate is provided, and the substrate treated with a water-repellent agent solution composed of at least a water-repellent agent and a solvent is exposed to light.

十、申請專利範圍：

1. 一種阻障圖案之形成方法，係於形成有被加工膜(2)之半導體裝置的基板(1)上配置物鏡，於上述物鏡與上述基板(1)之間形成液膜並進行曝光之液浸曝光者，

其係將經至少包含撥水化劑與溶劑之撥水化劑藥液處理的基板(1)予以曝光。

2. 如申請專利範圍第 1 項之阻障圖案之形成方法，其中，向上述基板(1)供給上述撥水化劑藥液，並使上述撥水化劑吸附於上述基板(1)上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之阻障圖案之形成方法，其中，上述撥水化劑包含氟系撥水化劑、聚矽氧系撥水化劑、氟・聚矽氧系撥水化劑、矽烷偶合劑、矽烷化劑(silylation agent)、烷化劑(alkylating agent)及醯化劑(acylation agent)中之至少任一種。

4. 如申請專利範圍第 1 項之阻障圖案之形成方法，其中，上述被加工膜(2)包含形成於上述基板(1)上之下層有機膜層(8)、含有矽之中間層(5)以及感光性阻障層(6)；

上述被加工膜(2)係藉由包含對上述基板(1)上進行旋塗之步驟的多層光阻法而形成；

至少於上述各旋塗之間、最初之旋塗之前以及最後之旋塗後之任一階段，包含以上述撥水化劑藥液進行處理之步驟。

5. 如申請專利範圍第 4 項之阻障圖案之形成方法，其中，上述基板(1)具備頂塗層(top coat layer)；

在形成上述頂塗層之前，包含以上述撥水化劑藥液進行處理之步驟。

6. 如申請專利範圍第 4 項之阻障圖案之形成方法，其中，上述撥水化劑藥液包含矽烷偶合劑。

7. 如申請專利範圍第 4 項之阻障圖案之形成方法，其中，以上述撥水化劑藥液進行處理之步驟係將上述基板(1)之側面以及上述基板(1)之頂面的周緣部、或上述基板(1)之底面的周緣部、或基板(1)之頂面的周緣部與基板(1)之底面的周緣部進行處理之步驟。

8. 如申請專利範圍第 4 項之阻障圖案之形成方法，其中，以上述撥水化劑藥液進行處理之步驟係將上述基板(1)之側面、上述基板(1)的頂面以及上述基板(1)之底面的周緣部進行處理之步驟。

9. 如申請專利範圍第 4 項之阻障圖案之形成方法，其係將兩種以上的上述撥水化劑混合使用。

10. 如申請專利範圍第 4 項之阻障圖案之形成方法，其中，以上述撥水化劑藥液進行處理之步驟係於下述步驟之後進行：

在上述基板(1)上形成塗佈膜之步驟；以及

於上述基板(1)之側面、上述基板(1)之頂面的周緣部以及上述基板(1)之底面的周緣部，利用溶解上述塗佈膜之溶劑而去除上述塗佈膜之步驟；

利用上述撥水化劑藥液對將上述塗佈膜溶解去除之區域進行處理。

11. 如申請專利範圍第 1 項之阻障圖案之形成方法，其中，上述基板(1)在上述基板(1)上具備感光性阻障層(6)；

上述感光性阻障層(6)係藉由包含對上述基板(1)上進行旋塗之步驟的光微影蝕刻步驟而形成；

至少於上述各旋塗之間、最初之旋塗之前以及最後之旋塗後之任一階段，包含以上述撥水化劑藥液進行處理之步驟。

12. 如申請專利範圍第 1 項之阻障圖案之形成方法，其中，於上述撥水化劑藥液中含有水、酸及鹼中之至少任一種以上。

13. 一種半導體裝置，係藉由申請專利範圍第 1 項之阻障圖案之形成方法而製造。

十一、圖式：

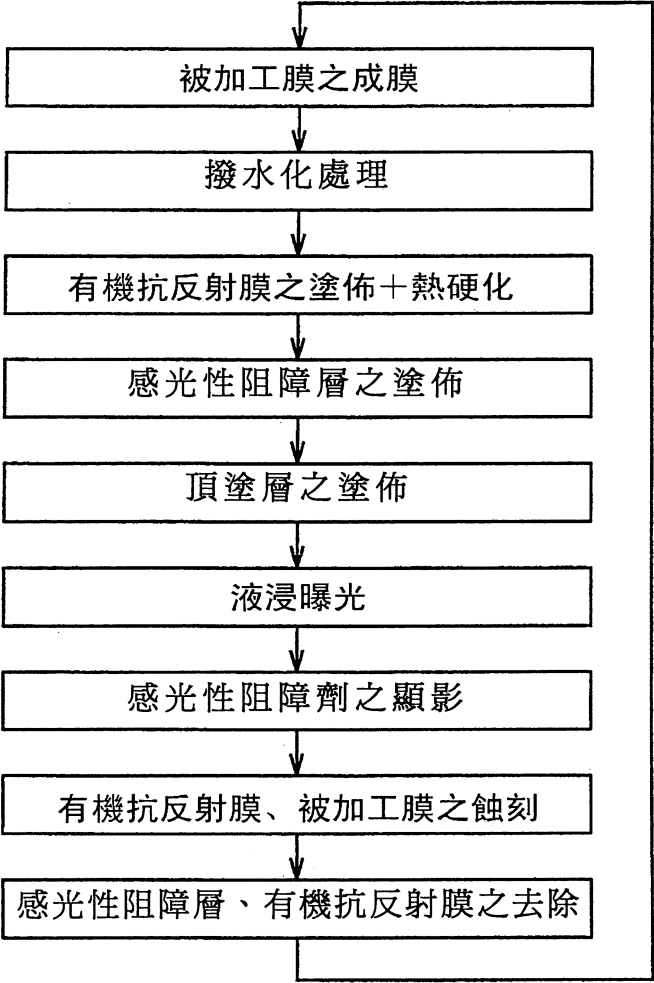


圖1A

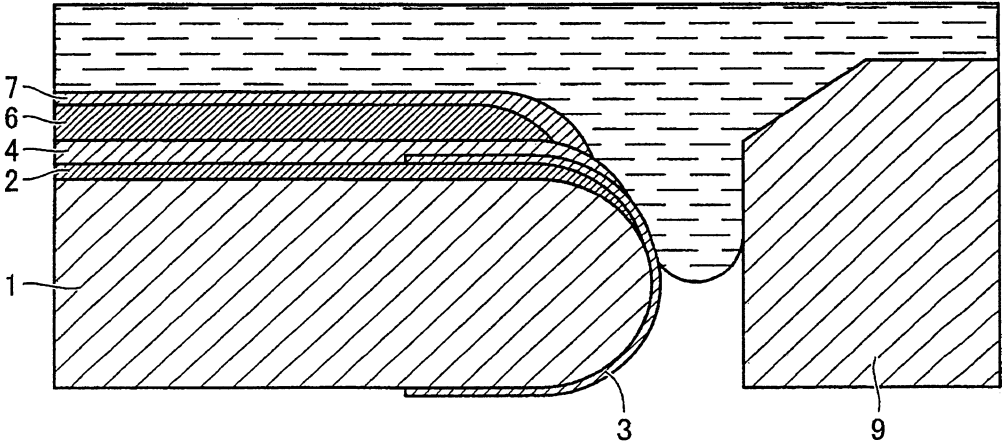


圖1B

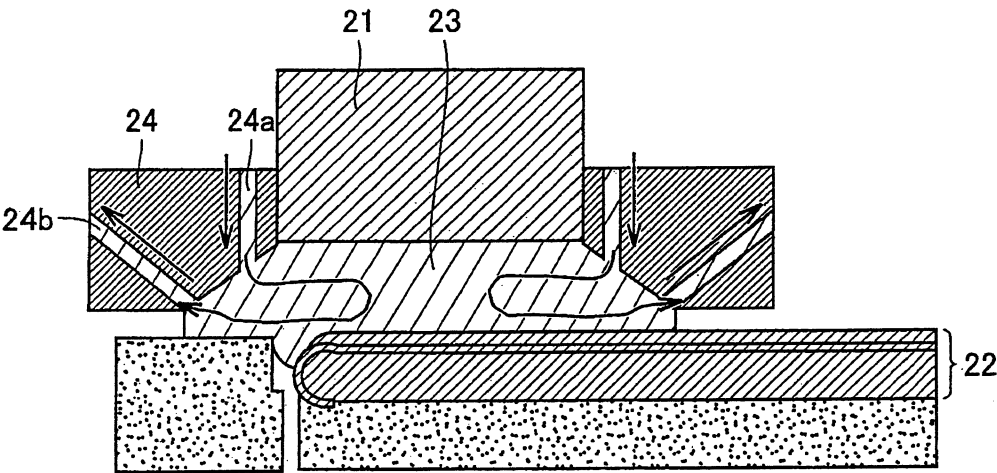


圖2

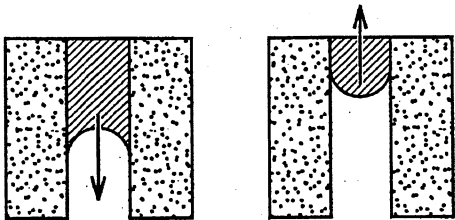


圖3A

圖3B

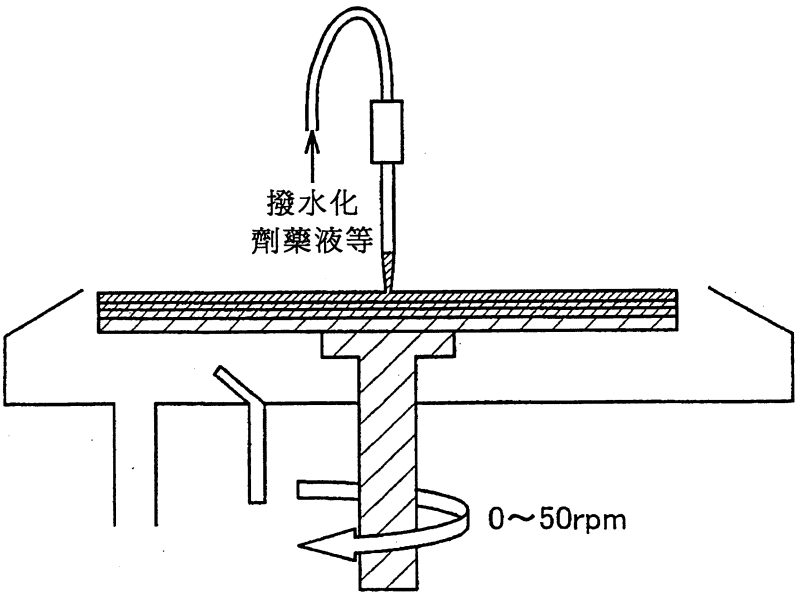


圖4

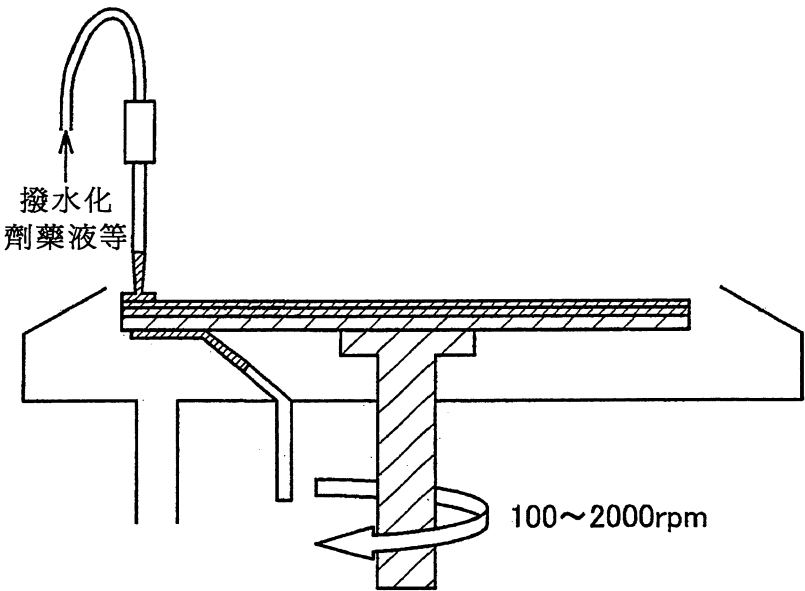


圖5

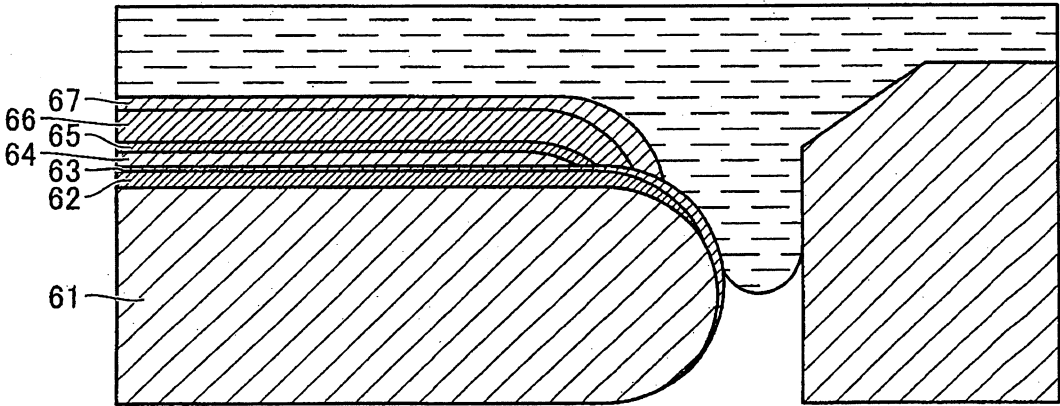


圖6

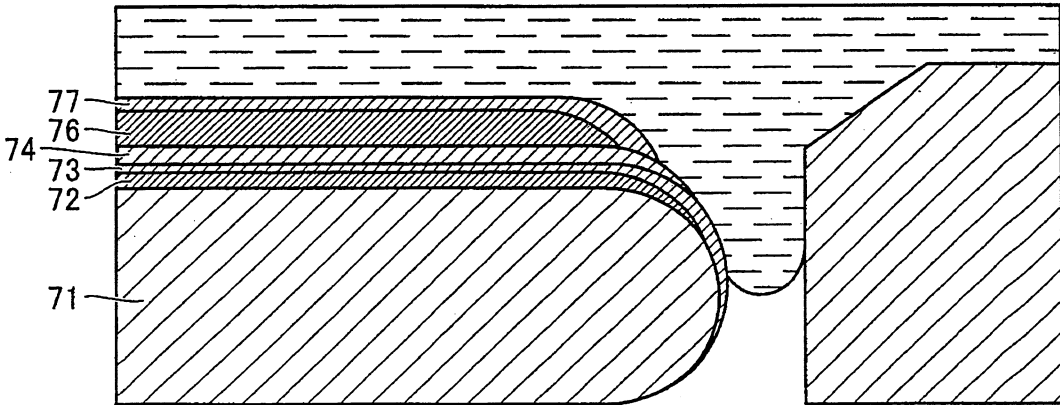


圖7

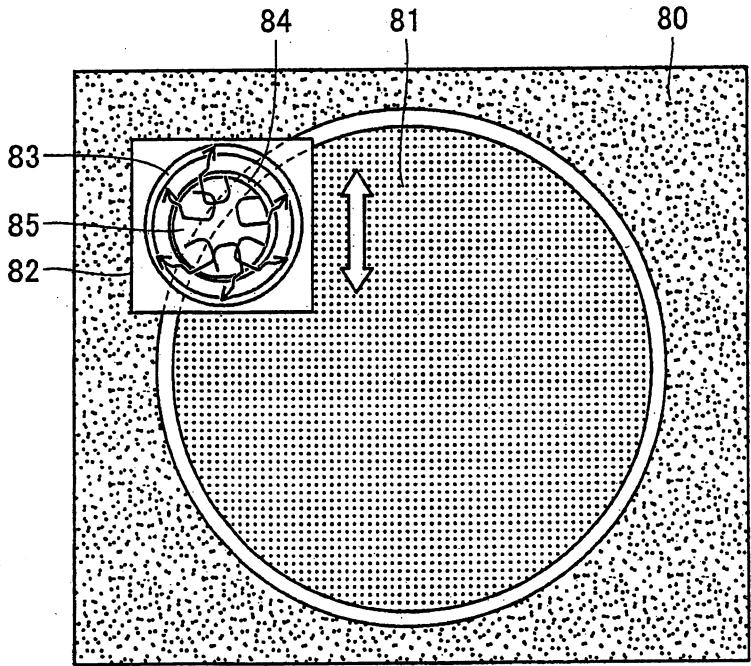


圖8A

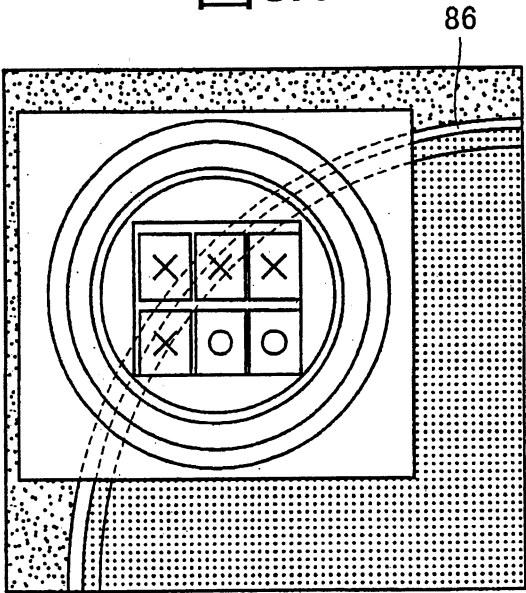


圖8B

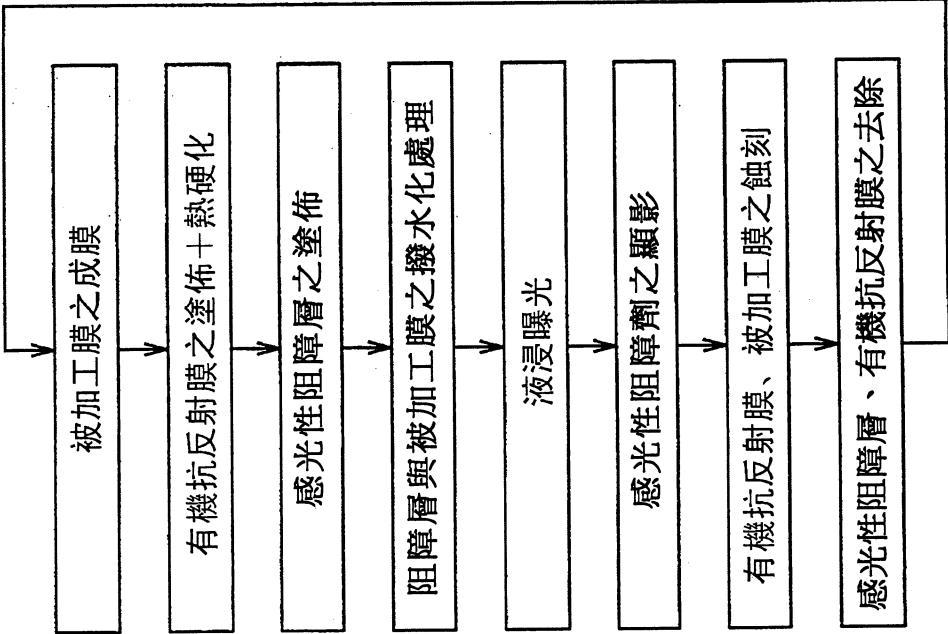


圖9A

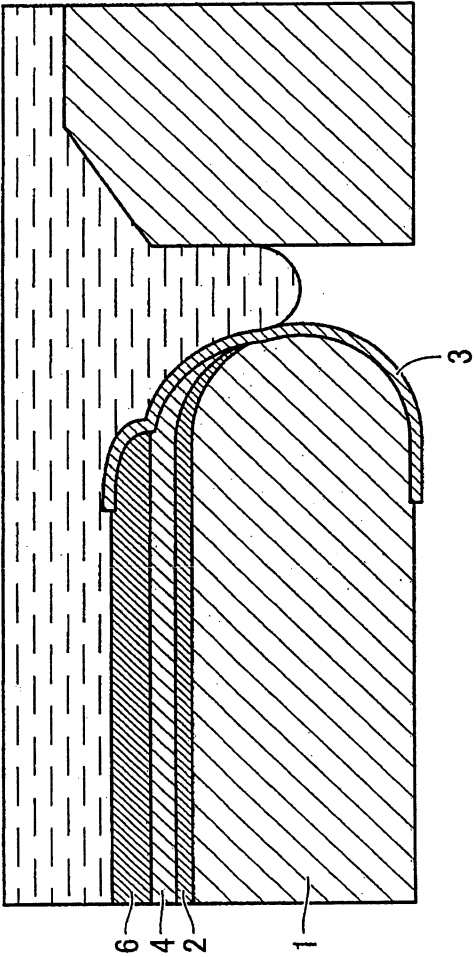


圖9B

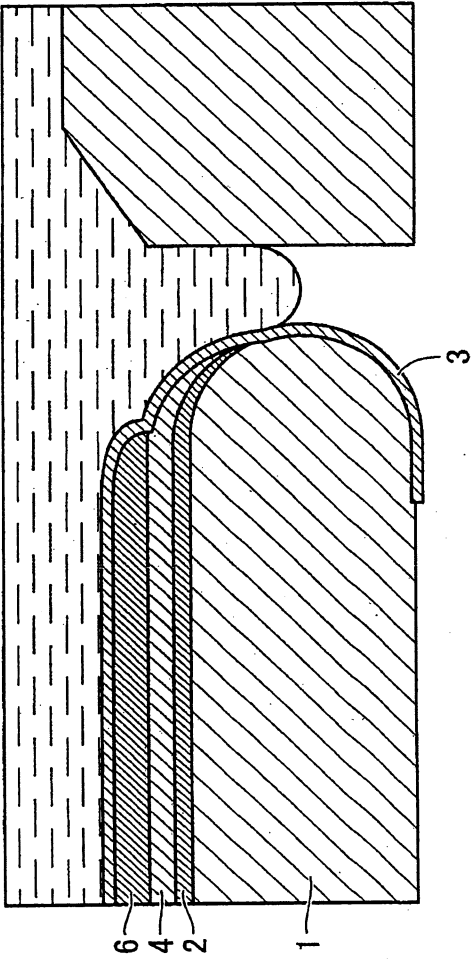


圖9C

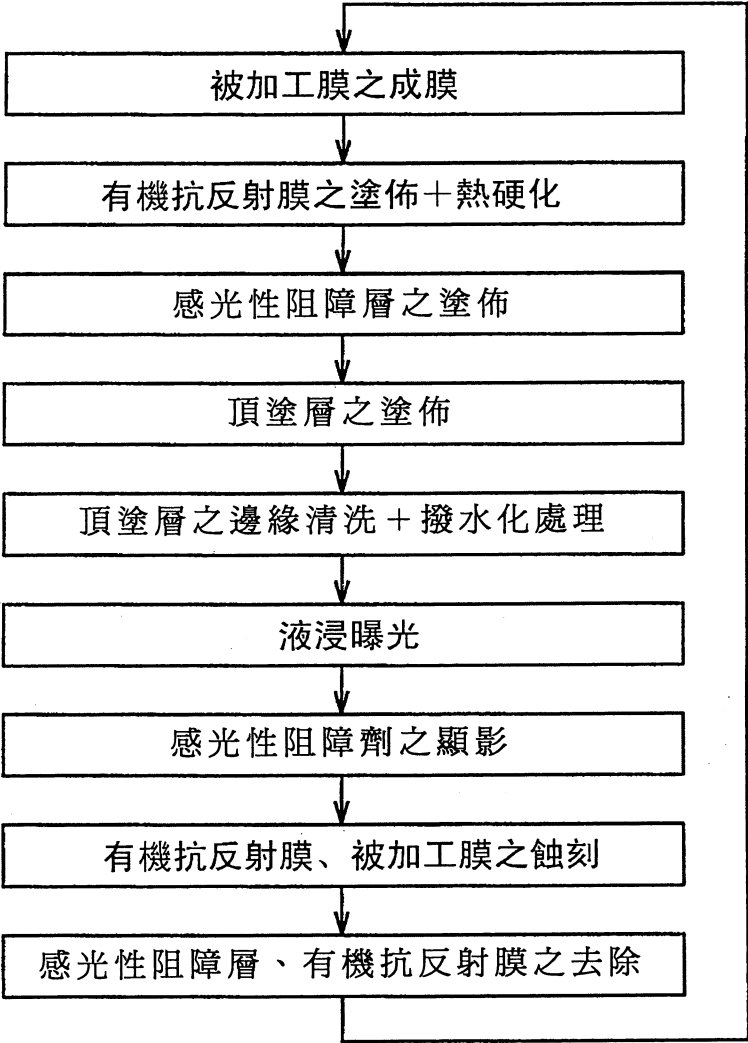


圖10A

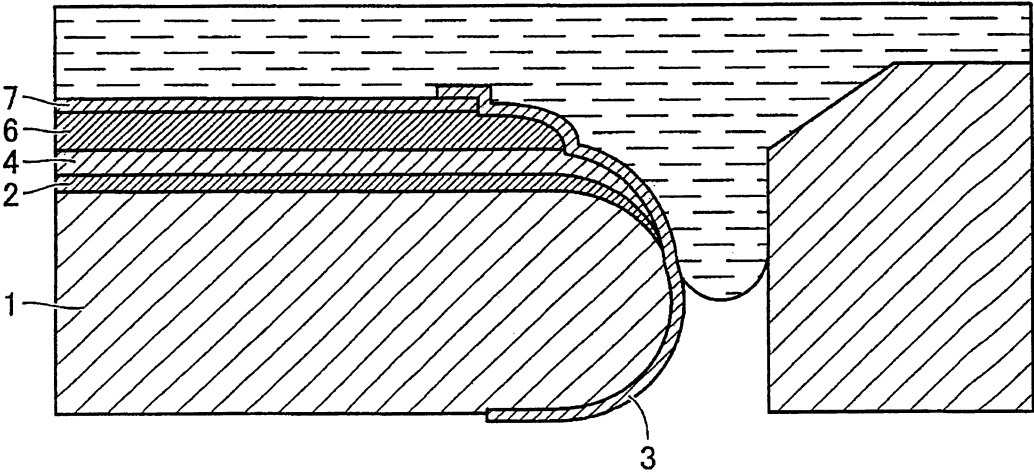


圖10B

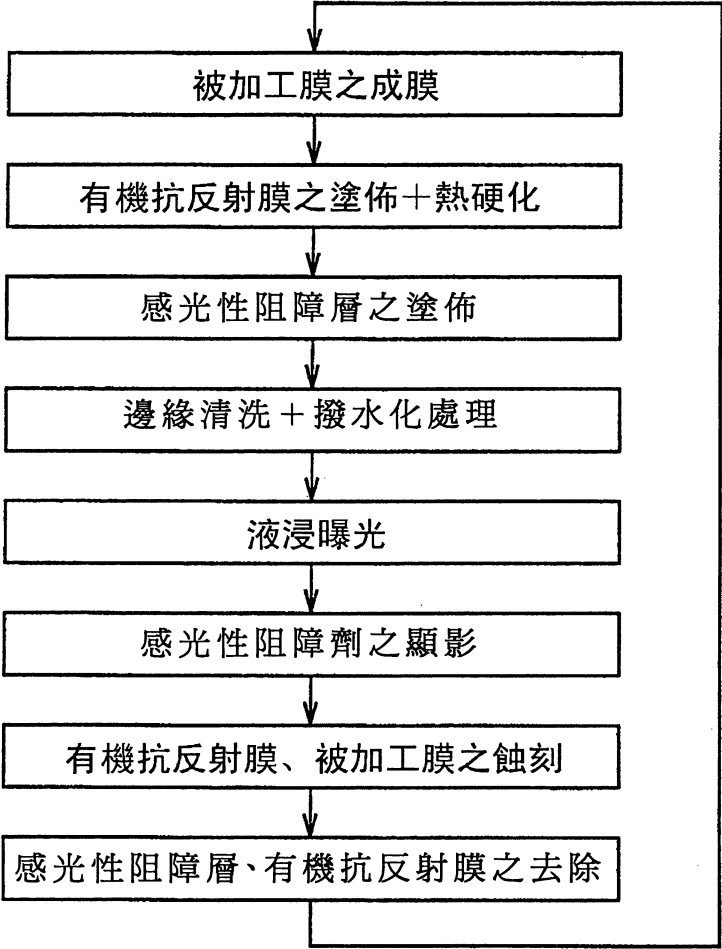


圖11A

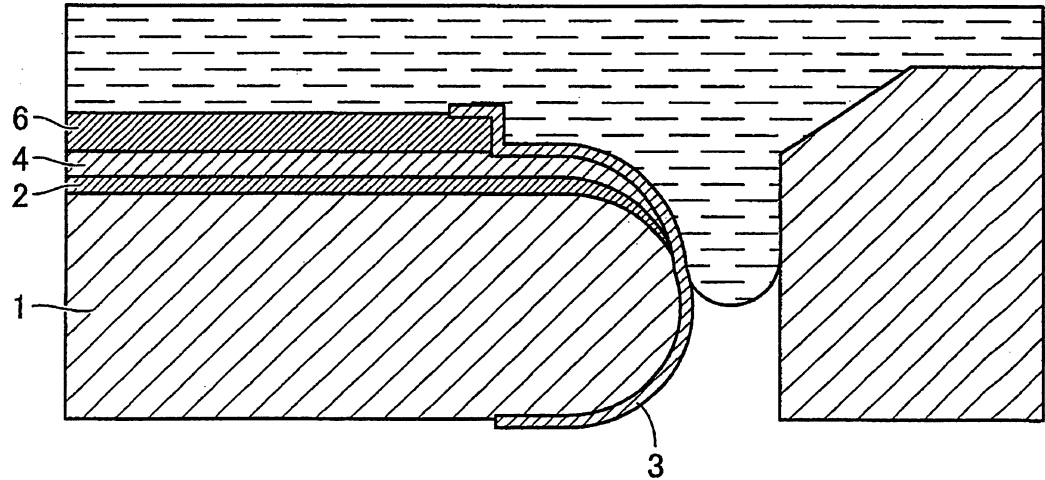


圖11B



•

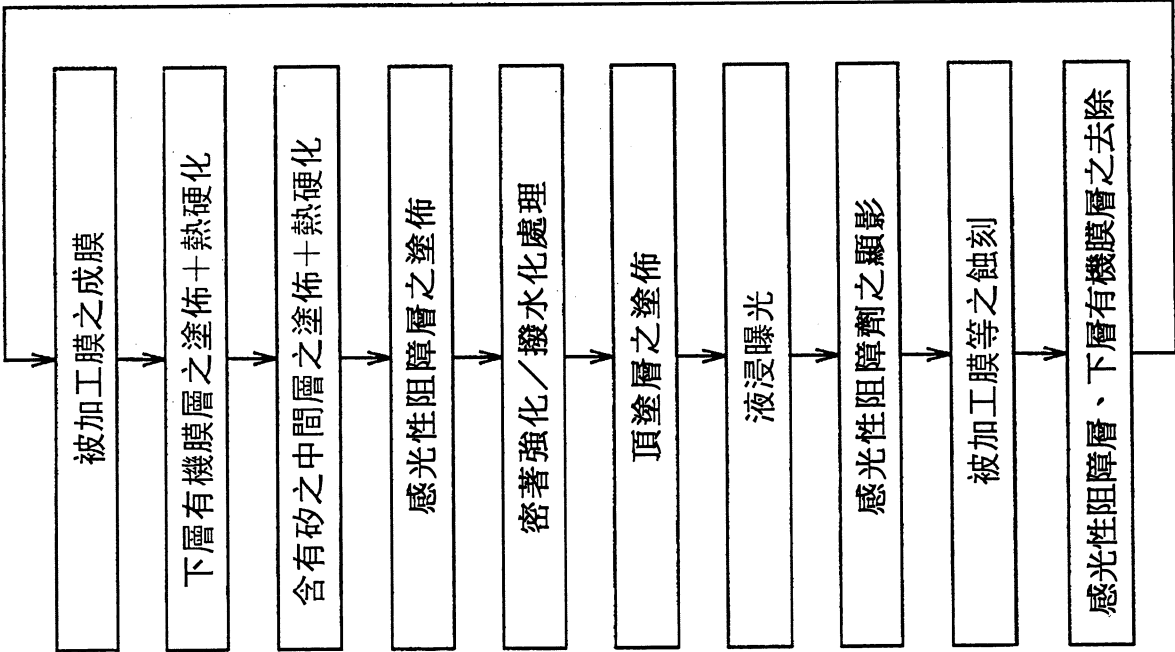


圖13A

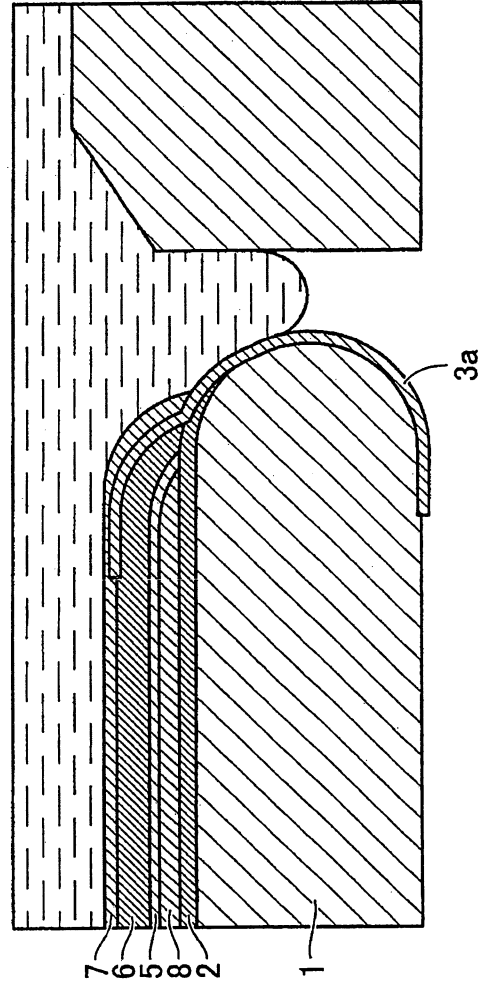


圖13B

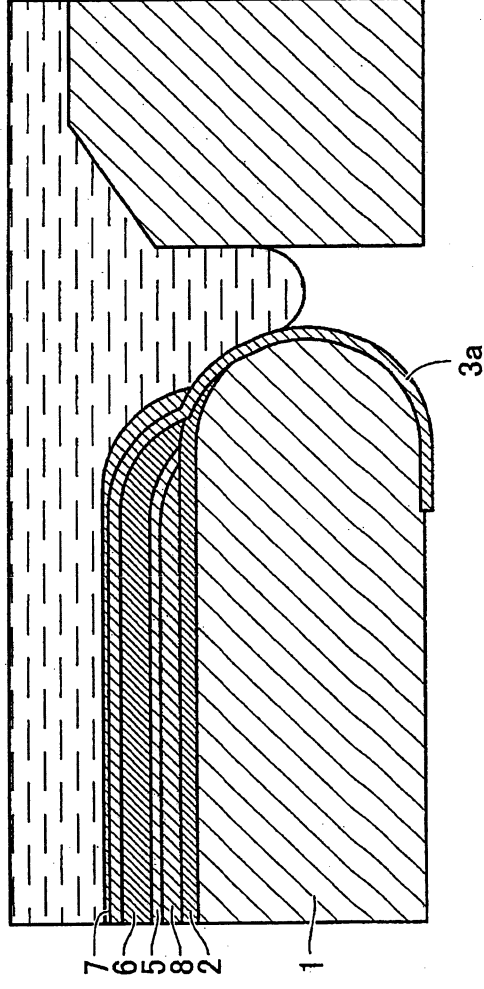


圖13C

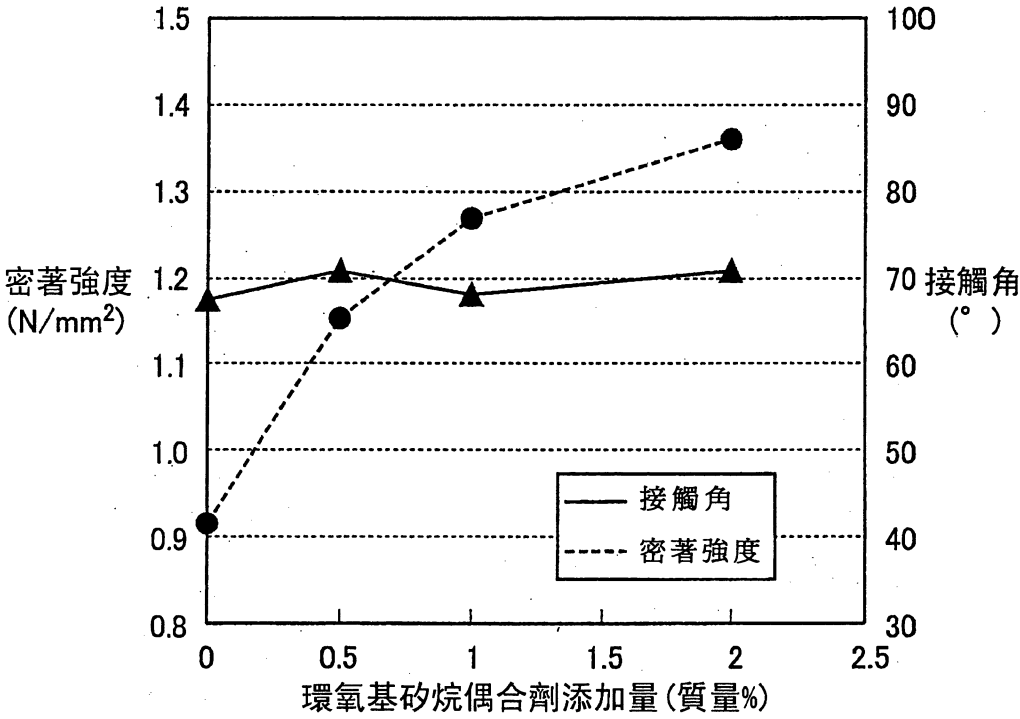


圖14

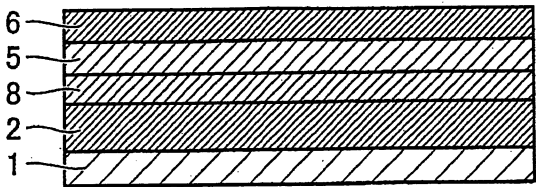


圖15A

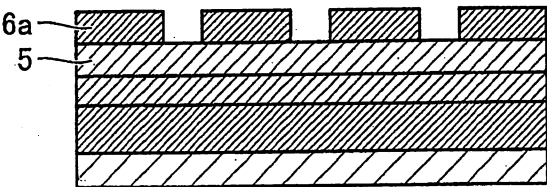


圖15B

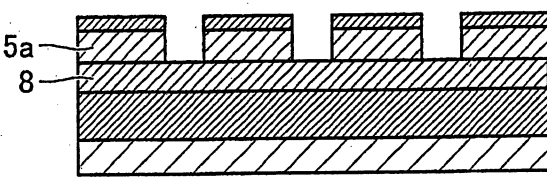


圖15C

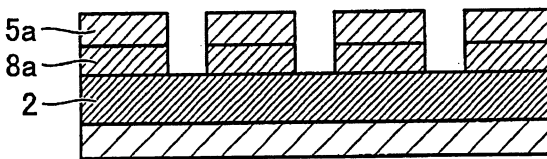


圖15D

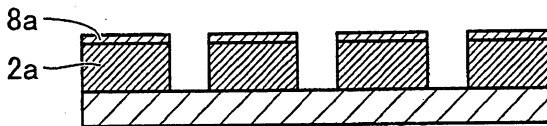


圖15E

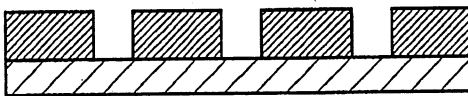


圖15F

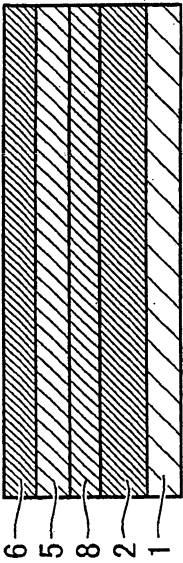


圖16A

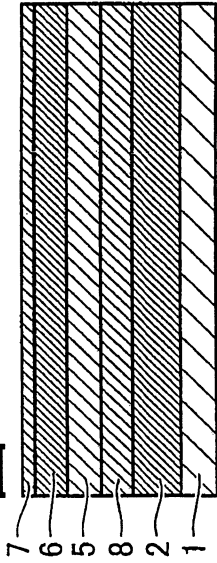


圖16B

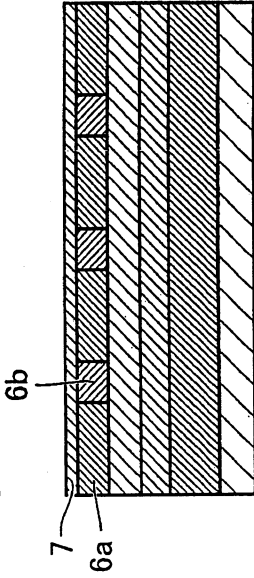


圖16C

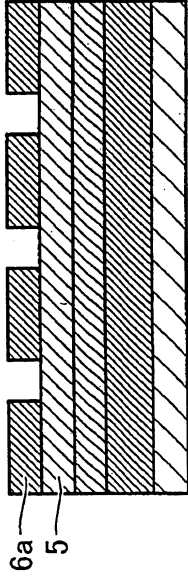


圖16D

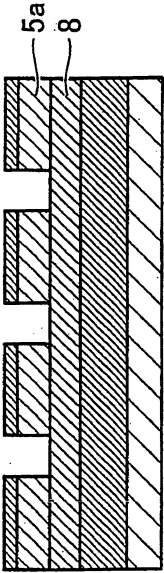


圖16E

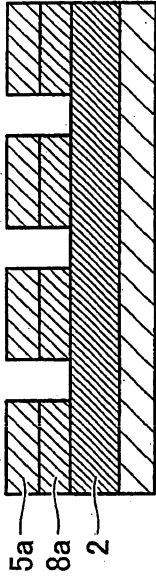


圖16F

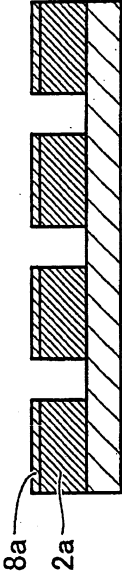


圖16G

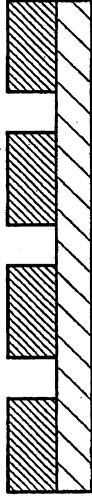


圖16H

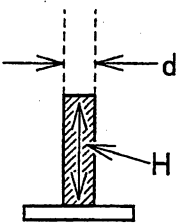


圖17A

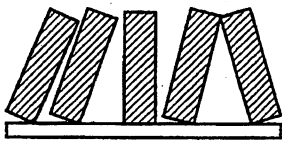


圖17B

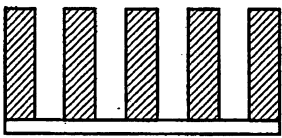


圖17C

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1A、1B) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|---|-----------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 被加工膜 |
| 3 | 撥水化處理層 |
| 4 | 塗佈型有機抗反射膜 |
| 6 | 感光性阻障層 |
| 7 | 頂塗層 |
| 9 | 載物台外周部 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無