

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610058208.4

[51] Int. Cl.

G03F 7/20 (2006.01)

G03F 7/30 (2006.01)

G03F 7/38 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100474119C

[22] 申请日 2006.2.24

[21] 申请号 200610058208.4

[30] 优先权

[32] 2005.2.24 [33] JP [31] 049394/2005

[73] 专利权人 株式会社东芝

地址 日本东京都

[72] 发明人 河村大辅 柴田刚 伊藤信一

[56] 参考文献

JP6-342753A 1994.12.13

US2004/0125351A1 2004.7.1

US2004/0005507A1 2004.1.8

审查员 李 闻

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 李 峥 于 静

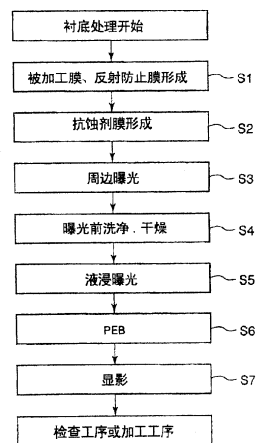
权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 11 页

[54] 发明名称

抗蚀剂图形形成方法和半导体器件的制造方法

[57] 摘要

抗蚀剂图形形成方法，包括以下的工序：在衬底上形成抗蚀剂膜；通过以在后述的显影中足够使上述抗蚀剂膜溶解的曝光量向上述衬底的外缘部分的规定区域的上述抗蚀剂膜照射光，在外缘部分的抗蚀剂膜上形成潜像；清洗外缘部分被照射了光的抗蚀剂膜；对清洗后的抗蚀剂膜的所希望的曝光区域，在曝光区域与曝光装置的投影光学系统的最为靠近上述衬底侧的构成要素的上述衬底侧的面之间存在着折射率比空气更大的液体的状态下通过投影光学系统照射所希望的图形的光；对刻胶膜的曝光区域进行显影。



1. 一种抗蚀剂图形形成方法，包括以下步骤：

在衬底上形成抗蚀剂膜；

进行通过以在后述的显影中足够使上述抗蚀剂膜溶解的曝光量向上述衬底的外缘部分的规定区域的上述抗蚀剂膜照射光，在上述外缘部分的上述抗蚀剂膜上形成潜像的第1曝光；

清洗上述外缘部分被照射了光的上述抗蚀剂膜；

进行对清洗后的上述抗蚀剂膜的所希望的曝光区域在上述曝光区域与曝光装置的投影光学系统的最为靠近上述衬底侧的构成要素的上述衬底侧的面之间存在着折射率比空气更大的液体的状态下通过上述投影光学系统照射所希望的图形的光的第2曝光；

对上述抗蚀剂膜的上述曝光区域进行显影。

2. 根据权利要求1所述的方法，还包括在上述第2曝光与上述显影之间加热上述抗蚀剂膜。

3. 根据权利要求1所述的方法，还包括：

在上述第2曝光之前在上述抗蚀剂膜上形成保护膜，

在上述第2曝光与上述显影之间除去上述保护膜。

4. 根据权利要求3所述的方法，其中，

在形成上述抗蚀剂膜后形成上述保护膜，

在形成上述保护膜后进行上述第1曝光。

5. 根据权利要求3所述的方法，其中，

在上述清洗之后形成上述保护膜，

在形成上述保护膜后进行上述第2曝光。

6. 根据权利要求3所述的方法，还包括在上述第2曝光与上述显影之间加热上述抗蚀剂膜。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中，

在形成上述抗蚀剂膜后形成上述保护膜，

在形成上述保护膜后进行上述第 1 曝光。

8. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中,

在上述清洗之后形成上述保护膜,

在形成上述保护膜后进行上述第 2 曝光。

9. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中,

在上述第 2 曝光之后加热上述抗蚀剂膜,

在上述抗蚀剂膜的加热后除去上述保护膜。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中,

在同一处理单元内实施上述保护膜的除去和上述显影。

11. 一种抗蚀剂图形形成方法, 包括以下步骤:

在衬底上形成抗蚀剂膜;

进行对清洗后的上述抗蚀剂膜的所希望的曝光区域在上述曝光区域与曝光装置的投影光学系统的最为靠近上述衬底侧的构成要素的上述衬底侧的面之间存在着折射率比空气更大的液体的状态下通过上述投影光学系统照射所希望的图形的光的第 1 曝光;

在上述第 1 曝光后, 进行通过以在后述的显影中足够使上述抗蚀剂膜溶解的曝光量向上述衬底的外缘部分的规定区域的上述抗蚀剂膜照射光, 在上述外缘部分的上述抗蚀剂膜上形成潜像的第 2 曝光;

对上述抗蚀剂膜的上述曝光区域进行显影。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 还包括在上述第 1 曝光与上述显影之间加热上述抗蚀剂膜。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中,

在上述第 2 曝光之后加热上述抗蚀剂膜。

14. 根据权利要求 11 所述的方法, 还包括:

在上述抗蚀剂膜的形成和上述第 1 曝光之间在上述抗蚀剂膜上形成保护膜;

在上述第 1 曝光与上述显影之间除去上述保护膜。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中,

在上述第 1 曝光与上述显影之间加热上述抗蚀剂膜。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中,

在上述第 2 曝光后加热上述抗蚀剂膜,

在上述抗蚀剂膜的加热后除去上述保护膜。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中,

在同一处理单元内实施上述保护膜的除去和上述显影。

18. 一种半导体器件的制造方法, 包括:

在上述衬底上形成被加工膜;

根据权利要求 1 所述的抗蚀剂图形形成方法, 在上述被加工膜上形成抗蚀剂图形;

把上述抗蚀剂图形用做掩模材料加工上述被加工膜。

19. 一种半导体器件的制造方法, 包括:

在上述衬底上形成被加工膜;

根据权利要求 3 所述的抗蚀剂图形形成方法, 在上述被加工膜上形成抗蚀剂图形;

把上述抗蚀剂图形用做掩模材料加工上述被加工膜。

20. 一种半导体器件的制造方法, 包括:

在上述衬底上形成被加工膜;

根据权利要求 11 所述的抗蚀剂图形形成方法, 在上述被加工膜上形成抗蚀剂图形;

把上述抗蚀剂图形用做掩模加工上述被加工膜。

抗蚀剂图形形成方法和半导体器件的制造方法

对相关文献的交叉引用

本申请基于并对2005年2月24日提出申请的日本国专利申请No.2005-049394主张优先权。在此将其整个内容并入作为参考。

技术领域

本发明涉及抗蚀剂图形形成方法和半导体器件的制造方法，使用液浸曝光的抗蚀剂图形形成方法。

背景技术

在半导体制造工序中，理想的是在衬底斜面(坡口)部分和外周部分(以下，称作衬底外缘部分)除去形成于衬底的抗蚀剂膜，并且除去部的膜厚的减少是急剧的。为了以抗蚀剂膜为掩模对更下层的被加工膜进行加工，在加工前存在着未除尽的一定膜厚的抗蚀剂膜的情况下，将散布着膜厚受到残留抗蚀剂膜影响的被加工膜。在存在着这样的形状的被加工膜的情况下，就会成为下一道工序及以后工序的粉尘或(和)污染的原因。此外，衬底的外周缘部分的凹凸，还会产生抗蚀剂等的涂敷膜的涂敷异常或剥离异常，产生显影缺陷等。

为此，在曝光装置内的投影光学系统的光路下游一侧的最终要素和形成有包括抗蚀剂膜的多层膜的衬底之间的光路由空气或氮气等折射率大体上为1的气体所占据的现有技术的曝光装置(以下，称作干法曝光)中，设置有周边曝光工序(晶片边沿曝光)。周边曝光工序在采用旋转涂敷抗蚀剂溶液的办法除去溶液(边沿冲洗)的基础上，可在抗蚀剂溶液膜的加热工序(以下，称作PAB: Post Applied Bake, 后坚膜)与图形曝光工序之间进行。

在周边曝光工序中，向抗蚀剂膜的外缘部照射对于在以后进行的显影工序中的外缘部的抗蚀剂膜溶解来说足够充分的光。通过进行周边曝光工序，可以使衬底周边部的抗蚀剂膜变成陡峻的形状。

此外，对于干法曝光人们还知道所谓的液浸曝光。根据液浸曝光，可以采用进行恰当的光学系统的设计的办法形成比干法曝光更为微细的图形。

但是，人们已经知道在液浸曝光中，膜中的低分子成分会从抗蚀剂膜中向液浸溶液中溶出(W. Hinsberg etc、‘Proc SPIE’、2004、vol. 5376、p. 21-23、J. Talyor etc、‘Proc SPIE’、2004、vol. 5376、p. 34-43、S. Kishimura、‘Proc SPIE’、2004、vol. 5376、p. 44-45)。PAG(Photo Acid Generator，光酸产生器)、作为其光反应产生物的光发生酸、作为酸的淬熄物的碱、在抗蚀剂膜中作为残留溶媒存在的抗蚀剂溶媒等，进行溶出的低分子成分被在学会上报告。特别是已经知道光发生酸的溶出量多。

由于这些低分子成分向液浸溶液溶出，存在着 1：因液浸溶液的折射率发生变化而发生光程差，2：因发生气泡而发生光程差和杂光，3：起因于因溶出物淀积或者被溶出物腐蚀而在投影光学系统中产生晕色膜而产生杂光或光程差，4：液浸溶液的保持功能因用于仅向晶片载置台或光路周边供给液浸溶液的喷淋头受到污染而劣化等问题。1 和 2 被认为主要会发生因局部性的像差或焦点变动而产生的尺寸变动，3 被认为主要会发生因装置的长期使用使光学像的劣化而导致的抗蚀剂膜的尺寸异常，4 则被认为会发生因 W/M(水掩模)形成到衬底和(或)晶片载置台上而产生的图形缺陷、污染。

发明内容

本发明的第 1 视点的抗蚀剂图形形成方法，包括以下步骤：在衬底上形成抗蚀剂膜，进行通过以在后述的显影中足够使上述抗蚀剂膜溶解的曝光量向上述衬底的外缘部分的规定区域的上述抗蚀剂膜照射光，在上述外缘部分的上述抗蚀剂膜上形成潜像的第 1 曝光，清洗上述外缘部分被照射

了光的上述抗蚀剂膜，进行对清洗后的上述抗蚀剂膜的所希望的曝光区域在上述曝光区域与曝光装置的投影光学系统的最为靠近上述衬底侧的构成要素的上述衬底侧的面之间存在着折射率比空气更大的液体的状态下通过上述投影光学系统照射所希望的图形的光的第2曝光，对上述抗蚀剂膜的上述曝光区域进行显影。

本发明的第2视点的抗蚀剂图形形成方法，包括以下步骤：在衬底上形成抗蚀剂膜，进行对清洗后的上述抗蚀剂膜的所希望的曝光区域在上述曝光区域与曝光装置的投影光学系统的最为靠近上述衬底侧的构成要素的上述衬底侧的面之间存在着折射率比空气更大的液体的状态下通过上述投影光学系统照射所希望的图形的光的第1曝光，在上述第1曝光后，进行通过以在后述的显影中足够使上述抗蚀剂膜溶解的曝光量向上述衬底的外缘部分的规定区域的上述抗蚀剂膜照射光，在上述外缘部分的上述抗蚀剂膜上形成潜像的第2曝光，对上述抗蚀剂膜的上述曝光区域进行显影。

附图说明

图1是示出了使用干法曝光装置的通常的抗蚀剂图形形成方法的流程图。

图2、3是示出了在实施液浸曝光和周边曝光的情况下所预想的抗蚀剂图形形成方法的流程图。

图4是示出了本发明的实施方式1的抗蚀剂图形形成方法的流程图。

图5、6、7示出了抗蚀剂图形形成工序的一部分。

图8、9是用来说明周边曝光区域的图。

图10、11示出了抗蚀剂图形形成工序的一部分。

图12是示出了本发明的实施方式2的抗蚀剂图形形成方法的流程图。

图13示出了抗蚀剂图形形成工序的一部分。

图14是示出了本发明的实施方式3的抗蚀剂图形形成方法的流程图。

图15是示出了本发明的实施方式4的抗蚀剂图形形成方法的流程图。

图16是示出了本发明的实施方式5的抗蚀剂图形形成方法的流程图。

具体实施方式

本发明人等，在本发明的开发的过程中，对图形尺寸精度优良的抗蚀剂图形形成方法进行了研究。其结果是本发明人等获得到了以下认识。

(参考例 1)

首先，参照图 1 对使用干法曝光装置的光刻工序进行说明。

[工序 S101]

在衬底上边，依次形成被加工膜、单层或多层的反射防止膜。其次，在反射防止膜上，采用通过旋转涂敷展开所滴下的抗蚀剂溶液的办法形成抗蚀剂溶液膜。

[工序 S102]

采用加热形成有抗蚀剂溶液膜的衬底的办法，形成抗蚀剂膜。

[工序 S103]

对于形成有抗蚀剂膜的衬底的外缘部分的规定范围，实施周边曝光。在使用市售涂敷·显影装置和曝光装置的情况下，周边曝光普通的做法是安排在从涂敷·显影装置向曝光装置转交晶片的交接面上。为此，周边曝光工序，通常就像本例所示的那样要在曝光工序之前进行。

[工序 S104]

采用对于已实施了周边曝光的衬底，用干法曝光装置通过规定的光掩模进行图形曝光的办法，使之在与抗蚀剂膜的图形曝光对应的位置上产生光反应。

[工序 S105]

对于已实施了图形曝光的衬底，进行要在曝光后进行的规定的加热处理(PEB，曝光后坚膜)。结果通过在抗蚀剂膜中的已经发生了光反应的部位及其周围发生化学反应，使抗蚀剂对规定显影液的溶解性变化。

[工序 S106]

通过对于已实施了 PEB 的衬底进行显影，得到抗蚀剂图形。之后，还要进行检查工序和进一步的加工工序等的进一步的工序。

(参考例 2)

在液浸光刻中，人们认为可以与干法曝光同样地进行周边曝光。此时，通常出于想要在图形曝光后实施 PEB 工序而不留出额外的时间这样的考虑，预想为以下所示的工序顺序。对于该工序参照图 2 进行说明。另外，在参考例 2 中，在抗蚀剂膜上未设置保护膜。

[工序 S111、工序 S112]

通过与工序 S101、S102 同样的工序，依次形成被加工膜、反射防止膜和抗蚀剂膜。

[工序 S113]

通过与工序 S103 同样的工序进行周边曝光。与干法曝光的情况相同，在使用市售涂敷·显影装置和曝光装置的情况下，周边曝光普通的做法是安排在从涂敷·显影装置向曝光装置转交晶片的交接面上。为此，如本例所示一般认为周边曝光一般要在曝光之前进行。

[工序 S114]

采用对于已实施了周边曝光的衬底用液浸曝光装置经由规定的光掩模进行图形曝光的办法，使之在与抗蚀剂膜的图形曝光对应的位置上产生光反应。

[工序 S115]

通过与工序 S105 同样的工序进行 PEB。

[工序 S116]

通过与工序 S106 同样的工序实施显影。

但是，在实施本例的情况下，可以预料会产生以下所述的那样的一些问题。首先，一般地说，在周边曝光时，要用比图形曝光时高 1~2 个数量级的曝光量进行照射。因此，通常在实施了周边曝光的抗蚀剂膜中，几乎所有的 PAG 都会因产生光反应而变成为光发生酸。此外，比起未曝光部分的 PAG 来，在已曝光的部分中发生了光反应的光发生酸这一方，向液浸溶液中进行溶出更多一些。归因于这样的理由，存在大量的光发生酸(和 PAG)向图形曝光时的液浸溶液溶出的问题。其结果是在背景技术中所

述的问题 1~4 就会变得更为显著起来。特别是对于光学系统的晕色膜来说，PAG 和由其发生的光发生酸的影响会成为大问题。为此，人们要求进行减少来自抗蚀剂膜的溶出量的方法的开发。

这样的问题，不只在把衬底整体都浸泡到液浸溶液内的浴槽型的液浸曝光装置(欧洲专利公报 23231 号说明书)，即便是在喷淋头型的液浸曝光装置中也不能避免。这是因为由于晶片载置台的移动上的制约等，使得喷淋头必须对衬底的周边曝光部分进行扫描的缘故。特别是喷淋头扫描周边曝光部分时，会从抗蚀剂膜中溶出更多的低分子成分、光发生酸。

(参照例 3)

参考例 3 与参考例 2 同样，涉及在基于液浸曝光的抗蚀剂图形形成中在插入了周边曝光工序的情况下通常所预想的处理工序。参照图 3 对于这样的处理工序进行说明。另外，在该参考例 3 中，要在抗蚀剂膜上设置上层保护膜。

[工序 S121、工序 S122]

通过与工序 S101、S102 同样的工序，依次形成被加工膜、反射防止膜和抗蚀剂膜。

[工序 S123]

在形成了抗蚀剂膜的衬底上，采用通过旋转涂敷展开所滴下的保护膜溶液的办法形成上层保护膜的溶液膜。

[工序 S124]

可通过加热形成有上层保护膜的衬底来形成保护膜。有报告(K. Ishizuka et al.、NEW cover Material Development Status for Immersion lithography、International Symposium on Immersion and 157nm Lithography, August 4th, 2004)说归因于设置保护膜，对液浸溶液的溶出物的量将减少 1~2 个数量级左右。

[工序 S125、S126、S127]

通过与工序 S103、S114、S105 同样的工序依次进行周边曝光、液浸曝光和 PEB。

[工序 S128]

对于已实施了 PEB 的衬底, 执行用规定的药液剥离上层保护膜的程序。接着, 与工序 S116 同样, 进行显影。

通过周边曝光和液浸曝光, 就可以与参考例 1 同样地使衬底周边部分的抗蚀剂膜变成为陡峻的形状, 而且可以形成比干法曝光的情况下更为微细的图形。再有, 通过设置上层保护膜, 可以减少溶出物向液浸溶液溶出的量。

但是, 即便是用上层保护膜, 抑制溶出物的效果也不充分。此外, 如上所述, 在周边曝光时由于照射比图形曝光时更高的曝光量的光, 所以存在着上层保护膜的树脂结构产生光分解的可能性。其结果是存在着周边曝光部分的保护膜的结构发生变化, 抗蚀剂膜中的光发生酸等的溶出量增加的可能性。此外, 还存在着由于储存在保护膜中或(和)保护膜和抗蚀剂膜之间的界面上的、因保护膜进行光分解而产生的气体在图形曝光中向液浸溶液中移动, 而发生气泡的可能性。在液浸溶液中的折射光通过了上述气泡的情况下, 通过该折射光形成的抗蚀剂图形就要变形。

以下, 参照附图对根据这样的认识构成的本发明的实施方式进行说明。另外, 在以下的说明中, 对于那些具有大体上相同功能和构成的构成要素, 赋予相同符号, 仅仅在必要的情况下才进行重复的说明。

(第一实施方式)

图 4 是示出了本发明的实施方式 1 的抗蚀剂图形形成方法的流程图。参照图 4 对第一实施方式的抗蚀剂图形形成方法进行说明。

[工序 S1]

首先, 如图 5 所示, 在衬底 2 上, 依次形成被加工膜 4、单层或多层的反射防止膜(BARC 膜: 底部反射防止涂敷膜)1。衬底 2 有时候是半导体衬底本身, 有时候也包括已经形成了绝缘膜、导电膜等的情况。其次, 在反射防止膜 1 上, 采用通过旋转涂敷展开所滴下的抗蚀剂溶液的办法形成抗蚀剂溶液膜 3。

在半导体元件的制造中, 抗蚀剂膜的涂敷可通过旋转涂敷实施。如图

5 所示,在通过旋转涂敷和干燥形成了抗蚀剂膜的情况下,衬底 2 的外缘部分的抗蚀剂溶液膜 3 在斜面部分呈现缓慢的膜厚变化。这时,根据抗蚀剂溶液的滴下量、种类、旋转涂敷顺序,抗蚀剂溶液会超越斜面部分绕回到衬底 2 的背面一侧,该部位由于与搬运臂或晶片载置台等进行接触而发生粉尘或引起交叉污染。为此,在旋转涂敷工序中,一般都要进行从衬底 2 的背面一侧吐出溶解抗蚀剂溶液膜 3 的药液的背冲洗。

此外,在如图 5 所示存在着抗蚀剂膜的膜厚平缓减少的部分的情况下,或者在抗蚀剂涂敷区域的边界部分中存在着涂敷不均匀的情况下,在进行以抗蚀剂膜为掩模的被加工膜 4 的加工后,在该部位的下方的被加工膜 4 或更往下层的膜的表面上就会产生凹凸。在存在着这种形状的下层膜的情况下,就会成为下一个及以后的工序粉尘或(和)污染的原因。此外,衬底 2 的外缘部分的凹凸,还会产生抗蚀剂等的涂敷膜的涂敷异常或剥离异常,产生显影缺陷等。为此,通常都要对于衬底 2 周边的规定距离,与背冲洗同样地吐出溶液,除去斜面部等的抗蚀剂溶液(边沿冲洗)。其结果是一般地说旋转涂敷工序后的抗蚀剂溶液膜 3 会呈现出图 6 所示那样的膜厚变化。

[工序 S2]

通过对形成了抗蚀剂溶液膜 4 的衬底的规定加热工序,形成抗蚀剂膜。

[工序 S3]

对于形成了抗蚀剂膜的衬底的外缘部分的规定范围,实施照射强度大体上一样的光的周边曝光。周边曝光时的照射光的波长,有与后述的图形曝光同一照射光的波长不同的方法,或用同一曝光波长改变曝光量的方法。

通常,如图 7 所示,虽然是设定的值,但是却要对从衬底的边缘起规定距离一律地实施周边曝光。但是,如图 8、9 所示,在衬底的表面上存在着编号 12 的情况下,或者在衬底上存在着切口 11 的情况下,有时对超过了从衬底的边缘算起的规定距离的区域也要进行周边曝光。

周边曝光时的照射光,波长不必与抗蚀剂膜进行图形曝光时的照射光的波长相同,只要是抗蚀剂膜具有充分的感光性的波长即可。

由于要实施周边曝光,故衬底周边部分的抗蚀剂形状,就如图 10 所示呈现出陡峻的膜厚变化,可以防止以抗蚀剂膜为掩模的加工工序中的问题。因此,在以该抗蚀剂膜为掩模的刻蚀中,可以减少被加工膜的凹凸等的问题。

[工序 S4]

对于已实施了周边曝光的衬底,例如用纯水进行曝光前清洗。其次,实施干燥工序。与未曝光的 PAG 比,光发生酸向纯水溶出的溶出比例多。通过该清洗工序,降低周边曝光区域的产生的光发生酸。通过洗净工序,虽然图形曝光区域上的 PAG 的量也会减少,但是,采用与所减少的量相吻合地调整图形曝光的曝光量的办法问题就会解决。由此,可以减少在用后述的液浸曝光进行的图形曝光时从周边曝光部分的抗蚀剂膜发生的溶出物。

[工序 S5]

对于已经实施了曝光前的清洗·干燥的衬底,用液浸曝光装置通过规定的光掩模进行图形曝光。就是说,如图 10 所示,在投影光学系统的最终要素(典型地是透镜)5 与曝光区域的衬底之间存在着折射率比 1 大的液浸用液(例如水(纯水))6 的状态下进行曝光。通过进行曝光,使抗蚀剂膜产生与图形曝光对应的光反应。另外,液浸曝光,可以使用被称作所谓的浴槽型的把衬底整体都浸泡在液浸溶液内的方法,或被称作所谓的喷淋头型的仅仅向曝光部分供给液浸溶液、并使之与透镜一起扫描液被供给了液浸溶液的的部分的方法中的任何一个。

根据液浸曝光,采用进行恰当的光学系统的设计的办法,可以形成图形比干法曝光的情况下更微细的图形。此外,只要是同一周期的图形,就可以得到扩大焦点的深度的效果。

[工序 S6]

对于已实施了图形曝光的衬底,进行要在曝光后进行的规定的加热处理(PEB)。这样一来,可以在已发生了抗蚀剂膜中的光反应的部位及其周围产生化学反应,使抗蚀剂膜的对规定的显影液的溶解性产生变化。

[工序 S7]

采用对于被实施了 PEB 的衬底,用规定显影液实施显影的办法,如图 11 所示,可以得到抗蚀剂图形。另外,在照射 DUV(深紫外)光的光刻(光源波长 365nm、248nm、193nm、157nm 等)中,一般地说可使用本身为碱性水溶液的 TMAH(氢氧化四甲基铵)显影液。在 TMAH 显影液中,也有含有各种界面激活剂的显影液。

其次,对抗蚀剂膜进行其形状的检查工序和以抗蚀剂膜为掩模刻蚀被加工膜的加工工序。然后,通过实施到目前为止所示的工序、离子注入等的众所周知的半导体制造工序,可以形成半导体器件。另外,本实施方式,不仅可应用于半导体器件,对于磁性元件、MEMS(微型电子机械系统)、DNA 芯片等的使用光刻工序制造的所有的元件也可以应用。本说明对于以下的各个实施方式也可以同样地应用。

根据本发明的实施方式 1 的抗蚀剂图形形成方法,在周边曝光后实施曝光前的清洗·干燥工序。由此,在可以形成通过液浸曝光而具有微细的图形且通过周边曝光而在外缘部分中形成陡峻形状的抗蚀剂膜的同时,还可以大幅度地减少源于周边曝光的溶出物向液浸溶液的溶出。其结果是可以防止在液浸溶液中的光程差的发生,此外,还可以确保在曝光装置的长期使用中的安全性。

此外,根据实施方式 1,在图形曝光后进行 PEB。为此,曝光后的后曝光延迟(PED:Post Exposure Delay)时间短。由此,可以把抗蚀剂膜的析像性的劣化抑制到最低限度。在该意义下,在由 PED 所引起的图形尺寸变化比较大的抗蚀剂材料及处理或曝光处理宽余量非常小的情况下,实施方式 1 是有效的。

在这里,曝光前/后清洗·干燥工序,并不意味着非要在清洗工序中使与衬底接触的清洗液完全地干燥不可,也包括在该衬底的搬运中清洗液不会滴下到衬底背面装置内等的那种程度的干燥的情况。即,还包括在表面附着有清洗液的情况下,衬底上的膜中包括上述药液的情况。本说明对于以下的各个实施方式也同样地可以适用。

(实施方式 2)

在实施方式 2 中，在实施方式 1 的基础之上，还设置有上层保护膜。

图 12 的流程图示出了本发明的实施方式 2 的抗蚀剂图形形成方法。参照图 12 对实施方式 2 的抗蚀剂图形形成方法进行说明。

[工序 S11]

通过实施与工序 S1 同样的工序，形成被加工膜、反射防止膜和抗蚀剂溶液膜。这时，与工序 S1 同样，也进行边沿冲洗、背冲洗。

[工序 S12]

通过对形成有抗蚀剂溶液膜的衬底实施与工序 S2 同样的工序，形成抗蚀剂膜。

[工序 S13]

采用通过旋转涂敷展开所滴下的上层保护膜溶液的办法在形成有抗蚀剂膜的衬底上形成上层保护膜的溶液膜。对于上层保护膜的溶液膜也进行边沿冲洗和背冲洗。

另外，上层保护膜，理想的是至少覆盖抗蚀剂膜、或者还把既是包含反射防止膜的下层膜又包含对液浸溶液的溶出物的膜全都覆盖起来。但是，在一直到衬底的倾斜部分的侧面和下层为止都存在着这些抗蚀剂膜和包含对液浸溶液的溶出物的膜的情况下，考虑到有成为涂敷·显影装置和曝光装置内的粉尘源的可能性，理想的是把背冲洗(和边沿冲洗)设定成保护膜覆盖恰当的范围。

[工序 S14]

通过对形成有上层保护膜的溶液膜的衬底实施规定的加热工序，如图 13 所示，形成上层保护膜 7。如上所述，有报告说通过使用上层保护膜 7 对液浸溶液的溶出物的量会减少 1~2 数量级左右。

[工序 S15]

通过对形成有上层保护膜的衬底实施与工序 S3 同样的工序进行周边曝光。

[工序 S16]

通过对实施了周边曝光的衬底实施与工序 S4 同样的工序,进行曝光前清洗·干燥工序。

[工序 S17]

如图 13 所示,通过对已实施了曝光前清洗·干燥工序的衬底实施与工序 S5 同样的工序,进行图形曝光。这时,液浸溶液 6 位于上层保护膜 7 与投影光学系统的最终要素 5 之间。

[工序 S18]

通过对于已实施了图形曝光的衬底实施与工序 S6 同样的工序,进行 PEB。

[工序 S19]

对于已实施了 PEB 的衬底用规定的药液剥离上层保护膜。

其次,通过对剥离了上层保护膜的衬底实施与工序 S7 同样的工序,进行显影。在上层的保护膜溶解到 TMAH 等显影液内的情况下,也可以连续不可分地实施上层保护膜的剥离和显影。此外,在即使把用来剥离上层保护膜的溶液与显影液混合起来也没有问题的情况下,也可以连续地实施剥离和显影。

上层保护膜,在经过了显影工序后的状态下,将变成都被除去的状态。

根据本发明的实施方式 2 的抗蚀剂图形形成方法,与实施方式 1 同样,在周边曝光后实施曝光前清洗·干燥工序。为此,与实施方式 1 同样,在可以形成具有微细的图形而且在外缘部分上具有陡峻的形状的抗蚀剂膜的同时,还可以大幅度地减少源于周边曝光部分的向液浸溶液溶出的溶出物。

此外,根据实施方式 2,形成上层保护膜。由此,可以比实施方式 1 进一步减少向液浸溶液的溶出物的量。另一方面,在上层保护膜因周边曝光而分解的情况下,则存在着由于来自于上层保护膜的气体或由于上层保护膜溶出物抑制能力因上述分解而降低,使得来自抗蚀剂膜的溶出物与不实施周边曝光的区域相比有所增加的可能性。但是,根据在形成了上层保护膜并进行了周边曝光后再实施曝光前清洗·干燥工序的本实施方式,则

可以抑制光发生酸等从抗蚀剂膜的周边曝光部分溶出的量。此外，还可以通过除去储存在保护膜中或(和)保护膜与抗蚀剂膜之间的界面上的来自于上述保护膜的气体、PAG的阳离子等的气体，而避免在该部分中发生气泡和溶出物增加所带来的长期不稳定性。其结果是可以避免抗蚀剂图形的光学像发生变化。

此外，根据实施方式2，与实施方式1同样，PED时间短。因此，可以把抗蚀剂膜的析像性的劣化抑制到最低限度。

另外，与实施方式1同样，也可以在基于液浸的图形曝光与PEB之间插入清洗·干燥工序。

(实施方式3)

实施方式3的工序顺序与实施方式2不同。

图14的流程图示出了本发明的实施方式3的抗蚀剂图形形成方法。参照图14对实施方式3的抗蚀剂图形形成方法进行说明。

[工序S21]

通过实施与工序S1同样的工序，形成被加工膜、反射防止膜和抗蚀剂溶液膜。这时，与工序S1同样，也进行边沿冲洗、背冲洗。

[工序S22]

通过对于形成有抗蚀剂溶液膜的衬底实施与工序S2同样的工序，形成抗蚀剂膜。

[工序S23]

通过对于形成有抗蚀剂膜的衬底的外缘部分的规定范围实施与工序S3同样的工序，进行周边曝光。

[工序S24]

通过对于已实施了周边曝光的衬底实施与工序S4同样的工序，进行曝光前清洗·干燥工序。

[工序S25]

通过对于已实施了曝光前清洗·干燥的衬底实施与工序S13同样的工序，形成上层保护膜的溶液膜。

[工序 S26]

通过对于形成有上层保护膜的衬底实施与工序 S14 同样的工序，形成上层保护膜。

[工序 S27]

通过对于形成有上层保护膜的衬底实施与工序 S5 同样的工序，进行图形曝光。

[工序 S28]

通过对于已实施了图形曝光的衬底实施与工序 S6 同样的工序，进行 PEB。

[工序 S29]

通过对于已实施了 PEB 的衬底实施与工序 S19 同样的工序，剥离上层保护膜，接着，进行显影。

根据本发明的实施方式 3 的抗蚀剂图形形成方法，与实施方式 1 同样，在周边曝光后实施曝光前清洗·干燥工序。为此，与实施方式 1 同样，在可以形成具有微细的图形而且在外缘部分上具有陡峻的形状的抗蚀剂膜的同时，还可以大幅度地减少源于周边曝光部分的向液浸溶液溶出的溶出物。

此外，根据实施方式 3，与实施方式 2 同样，可以形成上层保护膜。为此，与实施方式 2 同样，可以减少向液浸溶液溶出的溶出物的量。

此外，根据实施方式 3，可以在周边曝光后形成上层保护膜。由此，可以避免上层保护膜的结构因周边曝光而发生变化。因此，可以抑制从抗蚀剂膜的周边曝光部分溶出的光发生酸的量。在结果是可以避免抗蚀剂图形的光学像发生变化。

此外，根据实施方式 3，则与实施方式 1 同样，PED 时间短。因此，可把抗蚀剂膜的析像性的劣化抑制到最低限度。

另外，与实施方式 1 同样，也可以在用液浸进行的图形曝光与 PEB 之间插入清洗·干燥工序。

(实施方式 4)

图 15 的流程图示出了本发明的实施方式 4 的抗蚀剂图形形成方法。参

照图 15 对实施方式 4 的抗蚀剂图形形成方法进行说明。

[工序 S31]

通过实施与工序 S1 同样的工序, 形成被加工膜、反射防止膜和抗蚀剂溶液膜。这时, 与工序 S1 同样, 也进行边沿冲洗、背冲洗。

[工序 S32]

通过对于形成有抗蚀剂溶液膜的衬底实施与工序 S2 同样的工序, 形成抗蚀剂膜。

[工序 S33]

通过对于形成有抗蚀剂膜的衬底实施与工序 S5 同样的工序, 进行图形曝光。

[工序 S34]

通过已实施了图形曝光的衬底实施与工序 S3 同样的工序, 进行周边曝光。

[工序 S35]

通过对于已实施了周边曝光的衬底实施与工序 S6 同样的工序, 进行 PEB。

[工序 S36]

通过对于已实施了 PEB 的衬底实施与工序 S7 同样的工序, 进行显影。

根据本发明的实施方式 4 的抗蚀剂图形形成方法, 在图形曝光后实施周边曝光。由此, 在进行液浸曝光时, 抗蚀剂膜的外缘部分尚未被照射光。因此, 在可以通过液浸曝光形成具有微细的图形而且在外缘部分上具有陡峻的形状的抗蚀剂膜的同时, 还可以大幅度地减少源于周边曝光部分的向液浸溶液溶出的溶出物。其结果是可以防止在液浸溶液中发生光程差, 此外, 还可以确保曝光装置的长期使用中的稳定性。

此外, 根据实施方式 4, 则与实施方式 1~3 不同, 与现有技术的工序比较, 不需要追加工序(曝光前清洗·干燥工序)。因此, 在涂敷·显影装置或曝光装置或两者间的 I/F 单元中, 就不会产生用来实施上述顺序的工序的单元的配置和控制程序的大幅度的变更的必要性。

在参考例 1、2 中，要在图形曝光之前实施周边曝光的最大的理由，是对于由 PED 带来的图形尺寸变化、析像性劣化的担心。但是，由于周边曝光所需要的时间是 30 秒左右而且伴随着时间变化的尺寸变化小，此外，以通过软件进行恒定控制的方式控制从曝光装置经由周边曝光单元到 PEB 单元的衬底的搬运时间，抑制晶片间的尺寸变化。

另外，与实施方式 1 同样，也可以在液浸进行的图形曝光与 PEB 工序之间，即在周边曝光(工序 S34)之前插入清洗·干燥工序。人们认为在使用现行装置的情况下，是在周边曝光之后插入该工序。

此外，也可以在抗蚀剂膜的形成(工序 S32)和图形曝光(工序 S33)之间，就如在 A. K. Raub etc、'Proc. SPIE'、2004、vol. 5377、p. 306-318 中所述的那样，插入曝光前清洗。这样一来，在用液浸曝光进行图形曝光时，可以减少从图形曝光区域发生的溶出物。

(实施方式 5)

在实施方式 5 中，在实施方式 4 的基础之上，还要设置上层保护膜。

图 16 的流程图示出了本发明的实施方式 5 的抗蚀剂图形形成方法。参照图 16 对实施方式 5 的抗蚀剂图形形成方法进行说明。

[工序 S41]

首先，通过实施与工序 S1 同样的工序，形成加工膜、反射防止膜和抗蚀剂溶液膜。这时，与工序 S1 同样，也进行边沿冲洗、背冲洗。

[工序 S42]

通过对于形成有抗蚀剂溶液膜的衬底实施与工序 S2 同样的工序，形成抗蚀剂膜。

[工序 S43]

通过对于形成有抗蚀剂膜的衬底实施与工序 S13 同样的工序，形成上层保护膜的溶液膜。

[工序 S44]

通过对于形成有上层保护膜的衬底实施与工序 S14 同样的工序，形成上层保护膜。

[工序 S45]

通过对于形成有上层保护膜的衬底实施与工序 S5 同样的工序,进行图形曝光。

[工序 S46]

通过对于已实施了图形曝光的衬底实施与工序 S3 同样的工序,进行周边曝光。

[工序 S47]

通过对于已实施了周边曝光的衬底实施与工序 S6 同样的工序,进行 PEB。

[工序 S48]

通过对于已实施了 PEB 的衬底实施与工序 S19 同样的工序,剥离上层保护膜,接着,进行显影。

根据本发明的实施方式 5 的抗蚀剂图形形成方法,可与实施方式 4 同样,在图形曝光后实施周边曝光。由此,可以得到与实施方式 4 同样的效果。

此外,根据实施方式 5,可与实施方式 2 同样形成上层保护膜。由此可以与实施方式 2 同样减少对液浸溶液的溶出物的量。

另外,与实施方式 1 同样,也可以在用液浸进行的图形曝光与 PEB 之间插入清洗·干燥工序。在使用现行装置的情况下,人们认为与实施方式 4 同样,在周边曝光之后插入该工序。

此外,与实施方式 4 同样,也可以在抗蚀剂膜形成与图形曝光之前插入曝光前清洗。

对于那本专业的熟练的技术人员将会容易地发现其它的优点和变形。因此,在其更为宽广的方面上说本发明并不限于这里所给出和说明的特别细节和优选实施方式。因此,在不偏离由权利要求及其等效权利要求所规定的本发明的主旨的范围内可以进行各种的变形。

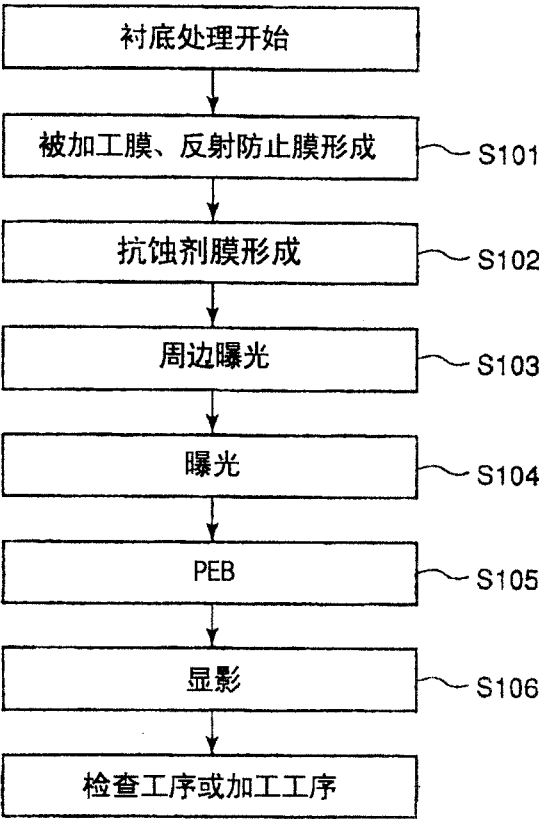


图 1

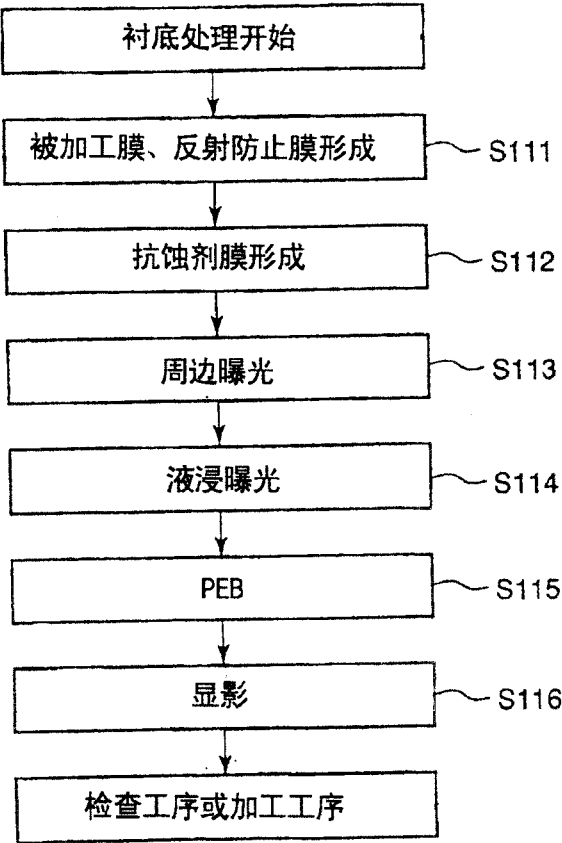


图 2

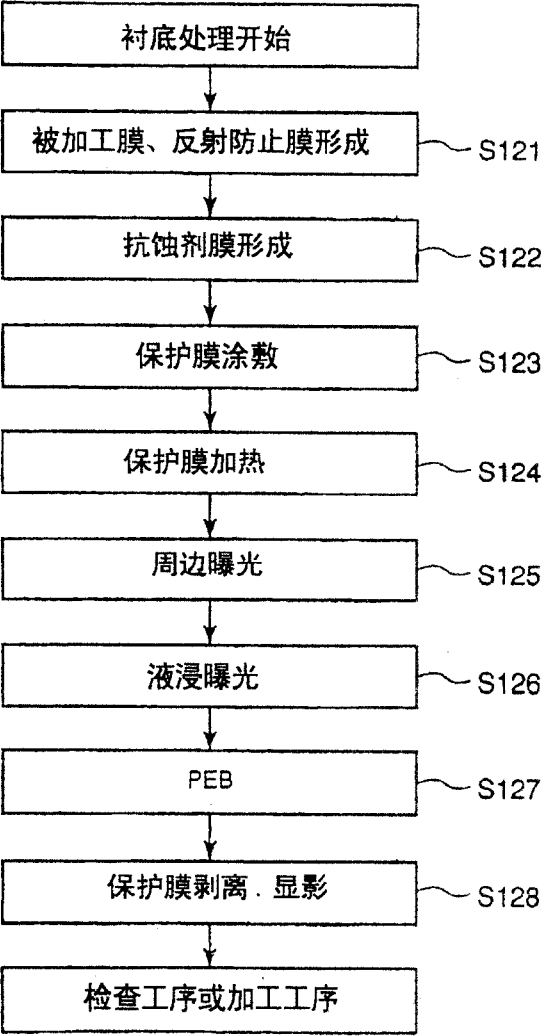


图 3

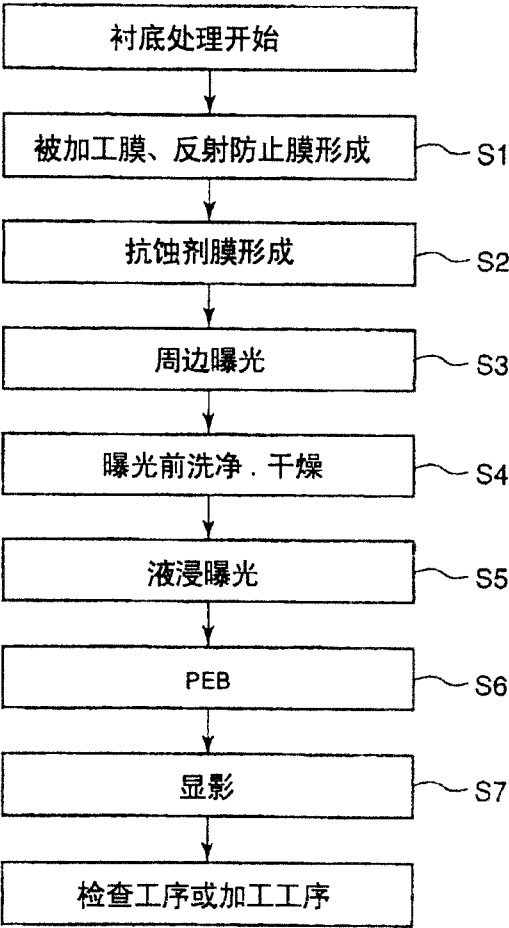


图 4

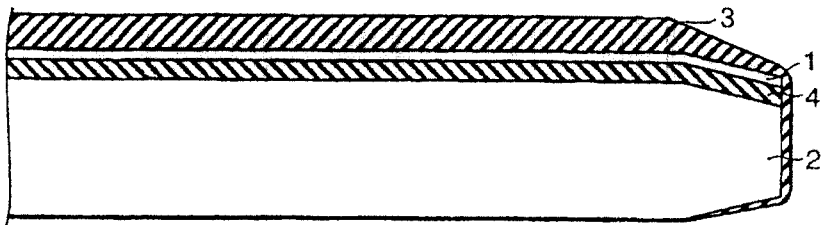


图 5

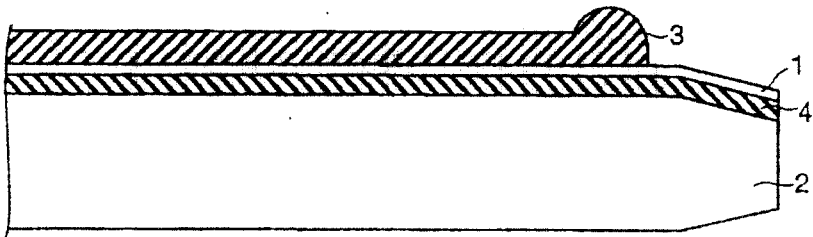


图 6

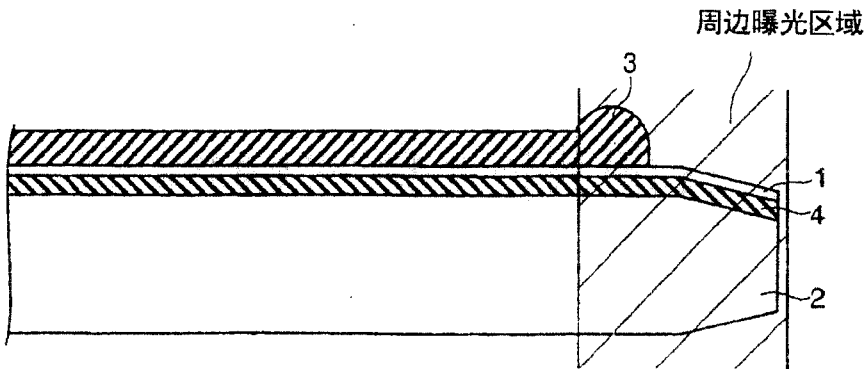


图 7

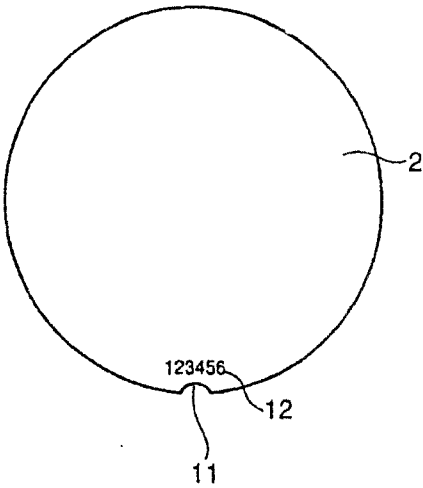
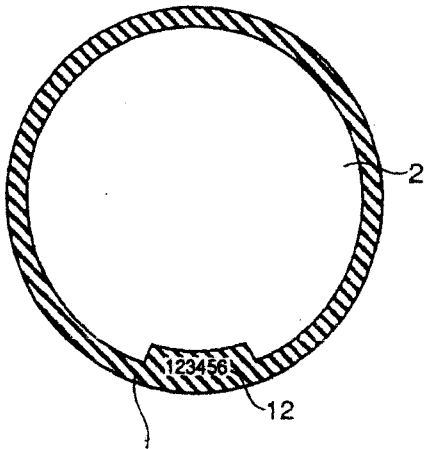


图 8



周边曝光区域

图 9

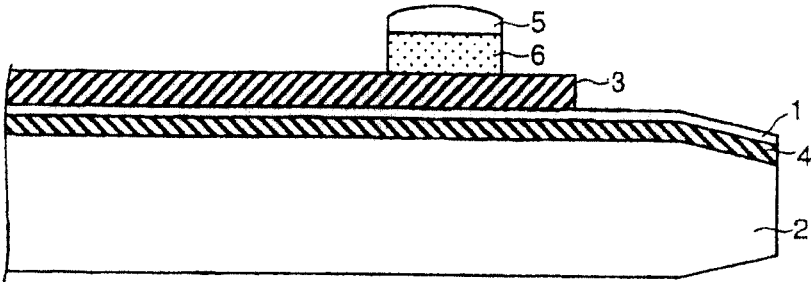


图 10

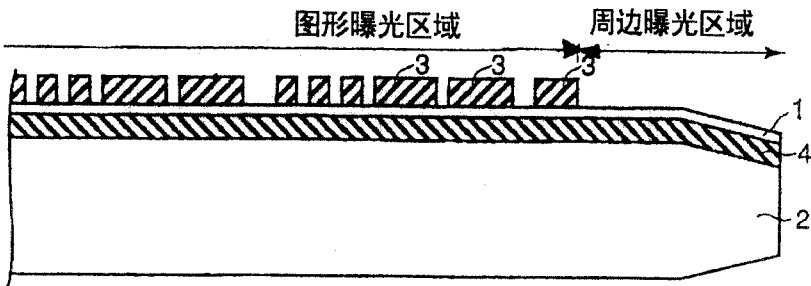


图 11

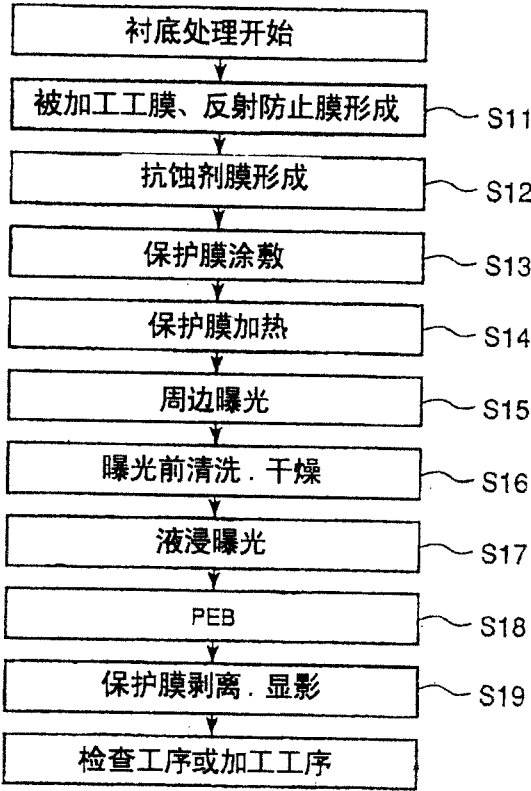


图 12

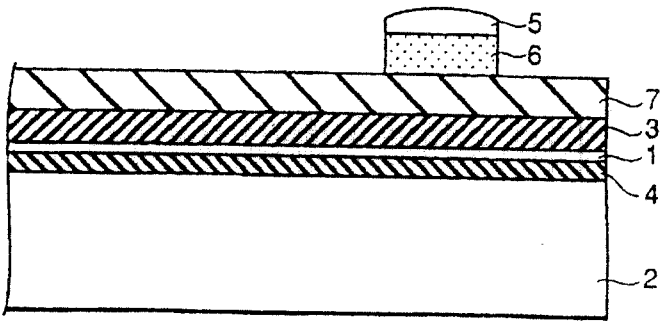


图 13

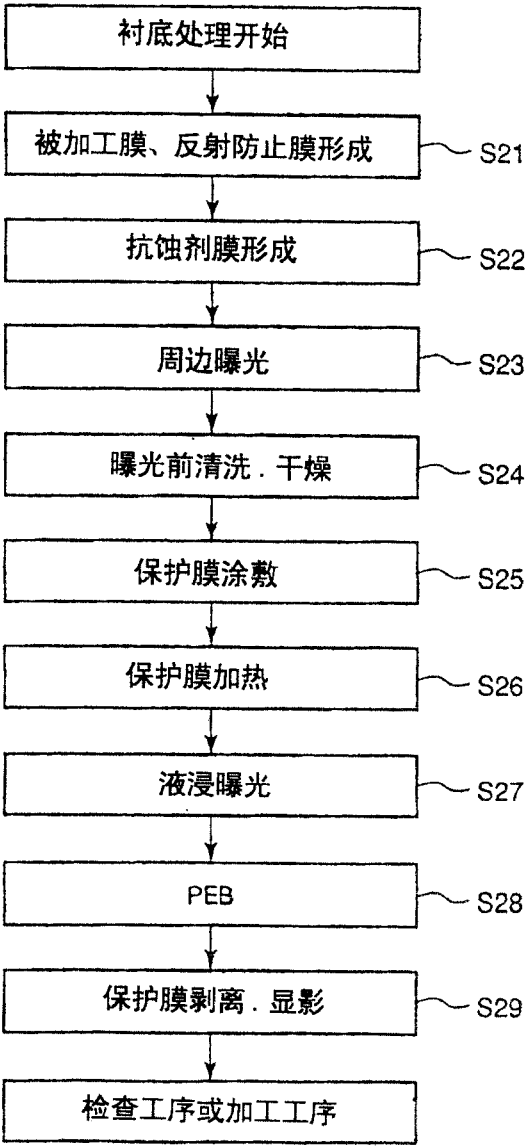


图 14

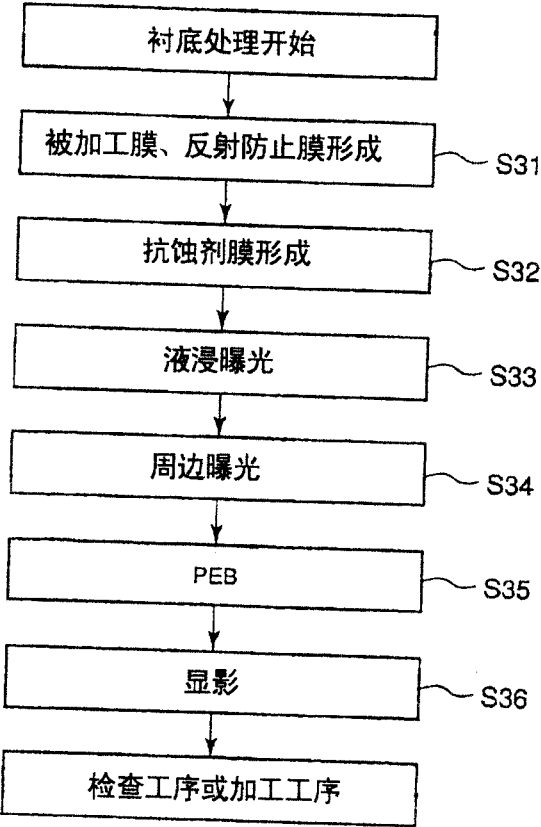


图 15

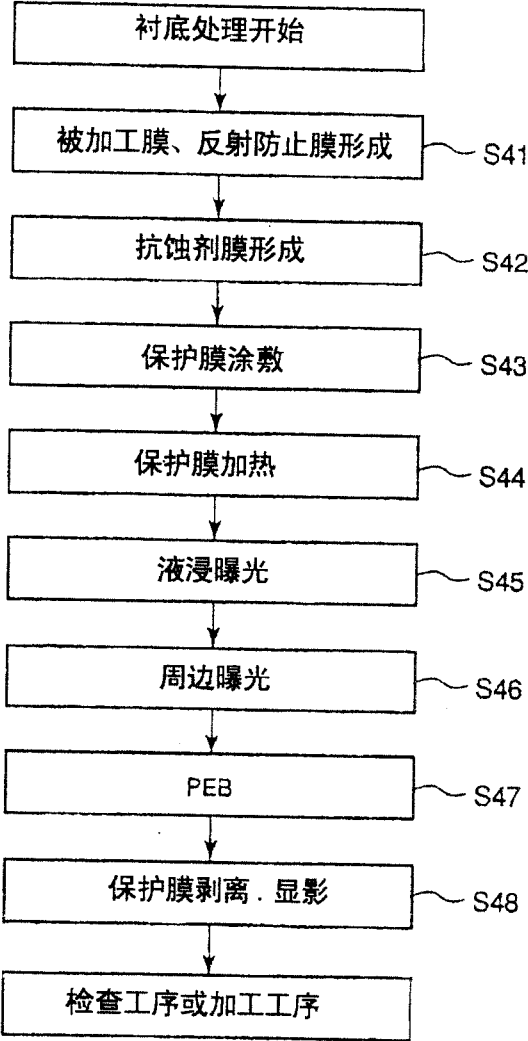


图 16