

[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 02817955.2

[51] Int. Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年4月15日

[11] 授权公告号 CN 100478781C

[22] 申请日 2002.9.4 [21] 申请号 02817955.2

[30] 优先权

[32] 2001.9.13 [33] JP [31] 277600/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/008962 2002.9.4

[87] 国际公布 WO2003/025677 日 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.12

[73] 专利权人 AZ 电子材料(日本)株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 田中初幸

[56] 参考文献

CN1232550A 1999.10.20

CN1221971A 1999.7.7

US5547812A 1996.8.20

JP6-202322A 1994.7.22

JP11-283910A 1999.10.15

CN1222756A 1999.7.14

JP6-202326A 1994.7.22

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

蚀刻方法和用于形成蚀刻保护层的组合物

[57] 摘要

一种改善蚀刻衬底时蚀刻掩模耐蚀刻性的方法，该方法包括下述步骤：采用光致抗蚀剂在衬底上形成抗蚀剂图案，在形成的抗蚀剂图案上涂敷用于形成蚀刻保护层的组合物，通过加热在组合物与抗蚀剂之间形成不溶于含水显影溶液的蚀刻保护层，通过显影溶液去除蚀刻保护层之外的组合物的不必要的部分，和采用在其上具有蚀刻保护层的抗蚀剂图案作为掩模对衬底进行蚀刻，其中，用于形成蚀刻保护层的组合物包含水溶性或水分散性树脂、交联剂以及作为溶剂的水和/或水溶性有机溶剂。

1. 一种蚀刻衬底的方法，该方法包括下述步骤：

采用光致抗蚀剂在衬底上形成抗蚀剂图案，

在形成的抗蚀剂图案上涂敷用于形成蚀刻保护层的组合物，

在所述用于形成蚀刻保护层的组合物与所述抗蚀剂之间的界面中形成不溶于含水显影剂的蚀刻保护层，

通过所述含水显影剂除去所述用于形成蚀刻保护层的组合物的除所述蚀刻保护层之外的不必要的部分，和

采用在其上具有所述蚀刻保护层的所述抗蚀剂图案作为掩模对所述衬底进行蚀刻，

其中，上述用于形成蚀刻保护层的组合物包含至少一种含共聚物的水溶性或水分散性树脂、水溶性交联剂以及溶剂，所述共聚物为至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯醇、烯丙基胺或乙烯基甲基醚的单体与至少一种选自苯乙烯、羟基苯乙烯或 N-乙烯基吡啶的单体的共聚物，所述水溶性交联剂为至少一种选自甲氧基甲基蜜胺、乙氧基甲基蜜胺、丙氧基甲基蜜胺、丁氧基甲基蜜胺、六羟甲基蜜胺、一羟甲基脲、二羟甲基脲、烷氧基亚甲基脲、N-烷氧基亚甲基脲、亚乙基脲、亚乙基脲甲酸、苯并胍胺或二醇联脲的交联剂，所述溶剂选自水或由水和水溶性有机溶剂组成的混合溶液，其中所述水溶性有机溶剂为至少一种选自 C<sub>1-4</sub> 脂肪醇、丙二醇单乙基醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯或 N-甲基吡咯烷酮的有机溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的蚀刻衬底的方法，其中，通过抗蚀剂图案中的酸使所述用于形成蚀刻保护层的蚀刻组合物进行交联而形成所述蚀刻保护层。

3. 根据权利要求1所述的蚀刻衬底的方法, 其中, 所述含水显影剂由水组成。

4. 根据权利要求1所述的蚀刻衬底的方法, 其中, 所述含水显影剂由水和醇的混合物组成。

5. 在权利要求1-4中任一项所述的蚀刻衬底的方法中使用的用于形成蚀刻保护层的组合物, 其包含至少一种含共聚物的水溶性或水分散性树脂、水溶性交联剂以及溶剂, 所述共聚物为至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯醇、烯丙基胺或乙烯基甲基醚的单体与至少一种选自苯乙烯、羟基苯乙烯或N-乙烯基吡啶的单体的共聚物, 所述水溶性交联剂为至少一种选自甲氧基甲基蜜胺、乙氧基甲基蜜胺、丙氧基甲基蜜胺、丁氧基甲基蜜胺、六羟甲基蜜胺、一羟甲基脲、二羟甲基脲、烷氧基亚甲基脲、N-烷氧基亚甲基脲、亚乙基脲、亚乙基脲甲酸、苯并胍胺或二醇联脲的交联剂, 所述溶剂选自水或由水和水溶性有机溶剂组成的混合溶液, 其中所述水溶性有机溶剂为至少一种选自C<sub>1-4</sub>脂肪醇、丙二醇单乙基醚、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯或N-甲基吡咯烷酮的有机溶剂。

## 蚀刻方法和用于形成蚀刻保护层的组合物

### 技术领域

本发明涉及一种衬底的蚀刻方法，采用由抗蚀剂以及用于形成蚀刻保护层的组合物制成的蚀刻掩模可改善耐蚀刻性。更详细地，本发明涉及蚀刻掩模的耐蚀刻性改善方法，所述掩模用于生产半导体装置，形成液晶显示装置的液晶显示器(LCD)面板，生产线路衬底如热头，本发明还涉及采用该蚀刻掩模对衬底进行蚀刻处理的方法，其耐蚀刻性得到改善，还涉及用于形成蚀刻保护层的组合物，该组合物用于改善抗蚀剂图案的耐蚀刻性。

### 背景技术

在生产半导体集成线路如LSI、液晶显示装置的液晶显示器面板、生产线路衬底如热头等过程的广泛领域中，照相平印术一直被用来形成微型元件或进行精细加工。在照相平印术中，采用正型或负型光致抗蚀剂形成抗蚀剂图案，包含碱溶性树脂的辐射敏感性树脂组合物和包含醌二叠氮化物的辐射敏感性树脂组合物为公知的正型光致抗蚀剂。具有各种配方的“酚醛清漆树脂/醌二叠氮化物化合物”的这种组合物公开于许多已审专利公开或未审专利公开中，如日本已审专利公开第23570/1979号(美国专利第3,666,473号专利)和其它技术文献中。这种光致抗蚀剂涂覆于硅衬底，用金属如铝、钼和铬的膜涂敷的衬底，或者金属氧化物如ITO的膜涂敷的衬底，所述的涂敷过程采用公知的方法如旋涂法、辊涂法、沉淀(land)涂敷法、喷涂法、浸涂法以形成薄膜，然后，将线路图案等采用辐

射如紫外线作为曝光光源通过掩模图案进行照射。在曝光后,进行显影以形成抗蚀剂图案。进而,通过这种抗蚀剂图案作为掩模对衬底进行蚀刻可完成精细加工。在该蚀刻过程中,作为掩模的抗蚀剂图案需要足够的耐蚀刻性。

另一方面,由于半导体装置更加高度集成,在生产过程中进一步要求线路宽度和分离宽度的微细化。为了解决这一问题,已提出采用短波光源的方法,对于高度微细化来说是有效的,实际中对于曝光设备来说部分采用,即采用远紫外光的方法,如 KrF 受激准分子激光(248nm)和 ArF 受激准分子激光(193nm),此外,X射线和电子束也用作曝光光源。由于光源有日益短波的趋势,就要求应用波长区域无吸收的材料用于上述光致抗蚀剂的组合物,例如,对于 KrF 光源来说,基于对羟基苯乙烯的化学增强型抗蚀剂就居于主流位置。这些种类的聚合物存在的问题是,通常它们的耐蚀刻性要低于上述酚醛清漆树脂,并要求蚀刻条件,特别是在抗蚀剂膜层与被蚀刻层之间的蚀刻选择比,即优选每一层的蚀刻速度(对抗蚀剂减缓,而对蚀刻后的层则加快),进而,会发生蚀刻后图案-转印形状变差。此外,为了实现微细化,要采用涂敷和曝光后使抗蚀剂膜厚度变薄的手段,以及上述化学增强的抗蚀剂。这使得蚀刻过程更加困难。当采用 ArF 受激准分子激光光源时,提出采用丙烯酸聚合物,其中,脂环族化合物引入作为对用于曝光的波长透明的材料。这些聚合物似乎具有较低的耐蚀刻性,使生产半导体装置更为困难。

进而,采用目前公知的图案形成设备以使抗蚀剂图案实际上更为精细的方法正在研究。例如,日本未审专利公开第 73927/1998 号中描述了一种方法,其中,采用目前公知的方法,采用目前应用的辐射敏感性树脂组合物,将一层涂敷于形成的抗蚀剂图案上,通

过加热和/或曝光产生的酸或在抗蚀剂中存在的酸扩散进入上述涂敷后的层中，涂敷后的层被该扩散的酸交联或硬化，通过除去未交联的涂敷后的层使抗蚀剂图案变厚，使得抗蚀剂图案间的宽度变窄，从而通过降低分离尺寸或孔直径实现了抗蚀剂图案的微细化，并形成具有比目前实际上公知极限分辨率更高分辨率的精细抗蚀剂图案。但是，在专利公开中未提出改善抗蚀剂的耐蚀刻性。

在上述情形下，本发明的目的是提供一种改善光致抗蚀剂图案耐蚀刻性的方法，所述光致抗蚀剂采用目前应用的方法形成，并提供采用抗蚀剂图案作为蚀刻掩模蚀刻衬底的方法，该蚀刻掩模的耐蚀刻性是得到改善的。

#### 发明内容

经过深入研究和检验，本发明的发明人发现，通过在光致抗蚀剂图案上附加形成具有耐蚀刻性的蚀刻保护层可实现上述目的，从而完成了本发明。

也就是说，本发明涉及一种蚀刻衬底的方法，该方法包括下述步骤：采用光致抗蚀剂在衬底上形成抗蚀剂图案，在形成的抗蚀剂图案上涂敷用于形成蚀刻保护层的组合物，在用于形成蚀刻保护层的组合物与前述光致抗蚀剂之间的界面中形成不溶于含水显影剂的蚀刻保护层，通过含水显影剂除去用于形成蚀刻保护层的组合物的除蚀刻保护层之外的不必要的部分，和采用在其上具有蚀刻保护层的抗蚀剂图案作为掩模对衬底进行蚀刻。

本发明也涉及用于上述蚀刻方法中的用于形成蚀刻保护层的组合物，其特征在于，其包含水溶性或水分散性树脂、交联剂以及作为溶剂的水和/或水溶性有机溶剂。

以下，更详细地描述本发明。

在本发明的蚀刻方法中，在衬底上形成由光致抗蚀剂膜组成的抗蚀剂图案。形成抗蚀剂图案的方法和在这些方法中采用的原料如光致抗蚀剂、显影剂等可为任何一种，只要由其可在衬底上形成由光致抗蚀剂组成的抗蚀剂图案。作为光致抗蚀剂，可例举出已用于形成抗蚀剂图案的正型或负型光致抗蚀剂，例如，一种组合物，其包含碱溶性树脂如酚醛清漆树脂和萘醌二叠氮化物化合物感光剂或化学增强型抗蚀剂作为代表。在化学增强型光致抗蚀剂中，公知许多的正型组合物，如包含由用叔丁氧羰基保护的多羟基苯乙烯与光酸生成剂组成的聚合物的组合物(H. Itoh, C. G. Willson: *Polym. Eng. Sci.*, 23, 1012 (1983))等。负型化学增强型光致抗蚀剂的举例是包含碱溶性树脂，作为交联剂的六甲氧基蜜胺和光酸生成剂的组合物(W. E. Feely, J. C. Imhof, C. M. Stein, T. A. Fisher, M. W. Legenza: *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1101 (1986))。其中，在耐蚀刻性上，正型化学增强型光致抗蚀剂弱于负型化学增强型光致抗蚀剂。通过本发明，可有益地改善正型化学增强型光致抗蚀剂的耐蚀刻性。由于显影后获得的抗蚀剂图案适于在蚀刻方法中进行蚀刻，光致抗蚀剂的膜厚度通常可达 0.3-1.0 $\mu\text{m}$ 。

为了在衬底上形成由光致抗蚀剂构成的抗蚀剂图案，通过公知的方法在衬底上涂敷光致抗蚀剂，如旋涂法、辊涂法、沉淀涂敷法、喷涂法、浸涂法等，所述衬底为表面上非必要的具有氧化硅膜的硅衬底，用金属如铝、钼和铬的膜涂敷的衬底，或者金属氧化物如 ITO 的膜涂敷的衬底，以及在其上非必要地形成有线路图案或半导体装置的衬底，从而形成薄光致抗蚀剂膜，必要时将涂敷后的膜进行烘烤(例如烘烤温度为 70-140 $^{\circ}\text{C}$ ，烘烤时间为约 1 分钟)，然后，通过掩模如分划板使抗蚀剂膜曝光而进行根据线路图案的辐射。用于曝光的光源可采用任一种光源，只要光致抗蚀剂显示出对

光的敏感性。作为曝光光源，可提及紫外光如 g-线、i-线、远紫外光如 KrF 受激准分子激光、ArF 受激准分子激光、X-射线、电子束等。如果需要，对曝光后的抗蚀剂膜进行曝光后烘烤(PEB)，(例如，烘烤温度为 50-140°C)，显影，显影后的非必要烘烤(例如，烘烤温度为 60-120°C)，形成抗蚀剂图案。作为显影剂，可采用可对使用的光致抗蚀剂显影的任一种显影剂。在采用含碱溶性树脂和萘醌二叠氮化物化合物感光剂的光致抗蚀剂时，或者在采用化学增强的抗蚀剂作为光致抗蚀剂时，通常采用由碱性水溶液组成的显影剂。进而，作为显影方法，可采用任一种目前采用的用于对光致抗蚀剂显影的方法，如浆式显影法。

在以这种方式形成的具有抗蚀剂图案的衬底上涂敷用于形成蚀刻保护层的组合物。作为涂敷方法，可采用目前涂敷光致抗蚀剂的任一种方法，如旋涂法、喷涂法、浸涂法、辊涂法等。为了在所述用于形成蚀刻保护层的组合物与抗蚀剂间的界面中形成不溶解于含水显影剂的蚀刻保护层，需加热抗蚀剂图案和用于形成蚀刻保护层的组合物。从而，在邻近抗蚀剂图案的形成蚀刻保护层的膜中形成交联层，并形成蚀刻保护层。例如，通过交联或硬化用于形成蚀刻保护层的组合物形成蚀刻保护层，而所述交联或硬化是通过加热而使酸从光致抗蚀剂扩散至形成蚀刻保护层的膜进行的。

用于本发明的用于形成蚀刻保护层的组合物包含至少一种水溶性或水分散性树脂、一种交联剂和水和/或水溶性有机溶剂，并且采用在其上涂敷时不会溶解抗蚀剂图案的那些。在用于形成蚀刻保护层的组合物中所包含的所述水溶性或水分散性树脂，可采用任一种公知的水溶性或水分散性树脂。例如，通过均聚或共聚至少一种单体组份形成的均聚物或共聚物，所述单体组份选自：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基缩醛、乙烯醇、吡丙啶、环氧乙烷、苯乙



烯、苯乙烯衍生物如羟基苯乙烯、多环芳族乙烯基化合物、杂环乙烯基化合物、乙烯基胺、烯丙基胺、乙烯基甲基醚和乙二醇，水溶性酚醛清漆树脂，含咪唑啉基团的水溶性树脂、水溶性蜜胺树脂、水溶性脲树脂、醇酸树脂、磺酰胺等。它们可以单独使用或以两种或多种组合使用。

考虑到改善本发明中的耐蚀刻性，采用具有芳环或杂环的单体作为单体组份生产的树脂优选用于形成蚀刻保护层组合物的水溶性或水分散性树脂。作为这些优选树脂的实例，可采用包含一种共聚物的水溶性或水分散性树脂，所述共聚物为至少一种选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基缩醛、乙烯醇、乙烯基吡咯烷酮、吡丙啶、马来酸酐、乙烯基胺、烯丙基胺、甲基丙烯酰胺和乙烯基甲基醚的单体与至少一种选自苯乙烯、苯乙烯衍生物、多环芳族乙烯基化合物、杂环乙烯基化合物的单体的共聚物，以及水溶性酚醛清漆树脂等。

作为如上所述的苯乙烯衍生物，可提及羟基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-乙基苯乙烯、对异丙基苯乙烯、4-丁基苯乙烯、4-己基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙氧基苯乙烯、4-丙氧基苯乙烯、4-丁氧基苯乙烯、4-丁氧基甲基苯乙烯、4-丁氧基羰基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、2,4,5-三甲基苯乙烯、4-苯基苯乙烯、4-氟苯乙烯、2,5-二氟苯乙烯、2,4-二氟苯乙烯、邻氯苯乙烯、4-乙酰基苯乙烯、4-苯甲酰基苯乙烯、4-溴苯乙烯、氨基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸酯等。在苯乙烯衍生物中，也包括 $\alpha$ -甲基苯乙烯和其衍生物。

另一方面，多环芳族乙烯基化合物的举例性代表为乙烯基萘、乙烯基烷基萘、乙烯基蒽、乙烯基烷基蒽、乙烯基菲、乙烯基并四苯、乙烯基芘等和那些用异丙烯基代替乙烯基的化合物。进而，杂

环乙烯基化合物的举例性化合物为 N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑、4-或 2-乙烯基吡啶、1-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基内酰胺等以及那些用异丙烯基代替乙烯基的化合物。

这些水溶性或水分散性树脂可单独使用或以两种或多种组合使用。进而，优选至少一种选自这些树脂与至少一种选自含噁唑啉基团的水溶性树脂、水溶性蜜胺树脂、水溶性脲树脂、醇酸树脂、磺酰胺的混合物。

这些具有芳环或杂环的树脂具有为改善耐蚀刻性所需的刚性，此外，尽管因其为水溶性或水分散性而由上述目的提供，它们也可与水或水溶性有机溶剂显影。

水溶性或水分散性树脂的分子量优选为 1,000-10,000(重均分子量)，更优选 2,000-5,000。如果分子量低于 1,000，则涂层随时间变化的稳定性会变差，此外，其涂敷性能也会变差，变得难于获得均匀的涂层膜，而当分子量超过 10,000 时，由于树脂不能在抗蚀剂表面上扩散，会发生粘稠现象或者不能通过少量的滴下量获得均匀的涂层膜。

作为用于形成本发明蚀刻保护层的组合物中的交联剂，可采用烷氧基烷基化氨基树脂，如烷氧基烷基化蜜胺树脂、烷氧基烷基化苯并胍胺树脂、烷氧基烷基化脲树脂，此外还有低分子蜜胺、胍胺和脲衍生物。这些烷氧基烷基化氨基树脂的实例为甲氧基甲基蜜胺树脂、乙氧基甲基蜜胺树脂、丙氧基甲基蜜胺树脂、丁氧基甲基蜜胺树脂、乙氧基甲基苯并胍胺树脂、甲氧基甲基脲树脂、乙氧基甲基脲树脂、丙氧基甲基脲树脂、丁氧基甲基脲树脂等。低分子蜜胺、胍胺和脲衍生物的实例为甲氧基甲基蜜胺、乙氧基甲基蜜胺、丙氧基甲基蜜胺、丁氧基甲基蜜胺、六羟甲基蜜胺、乙酰胍胺、苯并胍胺、甲基苯并胍胺、一羟甲基脲、二羟甲基脲、烷氧基亚甲基

脲、N-烷氧基亚甲基脲、亚乙基脲、亚乙基脲甲酸等。这些交联剂可单独使用或以两种或多种的混合物组合使用，并且其加入量为1至70重量份，优选为10至50重量份，相对于100重量份的水溶性或水分散性树脂。

在本发明用于形成蚀刻保护层的组合物中可加入表面活性剂，以改善其涂敷性能。表面活性剂的实例为乙炔醇、乙炔二醇、乙炔醇的聚乙氧基化物、乙炔二醇的聚乙氧基化物等。上述乙炔醇或乙炔二醇的实例为3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇等。在本发明的用于形成蚀刻保护层的组合物中，这些表面活性剂可单独使用或以两种或多种的混合物组合使用，其加入量为50-2,000 ppm，更优选100-1,000 ppm。

对用于溶解或分散本发明用于形成蚀刻保护层的组合物水并没有特殊限制，只要其是水。优选采用蒸馏、离子交换处理、过滤处理、各种吸附处理等除去有机杂质和金属离子的水。

进而，水溶性有机溶剂可与水一起使用，其目的是改进用于形成蚀刻保护层的组合物涂敷性能。对于水溶性有机溶剂并无特殊限制，只要其在水中溶解0.1wt%或更多，其可例举出醇，如甲醇、乙醇、异丙醇等；酮，如丙酮、甲乙酮、2-庚酮、环己酮等；酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯等；乙二醇单烷基醚，如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等；乙二醇单烷基醚乙酸酯，如乙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯等；丙二醇单烷基醚，如丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚等；丙二醇单烷基醚乙酸酯，丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等；乳酸酯，如乳酸甲酯、乳酸乙酯等；芳族烃，如甲苯、二甲苯等；酰胺，如N,N-二甲基乙酰胺、

N-甲基吡咯烷酮等；内酯， $\gamma$ -丁内酯等。优选低级醇，如甲醇、乙醇和异丙醇，乙二醇单甲基醚，乳酸乙酯和 N-甲基吡咯烷酮。这些溶剂可单独使用或以两种或多种的混合物使用。进而，在所使用的有机溶剂仅可溶解一种用于形成蚀刻保护层的未交联的材料而不溶解抗蚀剂图案时，仅由有机溶剂构成的溶剂可用作用于形成蚀刻保护层的组合物的溶剂。

为了在抗蚀剂图案与上述用于形成蚀刻保护层的组合物之间的界面上形成蚀刻保护层，在将用于形成蚀刻保护层的组合物涂敷至抗蚀剂图案上后，加热涂敷过的抗蚀剂图案。从而，例如一种酸由抗蚀剂图案扩散至用于形成蚀刻保护层的组合物，交联剂被该酸的功能活化，邻近抗蚀剂图案的用于形成蚀刻保护层的组合物交联或硬化，形成蚀刻保护层，其在含显影剂的水中是不溶解的，并且其具有优异的耐蚀刻性。在抗蚀剂图案中的酸可通过对抗蚀剂图案进行加热和/或光照射生成，或者可通过用酸溶液处理抗蚀剂而在抗蚀剂图案中包含这种酸。在抗蚀剂图案中存在酸可通过任意的手段完成。用于形成蚀刻保护层的未交联的组合物显影，并随后由显影剂除去，然后，在抗蚀剂图案上形成具有蚀刻保护层的掩模。

使用于形成蚀刻保护层的组合物显影的显影剂可为任一种显影剂，只要其具有足够的溶解度以溶解和除去上述用于形成蚀刻保护层的未交联组合物，但其不能溶解和除去交联的保护层。这种显影剂包括水或水与醇如乙酸和异丙醇，有机胺如三乙胺，有机胺盐如四甲基铵盐的混合物。其中，优选水和水与醇的混合物。用于显影剂的水并无特殊限制，只要其是水。优选采用蒸馏、离子交换处理、过滤处理、各种吸附处理等除去有机杂质、金属离子和氯离子的水。优选上述除去杂质的处理过程对显影剂自身进行，不含四

分之一微米或更大固体物质的显影剂用来显影用于形成蚀刻保护层的组合物。

在本发明中，形成蚀刻保护层的组合物的显影方法与用于光致抗蚀剂的显影方法相同，并可使用与目前应用于光致抗蚀剂显影相同的显影设备。通常，显影处理采用显影喷嘴如软冲击喷嘴等，采用纯化水对光致抗蚀剂进行诸如桨式显影、淋浴式显影，然后进行漂洗处理。在此阶段，采用漂洗液进行漂洗，所述漂洗液是将醇如乙醇和异丙醇，有机胺如三乙胺，有机胺盐如四甲基铵盐加至纯水中制备的。进而，在显影或漂洗处理后，进行烘烤处理以除去抗蚀剂掩模中的水。

采用抗蚀剂图案进行蚀刻，所述抗蚀剂图案是作为掩模以如上所述方式形成的。作为蚀刻方法，可采用干蚀刻法和湿蚀刻法两种方法。干蚀刻法通常应用于形成精细的图案。在干蚀刻法中，采用活泼气体等离子体进行蚀刻。从而，当进行干蚀刻时，在抗蚀剂掩模上施加大量的负载。然而，由于本发明中耐蚀刻保护层设置于抗蚀剂掩模上，掩模膜厚度的减少不大，此外进行良好的图案转移，可得到优良的精细加工。

### 具体实施方式

以下通过实施例更具体地描述本发明，但它们并非对本发明的限制。

#### 参考例 1

(形成抗蚀剂图案)

采用由 Lithotech Japan Co. 生产的旋涂机，LARC ULTIMA-1000，将 Clariant Japan K. K. 生产的正型光致抗蚀剂划

AZ 7900(i-线抗蚀剂) (“AZ”为注册商标)涂敷至 6 英寸硅片上, 所述硅片上有 1 $\mu$ m 的氧化膜, 并用 HMDS 处理过。将涂敷后的硅片在 100 $^{\circ}$ C 下于加热板上预热 60 秒, 并制备形成厚度为 1 $\mu$ m 的抗蚀剂膜。膜厚度由 Dai-Nippon Screen Co. (Lambda Ace)生产的膜厚度测量设备测量。然后, 将硅片进行曝光, 采用 i-线(365 nm)曝光波长的步进器(由 Nikon Co.生产, NSR 1755iB, NA=0.54), 通过 0.3 $\mu$ m 宽度的线和空间图案的分划板经步进改变曝光量。曝光后的硅片在加热板上于 100 $^{\circ}$ C 下加热 90 秒。再在 23 $^{\circ}$ C 下通过浆式显影方式对硅片进行显影处理 1 分钟, 采用由 Clariant Japan K.K.生产的 AZ 300 MIF Developer 作为碱性显影剂(2.38wt%四甲基氢氧化铵水溶液), 得到正型图案。

(制备用于形成蚀刻保护层的组合物 A)

将如下所述的每一种组份以下述的比例进行混合, 充分搅拌和溶解。在将组合物通过 0.2 $\mu$ m 的过滤器过滤后, 制备用于形成蚀刻保护层的组合物 A。

组份	重量份
聚(乙烯醇)	2.0
甲氧基甲基化蜜胺	0.5
2-丙醇	2.5
纯水	95.0

(形成蚀刻保护层)

通过旋涂机将用于形成蚀刻保护层的组合物 A 涂敷于上面获得的正型线和空间图案上, 所述旋涂机是由 Lithotech Japan Co.生产的(LT-1000), 在 85 $^{\circ}$ C 下于加热板上预烘烤 70 秒, 由用于形成蚀

刻保护层的组合物制得厚度为  $1\mu\text{m}$  的膜。进而，将涂敷后的抗蚀剂图案在  $110^\circ\text{C}$  下于加热板上烘烤 90 秒，以在用于形成蚀刻保护层的组合物邻近区域处进行交联反应。此后，在  $23^\circ\text{C}$  下采用纯水进行显影处理 1 分钟以除去未交联的区域并在线和空间图案上获得用于形成蚀刻保护层组合物的交联后的不溶解层。进而，在  $110^\circ\text{C}$  下于加热板上进行烘烤处理 120 秒进行干燥。

#### (耐蚀刻性评价)

在以下所述条件下，采用 ULVAC Co.生产的 NE-5000N 蚀刻机对如上获得的具有蚀刻保护层的图案进行蚀刻处理，对蚀刻掩模的耐蚀刻性进行评价，采用在蚀刻处理后膜厚度的减少值 ( $\mu\text{m}$ )(抗蚀剂膜厚度的初始值-蚀刻后的剩余膜厚度)和在蚀刻处理后衬底氧化膜的断面形状进行评价。结果如表 1 所示。

#### 蚀刻条件

Rf-功率	:	1000W (ISM)/300W (偏压)
气体流速	:	$\text{CHF}_3/\text{Ar}=40/80\text{sccm}$
压力	:	0.7 Pa
回流氮温度	:	$-10^\circ\text{C}$
蚀刻时间	:	200 秒

#### 参考例 2

采用由 Tokyo Electron Co.生产的旋涂机(Mark 8)，将由如下所述组合物组成的正型光致抗蚀剂(KrF 抗蚀剂)涂敷至 6 英寸硅片上，所述硅片上有  $1\mu\text{m}$  的氧化膜，并用 HMDS 处理。将涂敷后的硅片在  $90^\circ\text{C}$  下于加热板上预热 60 秒，并制备形成厚度为  $0.7\mu\text{m}$  的

抗蚀剂膜。膜厚度由 Dai-Nippon Screen Co. (Lambda Ace)生产的膜厚度测量设备测量。然后,将硅片进行曝光,采用 248nm 曝光波长的步进器(由 Canon Co. 生产, FPA3000EX5, NA=0.63),通过 0.3 $\mu$ m 宽度的线和空间图案的分划板经步进改变曝光量。曝光后的硅片在加热板上于 110 $^{\circ}$ C 下加热 90 秒。再在 23 $^{\circ}$ C 下通过浆式显影方式对硅片进行显影处理 1 分钟,采用由 Clariant Japan K.K.生产的 AZ 300 MIF Developer 作为碱性显影剂(2.38wt%四甲基氢氧化铵水溶液),得到正型图案。

[正型光致抗蚀剂]

4-羟基苯乙烯和 4-叔丁氧羰基苯乙烯的共聚物	12.57 重量份
三氟甲磺酸三苯基硫	0.4 重量份
四甲基氢氧化铵	0.03 重量份
丙二醇单甲基醚乙酸酯	87 重量份

在以与参考例 1 相同的方式如上所述获得的正型线和空间图案上形成蚀刻保护层的组合物 A 的薄膜后,以与参考例 1 相同的方式形成蚀刻保护层。然后,以与参考例 1 相同的方式进行蚀刻。对抗蚀剂掩模的耐蚀刻性进行评价。结果示于表 1。

实施例 1

以与参考例 1 相同的方式形成具有蚀刻保护层的蚀刻掩模,只是采用如下所述制备的用于形成蚀刻保护层的组合物 B 代替用于形成蚀刻保护层的组合物 A。在具有蚀刻掩模的衬底上以与参考例 1 相同的方式进行蚀刻,对抗蚀剂掩模的耐蚀刻性进行评价。结果示于表 1。



(制备用于形成蚀刻保护层的组合物 B)

将如下所述的每一种组份以下述的比例进行混合，充分搅拌和溶解。在将组合物通过 0.2 $\mu$ m 的过滤器过滤后，制备用于形成蚀刻保护层的组合物 B。

组份	重量份
丙烯酸和对羟基苯乙烯的共聚物(85/15 摩尔比)	2.0
甲氧基甲基化蜜胺	0.5
2-丙醇	2.5
纯水	95.0

实施例 2

以与参考例 2 相同的方式形成具有蚀刻保护层的蚀刻掩模，只是采用如上所述制备的用于形成蚀刻保护层的组合物 B 代替用于形成蚀刻保护层的组合物 A。在具有蚀刻掩模的衬底上以与参考例 2 相同的方式进行蚀刻，对抗蚀剂掩模的耐蚀刻性进行评价。结果示于表 1。

实施例 3

以与参考例 1 相同的方式形成具有蚀刻保护层的蚀刻掩模，只是采用如下所述制备的用于形成蚀刻保护层的组合物 C 代替用于形成蚀刻保护层的组合物 A。在具有蚀刻掩模的衬底上以与参考例 1 相同的方式进行蚀刻，对抗蚀剂掩模的耐蚀刻性进行评价。结果示于表 1。

(制备用于形成蚀刻保护层的组合物 C)

将如下所述的每一种组份以下述的比例进行混合，充分搅拌和溶解。在将组合物通过 0.2 $\mu$ m 的过滤器过滤后，制备用于形成蚀刻保护层的组合物 C。

组份	重量份
聚(乙烯醇-共-N-乙烯基吡唑(90/10 摩尔比))	2.0
甲氧基甲基化蜜胺	0.5
2-丙醇	2.5
纯水	95.0

#### 实施例 4

将与参考例 2 相同的方式形成具有蚀刻保护层的蚀刻掩模，只是采用如上所述制备的用于形成蚀刻保护层的组合物 C 代替用于形成蚀刻保护层的组合物 A。在具有蚀刻掩模的衬底上以与参考例 2 相同的方式进行蚀刻，对抗蚀剂掩模的耐蚀刻性进行评价。结果示于表 1。

#### 比较例 1

将与参考例 1 相同的方法通过蚀刻处理具有抗蚀剂图案的衬底，但所述图案不具有如参考例 1 所述的蚀刻保护层，对抗蚀剂掩模的耐蚀刻性进行评价。结果示于表 1。

#### 比较例 2

将与参考例 2 相同的方法通过蚀刻处理具有抗蚀剂图案的衬底，但所述图案不具有如参考例 2 所述的蚀刻保护层，对抗蚀剂掩模的耐蚀刻性进行评价。结果示于表 1。

表 1

	抗蚀剂 种类	抗蚀剂膜厚度 初始值(μm)	未曝光区域的膜厚度(图案之外)		*膜厚度 减少量(μm)	**蚀刻后 形成氧化膜
			蚀刻前(μm)	蚀刻后(μm)		
参考例 1	i-线抗蚀剂	1.00	1.06	0.59	0.41	◎
参考例 2	KrF 抗蚀剂	0.70	0.78	0.28	0.42	◎
实施例 1	i-线抗蚀剂	1.00	1.08	0.66	0.34	◎
实施例 2	KrF 抗蚀剂	0.70	0.76	0.35	0.35	◎
实施例 3	i-线抗蚀剂	1.00	1.07	0.65	0.35	◎
实施例 4	KrF 抗蚀剂	0.70	0.75	0.34	0.36	◎
比较例 1	i-线抗蚀剂	1.00	1.00	0.52	0.48	○
比较例 2	KrF 抗蚀剂	0.70	0.70	0.14	0.56	○

\* [抗蚀剂膜厚度的初始值]-[蚀刻后的剩余膜厚度]

\*\* 在蚀刻后衬底上氧化膜的断面形状状态

◎ 显示出优良的矩形

○ 显示出轻微的缺陷

### 发明的效果

如上详细描述，在本发明中，通过在抗蚀剂图案上形成蚀刻保护层，抗蚀剂掩模的耐蚀刻性得到改善，所述图案是采用目前应用的方法形成的，所述蚀刻保护层是采用用于形成蚀刻保护层的组合物形成的，从而蚀刻条件可以很严格，并可在短时间内在衬底上转印优良的图案。由于这一原因，在本发明中，可以高产率和在短时间内生产出半导体集成线路等。

### 工业实用性

本发明的蚀刻方法用作生产半导体装置、形成液晶显示装置的液晶显示器(LCD)面板、生产线路衬底如热头的适宜的方法。在这些方法中，采用本发明的用于形成蚀刻保护层的组合物可改善抗蚀剂掩模的耐蚀刻性。