

申請日期	90.2.26
案 號	90104343
類 別	G03F 7/32



(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

### 新 型

一、發明 名稱	中 文	顯像方法，形成圖案之方法以及使用該方法之半導體裝置之製造方法
	英 文	DEVELOPING PROCESS, PROCESS FOR FORMING PATTERN AND PROCESS FOR PREPARING SEMICONDUCTOR DEVICE USING SAME
二、發明人 創作	姓 名	1. 藤野敦子 ATSUKO HUJINO 2. 熊田輝彥 TERUHIKO KUMADA 3. 押田敦史 ATSUSHI OSHIDA 4. 丹下耕志 KOUJI TANGE 5. 福間準 HITOSHI HUKUMA
	國 籍  住、居所	1.2.3.4.5. 日本國 1.2.3.4. 地址同 日本國東京都千代田區丸之內 2 丁目 2 番 3 號 三菱電機股份有限公司內 c/o MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION 2-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan 5. 日本國兵庫縣伊丹市瑞原四丁目 1 番地 菱電半導體系統工程股份有限公司內 c/o RYODEN SEMICONDUCTOR SYSTEM ENGINEERING CORPORATION 1, Mizuhara 4-chome, Itami-shi, Hyogo, Japan
三、申請人	姓 名 (名稱)	三菱電機股份有限公司 MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區丸之內 2 丁目 2 番 3 號 2-3, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8310 Japan
	代 表 人 姓 名	谷口一郎 ICHIRO TANIGUCHI

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

2000 年 2 月 28 日 特願 2000-50768 (主張優先權)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 1 )

## 【發明背景】

本發明係相關一種正型放射線光阻之顯像方法，採用正型放射線光阻之圖案形成方法(特別係指利用重影法 ghost method 的圖案形成方法)，譬如供製造光阻的適當圖案形成方法，及採用正型放射線光阻形成圖案的半導體裝置製造方法。更詳言之，乃相關為形成超 LSI 等半導體元件之細微圖案，或為當在形成超 LSI 等半導體元件之細微圖案時形成所採用罩幕上的圖案，譬如在供形成放射線感光性光阻等圖案的光阻材料上形成圖案，而所採用的顯像方法、形成圖案之方法以及半導體裝置之製造方法。

為了追求半導體高積體化，正積極開發細微加工技術持續的發展。為實現細微圖案的形成，便有提案採用紫外線、X 線或電子線(EB)等的曝光方法。在為形成細微圖案上，必須採用高精密度罩幕，而在形成罩幕的圖案上則採用 EB 光阻。在罩幕用正型 EB 光阻上，係廣泛的採用  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的光阻。

在光阻的顯像上，有機溶劑主要採用二乙酮與丙二酸二甲酯之混合溶劑(商品名:ZED-500、日本是恩公司製)。此種顯像液係混合 2 種有機溶劑的混合物，因為各有機溶劑在顯像中具蒸發量差異性，所以造成顯像進行中將產生差異性，導致面內均勻性劣化的缺點。此外，因為在低曝光量區域對光阻的溶解性較高，所以未曝光部分膜減少量較大，而產生較難形成高對比度圖案形狀的問題。此處所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明（ 2 ）

謂的對比度，係指對曝光量的膜殘餘率，對比度越高膜殘餘率越高，所以可形成較佳光阻圖案。

## 【發明之主旨】

本發明之目的在於，提供一種採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻，在基板面內均勻的形成具優越光阻圖案形狀的顯像方法、圖案形成方法、光阻罩幕之製造方法、及半導體裝置的製造方法。

本發明有鑑於上述諸項問題，經深入研究結果，發現在含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻顯像中，利用僅由特定 1 種有機溶劑所形成的顯像液，便可獲得具高對比度光阻圖案，而完成本發明。

換句話說，本發明所提供的顯像發明（第 1 發明），係在含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻顯像中，採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑，為顯像液者。

本發明所提供之圖案形成方法（第 2 發明），係採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的圖案形成方法中，採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑，

### 五、發明說明(3)

為顯像液者。

本發明所提供的半導體裝置之製造方法(第3發明)，係依照於半導體基板上設置光阻膜的步驟、將光阻進行圖案曝光的步驟、與將曝光後的光阻進行顯像處理的步驟，而將圖案形成於半導體裝置的製造方法；其中，該光阻係採用含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與 $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻，而該顯像液係採用由碳數3至8之酮類、可具烷氧基之碳數3至8的羧酸酯、與碳數3至8之二羧酸酯中僅選擇1種的有機溶劑者。

在第1發明、第2發明與第3發明中，各顯像液最好為由丙二醇單甲醚醋酸酯(propyleneglycolmonomethylacetate)、2-戊酮(2-pentanone)、及乙基-3-乙氧基丙酸酯(ethyl-3-ethoxypropionate)中僅選擇1種的有機溶劑。

在第2發明中，最好採用重影法的圖案形成方法。另，第2發明係可適於形成光阻圖案。

#### 【發明詳細說明】

本發明之第1實施態樣(實施態樣1)，係相關含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與 $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻的顯像方法。在實施態樣1中，係採用由碳數3至8之酮類、可具烷氧基之碳數3至8的羧酸酯、與碳數3至8之二羧酸酯中僅選擇1種的有機溶劑為顯像劑。

碳數3至8之酮類，最好為碳數4至6的酮類。譬如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(4)

採用如丙酮、甲乙酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、4-甲基-2-戊酮(MIBK)、2-庚酮、二乙酮、3-己酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮等。

可具烷氧基的碳數3至8之羧酸酯，最好為未具烷氧基之碳數3至6的羧酸酯、或具烷氧基的碳數5至7之羧酸酯。可採用如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯、醋酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯(EEP)、丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)、甲基-3-甲氧基丙酸酯(MMP)、丙二醇單乙醚醋酸酯等。

碳數3至8之二羧酸酯，最好採用碳數4至8的二羧酸酯。譬如採用如草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯等。

就量產面而言，由溶解特性、感度、溶劑價格等因素觀之，可採用由PGMEA、2-戊酮、及EEP所組成的群組中僅選擇1種之有機溶劑為顯像液。

含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與 $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻，可採用如PMMA類反應系的正型放射線光阻。即，利用放射線照射(曝光)而切斷底材樹脂的高分子鏈，而利用分子量的變化，提昇顯像液之溶解性的反應系。曝光部分與未曝光部分的溶解性差，形成圖案的對比度，而採用形成圖案的正型放射線光阻。

一般正型放射線光阻，除底材樹脂外，尚可採用含界

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明(5)

面活性劑等。

在顯像液中，譬如界面活性劑或其他成分較少量時，便可添加。藉由此添加，可達提升顯像性的效果。

正型放射線光阻的底材樹脂，可採用重量平均分子量為 10000 至 1000000，最好為 50000 至 400000，更以 300000 至 340000 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物的共聚物。分子量較小的底材樹脂，可能產生對顯像液溶解性提高，而造成圖案對比度較低的情況。此處所謂的重量平均分子量係指利用凝膠滲透層析的聚苯乙烯換算值。柱溶劑係採用四氫喃浮喃。

$\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物的共聚物，譬如採用  $\alpha$ -甲基苯乙烯與  $\alpha$ -氯丙烯酸甲酯，就獲得良好的圖案形狀之觀點，與高顯像性觀點而言，較為偏好。

實施態樣 1 的顯像方法，譬如可在塗敷於基板上並經乾燥後，再經放射線照射(曝光)的正型放射線光阻顯像。顯像的方法，可為將已塗敷光阻的基板，在顯像液中浸漬一定時間後，再利用清淨液(rinsing liquid)清洗(清淨)並乾燥的浸漬顯像，或使基板上的光阻膜表面，利用表面張力將顯像液拱起，並靜置一定時間後，在清淨並乾燥的水坑顯像，或在基板上的光阻層表面上噴塗顯像液後，再經清淨、乾燥的噴塗顯像等方法。

在正型放射線光阻的放射線照射(曝光)，可採用紫外線照射裝置(光刻機、步進器、或以準分子雷射為光源的曝

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(6)

光裝置)、電子線描繪裝置、X線曝光裝置。

顯像係在如 10°C 至 30°C, 最好在 13°C 至 28°C 下進行。清淨液係採用可停止顯像, 並可將顯像液清洗流失的液體。清淨液可使用如甲基異丁酮(以下稱「MIBK」)、或異丙醇(以下稱「IPA」)等, 或該等混合液。

若在含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻顯像中, 採用由採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑所形成的顯像液, 則因為光阻溶解性(溶解速度)相對曝光量變化較大, 曝光部分與未曝光部分的溶解性對比將較高, 且因為在未曝光部分及低曝光量區域的溶解性較低, 在未曝光部分及低曝光區域之顯像中膜的邊緣較小, 所以可獲得良好形狀的圖案。

### 實施態樣 2(圖案形成方法 A)

本發明之第 2 態樣(實施態樣 2)係相關採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻之圖案形成方法。

在實施態樣 2 之圖案形成方法中, 採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑所形成的顯像液。

碳數 3 至 8 之酮類, 最好為碳數 4 至 6 的酮類。譬如採用如丙酮、甲乙酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、MIBK、2-庚酮、二乙酮、3-己酮、3-庚酮、4-庚酮、環己

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明( 7 )

酮等。

可具烷氧基的碳數 3 至 8 之羧酸酯，最好為未具烷氧基之碳數 3 至 6 的羧酸酯、或具烷氧基的碳數 5 至 7 之羧酸酯。可採用如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯、醋酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯(EEP)、PGMEA、MMP、丙二醇單乙醚醋酸酯等。

碳數 3 至 8 之二羧酸酯，最好採用碳數 4 至 8 的二羧酸酯。譬如採用如草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯等。

就量產面而言，由溶解特性、感度、溶劑價格等因素觀之，可採用由 PGMEA、2-戊酮、及 EEP 所組成的群組中僅選擇 1 種之有機溶劑為顯像液。

在顯像液中，譬如界面活性劑或其他成分較少量時，便可添加。藉由此添加，可達提升顯像性的效果。

換句話說，實施態樣 2 係在採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻之圖案形成方法中，在光阻顯像上，採用實施態樣 1 的顯像方法，其特徵在於採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑所形成之顯像液，最好採用由 PGMEA、2-戊酮、與 EEP 的組群中僅選擇 1 種有機溶劑所形成之顯像液的圖案形成方法。

正型放射線光阻及顯像方法，可採用如同實施態樣 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明( 8 )

的正型放射線光阻。

實施態樣 2 係在採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻之圖案形成方法中，於經曝光過的正型放射線光阻顯像上，藉由使用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑所形成的顯像液，而可獲得良好形狀的圖案。

由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑所形成的顯像液，因為光阻溶解性(溶解速度)相對曝光量變化較大，曝光部分與未曝光部分的溶解性對比將較高，所以可獲得良好形狀的圖案。且特別因為因為未曝光部分及低曝光量區域的溶解性較低，在未曝光部分及低曝光區域之顯像中膜的邊緣較小，所以同樣可獲得良好形狀的圖案。

依照圖案形成方法 A 的話，譬如將樹脂塗抹於基板上之後，便施行預熱，將光阻中的溶劑揮發掉，而形成光阻層，接著便施行曝光，更在基板顯像並經施行圖案化處理後，施行清淨處理，並乾燥而獲得圖案之方法，藉此便可獲得細微的圖案。

### 實施態樣 3(圖案形成方法 B)

本發明之第 3 實施態樣(實施態樣 3)，係相關含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻，而利用重影法的圖案形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

### 五、發明說明(9)

方法。在實施態樣3的圖案形成方法中，係採用由碳數3至8之酮類、可具烷氧基之碳數3至8的羧酸酯、與碳數3至8之二羧酸酯中僅選擇1種的有機溶劑為顯像劑。

碳數3至8之酮類，最好為碳數4至6的酮類。譬如採用如丙酮、甲乙酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、MIBK、2-庚酮、二乙酮、3-己酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮等。

可具烷氧基的碳數3至8之羧酸酯，最好為未具烷氧基之碳數3至6的羧酸酯、或具烷氧基的碳數5至7之羧酸酯。可採用如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯、醋酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯(EEP)、PGMEA、MMP、丙二醇單乙醚醋酸酯等。

碳數3至8之二羧酸酯，最好採用碳數4至8的二羧酸酯。譬如採用如草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯等。

就量產面而言，由溶解特性、感度、溶劑價格等因素觀之，可採用由PGMEA、2-戊酮、及EEP所組成的群組中僅選擇1種之有機溶劑為顯像液。

在顯像液中，譬如界面活性劑或其他成分較少量時，便可添加。藉由此添加，可達提升顯像性的效果。

換句話說，實施態樣3係在採用含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與 $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻之圖案形成方法中，在光阻顯像上，採用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

### 五、發明說明 ( 10 )

實施態樣 1 的顯像方法，其特徵在於採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑所形成之顯像液，最好採用由 PGMEA、2-戊酮、與 EEP 的組群中僅選擇 1 種有機溶劑所形成之顯像液的圖案形成方法。

正型放射線光阻及顯像方法，可採用如同實施態樣 1 的正型放射線光阻。

所謂重影法(ghost method)係將原本應放射線照射之圖案(正圖案)的反轉圖案，利用經反向散射徑程度暈眩的光束，柔弱曝光，而修補隨反向散射分布所產生靠近效應的方法。(靠近修正法「LSI 微影(lithography)技術之革新」1994 年 11 月 10 日科學論壇(science forum)出版、p.208)。在重影法中，因為對原本不應該曝光之部分，以曝光部分之 30 至 50%強度進行曝光，所以曝光部份與未曝光部分的儲存能量對比，將非常低，所以產生光阻圖案剖面形狀惡化、或處理程序寬裕度降低的憂慮等問題。

實施態樣 3 係在採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻之圖案形成方法中，於經曝光過的正型放射線光阻顯像上，藉由使用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑所形成的顯像液，而可獲得良好形狀的圖案。

由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明（ 11 ）

形成的顯像液，因為光阻溶解性（溶解速度）相對曝光量變化較大，曝光部分與未曝光部分的溶解性對比將較高，所以可獲得良好形狀的圖案。且特別因為因為未曝光部分及低曝光量區域的溶解性較低，在未曝光部分及低曝光區域之顯像中膜的邊緣較小，所以同樣可獲得良好形狀的圖案。換句話說，在如重影法的未曝光部分，即便以曝光部分之 30 至 50% 的曝光量進行照射的情況，因為光阻溶解性的對比較高，所以可防止產生光阻圖案剖面形狀惡化、或處理程序寬裕度降低等問題。

依照圖案形成方法 B 的話，譬如將樹脂塗抹於基板上之後，便施行預熱，將光阻中的溶劑揮發掉，而形成光阻層，接著便施行曝光，更在基板顯像並經施行圖案化處理後，施行清淨處理，並乾燥而獲得圖案之方法，藉此便可獲得細微的圖案。

### 實施態樣 4（光罩的製造方法）

本發明之第 4 實施態樣（實施態樣 4），係特徵在於採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻，而製造形成圖案之光罩的製造方法中，在圖案形成上採用實施態樣 1 的顯像方法，換句話說，採用實施態樣 2 或實施態樣 3 之圖案形成方法，乃採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑為顯像劑之光罩製造方法。

碳數 3 至 8 之酮類，最好為碳數 4 至 6 的酮類。譬如

### 五、發明說明 ( 12 )

採用如丙酮、甲乙酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、MIBK、2-庚酮、二乙酮、3-己酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮等。

可具烷氧基的碳數 3 至 8 之羧酸酯，最好為未具烷氧基之碳數 3 至 6 的羧酸酯、或具烷氧基的碳數 5 至 7 之羧酸酯。可採用如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯、醋酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯 (EEP)、PGMEA、MMP、丙二醇單乙醚醋酸酯等。

碳數 3 至 8 之二羧酸酯，最好採用碳數 4 至 8 的二羧酸酯。譬如採用如草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯等。

就量產面而言，由溶解特性、感度、溶劑價格等因素觀之，可採用由 PGMEA、2-戊酮、及 EEP 所組成的群組中僅選擇 1 種之有機溶劑為顯像液。

在顯像液中，譬如界面活性劑或其他成分較少量時，便可添加。藉由此添加，可達提升顯像性的效果。

正型放射線光阻，可採用如同實施態樣 1、實施態樣 2、實施態樣 3 一樣的正型放射線光阻。

一般在光罩的製造方法中，在光罩用板 (附有光阻之石英基板) 上，以電子線描繪後，再施行顯像處理。顯像方法係可採用將已塗敷光阻的基板，在顯像液中浸漬一定時間後，再利用清淨液清洗 (清淨) 並乾燥的浸漬顯像，或使基板上的光阻膜表面，利用表面張力將顯像液拱起，並靜置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

### 五、發明說明 ( 13 )

一定時間後，在清淨並乾燥的水坑顯像 (puddle developing)，或在基板上的光阻層表面上噴塗顯像液後，再經清淨、乾燥的噴塗顯像等。

正型放射線光阻的底材樹脂，可採用重量平均分子量為 10000 至 1000000，最好為 50000 至 400000，更以 300000 至 340000 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物的共聚物。分子量較小的底材樹脂，可能產生對顯像液溶解性提高，而造成圖案對比度較低的情況。此處所謂的重量平均分子量係指利用凝膠滲透層析的聚苯乙烯換算值。柱溶劑係採用四氫喃浮呔喃。

形成圖案後，以光阻為罩幕層，對基底 (通常為 Cr)，採用氯、氧系氣體，進行乾式蝕刻，而形成光罩圖案。然後，將基底上的光阻剝離並進行清洗後，便可獲得光罩。實施態樣 5 (半導體裝置的製造方法)

本發明之第 5 實施態樣 (實施態樣 5)，係相關施行在半導體基板上設置光阻膜的步驟、將光阻進行圖案曝光的步驟、與將曝光後的光阻進行顯像處理的步驟之半導體裝置的製造方法。實施態樣 5 的半導體裝置之製造方法，在光阻顯像步驟中係採用實施態樣 1 的顯像方法，乃採用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑所形成的顯像液。

碳數 3 至 8 之酮類，最好為碳數 4 至 6 的酮類。譬如採用如丙酮、甲乙酮、2-戊酮、3-甲基-2-丁酮、2-己酮、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 14 )

MIBK、2-庚酮、二乙酮、3-己酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮等。

可具烷氧基的碳數 3 至 8 之羧酸酯，最好為未具烷氧基之碳數 3 至 6 的羧酸酯、或具烷氧基的碳數 5 至 7 之羧酸酯。可採用如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯、醋酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯 (EEP)、PGMEA、MMP、丙二醇單乙醚醋酸酯等。

碳數 3 至 8 之二羧酸酯，最好採用碳數 4 至 8 的二羧酸酯。譬如採用如草酸二乙酯、丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯等。

就量產面而言，由溶解特性、感度、溶劑價格等因素觀之，可採用由 PGMEA、2-戊酮、及 EEP 所組成的群組中僅選擇 1 種之有機溶劑為顯像液。

在顯像液中，譬如界面活性劑或其他成分較少量時，便可添加。

因為採用僅由 1 種有機溶劑所形成的顯像液，所以面內顯像液的蒸發將均勻，而進行均勻的顯像，提昇圖案尺寸之面內均勻性。故，在進行製造半導體裝置之際，便可使半導體基板上在蝕刻處理上具面內均勻性的優點。

正型放射線光阻、顯像方法、與圖案形成方法，係採用如實施態樣 1、實施態樣 2 與實施態樣 3 一樣的正型放射線光阻。

一般在半導體裝置的製造程序中，係在半導體基板上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 15 )

塗敷光阻後，進行預熱將光阻中的溶劑揮發掉，而形成光阻層，接著利用短波雷射、電子線或 X 線等進行圖案曝光後，將曝光後的光阻膜顯像，而執行圖案化處理後，再施行清淨並乾燥後而獲得圖案。將所獲得之光阻圖案作為罩幕層，進行蝕刻處理而可施行細微加工處理。

在半導體基板上圖案曝光之際，於電子線曝光，雖採用未經由罩幕的曝光方法，但亦可採用使用罩幕的短波雷射曝光、或使用如 X 線罩幕之 X 線曝光、電子線用罩幕類之其他罩幕的電子線描繪。另，相關光罩亦可採用如實施態樣 4 的光罩。

正型放射線光阻的底材樹脂，可採用重量平均分子量為 10000 至 1000000，最好為 50000 至 400000，更以 300000 至 340000 的  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物的共聚物。分子量較小的底材樹脂，可能產生對顯像液溶解性提高，而造成圖案對比度較低的情況。此處所謂的重量平均分子量係指利用凝膠滲透層析的聚苯乙烯換算值。柱溶劑係採用四氫喃浮呔喃。

### 【發明之功效】

依照第 1 發明的顯像方法，因為採用僅由 1 種有機溶劑所形成的顯像液，所以面內顯像液的蒸發將均勻，而進行均勻的顯像，提昇圖案尺寸之面內均勻性。故，譬如在進行製造半導體裝置之際，便可使半導體基板上在蝕刻處理上具面內均勻性的優點。

依照第 1 發明的顯像方法，因為光阻溶解性(溶解速度)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

### 五、發明說明 ( 16 )

相對曝光量變化較大，曝光部分與未曝光部分的溶解性對比將較高，所以可獲得良好形狀的圖案。

依照第 1 發明的顯像方法，特別因為未曝光部分及低曝光量區域的溶解性較低，在未曝光部分及低曝光區域之顯像中膜的邊緣較小，所以同樣可獲得良好形狀的圖案。故，依照本發明，相關光阻圖案尺寸精度的提升，可提升面內均勻性及光阻圖案的對比。

依照第 1 發明的顯像方法，在光阻顯像方法中，藉由使用由碳數 3 至 8 之酮類、可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種有機溶劑所形成的顯像液，因為光阻溶解性(溶解速度)相對曝光量變化較大，曝光部分與未曝光部分的溶解性對比將較高，所以可獲得良好形狀的圖案。

依照第 1 發明的顯像方法，特別因為未曝光部分及低曝光量區域的溶解性較低，在未曝光部分及低曝光區域之顯像中膜的邊緣較小，所以同樣可獲得良好形狀的圖案。依照第 1 發明的顯像方法，因為使用單一溶劑進行顯像，所以可提升面內均勻性，因此亦具有蝕刻均勻性的效果。

依照第 2 發明的圖案形成方法，在圖案形成(譬如利用重影法的圖案形成)中，即便以曝光部分之 30 至 50% 的曝光量進行照射的情況，因為光阻溶解性的對比較高，所以可防止產生光阻圖案剖面形狀惡化、或處理程序寬裕度降低等問題。

依照第 2 發明的圖案形成方法，即便在光罩的製造方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 17 )

法中，亦可獲得上述相同的效果。

依照第 3 發明的半導體裝置之製造方法，在半導體裝置之製造方法中，可獲得上述相同的效果。

### 【實施例】

#### 比較例 1

在塗敷有為製造罩幕之光阻的屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)的底板上，採用 EB 描繪裝置，進行描繪。顯像液採用日本是恩公司產製的顯像液 ZED-500(商品名:二乙酮 50%、丙二酸二乙酯 50%)，顯像條件為 23°C、200 秒，進行水坑顯像。然後，進行 1 分鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。將所獲得光阻圖案為罩幕層，對基底的 Cr，採用氯、氧系氣體，進行乾式蝕刻處理，然後施行光阻剝離、清洗後，便可獲得光罩。

採用膜厚度計(Nanometrix • Japan 公司產製)，測量未曝光部分顯像後的膜厚度，結果為初期膜厚度的約 15% 薄膜。圖案形狀係利用 AFM(Nano Scope III、數位儀器公司產製)，測量剖面形狀。面內均勻性係採用測長 SEM 進行測量。在面內 13 點位置的測量中，面內尺寸均勻性的範圍(最大值-最小值)為 30nm。

#### 實施例 1

在塗敷有為製造罩幕之光阻的屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

### 五、發明說明 ( 18 )

之正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)的底板上,採用 EB 描繪裝置,進行描繪。顯像液採用 2-戊酮,顯像條件為 23°C、200 秒,進行水坑顯像。然後,進行 1 分鐘的 MIBK 清淨處理,並乾燥。將所獲得光阻圖案為單幕層,對基底的 Cr,採用氯、氧系氣體,進行乾式蝕刻處理,然後施行光阻剝離、清洗後,而製得光罩。在光罩圖案中,與比較例 1 相較下,幾乎膜厚無削薄現象,且獲得高對比的圖案形狀。同時面內均勻性提昇 17%。

#### 實施例 2

在塗敷有為製造單幕之光阻的屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)的底板上,採用 EB 描繪裝置,進行描繪。顯像液採用 PGMEA,顯像條件為 23°C、400 秒,進行水坑顯像。然後,進行 1 分鐘的 MIBK 清淨處理,並乾燥。將所獲得光阻圖案為單幕層,對基底的 Cr,採用氯、氧系氣體,進行乾式蝕刻處理,然後施行光阻剝離、清洗後,而製得光罩。在光罩圖案中,與比較例 1 相較下,幾乎膜厚無削薄現象,且獲得高對比的圖案形狀。同時面內均勻性提昇 15%。

#### 實施例 3

在塗敷有為製造單幕之光阻的屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)的底板上,採用 EB 描繪裝置,進行描繪。顯像液採用 EEP,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

## 五、發明說明 ( 19 )

顯像條件為 23°C、500 秒，進行水坑顯像。然後，進行 1 分鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。將所獲得光阻圖案為罩幕層，對基底的 Cr，採用氯、氧系氣體，進行乾式蝕刻處理，然後施行光阻剝離、清洗後，而製得光罩。在光罩圖案中，與比較例 1 相較下，幾乎膜厚無削薄現象，且獲得高對比的圖案形狀。同時面內均勻性提昇 15%。

### 比較例 1

在塗敷有為製造罩幕之光阻的屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)的底板上，採用 EB 描繪裝置(加速電壓 10keV 之電子線描繪裝置)，利用重影法進行描繪。顯像液採用日本是恩公司產製的顯像液 ZED-500(商品名:二乙酮 50%、丙二酸二乙酯 50%)，顯像條件為 23°C、150 秒，進行水坑顯像。然後，進行 1 分鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。將所獲得光阻圖案為罩幕層，對基底的 Cr，採用氯、氧系氣體，進行乾式蝕刻處理，然後施行光阻剝離、清洗後，而製得光罩。

光罩圖案的膜削薄為初期膜厚度的約 20% 薄膜。面內均勻性的範圍為 50nm。

### 實施例 4

在塗敷有為製造罩幕之光阻的屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)的底板上，採用 EB 描繪裝置(加速電壓 10keV 之電子線描

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

### 五、發明說明 ( 20 )

繪裝置)，利用重影法進行描繪。顯像液採用 PGMEA，顯像條件為 23℃、300 秒，進行水坑顯像。然後，進行 1 分鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。將所獲得光阻圖案為單幕層，對基底的 Cr，採用氯、氧系氣體，進行乾式蝕刻處理，然後施行光阻剝離、清洗後，而製得光罩。在光罩圖案中，與比較例 2 相較下，幾乎膜厚無削薄現象，且獲得高對比的圖案形狀。同時面內均勻性提昇 30%。

#### 比較例 3

在旋法塗敷有為製造單幕之光阻的屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)的矽晶圓上，採用 EB 描繪裝置進行描繪。光阻層厚度為 0.2 微米。顯像液採用日本是恩公司產製的顯像液 ZED-500(商品名:二乙酮 50%、丙二酸二乙酯 50%)，顯像條件為 23℃、60 秒，進行浸漬顯像。然後，進行 10 秒鐘的 MIBK 清淨處理，並且乾燥結果，而獲得光阻圖案。接著施行蝕刻加工處理，便可形成矽氧化層圖案，而製造半導體裝置。

#### 實施例 5

在矽晶圓上，塗敷屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)後，在 180℃ 下施行 180 秒鐘的預熱，而獲得 0.2 微米的層。然後，採用 EB 描繪裝置進行描繪。顯像液採用 PGMEA，顯像條件

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

### 五、發明說明（<sup>21</sup>）

為 23°C、120 秒，進行浸漬顯像。然後，進行 10 秒鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。所獲得光阻圖案中，未曝光部分幾乎無膜削薄現象，獲得高對比的圖案形狀。以所獲得光阻圖案為罩幕層。接著施行蝕刻加工處理，便可形成矽氧化層圖案，而製造半導體裝置。

#### 實施例 6

在矽晶圓上，塗敷屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)後，在 180°C 下施行 180 秒鐘的預熱，而獲得 0.2 微米的層。然後，採用 EB 描繪裝置進行描繪。顯像液採用 2-戊酮，顯像條件為 23°C、60 秒，進行水坑顯像。然後，進行 10 秒鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。所獲得光阻圖案中，未曝光部分幾乎無膜削薄現象，獲得高對比的圖案形狀。以所獲得光阻圖案為罩幕層。接著施行蝕刻加工處理，便可形成矽氧化層圖案，而製造半導體裝置。

#### 實施例 7

在矽晶圓上，塗敷屬含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)後，在 180°C 下施行 180 秒鐘的預熱，而獲得 0.2 微米的層。然後，採用 EB 描繪裝置進行描繪。顯像液採用 EEP，顯像條件為 23°C、150 秒，進行水坑顯像。然後，進行 10 秒鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。所獲得光阻圖案中，未曝光部分幾乎

## 五、發明說明 ( 22 )

無膜削薄現象，獲得高對比的圖案形狀。以所獲得光阻圖案為罩幕層。接著施行蝕刻加工處理，便可形成矽氧化層圖案，而製造半導體裝置。

### 實施例 8

在矽晶圓上，塗敷層含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)後，在  $180^{\circ}\text{C}$  下施行 180 秒鐘的預熱，而獲得 0.2 微米的層。然後，採用 X 線罩幕，使用 X 線曝光裝置進行曝光處理。顯像液採用 PGMEA，顯像條件為  $23^{\circ}\text{C}$ 、20 秒，進行浸漬顯像。然後，進行 10 秒鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。所獲得光阻圖案中，未曝光部分幾乎無膜削薄現象，獲得高對比的圖案形狀。以所獲得光阻圖案為罩幕層。接著施行蝕刻加工處理，便可形成矽氧化層圖案，而製造半導體裝置。

### 實施例 5

在矽晶圓上，塗敷層含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻的 ZEP-7000(商品名:日本是恩公司產製)後，在  $180^{\circ}\text{C}$  下施行 180 秒鐘的預熱，而獲得 0.2 微米的層。然後，採用光阻，並使用 KrF 準分子雷射曝光裝置，進行曝光處理。顯像液採用 PGMEA，顯像條件為  $23^{\circ}\text{C}$ 、120 秒，進行浸漬顯像。然後，進行 10 秒鐘的 MIBK 清淨處理，並乾燥。所獲得光阻圖案中，未曝光部分幾乎無膜削薄現象，獲得高對比的圖案形狀。以所獲得光阻圖案為罩幕層。接著施行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

五、發明說明 ( 23 )

蝕刻加工處理，便可形成矽氧化層圖案，而製造半導體裝置。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：**顯像方法，形成圖案之方法以及使用該方法之半導體裝置之製造方法**)

一種顯像方法、形成圖案之方法以及使用該方法之半導體裝置之製造方法，係在含有 $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與 $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻顯像時，藉由採用由碳數3至8之酮類、可具烷氧基之碳數3至8的羧酸酯、與碳數3至8之二羧酸酯中僅選擇1種有機溶劑所形成的顯像液，而使光阻可獲得優良圖案形狀的顯像方法、圖案形成方法(特別係指採用重影法的圖案形成方法)、光罩的製造方法、及半導體裝置之製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：**DEVELOPING PROCESS, PROCESS FOR FORMING PATTERN AND PROCESS FOR PREPARING SEMICONDUCTOR DEVICE USING SAME**)

By using a developer consisting essentially of one organic solvent selected from the group consisting of a ketone having 3 to 8 carbon atoms, a carboxylate ester having 3 to 8 carbon atoms, which may have an alkoxy group, and a dicarboxylate ester having 3 to 8 carbon atoms for developing a positive-type radiation resist containing a copolymer of an  $\alpha$ -methyl styrene compound and an  $\alpha$ -chloroacrylate ester compound as a base resin, there is provided a developing process and a process for forming a pattern (according to GHOST method in particular) which are used for preparing an excellent resist pattern profile, a process for preparing a photomask and a process for preparing a semiconductor device.

## 附件

請請委員明示，本案修正後是不變更原實質內容

## 第 90104343 號專利申請案

## 申請專利範圍修正本

(92年3月13日)

1. 一種顯像方法，其特徵在於：在含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻顯像中，採用可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑，為顯像液者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之顯像方法，其中該顯像液係為由丙二醇單甲醚醋酸酯、及乙基-3-乙氧基丙酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑者。
3. 一種圖案形成方法，其特徵在於：採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂之正型放射線光阻的圖案形成方法中，採用由可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑，為顯像液者。
4. 如申請專利範圍第 3 項之圖案形成方法，其中該顯像液係為由丙二醇單甲醚醋酸酯、及乙基-3-乙氧基丙酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑者。
5. 如申請專利範圍第 3 項之圖案形成方法，係依照重影法的圖案形成方法。
6. 如申請專利範圍第 4 項之圖案形成方法，係依照重影法的圖案形成方法。
7. 如申請專利範圍第 3 項之圖案形成方法，係形成光罩圖

- 案。
8. 如申請專利範圍第 4 項之圖案形成方法，係形成光罩圖案。
  9. 一種半導體裝置之製造方法，係依照於半導體基板上設置光阻膜的步驟、將光阻進行圖案曝光的步驟、與將曝光後的光阻進行顯像處理的步驟，而將圖案形成於半導體裝置的製造方法；其中該光阻係採用含有  $\alpha$ -甲基苯乙烯系化合物與  $\alpha$ -氯丙烯酸酯系化合物之共聚物為底材樹脂的正型放射線光阻，而該顯像液係採用由可具烷氧基之碳數 3 至 8 的羧酸酯、與碳數 3 至 8 之二羧酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑者。
  10. 如申請專利範圍第 9 項之半導體裝置之製造方法，其中該顯像液係為由丙二醇單甲醚醋酸酯、及乙基-3-乙氧基丙酸酯中僅選擇 1 種的有機溶劑者。