公告本

To：資服組

89年12月7日更正

申請日期	87.6.2
案號	87108632
類別	H01L 21/30

A4
C4
中文說明書更正本(90年3月)

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	圖案形成方法
	日文	"パターン形成方法"
二、發明創作人	姓名	1.遠藤 政孝　3.久保田 透 2.石原 俊信　4.竹村 勝也
	國籍	均日本
	住、居所	1.日本國大阪府和泉市黑鳥町1-13-30 2.日本國新瀉縣上越市佐內町7-E-202 3.日本國新瀉縣上越市佐內町4-53 4.日本國新瀉縣上越市佐內町5-40-404
三、申請人	姓名（名稱）	1.日商松下電器產業股份有限公司 2.日商信越化學工業股份有限公司
	國籍	均日本
	住、居所（事務所）	1.日本國大阪府門真市大字門真1006番地 2.日本國東京都千代田區大手町2丁目6番1號
	代表人姓名	1.森下 洋一 2.金川 千尋

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

公告本

383416

申請日期	87.6.2
案號	87108632
類別	H01L 21/30

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

383416

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	圖案形成方法
	日文	"パターン形成方法"
二、發明 創作 人	姓名	1.遠藤 政孝　3.久保田 透 2.石原 俊信　4.竹村 勝也
	國籍	均日本
	住、居所	1.日本國大阪府和泉市黒鳥町1-13-30 2.日本國新瀉縣上越市佐内町7-E-202 3.日本國新瀉縣上越市佐内町4-53 4.日本國新瀉縣上越市佐内町5-40-404
三、申請人	姓名（名稱）	1.日商松下電器產業股份有限公司 2.日商信越化學工業股份有限公司
	國籍	均日本
	住、居所（事務所）	1.日本國大阪府門眞市大字門眞1006番地 2.日本國東京都千代田區大手町2丁目6番1號
	代表人姓名	1.森下 洋一 2.金川 千尋

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

公告本

To：資服組

89年12月7日更正

申請日期	87.6.2
案號	87108632
類別	H01L 21/30

A4
C4
中文說明書更正本(90年3月)

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中文	圖案形成方法
	日文	"パターン形成方法"
二、發明創作人	姓名	1.遠藤 政孝　3.久保田 透 2.石原 俊信　4.竹村 勝也
	國籍	均日本
	住、居所	1.日本國大阪府和泉市黑鳥町1-13-30 2.日本國新瀉縣上越市佐內町7-E-202 3.日本國新瀉縣上越市佐內町4-53 4.日本國新瀉縣上越市佐內町5-40-404
三、申請人	姓名（名稱）	1.日商松下電器產業股份有限公司 2.日商信越化學工業股份有限公司
	國籍	均日本
	住、居所（事務所）	1.日本國大阪府門真市大字門真1006番地 2.日本國東京都千代田區大手町2丁目6番1號
	代表人姓名	1.森下 洋一 2.金川 千尋

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　□無主張優先權

日本　　1997年6月26日　特願平9-170059　☑有□無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（由本局填寫）

承辦人代碼：
大　　類：
ＩＰＣ分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，☐有　☐無主張優先權

日本　　1997年6月26日　特願平9-170059　☑有☐無主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS)A4 規格（210 × 297 公釐）

五、發明說明（1）

[發明所屬技術領域]

本發明係關於在半導體裝置之製造工程中，於半導體基板上形成光阻圖案之圖案形成方法。

[傳統技術]

半導體積體電路元件之持續朝向大積體化，而要求半導體積體電路之更進一步微細化，故在光蝕刻技術方面期望具有波長更短之曝光用光。即爲了形成具有圖案線寬0.15微米以下之光阻圖案，圖案曝光用之光採用了短波長而可獲得高解析度ArF激勵雷射。

另一方面，因爲ArF激勵雷射具短波長而呈現焦點深度淺的問題。

因此，利用光蝕刻技術之圖案形成方法中，有人提出了以在光阻膜之表面部份所形成之甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施蝕刻而形成光阻圖案之甲矽烷基化製程。

以下參考圖7(a)~(d)說明採用甲矽烷基化製程之傳統圖案形成方法。

首先，如圖7(a)所示，在半導體基板1上塗佈光阻劑(例如シプレ—ファ—イ—スト公司所製造之SAL-601)，在形成膜厚0.7微米之光阻膜2之後，如圖7(b)所示，將對應於光阻膜2所預期圖案形狀之光罩3置於其中予以照射ArF激勵雷射4以進行圖案之曝光。

在光阻膜2之經圖案曝光部份2a中，光阻材料藉曝光發生架橋反應。[化學式3]係表示在光阻材料中不含架橋劑之架橋反應實例，[化學式4]係表示在光阻材料中含架橋

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（２）

劑之架橋反應實例。

[化學式3]

★

●

[化學式4]

★

●

另外，上述シプレ—ファ—イ—スト公司所製造之SAL-601係包含架橋劑之光阻材料。

接著，將半導體基板1加熱至110℃，同時如圖7(c)所示，在光阻膜2之表面實施約90秒鐘供給藉氣泡化形成氣體狀之作爲甲矽烷基化劑之二甲基甲矽烷基二甲基胺(DMSDMA)5之蒸汽處理。藉此，如[化學式5]所示，在光阻膜2之未被曝光部份2b上，光阻膜2之樹脂之OH基及DMSDMA5之甲矽烷基發生甲矽烷基化反應，而於表面部份形成甲矽烷基化層6，另一方面，在光阻膜2之曝光部份2a藉架橋反應使光阻樹脂之分子量增大，而由於OH基與甲矽烷基不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層6。此時，藉甲矽烷基化反應所生成之副生成物予以蒸發。另外，在[化學式5]中，R表示光阻中之樹脂。

[化學式5]

★

●

接著，以甲矽烷基化層6作爲光罩對光阻膜2實施乾式蝕

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（3）

刻，如圖7(d)所示，而將光阻膜2之曝光部份2a除去，因而在光阻膜2之未曝光部份2b上形成光阻圖案7。

此利用甲矽烷基化製程之圖案形成方法，因爲以在光阻膜表面部份上所形成之甲矽烷基化層作爲光罩實施乾式蝕刻，由於並未受來自半導體基板之反射光之影響，而可獲得具有高縱橫比(aspect ratio)之光阻圖案。

[本發明擬解決之課題]

但是，如圖7(c)所示，甲矽烷基化層6之圖案寬度比光阻膜2之未被曝光部份2b之寬度爲小。而同時，甲矽烷基化層5之厚度則不足，甲矽烷基化層5之厚度在圖案側部份呈現稍薄。因此以甲矽烷基化層5作爲光罩對光阻膜2實施蝕刻，如圖7(d)所示，由於甲矽烷基化層5之圖案側部份因蝕刻而損傷，而呈現光阻圖案7之圖案寬度比光阻膜2之未被曝光部份2b之寬度稍小之問題點。

上述之問題，在實施過圖案曝光之光阻膜表面上提供甲矽烷基化劑，而在光阻膜中之圖案曝光之曝光部份之表面部份形成甲矽烷基化層之後，藉以該甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施蝕刻，將光阻膜中未被曝光部份除去而形成圖案之場合亦會發生。

如上所述，甲矽烷基化層之圖案寬度小且厚度薄，甲矽烷基化層作爲光罩之機能即無法發揮，所製得之光阻圖案之圖案形狀即會劣化，在後工程中會發生半導體元件之不良，而呈現半導體元件之良率降低之問題點。

有鑑於上述原因，本發明之目的係將在光阻膜表面所形

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（4）

成之甲矽烷基化層之圖案寬度與曝光部份或未曝光部份度大約一致而使甲矽烷基化層之厚度增大，而防止了光阻圖案之圖案形狀劣化。

[解決課題之手段]

本發明人等各種檢討之結果，首度發現光阻圖案之圖案形狀之劣化係在提供甲矽烷基化劑時於光阻膜之表面所發生，光阻膜中之OH基(弱酸性基)與甲矽烷基化劑之甲矽烷基之甲矽烷基化反應，由於來自甲矽烷基化劑所產生之鹼成份係造成阻礙之原因。

[化學式6]所示係DMSDMA之$N(CH_3)_2$基(鹼性成份)與光阻膜中之OH基之反應。因[化學式6]所示之反應與[化學式5]所示之甲矽烷基化反應並行(競爭)發生，貢獻於甲矽烷基化反應之OH基數減少，而阻止了甲矽烷基化反應。另外，在[化學式6]中，R係表示光阻中之樹脂。

[化學式6]

★

●

又[化學式7]所示即由[化學式5]所示之甲矽烷基化反應所產生之鹼成份之副產物與光阻膜中之OH基之反應，因發生[化學式7]所示之反應，同樣地，因爲貢獻於甲矽烷基化反應之OH基數減少，而阻止了甲矽烷基化反應。另外，在[化學式7]中，R係表示光阻中之樹脂。

[化學式7]

★

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5 ）

●

本發明係，由於在甲矽烷基化劑中包含之鹹成份與OH基之反應，貢獻於甲矽烷基化反應之OH基數減少，而致甲矽烷基化反應不足，因此，基於不使甲矽烷基化層之寬度及厚度變小之認知下，在經圖案曝光之光阻膜表面，提供不致產生鹹成份之甲矽烷基化劑，在光阻膜無架橋之區域形成甲矽烷基化層。

本發明所關聯之第1種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及以甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施蝕刻而將在光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

[化學式8]

★

(但是其中之R^1，R^2，R^3可爲以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可爲以下之同類或異類，

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

五、發明說明（ 6 ）

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

根據第1種圖案形成方法，爲了在經圖案曝光之光阻膜之表面上塗佈由上述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在爲形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之未曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

本發明所關聯之第2種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及以甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施蝕刻而將在光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

$$R^1_{4-n}Si(OR)_n \cdots\cdots (2)$$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 7 ）

（但是n係1～3之整數，

R係1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、

或1～6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

R_1爲以下之同類或異類，

氫原子、

1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3～6個碳數之脂環式飽和烴基。）

根據第2種圖案形成方法，爲了在經圖案曝光之光阻膜之表面上塗佈由上述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在爲形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之未曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

本發明所關聯之第3種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及以甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施蝕刻而將在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（8）

光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

[化學式9]

★

(但是其中之R^1，R^2，R^3可爲以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可爲以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

根據第3種圖案形成方法，爲了在經圖案曝光之光阻膜之表面上塗佈由上述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在爲形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

本發明所關聯之第4種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及以甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施蝕刻而將在光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

$R^1{}_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1～3之整數，

R係1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、

或1～6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

R_1爲以下之同類或異類，

氫原子、

1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3～6個碳數之脂環式飽和烴基。)

根據第4種圖案形成方法，爲了在經圖案曝光之光阻膜之表面上塗佈由上述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在爲形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 10 ）

應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

在第1種或第2種圖案形成方法中，第1製程之光阻劑可採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

在第3種或第4種圖案形成方法中，第1製程中之光阻劑可採用包含酸產生劑、及藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之化學增強型光阻劑。

在第3種或第4種圖案形成方法中，第1製程中之光阻劑可採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而形成鹼可溶性化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

在第3種或第4種圖案形成方法中，第1製程中之光阻劑可採用包含萘醌二疊氮化合物(naphthoquinonediazide)化合物、及線型酚醛樹脂(novolak)之一般光阻劑。

[發明之實施型態]

(第1實施型態)

以下，參照圖1(a)~(d)說明本發明之第1實施型態中所關聯之圖案形成方法。

首先，如圖1(a)所示，在半導體基板11上塗佈光阻劑(例如シプレ—ファ—イ—スト公司所製造之SAL-601)，在形成膜厚0.7微米之光阻膜12之後，如圖1(b)所示，將對應於光阻膜12所預期圖案形狀之光罩13置於其中，藉ArF 激勵曝光裝置(NA:0.55)予以照射ArF 激勵雷射14以進行圖

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（11）

案之曝光。

在光阻膜12之經圖案曝光之曝光部份12a中產生架橋反應。架橋反應如上述[化4]所示。

接著，將半導體基板11加熱至110℃，同時如圖1(c)所示，在光阻膜12之表面實施約90秒鐘供給藉氮氣呈氣泡化之形成氣體狀之由4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮製得之甲矽烷基化劑15。

藉此，如[化10]所示，在光阻膜12之未被曝光部份12b上，光阻膜12中之OH基與4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮之二甲矽烷基發生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層16，另一方面，在光阻膜12之曝光部份12a藉架橋反應使光阻中樹脂之分子量增大，而由於OH基與甲矽烷基不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層16。另外，在[化10]中，R表示光阻中之樹脂。

[化10]

如[化10]所示，光阻膜12之曝光部份12b之OH基之H以$Si(CH_3)_2$(二甲基矽烷基)取代時，會形成$CH_3COCH_2COCH_3$(乙醯丙酮)副產物。

接著，以甲矽烷基化層16作爲光罩，採用乾式顯影裝置(例如：LAM研究所製造：TCP9400)，藉對光阻膜12實施乾式蝕刻，如圖1(d)所示，而將光阻膜12之曝光部份12a

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

除去，因而在光阻膜12之未曝光部份12b上形成正型光阻圖案17。

根據第1實施型態，因採用4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮作爲甲矽烷基化劑，因在甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且副產物亦非鹼性，存在於光阻膜12之無架橋反應之未曝光部份12b之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，如圖1(c)所示，在未曝光部份12b上形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層16。因此，以甲矽烷基化層16作爲光罩對光阻膜12實施乾式蝕刻，如圖1(d)所示，在圖案形狀不致劣化之下，可獲得具有預期圖案寬度(0.2微米)之矩形狀剖面之光阻圖案17。

在第1實施型態中，可廣泛採用在經曝光之曝光部份會產生架橋反應之光阻劑。另外，以ArF激勵雷射照射後，則不論是含架橋劑之光阻材料及不含架橋劑之光阻材料，均在曝光部份會產生架橋反應。相對於此，以KrF激勵雷射照射後，則在含架橋劑之光阻材料之場合會產生架橋反應，而在不含架橋劑之光阻材料之場合不會產生架橋反應。上述シプレ—ファ—イ—スト公司所製造：SAL-601係含架橋劑之光阻材料。

(第1實施型態之變化實例)

在第1實施型態中，將對應於光阻膜12所預期圖案形狀之光罩13置於其中予以照射ArF激勵雷射14以進行圖案之曝光，此處之取代方式，亦可使用對應於光阻膜12之無圖案光罩13之曝光。以下，參照圖2(a)~(d)說明此方法。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（13）

首先，如圖2(a)所示，在半導體基板11上塗佈與第1實施型態相同之光阻劑形成光阻膜12之後，如圖2(b)所示，在眞空中(1×10^{-7}托[Torr])以電子線18對光阻膜12進行圖案曝光以形成預期之圖案。另外，取代以使用電子線18進行圖案曝光時，亦可在眞空中(例如1×10^{-6}~1×10^{-8}托)採用超紫外線(波長13毫微米光或波長5毫微米光)或離子束進行圖案曝光。經由此一實施，在光阻膜12之經圖案曝光之曝光部份12a中產生架橋反應。

接著，將半導體基板11加熱至100℃，同時如圖2(c)所示，在光阻膜12之表面供給氣體狀之甲矽烷基化劑15。藉此，在光阻膜12之未被曝光部份12b上，發生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層16，另一方面，在光阻膜12之曝光部份12a由於不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層16。

接著，以甲矽烷基化層16作爲光罩，藉對光阻膜12實施乾式蝕刻，如圖2(d)所示，而將光阻膜12之曝光部份12a除去，因而在光阻膜12之未曝光部份12b上形成正型光阻圖案17。

(第2實施型態)

以下，參照圖3(a)~(c)及圖4(a)、(b)說明本發明之第2實施型態中所關聯之圖案形成方法。

首先，如圖3(a)所示，在半導體基板21上塗佈光阻劑(例如UCB公司所製造：PLASMASK305U)，在形成膜厚0.7微米之光阻膜22之後，如圖3(b)所示，將對應於光阻膜22所

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 14 ）

預期圖案形狀之光罩23置於其中，藉KrF激勵曝光裝置(NA:0.55)予以照射KrF激勵雷射24以進行圖案之曝光。

接著，如圖3(c)所示，在175℃溫度下對半導體基板21實施120秒時間之硬烤25。

因此，在光阻膜22之未曝光部份22b中藉加熱而產生架橋反應，另一方面，在光阻膜22之曝光部份22a中，因光阻劑中萘醌二疊氮化合物分解而產生羧酸，故不易藉熱以產生架橋反應。

接著，將半導體基板21加熱至100℃，同時如圖4(a)所示，在光阻膜22之表面實施約90秒鐘供給藉氮氣呈氣泡化之形成氣體狀之由4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮製得之甲矽烷基化劑26。

藉此，如上述[化10]所示，在光阻膜22之曝光部份22a上，光阻膜22中之OH基與4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮之二甲矽烷基發生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層27，另一方面，在光阻膜22之未曝光部份22b，藉架橋反應使光阻中樹脂之分子量增大，而由於OH基與甲矽烷基不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層27。

接著，以甲矽烷基化層27作爲光罩，採用乾式顯影裝置(例如：LAM研究所製造：TCP9400)，藉對光阻膜22實施乾式蝕刻，如圖4(b)所示，而將光阻膜22之未曝光部份22b除去，因而在光阻膜22之曝光部份22a上形成負型光阻圖案28。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（15）

根據第2實施型態，因採用4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮作爲甲矽烷基化劑，因在甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且副產物亦非鹼性，存在於極少架橋之光阻膜22之曝光部份22a之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，如圖4(a)所示，在曝光部份22a上形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層27。因此，以甲矽烷基化層27作爲光罩對光阻膜22實施乾式蝕刻，如圖4(b)所示，在圖案形狀不致劣化之下，可獲得具有預期圖案寬度(0.2微米)之矩形狀剖面之光阻圖案28。

在第2實施型態中，舉例而言未經圖案曝光而經加熱會產生架橋反應之光阻劑，可採用由萘醌二疊氮化合物及線型酚醛樹脂所製得之光阻劑。採用此類光阻劑時，在曝光部份萘醌二疊氮化合物分解而產生羧酸，此萘醌二疊氮化合物分解時伴隨線型酚醛樹脂中之OH基之甲矽烷基化反應之反應性提高。

(第2實施型態之變化實例)

在第2實施型態中，將對應於光阻膜22所預期圖案形狀之光罩23置於其中予以照射ArF激勵雷射24以進行圖案之曝光，此處之取代方式，亦可使用對應於光阻膜22之無圖案光罩23之曝光。以下，參照圖5(a)~(c)及圖6(a)、(b)說明此方法。

首先，如圖5(a)所示，在半導體基板21上塗佈與第2實施型態相同之光阻劑形成光阻膜22之後，如圖5(b)所示，在眞空中(1×10^{-7}托[Torr])以電子線29對光阻膜22進行圖

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（16）

案曝光以形成預期之圖案。另外，取代以使用電子線29進行圖案曝光時，亦可在眞空中(例如1×10^{-6}~1×10^{-8}托)採用超紫外線(波長13毫微米光或波長5毫微米光)或離子束進行圖案曝光。

接著，如圖5(c)所示，在175℃溫度下對半導體基板21實施120秒時間之硬烤25。因此，在光阻膜22之未曝光部份22b中藉加熱而產生架橋反應，另一方面，在光阻膜22之曝光部份22a中，不易藉熱以產生架橋反應。

接著，將半導體基板21加熱至100℃，同時如圖6(a)所示，在光阻膜22之表面供給氣體狀之甲矽烷基化劑26。藉此，在光阻膜22之被曝光部份22a上，產生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層27，另一方面，在光阻膜22之未曝光部份22b，由於不易產生甲矽烷基化反應，故不會形成甲矽烷基化層27。

接著，以甲矽烷基化層27作爲光罩，藉對光阻膜22實施乾式蝕刻，如圖6(d)所示，而將光阻膜22之未曝光部份22b除去，因而在光阻膜22之曝光部份22a上形成負型光阻圖案28。

另外在第1及第2實施型態中，雖然採用4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮作爲甲矽烷基化劑，並非將甲矽烷基化劑限制於此。即可採用包含下述一般式(1)所示之矽烷化合物之甲矽烷基化劑。

[化學式11]

★

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

(但是其中之R^1，R^2，R^3可爲以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可爲以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

上述一般式(1)所示之矽烷化物之第1種實例列於

[化學式12]

★

[化學式13]

★

[化學式14]

★

在[化學式12]、[化學式13]及[化學式14]中，(a)係3-甲基乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(b)係3-二乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(c)係3-甲基(3',4',4'-三氟-3'-丁基)甲矽烷氧基三氟甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（18）

基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(d)係3-甲基(2'-氰基乙基)甲矽烷氧基三氯甲基-2-丙烯-1-三氯甲基-1-酮、(e)係4-甲基環己基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮、(f)係2-二甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯、(g)係4-二甲基甲矽烷氧基-3,5-己二烯-2酮、(h)係4-二甲基甲矽烷氧基-4-環己基-3-丁烯-2-酮、(i)係4-二甲基甲矽烷氧基-3-甲基-3-戊烯-2-酮、(j)係4-t-丁基甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮、(k)係2-異丙基甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯。

上述一般式(1)所示之矽烷化物之第2種實例列於

[化學式15]

★

[化學式16]

★

[化學式17]

★

在[化學式15]、[化學式16]及[化學式17]中，(l)係3-甲基乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(m)係3-三乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(n)係3-甲基(3',4',4'-三氟-3'-丁基)甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(o)係3-甲基(2'-氰基乙基)甲矽烷氧基三氯甲基-2-丙烯-1-三氯甲基-1-酮、(p)係4-二甲基環己基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮、(q)係2-二甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯、(r)係4-三甲基甲矽烷氧基-3,5-己二烯-2-酮、(s)係4-三甲基甲矽烷氧基-4-環己基-3-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（19）

丁烯-2-酮、(t)係4-三甲基甲矽烷氧基-3-甲基-3-戊烯-2-酮、(u)係4-t-丁基二甲基矽氧-3-戊烯-2-酮、(v)係2-異丙基二甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯。

另外，在第1及第2實施型態中之甲矽烷基化劑，可廣泛採用包含下述一般式(2)所示之矽烷化合物之甲矽烷基化劑。

$R^1_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1~3之整數，

R係1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、

或1~6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

R^1爲以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

上述一般式(2)所示之矽烷化物之具體實例列於[化學式18]~[化學式28]所示之化合物中。

[化學式18]

★

●

[化學式19]

★

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 20 ）

●

[化學式20]

★

●

[化學式21]

★

●

[化學式22]

★

●

[化學式23]

★

●

[化學式24]

★

●

[化學式25]

★

●

[化學式26]

★

●

[化學式27]

★

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（21）

●

[化學式28]

★

●

又，可使用於第1種實施型態中之光阻劑材料，可廣泛採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂之3成份系之第1類型之化學增強型光阻劑。

另外，可使用於第2種實施型態中之光阻劑材料，可廣泛採用包含萘醌二疊氮化合物、及線型酚醛樹脂之一般光阻劑，包含酸產生劑、及藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之2成份系化學增強型光阻劑，包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生形成鹼可溶性之化合物或樹脂之3成份系之第2類型之化學增強型光阻劑。

舉例而言，2成份系化學增強型光阻劑之市販品，可舉東京應化公司製造之TDUR-DP007爲例，3成份系第1類型化學增強型光阻劑之市販品，可舉シプレイ公司製造之XP-8843、SAL-601等爲例，3成份系第2類型化學增強型光阻劑之市販品，可舉クラリアントジャパン公司製造之DX561、DX981等爲例。

以下，就上述之化學增強型光阻劑之組成份舉一實例，但組成份並非由以下物質所限制。

<2成份系化學增強型光阻劑>

○ 藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂.....

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（22）

聚(t-丁氧基羰基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(t-丁氧基羰基甲基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(四氫吡喃基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(2-甲基-2-アダマンチル甲基丙烯酸酯-co-3-氧基環己基甲基丙烯酸酯)

○ 酸產生劑.....鎓鹽、硝基苄基磺酸酯化合物

<3成份系第1類型化學增強型光阻劑>

○ 可溶於鹼之樹脂.....聚乙烯基酚、聚甲基丙烯酸

○ 藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂.....三聚氰胺化合物、三聚氰胺樹脂

○ 酸產生劑...鎓鹽、硝基苄基磺酸酯化合物

<3成份系第2類型化學增強型光阻劑>

○ 可溶於鹼之樹脂.....聚乙烯基酚、聚甲基丙烯酸

○ 藉酸之作用而形成鹼可溶性化合物或樹脂.....

聚(t-丁氧基羰基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(t-丁氧基羰基甲基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(四氫吡喃基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

[化學式29]

★

○ 酸產生劑...鎓鹽、硝基苄基磺酸酯化合物

[發明之效果]

根據本發明之第1種或第2種圖案形成方法，因在爲形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之未曝光部

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 23 ）

份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，在光阻膜之未曝光部份，形成與經圖案曝光之未曝光部份之寬度具有大約相同大之寬度及相同大厚度之甲矽烷基化層。因此，以所獲得之甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施乾式蝕刻，而同時圖案形狀不致劣化之下可獲得具有預期圖案厚度之光阻圖案。

根據本發明之第3種或第4種圖案形成方法，因在爲形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，在光阻膜之曝光部份，形成與經圖案曝光之未曝光部份之寬度具有大約相同大之寬度及相同大厚度之甲矽烷基化層。因此，以所獲得之甲矽烷基化層作爲光罩對光阻膜實施乾式蝕刻，而同時圖案形狀不致劣化之下可獲得具有預期圖案厚度之光阻圖案。

在第1種或第2種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂之化學增強型光阻劑，且由該化學增強型光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

在第3種或第4種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含酸產生劑、及藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之化學增強型光阻劑，且由該化學增強型光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

在第3種或第4種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含酸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 24 ）

產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而形成鹼可溶性化合物或樹脂之化學增強型光阻劑，且由該化學增強型光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

在第3種或第4種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含萘醌二疊氮(naphthoquinonediazide)化合物、及線型酚醛樹脂(novolak)之一般光阻劑，且由該一般光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

[圖示之簡單說明]

[圖1]

(a)~(d)所示係在本發明之第1實施型態中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖2]

(a)~(d)所示係在本發明之第1實施型態之變化實例中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖3]

(a)~(c)所示係在本發明之第2實施型態中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖4]

(a)~(b)所示係在本發明之第2實施型態中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖5]

(a)~(c)所示係在本發明之第2實施型態之變化實例中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖6]

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 25 ）

(a)~(b)所示係在本發明之第2實施型態之變化實例中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖7]
(a)~(d)
所示係傳統圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[符號說明]

1　半導體基板
2　光阻膜
2a　曝光部份
2b　未曝光部份
3　光罩
4　ArF激勵雷射
5　一般之甲矽烷基化劑
6　甲矽烷基化層
7　光阻圖案
11　半導體基板
12　光阻膜
12a　曝光部份
12b　未曝光部份
13　光罩
14　ArF激勵雷射
15　甲矽烷基化劑
16　甲矽烷基化層
17　光阻圖案
18　電子線

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 26 ）

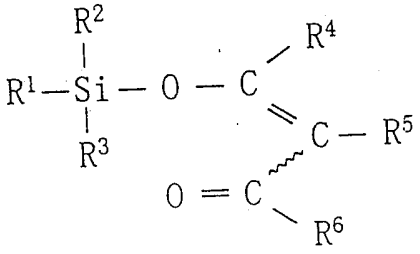
21 半導體基板
22 光阻膜
22a 曝光部份
22b 未曝光部份
23 光罩
24 KrF激勵雷射
25 硬烤
26 甲矽烷基化劑
27 甲矽烷基化層
28 光阻圖案
29 電子線

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

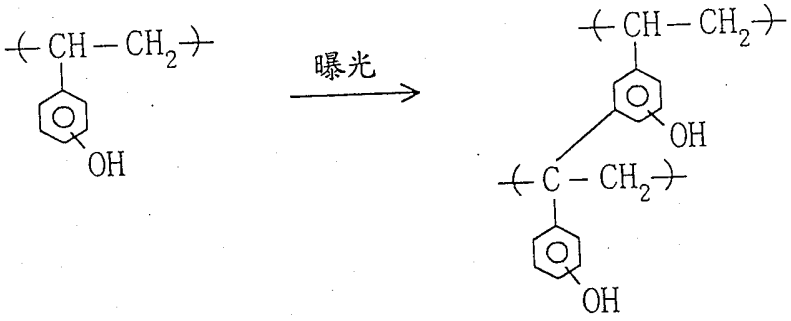
五、發明說明（ 27 ）

[化1][化2][化8][化9][化11]



(1)

[化3]

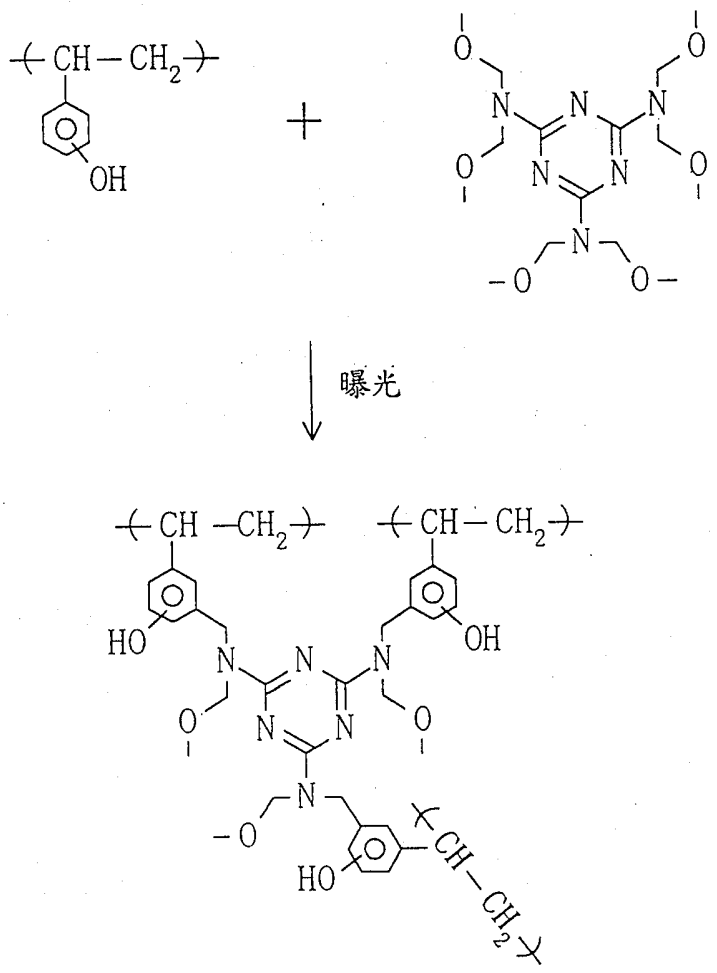


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 28 ）

[化4]

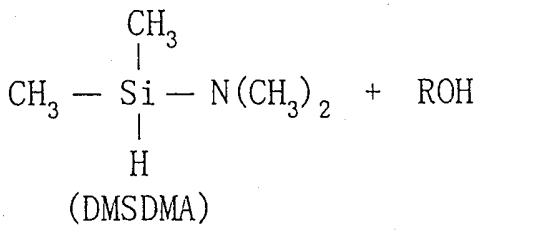


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

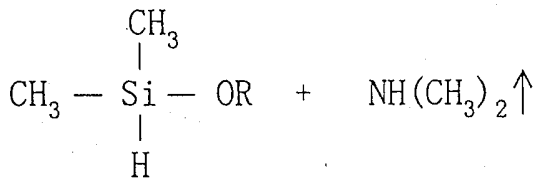
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 29 ）

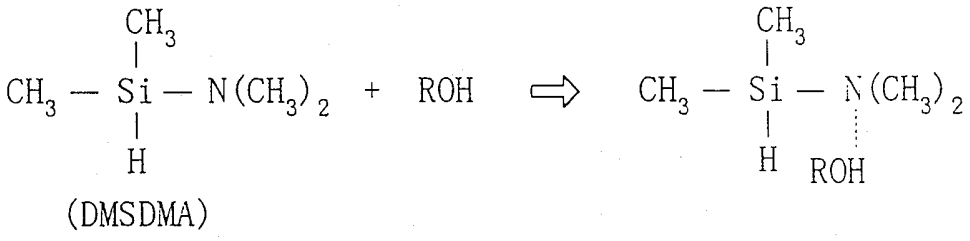
[化5]



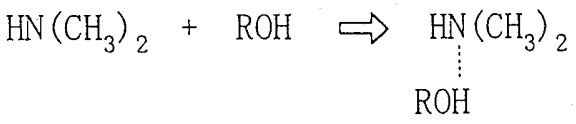
⇩ (甲矽烷基化反應)



[化6]



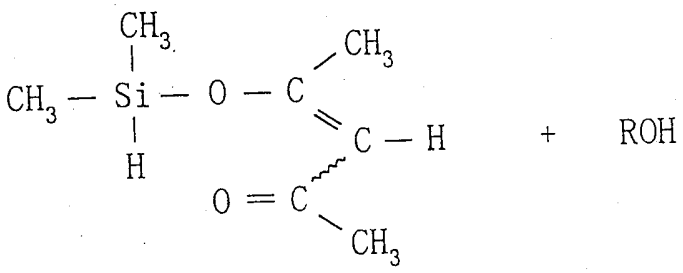
[化7]



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

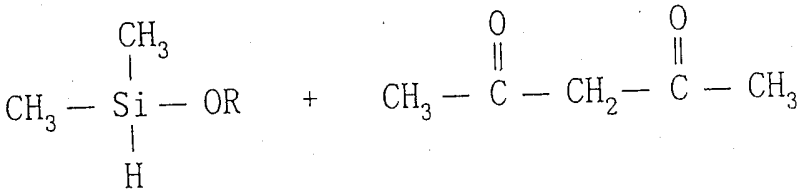
五、發明說明（ 30 ）

[化10]



(4-二甲基矽氧基-3-戊烯-2-酮)

⇩ (甲矽烷基化反應)



(甲矽烷基化層)　　(副產物)

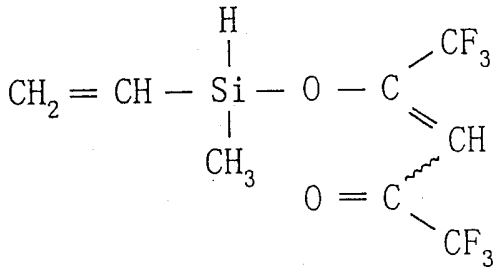
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

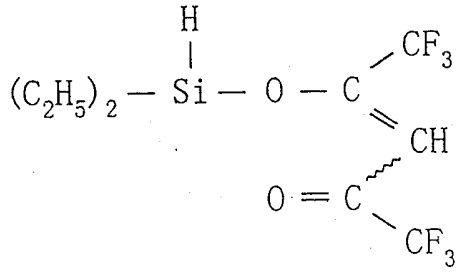
五、發明說明（ 31 ）

[化12]

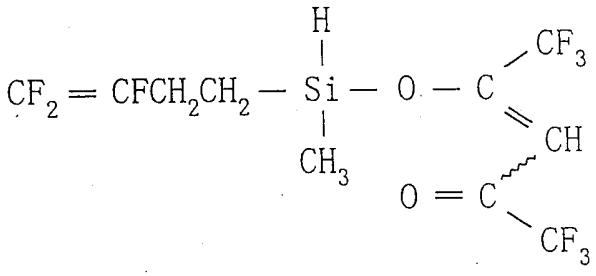
(a)



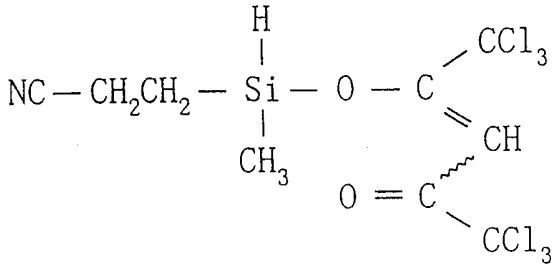
(b)



(c)



(d)

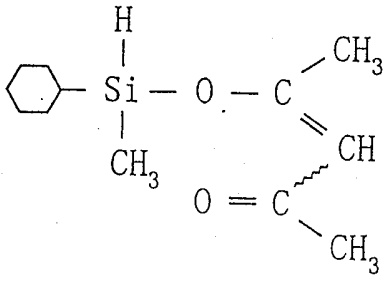


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

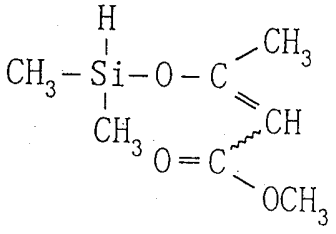
五、發明說明（ 32 ）

[化13]

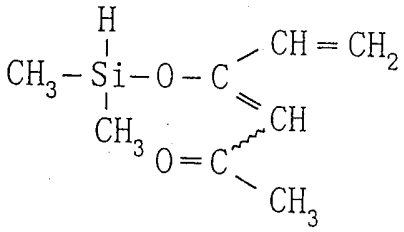
(e)



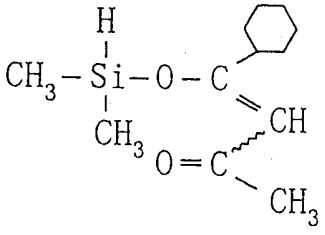
(f)



(g)



(h)

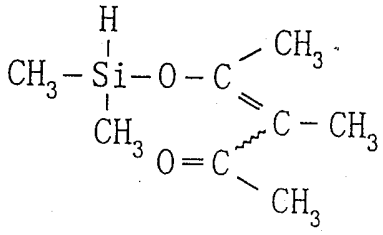


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

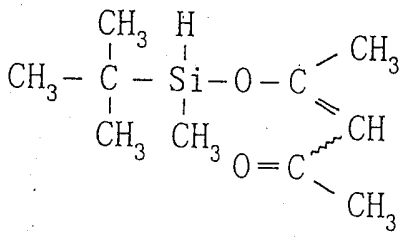
五、發明說明（ 33 ）

[化14]

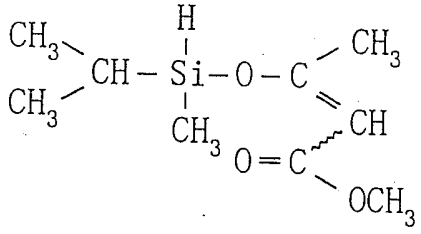
(i)



(j)



(k)



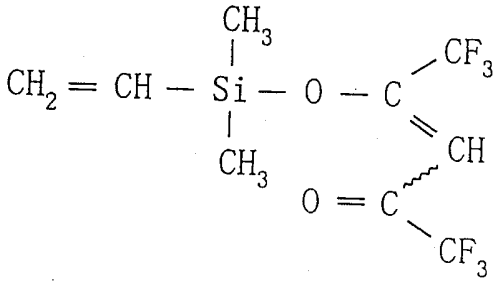
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

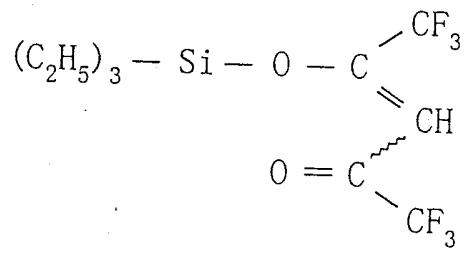
五、發明說明（ 34 ）

[化15]

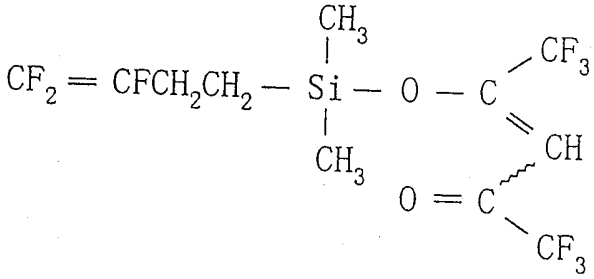
(l)



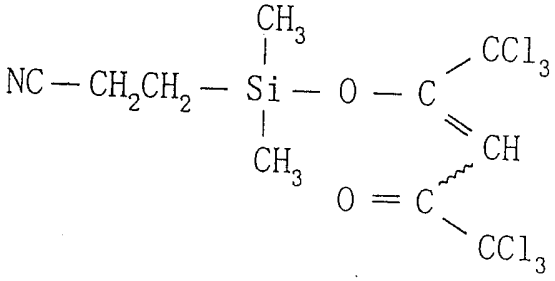
(m)



(n)



(o)



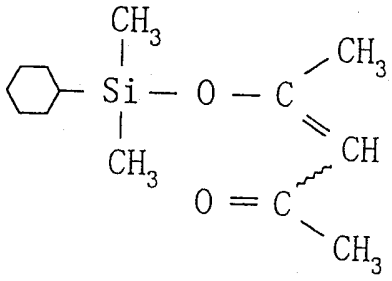
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

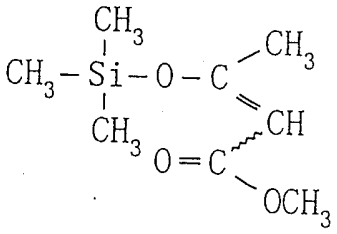
五、發明說明（ 35 ）

[化16]

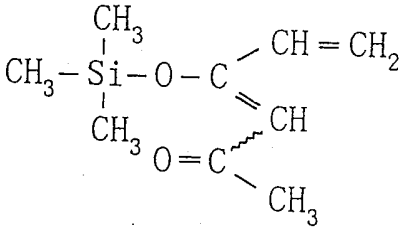
(p)



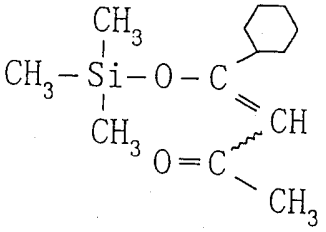
(q)



(r)



(s)



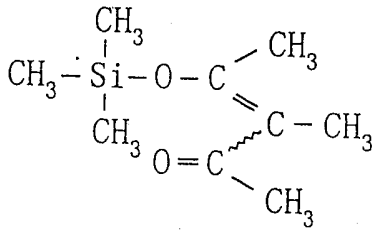
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

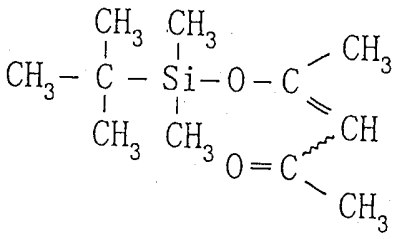
五、發明說明（ 36 ）

[化17]

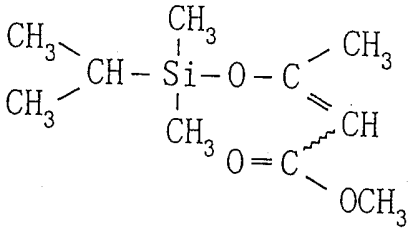
(t)



(u)



(v)

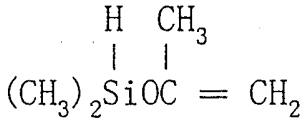


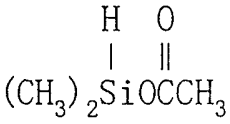
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

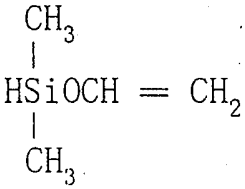
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

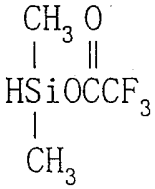
五、發明說明（ 37 ）

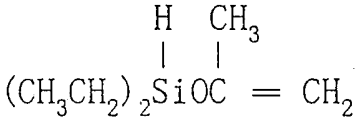
[化18]

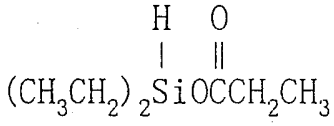


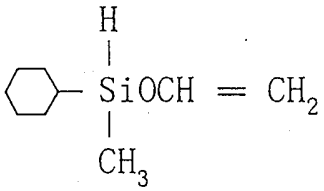


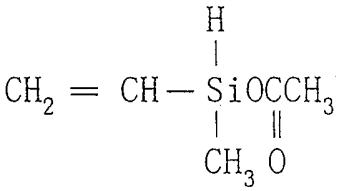












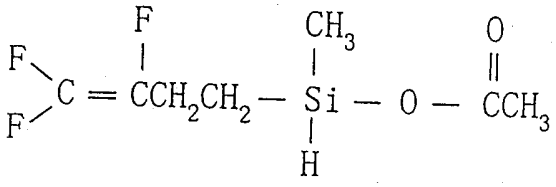
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

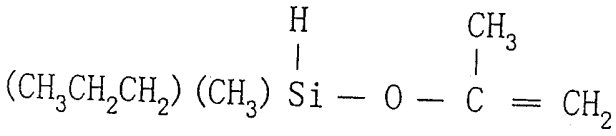
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

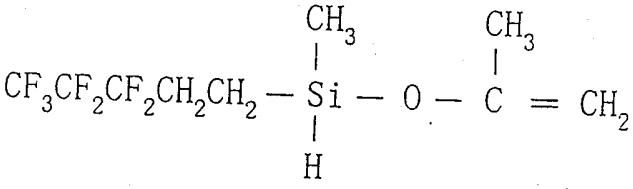
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

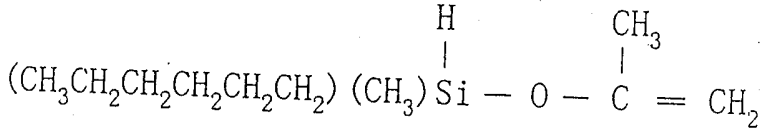
五、發明說明（ 38 ）

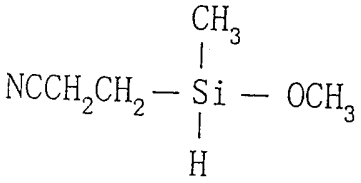
[化19]

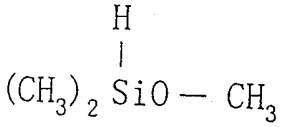


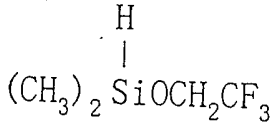


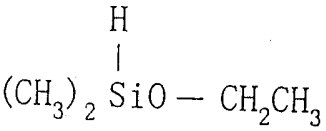








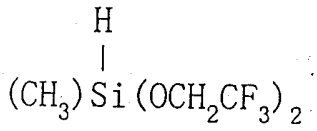


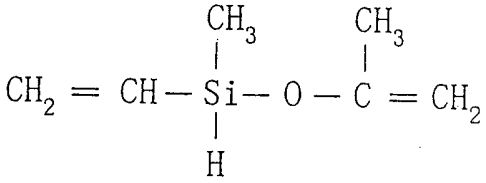


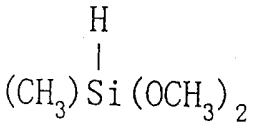
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

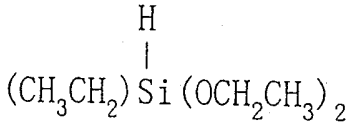
五、發明說明（ 39 ）

[化20]

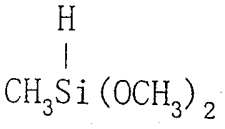


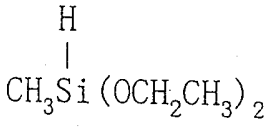


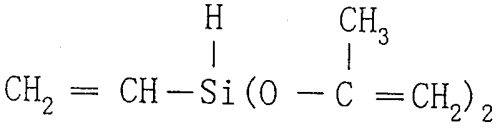


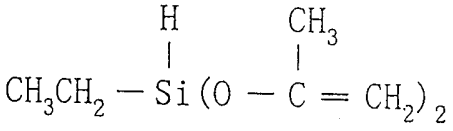


[化21]





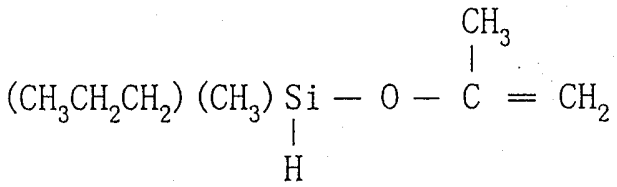


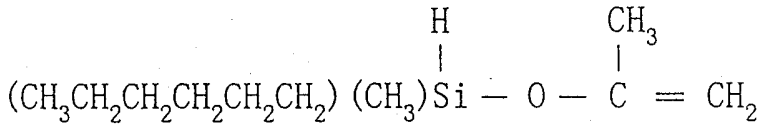


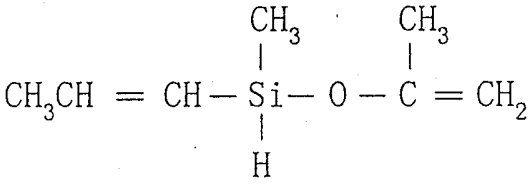
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

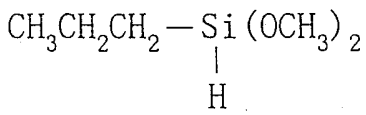
五、發明說明（ 40 ）

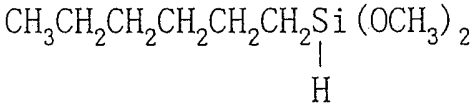
[化22]









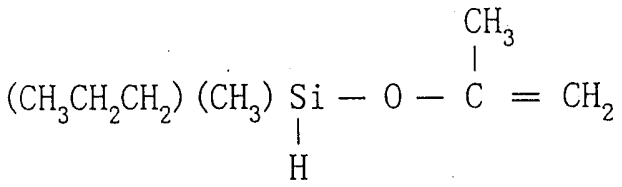


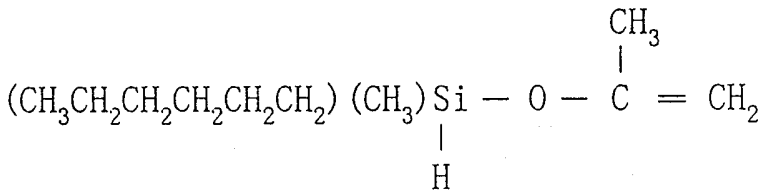
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

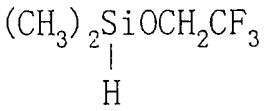
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

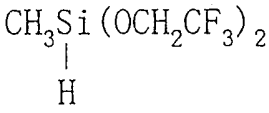
五、發明說明（ 41 ）

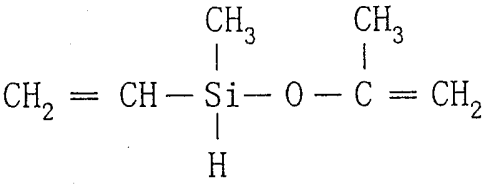
[化23]

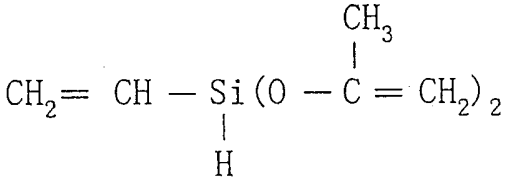


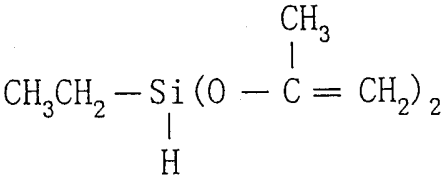








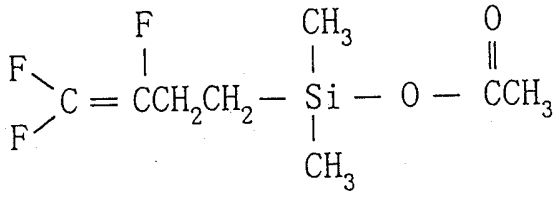


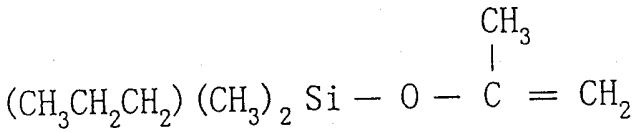


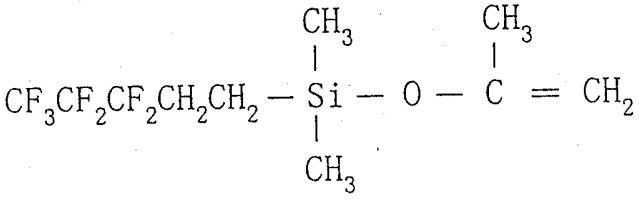
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

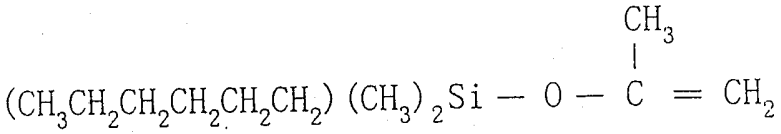
五、發明說明（ 42 ）

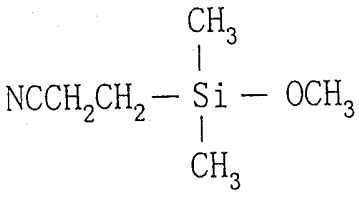
[化24]

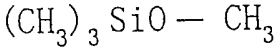


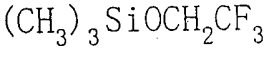


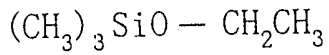












（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 43 ）

[化25]

$(CH_3)_2Si(OCH_2CF_3)_2$

$CH_2=CH-Si(OC=CH_2)_2$（CH_3、CH_3）

$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$

$(CH_3CH_2)_2Si(OCH_2CH_3)_2$

[化26]

$CH_3Si(OCH_3)_3$

$CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$

$CH_2=CH-Si(O-C(CH_3)=CH_2)_3$

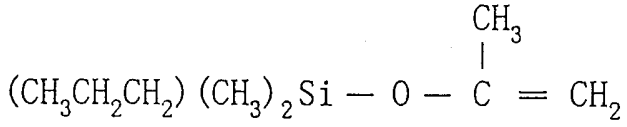
$CH_3CH_2-Si(O-C(CH_3)=CH_2)_3$

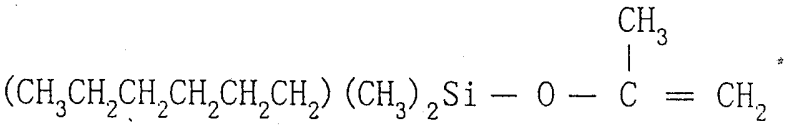
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

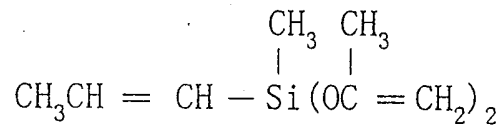
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

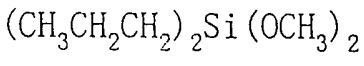
五、發明說明（ 44 ）

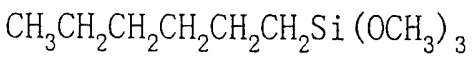
[化27]









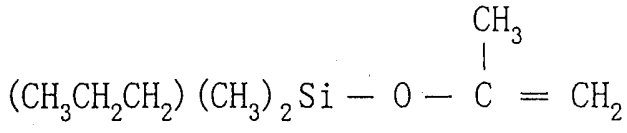


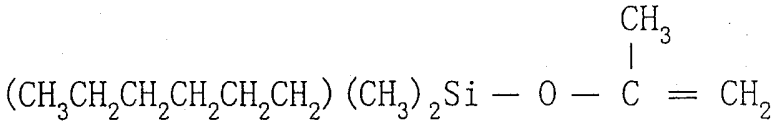
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

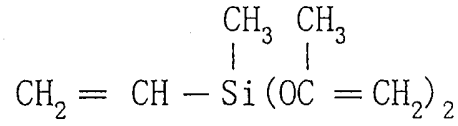
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

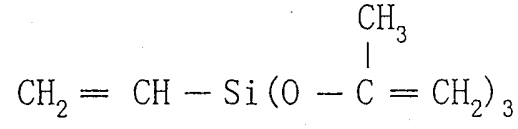
五、發明說明（ 45 ）

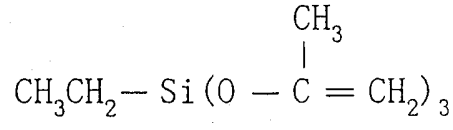
[化28]







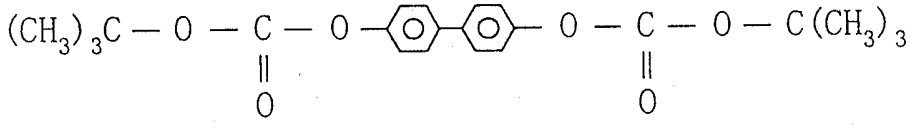


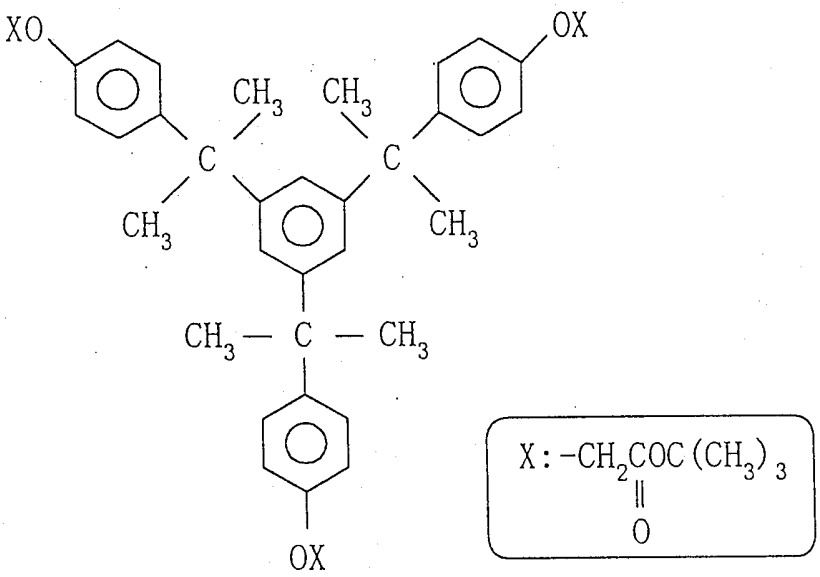


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 46）

[化29]





（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 1 ）

[發明所屬技術領域]

本發明係關於在半導體裝置之製造工程中，於半導體基板上形成光阻圖案之圖案形成方法。

[傳統技術]

半導體積體電路元件之持續朝向大積體化，而要求半導體積體電路之更進一步微細化，故在光蝕刻技術方面期望具有波長更短之曝光用光。即為了形成具有圖案線寬0.15微米以下之光阻圖案，圖案曝光用之光採用了短波長而可獲得高解析度ArF激勵雷射。

另一方面，因為ArF激勵雷射具短波長而呈現焦點深度淺的問題。

因此，利用光蝕刻技術之圖案形成方法中，有人提出了以在光阻膜之表面部份所形成之甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施蝕刻而形成光阻圖案之甲矽烷基化製程。

以下參考圖7(a)~(d)說明採用甲矽烷基化製程之傳統圖案形成方法。

首先，如圖7(a)所示，在半導體基板1上塗佈光阻劑(例如シプレーファーイーストㄙ司所製造之SAL-601)，在形成膜厚0.7微米之光阻膜2之後，如圖7(b)所示，將對應於光阻膜2所預期圖案形狀之光罩3置於其中予以照射ArF激勵雷射4以進行圖案之曝光。

在光阻膜2之經圖案曝光部份2a中，光阻材料藉曝光發生架橋反應。[化學式3]係表示在光阻材料中不含架橋劑之架橋反應實例，[化學式4]係表示在光阻材料中含架橋

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

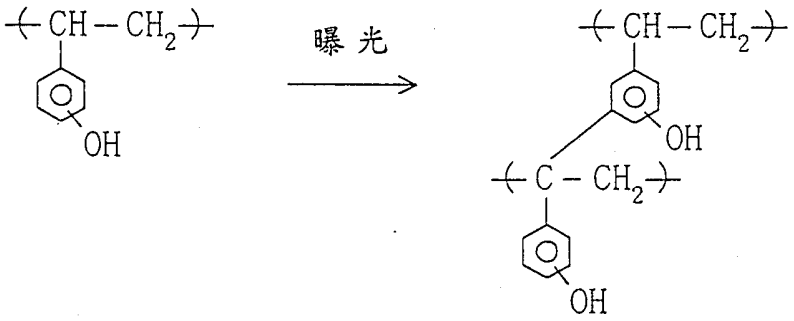
五、發明說明（ 2 ）

劑之架橋反應實例。

[化學式3]

★

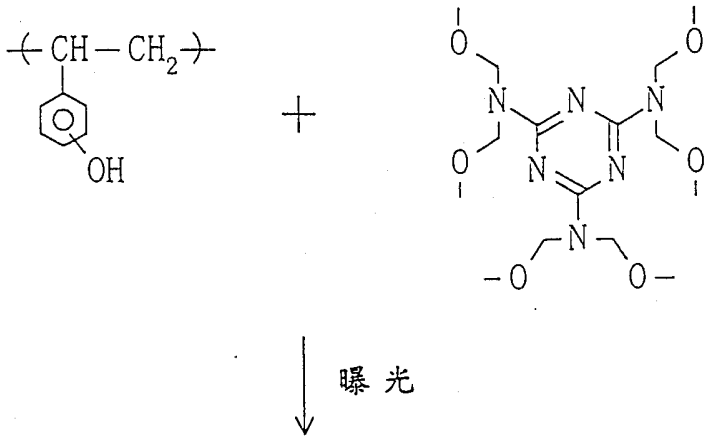
●



[化學式4]

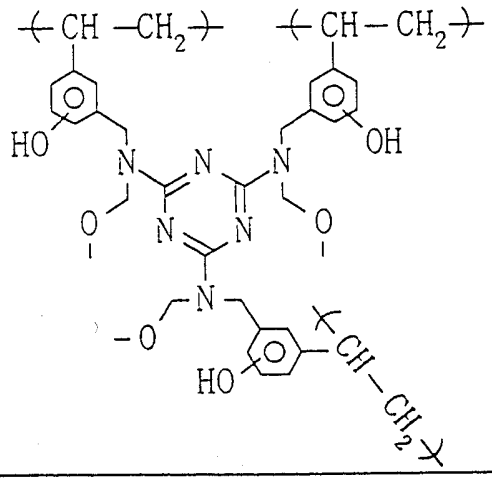
★

●



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 3 ）



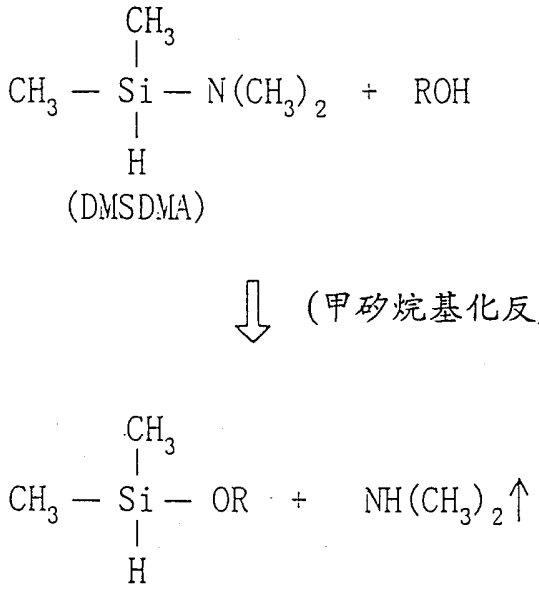
另外，上述シプレーファーイースト公司所製造之SAL-601係包含架橋劑之光阻材料。

接著，將半導體基板1加熱至110℃，同時如圖7(c)所示，在光阻膜2之表面實施約90秒鐘供給藉氣泡化形成氣體狀之作為甲矽烷基化劑之二甲基甲矽烷基二甲基胺(DMSDMA)5之蒸汽處理。藉此，如[化學式5]所示，在光阻膜2之未被曝光部份2b上，光阻膜2之樹脂之OH基及DMSDMA5之甲矽烷基發生甲矽烷基化反應，而於表面部份形成甲矽烷基化層6，另一方面，在光阻膜2之曝光部份2a藉架橋反應使光阻樹脂之分子量增大，而由於OH基與甲矽烷基不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層6。此時，藉甲矽烷基化反應所生成之副生成物予以蒸發。另外，在[化學式5]中，R表示光阻中之樹脂。

[化學式5]

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 4 ）



接著，以甲矽烷基化層6作為光罩對光阻膜2實施乾式蝕刻，如圖7(d)所示，而將光阻膜2之曝光部份2a除去，因而在光阻膜2之未曝光部份2b上形成光阻圖案7。

此利用甲矽烷基化製程之圖案形成方法，因為以在光阻膜表面部份上所形成之甲矽烷基化層作為光罩實施乾式蝕刻，由於並未受來自半導體基板之反射光之影響，而可獲得具有高縱橫比(aspect ratio)之光阻圖案。

[本發明擬解決之課題]

但是，如圖7(c)所示，甲矽烷基化層6之圖案寬度比光阻膜2之未被曝光部份2b之寬度為小。而同時，甲矽烷基化層5之厚度則不足，甲矽烷基化層5之厚度在圖案側部份呈現稍薄。因此以甲矽烷基化層5作為光罩對光阻膜2實施蝕刻，如圖7(d)所示，由於甲矽烷基化層5之圖案側

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5 ）

部份因蝕刻而損傷，而呈現光阻圖案7之圖案寬度比光阻膜2之未被曝光部份2b之寬度稍小之問題點。

上述之問題，在實施過圖案曝光之光阻膜表面上提供甲矽烷基化劑，而在光阻膜中之圖案曝光之曝光部份之表面部份形成甲矽烷基化層之後，藉以該甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施蝕刻，將光阻膜中未被曝光部份除去而形成圖案之場合亦會發生。

如上所述，甲矽烷基化層之圖案寬度小且厚度薄，甲矽烷基化層作為光罩之機能即無法發揮，所製得之光阻圖案之圖案形狀即會劣化，在後工程中會發生半導體元件之不良，而呈現半導體元件之良率降低之問題點。

有鑑於上述原因，本發明之目的係將在光阻膜表面所形成之甲矽烷基化層之圖案寬度與曝光部份或未曝光部份度大約一致而使甲矽烷基化層之厚度增大，而防止了光阻圖案之圖案形狀劣化。

[解決課題之手段]

本發明人等各種檢討之結果，首度發現光阻圖案之圖案形狀之劣化係在提供甲矽烷基化劑時於光阻膜之表面所發生，光阻膜中之OH基(弱酸性基)與甲矽烷基化劑之甲矽烷基之甲矽烷基化反應，由於來自甲矽烷基化劑所產生之鹼成份係造成阻礙之原因。

[化學式6]所示係DMSDMA之$N(CH_3)_2$基(鹼性成份)與光阻膜中之OH基之反應。因[化學式6]所示之反應與[化學式5]所示之甲矽烷基化反應並行(競爭)發生，貢獻於甲矽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

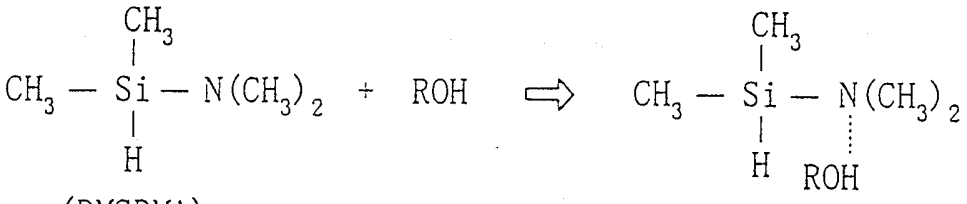
五、發明說明（ 6 ）

烷基化反應之OH基數減少，而阻止了甲矽烷基化反應。另外，在[化學式6]中，R係表示光阻中之樹脂。

[化學式6]

★

●

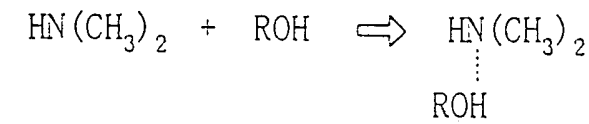


又[化學式7]所示即由[化學式5]所示之甲矽烷基化反應所產生之鹼成份之副產物與光阻膜中之OH基之反應，因發生[化學式7]所示之反應，同樣地，因為貢獻於甲矽烷基化反應之OH基數減少，而阻止了甲矽烷基化反應。另外，在[化學式7]中，R係表示光阻中之樹脂。

[化學式7]

★

●



本發明係，由於在甲矽烷基化劑中包含之鹼成份與OH基之反應，貢獻於甲矽烷基化反應之OH基數減少，而致甲矽烷基化反應不足，因此，基於不使甲矽烷基化層之寬

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

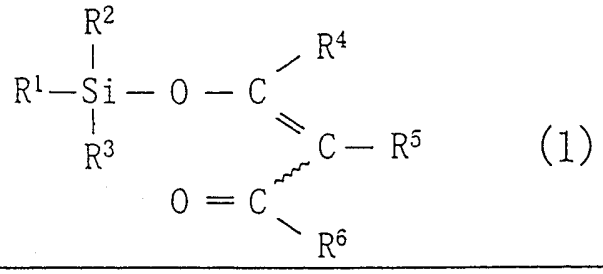
五、發明說明（ 7 ）

度及厚度變小之認知下，在經圖案曝光之光阻膜表面，提供不致產生齜成份之甲矽烷基化劑，在光阻膜無架橋之區域形成甲矽烷基化層。

本發明所關聯之第1種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及以甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施蝕刻而將在光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

[化學式8]

★



(1)

(但是其中之R^1，R^2，R^3可為以下之同類或異類，

氫原子、

1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3～6個碳數之脂環式飽和烴基、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 8 ）

R^4，R^5，R^6可為以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

根據第1種圖案形成方法，為了在經圖案曝光之光阻膜之表面上塗佈由上述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在為形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之未曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

本發明所關聯之第2種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及以甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施蝕刻而將在光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 9 ）

$R^1_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1～3之整數，

R係1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、

或1～6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

R_1為以下之同類或異類，

氫原子、

1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3～6個碳數之脂環式飽和烴基。)

根據第2種圖案形成方法，為了在經圖案曝光之光阻膜之表面上塗佈由上述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在為形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之未曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

本發明所關聯之第3種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3

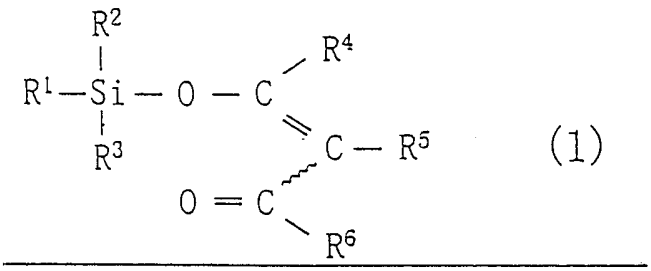
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 10）

製程，及以甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施蝕刻而將在光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

[化學式9]

★



(1)

(但是其中之R^1，R^2，R^3可為以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可為以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

根據第3種圖案形成方法，為了在經圖案曝光之光阻膜

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 11）

之表面上塗佈由上述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在為形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

本發明所關聯之第4種圖案形成方法，係具備包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及對光阻膜使用具有預期圖案形狀之光罩實施圖案曝光之第2製程，及在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及以甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施蝕刻而將在光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

$R^{1}{}_{4}$-nSi(OR)$_{n}$.....(2)

(但是n係1~3之整數，

R係1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、

或1~6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

R_{1}為以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

五、發明說明（ 12）

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。）

根據第4種圖案形成方法，為了在經圖案曝光之光阻膜之表面上塗佈由上述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層，因在為形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應。

在第1種或第2種圖案形成方法中，第1製程中之光阻劑可採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

在第3種或第4種圖案形成方法中，第1製程中之光阻劑可採用包含酸產生劑、及藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之化學增強型光阻劑。

在第3種或第4種圖案形成方法中，第1製程中之光阻劑可採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而形成鹼可溶性化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

在第3種或第4種圖案形成方法中，第1製程中之光阻劑可採用包含萘醌二疊氮化合物(naphthoquinonediazide)化合物、及線型酚醛樹脂(novolak)之一般光阻劑。

[發明之實施型態]

(第1實施型態)

以下，參照圖1(a)~(d)說明本發明之第1實施型態中所關

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（13）

聯之圖案形成方法。

首先，如圖1(a)所示，在半導體基板11上塗佈光阻劑(例如シプレーファーイースト公司所製造之SAL-601)，在形成膜厚0.7微米之光阻膜12之後，如圖1(b)所示，將對應於光阻膜12所預期圖案形狀之光罩13置於其中，藉ArF 激勵曝光裝置(NA:0.55)予以照射ArF 激勵雷射14以進行圖案之曝光。

在光阻膜12之經圖案曝光之曝光部份12a中產生架橋反應。架橋反應如上述[化學式4]所示。

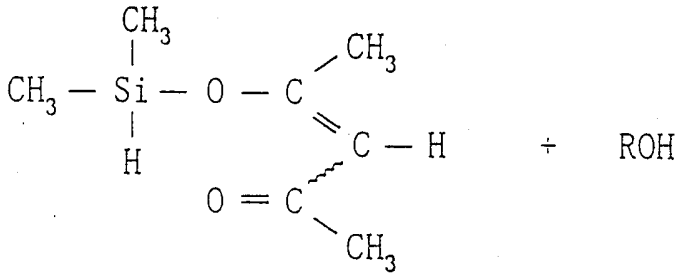
接著，將半導體基板11加熱至110℃，同時如圖1(c)所示，在光阻膜12之表面實施約90秒鐘供給藉氮氣呈氣泡化之形成氣體狀之由4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮製得之甲矽烷基化劑15。

藉此，如[化學式10]所示，在光阻膜12之未被曝光部份12b上，光阻膜12中之OH基與4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮之二甲矽烷基發生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層16，另一方面，在光阻膜12之曝光部份12a藉架橋反應使光阻中樹脂之分子量增大，而由於OH基與甲矽烷基不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層16。另外，在[化學式10]中，R表示光阻中之樹脂。

[化學式10]

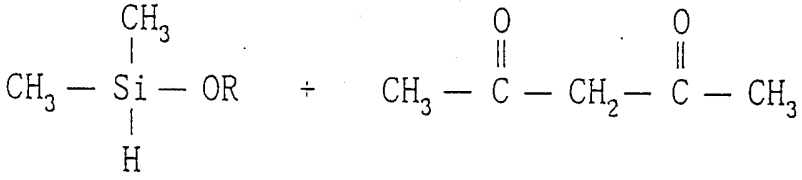
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 14 ）



(4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮)

⇩ (甲矽烷基化反應)



(甲矽烷基化層)　　(副產物)

如[化學式10]所示，光阻膜12之曝光部份12b之OH基之H以$Si(CH_3)_2$(二甲基矽烷基)取代時，會形成$CH_3COCH_2COCH_3$(乙醯丙酮)副產物。

接著，以甲矽烷基化層16作為光罩，採用乾式顯影裝置(例如：LAM研究所製造：TCP9400)，藉對光阻膜12實施乾式蝕刻，如圖1(d)所示，而將光阻膜12之曝光部份12a除去，因而在光阻膜12之未曝光部份12b上形成正型光阻圖案17。

根據第1實施型態，因採用4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮作為甲矽烷基化劑，因在甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且副產物亦非鹼性，存在於光阻膜12之無架

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝　訂　線
本紙張尺度通用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 15）

橋反應之未曝光部份12b之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，如圖1(c)所示，在未曝光部份12b上形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層16。因此，以甲矽烷基化層16作為光罩對光阻膜12實施乾式蝕刻，如圖1(d)所示，在圖案形狀不致劣化之下，可獲得具有預期圖案寬度(0.2微米)之矩形狀剖面之光阻圖案17。

在第1實施型態中，可廣泛採用在經曝光之曝光部份會產生架橋反應之光阻劑。另外，以ArF激勵雷射照射後，則不論是含架橋劑之光阻材料及不含架橋劑之光阻材料，均在曝光部份會產生架橋反應。相對於此，以KrF激勵雷射照射後，則在含架橋劑之光阻材料之場合會產生架橋反應，而在不含架橋劑之光阻材料之場合不會產生架橋反應。上述シプレーファーイースト公司所製造：SAL-601係含架橋劑之光阻材料。

(第1實施型態之變化實例)

在第1實施型態中，將對應於光阻膜12所預期圖案形狀之光罩13置於其中予以照射ArF激勵雷射14以進行圖案之曝光，此處之取代方式，亦可使用對應於光阻膜12之無圖案光罩13之曝光。以下，參照圖2(a)~(d)說明此方法。

首先，如圖2(a)所示，在半導體基板11上塗佈與第1實施型態相同之光阻劑形成光阻膜12之後，如圖2(b)所示，在真空中(1×10^{-7}托[Torr])以電子線18對光阻膜12進行圖案曝光以形成預期之圖案。另外，取代以使用電子線18進行圖案曝光時，亦可在真空中(例如1×10^{-6}~1×10^{-8}托)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 16）

採用超紫外線(波長13毫微米光或波長5毫微米光)或離子束進行圖案曝光。經由此一實施，在光阻膜12之經圖案曝光之曝光部份12a中產生架橋反應。

接著，將半導體基板11加熱至100℃，同時如圖2(c)所示，在光阻膜12之表面供給氣體狀之甲矽烷基化劑15。藉此，在光阻膜12之未被曝光部份12b上，發生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層16，另一方面，在光阻膜12之曝光部份12a由於不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層16。

接著，以甲矽烷基化層16作為光罩，藉對光阻膜12實施乾式蝕刻，如圖2(d)所示，而將光阻膜12之曝光部份12a除去，因而在光阻膜12之未曝光部份12b上形成正型光阻圖案17。

(第2實施型態)

以下，參照圖3(a)~(c)及圖4(a)、(b)說明本發明之第2實施型態中所關聯之圖案形成方法。

首先，如圖3(a)所示，在半導體基板21上塗佈光阻劑(例如UCB公司所製造：PLASMASK305U)，在形成膜厚0.7微米之光阻膜22之後，如圖3(b)所示，將對應於光阻膜22所預期圖案形狀之光罩23置於其中，藉KrF激勵曝光裝置(NA:0.55)予以照射KrF激勵雷射24以進行圖案之曝光。

接著，如圖3(c)所示，在175℃溫度下對半導體基板21實施120秒時間之硬烤25。

因此，在光阻膜22之未曝光部份22b中藉加熱而產生架

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

橋反應，另一方面，在光阻膜22之曝光部份22a中，因光阻劑中萘醌二疊氮化合物分解而產生羧酸，故不易藉熱以產生架橋反應。

接著，將半導體基板21加熱至100℃，同時如圖4(a)所示，在光阻膜22之表面實施約90秒鐘供給藉氮氣呈氣泡化之形成氣體狀之由4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮製得之甲矽烷基化劑26。

藉此，如上述[化學式10]所示，在光阻膜22之曝光部份22a上，光阻膜22中之OH基與4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮之二甲矽烷基發生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層27，另一方面，在光阻膜22之未曝光部份22b，藉架橋反應使光阻中樹脂之分子量增大，而由於OH基與甲矽烷基不易產生甲矽烷基化反應故不會形成甲矽烷基化層27。

接著，以甲矽烷基化層27作為光罩，採用乾式顯影裝置(例如：LAM研究所製造：TCP9400)，藉對光阻膜22實施乾式蝕刻，如圖4(b)所示，而將光阻膜22之未曝光部份22b除去，因而在光阻膜22之曝光部份22a上形成負型光阻圖案28。

根據第2實施型態，因採用4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮作為甲矽烷基化劑，因在甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且副產物亦非鹼性，存在於極少架橋之光阻膜22之曝光部份22a之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，如圖4(a)所示，在曝光部份22a上形成具有寬度大及厚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 18）

度大之甲矽烷基化層27。因此，以甲矽烷基化層27作為光罩對光阻膜22實施乾式蝕刻，如圖4(b)所示，在圖案形狀不致劣化之下，可獲得具有預期圖案寬度(0.2微米)之矩形狀剖面之光阻圖案28。

在第2實施型態中，舉例而言未經圖案曝光而經加熱會產生架橋反應之光阻劑，可採用由萘醌二疊氮化合物及線型酚醛樹脂所製得之光阻劑。採用此類光阻劑時，在曝光部份萘醌二疊氮化合物分解而產生羧酸，此萘醌二疊氮化合物分解時伴隨線型酚醛樹脂中之OH基之甲矽烷基化反應之反應性提高。

(第2實施型態之變化實例)

在第2實施型態中，將對應於光阻膜22所預期圖案形狀之光罩23置於其中予以照射ArF激勵雷射24以進行圖案之曝光，此處之取代方式，亦可使用對應於光阻膜22之無圖案光罩23之曝光。以下，參照圖5(a)~(c)及圖6(a)、(b)說明此方法。

首先，如圖5(a)所示，在半導體基板21上塗佈與第2實施型態相同之光阻劑形成光阻膜22之後，如圖5(b)所示，在真空中(1×10^{-7}托[Torr])以電子線29對光阻膜22進行圖案曝光以形成預期之圖案。另外，取代以使用電子線29進行圖案曝光時，亦可在真空中(例如1×10^{-6}~1×10^{-8}托)採用超紫外線(波長13毫微米光或波長5毫微米光)或離子束進行圖案曝光。

接著，如圖5(c)所示，在175℃溫度下對半導體基板21

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 19）

實施120秒時間之硬烤25。因此，在光阻膜22之未曝光部份22b中藉加熱而產生架橋反應，另一方面，在光阻膜22之曝光部份22a中，不易藉熱以產生架橋反應。

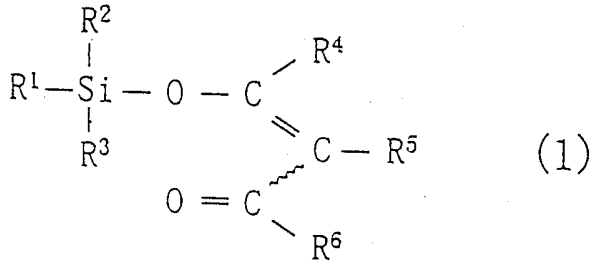
接著，將半導體基板21加熱至100℃，同時如圖6(a)所示，在光阻膜22之表面供給氣體狀之甲矽烷基化劑26。藉此，在光阻膜22之被曝光部份22a上，產生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層27，另一方面，在光阻膜22之未曝光部份22b，由於不易產生甲矽烷基化反應，故不會形成甲矽烷基化層27。

接著，以甲矽烷基化層27作為光罩，藉對光阻膜22實施乾式蝕刻，如圖6(d)所示，而將光阻膜22之未曝光部份22b除去，因而在光阻膜22之曝光部份22a上形成負型光阻圖案28。

另外在第1及第2實施型態中，雖然採用4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮作為甲矽烷基化劑，並非將甲矽烷基化劑限制於此。即可採用包含下述一般式(1)所示之矽烷化合物之甲矽烷基化劑。

[化學式11]

★



(1).

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 19）

實施120秒時間之硬烤25。因此，在光阻膜22之未曝光部份22b中藉加熱而產生架橋反應，另一方面，在光阻膜22之曝光部份22a中，不易藉熱以產生架橋反應。

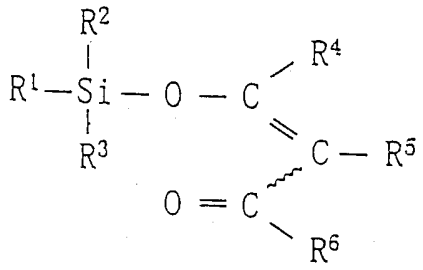
接著，將半導體基板21加熱至100℃，同時如圖6(a)所示，在光阻膜22之表面供給氣體狀之甲矽烷基化劑26。藉此，在光阻膜22之被曝光部份22a上，產生甲矽烷基化反應，而形成具有寬度大及厚度大之甲矽烷基化層27，另一方面，在光阻膜22之未曝光部份22b，由於不易產生甲矽烷基化反應，故不會形成甲矽烷基化層27。

接著，以甲矽烷基化層27作為光罩，藉對光阻膜22實施乾式蝕刻，如圖6(d)所示，而將光阻膜22之未曝光部份22b除去，因而在光阻膜22之曝光部份22a上形成負型光阻圖案28。

另外在第1及第2實施型態中，雖然採用4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮作為甲矽烷基化劑，並非將甲矽烷基化劑限制於此。即可採用包含下述一般式(1)所示之矽烷化合物之甲矽烷基化劑。

[化學式11]

★



(1).

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 20 ）

(但是其中之R^1，R^2，R^3可為以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可為以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

上述一般式(1)所示之矽烷化物之第1種實例列於

[化學式12]

★

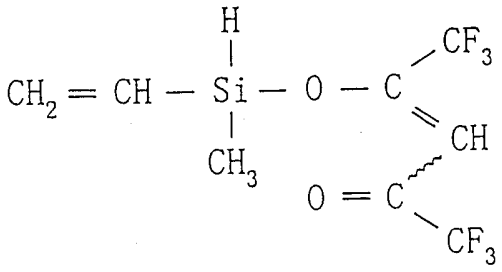
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

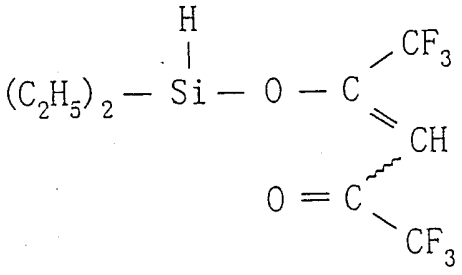
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 21）

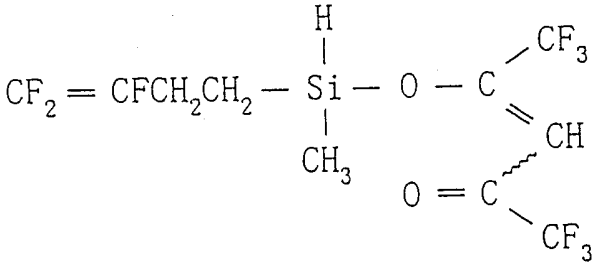
(a)



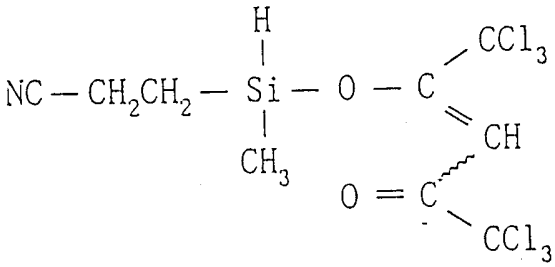
(b)



(c)



(d)



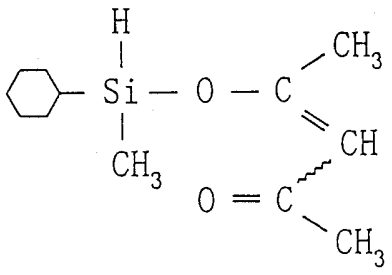
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

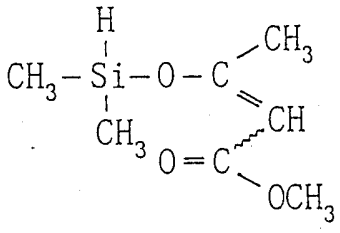
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

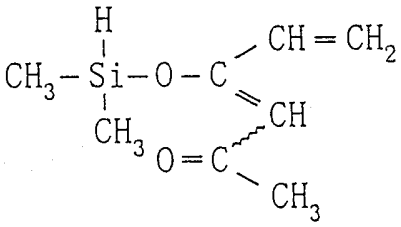
五、發明說明（ 22 ）

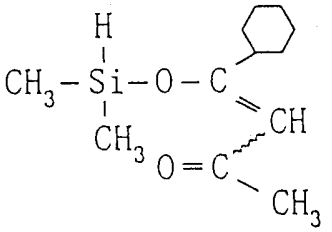
[化學式13]

★

(e) 

(f) 

(g) 

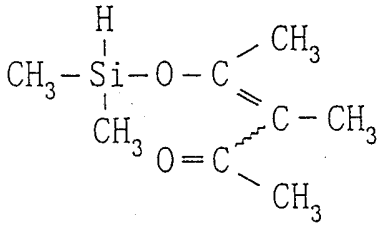
(h) 

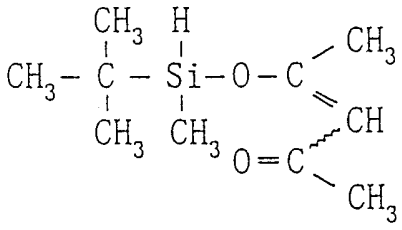
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

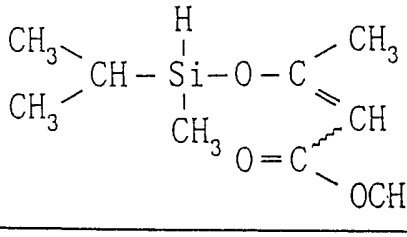
五、發明說明（ 23）

[化學式14]

★

(i) 

(j) 

(k) 

在[化學式12]、[化學式13]及[化學式14]中，(a)係3-甲基乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(b)係3-二乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(c)係3-甲基(3',4',4'-三氟-3'-丁基)甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(d)係3-甲基(2'-氰基乙基)甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 24 ）

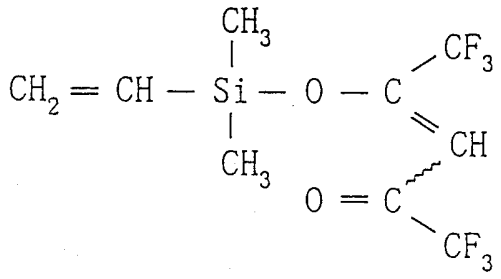
矽烷氧基三氯甲基-2-丙烯-1-三氯甲基-1-酮、(e)係4-甲基環己基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮、(f)係2-二甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯、(g)係4-二甲基甲矽烷氧基-3,5-己二烯-2酮、(h)係4-二甲基甲矽烷氧基-4-環己基-3-丁烯-2-酮、(i)係4-二甲基甲矽烷氧基-3-甲基-3-戊烯-2-酮、(j)係4-t-丁基甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮、(k)係2-異丙基甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯。

上述一般式(1)所示之矽烷化物之第2種實例列於

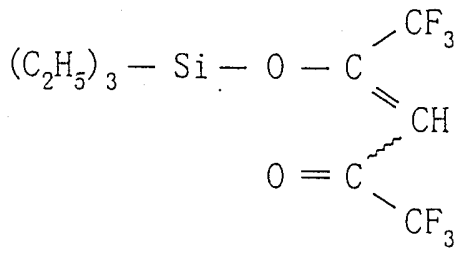
[化學式15]

★

(l)



(m)



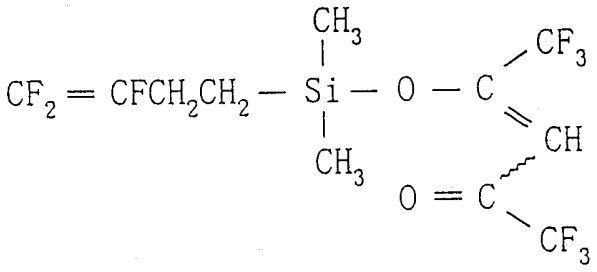
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

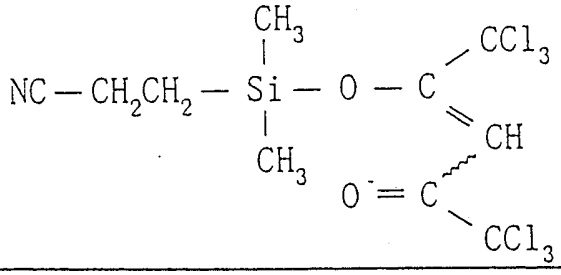
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 25）

(n)



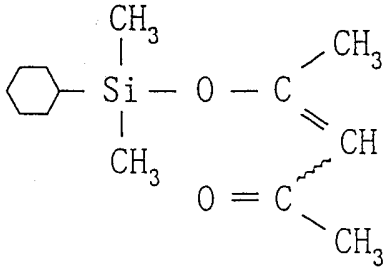
(o)



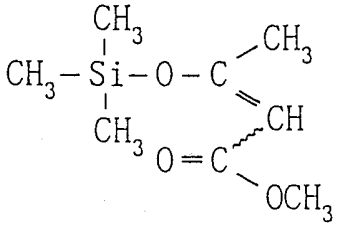
[化學式16]

★

(p)



(q)

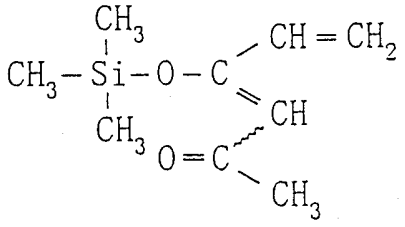


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

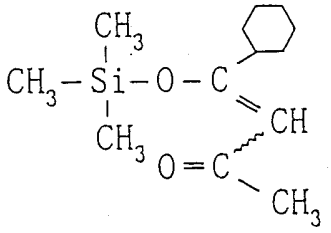
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 26）

(r)



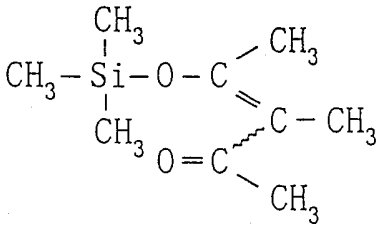
(s)



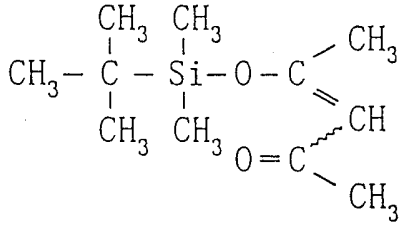
[化學式17]

★

(t)

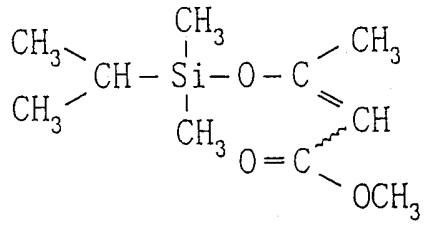


(u)



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 27）

(v) 

在[化學式15]、[化學式16]及[化學式17]中，(l)係3-甲基乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(m)係3-三乙基甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(n)係3-甲基(3',4',4'-三氟-3'-丁基)甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(o)係3-甲基(2'-氰基乙基)甲矽烷氧基三氟甲基-2-丙烯-1-三氟甲基-1-酮、(p)係4-二甲基環己基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮、(q)係2-二甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯、(r)係4-三甲基甲矽烷氧基-3,5-己二烯-2-酮、(s)係4-三甲基甲矽烷氧基-4-環己基-3-丁烯-2-酮、(t)係4-三甲基甲矽烷氧基-3-甲基-3-戊烯-2-酮、(u)係4-t-丁基二甲基矽氧-3-戊烯-2-酮、(v)係2-異丙基二甲基甲矽烷氧基-1-甲氧基羰基-1-丙烯。

另外，在第1及第2實施型態中之甲矽烷基化劑，可廣泛採用包含下述一般式(2)所示之矽烷化合物之甲矽烷基化劑。

$R^1_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1~3之整數，

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 28）

R係1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或1~6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

R^1為以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

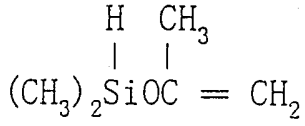
3~6個碳數之脂環式飽和烴基。)

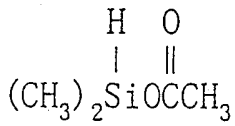
上述一般式(2)所示之矽烷化物之具體實例列於[化學式18]~[化學式28]所示之化合物中。

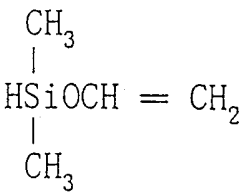
[化學式18]

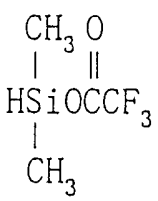
★

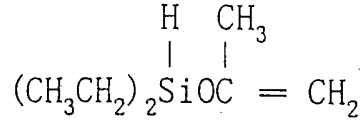
●

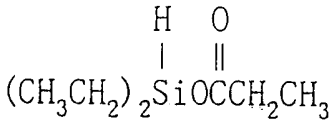










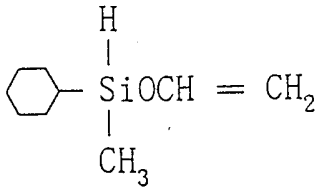


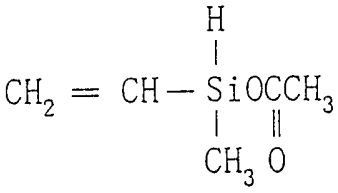
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 29）

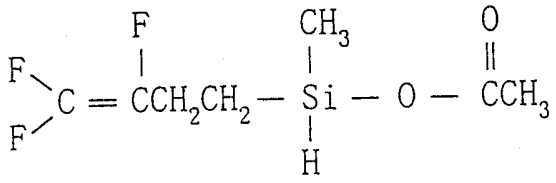


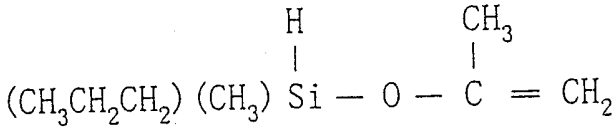


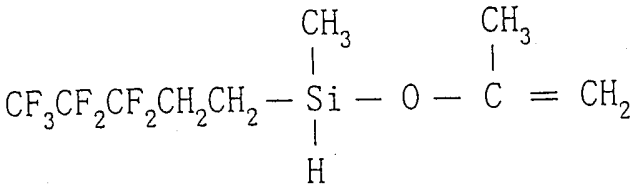
[化學式19]

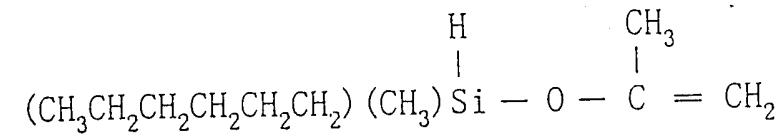
★

●



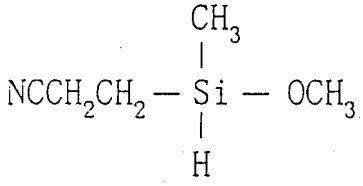


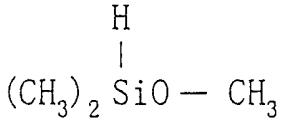


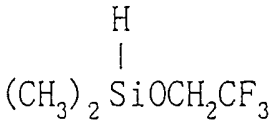


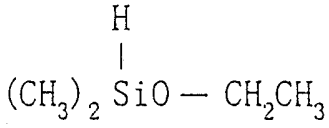
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 30 ）





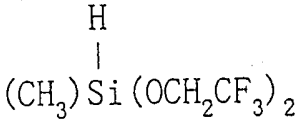


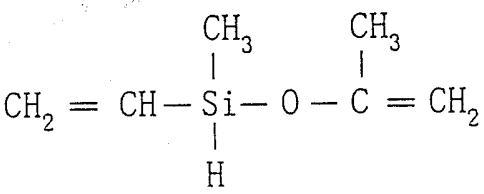


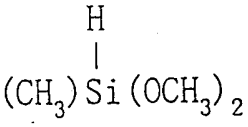
[化學式20]

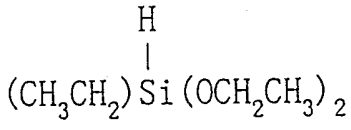
★

●









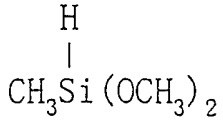
[化學式21]

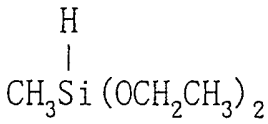
★

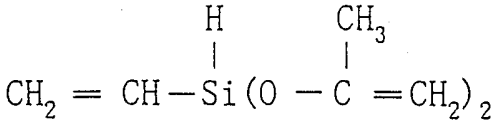
●

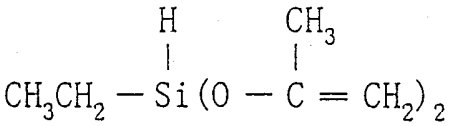
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 31 ）





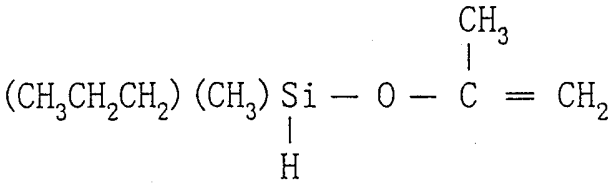


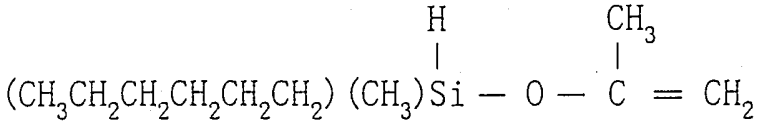


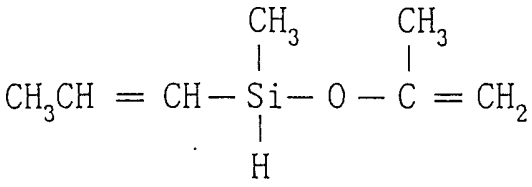
[化學式22]

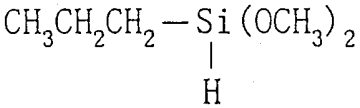
★

●







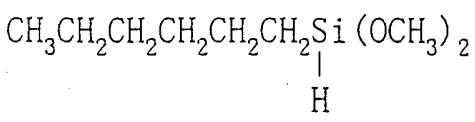


經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

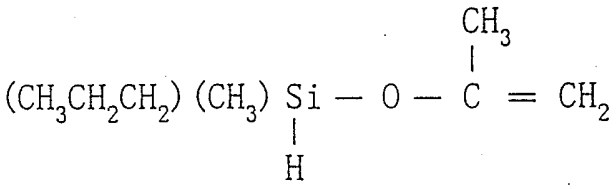
五、發明說明（ 32 ）

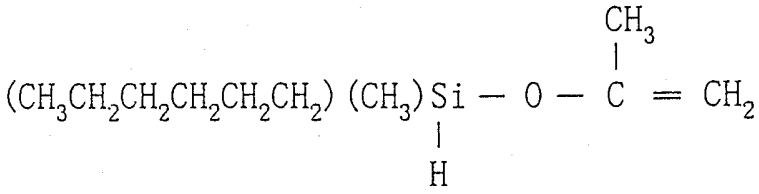


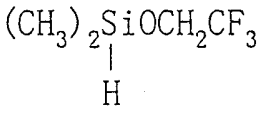
[化學式23]

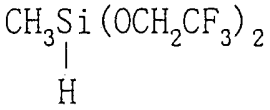
★

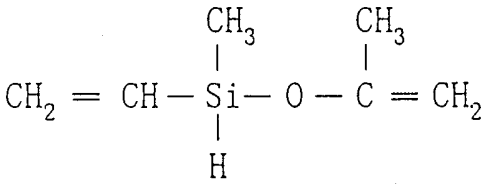
●





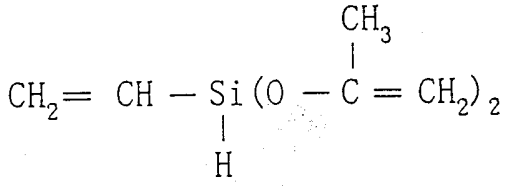


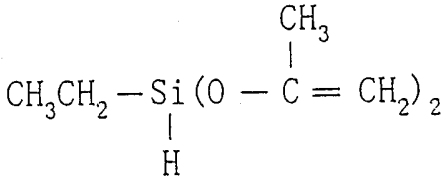




（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 33 ）

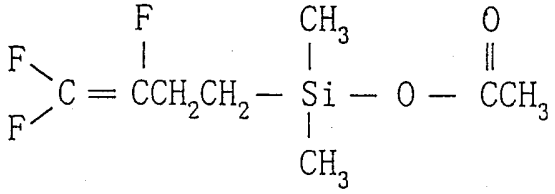


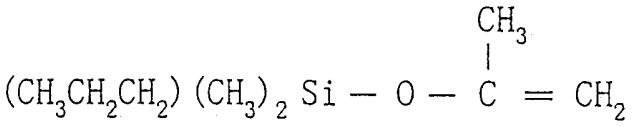


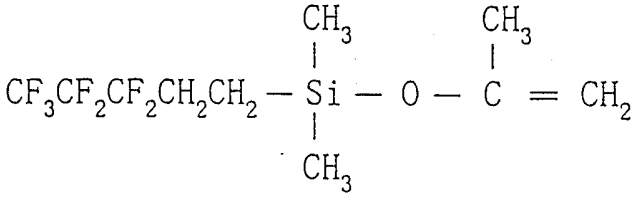
[化學式24]

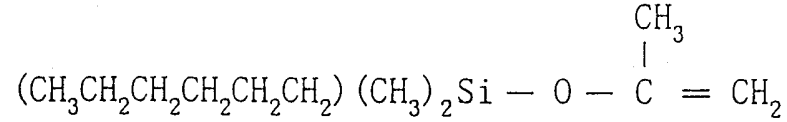
★

●



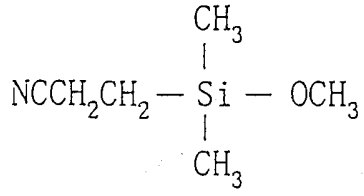






（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 34）



$(CH_3)_3SiO-CH_3$　　$(CH_3)_3SiOCH_2CF_3$

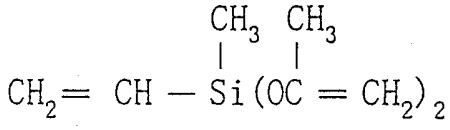
$(CH_3)_3SiO-CH_2CH_3$

[化學式25]

★

●

$(CH_3)_2Si(OCH_2CF_3)_2$



$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$　　$(CH_3CH_2)_2Si(OCH_2CH_3)_2$

[化學式26]

★

●

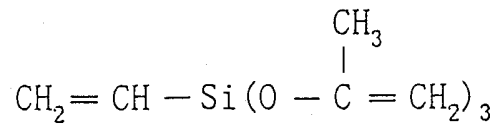
$CH_3Si(OCH_3)_3$　　$CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$

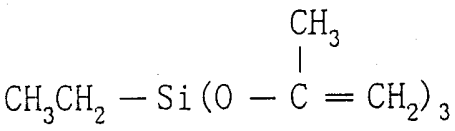
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 35 ）

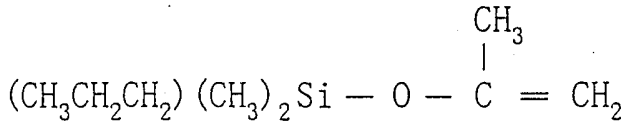


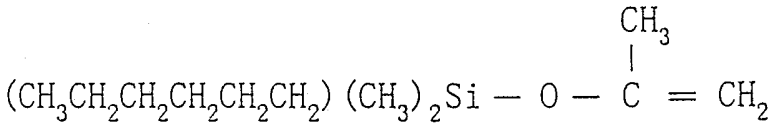


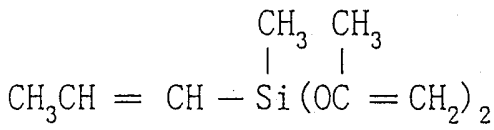
[化學式27]

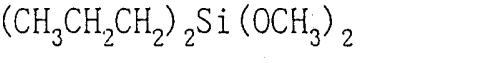
★

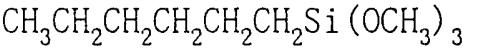
●











（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

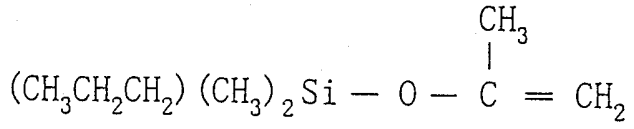
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

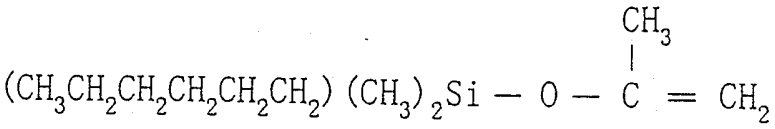
五、發明說明（ 36）

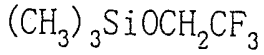
[化學式28]

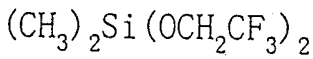
★

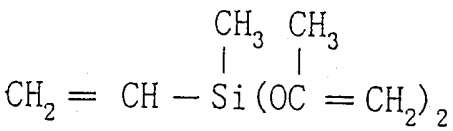
●

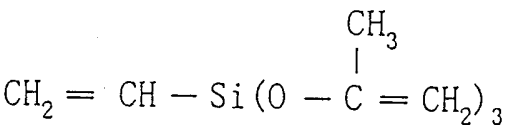


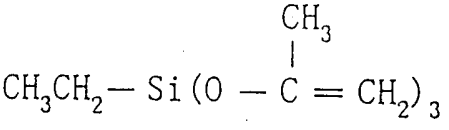












經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 37）

又，可使用於第1種實施型態中之光阻劑材料，可廣泛採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂之3成份系之第1類型之化學增強型光阻劑。

另外，可使用於第2種實施型態中之光阻劑材料，可廣泛採用包含萘醌二疊氮化合物、及線型酚醛樹脂之一般光阻劑，包含酸產生劑、及藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之2成份系化學增強型光阻劑，包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生形成鹼可溶性之化合物或樹脂之3成份系之第2類型之化學增強型光阻劑。

舉例而言，2成份系化學增強型光阻劑之市販品，可舉東京應化公司製造之TDUR-DP007為例，3成份系第1類型化學增強型光阻劑之市販品，可舉シプレイ公司製造之XP-8843、SAL-601等為例，3成份系第2類型化學增強型光阻劑之市販品，可舉クラリアントジャパン公司製造之DX561、DX981等為例。

以下，就上述之化學增強型光阻劑之組成份舉一實例，但組成份並非由以下物質所限制。

<2成份系化學增強型光阻劑>

○ 藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂.....

聚(t-丁氧基羰基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(t-丁氧基羰基甲基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(四氫吡喃基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(2-甲基-2-アダマンチル甲基丙烯酸酯-co-3-氧基環己

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 38）

基甲基丙烯酸酯）

○ 酸產生劑.....鎓鹽、硝基苄基磺酸酯化合物

<3成份系第1類型化學增強型光阻劑>

○ 可溶於鹼之樹脂.....聚乙烯基酚、聚甲基丙烯酸

○ 藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂.....三聚氰胺化合物、三聚氰胺樹脂

○ 酸產生劑...鎓鹽、硝基苄基磺酸酯化合物

<3成份系第2類型化學增強型光阻劑>

○ 可溶於鹼之樹脂.....聚乙烯基酚、聚甲基丙烯酸

○ 藉酸之作用而形成鹼可溶性化合物或樹脂.....

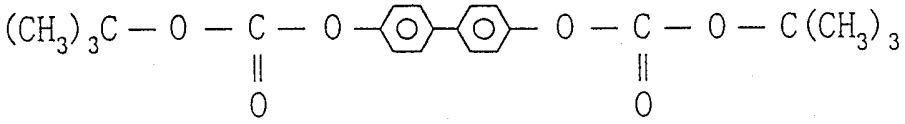
聚(t-丁氧基羰基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(t-丁氧基羰基甲基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

聚(四氫吡喃基氧化苯乙基-co-羥基苯乙烯)

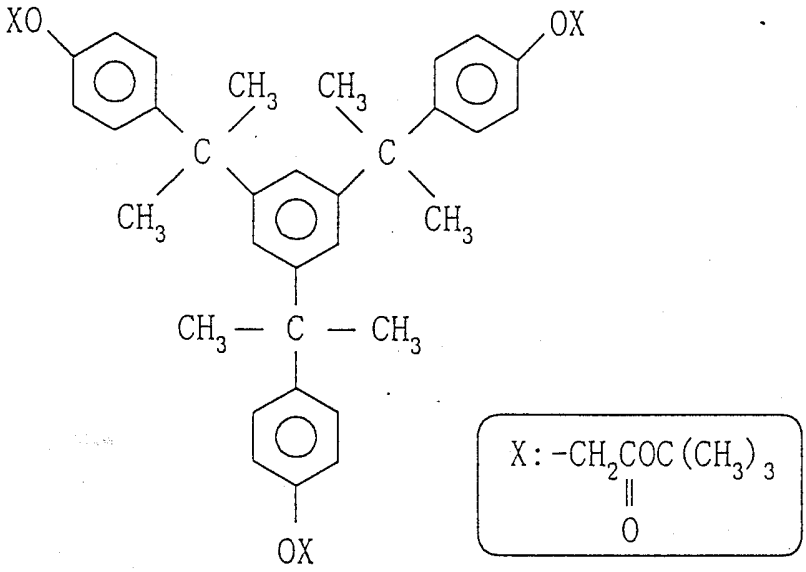
[化學式29]

★



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 39 ）



○ 酸產生劑...鎓鹽、硝基苄基磺酸酯化合物

[發明之效果]

根據本發明之第1種或第2種圖案形成方法，因在為形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之未曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，在光阻膜之未曝光部份，形成與經圖案曝光之未曝光部份之寬度具有大約相同大之寬度及相同大厚度之甲矽烷基化層。因此，以所獲得之甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施乾式蝕刻，而同時圖案形狀不致劣化之下可獲得具有預期圖案

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 40）

厚度之光阻圖案。

根據本發明之第3種或第4種圖案形成方法，因在為形成甲矽烷基化層之甲矽烷基化反應中不會產生鹼成份且甲矽烷基化反應之副產物亦非鹼性，存在於光阻膜之曝光部份之大部份OH基即貢獻於甲矽烷基化反應，在光阻膜之曝光部份，形成與經圖案曝光之未曝光部份之寬度具有大約相同大之寬度及相同大厚度之甲矽烷基化層。因此，以所獲得之甲矽烷基化層作為光罩對光阻膜實施乾式蝕刻，而同時圖案形狀不致劣化之下可獲得具有預期圖案厚度之光阻圖案。

在第1種或第2種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而產生架橋反應之化合物或樹脂之化學增強型光阻劑，且由該化學增強型光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

在第3種或第4種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含酸產生劑、及藉酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之化學增強型光阻劑，且由該化學增強型光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

在第3種或第4種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含酸產生劑、及可溶於鹼之樹脂、及藉酸之作用而形成鹼可溶性化合物或樹脂之化學增強型光阻劑，且由該化學增強型光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

在第3種或第4種圖案形成方法中，光阻劑可採用包含萘醌二疊氮(naphthoquinonediazide)化合物、及線型酚醛樹

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 41）

脂(novolak)之一般光阻劑，且由該一般光阻劑可製得圖案形狀不致劣化之光阻圖案。

[圖示之簡單說明]

[圖1]

(a)~(d)所示係在本發明之第1實施型態中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖2]

(a)~(d)所示係在本發明之第1實施型態之變化實例中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖3]

(a)~(c)所示係在本發明之第2實施型態中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖4]

(a)~(b)所示係在本發明之第2實施型態中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖5]

(a)~(c)所示係在本發明之第2實施型態之變化實例中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖6]

(a)~(b)所示係在本發明之第2實施型態之變化實例中所關聯之圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[圖7]

所示係傳統圖案形成方法之各製程之剖面圖。

[符號說明]

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 42）

1 半導體基板
2 光阻膜
2a 曝光部份
2b 未曝光部份
3 光罩
4 ArF激勵雷射
5 一般之甲矽烷基化劑
6 甲矽烷基化層
7 光阻圖案
11 半導體基板
12 光阻膜
12a 曝光部份
12b 未曝光部份
13 光罩
14 ArF激勵雷射
15 甲矽烷基化劑
16 甲矽烷基化層
17 光阻圖案
18 電子線
21 半導體基板
22 光阻膜
22a 曝光部份
22b 未曝光部份
23 光罩

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 43 ）

24 KrF激勵雷射

25 硬烤

26 甲矽烷基化劑

27 甲矽烷基化層

28 光阻圖案

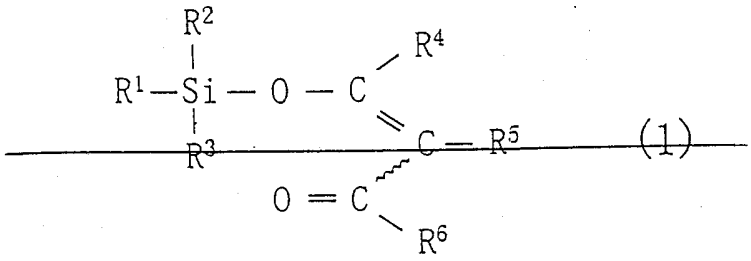
29 電子線

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

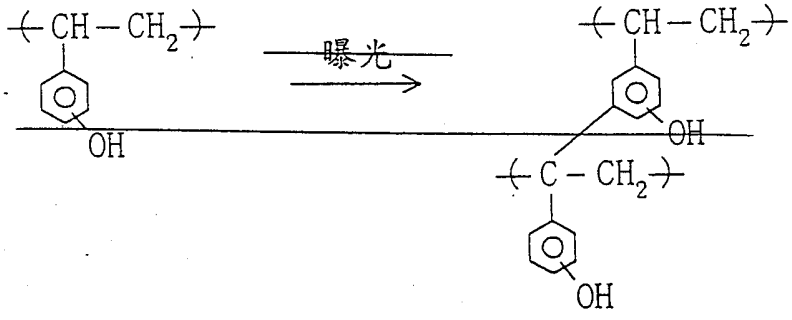
五、發明說明（ 44）

~~[化1][化2][化8][化9][化11]~~



~~(1)~~

~~[化3]~~

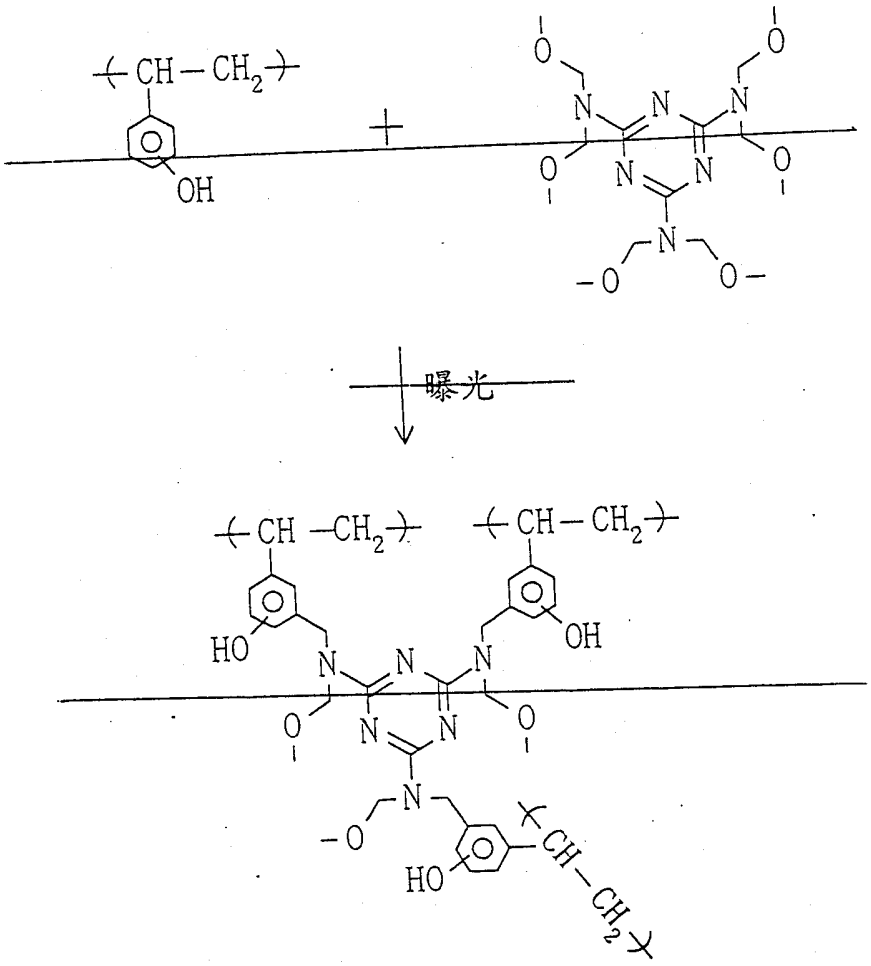


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 45）

~~[化4]~~

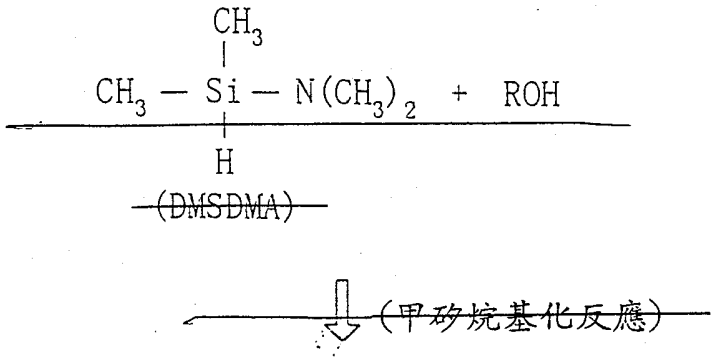


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

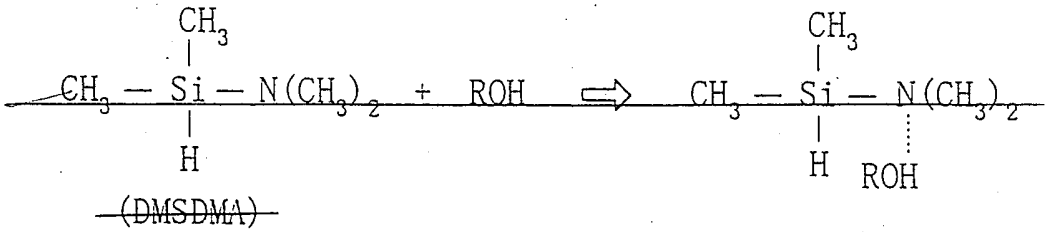
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 46 ）

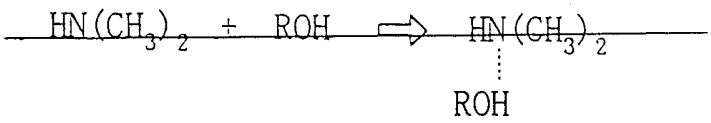
~~[化5]~~



~~[化6]~~



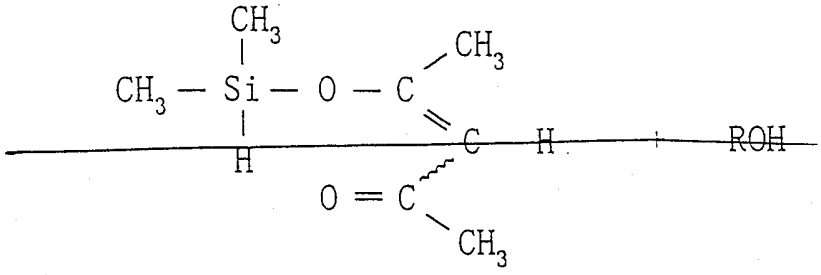
~~[化7]~~



（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

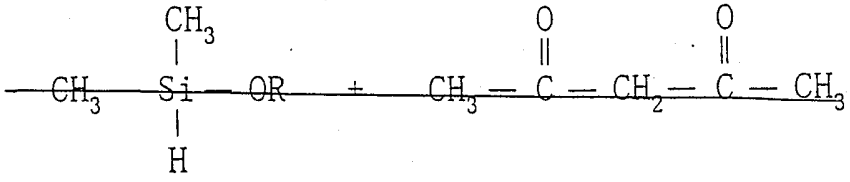
五、發明說明（ 47 ）

~~[化10]~~



~~(4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮)~~

~~(甲矽烷基化反應)~~



~~(甲矽烷基化層)~~ ~~(副產物)~~

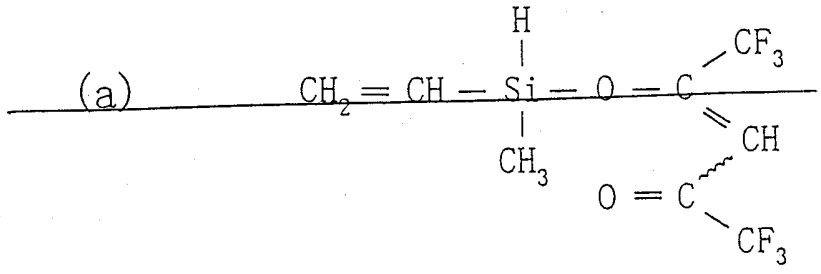
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

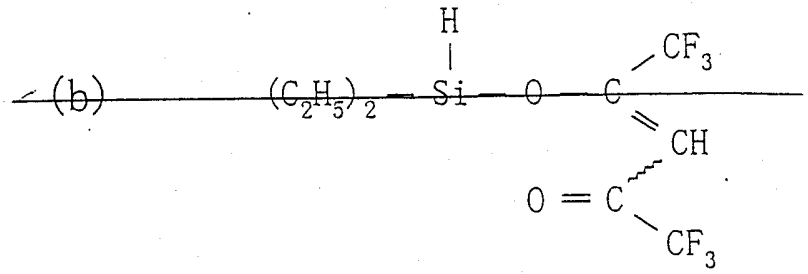
五、發明說明（ 48）

~~[化12]~~

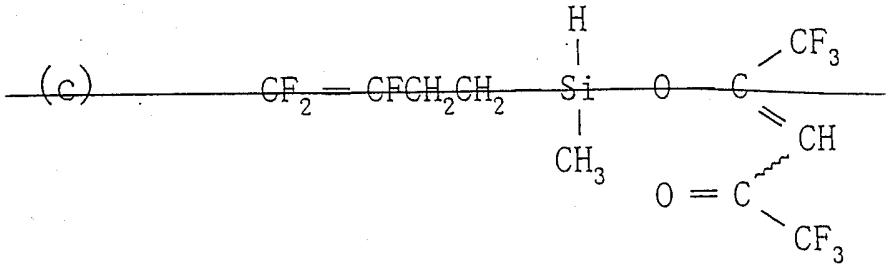
(a)



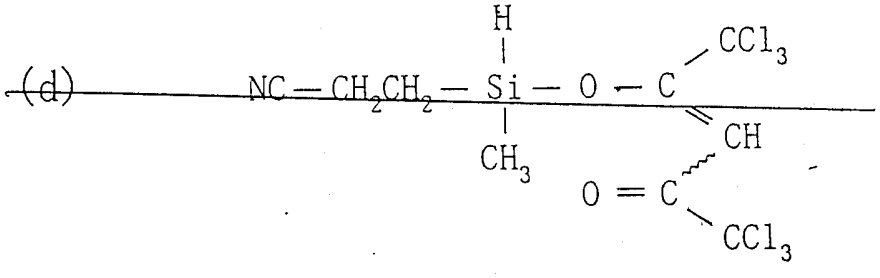
~~(b)~~



~~(c)~~



~~(d)~~

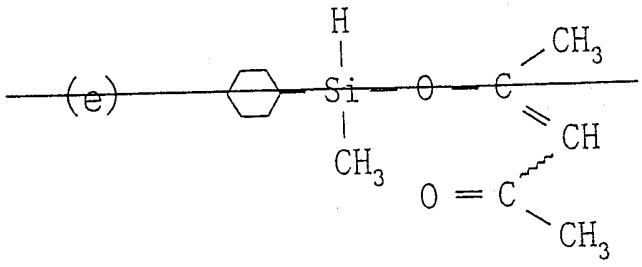


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

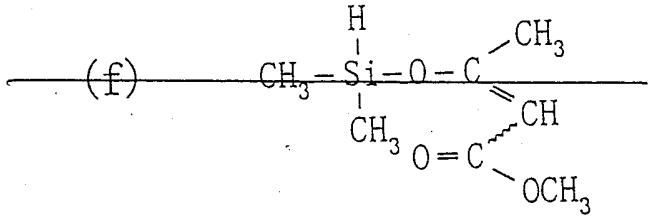
五、發明說明（ 49）

~~[化13]~~

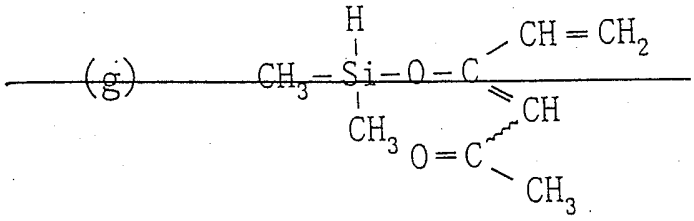
(e)



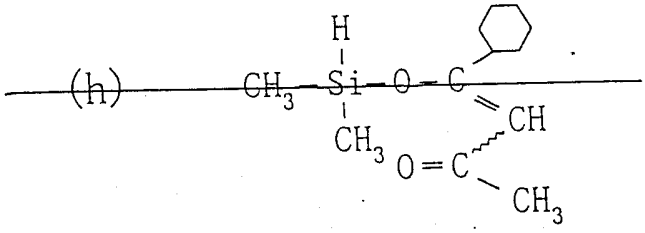
(f)



(g)



(h)

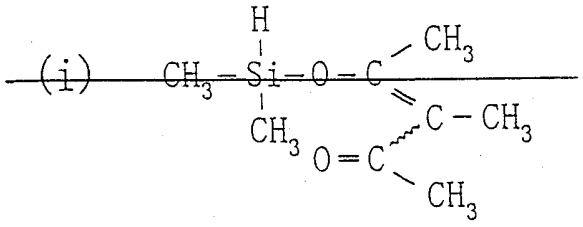


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

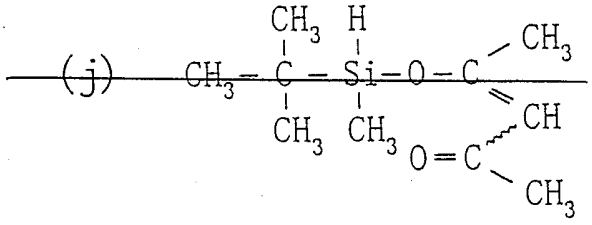
五、發明說明（ 50 ）

~~[化14]~~

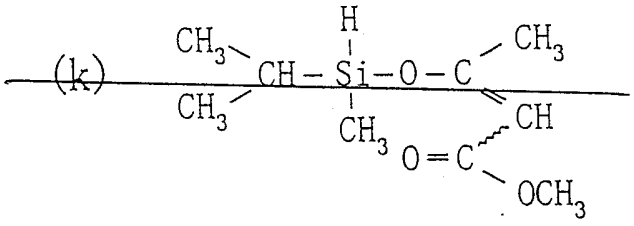
(i)



(j)



(k)



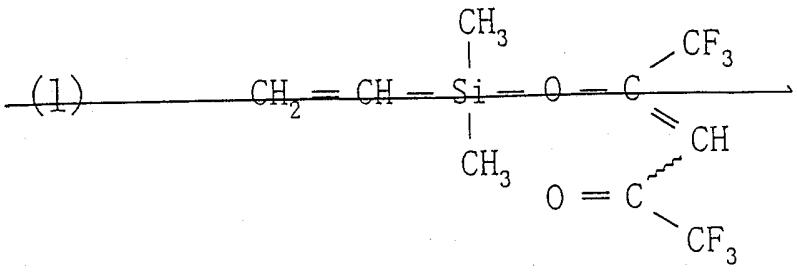
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

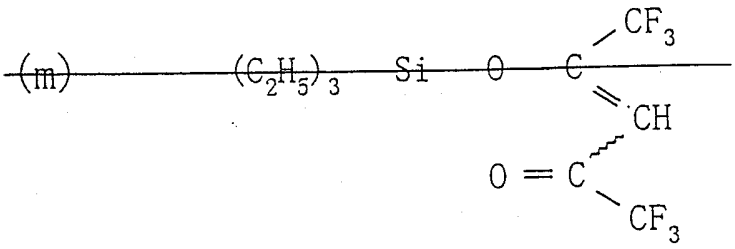
五、發明說明（ 51）

~~[化15]~~

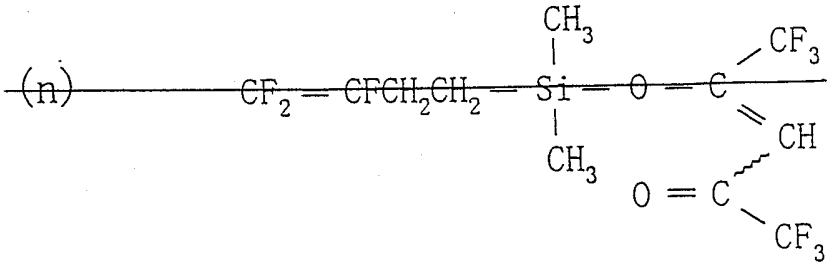
(l)



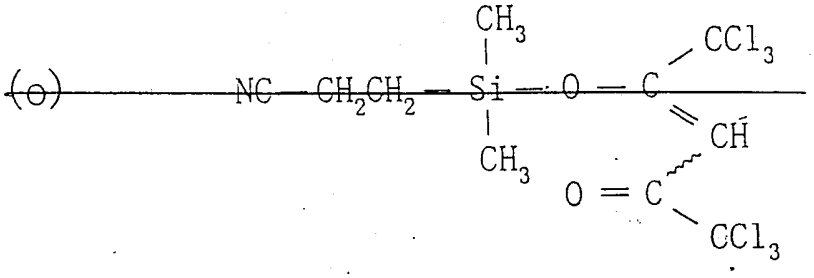
(m)



(n)



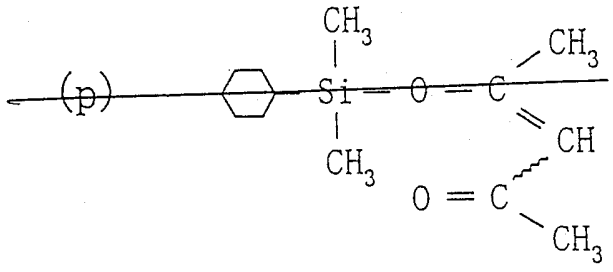
(o)

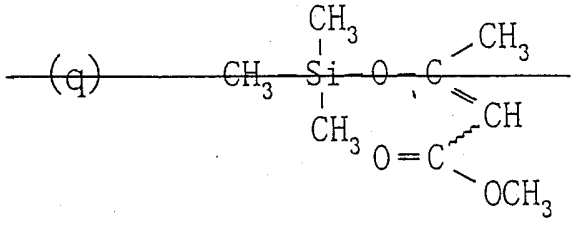


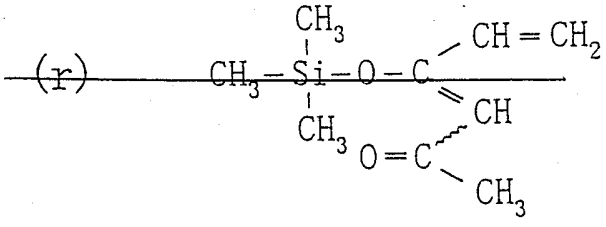
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

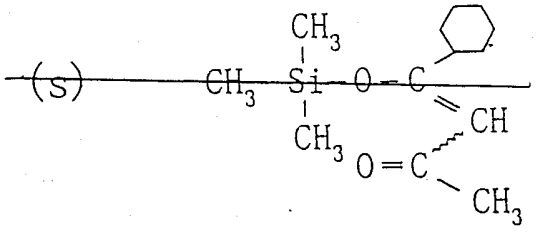
五、發明說明（ 52）

~~[化16]~~





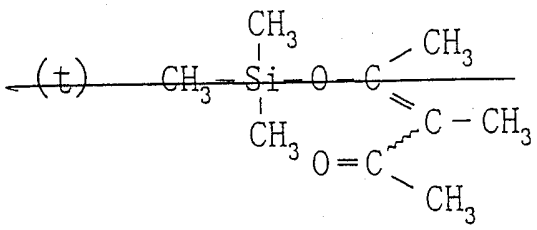


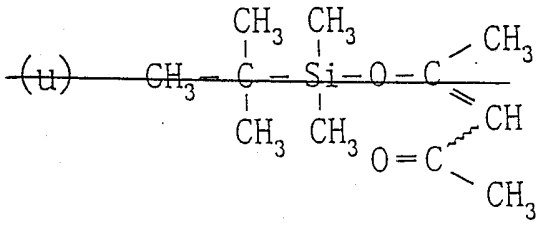


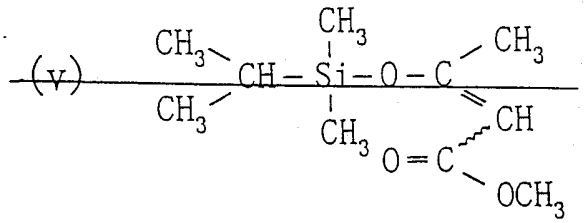
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 53）

~~[化17]~~

(t) 

(u) 

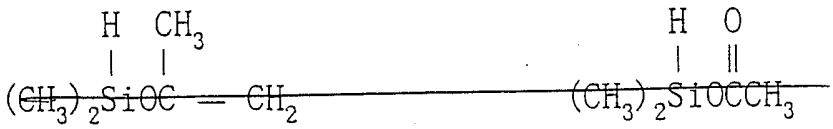
(v) 

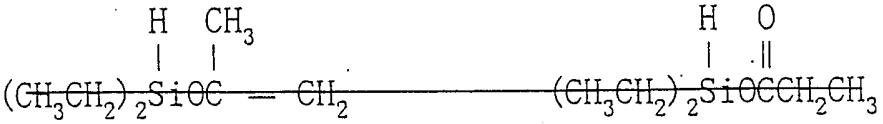
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

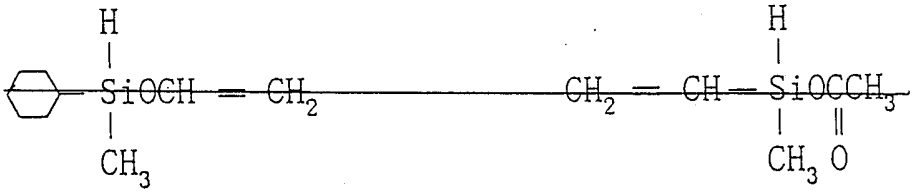
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 54 ）

~~[化18]~~





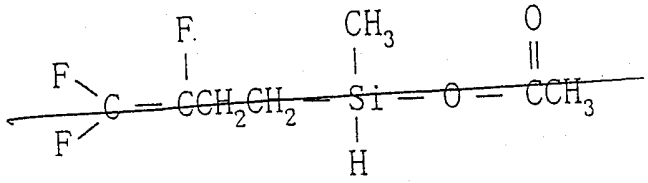


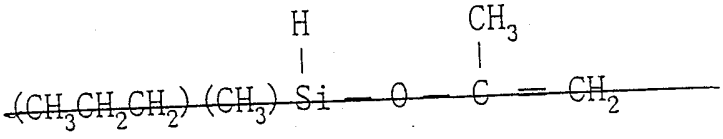
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

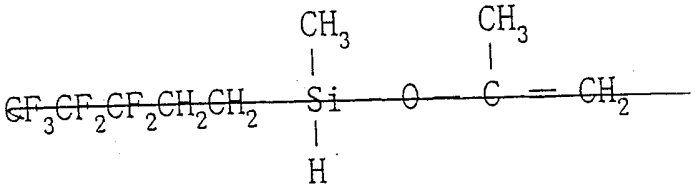
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

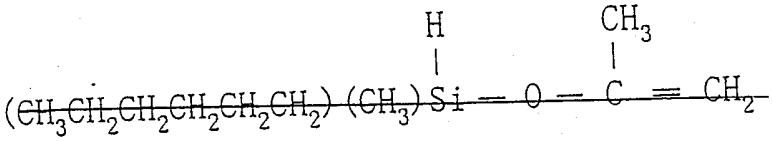
五、發明說明（ 55 ）

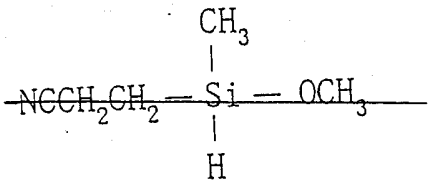
~~[化19]~~

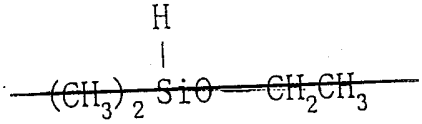








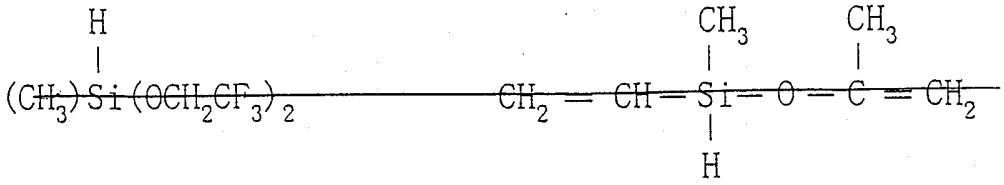


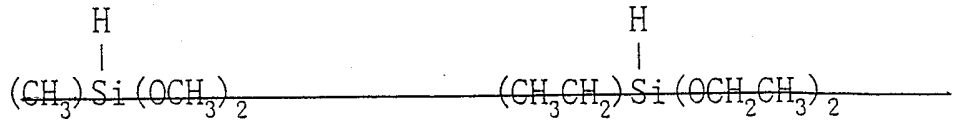


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

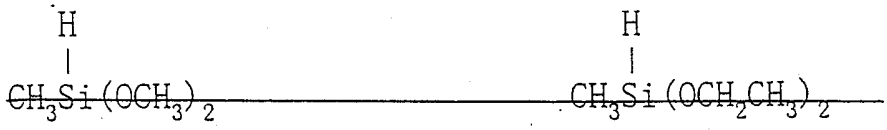
五、發明說明（ 56 ）

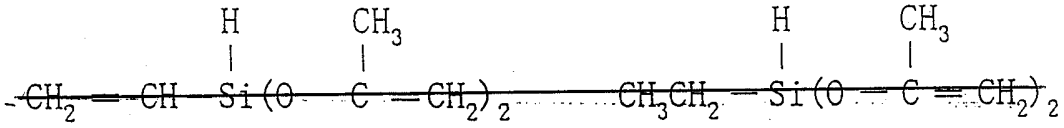
~~[化20]~~





~~[化21]~~





（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

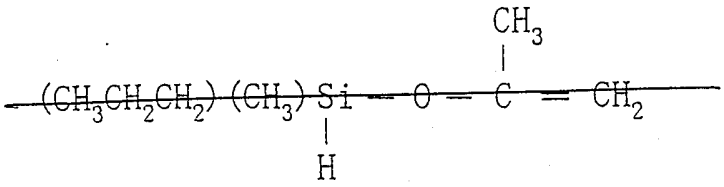
裝 訂 線

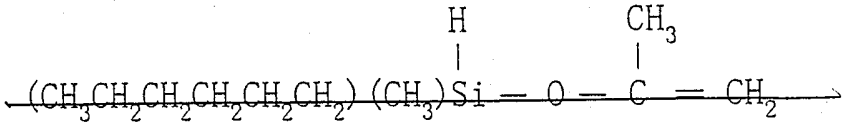
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

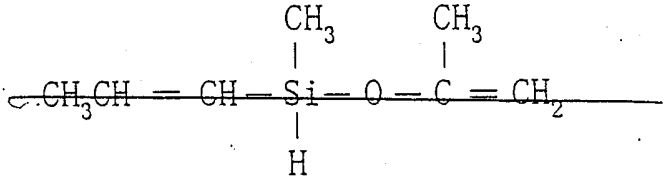
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

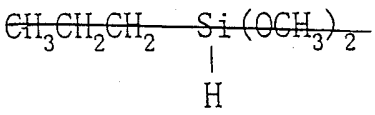
五、發明說明（ 57 ）

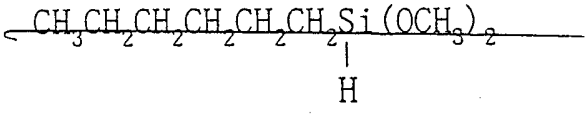
~~[化22]~~











（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

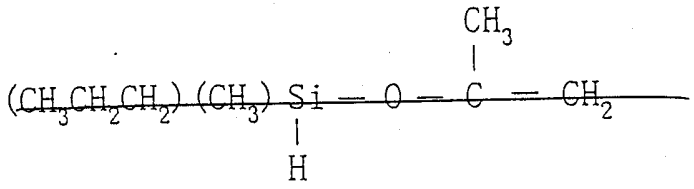
裝 訂 線

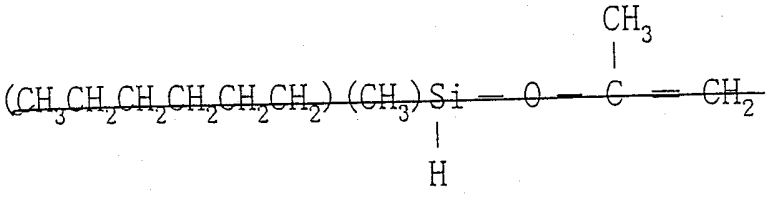
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

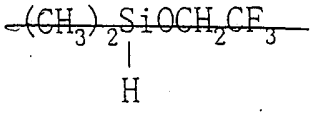
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

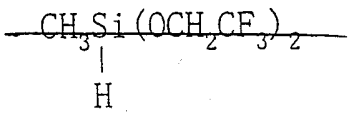
五、發明說明（ 58 ）

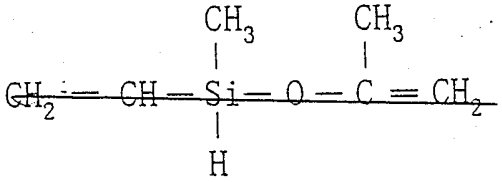
~~[化23]~~

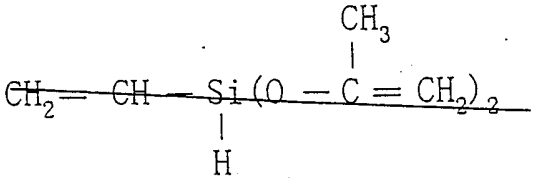


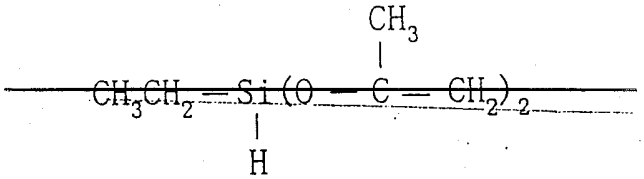








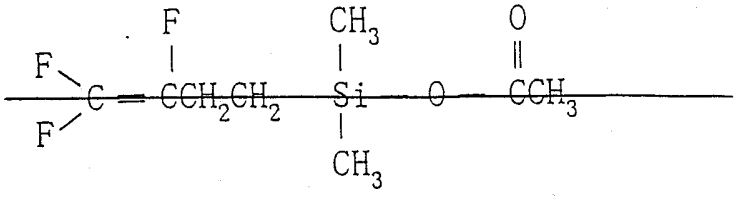


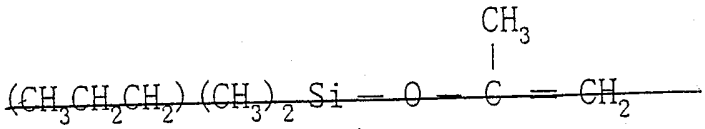


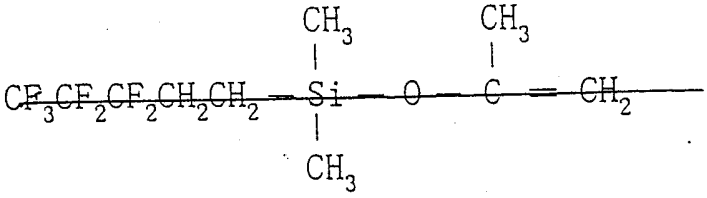
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

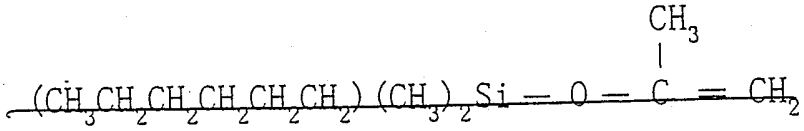
五、發明說明（ 59 ）

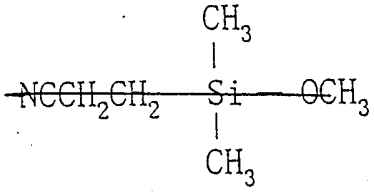
~~[化24]~~

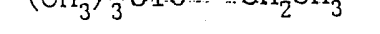








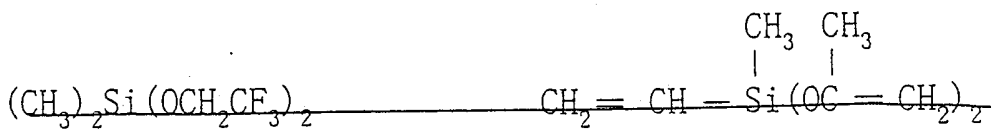


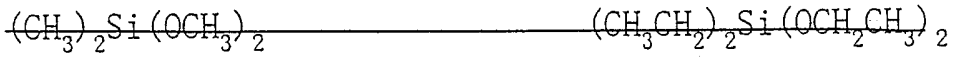


（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

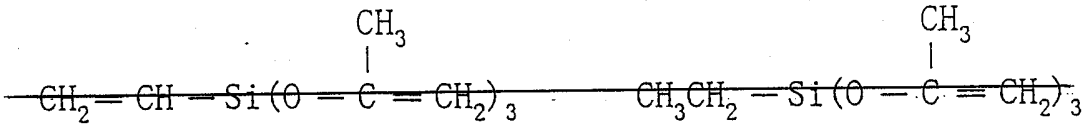
五、發明說明（ 60 ）

[化25]





[化26]

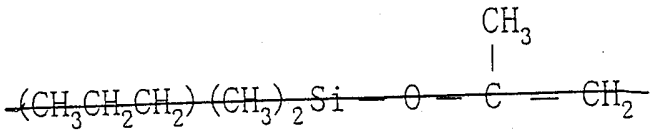


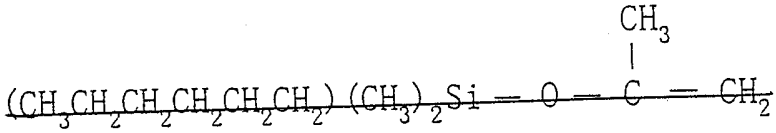
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

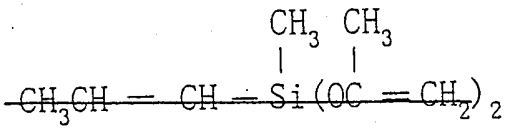
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

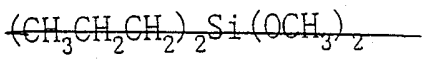
五、發明說明（ 61 ）

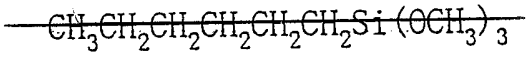
[化27]









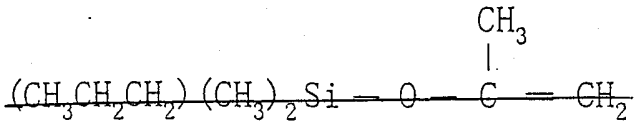


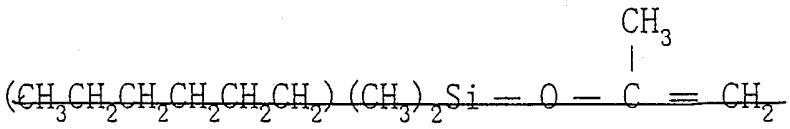
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

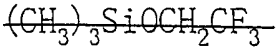
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

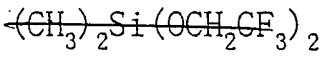
五、發明說明（ 62 ）

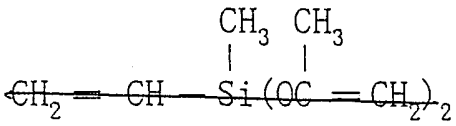
~~[化28]~~

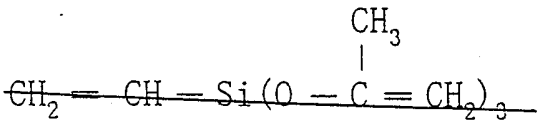


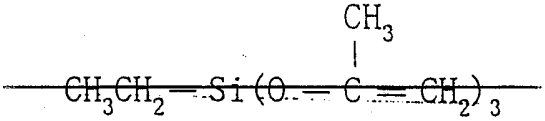










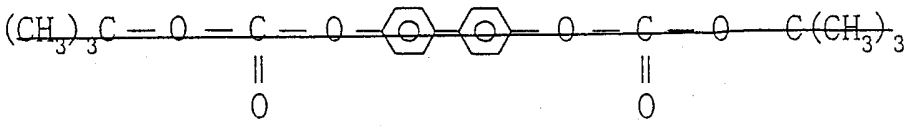


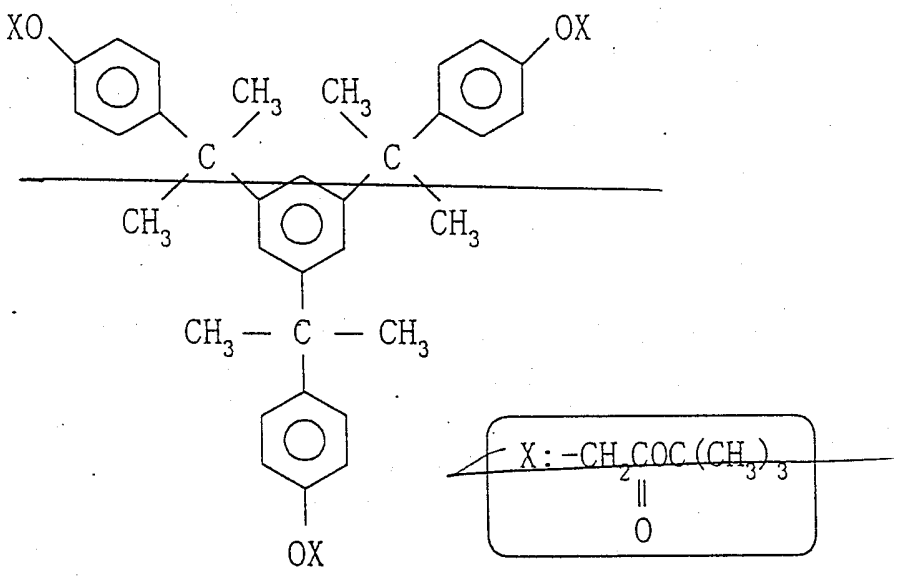
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 63 ）

~~[化29]~~





（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

四、中文發明摘要（發明之名稱：　圖案形成方法　）

將光阻膜表面所形成之甲矽烷基化(silylation)層之圖案寬度及厚度增大以防止光阻圖案之圖案形狀劣化。

在半導體基板11上塗佈光阻形成光阻膜12之後，對該光阻膜12使用所對應之光罩13予以照射ArF激勵雷射14以進行圖案之曝光。在經圖案曝光之光阻12之表面上塗佈由4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮製得之甲矽烷基化劑15，而在光阻膜12之未被曝光部份12b上形成甲矽烷基化層16，以甲矽烷基化層16作爲光罩對光阻膜12實施蝕刻而將光阻膜16上被曝光部份12a除去，因而製得由光阻膜12所形成之光阻圖案17。

日文發明摘要（發明之名稱：　"パターン形成方法"　）

【課題】　レジスト膜の表面に形成されるシリル化層のパターン幅及び厚さを大きくして、レジストパターンのパターン形状の劣化を防止する。

【解決手段】　半導体基板１１上にレジストを塗布してレジスト膜１２を形成した後、該レジスト膜１２に対してマスク１３を用いてＡｒＦエキシマレーザ１４を照射してパターン露光を行なう。パターン露光されたレジスト膜１２の表面に４－ジメチルシロキシ－３－ペンテン－２－オンよりなるシリル化剤１５を供給して、レジスト膜１２における未露光部１２ｂにシリル化層１６を形成する。シリル化層１６をマスクとしてレジスト膜１２に対してエッチングを行なうことによりレジスト膜１６における露光部１２ａを除去して、レジスト膜１２よりなるレジストパターン１７を形成する。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　圖案形成方法　）

將光阻膜表面所形成之甲矽烷基化(silylation)層之圖案寬度及厚度增大以防止光阻圖案之圖案形狀劣化。

在半導體基板11上塗佈光阻形成光阻膜12之後，對該光阻膜12使用所對應之光罩13予以照射ArF激勵雷射14以進行圖案之曝光。在經圖案曝光之光阻12之表面上塗佈由4-二甲基甲矽烷氧基-3-戊烯-2-酮製得之甲矽烷基化劑15，而在光阻膜12之未被曝光部份12b上形成甲矽烷基化層16，以甲矽烷基化層16作為光罩對光阻膜12實施蝕刻而將光阻膜16上被曝光部份12a除去，因而製得由光阻膜12所形成之光阻圖案17。

英文發明摘要（發明之名稱：　"パターン形成方法"　）

【課題】　レジスト膜の表面に形成されるシリル化層のパターン幅及び厚さを大きくして、レジストパターンのパターン形状の劣化を防止する。

【解決手段】　半導体基板１１上にレジストを塗布してレジスト膜１２を形成した後、該レジスト膜１２に対してマスク１３を用いてＡｒＦエキシマレーザ１４を照射してパターン露光を行なう。パターン露光されたレジスト膜１２の表面に４－ジメチルシロキシ－３－ペンテン－２－オンよりなるシリル化剤１５を供給して、レジスト膜１２における未露光部１２ｂにシリル化層１６を形成する。シリル化層１６をマスクとしてレジスト膜１２に対してエッチングを行なうことによりレジスト膜１６における露光部１２ａを除去して、レジスト膜１２よりなるレジストパターン１７を形成する。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

1. 一種圖案形成方法，其特徵爲包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作爲光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程；

[化學式1]

★

(但是其中之R^1，R^2，R^3可爲以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可爲以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

3～6個碳數之脂環式飽和烴基X)。

2. 一種圖案形成方法，其特徵爲包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作爲光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程；

$R^1_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1～3之整數，

R係1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或1～6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

R_1爲以下之同類或異類，

氫原子、

1～6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1～6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3～6個碳數之脂環式飽和烴基X)。

3. 一種圖案形成方法，其特徵爲包含將在半導體基板上塗

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

六、申請專利範圍

佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作爲光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程，

[化學式2]

★

(但是其中之R^1，R^2，R^3可爲以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可爲以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基)。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

4. 一種圖案形成方法，其特徵爲包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作爲光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程，

$R^1_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1~3之整數，

R係1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或1~6個碳數之取代烷基羰基或未取代烷基羰基、

R_1爲以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基X)。

5. 如申請專利範圍第1項或第2項之圖案形成方法，其特徵爲上述第1製程中之光阻劑係包含利用酸產生劑、鹼可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

溶性樹脂與酸之作用引起架橋反應之化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

6. 如申請專利範圍第3項或第4項之圖案形成方法，其特徵爲上述第1製程中之光阻劑係包含酸產生劑、與利用酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之化學增強型光阻劑。

7. 如申請專利範圍第3項或第4項之圖案形成方法，其特徵爲上述第1製程中之光阻劑係包含酸產生劑、鹼可溶性樹脂與利用酸之作用形成習可溶性化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

8. 如申請專利範圍第3項或第4項之圖案形成方法，其特徵爲上述第1製程中之光阻劑係包含萘醌二疊氮化合物(naphthoquinonediazide)、線型酚醛樹脂(novolak)。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

1. 一種圖案形成方法，其特徵為包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

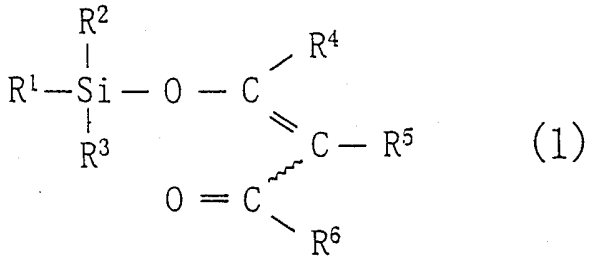
對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作為光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程；

~~[化學式1]~~

★



(1)

(但是其中之R^1，R^2，R^3可為以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可為以下之同類或異類，

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

六、申請專利範圍

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基)。

2. 一種圖案形成方法，其特徵為包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光而未被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作為光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

$R^1_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1~3之整數，

R係1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或1~6個碳數之取代烷基羰基(alkylcarbonyl基)或未取代烷基羰基、

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線

六、申請專利範圍

R_1為以下之同類或異類，

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基)。

3. 一種圖案形成方法，其特徵為包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

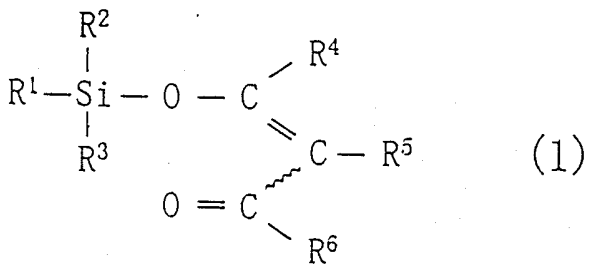
對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(1)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作為光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程；

~~[化學式2]~~

★



(1)

(但是其中之R^1，R^2，R^3可為以下之同類或異類，

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

六、申請專利範圍

氫原子、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基、

R^4，R^5，R^6可為以下之同類或異類，

氫原子、

OR^7 (R^7係氫原子、1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或3~6個碳數之脂環式飽和烴基)、

1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、

1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或

3~6個碳數之脂環式飽和烴基)。

4. 一種圖案形成方法，其特徵為包含將在半導體基板上塗佈光阻形成光阻膜之第1製程，及

對上述光阻膜實施圖案曝光之第2製程，及

在經圖案曝光之上述光阻膜之表面上塗佈由下述一般式(2)所示包含矽烷化合物之甲矽烷基化劑，而在上述光阻膜之經圖案曝光之被曝光部份上形成甲矽烷基化層之第3製程，及

以上述甲矽烷基化層作為光罩對上述光阻膜實施蝕刻而將上述光阻膜上經圖案曝光之未被曝光部份除去，因而製得由上述光阻膜所形成之光阻圖案之第4製程。

$R^1_{4-n}Si(OR)_n$.....(2)

(但是n係1~3之整數，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

R係1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、
1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或1~6個碳數之取代烷基羰基或未取代烷基羰基、

R_1為以下之同類或異類，
氫原子、
1~6個碳數之取代飽和烴基或未取代飽和烴基、
1~6個碳數之取代不飽和烴基或未取代不飽和烴基、或
3~6個碳數之脂環式飽和烴基)。

5. 如申請專利範圍第1項或第2項之圖案形成方法，其特徵為上述第1製程中之光阻劑係包含利用酸產生劑、鹼可溶性樹脂與酸之作用引起架橋反應之化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

6. 如申請專利範圍第3項或第4項之圖案形成方法，其特徵為上述第1製程中之光阻劑係包含酸產生劑、與利用酸之作用而形成鹼可溶性樹脂之化學增強型光阻劑。

7. 如申請專利範圍第3項或第4項之圖案形成方法，其特徵為上述第1製程中之光阻劑係包含酸產生劑、鹼可溶性樹脂與利用酸之作用形成　可溶性化合物或樹脂之化學增強型光阻劑。

8. 如申請專利範圍第3項或第4項之圖案形成方法，其特徵為上述第1製程中之光阻劑係包含萘醌二疊氮化合物(naphthoquinonediazide)、線型酚醛樹脂(novolak)。

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線

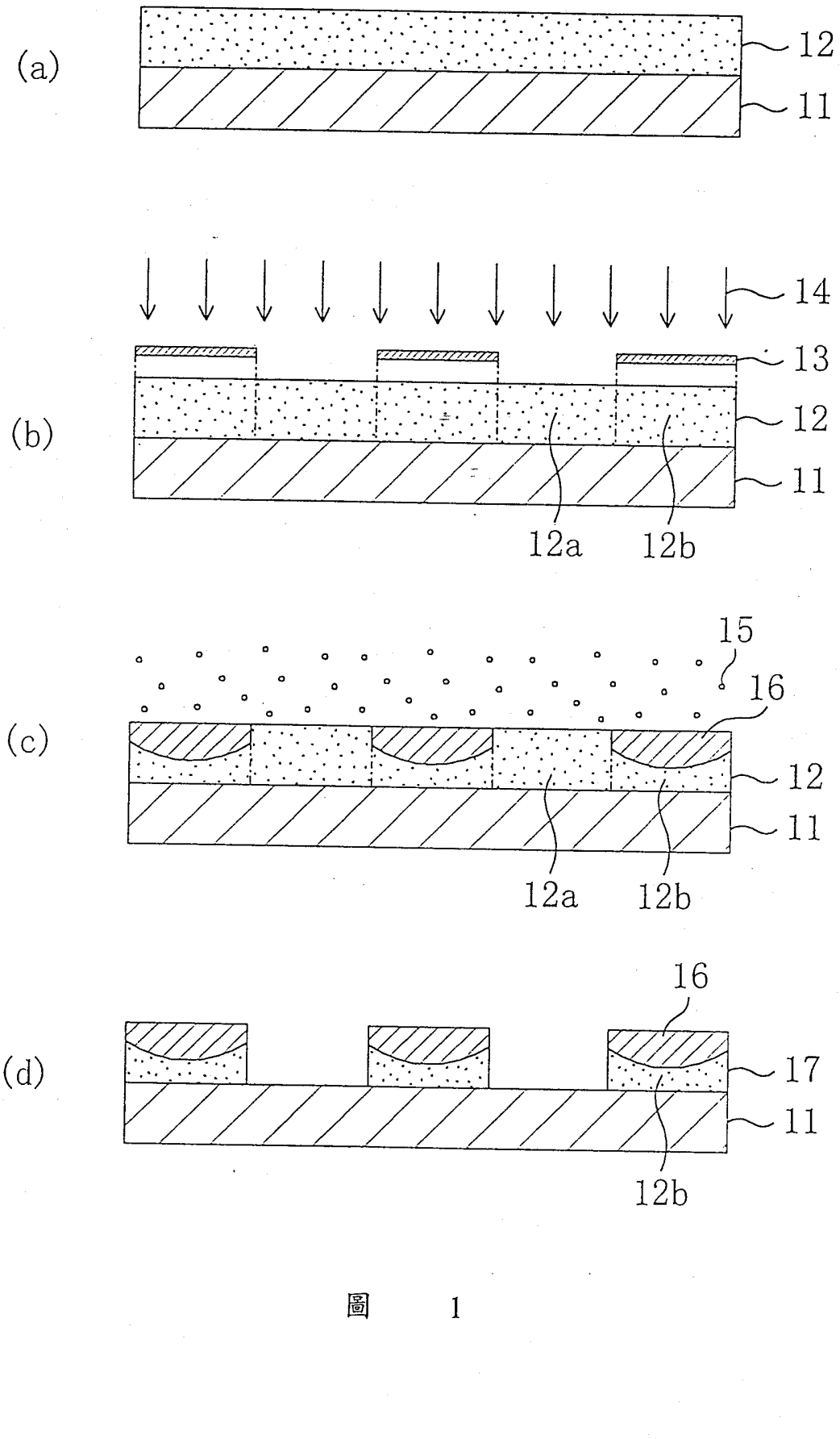


圖 1

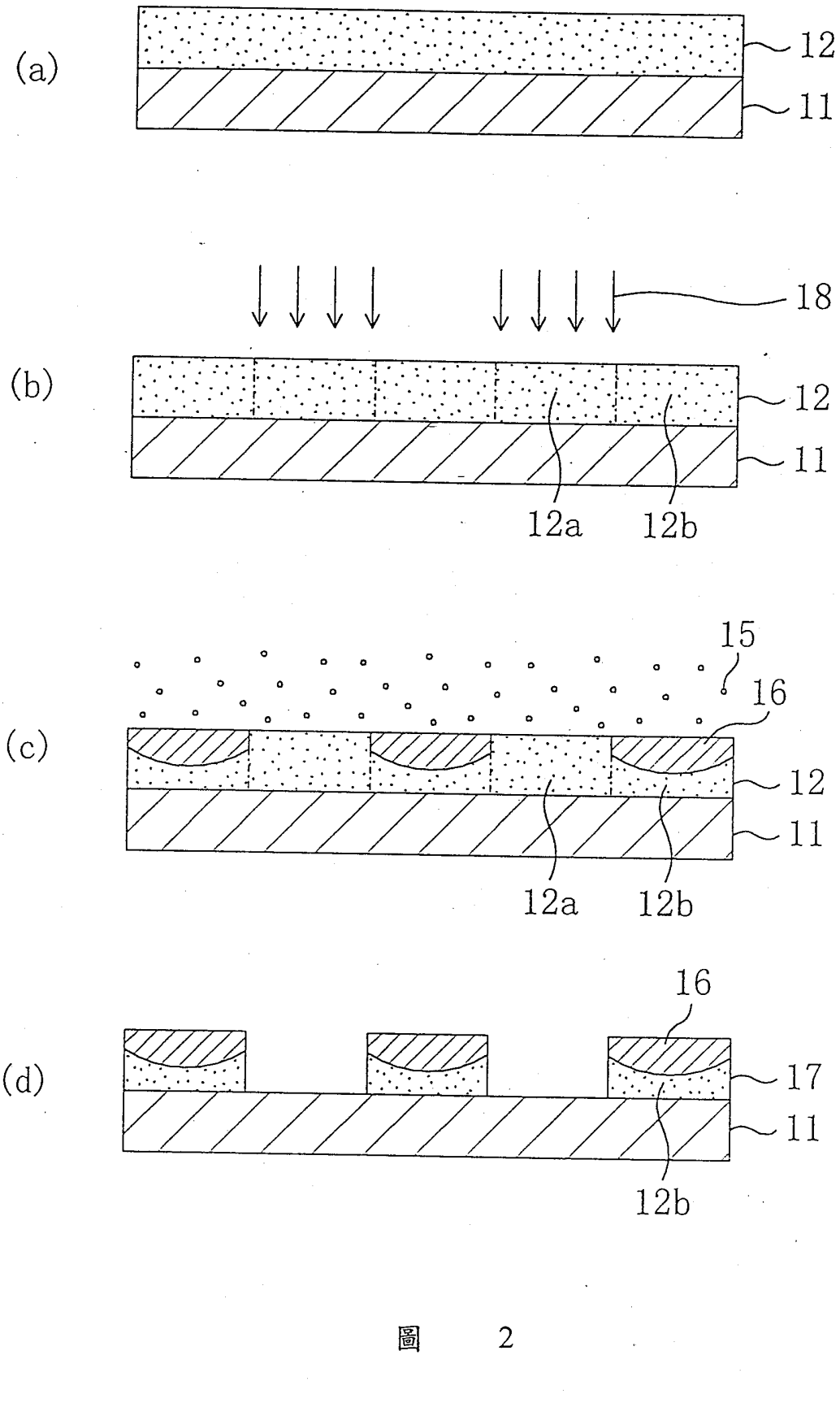


圖　2

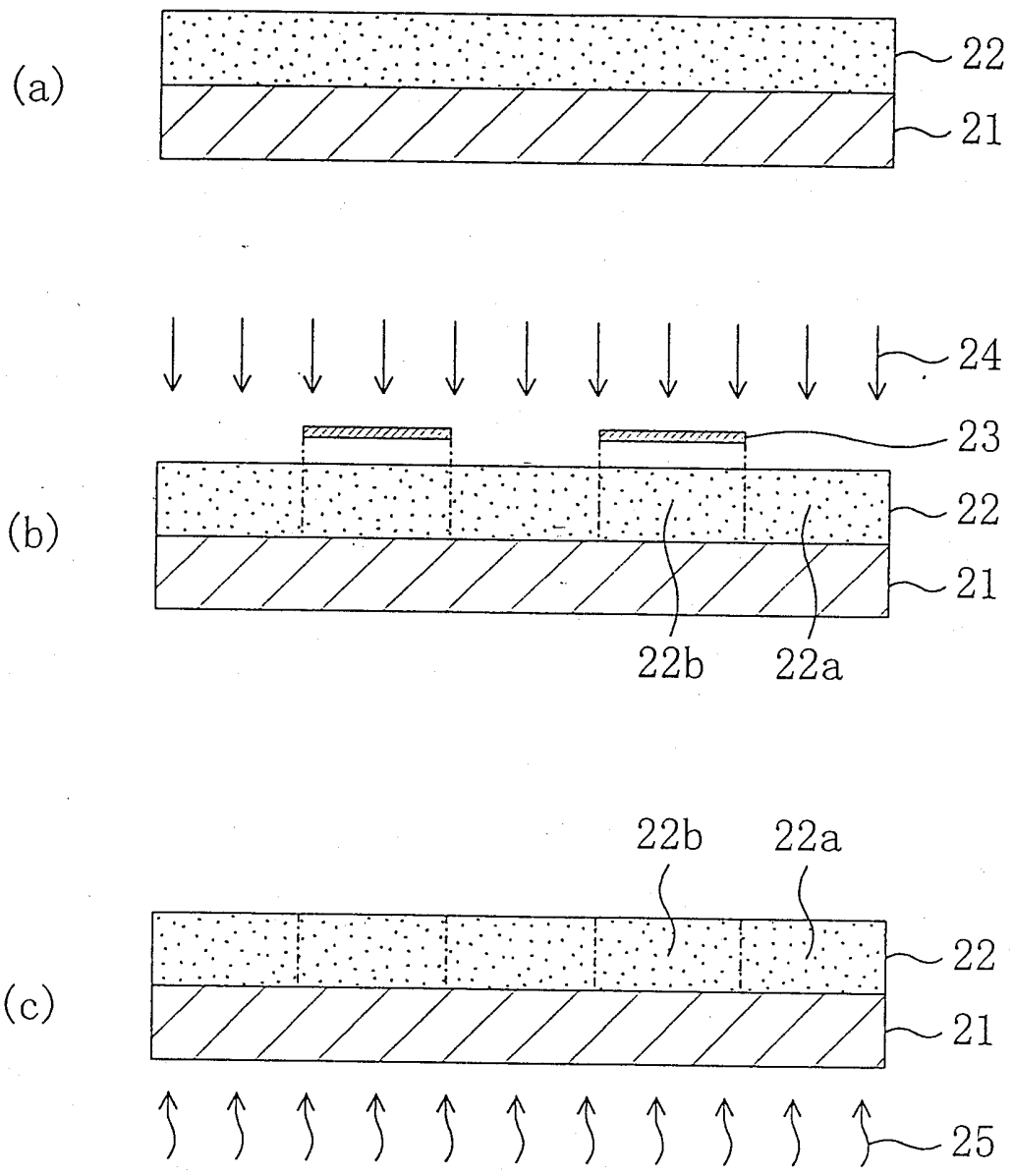


圖 3

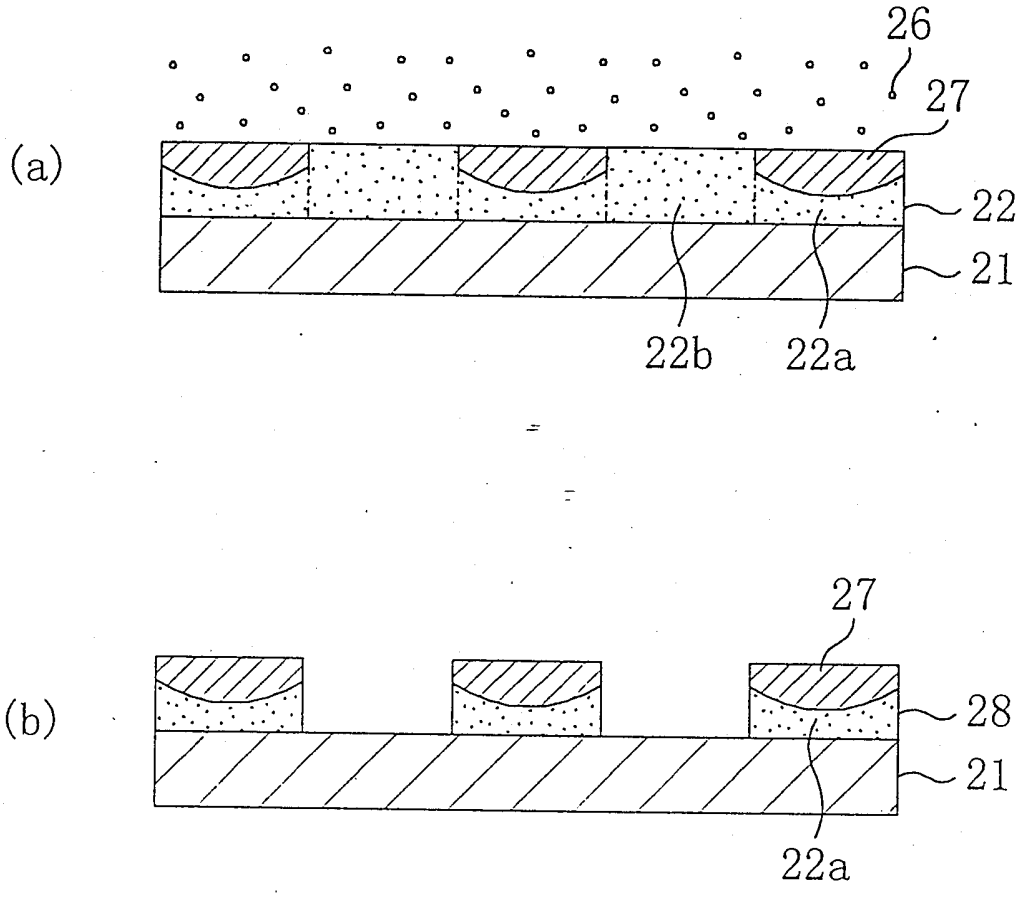


圖 4

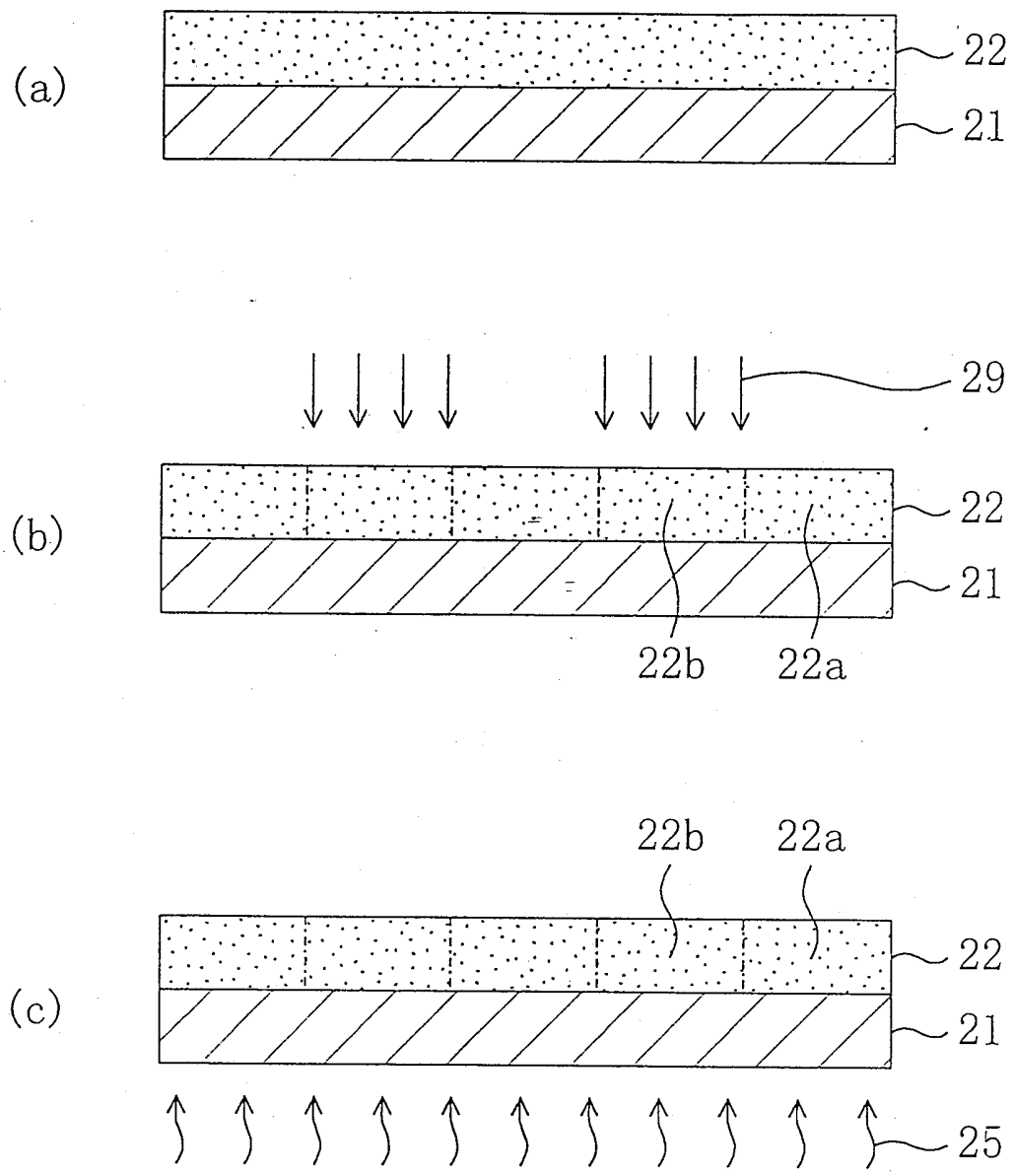
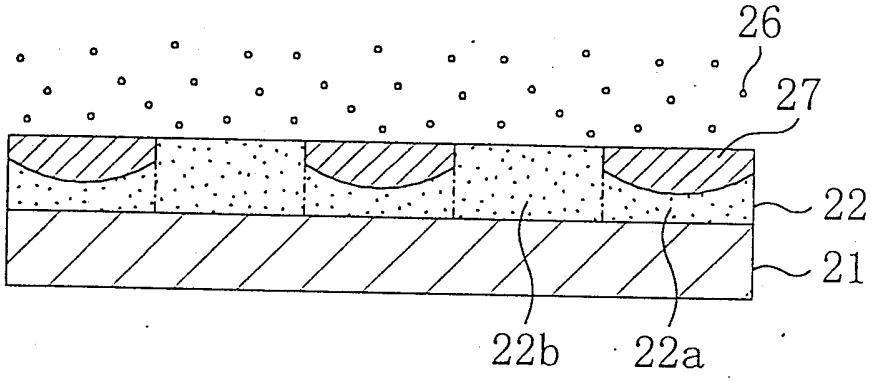


圖 5

(a)



(b)

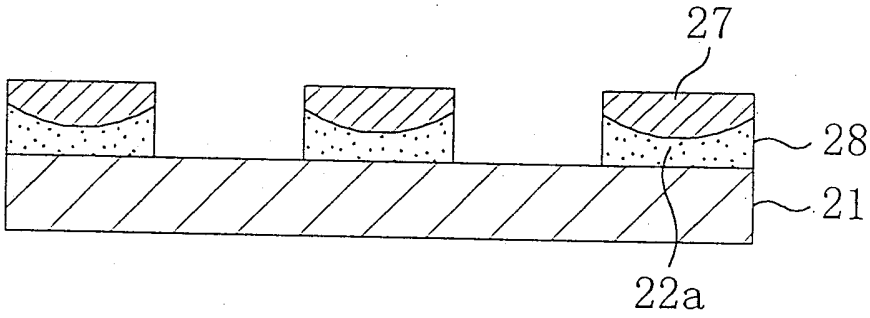


圖 6

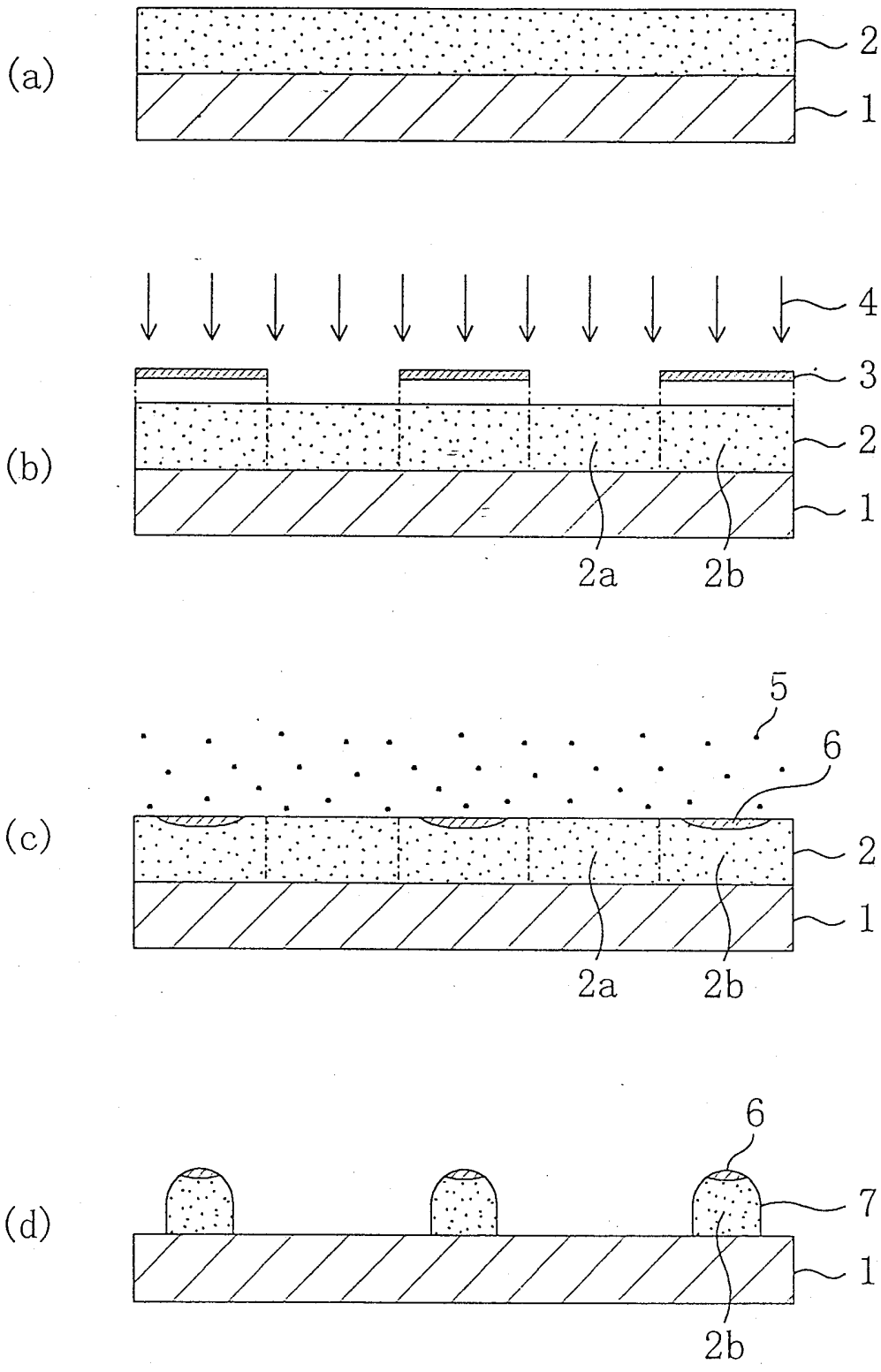


圖 7