

I228757

749278

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92117158

※申請日期：92年06月24日

※IPC分類：H01L21/027

## 壹、發明名稱：

(中) 微細化圖型用被覆形成劑及使用其形成微細圖型之方法

(外) パターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 東京應化工業股份有限公司

(外) 東京応化工業株式会社

代表人：(中) 1. 内田春彦

(外)

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地

(外)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

## 參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 菅田祥樹

(外) 菅田祥樹

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業株式會社內

(外)

2. 姓名：(中) 金子文武

(外) 金子文武

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業株式會社內

(外)

3. 姓名：(中) 立川俊和

(外) 立川俊和

地址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京應化工業株式會社內

(外)

**肆、聲明事項：**

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/06/24 ; 2002-183541  有主張優先權

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於曝光顯影技術 (Photolithography) 領域中之微細化圖型用被覆形成劑及使用其形成微細圖型之方法。更詳細而言，係關於可對應近年來半導體元件之集積化、微小化之微細化圖型用被覆形成劑及使用其形成微細圖型之方法。

### 【先前技術】

於製造半導體元件、液晶元件等之電子零件時，於基板上施以蝕刻等之處理時，使用感應活性放射線即感應放射線光阻，於基板上設置被膜（光阻層），其次，將其以活性放射線選擇性地照射而曝光，進行顯影處理，將光阻層選擇性地溶解除去，於基板上形成影像圖型（光阻圖型），作為其保護層（光罩圖型），於基板上使用形成電洞圖型（hole pattern）及電溝圖型（trench pattern）等之接觸用圖型等之各種圖型之曝光顯影技術。

近年來，半導體元件之集積化、微小化有升高的傾向，此等圖型的形成亦逐漸微細化，現在所要求的圖型寬度為  $0.20\ \mu\text{m}$  以下之超微細加工，形成光罩圖型時所使用之活性光線亦可使用 KrF、ArF 及  $F_2$  之準分子雷射 (Excimer Laser) 或電子束等之短波長之照射光，關於作為光罩圖型形成材料之光阻材料，具有對應此等照射光之物性者之研究及開發亦進行中。

(2)

由如此的光阻材料方面之超微細化對應方法，以及由形成圖型方法方面，超過光阻材料所具有的解像度界限技術之研究及開發亦進行中。

例如，特開平 5-166717 號公報揭示，於基板上所塗佈之形成圖型用光阻上，形成脫模圖型後，與該形成圖型用光阻混合之混合生成用光阻塗佈於基板全面後，經燒成，形成混合層於形成圖型用光阻之側壁至表面，除去上述混合生成用光阻之非混合部份，達成上述混合層尺寸部份的微細化之形成脫模圖型之方法。另外，特開平

5-241348 號公報揭示，於形成含有酸發生劑之光阻圖型之基板上，於酸的存在下，被覆不溶化樹脂後，熱處理之，由光阻擴散酸至上述樹脂，於樹脂及光阻圖型界面附近，形成一定厚度之光阻後，進行顯影，依據除去酸未擴散之樹脂部份，達成上述一定厚度尺寸部份之微細化之形成圖型的方法。

然而，此等方法係難以控制光阻圖型側壁上形成層之厚度，晶圓面內之熱依存性大至十幾個  $\text{nm}/^\circ\text{C}$  程度，現今的半導體元件製造上所使用之加熱裝置係非常難以保持晶圓面內均勻，明顯地發生晶圓尺寸上差異的問題。

另一方面，已知將光阻圖型以熱處理流動化，使圖型尺寸微細化之方法。例如，於特開平 1-307228 號公報揭示，於基板上形成光阻圖型後，進行熱處理，使光阻圖型之斷面形狀變形而形成微細圖型之方法。另外，特開平 4-364021 號公報揭示，形成光阻圖型後加熱，因光阻的

(3)

流動化，使其圖型尺寸變化之形成微細圖型之方法。

此等方法之晶圓面內之熱依存性為數  $\text{nm}/^\circ\text{C}$  程度，雖然此點之問題少，但因難以控制因熱處理之光阻的變形及流動，所以有難於晶圓面內設置均勻的光阻之問題。

使上述方法更進一步發展的方法，例如特開平 7-45510 號公報揭示，於基板上形成光阻圖型後，於基板上形成可防止上述之光阻圖型熱流動過度之防止用樹脂，其次，熱處理使光阻流動，改變圖型尺寸後，除去樹脂之形成微細圖型之方法。因此，作為上述樹脂，使用水溶性樹脂，具體上如聚乙烯醇，但是因為聚乙烯醇對於水之溶解性並不足夠，難以水洗完全除去，難以形成良好輪廓之圖型，另外，加上於經時安定性方面上，不能稱得上得到滿足者，有塗佈性並非良好等之問題，而不能實用化。

另外，現在，具有光阻圖型之基板上塗佈被覆材料時，有發生氣泡（發泡，microfoam）的問題，因為這是認為與發生稱為瑕疵（Defect）之圖型缺陷有關，所以要求可一併解決如此問題之被覆用材料。

另外，於特開 2001-281886 號公報中揭示，將含有水溶性樹脂之光阻圖型縮小化材料所形成之酸性被覆膜，被覆於光阻圖型表面後，將光阻圖型表面層轉換為鹼可溶性，其次，將該表面層與酸性被覆膜以鹼性溶液除去，縮小光阻圖型的方法，另外，於特開 2002-184673 號公報中揭示，於基板上形成光阻圖型以及該光阻圖型上含有水

(4)

溶性膜形成成份之塗膜，將此等光阻圖型與塗膜經熱處理後，浸漬於氫氧化四甲銨水溶液，不經過乾式蝕刻步驟，形成微細化光阻圖型之方法，但此等均為微細化光阻本身的方法，本專利發明與其目的完全不同。

## 【發明內容】

### 發明之揭示

本發明為解除上述之先前技術之不合宜處，係以提供減低發泡及瑕疵，可得到具備有塗平性、塗佈性優異、良好輪廓以及現今的半導體元件所要求的特性之微細圖型之被覆形成劑，及使用其形成微細圖型之方法為目的者。

為解決上述課題之本發明，係以提供使用於被覆具有光阻圖型之基板上，利用其熱收縮作用，縮小光阻圖型之間隔後，實質上完全除去該被覆以形成微細圖型用之被覆形成劑，含有水溶性聚合物及水溶性氟化物為特徵之微細化圖型用被覆形成劑。

上述中，作為水溶性氟化物，以使用至少一種選自氟化烷基醇類及氟化烷基羧酸類為宜。

另外，本發明係提供包含於具有光阻圖型之基板上，被覆上述之微細化圖型用被覆形成劑，以熱處理使該被覆形成劑熱收縮，利用該熱收縮作用，縮小光阻圖型間之間隔，其次，實質上完全除去上述之被覆形成劑之步驟之形成微細圖型之方法。

上述中，熱處理係以不引起基板上之光阻圖型熱流動

(5)

之溫度，進行加熱為宜。

用以實施發明之最佳型態

以下係詳細敘述本發明。

本發明之微細化圖型用被覆形成劑係被覆基板上所設有的光阻圖型（光罩圖型）間所畫定之電洞圖型及電溝圖型等之代表性圖型用者，因加熱使該被覆形成劑之熱收縮作用，使光阻圖型擴大幅度，因此，縮小於上述之光阻圖型間所畫定之電洞圖型及電溝圖型等之圖型之大小、寬度後，將該被覆實質上完全地除去，形成微小圖型時所使用者。

在此，所謂「將被覆實質上完全地除去」係意味著，利用該被覆形成劑之熱收縮作用，縮小光阻圖型間隔後，與光阻圖型之界面上，不使該被覆形成劑殘留有意義的厚度，全部除去。因此，本發明中，並不包含殘留一定厚度之該被覆形成劑於光阻圖型之界面附近，微細化僅殘留所定厚度之該圖型等之方法。

有關本發明之微細化圖型用被覆形成劑係含有水溶性聚合物及水溶性氟化物。

上述之水溶性聚合物係只要於室溫下，可溶解於水之聚合物即可，並無特別的限制，但以使用丙烯酸類聚合物、乙烯類聚合物、纖維素類衍生物、烯烴基二醇類聚合物、尿素類聚合物、蜜胺類聚合物、環氧類聚合物及醯胺聚合物等為宜。

(6)

作為丙烯酸類聚合物，可舉例如以丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、N，N-二甲基丙烯醯胺、N，N-二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺、N，N-二甲胺基丙基丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、雙丙酮丙烯醯胺、N，N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸、N，N-二乙胺基乙基甲基丙烯酸、N，N-二甲胺基乙基丙烯酸及丙烯醯嗎啉等之單體為組成成份之聚合物或共聚物。

作為乙烯類聚合物，可舉例如以 N-乙炔基吡咯烷酮、乙炔基雜茂酮及乙酸乙烯等之單體為組成成份之聚合物或共聚物。

作為纖維素類衍生物，可舉例如羥丙基甲基纖維素苯二酸、羥丙基甲基纖維素乙酸苯二酸、羥丙基甲基纖維素六氫化苯二酸、羥丙基甲基纖維素乙酸琥珀酸、羥丙基甲基纖維素、羥丙基纖維素、羥乙基纖維素、纖維素乙酸六氫化苯二酸、羧甲基纖維素、乙基纖維素及甲基纖維素等。

作為烯烴基二醇類聚合物，可舉例如乙二醇及丙二醇等之加成聚合物或加成共聚物等。

作為尿素類聚合物，可舉例如以羥甲基尿素、二羥甲基尿素、乙撐脲等為組成成份者。

作為蜜胺類聚合物，可舉例如以甲氧基甲基化蜜胺、甲氧基甲基化異丁氧基甲基化蜜胺及甲氧基乙基化蜜胺等為組成成份者。

另外，亦可使用環氧類聚合物及醯胺聚合物等中之水

(7)

溶性者。

其中，係以含有至少一種選自烯烴基二醇類聚合物、纖維素類衍生物、乙烯類聚合物及丙烯酸類聚合物之組成爲宜，尤其就容易調整酸鹼度觀點而言，係以丙烯酸類聚合物最好。另外，丙烯酸類聚合物與丙烯酸類聚合物以外之水溶性聚合物所形成之共聚物，加熱處理時，可維持光阻圖型之形狀，而且可提高光阻圖型間隔之收縮效率之觀點而言係適宜的。可使用 1 種或 2 種以上之水溶性聚合物。

水溶性聚合物作爲共聚物使用時，組成成份之配合比並無特別的限制，但是尤其重視經時安定性時，使丙烯酸類聚合物之配合比，比其他之組成聚合物多爲宜。另外，提升經時安定性係如上所述地配合多量的丙烯酸類聚合物以外，添加對甲苯磺酸及十二烷基苯磺酸等之酸性化合物亦可解決。

作爲上述之水溶性氟化物，並無特別的限制，但是必須具有添加於上述水溶性聚合物時，溶解度高，不發生懸濁，對於聚合物成份具有相溶性等之特性。依據使用滿足這些特性之水溶性氟化物，可提升塗平性（被覆劑擴散狀況）。只是該塗平性係以添加界面活劑，降低接觸角而可達成，但是界面活性劑添加量過剩時，認爲不具有一定以上之塗佈提升性，且因爲過量，於塗佈時，依塗佈條件而使被覆膜上發生氣泡（microfoam），成爲瑕疵的原因之問題發生。本發明中，添加水溶性氟化物係可抑制如此的

(8)

發泡，可降低接觸角，提升塗平性。於本發明中，可得到即使將來的大口徑基板亦可對應程度之極為優異之塗平性。

作為相關的水溶性氟化物，係以氟化烷基醇類及氟化烷基羧酸類等為宜。作為氟化烷基醇類，可舉例如 2-氟-1-乙醇、2,2-二氟-1-乙醇、三氟乙醇、四氟丙醇及八氟戊醇等。作為氟化烷基羧酸類，可舉例如三氟乙酸等。但是並不局限於這些例示，只要為水溶性之氟化物，具有可達成本發明功效者並無限制。本發明中以使用碳原子數為 6 個以下之氟化烷基醇類為宜。其中就取得容易性等之觀點，以三氟乙醇尤佳。

水溶性氟化物之配合量係以相對於被覆形成劑（固形成份）為 0.1 至 30 質量%程度為宜，以 0.1 至 15 質量%程度尤佳。上述之配合量範圍未滿時，依據塗佈條件造成塗佈性惡化，隨著面內均勻性的降低，圖型的收縮率有發生彼此間差異之虞。另外，比上述之配合量過量配合時，不能期望塗平性亦隨著配合量而上升。

對於本發明之微細化圖型用被覆形成劑，就防止不純物發生及酸鹼度調整等而言，因應所需，亦可再配合水溶性胺。

作為相關的水溶性胺，可舉例於 25℃ 之水溶液中之 pKa（酸解離常數）為 7.5 至 13 之胺類。具體上，可舉例如單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、2-（2-胺基乙氧基）乙醇、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇

(9)

胺、N，N-二丁基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、單異丙醇胺、二異丙醇胺及三異丙醇胺等之烷醇胺類；二乙撐三胺、三乙撐四胺、丙鄰二胺、N，N-二乙基乙撐二胺、1，4-丁烷二胺、N-乙基-乙撐二胺、1，2-丙烷二胺、1，3-丙烷二胺及1，6-己烷二胺等之聚烷撐聚胺類；三乙胺、2-乙基-己胺、二辛胺、三丁胺、三丙胺、三烯丙胺、庚胺及環己胺等之脂肪族胺類；苄胺及二苯基胺等之芳香族胺類；哌嗪、N-甲基-哌嗪及羥乙基哌嗪等之環狀胺類等。其中，以沸點為140℃以上（760mmHg）者為宜，例如適合使用單乙醇胺及三乙醇胺等。

配合水溶性胺，相對於被覆形成劑（固形份），係以0.1至30質量%程度之比率配合為宜，以2至15質量%尤佳，若0.1質量%未滿時，有發生液體經時劣化之虞，另一方面，若超過30質量%時，則有發生光阻圖型之形狀惡化之虞。

另外，本發明之圖型微細化用被覆形成劑，就圖型尺寸之微細化及抑制瑕疵發生等之觀點而言，因應需要，亦可再配合非胺系水溶性有機溶媒。

作為相關之非胺系水溶性有機溶媒，只要具有與水之混和性之非胺系有機溶媒即可，例如二甲基亞砷等之亞砷類；二甲基砷、二乙基砷、雙（2-羥乙基）砷及四甲撐砷等之砷類；N，N-二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯胺、

(10)

N, N-二甲基乙醯胺、N-甲基乙醯胺及 N, N-二乙基乙醯胺等之醯胺類；N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丙基-2-吡咯烷酮、N-羥甲基-2-吡咯烷酮及 N-羥乙基-2-吡咯烷酮等之內醯胺類；1, 3-二甲基-2-雜茂酮、1, 3-二乙基-2-雜茂酮及 1, 3-二異丙基-2-雜茂酮等之雜茂酮類 (imidazolidinone)；乙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、甘油、1, 2-丁二醇、1, 3-丁二醇及 2, 3-丁二醇等之多元醇類及其衍生物。其中，就圖型尺寸之微細化及抑制瑕疵發生等之觀點而言，以多元醇類及其衍生物為宜，以甘油最適合使用。可使用 1 種或 2 種以上之非胺系水溶性有機溶媒。

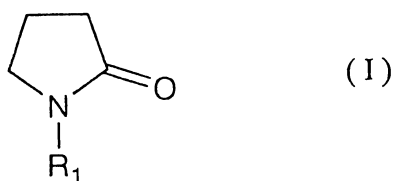
配合非胺系水溶性有機溶媒時，相對於水溶性聚合物，係以 0.1 至 30 質量% 程度之比率配合為宜，以 0.5 至 15 質量% 尤佳，上述之配合量若 0.1 質量% 未滿時，有降低減少瑕疵效果的傾向，另一方面，若超過 30 質量% 時，則與光阻圖型之間容易形成混合層，並不適宜。

對於被覆形成劑，更進一步由塗佈均勻性及面內均勻性等之觀點而言，因應所需，雖可配合界面活性劑，但於本發明中，該添加量相對於被覆形成劑（固形成份），係以抑制於 10 質量% 程度以下為宜。

(11)

作為界面活性劑，可舉例如 N-烷基吡咯烷酮類界面活性劑、第 4 級銨鹽類界面活性劑及聚環氧乙烷之磷酸酯類界面活性劑等。

作為 N-烷基吡咯烷酮類界面活性劑，係以下述一般式 ( I )

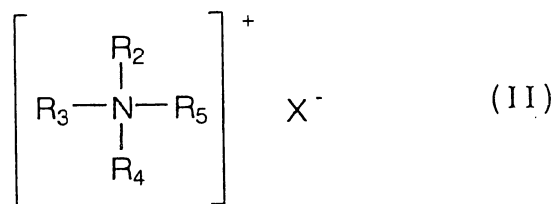


( 式中，R<sub>1</sub> 係表示碳原子數為 6 個以上之烷基 )  
表示者為宜。

作為相關之 N-烷基吡咯烷酮類界面活性劑，具體上，可舉例如 N-己基-2-吡咯烷酮、N-庚基-2-吡咯烷酮、N-辛基-2-吡咯烷酮、N-壬基-2-吡咯烷酮、N-癸基-2-吡咯烷酮、N-十一基-2-吡咯烷酮、N-十二基-2-吡咯烷酮、N-十三基-2-吡咯烷酮、N-十四基-2-吡咯烷酮、N-十五基-2-吡咯烷酮、N-十六基-2-吡咯烷酮、N-十七基-2-吡咯烷酮及 N-十八基-2-吡咯烷酮等。其中以使用 N-辛基-2-吡咯烷酮 ( 「SURFADONE LP100」 ; ISP 社製 ) 為宜。

作為第 4 級銨鹽類界面活性劑，係以下述一般式 ( II )

(12)

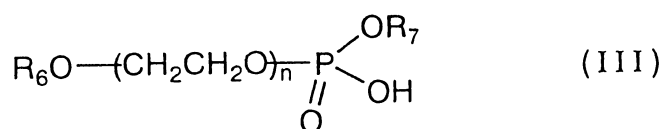


(式中， $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及  $R_5$  係分別表示獨立的烷基或羥烷基（但是，其中至少 1 個為碳原子數 6 個以上之烷基或羥烷基）； $X^-$  係表示氫氧化物離子或鹵原子）

表示者為宜。

作為相關之第 4 級銨鹽類界面活性劑，具體上，可舉例如氫氧化十二烷基三甲銨、氫氧化十三烷基三甲銨、氫氧化十四烷基三甲銨、氫氧化十五烷基三甲銨、氫氧化十六烷基三甲銨、氫氧化十七烷基三甲銨及氫氧化十八烷基三甲銨等。其中以使用氫氧化十六烷基三甲銨為宜。

作為聚環氧乙烷之磷酸酯類界面活性劑，係以下述一般式（III）



(式中， $R_6$  係表示碳原子數 1 至 10 個之烷基或芳烷基； $R_7$  係表示氫原子或  $(CH_2CH_2O)R_6$ （於此之  $R_6$  係同上所述之定義）； $n$  係表示 1 至 20 之整數）

表示者為宜。

作為相關之聚環氧乙烷之磷酸酯類界面活性劑，具體

(13)

上，可適合使用「PRAISURF A212E」及「PRAISURF A212G」（以上均為第一工業製藥（株）製）等之市售物。

本發明之圖型微細化用被覆形成劑係以使用 3 至 50 質量%之濃度之水溶液為宜，以使用 5 至 30 質量%之濃度之水溶液尤佳。濃度為 3 質量%未滿時，有基板被覆不良之虞，另一方面，若超過 50 質量%時，認為即使提高濃度，亦不能相對地提升效果，就操作性之觀點而言，並不適宜。

另外，本發明之圖型微細化用被覆形成劑係通常使用如上所述之使用水作為溶媒之水溶液，亦可使用水及醇類溶媒之混合溶媒。作為醇類溶媒，可舉例如甲醇、乙醇、丙醇及異丙醇等之 1 價醇等。這些醇類溶媒係以相對於水為 30 質量%程度為上限混合而使用。

本發明之微細化圖型用被覆形成劑係可達到提升如超越光阻材料所具有解像度之限界之解像性之效果，並且修正於基板面內之圖型間彼此的差異而可得面內均勻性，另外，修正起因於來自螢光的基板之反射光等之圖型形狀紊亂（roughness），而可形成輪廓良好之圖型。另外，達成可抑制瑕疵發生之效果。

關於本發明之形成微細圖型之方法係包含於具有光阻圖型之基板上，被覆上述之微細化圖型用被覆形成劑後，以熱處理使該被覆形成劑熱收縮，利用該熱收縮作用，縮小光阻圖型間之間隔，其次，實質上完全除去上述之被覆

(14)

形成劑之步驟。

製作具有光阻圖型之基板，並不是特定者，依據半導體元件、液晶表示元件、磁頭或微透鏡等之製造時所使用之常法而可進行。例如矽晶圓等之基板上，將化學增幅型等之光阻用組成物，以旋轉塗佈機等之塗佈、乾燥而形成光阻層後，以縮小投影曝光裝置等，將紫外線、深紫外線及準分子雷射等之活性光線，介由所需之光罩圖型照射或以電子束描劃後加熱，其次，將其以使用顯影液，例如 1 至 10 質量%之氫氧化四甲銨（TMAH）水溶液等之鹼性水溶液等，進行顯影處理，而可於基板上形成光阻圖型。

另外，作為成為光阻圖型材料之光阻用組成物，並無特別的限制，可使用 i 光及 g 光用之光阻組成物、KrF、ArF 及 F<sub>2</sub> 等之準分子雷射用光阻用組成物或 EB（電子束）用光阻用組成物等之一般廣泛地所使用之光阻組成物。

## a、塗佈被覆形成劑之步驟

其次，如此之具有作為光罩之光阻圖型之基板上之整面上，塗佈微細化圖型用被覆形成劑。另外，塗佈被覆形成劑後，以 80 至 100℃ 之溫度，30 至 90 秒鐘，於基板上施以塗平即可。

被覆方法係可遵循傳統的熱流動過程中通常所使用之方法進行。亦即，依據條狀被覆法、滾輪被覆法及使用旋轉塗佈法等之已知的塗佈手段，塗佈上述之微細化圖型用

(15)

被覆形成劑之水溶液於基板上。

## b、熱處理（熱收縮）步驟

其次，進行熱處理，熱收縮被覆形成劑所形成之塗膜。受到該塗膜之熱收縮力的影響，連接於該塗膜之光阻圖型之尺寸，變大成相當於塗膜之熱收縮部份，光阻圖型之寬幅變大，光阻圖型間之間隔變窄。該光阻圖型間之間隔，亦即是由規定最終所得之圖型之直徑或寬度，依此可使電洞圖型之直徑或電溝圖型之寬度狹小化、窄幅化，而可進行圖型之微細化。

加熱溫度係可引起由被覆形成劑所形成之塗膜熱收縮之溫度，只要能進行圖型微細化之足夠溫度即可，並無特別的限制，但以不引起光阻圖型熱流動之溫度加熱為宜。所謂不引起光阻圖型熱流動之溫度係指不使被覆形成劑形成塗膜，加熱僅形成光阻圖型之基板時，該光阻圖型之尺寸不發生變化之溫度。以如此的溫度處理時，可更具效果地進行輪廓良好的微細圖型的形成，另外，尤其，晶圓面內之操作（Duty）比，亦即可使相對於晶圓面內之圖型間隔之依賴性變小等之觀點而言，係非常有效的。若考量現在的曝光顯影技術所使用之各種光阻組成物之軟化點時，適合的加熱處理係通常於 80 至 160℃ 程度之溫度範圍，但不引起光阻熱流動之溫度下，進行 30 至 90 秒鐘程度。

另外，微細化圖型用被覆形成劑所形成塗膜之厚度係以與光阻圖型之高度相同程度或可覆蓋其程度之高度為

(16)

宜。

## c、除去被覆形成劑之步驟

之後，圖型上所殘留之被覆形成劑所形成之塗膜係以水系溶劑，以純水為宜，洗淨 10 至 60 秒鐘而除去。另外，水洗除去之前，因應所需，亦可以鹼性水溶液（例如氫氧化四甲銨（TMAH）及膽鹼等）輕洗處理。有關本發明之被覆形成劑係容易以水洗淨除去，而且，可以由基板及光阻圖型完全除去。

其次，可得到於基板上，具有寬幅變大之光阻圖型間所畫定之微小化圖型之基板。

依據本發明所得到之微細圖型係具有比依據至今之方法所得之解像限界更微細的圖型尺寸，並具有良好的輪廓，具備有充份滿足所需求的特性之物性者。

另外，上述之 a 至 c 之步驟，可多次，重覆進行。依據如此地多次重覆 a 至 c 之步驟，可將光阻圖型（光罩圖型）逐漸擴大寬幅。另外，作為被覆形成劑，依據使用含有水溶性聚合物及水溶性氟化物者，即使於多次之水洗除去作業，因為可於其時，完全地除去被覆形成劑，即使使用具有厚膜之光阻圖型之基板，不會發生圖型崩潰或變形，可形成良好輪廓之微細圖型。

作為本發明所適用之技術領域係不限於半導體領域，可廣泛地使用於液晶顯示元件、磁頭製造，進而微透鏡製造等。

## 【實施方式】

### 實施例

其次，依據實施例，更加詳細地說明本發明，但本發明並不局限於此等實施例者。另外，配合量除了特別記述外，均為質量%。

### 實施例 1

於基板上，旋轉塗抹正型光阻之「TDUR-P036PM」（東京應化工業（株）製），於 80℃ 下，燒成處理 90 秒鐘，形成膜厚度為 0.48  $\mu$ m 之光阻層。

相對於該光阻層，使用 KrF 準分子雷射曝光裝置（「FPA-3000EX3」；Canon（株）製），進行曝光處理，於 120℃ 下，施以 90 秒加熱處理，使用 2.38 質量%之 TMAH（氫氧化四甲銨）水溶液，進行顯影處理而形成光阻圖型。依據形成該光阻圖型，形成直徑為 180nm（亦即，光阻圖型所形成之間隔為 180nm。初期電洞尺寸）之電洞圖型。

其次，該電洞圖型上，塗佈表 1 所示組成之被覆形成劑，於 116℃ 下，進行 60 秒鐘之熱處理。接著，於 23℃ 下，使用純水除去被覆形成劑。分別測定此時之電洞直徑。另外，依據下述之評估基準，進行消泡狀況、瑕疵及塗平性之評估。

(18)

## [消泡狀況]

將被覆形成劑之水溶液，放入 30cc 之試樣瓶中，將該試樣瓶以手振盪 10 秒鐘後靜置，以目測觀察其消泡狀況，依據下述之評估基準而評估。

### (評估基準)

A：10 分鐘過後，完全消泡

B：2 小時過後，完全消泡

C：24 小時過後，仍未消泡

## [瑕疵]

形成電洞之基板之瑕疵狀況，係依據 KLA (KLA-Tencor 社製) 而觀察，依據下述之評估基準而評估。

### (評估基準)

A：未發現瑕疵的發生

B：雖然發生些微的瑕疵，但仍能足夠對應過程的改良者

C：發現瑕疵的發生，對於製造元件造成障礙者

## [塗平性]

對於塗平性 (被覆形成劑之擴散程度)，以 SEM (掃描式電子顯微鏡) 觀察，依據下述之評估基準而評估。

( 評估基準 )

S：即使將來基板之口徑變大，亦可充份對應之塗平性優異者。

A：可對應現狀之基板尺寸之塗平性，但對於將來的大口徑基板，需要更進一步改良過程的可能性高。

表 1

	被覆形成劑(質量%)						
	水溶性聚合物	水溶性 氟化物	水溶性胺	非胺系	界面活性劑	水	
實施例 1	PAA+PVP (2:1) (6.93)	三氟乙醇 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) (1.0)	-	-	「PRAISURF A210G」 (0.07)	(剩餘部份)	
實施例 2	PAA+PVP (2:1) (6.36)	三氟乙醇 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) (1.0)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 三乙醇胺 (0.57)	-	「PRAISURF A210G」 (0.07)	(剩餘部份)	
實施例 3	PAA+PVP (2:1) (6.19)	三氟乙醇 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) (1.0)	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 三乙醇胺 (0.56)	甘油 (0.19)	「PRAISURF A210G」 (0.06)	(剩餘部份)	
比較例 1	PAA+PVP (2:1) (6.36)	-	-	-	「PRAISURF A210G」 (0.07)	(剩餘部份)	
比較例 2	PAA+PVP (2:1) (6.19)	-	-	甘油 (0.19)	「PRAISURF A210G」 (0.06)	(剩餘部份)	
比較例 3	PAA+PVP (2:1) (6.30)	-	-	-	「PRAISURF A210G」 (0.70)	(剩餘部份)	

(21)

表 1 中之 PAA + PVP ( 2 : 1 ) 係表示丙烯酸及乙烯基吡咯烷酮之共聚物 ( 丙烯酸 : 乙烯基吡咯烷酮 = 2 : 1 ( 重量比 ) ) 。 「 PRAISURF A212G 」 ( 第一工業製藥 ( 株 ) 製 ) 為聚環氧乙烷之磷酸酯類界面活性劑。

表 2

	初期電洞 尺寸 (nm)	處理後電洞 尺寸 (nm)	消泡狀況	瑕疵	塗平性
實施例 1	180.0	160.5	A	A	S
實施例 2	180.0	160.3	A	A	S
實施例 3	180.0	157.5	A	A	S
比較例 1	180.0	160.1	B	B	A
比較例 2	180.0	157.3	B	B	A
比較例 3	180.0	160.7	C	C	A

依據如上所詳述之本發明，利用於具有光阻圖型（光罩圖型）之基板上，設置被覆形成劑（塗膜），將其熱處理，縮小光阻圖型間之間隔，其次，除去上述塗膜之形成微細圖型之方法之技術中，可得到防止發泡及瑕疵的發生，塗平性亦優異，而且具有良好的輪廓及半導體元件所要求的特性之微細圖型。本發明之被覆形成劑係具有對於即使將來的大口徑基板，亦可充份對應程度之極為優異之塗平性。

## 伍、中文發明摘要

發明之名稱：微細化圖型用被覆形成劑及使用其形成微細圖型之方法

揭示以使用於被覆具有光阻圖型之基板上，利用其熱收縮作用，縮小光阻圖型之間隔後，實質上完全除去該被覆以形成微細圖型用之被覆形成劑，含有水溶性聚合物及水溶性氟化物（氟化烷基醇類及氟化烷基羧酸類等）為特徵之微細化圖型用被覆形成劑及使用該微細化圖型用被覆形成劑之形成微細圖型之方法。依據本發明，可減低發泡及瑕疵，可得到具備有塗平性、塗佈性優異、良好輪廓以及現今的半導體元件所要求的特性之微細圖型。

## 陸、英文發明摘要

發明之名稱：

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

## 拾、申請專利範圍

1. 一種微細化圖型用被覆形成劑，其特徵為，使用於被覆具有光阻圖型之基板上，利用其熱收縮作用，縮小光阻圖型之間隔後，實質上完全除去該被覆，形成微細圖型用之被覆形成劑，含有水溶性聚合物及水溶性氟化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之微細化圖型用被覆形成劑，其中水溶性氟化物係至少一種選自氟化烷基醇類及氟化烷基羧酸類。

3. 如申請專利範圍第 1 項之微細化圖型用被覆形成劑，其中水溶性氟化物係至少一種選自碳原子數為 6 個以下之氟化烷基醇類。

4. 如申請專利範圍第 1 項之微細化圖型用被覆形成劑，其中含有水溶性氟化物，於被覆形成劑（固形成份）中為 0.1 至 30 質量%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之微細化圖型用被覆形成劑，其中水溶性聚合物係至少一種選自烯烴基二醇類聚合物、纖維素類衍生物、乙烯類聚合物、丙烯酸類聚合物、尿素類聚合物、環氧類聚合物、蜜胺類聚合物及醯胺聚合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之微細化圖型用被覆形成劑，其中水溶性聚合物係至少一種選自烯烴基二醇類聚合物、纖維素類衍生物、乙烯類聚合物及丙烯酸類聚合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之微細化圖型用被覆形成劑，其中被覆形成劑係濃度為 3 至 50 質量% 之水溶液。

(2)

8. 一種形成微細圖型之方法，其特徵為，包含於具有光阻圖型之基板上，被覆如申請專利範圍第 1 項之微細化圖型用被覆形成劑後，以熱處理使該被覆形成劑熱收縮，利用該熱收縮作用，縮小光阻圖型間之間隔，其次，將該被覆形成劑實質上完全除去之步驟。

9. 如申請專利範圍第 8 項之形成微細圖型之方法，其中熱處理係以不引起基板上之光阻圖型熱流動之溫度，進行加熱。