(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201250777 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：101110953 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日
(51)Int. Cl.： *H01L21/027 (2006.01)* *G03F7/26 (2006.01)*
(30)優先權：2011/03/30 日本 2011-075219
(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：宇佐利裕 USA, TOSHIHIRO (JP) ；土橋徹 TSUCHIHASHI, TOORU (JP)
(74)代理人：詹銘文；葉璟宗
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 27 頁

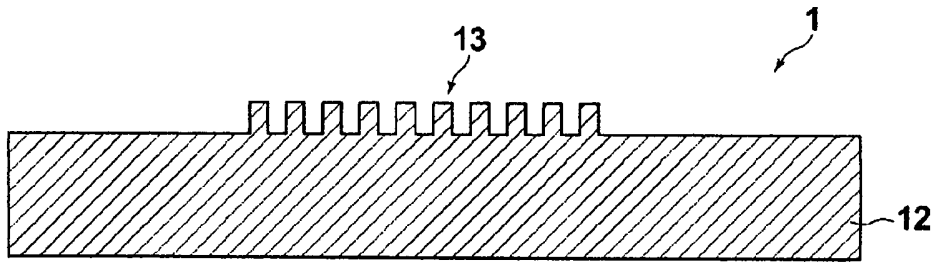
(54)名稱

抗蝕劑圖案的形成方法以及使用其的圖案化基板的製造方法

FORMING METHOD OF RESIST PATTERN AND FABRICATING METHOD OF PATTERNED SUBSTRATE USING THE SAME

(57)摘要

一種抗蝕劑圖案的形成方法，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，上述抗蝕劑圖案的形成方法能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。在包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案的形成方法中，該形成方法是在基板 3 上形成抗蝕劑膜 2，利用可變成形電子束 EB 在抗蝕劑膜 2 上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜 2 的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜 2 實施浸置式顯影。



1：模具
12：支持部
13：凹凸圖案

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201250777 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：101110953 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日
(51)Int. Cl.： *H01L21/027 (2006.01)* *G03F7/26 (2006.01)*
(30)優先權：2011/03/30 日本 2011-075219
(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：宇佐利裕 USA, TOSHIHIRO (JP) ；土橋徹 TSUCHIHASHI, TOORU (JP)
(74)代理人：詹銘文；葉璟宗
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 27 頁

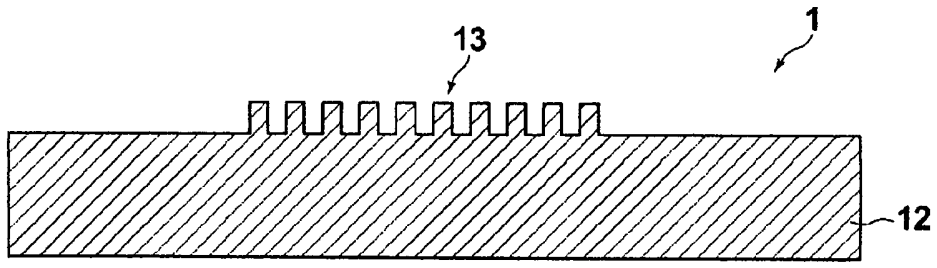
(54)名稱

抗蝕劑圖案的形成方法以及使用其的圖案化基板的製造方法

FORMING METHOD OF RESIST PATTERN AND FABRICATING METHOD OF PATTERNED SUBSTRATE USING THE SAME

(57)摘要

一種抗蝕劑圖案的形成方法，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，上述抗蝕劑圖案的形成方法能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。在包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案的形成方法中，該形成方法是在基板 3 上形成抗蝕劑膜 2，利用可變成形電子束 EB 在抗蝕劑膜 2 上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜 2 的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜 2 實施浸置式顯影。



1：模具
12：支持部
13：凹凸圖案

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種具有預定凹凸圖案的抗蝕劑圖案的形成方法以及使用其的圖案化基板的製造方法。

【先前技術】

奈米壓印是將壓紋技術發展而成的圖案形成技術。具體而言，奈米壓印是如下技術：將形成有凹凸圖案的模型（通常亦稱為模具、壓模、模板）按壓在塗佈於被加工基板上的奈米壓印抗蝕劑上，使奈米壓印抗蝕劑進行力學性變形或者流動而精密地轉印微細的圖案。

目前，正在研究在形成具有複雜的電路結構的半導體裝置時應用奈米壓印。在形成半導體裝置的電路圖案時應用奈米壓印的情況下，期待可大幅度削減半導體裝置的製造成本。

在形成半導體裝置的電路圖案時應用奈米壓印的例子例如可列舉專利文獻 1。半導體裝置的電路圖案的線寬的範圍例如遍及數十 nm～數μm 的廣泛範圍。而且，通常模具的凹凸圖案是藉由將形成有與該電路圖案對應的凹凸圖案的抗蝕劑膜作為遮罩，對成為模具基礎的基板的表面進行蝕刻來製造。因此，形成於抗蝕劑膜上的凹凸圖案的線寬的範圍當然亦與上述範圍對應而成為廣泛範圍。因此，專利文獻 1 中揭示如下：考慮到上述情況，曝光圖案的線寬為 100 nm 以下的第 1 曝光區域中使用點電子束曝光裝置，線寬大於 100 nm 的第 2 曝光區域中使用可變成形電

子束曝光裝置，將與電路圖案對應的曝光圖案曝光於抗蝕劑膜上。依據該專利文獻 1 的方法，可以高精度來曝光第 1 曝光區域的圖案，且可提高作為曝光處理整體的處理能力。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2008-265028 號公報

然而，專利文獻 1 的方法中，必需將點電子束曝光裝置與可變成形電子束曝光裝置轉換，在利用各個曝光裝置曝光的曝光圖案的重合精度低的情況下，存在產生由於該轉換作業而導致曝光圖案偏離設計的問題的可能性。進而，根據情況亦存在曝光圖案斷線的可能性。

【發明內容】

本發明是鑒於上述問題而形成，目的在於提供一種抗蝕劑圖案的形成方法，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局（layout），並且上述抗蝕劑圖案的形成方法能夠防止由曝光裝置（exposure system）的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。

進而，本發明的目的在於提供一種圖案化基板的製造方法，該製造方法是將抗蝕劑圖案作為遮罩進行蝕刻，可提高與該抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案的加工精度。

為了解決上述課題，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，上述形成方法的特徵在於：在基板上形成抗蝕劑膜，利用

可變成形電子束在抗蝕劑膜上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為20%以下的方式，對抗蝕劑膜實施浸置式顯影（puddle developing）。

本說明書中，所謂「最小線寬」，是指圖案布局中最小的線寬。

所謂「抗蝕劑非溶解部」，在正型抗蝕劑的情況下，是指位於完全不受曝光用電子束影響的區域內的抗蝕劑膜的部分，在負型抗蝕劑的情況下，是指位於受到曝光用電子束影響的區域內的抗蝕劑膜的部分。

所謂「膜減少率」，是指相對於與抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影前的厚度，相同部位的顯影後的厚度差分的比例。

而且，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影的顯影時間較佳為15 s～60 s。

另外，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影的顯影液的稀釋濃度較佳為20%～90%。

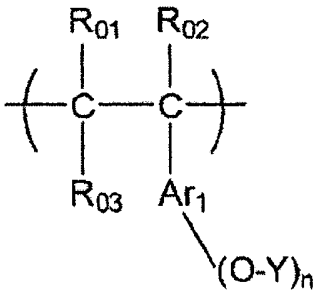
並且，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影時的溫度較佳為2℃～20℃。

此外，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影的顯影液較佳為不含活性劑。

而且，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，抗蝕劑較佳為含有下述結構式（1）所表示的化合物或者下述結構式（2）所表示的化合物。

結構式（1）：

[化 1]



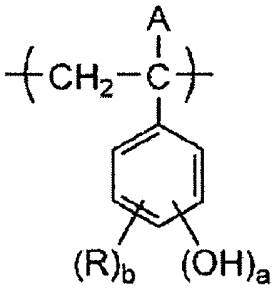
結構式（1）中，R_{01}、R_{02}及R_{03}分別獨立地表示例如氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或者烷氧基羰基。Ar_1例如表示芳香環基。此外，R_{03}與Ar_1為伸烷基，亦可藉由兩者相互結合而與-C-C-鏈一起形成5員或者6員環。

n個Y分別獨立地表示利用氫原子或者酸的作用而脫離的基團。其中，Y的至少1個表示利用酸的作用而脫離的基團。

n表示1～4的整數，較佳為1～2，更佳為1。

結構式（2）：

[化 2]



結構式（2）中，A表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素

原子或者氰基。

R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基或者烷基磺醯氧基，在存在多個的情況下可相同亦可不同，亦可相互結合而形成環。

a 表示 1～3 的整數。

b 表示 0～（3-a）的整數。

進而，本發明的圖案化基板的製造方法的特徵在於：利用上述記載的方法在基板上形成抗蝕劑圖案，

將形成有抗蝕劑圖案的抗蝕劑膜作為遮罩來蝕刻基板，藉此將與抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案形成於基板的表面。

[發明的效果]

本發明的抗蝕劑圖案的形成方法是包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案的形成方法，該形成方法是在基板上形成抗蝕劑膜，利用可變成形電子束在抗蝕劑膜上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜實施浸置式顯影。本發明者發現，在抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率為 20%以下的情況下，能夠防止下擺區域（電子束的強度分布拖著下擺的區域）的利用電子束曝光的抗蝕劑膜的部分因顯影而完全被去除。因此，依據本發明的抗蝕劑圖案的形成方法，即便利用可變成形電子束來曝光包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的曝光圖案，亦可形成所需線寬的抗蝕劑圖案。其結果為，無需將點電子束曝光裝置

與可變成形電子束曝光裝置轉換，可僅利用可變成形電子束曝光裝置來曝光曝光圖案，因此在形成包含最小線寬為100 nm以下的布局的抗蝕劑圖案時，可防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。

另外，本發明的圖案化基板的製造方法是利用上述記載的方法在基板上形成抗蝕劑圖案，將形成有抗蝕劑圖案的抗蝕劑膜作為遮罩來蝕刻基板，藉此將與抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案形成於基板的表面。因此，當曝光抗蝕劑膜時，能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。其結果為，在將抗蝕劑圖案作為遮罩來蝕刻的圖案化基板的製造方法中，能夠提高與該抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案的加工精度。

【實施方式】

以下，使用圖式，對本發明的實施形態進行說明，但本發明並不限定於此。此外，為了容易目視確認，圖式中的各構成要素的比例尺等與實際者適當不同。

「抗蝕劑圖案的形成方法」

首先，對抗蝕劑圖案（包含抗蝕劑的凹凸圖案）的形成方法的實施形態進行說明。圖1是對電子束的強度分布與抗蝕劑膜的曝光的關係進行說明的概略剖面圖。

本實施形態的抗蝕劑圖案形成方法是在基板上塗佈抗蝕劑而形成抗蝕劑膜，利用可變成形電子束在抗蝕劑膜上曝光包含最小線寬為100 nm以下的布局的曝光圖案，然後，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為20%以

下的方式對抗蝕劑膜實施浸置式顯影。

基板 3 是成為表面形成有凹凸圖案的圖案化基板的基礎的基板。基板 3 是利用後述圖案化基板的製造方法，進行圖案化而形成圖案化基板。基板 3 的形狀、結構、大小、材質等並無特別限制，可根據目的來適當選擇。基板 3 的凹凸圖案形成面成為塗佈有抗蝕劑的面。例如基板 3 可為 6 英吋矽晶圓，亦可為 6025 空白遮罩（mask blanks）。結構可為單層結構，亦可為積層結構。作為材質，可從作為基板材料而公知的材料中適當選擇，例如可列舉：矽、鎳、鋁等金屬材料、石英等玻璃材料、以及樹脂等。該些基板材料可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。基板 3 的厚度並無特別限制，可根據目的來適當選擇。

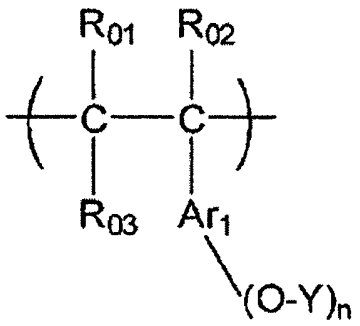
基板 3 較佳為在其塗佈有抗蝕劑的面上具有 1 層以上的遮罩（mask）層。在此情況下，基板 3 如圖 1 所示包括支持基板 3a 以及遮罩層 3b。遮罩層 3b 如後所述作為在支持基板 3a 被蝕刻時的遮罩而發揮功能。遮罩層 3b 的材料是選自遮罩層 3b 相對於支持基板 3a 的蝕刻選擇比變小的材料中。遮罩層 3b 的材料特佳為鉻、鎢、鈦、鎳、銀、鉑、金等金屬材料，以及氧化鉻、氧化鎢、氧化鈦等金屬氧化物材料。進而遮罩層 3b 較佳為包括至少 1 層含有鉻及/或氧化鉻的層。

另外，基板 3 的表面可為了提高與抗蝕劑的黏接性，而利用矽烷偶合劑或六甲基二矽氮烷（hexamethyldisilazane，HMDS）等來實施表面處理。

抗蝕劑膜 2 包含藉由電子束的照射而可溶於顯影液中的化學增幅型抗蝕劑。抗蝕劑膜 2 例如是藉由在基板 3 上旋轉塗佈抗蝕劑液等來形成。如上所述的抗蝕劑並無特別限定，尤其能夠適宜使用 Fujifilm Electronic Materials 公司製造的 PRL009（商品名）、含有下述結構式（1）所表示的化合物以及下述結構式（2）所表示的化合物等的樹脂。

結構式（1）：

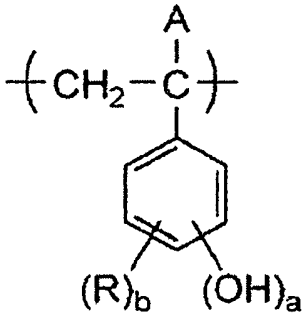
[化 3]



結構式（1）中，R_{01}、R_{02} 及 R_{03} 分別獨立地表示例如氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或者烷氧基羰基。Ar_1 例如表示芳香環基。此外，R_{03} 與 Ar_1 為伸烷基，亦可藉由兩者相互結合而與-C-C-鏈一起形成 5 員或者 6 員環。n 個 Y 分別獨立地表示利用氫原子或者酸的作用而脫離的基團。其中，Y 的至少 1 個表示利用酸的作用而脫離的基團。n 表示 1～4 的整數，較佳為 1～2，更佳為 1。

結構式（2）：

[化 4]



結構式（2）中，A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或者氰基。R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基或者烷基磺醯氧基，在存在多個的情況下可相同亦可不同，亦可相互結合而形成環。a 表示 1～3 的整數。b 表示 0～（3-a）的整數。

曝光圖案的曝光是使用可變成形電子束曝光裝置來實施。可變成形電子束曝光裝置為如下裝置：藉由使由電子槍（發射極（emitter））發出的電子束穿透稱為成形孔隙的矩形孔，而使電子束形狀改變為矩形，一邊與 x-y 平台的移動同步一邊連續照射矩形狀的電子束來進行圖案曝光（pattern exposure）。可變成形電子束曝光裝置中，可藉由改變成形孔隙的孔的穿透面積來調整各種形狀的電子束照射範圍。可變成形電子束曝光裝置與點電子束曝光裝置相比，曝光的處理能力非常高，約高 100 倍，因此可藉由僅使用可變成形電子束曝光裝置實施曝光處理，來大幅度提高作為曝光處理整體的處理能力。抗蝕劑膜是利用根據與

曝光圖案各部位的線寬設計相符合的寬度而成形的電子束來曝光。此種可變成形電子束曝光裝置例如可使用 NuFlare Technology 股份有限公司製造的稱為 EBM-6000 的曝光裝置。

抗蝕劑的顯影是藉由浸置式顯影來實施。該浸置式顯影是如下方法：向基板上的抗蝕劑膜的表面供給顯影液，利用其表面張力而以顯影液覆蓋抗蝕劑膜的表面整體，然後停止顯影液的供給，使該基板靜止，或者一邊以顯影液不會從抗蝕劑膜上飛散的程度的低速度使該基板旋轉，一邊進行抗蝕劑膜的顯影處理。此外，浸置式顯影後，藉由利用純水等實施淋洗（rinse）處理來去除顯影液。另外，上述浸置式顯影中，顯影液的供給可進行多次。具體而言，可以顯影液覆蓋抗蝕劑膜的表面整體的方式在該表面上實施顯影液的供給手段的第 1 次掃描，然後經過預定的時間後，同樣地實施第 2 次掃描。此處，掃描次數並無特別限定。浸置式顯影具有以下等優點：（1）能夠減少顯影液的使用量；（2）由於可抑制顯影缺陷，故而與浸漬法相比可抑制顯影的成本以及性能劣化。此種浸置式顯影裝置例如可使用 HamaTech 公司製造的稱為 MaskTrack 的顯影裝置。

本發明中，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影的膜減少率成為 20%以下的方式實施浸置式顯影。所謂該膜減少率，是指如上所述，與抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影前的厚度相對的相同部位的顯影後的厚度差分的比例。即，當將抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影前的厚度設為

A，且將相同部位的抗蝕劑非溶解部的顯影後的厚度設為B時，上述膜減少率是以（A-B）/A所表示。

膜減少率是藉由適當調整浸置式顯影的條件來調整。所謂浸置式顯影的條件，例如是指顯影時間（使抗蝕劑曝露於顯影液中的時間）、顯影液的濃度以及顯影液中的活性劑的有無、顯影時的液溫度、以及供給顯影液的供給手段的掃描次數等。在欲調整至膜減少率下降的方向的情況下，例如進行以下調整：縮短顯影時間，降低顯影液的濃度，不使用顯影液中的活性劑，降低顯影時的溫度，或者減少供給顯影液的掃描次數等。例如，在使用氫氧化四甲基銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）2.38%鹼性顯影液作為顯影液的情況下，與東京應化工業公司製造的加入有活性劑的顯影液NMD-W相比，較佳為使用無活性劑的顯影液NMD-3，顯影時間較佳為15 s～60 s，顯影液的稀釋濃度較佳為20%～90%，浸置式顯影時的顯影液溫度較佳為2℃～20℃。另外，供給顯影液的供給手段的掃描次數較佳為如後所述，一邊使顯影液維持靜止狀態一邊顯影，因此較佳為1次或者2次。

以下，對本發明的作用進行說明。

可變成形電子束EB是藉由成型孔隙而成形為矩形狀，但電子束EB的強度分布在矩形狀的外側的區域具有若干的下擺（圖1）。因此，抗蝕劑膜2是利用強度分布比較均勻的成形區域Ra的電子束EBa與下擺區域Rb的電子束EBb來曝光。通常，由於成形區域Ra的寬度是根據曝

光圖案的線寬來設計，故而利用成形區域Ra的電子束EBa來曝光的抗蝕劑膜2的部分2a成為曝光圖案的所需線寬。因此，為了使用可變成形電子束EB來獲得符合設計的曝光圖案，重要的是以使下擺區域Rb的利用電子束EBb曝光的抗蝕劑膜2的部分2b殘留的方式進行顯影。

因此，本發明者進行積極研究，結果發現，抗蝕劑膜2的抗蝕劑非溶解部2c的膜減少率作為表示顯影的進行程度的指標而有效。而且確認，若以該膜減少率成為20%以下的方式進行顯影，則可防止抗蝕劑膜2的下擺區域Rb的利用電子束EBb曝光的部分2b藉由顯影而完全被去除。此外，在實際上實施浸置式顯影的情況下，預先使用未曝光的抗蝕劑膜來取得膜減少率與顯影條件的關係。

根據上述，依據本發明的抗蝕劑圖案的形成方法，即便利用可變成形電子束來曝光包含最小線寬為100 nm以下的布局的曝光圖案，亦可形成所需線寬的抗蝕劑圖案。其結果為，無需將點電子束曝光裝置與可變成形電子束曝光裝置轉換，可僅利用可變成形電子束曝光裝置來曝光曝光圖案，因此在形成包含最小線寬為100 nm以下的布局的抗蝕劑圖案時，可防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。

進而，依據本發明的抗蝕劑圖案的形成方法，由於利用曝光處理的處理能力高的可變成形電子束曝光裝置進行曝光，因此使作為曝光處理整體的處理能力亦與專利文獻1的方法相比可進一步提高。

「圖案化基板的製造方法」

接著，對本發明的圖案化基板的製造方法的實施形態進行說明。本實施形態中，使用上述抗蝕劑圖案的形成方法來製造圖案化基板。

首先，使用上述抗蝕劑圖案的形成方法，將形成有預定凹凸圖案的抗蝕劑膜形成於基板上。接著，將形成有圖案的抗蝕劑膜作為遮罩來進行基板的蝕刻，將與形成於抗蝕劑膜上的凹凸圖案對應的凹凸圖案形成於基板上，從而獲得表面具有預定凹凸圖案的圖案化基板。例如，圖案化基板是其自身作為奈米壓印用的模具來使用，或者作為用於製造此種模具的母盤來使用。

另一方面，在基板3具有積層結構而於表面上包含遮罩層3b的情況下，使用上述抗蝕劑圖案的形成方法，將形成有預定凹凸圖案的抗蝕劑膜2形成於附有遮罩層3b的基板3上。接著，以抗蝕劑膜2作為遮罩來進行乾式蝕刻，將與形成於抗蝕劑膜2的凹凸圖案對應的凹凸圖案形成於該遮罩層3b上，以該遮罩層3b作為蝕刻終止層，對基板3進一步進行乾式蝕刻，將凹凸圖案形成於基板3上而獲得表面具有預定凹凸圖案的圖案化基板。

乾式蝕刻只要可在基板上形成凹凸圖案，則並無特別限制，可根據目的來適當選擇，例如可列舉反應性離子蝕刻（Reactive ion etching，RIE）、離子研磨法、濺鍍蝕刻等。該些方法中，特佳為反應性離子蝕刻（RIE）、離子研磨法。

RIE的蝕刻劑能夠使用氟系氣體或氯系氣體。

如上所述，依據本發明的圖案化基板的製造方法，曝光抗蝕劑時，能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。其結果為，將抗蝕劑圖案作為遮罩來進行蝕刻的圖案化基板的製造方法中，可提高與該抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案的加工精度。

利用如上所述的製造方法來獲得的模具 1 例如像圖 2A 及圖 2B 所示，包括支持部 12、及形成於支持部 12 的表面上的微細凹凸圖案 13。

支持部 12 的材料例如可設為矽、鎳、鋁、鉻、鐵、鉭及鎢等金屬材料，以及它們的氧化物、氮化物以及碳化物。具體而言，支持部 12 的材料可列舉：氧化矽、氧化鋁、石英玻璃、Pyrex（註冊商標）玻璃以及鈉玻璃等。

凹凸圖案 13 的形狀並無特別限定，根據奈米壓印的用途來適當選擇。例如典型的圖案為如圖 2A 及圖 2B 所示的線與空間圖案。而且，線（line）與空間（space）圖案的凸部的長度、凸部的寬度 W1、凸部彼此的間隔 W2 以及凸部距凹部底面的高度（凹部的深度）H 經適當設定。例如，凸部的寬度 W1 為 10 nm～100 nm，更佳為 20 nm～70 nm，凸部彼此的間隔 W2 為 10 nm～500 nm，更佳為 20 nm～100 nm，凸部的高度 H 為 10 nm～500 nm，更佳為 30 nm～100 nm。另外，除此以外，凹凸圖案 13 的形狀亦可為排列有具有矩形、圓及橢圓等剖面的點的形狀。

[實例]

以下表示本發明的抗蝕劑圖案的形成方法的實例。

〈顯影條件與膜減少率的關係〉

首先，改變顯影條件，算出當抗蝕劑為上述結構式(1)所表示的化合物A的情況下的膜減少率。圖3是表示顯影條件與膜減少率的關係的圖表。該圖表中，項目「浸置式顯影(4次)」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為4次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為23℃。項目「浸置式顯影(2次)」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為2次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為23℃。項目「浸置式顯影(1次)」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為1次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為23℃。項目「NMD-3」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為1次的項目，是如下情況的資料：顯影液為無活性劑的TMAH 2.38%，顯影液的溫度為23℃。項目「10℃」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為1次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為10℃。項目「1：1稀釋」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為1次的項目，是如下情況的資料：顯影液為將加入有活性劑的TMAH 2.38%的顯影液與純水的淋洗液等量混合而成的稀釋顯影液，且顯影液的溫度為23℃。

〈實例1〉

在基板上塗佈抗蝕劑，使用可變成形電子束（variable shape beam，VSB）來曝光預定的線與空間圖案，然後將抗蝕劑膜顯影。而且，對該條件下獲得何種程度的解析度（能夠形成實用上較佳的圖案時的線與空間圖案的最小線寬）進行研究。本實例中，抗蝕劑為上述結構式（1）所表示的化合物A，顯影液為加入有活性劑的TMAH 2.38%，顯影方法是顯影液的供給次數為1次的浸置式顯影，顯影液的溫度為23℃，顯影時間為30 sec。

〈實例2〉

除了顯影時間為15 sec的方面以外，與實例1相同。

〈實例3〉

除了顯影液不含活性劑的方面以外，與實例2相同。

〈實例4〉

除了顯影液的溫度為10℃的方面以外，與實例2相同。

〈實例5〉

除了顯影液中的TMAH的濃度為1.19%且顯影時間為30 sec的方面以外，與實例2相同。

〈比較例1〉

除了浸置式顯影的顯影液的供給次數為4次且顯影時間為60 sec的方面以外，與實例1相同。

〈比較例2〉

除了顯影方法為噴霧顯影的方面以外，與比較例1相同。

〈比較例3〉

除了抗蝕劑為上述 PRL009 的方面以外，與比較例 2 相同。

〈結果〉

下述表 1 表示上述實例 1 至實例 5 以及比較例 1 至比較例 3 的顯影條件以及解析度。其結果為，在抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的顯影條件的情況下，確認可僅利用可變成形電子束來形成包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案。

[表 1]

	抗蝕劑種類	曝光方法	顯影條件				解析度
實例 1	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	30 sec	53 nm
實例 2	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	15 sec	33 nm
實例 3	抗蝕劑 A	VSB	無活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	15 sec	29 nm
實例 4	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	10℃	15 sec	26 nm
實例 5	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 1.19%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	30 sec	26 nm
比較例 1	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 4 次掃描	23℃	60 sec	112 nm
比較例 2	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	噴霧顯影	23℃	60 sec	101 nm
比較例 3	PRL009	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	噴霧顯影	23℃	60 sec	118 nm

【圖式簡單說明】

圖 1 是對電子束的強度分布與抗蝕劑膜的曝光的關係進行說明的概略剖面圖。

圖 2A 是表示利用本發明的圖案化基板的製造方法來獲得的模具的概略剖面圖。

圖2B是表示圖2A中的模具的凹凸圖案區域的一部分剖面的概略放大圖。

圖3是表示顯影條件與膜減少率的關係的圖表。

【主要元件符號說明】

1：模具

2：抗蝕劑膜

2a：抗蝕劑膜的成形區域的利用電子束曝光的部分

2b：抗蝕劑膜的下擺區域的利用電子束曝光的部分

2c：抗蝕劑膜的未經曝光的正抗蝕劑的抗蝕劑非溶解部

3：基板

3a：支持基板

3b：遮罩層

12：支持部

13：凹凸圖案

EB：電子束

EBa：成形區域的電子束

EBb：下擺區域的電子束

Ra：成形區域

Rb：下擺區域

W1：凸部的寬度

W2：凸部彼此的間隔

H：凸部距凹部底面的高度（凹部的深度）

201250777
42166pif

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：101111953

※申請日：101.3.29　※IPC分類：H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

抗蝕劑圖案的形成方法以及使用其的圖案化基板的製造方法

FORMING METHOD OF RESIST PATTERN AND FABRICATING METHOD OF PATTERNED SUBSTRATE USING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種抗蝕劑圖案的形成方法，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，上述抗蝕劑圖案的形成方法能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。在包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案的形成方法中，該形成方法是在基板 3 上形成抗蝕劑膜 2，利用可變成形電子束 EB 在抗蝕劑膜 2 上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜 2 的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜 2 實施浸置式顯影。

三、英文發明摘要：

A forming method of a resist pattern including a layout with a minimum width below 100nm is provided. The forming method of the resist pattern can prevent an exposure

pattern shift from a design resulting from a switching operation of an exposure apparatus. The forming method of the resist pattern including the layout with the minimum width below 100nm includes the following steps. A resist film 2 is formed on a substrate 3. The resist film 2 is exposed by variable shape electron beam EB to form the exposure pattern. After that, a puddle developing is performed to the resist film 2 by way of controlling a reduction rate of a resist non-dissolved portion of the resist film 2 below than 20%.

七、申請專利範圍：

1. 一種抗蝕劑圖案的形成方法，其特徵在於：

該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，

在基板上形成抗蝕劑膜；

利用可變成形電子束在上述抗蝕劑膜上曝光了曝光圖案後，以上述抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為20%以下的方式，對上述抗蝕劑膜實施浸置式顯影。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影時間為 15 s～60 s。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液的稀釋濃度為 20%～90%。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液的稀釋濃度為 20%～90%。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影時的溫度為 2℃～20℃。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影時的溫度為 2℃～20℃。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液不含活性劑。

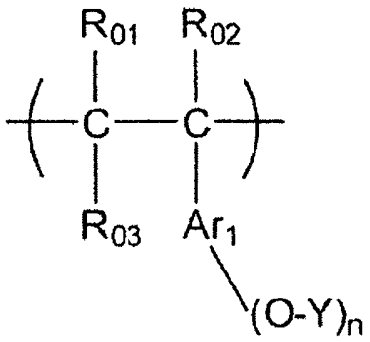
8. 如申請專利範圍第 2 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液不含活性劑。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之抗

蝕劑圖案的形成方法，其中上述抗蝕劑含有下述結構式(1)所表示的化合物或者下述結構式（2）所表示的化合物：

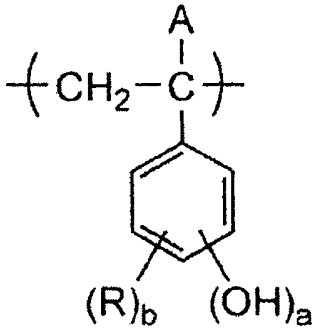
結構式（1）：

[化 1]



結構式（2）：

[化 2]



。

10. 一種圖案化基板的製造方法，其特徵在於：

利用如申請專利範圍第 1 項所述之方法在基板上的抗蝕劑膜上形成抗蝕劑圖案；

將形成有上述抗蝕劑圖案的上述抗蝕劑膜作為遮罩來蝕刻上述基板，藉此將與上述抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案形成於上述基板的表面。

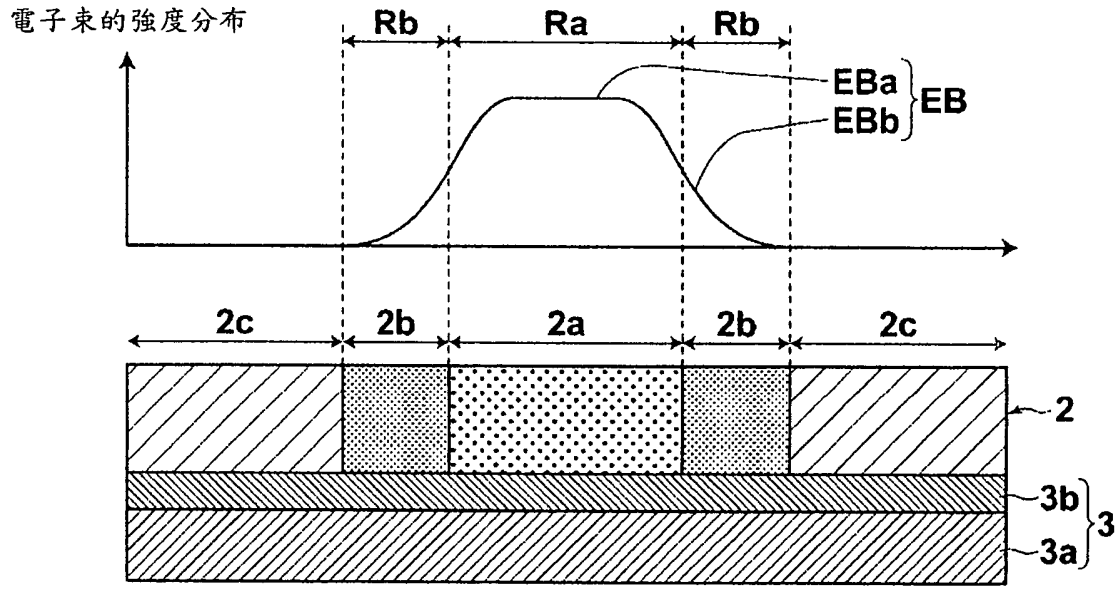

電子束的強度分布
Rb
Ra
Rb
EBa
EBb
EB
2c
2b
2a
2b
2c
2
3b
3a
3

圖 1

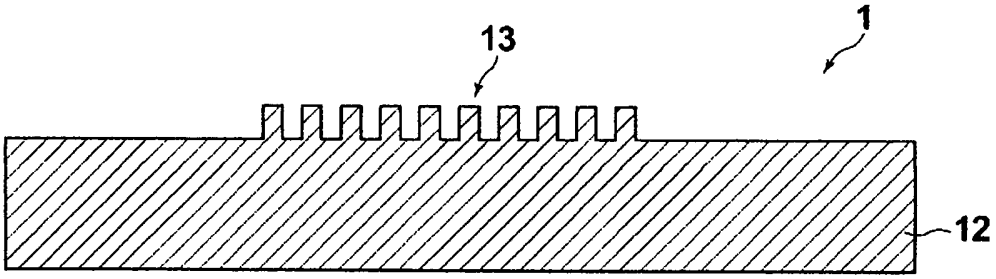

13
1
12

圖 2A

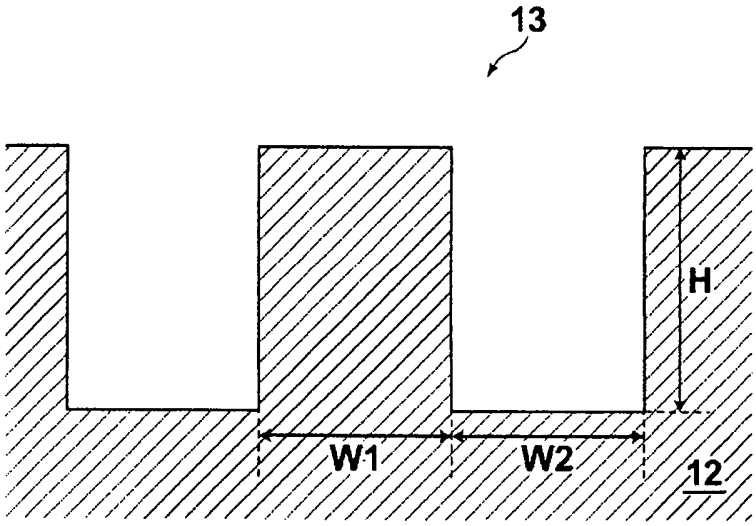

13
H
W1
W2
12

圖 2B

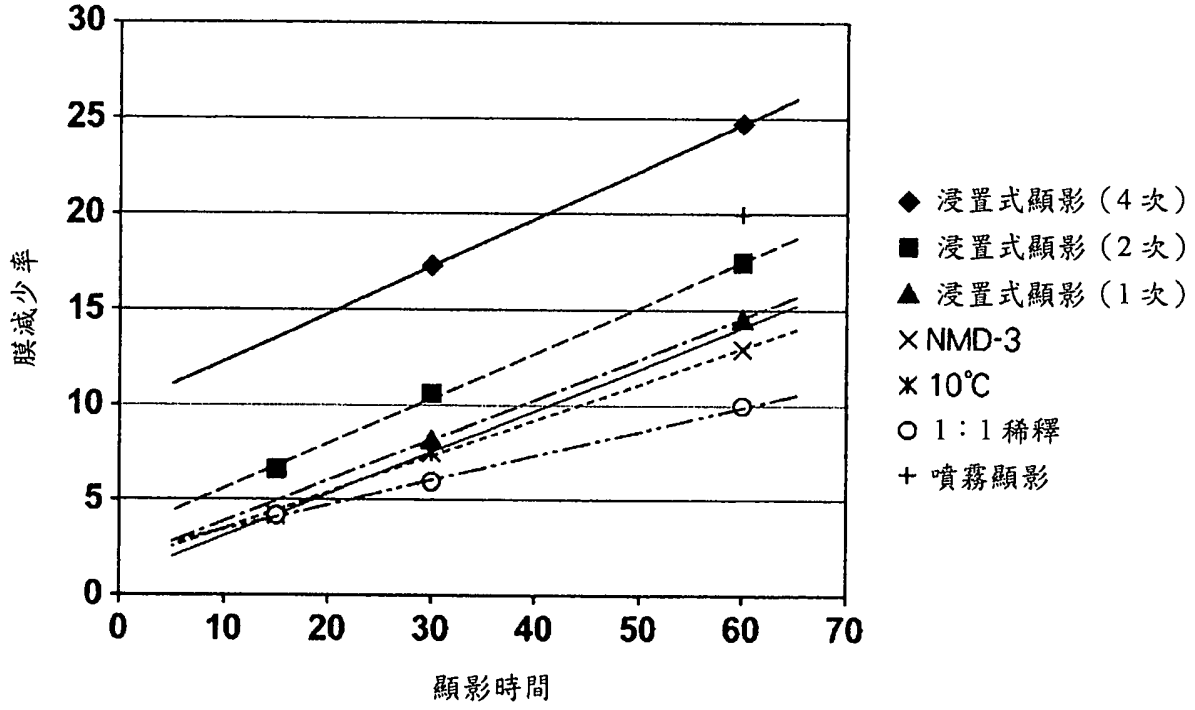

30
25
20
15
10
5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
膜減少率
顯影時間
◆ 浸置式顯影（4次）
■ 浸置式顯影（2次）
▲ 浸置式顯影（1次）
× NMD-3
✳ 10℃
○ 1：1稀釋
+ 噴霧顯影

圖 3

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2A。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：模具

12：支持部

13：凹凸圖案

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：

※ 申請日：　　※IPC 分類：H01L 21/027(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

抗蝕劑圖案的形成方法以及使用其的圖案化基板的製造方法

FORMING METHOD OF RESIST PATTERN AND FABRICATING METHOD OF PATTERNED SUBSTRATE USING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種抗蝕劑圖案的形成方法，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，上述抗蝕劑圖案的形成方法能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。在包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案的形成方法中，該形成方法是在基板 3 上形成抗蝕劑膜 2，利用可變成形電子束 EB 在抗蝕劑膜 2 上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜 2 的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜 2 實施浸置式顯影。

三、英文發明摘要：

A forming method of a resist pattern including a layout with a minimum width below 100nm is provided. The forming method of the resist pattern can prevent an exposure

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種具有預定凹凸圖案的抗蝕劑圖案的形成方法以及使用其的圖案化基板的製造方法。

【先前技術】

奈米壓印是將壓紋技術發展而成的圖案形成技術。具體而言，奈米壓印是如下技術：將形成有凹凸圖案的模型（通常亦稱為模具、壓模、模板）按壓在塗佈於被加工基板上的奈米壓印抗蝕劑上，使奈米壓印抗蝕劑進行力學性變形或者流動而精密地轉印微細的圖案。

目前，正在研究在形成具有複雜的電路結構的半導體裝置時應用奈米壓印。在形成半導體裝置的電路圖案時應用奈米壓印的情況下，期待可大幅度削減半導體裝置的製造成本。

在形成半導體裝置的電路圖案時應用奈米壓印的例子例如可列舉專利文獻 1。半導體裝置的電路圖案的線寬的範圍例如遍及數十 nm～數μm 的廣泛範圍。而且，通常模具的凹凸圖案是藉由將形成有與該電路圖案對應的凹凸圖案的抗蝕劑膜作為遮罩，對成為模具基礎的基板的表面進行蝕刻來製造。因此，形成於抗蝕劑膜上的凹凸圖案的線寬的範圍當然亦與上述範圍對應而成為廣泛範圍。因此，專利文獻 1 中揭示如下：考慮到上述情況，曝光圖案的線寬為 100 nm 以下的第 1 曝光區域中使用點電子束曝光裝置，線寬大於 100 nm 的第 2 曝光區域中使用可變成形電

子束曝光裝置，將與電路圖案對應的曝光圖案曝光於抗蝕劑膜上。依據該專利文獻 1 的方法，可以高精度來曝光第 1 曝光區域的圖案，且可提高作為曝光處理整體的處理能力。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2008-265028 號公報

然而，專利文獻 1 的方法中，必需將點電子束曝光裝置與可變成形電子束曝光裝置轉換，在利用各個曝光裝置曝光的曝光圖案的重合精度低的情況下，存在產生由於該轉換作業而導致曝光圖案偏離設計的問題的可能性。進而，根據情況亦存在曝光圖案斷線的可能性。

【發明內容】

本發明是鑒於上述問題而形成，目的在於提供一種抗蝕劑圖案的形成方法，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局（layout），並且上述抗蝕劑圖案的形成方法能夠防止由曝光裝置（exposure system）的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。

進而，本發明的目的在於提供一種圖案化基板的製造方法，該製造方法是將抗蝕劑圖案作為遮罩進行蝕刻，可提高與該抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案的加工精度。

為了解決上述課題，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，上述形成方法的特徵在於：在基板上形成抗蝕劑膜，利用

可變成形電子束在抗蝕劑膜上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜實施浸置式顯影（puddle developing）。

本說明書中，所謂「最小線寬」，是指圖案布局中最小的線寬。

所謂「抗蝕劑非溶解部」，在正型抗蝕劑的情況下，是指位於完全不受曝光用電子束影響的區域內的抗蝕劑膜的部分，在負型抗蝕劑的情況下，是指位於受到曝光用電子束影響的區域內的抗蝕劑膜的部分。

所謂「膜減少率」，是指相對於與抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影前的厚度，相同部位的顯影後的厚度差分的比例。

而且，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影的顯影時間較佳為 15 s～60 s。

另外，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影的顯影液的稀釋濃度較佳為 20%～90%。

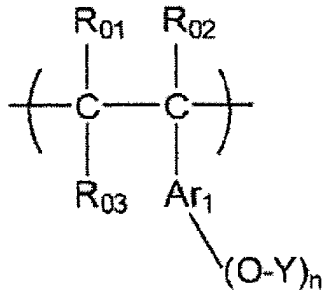
並且，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影時的溫度較佳為 2℃～20℃。

此外，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，浸置式顯影的顯影液較佳為不含活性劑。

而且，本發明的抗蝕劑圖案的形成方法中，抗蝕劑較佳為含有下述結構式（1）所表示的化合物或者下述結構式（2）所表示的化合物。

結構式（1）：

[化 1]



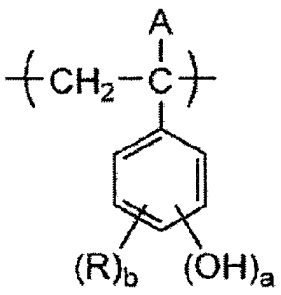
結構式（1）中，R_{01}、R_{02}及 R_{03}分別獨立地表示例如氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或者烷氧基羰基。Ar_1例如表示芳香環基。此外，R_{03}與 Ar_1為伸烷基，亦可藉由兩者相互結合而與-C-C-鏈一起形成 5 員或者 6 員環。

n 個 Y 分別獨立地表示利用氫原子或者酸的作用而脫離的基團。其中，Y 的至少 1 個表示利用酸的作用而脫離的基團。

n 表示 1～4 的整數，較佳為 1～2，更佳為 1。

結構式（2）：

[化 2]



結構式（2）中，A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素

原子或者氰基。

R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基或者烷基磺醯氧基，在存在多個的情況下可相同亦可不同，亦可相互結合而形成環。

a 表示 1～3 的整數。

b 表示 0～（3-a）的整數。

進而，本發明的圖案化基板的製造方法的特徵在於：利用上述記載的方法在基板上形成抗蝕劑圖案，

將形成有抗蝕劑圖案的抗蝕劑膜作為遮罩來蝕刻基板，藉此將與抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案形成於基板的表面。

[發明的效果]

本發明的抗蝕劑圖案的形成方法是包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案的形成方法，該形成方法是在基板上形成抗蝕劑膜，利用可變成形電子束在抗蝕劑膜上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜實施浸置式顯影。本發明者發現，在抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率為 20%以下的情況下，能夠防止下擺區域（電子束的強度分布拖著下擺的區域）的利用電子束曝光的抗蝕劑膜的部分因顯影而完全被去除。因此，依據本發明的抗蝕劑圖案的形成方法，即便利用可變成形電子束來曝光包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的曝光圖案，亦可形成所需線寬的抗蝕劑圖案。其結果為，無需將點電子束曝光裝置

與可變成形電子束曝光裝置轉換，可僅利用可變成形電子束曝光裝置來曝光曝光圖案，因此在形成包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案時，可防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。

另外，本發明的圖案化基板的製造方法是利用上述記載的方法在基板上形成抗蝕劑圖案，將形成有抗蝕劑圖案的抗蝕劑膜作為遮罩來蝕刻基板，藉此將與抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案形成於基板的表面。因此，當曝光抗蝕劑膜時，能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。其結果為，在將抗蝕劑圖案作為遮罩來蝕刻的圖案化基板的製造方法中，能夠提高與該抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案的加工精度。

【實施方式】

以下，使用圖式，對本發明的實施形態進行說明，但本發明並不限定於此。此外，為了容易目視確認，圖式中的各構成要素的比例尺等與實際者適當不同。

「抗蝕劑圖案的形成方法」

首先，對抗蝕劑圖案（包含抗蝕劑的凹凸圖案）的形成方法的實施形態進行說明。圖 1 是對電子束的強度分布與抗蝕劑膜的曝光的關係進行說明的概略剖面圖。

本實施形態的抗蝕劑圖案形成方法是在基板上塗佈抗蝕劑而形成抗蝕劑膜，利用可變成形電子束在抗蝕劑膜上曝光包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的曝光圖案，然後，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以

下的方式對抗蝕劑膜實施浸置式顯影。

基板 3 是成為表面形成有凹凸圖案的圖案化基板的基礎的基板。基板 3 是利用後述圖案化基板的製造方法，進行圖案化而形成圖案化基板。基板 3 的形狀、結構、大小、材質等並無特別限制，可根據目的來適當選擇。基板 3 的凹凸圖案形成面成為塗佈有抗蝕劑的面。例如基板 3 可為 6 英吋矽晶圓，亦可為 6025 空白遮罩（mask blanks）。結構可為單層結構，亦可為積層結構。作為材質，可從作為基板材料而公知的材料中適當選擇，例如可列舉：矽、鎳、鋁等金屬材料、石英等玻璃材料、以及樹脂等。該些基板材料可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。基板 3 的厚度並無特別限制，可根據目的來適當選擇。

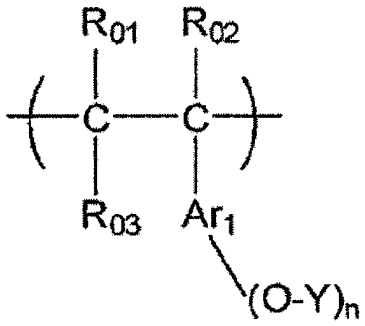
基板 3 較佳為在其塗佈有抗蝕劑的面上具有 1 層以上的遮罩（mask）層。在此情況下，基板 3 如圖 1 所示包括支持基板 3a 以及遮罩層 3b。遮罩層 3b 如後所述作為在支持基板 3a 被蝕刻時的遮罩而發揮功能。遮罩層 3b 的材料是選自遮罩層 3b 相對於支持基板 3a 的蝕刻選擇比變小的材料中。遮罩層 3b 的材料特佳為鉻、鎢、鈦、鎳、銀、鉑、金等金屬材料，以及氧化鉻、氧化鎢、氧化鈦等金屬氧化物材料。進而遮罩層 3b 較佳為包括至少 1 層含有鉻及/或氧化鉻的層。

另外，基板 3 的表面可為了提高與抗蝕劑的黏接性，而利用矽烷偶合劑或六甲基二矽氮烷（hexamethyldisilazane，HMDS）等來實施表面處理。

抗蝕劑膜 2 包含藉由電子束的照射而可溶於顯影液中的化學增幅型抗蝕劑。抗蝕劑膜 2 例如是藉由在基板 3 上旋轉塗佈抗蝕劑液等來形成。如上所述的抗蝕劑並無特別限定，尤其能夠適宜使用 Fujifilm Electronic Materials 公司製造的 PRL009（商品名）、含有下述結構式（1）所表示的化合物以及下述結構式（2）所表示的化合物等的樹脂。

結構式（1）：

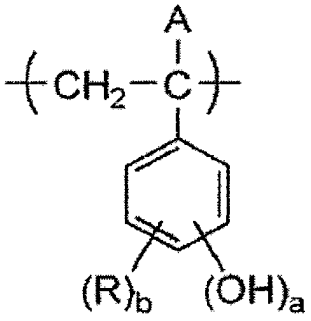
[化 3]



結構式（1）中，R_{01}、R_{02} 及 R_{03} 分別獨立地表示例如氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或者烷氧基羰基。Ar_1 例如表示芳香環基。此外，R_{03} 與 Ar_1 為伸烷基，亦可藉由兩者相互結合而與-C-C-鏈一起形成 5 員或者 6 員環。n 個 Y 分別獨立地表示利用氫原子或者酸的作用而脫離的基團。其中，Y 的至少 1 個表示利用酸的作用而脫離的基團。n 表示 1～4 的整數，較佳為 1～2，更佳為 1。

結構式（2）：

[化 4]



結構式（2）中，A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或者氰基。R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基或者烷基磺醯氧基，在存在多個的情況下可相同亦可不同，亦可相互結合而形成環。a 表示 1～3 的整數。b 表示 0～（3-a）的整數。

曝光圖案的曝光是使用可變成形電子束曝光裝置來實施。可變成形電子束曝光裝置為如下裝置：藉由使由電子槍（發射極（emitter））發出的電子束穿透稱為成形孔隙的矩形孔，而使電子束形狀改變為矩形，一邊與 x-y 平台的移動同步一邊連續照射矩形狀的電子束來進行圖案曝光（pattern exposure）。可變成形電子束曝光裝置中，可藉由改變成形孔隙的孔的穿透面積來調整各種形狀的電子束照射範圍。可變成形電子束曝光裝置與點電子束曝光裝置相比，曝光的處理能力非常高，約高 100 倍，因此可藉由僅使用可變成形電子束曝光裝置實施曝光處理，來大幅度提高作為曝光處理整體的處理能力。抗蝕劑膜是利用根據與

曝光圖案各部位的線寬設計相符合的寬度而成形的電子束來曝光。此種可變成形電子束曝光裝置例如可使用 NuFlare Technology 股份有限公司製造的稱為 EBM-6000 的曝光裝置。

抗蝕劑的顯影是藉由浸置式顯影來實施。該浸置式顯影是如下方法：向基板上的抗蝕劑膜的表面供給顯影液，利用其表面張力而以顯影液覆蓋抗蝕劑膜的表面整體，然後停止顯影液的供給，使該基板靜止，或者一邊以顯影液不會從抗蝕劑膜上飛散的程度的低速度使該基板旋轉，一邊進行抗蝕劑膜的顯影處理。此外，浸置式顯影後，藉由利用純水等實施淋洗（rinse）處理來去除顯影液。另外，上述浸置式顯影中，顯影液的供給可進行多次。具體而言，可以顯影液覆蓋抗蝕劑膜的表面整體的方式在該表面上實施顯影液的供給手段的第 1 次掃描，然後經過預定的時間後，同樣地實施第 2 次掃描。此處，掃描次數並無特別限定。浸置式顯影具有以下等優點：（1）能夠減少顯影液的使用量；（2）由於可抑制顯影缺陷，故而與浸漬法相比可抑制顯影的成本以及性能劣化。此種浸置式顯影裝置例如可使用 HamaTech 公司製造的稱為 MaskTrack 的顯影裝置。

本發明中，以抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影的膜減少率成為 20%以下的方式實施浸置式顯影。所謂該膜減少率，是指如上所述，與抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影前的厚度相對的相同部位的顯影後的厚度差分的比例。即，當將抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的顯影前的厚度設為

A，且將相同部位的抗蝕劑非溶解部的顯影後的厚度設為 B 時，上述膜減少率是以（A-B）/A 所表示。

膜減少率是藉由適當調整浸置式顯影的條件來調整。所謂浸置式顯影的條件，例如是指顯影時間（使抗蝕劑曝露於顯影液中的時間）、顯影液的濃度以及顯影液中的活性劑的有無、顯影時的液溫度、以及供給顯影液的供給手段的掃描次數等。在欲調整至膜減少率下降的方向的情況下，例如進行以下調整：縮短顯影時間，降低顯影液的濃度，不使用顯影液中的活性劑，降低顯影時的溫度，或者減少供給顯影液的掃描次數等。例如，在使用氫氧化四甲基銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）2.38%鹼性顯影液作為顯影液的情況下，與東京應化工業公司製造的加入有活性劑的顯影液 NMD-W 相比，較佳為使用無活性劑的顯影液 NMD-3，顯影時間較佳為 15 s～60 s，顯影液的稀釋濃度較佳為 20%～90%，浸置式顯影時的顯影液溫度較佳為 2℃～20℃。另外，供給顯影液的供給手段的掃描次數較佳為如後所述，一邊使顯影液維持靜止狀態一邊顯影，因此較佳為 1 次或者 2 次。

以下，對本發明的作用進行說明。

可變成形電子束 EB 是藉由成型孔隙而成形為矩形狀，但電子束 EB 的強度分布在矩形狀的外側的區域具有若干的下擺（圖 1）。因此，抗蝕劑膜 2 是利用強度分布比較均勻的成形區域 Ra 的電子束 EBa 與下擺區域 Rb 的電子束 EBb 來曝光。通常，由於成形區域 Ra 的寬度是根據曝

光圖案的線寬來設計，故而利用成形區域 Ra 的電子束 EBa 來曝光的抗蝕劑膜 2 的部分 2a 成為曝光圖案的所需線寬。因此，為了使用可變成形電子束 EB 來獲得符合設計的曝光圖案，重要的是以使下擺區域 Rb 的利用電子束 EBb 曝光的抗蝕劑膜 2 的部分 2b 殘留的方式進行顯影。

因此，本發明者進行積極研究，結果發現，抗蝕劑膜 2 的抗蝕劑非溶解部 2c 的膜減少率作為表示顯影的進行程度的指標而有效。而且確認，若以該膜減少率成為 20%以下的方式進行顯影，則可防止抗蝕劑膜 2 的下擺區域 Rb 的利用電子束 EBb 曝光的部分 2b 藉由顯影而完全被去除。此外，在實際上實施浸置式顯影的情況下，預先使用未曝光的抗蝕劑膜來取得膜減少率與顯影條件的關係。

根據上述，依據本發明的抗蝕劑圖案的形成方法，即便利用可變成形電子束來曝光包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的曝光圖案，亦可形成所需線寬的抗蝕劑圖案。其結果為，無需將點電子束曝光裝置與可變成形電子束曝光裝置轉換，可僅利用可變成形電子束曝光裝置來曝光曝光圖案，因此在形成包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案時，可防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。

進而，依據本發明的抗蝕劑圖案的形成方法，由於利用曝光處理的處理能力高的可變成形電子束曝光裝置進行曝光，因此使作為曝光處理整體的處理能力亦與專利文獻 1 的方法相比可進一步提高。

「圖案化基板的製造方法」

接著，對本發明的圖案化基板的製造方法的實施形態進行說明。本實施形態中，使用上述抗蝕劑圖案的形成方法來製造圖案化基板。

首先，使用上述抗蝕劑圖案的形成方法，將形成有預定凹凸圖案的抗蝕劑膜形成於基板上。接著，將形成有圖案的抗蝕劑膜作為遮罩來進行基板的蝕刻，將與形成於抗蝕劑膜上的凹凸圖案對應的凹凸圖案形成於基板上，從而獲得表面具有預定凹凸圖案的圖案化基板。例如，圖案化基板是其自身作為奈米壓印用的模具來使用，或者作為用於製造此種模具的母盤來使用。

另一方面，在基板 3 具有積層結構而於表面上包含遮罩層 3b 的情況下，使用上述抗蝕劑圖案的形成方法，將形成有預定凹凸圖案的抗蝕劑膜 2 形成於附有遮罩層 3b 的基板 3 上。接著，以抗蝕劑膜 2 作為遮罩來進行乾式蝕刻，將與形成於抗蝕劑膜 2 的凹凸圖案對應的凹凸圖案形成於該遮罩層 3b 上，以該遮罩層 3b 作為蝕刻終止層，對基板 3 進一步進行乾式蝕刻，將凹凸圖案形成於基板 3 上而獲得表面具有預定凹凸圖案的圖案化基板。

乾式蝕刻只要可在基板上形成凹凸圖案，則並無特別限制，可根據目的來適當選擇，例如可列舉反應性離子蝕刻（Reactive ion etching，RIE）、離子研磨法、濺鍍蝕刻等。該些方法中，特佳為反應性離子蝕刻（RIE）、離子研磨法。

RIE 的蝕刻劑能夠使用氟系氣體或氯系氣體。

如上所述，依據本發明的圖案化基板的製造方法，曝光抗蝕劑時，能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。其結果為，將抗蝕劑圖案作為遮罩來進行蝕刻的圖案化基板的製造方法中，可提高與該抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案的加工精度。

利用如上所述的製造方法來獲得的模具 1 例如像圖 2A 及圖 2B 所示，包括支持部 12、及形成於支持部 12 的表面上的微細凹凸圖案 13。

支持部 12 的材料例如可設為矽、鎳、鋁、鉻、鐵、鉭及鎢等金屬材料，以及它們的氧化物、氮化物以及碳化物。具體而言，支持部 12 的材料可列舉：氧化矽、氧化鋁、石英玻璃、Pyrex（註冊商標）玻璃以及鈉玻璃等。

凹凸圖案 13 的形狀並無特別限定，根據奈米壓印的用途來適當選擇。例如典型的圖案為如圖 2A 及圖 2B 所示的線與空間圖案。而且，線（line）與空間（space）圖案的凸部的長度、凸部的寬度 W1、凸部彼此的間隔 W2 以及凸部距凹部底面的高度（凹部的深度）H 經適當設定。例如，凸部的寬度 W1 為 10 nm～100 nm，更佳為 20 nm～70 nm，凸部彼此的間隔 W2 為 10 nm～500 nm，更佳為 20 nm～100 nm，凸部的高度 H 為 10 nm～500 nm，更佳為 30 nm～100 nm。另外，除此以外，凹凸圖案 13 的形狀亦可為排列有具有矩形、圓及橢圓等剖面的點的形狀。

[實例]

以下表示本發明的抗蝕劑圖案的形成方法的實例。

〈顯影條件與膜減少率的關係〉

首先，改變顯影條件，算出當抗蝕劑為上述結構式(1)所表示的化合物 A 的情況下的膜減少率。圖 3 是表示顯影條件與膜減少率的關係的圖表。該圖表中，項目「浸置式顯影（4 次）」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為 4 次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的 TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為 23℃。項目「浸置式顯影（2 次）」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為 2 次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的 TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為 23℃。項目「浸置式顯影（1 次）」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為 1 次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的 TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為 23℃。項目「NMD-3」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為 1 次的項目，是如下情況的資料：顯影液為無活性劑的 TMAH 2.38%，顯影液的溫度為 23℃。項目「10℃」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為 1 次的項目，是如下情況的資料：顯影液為加入有活性劑的 TMAH 2.38%，且顯影液的溫度為 10℃。項目「1：1 稀釋」是顯影方法為浸置式顯影且顯影液的供給次數為 1 次的項目，是如下情況的資料：顯影液為將加入有活性劑的 TMAH 2.38%的顯影液與純水的淋洗液等量混合而成的稀釋顯影液，且顯影液的溫度為 23℃。

〈實例 1〉

在基板上塗佈抗蝕劑，使用可變成形電子束（variable shape electron beam，VSB）來曝光預定的線與空間圖案，然後將抗蝕劑膜顯影。而且，對該條件下獲得何種程度的解析度（能夠形成實用上較佳的圖案時的線與空間圖案的最小線寬）進行研究。本實例中，抗蝕劑為上述結構式（1）所表示的化合物 A，顯影液為加入有活性劑的 TMAH 2.38%，顯影方法是顯影液的供給次數為 1 次的浸置式顯影，顯影液的溫度為 23℃，顯影時間為 30 sec。

〈實例 2〉

除了顯影時間為 15 sec 的方面以外，與實例 1 相同。

〈實例 3〉

除了顯影液不含活性劑的方面以外，與實例 2 相同。

〈實例 4〉

除了顯影液的溫度為 10℃的方面以外，與實例 2 相同。

〈實例 5〉

除了顯影液中的 TMAH 的濃度為 1.19%且顯影時間為 30 sec 的方面以外，與實例 2 相同。

〈比較例 1〉

除了浸置式顯影的顯影液的供給次數為 4 次且顯影時間為 60 sec 的方面以外，與實例 1 相同。

〈比較例 2〉

除了顯影方法為噴霧顯影的方面以外，與比較例 1 相同。

〈比較例 3〉

除了抗蝕劑為上述 PRL009 的方面以外，與比較例 2 相同。

〈結果〉

下述表 1 表示上述實例 1 至實例 5 以及比較例 1 至比較例 3 的顯影條件以及解析度。其結果為，在抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的顯影條件的情況下，確認可僅利用可變成形電子束來形成包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案。

[表 1]

	抗蝕劑種類	曝光方法	顯影條件				解析度
實例 1	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	30 sec	53 nm
實例 2	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	15 sec	33 nm
實例 3	抗蝕劑 A	VSB	無活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	15 sec	29 nm
實例 4	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 1 次掃描	10℃	15 sec	26 nm
實例 5	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 1.19%	浸置式顯影 1 次掃描	23℃	30 sec	26 nm
比較例 1	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	浸置式顯影 4 次掃描	23℃	60 sec	112 nm
比較例 2	抗蝕劑 A	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	噴霧顯影	23℃	60 sec	101 nm
比較例 3	PRL009	VSB	含有活性劑的 TMAH 2.38%	噴霧顯影	23℃	60 sec	118 nm

【圖式簡單說明】

圖 1 是對電子束的強度分布與抗蝕劑膜的曝光的關係進行說明的概略剖面圖。

圖 2A 是表示利用本發明的圖案化基板的製造方法來獲得的模具的概略剖面圖。

圖 2B 是表示圖 2A 中的模具的凹凸圖案區域的一部分剖面的概略放大圖。

圖 3 是表示顯影條件與膜減少率的關係的圖表。

【主要元件符號說明】

1：模具

2：抗蝕劑膜

2a：抗蝕劑膜的成形區域的利用電子束曝光的部分

2b：抗蝕劑膜的下擺區域的利用電子束曝光的部分

2c：抗蝕劑膜的未經曝光的正抗蝕劑的抗蝕劑非溶解部

3：基板

3a：支持基板

3b：遮罩層

12：支持部

13：凹凸圖案

EB：電子束

EBa：成形區域的電子束

EBb：下擺區域的電子束

Ra：成形區域

Rb：下擺區域

W1：凸部的寬度

W2：凸部彼此的間隔

H：凸部距凹部底面的高度（凹部的深度）

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：

※ 申請日：　　※IPC 分類：H01L 21/027(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

抗蝕劑圖案的形成方法以及使用其的圖案化基板的製造方法

FORMING METHOD OF RESIST PATTERN AND FABRICATING METHOD OF PATTERNED SUBSTRATE USING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種抗蝕劑圖案的形成方法，該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，上述抗蝕劑圖案的形成方法能夠防止由曝光裝置的轉換作業引起的曝光圖案的與設計的偏差。在包含最小線寬為 100 nm 以下的布局的抗蝕劑圖案的形成方法中，該形成方法是在基板 3 上形成抗蝕劑膜 2，利用可變成形電子束 EB 在抗蝕劑膜 2 上曝光了曝光圖案後，以抗蝕劑膜 2 的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為 20%以下的方式，對抗蝕劑膜 2 實施浸置式顯影。

三、英文發明摘要：

A forming method of a resist pattern including a layout with a minimum width below 100nm is provided. The forming method of the resist pattern can prevent an exposure

pattern shift from a design resulting from a switching operation of an exposure apparatus. The forming method of the resist pattern including the layout with the minimum width below 100nm includes the following steps. A resist film 2 is formed on a substrate 3. The resist film 2 is exposed by variable shape electron beam EB to form the exposure pattern. After that, a puddle developing is performed to the resist film 2 by way of controlling a reduction rate of a resist non-dissolved portion of the resist film 2 below than 20%.

七、申請專利範圍：

1. 一種抗蝕劑圖案的形成方法，其特徵在於：

該抗蝕劑圖案包含最小線寬為 100 nm 以下的布局，

在基板上形成抗蝕劑膜；

利用可變成形電子束在上述抗蝕劑膜上曝光了曝光圖案後，以上述抗蝕劑膜的抗蝕劑非溶解部的膜減少率成為20%以下的方式，對上述抗蝕劑膜實施浸置式顯影。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影時間為 15 s～60 s。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液的稀釋濃度為 20%～90%。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液的稀釋濃度為 20%～90%。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影時的溫度為 2℃～20℃。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影時的溫度為 2℃～20℃。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液不含活性劑。

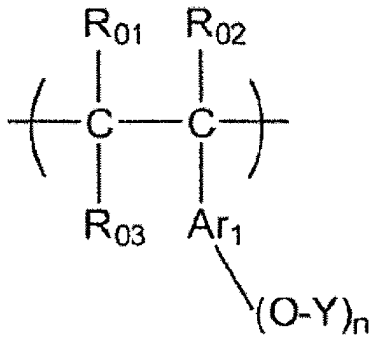
8. 如申請專利範圍第 2 項所述之抗蝕劑圖案的形成方法，其中上述浸置式顯影的顯影液不含活性劑。

9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述之抗

蝕劑圖案的形成方法，其中上述抗蝕劑含有下述結構式(1)所表示的化合物或者下述結構式（2）所表示的化合物：

結構式（1）：

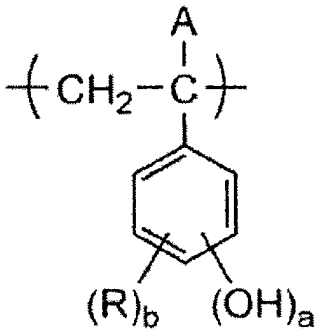
[化 1]



結構式（1）中，R_{01} 及 R_{02} 分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或者烷氧基羰基，R_{03} 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子、氰基或者烷氧基羰基，Ar_1 表示芳香環基，或者 R_{03} 與 Ar_1 分別為伸烷基，或者表示藉由兩者相互結合而形成 5 員或者 6 員環，n 個 Y 分別獨立地表示利用氫原子或者酸的作用而脫離的基團，n 表示 1～4 的整數；

結構式（2）：

[化 2]



結構式（2）中，A 表示氫原子、烷基、環烷基、鹵素原子或者氰基，R 表示鹵素原子、烷基、環烷基、芳基、烯基、芳烷基、烷氧基、烷基羰氧基或者烷基磺醯氧基，在存在多個的情況下可相同亦可不同，亦可相互結合而形成環，a 表示 1～3 的整數，b 表示 0～（3-a）的整數。

10. 一種圖案化基板的製造方法，其特徵在於：

利用如申請專利範圍第 1 項所述之方法在基板上的抗蝕劑膜上形成抗蝕劑圖案；

將形成有上述抗蝕劑圖案的上述抗蝕劑膜作為遮罩來蝕刻上述基板，藉此將與上述抗蝕劑圖案對應的凹凸圖案形成於上述基板的表面。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2A。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

1：模具

12：支持部

13：凹凸圖案

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。