



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I452419 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：098102700

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 23 日

(51) Int. Cl. : G03F1/54 (2012.01)

(30) 優先權：2008/01/28 日本

JP2008-016552

(71) 申請人：A Z 電子材料 I P 股份有限公司 (日本) AZ ELECTRONIC MATERIALS IP (JAPAN)
KK (JP)

日本

(72) 發明人：高野祐輔 TAKANO, YUSUKE (JP) ; 李晉 LI, JIN (CN) ; 石川智規 ISHIKAWA,
TOMONORI (JP) ; 能谷剛 NOYA, GO (JP)

(74) 代理人：何金塗；丁國隆

(56) 參考文獻：

TW 495494

TW 200305213A

JP 2005-346043A

US 2007/0077524A1

審查人員：吳照中

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 0 頁

(54) 名稱

細微圖案光罩及其製造方法、及使用其之細微圖案形成方法

FINE PATTERN MASK, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR FORMING
FINE PATTERN BY USING THE SAME

(57) 摘要

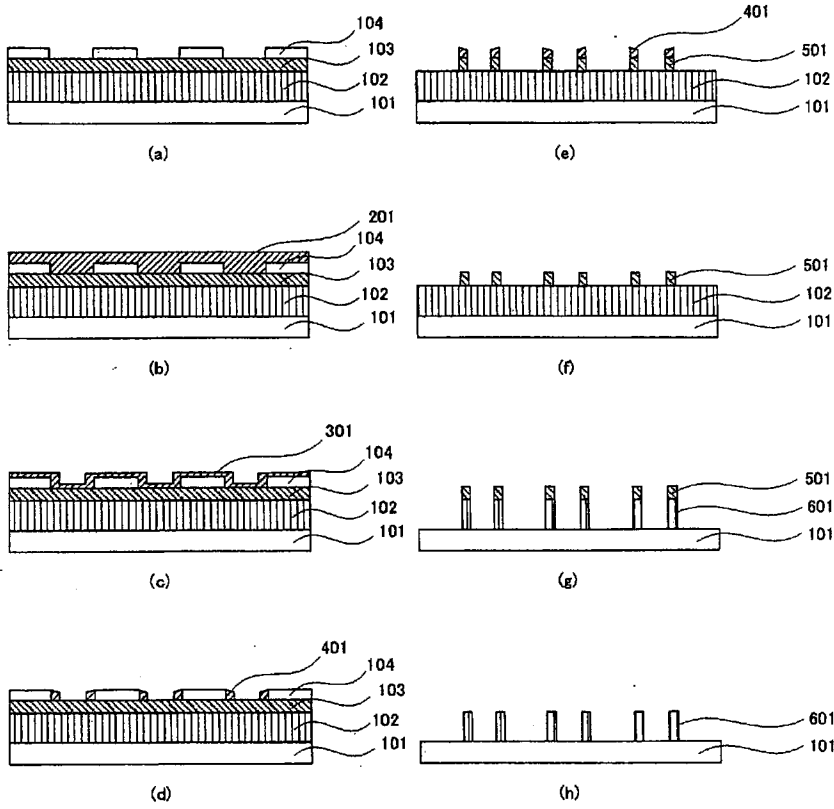
提供以簡便且高量產性可製造細微圖案的細微圖案形成方法。

在被加工膜上形成第一凸圖案，在該凸圖案的凸部側壁形成由含有聚矽氮烷的樹脂組成物所形成的間隔物，以該間隔物或在間隔物的周圍所配置的樹脂層當作光罩來形成細微圖案。間隔物係藉由僅在第一凸圖案的附近，使經均勻塗布的樹脂組成物硬化而形成，與通常的圖案形成方法相比，係可形成非常細微尺寸的圖案。

Provided is process for forming a fine pattern, which may easily produce the fine pattern in high productivity.

On a film to be treated, first protrusion patterns are formed; on the protrusion sidewalls of the protrusion patterns, spacers made of a resin composition comprising a polysilazane are formed; and, the spacers and the resin layers disposed around the spacers are used as a mask to form a fine pattern. The spacers are formed by curing the evenly coated the resin composition only in the vicinity of the first protrusion patterns, and a very fine size of pattern can be formed as compared with an ordinary process for forming a pattern.

第 1 圖



- 101 . . . 基材
- 102 . . . 被加工膜
- 103 . . . 加工輔助用中間膜
- 104 . . . 第一凸圖案
- 104A . . . 埋入的材料
- 201 . . . 被覆層
- 301 . . . 硬化層
- 401 . . . 間隔物
- 501 . . . 來自加工輔助用中間膜的圖案
- 601 . . . 細微圖案

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：98.10270⁰

※申請日：98.1.23

※IPC 分類：G03F 1/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

細微圖案光罩及其製造方法、及使用其之細微圖案形成方法
FINE PATTERN MASK, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME,
AND PROCESS FOR FORMING FINE PATTERN BY USING THE
SAME

二、中文發明摘要：

提供以簡便且高量產性可製造細微圖案的細微圖案形成方法。

在被加工膜上形成第一凸圖案，在該凸圖案的凸部側壁形成由含有聚矽氮烷的樹脂組成物所形成的間隔物，以該間隔物或在間隔物的周圍所配置的樹脂層當作光罩來形成細微圖案。間隔物係藉由僅在第一凸圖案的附近，使經均勻塗布的樹脂組成物硬化而形成，與通常的圖案形成方法相比，係可形成非常細微尺寸的圖案。

三、英文發明摘要：

Provided is process for forming a fine pattern, which may easily produce the fine pattern in high productivity.

On a film to be treated, first protrusion patterns are formed; on the protrusion sidewalls of the protrusion patterns, spacers made of a resin composition comprising a polysilazane are formed; and, the spacers and the resin layers disposed around the spacers are used as a mask to form a fine pattern. The spacers are formed by curing the evenly coated the resin composition only in the vicinity of the first protrusion patterns, and a very fine size of pattern can be formed as compared with an ordinary process for forming a pattern.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

101	基 材
102	被 加 工 膜
103	加 工 輔 助 用 中 間 膜
104	第 一 凸 圖 案
104A	埋 入 的 材 料
201	被 覆 層
301	硬 化 層
401	間 隔 物
501	來 自 加 工 輔 助 用 中 間 膜 的 圖 案
601	細 微 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。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於圖案形成方法，尤其在半導體裝置的製造中於基材上形成圖案的方法，及該圖案形成時所用的圖案光罩之形成方法。

【先前技術】

一般地，於半導體裝置的製程中，進行數次在基材上形成被加工膜（例如：絕緣膜、導電膜），於其上層形成蝕刻光罩後，藉由蝕刻，在被加工膜上形成指定尺寸及形狀圖案的步驟。

於被加工膜上形成圖案的過程中，一般使用微影技術，其係用稱為光阻劑（以下亦稱為「光阻」）的感光性材料，進行所謂的曝光步驟、顯像處理步驟等。

於使用微影技術時，一般係藉由如以下的程序來形成被加工膜的圖案。即，首先在被加工膜上塗布形成光阻膜，透過曝光用光罩（=標線片），對光阻膜的指定區域施予圖樣曝光。其次，對曝光後的光阻膜施予顯像處理步驟，去除曝光部或未曝光部的任一者而形成光阻圖案。接著，以該光阻圖案當作光罩，使用乾蝕刻技術等，形成被加工膜的圖案。

近年來，於對光阻膜施予曝光時，從解像度的提高、生產量等的觀點來看，要求使用短波長的曝光光線，例如使用 KrF 準分子雷射或 ArF 準分子雷射等之發出紫外光的光源。

然而，即使利用如此的短波長光來進行曝光時，可製

作的線寬也止於 90nm 左右。另一方面，高度希望圖案的高解像度化，不難想像今後會要求更細微的圖案形成。爲了可能形成比如此 90nm 更細微的圖案，曝光裝置與對應於其的光阻之開發係成爲第 1 重點。於曝光裝置中，一般是以 F2 準分子雷射、EUV(極端紫外光)、電子線、X 線、軟 X 線等的光源波長之短波長化或透鏡的開口數(NA)的增大等當作開發重點。然而，光源波長的短波長化係需要巨額的新曝光裝置，而且由於在高 NA 化中，解像度與焦點深度幅度係有權衡關係，即使提高解像度也有降低焦點深度幅度的問題。

最近，作爲可能解決如此問題的微影技術，有報告液浸曝光(liquid immersion lithography)法的方法。此方法係於曝光時，在透鏡與基板上的光阻膜之間的至少前述光阻膜上，使指定厚度的純水或氟系惰性液體等的液狀折射率介質(折射率液體、浸漬液)存在。於此方法中，以往係藉由折射率(n)較大液體，例如純水等，來取代空氣或氮氣等的惰性氣體之曝光光路空間，而即使用相同曝光波長的光源，也與使用更短波長的光源之情況或高 NA 透鏡的情況同樣地達成高解像性，同時焦點深度幅度亦不降低。若使用如此的液浸曝光，則可使用現有裝置所安裝的透鏡，以低成本，實現優異的更高解像性，且焦點深度亦優異的光阻圖案之形成，而受到非常大的注目。然而，即使以此等的液浸曝光，解像極限也無法達成 40nm 以下的高解像度圖案。基於如此的背景，爲了達成更高解像度的圖案，有各種提案。

非專利文獻 1 中揭示 2 次曝光所致的圖案細微化。於第一層的硬光罩上藉由光阻程序來形成光阻圖案後，藉由蝕刻在第一層的硬光罩上轉印光阻圖案，剝離光阻。再者，藉由第二光阻程序來形成光阻圖案後，共用前述轉印後的第一層硬光罩，對於最下層的硬光罩藉由蝕刻而轉印圖案。藉由此 2 次曝光法，可轉印細微的圖案。然而，此方法由於進行二次光阻程序，程序時間係長期化而成本上不利。再者，由於進行二次伴隨光阻程序的曝光，需要二種類的標線片，要求第一標線片像轉印像與第二標線片像轉印像的定位精度，從簡便性或量產性的觀點來看有改良的餘地。

非專利文獻 2 中揭示在被加工膜上所形成的圖案化模板之側壁，藉由化學蒸氣沈積法(以下稱為 CVD 法)形成間隔物，以其當作光罩進行蝕刻而得到細微圖案的方法。此方法係由以下程序來進行。對於預先形成的模板層，藉由光阻程序來形成光阻圖案。以前述光阻圖案當作光罩對前述模板層轉印圖像，形成凸物(圖案化的模板層)。再者，藉由 CVD 法在前述凸物的側壁形成間隔物。然後，藉由將凸物剝離，使間隔物當作圖案殘留。此時，圖案化的模板層若為線狀，則對於起初的線 1 條而言，間隔物所成的圖案係形成 2 條。即，達成圖案的雙重化。藉由以此等雙重化的圖案當作蝕刻光罩，對被加工膜進行加工，可形成細微圖案。於非專利文獻 2 中，以此方法成功地形成 22nm 的細微圖案。然而，用於達成此方法的 CVD 法之步驟係需要相當的時間，從量產性的觀點來看，改良的必要性係高。

[非專利文獻 1] M. Dusa, et al., "Pitch doubling through dual patterning lithography challenges in integration and Lithography budgets" , Proc. SPIE Vol 6520, 65200G, (2007)

[非專利文獻 2] Chris Bencher, Nanochip technology journal, issue of two 2007

【發明內容】

發明所欲解決的問題

本發明之目的係要提案以短時間能量產非常細微圖案的圖案形成方法，及為實現其所用的細微圖案光罩之形成方法。

解決問題的手段

本發明的細微圖案光罩之形成方法的特徵為包含：

準備表面上層合有被加工膜的基材之步驟，

於前述被加工膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於前述第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

加熱前述塗布步驟後的基材，使前述凸部的鄰接部分中所存在的前述樹脂組成物硬化之硬化步驟，

對前述硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化的樹脂組成物之步驟，

藉由去除前述凸部的上側表面上所形成的硬化層，在前述凸部的側壁形成由與構成前述第一凸圖案的物質不同種物質所成的層之步驟，及

藉由去除前述凸部，形成由前述不同種物質所成的細

微第二凸圖案光罩之步驟。

本發明的另一個細微圖案光罩之形成方法的特徵為包含：

準備表面上依順序層合有被加工膜及加工輔助用中間膜的基材之步驟，

於前述加工輔助用中間膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於前述第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

加熱前述塗布步驟後的基材，使前述凸部的鄰接部分中所存在的前述樹脂組成物硬化之硬化步驟，

對前述硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化的樹脂組成物之步驟，

藉由去除前述凸部的上側表面上所形成的硬化層，在前述凸部的側壁形成由與構成前述第一凸圖案的物質不同種物質所成的層之步驟，

藉由去除前述第一凸部，形成由前述不同種物質所成的細微第二凸圖案光罩之步驟，及

透過前述第二凸圖案光罩來蝕刻前述加工輔助用中間膜，形成用於加工被加工膜的細微圖案光罩之步驟。

本發明的又一個細微圖案光罩之形成方法的特徵為包含：

準備表面上層合有被加工膜的基材之步驟，

於前述被加工膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於前述第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

加熱前述塗布步驟後的基材，使前述凸部的鄰接部分中所存在的前述樹脂組成物硬化之硬化步驟，

對前述硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化的樹脂組成物之步驟，

藉由去除前述凸部的上側表面上所形成的硬化層，在前述凸部的側壁形成由與構成前述第一凸圖案的物質不同種物質所成的層之步驟，

對於間隙部埋入與前述第一凸圖案同等的材質，形成對於第一凸圖案的填補圖案之步驟，及

藉由去除前述不同種物質所成的層，形成由前述第一凸圖案與對於前述第一凸圖案的填補圖案所成的細微圖案光罩之步驟。

本發明的再一個細微圖案光罩之形成方法的特徵為包含：

準備表面上依順序層合有被加工膜及加工輔助用中間膜的基材之步驟，

於前述加工輔助用中間膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於前述第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

加熱前述塗布步驟後的基材，使前述第一凸圖案的鄰接部分中所存在的前述樹脂組成物硬化之硬化步驟，

對前述硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化

的樹脂組成物之步驟，

藉由去除前述凸部的上側表面上所形成的硬化層，在前述凸部的側壁形成由與構成前述第一凸圖案的物質不同種物質所成的層之步驟，

對於前述凸部之間の間隙部埋入與前述第一凸圖案同等的材質，形成對於第一凸圖案的填補圖案之步驟，

藉由去除前述不同種物質所成的層，形成由前述第一凸圖案與對於前述第一凸圖案的填補圖案所成的細微圖案步驟，及

透過前述第一凸圖案與對於前述第一凸圖案的填補圖案來蝕刻前述加工輔助用中間膜，形成用於加工被加工膜的細微圖案光罩之步驟。

又，本發明的細微圖案光罩之特徵為由前述任一方法所形成。

再者，本發明的細微圖案之形成方法的特徵為包含：以前述細微圖案光罩當作蝕刻光罩，對前述被加工膜進行蝕刻加工的步驟。

發明的效果

依照本發明，提供量產性優異的細微圖案形成方法及可用於其的細微圖案光罩。依照此方法，相對於由通常方法所形成的圖案，能以細微尺寸形成 2 倍數的圖案。再者，以往所必要的繁雜操作，例如二次曝光的標線片圖案疊合等亦不需要，可簡便地得到細微圖案。

【實施方式】

實施發明的形態

第一細微圖案形成方法

以下，邊參照第 1 圖 (a)~(h)，邊詳細說明本發明的第一實施形態。第 1 圖 (a)~(h) 表示各圖案之與長度方向垂直的方向之截面圖。

首先，於基材 101 如矽基板或玻璃基板上，進行最終加工形成作為圖案的被加工膜 102。此時，以預先改良被加工膜 102 在基材表面上的密接性，改良基板的平面性，改良蝕刻處理等的加工性為目的，亦可設置前處理用中間膜（未圖示）。於如此的情況下，被加工膜 102 係隔著該前處理用中間膜而形成在基材 101 上。又，視基材的種類而定，所用的基材可兼具作為支持體的機能與作為被加工膜的機能。即，亦可將基材的表面視為被加工膜，使用如後述的圖案光罩，對基材表面進行加工。

於本發明中，最終加工的被加工膜 102 係可按照目的而使用任意者，並沒有特別的限定。作為被加工膜的材料，可舉出 (a) 導電性材料，例如鋁 (Al)、矽化鋁 (AlSi)、銅 (Cu)、鎢 (W)、矽化鎢 (WSi)、鈦 (Ti) 或氮化鈦 (TiN) 等，(b) 半導體材料，例如鍺 (Ge) 或矽 (Si) 等，或 (c) 絕緣性材料，例如氧化矽 (SiO)、氮化矽 (SiN)、氧氮化矽 (SiON)，或有機樹脂等的有機材料。

此等材料可按照目的圖案的用途來選擇。即，最終的半導體裝置等中所併入的圖案之直接原料的被加工膜，例如係加工成金屬配線層或層間絕緣膜者，可選擇對應於其的材料。例如，於圖案被利用作為溝槽隔離構造或低介電的絕緣膜等時，可使用無機或有機的絕緣性材料，而且當

欲形成配線構造時，可使用導電性材料。於選擇有機材料時，例如使用酚醛清漆、聚乙烯苯酚、聚甲基丙烯酸酯、聚伸芳基、聚醯亞胺、聚伸芳基醚、含碳等之碳原子的有機材料。

接著，在被加工膜 102 上，按照需要可形成加工輔助用中間膜 103。以下主要說明形成加工輔助用中間膜的情況，但於沒有形成那樣的層之情況中，可將以下的說明中的加工輔助用中間膜改稱為被加工膜。其理由為本發明的最重要特徵之一係在被加工膜或若存在的話加工輔助用中間膜的正上方，形成具有細微圖案的光罩，利用該光罩的加工，即使為被加工膜或加工輔助用中間膜的任一者，光罩本身的形成也不受實質影響。

於形成加工輔助用中間膜時，此膜係與基材上 101 所可設置的前述前處理用中間膜相同，也可為不同。又，作為加工輔助用中間膜的材料，可使用習知的抗反射膜等材料，使亦具有該機能。又，於加工輔助用中間膜用於多層光阻法所用的下層光阻等時，例如可使用酚醛清漆、聚乙烯苯酚、聚甲基丙烯酸酯、聚伸芳基、聚醯亞胺、聚伸芳基醚、含碳等之碳原子的有機材料。

於使用有機材料當作加工輔助用中間膜的材料時，其碳含量較佳為 10wt% 以上。其理由為若碳含量係 10wt% 以上，則在進行蝕刻的過程中，與後述的樹脂組成物所形成的層之蝕刻選擇比，換言之蝕刻速率的差會變大，而加工變容易。又，加工輔助用膜的膜厚雖然隨著用途而不同，但一般較佳為在 20~10000nm 的範圍。其理由為若 20nm 以

下，則來自加工輔助用中間膜的最終圖案之目的會無法被達成，而若 10000nm 以上，則在將後述的間隔物圖案轉印到被加工膜的過程中，顯著地發生加工轉換差。

再者，亦可按照被加工膜或加工輔助用中間膜的種類或蝕刻條件，層合複數的加工輔助用中間膜。再者，尤其在被加工膜 102 上設置加工輔助用中間膜 103 的情況中，加工輔助用中間膜的材料較佳係使用後述的樹脂組成物所形成的間隔物部當作光罩而被蝕刻，於該蝕刻後當作進一步蝕刻處理下層的被加工膜時之光罩的機能。於此情況下，該光罩本身係具有細微圖案，成為細微圖案光罩。又，不在基材上形成獨立的被加工膜，而在基材表面上直接形成加工輔助用中間膜 103，藉由將其加工，可形成用於加工以基材表面當作被加工膜的細微圖案光罩。

接著，於加工輔助用中間膜 103 存在時係透過其，而不存在時係直接地在被加工膜 102 上，形成具有凸部的第一凸圖案 104(第 1 圖(a))。具體地，可塗布光阻(例如正型化學增幅光阻)組成物等，藉由通常的方法來曝光及顯像，形成光阻圖案 104。但是，凸圖案 104 的形成方法係不受其所限定，亦可藉由其它方法來形成。例如，可形成由光阻組成物以外的材料所成的層，藉由微影技術等將該層加工而形成凸圖案 104。

形成上述光阻圖案 104 時所可用的感放射線性樹脂組成物，可為習知、公用的感放射線性樹脂組成物之任何者。作為感放射線性樹脂組成物，例如可舉出酚醛清漆樹脂、羥基苯乙烯系樹脂、丙烯酸系樹脂等的鹼可溶性樹脂及

含有醌二疊氮化合物的正型光阻、藉由光照射產生酸且利用所產生的酸之觸媒作用來形成光阻圖案的化學增幅型正或負型光阻等，較佳為藉由光照射產生酸且利用所產生的酸之觸媒作用來形成光阻圖案的化學增幅型正型光阻。作為光阻材料，已經有提案許多者，而且亦有市售，此等眾所周知、公用的光阻材料可為任何者。又，使用感放射線性樹脂組成物來形成光阻圖案的方法，包含塗布方法、曝光方法、烘烤方法、顯像方法、顯像劑、沖洗方法等，亦可使用習知的任何方法。

又，為了形成最終的細微圖案，第一凸圖案較佳為更細微。因此，例如較佳為使用 ArF 或 KrF 當作曝光光源來形成細微圖案的方法。

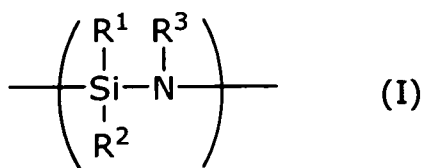
第一凸圖案的膜厚係對應於後述的間隔物部之膜厚。例如，於加工輔助用中間膜 103 的膜厚在 20~10000nm 的範圍時，由於後述的間隔物部 401 之膜厚較佳為在 20~5000nm 的範圍，故第一凸圖案的膜厚亦應該與其同等。其理由為當間隔物部 401 的膜厚比 20nm 薄時，在蝕刻加工輔助用中間膜 103 過程中，成為光罩的間隔物部 401 係被消耗了，而使得難以下將加工輔助用中間膜 103 加工成指定的尺寸及形狀。另一方面，若減薄第一凸圖案 104 的膜厚，則可提高曝光時的曝光量寬容度、聚焦寬容度或解像度。又，於間隔物部 401 的膜厚比 5000nm 厚時，由於不僅作為第一凸圖案的光阻圖案之解像本身變困難，而且將樹脂組成物本身埋入亦變困難，必須注意。

接著，如第 1 圖 (b) 所示，以被覆此第一凸圖案 104 的

方式塗布樹脂組成物，而形成被覆層 201。

此處所用的樹脂組成物係含有一種含有具矽氮烷鍵聯的重複單位之樹脂所成。此處的矽氮烷鍵聯係意味 Si-N 鍵聯，具有用於與其它單位鍵結的鍵結手，殘餘的鍵結手係被任意的取代基所取代。一般地，取代基係氫或烴基，亦可為含有矽的基，或經羥基、羧基、胺基等的官能基所取代。又，重複單位的鍵結手為 2 個以上，於鍵結手為 3 個以上，樹脂係可為 2 次元或 3 次元的構造。

如此具有矽氮烷鍵聯的重複單位係可從任意者中選擇，作為較佳的例子，可舉出下述式(I)所示者。



式中， R^1 及 R^2 各自獨立地係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷胺基、烷氧基、或此等基以外的連結於矽的原子係碳的基，

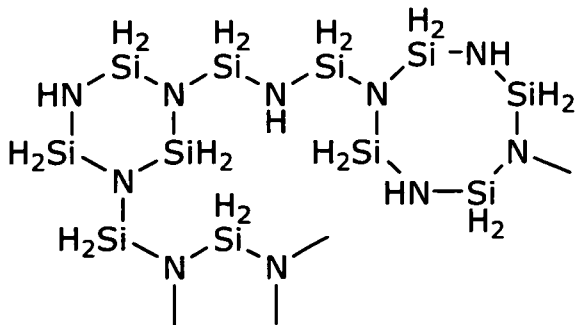
R^3 係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷胺基、烷氧基、或具有碳數 1~6 的飽和烴基之矽氮烷基，

R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個係氫原子。

上述式(I)所示的樹脂一般係稱為聚矽氮烷。若 $R^1 \sim R^3$ 的任一個為如式(I)所示的矽氮烷基，則該聚矽氮烷可取得 2 次元或 3 次元構造。又，亦可組合 2 種類以上的上述式(I)

所示的重複單位。

於如此的樹脂之中，僅由矽、氮及氫所構成的全氫聚矽氮烷係較佳者之一。其中的一個為在式(I)中 $R^1 \sim R^3$ 皆係氫者。又，其它的全氫聚矽氮烷係具有當作重複單位的 $-(SiH_2NH)-$ 及 $-(SiH_2N)<$ ，末端為氫或 $-SiH_3$ 者。此全氫聚矽氮烷可藉由重複單位的配合比而取得各種構造，例如可例示如以下的構造。



此外，作為重複單位，在不損害本發明的效果之範圍內，可組合其它的烴所成的重複單位、矽氧烷鍵聯的重複單位等。

如此的樹脂之分子量係可按照所採用的光阻之種類或目的圖案之種類等來任意地選擇，重量平均分子量較佳為 $500 \sim 100,000$ ，更佳為 $600 \sim 10,000$ 。

本發明中所用的樹脂組成物一般含有溶劑。此溶劑必須能溶解前述樹脂。即，於第一凸圖案上塗布組成物時，組成物較佳為均勻。因此，樹脂在溶劑中的溶解度，只要是能將組成物溶解成均勻的程度即可。另一方面，於凸圖案為有機光阻圖案時，在其上塗布之際，由於溶劑若溶解

圖案，則在圖案的細微化之前，圖案係被破壞了，故必須為不溶解光阻圖案者。再者，較佳為不與前述樹脂反應者。

本發明中所可用的溶劑係可選擇滿足上述條件的任意者。又，可按照所用的樹脂之種類或所採用的光阻之材料等來選擇。作為如此的溶劑，可舉出(a)醚類，例如二丁基醚(DBE)、二丙基醚、二乙基醚、甲基第三丁基醚(MTBE)及茴香醚等，(b)飽和烴，例如十氫萘、正戊烷、1-戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正癸烷、異癸烷、乙基環己烷、甲基環己烷、環己烷及對蓋烷等，(c)不飽和烴，例如環己烯及雙戊烯(檸檬烯)等，(d)酮類，例如甲基異丁基酮(MIBK)，(e)芳香族烴，例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、二乙基苯、三甲基苯及三乙基苯等。此等之中較佳為從(a)醚類及(b)飽和烴所組成族群所選出的溶劑，更具體地於第一凸圖案為有機光阻劑時，即使樹脂或光阻材料的種類變化，二丁基醚及十氫萘亦可廣泛地採用，而為較佳的溶劑。此等溶劑亦可按照需要組合2種類以上來使用。

本發明的樹脂組成物係前述樹脂溶解在前述溶劑中者，其濃度係沒有特別的限定。然而，可按照對第一凸圖案表面的塗布性或所欲的圖案被覆硬化層厚等來適宜調整。一般地，以組成物的總重量為基準，前述樹脂的含量較佳為0.01~30%，更佳為0.3~20%。

本發明的樹脂組成物可按照需要含有其它添加劑。作為如此的添加劑，可舉出界面活性劑、均平劑、可塑劑等

塗布用於形成被覆層 201 的樹脂組成物之方法，例如可用塗布感放射線性樹脂組成物之際所習用的旋塗法、噴塗法、浸漬塗布法、輥塗法等適宜的方法。所塗布的被覆層接著被加熱，而使第一凸圖案之附近所存在的樹脂組成物硬化。

樹脂組成物層的加熱處理條件例如是在 60~250℃，較佳在 80~170℃ 的溫度，歷 10~300 秒，較佳 60~120 秒左右，較佳為光阻圖案與樹脂組成物層之互混發生的溫度。所形成的樹脂組成物層之膜厚係可依照加熱處理的溫度與時間、所使用的感放射線性樹脂組成物及水溶性樹脂組成物等來適宜調整。因此，可依照光阻圖案必須細微化怎樣的程度為止，換言之必須將光阻圖案的寬度擴大到怎樣的程度，來設定此等諸條件。但是，被覆層的厚度係自光阻圖案表面起的厚度，一般為 0.01~100 μm 。

如此地，藉由加熱基板全體，在第一凸圖案的凸部附近發生被覆層 201 的硬化反應。然後，藉由溶劑對基板進行沖洗處理以去除未硬化的樹脂組成物，藉由硬化層 301 來被覆第一凸圖案，可得到將第一凸圖案細微化的圖案(第 1 圖(c))。

此處，作為僅殘留由加熱所形成的硬化層 301，去除未反應的樹脂組成物的沖洗處理所用的溶劑，係選擇對硬化層的溶解性低，對樹脂組成物的溶解性高者。更佳為使用樹脂組成物所用的溶劑於沖洗處理。

接著，對第一凸圖案上所形成的硬化層進行加工，在

第一凸圖案的凸部之側壁形成由與構成第一凸圖案的物質不同種的物質所成的層。如此的層在以下方便上稱為間隔物。為了形成該間隔物，必須選擇地去除該被覆在第一凸圖案上面的硬化層。於此情況下，作為選擇蝕刻的方式，只要可最終形成間隔物即可，並沒有特別的限定。例如，以一些埋入劑將硬化層側壁部保護後的濕蝕刻方法，或若為乾蝕刻方法，可舉出反應性離子蝕刻法、磁控管型反應性離子蝕刻法、電子束離子蝕刻法、ICP蝕刻法或 ECR 離子蝕刻法等之乾蝕刻方法。如前述地，硬化層係以 Si 作為中心，形成與其它元素的化合物。因此，於使用乾蝕刻方法時，較佳為使用含有氟原子 (F) 的來源氣體。

再者，於形成有前述凸圖案及間隔物以外的部分之埋入的底面，即加工輔助用中間膜 103 存在時的加工輔助用中間膜 103 之表面，不存在時的被加工膜 102 之表面，亦形成硬化層。亦可藉由調整樹脂組成物的塗布方法或硬化條件，而在埋入的底面上不形成硬化層，但一般為亦在埋入的底面上形成硬化層。於如此的情況下，亦必須去除它。埋入的底面的硬化層之去除，如前述地在與去除凸圖案的凸部上側之硬化層的同時進行係比較簡便而較宜。於此情況下，藉由調整蝕刻條件，同時地去除凸部上側與埋入的底面的硬化層。然而，埋入的底面上所形成的硬化層之去除，亦可在利用細微圖案光罩對被加工膜進行蝕刻加工之前的任意階段，具體地在去除第一凸圖案的凸部上側的硬化層之前，與後述第一凸圖案的去除同時地等進行。但是，於加工輔助用中間膜 103 存在時，必須在對其蝕刻加

工之前，進行硬化膜的去除。

藉由如此的加工，在第一凸圖案的凸部之側壁形成由與構成第一凸圖案的物質不同異種的物質所成的層(間隔物)401，形成第二凸圖案(第1圖(d))。

接著，使用乾蝕刻法，去除第一凸圖案104而形成僅由間隔物401所成的光罩層(未圖示)，再藉由蝕刻處理，去除加工輔助用中間膜103(不存在時為被加工膜)之中沒有被間隔物401所被覆的部分。即，以由間隔物401所成的第二凸圖案當作面罩，蝕刻加工輔助用中間膜103，形成來自加工輔助用中間膜的圖案501(第1圖(e))。此處，第一凸圖案的去除，及加工輔助用中間膜或被加工膜的去除，係可獨立地調整蝕刻條件等，也可藉由單一條件同時或連續地進行。此處，若在調整蝕刻條件、僅去除第一凸圖案的階段結束處理，則可得到僅由間隔物401所成的光罩層。於初期所形成的第一凸圖案104為線與間隙時，圖案501係在各線兩側形成當作線圖案的間隔物。因此若考量線圖案的數，則2倍的圖案被形成。因此，如此的方法亦可稱為使圖案2倍化的方法。

再者，於形成圖案501的蝕刻之前，較佳為在第一凸圖案間的間隙部埋入樹脂等。即，蝕刻處理中的第二凸圖案，由於側面的一部分露出，蝕刻的效果導致寬度變窄，故較佳為藉由樹脂的埋入來保護第二凸圖案。作為如此的樹脂，可從種種者中任意地選擇，較佳為具有與第一凸圖案同等的蝕刻選擇比之有機物。作為如此的有機物，例如可舉出聚乙烯吡咯啉酮-丙烯酸羥乙酯等溶解在溶劑中者。

於此情況下，作為乾蝕刻方式，若可能將加工輔助用中間膜 103 加工，則沒有特別的限定。例如，可從反應性離子蝕刻法、磁控管型反應性離子蝕刻法、電子束離子蝕刻法、ICP 蝕刻法或 ECR 離子蝕刻法等可細微加工者中恰當地選擇。來源氣體，較佳為使用含有氧原子(O)、氮原子(N)、氯原子(Cl)、溴原子(Br)所組成族群中的至少任一者之氣體。對於用含有此等原子的氣體使放電而得之蝕刻劑而言，具有無機元素與氧的鍵結之化合物由於惰性而對於間隔物部係合適地作用。

因此，可各向異性地良好地蝕刻加工加工輔助用中間膜 103。作為含有氧原子的蝕刻氣體，可舉出 O_2 、 CO 、 CO_2 ；作為含有氮原子的蝕刻氣體，可舉出 N_2 、 NH_3 ；作為含有氯原子的蝕刻氣體，可舉出 Cl_2 、 HCl 、 BCl_3 ，而且作為含有溴原子的蝕刻氣體，可舉出 HBr 、 Br_2 。此等蝕刻氣體係可混合使用。再者，於蝕刻氣體中，亦可含有硫原子(S)，其理由為可各向異性地良好加工被加工膜。此外，也可含有氬(Ar)、氦(He)等的氣體。

於形成圖案 501 後，圖案 501 上所殘留的間隔物 401 係可按照需要被去除(第 1 圖(f))。藉此，形成可利用作為用於加工被加工膜 102 的光罩之細微圖案。又，於未形成加工輔助用中間膜時，形成被加工膜經加工的細微圖案。於此情況下，例如若為濕蝕刻方法或乾蝕刻方法，可舉出反應性離子蝕刻法、磁控管型反應性離子蝕刻法、電子束離子蝕刻法、ICP 蝕刻法或 ECR 離子蝕刻法等之乾蝕刻方法。如前述地，硬化層係以 Si 當作中心，形成與其它元素

的化合物。因此，於使用乾蝕刻方法時，較佳為使用含有氟原子(F)的來源氣體。然而，由於被加工膜 102 係在間隙露出，故必須從前述方法群中選擇不傷害被加工膜的方法。

接著，以此圖案 501 當作蝕刻光罩，進行被加工膜 102 的加工。作為此被加工膜的加工方法，例如可使用濕蝕刻方法或乾蝕刻方法，更具體地，可舉出反應性離子蝕刻法、磁控管型反應性離子蝕刻法、電子束離子蝕刻法、ICP 蝕刻法或 ECR 離子蝕刻法等之乾蝕刻方法。一般係按照被加工膜的材質來選擇蝕刻劑。

藉由如此的被加工膜之加工，形成由被加工膜所成的細微圖案 601(第 1 圖(g))，再者按照需要，可去除作為光罩所殘留的圖案 501。

於上述的說明中，說明使用基板上形成有被加工膜及加工輔助用中間膜的基材，使用其上所直接形成的細微圖案光罩來形成細微圖案的方法。但是，本發明的方法不受其所限定，作為基材，例如可於裸玻璃基板等的透明基材上形成加工輔助用中間膜 103，藉由本發明的方法對其進行加工而形成獨立的細微圖案光罩，再使其密接於另外準備的絕緣材料膜或導電性材料膜之上所形成的光阻膜，藉由曝光，即所謂的接觸曝光而形成圖案，或是亦可將在基材上依照上述方法形成有細微圖案光罩，轉印到另外準備的絕緣材料膜或導電性材料膜之上後，透過該圖案光罩進行蝕刻而形成圖案。又，由本發明所得之圖案亦可當作下一步驟中所利用的圖案光罩。

第二細微圖案形成方法

相對於第一細微圖案形成方法係以第一凸圖案的凸部側壁所形成的間隔物當作光罩來形成圖案，第二細微圖案形成方法係藉由去除間隔物及間隔物的下層而形成圖案。關於如此本發明的第二實施形態，如以下邊參照第 2 圖 (a) ~ (h) 邊詳細說明。

首先，與第一細微圖案的形成方法同樣地，在第一凸圖案的凸部側壁形成間隔物 (第 2 圖 (a) ~ (d))。到此為止的步驟係與第一細微圖案形成方法相同。

其次，於第一凸圖案之間の間隙部，埋入與第一凸圖案同等的物質 104A。(第 2 圖 (e))。第一凸圖案之間の間隙部，由於間隔物 401 而細微化，故實質上間隔物之間的空间係成爲間隙部。

第一凸圖案之間の間隙部中所埋入之與第一凸圖案同等的物質，較佳爲與形成第一圖案所用者相同。例如，於以光阻樹脂等來形成第一凸圖案時，較佳爲將形成第一凸圖案所用的光阻組成物填充在間隙部，使硬化。然而，埋入此間隙部的材料係稍後用於形成對於第一凸圖案的填補圖案。換言之，埋入間隙部的材料係對於第一凸圖案形成追加的凸部。即，於形成最終的細微圖案時，必須具有與第一凸圖案同樣的當作光罩材料的機能。因此，此處所謂的與第一凸圖案同等的物質，未必是與形成第一凸圖案所用的物質同一者，而是可爲具有與第一凸圖案同樣的光罩材料之機能，且可與第一凸圖案同樣地蝕刻或去除者。

又，爲了具有作爲形成最終細微圖案的光罩材料之機

能，間隙部中所埋入的材料層之厚度較佳為具有與第一凸圖案同等的厚度。因此，於進行埋入之際，較佳為埋入直到與第一凸圖案同等的高度為止。又，也可於進行埋入直到第一凸圖案以上的高度為止後，藉由進行蝕刻處理等直到成為與第一凸圖案同等的高度為止而使平坦化。於第 2 圖(e)中，所埋入的材料 104A 之高度，為了與第一凸圖案 104 區別，係記載為不同的高度，但該高度之差較佳為少。

接著，藉由與第一細微圖案形成方法之項目下所述之同樣方法，去除間隔物 401(第 2 圖(f))。藉此，形成用於蝕刻處理被加工膜 102 或加工輔助用中間膜 103 的光罩。此光罩係由第一凸圖案 104 與對於其的填補圖案 104A 所構成。

利用由第一凸圖案 104 與對於其的填補圖案 104A 所構成的光罩來加工輔助用中間膜 103(第 2 圖(g))，形成用於加工被加工膜 102 的細微圖案光罩。再者，以該圖案化的加工輔助用中間膜 103 當作光罩來加工被加工膜 102(第 2 圖(h))。藉此，可得到具有對應於間隔物 401 的溝之細微圖案。

如以上說明，本發明的細微圖案之形成方法必須含有本發明中的特定步驟，但是可組合其以外的習知方法。因此，於第一凸圖案使用光阻圖案時，用於形成光阻圖案的光阻劑，及用此的光阻之形成方法，係可為習知的光阻劑及習知的光阻形成法中任一者。再者，光阻圖案可一般使用的任意者。另一方面，第一凸圖案亦可使用以上述細微圖案形成後的光阻劑當作蝕刻光罩來蝕刻下層後的凸圖案。

實施例

如以下邊參照諸例邊說明本發明。

[實施例 1]

於矽基板上塗布 AZ 電子材料株式會社(以下稱爲 AZ-EM K.K.)製 AZ KrF-17B, 在 180°C 加熱 60 秒而形成底部抗反射膜。此底部抗反射膜係如後述地, 於蝕刻 SiO₂ 膜時作爲碳硬光罩亦有效地起作用。膜厚爲 60nm。接著, 以東京電子株式會社製旋塗機(ACT12(商品名))來塗布 AZ-EM K.K.製 ArF 光阻劑 AZ AX1120, 在 120°C 加熱 90 秒, 調整而得到 210nm 的光阻膜。然後, 使用具有 ArF 線(193nm)的曝光波長之曝光裝置(株式會社 NICON 製 S306D), 進行圖樣曝光, 以加熱板在 120°C 進行 90 秒的後曝光烘烤(以下稱爲 PEB)後, 藉由 AZ-EM K.K.製鹼顯像液(AZ 300MIF 顯影劑, 2.38 重量%氫氧化四甲銨水溶液)在 23°C 的條件下噴灑淺坑(spray paddle)顯像 1 分鐘, 而得到線寬 170nm、間距 340nm 的線與間隙圖案(第一凸圖案)。

其次, 以聚合物成爲約 10%的濃度之方式, 使 AZ-EM K.K.製聚矽氮烷(具有通式(I)所示的重複單位)溶解在二丁基醚中, 藉由 0.05 μm 的過濾器來過濾而調製溶液, 成爲樹脂組成物。接著, 於印刷有前述線與間隙圖案的基板上塗布前述樹脂組成物的溶液, 在 90°C 加熱 60 秒。此時的塗布條件, 當於裸矽基板上旋轉塗布時, 係使膜厚成爲約 120nm 的條件。然後, 藉由與樹脂組成物相同的溶劑即二丁基醚來沖洗處理以去除未硬化部, 而得到硬化層。

測定如此所得之線圖案寬度，結果為 186nm。

接著，藉由蝕刻裝置進行處理。此處，蝕刻裝置係使用電漿蝕刻裝置(株式會社 ULVAC 製 NE5000(商品名))，去除硬化層中的第一凸圖案之上部以及位於第一凸圖案之間的下層部，而在第一凸圖案的側壁形成第二凸圖案。再者，蝕刻係使用 CF_4/O_2 (各成分的流量比：20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間為 20 秒。

於第二凸圖案的形成後，再藉由相同裝置的氧電漿蝕刻，進行光阻部及碳硬光罩部的去除。此處，蝕刻係使用 O_2 (各成分的流量比：20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下進行。蝕刻時間為 20 秒。

以掃描電子顯微鏡(株式會社日立製作所製 S4700(商品名))來觀察上述蝕刻後的圖案。依照所觀察，看到對於第一凸圖案數而言 2 倍數的圖案。線寬為 20nm。同時，確認所形成的細微圖案以外的部分之碳硬光罩係被去除。

[實施例 2]

於矽基板上塗布 AZ-EM K.K.製 AZ KrF-17B，在 180°C 加熱 60 秒而形成碳硬光罩。膜厚為 60nm。接著，以東京電子株式會社製旋塗機(ACT12(商品名))來塗布 AZ-EM K.K.製 ArF 光阻劑 AZ AX1120，在 120°C 加熱 90 秒，調整而得到 210nm 的光阻膜。然後，使用具有 ArF 線(193nm)的曝光波長之曝光裝置(株式會社 NIKON 製 S306D(商品名))，進行曝光，以加熱板在 120°C 進行 90 秒的 PEB 後，藉由與實施例 1 同樣的方法進行顯像而得到線寬 170nm、間距 340nm

的線與間隙圖案(第一凸圖案)。

接著，於印刷有前述線與間隙圖案的基板上，塗布與實施例 1 同樣調製的樹脂組成物之溶液，在 90°C 加熱 60 秒。此時的塗布條件，當於裸矽基板上旋轉塗布時，係使膜厚成爲約 120nm 的條件。然後，藉由與樹脂組成物相同的溶劑即二丁基醚來沖洗處理以去除未硬化部，而得到硬化層。

測定如此所得之線圖案寬度，結果爲 180nm。

然後，作爲埋入材料，準備溶解有 10% 的聚乙烯吡咯啉酮-丙烯酸羥乙酯之水溶液，其係經 0.05 μ m 的過濾器所過濾的溶液。以在平坦部成爲 270nm 的方式塗布上述組成物。此處，確認埋入劑係超塗到比硬化層更上方爲止。

接著，藉由蝕刻裝置進行處理。此處，蝕刻裝置係使用電漿蝕刻裝置(株式會社 ULVAC 製 NE5000(商品名))，去除前述埋入劑的超塗部分的回蝕及硬化層中的第一凸圖案之上部及位於第一凸圖案之間的下層部，而在第一凸圖案的側壁形成間隔物。再者，蝕刻係使用 CF_4/O_2 (各成分流量比：20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下進行。蝕刻時間爲 20 秒。

於間隔物的形成後，再藉由相同裝置的氧電漿蝕刻，進行光阻部及碳硬光罩部的去除。此處，蝕刻係使用 O_2 (各成分流量比：20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下進行。蝕刻時間爲 20 秒。

以掃描電子顯微鏡(株式會社日立製作所製 S4700(商品名))來觀察上述蝕刻後的圖案。依照所觀察，看到對於

第一凸圖案數而言 2 倍數的細微圖案。線寬為 23nm。同時，確認細微圖案以外的部分之碳硬光罩係被去除。線寬比實施例 1 大，茲認為是因為埋入劑抑制間隔物被蝕刻去除。

[實施例 3]

於矽基板上塗布 AZ-EM K.K.製 AZ ArF-1C5D，在 180℃ 加熱 60 秒而形成底部抗反射膜。膜厚為 37nm。接著，以東京電子株式會社製旋塗機 (ACT12(商品名))來塗布 AZ-EM K.K.製 ArF 光阻劑 AZ AX2110P，在 100℃ 加熱 60 秒，調整而得到 120nm 的光阻膜。然後，使用具有 ArF 線 (193nm) 的曝光波長之曝光裝置 (株式會社 NIKON 製 S306D)，進行圖樣曝光，以加熱板在 110℃ 進行 60 秒的 PEB 後，藉由與實施例 1 同樣的方法進行顯像而得到線寬 55nm、間距 140nm 的線與間隙圖案 (第一凸圖案)。

接著，於印刷有前述線與間隙圖案的基板上，塗布與實施例 1 同樣調製的樹脂組成物之溶液，在 90℃ 加熱 180 秒。此時的塗布條件，當於裸矽基板上旋轉塗布時，係使膜厚成為約 120nm 的條件。然後，藉由與樹脂組成物相同的溶劑即二丁基醚來沖洗處理以去除未硬化部，而得到硬化層。

測定如此所得之線圖案寬度，結果為 86nm。

其次，使用電漿蝕刻裝置 (株式會社 ULVAC 製 NE 5000(商品名))，去除硬化層中的第一凸圖案之上部以及位於第一凸圖案之間的下層部，而在第一凸圖案的側壁形成第二凸圖案。再者，蝕刻係使用 CF_4/O_2 (各成分的流量比：

20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間為 20 秒。所得到的圖案之高度為 80nm。

接著，對於上述所得之圖案の間隙部，藉由旋塗機塗布 ArF 光阻劑 AZ AX2110P，以埋設間隙部。埋設部的高度係與圖案的高度相同之 80nm。

然後，對於上述所得之複合埋設部，實施第二凸圖案的去除步驟。於前述蝕刻裝置中，使用 CF_4/O_2 (各成分流量比：20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間為 15 秒。

以掃描電子顯微鏡(株式會社日立製作所製 S4700(商品名))來觀察上述蝕刻後的圖案。依照所觀察，看到對於第一凸圖案數而言 2 倍數的圖案。間隙寬度為 18nm。

[實施例 4]

藉由 CVD 在矽基板上沈積 100nm 的膜厚之 SiO_2 膜。此 SiO_2 膜係具有作為被加工膜的作用。使用此基板，塗布 AZ-EM K.K.製 AZ ArF-1C5D，在 180°C 加熱 60 秒而形成底部抗反射膜。此底部抗反射膜係如後述地，於蝕刻 SiO_2 膜時作為碳硬光罩亦有效地起作用。膜厚為 90nm。

接著，以東京電子株式會社製旋塗機(ACT12(商品名))來塗布 AZ-EM K.K.製 ArF 光阻劑 AZ AX2110P，在 100°C 加熱 60 秒，調整而得到 120nm 的光阻膜。接著，使用具有 ArF 線(193nm)的曝光波長之曝光裝置(株式會社 NICON 製 S306D)，進行圖樣曝光，以加熱板在 110°C 進行 60 秒的 PEB 後，藉由與實施例 1 同樣的方法來顯像而得到線寬 55nm、

間距 140nm 的線與間隙圖案(第一凸圖案)。

其次，於印刷有前述線與間隙圖案的基板上，塗布與實施例 1 同樣調製的樹脂組成物之溶液，在 90°C 加熱 180 秒。此時的塗布條件，當於裸矽基板上旋轉塗布時，係使膜厚成爲約 120nm 的條件。然後，藉由與樹脂組成物相同的溶劑即二丁基醚來沖洗處理以去除未硬化部，而得到硬化層。

測定如此所得之線圖案寬度，結果爲 85nm。

接著，使用電漿蝕刻裝置(株式會社 ULVAC 製 NE5000(商品名))，去除硬化層中的第一凸圖案之凸部上側表面及位於第一凸圖案之間的下層部，而在第一凸圖案的凸部側壁形成第二凸圖案。再者，蝕刻係使用 CF_4/O_2 (各成分流量比：20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間爲 20 秒。所得到的圖案之高度爲 80nm。

然後，再藉由相同裝置的氧電漿蝕刻，去除光阻部及底部抗反射膜的去。此處，蝕刻係使用 O_2 (流量：20sccm)的氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間爲 25 秒。

以掃描電子顯微鏡(株式會社日立製作所製 S4700(商品名))來觀察上述蝕刻後的圖案。依照所觀察，看到對於第一凸圖案數而言 2 倍數的圖案。確認高度 20nm 的矽層及在其以下形成線寬 21nm 的底部抗反射膜(高度 90nm)。

接著，進行被加工膜即 SiO_2 層的蝕刻。蝕刻係藉由前述蝕刻裝置，以前述底部抗反射膜當作光罩，使用 CF_4/O_2 (

各成分的流量比：30/10sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下進行。蝕刻時間為 25 秒。

以掃描電子顯微鏡(株式會社日立製作所製 S4700(商品名))來觀察上述蝕刻後的圖案。依照所觀察，看到線寬為 19nm 的 SiO₂ 圖案。

[實施例 5]

藉由 CVD 在矽基板上沈積 50nm 的膜厚之 SiO₂ 膜。此 SiO₂ 膜係具有作為被加工膜的作用。使用此基板，塗布 AZ-EM K.K.製 AZ ArF-1C5D，在 180°C 加熱 60 秒而形成底部抗反射膜。膜厚為 37nm。

接著，以東京電子株式會社製旋塗機(ACT12(商品名))來塗布 AZ-EM K.K.製 ArF 光阻劑 AZ AX2110P，在 100°C 加熱 60 秒，調整而得到 120nm 的光阻膜。接著，使用具有 ArF 線(193nm)的曝光波長之曝光裝置(株式會社 NIKON 製 S306D)，進行圖樣曝光，以加熱板在 110°C 進行 60 秒的 PEB 後，藉由與實施例 1 同樣的方法來顯像而得到線寬 55nm、間距 140nm 的線與間隙圖案(第一凸圖案)。

其次，於印刷有前述線與間隙圖案的基板上，塗布與實施例 1 同樣調製的樹脂組成物之溶液，在 90°C 加熱 180 秒。此時的塗布條件，當於裸矽基板上旋轉塗布時，係使膜厚成為約 120nm 的條件。然後，藉由與樹脂組成物相同的溶劑即二丁基醚來沖洗處理以去除未硬化部，而得到硬化層。

測定如此所得之線圖案寬度，結果為 87nm。

接著，使用電漿蝕刻裝置(株式會社 ULVAC 製 NE5000(

商品名))，去除硬化層中的第一凸圖案之凸部上側表面及位於第一凸圖案之間的下層部，而在第一凸圖案的凸部側壁形成第二凸圖案。再者，蝕刻係使用 CF_4/O_2 (各成分流量比：20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間為 20 秒。所得到的圖案之高度為 80nm。

然後，對於上述所得之圖案の間隙部，藉由旋塗機塗布 ArF 光阻劑 AZ AX2110P，以埋設間隙部。埋設部的高度係與圖案的高度相同之 80nm。

接著，對於上述所得之複合理設部，實施第二凸圖案的去處步驟。於前述蝕刻裝置中，使用 CF_4/O_2 (各成分流量比：20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間為 15 秒。

以掃描電子顯微鏡(株式會社日立製作所製 S4700(商品名))來觀察上述蝕刻後的圖案。依照所觀察，看到對於第一凸圖案數而言 2 倍數的圖案。間隙寬度為 18nm。

接著，被加工膜即 SiO_2 層的蝕刻。蝕刻係藉由前述蝕刻裝置，使用 CF_4/O_2 (各成分流量比：20/20sccm)的混合氣體，設定在製程壓力 5.0Pa、天線功率 500W 的條件下而進行。蝕刻時間為 30 秒。藉由蝕刻，首先去除底部抗反射膜，接著蝕刻被加工膜。

以掃描電子顯微鏡(株式會社日立製作所製 S4700(商品名))來觀察上述蝕刻後的圖案。依照所觀察，看到線寬為 19nm 的 SiO_2 圖案。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係說明本發明的細微圖案形成方法之第一實施態樣的模型圖。

第 2 圖係說明本發明的細微圖案形成方法之第二實施態樣的模型圖。

【主要元件符號說明】

101	基材
102	被加工膜
103	加工輔助用中間膜
104	第一凸圖案
104A	埋入的材料
201	被覆層
301	硬化層
401	間隔物
501	來自加工輔助用中間膜的圖案
601	細微圖案

七、申請專利範圍：

1. 一種細微圖案光罩之形成方法，其特徵為包含：

準備表面上層合有被加工膜的基材之步驟，

於該被加工膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於該第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

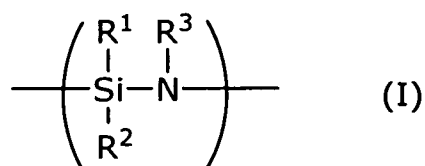
加熱該塗布步驟後的基材，使該凸部的鄰接部分中所存在的該樹脂組成物硬化之硬化步驟，

對該硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化的樹脂組成物之步驟，

藉由去除該凸部的上側表面上所形成的硬化層，在該凸部的側壁形成由與構成該第一凸圖案的物質不同種物質所成的層之步驟，及

藉由去除該凸部，形成由該不同種物質所成的細微第二凸圖案光罩之步驟；

其中該具有矽氮烷鍵聯的重複單位係下述通式(I)所示，



(式中，R¹及R²各自獨立地係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷基胺基、烷氧基、或此等基以外的連結於矽的原子係碳的基，

R³係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷基胺基、烷氧基、或具有碳數1~6的飽和烴基之矽氮烷基，

R¹、R²及R³中的至少一個係氫原子)。

2. 一種細微圖案光罩之形成方法，其特徵為包含：

準備表面上依順序層合有被加工膜及加工輔助用中間膜的基材之步驟，

於該加工輔助用中間膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於該第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

加熱該塗布步驟後的基材，使該凸部的鄰接部分中所存在的該樹脂組成物硬化之硬化步驟，

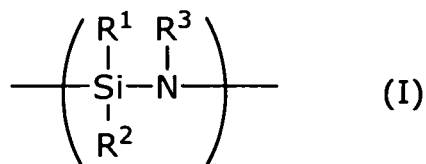
對該硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化的樹脂組成物之步驟，

藉由去除該凸部的上側表面上所形成的硬化層，在該凸部的側壁形成由與構成該第一凸圖案的物質不同種物質所成的層之步驟，

藉由去除該第一凸部，形成由該不同種物質所成的細微第二凸圖案光罩之步驟，及

透過該第二凸圖案光罩來蝕刻該加工輔助用中間膜，形成用於加工被加工膜的細微圖案光罩之步驟；

其中該具有矽氮烷鍵聯的重複單位係下述通式(I)所示，



(式中，R¹及R²各自獨立地係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷胺基、烷氧基、或此等基以

外的連結於矽的原子係碳的基，

R^3 係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、
烷胺基、烷氧基、或具有碳數 1~6 的飽和烴基之矽氮烷
基，

R^1 、 R^2 及 R^3 中的至少一個係氫原子)。

3. 一種細微圖案光罩之形成方法，其特徵為包含：

準備表面上層合有被加工膜的基材之步驟，

於該被加工膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於該第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之
塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

加熱該塗布步驟後的基材，使該凸部的鄰接部分中所存
在的該樹脂組成物硬化之硬化步驟，

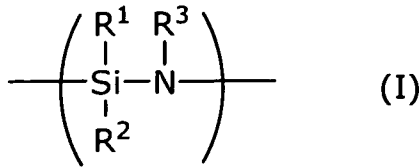
對該硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化的
樹脂組成物之步驟，

藉由去除該凸部的上側表面上所形成的硬化層，在該凸
部的側壁形成由與構成該第一凸圖案的物質不同種物質
所成的層之步驟，

對於間隙部埋入與該第一凸圖案同等的材質，形成對於
第一凸圖案的填補圖案之步驟，及

藉由去除該不同種物質所成的層，形成由該第一凸圖案
與對於該第一凸圖案的填補圖案所成的細微圖案光罩之
步驟；

其中該具有矽氮烷鍵聯的重複單位係下述通式(I)所示，



(式中，R¹及R²各自獨立地係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷胺基、烷氧基、或此等基以外的連結於矽的原子係碳的基，

R³係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷胺基、烷氧基、或具有碳數1~6的飽和烴基之矽氮烷基，

R¹、R²及R³中的至少一個係氫原子)。

4. 一種細微圖案光罩之形成方法，其特徵為包含：

準備表面上依順序層合有被加工膜及加工輔助用中間膜的基材之步驟，

於該加工輔助用中間膜上，形成具有凸部的第一凸圖案之步驟，

於該第一凸圖案上塗布含有樹脂所成的樹脂組成物之塗布步驟，該樹脂係含有具矽氮烷鍵聯的重複單位所成，

加熱該塗布步驟後的基材，使該第一凸圖案的鄰接部分中所存在的該樹脂組成物硬化之硬化步驟，

對該硬化步驟後的基材進行沖洗處理以去除未硬化的樹脂組成物之步驟，

藉由去除該凸部的上側表面上所形成的硬化層，在該凸部的側壁形成由與構成該第一凸圖案的物質不同種物質所成的層之步驟，

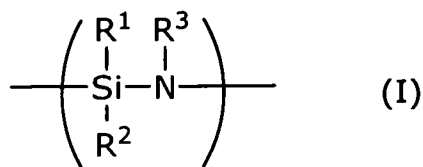
對於該凸部之間隙部埋入與該第一凸圖案同等的

材質，形成對於第一凸圖案的填補圖案之步驟，

藉由去除該不同種物質所成的層，形成由該第一凸圖案與對於該第一凸圖案的填補圖案所成的細微圖案之步驟，及

透過該第一凸圖案及對於該第一凸圖案的填補圖案來蝕刻該加工輔助用中間膜，形成用於加工被加工膜的細微圖案光罩之步驟；

其中該具有矽氮烷鍵聯的重複單位係下述通式(I)所示，



(式中，R¹及R²各自獨立地係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷胺基、烷氧基、或此等基以外的連結於矽的原子係碳的基，

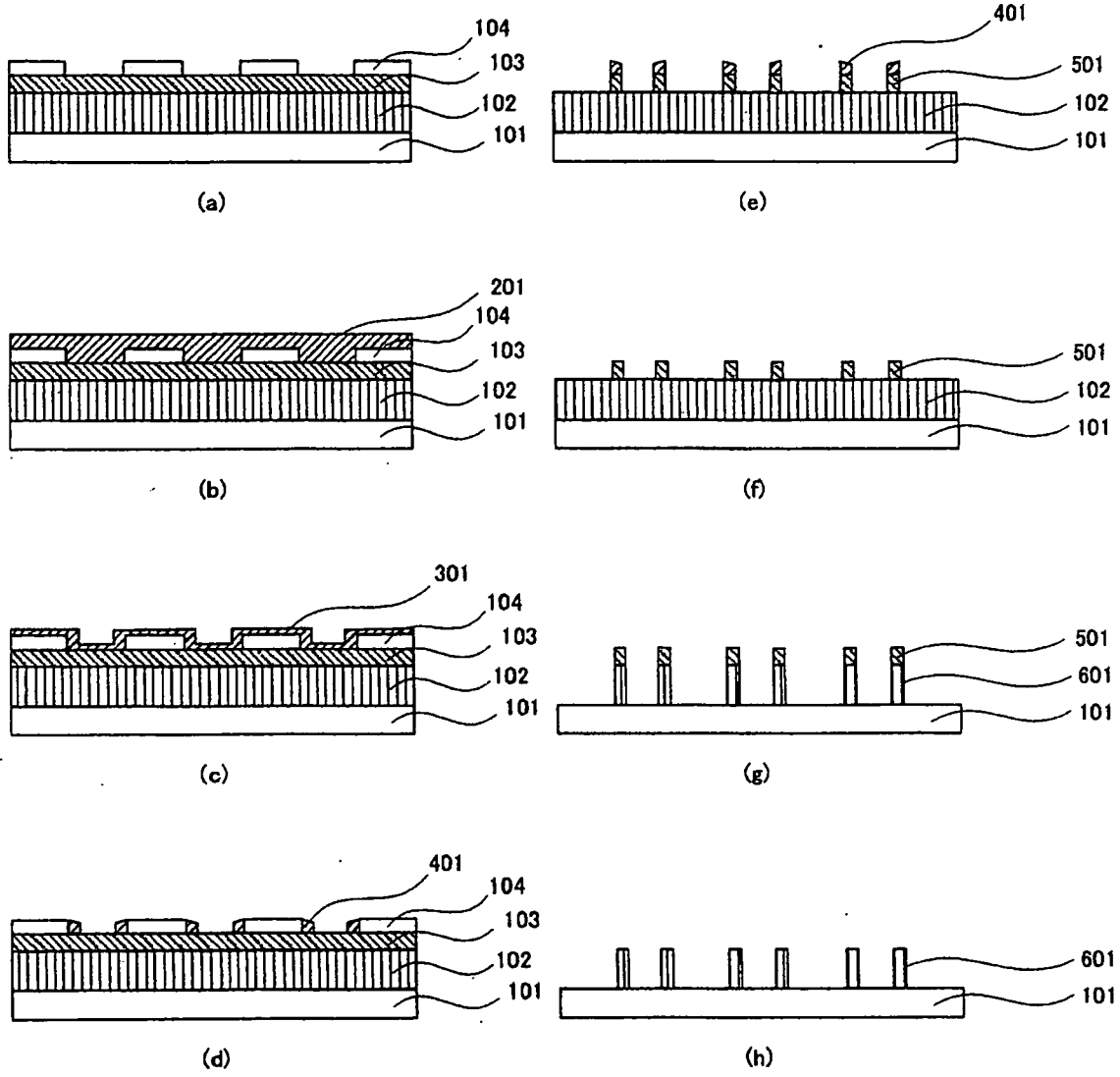
R³係氫原子、烷基、烯基、環烷基、芳基、烷基矽烷基、烷胺基、烷氧基、或具有碳數1~6的飽和烴基之矽氮烷基，

R¹、R²及R³中的至少一個係氫原子)。

- 5.如申請專利範圍第1至4項中任一項之細微圖案光罩之形成方法，其中該第一凸圖案係由光阻劑所形成。
- 6.一種細微圖案光罩，其特徵為由如申請專利範圍第1至5項中任一項之方法所形成。
- 7.一種細微圖案之形成方法，其特徵為包含以如申請專利範圍第6項之細微圖案光罩當作蝕刻光罩來蝕刻加工該被加工膜之步驟。

八、圖式：

第 1 圖



第 2 圖

