

發明專利說明書 200424767

(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：93103779

※申請日期：93 年 02 月 17 日

※IPC 分類：G03F 7/038

壹、發明名稱：

(中) 液浸曝光步驟用之光阻保護膜形成用材料，複合膜及光阻圖案之形成方法

(外) 液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料、複合膜、
およびレジストパターン形成方法

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京應化工業股份有限公司

(英) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

代表人：(中) 1. 内田春彦

(英)

地 址：(中) 日本國神奈川県川崎市中原區中丸子一五〇番地

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

參、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 平山拓

(英) HIRAYAMA, TAKU

地 址：(中) 日本國神奈川県川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株
式会社内

(英)

2. 姓 名：(中) 高須亮一

(英) TAKASU, RYOICHI

地 址：(中) 日本國神奈川県川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株
式会社内

(英)

3. 姓 名：(中) 佐藤充

(英) SATO, MITSURU

地 址：(中) 日本國神奈川県川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株
式会社内

(英)

- 4.姓 名：(中) 脇屋和正
 (英) WAKIYA, KAZUMASA
 地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社内
 (英) _____
- 5.姓 名：(中) 吉田正昭
 (英) YOSHIDA, MASAOKI
 地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社内
 (英) _____
- 6.姓 名：(中) 田村弘毅
 (英) TAMURA, KOUKI
 地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社内
 (英) _____

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 | ； 2003/02/20 | ； 2003-043394 | ☒ 有主張優先權 |
| 2.日本 | ； 2003/05/09 | ； 2003-132288 | ☒ 有主張優先權 |
| 3.日本 | ； 2003/07/10 | ； 2003-195409 | ☒ 有主張優先權 |
| 4.日本 | ； 2003/07/31 | ； 2003-205001 | ☒ 有主張優先權 |

- 4.姓 名：(中) 脇屋和正
 (英) WAKIYA, KAZUMASA
 地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社内
 (英) _____
- 5.姓 名：(中) 吉田正昭
 (英) YOSHIDA, MASAOKI
 地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社内
 (英) _____
- 6.姓 名：(中) 田村弘毅
 (英) TAMURA, KOUKI
 地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地 東京応化工業株式會社内
 (英) _____

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 | ； 2003/02/20 | ； 2003-043394 | ☒ 有主張優先權 |
| 2.日本 | ； 2003/05/09 | ； 2003-132288 | ☒ 有主張優先權 |
| 3.日本 | ； 2003/07/10 | ； 2003-195409 | ☒ 有主張優先權 |
| 4.日本 | ； 2003/07/31 | ； 2003-205001 | ☒ 有主張優先權 |

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明為有關一種於浸漬微影（immersion lithography）處理步驟中，具有於微影曝光光線到達光阻膜前之至少於前述光阻膜上介有具有特定厚度之由折射率較空氣之折射率為大且較前述光阻膜之折射率為低之液體的狀態下，使前述光阻膜進行曝光以提高光阻圖案解析度等構成之適合浸漬曝光步驟所使用之光阻保護膜形成材料，具有由該保護膜形成用材料所得保護膜之光阻膜，以及使用前述保護膜之光阻圖案形成方法等。

【先前技術】

近年來，於半導體裝置、液晶裝置等各種電子裝置中的微細結構之製造方法中，多使用微影法進行，隨著裝置結構之微細化，更尋求微細步驟中光阻圖案之微細化。

目前，微影法中，例如於最先端技術領域中，可形成線寬約 90nm 左右之微細光阻圖案，但今後仍需要應可達更微細之圖案。

為達前述較 90nm 更為微細之圖案，第 1 需開發曝光裝置及可與其對應之光阻。曝光裝置中，一般例如使 F₂ 雷射、EUV（臨界紫外線）、電子線、X 線等光源波長之短波長化或使透鏡之開口數（NA）大口徑化等。

但，使光源波長短波長化時，需配置高價之新型曝光裝置，又，高 NA 化時，因解析度與焦點景深寬度為無法

(2)

兼得 (tread-off) 之關係，故若即使可提高解析度但仍會造成焦點景深寬度降低等問題。

最近，已知可解決前述問題之微影技術中，已揭示有液浸曝光 (liquid-immersion lithography) 方法之報告 (例如 [文獻 1] Journal of Vacuum Science & Technology B (美國)，1999 年，第 17 卷，6 號，3306 至 3309 頁；[文獻 2] Journal of Vacuum Science & Technology B (美國)，2001 年，第 19 卷，6 號，2353 至 2356 頁；[文獻 3] Proceedings of SPIE (美國)，2002 年，第 4691 卷，459 至 465 頁)。此方法中，於曝光時之晶圓上與光阻膜間之間，至少於前述光阻膜上介有特定厚度之純水或含氟不活性液體等液狀折射率媒介 (折射率液體，浸漬液體) 所得者。此方法中，為將以往空氣或氮氣等惰性氣體之曝光光路之空間以折射率 (n) 更大之液體，例如以純水取代時，可與使用相同曝光波長光源為更短波長光源之情形或使用高 NA 透鏡之情形相同般，達成高解析性同時降低焦點景深寬度。

使用前述液浸曝光時，即使使用現有裝置下之透鏡，也可以在低費用下，得到優良高解析性，且具有優良焦點景深之光阻圖案，而受到極大之注目。

但，上述液浸曝光處理中，因曝光時光阻膜直接與折射率液體 (浸漬液) 接觸，故光阻膜極容易受到液體之侵蝕。對於以往使用之光阻組成物是否立即適用，仍有研究之必要。

(3)

目前慣用之光阻組成物，一般為以對曝光光線具有透明性為最重要且必要之特性而對所有可能之樹脂進行廣泛研究結果而確立之組成物。本發明者們，對於目前所提案之光阻組成物中，就其現有組成內容或對該組成作些許調整後之結果，以實驗研究其是否具有適合液浸曝光特性之光阻組成物。其結果得知，於實際使用上，仍存在有可期待之光阻組成物。另外，液浸曝光，即使因液體產生變質而未能得到充分解析性之光阻組成物，也可以確認出介由一般空氣層進行曝光之微影處理時，大部分也可以得到微細且具有高度解析性之結果。前述光阻組成物，為花費許多開發資源所確立之組成物，其為對於曝光光線具有優良透明性、顯像性、保存安定性等各種光阻特性之組成物，但，前述光阻組成物仍有多數存在著對於浸漬液之耐性不佳等性質。前述不適合液浸曝光之組成物，有數例仍顯示其對於空氣層下之微影處理具有高度解析性之組成物，其相關內容將於後述本發明之比較例中說明。

又，使用適合前述液浸曝光之光阻膜時，於進行液浸曝光時，與介由空氣層進行曝光相比較時，得知其品質與良率皆為較差。

又，前述以往光阻膜之液浸曝光合適性，為經由下述液浸曝光方法及分析評估所得之結果。

即，使用液浸曝光對光阻圖案形成性能之評估為，確認（i）液浸曝光法所得光學系之性能，（ii）光阻膜對浸漬液之影響，（iii）浸漬液所造成之光阻膜的變質等 3 點

(4)

，進行判斷。

(i) 有關光學系之性能，例如將表面耐水性之照相用感光板沉入水中，於推定該表面受到圖案光線照射時為極明確之狀態下，故若於水面與，水與感光板之界面間，若未有因反射產生光傳導損耗時，其後應不會產生任何問題，此點於原理上應未有疑慮。此時之光傳導損耗，可以以導正曝光之入射角度方式簡單地解決。因此曝光對象為光阻膜，或照相用感光板，或成像用篩板等，只要對浸漬液為不活性時，即，其於不受浸漬液所影響，且不會對浸漬液產生影響之狀態下，該光學系之性能幾乎不會產生任何變化。因此，就此點而言，應不需進行新的確認試驗進行確認。

(ii) 光阻膜對浸漬液之影響，具體而言，為指光阻膜之成分溶出於液中，而使液體之折射率產生變化之意。液體之折射率產生變化時，會造成圖案曝光之光學解析性受到變化，此點無須進行實驗，由理論即可得到證實。對於此點，若僅將光阻膜浸漬於液體中，只要某一成分溶出，而確認出其使浸漬液之組成內容產生變化，或使折射率產生變化時即可證實，而無須實際進行圖案光之照射，再經顯像後以確認其解析度。

相反地，若對浸漬液中之光阻膜照射圖案光線，經顯像後以確認其解析度時，雖可確認解析性能之優劣性，但卻未能判斷出究竟為起因於浸漬液之變質而造成對解析性之影響，或因光阻膜之變質而造成對解析性之影響，或由

(5)

兩者所產生之影響等。

(iii) 浸漬液所造成光阻膜的變質所造成之解析性劣化部分，例如可進行「於曝光後將浸漬液以噴灑方式覆蓋於光阻膜之方式處理，其後經顯像後，對所得光阻圖案之解析性進行檢測」之評估試驗方式即可。但，前述評估方法為直接使浸漬液覆蓋光阻膜之方法，就浸漬條件而言為更為嚴苛之處理。此外，其對於完全浸漬狀態下進行曝光試驗之情形而言，仍未能確定出究竟為浸漬液變質之影響，或光阻組成物之浸漬液所造成之變質原因，或受兩者所產生之影響而造成解析性之變化等。

前述現象(ii)與(iii)為表裡相同之狀況，故可經由光阻膜之浸漬液而確認變質之程度。

基於前述分析，前述目前提案之光阻膜之液浸曝光之合適性，可使用「於曝光後將浸漬液以噴灑方式覆蓋於光阻膜之方式處理，其後經顯像後，對所得光阻圖案之解析性進行檢測」之評估試驗進行確認。又，曝光之圖案光線以稜鏡產生之繞射光替代，將樣品於實際浸漬狀態下，再使其曝光之試驗方法「2 光束繞射曝光法」的評估方法對實際製造步驟中所使用之浸漬處理進行確認。

如上所述般，於新製造適合液浸曝光使用之光阻膜時，除必需有許多開發資源外，對於目前提案之光阻組成物中，於使用該組成或對該組成作些許調整結果，可得到品質上有些許劣化，但卻具有適合液浸曝光特性之光阻組成物，又，液浸曝光中，即使浸漬液變質而產生未能具有充

(6)

分解析性之光阻膜時，也顯示出一般較介由空氣層進行曝光之微影處理具有更微細與高解析性之組成物。

【發明內容】

本發明，即是鑒於以往技術之問題點所提出之發明，而以提供一種以往耗費許多開發資源所確立之由以往光阻組成物所得光阻膜也可以準用之液浸曝光技術為發明目的，具體而言，於目前光阻膜之表面形成暫時性特定保護膜之結果，可同時防止液浸曝光中光阻膜之變質與所使用液體之變質，進而可形成適合用液浸曝光之高解析性光阻圖案。

為達到前述目的，本發明之液浸曝光步驟所使用之光阻保護膜形成用材料，為設置於光阻膜上，且為形成液浸曝光步驟用光阻保護膜所使用之材料，其具有對曝光光線為透明，對液浸曝光用液體不具有實質上之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷之特性。

又，本發明之液體浸曝光步驟用複合膜，其具有保護膜及光阻膜，前述保護膜具有對曝光光線為透明，對液浸曝光用液體不具有實質上之相溶性，具有不會與前述光阻膜間產生缺陷之特性，且為形成於該光阻膜之表面等特徵。

又，本發明之光阻圖案形成方法，為使用液浸曝光步驟之光阻圖案形成方法，其特徵為包含於基板上形成光阻膜，並於前述光阻膜上，形成一種具有對曝光光線為透明

(7)

，對液浸曝光用液體不具有實質上之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷特性之保護膜，並於前述光阻膜與保護膜所層合之前述基板之至少前述保護膜上直接設置特定厚度之前述液浸曝光用液體，並介由前述液浸曝光用液體與前述保護膜照射特定圖案光線，必要時進行加熱處理，以將前述保護膜由照射後之光阻膜上去除，使去除前述保護膜之光阻膜顯像，而得光阻圖案之方法。

又，前述構成中，液浸曝光步驟中，以於微影曝光光線到達光阻膜前之經路的至少前述光阻膜上，介有具有特定厚度之折射率較空氣之折射率為大且較前述光阻膜之折射率為低之前述液浸曝光用液體的狀態下，經由曝光以提高光阻圖案之解析度之構成為佳。

發明之實施形態

具有前述構成之本發明，於作為液體浸曝光用液體中，較佳以使用實質上為純水或去離子水所得的水，或氟系不活性氣體為宜，就考量費用、後處理之容易性等觀點而言，以水為最適合使用。

本發明中所可使用之光阻膜，可使用以往慣用之光阻組成物所得之光阻膜，其並未有特別之限定。此點為本發明之最大之特徵。

又，作為本發明保護膜之必要特性，如前所示般，需具有對曝光光線為透明，對折射率液體不具有實質的相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷之特性，又，與

(8)

光阻膜具有優良之密著性，剝離性良好等特徵，具有前述特徵之可形成保護膜的保護膜材料，例如氟系樹脂溶解於氟系溶液所得之組成物。

上述氟系樹脂，例如可使用鏈式全氟烷基聚醚、環式全氟烷基聚醚、聚氯三氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等。

又，實用上，於市售物品中，鏈式全氟烷基聚醚例如達姆納 S-20、達姆納 S-65、達姆納 S-100、達姆納 S-200（以上，大金工業公司製），環式全氟烷基聚醚例如賽得系列（旭硝子公司製）、鐵氟隆（R）-AF1600、鐵氟隆（R）-AF2400（以上，杜邦公司製）等。

上述氟系樹脂中，以使用鏈式全氟烷基聚醚與環式全氟烷基聚醚所得之混合樹脂為佳。

又，上述氟系溶劑，只要可溶解上述氟系樹脂脂溶劑即可，並未有特別限定，例如可使用全氟己烷、全氟庚烷等全氟烷烴或全氟環烴、其一部份可殘留雙鍵鍵結之全氟烯烴，或全氟四氫呋喃、全氟（2-丁基四氫呋喃）等全氟環狀醚、全氟三丁基胺、全氟四戊基胺、全氟四己基胺等氟系溶劑。

氟系樹脂濃度，於可形成膜之範圍內時則無特別限定，就考量塗佈性等時，以 0.1 製 30wt% 左右為佳。

較佳之保護膜材料，以使用將鏈式全氟烷基聚醚與環式全氟烷基聚醚所得之混合樹脂溶解於全氟三丁胺中所得者為佳。

(9)

如前所述般，本發明之液浸曝光步驟所使用之光阻膜材料，可使用常用之正型光阻、負型光阻等。其具體之例示為如下所示。

首先，用於正型光阻之樹脂成分，例如可使用丙烯酸系樹脂、環烯烴系樹脂、倍半矽氧烷（silsesquioxanes）系樹脂等。

前述丙烯酸系樹脂，例如具有酸解離性溶解抑制基之（甲基）丙烯酸酯所衍生之結構單位（a1），且除此結構單位（a1）以外，尚含有其他（甲基）丙烯酸酯所衍生之結構單位，其中以使用所含有之（甲基）丙烯酸酯所衍生之結構單位為80莫耳%以上，較佳為90莫耳%以上（以100莫耳%為最佳）之樹脂為佳。

又，前述樹脂成分，為滿足解析性、耐乾蝕刻性，及微細圖案形狀等特性，可再含有具有與前述（a1）單位不同機能之單體單位，例如再與以下結構單位組合而構成。

即，由具有內酯單位之（甲基）丙烯酸酯所衍生之結構單位（以下，簡稱為（a2）或（a2）單位）。由具有含醇性羥基之多環式基之（甲基）丙烯酸酯所衍生之結構單位（以下，簡稱為（a3）或（a3）單位）。含有與前述（a1）單位之酸解離性溶解抑制基、前述（a2）單位之內酯單位、與前述（a3）單位之具有含醇性羥基之多環式基不同的含多環式基之結構單位（以下，簡稱為（a4）或（a4）單位）。

前述（a2）、（a3）及/或（a4），可依所需求之特

(10)

性而作適當的組合。較佳為，含有 (a1) 與至少 1 種選自 (a2)、(a3) 與 (a4) 之情形下，可得到良好之解析性與光阻圖案形狀。又，(a1) 至 (a4) 單位中，其各自可以不同單位之多數種合併使用。

又，甲基丙烯酸酯所衍生之結構單位與丙烯酸酯所衍生之結構單位，相對於甲基丙烯酸酯所衍生之結構單位與丙烯酸酯結構單位中莫耳數之合計，甲基丙烯酸酯所衍生之結構單位為使用 10 至 85 莫耳%，較佳為 20 至 80 莫耳%，丙烯酸酯所衍生之結構單位較佳為使用 15 至 90 莫耳%，更佳為 20 至 80 莫耳%。

以下，將對上述 (a1) 至 (a4) 單位作詳細之說明。

(a1) 單位，為具有酸解離性溶解抑制基之(甲基)丙烯酸酯所衍生之結構單位。(a1)之酸解離性溶解抑制基，只要具有對曝光前樹脂成分全體為鹼不溶性之鹼溶解抑制性的同時，曝光後可因所產生之酸而解離，使樹脂成分全體變化為鹼可溶性之基時，則未有特別限定。一般而言，例如可與(甲基)丙烯酸之羧基，形成環狀或鏈狀之三級烷基酯之基、三級烷氧基羰基、或鏈狀烷氧烷基等皆屬習知。

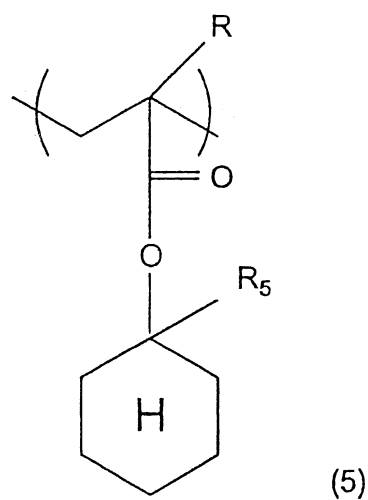
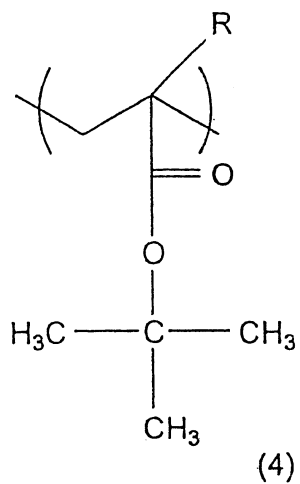
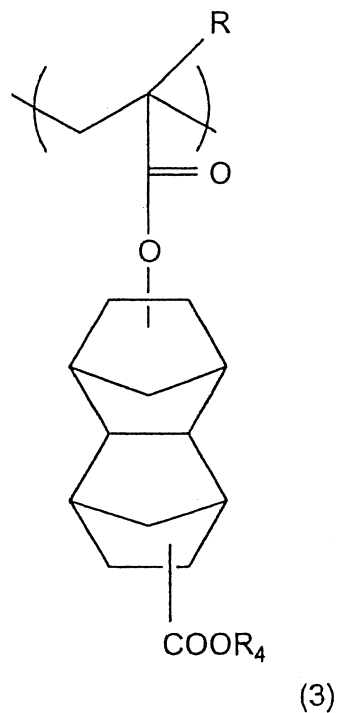
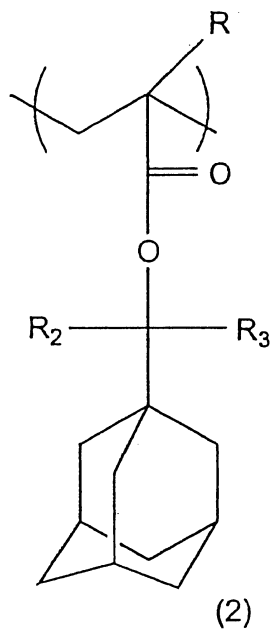
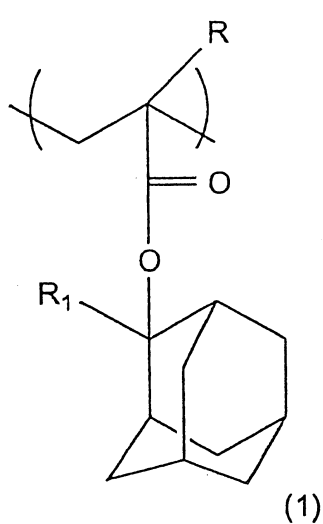
(a1)中之酸解離性溶解抑制基，例如以使用含脂肪族多環式基之酸解離性溶解抑制基為較佳者。

前述多環式基例如可被氟原子或氟化烷基所取代或未被取代之二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等去除 1 個氫原子所得之基等。具體而言，例如金剛烷、原菠烷、異菠烷

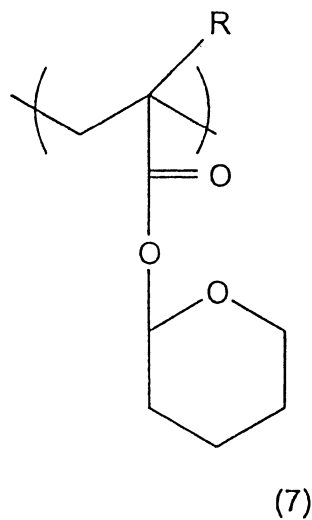
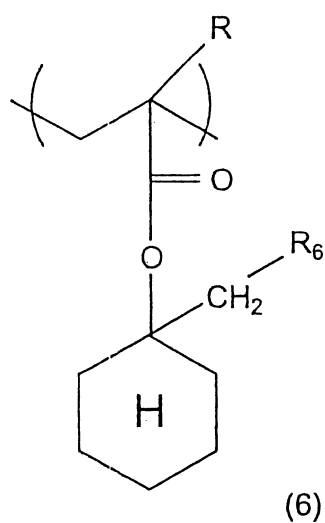
(11)

、三環癸烷、四環十二烷等多環烷烴去除 1 個氫原子所得之基等。前述多環式基，可由 ArF 光阻中所使用之多種取代基中適當地選擇使用。其中又以金剛烷基、原菠烷基、四環十二烷基等就工業上容易取得之觀點而言，而為較佳。

前述 (a1) 中，較適合使用之單體單位例如下述式 (1) 至 (7) 所示者。



(12)



又，前述式（1）至式（7）中，R 為氫原子或甲基， R_1 為低級烷基， R_2 與 R_3 各自獨立為低級烷基， R_4 為三級烷基， R_5 為甲基， R_6 為低級烷基， R_7 為低級烷基。

上述 R_1 至 R_3 與 R_6 至 R_7 中，以各自為碳數 1 至 5 之低級的直鏈或支鏈狀之烷基為佳，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、異戊基、新戊基等。工業上以甲基或乙基為佳。

又， R_4 為 *tert*-丁基或 *tert*-戊基等三級烷基，*tert*-丁基以工業上而言為較佳。

（a1）單位，於上述內容中，特別是以式（1）、（2）、（3）所示結構單位，以可形成高度透明性且具有高解析性及優良耐乾蝕刻性之圖案，故為較佳。

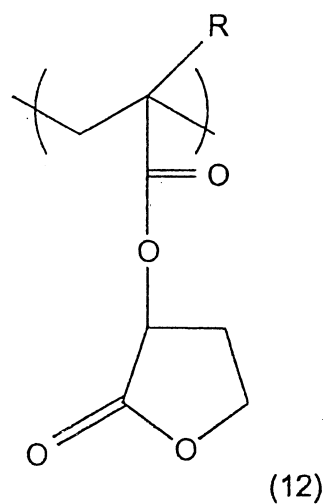
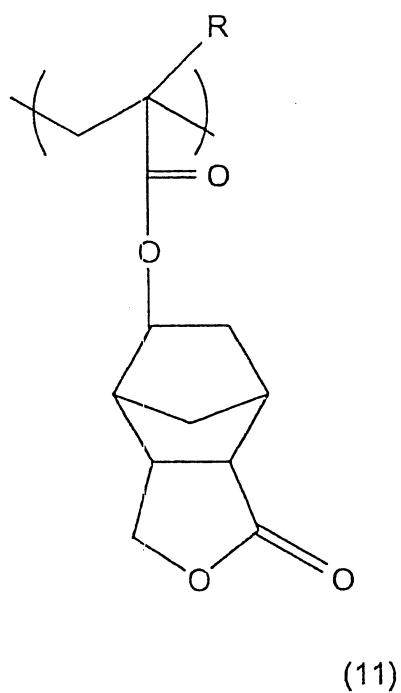
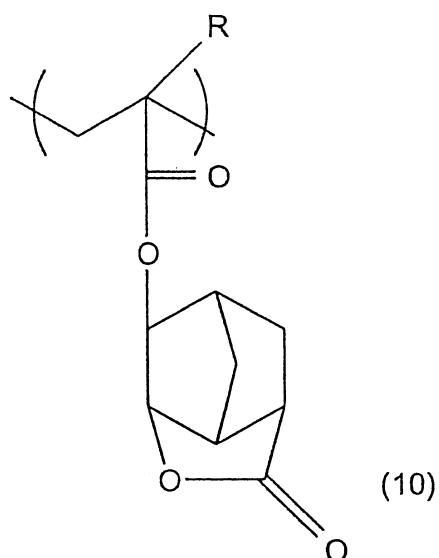
前述（a2）單位，因具有內酯單位，故可提高與顯影液之親水性。

前述（a2）單位，只要為具有內酯單位，且可與樹脂成份以外之其他結構單位共聚合者即可。

(13)

例如單環式內酯單位，例如由 γ -丁內酯中去除 1 個氫原子所得之基等。又，多環式之內酯單位，例如由含有內酯之多環烷烴中去除 1 個氫原子所得之基等。

前述 (a2) 中較佳之單體單位例如下述式 (10) 至 (12) 所示者



其中又以式 (12) 所示， α 碳上具有酯鍵結之(甲基)

(14)

丙烯酸之 γ -丁內酯，或式 (10) 或 (11) 等原菠烷內酯，就工業上容易取得之觀點而為較佳。

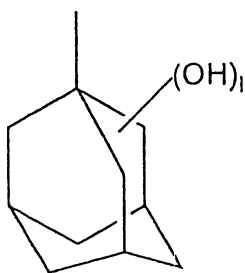
前述 (a3) 單位為具有由含有醇性羥基的多環式基之(甲基)丙烯酸酯所衍生之結構單位。

前述含有醇性羥基之多環式基之羥基因為極性基，故使用時可提高樹脂全體成份與顯影液之親水性，並提昇曝光部之鹼溶解性。因此，樹脂成分中具有 (a3) 時，可提升解析性而為較佳。

因此，(a3) 中之多環式基，例如由前述 (a1) 說明中所例示內容相同之脂肪族多環式基中適當地選擇使用。

(a3) 中之含有醇性羥基的多環式基並未有特別限定，例如可使用含有羥基之金剛烷基等為較佳。

又，前述含羥基之金剛烷基，例如使用下述式 (13) 所示取代基時，可提升耐乾蝕刻性，並具有提昇圖案截面形狀垂直性之效果，故為較佳。又，其中， l 為 1 至 3 之整數。



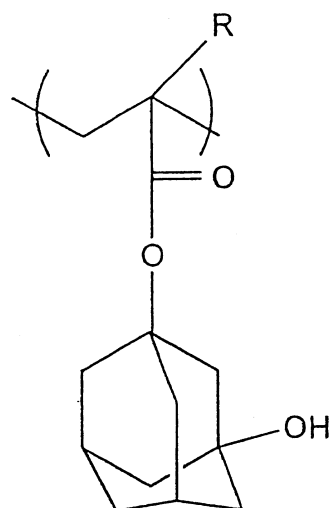
(13)

前述 (a3) 單位，以具有上述之含有醇性羥基的多環式基，且可與樹脂成份以外之其他結構單位形成共聚合者為佳。

(15)

具體而言，例如下述式（14）所示之結構單位為佳。

又，式中，R 為氫原子或甲基。



(14)

前述（a4）單位中，「與前述酸解離性溶解抑制基，前述內酯單位，與前述含醇性羥基的多環式基皆不同」之多環式基，係指樹脂成分中，（a4）單位之多環式基，為與前述（a1）單位之酸解離性溶解抑制基，（a2）單位之內酯單位，與（a3）單位之含醇性羥基的多環式基皆不相同之多環式基之意，（a4）為未具有與構成（A）成份之（a1）單位之酸解離性溶解抑制基，（a2）單位之內酯單位，（a3）單位之含醇性羥基的多環式基之意。

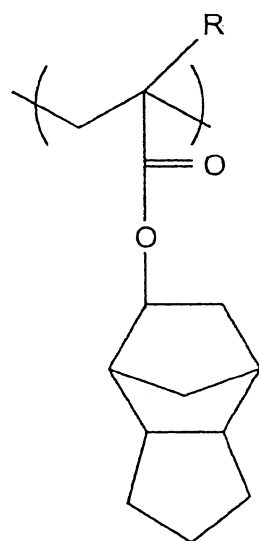
（a4）單位中之多環式基，於1個樹脂成份中，只要選擇不與前述（a1）至（a3）所使用之結構單位相重複之單位即可，並未有特別限定。例如，（a4）單位中之多環式基，可使用前述（a1）單位所例示之相同脂肪族多環式基，或使用作為ArF正型光阻材料使用之以往已知之多數材料。

(16)

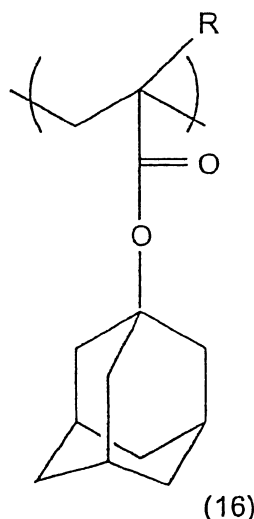
特別是三環十二烷基、金剛烷基、四環十二烷基中所選出之至少 1 種以上之取代基，以工業上容易取得之觀點而言為較佳。

(a4) 單位，只要具有上述多環式基，且可與 (A) 成份以外之其他結構單位共聚合者即可使用。

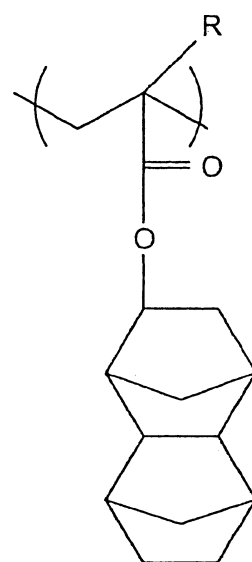
前述 (a4) 之較佳例示，例如下述式 (15) 至 (17) 所示者。



(15)



(16)



(17)

上述丙烯系樹脂成分之組成，相對於構成樹脂成分之結構單位之總計而言，(a1) 單位為含有 20 至 60 莫耳%，較佳為含有 30 至 50 莫耳% 時，因具有優良解析性，而為較佳。

又，相對於構成樹脂成份之結構單位之總計而言，(a2) 單位為含有 20 至 60 莫耳%，較佳為含 30 至 50 莫耳% 時，因具有優良解析性，而為較佳。

又，使用 (a3) 單位時，以相對於構成結構樹脂成份

(17)

之結構單位之總計而言，以含有 5 至 50 莫耳%，較佳為含 10 至 40 莫耳% 時，因可形成優良之光阻圖案形狀，而為較佳。

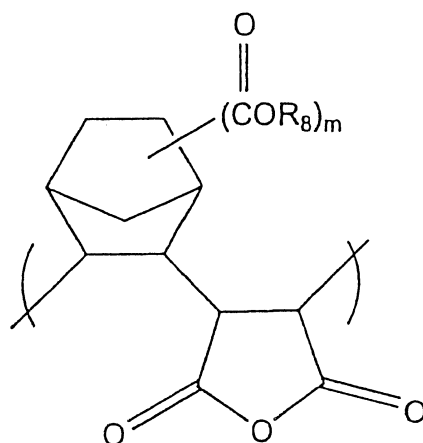
又，使用 (a4) 單位時，以相對於構成結構樹脂成份之結構單位之總計而言，以含有 1 至 30 莫耳%，較佳為含 5 至 20 莫耳% 時，因由獨立圖案至稠密圖案之解析性更為優良，而為較佳。

(a1) 單位與，至少 1 種由 (a2)、(a3) 與 (a4) 單位中所選出之至少 1 個單位，可依目的之不同作適當的組合，一般以 (a1) 單位與 (a2) 與 (a3) 單位之三元聚合物對於光阻圖案形狀、曝光寬容度、耐熱性、解析性具有優良效果，而為較佳。此時，(a1) 至 (a3) 各自之含量分別為 (a1) 20 至 60 莫耳%，(a2) 20 至 60 莫耳%，與 (a3) 5 至 50 莫耳% 為佳。

本發明之樹脂成分樹脂之質量平均分子量（以聚苯乙烯換算，以下相同），並未有特別限定，較佳為 5000 至 30000，更佳為 8000 至 20000。超過此範圍時，對溶劑之溶解性會有惡化之疑慮，低於此範圍時，圖案之截面形狀會有惡化之疑慮。

前述環烯烴系樹脂，例如下述式 (18) 所示結構單位 (a5) 與，必要時由前述 (a1) 所得之結構單位共聚所得之樹脂為佳。

(18)

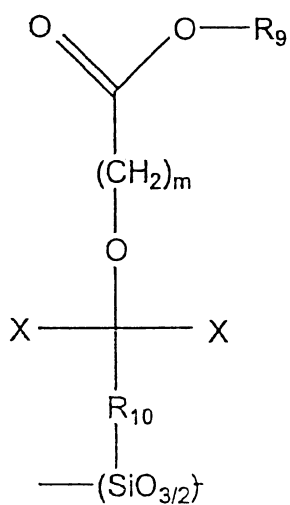


(18)

(式中， R_8 為前述 (a1) 單位中酸解離性溶解抑制基所例示之取代基， m 為 0 至 3 之整數)

又，前述 (a5) 單位中， m 為 0 時，以使用具有 (a1) 單位之共聚物為佳。

又，前數倍半矽氧烷系樹脂，例如下式 (19) 所示結構單位 (a6)，與具有下式 (20) 所示結構單位 (a7) 之樹脂等。

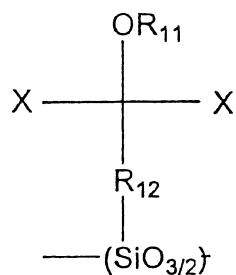


(19)

(式中， R_9 為脂肪族單環或含有多環述基之烴基所

(19)

得之酸解離性溶解抑制基， R_{10} 為直鏈狀、支鏈狀或環狀飽合脂肪族烴基， X 為至少 1 個氫原子被氟原子所取代之碳數 1 至 8 的烷基， m 為 1 至 3 之整數）



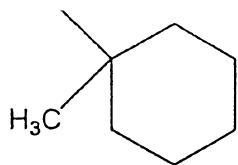
(20)

（式中， R_{11} 為氫原子或直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基， R_{12} 為直鏈狀、支鏈狀或環狀飽合脂肪族烴基， X 為至少 1 個氫原子被氟原子所取代之碳數 1 至 8 的烷基）

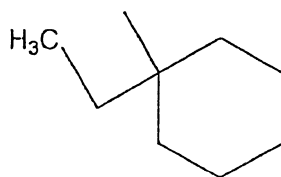
上述（a6）與（a7）中， R_9 之酸解離性溶解抑制基，為一種於具有對曝光前之倍半矽氧烷樹脂全體為鹼不溶解性之鹼溶解抑制性的同時，於曝光後經由酸產生劑所產生之酸而解離，使此倍半矽氧烷樹脂全體變化為鹼可溶性之基。

前述之基例如，下述式（21）至（25）般，體積密度較高之脂肪族單環或含有多環式基之烴基所得之酸解離性溶解抑制基等。使用前述酸解離性溶解抑制基結果，可使解離後之溶解抑制劑不易氣體化，而可防止脫氣現象。

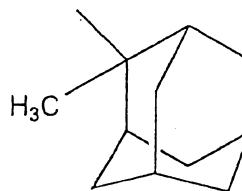
(20)



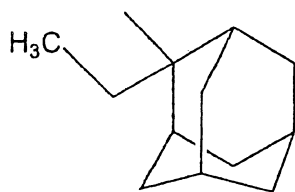
(21)



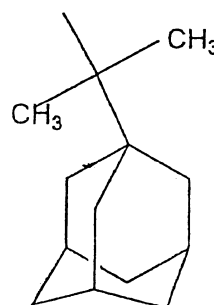
(22)



(23)



(24)



(25)

前述 R_9 之碳數，就解離時不易汽化且同時對光阻溶媒具有適當的溶解性或對顯像液具有適當的溶解性等觀點而言，為 7 至 15，更佳為 9 至 13。

前述酸解離性溶解抑制基，於脂肪族單環或含有多環式基之烴基所得之酸解離性溶解抑制基，可配合所使用之光源，例如於 ArF 等離子雷射之光阻組成物用之樹脂中所提出之多數意見中適當的選擇使用。一般而言，習知者例如(甲基)丙烯酸之羧基與環狀三級烷基酯所形成者。

特別是以含有脂肪族多環式基之酸解離性溶解抑制基為佳。脂肪族多環式基，例如 ArF 光阻中所提出之多數意見中適當的選擇使用。例如，脂肪族多環式基，例如二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等去除 1 個原子所得之基等，更具體而言，例如金剛烷、原菠烷、異菠烷、三環癸烷、四環十二烷等多環烷烴中去除 1 個氫原子之基等。

(21)

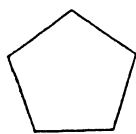
上述式中，又以具有式（23）所示 2-甲基-2-金剛烷基，及 / 或式（24）2-乙基-2-金剛烷基之倍半矽氧烷樹脂，具有優良之不易脫氣性，且具有優良解析性或耐熱性等，而為較佳。

又，前述 R_{10} 與 R_{11} 中之碳數，以對光阻溶媒之溶解性與對分子尺寸控制等觀點而言，較佳為 1 至 20，更佳為 5 至 12。特別是環狀飽合脂肪族烴，對所得之倍半矽氧烷樹脂之高能量光線具有高度透明性，且具有較高之玻璃移轉點（ T_g ），且可容易控制 PEB（曝光後加熱）時酸產生劑所產生之酸等優點，而為較佳。

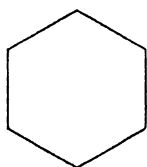
前述環狀飽合脂肪族烴基，可為單環式基或多環式基皆可。多環式基，例如二環烷烴、三環烷烴、四環烷烴等去除 2 個氫原子所得之基等，更具體而言，例如金剛烷、原菠烷、異菠烷、三環癸烷、四環十二烷等多環烷烴中去除 2 個氫原子之基等。

上述 R_{10} 與 R_{12} 中，更具體而言，例如由下式（26）至（31）所示脂環式化合物或其衍生物中去除 2 個氫原子所得之基等。

(22)



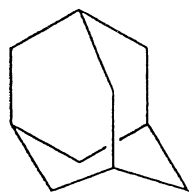
(26)



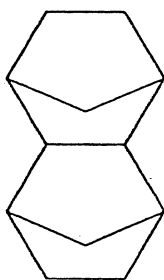
(27)



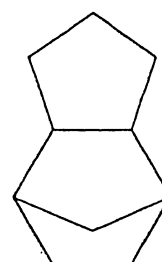
(28)



(29)



(30)



(31)

前述衍生物為，於前述化學式（26）至（31）之脂環式化合物中，至少 1 個氫原子為甲基、乙基等低級烷基，氧原子、氟、氯、溴等鹵素原子等基所取代之意。其中又以化學式（26）至（31）所成群中所選出之脂環式化合物中去除 2 個氫原子之基，以具有高度透明性，或工業上容易取得等觀點而為較佳。

又，前述 R_{11} ，就對光阻溶媒之溶解性而言，較佳為 1 至 10，更佳為 1 至 4 之低級烷基。此烷基更具體而言，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、環戊基、環己基、2-乙基己基、*n*-辛基等。

R_{11} 可配合前述倍半矽氧烷樹脂對鹼之溶解性作適當的選擇。 R_{11} 為氫原子時，可增加鹼溶解性。鹼溶解性增加時，其具有高感度化之優點。

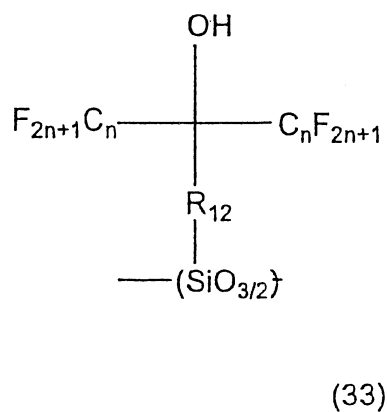
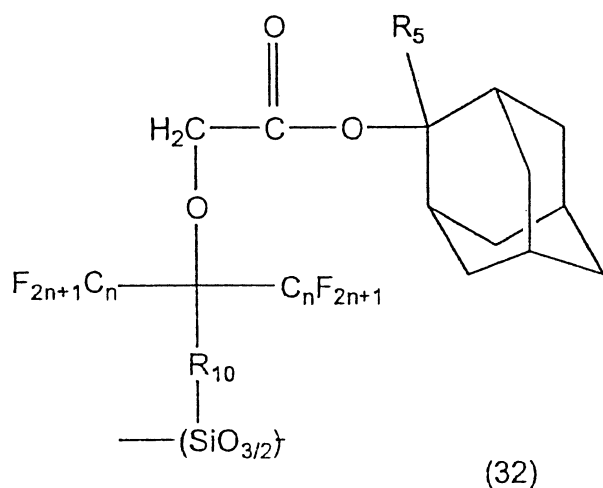
又，前述烷基之碳數越多時，或體積密度越高時，倍

(23)

半矽氧烷樹脂之鹼溶解性會降低。鹼溶解性降低時，將會提高對鹼顯像液之耐性，故使用該倍半矽氧烷樹脂形成光阻圖案時，可改善曝光係數，而降低隨曝光所產生之尺寸變動。又，因可降低顯像斑，各可改善所形成之光阻之蝕刻部分的粗糙狀態。

前述式（19）、（20）中之 X，又以直鏈狀烷基為佳。烷基之碳數，就倍半矽氧烷樹脂之玻璃移轉（Tg）點或對光阻溶媒之溶解性而言，以 1 至 8，更佳為 1 至 4 之低級烷基。又，氟原子所取代之氫原子數越多時，可提高對 200nm 以下高能量光或電子線之透明性，故為較佳。最佳為全部之氫原子受氟原子所取代之全氟烷基。各 X，各自可為相同或不同皆可。又，式（19）中之 m，就酸解離性溶解抑制基容易產生解離之理由，以 1 至 3 之整數為宜，更佳為 1。

倍半矽氧烷系樹脂，更具體而言，例如下述式（32）、（33）所示內容。



(24)

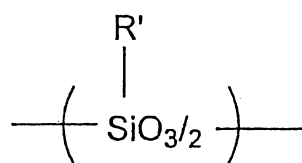
(式中， R_5 、 R_{10} 、 R_{12} 與 n 之內容與前述內容相同)

本發明之倍半矽氧烷樹脂所構成之全結構單位中，(a6)與(a7)所示結構單位之比例為30至100莫耳%，更佳為70至100莫耳%，最佳為100莫耳%。

又，相對於(a6)與(a7)所示結構單位之合計，(a6)所示結構單位之比例較佳為5至70莫耳%，更佳為10至40莫耳%。(a7)所示結構單位之比例為30至95莫耳%，更佳為60至90莫耳%。

(a6)所示結構單位之比例於上述範圍內時，酸解離性溶解抑制基之比例可自行決定，倍半矽氧烷樹脂之曝光前後之鹼溶解性之變化，極適合作為正型光阻組成物之基礎樹脂。

倍半矽氧烷系樹脂，於不損及本發明效果之範圍下，可具有(a6)與(a7)所示結構單位以外之其他結構單位。例如ArF等離子雷射之光阻組成物中所使用之倍半矽氧烷樹脂所使用者，例如下述式(34)所示之具有甲基、乙基、丙基等烷基(R')之烷基倍半矽氧烷單位等。



(34)

倍半矽氧烷系樹脂之質量平均分子量(M_w) (凝膠滲透色層分析法之聚苯乙烯換算)，並未有特定，但較佳

(25)

為 2000 至 15000，更佳為 3000 至 8000。超過此範圍時則對光阻溶劑之溶解性會降低，過小時則光阻圖案截面形狀會有惡化之疑慮。

又，本發明之倍半矽氧烷系樹脂，為由 (a6) 與 (a7) 所示結構單位所構成之倍半矽氧烷作為基本骨架之聚合物，故於 200nm 以下高能量光或電子線具有高度透明性。因此，含有本發明之倍半矽氧烷樹脂之正型光阻組成物，例如極適合用於較 ArF 等離子雷射之波長為更短光源之微影處理。特別是即使於單層製程下，也可以形成線寬 150nm 以下，甚至 120nm 以下之微細光阻圖案。又，使用於 2 層光阻膜合物之上層時，也可以形成線寬 120nm 以下，甚至 100nm 以下之微細光阻圖案。

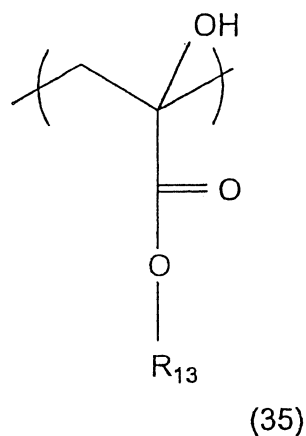
又，使用前述正型光阻組成物樹脂成分，只要為慣用之物質即可，具體之例示如下所示者。

前述樹脂成分，為受酸而變為鹼不溶性之樹脂成分，極適合使用分子內具有可相互反應形成酯之 2 種官能基，其受同時添加於光阻材料中之酸產生劑所產生之酸的作用，產生脫水形成酯所得之鹼不溶性樹脂 (a8)。其中所稱可相互反應形成酯之 2 種官能基，例如為形成羧酸酯時之羥基與羧基或羧酸酯等。換言之，為形成酯之 2 種官能基。前述樹脂，例如樹脂骨架之支鏈上，以至少具有 1 個羥基烷基與，羧基與羧酸酯基者為佳。

又，前述樹脂成分，例如由具有二羧酸單酯單位之聚合物所得之樹脂成分 (a9) 亦佳。

(26)

前述 (a8)，換言之，例如為至少具有下述式 (35) 所示結構單位之樹脂成分。



(式中， R_{13} 為氫原子，C1 至 C6 烷基，或具有冰片基、金剛烷基、四環十二烷基、三環癸基等多環式環骨架之烷基)

前述樹脂之例示，如由 α - (羟基烷基) 丙烯酸與 α - (羟基烷基) 丙烯酸烷基酯中所選出之至少 1 種單體的聚合物 (均聚物或共聚物) (a8-1)，及由 α - (羟基烷基) 丙烯酸與 α - (羟基烷基) 丙烯酸烷基酯中所選出之至少 1 種單體與其他乙烯性不飽和羧酸與乙烯性不飽和羧酸酯中所選出之至少 1 種單體之共聚物 (a8-2) 等為佳。

上述聚合物 (a8-1)，例如以 α - (羟基烷基) 丙烯酸與 α - (羟基烷基) 丙烯酸烷基酯之共聚物為佳，又，共聚物 (a8-2) 中，前述其他乙烯性不飽和羧酸或乙烯性不飽和羧酸酯，較佳為使用例如由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷基酯與甲基丙烯酸烷基酯中所選出之至少 1 種為佳。

(27)

前述 α - (羥基烷基) 丙烯酸與 α - (羥基烷基) 丙烯酸烷基酯中爲羥基之例，例如羥甲基、羥乙基、羥丙基、羥丁基等低級羥烷基。其中就形成酯之容易度時以使用羥乙基或羥甲基爲佳。

又， α - (羥基烷基) 丙烯酸烷基酯之烷基酯部分的烷基例示，如甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、sec-丁基、tert-丁基、戊基等低級烷基，二環〔2.2.1〕庚基、甲醯基、金剛烷基、四環〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕十二烷基、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸基等交聯型多環式環狀烴基等。酯部分之烷基爲多環式環狀烴基時適合用於提高耐乾蝕刻性者。前述烷基中，特別是甲基、乙基、丙基、丁基等低級烷基時，形成酯之醇成分，可使用廉價且容易取得者爲佳。

低級烷基酯時，其與羧基相同般會產生與羥基烷基之酯化，但爲交聯型多環式環狀烴之酯時，則不會產生前述酯化。因此，於導入交聯型多環式環狀烴之酯於樹脂中時，以樹脂支鏈同時具有羧基者爲佳。

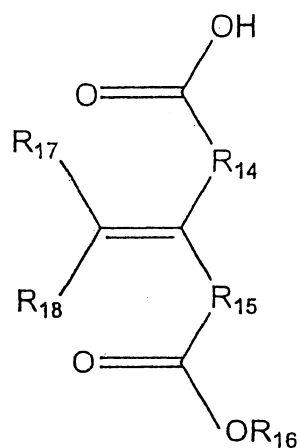
又，前述 (a8-2) 中，其他乙烯性不飽和羧酸或乙烯性不飽和羧酸酯之例示如，丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸等不飽和羧酸、前述不飽和羧酸之甲酯、乙酯、丙酯、異丙酯、n-丁酯、異丁酯、n-己酯、辛酯等烷基酯。又，酯部分之烷基，例如可使用具有二環〔2.2.1〕庚基、甲醯基、金剛烷基、四環〔4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}〕十二烷基、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸基等交聯型多環式環狀烴基之丙烯酸或甲基丙烯酸酯等。其中，就廉價且容易取得之觀點

(28)

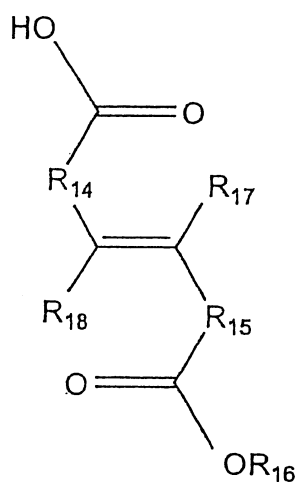
，以丙烯酸與甲基丙烯酸、或其甲酯、乙酯、丙酯、n-丁酯等低級烷基酯為佳。

上述樹脂成分（a8-2）之樹脂中，由 α -（羥基烷基）丙烯酸與 α -（羥基烷基）丙烯酸烷基酯中所選出之至少1種單體單位與其他乙烯性不飽和羧酸或乙烯性不飽和羧酸酯中所選出之至少1種單體單位之比例，以莫耳比為20：80至95：5之範圍，特別是以50：50至90：10之範圍為佳。二單位之比例於上述範圍內時，分子內或分子間容易形成酯，而可得到良好的光阻圖案。

又，前述樹脂成分（a9），為至少具有下述式（36）或（37）所示結構單位之樹脂成分。



(36)



(37)

（式中， R_{14} 與 R_{15} 為碳數0至8之烷鏈， R_{16} 為至少具有2以上脂環式結構之取代基， R_{17} 與 R_{18} 為氫原子或碳數1至8之烷基）

使用前述具有二羧酸單酯單體之樹脂成分所得負型光阻組成物，具有高度解析性，且可降低線路邊緣粗糙情形

(29)

而為較佳。

前述二羧酸單酯化合物，例如富馬酸、依康酸、中康酸、戊烯二酸、2-十二碳烯二酸等。

又，具有二羧酸單酯單位之樹脂，例如可由二羧酸單酯單位單體之聚合物或共聚物（a9-1），與二羧酸單酯單體與前述 α -（羥基烷基）丙烯酸、 α -（羥基烷基）丙烯酸烷酯、其他乙烯性不飽和羧酸與乙烯性不飽和羧酸指中所選出之至少1種單體所得之共聚物（a9-2）等。

使用上述負型光阻之樹脂成分，其可單獨使用或將2種以上組合使用亦可。又，樹脂成分之重量平均分子量為1000至50000，較佳為2000至30000。

上述樹脂中，對於使用丙烯酸系樹脂（（a1）至（a4））之正型光阻，含有較具有溶液耐侵蝕性樹脂的正型光阻，或越趨近於液浸曝光之臨界解析尺寸時，其圖案之解析性更容易劣化。此解析性劣化之主要原因並非僅為唯一，欲去除該要因時，一般將本發明之保護膜所形成之浸漬液與光阻膜完全分離為極有效之處理。

又，使用倍半矽氧烷系樹脂（（a6）與（a7））之正型光阻，或使用特定樹脂（a8）及/或（a9）之負型光阻中，與使用上述丙烯酸系樹脂之正型光阻相比較時，其液體浸漬耐性為更低，使用本發明保護膜之可提高液浸曝光之正確性。

又，使用環烯烴系樹脂時，如本發明比較例所述般，已知其液浸曝光耐性為極低，故圖型本身極不容易形成。

(30)

故使用前述含樹脂之正型光阻時，亦適用本發明保護膜所使用之液浸曝光。

又，上述正型或負型光阻用之樹脂成分組合使用之酸產生劑，可由以往增強化學性光阻材料中作為酸產生劑使用之公知化合物中適當選擇使用。

此酸產生劑之具體例，如二苯基碘鎗三氟甲烷磺酸酯、（4-甲氧基苯基）苯基碘鎗三氟甲烷磺酸酯、雙（p-tert-丁基苯基）碘鎗三氟甲烷磺酸酯、三苯基銻三氟甲烷磺酸酯、（4-甲氧基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、（4-甲基苯基）二苯基銻九氟丁烷磺酸酯、（4-甲基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、（p-tert-丁基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、二苯基碘鎗九氟丁烷磺酸酯、雙（p-tert-丁基苯基）碘鎗九氟丁烷磺酸酯、三苯基銻九氟丁烷磺酸酯、三苯基銻全氟辛烷磺酸酯、（4-三氟甲基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、（4-三氟甲基苯基）二苯基銻九氟丁烷磺酸酯、三（p-tert-丁基苯基）銻三氟甲烷磺酸酯、三（p-tert-丁基苯基）銻九氟丁烷磺酸酯等鎗鹽。其中又以氟化烷基磺酸離子作為陰離子之鎗鹽為佳。

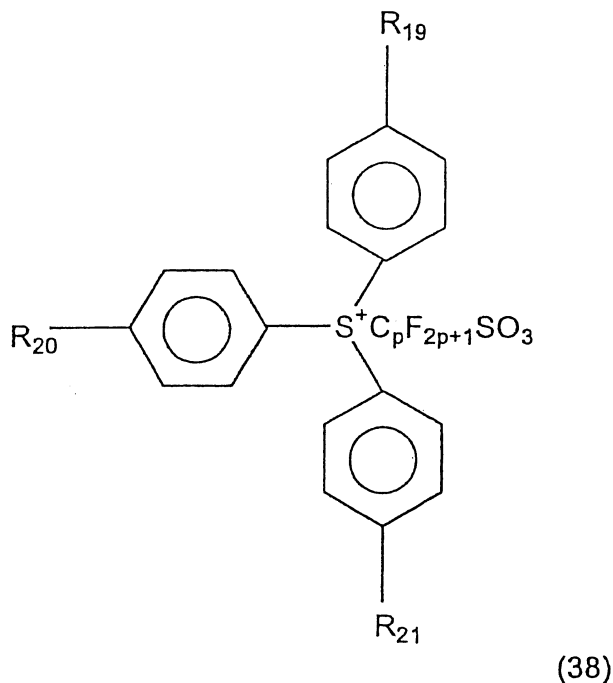
其中銻鹽中又以三苯基銻鹽，以不易分解產生有機氣體，故較適合使用。

三苯基銻鹽之添加量，以對酸產生劑之合計量，較佳為50至100莫耳%，更佳為70至100莫耳%，最佳為100莫耳%。

又，三苯基銻鹽中特別是以下述式（38）所示之全氟

(31)

烷基磺酸離子作為陰離子之三苯基鎰鹽，以可形成高感度化，故較適合使用。



(式中， R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 各自獨立為氫原子，碳數 1 至 8，較佳為 1 至 4 之低級烷基或氯、氟、溴等鹵素原子； p 為 1 至 12，較佳為 1 至 8，更佳為 1 至 4 之整數)

上述酸產生劑可單獨使用或將 2 種以上組合使用皆可。

其添加量，相對於前述樹脂成份 100 質量份為 0.5 質量份，較佳為 1 至 10 質量份。低於 0.5 質量份時，圖案未能充分形成，超過 30 質量份時，除不易製得均勻之溶液外，亦為保存安定性降低之原因。

又，本發明之正型或負型光阻組成物，可將前述樹脂成分與酸產生劑，溶解於後述任意成分，較佳為有機溶劑之方式以製得。

(32)

有機溶劑，例如可溶解前述樹脂成份與酸產生劑成份而形成均勻成份之溶液即可，其可由以往作為增強化學性光阻材料中作為溶劑使用之公知化合物中適當選擇 1 種或 2 種以上使用。

其中，例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異胺基酮、2-庚酮等酮類，或乙二醇、乙二醇單乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇、或二丙二醇單乙酸酯之單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚或單苯基醚等多元醇類或其衍生物或，二噁烷等環式醚類，或乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酮酸甲酯、乙氧基丙酮酸乙酯等酯類。前述有機溶劑可單獨使用或以 2 種以上混合溶劑之形式使用亦可。

又，前述正型或負型光阻中，為提高圖案形狀，與存放安定性時，例如可再添加安定劑之公知胺化合物，已知較佳者，例如二級低級脂肪族胺或三級低級脂肪族胺等，或有機羧酸或磷之含氧酸等有機酸。

前述低級脂肪族胺例如碳數 5 以下之烷基或烷醇之胺之意，其中二級或三級胺之例如三甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、二-n-丙基胺、三-n-丙基胺、三戊基胺、三-十二烷基胺、三辛烷基胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三異丙醇等，其中又以三乙醇胺等烷醇胺為佳。其可單獨使用或將 2 種以上組合使用皆可。

前述胺類，相對於前述樹脂成分，一般為使用 0.01

(33)

至 2.0 質量 % 之範圍。

前述有機羧酸，例如丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸等為佳。

前述磷之含氧酸或其衍生物例如磷酸、磷酸二-n-丁基酯、磷酸二苯基酯等磷酸或其酯等衍生物，膦酸、膦酸二甲基酯、膦酸-二-n-丁基酯、苯基膦酸、膦酸二苯基酯、膦酸二苄基酯等膦酸及其酯等衍生物，次膦酸、苯基次膦酸等次膦酸及其酯等衍生物，其中又以膦酸為最佳。

前述有機酸，一般為使用對樹脂成分 100 質量份為 0.01 至 5.0 質量份。其可單獨使用或將 2 種以上混合使用皆可。

前述有機酸，較佳為使用與前述胺類為等莫耳以下之範圍。

本發明之之光阻組成物中，可再配合需要添加促進混合性之添加劑，例如改良光阻膜性能所添加之樹脂，提昇塗覆性之界面活性劑、溶解抑制劑、可塑劑、安定劑、著色劑、光暈防止劑等。

本發明之負型光阻組成物，為提高交聯密度，與提高光阻圖案之形狀或解析性或耐乾蝕刻性等目的上，可依需要添加交聯劑亦可。

前述交聯劑並未有特別之限定，可由以往增強化學性負型光阻中所使用之公知交聯劑中，適當的選擇使用。此交聯劑之例，如 2,3-二羥基-5-羥甲基原菠烷、2-羥基-5,6-雙（羥甲基）原菠烷、環己烷二甲醇、3,4,8（或 9）-

(34)

三羥基三環癸烷、2-甲基-2-金剛烷醇、1,4-二噁烷-2,3-二醇、1,3,5-三羥基環己烷等羥基或羥基烷基或同時具有二者之脂肪族環狀烴或其含氧衍生物，及三聚氰胺、甲基胍胺、苯併胍胺、尿素、乙烯脲、甘脲等含胺基化合物與甲醛或甲醛與低極醇反應，使該胺基上之氫原子受羥甲基或低級烷甲基所取代之化合物，具體而言，例如六甲氧基甲基三聚氰胺雙甲氧基甲基脲、雙甲氧基甲基雙甲氧基乙烯脲、四甲氧基甲基甘脲、四丁氧基甲基甘脲等，其中又以四丁氧基甲基甘脲為佳。

前述交聯劑可單獨使用或將2種以上組合使用皆可。

其次，將對使用本發明保護膜之液浸曝光法所得之光阻圖案形成方法作一說明。

首先，於矽晶圓等基板上，將慣用之光阻組成物以旋轉塗佈器等塗佈後，再進行預燒培（PAB）處理。

又，基板與光阻組成物之塗佈層之間，可再設置有有機系或無機系之反射防止膜而形成2層層合物。

目前為止之步驟，可使用周知之方法進行。操作條件，可依使用之光阻組成物之組成或特性作適當的設定。

其次，於上述硬化所得光阻膜（單層、多層）之表面，可使用例如「鏈式全氟烷基聚醚與環式全氟烷基聚醚所得之混合樹脂溶解於全氟三丁基胺後所得之組成物」等保護膜形成材料均勻塗佈後，再使其硬化以形成光阻保護膜。

將前述形成有以保護膜被覆之光阻膜的基板，浸漬於

(35)

折 射 率 液 體（ 折 射 率 較 空 氣 之 折 射 率 為 大 且 較 光 阻 膜 的 折 射 率 為 小 之 液 體 ）。

對於此浸漬狀態下之基板的光阻膜，介由所期待之圖案進行選擇性曝光，因此此時之曝光光線，係通過折射率液體與保護膜後到達光阻膜者。

此時，光阻膜因具有保護膜，故可完全阻隔折射率液體，而不會產生因受折射率液體之侵害而產生膨潤等變質，或相反的光阻膜之成分溶出於折射率液體中，而使折射率液體之折射率等光學特性產生變質等。

此時曝光所使用之波長，並未有特別之限定，例如可使用 ArF 等離子雷射、KrF 等離子雷射、F₂ 等離子雷射、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子線、X 射線、軟 X 射線等皆可。其為依光阻膜之特性所決定者。

如上所述般，本發明之光阻圖案形成方法中，於曝光時，以光阻膜上，為介有折射率較空氣之折射率為大且較所使用之光阻膜的折射率為小之液體（折射率液體）。前述折射率液體，例如水、或氟系惰性液體等。該氟系惰性液體之具體例如 C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇ 等氟系化合物為主要成份之液體。其中，就費用、安全性、環境問題等一般之觀點而言，以使用水為最佳。

又，所使用折射率液體之折射率，只要為「折射率較空氣之折射率為大且較所使用之光阻組成物的折射率為小」之範圍內時則未有特別之限制。

(36)

其次，於前述液體浸漬狀態下之曝光步驟結束後，將基板由折射率液體中取出，將液體由基板上去除，其後將保護膜剝離。此保護膜之剝離處理，例如可使用溶解有上述氟樹脂之氟系溶劑。但，就洗淨後之乾燥性觀點而言，以使用沸點 150℃ 以下之溶劑為佳，就此觀點而言，以使用全氟（2-丁基四氫呋喃）（沸點：102℃）為佳。

其次，將曝光後之光阻膜進行 PEB（曝光後加熱），隨後使用由鹼性水溶液所得之鹼顯像液進行顯像處理。其中，此處所稱 PEB 以於保護膜剝離步驟前進行為佳。又，於顯像處理後進行後燒培亦可。又，較佳為使用純水進行水洗。水洗例如於基板迴轉中將水以滴下或以噴霧方式噴灑於基板表面，將基板上之顯像液及該顯像液所溶解之光阻組成物洗除。隨後，以乾燥處理方式，將光阻組成物之塗膜配合光罩圖案而描繪出圖案，而製得光阻圖案。

經由此方式形成之光阻圖案，對於具有微細線寬之光阻圖案，特別於間距較小之線路與空間（L&S）圖案可得到良好之解析度。其中，線路與空間圖案中之間距，為於圖案線寬方向中，光阻圖案線路寬度與空間寬度之合計距離。

【實施方式】

以下本發明將以實施例說明，但下述實施例僅為本發明之較佳說明例示，並未能限制本發明之內容。又，於以下說明中，將同時記載實施例與比較例。

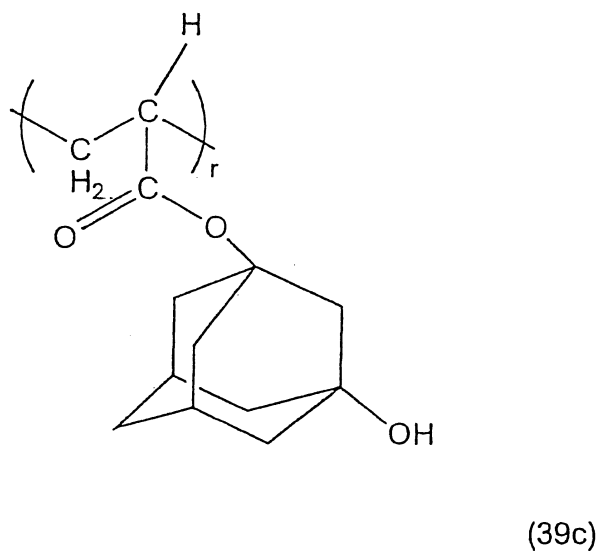
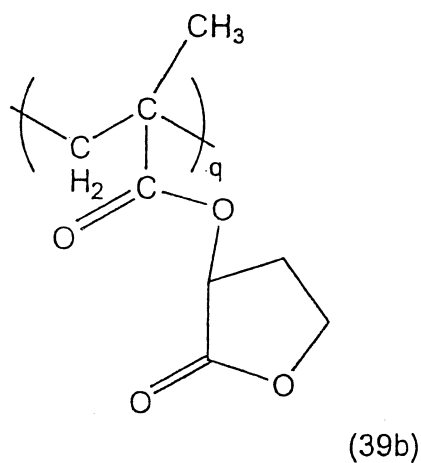
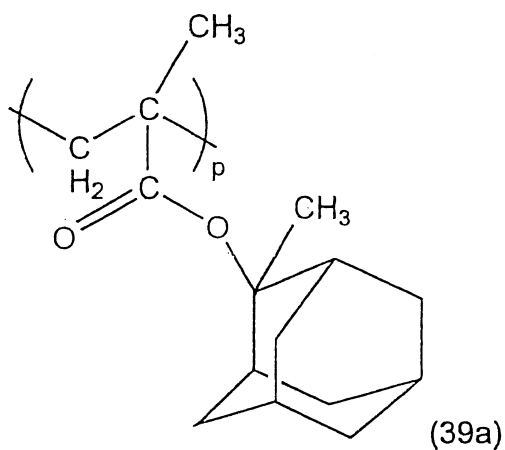
(37)

〔實施例 1〕

將下記樹脂成份、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻地溶解於有機溶劑中，調製得正型光阻組成物 1。

樹脂成分為使用下述化學式 (39a)、(39b)、(39c) 所示 3 種結構單位所得之甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物 100 質量份。調製樹脂成份所使用之各結構單位 p、q、r 之比例， $p = 50$ 莫耳%、 $q = 30$ 莫耳%、 $r = 20$ 莫耳%。又，調製所得之樹脂成份之質量平均分子量為 10,000。

(38)



前述酸產生劑為使用三苯基銻九氟丁烷磺酸酯 3.5 質量份，與（4-甲基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯 1.0 質量份。

又，前述有機溶媒，為使用丙二醇單甲基醚乙酸酯與乳酸乙酯之混合溶媒（質量比 6：4）1900 質量份。

又，前述含氮有機化合物，為使用三乙醇胺 0.3 質量份。

其次，使用上述所得光阻組成物 1 形成光阻圖案。

(39)

首先，將有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名，Shipley 公司製）以旋轉塗覆器塗佈於矽晶圓上，並於熱壓板上進行 215℃、60 秒燒培，使其乾燥後形成膜厚 82nm 之有機系反射防止膜。其後，將上述所得正型光阻組成物 1，使用旋轉塗覆器塗佈於反射防止膜上，並於熱壓板上進行 115℃、90 秒之預燒培，使其乾燥後於反射防止膜上形成膜厚 150nm 之光阻膜。

隨後，於該光阻膜上，使用溶解有由達姆納 S-20（大金工業公司製）及，賽得（旭硝子公司製）（混合重量比 = 1：5）所得混合樹脂之全氟三丁基胺，且樹脂濃度為 2.5wt% 之保護膜材料迴轉塗佈，於 90℃、60 秒之條件下加熱，形成膜厚 37nm 之保護膜。

其次，介由光罩圖案，經使用曝光裝置 NSR-S302B（理光公司製，NA（開口數）= 0.60， $\sigma = 0.75$ ），以 ArF 等離子雷射（193nm）使用曝光光線進行照射（曝光）。其後，於液浸曝光中，將該曝光後之設置有光阻膜的矽晶圓於迴轉中，於 23℃ 下以 5 分鐘時間滴入純水。此部份之步驟，於實際製造步驟中，為完全浸漬狀態下之曝光步驟，基於先前對液浸曝光法之分析內容，理論上可保證光學系中之曝光本身可完全進行，故先將光阻膜曝光後，於僅評估浸漬液對光阻膜之影響時，即可概略得知曝光後折射率液體（浸漬液）之純水受光阻膜之負荷狀態。

於前述滴下步驟後，於 115℃、90 秒之條件下進行 PEB 處理，將保護膜使用全氟（2-丁基四氫呋喃）去除。

(40)

其後，再於 23℃ 下使用鹼顯影液進行 60 秒之顯影。鹼顯影液為使用 2.38 質量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液。

將依前述方式製得之 130nm 線路與空間為 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察，得知其圖案外觀為良好，且完全未觀察出波紋。

[實施例 2]

依上述實施例 1 相同方法，於基板上形成反射保護膜、ArF 正型光阻、保護膜。

對於此形成保護膜之基板，使用稜鏡與液體與波長 193nm 之 2 束繞射曝光，使用鋰光公司製實驗裝置進行浸漬曝光（此稜鏡下面介由水與保護膜接觸）。

進行與前述實施例 1 相同之 PEB 處理，保護膜使用全氟（2-丁基四氫呋喃）去除。其後，將該光阻膜依前述實施例 1 相同條件進行顯像處理。

將依此方式製得之 65nm 線路與空間為 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察，得知其圖案外觀為良好，且完全未觀察出波紋。又，對所得之圖案，使用集束離子束 SEM (FEI 公司製 Altura 835) 觀察截面形狀結果，得知截面形狀為良好之矩形。

[比較例 1]

除未設置保護膜以外，其他皆一前述實施例 2 相同操作方法，形成光阻圖案。

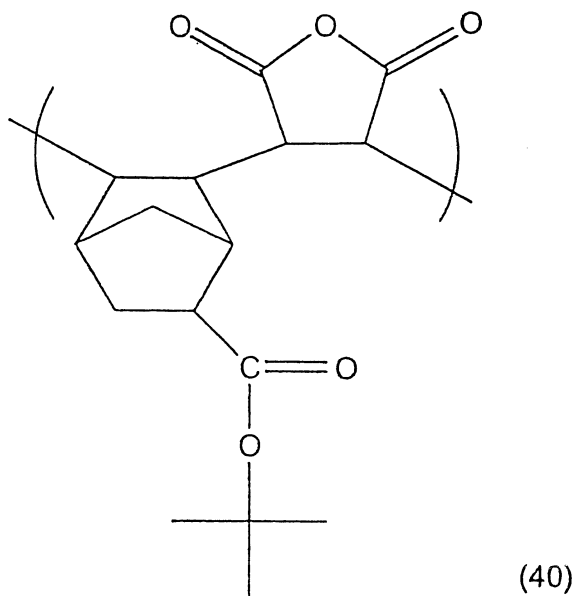
(41)

其結果得知感度雖未產生變動，但圖案外觀有些許波紋（線路部分產生狹窄化）產生。又，對所得圖案使用集束離子束 SEM（FEI 公司製 Altura 835）觀察截面形狀結果，得知截面形狀為 T-冠狀。

〔比較例 2〕

將下述樹脂成分、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻的溶解於有機溶媒中，調製正型光阻組成物 2。

前述樹脂成分，例如使用下述化學式（40）所示結構單位所得之聚合物 100 質量份。調製所得之樹脂成份之質量平均分子量為 10,000。



前述酸產生劑為使用三苯基銻九氟丁烷磺酸酯 3.5 質量份，與（4-甲基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯 1.0 質量份。

又，前述有機溶媒，為使用丙二醇單甲基醚乙酸酯與

(42)

乳酸乙酯之混合溶媒（質量比 6：4）1900 質量份。

又，前述含氮有機化合物，為使用三乙醇胺 0.3 質量份。

其次，使用上述所得光阻組成物 2 形成光阻圖案。

首先，將有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名，Shipley 公司製）以旋轉塗覆器塗佈於矽晶圓上，並於熱壓板上進行 215℃、60 秒燒培，使其乾燥後形成膜厚 82nm 之有機系反射防止膜。其後，將上述所得正型光阻組成物 2，使用旋轉塗覆器塗佈於反射防止膜上，並於熱壓板上進行 115℃、90 秒之預燒培，使其乾燥後於反射防止膜上形成膜厚 150nm 之光阻膜。

其次，介由光罩圖案，經使用曝光裝置 NSR-S302B（理光公司製，NA（開口數）= 0.60， $\sigma = 0.75$ ），以 ArF 等離子雷射（波長：193nm）使用圖案光線進行照射（曝光）。其後，於液浸曝光中，將該曝光後之設置有光阻膜的矽晶圓於迴轉中，於 23℃ 下以 5 分鐘時間滴入純水。此部份之步驟，於實際製造步驟中，為完全浸漬狀態下之曝光步驟，基於先前對液浸曝光法之分析內容，理論上可保證光學系中之曝光本身可完全進行，故先將光阻膜曝光後，於僅評估浸漬液對光阻膜之影響時，即可概略得知曝光後折射率液體（浸漬液）之純水受光阻膜之負荷狀態。

其次，於 115℃、90 秒之條件下進行 PEB 處理，再於 23℃ 下使用鹼顯影液進行 60 秒之顯影。鹼顯影液為使用 2.38 質量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液。

(43)

將依前述方式製得之 130nm 線路與空間為 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察，並求取其感度 (Eth)。其結果，測定感度為 9.1 mJ/cm^2 ，於進行以下比較時，得知其感度劣化情形極大。

又，使用本比較例 2 之光阻組成物 2，於未進行液體曝光處理下，即進行以往所進行之介由空氣進行曝光之形成方法以形成光阻圖案時，得知其感度為 8.4 mJ/cm^2 。於求得液浸曝光感度對一般曝光感度之感度比 ($9.1/8.4$) 時，為 108.3。

[比較例 3]

將下述樹脂成分、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻的溶解於有機溶媒中，調製正型光阻組成物 3。

前述樹脂成分，例如使用羥基苯乙烯單位 63 莫耳%、苯乙烯單位 24 莫耳% 及 *tert*-丁基丙烯酸酯單位 13 莫耳% 之結構單位所形成之共聚物 100 質量份。調製所得之樹脂成份之質量平均分子量為 12,000。

酸產生劑為使用雙 (*tert*-丁基苯基) 碘鎘三氟甲烷磺酸酯 2.8 質量份，與二甲基單苯基鎢三氟甲烷磺酸酯 1.0 質量份。

有機溶媒，為使用乳酸乙酯 600 質量份。

含氮有機化合物，為使用三乙醇胺 0.26 質量份，其他成分例如使用苯基磺酸 0.28 質量份。

使用上述所得光阻組成物 3 形成光阻圖案。

(44)

首先，將有機系反射防止膜組成物「AR-3」（商品名，Shipley 公司製）以旋轉塗覆器塗佈於矽晶圓上，並於熱壓板上進行 220℃、60 秒燒培，使其乾燥後形成膜厚 62nm 之有機系反射防止膜。其後，將上述所得正型光阻組成物 3，使用旋轉塗覆器塗佈於反射防止膜上，並於熱壓板上進行 110℃、90 秒之預燒培，使其乾燥後於反射防止膜上形成膜厚 280nm 之光阻膜。

其次，介由光罩圖案，經使用曝光裝置 NSR-S203（理光公司製，NA（開口數）= 0.60， $\sigma = 0.75$ ），以 KrF 等離子雷射（波長：248nm）使用圖案光線進行照射（曝光）。其後，於液浸曝光中，將該曝光後之設置有光阻膜的矽晶圓於迴轉中，於 23℃ 下以 5 分鐘時間滴入純水。此部份之步驟，於實際製造步驟中，為完全浸漬狀態下之曝光步驟，基於先前對液浸曝光法之分析內容，理論上可保證光學系中之曝光本身可完全進行，故先將光阻膜曝光後，於僅評估浸漬液對光阻膜之影響時，即可概略得知曝光後折射率液體（浸漬液）之純水受光阻膜之負荷狀態。

其次，於 110℃、90 秒之條件下進行 PEB 處理，再於 23℃ 下使用鹼顯影液進行 60 秒之顯影。鹼顯影液為使用 2.38 質量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液。

將依前述方式製得之 140nm 線路與空間為 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察，並求取其感度（Eth）。其結果，測定感度為 22.0mJ/cm²，又，光阻圖案為 T-冠形狀，且產生表面粗糙情形。

(45)

又，使用本比較例之光阻組成物 3，於未進行液體曝光處理下，即進行以往所進行之介由空氣進行曝光之形成方法以形成光阻圖案時，得知其感度為 20.0 mJ/cm^2 。於求得液浸曝光感度對一般曝光感度之感度比（ $22.0/20.0$ ）時，為 108.8。又，光阻圖案表面未出現粗糙情形，為良好之表面狀態。

〔比較例 4〕

將下述樹脂成分、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻的溶解於有機溶媒中，調製正型光阻組成物 4。

樹脂成分為使用羥基苯乙烯單位 64 莫耳%、1-乙氧基-1-乙基氧代苯乙烯單位 36 莫耳% 之結構單位所形成之共聚物 70 質量份，與，羥基苯乙基單位 67 莫耳、四氫吡喃基氧代苯乙烯單位 33 莫耳% 結構單位所形成之共聚物 30 質量份之混合樹脂。調製所得之樹脂成份中之質量平均分子量各自為 8000。

酸產生劑為使用雙（環己基磺醯基）二偶氮甲烷 4 質量份、tert-丁基苯基碘鎗三氟甲烷磺酸酯 1 質量份。

有機溶媒，為使用丙二醇單甲基醚乙酸酯與乳酸乙酯之混合溶媒（質量比 6：4）600 質量份。

含氮有機化合物，為使用三異丙醇胺 0.52 質量份，其他成分例如使用十二烷酸 0.54 質量份。

使用上述所得光阻組成物 4 形成光阻圖案。

首先，將有機系反射防止膜組成物「DUV-44」（商

(46)

品名，普利瓦公司製）以旋轉塗覆器塗佈於矽晶圓上，並於熱壓板上進行 225°C 、90 秒燒培，使其乾燥後形成膜厚 65nm 之有機系反射防止膜。其後，將上述所得正型光阻組成物 4 使用旋轉塗覆器塗佈於反射防止膜上，並於熱壓板上進行 90°C 、90 秒之預燒培，使其乾燥後於反射防止膜上形成膜厚 280nm 之光阻膜。

隨後，介由光罩圖案，經使用曝光裝置 NSR-S203B（理光公司製， NA （開口數） $=0.60$ ），以 KrF 等離子雷射（波長： 248nm ）使用圖案光線進行照射（曝光）。其後，於液浸曝光中，將該曝光後之設置有光阻膜的矽晶圓於迴轉中，於 23°C 下以 5 分鐘時間滴入純水。此部份之步驟，於實際製造步驟中，為完全浸漬狀態下之曝光步驟，基於先前對液浸曝光法之分析內容，理論上可保證光學系中之曝光本身可完全進行，故先將光阻膜曝光後，於僅評估浸漬液對光阻膜之影響時，即可概略得知曝光後折射率液體（浸漬液）之純水受光阻膜之負荷狀態。

其次，於 110°C 、90 秒之條件下進行 PEB 處理，再於 23°C 下使用鹼顯影液進行 60 秒之顯影。鹼顯影液為使用 2.38 質量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液。

將依前述方式製得之 140nm 線路與空間為 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察，並求取其感度（ E_{th} ）。其結果，測定感度為 $26.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，又，光阻圖案為 T-冠形狀，且產生表面粗糙情形。

又，使用本比較例之光阻組成物 4，於未進行液體曝

(47)

光處理下，即進行以往所進行之介由空氣進行曝光之形成方法以形成光阻圖案時，得知其感度為 16.5 mJ/cm^2 。於求得液浸曝光感度對一般曝光感度之感度比（ $26.5/16.5$ ）時，為 156.6 。又，光阻圖案表面未出現粗糙情形，為良好之表面狀態。

前述實施例 1 與 2 中，即使於形成保護膜之液浸曝光下，感度等形成圖案之必要特性並未隨之劣化，而顯示出可製得具有良好圖案外觀之 130 nm 的線路與空間。又，前述實施例所使用之光阻膜，雖為正型光阻膜，但亦同樣的適用於負型光阻膜。

〔實施例 3〕

將下述樹脂成分、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻的溶解於有機溶媒中，調製正型光阻組成物 4。

樹脂成分為使用前述式（40）所示結構單位所形成之聚合物 100 質量份，所得之樹脂成份之質量平均分子量為 10000。

酸產生劑為使用三苯基銻九氟丁烷磺酸酯 3.5 質量份與，（4-甲基苯基）二苯基銻三氟甲烷磺酸酯 1 質量份。

有機溶媒為使用丙二醇單甲基醚乙酸酯與乳酸乙酯之混合溶媒（質量比 6：4）1900 質量份。

除使用上述條件製得正型光阻組成物以外，其他皆依實施例 1 相同方法，於基板上形成反射防止膜、ArF 正型光阻、保護膜（其中，光阻膜厚度變更為 140 nm ）。

(48)

對於此形成有保護膜之基板，依實施例 2 相同方法進行浸漬曝光處理。

對該光阻膜，依前述實施例 1 相同條件下去除保護膜，進行 PEB 處理，隨後進行顯像處理。

將依前述方式製得之 90nm 線路與空間為 1：1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察結果，得知圖案之外觀為良好，且完全未觀察到波紋（圖案線路之狹窄化）。

〔比較例 5〕

使用上述實施例 3 所示正型光阻，除未形成保護膜以外，其他皆依相同方法製得 90nm 線路與空間為 1：1 之光阻圖案，使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察，並未觀察到圖案之波紋或膨潤等變動極大之圖案。

〔實施例 4〕

將下述樹脂成分、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻的溶解於有機溶媒中，調製正型光阻組成物。

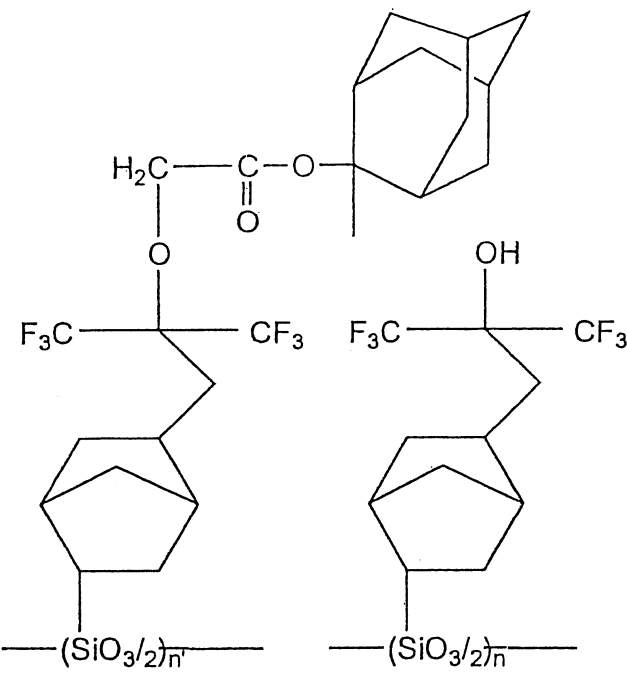
樹脂成分為使用前述式（41）、（42）所示結構單位所形成之聚合物（式（41）單位 85 質量份與式（42）單位 15 質量份），所得之樹脂成份之質量平均分子量為 10000。

前述酸產生劑為使用三苯基銻九氟丁烷磺酸酯 3.0 質量份。

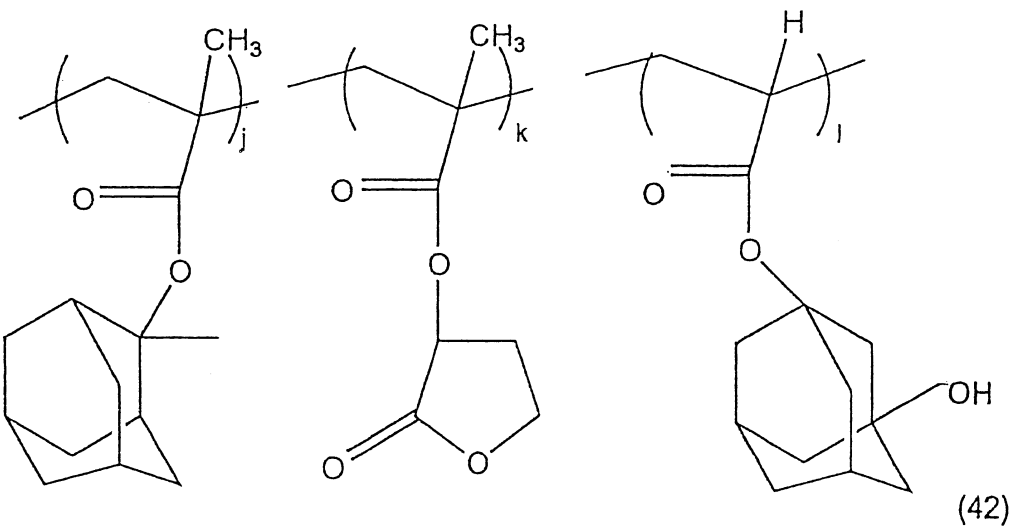
(49)

又，前述有機溶媒為使用丙二醇單甲基醚乙酸酯與乳酸乙酯之混合溶媒（質量比 6：4）1900 質量份。

又，前述含氮有機化合物為使用三乙醇胺 0.25 質量份。



(41)



(42)

(50)

(式(42)中， $j = 50$ 莫耳%， $k = 30$ 莫耳%， $l = 20$ 莫耳%)

除使用上述條件製得正型光阻組成物以外，其他皆依實施例 1 相同方法，於基板上形成反射防止膜、ArF 正型光阻、保護膜（其中，光阻膜厚度變更為 140nm ）。

對於此形成有保護膜之基板，依實施例 2 相同方法進行浸漬曝光處理。

對該光阻膜，依前述實施例 1 相同條件下去除保護膜，進行 PEB 處理，隨後進行顯像處理。

將依前述方式製得之 90nm 線路與空間為 $1:1$ 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察結果，得知圖案之外觀為良好，且完全未觀察到波紋（圖案線路之狹窄化）。

〔比較例 6〕

使用上述實施例 4 所示正型光阻，除未形成保護膜以外，其他皆依相同方法製得 90nm 線路與空間為 $1:1$ 之光阻圖案，使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察，僅發現少數圖案波紋或膨潤。

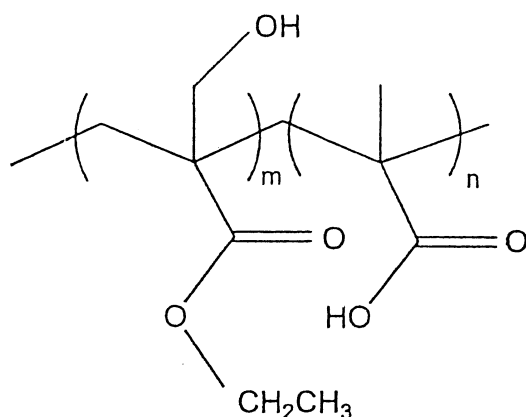
〔實施例 5〕

將下記樹脂成份、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻地溶解於有機溶劑中，調製得負型光阻組成物。

樹脂成分為使用 10 質量% 之四丁氧基甲基化甘脲所

(51)

形成之交聯劑，與 1 質量% 之三苯基銻九氟丁烷磺酸酯所得之酸產生劑，與 0.6 質量% 之 4-苯基吡啶所得之胺成分，溶解於丙二醇單甲基醚中所得之固體成分重量 8.1 質量% 之負型光阻材料。



(43)

(式中， $m:n$ 為 84:16 (莫耳%))

使用上述製得之負型光阻組成物，形成光阻圖案。

首先，將有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名，Shipley 公司製）以旋轉塗覆器塗佈於矽晶圓上，並於熱壓板上進行 215℃、60 秒燒培，使其乾燥後形成膜厚 32nm 之有機系反射防止膜。其後，將上述所得負型光阻組成物，使用旋轉塗覆器塗佈於反射防止膜上，並於熱壓板上進行 110℃、60 秒之預燒培，使其乾燥後於反射防止膜上形成膜厚 300nm 之光阻膜。

隨後，於該光阻膜上，使用溶解有由達姆納 S-20（大金工業公司製）及，賽得（旭硝子公司製）（混合重量比 = 1:5）所得混合樹脂之全氟三丁基胺，且樹脂濃度為 2.5wt% 之保護膜材料迴轉塗佈，於 90℃、60 秒之條件下

(52)

加熱，形成膜厚 37nm 之保護膜。

其次，對此形成保護膜之基板，依實施例 1 相同步驟進行曝光處理，隨後於光阻膜上進行水之滴下處理（其中，水滴下處理為 2 分鐘）。

該光阻膜，依前述實施例 1 相同條件下去除保護膜，進行 PEB 處理，隨後進行顯像處理。

將依前述方式製得之 160nm 線路與空間為 1：1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察，得知其圖案外觀為良好，且完全未觀察出波紋（圖案線路之狹窄化）或膨潤現象。

〔比較例 7〕

使用上述實施例 5 所示負型光阻，除未形成保護膜以外，其他皆依相同方法製得 160nm 線路與空間為 1：1 之光阻圖案，使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察，僅發現少數圖案波紋或膨潤。

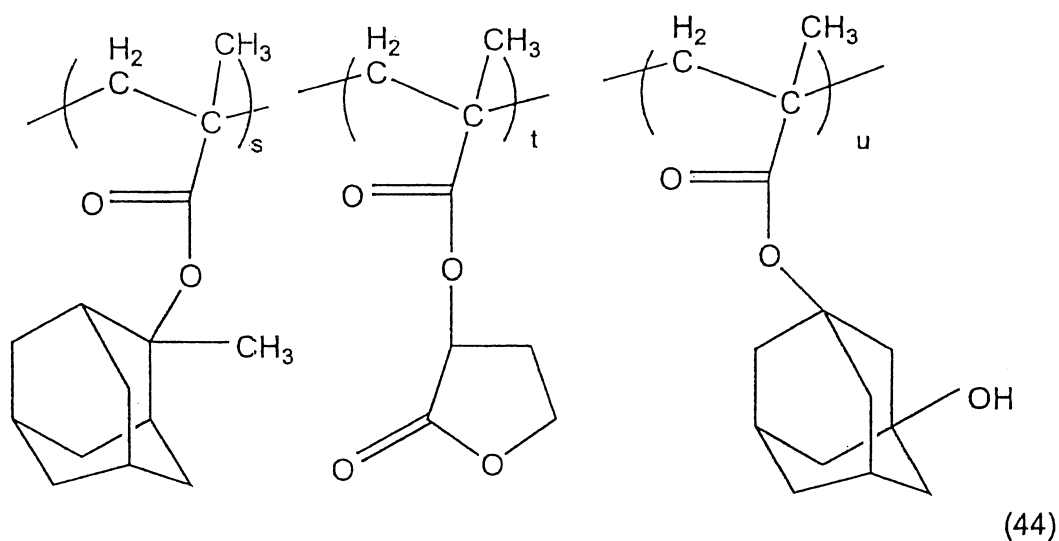
又，於本發明說明中，於說明上，雖使用「折射率較空氣為大且較前述光阻膜之折射率為小之液體」、液體狀折射率媒介、折射率液體、浸漬液等不同用語，但其皆為相同之媒體。

〔實施例 6〕

將下記樹脂成份、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻地溶解於有機溶劑中，調製得正型光阻組成物。

(53)

樹脂成分為使用下述化學式 (44) 所示 3 種結構單位所得之甲基丙烯酸酯共聚物 100 質量份。調製樹脂成份所使用之各結構單位 s、t、u 之比例，s = 40 莫耳%、t = 40 莫耳%、u = 20 莫耳%。又，調製所得之樹脂成份之質量平均分子量為 10,000。



前述酸產生劑為使用三 (4-*tert*-丁基苯基) 銦三氟甲烷磺酸酯 0.8 質量份，與 (4-甲基苯基) 二苯基銦九氟丁烷磺酸酯 2.0 質量份。

又，前述有機溶媒，為使用丙二醇單甲基醚乙酸酯與乳酸乙酯之混合溶媒 (質量比 6 : 4) 1520 質量份與 γ -丁內酯 380 質量份之混合溶劑。

又，前述含氮有機化合物，為使用三乙醇胺 0.25 質量份。

其次，使用上述所得光阻組成物形成光阻圖案。

首先，將有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名，Shipley 公司製) 以旋轉塗覆器塗佈於矽晶圓上，並

(54)

於熱壓板上進行 215℃、60 秒燒培，使其乾燥後形成膜厚 82nm 之有機系反射防止膜。其後，將上述所得正型光阻組成物 1，使用旋轉塗覆器塗佈於反射防止膜上，並於熱壓板上進行 130℃、90 秒之預燒培，使其乾燥後於反射防止膜上形成膜厚 200nm 之光阻膜。

隨後，於該光阻膜上，使用溶解有由達姆納 S-20（大金工業公司製）及，賽得（旭硝子公司製）（混合重量比 = 1：5）所得混合樹脂之全氟三丁基胺，且樹脂濃度為 2.5wt% 之保護膜材料迴轉塗佈，於 90℃、60 秒之條件下加熱，形成膜厚 37nm 之保護膜。

其次，介由光罩圖案，經使用曝光裝置 NSR-S302B（理光公司製，NA（開口數）= 0.60，2/3 輪帶），以 ArF 等離子雷射（193nm）使用曝光光線進行照射（曝光）。其後，於液浸曝光中，將該曝光後之設置有光阻膜的矽晶圓於迴轉中，於 23℃ 下以 2 分鐘時間滴入純水。此部份之步驟，於實際製造步驟中，為完全浸漬狀態下之曝光步驟，基於先前對液浸曝光法之分析內容，理論上可保證光學系中之曝光本身可完全進行，故先將光阻膜曝光後，於僅評估浸漬液對光阻膜之影響時，即可概略得知曝光後折射率液體（浸漬液）之純水受光阻膜之負荷狀態。

於前述滴下步驟後，於 130℃、90 秒之條件下進行 PEB 處理，將保護膜使用全氟（2-丁基四氫呋喃）去除。其後，再於 23℃ 下使用鹼顯影液進行 60 秒之顯影。鹼顯影液為使用 2.38 質量% 之四甲基銨氫氧化物水溶液。

(55)

將依前述方式製得之 130nm 線路與空間為 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察，得知其圖案外觀為良好，且完全未觀察出波紋。

又，此時之感度為 $17.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，焦點景深寬度為 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。又，130nm 之線路圖案為 $\pm 10\%$ 內範圍所得之曝光寬限度為 13.15%。

[實施例 7]

將下記樹脂成份、酸產生劑、與含氮有機化合物均勻地溶解於有機溶劑中，調製得正型光阻組成物。

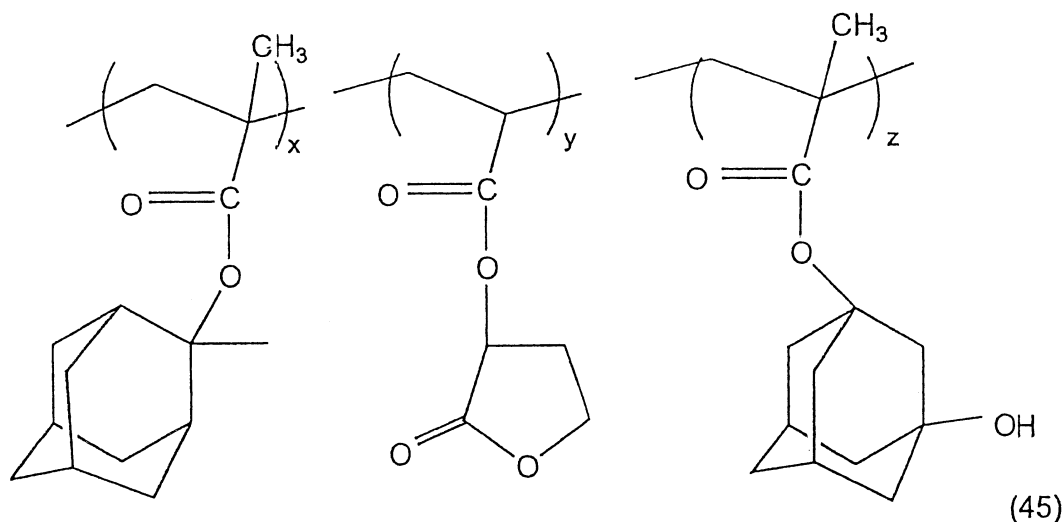
樹脂成分為使用前述式 (41) 與下述化學式 (45) 所示結構單位所得之聚合物 (式 (41) 之單位 85 質量份與式 (45) 之單位 15 質量份)。調製所得之樹脂成份之質量平均分子量為 10,000。

前述酸產生劑為使用三苯基銻九氟丁烷磺酸酯 2.4 質量份。

又，前述有機溶媒，為使用丙二醇單甲基醚乙酸酯與乳酸乙酯之混合溶媒 (質量比 6:4) 1900 質量份。

又，前述含氮有機化合物，為使用三乙醇胺 0.27 質量份。有機羧酸為使用水楊酸 0.26 質量份。

(56)



($x = 40$ 莫耳 % , $y = 40$ 莫耳 % , $z = 20$ 莫耳 %)

將上述光阻組成物依實施例 1 相同方法，於基板上形成反射防止膜、上述方法所製得之正型光阻、保護膜（其中，光阻膜厚度變更爲 150nm，預燒培溫度變更爲 95℃、90 秒間，PEB 變更爲 90℃、90 秒間）。

對此形成保護膜之基板，依實施例 2 相同方法進行浸漬曝光處理。

將該光阻膜，於 PEB 處理後，依前述實施例 1 相同條件下去除保護膜，並放置於大氣中胺濃度約爲 5ppb 之場所 180 秒後，進行顯像處理。

將依前述方式製得之 130nm 線路與空間爲 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察，得知其圖案外觀爲良好，且完全未觀察出波紋（圖案之狹窄化）。又，此時之感度爲 26.0mJ/cm²。

〔比較例 8〕

(57)

除未使用保護膜以外，將上述實施例 7 所製得之光阻組成物依實施例 7 相同方法放置 180 秒後，形成光阻圖案。

將依前述方式製得之 130nm 線路與空間為 1:1 之光阻圖案使用掃描型電子顯微鏡 (SEM) 進行觀察，得知其圖案外觀形成 T-冠狀。又，此時之感度為 33.0 mJ/cm^2 。

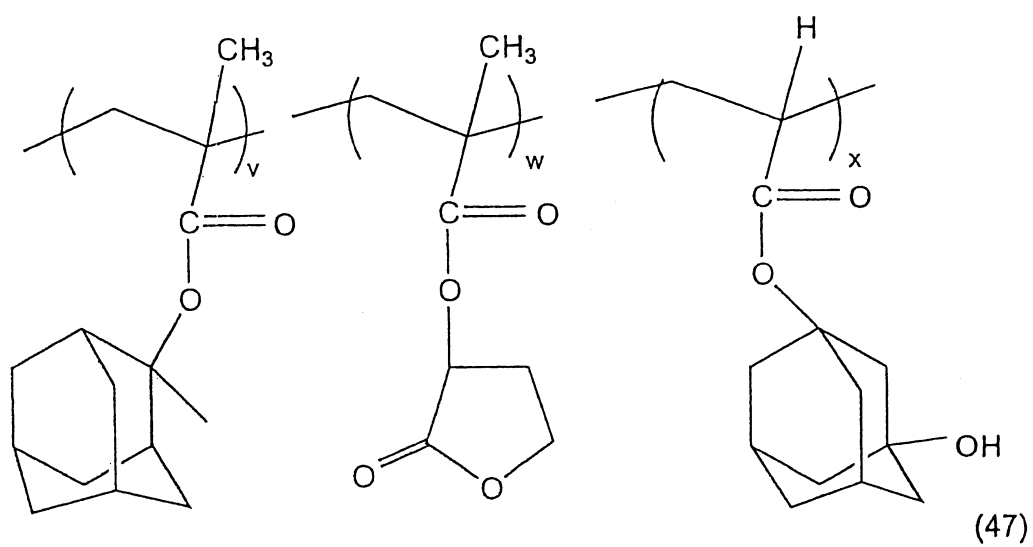
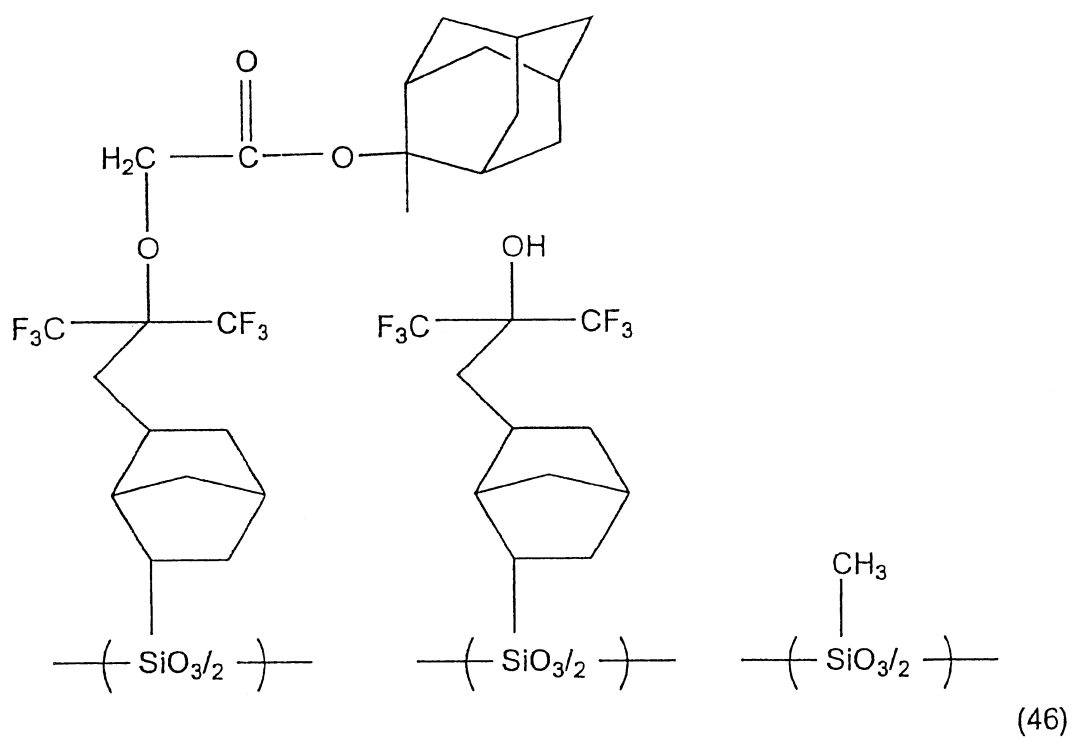
此係因未使用保護膜，故受大氣中之胺影響，光阻膜之酸失去活性。

由實施例 7、比較例 8 之結果得知，使用保護膜時，可去除大氣中胺之影響。即，可使放置之儲存安定性 (post exposure delay) 大幅向上提昇。

[實施例 8]

(A) 成份使用下述化學式 (46) 之倍半矽氧烷樹脂 85 質量份與，下述化學式 (47) 所示之 3 種構成單位所得甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯之共聚物 15 質量份之混合樹脂。前述化學式 (47) 之共聚物中各結構單位 v、w、x 之比， $v = 40$ 莫耳%， $w = 40$ 莫耳%， $x = 20$ 莫耳%，其平均質量平均分子量為 10,000。

(58)



(B) 成份使用三苯基銻九氟丁烷磺酸酯 2.4 質量份

(C) 成份使用乳酸乙酯與 γ -丁內酯之混合溶媒
1900 質量份 (質量比 8 : 2) 之混合溶劑。

(D) 成份為使用三乙醇胺 0.27 質量份。

(59)

(E) 成份為使用水楊酸 0.26 質量份。

其次，將有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名，Shipley 公司製）以旋轉塗覆器塗佈於矽晶圓上，並於熱壓板上進行 215℃、60 秒燒培，使其乾燥後形成膜厚 82nm 之有機系反射防止膜。其後，將上述所得正型光阻組成物，使用旋轉塗覆器塗佈於反射防止膜上，並於熱壓板上進行 95℃、90 秒之預燒培，使其乾燥後於反射防止膜上形成膜厚 150nm 之光阻膜。隨後，於該光阻膜上，使用溶解有由達姆納 S-10（大金工業公司製）及，賽得（旭硝子公司製）（混合重量比 = 1：5）所得混合樹脂之全氟三丁基胺，且樹脂濃度為 2.5wt% 之保護膜材料迴轉塗佈，於 90℃、60 秒之條件下加熱，形成膜厚 37nm 之保護膜。

其次，評估試驗 2 為，浸漬曝光使用理光公司製實驗裝置，使用稜鏡與水與 193nm 之 2 束光束繞射以進行實驗（2 束光線繞射實驗）。同樣的方法也記載於前述文獻 2（J. Vac. Sci. Technology B（2001）19（6），2353 至 2356 頁）中，其為可由實驗室程度簡單的製得 L&S 圖案之公知方法。

實施例 8 之浸漬曝光步驟中，於保護膜上面與稜鏡下面之間的浸漬溶媒為由水溶媒層所形成。

又，曝光量，可由安定的得到 L&S 圖案之曝光量中進行選擇。其次，90℃下進行 90 秒間之條件下的 PEB 處理，可將保護膜以全氟（2-丁基四氫呋喃）去除。其後，

(60)

依實施例 1 同樣的進行顯像處理結果，得 65nm 之線路與空間（1：1）。得知其圖案形狀為具有高度矩形者。

如上述說明般，本發明無論具有任何慣用之光阻組成物所得之光阻膜，於液體浸漬步驟中，光阻圖案並不會產生 T-冠狀形狀等光阻圖案表面之粗糙狀態，而可得到具有高感度，優良光阻圖案外觀形狀，具有良好焦點景深寬度或曝光寬容度，良好的儲存安定性，且精確度極高之光阻圖案。因此，本發明之保護膜，使用於液浸曝光步驟中可有效的形成光阻圖案。

參考文獻

1. Journal of Vacuum Science & Technology B (美國)，1999 年，第 17 卷，6 號，3306 至 3309 頁；
2. Journal of Vacuum Science & Technology B (美國)，2001 年，第 19 卷，6 號，2353 至 2356 頁；
3. Proceedings of SPIE (美國)，2002 年，第 4691 卷，459 至 465 頁；

伍、中文發明摘要

發明之名稱：液浸曝光步驟用之光阻保護膜形成用材料，複合膜及光阻圖案之形成方法

本發明為提供一種設置於光阻膜上之浸漬曝光步驟用之光阻保護膜形成用材料，其具有對曝光光線為透明，對液浸曝光用液體未具有實質之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷特性之材料，即由該材料所形成之保護膜與具有光阻膜之複合膜，以及使用其之光阻圖案形成方法，經使用本發明之內容，可同時防止浸漬曝光中光阻膜之變質與所使用液體之變質，而可使用浸漬曝光形成高解析性光阻圖案。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種液浸曝光步驟用光阻保護膜形成用材料，其為設置於光阻膜上之液浸曝光步驟用光阻保護膜形成用材料，其特徵為，具有對曝光光線為透明，對液浸曝光用液體不具有實質上之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷之特性。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述液浸曝光步驟為具有，微影曝光光線到達光阻膜前之經路中的至少於前述光阻膜上，介有具有特定厚度之由折射率較空氣之折射率為大且較前述光阻膜之折射率為低之液浸曝光用液體的狀態下，使前述光阻膜經由曝光以提高光阻圖案解析度等構成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述液浸曝光用液體為純水或去離子水所得之水。

4. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為由(甲基)丙烯酸酯所形成之聚合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有含二羧酸酐的結構單位之聚合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有含酚性羥基的結構單位之聚合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料

(2)

，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為倍半矽氧烷樹脂。

8. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有 α - (羥基烷基) 丙烯酸單位之聚合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有二羧酸單酯單位的聚合物。

10. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其具有對純水或去離子水並未具有實質上之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷之特性。

11. 如申請專利範圍第 1 項之光阻保護膜形成用材料，其為至少含有氟取代聚合物之組成物。

12. 如申請專利範圍第 11 項之光阻保護膜形成用材料，其中前述氟取代聚合物為環式及 / 或鏈式全氟烷基聚醚。

13. 如申請專利範圍第 12 項之光阻保護膜形成用材料，其為前述環式及 / 或鏈式全氟烷基聚醚溶解於氟系溶劑所得組成物。

14. 一種液浸曝光步驟用複合膜，其係為液浸曝光步驟用複合膜，其特徵為具有保護膜與光阻膜，且前述保護膜對曝光光線為透明，對液浸曝光用液體不具有實質上之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷之特性，又，前述保護膜為形成於前述光阻膜之上。

(3)

15. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述液浸曝光步驟為具有，微影曝光光線到達光阻膜前之經路中的至少於前述光阻膜上，介有具有特定厚度之由折射率較空氣之折射率為大且較前述光阻膜之折射率為低之前述液浸曝光用液體的狀態下，使其經由曝光以提高光阻圖案解析度等構成。

16. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述液浸曝光用液體為純水或去離子水所得之水。

17. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述保護膜具有對純水或去離子水並未具有實質上之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生化學性缺陷之特性。

18. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述保護膜為至少被含有氟取代聚合物之組成物所被覆者。

19. 如申請專利範圍第 18 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述氟取代聚合物為環式及/或鏈式全氟烷基聚醚。

20. 如申請專利範圍第 19 項之液浸曝光步驟用複合膜，其為前述環式及/或鏈式全氟烷基聚醚溶解於氟系溶劑所得之組成物。

21. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具

(4)

有(甲基)丙烯酸酯單位之聚合物。

22. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有含二羧酸酐的結構單位之聚合物。

23. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有含酚性羥基的結構單位之聚合物。

24. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為倍半矽氧烷樹脂。

25. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有 α - (羥基烷基) 丙烯酸單位之聚合物。

26. 如申請專利範圍第 14 項之液浸曝光步驟用複合膜，其中前述形成光阻膜之光阻組成物的基礎聚合物為具有二羧酸單酯單位的聚合物。

27. 一種光阻圖案之形成方法，其為一種液浸曝光步驟用之光阻圖案之形成方法，其特徵為包含，

於基板上形成光阻膜，

於前述光阻膜上，形成具有對曝光光線為透明，對液浸曝光用液體不具有實質上之相溶性，且具有不會與前述光阻膜間產生缺陷之特性的保護膜，

於前述光阻膜與前述保護膜層合所得之前述基板的至少前述保護膜上直接配置具有特定厚度之前述液浸曝光用

(5)

液體，

介由前述液浸曝光用液體與前述保護膜，對前述光阻膜進行選擇性光照射，必要時可再進行加熱處理，

由前述照射後之光阻膜去除前述保護膜，

將去除前述保護膜之光阻膜顯像，而得光阻圖案等步驟。

28. 如申請專利範圍第 27 項之光阻圖案之形成方法，其中前述液浸曝光步驟為具有，微影曝光光線到達光阻膜前之經路中的至少於前述光阻膜上，介有具有特定厚度之由折射率較空氣之折射率為大且較前述光阻膜之折射率為低之前述液浸曝光用液體的狀態下，使前述光阻膜經由曝光以提高光阻圖案解析度等構成。

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：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無