

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95124959

※ 申請日期：2006 年 7 月 7 日

※IPC 分類：

G03F 7/038, 7/20

一、發明名稱：(中文/英文)

用以形成保護膜之材料、及使用該材料之光阻圖案形成方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商・東京應化工業股份有限公司

Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.

代表人：(中文/英文)

中村洋一

NAKAMURA, YOICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子 150 番地

150, Nakamaruko, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-0012, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 石塚啟太/ISHIDUKA, KEITA

2. 遠藤浩太郎/ENDO, KOTARO

3. 吉田正昭/YOSHIDA, MASAACKI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN
2. 日本/JAPAN
3. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2005 年 7 月 12 日；2005-203150

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用於形成光阻膜之保護膜的光阻保護膜形成材料、及使用其之光阻圖案形成方法。本發明特別係關於一種光阻保護膜形成用材料，及使用前述保護膜形成材料之光阻圖案形成方法，即使是在液浸曝光（Liquid Immersion Lithography）製程中，適合用於：在微影術曝光光線到達光阻膜的路徑中之至少前述光阻膜上，以隔著其折射率比空氣為高且折射率比前述光阻膜為低之規定厚度的液體（以下稱為「液浸曝光用液體」）的狀態下，藉由將該光阻膜曝光，來提高光阻圖案的解析度的構成之液浸曝光製程中。。。

【先前技術】

在製造半導體裝置、液晶裝置等之各種電子裝置的微細結構，通常大都是使用微影術法，但是隨著裝置結構之微細化而要求在微影術步驟的光阻圖案之微細化。

目前，雖然藉由微影術法，例如在最尖端的領域，即可形成線寬為約 90 奈米之微細的光阻圖案，但是今後可能還會更進一步地要求形成更微細的圖案。

為達成形成此等比 90 奈米為微細的圖案，其第一關鍵目標是開發出曝光裝置及與其對應的光阻。在曝光裝置中，其開發目標一般可為 F₂ 準分子雷射、EUV（極端紫外光）、電子射線、X 射線、軟 X 射線等之光源波長的短波長化或透鏡之數值孔徑（NA）的增大等。

然而，光源波長之短波長化卻需要昂貴的新穎曝光裝置，另外，高 NA 化則因解析度與焦點深度寬係處於僅能選擇其一之關係，因為即使提高解析度也將導致焦點深度寬降低之問題。

最近，欲解決此等問題之微影技術，已揭示一種稱為「液浸曝光法」之方法（參閱例如，非發明專利文獻 1、非發明專利文獻 2、非發明專利文獻 3）。此方法係在曝光時，在透鏡與基板上的光阻膜之間，至少在該光阻膜上，使特定厚度的純水或氟系惰性液體等之液狀折射率介質（液浸曝光用液體）隔著之方法。若採取此方法時，則因例如以純水等之折射率（ n ）較大的液體來取代迄今為止係採取空氣或氮等之惰性氣體的曝光光路空間，使得即使使用相同曝光波長之光源，也能與使用更短波長光源之情況、或使用高 NA 透鏡之情況相同地達成高解析性，同時也並無焦點深度寬降低之問題。

若使用此等液浸曝光法時，則使用已配裝在現有裝置之透鏡即可以低成本實現具有優越的高解析性，且也可形成具有優異焦點深度的光阻圖案，因此該方法受到極大的注目。

然而，在使用此等液浸曝光製程的步驟中，由於必須將純水或氟系惰性液體等之液浸曝光用液體隔置在光阻膜之上層，因此，當然有該液浸曝光用液體所引起之對液浸曝光中的光阻膜之變質、及來自光阻膜的洗提成份所導致之對該液浸曝光用液體本身之變質所伴隨而來的折射率變動等之顧慮存在。

即使為此等液浸曝光法，也有可仍使用先前微影術法所使用的材料系統之優點，但是由於若在透鏡與光阻膜之間須隔著該液浸曝光用液體的曝光環境之差異的關係，已有提案指出必須使用與如

上所述先前微影術法不同的材料系統之方法。

因此，作為同時防止該液浸曝光中的液浸曝光用液體所引起之對光阻膜的變質、及液浸曝光用液體本身之變質所伴隨之折射率變動為目的之手段，已有一種提案揭示使用含氟樹脂之保護膜形成用材料之方法（參閱例如發明專利文獻 1）。然而，使用此等保護膜形成用材料時，雖然可達成如上所述目的，但是卻將導致需要特殊洗滌用溶劑或塗佈裝置、或必須增加保護膜之脫除步驟等的產率上之問題。

再者，雖然近年來然有一種將可溶於鹼之聚合物作為光阻上層之保護膜來使用之步驟受到注目，但是對於此種保護膜形成用材料，卻必須具備能抑制在該液浸曝光中之液浸曝光用液體所引起之對光阻膜的變質、及液浸曝光用液體本身之變質所伴隨之折射率變動的特性。

（非發明專利文獻 1）Journal of Vacuum Science & Technology B（真空科學技術期刊）（J. Vac. Sci. Technol. B）（（發行國）美國）、1999 年、第 17 冊、第 6 期、第 3,306 至 3,309 頁；

（非發明專利文獻 2）Journal of Vacuum Science & Technology B（真空科學技術期刊）（J. Vac. Sci. Technol. B）（（發行國）美國）、2001 年、第 19 冊、第 6 期、第 2,353 至 2,356 頁；

（非發明專利文獻 3）Proceedings of SPIE vol. 4,691（SPIE 會報）（（發行國）美國）2002 年、第 4,691 冊、第 459 ~ 465 頁；

(發明專利文獻 1) 國際公開第 2004/074937 號小冊。

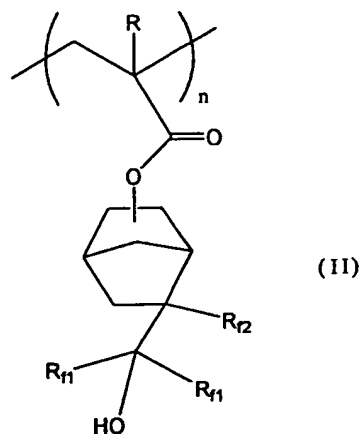
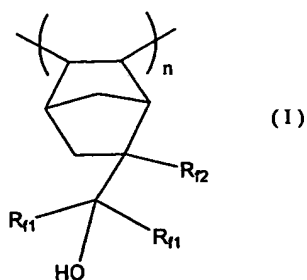
【發明內容】

〔所欲解決之技術問題〕

本發明係有鑑於如上所述先前的技術問題所達成，具體而言，係藉由對先前的光阻膜之表面形成特定的保護膜，同時防止液浸曝光中之光阻膜之變質及液浸曝光用液體本身之變質，藉此使用液浸曝光法以實現形成高解析性光阻圖案為其課題。

〔解決問題之技術方法〕

為解決如上所述課題，本發明之光阻保護膜形成用材料係用於形成在基板上的光阻膜上被積層之保護膜，且係包含以如下所示通式 (I) 所代表之結構單元與如下所示通式 (II) 所代表之結構單元中之至少任一者作為結構單元之鹼可溶性聚合物溶解於醇系溶劑所獲得：



〔式 (I) 及 (II) 中， R_{f1} 係代表直鏈、分枝鏈、或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基（但是烷基之氫原子的一部份或全部也可為氟原子加以取代）， R_{f2} 係代表氫原子、氟原子，或直鏈、分枝鏈、或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基（但是烷基之氫原子的一部份或全

部也可為氟原子加以取代)；該等 R_{f1} 、 R_{f2} 中之至少任一者係具有氟取代基， R 係代表氫原子或甲基， n 係代表重複單元數為 1 以上之整數]。

並且，本發明之光阻圖案形成方法係一種使用液浸曝光製程之光阻圖案形成方法，且其特徵為包括：在基板上設置光阻膜之光阻形成步驟；在該光阻膜上使用該光阻保護膜形成用材料以形成保護膜之保護膜形成步驟；至少在該基板之該保護膜上配置液浸曝光用液體，接著透過該液浸曝光用液體及該保護膜，該光阻膜選擇性地加以曝光之曝光步驟；及對該光阻膜，必要時施加加熱處理後，使用鹼性顯影液將該保護膜與該光阻膜加以顯影處理，以脫除該保護膜同時獲得光阻圖案之顯影步驟。

[發明之功效]

本發明之保護膜形成用材料可直接形成在光阻膜上，不至於阻礙圖案曝光。並且，本發明之保護膜形成用材料係不溶於水，因此可將「符合液浸曝光之光學要求條件，由於使用容易且並無環境污染性，被視為作為液浸曝光用液體是最有希望的水（純水或去離子水）」實際作為液浸曝光用液體來使用。換句話說，即使將容易使用、且折射率等之光學特性也優良、無環境污染性的水作為液浸曝光用液體來使用，在將各種組成之光阻膜用於液浸曝光製程之期間，可充分地加以保護、且可獲得良好的特性之光阻圖案。另外，該液浸曝光用液體，在使用 157 奈米的曝光波長之情形下，從曝光光線之吸收方面的觀點來看，則氟系介質是被視為最有希望者。因此，即使在使用此等氟系溶劑時，則與如上所述水相同地在將光阻膜用於液浸曝光製程之期間，也可充分地加以保護、且可獲得良好

特性之光阻圖案。

另外，本發明之保護膜形成材料，由於其係可溶於鹼（顯影液），即使曝光結束而進行至實施顯影處理之階段，也不必在顯影處理前從光阻膜脫除所形成的保護膜。亦即，藉由使用本發明之保護膜形成材料所獲得之保護膜，係可溶於鹼（顯影液），不必安排經曝光後之顯影步驟前的保護膜脫除步驟，而可在保護膜仍然殘留著的狀態下，使用鹼性顯影液進行光阻膜之顯影處理，藉此即可同時實現保護膜之脫除和光阻膜之顯影。因此，使用本發明之保護膜形成材料所實施之圖案形成方法，可在環境污染性極低，且縮減步驟數下有效率地進行形成圖案特性良好的光阻膜。

特別是由於使用於本發明之保護膜形成材料之鹼可溶性聚合物係可溶於各種醇類，因此可提供塗膜性良好的保護膜形成材料。另外，使用本發明之保護膜形成材料所形成的保護膜係不溶於水而可溶於顯影液，即使使用於液浸曝光製程也幾乎不會導致光阻圖案之形狀變化。

【實施方式】

〔本發明之最佳實施方式〕

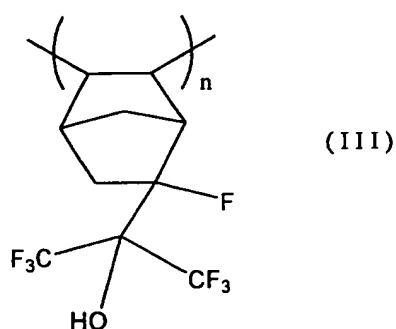
在本發明之如上所述構成中，液浸曝光用液體係實質地使用由純水或去離子水所構成的水或氟系惰性液體，藉此即可實施液浸曝光。如前所述，若從例如成本性、後處理之容易性、低環境污染性的觀點來考慮，雖然水是更適合作為液浸曝光用液體，但是在使用 157 奈米之曝光光線時，則較佳為使用曝光光線吸收為較少的氟系溶劑。並且，藉由使用本發明之光阻保護膜形成材料所形成的

保護膜係具有細緻結構、可抑制因液浸曝光用液體造成的對光阻膜之浸透。

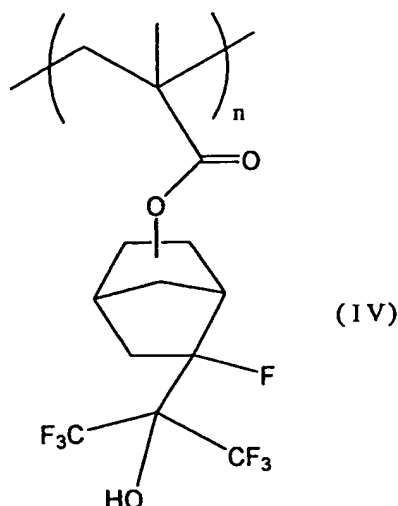
為使用於本發明之光阻膜，傳統慣用的光阻組成物所獲得之光阻膜皆可用，並無特殊的限制。此也係是本發明之最顯著的特徵。

另外，本發明之保護膜所不可或缺之特性，如前所述，係對水實質地並未具有相容性、可溶於鹼，且對於曝光光線為透明，與光阻膜之間不至於產生混合，對光阻膜之黏著性佳，且對顯影液之溶解性佳。可用於形成具備此等特性的保護膜之保護膜材料，係使用包含以如上所示通式 (I) 所代表之結構單元和如上所示通式 (II) 所代表之結構單元中之至少任一者作為結構單元之鹼可溶性聚合物溶解於醇系溶劑所獲得之組成物。

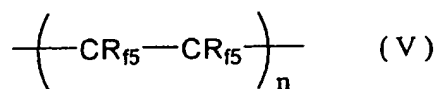
以如上所示通式 (I) 所代表之結構單元，更具體而言，可較佳地使用以如下所示通式 (III) 所代表之結構單元。



另外，以如上所示通式 (II) 所代表之結構單元，更具體而言，可較佳地使用以如下所示通式 (IV) 所代表之結構單元。



使用於本發明之鹼可溶性聚合物，也可為以如上所示通式 (I) 所代表之結構單元和/或以通式 (II) 所代表之結構單元，與以如下所示通式 (V) 所代表之結構單元之共聚合物和/或混合聚合物。藉由此等構成，即可提高鹼可溶性。



[式 (V) 中， R_{f5} 係在該鹼可溶性聚合物中之所有的 R_{f5} 並無同時全部為氫原子之條件下，則代表氫原子，或直鏈、分枝鏈、或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基 (但是烷基之氫原子的一部份或全部也可為氟原子加以取代)， n 係意謂重複單元的 1 以上之整數]。

此等聚合物，係可以習知的聚合方法來合成。另外，該等聚合物成份之樹脂藉由 GPC (凝膠透層析法) 的聚苯乙烯換算重量平均分子量，並無特殊的限制，但是較佳為 5000 ~ 80,000，且更佳為 8,000 ~ 50,000。

用於溶解該鹼可溶性聚合物之溶劑，只要為與光阻膜並不具

有相容性、且能溶解該氟聚合物的溶劑時，則任一者皆可使用。此等溶劑係包括醇系溶劑。醇系溶劑較佳為碳原子數為 1 ~ 10 之醇系溶劑，具體而言，較佳為正丁醇、異丁醇、正戊醇、4-甲基-2-戊醇、及 2-辛醇等之醇系溶劑。

用於溶解該鹼可溶性聚合物之溶劑，又也可使用含氟原子之醇系溶劑。此等含氟原子之醇系溶劑，也與光阻膜並無相容性，可將該鹼可溶性聚合物加以溶解。該含氟原子之醇系溶劑，較佳為氟原子之數比包含在該含氟原子之醇系溶劑分子中的氫原子之數為多者。

如上所述含氟原子之醇系溶劑之碳原子數較佳為 4 以上、12 以下。此等含氟原子之醇系溶劑，具體而言，較佳為使用 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 和 / 或 $C_3F_7CH_2OH$ 。

在本發明之保護膜形成用材料係可進一步混合酸性物質。此等酸性物質較佳為使用氟碳化合物。本發明之保護膜形成用材料經藉由添加氟碳化合物即可獲得改善光阻圖案之形狀的效果。

將此等氟碳化合物如下所述，但是該等氟碳化合物並非為重要新利用規則 (SNUR; Significant New Use Rule) 之對象，可加以使用。

此種氟碳化合物較佳為：

以如下所示通式 (201) 所代表之氟碳化合物：



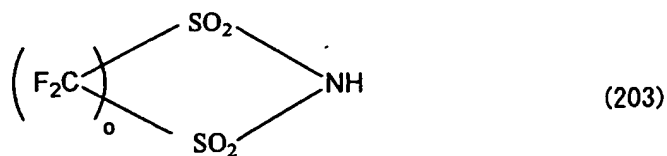
(式中，n 係 1 ~ 5 之整數)；

以如下所示通式 (202) 所代表之氟碳化合物：

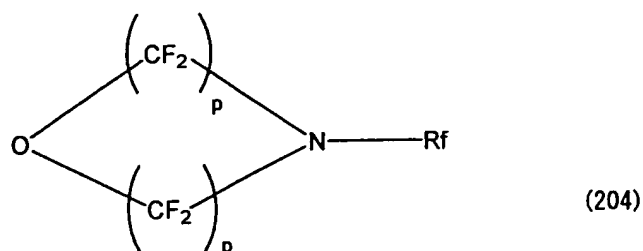


(式中，m 係 10 ~ 15 之整數)；

以如下所示通式 (203) 所代表之氟碳化合物；及以如下所示通式 (204) 所代表之氟碳化合物：



(式中，o 係 2 ~ 3 之整數)；



[式中，p 係 2 ~ 3 之整數，Rf 係一部份或全部為氟原子加以取代之烷基，也可為羥基、烷氧基、羧基、胺基加以取代]。

如上所示通式 (201) 所代表之氟碳化合物，具體而言，較佳為以如下所示化學式 (205) 所代表之化合物：



；或以如下所示化學式 (206) 所代表之氟碳化合物：

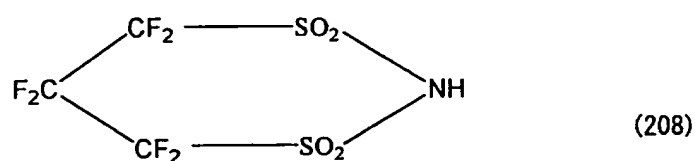


另外，以如上所示通式 (202) 所代表之氟碳化合物，具體而言，較佳為以如下所示化學式 (207) 所代表之氟碳化合物：

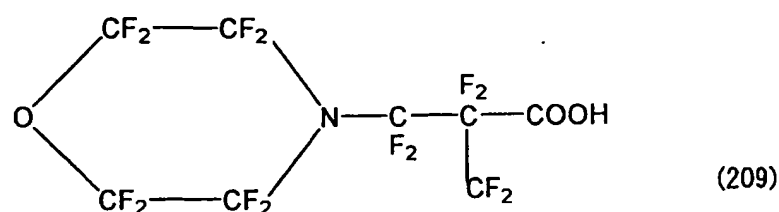


另外，以如上所示通式 (203) 所代表之氟碳化合物，具體而

言，較佳為以如下所示化學式(208)所代表之氟碳化合物：



以如上所示通式 (204) 所代表之氟碳化合物，具體而言，較佳為以如下所示化學式 (209) 所代表之氟碳化合物：



本發明之光阻保護膜形成用材料，進一步可混合由含有以羧烷基和/或烷氧烷基加以取代之胺基和/或亞胺基的含氮化合物所構成的交聯劑。

如上所述含氮化合物較佳為使用選自：三聚氰胺衍生物、胍胺衍生物、乙炔脲（glycoluril）衍生物、琥珀醯胺衍生物、及尿素衍生物中之至少一種。

具體而言，該等含氮化合物係例如將該三聚氰胺系化合物、尿素系化合物、胍胺系化合物、乙醯基胍胺系化合物、苯并胍胺系化合物、乙炔脲系化合物、琥珀醯亞胺系化合物、伸乙基脲(ethylene urea)系化合物等在沸騰水中與福馬林進行反應將其羥甲基化，或將該等再與低碳醇，具體而言，將甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等進行反應將其烷氧基化，即可製得。

此等交聯劑更佳為使用四丁氧基甲基化乙炔脲。

並且，該交聯劑也可適合於使用含有至少一種以羥基和/或烷氧基加以取代之碳氫化合物與單羥基一元羧酸化合物之縮合反應物。

該單羥基一元羧酸，較佳為羥基與羧基係與同一碳原子、或鄰接的兩個碳原子之各自成鍵結者。

其次，就使用本發明保護膜之藉由液浸曝光法的光阻圖案形成方法加以說明。

首先，在矽晶圓等之基板上，以旋轉塗佈機塗佈慣用之光阻組成物後，施加預先烘烤（PAB 處理）。另外，在基板和光阻組成物的塗佈層之間也可為設置有機系或無機系的抗反射膜之雙層積層體。

到此為止之步驟，可沿用習知的方法、操作條件等，較佳為根據所使用之光阻組成物的組成或特性適當地加以設定。

其次，在藉由如上所述加以硬化的光阻膜（單層、多層）之表面，均勻塗佈例如「將具有如下所示化學式（I）及（II）所代表之各結構單元的鹼可溶性聚合物溶解於異丁醇之組成物」等之本發明保護膜形成材料組成物後，使其硬化，以形成光阻保護膜。

在形成藉由此等方式為保護膜所覆蓋的光阻膜之基板上，配置液浸曝光用液體（具有比空氣之折射率為大、且比光阻膜之折射率為小的折射率之液體：在本發明特別列出之實例則係使用純水、去離子水、或氟系溶劑）。

對於此狀態的基板之光阻膜，隔著所需要之遮罩圖案選擇性地進行曝光。因此，此時，曝光光線即將通過液浸曝光用液體與保

護膜而到達光阻膜。

此時，光阻膜係為保護膜所完全遮斷於純水等之液浸曝光用液體，能有效地抑制因受到液浸曝光用液體之侵入而膨潤等之變質，或相反地，將液浸曝光用液體（純水、去離子水、或氟系溶劑等）中之成份加以洗提而使得液浸曝光用液體之折射率等之光學特性起變質之情況。

在此種情形下所用於曝光之波長，並無特殊的限制，可使用 ArF（氟化氬）準分子雷射、KrF（氟化氬）準分子雷射、F₂ 準分子雷射、EUV（極紫外線）、VUV（真空紫外線）、電子射線、X 射線、軟 X 射線等輻射線。其係主要取決於光阻膜之特性。

如上所述，本發明之光阻圖案形成方法，在曝光時，則在光阻膜上隔著保護膜而放置具有比空氣之折射率為大、且比所使用的光阻膜之折射率為小的折射率之液浸曝光用液體。此等液浸曝光用液體係包括例如水（純水、去離子水）、或氟系惰性液體等。該氟系惰性液體之具體實例包括以 C₃HCl₂F₅、C₄F₉OCH₃、C₄F₉OC₂H₅、C₅H₃F₇ 等之氟系化合物為主成份的液體。該等之中，從成本、安全性、環境問題及通用性的觀點來看，則較佳為使用水（純水或去離子水），但是在使用 157 奈米波長之曝光光線時，從曝光光線之吸收較少的觀點來看，則較佳為使用氟系溶劑。

另外，所使用的折射率液體之折射率，只要其為在「比空氣之折射率為大、且比所使用的光阻組成物之折射率為小」之範圍內時，則並無特殊的限制。

結束以如上所述液浸狀態下的曝光製程後，則由基板脫除液浸曝光用液體。

其次，對該光阻膜施加 PEB（曝光後加熱）處理，接著使用由鹼性水溶液組成之鹼性顯影液來實施顯影處理。由於使用於該顯影處理之顯影液係鹼性，保護膜將與光阻膜之可溶性部份同時受到溶解而被脫除。另外，也可接著顯影處理而施加後烘烤（post baking）處理。然後，使用純水等來洗滌。該水洗滌係例如邊使基板旋轉、邊在基板表面滴下水或噴霧水，以洗除基板上顯影液及經為該顯影液所溶解的保護膜成份和光阻組成物。並且，藉由施加乾燥，即可製得光阻膜為根據遮罩圖案的形狀所予以圖案形成所獲得之光阻圖案。藉此，在本發明中，則可藉由顯影處理來同時實現保護膜之脫除和光阻膜之顯影。另外，藉由本發明之光阻保護膜形成用材料所形成的保護膜，由於疏水性已提高，經結束該曝光後的液浸曝光用液體之脫離性佳、且液浸曝光用液體之附著量少，使得所謂的液浸曝光用液體之洩漏將變少。

藉由如上所述之方式形成光阻圖案，即可以良好的解析度製造微細線寬之光阻圖案，特別是間距（pitch）小的線與間隙（line and space）圖案。在此所謂的「線與間隙圖案中之間距」，係意謂在圖案之線寬方向的光阻圖案之寬度與間隙寬度之合計距離。

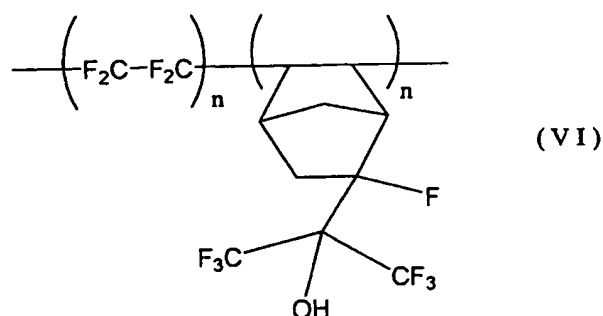
《實施例》

下文將就本發明之實施例加以說明，但是該等實施例係僅為方便於說明本發明之例示，且本發明並不限於此等實施例。

〔實施例 1〕

在本實施例中，係使用本發明之保護膜形成用材料在基板上形成保護膜後，加以評估保護膜之耐水性、及對於鹼性顯影液之溶解性。

「基礎聚合物」係使用以如下所示通式 (VI) 所代表之共聚合物 (分子量 4,400、 $x:y = 50:50$ (莫耳%))，「溶劑」係使用 2-甲基-1-丙醇，並將聚合物濃度調製為 3 重量%，然後以此用作為保護膜形成用材料。



首先，評估如上所述基礎聚合物對於溶劑之溶解性。在兩種溶劑，亦即在 2-甲基-1-丙醇、及 4-甲基-2-戊醇中添加入該基礎聚合物，然後檢討溶解性。結果確認到該基礎聚合物係對兩種醇系溶劑之任一者皆為可溶性。

其次，使用旋轉塗佈機在半導體基板上以 2,000 rpm 之塗佈條件塗佈如上所述保護膜形成用材料。塗佈後，在 90℃ 進行加熱處理歷時 60 秒鐘將其硬化，以製得評估用保護膜。該保護膜之膜厚為 70.0 奈米。

保護膜之評估，係就：(i) 以目視確認表面狀態；(ii) 模擬對於液浸曝光用液體 (純水) 之溶解性，測定經純水洗滌 120 秒鐘後的膜減少量；以及 (iii) 對於鹼性顯影液 (濃度為 2.38% 之四甲基氫氧化銨水溶液) 之溶解速度 (膜厚換算：奈米/秒鐘) 的三項目來實施。

其結果以目視之表面狀態是良好，並未觀察到在純水洗滌後的膜厚變化，並且以光阻溶解分析器 (Resist Dissolution

Analyzer; RDA; Ritho Tech Japan 公司製造) 測定顯影液所導致的溶解速度，結果確認到為 100 奈米/秒鐘以上，因此具有足夠的特性。

[實施例 2]

將有機系抗反射膜組成物「ARC-29A」(商品名、Brewer Science 公司製造)，使用旋轉塗佈機在矽晶圓上塗佈，然後在 205°C 之熱板上燒成歷時 60 秒鐘，並將其乾燥，以形成膜厚為 77 奈米之有機系抗反射膜。並且，在該抗反射膜上，使用旋轉塗佈機塗佈屬正型光阻的「TArF-P6111ME (東京應化工業公司製造)」，然後在 130°C 之熱板上實施預烘烤處理歷時 90 秒鐘，並將其乾燥，以在抗反射膜上形成膜厚為 225 奈米之光阻膜。

在該光阻膜上，將以如上所示化學式 (VI) 所代表之共聚合物 (分子量 4,400、 $x:y = 50:50$ (莫耳)) 溶解於 2-甲基-1-丙醇，以旋轉塗佈機塗佈經調製樹脂濃度為 3.0 重量%的保護膜材料，並在 90°C 加熱歷時 60 秒鐘，以形成膜厚為 70.0 奈米之保護膜。

其次，透過遮罩圖案，藉由曝光裝置 NSR-S302A (尼康公司製造、NA (數值孔徑) = 0.60、 $\sigma = 2/3$ 輪體)，使用 ArF 準分子雷射 (波長 193 奈米) 來照射圖案光 (曝光處理)。邊使曝光處理後之基板旋轉、邊在光阻膜上在 23°C 連續地逐滴加入純水歷時 2 分鐘，以將其置於擬似液浸環境下。

經如上所述純水的滴下步驟之後，在 130°C、90 秒鐘之條件下加以 PEB 處理後，在仍使保護膜殘留的狀態下，在 23°C 使用鹼性顯影液進行 60 秒鐘之顯影。鹼性顯影液係使用 2.38 重量%之四

甲基氫氧化銨水溶液 (TMAH)。藉由該顯影步驟可完全脫除保護膜，並也可實現良好的光阻膜之顯影。

藉此所獲得之 130 奈米的線與間隙成為 1: 1 之光阻圖案以掃描型電子顯微鏡 (SEM) 加以觀察結果，該圖案輪廓係屬良好者，且完全並未觀察到起伏等缺陷。

[實施例 3]

使用旋轉塗佈機在矽晶圓上塗佈屬正型光阻的「TArF-P6111ME (東京應化工業公司製造)」，然後在 130°C 之熱板上實施預烘烤處理歷時 90 秒鐘，並予以乾燥，以形成膜厚為 150 奈米之光阻膜。

在該光阻膜上，以旋轉塗佈機塗佈與在實施例 1 所使的光阻材料相同之保護膜材料，並在 90°C 加熱歷時 60 秒鐘，以形成膜厚為 70.0 奈米之保護膜。

其次，進行浸漬曝光，使用液浸曝光用實驗機 LEIES 193-1 (尼康公司製造) 進行二光束干擾實驗。其後，則在 115°C、90 秒鐘之條件下加以 PEB 處理，接著，使用 2.38 重量%之 TMAH 水溶液，在 23°C 施加 60 秒鐘之顯影處理。藉由該顯影步驟得以完全脫除保護膜，且光阻膜之顯影也是良好。

以掃描型電子顯微鏡 (SEM) 觀察藉此所獲得之 65 奈米之線與間隙圖案為 1: 1 之光阻圖案，結果得以形成良好形狀之線與間隙圖案。

[比較例 1]

除使用與如上所述實施例 2 相同之正型光阻，並未形成保護膜以外，其餘則以完全相同方法所形成 130 奈米之線與間隙成為 1

：1 的光阻圖案者，以掃描型電子顯微鏡（SEM）加以觀察結果，產生圖案之起伏、膨潤等，結果導致無法觀察到圖案。

〔產業上之利用性〕

如以上所說明，若根據本發明，即使使用傳統慣用的任何光阻組成物來構成光阻膜，即使在液浸曝光製程使用任何液浸曝光用液體，特別是即使在使用水或氟系介質之情形下，也可製得靈敏度高、具有優越的光阻圖案輪廓形狀，且焦點深度寬或曝光寬容度(exposure latitude)、拉放經時安定性是良好、精確度高的光阻圖案。另外，膜質係細緻，可同時防止使用以水為首的各種液浸曝光用液體之液浸曝光中的光阻膜之變質及液浸曝光用液體之變質，且不至於造成處理步驟數增加，可提高光阻膜之拉放耐性。因此，若使用本發明之光阻保護膜形成用材料，即可有效率地進行藉由液浸曝光製程的光阻圖案之形成。

【圖式簡單說明】

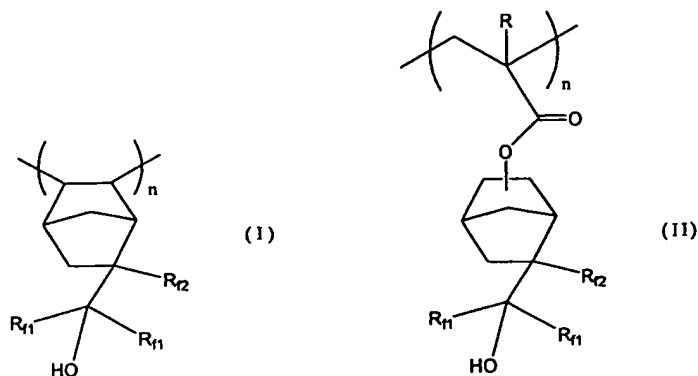
無。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

提供一種用以形成保護膜之材料，其係包含至少一種以如下所示通式 (I)、及以如下所示通式 (II) 所代表之各結構單元作為結構單元的鹼可溶性聚合物、及醇系溶劑所構成的保護膜形成用材料、及使用該材料之光阻圖案形成方法。藉此，即可同時防止液浸曝光中的光阻膜之變質及使用液浸曝光用液體之變質，且可在不增加處理步驟數下形成良好形狀的光阻圖案：

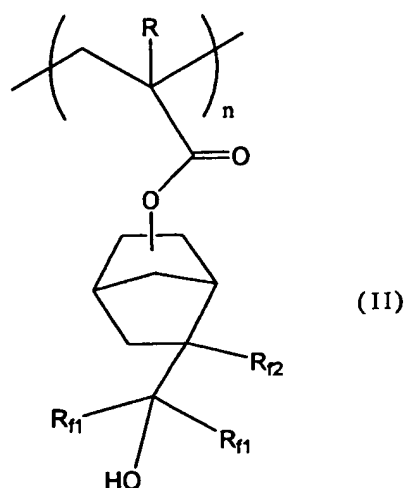
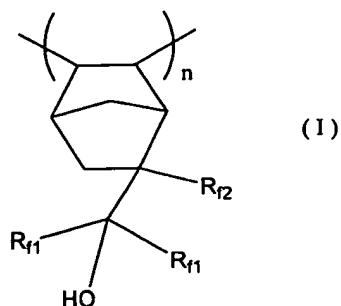


式中，R₁₁ 係代表直鏈、分枝鏈、或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基，R₁₂ 係代表氫原子、氟原子，或直鏈、分枝鏈、或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基；該等 R₁₁、R₁₂ 中之至少任一者係具有氟取代基，R 係代表氫原子或甲基，n 係代表重複單元數為 1 以上之整數。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

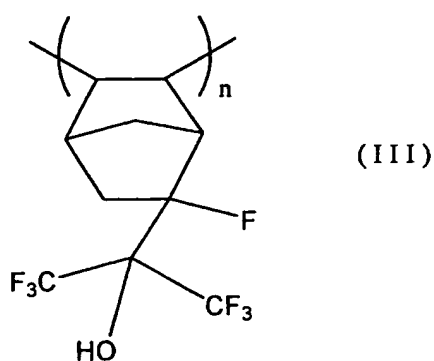
1. 一種保護膜形成用材料，用以於基板上的光阻膜上形成被層積之保護膜，其特徵為以如下所示通式 (I) 所代表之結構單元與如下所示通式 (II) 所代表之結構單元中之至少任一者作為結構單元之鹼可溶性聚合物溶解於醇系溶劑所獲得：



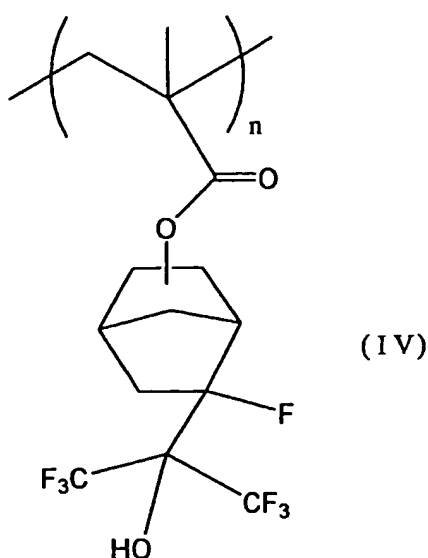
式 (I) 及 (II) 中， R_{f1} 係代表直鏈、分枝鏈、或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基（但是烷基之氫原子的一部份或全部也可為氟原子加以取代）， R_{f2} 係代表氫原子、氟原子、或直鏈、分枝鏈、或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基（但是烷基之氫原子的一部份或全部也可為氟原子加以取代）；該等 R_{f1} 、 R_{f2} 中之至少任一者係具有氟取代基， R 係代表氫原子或甲基， n 係代表重複單元數為 1 以上之整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成用材料，其係使用於液浸曝光製程之保護膜形成用材料。

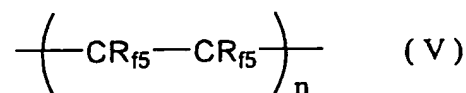
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之保護膜形成用材料，其中如上所示通式 (I) 所代表之結構單元係以如下所示通式 (III) 所代表之結構單元



4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之保護膜形成用材料，其中如上所示通式 (II) 所代表之結構單元係以如下所示通式 (IV) 所代表之結構單元



5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之保護膜形成用材料，其中該鹼可溶性聚合物係以如上所示通式 (I) 所代表之結構單元和/或以通式 (II) 所代表之結構單元，與以如下所示通式 (V) 所代表之結構單元之共聚合物和/或混合聚合物：



式 (V) 中， R_{f5} 係在該鹼可溶性聚合物中之所有的 R_{f5} 不至於同時全部為氫原子之條件下代表氫原子、或直鏈、分枝鏈或環狀之碳原子數為 1 ~ 5 之烷基（但是烷基之氫原子的一部份或全部也可為氟原子加以取代）， n 係意謂重複單元數為 1 以上之整數。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成用材料，其中該醇系溶劑係碳原子數為 1 ~ 10 之醇系溶劑。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之保護膜形成用材料，其中該醇系溶劑係含有選自正丁醇、異丁醇、正戊醇、4-甲基-2-戊醇、及 2-辛醇中之至少一種的溶劑。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成用材料，其中該醇系溶劑係至少含有含氟原子之醇溶劑。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之保護膜形成用材料，其中該含氟原子之醇溶劑是 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和/或 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$ 。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成用材料，其中又含有酸性物質。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之保護膜形成用材料，其中該酸性物質係氟碳化合物。

12.如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成用材料，其中又含有交聯劑。

13.如申請專利範圍第 12 項所述之保護膜形成用材料，其中該交聯劑係含有至少有 2 個氫原子為以羥烷基和/或烷氧烷基加以取代之胺基和/或亞胺基的含氮化合物。

14.一種形成光阻圖案的方法，其特徵為使用液浸曝光製程，且係包括下列步驟：

光阻形成步驟，用以在基板上設置光阻膜；

保護膜形成步驟，在該光阻膜上使用如申請專利範圍第 1 項所述之保護膜形成用材料形成保護膜；

曝光步驟，在該基板之該保護膜上至少配置液浸曝光用液體，接著透過該液浸曝光用液體及該保護膜將該光阻膜選擇性地曝光；及

顯影步驟，對該光阻膜，必要時施加加熱處理後，使用鹼性顯影液將該保護膜與該光阻膜加以顯影處理，以脫除該保護膜並同時獲得光阻圖案。

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。