202414088

(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 202414088 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：112135388 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 09 月 15 日

(51)Int. Cl.： *G03F7/004 (2006.01)* *G03F7/039 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/28 日本 2022-155494

(71)申請人：日商ＪＳＲ股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：丸山研 MARUYAMA, KEN (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 51 頁

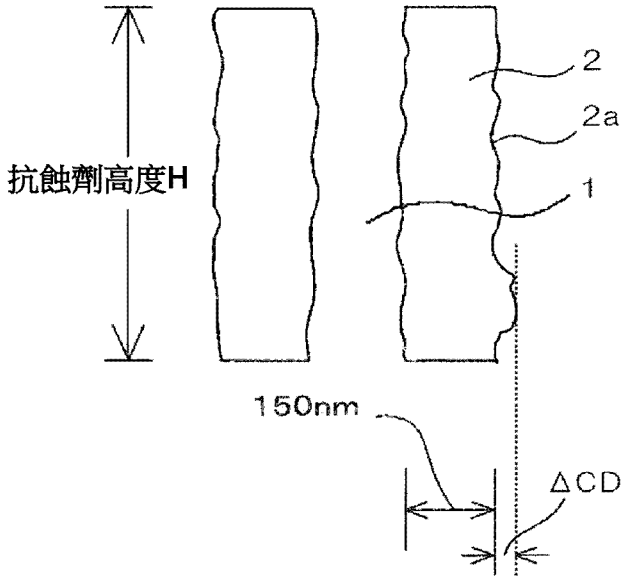
(54)名稱

抗蝕劑圖案形成方法

(57)摘要

目的在於提供一種圖案矩形性優異的抗蝕劑圖案形成方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物。一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：於基板直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；將含金屬的抗蝕劑膜形成於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上的步驟；對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；準備顯影液的步驟；以及利用所述顯影液溶解所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部而形成抗蝕劑圖案的步驟。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:基板

2:抗蝕劑圖案

2a:抗蝕劑圖案的橫側面

H:抗蝕劑高度

【圖1】

202414088

【發明摘要】

【中文發明名稱】抗蝕劑圖案形成方法

【中文】

目的在於提供一種圖案矩形性優異的抗蝕劑圖案形成方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物。一種抗蝕劑圖案形成方法，包括：於基板直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；將含金屬的抗蝕劑膜形成於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上的步驟；對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；準備顯影液的步驟；以及利用所述顯影液溶解所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部而形成抗蝕劑圖案的步驟。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:基板

2:抗蝕劑圖案

2a:抗蝕劑圖案的橫側面

H:抗蝕劑高度

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】抗蝕劑圖案形成方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種抗蝕劑圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】 於利用微影法進行的微細加工中所使用的一般的圖案形成方法中，利用遠紫外線（例如 ArF 準分子雷射光、KrF 準分子雷射光等）、極紫外線（EUV（extreme ultraviolet））等電磁波或電子束等帶電粒子束等對藉由抗蝕劑膜形成用感放射線性組成物而形成的抗蝕劑膜進行曝光，從而於曝光部產生酸。然後，藉由將該酸作為觸媒的化學反應，於曝光部及未曝光部使對於顯影液的溶解速度產生差異，從而於基板上形成圖案。所形成的圖案可用作基板加工中的遮罩等。對於所述圖案形成方法，要求伴隨加工技術的微細化而提高抗蝕劑性能。針對該要求，對抗蝕劑膜形成用感放射線性組成物中所使用的有機聚合體、酸產生劑、其他成分的種類、分子結構等進行研究，進而對其組合亦進行詳細研究（參照日本專利特開 2000-298347 號公報）。另外，亦研究了使用含金屬化合物代替有機聚合體。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2000-298347 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 於使用 EUV 的曝光中，作為帶外的 150 nm～350 nm 左右的波長的光與 13.5 nm 的 EUV 光一起發射，存在該些成為原因而使抗蝕劑的解析性、奈米邊緣粗糙度等劣化的不良情況。另外，EUV 曝光為真空下的曝光，因此對於減少此時自抗蝕劑膜產生的逸氣的要求亦高，此外抗蝕劑的感度亦需要充分滿足。藉由發明者等人的研究可知，該些課題不僅存在於使用有機聚合體的抗蝕劑組成物中，亦存在於使用含金屬化合物的抗蝕劑組成物中。

【0005】 本發明是基於以上情況而完成，其目的在於提供一種可改善奈米邊緣粗糙度、感度亦充分滿足、並且亦能夠抑制逸氣的產生的新穎的抗蝕劑圖案形成方法。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明於一實施形態中是有關於一種抗蝕劑圖案形成方法，具有：

形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；

利用保護膜形成用組成物將保護膜積層於所述含金屬的抗蝕劑膜上的步驟；

對積層有所述保護膜的含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

去除所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的一部分而形成圖案的步驟。

[發明的效果]

【0007】 藉由本發明的抗蝕劑圖案形成方法，於使用了使用金屬化合物的抗蝕劑組成物的圖案形成方法中，可於充分滿足抗蝕劑的感度的同時改善奈米邊緣粗糙度，另外亦可抑制自抗蝕劑膜的逸氣的產生。因此，本發明可較佳地用於半導體器件、液晶器件等各種電子器件的微影步驟中的微細的抗蝕劑圖案形成。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 是自上方觀察線圖案時的示意性平面圖。

圖 2 是線圖案形狀的示意性剖面圖。

【實施方式】

【0009】 以下，對本發明的各實施形態進行詳細說明。

【0010】 本實施形態的抗蝕劑圖案形成方法具有：於基板上直接或間接地形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟（以下，亦稱為「含金屬的抗蝕劑膜形成步驟」）；利用保護膜形成用組成物將保護膜積層於所述含金屬的抗蝕劑膜上的步驟（以下，亦稱為「保護膜積層步驟」）；對積層有所述保護膜的含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟（以下，亦稱為「曝光步驟」）；以及去除所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的一部分而形成圖案的步驟（以下，亦稱為「圖案形成步驟」）。

再者，亦可具有於含金屬的抗蝕劑膜形成步驟之前，於基板上直接或間接地形成抗蝕劑底層膜的步驟（以下，亦稱為「抗蝕劑底層膜形成步驟」）。

【0011】 以下，對該抗蝕劑圖案形成方法的各步驟進行說明。

【0012】 [含金屬的抗蝕劑膜形成步驟]

於本步驟中，於基板上直接或間接地形成含金屬的抗蝕劑膜。

含金屬的抗蝕劑膜可藉由使金屬化合物沈積於基板上來形成。

【0013】 所述金屬化合物的沈積可藉由利用化學蒸鍍（化學氣相沈積（chemical vapor deposition，CVD））或原子層蒸鍍（原子層沈積（atomic layer deposition，ALD））進行的蒸鍍來執行。蒸鍍可藉由電漿增強（plasma enhanced，PE）CVD 或電漿增強（PE）ALD 來執行。

【0014】 基於 ALD 的蒸鍍溫度可為 50℃～600℃。基於 ALD 的蒸鍍壓力可為 100 mTorr～6000 mTorr。基於 ALD 的金屬化合物的流量可為 0.01 ccm～10 ccm，氣體流量（CO_2、CO、Ar、N_2）可為 100 sccm～10000 sccm。基於 ALD 的電漿功率可為使用高頻電漿（例如，13.56 MHz、27.1 MHz、或較其更高的頻率）每 300 mm 晶圓站 200 W～1000 W。

【0015】 適合於利用 CVD 進行的蒸鍍的處理條件可列舉：約 250℃～350℃（例如，350℃）的蒸鍍溫度、未滿 6 Torr 的（例如，於 350℃下維持為 1.5 Torr～2.5 Torr）的反應器壓力、使用高頻電漿（例如，13.56 MHz 以上）的每 300 mm 晶圓站 200 W 的電漿功率/偏壓、約 100 ccm～500 ccm 的金屬化合物流量、及約 1000 sccm～2000 sccm 的 CO_2 流量。

【0016】 作為金屬化合物，例如可列舉下述式（I）所表示的化合

物。

$M(X)_4$　　（I）

式（I）中，M 為 Sn 或 Hf。X 分別獨立地為鹵素原子、或者經取代或未經取代的烷基、烷氧基或醯胺基。

【0017】 作為所述式（I）所表示的化合物，較佳為選自由鹵代烷基 Sn、烷氧基烷基 Sn、及醯胺烷基 Sn 所組成的群組中的至少一種。其中，作為所述式（I）所表示的化合物的較佳的具體例，可列舉：四甲基錫、四氟化錫、甲基三(甲氧基甲基)錫、氯化三甲基錫、二氯化二甲基錫、三氯化甲基錫、三(二甲基胺基)甲基錫(IV)、(二甲基胺基)三甲基錫(IV)、四溴化錫、四氯化鉿等。

【0018】 所述含金屬的抗蝕劑膜較佳為含有有機錫氧化物。

【0019】 [保護膜積層步驟]

於本步驟中，使用後述的保護膜形成用組成物，將保護膜積層於所述含金屬的抗蝕劑膜上。所述保護膜形成用組成物通常以包覆含金屬的抗蝕劑膜的表面的方式進行塗佈。藉由使所述保護膜積層於所述含金屬的抗蝕劑膜的表面，可降低曝光時產生的帶外的影響，可改善所獲得的圖案中的奈米邊緣粗糙度。另外，所述保護膜由玻璃轉移溫度高的聚合體形成，因此可抑制含金屬的抗蝕劑膜產生的揮發成分的透過，可降低逸氣。

【0020】 作為塗佈方法，只要是所述保護膜形成用組成物以包覆所述含金屬的抗蝕劑膜的表面的方式進行塗佈的方法，則並無特別限定，例如可列舉旋轉塗佈（旋塗）、流延塗佈、輥塗佈等。再

者，作為所形成的保護膜的膜厚，通常為 10 nm～1,000 nm，較佳為 10 nm～500 nm。

【0021】 亦可於塗佈所述保護膜形成用組成物後，視需要藉由預烘烤使塗膜中的溶媒揮發。作為預烘烤溫度，根據所述保護膜形成用組成物的調配組成來適宜選擇，通常為 30℃～200℃，較佳為 50℃～150℃。作為預烘烤時間，通常為 5 秒～600 秒，較佳為 10 秒～300 秒。

【0022】 再者，由所述保護膜形成用組成物形成的保護膜較佳為吸收波長 150 nm 以上且 350 nm 以下的光。作為此種保護膜，例如於使用分光橢圓儀等測定所述保護膜的波長 150 nm 以上且 350 nm 以下的範圍內的光學常數（消光係數）的情況下，該範圍內的消光係數的最大值較佳為 0.3 以上，最大值更佳為 0.5 以上。該消光係數的最大值可為波峰的極大值亦可不為波峰的極大值，例如亦可為於所述波長範圍外具有波峰的極大值，該波峰的邊緣處的消光係數的值於所述波長範圍內滿足所述條件的情況。若所述保護膜可吸收波長 150 nm 以上且 350 nm 以下的光，則於該抗蝕劑圖案形成方法中由保護膜形成用組成物形成的保護膜可進一步降低 EUV 光產生的帶外的影響。

【0023】 [曝光步驟]

於本步驟中，對積層有所述保護膜的含金屬的抗蝕劑膜進行曝光。藉由本步驟，於含金屬的抗蝕劑膜中的曝光部與未曝光部之間，於顯影液中的溶解性產生差異。更詳細而言，含金屬的抗蝕劑

膜中的曝光部於顯影液中的溶解性提高。

【0024】 作為曝光中所使用的放射線，可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的種類等來適宜選擇。例如可列舉：可見光線、紫外線、遠紫外線、X 射線、γ 射線等電磁波、電子束、分子束、離子束等粒子束等。該些中，較佳為遠紫外線，更佳為 KrF 準分子雷射光（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射光（波長 193 nm）、F_2 準分子雷射光（波長 157 nm）、Kr_2 準分子雷射光（波長 147 nm）、ArKr 準分子雷射光（波長 134 nm）或極紫外線（波長 13.5 nm 等，亦稱為「EUV」），進而佳為 EUV。另外，曝光條件可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的種類等來適宜決定。

【0025】 EUV 曝光於含金屬的抗蝕劑膜的曝光部分中引起有機錫氧化物的二聚化反應。例如，作為有機錫氧化物的 $CH_3Sn(SnO)_3$ 藉由 EUV 曝光所引起的二聚化反應而可產生 $Sn_2((SnO)_3)_2$。

【0026】 另外，於本步驟中，於所述曝光後，為了提高解析度、圖案輪廓、顯影性等抗蝕劑膜的性能，可進行曝光後烘烤（post exposure bake）（以下，亦稱為「PEB」）。作為 PEB 溫度及 PEB 時間，可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的形成材料的種類等來適宜決定。作為 PEB 溫度的下限，較佳為 50℃，更佳為 70℃。作為 PEB 溫度的上限，較佳為 500℃，更佳為 300℃。作為 PEB 時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 30 秒。作為 PEB 時間的上限，較佳為 600 秒，更佳為 300 秒。

【0027】 另外，於本步驟中，可於曝光中進行加熱。作為加熱溫度

的下限，較佳為 20℃，更佳為 30℃。作為加熱溫度的上限，較佳為 70℃，更佳為 60℃。

【0028】 [圖案形成步驟]

於本步驟中，作為一實施方式，利用顯影液將所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成正型的抗蝕劑圖案。利用所述顯影液將含金屬的抗蝕劑膜中的有機錫氧化物的二聚化反應產物溶解，對含金屬的抗蝕劑膜進行顯影。具體而言，利用所述顯影液將藉由 EUV 曝光所引起的二聚化反應而產生的 $Sn_2((SnO)_3)_2$ 溶解，對含金屬的抗蝕劑膜進行顯影，從而形成抗蝕劑圖案。再者，保護膜可藉由利用公知的鹼顯影液的顯影或利用有機溶媒的顯影來去除。

【0029】 作為本步驟中所使用的顯影液，可列舉：水、醇系液體、醚系液體等，可將兩種以上組合而使用。

作為所述醇系液體，例如可列舉：

甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、第二戊醇、第三戊醇、2-甲基戊醇、4-甲基-2-戊醇等單醇系液體等。

作為所述醚系液體，例如可列舉：

乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇單乙醚等多元醇部分醚系溶媒、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯（propylene glycol monomethyl ether acetate，PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯等多元醇部分醚乙酸酯系

液體等。

作為顯影液，較佳為水、醇系液體，更佳為水、乙醇或該些的組合。

【0030】 顯影液的溫度可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的形成材料的種類等來適宜決定。作為顯影液的溫度的下限，較佳為 20℃，更佳為 30℃，進而佳為 40℃。作為顯影液的溫度的上限，較佳為 70℃，更佳為 60℃。作為顯影時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 30 秒。作為顯影時間的上限，較佳為 600 秒，更佳為 300 秒。

於本步驟中，亦可利用所述顯影液將所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解後，進行清洗及/或乾燥。

【0031】 再者，於本步驟中，亦可藉由加熱去除所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的未曝光部而形成負型的抗蝕劑圖案。於該情況下，作為形成含金屬的抗蝕劑膜的金屬化合物，較佳為由下述式（1）表示。

$M(X)_4$ （1）

（式（1）中，M 為 Sn 或 Hf。X 分別獨立地為鹵素原子或烷基）

【0032】 較佳為所述式（1）所表示的化合物中選自由 $Sn(CH_3)_4$、$Sn(Br)_4$、$HfCl_4$ 所組成的群組中的至少一種。

【0033】 於本步驟中，亦可使所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的未曝光部揮發來形成抗蝕劑圖案。揮發如所述般可藉由加熱來進

行，亦可藉由減壓來進行，亦可將加熱與減壓組合來進行。

【0034】 將本發明中獲得的抗蝕劑圖案設為遮罩來進行基板的蝕刻。作為蝕刻的次數，可為一次，亦可為多次，即，可以藉由蝕刻而獲得的圖案為遮罩依序進行蝕刻。作為蝕刻的方法，可列舉乾式蝕刻、濕式蝕刻等。藉由所述蝕刻而可獲得具有規定的圖案的半導體基板。

【0035】 [抗蝕劑底層膜形成步驟]

於本實施形態中可具有的本步驟中，首先於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物。作為抗蝕劑底層膜形成用組成物的塗敷方法，並無特別限定，例如可利用旋轉塗敷、流延塗敷、輥塗敷等適宜的方法來實施。藉此形成塗敷膜，因產生抗蝕劑底層膜形成用組成物中的溶媒的揮發等而形成抗蝕劑底層膜。再者，關於抗蝕劑底層膜形成用組成物，將於後敘述。

【0036】 接下來，對藉由所述塗敷而形成的塗敷膜進行加熱。藉由塗敷膜的加熱而促進抗蝕劑底層膜的形成。更詳細而言，藉由塗敷膜的加熱而促進抗蝕劑底層膜形成用組成物中的溶媒的揮發等。

【0037】 所述塗敷膜的加熱可於大氣環境下進行，亦可於氮環境下進行。作為加熱溫度的下限，較佳為 100℃，更佳為 150℃，進而佳為 200℃。作為所述加熱溫度的上限，較佳為 400℃，更佳為 350℃，進而佳為 280℃。作為加熱時的時間的下限，較佳為 15 秒，更佳為 30 秒。作為所述時間的上限，較佳為 1,200 秒，更佳為 600 秒。

【0038】 作為所形成的抗蝕劑底層膜的平均厚度的下限，較佳為0.5 nm，更佳為 1 nm，進而佳為 2 nm。作為所述平均厚度的上限，較佳為 50 nm，更佳為 20 nm，進而佳為 10 nm，特佳為 7 nm。再者，平均厚度的測定方法基於實施例的記載。

【0039】 作為該步驟中所使用的抗蝕劑底層膜形成用組成物，例如可使用 WO2018/173446、WO2018/179704 等中記載的組成物。

【0040】 ＜保護膜形成用組成物＞

本實施形態的保護膜形成用組成物含有[A]聚合體及[B]有機溶媒。再者，只要不損及本發明的效果，則該保護膜形成用組成物除含有[A]聚合體及[B]有機溶媒以外，亦可含有任意成分。

該保護膜形成用組成物於該抗蝕劑圖案形成方法中，用於抗蝕劑膜的表面包覆，用於在抗蝕劑膜上形成保護膜。

以下，對各成分進行說明。

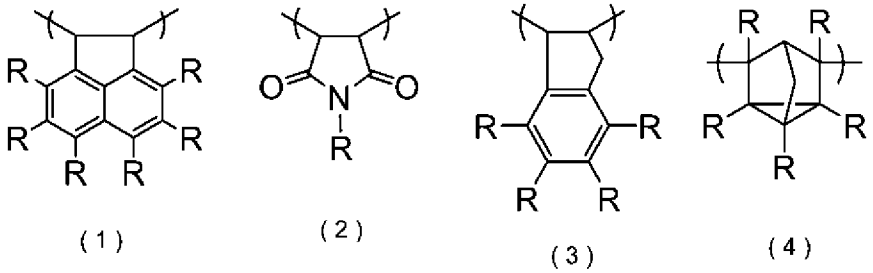
【0041】 [[A]聚合體]

[A]聚合體較佳為具有包含環狀結構的結構單元（I）。藉由具有結構單元（I），可吸收曝光時產生的帶外，且玻璃轉移溫度比較高。結果，由該保護膜形成用組成物形成的保護膜可改善所獲得的抗蝕劑圖案的奈米邊緣粗糙度，並且可抑制抗蝕劑膜產生的逸氣。再者，[A]聚合體亦可具有結構單元（I）以外的其他結構單元。

【0042】 作為結構單元（I），可列舉選自由下述式（1）～式（4）所表示的結構單元所組成的群組中的至少一種，其中較佳為選自由下述式（1）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-

1）」）及下述式（2）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-2）」）所組成的群組中的至少一種。

【0043】 [化 1]



（1） （2） （3） （4）

【0044】 式（1）～式（4）中，R 分別獨立地為氫原子、鹵素原子、羥基或碳數 1～20 的一價有機基。

【0045】 作為所述 R 所表示的碳數 1～20 的一價有機基，例如可列舉：碳數 1～20 的一價烴基、於該烴基的碳-碳間或該烴基的末端包含含雜原子的基的一價有機基、利用取代基對所述烴基或所述有機基所具有的氫原子的一部分或全部進行取代而成的基等。

【0046】 作為所述碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1～20 的一價鏈狀烴基、碳數 3～20 的一價脂環式烴基、碳數 6～20 的一價芳香族烴基等。

【0047】 作為所述雜原子，例如可列舉：氧原子、氮原子、硫原子、磷原子等。

【0048】 作為所述含雜原子的基，例如可列舉：-O-、-CO-、-NH-、-S-或將該些組合而成的基等。

【0049】 作為所述取代基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基羰

基、醯基等。

【0050】 作為 R，可列舉-L^1-$(R^7)_n$所表示的有機基作為較佳者。

【0051】 所述 L^1 為單鍵或源自碳數 1～20 的烴的（n+1）價的基。

【0052】 作為 L^1 中所表示的碳數 1～20 的烴，可列舉：碳數 1～5 的烷烴、碳數 3～15 的環烷烴、碳數 6～20 的芳烴。

作為源自碳數 1～5 的烷烴的（n+1）價的基，例如可列舉自甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等烷烴除去（n+1）個氫原子而成的基等。

【0053】 作為源自碳數 3～15 的環烷烴的（n+1）價的基，例如可列舉自環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環癸烷、降冰片烷、金剛烷等環烷烴除去（n+1）個氫原子而成的基等。

【0054】 作為源自碳數 6～20 的芳烴的（n+1）價的基，例如可列舉自苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、萘、蒽、菲等芳烴除去（n+1）個氫原子而成的基等。

【0055】 R^7 為末端具有鹵素原子、羥基或-OR^A 基且該基所鍵結的碳原子具有至少一個氟原子或氟化烷基的基（以下亦稱為「基（a）」）。R^A 為氫原子或碳數 1～20 的一價有機基。作為 R^A 所表示的碳數 1～20 的一價有機基，可較佳地採用所述 R 所表示的碳數 1～20 的一價有機基。其中，於 L^1 為單鍵的情況下，R^7 為基（a）。

【0056】 n 為 1 或 2。

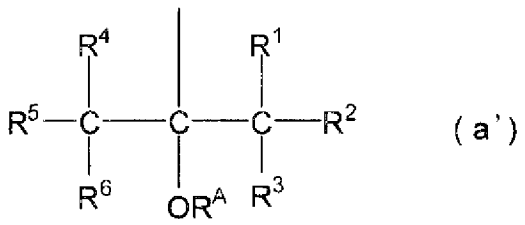
【0057】 （結構單元（I-1））

作為結構單元（I-1）中的所述 L^1，就[A]聚合體的玻璃轉移溫

度更高的觀點而言，較佳為單鍵、亞甲基，更佳為單鍵。

【0058】 作為所述 R^7，較佳為所述基（a）。作為此種基（a），只要具有該結構則並無特別限定，較佳為下述式（a'）所表示的基。

【0059】 [化 2]



（a'）

【0060】 所述式（a'）中，R^1～R^6 分別獨立地為氫原子、鹵素原子或碳數 1～5 的全氟烷基。其中，R^1～R^6 中的至少一個為氟原子或碳數 1～5 的全氟烷基。R^A 的含義與所述 R^7 中的 R^A 相同。

【0061】 作為所述 R^1～R^6 所表示的鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0062】 作為所述 R^1～R^6 所表示的碳數 1～5 的全氟烷基，例如可列舉：三氟甲基、五氟乙基、直鏈狀或分支狀的七氟丙基、九氟丁基、十一氟戊基等。

【0063】 作為所述 R^1～R^6，較佳為氟原子、全氟烷基，更佳為氟原子。

【0064】 作為所述 R^A，就所述保護膜的顯影去除性變得更良好的觀點而言，較佳為氫原子。

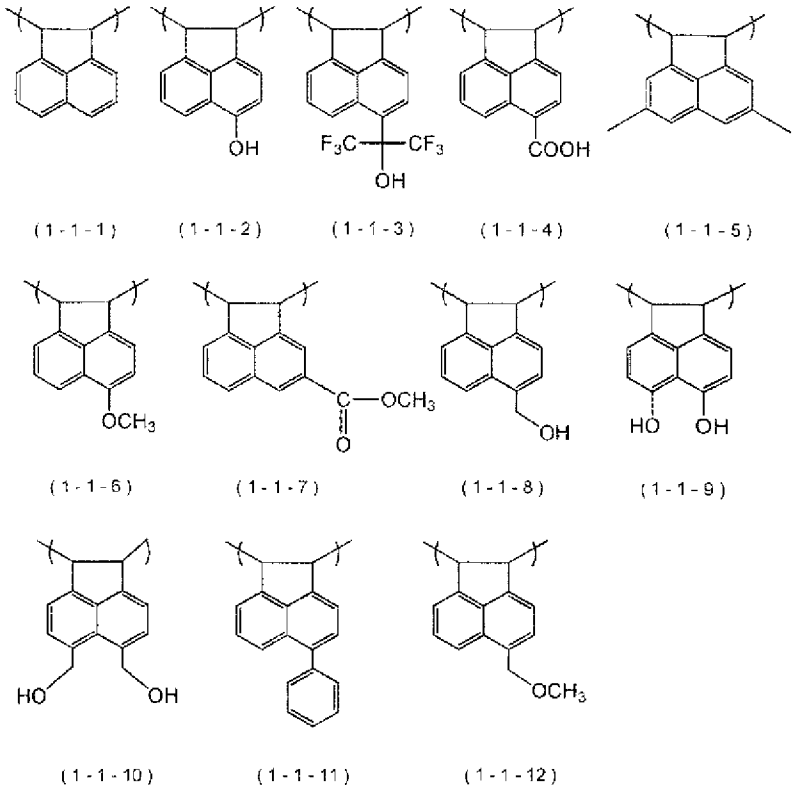
【0065】 作為所述基（a），例如可列舉：甲基氟甲基羥基甲基、甲基二氟甲基羥基甲基、甲基三氟甲基羥基甲基、二(氟甲基)羥基甲基、二(三氟甲基)羥基甲基、三氟甲基五氟乙基羥基甲基、二(五氟

乙基)羥基甲基等。該些中，較佳為二(三氟甲基)羥基甲基。

【0066】 作為 R，就進一步提高積層有所述保護膜的抗蝕劑膜的感度的觀點而言，較佳為氫原子，另外就所述保護膜的顯影去除性更良好的觀點而言，較佳為羥基、基（a），更佳為氫原子、羥基、二(三氟甲基)羥基甲基。

【0067】 作為結構單元（I-1），例如可列舉下述式（1-1-1）～式（1-1-12）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-1-1）～結構單元（I-1-12）」）等。

【0068】 [化 3]



【0069】 該些中，較佳為結構單元（I-1-1）～結構單元（I-1-3）。

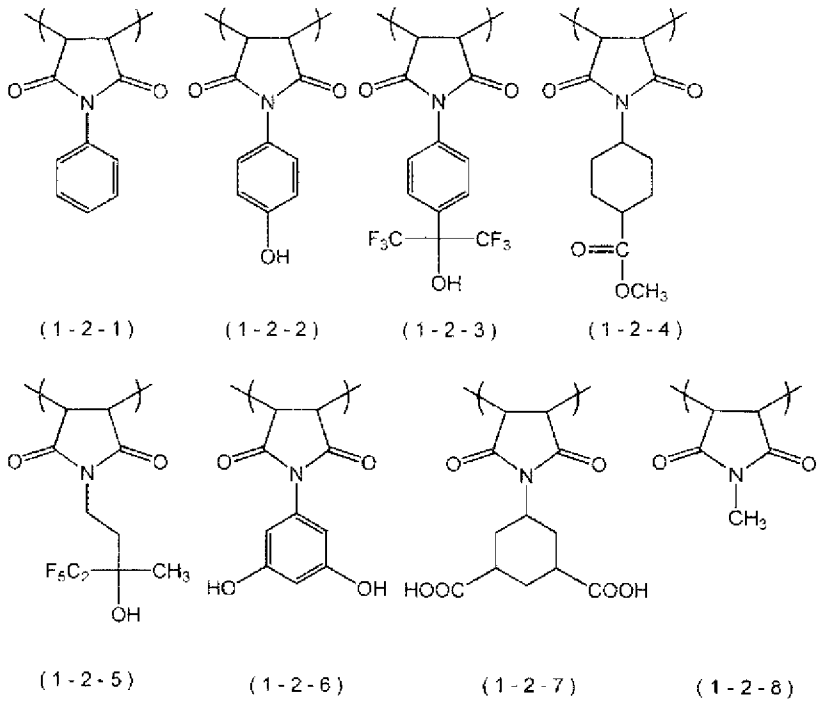
【0070】 （結構單元（I-2））

作為結構單元（I-2）中的所述 L^1，較佳為源自碳數 1～5 的

烷烴、碳數 3～15 的環烷烴、碳數 6～20 的芳烴的（n+1）價的基，特佳為源自甲烷、乙烷、環己烷或苯的二價的基或三價的基。

【0071】 作為結構單元（I-2），例如可列舉下述式（1-2-1）～式（1-2-8）所表示的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（I-2-1）～結構單元（I-2-8）」）等。

【0072】 [化 4]



【0073】 該些中，較佳為結構單元（I-2-1）、結構單元（I-2-2）。

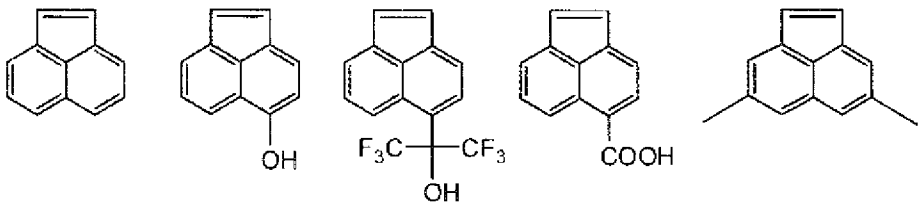
【0074】 作為結構單元（I）的含有比例的下限，相對於構成[A]聚合體的所有結構單元，較佳為 10 莫耳%，更佳為 25 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%。

作為結構單元（I）的含有比例的上限，較佳為 100 莫耳%，更佳為 80 莫耳%，進而佳為 70 莫耳%。藉由將結構單元（I）的含有比例設為所述範圍，可提高藉由該抗蝕劑圖案形成方法而獲得

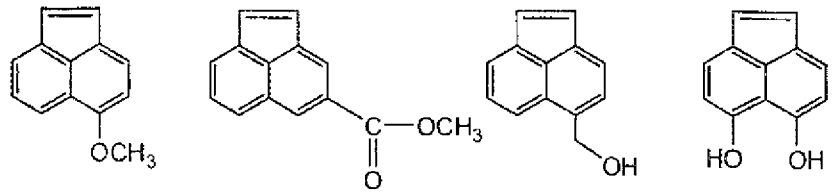
的抗蝕劑圖案的奈米邊緣粗糙度，另外亦可提高感度及逸氣抑制性。

【0075】 作為提供結構單元(I)的單量體，例如可列舉下述式(1-1-1m)～式(1-2-8m)所表示的化合物(以下，亦稱為「化合物(1-1-1m)～化合物(1-2-8m)」)等。

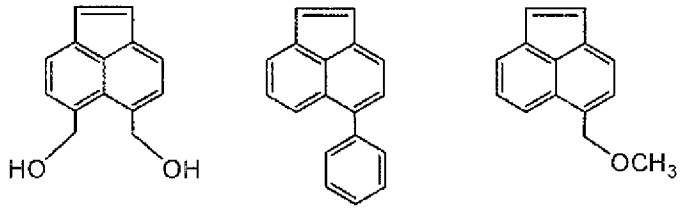
【0076】 [化 5]



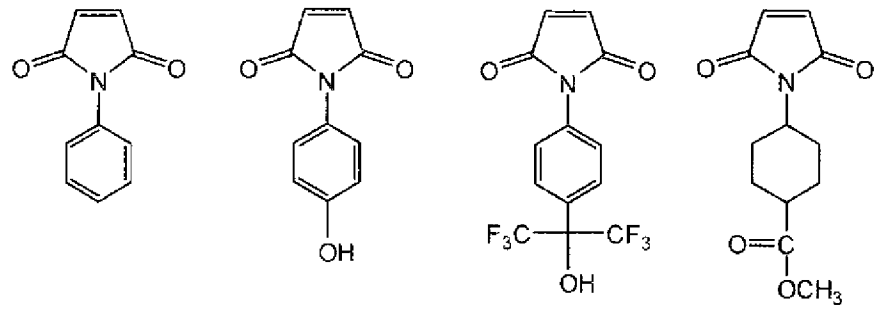
(1-1-1m) (1-1-2m) (1-1-3m) (1-1-4m) (1-1-5m)



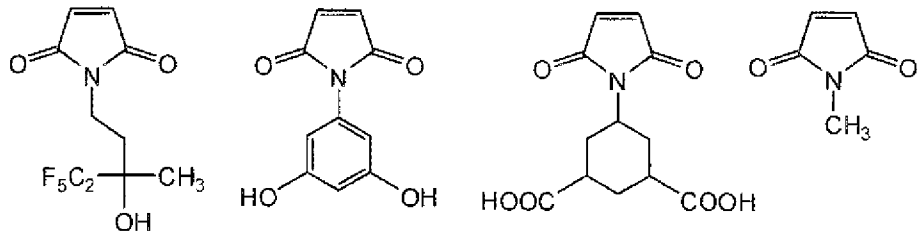
(1-1-6m) (1-1-7m) (1-1-8m) (1-1-9m)



(1-1-10m) (1-1-11m) (1-1-12m)



(1-2-1m) (1-2-2m) (1-2-3m) (1-2-4m)



(1-2-5m) (1-2-6m) (1-2-7m) (1-2-8m)

【0077】 該些中，較佳為化合物（1-1-1m）～化合物（1-1-3m）、化合物（1-2-1m）、化合物（1-2-2m）。

【0078】 作為結構單元（I）以外的其他結構單元，例如可列舉包含選自由（ii）鹼可溶性基、（iii）鹼解離性基、及（iv）酸解離性

基所組成的群組中的至少一種的結構單元（以下，亦稱為「結構單元（II）」）等。

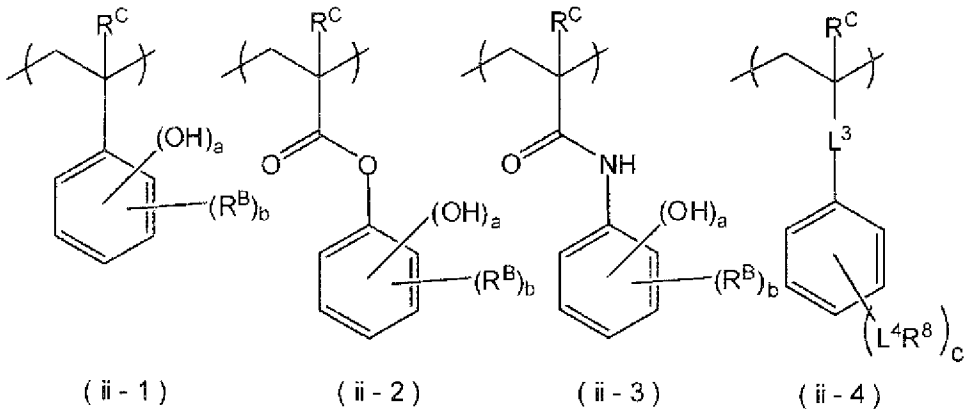
藉由[A]聚合體具有結構單元（II），該保護膜形成用組成物可提高感度，特別是可提高對 EUV 或電子束的感度。

【0079】 所謂（iii）鹼解離性基，是對羥基、羧基等的氫原子進行取代的基，且是指因鹼的作用而解離的基。藉由[A]聚合體具有包含（iii）鹼解離性基的結構單元，溶解度因鹼顯影液的作用而增大。所謂（iv）酸解離性基，是對羥基、羧基等的氫原子進行取代的基，且是指因酸的作用而解離的基。

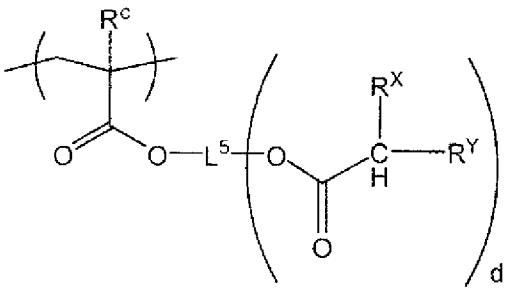
【0080】 作為（ii）鹼可溶性基，例如可列舉：羧基、磺基、酚性羥基、磺醯胺基、具有 β-二酮結構的基、具有 β-酮酯結構的基、具有 β-二羧酸酯結構的基、具有 β-硫酮基酮（β-thioxoketone）結構的基、所述基（a）等。

作為包含鹼可溶性基的結構單元，例如可列舉下述式（ii-1）～式（ii-6）所表示的結構單元等。

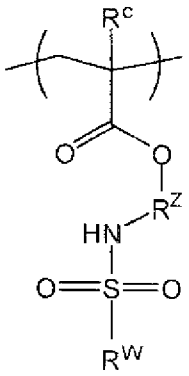
【0081】 [化 6]



(ii-1)　(ii-2)　(ii-3)　(ii-4)



(ii-5)



(ii-6)

【0082】 所述式（ii-1）～式（ii-6）中，R^C 分別獨立地為氫原子、鹵素原子或者經取代或未經取代的碳數 1～5 的烷基。

所述式（ii-1）～式（ii-3）中，a 分別獨立地為 1～3 的整數。R^B 分別獨立地為碳數 1～5 的烷基。b 分別獨立地為 0～4 的整數。於 R^B 為多個的情況下，多個 R^B 分別可相同亦可不同。其中，滿足 $1 \leqq a+b \leqq 5$。

所述式（ii-4）中，L^3 及 L^4 分別獨立地為單鍵、亞甲基、碳數 2～5 的伸烷基、碳數 3～15 的伸環烷基、碳數 6～20 的伸芳基、或者該些基與選自由-O-及-CO-所組成的群組中的至少一種組合而成的二價基。R^8 為氫原子、羥基、羧基、碳數 1～5 的一價鏈狀烴基、碳數 1～5 的烷氧基、碳數 2～5 的烷氧基羰基、或所述基

（a）。c 為 1～5 的整數。於 L^4 及 R^8 分別為多個的情況下，多個 L^4 及 R^8 分別可相同亦可不同。其中，R^8 中的至少一個為所述基（a）。

所述式（ii-5）中，R^X 為氫原子、鹵素原子、硝基、烷基、一價脂環式烴基、烷氧基、醯基、芳烷基或芳基。

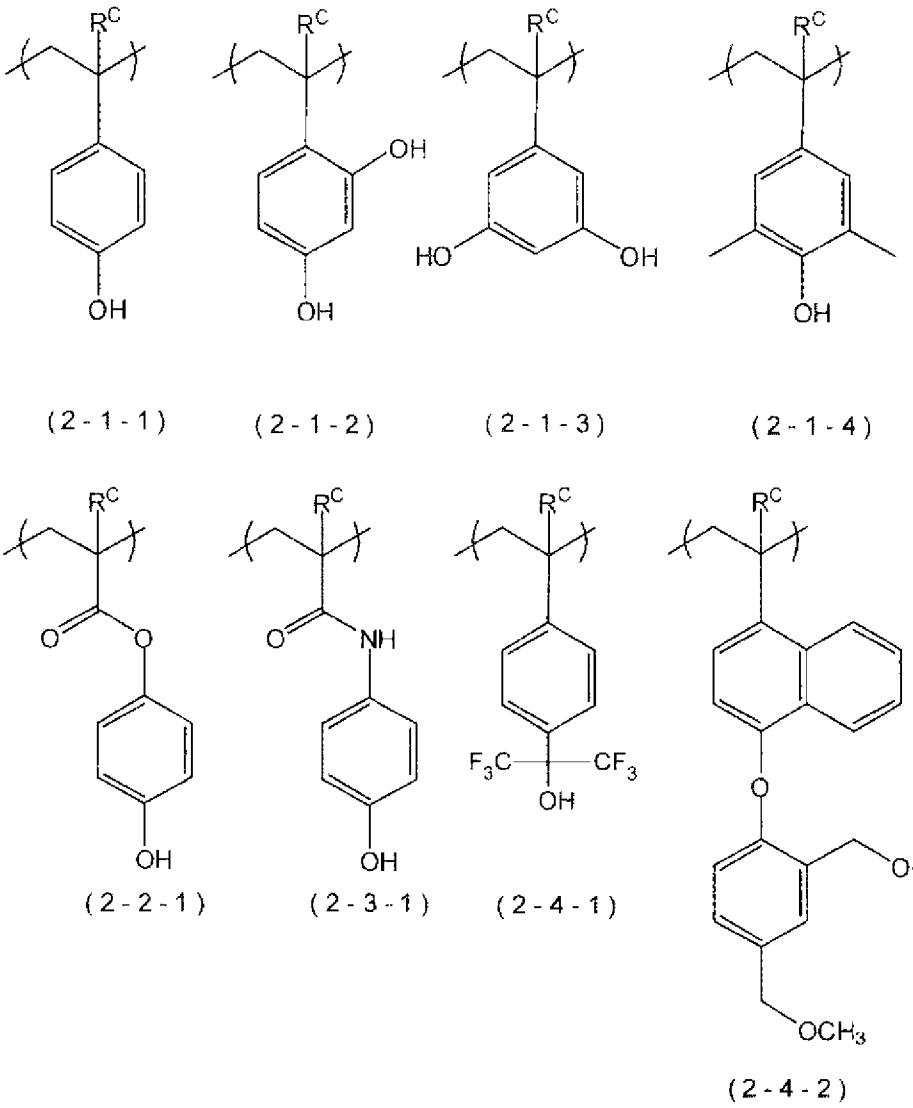
所述烷基、脂環式烴基、烷氧基、醯基、芳烷基及芳基所具有的氫原子的一部分或全部可經取代。R^Y 為-C(=O)-R^a、或-$S(=O)_2$-R^b。R^a 及 R^b 分別獨立地為氫原子、烷基、氟化烷基、一價脂環式烴基、烷氧基、氰基、氰基甲基、芳烷基或芳基。其中，R^a 或 R^b 與 R^X 亦可相互鍵結而形成環結構。d 為 1～3 的整數。於 R^X 及 R^Y 分別為多個的情況下，多個 R^X 及 R^Y 分別可相同亦可不同。

L^5 為（d+1）價的連結基。

所述式（ii-6）中，R^Z 為二價連結基。R^W 為碳數 1～20 的氟化烷基。

【0083】 作為包含（ii）鹼可溶性基的結構單元，例如可列舉下述式（2-1-1）～式（2-4-2）所表示的結構單元等。

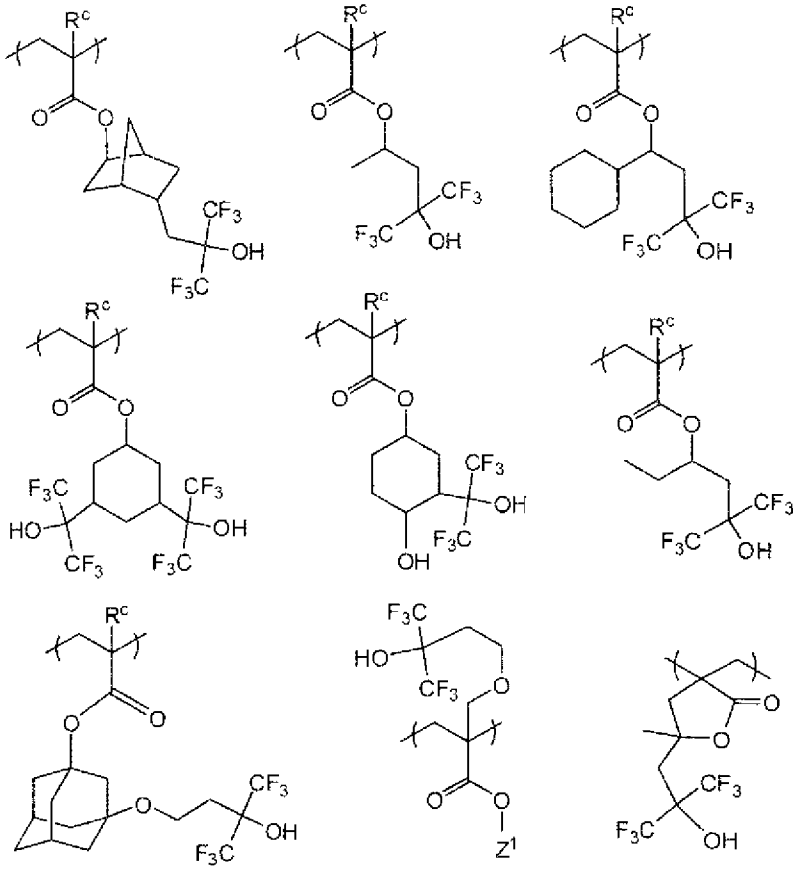
【0084】 [化 7]



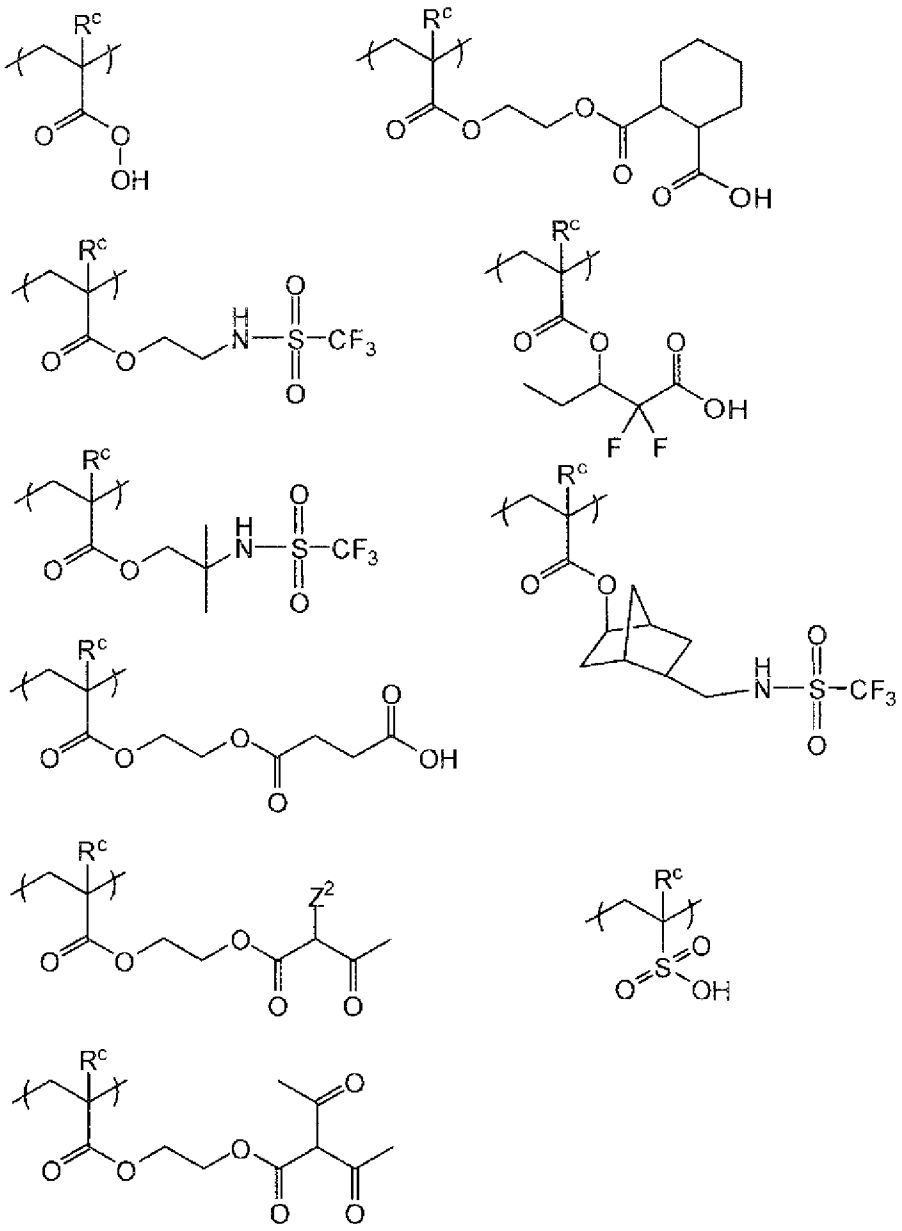
【0085】 所述式（2-1-1）～式（2-4-2）中，R^C的含義與所述式（ii-1）～式（ii-6）相同。

【0086】 另外，作為包含（ii）鹼可溶性基的結構單元，除可列舉所述結構單元以外，亦可列舉下述式所表示的結構單元。

【0087】 [化 8]



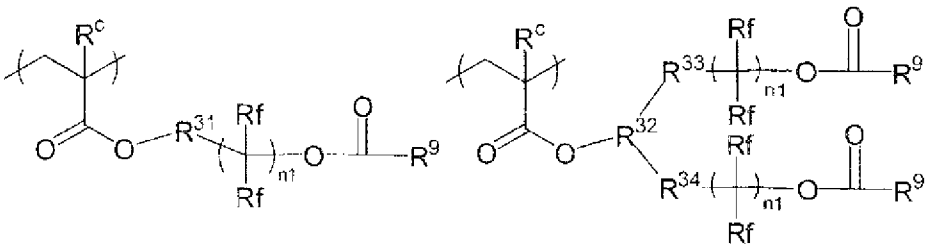
【0088】 [化 9]



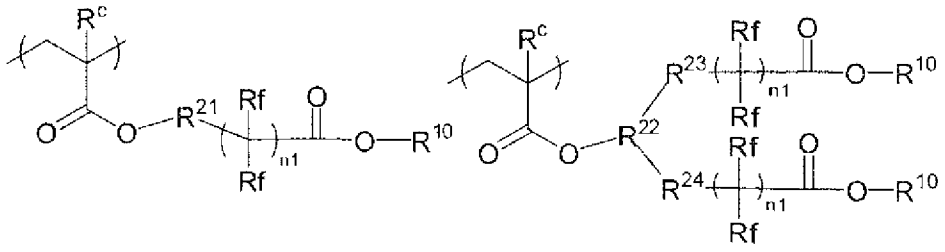
【0089】 所述式中，R^C 分別獨立地為氫原子、鹵素原子或者經取代或未經取代的碳數 1～5 的烷基。Z^1 及 Z^2 分別獨立地為甲基或乙基。

【0090】 作為包含所述（iii）鹼解離性基的結構單元，例如可列舉下述式（c2-1-1）～式（c2-2-2）所表示的結構單元等。

【0091】 [化 10]



(c2-1-1)　　(c2-1-2)



(c2-2-1)　　(c2-2-2)

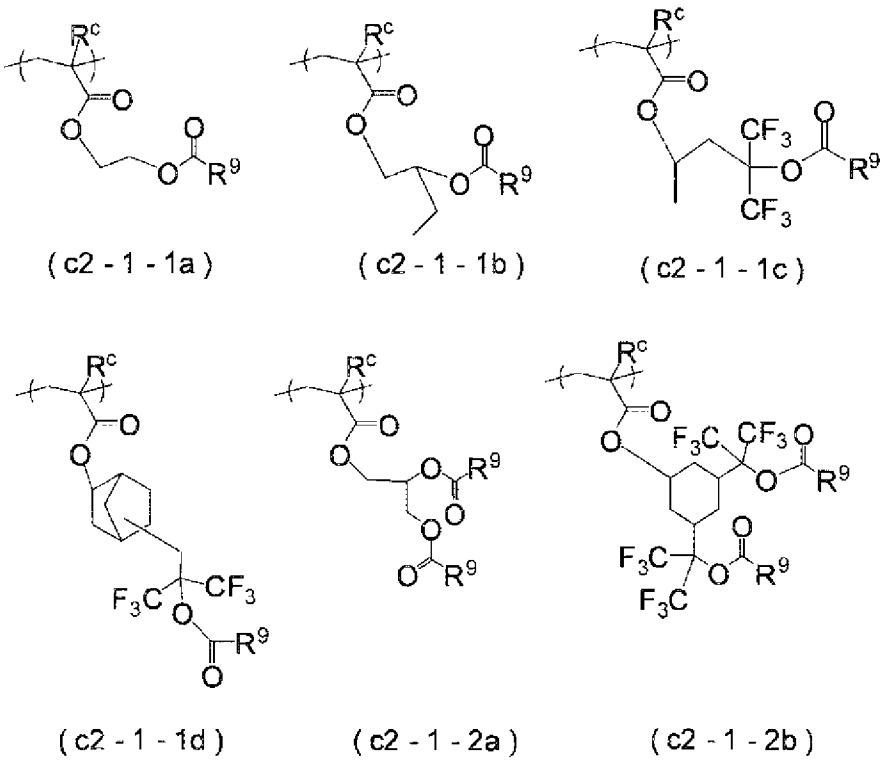
【0092】 所述式（c2-1-1）及式（c2-1-2）中，R^C 分別獨立地為氫原子或碳數 1～5 的烷基。R^9 是-COR^9 成為鹼解離性基的基。R^9 為碳數 1～20 的烴基或碳數 1～20 的氟化烴基。n1 分別獨立地為 0～4 的整數。Rf 分別獨立地為氟原子或碳數 1～10 的全氟烷基。於 Rf 為多個的情況下，多個 Rf 可相同亦可不同。R^{31}、R^{33} 及 R^{34} 分別獨立地為單鍵、碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的二價鏈狀烴基或碳數 3～20 的二價脂環式烴基。R^{32} 為碳數 1～10 的三價直鏈狀或分支狀的烴基或碳數 4～20 的三價脂環式烴基，於 R^{33} 或 R^{34} 側的末端可具有氧原子、硫原子、羰基或亞胺基。

所述式（c2-2-1）及式（c2-2-2）中，R^C 分別獨立地為氫原子或碳數 1～5 的烷基。R^{10} 為鹼解離性基。R^{10} 為碳數 1～20 的烴基或碳數 1～20 的氟化烴基。n1 分別獨立地為 0～4 的整數。Rf 分別獨立地為氟原子或碳數 1～10 的全氟烷基。於 Rf 為多個的情況

下，多個 Rf 可相同亦可不同。R^{21}、R^{23} 及 R^{24} 分別獨立地為碳數 1～10 的直鏈狀或分支狀的二價鏈狀烴基或碳數 4～20 的二價脂環式烴基。R^{22} 為碳數 1～10 的三價直鏈狀或分支狀的烴基或碳數 4～20 的三價脂環式烴基，於 R^{23} 或 R^{24} 側的末端可具有氧原子、硫原子、羰基或亞胺基。

【0093】 作為所述式（c2-1-1）所表示的結構單元，可列舉下述式（c2-1-1a）～式（c2-1-1d）所表示的結構單元等。另外，作為所述式（c2-1-2）所表示的結構單元，可列舉下述式（c2-1-2a）或式（c2-1-2b）所表示的結構單元等。式中，R^C 及 R^9 的含義與所述式（c2-1-1）～式（c2-1-2）相同。

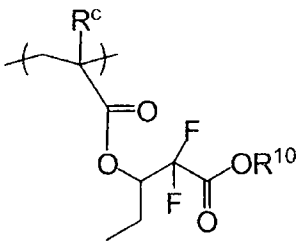
【0094】 [化 11]



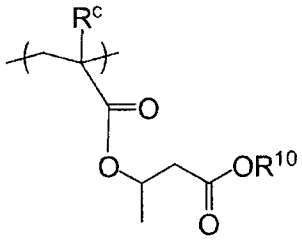
【0095】 作為所述式（c2-2-1）所表示的結構單元，例如可列舉下述式（c2-2-1a）～式（c2-2-1d）所表示的結構單元等。式中，R^C

及 R^{10} 的含義與所述式（c2-2-1）～式（c2-2-2）相同。

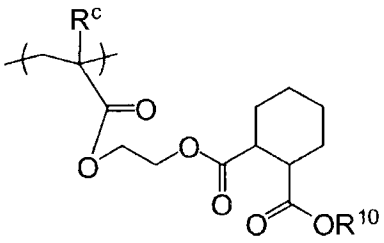
【0096】 [化 12]



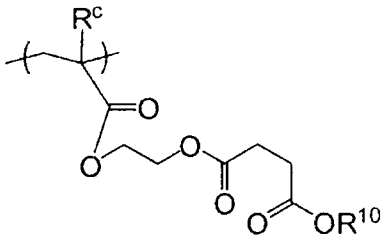
（c2-2-1a）



（c2-2-1b）



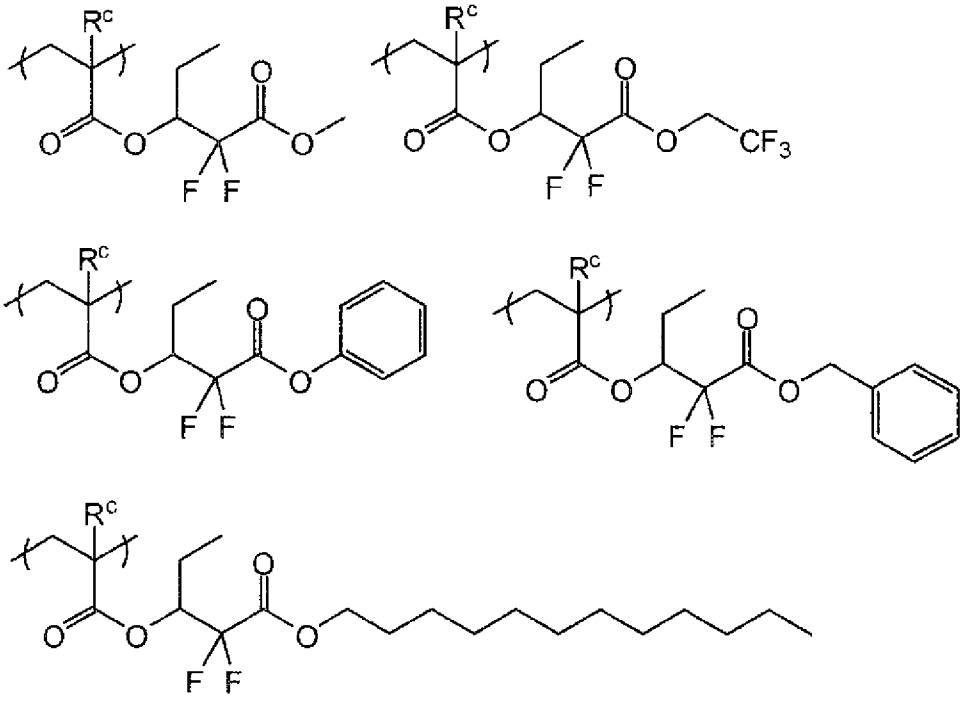
（c2-2-1c）



（c2-2-1d）

【0097】 作為所述式（c2-2-1a）所表示的結構單元，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

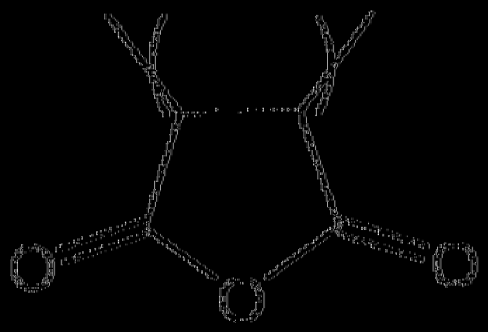
【0098】 [化 13]



[0099] 所述式中，R^C為氫原子或碳數1～5的烷基。

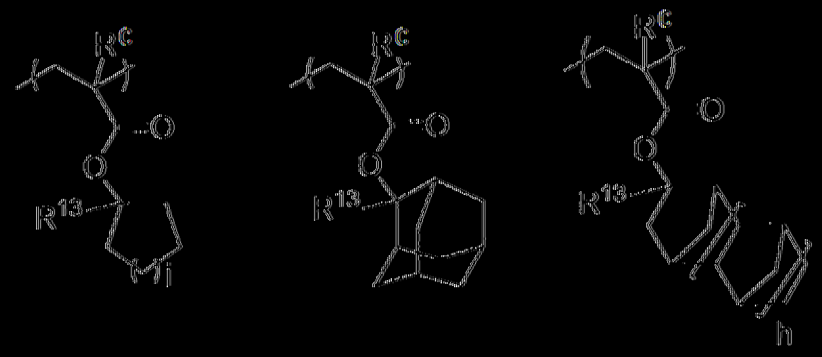
[0100] 另外，作為包含所述（iii）鹼解離性基的其他結構單元，例如亦可列舉下述式所表示的結構單元等。

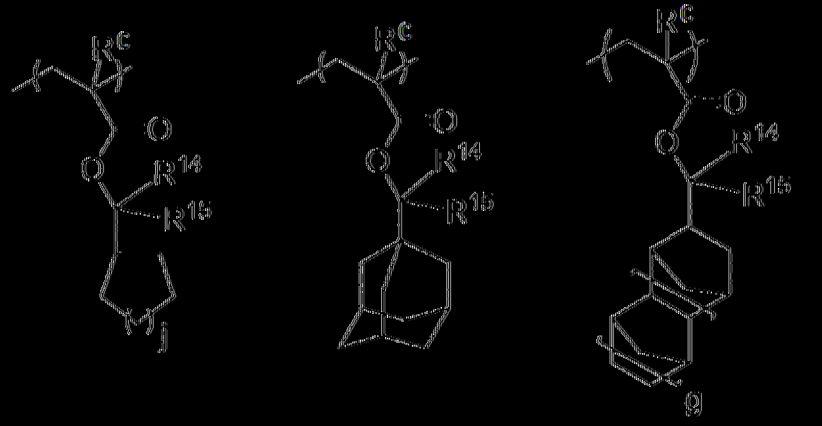
[0101] [化 14]



[0102] 作為包含所述（iv）酸解離性基的結構單元，例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

[0103] [化 15]



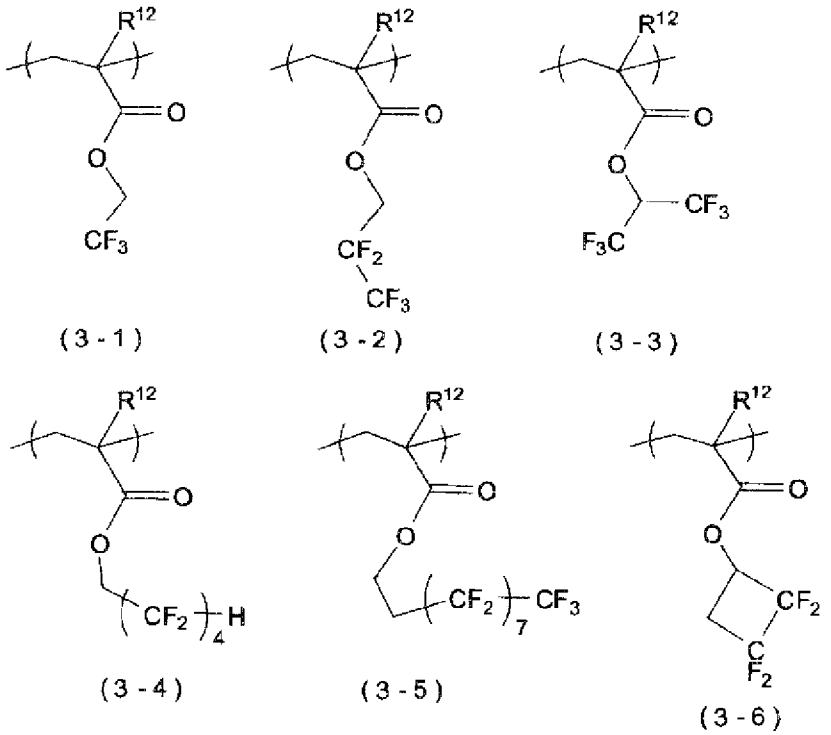


【0104】 所述式中，R^C 分別獨立地為氫原子、鹵素原子或者經取代或未經取代的碳數 1～5 的烷基。R^{13}、R^{14} 及 R^{15} 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數 1～20 的烴基。i 及 j 分別獨立地為 1～4 的整數。h 及 g 分別獨立地為 0 或 1。

【0105】 於[A]聚合體包含結構單元（II）的情況下，作為結構單元（II）的含有比例，相對於構成[A]聚合體的所有結構單元，較佳為 2 莫耳%以上，更佳為 5 莫耳%～40 莫耳%，進而佳為 8 莫耳%～25 莫耳%。

【0106】 [A]聚合體亦可於不損及本發明的效果的範圍內，含有下述式（3-1）～式（3-6）所表示的結構單元等作為其他結構單元。

【0107】 [化 16]



【0108】 所述式（3-1）～式（3-6）中，R^{12} 為氫原子、甲基、氟原子或三氟甲基。

【0109】 [[A]聚合體的合成方法]

[A]聚合體例如可藉由以下方式製造：使用自由基聚合起始劑，將與規定的各結構單元相對應的單量體於適當的溶媒中聚合。例如較佳為利用以下方法來合成：將含有單量體及自由基起始劑的溶液滴加至含有反應溶媒或單量體的溶液中，並進行聚合反應的方法；將含有單量體的溶液、與含有自由基起始劑的溶液分別滴加至含有反應溶媒或單量體的溶液中，並進行聚合反應的方法；將含有各單量體的多種溶液、與含有自由基起始劑的溶液分別滴加至含有反應溶媒或單量體的溶液中，並進行聚合反應的方法等方法。

【0110】 作為所述聚合中所使用的溶媒，例如可列舉：

正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷等烷烴類；環己烷、環庚烷、環辛烷、十氫萘、降冰片烷等環烷烴類；苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、枯烯等芳香族烴類；氯丁烷類、溴己烷類、二氯乙烷類、六亞甲基二溴化物、氯苯等鹵化烴類；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、丙酸甲酯等飽和羧酸酯類；丙酮、2-丁酮（甲基乙基酮）、4-甲基-2-戊酮、2-庚酮等酮類；四氫呋喃、二甲氧基乙烷類、二乙氧基乙烷類等醚類；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、4-甲基-2-戊醇等醇類等。該些溶媒可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0111】 所述聚合中的反應溫度只要根據自由基起始劑的種類來適宜決定即可，但通常為 40℃～150℃，較佳為 50℃～120℃。作為反應時間，通常為 1 小時～48 小時，較佳為 1 小時～24 小時。

【0112】 作為所述聚合中所使用的自由基起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈（azobisisobutyronitrile，AIBN）、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙腈)等。該些起始劑亦可混合使用兩種以上。

【0113】 藉由聚合反應而獲得的聚合體較佳為藉由再沈澱法進行回收。即，於聚合反應結束後，將聚合液投入至再沈澱溶媒中，藉此以粉體的形式回收目標聚合體。作為再沈澱溶媒，可將醇類或烷烴類等單獨使用或混合使用兩種以上。除藉由再沈澱法以外，亦可藉由分液操作或管柱操作、超濾操作等將單量體、寡聚物等低分子成分去除而回收聚合體。

【0114】 作為[A]聚合體的利用凝膠滲透層析法（gel permeation chromatography，GPC）而得的重量平均分子量（Mw），較佳為 1,000～100,000，更佳為 1,000～50,000，進而佳為 1,000～30,000。藉由將[A]聚合體的 Mw 設為所述範圍，可形成對帶外及逸氣的抑制能力更優異的保護膜。

【0115】 作為[A]聚合體的 Mw 與數量平均分子量（Mn）的比（Mw/Mn），通常為 1～5，較佳為 1～3。藉由將[A]聚合體的 Mw/Mn 設為此種特定範圍，可形成對帶外及逸氣的抑制能力更優異的保護膜。

【0116】 再者，本說明書中 Mw 及 Mn 是指使用 GPC 管柱（G2000HXL 2 根、G3000HXL 1 根、G4000HXL 1 根，以上為東

曹（Tosoh）製造），於流量為 1.0 mL/min、溶出溶媒為四氫呋喃、試樣濃度為 1.0 質量%、試樣注入量為 100 μL、管柱溫度為 40℃的分析條件下，使用示差折射計作為檢測器，利用以單分散聚苯乙烯作為標準的凝膠滲透層析法（GPC）測定而得的值。

【0117】 [[B]有機溶媒]

作為[B]有機溶媒，只要是可溶解[A]聚合體及任意成分且難以使抗蝕劑膜成分溶出的有機溶媒，則並無特別限定，例如可列舉：醇系溶媒、醚系溶媒、酮系有機溶媒、醯胺系溶媒、酯系溶媒、烴系溶媒等。

【0118】 作為醇系溶媒，例如可列舉：

甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、2-甲基丁醇、第二戊醇、第三戊醇、3-甲氧基丁醇、正己醇、2-甲基戊醇、4-甲基-2-戊醇、第二己醇、2-乙基丁醇、第二庚醇、3-庚醇、正辛醇、2-乙基己醇、第二辛醇、正壬基醇、2,6-二甲基-4-庚醇、正癸醇、第二-十一烷醇、三甲基壬基醇、第二-十四烷醇、第二-十七烷醇、糠醇、苯酚、環己醇、甲基環己醇、3,3,5-三甲基環己醇、苄醇、二丙酮醇等單醇系溶媒；乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,5-己二醇、2,4-庚二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等多元醇系溶媒；

乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚、乙二醇單苯基醚、乙二醇單-2-乙基丁醚、二

乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丙醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇單己醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、二丙二醇單丙醚等多元醇部分醚系溶媒等。該些中，較佳為 4-甲基-2-戊醇。

【0119】 作為醚系溶媒，例如可列舉：二丙基醚、二異丙基醚、丁基甲基醚、丁基乙基醚、丁基丙基醚、二丁基醚、二異丁基醚、第三丁基-甲基醚、第三丁基乙基醚、第三丁基丙基醚、二-第三丁基醚、二戊基醚、二異戊基醚、環戊基甲基醚、環己基甲基醚、環戊基乙基醚、環己基乙基醚、環戊基丙基醚、環戊基-2-丙基醚、環己基丙基醚、環己基-2-丙基醚、環戊基丁基醚、環戊基-第三丁基醚、環己基丁基醚、環己基-第三丁基醚、苯甲醚、二乙基醚、二苯基醚等。作為環狀醚類，可列舉四氫呋喃、二噁烷等。該些中，較佳為二異戊基醚。

【0120】 作為酮系溶媒，例如可列舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基-正丙基酮、甲基-正丁基酮、二乙基酮、甲基-異丁基酮、甲基-正戊基酮、乙基-正丁基酮、甲基-正己基酮、二-異丁基酮、三甲基壬酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、環辛酮、甲基環己酮、2,4-戊二酮、丙酮基丙酮、苯乙酮等酮系溶媒。

【0121】 作為醯胺系溶媒，例如可列舉：N,N'-二甲基咪唑啶酮、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基丙醯胺、N-甲基吡咯啶酮等。

【0122】 作為酯系溶媒，例如可列舉：碳酸二乙酯、碳酸伸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、γ-丁內酯、γ-戊內酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸正戊酯、乙酸第二戊酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸甲基戊酯、乙酸 2-乙基丁酯、乙酸 2-乙基己酯、乙酸苄酯、乙酸環己酯、乙酸甲基環己酯、乙酸正壬酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單-正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、甘醇二乙酸酯、甲氧基三甘醇乙酸酯、丙酸乙酯、丙酸正丁酯、丙酸異戊酯、草酸二乙酯、草酸二-正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯、乳酸正戊酯、丙二酸二乙酯、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯等。

【0123】 作為烴系溶媒，例如可列舉：

正戊烷、異戊烷、正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、2,2,4-三甲基戊烷、正辛烷、異辛烷、環己烷、甲基環己烷等脂肪族烴系溶媒；

苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙基苯、三甲基苯、甲基乙基苯、正丙基苯、異丙基苯、二乙基苯、異丁基苯、三乙基苯、二-異丙基苯、正戊基萘等芳香族烴系溶媒等。

【0124】 該些中，於塗佈該保護膜形成用組成物時，於之後的曝光中不易引起成為逸氣的原因的自抗蝕劑膜的成分的溶出的觀點而

言，作為[B]有機溶媒，較佳為包含選自由醚系溶媒及醇系溶媒所組成的群組中的至少一種溶媒，更佳為包含醚系溶媒及醇系溶媒。作為醚系溶媒，較佳為碳數 6～14 的醚系溶媒，更佳為碳數 8～12 的醚系溶媒，進而佳為碳數 8～12 的二脂肪族醚系溶媒，特佳為二異戊基醚。作為醇系溶媒，較佳為碳數 3～9 的醇系溶媒，更佳為碳數 5～7 的醇系溶媒，進而佳為碳數 5～7 的單醇系溶媒，特佳為 4-甲基-2-戊醇。

另外，[B]有機溶媒包含醚系溶媒，該醚系溶媒的含有率較佳為 10 質量%以上，更佳為 20 質量%以上，進而佳為 50 質量%以上。

再者，該些有機溶媒可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0125】 [任意成分]

該保護膜形成用組成物除含有[A]聚合體及[B]有機溶媒以外，亦可於不損及本發明的效果的範圍內含有任意成分。作為任意成分，可列舉酸擴散控制劑、酸產生劑等。作為酸擴散控制劑或酸產生劑，可使用公知的化合物。

【0126】 酸擴散控制劑具有如下效果：抑制於抗蝕劑膜中產生的酸經由保護膜擴散至未曝光部，或者抑制抗蝕劑膜中的酸擴散控制劑因濃度梯度而擴散至保護膜中。

【0127】 酸產生劑具有如下效果：彌補因抗蝕劑膜中應有助於脫保護反應的酸擴散至保護膜而產生的抗蝕劑膜中的酸的不足。

【0128】 [保護膜形成用組成物的製備方法]

該保護膜形成用組成物例如藉由在[B]有機溶媒中以規定的比例混合[A]聚合體及任意成分來製備。另外，該保護膜形成用組成物可於溶解或分散於適當的[B]有機溶媒中的狀態下製備並使用。所獲得的混合液視需要可利用孔徑 0.4 μm 以下的膜濾器等進行過濾。

【0129】 藉由將具有所述結構的保護膜形成用組成物用於本實施形態的抗蝕劑圖案形成方法，更充分地滿足含金屬的抗蝕劑的感度，同時藉由保護膜吸收帶外及/或玻璃轉移溫度比較高，抑制 PEB 等時自含金屬的抗蝕劑膜向保護膜的酸擴散，藉此可進一步改善奈米邊緣粗糙度，另外，藉由使保護膜的玻璃轉移溫度比較高，可進一步抑制自含金屬的抗蝕劑膜產生逸氣。

[實施例]

【0130】 以下，基於實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。以下示出本實施例中的物性值的測定方法。

【0131】 [聚合體的 Mw 及 Mn]

聚合體的 Mw 及 Mn 是藉由所述程序來測定。

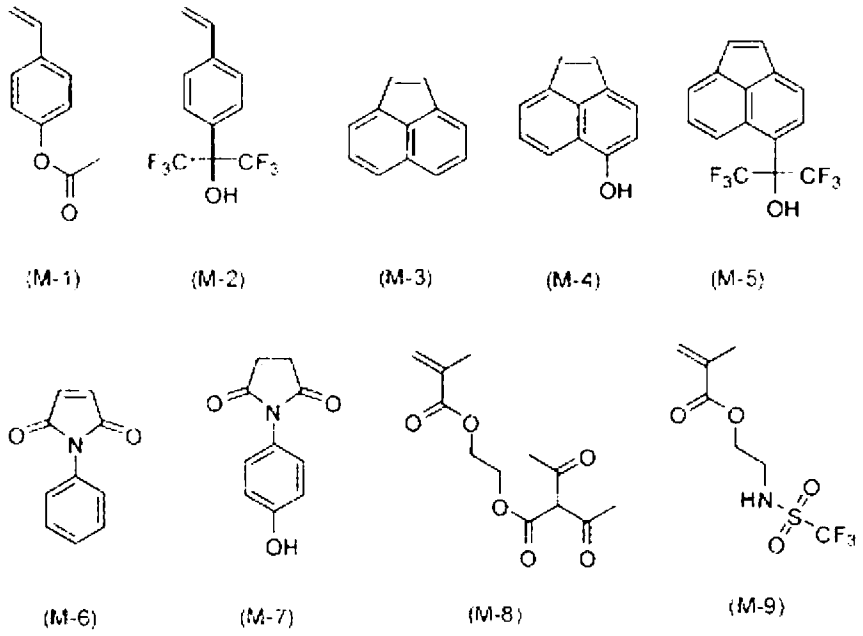
【0132】 [^{13}C-NMR 分析]

用以求出聚合體的結構單元的含有比例的 ^{13}C-NMR 分析是使用核磁共振裝置（JNM-ECX400，日本電子製造），且使用 $CDCl_3$ 作為測定溶媒，以四甲基矽烷（TMS）作為內部標準來進行。

【0133】 ＜聚合體的合成＞

將[A]聚合體的合成中使用的單量體示於下述。

【0134】 [化 17]



【0135】 再者，化合物（M-3）～化合物（M-7）提供結構單元（I），化合物（M-1）、化合物（M-2）、化合物（M-8）及化合物（M-9）提供其他結構單元。

【0136】 [合成例 1]

將所述化合物（M-2）64 g（50 莫耳%）、化合物（M-3）36 g（50 莫耳%）及 AIBN 7.7 g 溶解於甲基乙基酮 200 g 中後，於氮環境下將反應溫度保持為 78℃，進行 6 小時聚合。於聚合後，將甲基乙基酮減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於 100 g 的甲基乙基酮中後，滴加至 2,000 g 的正己烷中，使聚合體凝固精製。繼而，以 300 g 的甲醇將該聚合體清洗兩次，對所獲得的白色粉末進行過濾，於減壓下以 50℃乾燥一晚，從而獲得聚合體（A-1）。聚合體（A-1）的 Mw 為 6,000，Mw/Mn 為 1.8。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自化合物（M-2）及化合物（M-3）的各結構單元

的含有比例分別為 50 莫耳%及 50 莫耳%。

【0137】 [合成例 2]

將所述化合物（M-2）62 g（50 莫耳%）、化合物（M-4）38 g（50 莫耳%）及 AIBN 7.5 g 溶解於甲基乙基酮 200 g 中後，於氮環境下將反應溫度保持為 78℃，進行 6 小時聚合。於聚合後，將甲基乙基酮減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於 100 g 的甲基乙基酮中後，滴加至 2,000 g 的正己烷中，使聚合體凝固精製。繼而，以 300 g 的甲醇將該聚合體清洗兩次，對所獲得的白色粉末進行過濾，於減壓下以 50℃乾燥一晚，從而獲得聚合體（A-2）。聚合體（A-2）的 Mw 為 6,500，Mw/Mn 為 1.9。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自化合物（M-2）及化合物（M-4）的各結構單元的含有比例分別為 50 莫耳%及 50 莫耳%。

【0138】 [合成例 3]

將所述化合物（M-1）34 g（50 莫耳%）、化合物（M-5）66 g（50 莫耳%）、AIBN 6.8 g、及第三-十二烷基硫醇 2.6 g 溶解於丙二醇單甲醚 200 g 中後，於氮環境下將反應溫度保持為 70℃，進行 6 小時聚合。於聚合後，將丙二醇單甲醚減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於 100 g 的丙二醇單甲醚中後，滴加至 2,000 g 的正己烷中，使聚合體凝固精製。繼而，於所述聚合體中再次加入丙二醇單甲醚 150 g 後，進而加入甲醇 150 g、三乙基胺 30 g、及水 6 g，於沸點下使其回流的同時進行 8 小時水解反應。藉由紅外分光法，確認脫乙醯化定量進行，生成源自對羥基苯乙烯的結構單元

後，將溶媒及三乙基胺減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於丙酮 150 g 中後，滴加至 2,000 g 的水中而使其凝固，對生成的白色粉末進行過濾，於減壓下以 50℃乾燥一晚，從而獲得聚合體（A-3）。聚合體（A-3）的 Mw 為 10,000，Mw/Mn 為 2.1。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自對羥基苯乙烯的結構單元及源自化合物（M-5）的結構單元的含有比例分別為 50 莫耳%及 50 莫耳%。

【0139】 [合成例 4]

將所述化合物（M-2）48 g（50 莫耳%）、化合物（M-6）52 g（50 莫耳%）及 AIBN 9.8 g 溶解於甲基乙基酮 200 g 中後，於氮環境下將反應溫度保持為 78℃，進行 6 小時聚合。於聚合後，將甲基乙基酮減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於 100 g 的甲基乙基酮中後，滴加至 2,000 g 的正己烷中，使聚合體凝固精製。繼而，以 300 g 的甲醇將該聚合體清洗兩次，對所獲得的白色粉末進行過濾，於減壓下以 50℃乾燥一晚，從而獲得聚合體（A-4）。聚合體（A-4）的 Mw 為 9,000，Mw/Mn 為 2.2。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自化合物（M-2）及化合物（M-6）的各結構單元的含有比例分別為 50 莫耳%及 50 莫耳%。

【0140】 [合成例 5]

將所述化合物（M-1）46 g（50 莫耳%）、化合物（M-7）54 g（50 莫耳%）、AIBN 9.4 g、及第三-十二烷基硫醇 3.5 g 溶解於丙二醇單甲醚 200 g 中後，於氮環境下將反應溫度保持為 70℃，進行 6 小時聚合。於聚合後，將丙二醇單甲醚減壓蒸餾去除，將所獲

得的聚合體溶解於 100 g 的丙二醇單甲醚中後，滴加至 2,000 g 的正己烷中，使聚合體凝固精製。繼而，於所述聚合體中再次加入丙二醇單甲醚 150 g 後，進而加入甲醇 150 g、三乙基胺 36 g、及水 6 g，於沸點下使其回流的同時進行 8 小時水解反應。藉由紅外分光法，確認脫乙醯化定量進行，生成源自對羥基苯乙烯的結構單元後，將溶媒及三乙基胺減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於丙酮 150 g 中後，滴加至 2,000 g 的水中而使其凝固，對生成的白色粉末進行過濾，於減壓下以 50℃ 乾燥一晚，從而獲得聚合體（A-5）。聚合體（A-5）的 Mw 為 10,000，Mw/Mn 為 2.0。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自對羥基苯乙烯的結構單元及源自化合物（M-7）的結構單元的含有比例分別為 50 莫耳%及 50 莫耳%。

【0141】 [合成例 6]

將所述化合物（M-2）48 g（30 莫耳%）、化合物（M-5）52 g（50 莫耳%）、化合物（M-8）52 g（20 莫耳%）及 AIBN 9.8 g 溶解於甲基乙基酮 200 g 中後，於氮環境下將反應溫度保持為 78℃，進行 6 小時聚合。於聚合後，將甲基乙基酮減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於 100 g 的甲基乙基酮中後，滴加至 2,000 g 的正己烷中，使聚合體凝固精製。繼而，以 300 g 的己烷將該聚合體清洗兩次，對所獲得的白色粉末進行過濾，於減壓下以 50℃ 乾燥一晚，從而獲得聚合體（A-6）。聚合體（A-6）的 Mw 為 10,000，Mw/Mn 為 2.1。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自化合物（M-2）、化合物（M-5）、及化合物（M-8）的各結構單元的含有比例分

別為 30 莫耳%、50 莫耳%及 20 莫耳%。

【0142】 [合成例 7]

將所述化合物（M-2）48 g（40 莫耳%）、化合物（M-6）52 g（50 莫耳%）、化合物（M-9）52 g（10 莫耳%）及 AIBN 8.8 g 溶解於甲基乙基酮 200 g 中後，於氮環境下將反應溫度保持為 78℃，進行 6 小時聚合。於聚合後，將甲基乙基酮減壓蒸餾去除，將所獲得的聚合體溶解於 100 g 的甲基乙基酮中後，滴加至 2,000 g 的正己烷中，使聚合體凝固精製。繼而，以 300 g 的己烷將該聚合體清洗兩次，對所獲得的白色粉末進行過濾，於減壓下以 50℃乾燥一晚，從而獲得聚合體（A-7）。聚合體（A-7）的 Mw 為 7,000，Mw/Mn 為 2.0。另外，^{13}C-NMR 分析的結果為，源自化合物（M-2）、化合物（M-6）、及化合物（M-9）的各結構單元的含有比例分別為 40 莫耳%、50 莫耳%及 10 莫耳%。

【0143】 ＜保護膜形成用組成物的製備＞

以下示出保護膜形成用組成物的製備中使用的[B]有機溶媒。

【0144】 [[B]有機溶媒]

B-1：4-甲基-2-戊醇

B-2：二異戊基醚

【0145】 [製備例 1]

混合合成例 1 中合成的聚合體（A-1）100 質量份、及有機溶媒（B-2）10,000 質量份，使用孔徑 0.20 μm 的膜濾器對所獲得的混合液進行過濾，藉此製備保護膜形成用組成物（T-1）。

【0146】 [製備例 2～製備例 7]

除了使用表 1 所示的種類及調配量的各成分以外，與製備例 1 同樣地進行操作，從而製備保護膜形成用組成物（T-2）～保護膜形成用組成物（T-7）。

【0147】 [表 1]

	保護膜形成用組成物	聚合體		有機溶媒	
		種類	調配量（質量份）	種類	調配量（質量份）
製備例 1	T-1	A-1	100	B-2	10000
製備例 2	T-2	A-2	100	B-2	10000
製備例 3	T-3	A-3	100	B-2	10000
製備例 4	T-4	A-4	100	B-1/B-2	500/9500
製備例 5	T-5	A-5	100	B-1/B-2	9000/1000
製備例 6	T-6	A-6	100	B-1/B-2	300/9700
製備例 7	T-7	A-7	100	B-1/B-2	300/9700

【0148】 ＜含金屬的抗蝕劑膜的形成 1＞

於 12 吋矽晶圓的表面，利用 CVD 裝置於 350℃下以 200 ccm 的三氯化甲基錫流量、1000 sccm 的 CO_2 流量形成膜厚為 5 nm 的含金屬的抗蝕劑膜（R-1）。

＜含金屬的抗蝕劑膜的形成 2＞

準備於 12 吋矽晶圓上形成有膜厚 20 nm 的二氧化矽膜的基板（S）。於所述準備的基板（S）的表面，利用 CVD 裝置以於 20℃下維持為約 1 Torr 的壓力使 $Sn(CH_3)_4$ 沈積，從而形成膜厚為 2 nm 的含金屬的抗蝕劑膜（R-2）。

【0149】 [實施例 1～實施例 7 及比較例 1～比較例 2]

＜抗蝕劑圖案的形成＞

將表 1 所示的保護膜形成用組成物旋塗於所述準備的含金屬

的抗蝕劑膜，於 110℃下進行 60 秒鐘 PB，形成膜厚 30 nm 的保護膜。關於比較例，未形成保護膜。繼而，使用 EUV 掃描儀（ASML 公司的「特溫掃描（TWINSCAN）NXE：3300B」（NA 0.3，西格瑪 0.9，四極照明，晶圓上尺寸為線寬 16 nm 的 1 比 1 線與空間的遮罩）），照射極紫外線。之後，於 100℃下進行 60 秒鐘 PEB 後，使用 2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液，於 23℃下利用覆液法顯影 1 分鐘，於水洗後，使用加熱至 40℃的乙醇/水（體積比為 70/30），利用覆液法顯影 1 分鐘後進行乾燥，藉此形成抗蝕劑圖案。

【0150】 ＜評價＞

關於所述形成的抗蝕劑圖案，進行下述所示的評價。

【0151】 [感度]

以將線與空間圖案（1L1S）形成為 1 比 1 的線寬的曝光量作為最佳曝光量，將該最佳曝光量作為感度（mJ/cm^2），所述線與空間圖案（1L1S）包含線寬為 16 nm 的線部與由相鄰的線部所形成的間隔為 16 nm 的空間部。

【0152】 [奈米邊緣粗糙度]

使用半導體用掃描電子顯微鏡（高解析度 FEB 測長裝置 S-9220，日立製作所製造）對所述線與空間圖案（1L1S）的線圖案進行觀察。觀察所述圖案的任意 50 點，對於觀察到的形狀，如圖 1 及圖 2 所示，利用臨界尺寸-掃描式電子顯微鏡（critical dimension scanning electron microscope，CD-SEM）（S-9220，日立高新技術（Hitachi High-technologies）公司製造）測定形成於矽晶圓 1 上的

抗蝕劑膜（抗蝕劑高度 H：5 nm 或 2 nm）的沿著線部 2 的橫側面 2a 而產生的凹凸的最顯著的部位的線寬、與設計線寬 16 nm 的差「ΔCD」，並作為奈米邊緣粗糙度（nm）。奈米邊緣粗糙度（nm）為 2.8（nm）以下的情況可評價為「AA（極其良好）」，奈米邊緣粗糙度（nm）超過 2.8（nm）且為 3.4（nm）以下的情況可評價為「A（良好）」，奈米邊緣粗糙度（nm）超過 3.4（nm）的情況可評價為「B（不良）」。再者，圖 1 及圖 2 中所示的凹凸是較實際情況而誇張記載。

【0153】 [逸氣]

將表 1 所示的保護膜形成用組成物旋塗於所述準備的含金屬的抗蝕劑膜，於 110℃下進行 60 秒鐘 PB，形成膜厚 30 nm 的保護膜。關於比較例，未形成保護膜。接下來，使用 KrF 投影曝光裝置（S203B，尼康（Nikon）製造），於 NA：0.68、西格瑪：0.75、Conventional 的光學條件下，不介隔遮罩圖案而以曝光量 15 mJ/cm^2 對積層有所述保護膜的含金屬的抗蝕劑膜進行全面曝光。使用加熱脫離型氣相層析質量分析計（SWA-256，技爾科學（GL sciences）製造）對該曝光後的含金屬的抗蝕劑膜進行逸氣分析。

關於逸氣分析，於 25℃下使有機物自含金屬的抗蝕劑膜表面脫離 60 分鐘，將脫離後的逸氣成分暫時收集至捕集柱中後，於 200℃下對捕集柱進行加熱，使有機物自捕集柱再脫離，利用熱解吸冷阱噴射器（thermal desorption cold trap injector）使用液氮進行冷卻使其體積收縮，之後將藉由快速加熱至 230℃而捕集的氣體成分

一口氣導入至氣相層析儀（JNS-GCMATE GCMS SYSTEM，捷歐路（JEOL）製造）中進行。

逸氣分析是將對未形成保護膜的比較例 1 及比較例 2 中的各個含金屬的抗蝕劑膜進行分析後的逸氣量設為 100 時的相對值。

【0154】 [表 2]

	保護膜形成用組成物	含金屬的抗蝕劑膜	感度（mJ/cm^2）	奈米邊緣粗糙度（nm）	逸氣量
實施例 1	**T-1**	**R-1**	**40**	**2.6**	**60**
實施例 2	**T-2**	**R-1**	**39**	**2.7**	**50**
實施例 3	**T-3**	**R-1**	**38**	**2.7**	**40**
實施例 4	**T-4**	**R-2**	**41**	**2.7**	**50**
實施例 5	**T-5**	**R-2**	**42**	**2.6**	**30**
實施例 6	**T-6**	**R-2**	**41**	**2.6**	**20**
實施例 7	**T-7**	**R-2**	**43**	**2.7**	**30**
比較例 1	**-**	**R-1**	**45**	**3.3**	**100**
比較例 2	**-**	**R-2**	**46**	**3.3**	**100**

【0155】 由該些結果可知，藉由實施例的抗蝕劑圖案形成方法，與比較例相比，於維持感度的同時，奈米邊緣粗糙度得到大幅改善，另外，亦顯著地抑制逸氣的產生。

[產業上之可利用性]

【0156】 藉由本發明，可提供一種可改善奈米邊緣粗糙度、感度亦充分滿足、亦可減少逸氣的新穎的抗蝕劑圖案形成方法。因此，本發明的抗蝕劑圖案形成方法可較佳地用於半導體器件、液晶器件等各種電子器件的微影步驟中的抗蝕劑圖案形成。

【符號說明】

【0157】

1:基板

2:抗蝕劑圖案

2a:抗蝕劑圖案的橫側面

H:抗蝕劑高度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種抗蝕劑圖案形成方法，具有：

形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；

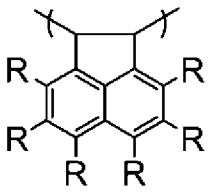
利用保護膜形成用組成物將保護膜積層於所述含金屬的抗蝕劑膜上的步驟；

對積層有所述保護膜的含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

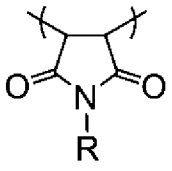
去除所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的一部分而形成圖案的步驟。

【請求項2】 如請求項 1 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述曝光是利用極紫外線進行的曝光。

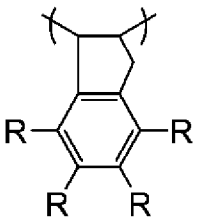
【請求項3】 如請求項 1 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述保護膜形成用組成物包含具有選自下述式（1）～下述式（4）所表示的結構單元中的至少一種結構單元的聚合體，



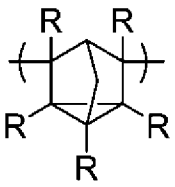
（1）



（2）



（3）



（4）

式（1）～式（4）中，R 分別獨立地為氫原子、鹵素原子、羥基或碳數 1～20 的一價有機基。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述圖案形成步驟是利用顯影液溶解所述曝光後的含金

屬的抗蝕劑膜的曝光部而形成圖案的步驟。

【請求項5】 如請求項 4 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中形成所述含金屬的抗蝕劑膜的步驟是藉由使金屬化合物沈積而形成所述抗蝕劑膜的步驟。

【請求項6】 如請求項 5 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述沈積是利用化學氣相沈積或原子層沈積來進行。

【請求項7】 如請求項 4 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述含金屬的抗蝕劑膜含有有機錫氧化物。

【請求項8】 如請求項 5 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述金屬化合物包含選自由鹵代烷基 Sn、烷氧基烷基 Sn、及醯胺烷基 Sn 所組成的群組中的至少一種。

【請求項9】 如請求項 5 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述金屬化合物包含選自由氯化三甲基錫、二氯化二甲基錫、三氯化甲基錫、三(二甲基胺基)甲基錫(IV)、及(二甲基胺基)三甲基錫(IV)所組成的群組中的至少一種。

【請求項10】 如請求項 4 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述顯影液含有醇。

【請求項11】 如請求項 4 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中將所述顯影液加熱至 40℃ 以上。

【請求項12】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述圖案形成步驟是藉由加熱去除所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的未曝光部而形成圖案的步驟。

【請求項13】　如請求項 12 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述含金屬的抗蝕劑膜中包含的金屬原子屬於週期表第 3 族～第 16 族。

【請求項14】　如請求項 12 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述含金屬的抗蝕劑膜中包含的金屬原子為選自由 Sn、Hf 所組成的群組中的至少一種。

【請求項15】　如請求項 12 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中形成所述含金屬的抗蝕劑膜的步驟是藉由使金屬化合物沈積而形成所述抗蝕劑膜的步驟。

【請求項16】　如請求項 15 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述金屬化合物由下述式（1）表示，

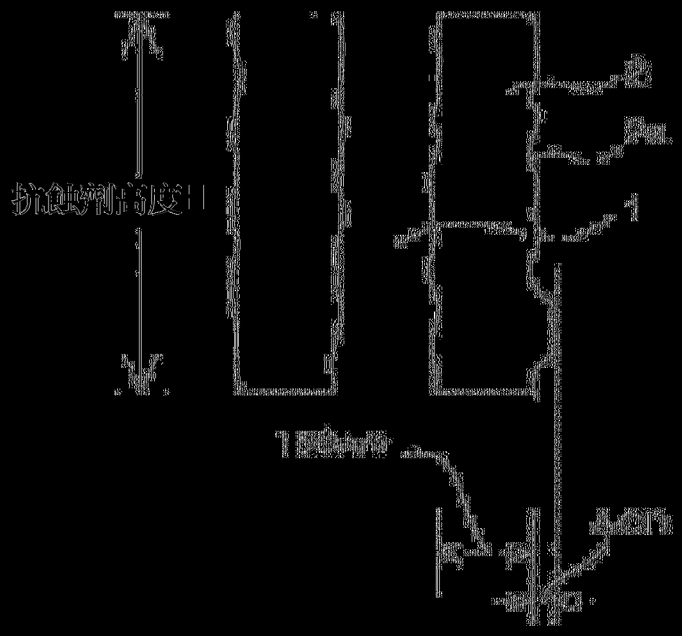
$M(X)_4$　　（1）

式（1）中，M 為 Sn 或 Hf；X 分別獨立地為鹵素原子或烷基。

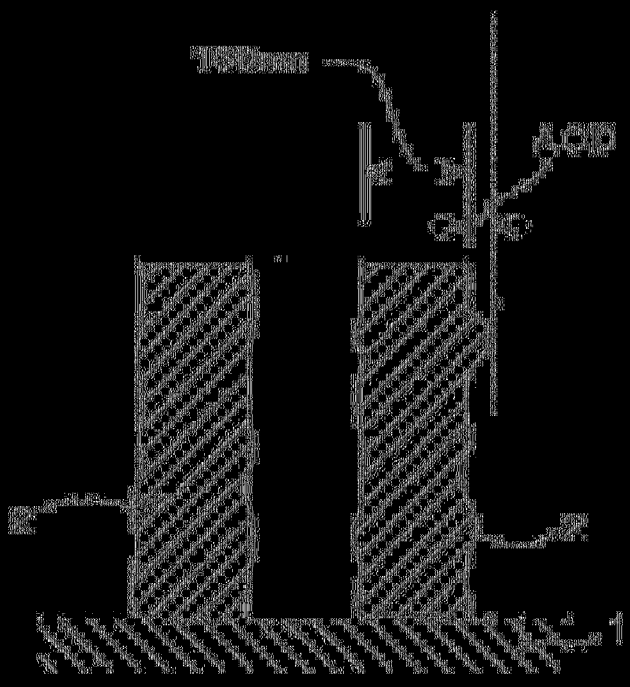
【請求項17】　如請求項 15 所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中所述金屬化合物為選自由 $Sn(CH_3)_4$、$Sn(Br)_4$ 及 $HfCl_4$ 所組成的群組中的至少一種。

【請求項18】　如請求項 1 至 3 中任一項所述的抗蝕劑圖案形成方法，其中使所述曝光後的含金屬的抗蝕劑膜的未曝光部揮發而形成抗蝕劑圖案。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】