

發明專利說明書

200535566

(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：94101167

※申請日期：94 年 01 月 14 日

※IPC 分類：G03F7/33

一、發明名稱：

(中) 浸漬用上層膜形成組成物及光阻圖型之形成方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) J S R 股份有限公司

(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英) 1. YOSHIDA, YOSHINORI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 7 人)

1. 姓 名：(中) 木村徹

(英) KIMURA, TORU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 西村幸生

(英) NISHIMURA, YUKIO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 宇高友廣

(英) UTAKA, TOMOHIRO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 根本宏明

(英) NEMOTO, HIROAKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 中村敦
(英) NAKAMURA, ATSUSHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6.姓 名：(中) 千葉隆
(英) CHIBA, TAKASHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7.姓 名：(中) 中川大樹
(英) NAKAGAWA, HIROKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、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 | ； 2004/01/15 | ； 2004-008466 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 2004/06/24 | ； 2004-185706 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 2004/08/10 | ； 2004-233463 | ☒ 有主張優先權 |

(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 中村敦
(英) NAKAMURA, ATSUSHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6.姓 名：(中) 千葉隆
(英) CHIBA, TAKASHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

7.姓 名：(中) 中川大樹
(英) NAKAGAWA, HIROKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、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 | ； 2004/01/15 | ； 2004-008466 | ☒ 有主張優先權 |
| 2. 日本 | ； 2004/06/24 | ； 2004-185706 | ☒ 有主張優先權 |
| 3. 日本 | ； 2004/08/10 | ； 2004-233463 | ☒ 有主張優先權 |

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，適合使用於形成，在微影精細化使用浸漬曝光時之光阻的保護，與抑制光阻成份之洗提，保護投影曝光裝置的透鏡之上層膜，的浸漬用上層膜形成組成物，及使用該上層膜之光阻圖型的形成方法者。

【先前技術】

在製造半導體元件等之際，使用將做為遮蔽膜之標度線的圖型以光學系統介入，複製於塗佈光阻之晶圓上的各短路領域之分檔器型、或階段及掃描方式之投影曝光裝置。

投影曝光裝置中所具備之投影光學系統的解像度，使用之曝光波長愈短、投影光學系統之開口數愈大，則愈高；因此，隨集成電路之精細化，於投影曝光裝置所使用之放射線的波長之曝光波長，年年短波長化、投影光學系統之開口數亦增高。

又，進行曝光之際，焦點深度亦與解像度同樣的重要；解像度 R 及焦點深度 δ 分別以下述數式表示。

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$\delta = k_2 \cdot \lambda / NA^2 \quad \dots\dots\dots (ii)$$

於此， λ 為曝光波長， NA 為投影光學系統之開口數， k_1 、 k_2 為製程係數；獲得相同之解像度 R 時，使用具有短波長之放射線的一方，可獲得較大之焦點深度 δ 。

此情況，在曝光之晶圓表面形成光阻膜，此光阻膜上複製圖型；於已往之投影曝光裝置中，配置晶圓之空間充滿空氣或氮氣；此時，以折射率 n 之媒體充滿晶圓與投影曝光裝置的透鏡之空間時，上述之解像度 R 、焦點深度 δ 以下述之數式表示。

$$R = k_1 \cdot (\lambda / n) / NA \quad \dots\dots\dots (iii)$$

$$\delta = k_2 \cdot n \lambda / NA^2 \quad \dots\dots\dots (iv)$$

例如，於 ArF 製程，使用水為上述媒體，採用在波長 193nm 之光的水中之折射率 $n=1.44$ 時，與使用空氣或氮氣為媒體曝光時相比較，解像度 R 為 69.4% [$R = k_1 \cdot (\lambda / 1.44) / NA$]、焦點深度為 144% ($\delta = k_2 \cdot 1.44 \lambda / NA^2$)。

可將如此曝光之放射線的波長短波長化，能複製更精細之圖型的投影曝光方法，稱為浸漬曝光；微影之精細化，尤其在數 10nm 單位之微影中，考量必要之方法，其投影曝光裝置亦已知悉（參照專利文獻 1）。

浸漬曝光方法中，在晶圓上塗佈・形成之光阻膜及投影曝光裝置之透鏡，分別與水接觸；因此，水滲入光阻膜，光阻之解像度有降低之情況；又，投影曝光裝置之透鏡，由於構成光阻之成份對水洗提，亦有使透鏡表面污染之情況。

因此，為將光阻膜與水遮斷，有在光阻膜上形成上層膜的方法；此上層膜對放射線之波長具有充分的穿透性，及與光阻膜不起內混合，可於光阻膜上形成保護膜；進而，必要形成在浸漬曝光時之水中不洗提、保持穩定之被膜

，而且容易溶解於顯像液之鹼液的上層膜。

專利文獻1：特開平11-176727號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

本發明為解決上述之問題，以提供可在光阻膜上形成，於曝光波長，尤其248nm（KrF）及193nm（ArF），具有充分之穿透性，及與光阻膜不起內混合之被膜；進而，可形成在浸漬曝光時之水中不洗提，保持穩定之被膜，而且容易溶解於鹼顯像液之上層膜的浸漬用上層膜形成組成物，及光阻圖型之形成方法為目的。

〔課題之解決手段〕

本發明之浸漬用上層膜形成組成物係，在透鏡與光阻膜之間以水介入，於採用以放射線照射之浸漬曝光裝置時，被覆於上述光阻膜之組成物；此組成物，其特徵為，由在放射線照射時的水中形成穩定之膜，溶解於其後之顯像液的樹脂，與含有碳數6以下之一價醇的溶劑所成。

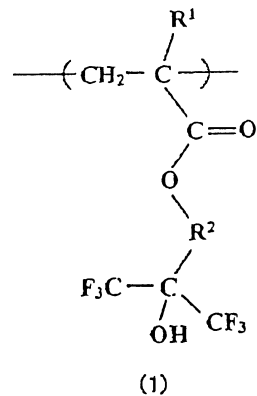
又，上述之樹脂，其特徵為含有，於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位。

又，上述於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位，其特徵為，於其支鏈具有，至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位。

又，上述於其支鏈具有，至少在 α 位具氟烷基之醇性

(4)

經基的重覆單位，其特徵為，以下述式（1）表示之重覆單位。



式（1）中， R^1 為氫原子或甲基； R^2 為有機基。

又，本發明之光阻圖型的形成方法，其特徵為具備，在基板上塗佈光阻形成光阻膜之步驟，與在該光阻膜上使用上述浸漬用上層膜形成組成物，形成上層膜之步驟，及藉由在該光阻膜及上層膜上，以水為媒體，使放射線通過具有所定圖型之遮蔽罩而照射，接著顯像之形成光阻圖型的步驟。

〔發明之實施型態〕

由形成浸漬用上層膜之組成物而得的上層膜，可防止浸漬曝光時光阻膜與水直接接觸，不因水之滲透使光阻膜的微影性能劣化，而且有防止自光阻膜洗提之成份污染投影曝光裝置的透鏡之作用。

構成本發明之浸漬用上層膜形成組成物的樹脂，係可在放射線照射時的水中形成穩定之膜，且溶解於形成光阻圖型之顯像液的樹脂。

於此，所謂在放射線照射時的水中穩定之膜，係指以

後述之對水的穩定性評估方法測定時，膜厚改變為初期膜厚之0.5%以內而言；又，所謂溶解於形成光阻圖型後之顯像液，係指使用鹼性水溶液顯像後之光阻圖型上，以目視觀察無殘渣，上層膜已去除而言；即，本發明之樹脂對水完全不溶解，且於以水介入照射之放射線照射後，使用鹼性水溶液顯像時溶解於該鹼性水溶液之鹼可溶性樹脂。

可在水中形成穩定之膜，且溶解於形成光阻圖型後之顯像液的鹼可溶性樹脂有，單獨或混合含有具羧基之重覆單位、具苯酚部位之重覆單位、及於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位，尤其於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位之樹脂等等。

供給具有羧基之重覆單位的游離基聚合性單體有，（甲基）丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、阿托酸、3-乙醯氧基（甲基）丙烯酸、3-苯醯氧基（甲基）丙烯酸、 α -甲氧基丙烯酸、3-環己基（甲基）丙烯酸等不飽和單羧酸類；富馬酸、馬來酸、檸康酸、中康酸、衣康酸等不飽和聚羧酸類；該不飽和聚羧酸之單甲酯、單乙酯、單正丙酯、單正丁酯等單酯類；2-（甲基）丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -羧基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -羧基甲基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -甲氧碳醯基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -乙醯氧基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -苯基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -苄基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -甲氧基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -環己基丙烯醯胺-2-甲基丙烷羧酸、2- α -氰基丙烯醯

胺-2-甲基丙烷羧酸等等。

上述之中以（甲基）丙烯酸、巴豆酸較為適合。

供給具有苯酚部位之重覆單位的游離基聚合性單體有，對-羥基苯乙烯、間-羥基苯乙烯、鄰-羥基苯乙烯、 α -甲基-對-羥基苯乙烯、 α -甲基-間-羥基苯乙烯、 α -甲基-鄰-羥基苯乙烯、2-烯丙基苯酚、4-烯丙基苯酚、2-烯丙基-6-甲基苯酚、2-烯丙基-6-甲氧基苯酚、4-烯丙基-2-甲氧基苯酚、4-烯丙基-2, 6-二甲氧基苯酚、4-烯丙氧基-2-羥基二苯甲酮等羥基苯乙烯衍生物；4-羥基苯基（甲基）丙烯醯胺、4-羥基-3, 5-二甲基（甲基）丙烯醯胺、2-羥基苯基（甲基）丙烯醯胺、2-羥基-3-甲基苯基（甲基）丙烯醯胺、2-羥基-5-甲基苯基（甲基）丙烯醯胺、2-羥基-3, 5-二甲基苯基（甲基）丙烯醯胺、4-羥基-環己基（甲基）丙烯醯胺、2-羥基-環己基（甲基）丙烯醯胺等羥基苯基（甲基）丙烯醯胺衍生物等等；其中以對-羥基苯乙烯、 α -甲基羥基苯乙烯、4-羥基苯基（甲基）丙烯醯胺較為適合。

於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位，尤其以於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位較為適合。

於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位中，氟烷基以三氟甲基更適合；藉由在 α 位至少含有一個氟烷基，由於氟烷基之電子吸引性使醇性羥基之氫原子更容易脫離，而使水溶液中呈酸性；因此，成為對純水

不溶性、鹼可溶性；此例有上述式（1）所示之重覆單位等。

於此，式（1）中之 R^1 為氫原子或甲基，任一種均可使用。

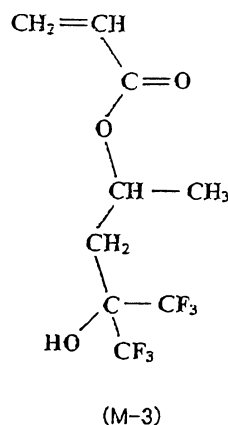
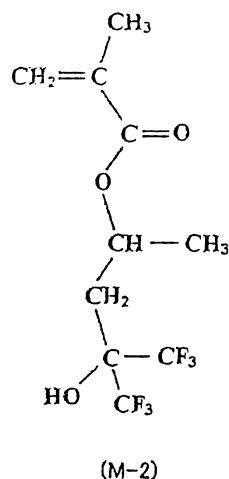
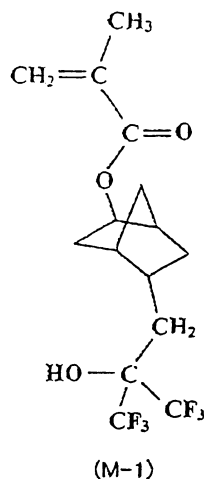
式（1）中之 R^2 為有機基，以二價之烴基較適合；二價之烴基中，以鏈狀或環狀之烴基較適合。

適合的 R^2 有，亞甲基、乙烯基、1,3-丙烯基或1,2-丙烯基等丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基、十八烯基、十九烯基、因薩烯基、1-甲基-1,3-丙烯基、2-甲基-1,3-丙烯基、2-甲基-1,2-丙烯基、1-甲基-1,4-丁烯基、2-甲基-1,4-丁烯基、亞甲基、亞乙基、亞丙基、或2-亞丙基等飽和鏈狀烴基、1,3-環丁烯基等環丁烯基、1,3-環戊烯基等環戊烯基、1,4-環己烯基等環己烯基、1,5-環辛烯基等環辛烯基等碳數3~10之環烯基等單環式烴環基、1,4-冰片烯基或2,5-冰片烯基等冰片烯基、1,5-金剛烯基、2,6-金剛烯基等金剛烯基等2~4環式碳數4~30之烴環基等交聯環式烴環基等等。

尤其， R^2 為含二價之脂肪族環狀烴基時，以在雙三氟甲基-烴基-甲基、與該脂肪族環狀烴基之間，插入做為調距器之碳數1~4的烯基為佳。

又，式（1）之 R^2 ，以含2,5-冰片烯基之烴基、1,2-丙烯基較適合。

適合生成上述式 (1) 所示之重覆單位的游離基聚合性單體，如 (M-1) ~ (M-3) 所示。



於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位，以外的於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位，以於其支鏈具有氟烷基的重覆單位，較為適合；該重覆單位，可將氟烷基（甲基）丙烯酸酯共聚合而得；此重覆單位，係為控制上層膜之折射率而配合。

氟烷基（甲基）丙烯酸酯單體有，例如二氟甲基（甲基）丙烯酸酯、全氟甲基（甲基）丙烯酸酯、2，2-二氟乙基（甲基）丙烯酸酯、2，2，2-三氟乙基（甲基）丙烯酸酯、全氟乙基（甲基）丙烯酸酯、1-（全氟甲基）乙基（甲基）丙烯酸酯、2-（全氟甲基）乙基（甲基）丙烯酸酯、2，2，3，3-四氟丙基（甲基）丙烯酸酯、全氟乙基甲基（甲基）丙烯酸酯、二（全氟甲基）甲基（甲基）丙烯酸酯、全氟丙基（甲基）丙烯酸酯、1-甲基-2，2，3，3-四氟丙基（甲基）丙烯酸酯、1-（全氟乙基）乙基（甲基）丙烯酸酯、2-（全氟乙基）乙基（甲基）丙烯酸酯、

2, 2, 3, 3, 4, 4-六氟丁基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟丙基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟丁基 (甲基) 丙烯酸酯、1, 1-二甲基-2, 2, 3, 3-四氟丙基 (甲基) 丙烯酸酯、1, 1-二甲基-2, 2, 3, 3, 3-五氟丙基 (甲基) 丙烯酸酯、2- (全氟丙基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟丁基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟戊基 (甲基) 丙烯酸酯、1, 1-二甲基-2, 2, 3, 3, 4, 4-六氟丁基 (甲基) 丙烯酸酯、1, 1-二甲基-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-七氟丁基 (甲基) 丙烯酸酯、2- (全氟丁基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-十氟己基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟戊基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟己基 (甲基) 丙烯酸酯、1, 1-二甲基-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-八氟戊基 (甲基) 丙烯酸酯、1, 1-二甲基-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-九氟戊基 (甲基) 丙烯酸酯、2- (全氟戊基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7- (十二) 氟庚基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟己基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟庚基 (甲基) 丙烯酸酯、2- (全氟己基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8- (十四) 氟辛基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟庚基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟辛基 (甲基) 丙烯酸酯、2- (全氟庚基) 乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9- (十六) 氟壬基 (甲基) 丙烯酸酯、全氟辛基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、全

氟壬基（甲基）丙烯酸酯、2-（全氟辛基）乙基（甲基）丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-（十八）氟癸基（甲基）丙烯酸酯、全氟壬基甲基（甲基）丙烯酸酯、全氟癸基（甲基）丙烯酸酯、2, 2, 3, 4, 4, 4-六氟丁基（甲基）丙烯酸酯、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-七氟丁基（甲基）丙烯酸酯、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-九氟己基（甲基）丙烯酸酯、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-（十三）氟辛基（甲基）丙烯酸酯等氟烷基之碳數1~20的氟烷基（甲基）丙烯酸酯類；

（2, 2, 2-三氟乙基）- α -羧基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -羧基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -羧基甲基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -羧基甲基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -甲氧碳醯基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -乙醯氧基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -乙醯氧基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -苯基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -苯基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -苄基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -苄基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -乙氧基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -乙氧基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -2-甲氧基乙基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -2-甲氧基乙基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -環己基丙烯酸酯、（全氟乙基甲基）- α -環己基丙烯酸酯、（2, 2, 2-三氟乙基）- α -氰基丙烯酸酯、（

全氟乙基甲基)- α -氟基丙烯酸酯、3{4-[[1-三氟甲基-2,2-雙[雙(三氟甲基)氟甲基]乙炔氧基]]苯并氧基}-2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、(2,2,3,3,3-五氟丙基)-2-苯基丙烯酸酯、(2,2,3,3,3-五氟丙基)-2-苄基丙烯酸酯、(2,2,3,3,3-五氟丙基)-2-乙氧基丙烯酸酯、(2,2,3,3,3-五氟丙基)-2-環己基丙烯酸酯、(2,2,3,3,3-五氟丙基)-2-氟基丙烯酸酯等等；此等含有氟烷基之單體，可單獨或兩種以上混合使用。

本發明中，含有氟烷基之單體，以氟烷基之碳數1~20的氟烷基(甲基)丙烯酸酯類較適合；其中尤其以全氟烷基(甲基)丙烯酸酯，及全氟烷基以亞甲基、乙烯基、或磺醯基胺基介入，連結於酯之氧原子的全氟烷基(甲基)丙烯酸酯類，更為適合。

本發明之鹼可溶性樹脂中，為控制樹脂之分子量、玻璃轉移點等，可與其他的游離基聚合性單體共聚合；所謂「其他的」，係指始發之游離基聚合性單體以外的游離基聚合性單體之意；又，亦可與含有酸離解性基之單體共聚合。

其他之游離基聚合性單體或含有酸離解性基的單體有，(甲基)丙烯酸烷(基)酯類、(甲基)丙烯酸芳(基)酯類、二羧酸二酯類、含有腈基之游離基聚合性單體、含有醯胺鍵之游離基聚合性單體、脂肪酸乙烯類、含氯之游離基聚合性單體、共軛二烯烴、含有羥基之(甲基)丙烯酸烷(基)酯等等；具體的，可使用(甲基)丙烯酸甲

酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、2-甲基環己基(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、異冰片基(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基丙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、2-丙基-2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、2-丁基-2-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、1-甲基-1-環己基(甲基)丙烯酸酯、1-乙基-1-環己基(甲基)丙烯酸酯、1-丙基-1-環己基(甲基)丙烯酸酯、1-丁基-1-環己基(甲基)丙烯酸酯、1-甲基-1-環戊基(甲基)丙烯酸酯、1-乙基-1-環戊基(甲基)丙烯酸酯、1-丙基-1-環戊基(甲基)丙烯酸酯、1-丁基-1-環戊基(甲基)丙烯酸酯、1-金剛烷基-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、1-二環[2.2.1]庚基-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸烷(基)酯；馬來酸二乙酯、富馬酸二乙酯、衣康酸二乙酯等二羧酸二酯；(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯等(甲基)丙烯酸芳(基)酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯、乙基基甲苯、對-甲氧基苯乙烯等芳香族乙烯類；丙烯腈、(甲基)丙烯腈等含有腈基之游離基聚合性單體；丙烯醯胺、(甲基)丙

烯醯胺、三氟甲烷磺醯基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯等含有醯胺鍵之游離基聚合性單體；乙酸乙烯等脂肪酸乙烯類；氯乙烯、偏氯乙烯等含氯之游離基聚合性單體；1,3-丁二烯、異戊二烯、1,4-二甲基丁二烯等共軛二烯類；又，含羥基之(甲基)丙烯酸烷(基)酯有，2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-羥基環己基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基環己基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基-1-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、3,5-二羥基-1-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯等等；其中以2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、3-羥基-1-金剛烷基(甲基)丙烯酸酯，較適合。

此等單體可單獨或兩種以上組合使用。

於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位，以於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位，及/或支鏈具有氟烷基之重覆單位，較為適合；尤其以，含有於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位之鹼可溶性樹脂，更為適合。

單獨含有於支鏈具有氟烷基之重覆單位時，樹脂成份以含有含酸離解基之重覆單位為佳；又，含有於其支鏈具有不含氟原子之基的重覆單位之樹脂時，樹脂成份亦以含有含酸離解基之重覆單位為佳；藉由含有此酸離解性基，於放射線照射後，樹脂可溶解於鹼顯像液。

鹼可溶性樹脂成份，為含有於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位時，其比例以含10重量%以上較適合，以含20重量%以上更佳，以含30重量%以上最理想；低於10重量%時，對顯像液之鹼水溶液的溶解性降低，恐會使不能去除之該上層膜，在顯像後之光阻圖型上產生殘渣。

又，鹼可溶性樹脂份，為含有於支鏈具有氟烷基之重覆單位時，其比例為90重量%以下；超過90重量%時，對碳數6以下之一價醇，顯著缺乏溶解性，不能調製上層膜組成物；又，製膜後對顯像液之鹼水溶液的溶解性降低，顯像後恐不能完全去除；此等不適宜有雙方同時產生之情況。

鹼可溶性樹脂成份，為含有具羧基之重覆單位時，羧基之含量通常為3~50重量%，以3~40重量%更適合，以3~30重量%最理想；含量過少時，對顯像液之鹼水溶液的溶解性降低，恐會使不能去除之該上層膜，在顯像後之光阻圖型上產生殘渣；又，此重覆單位過多時，對浸漬曝光時之水的穩定性降低，曝光時洗提於水，恐對投影曝光裝置之透鏡污染。

鹼可溶性樹脂成份，為不含具羧基之重覆單位時，具有苯酚部位之重覆單位，及於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位之合計含量，通常為20重量%以上，以30重量%以上更佳，以40重量%以上最適合；此等重覆單位過少時，對顯像液之鹼水溶液的溶解性降低，

恐會使不能去除之該上層膜，在顯像後之光阻圖型上產生殘渣；又，此等重覆單位過多時，對浸漬曝光時之水的穩定性降低，曝光時洗提於水，恐對投影曝光裝置之透鏡污染。

上述鹼可溶性樹脂中，為控制對顯像液之溶解性，可將上述支鏈具有羧基之游離基聚合性單體、或具有苯酚部份之游離基聚合性單體共聚合。

又，來自具有苯酚部位之游離基聚合性單體的構成單位之比例，採用ArF曝光時，由於其193nm之光的吸收較多，以20重量%以下為宜。

來自上述其他之游離基聚合性單體或含有酸離解基之單體的構成單位之比例為，（1）鹼可溶性樹脂成份，為含有具羧基之重覆單位時，通常在20重量%以上，以30重量%以上更佳，以40重量%以上最理想；（2）鹼可溶性樹脂成份，為不含具羧基之重覆單位時，通常在80重量%以下，以70重量%以下更佳，以60重量%以下最理想。

製造鹼可溶性樹脂之際所使用的聚合溶劑有，例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇等醇類、四氫呋喃、二噁烷等環狀醚類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等多價醇之烷基醚類；乙二醇乙基醚乙酸酯、二乙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、

丙二醇單甲醚乙酸酯等多價醇之烷基醚乙酸酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；丙酮、甲乙酮、甲異丁酮、環己酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、雙丙酮醇等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯等酯類等等；其中以環狀醚類、多價醇之烷基醚類、多價醇之烷基醚乙酸酯類、酮類、酯類等較為適合。

又，游離基共聚合中之聚合催化劑，可使用通常之游離基聚合引發劑，例如2，2'-偶氮雙異丁腈、2，2'-偶氮雙-(2-甲基丙酸甲酯)、2，2'-偶氮雙-(2，4-二甲基戊腈)、2，2'-偶氮雙-(4-甲氧基-2-二甲基戊腈)等偶氮化合物；過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、叔丁基過氧三甲基乙酸酯、1，1'-雙-(叔丁基過氧)環己烷等有機過氧化物及過氧化氫等等；使用過氧化物為游離基聚合引發劑時，與還原劑組合為氧化還原型之引發劑亦可。

以上述方法而得之鹼可溶性樹脂的重量平均分子量（以下簡稱為 M_w ），以凝膠滲透色譜法測定換算聚苯乙烯通常為2000~100000，以2500~50000較佳，以3000~20000更佳；此情況，鹼可溶性樹脂之 M_w 低於2000時，上層膜之耐水性及機械特性顯著下降；另一方面，超過100000時，對後述之溶劑的溶解性明顯不良；又，樹脂之 M_w 與以凝膠滲透色譜法（GPC）測定換算聚苯乙烯的數平均分子

量（以下簡稱 M_n ）之比（ M_w/M_n ），通常為 1~5，以 1~3 更適合。

還有，樹脂以鹵素、金屬等雜質愈少愈好；藉此，更能改善上層膜之塗佈性及對鹼顯像液的均勻溶解性；樹脂之精製法有，例如水洗、液—液萃取等化學精製法，此等化學精製法與超濾、離心分離等物理精製法組合等等；本發明中，樹脂可單獨或兩種以上混合使用。

構成本發明之浸漬用上層膜形成組成物的溶劑，可使用能溶解上述鹼可溶性樹脂，同時在塗佈於光阻膜上之際，不與其光阻膜起內混合，不使微影之性能劣化的溶劑。

如此之溶劑有，含碳數 6 以下之一價醇的溶劑等；例如甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、正丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、正己醇、環己醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇等等；尤其以乙醇、異丙醇更適合；以異丙醇為最理想之溶劑；此等碳數 6 以下之醇，可單獨或兩種以上組合使用；又，從安全上之理由，尤其沸點及引火點之觀點而言，上述之中以 2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、3-甲基-2-戊醇、4-甲基-2-戊醇等更適合。

又，將該上層膜塗佈於光阻膜上之際，為調整塗佈性之目的，亦可混合其他之溶劑；其他之溶劑，不腐蝕光阻

膜，且具有使上層膜均勻塗佈之作用。

其他之溶劑有，乙二醇、丙二醇等多價醇類；四氫呋喃；二噁烷等環狀醚類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲基醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等多價醇之烷基醚類；乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等多價醇之烷基醚乙酸酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；丙酮、甲乙酮、甲異丁酮、環己酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、雙丙酮醇等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯等酯類；水等等；其中以環狀醚類、多價醇之烷基醚類、多價醇之烷基醚乙酸酯類、酮類、酯類、水較為適合。

上述其他之溶劑的配合比例，為溶劑成份中之30重量%以下，以20重量%以下更適合；超過30重量%時，會腐蝕光阻膜，在與上層膜之間引起內混合，以致光阻之解像性顯著劣化。

本發明之浸漬用上層膜形成組成物中，為提升塗佈性、消泡性、平坦化性等之目的，亦可配合界面活性劑。

界面活性劑有，例如以BM-1000、BM-1100（以上為BM凱密公司製），美加華庫F142D、F172、F173、F183（

以上爲大日本油墨化學工業股份有限公司製)，福洛拉多 FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431（以上爲住友3M股份有限公司製），薩夫龍 S-112、S-113、S-131、S-141、S-145（以上爲旭硝子股份有限公司製），SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428（以上爲東麗陶康寧矽股份有限公司製）等商品名市售之氟系界面活性劑可使用。

此等界面活性劑之配合量，對鹼可溶性樹脂100重量份，以5重量份以下較爲適合。

就本發明之光阻圖型的形成方法說明如下。

在將光阻塗佈於基板上，形成光阻膜之步驟中，基板可使用例如矽晶圓，以鋁被覆之晶圓等；又，爲導出光阻膜之最大潛在能力，例如特公平6-12452號公報等之揭示，可在所使用之基板上形成有機系或無機系的防反射膜。

所使用之光阻，沒有特別的限制，可因應光阻之使用目的適當選擇；光阻之例有，含酸產生劑之化學增強型的正型或負型光阻等等。

採用以本發明之組成物所形成的浸漬用上層膜時，以正型光阻最爲適合；化學增強型正型光阻，係藉由以曝光自酸產生劑產生之酸的作用，使聚合物中之酸離解性有機基離解，例如產生羧基，其結果提高對光阻曝光部份之鹼顯像液的溶解性，該曝光部份以鹼顯像液溶解、去除，而得正型之光阻圖型。

光阻膜，係將形成光阻膜之樹脂溶解於適當的溶劑中

，例如以 0.1~20 重量 % 之固形份濃度溶解後，例如以孔徑 30 nm 左右之過濾器過濾，調製成溶液；將此光阻溶液以旋轉塗佈、流延塗佈、滾筒塗佈等適當之塗佈方法，塗佈於基板上；藉由預備燒成（以下簡稱「PB」）將溶劑揮發而形成；還有，此情況亦可直接使用市售之光阻溶液。

在該光阻膜上，形成採用上述浸漬用上層膜形成組成物之上層膜的步驟，係將本發明之上層膜形成組成物塗佈於光阻膜上，通常藉由再度燒成，形成本發明之上層膜的步驟者；此步驟係，以保護光阻膜，同時防止光阻中含有之成份自光阻膜洗提於溶液中，產生對投影曝光裝置之透鏡的污染，為目的之形成上層膜的步驟。

上層膜之厚度愈接近 $\lambda / 4m$ 的奇數倍（ λ 為放射線之波長， m 為上層膜之折射率），於光阻膜之上側的界面之抑制反射效果愈大；因此，上層膜之厚度以接近此值為佳；還有，本發明中，光阻溶液塗佈後之預備燒成及上層膜形成組成物塗佈後之燒成的任一種處理，為簡化步驟，均可省略。

於該光阻膜及上層膜以水為媒體，藉由透過具有所定之圖型的遮蔽罩，採用放射線照射，接著，顯像形成光阻圖型之步驟，係進行浸漬曝光，於所定之溫度施行燒成後，顯像之步驟。

於光阻膜及上層膜之間充滿的水，亦可調整其 pH；尤其以純水更為適合。

浸漬曝光所使用之放射線，可因應所使用之光阻膜及

光阻膜與浸漬用上層膜之組合，選擇使用例如可見光線；g線、i線等紫外線；激光等遠紫線；同步加速器放射線等x射線；電子線等帶電粒子線等等各種放射線；尤其以ArF激光（波長193nm）或KrF激光（波長248nm）較為適合。

又，為提升光阻膜之解像度、圖型形狀、顯像性，以曝光後施行燒成（以下簡稱「PEB」）為佳；其燒成溫度，可依所使用光阻等適當調節，通常為30~200℃，以50~150℃更適合。

接著，以顯像液將光阻膜顯像，洗淨，即形成所期望之光阻圖型；此情況，本發明之浸漬用上層膜不必附置另外的剝離步驟，於顯像中或顯像後之洗淨中完全去除；此為本發明的重要特徵之一。

本發明中，於光阻圖型形成之際所使用的顯像液有，將例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鉍、氨、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四甲基鉍氫氧化物、四乙基鉍氫氧化物、吡咯、哌啶、膽鹼、1，8-二吡二環[5.4.0]-7-（十一）烯、1，5-二吡二環[4.3.0]-5-壬烯等溶解之水溶液等等；又，此等顯像液中，適當添加水溶性有機溶劑（例如甲醇、乙醇等醇類）、及界面活性劑亦可；使用上述鹼性水溶液顯像後，通常於顯像後水洗。

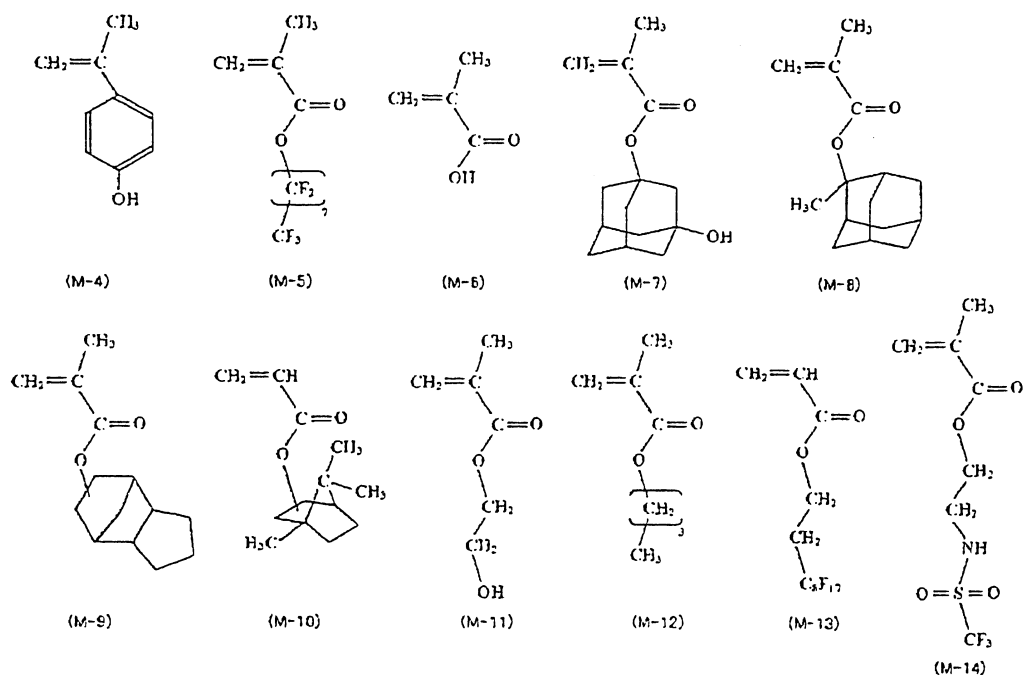
【實施方式】

[實施例]

<樹脂合成例 1>

以下述之方法合成，可在放射線照射時的水中形成穩定之膜，且溶解於形成光阻圖型後之顯像液的樹脂（A-1）～（A-8）；又，以下述之方法合成比較用之樹脂（A-32）；還有，樹脂（A-1）～（A-8）及比較用樹脂（A-32）之 M_w 及 M_n ，係藉由東曹股份有限公司製之高速 GPC 裝置（型式「HLC-8120」），採用東曹股份有限公司製之 GPC 筒柱（商品名「G-2000H_{XL}」2支、「G-3000H_{XL}」1支、「G-4000H_{XL}」1支）、以流量 1.0ml/分鐘，洗提溶劑四氫呋喃、筒柱溫度 40℃ 之分析條件，單分散聚苯乙烯為標準之凝膠滲透色譜法（GPC）測定者。

又，合成各樹脂所使用之上述（M-1）～（M-3）以外的單體，以式（M-4）～（M-14）表示如下。



樹脂（A-1），係將以式（M-1）表示之單體 50g，以式（M-6）表示之單體 5g，以式（M-11）表示之單體 25g

(23)

，以式 (M-12) 表示之單體 2g，及 2，2'-偶氮雙 - (2-甲基丙酸甲酯) 6.00g 溶解於甲乙酮 200g 中，即調製成均勻溶液之單體溶液；然後，將加入甲乙酮 100g 之 1000ml 三口燒瓶，以氮氣清除 30 分鐘；其後，將燒瓶內攪拌同時加熱至 80℃，使用滴液漏斗將事先調製之上述單體溶液以 10ml/5 分鐘的速度滴加；以滴加開始時為聚合開始之時間，施行 5 小時的聚合；聚合完成後，將反應溶液冷卻至 30℃ 以下；接著，將該反應溶液加入庚烷 2000g 中；將析出之白色粉末過濾分離。

將過濾分離之白色粉末與庚烷 400g 混合，攪拌為漿狀；此操作重覆兩次，洗淨後過濾，於 50℃ 乾燥 17 小時，即得白色粉末之樹脂 (A-1) (89g，收率為 89 重量 %)；樹脂 (A-1) 之 M_w 為 7300。

依表 1 所示之組成，以同樣之方法合成樹脂；各樹脂之收率及 M_w 如表 1 所示；表 1 之單位為 g。

表 1

樹 脂	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	Mw	收率 (%)
A-1	50	-	-	-	-	5	-	-	-	-	25	20	7300	89
A-2	70	-	-	-	-	-	-	20	-	-	10	-	6800	88
A-3	-	40	-	-	20	5	-	-	35	-	-	-	6400	86
A-4	-	60	-	-	-	-	30	-	-	-	10	-	6800	86
A-5	-	80	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	7400	87
A-6	-	-	60	-	-	-	-	10	20	-	10	-	7100	84
A-7	-	-	-	-	50	20	30	-	-	-	-	-	7200	83
A-8	-	-	-	70	10	-	-	-	-	-	20	-	6800	81
A-32	-	-	-	-	50	-	10	-	-	-	40	-	7900	87

<樹脂合成例 2>

依表 2 所示之配合（單位為 g）合成樹脂（A-9）～（A-31）。

將表 2 所示重量之單體及引發劑[2，2'-偶氮雙-(2-甲基丙酸甲酯)]，溶解於 200g 之異丙醇中，調製成單體溶液；在具備溫度計及滴液漏斗之 1500ml 三口燒瓶中，加入異丙醇 100g，施行 30 分鐘之氮氣清除；燒瓶內以磁力攪拌器攪拌同時加熱至 80℃；於滴液漏斗中加入事先準備之單體溶液，以 3 小時滴加完畢；滴加完成後，更繼續反應 3 小時，冷卻至 30℃ 以下，即得聚合液。

樹脂（A-9）～（A-18）以「後處理（1）」之方法施

行後處理，樹脂（A-19）～（A-31）以「後處理（2）」之方法施行後處理；各方法如下所述。

<<後處理方法（1）>>

將上述聚合液攪拌，以20分鐘滴加3000g之正庚烷，更繼續攪拌1小時；將所得漿狀溶液以布氏漏斗過濾；將所得白色粉末加入600g之正庚烷中攪拌，調製成漿狀溶液；再度以布氏漏斗過濾；將所得粉末，以設定於50℃之真空乾燥機進行24小時的乾燥；測定所得粉末之 M_w 、 M_w/M_n （分子量之分散度）的結果，如表2所示。

<<後處理方法（2）>>

將上述聚合液濃縮至200g；與甲醇200g及正庚烷1600g一起移入分液漏斗，充分攪拌後將下層分離；其下層與甲醇200g及正庚烷1600g混合後移至分液漏斗，將下層分離；將於此所得之下層，施行1-丁醇或4-甲基-2-戊醇之溶劑取代；施行溶劑取代後之試料的固形份濃度，係將樹脂溶液0.3g置於鋁皿上，在加熱至140℃之加熱板上進行2小時之加熱，由其殘渣之重量算出；利用於其後之上層膜溶液調製及收率計算；測定所得樹脂溶液之 M_w 、 M_w/M_n （分子量之分散度）、及收率（重量%）的結果，如表2所示。

表2

樹脂	M-1	M-2	M-3	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-13	M-14	引 發劑	Mw	Mw/Mn	收率(%)
A-9	17.7	-	-	12.7	69.6	-	-	-	-	-	-	9.0	7800	2.30	95
A-10	-	14.9	-	13.1	72.0	-	-	-	-	-	-	9.3	6800	1.82	98
A-11	-	-	-	13.5	74.2	12.3	-	-	-	-	-	9.6	7500	1.88	93
A-12	-	-	-	13.6	74.8	-	11.6	-	-	-	-	9.7	6900	1.87	94
A-13	-	-	-	11.8	64.6	-	-	-	-	23.6	-	8.4	7000	1.82	78
A-14	-	-	-	9.4	34.3	-	-	-	-	56.4	-	6.7	6600	1.55	70
A-15	-	-	-	13.3	73.2	-	-	-	-	-	13.5	9.5	7600	2.00	97
A-16	-	41.4	-	8.1	44.4	-	-	-	6.1	-	-	8.6	7300	1.81	95
A-17	47.3	-	-	11.3	41.4	-	-	-	-	-	-	8.1	8200	2.00	80
A-18	-	-	-	21.0	57.6	-	13.4	-	7.9	-	-	11.2	7100	1.90	90
A-19	-	67.8	-	-	27.2	-	-	-	5.0	-	-	7.1	8000	1.77	84
A-20	-	-	-	14.2	-	-	-	-	-	85.8	-	6.1	6500	1.85	70
A-21	-	83.3	-	-	16.7	-	-	-	-	-	-	6.5	8100	1.77	80
A-22	-	65.1	-	-	34.9	-	-	-	-	-	-	6.8	8500	1.71	83
A-23	34.4	65.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.9	7800	1.94	81
A-24	-	88.3	-	-	-	-	11.7	-	-	-	-	6.5	6800	1.84	78
A-25	-	87.7	-	-	-	12.3	-	-	-	-	-	6.5	6200	1.82	84
A-26	-	76.3	-	-	-	-	-	-	-	23.7	-	5.6	6300	1.69	76
A-27	-	50.6	-	14.8	-	34.5	-	-	-	-	-	9.1	7200	1.72	81
A-28	-	77.5	-	-	-	17.6	-	-	4.9	-	-	6.9	7700	1.90	85
A-29	-	-	73.6	-	-	26.4	-	-	-	-	-	6.9	7800	1.81	79
A-30	-	88.9	-	-	-	-	-	11.1	-	-	-	6.5	6400	1.75	82
A-31	-	100.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.3	6700	1.81	86

[實施例 1~實施例 47 及 比較例 1~比較例 4]

使用上述樹脂 (A-1) ~ (A-32) 製作成浸漬用上層膜形成組成物。

將表 1 及表 2 所示之樹脂 1g，加入表 3 所示之溶劑 99g 中，攪拌 2 小時後以孔徑 200nm 之過濾器過濾，調製成溶液；還有，表 2 中，IPA 為異丙醇、n-BuOH 為正丁醇、t-BuOH 為叔丁醇、PGME 為丙二醇單甲醚、PG 為丙二醇、MEK 為甲乙酮、3M2P 為 3-甲基-2-戊醇、4M2P 為 4-甲基-2-戊醇；表 3 中，混合溶劑之情況的溶劑比為重量比。

以下述之方法進行所得上層膜形成組成物的評估，其結果如表 3 所示。

(1) 溶解性之評估方法

於表 3 所示之溶劑 99g 中，加入實施例 1~28 及比較例 1~4 之上層膜用樹脂 1g，使用三合一馬達 100rpm 攪拌 3 小時後，此混合物成為均勻之溶液時，判定為溶解性良好之「○」，不能完全溶解或呈白濁為缺乏溶解性之「x」。

就實施例 29~47，在以與調製評估溶液相同之方法合成的樹脂溶液中，加入必要量之必要的溶劑，使用三合一馬達 100rpm 攪拌 3 小時後，此混合物成為均勻之溶液時，判定為溶解性良好之「○」，不能完全溶解或呈白濁為溶解不足之「x」。

(2) 上層膜去除性之評估方法

在 CLEAN TRACK ACT8 (東京電子股份有限公司製) 之 8吋矽晶圓上，將上述上層膜旋轉塗佈，於 90℃ 進行 60 秒之加熱，形成膜厚 32nm 之塗膜；膜厚係使用拉姆萊耶斯 VM-90 (大日本 SCREEN 股份有限公司製) 測定者；將本塗膜以 CLEAN TRACK ACT8，進行 60 秒鐘之漿式攪拌顯像 (顯像液為 2.38% TMAH 水溶液)，藉由甩脫旋轉乾燥後，觀察晶圓表面；為無殘渣顯像時，去除性「○」，觀察到殘渣為「×」。

(3) 內混合之評估方法

在預先施行 HMDS 處理 (100℃、60 秒) 之 8吋晶圓上，將 JSR ArF AR1221J 旋轉塗佈，於 90℃ 加熱板上施行 60 秒之預熱 (PB)，形成所定膜厚 (300nm) 之塗膜；在本塗膜上，將上述浸漬用上層膜形成組成物旋轉塗佈，經預熱 (90℃、60 秒) 形成膜厚 32nm 之塗膜後，以 CLEAN TRACK ACT8 之洗清噴嘴將超純水在晶圓上噴射 60 秒，以 4000rpm 甩脫 15 秒鐘施行旋轉乾燥；接著以相同之 CLEAN TRACK ACT8 的 LD 噴嘴進行 60 秒鐘之漿式攪拌顯像，去除上述之上層膜；還有，此顯像步驟係使用 2.38% TMAH 水溶液為顯像液；浸漬用塗膜藉由顯像步驟去除；光阻塗膜為未曝光者，原封不動殘留下來；以拉姆萊耶斯 VM90 (大日本 SCREEN 股份有限公司製) 進行測定該步驟之前後的膜厚，光阻膜厚之變化為 0.5% 以下時，判定在光阻塗膜與浸漬用上層膜之間為無內混合之「○」，超過 0.5% 時

為「×」。

(4) 對浸漬用上層膜組成物之水的穩定性評估（耐水性）

旋轉塗佈於8吋矽晶圓上，藉由預熱（90℃、60秒鐘）形成浸漬用上層膜組成物之塗膜（膜厚30nm），以拉姆萊耶斯VM90測定膜厚；於同基板上，藉由CLEAN TRACK ACT8之洗清噴嘴，將超純水在晶圓上噴射60秒鐘後，以4000rpm甩脫15秒鐘施行旋轉乾燥；將此基板，再度測定膜厚；此時膜厚之減少在初期膜厚的0.5%以內者，判定穩定性為「○」，超過0.5%為「×」。

(5) 形成圖型評估

(5-1) 光阻圖型之評估方法（ArF曝光）

使用上述上層膜之光阻的形成圖型之評估方法，說明如下。

在8吋矽晶圓上，以旋轉塗佈形成下層防反射膜ARC29A（布魯瓦塞原斯公司製）之膜厚77nm（預熱205℃、60秒）的塗膜後，形成JSR ArF AR1221J之圖型；AR1221J係，以旋轉塗佈，預熱（130℃、90秒），塗佈膜厚205nm；其後將本上層膜旋轉塗佈，預熱（90℃、60秒），形成膜厚32nm之塗膜；接著，採用ArF投影曝光裝置S306C（尼康股份有限公司製），在NA: 0.78、 δ : 0.85、2/3Ann之光學條件下曝光（曝光量30mJ/cm²）；藉由

CLEAN TRACK ACT8之洗清噴嘴，將超純水在晶圓上噴射60秒鐘後，以4000rpm甩脫15秒鐘施行旋轉乾燥；其後，於CLEAN TRACK ACT8之加熱板上進行加熱（130℃、90秒）；藉由同一CLEAN TRACK ACT8之LD噴嘴，進行槳式攪拌顯像（60秒），以超純水洗清，接著以4000rpm甩脫15秒旋轉乾燥。

採用掃描型電子顯微鏡（日立計測器股份有限公司製），觀察本基板之90nm線、90nm空間之遮蔽圖型上的該圖型；此時，完全沒有圖型塌壞，未顯像之光阻殘留於空間的該部份，圖型之表面波紋，可獲得良好之光阻圖型的情況為「○」，觀察到上述之任一種現象，不能獲得良好之光阻圖型的情況為「×」；「—」為未評估。

（5-2）光阻圖型之評估方法（KrF曝光）

本評估，係在ArF光阻上塗佈本上層膜，以KrF（248nm）曝光所得圖型之評估方法。

在8吋矽晶圓上，以旋轉塗佈形成下層防反射膜DUV42（日產化學工業公司製）之膜厚60nm（預熱205℃、60秒）的塗膜後，形成JSR ArF AR1221J之圖型；AR1221J係，以旋轉塗佈，預熱（130℃、90秒），塗佈膜厚205nm；其後將本上層膜旋轉塗佈，預熱（90℃、60秒），形成膜厚40nm之塗膜；接著，採用KrF投影曝光裝置S203B（尼康股份有限公司製），在NA: 0.68、 δ : 0.75、2/3Ann之光學條件下曝光（曝光量100mJ/cm²）；藉由

CLEAN TRACK ACT8之洗清噴嘴，將超純水在晶圓上噴射60秒後，以4000rpm甩脫15秒鐘施行旋轉乾燥；其後，在CLEAN TRACK ACT8之加熱板上進行加熱（130℃、90秒）；藉由同一CLEAN TRACK ACT8之LD噴嘴，進行槳式攪拌顯像（60秒），以超純水洗清，接著以4000rpm甩脫15秒旋轉乾燥。

採用掃描型電子顯微鏡（日立計測器股份有限公司製，S-9360），觀察本基板之150nm線、150nm空間之遮蔽圖型上的該圖型；此時，完全沒有圖型塌壞，未顯像之光阻殘留於空間的該部份，圖型之表面波紋，可獲得良好之光阻圖型的情況為「○」，觀察到上述之任一種現象，不能獲得良好之光阻圖型的情況為「×」；「—」為未評估。

表3

		樹脂	溶劑	溶解性	去除性	內混合	耐水性	製成圖型	
								KrF	ArF
實 施 例	1	A-1	異丙醇	○	○	○	○	-	○
	2	A-2	異丙醇	○	○	○	○	-	○
	3	A-2	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	4	A-2	叔丁醇	○	○	○	○	-	○
	5	A-2	IPA/PGME=95/5	○	○	○	○	-	○
	6	A-3	異丙醇	○	○	○	○	-	○
	7	A-4	異丙醇	○	○	○	○	-	○
	8	A-5	異丙醇	○	○	○	○	-	○
	9	A-6	異丙醇	○	○	○	○	-	○
	10	A-6	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	11	A-6	IPA/PGME=95/5	○	○	○	○	-	○
	12	A-7	異丙醇	○	○	○	○	-	○
	13	A-8	異丙醇	○	○	○	○	○	-
	14	A-1	4M2P	○	○	○	○	-	○
	15	A-1	3M2P	○	○	○	○	-	○
	16	A-9	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	17	A-10	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	18	A-11	4M2P	○	○	○	○	-	○
	19	A-12	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	20	A-13	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	21	A-13	4M2P	○	○	○	○	-	○
	22	A-14	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	23	A-14	正丁醇/4M2P=30/70	○	○	○	○	-	○
	24	A-15	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	25	A-16	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	26	A-17	4M2P	○	○	○	○	-	○
	27	A-17	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	28	A-18	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	29	A-19	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	30	A-19	正丁醇/4M2P=50 /50	○	○	○	○	-	○
	31	A-20	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	32	A-21	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	33	A-22	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	34	A-23	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	35	A-23	4M2P	○	○	○	○	-	○
	36	A-24	4M2P	○	○	○	○	-	○
	37	A-24	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	38	A-25	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	39	A-25	4M2P	○	○	○	○	-	○
	40	A-26	4M2P	○	○	○	○	-	○
	41	A-26	正丁醇/4M2P=50/50	○	○	○	○	-	○
	42	A-27	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	43	A-28	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	44	A-29	正丁醇/4M2P=50/50	○	○	○	○	-	○
	45	A-30	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	46	A-31	正丁醇	○	○	○	○	-	○
	47	A-31	正丁醇/4M2P=70/30	○	○	○	○	-	○
比 較 例	1	A-1	丙二醇單甲醚	○	○	x	○	-	-
	2	A-2	丙二醇	○	○	○	x	-	-
	3	A-3	甲乙酮	○	○	x	○	-	-
	4	A-32	異丙醇	○	x	○	○	-	-

〔 產業上利用性 〕

形成本發明之浸漬用上層膜的組成物，係由在放射線照射時的水中形成穩定之膜，溶解於光阻圖型形成後之顯像液的樹脂，與含有碳數6以下之一價醇的溶劑所成之故，可保護浸漬曝光時之透鏡、及光阻膜，能形成解像度、顯像性等均極優越之光阻圖型；極適合使用於今後進行更精細化之半導體裝置的製造。

〔 發明之功效 〕

形成本發明之浸漬用上層膜的組成物，容易塗佈於光阻膜，其上層膜在浸漬曝光時可保護透鏡及光阻膜，能形成解像度、顯像性均極優越之光阻圖型。

因此，極適合使用於今後進行更精細化時之半導體裝置的製造。

五、中文發明摘要

發明之名稱：浸漬用上層膜形成組成物及光阻圖型之形成方法

本發明提供之浸漬用上層膜形成組成物，可在光阻上形成，於 248nm(KrF)及 193nm(ArF)之曝光波長具有充分的透過性，以及與光阻膜不起內混合之被膜；更可形成在浸漬曝光時之水中不洗提，保持穩定之被膜，而且容易溶解於鹼顯像液之上層膜。

其係，使用在透鏡與光阻膜之間以水介入，進行放射線照射之浸漬曝光裝置時，被覆於上述光阻膜之組成物；此組成物，係由在放射線照射時之水中形成穩定的被膜，溶解於其後之顯像液的樹脂，與含碳數 6 以下之一價醇的溶劑所成；尤其，上述樹脂，含有於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的樹脂成份。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種浸漬用上層膜形成組成物，其係採用在透鏡與光阻膜之間以水介入，進行放射線照射之浸漬曝光裝置時，被覆於該光阻膜之浸漬用上層膜形成組成物；其特徵為，由在該放射線照射時於該水中形成穩定之膜，而溶解於其後之顯像液的樹脂，與含有碳數6以下之一價醇的溶劑所成。

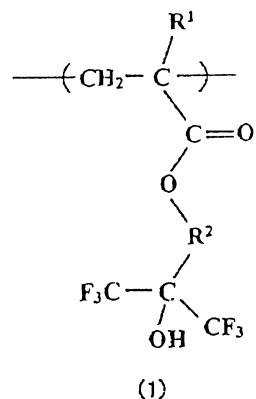
2. 如申請專利範圍第1項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該樹脂為含有於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位者。

3. 如申請專利範圍第2項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位為，至少一種選自於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位，及支鏈具有氟烷基之重覆單位的重覆單位者。

4. 如申請專利範圍第3項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位為，於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位者。

5. 如申請專利範圍第3項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性羥基的重覆單位，為以下述式(1)表示之重覆單位者，

(2)



[式 (1) 中， R^1 為氫原子或甲基； R^2 為有機基]。

6. 如申請專利範圍第5項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該有機基為二價之烴基者。

7. 如申請專利範圍第6項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該二價之烴基，為於脂肪族環狀烴基與雙三氟甲基—烴基—甲基之間插入碳數1~4的烯基之基者。

8. 如申請專利範圍第6項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該二價之烴基，為含2,5-冰片烯基之烴基或1,2-丙烯基者。

9. 如申請專利範圍第1項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該樹脂為，使用鹼性水溶液顯像時，溶解於該鹼性水溶液之鹼可溶性樹脂者。

10. 如申請專利範圍第9項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該鹼可溶性樹脂為，含有至少一種選自具有羧基之重覆單位，具有苯酚部位之重覆單位，及於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位，之重覆單位的樹脂者。

11. 如申請專利範圍第10項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該於其支鏈具有含氟原子之基的重覆單位為，至少一種選自於其支鏈具有至少在 α 位具氟烷基之醇性烴基

的重覆單位，及支鏈具有氟烷基之重覆單位，的重覆單位者。

12. 如申請專利範圍第1項之浸漬用上層膜形成組成物，其中含該碳數6以下之一價醇的溶劑為，至少含65重量%以上之碳數6以下之一價醇之溶劑者。

13. 如申請專利範圍第12項之浸漬用上層膜形成組成物，其中該碳數6以下之一價醇為，至少一種選自2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇、3-甲基-2-戊醇、4-甲基-2-戊醇之一價醇者。

14. 一種光阻圖型形成方法，其係具備將光阻塗佈於基板上形成光阻膜之步驟，與在光阻膜上形成上層膜之步驟，及於該光阻膜及上層膜以水為媒體，藉由採用放射線穿透具有所定之圖型的遮蔽罩而照射，接著顯像，形成光阻圖型之步驟，所成的光阻圖型形成方法，

其特徵為，形成該上層膜之步驟，係使用申請專利範圍第1項之浸漬用上層膜形成組成物，形成上層膜之步驟者。

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