



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I843554 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：112117059

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 09 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)**C08F212/14 (2006.01)****C08F220/30 (2006.01)****G03F7/039 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****G03F7/32 (2006.01)****G03F1/24 (2012.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2022/05/10 日本

2022-077283

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：增永惠一 MASUNAGA, KEIICHI (JP)；畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；渡邊
聡 WATANABE, SATOSHI (JP)；船津頭之 FUNATSU, KENJI (JP)；福島将大
FUKUSHIMA, MASAHIRO (JP)；小竹正晃 KOTAKE, MASA AKI (JP)

(74)代理人：周良吉

(56)參考文獻：

TW 201715311A

TW 202113474A

TW 202130675A

KR 10-2022-0056127A

審查人員：黃珈菱

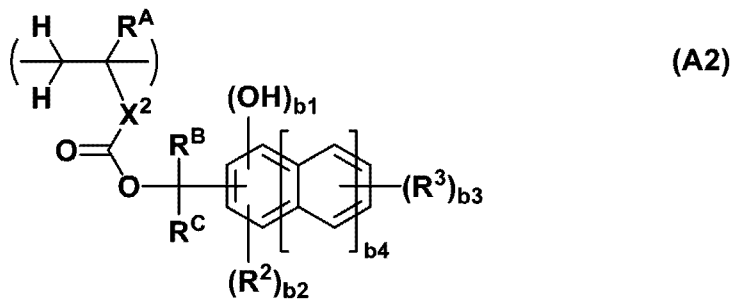
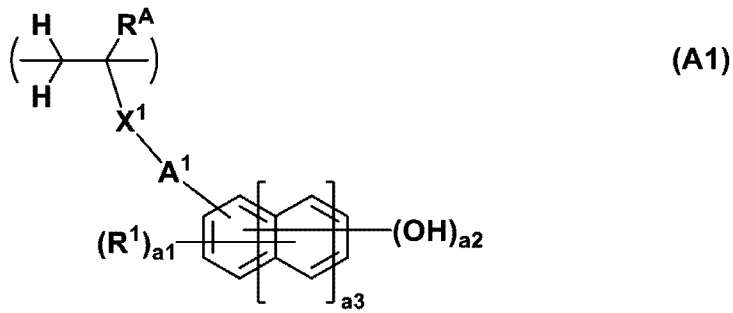
申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 161 頁

(54)名稱

空白遮罩、阻劑圖案形成方法及化學增幅正型阻劑組成物

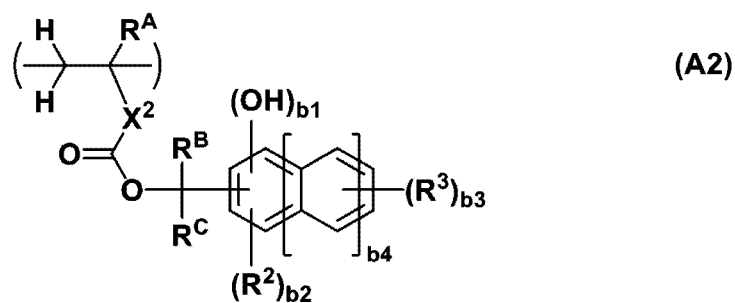
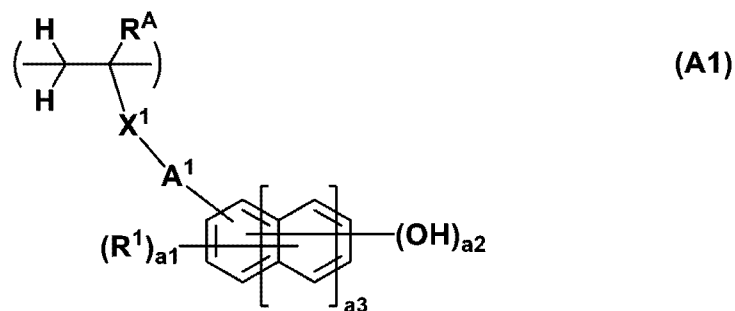
(57)摘要

本發明提供一種空白遮罩，具備能形成具有極高解像性且 LER 小、矩形性優異、圖案忠實性優異之圖案之阻劑膜，並提供阻劑圖案形成方法、及化學增幅正型阻劑組成物。一種空白遮罩，具備塗佈化學增幅正型阻劑組成物而獲得之阻劑膜，該化學增幅正型阻劑組成物包含：基礎聚合物，含有含下式(A1)表示之含苯酚性羥基之單元及下式(A2)表示之羧基被酸不安定基保護之重複單元之聚合物；及有機溶劑。



A photomask blank has a resist film which is obtained by coating a chemically amplified positive resist composition comprising a polymer comprising phenolic hydroxy-containing repeat units and repeat units having a carboxy group which is protected with an acid labile group in the form of a tertiary hydrocarbonyl group having an electron attractive moiety and/or hydroxy-substituted phenyl moiety bonded to the tertiary carbon, and an organic solvent. The resist film is processed to form a pattern with a high resolution, reduced LER, improved rectangularity, and pattern fidelity.

特徵化學式：





公告本

I843554

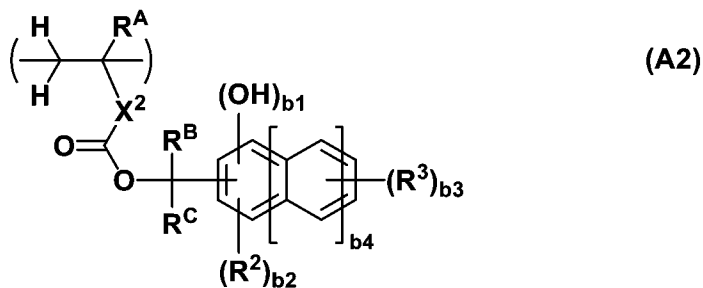
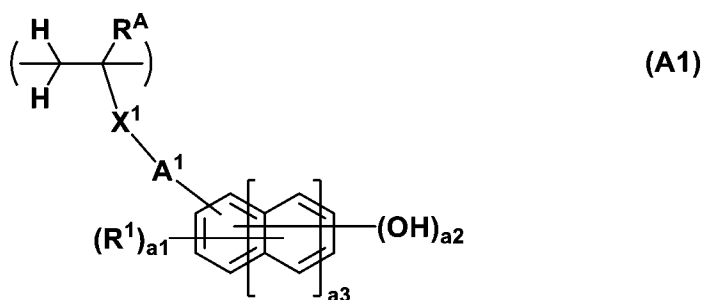
【發明摘要】

【中文發明名稱】 空白遮罩、阻劑圖案形成方法及化學增幅正型阻劑組成物

【英文發明名稱】 MASK BLANK, RESIST PATTERN FORMING PROCESS
AND CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST
COMPOSITION

【中文】

本發明提供一種空白遮罩，具備能形成具有極高解像性且LER小、矩形性優異、圖案忠實性優異之圖案之阻劑膜，並提供阻劑圖案形成方法、及化學增幅正型阻劑組成物。一種空白遮罩，具備塗佈化學增幅正型阻劑組成物而獲得之阻劑膜，該化學增幅正型阻劑組成物包含：基礎聚合物，含有含下式(A1)表示之含苯酚性羥基之單元及下式(A2)表示之羧基被酸不安定基保護之重複單元之聚合物；及有機溶劑。



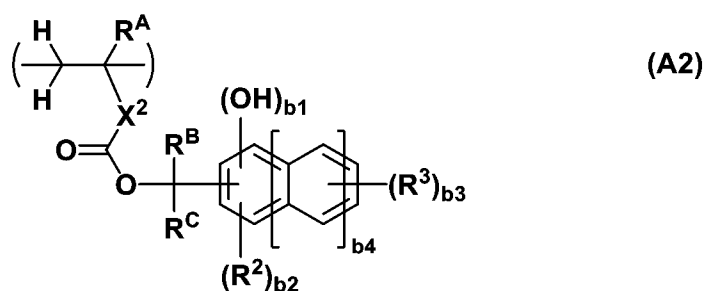
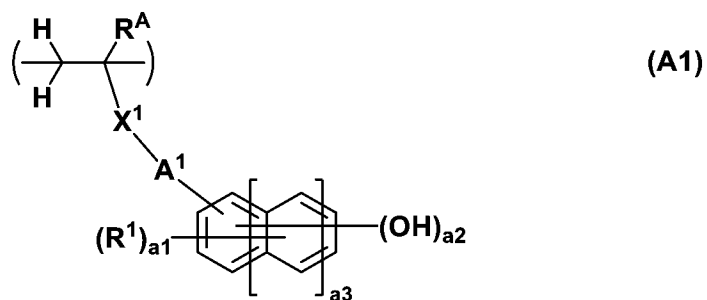
【英文】

A photomask blank has a resist film which is obtained by coating a chemically amplified positive resist composition comprising a polymer comprising phenolic hydroxy-containing repeat units and repeat units having a carboxy group which is protected with an acid labile group in the form of a tertiary hydrocarbyl group having an electron attractive moiety and/or hydroxy-substituted phenyl moiety bonded to the tertiary carbon, and an organic solvent. The resist film is processed to form a pattern with a high resolution, reduced LER, improved rectangularity, and pattern fidelity.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 空白遮罩、阻劑圖案形成方法及化學增幅正型阻劑組成物

【英文發明名稱】 MASK BLANK, RESIST PATTERN FORMING PROCESS
AND CHEMICALLY AMPLIFIED POSITIVE RESIST
COMPOSITION

【技術領域】

【0001】

本發明係關於空白遮罩、阻劑圖案形成方法及化學增幅正型阻劑組成物。

【先前技術】

【0002】

近年，伴隨積體電路之高整合化，要求形成更微細的圖案，在 $0.2\mu\text{m}$ 以下之圖案之加工，主要使用以酸作為觸媒之化學增幅阻劑組成物。又，此時之曝光源係使用紫外線、遠紫外線、極紫外線(EUV)、電子束(EB)等高能射線，但，尤其是作為超微細加工技術利用之EB微影，在製造半導體製造用之轉印用遮罩(光罩)時就空白遮罩之加工方法而言也變得不可欠缺。

【0003】

一般，EB微影中，利用EB所為之描繪，係不使用遮罩而進行。正型之情形，採用對於欲留下阻劑膜之區域以外之部分按順序照射微細面積之EB之方法，負型之情形，則採用對於欲留下阻劑膜之區域按順序照射微細面積之EB之方法。即，因為在加工面之微細區隔的全部區域上掃描，相較於使用光罩之批次(batch)曝光，較費時，為了不使產能下降，需要有高感度的阻劑膜。尤其在重要用途的空白光罩的加工，有時會帶有在光罩基板成膜之氧化鉻等的鉻化合物膜等容

易影響化學增幅阻劑膜之圖案形狀之表面材料，為了要保持高解像性、蝕刻後之形狀，不依存基板種類而能保持阻劑膜之圖案輪廓為矩形也是一種重要性能。又，線邊緣粗糙度(LER)小亦為受重視之性能之一。近年來，為了達成微細化，有時空白遮罩加工會使用多束遮罩書寫(MBMW, Multi-Beam Mask Writing)描繪處理，此時，阻劑使用有利於粗糙度之低感度阻劑(高劑量範圍)，在此高劑量範圍之阻劑組成物之最適化也受到重視。

【0004】

針對感度、圖案輪廓之控制，已利用阻劑組成物使用之材料之選擇、組合、處理條件等而取得了各種改善。其改善之一，為對於阻劑膜之解像性造成重要影響之酸擴散之抑制。光罩之加工，要求獲得之阻劑圖案之形狀不依存於曝光後至加熱為止之時間而變化。阻劑圖案形狀之時間依存性變化之一大原因，是因曝光而產生之酸之擴散。此酸擴散之問題，不限於光罩加工，在一般之阻劑組成物也會對於感度及解像性造成重大影響，故已有許多探討研究。

【0005】

專利文獻1、專利文獻2，記載藉由使從酸產生劑產生之酸之體積為大，來抑制酸擴散並減小LER之例。但是如此的酸產生劑，酸擴散之抑制尚不充分，希望開發出酸擴散更小的酸產生劑。

【0006】

又，專利文獻3記載藉由將具有因曝光而產生磺酸之銹結構之重複單元導入到阻劑組成物使用之聚合物以控制酸擴散之例。如此的藉由將因曝光而產生酸之重複單元導入到基礎聚合物而抑制酸擴散之方法，作為獲得LER小之圖案之方法係有效。但是含有如此的因曝光而產生酸之重複單元之基礎聚合物，有時取決於該單元之結構、導入率，會發生對於有機溶劑之溶解性出現問題的案例。

【0007】

具有大量具酸性側鏈之芳香族骨架的聚合物，例如：聚羥基苯乙烯，作為KrF微影用阻劑組成物之基礎聚合物係有用，但是對於波長200nm附近之光呈現大的吸收，所以不能使用作為ArF微影用阻劑組成物之基礎聚合物。但是作為為了形成比起利用ArF準分子雷射光獲致之加工極限更小的圖案方面為有力技術的EB微影用阻劑組成物、EUV微影用阻劑組成物，在獲得高蝕刻耐性方面係重要的材料。

【0008】

就正型之EB微影用阻劑組成物、EUV微影用阻劑組成物之基礎聚合物而言，主要使用以藉由對於光酸產生劑照射高能射線而產生之酸作為觸媒，將遮蓋基礎聚合物帶有之苯酚側鏈之酸性官能基之酸不安定基予以脫保護，藉此成為對於鹼顯影液可溶之材料。又，前述酸不安定基，以往主要使用三級烷基、第三丁氧基羰基、縮醛基等。在此，若使用如縮醛基之脫保護所需之活化能量相對比較小的酸不安定基，則有獲得高感度之阻劑膜之好處，但當產生之酸擴散之抑制不足時，則會連阻劑膜中之未曝光之部分也發生脫保護反應，而有導致解像性、LER劣化之問題。

【0009】

另一方面，包含含有係專利文獻4、5記載之酸不安定基之具含氟原子之芳香環骨架之三級酯基作為酸不安定基之基礎聚合物之化學增幅正型阻劑組成物，是為了在波長300nm以下，尤其F₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)或Ar₂(121nm)準分子雷射曝光獲得透射性，目標是EUV曝光處理之感度之增感效果，針對無需透射性、增感效果之電子束描繪中之遮罩加工處理，並未詳細研究。

【0010】

又，轉印用遮罩，係使用在半導體器件製造中之利用光微影所為之微細圖案形成，一般係在玻璃基板上設置由金屬薄膜等構成之微細圖案，除了習知之在透光性基板上具有由鉻系材料等構成之遮光膜圖案之二元遮罩，已知尚有半色調型相位偏移遮罩。近年來，伴隨半導體器件之高整合化，變得需要超越光微影技術之轉印極限之微細圖案。所以，開始採用使用了更短波長之EUV光之曝光技術EUV微影技術。EUV光係波長為約0.2~100nm之光，更具體而言，係波長13.5nm附近之光。此EUV光對於物質之透射性極低，不能使用習知之透射型之投影光學系、遮罩，所以係使用反射型之光學元件。因此，亦有人提案反射型遮罩作為圖案轉印用之遮罩。

【0011】

反射型遮罩，係在基板上形成了將EUV光予以反射之多層反射膜，在多層反射膜之上以圖案狀形成了將EUV光予以吸收之吸收體膜者。另一方面，在圖案化到吸收體膜前之狀態者(包括已形成阻劑膜之狀態。)稱為反射型空白遮罩，其作為反射型遮罩之材料使用(以下將使EUV光反射之反射型空白遮罩也稱為EUV空白遮罩。)。EUV空白遮罩，具有包括形成在玻璃製之基板上之將EUV光予以反射之多層反射膜、及在其上形成之將EUV光予以吸收之吸收體膜之基本結構。多層反射層，通常使用藉由將鉬(Mo)層與矽(Si)層予以交替疊層而確保EUV光之反射率之Mo/Si多層反射膜。另一方面，吸收體膜係使用對於EUV光之消衰係數之值比較大的以鉭(Ta)為主成分之材料(專利文獻6)。

【0012】

一般而言，轉印用遮罩係使用電子束描繪裝置製作，此時，入射到阻劑膜之電子束之一部分會和構成阻劑膜之原子碰撞而向前方散射，透射阻劑膜之電子束之一部分則會和構成基板之原子碰撞而向後方散射，並再度入射到阻劑膜。再者，向後方散射之電子會穿過阻劑，於裝置內部反射，再度向阻劑入射。

由於此前方散射與後方散射等所致之影響，會造成取決於圖案之開口率而發生線寬變動。尤其反射型遮罩中為了形成吸收體膜係使用原子量大的Ta，故後方散射之影響顯著，作為解決此問題之方法，已開發出因應圖案佈局(曝光圖案密度、配置)而實施鄰近效應修正(PEC：Proximity Effect Correction)、改量阻劑之劑量寬容度(dose margin)之方法，但是於先進世代，阻劑感度也變得在低感度範圍(高劑量範圍)，後方散射之影響變得更大，形成微細圖案方面尚有不足，希望改善現有適合利用電子束描繪所為之空白遮罩加工之阻劑組成物(專利文獻7、8)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0013】

[專利文獻1]日本特開2009-53518號公報

[專利文獻2]日本特開2010-100604號公報

[專利文獻3]日本特開2011-22564號公報

[專利文獻4]日本特開2002-249520號公報

[專利文獻5]日本特開2013-80031號公報

[專利文獻6]日本特開2002-122981號公報

[專利文獻7]日本特開2012-33715號公報

[專利文獻8]日本特開2013-84883號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0014】

本發明有鑑於前述情事，目的在於提供具備能形成具有極高解像性，且LER小、矩形性優異、圖案忠實性優異之圖案之阻劑膜之空白遮罩、阻劑圖案形成方法、及化學增幅正型阻劑組成物。

(解決課題之方式)

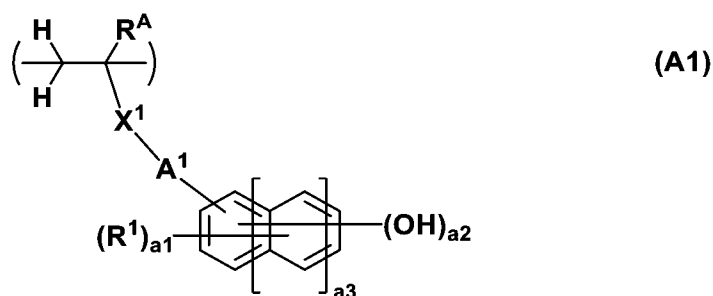
【0015】

本案發明人等為了達成前述目的而努力研究，結果發現包含含有含苯酚性羥基之單元、及以係三級碳原子鍵結了經電子吸引基及/或經羥基取代之苯基的三級羥基的酸不安定基保護了羧基之重複單元之聚合物作為基礎聚合物之化學增幅正型阻劑組成物獲得之阻劑膜，可獲得顯示良好的解像性、圖案形狀及LER且圖案忠實性優異之圖案，後方散射之影響小而對於空白遮罩加工有用，乃完成本發明。

【0016】

亦即，本發明提供下列空白遮罩、阻劑圖案形成方法及化學增幅正型阻劑組成物。

1. 一種空白遮罩，具備將化學增幅正型阻劑組成物塗佈而獲得之阻劑膜，該化學增幅正型阻劑組成物包含：基礎聚合物，含有含下式(A1)表示之含苯酚性羥基之單元及下式(A2)表示之羧基被酸不安定基保護之重複單元之聚合物；及有機溶劑，



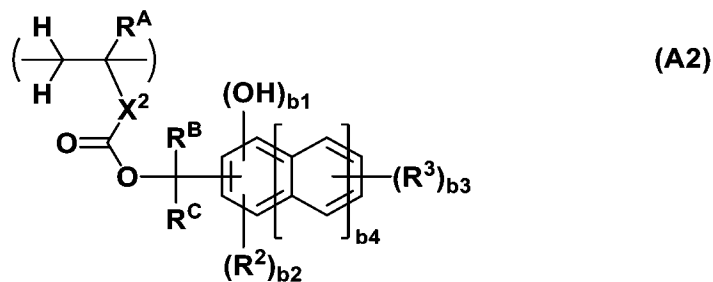
式中，R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

X¹ 為單鍵、*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-，*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

A^1 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，構成該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被-O-取代，

R^1 為鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴氧基，

a_1 為符合 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ 之整數， a_2 為1~3之整數， a_3 為0~2之整數，



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

X^2 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-X^{21}-$ 、伸苯基或伸萘基，該伸苯基或伸萘基也可被亦可含有氟原子之碳數1~10之烷氧基或鹵素原子取代， X^{21} 為碳數1~20之脂肪族伸烴基、伸苯基或伸萘基，該脂肪族伸烴基亦可含有選自也可含有氟原子之碳數2~10之烷氧基、羥基、醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種，*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

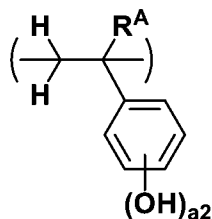
R^B 及 R^C 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基， R^B 與 R^C 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環，

R^2 各自獨立地為鹵素原子、氰基、碳數1~5之醯基、碳數1~5之烷氧基、碳數1~5之氟化烷基或碳數1~5之氟化烷氧基，

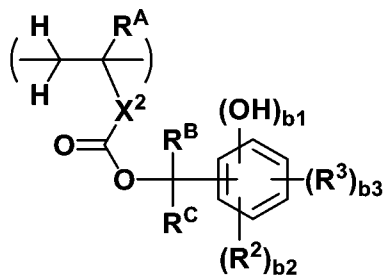
R^3 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基，

b_1 為0~2之整數， b_2 為0~2之整數， b_3 為0~5之整數， b_4 為0~2之整數，但 b_1 及 b_2 不同時成為0。

2. 如1.之空白遮罩，其中，該含苯酚性羥基之單元係下式(A1-1)表示之重複單元，該羧基被酸不安定基保護之重複單元係下式(A2-1)表示之重複單元，



(A1-1)

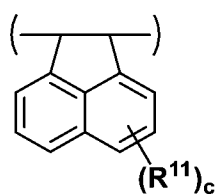


(A2-1)

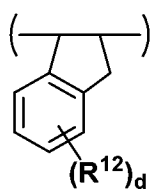
式中， R^A 、 R^B 、 R^C 、 X^2 、 R^2 、 R^3 、 a_2 、 b_1 、 b_2 及 b_3 同前所述，惟 b_1 及 b_2 不同時成為0。

3. 如1.或2.之空白遮罩，其中， b_2 為1或2， R^2 為氟原子、三氟甲基或三氟甲氧基。

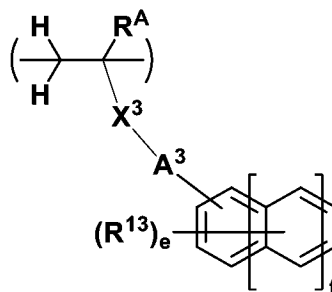
4. 如1.~3.中任一項之空白遮罩，其中，該基礎聚合物更含有下式(B1)~(B3)中之任一者表示之重複單元，



(B1)



(B2)



(B3)

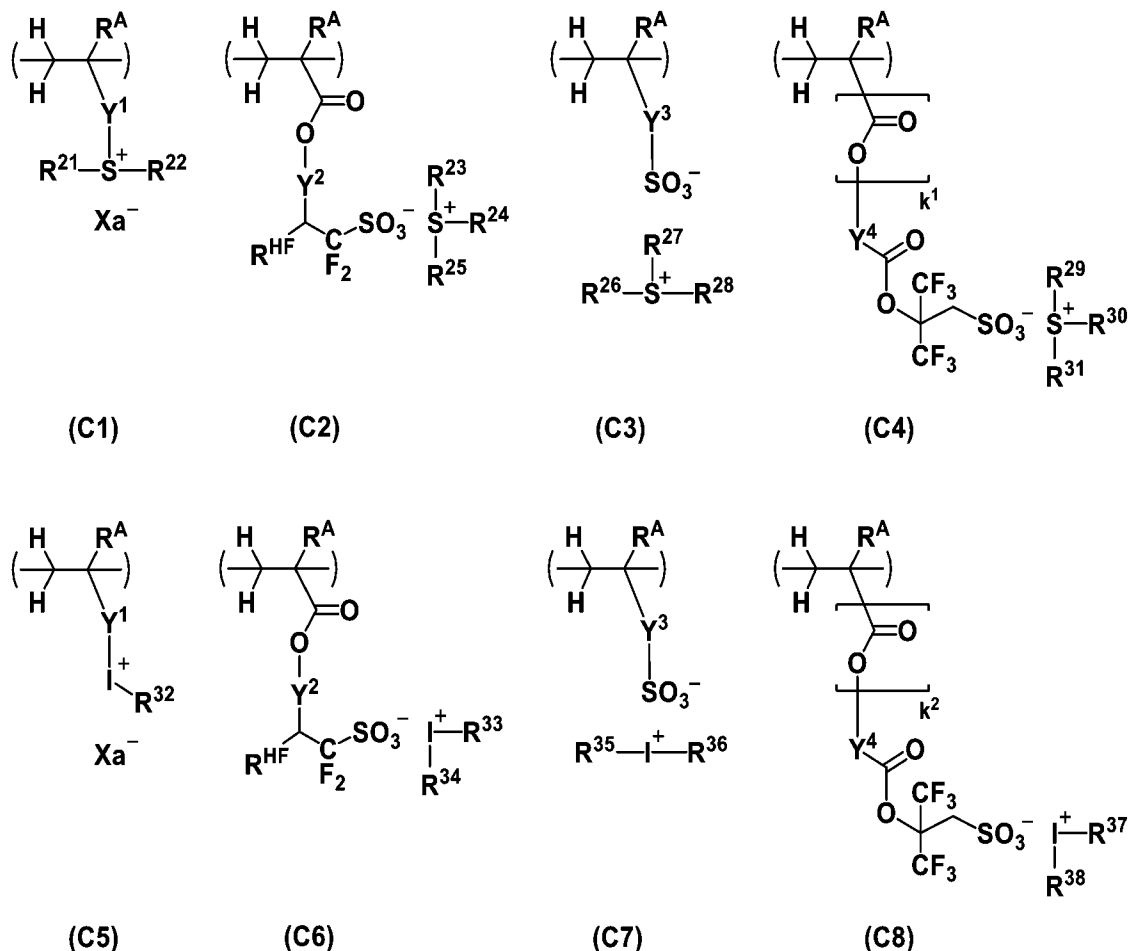
式中， R^A 同前所述，

c 及 d 各自獨立地為0~4之整數， e 為0~5之整數， f 為0~2之整數， X^3 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ ， $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵， A^3 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烷基，構成該飽和伸烷基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被 $-O-$ 取代，

R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地為羥基、鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴氧基，

R^{13} 為乙醯基、碳數1~20之飽和烴基、碳數1~20之飽和烴氧基、碳數2~20之飽和烴羰氧基、碳數2~20之飽和烴氧烴基、碳數2~20之飽和烴硫烴基、鹵素原子、硝基或氰基，f為1或2時也可為烴基。

5. 如1.~4.中任一項之空白遮罩，其中，該基礎聚合物中含有的聚合物更含有下式(C1)~(C8)中之任一者表示之重複單元，



式中， R^{A} 同前所述，

Y^1 為單鍵、碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或它們組合獲得之碳數7~18之基、或* ---O---Y^{11} 、* $\text{---C(=O)---O---Y}^{11}$ 、或* $\text{---C(=O)---NH---Y}^{11}$ ， Y^{11} 為碳數1~6

之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或它們組合獲得之碳數7~18之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基，

Y^2 為單鍵或 $** - Y^{21} - C(=O) - O -$ ， Y^{21} 為也可以含有雜原子之碳數1~20之伸烴基，

Y^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、經三氟甲基取代之伸苯基、 $* - O - Y^{31} -$ 、 $* - C(=O) - O - Y^{31} -$ 或 $* - C(=O) - NH - Y^{31} -$ ， Y^{31} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、氟化伸苯基、經三氟甲基取代之伸苯基或它們組合而獲得之碳數7~20之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基，

*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，**為和式中之氧原子間之原子鍵，

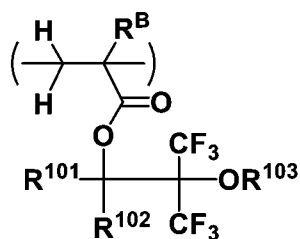
Y^4 為單鍵或也可以含有雜原子之碳數1~30之伸烴基， k^1 及 k^2 各自獨立地為0或1，但 Y^4 為單鍵時， k^1 及 k^2 為0，

$R^{21} \sim R^{38}$ 各自獨立地為鹵素原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基，又， R^{21} 及 R^{22} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{23} 及 R^{24} 、 R^{26} 及 R^{27} 、或 R^{29} 及 R^{30} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，

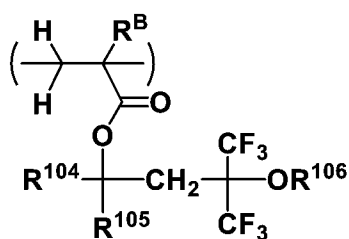
R^{HF} 為氫原子或三氟甲基，

Xa^- 為非親核性相對離子。

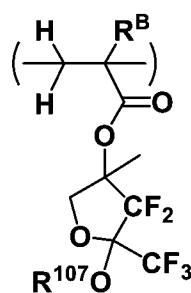
6. 如請求項1至5中任一項之空白遮罩，其中，該化學增幅正型阻劑組成物更含有含氟原子之聚合物，該含氟原子之聚合物含有選自下式(D1)表示之重複單元、下式(D2)表示之重複單元、下式(D3)表示之重複單元及下式(D4)表示之重複單元中之至少1種，且亦可更含有選自下式(D5)表示之重複單元及下式(D6)表示之重複單元中之至少1種，



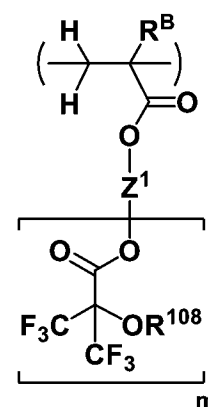
(D1)



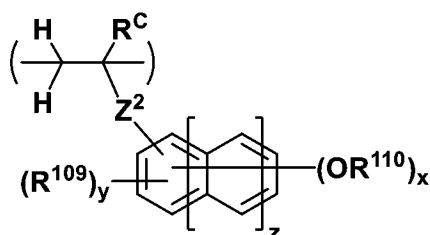
(D2)



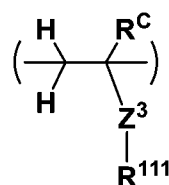
(D3)



(D4)



(D5)



(D6)

式中， R^B 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

R^C 各自獨立地為氫原子或甲基，

R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及 R^{105} 各自獨立地為氫原子或碳數 1~10 之飽和烴基，

R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 各自獨立地為氫原子、碳數 1~15 之烴基、碳數 1~15 之氟化烴基或酸不安定基， R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 為烴基或氟化烴基時，碳-碳鍵間也可插入醚鍵或羰基，

R^{109} 為氫原子、或碳-碳鍵間亦可插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數 1~5 之烴基，

R^{110} 為氫原子、或碳-碳鍵間亦可插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數 1~5 之烴基，

R^{111} 為有至少 1 個氫原子被氟原子取代之碳數 1~20 之飽和烴基，構成該飽和烴基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被酯鍵或醚鍵取代，

x 為 1~3 之整數， y 為符合 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ 之整數， z 為 0 或 1， m 為 1~3 之整數， Z^1 為碳數 1~20 之 $(m+1)$ 價之烴基或碳數 1~20 之 $(m+1)$ 價之氟化烴基， Z^2 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ ， $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵， Z^3 為單鍵、 $-O-$ 、 $^*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$ 或 $^*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ ， Z^{31} 為單鍵或碳數 1~10 之飽和伸烴基， Z^{32} 為單鍵、酯鍵、醚鍵或磺醯胺鍵， $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵。

7. 如 1.~6. 中任一項之空白遮罩，其中，該化學增幅正型阻劑組成物更含有光酸產生劑。

8. 如 7. 之空白遮罩，其中，該光酸產生劑之陰離子之酸強度 (pKa) 為 -2.0 以上。

9. 如 1.~8. 中任一項之空白遮罩，其中，該化學增幅正型阻劑組成物更含有淬滅劑。

10. 如 1. 至 9. 中任一項之空白遮罩，其中，該阻劑膜之過曝光部溶解速度為 100nm/sec 以上。

11. 如 1. 至 10. 中任一項之空白遮罩，其中，該化學增幅正型阻劑組成物塗佈前之空白遮罩之最表面係由含有選自鉻、矽、鈹、鋁、鈷、鎳、鎢及錫中之至少 1 種的材料構成。

12. 如 11. 之空白遮罩，係反射型空白遮罩。

13. 一種阻劑圖案形成方法，包括下列步驟：

對於如 1.~12. 中任一項之空白遮罩之阻劑膜使用高能射線照射圖案；及使用鹼顯影液將該已照射圖案之阻劑膜予以顯影。

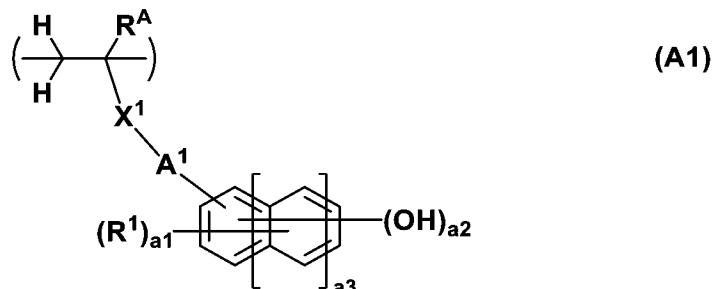
14. 如 13. 之阻劑圖案形成方法，其中，該高能射線為電子束。

15. 一種化學增幅正型阻劑組成物，包含：

基礎聚合物、有機溶劑、光酸產生劑、及淬滅劑，

該基礎聚合物含有含下式(A1)表示之含苯酚性羥基之單元及下式(A2)表示之羧基被酸不安定基保護之重複單元之聚合物，

該光酸產生劑相對於該淬滅劑之含有比率，按質量比計，未達6，



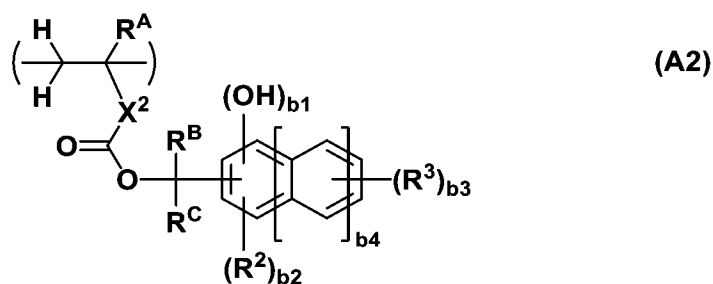
式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

X^1 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ ， $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

A^1 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，構成該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被 $-O-$ 取代，

R^1 為鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴氧基，

a_1 為符合 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ 之整數， a_2 為1~3之整數， a_3 為0~2之整數，



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

X^2 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-X^{21}-$ 、伸苯基或伸萘基，該伸苯基或伸萘基也可被亦可含有氟原子之碳數1~10之烷氧基或鹵素原子取代， X^{21} 為碳數1~20之脂肪族伸烴基、伸苯基或伸萘基，該脂肪族伸烴基亦可含有選自也可含有氟原子之碳

數2~10之烷氧基、羥基、醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種，*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

R^B 及 R^C 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基， R^B 與 R^C 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環，

R^2 各自獨立地為鹵素原子、氰基、碳數1~5之醯基、碳數1~5之烷氧基、碳數1~5之氟化烷基或碳數1~5之氟化烷氧基，

R^3 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基，

b_1 為0~2之整數， b_2 為0~2之整數， b_3 為0~5之整數， b_4 為0~2之整數，但 b_1 及 b_2 不同時成為0。

(發明之效果)

【0017】

本發明之空白遮罩及化學增幅正型阻劑組成物，成為抑制了空白遮罩特有之後方散射之影響的材料，故可達成高解像度、LER小、曝光後之形狀良好的矩形性優異之圖案之形成及抑制了顯影負載之影響之圖案之形成，在使用半導體、空白光罩等加工中會使用之紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X射線、 γ 射線、同步加速器放射線等高能射線時係理想。又，使用本發明之化學增幅正型阻劑組成物之圖案形成方法，能形成具有高解像性及蝕刻耐性、LER減小之圖案及抑制了顯影負載之影響之圖案，故適合使用在微細加工技術，尤其EB微影中。

【實施方式】

【0018】

以下針對本發明詳細記述。又，以下之說明中，取決於化學式表示之結構，有可能存在不對稱碳並存在鏡像異構物、非鏡像異構物，於此情形，以1個結構

式代表此等異構物來予以表示。此等異構物可單獨使用1種，也能以混合物之形式使用。

【0019】

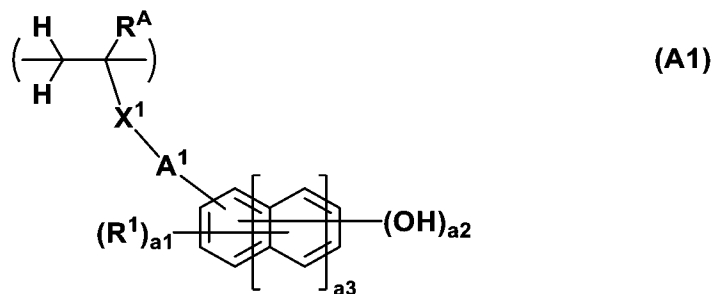
[空白遮罩]

本發明之空白遮罩，具備將化學增幅正型阻劑組成物予以塗佈而獲得之阻劑膜，該化學增幅正型阻劑組成物包含：基礎聚合物，含有具有含苯酚性羥基之單元(以下亦稱為重複單元A1。)、及以係三級碳原子鍵結了電子吸引基及/或經羥基取代之苯基的三級羥基之酸不安定基保護了羧基之重複單元(以下亦稱為重複單元A2。)-之聚合物；及有機溶劑。前述聚合物因酸作用而酸不安定基脫離，成為鹼可溶性。

【0020】

重複單元A1以下式(A1)表示。

[化9]



【0021】

式(A1)中， a_1 為符合 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ 之整數。 a_2 為1~3之整數。 a_3 為0~2之整數。

【0022】

式(A1)中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

【0023】

式(A1)中， X^1 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ 。 $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵。

【0024】

式(A1)中， A^1 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，構成該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被 $-O-$ 取代。前述飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉亞甲基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、它們之結構異構物等碳數1~10之烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等碳數3~10之環族飽和伸烴基；它們組合而獲得之基等。

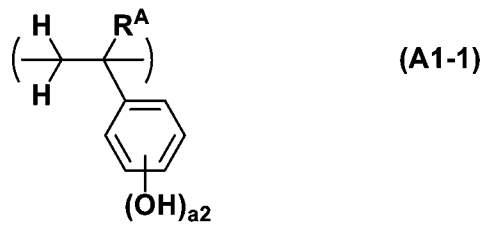
【0025】

式(A1)中， R^1 為鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴氧基。前述飽和烴基、及飽和烴羰氧基及飽和烴氧基之飽和烴基部為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、戊基、己基等烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基等環烷基；它們組合而獲得之基等。碳數若為上限以下，則對於鹼顯影液之溶解性良好。 a_1 為2以上時，各 R^1 彼此可相同也可不同。

【0026】

X^1 及 A^1 皆為單鍵時，重複單元A1之理想例可列舉來自3-羥基苯乙烯、4-羥基苯乙烯、5-羥基-2-乙炔基萘、6-羥基-2-乙炔基萘等之單元。該等之中，更佳為下式(A1-1)表示之重複單元等。

[化10]

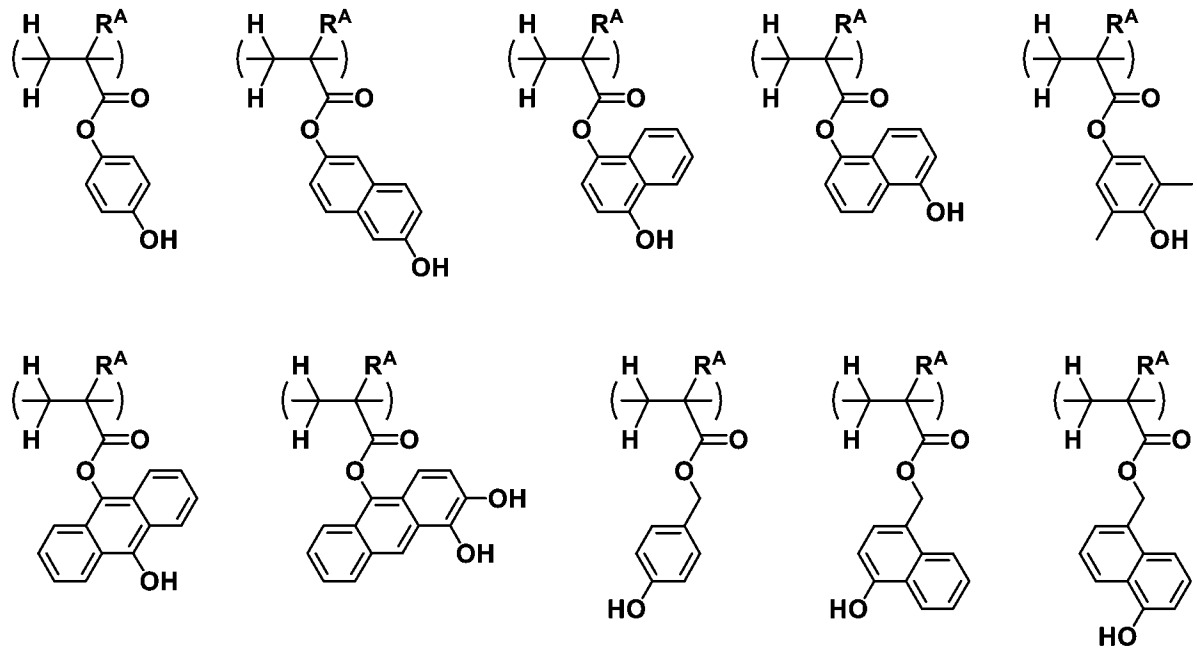


式中， R^{A} 及 $\text{a}2$ 同前述。

【0027】

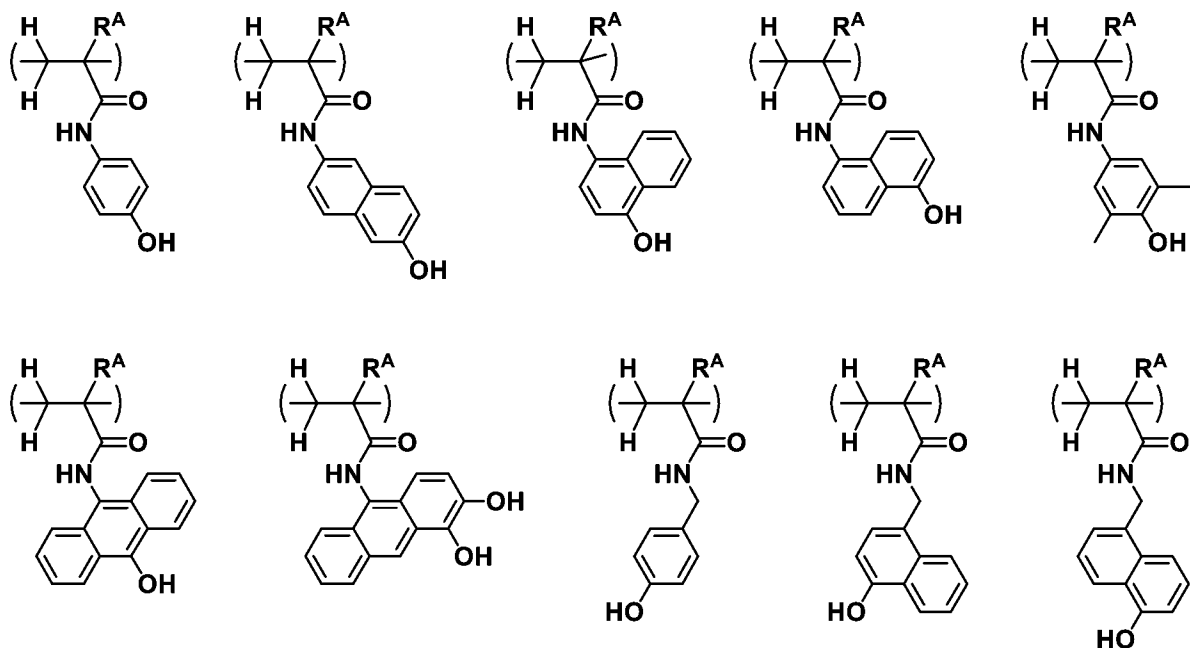
X^1 為單鍵以外時，重複單元A1之理想例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^{A} 同前述。

[化11]



【0028】

[化12]



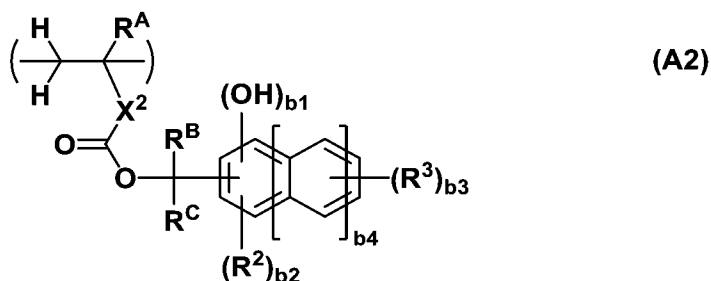
【0029】

重複單元A1，宜在基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中，以10~95莫耳%之範圍導入較佳，以30~85莫耳%之範圍導入較佳。惟當含有對於後述聚合物提供更高蝕刻耐性之式(B1)表示之重複單元及式(B2)表示之重複單元中之至少1種以上，且此單元具有苯酚性羥基作為取代基時，宜包括其比率在內成為前述範圍內較佳。重複單元A1可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

【0030】

重複單元A2以下式(A2)表示。

[化13]



【0031】

式(A2)中， R^A 同前述。 X^2 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-X^{21}$ -、伸苯基或伸萘基，該伸苯基或伸萘基也可被亦可含有氟原子之碳數1~10之烷氧基或鹵素原子取代。 X^{21} 為碳數1~20之脂肪族伸烴基、伸苯基或伸萘基，該脂肪族伸烴基亦可含有選自也可含有氟原子之碳數2~10之烷氧基、羥基、醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種。 $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵。

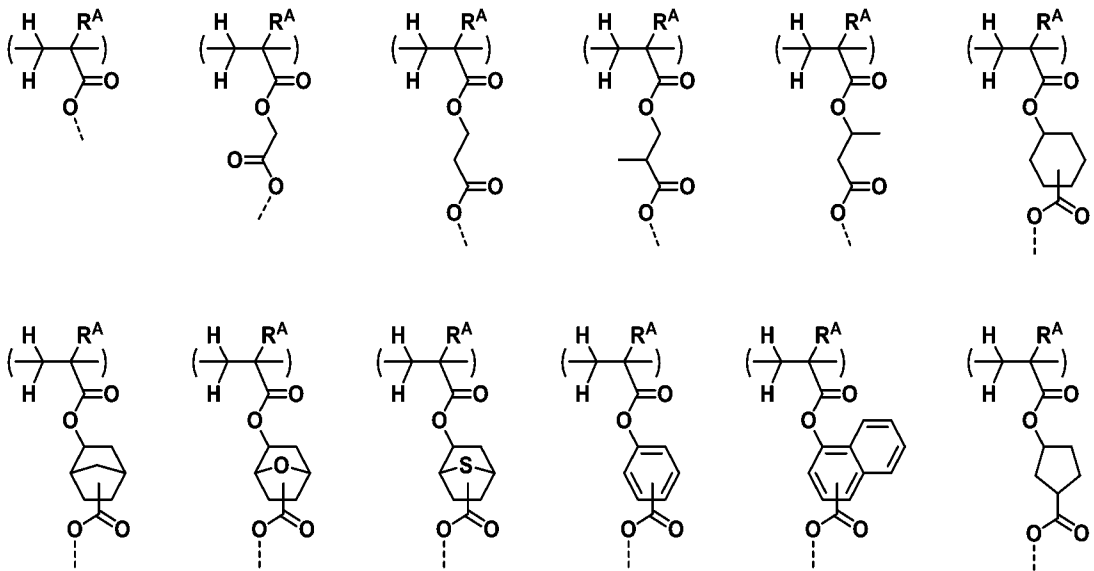
【0032】

前述脂肪族伸烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。具體而言，可列舉甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、1,1-二甲基乙烷-1,2-二基、戊烷-1,5-二基、2-甲基丁烷-1,2-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基等烷二基；環丙烷二基、環丁烷二基、環戊烷二基、環己烷二基等環烷二基；金剛烷二基、降莖烷二基等2價多環族飽和伸烴基；它們組合而獲得之2價之基等。

【0033】

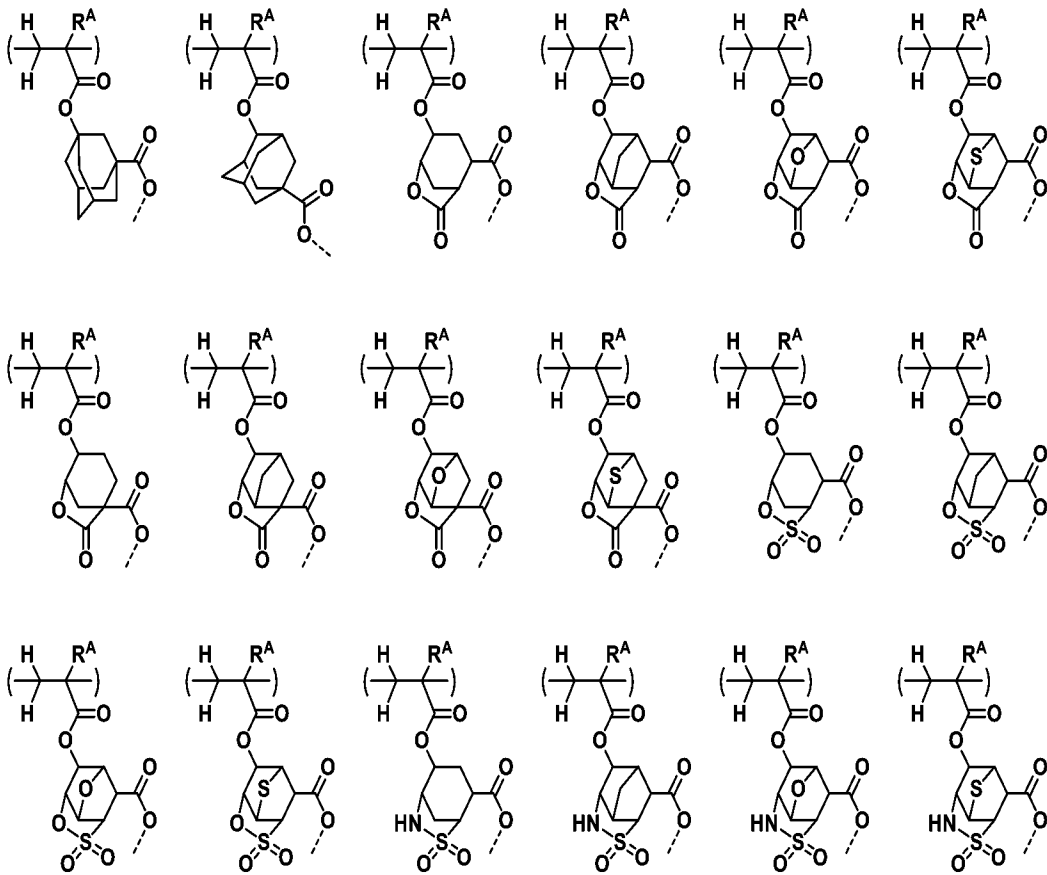
式(A2)中之 X^2 改變的結構可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^A 係同前所述，虛線係和式(A2)中之 R^B 及 R^C 所鍵結之碳原子間之原子鍵。

[化14]



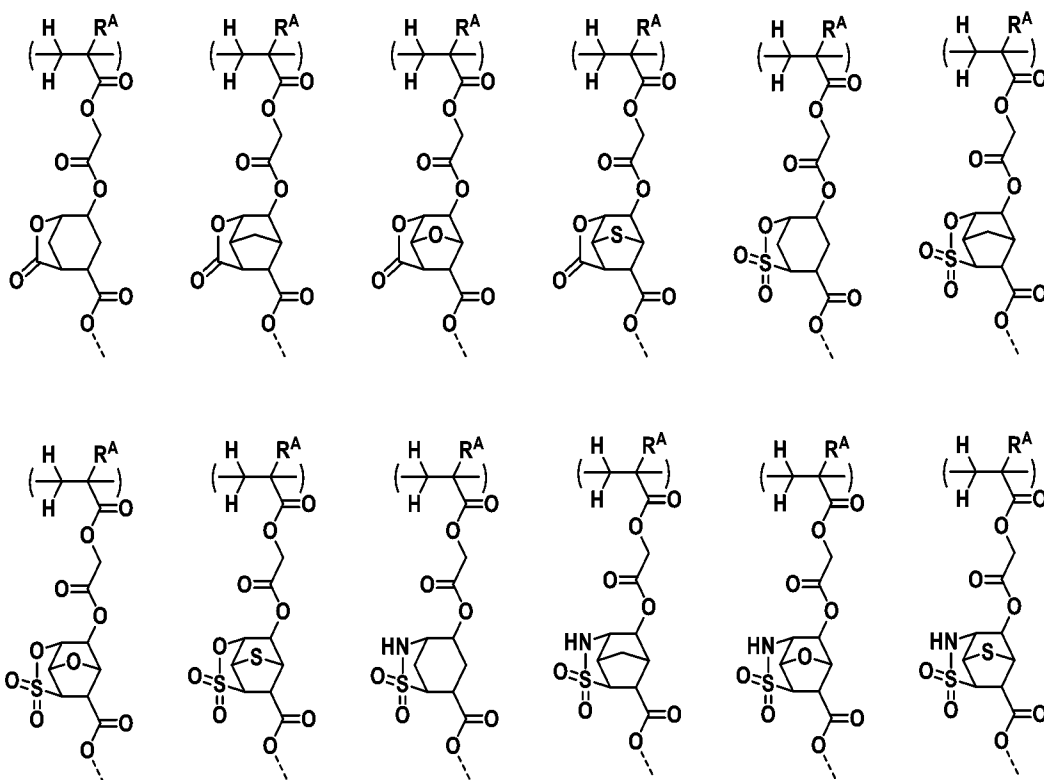
【0034】

[化15]



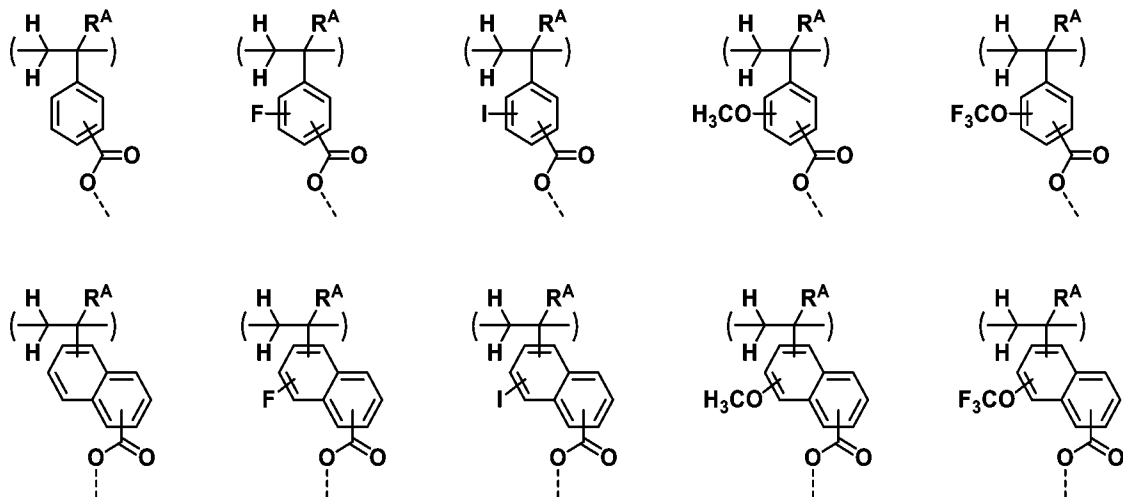
【0035】

[化16]



【0036】

[化17]



【0037】

式(A2)中， R^B 及 R^C 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烷基。前述烷基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、環戊基、環己

基、2-乙基己基、正辛基等碳數1~10之烷基；環戊基、環己基、降莖基、三環癸基、金剛烷基等碳數3~10之環族飽和烴基。

【0038】

又， R^B 與 R^C 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環。前述環可列舉環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環等。該等之中，環戊烷環及環己烷環為較佳。

【0039】

式(A2)中， R^2 各自獨立地為鹵素原子、氰基、碳數1~5之醯基、碳數1~5之烷氧基、碳數1~5之氟化烷基或碳數1~5之氟化烷氧基。前述氟化烷基可列舉氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、五氟乙基、五氟丙基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基、九氟丁基等。前述氟化烷氧基可列舉氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、五氟乙氧基、五氟丙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基、九氟丁氧基等。該等之中， R^2 宜為氟原子、碳數1~5之氟化烷基或碳數1~5之氟化烷氧基較理想，氟原子、三氟甲基或三氟甲氧基更理想。

【0040】

式(A2)中， R^3 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基。前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉和就 R^B 及 R^C 表示之烴基例示者為同樣的例子。

【0041】

式(A2)中， b_1 為0~2之整數， b_2 為0~2之整數，但 b_1 及 b_2 不同時成為0。

【0042】

式(A2)中， b_3 為0~5之整數為0或1較佳。

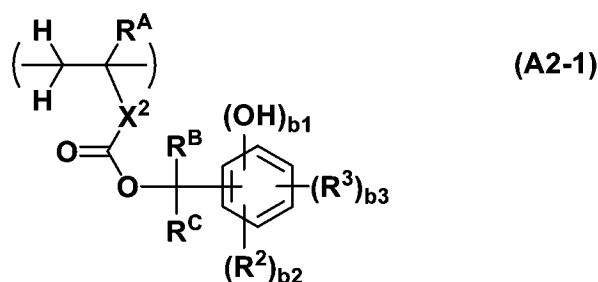
【0043】

式(A2)中， b_4 為0~2之整數。 b_4 為0時係表示苯環， b_4 為1時係表示萘環， b_4 為2時係表示蒽環，但考量溶劑溶解性之觀點，係 b_4 為0之苯環較佳。

【0044】

重複單元A2宜以下式(A2-1)表示較佳。

[化18]

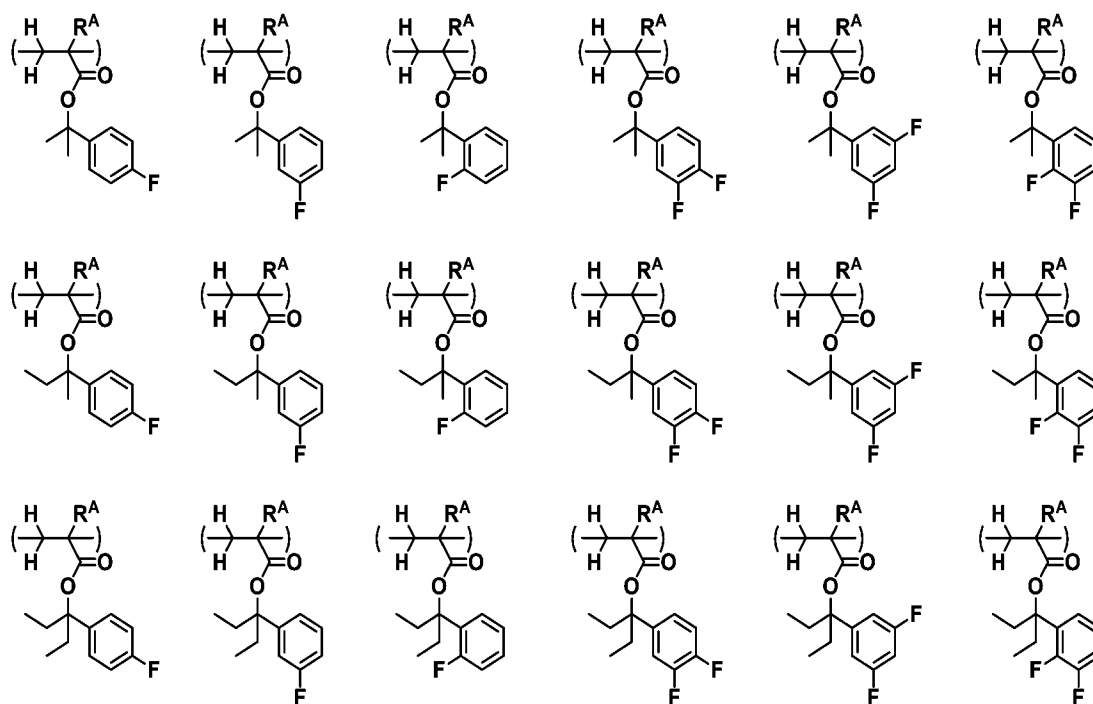


式中， R^A 、 R^B 、 R^C 、 X^2 、 R^2 、 R^3 、 b_1 、 b_2 及 b_3 同前述。惟 b_1 及 b_2 不同時成為0。

【0045】

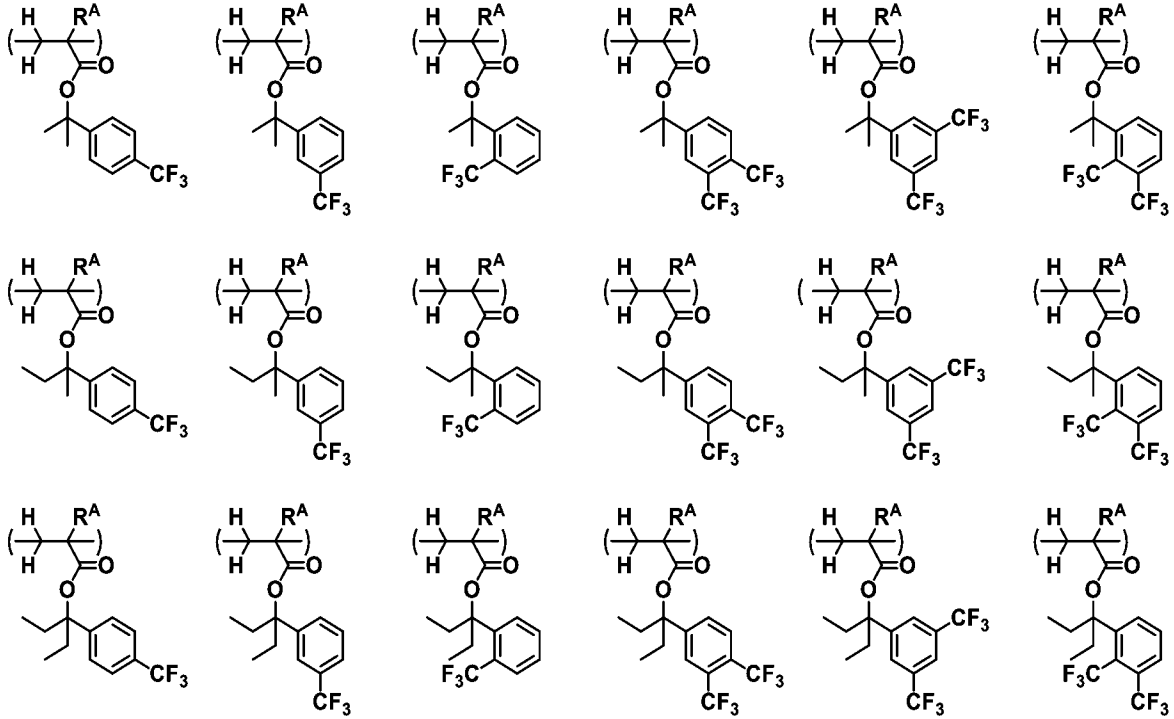
重複單元A2可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^A 同前述。

[化19]



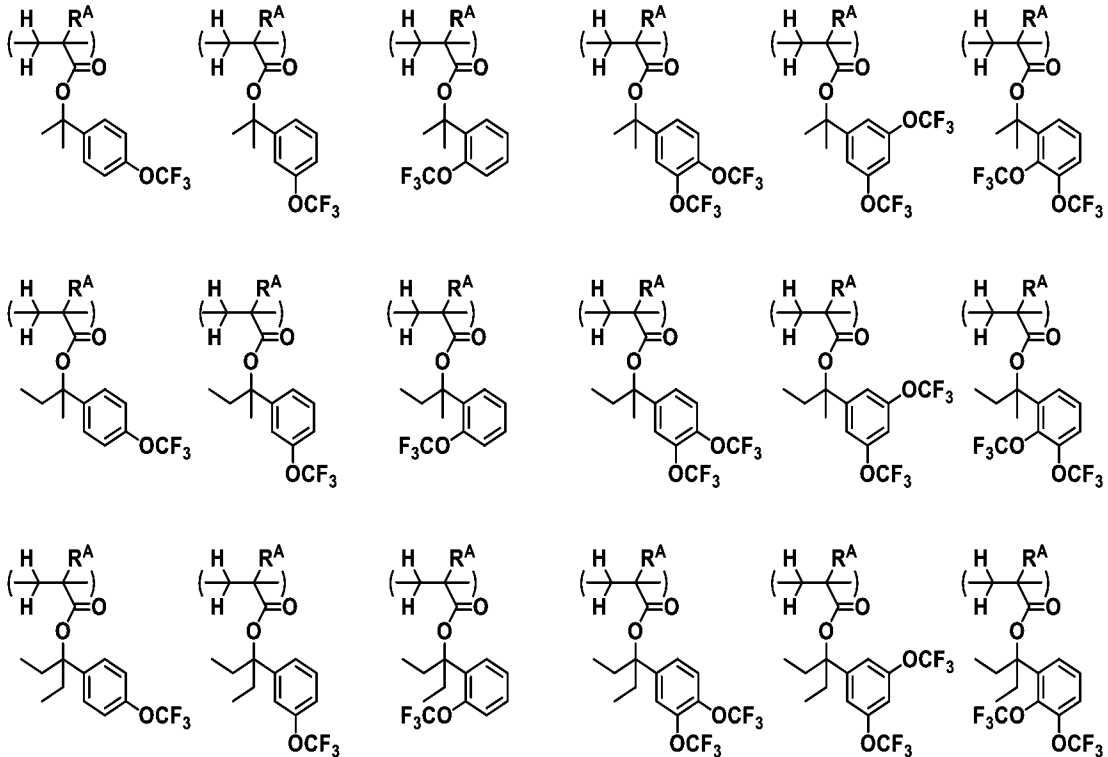
【0046】

[化20]



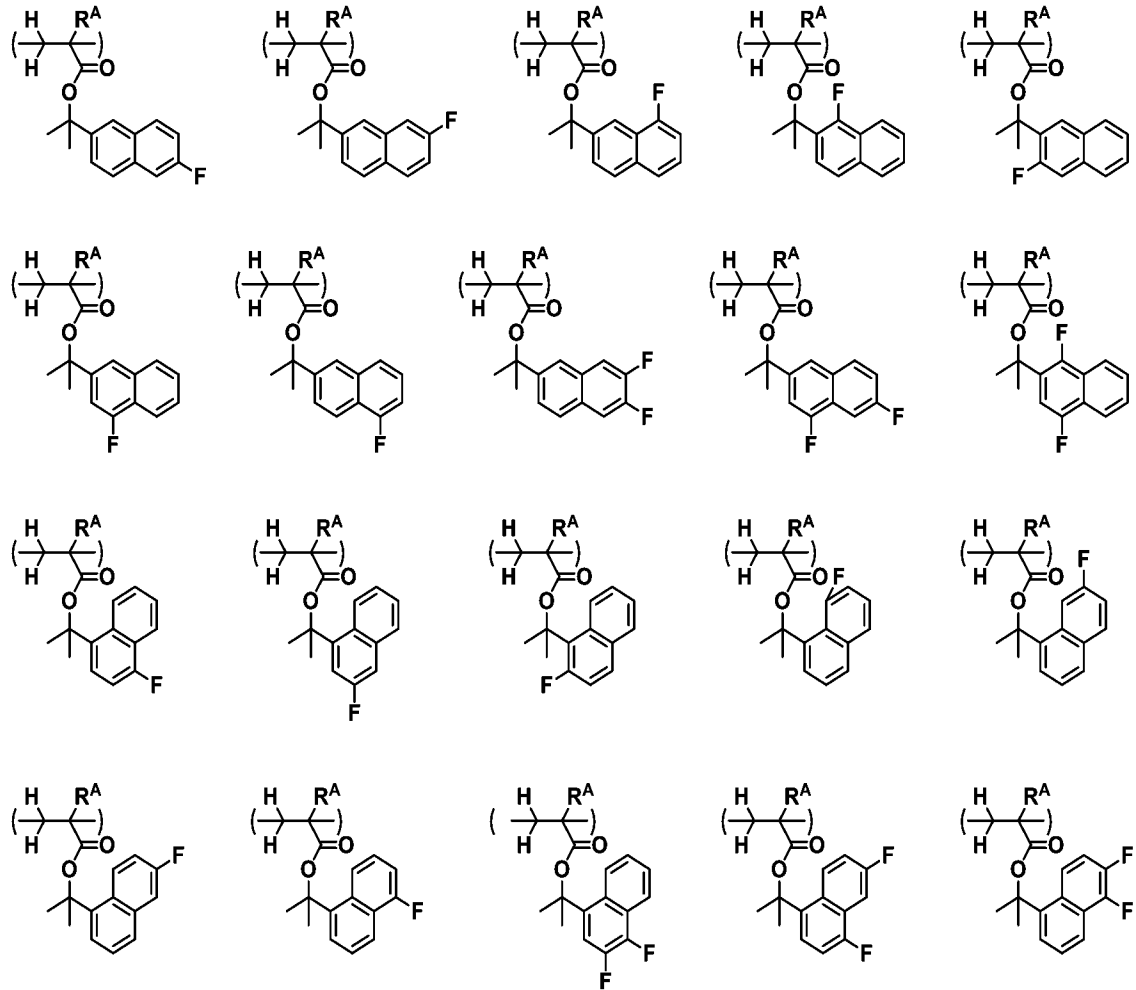
【0047】

[化21]



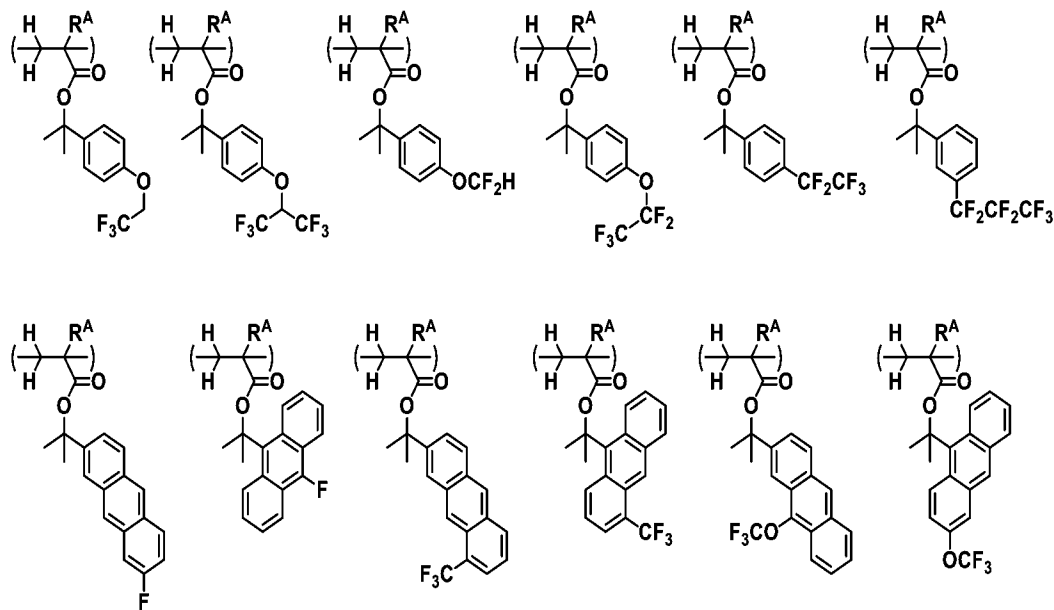
【0048】

[化22]



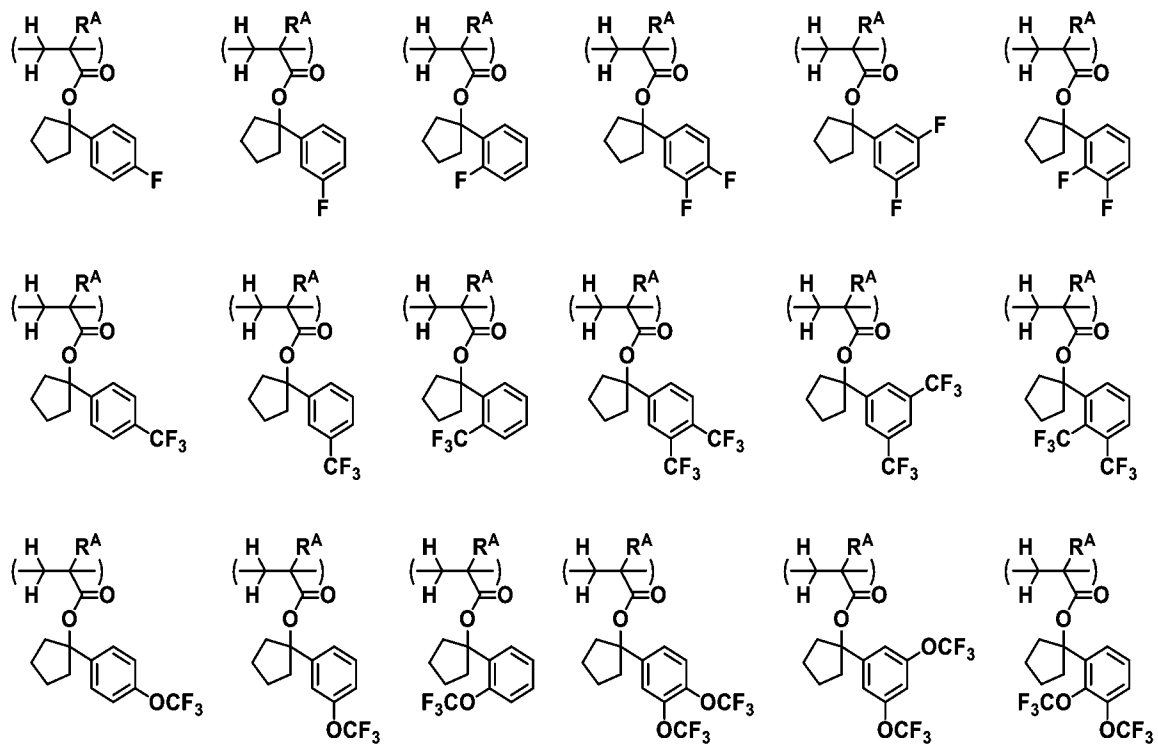
【0049】

[化23]



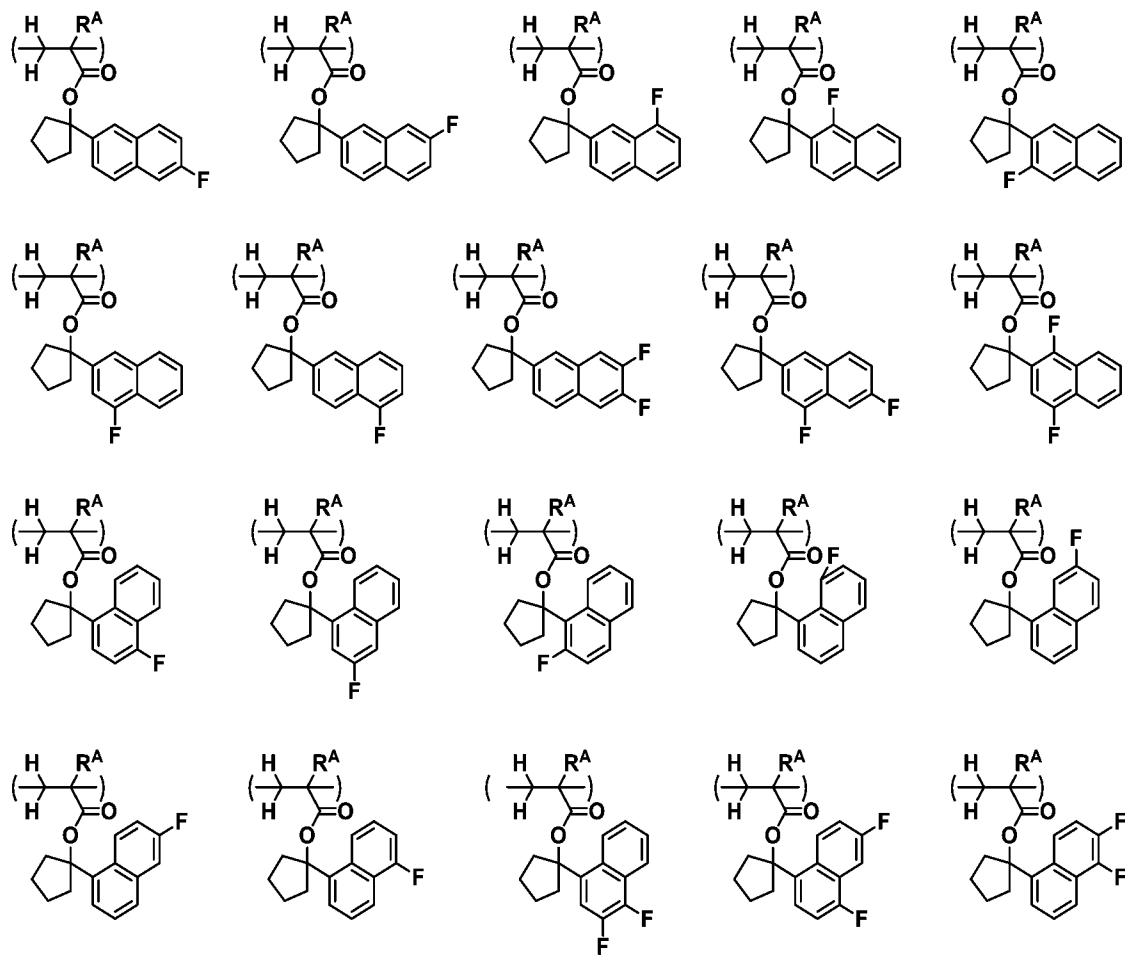
【0050】

[化24]



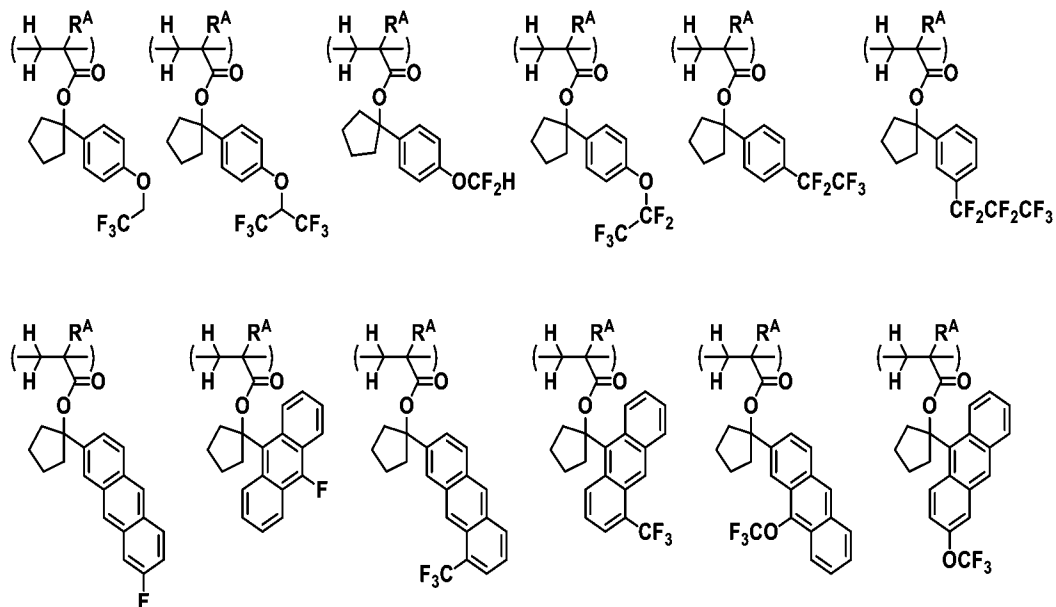
【0051】

[化25]



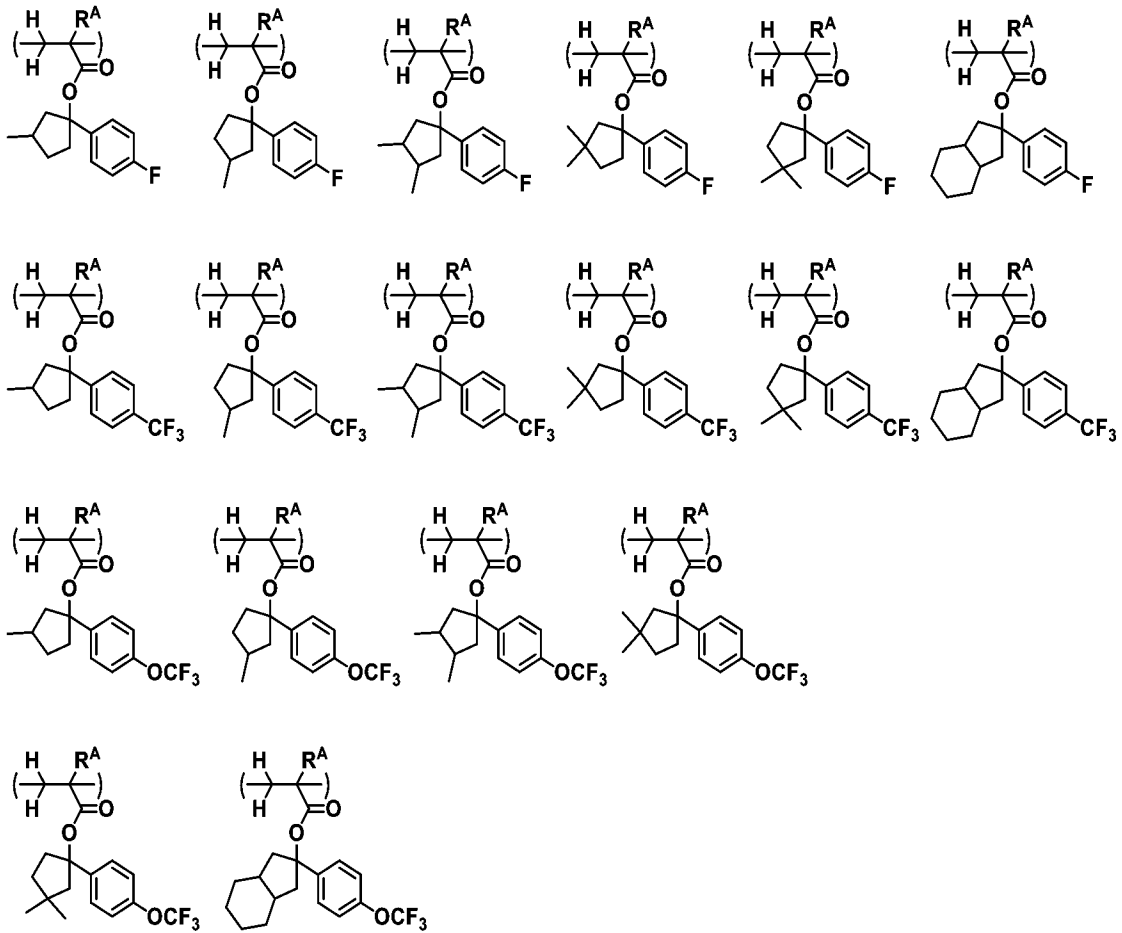
【0052】

[化26]



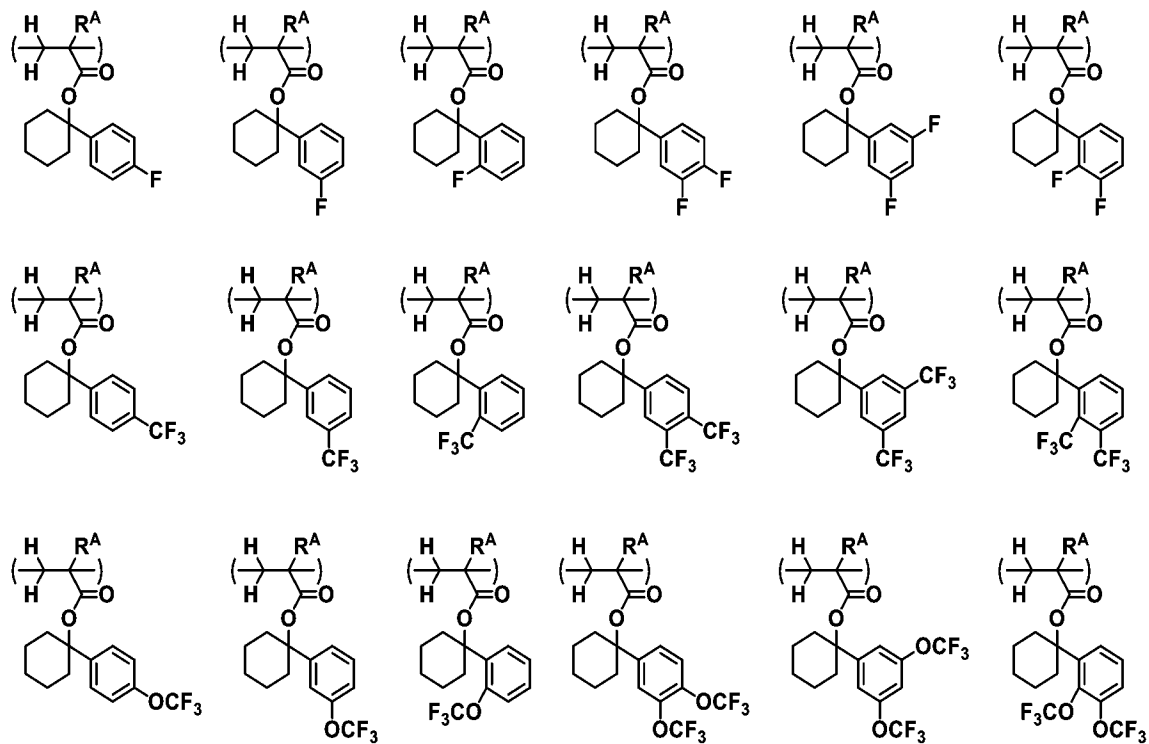
【0053】

[化27]



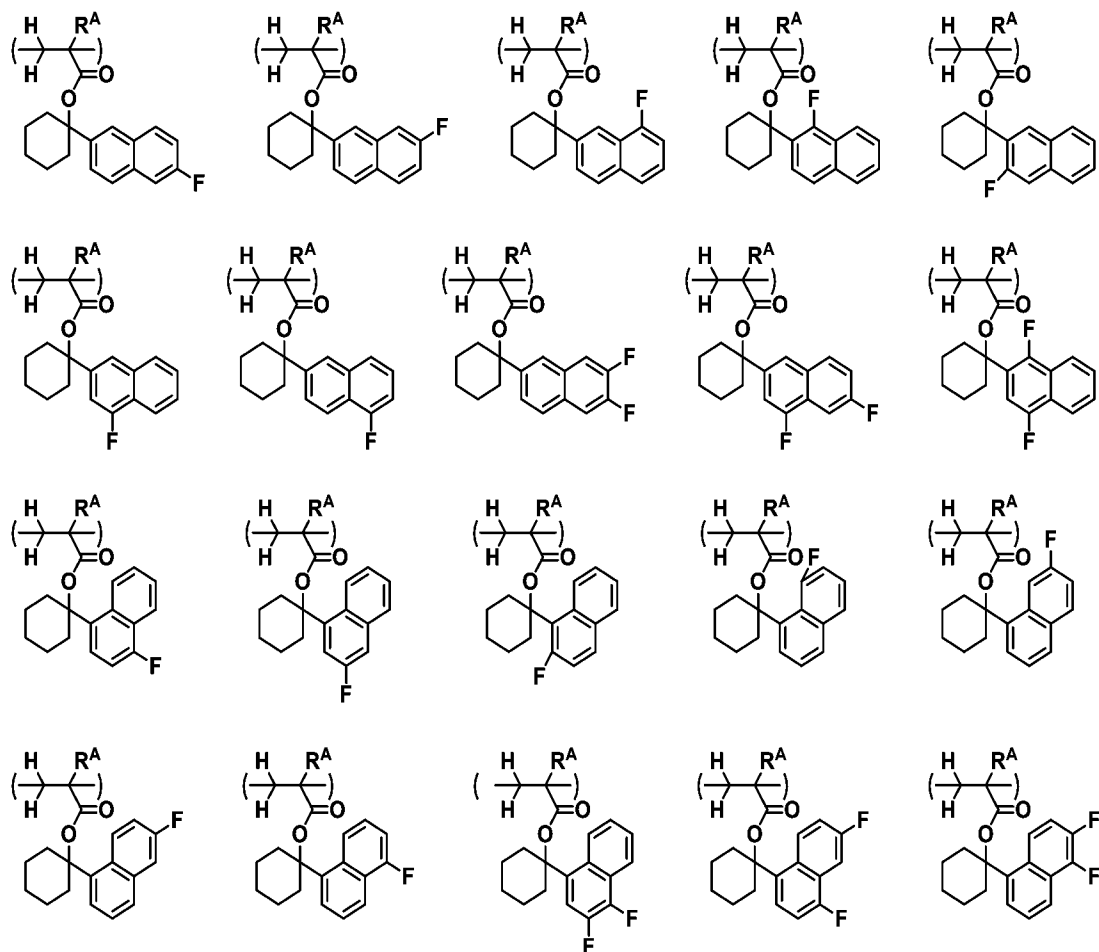
【0054】

[化28]



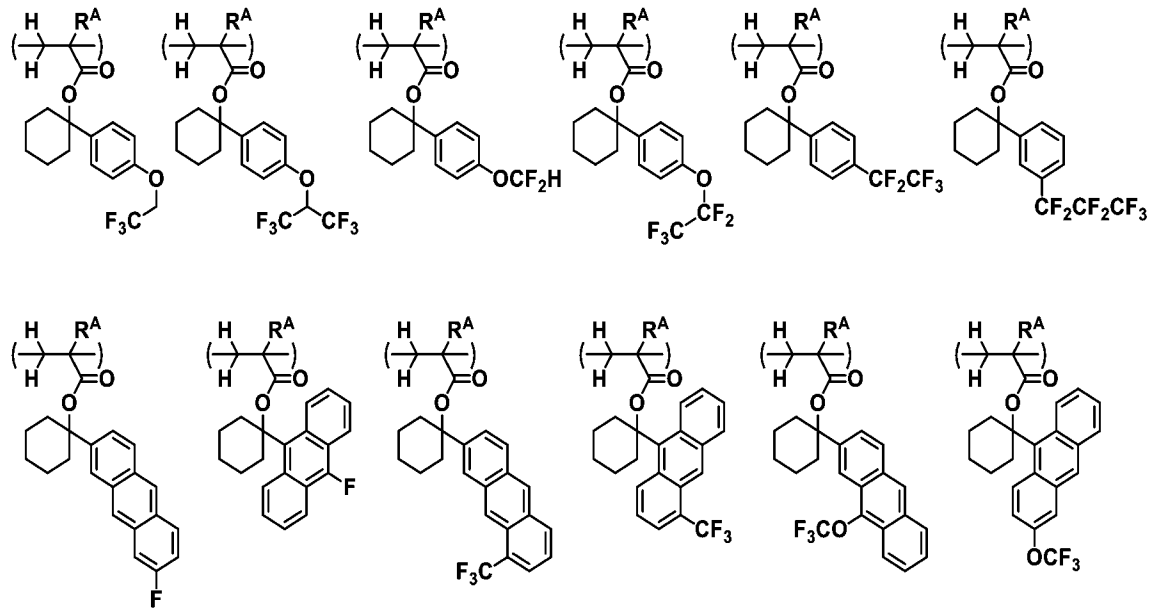
【0055】

[化29]



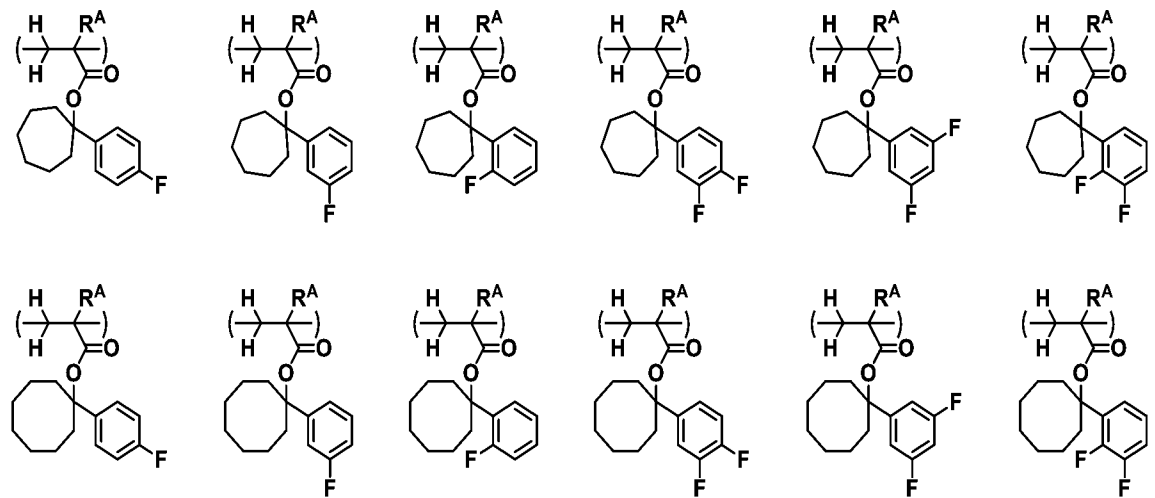
【0056】

[化30]



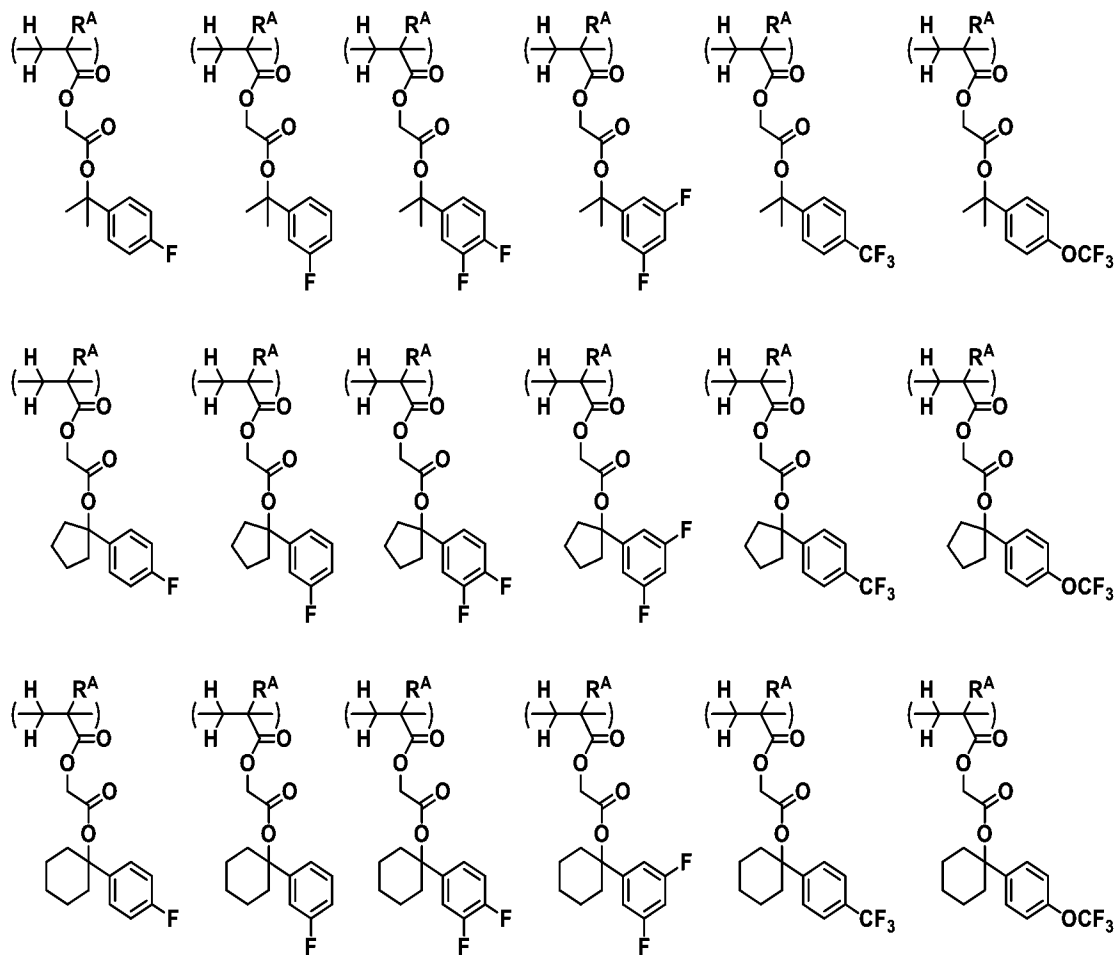
【0057】

[化31]



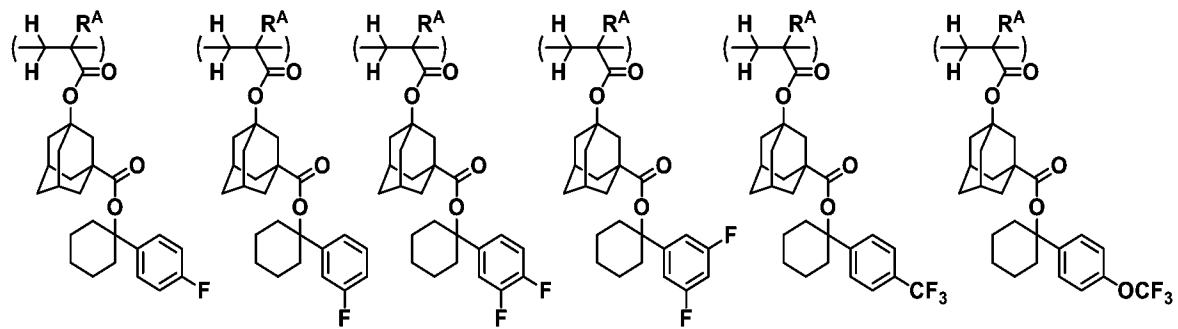
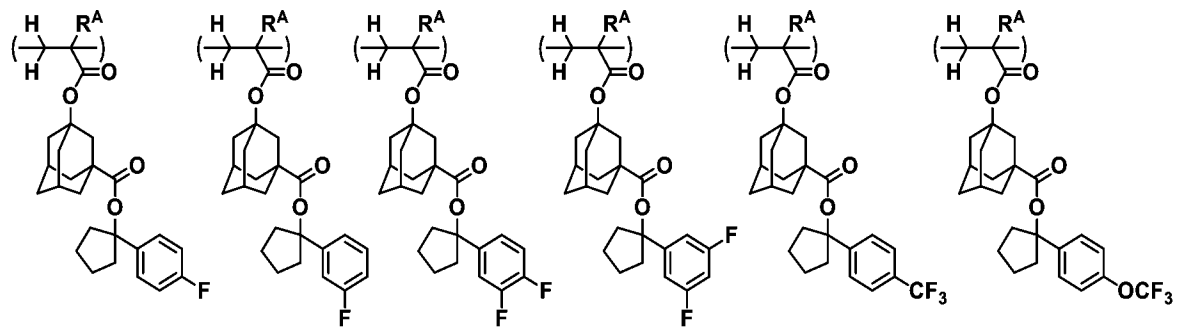
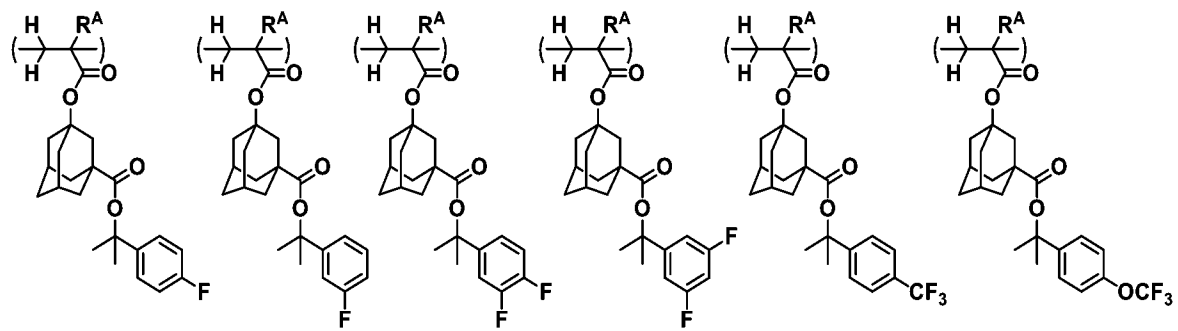
【0058】

[化32]



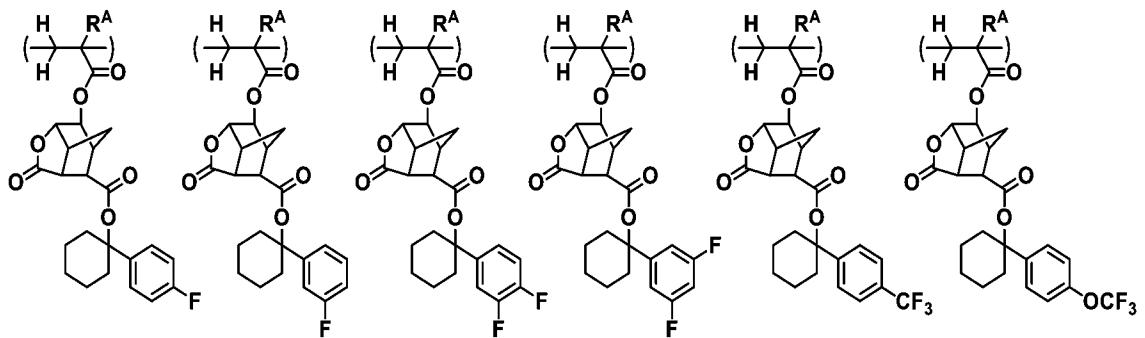
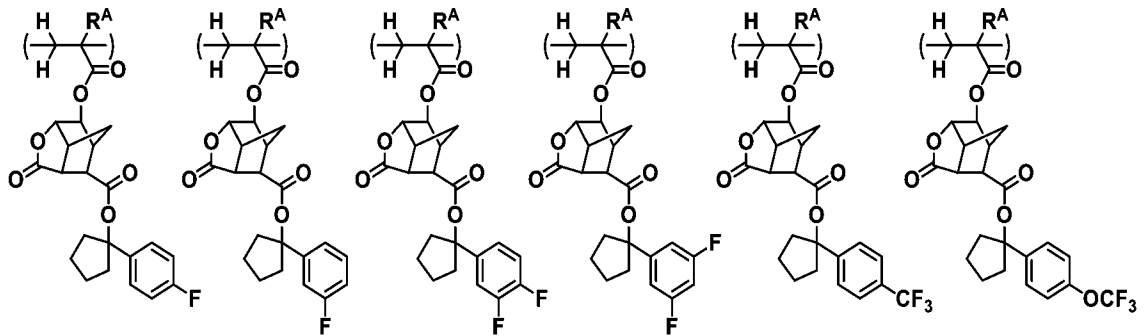
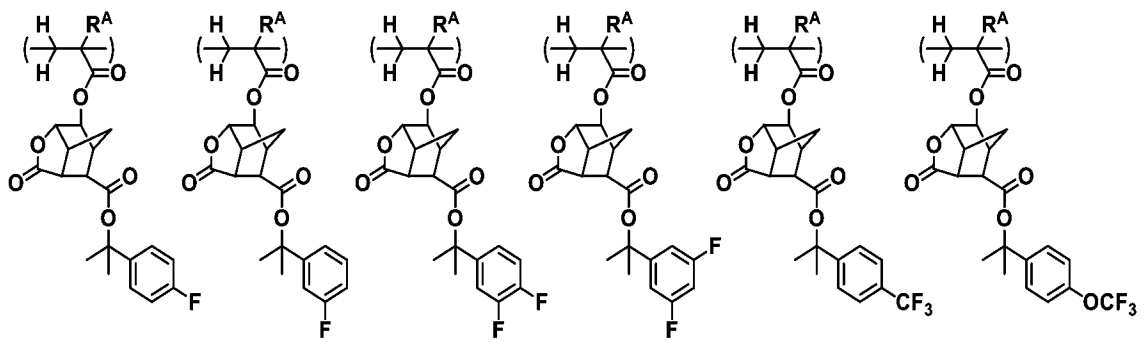
【0059】

[化33]



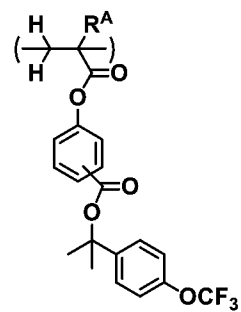
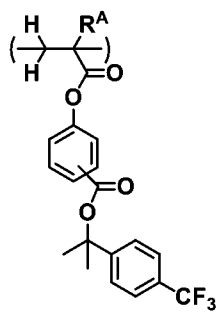
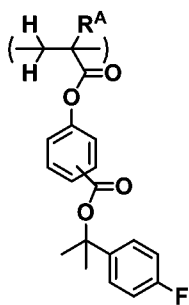
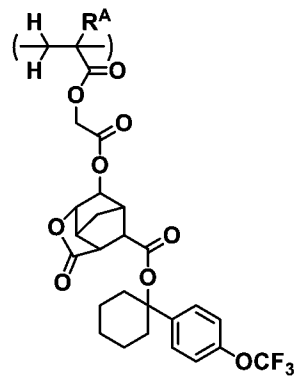
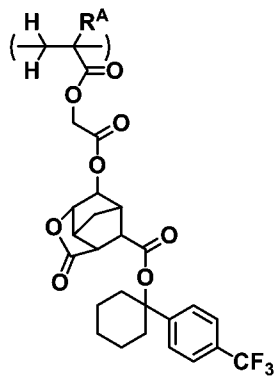
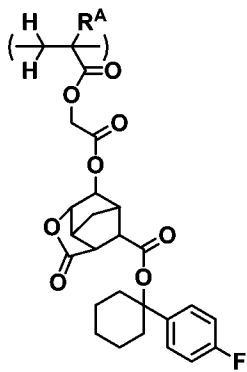
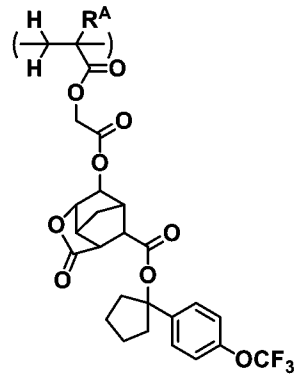
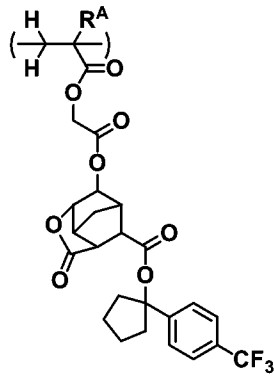
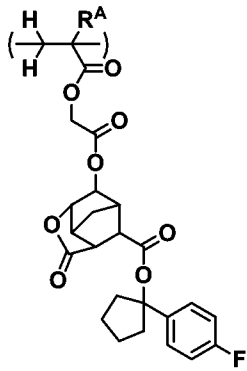
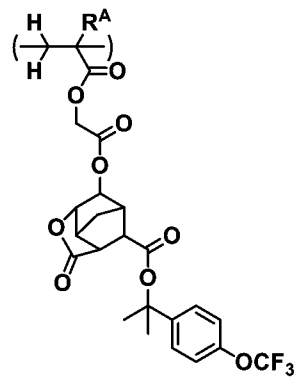
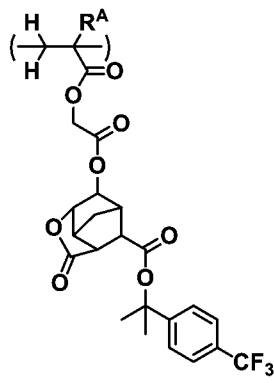
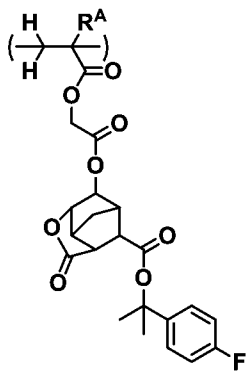
【0060】

[化34]



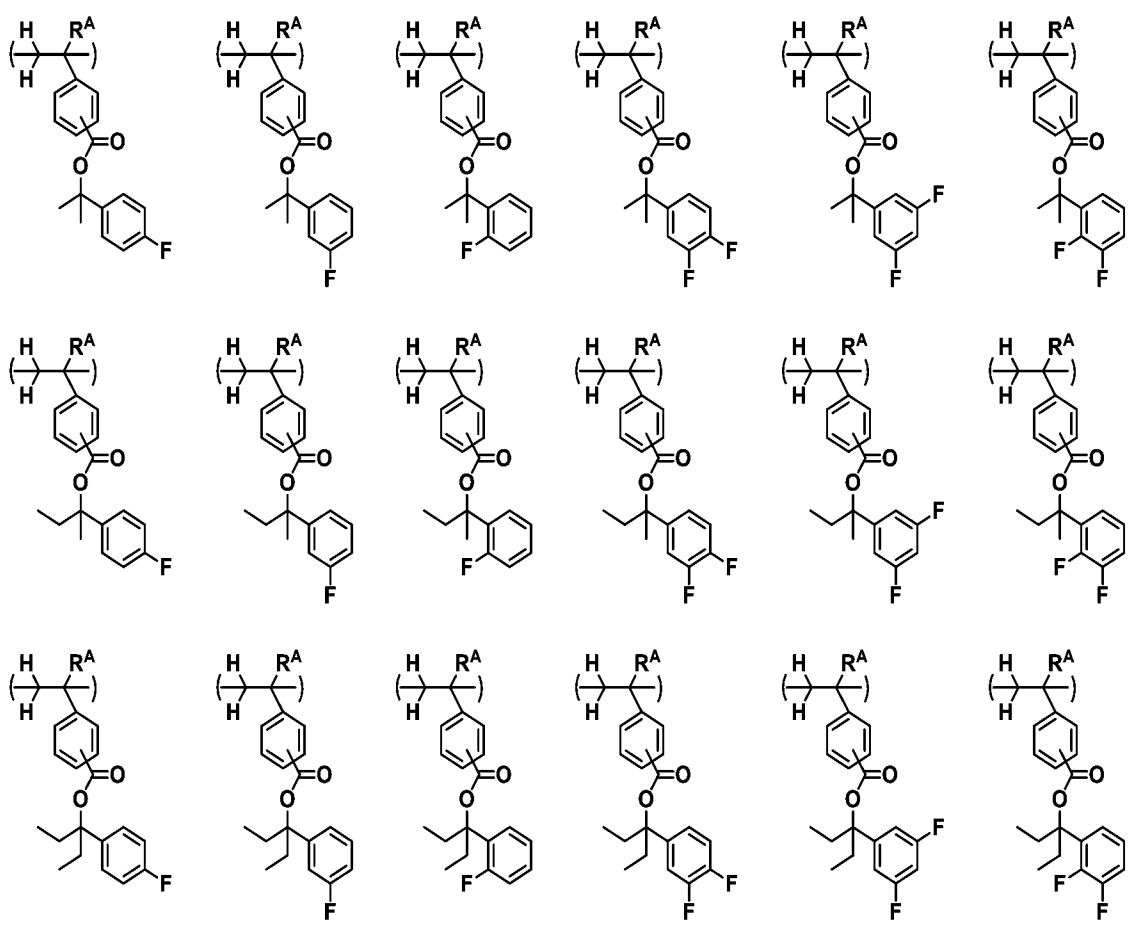
【0061】

[化35]



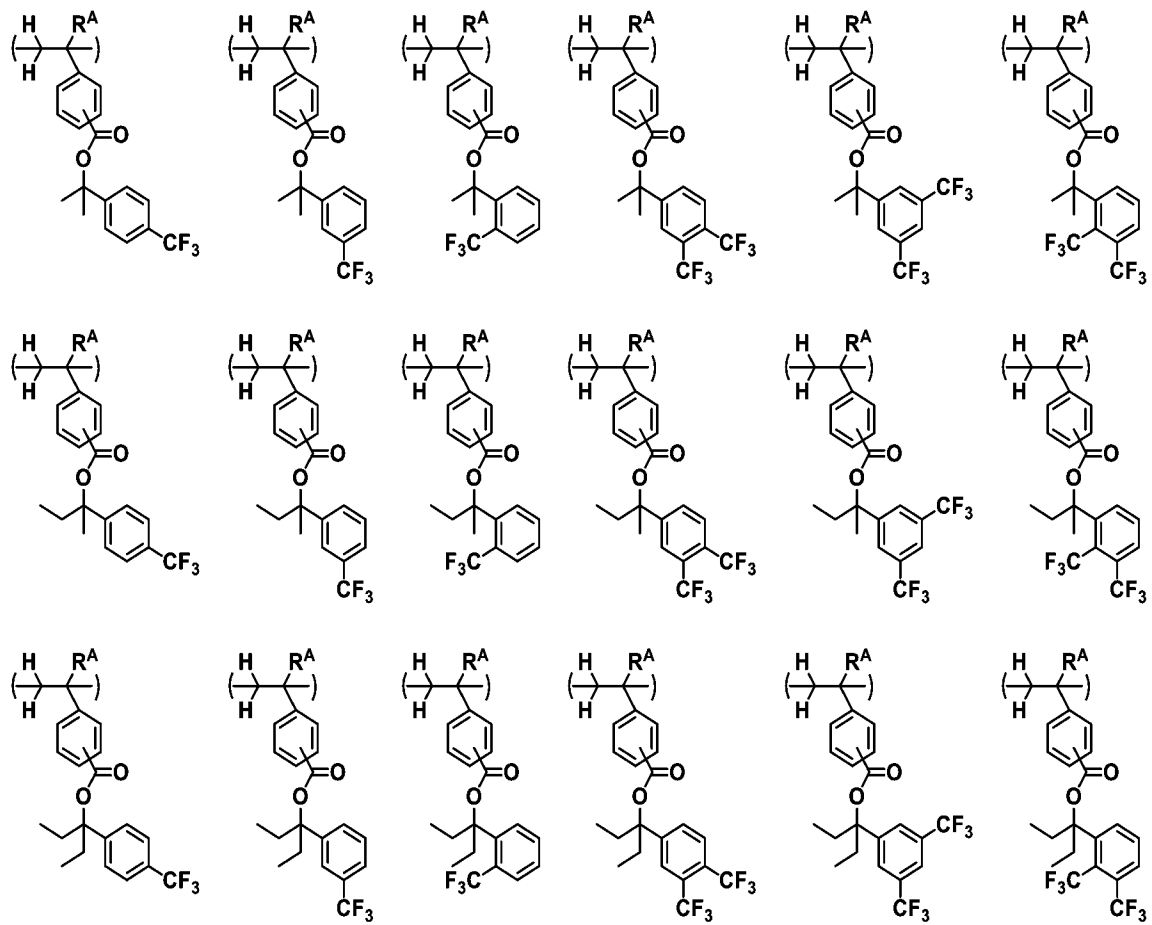
【0062】

[化36]



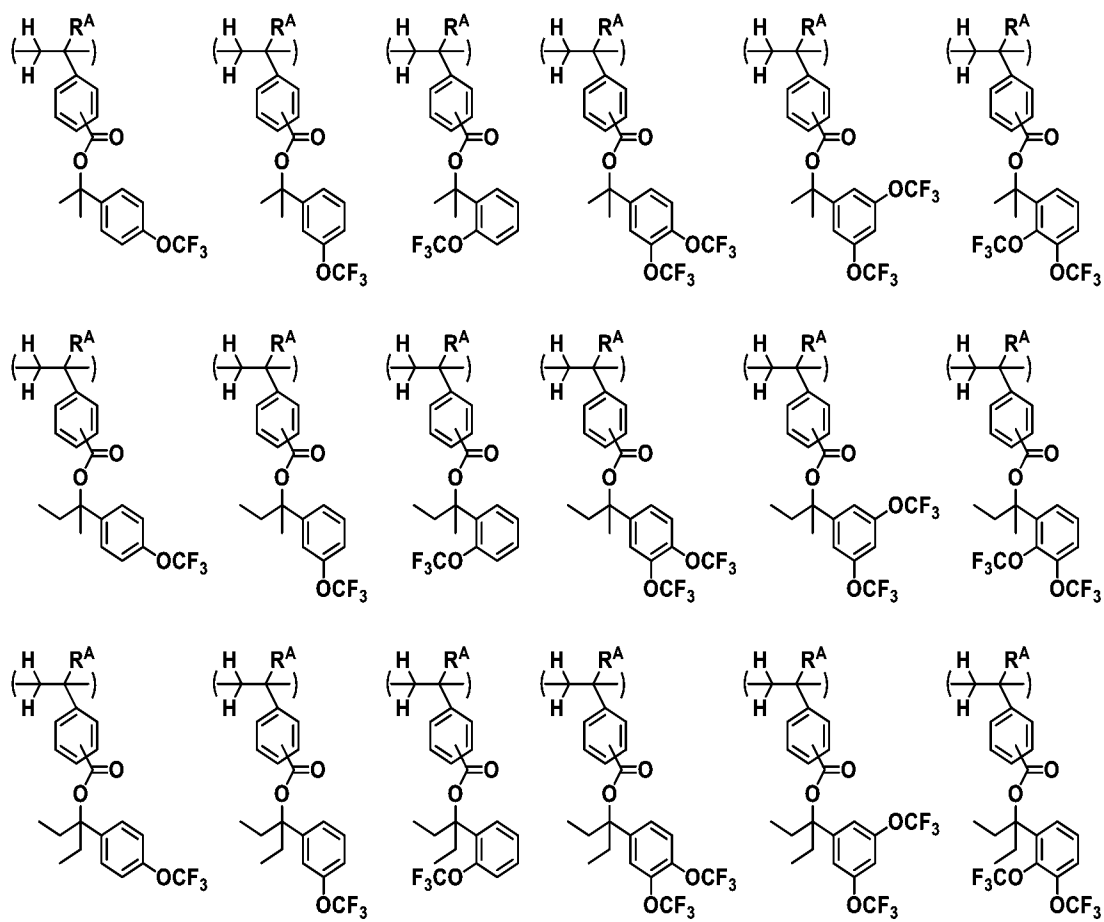
【0063】

[化37]



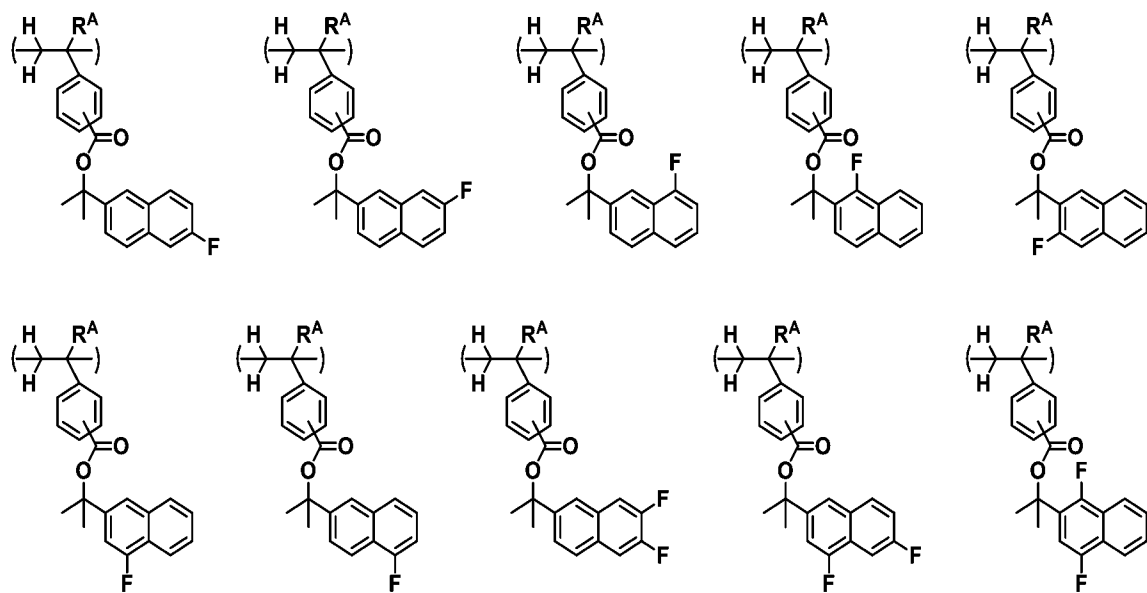
【0064】

[化38]



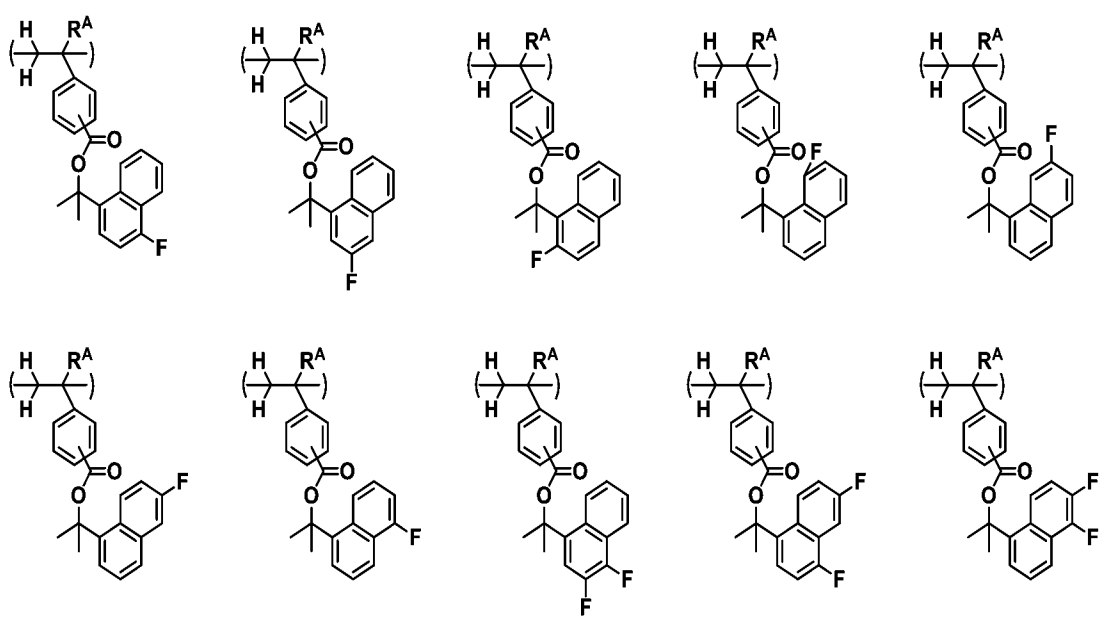
【0065】

[化39]



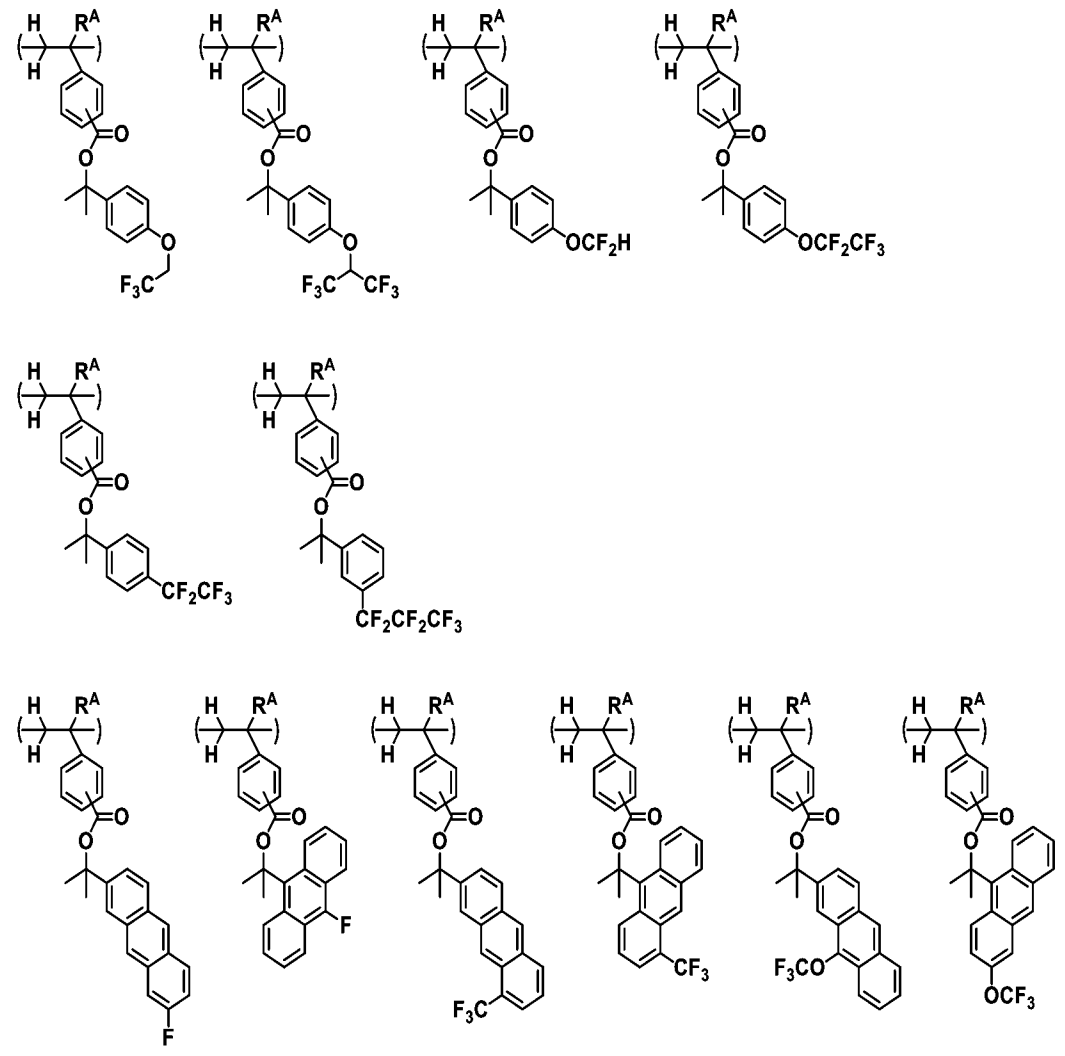
【0066】

[化40]



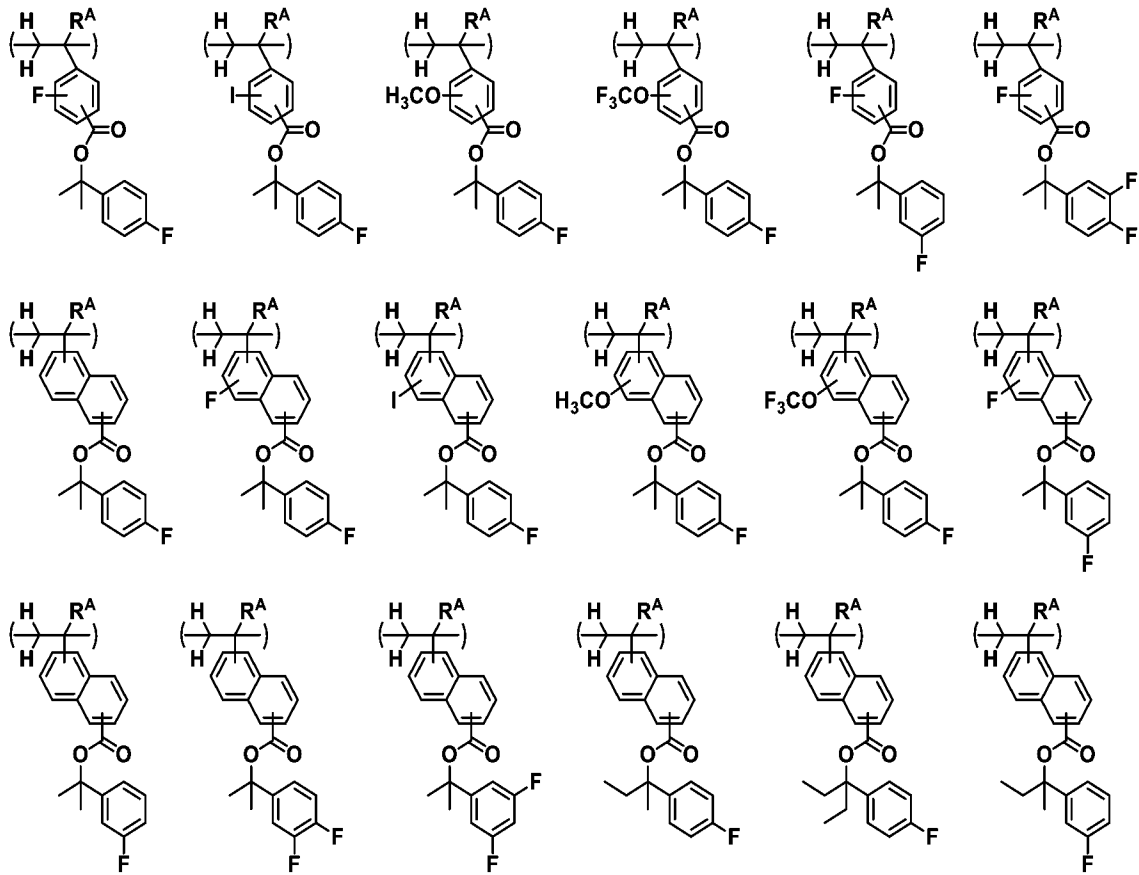
【0067】

[化41]



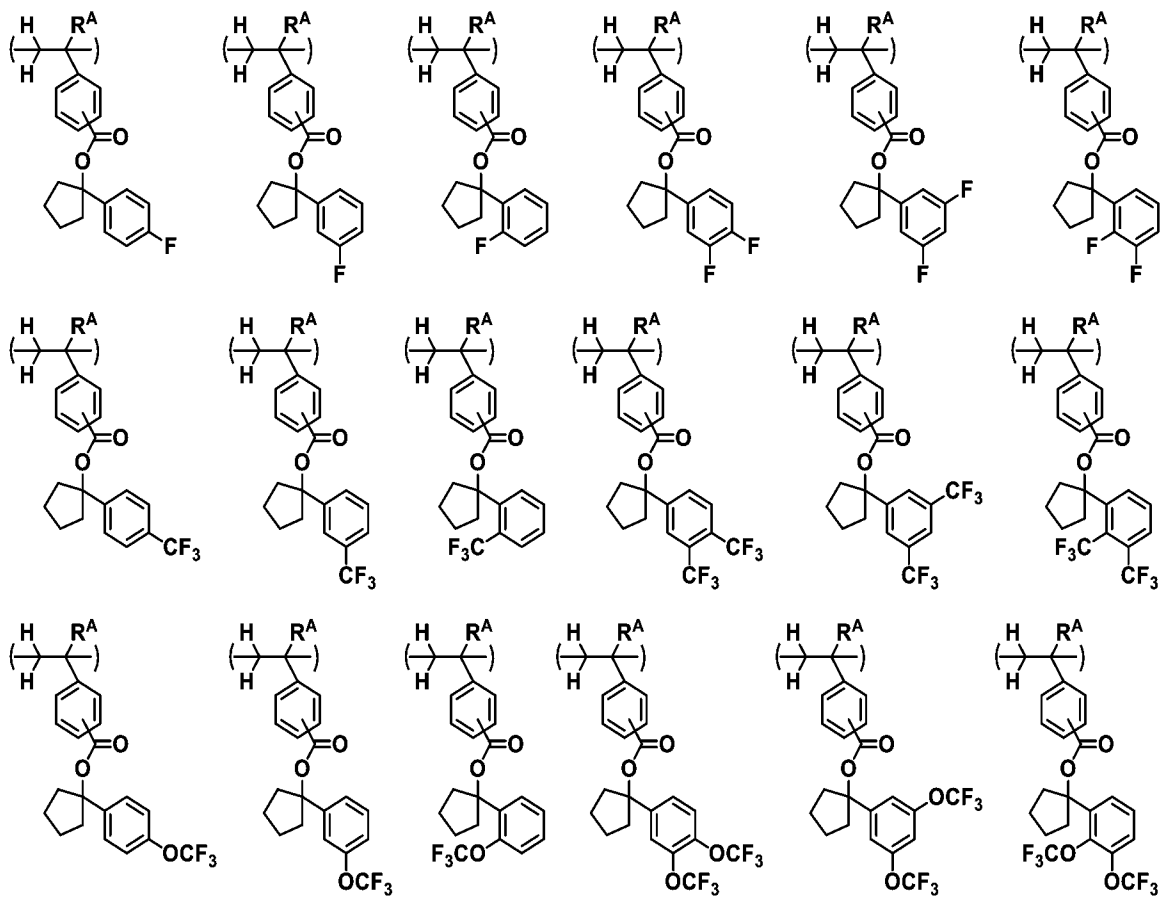
【0068】

[化42]



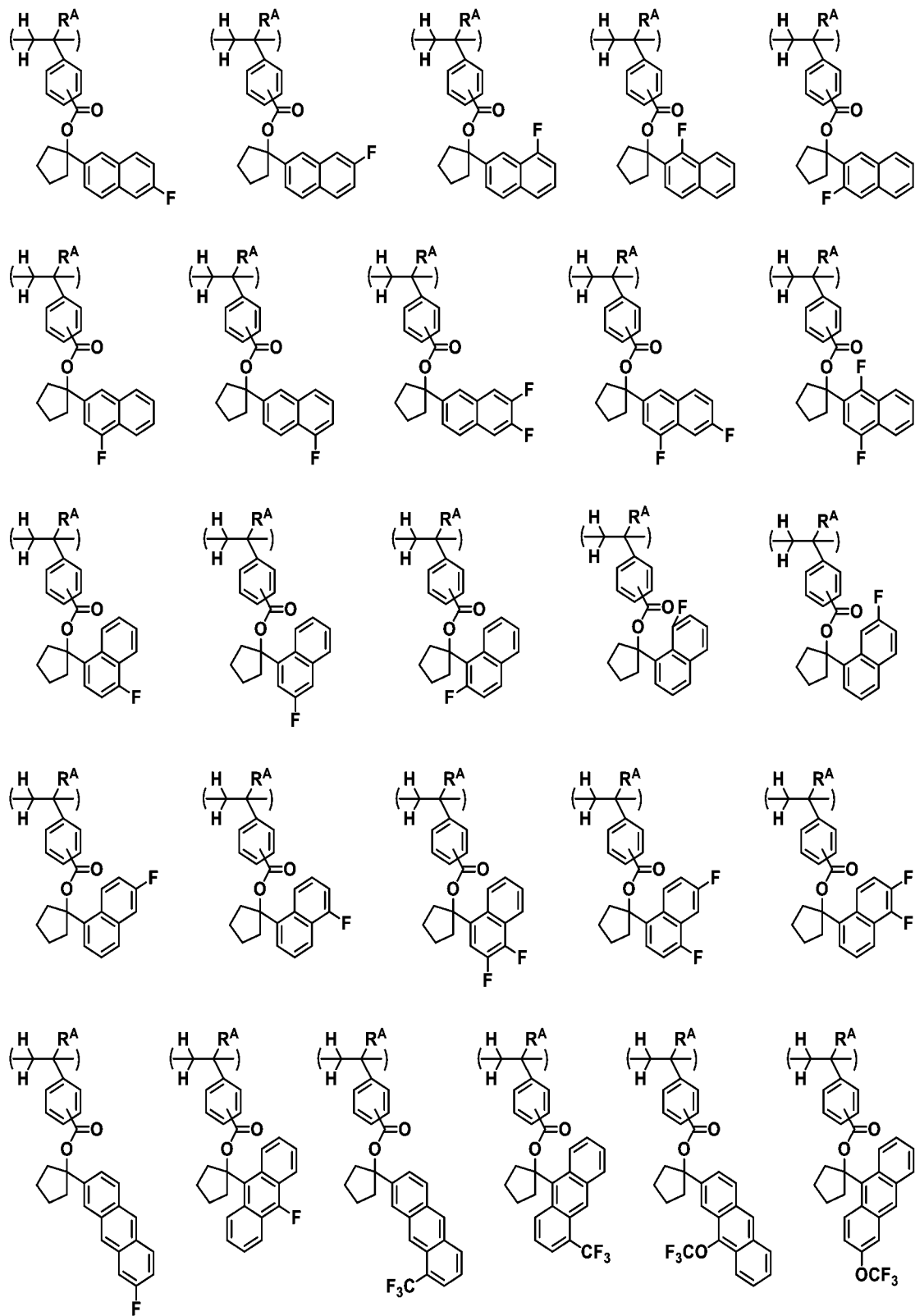
【0069】

[化43]



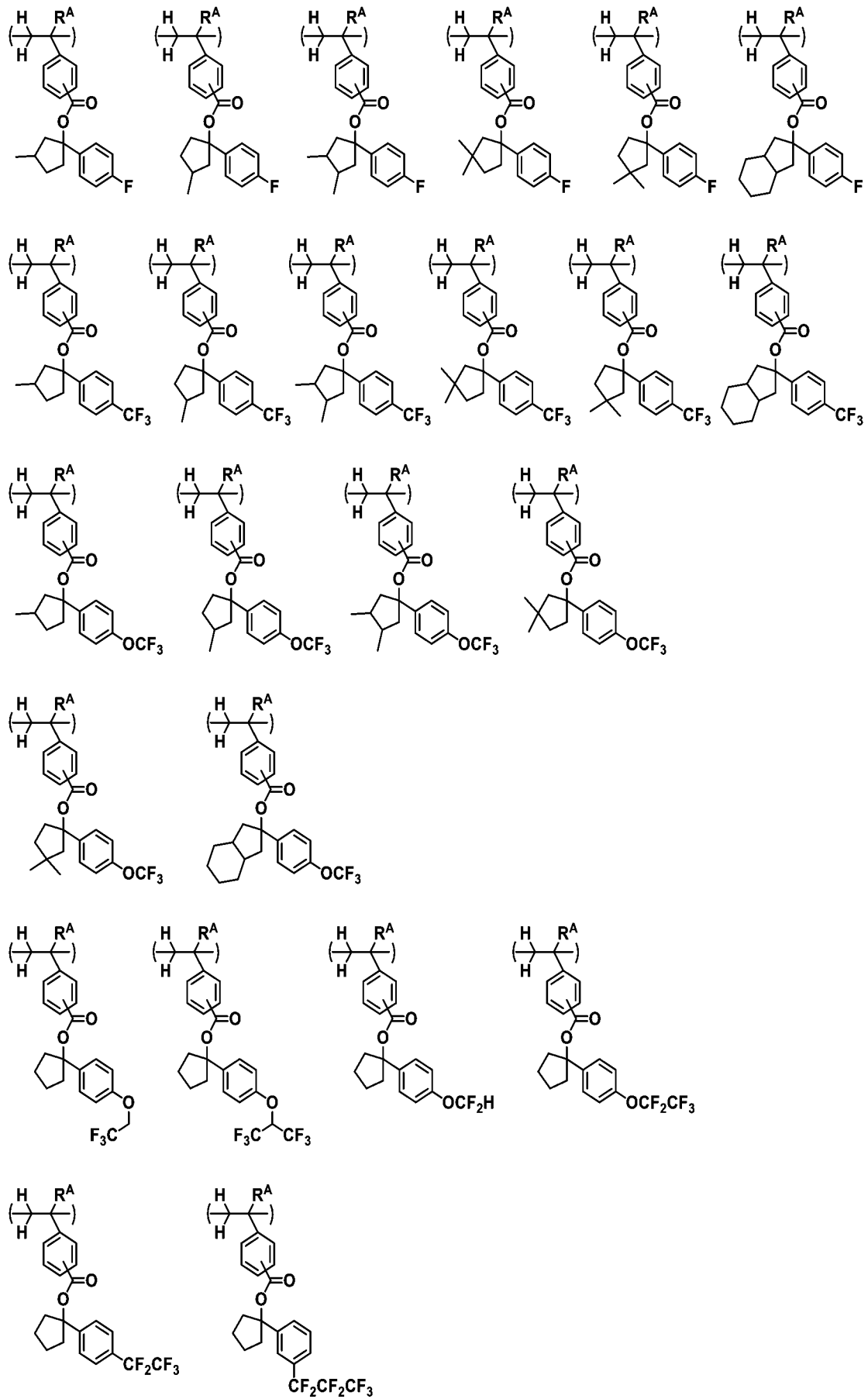
【0070】

[化44]



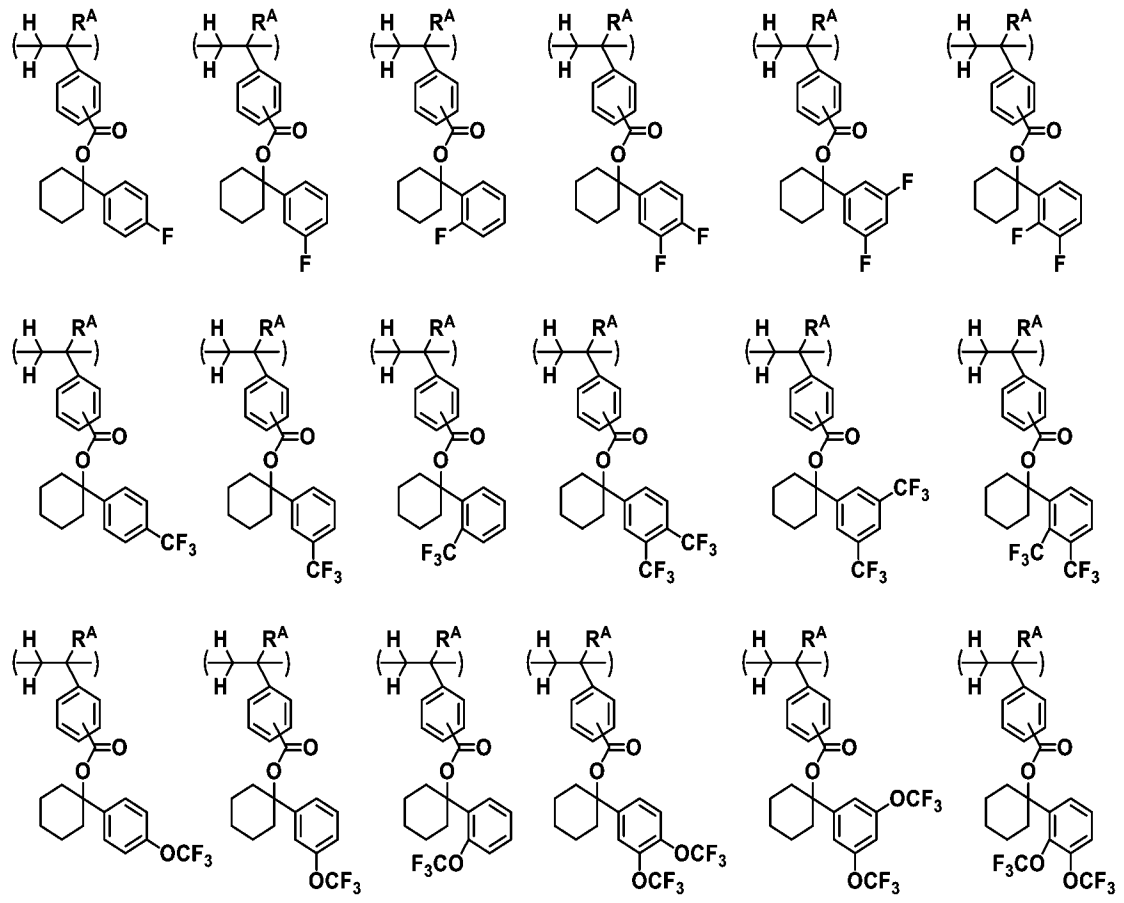
【0071】

[化45]



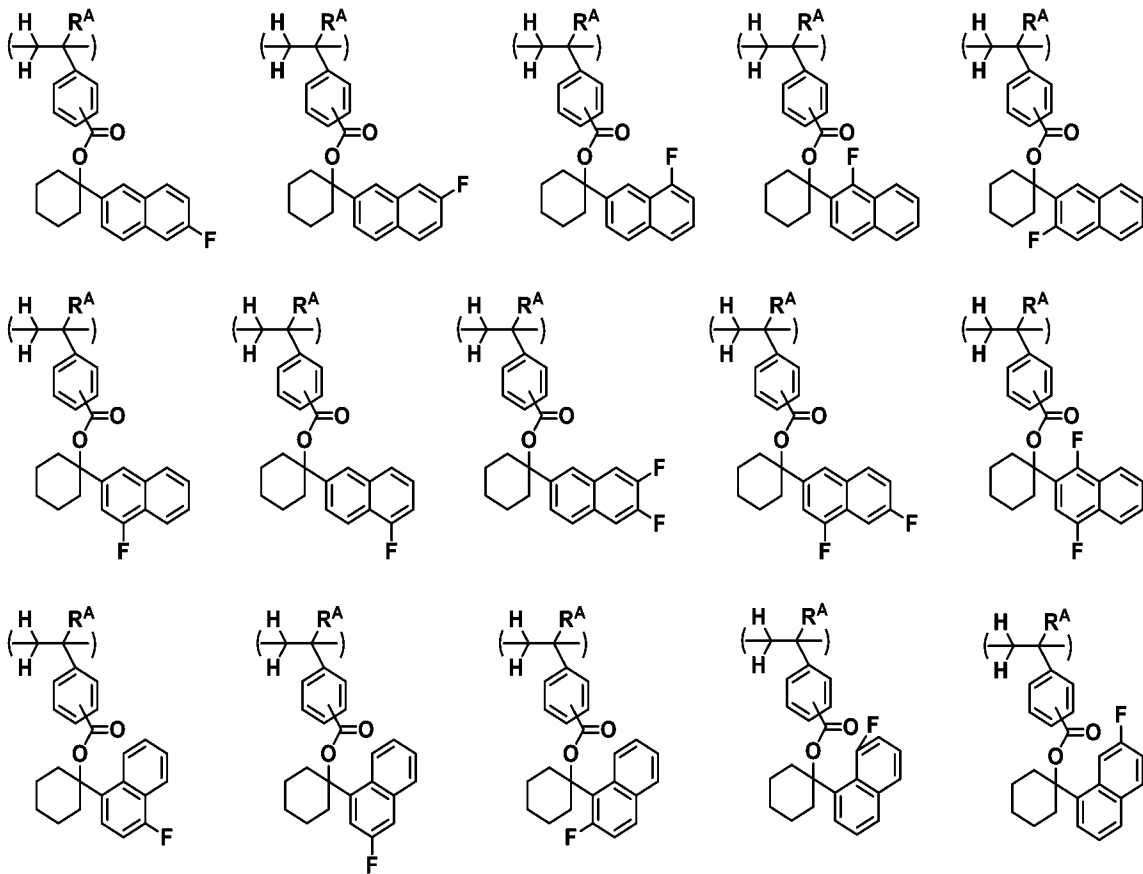
【0072】

[化46]



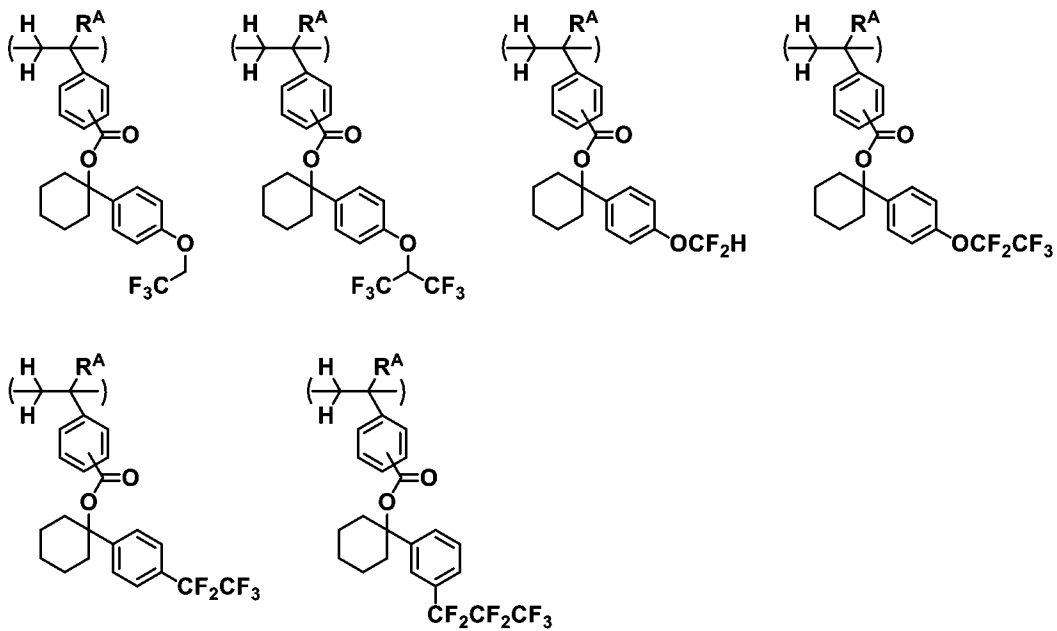
【0073】

[化47]



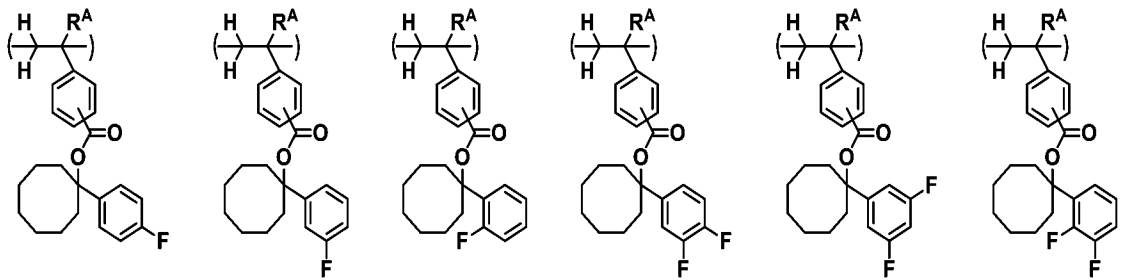
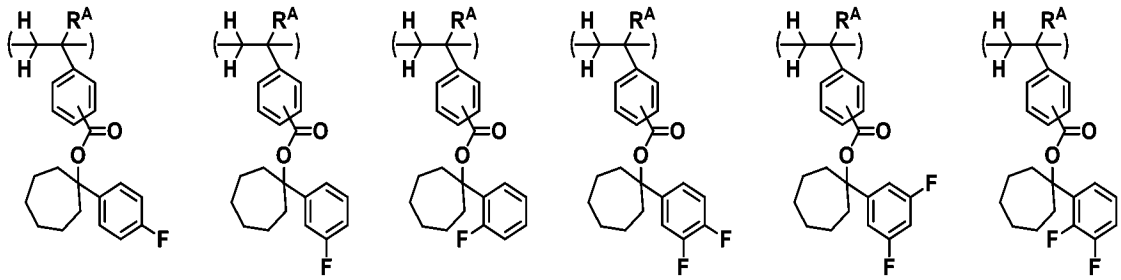
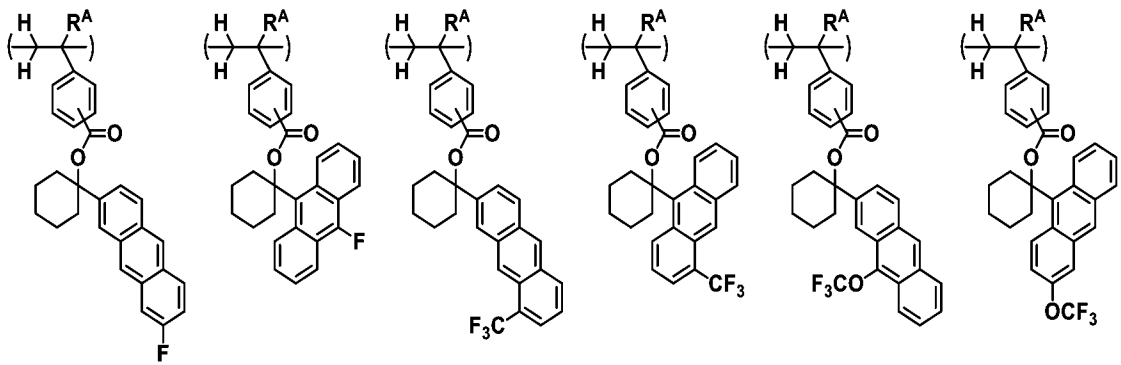
【0074】

[化48]



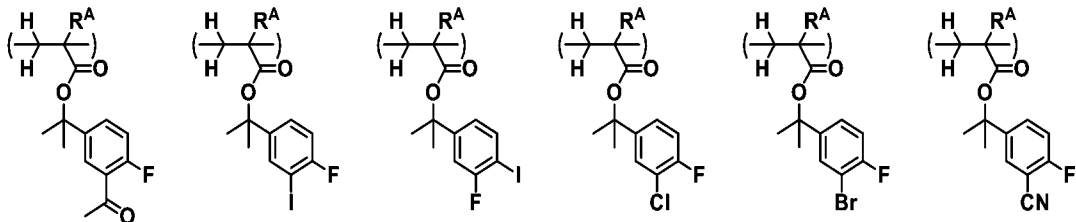
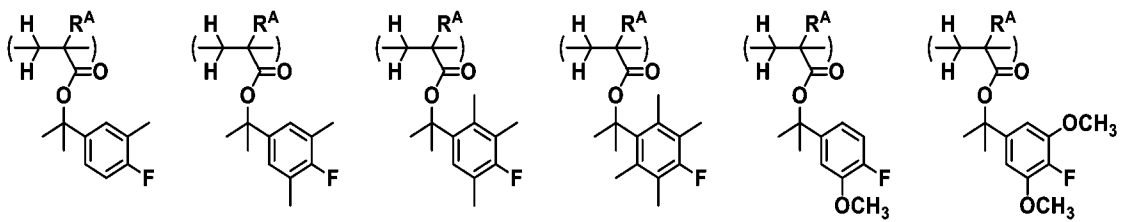
【0075】

[化49]



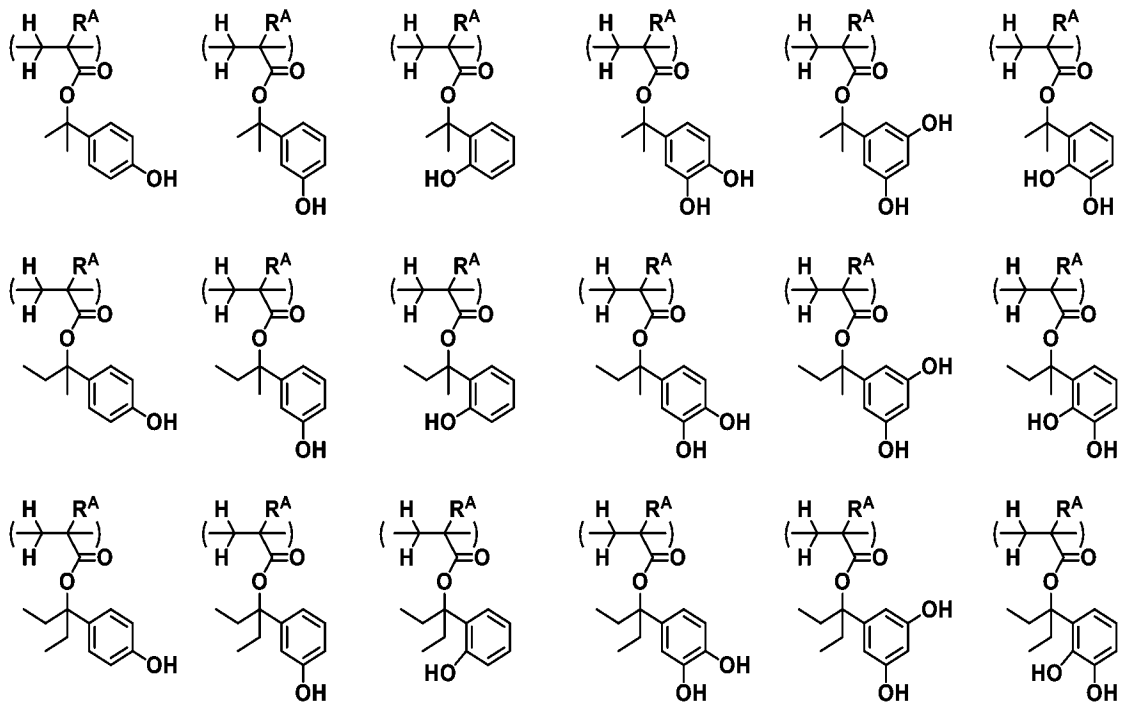
【0076】

[化50]



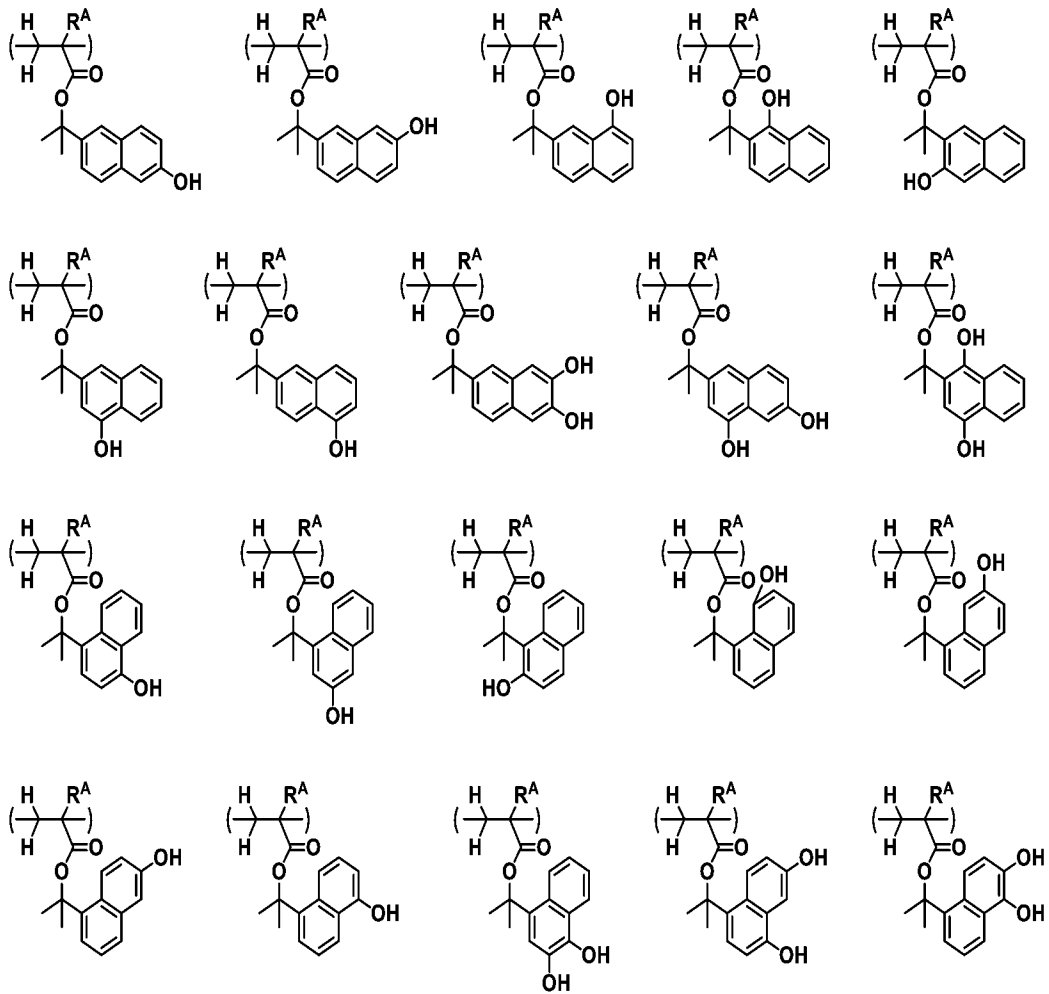
【0077】

[化51]



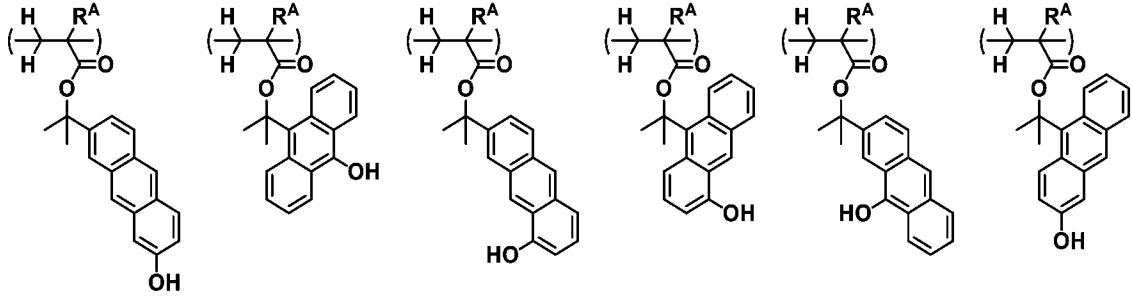
【0078】

[化52]



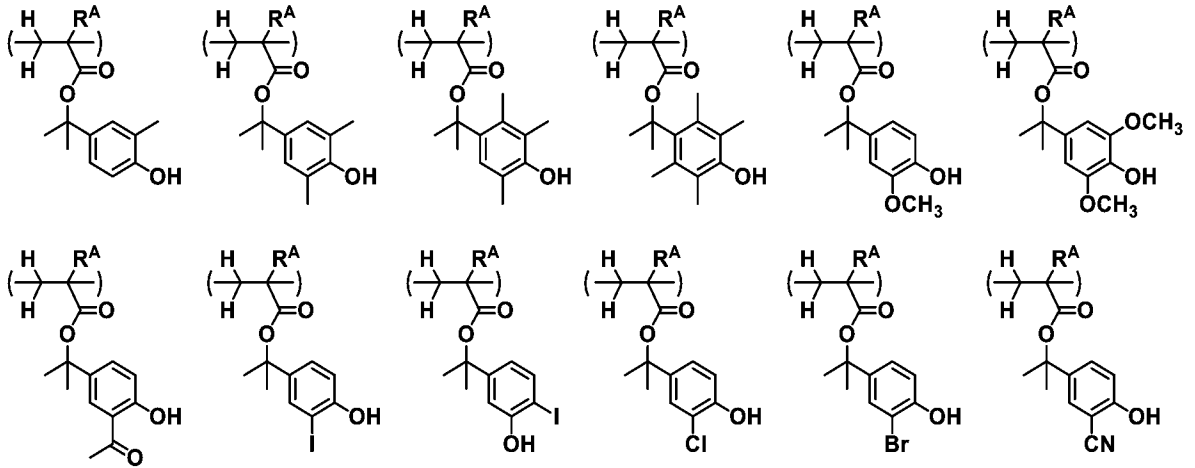
【0079】

[化53]



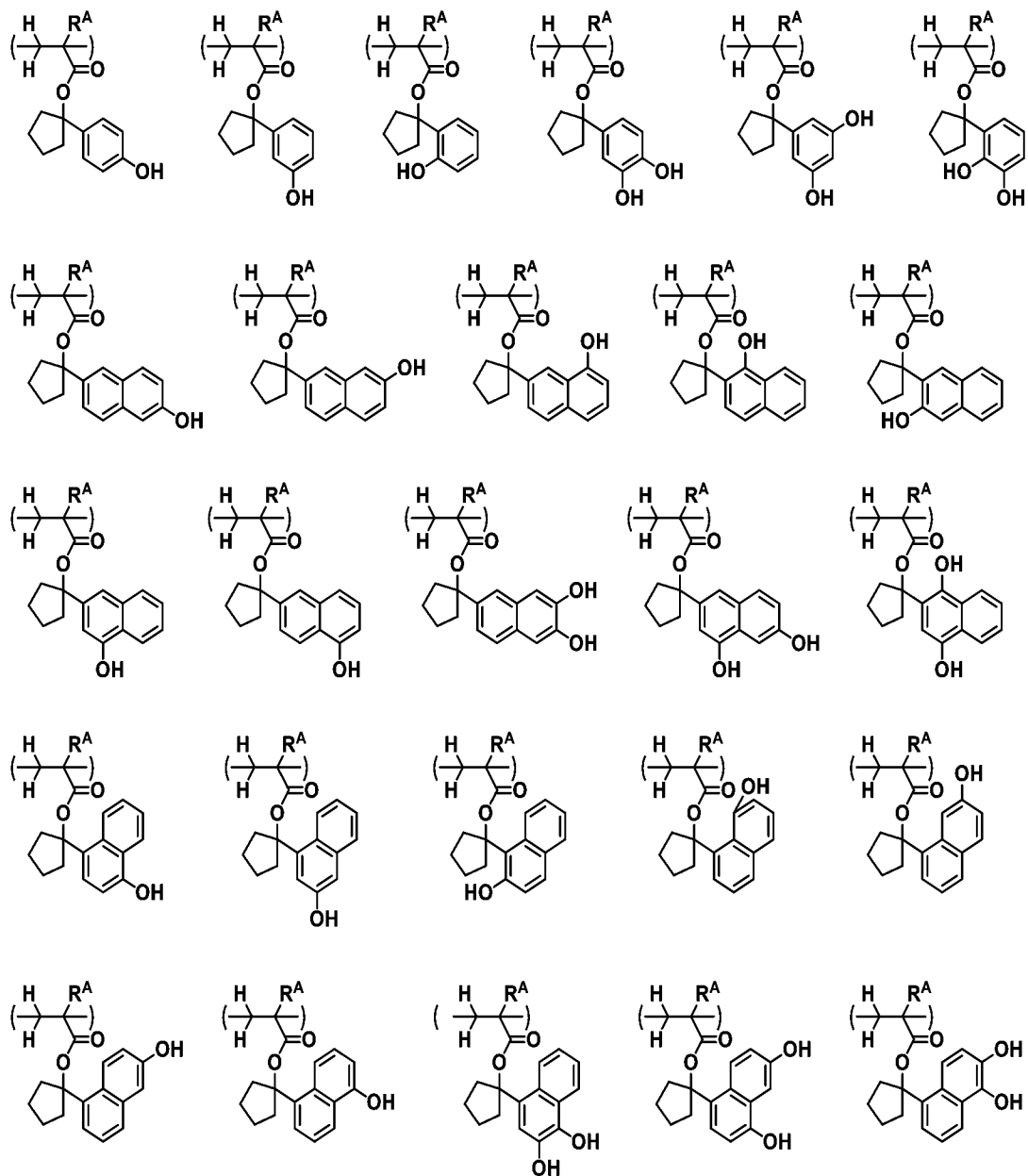
【0080】

[化54]



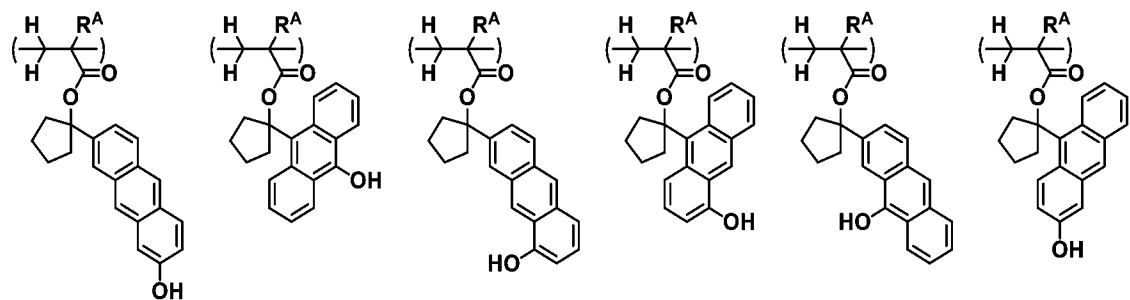
【0081】

[化55]



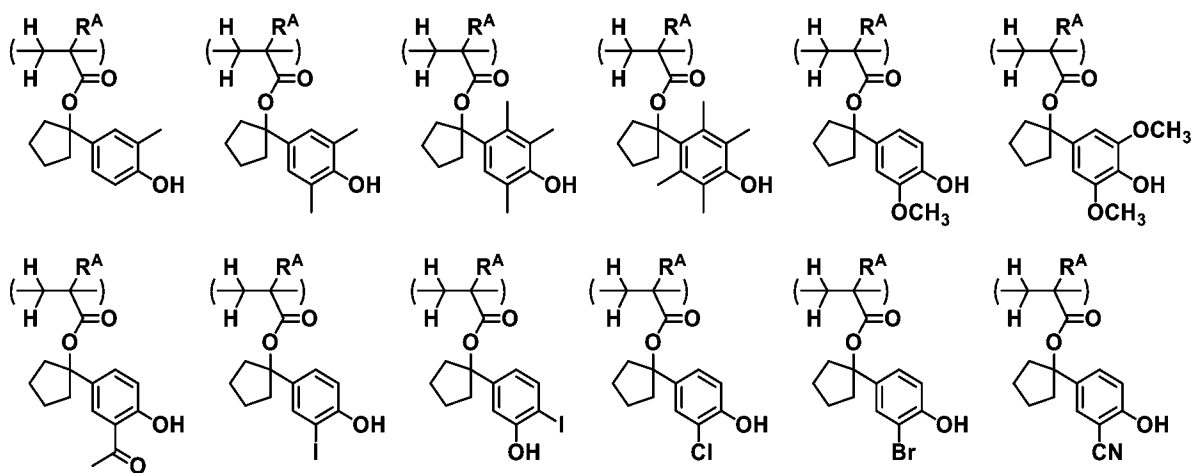
【0082】

[化56]



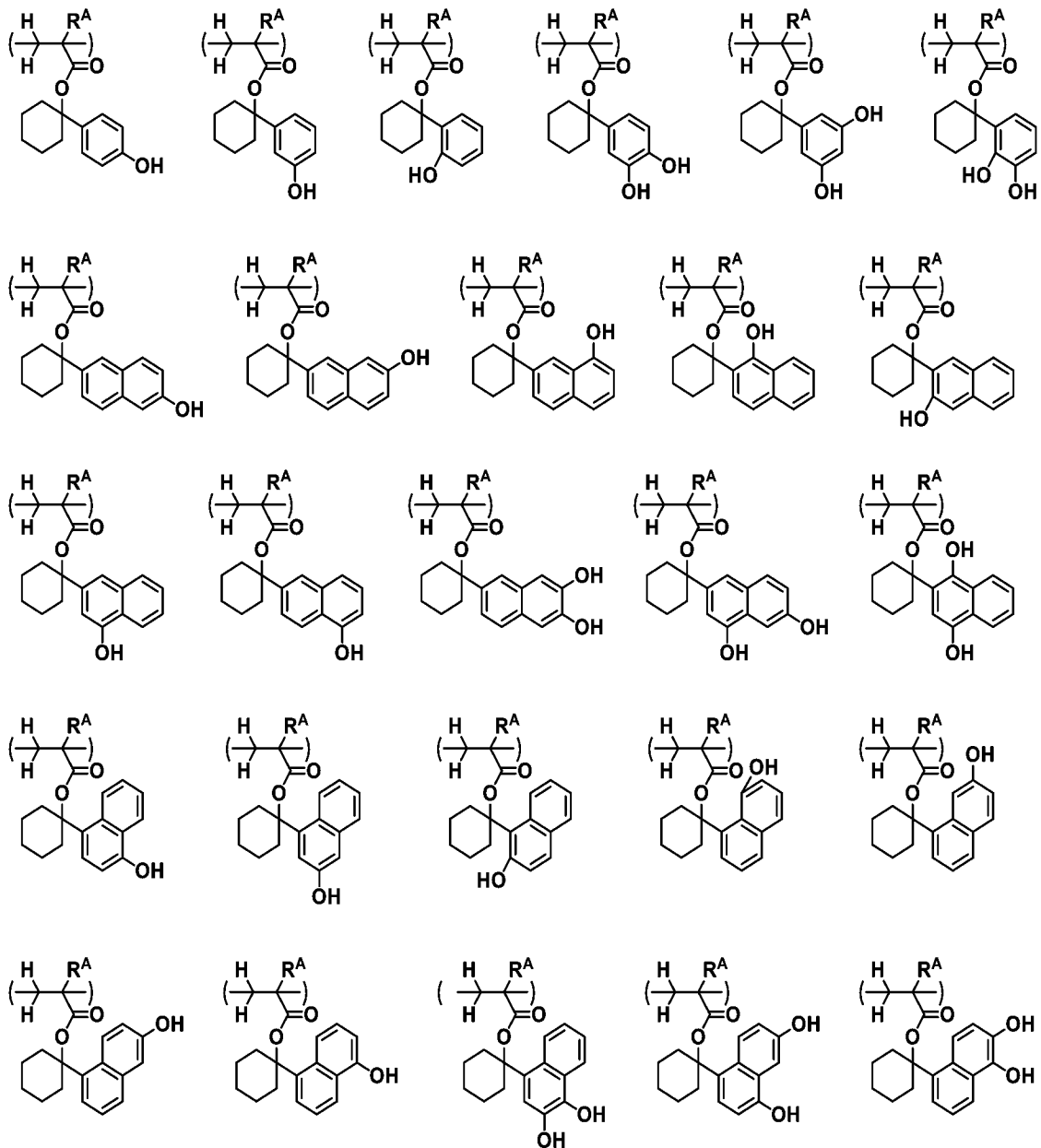
【0083】

[化57]



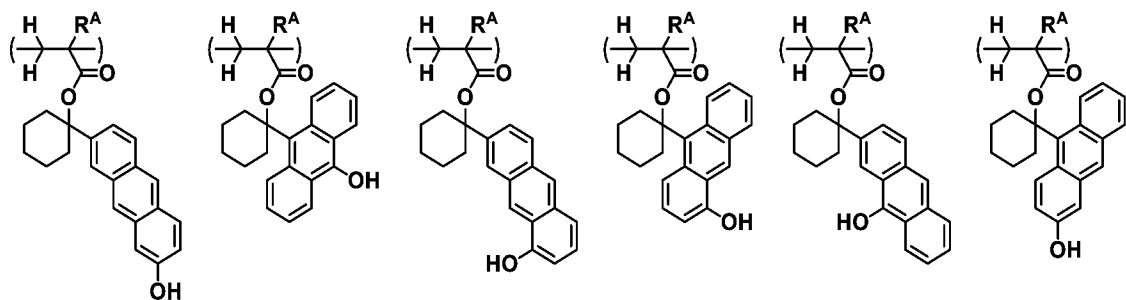
【0084】

[化58]



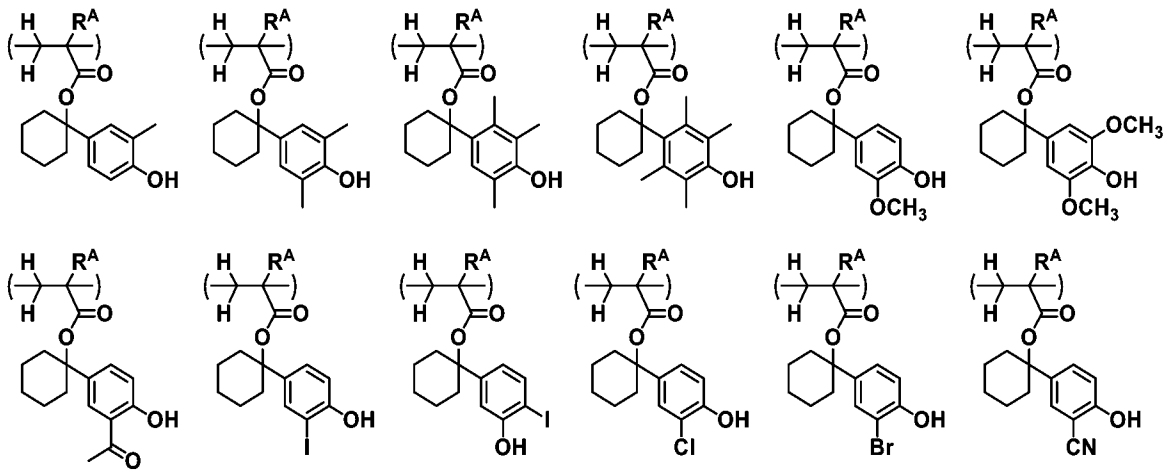
【0085】

[化59]



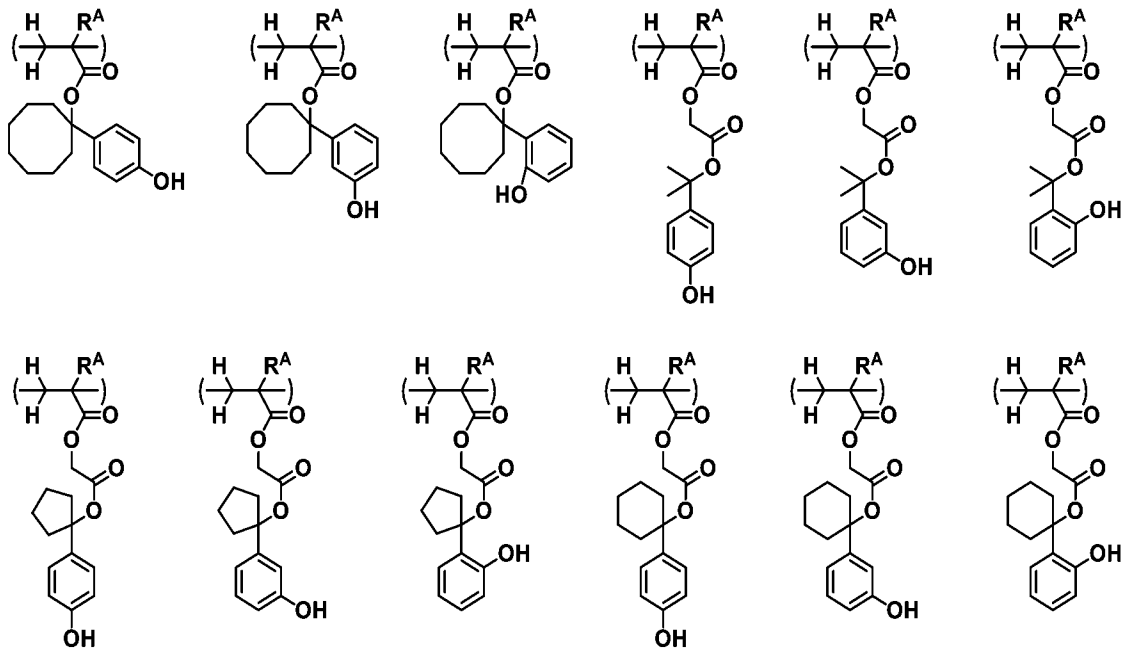
【0086】

[化60]



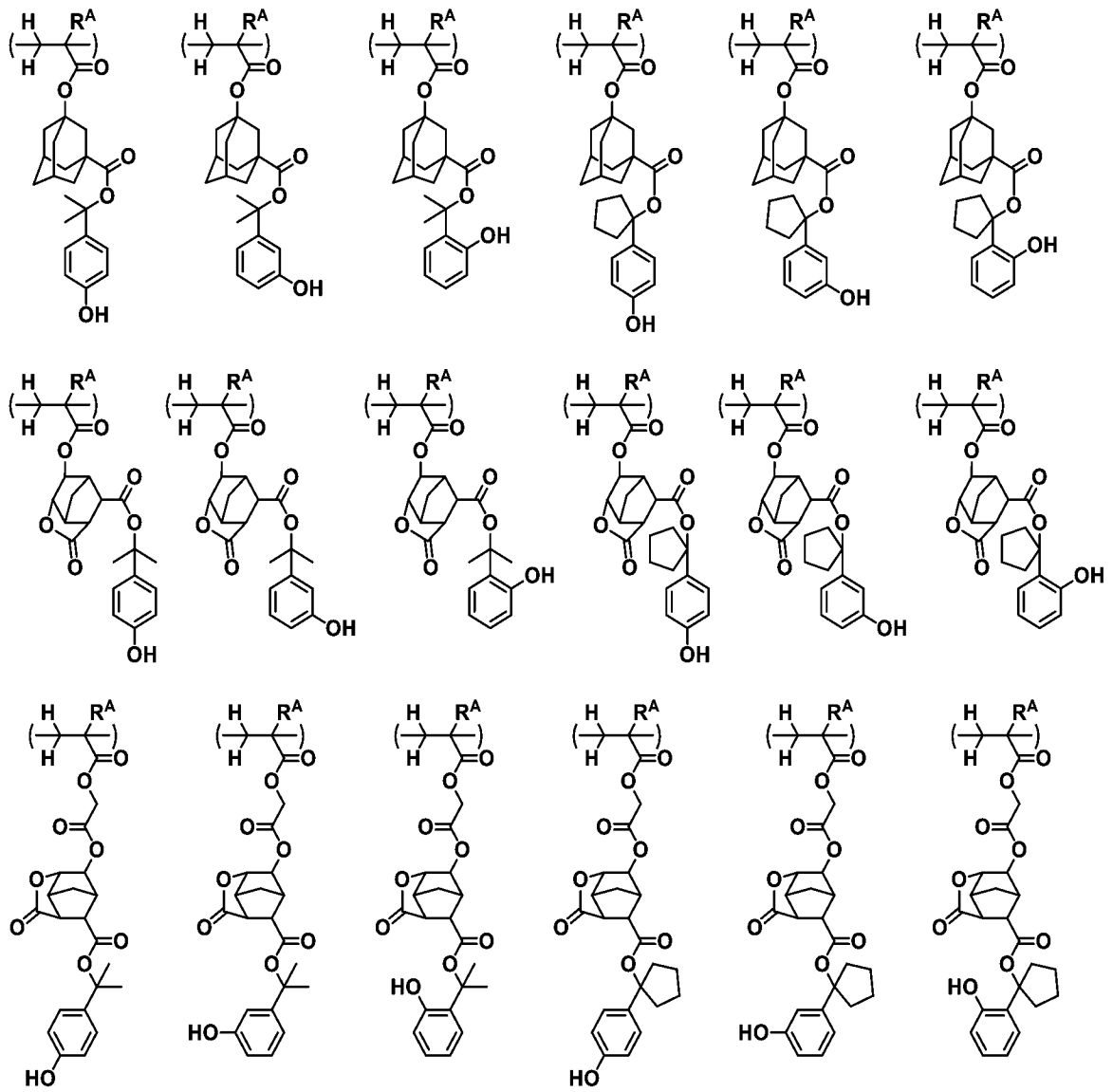
【0087】

[化61]



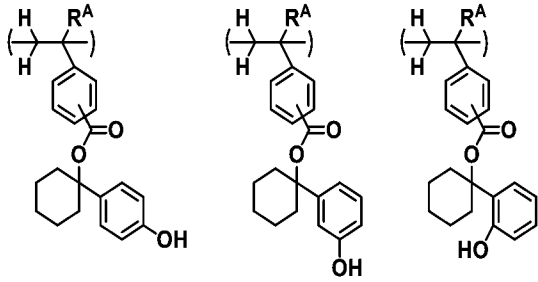
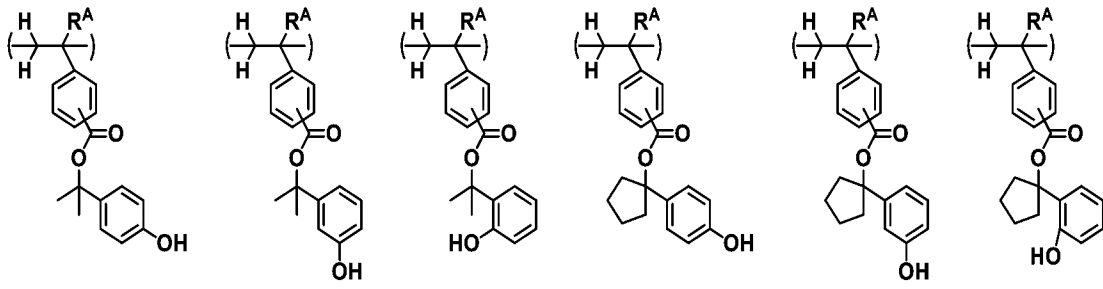
【0088】

[化62]



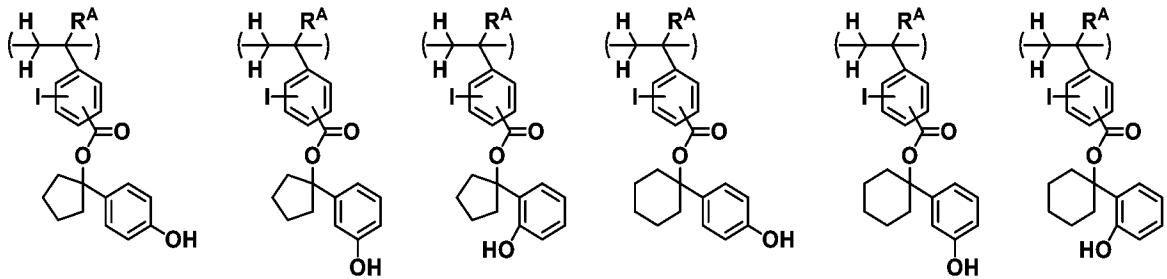
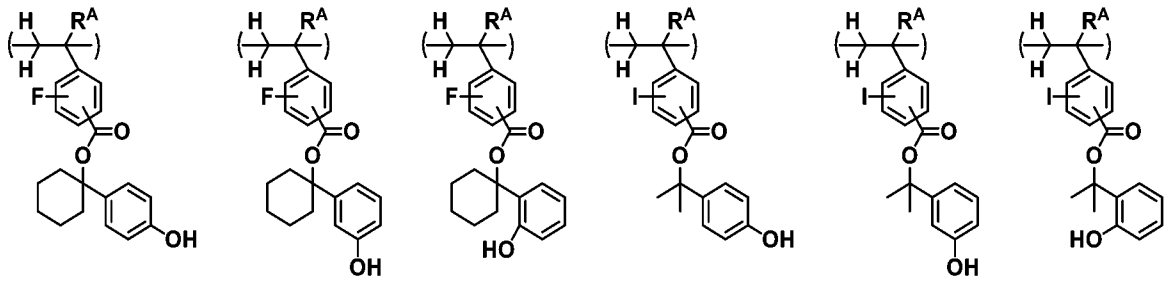
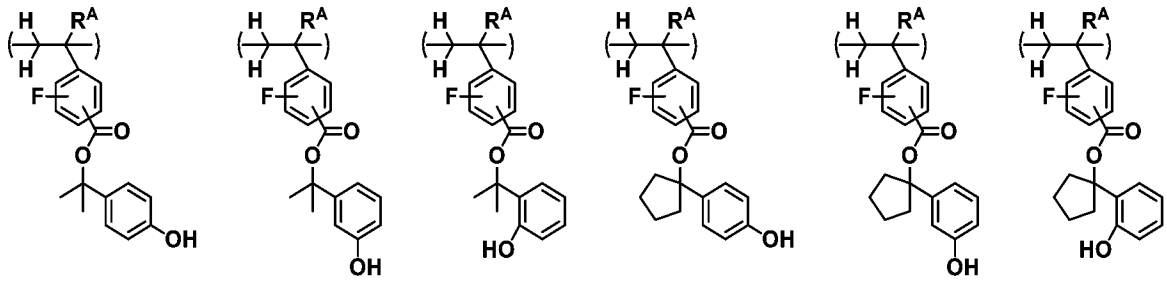
【0089】

[化63]



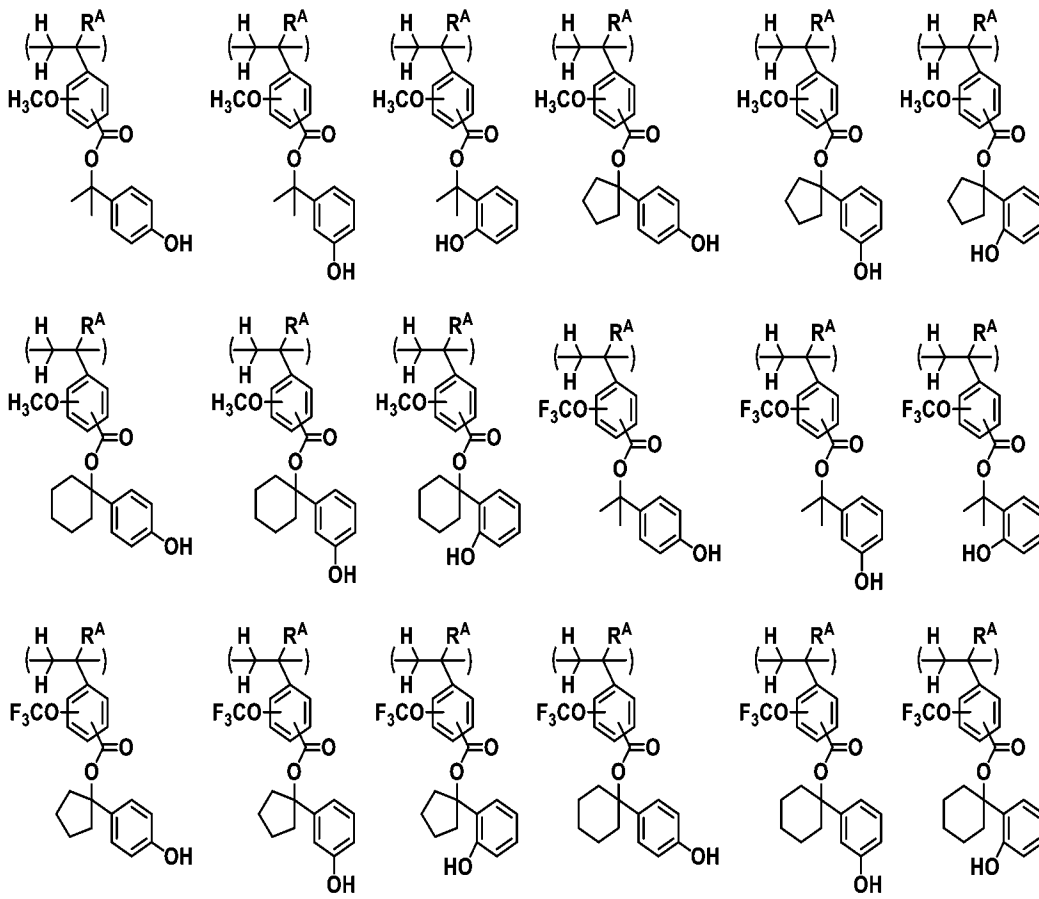
【0090】

[化64]



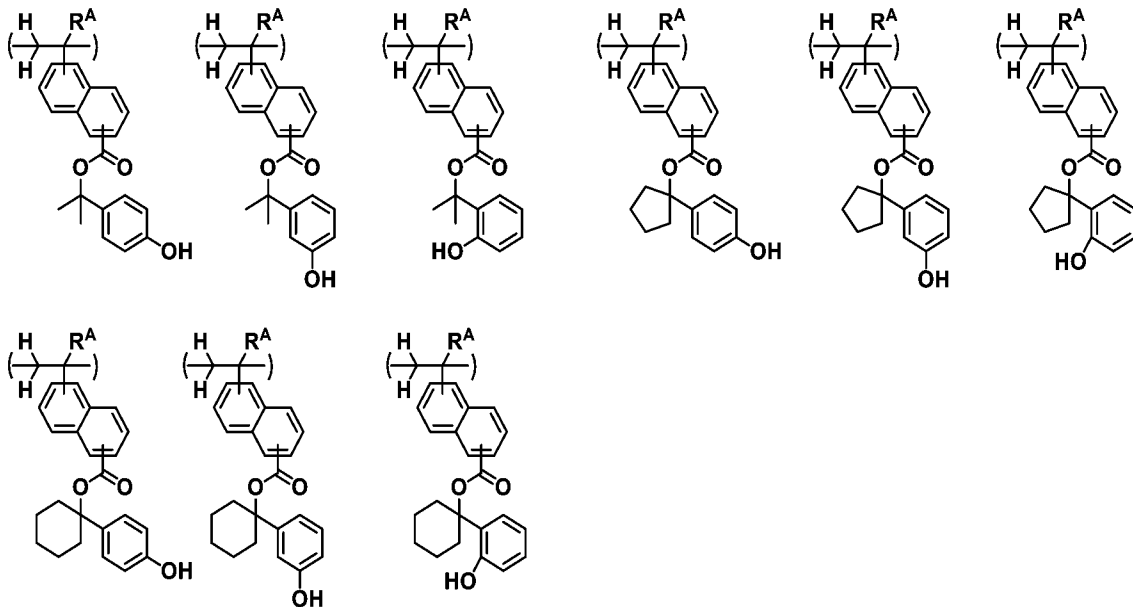
【0091】

[化65]



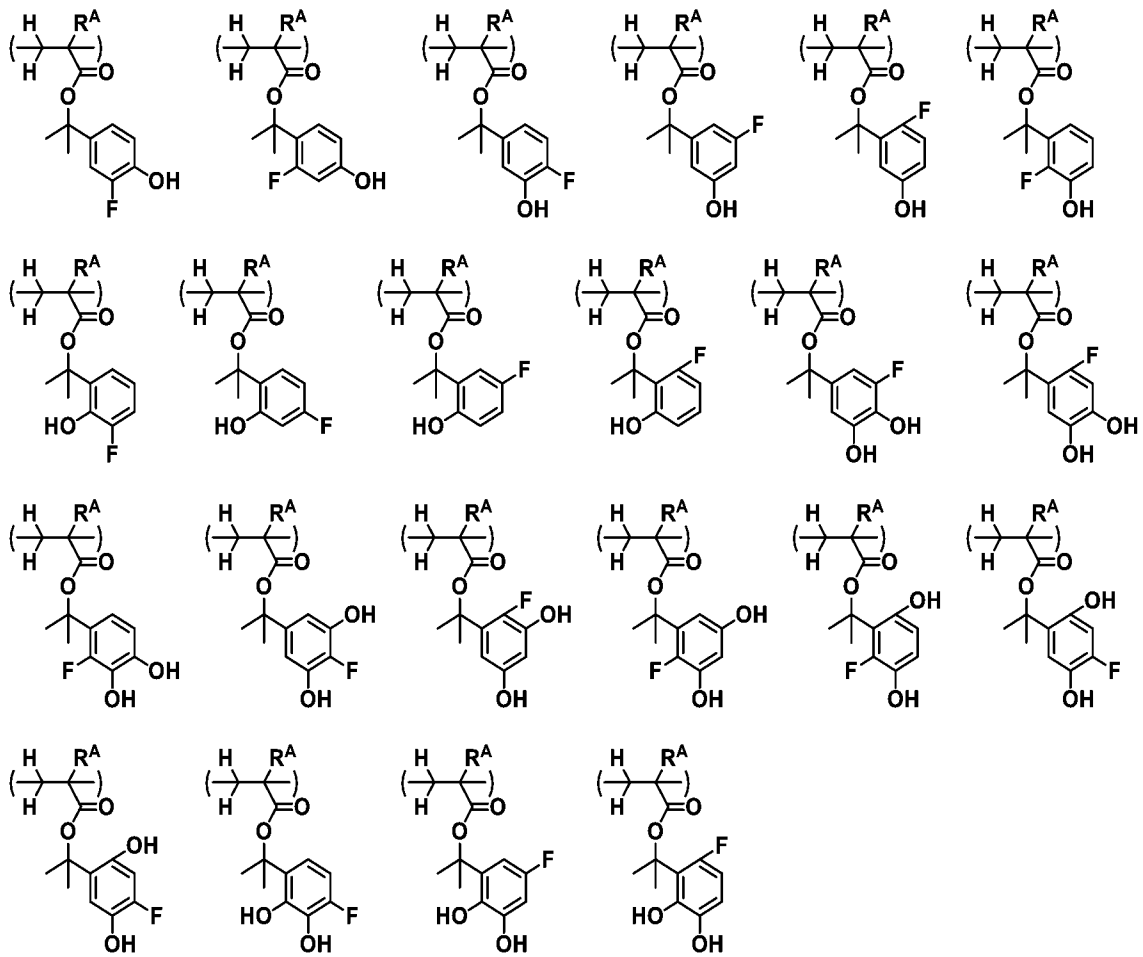
【0092】

[化66]



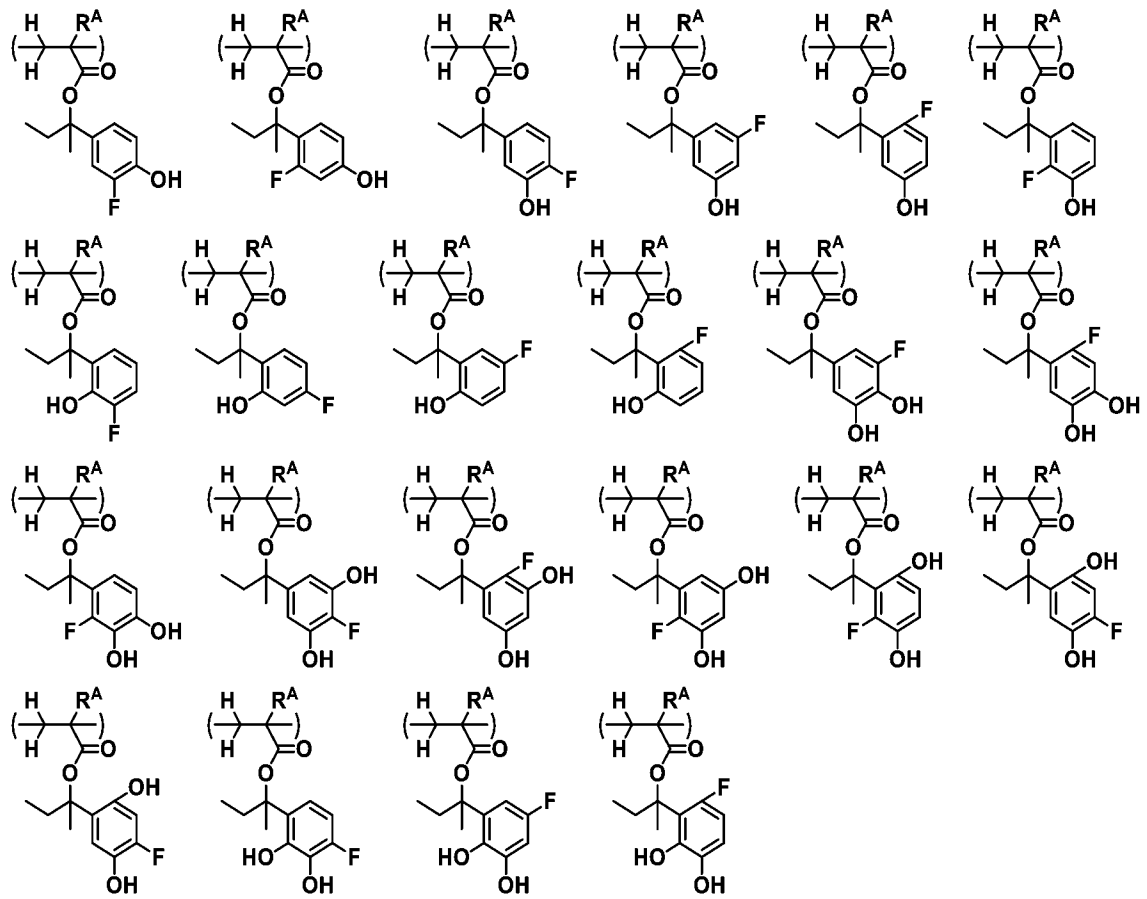
【0093】

[化67]



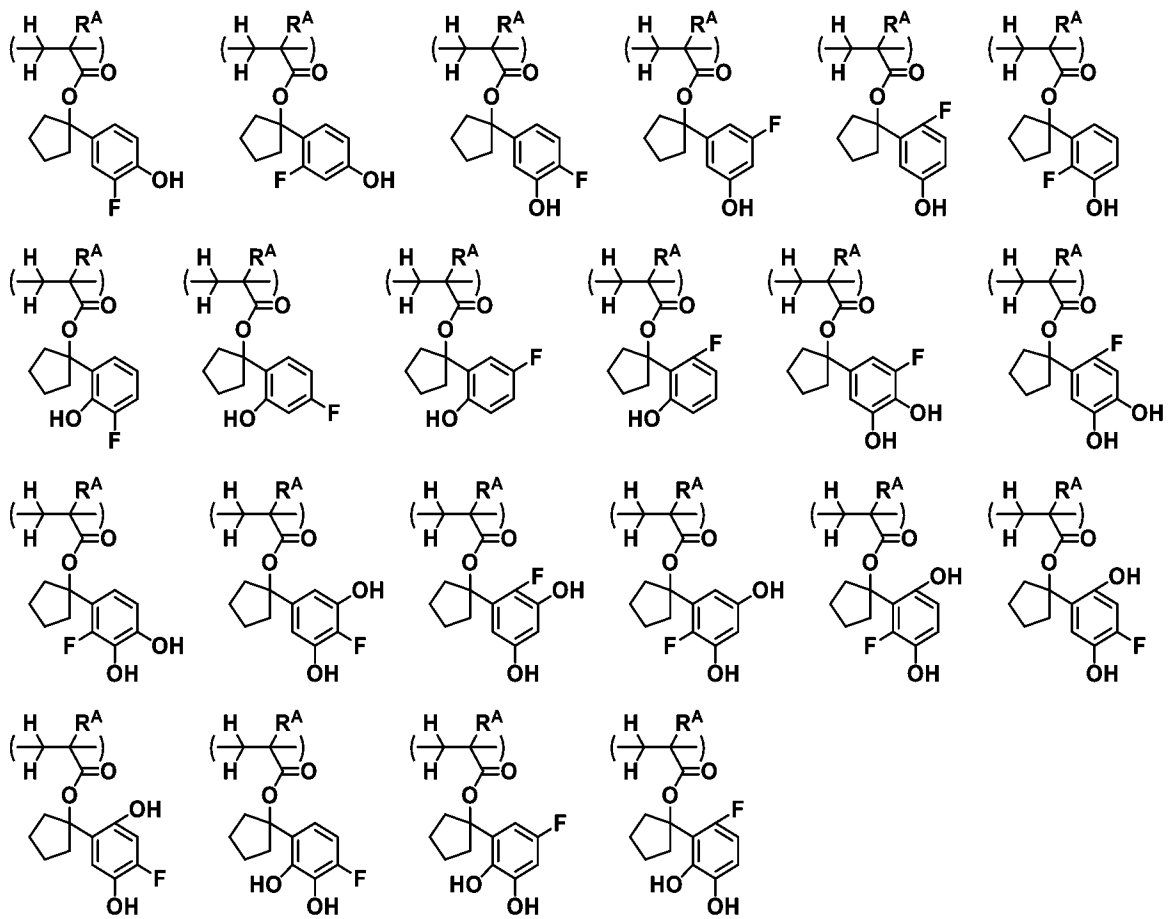
【0094】

[化68]



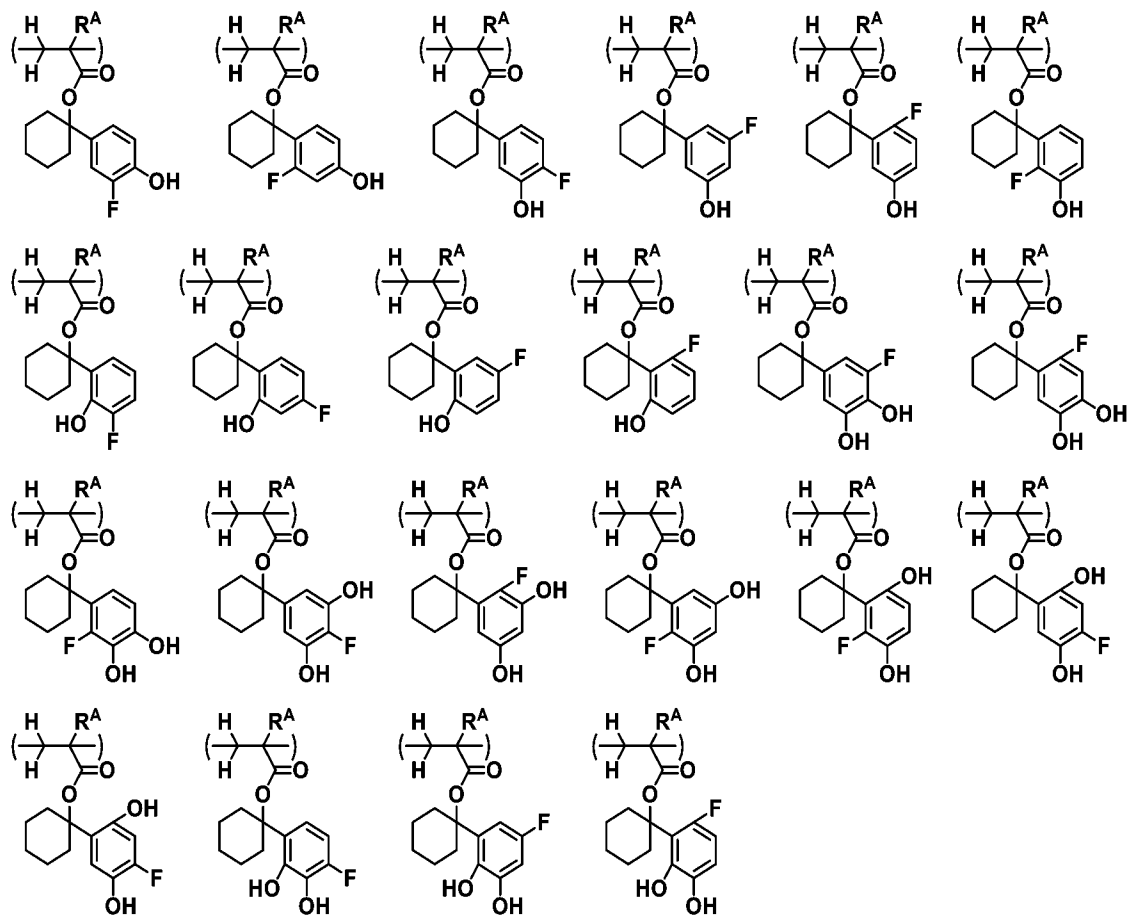
【0095】

[化69]



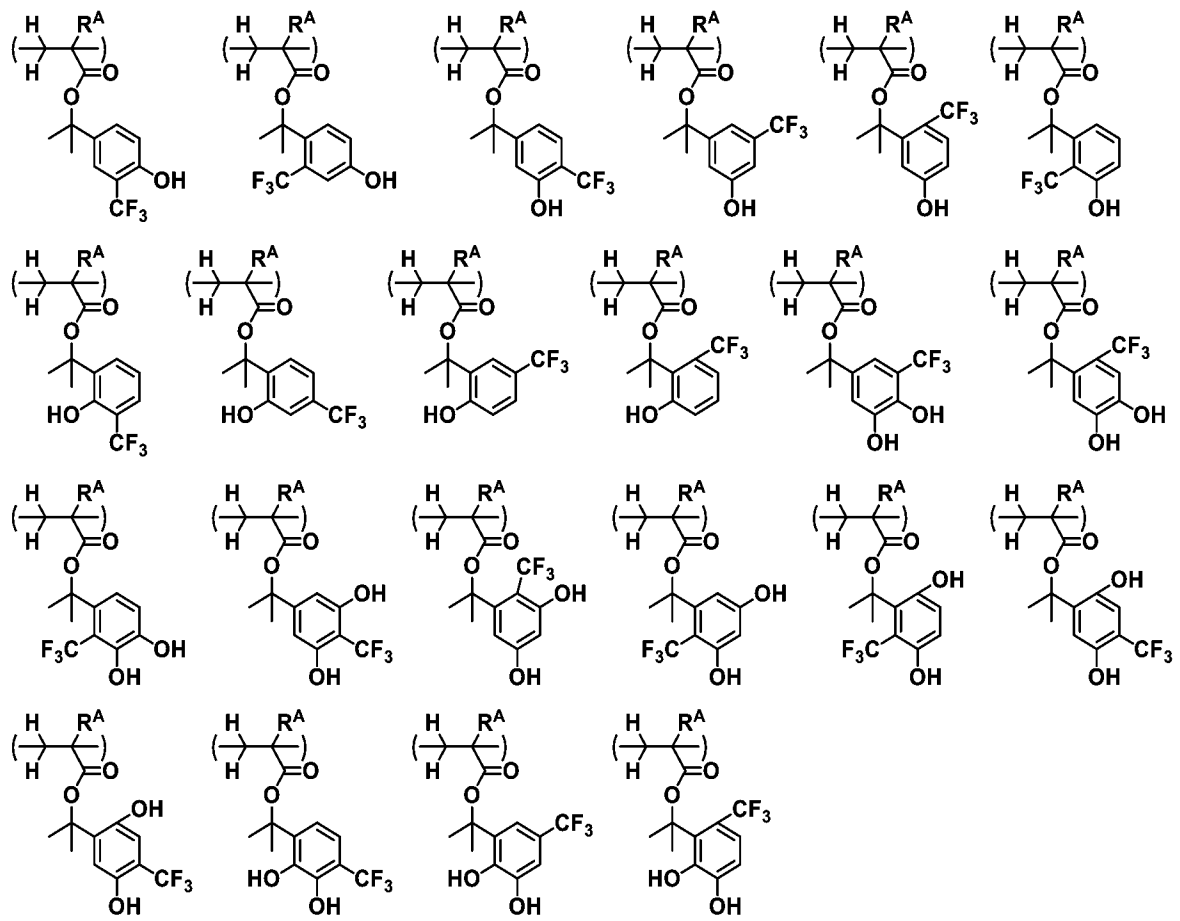
【0096】

[化70]



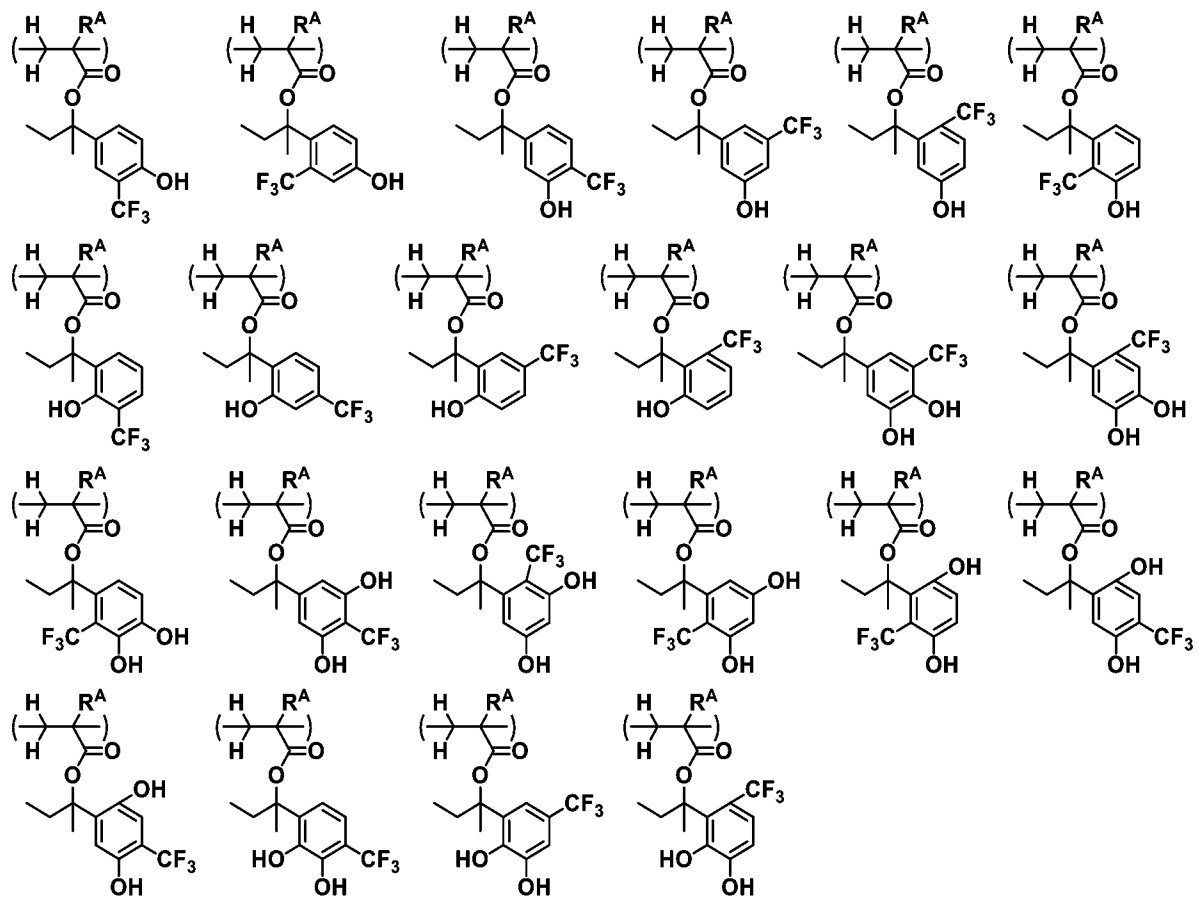
【0097】

[化71]



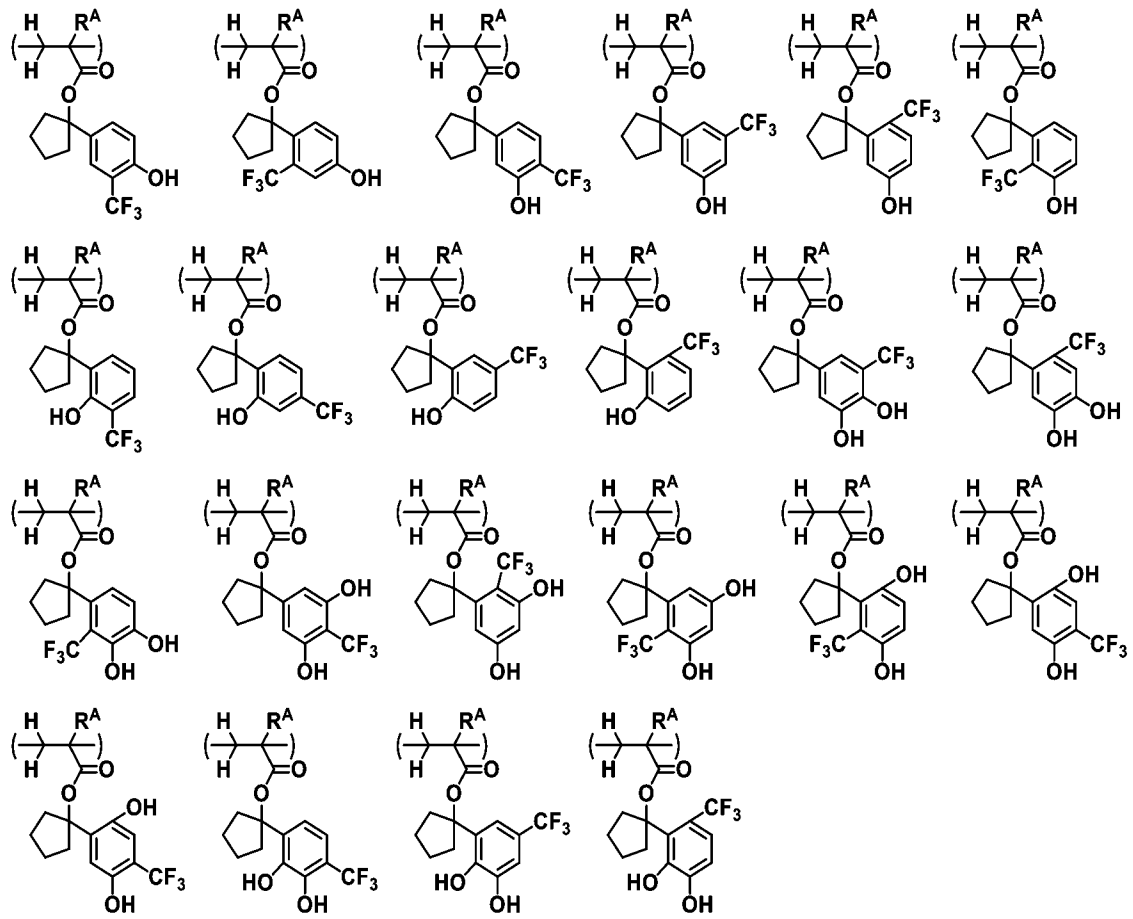
【0098】

[化72]



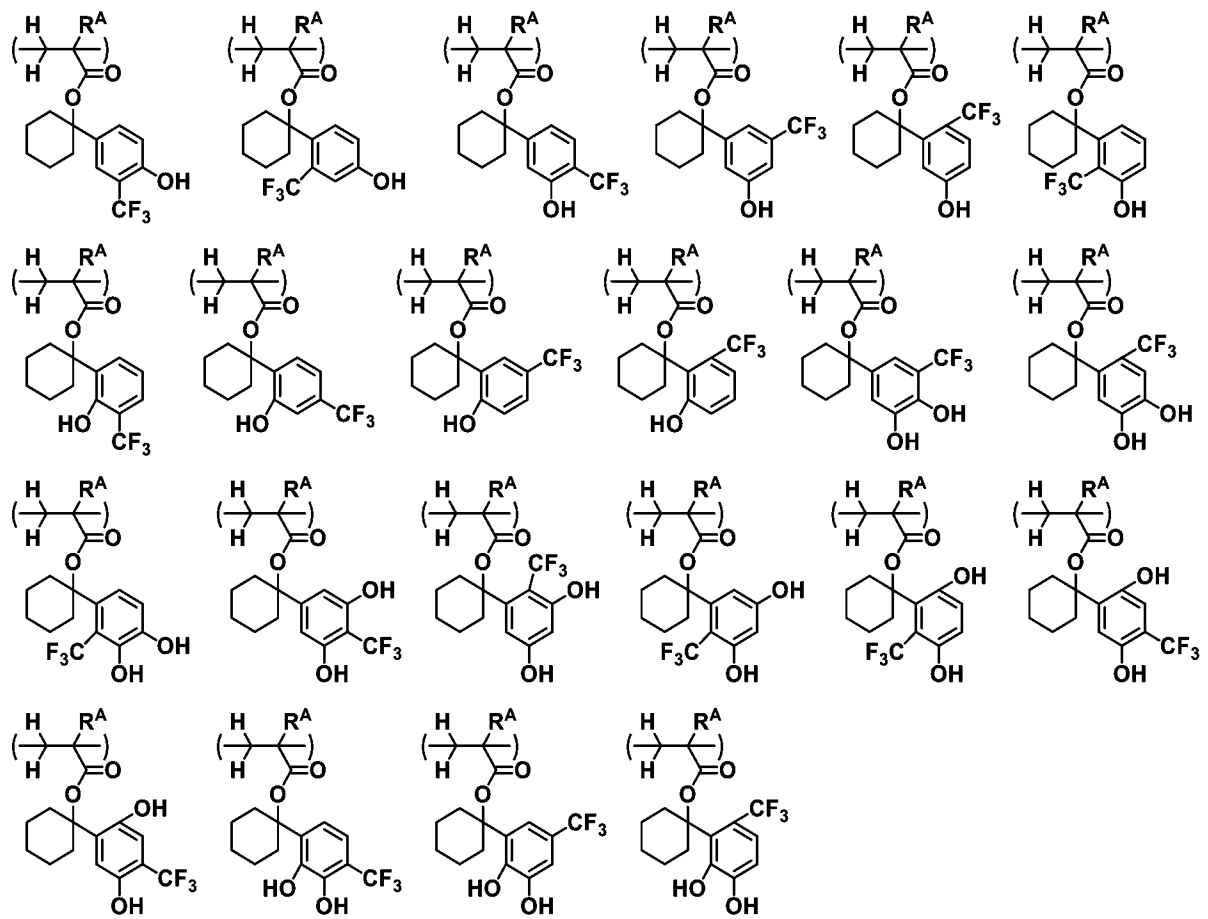
【0099】

[化73]



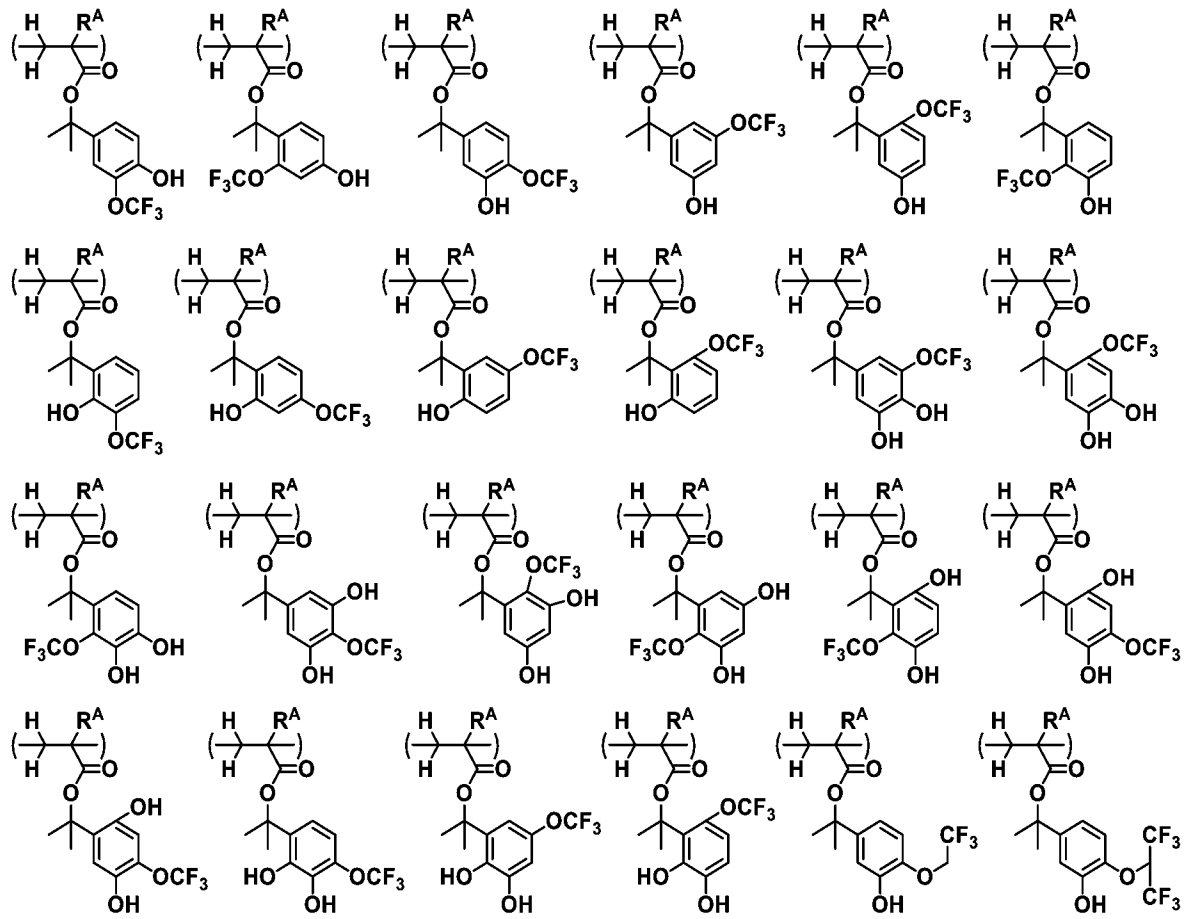
【0100】

[化74]



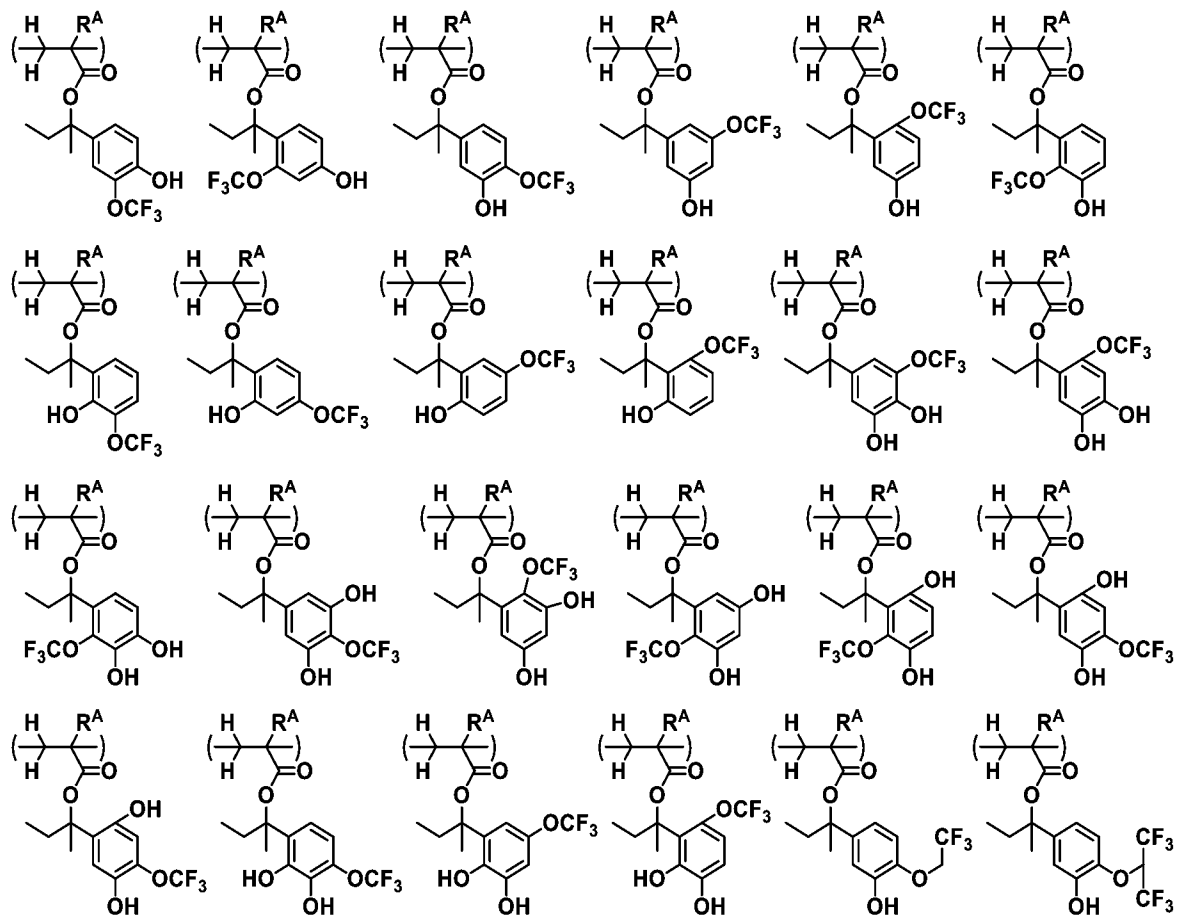
【0101】

[化75]



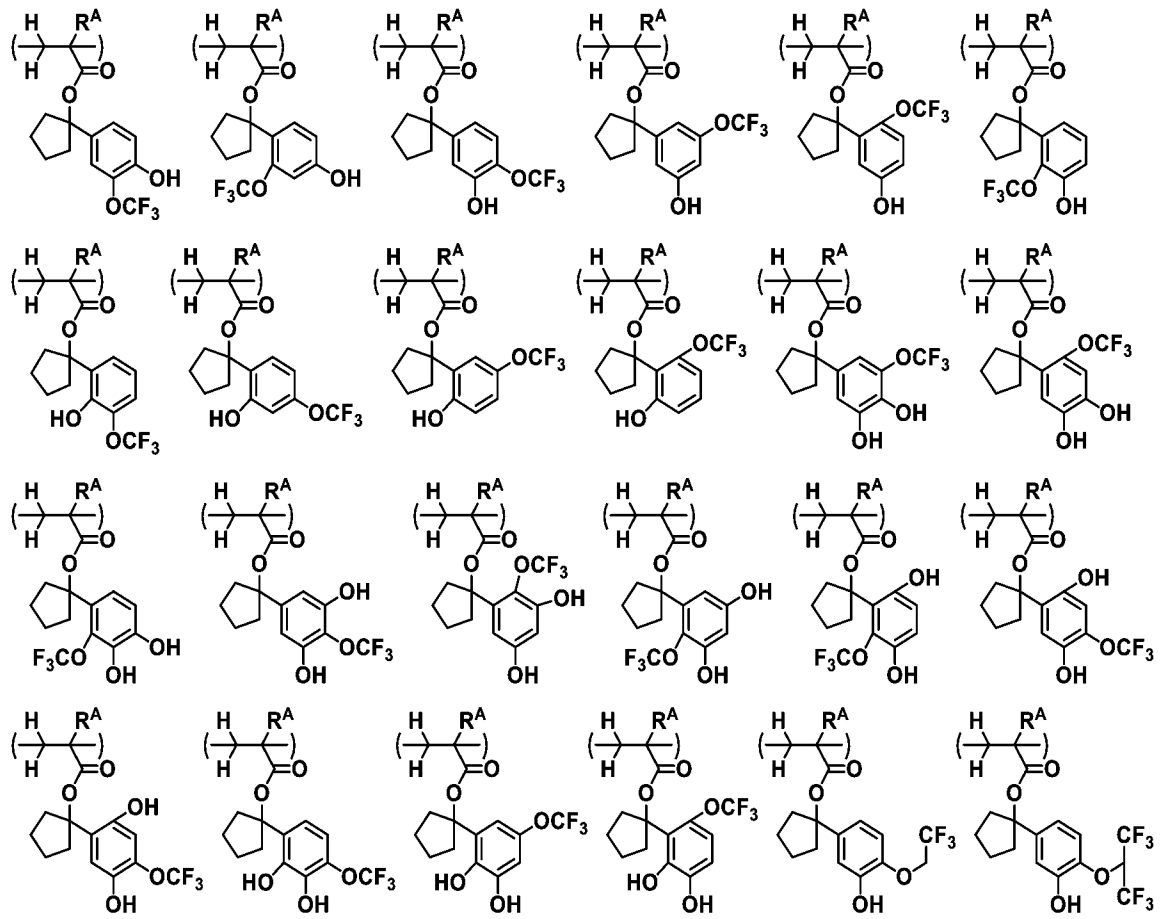
【0102】

[化76]



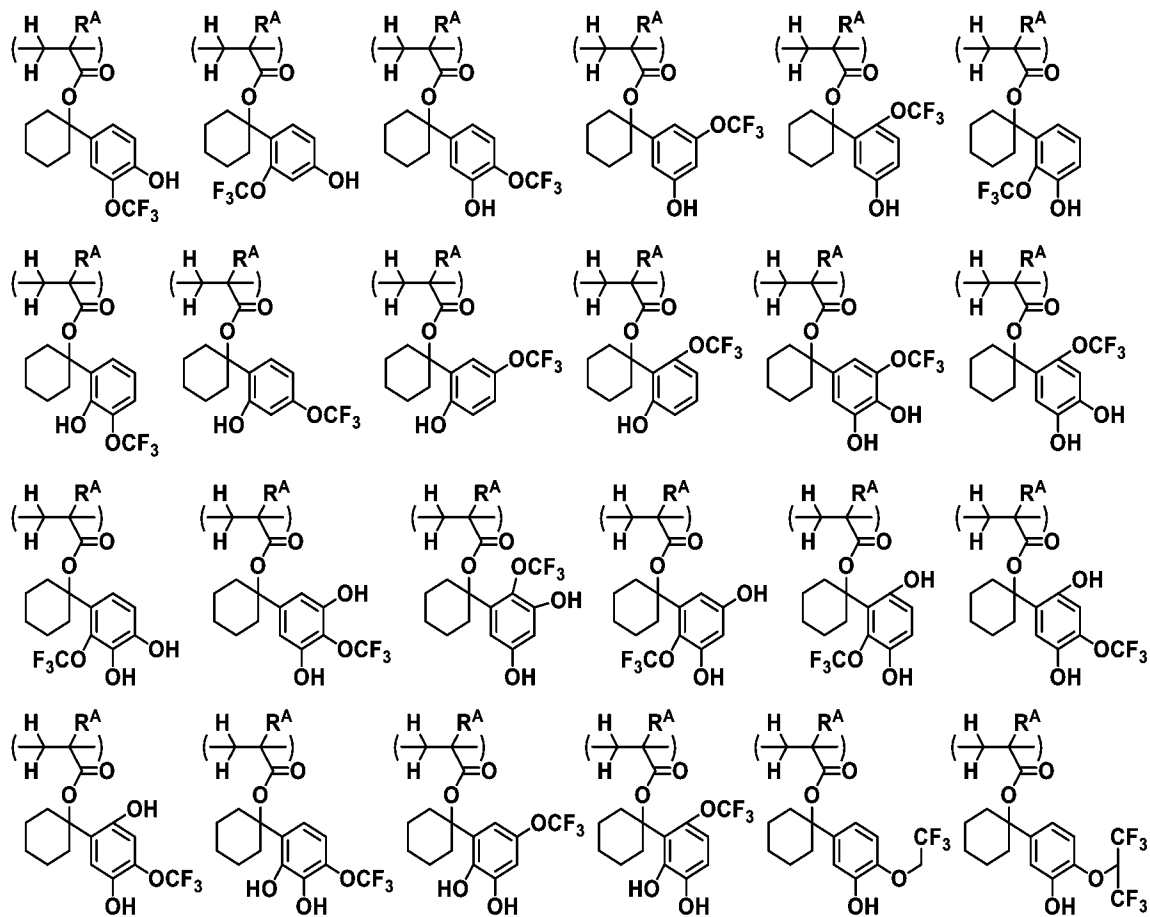
【0103】

[化77]



【0104】

[化78]



【0105】

係三級碳原子鍵結了苯基之三級氫基的酸不安定基，相較於如第三丁基之三級烷基之酸不安定基，因酸觸媒所致之脫保護反應之活化能量非常低，即使在約 50°C 之溫度，脫保護反應亦會進行。當使用具有脫保護反應之活化能量過低之酸不安定基之聚合物作為基礎聚合物時，曝光後烘烤(PEB)溫度過低，難控制溫度之均勻性，或難控制酸擴散。當無法控制酸擴散距離時，顯影後之圖案之尺寸均勻性、極限解像性降低。為了控制酸擴散，需為適度的PEB溫度，約 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 之範圍係適當。

【0106】

就使用低活化能量酸不安定基時之另一個問題而言，例如在使光酸產生劑(PAG)共聚合之聚合物之情形，聚合中酸不安定基會脫離。鎊鹽之PAG基本上為中性，但因聚合中之加熱，鎊鹽會有一部分發生解離，若具有苯酚性氫基之重

複單元也同時進行共聚合，則會因發生苯酚性羥基之質子與PAG之陽離子之交換反應，而有時會造成酸產生且引起酸不安定基之脫離。尤其當使用低活化能量酸不安定基時，聚合中之脫離顯著。

【0107】

如前述，係三級碳原子鍵結了苯基之三級羥基的酸不安定基，因具有苯環，有蝕刻耐性優異的好處，但當使PAG共聚合時，會發生聚合中之脫離。若使苯環附加電子吸引基，則酸不安定基脫離時之活化能量會增高。原因據認為是由於電子吸引基導致脫保護之中間體之苺基陽離子之安定性降低。藉由在非常容易脫離的酸不安定基附加電子吸引基能夠降低脫保護反應之反應性而最適化。

【0108】

藉由在酸不安定基導入氟原子，能夠利用鹼顯影時之膨潤抑制而預期解像性提升。但是若在三級烷基之酸不安定基導入氟原子，則因為氟原子之電子吸引效果會使得係脫保護反應之中間體之陽離子之安定性變得非常低，因而不發生烯烴之生成，不引起脫保護反應。但是具有含氟原子之芳香族基之三級之酸不安定基，中間體之陽離子之安定性係成為最適，顯示適度的脫保護的反應性，且可獲得蝕刻耐性提升效果。

【0109】

又，藉由對於酸不安定基導入羥基，曝光部之溶解速度會變得更快，故亦有助於利用溶解對比度提升所獲致之解像性改善及缺陷減低。

【0110】

前述酸不安定基，亦有抑制描繪時之後方散射之影響之效果，故在50 μ C以上，較佳為100 μ C以上之感度範圍中，圖案形狀不會變成逆推拔，會發揮矩形性能。

【0111】

由以上，為了抑制酸擴散而使溶解對比度及蝕刻耐性提升，藉由將前述聚合物作為正型阻劑組成物尤其化學增幅正型阻劑組成物之基礎聚合物使用，曝光前後之鹼溶解速度對比度大幅提高、抑制酸擴散之效果高、具有高解像性、高圖案忠實性，且曝光後之圖案形狀及LER良好，顯示更優異之蝕刻耐性及低缺陷性能。

【0112】

重複單元A2宜在基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中，以2~50莫耳%之範圍導入較佳，更佳為以10~40莫耳%之範圍導入。

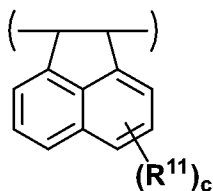
【0113】

就前述基礎聚合物之設計而言，藉由成為將羧基以酸不安定基保護之基礎聚合物，由於羧酸酯骨架會使曝光部之溶解速度提升，故可維持曝光部之良好的解像性，且曝光部與未曝光部之溶解對比度最適化。藉此，會抑制顯影負載之影響，不依存於圖案疏密，獲得尺寸差小的圖案。當製作遮罩時，相較於將晶圓基板予以加工，顯影條件較強，故要求形成良好的解像性及抑制了顯影負載之影響的尺寸差小的圖案，因此，本發明之空白遮罩及化學增幅正型阻劑組成物特別地最適用於遮罩基板加工。

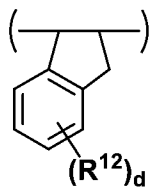
【0114】

前述基礎聚合物中含有的聚合物，宜更含有選自下式(B1)表示之重複單元(以下亦稱為重複單元B1。)、下式(B2)表示之重複單元(以下亦稱為重複單元B2。)及下式(B3)表示之重複單元(以下亦稱為重複單元B3。)中之至少1種較佳。

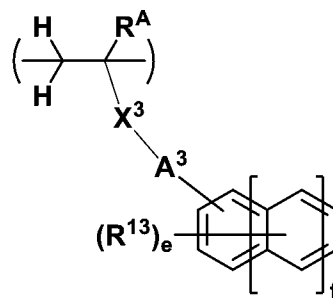
[化79]



(B1)



(B2)



(B3)

【0115】

式(B1)及(B2)中， c 及 d 各自獨立地為0~4之整數。

【0116】

式(B1)及(B2)中， R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地為羥基、鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴氧基。前述飽和烴基、飽和烴氧基及飽和烴羰氧基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 c 為2以上時，各 R^{11} 彼此可相同也可不同。 d 為2以上時，各 R^{12} 彼此可相同也可不同。

【0117】

式(B3)中， R^A 同前述。 e 為0~5之整數。 f 為0~2之整數。

【0118】

式(B3)中， R^{13} 為乙醯基、碳數1~20之飽和烴基、碳數1~20之飽和烴氧基、碳數2~20之飽和烴羰氧基、碳數2~20之飽和烴氧烴基、碳數2~20之飽和烴硫烴基、鹵素原子、硝基或氰基， f 為1或2時也可為烴基。前述飽和烴基、飽和烴氧基、飽和烴羰氧基、飽和烴氧烴基及飽和烴硫烴基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 e 為2以上時，各 R^{13} 彼此可相同也可不同。

【0119】

式(B3)中， X^3 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ 。 $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵。

【0120】

式(B3)中，A³ 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，構成該飽和伸烴基之-CH₂-之一部分亦可被-O-取代。前述飽和伸烴基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉和在式(A1)中之A¹之說明所例示者為同樣的例子。

【0121】

當使用重複單元B1~B3時，除了芳香環帶有之蝕刻耐性，尚可獲得由於在主鏈加入環結構獲致之蝕刻、圖案檢查時之EB照射耐性提高之效果。

【0122】

為了獲得使蝕刻耐性提升的效果，重複單元B1~B3宜在基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中以5莫耳%以上導入較佳。又，重複單元B1~B3宜在構成基礎聚合物之全部重複單元中以30莫耳%以下導入較佳，以25莫耳%以下導入更佳。當不帶有官能基時、官能基為烴基以外時，導入量若為30莫耳%以下，則無發生顯影缺陷之虞，為較理想。重複單元B1~B3可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

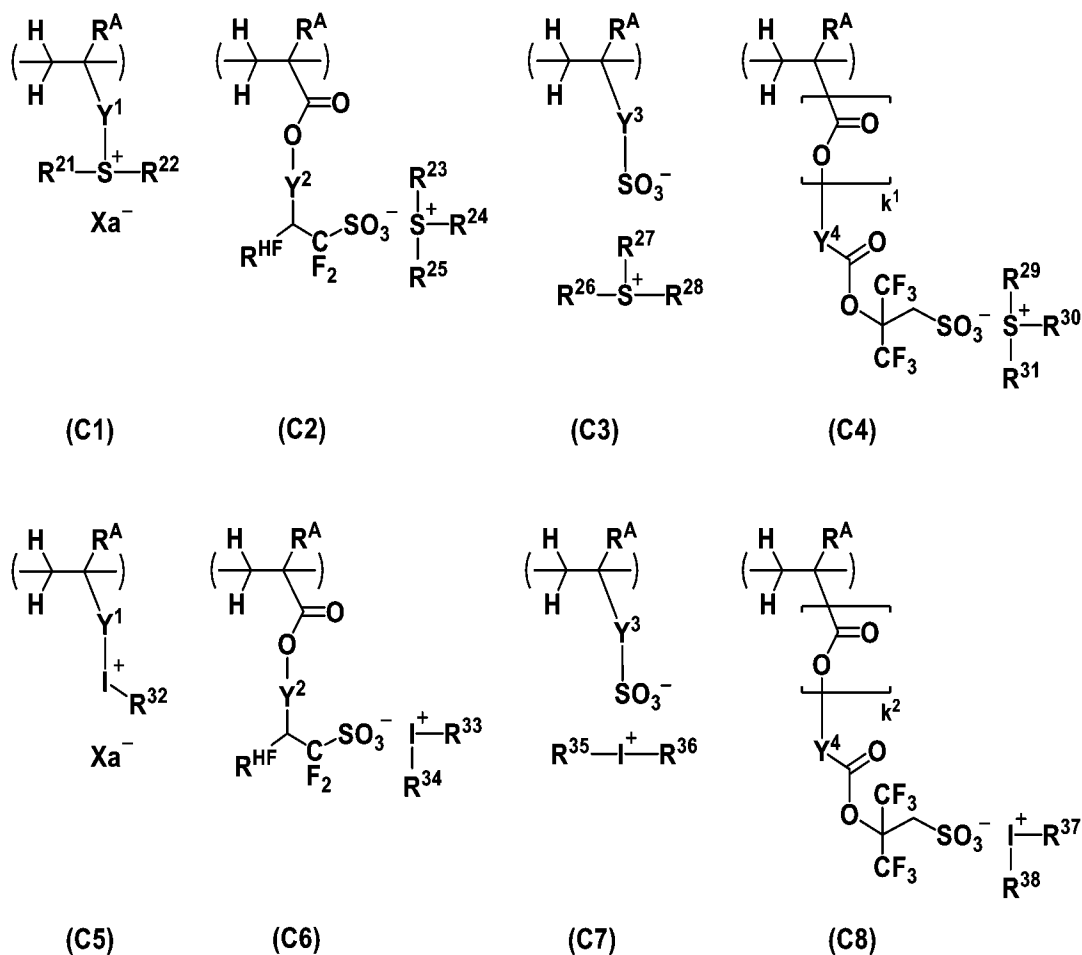
【0123】

前述基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中，重複單元A1及選自重複單元B1~B3中之至少1種之合計含量為50莫耳%以上較理想，60莫耳%以上更佳，65莫耳%以上更理想。

【0124】

前述基礎聚合物中含有的聚合物，亦可更含有選自下式(C1)~(C8)中之任一者表示之重複單元中之至少一者。

[化80]



【0125】

式(C1)~(C8)中， R^{A} 同前述。 Y^1 為單鍵、碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或它們組合獲得之碳數7~18之基、或 $^*\text{-O-Y}^{11}$ 、 $^*\text{-C(=O)-O-Y}^{11}$ 或 $^*\text{-C(=O)-NH-Y}^{11}$ ， Y^{11} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或它們組合獲得之碳數7~18之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。 Y^2 為單鍵或 $^{**}\text{-Y}^{21}\text{-C(=O)-O-}$ ， Y^{21} 為也可以含有雜原子之碳數1~20之伸烴基。 Y^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、經三氟甲基取代之伸苯基、 $^*\text{-O-Y}^{31}$ 、 $^*\text{-C(=O)-O-Y}^{31}$ 或 $^*\text{-C(=O)-NH-Y}^{31}$ 。 Y^{31} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、氟化伸苯基、經三氟甲基取代之伸苯基或它們組合而獲得之碳數7~20之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基。 * 為和主鏈之碳原子間之原子鍵， ** 為和式中之氧

原子間之原子鍵。Y⁴ 為單鍵或也可以含有雜原子之碳數1~30之伸烴基。k¹ 及k² 各自獨立地為0或1，但Y⁴ 為單鍵時，k¹ 及k² 為0。

【0126】

式(C4)或(C8)表示之重複單元，係當受到紫外線、遠紫外線、EB、EUV、X射線、γ射線、同步加速器放射線等高能射線之照射時，會產生磺醯基之β位被二氟甲基化之酸的重複單元。前述酸係適合含有重複單元A2之聚合物之脫保護之酸強度。又，若使用含有式(C4)或(C8)表示之重複單元之聚合物作為阻劑組成物之基礎聚合物，則能夠適度控制生成酸之移動、擴散。

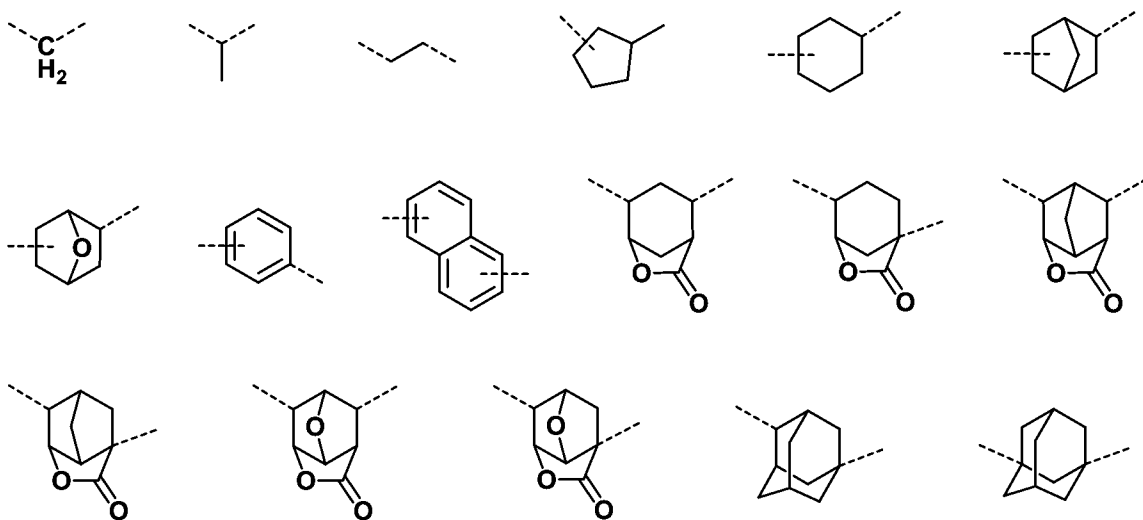
【0127】

因高能射線照射而產生芳烴(arene)磺酸之光酸產生劑，亦常用於將含有經縮醛基、三級烷基或第三丁氧基羰基保護之單元之聚合物予以脫保護。但是即使為了獲得本發明之效果，將芳烴磺酸產生單元作為基礎聚合物之重複單元導入，由於其低溶劑溶解性，有時基礎聚合物仍不會溶於溶劑。另一方面，本發明之含有式(C4)或(C8)表示之重複單元之聚合物，帶有充分的脂溶性，故其製造、操作容易，阻劑組成物之製備亦容易。

【0128】

式(C2)及(C6)中，Y² 為-Y²¹-C(=O)-O-時，Y²¹ 表示之也可以含有雜原子之伸烴基可列舉如下但不限於此等。

[化81]



式中，虛線為原子鍵。

【0129】

式(C2)及(C6)中， R^{HF} 為氫原子或三氟甲基。重複單元C2及C6中， R^{HF} 為氫原子時之具體例，可列舉日本特開2010-116550號公報記載之例， R^{HF} 為三氟甲基時之具體例，可列舉日本特開2010-77404號公報記載之例。重複單元C3及C7可列舉日本特開2012-246265號公報、特開2012-246426號公報記載之重複單元。

【0130】

式(C1)及(C5)中， Xa^- 為非親核性相對離子。 Xa^- 表示之非親核性相對離子之例，可列舉日本特開2010-113209號公報、日本特開2007-145797號公報記載之例。

【0131】

Y^4 表示之也可以含有雜原子之碳數1~30之伸烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲烷二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丁烷-1,4-二基、戊烷-1,5-二基、己烷-1,6-二基、庚烷-1,7-二基、辛烷-1,8-二基、壬烷-1,9-二基、癸烷-1,10-二基、十一烷-1,11-二基、十二烷-1,12-二基、十三烷-1,13-二基、十四烷-1,14-二基、十五烷-1,15-二基、十六烷-1,16-二基、十七烷-1,17-二基等烷二基；環戊烷二基、環己烷二基、降莖烷二基、金剛烷二基等環族飽和伸烴基；伸苯基、甲基伸苯基、乙基伸苯基、正丙基伸苯基、異丙

基伸苯基、正丁基伸苯基、異丁基伸苯基、第二丁基伸苯基、第三丁基伸苯基、伸萘基、甲基伸萘基、乙基伸萘基、正丙基伸萘基、異丙基伸萘基、正丁基伸萘基、異丁基伸萘基、第二丁基伸萘基、第三丁基伸萘基等伸芳基；它們組合而獲得之基等。

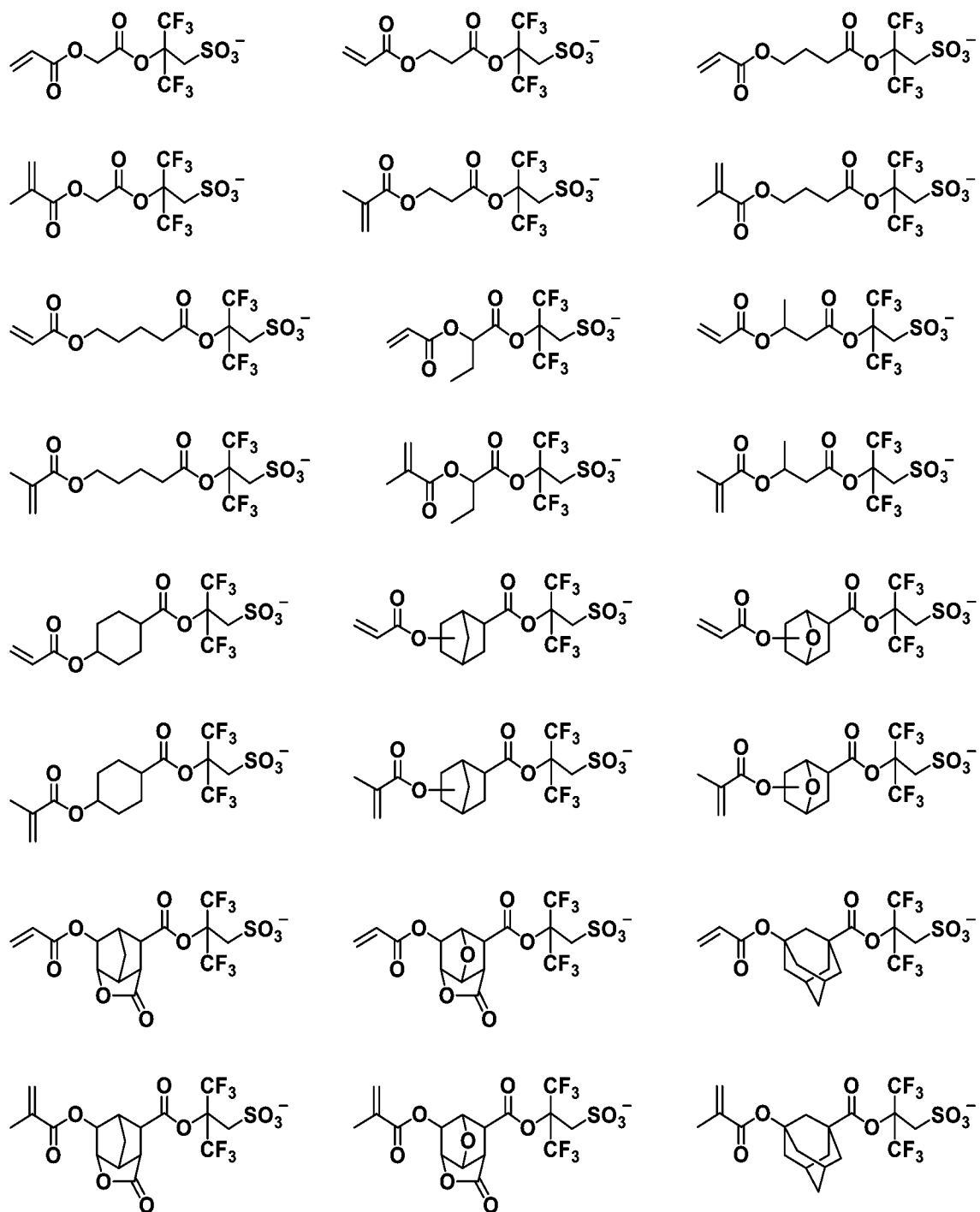
【0132】

又，前述伸烴基之一部分或全部氫原子也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，構成前述伸烴基之-CH₂-之一部分亦可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果，也可形成羥基、氰基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。

【0133】

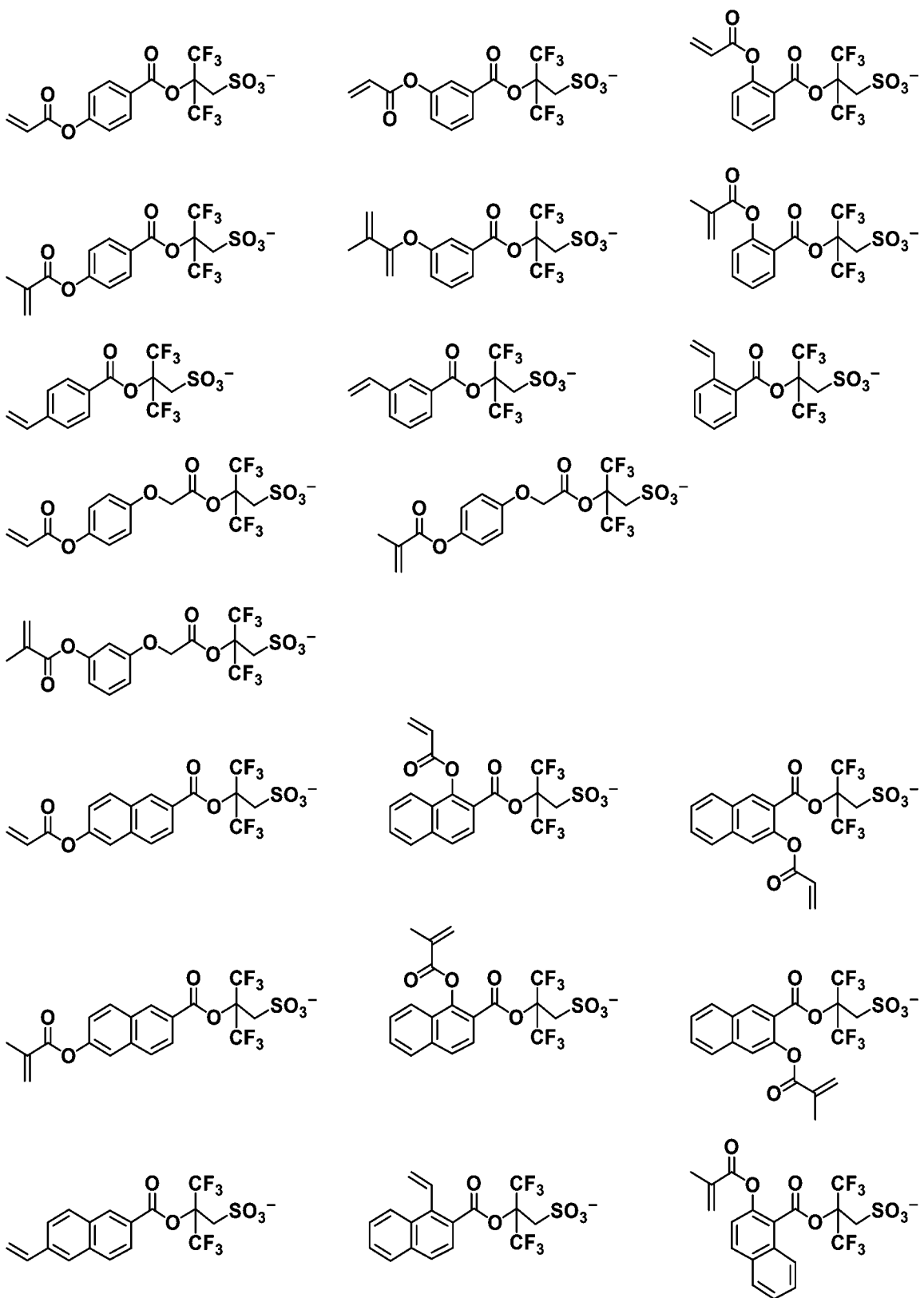
提供重複單元C₄及C₈之單體之陰離子之理想例可列舉如下但不限於此等。

[化82]



【0134】

[化83]



【0135】

式(C1)~(C8)中， $\text{R}^{21}\sim\text{R}^{38}$ 各自獨立地為鹵素原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基。

【0136】

前述鹵素原子可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

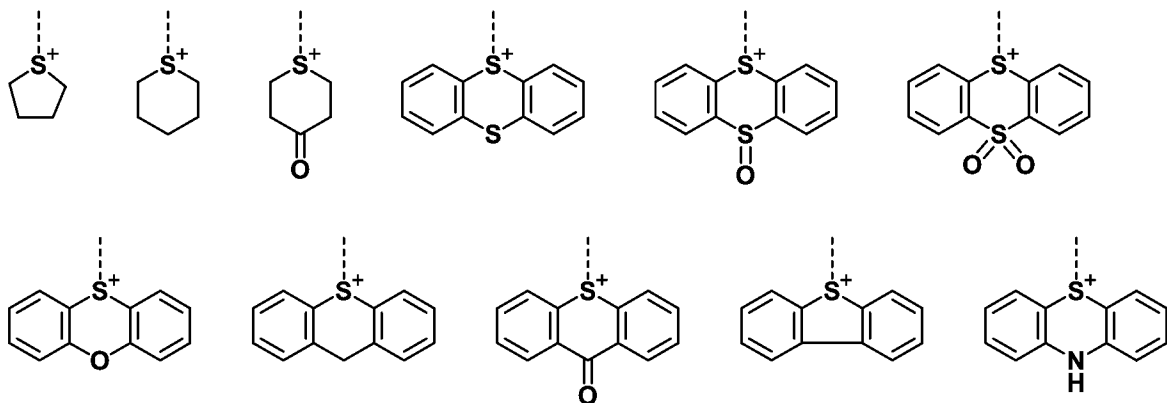
【0137】

前述碳數1~20之烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等碳數1~20之烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等碳數3~20之環族飽和烴基；苯基、萘基、蒽基等碳數6~20之芳基等。又，前述烴基之一部分或全部氫原子也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，前述烴基之碳-碳鍵間亦可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果，亦可含有羥基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。

【0138】

又， R^{21} 及 R^{22} 、 R^{23} 及 R^{24} 、 R^{26} 及 R^{27} 、或 R^{29} 及 R^{30} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時形成之環可列舉以下所示者等。

[化84]

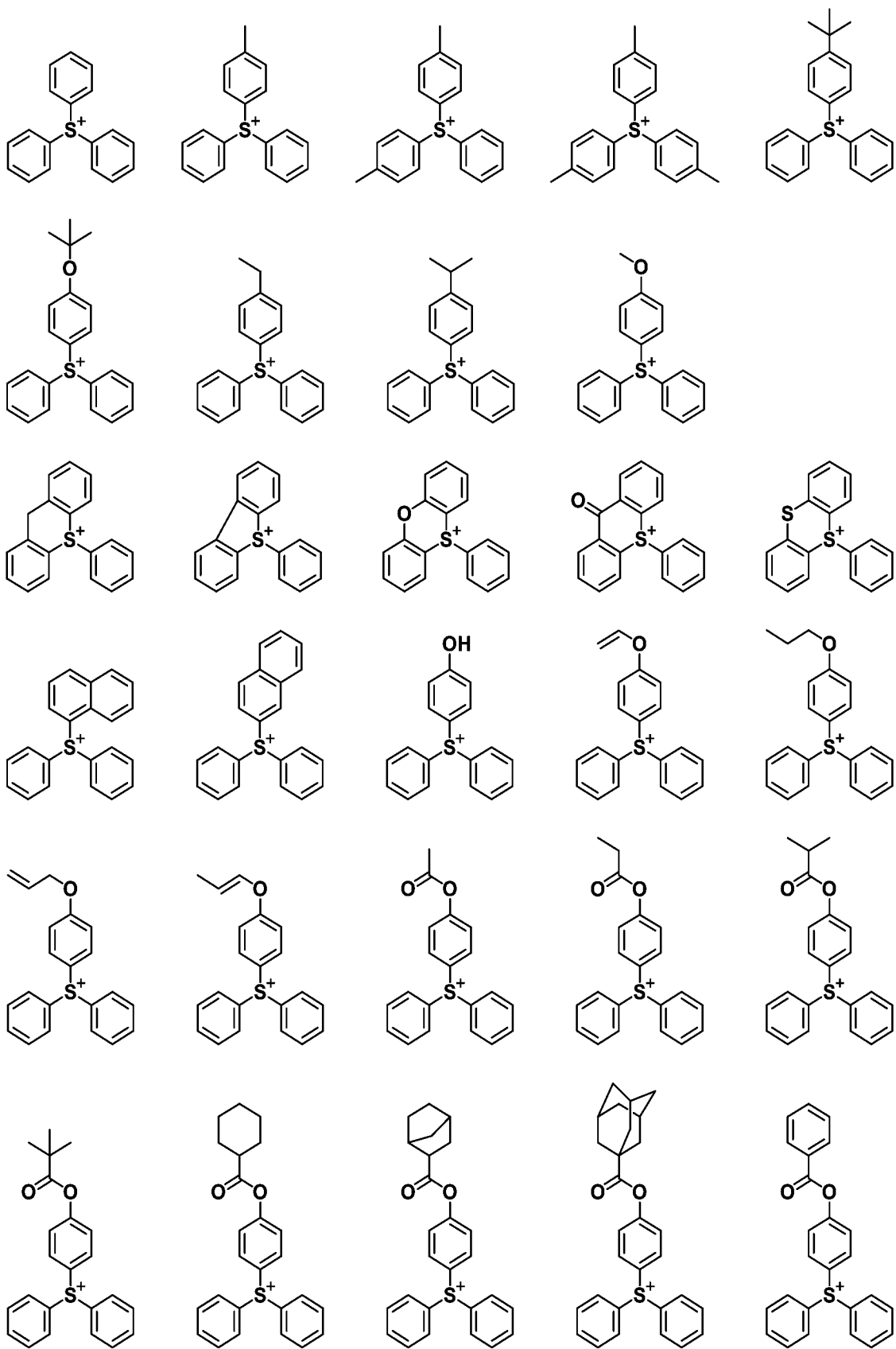


式中，虛線為原子鍵。

【0139】

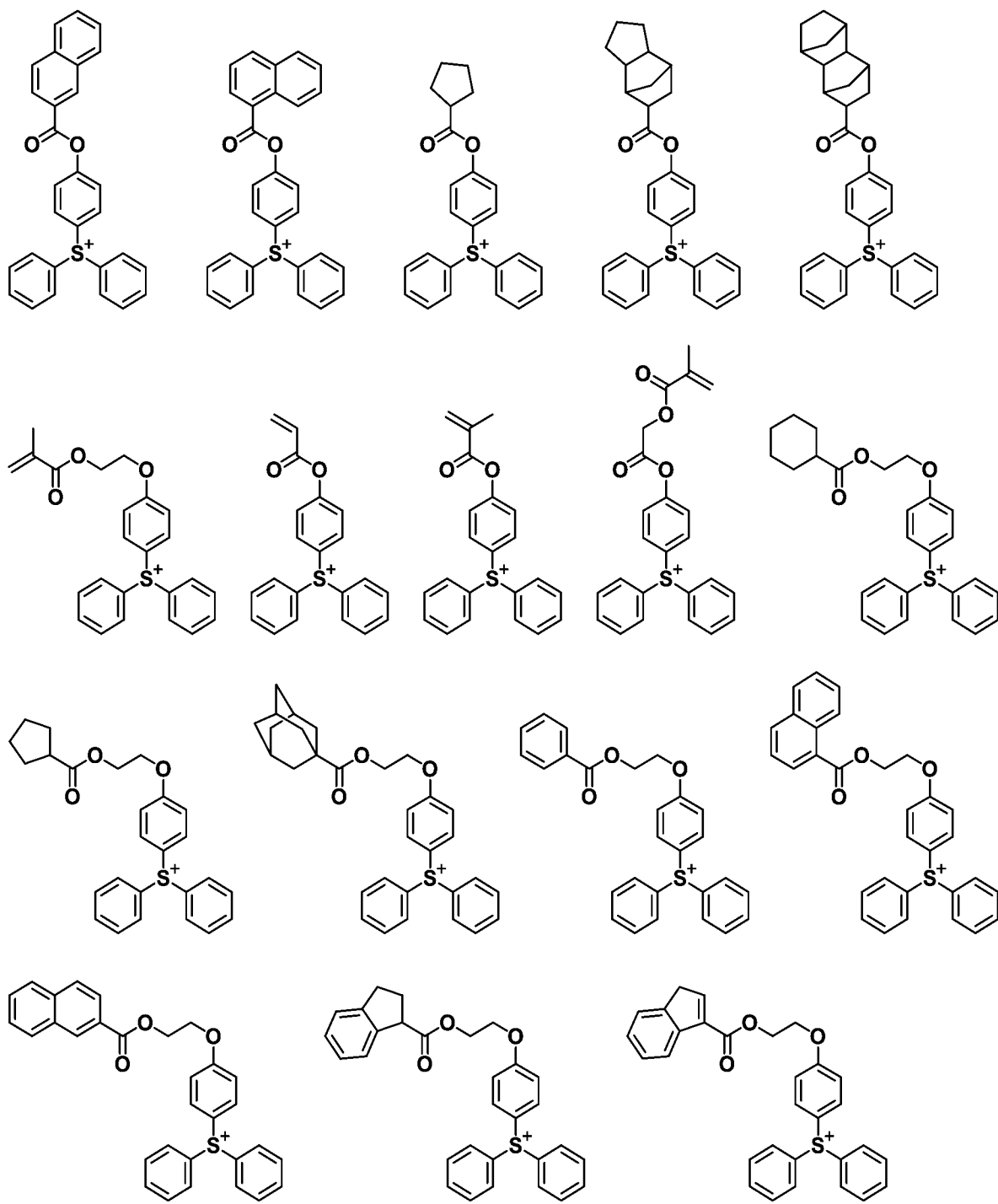
式(C2)~(C4)中，銻陽離子之具體結構可列舉如下但不限於此等。

[化85]



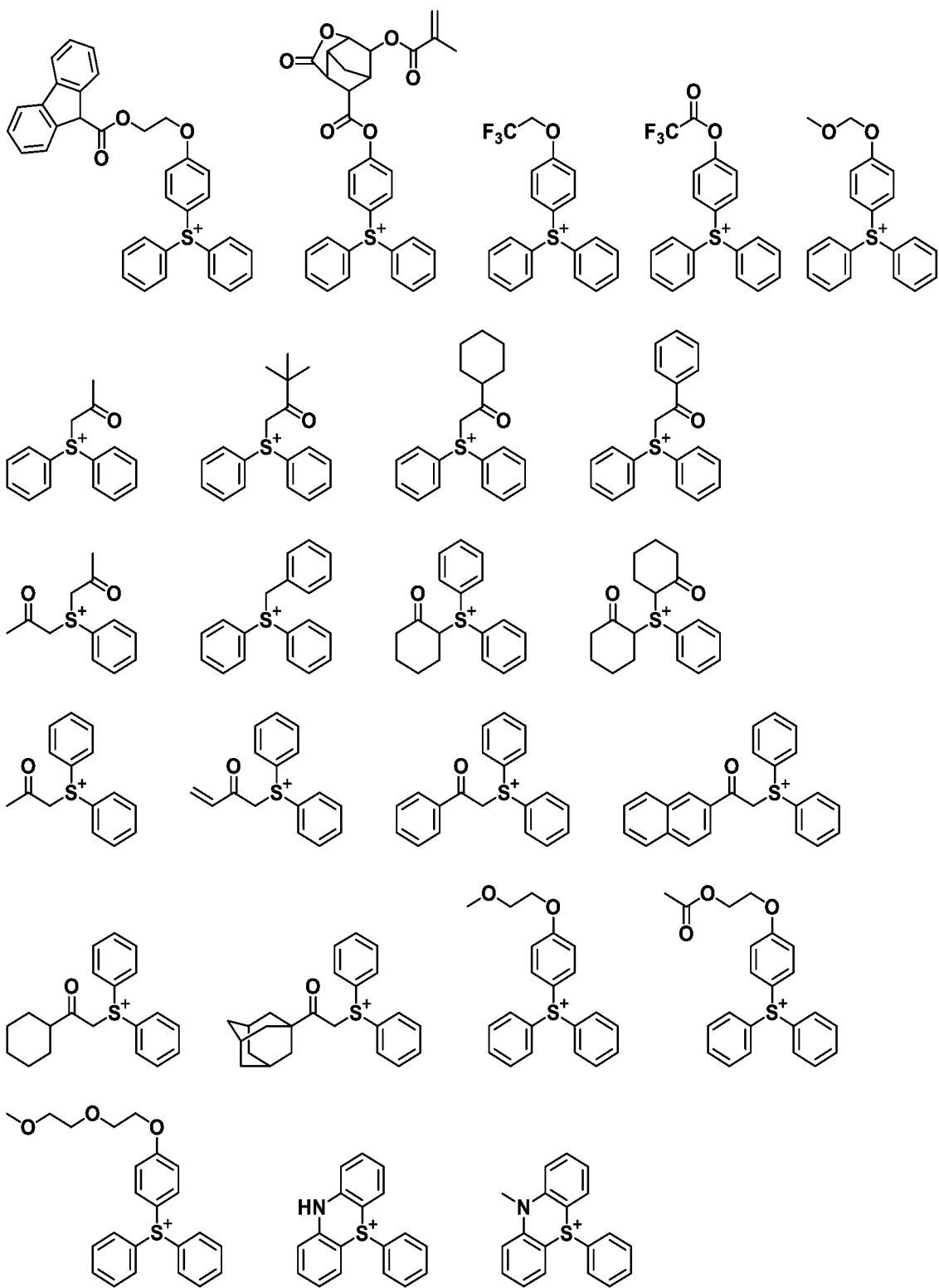
【0140】

[化86]



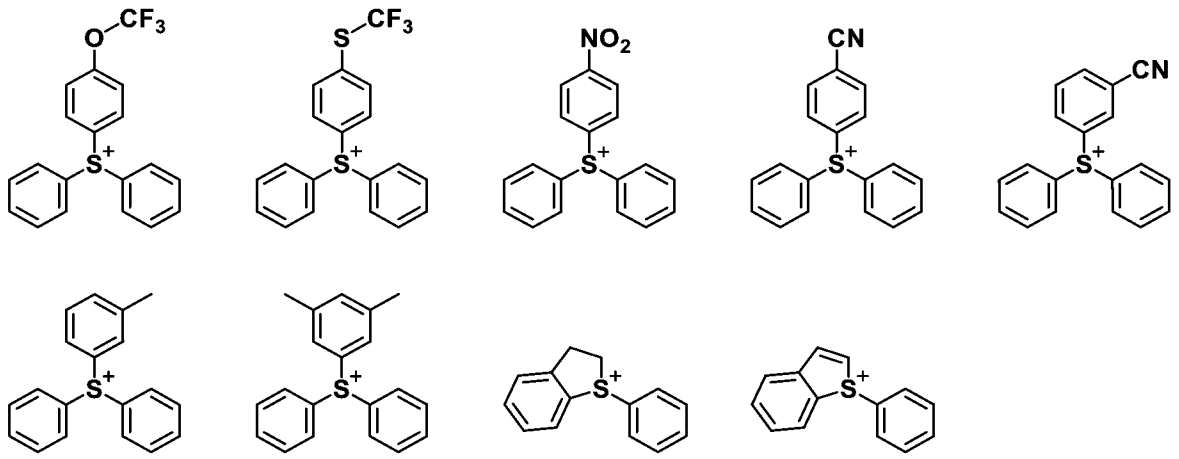
【0141】

[化87]



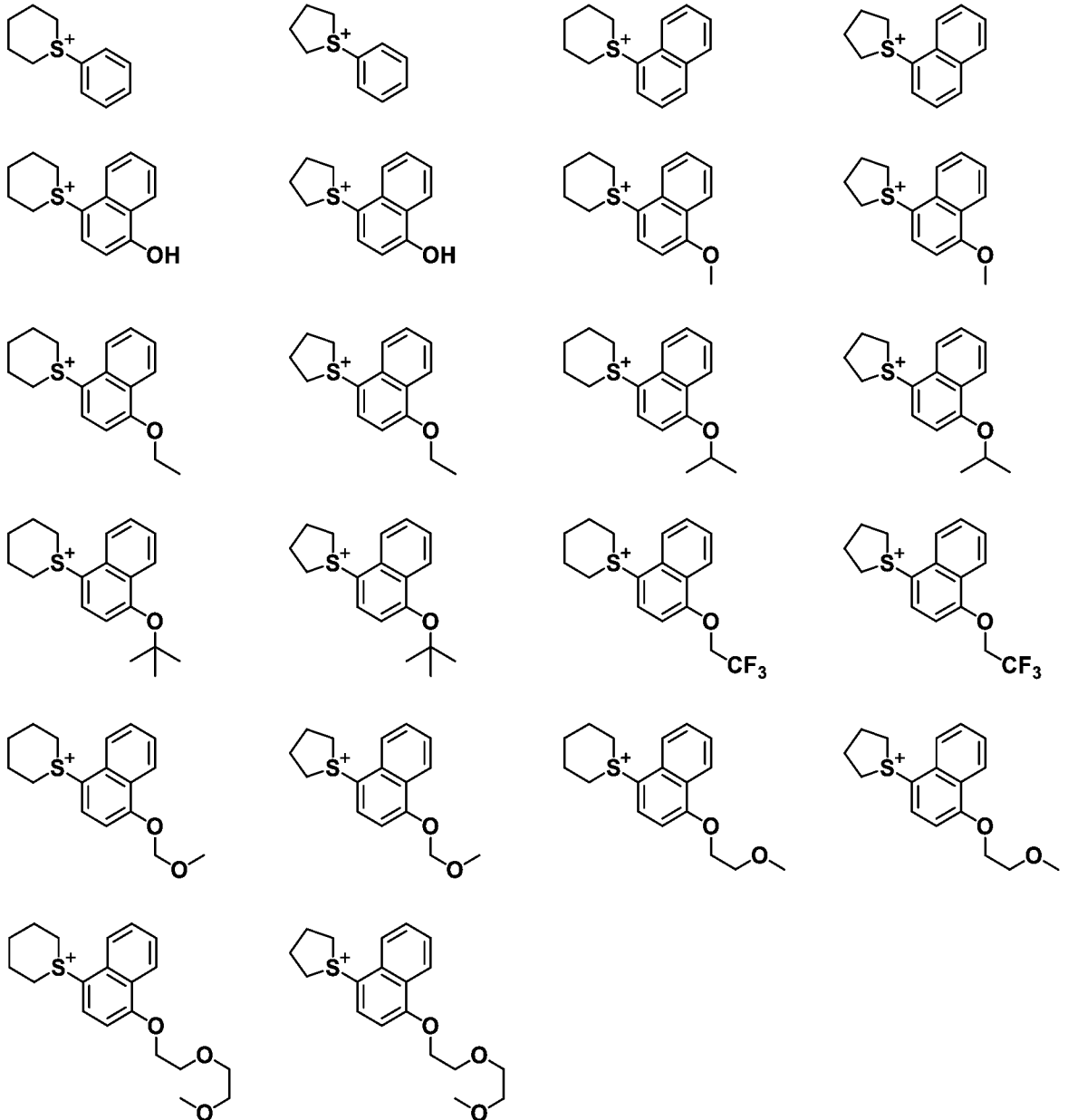
【0142】

[化88]



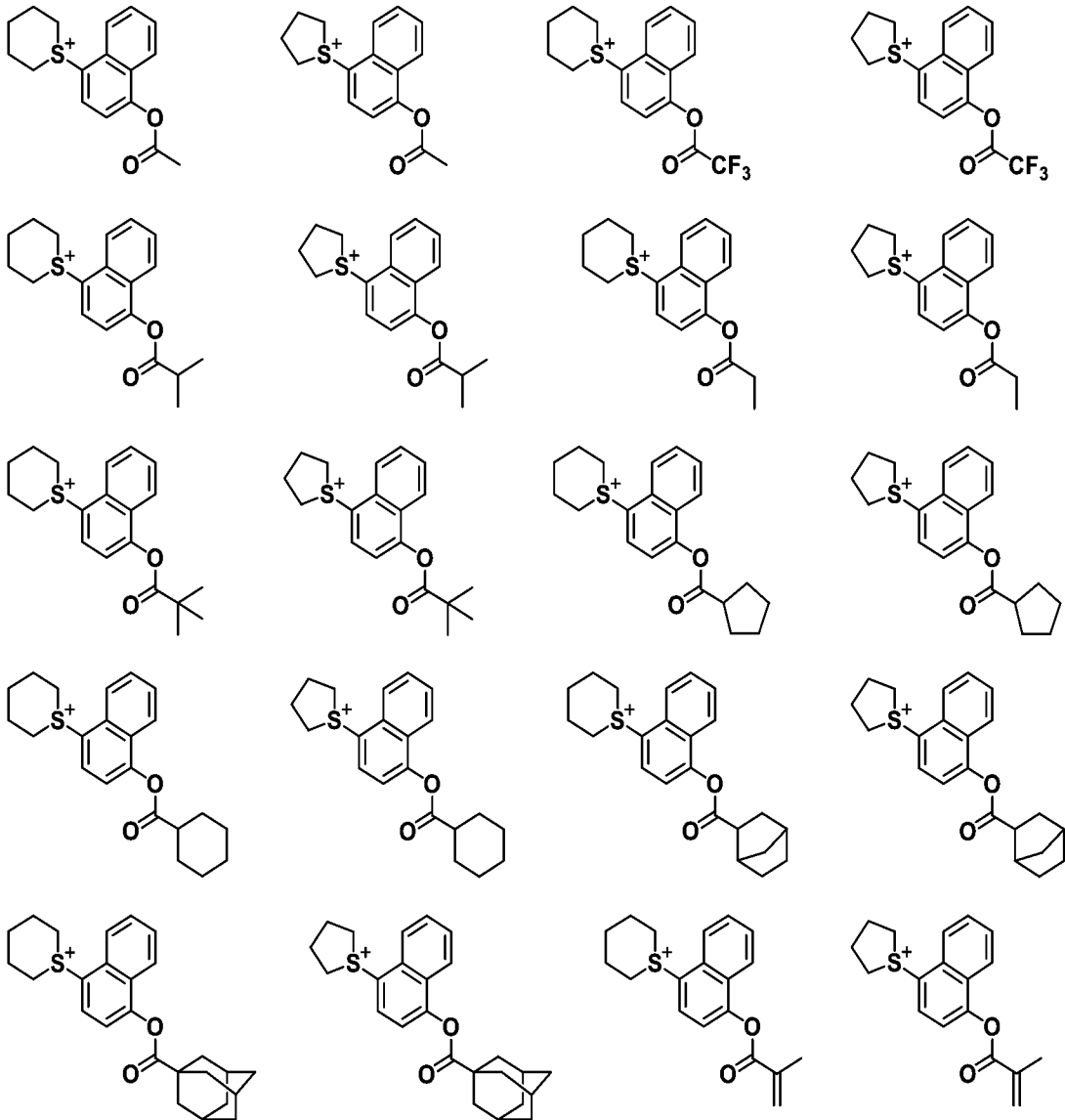
【0143】

[化89]



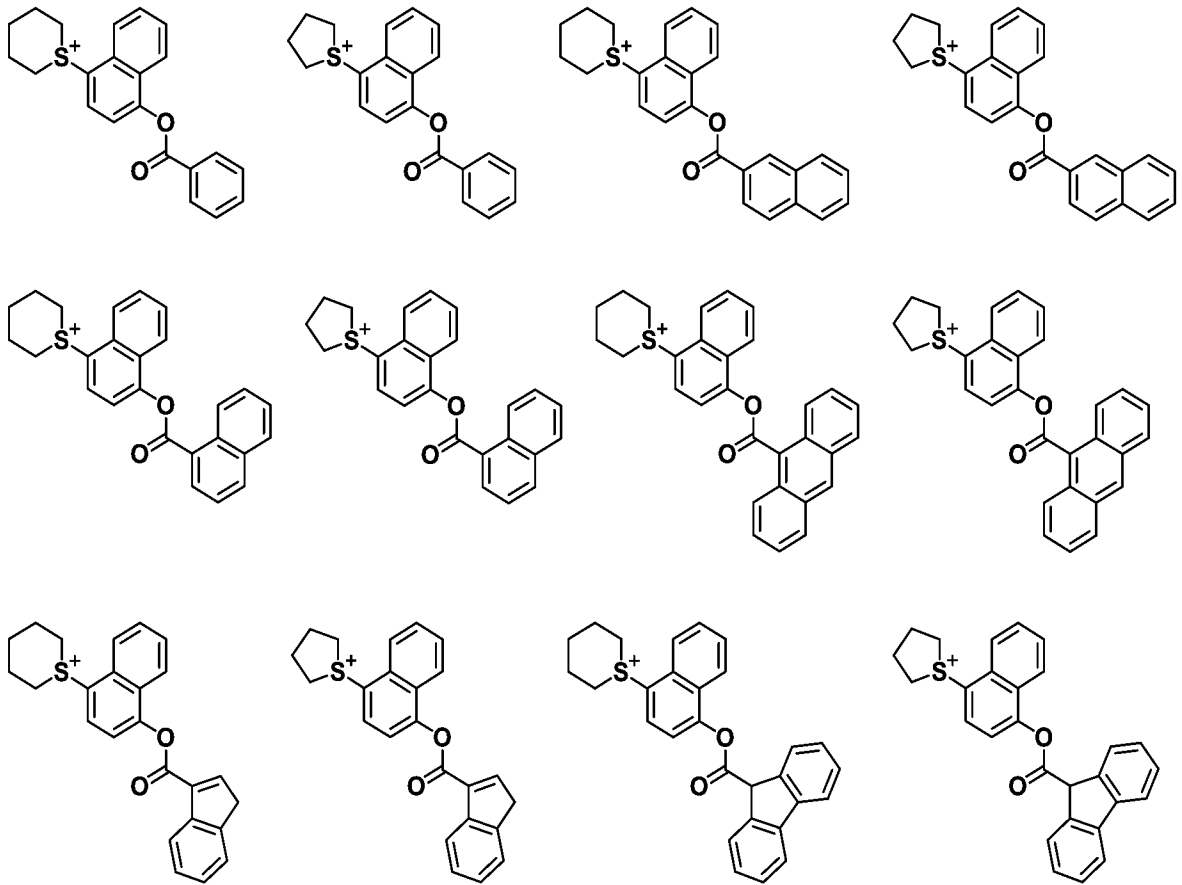
【0144】

[化90]



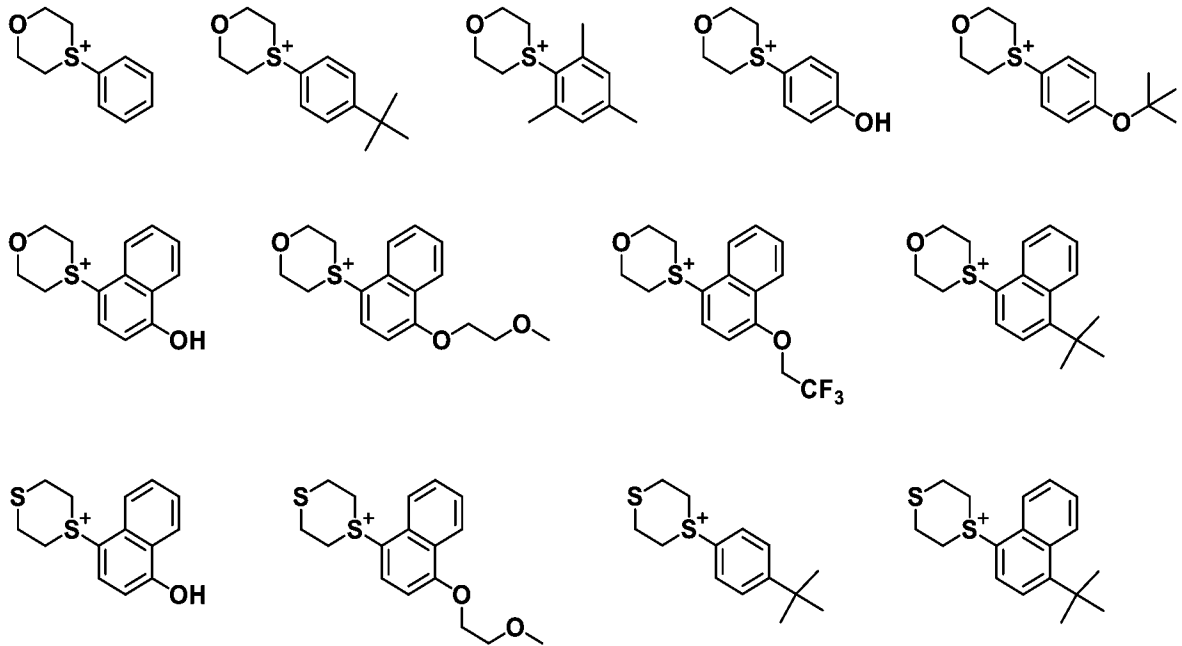
【0145】

[化91]



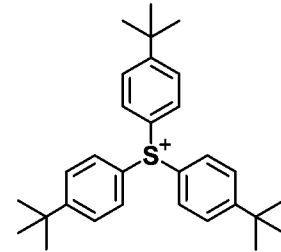
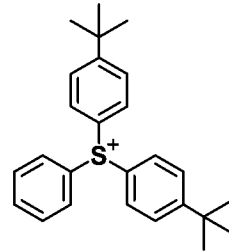
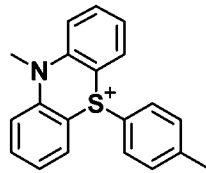
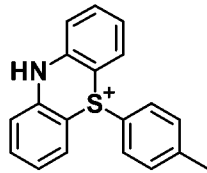
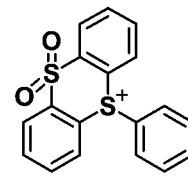
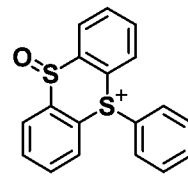
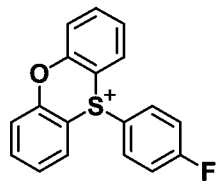
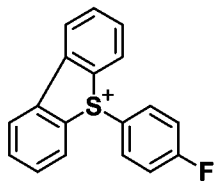
【0146】

[化92]



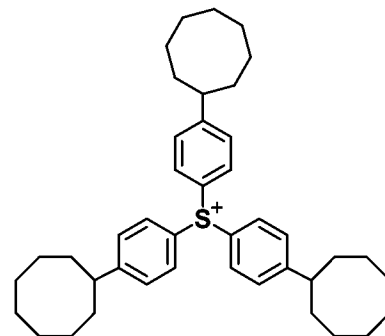
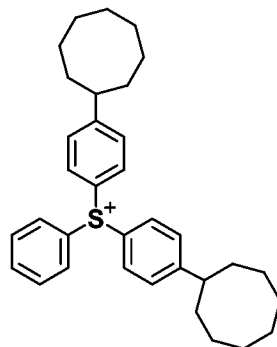
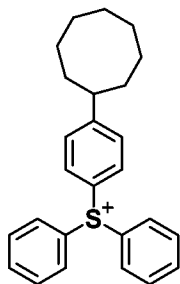
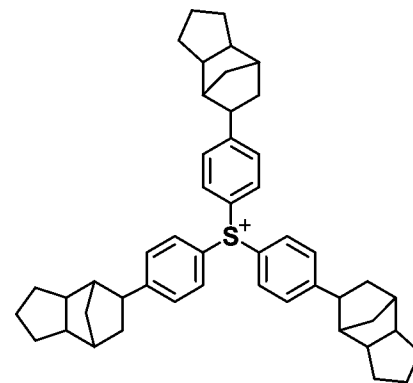
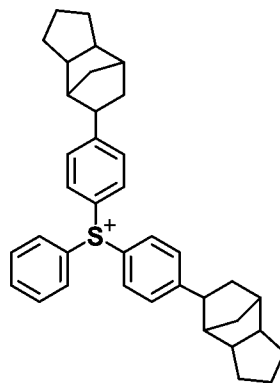
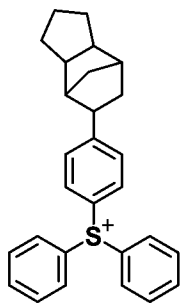
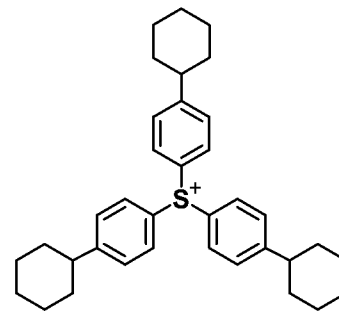
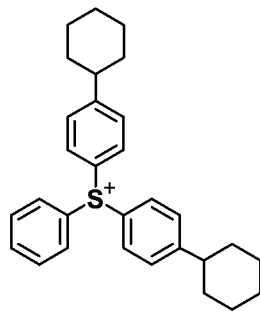
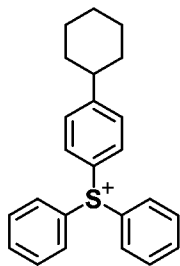
【0147】

[化93]



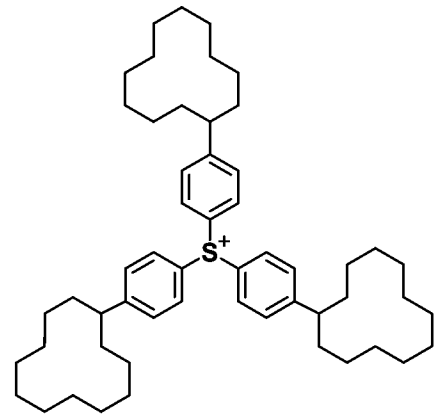
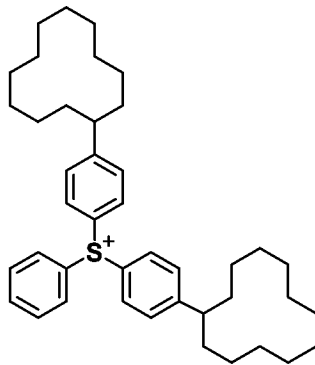
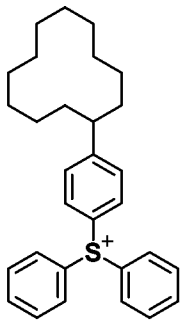
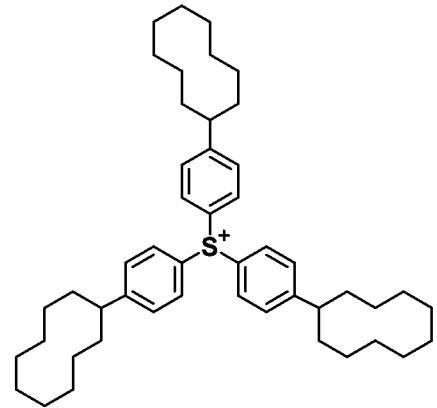
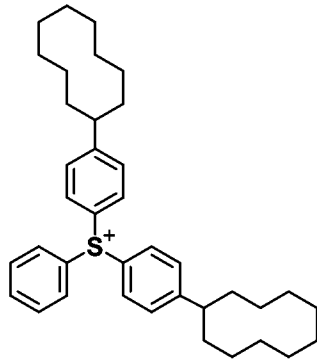
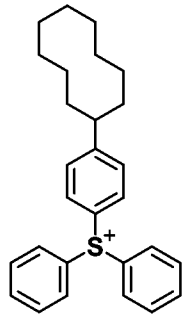
【0148】

[化94]



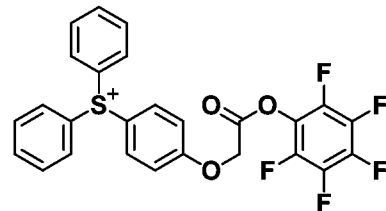
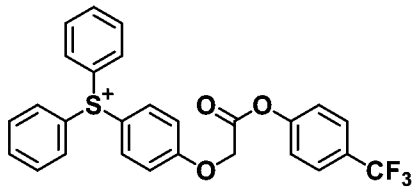
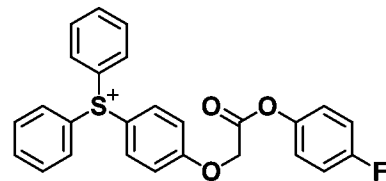
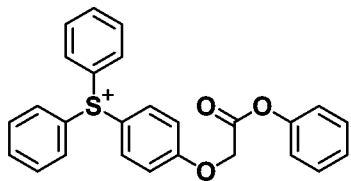
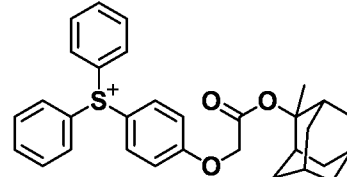
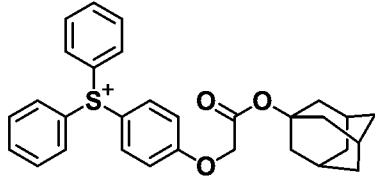
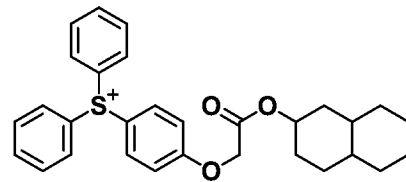
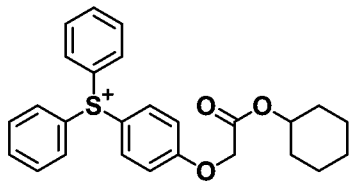
【0149】

[化95]



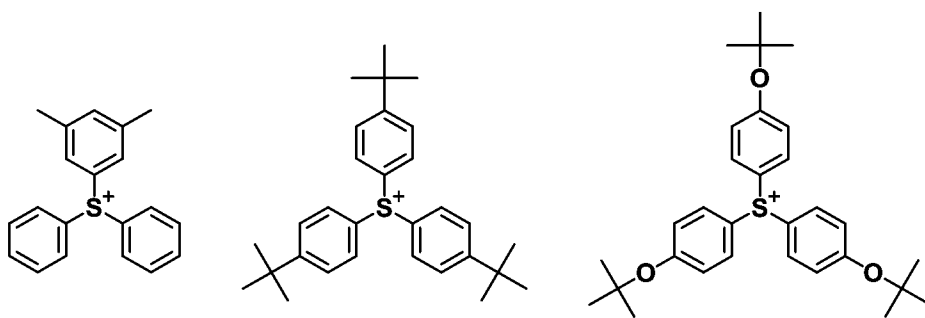
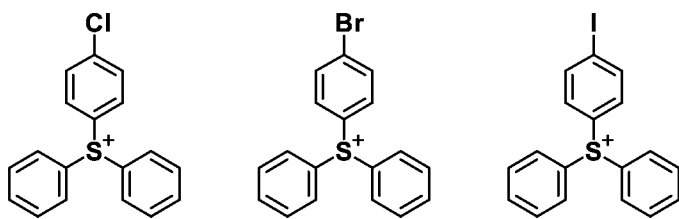
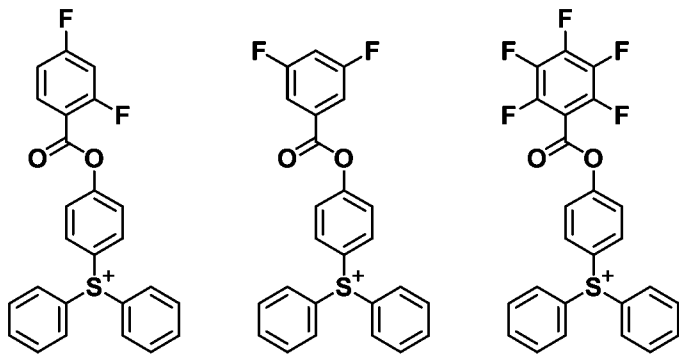
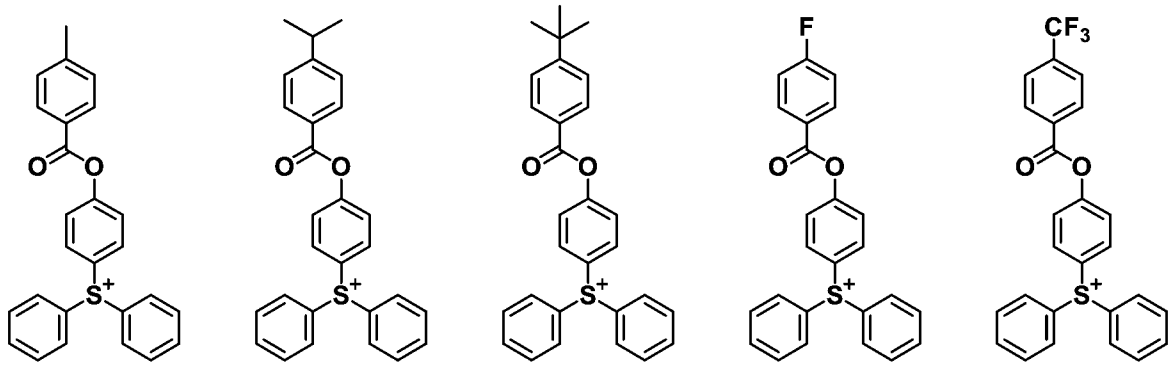
【0150】

[化96]



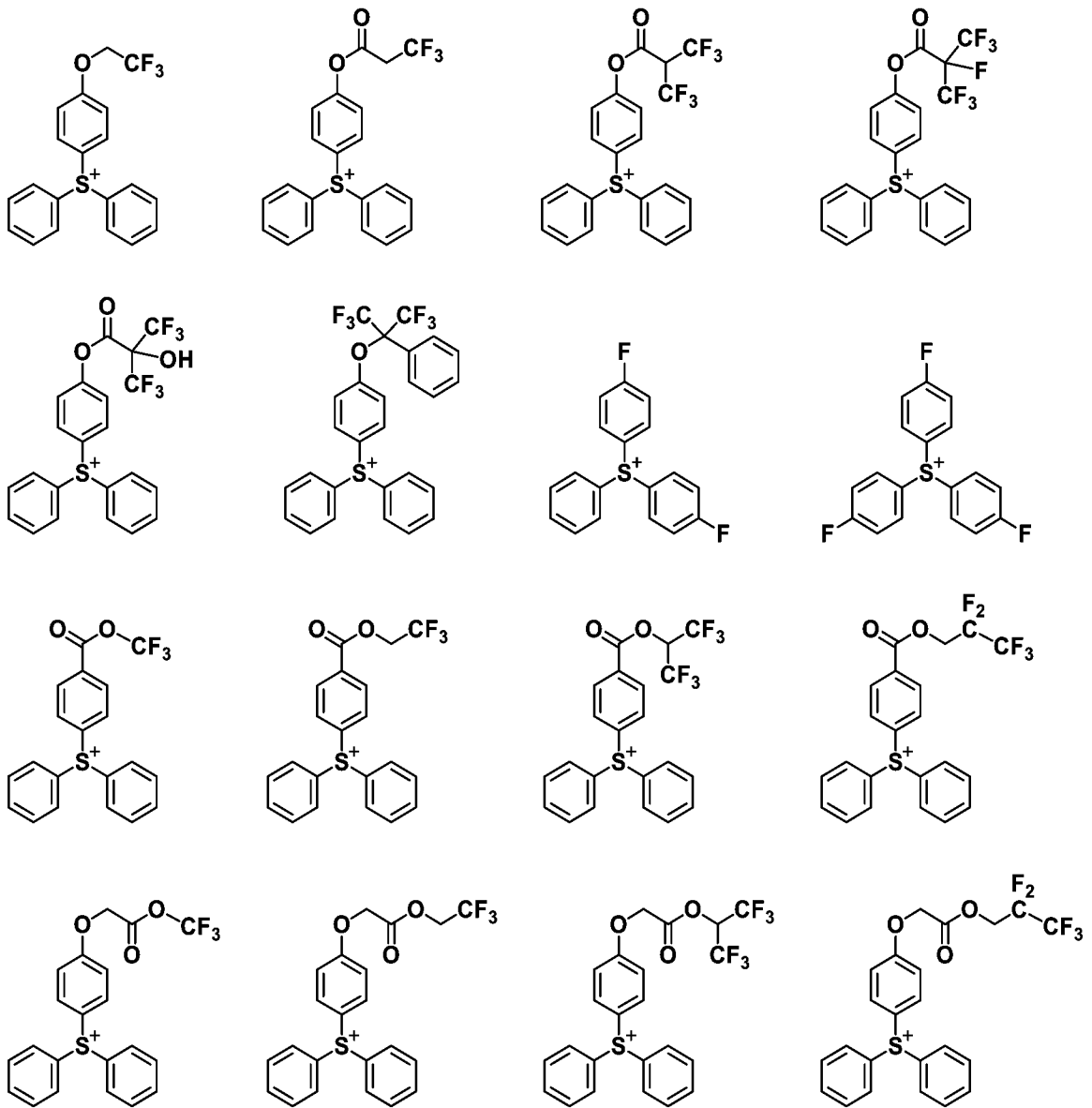
【0151】

[化97]



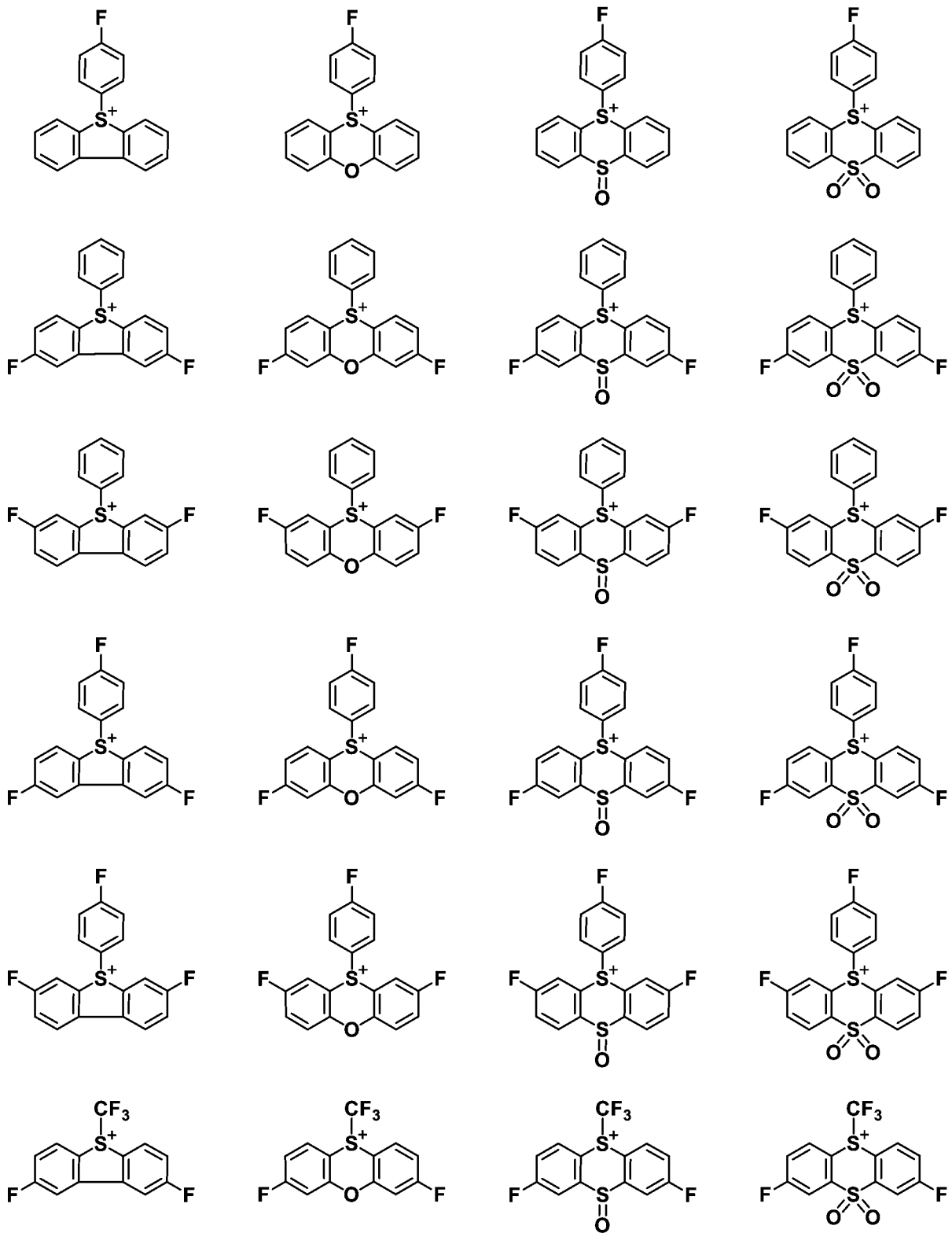
【0152】

[化98]



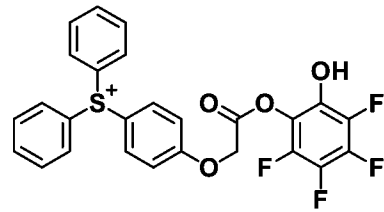
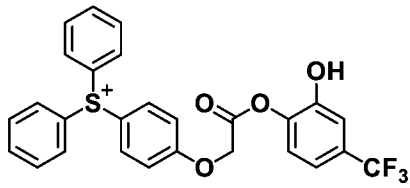
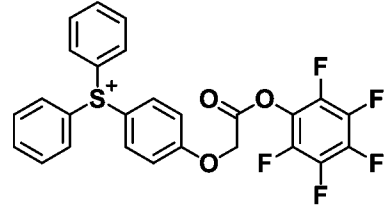
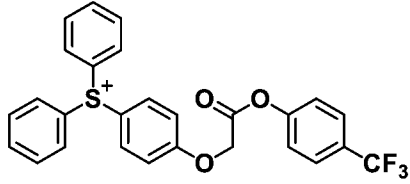
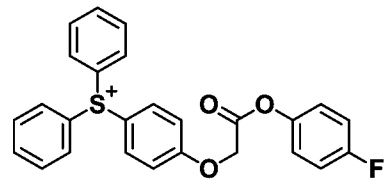
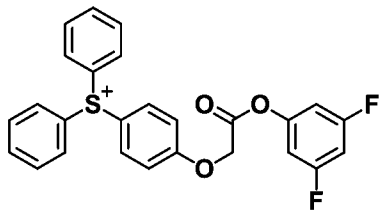
【0153】

[化99]



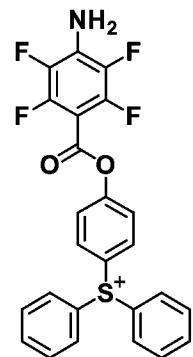
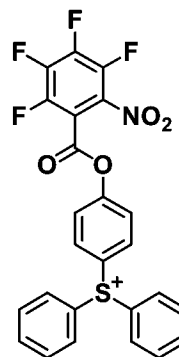
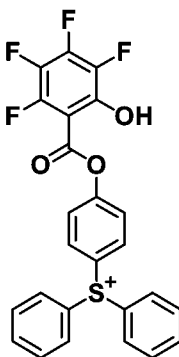
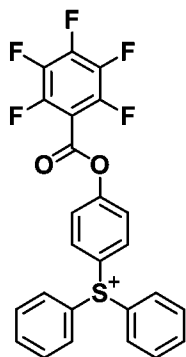
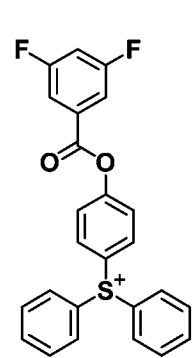
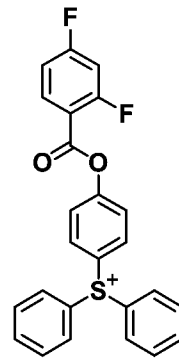
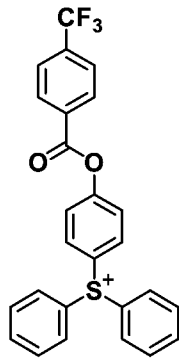
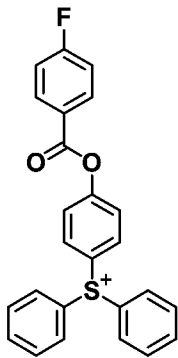
【0154】

[化100]



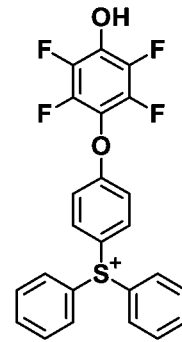
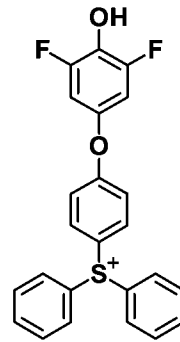
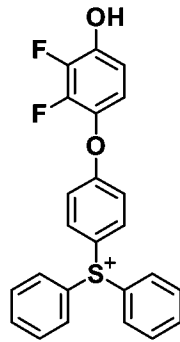
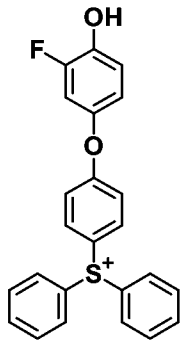
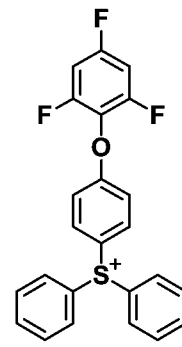
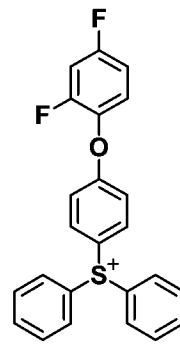
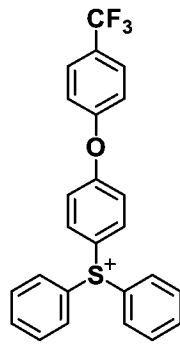
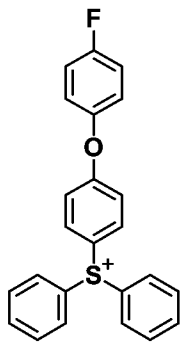
【0155】

[化101]



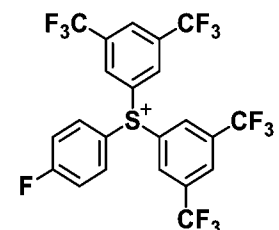
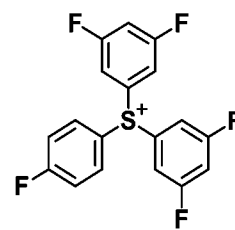
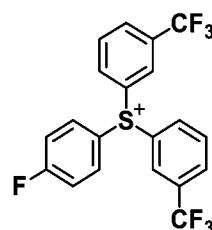
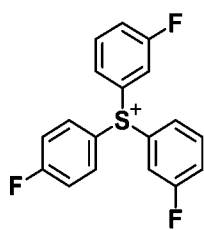
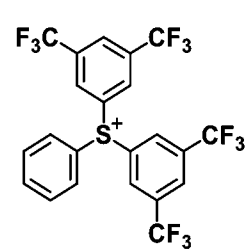
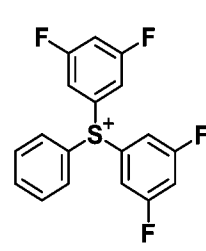
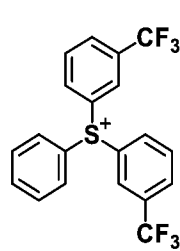
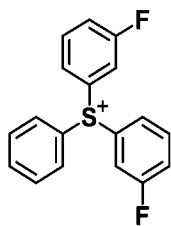
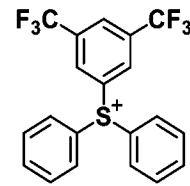
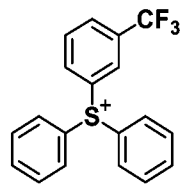
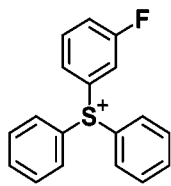
【0156】

[化102]



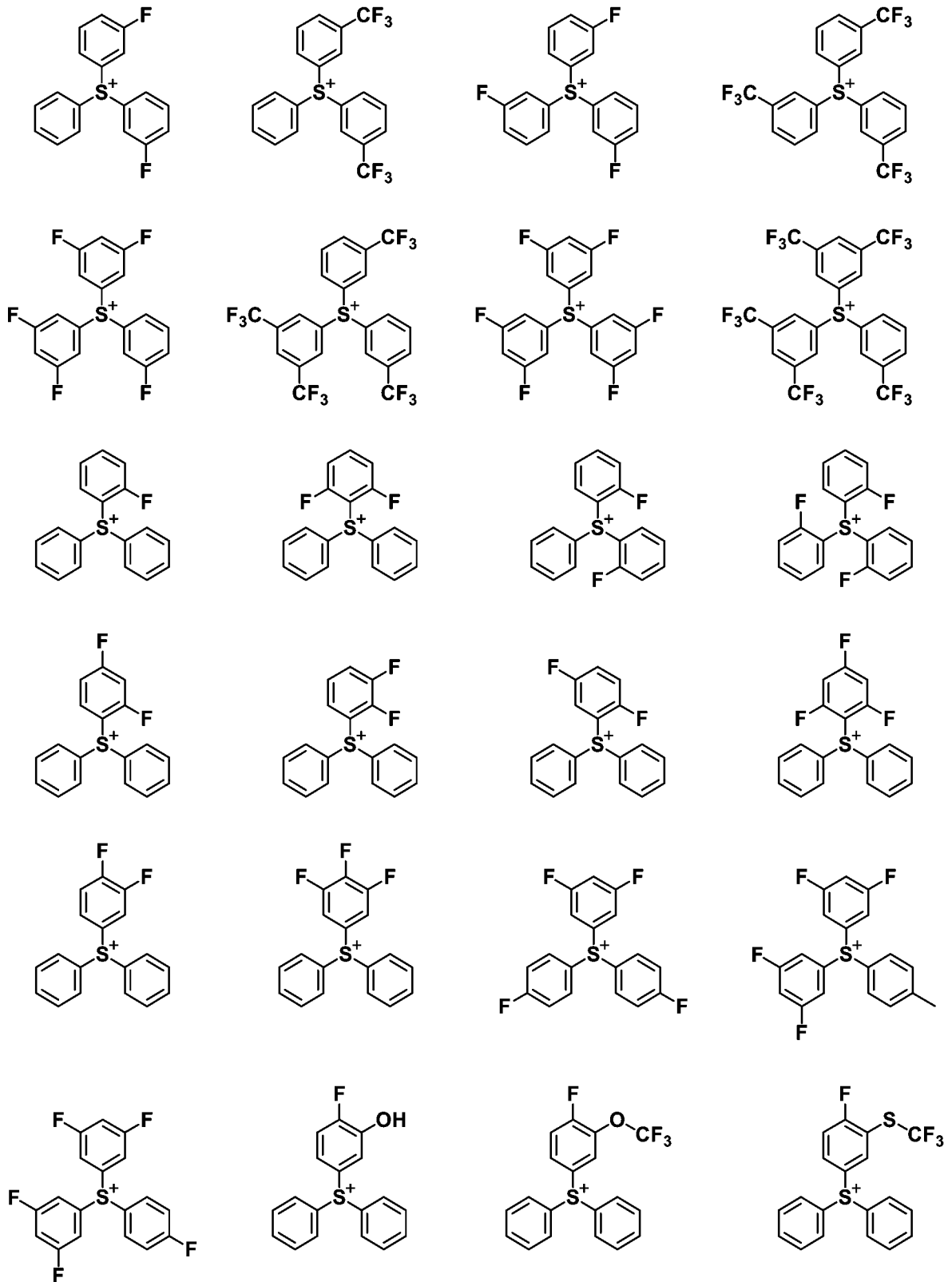
【0157】

[化103]



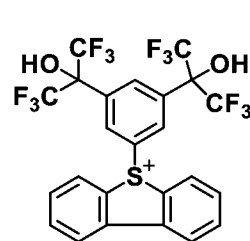
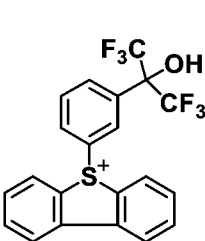
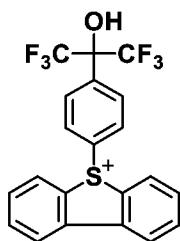
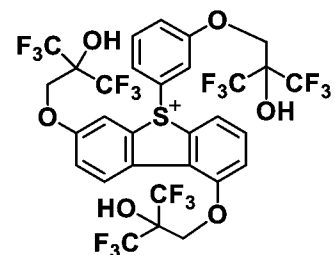
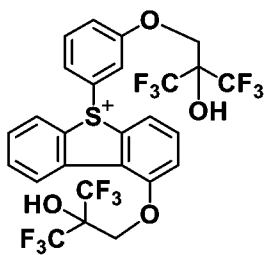
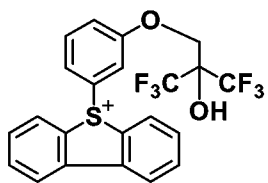
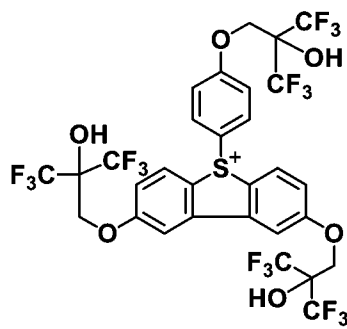
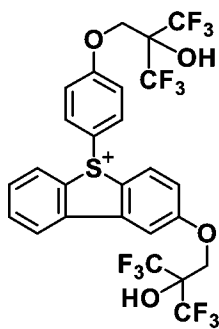
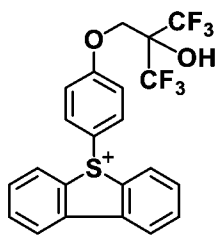
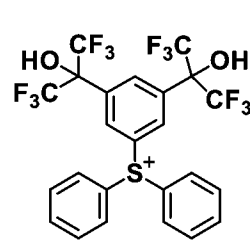
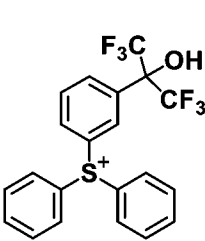
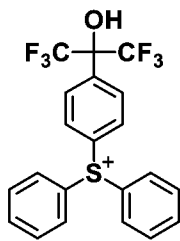
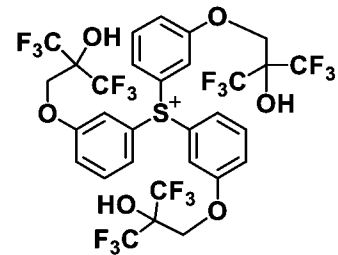
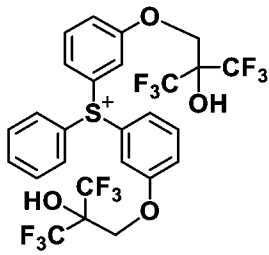
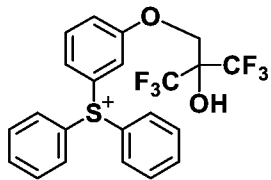
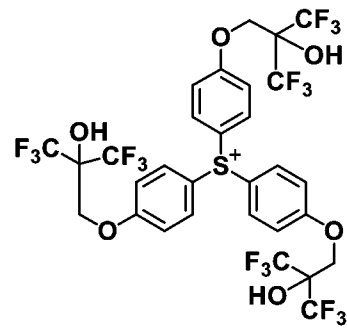
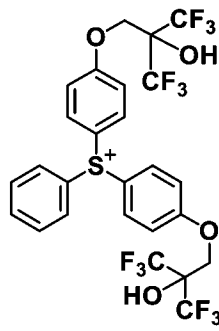
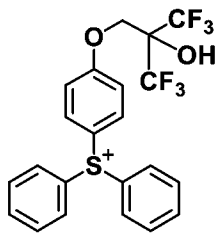
【0158】

[化104]



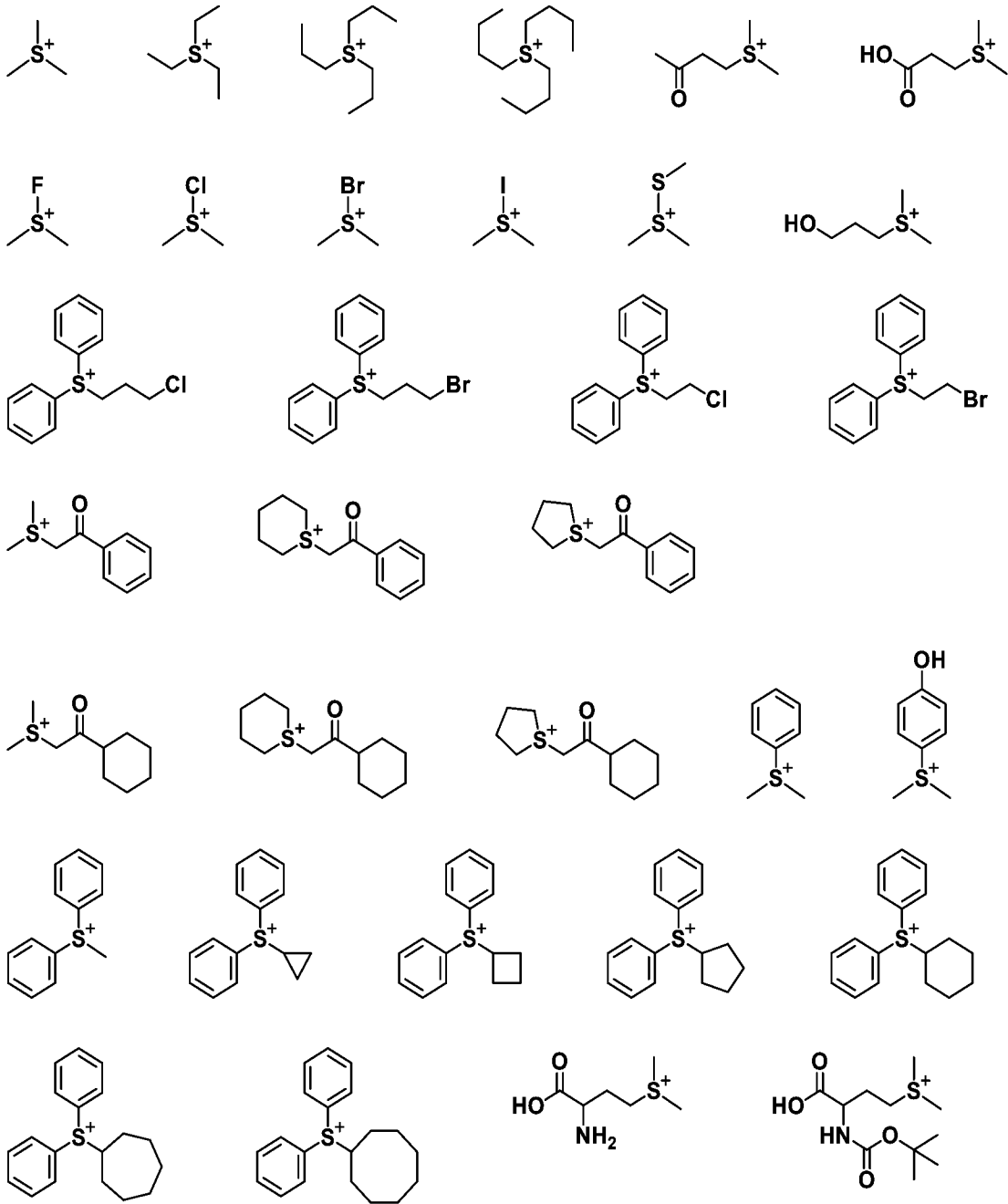
【0159】

[化105]



【0160】

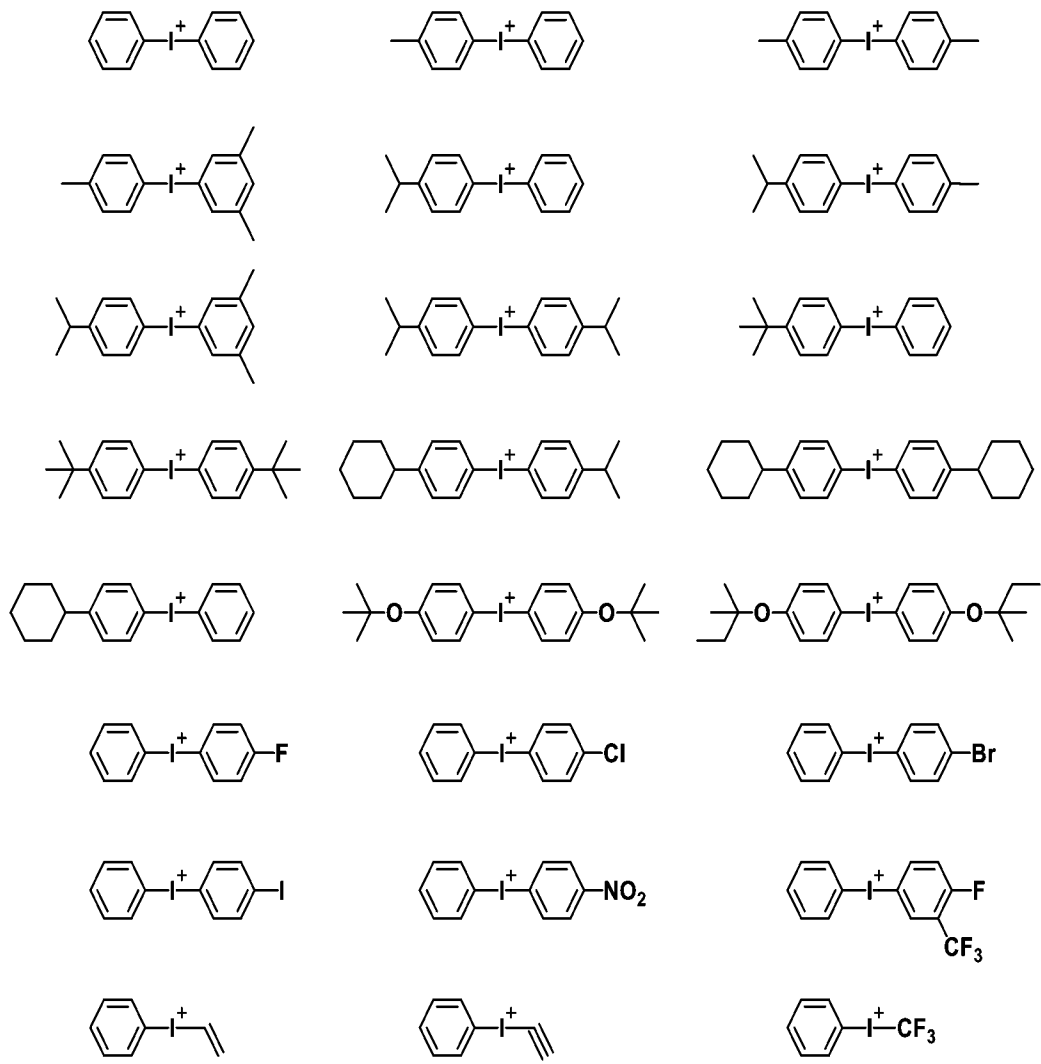
[化106]



【0161】

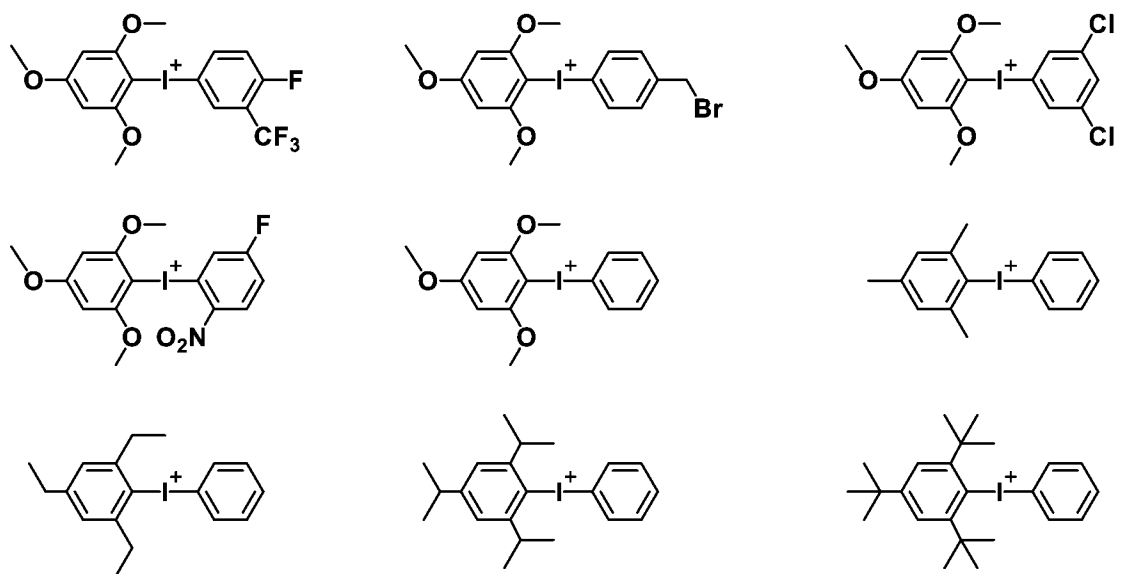
式(C5)~(C8)中，銹陽離子之具體結構可列舉如下但不限於此等。

[化107]



【0162】

[化108]



【0163】

重複單元C1~C8當中，就對於空白光罩之加工為理想的單元而言，在設計聚合物之酸不安定基方面考量酸強度為最適之觀點，為例如重複單元C4。

【0164】

重複單元C1~C8係因高能射線之照射而產生酸之單元。藉由聚合物中含有該等單元，據認為酸擴散會適度地受抑制，能獲得LER減小的圖案。又，藉由聚合物中含有該等單元，當於真空中烘烤時，可抑制酸從曝光部揮發並再附著於未曝光部之現象，據認為對於LER之減小、減少在未曝光部之因不期望之膜損失所致之形狀劣化等對有效。

【0165】

重複單元C1~C8，宜在基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中以0.1~30莫耳%之範圍導入較佳，以0.5~20莫耳%之範圍導入更佳。重複單元C1~C8可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

【0166】

前述基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中，具有芳香環骨架之重複單元之含量為65莫耳%以上較理想，更佳為75莫耳%以上，又更佳為85莫耳%以上，當不含重複單元C1~C8時，宜在全部單元中具有芳香環骨架較佳。

【0167】

前述基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中，選自重複單元A1、重複單元A2及重複單元B1~B3中之至少1種之含量為80莫耳%以上較理想，85莫耳%以上更理想。

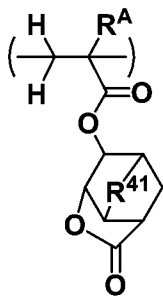
【0168】

前述聚合物亦可含有常用之經酸不安定基保護之(甲基)丙烯酸酯單元、或帶有內酯結構、苯酚性羥基以外之羥基等密合性基之(甲基)丙烯酸酯單元。可利用該等重複單元來進行阻劑膜之特性之微調整，但亦可不含該等單元。

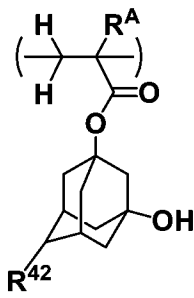
【0169】

前述帶有密合性基之(甲基)丙烯酸酯單元之例，例如下式(B4)表示之重複單元(以下亦稱為重複單元B4。)、下式(B5)表示之重複單元(以下亦稱為重複單元B5。)及下式(B6)表示之重複單元(以下亦稱為重複單元B6。)。該等單元不呈酸性，能輔助地使用作為提供對於基板之密合性之單元、調整溶解性之單元。

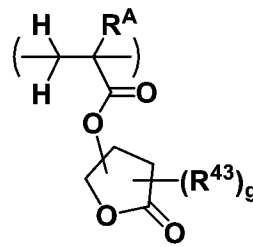
[化109]



(B4)



(B5)



(B6)

【0170】

式(B4)~(B6)中， R^A 同前述。 R^{41} 為-O-或亞甲基。 R^{42} 為氫原子或羥基。 R^{43} 為碳數1~4之飽和烴基。 g 為0~3之整數。

【0171】

含有重複單元B4~B6時，其含量為前述基礎聚合物中含有的聚合物之全部重複單元中之0~20莫耳%較理想，0~10莫耳%更理想。重複單元B4~B6可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

【0172】

前述聚合物，可利用公知之方法，使視需要經保護基保護之各單體共聚合，之後視需要進行脫保護反應以合成。共聚合反應不特別限定，較佳為自由基聚合、陰離子聚合。針對該等方法，可參考日本特開2004-115630號公報。

【0173】

前述聚合物之重量平均分子量(Mw)為1000~50000較佳，2000~20000更理想。Mw為1000以上的話，則不會有如已往所知發生圖案頂部變圓而解像力降低且LER劣化之現象之虞。另一方面，Mw為50000以下的話，則尤其在形成圖案線寬為100nm以下之圖案時無LER劣化之虞。又，本發明中，Mw係使用四氫呋喃(THF)或二甲基甲醯胺(DMF)作為溶劑時之以凝膠滲透層析(GPC)得到的聚苯乙烯換算測定值。

【0174】

前述聚合物其分子量分布(Mw/Mn)為1.0~2.0，較佳為1.0~1.9，又更佳為1.0~1.8之窄分散較佳。如此在窄分散時，顯影後不會有圖案上出現異物或圖案之形狀惡化的情形。

【0175】

又，就前述基礎聚合物之設計而言，對於鹼顯影液之溶解速度為10nm/min以下較理想，7nm/min以下更佳，5nm/min以下更理想。於先進世代，在基板之塗佈膜為薄膜範圍(100nm以下)時，圖案膜對鹼顯影之損失之影響會增大，當聚合物之鹼溶解速度比10nm/min大時，圖案崩塌，變得無法形成微細圖案。尤其在要求無缺陷之光罩製作，顯影處理有較強的傾向，更顯著。又，本發明中，基礎聚合物對於鹼顯影液之溶解速度，係在8吋矽晶圓旋塗聚合物溶液(聚合物濃度：16.7質量%、溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA))，於100°C烘烤90秒而形成膜厚1000nm之膜後，以2.38質量%之氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液於23°C進行100秒顯影，從此時之膜損失量算出之值。

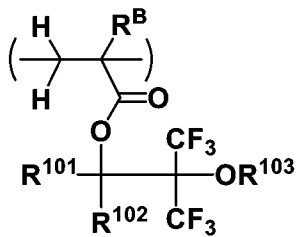
【0176】

[含氟原子之聚合物]

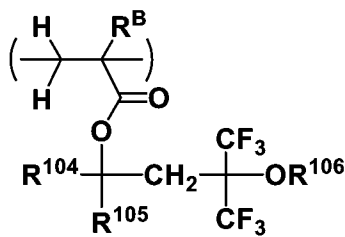
本發明之化學增幅正型阻劑組成物，為了高對比度化、遮蔽高能射線照射之酸之化學閃光及抗靜電膜材料塗佈在阻劑膜上之處理中來自抗靜電膜之酸之

混合並抑制非預期之不欲的圖案劣化，也可以包含含有選自下式(D1)表示之重複單元、下式(D2)表示之重複單元、下式(D3)表示之重複單元及下式(D4)表示之重複單元(以下也分別稱為重複單元D1、D2、D3及D4。)中之至少1種，並亦可更含有下式(D5)表示之重複單元及下式(D6)表示之重複單元(以下也分別稱為重複單元D5及D6。)中之至少1種重複單元的含氟原子之聚合物。前述含氟原子之聚合物也具有界面活性劑之作用，故能防止顯影處理中可能產生之不溶物對於基板之再附著，對於顯影缺陷也會發揮效果。

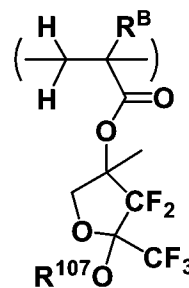
[化110]



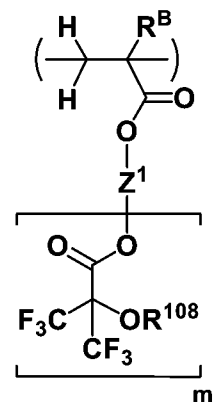
(D1)



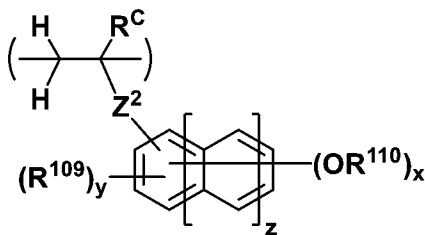
(D2)



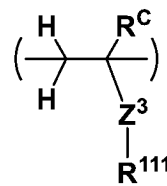
(D3)



(D4)



(D5)



(D6)

【0177】

式(D1)~(D6)中， R^B 各自獨立地為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 R^C 各自獨立地為氫原子或甲基。 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及 R^{105} 各自獨立地為氫原子或碳數1~10之飽和烴基。 R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 各自獨立地為氫原子、碳數1~15之烴基、碳數1~15之氟化烴基或酸不安定基， R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 為烴基

或氟化烴基時，碳-碳鍵間也可插入醚鍵或羰基。 R^{109} 為氫原子、或碳-碳鍵間亦可插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基。 R^{110} 為氫原子或、碳-碳鍵間亦可插入含雜原子之基之直鏈狀或分支狀之碳數1~5之烴基。 R^{111} 為有至少1個氫原子被氟原子取代之碳數1~20之飽和烴基，構成前述飽和烴基之-CH₂-之一部分亦可被酯鍵或醚鍵取代。 x 為1~3之整數。 y 為符合 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ 之整數。 z 為0或1。 m 為1~3之整數。 Z^1 為碳數1~20之 $(m+1)$ 價之烴基或碳數1~20之 $(m+1)$ 價之氟化烴基。 Z^2 為單鍵、*-C(=O)-O-或*-C(=O)-NH-。 $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵。 Z^3 為單鍵、-O-、*-C(=O)-O- Z^{31} - Z^{32} -或*-C(=O)-NH- Z^{31} - Z^{32} -。 Z^{31} 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基。 Z^{32} 為單鍵、酯鍵、醚鍵或磺醯胺鍵。 $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵。

【0178】

式(D1)及(D2)中， R^{101} 、 R^{102} 、 R^{104} 及 R^{105} 表示之碳數1~10之飽和烴基可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等碳數1~10之烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、金剛烷基、降莖基等碳數3~10之環族飽和烴基。該等之中，碳數1~6之飽和烴基為較佳。

【0179】

式(D1)~(D4)中， R^{103} 、 R^{106} 、 R^{107} 及 R^{108} 表示之碳數1~15之烴基可列舉碳數1~15之烷基、碳數2~15之烯基、碳數2~15之炔基等，但碳數1~15之烷基為較佳。前述烷基除了前述以外，亦可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基、正十三基、正十四基、正十五基等。又，氟化烴基可列舉前述烴基之碳原子所鍵結之氫原子之一部分或全部被氟原子取代之基。

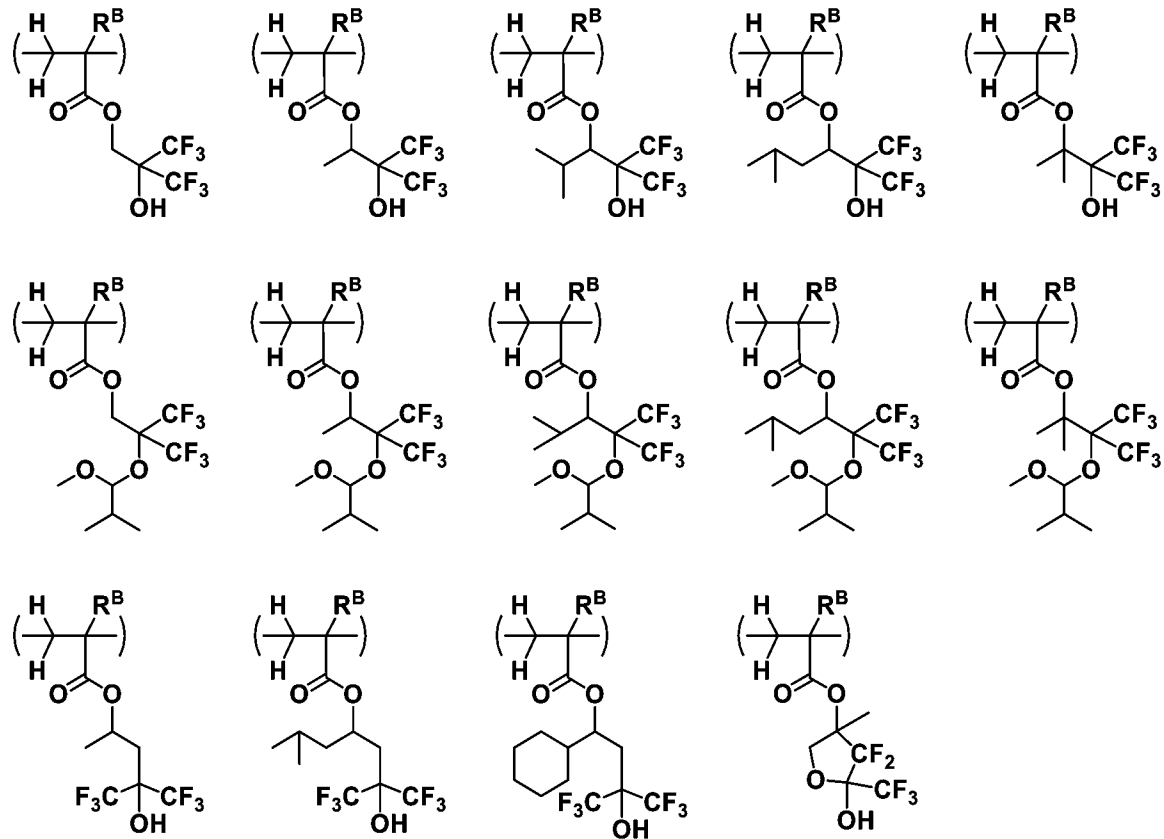
【0180】

式(D4)中， Z^1 表示之碳數1~20之(m+1)價之烴基，可列舉從碳數1~20之烷基或碳數3~20之環族飽和烴基更取走了m個氫原子之基。又， Z^1 表示之碳數1~20之(m+1)價之氟化烴基，可列舉前述(m+1)價之烴基之至少1個氫原子被氟原子取代之基。

【0181】

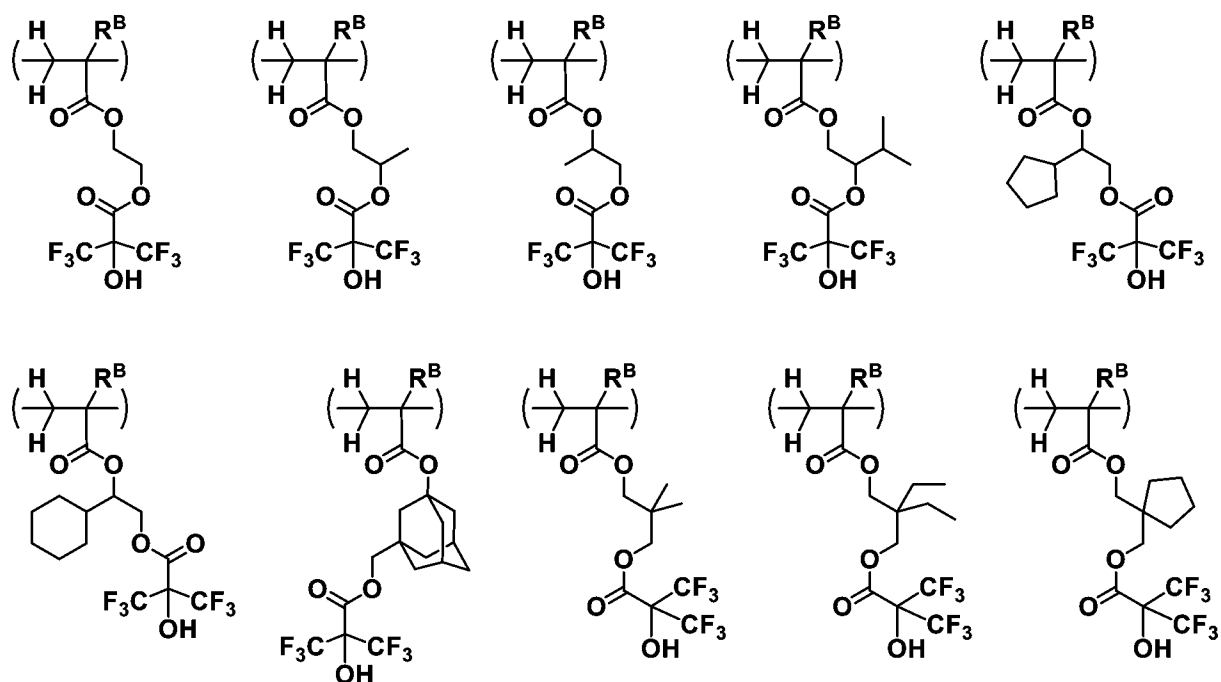
重複單元D1~D4之具體例可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^B 同前述。

[化111]



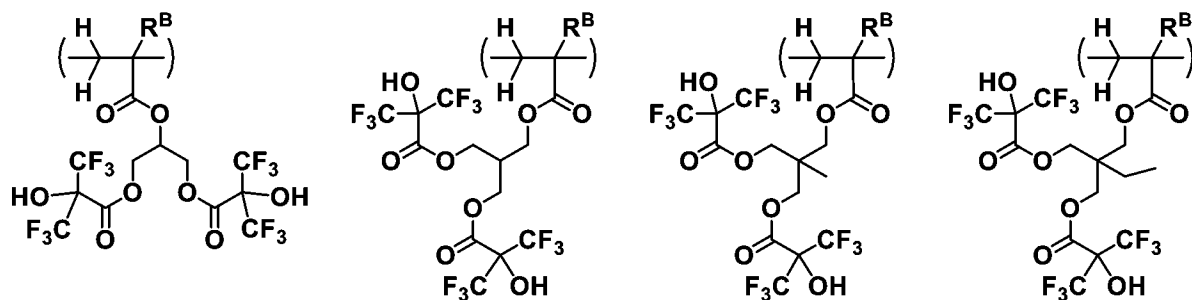
【0182】

[化112]



【0183】

[化113]



【0184】

式(D5)中， R^{109} 及 R^{110} 表示之碳數1~5之烴基可列舉烷基、烯基、炔基等，烷基為較佳。前述烷基可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、正戊基等。又，該等基之碳-碳鍵間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基。

【0185】

式(D5)中， $-OR^{110}$ 為親水性基較佳。於此情形， R^{110} 宜為氫原子、碳-碳鍵間插入了氧原子之碳數1~5之烷基等較佳。

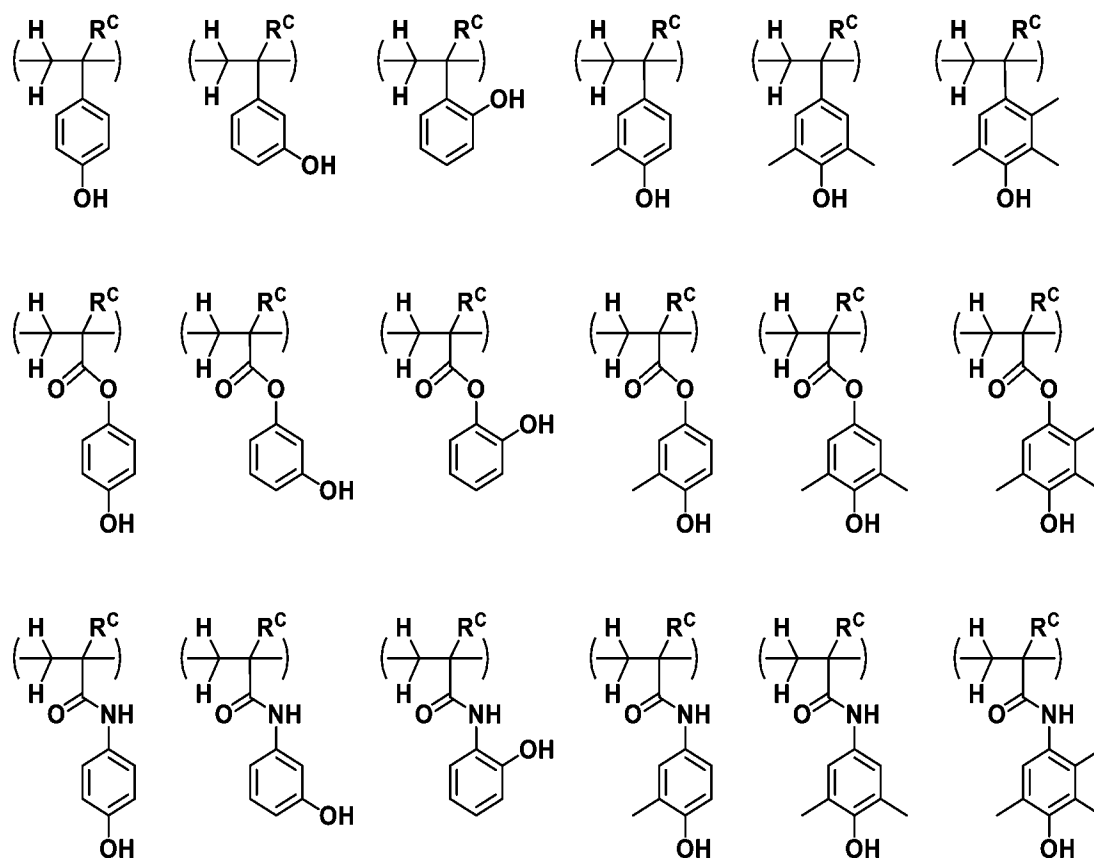
【0186】

式(D5)中， Z^2 為 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ 較佳。再者， R^C 為甲基較佳。 Z^2 藉由有羰基存在，來自抗靜電膜之酸之捕捉能力提高。又， R^C 若為甲基，則會成為玻璃轉移溫度(Tg)更高的剛直聚合物，故酸之擴散受抑制。藉此，阻劑膜之經時安定性良好，也無解像力、圖案形狀劣化的情形。

【0187】

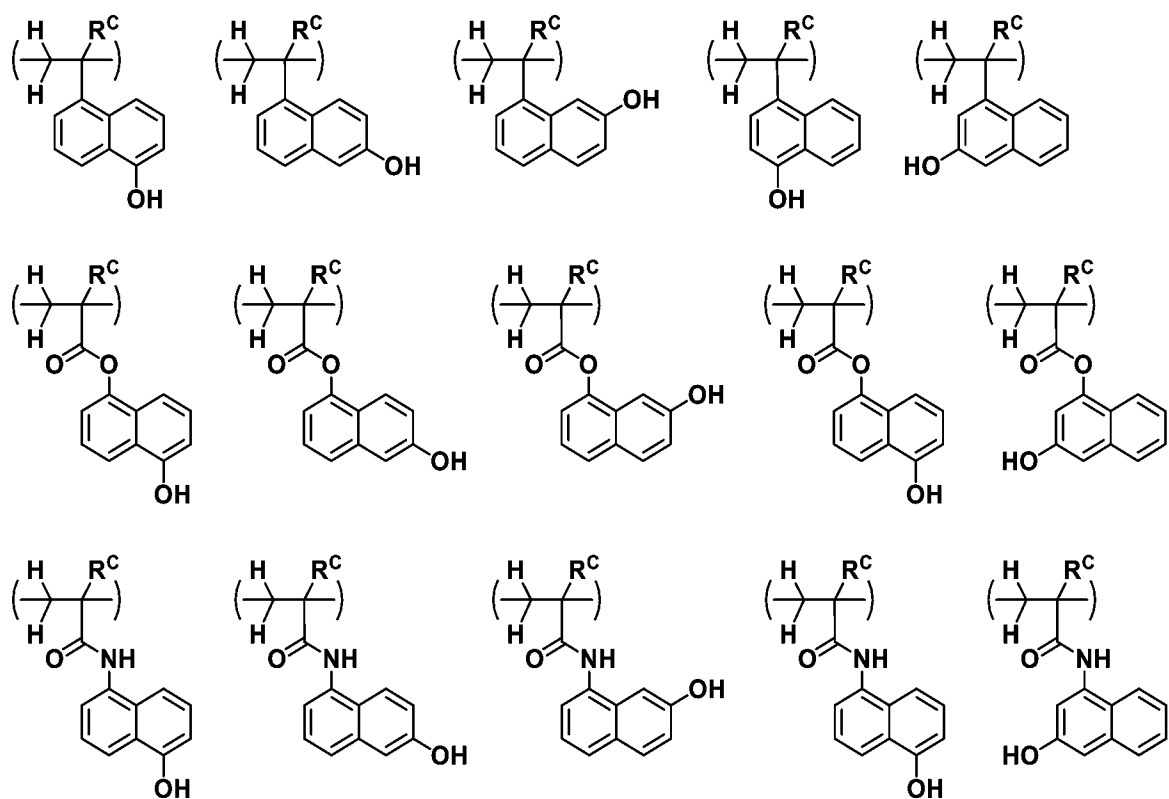
重複單元D5可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^C 同前述。

[化114]



【0188】

[化115]



【0189】

式(D6)中， Z^3 表示之碳數1~10之飽和伸鏈基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉甲烷二基、乙烷-1,1-二基、乙烷-1,2-二基、丙烷-1,1-二基、丙烷-1,2-二基、丙烷-1,3-二基、丙烷-2,2-二基、丁烷-1,1-二基、丁烷-1,2-二基、丁烷-1,3-二基、丁烷-2,3-二基、丁烷-1,4-二基、1,1-二甲基乙烷-1,2-二基等。

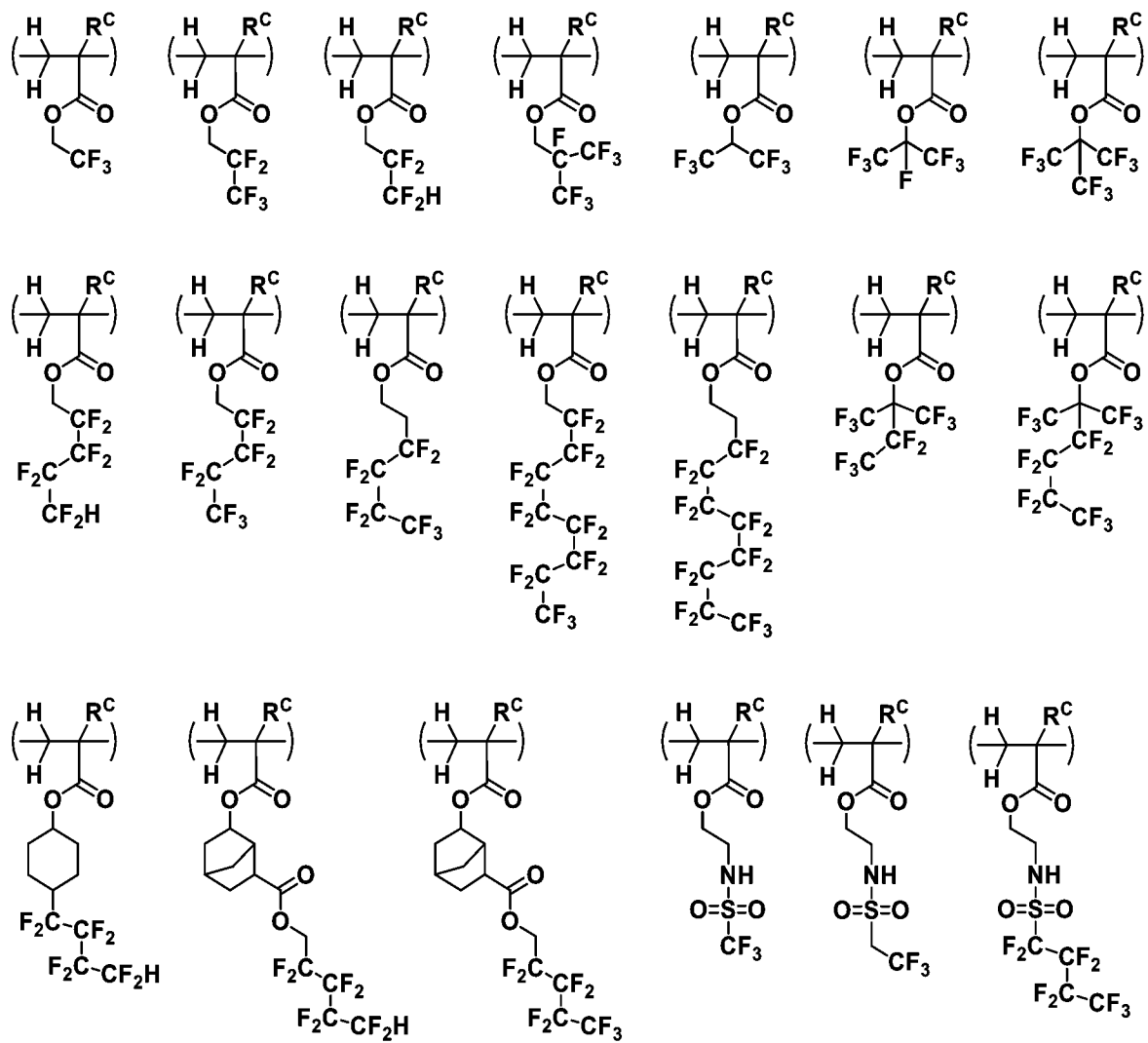
【0190】

式(D6)中， R^{111} 表示之至少1個氫原子被氟原子取代之碳數1~20之飽和鏈基為直鏈狀、分支狀、環狀皆可，其具體例可列舉碳數1~20之烷基或碳數3~20之環族飽和鏈基之至少1個氫原子被氟原子取代之例。

【0191】

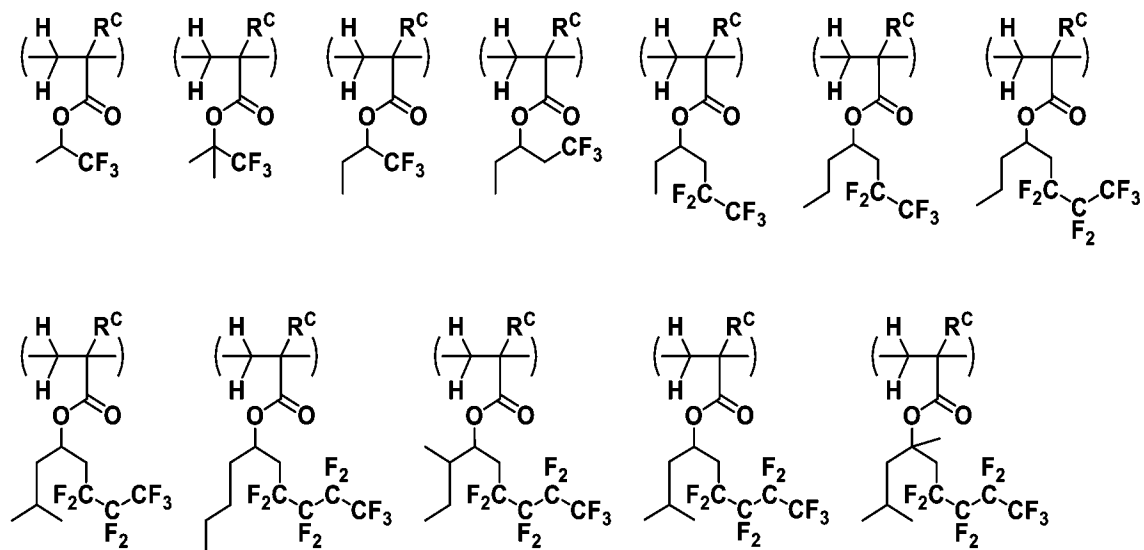
重複單元D6可列舉如下但不限於此等。又，下式中， R^C 同前述。

[化116]



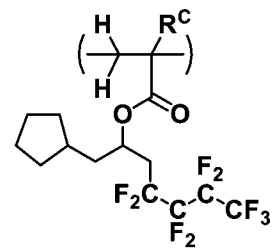
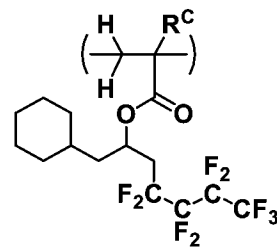
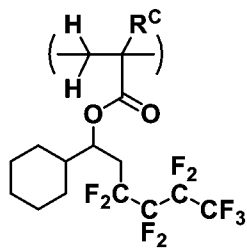
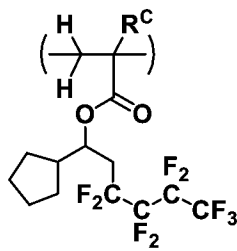
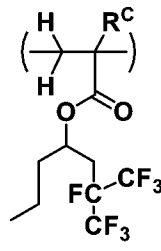
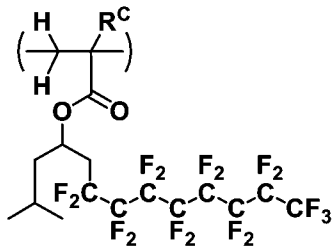
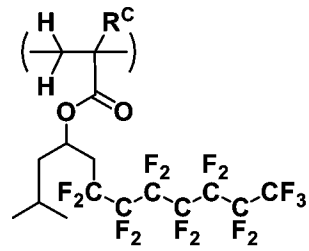
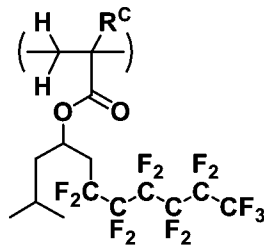
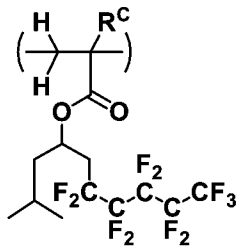
【0192】

[化117]



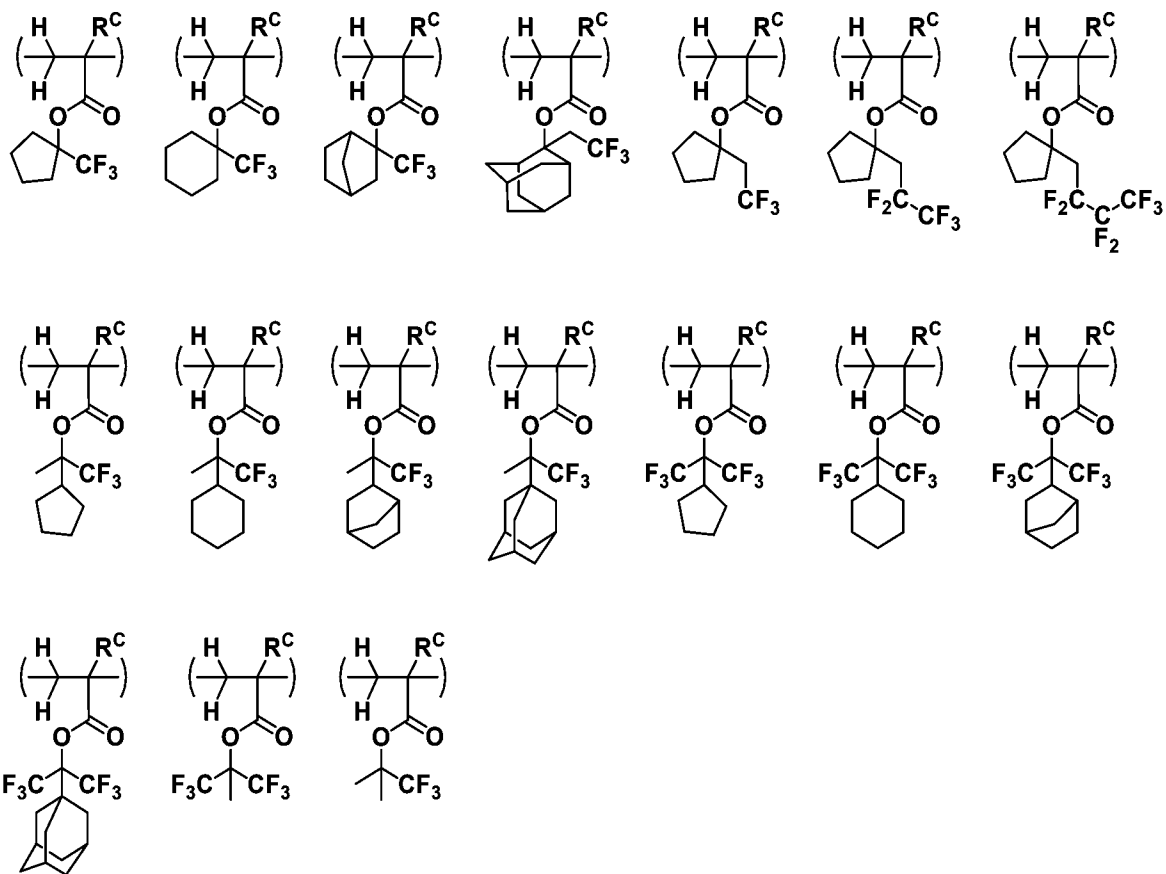
【0193】

[化118]



【0194】

[化119]



【0195】

重複單元D1~D4之含量為前述含氟原子之聚合物之全部重複單元中之15~95莫耳%較理想，20~85莫耳%更理想。重複單元D5及/或D6之含量為前述含氟原子之聚合物之全部重複單元中之5~85莫耳%較理想，15~80莫耳%更理想。重複單元D1~D6可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

【0196】

前述含氟原子之聚合物，亦可含有前述重複單元以外之其他重複單元。如此的重複單元可列舉日本特開2014-177407號公報之段落[0046]~[0078]記載之重複單元等。前述含氟原子之聚合物含有其他重複單元時，其含量為前述含氟原子之聚合物之全部重複單元中之50莫耳%以下為較佳。

【0197】

前述含氟原子之聚合物，可藉由以公知之方法使視需要經保護基保護之各單體共聚合，之後視需要進行脫保護反應以合成。共聚合反應不特別限定，較佳為自由基聚合、陰離子聚合。針對該等方法，可參考日本特開2004-115630號公報。

【0198】

前述含氟原子之聚合物之 M_w 為2000~50000較佳，3000~20000更佳。 M_w 若未達2000，則會助長酸擴散，有時會發生解像性劣化、損及經時安定性。 M_w 若過大，則對於溶劑之溶解度減小，有時會發生塗佈缺陷。又，前述含氟原子之聚合物， M_w/M_n 為1.0~2.2較佳，1.0~1.7更佳。

【0199】

前述化學增幅正型阻劑組成物包含前述含氟原子之聚合物時，其含量相對於基礎聚合物80質量份為0.01~30質量份較理想，0.1~20質量份更佳，0.5~10質量份更理想。

【0200】

[有機溶劑]

前述化學增幅正型阻劑組成物亦可含有有機溶劑。前述有機溶劑只要能將各成分予以溶解即可，無特殊限制。如此的有機溶劑，例如：日本特開2008-111103號公報之段落[0144]~[0145]記載之環己酮、甲基-2-正戊基酮等酮類；3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙酮醇等醇類；丙二醇單甲醚(PGME)、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚類；PGMEA、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯(EL)、丙酮酸乙酯、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙酸第三丁酯、丙酸第三丁酯、丙二醇單第三丁醚乙酸酯等酯類； γ -丁內酯等內酯類；及該等之混合溶劑。使用縮醛系之酸不安定基時，為了加快縮醛之脫保護反應，

亦可添加高沸點之醇系溶劑，具體而言亦可添加二乙二醇、丙二醇、甘油、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇等。

【0201】

該等有機溶劑之中，1-乙氧基-2-丙醇、PGMEA、PGME、環己酮、EL、 γ -丁內酯、及該等之混合溶劑為較佳。

【0202】

前述化學增幅正型阻劑組成物含有前述有機溶劑時，其含量相對於基礎聚合物80質量份為200~10000質量份較理想，400~5000質量份更理想。有機溶劑可單獨使用1種也可將2種以上混合使用。

【0203】

[光酸產生劑]

前述化學增幅正型阻劑組成物亦可含有光酸產生劑。前述光酸產生劑只要是因高能射線照射而產生酸之化合物即可，無特殊限制。理想的光酸產生劑有銻鹽、銻鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯氧基醯亞胺、肟-O-磺酸酯型酸產生劑等。

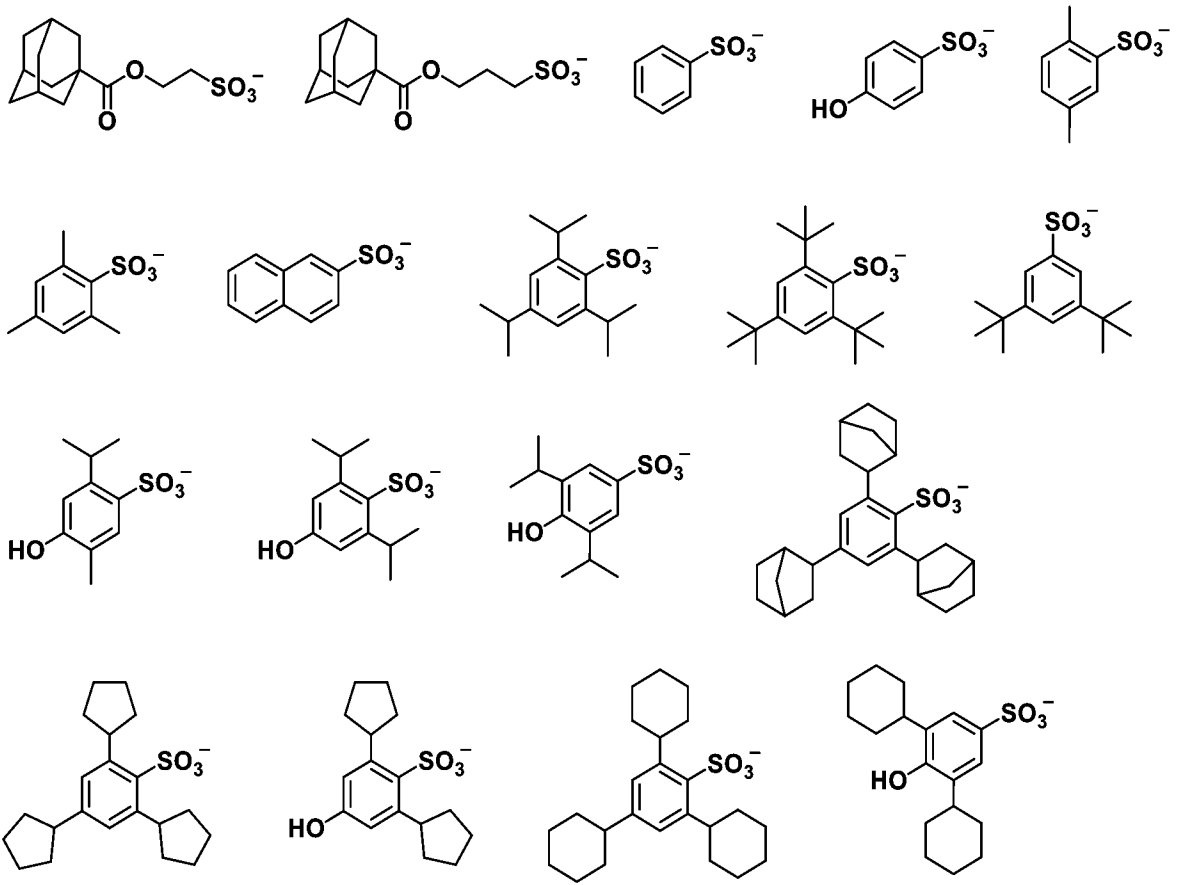
【0204】

前述光酸產生劑之具體例可列舉九氟丁烷磺酸鹽、日本特開2012-189977號公報之段落[0247]~[0251]記載之部分氟化磺酸鹽、日本特開2013-101271號公報之段落[0261]~[0265]記載之部分氟化磺酸鹽、日本特開2008-111103號公報之段落[0122]~[0142]、日本特開2010-215608號公報之段落[0080]~[0081]記載之光酸產生劑等。前述具體例之中，芳基磺酸鹽型或烷磺酸鹽型之光酸產生劑會產生為了使式(A2)表示之重複單元之酸不安定基脫保護之適度強度的酸，故為理想。

【0205】

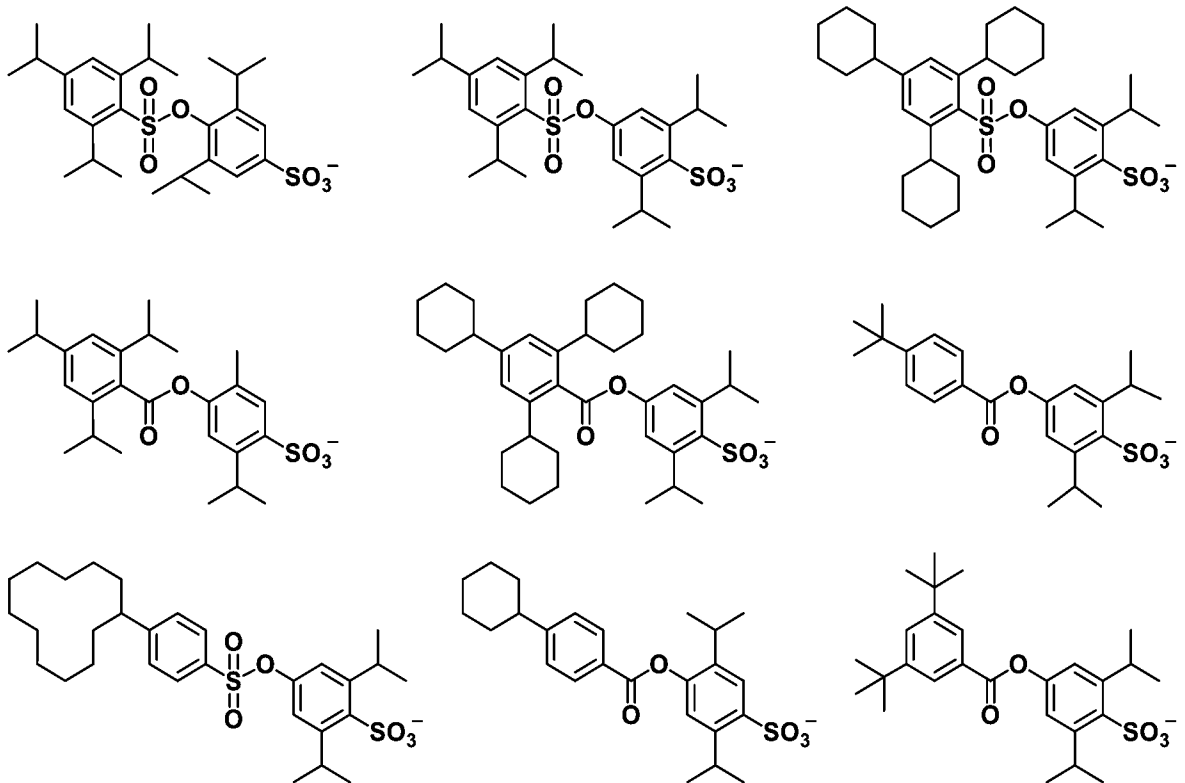
如此的光酸產生劑宜為具有以下所示結構之陰離子之化合物較佳。

[化120]



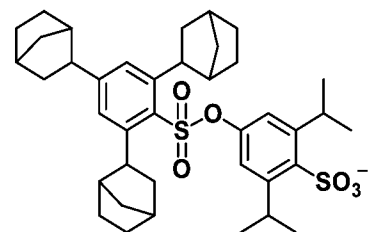
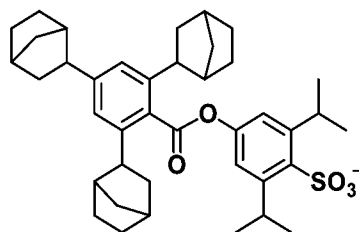
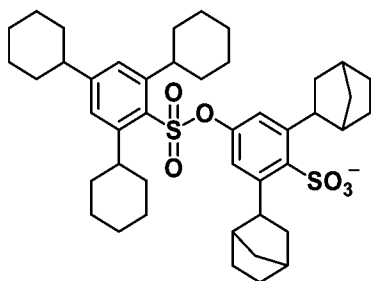
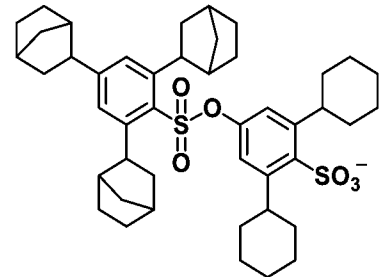
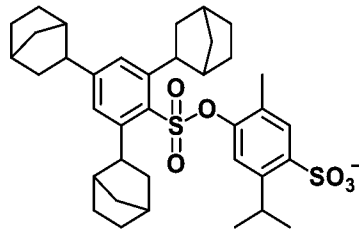
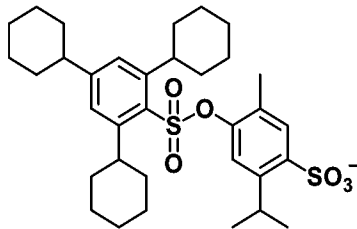
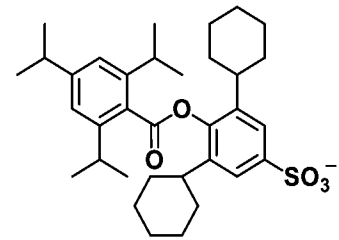
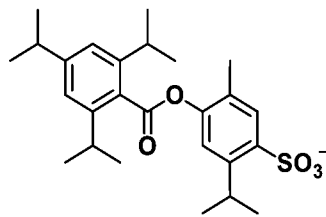
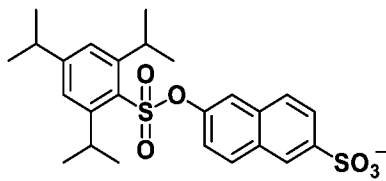
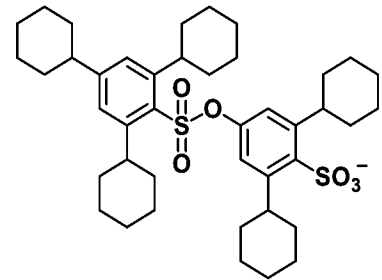
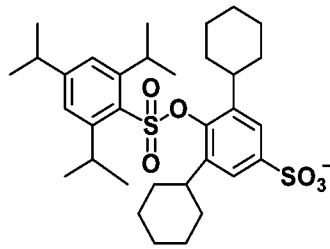
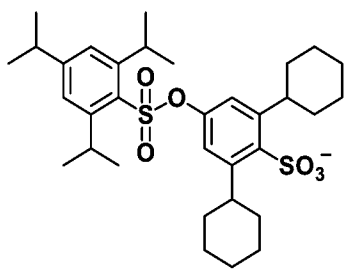
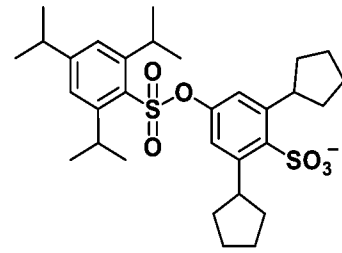
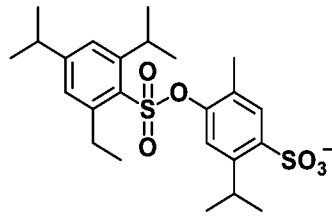
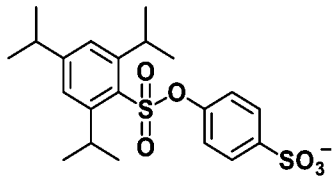
【0206】

[化121]



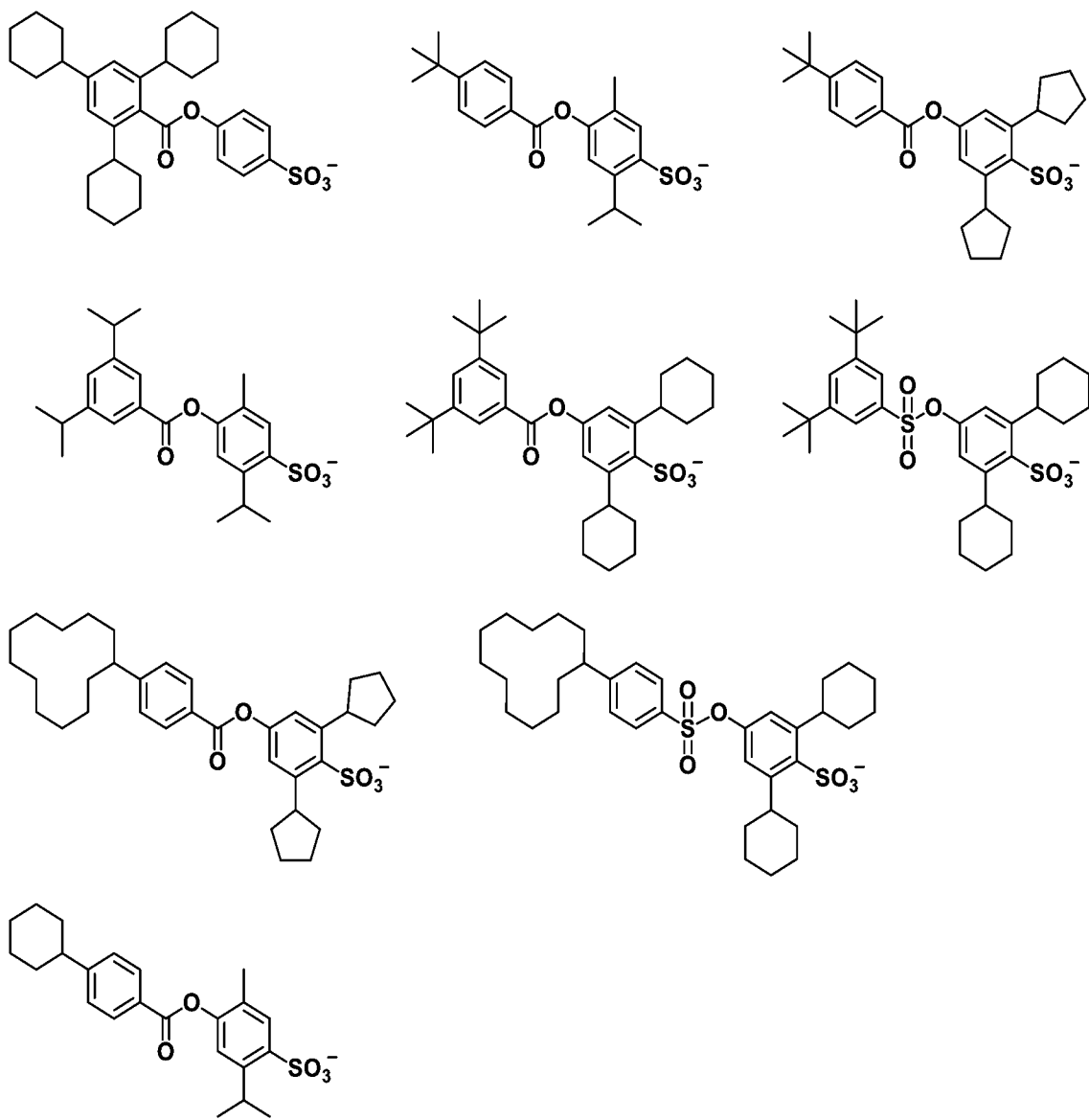
【0207】

[化122]



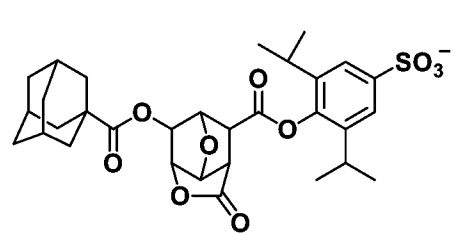
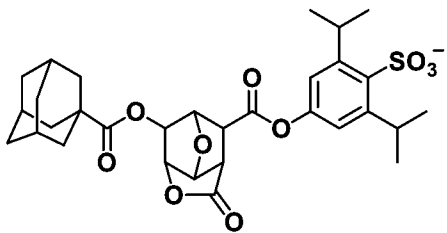
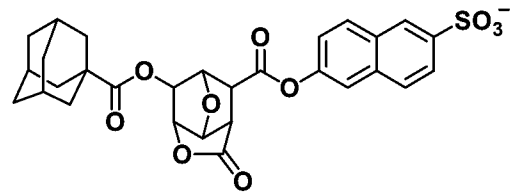
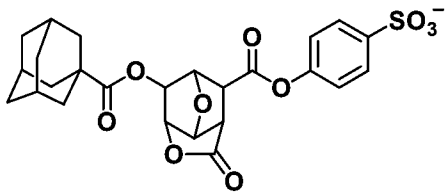
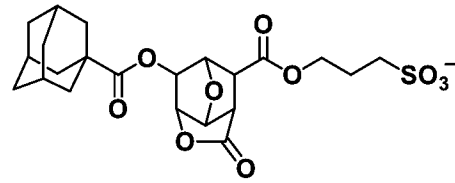
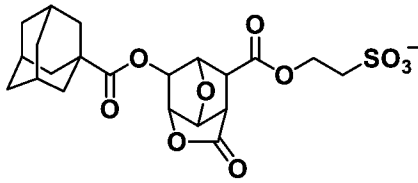
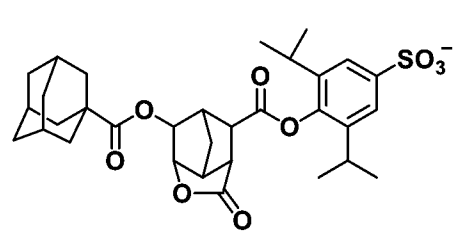
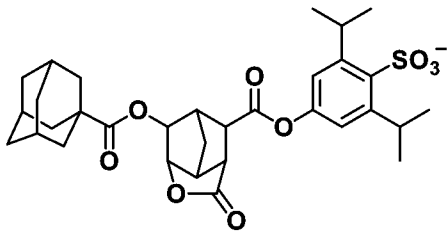
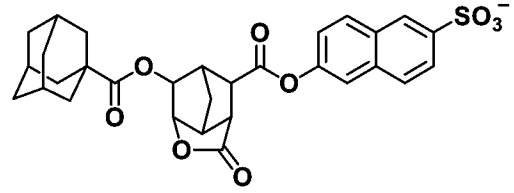
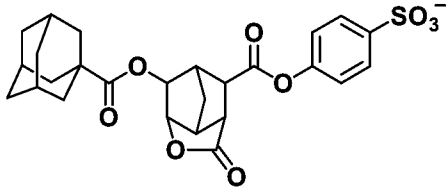
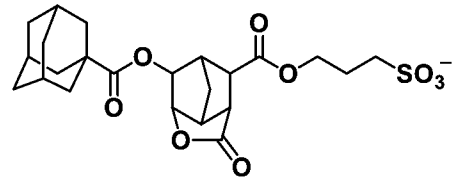
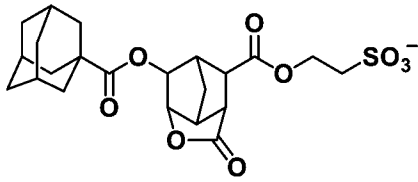
【0208】

[化123]



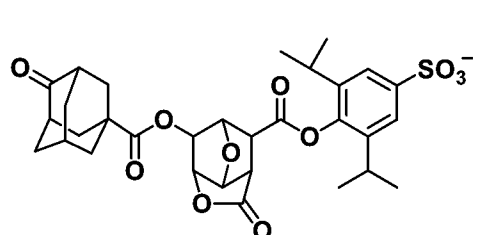
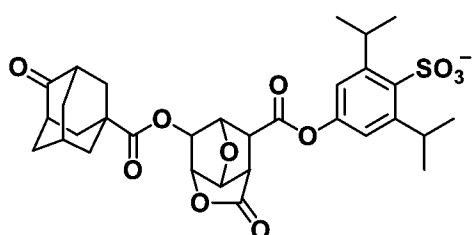
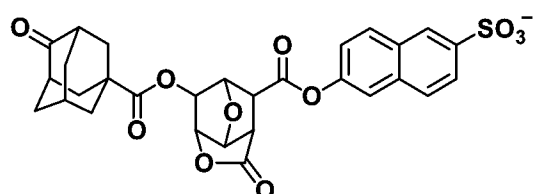
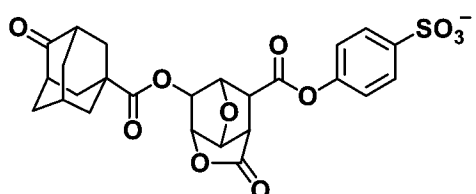
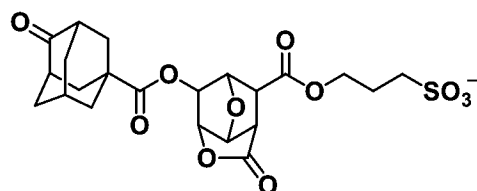
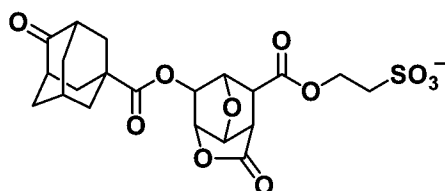
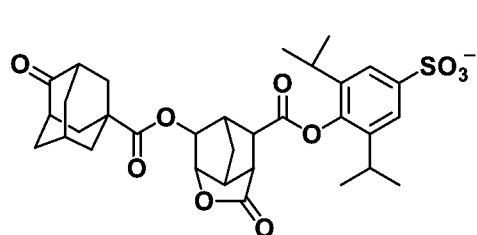
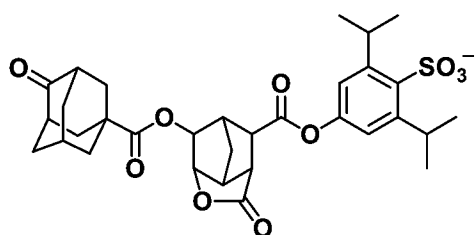
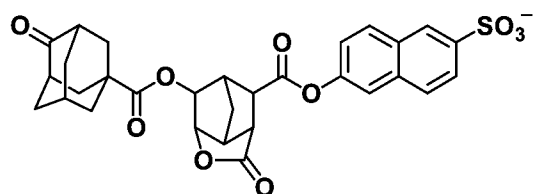
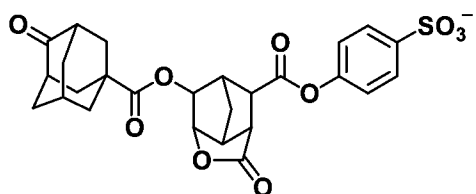
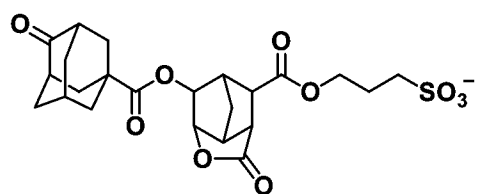
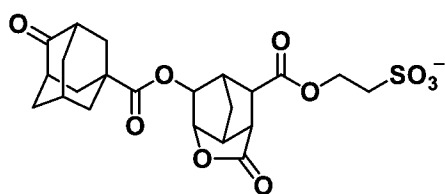
【0209】

[化124]



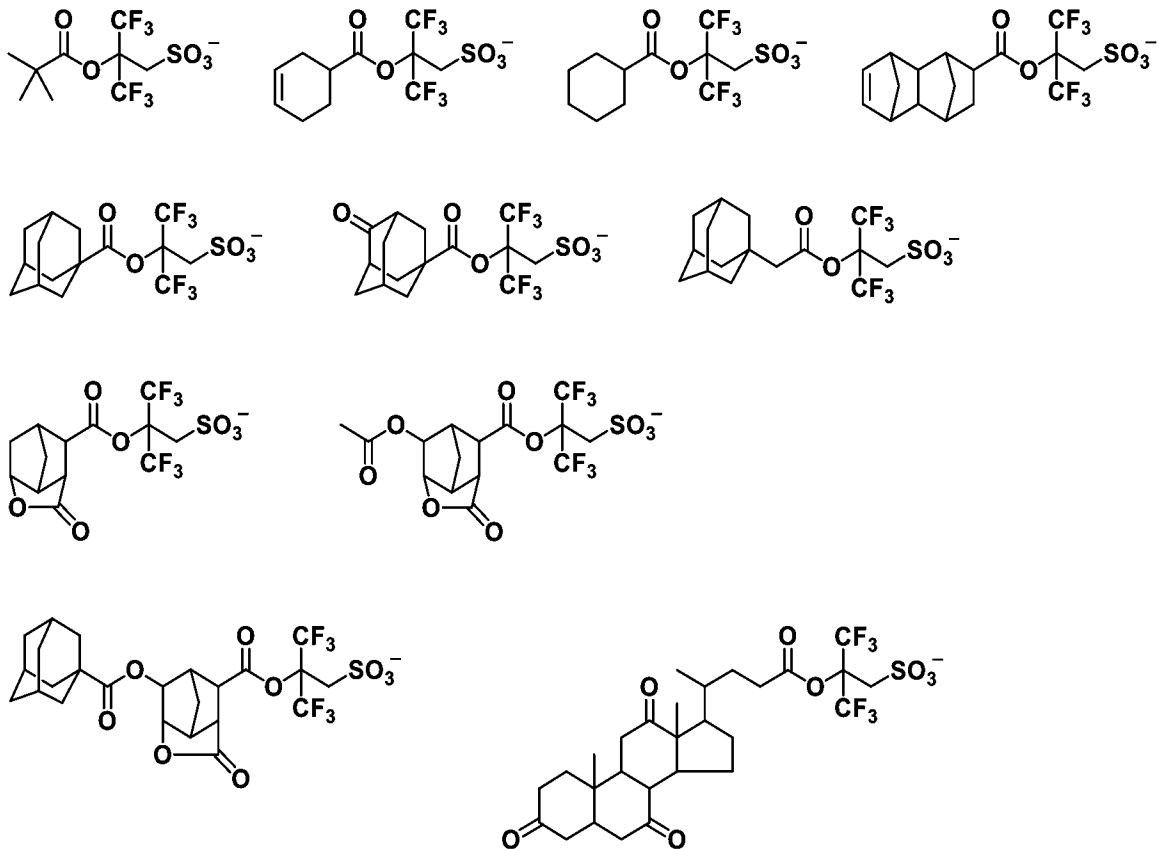
【0210】

[化125]



【0211】

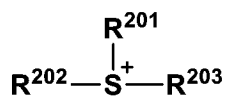
[化126]



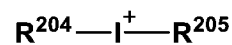
【0212】

和前述陰離子成對的陽離子宜為下式(E)表示之銻陽離子或下式(F)表示之鏷陽離子較佳。

[化127]



(E)



(F)

【0213】

式(E)及(F)中， $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{205}$ 各自獨立地為鹵素原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基。

【0214】

前述鹵素原子可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0215】

前述碳數1~20之烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、第三戊基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等碳數1~20之烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等碳數3~20之環族飽和烴基；苯基、萘基、蒽基等碳數6~20之芳基等。又，前述烴基之一部分或全部氫原子也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，前述烴基之碳-碳鍵間也可插入含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基，其結果也可含有羥基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氰基、羰基、醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐(-C(=O)-O-C(=O)-)、鹵烷基等。

【0216】

又， R^{201} 及 R^{202} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。此時形成之環可列舉和在式(C1)~(C8)之說明中，就 R^{23} 及 R^{24} 、 R^{26} 及 R^{27} 、或 R^{29} 及 R^{30} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成之環所例示者為同樣的例子。

【0217】

式(E)表示之銻陽離子之具體例可列舉和就式(C2)~(C4)中之銻陽離子之具體例所例示者為同樣的例子。式(F)表示之鎳陽離子之具體例，可列舉和就式(C5)~(C8)中之鎳陽離子之具體例所例示者為同樣的例子。

【0218】

前述光酸產生劑產生之酸其pKa為-2.0以上較佳。又，pKa之上限為2.0較佳。又，pKa值，係使用 Advanced Chemistry Development, Inc. 製之軟體 ACD/Chemsketch ver：9.04中的pKa資料庫算出。

【0219】

本發明之化學增幅正型阻劑組成物含有光酸產生劑時，其含量相對於前述基礎聚合物80質量份為1~30質量份較理想，2~20質量份更理想。前述光酸產生劑可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

【0220】**[淬滅劑]**

前述化學增幅正型阻劑組成物宜含有淬滅劑(酸擴散抑制劑)較佳。前述淬滅劑可列舉習知型之鹼性化合物。習知型之鹼性化合物可列舉一級、二級、三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類等。尤其日本特開2008-111103號公報之段落[0146]~[0164]記載之一級、二級、三級胺化合物，尤其具有羥基、醚鍵、酯鍵、內酯環、氰基、磺酸酯鍵之胺化合物或日本專利第3790649號公報記載之具有胺甲酸酯基之化合物等為較佳。參[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺、參[2-(甲氧基甲氧基)乙基]胺-N-氧化物、二丁胺基苯甲酸、咪啉衍生物、咪唑衍生物等為理想例。藉由添加如此的鹼性化合物，例如更能抑制酸在阻劑膜中之擴散速度、或修正形狀。

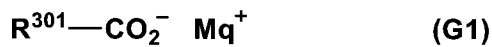
【0221】

又，前述淬滅劑可列舉日本特開2008-158339號公報記載之 α 位未氟化之羧酸之銹鹽、鋁鹽、銨鹽等銹鹽。 α 位氟化之磺酸、醯亞胺酸或甲基化酸，對於使酸不安定基脫保護係必要，但藉由和 α 位未氟化之銹鹽之鹽交換，會放出 α 位未氟化之羧酸。 α 位未氟化之羧酸，幾乎不會發生脫保護反應，故作為淬滅劑發揮作用。

【0222】

α 位未氟化之羧酸之鎊鹽，例如：下式(G1)表示之鎊鹽。

[化128]



【0223】

式(G1)中， R^{301} 為氫原子或也可以含有雜原子之碳數1~40之烴基，但不包括磺基之 α 位之碳原子所鍵結之氫原子被氟原子或氟烷基取代之情形。

【0224】

前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、第三戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等碳數1~40之烷基；環戊基、環己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環戊基丁基、環己基甲基、環己基乙基、環己基丁基、降莖基、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基、金剛烷基、金剛烷基甲基等碳數3~40之環族飽和烴基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等碳數2~40之烯基；環己烯基等碳數3~40之環族不飽和脂肪族烴基；苯基、萘基、烷基苯基(2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-第三丁基苯基、4-正丁基苯基等)、二烷基苯基(2,4-二甲基苯基、2,4,6-三異丙基苯基等)、烷基萘基(甲基萘基、乙基萘基等)、二烷基萘基(二甲基萘基、二乙基萘基等)等碳數6~40之芳基；苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基等碳數7~40之芳烷基等。

【0225】

又，前述烴基之氫原子之一部分也可被含有氧原子、硫原子、氮原子、鹵素原子等雜原子之基取代，前述烴基之 $-\text{CH}_2-$ 之一部分也可被含有氧原子、硫原子、氮原子等雜原子之基取代，其結果，也可含有羥基、氰基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、酯鍵、磺酸酯鍵、碳酸酯鍵、內酯環、磺內酯環、羧酸酐($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)、鹵烷基等。含有雜原子之烴基可列舉噻吩基等雜芳基；4-羥基苯基、4-甲

氧基苯基、3-甲氧基苯基、2-甲氧基苯基、4-乙氧基苯基、4-第三丁氧基苯基、3-第三丁氧基苯基等烷氧基苯基；甲氧基萘基、乙氧基萘基、正丙氧基萘基、正丁氧基萘基等烷氧基萘基；二甲氧基萘基、二乙氧基萘基等二烷氧基萘基；2-苯基-2-側氧基乙基、2-(1-萘基)-2-側氧基乙基、2-(2-萘基)-2-側氧基乙基等2-芳基-2-側氧基乙基等芳基側氧基烷基等。

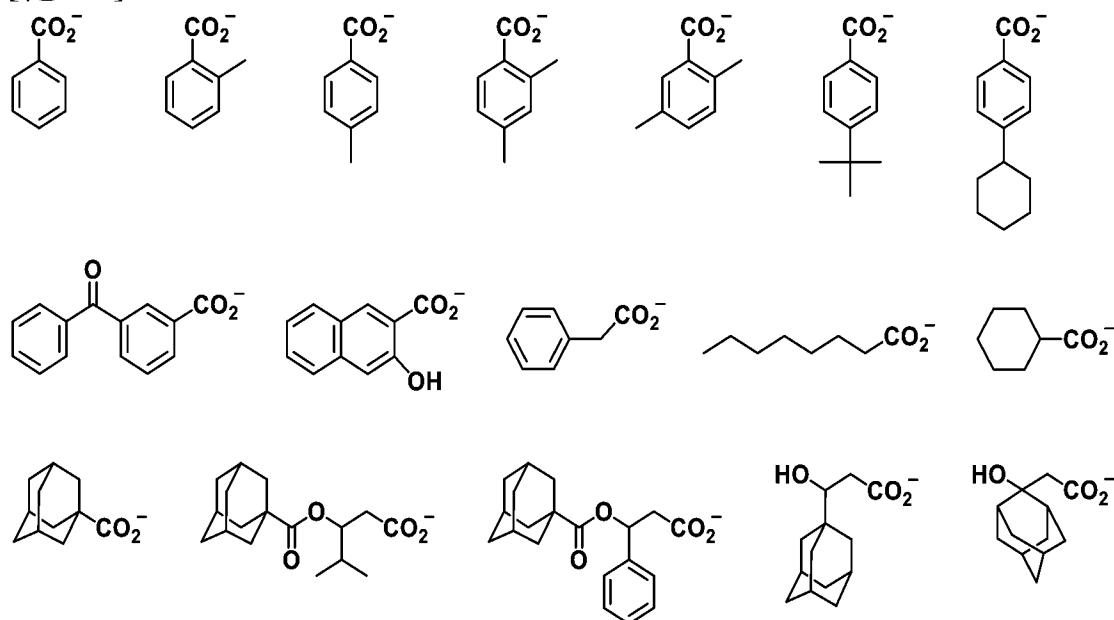
【0226】

式(G1)中， Mq^+ 為鎘陽離子。前述鎘陽離子為銻陽離子、鋇陽離子或鉍陽離子較理想，銻陽離子或鋇陽離子更理想。前述銻陽離子之具體例可列舉和就式(C2)~(C4)中之銻陽離子之具體例所例示者為同樣的例子。前述鋇陽離子之具體例可列舉和就式(C5)~(C8)中之鋇陽離子之具體例所例示者為同樣的例子。

【0227】

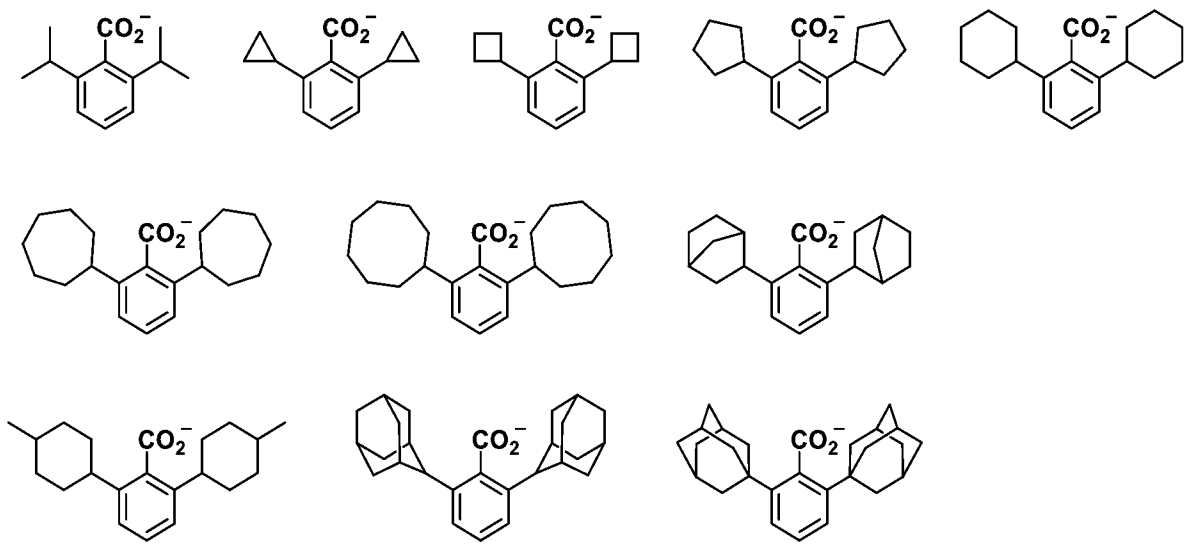
式(G1)表示之鹽之陰離子可列舉如下但不限於此等。

[化129]



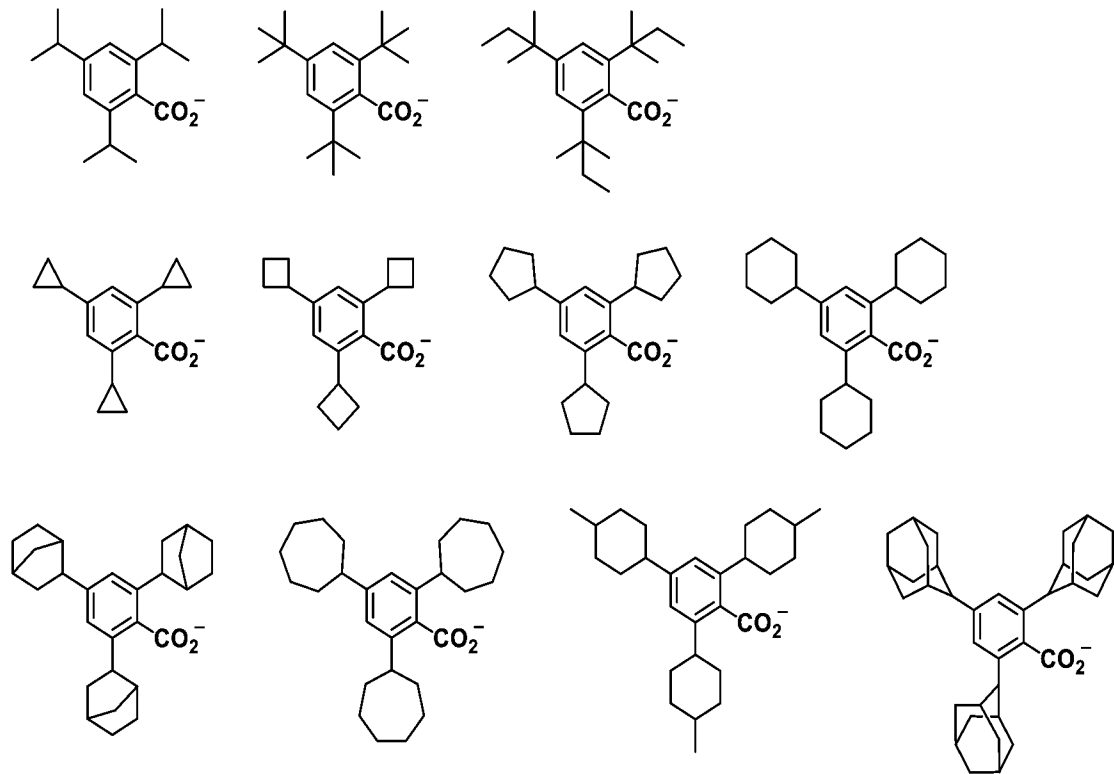
【0228】

[化130]



【0229】

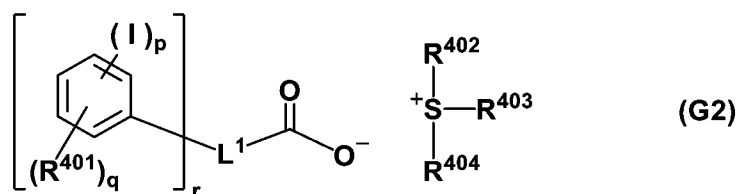
[化131]



【0230】

前述淬滅劑也宜使用下式(G2)表示之含有碘化苯環之羧酸之銹鹽。

[化132]



【0231】

式(G2)中， R^{401} 為羥基、氟原子、氯原子、溴原子、胺基、硝基、氰基、或氫原子之一部分或全部亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、碳數1~6之飽和烴氧基、碳數2~6之飽和烴羰氧基或碳數1~4之飽和烴基磺醯氧基、或 $-\text{N}(\text{R}^{401\text{A}})-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{401\text{B}}$ 或 $-\text{N}(\text{R}^{401\text{A}})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{401\text{B}}$ 。 $\text{R}^{401\text{A}}$ 為氫原子或碳數1~6之飽和烴基。 $\text{R}^{401\text{B}}$ 為碳數1~6之飽和烴基或碳數2~8之不飽和脂肪族烴基。

【0232】

式(G2)中， p 為1~5之整數。 q 為0~3之整數。 r 為1~3之整數。 L^1 為單鍵或碳數1~20之 $(r+1)$ 價之連結基，也可含有選自醚鍵、羰基、酯鍵、醯胺鍵、磺內酯環、內醯胺環、碳酸酯鍵、鹵素原子、羥基及羧基中之至少1種。前述飽和烴基、飽和烴氧基、飽和烴羰氧基及飽和烴基磺醯氧基可為直鏈狀、分支狀、環狀中之任一者。 q 及/或 r 為2以上時，各 R^{401} 彼此可相同也可不同。

【0233】

式(G2)中， R^{402} 、 R^{403} 及 R^{404} 各自獨立地為鹵素原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基。前述烴基為飽和、不飽和皆可，為直鏈狀、分支狀、環狀皆可。其具體例可列舉碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數6~20之芳基、碳數7~20之芳烷基等。又，前述烴基之一部分或全部氫原子也可被羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、硝基、磺內酯環、磺基或含銻鹽之基取代，前述烴基之 $-\text{CH}_2-$ 之一部分也可被醚鍵、酯鍵、羰基、醯胺鍵、碳酸酯鍵或磺酸酯鍵取代。又， R^{402} 及 R^{403} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環。

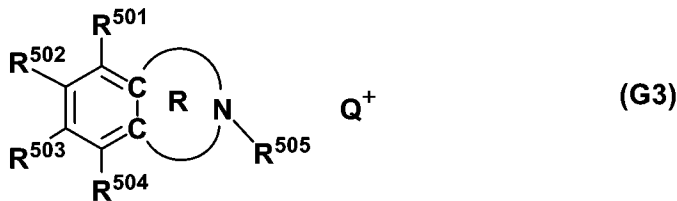
【0234】

式(G2)表示之化合物之具體例可列舉日本特開2017-219836號公報記載之例。式(G2)表示之化合物為高吸收且增感效果高，酸擴散控制效果亦高。

【0235】

前述淬滅劑亦可使用下式(G3)表示之含氮原子之羧酸鹽型化合物。

[化133]



【0236】

式(G3)中， $R^{501} \sim R^{504}$ 各自獨立地為氫原子、 $-L^2-CO_2^-$ 、或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基。 R^{501} 與 R^{502} 、 R^{502} 與 R^{503} 、或 R^{503} 與 R^{504} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環。 L^2 為單鍵或也可以含有雜原子之碳數1~20之伸烴基。 R^{505} 為氫原子或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基。

【0237】

式(G3)中，環R係含有式中之碳原子及氮原子之碳數2~6之環，和該環之碳原子鍵結之氫原子之一部分或全部也可被碳數1~20之烴基、或 $-L^2-CO_2^-$ 取代，該環之碳原子之一部分也可被硫原子、氧原子或氮原子取代。前述環可為脂環也可為芳香環，又，5員環或6員環較佳，其具體例可列舉吡啶環、吡咯環、吡咯啉環、哌啶環、吡嗪環、咪唑啉環、嗒吡環、噻啶環、吡吡環、咪唑啉環、噁啶環、噻啶環、咪啶環、噻吡環、三唑環等。

【0238】

式(G3)表示之羧酸鎊鹽具有至少1個 $-L^2-CO_2^-$ 基。亦即， $R^{501} \sim R^{504}$ 中之至少一者為 $-L^2-CO_2^-$ 、及/或環R之碳原子所鍵結之氫原子之至少1個被 $-L^2-CO_2^-$ 取代。

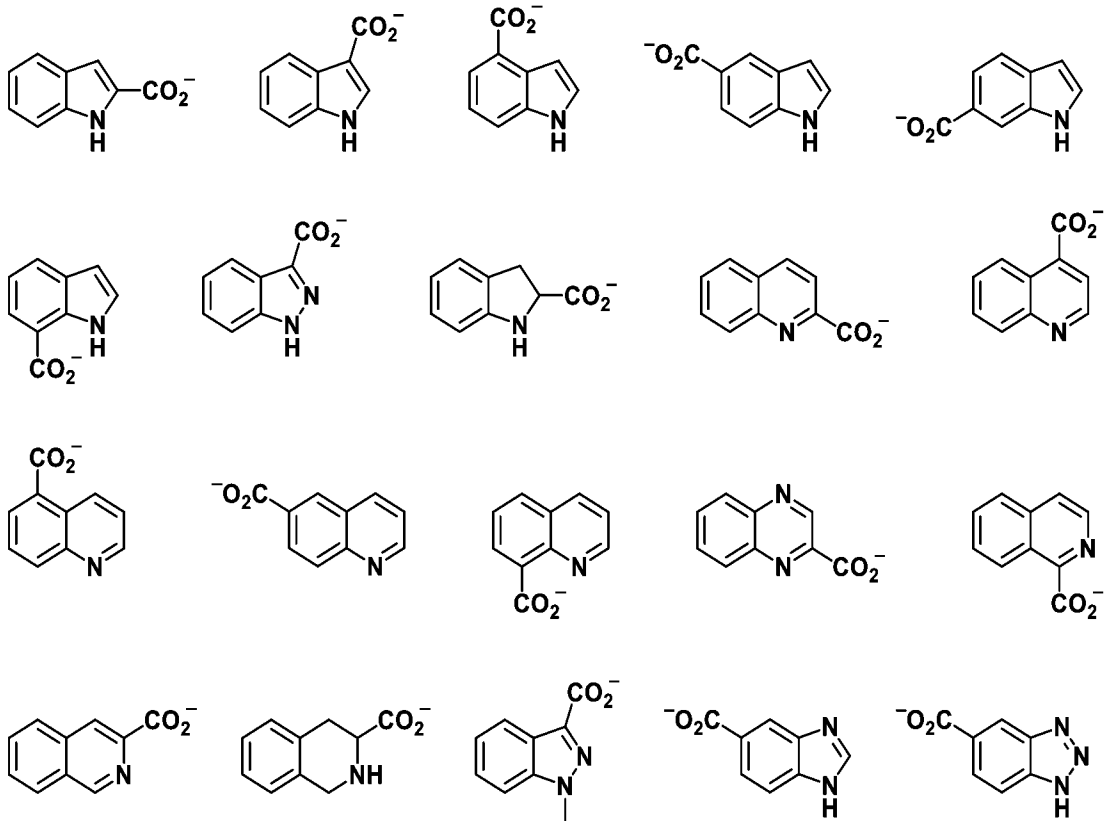
【0239】

式(G3)中， Q^+ 為銻陽離子、鏷陽離子或銨陽離子，銻陽離子為較佳。前述銻陽離子可列舉和就式(E)表示之銻陽離子例示者為同樣的例子。

【0240】

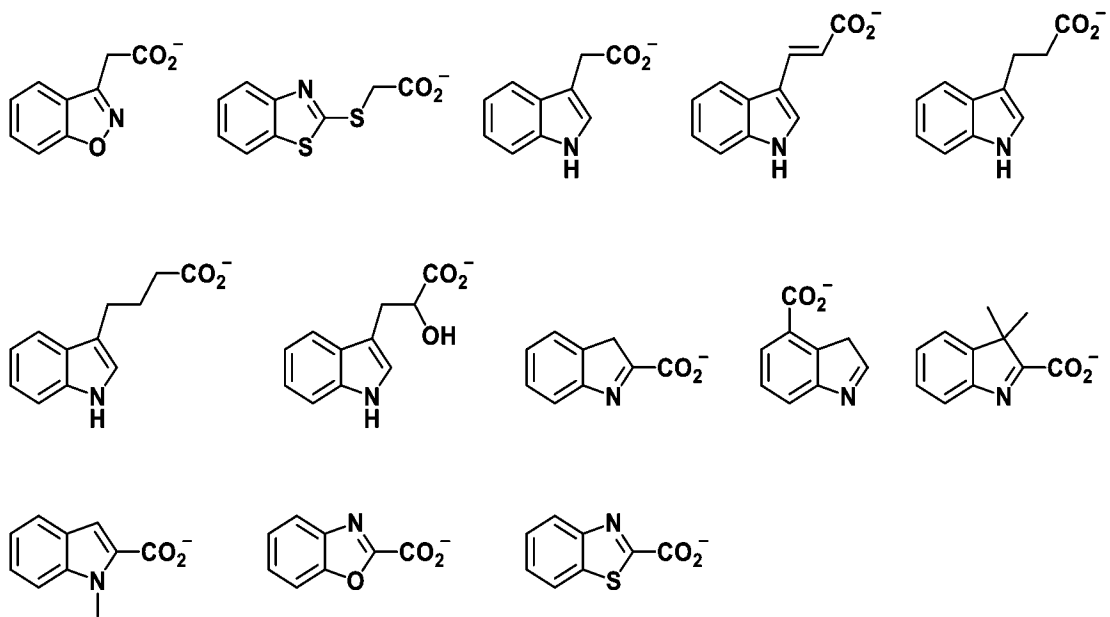
式(G3)表示之化合物之陰離子可列舉如下但不限於此等。

[化134]



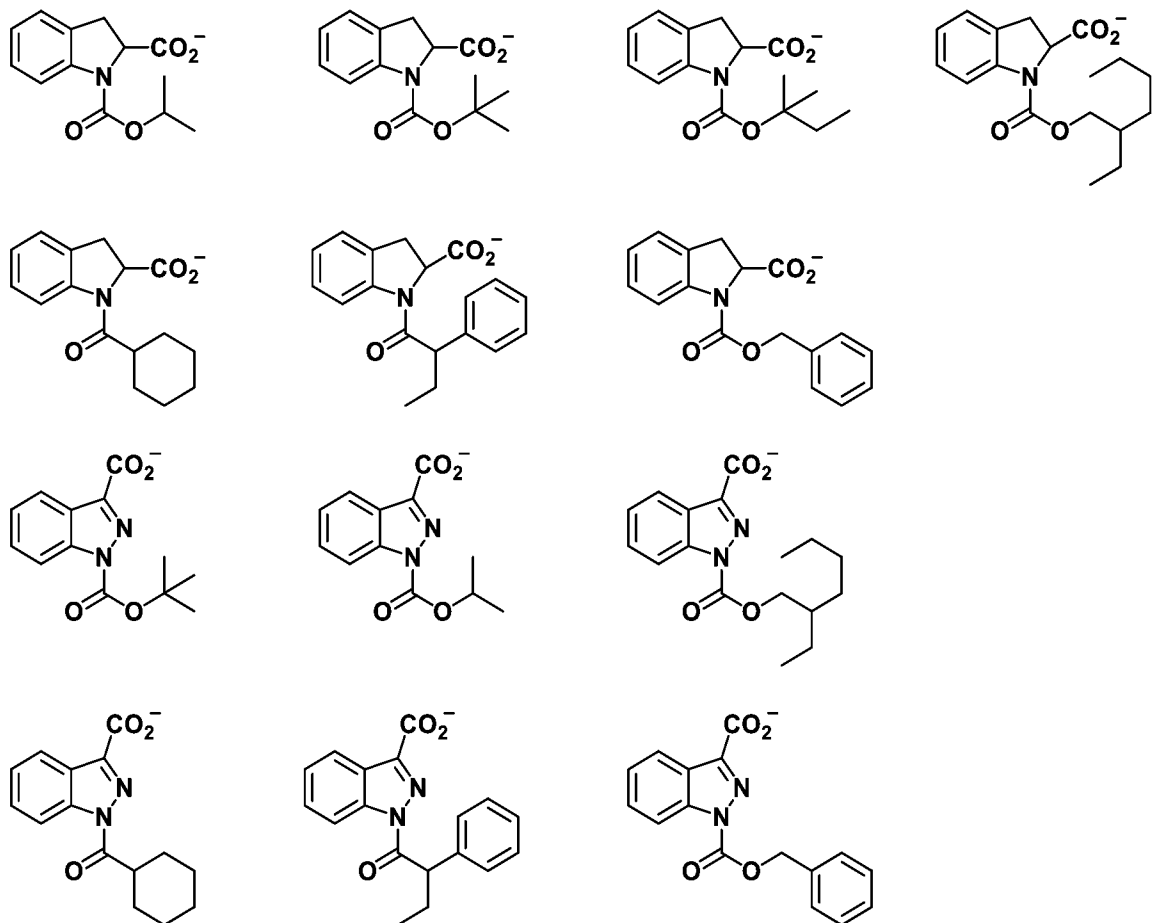
【0241】

[化135]



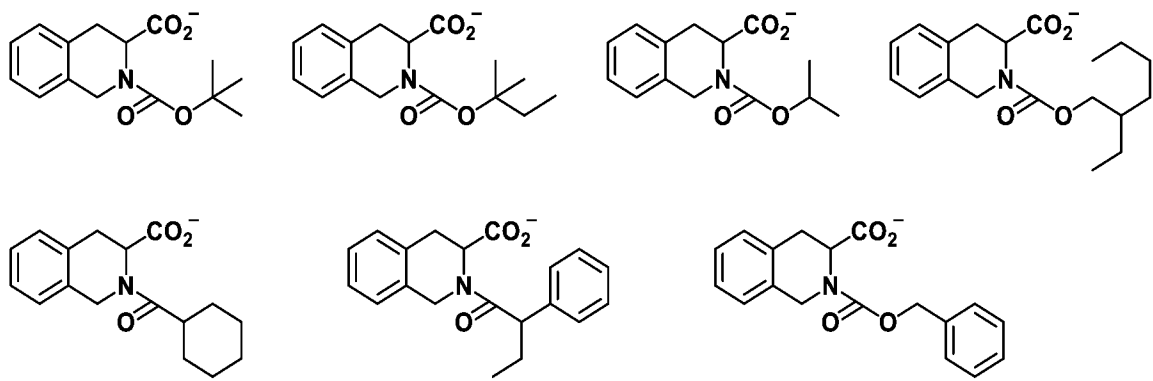
【0242】

[化136]



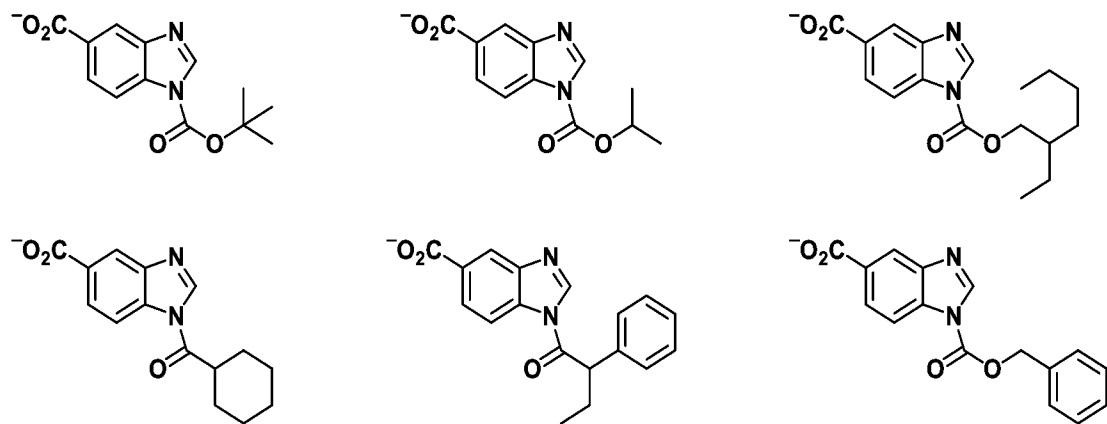
【0243】

[化137]



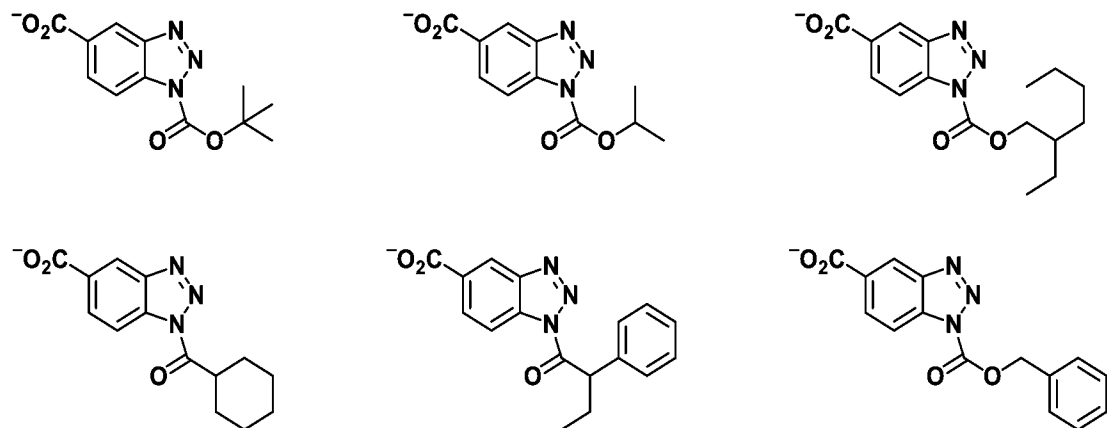
【0244】

[化138]



【0245】

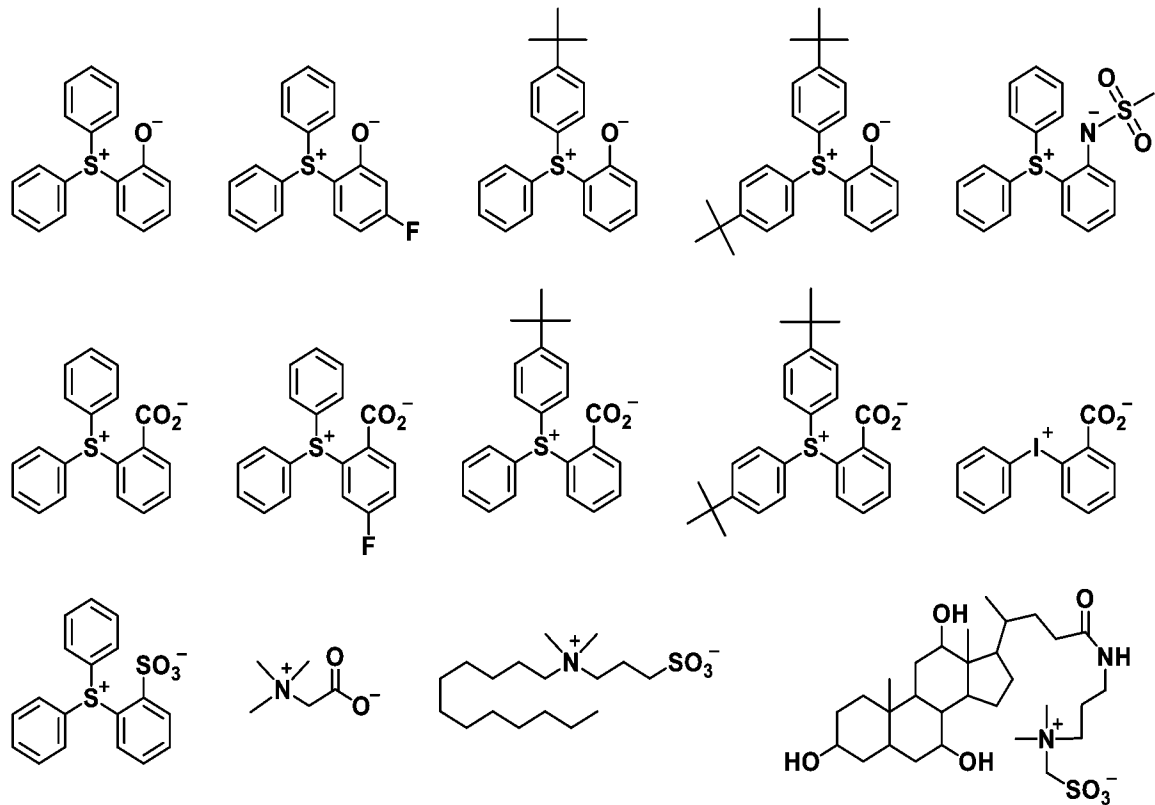
[化139]



【0246】

又，前述淬滅劑亦可使用弱酸之甜菜鹼型化合物。其具體例可列舉如下但不限於此等。

[化140]



【0247】

前述淬滅劑可更列舉日本特開2008-239918號公報記載之聚合物型之淬滅劑。其藉由配向在阻劑膜之表面，會提高阻劑圖案之矩形性。聚合物型淬滅劑，亦有防止採用浸潤曝光用之保護膜時圖案之膜損失、圖案頂部圓化的效果。

【0248】

本發明之化學增幅正型阻劑組成物含有淬滅劑時，其含量相對於基礎聚合物80質量份為0~50質量份較理想，0.1~40質量份更理想。前述淬滅劑可單獨使用1種亦可將2種以上組合使用。

【0249】

本發明之化學增幅正型阻劑組成物同時含有光酸產生劑及淬滅劑時，光酸產生劑相對於淬滅劑之比率，宜以按質量比計未達6的方式含有較佳，以未達5之方式含有更佳，以未達4之方式含有更理想。前述化學增幅正型阻劑組成物中

含有的光酸產生劑相對於淬滅劑之比率若為前述範圍，則能充分抑制酸擴散，可獲得優良的解像性、尺寸均勻性。

【0250】

[界面活性劑]

本發明之化學增幅正型阻劑組成物中，為了使對於基板之塗佈性提升，也可含有慣用的界面活性劑。當使用界面活性劑時，如日本特開2004-115630號公報已記載多數之例，已有多數界面活性劑為公知，可參考它們予以選擇。前述界面活性劑之含量相對於前述基礎聚合物80質量份為0~5質量份為較佳。又，本發明之化學增幅正型阻劑組成物中含有前述含氟原子之聚合物時，前述含氟原子之聚合物作為界面活性劑之作用，故亦可不含前述界面活性劑。

【0251】

就本發明之化學增幅正型阻劑組成物之設計而言，針對獲得之阻劑膜之過曝光部之對於鹼顯影液之溶解速度，考量改善顯影負載之觀點，為100nm/sec以上較理想，200nm/sec以上更佳，300nm/sec以上更理想。藉由為100nm/sec以上，即使疏密圖案之圖案佈局有所不同，仍能均勻地溶於鹼顯影液，能減小線寬變動。又，本發明之過曝光部溶解速度，係在8吋矽晶圓旋塗本發明之化學增幅正型阻劑組成物，於110°C進行60秒烘烤，形成膜厚90nm之阻劑膜，以聚合物之脫保護反應結束的能量，利用KrF準分子雷射光進行曝光，於110°C進行60秒烘烤後，使用阻劑顯影分析儀，以2.38質量%TMAH水溶液於23°C顯影，從此時之膜損失量算出之值。

【0252】

又，由前述化學增幅正型阻劑組成物獲得之阻劑膜之未曝光部之對於鹼顯影液之溶解速度為10nm/min以下較理想，8nm/min以下更佳，6nm/min以下更理想。前述阻劑膜為薄膜範圍(100nm以下)時，對於鹼顯影液之圖案膜損失之影響

增大，未曝光部溶解速度比10nm/min大時，圖案崩塌，變得無法形成微細圖案。尤其當製作要求無缺陷之光罩時，顯影處理有較強傾向，故為顯著。又，未曝光部溶解速度，係在6吋矽晶圓旋塗本發明之化學增幅正型阻劑組成物，於110°C進行240秒烘烤，形成膜厚80nm之阻劑膜後，以2.38質量%TMAH水溶液於23°C進行80秒顯影，從此時之膜損失量算出之值。

【0253】

前述遮罩基板，例如可使用Cr、CrO、CrON、MoSi₂、Si、SiO、SiO₂、SiON、SiONC、CoTa、NiTa、TaBN、SnO₂等。在前述基板上以旋塗等方法塗佈前述化學增幅正型阻劑組成物，使膜厚成為0.03~2μm，將其於熱板上，較佳為以60~150°C、1~20分鐘，更佳為以80~140°C、1~10分鐘的條件預烘，並形成阻劑膜。

【0254】

就本發明之空白遮罩而言，帶有鉻系材料製成的遮光膜的空白光罩可為二元遮罩用空白光罩也可為相位偏移遮罩用空白光罩。為二元遮罩用空白光罩時，可帶有鉻系材料製成的抗反射層及遮光層作為遮光膜，亦可為僅有表層側之抗反射膜全部或表層側之抗反射膜之更表層側是鉻系材料，其餘部分由例如亦可含有過渡金屬之矽系化合物材料構成。又，為相位偏移遮罩用空白光罩時，可將在相位偏移膜上具有鉻系遮光膜之相位偏移遮罩用空白光罩作為對象。

【0255】

前述最表層帶有鉻系材料之空白光罩，如日本特開2008-26500號公報、日本特開2007-302873號公報或它們之習知技術所例示，是非常周知的空白光罩，將詳細之說明予以省略，但例如以鉻系材料構成帶有抗反射層及遮光層之遮光膜時，能夠使用如下列之膜構成。

【0256】

利用鉻系材料形成帶有抗反射層及遮光層之遮光膜時，層構成可為從表層側按順序疊層抗反射層及遮光層，也可按順序疊層抗反射層、遮光層及抗反射層。又，抗反射層及遮光層可各為多層，也可在組成不同的層間不連續地改變組成，也可組成係連續變化者。使用之鉻系材料可使用金屬鉻、及金屬鉻中含有如氧、氮、碳之輕元素之材料。具體而言，能夠使用金屬鉻、氧化鉻、氮化鉻、碳化鉻、氧化氮化鉻、氧化碳化鉻、氮化碳化鉻、氧化氮化碳化鉻等。

【0257】

又，本發明之反射型空白遮罩，具備基板、在基板之一主表面(表側之面)上形成之多層反射膜(具體而言，為將EUV光等曝光光予以反射之多層反射膜)、及在多層反射膜上形成之吸收體膜(具體而言，吸收EUV光等曝光光並使反射率下降之吸收體膜)。係由反射型空白遮罩(EUV用反射型空白遮罩)製造出具有將吸收體膜予以圖案化而形成之吸收體圖案(吸收體膜之圖案)之反射型遮罩(EUV用反射型遮罩)。EUV微影中使用的EUV光的波長為13~14nm，通常為波長約13.5nm之光。

【0258】

多層反射膜通常宜接觸基板之一主表面而設置較佳，但若不喪失本發明之效果，也可在基板與多層反射膜之間設置基底膜。吸收體膜亦可接觸多層反射膜而形成，但宜在多層反射膜與吸收體膜之間，較佳為和多層反射膜接觸，更佳為和多層反射膜及吸收體膜接觸而形成保護膜(多層反射膜之保護膜)。保護膜係使用在洗淨、修正等加工等中將多層反射膜予以保護等。又，保護膜宜具有在將吸收體膜以蝕刻予以圖案化時保護多層反射膜、防止多層反射膜氧化之功能較佳。另一方面，亦可在和基板之一主表面為相反側之面即其他主表面(背側面)下，較佳為和其他主表面接觸，而設置用以將反射型遮罩以靜電夾持在曝光裝置之導電膜。又，在此，係將基板之一主表面作為表側之面及上側、將其他

主表面作為背側面及下側，但是兩者之表背面及上下側係為了方便而定，一主表面及其他主表面，係基板中之2個主表面(膜形成面)之任一者，表背面及上下側係可替代的。更具體而言，可利用日本特開2021-139970號公報或它們之中就習知技術所例示的方法形成。

【0259】**[阻劑圖案形成方法]**

本發明之阻劑圖案形成方法，包括下列步驟：使用前述化學增幅正型阻劑組成物在空白遮罩上形成阻劑膜；使用高能射線在前述阻劑膜照射圖案(亦即，使用高能射線將前述阻劑膜進行曝光)、及使用鹼顯影液將前述已照射圖案之阻劑膜予以顯影。

【0260】

加工方法係使用高能射線將前述阻劑膜曝光並照射圖案。前述高能射線可列舉紫外線、遠紫外線、準分子雷射光(KrF、ArF等)、EUV、X射線、 γ 射線、同步加速器放射線、EB等。本發明中，宜使用EUV或EB進行曝光較佳。

【0261】

前述高能射線當使用紫外線、遠紫外線、準分子雷射光、EUV、X射線、 γ 射線或同步加速器放射線時，係使用為了形成目的圖案之遮罩，以曝光量較佳成為 $1\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更佳成為 $10\sim 400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之方式照射。當使用EB時，為了形成目的圖案，直接以曝光量較佳成為 $1\sim 500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，更佳成為 $10\sim 400\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之方式照射。

【0262】

曝光除了通常的曝光法，視情形也能使用將遮罩與阻劑膜之間予以浸潤之浸潤法。於此情形，亦可使用不溶於水的保護膜。

【0263】

其次，在熱板上，較佳為以60~150°C、1~20分鐘，更佳為以80~140°C、1~10分鐘之條件進行PEB。

【0264】

之後，使用0.1~5質量%，較佳為2~3質量%之TMAH等鹼水溶液之顯影液，較佳為依浸漬(dip)法、浸置(puddle)法、噴灑(spray)法等常法進行0.1~3分鐘，更佳為0.5~2分鐘顯影，以在基板上形成目的圖案。

【0265】

又，本發明之空白遮罩及化學增幅正型阻劑組成物，尤其能形成解像性良好且圖案忠實性良好、LER小的圖案，故為有用。又，考量阻劑圖案之矩形性係不易取得的觀點，對於在電子束描繪時易受後方散射之影響之基板之圖案形成尤其有用。如此的基板可列舉最表面濺鍍成膜了金屬鉻、含有選自氧、氮及碳中之1種以上之輕元素之鉻化合物的基板、最表層含有SiO、SiO_x、鋇化合物、鋇化合物、鈷化合物、鎳化合物、鎢化合物、錫化合物之基板等。本發明之空白遮罩及化學增幅正型阻劑組成物尤其在反射型空白遮罩會有效地作用。

【0266】

依本發明之阻劑圖案形成方法，即使在使用最表面為含有鉻、矽或鋇之材料等電子束描繪時容易因後方散射而對於阻劑圖案形狀造成影響之材料構成之基板(例如：透射型空白遮罩或反射型空白遮罩)時，仍可獲得高解像且抑制了顯影負載之影響之不依存圖案疏密之尺寸差小的圖案。

[實施例]**【0267】**

以下舉合成例、實施例、比較例及參考例對於本發明具體說明，但本發明不限於下列實施例。又，下列例中，共聚合組成比為莫耳比，M_w係利用GPC測定所得到的聚苯乙烯換算重量平均分子量。

【0268】

[1]聚合物之合成

[合成例1-1]聚合物P-2之合成

於氮氣環境下在300mL之滴加缸筒中加入4-乙醯氧基苯乙烯43.4g、乙烯合萘6.8g、甲基丙烯酸2-(4-氟苯基)丙-2-酯29.8g、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯(富士軟片和光純藥(股)製，商品名V601)8.2g及作為溶劑之甲乙酮124g，製備成溶液。然後，於設定為氮氣環境下之另一500mL聚合用燒瓶中加入甲乙酮62g，於加熱到80°C之狀態下，費時4小時滴加前述溶液。滴加結束後，邊維持聚合溫度為80°C邊繼續攪拌18小時，然後冷卻到室溫。將獲得之聚合液滴加到1300g之己烷，分濾析出之共聚物。將分濾的共聚物以己烷500g洗淨2次。將獲得之共聚物於氮氣環境下，於1L燒瓶中溶於THF144g與甲醇48g之混合溶劑，加入乙醇胺22.3g，於60°C攪拌3小時。將此反應溶液減壓濃縮，使獲得之濃縮物溶於240g之乙酸乙酯及水60g之混合溶劑，將獲得之溶液移到分液漏斗，加入乙酸11.1g，實施分液操作。將下層餾去，於獲得之有機層中加入水60g及吡啶14.8g，實施分液操作。將下層餾去，再於獲得之有機層中添加水60g，進行水洗分液(水洗分液共計5次)。將分液後之有機層濃縮後，溶於丙酮130g，將獲得之丙酮溶液滴加到水1200g，將獲得之晶析沉澱物進行過濾、水洗淨，進行2小時抽吸過濾後，再度將獲得之分濾體溶於丙酮130g，將獲得之丙酮溶液滴加到水1200g，將獲得之晶析沉澱物實施過濾、水洗淨、乾燥，獲得50.7g之為白色聚合物之目的聚合物P-2。聚合物P-2以¹³C-NMR、¹H-NMR及GPC測定，得到以下之分析結果。

【0269】

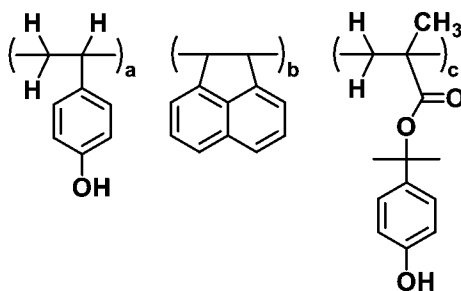
[化141]

P-2

Mw=5400

Mw/Mn=1.63

(a=0.60, b=0.10, c=0.30)



【0270】

[合成例1-2~1-28、比較合成例1-1]聚合物P-1、P-3~P-28及比較聚合物cP-1之合成

改變各單體之種類、摻合比，除此以外按和合成例1-1同樣的方法，合成下列表1所示之聚合物P-1~P-28及比較聚合物cP-1。又，下列表1中，導入比代表莫耳比。

【0271】

[表1]

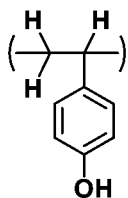
	單元1	導入比 (mol%)	單元2	導入比 (mol%)	單元3	導入比 (mol%)	單元4	導入比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
P-1	A-1	60.0	C-1	40.0					5500	1.63
P-2	A-1	60.0	B-1	10.0	C-1	30.0			5400	1.63
P-3	A-1	60.0	B-2	15.0	C-1	25.0			5100	1.59
P-4	A-1	60.0	B-2	10.0	C-1	30.0			5200	1.60
P-5	A-1	60.0	B-3	10.0	C-1	30.0			5100	1.65
P-6	A-1	60.0	B-4	10.0	C-1	30.0			5300	1.64
P-7	A-1	60.0	B-2	10.0	C-2	30.0			5600	1.63
P-8	A-1	60.0	B-2	10.0	C-3	35.0			5200	1.64
P-9	A-1	60.0	B-2	10.0	C-4	30.0			6100	1.65
P-10	A-1	60.0	B-2	10.0	C-5	30.0			5600	1.64
P-11	A-1	60.0	B-2	10.0	C-6	30.0			5300	1.68
P-12	A-1	60.0	B-2	10.0	C-7	30.0			5200	1.67
P-13	A-1	65.0	B-2	10.0	C-8	30.0			5700	1.68
P-14	A-1	60.0	B-2	10.0	C-9	30.0			5600	1.67
P-15	A-2	60.0	B-2	15.0	C-10	25.0			5500	1.66
P-16	A-2	60.0	B-2	15.0	C-11	25.0			5400	1.65
P-17	A-2	60.0	B-2	15.0	C-12	25.0			5800	1.67
P-18	A-2	60.0	B-2	15.0	C-13	25.0			5700	1.65
P-19	A-2	60.0	B-2	15.0	C-14	25.0			5600	1.64

P-20	A-2	60.0	B-2	15.0	C-15	25.0			5500	1.64
P-21	A-2	60.0	B-2	15.0	C-16	25.0			5600	1.63
P-22	A-2	60.0	B-2	15.0	C-17	25.0			5700	1.66
P-23	A-3	60.0	B-2	10.0	C-1	30.0			7600	1.76
P-24	A-1	50.0	B-2	10.0	C-1	30.0	C-11	10.0	5700	1.64
P-25	A-2	55.0	B-2	10.0	C-1	20.0	C-11	15.0	5700	1.65
P-26	A-2	55.0	B-2	10.0	C-1	20.0	C-15	15.0	5800	1.67
P-27	A-2	70.0	C-1	30.0					6100	1.68
P-28	A-2	70.0	C-2	30.0					6300	1.71
cP-1	A-1	80.0	B-2	12.0	C-1	8.0			5100	1.65

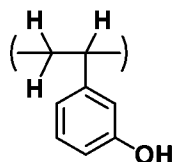
【0272】

聚合物中導入之重複單元之結構如以下所示。

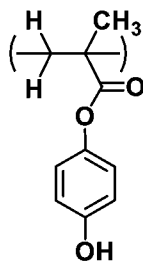
[化142]



A-1



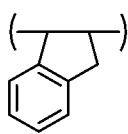
A-2



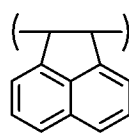
A-3

【0273】

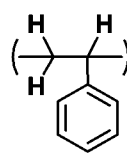
[化143]



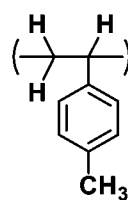
B-1



B-2



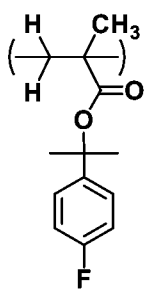
B-3



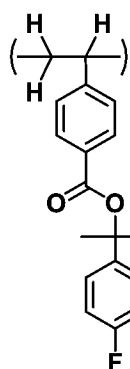
B-4

【0274】

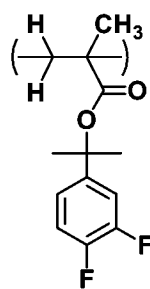
[化144]



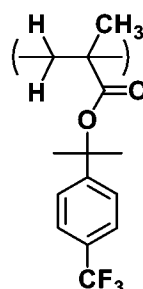
C-1



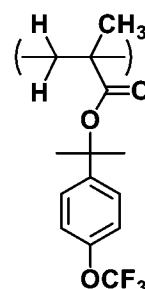
C-2



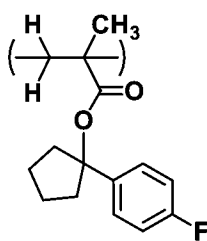
C-3



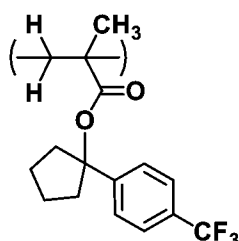
C-4



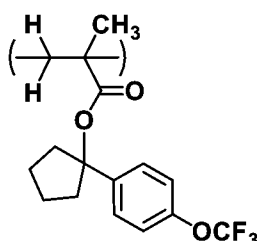
C-5



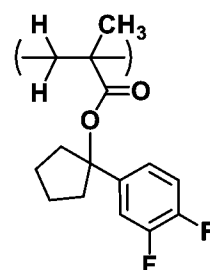
C-6



C-7



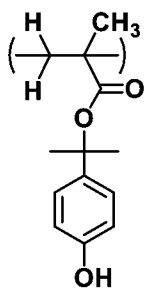
C-8



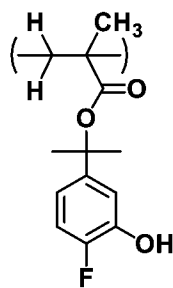
C-9

【0275】

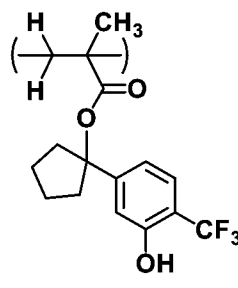
[化145]



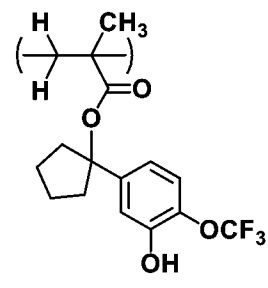
C-10



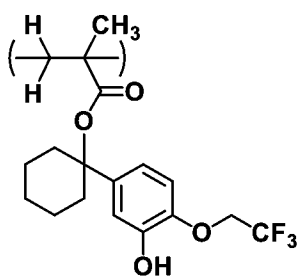
C-11



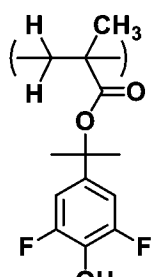
C-12



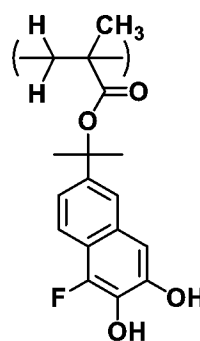
C-13



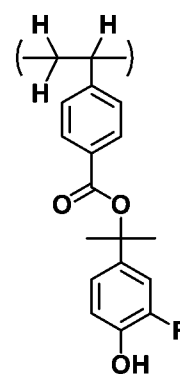
C-14



C-15



C-16



C-17

【0276】

前述聚合物對於鹼顯影液之溶解速度，係在8吋矽晶圓旋塗聚合物溶液(聚合物濃度：16.7質量%、溶劑：PGMEA)，於100°C烘烤90秒而形成膜厚1000nm之膜後，以2.38質量%之TMAH水溶液於23°C進行100秒顯影，測定膜損失量而算出。其結果，聚合物P-1~P-28之溶解速度為10nm/min以下，比較聚合物cP-1之溶解速度為20nm/min。

【0277】

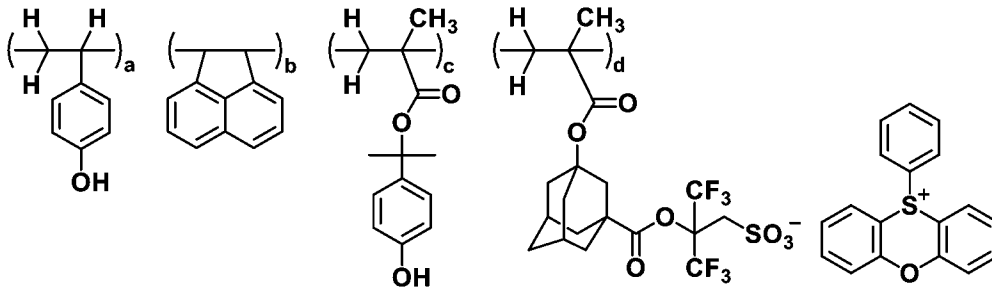
[合成例2-1~2-6、比較合成例1-2~1-5]聚合物AP-1~AP-6及聚合物cP-2~cP-5之合成

改變使用之原料化合物，除此以外依和合成例1-1同樣的方法，合成以下所示之聚合物AP-1~AP-6及比較聚合物cP-2~cP-5。又，聚合物AP-1~AP-6及比較聚合物cP-2~cP-5之對於鹼顯影液之溶解速度為10nm/min以下。

[化146]

AP-1

(a=0.60, b=0.10, c=0.20, d=0.10, Mw=17600)

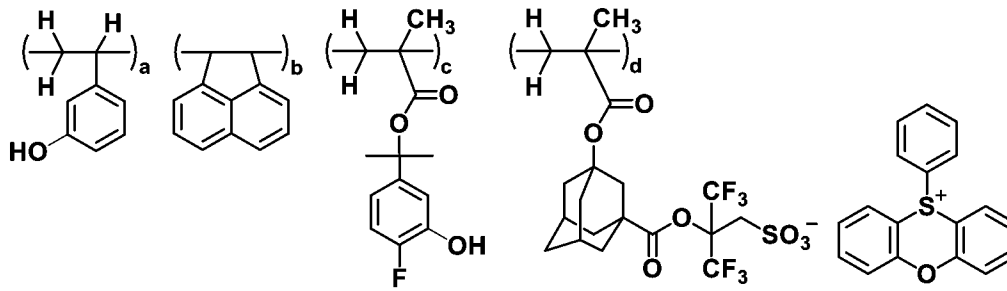


【0278】

[化147]

AP-2

(a=0.60, b=0.10, c=0.20, d=0.10, Mw=18200)

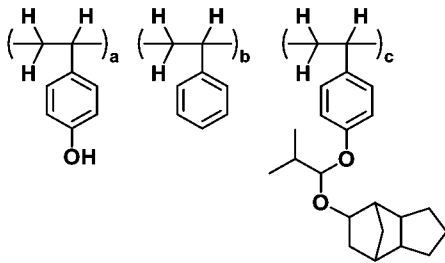


【0279】

[化148]

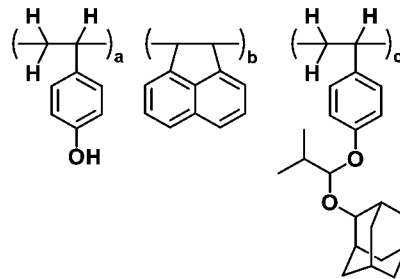
AP-3

(a=0.74, b=0.12, c=0.14, Mw=5500)



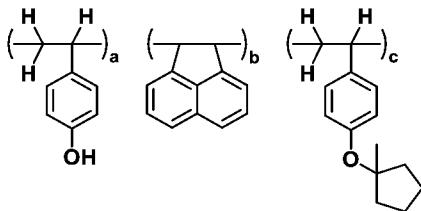
AP-4

(a=0.73, b=0.12, c=0.15, Mw=5600)



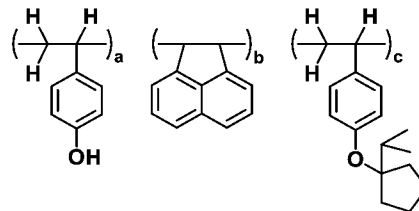
AP-5

(a=0.66, b=0.10, c=0.24, Mw=4700)



AP-6

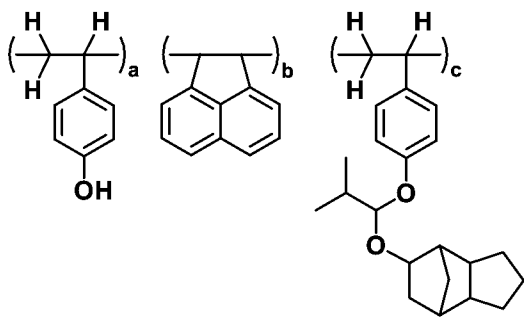
(a=0.69, b=0.10, c=0.21, Mw=4800)



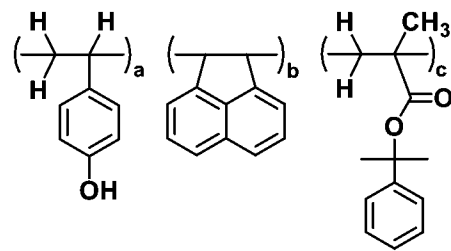
【0280】

[化149]

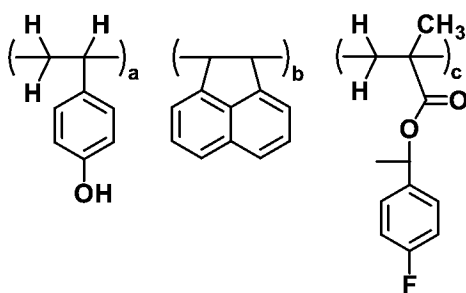
cP-2
(a=0.78, b=0.10, c=0.12, Mw=6500)



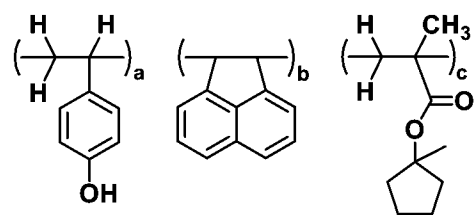
cP-3
(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=5500)



cP-4
(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=4500)



cP-5
(a=0.60, b=0.10, c=0.30, Mw=5800)



【0281】

[2]化學增幅正型阻劑組成物之製備

[實施例1-1~1-48、比較例1-1~1-6]

按下列表2~4所示之組成將各成分溶於有機溶劑，將獲得之溶液以20nm尺寸之UPE濾器過濾，以製備化學增幅正型阻劑組成物。又，前述有機溶劑為PGMEA 650質量份、EL 1810質量份及PGME 1810質量份之混合溶劑。

【0282】

[表2]

	阻劑組成物	聚合物 1 (質量份)	聚合物 2 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	添加劑 (質量份)
實施例 1-1	R-1	P-1 (80)	-	PAG-A(8) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	-
實施例 1-2	R-2	P-1 (80)	-	PAG-A(8) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-3	R-3	P-1 (80)	-	PAG-A(8) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	D-2 (1.5)
實施例 1-4	R-4	P-1 (80)	-	PAG-A(8) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	D-3 (3.0)
實施例 1-5	R-5	P-1 (80)	-	PAG-A(8) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	D-4 (1.5)

實施例 1-6	R-6	P-1 (80)	-	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	D-5 (1.5)
實施例 1-7	R-7	P-1 (80)	-	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-2 (10.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-8	R-8	P-1 (80)	-	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-3 (10.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-9	R-9	P-2 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-10	R-10	P-2 (80)	-	PAG-C(16) PAG-B(3)	Q-1 (13.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-11	R-11	P-3 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-12	R-12	P-4 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-13	R-13	P-5 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-14	R-14	P-6 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-15	R-15	P-7 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-16	R-16	P-8 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-17	R-17	P-9 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-18	R-18	P-10 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-19	R-19	P-11 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-20	R-20	P-12 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-21	R-21	P-13 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-22	R-22	P-14 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-23	R-23	P-15 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-24	R-24	P-16 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-25	R-25	P-17 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-26	R-26	P-18 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)

【0283】

[表3]

	阻劑 組成物	聚合物 1 (質量份)	聚合物 2 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	添加劑 (質量份)
實施例 1-27	R-27	P-19 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-28	R-28	P-20 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-29	R-29	P-21 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-30	R-30	P-22 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-31	R-31	P-23 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)

實施例 1-32	R-32	P-24 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-33	R-33	P-25 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-34	R-34	P-26 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-35	R-35	P-4 (40)	P-10 (40)	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-36	R-36	P-4 (40)	P-16 (40)	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-37	R-37	P-16 (40)	P-18 (40)	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-38	R-38	AP-1 (80)	-	-	Q-1 (5.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-39	R-39	AP-1 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (12.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-40	R-40	AP-1 (80)	P-4 (40)	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-41	R-41	AP-2 (80)	P-4 (40)	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (10.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-42	R-42	AP-3 (40)	P-4 (40)	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-43	R-43	AP-4 (40)	P-4 (40)	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-44	R-44	AP-5 (40)	P-4 (40)	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-45	R-45	AP-6 (40)	P-4 (40)	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (7.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-46	R-46	AP-5 (40)	P-27 (40)	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-1 (5.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-47	R-47	AP-6 (40)	P-28 (40)	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-1 (5.0)	D-1 (1.5)
實施例 1-48	R-48	P-4 (80)	-	PAG-C(8) PAG-B(3)	Q-1 (1.9)	D-1 (1.5)

【0284】

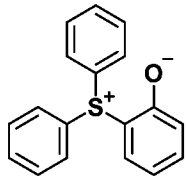
[表4]

	阻劑 組成物	聚合物 1 (質量份)	聚合物 2 (質量份)	光酸產生劑 (質量份)	淬滅劑 (質量份)	添加劑 (質量份)
比較例 1-1	CR-1	cP-1 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-2	CR-2	cP-2 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-3	CR-3	cP-3 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-4	CR-4	cP-4 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-5	CR-5	cP-5 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (8.0)	D-1 (1.5)
比較例 1-6	CR-6	cP-5 (80)	-	PAG-C(5) PAG-B(3)	Q-1 (1.8)	D-1 (1.5)

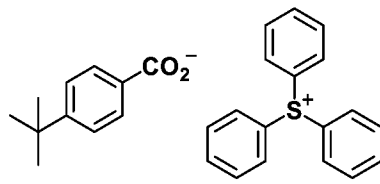
【0285】

又，表2~4中，淬滅劑Q-1~Q-3、光酸產生劑PAG-A~PAG-C及含氟原子之聚合物D-1~D-5之結構如下所示。

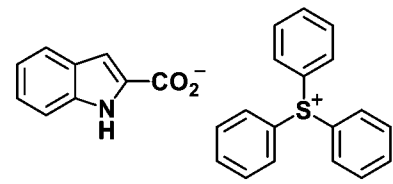
[化150]



Q-1



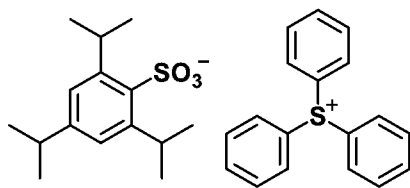
Q-2



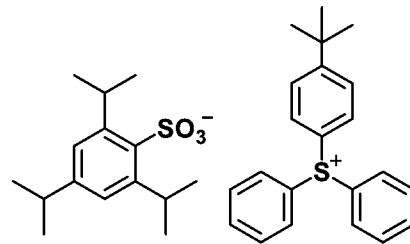
Q-3

【0286】

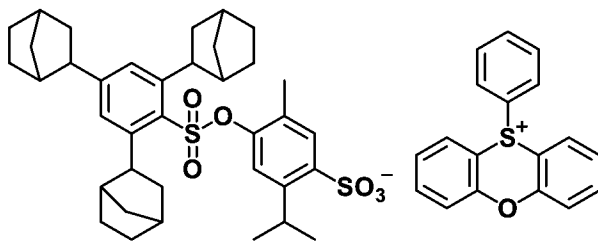
[化151]



PAG-A



PAG-B

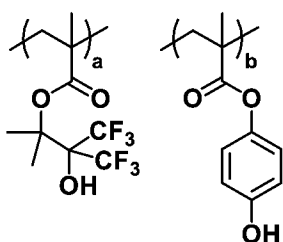


PAG-C

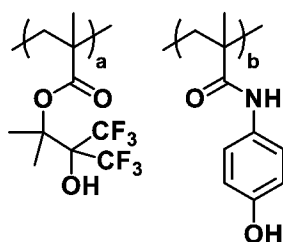
【0287】

[化152]

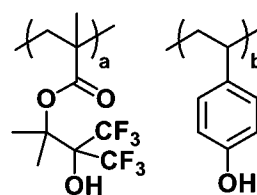
D-1
(a=0.80, b=0.20, Mw=6000)



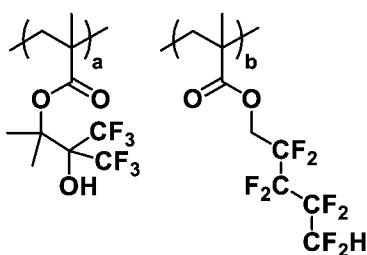
D-2
(a=0.80, b=0.20, Mw=6400)



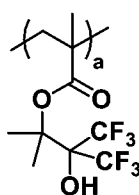
D-3
(a=0.80, b=0.20, Mw=6500)



D-4
(a=0.80, b=0.20, Mw=8200)



D-5
(a=1.0, Mw=8600)



【0288】

[3]EB微影評價

[實施例2-1~2-48、比較例2-1~2-6]

作為EUV曝光遮罩用反射型空白遮罩，準備在1邊6吋之低熱膨脹玻璃基板上形成了膜厚284nm之Mo/Si40層多層反射膜、於其上形成了作為保護膜之3.5nm之Ru膜、於其上形成了作為吸收層之70nm之Ta₂N₅膜、於其上形成了作為硬遮罩之6nm之CrN膜而成之空白遮罩，將化學增幅正型阻劑組成物(R-1~R-48、CR-1~CR-6)使用ACT-M(東京威力科創(股)製)進行旋塗，在熱板上於110°C預烘600秒，製成膜厚80nm之阻劑膜。獲得之阻劑膜之膜厚測定，係使用光學式測定器Nanospec(Nanometrics公司製)進行。測定係在從外周往內側10mm為止的外緣部分以外的空白基板的面內81處進行，算出膜厚平均值及膜厚範圍。

【0289】

然後，使用電子束曝光裝置(NuFlare technology(股)製EBM-5000plus、加速電壓50kV)曝光，於110°C實施600秒PEB，以2.38質量%TMAH水溶液進行顯影，獲得正型之圖案。

【0290】

依如下方式對於獲得之阻劑圖案進行評價。以上空SEM(掃描型電子顯微鏡)觀察製作之附圖案之空白遮罩，定義使200nm之1：1之線與間距(LS)以1：1解像之曝光量為最適曝光量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)，並定義在使200nm之LS以1：1解像之曝光量時之最小尺寸為解像度(極限解像性)，以SEM測定200nmLS之LER。針對顯影負載評價，以SEM測定在基板面內，於設計200nm之1：1LS以1：1之比率解像之曝光量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)形成之200nmLS圖案、及在此圖案周邊分別配置了密度15%、25%、33%、45%、50%、55%、66%、75%、85%、95%之虛擬圖案之200nmLS圖案之間距部尺寸，並比較疏密圖案尺寸差。針對圖案形狀，以目視判定是否為矩形。又，針對圖案忠實性評價，係以密度36%配置尺寸120nm之正方形孔圖案時，算出孔圖案一角之面積損失值(%)之值，值越小可判斷孔洞形狀之矩形性越良好。

【0291】

過曝光部溶解速度，係在8吋矽晶圓旋塗阻劑溶液，於110°C烘烤60秒形成膜厚90nm之阻劑膜後，用將200nm之1：1之線與間距(LS)以1：1解像之曝光量(mJ/cm^2)以KrF準分子雷射光進行曝光，於110°C烘烤60秒後，使用阻劑顯影分析儀(LITHO TECH JAPAN(股)製RDA-800)，以2.38質量%TMAH水溶液於23°C進行顯影而算出。結果示於表5~7。

【0292】

[表5]

	阻劑組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限解像性 (nm)	LER (nm)	顯影負載變動 (Δnm)	圖案形狀	面積損失 (%)	過曝光部 溶解速度(nm/s)
實施例 2-1	R-1	200	35	4.6	1.7	矩形	10	980
實施例 2-2	R-2	190	35	4.7	1.6	矩形	11	1000
實施例 2-3	R-3	190	35	4.5	1.6	矩形	11	1000
實施例 2-4	R-4	190	35	4.6	1.5	矩形	11	1000
實施例 2-5	R-5	190	35	4.4	1.4	矩形	11	1000
實施例 2-6	R-6	200	35	4.6	1.3	矩形	11	1000
實施例 2-7	R-7	175	35	4.5	1.5	矩形	11	1000
實施例 2-8	R-8	185	35	4.6	1.4	矩形	11	1000
實施例 2-9	R-9	210	30	4.4	1.5	矩形	9	880
實施例 2-10	R-10	190	30	4.4	1.4	矩形	9	880
實施例 2-11	R-11	230	35	4.7	1.7	矩形	10	780
實施例 2-12	R-12	220	30	4.4	1.5	矩形	9	850
實施例 2-13	R-13	210	30	4.6	1.6	矩形	9	850
實施例 2-14	R-14	210	30	4.5	1.5	矩形	9	850
實施例 2-15	R-15	220	30	4.4	1.4	矩形	9	850
實施例 2-16	R-16	220	30	4.5	1.5	矩形	9	850
實施例 2-17	R-17	220	30	4.5	1.6	矩形	9	850
實施例 2-18	R-18	220	30	4.4	1.5	矩形	9	850
實施例 2-19	R-19	220	30	4.5	1.6	矩形	9	850
實施例 2-20	R-20	220	30	4.6	1.5	矩形	9	850
實施例 2-21	R-21	220	30	4.7	1.6	矩形	9	850
實施例 2-22	R-22	220	30	4.5	1.4	矩形	9	850
實施例 2-23	R-23	200	30	4.6	1.5	矩形	9	880
實施例 2-24	R-24	200	30	4.6	1.6	矩形	9	880
實施例 2-25	R-25	200	30	4.7	1.7	矩形	9	880
實施例 2-26	R-26	200	30	4.5	1.6	矩形	9	880
實施例 2-27	R-27	200	30	4.6	1.7	矩形	9	880
實施例 2-28	R-28	200	30	4.6	1.6	矩形	9	880
實施例 2-29	R-29	200	30	4.5	1.6	矩形	9	880
實施例 2-30	R-30	200	30	4.5	1.5	矩形	9	880

【0293】

[表6]

	阻劑組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限解像性 (nm)	LER (nm)	顯影負載變動 (Δnm)	圖案形狀	面積損失 (%)	過曝光部 溶解速度(nm/s)
實施例 2-31	R-31	200	35	4.7	1.7	矩形	10	1100
實施例 2-32	R-32	200	30	4.5	1.6	矩形	9	1050
實施例 2-33	R-33	200	30	4.6	1.5	矩形	9	950

實施例 2-34	R-34	200	30	4.5	1.5	矩形	9	950
實施例 2-35	R-35	210	30	4.7	1.6	矩形	9	900
實施例 2-36	R-36	210	30	4.6	1.5	矩形	9	900
實施例 2-37	R-37	210	30	4.5	1.7	矩形	9	950
實施例 2-38	R-38	200	30	4.6	1.6	矩形	9	800
實施例 2-39	R-39	200	30	4.5	1.6	矩形	9	800
實施例 2-40	R-40	200	30	4.6	1.7	矩形	9	820
實施例 2-41	R-41	200	30	4.7	1.6	矩形	9	780
實施例 2-42	R-42	220	30	4.6	1.8	矩形	9	600
實施例 2-43	R-43	220	30	4.5	1.8	矩形	9	600
實施例 2-44	R-44	220	30	4.6	1.7	矩形	9	600
實施例 2-45	R-45	220	30	4.5	1.7	矩形	9	600
實施例 2-46	R-46	120	30	4.6	1.8	矩形	9	550
實施例 2-47	R-47	120	30	4.6	1.8	矩形	9	550
實施例 2-48	R-48	45	40	5.1	1.8	矩形	11	840

【0294】

[表7]

	阻劑組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限 解像性 (nm)	LER (nm)	顯影負載變動 (Δnm)	圖案 形狀	面積損失 (%)	過曝光部 溶解速度(nm/s)
比較例 2-1	CR-1	210	60	5.5	1.7	頂部圓化	18	850
比較例 2-2	CR-2	200	55	5.2	3.5	逆推拔	16	40
比較例 2-3	CR-3	190	55	5.4	1.9	逆推拔	16	850
比較例 2-4	CR-4	240	65	5.4	1.8	逆推拔	16	850
比較例 2-5	CR-5	220	65	5.4	1.8	逆推拔	16	870
比較例 2-6	CR-6	47	60	5.9	1.9	逆推拔	18	870

【0295】

本發明之化學增幅正型阻劑組成物(R-1~R-48)，皆顯示良好的解像性、LER、圖案矩形性及圖案忠實性，並顯示顯影負載受抑制之值。又，若將R-12與R-48相比，在 $50\mu\text{C}$ 以上之低感度範圍，解像性更改善。另一方面，比較例之阻劑組成物(CR-1~CR-6)中，CR-1的聚合物之未曝光部溶解速度高，成為頂部圓化形狀，解像性劣化。CR-2的過曝光部溶解速度過小，故顯影負載之抑制不足，CR-3~CR-5的基礎聚合物之設計不完美，顯影負載良好，但解像性、LER、圖案

矩形性無法兼顧。又，CR-5和CR-6相比，酸不安定基之反應性並非最適，故於照射能量較大之高劑量範圍，會因後方散射之影響，導致解像性劣化。

【0296】

[4]蝕刻耐性評價

[實施例3-1、3-2、比較例3-1]

將各化學增幅正型阻劑組成物(R-12、R-24、CR-5)使用ACT-M(東京威力科創(股)製)旋塗在6吋EUV曝光遮罩用反射型空白遮罩上，於熱板上在110°C進行600秒預烘，製成膜厚90nm之阻劑膜。獲得之阻劑膜之膜厚測定，係使用光學式測定器Nanospec(Nanometrics公司製)進行。測定係在從外周往內側10mm為止的外緣部分以外的空白基板的面內81處進行，算出膜厚平均值及膜厚範圍。將獲得之塗佈基板利用乾蝕刻裝置(UNAXIS G4)按下列條件乾蝕刻，計算從蝕刻後之殘膜導出之膜損失速度(埃/sec)。結果示於表8。

【0297】

RF1(RIE)：脈衝 700V

RF2(ICP)：CW 400W

壓力：6mTorr

Cl₂：185sccm

O₂：55sccm

He：9.25sccm

蝕刻時間：75sec

【0298】

[表8]

	阻劑 組成物	膜損失速度 [埃/sec]
實施例3-1	R-12	6.3
實施例3-2	R-24	6.5
比較例3-1	CR-5	8.5

【0299】

本發明之空白遮罩使用之化學增幅正型阻劑組成物顯示良好的蝕刻耐性。

【0300】

[5]基板種類不同的評價

[參考例1-1~1-4、比較參考例1-1~1-4]

作為ArF曝光遮罩用透射型空白遮罩，準備在1邊6吋之合成石英基板上形成了作為相位偏移層之膜厚75nm之MoSiON膜、於其上形成了作為遮光層之44nm之CrN膜而成之空白遮罩，將化學增幅正型阻劑組成物(R-12、R-24、R-40、R-41、CR-2~CR-5)使用ACT-M(東京威力科創(股)製)進行旋塗，在熱板上於110°C預烘600秒，製成膜厚80nm之阻劑膜。獲得之阻劑膜之膜厚測定，係使用光學式測定器Nanospec(Nanometrics公司製)進行。測定係在從外周往內側10mm為止的外緣部分以外的空白基板的面內81處進行，算出膜厚平均值及膜厚範圍。

【0301】

然後，使用電子束曝光裝置(NuFlare technology(股)製EBM-5000plus、加速電壓50kV)曝光，於110°C實施600秒PEB，以2.38質量%TMAH水溶液進行顯影，獲得正型之圖案。

【0302】

針對獲得之阻劑圖案，依和「[3]EB微影評價」同樣方法，評價最適曝光量、極限解像性、LER、顯影負載、圖案形狀及圖案忠實性。結果示於表9。

【0303】

[表9]

	阻劑組成物	最適曝光量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	極限解像性 (nm)	LER (nm)	顯影負載變動 (Δnm)	圖案形狀	面積損失 (%)
參考例 4-1	R-12	220	30	4.5	1.5	矩形	9
參考例 4-2	R-24	200	30	4.6	1.6	矩形	9
參考例 4-3	R-40	200	30	4.6	1.6	矩形	9
參考例 4-4	R-41	200	30	4.7	1.6	矩形	9
比較參考例 4-1	CR-2	200	50	5.1	3.5	逆推拔	14
比較參考例 4-2	CR-3	190	50	5.2	2.0	逆推拔	14
比較參考例 4-3	CR-4	240	50	5.2	2.0	逆推拔	14
比較參考例 4-4	CR-5	220	60	5.3	1.8	逆推拔	14

【0304】

透射型空白遮罩相較於使用反射型空白遮罩的情形，後方散射之影響減輕，故尤其針對解像性，相比於比較參考例，為差距減小的結果。啟示本發明之空白遮罩及化學增幅正型阻劑組成物特別對於反射型會發揮有用的效果。

【0305】

此結果可認為是藉由本發明之基礎聚合物之設計是將含苯酚性羥基之單元及具有和酸之反應性最適化之酸不安定基之丙烯酸酯系酸單元予以組合，而成功地做到利用含苯酚性羥基之單元所為之圖案形狀之最適化、利用丙烯酸酯系所為之曝光部溶解速度之最適化及後方散射之抑制，而達成了良好的解像性、LER、圖案矩形性、圖案忠實性、蝕刻耐性、顯影負載抑制。

【0306】

本發明之空白遮罩及阻劑圖案形成方法，在半導體元件製造，尤其反射型空白遮罩之加工之光微影為有用。

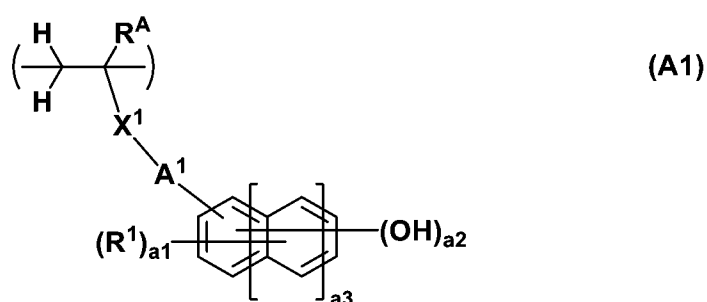
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種空白遮罩，具備將化學增幅正型阻劑組成物塗佈而獲得之阻劑膜，該化學增幅正型阻劑組成物包含：基礎聚合物，含有含下式(A1)表示之含苯酚性羥基之單元、下式(A2)表示之羧基被酸不安定基保護之重複單元及下式(B1)~(B2)中之任一者表示之重複單元之聚合物；淬滅劑；及有機溶劑，

該淬滅劑係選自一級、二級、三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類、 α 位未氟化之羧酸之鎂鹽、含有碘化苯環之羧酸之鎂鹽、含氮原子之羧酸鹽型化合物及弱酸之甜菜鹼型化合物，

該化學增幅正型阻劑組成物包含光酸產生劑，及/或該基礎聚合物中含有的聚合物更含有下式(C1)~(C8)中之任一者表示之重複單元，



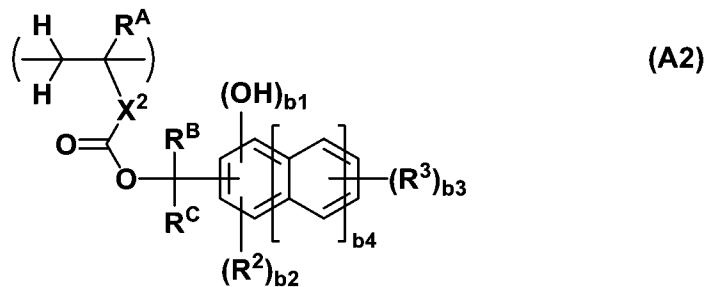
式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

X^1 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ ，*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

A^1 為單鍵或碳數1~10之飽和伸鏈基，構成該飽和伸鏈基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被-O-取代，

R^1 為鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴氧基，

a_1 為符合 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ 之整數， a_2 為1~3之整數， a_3 為0~2之整數，



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

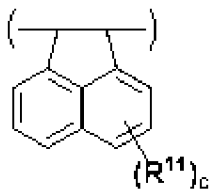
X^2 為單鍵、 $^*C(=O)-O-X^{21}-$ 、伸苯基或伸萘基，該伸苯基或伸萘基也可被亦可含有氟原子之碳數1~10之烷氧基或鹵素原子取代， X^{21} 為碳數1~20之脂肪族伸烴基、伸苯基或伸萘基，該脂肪族伸烴基亦可含有選自也可含有氟原子之碳數2~10之烷氧基、羥基、醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種，*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

R^B 及 R^C 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基， R^B 與 R^C 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環，

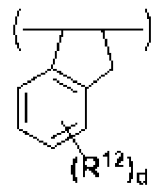
R^2 各自獨立地為鹵素原子、氰基、碳數1~5之醯基、碳數1~5之烷氧基、碳數1~5之氟化烷基或碳數1~5之氟化烷氧基，

R^3 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基，

b_1 為0~2之整數， b_2 為0~2之整數， b_3 為0~5之整數， b_4 為0~2之整數，但 b_1 及 b_2 不同時成為0，



(B1)

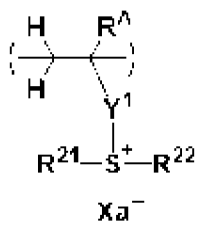


(B2)

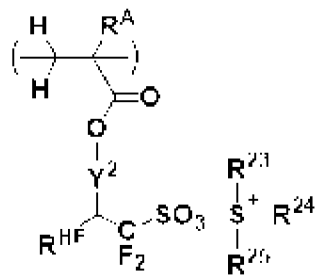
式中，

c及d各自獨立地為0~4之整數，

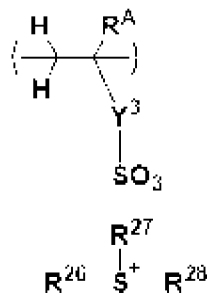
R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地為羥基、鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴氧基，



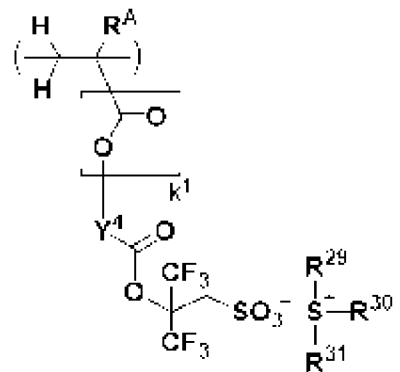
(C1)



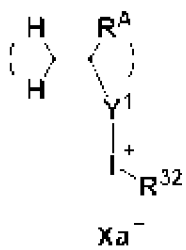
(C2)



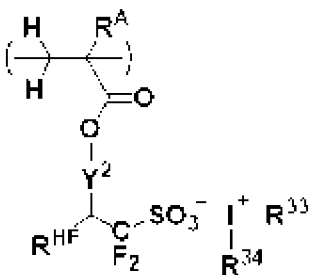
(C3)



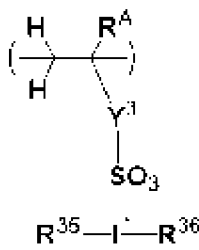
(C4)



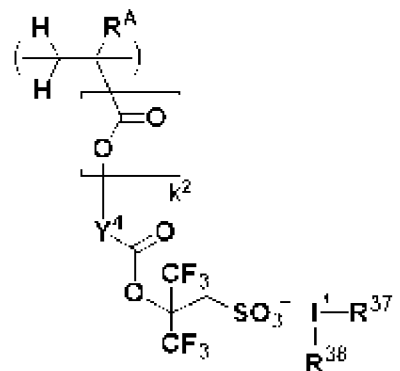
(C5)



(C6)



(C7)



(C8)

式中， R^A 同前所述，

Y^1 為單鍵、碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或它們組合獲得之碳數7~18之基、或*-O- Y^{11} -、*-C(=O)-O- Y^{11} -或*-C(=O)-NH- Y^{11} -， Y^{11} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、伸萘基或它們組合獲得之碳數7~18之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基，

Y^2 為單鍵或**-* Y^{21} -C(=O)-O-， Y^{21} 為也可以含有雜原子之碳數1~20之伸烴基，

Y^3 為單鍵、亞甲基、伸乙基、伸苯基、氟化伸苯基、經三氟甲基取代之伸苯基、*-O- Y^{31} -、*-C(=O)-O- Y^{31} -或*-C(=O)-NH- Y^{31} -， Y^{31} 為碳數1~6之脂肪族伸烴基、伸苯基、氟化伸苯基、經三氟甲基取代之伸苯基或它們組合而獲得之碳數7~20之基，也可含有羰基、酯鍵、醚鍵或羥基，

*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，**為和式中之氧原子間之原子鍵，

Y^4 為單鍵或也可以含有雜原子之碳數1~30之伸烴基， k^1 及 k^2 各自獨立地為0或1，但 Y^4 為單鍵時， k^1 及 k^2 為0，

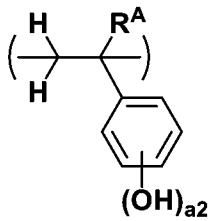
R^{21} ~ R^{38} 各自獨立地為鹵素原子、或也可以含有雜原子之碳數1~20之烴基，又， R^{21} 及 R^{22} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環， R^{23} 及 R^{24} 、 R^{26} 及 R^{27} 、或 R^{29} 及 R^{30} 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之硫原子一起形成環，

R^{HF} 為氫原子或三氟甲基，

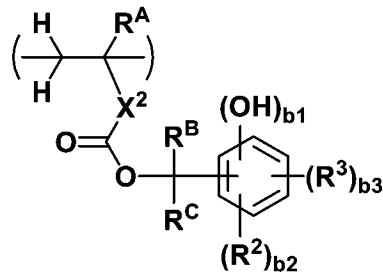
Xa^- 為非親核性相對離子。

【請求項2】

如請求項1之空白遮罩，其中，該含苯酚性烴基之單元係下式(A1-1)表示之重複單元，該羰基被酸不安定基保護之重複單元係下式(A2-1)表示之重複單元，



(A1-1)



(A2-1)

式中，R^A、R^B、R^C、X²、R²、R³、a₂、b₁、b₂及b₃同前所述，惟b₁及b₂不同時成為0。

【請求項3】

如請求項1之空白遮罩，其中，b₂為1或2，R²為氟原子、三氟甲基或三氟甲氧基。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之空白遮罩，其中，該化學增幅正型阻劑組成物更含有含氟原子之聚合物，該含氟原子之聚合物含有選自下式(D1)表示之重複單元、下式(D2)表示之重複單元、下式(D3)表示之重複單元及下式(D4)表示之重複單元中之至少1種，且亦可更含有選自下式(D5)表示之重複單元及下式(D6)表示之重複單元中之至少1種，

R^{111} 為有至少1個氫原子被氟原子取代之碳數1~20之飽和烴基，構成該飽和烴基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被酯鍵或醚鍵取代，

x 為1~3之整數， y 為符合 $0 \leq y \leq 5 + 2z - x$ 之整數， z 為0或1， m 為1~3之整數，

Z^1 為碳數1~20之 $(m+1)$ 價之烴基或碳數1~20之 $(m+1)$ 價之氟化烴基，

Z^2 為單鍵、 $*-C(=O)-O-$ 或 $*-C(=O)-NH-$ ， $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

Z^3 為單鍵、 $-O-$ 、 $*-C(=O)-O-Z^{31}-Z^{32}-$ 或 $*-C(=O)-NH-Z^{31}-Z^{32}-$ ， Z^{31} 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基， Z^{32} 為單鍵、酯鍵、醚鍵或磺醯胺鍵， $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵。

【請求項5】

如請求項1或2之空白遮罩，其中，該光酸產生劑之陰離子之酸強度(pKa)為-2.0以上。

【請求項6】

如請求項1至3中任一項之空白遮罩，其中，該阻劑膜之過曝光部溶解速度為100nm/sec以上。

【請求項7】

如請求項1至3中任一項之空白遮罩，其中，該化學增幅正型阻劑組成物塗佈前之空白遮罩之最表面係由含有選自鉻、矽、鈮、鈿、鈷、鎳、鎢及錫中之至少1種的材料構成。

【請求項8】

如請求項7之空白遮罩，係反射型空白遮罩。

【請求項9】

一種阻劑圖案形成方法，包括下列步驟：

對於如請求項1至3中任一項之空白遮罩之阻劑膜使用高能射線照射圖案；
及使用顯影液將該已照射圖案之阻劑膜予以顯影。

【請求項10】

如請求項9之阻劑圖案形成方法，其中，該高能射線為電子束。

【請求項11】

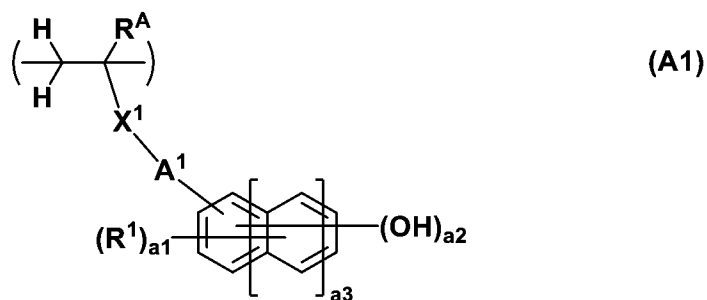
一種化學增幅正型阻劑組成物，包含：

基礎聚合物、有機溶劑、光酸產生劑、及淬滅劑，

該基礎聚合物含有含下式(A1)表示之含苯酚性羥基之單元、下式(A2)表示之羧基被酸不安定基保護之重複單元及下式(B1)~(B2)中之任一者表示之重複單元之聚合物，

該淬滅劑係選自一級、二級、三級之脂肪族胺類、混成胺類、芳香族胺類、雜環胺類、具有羧基之含氮化合物、具有磺醯基之含氮化合物、具有羥基之含氮化合物、具有羥基苯基之含氮化合物、醇性含氮化合物、醯胺類、醯亞胺類、胺甲酸酯類、 α 位未氟化之羧酸之鎂鹽、含有碘化苯環之羧酸之鎂鹽、含氮原子之羧酸鹽型化合物及弱酸之甜菜鹼型化合物，

該光酸產生劑相對於該淬滅劑之含有比率，按質量比計，未達6，



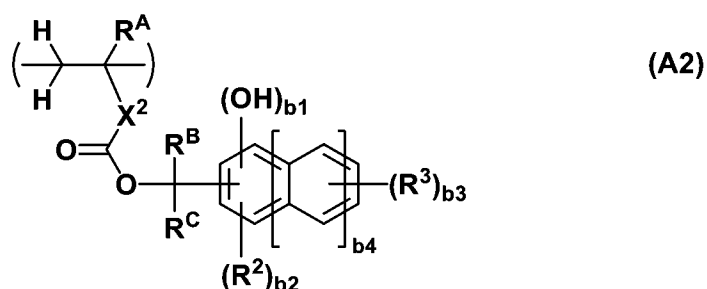
式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

X^1 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-$ 或 $^*-C(=O)-NH-$ ， $*$ 為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

A^1 為單鍵或碳數1~10之飽和伸烴基，構成該飽和伸烴基之 $-CH_2-$ 之一部分亦可被-O-取代，

R^1 為鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~6之飽和烴氧基，

a_1 為符合 $0 \leq a_1 \leq 5 + 2a_3 - a_2$ 之整數， a_2 為1~3之整數， a_3 為0~2之整數，



式中， R^A 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，

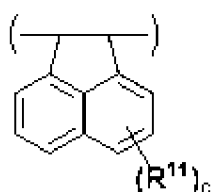
X^2 為單鍵、 $^*-C(=O)-O-X^{21}-$ 、伸苯基或伸萘基，該伸苯基或伸萘基也可被亦可含有氟原子之碳數1~10之烷氧基或鹵素原子取代， X^{21} 為碳數1~20之脂肪族伸烴基、伸苯基或伸萘基，該脂肪族伸烴基亦可含有選自也可含有氟原子之碳數2~10之烷氧基、烴基、醚鍵、酯鍵及內酯環中之至少1種，*為和主鏈之碳原子間之原子鍵，

R^B 及 R^C 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基， R^B 與 R^C 亦可互相鍵結並和它們所鍵結之碳原子一起形成環，

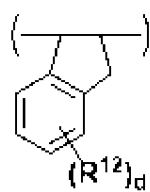
R^2 各自獨立地為鹵素原子、氰基、碳數1~5之醯基、碳數1~5之烷氧基、碳數1~5之氟化烷基或碳數1~5之氟化烷氧基，

R^3 各自獨立地為也可以含有雜原子之碳數1~10之烴基，

b1為0~2之整數，b2為0~2之整數，b3為0~5之整數，b4為0~2之整數，但b1及b2不同時成為0，



(B1)



(B2)

式中，

c及d各自獨立地為0~4之整數，

R^{11} 及 R^{12} 各自獨立地為羥基、鹵素原子、亦可被鹵素原子取代之碳數2~8之飽和烴羰氧基、亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴基、或亦可被鹵素原子取代之碳數1~8之飽和烴氧基。