



(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 I682235 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：104131500

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl. : G03F1/50 (2012.01)

G03F1/80 (2012.01)

G03F7/11 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/25 日本

2014-195862

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

日本

日商日產化學工業有限公司(日本)NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：廣松孝浩 HIROMATSU, TAKAHIRO (JP)；橋本雅広 HASHIMOTO, MASAHIRO

(JP)；境田康志 SAKAIDA, YASUSHI (JP)；水落龍太 MIZUOCHI, RYUTA (JP)；

坂本力丸 SAKAMOTO, RIKIMARU (JP)；永井雅規 NAGAI, MASAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201202840A

TW 201232162A

JP 7-153666A

JP 2007-171520A

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 54 頁

(54)名稱

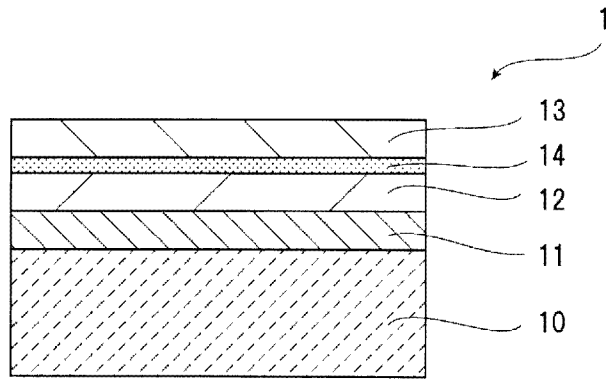
光罩基底、光罩基底之製造方法及轉印用光罩之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種顯影時不易殘留來自抗蝕劑膜之異物且異物缺陷較少之光罩基底、及圖案精度優異之轉印用光罩。

本發明係一種光罩基底，其於基板上具備：薄膜，其用以形成轉印圖案；抗蝕劑基底膜，其設置於薄膜上，且由含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物形成；抗蝕劑膜，其設置於抗蝕劑基底膜上，且由抗蝕劑組合物形成；及混合膜，其以介置於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之間之方式設置，且由含有抗蝕劑基底組合物與抗蝕劑組合物之混合成分形成。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1 . . . 光罩基底

10 . . . 基板

11 . . . 薄膜

12 . . . 抗蝕劑基底
膜

13 . . . 抗蝕劑膜

14 . . . 混合膜

圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

光罩基底、光罩基底之製造方法及轉印用光罩之製造方法
MASK BLANK, MANUFACTURING METHOD OF THE SAME
AND MANUFACTURING METHOD OF TRANSFER MASK

【技術領域】

本發明係關於一種光罩基底、光罩基底之製造方法及轉印用光罩之製造方法。

【先前技術】

通常，於半導體裝置等之製造步驟中，使用光微影法形成半導體圖案。於實施該光微影法時之圖案轉印步驟中，使用轉印用光罩。轉印用光罩係於設置於基板上之薄膜(例如遮光性膜或硬式光罩膜)形成有特定之轉印圖案者。轉印圖案係藉由於薄膜上形成抗蝕劑膜，使抗蝕劑膜顯影後，將藉由顯影獲得之抗蝕劑圖案作為光罩使薄膜圖案化而形成。

近年來，半導體圖案之微細化不斷發展，用於形成半導體圖案之轉印用光罩之轉印圖案之微細化亦不斷發展。因此，於光罩基底中，為了形成抗蝕劑膜，而使用適於微細加工技術之化學增幅型抗蝕劑。化學增幅型抗蝕劑藉由曝光而生成酸，並使該酸與作為觸媒控制聚合物之溶解性之官能基或官能物質進行反應，藉此成為正型或負型之抗蝕劑膜。化學增幅型抗蝕劑藉由酸觸媒反應而具有較高之感度及解像性，故而可形成微細之抗蝕劑圖案。

但是，若於薄膜之正上方形成包含化學增幅型抗蝕劑之抗蝕劑膜，則有抗蝕劑膜失活化之問題。具體而言，抗蝕劑膜之溶解性會因

藉由曝光產生酸觸媒反應而發生變化，但於抗蝕劑膜形成於薄膜之正上方之情形時，會阻礙由曝光引起之酸觸媒反應。認為其原因在於，當由過渡金屬化合物形成薄膜表面時，經氧化之過渡金屬化合物於表面露出，該氧化物會吸附鹼性成分、或以某種形態生成鹼成分。即，曝光時抗蝕劑膜中所產生之酸會因藉由鹼成分阻礙作為觸媒之反應或向薄膜側擴散而失活化。於使用鉻作為過渡金屬之薄膜之情形時，尤其強烈地產生該傾向。如此，若抗蝕劑膜失活化，則對抗蝕劑膜進行曝光時，酸無法充分進行反應，因此使抗蝕劑膜顯影時，抗蝕劑圖案之解像性降低。

因此，為了抑制因薄膜所致之抗蝕劑膜之失活化，提出有於薄膜與抗蝕劑膜之間設置抗蝕劑基底膜之方法(例如參照專利文獻1及2)。藉由將該抗蝕劑基底膜介置於薄膜與抗蝕劑膜之間，而抑制薄膜中所含之鹼性成分與抗蝕劑膜中所產生之酸之反應、或酸向薄膜之擴散。藉此，可提高形成於抗蝕劑膜之抗蝕劑圖案之解像性。而且，由於抗蝕劑基底膜包含有機物質，故而與薄膜及抗蝕劑膜之各者之密接性優異，可確保抗蝕劑膜對基板之密接性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2007-241259號公報

[專利文獻2]日本專利特開2007-171520號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，發現若如專利文獻1及2般設置抗蝕劑基底膜，則於使抗蝕劑膜顯影時，會產生以下問題。

於抗蝕劑膜之顯影中，藉由去除抗蝕劑膜之特定區域而形成抗蝕劑圖案，但於設置有抗蝕劑基底膜之情形時，有於抗蝕劑膜被去除

而抗蝕劑基底膜露出之區域、即抗蝕劑圖案之空白區域，抗蝕劑膜未被去除而殘留之情況。又，於顯影後，藉由洗淨液對被去除之抗蝕劑膜之殘留渣滓進行沖洗，但若洗淨液之液滴殘留於空白區域，則有殘留渣滓析出，再次附著於空白區域之情況。產生抗蝕劑膜之殘留或殘留渣滓之再附著之原因在於，抗蝕劑膜之成分與抗蝕劑基底膜之成分之親和性較高，其等之密接性較高。

若此種來自抗蝕劑膜之殘渣(異物)位於抗蝕劑圖案之空白區域，則於將抗蝕劑圖案作為光罩而對薄膜進行蝕刻時，會於藉由蝕刻形成之轉印圖案產生因該異物所致之缺陷，轉印圖案之圖案精度降低。

因此，本發明之目的在於提供一種顯影時不易殘留來自抗蝕劑膜之異物且異物缺陷較少之光罩基底、及圖案精度優異之轉印用光罩。

[解決問題之技術手段]

(構成1)

本發明之第1構成係一種光罩基底，其於基板上具備：
薄膜，其用以形成轉印圖案；

抗蝕劑基底膜，其設置於上述薄膜上，且由含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物形成；

抗蝕劑膜，其設置於上述抗蝕劑基底膜上，且由抗蝕劑組合物形成；及

混合膜，其以介置於上述抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之間之方式設置，且由包含上述抗蝕劑基底組合物與上述抗蝕劑組合物之混合成分形成。

(構成2)

本發明之第2構成係如第1構成之光罩基底，其中

上述聚合物進而包含具有芳基或芳烷基之單元結構。

(構成3)

本發明之第3構成係如第1或2之構成之光罩基底，其中

上述聚合物包含內酯(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸經基烷基酯且使其等進行共聚而獲得。

(構成4)

本發明之第4構成係如第1至3之構成中任一項之光罩基底，其中

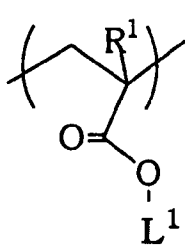
上述聚合物包含內酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸經基烷基酯、及(甲基)丙烯酸苯酯或(甲基)丙烯酸苄酯且使其等進行共聚而獲得。

(構成5)

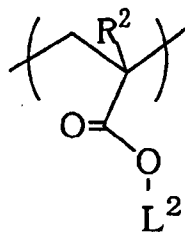
本發明之第5構成係如第1至4之構成中任一項之光罩基底，其中

上述聚合物係包含式(1-1)之單元結構及式(1-2)之單元結構之式(1)所表示之聚合物、或包含式(2-1)之單元結構、式(2-2)之單元結構及式(2-3)之單元結構之式(2)所表示之聚合物。

[化1]

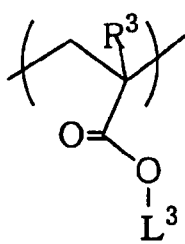


式(1-1)

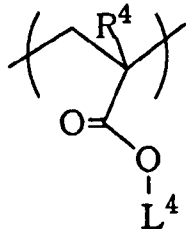


式(1-2)

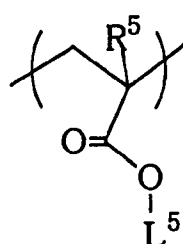
式(1)



式(2-1)



式(2-2)

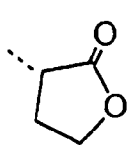


式(2-3)

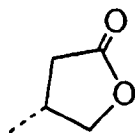
式(2)

[式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 分別表示氫原子或甲基， L^2 及 L^4 分別表示碳數1~10之羥基烷基， L^5 表示苯基或苄基， L^1 及 L^3 分別表示式(L1-1)或式(L1-2)]

[化2]



式(L1-1)



式(L1-2)

[式中，虛線表示與聚合物之單元結構之鍵]

(構成6)

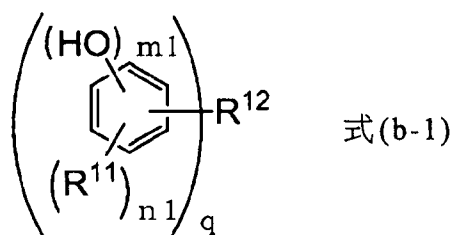
本發明之第6構成係如第1至5之構成中任一項之光罩基底，其中上述抗蝕劑基底組合物進而含有多核酚。

(構成7)

本發明之第7構成係如第6構成之光罩基底，其中

上述多核酚係式(b-1)所表示之化合物、式(b-2)所表示之化合物、或式(b-3)所表示之化合物中之至少一者。

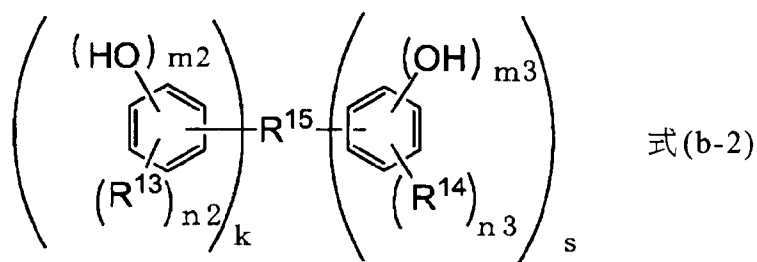
[化3]



(其中，式(b-1)中， R^{11} 分別為苯環之氫原子之取代基，且為羥基、鹵基、碳原子數1~10之烷基、碳原子數6~18之芳基、碳原子數7~25之芳烷基、碳原子數2~10之烷基羰基、碳原子數2~10之烷基羰氧基、碳原子數2~10之烷基羰基胺基、碳原子數7~10之芳氧基烷基、碳數1~6之烷氧基或包含其等之組合之有機基， R^{12} 表示單鍵、或2~4價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2~4價且可

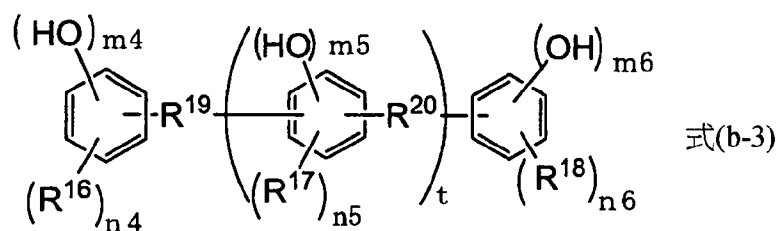
經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， m_1 為1~5之整數， n_1 為 $0 \leq n_1 \leq 5 - m_1$ 之整數， q 表示2~4之整數)

[化4]



(其中，式(b-2)中之 R^{13} 及 R^{14} 分別與式(b-1)中之 R^{11} 相同， R^{15} 表示單鍵、或2~6價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2~6價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， m_2 及 m_3 分別為1~5之整數， n_2 及 n_3 為 $0 \leq n_2 \leq 5 - m_2$ 、 $0 \leq n_3 \leq 5 - m_3$ 之整數， k 及 s 分別表示1~3之整數)

[化5]



(其中，式(b-3)中之 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 分別與式(b-1)中之 R^{11} 相同， R^{19} 及 R^{20} 分別為單鍵、或2價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， m_5 為1~4之整數， m_4 及 m_6 分別為1~5之整數， n_5 為 $0 \leq n_5 \leq 4 - m_5$ 之整數， n_4 及 n_6 分別為 $0 \leq n_4 \leq 5 - m_4$ 、 $0 \leq n_6 \leq 5 - m_6$ 之整數， t 表示1~4之整數)

(構成8)

本發明之第8構成係如第1至7之構成中任一項之光罩基底，其中上述抗蝕劑基底組合物進而含有交聯性化合物。

(構成9)

本發明之第9構成係如第1至8之構成中任一項之光罩基底，其中上述抗蝕劑基底組合物進而含有酸化合物。

(構成10)

本發明之第10構成係一種光罩基底之製造方法，其包括如下步驟：

薄膜形成步驟，其係於基板上形成用以形成轉印圖案之薄膜；

抗蝕劑基底膜形成步驟，其係藉由於上述薄膜上塗佈含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物並進行加熱，而形成抗蝕劑基底膜；及

抗蝕劑膜形成步驟，其係藉由於上述抗蝕劑基底膜上塗佈抗蝕劑組合物並進行加熱，而形成抗蝕劑膜；且

於上述抗蝕劑膜形成步驟中，

藉由於上述抗蝕劑基底膜上塗佈上述抗蝕劑組合物而使上述抗蝕劑基底膜之表層部溶解，於上述抗蝕劑基底膜與所塗佈之上述抗蝕劑組合物之界面，形成混合有上述抗蝕劑基底膜溶解之成分與上述抗蝕劑組合物之混合成分，

藉由將上述混合成分與上述抗蝕劑組合物一併進行加熱，而形成上述抗蝕劑膜、及介置於上述抗蝕劑基底膜與上述抗蝕劑膜之間之混合膜。

(構成11)

本發明之第11構成係一種轉印用光罩之製造方法，其包括如下步驟：

抗蝕劑圖案形成步驟，其係藉由對由如第10構成之光罩基底之製造方法所製造之光罩基底之上述抗蝕劑膜及上述混合膜進行曝光、顯影，而形成抗蝕劑圖案；及

轉印圖案形成步驟，其係藉由將上述抗蝕劑圖案作為光罩對上述抗蝕劑基底膜及上述薄膜進行蝕刻，而於上述基板上形成轉印圖案。

[發明之效果]

本發明可獲得顯影時不易殘留來自抗蝕劑膜之異物且異物缺陷較少之光罩基底、及圖案精度優異之轉印用光罩。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之一實施形態之光罩基底之概略剖視圖。

圖2(a)~(e)係表示本發明之一實施形態之光罩基底之製造步驟之剖視圖。

圖3(a)~(d)係表示本發明之一實施形態之轉印用光罩之製造步驟之剖視圖。

圖4係實施例1之光罩基底中之抗蝕劑圖案之電子顯微鏡照片。

圖5係實施例1之光罩基底之像素直方圖。

圖6係比較例1之光罩基底之像素直方圖。

【實施方式】

本發明者等人為了解決上述問題，對抑制使光罩基底顯影時產生之異物缺陷之方法進行了研究。其結果為，發現以使抗蝕劑基底膜相對於抗蝕劑組合物變得可溶之方式構成即可之見解。

已知通常較良好的是抗蝕劑基底膜相對於抗蝕劑組合物不易溶解。其原因在於，若抗蝕劑基底膜容易溶解於抗蝕劑組合物，則於抗蝕劑基底膜上塗佈抗蝕劑組合物時，抗蝕劑基底膜溶解於抗蝕劑組合物，該溶解之成分互混(混合)至抗蝕劑組合物中。若產生互混，則有所獲得之抗蝕劑膜之特性(例如解像性等)降低之虞。

然而，根據本發明者等人之研究，發現就抑制來自抗蝕劑膜之異物之殘留之觀點而言，反而較良好的是抗蝕劑基底膜與抗蝕劑組合

物適度地互混。藉由互混，可於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑組合物之界面形成混合有抗蝕劑基底膜溶解之成分與抗蝕劑組合物之混合成分。而且，於對抗蝕劑組合物進行加熱而形成抗蝕劑膜時，可與抗蝕劑膜一併地以介置於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之間之方式形成包含混合成分之混合膜。即，於光罩基底中，可於基板上依序積層薄膜、抗蝕劑基底膜、混合膜及抗蝕劑膜而構成。

該混合膜由於含有抗蝕劑膜之成分，故而藉由曝光而相對於顯影液顯示與抗蝕劑膜相同之溶解性。又，混合膜由於含有相對於顯影液不溶之抗蝕劑基底膜之成分，故而於顯影液中溶出之速度(顯影速度)較抗蝕劑膜慢。於具備此種混合膜之光罩基底中，藉由使抗蝕劑膜顯影而形成抗蝕劑圖案時，首先，抗蝕劑膜於顯影液中溶出，繼而混合膜溶出。藉此，即便於如抗蝕劑膜未溶出而殘留於混合膜上、或抗蝕劑膜之殘留渣滓再次附著於混合膜上之情形時，亦藉由位於抗蝕劑膜下層之混合膜溶出，而一併沖洗抗蝕劑膜之殘渣。因此，於具備混合膜之光罩基底中，可抑制使抗蝕劑膜顯影時由抗蝕劑膜之殘渣所產生之異物，抑制抗蝕劑圖案中之異物缺陷。

但是，即便為了形成混合膜而將抗蝕劑基底膜以可溶於抗蝕劑組合物之方式構成從而抑制異物缺陷，若抗蝕劑基底膜相對於抗蝕劑組合物之溶解性過高，則亦會過度地產生互混，抗蝕劑膜之解像性降低。由此可知，為了一併抑制異物缺陷與解像性之降低，較良好的是將抗蝕劑基底膜以相對於抗蝕劑組合物可溶但並未過度地溶解之方式構成。因此，本發明者等人對如可形成此種抗蝕劑基底膜之抗蝕劑基底組合物進行了研究。其結果為，發現較良好的是含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物作為聚合物的抗蝕劑基底組合物。本發明係基於上述見解而完成者。

以下，參照圖式對本發明之一實施形態進行說明。

[1.光罩基底]

使用圖1對本實施形態之光罩基底進行說明。圖1係本發明之一實施形態之光罩基底之概略剖視圖。再者，以下，作為光罩基底，對作為透過型光罩基底之二元光罩基底進行說明。

如圖1所示，本實施形態之光罩基底1於基板10上具備薄膜11、抗蝕劑基底膜12及抗蝕劑膜13，且以介置於抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13之間之方式形成有混合膜14。

<基板>

作為基板10，於二元光罩基底之情形時，使用包含相對於曝光之光具有透光性之材料、例如包含合成石英玻璃之透明基板。

<薄膜>

薄膜11係用以形成轉印圖案者。薄膜11設置於基板10上。於二元光罩基底之情形時，形成遮光膜作為薄膜11。遮光膜係由例如含有鉻(Cr)之材料、含有過渡金屬與矽(Si)之材料、含有鉭(Ta)之材料形成。作為含有過渡金屬與矽(Si)之材料，除含有過渡金屬與矽之材料以外，可列舉於過渡金屬及矽中進而含有氮、氧及碳中之至少一種元素之材料。具體而言，較佳為含有過渡金屬矽化物、或過渡金屬矽化物之氮化物、氧化物、碳化物、氮氧化物、碳氧化物、或碳氧氮化物之材料。過渡金屬可應用鉬、鉭、鎢、鈦、鉻、鉛、鎳、釩、鎢、鋇、釩、鈳、鋇、鎳等。其中，尤佳為鉬。再者，遮光膜可設為單層，亦可設為複數層(例如遮光層與抗反射層之積層構造)。又，於將遮光膜設為遮光層與抗反射層之積層構造之情形時，亦可將該遮光層設為包含複數層之構造。

<抗蝕劑基底膜>

抗蝕劑基底膜12設置於薄膜11上，且係用以降低薄膜11中所含有之過渡金屬化合物、尤其是氧化鉻等之影響而抑制抗蝕劑膜13之失活

化之膜。如下文敘述詳情般，抗蝕劑基底膜12係由含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物形成。由特定之抗蝕劑基底組合物形成之抗蝕劑基底膜12係以相對於下述抗蝕劑組合物可溶且不會產生過度之互混之方式構成。

抗蝕劑基底膜12之厚度例如為1 nm以上且50 nm以下。較佳為5 nm以上且30 nm以下，更佳為8 nm以上且20 nm以下。

< 抗蝕劑膜 >

抗蝕劑膜13係藉由顯影形成特定之抗蝕劑圖案，而成為對薄膜11進行蝕刻而圖案化時之光罩者。抗蝕劑膜13係由抗蝕劑組合物形成。

作為抗蝕劑組合物，可使用負型、正型中之任一者。作為抗蝕劑組合物，例如可使用包含酸產生劑及具有藉由酸進行分解而使鹼溶解速度變化之基之黏合劑的化學增幅型抗蝕劑、包含鹼可溶性黏合劑、酸產生劑及藉由酸進行分解而使抗蝕劑之鹼溶解速度變化之低分子化合物的化學增幅型抗蝕劑、包含酸產生劑、具有藉由酸進行分解而使鹼溶解速度變化之基之黏合劑及藉由酸進行分解而使抗蝕劑之鹼溶解速度變化之低分子化合物的化學增幅型抗蝕劑、包含具有藉由電子束進行分解而使鹼溶解速度變化之基之黏合劑的非化學增幅型抗蝕劑、包含具有經電子束切斷而使鹼溶解速度變化之部位之黏合劑的非化學增幅型抗蝕劑等。

< 混合膜 >

混合膜14係由包含形成抗蝕劑基底膜12之抗蝕劑基底組合物及形成抗蝕劑膜13之抗蝕劑組合物之混合成分形成。混合成分係藉由於在抗蝕劑基底膜12上塗佈有抗蝕劑組合物時，抗蝕劑基底膜12之表層部12a藉由抗蝕劑組合物而溶解，該溶解之成分(抗蝕劑基底組合物)與抗蝕劑組合物互混(混合)而形成。該混合係於抗蝕劑基底膜12與所塗佈之抗蝕劑組合物之界面產生，因此混合成分形成於界面。因此，

加熱混合成分而形成之混合膜14係以介置於抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13之間之方式形成。

藉由混合膜14形成於抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13之間，抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13一體地形成。即，抗蝕劑膜13介隔混合膜14而固定化於抗蝕劑基底膜12上。因此，可獲得抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13之較高之密接性。

混合膜14由於含有不易溶解於顯影液之抗蝕劑基底膜12之成分(抗蝕劑基底組合物)，故而構成為於顯影液中溶出之速度(顯影速度)較抗蝕劑膜13變慢。

混合膜14由於含有抗蝕劑膜13之成分，故而藉由曝光而相對於顯影液顯示與抗蝕劑膜13相同之溶解性。例如，於抗蝕劑膜13之成分為正型抗蝕劑之情形時，於混合膜14中含有正型抗蝕劑之成分。該混合膜14相對於顯影液顯示與正型抗蝕劑相同之溶解性，未被曝光之區域相對於顯影液變得不溶，被曝光之區域相對於顯影液變得可溶。又，於抗蝕劑膜13之成分為負型抗蝕劑之情形時，由於混合膜14中含有負型抗蝕劑之成分，故而混合膜14之未被曝光之區域相對於顯影液變得可溶，被曝光之區域相對於顯影液變得不溶。

混合膜14係由如抗蝕劑基底膜12不會過度地溶解於抗蝕劑組合物般之聚合物形成，因此形成為厚度變薄。即，抗蝕劑基底膜12於塗佈有抗蝕劑組合物時不會過度地溶解，而於界面較薄地形成混合成分，因此混合膜14之厚度變薄。混合膜14之厚度較佳為0.1 nm以上且10 nm以下，更佳為0.1 nm以上且5 nm以下。

< 抗蝕劑基底組合物 >

形成抗蝕劑基底膜12之抗蝕劑基底組合物係包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物溶解於溶劑中而成者。抗蝕劑基底組合物亦可視需要進而含有多核酚或交聯性化合物，作為交聯

觸媒之酸化合物、酸產生劑、其他添加劑等。抗蝕劑基底組合物係以固形物成分成為0.01質量%~50質量%、較佳為0.1質量%~20質量%、更佳為0.1質量%~10質量%之方式構成。再者，所謂固形物成分係指自抗蝕劑基底組合物去除溶劑成分所得者。以下，對各成分進行說明。

(聚合物)

聚合物包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構。

作為具有內酯環之單元結構，例如可列舉具有呈五員環結構之 γ (gamma)丁內酯環之單元結構、具有呈六員環結構之 δ (delta)戊內酯環之單元結構。

作為具有羥基之單元結構，較佳可列舉羥基烷基。作為該烷基，可列舉直鏈或具有支鏈之碳數1~10之烷基。例如可列舉如甲基、乙基、正丙基、正丁基之直鏈烷基、如異丙基、異丁基、2-乙基己基之支鏈烷基、如環戊基、環己基之脂環式烷基等。作為該羥基烷基，例如可列舉羥基甲基、羥基乙基、羥基正丙基、羥基正丁基、羥基異丙基、羥基異丁基、羥基-2-乙基己基、羥基環戊基、羥基環己基等。

聚合物較佳為進而包含具有芳基或芳烷基之單元結構。作為芳基，為碳原子數6~40之芳香族基，例如可列舉苯基、萘基、蔥基，又，亦可列舉吡啶基、喹啉基、喹啶基等雜環式芳香族基。作為芳烷基，為上述芳基與上述烷基連結之有機基，例如可列舉苄基、乙基苯基等。

包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物係使例如內酯(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸羥基烷基酯進行共聚而獲得。又，進而包含具有芳基或芳烷基之單元結構之聚合物係使例如內酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯、及(甲基)丙烯酸苯酯

或(甲基)丙烯酸苄酯進行共聚而獲得。

聚合物例如可列舉包含式(1-1)之單元結構與式(1-2)之單元結構之式(1)之聚合物、或包含式(2-1)之單元結構、式(2-2)之單元結構及式(2-3)之單元結構之式(2)之聚合物。式(1)、式(2)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 分別表示氫原子或甲基， L^2 及 L^4 分別表示碳數1~10之羥基烷基， L^5 表示苯基或苄基。羥基烷基可列舉上述例示。 L^1 及 L^3 分別表示式(L1-1)或式(L1-2)。式(L1-1)及式(L1-2)中，虛線表示與式(1-1)及式(2-1)所表示之酯基之化學鍵。

聚合物之分子量根據所使用之塗佈溶劑、溶液黏度、膜形狀等而變動，作為重量平均分子量為1000~1000000，較佳為1000~200000，進而較佳為1000~100000。

用於聚合物之 γ -內酯係具有五員環結構之內酯，例如可例示 γ -丁內酯、 γ -戊內酯等經取代、未經取代之 γ -內酯。又， δ -內酯係具有六員環結構之內酯，例如可例示 δ -戊內酯、 δ -己內酯等經取代、未經取代之 δ -內酯。

式(1)之聚合物、式(2)之聚合物中所使用之式(1-1)之單元結構、式(2-1)之單元結構例如可藉由使丙烯酸、鹵化丙烯酸、甲基丙烯酸等丙烯酸系單體與 α -溴- γ -丁內酯、 α -溴- δ -戊內酯等內酯進行反應而製造。又，可藉由使丙烯酸、鹵化丙烯酸、甲基丙烯酸等丙烯酸系聚合物與 α -溴- γ -丁內酯、 α -溴- δ -戊內酯等內酯進行反應而製造。

本案發明中使用之式(2)之聚合物可列舉 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羥基乙酯及甲基丙烯酸苄酯之共聚物。

式(1)之聚合物可於式(1)之聚合物中所含之所有單元結構中以5~45：25~60之莫耳%之比例含有式(1-1)之單元結構與式(1-2)之單元結構。

式(2)之聚合物可於式(2)之聚合物中所含之所有單元結構中以5~

45 : 25 ~ 60 : 10 ~ 45之莫耳%之比例含有式(2-1)之單元結構、式(2-2)之單元結構、及式(2-3)之單元結構。

式(1)、或式(2)之聚合物於抗蝕劑基底組合物中之固形物成分中為20質量%以上，例如20~100質量%、或30~100質量%、或50~99質量%、或60~98質量%、或80~98質量%。

式(1)、式(2)之聚合物可為無規共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物中之任一者。抗蝕劑基底組合物中所含之聚合物可藉由自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合等方法而合成。其形態可為溶液聚合、懸濁聚合、乳化聚合、塊狀聚合等各種方法。

聚合物亦可進而使非交聯性之單體進行共聚，藉此可對乾式蝕刻速度、反射率等進行微調整。作為此種共聚單體，可列舉以下者。例如為選自丙烯酸酯類、丙烯醯胺類、甲基丙烯酸酯類、甲基丙烯醯胺類、烯丙基化合物、乙烯醚類、乙烯酯類、苯乙烯類、丁烯酸酯類等中之具有1個加成聚合性不飽和鍵之化合物。

作為丙烯酸酯類，例如可列舉烷基之碳原子數為1~10之丙烯酸烷基酯。作為甲基丙烯酸酯類，例如可列舉烷基之碳原子數為1~10之甲基丙烯酸烷基酯。作為丙烯醯胺類，可列舉：丙烯醯胺、或N-烷基丙烯醯胺、N-芳基丙烯醯胺、N,N-二烷基丙烯醯胺、N,N-二芳基丙烯醯胺、N-甲基-N-苯基丙烯醯胺、N-2-乙醯胺-乙基-N-乙醯基丙烯醯胺等。作為甲基丙烯醯胺類，例如可列舉：甲基丙烯醯胺、N-烷基甲基丙烯醯胺、N-芳基甲基丙烯醯胺、N,N-二烷基甲基丙烯醯胺、N,N-二芳基甲基丙烯醯胺、N-甲基-N-苯基甲基丙烯醯胺、N-乙基-N-苯基甲基丙烯醯胺等。作為乙烯醚類，例如可列舉烷基乙烯醚、乙基芳基醚。作為乙烯酯類，例如可列舉丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯。作為苯乙烯類，例如可列舉苯乙烯、烷基苯乙烯、烷氧基苯乙烯、鹵化苯乙烯、羧基苯乙烯。作為丁烯酸酯類，例如可列

舉丁烯酸丁酯、丁烯酸己酯、甘油單丁烯酸酯等丁烯酸烷基酯。又，可列舉伊康酸二烷基酯類、順丁烯二酸或反丁烯二酸之二烷基酯類或單烷基酯類、丁烯酸、伊康酸、順丁烯二酸酐、丙烯腈、甲基丙烯腈、馬來腈等。

(交聯性化合物)

於抗蝕劑基底組合物中可含有交聯性化合物作為交聯劑。藉由含有交聯性化合物，可使抗蝕劑基底組合物中所含之聚合物進行交聯。藉此，可使抗蝕劑基底膜12充分地聚合，可降低抗蝕劑基底膜12中容易溶解於抗蝕劑組合物中之低分子量成分之比率。即，可降低抗蝕劑基底膜12相對於抗蝕劑組合物之溶解性，進而抑制過度之互混。藉由如此使抗蝕劑基底膜12進行交聯，可將混合膜14形成為例如10 nm以下、較佳為5 nm以下之較薄之厚度。

作為交聯性化合物，可列舉具有羥甲基、甲氧基甲基之交聯形成取代基之三聚氰胺系化合物或取代脲系化合物、或含有環氧基之高分子化合物等。較佳為具有至少2個交聯形成取代基之交聯性化合物，且為甲氧基甲基化甘脲、或甲氧基甲基化三聚氰胺等化合物，尤佳為四甲氧基甲基甘脲、或六甲氧基羥甲基三聚氰胺。交聯性化合物之添加量根據所使用之溶劑、所使用之基板10、所要求之溶液黏度、所要求之膜形狀等而變動，相對於固形物成分為0.001~40質量%、或0.01~30質量%、或0.1~25質量%、或1~10質量%。該等交聯性化合物亦存在藉由自縮合引起交聯反應之情況，於用於抗蝕劑基底組合物之聚合物中存在交聯形成取代基之情形時，可引起與該等交聯形成取代基之交聯反應。

(多核酚)

於抗蝕劑基底組合物中可含有多核酚。多核酚亦存在藉由自縮合引起交聯反應之情況，與式(1)或式(2)之聚合物中之交聯性官能基

(例如羥基)進行反應，而形成三維交聯結構。因此，藉由含有多核酚，可降低抗蝕劑基底膜12相對於抗蝕劑組合物之溶解性，進而抑制過度之互混。

多核酚具有酚基，於該酚基中具有至少1個酚性羥基。多核酚係於分子內具有2至30個酚性羥基、較佳為具有2至10個酚基之化合物。多核酚可包含具有酚基之部分，亦可包含具有酚基之部分與酚基以外之部分之組合。

多核酚之添加量根據所使用之溶劑、所使用之基板10、所要求之溶液黏度、所要求之膜形狀等而變動，較佳為相對於固形物成分為0.001~40質量%、或0.01~30質量%、或0.1~25質量%、或0.1~10質量%。

作為多核酚，例如可使用上述所示之式(b-1)、(b-2)或(b-3)中之至少1個。

式(b-1)中， R^{11} 分別為苯環之氫原子之取代基，且為羥基、鹵基、碳原子數1~10之烷基、碳原子數6~18之芳基、碳原子數7~25之芳烷基、碳原子數2~10之烷基羰基、碳原子數2~10之烷基羰氧基、碳原子數2~10之烷基羰基胺基、碳原子數7~10之芳氧基烷基、碳數1~6之烷氧基或包含其等之組合之有機基。

R^{12} 表示單鍵、或2~4價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之羥基、2~4價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， m_1 為1~5之整數， n_1 為 $0 \leq n_1 \leq 5 - m_1$ 之整數， q 表示2~4之整數。

作為鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、及碘原子，作為鹵基，可列舉氟基、氯基、溴基、及碘基。

作為烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-

甲基-環丙基、正戊基、1-甲基正丁基、2-甲基正丁基、3-甲基正丁基、1,1-二甲基正丙基、1,2-二甲基正丙基、2,2-二甲基正丙基、1-乙基正丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、正己基、1-甲基正戊基、2-甲基正戊基、3-甲基正戊基、4-甲基正戊基、1,1-二甲基正丁基、1,2-二甲基正丁基、1,3-二甲基正丁基、2,2-二甲基正丁基、2,3-二甲基正丁基、3,3-二甲基正丁基、1-乙基正丁基、2-乙基正丁基、1,1,2-三甲基正丙基、1,2,2-三甲基正丙基、1-乙基-1-甲基正丙基、1-乙基-2-甲基正丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基及2-乙基-3-甲基-環丙基等。尤佳為甲基、乙基等直鏈烷基、或環己基等。

上述 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{19} 、 R^{20} 中所使用之烴基係上述烷基具有2價、2~4價、或2~6價之價數之有機基。

作為芳基，可列舉：苯基、鄰甲基苯基、間甲基苯基、對甲基苯基、鄰氯苯基、間氯苯基、對氯苯基、鄰氟苯基、對氟苯基、鄰甲氧基苯基、對甲氧基苯基、對硝基苯基、對氰基苯基、 α -萘基、 β -萘基、鄰聯苯基、間聯苯基、對聯苯基、1-蔥基、2-蔥基、9-蔥基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基及9-菲基。

作為芳烷基，可列舉：苄基、鄰甲基苄基、間甲基苄基、對甲基苄基、鄰氯苄基、間氯苄基、對氯苄基、鄰氟苄基、對氟苄基、鄰

甲氧基苄基、對甲氧基苄基、對硝基苄基、對氰基苄基、苄乙基、鄰甲基苄乙基、間甲基苄乙基、對甲基苄乙基、鄰氯苄乙基、間氯苄乙基、對氯苄乙基、鄰氟苄乙基、對氟苄乙基、鄰甲氧基苄乙基、對甲氧基苄乙基、對硝基苄乙基、對氰基苄乙基、3-苄基丙基、4-苄基丁基、5-苄基戊基、6-苄基己基、 α -萘基甲基、 β -萘基甲基、鄰聯苯基甲基、間聯苯基甲基、對聯苯基甲基、1-蒎基甲基、2-蒎基甲基、9-蒎基甲基、1-菲基甲基、2-菲基甲基、3-菲基甲基、4-菲基甲基、9-菲基甲基、 α -萘基乙基、 β -萘基乙基、鄰聯苯基乙基、間聯苯基乙基、對聯苯基乙基、1-蒎基乙基、2-蒎基乙基、9-蒎基乙基、1-菲基乙基、2-菲基乙基、3-菲基乙基、4-菲基乙基及9-菲基乙基。

上述 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{19} 、 R^{20} 中所使用之芳烷基係上述芳烷基具有2價、2~4價、或2~6價之價數之有機基。

作為烷基羰基，可列舉：甲基羰基、乙基羰基、正丙基羰基、異丙基羰基、環丙基羰基、正丁基羰基、異丁基羰基、第二丁基羰基、第三丁基羰基、環丁基羰基、1-甲基-環丙基羰基、2-甲基-環丙基羰基、正戊基羰基、1-甲基正丁基羰基、2-甲基正丁基羰基、3-甲基正丁基羰基、1,1-二甲基正丙基羰基、1,2-二甲基正丙基羰基、2,2-二甲基正丙基羰基、1-乙基正丙基羰基、環戊基羰基、1-甲基-環丁基羰基、2-甲基-環丁基羰基、3-甲基-環丁基羰基、1,2-二甲基-環丙基羰基、2,3-二甲基-環丙基羰基、1-乙基-環丙基羰基、2-乙基-環丙基羰基、正己基羰基、1-甲基正戊基羰基、2-甲基正戊基羰基、3-甲基正戊基羰基、4-甲基正戊基羰基、1,1-二甲基正丁基羰基、1,2-二甲基正丁基羰基、1,3-二甲基正丁基羰基、2,2-二甲基正丁基羰基、2,3-二甲基正丁基羰基、3,3-二甲基正丁基羰基、1-乙基正丁基羰基、2-乙基正丁基羰基、1,1,2-三甲基正丙基羰基、1,2,2-三甲基正丙基羰基、1-乙基-1-甲基正丙基羰基、1-乙基-2-甲基正丙基羰基、環己基

羰基、1-甲基-環戊基羰基、2-甲基-環戊基羰基、3-甲基-環戊基羰基、1-乙基-環丁基羰基、2-乙基-環丁基羰基、3-乙基-環丁基羰基、1,2-二甲基-環丁基羰基、1,3-二甲基-環丁基羰基、2,2-二甲基-環丁基羰基、2,3-二甲基-環丁基羰基、2,4-二甲基-環丁基羰基、3,3-二甲基-環丁基羰基、1-正丙基-環丙基羰基、2-正丙基-環丙基羰基、1-異丙基-環丙基羰基、2-異丙基-環丙基羰基、1,2,2-三甲基-環丙基羰基、1,2,3-三甲基-環丙基羰基、2,2,3-三甲基-環丙基羰基、1-乙基-2-甲基-環丙基羰基、2-乙基-1-甲基-環丙基羰基、2-乙基-2-甲基-環丙基羰基及2-乙基-3-甲基-環丙基羰基等。

作為烷基羰氧基，可列舉：甲基羰氧基、乙基羰氧基、正丙基羰氧基、異丙基羰氧基、環丙基羰氧基、正丁基羰氧基、異丁基羰氧基、第二丁基羰氧基、第三丁基羰氧基、環丁基羰氧基、1-甲基-環丙基羰氧基、2-甲基-環丙基羰氧基、正戊基羰氧基、1-甲基正丁基羰氧基、2-甲基正丁基羰氧基、3-甲基正丁基羰氧基、1,1-二甲基正丙基羰氧基、1,2-二甲基正丙基羰氧基、2,2-二甲基正丙基羰氧基、1-乙基正丙基羰氧基、環戊基羰氧基、1-甲基-環丁基羰氧基、2-甲基-環丁基羰氧基、3-甲基-環丁基羰氧基、1,2-二甲基-環丙基羰氧基、2,3-二甲基-環丙基羰氧基、1-乙基-環丙基羰氧基、2-乙基-環丙基羰氧基、正己基羰氧基、1-甲基正戊基羰氧基、2-甲基正戊基羰氧基、3-甲基正戊基羰氧基、4-甲基正戊基羰氧基、1,1-二甲基正丁基羰氧基、1,2-二甲基正丁基羰氧基、1,3-二甲基正丁基羰氧基、2,2-二甲基正丁基羰氧基、2,3-二甲基正丁基羰氧基、3,3-二甲基正丁基羰氧基、1-乙基正丁基羰氧基、2-乙基正丁基羰氧基、1,1,2-三甲基正丙基羰氧基、1,2,2-三甲基正丙基羰氧基、1-乙基-1-甲基正丙基羰氧基、1-乙基-2-甲基正丙基羰氧基、環己基羰氧基、1-甲基-環戊基羰氧基、2-甲基-環戊基羰氧基、3-甲基-環戊基羰氧基、1-乙基-環丁基

羰氧基、2-乙基-環丁基羰氧基、3-乙基-環丁基羰氧基、1,2-二甲基-環丁基羰氧基、1,3-二甲基-環丁基羰氧基、2,2-二甲基-環丁基羰氧基、2,3-二甲基-環丁基羰氧基、2,4-二甲基-環丁基羰氧基、3,3-二甲基-環丁基羰氧基、1-正丙基-環丙基羰氧基、2-正丙基-環丙基羰氧基、1-異丙基-環丙基羰氧基、2-異丙基-環丙基羰氧基、1,2,2-三甲基-環丙基羰氧基、1,2,3-三甲基-環丙基羰氧基、2,2,3-三甲基-環丙基羰氧基、1-乙基-2-甲基-環丙基羰氧基、2-乙基-1-甲基-環丙基羰氧基、2-乙基-2-甲基-環丙基羰氧基及2-乙基-3-甲基-環丙基羰氧基等。

作為烷基羰基胺基，可列舉：甲基羰基胺基、乙基羰基胺基、正丙基羰基胺基、異丙基羰基胺基、環丙基羰基胺基、正丁基羰基胺基、異丁基羰基胺基、第二丁基羰基胺基、第三丁基羰基胺基、環丁基羰基胺基、1-甲基-環丙基羰基胺基、2-甲基-環丙基羰基胺基、正戊基羰基胺基、1-甲基正丁基羰基胺基、2-甲基正丁基羰基胺基、3-甲基正丁基羰基胺基、1,1-二甲基正丙基羰基胺基、1,2-二甲基正丙基羰基胺基等。

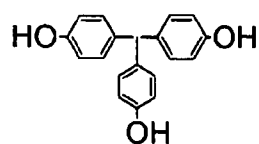
作為芳氧基烷基，可列舉：苯氧基甲基、鄰甲基苯氧基乙基、間甲基苯氧基甲基、對甲基苯氧基丙基、鄰氯苯氧基甲基、間氯苯氧基乙基、對氯苯氧基異丙基、鄰氟苯氧基乙基、對氟苯氧基丁氧基、鄰甲氧基苯氧基正戊基、對甲氧基苯氧基第三丁基、對硝基苯氧基甲基、對氰基苯氧基第二丁基、 α -萘氧基甲基、 β -萘氧基乙基、鄰聯苯氧基甲基、間聯苯氧基甲基、對聯苯氧基甲基、1-蔥氧基甲基、2-蔥氧基甲基、9-蔥氧基甲基、1-菲氧基甲基、2-菲氧基甲基、3-菲氧基甲基、4-菲氧基甲基及9-菲氧基甲基。

作為烷氧基，可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、1-甲基正丁氧基、2-甲基正丁氧基、3-甲基正丁氧基、1,1-二甲基正丙

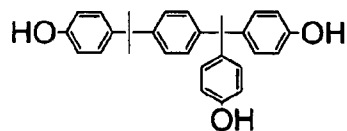
氧基、1,2-二甲基正丙氧基、2,2-二甲基正丙氧基、1-乙基正丙氧基、正己氧基、1-甲基正戊氧基、2-甲基正戊氧基、3-甲基正戊氧基、4-甲基正戊氧基、1,1-二甲基正丁氧基、1,2-二甲基正丁氧基、1,3-二甲基正丁氧基、2,2-二甲基正丁氧基、2,3-二甲基正丁氧基、3,3-二甲基正丁氧基、1-乙基正丁氧基、2-乙基正丁氧基、1,1,2-三甲基正丙氧基、1,2,2-三甲基正丙氧基、1-乙基-1-甲基正丙氧基、及1-乙基-2-甲基正丙氧基等。

作為式(b-1)之化合物，例示如下。

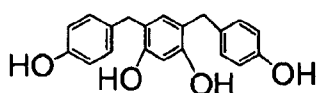
[化6]



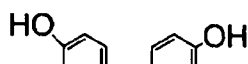
(b-1-1)



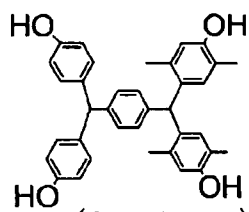
(b-1-2)



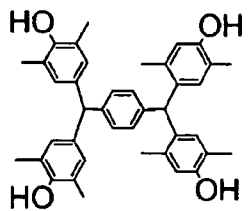
(b-1-3)



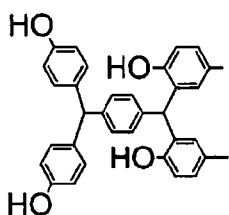
(b-1-4)



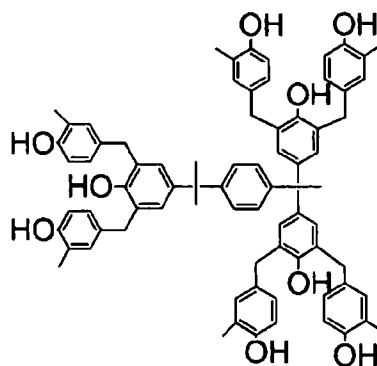
(b-1-5)



(b-1-6)

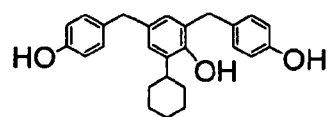


(b-1-7)

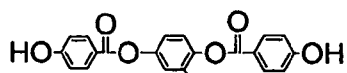


(b-1-8)

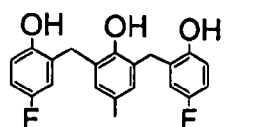
[化7]



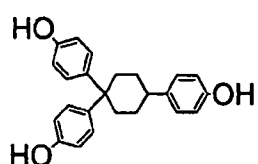
(b-1-9)



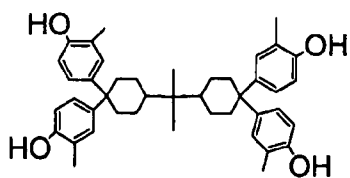
(b-1-10)



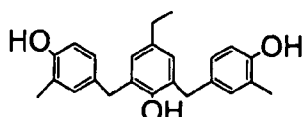
(b-1-11)



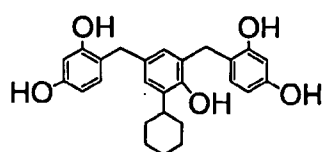
(b-1-12)



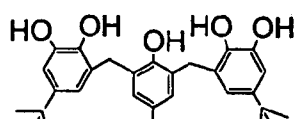
(b-1-13)



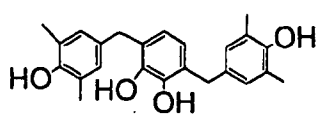
(b-1-14)



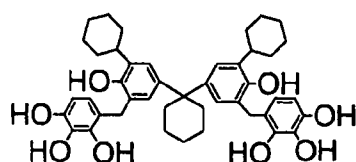
(b-1-15)



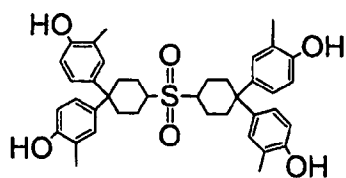
(b-1-16)



(b-1-17)



(b-1-18)

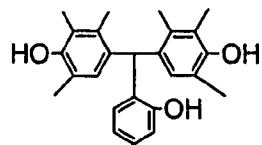


(b-1-19)

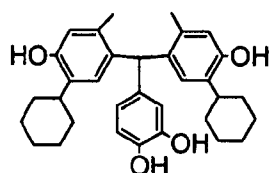
式(b-2)之 R^{13} 及 R^{14} 分別與式(b-1)中之 R^{11} 相同， R^{15} 表示單鍵、或2~6價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2~6價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， m_2 及 m_3 分別為1~5之整數， n_2 及 n_3 為 $0 \leq n_2 \leq 5 - m_2$ 、 $0 \leq n_3 \leq 5 - m_3$ 之整數， k 及 s 分別表示1~3之整數。

作為式(b-2)之化合物，例如例示以下之化合物。

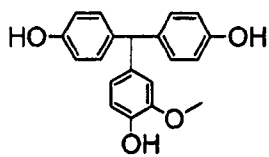
[化8]



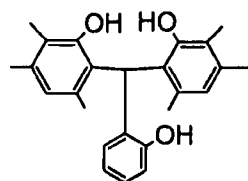
(b-2-1)



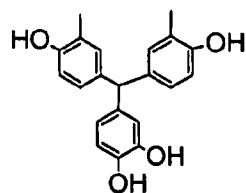
(b-2-2)



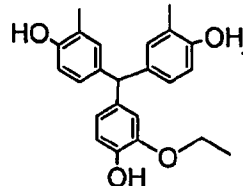
(b-2-3)



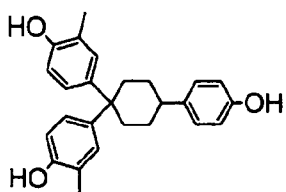
(b-2-4)



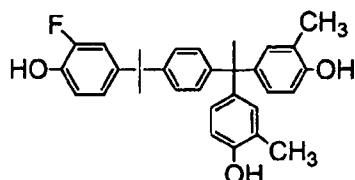
(b-2-5)



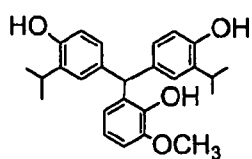
(b-2-6)



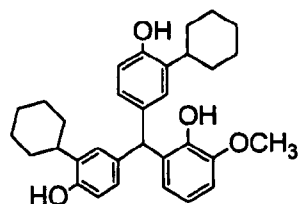
(b-2-7)



(b-2-8)

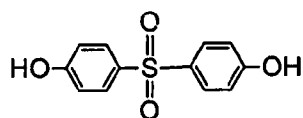


(b-2-9)

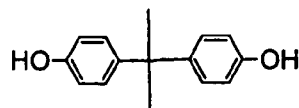


(b-2-10)

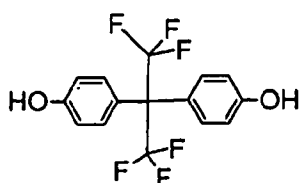
[化9]



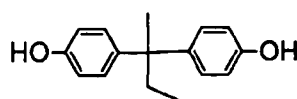
(b-2-11)



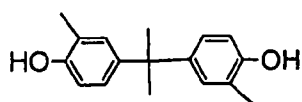
(b-2-12)



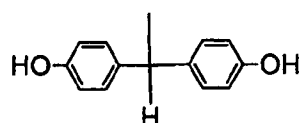
(b-2-13)



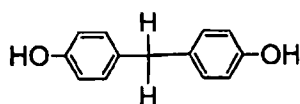
(b-2-14)



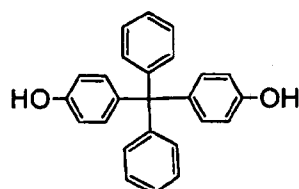
(b-2-15)



(b-2-16)



(b-2-17)

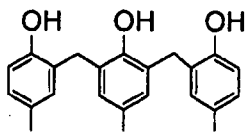


(b-2-18)

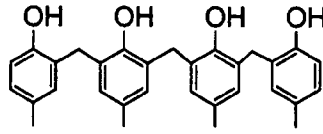
式(b-3)中之 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 分別與式(b-1)中之 R^{11} 相同， R^{19} 及 R^{20} 分別為單鍵、或2價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， m_5 為1~4之整數， m_4 及 m_6 分別為1~5之整數， n_5 為 $0 \leq n_5 \leq 4 - m_5$ 之整數， n_4 及 n_6 分別為 $0 \leq n_4 \leq 5 - m_4$ 、 $0 \leq n_6 \leq 5 - m_6$ 之整數， t 表示1~4之整數。

作為式(b-3)之化合物，例如例示以下之化合物。

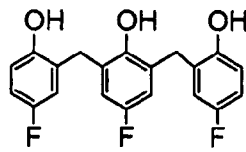
[化10]



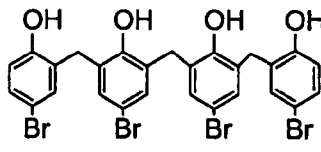
(b-3-1)



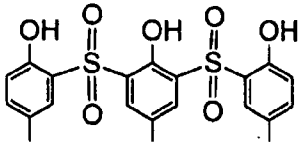
(b-3-2)



(b-3-3)



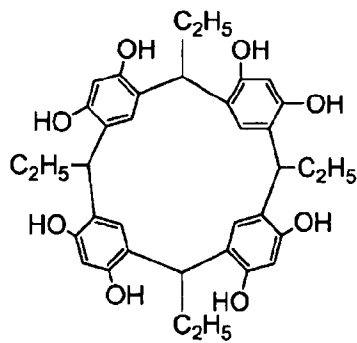
(b-3-4)



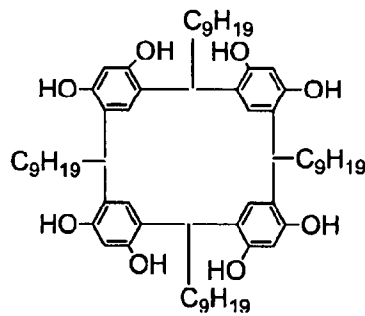
(b-3-5)

又，作為多核酚，亦可使用以下之環狀化合物。

[化11]



(b-3-6)



(b-3-7)

多核酚較佳為式(b-2)，例如可較佳地例示式(b-2-11)所表示之雙酚S。

(酸化合物)

於抗蝕劑基底組合物中可含有酸化合物作為用以促進交聯反應之觸媒。作為酸化合物，可使用對甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎊對甲苯磺酸、水楊酸、磺基水楊酸、檸檬酸、苯甲酸、羥基苯甲酸等酸性化合物或/及2,4,4,6-四溴環己二烯酮、安息香甲苯磺酸酯、甲苯磺酸2-硝基苄酯等熱酸產生劑。酸化合物之調配量係相對於固形物成分

為0.02~10質量%、較佳為0.04~5質量%。

(酸產生劑)

於抗蝕劑基底組合物中，為了使與微影步驟中被覆於上層之抗蝕劑膜13之酸性度一致，可含有藉由電子束照射而產生酸之酸產生劑。作為較佳之酸產生劑，例如可列舉：雙(4-第三丁基苯基)鏷三氟甲磺酸鹽、三苯基銻三氟甲磺酸鹽等鏷鹽系酸產生劑類、苯基-雙(三氯甲基)均三吡等含鹵素之化合物系酸產生劑類、安息香甲苯磺酸酯、N-羥基丁二醯亞胺三氟甲磺酸鹽等磺酸系酸產生劑類等。上述酸產生劑之添加量係相對於固形物成分為0.02~3質量%、較佳為0.04~2質量%。

(溶劑)

溶劑只要為使聚合物溶解且可形成抗蝕劑基底組合物者，則無限定。作為溶劑，例如可使用乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖素乙酸酯、乙基溶纖素乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等。該等有機溶劑係單獨使用、或組合2種以上而使用。

進而，可混合丙二醇單丁醚、丙二醇單丁醚乙酸酯等高沸點溶劑而使用。於該等溶劑中，丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及環己酮對於提高調平性較佳。

(其他添加劑)

於抗蝕劑基底組合物中，作為其他添加劑，亦可含有流變調整

劑、接著輔助劑、界面活性劑等。

流變調整劑主要以提高抗蝕劑基底組合物之流動性、尤其是於加熱(烘烤)步驟中提高抗蝕劑基底組合物對基板10之孔內部之填充性為目的而添加。作為具體例，可列舉：鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二異丁酯、鄰苯二甲酸二己酯、鄰苯二甲酸丁基異癸酯等鄰苯二甲酸衍生物；己二酸二正丁酯、己二酸二異丁酯、己二酸二異辛酯、己二酸辛基癸酯等己二酸衍生物；順丁烯二酸二正丁酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二壬酯等順丁烯二酸衍生物；油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氫糠酯等油酸衍生物；或硬脂酸正丁酯、硬脂酸甘油酯等硬脂酸衍生物。流變調整劑之調配量相對於抗蝕劑基底組合物之所有組合物未達30質量%即可。

接著輔助劑主要以提高抗蝕劑基底膜12與基板10或抗蝕劑膜13之密接性、尤其是於顯影時使抗蝕劑膜13不剝離為目的而添加。具體而言，可列舉：三甲基氯矽烷、二甲基乙氧基氯矽烷、甲基二苯基氯矽烷、氯甲基二甲基氯矽烷等氯矽烷類；三甲基甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基乙氧基乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等烷氧基矽烷類；六甲基二矽氮烷、N,N'-雙(三甲基矽烷基)脲、二甲基三甲基矽烷基胺、三甲基矽烷基咪唑等矽氮烷類；乙氧基三氯矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷等矽烷類；苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巰基苯并咪唑、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并噁唑、脲唑、硫脲嘧啶、巰基咪唑、巰基嘧啶等雜環式化合物；或1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲等脲、或硫脲化合物。接著輔助劑之調配量係相對於抗蝕劑基底組合物之所有組合物未達5質量%，較佳為未達2質量%。

為了不產生針孔或輝紋(stration)等，進而提高相對於表面不均之

塗佈性，於抗蝕劑基底組合物中可含有界面活性劑。作為界面活性劑，例如可列舉：聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯鯨蠟醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類；聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基烯丙醚類；聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物類；山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯等山梨醇酐脂肪酸酯類；聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑；F Top EF301、EF303、EF352(Tohkem Products 股份有限公司製造)、Megafac F171、F173(Dainippon Ink 股份有限公司製造)、Fluorad FC430、FC431(Sumitomo 3M 股份有限公司製造)、AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子股份有限公司製造)等氟系界面活性劑；有機矽氧烷聚合物 KP341(信越化學工業股份有限公司製造)等。該等界面活性劑之調配量係相對於抗蝕劑基底組合物之所有組合物通常為0.2質量%以下，較佳為0.1質量%以下。該等界面活性劑可單獨添加，又，亦可以2種以上之組合添加。

[2.光罩基底之製造方法]

其次，一面參照圖2(a)~(e)一面對上述光罩基底1之製造方法進行說明。圖2(a)~(e)係表示本發明之一實施形態之光罩基底之製造步驟之剖視圖。

(薄膜形成步驟)

首先，如圖2(a)所示，藉由例如濺鍍法而於基板10上形成用以形成轉印圖案30之薄膜11。

(抗蝕劑基底膜形成步驟)

其次，如圖2(b)所示，藉由例如旋轉塗佈，於薄膜11上塗佈含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物12'。

繼而，如圖2(c)所示，藉由對抗蝕劑基底組合物12'進行加熱而形成抗蝕劑基底膜12。具體而言，藉由加熱使抗蝕劑基底組合物中所含之溶劑揮發，使聚合物交聯，藉此形成抗蝕劑基底膜12。抗蝕劑基底膜12由於由包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物形成，故而構成為相對於抗蝕劑組合物13'可溶，且不會產生過度之互混。

於本實施形態中，就構成為抗蝕劑基底膜12相對於抗蝕劑組合物13'可溶且適度地互混之觀點而言，較良好的是於對抗蝕劑基底組合物12'進行加熱時，使抗蝕劑基底組合物12'自低溫度升溫至高溫度而緩慢地進行加熱。具體而言，較良好的是自較抗蝕劑基底組合物12'中所含之溶劑之沸點低之溫度(例如室溫23℃)，升溫至抗蝕劑基底組合物12'開始進行交聯之交聯起始溫度以上之較高溫度，而以高溫度進行加熱。就緩慢地進行加熱之觀點而言，將升溫速度設為較佳為80℃/min以下、更佳為50℃/min以下即可。

(抗蝕劑膜形成步驟)

繼而，如圖2(d)所示，藉由例如旋轉塗佈而於抗蝕劑基底膜12上塗佈抗蝕劑組合物13'。抗蝕劑基底膜12由於構成為可溶於抗蝕劑組合物13'中，故而抗蝕劑基底膜12之表層部12a藉由抗蝕劑組合物13'而溶解。藉此，於抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑組合物13'之界面，形成混合有抗蝕劑基底膜12之表層部12a溶解之成分與抗蝕劑組合物13'之混合成分14'。

繼而，如圖2(e)所示，對抗蝕劑組合物13'進行加熱而形成抗蝕劑

膜13。此時，藉由亦同時加熱混合成分14'使其交聯而形成混合膜14。藉由於抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13之間形成混合膜14，抗蝕劑膜13與抗蝕劑基底膜12一體地形成。

藉由以上，獲得本實施形態之光罩基底1。

[3.轉印用光罩及其製造方法]

其次，一面參照圖3(a)~(d)一面對本實施形態之轉印用光罩100及其製造方法進行說明。圖3(a)~(d)係表示本發明之一實施形態之轉印用光罩100之製造步驟之剖視圖。再者，以下對抗蝕劑膜13含有正型抗蝕劑成分之情形進行說明。

(曝光步驟)

首先，如圖3(a)所示，對光罩基底1之抗蝕劑膜13及混合膜14，以對應於特定之轉印圖案30之方式進行曝光。抗蝕劑膜13之被曝光之區域(曝光區域)相對於顯影液變得可溶，未被曝光之區域(未曝光區域)相對於顯影液變得不溶。又，同樣地，含有抗蝕劑膜13之成分之混合膜14之曝光區域相對於顯影液變得可溶，未曝光區域相對於顯影液變得不溶。

(顯影步驟)

繼而，使用特定之顯影液使抗蝕劑膜13顯影。藉由顯影，如圖3(b)所示，抗蝕劑膜13之曝光區域溶出而被去除，抗蝕劑膜13之未曝光區域未溶出而殘留。藉此，形成抗蝕劑圖案20。於抗蝕劑圖案20中，抗蝕劑膜13被去除之區域成為空白區域 T_1 ，抗蝕劑膜13殘留之區域成為線區域 T_2 。又，於顯影步驟中，與抗蝕劑膜13同樣地亦使混合膜14顯影。即，混合膜14之空白區域 T_1 被去除，混合膜14之線區域 T_2 未被去除而殘留。

於顯影步驟中，首先，抗蝕劑膜13於顯影液中溶出。繼而，位於抗蝕劑膜13之下層且於顯影液中之溶出速度較抗蝕劑膜13慢之抗蝕

劑基底膜12於顯影液中溶出。因此，即便於空白區域 T_1 ，抗蝕劑膜13未溶出而殘留於混合膜14上或抗蝕劑膜13之殘留渣滓再次附著於混合膜14上之情形時，亦藉由位於抗蝕劑膜13之下層之混合膜14溶出，而一併沖洗抗蝕劑膜13之殘渣(異物)。即，於空白區域 T_1 可抑制異物之殘留。藉此，可形成線邊緣粗糙度較小且圖案精度優異之抗蝕劑圖案20。

作為抗蝕劑膜13之顯影液，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類、乙基胺、正丙基胺等一級胺類、二乙基胺、二正丁基胺等二級胺類、三乙基胺、甲基二乙基胺等三級胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、膽鹼等氫氧化四級銨、吡咯、哌啶等環狀胺類等鹼類之水溶液。進而，亦可於上述鹼類之水溶液中添加適當量之異丙醇等醇類、非離子系等界面活性劑而使用。該等中較佳之顯影液為氫氧化四級銨，進而較佳為氫氧化四甲基銨及膽鹼。

(蝕刻步驟)

繼而，如圖3(c)所示，將特定之抗蝕劑圖案20作為光罩而對抗蝕劑基底膜12及薄膜11進行蝕刻。藉由蝕刻使薄膜11圖案化而形成特定之轉印圖案30。轉印圖案30係將異物之殘留較少且圖案精度優異之抗蝕劑圖案20作為光罩而形成，因此異物缺陷較少。因此，轉印圖案30之線邊緣粗糙度較小，圖案精度優異。

(剝離去除步驟)

最後，如圖3(d)所示，藉由將抗蝕劑圖案20等剝離去除，獲得本實施形態之轉印用光罩100。

再者，於本實施形態中，對抗蝕劑膜13含有正型抗蝕劑成分之情形進行了說明，但本發明並不限定於此。即便於抗蝕劑膜13含有負型抗蝕劑成分之情形時，亦可獲得相同之效果。

[4.本實施形態之效果]

根據本實施形態，發揮以下所示之1種或複數種效果。

(a)根據本實施形態之光罩基底，抗蝕劑基底膜12係由含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物形成，於抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13之間，設置有由包含抗蝕劑基底組合物及抗蝕劑組合物之混合成分14所形成之混合膜14。混合膜14由於含有抗蝕劑膜13之成分(抗蝕劑組合物)，故而藉由曝光而相對於顯影液顯示與抗蝕劑膜13相同之溶解性。又，混合膜14由於含有抗蝕劑基底膜12之成分(抗蝕劑基底組合物)，故而構成於顯影液中溶出之速度(顯影速度)較抗蝕劑膜13變慢。因此，於使抗蝕劑膜13顯影時，於空白區域 T_1 ，首先抗蝕劑膜13溶出，繼而混合膜14溶出。藉此，即便如於空白區域 T_1 ，抗蝕劑膜13未溶出而殘留於混合膜14上或抗蝕劑膜13之殘留渣滓再次附著於混合膜14上之情形時，亦藉由位於抗蝕劑膜13之下層之混合膜14溶出而一併沖洗抗蝕劑膜13之殘渣。因此，藉由設置混合膜14，而可抑制使抗蝕劑膜13顯影時來自抗蝕劑膜13之異物殘留於空白區域 T_1 ，抑制抗蝕劑圖案20中之異物缺陷。

(b)又，藉由於抗蝕劑膜13與抗蝕劑基底膜12之間形成混合膜14，而可一體地形成抗蝕劑膜13與抗蝕劑基底膜12。即，可將抗蝕劑膜13介隔混合膜14而固定化於抗蝕劑基底膜12上。因此，可提高抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑膜13之密接性。藉此，於使抗蝕劑膜13顯影而形成抗蝕劑圖案20時，可抑制抗蝕劑圖案20之崩塌。若具體地說明，則如圖3(b)所示，於抗蝕劑圖案20中藉由微細化使線區域 T_2 之寬度變窄時，線區域 T_2 中之寬度相對於高度(厚度)變小，因此抗蝕劑圖案20容易崩塌。關於該方面，於本實施形態中，由於藉由混合膜14使抗蝕劑膜13固定化於抗蝕劑基底膜12，故而可提高抗蝕劑圖案20與抗蝕劑基

底膜12之密接性，抑制抗蝕劑圖案20之崩塌。

(c)又，由本實施形態之光罩基底形成之轉印用光罩100由於可減少殘留於抗蝕劑圖案20之異物，故而可提高轉印圖案30之圖案精度。例如，由於可藉由減少異物缺陷而呈直線狀地形成抗蝕劑圖案20之邊緣，故而可降低轉印圖案30之線邊緣粗糙度。

(d)又，抗蝕劑基底組合物中所含之聚合物進而包含具有芳基或芳烷基之單元結構。藉此，可降低抗蝕劑基底膜12相對於抗蝕劑組合物之溶解性，進而抑制過度之互混。即，可抑制因過度之互混所致之抗蝕劑膜13之解像性之降低。

(e)又，抗蝕劑基底組合物含有多核酚。藉此，可對抗蝕劑基底膜12導入三維交聯結構，進而抑制抗蝕劑基底膜12與抗蝕劑組合物之過度之互混。

(f)又，抗蝕劑基底組合物含有交聯性化合物作為交聯劑。藉由交聯性化合物，可使抗蝕劑基底膜12交聯而降低抗蝕劑基底膜12中之低分子量成分之比率。藉此，可降低抗蝕劑基底膜12相對於抗蝕劑組合物之溶解性，進而抑制過度之互混。

[5.變化例]

於上述實施形態中，對作為透過型光罩基底之二元光罩基底進行了說明，但本發明並不限定於此。藉由於基板10上設置例如相位偏移膜、或相位偏移膜及遮光膜作為薄膜11，亦可構成作為透過型光罩基底之相位偏移型光罩基底。相位偏移膜係由含有矽(Si)之材料、或含有過渡金屬與矽(Si)之材料等形成。再者，相位偏移膜亦可包含單層或複數層。

又，例如藉由設置遮光膜作為薄膜11，亦可構成基板刻入型之Levenson相位偏移型光罩基底。又，例如藉由設置蝕刻光罩膜作為薄膜11，亦可構成無鉻型之相位偏移型光罩基底、或奈米壓印用模具。

又，於二元光罩基底或相位偏移型光罩基底中，亦可於遮光膜上設置蝕刻光罩膜。蝕刻光罩膜之材料係自將遮光膜圖案化時使用之對蝕刻劑具有耐受性之材料中選擇。於遮光膜之材料為含有鉻(Cr)之材料之情形時，作為蝕刻光罩膜之材料，例如選擇上述含有矽(Si)之材料。又，於遮光膜之材料為含有矽(Si)之材料、或含有過渡金屬與矽(Si)之材料之情形時，作為蝕刻光罩膜之材料，例如選擇上述含有鉻(Cr)之材料。再者，蝕刻光罩膜亦可包含單層或複數層。

又，於本發明中，亦可構成EUV(Extreme Ultra-Violet，極紫外線)曝光用等之反射型光罩基底。於此情形時，使用包含熱膨脹較低之材料之基板作為基板10。例如，可使用包含 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃(2元系($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$)及3元系($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 等))、或例如 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系結晶化玻璃之基板。

於反射型光罩基底中，作為薄膜11，設置對EUV光進行反射之多層反射膜、用以保護多層反射膜免受轉印用光罩之製造步驟中之乾式蝕刻或濕式洗淨之影響之保護膜、用以於多層反射膜或保護膜上形成轉印圖案之吸收體膜。

作為用於EUV光之區域之多層反射膜，除Mo/Si週期多層膜以外，可列舉Ru/Si週期多層膜、Mo/Be週期多層膜、Mo化合物/Si化合物週期多層膜、Si/Nb週期多層膜、Si/Mo/Ru週期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo週期多層膜、Si/Ru/Mo/Ru週期多層反射膜。

又，作為保護膜之材料，例如自Ru、Ru-(Nb、Zr、Y、B、Ti、La、Mo)、Si-(Ru、Rh、Cr、B)、Si、Zr、Nb、La、B等材料中選擇。該等中，若應用含有Ru之材料，則多層反射膜之反射率特性變得更良好。

又，作為吸收體膜之材料，例如使用Ta單質、以Ta作為主成分之材料。以Ta作為主成分之材料通常為Ta之合金。就平滑性、平坦性之

方面而言，此種吸收體膜之結晶狀態較佳為具有非晶狀或微結晶之構造者。作為以Ta作為主成分之材料，例如可使用含有Ta與B之材料、含有Ta與N之材料、含有Ta與B且進而含有O與N中之至少任一者之材料、含有Ta與Si之材料、含有Ta、Si及N之材料、含有Ta與Ge之材料、含有Ta、Ge及N之材料等。又，例如藉由於Ta中添加B、Si、Ge等，可易於獲得非晶構造，使平滑性提高。進而，若於Ta中添加N、O，則對氧化之耐受性提高，因此可使經時穩定性提高。再者，吸收體膜亦可包含單層或複數層。

[實施例]

以下對本發明之實施例進行詳細敘述。

首先，揭示構成用於光罩基底之抗蝕劑基底組合物之聚合物成分之合成例。

(合成例1)

使10 g(0.057莫耳)之甲基丙烯酸苄酯、19.2 g(0.133莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙酯、及10.8 g(0.063莫耳)之 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯溶解於128 g之丙二醇單甲醚中後，將燒瓶內以氮氣進行置換並升溫至80℃。

其後，使1.6 g之2,2'-偶氮二異丁酸甲酯溶解於30.4 g之丙二醇單甲醚中，並於氮氣加壓下添加，於80℃下反應24小時，獲得聚合物。所獲得之聚合物(樹脂)之重量平均分子量Mw以聚苯乙烯換算為10000。

(合成例2)

使10 g(0.057莫耳)之甲基丙烯酸苄酯、19.2 g(0.133莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙酯、及10.8 g(0.063莫耳)之 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯溶解於120 g之丙二醇單甲醚中後，將燒瓶內以氮氣進行置換並升溫至60℃。

其後，使0.4 g之2,2'-偶氮二異丁腈溶解於39.6 g之丙二醇單甲醚中，並於氮氣加壓下添加，於60°C下反應24小時，獲得聚合物。所獲得之聚合物(樹脂)之重量平均分子量Mw以聚苯乙烯換算為87000。

(合成例3)

使10 g(0.057莫耳)之甲基丙烯酸苄酯、10 g(0.069莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙酯、及10.3 g(0.061莫耳)之 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯溶解於84.848 g之乳酸乙酯中後，將燒瓶內以氮氣進行置換並升溫至70°C。

其後，使0.364 g之2,2'-偶氮二異丁腈溶解於36 g之乳酸乙酯中，並於氮氣加壓下添加，於70°C下反應24小時，獲得聚合物。所獲得之聚合物(樹脂)之重量平均分子量Mw以聚苯乙烯換算為22000。

(合成例4)

使10 g(0.057莫耳)之甲基丙烯酸苄酯、10 g(0.069莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙酯、及10.3 g(0.061莫耳)之 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯溶解於90.909 g之乳酸乙酯中後，將燒瓶內以氮氣進行置換並升溫至70°C。

其後，使0.909 g之2,2'-偶氮二異丁腈溶解於29.394 g之乳酸乙酯中，並於氮氣加壓下添加，於70°C下反應24小時，獲得聚合物。所獲得之聚合物(樹脂)之重量平均分子量Mw以聚苯乙烯換算為12000。

(合成例5)

使10 g(0.057莫耳)之甲基丙烯酸苄酯、19.2 g(0.133莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙酯、及10.8 g(0.063莫耳)之 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯溶解於120 g之乳酸乙酯中後，將燒瓶內以氮氣進行置換並升溫至60°C。

其後，使0.4 g之2,2'-偶氮二異丁腈溶解於39.6 g之乳酸乙酯中，並於氮氣加壓下添加，於60°C下反應24小時，獲得聚合物。所獲得之聚合物(樹脂)之重量平均分子量Mw以聚苯乙烯換算為82000。

(合成例6)

使10 g(0.057莫耳)之甲基丙烯酸苄酯、27.778 g(0.193莫耳)之甲

基丙烯酸羥基丙酯、及17.778 g(0.104莫耳)之 γ -丁內酯甲基丙烯酸酯溶解於155.556 g之乳酸乙酯中後，將燒瓶內以氮氣進行置換並升溫至70°C。

其後，使0.667 g之2,2'-偶氮二異丁腈溶解於66 g之乳酸乙酯中，並於氮氣加壓下添加，於70°C下反應24小時，獲得聚合物。所獲得之聚合物(樹脂)之重量平均分子量Mw以聚苯乙烯換算為25000。

(比較合成例1)

使10 g(0.057莫耳)之甲基丙烯酸苄酯、及19.2 g(0.133莫耳)之甲基丙烯酸羥基丙酯溶解於128 g之丙二醇單甲醚中後，將燒瓶內以氮氣進行置換並升溫至80°C。

其後，使1.6 g之2,2'-偶氮二異丁酸甲酯溶解於30.4 g之丙二醇單甲醚中，並於氮氣加壓下添加，於80°C下反應24小時，獲得聚合物。所獲得之聚合物(樹脂)之重量平均分子量Mw以聚苯乙烯換算為20000。

其次，使用合成例所獲得之聚合物調製抗蝕劑基底組合物，並使用該抗蝕劑基底組合物製作光罩基底及轉印用光罩。

<實施例1>

(抗蝕劑基底組合物之調製)

使合成例1所獲得之樹脂1 g、作為交聯劑之四甲氧基甲基甘脲0.05 g、作為交聯觸媒之吡啶鎊對甲苯磺酸0.003 g、作為圖案形狀調整劑之雙(4-羥基苯基)砒0.006 g溶解於作為溶劑之丙二醇單甲醚88.96 g及丙二醇單甲醚乙酸酯10 g中，獲得抗蝕劑基底組合物。

(光罩基底之製作)

於包含合成石英玻璃之透光性基板上，分別藉由濺鍍法形成光半透過膜、遮光性膜及硬式光罩作為薄膜。具體而言，於透明基板上形成作為光半透過膜之單層之MoSiN膜(厚度69 nm)。詳細而言，使

用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶(Mo : Si = 10 mol% : 90 mol%)，於氬氣(Ar)、氮氣(N₂)及氦氣(He)之混合氣體環境(氣體流量比 Ar : N₂ : He = 5 : 49 : 46)中，將氣壓設為0.3 Pa，將DC(direct current，直流)電源之電力設為3.0 kW，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)，以69 nm之膜厚形成包含鉬、矽及氮之MoSiN膜。繼而，對形成有上述MoSiN膜之透明性基板，使用加熱爐，於大氣中將加熱溫度設為450℃，將加熱時間設為1小時而進行加熱處理。再者，該MoSiN膜於ArF準分子雷射中，透過率為6.16%，相位差為184.4度。

繼而，作為遮光性膜，依序形成CrOCN層(厚度30 nm)、CrN層(厚度4 nm)及CrOCN層(厚度14 nm)之3層。詳細而言，濺鍍靶使用鉻(Cr)靶，設為氬氣(Ar)、二氧化碳(CO₂)、氮氣(N₂)、及氦氣(He)之混合氣體環境(氣壓0.2 Pa，氣體流量比 Ar : CO₂ : N₂ : He = 20 : 35 : 10 : 30)，將DC電源之電力設為1.7 kW，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)，成膜膜厚30 nm之CrOCN層。繼而，設為氬氣(Ar)與氮氣(N₂)之混合氣體環境(氣壓0.1 Pa，氣體流量比 Ar : N₂ = 25 : 5)，將DC電源之電力設為1.7 kW，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)，成膜膜厚4 nm之CrN層。最後，設為氬氣(Ar)、二氧化碳(CO₂)、氮氣(N₂)及氦氣(He)之混合氣體環境(氣壓0.2 Pa，氣體流量比 Ar : CO₂ : N₂ : He = 20 : 35 : 5 : 30)，將DC電源之電力設為1.7 kW，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)，成膜膜厚14 nm之CrOCN層，形成合計膜厚48 nm之3層積層構造之鉻系遮光膜。

該遮光膜係以於與上述光半透過膜之積層構造中，光學濃度(OD)於ArF準分子雷射曝光之光之波長193 nm下成為3.0之方式進行調整。又，遮光膜對上述曝光之光之波長之表面反射率為20%。

繼而，對所形成之薄膜之表面於特定條件下實施HMDS(Hexamethyldisilazane，六甲基二矽氮烷)處理。

其次，藉由旋轉塗佈法，於薄膜上塗佈所調製之抗蝕劑基底組合物。其後，藉由使抗蝕劑基底組合物於特定條件下進行加熱交聯，而形成抗蝕劑基底膜(厚度10 nm)。加熱係花費4分鐘自室溫(20°C)升溫至200°C，其後進行6分鐘加熱處理。

其次，藉由旋轉塗佈法，於抗蝕劑基底膜上塗佈化學增幅型抗蝕劑(FUJIFILM Electronic Materials股份有限公司製造之「SLV12M負型抗蝕劑」)。其後，藉由於130°C下加熱10分鐘，而形成抗蝕劑膜(厚度160 nm)。又，於抗蝕劑膜之形成之同時，形成介置於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之間之混合膜。藉此，獲得實施例1之光罩基底。

對該附有抗蝕劑之光罩基底之抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之邊界部分進行調查，結果於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之界面並無明確之邊界，確認有約5 nm以下之厚度之混合區域(混合膜)。

(轉印用光罩之製作)

繼而，於所獲得之光罩基底形成特定之轉印圖案，製作轉印用光罩。具體而言，藉由電子束對光罩基底進行曝光，於曝光後在120°C下進行烘烤處理。其後，藉由使用顯影液(四甲基胺基氫化物(TMAH, Tetramethylammonium Hydroxide, 氫氧化四甲基銨)水溶液)進行顯影，而形成抗蝕劑圖案。

其次，進行薄膜圖案之形成。首先，將抗蝕劑圖案作為光罩，藉由氯氣與氧氣之混合氣體對鉻系遮光膜進行乾式蝕刻。其次，將抗蝕劑圖案及形成於遮光膜之圖案作為光罩，藉由氟系氣體(SF₆氣體)對相位偏移光罩膜進行乾式蝕刻。其次，再次成膜抗蝕劑膜，形成遮光帶圖案形成用抗蝕劑圖案。繼而，將該抗蝕劑圖案作為光罩，藉由利用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻而將殘留於圖案形成區域之遮光膜圖案去除，完成轉印用光罩。

(評價方法)

藉由以下方法對本實施例之光罩基底進行評價。

<抗蝕劑圖案之評價1：解像性評價>

根據上述順序形成轉印圖案時，設為100 nm之線與間隙(L/S)而進行解像性之確認。將利用電子顯微鏡觀察到之圖像示於圖4。

如圖4所示，無圖案崩塌而可形成直線之線。由此可知，藉由本實施例之抗蝕劑基底膜而充分確保抗蝕劑膜(抗蝕劑圖案)與抗蝕劑基底膜之密接性。

<抗蝕劑圖案評價2：異物缺陷>

異物缺陷係藉由光學測定法對形成抗蝕劑圖案後之光罩基底測定像素直方圖，並確認200 nm以上之缺陷(像素)而進行。於本實施例中，如圖5所示，可知雖然略微地確認到由異物缺陷產生之像素，但密度非常低。

(實施例2~6)

於實施例2~6中，於實施例1中分別使用合成例2~6所獲得之樹脂1 g代替合成例1所獲得之樹脂1 g，除此以外，與實施例1同樣地調製抗蝕劑基底組合物，製作光罩基底及轉印用光罩。

於實施例2~6中，將目標線寬設為100 nm之線與間隙(L/S)而進行解像性之確認，確認獲得與實施例1相同之結果。

又，使用像素直方圖進行異物之確認，結果與實施例1同樣地僅確認到低密度缺陷之分散。

對該附有抗蝕劑之光罩基底之抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之邊界部分進行調查，結果於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之界面並無明確之邊界，確認有約5 nm以下之厚度之混合區域。

(比較例1)

於比較例1中，於實施例1中使用比較合成例1所獲得之樹脂1 g代替合成例1所獲得之樹脂1 g，除此以外，與實施例1同樣地調製抗蝕

劑基底組合物，製作光罩基底及轉印用光罩。

對該附有抗蝕劑之光罩基底之抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之邊界部分進行調查，結果於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之界面確認到明確之邊界。即，於比較例1中，確認於界面未形成混合區域。

於目標線寬之100 nm之線與間隙(L/S)中產生圖案崩塌，無法形成鮮明之圖案。

又，使用像素直方圖進行異物之確認，結果，如圖6所示，確認到如被視為由抗蝕劑殘渣產生之異物之缺陷於條紋上連結般之高密度之缺陷。

[產業上之可利用性]

本發明提供一種基板或形成於基板上之薄膜、光罩基底用抗蝕劑基底膜，該光罩基底用抗蝕劑基底膜可降低由電子束所造成之不良影響，形成無圖案崩塌之直線形狀良好之抗蝕劑圖案，且由抗蝕劑殘渣產生之異物較少。

【符號說明】

1	光罩基底
10	基板
11	薄膜
12	抗蝕劑基底膜
12'	抗蝕劑基底組合物
12a	表層部
13	抗蝕劑膜
13'	抗蝕劑組合物
14	混合膜
14'	混合成分
20	抗蝕劑圖案

30	轉印圖案
100	轉印用光罩
T ₁	空白區域
T ₂	線區域

公告本
發明摘要

I682235

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

光罩基底、光罩基底之製造方法及轉印用光罩之製造方法
MASK BLANK, MANUFACTURING METHOD OF THE SAME
AND MANUFACTURING METHOD OF TRANSFER MASK

【中文】

本發明提供一種顯影時不易殘留來自抗蝕劑膜之異物且異物缺陷較少之光罩基底、及圖案精度優異之轉印用光罩。

本發明係一種光罩基底，其於基板上具備：薄膜，其用以形成轉印圖案；抗蝕劑基底膜，其設置於薄膜上，且由含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物形成；抗蝕劑膜，其設置於抗蝕劑基底膜上，且由抗蝕劑組合物形成；及混合膜，其以介置於抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之間之方式設置，且由含有抗蝕劑基底組合物與抗蝕劑組合物之混合成分形成。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|--------|
| 1 | 光罩基底 |
| 10 | 基板 |
| 11 | 薄膜 |
| 12 | 抗蝕劑基底膜 |
| 13 | 抗蝕劑膜 |
| 14 | 混合膜 |

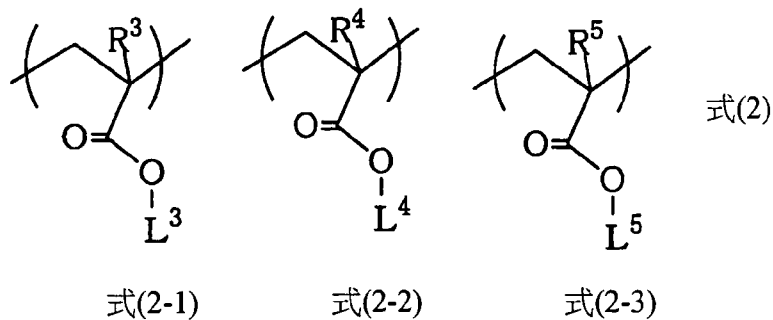
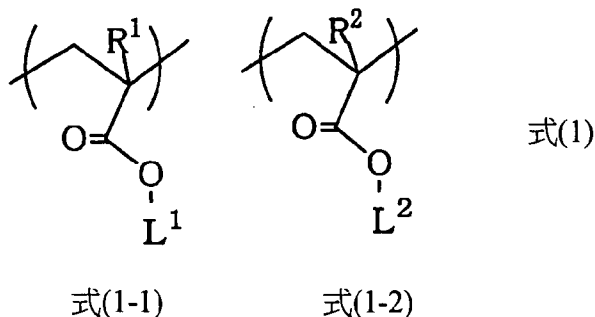
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

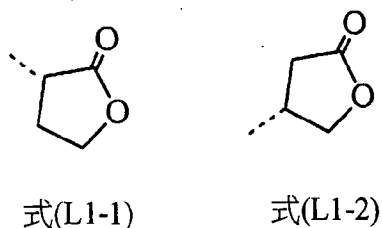
1. 一種光罩基底，其於基板上具備：
薄膜，其用以形成轉印圖案；
抗蝕劑基底膜，其設置於上述薄膜上，且由含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物形成；
抗蝕劑膜，其設置於上述抗蝕劑基底膜上，且由抗蝕劑組合物形成；及
混合膜，其以介置於上述抗蝕劑基底膜與抗蝕劑膜之間之方式設置，且由含有上述抗蝕劑基底組合物與上述抗蝕劑組合物之混合成分形成。
2. 如請求項1之光罩基底，其中上述聚合物進而包含具有芳基或芳烷基之單元結構。
3. 如請求項1或2之光罩基底，其中上述聚合物包含內酯(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸羥基烷基酯且使其等進行共聚而獲得。
4. 如請求項1或2之光罩基底，其中上述聚合物包含內酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯、及(甲基)丙烯酸苯酯或(甲基)丙烯酸苄酯且使其等進行共聚而獲得。
5. 如請求項1或2之光罩基底，其中上述聚合物係包含式(1-1)之單元結構及式(1-2)之單元結構之式(1)所表示之聚合物、或包含式(2-1)之單元結構、式(2-2)之單元結構及式(2-3)之單元結構之式(2)所表示之聚合物，

[化1]



[式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 分別表示氫原子或甲基， L^2 及 L^4 分別表示碳數1~10之羥基烷基， L^5 表示苯基或苄基， L^1 及 L^3 分別表示式(L1-1)或式(L1-2)]

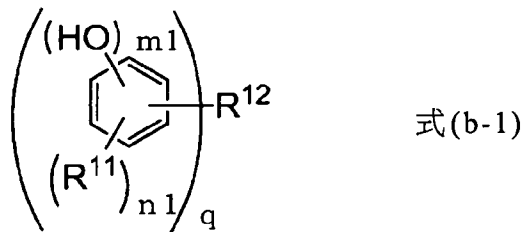
[化2]



[式中，虛線表示與聚合物之單元結構之鍵]。

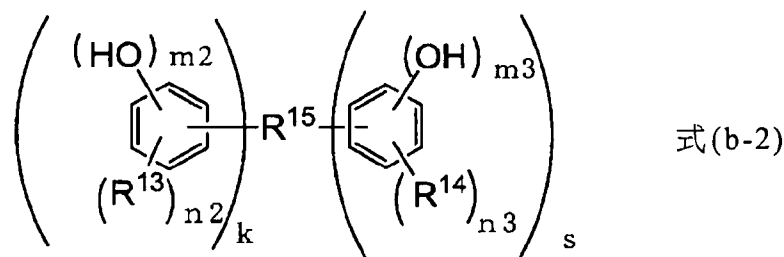
6. 如請求項1或2之光罩基底，其中上述抗蝕劑基底組合物進而含有多核酚。
7. 如請求項6之光罩基底，其中上述多核酚係式(b-1)所表示之化合物、式(b-2)所表示之化合物、或式(b-3)所表示之化合物中之至少一者，

[化3]



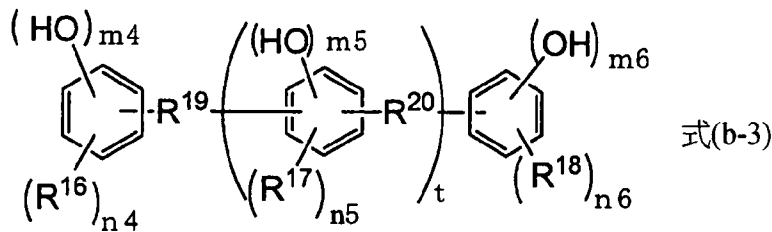
(其中，式(b-1)中， R^{11} 分別為苯環之氫原子之取代基，且為羥基、鹵基、碳原子數1~10之烷基、碳原子數6~18之芳基、碳原子數7~25之芳烷基、碳原子數2~10之烷基羰基、碳原子數2~10之烷基羰氧基、碳原子數2~10之烷基羰基胺基、碳原子數7~10之芳氧基烷基、碳數1~6之烷氧基或包含其等之組合之有機基， R^{12} 表示單鍵、或2~4價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2~4價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， $m1$ 為1~5之整數， $n1$ 為 $0 \leq n1 \leq 5 - m1$ 之整數， q 表示2~4之整數)

[化4]



(其中，式(b-2)中之 R^{13} 及 R^{14} 分別與式(b-1)中之 R^{11} 相同， R^{15} 表示單鍵、或2~6價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2~6價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， $m2$ 及 $m3$ 分別為1~5之整數， $n2$ 及 $n3$ 為 $0 \leq n2 \leq 5 - m2$ 、 $0 \leq n3 \leq 5 - m3$ 之整數， k 及 s 分別表示1~3之整數)

[化5]



(其中，式(b-3)中之 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 分別與式(b-1)中之 R^{11} 相同， R^{19} 及 R^{20} 分別為單鍵、或2價且可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烴基、2價且可經鹵素原子取代之碳原子數7~25之芳烷基、或磺醯基， m_5 為1~4之整數， m_4 及 m_6 分別為1~5之整數， n_5 為 $0 \leq n_5 \leq 4 - m_5$ 之整數， n_4 及 n_6 分別為 $0 \leq n_4 \leq 5 - m_4$ 、 $0 \leq n_6 \leq 5 - m_6$ 之整數， t 表示1~4之整數)。

8. 如請求項1或2之光罩基底，其中上述抗蝕劑基底組合物進而含有交聯性化合物。
9. 如請求項1或2之光罩基底，其中上述抗蝕劑基底組合物進而含有酸化合物。
10. 一種光罩基底之製造方法，其包括如下步驟：薄膜形成步驟，其係於基板上形成用以形成轉印圖案之薄膜；

抗蝕劑基底膜形成步驟，其係藉由於上述薄膜上塗佈含有包含具有內酯環之單元結構及具有羥基之單元結構之聚合物之抗蝕劑基底組合物並進行加熱，而形成抗蝕劑基底膜；及

抗蝕劑膜形成步驟，其係藉由於上述抗蝕劑基底膜上塗佈抗蝕劑組合物並進行加熱，而形成抗蝕劑膜；且

於上述抗蝕劑膜形成步驟中，

藉由於上述抗蝕劑基底膜上塗佈上述抗蝕劑組合物而使上述抗蝕劑基底膜之表層部溶解，於上述抗蝕劑基底膜與所塗佈之上述抗蝕劑組合物之界面，形成混合有上述抗蝕劑基底膜溶解之成分與上述抗蝕劑組合物之混合成分，

藉由將上述混合成分與上述抗蝕劑組合物一併進行加熱，而形成上述抗蝕劑膜、及介置於上述抗蝕劑基底膜與上述抗蝕劑膜之間之混合膜。

11. 一種轉印用光罩之製造方法，其包括如下步驟：抗蝕劑圖案形成步驟，其係藉由對由如請求項10之光罩基底之製造方法所製造之光罩基底之上述抗蝕劑膜及上述混合膜進行曝光、顯影，而形成抗蝕劑圖案；及

轉印圖案形成步驟，其係藉由將上述抗蝕劑圖案作為光罩對上述抗蝕劑基底膜及上述薄膜進行蝕刻，而於上述基板上形成轉印圖案。