



- (21) 申請案號：103125834 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 29 日
- (51) Int. Cl. : *C08F212/14 (2006.01)* *C08F232/08 (2006.01)*
C23F11/00 (2006.01) *G03F7/11 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)
- (30) 優先權：2013/07/29 日本 2013-156354
- (71) 申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
 日本
 三星電子股份有限公司 (南韓) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. (KR)
 南韓
- (72) 發明人：畠山潤 HATAKEYAMA, JUN (JP)；金賢友 KIM, HYUN-WOO (KR)
- (74) 代理人：詹銘文；葉璟宗
- (56) 參考文獻：
- TW 201033741A1 JP 2008-65304A
 US 2005/0277059A1
- 審查人員：翁啟達
- 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 39 頁

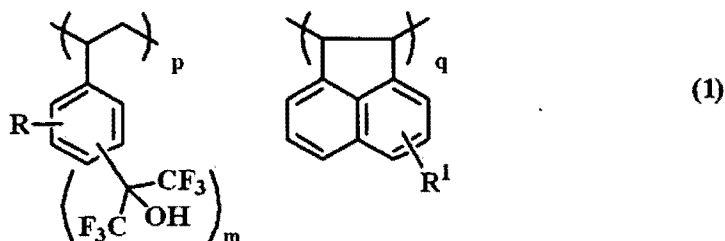
(54) 名稱

抗蝕劑保護膜組成物及圖案形成方法

RESIST TOP COAT COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

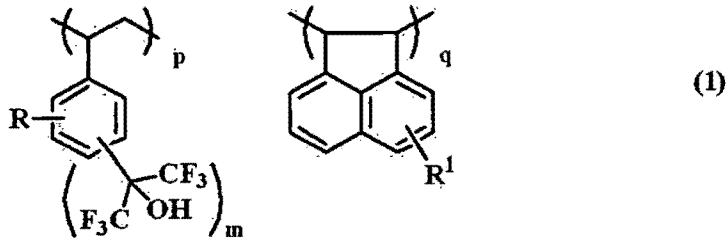
(57) 摘要

本發明提供一種抗蝕劑保護膜組成物，其用於光阻膜上之圖案形成方法，其中抗蝕劑保護膜是藉由在晶圓上所形成的光阻膜上使用抗蝕劑保護膜組成物而形成的。抗蝕劑保護膜組成物用於藉由微影進行之圖案形成方法中。在微影中，在曝光後進行顯影，其中抗蝕劑保護膜組成物含有具有由以下通式(1)表示之重複單元的聚合物。在通式(1)中，R 為氫、羥基；R¹ 為氫、羥基、烷基、醯氧基、烷氧羰基、羧基、-OC(=O)R² (R² 為烷基或氟化烷基)；m 為 1 或 2；且 p、q 為滿足表達式 0 < p < 1.0 及 0 < q < 1.0 以及 0 < p + q ≤ 1.0 之正數。



A resist top coat composition, used in a patterning process on a photoresist film, wherein a resist top coat is formed by using the resist top coat composition on a photoresist film formed on a wafer, the resist top coat composition being used in the patterning process performed by lithography in which after exposure, development is performed, wherein the resist top coat composition contains a polymer having a repeating

unit shown by the following general formula (1) wherein R is hydrogen, hydroxyl; R¹ is hydrogen, hydroxyl, alkyl, acyloxy, alkoxy, carbonyl, -OC(=O)R² (R² is alkyl, or fluorinated alkyl); m is 1 or 2; and p, q is a positive number satisfying the expressions $0 < p < 1.0$ and $0 < q < 1.0$, and $0 < p + q \leq 1.0$.



指定代表圖：

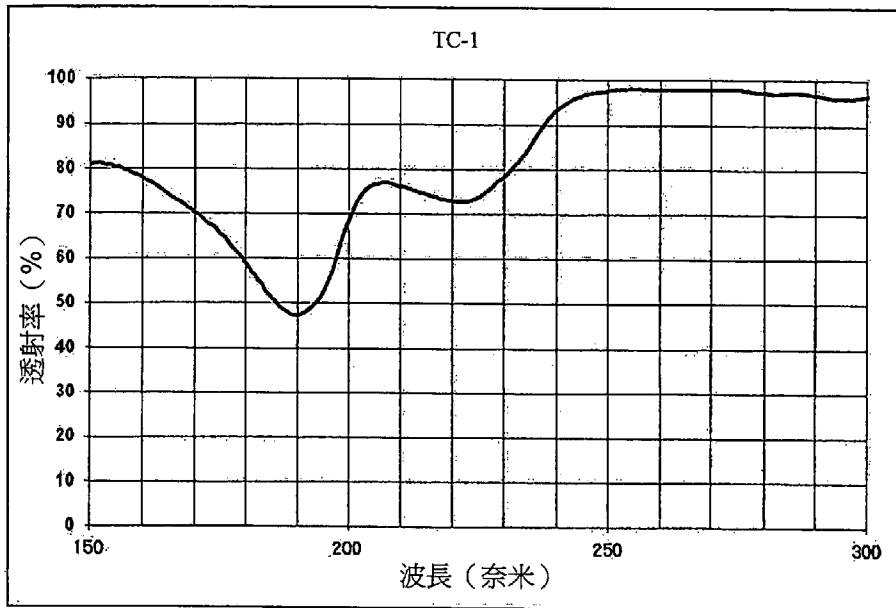
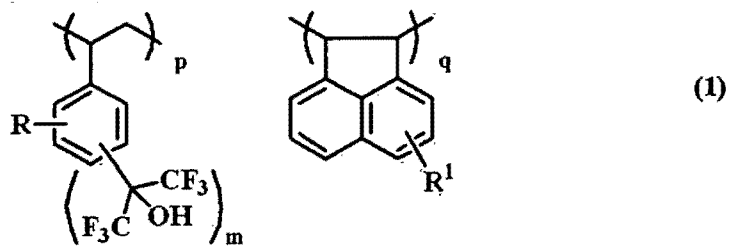


圖 1

特徵化學式：



為第 103125834 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:103年10月7日

發明摘要

※ 申請案號: 103125834

※ 申請日: 103.7.29

※IPC 分類:

C08F 212/14 (2006.01)

C08F 232/08 (2006.01)

C23F 11/00 (2006.01)

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

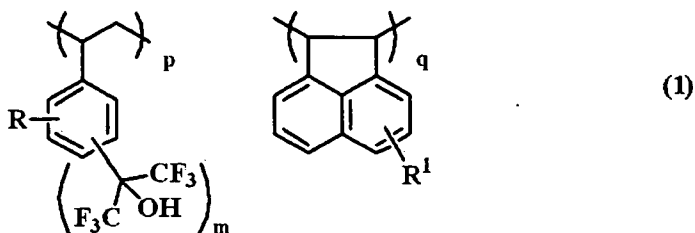
【發明名稱】

抗蝕劑保護膜組成物及圖案形成方法

RESIST TOP COAT COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

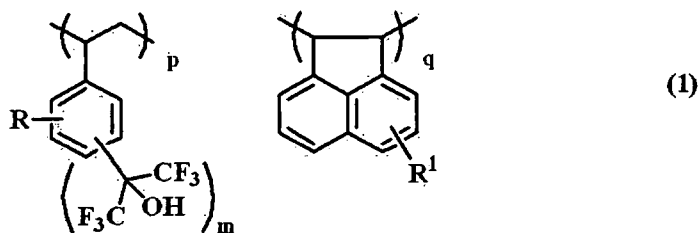
【中文】

本發明提供一種抗蝕劑保護膜組成物，其用於光阻膜上之圖案形成方法，其中抗蝕劑保護膜是藉由在晶圓上所形成的光阻膜上使用抗蝕劑保護膜組成物而形成的。抗蝕劑保護膜組成物用於藉由微影進行之圖案形成方法中。在微影中，在曝光後進行顯影，其中抗蝕劑保護膜組成物含有具有由以下通式(1)表示之重複單元的聚合物。在通式(1)中，R 為氫、羥基；R¹ 為氫、羥基、烷基、醯氧基、烷氧羰基、羧基、-OC(=O)R² (R² 為烷基或氟化烷基)；m 為 1 或 2；且 p、q 為滿足表達式 0<p<1.0 及 0<q<1.0 以及 0<p+q≤1.0 之正數。



【英文】

A resist top coat composition, used in a patterning process on a photoresist film, wherein a resist top coat is formed by using the resist top coat composition on a photoresist film formed on a wafer, the resist top coat composition being used in the patterning process performed by lithography in which after exposure, development is performed, wherein the resist top coat composition contains a polymer having a repeating unit shown by the following general formula (1) wherein R is hydrogen, hydroxyl; R¹ is hydrogen, hydroxyl, alkyl, acyloxy, alkoxy, alkoxy-carbonyl, carboxyl, -OC(=O)R² (R² is alkyl, or fluorinated alkyl); m is 1 or 2; and p, q is a positive number satisfying the expressions 0 < p < 1.0 and 0 < q < 1.0, and 0 < p + q ≤ 1.0.



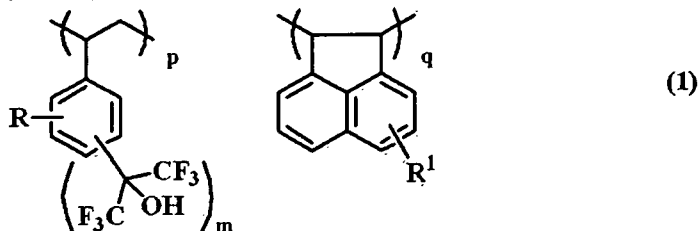
【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



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】

抗蝕劑保護膜組成物及圖案形成方法

RESIST TOP COAT COMPOSITION AND PATTERNING PROCESS

【技術領域】

● 【0001】 本發明是有關於一種用於製造半導體元件及其類似物的抗蝕劑保護膜組成物，且有關於一種使用所述組成物的圖案形成方法。

【先前技術】

● 【0002】 由於大型積體電路（LSI）朝向較高整合及較高加工速度進展，故圖案規則的小型化快速地進展。在此小型化快速進展之背景中，出現投影透鏡向較高數值孔徑（NA）之偏移、抗蝕劑組成物效能之改良以及向較短波長之偏移。

【0003】 在 0.3 微米製程中開始將抗蝕劑組成物通常地用於 KrF 準分子雷射（248 奈米），且此舉已應用於 0.13 微米規則的大量製造。自 KrF 準分子雷射至 ArF 準分子雷射（193 奈米）向較短波長偏移使得小型化設計規則有可能至 0.13 微米或小於 0.13 微米，但因為過去已使用之諸如酚醛樹脂或聚乙烯苯酚樹脂之樹脂在 193 奈米附近具有強的吸收力，故無法將其用作為抗蝕劑基本

樹脂。為了確保透明度及必要的抗乾式蝕刻性，已研究了丙烯酸樹脂及環烯烴類脂環族樹脂。因此，實現了使用 ArF 微影來大量製造元件。

【0004】在接下來的 45 奈米節點元件中，用於曝光的光之波長縮短，且因此 157 奈米之 F₂ 微影變為 KrF 微影之候選者。然而，F₂ 微影具有許多問題，諸如：歸因於投影透鏡中昂貴 CaF₂ 單晶之高消費而增加的掃描器成本；歸因於軟薄膜之極端不良耐久性的光學系統之必要改變，藉此導致引入硬薄膜；以及抗蝕劑膜之抗蝕刻性降低。因此，提出 F₂ 微影之擱置及 ArF 浸漬微影之早日引入，且正在大規模製造使用 ArF 浸漬微影之 45 奈米節點元件。對於 32 奈米節點元件之大量製造，使用了使用側壁間隔物之雙重圖案形成方法，但存在所述方法為冗長且複雜的問題。

【0005】對於 32 奈米以後之元件，所期待的並非昂貴的雙重圖案形成方法，而是 13.5 奈米之極紫外線（extreme UV；EUV）微影製程，其解析度正在藉由使用於曝光的光偏移至短多於一位數字之波長來改良，且因此 13.5 奈米之 EUV 微影製程的發展不斷進步。在 EUV 微影中，雷射之功率較弱，且光量由於反射鏡面光之衰減而減少。因此，到達晶圓表面之光強度較低。為了以低光強度獲得通量，開發高度靈敏度抗蝕劑膜為迫切任務。然而，若抗蝕劑膜之抗蝕劑靈敏度增強，則存在解析度及邊緣粗糙度（LER 及 LWR）劣化之問題。因此，已指出增強之靈敏度與解

析度及邊緣粗糙度劣化之間的折衷關係。

【0006】 EUV 抗蝕劑材料具有如下問題，即其由於其高靈敏度而容易受其環境影響。胺淬滅劑 (amine quencher) 通常添加至化學增幅型抗蝕劑材料中以減輕空氣中胺污染之影響，但添加至 EUV 抗蝕劑材料中之胺淬滅劑的量為添加於 ArF 抗蝕劑材料中之胺淬滅劑之量的一小部分。因此，EUV 抗蝕劑材料傾向於藉由接受來自抗蝕劑膜表面之胺的影響而形成 T 頂端組態 (T-top configuration)。在抗蝕劑膜之上層上形成保護膜可有效切斷環境影響。在未添加胺淬滅劑之用於基於第三丁氧羰基 (tert-butoxycarbonyl; t-BOC) 保護之聚羥基苯乙烯的 KrF 準分子雷射之早期類型的化學增幅型抗蝕劑材料中，使用保護膜為有效的。甚至在 ArF 浸漬微影之早期階段中，使用保護膜來防止酸產生劑溶離至水中，藉此防止形成將由所述溶離引起的 T 頂端組態。此處，亦在 EUV 微影方法中，提議在抗蝕劑上層上形成保護膜 (非專利文獻 1：國際光學工程學會論文集 (*Proc. SPIE*) 第 7969 卷, 第 796916-1 頁(2011))。藉由形成保護膜，可改良環境抗性且可減少來自抗蝕劑膜之出氣。

【0007】 除了用於圖案形成之 13.5 奈米波長之光以外，DPP 及 LPP 之 EUV 雷射亦振盪具有 140 奈米至 300 奈米波長之弱漫射光 (帶外, OOB (out-of-band))。所述漫射光之強度較弱，但這種光之能量因其寬波長範圍而無法被忽略。向 EUV 微步進器提供 Zr 濾光片以切斷 OOB 光，但此舉降低光強度。在為改良通量

而不允許光強度降低之 EUV 掃描器中，有可能不使用這種濾光片。非專利文獻 1 表現在抗蝕劑上層上形成保護膜來遮蔽 OOB 光之優越性。

【0008】多種材料已經提議用作 ArF 浸漬微影中之抗蝕劑保護膜。在所提議之材料中，專利文獻 1（日本未審查專利申請公開案第 2005-352384 號）揭露一種含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇（HFA）基團之苯乙烯重複單元的保護膜組成物，據推測其由於在 193 奈米波長下之極高吸收而為不切實際的。

【0009】在用於浸漬微影之保護膜之情況下，已指出保護膜之溶劑溶解抗蝕劑膜之表面，藉此引起保護膜與抗蝕劑膜之間的混合，且這又引起顯影後抗蝕劑圖案之膜損失（專利文獻 2：日本專利第 4771083 號）。尤其，當使用醇溶劑時，膜損失為顯著的。已表示，醚溶劑有效抑制膜損失。可溶於醚溶劑中之聚合物的實例為具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇（HFA）基團之聚合物，如專利文獻 2 中所述。然而，聚合物中之氟原子強烈地吸收 EUV 光。因此，若含 HFA 之聚合物用作抗蝕劑上層之保護膜，則存在如下問題，即抗蝕劑膜之靈敏度在圖案形成後降低。

【0010】前述非專利文獻 1 指出：（1）在正型抗蝕劑膜之案例中，當整個晶圓曝光時，一次發射之周邊部分中的線寬由於自相鄰發射洩漏之帶外（OOB）光而變得更窄；及（2）若在抗蝕劑膜上塗覆可吸收 200 奈米至 300 奈米之波長光的保護膜，則可減小一次發射內圖案尺寸之變化。專利文獻 3（美國專利申請公開

為第 103125834 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:103 年 10 月 7 日

案第 2012/0021355 號) 提出以醇溶劑(諸如 4-甲基-2-戊醇、2-甲基-2-戊醇、異丙醇、3,3,5-三甲基-1-己醇)之溶液形式塗覆的羥基苯乙烯或甲酚-酚醛樹脂之保護膜。

【0011】 專利文獻 1：日本未審查專利申請公開案第 2005-352384 號

專利文獻 2：日本專利第 4771083 號

專利文獻 3：美國專利申請公開案第 2012/0021355 號

非專利文獻 1：國際光學工程學會論文集 (Proc. SPIE) 第 7969 卷, 第 796916-1 頁(2011)

【發明內容】

欲藉由本發明目標克服之技術問題

【0012】 鑒於上述情形提出之本發明具有如下目標：(1) 提供一種抗蝕劑保護膜組成物，所述組成物不僅減少環境對抗蝕劑膜之影響及有效遮蔽 OOB 光，而且減少抗蝕劑圖案之膜損失及圖案之間的橋接，增強抗蝕劑膜之靈敏度，且抑制抗蝕劑膜之出氣的發射；及 (2) 提供使用這種組成物之圖案形成方法。

所述問題之解決方案

【0013】 本發明之發明人進行了廣泛研究以實現上文所提及之目標。且因此發現，形成如下文所提及之保護膜可有效減少環境對抗蝕劑膜之影響、有效吸收 OOB 光且有效減少抗蝕劑圖案之膜

損失及圖案之間的橋接。這種保護膜可溶於鹼性顯影劑中，使得其在抗蝕劑膜顯影時可同時被移除，且其圖案形成方法比溶劑移除類型（solvent removal type）之保護膜的圖案形成方法簡單，且因此使得加工成本之增加減至最低。

【0014】同時，據報告指出，在 13.5 奈米下，氫原子、碳原子、矽原子及硫原子具有低的吸收力，而氧原子及氟原子具有高的吸收力。氟化聚合物在 13.5 奈米下具有高的吸收力。若抗蝕劑保護膜具有吸收力，則會降低抗蝕劑膜的靈敏度。在具有低雷射功率之 EUV 微影中，抗蝕劑膜之降低的靈敏度是一個問題。因此，抗蝕劑保護膜需要為高度透明的。此外，不溶於鹼性顯影劑中之氟化聚合物需要專門用於在顯影之前移除抗蝕劑保護膜之分離杯（separating cup），從而導致麻煩的製程。需要可隨著抗蝕劑膜顯影而同時被移除的保護膜，且因此在設計保護膜組成物必需採用具有鹼溶性基團的材料。下文所提及之保護膜組成物滿足上述需求。

【0015】可提及羧基、酚基、磺基、六氟醇基等作為鹼溶性基團。但在透明度方面，六氟醇基由於其具有六個氟原子而具有強的吸收力。然而，由於具有六氟醇基的聚合物在對於抗蝕劑膜具有極少損害的醚溶劑中具有良好的溶解性，故具有六氟醇基的聚合物仍為有利的。

【0016】據報告，對藉由曝光於 EUV 而產生酸來說，基於聚羧基苯乙烯的抗蝕劑材料為高度有效的。靈敏度可藉由曝光於 EUV

的敏化效應而增強，且曝光於 EUV 的敏化效應可導致酚基至酸產生劑的能量轉移。因此，為了增強抗蝕劑靈敏度，已研究基於聚羥基苯乙烯之抗蝕劑材料。

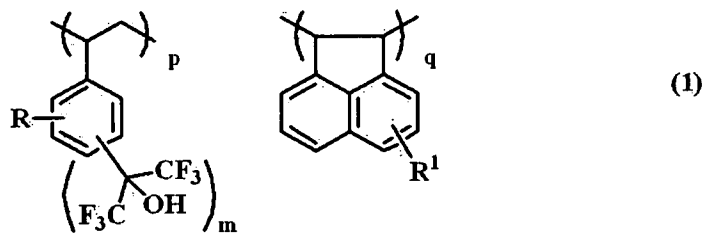
【0017】已提出酸產生劑（PAG）結合於聚合物主鏈的抗蝕劑材料。尤其，若使用磺酸結合於聚合物主鏈的銻鹽或鎳鹽的酸產生劑，則可藉由縮短酸擴散距離而抑制歸因於酸擴散的不清晰性，且因此有利於精細圖案形成（日本專利第 4425776 號）。具有結合之 PAG 的抗蝕劑膜的缺點為其低的靈敏度。因此，藉由使其與具有酚基的羥基苯乙烯或其類似物共聚合來試圖使其靈敏度增強。然而，與增強鹼性溶解速率之具有酚基的單體共聚合將導致抗蝕劑圖案的膜損失，而非預期的。如上所述，需要開發高度敏感且顯影後圖案的膜損失較低的抗蝕劑材料。

【0018】因此，本發明提供下文所述之抗蝕劑保護膜組成物及圖案形成方法。

（1）一種抗蝕劑保護膜組成物，其用於光阻膜上的圖案形成方法，其中抗蝕劑保護膜是藉由在晶圓上所形成的光阻膜上使用所述抗蝕劑保護膜組成物而形成的，所述抗蝕劑保護膜組成物用於藉由微影進行的圖案形成方法中。在所述微影中，在曝光後進行顯影，其中所述抗蝕劑保護膜組成物含有聚合物作為基本樹脂，所述聚合物含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基的苯乙烯的重複單元 p 及由以下通式（1）表示之萘烯（acenaphthylene）的重複單元 q。在所述通式（1）中，R 為

氫、羥基； R^1 為氫、羥基、直鏈或分支鏈 C1-C10 烷基、環烷基、醯氧基、烷氧羰基、羧基、 $-OC(=O)R^2$ (R^2 為直鏈或分支鏈 C1-C10 烷基、環烷基、氟化烷基)； m 為 1 或 2；且 p 、 q 為滿足表達式 $0 < p < 1.0$ 及 $0 < q < 1.0$ 以及 $0 < p + q \leq 1.0$ 之正數。

通式 (1) (化學式 1)



(2) (1) 中所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述抗蝕劑保護膜組成物可溶於鹼性顯影劑中。

(3) (1) 或 (2) 中所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述抗蝕劑保護膜組成物更含有由二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二-正丁醚、二-第二丁醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚以及二-正己醚中選出之醚溶劑。

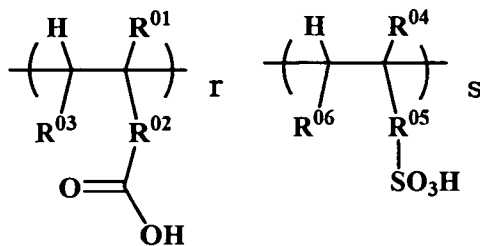
(4) (3) 中所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述抗蝕劑保護膜組成物除所述醚溶劑以外亦含有由 1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊

醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環戊醇以及環己醇中選出之醇溶劑。

(5) (3) 中所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述抗蝕劑保護膜組成物含有相對於所有溶劑至少 50 質量%之由二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二-正丁醚、二-第二丁醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚以及二-正己醚中選出的醚溶劑。

(6) (1) 中所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述基本樹脂還與以下表示之重複單元 r 及/或以下表示之重複單元 s 共聚合，在所述重複單元中 R^{01} 為氫、甲基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ； R^{02} 為直接鍵、直鏈或分支鏈 C1-C10 伸烷基（其中所述伸烷基可具有醚基或酯基）、伸環烷基、伸苯基或伸萘基； R^{03} 為氫、與 R^{02} 一起的 C4-C12 伸烷基橋（alkylene bridge）， R^{04} 為氫、甲基； R^{05} 為直接鍵、直鏈或分支鏈 C1-C10 伸烷基（其中所述伸烷基可具有酯基）、伸環烷基、伸苯基；且 R^{06} 為氫、與 R^{05} 一起的 C4-C12 伸烷基橋；且 $r \geq 0$ ，以及 $s \geq 0$ 。

化學式 2



(7) (6) 中所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中具有

1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基的苯乙烯的重複單元 p、萘烯的重複單元 q、重複單元 r 以及重複單元 s 在 $0.1 \leq p < 1.0$ 、 $0 < q \leq 0.9$ 、 $0.5 \leq p + q \leq 1.0$ 以及 $0 \leq (r + s) \leq 0.5$ 的範圍內。

(8) (1) 中所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述基本樹脂之重量平均分子量為 1,000 至 10,000。

(9) 一種圖案形成方法，其中抗蝕劑保護膜是藉由在晶圓上所形成之光阻膜上使用抗蝕劑保護膜組成物而形成的，且所述圖案形成方法是通過微影進行。在所述微影中，在曝光後進行顯影，其中所述抗蝕劑保護膜組成物為 (1) 中所述之組成物。

(10) (9) 中所述之圖案形成方法，其中所述曝光是在真空下進行。

(11) (10) 中所述之圖案形成方法，其中所述曝光是在 3 奈米至 15 奈米範圍內，或將電子用於所述曝光中。

(12) (9) 至 (11) 中任一者中所述之圖案形成方法，其中在曝光後藉由鹼性顯影劑使所述光阻膜顯影與移除藉由使用所述抗蝕劑保護膜組成物形成的所述抗蝕劑保護膜是同時進行的。

(13) (9) 中所述之圖案形成方法，其中所述抗蝕劑保護膜組成物更含有酸產生劑。

(14) (13) 中所述之圖案形成方法，其中所述抗蝕劑保護膜組成物更含有胺淬滅劑。

(15) (14) 中所述之圖案形成方法，其中所述胺淬滅劑的量相對於 100 質量份的所述基本樹脂為 0.1 質量份至 1 質量份。

本發明之有利效應

【0019】 藉由使用本發明之抗蝕劑保護膜組成物，避免歸因於空氣中之胺污染的抗蝕劑圖案之頭部放大(head enlargement)，且抗蝕劑膜靈敏度歸因於對於抗蝕劑膜之敏化效應而增強。同時，可抑制藉由在真空下曝光而自抗蝕劑膜產生出氣體。本發明之抗蝕劑保護膜組成物可溶於鹼性顯影劑中，且因此保護膜之移除可與抗蝕劑膜之顯影同時進行。此外，本發明之保護膜組成物不會溶解抗蝕劑膜抑或形成混合層，且因此在顯影後抗蝕劑形式無變化。此外，具有 140 奈米至 300 奈米波長及自 EUV 雷射產生之帶外 (OOB) 光等經吸收，使得光阻劑可經保護而免於被敏化。此外，所述保護膜組成物溶解於不會溶解抗蝕劑層之醚溶劑或醇溶劑中，使得所述組成物對於抗蝕劑層具有極少損害且不會在保護膜與抗蝕劑層之間形成混合層，藉此減少顯影後抗蝕劑圖案之膜損失。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖 1 為表示根據本發明之一實施例之保護膜溶液 TC-1 之光譜特徵的圖。

圖 2 為表示比較性保護膜溶液比較性 TC-1 之光譜特徵的圖。

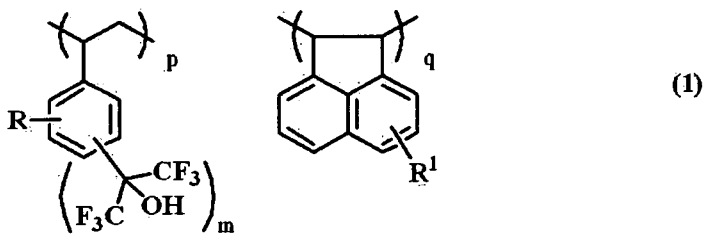
圖 3 為表示比較性保護膜溶液比較性 TC-2 之光譜特徵的圖。

圖 4 為表示比較性保護膜溶液比較性 TC-4 之光譜特徵的圖。

【實施方式】

【0021】一種用作本發明之抗蝕劑保護膜組成物之頂層基材之聚合物表示於通式 (1) 中，其含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基之苯乙烯的重複單元與萘烯的重複單元。

通式 (1) (化學式 3)

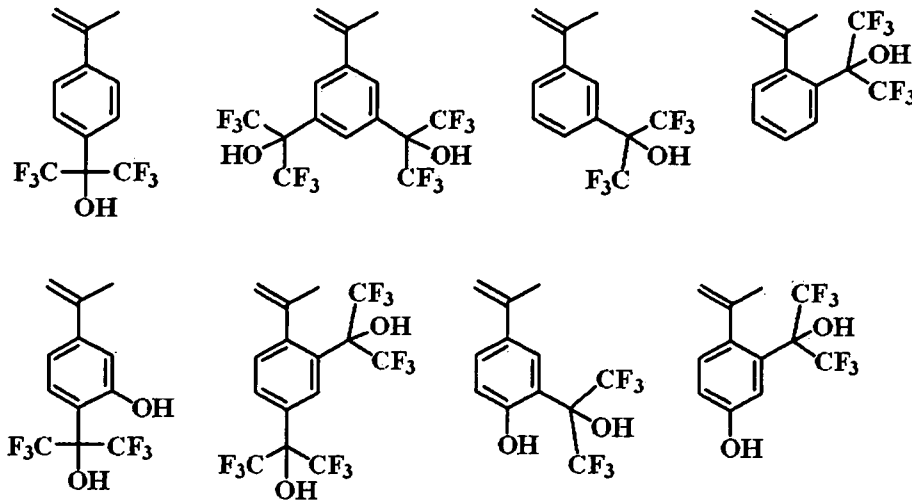


其中 R 為氫、羥基； R^1 為氫、羥基、直鏈或分支鏈 C1-C10 烷基、環烷基、醯氧基、烷氧羰基、羧基、 $-OC(=O)R^2$ (R^2 為直鏈或分支鏈 C1-C10 烷基、環烷基、氟烷基)；m 為 1、2；且 p、q 為滿足表達式 $0 < p < 1.0$ 、 $0 < q < 1.0$ 以及 $0 < p + q \leq 1.0$ 之正數。

【0022】一種含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基的苯乙烯的重複單元之聚合物可高度溶於不會損害抗蝕劑膜的醚溶劑中。以下表

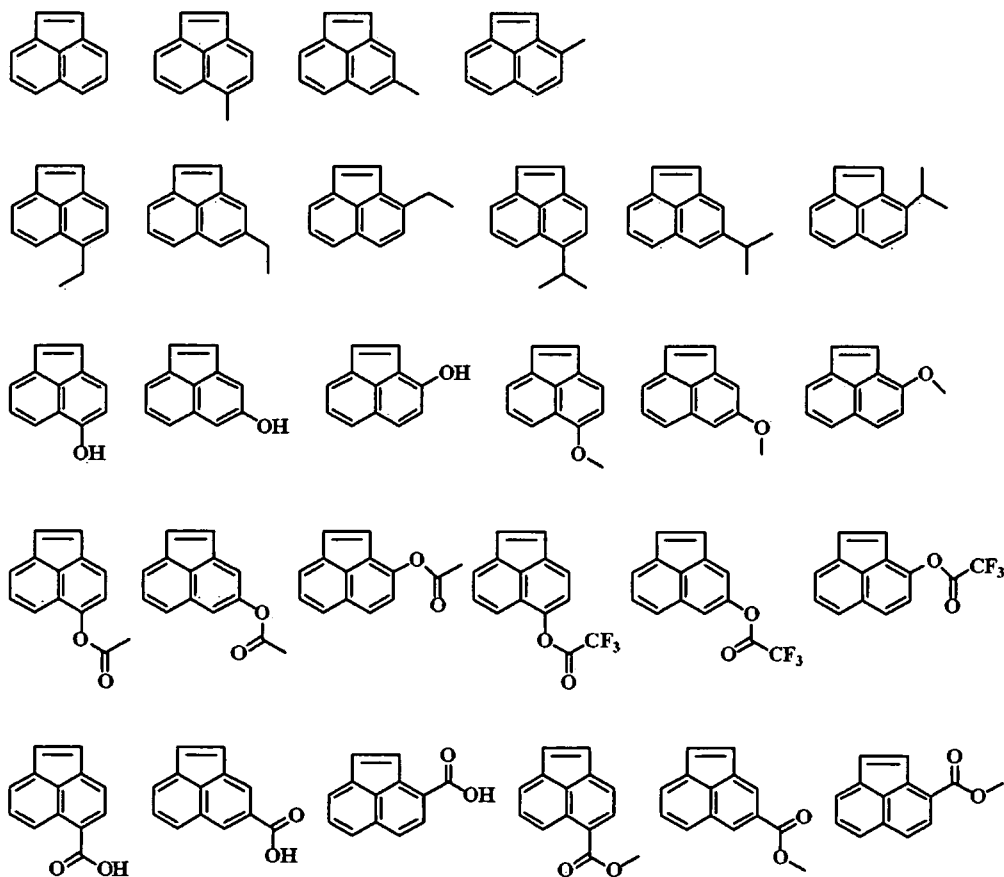
示用於獲得重複單元 p 之單體。

化學式 4



【0023】 用於獲得重複單元 q 之萘烯單體的特定實例包含以下。

化學式 5



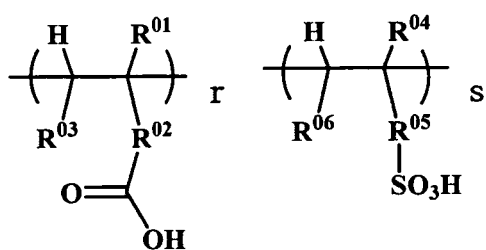
【0024】 本發明組成物基本上包括由具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基的苯乙烯的重複單元 p 及萘烯的重複單元 q 構成之聚合物，所

述重複單元 p 為鹼溶性的，所述重複單元 q 在 EUV 光曝光期間加強阻斷抗蝕劑膜的出氣效應。芴烯較佳用作所述聚合物的組分，以便抑制出氣的產生及增強 OOB 光的吸收。

【0025】 用作本發明保護膜之基本樹脂的聚合物在特徵上具有重複單元 p 及 q。又，日本未審查專利申請公開案第 2008-65304 號中所述的具有羧基之重複單元 r 及/或具有磺基之重複單元 s 可共聚合以便增強保護膜之鹼溶性。

【0026】 較佳之重複單元 r 及 s 表示如下。

化學式 6



其中 R^{01} 為氫、甲基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ； R^{02} 為直接鍵、直鏈或分支鏈 C1-C10 伸烷基（其中所述伸烷基可具有醚基或酯基）、伸環烷基、伸苯基或伸萘基； R^{03} 為氫、與 R^{02} 一起的 C4-C12 伸烷基橋， R^{04} 為氫、甲基； R^{05} 為直接鍵、直鏈或分支鏈 C1-C10 伸烷基（其中所述伸烷基可具有酯基）、伸環烷基、伸苯基；且 R^{06} 為氫、與 R^{05} 一起的 C4-C12 伸烷基橋；且 $r \geq 0$ ，以及 $s \geq 0$ 。

【0027】 具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基的苯乙烯的重複單元 p、芴烯的重複單元 q、具有羧基之鏈的重複單元 r 以及具有磺醯基的重複單元 s 在 $0.1 \leq p < 1.0$ 、 $0 < q \leq 0.9$ 、 $0.5 \leq p + q \leq 1.0$ 以及

$0 \leq (r + s) \leq 0.5$; 較佳 $0.2 \leq p \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq q \leq 0.8$ 、 $0.6 \leq p + q \leq 1.0$ 以及 $0 \leq (r + s) \leq 0.4$; 或更佳 $0.3 \leq p \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq q \leq 0.7$ 、 $0.7 \leq p + q \leq 1.0$ 以及 $0 \leq (r + s) \leq 0.3$ 之範圍內，其中 $p + q + r + s = 1.0$; 且若 $0 < (r + s)$ ，則 $p + q < 1.0$ 。

【0028】 基於藉由凝膠滲透層析法 (GPC) 所測定之聚苯乙烯的重量平均分子量，含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基之苯乙烯的重複單元 p 及萘烯的重複單元 q 之聚合物的重量平均分子量較佳為 1,000 至 10,000。若所述分子量超過 10,000，則所述聚合物在溶劑及鹼性顯影劑中之溶解性降低。若 M_w 小於 10,000，則可引起所述聚合物與抗蝕劑膜之間的混合，從而引起顯影後抗蝕劑圖案的膜損失。

【0029】 用於本發明之抗蝕劑保護膜之聚合物的聚合通常藉由自由基聚合起始劑，諸如偶氮雙異丁腈 (AIBN)，或藉由源於催化劑 (諸如烷基鋰) 之離子來起始。聚合可根據此項技術中已知之方法來進行。自由基聚合起始劑之實例包含 (但不限於) 以下：偶氮化合物，包含 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)及 2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)；過氧化物化合物，包含過氧特戊酸第三丁酯、過氧化月桂醯、過氧化苯甲醯以及過氧月桂酸第三丁酯；水溶性過硫酸鹽，包含過硫酸鉀；以及氧化還原起始劑，諸如過氧化物與還原劑之組合，包含過氧化氫與亞硫酸鈉之組合。儘管所用聚合起始劑之量可根據起始劑類型、聚合反應條件及其類似因素適當

變化，但起始劑與所用之全部單體的通常比率為 0.001 質量%至 5 質量%，且尤其為 0.01 質量%至 2.00 質量%。

【0030】 又，聚合溶劑可用於聚合反應中。聚合溶劑應由不會抑制聚合反應之溶劑中選出。聚合溶劑之典型實例為：酯，包含乙酸乙酯及乙酸正丁酯；酮，包含丙酮、甲基乙基酮以及甲基異丁基酮；脂族系或芳族烴，包含甲苯、二甲苯以及環己烷；醇，包含異丙醇及乙二醇單甲醚；醚型溶劑，包含二乙醚、二噁烷、四氫呋喃、二-正丁醚、二-正戊醚以及二異戊醚。這些溶劑單獨或藉由混合兩種或超過兩種溶劑來使用。又，可同時使用已知之分子量調節劑，諸如十二烷基硫醇。然而，聚合反應之溫度取決於聚合起始劑類型及溶劑沸點，溶劑沸點通常在 20°C 至 200°C 範圍內，較佳在 50°C 至 140°C 範圍內。用於所述聚合反應之反應器容器不受特別限制。自因此獲得之聚合物溶液或聚合物分散液移除有機溶劑或水通常藉由此項技術中已知之任何方法進行。所述方法之實例為再沈澱後過濾及在減壓下蒸餾。

【0031】 用於抗蝕劑保護膜組合物的溶劑應為不會溶解光阻膜的溶劑。溶解光阻膜的溶劑的實例包含用於抗蝕劑溶劑之溶劑；酮，諸如環己酮或甲基-2-正戊基酮；醇，諸如 3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇或 1-乙氧基-2-丙醇；醚，諸如丙二醇單甲醚、乙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、乙二醇單乙醚、丙二醇二甲醚或二乙二醇二甲醚；及酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、乳酸乙酯、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、丙酸第三丁酯或丙二醇單-第三丁醚乙酸酯 (propylene glycol mono-tert-butyl ether acetate)。

【0032】 不會溶解光阻膜且因此較佳用於本發明組成物之溶劑為以下醚溶劑：二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二-正丁醚、二-第二丁醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚、二-正己醚以及其類似物。上文所提及之醚溶劑可進一步與具有 4 個或超過 4 個碳原子的高級醇摻合。具有 4 個或超過 4 個碳原子的高級醇的特定實例為：1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環戊醇以及環己醇。與光阻膜互混可藉由向具有 4 個或超過 4 個碳原子的高級醇中添加諸如二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二-正丁醚、二-第二丁醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚或二-正己醚的醚溶劑或諸如甲苯、二甲苯、均三甲苯 (mesitylene)、乙苯、丙苯、丁苯、第三丁苯或苯甲醚之芳族溶劑來避免。所述醚溶劑相對於溶劑的總質量較佳為 50 質量%或超過 50 質量%，或更佳 60 質量%或超過 60 質量%。

【0033】 用於本發明之圖案形成方法中之保護膜組成物可含有酸產生劑，所述酸產生劑可藉由主動束或藉由輻射束（光酸產生劑）來產生酸。如上文所述可藉由暴露於高能量束來產生酸之任何化合物均可用作為酸產生劑。較佳酸產生劑之實例為銻鹽、銻鹽、N-磺醯基氧醯亞胺或肟-O-磺酸鹽。這些酸產生劑單獨或以其中兩者或超過兩者之混合物形式使用。酸產生劑之特定實例描述於日本未審查專利申請公開案第 2008-111103 號之段落[0122]至段落[0142]中。藉由向保護膜組成物中添加酸產生劑，可減少顯影後抗蝕劑圖案之間的橋接缺陷。添加於保護膜組成物中之酸產生劑的量相對於 100 質量份之基本樹脂較佳為 0 質量份至 10 質量份，且當摻合酸產生劑時，摻合量較佳為 0.1 質量份至 5 質量份。

【0034】 用於本發明之圖案形成方法中之保護膜組成物可進一步含有胺淬滅劑。胺淬滅劑之典型實例描述於日本未審查專利申請公開案第 2008-111103 號之段落[0146]至段落[0164]中。藉由添加胺淬滅劑，可改良顯影後抗蝕劑圖案之矩形性（rectangularity）。藉由並行使用酸產生劑及胺淬滅劑，可降低抗蝕劑圖案之 LWR。添加於保護膜組成物中之胺淬滅劑的量相對於 100 質量份之基本樹脂較佳為 0 質量份至 20 質量份，且當摻合胺淬滅劑時，摻合量較佳為 0.1 質量份至 1 質量份。

【0035】 界面活性劑可添加至本發明之保護膜組成物中。界面活性劑描述於日本未審查專利申請公開案第 2008-111103 號之段落

[0165]至段落[0166]中。添加至保護膜組成物中之界面活性劑的量相對於 100 質量份之保護膜基本樹脂較佳為 0.0001 質量份至 10 質量份，尤其為 0.001 質量份至 5 質量份。

【0036】用於本發明之圖案形成中之光阻組成物為化學增幅型正型抗蝕劑，且較佳地，例如所述組成物具有重複單元 e 及/或重複單元 f，且在所述重複單元 e 中酸不穩定基團鍵結至羧基，而在所述重複單元 f 中酸不穩定基團鍵結至羥基。所述重複單元由日本未審查專利申請公開案第 2010-237661 號之段落 0041 中的化學式 22 中所述之式 (7) 表示。所述組成物進一步具有如下重複單元：其中酸產生基團鍵結至如上述公開案之段落 0038 中的化學式 21 中所述之主鏈，使得邊緣 (LWR) 粗糙度可降低。

【0037】基於藉由 GPC 所測定之聚苯乙烯的重量平均分子量，用作為抗蝕劑組成物中之基本樹脂的聚合物的重量平均分子量在 1,000 至 500,000 範圍內，較佳在 2,000 至 30,000 範圍內。藉由使用分子量為 1,000 或超過 1,000 之聚合物，所獲得的抗蝕劑組成物具有良好耐熱性，且藉由使用分子量為 500,000 或低於 500,000 之聚合物，所獲得的抗蝕劑組成物具有良好鹼溶性且不會在圖案形成後引起任何基腳輪廓 (footing profile) 現象。

【0038】在用於抗蝕劑組成物中之聚合物中，若多組分共聚物之分子量分佈 (Mw/Mn) 較寬，則雜質可在曝光後出現於圖案上，或圖案輪廓可能劣化，這是因為存在低分子量聚合物與高分子量聚合物兩者。因此，根據圖案規則之小型化進展，如上文所提及

之分子量及分子量分佈的影響傾向於為較大的，且因此欲使用之多組分共聚物之分子量分佈較佳在 1.0 至 2.0 範圍內，或尤其在 1.0 至 1.5 之窄分散範圍內，以獲得可適合地用於精細圖案尺寸之抗蝕劑組成物。

【0039】 現將說明使用本發明之抗蝕劑保護膜組成物之圖案形成方法。本發明之圖案形成方法包含至少以下步驟：(1) 在基板上形成光阻膜；(2) 藉由使用本發明之抗蝕劑保護膜組成物在所述光阻膜上形成抗蝕劑保護膜；(3) 曝光；以及 (4) 使用顯影劑顯影。

【0040】 首先，在基板上形成光阻膜。這種膜例如藉由旋塗方法 (spin coating method) 形成。此時，為了降低旋塗期間光阻膜組成物之分散量，較佳的是所述光阻膜組成物在基板正藉由光阻劑之溶劑或混合有光阻劑之溶劑的溶液潤濕時藉由旋塗來分散 (參見例如日本未審查專利申請公開案第 H09-246173 號)。這種旋塗方法具有如下優點，即光阻膜組成物溶液可充分散佈於基板上以便減少光阻膜組成物之分散量。抗蝕劑膜之膜厚度較佳在 5 奈米至 500 奈米，尤其 10 奈米至 300 奈米之範圍內。

【0041】 接著，藉由使用本發明之抗蝕劑保護膜組成物在光阻膜上形成抗蝕劑保護膜。這種膜可例如藉由旋塗方法形成。在抗蝕劑保護膜組成物之旋塗中，亦可採用與如上文所提及之光阻膜相同的方法，且因此，可在藉由溶劑潤濕光阻膜之表面之後，但在塗覆抗蝕劑保護膜組成物之前，塗覆抗蝕劑保護膜組成物。因此

形成之抗蝕劑保護膜之膜厚度較佳在 2 奈米至 200 奈米，尤其 5 奈米至 50 奈米之範圍內。爲了藉由溶劑潤濕光阻膜之表面，使用旋轉塗佈方法（rotation coating method）及蒸氣底塗方法（vapor prime method），不過更佳使用旋轉塗佈方法。關於這種方法期間所用之溶劑，較佳地選擇不會溶解光阻膜之醚溶劑且在一些情況下，所述醚溶劑與高級醇溶劑摻合。

【0042】本發明之抗蝕劑保護膜之鹼性溶解速率較佳爲 3 奈米/秒或高於 3 奈米/秒，或更佳爲 5 奈米/秒或高於 5 奈米/秒。

【0043】在抗蝕劑膜上形成保護膜之後，進行曝光。用於曝光之光之波長在 3 奈米至 15 奈米之範圍內，或可將電子束用於曝光中。EUV 與 EB 之曝光均較佳在真空中進行。在曝光後，必要時進行烘烤（曝光後烘烤：PEB），隨後顯影。顯影過程例如在鹼性顯影劑中進行 3 秒至 300 秒。廣泛使用之典型鹼性顯影劑爲四甲基氫氧化銨水溶液，其濃度爲 2.38 質量%。四丁基氫氧化銨水溶液亦可替代四甲基氫氧化銨水溶液使用。在這種情況下，較佳地在顯影過程中，藉由鹼性顯影劑進行顯影以在光阻膜上形成抗蝕劑圖案，且同時移除光阻膜上之抗蝕劑保護膜。藉此，抗蝕劑保護膜之移除可更便利地進行，而無需除現存設備以外還要安裝移除設備。同時，除上文所提及之方法步驟以外，亦可進行各種方法步驟，諸如蝕刻、抗蝕劑移除、洗滌等。

實例

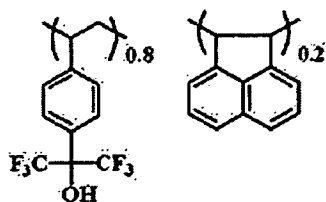
【0044】本發明將在下文中藉由展示實例及比較例來進行說明，

但本發明不限於以下實例。

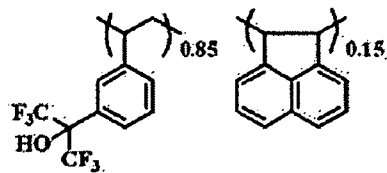
【0045】 實例及比較例

實例及比較例中所用之聚合物表示如下。所述實例之聚合物含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基之苯乙烯的重複單元與茋烯的重複單元。

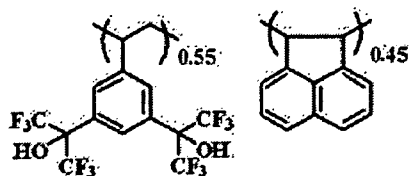
【0046】 化學式 7



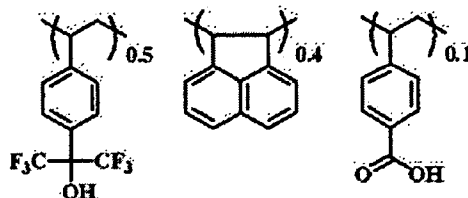
保護膜聚合物1
Mw 7,800
Mw/Mn 1.66



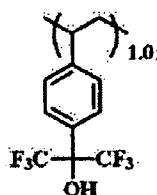
保護膜聚合物2
Mw 8,500
Mw/Mn 1.69



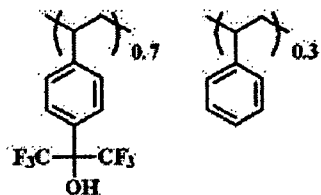
保護膜聚合物3
Mw 7,980
Mw/Mn 1.84



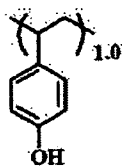
保護膜聚合物4
Mw 9,100
Mw/Mn 1.89



比較性保護膜聚合物1
Mw 7,800
Mw/Mn 1.66



比較性保護膜聚合物2
Mw 7,860
Mw/Mn 1.62



比較性保護膜聚合物3
Mw 8,100
Mw/Mn 1.72

【0047】 用如表 1 中所示之組成製備 TC-1 至 TC-12 及比較性 TC-1 至比較性 TC-4 之抗蝕劑保護膜溶液，其含有保護膜聚合物、添加劑以及溶劑。在比較性 TC-3 中，比較性抗蝕劑保護膜聚合物-3 未充分溶解於二異戊醚中。

【0048】 表 1

| 抗蝕劑保護膜溶液 | 基材 (質量份) | 添加劑 (重量份) | 溶劑 (質量份) |
|----------|------------------|--------------|----------------------------------|
| TC-1 | 保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (550) |
| TC-2 | 保護膜聚合物 2 (10) | | 二異戊醚 (550) |
| TC-3 | 保護膜聚合物 3 (10) | | 二異戊醚 (550) |
| TC-4 | 保護膜聚合物 4 (10) | | 二異戊醚 (550) |
| TC-5 | 保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (400) 4-甲基-2-戊醇 (200) |
| TC-6 | 保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (500) 2-甲基-1-丁醇 (100) |
| TC-7 | 保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (500) 3-甲基-3-戊醇 (100) |
| TC-8 | 保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (500) 2-甲基-2-戊醇 (100) |
| TC-9 | 保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (500) 2-甲基-3-戊醇 |

| | | | |
|----------|---------------------|-----------------|----------------------------------|
| | | | (100) |
| TC-10 | 保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (400) 3-甲基-2-戊醇 (200) |
| TC-11 | 保護膜聚合物 1 (10) | 三-正辛胺 (0.01) | 二異戊醚 (550) |
| TC-12 | 保護膜聚合物 1 (10) | 1-胺基苊 (0.01) | 二異戊醚 (550) |
| 比較性 TC-1 | 比較性保護膜聚合物 1 (10) | | 二異戊醚 (550) |
| 比較性 TC-2 | 比較性保護膜聚合物 2 (10) | | 二異戊醚 (550) |
| 比較性 TC-3 | 比較性保護膜聚合物 3 (10) | | 二異戊醚 (550) |
| 比較性 TC-4 | 比較性保護膜聚合物 3 (10) | | 4-甲基-2-戊醇 (700) |

【0049】 抗蝕劑保護膜溶液 TC-1 至抗蝕劑保護膜溶液 TC-12 及比較性 TC-1、比較性 TC-2 以及比較性 TC-4 中之每一者均藉由旋塗塗覆於矽基板上，且接著在 100°C 下烘烤 60 秒以獲得具有 20 奈米之膜厚度的各抗蝕劑保護膜 (TC-1 至 TC-12 及比較性 TC-1、比較性 TC-2 以及比較性 TC-4)。接著，在具有 2.38 質量 % 濃度之四甲基氫氧化銨水溶液 (TMAH) 中藉由前述方法使上面形成有抗蝕劑保護膜的矽基板顯影，且接著量測顯影後抗蝕劑

保護膜之膜厚度。其結果表示於下表 2 中。證實抗蝕劑保護膜整體在顯影後溶解。

【0050】 表 2

| 抗蝕劑保護膜 | 顯影後之膜厚度 (奈米) |
|----------|--------------|
| TC-1 | 0 |
| TC-2 | 0 |
| TC-3 | 0 |
| TC-4 | 0 |
| TC-5 | 0 |
| TC-6 | 0 |
| TC-7 | 0 |
| TC-8 | 0 |
| TC-9 | 0 |
| TC-10 | 0 |
| TC-11 | 0 |
| TC-12 | 0 |
| 比較性 TC-1 | 0 |
| 比較性 TC-2 | 0 |
| 比較性 TC-4 | 0 |

【0051】 使用由烏拉姆公司 (J. A. Woolam Co) 製造之分光橢偏儀 VUV-VASE 400 來量測 TC-1、比較性 TC-1、比較性 TC-2 以及比較性 TC-4 之抗蝕劑保護膜之光譜特徵，各抗蝕劑保護膜在矽 (Si) 基板上具有 20 奈米的膜厚度。結果表示於圖 1 至圖 4

中。TC-1 之抗蝕劑保護膜在 150 奈米至 230 奈米之波長範圍內具有 20%或超過 20%的吸收。相比之下，比較性 TC-1 及比較性 TC-2 之抗蝕劑保護膜在 200 奈米或超過 200 奈米之波長範圍內具有低的吸收，產生 20%或低於 20%之吸收。TC-4 之抗蝕劑保護膜在 150 奈米至 230 奈米之波長範圍內具有 20%或超過 20%的吸收，這與 TC-1 的吸收相同，但比較性 TC-4 的組成物不溶於不會對於抗蝕劑膜造成損害的醚溶劑中。

● 【0052】 使用由微影科技日本公司（Litho Tech Japan Corporation）製造之 RDA-800 來量測 TC-1 之抗蝕劑保護膜的鹼性溶解速率，所述保護膜在矽基板上形成且具有 20 奈米的膜厚度且浸泡於具有 2.38 質量%濃度之四甲基氫氧化銨水溶液（TMAH）中。其鹼性溶解速率為 157 奈米/秒。

● 【0053】 EUV 曝光評估

用於曝光評估之光阻組成物為由信越化學工業株式會社（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd）製造之 EUV 抗蝕劑組成物 SEVR-140。將所述抗蝕劑組成物塗覆於具有 300 毫米直徑的矽晶圓上且經受在 200°C 之溫度下烘烤的預處理，接著用六甲基二矽氮烷（HDMS）進行蒸氣底塗(vapor prime)，且接著在 105°C 之溫度下烘烤 60 秒，以形成具有 50 奈米之膜厚度的抗蝕劑膜。接著將保護膜溶液塗覆於在 100°C 之溫度下烘烤 60 秒之抗蝕劑膜上以獲得具有 20 奈米之膜厚度的抗蝕劑保護膜。藉由使用由 ASML 製造之 EUV 掃描器 NXE 3100（在正常照明下，NA 為

0.25 且 δ 為 0.8) 將其晶圓整體曝光，所述光已經調節至使得一次發射具有 26 毫米×33 毫米尺寸且 34 奈米線空間圖案為 1:1 之曝光量，且接著在 95°C 之溫度下烘烤 (PEB) 60 秒，且在具有 2.38 質量%濃度之四甲基氫氧化銨水溶液 (TMAH) 中顯影 30 秒。線空間圖案之寬度在一次發射內之 50 個點處藉由使用長度量測 SEM 來量測，且計算各實例及比較例之所述發射內的最大寬度與最小寬度之間的差。在這種情況下，OOB 光之效應愈大，一次發射內之最大寬度與最小寬度之間的差異變得愈大。同時，量測各實例及比較例之所述發射之中心處的邊緣粗糙度 (LWR)。上述量測之結果表示於表 3 中。

【0054】 表 3

| | 抗蝕劑名稱 | 抗蝕劑保護膜 | 靈敏度 (毫焦/公分 ²) | LWR (奈米) | 一次發射內之線 寬的最大差 (奈 米) |
|-------|----------|----------|------------------------------|-------------|---------------------------|
| 實例 1 | SEVR-140 | TC-1 | 15.27 | 5.28 | 1.79 |
| 實例 2 | SEVR-140 | TC-2 | 15.33 | 5.21 | 1.80 |
| 實例 3 | SEVR-140 | TC-3 | 15.55 | 5.21 | 1.71 |
| 實例 4 | SEVR-140 | TC-4 | 14.06 | 5.20 | 1.72 |
| 實例 5 | SEVR-140 | TC-5 | 15.11 | 5.28 | 1.80 |
| 實例 6 | SEVR-140 | TC-6 | 15.11 | 5.29 | 1.80 |
| 實例 7 | SEVR-140 | TC-7 | 15.20 | 5.21 | 1.81 |
| 實例 8 | SEVR-140 | TC-8 | 15.18 | 5.21 | 1.79 |
| 實例 9 | SEVR-140 | TC-9 | 15.24 | 5.28 | 1.80 |
| 實例 10 | SEVR-140 | TC-10 | 15.21 | 5.28 | 1.78 |
| 實例 11 | SEVR-140 | TC-11 | 15.30 | 5.11 | 1.73 |
| 實例 12 | SEVR-140 | TC-12 | 15.33 | 5.19 | 1.71 |
| 比較例 1 | SEVR-140 | 比較性 TC-1 | 16.08 | 5.12 | 1.89 |
| 比較例 2 | SEVR-140 | 比較性 TC-2 | 15.31 | 5.31 | 1.86 |
| 比較例 3 | SEVR-140 | 比較性 TC-4 | 13.49 | 5.53 | 2.07 |
| 比較例 4 | SEVR-140 | | 13.28 | 5.11 | 1.94 |

【0055】 藉由使用本發明之抗蝕劑保護膜，可減少一次發射內之線寬的最大差。本發明之抗蝕劑保護膜具有所述發射內之線寬之較小的最大差，且其展示小於比較例 1 及比較例 2 之靈敏度減

少。靈敏度減少是藉由抗蝕劑保護膜吸收 EUV 光而引起，且這意謂著，由於本發明之抗蝕劑保護膜的使用，增加了 EUV 光的透明度，且此是藉由與萘烯共聚合來實現的。如在比較性 TC-2 中，與苯乙烯共聚合增加了 EUV 光之透明度且抑制了靈敏度降低，但與苯乙烯共聚合不會增加具有 200 奈米波長之光的吸收，且因此在排除 OOB 光方面具有極少影響，且其產生發射內之線寬的大的最大差。TC-4 在排除 OOB 光方面高度有效，但 TC-4 之組成物不溶於醚溶劑中且對於抗蝕劑圖案之損害較大，藉此 LWR 變大，且發射內之線寬的變化亦增加。

【符號說明】

【0056】

無

為第 103125834 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 16 日

申請專利範圍

1. 一種抗蝕劑保護膜組成物，其用於光阻膜上之圖案形成方法，其中藉由在晶圓上所形成的所述光阻膜上使用所述抗蝕劑保護膜組成物來形成抗蝕劑保護膜，

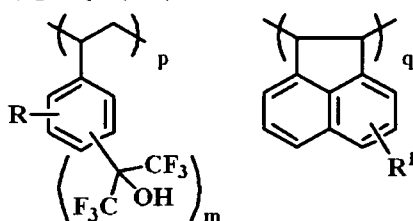
所述抗蝕劑保護膜組成物用於藉由微影進行之所述圖案形成方法中，

在所述微影中，在曝光後進行顯影，其中所述抗蝕劑保護膜組成物含有聚合物作為基本樹脂，

所述聚合物將含有具有 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇基之苯乙烯的重複單元 p 及由以下通式 (1) 表示之萘烯的重複單元 q 的共聚物溶解於醚溶劑而成的，所述醚溶劑是選自由二異丙醚、二異丁醚、二異戊醚、二-正戊醚、甲基環戊醚、甲基環己醚、二-正丁醚、二-第二丁醚、二-第二戊醚、二-第三戊醚以及二-正己醚所組成的一種以上，

在所述通式 (1) 中，R 為氫、羥基；R¹ 為氫、羥基、直鏈或分支鏈 C1-C10 烷基、環烷基、醯氧基、烷氧羰基、羧基、-OC(=O)R²，且 R² 為直鏈或分支鏈 C1-C10 烷基、環烷基、氟化烷基；m 為 1 或 2；且 p、q 為將所述共聚物中的重複單元的數的總和設為 1 時的各別的重複單元的比例，其中 $0.3 \leq p \leq 0.9$ 及 $0.1 \leq q \leq 0.7$ 以及 $0.7 \leq p + q \leq 1.0$ ，

通式 (1)



(1)

為第 103125834 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 16 日

2.如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述共聚物對鹼性顯影劑具有可溶性。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述醚溶劑以外更含有由 1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、第三丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、第三戊醇、新戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2,3-二甲基-2-丁醇、3,3-二甲基-1-丁醇、3,3-二甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、2-甲基-1-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲基-3-戊醇、3-甲基-1-戊醇、3-甲基-2-戊醇、3-甲基-3-戊醇、4-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、4-甲基-3-戊醇、環戊醇以及環己醇中選出的醇溶劑。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中在所述醚溶劑與所述醇溶劑的所有溶劑中，所述醚溶劑為 50 質量%以上。

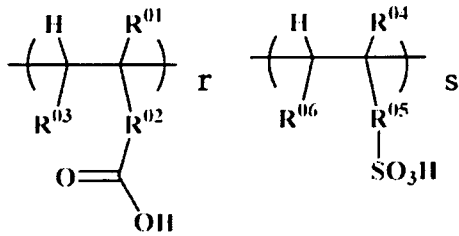
5.如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述共聚物更與以下表示之重複單元 r 及/或以下表示之重複單元 s 共聚合， r 與 s 為將所述共聚物中的重複單元的數的總和設為 1 時的各別的重複單元的數的比例，其中 $0 \leq (r + s) \leq 0.3$ 、 $p+q+r+s=1.0$ ，

在所述重複單元 r 及所述重複單元 s 中， R^{01} 為氫、甲基、-COOH、-CH₂COOH； R^{02} 為直接鍵、直鏈或分支鏈 C1-C10 伸烷基、伸環烷基、伸苯基或伸萘基，且其中伸烷基可具有醚基或酯基； R^{03} 為氫、與 R^{02} 一起的 C4-C12 伸烷基橋； R^{04} 為氫、甲基； R^{05} 為直接鍵結、直鏈或分支鏈 C1-C10 伸烷基、伸環烷基、伸苯基，且其中所述伸烷基可具有酯基；且 R^{06} 為氫、與 R^{05} 一

為第 103125834 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 16 日

起的 C4-C12 伸烷基橋，



6.如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑保護膜組成物，其中所述共聚物之重量平均分子量為 1,000 至 10,000。

7.一種圖案形成方法，其中藉由在晶圓上所形成之光阻膜上使用抗蝕劑保護膜組成物來形成抗蝕劑保護膜，且所述圖案形成方法是通過微影進行，

在所述微影中，在曝光後進行顯影，其中所述抗蝕劑保護膜組成物為如申請專利範圍第 1 項所述之抗蝕劑保護膜組成物。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之圖案形成方法，其中所述曝光是真空下進行。

9.如申請專利範圍第 8 項所述之圖案形成方法，其中所述曝光是 3 奈米至 15 奈米範圍內，或將電子用於所述曝光中。

10.如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項所述之圖案形成方法，其中在所述曝光後，藉由鹼性顯影劑使所述光阻膜顯影與移除藉由使用所述抗蝕劑保護膜組成物形成之所述抗蝕劑保護膜是同時進行的。

11.如申請專利範圍第 7 項所述之圖案形成方法，其中所述抗蝕劑保護膜組成物更含有酸產生劑。

12.如申請專利範圍第 11 項所述之圖案形成方法，其中所述抗蝕劑保護膜組成物更含有胺淬滅劑。

13.如申請專利範圍第 12 項所述之圖案形成方法，其中所述

為第 103125834 號中文專利範圍無劃線修正本

修正日期:104 年 10 月 16 日

胺淬滅劑的量相對於 100 質量份之所述共聚物為 0.1 質量份至 1 質量份。

圖式

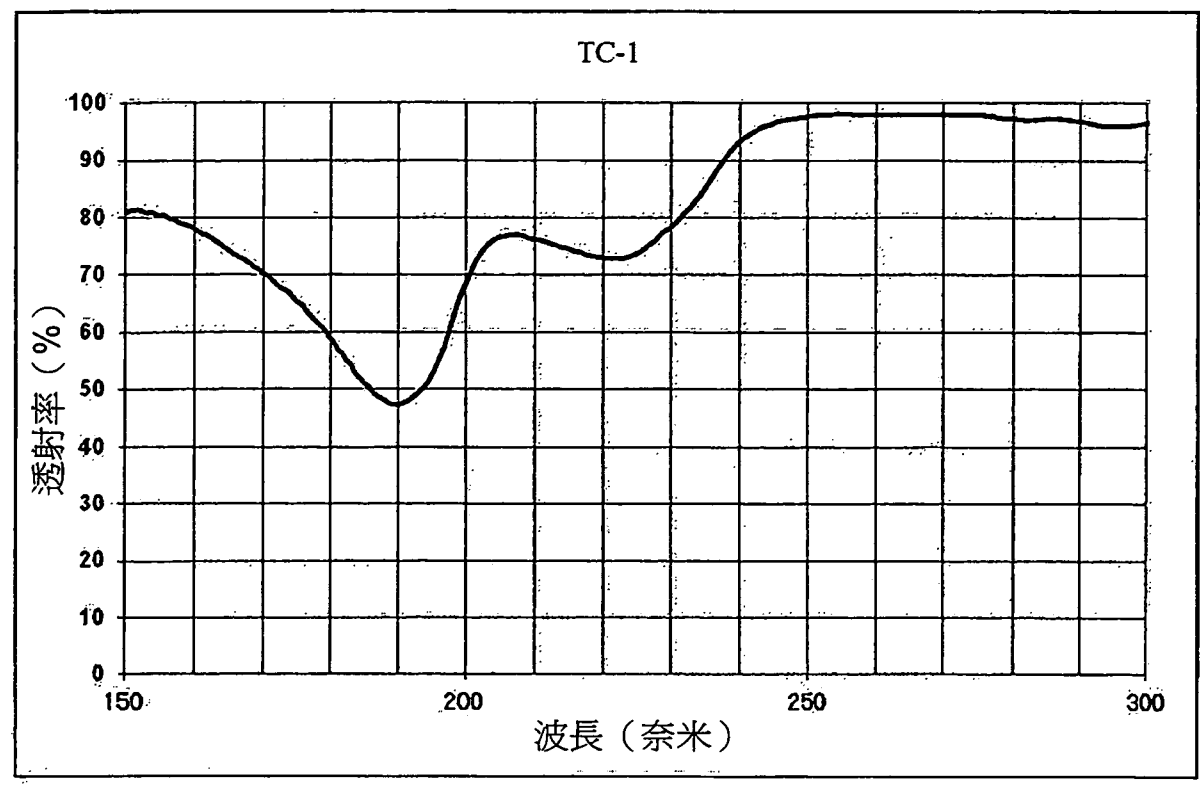


圖1

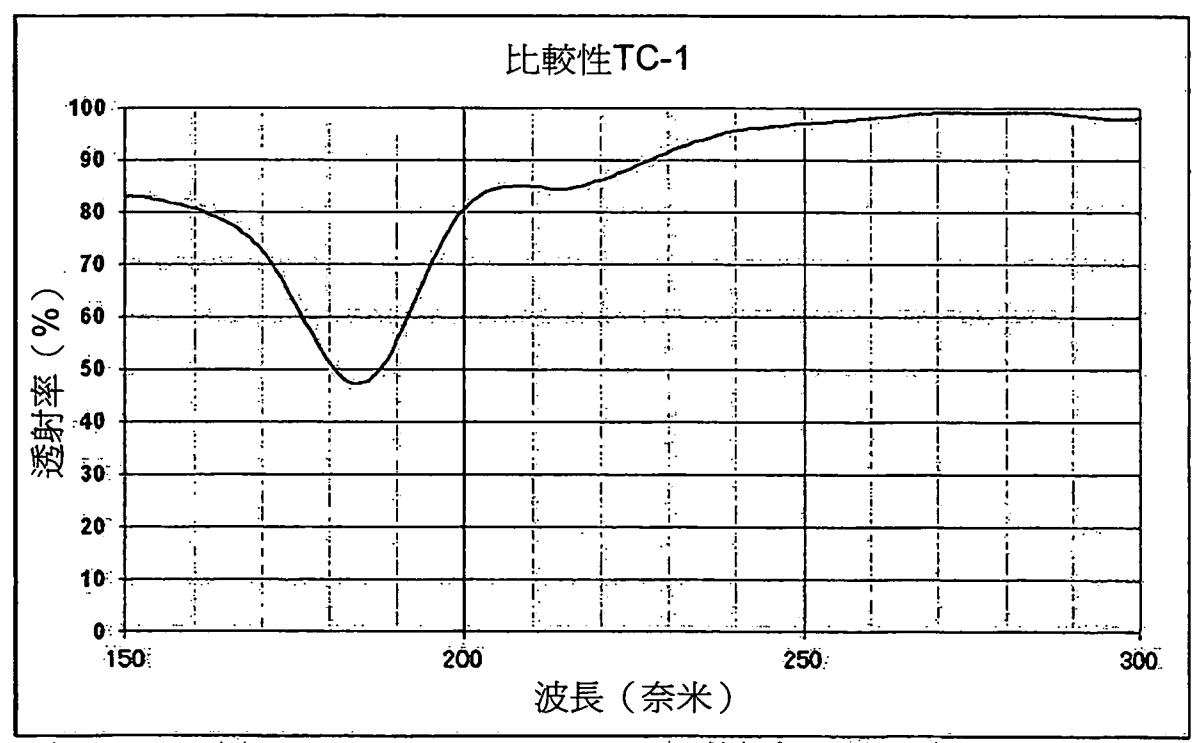


圖2

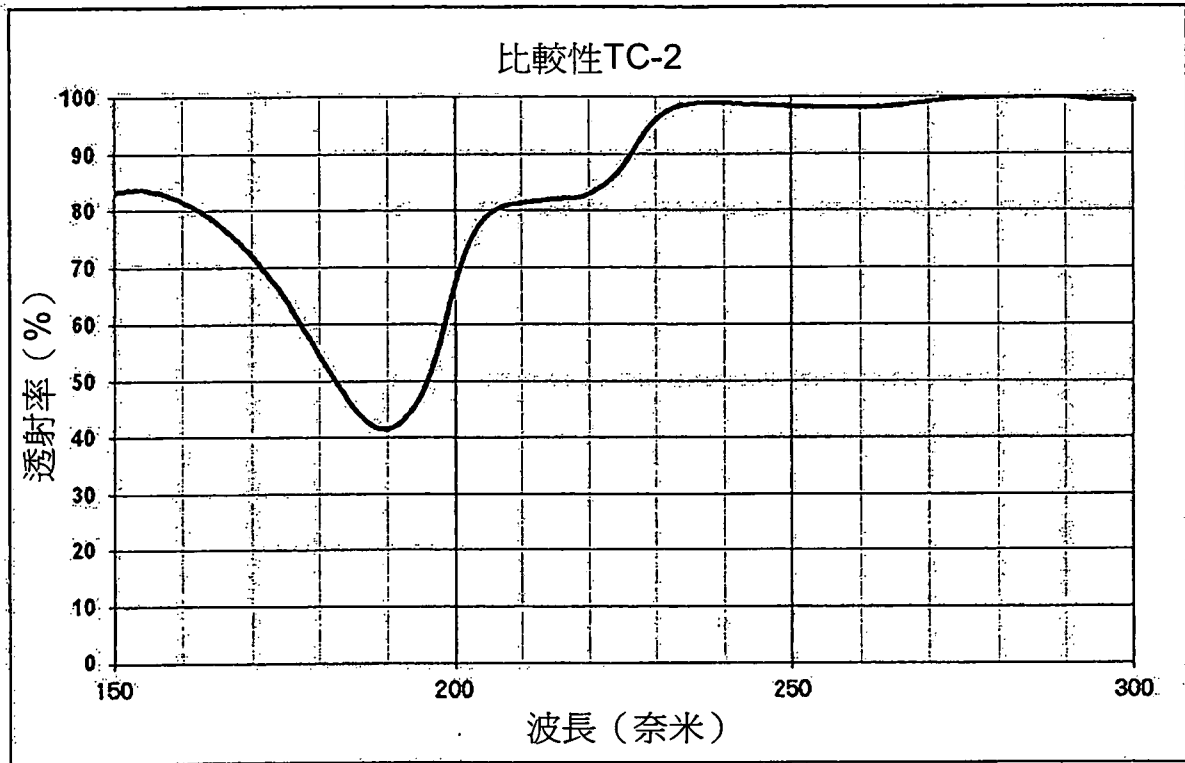


圖3

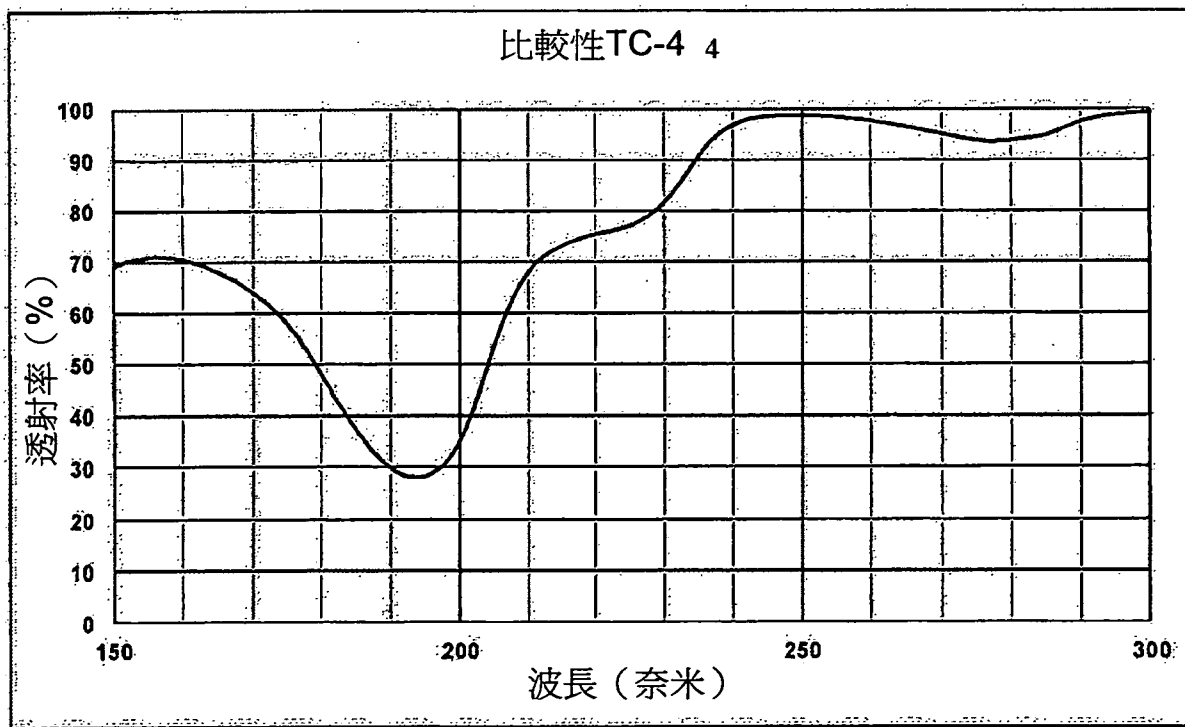


圖4