202313877

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202313877 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：111128547　(22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl.：　*C09D201/00 (2006.01)*　*C09D161/06 (2006.01)*
C09D133/10 (2006.01)　*C09D133/14 (2006.01)*
C09D7/20 (2018.01)　*G03F7/004 (2006.01)*
G03F7/039 (2006.01)　*G03F7/16 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01)　*H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2021/07/30　日本　2021-125370
2021/09/10　日本　2021-147668

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.　(JP)
日本

(72)發明人：岡田拓巳 OKADA, TAKUMI (JP) ；星野良輔 HOSHINO, RYOSUKE (JP) ；佐藤英之 SATO, HIDEYUKI (JP) ；片桐誠之 KATAGIRI, MASAYUKI (JP) ；鈴木周 SUZUKI, SHU (JP) ；越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：18 項　圖式數：0　共 70 頁

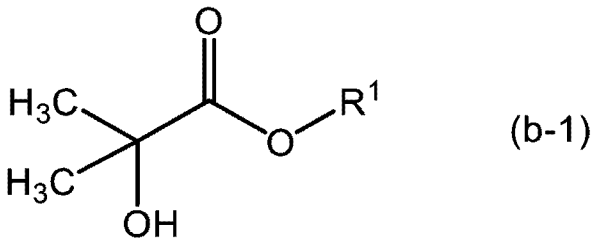
(54)名稱

阻劑組成物、及使用其之阻劑膜形成方法

(57)摘要

依照本發明，可提供一種阻劑組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，按該阻劑組成物之全量基準計之有效成分之含量為 45 質量%以下，

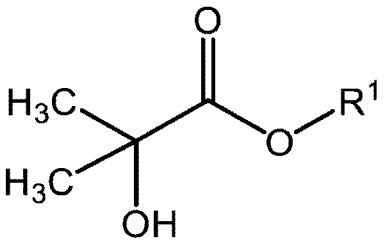
[化1]



(b-1)

上式(b-1)中，R^1 為碳數 1 ～ 10 之烷基。

特徵化學式：



(b-1)

202315877
專利案號：111128547

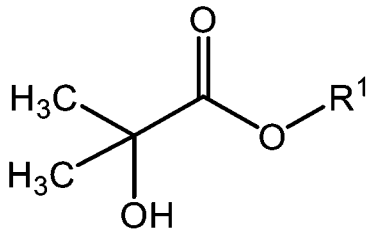
【發明摘要】

【中文發明名稱】　阻劑組成物、及使用其之阻劑膜形成方法

【中文】

依照本發明，可提供一種阻劑組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，按該阻劑組成物之全量基準計之有效成分之含量為45質量%以下，

[化1]



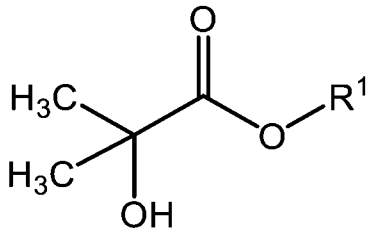
(b-1)

上式(b-1)中，R^1為碳數1～10之烷基。

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】　無

【特徵化學式】



(b-1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】　阻劑組成物、及使用其之阻劑膜形成方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於阻劑組成物、及使用了該阻劑組成物之阻劑膜形成方法。

【先前技術】

【0002】

於半導體元件、液晶元件之製造，係實施利用使用了光阻材料之微影所為之微細加工。尤其，於半導體元件之製造，近年隨著LSI之高整合化及高速化，尋求圖案尺寸之更微細化。為了因應如此的圖案尺寸的微細化，阻劑圖案形成時使用之微影用之光源係從KrF準分子雷射(248nm)向ArF準分子雷射(193nm)短波長化。

例如：專利文獻1中，就適合使用ArF準分子雷射形成阻劑圖案之光阻材料而言，揭示使用了將(甲基)丙烯酸之羧基中的羥基以酸解離性之溶解抑制基予以保護之樹脂之正型阻劑組成物相關的發明。

【0003】

又，近年來除了圖案尺寸之微細化，由於胞室堆疊的疊層而達成記憶體大容量化之3維結構器件開發也正在進行。並且，於3維結構器件之製造，係先製造比起以往膜厚更厚之厚膜阻劑膜後再進行阻劑圖案之形成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2003-241385號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0005】

如此，製造半導體元件、液晶元件等各種器件時使用的光阻材料，依此器件之種類所要求之特性不同。所以，尋求能形成適合各種器件之製造之阻劑膜之光阻材料。

(解決課題之方式)

【0006】

本發明提供含有樹脂及含具特定結構之化合物之溶劑，且有效成分之含量限制在預定值以下之阻劑組成物、及使用了該阻劑組成物之阻劑膜形成方法。

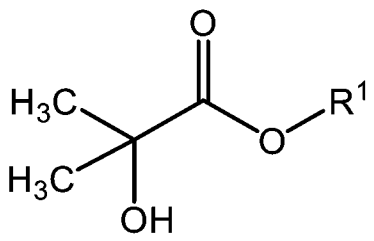
亦即，本發明提供以下之[1]～[14]。

[1]一種阻劑組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，

該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，

按該阻劑組成物之全量基準計之有效成分之含量為45質量%以下，

[化1]



(b-1)

上式(b-1)中，R^1為碳數1～10之烷基。

[2]如[1]之阻劑組成物，更含有選自感光劑及酸產生劑中之至少1種之添加劑(C)。

[3]如[1]或[2]之阻劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R^1為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

[4]如[1]～[3]中任一項之阻劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R^1為乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

[5]如[1]～[4]中任一項之阻劑組成物，其中，該溶劑(B)含有該化合物(B1)以外之溶劑(B2)。

[6]如[5]之阻劑組成物，其中，該溶劑(B)含有選自由α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、及3-羥基異丁酸甲酯構成之群組中之一種以上作為該溶劑(B2)。

[7]如[5]之阻劑組成物，其中，該溶劑(B)含有選自由α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、及1-甲氧基-2-丙醇構成之群組中之一種以上作為該溶劑(B2)。

[8]如[5]～[7]中任一項之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量，按該化合物(B1)之全量100質量%為基準計，係100質量%以下。

[9]如[8]之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按該化合物(B1)之全量100質量%為基準計，係未達70質量%。

[10]如[8]或[9]之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按該化合物(B1)之全量100質量%為基準計，係0.0001質量%以上。

[11]如[5]～[10]中任一項之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按阻劑組成物之全量100質量%為基準計，係未達100質量%。

[12]如[1]～[11]中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有酚醛清漆型樹脂(A1)。

[13]如[1]～[11]中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有樹脂(A2)，該樹脂(A2)具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、及因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)中之至少一者。

[14]如[1]～[11]中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有樹脂(A3)，該樹脂(A3)具有具金剛烷結構之構成單元(a3-1)。

[15]如[14]之阻劑組成物，其中，該樹脂(A3)係同時具有構成單元(a3-1)及具內酯結構之構成單元(a3-2)之共聚物。

[16]如[14]或[15]之阻劑組成物，其中，具經羥基取代之金剛烷結構之構成單元(a3-1α)之含量，相對於該樹脂(A3)之構成單元之全量未達50莫耳%。

[17]如[1]～[11]中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有樹脂(A4)，該樹脂(A4)具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)、具金剛烷結構之構成單元(a3-1)、及具內酯結構之構成單元(a3-2)中之任二者以上之構成單元。

[18]一種阻劑膜形成方法，包括下列步驟：

步驟(1)：將如[1]～[17]中任一項之阻劑組成物塗佈在基板上而形成塗膜，

步驟(2)：在步驟(1)之後進行加熱處理，及

步驟(3)：形成阻劑圖案。

(發明之效果)

【0007】

本發明之一理想態樣之阻劑組成物，儘管含有樹脂之有效成分之含量限制為預定值以下，仍能形成適合各種器件之製造之阻劑膜。

【實施方式】

【0008】

[阻劑組成物]

本發明之阻劑組成物含有樹脂(A)(以下亦稱為「成分(A)」)、及含通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)(以下亦稱為「成分(B)」)。又，本發明之阻劑組成物係為了形成阻劑膜而使用，「阻劑膜」不包括阻劑之下層使用之膜(例如：阻劑中間層膜、阻劑下層膜等阻劑輔助膜)。

又，本發明之一態樣之阻劑組成物，宜更含有選自感光劑及酸產生劑中之至少1種之添加劑(C)(以下亦稱為「成分(C)」)較佳。

又，本發明之阻劑組成物中，有效成分之含量，限制為按該阻劑組成物之全量(100質量%)基準計，係45質量%以下。

本說明書中，「有效成分」，係指阻劑組成物中含有的成分當中，成分(B)以外的成分。具體而言，樹脂(A)及添加劑(C)、可含有作為後述其他添加劑之酸交聯劑、酸擴散控制劑、溶解促進劑、溶解控制劑、增感劑、界面活性劑、有機羧酸或磷之含氧酸或其衍生物、染料、顏料、黏接助劑、光暈防止劑、保存安定劑、消泡劑、形狀改良劑等係屬之。

一般而言，為了製造例如：3維結構器件，需實施厚膜之阻劑膜之形成，但當使用樹脂之含量少的阻劑組成物時，難形成厚膜之阻劑膜。

而本發明之阻劑組成物係使用通式(b-1)表示之化合物作為溶劑，藉此，即使含有樹脂之有效成分之含量減低到45質量%以下，仍能成為可形成厚膜之阻劑膜之光阻材料。又，本發明之阻劑組成物，有效成分之含量減低到45質量%以下，故於經濟方面亦有優勢。

【0009】

又，本發明之一態樣之阻劑組成物中，有效成分之含量，可因應用途而適當設定成相對於該阻劑組成物之全量(100質量%)為42質量%以下、40質量%以下、36質量%以下、31質量%以下、26質量%以下、23質量%以下、20質量%以下、18質量%以下、16質量%以下、12質量%以下、10質量%以下、6質量%以下、或3質量%以下。

另一方面，有效成分之含量針對下限亦可因應用途而適當設定，但相對於該阻劑組成物之全量(100質量%)可為1質量%以上、2質量%以上、4質量%以上、7質量%以上、或10質量%以上。

又，有效成分之含量，可從上述上限值及下限值的各選項之中適當選擇並以任意之組合來規定。

【0010】

又，本發明之一態樣之阻劑組成物中，考量製成能形成厚膜之阻劑膜之光阻材料之觀點，針對有效成分中之成分(A)之含有比例，相對於阻劑組成物中含有的有效成分全量(100質量%)，較佳為50～100質量%，更佳為60～100質量%，又更佳為70～100質量%，再更佳為75～100質量%，尤佳為80～100質量%。

【0011】

本發明之一態樣之阻劑組成物中，可因應用途而除了上述成分(A)～(C)以外亦含有其他成分。

惟本發明之一態樣之阻劑組成物中，成分(A)、(B)及(C)之合計含量，按該阻劑組成物之全量(100質量%)基準計，較佳為30～100質量%，更佳為40～100質量%，又更佳為60～100質量%，再更佳為80～100質量%，尤佳為90～100質量%。

以下針對本發明之一態樣之阻劑組成物中含有的各成分之詳情進行說明。

【0012】

<成分(A)：樹脂>

本發明之一態樣之阻劑組成物中含有的樹脂(A)不特別限定，可使用公知之g射線用、i射線用、KrF準分子雷射用、ArF準分子雷射用、EUV用、EB用等公知之光阻劑用之樹脂，可因應用途適當選擇。又，本說明書中，「樹脂」，除了意指具有預定之構成單元之聚合物，也意指具有預定之結構之化合物。

本發明之一態樣使用之樹脂之重量平均分子量(Mw)較佳為400～50,000，更佳為1,000～40,000，又更佳為1,000～30,000。

【0013】

本發明之阻劑組成物中，成分(A)之含量，亦可因應用途適當設定成按該阻劑組成物之全量(100質量%)基準計，為45質量%以下、42質量%以下、40質量%以下、35質量%以下、31質量%以下、26質量%以下、23質量%以下、20質量%以下、18質量%以下、16質量%以下、12質量%以下、10質量%以下、6質量%以下、或3質量%以下。

又，成分(A)之含量針對下限亦可因應用途適當設定，按該阻劑組成物之全量(100質量%)基準計，可為1質量%以上、2質量%以上、4質量%以上、7質量%以上、或10質量%以上。

又，成分(A)之含量，可從上述上限值及下限值的各選項之中適當選擇並以任意之組合來規定。

【0014】

例如：製成用以製造g射線、i射線等紫外線曝光用之液晶元件之光阻材料時，樹脂(A)宜含有酚醛清漆型樹脂(A1)較佳。

又，製成KrF準分子雷射用之光阻材料等時，樹脂(A)宜含有具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元、及因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元中之至少一者之樹脂(A2)較佳。

再者，製成ArF準分子雷射用之光阻材料等時，樹脂(A)宜含有具有具金剛烷結構之構成單元之樹脂(A3)較佳。

製成EUV用之光阻材料時，樹脂(A)宜含有具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元、因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元、具金剛烷結構之構成單元、及具內酯結構之構成單元中之任二者以上之構成單元的樹脂(A4)(惟樹脂(A2)及樹脂(A3)除外)較佳。

【0015】

又，本發明之一態樣之阻劑組成物中含有的樹脂(A)，可僅含有選自該等樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)中之1種，也可組合含有2種以上。

又，樹脂(A)也可含有樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)以外之其他樹脂。

惟本發明之一態樣使用之樹脂(A)中之樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)之合計含有比例，相對於樹脂(A)之全量(100質量%)，較佳為60～100質量%，更佳為70～100質量%，又更佳為80～100質量%，再更佳為90～100質量%，尤佳為95～100質量%。

以下針對該等樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)進行說明。

【0016】

[酚醛清漆型樹脂(A1)]

本發明之一態樣使用之酚醛清漆型樹脂(A1)，例如：使苯酚類、和醛類及酮類中之至少一者，於酸性觸媒(例如：鹽酸、硫酸、草酸等)存在下反應而獲得之樹脂。酚醛清漆型樹脂(A1)不特別限定，可使用公知之樹脂，例如可採用：日本專利公開公報2009-173623號、國際專利公報2013-024778號、國際專利公報2015-137485號列舉之樹脂。

【0017】

苯酚類，例如：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2-第三丁基苯酚、3-第三丁基苯酚、4-第三丁基苯酚、2-甲基間苯二酚、4-甲基間苯二酚、5-甲基間苯二酚、4-第三丁基兒茶酚、2-甲氧基苯酚、3-甲氧基苯酚、2-丙基苯酚、3-丙基苯酚、4-丙基苯酚、2-異丙基苯酚、2-甲氧基-5-甲基苯酚、2-第三丁基-5-甲基苯酚、百里酚、異百里酚、4,4’-聯苯酚、1-萘酚、2-萘酚、羥基蒽、羥基茀、2,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘等。

該等苯酚類可單獨使用，也可將2種以上予以併用。

【0018】

醛類，例如：甲醛、三聚甲醛、三噁烷、乙醛、丙醛、苯甲醛、苯基乙醛、α-苯基丙醛、β-苯基丙醛、苯甲醛、4-聯苯醛、鄰羥基苯甲醛、間羥基苯甲醛、對羥基苯甲醛、鄰氯苯甲醛、間氯苯甲醛、對氯苯甲醛、鄰甲基苯甲醛、間甲基苯甲醛、對甲基苯甲醛、對乙基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、對正丙基苯甲醛、對正丁基苯甲醛、對苯二甲醛、1-萘甲醛、2-萘甲醛等。

酮類，例如：丙酮、甲乙酮、二乙基酮、苯乙酮、二苯基酮等。

該等醛類及酮類可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0019】

該等之中，本發明之一態樣使用之酚醛清漆型樹脂(A1)宜為使甲酚與醛類縮合反應而得之樹脂較理想，使間甲酚及對甲酚中之至少一者、與甲醛及三聚甲醛中之至少一者縮合反應而得之樹脂更佳，將間甲酚及對甲酚併用而且使它們與甲醛及三聚甲醛中之至少一者予以縮合反應而得之樹脂更理想。

間甲酚與對甲酚併用時，為原料之間甲酚與對甲酚之摻合量比[間甲酚/對甲酚]，按質量比計，較佳為10/90～90/10，更佳為20/80～80/20，又更佳為50/50～70/30。

【0020】

又，本發明之一態樣使用之酚醛清漆型樹脂(A1)，也可使用「EP4080G」及「EP4050G」(皆係旭有機材(股)公司製，甲酚酚醛清漆樹脂)等市售品。

【0021】

本發明之一態樣使用之酚醛清漆型樹脂(A1)之重量平均分子量(Mw)較佳為500～30,000，更佳為1,000～20,000，又更佳為1,000～15,000，再更佳為1,000～10,000。

【0022】

[樹脂(A2)]

本發明之一態樣使用之樹脂(A2)不特別限定，可使用公知之樹脂，但具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、及因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)中之至少一者之樹脂較理想。為同時具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)之共聚物更佳。

藉由為具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)中之至少一者之樹脂，能夠使對於鹼顯影液之溶解性增大。

【0023】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2)中，針對構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)之合計含有比例，相對於樹脂(A2)之構成單元之全量(100莫耳%)，較佳為30莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，又更佳為60莫耳%以上，再更佳為70莫耳%以上，尤佳為80莫耳%以上。

【0024】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2)係同時具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)之共聚物時，構成單元(a2-1)與構成單元(a2-2)之含量比[(a2-1)/(a2-2)]，按莫耳比計，較佳為1/10～10/1，更佳為1/5～8/1，又更佳為1/2～6/1，再更佳為1/1～4/1。

【0025】

作為構成構成單元(a2-1)之含苯酚性羥基之化合物，例如：羥基苯乙烯(鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯)、異丙烯基苯酚(鄰異丙烯基苯酚、間異丙烯基苯酚、對異丙烯基苯酚)等，羥基苯乙烯為較佳。

【0026】

作為構成單元(a2-2)因酸、鹼或熱之作用分解而能形成之酸性官能基，例如：苯酚性羥基、羧基等。

作為能形成苯酚性羥基之構成單元之單體，例如：對(1-甲氧基乙氧基)苯乙烯、對(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、對(1-正丙氧基乙氧基)苯乙烯、對(1-異丙氧基乙氧基)苯乙烯、對(1-環己氧基乙氧基)苯乙烯、該等之α-甲基取代體等經縮醛基保護的羥基(α-甲基)苯乙烯類；對乙醯氧基苯乙烯、第三丁氧基羰基苯乙烯、第三丁氧基苯乙烯、該等之α-甲基取代體等。

它們可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0027】

又，作為能形成羧基之構成單元之單體，例如：(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸四氫哌喃酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-第三丁氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苄氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-環己氧基羰酯、(甲基)丙烯酸2-異莰基氧羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-三環癸氧基羰基乙酯等經酸分解性酯基予以保護之(甲基)丙烯酸酯類等。

它們可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0028】

該等之中，作為構成構成單元(a2-2)之單體，宜為選自(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸四氫哌喃酯、(甲基)丙烯酸2-環己氧基羰基乙酯、及對(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯中之至少1種較佳。

【0029】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2)，如上述，只要是具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)中之至少一者之樹脂即可，但也可具有它們以外之其他構成單元。

作為構成如此之其他構成單元之單體，例如：(甲基)丙烯酸烷酯；含羥基之單體；含環氧基之單體；含脂環族結構之單體；乙烯、丙烯、異丁烯等烯烴類；氯乙烯、偏二氯乙烯等鹵化烯烴類；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等二烯系單體類；苯乙烯、α-甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對氯苯乙烯、對甲氧基苯乙烯等芳香族乙烯基單體；(甲基)丙烯腈、氰化亞乙烯等含氰基之乙烯基單體；(甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N-二羥甲基(甲基)丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺類；(甲基)丙烯醯基味啉、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己內醯胺等含雜原子之脂環族乙烯基單體等。

【0030】

作為前述(甲基)丙烯酸烷酯，可列舉構成構成單元(a2-2)之單體以外之化合物，例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯((甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯)等。

【0031】

作為前述含羥基之單體，例如：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯等(甲基)丙烯酸羥基烷酯類等。

又，羥基烷基(甲基)丙烯酸酯類擁有之烷基之碳數較佳為1～10，更佳為1～8，又更佳為1～6，再更佳為2～4，該烷基為直鏈烷基、分支鏈烷基皆可。

【0032】

作為前述含環氧基之單體，例如：(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸β-甲基環氧丙酯、(甲基)丙烯酸(3,4-環氧環已基)甲酯、(甲基)丙烯酸3-環氧環-2-羥基丙酯等含環氧基之(甲基)丙烯酸酯；巴豆酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙醚等。

【0033】

作為含脂環族結構之單體，例如：(甲基)丙烯酸環丙酯、(甲基)丙烯酸環丁酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環庚酯、(甲基)丙烯酸環辛酯等(甲基)丙烯酸環烷酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯等。

【0034】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2)，亦可為具有來自(甲基)丙烯酸金剛烷酯之構成單元作為來自含脂環族結構之單體之構成單元之樹脂。該樹脂屬於樹脂(A2)也同時屬於後述樹脂(A3)。

【0035】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2)中，亦可具有來自選自下列單體之構成單元：2價以上之多元醇、聚醚二醇、聚酯二醇等分子中具有2個以上之羥基之化合物與(甲基)丙烯酸之酯類、環氧樹脂為代表之分子中具有2個以上之環氧基之化合物與(甲基)丙烯酸之加成物類、及分子中具有2個以上之胺基之化合物與(甲基)丙烯酸之縮合物類。

如此之單體，例如：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、N,N’-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、雙酚A之乙二醇加成物或丙二醇加成物之二(甲基)丙烯酸酯等(聚)伸烷基二醇(衍生物)二(甲基)丙烯酸酯類、雙酚A二環氧丙醚之(甲基)丙烯酸加成物等環氧(甲基)丙烯酸酯類。

【0036】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2)之重量平均分子量(Mw)較佳為400～50,000，更佳為1,000～40,000，又更佳為1,000～30,000，再更佳為1,000～25,000。

【0037】

[樹脂(A3)]

本發明之一態樣使用之樹脂(A3)不特別限定，可使用公知之樹脂，能使用具有具金剛烷結構之構成單元(a3-1)之樹脂，但宜為因酸作用分解而能形成酸性官能基之構成單元較理想。又，考量對於溶劑之溶解性、對於基板之黏接性之觀點，實用上，宜為同時具有構成單元(a3-1)及具內酯結構之構成單元(a3-2)之共聚物較佳。

【0038】

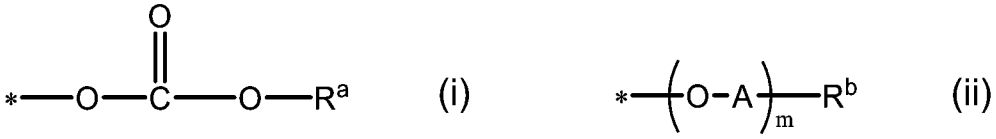
又，構成構成單元(a3-1)擁有之金剛烷結構之碳原子所鍵結之氫原子中之至少1個也可被取代基R取代。

同樣，構成構成單元(a3-2)擁有之內酯結構之碳原子所鍵結之氫原子中之至少1個也可被取代基R取代。

該取代基R，例如：碳數1～6之烷基、碳數1～6之羥基烷基、碳數3～6之環烷基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氘原子、羥基、胺基、硝基、氰基、及下式(i)或(ii)表示之基等。

【0039】

[化2]



【0040】

上式(i)或(ii)中，R^a及R^b各自獨立地為碳數1～6之烷基、碳數1～6之羥基烷基、或碳數3～6之環烷基。

m為1～10之整數，較佳為1～6之整數，更佳為1～3之整數，又更佳為1～2之整數。

A為碳數1～6(較佳為碳數1～4，更佳為2～3)之伸烷基。

該伸烷基，例如：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、1,4-伸丁基、1,3-伸丁基、四亞甲基、1,5-伸戊基、1,4-伸戊基、1,3-伸戊基等。

【0041】

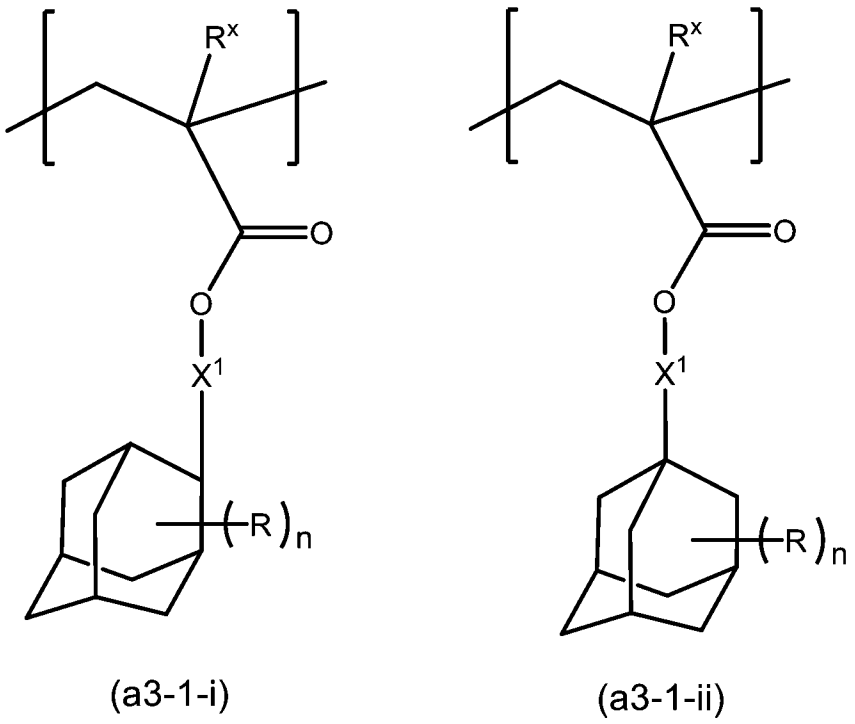
又，本發明之一態樣使用之樹脂(A3)中，作為構成單元(a3-1)之、具經羥基取代之金剛烷結構之構成單元(a3-1α)之含量，相對於樹脂(A3)之構成單元之全量(100莫耳%)，較佳為未達50莫耳%，更佳為未達44莫耳%，又更佳為未達39莫耳%，再更佳為未達34莫耳%。

【0042】

本發明之一態樣中，構成單元(a3-1)宜為下式(a3-1-i)表示之構成單元(a3-1-1)或下式(a3-1-ii)表示之構成單元(a3-1-2)較佳。

【0043】

[化3]



(a3-1-i)　　(a3-1-ii)

【0044】

上式中，n各自獨立地為0～14之整數，較佳為0～4之整數，更佳為0～2之整數，又更佳為0～1之整數。

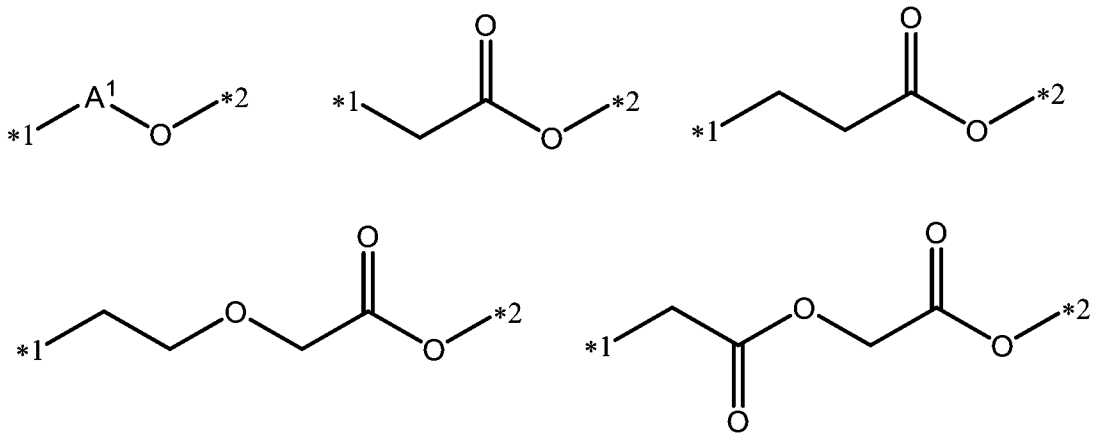
R^x各自獨立地為氫原子或甲基。

R各自獨立地為亦可具有金剛烷結構之取代基R，具體而言如上述，為碳數1～6之烷基較佳，碳數1～3之烷基更佳。

X^1各自獨立地為單鍵、碳數1～6之伸烷基、或下式中任一者表示之二價連結基。

【0045】

[化4]



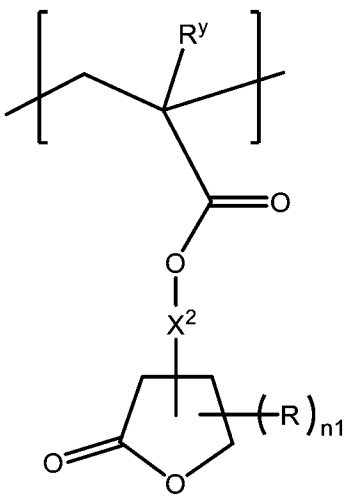
上式中，＊1表示和上式(a3-1-i)或(a3-1-ii)中之氧原子之鍵結位置，＊2表示和金剛烷結構之碳原子之鍵結位置。A^1表示碳數1～6之伸烷基。

【0046】

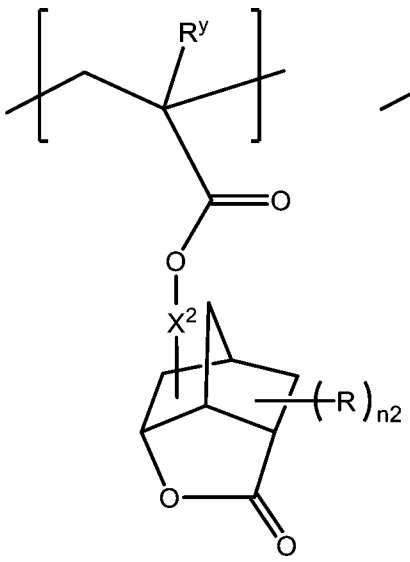
又，本發明之一態樣中，構成單元(a3-2)宜為下式(a3-2-i)表示之構成單元(a3-2-1)、下式(a3-2-ii)表示之構成單元(a3-2-2)、及下式(a3-2-iii)表示之構成單元(a3-2-3)中之任一者較佳。

【0047】

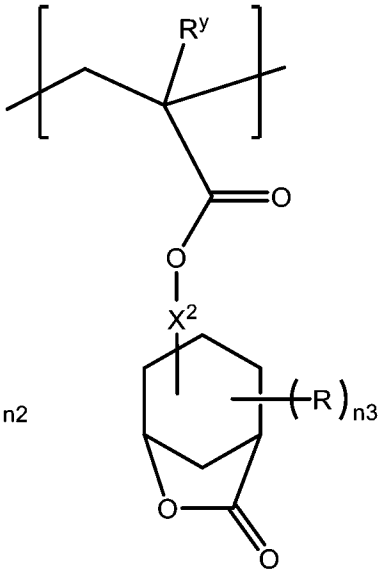
[化5]



(a3-2-i)



(a3-2-ii)



(a3-2-iii)

【0048】

上式中，n1為0～5之整數，較佳為0～2之整數，更佳為0～1之整數。

n2為0～9之整數，較佳為0～2之整數，更佳為0～1之整數。

n3為0～9之整數，較佳為0～2之整數，更佳為0～1之整數。

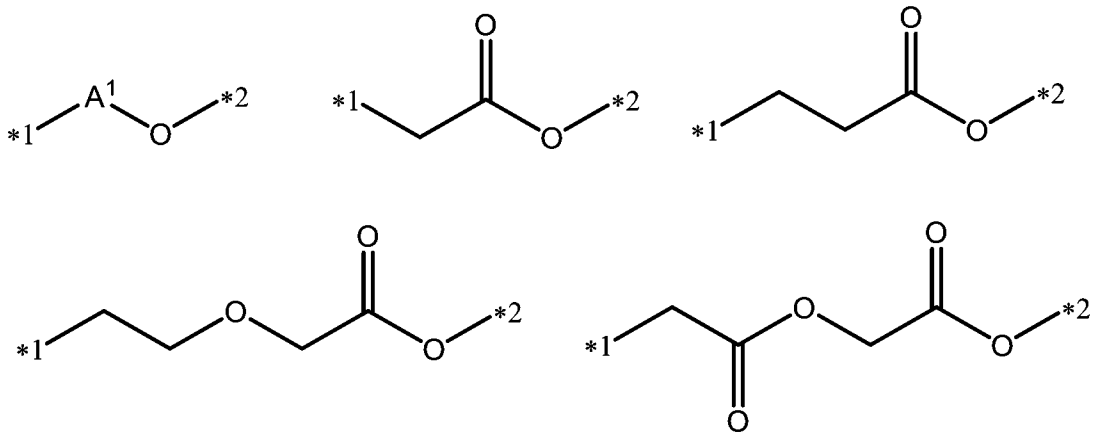
R^y為氫原子或甲基。

R各自獨立地為亦可具有內酯結構之取代基R，具體而言如上述，碳數1～6之烷基較佳，碳數1～3之烷基更佳。R有多個存在時，多個R可為相同的基，也可為彼此不同的基。

X^2為單鍵、碳數1～6之伸烷基、或下式中任一者表示之二價連結基。

【0049】

[化6]



上式中，＊1表示和上式(a3-2-i)、(a3-2-ii)、或(a3-2-iii)中之氧原子之鍵結位置，＊2表示和內酯結構之碳原子之鍵結位置。A^1表示碳數1～6之伸烷基。

【0050】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A3)，除了構成單元(a3-1)及(a3-2)以外，亦可尚具有其他構成單元。

如此之其他構成單元，可列舉來自(甲基)丙烯酸烷酯；含羥基之單體；含環氧基之單體；含脂環族結構之單體；乙烯、丙烯、異丁烯等烯烴類；氯乙烯、偏二氯乙烯等鹵化烯烴類；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等二烯系單體類；苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯基味啉、N-乙烯基吡咯烷酮等單體之構成單元。該等單體之詳情如同樹脂(A2)之項目之記載。

【0051】

本發明之一態樣使用之樹脂(A3)中，構成單元(a3-1)及(a3-2)之合計含量相對於樹脂(A3)之構成單元之全量(100莫耳%)較佳為30～100莫耳%，更佳為50～100莫耳%，又更佳為70～100莫耳%，再更佳為80～100莫耳%，尤佳為90～100莫耳%。

【0052】

本發明之一態樣使用之樹脂(A3)之重量平均分子量(Mw)較佳為400～50,000，更佳為2,000～40,000，又更佳為3,000～30,000，再更佳為4,000～20,000。

樹脂(A3)之分子量分布(Mw/Mn)較佳為6.0以下，更佳為5.0以下，又更佳為4.0以下，再更佳為3.2以下，又，較佳為1.01以上，更佳為1.05以上，又更佳為1.1以上。

【0053】

[樹脂(A4)]

本發明之一態樣使用之樹脂(A4)，只要是具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)、具金剛烷結構之構成單元(a3-1)、及具內酯結構之構成單元(a3-2)中之任二者以上之構成單元之樹脂(惟樹脂(A2)及樹脂(A3)除外。)即不特別限定，可使用公知之樹脂。例如可採用圖書「微影技術其40年」、國際專利公報2014-175275號、國際專利公報2015-115613號、國際專利公報2020-137935號、國際專利公報2021-029395號、國際專利公報2021-029396號列舉的樹脂。

【0054】

本發明之一態樣使用之樹脂(A4)之重量平均分子量(Mw)較佳為400～50,000，更佳為2,000～40,000，又更佳為3,000～30,000，再更佳為4,000～20,000。

樹脂(A4)之分子量分布(Mw/Mn)較佳為6.0以下，更佳為5.0以下，又更佳為4.0以下，再更佳為3.2以下，又，較佳為1.01以上，更佳為1.05以上，又更佳為1.1以上。

【0055】

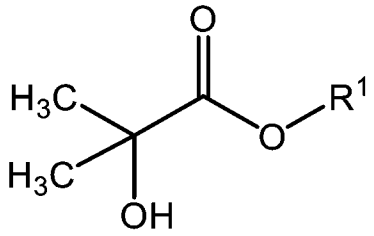
<成分(B)：溶劑>

本發明之一態樣之阻劑組成物，含有含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)。

又，化合物(B1)可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0056】

[化7]



(b-1)

【0057】

上式(b-1)中，R^1為碳數1～10之烷基。又，該烷基為直鏈烷基、分支鏈烷基皆可。

能選擇作為R^1之該烷基，例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基已基、壬基、癸基等。

【0058】

該等之中，本發明之一態樣中，前述通式(b-1)中之R^1，宜為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基較理想，乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基更佳，正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基更佳，異丙基、正丁基、或異丁基又更理想。

【0059】

又，本發明之一態樣之阻劑組成物中，成分(B)宜含有化合物(B1)以外之溶劑(B2)較佳。

溶劑(B2)，例如：γ-丁內酯等內酯類；丙酮、甲乙酮、環己酮、甲基正戊基酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等酮類；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等多元醇類；乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯等具有酯鍵之化合物；1-甲氧基2-丙醇等前述多元醇類或前述具有酯鍵之化合物之單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚等單烷醚或單苯醚等具有醚鍵之化合物；如二噁烷之環族醚類、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、α-甲氧基異丁酸甲酯、β-甲氧基異丁酸甲酯、2-乙氧基異丁酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、β-甲醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯等化合物(B1)以外之酯類；苯甲醚、乙基苄醚、甲苯酚基甲醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚(phenetole)、丁基苯醚、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、異丙基苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯(cymene)、均三甲苯等芳香族系有機溶劑；二甲基亞碸(DMSO)等。

該等溶劑(B2)可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0060】

惟，考量製成能形成厚膜之阻劑膜之光阻材料之觀點，本發明之阻劑組成物中，成分(B)中之化合物(B1)之含有比例，相對於該阻劑組成物中含有的成分(B)之全量(100質量%)，較佳為20～100質量%，更佳為30～100質量%，又更佳為50～100質量%，再更佳為60～100質量%，尤佳為70～100質量%。

【0061】

又，本發明之一態樣使用之成分(B)，含有選自由α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、及1-甲氧基-2-丙醇構成之群組中之一種以上作為溶劑(B2)的話，從阻劑組成物中使用的酸產生劑之溶解性之觀點較理想。含有α-甲氧基異丁酸甲酯的話，從阻劑組成物中使用的樹脂之溶解性之觀點較理想。含有α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯的話，從阻劑組成物中使用的樹脂之溶解性阻劑膜之厚膜化之觀點較理想。含有3-羥基異丁酸甲酯的話，從獲得矩形之阻劑圖案之觀點較理想。含有1-甲氧基-2-丙醇的話，從獲得高面內均勻性之阻劑膜之觀點較理想。又，α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇之混合方法不特別限定，可藉由於化合物(B1)添加α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇之方法、於化合物(B1)之製造步驟使其副生或混入而混合之方法中之任一者來使其含有。

【0062】

溶劑(B2)之含量無限定，考量使塗佈膜之乾燥時間縮短因而提高生產性之觀點，按化合物(B1)之全量(100質量%)基準計，未達100質量%較理想，考量確保適度乾燥時間並且提高溶劑之溶解力之觀點，宜為70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下更佳，0.1質量%以下又更佳，0.01質量%以下尤佳。考量阻劑組成物之保存安定性提升之觀點，0.0001質量%以上較理想，考量阻劑組成物之有效成分之溶解性提升之觀點，0.001質量%以上更佳，考量抑制阻劑膜之缺陷之觀點，0.01質量%以上又更佳。

【0063】

針對α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇之含量，雖不限定，考量使塗佈膜之乾燥時間縮短因而生產性提升之觀點，按阻劑組成物之全量100質量%為基準計，未達100質量%較理想，70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下更佳，0.1質量%以下又更佳，0.01質量%以下尤佳。考量阻劑組成物之保存安定性提升之觀點，0.0001質量%以上較理想，考量阻劑組成物之有效成分之溶解性提升之觀點，0.001質量%以上更佳，考量抑制阻劑膜缺陷之觀點，0.01質量%以上又更佳。

【0064】

針對α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇之含量，考量使阻劑組成物之乾燥時間縮短因而生產性提升之觀點，按化合物(B1)之全量(100質量%)基準計，為100質量%以下較理想，70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下更佳，0.1質量%以下又更佳，0.01質量%以下尤佳。考量阻劑組成物之保存安定性提升之觀點，為0.0001質量%以上較理想，考量阻劑組成物之有效成分之溶解性提升之觀點，0.001質量%以上更佳，考量抑制阻劑膜之缺陷之觀點，0.01質量%以上又更佳。

【0065】

又，針對1-甲氧基-2-丙醇之含量，考量塗佈膜之面內均勻性之觀點，按阻劑組成物之全量(100質量%)基準計，1～98質量%亦為理想，16～98質量%亦更理想。又，按化合物(B1)之全量(100質量%)基準計，1～99質量%亦為理想，30～99質量%亦更為理想。

【0066】

本發明之一態樣使用之成分(B)，含有選自由α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、及3-羥基異丁酸甲酯構成之群組中之一種以上作為溶劑(B2)之態樣亦為理想。

【0067】

本發明之阻劑組成物中，成分(B)之含量可因應用途適當設定，按該阻劑組成物之全量(100質量%)基準計，可為50質量%以上、54質量%以上、58質量%以上、60質量%以上、65質量%以上、69質量%以上、74質量%以上、77質量%以上、80質量%以上、82質量%以上、84質量%以上、88質量%以上、90質量%以上、94質量%以上、或97質量%以上。

又，成分(B)之含量可配合成分(A)之含量而將上限值適當設定，按該阻劑組成物之全量(100質量%)基準計，可為99質量%以下、98質量%以下、96質量%以下、93質量%以下、91質量%以下、86質量%以下、81質量%以下、76質量%以下、71質量%以下、66質量%以下、或61質量%以下。

又，成分(B)之含量可從上述上限值及下限值之各選項之中適當選擇並以任意之組合來規定。

【0068】

<成分(C)：選自感光劑及酸產生劑之添加劑>

本發明之一態樣之阻劑組成物，宜含有選自感光劑及酸產生劑中之至少1種之添加劑(C)較佳。

又，成分(C)可單獨使用也可將2種以上予以併用。

本發明之一態樣之阻劑組成物中，成分(C)之含量相對於阻劑組成物中含有的樹脂(A)100質量份較佳為0.01～80質量份，更佳為0.05～65質量份，又更佳為0.1～50質量份，再更佳為0.5～30質量份。

以下針對作為成分(C)而含有之感光劑及酸產生劑進行說明。

【0069】

[感光劑]

能選擇作為成分(C)之前述感光劑，只要是一般在正型阻劑組成物中作為感光性成分使用者即無特殊限制。

感光劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0070】

本發明之一態樣使用之感光劑，例如：醌氯與具有能和該醌氯縮合之官能基(羥基、胺基等)之化合物之反應產物。

醌氯可列舉萘醌二疊氮磺醌氯、苯醌二疊氮磺醌氯等，具體而言，可列舉1,2-萘醌二疊氮-5-磺醌氯、1,2-萘醌二疊氮-4-磺醌氯等。

具有官能基之可和醌氯縮合之化合物，例如：氫醌、間苯二酚、2,4-二羥基二苯基酮、2,3,4-三羥基二苯基酮、2,4,6-三羥基二苯基酮、2,4,4’-三羥基二苯基酮、2,3,4,4’-四羥基二苯基酮、2,2’,4,4’-四羥基二苯基酮、2,2’,3,4,6’-五羥基二苯基酮等羥基二苯基酮類、雙(2,4-二羥基苯基)甲烷、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、雙(2,4-二羥基苯基)丙烷等羥基苯基烷類、4,4’,3”,4”-四羥基-3,5,3’,5’-四甲基三苯

基甲烷、4,4',2",3",4"-五羥基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷等羥基三苯基甲烷類等。

又，本發明之一態樣使用之感光劑，亦可使用「DTEP-350」(DAITOCHEMIX(股)公司製，重氮萘醌型感光劑)等市售品。

【0071】

[酸產生劑]

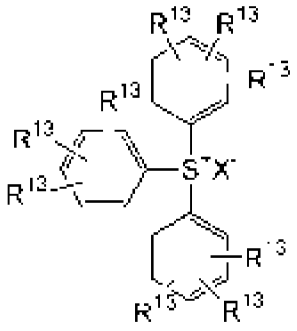
能選擇作為成分(C)之前述酸產生劑，只要是因可見光線、紫外線、準分子雷射、電子束、極紫外線(EUV)、X射線、及離子束等放射線之照射而會直接或間接產生酸之化合物即可。

具體而言，理想的酸產生劑宜為下列通式(c-1)～(c-8)中之任一者表示之化合物較佳。

【0072】

(通式(c-1)表示之化合物)

[化8]



(c-1)

【0073】

上式(c-1)中，R^{13}各自獨立地為氫原子、直鏈、分支鏈或環狀之烷基、直鏈、分支鏈或環狀之烷氧基、羥基、或鹵素原子。

X^-為具有烷基、芳基、經鹵素取代之烷基、或經鹵素取代之芳基之磺酸離子或鹵化物離子。

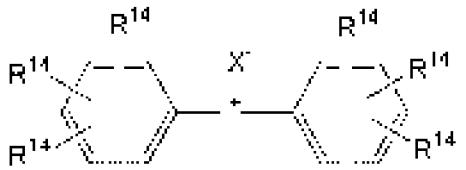
【0074】

前述通式(c-1)表示之化合物宜為選自由三氟甲烷磺酸三苯基鋶、三苯基鋶九氟正丁烷磺酸根、九氟正丁烷磺酸二苯基甲苯基鋶、全氟正辛烷磺酸三苯基鋶、三氟甲烷磺酸二苯基-4-甲基苯基鋶、三氟甲烷磺酸-二-2,4,6-三甲基苯基鋶、三氟甲烷磺酸二苯基-4-第三丁氧基苯基鋶、九氟正丁烷磺酸二苯基-4-第三丁氧基苯基鋶、三氟甲烷磺酸二苯基-4-羥基苯基鋶、三氟甲烷磺酸雙(4-氟苯基)-4-羥基苯基鋶、九氟正丁烷磺酸二苯基-4-羥基苯基鋶、三氟甲烷磺酸雙(4-羥基苯基)-苯基鋶、三氟甲烷磺酸三(4-甲氧基苯基)鋶、三氟甲烷磺酸三(4-氟苯基)鋶、對甲苯磺酸三苯基鋶、苯磺酸三苯基鋶、對甲苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鋶、2-三氟甲基苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鋶、4-三氟甲基苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鋶、2,4-二氟苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鋶、六氟苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鋶、三氟甲烷磺酸二苯基萘基鋶、對甲苯磺酸二苯基-4-羥基苯基鋶、10-樟腦磺酸三苯基鋶、10-樟腦磺酸二苯基-4-羥基苯基鋶、及環(1,3-全氟丙烷二碸)亞胺酯構成之群組中之至少1種較佳。

【0075】

(通式(c-2)表示之化合物)

[化9]



(c-2)

【0076】

上式(c-2)中，R^{14}各自獨立地為氫原子、直鏈、分支鏈或環狀之烷基、直鏈、分支鏈或環狀之烷氧基、羥基、或鹵素原子。

X^-為具有烷基、芳基、經鹵素取代之烷基、或經鹵素取代之芳基之磺酸離子或鹵化物離子。

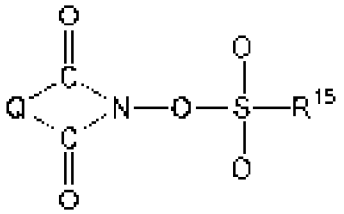
【0077】

前述通式(c-2)表示之化合物宜為選自由三氟甲烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、九氟正丁烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、全氟正辛烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、對甲苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、2-三氟甲基苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、4-三氟甲基苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、2,4-二氟苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、六氟苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、10-樟腦磺酸雙(4-第三丁基苯基)鋶、三氟甲烷磺酸二苯基鋶、九氟正丁烷磺酸二苯基鋶、全氟正辛烷磺酸二苯基鋶、對甲苯磺酸二苯基鋶、苯磺酸二苯基鋶、10-樟腦磺酸二苯基鋶、2-三氟甲基苯磺酸二苯基鋶、4-三氟甲基苯磺酸二苯基鋶、2,4-二氟苯磺酸二苯基鋶、六氟苯磺酸二苯基鋶、三氟甲烷磺酸二(4-三氟甲基苯基)鋶、九氟正丁烷磺酸二(4-三氟甲基苯基)鋶、全氟正辛烷磺酸二(4-三氟甲基苯基)鋶、對甲苯磺酸二(4-三氟甲基苯基)鋶、苯磺酸二(4-三氟甲基苯基)鋶、及10-樟腦磺酸二(4-三氟甲基苯基)鋶構成之群組中之至少1種較佳。

【0078】

(通式(c-3)表示之化合物)

[化10]



(c-3)

【0079】

上式(c-3)中，Q為伸烷基、伸芳基、或伸烷氧基。R^{15}為烷基、芳基、經鹵素取代之烷基、或經鹵素取代之芳基。

【0080】

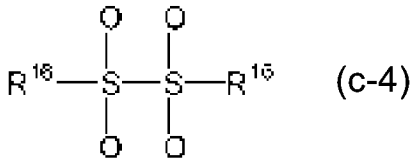
前述通式(c-3)表示之化合物宜為選自由N-(三氟甲基磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)二苯基馬來醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)二苯基馬來醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(正辛烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(正辛烷磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(對甲苯磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(對甲苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(全氟苯磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(全氟苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(1-萘磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(1-萘磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(全氟正辛烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]

庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、及N-(全氟正辛烷磺醯氧基)萘基醯亞胺構成之群組中之至少1種較佳。

【0081】

(通式(c-4)表示之化合物)

[化11]



(c-4)

【0082】

上式(c-4)中，R^{16}各自獨立地為直鏈、分支鏈或環狀之烷基、芳基、雜芳基、或芳烷基，且該等基之至少1個氫也可被任意取代基取代。

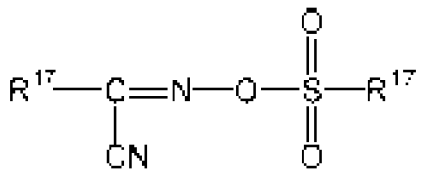
【0083】

前述通式(c-4)表示之化合物宜為選自由二苯基二碸、二(4-甲基苯基)二碸、二萘基二碸、二(4-第三丁基苯基)二碸、二(4-羥基苯基)二碸、二(3-羥基萘基)二碸、二(4-氟苯基)二碸、二(2-氟苯基)二碸、及二(4-三氟甲基苯基)二碸構成之群組中之至少1種較佳。

【0084】

(通式(c-5)表示之化合物)

[化12]



(c-5)

【0085】

上式(c-5)中，R^{17}各自獨立地為直鏈、分支鏈或環狀之烷基、芳基、雜芳基、或芳烷基，且該等基中之至少1個氫也可被任意取代基取代。

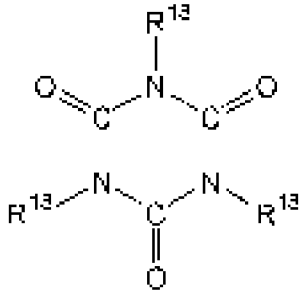
【0086】

前述通式(c-5)表示之化合物宜為選自由α-(甲基磺醯氧基亞胺基)-苯基乙腈、α-(甲基磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、α-(三氟甲基磺醯氧基亞胺基)-苯基乙腈、α-(三氟甲基磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、α-(乙基磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、α-(丙基磺醯氧基亞胺基)-4-甲基苯基乙腈、及α-(甲基磺醯氧基亞胺基)-4-溴苯基乙腈構成之群組中之至少1種較佳。

【0087】

(通式(c-6)表示之化合物)

[化13]



(c-6)

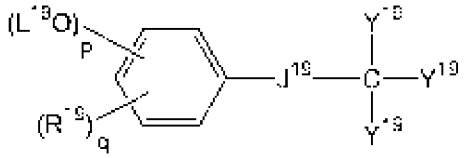
【0088】

上式(c-6)中，R^{18}各自獨立地為具有1個以上之氯原子及1個以上之溴原子之鹵化烷基。該鹵化烷基之碳數較佳為1～5。

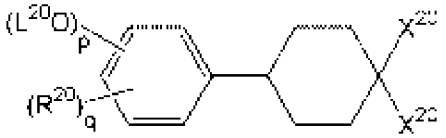
【0089】

(通式(c-7)、(c-8)表示之化合物)

[化14]



(c-7)



(c-8)

【0090】

上式(c-7)及(c-8)中，R^{19}及R^{20}各自獨立地為碳數1～3之烷基(甲基、乙基、正丙基、異丙基等)、碳數3～6之環烷基(環戊基、環己基等)、碳數1～3之烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基等)、或碳數6～10之芳基(苯基、甲苯基、萘基)，宜為碳數6～10之芳基較佳。

L^{19}及L^{20}各自獨立地為具有1,2-萘醌二疊氮基之有機基，具體而言，為1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基、1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基、1,2-萘醌二疊氮-6-磺醯基等1,2-苯醌二疊氮磺醯基較理想，為1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基、或1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基更理想。

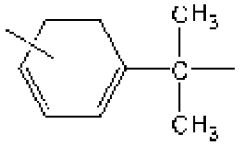
p為1～3之整數、q為0～4之整數，且$1 \leqq p+q \leqq 5$。

J^{19}為單鍵、碳數1～4之伸烷基、碳數3～6之伸環烷基、伸苯基、下式(c-7-i)表示之基、羰基、酯基、醯胺基、或-O-。

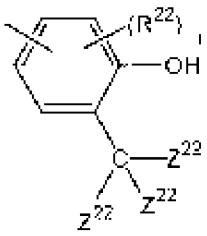
Y^{19}為氫原子、碳數1～6之烷基、或碳數6～10之芳基，X^{20}各自獨立地為下式(c-8-i)表示之基。

【0091】

[化15]



(c-7-i)



(c-8-i)

【0092】

上式(c-8-i)中，Z^{22}各自獨立地為碳數1～6之烷基、碳數3～6之環烷基、或碳數6～10之芳基。R^{22}各自獨立地為碳數1～6之烷基、碳數3～6之環烷基、或碳數1～6之烷氧基，r為0～3之整數。

【0093】

作為本發明之一態樣使用之酸產生劑，亦可使用上述通式(c-1)～(c-8)中之任一者表示之化合物以外之其他酸產生劑。

如此之其他酸產生劑，例如：雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(第三丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、1,3-雙(環己基磺醯基偶氮甲基磺醯基)丙烷、1,4-雙(苯基磺醯基偶氮甲基磺醯基)丁烷、1,6-雙(苯基磺醯基偶氮甲基磺醯基)己烷、1,10-雙(環己基磺醯基偶氮甲基磺醯基)癸烷等雙磺醯基重氮甲烷類、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-(雙三氯甲基)-1,3,5-三吡、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-(雙三氯甲基)-1,3,5-三吡、參(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三吡、參(2,3-二溴丙基)異氰尿酸酯等含鹵素之三吡衍生物等。

【0094】

<其他添加劑>

本發明之一態樣之阻劑組成物，亦可含有上述成分(A)～(C)以外之其他成分。

其他成分，例如選自酸交聯劑、酸擴散控制劑、溶解促進劑、溶解控制劑、增感劑、界面活性劑、有機羧酸或磷之含氧酸或其衍生物等中之1種以上。

又，該等其他成分各自之含量可因應成分之種類、樹脂(A)之種類適當選擇，相對於阻劑組成物中含有的樹脂(A)100質量份較佳為0.001～100質量份，更佳為0.01～70質量份，又更佳為0.1～50質量份，再更佳為0.3～30質量份。

【0095】

(酸交聯劑)

酸交聯劑只要是具有會和樹脂(A)交聯之交聯性基之化合物即可，可因應樹脂(A)之種類適當選擇。

本發明之一態樣使用之酸交聯劑，例如：含羥甲基之三聚氰胺化合物、含羥甲基之苯胍胺化合物、含羥甲基之脲化合物、含羥甲基之甘脲化合物、含羥甲基之苯酚化合物等含羥甲基之化合物；含烷氧基烷基之三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基之苯胍胺化合物、含烷氧基烷基之脲化合物、含烷氧基烷基之甘脲化合物、含烷氧基烷基之苯酚化合物等含烷氧基烷基之化合物；含羧基甲基之三聚氰胺化合物、含羧基甲基之苯胍胺化合物、含羧基甲基之脲化合物、含羧基甲基之甘脲化合物、含羧基甲基之苯酚化合物等含羧基甲基之化合物；雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚S型環氧化合物、酚醛清漆樹脂型環氧化合物、可溶酚醛樹脂型環氧化合物、聚(羥基苯乙烯)型環氧化合物等環氧化合物；等。

該等酸交聯劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0096】

(酸擴散控制劑)

酸擴散控制劑，係具有控制因放射線照射而從酸產生劑產生之酸在阻劑膜中之擴散而防止在未曝光區之不理想的化學反應之作用等之添加劑。

本發明之一態樣使用之酸擴散控制劑無特殊限制，例如：含氮原子之鹼性化合物、鹼性銃化合物、鹼性鎓化合物等放射線分解性鹼性化合物。

該等酸擴散控制劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0097】

(溶解促進劑)

溶解促進劑，係具有提高樹脂(A)對於顯影液之溶解性，使顯影時之樹脂(A)之溶解速度適度增大之作用之添加劑。

本發明之一態樣使用之溶解促進劑無特殊限制，例如：雙酚類、參(羥基苯基)甲烷等苯酚性化合物等。

該等溶解促進劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0098】

(溶解控制劑)

溶解控制劑，係具有當樹脂(A)對於顯影液之溶解性過高時控制其溶解性而使顯影時之溶解速度適度減少之作用之添加劑。

本發明之一態樣使用之溶解控制劑無特殊限制，例如：菲、蒽、乙烷合萘(Acenaphthene)等芳香族烴類；苯乙酮、二苯基酮、苯基萘基酮等酮類；甲基苯基碸、二苯基碸、二萘基碸等碸類等。

該等溶解控制劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0099】

(增感劑)

增感劑，係具有吸收照射之放射線之能量並將此能量傳遞到酸產生劑，藉此使酸之生成量增加之作用，且能夠使阻劑巨觀的感度提升的添加劑。

本發明之一態樣使用之增感劑，例如：二苯基酮類、雙乙醯類、芘類、啡噻咁類、茀類等。

該等增感劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0100】

(界面活性劑)

界面活性劑，係具有將阻劑組成物之塗佈性、紋理(striation)、阻劑之顯影性等予以改良之作用之添加劑。

本發明之一態樣使用之界面活性劑為陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、非離子系界面活性劑、及兩性界面活性劑中任一者皆可，但非離子系界面活性劑為較佳。非離子系界面活性劑，例如：聚氧乙烯高級烷醚類、聚氧乙烯高級烷基苯醚類、聚乙二醇之高級脂肪酸二酯類等。

該等界面活性劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0101】

(有機羧酸或磷之含氧酸或其衍生物)

有機羧酸或磷之含氧酸或其衍生物，係具有防止感度劣化或使阻劑圖案形狀、保存安定性等提升之作用之添加劑。

本發明之一態樣使用之有機羧酸無特殊限制，例如：丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸等。又，磷之含氧酸或其衍生物，例如：磷酸、

磷酸二正丁酯、磷酸二苯酯等磷酸或它們的酯等衍生物、膦酸、膦酸二甲酯、膦酸二正丁酯、苯基膦酸、膦酸二苯酯、膦酸二苄酯等膦酸或它們的酯等衍生物、膦酸、苯基膦酸等膦酸及它們的酯等衍生物。

它們可單獨使用，也可將2種以上予以併用。

【0102】

(其他成分)

又，本發明之一態樣之阻劑組成物，除了含有上述其他成分以外，也可含有染料、顏料、黏接助劑、光暈防止劑、保存安定劑、消泡劑、形狀改良劑等。

【0103】

[阻劑膜之形成方法]

如上所述，本發明之一態樣之阻劑組成物，儘管含有樹脂之有效成分之含量限制為預定值以下，仍能形成適合各種器件之製造之厚膜之阻劑膜。

阻劑膜之形成方法無特殊限制，例如：具有下列步驟(1)之方法，更具有步驟(2)～(3)之方法較佳。

・步驟(1)：將上述本發明之一態樣之阻劑組成物塗佈在基板上而形成塗膜之步驟。

・步驟(2)：步驟(1)之後進行加熱處理之步驟。

・步驟(3)：形成阻劑圖案之步驟。

【0104】

<步驟(1)>

步驟(1)中，形成塗膜之基板無特殊限制，例如：電子零件用基板、在該基板上形成了預定之配線圖案之基板等，更具體而言，例如矽晶圓、銅、鉻、鐵、

鋁等金屬基板、玻璃基板等。配線圖案之材料不特別限定，例如：銅、鋁、鎳、金等。

【0105】

又，本發明之一態樣使用之基板，視需要可於形成了前述塗膜之側之表面，具有由選自有機系材料及無機系材料之材料形成之下層膜。使用如此的附下層膜之基板時，係在下層膜上形成前述塗膜。

又，形成下層膜之下層膜形成材料，例如：國際公開第2016/021511號記載之下層膜形成用組成物等。

【0106】

本發明之一態樣使用之基板，視需要也可在形成了前述塗膜之側之表面塗佈預濕劑而進行表面處理。

一般而言，從周速比起中心位置顯著較大的外周部會有相當量之阻劑組成物飛散，阻劑組成物之消耗量增大成為問題。對於此問題，藉由在基板之表面上塗佈預濕劑，阻劑組成物易在基板上擴散，能夠使阻劑組成物之供給量減少。

預濕劑，例如：環己酮、乳酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯等。

具體的使用了預濕劑之表面處理方法無特殊限制，例如：日本特開2004-39828號公報記載的方法。

【0107】

在基板上塗佈阻劑組成物之塗佈手段，可適當採用公知之手段，例如：旋轉塗佈、流延塗佈、輥塗佈等。如上述，本發明之一態樣之阻劑組成物可藉由該等塗佈手段形成厚膜之塗膜。

【0108】

<步驟(2)>

本發明之一態樣中，就步驟(2)而言，於步驟(1)後經過實施加熱處理之步驟較佳。藉由實施加熱處理，能夠使基板與阻劑膜之密合性更好。

本步驟中，加熱處理之加熱溫度可依阻劑組成物之組成適當設定，較佳為20～250℃，更佳為20～150℃。

【0109】

<步驟(3)>

步驟(3)，係對於已形成之阻劑膜介隔期望之遮罩圖案進行曝光，而形成預定之阻劑圖案之步驟。

曝光時照射之放射線，例如：可見光線、g射線(波長436nm)、i射線(波長365nm)為代表之紫外線、ArF準分子雷射(波長193nm)、KrF準分子雷射(波長248nm)為代表之遠紫外線、準分子雷射、電子束、極紫外線(EUV)、同步加速器放射線為代表之X射線、及離子束等。

考量安定地形成曝光中之高精度之微細圖案之觀點，放射線照射後進行加熱處理較佳。此加熱處理之加熱溫度較佳為20～250℃，更佳為20～150℃。

【0110】

然後，藉由將已曝光之阻劑膜以顯影液予以顯影，能形成預定之阻劑圖案。

使用之顯影液，宜選擇對於前述阻劑組成物中含有的樹脂(A)有接近的溶解度參數(SP值)的溶劑較佳，例如酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑等極性溶劑、烴系溶劑或鹼水溶液等。又，鹼水溶液中含有的鹼化合物，例如：單、二或三烷胺類；單、二或三烷醇胺類；雜環族胺類；四烷基氫

氧化銨類；膽鹼；1,8-二氮雜雙環[5,4,0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]-5-壬烯等。

【0111】

顯影方法，例如下列方法：將基板於充滿顯影液之槽中浸泡一定時間之方法(浸漬法)、使顯影液利用表面張力堆積在基板表面並靜止一定時間而予以顯影之方法(浸置法)、對於基板表面將顯影液予以噴霧之方法(噴塗法)、於依一定速度旋轉中的基板上以一定速度邊掃描顯影液塗出噴嘴邊持續塗出顯影液之方法(動態點膠法)等。

又，顯影時間無特殊限制，較佳為10秒～90秒。

【0112】

顯影後，亦可實施邊取代為其他溶劑邊停止顯影之步驟。

並且，顯影後實施使用含有有機溶劑之淋洗液進行洗淨之步驟較佳。

顯影後之淋洗步驟使用之淋洗液，只要是已形成之阻劑圖案不溶解即無特殊限制，可使用含有一般的有機溶劑之溶液或水。

前述淋洗液宜使用含有選自烴系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑及醚系溶劑中之至少1種有機溶劑之淋洗液較佳。

進行淋洗步驟之時間無特殊限制，較佳為10秒～90秒。

【0113】

淋洗步驟中，係將已進行顯影之基板使用前述含有有機溶劑之淋洗液進行洗淨處理。洗淨處理的方法不特別限定，例如：於依一定速度旋轉中之基板上持續塗出淋洗液之方法(旋轉塗佈法)、將基板於充滿淋洗液之槽中浸泡一定時間之方法(浸漬法)、對於基板表面將淋洗液予以噴霧之方法(噴塗法)等。

【0114】

阻劑圖案形成後，可藉由進行蝕刻以獲得圖案配線基板。蝕刻的方法，可依使用電漿氣體之乾蝕刻、及利用鹼溶液、氯化銅(II)溶液、氯化鐵(III)溶液等所為之濕蝕刻等公知之方法進行。

阻劑圖案形成後，亦可進行鍍敷。

鍍敷方法不特別限定，例如：銅鍍敷、焊料鍍敷、鎳鍍敷、金鍍敷等。

【0115】

蝕刻後之殘存阻劑圖案，可利用有機溶劑予以剝離。

該有機溶劑不特別限定，例如：PGMEA(丙二醇單甲醚乙酸酯)、PGME(丙二醇單甲醚)、EL(乳酸乙酯)等。上述剝離方法不特別限定，例如：浸漬方法、噴塗方式等。又，已形成阻劑圖案之配線基板，可為多層配線基板，也可具有小徑通孔。

本實施形態中，配線基板，可藉由於阻劑圖案形成後將金屬在真空中蒸鍍，之後將阻劑圖案以溶液予以溶解方法，亦即剝離法(lift-off method)予以形成。

[實施例]

【0116】

以下依實施例說明本發明，但本發明不受該等實施例而有任何限制。又，實施例中之測定值，係使用以下之方法或裝置測定。

【0117】

(1)塗膜之膜厚

由阻劑組成物形成之塗膜之膜厚，係使用膜厚測定系統(裝置名「F20」，FILMETRICS公司製)，於溫度23℃、濕度50%(相對濕度)之恆溫恆濕室內測定。

【0118】

(2)樹脂之構成單元之含有比例

樹脂之構成單元之含有比例，係使用^{13}C-NMR(型式「JNM-ECA500」，日本電子(股)公司製，125MHz)，以氘代氯仿作為溶劑，並以^{13}C之定量模式進行1024次之累積來測定。

【0119】

(3)樹脂之重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)

樹脂之Mw及Mn，係以凝膠滲透層析(GPC)，按下列條件以聚苯乙烯作為標準物質進行測定。

・裝置名：日立製LaChrom系列

・檢測器：RI檢測器L-2490

・管柱：東曹製TSKgelGMHHR-M 2根+保護管柱HHR-H

・溶劑：THF(含安定劑)

・流速1mL/min

・管柱溫度：40℃

並且，計算算出之樹脂之Mw與Mn之比[Mw/Mn]，定義為該樹脂之分子量分布之值。

【0120】

以下之實施例及比較例使用之溶劑如下。

<成分(B1)>

・HBM：2-羥基異丁酸甲酯、前述通式(b-1)中，R^1為甲基之化合物。

・iPHIB：2-羥基異丁酸異丙酯、前述通式(b-1)中，R^1為異丙基之化合物。

・iBHIB：2-羥基異丁酸異丁酯、前述通式(b-1)中，R^1為異丁基之化合物。

・nBHIB：2-羥基異丁酸正丁酯、前述通式(b-1)中，R^1為正丁基之化合物。

<成分(B2)>

・PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

・MMP：3-甲氧基丙酸甲酯

・nBuOAc：乙酸正丁酯

・EL：乳酸乙酯

【0121】

[含液晶樹脂之阻劑組成物]

實施例1a～47a、比較例1a～6a

就液晶樹脂而言，使用將「EP4080G」與「EP4050G」(皆為旭有機材(股)公司製)以1：1(質量比)混合而得之甲酚酚醛清漆樹脂。

將上述甲酚酚醛清漆樹脂84質量份、與重氮萘醌型感光劑(商品名「DTEP-350」，DAITOCHEMIX(股)公司製)16質量份，混合於表1所示之種類及摻合比之溶劑，使其溶解，分別製備係表1及表2記載之有效成分(上述甲酚酚醛清漆樹脂及感光劑)濃度之阻劑組成物。

然後，使用製備而得之阻劑組成物，在矽晶圓上以1600rpm旋塗而形成塗膜，對於該塗膜於110℃進行90秒預烘，形成阻劑膜。測定此阻劑膜上之任意選擇之5處之膜厚，算出此5處膜厚之平均值，定義為平均膜厚。結果示於表1及表2。

【0122】

[表1]

	溶劑之種類、摻合比		有效成分濃度（質量%）	膜厚（nm）
	種類	摻合比（質量%）		
實施例1a	HBM	100	25	2920
實施例2a			20	1880
實施例3a			18	1350
實施例4a			16	1050
實施例5a	iPHB	100	22	2100
實施例6a			20	1550
實施例7a			18	1200
實施例8a	iBHB	100	25	2850
實施例9a			22	1850
實施例10a			20	1450
實施例11a			18	1030
實施例12a	nPHB	100	25	2450
實施例13a			22	1550
實施例14a			20	1200
比較例1a	PGMEA	100	25	1850
比較例2a			23	1480
比較例3a			21	1180
比較例4a	EL	100	25	2050
比較例5a			23	1650
比較例6a			21	1300

[(0123)]

[表2]

	溶剤の種類・掺合量				有効成分濃度（質量%）	平均膜厚（nm）
	種類	掺合量（質量%）	種類	掺合量（質量%）		
実施例15a					25	2560
実施例16a	HBM	70	PGMEA	30	22	1850
実施例17a					20	1460
実施例18a					25	2090
実施例19a	HBM	30	PGMEA	70	22	1550
実施例20a					20	1250
実施例21a					25	2390
実施例22a	HBM	70	MMP	30	22	1680
実施例23a					20	1390
実施例24a					25	1870
実施例25a	HBM	30	MMP	70	22	1360
実施例26a					20	1110
実施例27a					25	2890
実施例28a	HBM	80	nBuOAc	20	22	2040
実施例29a					20	1650
実施例30a					25	2450
実施例31a	iPHB	70	PGMEA	30	22	1710
実施例32a					20	1350
実施例33a					25	2080
実施例34a	iPHB	30	PGMEA	70	22	1490
実施例35a					20	1190
実施例36a					25	2670
実施例37a	BHB	70	PGMEA	30	22	1780
実施例38a					20	1280
実施例39a					25	2060
実施例40a	BHB	30	PGMEA	70	22	1460
実施例41a					20	1160
実施例42a					25	2560
実施例43a	nBHB	70	PGMEA	30	22	1600
実施例44a					20	1250
実施例45a					25	2010
実施例46a	nBHB	30	PGMEA	70	22	1360
実施例47a					20	1130

|(0124)|

由表1可知，實施例1a～14a製備而得之阻劑組成物，相較於同程度之樹脂成分濃度之比較例1a～6a之阻劑組成物，能形成厚膜之阻劑膜。

又，由表2可知，實施例15a～47a製備而得之阻劑組成物，儘管液晶樹脂之含量為20～25質量%之少，仍能形成厚膜之阻劑膜。

【0125】

[含有KrF用樹脂之阻劑組成物]

實施例1b～35b、比較例1b～19b

就KrF用樹脂而言，使用具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯=2/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製，Mw=20,000)。

將上述共聚物、與表3及表4所示之種類及摻合比之混合溶劑混合，分別製備係表3及表4記載之有效成分(KrF用樹脂)濃度之阻劑組成物。

然後，使用製備而得之阻劑組成物，在矽晶圓上以1600rpm旋塗而形成塗膜，對於該塗膜於110℃進行90秒預烘，形成阻劑膜。測定此阻劑膜上之任意選擇之5處之膜厚，算出此5處膜厚之平均值，定義為平均膜厚。結果示於表3及表4。

【0126】

[表3]

	溶剤の種類	有効成分濃度（質量%）	平均膜厚（nm）
実施例1b	HBM	35	25700
実施例2b		30	10600
実施例3b		20	2430
実施例4b		15	1030
実施例5b		10	547
実施例6b	PHB	35	26000
実施例7b		30	11000
実施例8b		20	2110
実施例9b		15	834
実施例10b		10	436
実施例11b	BHB	35	35700
実施例12b		30	15200
実施例13b		20	2320
実施例14b		15	811
実施例15b		10	418
実施例16b	nBHB	35	26900
実施例17b		30	12300
実施例18b		20	2100
実施例19b		15	786
実施例20b		10	400
実施例27b	HBM/nBuOAc=8/2（質量比）の混合溶剤	35	18200
実施例28b		30	8470
実施例29b		20	2350
実施例30b		10	716
実施例31b	HBM/MMP=5/5（質量比）の混合溶剤	40	25000
実施例32b		35	13500
実施例33b		30	5680
実施例34b		20	2170
実施例35b		10	562

[0127]

[表4]

	溶劑之種類	有效成分濃度（質量%）	平均膜厚（nm）
比較例1b	PGMEA	40	21700
比較例2b		35	11200
比較例3b		30	5050
比較例4b		20	1430
比較例5b		15	555
比較例6b		10	444
比較例7b	MMP	30	4190
比較例8b		20	1350
比較例9b		15	676
比較例10b		10	378
比較例11b	nBuOAc	30	7380
比較例12b		20	2070
比較例13b		15	1010
比較例14b		10	481
比較例15b	PL	35	15300
比較例16b		30	7700
比較例17b		20	1870
比較例18b		15	777
比較例19b		10	429

[0128]

由表3及表4可知，實施例1b～35b製備而得之阻劑組成物，相較於相同樹脂成分濃度之比較例1b～19b之阻劑組成物，能形成厚膜之阻劑膜。

[0129]

[含有Ar樹脂之阻劑組成物]

合成例1～6(Ar樹脂(i)～(vi)之合成)

(1)原料單體

在Ar1樹脂(i)～(vi)之合成時，使用以下之原料單體。各原料單體之結構如表5所示。

・EADM：甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛烷酯

・MADM：甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷酯

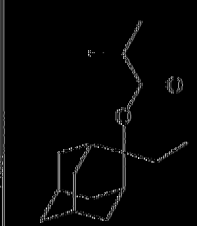
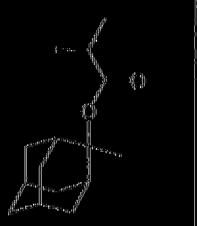
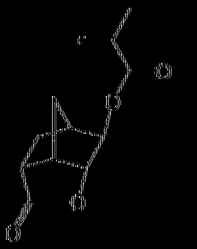
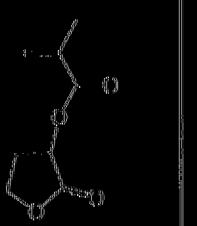
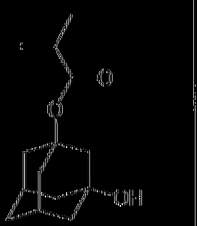
・NML：2-甲基丙烯醯氧-4-氧雜-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷-5-酮

・GBLM：α-甲基丙烯醯氧-γ-丁內酯

・HADM：甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷酯

[0130]

[表5]

原料單體	EADM	MADM	NML	GBLM	HADM
化學結構	甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛烷酯	甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷酯	2-甲基丙烯醯氧-4-氧雜-三環[4.2.1.0^{3,7}]壬烷-5-酮	α-甲基丙烯醯氧-γ-丁內酯	甲基丙烯酸-3-羥基-1-金剛烷酯
結構					

[0131]

(2)Ar1樹脂(i)～(vi)之合成

於300mL之圓底燒瓶內，按表6記載之種類及莫耳比摻合原料單體總量10g，然後加入四氫呋喃(和光純藥工業(股)公司製，特級試藥，不含安定劑)300g，攪拌後於30分鐘氮氣流下進行脫氣。脫氣後添加2,2'-偶氮雙(異丁腈)(東京化成工業(股)公司製，試藥)0.95g，於氮氣流下，於60℃實施聚合反應，以獲得期望之分子量之樹脂。

反應結束後，將已冷卻到室溫(25℃)之反應液滴加到大量過量的己烷，使聚合物析出。分濾析出之聚合物，將獲得之固體以甲醇洗淨後，於50℃使其進行24小時減壓乾燥，分別獲得目的之Arl樹脂(i)～(vi)。

針對獲得之Arl樹脂(i)～(vi)，依上述測定方法，測定及算出各構成單元之含有比例、及Mw、Mn及Mw/Mn。該等結果示於表6。

[0132]

[表6]

Arl樹脂	原料單體之摻合比例(莫耳比)					樹脂之構成單元之含有比例(莫耳%)						樹脂之分子量		
	HAdMA	MAdMA	NMA	GBLMA	HAMA	HAdMA	MAdMA	NMA	GBLMA	HAMA	合計	Mw	Mn	Mw/Mn
樹脂(i)	40		40		20	32.9		38.3		28.9	100	5940	3260	1.82
樹脂(ii)	40			40	20	30.7			43.9	25.4	100	9850	4820	2.04
樹脂(iii)		40	40		20		33.0	37.7		24.3	100	6480	3160	2.05
樹脂(iv)		40		40	20		29.7		44.9	31.4	100	13600	6820	2.32
樹脂(v)		40	40		20		41.6	33.0		25.4	100	14200	7260	1.96
樹脂(vi)		40		60			26.4		74.6		100	11500	3770	3.05

[0133]

實施例1c～18c、比較例1c～12c

將上述合成例1～6獲得之Arl用樹脂(i)～(vi)中任一者和表7及8所示種類之溶劑混合，分別製備成係表7及8記載之有效成分(Arl用樹脂)濃度之阻劑組成物。

然後，使用製備而得之阻劑組成物，在矽晶圓上以3000rpm旋塗而形成塗膜，對於該塗膜於90℃實施60秒預烘，形成阻劑膜。測定此阻劑膜上之任意選擇之5處之膜厚，算出此5處膜厚之平均值，定義為平均膜厚。結果示於表7及表8。

[(0134)]

[表7]

	Art樹脂	溶剤之種類	有効成分濃度（質量%）	平均粒径（nm）
實施例1c	樹脂(i)	HBM	10	343
實施例2c			5	131
實施例3c			2	45.7
實施例4c	樹脂(ii)	HBM	10	373
實施例5c			5	132
實施例6c			2	42.1
實施例7c	樹脂(iii)	HBM	10	361
實施例8c			5	142
實施例9c			2	44.9
實施例10c	樹脂(iv)	HBM	10	401
實施例11c			5	142
實施例12c			2	44.7
實施例13c	樹脂(v)	HBM	10	420
實施例14c			5	143
實施例15c			2	44.1
實施例16c	樹脂(vi)	HBM	10	343
實施例17c			5	133
實施例18c			2	45.4

[(0135)]

[表8]

	ArF樹脂	溶劑之種類	有效成分濃度（質量%）	平均膜厚（nm）
比較例1c	樹脂(i)	PGMEA	10	215
比較例2c			5	95.7
比較例3c			2	28.9
比較例4c	樹脂(ii)	PGMEA	10	237
比較例5c			5	90.0
比較例6c			2	28.1
比較例7c	樹脂(iii)	PGMEA	10	232
比較例8c			5	92.3
比較例9c			2	33.9
比較例10c	樹脂(iv)	PGMEA	10	256
比較例11c			5	97.2
比較例12c			2	29.8

[0136]

由表7及表8可知，實施例1c～18c製備而得之阻劑組成物，相較於相同樹脂成分濃度之比較例1c～12c之阻劑組成物，能形成厚膜之阻劑膜。

[0137]

[實施例1d、比較例1d]

<阻劑性能>

使用前述樹脂(ii)實施下列阻劑性能評價，結果示於表9。

[0138]

(阻劑組成物之製備)

按表9所示之配比製備阻劑組成物。又，表9中之阻劑組成之各成分當中，針對酸產生劑(C)及溶劑係使用以下之物。

酸產生劑(C)

P-1：三[氟-1-]烷磺酸三苯基鋶(Sigma-Aldrich公司)

溶劑

S-1：2-羥基異丁酸甲酯(三菱瓦斯化學公司製)

S-1：丙二醇單甲醚乙酸酯(關東化學公司製)

[表9]

	阻劑組成物				評價結果	
	樹脂(ii) [重量份]	P-1 [重量份]	S-1 [重量份]	S-2 [重量份]	圖案 評價	圖案 膜厚
實施例1d	2.3	0.2	97.5	-	良好	良好
比較例1d	2.7	0.2	-	97.1	良好	不良

【0139】

(阻劑組成物之阻劑性能之評價方法)

將均勻的阻劑組成物旋轉塗佈在清潔的矽晶圓上後，於90℃之熱板進行曝光前烘烤(PB)，形成厚度50nm之阻劑膜。對於獲得之阻劑膜使用電子束描繪裝置(ELS-7500，Elionix(股)公司製)照射500nm間隔之1：1之線與間距設定之電子束。該照射後，將阻劑膜於90℃加熱90秒，於氫氧化四甲基銨(TMAH)2.38質量%之鹼顯影液中浸漬60秒而進行顯影。之後將阻劑膜以超純水清洗30秒，予以乾燥並形成阻劑圖案。針對形成之阻劑圖案，以掃描型電子顯微鏡(日立先端科技(股)製S-4800)觀察線與間距，評價阻劑組成物之由於電子束照射所致之反應性。

【0140】

針對阻劑圖案評價，實施例1d及比較例1d皆藉由照射500nm間隔之1：1之線與間距設定之電子束，獲得了良好的阻劑圖案。又，針對其阻劑圖案之膜厚，實施例1d之膜厚較厚，確認具備為了將阻劑圖案予以轉印的充分蝕刻耐性。而比較例1d之膜厚較薄，確認不具有為了將圖案轉印所必要之蝕刻耐性。

【0141】

如上，當使用了符合本實施形態之要件之阻劑組成物時，相較於不符合該要件之比較例1d之阻劑組成物，能賦予良好的阻劑圖案形狀。只要符合前述本實施形態之要件，則針對實施例記載之阻劑組成物以外亦呈現同樣的效果。

【0142】

[含有ArF阻劑用樹脂及酸產生劑之阻劑組成物]

按表10及表11所示之配比製備阻劑組成物，實施對於表10及表11所示之作為原料使用之ArF用樹脂(i)～(v)及酸產生劑(i)～(iv)之溶解性評價。

<溶劑>

HBM：2-羥基異丁酸甲酯(三菱瓦斯化學公司製)

αMBM：α-甲氧基異丁酸甲酯(參考「US2014/0275016號」合成)

αFBM：α-甲醯氧基異丁酸甲酯(參考「WO2020/004467號」合成)

αABM：α-乙醯氧基異丁酸甲酯(參考「WO2020/004466號」合成)

3HBM：3-羥基異丁酸甲酯(東京化成工業公司製)

PGME：1-甲氧基-2-丙醇(Sigma Aldrich公司製)

<樹脂>

依上述方法合成以下之組成(分子量)之樹脂。

(i)EADM/NML=18/82(Mn=3750)

(ii)MADM/NML=25/75(Mn=2740)

(iii)MADM/GBLM=25/75(Mn=3770)

(iv)MADM/NML/HADM=42/33/25(Mn=7260)

(v)具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製，Mw=12,000)

<酸產生劑>

(i)WPAG-336(富士軟片和光純藥公司製)

(ii)WPAG-367(富士軟片和光純藥公司製)

(iii)WPAG-145(富士軟片和光純藥公司製)

(iv)三氟-1-丁烷磺酸三苯基銕(Sigma-Aldrich公司)

【0143】

在表10所示之種類之溶劑中投入表10所示之種類之樹脂，使樹脂濃度成為15wt%，並投入表10所示之種類之酸產生劑，使酸產生劑濃度成為1wt%，分別製備成實施例A1-1～A1-5及比較例A1-1之阻劑組成物。以目視按以下之基準評價於室溫攪拌24小時後之狀態。

評價S：溶解(以目視確認為澄清溶液)

評價A：大致溶解(以目視確認為大致澄清的溶液)

評價C：不溶(以目視確認為混濁溶液)

【0144】

於表11所示之溶劑中投入表11所示之樹脂，使樹脂濃度成為40wt%，並投入表11所示種類之酸產生劑，使酸產生劑濃度成為預定之濃度，各自製備為實施例A2-1a～A2-5d及比較例A2-1之阻劑組成物。以目視按以下之基準評價於室溫攪拌1小時後之狀態。

評價S：5wt%溶解(以目視確認為澄清溶液)

評價A：1wt%溶解(以目視確認為澄清溶液)

評價C：1wt%不溶(以目視確認為混濁溶液)

結果示於表10及表11。

[表10]

	溶劑	樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑
		(iv)	(iv)	(iv)	(iv)
實施例A1-1	HBM/αMBM (1：1 重量比)	A	A	S	S
實施例A1-2	HBM/αFBM (1：1 重量比)	S	S	S	S
實施例A1-3	HBM/3HBM (1：1 重量比)	A	A	S	S
實施例A1-4	HBM	A	A	S	S
實施例A1-5	HBM/PGME (1：1 重量比)	A	A	S	S
比較例A1-1	PGMEA	C	C	C	C

[表11]

	溶劑	樹脂	樹脂	樹脂
		(v)	(v)	(v)
		酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑
		(i)	(ii)	(iii)
實施例A2-1a	HBM/αMBM (1：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-1b	HBM/αMBM (9：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-1c	HBM/αMBM (1：0.001重量比)	S	S	S
實施例A2-1d	HBM/αMBM (1：0.00005重量比)	S	S	S
實施例A2-2a	HBM/αFBM (1：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-2b	HBM/αFBM (9：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-2c	HBM/αFBM (1：0.001重量比)	S	S	S
實施例A2-2d	HBM/αFBM (1：0.00005重量比)	S	S	S
實施例A2-3a	HBM/3HBM (1：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-3b	HBM/3HBM (9：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-3c	HBM/3HBM (1：0.001重量比)	S	S	S
實施例A2-3d	HBM/3HBM (1：0.00005重量比)	S	S	S
實施例A2-4	HBM	S	S	A
實施例A2-5a	HBM/PGME (1：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-5b	HBM/PGME (9：1 重量比)	S	S	S
實施例A2-5c	HBM/PGME (1：0.001重量比)	S	S	S
實施例A2-5d	HBM/PGME (1：0.00005重量比)	S	S	S
比較例A2-1	PGMEA	A	C	A

【0145】

由表10可知，實施例A1-1～A1-5製備而得之阻劑組成物，相較於比較例A1-1之阻劑組成物，對於樹脂之溶解性較優良，可製備成各種阻劑組成物。尤其，

溶劑(B)含有αFBM作為前述溶劑(B2)之阻劑組成物，對於任一樹脂皆顯示高溶解性，可理想地使用。

【0146】

由表11可知，實施例A2-1a～A2-5d製備而得之阻劑組成物，相較於比較例A2-1之阻劑組成物，對於酸產生劑之溶解性優良，使用任一酸產生劑皆能製備阻劑組成物。尤其溶劑(B)含有αMBM、αFBM、或3HBM作為前述溶劑(B2)之阻劑組成物，對於任一酸產生劑皆顯示高溶解性，可理想地使用。

【0147】

[含有KrF用樹脂之阻劑組成物]

將作為KrF用樹脂之具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製，Mw=12,000)和表12所示之種類之溶劑混合，分別製備成係表12記載之有效成分(KrF用樹脂)濃度之阻劑組成物。

然後使用製備而得的阻劑組成物，在矽晶圓上以1500rpm旋塗而形成塗膜，對於該塗膜於140℃實施60秒之預烘，形成阻劑膜。測定在此阻劑膜上之任意選擇的5處的膜厚，算出此5處之膜厚之平均值，定義為平均膜厚，並評價膜厚。並將膜厚之最大值與最小值之膜厚差除以平均值，評價作為膜均勻性。結果示於表12。

膜厚：

評價A：20μm以上

評價B：15μm以上且未達20μm

評價C：未達15μm

膜均勻性：

評價A：未達15

評價B：15以上且未達30

評價C：30以上

【0148】

[表12]

		濃度	膜厚	膜均勻性
		wt%		
實施例A3-1a	HBM/αMBM (1：1 重量比)	40	B	A
實施例A3-1b	HBM/αMBM (1：1 重量比)	45	A	A
實施例A3-1c	HBM/αMBM (1：0.001重量比)	45	A	A
實施例A3-2a	HBM/αFBM (1：1 重量比)	40	A	A
實施例A3-2b	HBM/αFBM (1：2 重量比)	40	A	B
實施例A3-2c	HBM/αFBM (1：0.001重量比)	40	A	A
實施例A3-3a	HBM/3HBM (1：1 重量比)	40	B	A
實施例A3-3b	HBM/3HBM (9：1 重量比)	40	B	A
實施例A3-3c	HBM/3HBM (1：0.001量比)	40	B	A
實施例A3-4a	HBM	40	B	A
實施例A3-4b	HBM	45	B	B
實施例A3-5a	HBM/PGME (1：1 重量比)	40	B	A
實施例A3-5b	HBM/PGME (9：1 重量比)	45	B	A
實施例A3-5c	HBM/PGME (1：0.001重量比)	45	B	A
比較例A3-1a	PGMEA	40	C	-
比較例A3-1b	PGMEA	45	C	-

【0149】

由表12可知，實施例A3-1a～A3-5c製備而得之阻劑組成物，相較於比較例A3-1a～A3-1b之阻劑組成物，能夠形成厚膜之阻劑膜。尤其溶劑(B)含有αMBM、αFBM、3HBM、或PGME作為前述溶劑(B2)之阻劑組成物，皆為膜均勻性優異，可理想地使用。又，含有αFBM之阻劑組成物，當樹脂濃度為40wt%時，膜厚可為20μm以上，可理想地使用。此外，含有αMBM之阻劑組成物，樹脂濃度可為45wt%，膜厚可為20μm以上，能理想地使用。

【0150】

<阻劑膜之面內均勻性評價>

將具有前述KrF用樹脂(羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製，Mw=12,000))和表13所示之種類之溶劑混合，分別製備係表13記載之有效成分(KrF用樹脂)濃度之阻劑組成物。

然後使用製備而得之阻劑組成物，在矽晶圓上以主旋塗1200rpm形成塗膜，對於該塗膜於110℃實施90秒之預烘，形成平均膜厚7.2μm之阻劑膜。於此阻劑膜上之直徑方向以3mm間隔測定50個點的膜厚。膜厚之標準偏差之3倍除以平均膜厚，算出膜厚不均3σ，評價面內均勻性。結果示於表13。

面內均勻性：

評價A：未達0.02

評價B：0.02以上且未達0.04

評價C：0.04以上

[表13]

		濃度	面內均勻性
		wt%	
實施例A4-1a	HBM/PGME (3：7 重量比)	30.9	A
實施例A4-1b	HBM/PGME (7：3 重量比)	30.1	A
實施例A4-2a	HBM	29.4	B
比較例A4-1a	PGME	31.8	C

【0151】

<阻劑性能>

使用前述樹脂(ii)(MADM/NML=25/75)，實施下列阻劑性能評價，結果示於表14。

圖案評價：

評價S：形成矩形之阻劑圖案

評價A：形成大約矩形之阻劑圖案

評價C：未形成矩形之阻劑圖案

圖案膜厚：

評價A：具備為了圖案轉印必要之蝕刻耐性

評價C：不具備為了圖案轉印必要之蝕刻耐性

【0152】

(阻劑組成物之製備)

按表14所示之配比製備阻劑組成物。又，表14中之阻劑組成物之各成分之中，針對酸產生劑(C)及溶劑使用以下之物。

酸產生劑(C)

P-1：三氟-1-丁烷磺酸三苯基銃(Sigma-Aldrich公司)

[表14]

	阻劑組成物				評價結果	
	樹脂(ii) [重量份]	P-1 [重量份]	B1 [重量份]	B2 [重量份]	圖案 評價	圖案 膜厚
實施例A5-1	2.3	0.2	HBM 97.5	-	A	A
實施例A5-2a	2.3	0.2	HBM 48.8	αMBM 48.8	A	A
實施例A5-2b	2.3	0.2	HBM 97.5	αMBM 0.098	A	A
實施例A5-3a	2.3	0.2	HBM 48.8	αFBM 48.8	A	A
實施例A5-3b	2.3	0.2	HBM 97.5	αFBM 0.098	A	A
實施例A5-4a	2.3	0.2	HBM 48.8	αABM 48.8	A	A
實施例A5-4b	2.3	0.2	HBM 97.5	αABM 0.098	A	A
實施例A5-5a	2.3	0.2	HBM 48.8	3HBM 48.8	S	A
實施例A5-5b	2.3	0.2	HBM 97.5	3HBM 0.098	S	A
實施例A5-6a	2.3	0.2	HBM 48.8	PGME 48.8	A	A
實施例A5-6b	2.3	0.2	HBM 97.5	PGME 0.098	A	A
比較例A5	2.7	0.2	-	PGMEA 97.1	A	C

【0153】

(阻劑組成物之阻劑性能之評價方法)

將均勻的阻劑組成物旋轉塗佈在清潔的矽晶圓上後，以90℃之熱板進行曝光前烘烤(PB)，形成厚度50nm之阻劑膜。對於獲得之阻劑膜使用電子束描繪裝置(ELS-7500，Elionix(股)公司製)，照射500nm間隔之1：1之線與間距設定之電子束。該照射後將阻劑膜於90℃加熱90秒，於氫氧化四甲基銨(TMAH)2.38質量%之鹼顯影液浸漬60秒而實施顯影。之後將阻劑膜以超純水清洗30秒，並乾燥而形成阻劑圖案。針對形成之阻劑圖案，以掃描型電子顯微鏡(日立先端科技(股)製S-4800)觀察線與間距，評價阻劑組成物之由於電子束照射所致之反應性。

【0154】

針對阻劑圖案評價，實施例A5-1～A5-6b及比較例A5皆藉由照射500nm間隔之1：1之線與間距設定之電子束，而獲得了良好的阻劑圖案。又，針對此阻劑圖案之膜厚，實施例A5-1～A5-6b之膜厚較厚，確認具備為了將阻劑圖案轉印所必要之充分蝕刻耐性。另一方面，比較例A5之膜厚變薄，確認不具備為了將圖案轉印所必要之蝕刻耐性。尤其溶劑(B)含有3HBM作為前述溶劑(B2)之阻劑組成物，獲得之阻劑圖案之形狀為矩形，圖案轉印性能優異，可理想地使用。

【0155】

如上，當使用了符合本實施形態之要件之阻劑組成物時，相較於不符合該要件之比較例A5之阻劑組成物，能夠賦予較良好的阻劑圖案形狀。

【0156】

只要是符合前述本實施形態之要件，即使是實施例記載之阻劑組成物以外亦呈現同樣的效果。

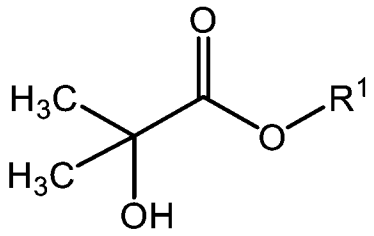
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種阻劑組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，

該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，

按該阻劑組成物之全量基準計之有效成分之含量為45質量%以下，



(b-1)

上式(b-1)中，R^1為碳數1～10之烷基。

【請求項2】

如請求項1之阻劑組成物，更含有選自感光劑及酸產生劑中之至少1種之添加劑(C)。

【請求項3】

如請求項1或2之阻劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R^1為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之阻劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R^1為乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之阻劑組成物，其中，該溶劑(B)含有該化合物(B1)以外之溶劑(B2)。

【請求項6】

如請求項5之阻劑組成物，其中，該溶劑(B)含有選自由α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、及3-羥基異丁酸甲酯構成之群組中之一種以上作為該溶劑(B2)。

【請求項7】

如請求項5之阻劑組成物，其中，該溶劑(B)含有選自由α-甲氧基異丁酸甲酯、α-甲醯氧基異丁酸甲酯、α-乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、及1-甲氧基-2-丙醇構成之群組中之一種以上作為該溶劑(B2)。

【請求項8】

如請求項5至7中任一項之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量，按該化合物(B1)之全量100質量%為基準計，係100質量%以下。

【請求項9】

如請求項8之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按該化合物(B1)之全量100質量%為基準計，係未達70質量%。

【請求項10】

如請求項8或9之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按該化合物(B1)之全量100質量%為基準計，係0.0001質量%以上。

【請求項11】

如請求項5至10中任一項之阻劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按阻劑組成物之全量100質量%為基準計，係未達100質量%。

【請求項12】

如請求項1至11中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有酚醛清漆型樹脂(A1)。

【請求項13】

如請求項1至11中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有樹脂(A2)，該樹脂(A2)具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、及因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)中之至少一者。

【請求項14】

如請求項1至11中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有樹脂(A3)，該樹脂(A3)具有具金剛烷結構之構成單元(a3-1)。

【請求項15】

如請求項14之阻劑組成物，其中，該樹脂(A3)係同時具有構成單元(a3-1)及具內酯結構之構成單元(a3-2)之共聚物。

【請求項16】

如請求項14或15之阻劑組成物，其中，具經羥基取代之金剛烷結構之構成單元(a3-1α)之含量，相對於該樹脂(A3)之構成單元之全量未達50莫耳%。

【請求項17】

如請求項1至11中任一項之阻劑組成物，其中，該樹脂(A)含有樹脂(A4)，該樹脂(A4)具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)、具金剛烷結構之構成單元(a3-1)、及具內酯結構之構成單元(a3-2)中之任二者以上之構成單元。

【請求項18】

一種阻劑膜形成方法，包括下列步驟：

步驟(1)：將如請求項1至17中任一項之阻劑組成物塗佈在基板上而形成塗膜，

步驟(2)：在步驟(1)之後進行加熱處理，及

步驟(3)：形成阻劑圖案。