(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119452307 A
(43)申请公布日 2025.02.14

(21)申请号 202380050844.4
(22)申请日 2023.07.03
(30)优先权数据
2022-113283 2022.07.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/024544 2023.07.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/014330 JA 2024.01.18
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 冈田拓巳 星野良辅 佐藤英之 片桐诚之 铃木周 越后雅敏
(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322
专利代理师 龙淳 程采
(51)Int.Cl.
G03F 7/11(2006.01)
C08L 57/00(2006.01)
C08L 61/08(2006.01)
C08L 83/00(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/023(2006.01)
G03F 7/039(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)

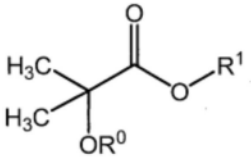
权利要求书2页 说明书32页

(54)发明名称

抗蚀剂辅助膜组合物和使用了该组合物的图案形成方法

(57)摘要

根据本发明,提供一种抗蚀剂辅助膜组合物,其含有树脂(A)和包含下述通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B),上述抗蚀剂辅助膜组合物的以总量基准计的有效成分的含量为45质量%以下〔上述式(b-1)中,R^0为碳原子数1～10的烷基、碳原子数6～10的芳基或碳原子数1～10的酰基,R^1为氢原子或碳原子数1～10的烷基〕。



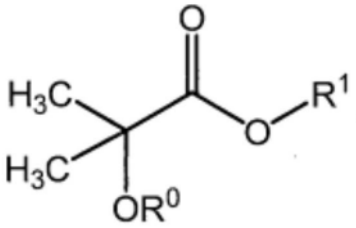
(b-1)

CN 119452307 A

1.一种抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

含有树脂A和包含下述通式(b-1)所示的化合物B1的溶剂B,

所述抗蚀剂辅助膜组合物的以总量基准计的有效成分的含量为45质量%以下,



(b-1)

所述式(b-1)中,R^0为碳原子数1～10的烷基、碳原子数6～10的芳基或碳原子数1～10的酰基,R^1为氢原子或碳原子数1～10的烷基。

2.根据权利要求1所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述溶剂B不含2—甲氧基异丁酸甲酯MBM、2—甲酰氧基异丁酸甲酯FBM和2—乙酰氧基异丁酸甲酯ABM。

3.根据权利要求1或2所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

还含有选自感光剂和产酸剂中的至少一种添加剂C。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

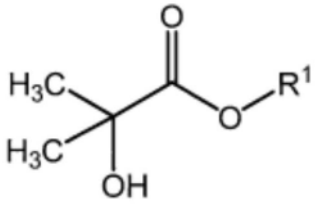
所述通式(b-1)中的R^0为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、萘基、甲酰基、乙酰基、丙酰基或苯甲酰基。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述通式(b-1)中的R^1为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述溶剂B包含下述通式(b-2)所示的化合物作为所述化合物B1以外的溶剂B2,



(b-2)

所述式(b-2)中,R^1为氢原子或碳原子数1～10的烷基。

7.根据权利要求6所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述溶剂B包含选自2—羟基异丁酸甲酯和2—羟基异丁酸中的一种以上作为所述溶剂B2。

8.根据权利要求6或7所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

以抗蚀剂辅助膜组合物的总量即100质量%基准计,所述溶剂B2的含量低于100质量%。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述树脂A包含酚醛清漆型树脂A1。

10.根据权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述树脂A包含烯属不饱和型树脂A2。

11.根据权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述树脂A包含高碳型树脂A3。

12.根据权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述树脂A包含含硅型树脂A4。

13.根据权利要求1～12中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述抗蚀剂辅助膜为抗蚀剂下层膜。

14.根据权利要求1～12中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

所述抗蚀剂辅助膜为抗蚀剂中间层膜。

15.根据权利要求6或7所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其特征在于,

以所述化合物B1的总量即100质量%基准计,所述溶剂B2的含量为100质量%以下。

16.一种图案形成方法,其特征在于,包括:

在基板上使用权利要求13所述的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂下层膜的工序A-1;

在所述抗蚀剂下层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序A-2;和

在所述工序A-2之后,向所述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线进行显影的工序A-3。

17.一种图案形成方法,其特征在于,包括:

在基板上使用权利要求13所述的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂下层膜的工序B-1;

在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂中间层膜的工序B-2;

在所述抗蚀剂中间层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序B-3;

在所述工序B-3之后,向所述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线,进行显影形成抗蚀剂图案的工序B-4;和

在所述工序B-4之后,将所述抗蚀剂图案作为掩模对所述抗蚀剂中间层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂中间层膜图案作为蚀刻掩模对所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂下层膜图案作为蚀刻掩模对基板进行蚀刻,从而在基板上形成图案的工序B-5。

18.一种图案形成方法,其特征在于,包括:

在基板上形成抗蚀剂下层膜的工序B-1;

在所述抗蚀剂下层膜上使用权利要求14所述的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂中间层膜的工序B-2;

在所述抗蚀剂中间层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序B-3;

在所述工序B-3之后,向所述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线,进行显影形成抗蚀剂图案的工序B-4;和

在所述工序B-4之后,将所述抗蚀剂图案作为掩模对所述抗蚀剂中间层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂中间层膜图案作为蚀刻掩模对所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂下层膜图案作为蚀刻掩模对基板进行蚀刻,从而在基板上形成图案的工序B-5。

抗蚀剂辅助膜组合物和使用了该组合物的图案形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及抗蚀剂辅助膜组合物和使用了该组合物的图案形成方法。

背景技术

[0002] 近年来,伴随半导体元件的高集成化和高速化,要求图案规则更精细。在这样的状况下,在目前用作通用技术的采用了光照曝光的光刻技术中,对于所使用的光源,就如何能够进行精细且高精度的图案加工进行着各种技术开发。

[0003] 作为抗蚀剂图案形成时所使用的光刻用光源,在集成度低的部分,广泛使用以汞灯的g线(436nm)或i线(365nm)为光源的光照曝光。而在集成度高的需要精细化的部分,使用了波长更短的KrF准分子激光(248nm)或ArF准分子激光(193nm)的光刻技术也已投入实用,在需要更精细的最前沿一代的技术中,使用极紫外光(EUV,13.5nm)的光刻技术也趋于实用。此外,为了提高精细化,使用了用于改善光致抗蚀剂性能的各种抗蚀剂辅助膜。

[0004] 伴随KrF准分子激光和ArF准分子激光的应用,活性光线的来自基板的漫反射和驻波的影响已成为大问题,作为用于防止光致抗蚀剂与被加工基板之间的反射的抗蚀剂下层膜,广泛采用着设置抗反射膜(Bottom Anti-Reflective Coating,底部抗反射涂层,BARC)的方法。

[0005] 作为抗反射膜,已知钛、二氧化钛、氮化钛、氧化铬、碳、α-硅等无机抗反射膜、以及由吸光性物质和高分子化合物构成的有机抗反射膜。前者在成膜时需要真空蒸镀装置、CVD装置、溅射装置等设备,而后者的优点在于不需要特别的设备,从而进行了大量研究。

[0006] 例如可以举出同一分子内具有作为交联反应基团的羟基和吸光基团的丙烯酸树脂型抗反射膜(参照专利文献1)、同一分子内具有作为交联反应基团的羟基和吸光基团的酚醛清漆树脂型抗反射膜(参照专利文献2)等。

[0007] 作为有机抗反射膜材料的优选物性,记载了对光和放射线具有大的吸光度、不会发生与光致抗蚀剂层的混溶(不溶于抗蚀剂溶剂)、在涂布时或加热干燥时不会有低分子扩散物从抗反射膜材料向面涂抗蚀剂中扩散、具有比光致抗蚀剂快的干式蚀刻速度(参照非专利文献1)等。

[0008] 在采用了EUV光刻技术的器件制造工艺中,由于基底基板或EUV造成的不利影响,EUV光刻技术用抗蚀剂的图案变成包边形状或钻刻(undercut)形状,无法形成平直形状的良好抗蚀剂图案,出现对EUV的灵敏度低、得不到令人满意的生产量等问题。因此,在EUV光刻技术中虽然不需要具有抗反射能力的抗蚀剂下层膜(抗反射膜),但却需要能够减少它们的不利影响、形成平直形状的良好的抗蚀剂图案、提高抗蚀剂灵敏度的EUV光刻技术用抗蚀剂下层膜。

[0009] 此外,EUV光刻技术用抗蚀剂下层膜在成膜后在其上涂布抗蚀剂,因此与抗反射膜同样,不发生与光致抗蚀剂层的混溶(不溶于抗蚀剂溶剂)、与抗蚀剂的密合性优异是其必须的性能。

[0010] 而且,在使用EUV光刻技术这一代的产品中,由于抗蚀剂图案线宽非常精细,因此

EUV光刻技术用抗蚀剂渴望薄膜化。为此,需要大幅减少利用蚀刻除去有机抗反射膜的工序所消耗的时间,需要能够在薄膜状态下使用的EUV光刻技术用抗蚀剂下层膜、或与EUV光刻技术用抗蚀剂的蚀刻速度的选择比大的EUV光刻技术用抗蚀剂下层膜。

[0011] 而且广为人知的是,一旦抗蚀剂图案这样趋于细线化,在用作典型的抗蚀剂图案形成方法的单层抗蚀剂法中,图案的高度与图案线宽之比(高宽比)就会增大,因显影时的显影液的表面张力会导致图案塌陷。因此,为了在阶梯基板上形成高宽比大的图案,已知将干式蚀刻性能不同的膜叠层而形成图案的多层抗蚀剂法是优异的方法。于是,开发出了将含硅光敏聚合物形成的光致抗蚀剂层与以碳、氢和氧为主要构成元素的有机聚合物——例如酚醛清漆系聚合物形成的下层组合的双层抗蚀剂法(例如参照专利文献3),以及将单层抗蚀剂法所使用的有机系光敏聚合物形成的光致抗蚀剂层、硅系聚合物或硅系CVD膜形成的中间层和有机聚合物形成的下层组合的三层抗蚀剂法(例如参照专利文献4)。

[0012] 在该三层抗蚀剂法中,首先使用碳氟化合物系干式蚀刻气体将光致抗蚀剂层的图案转印到含硅中间层上,然后将该图案作为掩模,利用含氧气体对以碳和氢为主要构成元素的有机下层膜进行干式蚀刻来进行图案转印,将其作为掩模,通过干式蚀刻在被加工基板上形成图案。然而,在20nm级以后的半导体元件制造工艺中,在将该有机下层膜图案作为硬掩模通过干式蚀刻对被加工基板进行图案转印时,可见该下层膜图案出现扭曲或弯曲的现象。

[0013] 作为在被加工基板上形成的碳质硬掩膜,通常是以甲烷气体、乙烷气体、乙炔气体等为原料通过CVD法制成的无定形碳(后文称为CVD-C)膜。已知这种CVD-C膜能够尽可能减少膜中的氢原子,对上述图案的扭曲和弯曲是非常有效的。但还已知在基底的被加工基板存在阶梯的情况下,由于CVD工艺的特性,很难将这样的阶梯填平。因此,在用CVD-C膜将具有阶梯的被加工基板埋入后再利用光致抗蚀剂形成图案时,由于被加工基板的阶梯的影响,光致抗蚀剂的涂布面也出现阶梯,因此光致抗蚀剂的膜厚变得不均匀,结果导致光刻时的焦点裕度和图案形状变差。

[0014] 另一方面,已知在通过旋涂法形成了作为在紧邻被加工基板上方形成的碳质硬掩模的下层膜的情况下,具有能够将阶梯基板的阶梯填平的优点。用该下层膜材料对该基板进行平坦化处理,就能够抑制在此之上成膜的含硅中间层及光致抗蚀剂的膜厚波动,能够扩大光刻技术的焦点裕度,形成正常的图案。

[0015] 因此,寻求在对被加工基板进行干式蚀刻加工时蚀刻耐受性高、能够利用旋涂法在被加工基板上形成具有高平坦性的膜的下层膜材料(旋涂碳膜)以及用于形成下层膜(旋涂碳膜)的方法。

[0016] 通常,旋涂碳膜使用含碳量高的材料。当将这种含碳量高的材料用于抗蚀剂下层膜时,基板加工时的蚀刻耐受性提高,结果能够实现更精确的图案转印。作为这样的旋涂碳膜,已知酚醛清漆树脂(例如参照专利文献5)。此外还已知由含有苊烯系聚合物的抗蚀剂旋涂碳膜组合物形成的旋涂碳膜表现出良好的性能(例如参照专利文献6)。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献1:美国专利第5919599号说明书

[0020] 专利文献2:美国专利第5693691号说明书

[0021] 专利文献3:日本特开2000-143937号公报

[0022] 专利文献4:日本特开2001-40293号公报

[0023] 专利文献5:日本特开2010-15112号公报

[0024] 专利文献6:日本特开2005-250434号公报

[0025] 非专利文献

[0026] 非专利文献1:国际光学工程学会会刊第3678卷第174～185页(Proc.SPIE,Vol.3678,174-185)(1999)

发明内容

[0027] 发明所要解决的课题

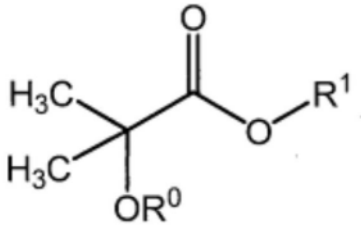
[0028] 这样制造半导体元件或液晶元件等各种器件时所使用的光致抗蚀剂辅助膜材料根据该器件的种类所需要的性能也不同。因此,需要一种能够形成适合制造各种器件的抗蚀剂辅助膜的光致抗蚀剂辅助膜材料。

[0029] 用于解决课题的技术方案

[0030] 本发明的发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现:通过含有树脂和包含具有特定结构的化合物的溶剂、且将有效成分的含量限制在规定值以下的抗蚀剂辅助膜组合物,能够解决上述课题。即,本发明如下所述。

[0031] <1>一种抗蚀剂辅助膜组合物,其含有树脂(A)和包含下述通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B),

[0032] 上述抗蚀剂辅助膜组合物的以总量基准计的有效成分的含量为45质量%以下。

[0033] 

(b-1)

[0034] 〔上述式(b-1)中,R^0为碳原子数1～10的烷基、碳原子数6～10的芳基或碳原子数1～10的酰基,R^1为氢原子或碳原子数1～10的烷基。〕

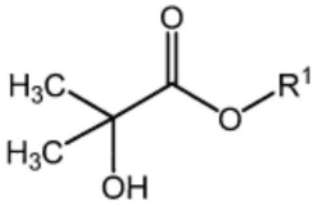
[0035] <2>根据上述<1>所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述溶剂(B)不含2-甲氧基异丁酸甲酯(MBM)、2-甲酰氧基异丁酸甲酯(FBM)、2-乙酰氧基异丁酸甲酯(ABM)。

[0036] <3>根据上述<1>或<2>所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,还含有选自感光剂和产酸剂中的至少一种添加剂(C)。

[0037] <4>根据上述<1>～<3>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述通式(b-1)中的R^0为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、萘基、甲酰基、乙酰基、丙酰基或苯甲酰基。

[0038] <5>根据上述<1>～<4>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述通式(b-1)中的R^1为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

[0039] <6>根据上述<1>～<5>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述溶剂(B)包含下述通式(b-2)所示的化合物作为上述化合物(B1)以外的溶剂(B2)。

[0040] 

(b-2)

[0041] 〔上述式(b-2)中,R^1为氢原子或碳原子数1～10的烷基。〕

[0042] <7>根据上述<6>所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述溶剂(B)包含选自2-羟基异丁酸甲酯和2-羟基异丁酸中的一种以上作为上述溶剂(B2)。

[0043] <8>根据上述<6>或<7>所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,以抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,上述溶剂(B2)的含量低于100质量%。

[0044] <9>根据上述<1>～<8>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述树脂(A)包含酚醛清漆型树脂(A1)。

[0045] <10>根据上述<1>～<8>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述树脂(A)包含烯属不饱和型树脂(A2)。

[0046] <11>根据上述<1>～<8>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述树脂(A)包含高碳型树脂(A3)。

[0047] <12>根据上述<1>～<8>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述树脂(A)包含含硅型树脂(A4)。

[0048] <13>根据上述<1>～<12>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述抗蚀剂辅助膜为抗蚀剂下层膜。

[0049] <14>根据上述<1>～<12>中任一项所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,上述抗蚀剂辅助膜为抗蚀剂中间层膜。

[0050] <15>根据上述<6>或<7>所述的抗蚀剂辅助膜组合物,其中,以上述化合物(B1)的总量(100质量%)基准计,上述溶剂(B2)的含量为100质量%以下。

[0051] <16>一种图案形成方法,其包括:

[0052] 在基板上使用上述<13>所述的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂下层膜的工序(A-1);

[0053] 在上述抗蚀剂下层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序(A-2);和

[0054] 在上述工序(A-2)之后,向上述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线进行显影的工序(A-3)。

[0055] <17>一种图案形成方法,其包括:

[0056] 在基板上使用上述<13>所述的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂下层膜的工序(B-1);

[0057] 在上述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂中间层膜的工序(B-2);

[0058] 在上述抗蚀剂中间层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序(B-3);

[0059] 在上述工序(B-3)之后,向上述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线,进行显影形成抗蚀剂图案的工序(B-4);和

[0060] 在上述工序(B-4)之后,将上述抗蚀剂图案作为掩模对上述抗蚀剂中间层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂中间层膜图案作为蚀刻掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,将所

得到的抗蚀剂下层膜图案作为蚀刻掩模对基板进行蚀刻,从而在基板上形成图案的工序(B-5)。

[0061] <18>一种图案形成方法,其包括:

[0062] 在基板上形成抗蚀剂下层膜的工序(B-1);

[0063] 在上述抗蚀剂下层膜上使用上述<14>所述的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂中间层膜的工序(B-2);

[0064] 在上述抗蚀剂中间层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序(B-3);

[0065] 在上述工序(B-3)之后,向上述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线,进行显影形成抗蚀剂图案的工序(B-4);和

[0066] 在上述工序(B-4)之后,将上述抗蚀剂图案作为掩模对上述抗蚀剂中间层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂中间层膜图案作为蚀刻掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂下层膜图案作为蚀刻掩模对基板进行蚀刻,从而在基板上形成图案的工序(B-5)。

[0067] 发明效果

[0068] 本发明的一个优选实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物尽管将包含树脂的有效成分的含量限制在规定值以下,但仍能够形成适于制造各种器件的抗蚀剂辅助膜。

具体实施方式

[0069] [抗蚀剂辅助膜组合物]

[0070] 本发明的抗蚀剂辅助膜组合物含有树脂(A)(以下又称“成分(A)”)和包含通式(b-1)所示的化合物(B1)的溶剂(B)(以下又称“成分(B)”)。其中,在本发明中,“抗蚀剂辅助膜”表示抗蚀剂的上层所使用的膜和抗蚀剂的下层所使用的膜的所有膜,例如包括抗蚀剂上层膜、抗蚀剂中间层膜和抗蚀剂下层膜等。

[0071] 另外,本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物优选还含有选自感光剂和产酸剂中的至少一种添加剂(C)(以下又称“成分(C)”)。

[0072] 并且,在本发明的抗蚀剂辅助膜组合物中,以该抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,将有效成分的含量限制在45质量%以下。

[0073] 在本说明书中,“有效成分”是指抗蚀剂辅助膜组合物所含的成分之中除了成分(B)以外的成分。具体而言,树脂(A)和添加剂(C)、以及后述的可以作为其它添加剂含有的酸交联剂、酸扩散控制剂、溶解促进剂、溶解控制剂、敏化剂、表面活性剂、有机羧酸或者磷的含氧酸或其衍生物、染料、颜料、粘接助剂、防光晕剂、保存稳定剂、消泡剂、形状改良剂等属于该有效成分。

[0074] 通常,为了适于用作蚀刻掩模,需要形成厚的抗蚀剂辅助膜,但在使用树脂含量少的抗蚀剂辅助膜组合物的情况下,难以形成厚的抗蚀剂辅助膜。

[0075] 相对于此,本发明的抗蚀剂辅助膜组合物中,通过作为溶剂使用通式(b-1)所示的化合物,即使将含有树脂的有效成分的含量降低至45质量%以下,也可以成为能够形成厚的抗蚀剂辅助膜的光致抗蚀剂辅助膜材料。另外,本发明的抗蚀剂辅助膜组合物由于将有效成分的含量降低至45质量%以下,因此在经济上也具有优势。

[0076] 另外,在本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,相对于该抗蚀剂辅助

膜组合物的总量(100质量%),有效成分的含量可以根据用途适当设定为42质量%以下、40质量%以下、36质量%以下、31质量%以下、26质量%以下、23质量%以下、20质量%以下、18质量%以下、16质量%以下、12质量%以下、10质量%以下、6质量%以下或3质量%以下。

[0077] 另一方面,有效成分的含量的下限也可以根据用途适当设定,相对于该抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%),可以设为1质量%以上、2质量%以上、4质量%以上、7质量%以上或10质量%以上。

[0078] 并且,有效成分的含量可以从上述上限值和下限值的各选项之中适当选择,以任意组合设定。

[0079] 另外,在本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,从制成能够形成厚的抗蚀剂辅助膜的光致抗蚀剂辅助膜材料的角度,作为有效成分中的成分(A)的含有比例,相对于抗蚀剂辅助膜组合物所含的有效成分的总量(100质量%),优选为50~100质量%、更优选为60~100质量%、进一步优选为70~100质量%、更进一步优选为75~100质量%、特别优选为80~100质量%。

[0080] 本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物可以根据用途含有上述成分(A)~(C)以外的其它成分。

[0081] 其中,在本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,以该抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,成分(A)、(B)和(C)的合计含量优选为30~100质量%、更优选为40~100质量%、进一步优选为60~100质量%、更进一步优选为80~100质量%、特别优选为90~100质量%。

[0082] 以下,对本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物所含的各成分的细节进行说明。

[0083] <成分(A):树脂>

[0084] 作为本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物所含的树脂(A),没有特别限定,可以使用公知的面向KrF准分子激光或ArF准分子激光的抗反射膜或面向EUV光刻技术的光致抗蚀剂下层膜材料的树脂、面向双层抗蚀剂法或三层抗蚀剂法所使用的旋涂碳膜的高碳浓度树脂、面向双层抗蚀剂法或三层抗蚀剂法所使用的旋涂玻璃膜的含硅树脂、以及面向以防污、除去不必要的波长的光或用于应对浸液曝光的防水为目的的光致抗蚀剂的上层膜的树脂,可以根据用途适当选择。其中,在本说明书中,“树脂”除了指具有规定的结构单元的聚合物以外,还指具有规定结构的化合物。

[0085] 作为本发明的一个实施方式中使用的树脂的重均分子量(Mw),优选为500~50000、更优选为1000~40000、进一步优选为1000~30000。

[0086] 在本发明的抗蚀剂辅助膜组合物中,以该抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,成分(A)的含量可以根据用途适当设定为45质量%以下、42质量%以下、40质量%以下、35质量%以下、31质量%以下、26质量%以下、23质量%以下、20质量%以下、18质量%以下、16质量%以下、12质量%以下、10质量%以下、6质量%以下或3质量%以下。

[0087] 另外,成分(A)的含量的下限也可以根据用途适当设定,以该抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,可以设为1质量%以上、2质量%以上、4质量%以上、7质量%以上或10质量%以上。

[0088] 并且,成分(A)的含量可以从上述上限值和下限值的各选项之中适当选择,以任意

组合设定。

[0089] 抗蚀剂辅助膜组合物适合用作面向KrF准分子激光或ArF准分子激光的抗反射膜或面向EUV光刻技术的光致抗蚀剂下层膜材料、双层抗蚀剂法或三层抗蚀剂法所使用的旋涂碳膜、三层抗蚀剂法所使用的旋涂玻璃膜。

[0090] 例如,在制成面向KrF准分子激光或ArF准分子激光的抗反射膜或面向EUV光刻技术的光致抗蚀剂下层膜材料的情况下,树脂(A)优选包含酚醛清漆型树脂(A1)或烯属不饱和型树脂(A2)。

[0091] 另外,在制成双层抗蚀剂法或三层抗蚀剂法所使用的旋涂碳膜的情况下,优选包含高碳型树脂(A3);在制成三层抗蚀剂法所使用的旋涂玻璃膜的情况下,优选包含含硅型树脂(A4)。

[0092] 并且,本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物所含的树脂(A)可以仅含有选自这些树脂(A1)、(A2)、(A3)和(A4)中的一种,也可以组合含有两种以上。

[0093] 另外,作为树脂(A),还可以含有树脂(A1)、(A2)、(A3)和(A4)以外的其它的树脂。

[0094] 其中,关于本发明的一个实施方式所使用的树脂(A)中的树脂(A1)、(A2)、(A3)和(A4)的合计含有比例,相对于树脂(A)的总量(100质量%)优选为60~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为80~100质量%、更进一步优选为90~100质量%、特别优选为95~100质量%。

[0095] 以下,对这些树脂(A1)、(A2)、(A3)和(A4)进行说明。

[0096] [酚醛清漆型树脂(A1)]

[0097] 作为本发明的一个实施方式所使用的酚醛清漆型树脂(A1),可以举出例如使酚类与醛类和酮类中的至少一方在酸性催化剂(例如盐酸、硫酸、草酸等)的存在下进行反应而得到的树脂。酚醛清漆型树脂(A1)没有特别限定,可以使用公知的树脂,例如可以使用日本公开公报2009-173623号、国际专利公报2013-024779号公报、国际专利公报2015-137486号所举出的树脂。

[0098] 作为酚类,可以举出例如苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、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-叔丁基苯酚、3-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、2-甲基间苯二酚、4-甲基间苯二酚、5-甲基间苯二酚、4-叔丁基邻苯二酚、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-异丙基苯酚、2-甲氧基-5-甲基苯酚、2-叔丁基-5-甲基苯酚、百里酚、异百里酚、4,4'-联苯酚、1-萘酚、2-萘酚、羟基蒽、羟基芘、2,6-二羟基萘和2,6-二羟基萘等。

[0099] 这些酚类可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0100] 作为醛类,可以举出例如甲醛、多聚甲醛、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-联苯甲醛、邻羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛、邻氯苯甲醛、间氯苯甲醛、对氯苯甲醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、对乙基苯甲醛、3,4-二甲基苯甲醛、对正丙基苯甲醛、对正丁基苯甲醛、对苯二甲醛等。

[0101] 作为酮类,可以举出例如丙酮、甲乙酮、二乙酮、苯乙酮、二苯酮等。

[0102] 这些醛类和酮类可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0103] 其中,作为本发明的一个实施方式中使用的酚醛清漆型树脂(A1),优选使甲酚与

醛类发生缩合反应而得到的树脂,更优选使间甲酚和对甲酚中的至少一方与甲醛和多聚甲醛中的至少一方发生缩合反应而得到的树脂,进一步优选为同时使用间甲酚和对甲酚、并使它们与甲醛和多聚甲醛中的至少一方发生缩合反应而得到的树脂。

[0104] 在同时使用间甲酚和对甲酚的情况下,作为原料的间甲酚与对甲酚的配合量比[间甲酚/对甲酚]以质量比计优选为10/90～90/10、更优选为20/80～80/20、进一步优选为50/50～70/30。

[0105] 其中,本发明的一个实施方式中使用的酚醛清漆型树脂(A1)可以使用“EP4080G”和“EP4050G”(均为旭有机材株式会社制甲酚酚醛清漆树脂)等市售品。

[0106] 本发明的一个实施方式中使用的酚醛清漆型树脂(A1)的重均分子量(Mw)优选为500～30000、更优选为1000～20000、进一步优选为1000～15000、更进一步优选为1000～10000。

[0107] [烯属不饱和型树脂(A2)]

[0108] 本发明的一个实施方式中使用的烯属不饱和型树脂(A2)没有特别限定,可以使用公知的树脂,可以是具有来自含酚型羟基的化合物的结构单元(a2-1)和能够通过酸、碱或热的作用发生分解而形成酸性官能团的结构单元(a2-2)中的至少一方的树脂(A2a),也可以是同时具有结构单元(a2-1)和结构单元(a2-2)的共聚物。

[0109] 由于是具有结构单元(a2-1)和结构单元(a2-2)中的至少一方的树脂,能够增大对化合物(B1)的溶解性。

[0110] 在本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2a)中,作为结构单元(a2-1)和结构单元(a2-2)的合计含有比例,相对于树脂(A2a)的结构单元的总量(100摩尔%),优选为30摩尔%以上、更优选为50摩尔%以上、进一步优选为60摩尔%以上、更进一步优选为70摩尔%以上、特别优选为80摩尔%以上。

[0111] 另外,在本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2a)是同时具有结构单元(a2-1)和结构单元(a2-2)的共聚物的情况下,结构单元(a2-1)与结构单元(a2-2)的含量比[(a2-1)/(a2-2)]以摩尔比计优选为1/10～10/1、更优选为1/5～8/1、进一步优选为1/2～6/1、更进一步优选为1/1～4/1。

[0112] 作为构成结构单元(a2-1)的含酚型羟基的化合物,可以举出例如羟基苯乙烯(邻羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯)、异丙烯基苯酚(邻异丙烯基苯酚、间异丙烯基苯酚、对异丙烯基苯酚)等,优选为羟基苯乙烯。

[0113] 作为结构单元(a2-2)通过酸、碱或热的作用发生分解而形成的酸性官能团,可以举出例如酚型羟基、羧基等。

[0114] 作为能够形成酚型羟基的结构单元的单体,可以举出例如对(1-甲氧基乙氧基)苯乙烯、对(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、对(1-正丙氧基乙氧基)苯乙烯、对(1-异丙氧基乙氧基)苯乙烯、对(1-环己氧基乙氧基)苯乙烯或者它们的α-甲基取代物等被缩醛基保护的羟基(α-甲基)苯乙烯类;对乙酰氧基苯乙烯、叔丁氧基羰基苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯或者它们的α-甲基取代物等。

[0115] 这些单体可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0116] 另外,作为能够形成羧基的结构单元的单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(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-叔丁氧基羰乙酯、(甲基)丙烯酸-2-苄氧基羰乙酯、(甲基)丙烯酸-2-苯氧基羰乙酯、(甲基)丙烯酸-2-环己氧基羰基酯、(甲基)丙烯酸-2-异冰片氧基羰乙酯、(甲基)丙烯酸-2-三环癸氧基羰乙酯等被酸分解性酯基保护的(甲基)丙烯酸酯类等。

[0117] 这些单体可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0118] 其中,作为构成结构单元(a2-2)的单体,优选选自(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(甲基)丙烯酸-2-环己氧基羰乙酯和对(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯中的至少一种。

[0119] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2a)只要是如上所述具有结构单元(a2-1)和结构单元(a2-2)中的至少一方的树脂即可,也可以还具有除此以外的其它结构单元。

[0120] 作为构成这样的其它结构单元的单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸烷基酯;含羟基的单体;含环氧基的单体;含脂环式结构的单体;乙烯、丙烯、异丁烯等烯烃类;氯乙烯、偏二氯乙烯等卤代烯烃类;丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等二烯系单体类;苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、对甲氧基苯乙烯等芳香族乙烯基单体;(甲基)丙烯腈、偏二氰乙烯等含有氰基的乙烯基单体;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二羟甲基(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类;(甲基)丙烯酰基吗啉、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺等含杂原子的脂环式乙烯基单体等。

[0121] 作为上述(甲基)丙烯酸烷基酯,可以举出构成结构单元(a2-2)的单体以外的化合物,可以举出例如(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)丙烯酸异丙酯)等。

[0122] 作为上述含羟基的单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯类等。

[0123] 其中,作为(甲基)丙烯酸羟烷基酯类所具有的烷基的碳原子数,优选为1～10、更优选为1～8、进一步优选为1～6、更进一步优选为2～4,该烷基可以是直链烷基,也可以是支链烷基。

[0124] 作为上述含环氧基的单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-β-甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(3,4-环氧环己基)甲酯、(甲基)丙烯酸-3-环氧环-2-羟丙酯等含环氧基的(甲基)丙烯酸酯;巴豆酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等。

[0125] 作为含脂环式结构的单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸环丙酯、(甲基)丙烯酸环丁酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环庚酯、(甲基)丙烯酸环辛酯等(甲基)丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯等。

[0126] 另外,本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2a)可以是作为来自含脂环式结构的单体的结构单元具有来自(甲基)丙烯酸金刚烷基酯的结构单元的树脂。该树脂属于树脂(A2a),同时也属于后述的树脂(A2b)。

[0127] 并且,本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2a)可以具有来自选自二元以上的多元醇、聚醚二醇、聚酯二醇等分子中具有两个以上羟基的化合物与(甲基)丙烯酸的酯类,以环氧树脂为代表的分子中具有两个以上环氧基的化合物与(甲基)丙烯酸的加合物类,以及分子中具有两个以上氨基的化合物与(甲基)丙烯酸的缩合物类的单体的结构单元。

[0128] 作为这样的单体,可以举出例如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙

二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸三环癸烷二甲醇酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、N,N'-亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、双酚A的乙二醇加合物或丙二醇加合物的二(甲基)丙烯酸酯等(多)亚烷基二醇(衍生物)二(甲基)丙烯酸酯类、双酚A二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加合物等环氧(甲基)丙烯酸酯类。

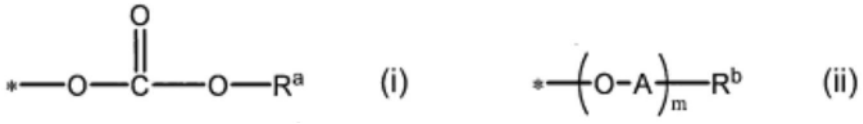
[0129] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2a)的重均分子量(Mw)优选为400～50000、更优选为1000～40000、进一步优选为1000～30000、更进一步优选为1000～25000。

[0130] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2)也可以是包含具有金刚烷结构的结构单元(b2-1)的树脂(A2b),优选具有在酸的作用下发生分解而形成酸性官能团的结构单元。另外,从在溶剂中的溶解性和与基板的粘接性的角度,在实用上优选包含结构单元(b2-1)且包含具有内酯结构的结构单元(b2-2)的共聚物。

[0131] 其中,结构单元(b2-1)所具有的构成金刚烷结构的碳原子所键合的氢原子之中的至少1个可以被取代基R取代。

[0132] 同样,结构单元(b2-2)所具有的构成内酯结构的碳原子所键合的氢原子之中的至少1个也可以被取代基R取代。

[0133] 作为该取代基R,可以举出例如碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的羟烷基、碳原子数3～6的环烷基、卤原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氘原子、羟基、氨基、硝基、氰基和下述式(i)或(ii)所示的基团等。

[0134] 

[0135] 上述式(i)和(ii)中,R^a和R^b各自独立地为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的羟烷基或碳原子数3～6的环烷基。

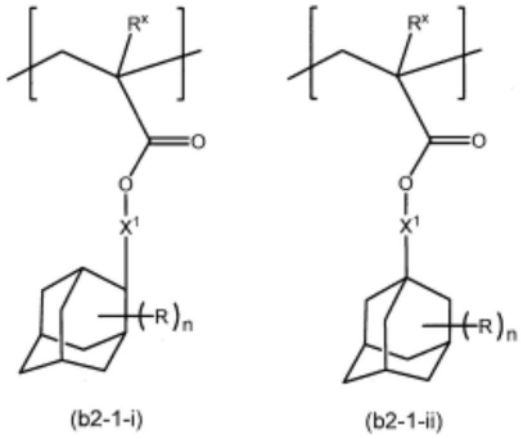
[0136] m为1～10的整数、优选为1～6的整数、更优选为1～3的整数、进一步优选为1～2的整数。

[0137] A为碳原子数1～6(优选碳原子数1～4、更优选2～3)的亚烷基。

[0138] 作为该亚烷基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、1,4-亚丁基、1,3-亚丁基、四亚甲基、1,5-亚戊基、1,4-亚戊基、1,3-亚戊基等。

[0139] 另外,在本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2b)中,作为结构单元(b2-1)的具有被羟基取代的金刚烷结构的结构单元(b2-1α)的含量相对于树脂(A2b)的结构单元总量(100摩尔%)优选低于50摩尔%、更优选低于44摩尔%、进一步优选低于39摩尔%、更进一步优选低于34摩尔%。

[0140] 在本发明的一个实施方式中,结构单元(b2-1)优选为下述式(b2-1-i)所示的结构单元(b2-1-1)或下述式(b2-1-ii)所示的结构单元(b2-1-2)。

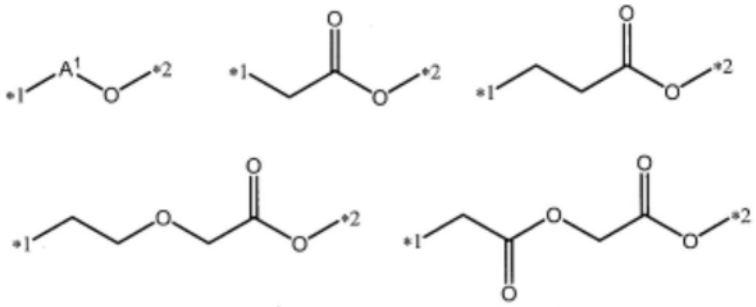
[0141] 

[0142] 上述式中,n各自独立地为0～14的整数、优选为0～4的整数、更优选为0～2的整数、进一步优选为0～1的整数。

[0143] R^x各自独立地为氢原子或甲基。

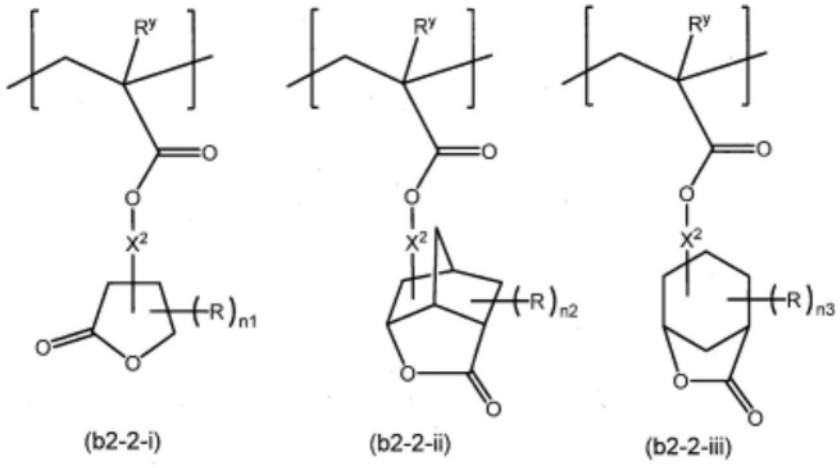
[0144] R各自独立地为金刚烷结构所可以具有的取代基R,具体如上所述,优选为碳原子数1～6的烷基、更优选为碳原子数1～3的烷基。

[0145] X^1各自独立地为单键、碳原子数1～6的亚烷基或下述任一式所示的二价的连结基团。

[0146] 

[0147] 上述式中,*1表示与上述式(b2-1-i)或(b2-1-ii)中的氧原子的键合位置,*2表示与金刚烷结构的碳原子的键合位置。A^1表示碳原子数1～6的亚烷基。

[0148] 另外,在本发明的一个实施方式中,结构单元(b2-2)优选为下述式(b2-2-i)所示的结构单元(b2-2-1)、下述式(b2-2-ii)所示的结构单元(b2-2-2)和下述式(b2-2-iii)所示的结构单元(b2-2-3)中的任意结构单元。

[0149] 

[0150] 上述式中,n1为0～5的整数、优选为0～2的整数、更优选为0～1的整数。

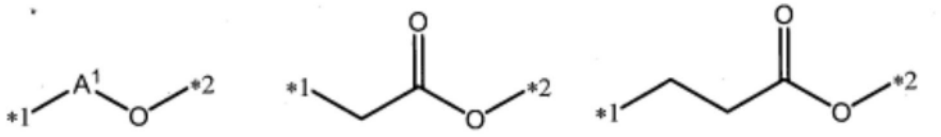
[0151] n2为0～9的整数、优选为0～2的整数、更优选为0～1的整数。

[0152] n3为0～9的整数、优选为0～2的整数、更优选为0～1的整数。

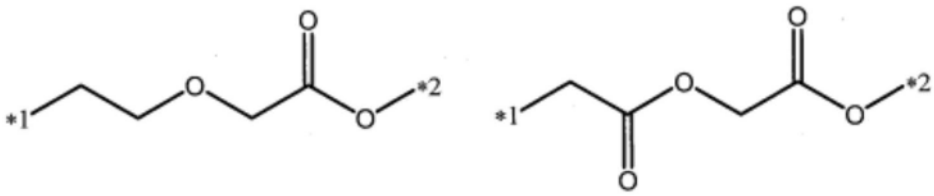
[0153] R^y为氢原子或甲基。

[0154] R各自独立地为内酯结构所可以具有的取代基R,具体如上所述,优选为碳原子数1～6的烷基、更优选为碳原子数1～3的烷基。在存在多个R的情况下,多个R可以为相同的基团,也可以为互不相同的基团。

[0155] X^2为单键、碳原子数1～6的亚烷基或下述任一式所示的二价的连结基团。



[0156]



[0157] 上述式中,*1表示与上述式(b2-2-i)、(b2-2-ii)或(b2-2-iii)中的氧原子的键合位置,*2表示与内酯结构的碳原子的键合位置。A^1表示碳原子数1～6的亚烷基。

[0158] 并且,本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2b)除了具有结构单元(b2-1)和(b2-2)以外,还可以具有其它结构单元。

[0159] 作为这样的其它结构单元,可以举出来自(甲基)丙烯酸烷基酯;含羟基的单体;含环氧基的单体;含脂环式结构的单体;乙烯、丙烯、异丁烯等烯烃类;氯乙烯、偏二氯乙烯等卤代烯烃类;丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等二烯系单体类;苯乙烯、α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰基吗啉、N-乙烯基吡咯烷酮等单体的结构单元。这些单体的详细情况与树脂(A2a)的记载相同。

[0160] 在本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2b)中,结构单元(b2-1)和(b2-2)的合计含量相对于树脂(A2b)的结构单元的总量(100摩尔%)优选为30～100摩尔%、更优选为50～100摩尔%、进一步优选为70～100摩尔%、更进一步优选为80～100摩尔%、特别优选为90～100摩尔%。

[0161] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2b)的重均分子量(Mw)优选为400～50000、更优选为2000～40000、进一步优选为3000～30000、更进一步优选为4000～20000。

[0162] 树脂(A2b)的分子量分布(Mw/Mn)优选为6.0以下、更优选为5.0以下、进一步优选为4.0以下、更进一步优选为3.2以下,且优选为1.01以上、更优选为1.05以上、进一步优选为1.1以上。

[0163] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2)可以是具有来自含酚型羟基的化合物的结构单元(a2-1)、能够通过酸、碱或热的作用发生分解而形成酸性官能团的结构单元(a2-2)、具有金刚烷结构的结构单元(b2-1)和具有内酯结构的结构单元(b2-2)中的任意两个以上的结构单元的树脂(A2c)(但不包括树脂(A2a)和树脂(A2b))。作为树脂(A2c),没有特别限定,可以使用公知的树脂,例如可以使用图书《平版印刷术40年》(「リソグラフィ技術

その40年」)、国际专利公报2014-175275号、国际专利公报2015-115613号、国际专利公报2020-137935号、国际专利公报2021-029395号、国际专利公报2021-029396号所举出的树脂。

[0164] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A2c)的重均分子量(Mw)优选为500～50000、更优选为2000～40000、进一步优选为3000～30000、更进一步优选为4000～20000。

[0165] 树脂(A2c)的分子量分布(Mw/Mn)优选为6.0以下、更优选为5.0以下、进一步优选为4.0以下、更进一步优选为3.2以下,且优选为1.01以上、更优选为1.05以上、进一步优选为1.1以上。

[0166] [高碳型树脂(A3)]

[0167] 本发明的一个实施方式中使用的高碳型树脂(A3)是树脂中所含的碳原子的重量超过所有元素重量的60％的树脂。其中,优选为碳原子的重量超过70％的树脂、更优选为超过80％的树脂、进一步优选为超过90％的树脂。作为高碳型树脂(A3)的具体例,没有特别限定,可以举出例如国际公开第2020/145406号等所记载的公知的树脂。

[0168] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A3)的重均分子量(Mw)优选为400～50000、更优选为2000～40000、进一步优选为3000～30000、更进一步优选为4000～20000。

[0169] 树脂(A3)的分子量分布(Mw/Mn)优选为6.0以下、更优选为5.0以下、进一步优选为4.0以下、更进一步优选为3.2以下,且优选为1.01以上、更优选为1.05以上、进一步优选为1.1以上。

[0170] [含硅型树脂(A4)]

[0171] 本发明的一个实施方式中使用的含硅型树脂(A4)没有特别限定,只要是含有硅原子的树脂即可,可以举出例如日本特开2007-226170号、日本特开2007-226204号等记载的公知树脂。

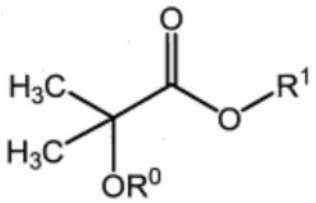
[0172] 本发明的一个实施方式中使用的树脂(A4)的重均分子量(Mw)优选为400～50000、更优选为2000～40000、进一步优选为3000～30000、更进一步优选为4000～20000。

[0173] 树脂(A4)的分子量分布(Mw/Mn)优选为6.0以下、更优选为5.0以下、进一步优选为4.0以下、更进一步优选为3.2以下,且优选为1.01以上、更优选为1.05以上、进一步优选为1.1以上。

[0174] ＜成分(B):溶剂＞

[0175] 本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物含有包含下述通式(b-1)所示化合物(B1)的溶剂(B)。

[0176] 其中,化合物(B1)可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0177] 

(b-1)

[0178] 上述式(b-1)中,R^0为碳原子数1～10的烷基、碳原子数6～10的芳基或碳原子数1～10的酰基,R^1为氢原子或碳原子数1～10的烷基。

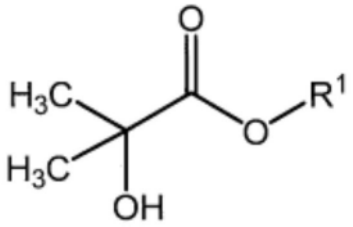
[0179] 在本发明的一个实施方式中,上述通式(b-1)中的R^0优选为甲基、乙基、正丙基、异

丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丙基、环戊基、环己基、苯基、萘基、甲酰基、乙酰基、丙酰基或苯甲酰基,更优选为甲基、乙酰基或甲酰基。

[0180] 另外,在本发明的一个实施方式中,上述通式(b-1)中的R^1优选为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基,更优选为甲基、异丙基、正丁基或异丁基。

[0181] 但在本发明的一个实施方式中,从能够形成厚膜且能够在高温下使用、提高面内均匀性的角度,上述溶剂(B)优选不含2-甲氧基异丁酸甲酯(MBM)、2-甲酰氧基异丁酸甲酯(FBM)和2-乙酰氧基异丁酸甲酯(ABM)。

[0182] 在本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,上述成分(B)优选作为上述化合物(B1)以外的溶剂(B2)含有下述通式(b-2)所示的化合物。

[0183] 

(b-2)

[0184] 上述式(b-2)中,R^1为氢原子或碳原子数1~10的烷基。其中,该烷基可以是直链烷基,也可以是支链烷基。

[0185] 作为R^1可选的该烷基,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基等。

[0186] 这些之中,在本发明的一个实施方式中,上述通式(b-2)中的R^1优选为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

[0187] 特别优选在上述溶剂(B)中,作为上述溶剂(B2)含有选自2-羟基异丁酸甲酯(HBM)和2-羟基异丁酸中的一种以上。

[0188] 另外,在本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,作为溶剂(B2),可以含有例如:γ-丁内酯等内酯类;丙酮、甲乙酮、环己酮、甲基正戊酮、甲基异戊酮、2-庚酮等酮类;乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等多元醇类;乙二醇单乙酸酯、二乙二醇单乙酸酯、丙二醇单乙酸酯、二丙二醇单乙酸酯等具有酯键的化合物;1-甲氧基-2-丙醇等上述多元醇类或上述具有酯键的化合物的单甲醚、单乙醚、单丙醚、单丁醚等单烷基醚或单苯基醚等具有醚键的化合物;二噁烷这样的环式醚类;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、β-甲氧基异丁酸甲酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、β-甲酰氧基异丁酸甲酯、3-羟基异丁酸甲酯等化合物(B1)以外的酯类;苯甲醚、乙基苄基醚、甲苯基甲醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、丁基苯基醚、乙苯、二乙苯、戊苯、异丙苯、甲苯、二甲苯、伞花烃、均三甲苯等芳香族系有机溶剂;二甲亚砜(DMSO)等。

[0189] 这些溶剂(B2)可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0190] 其中,从制成能够形成厚的抗蚀剂辅助膜的光致抗蚀剂辅助膜材料的角度,在本发明的抗蚀剂辅助膜组合物中,成分(B)中的化合物(B1)的含有比例相对于该抗蚀剂辅助膜组合物所含的成分(B)的总量(100质量%)优选为20~100质量%、更优选为30~100质量%、进一步优选为50~100质量%、更进一步优选为60~100质量%、特别优选为70~100质量%。

[0191] 另外,在本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,作为化合物(B1)的含量,以溶剂(B)的总量(100质量%)基准计,从实现抗蚀剂辅助膜组合物的厚膜化和能够在高温下使用的角度,优选为66.67质量%以上;从提高抗蚀剂辅助膜的面内均匀性的角度,更优选为80质量%以上;从抗蚀剂辅助膜组合物的贮存稳定性的角度,进一步优选为90质量%以上;从提高抗蚀剂辅助膜的有效成分的溶解性的角度,更进一步优选为99质量%以上;从抑制抗蚀剂辅助膜的缺陷的角度,特别优选为99.9质量%以上。

[0192] 另外,本发明的一个实施方式中使用的成分(B)中,作为溶剂(B2),从抗蚀剂辅助膜组合物所使用的产酸剂的溶解性的角度,优选含有选自3-羟基异丁酸甲酯和1-甲氧基-2-丙醇中的一种以上。从能够在高温烘烤下得到表面状态良好的涂膜的角度,优选含有3-羟基异丁酸甲酯。从能够得到面内均匀性高的涂膜的角度,优选含有1-甲氧基-2-丙醇。

[0193] 其中,3-羟基异丁酸甲酯或1-甲氧基-2-丙醇的混合方法没有特别限定,可以通过在化合物(B1)中添加3-羟基异丁酸甲酯或1-甲氧基-2-丙醇的方法、或在化合物(B1)的制造工序中作为副产物生成或混入并进行混合的方法中的任意方法含有。

[0194] 作为溶剂(B2)的含量,没有限定,以抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,从通过缩短涂膜的干燥时间来提高生产率的角度,优选低于100质量%、更优选为50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、10质量%以下、5质量%以下、1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下、特别优选为0.01质量%以下。从提高抗蚀剂辅助膜组合物的贮存稳定性的角度,优选为0.0001质量%以上;从提高抗蚀剂辅助膜组合物的有效成分的溶解性的角度,更优选为0.001质量%以上;从抑制抗蚀剂辅助膜的缺陷的角度,进一步优选为0.01质量%以上。

[0195] 作为溶剂(B2)的含量,以化合物(B1)的总量(100质量%)基准计,从通过缩短抗蚀剂辅助膜组合物的干燥时间来提高生产率的角度,优选为100质量%以下,更优选为50质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、10质量%以下、5质量%以下、1质量%以下,进一步优选为0.1质量%以下,特别优选为0.01质量%以下。从提高抗蚀剂辅助膜组合物的贮存稳定性的角度,优选为0.0001质量%以上;从提高抗蚀剂辅助膜组合物的有效成分的溶解性的角度,更优选为0.001质量%以上;从抑制抗蚀剂辅助膜的缺陷的角度,进一步优选为0.01质量%以上。

[0196] 另外,作为1-甲氧基-2-丙醇的含量,从涂膜的面内均匀性的角度,以抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,还优选为1～98质量%、更优选为16～98质量%。另外,以化合物(B1)的总量(100质量%)基准计,还优选为1～99质量%、更优选为30～99质量%

[0197] 在本发明的抗蚀剂辅助膜组合物中,成分(B)的含量可以根据用途适当设定,以该抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,可以设定为50质量%以上、54质量%以上、58质量%以上、60质量%以上、65质量%以上、69质量%以上、74质量%以上、77质量%以上、80质量%以上、82质量%以上、84质量%以上、88质量%以上、90质量%以上、94质量%以上或97质量%以上。

[0198] 另外,成分(B)的含量的上限值可以对应于成分(A)的含量适当设定,以该抗蚀剂辅助膜组合物的总量(100质量%)基准计,可以设定为99质量%以下、98质量%以下、96质量%以下、93质量%以下、91质量%以下、86质量%以下、81质量%以下、76质量%以下、71

质量%以下、66质量%以下或61质量%以下。

[0199] 并且,成分(B)的含量可以从上述上限值和下限值的各选项之中适当选择,以任意的组合设定。

[0200] <成分(C):选自感光剂和产酸剂的添加剂>

[0201] 本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物优选含有选自感光剂和产酸剂中的至少一种的添加剂(C)。

[0202] 并且,成分(C)可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0203] 在本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,相对于抗蚀剂辅助膜组合物中所含的树脂(A)100质量份,成分(C)的含量优选为0.01~80质量份、更优选为0.05~65质量份、进一步优选为0.1~50质量份、更进一步优选为0.5~30质量份。

[0204] 以下,对于作为成分(C)含有的感光剂和产酸剂进行说明。

[0205] [感光剂]

[0206] 作为成分(C)可选的上述感光剂,没有特别限制,只要是通常在抗蚀剂辅助膜组合物中作为感光性成分使用的物质即可。也可以使用抗蚀剂组合物中所使用的物质。

[0207] 感光剂可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0208] 作为本发明的一个实施方式中使用的感光剂,可以举出例如酰氯和具有能够与该酰氯缩合的官能团(羟基、氨基等)的化合物的反应产物。

[0209] 作为酰氯,可以举出萘醌二叠氮磺酰氯或苯醌二叠氮磺酰氯等,具体可以举出1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯等。

[0210] 作为具有官能团的能够与酰氯缩合的化合物,可以举出例如对苯二酚、间苯二酚、2,4-二羟基二苯甲酮、2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,4,6-三羟基二苯甲酮、2,4,4'-三羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',3,4,6'-五羟基二苯甲酮等羟基二苯甲酮类,双(2,4-二羟基苯基)甲烷、双(2,3,4-三羟基苯基)甲烷、双(2,4-二羟基苯基)丙烷等羟基苯基烷烃类,4,4',3",4"-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷、4,4',2",3",4"-五羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷等羟基三苯基甲烷类等。

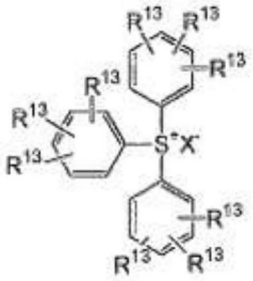
[0211] 其中,本发明的一个实施方式中使用的感光剂可以使用"DTEP-350"(大东化学工业株式会社制重氮萘醌型感光剂)等市售品。

[0212] [产酸剂]

[0213] 作为成分(C)可选的上述产酸剂,只要是通过加热或照射可见光、紫外线、准分子激光、电子射线、极紫外线(EUV)、X射线和离子束等放射线能够直接或间接地产生酸的化合物即可。

[0214] 作为具体的合适的产酸剂,优选下述通式(c-1)~(c-8)中的任一式所示的化合物。

[0215] (通式(c-1)所示的化合物)

[0216] 

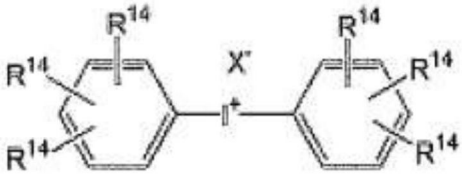
(c-1)

[0217] 上述式(c-1)中,R^{13}各自独立地为氢原子,直链、支链或环状的烷基,直链、支链或环状的烷氧基,羟基或卤原子。

[0218] X^-为具有烷基、芳基、卤代烷基或卤代芳基的磺酸根离子或卤化物离子。

[0219] 作为上述通式(c-1)所示的化合物,优选选自三苯基锍三氟甲磺酸盐、三苯基锍九氟正丁烷磺酸盐、二苯基甲苯基锍九氟正丁烷磺酸盐、三苯基锍全氟正辛烷磺酸盐、二苯基-4-甲基苯基锍三氟甲磺酸盐、二-2,4,6-三甲基苯基锍三氟甲磺酸盐、二苯基-4-叔丁氧基苯基锍三氟甲磺酸盐、二苯基-4-叔丁氧基苯基锍九氟正丁烷磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基锍三氟甲磺酸盐、双(4-氟苯基)-4-羟基苯基锍三氟甲磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基锍九氟正丁烷磺酸盐、双(4-羟基苯基)-苯基锍三氟甲磺酸盐、三(4-甲氧基苯基)锍三氟甲磺酸盐、三(4-氟苯基)锍三氟甲磺酸盐、三苯基锍对甲苯磺酸盐、三苯基锍苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基对甲苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基锍-2-三氟甲基苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基锍-4-三氟甲基苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基锍-2,4-二氟苯磺酸盐、二苯基-2,4,6-三甲基苯基锍六氟苯磺酸盐、二苯基萘基锍三氟甲磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基锍对甲苯磺酸盐、三苯基锍-10-樟脑磺酸盐、二苯基-4-羟基苯基锍-10-樟脑磺酸盐和环(1,3-全氟丙烷二磺)酰亚胺盐中的至少一种。

[0220] (通式(c-2)所示的化合物)

[0221] 

(c-2)

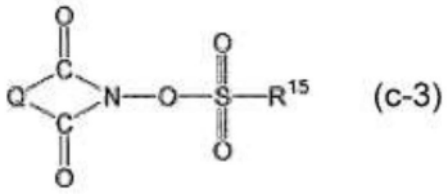
[0222] 上述式(c-2)中,R^{14}各自独立地为氢原子,直链、支链或环状的烷基,直链、支链或环状的烷氧基,羟基或卤原子。

[0223] X^-为具有烷基、芳基、卤代烷基或卤代芳基的磺酸根离子或卤化物离子。

[0224] 作为上述通式(c-2)所示的化合物,优选选自双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓对甲苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓-2-三氟甲基苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓-4-三氟甲基苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓-2,4-二氟苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓六氟苯磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓-10-樟脑磺酸盐、二苯基碘鎓三氟甲磺酸盐、二苯基碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎓对甲苯磺酸盐、二苯基碘鎓苯磺酸盐、二苯基碘鎓-10-樟脑磺酸盐、二苯基碘鎓-2-三氟甲基苯磺酸盐、二苯基碘鎓-4-三氟甲基苯磺酸

盐、二苯基碘鎓-2,4-二氟苯磺酸盐、二苯基碘鎓六氟苯磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓对甲苯磺酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎓苯磺酸盐和二(4-三氟甲基苯基)碘鎓-10-樟脑磺酸盐中的至少一种。

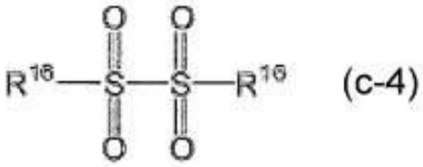
[0225] (通式(c-3)所示的化合物)

[0226]  (c-3)

[0227] 上述式(c-3)中,Q为亚烷基、亚芳基或亚烷氧基。R^{15}为烷基、芳基、卤代烷基或卤代芳基。

[0228] 作为上述通式(c-3)所示的化合物,优选选自N-(三氟甲基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰氧基)苯二甲酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(10-樟脑磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(正辛烷磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(正辛烷磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(对甲苯磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(对甲苯磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(4-三氟甲基苯磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(4-三氟甲基苯磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(全氟苯磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(全氟苯磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(1-萘磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(1-萘磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(全氟正辛烷磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺和N-(全氟正辛烷磺酰氧基)萘二甲酰亚胺中的至少一种。

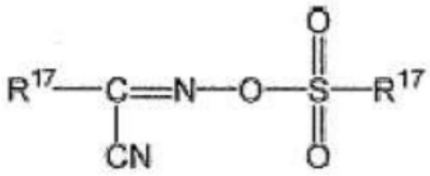
[0229] (通式(c-4)所示的化合物)

[0230]  (c-4)

[0231] 上述式(c-4)中,R^{16}各自独立地为直链、支链或环状的烷基,芳基,杂芳基或芳烷基,这些基团中的至少1个氢原子可以被任意的取代基取代。

[0232] 作为上述通式(c-4)所示的化合物,优选选自二苯基二砜、二(4-甲基苯基)二砜、二萘基二砜、二(4-叔丁基苯基)二砜、二(4-羟基苯基)二砜、二(3-羟基萘基)二砜、二(4-氟苯基)二砜、二(2-氟苯基)二砜和二(4-三氟甲基苯基)二砜中的至少一种。

[0233] (通式(c-5)所示的化合物)

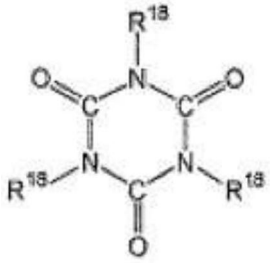
[0234] 

(c-5)

[0235] 上述式(c-5)中,R^{17}各自独立地为直链、支链或环状的烷基,芳基,杂芳基或芳烷基,这些基团中的至少1个氢原子可以被任意的取代基取代。

[0236] 作为上述通式(c-5)所示的化合物,优选选自α-(甲基磺酰氧基亚氨基)苯乙腈、α-(甲基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯乙腈、α-(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)苯乙腈、α-(三氟甲基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯乙腈、α-(乙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯乙腈、α-(丙基磺酰氧基亚氨基)-4-甲基苯乙腈和α-(甲基磺酰氧基亚氨基)-4-溴苯乙腈中的至少一种。

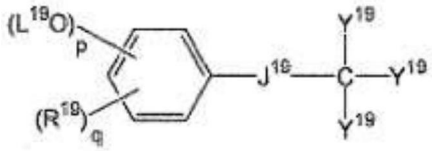
[0237] (通式(c-6)所示的化合物)

[0238] 

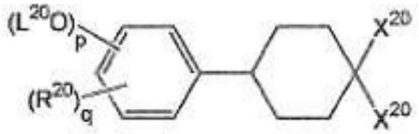
(c-6)

[0239] 上述式(c-6)中,R^{18}各自独立地为具有1个以上氯原子和1个以上溴原子的卤代烷基。该卤代烷基的碳原子数优选为1~5。

[0240] (通式(c-7)、(c-8)所示的化合物)

[0241] 

(c-7)



(c-8)

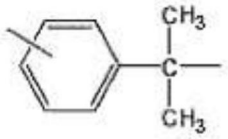
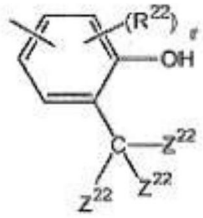
[0242] 上述式(c-7)和(c-8)中,R^{19}和R^{20}各自独立地为碳原子数1~3的烷基(甲基、乙基、正丙基、异丙基等)、碳原子数3~6的环烷基(环戊基、环己基等)、碳原子数1~3的烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基等)或碳原子数6~10的芳基(苯基、甲苯基、萘基),优选为碳原子数6~10的芳基。

[0243] L^{19}和L^{20}各自独立地为具有1,2-萘醌二叠氮基的有机基团,具体优选为1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮-6-磺酰基等1,2-醌二叠氮磺酰基,更优选为1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰基或1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰基。

[0244] p为1~3的整数,q为0~4的整数,且$1 \leqslant p+q \leqslant 5$。

[0245] J^{19}为单键、碳原子数1~4的亚烷基、碳原子数3~6的亚环烷基、亚苯基、下述式(c-7-i)所示的基团、羰基、酯基、酰胺基或-O-。

[0246] Y^{19}为氢原子、碳原子数1~6的烷基或碳原子数6~10的芳基,X^{20}各自独立地为下述式(c-8-i)所示的基团。

[0247]  (c-7-i)  (c-8-i)

[0248] 上述式(c-8-i)中,Z^{22}各自独立地为碳原子数1～6的烷基、碳原子数3～6的环烷基或碳原子数6～10的芳基。R^{22}各自独立地为碳原子数1～6的烷基、碳原子数3～6的环烷基或碳原子数1～6的烷氧基,r为0～3的整数。

[0249] 作为本发明的一个实施方式中使用的产酸剂,也可以使用上述通式(c-1)～(c-8)中任一式所示的化合物以外的其它的产酸剂。

[0250] 作为这样的其它的产酸剂,可以举出例如双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯基磺酰基)重氮甲烷、双(叔丁基磺酰基)重氮甲烷、双(正丁基磺酰基)重氮甲烷、双(异丁基磺酰基)重氮甲烷、双(异丙基磺酰基)重氮甲烷、双(正丙基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(异丙基磺酰基)重氮甲烷、1,3-双(环己基磺酰基偶氮甲基磺酰基)丙烷、1,4-双(苯基磺酰基偶氮甲基磺酰基)丁烷、1,6-双(苯基磺酰基偶氮甲基磺酰基)己烷、1,10-双(环己基磺酰基偶氮甲基磺酰基)癸烷等双磺酰基重氮甲烷类,2-(4-甲氧基苯基)-4,6-(双三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-(双三氯甲基)-1,3,5-三嗪、三(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三嗪、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯等含卤素三嗪衍生物等。

[0251] ＜其它添加剂＞

[0252] 本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物还可以含有上述的成分(A)～(C)以外的其它成分。

[0253] 作为其它成分,可以举出选自例如酸交联剂、酸扩散控制剂、溶解促进剂、溶解控制剂、敏化剂、表面活性剂、有机羧酸或者磷的含氧酸或其衍生物等中的1种以上。

[0254] 并且,这些其它成分各自的含量可以根据成分的种类及树脂(A)的种类而适当选择,相对于抗蚀剂辅助膜组合物中所含的树脂(A)100质量份,优选为0.001～100质量份、更优选为0.01～70质量份、进一步优选为0.1～50质量份、更进一步优选为0.3～30质量份。

[0255] (酸交联剂)

[0256] 作为酸交联剂,只要是具有能够与树脂(A)交联的交联性基团的化合物即可,可以根据树脂(A)的种类适当选择。

[0257] 作为本发明的一个实施方式中使用的酸交联剂,可以举出例如含羟甲基的三聚氰胺化合物、含羟甲基的苯并胍胺化合物、含羟甲基的脲化合物、含羟甲基的甘脲化合物、含羟甲基的酚化合物等含羟甲基的化合物;含烷氧基烷基的三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基的苯并胍胺化合物、含烷氧基烷基的脲化合物、含烷氧基烷基的甘脲化合物、含烷氧基烷基的酚化合物等含烷氧基烷基的化合物;含羧甲基的三聚氰胺化合物、含羧甲基的苯并胍胺化合物、含羧甲基的脲化合物、含羧甲基的甘脲化合物、含羧甲基的酚化合物等含羧甲基的化合物;双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、双酚S型环氧化合物、酚醛清漆树脂型环氧化合物、甲阶酚醛树脂型环氧化合物、聚(羟基苯乙烯)型环氧化合物等环氧化合物等。

[0258] 这些酸交联剂可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0259] (酸扩散控制剂)

[0260] 酸扩散控制剂是具有控制由产酸剂产生的酸在抗蚀剂辅助膜中的扩散、阻止不希望发生的化学反应的作用等的添加剂。

[0261] 作为本发明的一个实施方式中使用的酸扩散控制剂,没有特别限制,可以举出例如含氮原子的碱性化合物、碱性锍化合物、碱性碘鎓化合物等放射线分解性碱性化合物。

[0262] 这些酸扩散控制剂可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0263] (溶解促进剂)

[0264] 溶解促进剂是具有提高树脂(A)对于显影液的溶解性、适当增大显影时树脂(A)的溶解速度的作用的添加剂。

[0265] 作为本发明的一个实施方式中使用的溶解促进剂,没有特别限制,可以举出例如双酚类、三(羟基苯基)甲烷等酚型化合物等。

[0266] 这些溶解促进剂可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0267] (溶解控制剂)

[0268] 溶解控制剂是具有在树脂(A)对于显影液的溶解性过高时,控制其溶解性从而适度减小显影时的溶解速度的作用的添加剂。

[0269] 作为本发明的一个实施方式中使用的溶解控制剂,没有特别限制,可以举出例如菲、蒽、苊等芳香烃类;苯乙酮、二苯甲酮、苯基萘基酮等酮类;甲基苯基砜、二苯砜、二萘砜等砜类等。

[0270] 这些溶解控制剂可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0271] (敏化剂)

[0272] 敏化剂是具有吸收照射的放射线的能量、将该能量传递至产酸剂、从而增加酸的生成量的作用的添加剂。并且还是具有吸收特定波长的光的作用的添加剂。

[0273] 作为本发明的一个实施方式中使用的敏化剂,可以举出例如二苯甲酮类、联乙酰类、芘类、吩噻嗪类、芴类等。

[0274] 这些敏化剂可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0275] (表面活性剂)

[0276] 表面活性剂是具有改善抗蚀剂辅助膜组合物的涂布性和条纹、抗蚀剂辅助膜组合物的显影性等作用的添加剂。

[0277] 作为本发明的一个实施方式中使用的表面活性剂,阴离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、非离子系表面活性剂和两性表面活性剂均可,优选为非离子系表面活性剂。作为非离子系表面活性剂,可以举出例如聚氧亚乙基高级烷基醚类、聚氧亚乙基高级烷基苯基醚类、聚乙二醇的高级脂肪酸二酯类等。

[0278] 这些表面活性剂可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0279] (有机羧酸或者磷的含氧酸或其衍生物)

[0280] 有机羧酸或者磷的含氧酸或其衍生物是具有防止灵敏度变差或改善抗蚀剂图案形状、搁置稳定性等作用的添加剂。

[0281] 作为本发明的一个实施方式中使用的有机羧酸,没有特别限制,可以举出例如丙二酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、苯甲酸、水杨酸等。另外,作为磷的含氧酸或其衍生物,可以举出例如磷酸、磷酸二正丁酯、磷酸二苯酯等磷酸或它们的酯等衍生物,膦酸、膦酸二甲酯、

膦酸二正丁酯、苯基膦酸、膦酸二苯酯、膦酸二苄基酯等膦酸或它们的酯等衍生物,次膦酸、苯基次膦酸等次膦酸及它们的酯等衍生物。

[0282] 这些化合物可以单独使用,也可以两种以上并用。

[0283] (其它成分)

[0284] 另外,本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物中,除了上述的其它成分以外,还可以含有染料、颜料、粘接助剂、防光晕剂、保存稳定剂、消泡剂、形状改良剂等。

[0285] [图案的形成方法]

[0286] 另外,本发明的实施方式之一还涉及一种图案形成方法,作为该图案形成方法,包括:在基板上使用本实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂下层膜的工序(A-1);在上述抗蚀剂下层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序(A-2);和在上述工序(A-2)之后,向上述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线进行显影的工序(A-3)。

[0287] 如上所述,本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物尽管包含树脂的有效成分的含量限制在规定值以下,但仍能够形成适合制造各种器件的厚的抗蚀剂辅助膜(在此为抗蚀剂下层膜)。

[0288] 在形成面向双层抗蚀剂法或三层抗蚀剂法所使用的旋涂碳膜的光致抗蚀剂下层膜材料的情况下,包括:使用本实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂下层膜的工序(B-1);在上述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂中间层膜的工序(B-2);在上述抗蚀剂中间层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序(B-3);在上述工序(B-3)之后,向上述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线,进行显影形成抗蚀剂图案的工序(B-4);和在上述工序(B-4)之后,将上述抗蚀剂图案作为掩模对上述抗蚀剂中间层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂中间层膜图案作为蚀刻掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂下层膜图案作为蚀刻掩模对基板进行蚀刻,从而在基板上形成图案的工序(B-5)。

[0289] 上述抗蚀剂下层膜的形成方法没有特别限制,只要是由本实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物形成的膜即可,可以应用公知方法。例如,通过旋涂或丝网印刷等公知的涂布方法或印刷方法等向基板上提供本实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物之后,使有机溶剂挥发等除去,从而能够形成抗蚀剂下层膜。

[0290] 在形成抗蚀剂下层膜时,为了抑制与上层抗蚀剂的混合现象的发生并促进交联反应,优选进行烘烤。在该情况下,烘烤温度没有特别限定,优选为80～600℃的范围内、更优选为200～400℃。另外,烘烤时间也没有特别限定,优选为10～300秒的范围内。另外,抗蚀剂下层膜的厚度可以根据所需性能适当选择,没有特别限定,通常优选为3～20000nm、更优选为10～15000nm、进一步优选为50～1000nm。

[0291] 在基板上制作抗蚀剂下层膜之后,在形成面向KrF准分子激光或ArF准分子激光的抗反射膜或面向EUV光刻的光致抗蚀剂下层膜材料的情况下,优选在其上制作单层抗蚀剂层。在该情况下,作为形成该抗蚀剂层的光致抗蚀剂材料,可以使用公知的材料。

[0292] 在基板上制作抗蚀剂下层膜之后,在形成面向双层抗蚀剂法或三层抗蚀剂法所使用的旋涂碳膜的抗蚀剂下层膜材料时,在双层工艺的情况下,优选在其上制作含硅抗蚀剂层或通常的由烃形成的单层抗蚀剂;在三层工艺的情况下,优选在其上制作含硅中间层、并在其上制作不含硅的单层抗蚀剂层。在该情况下,作为用于形成该抗蚀剂层的光致抗蚀剂材料,可以使用公知的材料。

[0293] 作为双层工艺用的含硅抗蚀剂材料,从氧气蚀刻耐受性的角度,优选使用作为基质聚合物使用聚倍半硅氧烷衍生物或乙烯基硅烷衍生物等含硅原子的聚合物、并且含有有机溶剂、产酸剂、根据需要的碱性化合物等的正型光致抗蚀剂材料。其中,作为含硅原子的聚合物,可以使用在这种抗蚀剂材料中使用的公知的聚合物。

[0294] 作为三层工艺用的含硅中间层,优选使用聚倍半硅氧烷基质的中间层。通过使中间层具备作为抗反射膜的效果,存在能够有效抑制反射的趋势。例如,在193nm曝光用工艺中,当作为抗蚀剂下层膜使用含有大量芳香族基团且基板蚀刻耐受性高的材料时,k值增高,存在基板反射增高的趋势;但通过用中间层抑制反射,能够将基板反射控制在0.5%以下。作为具有这种抗反射效果的中间层,优选使用作为193nm曝光用引入了苯基或具有硅-硅键的吸光基团的通过酸或热发生交联的聚倍半硅氧烷,但并不限定于此。

[0295] 此外,也可以使用通过化学气相沉积(CVD)法形成的中间层。作为通过CVD法制备的作为抗反射膜的效果好的中间层,例如已知SiON膜,但并不限定于此。通常,通过旋涂法或丝网印刷等湿式工艺形成中间层的方法与CVD法相比具有更简便且成本更低的优点。其中,三层工艺中的上层抗蚀剂无论正型还是负型均可,且可以使用与通常所使用的单层抗蚀剂同样的抗蚀剂。

[0296] 在由上述抗蚀剂材料形成抗蚀剂层的情况下,与形成上述抗蚀剂下层膜的情况同样,优选采用旋涂法或丝网印刷等湿式工艺。此外,在通过旋涂法等涂布抗蚀剂材料后,通常进行预烘,该预烘优选在80~180℃进行10~300秒的范围。然后,按照常规方法进行曝光,并进行曝光后烘烤(PEB)和显影,由此能够得到抗蚀剂图案。其中,抗蚀剂膜的厚度没有特别限定,通常优选为10~50000nm、更优选为20~20000nm、进一步优选为50~15000nm。

[0297] 另外,曝光用光可以根据所使用的光致抗蚀剂材料适当选择使用。通常为波长300nm以下的高能射线,具体可以举出248nm、193nm、157nm的准分子激光,3~20nm的软X射线、电子束、X射线等。

[0298] 通过上述方法形成的抗蚀剂图案通过本实施方式的抗蚀剂下层膜抑制了图案塌陷。因此,通过使用本实施方式的抗蚀剂下层膜,能够得到更精细的图案,并且能够降低用于得到该抗蚀剂图案所需的曝光量。

[0299] 接着,将所得到的抗蚀剂图案作为掩模进行蚀刻。作为双层工艺中的抗蚀剂下层膜的蚀刻,优选采用气体蚀刻。作为气体蚀刻,优选使用氧气的蚀刻。除了氧气外,还可以添加He、Ar等不活泼气体,以及CO、CO_2、NH_3、SO_2、N_2、NO_2、H_2气体。此外,还可以不使用氧气,而仅使用CO、CO_2、NH_3、N_2、NO_2、H_2气体进行气体蚀刻。特别是为了用于防止图案侧壁的钻刻的侧壁保护,优选使用后者的气体。

[0300] 另一方面,三层工艺中的中间层的蚀刻也优选采用气体蚀刻。作为气体蚀刻,可以采用与上述双层工艺中说明的同样的工艺。特别是三层工艺中的中间层的加工优选使用氟利昂系气体将抗蚀剂图案作为掩模进行。然后,可以如上所述将中间层图案作为掩模,进行例如氧气蚀刻,由此进行抗蚀剂下层膜的加工。

[0301] 在次,在作为中间层形成无机硬掩模中间层膜的情况下,通过CVD法或ALD法等形成氧化硅膜、氮化硅膜和氮氧化硅膜(SiON膜)。作为氮化膜的形成方法,可以使用例如日本特开2002-334869号公报、WO2004/066377号中记载的方法,但并不限定于此。可以在这样的抗蚀剂中间层膜之上直接形成光致抗蚀剂膜,但也可以通过旋涂在抗蚀剂中间层膜之上形

成有机抗反射膜(BARC),再在其上形成光致抗蚀剂膜。

[0302] 作为中间层,也优选使用聚倍半硅氧烷基质的中间层。通过使抗蚀剂中间层膜具备作为抗反射膜的效果,存在能够有效抑制反射的趋势。聚倍半硅氧烷基质的中间膜的具体材料可以使用例如日本特开2007-226170号公报、日本特开2007-226204号所记载的材料,但并不限定于此。

[0303] 此外,下述的基板蚀刻也可以通过常规方法进行,例如,在基板为SiO_2、SiN时,可以将氟利昂系气体作为主体进行蚀刻;在基板为p-Si或Al、W时,可以将氯系、溴系气体作为主体进行蚀刻。在利用氟利昂系气体对基板进行蚀刻的情况下,双层抗蚀剂工艺的含硅抗蚀剂和三层工艺的含硅中间层在基板加工的同时被剥离。另一方面,在利用氯系或溴系气体对基板进行蚀刻的情况下,含硅抗蚀剂层或含硅中间层的剥离单独实施,通常在基板加工后利用氟利昂系气体进行干式蚀刻剥离。

[0304] 本实施方式的抗蚀剂下层膜具有这些基板的蚀刻耐受性优异的特性。其中,基板可以适当选择使用公知的制品,没有特别限定,可以举出Si、α-Si、p-Si、SiO_2、SiN、SiON、W、TiN、Al等。此外,基板也可以是在基材(支承体)上具有被加工膜(被加工基板)的叠层体。作为这样的被加工膜,可以举出Si、SiO_2、SiON、SiN、p-Si、α-Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等各种Low-k膜及其阻隔膜等,通常使用与基材(支承体)不同材质的制品。另外,作为加工对象的基板或被加工膜的厚度没有特别限定,通常优选为50～1000000nm的程度、更优选为75～500000nm。

[0305] 本发明的一个实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物还能够用于抗蚀剂中间层膜的形成。本发明的另一实施方式的图案形成方法包括:在基板上形成抗蚀剂下层膜的工序(B-1);在上述抗蚀剂下层膜上使用本发明的实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物形成抗蚀剂中间层膜的工序(B-2);在上述抗蚀剂中间层膜上形成至少一层光致抗蚀剂层的工序(B-3);在上述工序(B-3)之后,向上述光致抗蚀剂层的规定区域照射放射线,进行显影形成抗蚀剂图案的工序(B-4);和在上述工序(B-4)之后,将上述抗蚀剂图案作为掩模对上述抗蚀剂中间层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂中间层膜图案作为蚀刻掩模对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,将所得到的抗蚀剂下层膜图案作为蚀刻掩模对基板进行蚀刻,从而在基板上形成图案的工序(B-5)。

[0306] 实施例

[0307] 以下利用实施例对本发明进行说明,但本发明并不受这些实施例任何限制。其中,实施例中的测定值使用以下方法或装置进行测定。

[0308] (1)涂膜的膜厚

[0309] 使用膜厚测量系统(装置名“F20”,Filmetrics Inc.制),在温度23℃、湿度50%(相对湿度)的恒温恒湿室内测定由抗蚀剂辅助膜组合物形成的涂膜的膜厚。

[0310] (2)树脂的结构单元的含有比例

[0311] 使用^{13}C-NMR(型号“JNM-ECA500”、日本电子株式会社制造、125MHz),使用氘代氯仿作为溶剂,以^{13}C的定量模式进行1024次累计,测定树脂的结构单元的含有比例。

[0312] (3)树脂的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)

[0313] 利用凝胶渗透色谱(GPC),在下述条件下以聚苯乙烯为标准物质测定树脂的Mw和Mn。

[0314] • 装置名:日立制造的LaChrom系列

[0315] • 检测器:RI检测器L-2490

[0316] • 柱:东曹株式会社制造的TSKgelGMHHR-M 2根+保护柱HHR-H

[0317] • 溶剂:THF(含有稳定剂)

[0318] • 流速1mL/min

[0319] • 柱温:40℃

[0320] 然后,算出所得到的树脂的Mw与Mn之比〔Mw/Mn〕作为该树脂的分子量分布的值。

[0321] 在以下的实施例和比较例中使用的溶剂如下。

[0322] ＜成分(B1)＞

[0323] • ABM:2-乙酰氧基异丁酸甲酯,上述通式(b-1)中,R^0为乙酰基且R^1为甲基的化合物。

[0324] • iPAIB:2-乙酰氧基异丁酸异丙酯,上述通式(b-1)中,R^0为乙酰基且R^1为异丙基的化合物。

[0325] ＜成分(B2)＞

[0326] • PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0327] • HBM:2-羟基异丁酸甲酯

[0328] [含有酚醛清漆树脂的抗蚀剂辅助膜组合物]

[0329] 实施例1a～7a、比较例1a～6a

[0330] 作为液晶树脂,使用甲酚酚醛清漆树脂EP4080G(旭有机材株式会社制)。

[0331] 将上述甲酚酚醛清漆树脂84质量份、重氮萘醌型感光剂(商品名“DTEP-350”,大东化学工业株式会社制)16质量份混合溶解在表1所示的种类和配合比的溶剂中,分别制备表1和表2所记载的有效成分(上述甲酚酚醛清漆树脂和感光剂)浓度的抗蚀剂辅助膜组合物。

[0332] 然后,使用制得的抗蚀剂辅助膜组合物,在硅晶片上以1500rpm进行旋涂形成涂膜,对该涂膜以110℃进行90秒预烘,形成抗蚀剂辅助膜,任选该抗蚀剂辅助膜上的5处测定膜厚,算出该5处的膜厚的平均值作为平均膜厚。结果示于表1和表2。

[0333] [表1]

[0334]

	溶剂种类·配合量		有效组分浓度(质量%)	膜厚(μm)
	种类	配合量(质量%)		
实施例 1a	ABM	100	10	0.4
实施例 2a			20	1.7
实施例 3a			25	3.4
实施例 4a			30	6.6
实施例 5a	iPAIB	100	15	0.6
实施例 6a			20	1.2
实施例 7a			25	2.6
比较例 1a	PGMEA	100	20	1.0
比较例 2a			30	3.0
比较例 3a			40	8.5
比较例 4a	HBM	100	20	1.7
比较例 5a			25	3.0
比较例 6a			30	4.9

[0335] 由表1可知,实施例1a～4a中制得的抗蚀剂辅助膜组合物与树脂成分浓度为同等程度的比较例1a～6a的抗蚀剂辅助膜组合物相比,能够形成更厚的抗蚀剂辅助膜。还可知实施例5a～7a中制得的抗蚀剂辅助膜组合物与树脂成分浓度为同等程度的比较例1a～3a的抗蚀剂辅助膜组合物相比,能够形成更厚的抗蚀剂辅助膜。特别是在实施例1a～4a中,尽管酚醛清漆树脂的含量低至20～25质量%,但仍能够形成厚的抗蚀剂辅助膜。

[0336] [含有烯属不饱和型树脂(0)的抗蚀剂辅助膜组合物]

[0337] 实施例1b～7b、比较例1b～6b

[0338] 作为烯属不饱和型树脂(0),使用具有羟基苯乙烯/丙烯酸叔丁酯/苯乙烯=3/1/1(摩尔比)的结构单元的共聚物(丸善石油化学株式会社制,Mw=12000)。

[0339] 将上述共聚物与表2所示的种类和配合比的混合溶剂混合,分别制备表2所记载的有效成分(烯属不饱和型树脂(0))浓度的抗蚀剂辅助膜组合物。

[0340] 然后,使用制得的抗蚀剂辅助膜组合物,在硅晶片上以1500rpm进行旋涂形成涂膜,对该涂膜以110℃进行90秒预烘,形成抗蚀剂辅助膜,任选该抗蚀剂辅助膜上的5处测定膜厚,算出该5处的膜厚的平均值作为平均膜厚。结果示于表2。

[0341] [表2]

[0342]

	溶剂种类·配合量		有效组分浓度(质量%)	膜厚(μm)
	种类	配合量(质量%)		
实施例 1b	ABM	100	20	2.0
实施例 2b			25	4.1
实施例 3b			30	8.0
实施例 4b			35	16.3
实施例 5b	iPAIB	100	20	1.7
实施例 6b			30	8.7
实施例 7b			35	17.2
比较例 1b	PGMEA	100	20	1.4
比较例 2b			30	4.1
比较例 3b			40	11.6
比较例 4b	HBM	100	25	3.7
比较例 5b			30	6.3
比较例 6b			35	10.1

[0343] 由表2可知,实施例1b～7b中制得的抗蚀剂辅助膜组合物与树脂成分浓度相同的比较例1b～6b的抗蚀剂辅助膜组合物相比,能够形成更厚的抗蚀剂辅助膜。

[0344] [含有烯属不饱和型树脂(0)和产酸剂的抗蚀剂辅助膜组合物]

[0345] 按照表3和表4所示的配合制备抗蚀剂辅助膜组合物,评价对于表3和表4所示的用于原料的树脂(i)～(iv)和产酸剂(i)～(ii)的溶解性。

[0346] <溶剂>

[0347] ABM:2-乙酰氧基异丁酸甲酯(参考“WO2020/004466号”合成)

[0348] iPAIB:2-乙酰氧基异丁酸异丙酯(参考“WO2020/004466号”合成)

[0349] HBM:2-羟基异丁酸甲酯(三菱瓦斯化学株式会社制)

[0350] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯(东京化成工业株式会社制)

[0351] <树脂>

[0352] 通过上述方法合成以下组成(分子量)的树脂。

[0353] (i)甲酚酚醛清漆树脂EP4080G(旭有机材株式会社制)

[0354] (ii)具有羟基苯乙烯/丙烯酸叔丁酯/苯乙烯＝3/1/1(摩尔比)的结构单元的共聚物(丸善石油化学株式会社制,Mw＝12000)

[0355] (iii)具有MADM(甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯)/GBLM(α-甲基丙烯酰氧基-γ-丁内酯)＝25/75(摩尔比)的结构单元的共聚物(Mn＝3770)

[0356] (iv)XBisN-1:13-(联苯-4-基)-13H-二苯并呫吨-3,10-二醇(参考“WO2013/024778号”合成)

[0357] <产酸剂>

[0358] (i)WPAG-336(富士胶片和光纯药株式会社制)

[0359] (ii)WPAG-145(富士胶片和光纯药株式会社制)

[0360] 如表3和表4所示,投入树脂使树脂浓度达到(i)30wt%、(ii)35wt%、(iii)15wt%、(iv)25wt%,投入产酸剂(i)、(ii)使产酸剂浓度达到1wt%,分别制备实施例A1-1

～A2-3和比较例A1-1～2-1的抗蚀剂辅助膜组合物。通过目测,按照以下基准评价室温下搅拌24小时后的状态。

[0361] 评级S:溶解(目测确认澄清的溶液)

[0362] 评级A:基本溶解(目测确认基本澄清的溶液)

[0363] 评级C:不溶(目测确认浑浊的溶液)

[0364] [表3]

[0365]

	溶剂	树脂(i)产酸剂(i)	树脂(ii)产酸剂(i)	树脂(iii)产酸剂(i)	树脂(iv)产酸剂(i)
实施例 A1-1	ABM	S	S	A	S
实施例 A1-2	iPAIB/HBM (9：1 重量比)	S	S	S	S
实施例 A1-3	iPAIB/HBM (5：5 重量比)	S	S	S	S
比较例 A1-1	PGMEA	C	C	C	C

[0366] [表4]

[0367]

	溶剂	树脂(i)产酸剂(ii)	树脂(ii)产酸剂(ii)	树脂(iii)产酸剂(ii)	树脂(iv)产酸剂(ii)
实施例 A2-1	ABM	S	S	A	S
实施例 A2-2	iPAIB/HBM (9：1 重量比)	S	S	S	S
实施例 A2-3	iPAIB/HBM (5：5 重量比)	S	S	S	S
比较例 A2-1	PGMEA	C	C	C	C

[0368] 由表3可知,实施例A1-1～A1-3中制得的抗蚀剂辅助膜组合物与比较例A1-1的抗蚀剂辅助膜组合物相比,对于树脂和产酸剂的溶解性优异,能够制备各种抗蚀剂辅助膜组合物。

[0369] 由表4可知,实施例A2-1～A2-3中制得的抗蚀剂辅助膜组合物与比较例A2-1的抗蚀剂辅助膜组合物相比,对于树脂和产酸剂的溶解性优异,能够制备各种抗蚀剂辅助膜组合物。

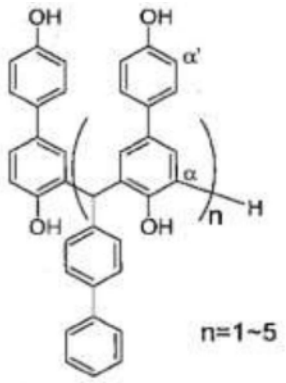
[0370] [实施例1d、2d,比较例1d]

[0371] (下层膜组合物的制备)

[0372] 按照表5所示的组成制备下层膜组合物。聚合物、产酸剂、交联剂和有机溶剂使用以下物质。

[0373] 聚合物:式(R1-1)的树脂如下所述制备。即,加入4,4-联苯酚30g、4-联苯甲醛15g、乙酸丁酯100mL,再添加对甲苯磺酸3.9g,制备反应液。将该反应液以90℃搅拌3小时进行反

应。接着,将反应液浓缩,并将反应液滴加到400mL的正庚烷中。将这样得到的生成树脂凝固精制,将所生成的白色粉末过滤,在减压下以40℃干燥过夜,得到下述式(R1-1)所示的树脂。

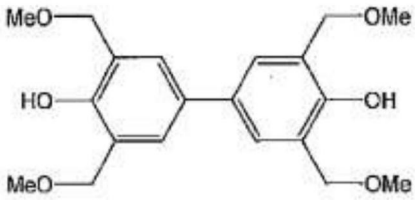
[0374] 

*还存在分子链与α'碳键合而不与α碳键合的结构

(R1-1)

[0375] 产酸剂:Midori Kagaku Co.,Ltd.制,二叔丁基二苯基碘鎓九氟甲磺酸盐(DTDPI)

[0376] 交联剂:本州化学工业株式会社制TMOM-BP(下式所示的化合物)

[0377] 

[0378] 有机溶剂:2-乙酰氧基异丁酸甲酯(ABM)

[0379] 2-乙酰氧基异丁酸异丙酯(iPAIB)

[0380] [表5]

[0381]

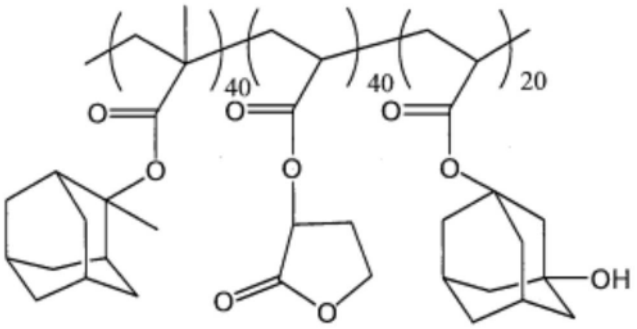
	聚合物 (质量份)	溶剂 (质量份)	产酸剂 (质量份)	交联剂 (质量份)
实施例1d	R1-1 (10)	ABM (90)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
实施例2d	R1-1 (10)	iPAIB (90)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

[0382] 接着,将实施例1d、2d中制得的下层膜组合物涂布在膜厚300nm的SiO_2基板上,以240℃烘烤60秒、再以400℃烘烤120秒,从而形成膜厚85nm的下层膜。在该下层膜上,涂布ArF用抗蚀剂溶液,以130℃烘烤60秒,从而形成膜厚140nm的光致抗蚀剂层。

[0383] 其中,作为ArF用抗蚀剂溶液,使用配合下述式(1d)的树脂5质量份、三苯基锍九氟甲磺酸盐1质量份、三丁胺2质量份和92质量份PGMEA而制成的溶液。

[0384] 下述式(1d)的树脂如下所述制备。即,将2-甲基-2-甲基丙烯酰氧基金刚烷4.15g、甲基丙烯酰氧基-γ-丁内酯3.00g、甲基丙烯酸-3-羟基-1-金刚烷基酯2.08g、偶氮二异丁腈0.38g溶解在四氢呋喃80mL中形成反应溶液。将该反应溶液在氮气环境下、反应温度保持在63℃的条件下进行22小时的聚合,然后将反应溶液滴加到400mL的正己烷中。将这样得到的生成树脂凝固精制,将所生成的白色粉末过滤,在减压下以40℃干燥过夜,得到下述式

(1d)所示的树脂。

[0385] 

(1d)

[0386] (式(1d)中,40、40、20表示的是各结构单元的比率,并不是表明是嵌段共聚物。)

[0387] 接着,使用电子射线光刻装置(ELIONIX Co.,Ltd.制ELS-7500,50keV)对上述光致抗蚀剂层进行曝光,以115℃烘烤(PEB)90秒,利用2.38质量%四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液进行60秒显影,得到正型抗蚀剂图案。

[0388] [比较例1d]

[0389] 除了不形成抗蚀剂下层膜以外,与实施例1d、2d同样实施,在SiO_2基板上直接形成光致抗蚀剂层,得到正型抗蚀剂图案。

[0390] [评价]

[0391] 使用株式会社日立制作所制电子显微镜"S-4800"分别对实施例1d、2d和比较例1d观察所得到的40nmL/s(1:1)和80nmL/S(1:1)的抗蚀剂图案的形状。在显影后的抗蚀剂图案的形状中,将没有图案塌陷且矩形性良好的评价为"良好",否则评价为"不好"。另外,这样观察的结果,将没有图案塌陷、矩形性良好的最小线宽设为清晰度,作为评价指标。并将能够绘制良好图案形状的最小的电子射线能量设为灵敏度,作为评价指标。其结果示于表6。

[0392] [表6]

[0393]

	抗蚀剂辅助膜组合物	清晰度(nmL/S)	灵敏度($\mu C/cm^2$)	抗蚀剂图案形状
实施例 1d	有	40	10	良好
实施例 2d	有	40	10	良好
比较例 1d	无	81	25	不好

[0394] 由表6可知,实施例1d、2d中的抗蚀剂图案在清晰度和灵敏度方面都明显优于比较例1d。可以认为这样的结果是由于抗蚀剂辅助膜组合物提高了抗蚀剂图案的密合性的影响所致。此外,确认了实施例1d在显影后抗蚀剂图案形状也没有图案塌陷、矩形性良好。而且根据显影后抗蚀剂图案形状的差异,表明实施例1d、2d中的抗蚀剂辅助膜组合物与抗蚀剂材料的密合力好。

[0395] 在这样使用满足本实施方式要件的抗蚀剂辅助膜组合物的情况下,与不满足该要件的比较例1d相比,能够实现良好的抗蚀剂图案形状。只要满足上述本实施方式的要件,实施例中记载的抗蚀剂辅助膜组合物以外的物质也表现出同样的效果。

[0396] [实施例3d、4d]

[0397] 将实施例1d、2d中制得的抗蚀剂辅助膜组合物涂布在膜厚300nm的SiO_2基板上,以240℃烘烤60秒、再以400℃烘烤120秒,从而形成膜厚90nm的抗蚀剂下层膜。在该抗蚀剂下

层膜上涂布含硅中间层材料,以200℃烘烤60秒,从而形成膜厚35nm的抗蚀剂中间层膜。再在该抗蚀剂中间层膜上涂布上述ArF用抗蚀剂溶液,以130℃烘烤60秒,从而形成膜厚150nm的光致抗蚀剂层。其中,作为含硅中间层材料,使用日本特开2007-226170号公报<合成例1>中记载的含硅原子聚合物(聚合物1)。

[0398] 接着使用电子射线光刻装置(ELIONIX Co.,Ltd.制ELS-7500,50keV)对上述光致抗蚀剂层进行掩模曝光,以115℃烘烤(PEB)90秒,利用2.38质量%四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液进行60秒显影,从而得到45nmL/S(1:1)正型抗蚀剂图案。

[0399] 然后使用Samco International公司制“RIE-10NR”,将所得到的抗蚀剂图案作为掩模对含硅抗蚀剂中间层膜进行干式蚀刻加工。接着,依次进行以所得到的含硅抗蚀剂中间层膜图案为掩模的抗蚀剂下层膜的干式蚀刻加工、和以所得到的抗蚀剂下层膜图案为掩膜的SiO_2膜的干式蚀刻加工。

[0400] 各蚀刻条件如下所示。

[0401] 抗蚀剂图案向抗蚀剂中间层膜的蚀刻条件

[0402] 功率:50W

[0403] 压力:20Pa

[0404] 时间:1min

[0405] 蚀刻气体

[0406] Ar气流量:CF_4气流量:O_2气流量=50:8:2(sccm)

[0407] 抗蚀剂中间层膜图案向抗蚀剂下层膜的蚀刻条件

[0408] 功率:50W

[0409] 压力:20Pa

[0410] 时间:2min

[0411] 蚀刻气体

[0412] Ar气流量:CF_4气流量:O_2气流量=50:5:5(sccm)

[0413] 抗蚀剂下层膜图案向SiO_2膜的蚀刻条件

[0414] 功率:50W

[0415] 压力:20Pa

[0416] 时间:2min

[0417] 蚀刻气体

[0418] Ar气流量:C_5F_{12}气流量:C_2F_6气流量:O_2气流量=50:4:3:1(sccm)

[0419] <图案形状的评价>

[0420] 使用株式会社日立制作所制电子显微镜“S-4800”观察如上所述得到的实施例3d、4d的图案截面(蚀刻后SiO_2膜的形状),确认了在使用本实施方式的抗蚀剂辅助膜组合物的实施例中,多层抗蚀剂加工过程中的蚀刻后的SiO_2膜的形状为矩形,也未出现缺陷,品质良好。

[0421] [阶梯基板埋入性评价]

[0422] 按照以下步骤进行对阶梯基板的埋入性的评价。

[0423] 将实施例1d、2d中制得的抗蚀剂辅助膜组合物涂布在膜厚150nm的60nm线距(line and space)的SiO_2基板上,以400℃烘烤60秒,从而形成膜厚100nm的抗蚀剂下层膜。切出所

得到的抗蚀剂下层膜的截面,利用电子射线显微镜观察,评价对阶梯基板的埋入性。结果示于表7。

[0424] <评价标准>

[0425] A:60nm线距的SiO_2基板的凹凸部分没有缺陷,抗蚀剂下层膜被埋入。

[0426] C:60nm线距的SiO_2基板的凹凸部分存在缺陷,抗蚀剂下层膜未被埋入。

[0427] [平坦性的评价]

[0428] 在兼有宽度100nm、间距150nm、深度150nm的沟槽(长宽比:1.5)和宽度5μm、深度150nm的沟槽(开放区域)的SiO_2阶梯基板上,分别涂布上述所得到的抗蚀剂辅助膜组合物。然后在大气环境下,以400℃烧制120秒,形成膜厚100nm的抗蚀剂下层膜。利用扫描型电子显微镜(日立高新技术株式会社制"S-4800")观察该抗蚀剂下层膜的形状,测定沟槽和开放区域上的抗蚀剂下层膜的膜厚的最大值与最小值之差(ΔFT)。结果示于表7。

[0429] <评价标准>

[0430] S:ΔFT<10nm(平坦性最优)

[0431] A:10nm≤ΔFT<20nm(平坦性良好)

[0432] B:20nm≤ΔFT<40nm(平坦性尚可)

[0433] C:40nm≤ΔFT(平坦性不好)

[0434] [表7]

[0435]

	抗蚀剂辅助膜组合物	阶梯埋入性	平坦性
实施例5d	实施例1d的组合物	A	S
实施例6d	实施例2d的组合物	A	S

[0436] <阶梯埋入性和平坦性的评价>

[0437] 确认了如上所述得到的实施例5d~6d的阶梯埋入性和平坦性良好。

[0438] 只要满足上述本实施方式的条件,实施例所记载的抗蚀剂辅助膜以外的组合物也能够表现出同样的效果。