



(21) 申請案號：112124679

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 03 日

(51) Int. Cl. : C08L61/06 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2022/07/14 日本

2022-113283

(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 66 頁

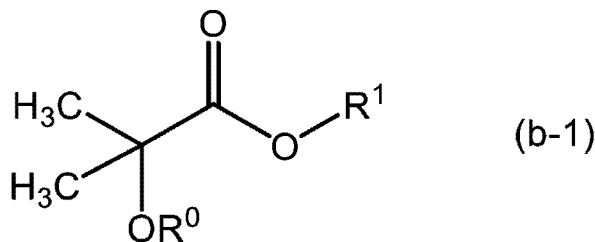
(54) 名稱

阻劑輔助膜組成物、及使用該組成物之圖案的形成方法

(57) 摘要

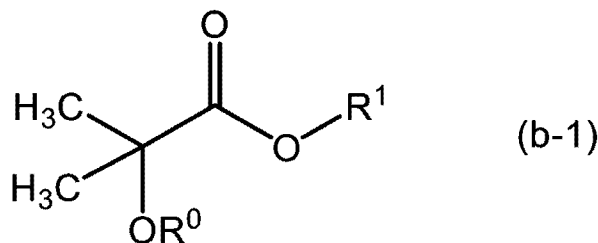
根據本發明，可提供一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及包含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)，且按前述阻劑輔助膜組成物之總量為基準計之有效成分的含量為 45 質量%以下。

[化1]



上式(b-1)中，R⁰ 為碳數 1~10 之烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 1~10 之醯基，且 R¹ 為氫原子、或碳數 1~10 之烷基。

特徵化學式：



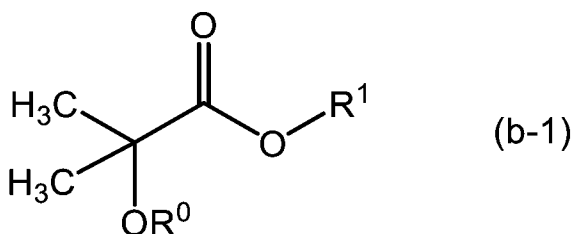
【發明摘要】

【中文發明名稱】 阻劑輔助膜組成物、及使用該組成物之圖案的形成方法

【中文】

根據本發明，可提供一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及包含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)，且按前述阻劑輔助膜組成物之總量為基準計之有效成分的含量為45質量%以下。

[化1]

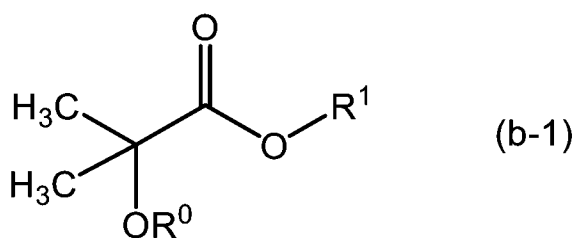


上式(b-1)中，R⁰為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基，且R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 阻劑輔助膜組成物、及使用該組成物之圖案的形成方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於阻劑輔助膜組成物、及使用該組成物之圖案的形成方法。

【先前技術】

【0002】

近年，伴隨半導體元件之高整合化及高速度化，係要求圖案規則的微細化。在這種情況之中，在現在作為通用技術而使用之採用了光曝光的微影中，就針對所使用之光源該如何進行微細且高精度的圖案加工而言正進行各種的技術開發。

【0003】

就阻劑圖案形成之使用之微影用的光源而言，密集度低的部分係廣泛地使用將水銀燈之g線(436nm)或i射線(365nm)作為光源的光曝光。另一方面，密集度高而需要微細化的部分，使用了更短波長之KrF準分子雷射(248nm)、ArF準分子雷射(193nm)的微影亦已實用化，在需要進一步微細化的最先端世代中，利用極紫外線(EUV、13.5nm)所為之微影亦接近實用化。又，為了使微細化提升，係使用用於使光阻劑的性能提升之各種阻劑輔助膜。

【0004】

伴隨KrF準分子雷射、ArF準分子雷射的應用，活性光線之來自基板的漫反射、駐波的影響係成為大問題，就擔任在光阻劑與被加工基板之間防止反射的

角色之阻劑下層膜而言，係廣泛地採用設置抗反射膜(Bottom Anti-Reflective Coating、BARC)的方法。

【0005】

就抗反射膜而言，鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、 α -矽等之無機抗反射膜，以及由吸光性物質及高分子化合物構成之有機抗反射膜係為已知。反觀前者在膜形成時係以真空蒸鍍裝置、CVD裝置、濺鍍裝置等設備為必要，後者在不需要特別的設備這一點係有利，已有人進行了大量的研究。

【0006】

例如，可列舉如於同一分子內具有係交聯反應基之羥基及吸光基的丙烯酸系樹脂型抗反射膜(參照專利文獻1)、於同一分子內具有係交聯反應基之羥基及吸光基的酚醛清漆樹脂型抗反射膜(參照專利文獻2)等。

【0007】

就作為有機抗反射膜材料所期望之物性而言，已有記載具有對光或放射線之大的吸光度、不發生與光阻劑層的互混(在阻劑溶劑中不溶)、在塗佈時或加熱乾燥時沒有來自抗反射膜材料至表塗阻劑中之低分子擴散物、具有比光阻劑更大的乾式蝕刻速度(參照非專利文獻1)等。

【0008】

在使用了EUV微影之裝置製作步驟中，根據基底基板、EUV所造成的不良影響，會發生EUV微影用阻劑之圖案成為拖尾形狀、底切形狀而無法形成平直形狀之良好的阻劑圖案；對EUV之感度低而無法獲得充分生產量等問題。對此，在EUV微影步驟中，不需要具有抗反射性能之阻劑下層膜(抗反射膜)，但可減少這些不良影響，形成平直形狀之良好的阻劑圖案，使阻劑感度提升的EUV微影用阻劑下層膜已成必須。

【0009】

又，EUV微影用阻劑下層膜，為了在成膜後於其上塗佈阻劑，與抗反射膜同樣地，不與阻劑層發生互混(於阻劑溶劑中不溶)、與阻劑之密接性優異係必須的特性。

【0010】

然後，在使用EUV微影之世代中，為了使阻劑圖案寬變得非常微細，EUV微影用阻劑係期望薄膜化。因此，必須將有機抗反射膜之蝕刻所為之除去步驟中所花費的時間大幅減少，係要求能以薄膜形式使用的EUV微影用阻劑下層膜、或與EUV微影用阻劑之蝕刻速度的選擇比大的EUV微影用阻劑下層膜。

【0011】

又，在像這樣之阻劑圖案之細線化的進展、以及作為典型的阻劑圖案形成方法所使用之單層阻劑法中，圖案的高度相對於圖案線寬之比(縱橫比(aspect ratio))會變大，顯影時會因為顯影液之表面張力而發生圖案崩塌係廣為人知。對此，已知在於高低差基板上形成高縱橫比(aspect ratio)之圖案時，使與乾式蝕刻特性相異的膜疊層而形成圖案之多層阻劑法係優異。又，已開發了：將由含矽之感光性聚合物所構成之光阻劑層，以及由將碳、氫及氧作為主構成元素之有機系聚合物例如酚醛清漆系聚合物所構成之下層予以組合而成之2層阻劑法(例如，參照專利文獻3)；將由單層阻劑法中使用之有機系感光性聚合物所構成之光阻劑層、由矽系聚合物或矽系CVD膜所構成之中間層以及由有機系聚合物所構成之下層予以組合而成之3層阻劑法(例如，參照專利文獻4)。

【0012】

此3層阻劑法中，首先，在使用氟碳系之乾式蝕刻氣體將光阻劑層之圖案於含矽之中間層進行圖案轉印後，將該圖案作為遮罩，藉由含氧氣體在將碳及氫作為主構成元素之有機下層膜以乾式蝕刻進行圖案轉印，將其作為遮罩而在被加工基板上以乾式蝕刻進行圖案形成。然而，在20nm世代以後之半導體元件製

程中，若將此有機下層膜圖案作為硬遮罩而在被加工基板以乾式蝕刻進行圖案轉印的話，會在該下層膜圖案發現扭曲、彎曲的現象。

【0013】

就在被加工基板上形成之碳硬遮罩而言，將甲烷氣體、乙烷氣體、乙炔氣體等作為原料而以CVD法製作之非晶質碳(以下稱為CVD-C)膜係習知。此CVD-C膜中，可使膜中的氫原子為極少量，已知針對如上述之圖案的扭曲、彎曲係非常有效。惟，亦已知在基底之被加工基板上高低差時，就CVD製程的特性而言係難以將此種高低差平整地埋置。因此，若在將具有高低差之被加工基板利用CVD-C膜進行埋置後，再以光阻劑進行圖案化的話，會因為被加工基板之高低差的影響而在光阻劑之塗佈面產生高低差，因此光阻劑之膜厚會變不均勻，就結果而言，微影時之焦點裕度、圖案形狀會劣化。

【0014】

另一方面，在將作為在被加工基板正上方形成之碳硬遮罩的下層膜藉由旋轉塗覆塗佈法予以形成時，已知具有能將高低差基板之高低差平坦地埋置的優點。若以此下層膜材料將該基板平坦化，於其上成膜之含矽中間層、光阻劑的膜厚變動會受到抑制，可擴大微影的焦點裕度，可形成正常的圖案。

【0015】

對此，尋求在進行被加工基板之乾式蝕刻加工時係蝕刻耐性高，且在被加工基板上可形成具有高平坦性之膜並能藉由旋轉塗覆塗佈法來形成的下層膜材料(旋塗式碳膜材料)以及用以形成下層膜(旋塗式碳膜)的方法。

【0016】

一般而言，旋塗式碳膜中係使用碳含量大的材料。若像這樣將碳含量大的材料使用於阻劑下層膜的話，基板加工時之蝕刻耐性會提升，其結果，可進行更正確的圖案轉印。就此種旋塗式碳膜而言，苯酚酚醛清漆樹脂係廣為人知(例

如，參照專利文獻5)。又，已知藉由含有芴系之聚合物的阻劑旋塗式碳膜組成物所形成之旋塗式碳膜會顯示良好的特性(例如，參照專利文獻6)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0017】

[專利文獻1]美國專利第5919599號說明書

[專利文獻2]美國專利第5693691號說明書

[專利文獻3]日本特開2000-143937號公報

[專利文獻4]日本特開2001-40293號公報

[專利文獻5]日本特開2010-15112號公報

[專利文獻6]日本特開2005-250434號公報

[非專利文獻]

【0018】

[非專利文獻1]Proc.SPIE，Vol.3678，174-185(1999).

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0019】

像這樣在製造半導體元件、液晶元件等各種裝置時所使用的光阻劑輔助膜材料中，隨著該裝置之種類不同，要求的特性係相異。因此，尋求可形成適於各種裝置之製造之阻劑輔助膜的光阻劑輔助膜材料。

[解決課題之手段]

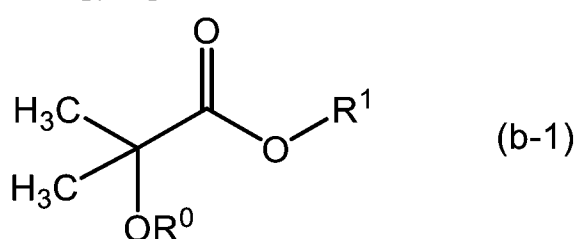
【0020】

本案發明人們，為了解決上述課題而潛心研究，結果發現，藉由含有樹脂及包含具有特定結構之化合物的溶劑，並將有效成分之含量限制在預定值以下的阻劑輔助膜組成物，係可解決上述課題。亦即，本發明係如下所述。

<1>一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及包含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)，

按該阻劑輔助膜組成物之總量為基準計之有效成分的含量為45質量%以下，

[化1]



上式(b-1)中， R^0 為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基，且 R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。

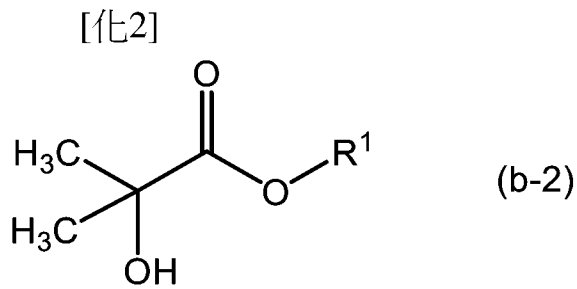
<2>如<1>之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B)不含有2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)。

<3>如<1>或<2>之阻劑輔助膜組成物，更含有選自於感光劑及酸產生劑中之至少1種之添加劑(C)。

<4>如<1>至<3>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之 R^0 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、苯基、萘基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、或苯甲醯基。

<5>如<1>至<4>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之 R^1 為氫原子、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。

<6>如<1>至<5>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B)包含下列通式(b-2)表示之化合物作為該化合物(B1)以外之溶劑(B2)，



上式(b-2)中， R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。

<7>如<6>之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B)包含選自由2-羥基異丁酸甲酯、及2-羥基異丁酸構成之群組中之一者以上作為該溶劑(B2)。

<8>如<6>或<7>之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B2)的含量按阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，未達100質量%。

<9>如<1>至<8>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含酚醛清漆型樹脂(A1)。

<10>如<1>至<8>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含乙烯性不飽和型樹脂(A2)。

<11>如<1>至<8>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含高碳型樹脂(A3)。

<12>如<1>至<8>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含含矽型樹脂(A4)。

<13>如<1>至<12>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該阻劑輔助膜為阻劑下層膜。

<14>如<1>至<12>中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該阻劑輔助膜為阻劑中間層膜。

<15>如<6>或<7>之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B2)的含量按該化合物(B1)之總量(100質量%)為基準計，係100質量%以下。

<16>一種圖案的形成方法，包括：

步驟(A-1)，使用如<13>之阻劑輔助膜組成物在基板上形成阻劑下層膜，

步驟(A-2)，在該阻劑下層膜上形成至少1層之光阻劑層，

步驟(A-3)，在該步驟(A-2)之後，對該光阻劑層之預定的區域照射放射線，
進行顯影。

<17>一種圖案的形成方法，包括：

步驟(B-1)，使用如<13>之阻劑輔助膜組成物在基板上形成阻劑下層膜，

步驟(B-2)，在該阻劑下層膜上形成阻劑中間層膜，

步驟(B-3)，在該阻劑中間層膜上形成至少1層之光阻劑層，

步驟(B-4)，在該步驟(B-3)之後，對該光阻劑層之預定的區域照射放射線，
進行顯影，並形成阻劑圖案，

步驟(B-5)，在該步驟(B-4)之後，將該阻劑圖案作為遮罩並對該阻劑中間層膜進行蝕刻，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩並對該阻劑下層膜進行蝕刻，再將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩並對基板進行蝕刻，藉此在基板上形成圖案。

<18>一種圖案的形成方法，包括：

步驟(B-1)，在基板上形成阻劑下層膜，

步驟(B-2)，使用如<14>之阻劑輔助膜組成物在該阻劑下層膜上形成阻劑中間層膜，

步驟(B-3)，在該阻劑中間層膜上形成至少1層之光阻劑層，

步驟(B-4)，在該步驟(B-3)之後，對該光阻劑層之預定的區域照射放射線，
進行顯影，並形成阻劑圖案，

步驟(B-5)，在該步驟(B-4)之後，將該阻劑圖案作為遮罩並對該阻劑中間層膜進行蝕刻，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩並對該阻劑下層膜進行

蝕刻，再將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩並對基板進行蝕刻，藉此在基板上形成圖案。

[發明之效果]

【0021】

本發明之理想的其中一態樣之阻劑補助劑組成物，儘管將包含樹脂之有效成分的含量限制在預定值以下，仍可形成適於各種裝置之製造中的阻劑輔助膜。

【實施方式】

【0022】

[阻劑輔助膜組成物]

本發明之阻劑輔助膜組成物含有樹脂(A)(以下亦稱作「成分(A)」)、及包含通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)(以下亦稱作「成分(B)」)。另外，本發明中，所謂「阻劑輔助膜」，係表示使用於阻劑上層中的膜、使用於阻劑下層中的膜全部，例如，包含阻劑上層膜、阻劑中間層膜、阻劑下層膜。

又，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，更含有選自於感光劑及酸產生劑中之至少1種之添加劑(C)(以下，亦稱作「成分(C)」)較為理想。

又，本發明之阻劑輔助膜組成物中，係將有效成分之含量按該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計限制在45質量%以下。

本說明書中，所謂「有效成分」，係指阻劑輔助膜組成物中所含之成分中除去成分(B)後的成分。具體而言，相當於樹脂(A)、添加劑(C)、作為後述之其他添加劑可含有之酸交聯劑、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、防光量劑、保存穩定劑、消泡劑、形狀改良劑等。

一般而言，例如，為了應用作為蝕刻遮罩，進行厚膜之阻劑輔助膜的形成係必要，但使用樹脂之含量少的阻劑輔助膜組成物時，厚膜之阻劑輔助膜的形成會變困難。

對此，本發明之阻劑輔助膜組成物藉由使用通式(b-1)表示之化合物作為溶劑，可獲得即便將包含樹脂之有效成分的含量減低至45質量%以下，仍能形成厚膜之阻劑輔助膜的光阻劑輔助膜材料。又，本發明之阻劑輔助膜組成物因為將有效成分之含量減低至45質量%以下，故即便考量經濟的觀點仍具有優越性。

【0023】

另外，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中，有效成分之含量相對於該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)，可根據用途而適當地設定為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，就下限而言亦可根據用途而適當地設定，相對於該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)，可設定為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。

另外，有效成分之含量，可從上述之上限值及下限值的各個選項中適當地選擇，而以任意的組合予以規定。

【0024】

另外，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中，考量獲得能形成厚膜之阻劑輔助膜的光阻劑輔助膜材料的觀點，就有效成分中之成分(A)的含有比例而言，相對於阻劑輔助膜組成物中所含之有效成分的總量(100質量%)，較理想為50~100質量%，更理想為60~100質量%，更甚理想為70~100質量%，又更甚理想為75~100質量%，特別理想為80~100質量%。

【0025】

本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，根據用途而在上述成分(A)~(C)以外亦可含有其他成分。

惟，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中，成分(A)、(B)及(C)之合計含量，按該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，較理想為30~100質量%，更理想為40~100質量%，更甚理想為60~100質量%，又更甚理想為80~100質量%，特別理想為90~100質量%。

以下，針對本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中所含之各成分的細節進行說明。

【0026】

<成分(A)：樹脂>

就本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中所含之樹脂(A)而言，並無特別限定，可使用公知的KrF準分子雷射、ArF準分子雷射所使用的抗反射膜或EUV微影所使用的光阻劑下層膜材料所使用的樹脂；在2層阻劑法、3層阻劑法中使用之旋塗式碳膜所使用的高碳濃度樹脂；在2層阻劑法、3層阻劑法中使用之旋塗式玻璃膜所使用的含矽系樹脂；尚可使用將污染防止、不需要的波長的光的除去、或用於應對浸潤曝光之防水作為目的之光阻劑之上層膜所使用的樹脂，係根據用途而適當地選擇。另外，本說明書中，所謂「樹脂」，除了具有預定的構成單元之聚合物以外，亦指具有預定的結構之化合物。

就本發明之其中一態樣中使用之樹脂的重量平均分子量(Mw)而言，較理想為500~50,000，更理想為1,000~40,000，更甚理想為1,000~30,000。

【0027】

本發明之阻劑輔助膜組成物中，成分(A)之含量，按該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，可根據用途而適當地設定為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，就下限而言亦可根據用途而適當地設定，按該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，可設定為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。

另外，成分(A)之含量，可從上述上限值及下限值之各個選項中適當地選擇，以任意的組合予以規定。

【0028】

阻劑輔助膜組成物可理想地使用作為KrF準分子雷射、ArF準分子雷射所使用之抗反射膜或EUV微影所使用之光阻劑下層膜材料；在2層阻劑法、3層阻劑法所使用之旋塗式碳膜；在3層阻劑法所使用之旋塗式玻璃膜。

例如，在作為KrF準分子雷射、ArF準分子雷射所使用之抗反射膜或EUV微影所使用之光阻劑下層膜材料的情況等，樹脂(A)係期望包含酚醛清漆型樹脂(A1)或乙烯性不飽和型樹脂(A2)。

又，在作為2層阻劑法、3層阻劑法中使用之旋塗式碳膜的情況，係期望包含高碳型樹脂(A3)；在作為3層阻劑法中使用之旋塗式玻璃膜的情況，係期望包含含矽型樹脂(A4)。

【0029】

另外，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中所含之樹脂(A)，亦可僅含有選自於這些樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)中之1種，亦可組合而含有2種以上。

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

惟，在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A)中的樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)之合計含有比例，相對於樹脂(A)之總量(100質量%)，較理想為60~100質量%，更理想為70~100質量%，更甚理想為80~100質量%，又更甚理想為90~100質量%，特別理想為95~100質量%。

以下，針對這些樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)進行說明。

【0030】

[酚醛清漆型樹脂(A1)]

就本發明之其中一態樣中使用之酚醛清漆型樹脂(A1)而言，可列舉如使酚類與醛類及酮類中之至少一者在酸性觸媒(例如鹽酸、硫酸、草酸等)的存在下進行反應所得之樹脂。酚醛清漆型樹脂(A1)並不特別限定，係使用公知的樹脂，例如可適用在公開公報2009-173623號、國際專利公報2013-024779號、國際專利公報2015-137486號中所列舉之樹脂。

【0031】

就酚類而言，可列舉如酚、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-第三丁基酚、3-第三丁基酚、4-第三丁基酚、2-甲基間苯二酚、4-甲基間苯二酚、5-甲基間苯二酚、4-第三丁基鄰苯二酚、2-甲氧基酚、3-甲氧基酚、2-丙基酚、3-丙基酚、4-丙基酚、2-異丙基酚、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、羥基芘、2,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘等。

這些酚類可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0032】

就醛類而言，可列舉如甲醛、多聚甲醛、三噁吡、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、對苯二甲醛等。

就酮類而言，可列舉如丙酮、甲乙酮、二乙基酮、苯乙酮、二苯基酮等。

這些醛類及酮類，可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0033】

這些之中，就本發明之其中一態樣中使用之酚醛清漆型樹脂(A1)而言，為使甲酚與醛類進行縮合反應而成之樹脂較為理想，為使間甲酚及對甲酚中之至少一者與甲醛及多聚甲醛中之至少一者進行縮合反應而成之樹脂更為理想，同時併用間甲酚及對甲酚，並使它們與甲醛及多聚甲醛中之至少一者進行縮合反應而成之樹脂更為理想。

併用間甲酚與對甲酚時，係原料之間甲酚及對甲酚的摻含量比〔間甲酚/對甲酚〕，按質量比計，較理想為10/90~90/10，更理想為20/80~80/20，更甚理想為50/50~70/30。

【0034】

另外，在本發明之其中一態樣中使用之酚醛清漆型樹脂(A1)亦可使用「EP4080G」及「EP4050G」(皆為旭有機材(股)公司製、甲酚酚醛清漆樹脂)等市售品。

【0035】

在本發明之其中一態樣中使用之酚醛清漆型樹脂(A1)的重量平均分子量(Mw)，較理想為500~30,000，更理想為1,000~20,000，更甚理想為1,000~15,000，又更甚理想為1,000~10,000。

【0036】

[乙烯性不飽和型樹脂(A2)]

本發明之其中一態樣中使用之乙烯性不飽和型樹脂(A2)，並無特別限定，係使用公知的樹脂，亦可為具有來自含酚性羥基之化合物的構成單元(a2-1)、及會因為酸、鹼或熱的作用而分解而可形成酸性官能基的構成單元(a2-2)中之至少一者的樹脂(A2a)，亦可為同時具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)的共聚物。

若為具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)中之至少一者的樹脂，可使對化合物(B1)之溶解性增大。

【0037】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2a)中，就構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)之合計含有比例而言，相對於樹脂(A2a)之構成單元的總量(100莫耳%)，較理想為30莫耳%以上，更理想為50莫耳%以上，更甚理想為60莫耳%以上，又更甚理想為70莫耳%以上，特別理想為80莫耳%以上。

【0038】

又，在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2a)係同時具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)的共聚物時，構成單元(a2-1)與構成單元(a2-2)的含量比〔(a2-1)/(a2-2)〕，按莫耳比計，較理想為1/10~10/1，更理想為1/5~8/1，更甚理想為1/2~6/1，又更甚理想為1/1~4/1。

【0039】

就構成構成單元(a2-1)之酚性羥基含有化合物而言，可列舉如羥基苯乙烯(鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯)、異丙烯基酚(鄰異丙烯基酚、間異丙烯基酚、對異丙烯基酚)等，為羥基苯乙烯較為理想。

【0040】

就構成單元(a2-2)因為酸、鹼或熱的作用而分解而可形成的酸性官能基而言，可列舉如酚性羥基、羧基等。

就可形成酚性羥基之構成單元的單體而言，可列舉如對(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、它們的 α -甲基取代體等經縮醛基保護之羥基(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、它們的 α -甲基取代體等。

這些可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0041】

又，就可形成羧基之構成單元的單體而言，可列舉如(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸四氫吡喃酯、(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-第三丁氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苄基氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-環己氧基羰基酯、(甲基)丙烯酸2-異冰片基氧基羰基乙酯、(甲基)丙烯酸2-三環癸基氧基羰基乙酯等經酸分解性酯基保護的(甲基)丙烯酸酯類等。

這些可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0042】

這些之中，就構成構成單元(a2-2)的單體而言，為選自於(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸四氫吡喃酯、(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種較為理想。

【0043】

在本發明之一態樣中使用之樹脂(A2a)，如上述，若為具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)中之至少一者的樹脂即可，但亦可具有這些以外的其他構成單元。

就構成此種其他構成單元的單體而言，可列舉如(甲基)丙烯酸烷基酯；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、亞乙烯氯化物等鹵化烯烴類；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)丙烯醯基咪啉、N-乙炔基吡咯啉酮、N-乙炔基己內醯胺等含雜原子之脂環族乙烯基單體等。

【0044】

就前述(甲基)丙烯酸烷基酯而言，可列舉如構成構成單元(a2-2)之單體以外的化合物，可列舉如(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。

【0045】

就前述含羥基之單體而言，可列舉如(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(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)丙烯酸羥烷基酯類等。

另外，就(甲基)丙烯酸羥烷基酯類具有之烷基的碳數而言，較理想為1~10，更理想為1~8，更甚理想為1~6，又更甚理想為2~4，該烷基可為直鏈烷基，亦可為分支鏈烷基。

【0046】

就前述含環氧基之單體而言，可列舉如(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-環氧環己基)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；環氧丙基巴豆酸酯、烯丙基環氧丙基醚等。

【0047】

就含脂環族結構之單體而言，可列舉如(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)丙烯酸環烷基酯、異冰片基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯等。

【0048】

另外，就本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2a)而言，可設定為具有來自金剛烷基(甲基)丙烯酸酯之構成單元作為來自含脂環族結構之單體之構成單元的樹脂。該樹脂該當樹脂(A2a)的同時，亦該當於後述之樹脂(A2b)。

【0049】

又，在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2a)中，亦可具有來自選自於2價以上之多元醇、聚醚二醇、聚酯二醇等分子中具有2個以上羥基之化合物與(甲基)丙烯酸的酯類；以環氧樹脂為代表之在分子中具有2個以上環氧基之化合物與(甲基)丙烯酸的加成物類；以及在分子中具有2個以上胺基之化合物與(甲基)丙烯酸的縮合物類中之單體的構成單元。

就此種單體而言，可列舉如乙二醇二(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的二(甲基)丙烯酸酯等(聚)仲烷基二醇(衍生物)二(甲基)丙烯酸酯類；雙酚A二環氧丙基醚的(甲基)丙烯酸加成物等環氧(甲基)丙烯酸酯類。

【0050】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2a)的重量平均分子量(Mw)，較理想為400~50,000，更理想為1,000~40,000，更甚理想為1,000~30,000，又更甚理想為1,000~25,000。

【0051】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2)，可為具有具金剛烷結構之構成單元(b2-1)的樹脂(A2b)，期望具有會因為酸的作用而分解而可形成酸性官能基的構成單元。又，考量對溶劑之溶解性、對基板之黏接性的觀點，在實際應用上，為具有構成單元(b2-1)同時又具有具內酯結構之構成單元(b2-2)的共聚物較為理想。

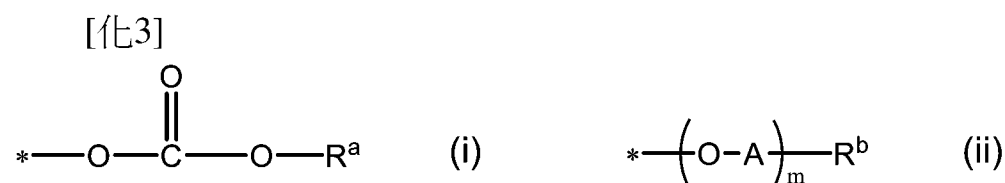
【0052】

另外，構成構成單元(b2-1)所具有之金剛烷結構的碳原子所鍵結之氫原子中之至少1者宜被取代基R給取代。

同樣地，構成構成單元(b2-2)所具有之內酯結構的碳原子所鍵結之氫原子中之至少1者亦宜被取代基R給取代。

就該取代基R而言，可列舉如碳數1~6之烷基、碳數1~6之羥烷基、碳數3~6之環烷基、鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)、氬原子、羥基、胺基、硝基、氰基、及下式(i)或(ii)表示之基等。

【0053】



【0054】

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

m為1~10之整數，較理想為1~6之整數，更理想為1~3之整數，更甚理想為1~2之整數。

A為碳數1~6(較理想為碳數1~4，更理想為2~3)之伸烷基。

就該伸烷基而言，可列舉如亞甲基、伸乙基、正伸丙基、異伸丙基、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。

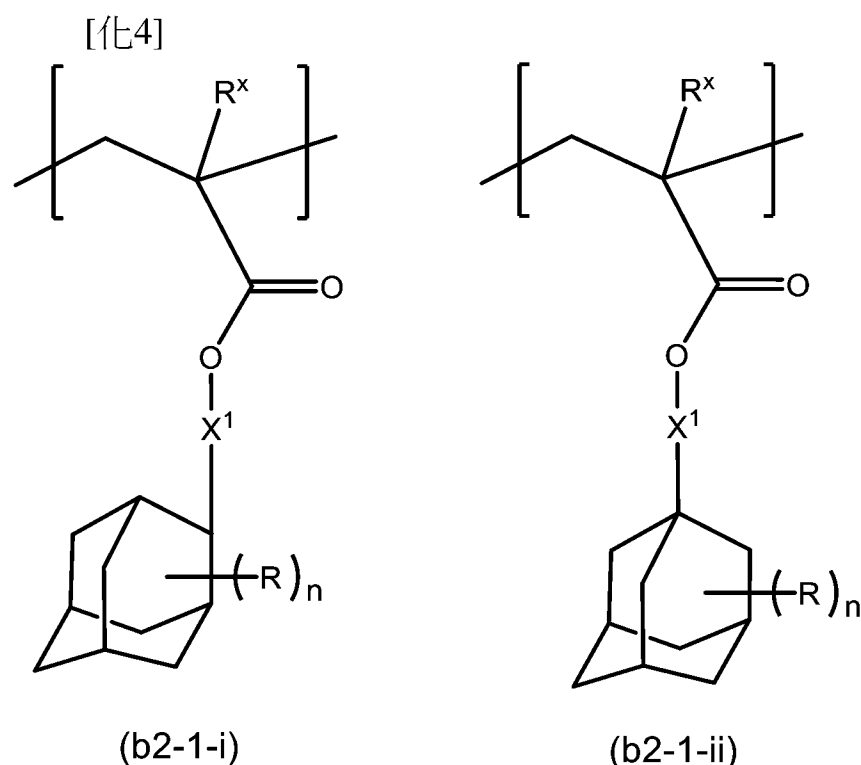
【0055】

另外，在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2b)中，係構成單元(b2-1)之具有經羥基取代之金剛烷結構的構成單元(b2-1 α)的含量，相對於樹脂(A2b)之構成單元之總量(100莫耳%)，較理想為未達50莫耳%，更理想為未達44莫耳%，更甚理想為未達39莫耳%，又更甚理想為未達34莫耳%。

【0056】

本發明之其中一態樣中，構成單元(b2-1)為下式(b2-1-i)表示之構成單元(b2-1-1)或下式(b2-1-ii)表示之構成單元(b2-1-2)較為理想。

【0057】



【0058】

上式中， n 係各自獨立地為0~14之整數，較理想為0~4之整數，更理想為0~2之整數，更甚理想為0~1之整數。

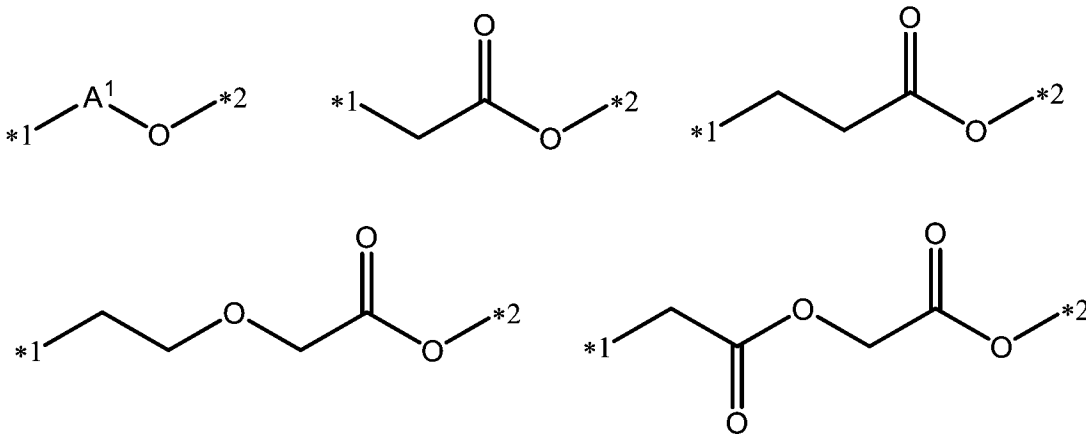
R^x 係各自獨立地為氫原子或甲基。

R 係各自獨立地為亦可具有金剛烷結構之取代基 R ，具體而言係如上述，為碳數1~6之烷基較為理想，為碳數1~3之烷基更為理想。

X^1 係各自獨立地為單鍵、碳數1~6之伸烷基、或下式中之任一者表示之二價的连接基。

【0059】

[化5]



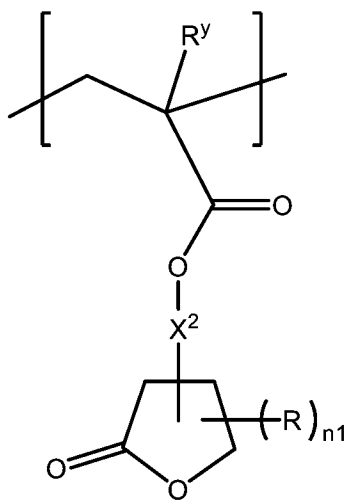
上式中，*1表示與上式(b2-1-i)或(b2-1-ii)中之氧原子的鍵結位置，*2表示與金剛烷結構之碳原子的鍵結位置。 A^1 表示碳數1~6之伸烷基。

【0060】

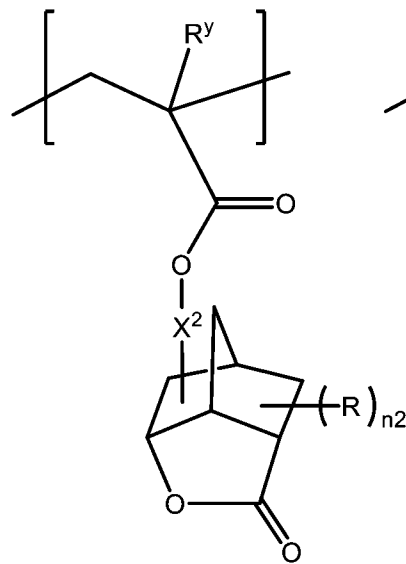
又，本發明之其中一態樣中，構成單元(b2-2)為下式(b2-2-i)表示之構成單元(b2-2-1)、下式(b2-2-ii)表示之構成單元(b2-2-2)、及下式(b2-2-iii)表示之構成單元(b2-2-3)中之任一者較為理想。

【0061】

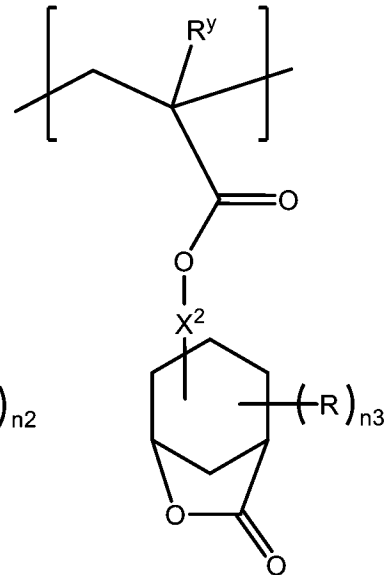
[化6]



(b2-2-i)



(b2-2-ii)



(b2-2-iii)

【0062】

上式中， n_1 為0~5之整數，較理想為0~2之整數，更理想為0~1之整數。

n_2 為0~9之整數，較理想為0~2之整數，更理想為0~1之整數。

n_3 為0~9之整數，較理想為0~2之整數，更理想為0~1之整數。

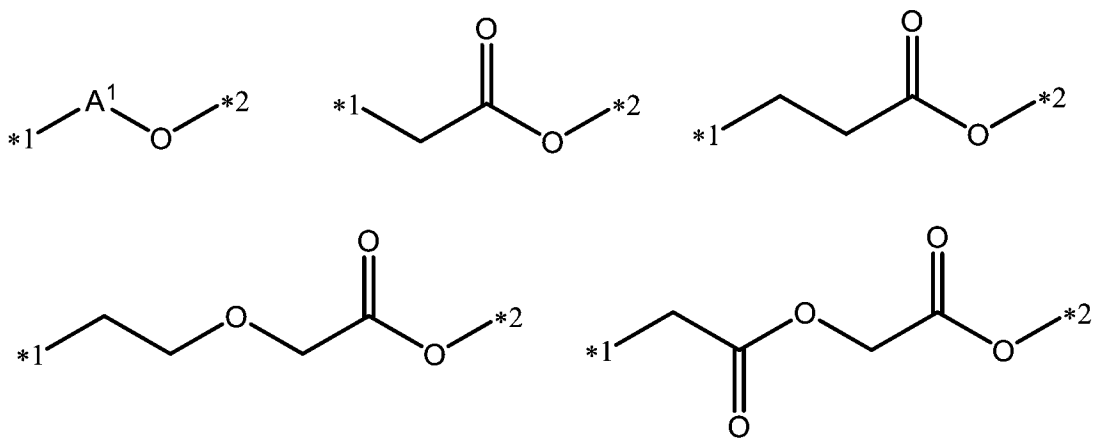
R^y 為氫原子或甲基。

R 係各自獨立地為亦可具有內酯結構之取代基 R ，具體而言係如上述，為碳數1~6之烷基較為理想，為碳數1~3之烷基更為理想。在存在複數個 R 的時候，複數個 R 亦可為相同的基，亦可為互相相異的基。

X^2 為單鍵、碳數1~6之伸烷基、或下式中之任一者表示之二價連接基。

【0063】

[化7]



上式中，*1表示與上式(b2-2-i)、(b2-2-ii)、或(b2-2-iii)中之氧原子的鍵結位置，*2表示與內酯結構之碳原子的鍵結位置。A¹表示碳數1~6的伸烷基。

【0064】

另外，在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2b)，除了構成單元(b2-1)及(b2-2)以外，亦可具有其他構成單元。

就此種其他構成單元，可列舉如來自烷基(甲基)丙烯酸酯；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；氯乙炔、亞乙炔氯化物等鹵化烯烴類；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)丙烯醯基咪啉、N-乙炔基吡咯啉酮等單體的構成單元。這些單體的細節，與樹脂(A2a)之項目中的記載相同。

【0065】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2b)中，構成單元(b2-1)及(b2-2)之合計含量，相對於樹脂(A2b)之構成單元之總量(100莫耳%)，較理想為30~100莫耳%，更理想為50~100莫耳%，更甚理想為70~100莫耳%，又更甚理想為80~100莫耳%，特別理想為90~100莫耳%。

【0066】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2b)的重量平均分子量(Mw)，較理想為400~50,000，更理想為2,000~40,000，更甚理想為3,000~30,000，又更甚理想為4,000~20,000。

樹脂(A2b)的分子量分布(Mw/Mn)，較理想為6.0以下，更理想為5.0以下，更甚理想為4.0以下，又更甚理想為3.2以下，又，較為理想1.01以上，更理想為1.05以上，更甚理想為1.1以上。

【0067】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2)，為具有來自含酚性羥基之化合物的構成單元(a2-1)、會因為酸、鹼或熱之作用而分解而可形成酸性官能基的構成單元(a2-2)、具有金剛烷結構的構成單元(b2-1)、及具有內酯結構的構成單元(b2-2)中之任2者以上之構成單元的樹脂(A2c)(惟，排除樹脂(A2a)及樹脂(A2b)。)即可。就樹脂(A2c)而言，並不特別限定，係使用公知的樹脂，可適用例如在書籍「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號中所列舉之樹脂。

【0068】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A2c)的重量平均分子量(Mw)，較理想為500~50,000，更理想為2,000~40,000，更甚理想為3,000~30,000，又更甚理想為4,000~20,000。

樹脂(A2c)的分子量分布(Mw/Mn)，較理想為6.0以下，更理想為5.0以下，更甚理想為4.0以下，又更甚理想為3.2以下，又，較為理想為1.01以上，更理想為1.05以上，更甚理想為1.1以上。

【0069】

[高碳型樹脂(A3)]

就在本發明之其中一態樣中使用之高碳型樹脂(A3)而言，係樹脂中所含之碳原子的重量超過所有元素之重量之60%的樹脂。其中，為碳原子之重量超過70%的樹脂較為理想，更理想為超過80%的樹脂，更甚理想為超過90%的樹脂。就高碳型樹脂(A3)之具體例而言，並不特別限定，可列舉如國際公開第2020/145406號等中記載之公知的樹脂。

【0070】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A3)的重量平均分子量(Mw)，較理想為400~50,000，更理想為2,000~40,000，更甚理想為3,000~30,000，又更甚理想為4,000~20,000。

樹脂(A3)的分子量分布(Mw/Mn)，較理想為6.0以下，更理想為5.0以下，更甚理想為4.0以下，又更甚理想為3.2以下，又，較理想為1.01以上，更理想為1.05以上，更甚理想為1.1以上。

【0071】**[含矽型樹脂(A4)]**

就在本發明之其中一態樣中使用之含矽型樹脂(A4)而言，只要是包含矽原子之樹脂的話並不特別限定，可列舉如日本特開2007-226170號、日本特開2007-226204號等中記載之公知的樹脂。

【0072】

在本發明之其中一態樣中使用之樹脂(A4)的重量平均分子量(Mw)，較理想為400~50,000，更理想為2,000~40,000，更甚理想為3,000~30,000，又更甚理想為4,000~20,000。

樹脂(A4)的分子量分布(Mw/Mn)，較理想為6.0以下，更理想為5.0以下，更甚理想為4.0以下，又更甚理想為3.2以下，又，較理想為1.01以上，更理想為1.05以上，更甚理想為1.1以上。

【0073】

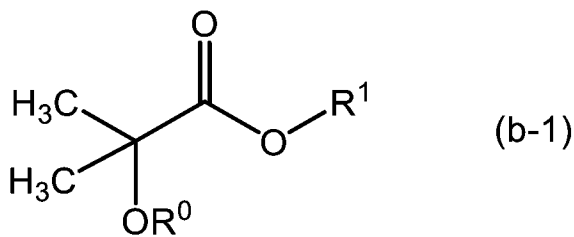
<成分(B)：溶劑>

本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，係含有包含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)的溶劑(B)。

另外，化合物(B1)亦可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0074】

[化8]



上式(b-1)中， R^0 為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基， R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【0075】

本發明之其中一態樣中，前述通式(b-1)中之 R^0 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、苯基、萘基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、或苯甲醯基較為理想，為甲基、乙醯基、或甲醯基更為理想。

【0076】

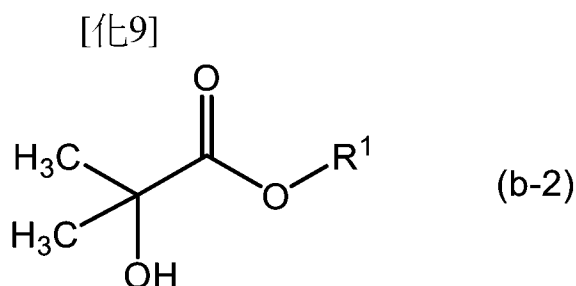
又，本發明之其中一態樣中，前述通式(b-1)中之 R^1 為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基較為理想，為甲基、異丙基、正丁基、或異丁基更為理想。

【0077】

惟，本發明之其中一態樣中，考量厚膜化、在高溫下使用的可能性、面內均勻性改善的觀點，前述溶劑(B)不含有2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)較為理想。

【0078】

本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中，前述溶劑(B)包含下列通式(b-2)表示之化合物作為前述化合物(B1)以外的溶劑(B2)較為理想。



上式(b-2)中， R^1 為氫原子、或碳數1~10的烷基。另外，該烷基可為直鏈烷基，亦可為分支鏈烷基。

就 R^1 可選擇之該烷基而言，可列舉如甲基、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-乙基己基、壬基、癸基等。

【0079】

這些之中，在本發明之其中一態樣中，前述通式(b-2)中之 R^1 為氫原子、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。

尤其，前述溶劑(B)包含選自由2-羥基異丁酸甲酯(HBM)、及2-羥基異丁酸構成之群組中之一者以上作為前述溶劑(B2)較為理想。

【0080】

又，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中，作為溶劑(B2)，亦可含有例如 γ -丁內酯等內酯類；丙酮、甲乙酮、環己酮、甲基正戊酮、甲基異戊酮、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的單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚等單烷基醚或單苯醚等具有醚鍵的化合物；如二噁烷之環式醚類、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、 β -甲氧基異丁酸甲酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、 β -甲醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯等化合物(B1)以外的酯類；苯甲醚、乙基苄基醚、甲苯酚基甲醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、丁基苯醚、乙苯、二乙苯、戊苯、異丙苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯、均三甲苯等芳香族系有機溶劑；二甲基亞砷(DMSO)等。

這些溶劑(B2)可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0081】

惟，考量作為可形成厚膜之阻劑輔助膜的光阻劑輔助膜材料的觀點，本發明之阻劑輔助膜組成物中，成分(B)中之化合物(B1)的含有比例，相對於該阻劑輔助膜組成物中所含之成分(B)的總量(100質量%)，較理想為20~100質量%，更理想為30~100質量%，更甚理想為50~100質量%，又更甚理想為60~100質量%，特別理想為70~100質量%。

【0082】

又，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中，就化合物(B1)之含量而言，按溶劑(B)之總量(100質量%)為基準計，考量阻劑輔助膜組成物之厚膜化、在高溫下之使用可能性的觀點為66.67質量%以上較為理想，考量阻劑輔助膜之面內均勻性改善的觀點為80質量%以上更為理想，考量阻劑輔助膜組成物之保存穩定性的觀點為90質量%以上更甚理想，考量阻劑輔助膜之有效成分之溶解性改善的觀點為99質量%以上更甚理想，考量抑制阻劑輔助膜之缺陷的觀點為99.9質量%以上特別理想。

【0083】

另外，在本發明之其中一態樣中使用之成分(B)，作為溶劑(B2)，係含有選自由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，考量阻劑輔助膜組成物中使用之酸產生劑之溶解性的觀點係較為理想。含有3-羥基異丁酸甲酯，考量在高溫烘烤中獲得表面狀態良好的塗佈膜的觀點係較為理想。含有1-甲氧基-2-丙醇，考量獲得高的面內均勻性之塗佈膜的觀點異較為理想。

另外，3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇的混合方法並不特別限定，可藉由在化合物(B1)中添加3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇的方法、在化合物(B1)之製造步驟中使其副生成或混入而混合的方法中之任一者來含有。

【0084】

就溶劑(B2)之含量而言，並無限定，但按阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，考量塗佈膜之乾燥時間縮短所致之生產性改善的觀點為未達100質量%較為理想，為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%以下更為理想，為0.1質量%以下更甚理想，為0.01質量%以下特別理想。考量阻劑輔助膜組成物之保存穩定性之改善的觀點為0.0001質量%以上較為理想，考量阻劑輔助膜組成物之有效成分之溶解性改善的觀點為0.001質量%以上更為理想，考量抑制阻劑輔助膜之缺陷的觀點為0.01質量%以上更甚理想。

【0085】

就溶劑(B2)之含量而言，按化合物(B1)之總量(100質量%)為基準計，考量阻劑輔助膜組成物之乾燥時間縮短所致之生產性改善的觀點為100質量%以下較為理想，為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%以下更為理想，為0.1質量%以下更甚理想，為0.01質量%以下特別理想。考量阻劑輔助膜組成物之保存穩定性之改善的觀點為

0.0001質量%以上較為理想，考量阻劑輔助膜組成物之有效成分之溶解性改善的觀點為0.001質量%以上更為理想，考量抑制阻劑輔助膜之缺陷的觀點為0.01質量%以上更甚理想。

【0086】

又，就1-甲氧基-2-丙醇之含量而言，考量塗佈膜之面內均勻性的觀點，按阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，為1~98質量%較為理想，為16~98質量%更為理想。又，按化合物(B1)之總量(100質量%)為基準計，為1~99質量%較為理想，為30~99質量%更為理想。

【0087】

本發明之阻劑輔助膜組成物中，成分(B)之含量係根據用途而適當地設定，按該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，可設定為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)之含量係合併成分(A)之含量而適當地設定上限值，按該阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，可設定為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。

另外，成分(B)之含量，係從上述上限值及下限值之各個選項中適當地選擇，能以任意的組合予以規定。

【0088】

<成分(C)：選自感光劑及酸產生劑的添加劑>

本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，較理想係含有選自感光劑及酸產生劑中之至少1種的添加劑(C)。

另外，成分(C)可單獨使用，亦可將2種以上併用。

本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物中，成分(C)之含量，相對於阻劑輔助膜組成物中所含之樹脂(A)100質量份，較理想為0.01~80質量份，更理想為0.05~65質量份，更甚理想為0.1~50質量份，又更甚理想為0.5~30質量份。

以下，針對作為成分(C)所含有之感光劑及酸產生劑進行說明。

【0089】

[感光劑]

就作為成分(C)所可選擇之前述感光劑而言，只要是通常在阻劑輔助膜組成物中被使用作為感光性成分者則無特別限制。亦可使用用於阻劑組成物者。

感光劑，可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0090】

就在本發明之其中一態樣中使用之感光劑而言，可列舉如醯氯與具有可與該醯氯縮合之官能基(羥基、胺基等)之化合物的反應產物。

就醯氯而言，可列舉如重氮萘醌(naphthoquinonediazide)磺醯氯、苯醌二疊氮磺醯氯等，具體而言，可列舉如1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)-5-磺醯氯、1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)-4-磺醯氯等。

就具有官能基之可與醯氯縮合的化合物而言，可列舉如對苯二酚、間苯二酚、2,4-二羥基二苯甲酮、2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,4,6-三羥基二苯甲酮、2,4,4'-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',3,4,6'-五羥基二苯甲酮等羥基二苯甲酮類；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'-四甲基三苯甲烷、4,4',2'',3'',4''-五羥基-3,5,3',5'-四甲基三苯甲烷等羥基三苯甲烷類等。

另外，在本發明之其中一態樣中使用之感光劑，亦可使用「DTEP-350」(Daito Chemix(股)公司製、二偶氮萘酚醌型感光劑)等市售品。

【0091】

[酸產生劑]

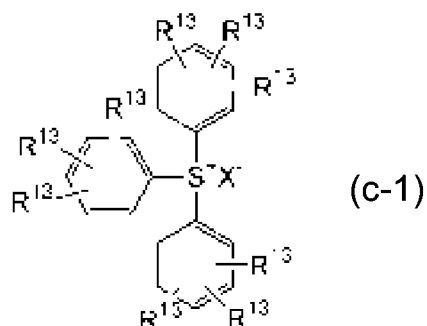
就作為成分(C)所可選擇之前述酸產生劑而言，只要是能藉由加熱，或藉由可見光線、紫外線、準分子雷射、電子束、極紫外線(EUV)、X射線、及離子射線等放射線之照射而直接或間接地產生酸的化合物即可。

具體來說，就理想的酸產生劑而言，較理想為下列通式(c-1)~(c-8)中之任一者表示之化合物。

【0092】

(通式(c-1)表示之化合物)

[化10]



【0093】

上述式(c-1)中， R^{13} 係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、鹵素取代之烷基、或鹵素取代之芳基的磺酸離子或鹵化物離子。

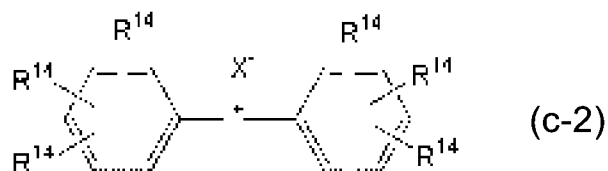
【0094】

就前述通式(c-1)表示之化合物而言，較理想為選自由三苯基銻三氟甲烷磺酸根離子、三苯基銻九氟正丁烷磺酸根離子、二苯基甲基苯基銻九氟正丁烷磺酸根離子、三苯基銻全氟正辛烷磺酸根離子、二苯基-4-甲基苯基銻三氟甲烷磺酸根離子、二-2,4,6-三甲基苯基銻三氟甲烷磺酸根離子、二苯基-4-第三丁氧基苯基銻三氟甲烷磺酸根離子、二苯基-4-第三丁氧基苯基銻九氟正丁烷磺酸根離子、二苯基-4-羥基苯基銻三氟甲烷磺酸根離子、雙(4-氟苯基)-4-羥基苯基銻三氟甲烷磺酸根離子、二苯基-4-羥基苯基銻九氟正丁烷磺酸根離子、雙(4-羥基苯基)-苯基銻三氟甲烷磺酸根離子、三(4-甲氧基苯基)銻三氟甲烷磺酸根離子、三(4-氟苯基)銻三氟甲烷磺酸根離子、三苯基銻對甲苯磺酸根離子、三苯基銻苯磺酸根離子、二苯基-2,4,6-三甲基苯基對甲苯磺酸根離子、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻-2-三氟甲基苯磺酸根離子、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻-4-三氟甲基苯磺酸根離子、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻-2,4-二氟苯磺酸根離子、二苯基-2,4,6-三甲基苯基銻六氟苯磺酸根離子、二苯基萘基銻三氟甲烷磺酸根離子、二苯基-4-羥基苯基銻對甲苯磺酸根離子、三苯基銻10-樟腦磺酸根離子、二苯基-4-羥基苯基銻10-樟腦磺酸根離子、及環(1,3-全氟丙烷二磺)亞胺酯構成之群組中之至少1種。

【0095】

(通式(c-2)表示之化合物)

[化11]



【0096】

上式(c-2)中，R¹⁴係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、鹵素取代之烷基、或鹵素取代之芳基的磺酸離子或鹵化物離子。

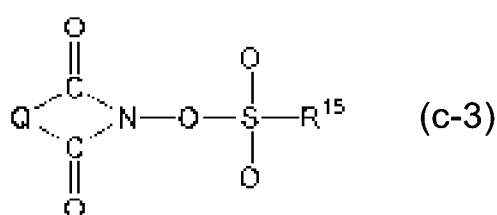
【0097】

就前述通式(c-2)表示之化合物而言，較理想為選自由雙(4-第三丁基苯基)銹三氟甲烷磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹九氟正丁烷磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹全氟正辛烷磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹對甲苯磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹苯磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹-2-三氟甲基苯磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹-4-三氟甲基苯磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹-2,4-二氟苯磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹六氟苯磺酸根離子、雙(4-第三丁基苯基)銹10-樟腦磺酸根離子、二苯基銹三氟甲烷磺酸根離子、二苯基銹九氟正丁烷磺酸根離子、二苯基銹全氟正辛烷磺酸根離子、二苯基銹對甲苯磺酸根離子、二苯基銹苯磺酸根離子、二苯基銹10-樟腦磺酸根離子、二苯基銹-2-三氟甲基苯磺酸根離子、二苯基銹-4-三氟甲基苯磺酸根離子、二苯基銹-2,4-二氟苯磺酸根離子、二苯基銹六氟苯磺酸根離子、二(4-三氟甲基苯基)銹三氟甲烷磺酸根離子、二(4-三氟甲基苯基)銹九氟正丁烷磺酸根離子、二(4-三氟甲基苯基)銹全氟正辛烷磺酸根離子、二(4-三氟甲基苯基)銹對甲苯磺酸根離子、二(4-三氟甲基苯基)銹苯磺酸根離子、及二(4-三氟甲基苯基)銹10-樟腦磺酸根離子構成之群組中之至少1種。

【0098】

(通式(c-3)表示之化合物)

[化12]



【0099】

上式(c-3)中，Q為伸烷基、伸芳基、或氧伸烷基。R¹⁵為烷基、芳基、鹵素取代之烷基、或鹵素取代之芳基。

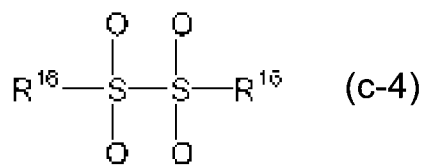
【0100】

就前述通式(c-3)表示之化合物而言，較理想為選自由N-(三氟甲基磺醯基氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯基氧基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯基氧基)二苯基馬來醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯基氧基)琥珀醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯基氧基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯基氧基)二苯基馬來醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(正辛烷磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(正辛烷磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(對甲苯磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(對甲苯磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(全氟苯磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(全氟苯磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(1-萘磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(1-萘磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯基氧基)萘基醯亞胺、N-(全氟正辛烷磺醯基氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、及N-(全氟正辛烷磺醯基氧基)萘基醯亞胺構成之群組中之至少1種。

【0101】

(通式(c-4)表示之化合物)

[化13]



【0102】

上式(c-4)中， R^{16} 係各自獨立地為直鏈、分支鏈或環狀之烷基、芳基、雜芳基、或芳烷基，這些基中之至少1個氫亦可藉由任意之取代基取代。

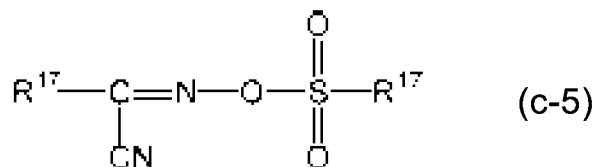
【0103】

就前述通式(c-4)表示之化合物而言，較理想為選自由二苯基二磺、二(4-甲基苯基)二磺、二萘基二磺、二(4-第三丁基苯基)二磺、二(4-羥基苯基)二磺、二(3-羥基萘基)二磺、二(4-氟苯基)二磺、二(2-氟苯基)二磺、及二(4-三氟甲基苯基)二磺構成之群組中之至少1種。

【0104】

(通式(c-5)表示之化合物)

[化14]



【0105】

上式(c-5)中， R^{17} 係各自獨立地為直鏈、分支鏈或環狀之烷基、芳基、雜芳基、或芳烷基，這些基中之至少1個氫亦可經任意之取代基取代。

【0106】

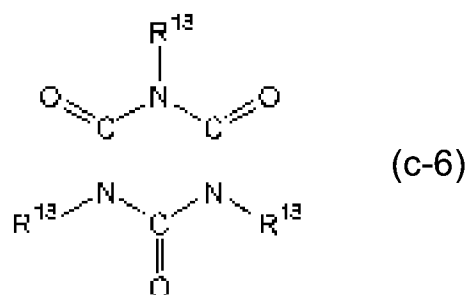
就前述通式(c-5)表示之化合物而言，較理想為選自由 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-苯基乙腈、 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(三氟甲基磺醯基氧基亞胺基)-苯基乙腈、 α -(三氟甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(乙基磺醯基氧基亞胺基)-4-甲氧基苯基乙腈、 α -(丙基磺醯基氧基亞胺基)-4-

甲基苯基乙腈、及 α -(甲基磺醯基氧基亞胺基)-4-溴苯基乙腈構成之群組中之至少1種。

【0107】

(通式(c-6)表示之化合物)

[化15]



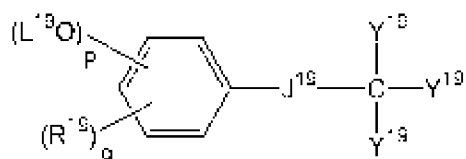
【0108】

上式(c-6)中， R^{18} 係各自獨立地為具有1以上之氯原子及1以上之溴原子的鹵化烷基。該鹵化烷基之碳數較理想為1~5。

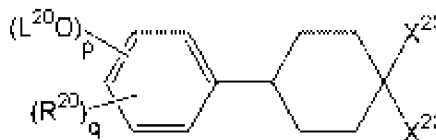
【0109】

(通式(c-7)、(c-8)表示之化合物)

[化16]



(c-7)



(c-8)

【0110】

上式(c-7)及(c-8)中， R^{19} 及 R^{20} 係各自獨立地為碳數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)，較理想為碳數6~10之芳基。

L^{19} 及 L^{20} 係各自獨立地為具有1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)基的有機基，具體而言，為1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)-4-磺醯基、1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)-5-磺醯基、1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)-6-磺醯基等1,2-醌二疊氮磺醯基較為理想，為1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)-4-磺醯基、或1,2-重氮萘醌(naphthoquinonediazide)-5-磺醯基更為理想。

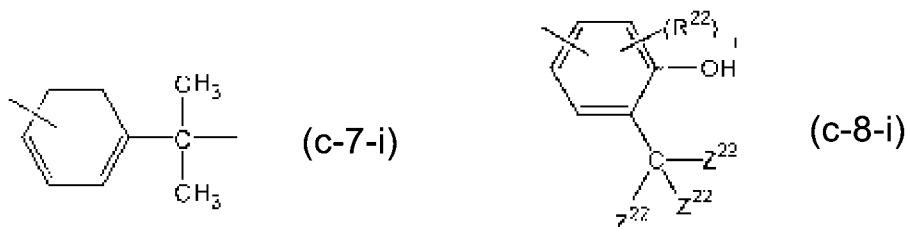
p 為1~3之整數， q 為0~4之整數，且 $1 \leq p+q \leq 5$ 。

J^{19} 為單鍵、碳數1~4之伸烷基、碳數3~6之環伸烷基、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} 係各自獨立地為下式(c-8-i)表示之基。

【0111】

[化17]



【0112】

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

【0113】

就在本發明之其中一態樣中使用之酸產生劑而言，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的其他酸產生劑。

就此種其他酸產生劑而言，可列舉如雙(對甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(第三丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(正丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(正丙基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環己基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)二偶氮甲烷、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)癸烷等雙磺醯基二偶氮甲烷類；2-(4-甲氧基苯基)-4,6-(雙三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-(雙三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、參(2,3-二溴丙基)-1,3,5-三吡啶、參(2,3-二溴丙基)異氰尿酸酯等含鹵素之三吡啶衍生物等。

【0114】

<其他添加劑>

本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，亦可含有上述成分(A)~(C)以外之其他成分。

就其他成分而言，可列舉如選自於酸交聯劑、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。

另外，這些其他成分之各自之含量，係根據成分之種類、樹脂(A)之種類而適當地選擇，但相對於阻劑輔助膜組成物中所含之樹脂(A)100質量份，較理想為0.001~100質量份，更理想為0.01~70質量份，更甚理想為0.1~50質量份，又更甚理想為0.3~30質量份。

【0115】

(酸交聯劑)

就酸交聯劑而言，只要是具有能與樹脂(A)交聯之交聯性基的化合物即可，係根據樹脂(A)之種類而適當地選擇。

就在本發明之其中一態樣中使用之酸交聯劑而言，可列舉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、可溶型酚醛樹脂(resol)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。

這些酸交聯劑可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0116】

(酸擴散控制劑)

酸擴散控制劑係具有控制從酸產生劑產生之酸在阻劑輔助膜中之擴散，而阻止不期望之化學反應的作用等的添加劑。

就在本發明之其中一態樣中使用之酸擴散控制劑而言，並無特別限制，可列舉如含氮原子之鹼性化合物、鹼性銻化合物、鹼性鎳化合物等放射線分解性鹼性化合物。

這些酸擴散控制劑可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0117】

(溶解促進劑)

溶解促進劑，係具有提高樹脂(A)之對顯影液的溶解性，使顯影時之樹脂(A)的溶解速度適度地增大的作用之添加劑。

就在本發明之其中一態樣中使用之溶解促進劑而言，並無特別限制，可列舉如雙酚類、參(羥基苯基)甲烷等酚性化合物等。

這些溶解促進劑可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0118】

(溶解控制劑)

溶解控制劑，係具有在樹脂(A)之對顯影液的溶解性過高時，控制其溶解性而使顯影時之溶解速度適度地減少的作用之添加劑。

就在本發明之其中一態樣中使用之溶解控制劑而言，並無特別限制，可列舉如菲、蔥、芴萘(acenaphthene)等芳香族烴類；苯乙酮、二苯甲酮、苯基萘基酮等酮類；甲基苯磺、二苯磺、二萘基磺等磺類等。

這些溶解控制劑可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0119】

(增感劑)

增感劑，係具有吸收照射之放射線的能量，將該能量傳達至酸產生劑，並藉此增加酸之生成量的作用之添加劑。又，亦係具有吸收特定波長之光的作用之添加劑。

就在本發明之其中一態樣中使用之增感劑而言，可列舉如二苯甲酮類、丁二酮類、茈類、吩噻吡類、萘類等。

這些增感劑可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0120】

(界面活性劑)

界面活性劑，係具有改良阻劑輔助膜組成物之塗佈性、條紋現象(Striation)、阻劑輔助膜組成物之顯影性等的作用之添加劑。

就在本發明之其中一態樣中使用之界面活性劑而言，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、及兩性界面活性劑皆可，但為非離子系界面活性劑較為理想。就非離子系界面活性劑而言，可列舉如聚氧乙烯高級烷基醚類、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。

這些界面活性劑可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0121】

(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，係具有改善感度劣化之防止或阻劑圖案形狀、保留穩定性等的作用之添加劑。

就在本發明之其中一態樣中使用之有機羧酸而言，並無特別限制，但可列舉如丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸等。又，就磷之含氧酸或其衍生物而言，可列舉如磷酸、磷酸二正丁基酯、磷酸二苯酯等磷酸或它們的酯等衍生物；磷酸、磷酸二甲酯、磷酸二正丁酯、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、磷酸二苄酯等磷酸或它們的酯等衍生物；次磷酸、次磷酸苯酯等次磷酸及它們的酯等衍生物。

這些可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0122】

(其他成分)

又，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，除了上述其他成分以外，亦可含有染料、顏料、黏接助劑、防光暈劑、保存穩定劑、消泡劑、形狀改良劑等。

【0123】

〔圖案之形成方法〕

然後，本實施形態之其中一態樣係圖案形成方法，就該圖案形成方法而言，係包括：使用本實施形態之阻劑輔助膜組成物在基板上形成阻劑下層膜的步驟(A-1)，在前述阻劑下層膜上形成至少1層之光阻劑層的步驟(A-2)，在前述步驟(A-2)之後，對前述光阻劑層之預定的區域照射放射線，進行顯影的步驟(A-3)。

如上述，本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，儘管將包含樹脂之有效成分的含量限制在預定值以下，仍可形成適於各種裝置之製造中的厚膜的阻劑輔助膜(在此，係阻劑下層膜)。

【0124】

在作為2層阻劑法、3層阻劑法中使用之旋塗式碳膜所使用之光阻劑下層膜材料的情況，係包括：使用本實施形態之阻劑輔助膜組成物形成阻劑下層膜的步驟(B-1)，在前述阻劑下層膜上形成阻劑中間層膜的步驟(B-2)，在前述阻劑中間層膜上形成至少1層之光阻劑層的步驟(B-3)，在前述步驟(B-3)之後，對前述光阻劑層之預定的區域照射放射線，進行顯影，並形成阻劑圖案的步驟(B-4)，在前述步驟(B-4)之後，將前述阻劑圖案作為遮罩並對前述阻劑中間層膜進行蝕刻，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩並對前述阻劑下層膜進行蝕刻，再將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩並對基板進行蝕刻，藉此在基板上形成圖案的步驟(B-5)。

【0125】

上述阻劑下層膜，只要是由本實施形態之阻劑輔助膜組成物所形成者，其形成方法並無特別限定，可適用公知的手法。例如，可藉由將本實施形態之阻劑輔助膜組成物以旋轉塗覆、網版印刷等公知的塗佈法或印刷法等供給於基板上後，再使有機溶劑揮發等予以除去，來形成阻劑下層膜。

【0126】

在阻劑下層膜之形成時，為了在抑制與上層阻劑之混合現象的發生的同時促進交聯反應，進行烘烤較為理想。此時，烘烤溫度並不特別限定，落在80~600°C之範圍內較為理想，更理想為200~400°C。又，烘烤時間亦不特別限定，落在10~300秒之範圍內較為理想。另外，阻劑下層膜之厚度，可根據要求性能而適當地選擇，並不特別限定，通常，為3~20,000nm較為理想，更理想為10~15,000nm，更甚理想為50~1,000nm。

【0127】

在基板上製作阻劑下層膜之後，於作為KrF準分子雷射、ArF準分子雷射所使用之抗反射膜或EUV微影所使用之光阻劑下層膜材料時，在其上製作單層阻劑層較為理想。此時，就用於形成此阻劑層之光阻劑材料而言，可使用公知者。

【0128】

在基板上製作阻劑下層膜之後，於作為2層阻劑法、3層阻劑法中使用之旋塗式碳膜所使用之光阻劑下層膜材料時，在2層製程的情形，於其上製作含矽之阻劑層、或一般的由烴構成之單層阻劑，在3層製程的情形，於其上製作含矽之中間層、再於其上製作不含矽之單層阻劑層較為理想。此時，就用於形成此阻劑層之光阻劑材料而言，可使用公知者。

【0129】

就2層製程用之含矽之阻劑材料而言，考量氧氣蝕刻耐性的觀點，係使用聚矽倍半氧烷衍生物或乙烯基矽烷衍生物等含矽原子之聚合物作為基礎聚合物，再較理想地使用包含有機溶劑、酸產生劑、視需要之鹼性化合物等之正型的光阻劑材料。此處就含矽原子之聚合物而言，可使用在此種阻劑材料中所使用之公知的聚合物。

【0130】

就3層製程用之含矽之中間層而言，可較理想地使用聚矽倍半氧烷基底的中間層。藉由使中間層具有作為抗反射膜之效果，會有能有效地抑制反射的傾向。例如，在193nm曝光用製程中，若使用大量含有芳香族基且基板蝕刻耐性高的材料作為阻劑下層膜，會有k值變高，基板反射變高的傾向，但藉由以中間層來抑制反射，可使基板反射落在0.5%以下。就具有此種抗反射效果的中間層而言，並不限定於下列，但作為193nm曝光用，可較理想地使用導入了苯基或具有矽-矽鍵結之吸光基的以酸或熱進行交聯的聚矽倍半氧烷。

【0131】

又，亦可使用以化學氣相沉積(CVD)法形成之中間層。就作為以CVD法製作之抗反射膜之效果高的中間層而言，並不限定於下列，但例如SiON膜係為已知。一般而言，比起CVD法，以旋轉塗覆法、網版印刷等濕式製程所為之中間層的形成，係簡便且具有成本上的優勢。另外，3層製程中之上層阻劑，可為正型亦可為負型，又，可使用與一般使用之單層阻劑相同者。

【0132】

在藉由前述光阻劑材料形成阻劑層時，與形成前述阻劑下層膜的時候一樣，可較理想地使用旋轉塗覆法、網版印刷等濕式製程。又，將阻劑材料以旋轉塗覆法等進行塗佈後，通常，會進行預烘，此預烘以80~180°C且10~300秒的範圍來進行較為理想。之後，依循一般方法，進行曝光，進行曝光後烘烤(PEB)、顯影，藉此可獲得阻劑圖案。另外，阻劑膜之厚度並不特別限制，一般而言，為10~50,000nm較為理想，為20~20,000nm更為理想，更甚理想為50~15,000nm。

【0133】

又，曝光光，係根據使用之光阻劑材料而適當地選擇使用即可。一般來說，係波長300nm以下之高能射線，具體而言，可列舉如248nm、193nm、157nm之準分子雷射、3~20nm之軟X射線、電子射線、X射線等。

【0134】

藉由上述方法形成之阻劑圖案，係成為藉由利用本實施形態所為之阻劑下層膜而抑制圖案崩塌者。因此，藉由使用利用本實施形態所為之阻劑下層膜，可獲得更微細的圖案，又，可使為了獲得該阻劑圖案而必要的曝光量降低。

【0135】

接著，將獲得之阻劑圖案作為遮罩而進行蝕刻。就2層製程中之阻劑下層膜的蝕刻而言，係可較理想地使用氣體蝕刻。就氣體蝕刻而言，使用氧氣之蝕刻係合適。除了氧氣，亦可加入He、Ar等鈍性氣體、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂氣體。又，亦可不使用氧氣，而僅以CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂氣體進行氣體蝕刻。尤其後者之氣體，係可較理想地為了以防止圖案側壁之底切為目的之側壁保護而使用。

【0136】

另一方面，在3層製程中之中間層的蝕刻中，亦可較理想地使用氣體蝕刻。就氣體蝕刻而言，可適用與在上述2層製程中所說明者為相同者。尤其，3層製程中之中間層的加工，係使用氟利昂(freon)系之氣體而將阻劑圖案作為遮罩來進行較為理想。之後，如上述般將中間層圖案作為遮罩，進行例如氧氣蝕刻，藉此可進行阻劑下層膜的加工。

【0137】

在此，在形成無機硬遮罩中間層膜作為中間層時，係以CVD法、ALD法等來形成矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜(SiON膜)。就氮化膜之形成方法而言，並不限定於下列，但可使用例如日本特開 2002-334869 號公報、WO2004/066377中記載之方法。可在此種阻劑中間層膜上直接形成光阻劑膜，亦可在阻劑中間層膜之上以旋轉塗覆形成有機抗反射膜(BARC)，並於其上形成光阻劑膜。

【0138】

作為中間層，亦可較理想地使用聚矽倍半氧烷基礎之中間層。藉由使阻劑中間層膜具有作為抗反射膜之效果，會有能有效地抑制反射的傾向。關於聚矽倍半氧烷基底之中間層之具體的材料，並不限定於下列，但可使用例如日本特開2007-226170號、日本特開2007-226204號中記載者。

【0139】

又，後續之基板的蝕刻，亦可藉由一般方法來進行，例如，基板若為SiO₂、SiN則可進行以氟利昂(freon)系氣體為主體之蝕刻，若為p-Si、Al、W則可進行以氯系、溴系氣體作為主體之蝕刻。將基板以氟利昂(freon)系氣體進行蝕刻時，2層阻劑製程之含矽之阻劑及3層製程之含矽之中間層，係在基板加工的同時被剝離。另一方面，在以氯系或溴系氣體將基板進行蝕刻時，含矽之阻劑層或含矽之中間層的剝離係另外進行，一般而言，係在基板加工後進行由氟利昂(freon)系氣體所為之乾式蝕刻剝離。

【0140】

利用本實施形態所為之阻劑下層膜，係具有這些基板之蝕刻耐性優異的特徵。另外，基板係可適當地選擇使用公知者，並不特別限定，可列舉如Si、 α -Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等。又，基板亦可為在基材(支持體)上具有被加工膜(被加工基板)之疊層體。就此種被加工膜而言，可列舉如Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等各種Low-k膜及其阻擋膜等，通常，係使用與基材(支持體)相異之材質者。另外，成為加工對象之基板或被加工膜之厚度，並不特別限定，通常為50~1,000,000nm左右較為理想，更理想為75~500,000nm。

【0141】

本發明之其中一態樣之阻劑輔助膜組成物，亦可使用於阻劑中間層膜之形成中。本發明之其他實施形態之圖案的形成方法，包括：在基板上形成阻劑下層膜的步驟(B-1)，在前述阻劑下層膜上，使用本發明之實施形態之阻劑輔助膜組成物形成阻劑中間層膜的步驟(B-2)，在前述阻劑中間層膜上，形成至少1層之光阻劑層的步驟(B-3)，在前述步驟(B-3)之後，對前述光阻劑層之預定的區域照射放射線，進行顯影，形成阻劑圖案的步驟(B-4)，以及在前述步驟(B-4)之後，將前述阻劑圖案作為遮罩而對前述阻劑中間層膜進行蝕刻，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩而對前述阻劑下層膜進行蝕刻，並將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩而對基板進行蝕刻，藉此在基板上形成圖案的步驟(B-5)。

[實施例]

【0142】

於以下藉由實施例對本發明進行說明，本發明不受這些實施例之任何限制。另外，實施例中之測定值係使用以下方法或裝置所測定。

【0143】

(1)塗膜之膜厚

由阻劑輔助膜組成物所形成之塗膜的膜厚，係使用膜厚測定系統(裝置名「F20」、FILMETRICS公司製)，在溫度23°C、濕度50%(相對濕度)之恆溫恆濕室內進行測定。

【0144】

(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¹³C-NMR(型式「JNM-ECA500」、日本電子(股)公司製、125MHz)，使用氘代氯仿作為溶劑，以¹³C之定量模式進行1024次的累加所測定。

【0145】

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

樹脂之Mw及Mn，係以凝膠滲透層析儀(GPC)藉由下列條件，將聚苯乙烯作為標準物質所測定。

- 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(含有穩定劑)
- 流速1mL/min
- 管柱溫度：40°C

然後，將算出之樹脂之Mw與Mn的比〔Mw/Mn〕作為該樹脂之分子量分布的值而算出。

【0146】

以下之實施例及比較例中使用之溶劑係如下列。

<成分(B1)>

·ABM：2-乙醯氧基異丁酸甲酯，係前述通式(b-1)中，R⁰為乙醯基，且R¹為甲基之化合物。

·iPAIB：2-乙醯氧基異丁酸異丙酯，係前述通式(b-1)中，R⁰為乙醯基，且R¹為異丙基之化合物。

<成分(B2)>

- PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯
- HBM：2-羥基異丁酸甲酯

【0147】

[包含酚醛清漆樹脂之阻劑輔助膜組成物]

實施例1a~7a、比較例1a~6a

使用甲酚酚醛清漆樹脂EP4080G(旭有機材(股)公司製)作為液晶樹脂。

使上述甲酚酚醛清漆樹脂84質量份、及二偶氮萘酚醌型感光劑(商品名「DTEP-350」、Daito Chemix(股)公司製)16質量份於表1中所示之種類及摻合比的溶劑中混合並溶解，分別製備設定成表1及表2中記載之有效成分(上述甲酚酚醛清漆樹脂及感光劑)濃度的阻劑輔助膜組成物。

然後，使用製備出之阻劑輔助膜組成物，在矽晶圓上以1500rpm進行旋轉塗覆而形成塗膜，並對該塗膜以110°C進行90秒的預烘烤，形成阻劑輔助膜，測定該阻劑輔助膜上任意選擇之5處的膜厚，將該5處之膜厚的平均值作為平均膜厚而算出。將結果示於表1及表2中。

【0148】

[表1]

	溶劑之種類、摻含量		有效成分濃度 (質量%)	膜厚 (μm)
	種類	摻含量 (質量%)		
實施例1a	ABM	100	10	0.4
實施例2a			20	1.7
實施例3a			25	3.4
實施例4a			30	6.6
實施例5a	iPAIB	100	15	0.6
實施例6a			20	1.2
實施例7a			25	2.6
比較例1a	PGMEA	100	20	1.0
比較例2a			30	3.0
比較例3a			40	8.5
比較例4a	HBM	100	20	1.7
比較例5a			25	3.0
比較例6a			30	4.9

【0149】

根據表1，可理解實施例1a~4a中製備之阻劑輔助膜組成物，比起同程度之樹脂成分濃度之比較例1a~6a的阻劑輔助膜組成物，係可形成厚膜的阻劑輔助膜。又，可理解實施例5a~7a中製備之阻劑輔助膜組成物，比起同程度之樹脂成分濃度之比較例1a~3a的阻劑輔助膜組成物，係可形成厚膜的阻劑輔助膜。尤其在實施例1a~4a中，可理解即使酚醛清漆樹脂之含量係如20~25質量%般的少量，仍可形成厚膜的阻劑輔助膜。

【0150】

[包含乙烯性不飽和型樹脂(0)之阻劑輔助膜組成物]

實施例1b~7b、比較例1b~6b

使用具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元的共聚物(丸善石油化學(股)公司製、Mw=12,000)作為乙烯性不飽和型樹脂(0)。

將上述共聚物與表2中所示之種類及摻合比的混合溶劑混合，分別製備設定成表2中記載之有效成分(乙烯性不飽和樹脂(0))濃度的阻劑輔助膜組成物。

然後，使用製備出之阻劑輔助膜組成物，在矽晶圓上以1500rpm進行旋轉塗覆以形成塗膜，對該塗膜以110°C進行90秒的預烘烤，形成阻劑輔助膜，測定該阻劑輔助膜上任意選擇之5處的膜厚，將該5處之膜厚的平均值作為平均膜厚而算出。將結果示於表2中。

【0151】

[表2]

	溶劑之種類、摻含量		有效成分濃度 (質量%)	膜厚 (μm)
	種類	摻含量 (質量%)		
實施例1b	ABM	100	20	2.0
實施例2b			25	4.1
實施例3b			30	8.0
實施例4b			35	16.3
實施例5b	iPAIB	100	20	1.7

第 51 頁，共 61 頁(發明說明書)

實施例6b			30	8.7
實施例7b			35	17.2
比較例1b	PGMEA	100	20	1.4
比較例2b			30	4.1
比較例3b			40	11.6
比較例4b	HBM	100	25	3.7
比較例5b			30	6.3
比較例6b			35	10.1

【0152】

根據表2，可理解實施例1b~7b中製備之阻劑輔助膜組成物，比起相同之樹脂成分濃度之比較例1b~6b的阻劑輔助膜組成物，係可形成厚膜之阻劑輔助膜。

【0153】

[包含乙烯性不飽和型樹脂(0)及酸產生劑之阻劑輔助膜組成物]

以表3及表4中所示之配比製備阻劑輔助膜組成物，進行針對使用了表3及表4中所示之原料之樹脂(i)~(iv)及酸產生劑(i)~(ii)的溶解性評價。

<溶劑>

ABM：2-乙醯氧基異丁酸甲酯(將「WO2020/004466號」作為參考所合成)

iPAIB：2-乙醯氧基異丁酸異丙酯(將「WO2020/004466號」作為參考所合成)

HBM：2-羥基異丁酸甲酯(三菱瓦斯化學製)

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯(東京化成工業(股)公司製)

<樹脂>

以上述方法合成以下組成(分子量)之樹脂。

(i)甲酚酚醛清漆樹脂EP4080G(旭有機材(股)公司製)

(ii)具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元的共聚物(丸善石油化學(股)公司製、 $M_w = 12,000$)

(iii)具有MADM(2-甲基-2-金剛烷基甲基丙烯酸酯)/GBLM(α -甲基丙烯醯氧基- γ -丁內酯)=25/75(莫耳比)之構成單元的共聚物($M_n = 3770$)

(iv)XBisN-1:13-(聯苯-4-基)-13H-二苯氧雜蔥-3,10-二醇(將「WO2013/024778號」作為參考所合成。)

<酸產生劑>

(i)WPAG-336(富士軟片和光純藥公司製)

(ii)WPAG-145(富士軟片和光純藥公司製)

【0154】

如表3及表4中所示般以使樹脂濃度成為(i)30wt%、(ii)35wt%、(iii)15wt%、(iv)25wt%的方式將樹脂投入，並以使酸產生劑濃度成為1wt%的方式將酸產生劑(i)、(ii)投入，分別製備實施例A1-1~A2-3及比較例A1-1~2-1的阻劑輔助膜組成物。對以室溫攪拌24小時後的狀態經目視而由以下基準進行評價。

評價S：溶解(以目視確認為澄清的溶液)

評價A：幾乎溶解(以目視確認為幾乎為澄清的溶液)

評價C：不溶(以目視確認為混濁的溶液)

【0155】

[表3]

	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
		(i)	(i)	(i)	(i)
實施例A1-1	ABM	S	S	A	S
實施例A1-2	iPAIB/HBM (9:1 重量比)	S	S	S	S
實施例A1-3	iPAIB/HBM (5:5 重量比)	S	S	S	S
比較例A1-1	PGMEA	C	C	C	C

【0156】

[表4]

	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
		(ii)	(ii)	(ii)	(ii)
實施例A2-1	ABM	S	S	A	S
實施例A2-2	iPAIB/HBM (9 : 1 重量比)	S	S	S	S
實施例A2-3	iPAIB/HBM (5 : 5 重量比)	S	S	S	S
比較例A2-1	PGMEA	C	C	C	C

【0157】

根據表3，可理解實施例A1-1~A1-3中製備之阻劑輔助膜組成物，比起比較例A1-1之阻劑輔助膜組成物，就樹脂及酸產生劑而言之溶解性係優異，可製備各種阻劑輔助膜組成物。

【0158】

根據表4，可理解實施例A2-1~A2-3中製備之阻劑輔助膜組成物，比起比較例A2-1之阻劑輔助膜組成物，就樹脂及酸產生劑而言之溶解性係優異，可製備各種阻劑輔助膜組成物。

【0159】

[實施例1d、2d、比較例1d]

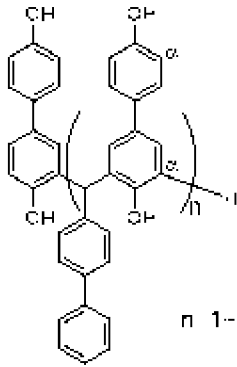
(下層膜組成物之製備)

以成為表5中所示之組成的方式，製備下層膜組成物。就聚合物、酸產生劑、交聯劑及有機溶劑而言係使用以下者。

聚合物：式(R1-1)之樹脂係以如下方式製備。亦即，進料4,4-聯苯酚30g、4-聯苯醛15g、及乙酸丁酯100mL，加入對甲苯磺酸3.9g，製備反應液。將此反應液以90°C攪拌3小時進行反應。接著，將反應液濃縮，將反應溶液滴加於400mL之正庚烷中。將以此方式進行所獲得之生成樹脂凝固精製，過濾生成之白色粉末，在減壓下以40°C乾燥一晚而獲得下式(R1-1)表示之樹脂。

【0160】

[化18]

*亦存在分子鏈不是與碳 α 而是與 α' 鍵結的結構。

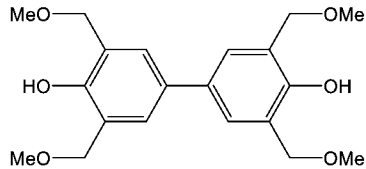
(R1-1)

酸產生劑：Midori化學公司製 二第三丁基二苯基鎳九氟甲烷磺酸酯(DTDPI)

交聯劑：本州化學工業公司製 TMOM-BP(下式表示之化合物)

【0161】

[化19]



有機溶劑：2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)

2-乙醯氧基異丁酸異丙酯(iPAIB)

【0162】

[表5]

	聚合物 (質量份)	溶劑 (質量份)	酸產生劑 (質量份)	交聯劑 (質量份)
實施例1d	R1-1 (10)	ABM (90)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例2d	R1-1 (10)	iPAIB (90)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

【0163】

接著，將在實施例1d、2d製備之下層膜組成物塗佈於膜厚300nm的SiO₂基板上，以240°C且60秒，再以400°C且120秒進行烘烤，藉此形成膜厚85nm的下層膜。在此下層膜上，塗佈ArF用阻劑溶液，以130°C且60秒進行烘烤，藉此形成膜厚140nm的光阻劑層。

【0164】

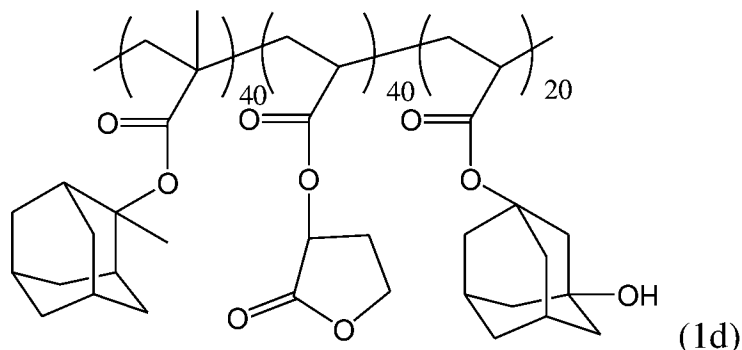
另外，就ArF用阻劑溶液而言，係使用將下式(1d)之樹脂：5質量份、三苯基銻九氟甲烷磺酸酯：1質量份、三丁胺：2質量份、及PGMEA：92質量份予以摻合所製備而成者。

【0165】

下式(1d)之樹脂，係以如下方法進行製備。亦即，使2-甲基-2-甲基丙烯酸醯氧基金剛烷4.15g、甲基丙烯酸醯氧基- γ -丁內酯3.00g、3-羥基-1-金剛烷基甲基丙烯酸酯2.08g、偶氮二異丁腈0.38g溶解於四氫呋喃80mL中而製成反應溶液。將此反應溶液在氮氣環境下保持反應溫度為63°C，使其聚合22小時後，將反應溶液滴加於400mL之正己烷中。將以此方式進行所得之生成樹脂進行凝固精製，將生成之白色粉末過濾，在減壓下以40°C乾燥一晚而獲得下式(1d)表示之樹脂。

【0166】

[化20]



式(1d)中，所謂40、40、20，係表示各構成單元之比例，並非表示嵌段共聚物。

【0167】

然後使用電子束描畫裝置(Elionix公司製；ELS-7500，50keV)，將上述光阻劑層曝光，以115°C進行90秒烘烤(PEB)，以2.38質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液進行60秒顯影，藉此獲得正型的阻劑圖案。

【0168】

[比較例1d]

不進行阻劑下層膜之形成，除此以外，與實施例1d、2d同樣地進行，將光阻劑層在SiO₂基板上直接形成，獲得正型的阻劑圖案。

【0169】

[評價]

分別針對實施例1d、2d及比較例1d，對獲得之40nmL/S(1：1)及80nmL/S(1：1)之阻劑圖案的形狀使用日立製作所(股)製電子顯微鏡「S-4800」進行觀察。針對顯影後之阻劑圖案的形狀，將沒有圖案崩塌且矩形性良好者評價為「良好」，並將並非如此者評價為「不良」。又，該觀察之結果，沒有圖案崩塌且矩形性良好的最小線寬作為解像性並作為評價的指標。然後，將可描畫良好的圖案形狀之最小電子束能量作為感度，並作為評價的指標。將其結果顯示於表6中。

【0170】

[表6]

	阻劑輔助膜組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	阻劑圖案 形狀
實施例1d	有	40	10	良好
實施例2d	有	40	10	良好
比較例1d	無	81	25	不良

【0171】

由表6可知，確認了實施例1d、2d中之阻劑圖案，比起比較例1d，係解像性及感度皆顯著地優異。此結果，據認為係阻劑輔助膜組成物使阻劑圖案之密接性提高的影響所致。又，實施例1d，確認了顯影後之阻劑圖案形狀亦無圖案崩塌，且矩形性良好。然後，由顯影後之阻劑圖案形狀的差異，表明了實施例1d、2d中之阻劑輔助膜組成物與阻劑材料的密接性良好。

【0172】

像這樣使用滿足本實施形態之要件的阻劑輔助膜組成物時，比起不滿足該要件的比較例1d，係可賦予良好的阻劑圖案形狀。只要滿足前述本實施形態之要件，就實施例中記載之阻劑輔助膜組成物以外而言亦可表現同樣的效果。

【0173】

[實施例3d、4d]

將實施例1d、2d中製備之阻劑輔助膜組成物塗佈於膜厚300nm的SiO₂基板上，以240°C且60秒，再以400°C且120秒進行烘烤，形成膜厚90nm之阻劑下層膜。在此阻劑下層膜上，塗佈含矽之中間層材料，以200°C烘烤60秒，藉此形成膜厚35nm的阻劑中間層膜。然後，在此阻劑中間層膜上，塗佈前述ArF用阻劑溶液，以130°C且烘烤60秒，藉此形成膜厚150nm的光阻劑層。另外，就含矽之中間層材料而言，係使用日本特開2007-226170號公報<合成例1>中記載之含矽原子之聚合物(聚合物1)。

【0174】

然後，使用電子束描畫裝置(Elionix公司製；ELS-7500,50keV)，將上述光阻劑層進行遮罩曝光，以115°C且90秒進行烘烤(PEB)，以2.38質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液顯影60秒，藉此獲得45nmL/S(1：1)之正型的阻劑圖案。

【0175】

之後，使用SAMCO INTERNATIONAL公司製「RIE-10NR」，將獲得之阻劑圖案作為遮罩，並進行含矽之阻劑中間層膜之乾式蝕刻加工。然後，依序進行將獲得之含矽之阻劑中間層膜圖案作為遮罩之阻劑下層膜的乾式蝕刻加工、以及將獲得之阻劑下層膜圖案作為遮罩之SiO₂膜的乾式蝕刻加工。

【0176】

各個蝕刻條件係如以下所示。

針對阻劑圖案之阻劑中間層膜的蝕刻條件

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：1min

蝕刻氣體

Ar氣體流量：CF₄氣體流量：O₂氣體流量 = 50：8：2(sccm)

針對阻劑中間層膜圖案之阻劑下層膜的蝕刻條件

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2min

蝕刻氣體

Ar氣體流量：CF₄氣體流量：O₂氣體流量 = 50：5：5(sccm)

針對阻劑下層膜圖案之SiO₂膜的蝕刻條件

輸出：50W

壓力：20Pa

時間：2min

蝕刻氣體

Ar氣體流量：C₅F₁₂氣體流量：C₂F₆氣體流量：O₂氣體流量

第 59 頁，共 61 頁(發明說明書)

= 50 : 4 : 3 : 1 (sccm)

【0177】

<圖案形狀之評價>

針對如上述方式進行所得之實施例3d、4d的圖案剖面(蝕刻後之SiO₂膜的形狀)使用日立製作所(股)製電子顯微鏡「S-4800」進行觀察後，確認了在使用了本實施形態之阻劑輔助膜組成物的實施例中，多層阻劑加工中之蝕刻後之SiO₂膜的形狀係矩形，且亦未發現缺陷而係良好。

【0178】

[高低差基板埋置性的評價]

對高低差基板之埋置性的評價，係由以下程序進行。

將實施例1d、2d中製備之阻劑輔助膜組成物塗佈於膜厚150nm之60nm直線與間隔圖案的SiO₂基板上，以400°C烘烤60秒藉此形成膜厚100nm的阻劑下層膜。切出獲得之阻劑下層膜的剖面，以電子束顯微鏡進行觀察，評價對高低差基板之埋置性。將結果顯示於表7中。

<評價基準>

A：60nm直線與間隔圖案之SiO₂基板之凹凸部分中沒有缺陷，且阻劑下層膜係經埋置。

C：60nm直線與間隔圖案之SiO₂基板之凹凸部分中有缺陷，且阻劑下層膜未經埋置。

【0179】

[平坦性的評價]

在混雜有寬100nm、節距150nm、深度150nm的溝渠(縱橫比(aspect ratio): 1.5)及寬5 μ m、深度150nm的溝渠(開放間隔)之SiO₂高低差基板上，分別塗佈在上述獲得之阻劑輔助膜組成物。之後，在大氣氣體環境下，以400°C進行120秒煅燒，

形成膜厚100nm的阻劑下層膜。將此阻劑下層膜之形狀以掃描式電子顯微鏡(日立先端科技公司之「S-4800」)進行觀察，測定在溝渠或間隔上之阻劑下層膜之膜厚的最大值與最小值的差(ΔFT)。將結果表示於表7中。

<評價基準>

S： $\Delta FT < 10\text{nm}$ (平坦性最佳)

A： $10\text{nm} \leq \Delta FT < 20\text{nm}$ (平坦性佳)

B： $20\text{nm} \leq \Delta FT < 40\text{nm}$ (平坦性稍佳)

C： $40\text{nm} \leq \Delta FT$ (平坦性不佳)

【0180】

[表7]

	阻劑輔助膜組成物	高低差埋置性	平坦性
實施例5d	如實施例1d	A	S
實施例6d	如實施例2d	A	S

【0181】

<高低差埋置性及平坦性的評價>

確認了以如上方式進行所得之實施例5d~6d的高低差埋置性及平坦性係良好。

【0182】

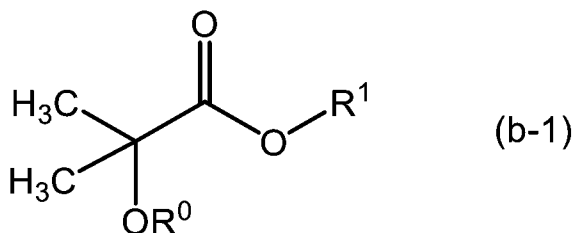
只要滿足前述之本實施形態的要件，就實施例中記載之阻劑輔助膜組成物以外而言亦可表現同樣的效果。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及包含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)，

按該阻劑輔助膜組成物之總量為基準計之有效成分的含量為45質量%以下，



上式(b-1)中，R⁰為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基，且R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【請求項 2】

如請求項1之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B)不含有2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)。

【請求項 3】

如請求項1或2之阻劑輔助膜組成物，更含有選自於感光劑及酸產生劑中之至少1種之添加劑(C)。

【請求項 4】

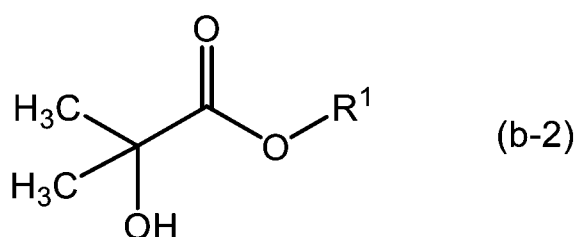
如請求項1至3中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之R⁰為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、苯基、萘基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、或苯甲醯基。

【請求項 5】

如請求項1至4中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之 R^1 為氫原子、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6】

如請求項1至5中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B)包含下列通式(b-2)表示之化合物作為該化合物(B1)以外之溶劑(B2)，



上式(b-2)中， R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【請求項7】

如請求項6之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B)包含選自由2-羥基異丁酸甲酯、及2-羥基異丁酸構成之群組中之一者以上作為該溶劑(B2)。

【請求項8】

如請求項6或7之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B2)的含量按阻劑輔助膜組成物之總量(100質量%)為基準計，未達100質量%。

【請求項9】

如請求項1至8中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含酚醛清漆型樹脂(A1)。

【請求項10】

如請求項1至8中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含乙烯性不飽和型樹脂(A2)。

【請求項11】

如請求項1至8中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含高碳型樹脂(A3)。

【請求項12】

如請求項1至8中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)包含含矽型樹脂(A4)。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該阻劑輔助膜為阻劑下層膜。

【請求項14】

如請求項1至12中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該阻劑輔助膜為阻劑中間層膜。

【請求項15】

如請求項6或7之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B2)的含量按該化合物(B1)之總量(100質量%)為基準計，係100質量%以下。

【請求項16】

一種圖案的形成方法，包括：

步驟(A-1)，使用如請求項13之阻劑輔助膜組成物在基板上形成阻劑下層膜，

步驟(A-2)，在該阻劑下層膜上形成至少1層之光阻劑層，

步驟(A-3)，在該步驟(A-2)之後，對該光阻劑層之預定的區域照射放射線，進行顯影。

【請求項17】

一種圖案的形成方法，包括：

步驟(B-1)，使用如請求項13之阻劑輔助膜組成物在基板上形成阻劑下層膜，

步驟(B-2)，在該阻劑下層膜上形成阻劑中間層膜，

步驟(B-3)，在該阻劑中間層膜上形成至少1層之光阻劑層，

步驟(B-4)，在該步驟(B-3)之後，對該光阻劑層之預定的區域照射放射線，進行顯影，並形成阻劑圖案，

步驟(B-5)，在該步驟(B-4)之後，將該阻劑圖案作為遮罩並對該阻劑中間層膜進行蝕刻，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩並對該阻劑下層膜進行蝕刻，再將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩並對基板進行蝕刻，藉此在基板上形成圖案。

【請求項18】

一種圖案的形成方法，包括：

步驟(B-1)，在基板上形成阻劑下層膜，

步驟(B-2)，使用如請求項14之阻劑輔助膜組成物在該阻劑下層膜上形成阻劑中間層膜，

步驟(B-3)，在該阻劑中間層膜上形成至少1層之光阻劑層，

步驟(B-4)，在該步驟(B-3)之後，對該光阻劑層之預定的區域照射放射線，進行顯影，並形成阻劑圖案，

步驟(B-5)，在該步驟(B-4)之後，將該阻劑圖案作為遮罩並對該阻劑中間層膜進行蝕刻，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩並對該阻劑下層膜進行蝕刻，再將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩並對基板進行蝕刻，藉此在基板上形成圖案。