



(21) 申請案號：111128488

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 29 日

(51) Int. Cl. :

*C08F220/18 (2006.01)**C08F220/28 (2006.01)**C08F220/32 (2006.01)**C08G8/04 (2006.01)**C09D133/10 (2006.01)**C09D133/14 (2006.01)**C09D161/06 (2006.01)**C09D7/20 (2018.01)**G03F7/09 (2006.01)**G03F7/11 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/07/30 日本

2021-125373

2021/09/10 日本

2021-147669

(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：19 項 圖式數：0 共 89 頁

(54) 名稱

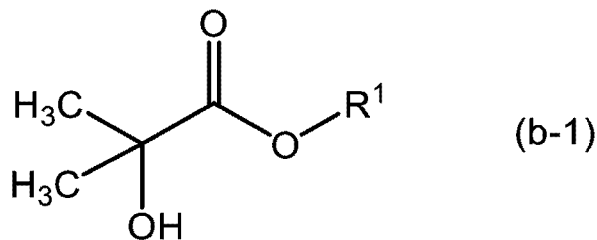
阻劑輔助膜組成物、及使用該組成物之圖案之形成方法

(57) 摘要

依照本發明，可提供一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，

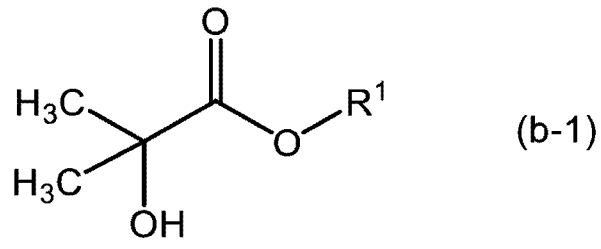
按該阻劑輔助膜組成物之全量基準計之有效成分之含量為 45 質量%以下。

[化1]



上式(b-1)中，R¹ 為碳數 1~10 之烷基。

特徵化學式：





【發明摘要】

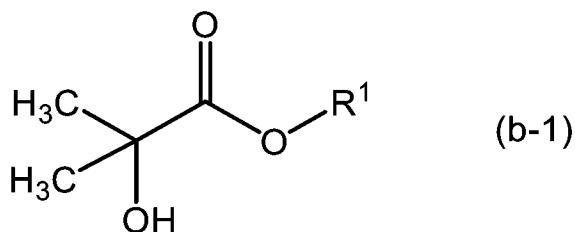
【中文發明名稱】 阻劑輔助膜組成物、及使用該組成物之圖案之形成方法

【中文】

依照本發明，可提供一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，

按該阻劑輔助膜組成物之全量基準計之有效成分之含量為45質量%以下。

[化1]



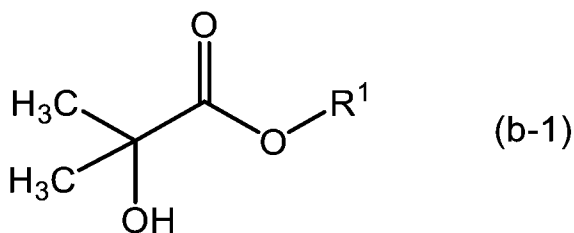
上式(b-1)中，R¹為碳數1~10之烷基。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【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之形成方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於阻劑輔助膜組成物、及使用了該組成物之圖案之形成方法。

【先前技術】

【0002】

近年來伴隨半導體元件之高整合化及高速化，尋求圖案規則之微細化。在如此的現狀下，目前作為泛用技術使用之利用了光曝光之微影，正進行要如何藉由因應使用之光源實施微細且高精度之圖案加工之各種技術之開發。

【0003】

阻劑圖案形成時使用之微影用之光源，在集積度低之部分廣泛使用以水銀燈之g射線(436nm)或i射線(365nm)為光源之光曝光。另一方面，在集積度高而需微細化之部分，使用了更短波長之KrF準分子雷射(248nm)、ArF準分子雷射(193nm)之微影已實用化，在需更微細化之最先進世代，利用極紫外線(EUV、13.5nm)所為之微影也已趨近實用化。又，為了使微細化更好，已有人使用使光阻劑之性能提升之各種阻劑輔助膜。

【0004】

伴隨採用KrF準分子雷射、ArF準分子雷射，活性光線之來自基板之亂反射、駐波的影響變成重大問題，逐漸廣泛採用在光阻劑與被加工基板之間設置作為

擔任防止反射之作用之阻劑下層膜之抗反射膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)之方法。

【0005】

抗反射膜已知有鈦、二氧化鈦、氮化鈦、氧化鉻、碳、 α -矽等無機抗反射膜、及由吸光性物質與高分子化合物構成之有機抗反射膜。前者在成膜時需要真空蒸鍍裝置、CVD裝置、濺鍍裝置等設備，而後者不需特別設備，就此點而言較為有利，已有許多人探討。

【0006】

可列舉例如同一分子內具有係交聯反應基之羥基及吸光基之丙烯酸樹脂型抗反射膜(參照專利文獻1)、同一分子內具有係交聯反應基之羥基與吸光基之酚醛清漆樹脂型抗反射膜(參照專利文獻2)等。

【0007】

對於有機抗反射膜材料而言之理想物性，已有人揭示對於光、放射線的吸光度大、不和光阻劑層發生交叉混合(對於阻劑溶劑不溶)、塗佈時或加熱乾燥時沒有從抗反射膜材料進入上塗阻劑中之低分子擴散物、相較於光阻劑有較快的乾蝕刻速度(參照非專利文獻1)等。

【0008】

在使用了EUV微影之器件製作步驟，會發生下列等問題：由於基底基板、EUV導致之不良影響，造成EUV微影用阻劑之圖案變成拖尾形狀、底切形狀，無法形成直線形狀之良好的阻劑圖案，對於EUV之感度低而無法獲得充分的產能。所以，EUV微影步驟，雖不需要具有抗反射能力的阻劑下層膜(抗反射膜)，

但需要減小該等不良影響而形成直線形狀之良好的阻劑圖案並能使阻劑感度更好的EUV微影用阻劑下層膜。

【0009】

又，EUV微影用阻劑下層膜，係在成膜後於上面塗佈阻劑，所以和抗反射膜同樣，需不和阻劑層發生交叉混合(對於阻劑溶劑不溶)、且和阻劑之密合性優異。

【0010】

再者，使用EUV微影之世代因阻劑圖案寬變得非常微細，所以希望EUV微影用阻劑要薄膜化。因此，有機抗反射膜之利用蝕刻所為之除去步驟耗費之時間需大幅減少，要求需為能夠以薄膜使用之EUV微影用阻劑下層膜、或和EUV微影用阻劑之蝕刻速度之選擇比大的EUV微影用阻劑下層膜。

【0011】

又，如上，阻劑圖案之細線化若進展，則在作為一般阻劑圖案形成方法使用之單層阻劑法中，圖案高度相對於圖案線寬之比(縱橫比)增大，已熟知認為會由於顯影時顯影液之表面張力導致圖案崩塌。而已知在高低差基板上形成高縱橫比之圖案時，使乾蝕刻特性不同的膜疊層而形成圖案之多層阻劑法是優良的方法。且，已開發出了組合了利用含矽感光性聚合物製成之光阻劑層、與由以碳與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製得之下層而得之2層阻劑法(例如參照專利文獻3)、組合了由單層阻劑法中使用的有機系感光性聚合物製得之光阻劑層與由矽系聚合物或矽系CVD膜製得之中間層及由有機系聚合物製得之下層而得之3層阻劑法(例如參照專利文獻4)。

【0012】

此3層阻劑法中，首先係使用氟碳系之乾蝕刻氣體將光阻劑層之圖案實施圖案轉印到含矽之中間層之後，將此圖案作為遮罩，利用含氧氣體以乾蝕刻將圖案轉印到以碳及氫為主構成元素之有機下層膜，再以其作為遮罩，以乾蝕刻於被加工基板上形成圖案。但是20nm世代以後之半導體元件製造處理，若將此有機下層膜圖案作為硬遮罩而以乾蝕刻將圖案轉印在被加工基板，會在該下層膜圖案觀察到扭曲或彎曲的現象。

【0013】

一般而言，在被加工基板上形成之碳硬遮罩，係以甲烷氣體、乙烷氣體、乙炔氣體等作為原料，而以CVD法製成的非晶質碳(以下稱CVD-C)膜。此CVD-C膜中，膜中之氫原子可為極少，已知對付如上述圖案之扭曲、彎曲非常有效。但是當基底之被加工基板有高低差時，也已知在CVD處理之特性方面，難以將如此的高低差予以填埋成平坦。所以，將有高低差之被加工基板以CVD-C膜填埋後，若以光阻劑實施圖案化，則會由於被加工基板之高低差之影響導致光阻劑之塗佈面出現高低差，從而光阻劑之膜厚變得不均勻，結果，微影時之焦點餘裕度、圖案形狀劣化。

【0014】

另一方面，當利用旋塗塗佈法來形成於被加工基板正上形成之作為碳硬遮罩之下層膜時，已知有能將高低差基板之高低差予以平坦地填埋的長處。若以此下層膜材料將該基板予以平坦化，則於其上成膜之含矽中間層、光阻劑之膜厚變動會受抑制，能夠擴大微影的焦點餘裕度，能夠形成正常的圖案。

【0015】

尋求當實施被加工基板之乾蝕刻加工時之蝕刻耐性高，能夠以在被加工基板上可形成高平坦性之膜之旋塗塗佈法來形成之下層膜材料(旋塗式碳膜材料)、及用以形成下層膜(旋塗式碳膜)之方法。

【0016】

一般而言，旋塗式碳膜係使用碳含量大的材料。如此，若將碳含量大的材料使用於阻劑下層膜，則基板加工時之蝕刻耐性會提升，其結果，能為更正確的圖案轉印。如此的旋塗式碳膜，熟知的是苯酚酚醛清漆樹脂(參照例如：專利文獻5)。又，已知由含有乙烯合萘系之聚合物之阻劑旋塗式碳膜組成物形成之旋塗式碳膜顯示有良好的特性(參照例如：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】

[發明欲解決之課題]

【0019】

如此，對於製造半導體元件、液晶元件等各種器件時使用的光阻劑輔助膜材料，因應此器件之種類所要求之特性不同。所以，尋求可形成適合各種器件之製造之阻劑輔助膜之光阻劑輔助膜材料。

[解決課題之方式]

【0020】

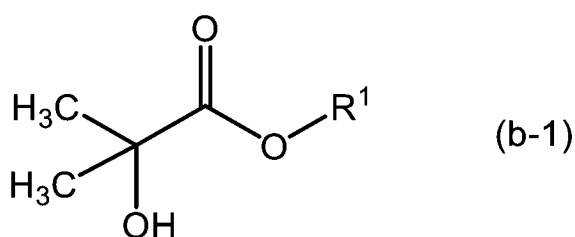
本案發明人等為了解決上述課題而努力研究，結果發現藉由包含樹脂及含有具特定結構之化合物之溶劑，而且有效成分之含量限制在預定值以下之阻劑輔助膜組成物，能夠解決上述課題。亦即本發明如下。

[1]一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，

該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，

按該阻劑輔助膜組成物之全量基準計之有效成分之含量為45質量%以下，

[化1]



上式(b-1)中，R¹為碳數1~10之烷基。

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

[3]如上述[1]或[2]之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之R¹為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

[4]如上述[1]~[3]中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之R¹為乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

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

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

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

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

[9]如上述[8]之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按該化合物(B1)之全量100質量%為基準計，係0.0001質量%以上。

[10]如上述[5]~[9]中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按阻劑輔助膜組成物之全量100質量%為基準計，係未達100質量%。

[11]如上述[1]~[10]中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有酚醛清漆型樹脂(A1)。

[12]如上述[1]~[10]中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有乙烯性不飽和型樹脂(A2)。

[13]如上述[1]~[10]中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有高碳型樹脂(A3)。

[14]如上述[1]~[10]中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有含矽型樹脂(A4)。

[15]如上述[1]~[14]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。

[16]如上述[1]~[14]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。

[17]一種圖案之形成方法，包括下列步驟：

步驟(A-1)，使用如上述[15]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層光阻劑層；

步驟(A-3)，於該步驟(A-2)之後，對於該光阻劑層之預定區域照射放射線並進行顯影。

[18]一種圖案之形成方法，包括下列步驟：

步驟(B-1)，使用如上述[15]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層光阻劑層；

步驟(B-4)，於該步驟(B-3)之後，對於該光阻劑層之預定區域照射放射線進行顯影而形成阻劑圖案；

步驟(B-5)，於該步驟(B-4)之後，以該阻劑圖案作為遮罩而蝕刻該阻劑中間層膜，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻該阻劑下層膜，將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻基板，藉此在基板形成圖案。

[19]一種圖案之形成方法，包括下列步驟：

步驟(B-1)，在基板上形成阻劑下層膜；

步驟(B-2)，使用如上述[16]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層光阻劑層；

步驟(B-4)，於該步驟(B-3)之後，對於該光阻劑層之預定區域照射放射線進行顯影而形成阻劑圖案；

步驟(B-5)，於該步驟(B-4)之後，以該阻劑圖案作為遮罩而蝕刻該阻劑中間層膜，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻該阻劑下層膜，將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻基板，藉此在基板形成圖案。

[發明之效果]

【0021】

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

【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)(以下亦稱為「成分(A)」)、及含通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)(以下亦稱為「成分(B)」)。再者，本發明中，針對「阻劑輔助膜」，阻劑之上層使用之膜、阻劑之下層使用之膜皆包括在內，例如包括阻劑上層膜、阻劑中間層膜、阻劑下層膜。

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

又，本發明之阻劑輔助膜組成物中，有效成分之含量，限制為按該阻劑輔助膜之全量(100質量%)基準計係45質量%以下。

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

一般而言，為了採用作為例如蝕刻遮罩，需實施厚膜之阻劑輔助膜之形成，但當使用樹脂之含量少的阻劑輔助膜組成物時，難形成厚膜之阻劑輔助膜。

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

【0023】

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

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

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

【0024】

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

【0025】

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

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

以下針對本發明之一態樣之阻劑輔助膜組成物中含有的各成分之詳情進行說明。

【0026】

<成分(A)：樹脂>

本發明之一態樣之阻劑輔助膜組成物中含有的樹脂(A)不特別限定，可使用公知之KrF準分子雷射、ArF準分子雷射用之抗反射膜或EUV微影用之光阻劑下層膜材料用之樹脂、2層阻劑法、3層阻劑法使用之旋塗式碳膜用之高碳濃度樹脂、2層阻劑法、3層阻劑法使用之旋塗式玻璃膜用之含矽系樹脂，進而為了防止污染、去除不要波長之光、或因應浸潤曝光之以防水為目的之光阻劑之上層膜用之樹脂，可因應用途適當選擇。又，本說明書中，「樹脂」，除了意指具有預定之構成單元之聚合物，也意指具有預定之結構之化合物。

本發明之一態樣使用之樹脂之重量平均分子量(Mw)，較佳為500~50,000，更佳為1,000~40,000，又更佳為1,000~30,000。

【0027】

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

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

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

【0028】

阻劑輔助膜組成物適合使用作為KrF準分子雷射、ArF準分子雷射用之抗反射膜或EUV微影用之光阻劑下層膜材料、2層阻劑法、3層阻劑法使用之旋塗式碳膜、3層阻劑法使用之旋塗式玻璃膜。

例如：製成KrF準分子雷射、ArF準分子雷射用之抗反射膜或EUV微影用之光阻劑下層膜材料時等，樹脂(A)宜含有酚醛清漆型樹脂(A1)或乙烯性不飽和型樹脂(A2)。

又，製成2層阻劑法、3層阻劑法使用之旋塗式碳膜時，宜含有高碳型樹脂(A3)，製成3層阻劑法使用之旋塗式玻璃膜時，宜含有含矽型樹脂(A4)。

【0029】

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

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

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

以下針對該等樹脂(A1)、(A2)、(A3)及(A4)進行說明。

【0030】

[酚醛清漆型樹脂(A1)]

本發明之一態樣使用之酚醛清漆型樹脂(A1)，例如：使苯酚類、和醛類及酮類中之至少一者，於酸性觸媒(例如：鹽酸、硫酸、草酸等)存在下反應而獲得之樹脂。酚醛清漆型樹脂(A1)不特別限定，可使用公知之樹脂，例如可採用：日本

專利公開公報2009-173623號、國際專利公報2013-024779號、國際專利公報2015-137486號列舉之樹脂。

【0031】

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

該等苯酚類可單獨使用，也可將2種以上予以併用。

【0032】

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

酮類，例如：丙酮、甲乙酮、二乙基酮、苯乙酮、二苯基酮等。

該等醛類及酮類可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0033】

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

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

【0034】

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

【0035】

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

【0036】

[乙烯性不飽和型樹脂(A2)]

本發明之一態樣使用之乙烯性不飽和型樹脂(A2)不特別限定，可使用公知之樹脂，但為具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、及因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)中之至少一者之樹脂(A2a)亦可，為同時具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)之共聚物亦可。

藉由為具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)中之至少一者之樹脂，能夠使對於化合物(B1)之溶解性增大。

【0037】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2a)中，針對構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)之合計含有比例，相對於樹脂(A2a)之構成單元之全量(100莫耳%)，較佳為30莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，又更佳為60莫耳%以上，再更佳為70莫耳%以上，尤佳為80莫耳%以上。

【0038】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2a)係同時具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)之共聚物時，構成單元(a2-1)與構成單元(a2-2)之含量比 $[(a2-1)/(a2-2)]$ ，按莫耳比計，較佳為1/10~10/1，更佳為1/5~8/1，又更佳為1/2~6/1，再更佳為1/1~4/1。

【0039】

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

【0040】

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

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

它們可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0041】

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

它們可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0042】

該等之中，作為構成單元(a2-2)之單體，宜為選自(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸四氫吡喃酯、(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種較佳。

【0043】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2a)，如上述，只要是具有構成單元(a2-1)及構成單元(a2-2)中之至少一者之樹脂即可，但也可具有它們以外之其他構成單元。

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

【0044】

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

【0045】

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

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

【0046】

作為前述含環氧基之單體，例如：(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸 β -甲基環氧丙酯、(甲基)丙烯酸(3,4-環氧環己基)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；巴豆酸環氧丙酯、烯丙基環氧丙醚等。

【0047】

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

【0048】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2a)，亦可為具有來自(甲基)丙烯酸金剛烷酯之構成單元作為來自含脂環族結構之單體之構成單元之樹脂。該樹脂屬於樹脂(A2a)也同時屬於後述樹脂(A2b)。

【0049】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2a)中，亦可具有來自選自下列單體之構成單元：2價以上之多元醇、聚醚二醇、聚酯二醇等分子中具有2個以上之羥基之化合物與(甲基)丙烯酸之酯類、環氧樹脂為代表之分子中具有2個以上之環氧基之化合物與(甲基)丙烯酸之加成物類、及分子中具有2個以上之胺基之化合物與(甲基)丙烯酸之縮合物類。

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

【0050】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2a)之重量平均分子量(Mw)較佳為400~50,000，更佳為1,000~40,000，又更佳為1,000~30,000，再更佳為1,000~25,000。

【0051】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2)，可為具有具金剛烷結構之構成單元(b2-1)之樹脂(A2b)，宜具有因酸作用分解而能形成酸性官能基之構成單元。又，考量對於溶劑之溶解性、對於基板之黏接性之觀點，實用上，宜為同時具有構成單元(b2-1)及具內酯結構之構成單元(b2-2)之共聚物較佳。

【0052】

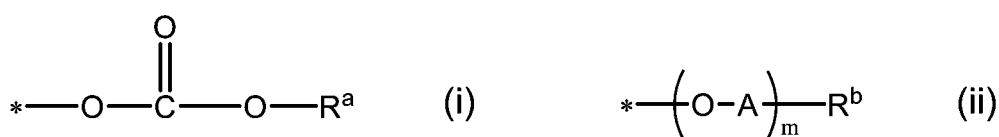
又，構成構成單元(b2-1)擁有之金剛烷結構之碳原子所鍵結之氫原子中之至少1個也可被取代基R取代。

同樣，構成構成單元(b2-2)擁有之內酯結構之碳原子所鍵結之氫原子中之至少1個也可被取代基R取代。

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

【0053】

[化2]



【0054】

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

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

A為碳數1~6(較佳為碳數1~4，更佳為2~3)之伸烷基。

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

【0055】

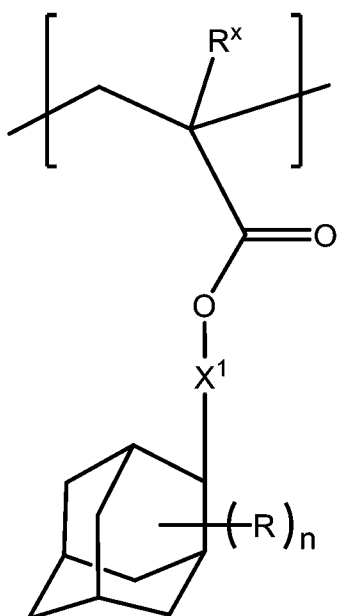
又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2b)中，作為構成單元(b2-1)之、具有經羰基取代之金剛烷結構之構成單元(b2-1 α)之含量，相對於樹脂(A2b)之構成單元之全量(100莫耳%)，較佳為未達50莫耳%，更佳為未達44莫耳%，又更佳為未達39莫耳%，再更佳為未達34莫耳%。

【0056】

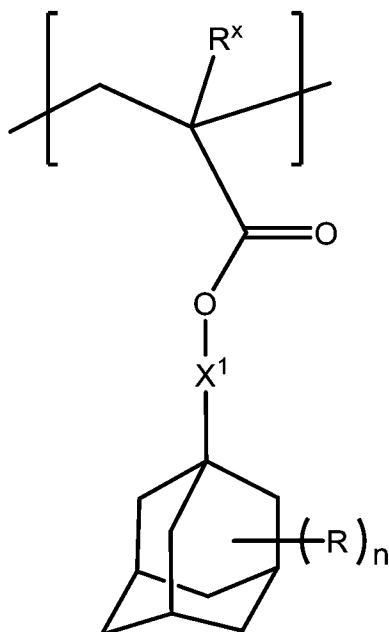
本發明之一態樣中，構成單元(b2-1)宜為下式(b2-1-i)表示之構成單元(b2-1-1)或下式(b2-1-ii)表示之構成單元(b2-1-2)較佳。

【0057】

[化3]



(b2-1-i)



(b2-1-ii)

【0058】

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

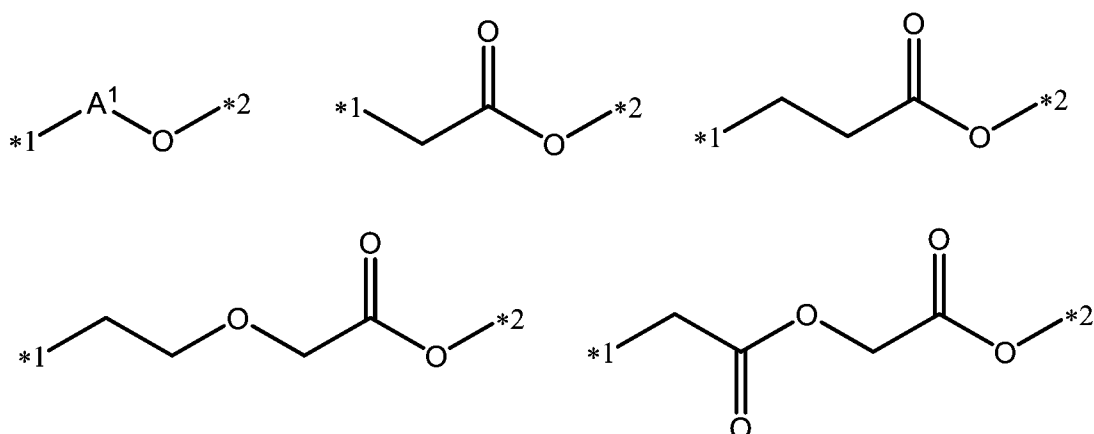
R^x 各自獨立地為氫原子或甲基。

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

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

【0059】

[化4]



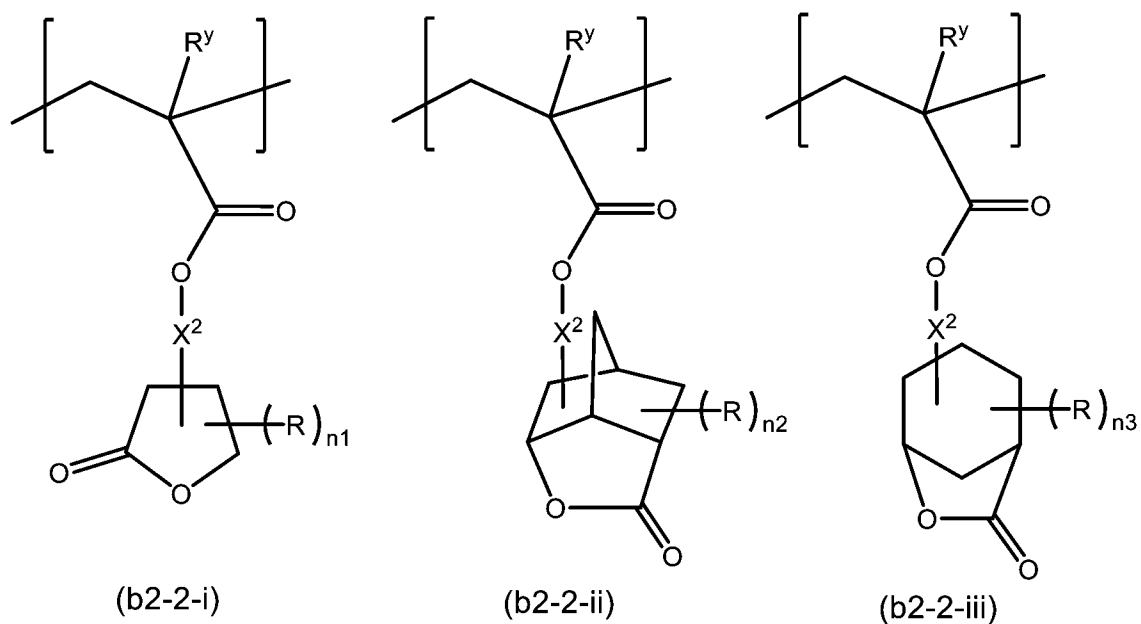
上式中， $*1$ 表示和上式(b2-1-i)或(b2-1-ii)中之氧原子之鍵結位置， $*2$ 表示和金剛烷結構之碳原子之鍵結位置。 A^1 表示碳數1~6之伸烷基。

【0060】

又，本發明之一態樣中，構成單元(b2-2)宜為下式(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)中之任一者較佳。

【0061】

[化5]



【0062】

上式中， n_1 為0~5之整數，較佳為0~2之整數，更佳為0~1之整數。

n_2 為0~9之整數，較佳為0~2之整數，更佳為0~1之整數。

n_3 為0~9之整數，較佳為0~2之整數，更佳為0~1之整數。

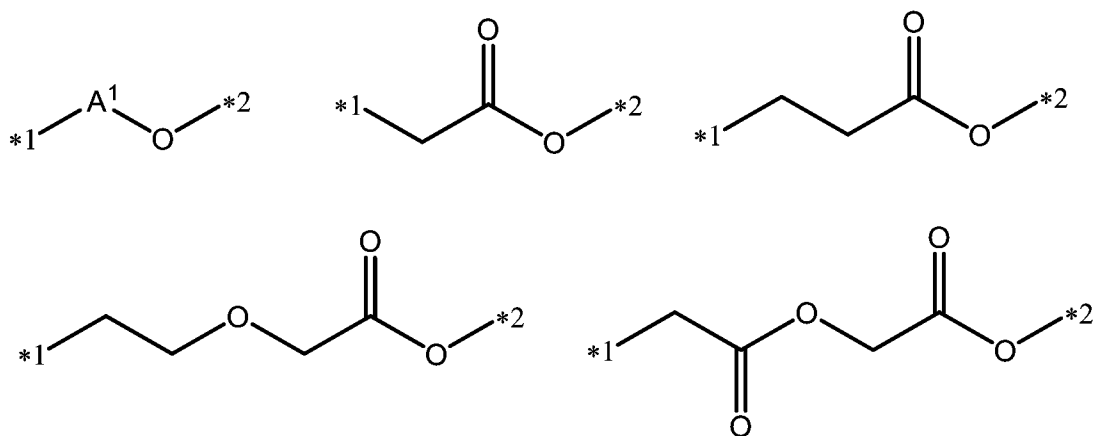
R^y 為氫原子或甲基。

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

X^2 為單鍵、碳數1~6之伸烷基、或下式中任一者表示之二價連結基。

【0063】

[化6]



上式中，*1表示和上式(b2-2-i)、(b2-2-ii)、或(b2-2-iii)中之氧原子之鍵結位置，*2表示和內酯結構之碳原子之鍵結位置。A¹表示碳數1~6之伸烷基。

【0064】

又，本發明之一態樣使用之樹脂(A2b)，除了構成單元(b2-1)及(b2-2)以外，亦可尚具有其他構成單元。

如此之其他構成單元，可列舉來自(甲基)丙烯酸烷酯；含羥基之單體；含環氧基之單體；含脂環族結構之單體；乙烯、丙烯、異丁烯等烯烴類；氯乙烯、偏二氯乙烯等鹵化烯烴類；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等二烯系單體類；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯、丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯基咪啉、N-乙基吡咯烷酮等單體之構成單元。該等單體之詳情如同樹脂(A2a)之項目之記載。

【0065】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2b)中，構成單元(b2-1)及(b2-2)之合計含量相對於樹脂(A2b)之構成單元之全量(100莫耳%)較佳為30~100莫耳%，更佳為50~100莫耳%，又更佳為70~100莫耳%，再更佳為80~100莫耳%，尤佳為90~100莫耳%。

【0066】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2b)之重量平均分子量(Mw)，較佳為400~50,000，更佳為2,000~40,000，又更佳為3,000~30,000，再更佳為4,000~20,000。

樹脂(A2b)之分子量分布(Mw/Mn)較佳為6.0以下，更佳為5.0以下，又更佳為4.0以下，再更佳為3.2以下，又，較佳為1.01以上，更佳為1.05以上，又更佳為1.1以上。

【0067】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2)，亦可為具有來自含苯酚性羥基之化合物之構成單元(a2-1)、因酸、鹼或熱之作用而分解並能形成酸性官能基之構成單元(a2-2)、具有金剛烷結構之構成單元(b2-1)、及具有內酯結構之構成單元(b2-2)中之任二者以上之構成單元之樹脂(惟樹脂(A2a)及樹脂(A2b)除外。)。樹脂(A2c)不特別限定，可使用公知之樹脂，例如可採用圖書「微影技術其40年」、國際專利公報2014-175275號、國際專利公報2015-115613號、國際專利公報2020-137935號、國際專利公報2021-029395號、國際專利公報2021-029396號列舉的樹脂。

【0068】

本發明之一態樣使用之樹脂(A2c)之重量平均分子量(Mw)較佳為500~50,000，更佳為2,000~40,000，又更佳為3,000~30,000，再更佳為4,000~20,000。

樹脂(A2c)之分子量分布(Mw/Mn)較佳為6.0以下，更佳為5.0以下，又更佳為4.0以下，再更佳為3.2以下，又，較佳為1.01以上，更佳為1.05以上，又更佳為1.1以上。

【0069】

[高碳型樹脂(A3)]

本發明之一態樣使用之高碳型樹脂(A3)，係指樹脂中含有的碳原子之重量超過全部元素之重量之60%之樹脂。其中，碳原子之重量超過70%之樹脂較理想，更佳為碳原子之重量超過80%之樹脂，又更佳為碳原子之重量超過90%之樹脂。高碳型樹脂(A3)之具體例不特別限定，例如：國際公開第2020/145406號等記載之公知之樹脂。

【0070】

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

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

【0071】**[含矽系樹脂(A4)]**

本發明之一態樣使用之含矽系樹脂(A4)，只要是含矽原子之樹脂即不特別限定，例如：日本特開2007-226170號、日本特開2007-226204號等記載之公知之樹脂。

【0072】

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

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

【0073】

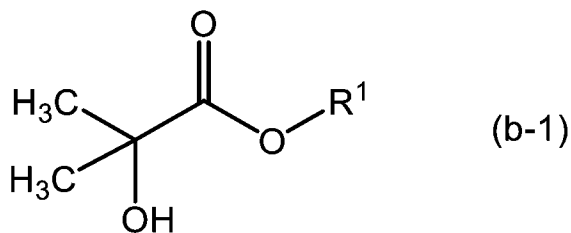
<成分(B)：溶劑>

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

又，化合物(B1)可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0074】

[化7]



【0075】

上式(b-1)中，R¹為碳數1~10之烷基。又，該烷基為直鏈烷基、分支鏈烷基皆可。

能選擇作為R¹之該烷基，例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基等。

【0076】

該等之中，本發明之一態樣中，前述通式(b-1)中之R¹，宜為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基較理想，乙基、正

丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基更佳，正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基更佳，異丙基、正丁基、或異丁基又更理想。

【0077】

又，本發明之一態樣之阻劑輔助膜組成物中，成分(B)亦可含有化合物(B1)以外之溶劑(B2)。

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

該等溶劑(B2)可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0078】

惟，考量製成能形成厚膜之阻劑輔助膜之光阻劑輔助膜材料之觀點，本發明之阻劑輔助膜組成物中，成分(B)中之化合物(B1)之含有比例，相對於該阻劑

輔助膜組成物中含有的成分(B)之全量(100質量%)，較佳為20~100質量%，更佳為30~100質量%，又更佳為50~100質量%，再更佳為60~100質量%，尤佳為70~100質量%。

【0079】

又，本發明之一態樣使用之成分(B)，含有選自由 α -甲氧基異丁酸甲酯、 α -甲醯氧基異丁酸甲酯、 α -乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、及1-甲氧基-2-丙醇構成之群組中之一種以上作為溶劑(B2)的話，從阻劑輔助膜組成物中使用的酸產生劑之溶解性之觀點較理想。含有 α -甲氧基異丁酸甲酯的話，從阻劑輔助膜組成物中使用的樹脂之溶解性之觀點較理想。含有 α -甲醯氧基異丁酸甲酯、 α -乙醯氧基異丁酸甲酯的話，從阻劑輔助膜組成物中使用的樹脂之溶解性阻劑膜之厚膜化之觀點較理想。含有3-羥基異丁酸甲酯的話，從獲得高溫烘烤時表面狀態之良好的塗佈膜之觀點較理想。含有1-甲氧基-2-丙醇的話，從獲得高面內均勻性之塗佈膜之觀點較理想。

又， α -甲氧基異丁酸甲酯、 α -甲醯氧基異丁酸甲酯、 α -乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇之混合方法不特別限定，可藉由於化合物(B1)添加 α -甲氧基異丁酸甲酯、 α -甲醯氧基異丁酸甲酯、 α -乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇之方法、於化合物(B1)之製造步驟使其副生或混入而混合之方法中之任一者來使其含有。

【0080】

溶劑(B2)之含量無限定，考量使塗佈膜之乾燥時間縮短因而提高生產性之觀點，按化合物(B1)之全量(100質量%)基準計，未達100質量%較理想，考量確保適度乾燥時間並且提高溶劑之溶解力之觀點，宜為70質量%以下、60質量%以

下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下更佳，0.1質量%以下更理想，0.01質量%以下尤佳。考量阻劑輔助膜組成物之保存安定性提升之觀點，0.0001質量%以上較理想，考量阻劑輔助膜組成物之有效成分之溶解性提升之觀點，考量抑制0.001質量%以上更佳，阻劑輔助膜之缺陷之觀點，0.01質量%以上又更佳。

【0081】

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

【0082】

針對 α -甲氧基異丁酸甲酯、 α -甲醯氧基異丁酸甲酯、 α -乙醯氧基異丁酸甲酯、3-羥基異丁酸甲酯、或1-甲氧基-2-丙醇之含量，考量使阻劑輔助膜組成物之乾燥時間縮短因而生產性提升之觀點，按化合物(B1)之全量(100質量%)基準計，為100質量%以下較理想，70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下更佳，0.1質量%以下更理想，0.01質量%以下尤佳。考量阻劑輔助膜組成物

之保存安定性提升之觀點，0.0001質量%以上較理想，考量使阻劑輔助膜組成物之有效成分之溶解性提升之觀點，0.001質量%以上更佳，考量抑制阻劑輔助膜之缺陷之觀點，0.01質量%以上又更佳。

【0083】

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

【0084】

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

【0085】

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

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

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

【0086】

<成分(C)：選自感光劑及酸產生劑之添加劑>

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

又，成分(C)可單獨使用也可將2種以上予以併用。

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

以下針對作為成分(C)而含有之感光劑及酸產生劑進行說明。

【0087】

[感光劑]

能選擇作為成分(C)之前述感光劑，只要是一般在阻劑輔助膜組成物中作為感光性成分使用者即無特殊限制。阻劑組成物中使用者亦能使用。

感光劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0088】

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

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

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

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

【0089】

[酸產生劑]

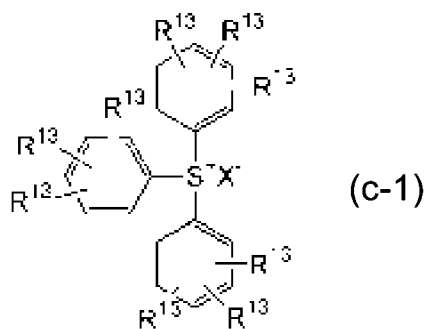
能選擇作為成分(C)之前述酸產生劑，只要是因可見光線、紫外線、準分子雷射、電子束、極紫外線(EUV)、X射線、及離子束等放射線之照射而會直接或間接產生酸之化合物即可。

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

【0090】

(通式(c-1)表示之化合物)

[化8]



【0091】

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

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

【0092】

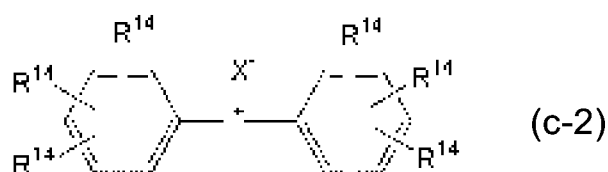
前述通式(c-1)表示之化合物宜為選自由三氟甲烷磺酸三苯基鎂、三苯基鎂九氟正丁烷磺酸根、九氟正丁烷磺酸二苯基甲苯基鎂、全氟正辛烷磺酸三苯基鎂、三氟甲烷磺酸二苯基-4-甲基苯基鎂、三氟甲烷磺酸-二-2,4,6-三甲基苯基鎂、三氟甲烷磺酸二苯基-4-第三丁氧基苯基鎂、九氟正丁烷磺酸二苯基-4-第三丁氧基苯基鎂、三氟甲烷磺酸二苯基-4-羥基苯基鎂、三氟甲烷磺酸雙(4-氟苯基)-4-羥基苯基鎂、九氟正丁烷磺酸二苯基-4-羥基苯基鎂、三氟甲烷磺酸雙(4-羥基苯基)-苯基鎂、三氟甲烷磺酸三(4-甲氧基苯基)鎂、三氟甲烷磺酸三(4-氟苯基)鎂、對甲苯磺酸三苯基鎂、苯磺酸三苯基鎂、對甲苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鎂、2-三氟甲基苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鎂、4-三氟甲基苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鎂、2,4-二氟苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鎂、六氟苯磺酸二苯基-2,4,6-三甲基苯基鎂、三氟甲烷磺酸二苯基萘基鎂、對甲苯磺酸二苯基-4-

經基苯基銻、10-樟腦磺酸三苯基銻、10-樟腦磺酸二苯基-4-經基苯基銻、及環(1,3-全氟丙烷二磺)亞胺酯構成之群組中之至少1種較佳。

【0093】

(通式(c-2)表示之化合物)

[化9]



【0094】

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

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

【0095】

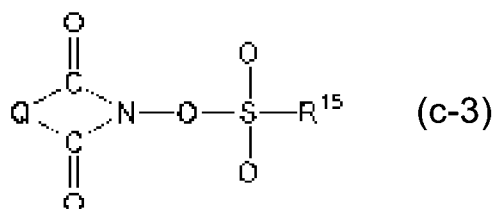
前述通式(c-2)表示之化合物宜為選自由三氟甲烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、九氟正丁烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、全氟正辛烷磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、對甲苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、2-三氟甲基苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、4-三氟甲基苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、2,4-二氟苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、六氟苯磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、10-樟腦磺酸雙(4-第三丁基苯基)銻、三氟甲烷磺酸二苯基銻、九氟正丁烷磺酸二苯基銻、全氟正辛烷磺酸二苯基銻、對甲苯磺酸二苯基銻、苯磺酸二苯基銻、10-樟腦磺酸二苯基銻、2-三氟甲基苯磺酸二苯基銻、4-三氟甲基苯磺酸二苯基銻、2,4-

二氟苯磺酸二苯基鎳、六氟苯磺酸二苯基鎳、三氟甲烷磺酸二(4-三氟甲基苯基)鎳、九氟正丁烷磺酸二(4-三氟甲基苯基)鎳、全氟正辛烷磺酸二(4-三氟甲基苯基)鎳、對甲苯磺酸二(4-三氟甲基苯基)鎳、苯磺酸二(4-三氟甲基苯基)鎳、及10-樟腦磺酸二(4-三氟甲基苯基)鎳構成之群組中之至少1種較佳。

【0096】

(通式(c-3)表示之化合物)

[化10]



【0097】

上式(c-3)中，Q為伸烷基、伸芳基、或伸烷氧基。R¹⁵為烷基、芳基、經鹵素取代之烷基、或經鹵素取代之芳基。

【0098】

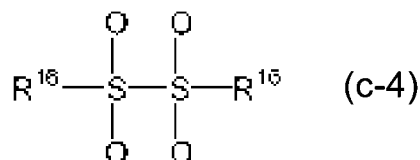
前述通式(c-3)表示之化合物宜為選自由N-(三氟甲基磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)二苯基馬來醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)鄰苯二甲醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)二苯基馬來醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(正辛烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(正辛烷磺醯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

苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(4-三氟甲基苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(全氟苯磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(全氟苯磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(1-萘磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(1-萘磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)萘基醯亞胺、N-(全氟正辛烷磺醯氧基)雙環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、及N-(全氟正辛烷磺醯氧基)萘基醯亞胺構成之群組中之至少1種較佳。

【0099】

(通式(c-4)表示之化合物)

[化11]



【0100】

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

【0101】

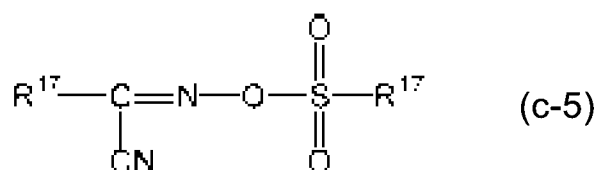
前述通式(c-4)表示之化合物宜為選自由二苯基二磺、二(4-甲基苯基)二磺、二萘基二磺、二(4-第三丁基苯基)二磺、二(4-羥基苯基)二磺、二(3-羥基萘基)二

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種較佳。

【0102】

(通式(c-5)表示之化合物)

[化12]



【0103】

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

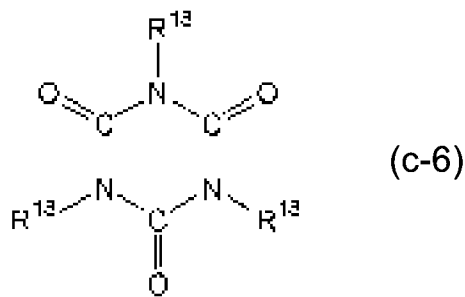
【0104】

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

【0105】

(通式(c-6)表示之化合物)

[化13]



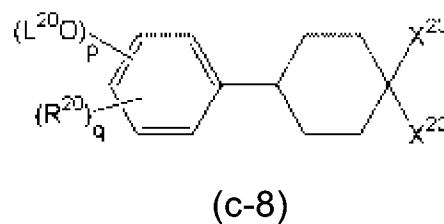
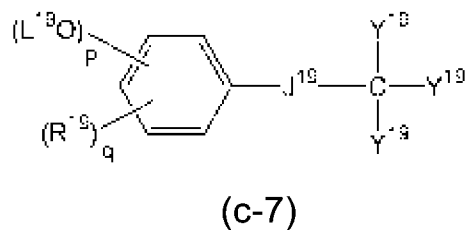
【0106】

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

【0107】

(通式(c-7)、(c-8)表示之化合物)

[化14]



【0108】

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

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

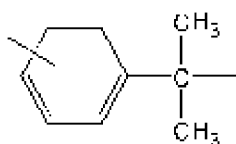
p 為1~3之整數、 q 為0~4之整數，且 $1 \leq p+q \leq 5$ 。

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-。

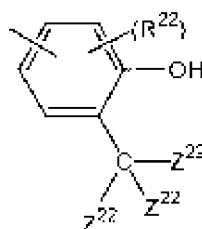
Y^{19} 為氫原子、碳數1~6之烷基、或碳數6~10之芳基， X^{20} 各自獨立地為下式(c-8-i)表示之基。

【0109】

[化15]



(c-7-i)



(c-8-i)

【0110】

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

【0111】

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

如此之其他酸產生劑，例如：雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(第三丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丁基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(正丙基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(異丙基磺醯基)重氮甲烷、1,3-雙(環

己基磺醯基偶氮甲基磺醯基)丙烷、1,4-雙(苯基磺醯基偶氮甲基磺醯基)丁烷、1,6-雙(苯基磺醯基偶氮甲基磺醯基)己烷、1,10-雙(環己基磺醯基偶氮甲基磺醯基)癸烷等雙磺醯基重氮甲烷類、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-(雙三氯甲基)-1,3,5-三吡啶、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。

【0112】

<其他添加劑>

本發明之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。

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

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

【0113】

(酸交聯劑)

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

本發明之一態樣使用之酸交聯劑，例如：含羥甲基之三聚氰胺化合物、含羥甲基之苯胍胺化合物、含羥甲基之脲化合物、含羥甲基之甘脲化合物、含羥甲基之苯酚化合物等含羥甲基之化合物；含烷氧基烷基之三聚氰胺化合物、含烷氧基烷基之苯胍胺化合物、含烷氧基烷基之脲化合物、含烷氧基烷基之甘脲

化合物、含烷氧基烷基之苯酚化合物等含烷氧基烷基之化合物；含羧基甲基之三聚氰胺化合物、含羧基甲基之苯胍胺化合物、含羧基甲基之脲化合物、含羧基甲基之甘脲化合物、含羧基甲基之苯酚化合物等含羧基甲基之化合物；雙酚A型環氧化合物、雙酚F型環氧化合物、雙酚S型環氧化合物、酚醛清漆樹脂型環氧化合物、可溶酚醛樹脂型環氧化合物、聚(經基苯乙烯)型環氧化合物等環氧化合物；等。

該等酸交聯劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0114】

(酸擴散控制劑)

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

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

該等酸擴散控制劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0115】

(溶解促進劑)

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

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

該等溶解促進劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0116】

(溶解控制劑)

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

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

該等溶解控制劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0117】

(增感劑)

增感劑，係具有吸收照射之放射線之能量並將此能量傳遞到酸產生劑，藉此使酸之生成量增加之作用的添加劑。又，也是具有吸收特定波長之光之作用之添加劑。

本發明之一態樣使用之增感劑，例如：二苯基酮類、雙乙醯類、茈類、啡噻吡類、萸類等。

該等增感劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0118】

(界面活性劑)

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

本發明之一態樣使用之界面活性劑為陰離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、非離子系界面活性劑、及兩性界面活性劑中任一者皆可，但非離子系

界面活性劑為較佳。非離子系界面活性劑，例如：聚氧乙烯高級烷醚類、聚氧乙烯高級烷基苯醚類、聚乙二醇之高級脂肪酸二酯類等。

該等界面活性劑可單獨使用也可將2種以上予以併用。

【0119】

(有機羧酸或磷之含氧酸或其衍生物)

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

本發明之一態樣使用之有機羧酸無特殊限制，例如：丙二酸、檸檬酸、蘋果酸、琥珀酸、苯甲酸、水楊酸等。又，磷之含氧酸或其衍生物，例如：磷酸、磷酸二正丁酯、磷酸二苯酯等磷酸或它們的酯等衍生物、膦酸、膦酸二甲酯、膦酸二正丁酯、苯基膦酸、膦酸二苯酯、膦酸二苄酯等膦酸或它們的酯等衍生物、膦酸、苯基膦酸等膦酸及它們的酯等衍生物。

可將它們單獨使用，也可將兩種以上併用。

【0120】

(其他成分)

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

【0121】

[圖案之形成方法]

再者，本實施形態之一為圖案形成方法，該圖案形成方法包括下列步驟：步驟(A-1)，使用實施形態之阻劑輔助膜組成物在基板上形成阻劑下層膜；步驟

(A-2)，在前述阻劑下層膜上形成至少1層光阻劑層；步驟(A-3)，在前述步驟(A-2)之後，對於前述光阻劑層之預定區域照射放射線並進行顯影。

如上所述，本發明之一態樣之阻劑輔助膜組成物儘管含有樹脂之有效成分之含量限制為預定值以下，仍能形成適合各種器件之製造之厚膜之阻劑輔助膜(在此為阻劑下層膜)。

【0122】

製成2層阻劑法、3層阻劑法使用之旋塗式碳膜用之光阻劑下層膜材料時，包括下列步驟：步驟(B-1)，使用本實施形態之阻劑輔助膜組成物形成阻劑下層膜；步驟(B-2)，在前述阻劑下層膜上形成阻劑中間層膜；步驟(B-3)，在前述阻劑中間層膜上形成至少1層光阻劑層；步驟(B-4)，於前述步驟(B-3)之後，對於前述光阻劑層之預定區域照射放射線並顯影而形成阻劑圖案；步驟(B-5)，於前述步驟(B-4)之後，將前述阻劑圖案作為遮罩而蝕刻前述阻劑中間層膜，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻前述阻劑下層膜，並將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻基板，以於基板形成圖案。

【0123】

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形成者即可，其形成方法不特別限定，可採用公知之方法。例如：可藉由將本實施形態之阻劑輔助膜組成物以旋塗、網版印刷等公知之塗佈法或印刷法等賦予到基板上後，使有機溶劑揮發等而除去，以形成阻劑下層膜。

【0124】

阻劑下層膜形成時，為了抑制和上層阻劑之混合現象之發生並且促進交聯反應，宜進行烘烤較佳。於此情形，烘烤溫度不特別限定，於80~600°C之範圍

內較佳，更佳為200~400°C。又，烘烤時間亦不特別限定，為10~300秒之範圍內較佳。又，阻劑下層膜之厚度可因應要求性能適當選定，不特別限定，通常、3~20,000nm較佳，更佳為10~15,000nm，又更佳為50~1000nm。

【0125】

在基板上製作了阻劑下層膜後，製成KrF準分子雷射、ArF準分子雷射用之抗反射膜或EUV微影用之光阻劑下層膜材料時，宜在其上製作單層阻劑層較佳。於此情形，用以形成此阻劑層之光阻材料可使用公知物。

【0126】

在基板上製作了阻劑下層膜後，製成2層阻劑法、3層阻劑法使用之旋塗式碳膜用之光阻劑下層膜材料時，為2層處理時，宜於其之上製作含矽阻劑層、或由通常之烴構成之單層阻劑層，為3層處理時，宜於其之上製作含矽中間層、更於其之上製作不含矽之單層阻劑層較佳。於此情形，用以形成此阻劑層之光阻材料，可使用公知物。

【0127】

針對2層處理用之含矽光阻材料，考量氧氣蝕刻耐性之觀點，宜含有就基礎聚合物使用聚倍半矽氧烷衍生物或乙烯基矽烷衍生物等含矽原子之聚合物，進而含有有機溶劑、酸產生劑、視需要之鹼性化合物等之正型之光阻材料較理想。在此，含矽原子之聚合物，可使用此種之光阻材料中使用之公知之聚合物。

【0128】

3層處理用之含矽中間層，宜使用聚倍半矽氧烷系之中間層較理想。藉由使中間層帶有作為抗反射膜之效果，會有能有效地抑制反射之傾向。例如：193nm曝光用處理中，若使用含許多芳香族基且基板蝕刻耐性高的材料作為阻劑下層

膜，則k值高，基板反射有增高之傾向，但因為以中間層抑制反射，基板反射能夠為0.5%以下。如此的具有抗反射效果之中間層不限於下列之物，但193nm曝光用途宜使用導入了苯基或具矽-矽鍵之吸光基之因酸或熱交聯之聚倍半矽氧烷較理想。

【0129】

又，亦可使用以Chemical Vapour Deposition(CVD)法形成之中間層。作為以CVD法製作之抗反射膜的效果高的中間層，不限於下列，例如：SiON膜為已知。一般而言，利用CVD法並利用旋塗法、網版印刷等濕式處理形成中間層，有簡便且成本上的優勢。又，3層處理中之上層阻劑為正型、負型皆可，又，亦能使用和通常使用之單層阻劑為同樣者。

【0130】

當利用前述光阻材料形成阻劑層時，和形成前述阻劑下層膜時同樣，宜使用旋塗法、網版印刷等濕式處理較理想。又，以旋塗法等塗佈光阻材料後，通常進行預烘，此預烘宜於80~180°C且10~300秒之範圍進行較佳。之後，依常法進行曝光，並進行曝光後烘烤(PEB)、顯影，可獲得阻劑圖案。又，阻劑膜之厚度無特殊限制，一般而言，10~50,000nm較理想，20~20,000nm更佳，又更佳為50~15,000nm。

【0131】

又，曝光之光因應使用之光阻材料而適當選用即可。一般而言，可列舉波長300nm以下之高能射線、具體而言248nm、193nm、157nm之準分子雷射、3~20nm之軟X射線、電子束、X射線等。

【0132】

依上述方法形成之阻劑圖案，成為由於本實施形態製得之阻劑下層膜而圖案崩塌受抑制者。所以，藉由使用本實施形態製得之阻劑下層膜，能獲得更微細的圖案，且能夠使為了獲得此阻劑圖案所必要之曝光量下降。

【0133】

然後將獲得之阻劑圖案作為遮罩，進行蝕刻。2層處理中之阻劑下層膜之蝕刻宜使用氣體蝕刻較理想。氣體蝕刻宜為使用氧氣之蝕刻。除了氧氣尚可加入He、Ar等鈍性氣體、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂氣體。又，亦能不使用氧氣，僅以CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂氣體進行氣體蝕刻。尤其後者之氣體，為了防止圖案側壁底切之側壁保護宜使用。

【0134】

另一方面，3層處理中之中間層之蝕刻，亦使用氣體蝕刻較理想。氣體蝕刻可採用和上述2層處理中已說明者為同樣的氣體蝕刻。特別是，3層處理中之中間層之加工，宜使用氟龍系之氣體將阻劑圖案作為遮罩來進行較佳。之後，如上述將中間層圖案作為遮罩，進行例如氧氣蝕刻，能進行阻劑下層膜之加工。

【0135】

在此，當形成作為中間層之無機硬遮罩中間層膜時，係以CVD法、ALD法等形成矽氧化膜、矽氮化膜、矽氧化氮化膜(SiON膜)。氮化膜之形成方法不限於以下，但例如可使用日本特開2002-334869號公報、WO2004/066377記載之方法。如此的阻劑中間層膜之上可直接形成光阻劑膜，但也可於阻劑中間層膜之上以旋塗形成有機抗反射膜(BARC)，並於其上形成光阻劑膜。

【0136】

就中間層而言，也宜使用聚倍半矽氧烷系之中間層。藉由使阻劑中間層膜帶有作為抗反射膜之效果，會有能有效抑制反射之傾向。針對聚倍半矽氧烷系之中間層之具體材料，不限於以下，可使用例如日本特開2007-226170號、日本特開2007-226204號記載之材料。

【0137】

又，其次之基板之蝕刻亦能依常法進行，例如：基板若為 SiO_2 、 SiN 可進行以氟龍系氣體作為主體之蝕刻、若為 p-Si 、 Al 、 W 可進行以氯系、溴系氣體為主體之蝕刻。基板以氟龍系氣體蝕刻時，2層阻劑處理之含矽阻劑與3層處理之含矽中間層，會在基板加工的同時被剝離。另一方面，以氯系或溴系氣體將基板予以蝕刻時，含矽阻劑層或含矽中間層之剝離係分開進行，一般而言，基板加工後進行利用氟龍系氣體所為之乾蝕刻剝離。

【0138】

本實施形態製得之阻劑下層膜，有此等基板之蝕刻耐性優異之特徵。又，基板可適當選用公知品，不特別限定，可列舉 Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 p-Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等。又，基板可為在基材(支持體)上具有被加工膜(被加工基板)之疊層體。如此的被加工膜可列舉 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 p-Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等各種Low-k膜及其阻擋膜等，通常係使用和基材(支持體)不同的材質。又，成為加工對象之基板或被加工膜之厚度不特別限定，通常、50~1,000,000nm左右較佳，更佳為75~500,000nm。

【0139】

本發明之一態樣之阻劑輔助膜組成物，也可使用在阻劑中間層膜之形成。本發明之其他實施形態之圖案之形成方法，包括下列步驟：步驟(B-1)，在基板

上形成阻劑下層膜；步驟(B-2)，使用本發明之實施形態之阻劑輔助膜組成物在前述阻劑下層膜上形成阻劑中間層膜；步驟(B-3)，在前述阻劑中間層膜上形成至少1層光阻劑層；步驟(B-4)，於前述步驟(B-3)之後，對於前述光阻劑層之預定區域照射放射線進行顯影並形成阻劑圖案；及步驟(B-5)，於前述步驟(B-4)之後，將前述阻劑圖案作為遮罩而蝕刻前述阻劑中間層膜，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻前述阻劑下層膜，將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻基板以於基板形成圖案。

[實施例]

【0140】

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

【0141】

(1)塗膜之膜厚

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

【0142】

(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次的累積來測定。

【0143】

(3)樹脂之重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、分子量分布

(Mw/Mn)

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

- 裝置名：日立製LaChrom系列
- 檢測器：RI檢測器L-2490
- 管柱：東曹製TSKgelGMHHR-M 2根+保護管柱HHR-H
- 溶劑：THF(含安定劑)
- 流速1mL/min
- 管柱溫度：40°C

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

【0144】

以下之實施例及比較例使用之溶劑如下。

<成分(B1)>

- HBM：2-羥基異丁酸甲酯、前述通式(b-1)中，R¹為甲基之化合物。
- iPHIB：2-羥基異丁酸異丙酯、前述通式(b-1)中，R¹為異丙基之化合物。
- iBHIB：2-羥基異丁酸異丁酯、前述通式(b-1)中，R¹為異丁基之化合物。
- nBHIB：2-羥基異丁酸正丁酯、前述通式(b-1)中，R¹為正丁基之化合物。

<成分(B2)>

- PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯
- MMP：3-甲氧基丙酸甲酯

- nBuOAc：乙酸正丁酯
- EL：乳酸乙酯

【0145】

[含有酚醛清漆樹脂之阻劑輔助膜組成物]

實施例1a~47a、比較例1a~6a

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

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

然後使用製備而得之阻劑輔助膜組成物,以1600rpm旋塗在矽晶圓上而形成塗膜,對於該塗膜於110°C進行90秒預烘,形成阻劑輔助膜,測定此阻劑輔助膜上之任意選出的5處的膜厚,算出此5處膜厚之平均值,定義為平均膜厚。結果示於表1及表2。

【0146】

[表1]

	溶劑之種類・摻合量		有效成分濃度 (質量%)	膜厚 (nm)
	種類	摻合量 (質量%)		
實施例 1a	HEBM	100	25	2920
實施例 2a			20	1880
實施例 3a			18	1350
實施例 4a			16	1050
實施例 5a			22	2100
實施例 6a	iBHM3	100	20	1550
實施例 7a			18	1200
實施例 8a	iiBHM3	100	25	2850
實施例 9a			22	1850
實施例 10a			20	1450
實施例 11a			18	1030
實施例 12a			25	2450
實施例 13a	nBHM3	100	22	1550
實施例 14a			20	1200
比較例 1a			25	1850
比較例 2a	PGMFA	100	23	1480
比較例 3a			21	1180
比較例 4a			25	2050
比較例 5a			23	1650
比較例 6a	EL	100	23	1650
比較例 6a			21	1300

(0147)

[表2]

實施例	溶劑之種類・摻合量				有效成分濃度 (質量%)	平均膜厚度 (nm)
	種類	摻合量 (質量%)	種類	摻合量 (質量%)		
實施例 15a	HF3M	70	PGMEA	30	25	2530
實施例 16a					22	1850
實施例 17a					20	1430
實施例 18a					25	2090
實施例 19a	HF3M	30	PGMEA	70	22	1550
實施例 20a					20	1250
實施例 21a					25	2390
實施例 22a					22	1630
實施例 23a	HF3M	30	MMP	70	20	1390
實施例 24a					25	1870
實施例 25a					22	1330
實施例 26a					20	1110
實施例 27a	HF3M	30	nBuDAc	20	25	2890
實施例 28a					22	2040
實施例 29a					20	1650
實施例 30a					25	2430
實施例 31a	HF DF3	70	PGMEA	30	22	1710
實施例 32a					20	1350
實施例 33a					25	2030
實施例 34a					22	1490
實施例 35a	HF DF3	30	PGMEA	70	20	1190
實施例 36a					25	2670
實施例 37a					22	1730
實施例 38a					20	1230
實施例 39a	HF DF3	30	PGMEA	70	25	2030
實施例 40a					22	1430
實施例 41a					20	1130
實施例 42a					25	2530
實施例 43a	HF DF3	70	PGMEA	30	22	1600
實施例 44a					20	1250
實施例 45a					25	2010
實施例 46a					22	1330
實施例 47a	HF DF3	30	PGMEA	70	20	1130
實施例 48a					25	2010

(0148)

由表1可知實施例1a~14a製備而得之阻劑輔助膜組成物相較於同程度之樹脂成分濃度之比較例1a~6a之阻劑輔助膜組成物，能形成較厚膜之阻劑輔助膜。

又，由表2可知實施例15a~47a製備而得之阻劑輔助膜組成物即便酚醛清漆樹脂之含量為20~25質量%之少，仍可形成厚膜之阻劑輔助膜。

【0149】

[含有乙烯性不飽和型樹脂(0)之阻劑輔助膜組成物]

實施例1b~35b、比較例1b~19b

使用具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯 = 2/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製， $M_w = 20,000$)作為乙烯性不飽和型樹脂(0)。

將上述共聚物、與表3及表4所示之種類及摻合比之混合溶劑混合，分別製備成係表3及表4記載之有效成分(乙烯性不飽和樹脂(0))濃度之阻劑輔助膜組成物。

然後使用製備而得之阻劑輔助膜組成物，以1600rpm旋塗於矽晶圓上，形成塗膜，對於該塗膜於110°C進行90秒預烘，形成阻劑輔助膜，測定此阻劑輔助膜上之任意選出的5處的膜厚，算出此5處膜厚之平均值，定義為平均膜厚。結果示於表3及表4。

【0150】

[表3]

[表4]

	溶劑之種類	有效成分濃度 (質量%)	平均膜厚 (nm)
比較例1b	PGMEA	40	21700
比較例2b		35	11200
比較例3b		30	5050
比較例4b		20	1430
比較例5b		15	555
比較例6b		10	444
比較例7b	MIM1 ^o	30	4190
比較例8b		20	1350
比較例9b		15	676
比較例10b		10	378
比較例11b	nBuOAc	30	7380
比較例12b		20	2070
比較例13b		15	1010
比較例14b		10	481
比較例15b	Et ₂ O	35	15300
比較例16b		30	7700
比較例17b		20	1870
比較例18b		15	777
比較例19b		10	429

[(0152)]

由表3及表4可知實施例1b~35b製備而得之阻滯輔助膜組成物相對於相同樹脂成分濃度之比較例1b~19b之阻滯輔助膜組成物，會形成較厚膜之輔助膜阻滯膜。

〔0153〕

〔含有乙烯性不飽和樹脂(i)~(vi)之阻滯輔助膜組成物〕

合成例1~6(乙烯性不飽和樹脂(i)~(vi)之合成)

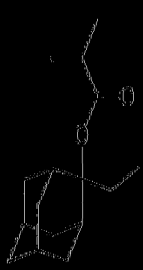
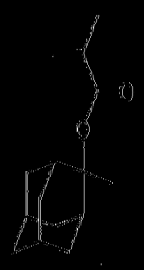


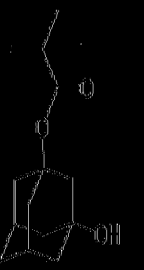
(1)原料單體

當合成乙烯性不飽和樹脂(i)~(vi)時，使用了以下之原料單體。各原料單體之結構如表5所示。

- BADM：甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛烷醇酯
- MADM：甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷醇酯
- NMIL：2-甲基丙烯酸(4-氧雜-3,4-環[4.2.1.0^{3,7}]壬-5-醇)
- GBILM： α -甲基丙烯酸(γ -丁內酯)
- ELADM：甲基丙烯酸3-經基-1-金剛烷醇酯

〔0154〕

〔表5〕

原料單體	BADM	MADM	NMIL	GBILM	ELADM
化合物名	甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛烷醇酯	甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷醇酯	2-甲基丙烯酸(4-氧雜-3,4-環[4.2.1.0 ^{3,7}]壬-5-醇)	α -甲基丙烯酸(γ -丁內酯)	甲基丙烯酸3-經基-1-金剛烷醇酯
結構					

[(0155)]

(2) 乙烯性不飽和型樹脂(i)~(vi)之合成

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

反應結束後，將冷卻到室溫(25°C)之反應液滴加到大量過量的正己烷，使聚合物析出。分離析出的聚合物，將獲得之固體以甲醇洗淨後，於50°C進行24小時減壓乾燥，分別獲得目的之乙烯性不飽和型樹脂(i)~(vi)。

針對獲得之乙烯性不飽和型樹脂(i)~(vi)，依據上述測定方法測定並算出各構成單元之含有比例、及Mw、Mn及Mw/Mn。該等結果示於表6。

[(0156)]

[表6]

內稱樹脂 樹脂	原料單體之摻合比例(莫耳比)					樹脂之構成單元之含有比例(莫耳%)					樹脂之分子量			
	EAOM	MAOM	MAI	GBI	HAOM	EAOM	MAOM	MAI	GBI	HAOM	合計	Mw	Mn	Mw/Mn
樹脂(i)	90		90		20	92.8		38.3		28.9	100	5940	3280	1.82
樹脂(ii)	90			90	20	90.7		43.8	25.4	100	6360	4820	2.04	
樹脂(iii)		90	90		20		38.0	37.7		24.3	100	6480	3160	2.05
樹脂(iv)		90		90	20		23.7		44.9	31.4	100	15300	8820	2.32
樹脂(v)		90	90		20		41.8	39.0		25.4	100	14200	7260	1.96
樹脂(vi)		90		60			25.4		44.6		100	11500	3770	3.05

[(0157)]

實施例1c~18c、比較例1c~12c

將上述合成例1~6獲得之乙烯性不飽和型樹脂(i)~(vi)中之任一者和表7及8所示種類之溶劑混合，分別製備成係表7及8記載之有效成分(乙烯性不飽和型樹脂(i)~(vi))濃度之阻劑輔助膜組成物。

然後，使用製備而得之阻劑輔助膜組成物以3000rpm旋塗在矽晶圓上，形成塗膜，對於該塗膜於90°C進行60秒預烘，形成阻劑輔助膜，測定此阻劑輔助膜上之任意選出的5處的膜厚，算出此5處膜厚之平均值，定義為平均膜厚。結果示於表7及表8。

【0158】

[表7]

	丙烯酸型 樹脂	溶劑之種類	有效成分濃度 (質量%)	平均膜厚 (nm)
實施例 1c			10	343
實施例 2c	樹脂(i)	HEBM	5	131
實施例 3c			2	45.7
實施例 4c			10	373
實施例 5c	樹脂(ii)	HEBM	5	132
實施例 6c			2	42.1
實施例 7c			10	361
實施例 8c	樹脂(iii)	HEBM	5	142
實施例 9c			2	44.9
實施例 10c			10	401
實施例 11c	樹脂(iv)	HEBM	5	142
實施例 12c			2	44.7
實施例 13c			10	420
實施例 14c	樹脂(v)	HEBM	5	143
實施例 15c			2	44.1
實施例 16c			10	343
實施例 17c	樹脂(vi)	HEBM	5	133
實施例 18c			2	45.4

(0159)

[表8]

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

〔0160〕

由表7及表8可知實施例1c~18c製備而得之阻劑輔助膜組成物相較於相同樹脂成分濃度之比較例1c~12c之阻劑輔助膜組成物，會形成較厚膜之阻劑輔助膜。

〔0161〕

〔實施例1d、比較例1d〕

〔下層膜組成物之製備〕

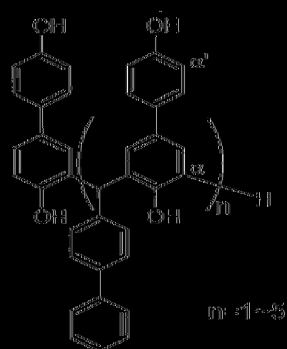
以成為表9所示組成之方式製備下層膜組成物。聚合物、酸產生劑、交聯劑及有機溶劑使用以下之物。

聚合物：依下列方式製備式(R1-1)之樹脂。亦即，進料4,4'-聯苯酚 30g、4,4'-聯苯醌 15g、及乙酸丁酯100mL，加入對甲苯磺酸3.9g，製備成反應液。將此反應液於90°C攪拌3小時而進行反應。然後將反應液濃縮，將反應液滴加到400mL

之正庚烷中。使依此方式獲得之生成樹脂凝固精製，將生成之白色粉末過濾，於減壓下在40°C乾燥一晚，獲得下式(R1-1)表示之樹脂。

[(0162)]

[化16]



*也存在分子鏈並非和碳 α 鍵結而是和 α' 鍵結的結構

(R1-1)

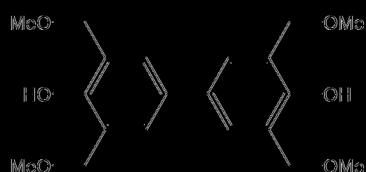
酸產生劑：MIDORIKAGAKU公司製 九氟甲烷磺酸二(第三丁基)鎂

(D.TDPI)

交聯劑：三和化學公司製 NIKALAC MX270(NIKALAC)

本州化學工業公司製 TMOM-BP(下式表示之化合物)

[化17]



有機溶劑：2-羥基異丁酸甲酯(MIBM)

[(0163)]

[表9]

	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)	MIBM (90)	D.TDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

[(0164)]

然後將實施例1d製備而得之下層膜組成物塗佈在膜厚300nm之SiO₂基板上，於240°C烘烤60秒，再於400°C烘烤120秒，以形成膜厚85nm之下層膜。在此下層膜上塗佈ArF用阻劑溶液，於130°C烘烤60秒，以形成膜厚140nm之光阻劑層。

【0165】

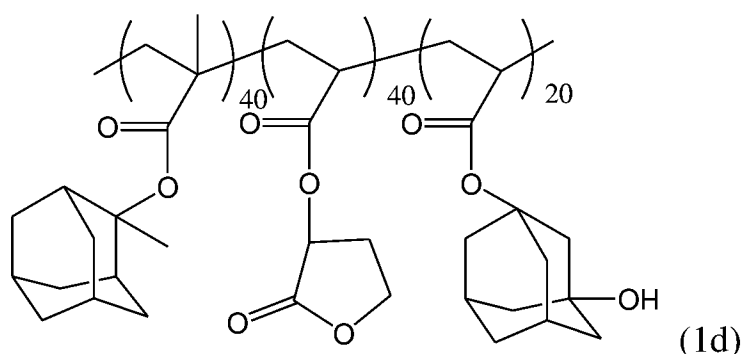
又，ArF用阻劑溶液，係使用摻合了式(1d)之樹脂：5質量份、九氟甲烷磺酸三苯基銻：1質量份、三丁胺：2質量份、及PGMEA：92質量份並製備而得之阻劑溶液。

【0166】

式(1d)之樹脂係依下列方式製備。亦即，使2-甲基-2-甲基丙烯酸醯氧金剛烷4.15g、甲基丙烯酸醯氧- γ -丁內酯3.00g、甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷酯2.08g、偶氮雙異丁腈0.38g溶於四氫呋喃80mL，製成反應溶液。使此反應溶液於氮氣環境下保持在反應溫度63°C，聚合22小時後，將反應溶液滴加在400mL之正己烷中。使以此方式獲得之生成樹脂凝固精製，過濾生成之白色粉末，於減壓下在40°C進行一晚乾燥，獲得式(1d)表示之樹脂。

【0167】

[化18]



式(1d)中，40、40、20代表各構成單元之比率，並非表示嵌段共聚物。

【0168】

其次，使用電子束描繪裝置(Elionix公司製；ELS-7500，50keV)將上述光阻劑層曝光，於115°C烘烤90秒(PEB)，以2.38質量%氫氧化四甲基銨(TMAH)水溶液顯影60秒，以獲得正型之阻劑圖案。

【0169】

[比較例1d]

不進行阻劑下層膜之形成，除此以外和實施例1d同樣進行，在SiO₂基板上直接形成光阻劑層，獲得正型之阻劑圖案。

【0170】

[評價]

針對實施例1d及比較例1d，分別使用日立製作所(股)製電子顯微鏡「S-4800」觀察獲得之40nmL/S(1:1)及80nmL/S(1:1)之阻劑圖案之形狀。針對顯影後之阻劑圖案之形狀，是無圖案崩塌而矩形性良好的評為「良好」，不是的則評為「不良」。又，該觀察之結果，將無圖案崩塌而矩形性良好的最小線寬作為評價解像性之指標。再者，定義能夠描繪良好的圖案形狀的最小電子束能量之量為感度，作為評價之指標。其結果示於表10。

【0171】

[表10]

	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
比較例1d	無	81	25	不良

【0172】

由表10可知，實施例1d之阻劑圖案相較於比較例1d，確認解像性及感度皆顯著較優異。此結果據認為是由於阻劑輔助膜組成物提高了阻劑圖案之密合性的影響所獲致。又，實施例1d，其顯影後之阻劑圖案形狀亦確認為無圖案崩塌而矩形性良好。再者，由於顯影後之阻劑圖案形狀之不同，顯示實施例1d之阻劑輔助膜組成物和光阻材料之密合性良好。

【0173】

如此，當使用符合本實施形態之要件之阻劑輔助膜組成物時，相較於不符該要件之比較例1d，較能賦予良好的阻劑圖案形狀。若符合前述本實施形態之要件，則針對實施例記載之阻劑輔助膜組成物以外亦呈現同樣的效果。

【0174】

[實施例2d]

將實施例1d製備而得之阻劑輔助膜組成物塗佈在膜厚300nm之SiO₂基板上，於240°C烘烤60秒再於400°C烘烤120秒，以形成膜厚90nm之阻劑下層膜。在此阻劑下層膜上塗佈含矽中間層材料，於200°C烘烤60秒，以形成膜厚35nm之阻劑中間層膜。再者，在此阻劑中間層膜上塗佈前述ArF用阻劑溶液，於130°C烘烤60秒，以形成膜厚150nm之光阻劑層。又，含矽中間層材料係使用日本特開2007-226170號公報<合成例1>記載之含矽原子之聚合物(聚合物1)。

【0175】

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

【0176】

之後，使用SAMCO INTERNATIONAL公司製「RIE-10NR」，將獲得之阻劑圖案作為遮罩，實施含矽阻劑中間層膜之乾蝕刻加工。然後，按順序實施將獲得之含矽阻劑中間層膜圖案作為遮罩之阻劑下層膜之乾蝕刻加工、及將獲得之阻劑下層膜圖案作為遮罩之SiO₂膜之乾蝕刻加工。

【0177】

各蝕刻條件如下所示。

阻劑圖案之對於阻劑中間層膜之蝕刻條件

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)

阻劑中間層膜圖案之對於阻劑下層膜之蝕刻條件

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)

阻劑下層膜圖案之對於SiO₂膜之蝕刻條件

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
= 50 : 4 : 3 : 1(sccm)

【0178】

<圖案形狀之評價>

使用日立製作所(股)製電子顯微鏡「S-4800」觀察如上述獲得之實施例2d之圖案剖面(蝕刻後之SiO₂膜之形狀)，結果，確認使用了本實施形態之阻劑輔助膜組成物之實施例，其多層阻劑加工之蝕刻後之SiO₂膜之形狀為矩形，未有缺陷而係良好。

【0179】

[含有乙烯性不飽和型樹脂(0)及酸產生劑之阻劑輔助膜組成物]

按表11及表12所示之配比來製備阻劑輔助膜組成物，實施對於使用作為表11及表12所示之原料之樹脂(i)~(v)及酸產生劑(i)~(iv)之溶解性評價。

<溶劑>

HBM：2-羥基異丁酸甲酯(三菱瓦斯化學公司製)

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

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

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

3HBM：3-羥基異丁酸甲酯(東京化成工業公司製)

iPHIB：2-羥基異丁酸異丙酯(三菱瓦斯化學公司製)

PGME：1-甲氧基-2-丙醇(Sigma Aldrich公司製)

<樹脂>

按上述方法合成以下之組成(分子量)之樹脂。

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

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

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

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

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

<酸產生劑>

(i)WPAG-336(富士軟片和光純藥公司製)

(ii)WPAG-367(富士軟片和光純藥公司製)

(iii)WPAG-145(富士軟片和光純藥公司製)

(iv)三氟-1-丁烷磺酸三苯基銻(Sigma -Aldrich公司)

【0180】

於表11所示之種類之溶劑中投入表11所示種類之樹脂，以使樹脂濃度成為15wt%，並投入表11所示種類之酸產生劑，使酸產生劑濃度成為1wt%，分別製備成實施例A1-1~A1-5及比較例A1-1之阻劑輔助膜組成物。以目視按以下之基準評價於室溫攪拌24小時後之狀態。

評價S：溶解(以目視確認係澄清的溶液)

評價A：大致溶解(以目視確認係大致澄清的溶液)

評價C：不溶(以目視確認係混濁的溶液)

【0181】

於表12所示之溶劑中投入表12所示之樹脂，以使樹脂濃度成為40wt%，投入表12所示種類之酸產生劑，以使酸產生劑濃度成為預定之濃度，分別製備成實施例A2-1a~A2-5d及比較例A2-1之阻劑輔助膜組成物。以目視按以下之基準評價於室溫攪拌1小時後之狀態。

評價S：5wt%溶解(以目視確認係澄清的溶液)

評價A：1wt%溶解(以目視確認係澄清的溶液)

評價C：1wt%不溶(以目視確認係混濁的溶液)

結果示於表11及表12。

[表11]

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

[表12]

	溶劑	樹脂	樹脂	樹脂
		(v)	(v)	(v)
		酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑
		(i)	(ii)	(iii)
實施例A2-1a	HBM/ α MBM (1 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-1b	HBM/ α MBM (9 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-1c	HBM/ α MBM (1 : 0.001 重量比)	S	S	S
實施例A2-1d	HBM/ α MBM	S	S	S

	(1 : 0.00005重量比)			
實施例A2-2a	HBM/ α FBM (1 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-2b	HBM/ α FBM (9 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-2c	HBM/ α FBM (1 : 0.001重量比)	S	S	S
實施例A2-2d	HBM/ α FBM (1 : 0.00005重量比)	S	S	S
實施例A2-3a	HBM/3HBM (1 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-3b	HBM/3HBM (9 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-3c	HBM/3HBM (1 : 0.001重量比)	S	S	S
實施例A2-3d	HBM/3HBM (1 : 0.00005重量比)	S	S	S
實施例A2-4	HBM	S	S	A
實施例A2-5a	HBM/PGME (1 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-5b	HBM/PGME (9 : 1 重量比)	S	S	S
實施例A2-5c	HBM/PGME (1 : 0.001重量比)	S	S	S
實施例A2-5d	HBM/PGME (1 : 0.00005重量比)	S	S	S
比較例A2-1	PGMEA	A	C	A

【0182】

由表11可知，實施例A1-1~A1-5製備而得之阻劑輔助膜組成物相較於比較例A1-1之阻劑輔助膜組成物，對於樹脂之溶解性較優良，能製備各種阻劑輔助膜組成物。尤其溶劑(B)含有 α FBM作為前述溶劑(B2)之阻劑輔助膜組成物，對於任一樹脂皆顯示高溶解性，可理想地使用。

【0183】

由表12可知，實施例A2-1a~A2-5d製備而得之阻劑輔助膜組成物相較於比較例A2-1之阻劑輔助膜組成物，對於酸產生劑之溶解性較優良，使用任一酸產生劑皆可製備阻劑輔助膜組成物。尤其溶劑(B)含有 α MBM、 α FBM、3HBM、或

PGME作為前述溶劑(B2)之阻劑輔助膜組成物，對於任一酸產生劑皆顯示高溶解性，可理想地使用。

【0184】

[含有乙烯性不飽和型樹脂(O)之阻劑輔助膜組成物]

將作為乙烯性不飽和型樹脂(O)之具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製， $M_w = 12,000$)和表13所示種類之溶劑混合，分別製備成係表13記載之有效成分(KrF用樹脂)濃度之阻劑輔助膜組成物。

然後，使用製備而得的阻劑輔助膜組成物，以1500rpm旋塗在矽晶圓上，形成塗膜，對於該塗膜於140°C實施60秒預烘，形成阻劑輔助膜。測定此阻劑輔助膜上之任意選出的5處的膜厚，算出此5處膜厚之平均值，定義為平均膜厚，並評價膜厚。又，將膜厚之最大值與最小值之膜厚差除以平均值，作為膜均勻性來評價。結果示於表13。

膜厚：

評價A：20 μm 以上

評價B：15 μm 以上且未達20 μm

評價C：未達15 μm

膜均勻性：

評價A：未達15

評價B：15以上且未達30

評價C：30以上

【0185】

[表13]

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

【0186】

由表13可知實施例A3-1a~A3-5c製備而得之阻劑輔助膜組成物，相較於比較例A3-1a~A3-1b之阻劑輔助膜組成物，能形成較厚膜之阻劑輔助膜。尤其溶劑(B)含有 α MBM、 α FBM、3HBM、或PGME作為前述溶劑(B2)之阻劑輔助膜組成物，皆為膜均勻性優異，可理想地使用。又，含有 α FBM之阻劑輔助膜組成物，當樹脂濃度為40wt%時膜厚能為20 μ m以上，可理想地使用。此外，含有 α MBM之阻劑輔助膜組成物，樹脂濃度能為45wt%且膜厚能為20 μ m以上，能理想地使用。

【0187】

<阻劑輔助膜組成物之面內均勻性評價>

將前述KrF用樹脂(具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯 = 3/1/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製， $M_w = 12,000$))和表14所示種類之溶劑混合，分別製備成係表14記載之有效成分(KrF用樹脂)濃度之阻劑輔助膜組成物。

然後，使用製備而得之阻劑輔助膜組成物，在矽晶圓上以主旋塗1200rpm形成塗膜，對於該塗膜以110°C實施90秒預烘，形成平均膜厚7.2 μm 之阻劑輔助膜。在此阻劑輔助膜上之直徑方向以3mm間隔測定50處的膜厚。將膜厚之標準偏差之3倍除以平均膜厚，算出膜厚不均 3σ ，並評價面內均勻性。結果示於表14。

面內均勻性：

評價A：未達0.02

評價B：0.02以上且未達0.04

評價C：0.04以上

[表14]

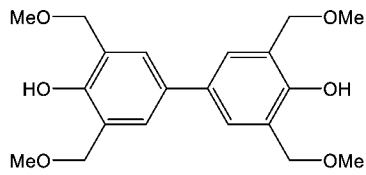
		濃度	面內均勻性
		wt%	
實施例A4-1a	HBM/PGME (3 : 7 重量比)	30.9	A
實施例A4-1b	HBM/PGME (7 : 3 重量比)	30.1	A
實施例A4-2a	HBM	29.4	B
比較例A4-1a	PGME	31.8	C

【0188】

[阻劑圖案評價]

(阻劑輔助膜組成物之製備)

[化20]



有機溶劑：2-羥基異丁酸甲酯(HBM)

α -甲氧基異丁酸甲酯(α MBM)

α -甲醯氧基異丁酸甲酯(α FBM)

3-羥基異丁酸甲酯(3HBM)

2-羥基異丁酸異丙酯(iPHIB)

1-甲氧基-2-丙醇(PGME)

【0190】

[表15]

	聚合物 (質量份)	有機溶劑(B1) (質量份)	有機溶劑(B2) (質量份)	酸產生劑 (質量份)	交聯劑 (質量份)
實施例A5-1	R1-1 (10)	HBM (45)	α MBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-2	R1-1 (10)	HBM (45)	α FBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-3	R1-1 (10)	HBM (45)	3HBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-4	R1-1 (10)	HBM (90)	-	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-5	R1-1 (10)	iPHIB (90)	-	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-6	R1-1 (10)	iPHIB (45)	3HBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-7	R1-1 (10)	HBM (45)	α ABM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-8	R1-1 (10)	HBM (89)	α MBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-9	R1-1 (10)	HBM (89.995)	α MBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-10	R1-1 (10)	HBM (89)	α FBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-11	R1-1 (10)	HBM (α FBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

		89.995)			
實施例A5-12	R1-1 (10)	HBM (89)	3HBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-13	R1-1 (10)	HBM (89.995)	3HBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-14	R1-1 (10)	HBM (45)	PGME (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-15	R1-1 (10)	HBM (89)	PGME (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
實施例A5-16	R1-1 (10)	HBM (89.995)	PGME (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

【0191】

然後，將實施例A5-1~A5-16製備而得之阻劑輔助膜組成物塗佈在膜厚300nm之SiO₂基板上，於240°C烘烤60秒，再於400°C烘烤120秒，以形成膜厚85nm之阻劑下層膜。在此阻劑下層膜上塗佈ArF用阻劑溶液，於130°C烘烤60秒，以形成膜厚140nm之光阻劑層。

【0192】

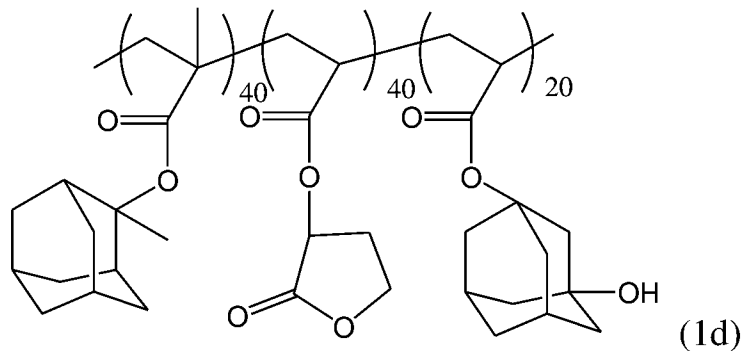
又，ArF用阻劑溶液，係使用將下式(1d)之樹脂：5質量份、九氟甲烷磺酸三苯基銻：1質量份、三丁胺：2質量份、及PGMEA：92質量份摻合而製成之阻劑溶液。

【0193】

下式(1d)之樹脂係依下列方式製備。亦即，使2-甲基-2-甲基丙烯酸醯氧金剛烷4.15g、甲基丙烯酸醯氧- γ -丁內酯3.00g、甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛烷酯2.08g、偶氮雙異丁腈0.38g溶於四氫呋喃80mL，製成反應溶液。將此反應溶液於氮氣環境下，保持反應溫度為63°C，進行22小時聚合後，將反應溶液滴加在400mL的正己烷中。使依此方式獲得之生成樹脂凝固精製，將生成之白色粉末過濾，於減壓下於40°C乾燥一晚，獲得下式(1d)表示之樹脂。

【0194】

[化21]



式(1d)中，40、40、20係代表各構成單元之比率，並非表示嵌段共聚物。

【0195】

然後，使用電子束描繪裝置(Elionix公司製；ELS-7500，50keV)，將上述光阻劑層曝光，於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，獲得正型之阻劑圖案。

【0196】

[比較例A4]

不進行阻劑下層膜之形成，除此以外和實施例A5-1同樣進行，在SiO₂基板上直接形成光阻劑層，獲得正型之阻劑圖案。

【0197】

[評價]

針對實施例A5-1~A5-16及比較例A5，使用日立製作所(股)製電子顯微鏡「S-4800」觀察獲得之40nmL/S(1:1)及80nmL/S(1:1)之阻劑圖案之形狀。針對顯影後之阻劑圖案之形狀，是無圖案崩塌而矩形性良好的評為「良好」，不是的則評為「不良」。又，該觀察之結果，將無圖案崩塌而矩形性良好的最小線

寬作為評價解像性之指標。再者，定義能夠描繪良好的圖案形狀的最小電子束能量之量為感度，作為評價之指標。其結果示於表16。

【0198】

[表16]

	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A5-1	有	40	10	良好
實施例A5-2	有	40	10	良好
實施例A5-3	有	40	10	良好
實施例A5-4	有	40	10	良好
實施例A5-5	有	40	10	良好
實施例A5-6	有	40	10	良好
實施例A5-7	有	40	10	良好
實施例A5-8	有	40	10	良好
實施例A5-9	有	40	10	良好
實施例A5-10	有	40	10	良好
實施例A5-11	有	40	10	良好
實施例A5-12	有	40	10	良好
實施例A5-13	有	40	10	良好
實施例A5-14	有	40	10	良好
實施例A5-15	有	40	10	良好
實施例A5-16	有	40	10	良好
比較例A5	無	81	25	不良

【0199】

由表16可知，實施例A5-1~A5-16之阻劑圖案相較於比較例A5，確認了解像性及感度皆顯著較優異。此結果據認為是由於阻劑輔助膜組成物提高了阻劑圖案之密合性之影響所獲致。又，實施例A5-1~A5-16中，顯影後之阻劑圖案形狀亦確認為無圖案崩塌而矩形性良好。再者，由顯影後之阻劑圖案形狀之不同，顯示實施例A5-1~A5-16之阻劑輔助膜組成物和光阻材料之密合性良好。

【0200】

如上，使用了符合本實施形態之要件之阻劑輔助膜組成物時，相較於不符該要件之比較例A5，能賦予較良好的阻劑圖案形狀。若符合前述本實施形態之要件，則針對實施例記載之阻劑輔助膜組成物以外亦能顯示同樣的效果。

【0201】

[實施例A6-1~A6-16]

將實施例A5-1~A5-16製備而得之阻劑輔助膜組成物塗佈在膜厚300nm之SiO₂基板上，於240°C烘烤60秒再於400°C烘烤120秒，以形成膜厚90nm之阻劑下層膜。在此阻劑下層膜上塗佈含矽中間層材料，於200°C烘烤60秒，以形成膜厚35nm之阻劑中間層膜。再於此阻劑中間層膜上塗佈前述ArF用阻劑溶液，於130°C烘烤60秒，以形成膜厚150nm之光阻劑層。又，含矽中間層材料係使用日本特開2007-226170號公報<合成例1>記載之含矽原子之聚合物(聚合物1)。

【0202】

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

【0203】

之後，使用SAMCO INTERNATIONAL公司製「RIE-10NR」，將獲得之阻劑圖案作為遮罩，實施含矽阻劑中間層膜之乾蝕刻加工。然後，按順序實施將獲得之含矽阻劑中間層膜圖案作為遮罩之阻劑下層膜之乾蝕刻加工、及將獲得之阻劑下層膜圖案作為遮罩之SiO₂膜之乾蝕刻加工。

【0204】

各蝕刻條件如下列所示。

阻劑圖案之對於阻劑中間層膜之蝕刻條件

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)

阻劑中間層膜圖案之對於阻劑下層膜之蝕刻條件

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)

阻劑下層膜圖案之對於SiO₂膜之蝕刻條件

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
=50：4：3：1(sccm)

【0205】

<圖案形狀之評價>

使用日立製作所(股)製電子顯微鏡「S-4800」觀察如上述獲得之實施例A6-1~A6-11、A6-14~A6-16之圖案剖面(蝕刻後之SiO₂膜之形狀)，結果，確認使用了本實施形態之阻劑輔助膜組成物之實施例，多層阻劑加工之蝕刻後之SiO₂膜之形狀為矩形，未有缺陷而係良好。

【0206】

[高低差基板填埋性之評價]

對於高低差基板之填埋性之評價，依以下之程序實施。

將實施例A5-1~A5-6、A5-14製備而得之阻劑輔助膜組成物及後述阻劑輔助膜組成物A7塗佈在膜厚150nm之60nm線與間距之SiO₂基板上，於400°C烘烤60秒，以形成膜厚100nm之阻劑下層膜。切出獲得之阻劑下層膜之剖面，以電子束顯微鏡觀察，評價對於高低差基板之填埋性。結果示於表16。

<評價基準>

A：60nm線與間距之SiO₂基板之凹凸部分無缺陷，而填埋有阻劑下層膜。

C：60nm線與間距之SiO₂基板之凹凸部分有缺陷，未填埋阻劑下層膜。

【0207】

[平坦性之評價]

在混雜寬度100nm、節距150nm、深度150nm之溝渠(縱橫比：1.5)及寬度5 μ m、深度150nm之溝渠(開放間距)之SiO₂高低差基板上，分別塗佈上述獲得之阻劑輔助膜組成物。之後，於大氣氣體環境下，於400°C煅燒120秒，形成膜厚100nm之阻劑下層膜。以掃描型電子顯微鏡(日立先端科技公司之「S-4800」)觀察此阻劑下層膜之形狀，測定溝渠或間距上之阻劑下層膜之膜厚之最大值與最小值之差(Δ FT)。結果示於表17。

<評價基準>

S： $\Delta FT < 10\text{nm}$ (平坦性最良)

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

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

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

【0208】

[表17]

	阻劑輔助膜組成物	高低差填埋性	平坦性
實施例A7-1	實施例A5-1之物	A	A
實施例A7-2	實施例A5-2之物	A	A
實施例A7-3	實施例A5-3之物	A	S
實施例A7-4	實施例A5-4之物	A	A
實施例A7-5	實施例A5-5之物	A	S
實施例A7-6	實施例A5-6之物	A	S
實施例A7-7	實施例A5-14之物	A	A
比較例A7	阻劑輔助膜組成物A7	C	C

【0209】

(阻劑輔助膜組成物A7之製備)

將溶劑從HBM變更為1-甲氧基-2-丙醇(PGME)，其他和實施例A5-4同樣進行，製備成阻劑輔助膜組成物A7。

【0210】

<高低差填埋性及平坦性之評價>

確認了如上述獲得之實施例A7-1~A7-7之高低差填埋性及平坦性係良好。尤其溶劑(B)含有3HBM作為前述溶劑(B2)之阻劑輔助膜組成物或含有iPHIB作為前述溶劑(B1)之阻劑輔助膜組成物，高低差填埋性及平坦性優異，可理想地使用。

【0211】

若符合前述本實施形態之要件，則針對實施例記載之阻劑輔助膜組成物以外也會顯示同樣的效果。

【符號說明】

無

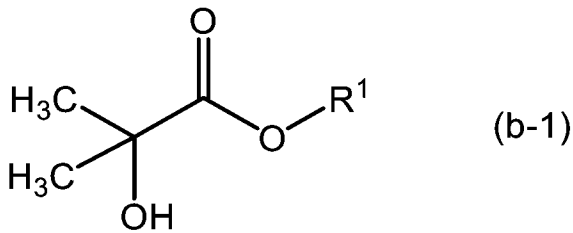
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種阻劑輔助膜組成物，含有樹脂(A)、及溶劑(B)，

該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，

按該阻劑輔助膜組成物之全量基準計之有效成分之含量為45質量%以下，



上式(b-1)中，R¹為碳數1~10之烷基。

【請求項2】

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

【請求項3】

如請求項1或2之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之R¹為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該通式(b-1)中之R¹為乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

【請求項5】

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

【請求項6】

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

【請求項7】

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

【請求項8】

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

【請求項9】

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

【請求項10】

如請求項5至9中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該溶劑(B2)之含量按阻劑輔助膜組成物之全量100質量%為基準計，係未達100質量%。

【請求項11】

如請求項1至10中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有酚醛清漆型樹脂(A1)。

【請求項12】

如請求項1至10中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有乙烯性不飽和型樹脂(A2)。

【請求項13】

如請求項1至10中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有高碳型樹脂(A3)。

【請求項14】

如請求項1至10中任一項之阻劑輔助膜組成物，其中，該樹脂(A)含有含矽型樹脂(A4)。

【請求項15】

如請求項1至14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16】

如請求項1至14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17】

一種圖案之形成方法，包括下列步驟：

步驟(A-1)，使用如請求項15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層光阻劑層；

步驟(A-3)，於該步驟(A-2)之後，對於該光阻劑層之預定區域照射放射線並進行顯影。

【請求項18】

一種圖案之形成方法，包括下列步驟：

步驟(B-1)，使用如請求項15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層光阻劑層；

步驟(B-4)，於該步驟(B-3)之後，對於該光阻劑層之預定區域照射放射線進行顯影而形成阻劑圖案；

步驟(B-5)，於該步驟(B-4)之後，以該阻劑圖案作為遮罩而蝕刻該阻劑中間層膜，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻該阻劑下層膜，將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻基板，藉此在基板形成圖案。

【請求項19】

一種圖案之形成方法，包括下列步驟：

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16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層光阻劑層；

步驟(B-4)，於該步驟(B-3)之後，對於該光阻劑層之預定區域照射放射線進行顯影而形成阻劑圖案；

步驟(B-5)，於該步驟(B-4)之後，以該阻劑圖案作為遮罩而蝕刻該阻劑中間層膜，將獲得之阻劑中間層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻該阻劑下層膜，將獲得之阻劑下層膜圖案作為蝕刻遮罩而蝕刻基板，藉此在基板形成圖案。