

202439025



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202439025 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：112148539

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 13 日

(51) Int. Cl. : **G03F7/11 (2006.01)**

G03F7/20 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2022/12/15 日本

2022-200212

(71) 申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72) 發明人：緒方裕斗 OGATA, HIROTO (JP)；田村護 TAMURA, MAMORU (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 92 頁

(54) 名稱

阻劑下層膜形成用組成物

(57) 摘要

一種阻劑下層膜形成用組成物，包含聚合物(A)、具有疏水性取代基之化合物(B)及溶劑(C)。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

阻劑下層膜形成用組成物

【中文】

一種阻劑下層膜形成用組成物，包含聚合物(A)、具有疏水性取代基之化合物(B)及溶劑(C)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

阻劑下層膜形成用組成物

【技術領域】

【0001】本發明是有關於阻劑下層膜形成用組成物、阻劑下層膜、積層體、半導體元件的製造方法及圖型形成方法。

【先前技術】

【0002】以往的半導體裝置的製造中，使用阻劑組成物藉由微影進行微細加工。前述微細加工是在矽晶圓等的半導體基板上形成光阻劑組成物的薄膜，於其上透過描繪有元件的圖型的遮罩圖型照射紫外線等的活性光線，進行顯影，將獲得的光阻劑圖型作為保護膜對基板進行基板蝕刻處理，藉此在基板表面形成對應前述光阻劑圖型的微細凹凸之加工法。近年來，半導體裝置的高積體化的進展，所使用的活性光線除了以往使用的i射線(波長365nm)、KrF準分子雷射(波長248nm)、ArF準分子雷射(波長193nm)之外，也探討了在最先端的微細加工中EUV光(波長13.5nm)或EB(電子束)的實際應用。伴隨於此，由半導體基板等的影響導致的阻劑圖型形成不良成為大的問題。因此，為了解決此問題，廣泛地研究在阻劑與半導體基板之間設置阻劑下層膜的方法。

【0003】 專利文獻1揭示包含具有鹵素原子的萘環之微影用下層膜形成組成物。專利文獻2揭示鹵素化抗反射膜。專利文獻3揭示阻劑下層膜形成用組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開2006/003850號公報

[專利文獻2]日本特表2005-526270號公報

[專利文獻3]國際公開2020/111068號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 作為阻劑下層膜所要求的特性，能夠列舉例如，不與形成於上層的阻劑膜發生互混(*intermixing*) (不溶於阻劑溶劑)，能夠以高感度形成細微的阻劑圖型。

本發明是有鑑於上述事項而完成者，其目的在於提供可形成阻劑下層膜之阻劑下層膜形成用組成物，該阻劑下層膜能夠以高感度形成細微的阻劑圖型，以及使用該阻劑下層膜形成用組成物之阻劑下層膜、積層體、半導體元件的製造方法及圖型形成方法。

[用以解決課題之手段]

【0006】 本發明人們為了解決上述課題進行努力研究的結果，發現能夠解決上述課題之事項，而完成具有下述

要旨的本發明。

【0007】亦即，本發明為包含以下的態樣者。

[1] 一種阻劑下層膜形成用組成物，包含聚合物(A)、具有疏水性取代基之化合物(B)及溶劑(C)。

[2] 如[1]所記載的阻劑下層膜形成用組成物，前述聚合物(A)為異三聚氰酸系聚合物、聚酯系聚合物、丙烯酸系聚合物及聚醚的至少任一者。

[3] 如[1]或[2]所記載的阻劑下層膜形成用組成物，前述聚合物(A)為單元結構中具有羥基的聚合物。

[4] 如[1]至[3]的任一項所記載的阻劑下層膜形成用組成物，前述化合物(B)的前述疏水性取代基為亦可被取代之芳基或亦可被取代之碳原子數1~10的烷基。

[5] 如[1]至[4]的任一項所記載的阻劑下層膜形成用組成物，前述溶劑(C)包含選自由伸烷基二醇單烷基醚及伸烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯所成群組之至少一種。

[6] 如[1]至[5]的任一項所記載的阻劑下層膜形成用組成物，其更包含交聯劑(D)。

[7] 如[6]所記載的阻劑下層膜形成用組成物，前述交聯劑(D)選自由胺基樹脂(aminoplast)交聯劑及酚醛樹脂(phenoplast)交聯劑所成群組之至少一種。

[8] 如[1]至[7]的任一項所記載的阻劑下層膜形成用組成物，其更包含硬化觸媒(E)。

[9] 一種阻劑下層膜，其為[1]至[8]的任一項所記載的阻劑下層膜形成用組成物之硬化物。

[10] 一種積層體，其具備半導體基板，及
[9]所記載的阻劑下層膜。

[11] 一種半導體元件的製造方法，包含於半導體基板上，使用[1]至[8]的任一項所記載的阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜之步驟，及

於前述阻劑下層膜上，形成阻劑膜之步驟。

[12] 一種圖型形成方法，包含：

於半導體基板上，使用[1]至[8]的任一項所記載的阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜之步驟，

於前述阻劑下層膜上，形成阻劑膜之步驟，

於前述阻劑膜照射光或電子束，接著，將前述阻劑膜進行顯影，獲得阻劑圖型之步驟，及

使用前述阻劑圖型作為遮罩，蝕刻前述阻劑下層膜之步驟。

[發明的效果]

【0008】根據本發明，可提供能夠形成能夠以高感度形成細微的阻劑圖型之阻劑下層膜之阻劑下層膜形成用組成物，以及使用該阻劑下層膜形成用組成物之阻劑下層膜、積層體、半導體元件的製造方法及圖型形成方法。

【實施方式】

(阻劑下層膜形成用組成物)

【0009】本發明的阻劑下層膜形成用組成物包含聚合

物(A)、化合物(B)及溶劑(C)。

阻劑下層膜形成用組成物亦可包含交聯劑(D)、硬化觸媒(E)等。

藉由於阻劑下層膜形成用組成物含有具有疏水性取代基之化合物(B)，相較於不含有具有疏水性取代基之化合物(B)的情況時，能夠以高感度形成細微的阻劑圖型。

【0010】

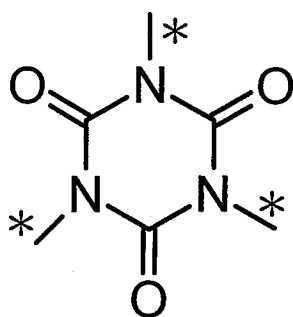
<聚合物(A)>

聚合物(A)無特殊限制。

聚合物(A)為例如有機聚合物。

【0011】聚合物(A)為例如異三聚氰酸系聚合物。異三聚氰酸系聚合物是指具有以下的異三聚氰酸骨架之聚合物。

【化1】



(式中，*表示鍵結鍵。)

再者，*所示的鍵結鍵的一個亦可與氫原子鍵結。

【0012】再者，聚合物(A)為例如聚酯系聚合物。聚酯系聚合物是指至少在主鏈具有酯鍵之聚合物。聚酯系聚合物中的酯鍵例如，經由-CO-X基(X表示羥基、鹵素原子或碳原子數1~4的烷氧基。)與羥基或環氧基的反應而形

成。

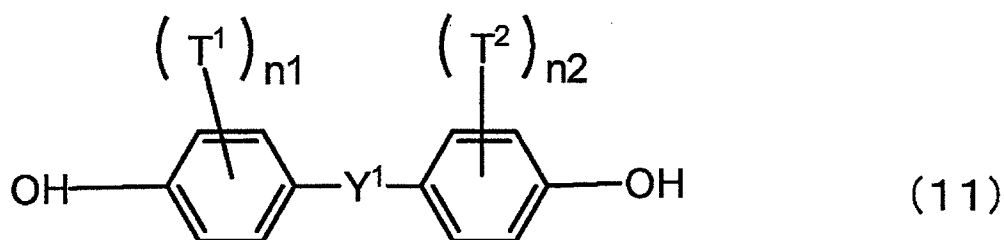
又，一聚合物具有異三聚氰酸骨架且在主鏈具有酯鍵的情況時，此聚合物為異三聚氰酸系聚合物且亦為聚酯系聚合物。

【0013】再者，聚合物(A)為例如丙烯酸系聚合物。丙烯酸系聚合物為例如，含有具有聚合性不飽和鍵之基之化合物的聚合性不飽和鍵進行聚合而成的聚合物。丙烯酸系聚合物可為均聚物，亦可為共聚物。作為具有聚合性不飽和鍵之基，能夠列舉例如，(甲基)丙烯醯基、乙烯基芳基(例如，苯乙烯基)、乙烯基氧基、烯丙基等。

【0014】再者，聚合物(A)為例如聚醚。聚醚為例如具有2個酚性羥基的化合物與具有2個環氧基的化合物之反應生成物。

作為聚醚，能夠列舉例如，WO2022/071468所記載的聚合物。此種聚合物為例如，由下述式(11)所示的化合物(B)所衍生的聚合物。

【化2】



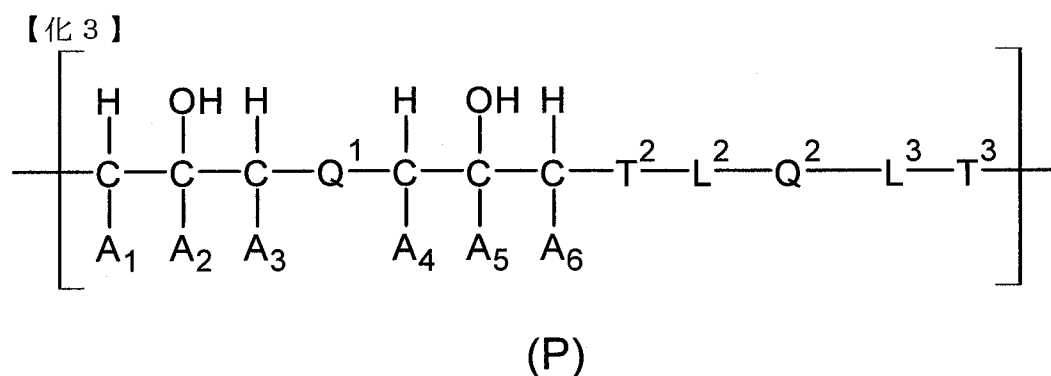
(式(11)中，Y¹表示單鍵、氧原子、硫原子、亦可被鹵素原子或者碳原子數6~40的芳基所取代之碳原子數1~10的伸烷基或磺醯基，T¹及T²表示碳原子數1~10的烷基，n₁及

n₂各自獨立地表示0~4的整數。)

聚合物為例如，化合物(B)與能夠與化合物(B)反應的化合物(C)之反應生成物。

【0015】聚合物(A)為例如單元結構中具有羥基的聚合物。羥基為例如鍵結於二級碳原子之羥基。

【0016】聚合物(A)亦可為例如具有下述式(P)所示的單元結構之聚合物。具有下述式(P)所示的單元結構之聚合物亦可為例如，WO2022/196662所記載的聚合物(具有式(P)所示的單元結構之聚合物)。



(式(P)中，A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及A₆各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基。

Q¹及Q²各自獨立地表示包含雜環結構或碳原子數6~40的芳香族環結構之2價的有機基。

T²及T³各自獨立地表示單鍵、酯鍵或醚鍵。

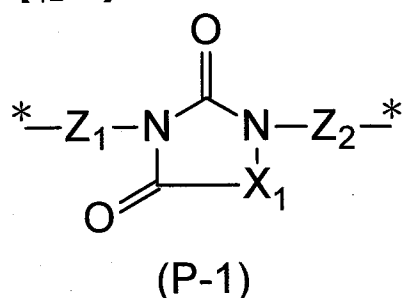
L²及L³各自獨立地表示單鍵、亦可被取代之碳原子數1~10的伸烷基或亦可被取代之碳原子數2~10的伸烯基。)

【0017】追加記載式(P)所示的單元結構的具體例。

【0018】作為Q¹，能夠列舉例如下述式(P-1)所示的結

構。

【化 4】

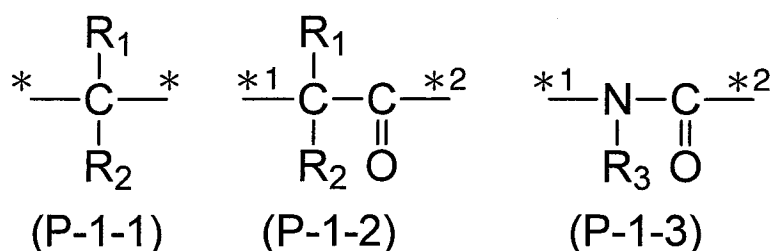


(式 (P-1) 中， X_1 表示下述式 (P-1-1)、下述式 (P-1-2) 或下述式 (P-1-3)。

Z_1 及 Z_2 各自獨立地表示單鍵或下述式 (P-1-4)。

* 表示鍵結鍵。)

【化 5】

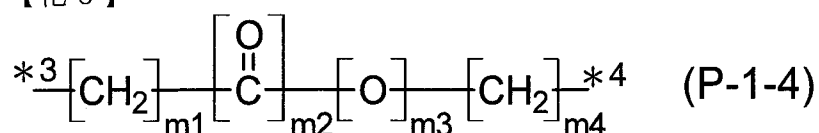


(式 (P-1-1) 及 (P-1-2) 中， R_1 及 R_2 各自獨立地表示氫原子、亦可被氧原子或者硫原子中斷之碳原子數 1~10 的烷基、亦可被氧原子或者硫原子中斷之碳原子數 2~10 的烯基、亦可被氧原子或者硫原子中斷之碳原子數 2~10 的炔基、苯甲基或苯基，該苯基亦可被選自由碳原子數 1~6 的烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷氧基、硝基、氰基及碳原子數 1~6 的烷硫基所成群組的至少一個的 1 價的基所取代。 R_1 與 R_2 亦可互相地鍵結形成碳原子數 3~6 的環。* 表示鍵結鍵。*1 表示鍵結於碳原子的鍵結鍵。*2 表示鍵結於氮

原子的鍵結鍵。

式(P-1-3)中， R_3 表示氫原子、亦可被氧原子或者硫原子中斷之碳原子數1~10的烷基、亦可被氧原子或者硫原子中斷之碳原子數2~10的烯基、亦可被氧原子或者硫原子中斷之碳原子數2~10的炔基、苯甲基或苯基，該苯基亦可被選自由碳原子數1~6的烷基、鹵素原子、碳原子數1~6的烷氧基、硝基、氰基及碳原子數1~6的烷硫基所成群組之至少一個的1價的基所取代。*1表示鍵結於碳原子的鍵結鍵。*2表示鍵結於氮原子的鍵結鍵。)

【化6】



(式(P-1-4)中， $m1$ 為0~4的整數， $m2$ 為0或1， $m3$ 為0或1， $m4$ 為0~2的整數。惟， $m3$ 為1的情況時， $m1$ 及 $m2$ 不同時為0。*3表示鍵結於式(P-1)中的氮原子的鍵結鍵。*4表示鍵結鍵。)

【0019】本說明書中，作為鹵素原子，能夠列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

本說明書中，作為烷基，不限於直鏈狀，可為分支狀亦可為環狀。作為直鏈狀或分支狀的烷基，能夠列舉例如，甲基、乙基、異丙基、*tert*-丁基、*n*-己基等。作為環狀的烷基(環烷基)，能夠列舉例如，環丁基、環戊基、環己基等。

本說明書中，作為烷氧基，能夠列舉例如，甲氧基、

乙氧基、n-戊基氧基、異丙氧基等。

本說明書中，作為烷硫基，能夠列舉例如，甲硫基、乙硫基、n-戊硫基、異丙硫基等。

本說明書中，作為烯基，能夠列舉例如，乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基等。

本說明書中，作為炔基，能夠列舉將上述「烯基」所舉例的烯基的雙鍵變更為參鍵之基。

本說明書中，作為烯基氧基，能夠列舉例如，乙烯基氧基、1-丙烯基氧基、2-n-丙烯基氧基(烯丙基氧基)、1-n-丁烯基氧基、戊烯基氧基等。

本說明書中，作為炔基氧基，能夠列舉例如，2-丙炔基氧基、1-甲基-2-丙炔基氧基、2-甲基-2-丙炔基氧基、2-丁炔基氧基、3-丁炔基氧基等。

本說明書中，作為醯基，能夠列舉例如，乙醯基、丙醯基等。

本說明書中，作為芳基氧基，能夠列舉例如，苯氧基、萘基氧基等。

本說明書中，作為芳基羰基，能夠列舉例如，苯基羰基等。

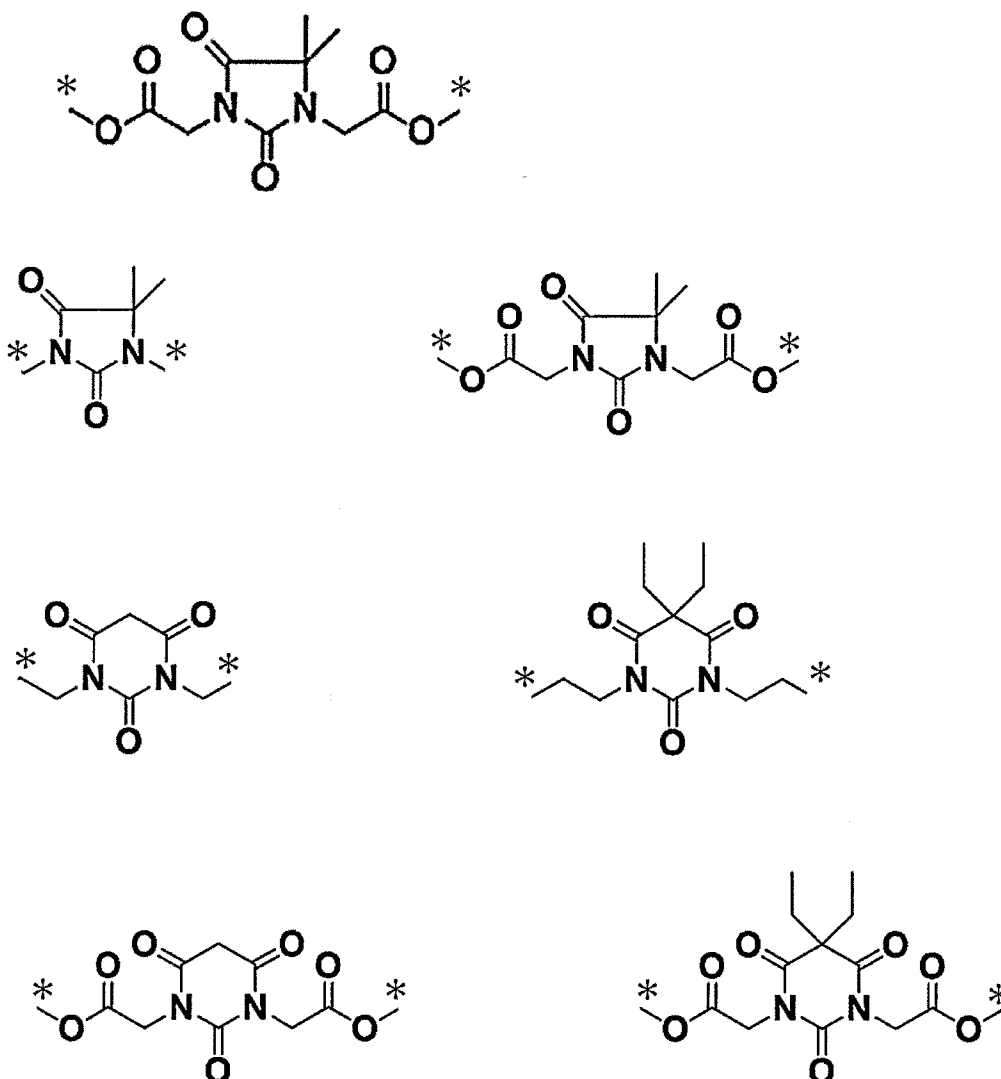
本說明書中，作為芳烷基，能夠列舉例如，苯甲基、苯乙基等。

本說明書中，作為伸烷基，能夠列舉例如，亞甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、2,2-伸丙基、1-甲基伸乙基、1,4-伸

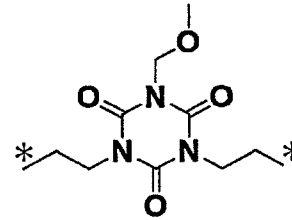
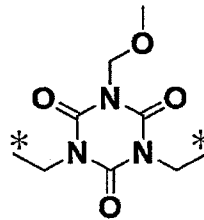
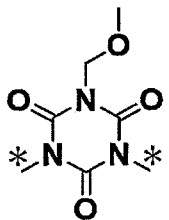
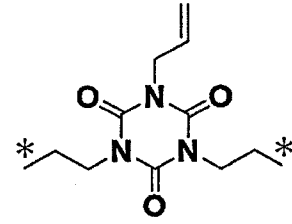
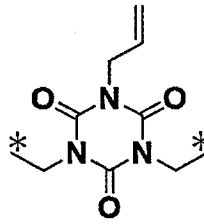
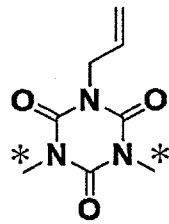
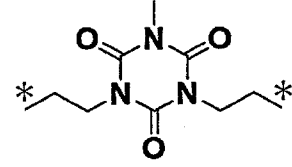
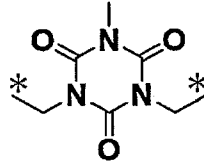
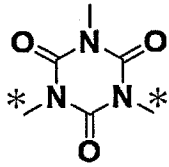
丁基、1-乙基伸乙基、1-甲基伸丙基、2-甲基伸丙基、1,5-伸戊基、1-甲基伸丁基、2-甲基伸丁基、1,1-二甲基伸丙基、1,2-二甲基伸丙基、1-乙基伸丙基、2-乙基伸丙基、1,6-伸己基、1,4-環伸己基、1,8-伸辛基、2-乙基伸辛基、1,9-伸壬基及1,10-伸癸基等。

【0020】作為式(P-1)所示的結構，能夠列舉例如以下的結構。

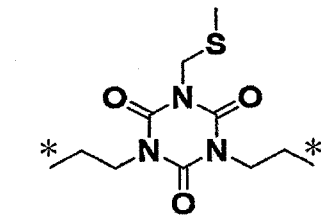
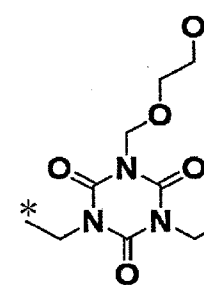
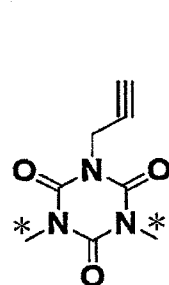
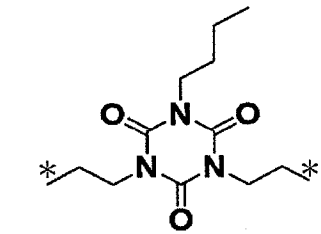
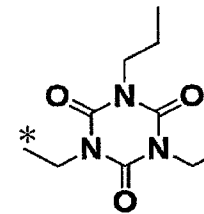
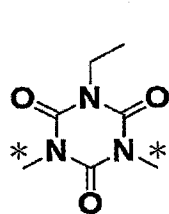
【化7】



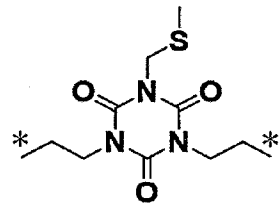
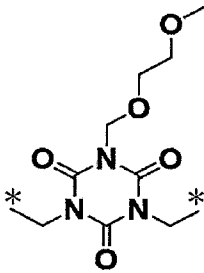
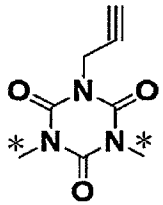
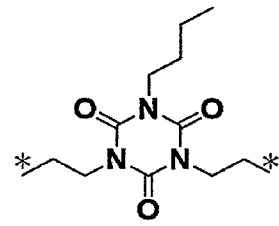
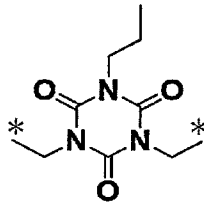
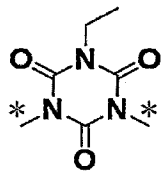
【化 8】



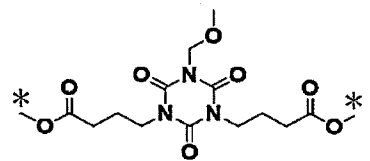
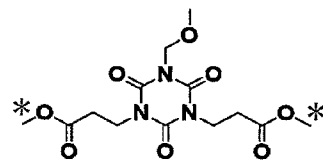
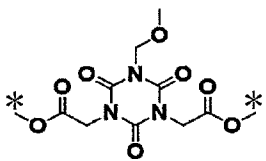
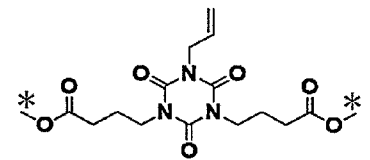
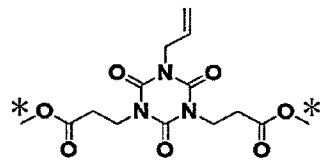
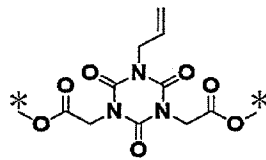
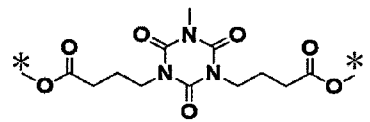
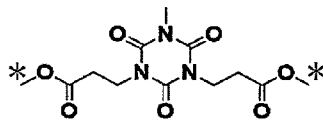
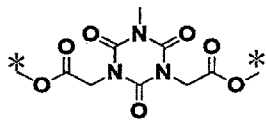
【化 9】



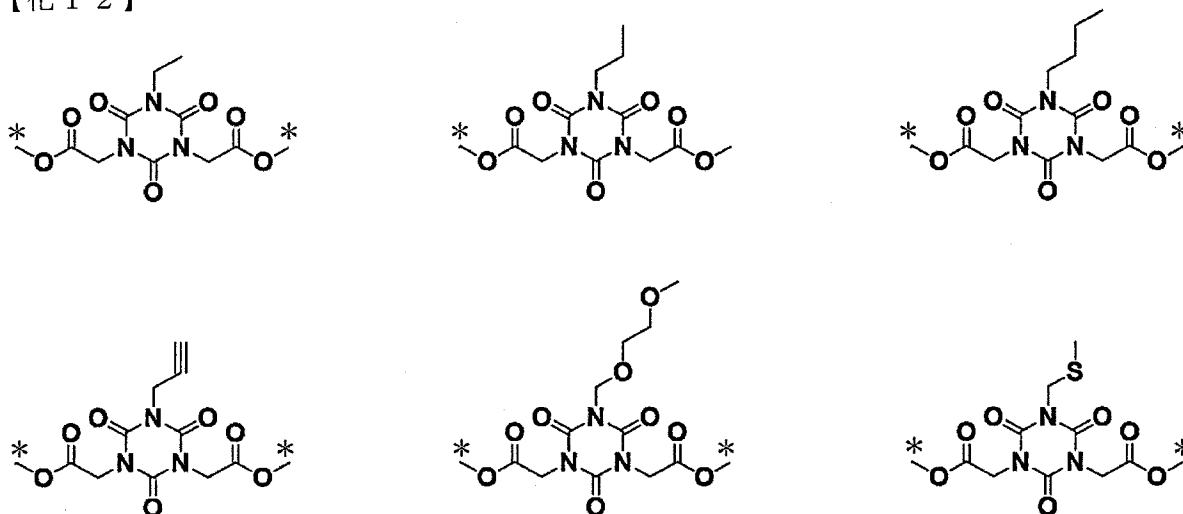
【化 1 0】



【化 1 1】



【化 1 2】



(*表示鍵結鍵。)

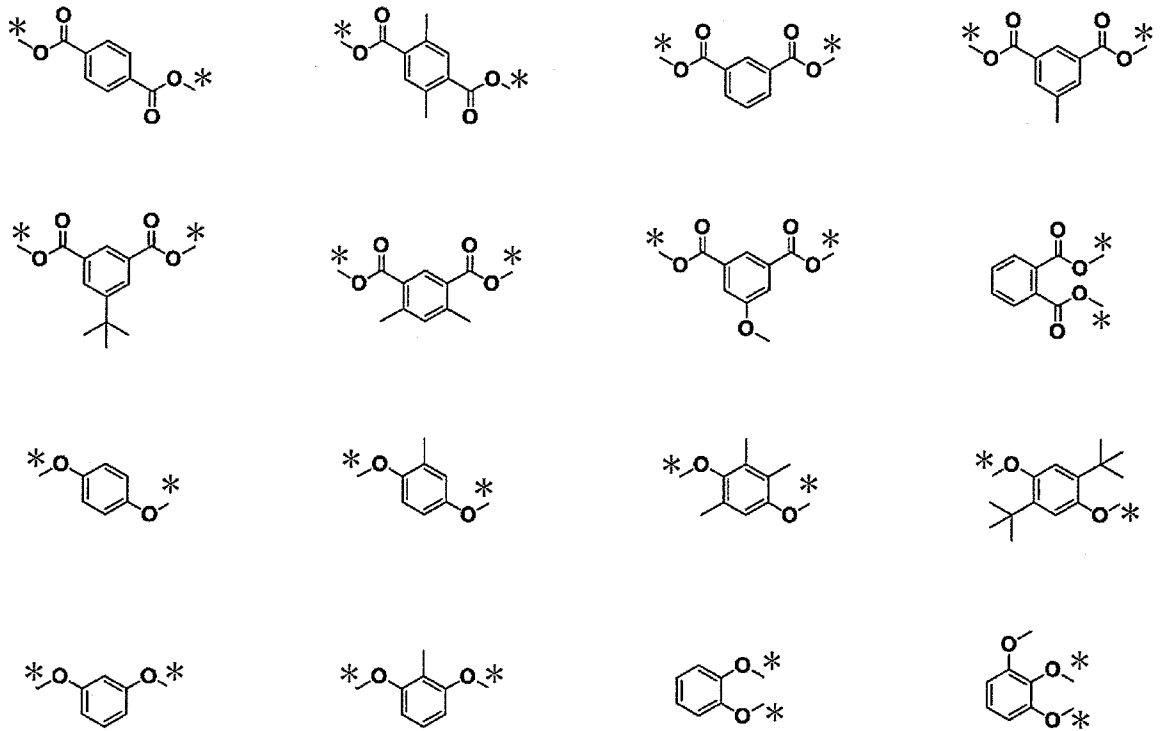
【0021】作為 Q^1 及 Q^2 中的碳原子數6~40的芳香族環，能夠列舉例如，由苯、萘、蔥、芴(acenaphthene)、蒽、聯伸三苯、𧄸(phenalene)、菲、茛、茛烷、引達省(Indacene)、芘、1,2-苯并菲(chrysene)、芘、駢四苯(naphthacene)、稠五苯(pentacene)、薹(coronene)、駢七苯(Heptacene)、苯并[a]蔥、二苯并菲、二苯并[a,j]蔥所衍生的芳香族環。此等之中，較佳為選自苯、萘及蔥。

【0022】作為 Q^1 及 Q^2 中的包含碳原子數6~40的芳香族環結構的2價的有機基，能夠列舉例如，亦可具有取代基之碳原子數6~40的2價的芳香族基。

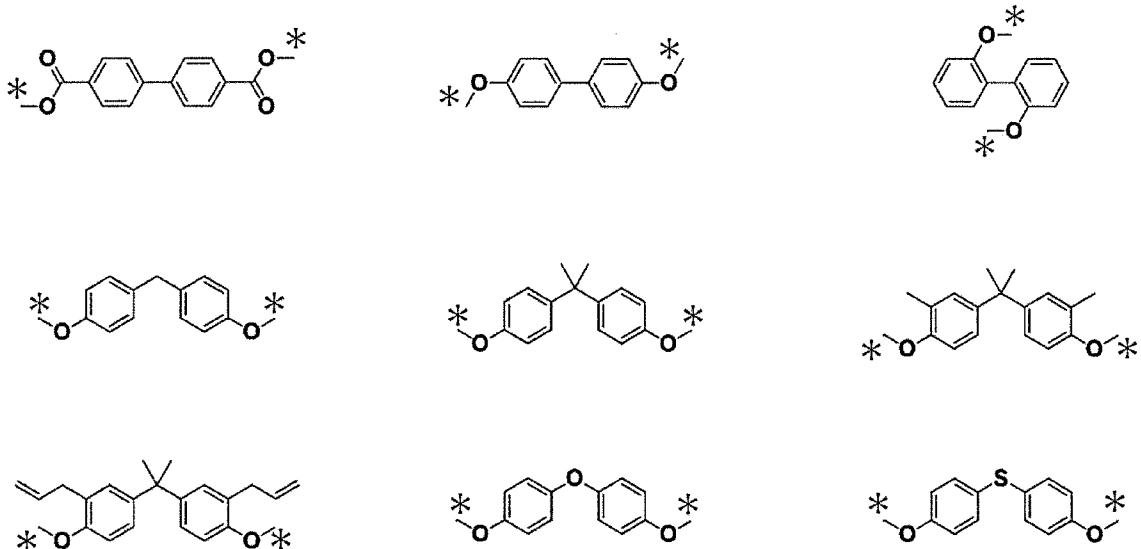
作為取代基，能夠列舉例如，鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、碳原子數1~6的烷基、碳原子數1~6的烷氧基等。

【0023】作為式(P)中的 $-T^2-L^2-Q^2-L^3-T^3-$ ，能夠列舉例如以下的2價的有機基。

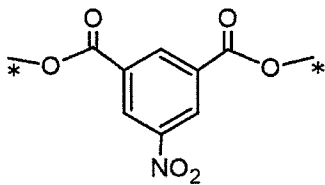
【化 1 3】



【化 1 4】



【化 1 5】

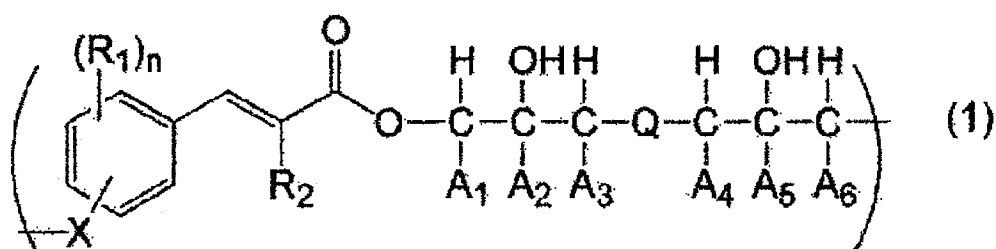


(*表示鍵結鍵。)

【0024】聚合物(A)亦可為例如以下說明之 WO2009/008446、WO2011/074494、WO2013/018802 等所記載的聚合物。

【0025】· WO2009/008446所記載的具有下述式(1)所示的重複單元結構之聚合物。

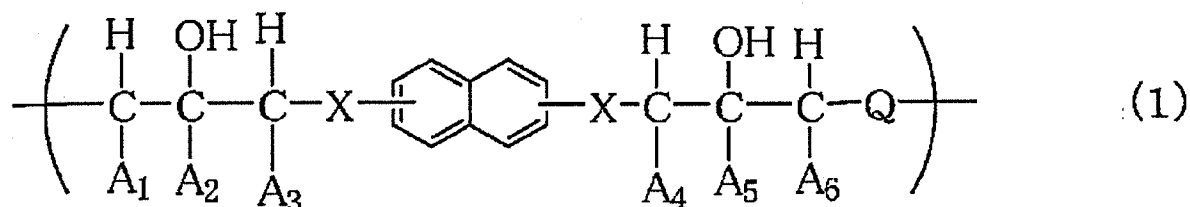
【化16】



(式(1)中， R_1 表示甲氧基、碳原子數1~13的烷基或鹵素原子， n 表示0~4的整數， R_2 表示氫原子、氰基、苯基、碳原子數1至13的烷基或鹵素原子， X 表示醚鍵或酯鍵， A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及 A_6 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基， Q 表示2個的碳原子間的2價的有機基。)

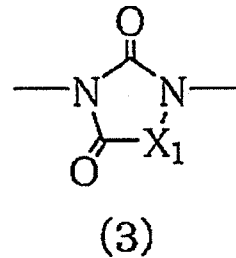
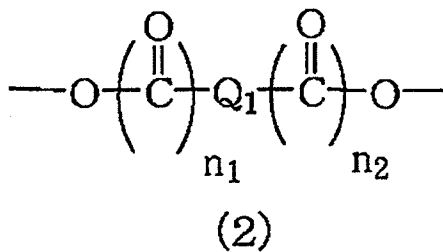
【0026】· WO2011/074494所記載的具有下述式(1)所示的重複單元結構之聚合物。

【化17】



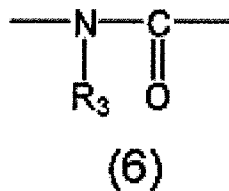
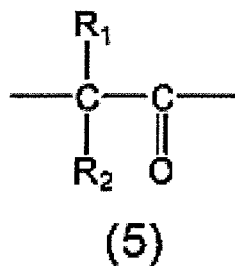
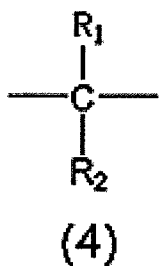
(式(1)中， X 表示酯鍵或者醚鍵。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及 A_6 分別表示氫原子、甲基或乙基、 Q 表示下述式(2)或下述式(3)。)

【化 1 8】



(式(2)及(3)中 Q_1 表示碳原子數 1~10 的伸烷基、伸苯基、伸萘基或伸蔥基，並且，前述伸苯基、伸萘基及伸蔥基亦可分別被選自由碳原子數 1~6 的烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳原子數 1~6 的烷硫基所成群組之基所取代， n_1 及 n_2 分別表示 0 或 1 的數， X_1 表示下述式(4)、下述式(5)或下述式(6)。

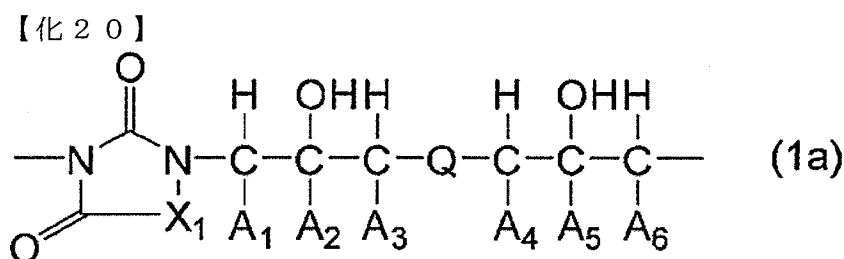
【化 1 9】



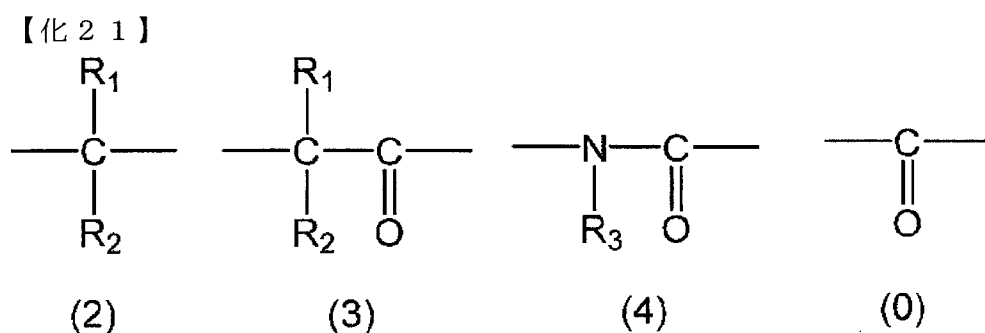
(式(4)、(5)及(6)中 R^1 及 R^2 分別表示氫原子、碳原子數 1~6 的烷基、碳原子數 2~6 的烯基、苯甲基或苯基，並且前述苯甲基及苯基亦可被選自由碳原子數 1~6 的烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳原子數 1~6 的烷硫基所成群組之基所取代，再者， R^1 與 R^2 亦可互相地鍵結形成碳原子數 3~6 的環， R^3 表示碳原子數 1~6 的烷基、碳原子數 2~6 的烯基、苯甲基或苯基，並且，前述苯甲基及苯基亦可被選自由碳原子數 1~6 的烷基、鹵素

原子、碳原子數 1~6 的烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳原子數 1~6 的烷硫基所成群組之基所取代。)

【0027】· WO2013/018802 所記載的具有下述式 (1a) 的結構之聚合物。



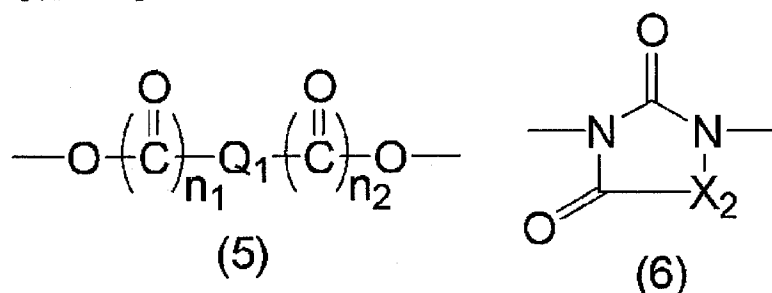
(式 (1a) 中， A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及 A_6 分別表示氫原子、甲基或乙基， X_1 表示下述式 (2)、下述式 (3)、下述式 (4) 或下述式 (0)。Q 表示下述式 (5) 或下述式 (6)。



(式 (2)、(3)、(4) 及 (0) 中， R_1 及 R_2 分別表示氫原子、鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷基、碳原子數 3~6 的烯基、苯甲基或苯基，並且，前述碳原子數 1~6 的烷基、碳原子數 3~6 的烯基、苯甲基及苯基亦可被選自由碳原子數 1~6 的烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷氧基、硝基、氰基、羥基、羧基及碳原子數 1~6 的烷硫基所成群組之基所取代，再者， R_1 與 R_2 亦可互相地鍵結形成碳原子數 3~6 的環， R_3 表示鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷基、碳原子數 3~6 的烯

基、苯甲基或苯基，並且，前述苯基亦可被選自由碳原子數 1~6 的烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷氧基、硝基、氰基、羥基及碳原子數 1~6 的烷硫基所成群組之基所取代。)

【化 2 2】



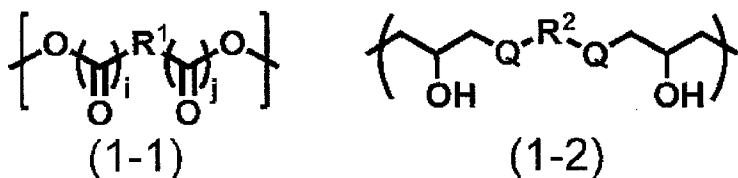
(式 (5) 及 (6) 中 Q_1 表示碳原子數 1~10 的伸烷基、伸苯基、伸萘基或伸蒽基，並且，前述伸烷基、伸苯基、伸萘基及伸蒽基亦可分別被碳原子數 1~6 的烷基、碳原子數 2~7 的羰基氧基烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 的烷氧基、苯基、硝基、氰基、羥基、碳原子數 1~6 的烷硫基、具有二硫 (disulfide) 基之基、羧基或此等的組合所成之基所取代， n_1 及 n_2 分別表示 0 或 1 的數， X_2 表示前述式 (2)、前述式 (3)、前述式 (4) 或前述式 (0)。)

【0028】再者，聚合物 (A) 亦可為記載於 WO2020/026834 之具有在主鏈包含至少一個的 $-C(=O)-O-$ 基的重複結構單元及在側鏈包含至少一個的羥基的重複結構單元之樹脂，或具有在主鏈包含至少一個的 $-C(=O)-O-$ 基且在側鏈包含至少一個的羥基的重複結構單元之樹脂。

【0029】進而，聚合物 (A) 亦可為具有下述式 (1-1) 所示的重複結構單元及下述式 (1-2) 所示的重複結構單元之共

聚物。

【化 2 3】

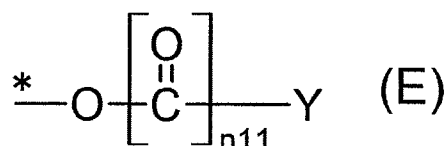


(式(1-1)、(1-2)中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示包含碳原子數2~20的直鏈狀、分支狀或環狀的官能基之二價的有機基，該有機基亦可具有至少一個硫原子、氮原子或氧原子， i 及 j 各自獨立地表示0或1，2個的Q分別表示單鍵、-O-基或-C(=O)-O-基，惟， i 及 j 的雙方為0的情況時，2個的Q之中至少一個的Q表示-C(=O)-O-基。)

【0030】再者，關於聚合物(A)，WO2022/196662、WO2009/008446、WO2011/074494、WO2013/018802、WO2020/026834、WO2022/071468所記載的聚合物的內容，全部以與明確闡述的相同程度納入本說明書中。

【0031】聚合物(A)亦可具有下述式(E)所示的結構。式(E)所示的結構例如位於聚合物(A)的末端(一末端或兩末端)。

【化 2 4】



(式(E)中，Y表示1價的基。 $n11$ 表示0或1。)

【0032】作為式(E)中的Y中的1價的基，能夠列舉例如，碳原子數1~30的1價的有機基。

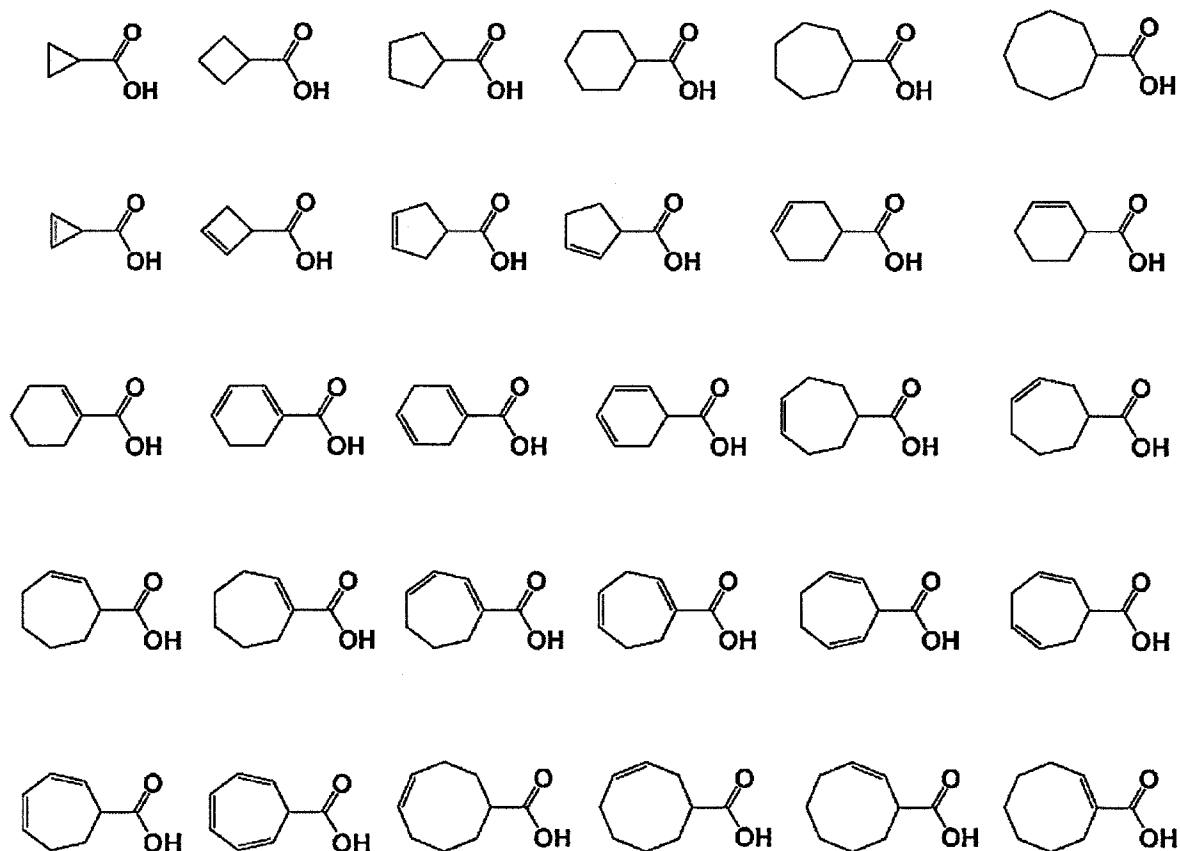
作為式(E)中的Y，能夠列舉例如，從亦可被取代基所取代之脂肪族環去除1個氫原子之1價的殘基、亦可被取代基所取代之1價的芳香族基。

作為取代基，能夠列舉例如，鹵素原子、羥基、碳原子數1~6的烷基、碳原子數1~6的烷氧基等。

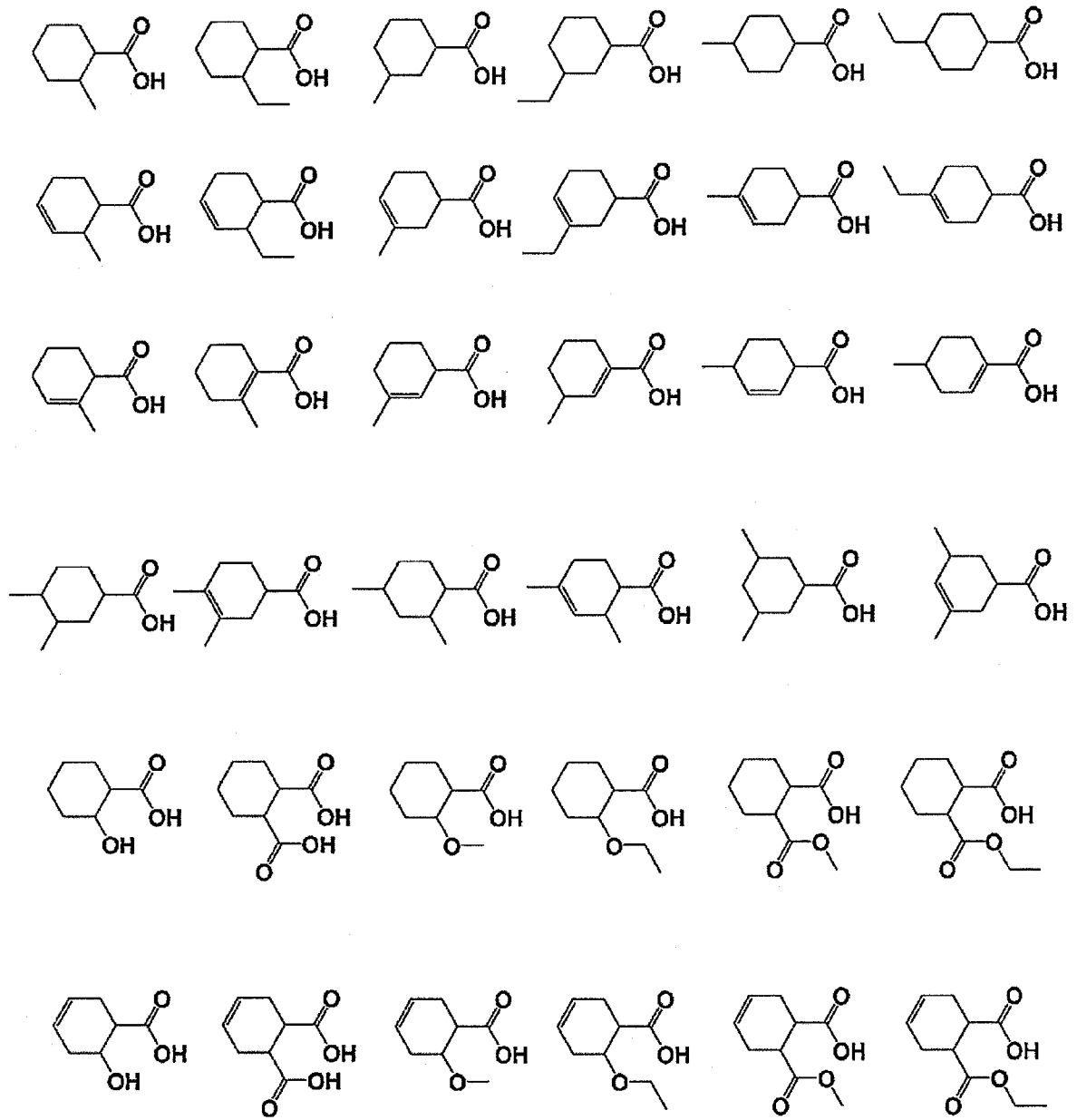
作為亦可被取代基所取代之1價的芳香族基中的芳香族基，能夠列舉例如，芳香族烴基。作為芳香族烴基能夠列舉例如，苯基、萘基、蒽基等。

【0033】作為式(EA)所示的化合物，能夠列舉例如以下的化合物。

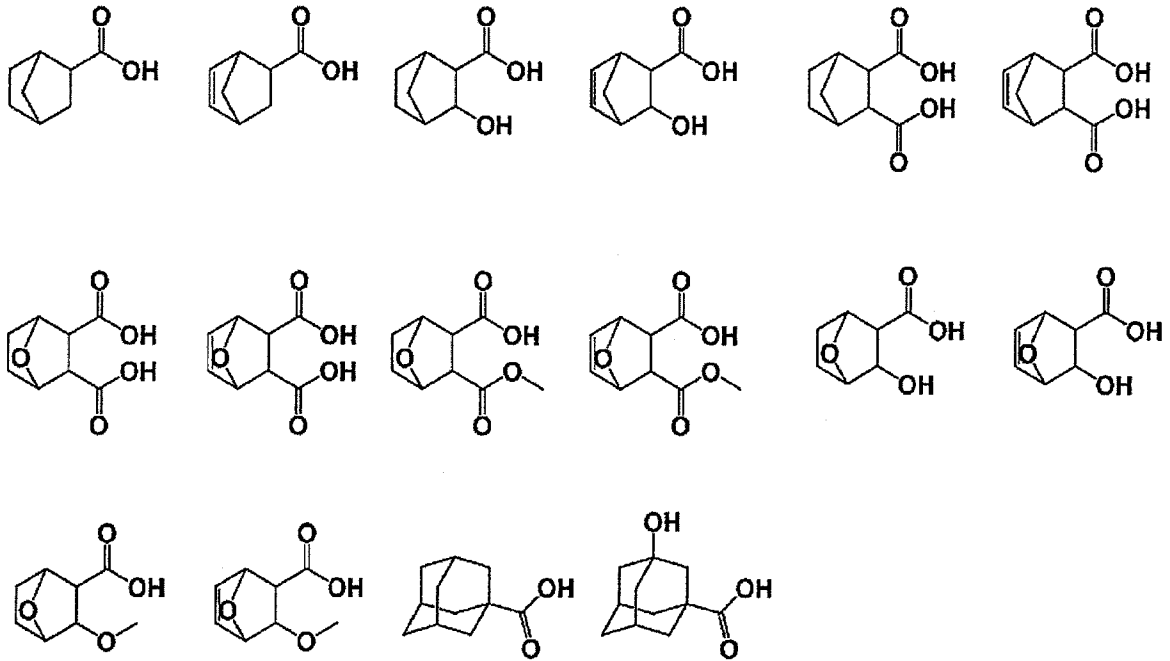
【化25】



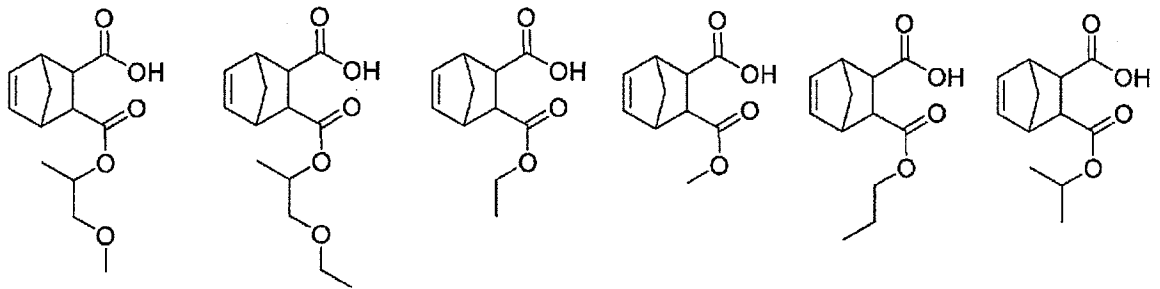
【化 2 6】



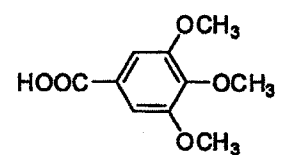
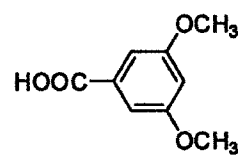
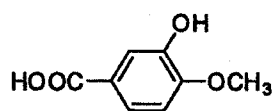
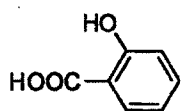
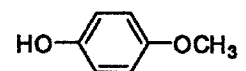
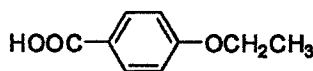
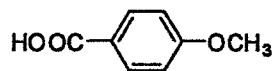
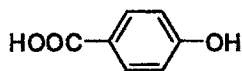
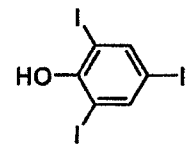
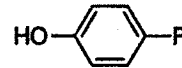
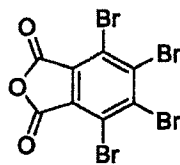
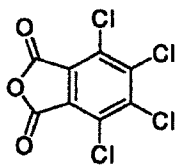
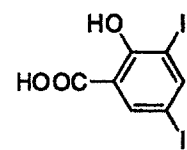
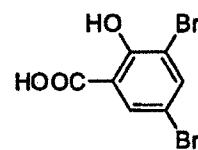
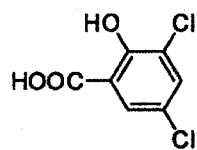
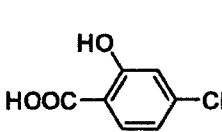
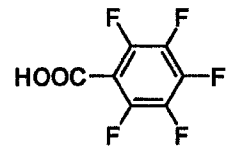
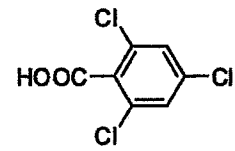
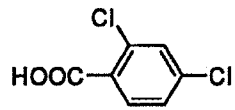
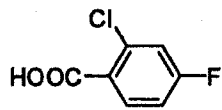
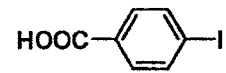
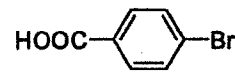
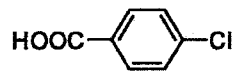
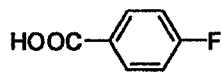
【化 2 7】



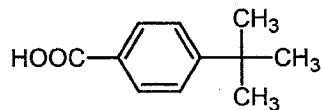
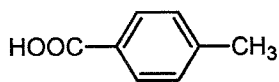
【化 2 8】



【化 2 9】



【化 3 0】



【0034】 聚合物(A)的分子量無特殊限定。

聚合物(A)的重量平均分子量的下限例如，500、1,000、2,000或3,000。

聚合物(A)的重量平均分子量的上限例如，30,000、20,000或10,000。

【0035】作為阻劑下層膜形成用組成物中的聚合物(A)的含量無特殊限制，從較佳地獲得本發明的效果的觀點而言，相對於膜構成成分，較佳為50質量%~99質量%、進而較佳為60質量%~95質量%、特佳為65質量%~90質量%。

又，本發明中，膜構成成分是指組成物所包含的溶劑以外的成分。

【0036】

<化合物(B)>

化合物(B)為具有疏水性取代基之化合物。

藉由將化合物(B)添加至阻劑下層膜形成用組成物，能夠提高由阻劑下層膜形成用組成物所形成的阻劑下層膜的疏水性。

又，化合物(B)為與聚合物(A)相異的結構。

【0037】作為化合物(B)所具有的疏水性取代基無特殊限制，從較佳地獲得本發明的效果的觀點而言，較佳為亦可被取代之芳基、亦可被取代之碳原子數1~10的烷基。

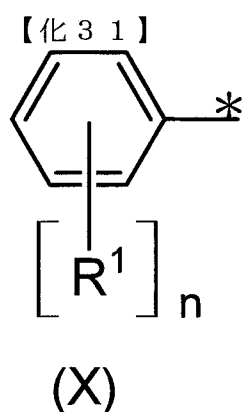
作為亦可被取代之芳基中的取代基，能夠列舉例如，羥基、鹵素原子、碳原子數1~10的烷基、碳原子數1~10的烷氧基、碳原子數1~10的鹵化烷基、碳原子數1~10的鹵化烷氧基、 $R^xOC(=O)$ -基(R^x 表示氫原子、碳原子數1~4的烷基或總碳原子數2~6的烷氧基烷基。)等。

做為亦可被取代之芳基中的芳基，能夠列舉例如，苯基、萘基等。

作為亦可被取代之碳原子數 1~10 的烷基中的取代基，能夠列舉例如，羥基、鹵素原子、碳原子數 1~10 的烷氧基、碳原子數 1~10 的鹵化烷氧基、羧基等。

又，雖然羥基及羧基為親水性基，但疏水性取代基整體為疏水性的情況時，疏水性取代基亦可具有親水性基。

【0038】化合物(B)從較佳地獲得本發明的效果的觀點而言，較佳為具有至少一個作為疏水性取代基之下述式(X)所示的基。

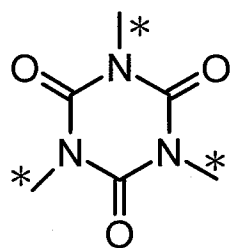


(式(X)中， R^1 表示氫原子以外的 1 價的基。 n 表示 0~5 的整數。 R^1 為 2 個以上的情況時，2 個以上的 R^1 可為相同，亦可相異。)

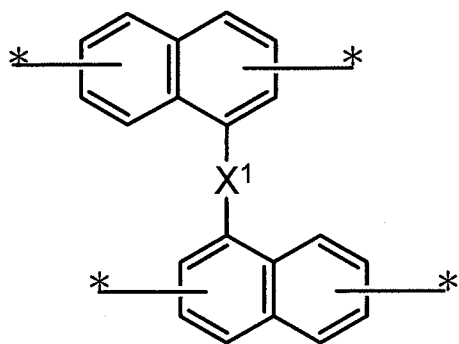
【0039】作為式(X)中的 R^1 ，能夠列舉例如，羥基、鹵素原子、碳原子數 1~10 的烷基、碳原子數 1~10 的烷氧基、碳原子數 1~10 的鹵化烷基、碳原子數 1~10 的鹵化烷氧基、 $R^xOC(=O)$ -基 (R^x 表示氫原子、碳原子數 1~4 的烷基或總碳原子數 2~6 的烷氧基烷基。)等。

【0040】化合物(B)具有例如下述式(Q-1)所示的基或下述式(Q-2)所示的基。

【化 3 2】



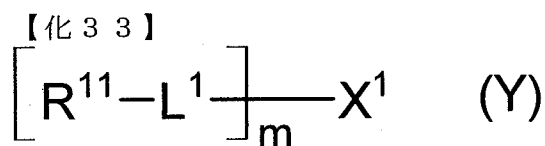
(Q-1)



(Q-2)

(式(Q-1)及(Q-2)中，*表示鍵結鍵。X¹表示單鍵、氧原子或碳原子數1~6的伸烷基。)

【0041】化合物(B)從較佳地獲得本發明的效果的觀點而言，較佳為下述式(Y)所示的化合物。



(式(Y)中，X¹表示m價的基。

R¹¹表示疏水性取代基。

L¹表示單鍵或2價的基。

m表示1~4的整數。

R¹¹為2個以上的情況時，2個以上的R¹¹可為相同，亦可相異。

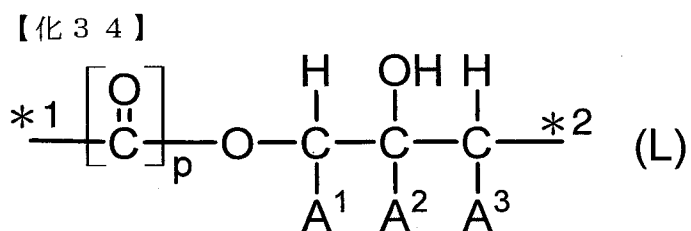
L¹為2個以上的情況時，2個以上的L¹可為相同，亦可相異。)

【0042】作為式(Y)中的R¹¹中的疏水性取代基，較佳為亦可被取代之芳基、亦可被取代之碳原子數1~10的烷

基。

再者，作為疏水性取代基，較佳為式(X)所示的基。

【0043】作為式(Y)中的 L^1 ，能夠列舉例如，下述式(L)所示的2價的基。



(式(L)中， A^1 、 A^2 及 A^3 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基。

p 表示0或1的整數。

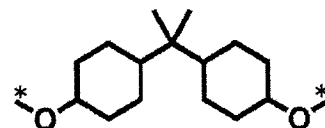
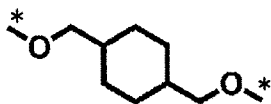
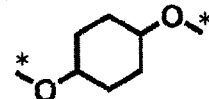
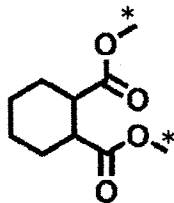
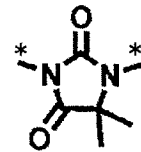
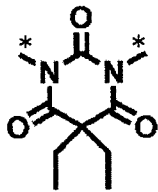
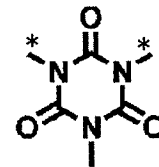
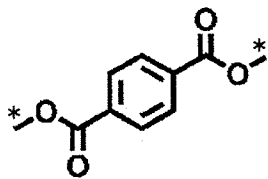
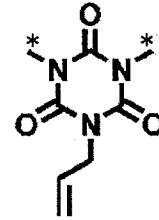
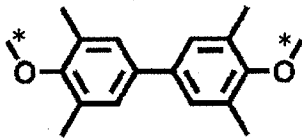
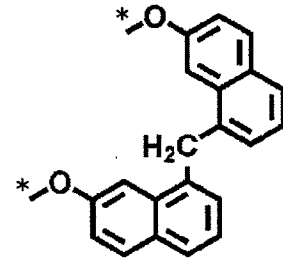
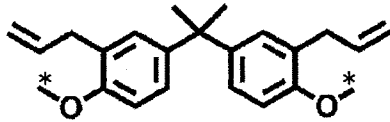
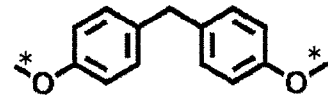
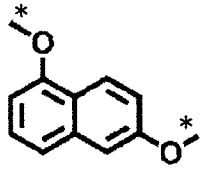
*1表示與式(Y)中的 R^1 鍵結之鍵結鍵。

*2表示與式(Y)中的 X^1 鍵結之鍵結鍵。)

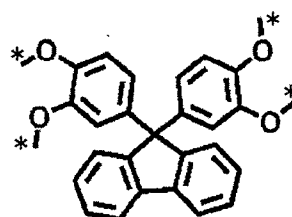
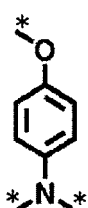
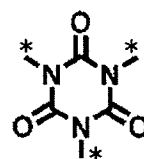
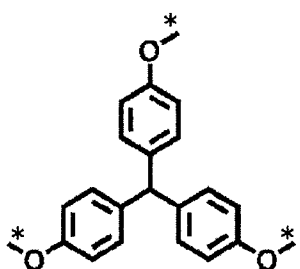
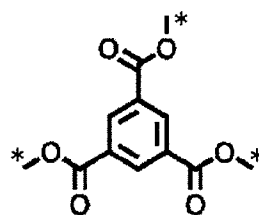
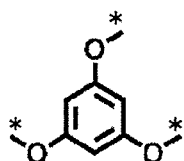
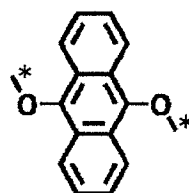
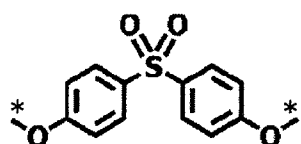
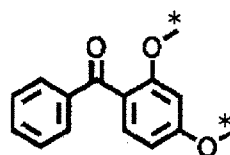
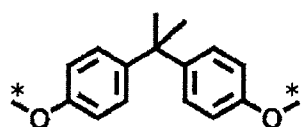
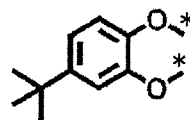
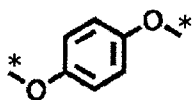
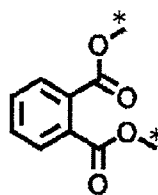
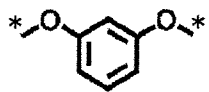
【0044】式(Y)中的 X^1 ，例如具有環結構。作為環結構，能夠列舉例如，芳香族環、脂肪族環、非芳香族雜環等。芳香族環能夠列舉例如，苯環、萘環等。脂肪族環能夠列舉例如，環己烷環等。非芳香族雜環能夠列舉例如，前述式(Q-1)所示的環結構。

【0045】作為式(Y)中的 X^1 ，能夠列舉例如以下的基。以下的基中，*表示鍵結鍵。

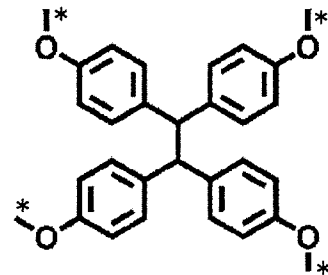
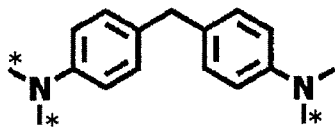
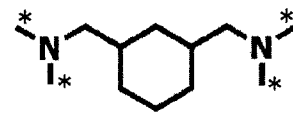
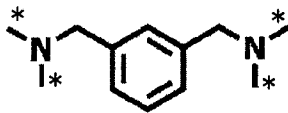
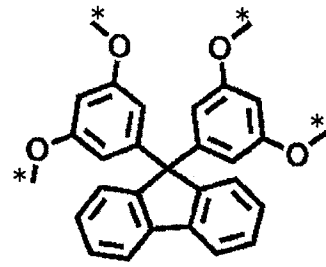
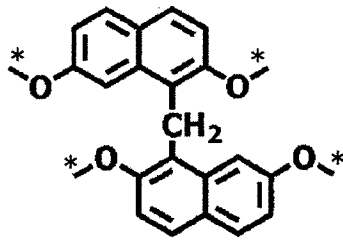
【化 3 5】



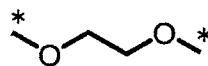
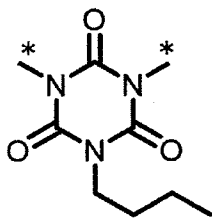
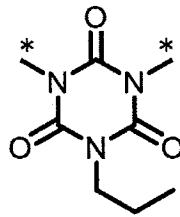
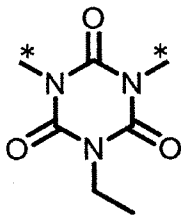
【化 3 6】



【化 3 7】

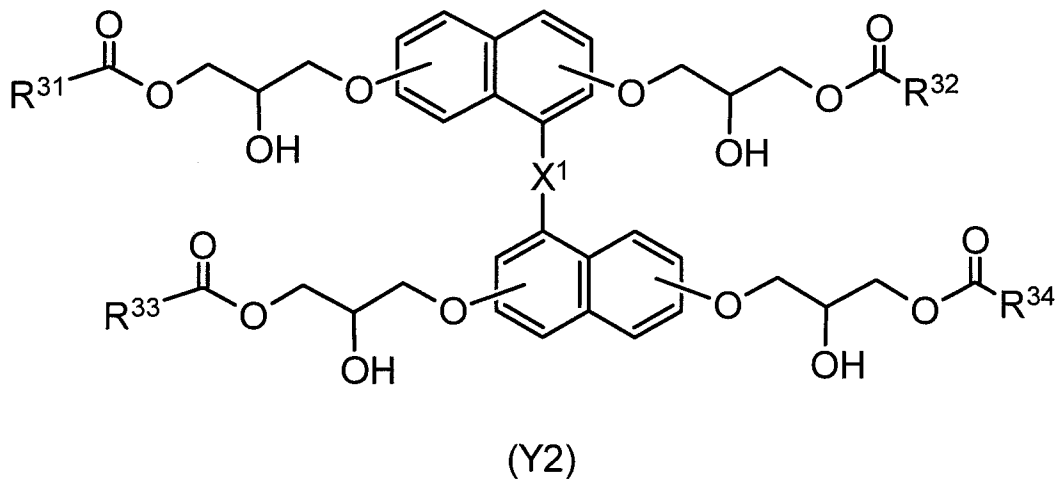
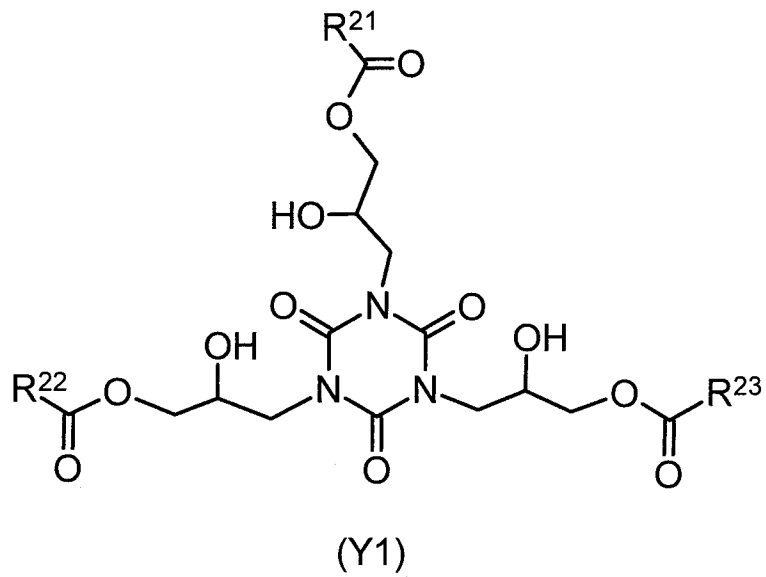


【化 3 8】



【0046】化合物(B)從較佳地獲得本發明的效果的觀點而言，較佳為下述式(Y1)所示的化合物及下述式(Y2)所示的化合物的至少任一者。

【化 3 9】

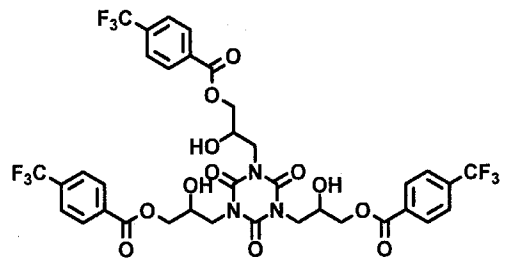
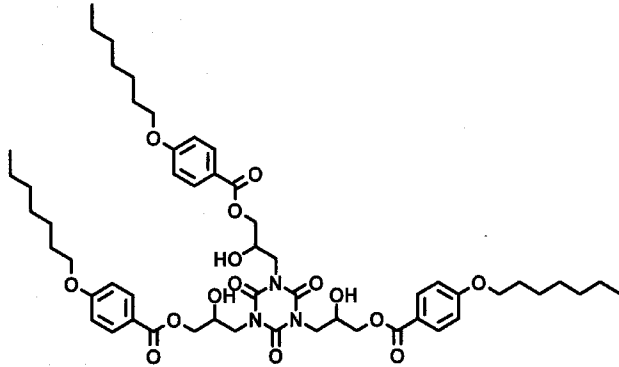
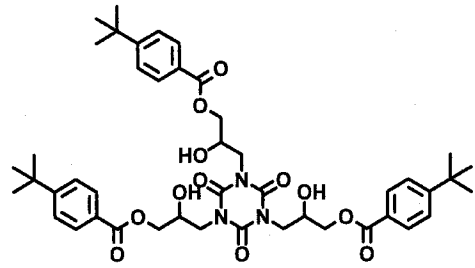
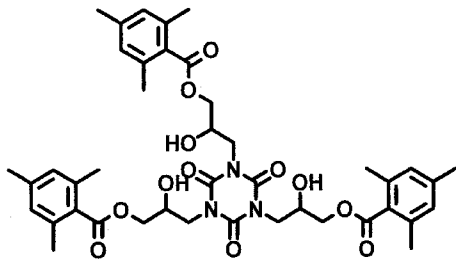


(式(Y1)中， $R^{21} \sim R^{23}$ 各自獨立地表示疏水性取代基。

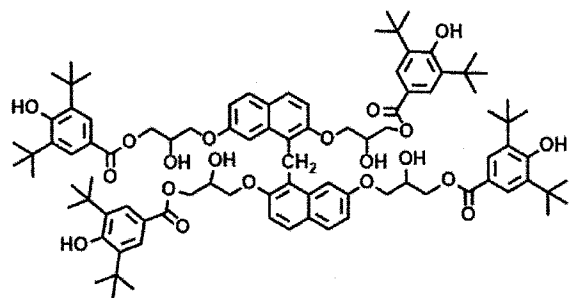
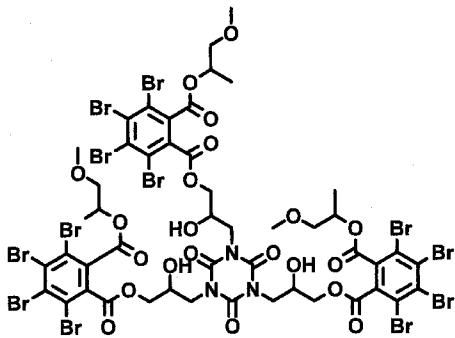
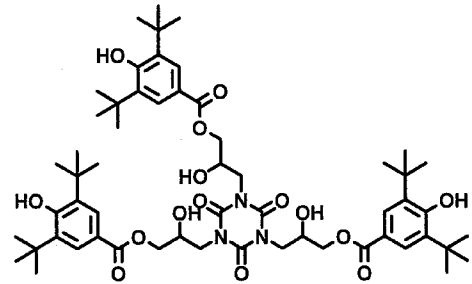
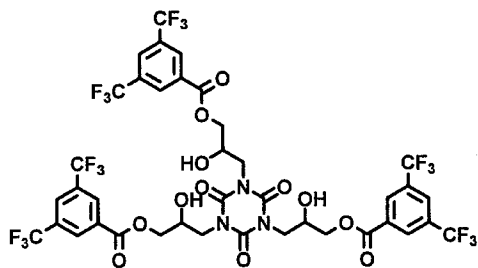
式(Y2)中， $R^{31} \sim R^{34}$ 各自獨立地表示疏水性取代基。 X^1 表示單鍵、氧原子或碳原子數1~6的伸烷基。)

【0047】作為化合物(B)，能夠列舉例如以下的化合物。

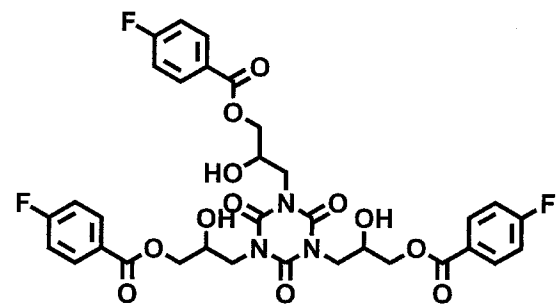
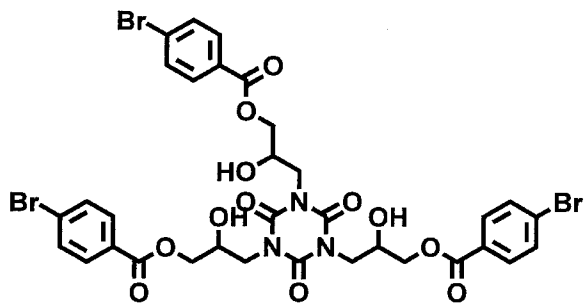
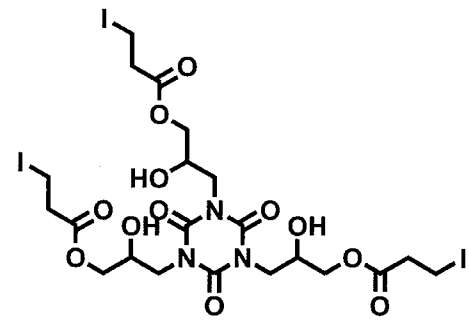
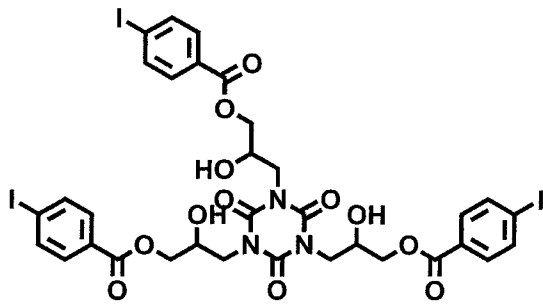
【化 4 0】



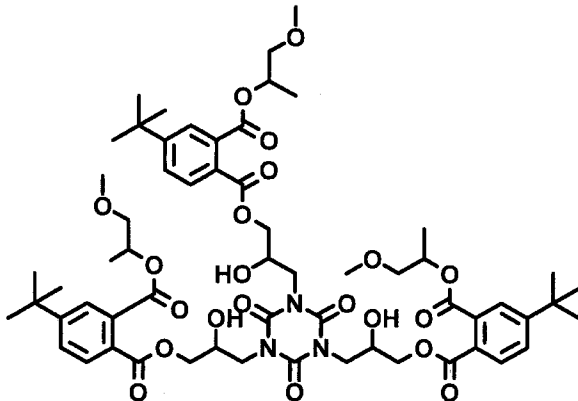
【化 4 1】



【化 4 2】

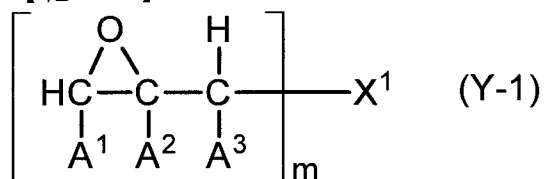


【化 4 3】



【0048】式(Y)所示的化合物能夠藉由例如，使下述式(Y-1)所示的化合物，與下述式(Y-2-1)所示的化合物及下述式(Y-2-2)所示的化合物的至少任一者進行反應而獲得。

【化 4 4】

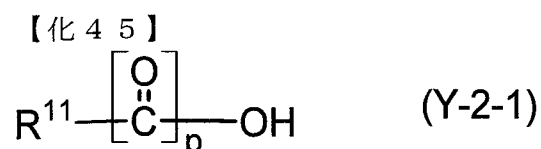


(式(Y-1)中，X¹表示m價的基。

A^1 、 A^2 及 A^3 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基。

m 表示1~4的整數。)

【0049】



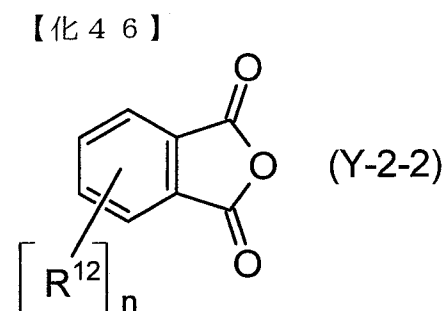
(式(Y-2-1)中， R^{11} 表示疏水性取代基。

p 表示0或1的整數。)

【0050】 作為式(Y-2-1)中的 R^{11} 中的疏水性取代基，較佳為亦可被取代之芳基、亦可被取代之碳原子數1~10的烷基。

再者，作為疏水性取代基，較佳為式(X)所示的基。

【0051】



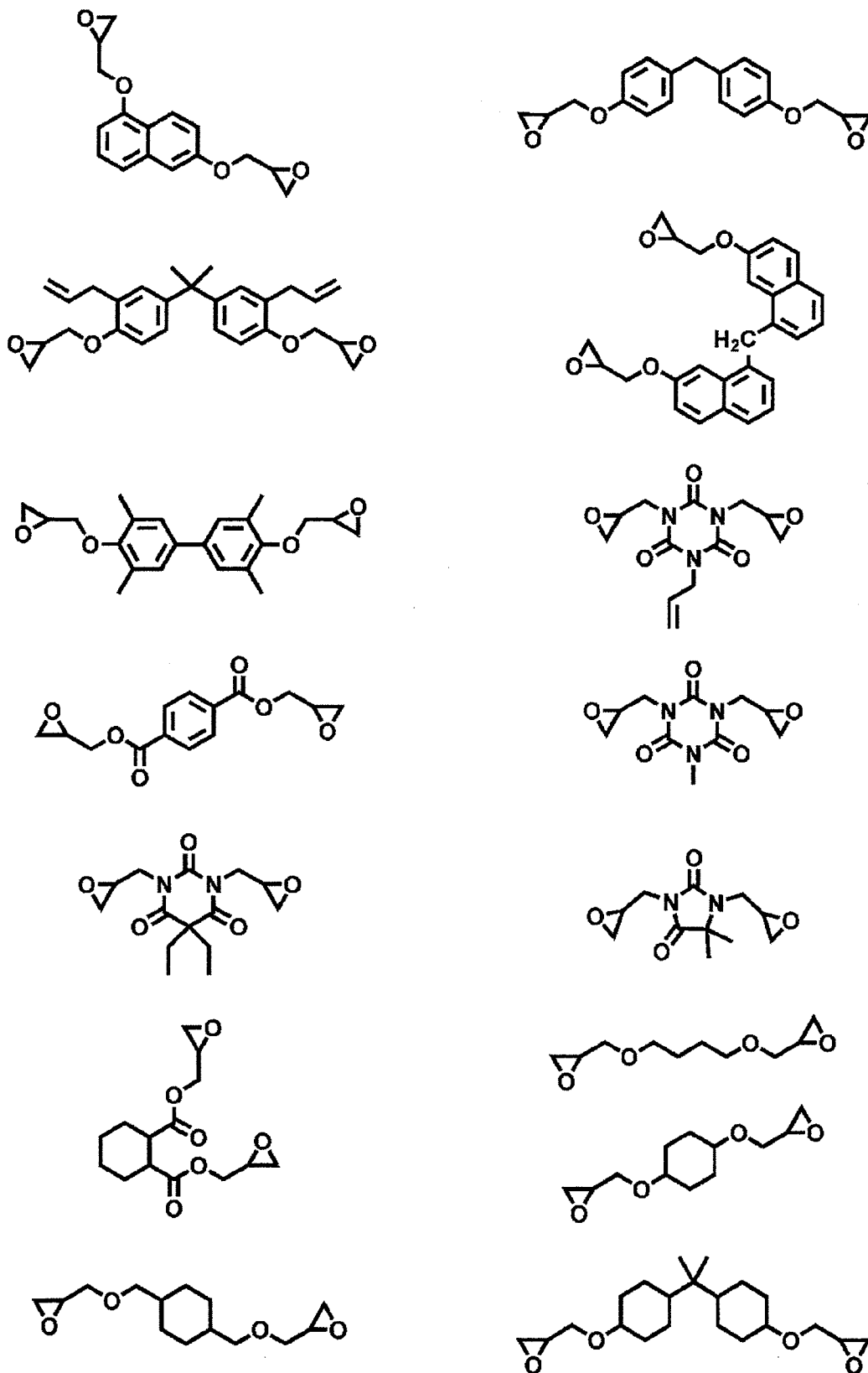
(式(Y-2-2)中， R^{12} 表示氫原子以外的1價的基。 n 表示0~4的整數。 R^{12} 為2個以上的情況時，2個以上的 R^{12} 可為相同，亦可相異。)

【0052】 作為式(Y-2-2)中的 R^{12} ，能夠列舉例如，羥基、鹵素原子、碳原子數1~10的烷基、碳原子數1~10的烷氧基、碳原子數1~10的鹵化烷基、碳原子數1~10的鹵化烷

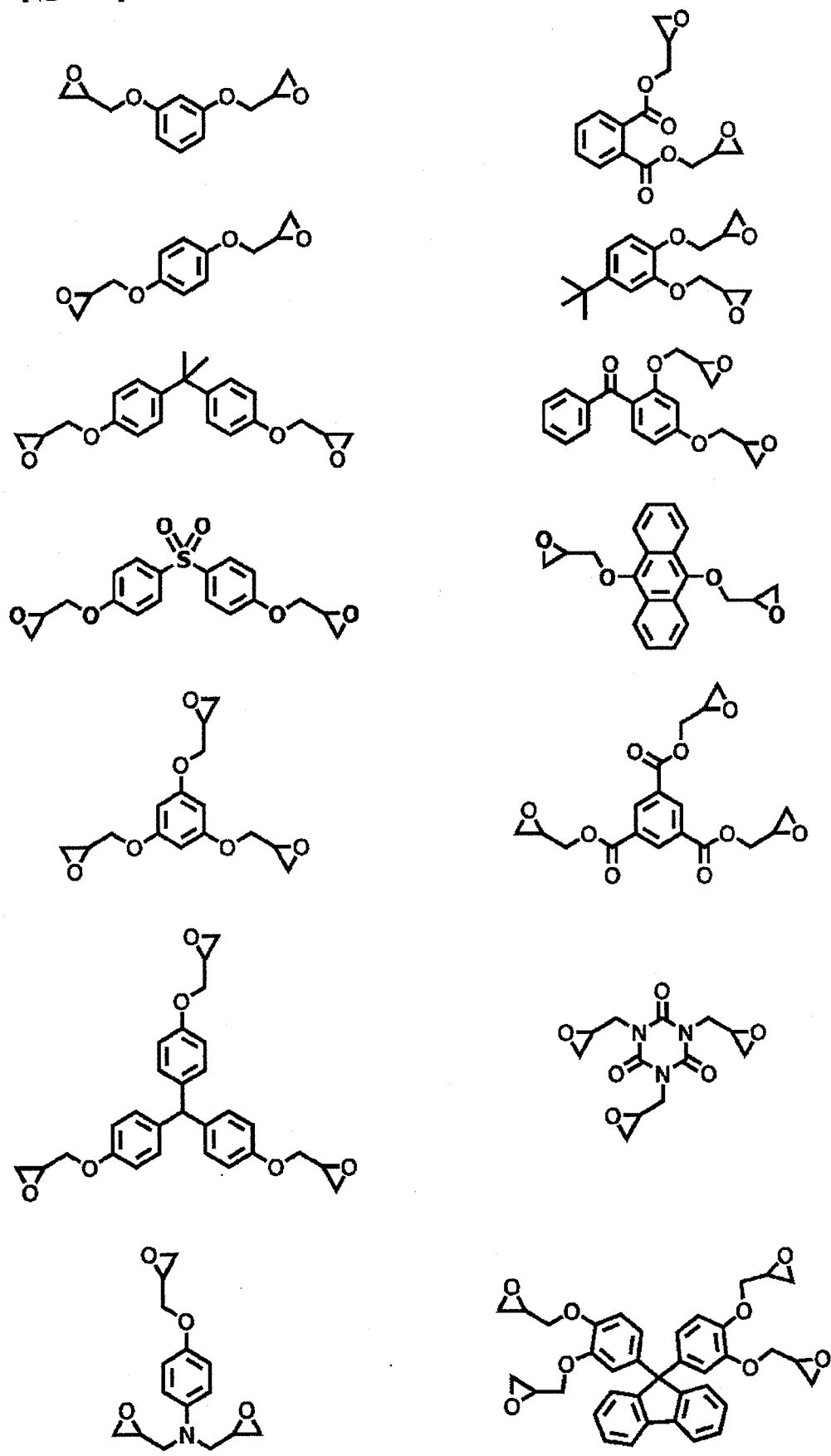
氧基、 $R^xOC(=O)$ -基 (R^x 表示氫原子、碳原子數 1~4 的烷基或總碳原子數 2~6 的烷氧基烷基。)等。

【0053】作為式(Y-1)所示的化合物，能夠列舉例如以下的化合物。

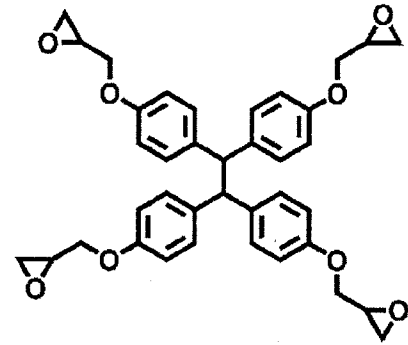
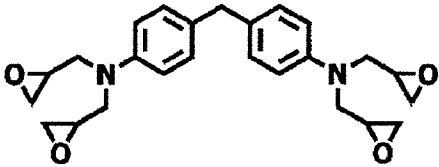
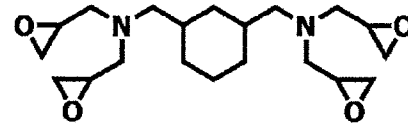
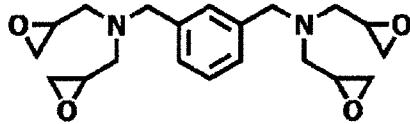
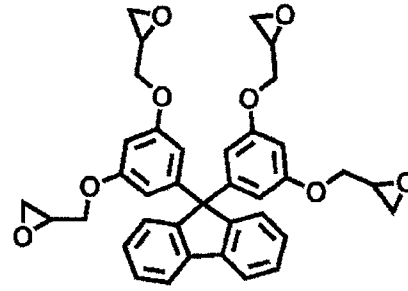
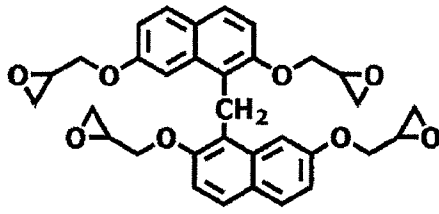
【化 4 7】



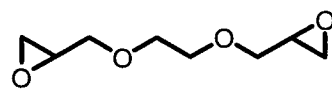
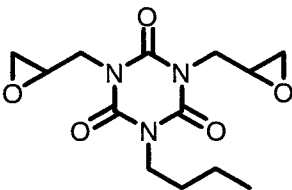
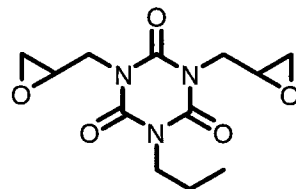
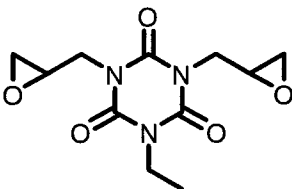
【化 4 8】



【化 4 9】

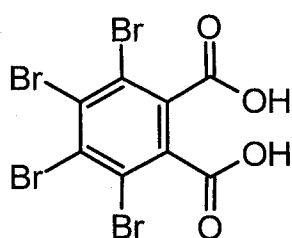
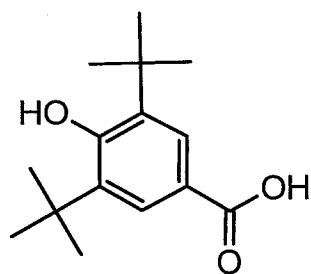
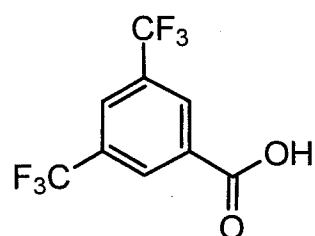
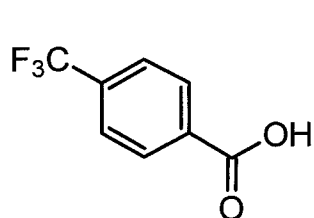
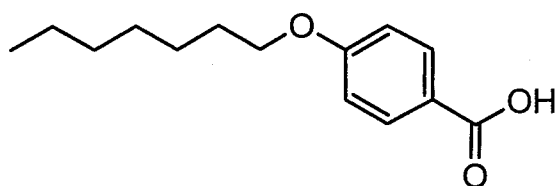
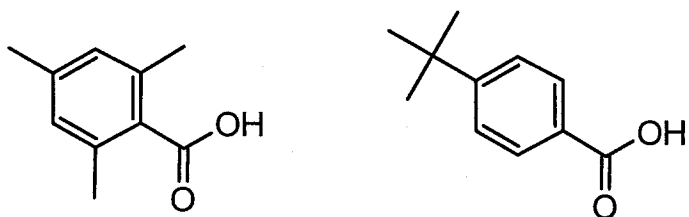


【化 5 0】

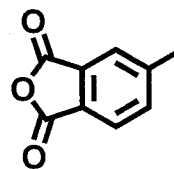
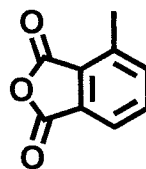
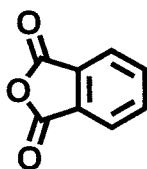
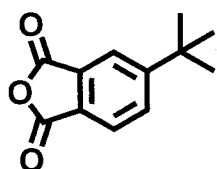
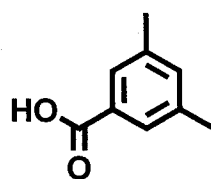
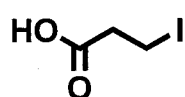
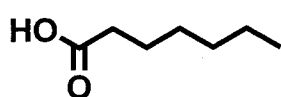


【0054】作為式(Y-2-1)所示的化合物及式(Y-2-2)所示的化合物，能夠列舉例如以下的化合物。

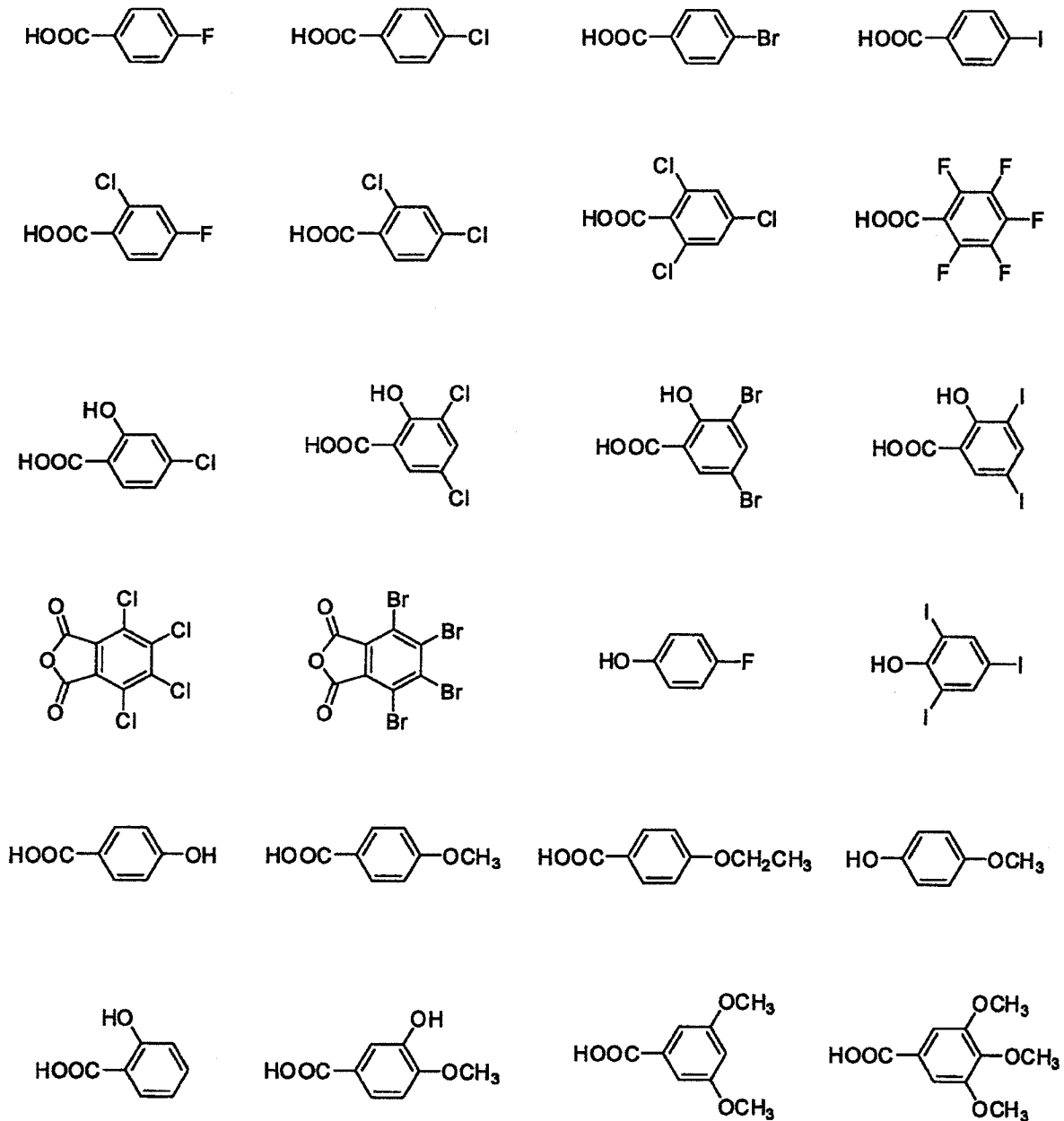
【化 5 1】



【化 5 2】



【化 5 3】



【0055】又，式(Y-2-1)所示的化合物具有2個以上的羧基的情況時，使式(Y-1)所示的化合物與下述式(Y-2-1)所示的化合物反應時，式(Y-2-1)所示的化合物中的至少一個的羧基亦可藉由溶劑進行封端(capping)。作為封端所使用的溶劑，能夠列舉例如伸烷基二醇單烷基醚。

【0056】作為化合物(B)的分子量無特殊限制，例如，較佳為500~3,000。

【0057】化合物(B)的分子量較佳為比聚合物(A)的重量平均分子量更小。

【0058】作為阻劑下層膜形成用組成物中的化合物(B)的含量無特殊限制，從較佳地獲得本發明的效果的觀點而言，相對於聚合物(A)，較佳為1質量%~40質量%、進而較佳為2質量%~30質量%、特佳為5質量%~20質量%。

【0059】阻劑下層膜形成用組成物含有交聯劑(D)的情況時，作為阻劑下層膜形成用組成物中的化合物(B)的含量無特殊限制，相對於交聯劑(D)，較佳為3質量%~100質量%、進而較佳為5質量%~75質量%、特佳為10質量%~50質量%。

【0060】

<溶劑(C)>

作為溶劑(C)無特殊限制，可為水亦可為有機溶劑。

作為有機溶劑，能夠列舉例如，伸烷基二醇單烷基醚、伸烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯等。

【0061】作為伸烷基二醇單烷基醚的伸烷基，能夠列舉例如碳原子數2~4的伸烷基。

作為伸烷基二醇單烷基醚的烷基，能夠列舉例如碳原子數1~4的烷基。

作為伸烷基二醇單烷基醚的碳原子數，能夠列舉例如3~8。

作為伸烷基二醇單烷基醚，能夠列舉例如，乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等。

【0062】作為伸烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯的伸烷基，能夠列舉例如碳原子數2~4的伸烷基。

作為伸烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯的烷基，能夠列舉例如碳原子數1~4的烷基。

作為伸烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯的單羧酸，能夠列舉碳原子數2~4的飽和單羧酸。

作為碳原子數2~4的飽和單羧酸，能夠列舉例如，乙酸、丙酸、丁酸。

作為伸烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯的碳原子數，能夠列舉例如，5~10。

作為伸烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯，能夠列舉例如，甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯等。

【0063】作為其他的有機溶劑，能夠列舉例如，二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥基乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基環戊烷、苯甲醚、 γ -丁內酯、N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。

【0064】此等的溶劑(C)之中，較佳為伸烷基二醇單

烷基醚、仲烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯。

【0065】此等的溶劑(C)可單獨1種或組合2種以上而使用。

【0066】溶劑(C)中的有機溶劑的質量比例無特殊限制，較佳為50質量%~100質量%。

【0067】作為阻劑下層膜形成用組成物中的溶劑(C)的含量無特殊限制，較佳為50質量%~99.99質量%、進而較佳為75質量%~99.95質量%、特佳為90質量%~99.9質量%。

【0068】

<交聯劑(D)>

作為交聯劑(D)無特殊限制。

交聯劑(D)為與聚合物(A)及化合物(B)相異的結構。

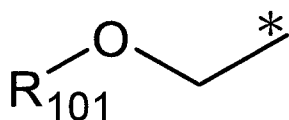
【0069】作為交聯劑(D)較佳為胺基樹脂交聯劑、酚醛樹脂交聯劑。

胺基樹脂交聯劑是三聚氰胺、胍胺(guanamine)等具有胺基的化合物與甲醛的加成縮合物。

酚醛樹脂交聯劑是指具有酚性羥基的化合物與甲醛的加成縮合物。

【0070】作為交聯劑(D)，能夠列舉例如具有2個以上之下述結構的化合物。

【化54】

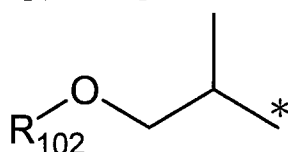


(結構中， R_{101} 表示氫原子、碳原子數1~4的烷基或碳原子數2~6的烷氧基烷基。*表示鍵結鍵。)

鍵結鍵例如鍵結於氮原子、構成芳香族烴環的碳原子等。

【0071】作為 R_{101} 較佳為氫原子、甲基、乙基或下述結構所示的基。

【化55】



(結構中， R_{102} 表示氫原子、甲基或乙基。*表示鍵結鍵。)

【0072】作為交聯劑(D)，較佳為三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙炔脲(glycoluril)化合物、脲化合物、具有酚性羥基的化合物。此等可單獨1種或組合2種以上使用。

【0073】作為三聚氰胺化合物，能夠列舉例如，六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的1至6個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的羥甲基的1至6個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

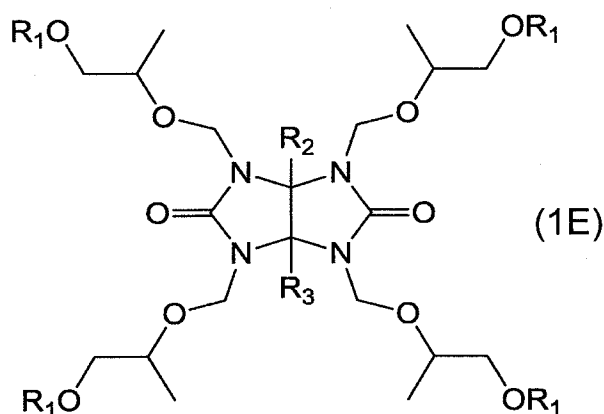
【0074】作為胍胺化合物，能夠列舉例如，四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺的1至4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺的1至4個羥甲基經醯氧

基甲基化之化合物或其混合物等。

【0075】作為乙炔脲化合物，能夠列舉例如，四羥甲基乙炔脲、四甲氧基乙炔脲、四甲氧基甲基乙炔脲、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1至4個經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1至4個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0076】再者，作為乙炔脲化合物，亦可為例如下述式(1E)所示的乙炔脲衍生物。

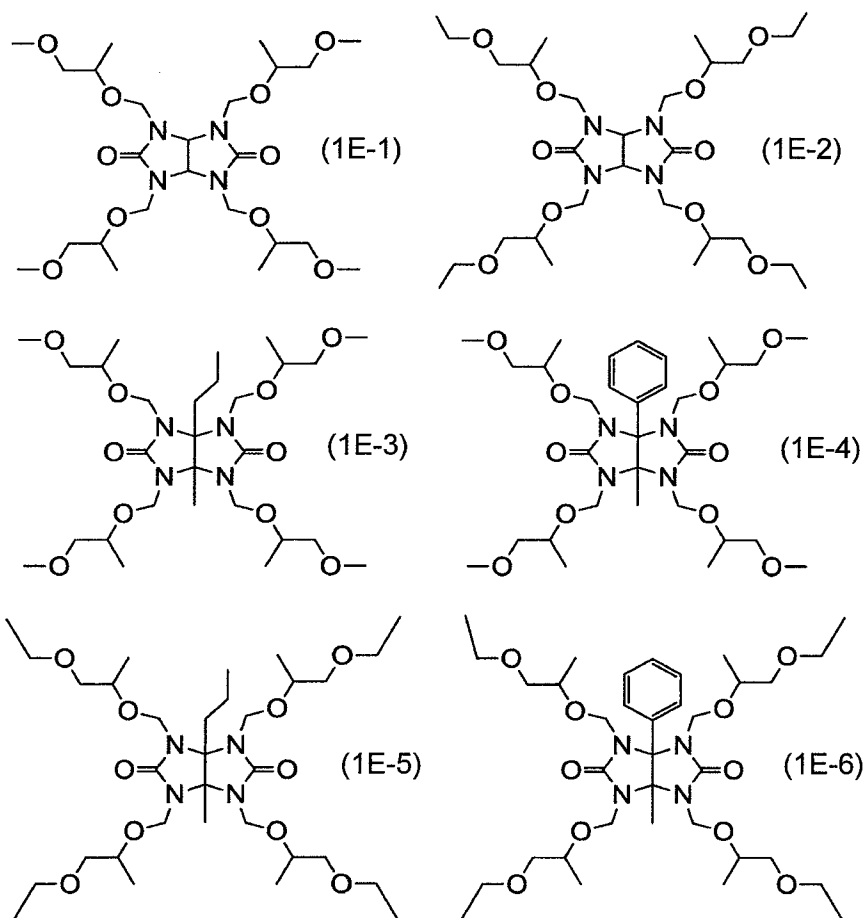
【化56】



(式(1E)中，4個的 R_1 各自獨立地表示甲基或乙基， R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1~4的烷基或苯基。)

【0077】作為前述式(1E)所示的乙炔脲衍生物，能夠列舉例如下述式(1E-1)~式(1E-6)所示的化合物。

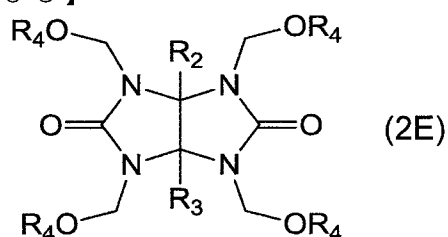
【化 5 7】



【0078】式(1E)所示的乙炔脲衍生物能夠藉由例如，使下述式(2E)所示的乙炔脲衍生物與下述式(3d)所示的至少一種的化合物反應而獲得。

【0079】

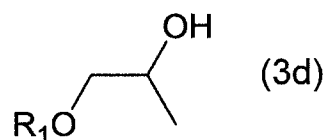
【化 5 8】



(式(2E)中， R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1~4的烷基或苯基， R_4 各自獨立地表示碳原子數1~4的烷基。)

【 0080 】

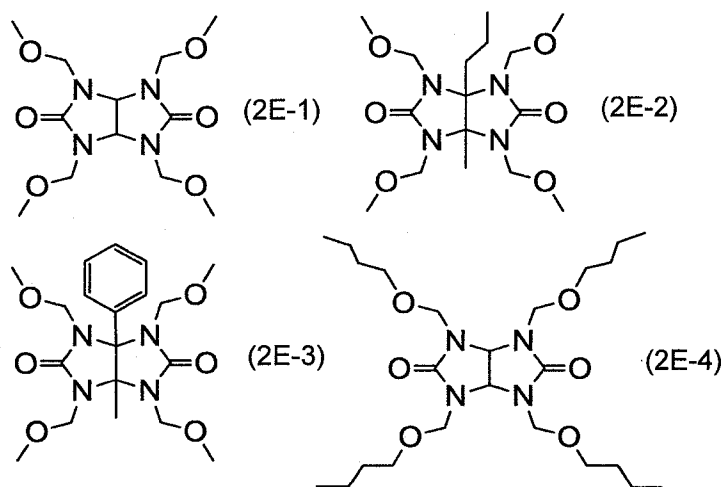
【化 5 9】



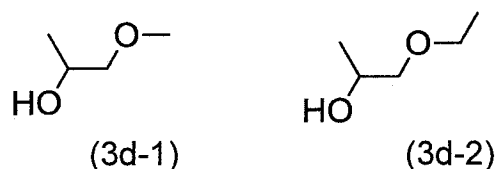
(式(3d)中， R_1 表示甲基或乙基。)

【 0081 】 作為前述式(2E)所示的乙炔脲衍生物，能夠列舉例如下述式(2E-1)~式(2E-4)所示的化合物。進而作為前述式(3d)所示的化合物，能夠列舉例如下述式(3d-1)及式(3d-2)所示的化合物。

【化 6 0】



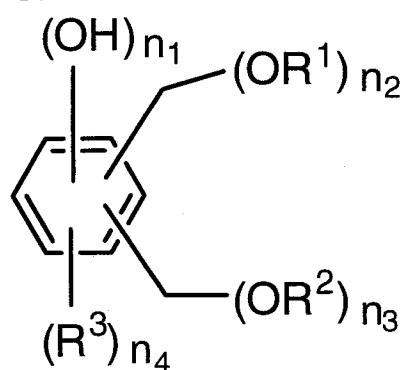
【化 6 1】



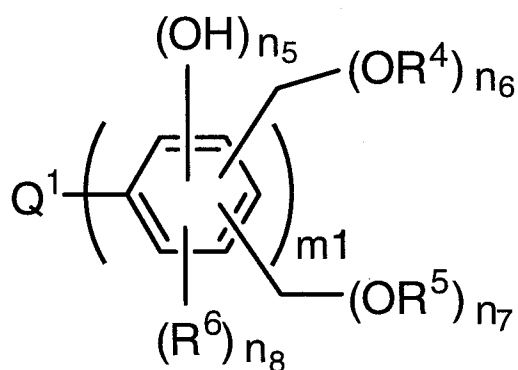
【 0082 】 作為脲化合物，能夠列舉例如，四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲的1至4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

【0083】作為具有酚性羥基的化合物，能夠列舉例如下述式(G-1)或式(G-2)所示的化合物。

【化62】



(G-1)



(G-2)

(式(G-1)及式(G-2)中， Q^1 表示單鍵或 m_1 價的有機基。

R^1 及 R^4 分別表示碳原子數2至10的烷基、或具有碳原子數1至10的烷氧基之碳原子數2至10的烷基。

R^2 及 R^5 分別表示氫原子或甲基。

R^3 及 R^6 分別表示碳原子數1至10的烷基或碳原子數6至40的芳基。

n_1 表示 $1 \leq n_1 \leq 3$ 的整數、 n_2 表示 $2 \leq n_2 \leq 5$ 的整數、 n_3 表示 $0 \leq n_3 \leq 3$ 的整數、 n_4 表示 $0 \leq n_4 \leq 3$ 的整數、 $3 \leq (n_1+n_2+n_3+n_4) \leq 6$ 的整數。

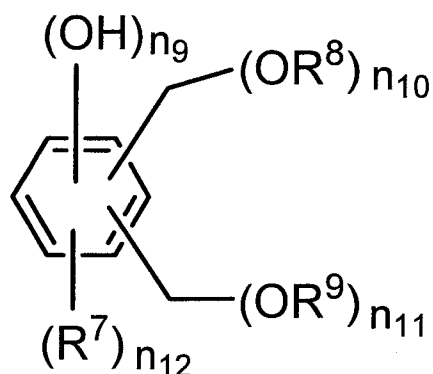
n_5 表示 $1 \leq n_5 \leq 3$ 的整數、 n_6 表示 $1 \leq n_6 \leq 4$ 的整數、 n_7 表示 $0 \leq n_7 \leq 3$ 的整數、 n_8 表示 $0 \leq n_8 \leq 3$ 的整數、 $2 \leq (n_5+n_6+n_7+n_8) \leq 5$ 的整數。

m_1 表示2至10的整數。)

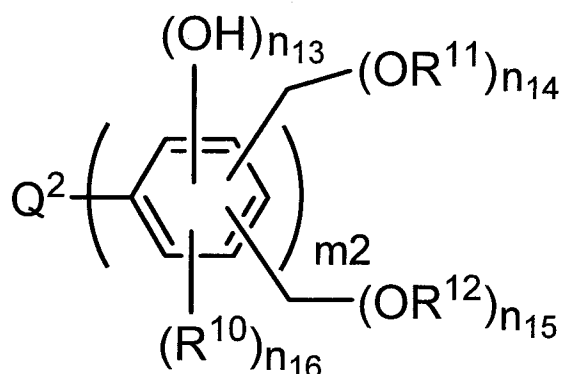
【0084】再者，作為具有酚性羥基的化合物，能夠列舉例如下述式(G-3)或式(G-4)所示的化合物。

式(G-1)或式(G-2)所示的化合物亦可為下述式(G-3)或式(G-4)所示的化合物與含羥基的醚化合物或碳原子數2至10的醇反應而獲得之物。

【化63】



(G-3)



(G-4)

(式(G-3)及式(G-4)中， Q^2 表示單鍵或 m_2 價的有機基。

R^8 、 R^9 、 R^{11} 及 R^{12} 分別表示氫原子或甲基。

R^7 及 R^{10} 分別表示碳原子數1至10的烷基或碳原子數6至40的芳基。

n_9 表示 $1 \leq n_9 \leq 3$ 的整數、 n_{10} 表示 $2 \leq n_{10} \leq 5$ 的整數、 n_{11} 表示 $0 \leq n_{11} \leq 3$ 的整數、 n_{12} 表示 $0 \leq n_{12} \leq 3$ 的整數、 $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$ 的整數。

n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 的整數、 n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 的整數、 n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 的整數、 n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 的整數、 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ 的整數。

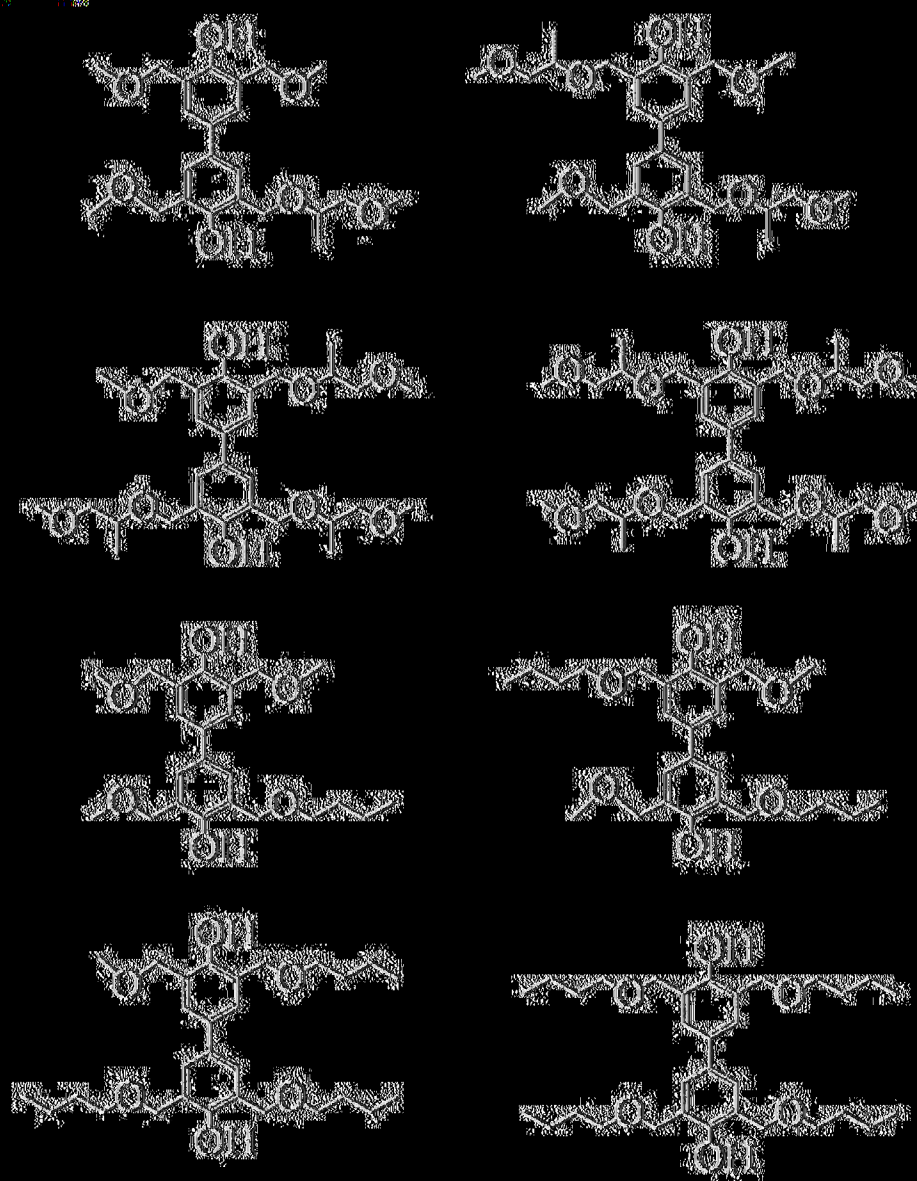
m_2 表示2至10的整數。)

作為 Q^2 中的 m_2 價的有機基，能夠列舉例如，碳原子數1~4的 m_2 價的有機基。

【0085】作為式(G-1)或式(G-2)所示的化合物，能夠

列舉例如以下的化合物。

[化例 1]



【表 6.5.】

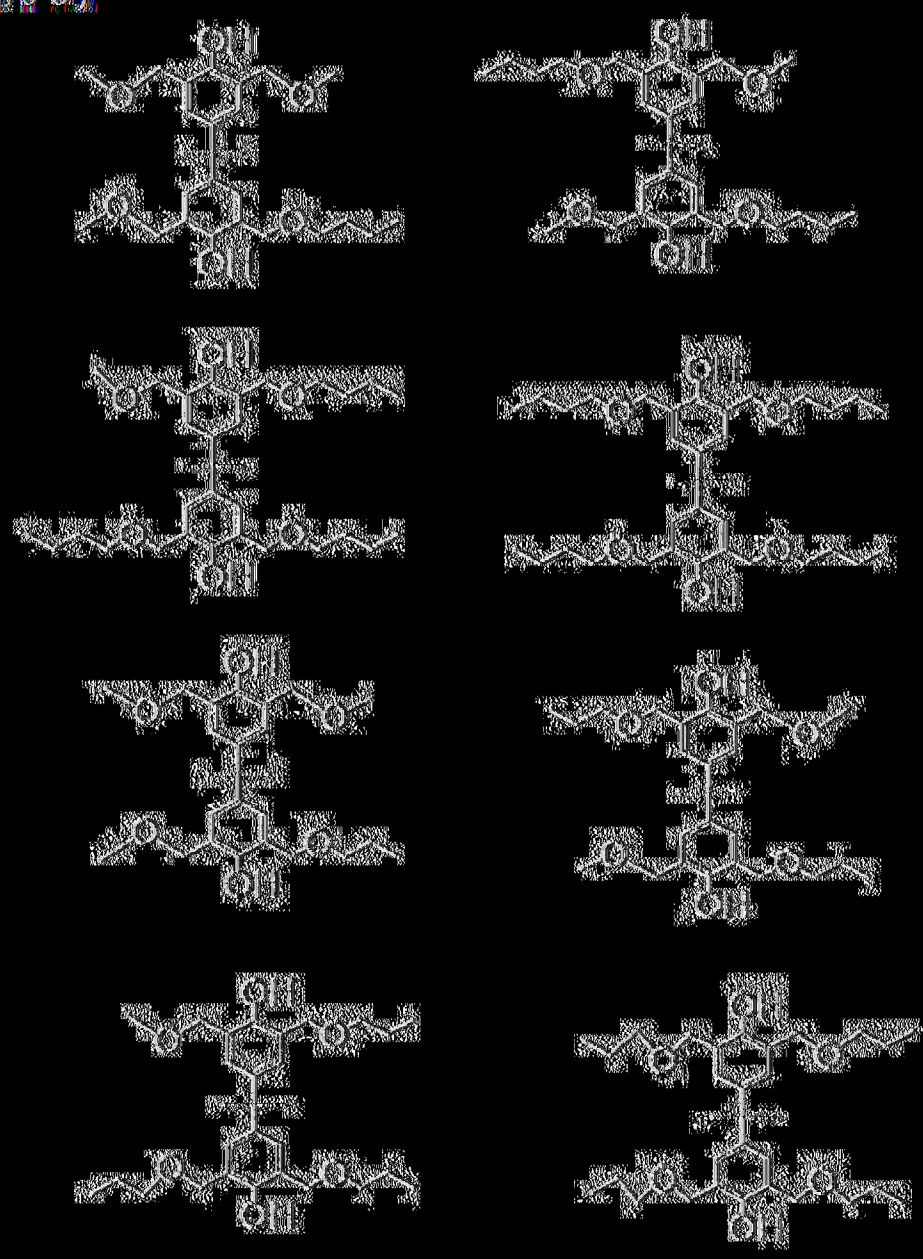
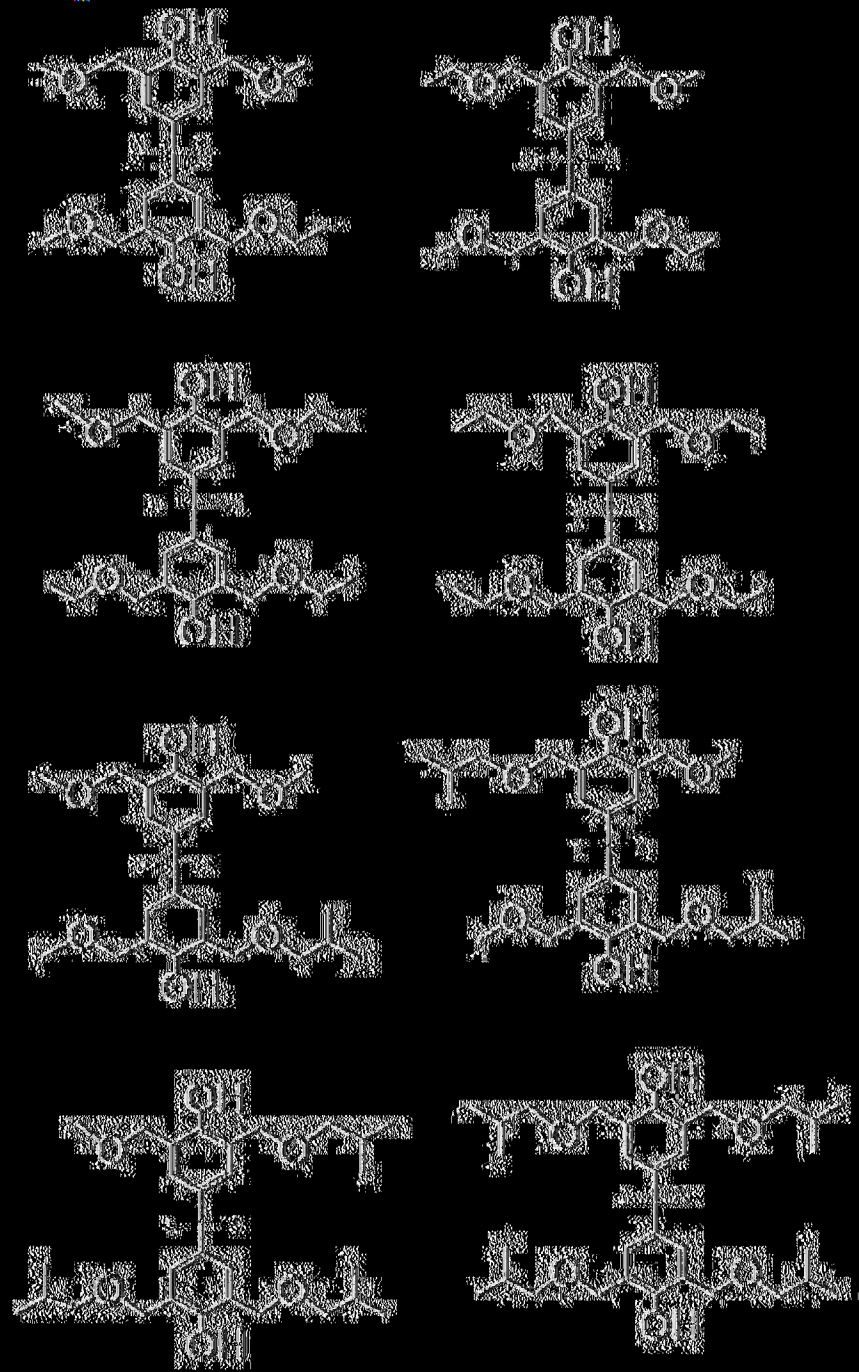
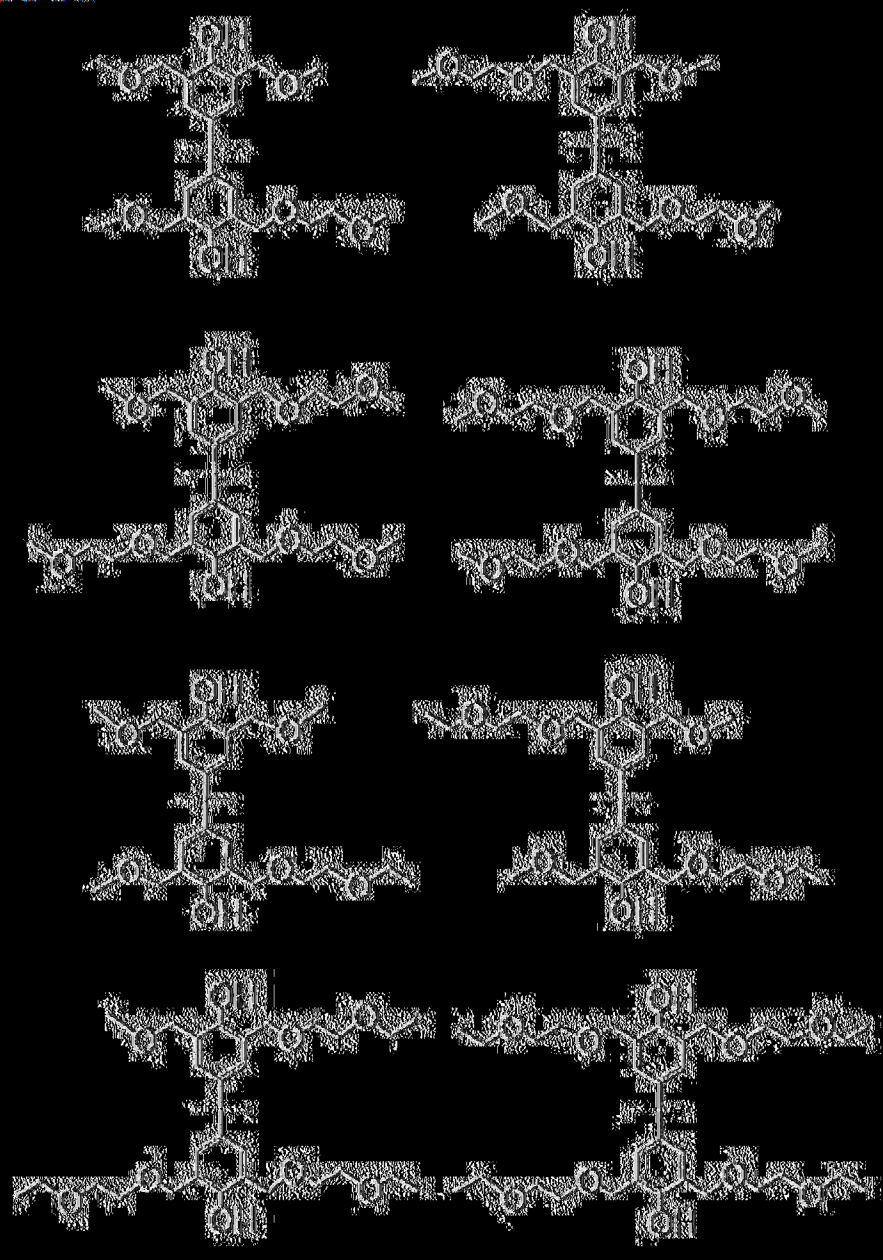


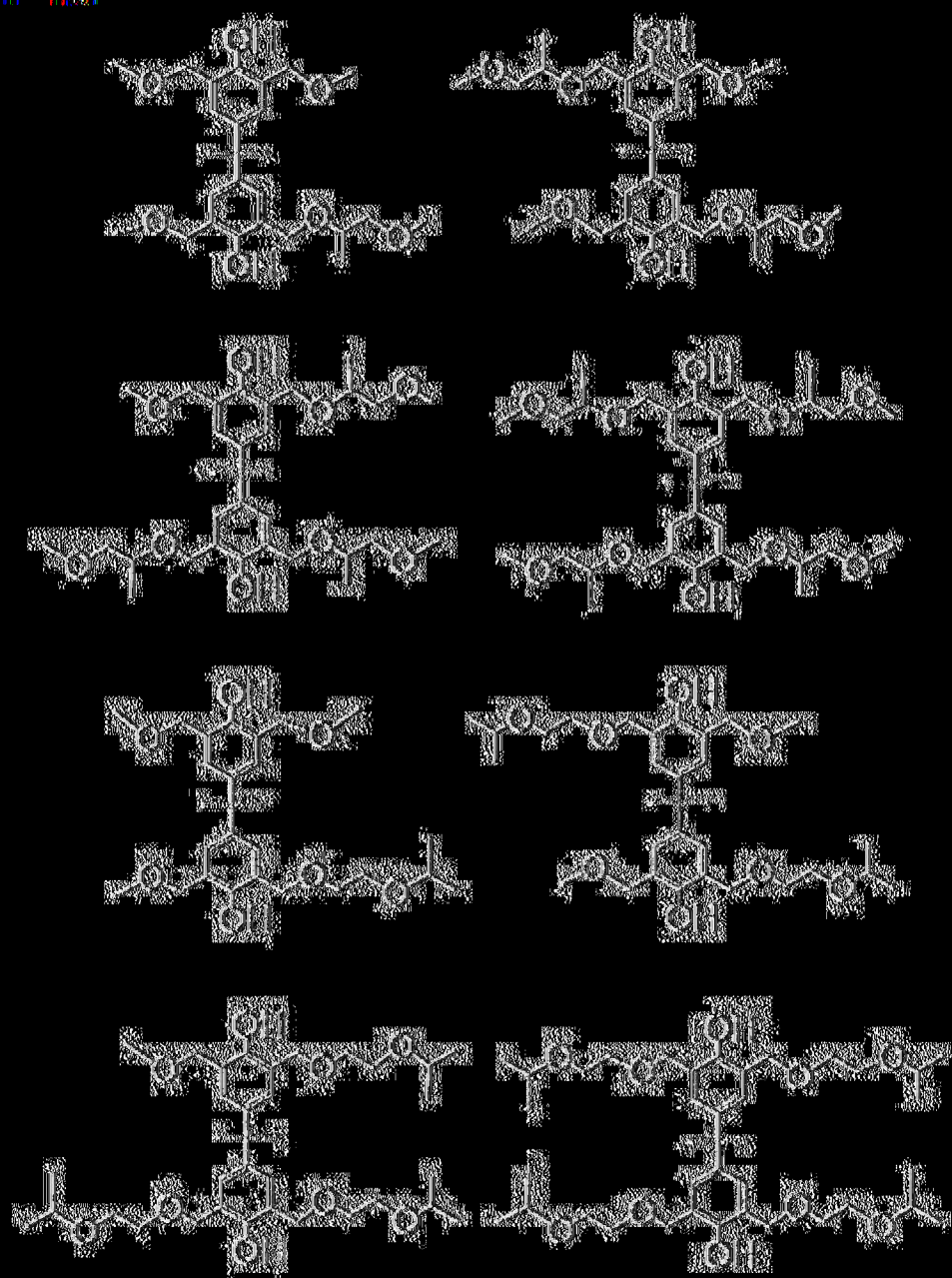
圖 6



【表 6-7】

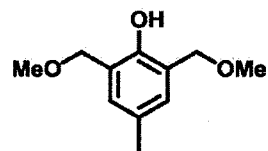
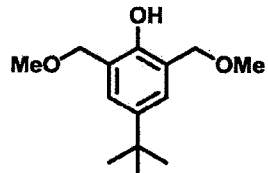
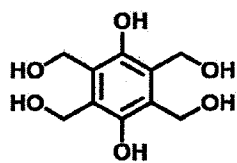
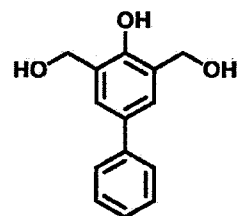
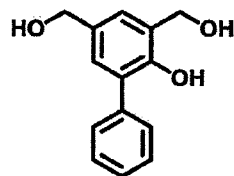
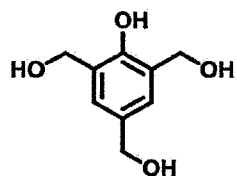
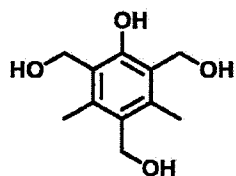
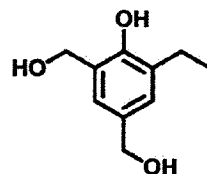
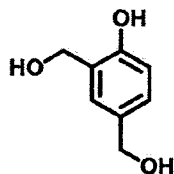
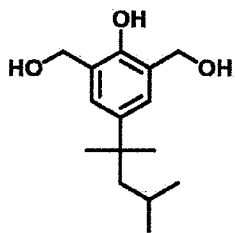
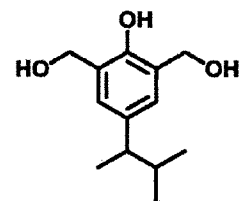
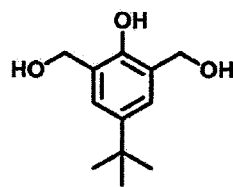
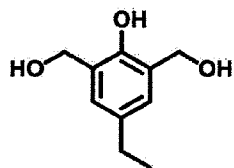
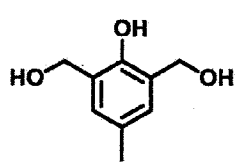


[化 6.8]

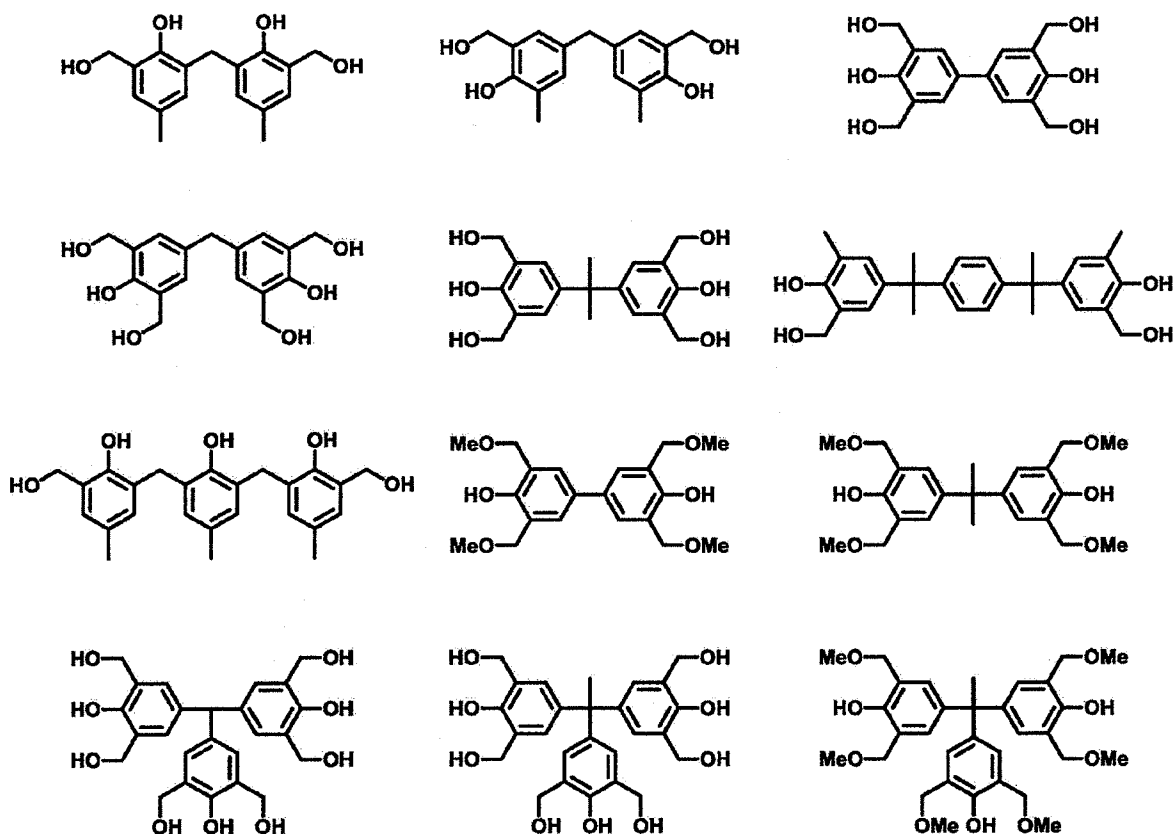


[0086] 作為式(G-3)或式(G-4)所示的化合物，能夠列舉例如以下的化合物。

【化 6 9】



【化 7 0】



上述化合物能夠以旭有機材工業(股)、本州化學工業(股)的產品而獲得。作為產品，能夠列舉例如旭有機材工業(股)的商品名TMOM-BP。

【0087】此等之中，較佳為乙炔脲化合物，具體而言較佳為四羥甲基乙炔脲、四甲氧基乙炔脲、四甲氧基甲基乙炔脲、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1至4個經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1至4個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物，進而較佳為四甲氧基甲基乙炔脲。

【0088】作為交聯劑(D)的分子量無特殊限制，較佳為500以下。

【0089】阻劑下層膜形成用組成物中的交聯劑(D)的

含量無特殊限制，相對於聚合物(A)，例如為1質量%~50質量%、較佳為5質量%~40質量%。

【0090】

<硬化觸媒(E)>

作為阻劑下層膜形成用組成物的可選成分而包含的硬化觸媒(E)能夠使用熱酸產生劑、光酸產生劑的任一者，較佳為使用熱酸產生劑。

作為熱酸產生劑，能夠列舉例如，p-甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎊-p-甲苯磺酸鹽(吡啶鎊-p-甲苯磺酸)、吡啶鎊酚磺酸、吡啶鎊-p-羥基苯磺酸(p-苯磺酸吡啶鎊鹽)、吡啶鎊-三氟甲磺酸、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、苯甲酸、羥基苯甲酸、N-甲基嗎福林-p-甲苯磺酸、N-甲基嗎福林-p-羥基苯磺酸、N-甲基嗎福林-5-磺基水楊酸等磺酸化合物及羧酸化合物。

【0091】作為光酸產生劑，能夠列舉例如，鎊鹽化合物、磺醯亞胺化合物及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0092】作為鎊鹽化合物，能夠列舉例如，二苯基鎊六氟磷酸鹽、二苯基鎊鎊三氟甲磺酸鹽、二苯基鎊鎊九氟正丁烷磺酸鹽、二苯基鎊鎊全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基鎊鎊樟腦磺酸鹽、雙(4-三級丁基苯基)鎊鎊樟腦磺酸鹽及雙(4-三級丁基苯基)鎊鎊三氟甲磺酸鹽等鎊鎊鹽化合物，及三苯基鎊六氟鎊酸鹽、三苯基鎊九氟正丁烷磺酸鹽、三苯基鎊樟腦磺酸鹽及三苯基鎊三氟甲磺酸鹽等鎊鹽化合物

等。

【0093】作為磺醯亞胺化合物，能夠列舉例如N-(三氟甲烷磺醯基氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯基氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯基氧基)琥珀醯亞胺及N-(三氟甲烷磺醯基氧基)萘二甲醯亞胺等。

【0094】作為二磺醯基重氮甲烷化合物，能夠列舉例如，雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷及甲基磺醯基-p-甲苯磺醯基重氮甲烷等。

【0095】硬化觸媒(E)可僅使用一種或可組合二種以上使用。

【0096】使用硬化觸媒(E)的情況，該硬化觸媒(E)的含有比例為相對於交聯劑(D)，例如為0.1質量%~50質量%、較佳為1質量%~30質量%。

【0097】

<其他成分>

阻劑下層膜形成用組成物為了不發生針孔、條紋等，進一步提升對於不均勻表面的塗佈性，可進一步添加界面活性劑。

【0098】作為界面活性劑，能夠列舉例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類，聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚類，聚氧乙烯·聚氧

丙烯嵌段共聚物類、山梨糖醇單月桂酸酯、山梨糖醇單棕櫚酸酯、山梨糖醇單硬脂酸酯、山梨糖醇單油酸酯、山梨糖醇三油酸酯、山梨糖醇三硬脂酸酯等山梨糖醇脂肪酸酯類，聚氧乙烯山梨糖醇單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯類等非離子系界面活性劑、EFTO EF301、EF303、EF352(Tochem Products(股)製、商品名)、Megafac F171、F173、R-30(DIC(股)製、商品名)、FLUORAD FC430、FC431(住友3M(股)製、商品名)、Asahi Guard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC(股)製、商品名)等氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製)等。

此等的界面活性劑的摻合量相對於阻劑下層膜形成用組成物的全固形份通常為2.0質量%以下、較佳為1.0質量%以下。

此等的界面活性劑可單獨添加，或亦能夠以2種以上的組合添加。

【0099】 本發明的阻劑下層膜形成用組成物所包含的固形份，亦即扣除前述溶劑的成分為例如0.01質量%~10質量%。

【0100】 由阻劑下層膜形成用組成物所形成的阻劑下層膜的水接觸角為例如， 40° ~ 80° 、 45° ~ 75° 或 50° ~ 70° 。

阻劑下層膜為例如將阻劑下層膜形成用組成物塗佈於矽晶圓上，在 205℃ 烘烤 60 秒鐘時的膜厚 5nm 的阻劑下層膜。

水接觸角能夠使用例如全自動接觸角計 DM-701(協和界面科學(股)公司製)藉由液滴法而求取。

【0101】

(阻劑下層膜)

本發明的阻劑下層膜為前述阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

阻劑下層膜能夠藉由例如將前述阻劑下層膜形成用組成物塗佈於半導體基板上進行燒成而製造。

【0102】作為阻劑下層膜形成用組成物所塗佈的半導體基板，能夠列舉例如，矽晶圓、鍺晶圓及砷化鎵、磷化銦、氮化鎵、氮化銦、氮化鋁等化合物半導體晶圓。

【0103】使用表面形成有無機膜的半導體基板的情況時，該無機膜例如藉由 ALD(原子層沉積)法、CVD(化學氣相沉積)法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋塗法(spin-on-glass: SOG)而形成。作為前述無機膜，能夠列舉例如，多晶矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氮化氧化鈦膜、鎢膜、氮化鎵膜及砷化鎵膜。

【0104】於此種的半導體基板上，藉由旋塗器、塗佈機等適當塗佈方法塗佈本發明的阻劑下層膜形成用組成物。之後，使用加熱板等加熱方法藉由烘烤形成阻劑下層

膜。作為烘烤條件，從烘烤溫度 100°C ~ 400°C 、烘烤時間0.3分鐘~60分鐘中適當選擇。較佳為烘烤溫度 120°C ~ 350°C 、烘烤時間0.5分鐘~30分鐘，進而較佳為烘烤溫度 150°C ~ 300°C 、烘烤時間0.8分鐘~10分鐘。

【0105】阻劑下層膜的水接觸角為例如， 40° ~ 80° 、 45° ~ 75° 或 50° ~ 70° 。

水接觸角例如能夠使用全自動接觸角計DM-701(協和界面科學(股)公司製)藉由液滴法而求取。

【0106】作為阻劑下層膜的膜厚，例如為
0.001 μm (1nm)~10 μm 、0.002 μm (2nm)~1 μm 、
0.005 μm (5nm)~0.5 μm (500nm)、0.001 μm (1nm)~
0.05 μm (50nm)、0.002 μm (2nm)~0.05 μm (50nm)、
0.003 μm (3nm)~0.05 μm (50nm)、0.004 μm (4nm)~
0.05 μm (50nm)、0.005 μm (5nm)~0.05 μm (50nm)、
0.003 μm (3nm)~0.03 μm (30nm)、0.003 μm (3nm)~
0.02 μm (20nm)、0.005 μm (5nm)~0.02 μm (20nm)、
0.005 μm (5nm)~0.02 μm (20nm)、0.003 μm (3nm)~
0.01 μm (10nm)、0.005 μm (5nm)~0.01 μm (10nm)、
0.003 μm (3nm)~0.006 μm (6nm)或0.005 μm (5nm)。

【0107】本說明書中的阻劑下層膜的膜厚的測定方法，如同下述。

- 測定裝置名：橢圓偏光式膜厚測定裝置RE-3100 (SCREEN(股))

- SWE(單波長橢圓偏光儀)模式

- 8點的算術平均(例如，於晶圓X方向以1cm間隔測定8點)

【0108】

(積層體)

本發明的積層體具備半導體基板，及本發明的阻劑下層膜。

作為半導體基板，能夠列舉例如前述的半導體基板。

阻劑下層膜，例如配置於半導體基板上。

【0109】

(半導體元件的製造方法、圖型形成方法)

本發明的半導體元件的製造方法至少包含以下的步驟。

- 於半導體基板上，使用本發明的阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜之步驟，及

- 於阻劑下層膜上形成阻劑膜之步驟。

【0110】 本發明的圖型形成方法至少包含以下的步驟。

- 於半導體基板上，使用本發明的阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜之步驟，

- 於阻劑下層膜上，形成阻劑膜之步驟，

- 對於阻劑膜照射光或電子束，接著，將阻劑膜進行顯影，獲得阻劑圖型之步驟，及

- 使用阻劑圖型作為遮罩，蝕刻阻劑下層膜之步驟。

【0111】 通常，在阻劑下層膜上形成阻劑層形成。

作為阻劑層的膜厚，較佳為200nm以下、進而較佳為150nm以下、更佳為100nm以下、特佳為80nm以下。再者，作為阻劑層的膜厚，較佳為10nm以上、進而較佳為20nm以上、特佳為30nm以上。

【0112】作為在阻劑下層膜上以周知的方法(例如，阻劑組成物的塗佈及燒成)所形成的阻劑，只要是對於照射所使用的光或電子束(EB)有反應者則無特殊限定。能夠使用負型光阻劑及正型光阻劑的任一者。

又，本說明書中對EB有反應的阻劑也稱為光阻劑。

作為光阻劑，具有：由酚醛清漆樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所形成之正型光阻劑，具有藉由酸而分解提升鹼溶解速度之基的黏結劑與光酸產生劑所形成的化學增幅型光阻劑，藉由酸而分解使光阻劑的鹼溶解速度上升之低分子化合物與鹼可溶性黏結劑與光酸產生劑所形成之化學增幅型光阻劑，及具有藉由酸而分解提升鹼溶解速度之基的黏結劑與藉由酸而分解使光阻劑的鹼溶解速度上升之低分子化合物與光酸產生劑所形成之化學增幅型光阻劑，含有金屬元素之阻劑等。能夠列舉例如，JSR(股)製商品名V146G、Shipley公司製商品名APEX-E、住友化學(股)製商品名PAR710及信越化學工業(股)製商品名AR2772、SEPR430等。再者，能夠列舉例如如同記載於Proc. SPIE, Vol.3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol.3999, 357-364 (2000)、Proc. SPIE, Vol.3999, 365-374 (2000)之含氟原子聚合物系光阻劑。

【 0113 】 再者，能夠使用 WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、日本特開 2018-180525、WO2018/190088、日本特開 2018-070596、日本特開 2018-028090、日本特開 2016-153409、日本特開 2016-130240、日本特開 2016-108325、日本特開 2016-047920、日本特開 2016-035570、日本特開 2016-035567、日本特開 2016-035565、日本特開 2019-101417、日本特開 2019-117373、日本特開 2019-052294、日本特開 2019-008280、日本特開 2019-008279、日本特開 2019-003176、日本特開 2019-003175、日本特開 2018-197853、日本特開 2019-191298、日本特開 2019-061217、日本特開 2018-045152、日本特開 2018-022039、日本特開 2016-090441、日本特開 2015-10878、日本特開 2012-168279、日本特開 2012-022261、日本特開 2012-022258、日本特開 2011-043749、日本特開 2010-181857、日本特開 2010-128369、WO2018/031896、日本特開 2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、日本特開 2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、日本特開 2016-29498、日本特開 2011-253185 等所記載的阻劑組

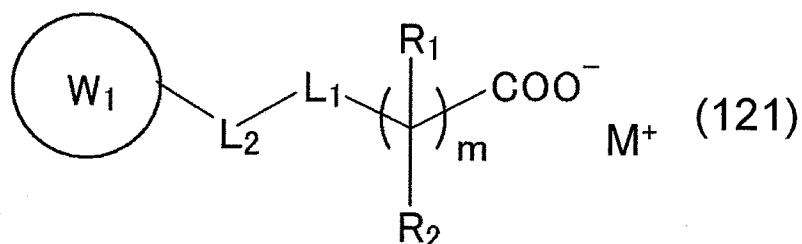
成物、感放射性樹脂組成物、基於有機金屬溶液之高解析度圖型組成物等所謂的阻劑組成物、含金屬阻劑組成物，但不限定於此。

【0114】作為阻劑組成物，能夠列舉例如以下的組成物。

【0115】包含具有重複單元之樹脂A，及下述通式(121)所示的化合物之感活性光線性或感放射線性樹脂組成物，該重複單元具有以藉由酸的作用而脫離之保護基所保護的極性基之酸分解性基。

【0116】

【化7 1】



通式(121)中， m 表示1~6的整數。

R_1 及 R_2 各自獨立地表示氟原子或全氟烷基。

L_1 表示-O-、-S-、-COO-、-SO₂-或-SO₃-。

L_2 表示亦可具有取代基之伸烷基或單鍵。

W_1 表示亦可具有取代基之環狀有機基。

M^+ 表示陽離子。

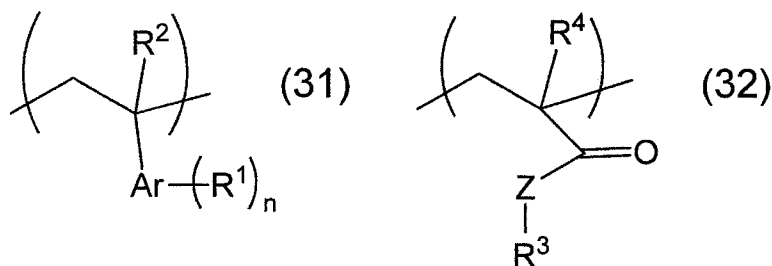
【0117】含有具有金屬-氧共價鍵之化合物及溶劑，構成上述化合物之金屬元素屬於元素週期表第3族~第15族的第3週期~第7週期之極紫外線或電子束微影用含金屬之

膜形成組成物。

【0118】含有具有下述式(31)所示的第1結構單元及包含下述式(32)所示的酸解離性基之第2結構單元之聚合物，及酸產生劑之感放射線性樹脂組成物。

【0119】

【化72】

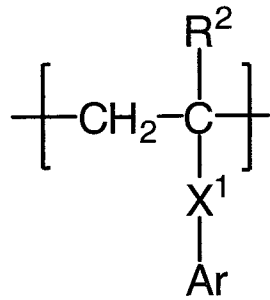


(式(31)中，Ar為從碳原子數6~20芳烴去除(n+1)個氫原子之基。R¹為羥基、氫硫基或碳原子數1~20的1價的有機基。n為0~11的整數。n為2以上的情況時，複數的R¹為相同或相異。R²為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。式(32)中，R³為包含上述酸解離性基之碳原子數1~20的1價的基。Z為單鍵、氧原子或硫原子。R⁴為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。)

【0120】含有樹脂(A1)及酸產生劑之阻劑組成物，樹脂(A1)含有具有環狀碳酸酯結構之結構單元、下述式所示的結構單元及具有酸不穩定基之結構單元。

【0121】

【化 7 3】



[式中，

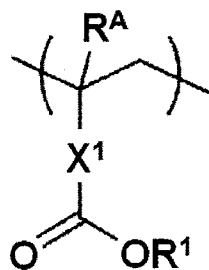
R^2 表示亦可具有鹵素原子之碳原子數1~6的烷基、氫原子或鹵素原子， X^1 表示單鍵、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 或 $-\text{CO}-\text{NR}^4-*$ ，*表示與 $-\text{Ar}$ 的鍵結鍵， R^4 表示氫原子或碳原子數1~4的烷基， Ar 表示亦可具有選自由羥基及羧基所成群組之1以上的基之碳原子數6~20的芳香族烴基。]

【0122】作為阻劑膜，能夠列舉例如下述。

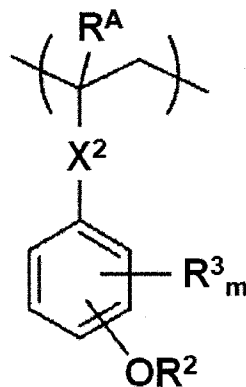
【0123】包含基材樹脂之阻劑膜，基材樹脂含有下述式(a1)所示的重複單元及/或下述式(a2)所示的重複單元，與藉由曝光產生鍵結於聚合物主鏈之酸之重複單元。

【0124】

【化 7 4】



(a1)



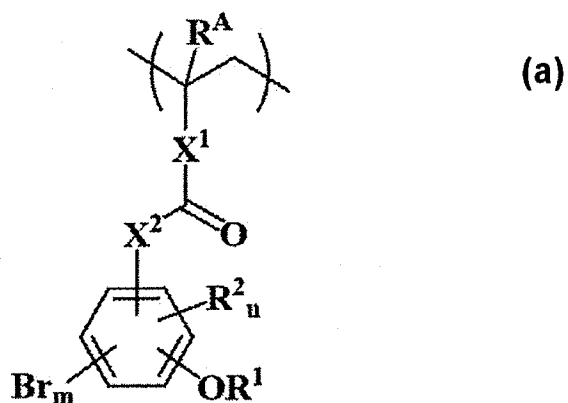
(a2)

單鍵、醚基、酯基或碳原子數 1~12 的直鏈狀、分支狀或者環狀的伸烷基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分亦可被醚基或酯基取代。 $Rf^1 \sim Rf^4$ 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，至少 1 個為氟原子或三氟甲基。再者， Rf^1 及 Rf^2 亦可合併形成羰基。 $R^1 \sim R^5$ 各自獨立地為直鏈狀、分支狀或者環狀的碳原子數 1~12 的烷基、直鏈狀、分支狀或者環狀的碳原子數 2~12 的烯基、碳原子數 2~12 的炔基、碳原子數 6~20 的芳基、碳原子數 7~12 的芳烷基或碳原子數 7~12 的芳基氧基烷基，此等的基的氫原子的一部分或全部亦可被羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基 (Sultone)、磺基或含銻鹽基所取代，構成此等的基的亞甲基的一部分亦可被醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。再者，亦可 R^1 與 R^2 鍵結與此等所鍵結的硫原子共同形成環。)

【0128】包含基材樹脂之阻劑材料，基材樹脂包含含有下述式 (a) 所示的重複單元之聚合物。

【0129】

【化 7 6】



(式(a)中， R^A 為氫原子或甲基。 R^1 為氫原子或酸不穩定基。 R^2 為直鏈狀、分支狀或者環狀的碳原子數1~6的烷基或溴以外的鹵素原子。 X^1 為單鍵或者伸苯基、或亦可含有酯基或者內酯環之直鏈狀、分支狀或者環狀的碳原子數1~12的伸烷基。 X^2 為-O-、-O-CH₂-或-NH-。 m 為1~4的整數。 u 為0~3的整數。惟， $m+u$ 為1~4的整數。)

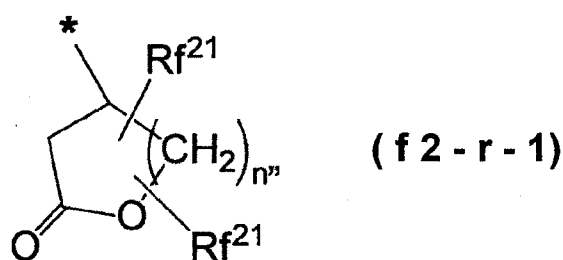
【0130】一種阻劑組成物，其為藉由曝光而產生酸，藉由酸的作用而改變對於顯影液的溶解性之阻劑組成物，

含有藉由酸的作用而改變對於顯影液的溶解性之基材成分(A)，及對於鹼顯影液顯示分解性之氟添加劑成分(F)，

前述氟添加劑成分(F)含有氟樹脂成分(F1)，氟樹脂成分(F1)具有包含鹼解離性基的結構單元(f1)及包含下述通式(f2-r-1)所示的基的結構單元(f2)。

【0131】

【化77】



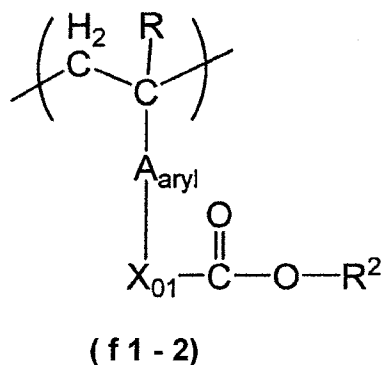
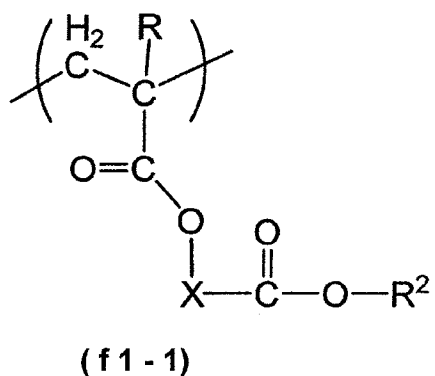
[式(f2-r-1)中， Rf^{21} 各自獨立地為氫原子、烷基、烷氧基、羥基、羥基烷基或氰基。 n 為0~2的整數。*為鍵結鍵。]

【0132】前述結構單元(f1)包含下述通式(f1-1)所示的

結構單元或下述通式 (f1-2) 所示的結構單元。

【0133】

【化78】



[式 (f1-1)、(f1-2) 中，R 各自獨立地為氫原子、碳原子數 1~5 的烷基或碳原子數 1~5 的鹵化烷基。X 為不具有酸解離性部位的 2 價的連結基。A_{aryl} 為亦可具有取代基之 2 價的芳香族環式基。X₀₁ 單鍵或 2 價的連結基。R² 各自獨立地為具有氟原子之有機基。]

【0134】作為塗覆、塗覆溶液及塗覆組成物，能夠列舉例如下述。

【0135】包含藉由金屬碳鍵及/或金屬羧酸鹽鍵而具有有機配位子之金屬氧-羥 (oxo-hydroxo) 網絡之塗覆。

【0136】無機氧/羥基質的組成物。

【0137】一種塗覆溶液，其為包含有機溶劑、第一有機金屬組成物及水解性的金屬化合物之塗覆溶液；第一有機金屬組成物為由式 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ (在此， $0 < z \leq 2$ 及 $0 < (z+x) \leq 4$)、式 $\text{R}'_n\text{SnX}_{4-n}$ (在此， $n=1$ 或 2) 或此等的混合物所示，在此 R 及 R' 獨立地為具有 1~31 個碳原子之烴基

(hydrocarbonyl group)，及X為具有對於Sn的水解性鍵之配位子或此等的組合；及水解性的金屬化合物為式 MX'_v (在此，M為選擇自元素週期表的第2~16族之金屬， $v=2\sim6$ 的數，及X'為具有水解性的M-X鍵之配位子或此等的組合)所示。

【0138】一種塗覆溶液，其為包含有機溶劑及式 $\text{RSnO}_{(3/2-x/2)}(\text{OH})_x$ (式中， $0 < x < 3$)所示的第1有機金屬化合物之塗覆溶液，前述溶液中包含約0.0025M~約1.5M的錫，R為具有3~31個碳原子之烷基或環烷基，前述烷基或環烷基在二級或三級碳原子中與錫鍵結。

【0139】一種無機圖型形成前驅物水溶液，其為包含水、金屬次氧化物陽離子、多原子無機陰離子及包含過氧化物基而成之感放射線配位基之混合物而成。

【0140】光或電子束的照射例如，透過用於形成預定圖型的遮罩(reticule)而進行。例如使用i射線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV(極紫外線)或EB(電子束)。本發明的阻劑下層膜形成用組成物較佳為適合用於EB(電子束)或EUV(極紫外線：13.5nm)照射用，進而較佳為適合用於EUV(極紫外線)曝光用。

作為電子束的照射能量及光的曝光量無特殊限制。

【0141】光或電子束的照射後且顯影之前，亦可進行烘烤(PEB：Post Exposure Bake)。

作為烘烤溫度無特殊限制，較佳為 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 、進而較佳為 $70^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 、特佳為 $75^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 。

作為烘烤時間無特殊限制，較佳為1秒鐘~10分鐘、進而較佳為10秒鐘~5分鐘、特佳為30秒鐘~3分鐘。

【0142】顯影，例如能夠使用鹼顯影液。

作為顯影溫度，能夠列舉例如5°C~50°C。

作為顯影時間，能夠列舉例如10秒鐘~300秒鐘。

作為鹼顯影液，能夠使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類，乙胺、正丙胺等第一胺類，二乙胺、二正丁基胺等第二胺類，三乙胺、甲基二乙胺等第三胺類，二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類，四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、膽鹼等四級銨鹽，吡咯、哌啶等的環狀胺類，等的鹼類水溶液。進而，能夠於上述鹼類水溶液添加適當量的異丙醇等醇類、非離子性系等界面活性劑而使用。此等之中較佳顯影液為四級銨鹽的水溶液，更佳為四甲基氫氧化銨的水溶液及膽鹼的水溶液。進而，也能夠於此等的顯影液添加界面活性劑等。也能夠使用以乙酸丁酯等有機溶劑代替鹼顯影液進行顯影，將光阻劑的未提升鹼溶解速度的部分進行顯影的方法。

【0143】接著，將形成的阻劑圖型作為遮罩蝕刻阻劑下層膜。蝕刻可為乾式蝕刻，亦可為濕式蝕刻，較佳為乾式蝕刻。

在使用的半導體基板的表面形成有前述無機膜的情況時，使該無機膜的表面露出，所使用的半導體基板的表面未形成有前述無機膜的情況時，使該半導體基板的表面露

出。之後經過將半導體基板藉由周知方法(乾式蝕刻法等)加工半導體基板的步驟，能夠製造半導體元件。

[實施例]

【0144】接著，列舉實施例具體地說明本發明的內容，但本發明不受此等限制。

【0145】

<分子量的測定>

本說明書的下述合成例1~10、比較合成例1所示的聚合物的重量平均分子量為藉由凝膠滲透層析法(以下簡稱為GPC)的測定結果。測定使用東曹(股)製GPC裝置，測定條件等如同下述。

- GPC管柱：TSK gel Super-Multipore HZ-N (2根)
- 管柱溫度：40℃
- 溶劑：四氫呋喃(THF)
- 流量：0.35ml/分
- 標準試樣：聚苯乙烯(東曹(股)製)

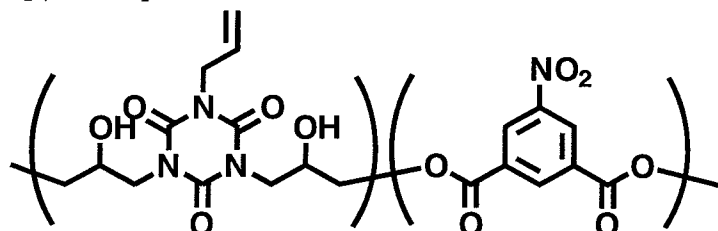
【0146】

<合成例1>

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸(四國化成工業股份有限公司製)6.00g、5-硝基間苯二甲酸(東京化成工業(股)製)4.76g及四丁基鎘溴化物(北興化學工業(股)製)0.55g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚45.68g並溶解。將反應容器以氫取代後，在140℃使其反應24小時，

獲得包含聚合物 1 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 1 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 5,400、分散度為 3.4。將聚合物 1 中存在的結構顯示於下述式。

【化 79】

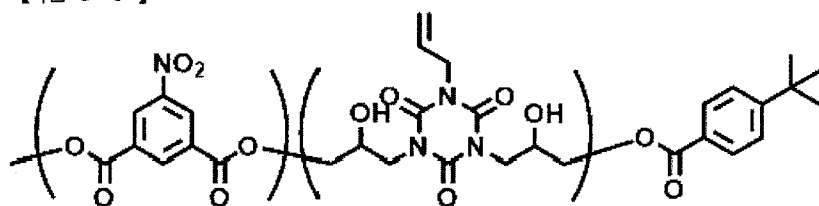


【0147】

<合成例 2>

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸(四國化成工業股份有限公司製)5.00g、5-硝基間苯二甲酸(東京化成工業(股)製)3.39g、4-三級丁基苯甲酸(東京化成工業(股)製)0.64g及四丁基鎘溴化物(北興化學工業(股)製)0.46g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 22.11g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 2 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 2 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 3,800、分散度為 2.5。聚合物 2 中存在的結構顯示於下述式。

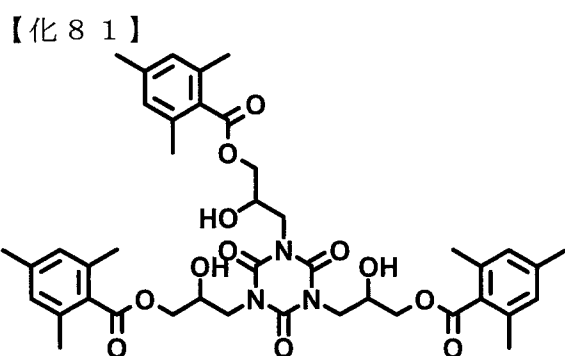
【化 80】



【0148】

<合成例 3>

將 1,3,5-參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸(產品名：TEPIC-SS、日產化學(股)製)4.00g、2,4,6-三甲基苯甲酸(東京化成工業(股)製)6.65g及四丁基磷溴化物(北興化學工業(股)製)0.51g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 26.03g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 3 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 3 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 690、分散度為 1.0。聚合物 3 中存在的結構顯示於下述式。

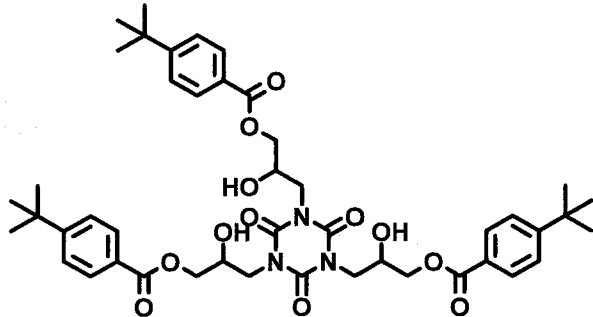


【0149】

<合成例 4>

將 1,3,5-參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸(產品名：TEPIC-SS、日產化學(股)製)4.00g、4-三級丁基苯甲酸(東京化成工業(股)製)7.22g及四丁基磷溴化物(北興化學工業(股)製)0.51g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 27.36g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 4 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 4 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 910、分散度為 1.0。聚合物 4 中存在的結構顯示於下述式。

【化 8 2】

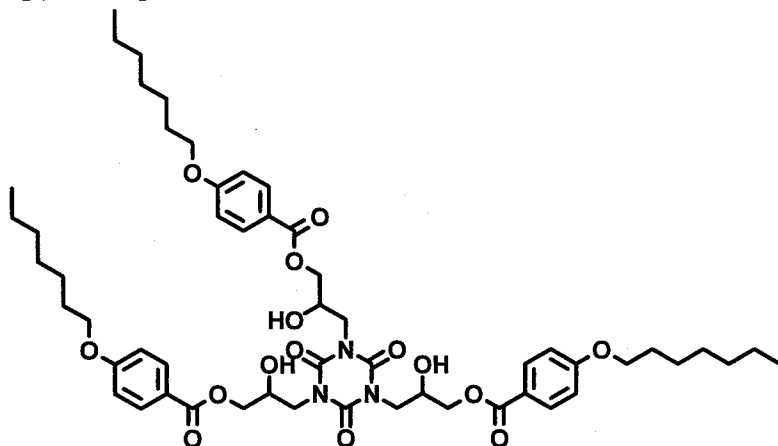


【 0150】

<合成例 5>

將 1,3,5-參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸(產品名：TEPIC-SS、日產化學(股)製)3.00g、4-(庚基氧基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)7.11g及四丁基磷溴化物(北興化學工業(股)製)0.38g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 24.49g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 5 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 5 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 1,200、分散度為 1.0。聚合物 5 中存在的結構顯示於下述式。

【化 8 3】

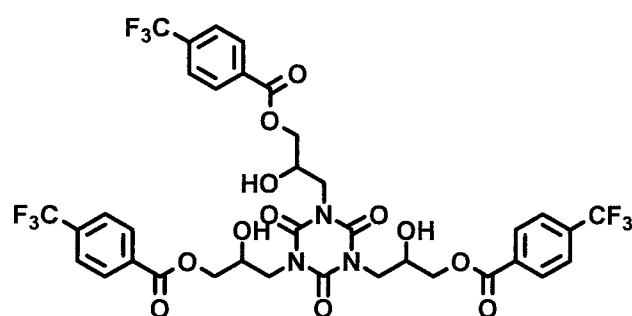


【 0151】

<合成例 6>

將 1,3,5-參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸(產品名：TEPIC-SS、日產化學(股)製)3.00g、4-(三氟甲基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)5.77g及四丁基磷溴化物(北興化學工業(股)製)0.38g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 21.36g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 6 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 6 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 890、分散度為 1.0。聚合物 6 中存在的結構顯示於下述式。

【化 8 4】



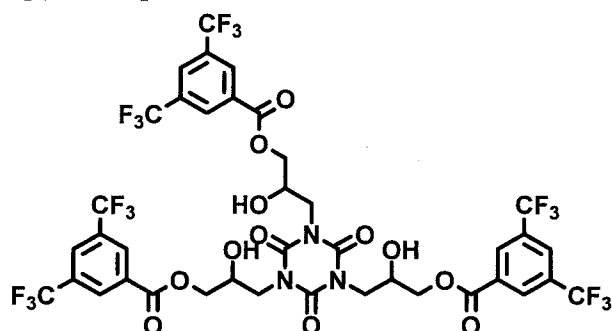
【0152】

<合成例 7>

將 1,3,5-參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸(產品名：TEPIC-SS、日產化學(股)製)4.00g、3,5-雙(三氟甲基)苯甲酸(東京化成工業(股)製)10.45g及四丁基磷溴化物(北興化學工業(股)製)0.51g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 34.90g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 7 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 7 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 1030、分散度為 1.0。聚合物 7 中存在的結構顯示於下述

式。

【化 8 5】

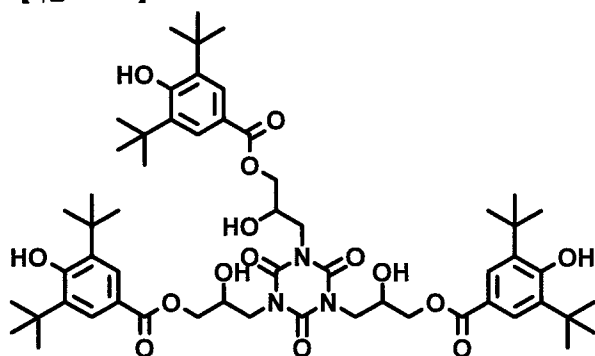


【 0153】

<合成例 8>

將 1,3,5-參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸(產品名：TEPIC-SS、日產化學(股)製)5.00g、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸(東京化成工業(股)製)13.80g及四丁基磷溴化物(北興化學工業(股)製)0.64g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 19.43g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 8 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 8 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 1,060、分散度為 1.2。聚合物 8 中存在的結構顯示於下述式。

【化 8 6】

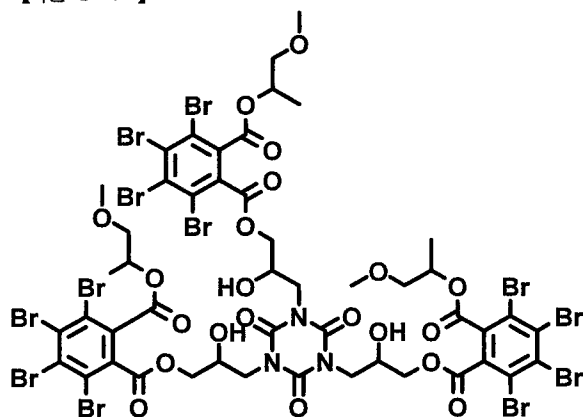


【0154】

<合成例 9>

將 1,3,5-參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸(產品名：TEPIC-SS、日產化學(股)製)2.00g、四溴鄰苯二甲酸酐(Modori kagaku(股)製)9.39g及四丁基鏷溴化物(北興化學工業(股)製)0.26g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 27.16g並溶解。將反應容器以氮取代後，在 140℃使其反應 24小時，獲得包含聚合物 9 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 9 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 910、分散度為 1.0。聚合物 9 中存在的結構顯示於下述式。

【化 8 7】



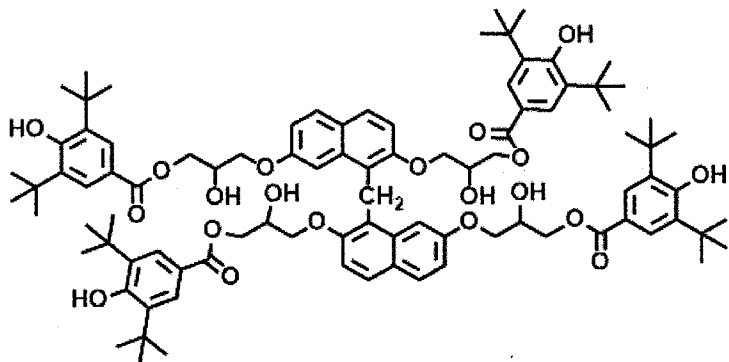
【0155】

<合成例 10>

將商品名 EPICLON HP-4700(DIC(股)製)2.00g、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸(東京化成工業(股)製)3.41g及四丁基鏷溴化物(北興化學工業(股)製)0.16g加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 5.56g並溶解。將反應容器以氮取代

後，在 140℃ 使其反應 24 小時，獲得包含聚合物 10 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的聚合物 10 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 2,010、分散度為 1.6。聚合物 10 中存在的結構顯示於下述式。

【化 8 8】

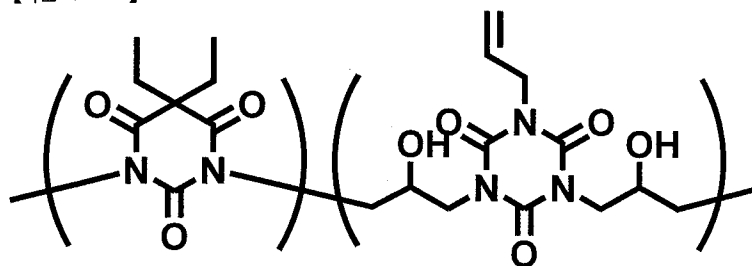


【0156】

<比較合成例 1>

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸(四國化成工業股份有限公司製)100.00g、5,5-二乙基巴比妥酸 66.4g 及苯甲基三乙基銨氯化物 4.1g 加入於反應容器中的丙二醇單甲醚 682.00g 並溶解。將反應容器以氮取代後，在 130℃ 使其反應 24 小時，獲得包含比較聚合物 1 的溶液。進行 GPC 分析時，獲得的比較聚合物 1 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 6,800、分散度為 4.8。比較聚合物 1 中存在的結構顯示於下述式。

【化 8 9】



【0157】

(阻劑下層膜形成用組成物的調製)

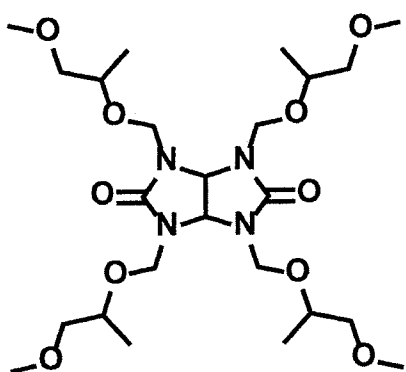
(實施例、比較例)

將上述合成例1~10、比較合成例1所獲得的聚合物、交聯劑、硬化觸媒、溶劑以表1-1、表1-2顯示的比例，以固形份成為約0.19質量%的方式進行混合，藉由以0.1 μm 的氟樹脂製的過濾器進行過濾，分別調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0158】表1-1、表1-2中的簡稱的含意如同下述。

- PL-LI：四甲氧基甲基乙炔脲
- PGME-PL：咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮,四氫-1,3,4,6-肆[(2-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基]-(下述結構式) (Imidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1H,3H)-dione,tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis[(2-methoxy-1-methylethoxy)methyl]-(下述結構式))

【化90】



- PyPSA：吡啶鎊-p-羥基苯磺酸
- R-30N：界面活性劑(DIC(公司)製)
- PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

・ PGME：丙二醇單甲醚

各添加量以質量份表示，溶劑以組成比表示。

【0159】

【表 1 - 1】

	聚合物	交聯劑	硬化觸媒	添加劑	溶劑	
實施例 1	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 3	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 2	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 4	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 3	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 5	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 4	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 6	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 5	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 7	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 6	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 8	PGME	PGMEA
(質量份)	0.141	0.039	0.004	0.007	90	10
實施例 7	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 8	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 8	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 9	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 9	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	合成例 10	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
實施例 10	合成例 2	PGME-PL	PyPSA	合成例 8	PGME	PGMEA
(質量份)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10

【0160】

【表 1 - 2】

	聚合物	交聯劑	硬化觸媒	界面 活性劑	溶劑	
比較例 1	比較合成例 1	PL-LI	PyPSA	R-30N	PGME	PGMEA
(質量份)	0.149	0.037	0.003	0.001	70	30
比較例 2	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	-	PGME	PGMEA
(質量份)	0.149	0.037	0.003	-	90	10

【0161】

(對光阻劑溶劑的溶出試驗)

將實施例 1~10、比較例 1 及比較例 2 的阻劑下層膜形成用組成物分別使用旋塗器塗佈於矽晶圓上。將此矽晶圓在加熱板上以 205℃ 烘烤 60 秒鐘，獲得膜厚 5nm 的膜。將此等阻劑下層膜浸漬於使用於光阻劑的溶劑之丙二醇單甲醚/丙二醇單甲醚乙酸酯=70/30(質量比)的混合溶液，膜厚變化為 5Å 以下的情況時設為「良」、超過 5Å 的情況時設為「不良」，將其結果顯示於表 2。

【0162】

【表 2】

	溶出試驗
實施例 1	良
實施例 2	良
實施例 3	良
實施例 4	良
實施例 5	良
實施例 6	良
實施例 7	良
實施例 8	良
實施例 9	良
實施例 10	良
比較例 1	良
比較例 2	良

【0163】

(水接觸角的測定)

藉由水接觸角的測定確認是否因添加疏水性添加劑而提升阻劑下層膜的表面的疏水性。

將實施例 1~10 及比較例 2 的阻劑下層膜形成用組成物分別使用旋塗器塗佈於矽晶圓上。將此矽晶圓於加熱板上以 205℃ 烘烤 60 秒鐘，獲得膜厚 5nm 的膜。將此等阻劑下層膜使用全自動接觸角計 DM-701(協和界面科學(股)公司製)藉由液滴法測定水的接觸角。將其結果顯示於表 3。

【 0164 】

【表 3】

	接觸角 (°)
實施例 1	57
實施例 2	64
實施例 3	66
實施例 4	62
實施例 5	68
實施例 6	56
實施例 7	62
實施例 8	54
實施例 9	63
實施例 10	69
比較例 2	50

確認到藉由疏水性添加劑的添加，接觸角變大之事項。

由此確認到，藉由疏水性添加劑的添加，提高阻劑下層膜的表面的疏水性。

【 0165 】

(阻劑製圖評價)

[藉由電子束繪圖裝置之阻劑圖型的形成試驗]

將實施例 1~10、比較例 1 及比較例 2 的阻劑下層膜形成用組成物分別使用旋塗器塗佈於矽晶圓上。將此矽晶圓於

加熱板上以 205℃ 烘烤 60 秒鐘，獲得膜厚 5nm 的阻劑下層膜。於此阻劑下層膜上，將 EUV 用正型阻劑溶液進行旋轉塗佈，於 105℃ 加熱 60 秒鐘，形成 EUV 阻劑膜。對此阻劑膜使用電子束繪圖裝置 (ELS-G130)，以預定的條件進行曝光。曝光後，在 95℃ 進行 60 秒鐘烘烤 (PEB)，於冷卻板上冷卻至室溫，作為光阻劑用顯影液使用 2.38% 四甲基氫氧化銨水溶液 (東京應化工業 (股) 製、商品名 NMD-3)，進行 30 秒鐘覆液 (puddle) 顯影。形成線尺寸為 18nm~32nm 的阻劑圖型。阻劑圖型的長度測量使用掃描式電子顯微鏡 (日立 High-Technologies (股) 製、CG4100)。

針對如此進行所獲得的光阻劑圖型，進行 28nm 的線和空間 (L/S) 的形成。確認到實施例 1~10 的全部的情況形成 28nm L/S 圖型。再者，將形成 28nm 線 / 56nm 節距 (線和空間 (L/S=1/1) 的電荷量作為最佳照射能量，將此時的照射能量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)、阻劑圖型的曝光照射區 (shot) 內未觀察到傾倒 (collapse) 的最小 CD (Critical Dimension) 尺寸及 LWR (Line Width Roughness) 顯示於表 4。確認到實施例 1~10 相較於比較例 2，降低最佳照射能量，再者確認到實施例 1~10 相較於比較例 1 提升最小 CD 尺寸、LWR 降低。

【 0166 】

【表 4】

	照射流量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	最小CD尺寸 (nm)	LWR (nm)
實施例 1	475	19.9	3.17
實施例 2	476	19.8	3.17
實施例 3	479	20.0	3.16
實施例 4	475	19.6	3.03
實施例 5	469	19.1	3.03
實施例 6	476	19.2	3.00
實施例 7	483	<19.9	3.02
實施例 8	432	21.1	3.16
實施例 9	439	21.1	3.20
實施例 10	475	20.2	3.19
比較例 1	477	21.7	3.23
比較例 2	495	<20.0	2.99

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種阻劑下層膜形成用組成物，其包含聚合物(A)、具有疏水性取代基之化合物(B)及溶劑(C)。

【請求項2】如請求項1所述之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物(A)為異三聚氰酸系聚合物、聚酯系聚合物、丙烯酸系聚合物及聚醚的至少任一者。

【請求項3】如請求項1所述之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物(A)為單元結構中具有羥基的聚合物。

【請求項4】如請求項1所述之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述化合物(B)的前述疏水性取代基為亦可被取代之芳基或亦可被取代之碳原子數1~10的烷基。

【請求項5】如請求項1所述之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述溶劑(C)包含選自由仲烷基二醇單烷基醚及仲烷基二醇單烷基醚的單羧酸酯所成群組之至少一種。

【請求項6】如請求項1所述之阻劑下層膜形成用組成物，其更包含交聯劑(D)。

【請求項7】如請求項6所述之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述交聯劑(D)為選自由胺基樹脂交聯劑及酚醛樹脂交聯劑所成群組之至少一種。

【請求項8】如請求項1所述之阻劑下層膜形成用組成物，其更包含硬化觸媒(E)。

【請求項9】一種阻劑下層膜，其為如請求項1至8的任一項所述之阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

【請求項10】一種積層體，其具備半導體基板，及如請求項9所述之阻劑下層膜。

【請求項11】一種半導體元件的製造方法，其包含：於半導體基板上，使用如請求項1至8的任一項所述之阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜之步驟，及於前述阻劑下層膜上，形成阻劑膜之步驟。

【請求項12】一種圖型形成方法，其包含：於半導體基板上，使用如請求項1至8的任一項所述之阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜之步驟，於前述阻劑下層膜上，形成阻劑膜之步驟，於前述阻劑膜照射光或電子束，接著，將前述阻劑膜進行顯影，獲得阻劑圖型之步驟，及使用前述阻劑圖型作為遮罩，蝕刻前述阻劑下層膜之步驟。