



(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 202511310 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：113116948 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 08 日

(51)Int. Cl. : C08F212/12 (2006.01) C08F212/32 (2006.01)
C08F220/18 (2006.01) C08F220/28 (2006.01)
C08F222/40 (2006.01) C08L25/02 (2006.01)
C08K5/3445 (2006.01) G03F7/11 (2006.01)
G03F7/26 (2006.01) H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2023/05/09 日本 2023-077314

(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：水落龍太 MIZUOCHI, RYUTA (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：17 項 圖式數：0 共 72 頁

(54)名稱

阻劑下層膜形成用組成物

(57)摘要

本發明提供一種阻劑下層膜形成用之組成物，其係即使使用包含鹼基性物質之基板等時，也能夠精度良好地形成光阻圖形。

本發明關於一種阻劑下層膜形成用組成物，其係在使用光阻膜或電子線阻劑膜之微影中，用來在含氮原子之基板上形成前述阻劑膜之下層膜之阻劑下層膜形成用組成物，且含有聚合物與交聯劑，前述聚合物具有構造單位(A)，該構造單位(A)具有多環芳香族構造。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

阻劑下層膜形成用組成物

【中文】

本發明提供一種阻劑下層膜形成用之組成物，其係即使使用包含鹼基性物質之基板等時，也能夠精度良好地形成光阻圖形。

本發明關於一種阻劑下層膜形成用組成物，其係在使用光阻膜或電子線阻劑膜之微影中，用來在含氮原子之基板上形成前述阻劑膜之下層膜之阻劑下層膜形成用組成物，且含有聚合物與交聯劑，前述聚合物具有構造單位(A)，該構造單位(A)具有多環芳香族構造。

【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】本發明關於阻劑下層膜形成用組成物、下層膜及半導體元件之製造方法。

【先前技術】

【0002】伴隨半導體製造過程之進展或大規模集積電路(LSI)之微細化，使用阻劑組成物之微影也進行微細加工。具體來說，有利用一種在矽晶圓等之半導體基板上形成光阻組成物之薄膜，並在其上方介隔著有描繪裝置之圖型之光罩圖型來照射紫外線等之活性光線，顯像後，將所得之光阻圖型作為保護膜，藉由將基板進行蝕刻處理，在基板表面形成對應於光阻圖型之微細凹凸之加工法等。

【0003】關於使用如此之阻劑組成物之微細加工，為了更提升精度，要求阻劑下層膜之高品質化或特性提升。例如，形成阻劑下層膜之基板或基板之膜中有包含氮原子之情況等，胺成分會從基板擴散，有時阻劑之解像度會降低(專利文獻1~3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2008-39811號公報

[專利文獻2]日本特開2008-39815號公報

[專利文獻3]日本特開2010-134437號公報

【發明內容】

[本發明欲解決之課題]

【0005】本發明提供一種使用包含氮原子之基板時，也能夠精度良好地形成光阻圖型之阻劑下層膜形成用之組成物，且曝光時，也能夠作為反射防止膜來使用之組成物。進而，提供一種組成物，其係將由本發明之組成物所形成之阻劑下層膜形成於基板上後，到圖型形成為止，經過例如數天以上的期間時，在此期間來自基板之胺成分會擴散，並能夠抑制光阻圖型之精度的降低。

[解決課題之手段]

【0006】本發明者們發現為了解決上述課題，進行縝密探討之結果發現，能夠解決上述課題，並完成具有以下主旨之本發明。

【0007】亦即，本發明包含以下型態。

[1] 一種阻劑下層膜形成用組成物，其係在使用光阻膜或電子線阻劑膜之微影中，用來在含氮原子之基板上形成前述阻劑膜之下層膜之阻劑下層膜形成用組成物，

且含有聚合物與交聯劑，

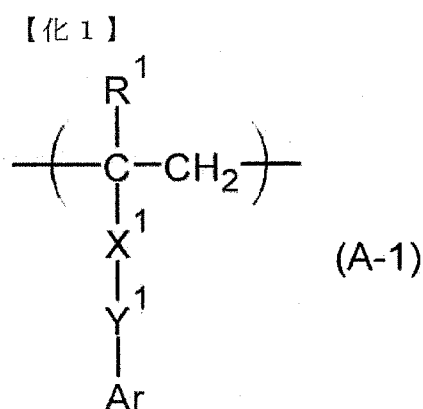
前述聚合物具有構造單位(A)，該構造單位(A)具有多

環芳香族構造。

[2] 如[1]之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物係在前述聚合物之側鏈中具有前述多環芳香族構造。

[3] 如[1]或[2]之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述多環芳香族構造為亦可經取代之選自萘、蔥、菲、芘、三亞苯、蒽、稠四苯、聯亞苯、萸及咔唑。

[4] 如[1]~[3]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述單位構造(A)為下述式(A-1)表示之單位構造，



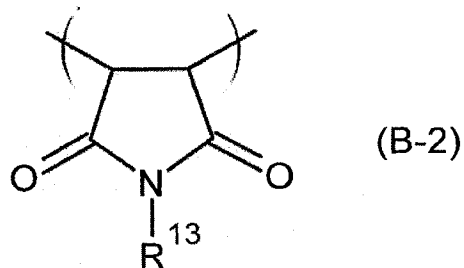
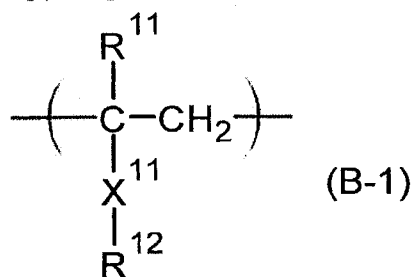
(式(A-1)中， R^1 表示氫原子或甲基， X^1 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^1 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基， Ar 表示自亦可經取代之萘、蔥、菲、芘、三亞苯、蒽、稠四苯、聯亞苯、萸或咔唑去除氫原子之1價基)。

[5] 如[1]~[4]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物進而具有具有反應性基之單位構造(B)，且前述交聯劑具有能夠與前述反應性基反應之官能基。

[6] 如[5]之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述單位構造(B)為下述式(B-1)表示之單位構造及下述式(B-2)表

示之單位構造中至少任一者，

【化 2】



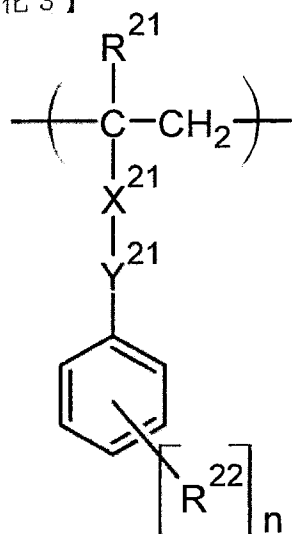
(式(B-1)中， R^{11} 表示氫原子或甲基， X^{11} 表示酯基或醯胺基， R^{12} 表示具有前述反應性基之碳原子數1~12之1價基，

式(B-2)中， R^{13} 表示具有前述反應性基之碳原子數1~12之1價基)。

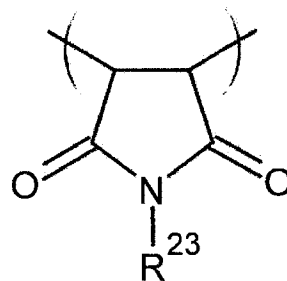
[7] 如[1]~[6]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物進而具有單位構造(C)，該單位構造(C)為具有單環芳香族構造之單位構造(C-1)及來自馬來醯亞胺構造之單位構造(C-2)中至少任一者。

[8] 如[7]之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述單位構造(C-1)為下述式(C-1-1)表示之單位構造，前述單位構造(C-2)為下述式(C-2-1)表示之單位構造，

【化 3】



(C-1-1)



(C-1-2)

(式 (C-1-1) 中， R^{21} 表示氫原子或甲基， X^{21} 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^{21} 表示單鍵或碳原子數 1~6 之伸烷基， R^{22} 表示鹵素原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數 1~6 之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數 1~6 之烷氧基， n 表示 0~5 之整數， R^{22} 為 2 個以上時，2 個以上 R^{22} 亦可為相同或相異，

式 (C-1-2) 中， R^{23} 表示氫原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數 1~10 之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數 6~10 之芳基)。

[9] 如 [1]~[8] 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構造 (A) 之莫耳比例為 40 莫耳 % 以上。

[10] 如 [5]~[9] 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構造 (B) 之莫耳比例為 5 莫耳 %~40 莫耳 %。

[11] 如 [1]~[10] 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物進而具有單位構造 (B) 以及單位構造 (C)，該單位構造 (B) 為具有反應性基之單位構造 (B)，單位構造 (C) 為具有單環芳香族構造之單位構造 (C-1) 及來自馬來醯亞胺構造之單位構造 (C-2) 中之至少任一者，

前述交聯劑具有能夠與前述反應性基反應之官能基，

前述單位構造 (A) 為下述式 (A-1) 表示之單位構造，

前述單位構造 (B) 為下述式 (B-1) 表示之單位構造及下述式 (B-2) 表示之單位構造中之至少任一者，

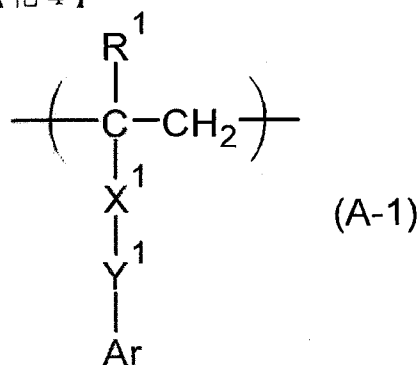
前述單位構造 (C-1) 為下述式 (C-1-1) 表示之單位構造，

前述單位構造 (C-2) 為下述式 (C-2-1) 表示之單位構造，

相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構造 (A) 之莫耳比例為、40 莫耳 % 以上，

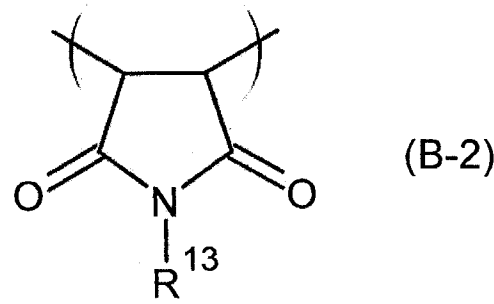
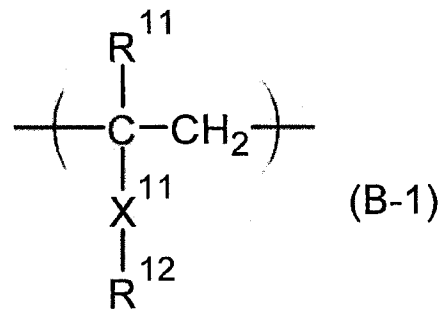
相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構造 (B) 之莫耳比例為 5 莫耳 % ~ 40 莫耳 %，

【化 4】



(式(A-1)中， R^1 表示氫原子或甲基， X^1 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^1 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基，Ar表示自亦可經取代之萘、蒽、菲、芘、三亞苯、蒾、稠四苯、聯亞苯、萸或卟啉去除氫原子之1價基)

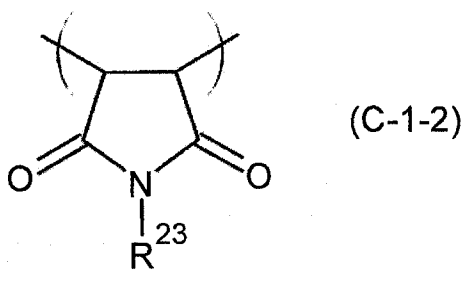
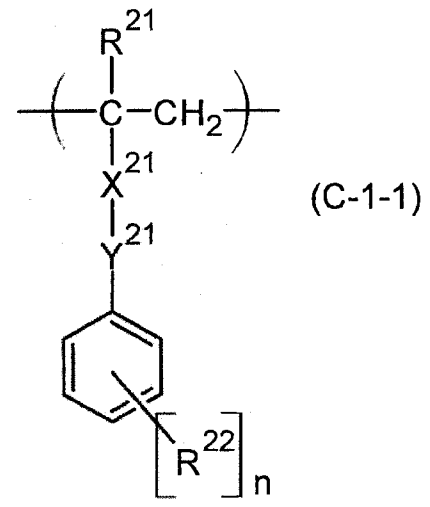
【化5】



(式(B-1)中， R^{11} 表示氫原子或甲基， X^{11} 表示酯基或醯胺基， R^{12} 為具有前述反應性基之碳原子數1~6之1價基，

式(B-2)中， R^{13} 為具有前述反應性基之碳原子數1~6之1價基)

【化6】



(式(C-1-1)中， R^{21} 表示氫原子或甲基， X^{21} 表示單

鍵、酯基或醯胺基， Y^{21} 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基， R^{22} 表示鹵素原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷氧基， n 表示0~5之整數， R^{22} 為2個以上時，2個以上 R^{22} 亦可為相同或相異，

式(C-1-2)中， R^{23} 表示氫原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數6~10之芳基)。

[12] 如[1]~[11]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述交聯劑之含量為前述聚合物之20質量%~50質量%。

[13] 一種下層膜，其係在前述含氮原子之基板上，使用如[1]~[12]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物來形成。

[14] 如[13]之下層膜，其係膜厚未滿10nm。

[15] 一種附有阻劑圖型之基板之製造方法，其係包含：

在前述含氮原子之基板上，使用如[1]~[12]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，形成下層膜之步驟，與

於前述下層膜之上，形成光阻膜及電子線阻劑膜中任一者之阻劑膜之步驟，與

對前述阻劑膜進行光照射或電子線照射，接著，將前述阻劑膜進行顯像，得到阻劑圖型之步驟。

[16] 如[15]之附有阻劑圖型之基板之製造方法，其

中，包含前述下層膜形成後，經過12小時以上後，形成前述阻劑膜之步驟。

[17] 一種半導體元件之製造方法，其係包含：

在前述含氮原子之基板上，使用如[1]~[12]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，形成下層膜之步驟，與

於前述下層膜之上，形成光阻膜及電子線阻劑膜中任一者之阻劑膜之步驟，與

對前述阻劑膜進行光照射或電子線照射，接著，將前述阻劑膜進行顯像，得到阻劑圖型之步驟，與

將前述阻劑圖型使用於光罩，將前述下層膜進行蝕刻，形成經圖型化之下層膜之步驟。

[發明效果]

【0008】藉由本發明，能夠形成能抑制因胺成分之擴散而使阻劑解析度降低之阻劑下層膜。且，藉由本發明，形成一種阻劑下層膜，其係在基板形成阻劑下層膜後，到圖型形成為止，經過特定期間時，解析度也較難降低。

【實施方式】

(阻劑下層膜形成用組成物)

【0009】本發明之阻劑下層膜形成用組成物是使用於在使用光阻膜或電子線阻劑膜之微影中，於含氮原子之基板上，形成前述阻劑膜之下層膜。

本發明之阻劑下層膜形成用組成物含有聚合物與交聯

劑。

聚合物具有具有多環芳香族構造之單位構造(A)。

【0010】阻劑下層膜形成用組成物含有聚合物與交聯劑，聚合物藉由具有具有多環芳香族構造之單位構造(A)，能夠形成能夠抑制阻劑之解析度降低之阻劑下層膜。且，形成阻劑下層膜後，即使經過特定期間時，也能夠形成解析度較難降低之阻劑下層膜。

上述特定期間例如為12小時以上，24小時以上，48小時以上，72小時以上，92小時以上。保管溫度例如為20℃~30℃，保管濕度例如為30~70%RH，30~60%RH，35~55%RH。

【0011】

<聚合物>

聚合物具有具有多環芳香族構造之單位構造(A)。聚合物在側鏈具有多環芳香族構造較佳。

且，聚合物具有具有反應性基之單位構造(B)較佳。且交聯劑具有能夠與反應性基反應之反應基較佳。以下，有時將聚合物稱為「特定聚合物」。

【0012】

<<單位構造(A)>>

單位構造(A)為具有多環芳香族構造之單位構造。

本說明書中，多環芳香族構造意指由表示芳香族性之2個以上芳香族環所構成之構造，且包含具有縮合環之縮合多環芳香族構造及複數芳香族環以單鍵直接鍵結之芳香

族環集合構造。

多環芳香族構造亦可為僅由烴所構成之構造，亦可為具有雜原子(例如氧原子、氮原子、硫原子)之構造。

【0013】作為縮合多環芳香族構造，並無特別限制，但有舉例如萘構造、蔥構造、菲構造、芘構造、三亞苯構造、蒽構造、稠四苯構造、聯亞苯構造及萸構造等。

【0014】作為芳香族環集合構造，並無特別限制，但有舉例如呋喃構造、聯苯基構造、三聯苯構造、聯四苯構造、聯萘構造、苯基萘構造、苯基萸構造及二苯基萸構造等。

【0015】多環芳香族構造較佳為亦可經取代之選自萘、蔥、菲、芘、三亞苯、蒽、稠四苯、聯亞苯、萸及呋喃。

【0016】多環芳香族構造(縮合多環芳香族構造、芳香族環集合構造)亦可經取代基來取代。作為亦可經取代之取代基，並無特別限制，但有舉例如鹵素原子、羥基、烷基、烷氧基、氫硫基、氰基、羧基、胺基、醯胺基、烷氧羰基、硫基烷基等。

作為鹵素原子，有舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

作為上述烷基，有舉例如碳原子數1~6之烷基。作為碳原子數1~6之烷基，有舉例如甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙

基、1,2-二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、n-己基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙基、1-乙基-1-甲基-n-丙基及1-乙基-2-甲基-n-丙基等。且，作為上述烷基，亦能夠使用環狀烷基，作為例如碳原子數1~10之環狀烷基，有舉例如環丙基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-i-丙基-環丙基、2-i-丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基及2-乙基-3-甲基-環丙基等。

作為烷氧基，有舉例如碳原子數1~6之烷氧基。作為碳原子數1~6之烷氧基，有舉例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基等。

作為醯胺基，有舉例如碳原子數1~12之醯胺基。作為碳原子數1~12之醯胺基，有舉例如甲醯胺基、乙醯醯胺基、丙醯胺基、異丁基醯胺基、苯甲醯胺基、萘基醯胺基、丙烯酸醯胺基等。

作為烷氧羰基，有舉例如碳原子數2~12之烷氧羰基。作為碳原子數2~12之烷氧羰基，有舉例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基等。

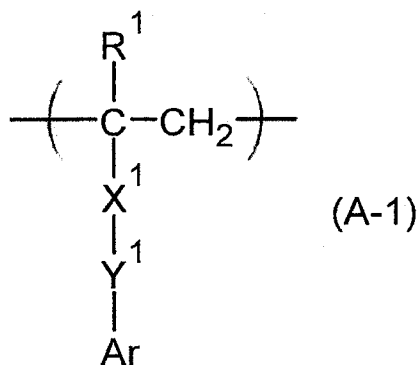
作為硫基烷基，有舉例如碳原子數1~6之硫基烷基。作為碳原子數1~6之硫基烷基，有舉例如甲基硫基、乙基硫基、丁基硫基、己基硫基等。

【0017】多環芳香族構造，以適當地得到本發明之效果之觀點，為萘構造、蒽構造、菲構造、芘構造、三亞苯構造、蒽構造、稠四苯構造、聯亞苯構造、茚構造或呋啞構造較佳，為萘構造、蒽構造、菲構造、芘構造或呋啞構造再較佳，為萘構造或呋啞構造更較佳。

多環芳香族構造亦可為1種或2種以上，但較佳為1種或2種。

【0018】作為單位構造(A)，並無特別限制，但以適當地得到本發明之效果之觀點，為下述式(A-1)表示之單位構造較佳。

【化 7】



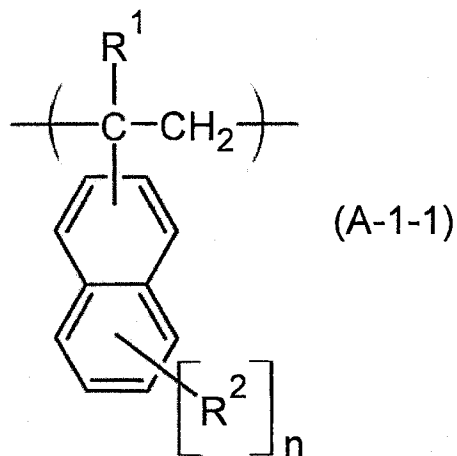
(式(A-1)中， R^1 表示氫原子或甲基， X^1 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^1 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基， Ar 表示自亦可經取代之萘、蔥、菲、芘、三亞苯、蒽、稠四苯、聯亞苯、萸或吡啶去除氫原子之1價基。)

【0019】式(A-1)表示之單位構造中，作為 Ar ，包含在側鏈具有萘之乙烯基萘等。

【0020】作為 Ar 所亦可具有之取代基，有舉例如鹵素原子、羥基、烷基、烷氧基、氫硫基、氰基、羧基、胺基、醯胺基、烷氧羰基、硫基烷基等。

【0021】作為式(A-1)表示之單位構造，並無特別限制，但以適當地得到本發明之效果之觀點，為下述式(A-1-1)表示之單位構造較佳。

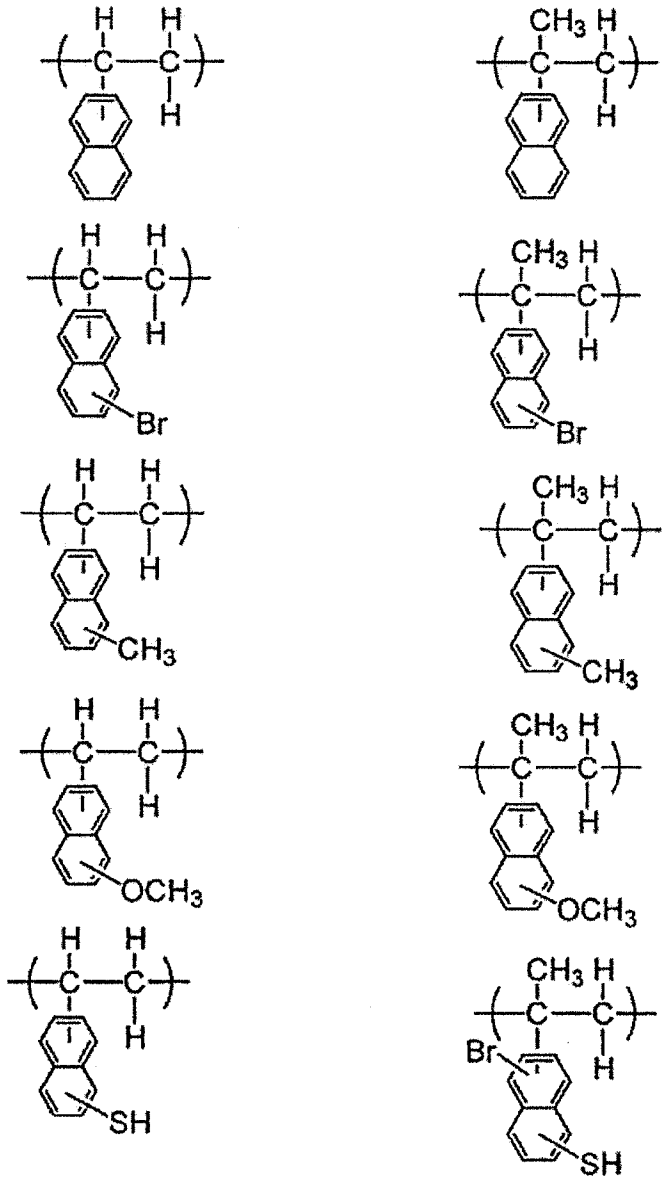
【化 8】



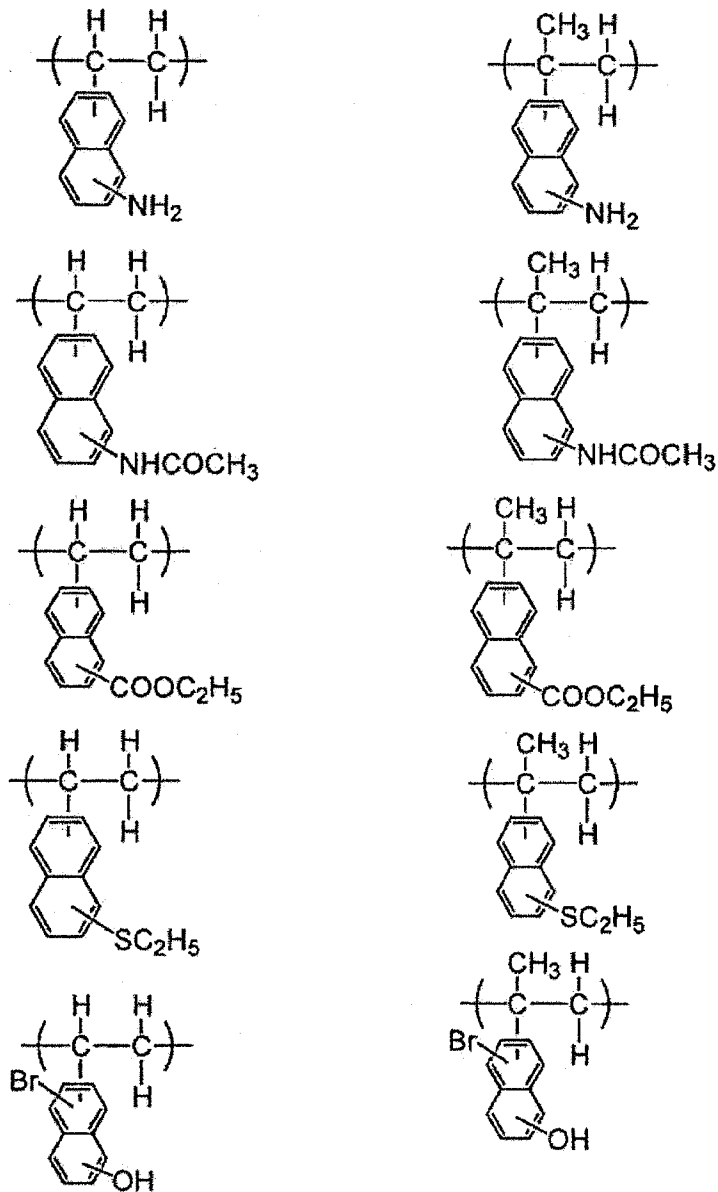
(式(A-1-1)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示鹵素原子、羥基、烷基、烷氧基、氫硫基、氰基、羧基、胺基、鹽胺基、烷氧羰基或硫基烷基。 n 表示0~7之整數。 R^2 為2個以上時，2個以上之 R^2 亦可相同或相異。)

【0022】作為式(A-1)表示之單位構造，有舉例如以下。

【化 9】



【化 10】



【0023】特定聚合物中之單位構造(A)亦可為1種或2種類以上，但較佳為1種或2種。

【0024】

<<單位構造(B)>>

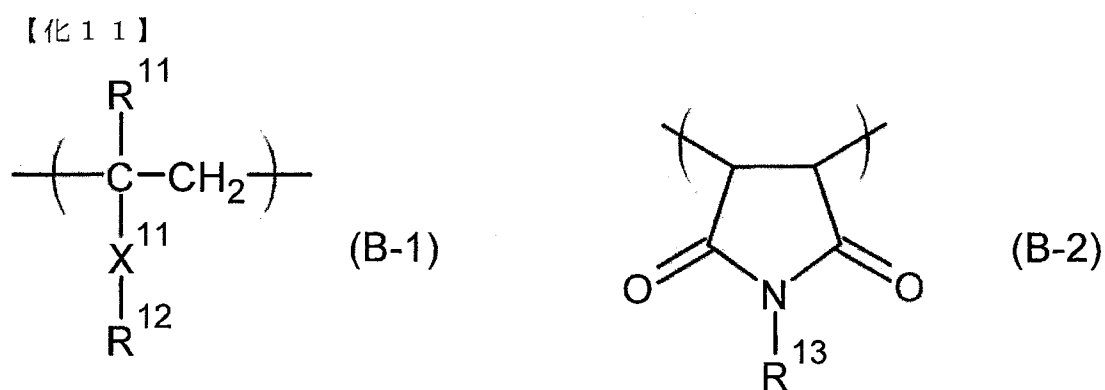
單位構造(B)為具有反應性基之單位構造。

單位構造(B)為與單位構造(A)相異之構造。例如單位

構造(B)不具有多環芳香族構造。

【0025】作為單位構造(B)所具有之反應性基，並無特別限制，但有舉例如羥基、環氧基、醯基、乙醯基、甲醯基、苄醯基、羧基、羰基、胺基、亞胺基、氰基、偶氮基、疊氮基、氫硫基、磺基及烯丙基等。

【0026】作為單位構造(B)，並無特別限制，但以適當地得到本發明之效果之觀點，為下述式(B-1)表示之單位構造及下述式(B-2)表示之單位構造中至少任一者較佳。



(式(B-1)中， R^{11} 表示氫原子或甲基， X^{11} 表示酯基或醯胺基， R^{12} 表示具有反應性基之碳原子數1~12之1價基。

式(B-2)中， R^{13} 表示具有反應性基之碳原子數1~12之1價基。)

【0027】作為 R^{12} 及 R^{13} 中具有反應性基之碳原子數1~12之1價基，有舉例如碳原子數1~12之羥基烷基。

作為碳原子數1~12之羥基烷基，有舉例如碳原子數1~6之羥基烷基。

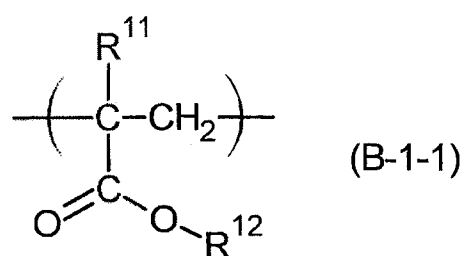
作為碳原子數1~12之羥基烷基，有舉例如羥基甲基、

1-羥基乙基、2-羥基乙基、1-羥基丙基、2-羥基丙基、3-羥基丙基、1-羥基丁基、2-羥基丁基、3-羥基丁基、4-羥基丁基、羥基環己基、二羥基環己基、3-羥基-1-金剛烷基等。

碳原子數 1~12 之羥基烷基所具有之羥基數亦可為 1 或 2 以上。

【0028】作為式 (B-1) 表示之單位構造，有舉例如下述式 (B-1-1) 表示之單位構造。

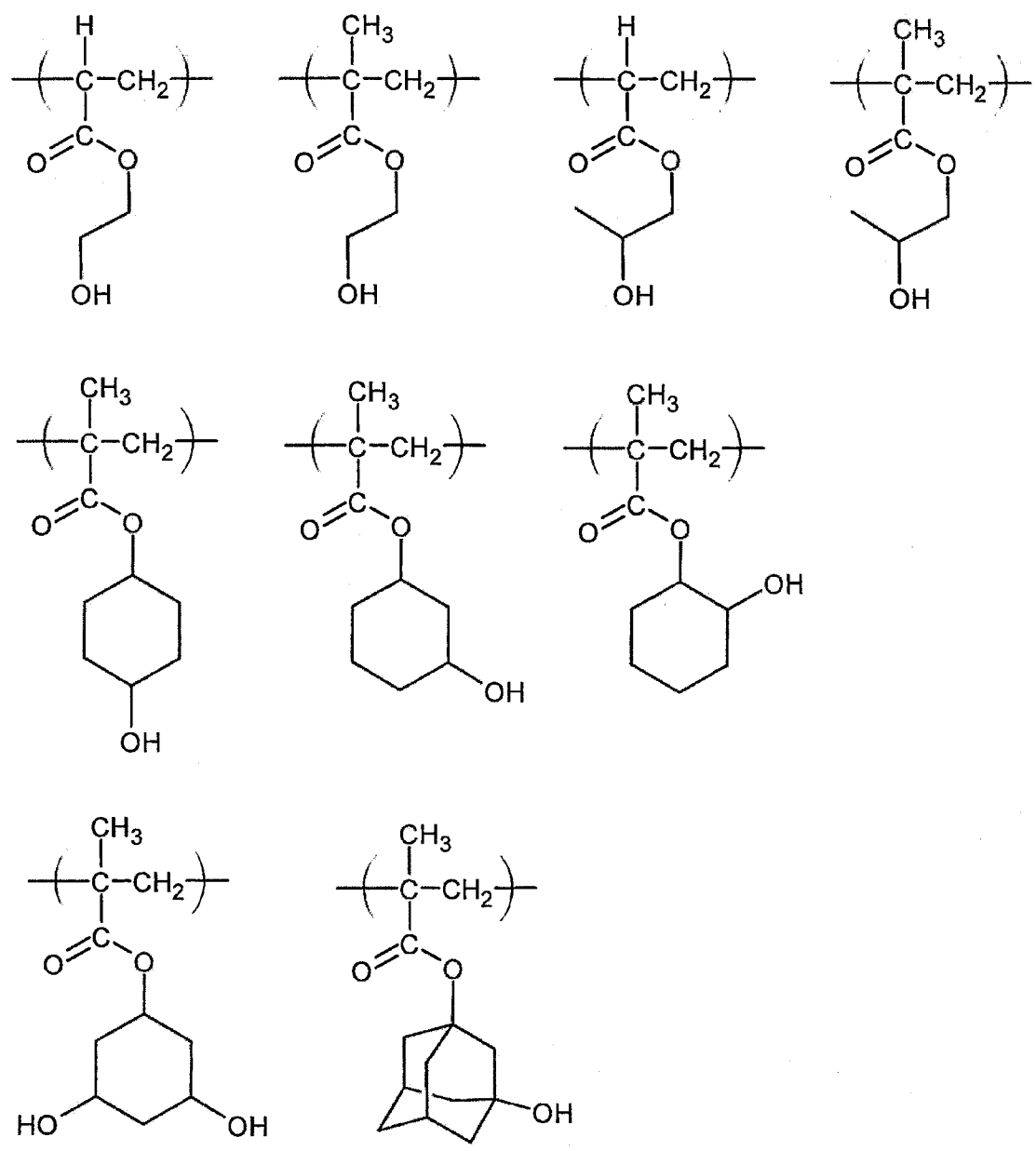
【化 1 2】



(式 (B-1-1) 中， R^{11} 及 R^{12} 各自與式 (B-1) 中之 R^{11} 及 R^{12} 同義。)

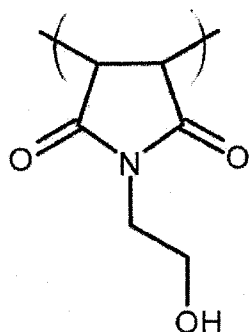
【0029】作為式 (B-1) 表示之單位構造，有舉例如以下。

【化 1 3】



【 0030 】 作為式 (B-2) 表示之單位構造，有舉例如以下。

【化 1 4】



【0031】作為含有環氧基作為反應性基之單位構造，有舉出由日本特開 2012-62365 號公報記載之一般式 (I)~(XVII) 表示之化合物所衍生之單位構造。

【0032】特定聚合物中之單位構造 (B) 可為 1 種或 2 種以上，但較佳為 1 種或 2 種。

【0033】

<<單位構造 (C)>>

特定之聚合物亦可具有單位構造 (A) 及單位構造 (B) 以外之單位構造。作為如此之單位構造，以適當地得到本發明之效果之觀點，為具有單環芳香族構造之單位構造 (C-1) 及來自馬來醯亞胺構造之單位構造 (C-2) 中至少任一者之單位構造 (C) 較佳。

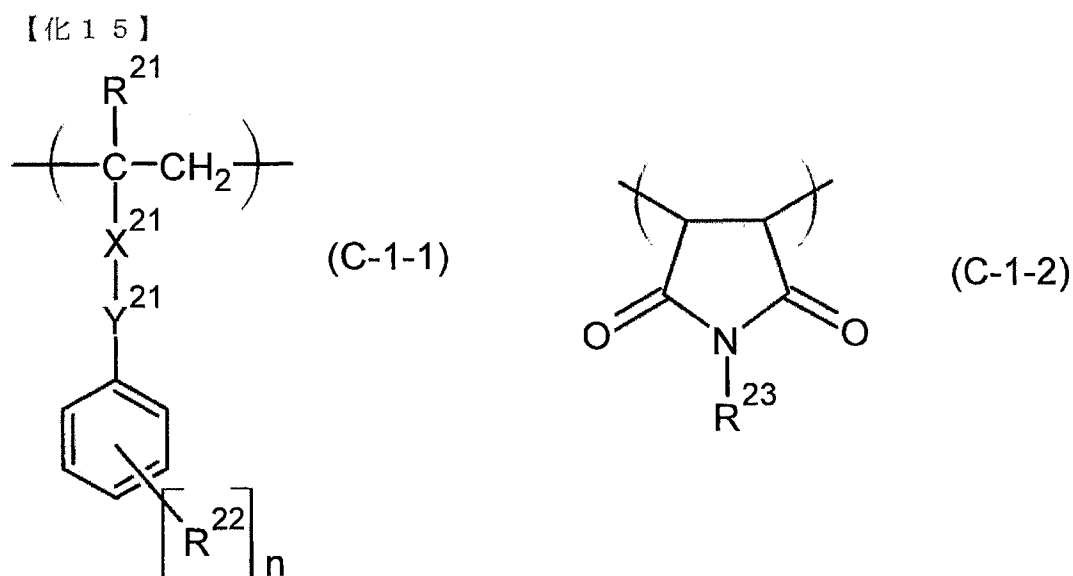
且，單位構造 (C) 為與單位構造 (A) 及單位構造 (B) 相異之單位構造。

例如單位構造 (C) 不具有多環芳香族構造及單位構造 (B) 所具有之反應性基。

【0034】作為單位構造 (C-1) 所具有之單環芳香族環，亦可為芳香族烴環，亦可為芳香族雜環，但為芳香族

烴環較佳。作為如此之芳香族烴環，有舉出苯環。

【0035】作為單位構造(C)，並無特別限制，但以適當地得到本發明之效果之觀點，為下述式(C-1-1)表示之單位構造(C-1)及下述式(C-1-2)表示之單位構造(C-2)中至少任一者較佳。



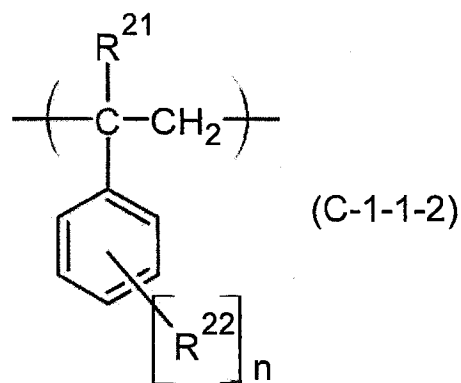
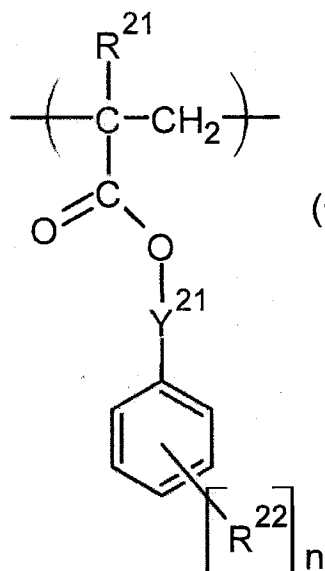
(式(C-1-1)中， R^{21} 表示氫原子或甲基， X^{21} 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^{21} 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基， R^{22} 表示鹵素原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷氧基， n 表示0~5之整數， R^{22} 為2個以上時，2個以上之 R^{22} 亦可為相同或相異，

式(C-1-2)中， R^{23} 表示氫原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數6~10之芳基。)

【0036】作為式(C-1-1)表示之單位構造，有舉例如下

述式(C-1-1-1)表示之單位構造、下述式(C-1-1-2)表示之單位構造。

【化 1 6】

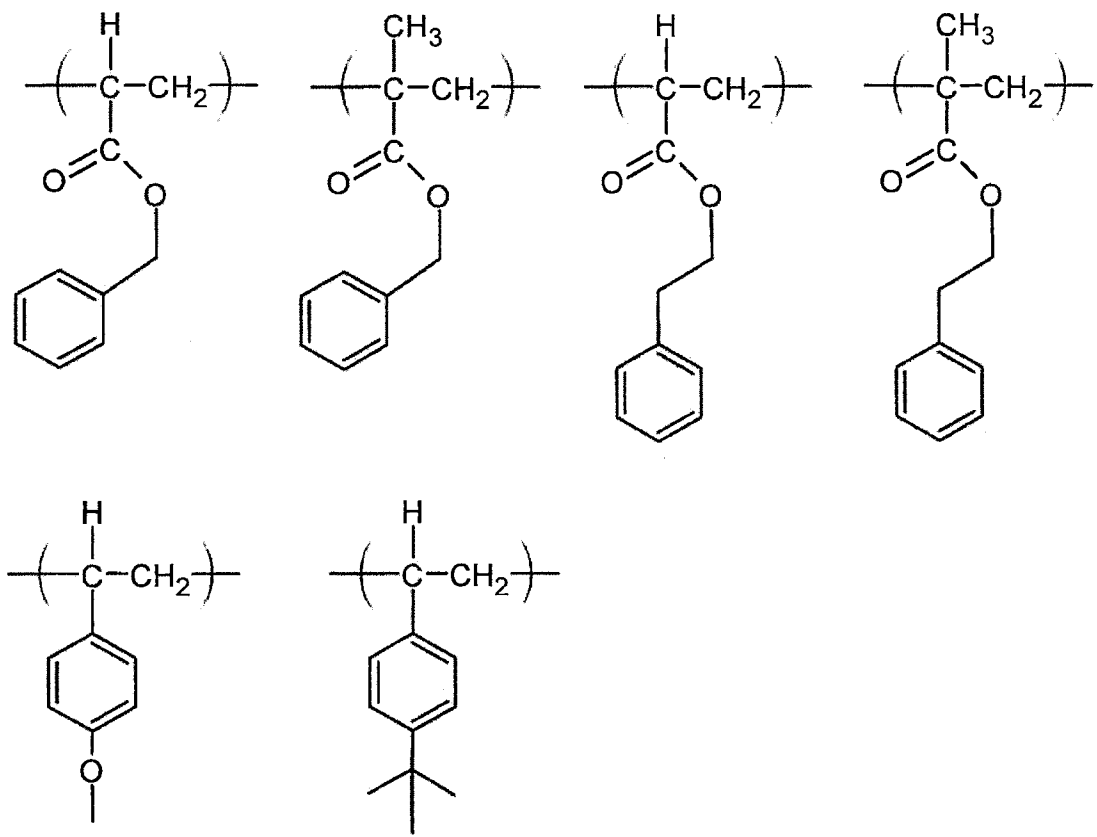


(式(C-1-1-1)及式(C-1-1-2)中， R^{21} 表示氫原子或甲基， Y^{21} 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基， R^{22} 表示鹵素原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷氧基， n 表示0~5之整數， R^{22} 為2個以上時，2個以上之 R^{22} 亦可為相同或相異。)

【0037】式(C-1-1-2)中， n 為1~5之整數較佳。

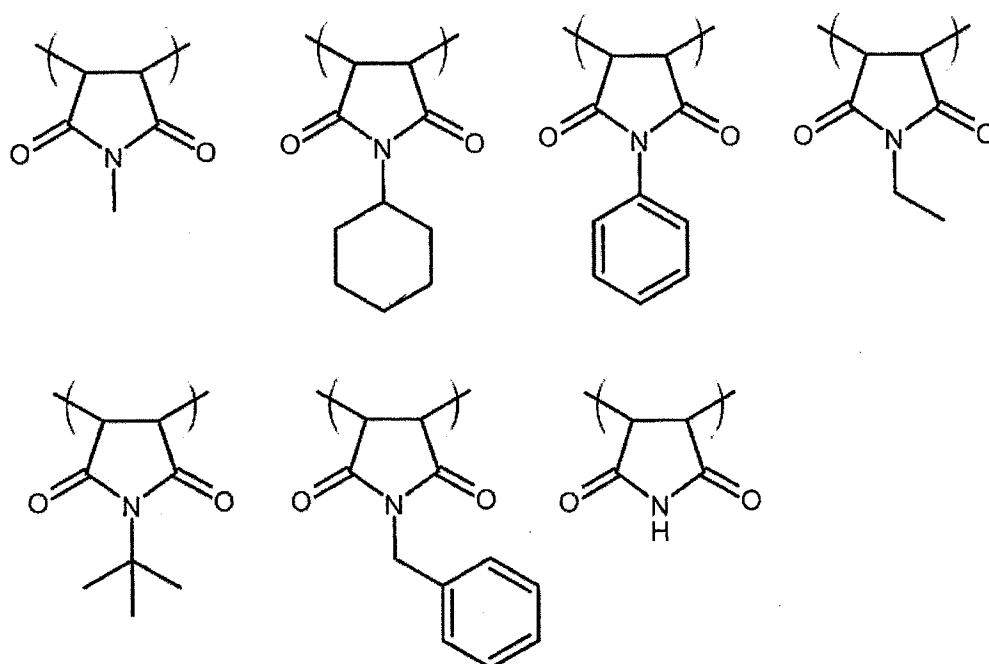
【0038】作為式(C-1-1)表示之單位構造，有舉例如以下。

【化 1 7】



【 0039】 作為式 (C-1-2) 表示之單位構造，有舉例如以下。

【化 18】



【0040】特定之聚合物中之單位構造(C)亦可為1種或2種以上，但較佳為1種或2種。

【0041】相對於特定之聚合物之全單位構造，單位構造(A)之莫耳比例並無特別限制，但以適當地得到本發明之效果之觀點，為40莫耳%以上較佳，為45莫耳%以上再較佳，為50莫耳%以上特別佳。

相對於特定之聚合物之全單位構造，單位構造(A)之莫耳比例為95莫耳%以下較佳，為90莫耳%以下再較佳，為80莫耳%以下特別佳。

【0042】特定之聚合物具有單位構造(B)時，相對於特定之聚合物之全單位構造，單位構造(B)之莫耳比例並無特別限制，但以適當地得到本發明之效果之觀點，為5莫耳%以上較佳，為10莫耳%以上再較佳，為15莫耳%以

上特別佳。

相對於特定之聚合物之全單位構造，單位構造(B)之莫耳比例為40莫耳%以下較佳，為35莫耳%以下再較佳，為30莫耳%以下特別佳。

【0043】特定之聚合物具有單位構造(C)時，相對於特定之聚合物之全單位構造，單位構造(C)之莫耳比例並無特別限制，但以適當地得到本發明之效果之觀點，為5莫耳%以上較佳，為10莫耳%以上再較佳，為15莫耳%以上特別佳。

相對於特定之聚合物之全單位構造，單位構造(C)之莫耳比例為40莫耳%以下較佳，為35莫耳%以下再較佳，為30莫耳%以下特別佳。

【0044】特定之聚合物中，作為單位構造(A)與單位構造(B)之莫耳比率(單位構造(A)/單位構造(B))並無特別限制，但為1~9較佳，為1.5~5再較佳。

【0045】特定之聚合物中單位構造之分布並無特別限制。特定之聚合物亦可為嵌段共聚物或隨機共聚物。

【0046】作為特定之聚合物之分子量，並無特別限制，但膠體層析(以下，有時簡稱為GPC)所得之重量平均分子量為1,500~100,000較佳，2,000~50,000再較佳。

【0047】

<<特定之聚合物之製造方法>>

作為特定之聚合物之製造方法，並無特別限制，但能夠藉由例如使賦予單位構造(A)之單體所具有之碳間雙鍵

與賦予單位構造(B)之單體所具有之碳間雙鍵與賦予任意之單位構造(C)之單體所具有之碳間雙鍵反應，得到本實施形態之特定之聚合物。

【0048】作為特定之聚合物之聚合方法，能夠使用自由基聚合、陰離子聚合、陽離子聚合等之公知之聚合方法。能夠使用溶液聚合、懸濁聚合、乳化聚合、塊狀聚合等各種公知技術。

【0049】作為聚合時所使用之聚合起始劑，並無特別限制，但使用例如2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、4,4'-偶氮雙(4-氰基吉草酸)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-碳化腈)、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲醯胺、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氯酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]及2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二氯酸鹽等。

【0050】作為聚合時所使用之溶媒，並無特別限制，但能夠使用例如二氧雜環、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁烷酸甲酯、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、乳酸丁酯等。此等亦可為單獨或混合來使用。

【0051】作為反應溫度，並無特別限制，但有舉例如20℃~150℃。

作為反應時間，並無特別限制，但有舉例如1小時~72小時。

【0052】包含所得之聚合物之溶液能夠直接使用在阻劑下層膜形成用組成物之調製。且，使聚合物沉澱分離於甲醇、乙醇、異丙醇、水等之貧溶劑或此等之混合溶媒，回收後來使用。

【0053】作為阻劑下層膜形成用組成物中特定之聚合物之含量，並無特別限制，但以溶解性之觀點，相對於阻劑下層膜形成用組成物全體，為0.1質量%~50質量%較佳，為0.1質量%~10質量%再較佳。

且，作為阻劑下層膜形成用組成物中特定之聚合物之含量，相對於膜構成成分，為50質量%~95質量%較佳，為55質量%~90質量%再較佳，為60質量%~85質量%特別佳。

膜構成成分意指組成物中包含之溶劑以外之成分。

【0054】

<交聯劑>

阻劑下層膜形成用組成物含有交聯劑。

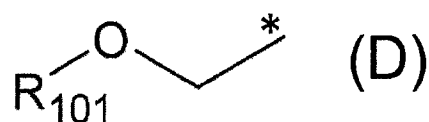
交聯劑具有能夠與單位構造(B)所具有之反應性基反

應之官能基較佳。

交聯劑中之該官能基之數並無特別限制，亦可為1個或2個以上。

【0055】作為能夠與單位構造(B)所具有之反應性基反應之官能基，並無特別限制，有舉例如羥基、環氧基、醯基、乙醯基、甲醯基、苄醯基、羧基、羰基、胺基、亞胺基、氰基、偶氮基、疊氮基、氫硫基、磺基、烯丙基、下述式(D)表示之構造等。

【化19】



(式(D)中， R_{101} 表示氫原子、碳原子數1~4之烷基，或碳原子數2~6之烷氧烷基。*表示鍵結處。)

鍵結處鍵結於構成例如氮原子、芳香族烴環之碳原子等。

【0056】單位構造(B)所具有之反應性基為羥基、氫硫基時，例如作為能夠與單位構造(B)所具有之反應性基反應之官能基，有舉例如式(D)表示之構造。

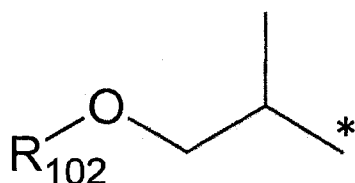
【0057】單位構造(B)所具有之反應性基為環氧基時，例如作為能夠與單位構造(B)所具有之反應性基反應之官能基，有舉例如羧基、胺基、氫硫基等。

【0058】作為交聯劑，有舉例如具有2個以上上述式(D)表示之構造之化合物。

【0059】作為 R_{101} ，為氫原子、甲基、乙基或下述構

造表示之基較佳。

【化 2 0】



(構造中， R_{102} 表示氫原子、甲基或乙基。*表示鍵結處。)

【0060】作為交聯劑，為三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙炔脲化合物、尿素化合物、具有酚性羥基之化合物較佳。此等能夠單獨使用1種，或組合2種以上來使用。

【0061】作為三聚氰胺化合物，只要是具有能夠與單位構造(B)所具有之反應性基(例如羥基)反應之基之三聚氰胺化合物即可，並無特別限定。

作為三聚氰胺化合物，有舉例如六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之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、六羥甲基三聚氰胺之羥甲基之1至6個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0062】作為胍胺化合物，只要是具有能夠與單位構造(B)所具有之反應性基(例如羥基)反應之基之胍胺化合物即可，並無特別限定。

作為胍胺化合物，有舉例如四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺之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

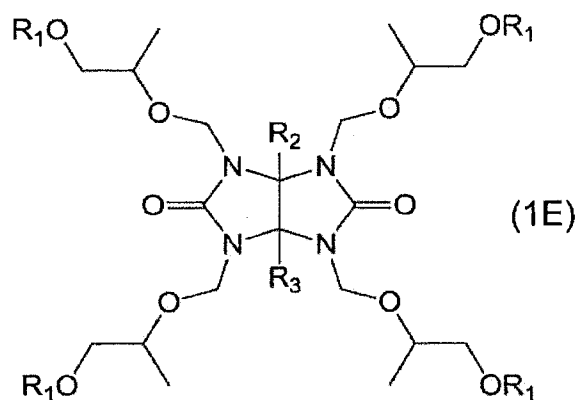
胺、四羥甲基胍胺之1至4個羥甲基經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0063】作為乙炔脲化合物，只要是具有能夠與單位構造(B)所具有之反應性基(例如羥基)反應之基之乙炔脲化合物即可，並無特別限定。

作為乙炔脲化合物，有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、四羥甲基乙炔脲之羥甲基之1至4個經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基乙炔脲之羥甲基之1至4個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0064】且，作為乙炔脲化合物，亦可例如為下述式(1E)表示之乙炔脲衍生物。

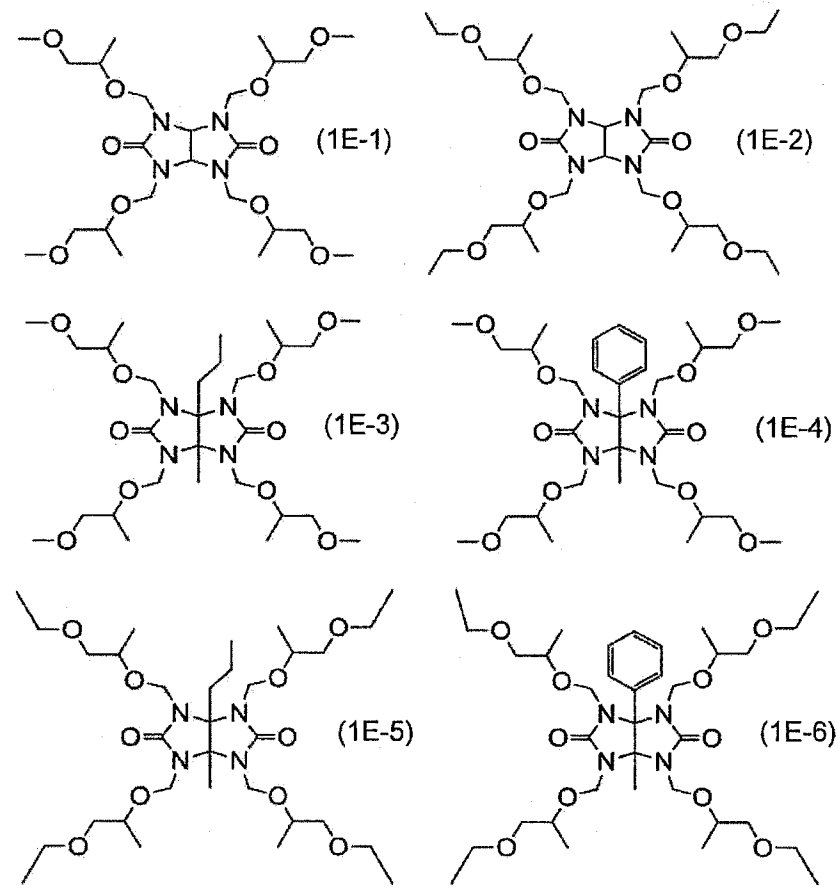
【化 2 1】



(式(1E)中，4個R₁各自獨立表示甲基或乙基，R₂及R₃各自獨立表示氫原子、碳原子數1~4之烷基或苯基。)

【0065】作為前述式(1E)表示之乙炔脲衍生物，有舉例如下述式(1E-1)~式(1E-6)表示之化合物。

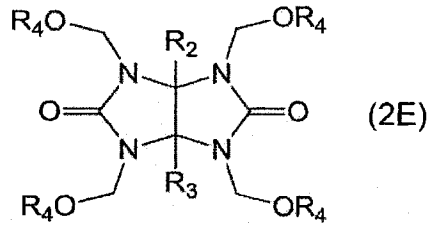
【化 2 2】



【 0066 】 式(1E)表示之乙炔脲衍生物能夠藉由例如使下述式(2E)表示之乙炔脲衍生物與下述式(3d)表示之至少1種化合物反應而得。

【 0067 】

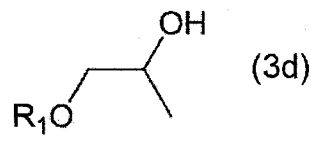
【化 2 3】



(式(2E)中，R₂及R₃各自獨立表示氫原子、碳原子數1~4之烷基，或苯基，R₄各自獨立表示碳原子數1~4之烷基。)

【 0068 】

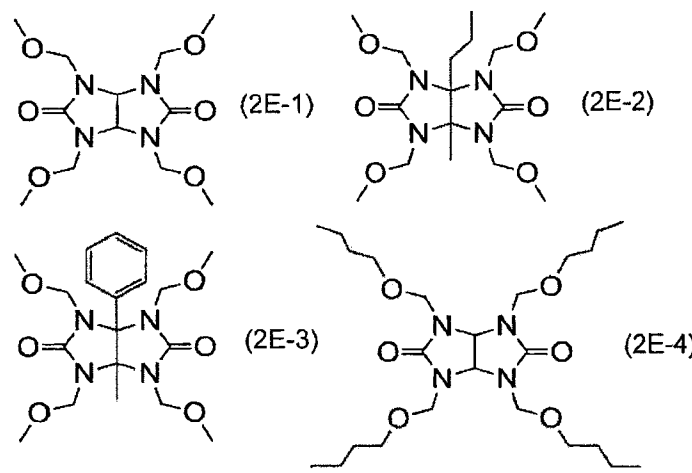
【化 2 4】



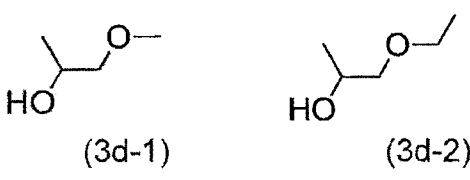
(式(3d)中，R₁表示甲基或乙基。)

【 0069 】 作為前述式(2E)表示之乙炔脲衍生物，有舉例如下述式(2E-1)~式(2E-4)表示之化合物。進而作為前述式(3d)表示之化合物，有舉例如下述式(3d-1)及式(3d-2)表示之化合物。

【化 2 5】



【化 2 6】

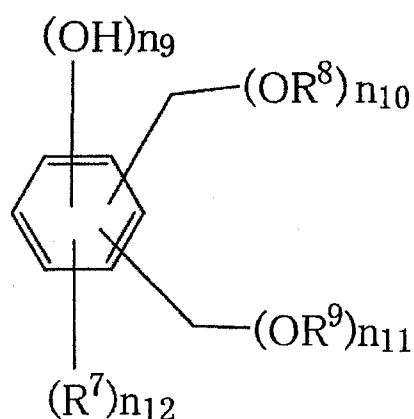


【 0070 】 作為尿素化合物，只要是具有能夠與單位構造(B)所具有之反應性基(例如羥基)反應之基之尿素化合物即可，並無特別限定。

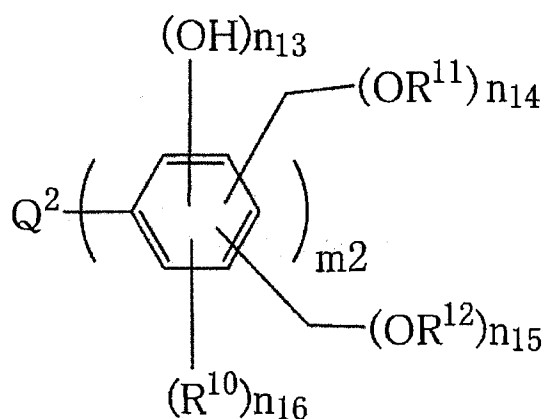
作為尿素化合物，有舉例如四羥甲基尿素、四甲氧基甲基尿素、四羥甲基尿素之1至4個羥甲基經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基尿素等。

【0071】作為具有酚性羥基之化合物，有舉例如下述式(111)或式(112)表示之化合物。

【化 2 7】



(111)



(112)

(式(111)及式(112)中， Q^2 表示單鍵或 m_2 價之有機基。

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

R^7 及 R^{10} 各自表示碳原子數1至10之烷基，或碳原子數6至40之芳基。

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

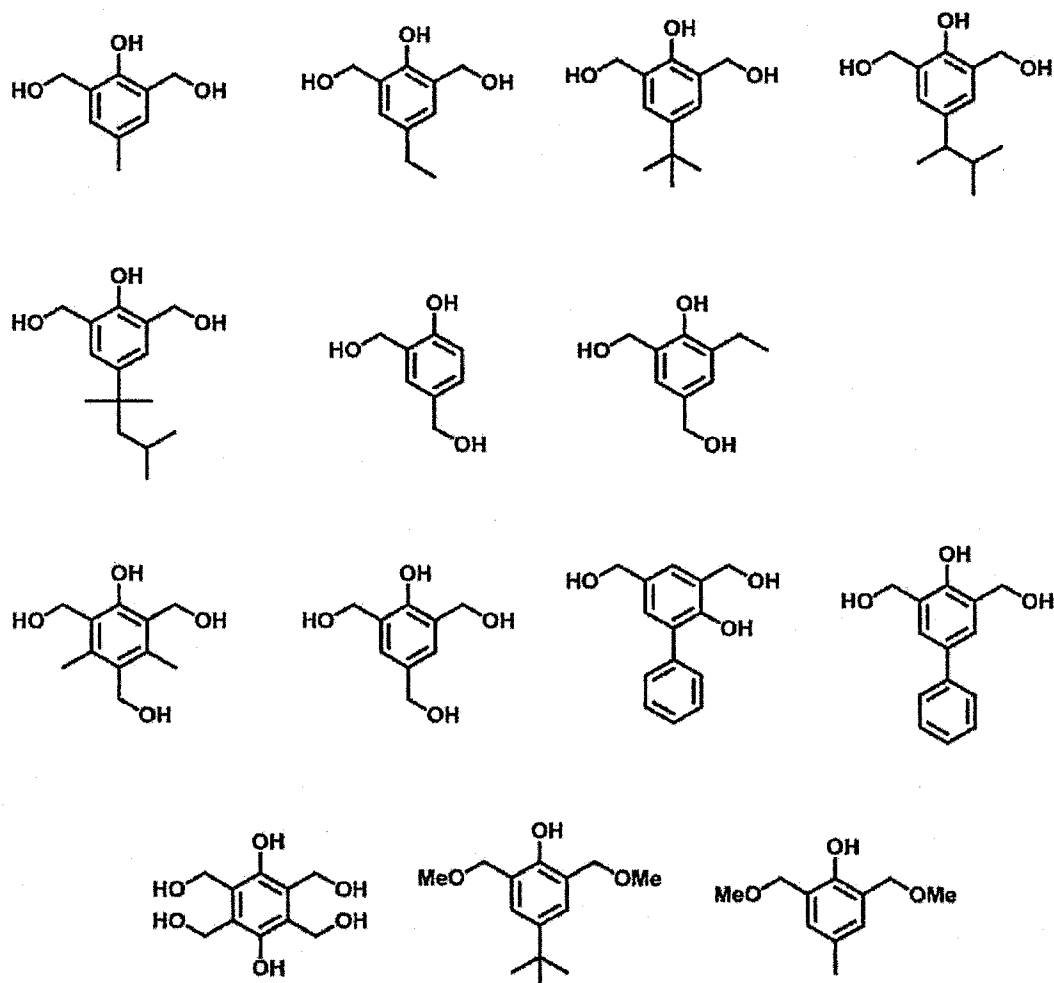
n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 之整數， n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 之整數， n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 之整數， n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 之整數，表示 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ 之整數。

m2表示2至10之整數。)

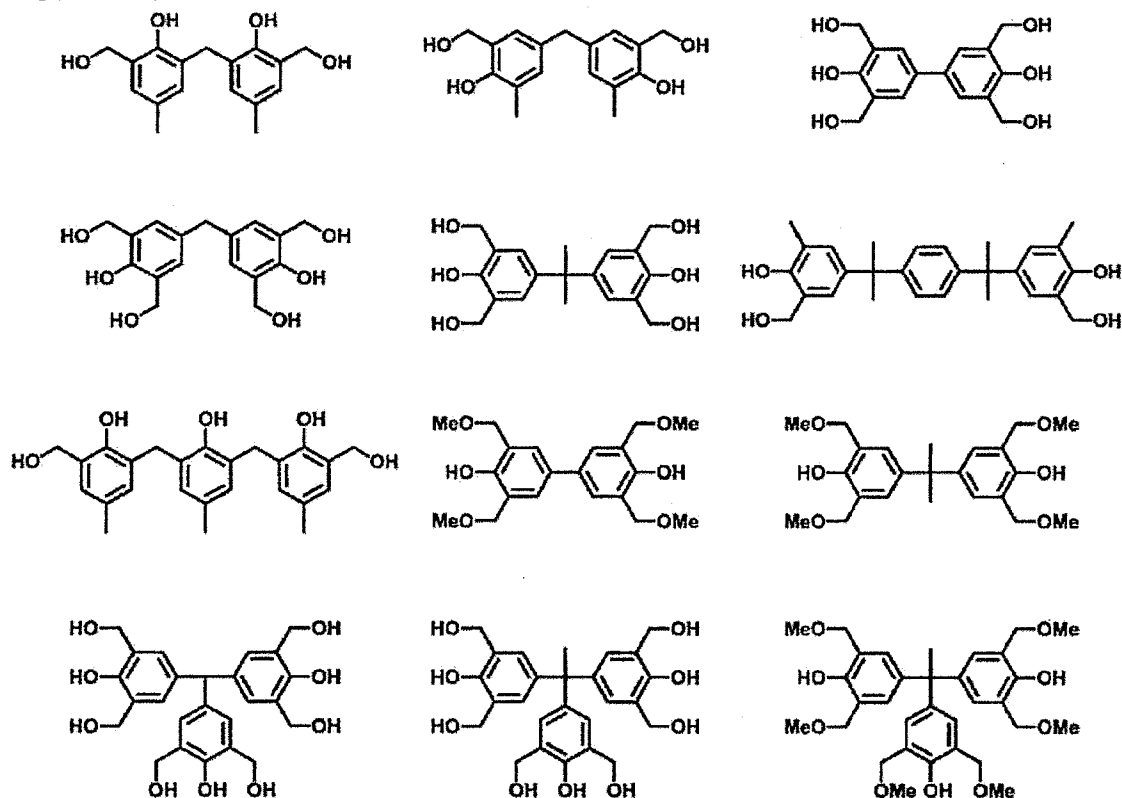
作為 Q^2 中m2價之有機基，有舉例如碳原子數1~4之m2價之有機基。

【0072】作為式(111)或式(112)表示之化合物，有舉例如以下化合物。

【化28】



【化 29】



上述化合物能夠以旭有機材工業(股)、本州化學工業(股)之製品取得。作為製品，有舉例如旭有機材工業(股)之商品名TMOM-BP。

【0073】此等中，為乙炔脲化合物較佳，具體來說，為四羥甲基乙炔脲、四甲氧基乙炔脲、四甲氧基甲基乙炔脲、四羥甲基乙炔脲之羥甲基之1至4個經甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基乙炔脲之羥甲基之1至4個經醯氧基甲基化之化合物或其混合物較佳，為四甲氧基甲基乙炔脲較佳。

【0074】作為交聯劑之分子量，並無特別限制，但為500以下較佳。

【0075】作為阻劑下層膜形成用組成物中交聯劑之含

量，並無特別限制，但為特定之聚合物之5質量%~60質量%較佳，為10質量%~55質量%再較佳，為20質量%~50質量%特別佳。

【0076】

<硬化觸媒>

阻劑下層膜形成用組成物中作為任意成分所包含之硬化觸媒能夠使用熱酸產生劑、光酸產生劑之任一者，但使用熱酸產生劑較佳。

【0077】作為熱酸產生劑，有舉例如p-甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、吡啶鹽-p-甲苯磺酸酯(吡啶鹽-p-甲苯磺酸)、吡啶鹽酚磺酸、吡啶鹽-p-羥基苯磺酸(p-酚磺酸吡啶鹽塩)、吡啶鹽-三氟甲烷磺酸、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺柳酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸、N-甲基嗎啡啉-p-甲苯磺酸、N-甲基嗎啡啉-p-羥基苯磺酸、N-甲基嗎啡啉-5-磺柳酸等之磺氧化合物及羧氧化合物。

【0078】作為光酸產生劑，有舉例如鎔鹽氯化化合物、磺醯亞胺化合物及二磺醯基二偶氮甲烷化合物等。

【0079】作為鎔鹽氯化化合物，有舉例如二苯基鎔鎔六氟磷酸酯、二苯基鎔鎔三氟甲烷磺酸酯、二苯基鎔鎔九氟正丁烷磺酸酯、二苯基鎔鎔全氟正辛烷磺酸酯、二苯基鎔鎔樟腦磺酸酯、雙(4-tert-丁基苯基)鎔鎔樟腦磺酸酯及雙(4-tert-丁基苯基)鎔鎔三氟甲烷磺酸酯等之鎔鎔氯化化合物及三苯基鎔鎔六氟鎔鎔酸酯、三苯基鎔鎔九氟正丁烷磺酸

酯、三苯基銻鹽樟腦磺酸酯及三苯基銻鹽三氟甲烷磺酸酯等之銻鹽氯化化合物等。

【0080】作為磺醯亞胺化合物，有舉例如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)萘醯亞胺等。

【0081】作為二磺醯基二偶氮甲烷化合物，有舉例如雙(三氟甲基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(環己基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(苯基磺醯基)二偶氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)二偶氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)二偶氮甲烷及甲基磺醯基-p-甲苯磺醯基二偶氮甲烷等。

【0082】硬化觸媒能夠僅使用一種，或組合二種以上來使用。

【0083】使用硬化觸媒時，該硬化觸媒之含有比例相對於交聯劑，為例如0.1質量%~50質量%，較佳為1質量%~30質量%。

【0084】

<其他成分>

阻劑下層膜形成用組成物中，為了不產生針孔或擦痕等之發生，且進而提升對表面不均之塗布性，能夠進而添加界面活性劑。

【0085】作為界面活性劑，能夠舉例如聚氧基伸乙基月桂醚、聚氧基伸乙基硬脂醯醚、聚氧基伸乙基十六醚、聚氧基伸乙基油醚等之聚氧基伸乙基烷基醚類、聚氧基伸

乙基辛基酚醚、聚氧基伸乙基壬基酚醚等之聚氧基伸乙基烷基芳基醚類、聚氧基伸乙基·聚氧基伸丙基嵌段共聚物類、山梨醇單月桂酸酯、山梨醇單棕櫚酸酯、山梨醇單硬脂酸酯、山梨醇單油酸酯、山梨醇三油酸酯、山梨醇三硬脂酸酯等之山梨醇脂肪酸酯類、聚氧基伸乙基山梨醇單月桂酸酯、聚氧基伸乙基山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧基伸乙基山梨醇單硬脂酸酯、聚氧基伸乙基山梨醇三油酸酯、聚氧基伸乙基山梨醇三硬脂酸酯等之聚氧基伸乙基山梨醇脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、F-top EF301、EF303、EF352((股)Tochem Products製，商品名)、MegaFack F171、F173、R-30(DIC(股)製，商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友3M(股)製，商品名)、AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC(股)製，商品名)等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製)等。

此等之界面活性劑之摻混量並無特別限制，但相對於阻劑下層膜形成用組成物，通常為2.0質量%以下，較佳為1.0質量%以下。

此等界面活性劑亦可單獨添加，或組合2種以上來添加。

【0086】

<溶劑>

阻劑下層膜形成用組成物中亦可含有溶劑。

作為溶劑，為一般使用在半導體微影步驟用藥液之有機溶劑較佳。具體來說，有舉出乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基賽路蘇乙酸酯、乙基賽路蘇乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、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-羥基異酪酸甲酯、2-羥基異酪酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥基乙基、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-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺及N,N-二甲基乙醯胺。此等溶劑能夠單獨或組合2種以上來使用。

【0087】此等溶劑中，為丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及環己酮較佳。尤其是丙二醇單甲基醚及丙二醇單甲基醚乙酸酯較佳。

【0088】作為阻劑下層膜形成用組成物中溶劑脂含量，並無特別限制，但為80質量%~99.99質量%較佳，為90質量%~99.95質量%再較佳，為95質量%~99.9質量%特別佳。

【0089】

<含氮原子之基板>

由以上說明之本發明之阻劑下層膜形成用組成物形成

阻劑膜之下層膜之基板為含氮原子之基板。

含氮原子之基板有舉例如具有金屬原子或半金屬原子與氮原子之鍵結合之化合物所成之基板，或具有具金屬原子或半金屬原子與氮原子之鍵結合之化合物所成之含氮原子膜之基板。基板及基板之膜兩者亦可包含氮原子。

金屬原子並無特別限定，有舉例如鈦、鎳、鎢、鉛、銦、鋁、銅等。半金屬原子，並無特別限定，有舉例如硼、矽、銻、砷、銻、碲等。

【0090】作為基板，有舉例如矽晶圓、銻晶圓及砷化鎳、磷化銻、氮化鎳、氮化銻、氮化鋁等之化合物半導體晶圓。其中，作為具有與氮原子鍵結之化合物所成之基板，有舉出氮化鎳、氮化銻、氮化鋁等。

且，在基板上形成膜時，作為膜，有舉例如由ALD(原子層堆積)法、CVD(化學氣相堆積)法、反應性噴濺法、離子鍍敷法、真空蒸著法、旋轉塗布法(旋轉塗布玻璃：SOG)所形成之聚矽膜、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、氮化鎳膜及砷化鎳膜。其中，作為具有與氮原子之鍵結之化合物所成之含氮原子之膜，有舉例如氮化矽膜、氮化鈦膜、氮化氧化鈦膜、氮化鎳膜等。

【0091】作為含氮原子之膜之膜厚之上限，例如為200nm，150nm，100nm。作為下限，為5nm，10nm。

【0092】以往，在上述含氮原子之基板上形成阻劑膜，照射光或照射電子線，得到阻劑圖型時，圖型之精度

會降低。認為的原因是來自含氮原子之基板之胺成分會在某些步驟中從基板側擴散至阻劑側。相對於此，由本發明之阻劑下層膜形成用組成物形成下層膜時，能夠抑制上述光阻圖型之精度之降低。

【0093】

(下層膜)

本發明之下層膜(亦稱作阻劑下層膜)為前述阻劑下層膜形成用組成物之硬化物。

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布在含氮原子之基板上後進行燒成來製造。

【0094】具體來說，含氮原子之基板上能夠以旋轉器、塗布器等之適當塗布方法來塗布本發明之阻劑下層膜形成用組成物。之後，使用熱盤等之加熱手段，並藉由進行烘烤來形成下層膜。作為烘烤條件，能夠從烘烤溫度 100°C ~ 400°C ，烘烤時間0.3分鐘~60分鐘中來適當地選擇。較佳為烘烤溫度 120°C ~ 350°C ，烘烤時間0.5分鐘~30分鐘，再較佳為烘烤溫度 150°C ~ 300°C ，烘烤時間0.8分鐘~10分鐘。

【0095】作為下層膜之膜厚，例如為 $0.001\mu\text{m}(1\text{nm})\sim 10\mu\text{m}$ ， $0.002\mu\text{m}(2\text{nm})\sim 1\mu\text{m}$ ， $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.5\mu\text{m}$ (500nm)， $0.001\mu\text{m}(1\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ ， $0.002\mu\text{m}(2\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ ， $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ ， $0.004\mu\text{m}(4\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ ， $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ ， $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.03\mu\text{m}(30\text{nm})$ ， $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.02\mu\text{m}$

(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) , 0.003 μm (3nm)~0.01 μm (10nm) , 或0.005 μm (5nm)。

【0096】本說明書中下層膜之膜厚之測定方法如以下所述。

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

- ・SWE(單波長橢圓偏光計)模式

- ・8個之算術平均(例如往晶圓X方向以1cm間隔測定8個)

【0097】

(半導體元件之製造方法)

本發明之半導體元件之製造方法至少包含以下步驟。

- ・在含氮原子之基板上，使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物，形成下層膜之步驟、

- ・在下層膜上，形成光阻膜及電子線阻劑膜中任一者之阻劑膜之步驟、

- ・對阻劑膜進行光照射或電子線照射，接著，將阻劑膜進行顯像，得到阻劑圖型之步驟，及

- ・將阻劑圖型使用於光罩，將下層膜進行蝕刻，形成經圖型化之下層膜之步驟

【0098】通常，在下層膜上形成阻劑膜。

作為阻劑膜之膜厚，例如為3,000nm以下，2,000nm以

下，1,800nm以下，1,500nm以下，1,000nm以下。下限為100nm，80nm，50nm，30nm，20nm，10nm。

【0099】作為下層膜上以公知方法(例如阻劑組成物之塗布及燒成)所形成之阻劑膜，只要是對照射所使用之光或電子線(EB)有反應者即可，並無特別限定。能夠使用負型光阻及正型光阻之任一者。

且，本說明書中，對EB有反應之阻劑亦稱為光阻。

作為光阻，有酚醛樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所成之正型光阻、具有因酸而分解且使鹼溶解速度上升之基之黏合劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻、具有因酸而分解且使光阻之鹼溶解速度上升之低分子化合物與鹼可溶性黏合劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻及具有因酸而分解且使鹼溶解速度上升之基之黏合劑與因酸而分解使光阻之鹼溶解速度上升之低分子化合物與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻、含有金屬元素之阻劑等。例如JSR(股)製商品名V146G、SHARP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。且，能夠舉例如Proc.SPIE,Vol. 3999,330-334(2000)、Proc.SPIE,Vol.3999,357-364 (2000)，或Proc.SPIE,Vol. 3999,365-374(2000)中記載之含氟原子聚合物系光阻。

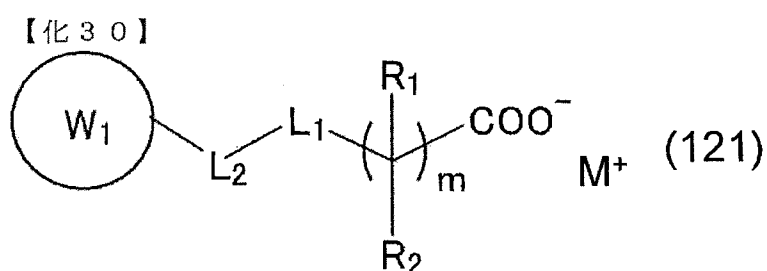
【0100】且，能夠使用WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、

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
記載之阻劑組成物、感放射性樹脂組成物、基於有機金屬
溶液之高解像度圖型化組成物等之所謂的阻劑組成物、含
金屬之阻劑組成物，不限定於此等。

【0101】作為阻劑組成物，有舉例如以下組成物。

【0102】一種感活性光線性或感放射線性樹脂組成物，其係具有：具有極性基經因酸之作用而脫離之保護基所保護之酸分解性基之重複單位之樹脂A，及包含下述一般式(121)表示之化合物。

【0103】



一般式(121)中，m表示1~6之整數。

R₁及R₂各自獨立表示氟原子或全氟烷基。

L₁表示-O-、-S-、-COO-、-SO₂-或-SO₃-。

L₂表示亦可具有取代基之伸烷基或單鍵。

W₁表示亦可具有取代基之環狀有機基。

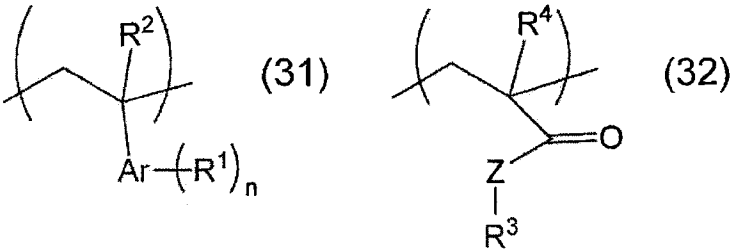
M⁺表示陽離子。

【0104】一種極端紫外線或電子線微影用金屬含有膜形成組成物，其係含有：具有金屬-氧共有鍵結之化合物與溶媒，且構成上述化合物之金屬元素屬於周期表第3族~第15族之第3周期~第7周期。

【0105】一種感放射線性樹脂組成物，其係含有：具有下述式(31)表示之第1構造單位及包含下述式(32)表示之酸解離性基之第2構造單位之聚合物，與酸產生劑。

【 0106】

【化 3 1】

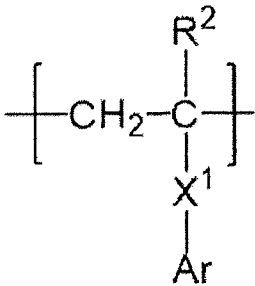


(式(31)中，Ar為自碳原子數6~20之芳烴去除(n+1)個氫原子之基。R¹為羥基、磺醯基或碳原子數1~20之1價有機基。n為0~11之整數。n為2以上時，複數R¹為相同或相異。R²為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。式(32)中，R³為包含上述酸解離性基之碳原子數1~20之1價基。Z為單鍵、氧原子或硫原子。R⁴為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。)

【0107】一種阻劑組成物，其係具有樹脂(A1)與酸產生劑，該樹脂(A1)包含：具有環狀碳酸酯構造之構造單位、下述式表示之構造單位及具有酸不安定基之構造單位。

【 0108】

【化 3 2】



[式中，

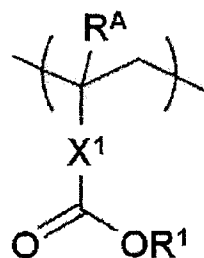
R^2 表示亦可具有鹵素原子之碳原子數1~6之烷基、氫原子或鹵素原子， X^1 表示單鍵、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 或 $-\text{CO}-\text{NR}^4-*$ ， $*$ 表示與 $-\text{Ar}$ 之鍵結處， R^4 表示氫原子或碳原子數1~4之烷基， Ar 表示亦可具有1個以上選自羥基及羧基所成群中之基之碳原子數6~20之芳香族烴基。]

【0109】作為阻劑膜，有舉例如以下。

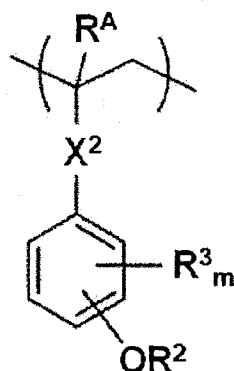
【0110】一種阻劑膜，其係包含基底樹脂，該基底樹脂包含：下述式(a1)表示之重複單位及/或下述式(a2)表示之重複單位與因曝光而產生鍵結於聚合物主鏈之酸之重複單位。

【0111】

【化33】



(a1)



(a2)

(式(a1)及式(a2)中， R^A 各自獨立為氫原子或甲基。 R^1 及 R^2 各自獨立為碳原子數4~6之3級烷基。 R^3 各自獨立為氟原子或甲基。 m 為0~4之整數。 X^1 為單鍵、伸苯基或萘基，或包含選自酯鍵結、內酯環、伸苯基及萘基中至少1種之碳原子數1~12之連結基。 X^2 為單鍵、酯鍵結或醯胺鍵

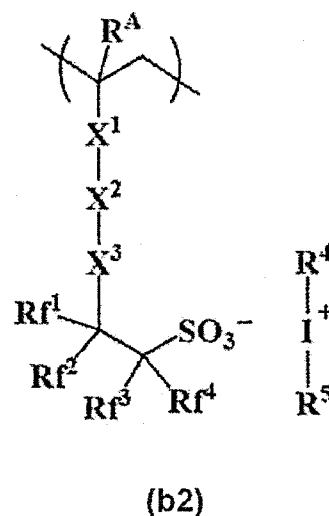
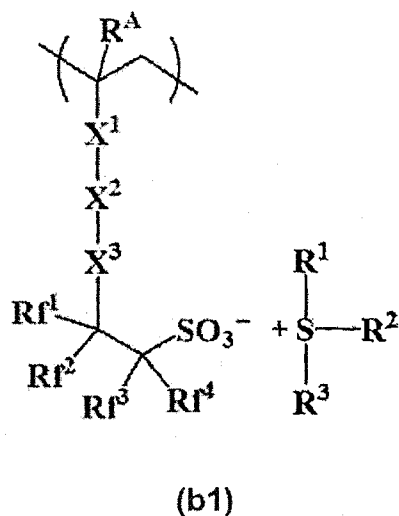
結。)

【0112】作為阻劑材料，有舉例如以下。

【0113】一種阻劑材料，其係包含聚合物，該聚合物具有下述式(b1)或式(b2)表示之重複單位。

【0114】

【化34】



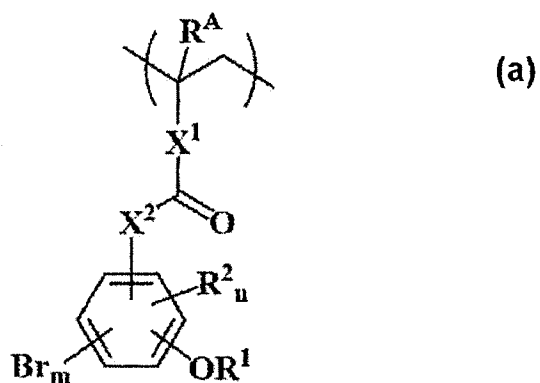
(式(b1)及式(b2)中， R^A 為氫原子或甲基。 X^1 為單鍵或酯基。 X^2 為直鏈狀、分支狀或環狀之碳原子數1~12之伸烷基或碳原子數6~10之亞芳基，構成該伸烷基之亞甲基之一部份亦可經醚基、酯基或含內酯環之基取代，且 X^2 中包含之至少1個氫原子經溴原子取代。 X^3 為單鍵、醚基、酯基或碳原子數1~12之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，構成該伸烷基之亞甲基之一部份亦可經醚基或酯基取代。 $Rf^1 \sim Rf^4$ 各自獨立為氫原子、氟原子或三氟甲基，但至少1個為氟原子或三氟甲基。且， Rf^1 及 Rf^2 亦可一起形成羰基。 $R^1 \sim R^5$ 各自獨立為直鏈狀、分支狀或環狀之碳原子數1~12之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳原子數2~12之烯

基、碳原子數2~12之炔基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數7~12之芳烷基，或碳原子數7~12之芳基氧基烷基，此等之基之氫原子之一部份或全部亦可經羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基基、磺基或含銨鹽之基取代，構成此等之基之亞甲基之一部份亦可經醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。且， R^1 與 R^2 亦可鍵結，與此等所鍵結之硫原子一起形成環。)

【0115】一種阻劑材料，其係包含基底樹脂，該基底樹脂包含聚合物，該聚合物包含下述式(a)表示之重複單位。

【0116】

【化35】



(式(a)中， R^A 為氫原子或甲基。 R^1 為氫原子或酸不安定基。 R^2 為直鏈狀、分支狀或環狀之碳原子數1~6之烷基，或溴以外之鹵素原子。 X^1 為單鍵或伸苯基，或酯基或亦可包含內酯環之直鏈狀、分支狀或環狀之碳原子數1~12之伸烷基。 X^2 為-O-、-O-CH₂-或-NH-。 m 為1~4之整數。 u 為0~3之整數。惟， $m+u$ 為1~4之整數。)

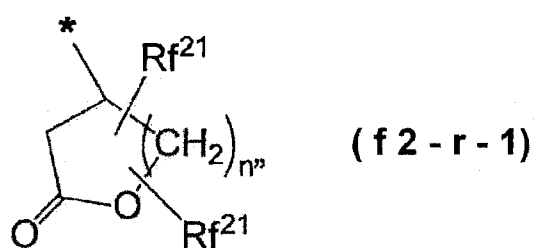
【0117】一種阻劑組成物，其係因曝光而產生酸，且因酸之作用而使對顯像液之溶解性有變化之阻劑組成物，

且含有因酸之作用而使對顯像液之溶解性有變化之基材成分(A)及對鹼顯像液表現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)，該氟樹脂成分(F1)具有：包含鹼解離性基之構成單位(f1)與包含下述一般式(f2-r-1)表示之基之構成單位(f2)。

【0118】

【化36】

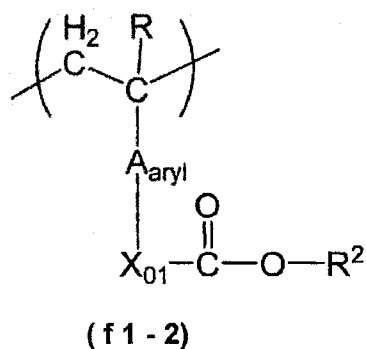
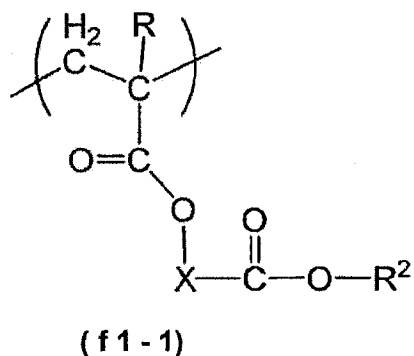


[式(f2-r-1)中， Rf^{21} 各自獨立為氫原子、烷基、烷氧基、羥基、羥基烷基或氰基。 n'' 為0~2之整數。*為鍵結處。]

【0119】前述構成單位(f1)包含下述一般式(f1-1)表示之構成單位或下述一般式(f1-2)表示之構成單位。

【0120】

【化 3 7】



[式(f1-1)、(f1-2)中，R各自獨立表示氫原子、碳原子數1~5之烷基或碳原子數1~5之鹵素化烷基。X為不具有酸解離性部位之2價連結基。A_{aryl}為亦可具有取代基之2價芳香族環式基。X₀₁為單鍵或2價連結基。R²各自獨立為具有氟原子之有機基。]

【0121】作為塗布、塗布溶液及塗布組成物，有舉例如下。

【0122】塗布包含金屬碳鍵結及/或金屬羧酸酯鍵結而具有有機配位子之金屬氧-羥網脈。

【0123】一種無機氧/羥基底之組成物。

【0124】一種塗布溶液，其係包含有機溶媒；第一有機金屬組成物；及水解性之金屬化合物，

第一有機金屬組成物係式 $\text{R}_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x/2))}(\text{OH})_x$ (於此， $0 < z \leq 2$ 及 $0 < (z+x) \leq 4$)、式 $\text{R}'_n\text{SnX}_{4-n}$ (於此， $n=1$ 或 2)，或此等之混合物所表示，且於此，R及R'各自獨立為具有1~31個碳原子之羥基，及X為對Sn具有水解性鍵結之配位子或此等之組合，

水解性之金屬化合物係式 MX'_v (於此， M 為選自元素周期表之第2~16族之金屬， $v=2\sim6$ 之數，及 X' 為具有水解性之 M-X 鍵結之配位子或此等之組合)表示之水解性。

【0125】一種塗布溶液，其係包含有機溶媒與式 $\text{R}\text{SnO}_{(3/2-x/2)}(\text{OH})_x$ (式中， $0<x<3$)表示之第1有機金屬化合物之塗布溶液，前述溶液中包含約 0.0025M ~約 1.5M 之錫， 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第2級或第3級碳原子上有鍵結錫。

【0126】無機圖型形成前驅物水溶液，其係由包含水，與金屬亞氧化物陽離子，與多原子無機陰離子，與包含過氧化物基而成之感放射線配位子之混合物而成。

【0127】光或電子線之照射通過例如用來形成具有特定圖型之光罩(網線)來進行。有使用例如 i 線、 KrF 準分子雷射、 ArF 準分子雷射、 EUV (極端紫外線)或 EB (電子線)。本發明之阻劑下層膜形成用組成物適用於 EB (電子線)或 EUV (極端紫外線： 13.5nm)照射用較佳，適用於 EUV (極端紫外線)曝光用再較佳。

作為電子線之照射能量及光之曝光量，並無特別限制。

【0128】亦可在光或電子線之照射後且顯像前進行烘烤(PEB ： $\text{Post Exposure Bake}$)。

作為烘烤溫度，並無特別限制，但為 60°C ~ 150°C 較佳，為 70°C ~ 120°C 再較佳，為 75°C ~ 110°C 特別佳。

作為烘烤時間，並無特別限制，但為1秒鐘~10分鐘較

佳，為10秒~5分鐘再較佳，為30秒~3分鐘特別佳。

【0129】顯像有使用例如鹼顯像液。

作為顯像溫度，有舉例如5℃~50℃。

作為顯像時間，有舉例如10秒~300秒。

作為鹼顯像液，能夠使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、甲矽酸鈉、氨水等之無機鹼類、乙基胺、n-丙基胺等之第一胺類、二乙基胺、二-n-丁基胺等之第二胺類、三乙基胺、甲基二乙基胺等之第三胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等之醇胺類、四甲基銨羥化物、四乙基銨羥化物、膽鹼等之第4級銨鹽、吡咯、哌啶等之環狀胺類、等之鹼類之水溶液。進而，能夠在上述鹼類之水溶液中添加適當量之異丙基醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑來使用。此等中，較佳之顯像液為第四級銨鹽之水溶液，更較佳為四甲基銨羥化物之水溶液及膽鹼之水溶液。進而，能夠在此等顯像液中添加界面活性劑等。取代鹼顯像液，能夠使用乙酸丁酯等之有機溶媒來進行顯像，能夠使用將光阻之鹼溶解速度不提升之部分進行顯像之方法。

【0130】接著，將形成之阻劑圖型作為光罩，來蝕刻下層膜。蝕刻亦可為乾蝕刻，亦可為濕蝕刻，但為乾蝕刻較佳。

使用之含氮之基板表面上有形成膜時，會使其膜之表面露出，使用之基板表面上沒有形成膜時，會使其基板之表面露出。之後，經過將基板以公知方法(乾蝕刻法等)將

基板進行加工之步驟，能夠製造半導體元件。

[實施例]

【0131】接著，舉出實施例來具體說明本發明之內容，但本發明不限定於此等。

【0132】本說明書之下述合成例1~6及比較合成例1所示之聚合物之重量平均分子量為以膠體層析(以下，簡稱GPC)所得之測定結果。測定是使用TOSOH(股)製GPC裝置，測定條件等如以下所述示。

GPC管柱：TSKgel Super-MultiporeHZ-N (2根)

管柱溫度：40℃

溶媒：四氫呋喃(THF)

流量：0.35ml/分

標準試料：聚苯乙烯(TOSOH(股)製)

【0133】

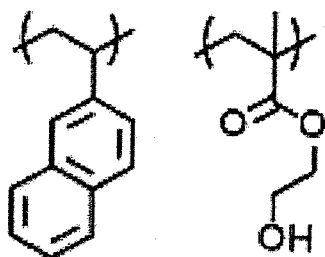
<合成例1>

將2-乙烯基萘5.68g(相對於聚合物1全體之莫耳比75%)、2-羥基乙基甲基丙烯酸酯1.60g(相對於聚合物1全體之莫耳比25%)及2,2'-偶氮雙異丁腈0.73g溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯32.00g。將反應容器進行氮取代後，加熱此溶液，以140℃攪拌約4小時。將此反應液滴入異丙基醇，將析出物以吸引過濾回收後，以60℃進行減壓乾燥，將聚合物1回收。藉由GPC並以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 M_w 為8500。聚合物1中存在之構造以下述式表

示。

【 0134】

【化 3 8】



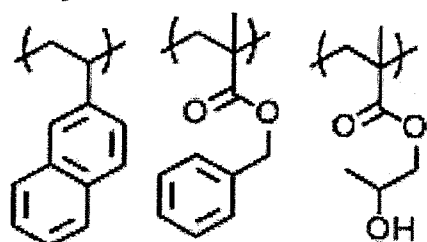
【 0135】

<合成例 2>

將 2-乙 烯 基 萘 4.75g(相 對 於 聚 合 物 2 全 體 之 莫 耳 比 55%)、 苄 甲 基 丙 烯 酸 酯 2.96g(相 對 於 聚 合 物 2 全 體 之 莫 耳 比 30%)、 2-羥 基 丙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 1.21g(相 對 於 聚 合 物 2 全 體 之 莫 耳 比 15%)及 2,2'-偶 氮 雙 異 丁 腈 1.07g溶 解 於 丙 二 醇 單 甲 基 醚 乙 酸 酯 40.00g。 將 反 應 容 器 進 行 氮 取 代 後， 加 熱 此 溶 液， 以 140℃ 攪 拌 約 4 小 時。 將 此 反 應 液 滴 入 異 丙 基 醇， 將 析 出 物 以 吸 引 過 濾 回 收 後， 以 60℃ 進 行 減 壓 乾 燥 後， 回 收 聚 合 物 2。 藉 由 GPC並 以 聚 苯 乙 烯 換 算 所 測 定 之 重 量 平 均 分 子 量 M_w 為 5900。 聚 合 物 2 中 存 在 之 構 造 以 下 述 式 表 示。

【 0136】

【化 3 9】



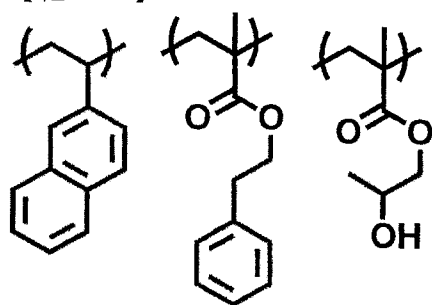
【 0137】

<合成例 3>

將 2-乙 烯 基 萘 5.00g(相 對 於 聚 合 物 3 全 體 之 莫 耳 比 55%)、 甲 基 丙 烯 酸 酸 2-苯 基 乙 基 2.91g(相 對 於 聚 合 物 3 全 體 之 莫 耳 比 26%)、 2-羥 基 丙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 1.61g(相 對 於 聚 合 物 3 全 體 之 莫 耳 比 19%)及 2,2'-偶 氮 雙 異 丁 腈 0.48g 溶 解 於 丙 二 醇 單 甲 基 醚 乙 酸 酯 40.00g。 將 反 應 容 器 進 行 氮 取 代 後， 加 熱 此 溶 液， 以 140℃ 攪 拌 約 4 小 時。 將 此 反 應 液 滴 入 甲 醇 中， 將 析 出 物 以 吸 引 過 濾 回 收 後， 以 60℃ 進 行 減 壓 乾 燥 後， 回 收 聚 合 物 3。 藉 由 GPC 並 以 聚 苯 乙 烯 換 算 所 測 定 之 重 量 平 均 分 子 量 M_w 為 6600。 聚 合 物 3 中 存 在 之 構 造 以 下 述 式 表 示。

【 0138】

【化 4 0】



【 0139】

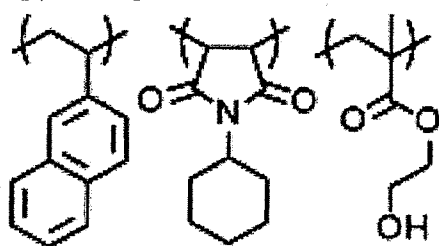
<合成例 4>

將 2-乙 烯 基 萘 2.94g(相 對 於 聚 合 物 4 全 體 之 莫 耳 比 50%)、 羥 基 乙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 1.24g(相 對 於 聚 合 物 4 全 體 之 莫 耳 比 25%)、 N-環 己 基 馬 來 醯 亞 胺 1.71g(相 對 於 聚 合 物 4 全 體 之 莫 耳 比 25%)及 2,2'-偶 氮 雙 異 丁 腈 0.12g 溶 解 於 丙 二

醇單甲基醚乙酸酯 24.00g。將反應容器進行氮取代後，加熱此溶液，以 140℃ 攪拌約 4 小時。將此反應液滴入異丙基醇，將析出物以吸引過濾回收後，以 60℃ 進行減壓乾燥後，回收聚合物 4。藉由 GPC 並以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 M_w 為 16300。聚合物 4 中存在之構造以下述式表示。

【0140】

【化 4 1】



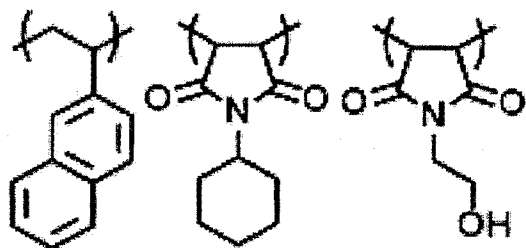
【0141】

<合成例 5>

將 2-乙炔基萘 2.86g (相對於聚合物 5 全體之莫耳比 50%)、N-環己基馬來醯亞胺 1.68g (相對於聚合物 5 全體之莫耳比 25%)、N-羥基乙基馬來醯亞胺 1.32g (相對於聚合物 5 全體之莫耳比 25%) 及 2,2'-偶氮雙異丁腈 0.12g 溶解於丙二醇單甲基醚乙酸酯 24.00g。將反應容器進行氮取代後，加熱此溶液，以 140℃ 攪拌約 4 小時。將此反應液滴入異丙基醇，將析出物以吸引過濾回收後，以 60℃ 進行減壓乾燥後，回收聚合物 5。藉由 GPC 並以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量 M_w 為 11900。聚合物 5 中存在之構造以下述式表示。

【0142】

【化 4 2】



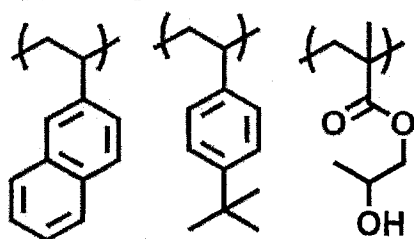
【 0143】

<合成例 6>

將 2-乙 烯 基 萘 7.22g(相 對 於 聚 合 物 6 全 體 之 莫 耳 比 71%)、4-tert-丁 基 苯 乙 烯 0.50g(相 對 於 聚 合 物 6 全 體 之 莫 耳 比 10%)、2-羥 基 丙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯 1.80g(相 對 於 聚 合 物 6 全 體 之 莫 耳 比 19%)及 2,2'-偶 氮 雙 異 丁 腈 0.48g 溶 解 於 丙 二 醇 單 甲 基 醚 乙 酸 酯 40.00g。將 反 應 容 器 進 行 氮 取 代 後，加 熱 此 溶 液，以 140℃ 攪 拌 約 4 小 時。將 此 反 應 液 滴 入 甲 醇 中，將 析 出 物 以 吸 引 過 濾 回 收 後，以 60℃ 進 行 減 壓 乾 燥 後，回 收 聚 合 物 6。藉 由 GPC 並 以 聚 苯 乙 烯 換 算 所 測 定 之 重 量 平 均 分 子 量 M_w 為 7300。聚 合 物 6 中 存 在 之 構 造 以 下 述 式 表 示。

【 0144】

【化 4 3】



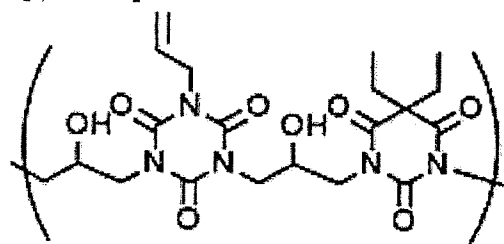
【 0145】

<比較合成例 1>

將單烯丙基二縮水甘油異氰酸(四国化成工業股份公司製)100.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份公司製)66.4g及苺三乙基銨氯化物4.1g添加於反應容器中之丙二醇單甲基醚682.00g中並溶解。將反應容器進行氮取代後，以130℃使其反應24小時，得到包含比較聚合物1之溶液。進行GPC分析後，所得之比較聚合物1以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子為量6,800。比較聚合物1中存在之構造以下述式表示。

【0146】

【化44】



【0147】

(下層膜形成用組成物之調製1)

將各成分以表1所示之比例進行混合，藉由使用孔徑0.05μm之聚乙烯製微過濾器，進行過濾，各自調製實施例1~6之下層膜形成用組成物及比較例1之下層膜形成用組成物。

【0148】表1中之簡稱如以下所述。

PyPTS：吡啶鹽-p-甲苯磺酸

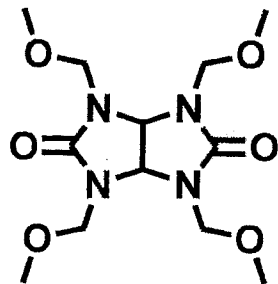
PGME：丙二醇單甲基醚

PGMEA：丙二醇單甲基醚乙酸酯

【0149】PL-LI：1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲(下述

構造式)

【化 4 5】



【 0150】

【表 1】

	成分1	成分2	硬化觸媒	溶劑	
實施例1	聚合物—1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量份)	0.173	0.043	0.004	30	70
實施例2	聚合物—2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量份)	0.173	0.043	0.004	30	70
實施例3	聚合物—3	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量份)	0.173	0.043	0.004	30	70
實施例4	聚合物—4	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量份)	0.173	0.043	0.004	30	70
實施例5	聚合物—5	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量份)	0.173	0.043	0.004	30	70
實施例6	聚合物—6	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量份)	0.173	0.043	0.004	30	70
比較例1	比較聚合物—1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量份)	0.157	0.039	0.004	70	30

【 0151】

(阻劑圖型化評價)

<下層膜之形成>

使用旋轉器，各自將實施例1~6及比較例1之下層膜形成用組成物塗布於形成有31.5nm之SiON膜之含氮之基板上。將此晶圓於熱盤上以205~250℃烘烤60秒，關於實施例1~6及比較例1，各自得到膜厚5nm之下層膜。

【 0152】以與上述方法相同之方法製作下層膜塗布晶圓，製作於無塵室內保管48小時之下層膜。

【 0153】**<ArF掃描器之阻劑圖型之形成試驗>**

上述特定時間保管於無塵室內之實施例1~6及比較例1之下層膜上，塗布市售之ArF用阻劑溶液(信越化學工業(股)製，商品名：SAIL X-206)，以85℃燒成60秒，形成膜厚100nm光阻膜。使用(股)NIKON製NSR-S307E掃描器(波長193nm，NA=0.85， $\sigma=0.93/0.85$)，於顯像後，對設定成會形成光阻之線寬及其線間隔之寬度為0.1 μm ，亦即0.1 μm 之線距比(L/S)=1/1之實線之光罩通過各光阻膜進行曝光。之後，在熱盤上以95℃烘烤60秒，冷卻後，使用乙酸丁酯，顯像60秒，於阻劑下層膜上形成負型之圖型。

【 0154】關於所得之光阻圖型，不將下層膜塗布晶圓保管於無塵室內，即時地形成光阻膜，接著曝光，從進行顯像之阻劑圖型之上部進行觀察，形成100nm線/200nm節距(線距比(L/S=1/1)。且，另外，以相同方法，在將下層膜塗布晶圓於無塵室保管48小時之下層膜上形成光阻膜，接著，確認進行曝光、顯像後之阻劑圖型之線大小。上述曝光係實施例各自以最適照射能量進行照射。圖型測長係以掃描型電子顯微鏡((股)Hitachi High-Tech製，CG4100)來確認，並確認在無塵室內保管48小時之圖型大小(48小時後)與連續至曝光為止實施時之圖型大小(0小時後)之變化量之結果表示於表2。

【 0155】

【表 2】

	圖型大小		圖型大小 變化量
	0 小時後	4 8 小時後	
實施例1	105.5 nm	105.0 nm	0.5 nm
實施例2	105.0 nm	104.3 nm	0.7 nm
實施例3	107.3 nm	106.6 nm	0.7 nm
實施例4	103.5 nm	103.1 nm	0.7 nm
實施例5	100.3 nm	99.4 nm	0.9 nm
實施例6	100.3 nm	98.8 nm	1.5 nm
比較例1	103.4 nm	98.1 nm	5.3 nm

【0156】實施例 1~6 中，相較於比較例 1，將下層膜塗布晶圓保管 48 小時時，圖型大小之變化量也較小。如此在各實施例中，作為圖型大小之變化量變小之理由，認為是自具備 SiON 或 SiN、TiN 等之膜之基底基板擴散胺成分時，也能夠進行嵌段。且，各實施例中，塗布下層膜後放置數天，也能夠抑制上述胺成分之擴散所造成之損壞，並抑制圖型大小之變化。因此，本實施形態之阻劑下層膜形成用組成物對於多樣化之半導體製造過程，在含氮原子之基板之塗布用途中，也期待成為廣泛地適用之材料。

【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，其係在使用光阻膜或電子線阻劑膜之微影中，用來在含氮原子之基板上形成前述阻劑膜之下層膜之阻劑下層膜形成用組成物，

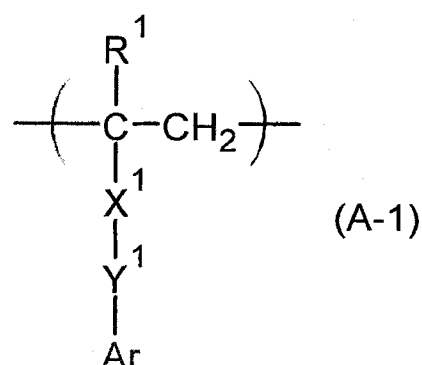
且含有聚合物與交聯劑，

前述聚合物具有構造單位(A)，該構造單位(A)具有多環芳香族構造。

【請求項2】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物係在前述聚合物之側鏈中具有前述多環芳香族構造。

【請求項3】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述多環芳香族構造為亦可經取代之選自萘、蔥、菲、芘、三亞苯、蒽、稠四苯、聯亞苯、萸及咔唑。

【請求項4】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述單位構造(A)為下述式(A-1)表示之單位構造，



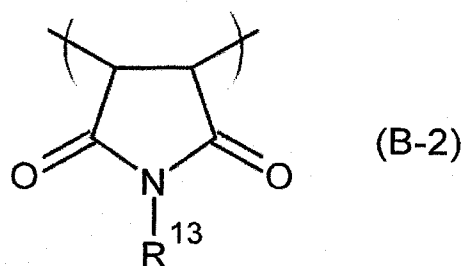
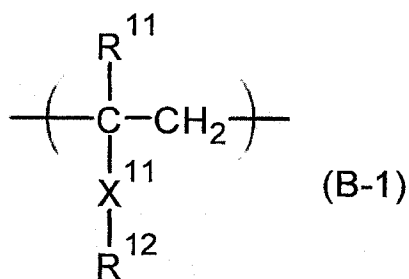
(式(A-1)中， R^1 表示氫原子或甲基， X^1 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^1 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基，Ar表示自亦可經取代之萘、蔥、菲、芘、三亞苯、蒽、稠四

苯、聯亞苯、萸或吡啶去除氫原子之1價基)。

【請求項5】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物進而具有具有反應性基之單位構造(B)，

前述交聯劑具有能夠與前述反應性基反應之官能基。

【請求項6】如請求項5之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述單位構造(B)為下述式(B-1)表示之單位構造及下述式(B-2)表示之單位構造中至少任一者，



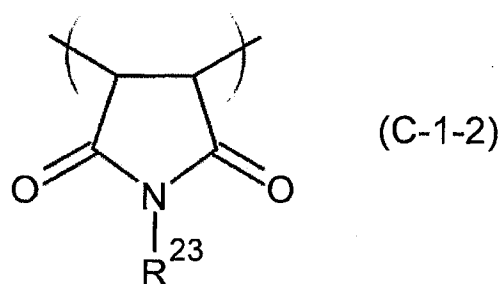
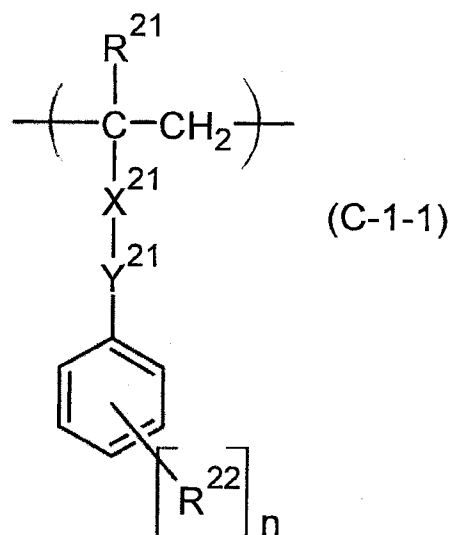
(式(B-1)中， R^{11} 表示氫原子或甲基， X^{11} 表示酯基或醯胺基， R^{12} 表示具有前述反應性基之碳原子數1~12之1價基，

式(B-2)中， R^{13} 表示具有前述反應性基之碳原子數1~12之1價基)。

【請求項7】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物進而具有單位構造(C)，該單位構造(C)為具有單環芳香族構造之單位構造(C-1)及來自馬來醯亞胺構造之單位構造(C-2)中至少任一者。

【請求項8】如請求項7之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述單位構造(C-1)為下述式(C-1-1)表示之單位構

造，前述單位構造(C-2)為下述式(C-2-1)表示之單位構造，



(式(C-1-1)中， R^{21} 表示氫原子或甲基， X^{21} 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^{21} 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基， R^{22} 表示鹵素原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷氧基， n 表示0~5之整數， R^{22} 為2個以上時，2個以上 R^{22} 亦可為相同或相異，

式(C-1-2)中， R^{23} 表示氫原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數6~10之芳基)。

【請求項9】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構造(A)之莫耳比例為40莫耳%以上。

【請求項10】如請求項5之阻劑下層膜形成用組成物，其中，相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構

造(B)之莫耳比例為5莫耳%~40莫耳%。

【請求項11】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述聚合物進而具有單位構造(B)以及單位構造(C)，該單位構造(B)為具有反應性基之單位構造(B)，單位構造(C)為具有單環芳香族構造之單位構造(C-1)及來自馬來醯亞胺構造之單位構造(C-2)中至少任一者，

前述交聯劑具有能夠與前述反應性基反應之官能基，

前述單位構造(A)為下述式(A-1)表示之單位構造，

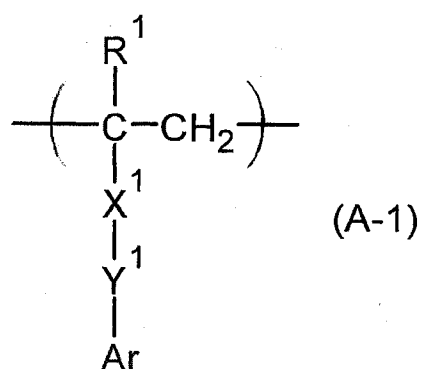
前述單位構造(B)為下述式(B-1)表示之單位構造及下述式(B-2)表示之單位構造中至少任一者，

前述單位構造(C-1)為下述式(C-1-1)表示之單位構造，

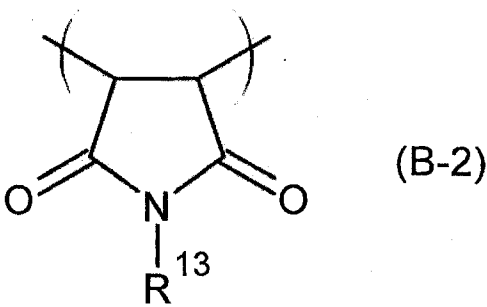
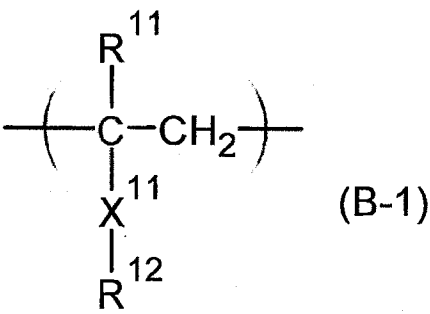
前述單位構造(C-2)為下述式(C-2-1)表示之單位構造，

相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構造(A)之莫耳比例為40莫耳%以上，

相對於前述聚合物之全單位構造，前述單位構造(B)之莫耳比例為5莫耳%~40莫耳%，

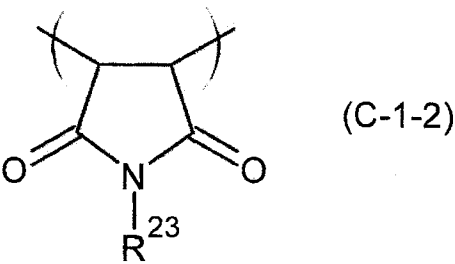
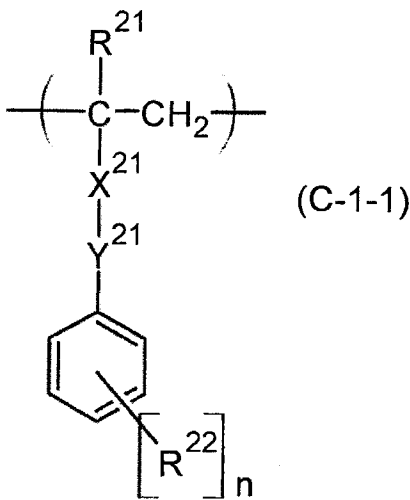


(式(A-1)中， R^1 表示氫原子或甲基， X^1 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^1 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基，Ar表示自亦可經取代之萘、蒽、菲、芘、三亞苯、蒾、稠四苯、聯亞苯、萸或卟啉去除氫原子之1價基)



(式(B-1)中， R^{11} 表示氫原子或甲基， X^{11} 表示酯基或醯胺基， R^{12} 為具有前述反應性基之碳原子數1~6之1價基，

式(B-2)中， R^{13} 為具有前述反應性基之碳原子數1~6之1價基)



(式(C-1-1)中， R^{21} 表示氫原子或甲基， X^{21} 表示單鍵、酯基或醯胺基， Y^{21} 表示單鍵或碳原子數1~6之伸烷基

基， R^{22} 表示鹵素原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~6之烷氧基， n 表示0~5之整數， R^{22} 為2個以上時，2個以上 R^{22} 亦可為相同或相異，

式(C-1-2)中， R^{23} 表示氫原子、亦可經鹵素原子取代之碳原子數1~10之烷基，或亦可經鹵素原子取代之碳原子數6~10之芳基)。

【請求項12】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述交聯劑之含量為前述聚合物之20質量%~50質量%。

【請求項13】一種下層膜，其係在前述含氮原子之基板上，使用如請求項1至12中任一項之阻劑下層膜形成用組成物來形成。

【請求項14】如請求項13之下層膜，其中，膜厚未滿10nm。

【請求項15】一種附有阻劑圖型之基板之製造方法，其係包含：

在前述含氮原子之基板上，使用如請求項1至12中任一者之阻劑下層膜形成用組成物，形成下層膜之步驟，與於前述下層膜之上，形成光阻膜及電子線阻劑膜中任一者之阻劑膜之步驟，與

對前述阻劑膜進行光照射或電子線照射，接著，將前述阻劑膜進行顯像，得到阻劑圖型之步驟。

【請求項16】如請求項15之附有阻劑圖型之基板之製

造方法，其中，包含在前述下層膜形成後，經過12小時以上後，形成前述阻劑膜之步驟。

【請求項17】一種半導體元件之製造方法，其係包含：

在前述含氮原子之基板上，使用如請求項1至12中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，形成下層膜之步驟，與
於前述下層膜之上，形成光阻膜及電子線阻劑膜中任一者之阻劑膜之步驟，與

對前述阻劑膜進行光照射或電子線照射，接著，將前述阻劑膜進行顯像，得到阻劑圖型之步驟，與

將前述阻劑圖型使用於光罩，將前述下層膜進行蝕刻，形成經圖型化之下層膜之步驟。