



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I885249 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：111109362

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 15 日

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

C08G61/12 (2006.01)

C08G73/06 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2021/03/16 日本

2021-042228

(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)；水落龍太 MIZUOCHI, RYUTA (JP)；広原知忠 HIROHARA, TOMOTADA (JP)；田村護 TAMURA, MAMORU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201704879A

TW 202132393A

審查人員：呂燦

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 71 頁

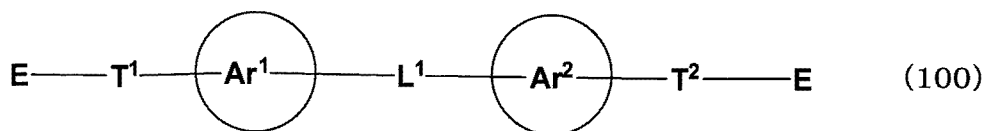
(54)名稱

含萘單元之阻劑下層膜形成組成物、經圖型化之基板之製造方法、半導體裝置之製造方法

(57)摘要

提供一種能形成所欲阻劑圖型之阻劑下層膜用之組成物、及使用該阻劑下層膜形成組成物之阻劑圖型製造方法、半導體裝置之製造方法。

一種阻劑下層膜形成組成物，其包含：下述式(100)所示之化合物(A)與包含至少 2 個與環氧基具有反應性之基之化合物(B)的反應生成物，及溶劑。



(式(100)中，Ar¹與 Ar²係各自獨立表示可經取代之碳原子數 6~40 之芳香環，且 Ar¹及 Ar²之至少 1 個為萘環，L¹表示單鍵、可經取代之碳原子數 1~10 之伸烷基或可經取代之碳原子數 2~10 之伸烯基，T¹及 T²係各自獨立表示單鍵、酯鍵或醚鍵，E 表示環氧基)。



I885249

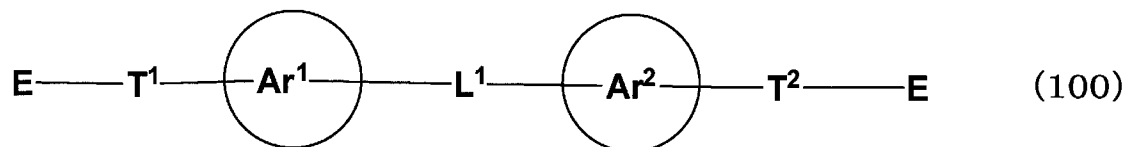
【發明摘要】**【中文發明名稱】**

含萘單元之阻劑下層膜形成組成物、經圖型化之基板之製造方法、半導體裝置之製造方法

【中文】

提供一種能形成所欲知阻劑圖型之阻劑下層膜用之組成物、及使用該阻劑下層膜形成組成物之阻劑圖型製造方法、半導體裝置之製造方法。

一種阻劑下層膜形成組成物，其包含：下述式(100)所示之化合物(A)與包含至少2個與環氧基具有反應性之基之化合物(B)的反應生成物，及溶劑。



(式(100)中，Ar¹與Ar²係各自獨立表示可經取代之碳原子數6~40之芳香環，且Ar¹及Ar²之至少1個為萘環，L¹表示單鍵、可經取代之碳原子數1~10之伸烷基或可經取代之碳原子數2~10之伸烯基，T¹及T²係各自獨立表示單鍵、酯鍵或醚鍵，E表示環氧基)。

【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】

含蔡單元之阻劑下層膜形成組成物、經圖型化之基板之製造方法、半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於在半導體製造之微影製程中，尤其關於最先端(ArF、EUV、EB等)之微影製程所使用之組成物。又，關於適用前述阻劑下層膜之附阻劑圖型之基板之製造方法，及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】自以往在半導體裝置之製造中，藉由使用阻劑組成物之微影術來進行微細加工。前述微細加工係藉由在矽晶圓等之半導體基板上形成光阻組成物之薄膜，並於其上經由描繪有裝置圖型之遮罩圖型來照射紫外線等之活性光線進行顯影，將取得之光阻圖型當作保護膜來蝕刻處理基板，而在基板表面形成對應前述圖型之微細凹凸的加工法。近年來，半導體裝置之高積體度化，所使用之活性光線除了以往所使用之i線(波長365nm)、KrF準分子雷射(波長248nm)、ArF準分子雷射(波長193nm)之外，在最先端之微細加工中也檢討EUV光(波長13.5nm)或EB(電子線)之實用化。伴隨於此，來自半導體基板等之影響所造成阻劑圖型形成不良則逐漸成為較大之問題。因此，為了解決

該問題，廣泛檢討在阻劑與半導體基板之間設置阻劑下層膜的方法。專利文獻1揭示具有縮合系聚合物之EUV微影用阻劑下層膜形成組成物。專利文獻2揭示形成具有乾蝕刻耐性，並且一併具有高度埋入/平坦化特性之有機膜用之有機膜材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 國際專利出願公開第2013/018802號公報

[專利文獻2] 日本特開2016-216367號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 作為阻劑下層膜所要求之特性，可舉出例如，不會引起與形成於上層形成之阻劑膜的互混(不溶於阻劑溶劑)。

【0005】 在伴隨EUV曝光之微影術之情況，所形成之阻劑圖型之線寬則須成為32nm以下，EUV曝光用之阻劑下層膜之膜厚係形成比以往還薄來使用。形成此種薄膜之際，由於基板表面，所使用之聚合物等之影響，容易產生針孔、凝聚等，而難以形成無缺陷之均勻膜。

【0006】 另一方面，在形成阻劑圖型之際，在顯影步驟中，使用能溶解阻劑膜之溶劑，通常使用有機溶劑來去

除前述阻劑膜之未曝光部，使該阻劑膜之曝光部殘留作為阻劑圖型的負型顯影製程，或去除前述阻劑膜之曝光部，使該阻劑膜之未曝光部殘留作為阻劑圖型的正型顯影製程中，改善阻劑圖型之密著性則成為大型課題。

【0007】又，要求抑制在形成阻劑圖型時之LWR (Line Width Roughness，線寬粗糙度，線寬的波動(粗糙度))之惡化，且形成具有良好矩形形狀之阻劑圖型，及提升阻劑感度。

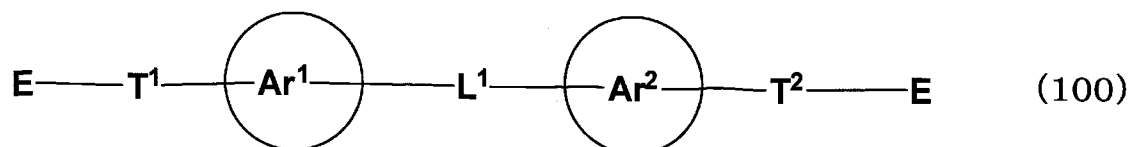
【0008】本發明之目的在於提供一種已解決上述課題而能形成所欲阻劑圖型之阻劑下層膜用之組成物，及使用該阻劑下層膜形成組成物之阻劑圖型形成方法。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明包含以下者。

【0010】[1] 一種阻劑下層膜形成組成物，其包含：下述式(100)所示之化合物(A)與包含至少2個與環氧基具有反應性之基之化合物(B)的反應生成物，及溶劑。

【化1】

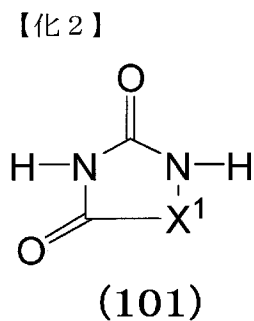


(式(100)中，Ar¹與Ar²係各自獨立表示可經取代之碳原子數6~40之芳香環，且Ar¹及Ar²之至少1個為萘環，L¹表示單鍵、可經取代之碳原子數1~10之伸烷基或可經取代之碳原子數2~10之伸烯基，T¹及T²係各自獨立表示單鍵、酯鍵

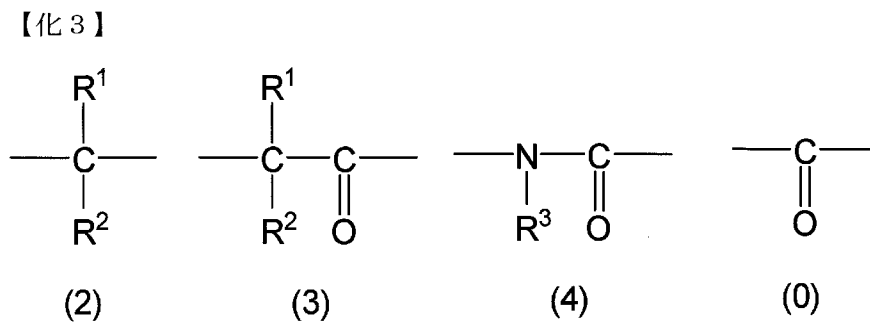
或醚鍵，E表示環氧基)。

【0011】 [2] 如[1]之阻劑下層膜形成組成物，其中前述化合物(B)包含雜環構造或碳原子數6~40之芳香族環構造。

【0012】 [3] 如[1]或[2]之阻劑下層膜形成組成物，其中前述化合物(B)為下述式(101)所示者；



(式(101)中，X¹為下述式(2)、式(3)、式(4)或式(0)所示者；

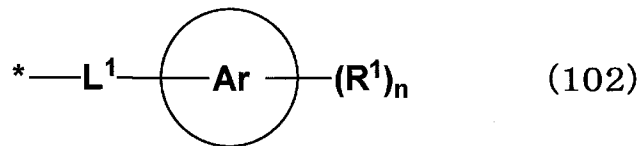


(式(2)、(3)、(4)及(0)中，R¹及R²係各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基或苯基，且，前述碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基及苯基亦可被選自由碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、羧基及碳原子數1~10之烷硫基所成群之基所取代，又，R₁與R₂亦可互結合而形成碳原子數3~10之環，R₃表示

鹵素原子、碳原子數 1~10 之烷基、碳原子數 2~10 之烯基、苄基或苯基，且，前述苯基亦可被選自由碳原子數 1~10 之烷基、鹵素原子、碳數 1~10 之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數 1~10 之烷硫基所成群之基所取代。))。

【0013】 [4] 如 [1]~[3] 中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其中前述反應生成物之末端包含下述式 (102) 所示之構造；

【化 4】



(式 (102) 中，Ar 表示可經取代之碳原子數 6~40 之芳香環，L¹ 表示酯鍵、醚鍵或可經取代之碳原子數 2~10 之伸烯基，n 個 R¹ 係獨立表示選自由羥基、鹵素原子、羧基、硝基、氰基、亞甲二氧基 (methylenedioxy)、乙醯氧基、甲硫基、胺基、可經取代之碳原子數 1~10 之烷基及可經取代之碳原子數 1~10 之烷氧基所成群之基，n 表示 0~5 之整數，* 表示與前述反應生成物之鍵結部分)。

【0014】 [5] 如 [1]~[4] 中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其中更包含酸產生劑。

【0015】 [6] 如 [1]~[5] 中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其中更包含交聯劑。

【0016】 [7] 如 [1]~[6] 中任一項之阻劑下層膜形成組成物，其係使用於 EUV (極紫外線) 曝光製程。

【0017】 [8] 一種阻劑下層膜，其係由如 [1]~[7] 中任

一項之阻劑下層膜形成組成物所構成之塗佈膜之燒成物。

【0018】 [9] 一種經圖型化之基板之製造方法，其包含：

在半導體基板上塗佈如[1]~[7]中任一項之阻劑下層膜形成組成物進行烘烤而形成阻劑下層膜的步驟、

在前述阻劑下層膜上塗佈阻劑進行而形成阻劑膜的步驟、

將被前述阻劑下層膜與前述阻劑所被覆之半導體基板予以曝光的步驟，及

將曝光後之前述阻劑膜予以顯影而圖型化的步驟。

【0019】 [10] 一種半導體裝置之製造方法，其特徵為包含：

在半導體基板上形成由如[1]~[7]中任一項之阻劑下層膜形成組成物所構成之阻劑下層膜的步驟、

在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟、

藉由對阻劑膜照射光或電子線與其後之顯影而形成阻劑圖型的步驟、

藉由隔著已形成之前述阻劑圖型來蝕刻前述阻劑下層膜而形成經圖型化之阻劑下層膜的步驟，及

藉由經圖型化之前述阻劑下層膜來加工半導體基板的步驟。

[發明效果]

【0020】 本發明之阻劑下層膜形成組成物藉由在聚合

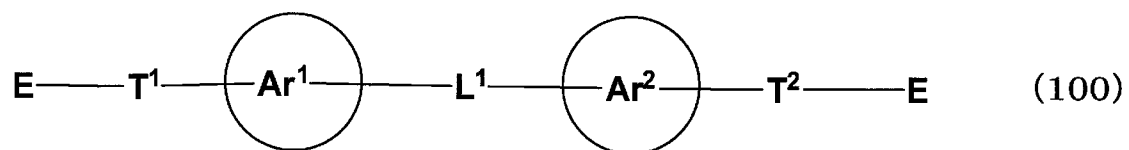
物中包含萘環單元，而具有對於被加工半導體基板之優異塗佈性，且由於形成阻劑圖型時之阻劑與阻劑下層膜界面之密著性優異，故不會產生阻劑圖型之剝離，從而能抑制形成阻劑圖型時之LWR(Line Width Roughness，線寬粗糙度，線寬的波動(粗糙度))的惡化，能使阻劑圖型尺寸(最小CD尺寸)極小化，且能形成阻劑圖型為矩形狀之良好阻劑圖型。尤其，在使用EUV(波長13.5nm)或EB(電子線)時會達成顯著效果。

【實施方式】

<阻劑下層膜形成組成物>

【0021】本發明之阻劑下層膜形成組成物，其包含：下述式(100)所示之化合物(A)與包含至少2個與環氧基具有反應性之基之化合物(B)的反應生成物，及溶劑。

【化5】



(式(100)中，Ar¹與Ar²係各自獨立表示可經取代之碳原子數6~40之芳香環，且Ar¹及Ar²之至少1個為萘環，L¹表示單鍵、可經取代之碳原子數1~10之伸烷基或可經取代之碳原子數2~10之伸烯基，T¹及T²係各自獨立表示單鍵、酯鍵或醚鍵，E表示環氧基)。

【0022】藉由使前述化合物(A)與化合物(B)例如以實施例記載之公知方法進行反應，而可製造化合物(A)與化

合物(B)之反應生成物(聚合體、聚合物)。

【0023】作為前述碳原子數6~40之芳香環，可舉出如，苯、萘、蔥、茚、芴、聯仲三苯、蒽、菲、蒽、蒽滿、苯並二蒽(indacene)、芘、蒽、芘、稠四苯、稠五苯、蒽、稠七苯、苯並[a]蔥、二苯並菲、二苯並[a,j]蔥。

【0024】作為前述碳原子數1~10之伸烷基，可舉出如，亞甲基、伸乙基、n-伸丙基、伸異丙基、伸環丙基、n-伸丁基、伸異丁基、s-伸丁基、t-伸丁基、伸環丁基、1-甲基-伸環丙基、2-甲基-伸環丙基、n-伸戊基、1-甲基-n-伸丁基、2-甲基-n-伸丁基、3-甲基-n-伸丁基、1,1-二甲基-n-伸丙基、1,2-二甲基-n-伸丙基、2,2-二甲基-n-伸丙基、1-乙基-n-伸丙基、伸環戊基、1-甲基-伸環丁基、2-甲基-伸環丁基、3-甲基-伸環丁基、1,2-二甲基-伸環丙基、2,3-二甲基-伸環丙基、1-乙基-伸環丙基、2-乙基-伸環丙基、n-伸己基、1-甲基-n-伸戊基、2-甲基-n-伸戊基、3-甲基-n-伸戊基、4-甲基-n-伸戊基、1,1-二甲基-n-伸丁基、1,2-二甲基-n-伸丁基、1,3-二甲基-n-伸丁基、2,2-二甲基-n-伸丁基、2,3-二甲基-n-伸丁基、3,3-二甲基-n-伸丁基、1-乙基-n-伸丁基、2-乙基-n-伸丁基、1,1,2-三甲基-n-伸丙基、1,2,2-三甲基-n-伸丙基、1-乙基-1-甲基-n-伸丙基、1-乙基-2-甲基-n-伸丙基、伸環己基、1-甲基-伸環戊基、2-甲基-伸環戊基、3-甲基-伸環戊基、1-乙基-伸環丁基、2-乙基-伸環丁基、3-乙基-伸環丁基、1,2-二甲基-伸環丁基、1,3-二甲基-伸環丁基、2,2-二甲基-伸環丁基、

2,3-二甲基-伸環丁基、2,4-二甲基-伸環丁基、3,3-二甲基-伸環丁基、1-n-丙基-伸環丙基、2-n-丙基-伸環丙基、1-異丙基-伸環丙基、2-異丙基-伸環丙基、1,2,2-三甲基-伸環丙基、1,2,3-三甲基-伸環丙基、2,2,3-三甲基-伸環丙基、1-乙基-2-甲基-伸環丙基、2-乙基-1-甲基-伸環丙基、2-乙基-2-甲基-伸環丙基、2-乙基-3-甲基-伸環丙基、n-伸庚基、n-伸辛基、n-伸壬基或n-伸癸基。

【0025】作為前述碳原子數2~10之伸烯基，可舉出如，在前述碳原子數2~10之伸烷基當中，至具有至少一個從相鄰之碳原子各去除氫原子而成之雙鍵的基。前述碳原子數2~10之伸烯基當中，以伸乙烯基為佳。

【0026】前述「可經取代」係意指在前述碳原子數1~10之伸烷基或前述碳原子數2~10之伸烯基中所存在之一部分或全部之氫原子可被例如，羥基、鹵素原子、羧基、硝基、氰基、亞甲二氧基、乙醯氧基、甲硫基、胺基、碳原子數1~10之烷基或碳原子數1~10之烷氧基所取代。

【0027】作為前述碳原子數1~10之烷基，可舉出如，甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、環丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、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、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、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、1-乙基-2-甲基-n-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、2-乙基-3-甲基-環丙基、癸基。

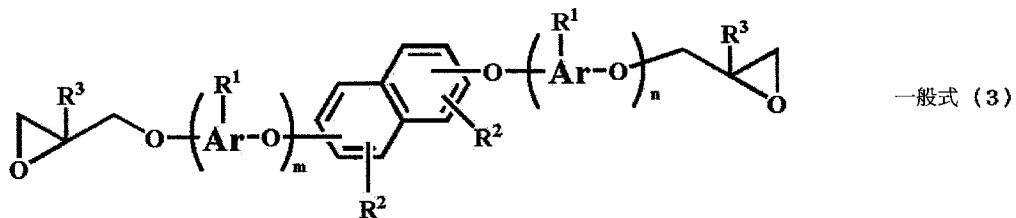
【0028】作為前述碳原子數1~10之烷氧基，可舉出如，甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、i-丁氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、n-戊氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己氧基、1-甲基-n-戊氧基、2-甲基-n-戊氧基、3-甲基-n-戊氧基、4-甲基-n-戊氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-

n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2,-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基、1-乙基-2-甲基-n-丙氧基、n-庚氧基、n-辛氧基、n-壬氧基及n-癸氧基。

【0029】前述化合物(A)可使用會達成本發明效果之具有包含至少萘構造之2個環氧基之市售化合物，作為具體例，可舉出如，EPICLON HP-4770、HP-6000、WR-600(皆為DIC(股)製)。

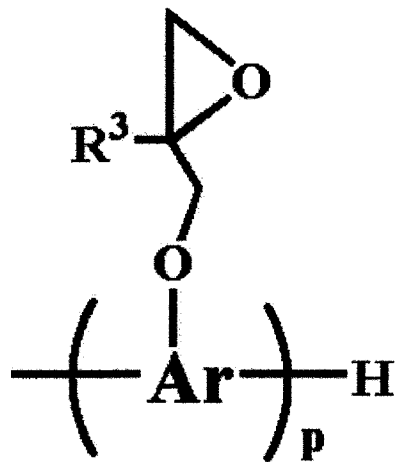
【0030】又，作為前述化合物(A)，可使用日本特開2007-262013號公報記載之具有以下一般式之具有2個環氧基之化合物。

【化6】



(式(3)中，R³表示氫原子或甲基，Ar係各自獨立表示伸萘基、伸苯基，或具有碳原子數1~4之烷基或苯基作為取代基之伸萘基或伸苯基，R²係各自獨立表示氫原子或碳原子數1~4之烷基，n及m係各自為0~2之整數，且n或m之任一者為1以上，R¹表示氫原子或下述一般式(3-2)所示之含環氧基之芳香族烴基。但，式中之全芳香核數為2~8。又，一般式(3)中，與萘骨架之結合位置也可為構成萘環之2個環之任一者)。

【化7】



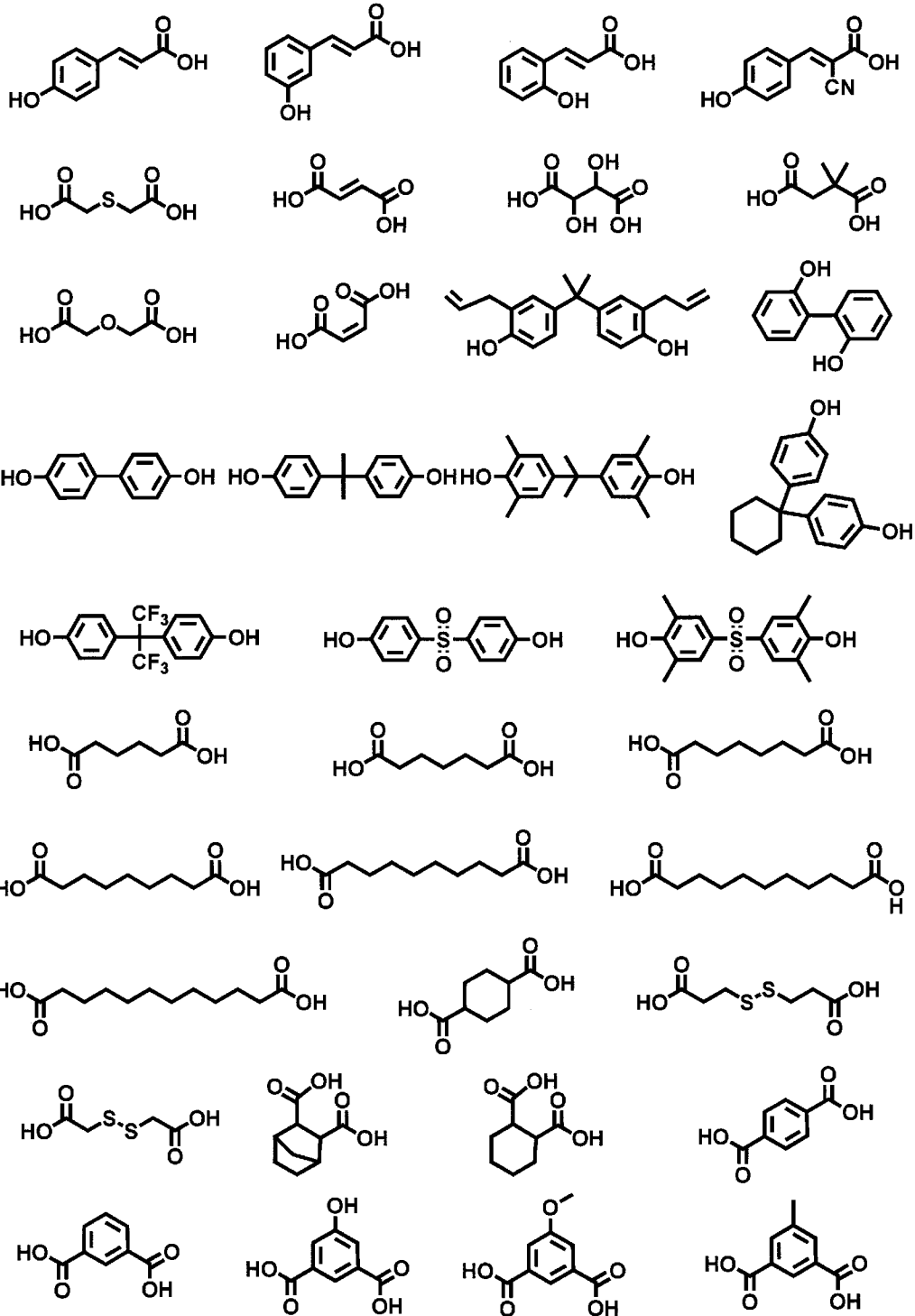
一般式 (3-2)

(一般式(3-2)中， R^3 表示氫原子或甲基，Ar係各自獨立表示伸萘基、伸苯基，或具有碳原子數1~4之烷基或苯基作為取代基之伸萘基或伸苯基， p 為1或2之整數)。

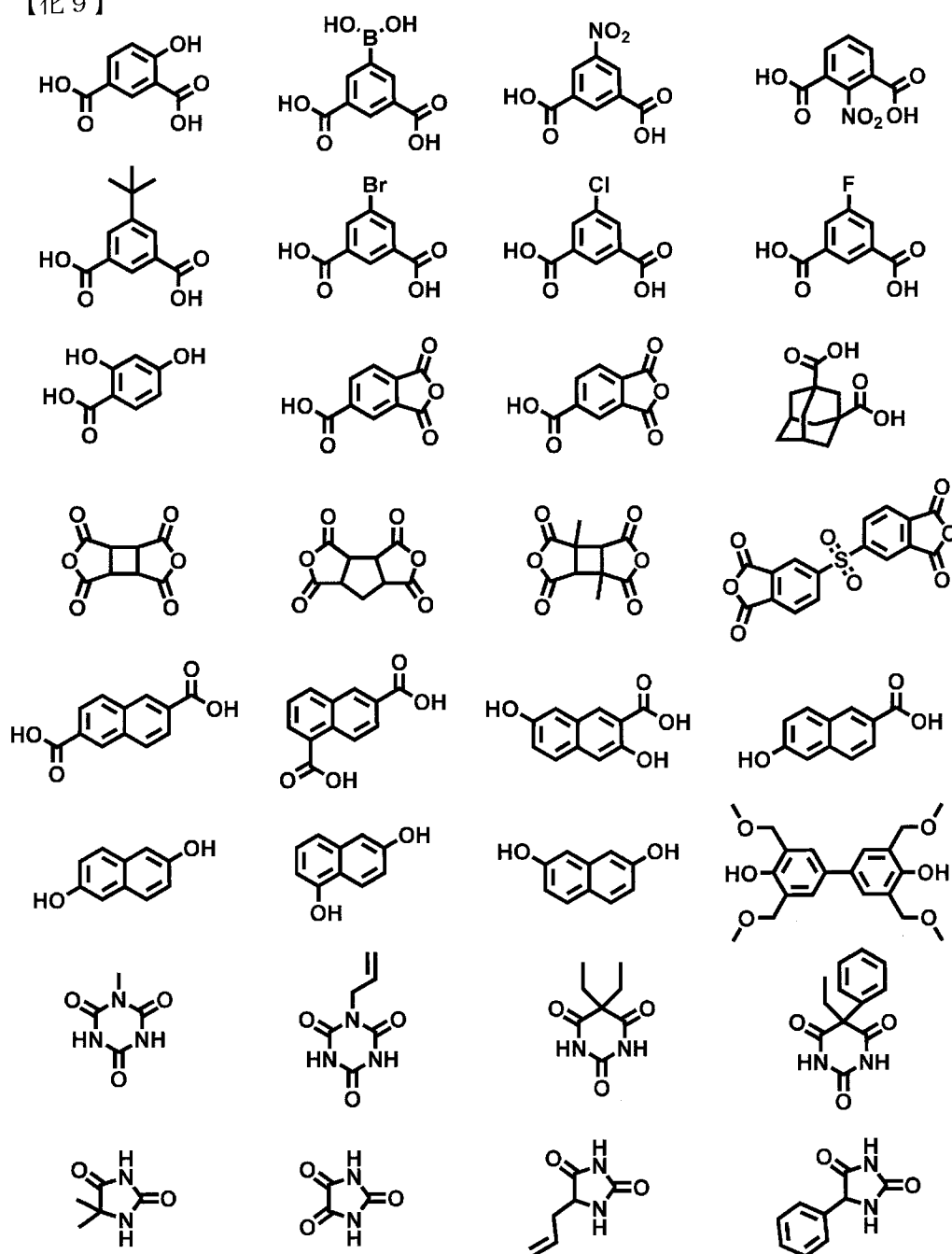
在本發明之阻劑下層膜形成組成物所包含之固體成分中，上述式(100)及上述一般式(3)所示之化合物可包含例如10質量%以上、30質量%以上、50質量%以上。

【0031】作為前述包含至少2個與環氧基具有反應性之基之化合物(B)之具體例，可舉出如下述記載之化合物。

【化8】



【化9】



【0032】前述化合物(B)可包含雜環構造或碳原子數6~40之芳香族環構造。

【0033】作為前述雜環構造，可舉出如，呋喃、噻吩、吡咯、咪唑、吡喃、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡咯啉、哌啶、哌嗪、嗎啉、吡啶、嘧啶、喹啉、異喹啉、奎寧、苯

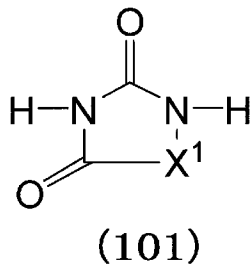
並吡喃、噻蔥、酚噻嗪、酚噁嗪、咕噸、吡啶、菲嗪、呋啞、三嗪酮、三嗪二酮及三嗪三酮。

【0034】又，上述雜環構造也可為源自巴比妥酸之構造。

【0035】碳原子數6~40之芳香族環構造係如同先前所述。

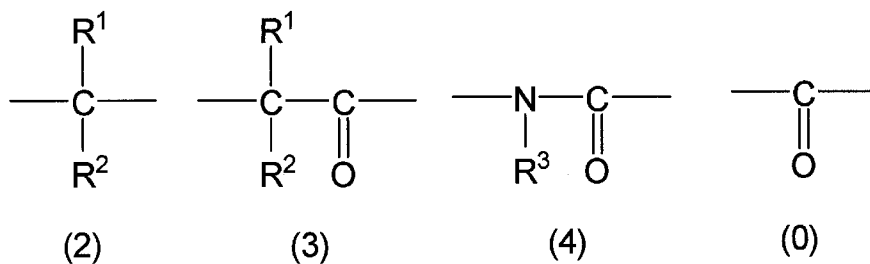
【0036】前述化合物(B)可為下述式(101)所示者。

【化10】



(式(101)中，X¹為下述式(2)、式(3)、式(4)或式(0)所示者；

【化11】



(式(2)、(3)、(4)及(0)中，R¹及R²係各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基或苯基，且，前述碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基及苯基亦可被選自由碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、羧基及碳原子數1~10之烷硫基所成群之基所取代，

又， R_1 與 R_2 亦可互結合而形成碳原子數3~10之環， R_3 表示鹵素原子、碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基或苯基，且，前述苯基亦可被選自由碳原子數1~10之烷基、鹵素原子、碳數1~10之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~10之烷硫基所成群之基所取代。))。

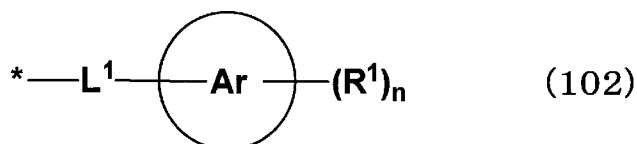
【0037】作為前述鹵素原子，可舉出如，氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

【0038】作為前述碳原子數1~10之烷硫基，可舉出如，甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基及癸硫基。

【0039】作為上述碳原子數3~10之環，可舉出如，環丙烷、環丁烷、環戊烷、環戊二烯、環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷及環癸烷。其他之各用語之意義係如同先前所述。

【0040】前述反應生成物之末端可包含下述式(102)所示之構造；

【化12】



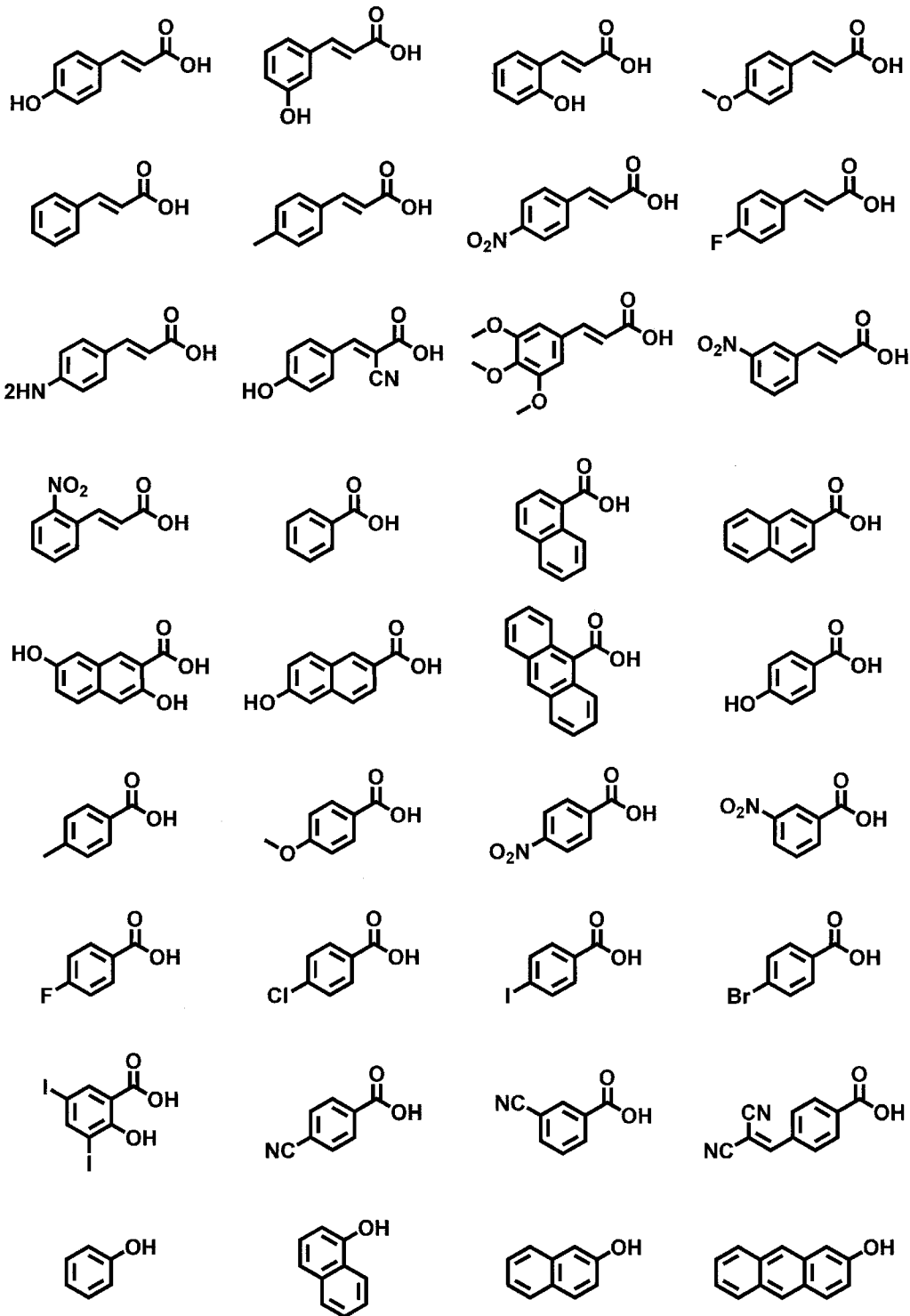
(式(102)中，Ar表示可經取代之碳原子數6~40之芳香環， L^1 表示酯鍵、醚鍵或可經取代之碳原子數2~10之伸烯基， n 個 R^1 係獨立表示選自由羥基、鹵素原子、羧基、硝基、氰基、亞甲二氧基、乙醯氧基、甲硫基、胺基、可經取代之碳原子數1~10之烷基及可經取代之碳原子數1~10之烷氧

基所成群之基， n 表示0~5之整數，*表示與前述反應生成物之鍵結部分。)。各用語之意義係如同先前所述。

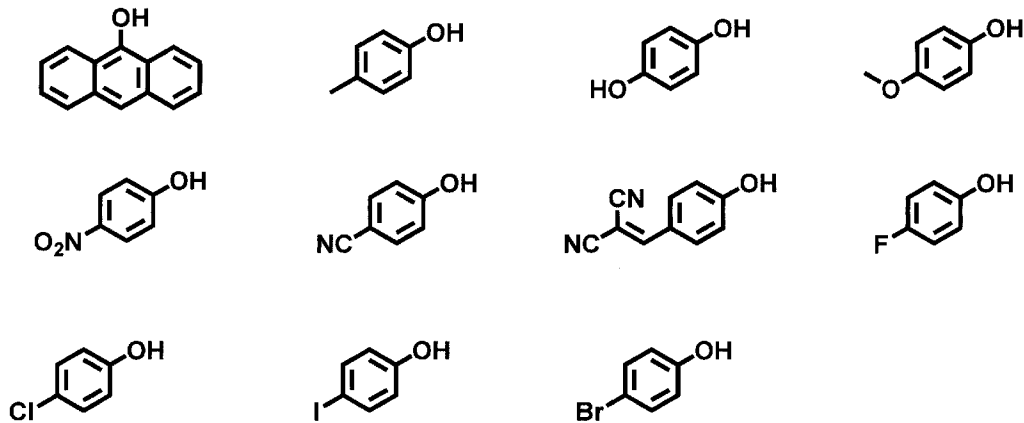
【0041】前述式(1-2)所示之構造係可為由可經肉桂酸或鹵素原子所取代之柳酸來衍生者。

【0042】作為衍生前述式(1-2)所示之構造用之能鍵結於前述反應生成物末端之化合物，可舉如以下之式所示之化合物。

【化13-1】



【化13-2】



【0043】前述反應生成物之末端可具有 WO2020/226141 記載之碳-碳鍵可被雜原子中斷且可經取代基所取代之脂肪族環構造。

【0044】前述脂肪族環可為碳原子數 3~10 之單環式或多環式脂肪族環。

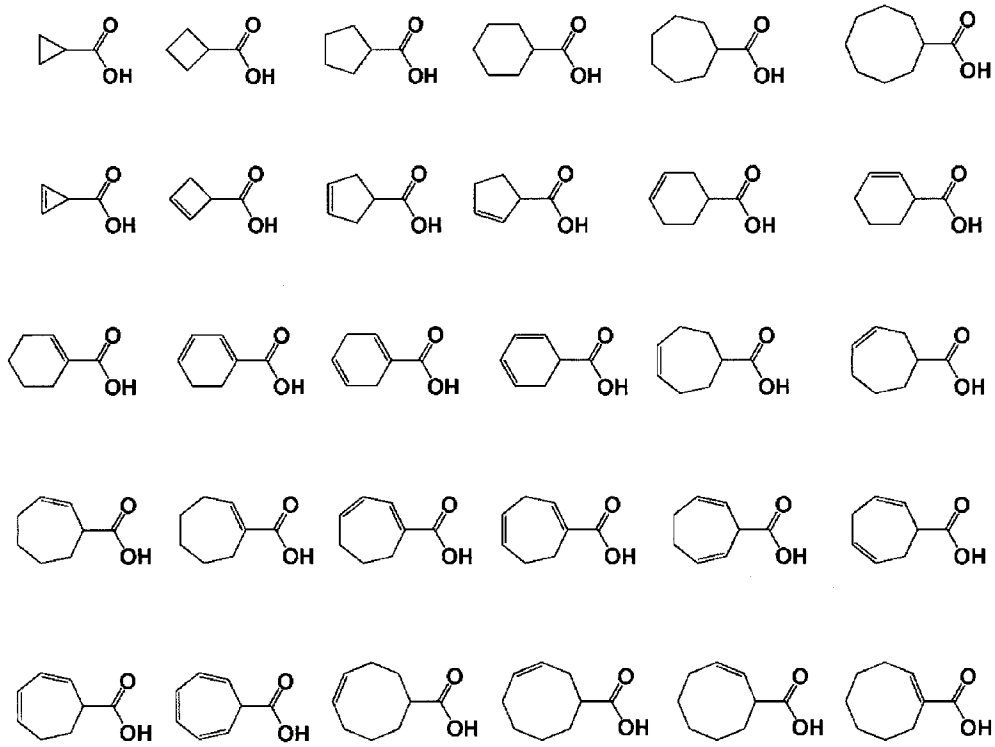
【0045】前述多環式脂肪族環可為雙環之環或三環之環。

【0046】前述脂肪族環可具有至少 1 個不飽和鍵。

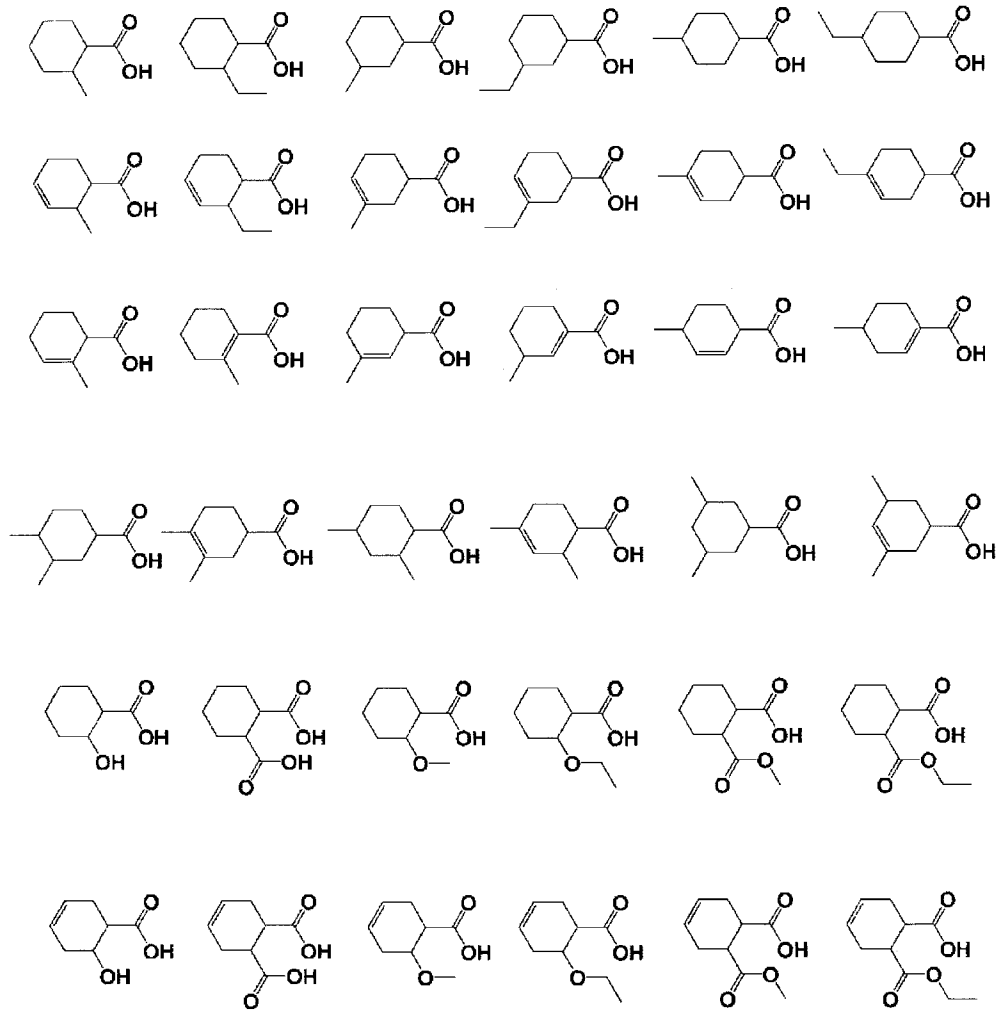
【0047】前述脂肪族環之取代基係可選自羥基、直鏈狀或支鏈狀之碳原子數 1~10 之烷基、碳原子數 1~20 之烷氧基、碳原子數 1~10 之醯氧基及羧基。

【0048】作為將碳-碳鍵可被雜原子中斷且可經取代基所取代之脂肪族環構造衍生在前述反應生成物末端用之化合物之具體例，可舉出如具有以下記載之構造之化合物。

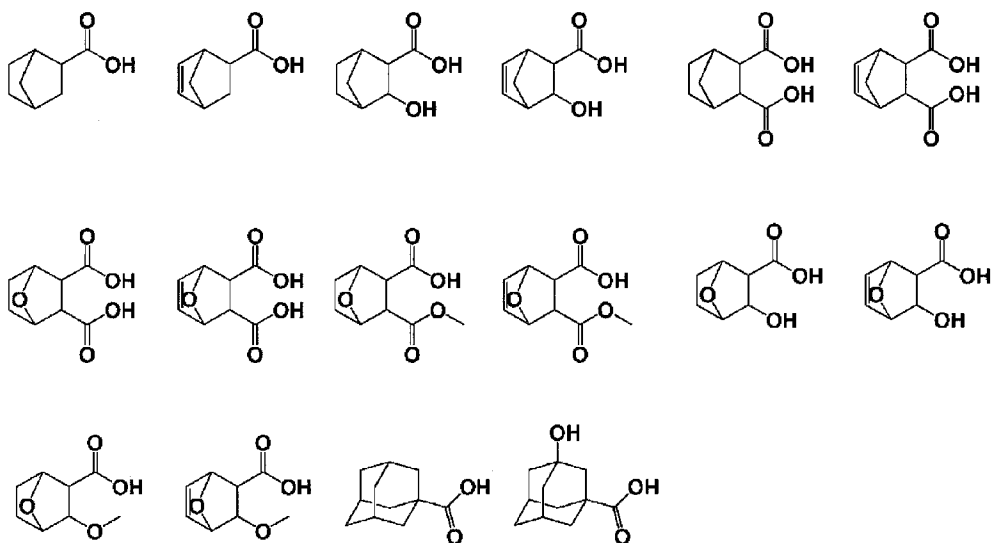
【化14】



【化 1 5】

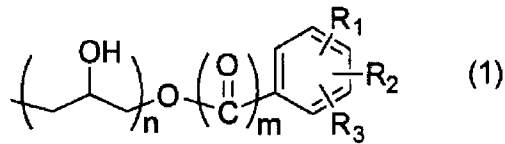


【化 1 6】



【0049】又，前述反應生成物之末端可具有如 WO2012/124597記載之下述式(1)所示之構造。

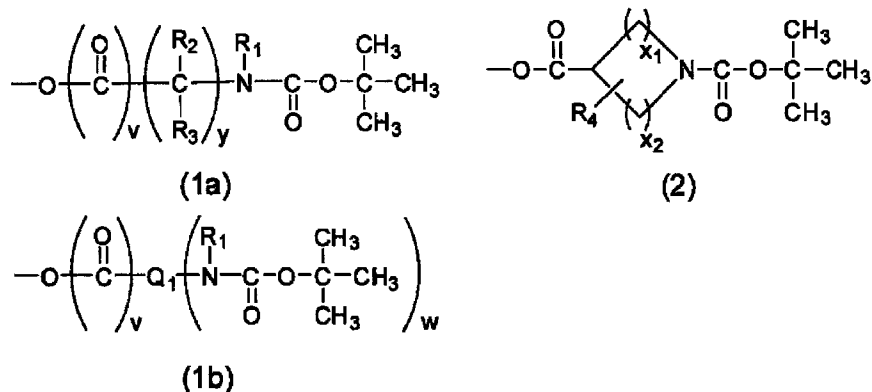
【化17】



(式中， R_1 、 R_2 及 R_3 係各自獨立表示氫原子、碳原子數1~13之直鏈狀或支鏈狀之烴基或羥基，前述 R_1 、 R_2 及 R_3 之至少1個為前述烴基， m 及 n 係各自獨立表示0或1，前述聚合物之主鏈在 n 表示1時則係與亞甲基鍵結，在 n 表示0時則係與以-O-所示之基鍵結)。

【0050】又，前述反應生成物之末端可具有 WO2013/168610記載之下述式(1a)、式(1b)或式(2)所示之構造。

【化18】

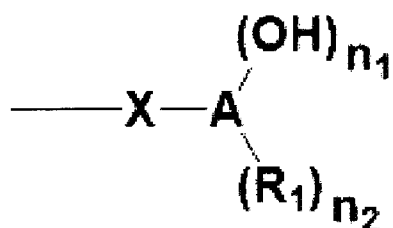


(式中， R_1 表示氫原子或甲基， R_2 及 R_3 係各自獨立表示氫原子、碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之烴基、脂環式烴基、苯基、苄基、苄氧基、苄硫基、咪唑基或吡啶基，且前述烴基、前述脂環式烴基、前述苯基、前述苄基、前述

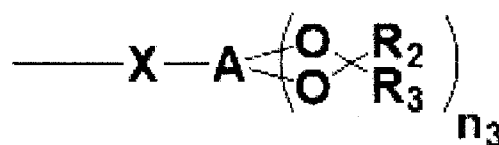
(式中， R_1 表示可具有取代基之碳原子數1~6之烷基、苯基、吡啶基、鹵基或羥基， R_2 表示氫原子、碳原子數1至6之烷基、羥基、鹵基或 $-C(=O)O-X$ 所示之酯基， X 表示可具有取代基之碳原子數1~6之烷基， R_3 表示氫原子、碳原子數1~6之烷基、羥基或鹵基， R_4 表示直接鍵結、或碳原子數1至8之二價有機基， R_5 表示碳原子數1~8之二價有機基， A 表示芳香族環或芳香族雜環， t 表示0或1， u 表示1或2)。

【0053】又，前述反應生成物之末端可具有WO2020/071361記載之下述式(1)或(2)所示之構造。

【化21】



(1)



(2)

(上述式(1)及式(2)中， X 為2價有機基， A 為碳原子數6至40之芳基， R_1 為鹵素原子、碳原子數1~10之烷基或碳原子數1~10之烷氧基， R_2 及 R_3 係各自獨立為氫原子、鹵素原子、可經取代之碳原子數1~10之烷基或可經取代之碳原子數6~40之芳基， n_1 及 n_3 係各自獨立為1~12之整數， n_2 為0~11之整數)。

【0054】將WO2020/226141、WO2012/124597、WO2013/168610、WO2015/046149、WO2015/163195及

WO2020/071361記載之全部揭示內容援用至本案。

【0055】前述反應生成物(聚合物)之例如實施例記載之以凝膠滲透層析所測量之重量平均分子量之下限為例如1,000或2,000，前述反應生成物之重量平均分子量之上限為例如30,000、20,000、或10,000。

【0056】本發明之阻劑下層膜形成組成物可為使用於EUV(極紫外線)曝光製程中之EUV阻劑下層膜形成組成物。

【0057】

< 溶劑 >

本發明之阻劑下層膜形成組成物所使用之溶劑只要能使前述聚合物等之在常溫下為固體之含有成分均勻溶解之溶劑，即無特別限定，以一般使用於半導體微影術步驟用藥液之有機溶劑為佳。具體地可舉出如，乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、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-

甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、及N,N-二甲基乙醯胺。該等溶劑係可單獨使用或可組合使用2種以上。

【0058】該等溶劑之中，以丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、及環己酮為佳。尤其係以丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯為佳。

【0059】

< 酸產生劑 >

作為本發明之阻劑下層膜形成組成物中包含作為任意成分之酸產生劑，可使用熱酸產生劑、光酸產生劑之任一者，以使用熱酸產生劑為佳。作為熱酸產生劑，可舉出例如，p-甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸、吡啶鎘-p-甲苯磺酸鹽(吡啶鎘-p-甲苯磺酸)、吡啶鎘酚磺酸、吡啶鎘-p-羥基苯磺酸(p-酚磺酸吡啶鎘鹽)、吡啶鎘-三氟甲烷磺酸、柳酸、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、羥基安息香酸等之磺酸化合物及羧酸化合物。

【0060】作為前述光酸產生劑，可舉出如，鎘鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0061】作為鎘鹽化合物，可舉出如，二苯基鎘六氟磷酸鹽、二苯基鎘三氟甲烷磺酸鹽、二苯基鎘九氟正丁烷磺酸鹽、二苯基鎘全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基鎘樟腦磺酸鹽、雙(4-tert-丁基苯基)鎘樟腦磺酸鹽及雙(4-tert-丁基苯基)鎘三氟甲烷磺酸鹽等之鎘化合物、及三苯基鎘六氟銻酸鹽、三苯基鎘九氟正丁烷磺酸鹽、三苯基鎘樟腦磺酸

鹽及三苯基銻三氟甲烷磺酸鹽等之銻氯化物等。

【0062】作為磺醯亞胺化合物，可舉出如，例如N-(三氟甲烷磺醯氧基)丁二醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)丁二醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)丁二醯亞胺及N-(三氟甲烷磺醯氧基)萘醯亞胺等。

【0063】作為二磺醯基重氮甲烷化合物，可舉出例如，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。

【0064】前述酸產生劑係可使用僅一種，或可組合使用二種以上。

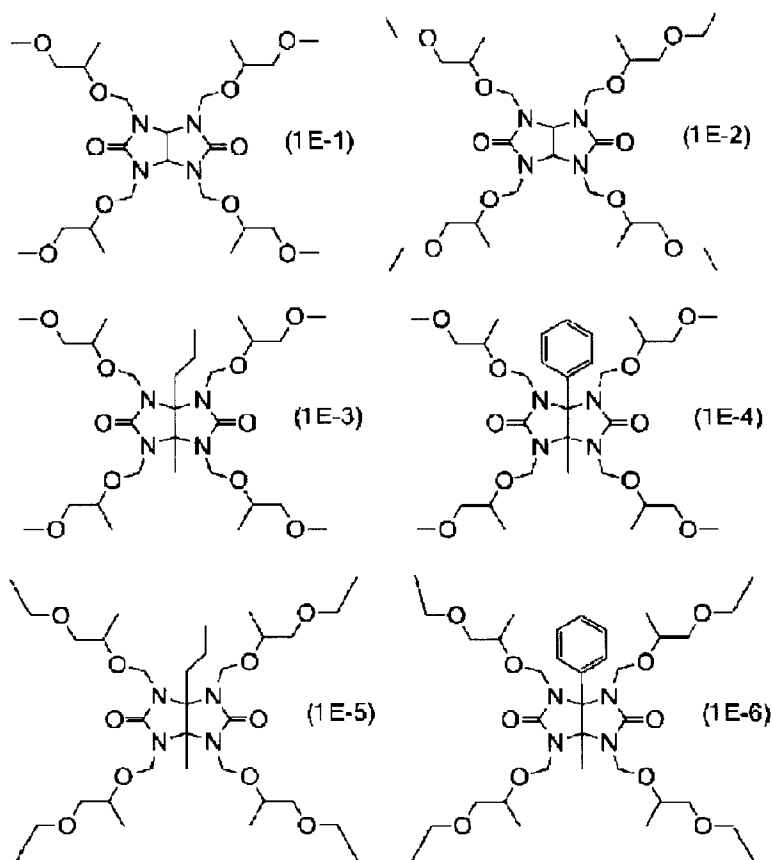
【0065】在使用前述酸產生劑之情況，相對於下述交聯劑，該酸產生劑之含有比例為例如0.1質量%~50質量%，以1質量%~30質量%為佳。

【0066】

< 交聯劑 >

作為本發明之阻劑下層膜形成組成物中包含作為任意成分之交聯劑，可舉出例如，六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯胍胺、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲(四甲氧基甲基乙炔脲)(POWDERLINK[註冊商標]1174)、1,3,4,6-肆(丁氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(羥基甲基)乙炔脲、1,3-雙(羥基甲基)脲、1,1,3,3-肆(丁氧基甲基)脲及1,1,3,3-肆(甲氧基甲基)脲。

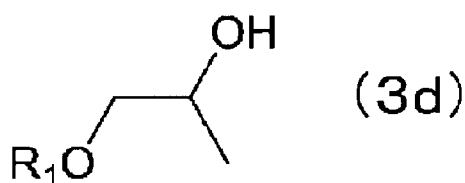
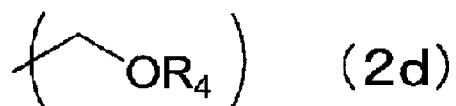
【化24】



【0071】在1分子中具有2~6個前述式(1d)所示之取代基的含氮化合物係可藉由使在1分子中具有2~6個與氮原子鍵結之下述式(2d)所示之取代基的含氮化合物與下述式(3d)所示之至少1種化合物進行反應而得。

【0072】

【化25】



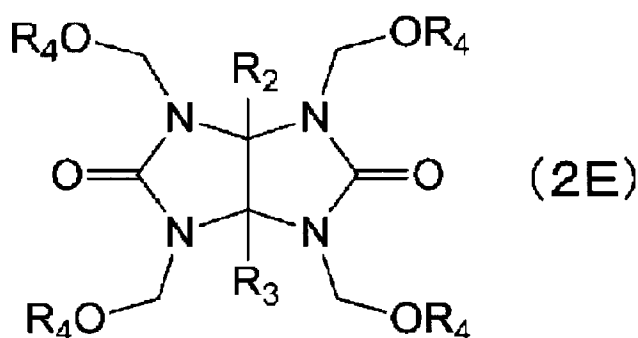
(式(2d)及式(3d)中， R_1 表示甲基或乙基， R_4 表示碳原子數1~4之烷基)。

前述式(1E)所示之乙炔脲衍生物係可藉由使下述式(2E)所示之乙炔脲衍生物與前述式(3d)所示之至少1種化合物進行反應而得。

【0073】在1分子中具有2~6個前述式(2d)所示之取代基的含氮化合物為例如，下述式(2E)所示之乙炔脲衍生物。

【0074】

【化26】

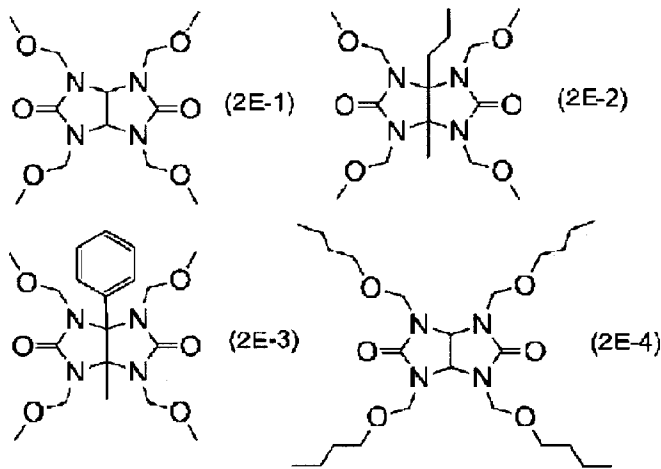


(式(2E)中， R_2 及 R_3 係各自獨立表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、或苯基， R_4 係各自獨立表示碳原子數1~4之烷基)。

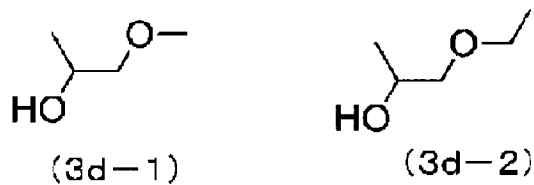
作為前述式(2E)所示之乙炔脲衍生物，可舉出例如，下述式(2E-1)~式(2E-4)所示之化合物。並且作為前述式(3d)所示之化合物，可舉出例如下述式(3d-1)及式(3d-2)所示之化合物。

【0075】

【化 2 7】



【化 2 8】

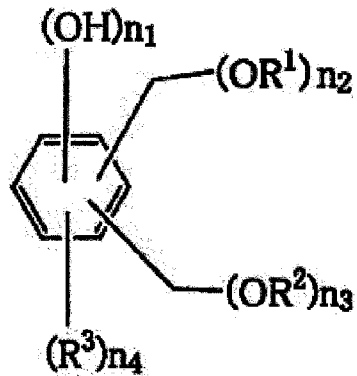


【0076】關於前述在1分子中具有2~6個與氮原子鍵結之下述式(1d)所示之取代基的化合物的所述內容，將WO2017/187969號公報之全部揭示內容援用至本案中。

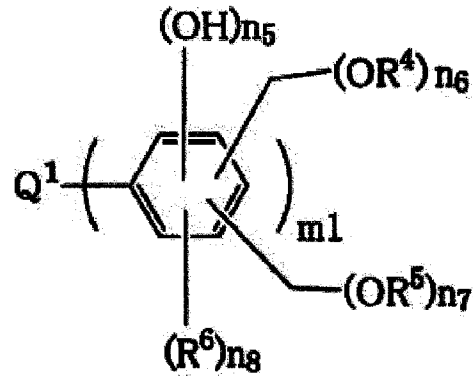
【0077】又，上述交聯劑也可為國際公開2014/208542號公報記載之下述式(G-1)或式(G-2)所示之交聯性化合物。

【0078】

【化 2 9】



式 (G-1)



式 (G-2)

(式中， Q^1 表示單鍵或 m_1 價之有機基， R^1 及 R^4 係各自表示碳原子數2至10之烷基，或具有碳原子數1至10之烷氧基之碳原子數2至10之烷基， R^2 及 R^5 各自表示氫原子或甲基， R^3 及 R^6 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_1 表示 $1 \leq n_1 \leq 3$ 之整數， n_2 表示 $2 \leq n_2 \leq 5$ 之整數， n_3 表示 $0 \leq n_3 \leq 3$ 之整數， n_4 表示 $0 \leq n_4 \leq 3$ 之整數，且表示 $3 \leq (n_1+n_2+n_3+n_4) \leq 6$ 之整數。

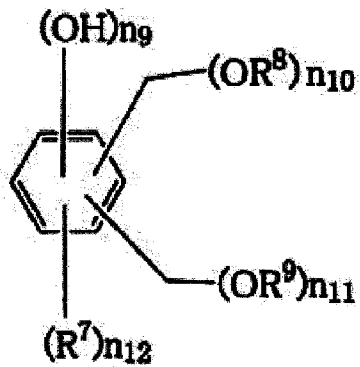
n_5 表示 $1 \leq n_5 \leq 3$ 之整數， n_6 表示 $1 \leq n_6 \leq 4$ 之整數， n_7 表示 $0 \leq n_7 \leq 3$ 之整數， n_8 表示 $0 \leq n_8 \leq 3$ 之整數，且表示 $2 \leq (n_5+n_6+n_7+n_8) \leq 5$ 之整數。

m_1 表示2至10之整數)。

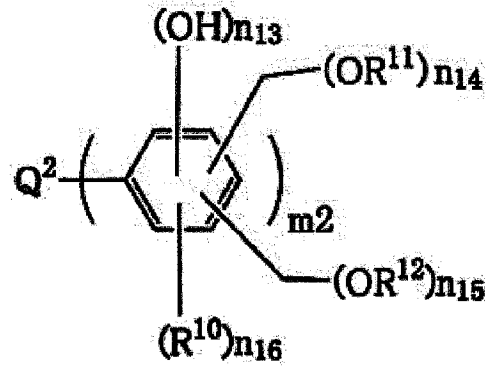
【0079】上述式(G-1)或式(G-2)所示之交聯性化合物也可為藉由下述式(G-3)或式(G-4)所示之化合物，與含羥基之醚化合物或碳原子數2至10之醇之反應而取得者。

【0080】

【化30】



式(G-3)



式(G-4)

(式中， 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，且表示 $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$ 之整數。

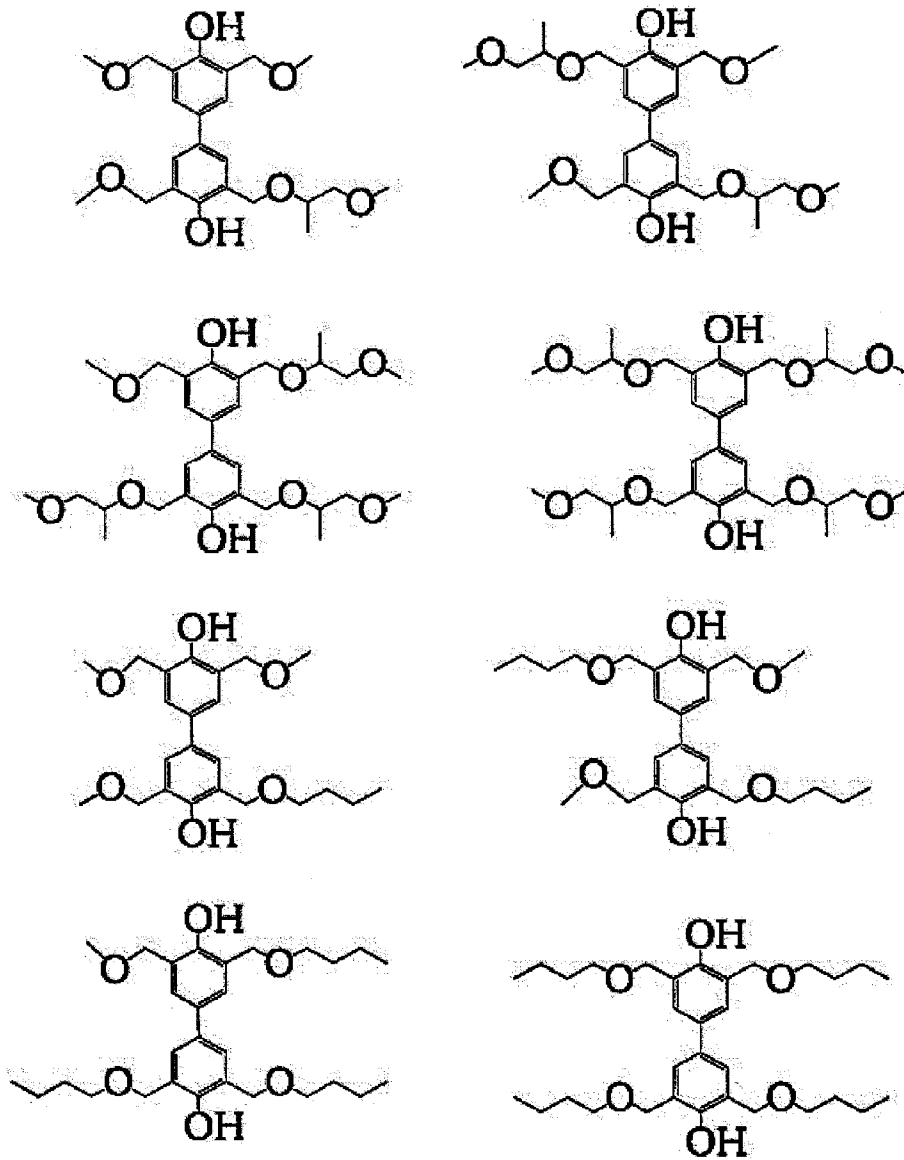
n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 之整數， n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 之整數， n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 之整數， n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 之整數，且表示 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ 之整數

m_2 表示2至10之整數)。

【0081】上述式(G-1)及式(G-2)所示之化合物係例如可例示以下者。

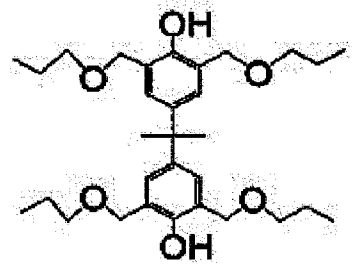
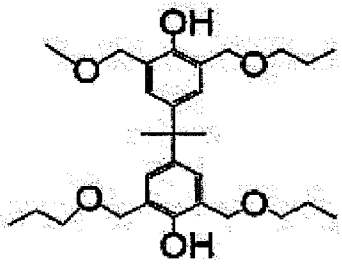
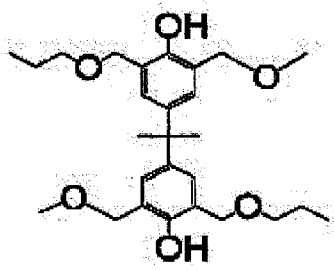
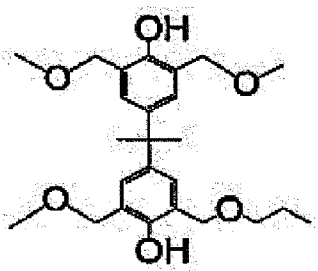
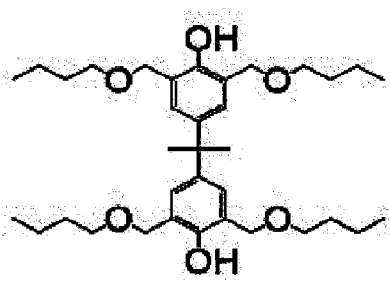
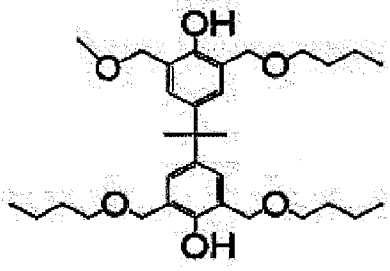
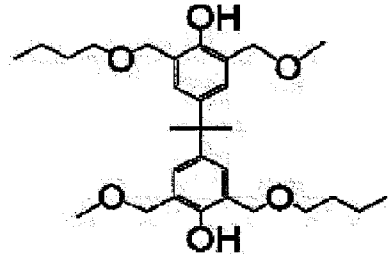
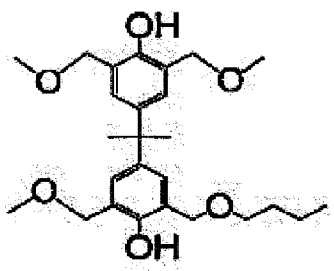
【0082】

【化 3 1】



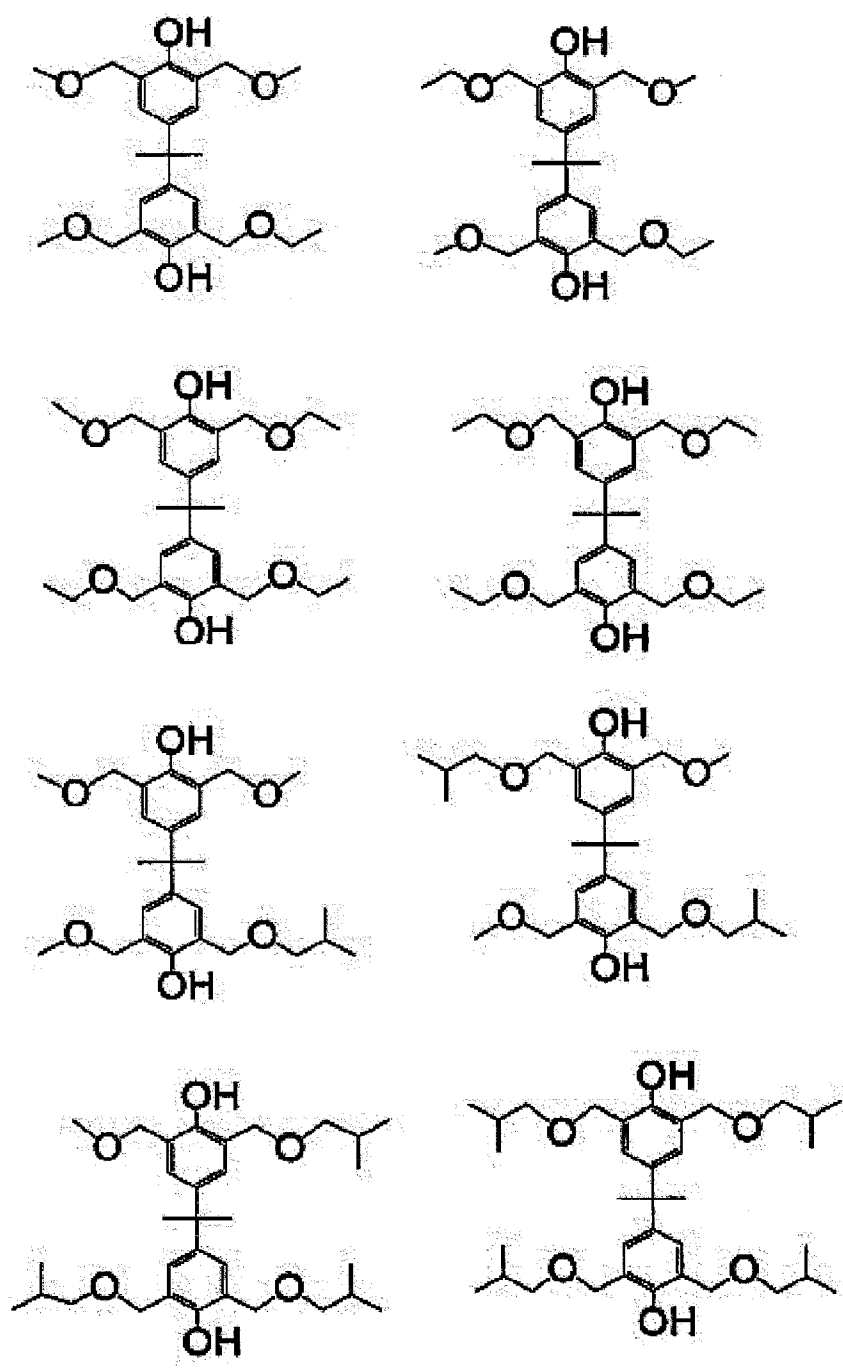
【 0083】

【化32】



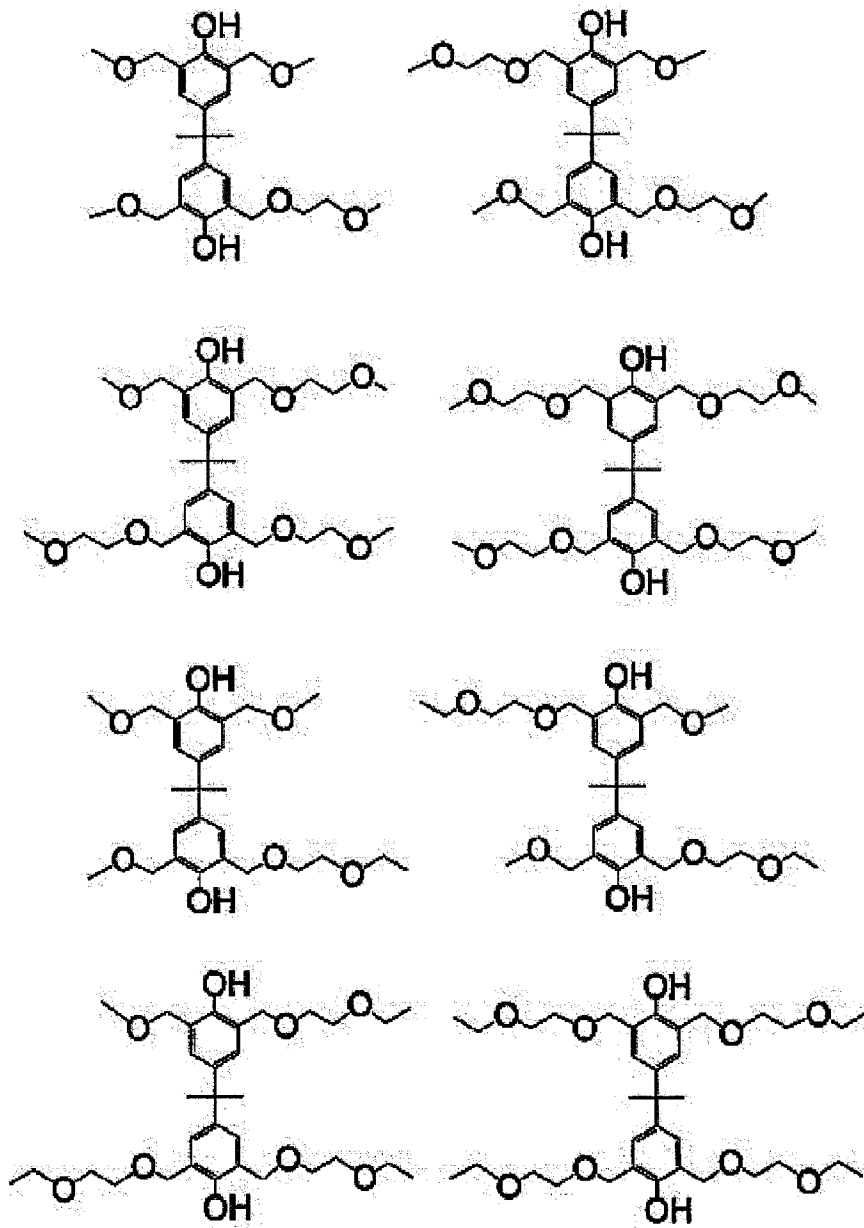
【0084】

【化33】



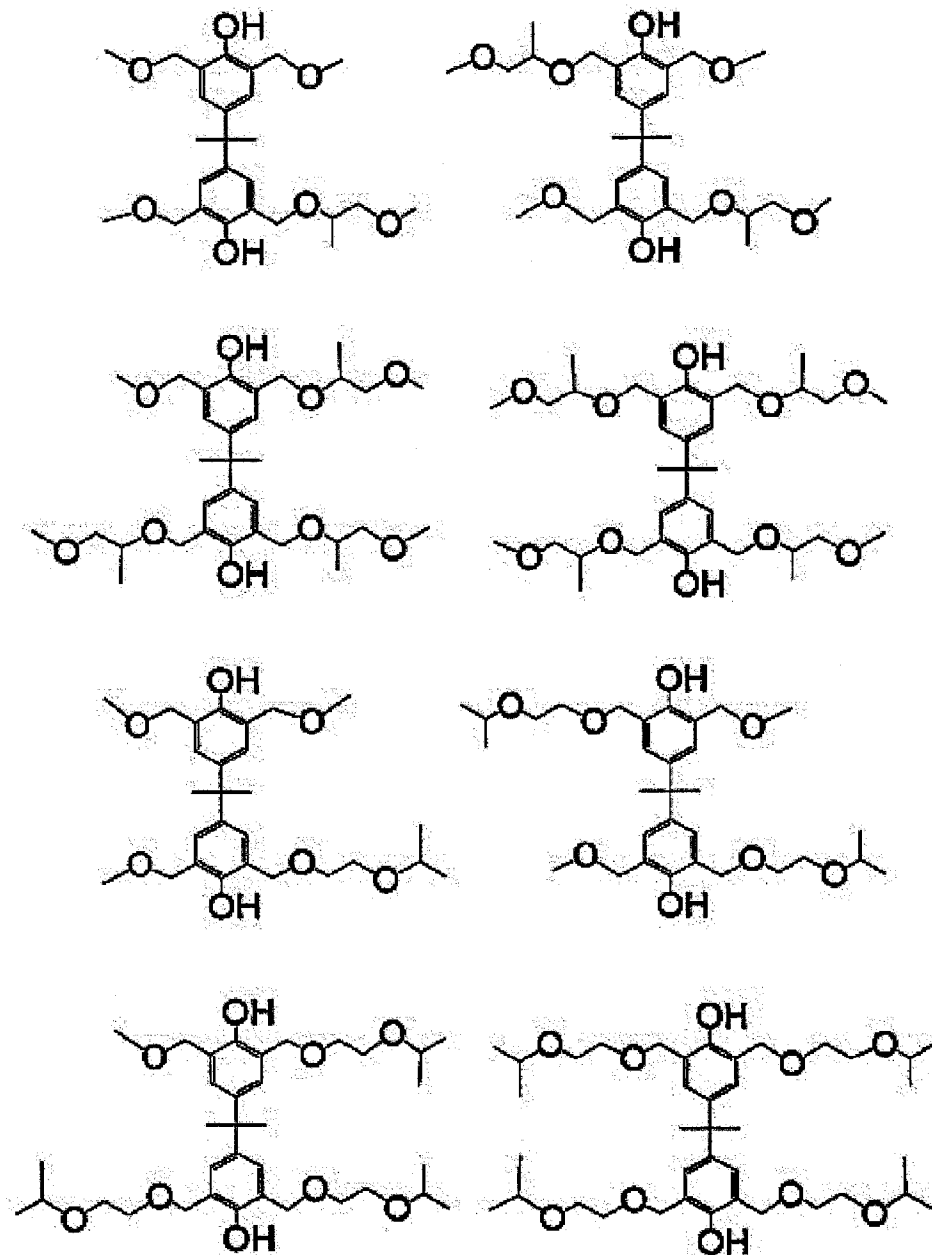
【0085】

【化34】



【0086】

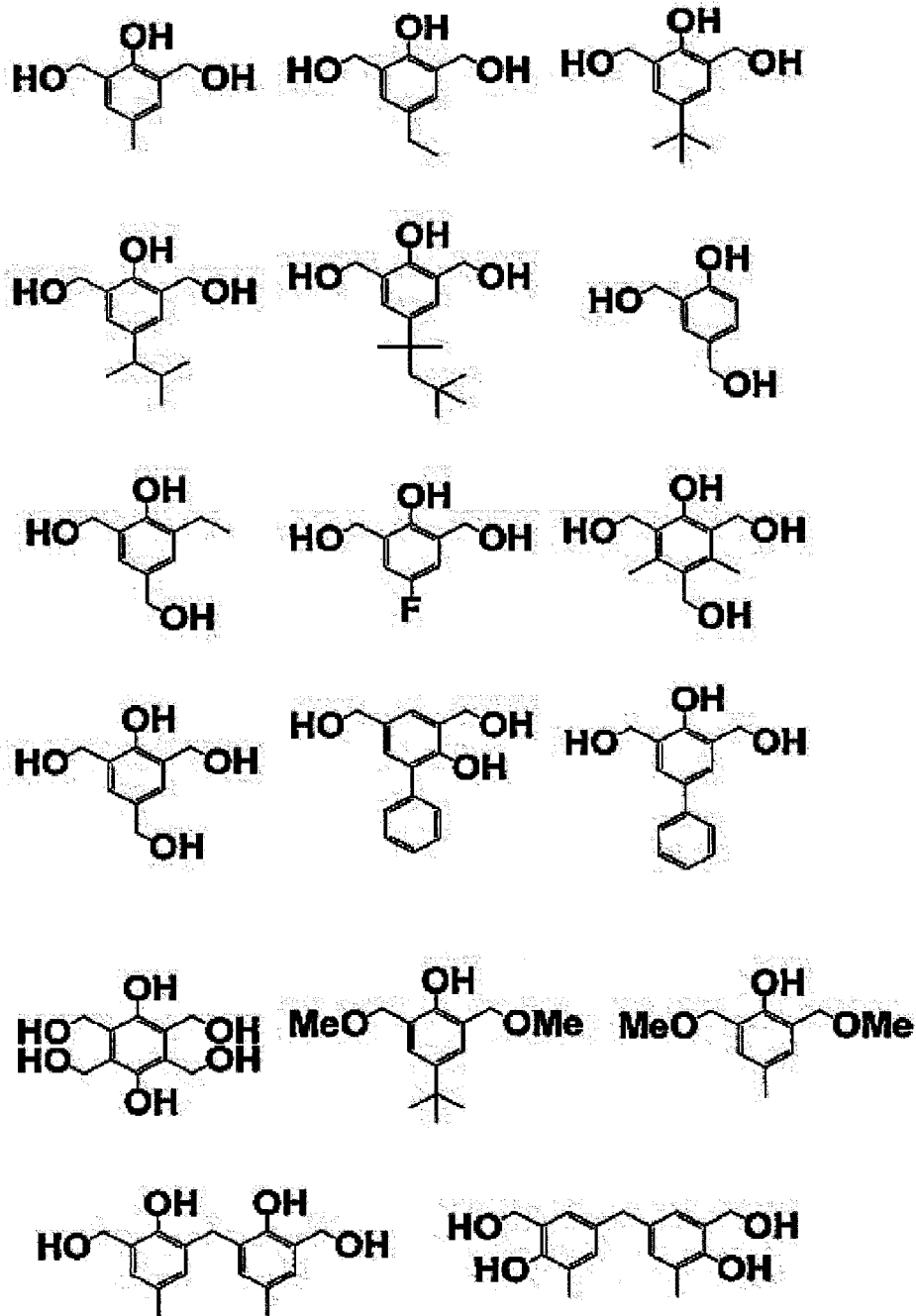
【化35】



【0087】式(G-3)及式(G-4)所示之化合物係例如可例示以下者。

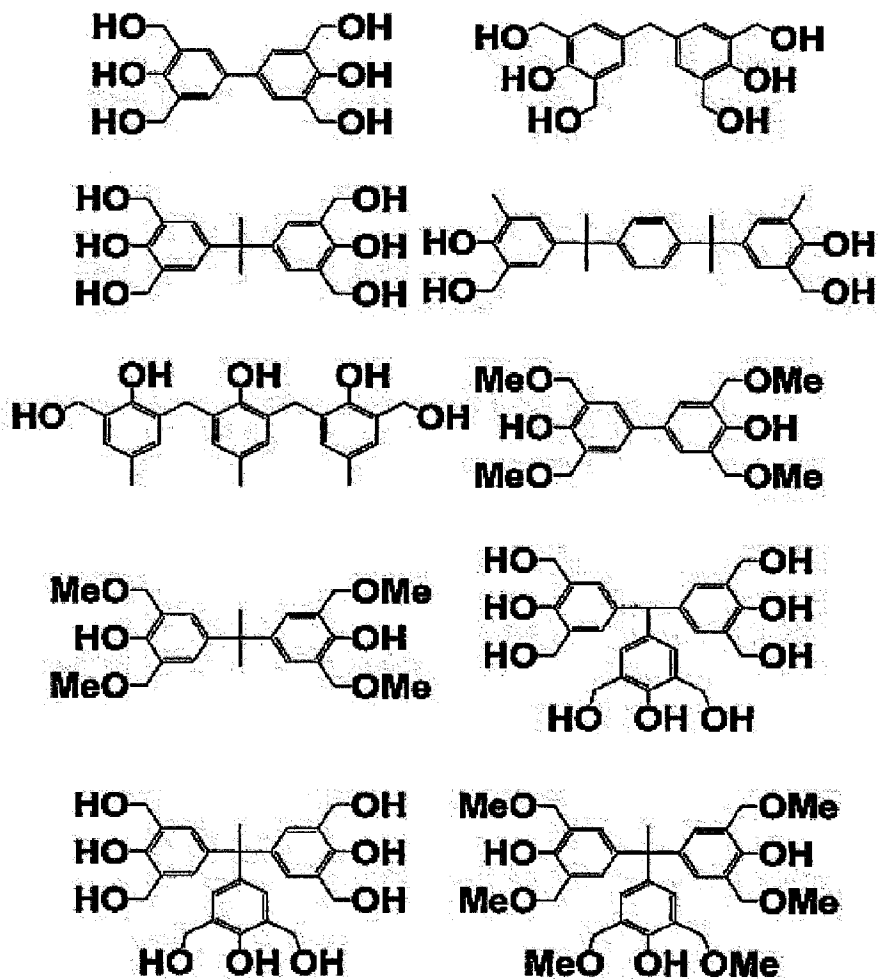
【0088】

【化36】



【0089】

【化 3 7】



式中，Me表示甲基。

【0090】將國際公開2014/208542號公報之全部揭示內容援用至本案中。

【0091】在使用前述交聯劑之情況，相對於前述反應生成物，該交聯劑之含有比例為例如1質量%~50質量%，以5質量%~30質量%為佳。

【0092】

< 其他成分 >

本發明之阻劑下層膜形成組成物為了不產生針孔或條

紋等，且更加提升對於表面不均之塗佈性，亦可更添加界面活性劑。作為界面活性劑，可舉出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂醯基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油醯基醚等之聚氧乙烯烷基醚類、聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等之聚氧乙烯烷基烯丙基醚類、聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物類、山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐單棕櫚酸酯、山梨醇酐單硬脂酸酯、山梨醇酐單油酸酯、山梨醇酐三油酸酯、山梨醇酐三硬脂酸酯等之山梨醇酐脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯等之聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、Eftop EF301、EF303、EF352((股)Tohkem Products製，商品名)、Megafac F171、F173、R-30(大日本油墨(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(旭硝子(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。相對於本發明之阻劑下層膜形成組成物之全固體成分，該等界面活性劑之摻含量通常為2.0質量%以下，以1.0質量%以下為佳。該等界面活性劑係可單獨添加，且也可以2種以上之組合來添加。

【0093】本發明之阻劑下層膜形成組成物包含之固體成分，即去除前述溶劑之成分為例如0.01質量%~10質量

%。

【0094】

<阻劑下層膜>

本發明之阻劑下層膜係藉由將前述阻劑下層膜形成組成物塗佈於半導體基板上進行燒成來製造。

【0095】 作為被本發明之阻劑下層膜形成組成物所塗佈之半導體基板，可舉出例如，矽晶圓、鍺晶圓、及砷化鎵、磷化銮、氮化鎵、氮化銮、氮化鋁等之化合物半導體晶圓。

【0096】 在使用於表面形成有無機膜之半導體基板時，該無機膜係例如藉由ALD(原子層沉積)法、CVD(化學氣相沉積)法、反應性濺鍍法、離子電鍍法、真空蒸鍍法、旋轉塗佈法(旋轉塗佈玻璃：SOG)來形成。作為前述無機膜，可舉出例如，聚矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG(硼磷矽酸鹽玻璃(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。

【0097】 在此種半導體基板上，藉由旋塗機、塗佈機等之適當塗佈方法來塗佈本發明之阻劑下層膜形成組成物。其後，藉由使用加熱板等之加熱手段進行烘烤而形成阻劑下層膜。作為烘烤條件，從烘烤溫度100℃~400℃、烘烤時間0.3分~60分鐘當中適宜選擇。以烘烤溫度120℃~350℃，烘烤時間0.5分~30分鐘為佳，較佳為烘烤溫度150℃~300℃，烘烤時間0.8分~10分鐘。

【0098】作為所形成之阻劑下層膜之膜厚，例如為 $0.001\mu\text{m}(1\text{nm})\sim 10\mu\text{m}$ 、 $0.002\mu\text{m}(2\text{nm})\sim 1\mu\text{m}$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.5\mu\text{m}(500\text{nm})$ 、 $0.001\mu\text{m}(1\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.002\mu\text{m}(2\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.004\mu\text{m}(4\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.03\mu\text{m}(30\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.02\mu\text{m}(20\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.02\mu\text{m}(20\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.01\mu\text{m}(10\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.01\mu\text{m}(10\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.006\mu\text{m}(6\text{nm})$ 、 $0.004\mu\text{m}(4\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})$ 。烘烤時之溫度在低於上述範圍時，則交聯變得不足。另一方面，烘烤時之溫度在高於上述範圍時，會有阻劑下層膜因熱而導致分解的情況。

【0099】

<經圖型化之基板之製造方法、半導體裝置之製造方法>

經圖型化之基板之製造方法係經由以下之步驟。通常係在阻劑下層膜之上形成光阻層來製造。作為在阻劑下層膜之上使用本身為公知之方法進行塗佈、燒成所形成之光阻，只要係會與曝光所使用之光進行感光者，即無特別限定。皆可使用負型光阻及正型光阻之任一者。如有由酚醛樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所構成之正型光阻；由具有因酸進行分解而提升鹼溶解速度之基之黏合劑與光酸產生劑所構成之學增幅型光阻；由因酸進行分解而提升光阻之鹼溶解速度之低分子化合物與鹼可溶性黏合劑與光酸產生劑所構成之化學增幅型光阻；及，由具有因酸進行分解而

提升鹼溶解速度之基之黏合劑，與因酸進行分解而提升光阻之鹼溶解速度之低分子化合物與光酸產生劑所構成之化學增幅型光阻；含有金屬元素之阻劑等。可舉出例如，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。又，可舉出例如，Proc. SPIE, Vol.3999, 330-334(2000)、Proc. SPIE, Vol.3999,357-364(2000)，或Proc.SPIE,Vol.3999,365-374(2000)記載般之含氟原子聚合物系光阻。

【0100】又，可使用如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

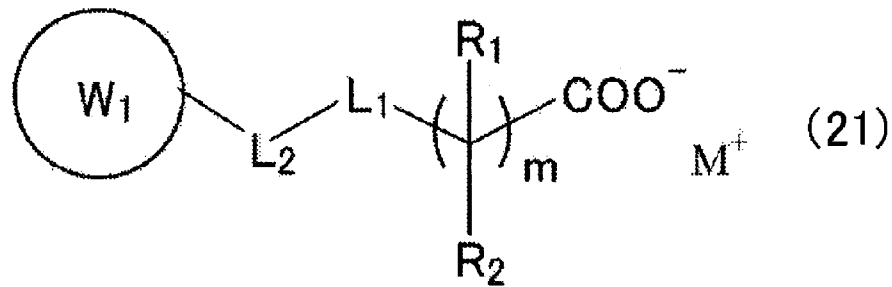
2019-008279、日本特開2019-003176、日本特開
2019-003175、日本特開2018-197853、日本特開
2019-191298、日本特開2019-061217、日本特開
2018-045152、日本特開2018-022039、日本特開
2016-090441、日本特開2015-10878、日本特開
2012-168279、日本特開2012-022261、日本特開
2012-022258、日本特開2011-043749、日本特開
2010-181857、日本特開2010-128369、WO2018/031896、
日本特開2019-113855、WO2017/156388、
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析度
圖型化組成物等之所謂之阻劑組成物、含金屬之阻劑組成
物，但並不受限於該等。

【0101】作為阻劑組成物，可舉出例如，以下之組成
物。

【0102】一種感活性光線性或感放射線性樹脂組成
物，其包含：含有具有極性基被因酸之作用進行脫離之保
護基所保護之酸分解性基之重複單位的樹脂A，及，一般
式(21)所示之化合物。

【0103】

【化38】



一般式(21)中，m表示1~6之整數。

【0104】R₁及R₂係各自獨立表示氟原子或全氟烷基。

【0105】L₁表示-O-、-S-、-COO-、-SO₂-、或、-SO₃-。

【0106】L₂表示可具有取代基之伸烷基，或單鍵。

【0107】W₁表示可具有取代基之環狀有機基。

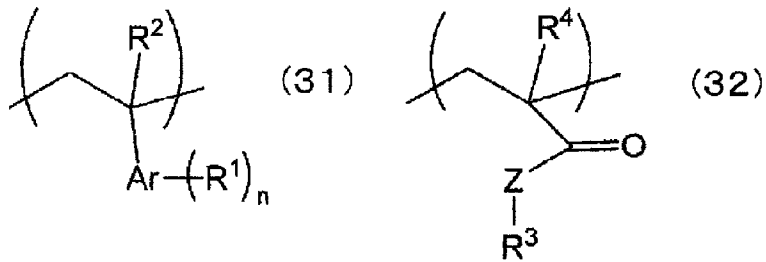
【0108】M⁺表示陽離子。

【0109】一種極紫外線或電子線微影用金屬含有膜形成組成物，其含有：具有金屬-氧共價鍵之化合物與溶劑，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。

【0110】一種感放射線性樹脂組成物，其含有：具有下述式(31)所示之第1構造單位及下述式(32)所示之包含酸解離性基之第2構造單位之聚合物，與酸產生劑。

【0111】

【化39】

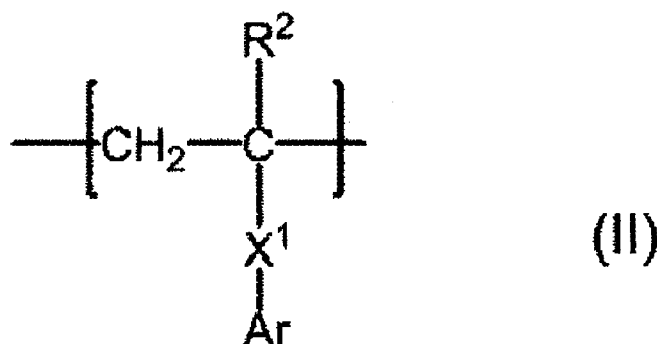


(式(31)中，Ar為從碳數6~20之芳烴(arene)去除(n+1)個氫原子之基。R¹為羥基、磺醯基或碳數1~20之1價之有機基。n為0~11之整數。n為2以上時，複數之R¹為相同或相異。R²為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。式(32)中，R³為包含上述酸解離性基之碳數1~20之1價之基。Z為單鍵、氧原子或硫原子。R⁴為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基)。

【0112】一種阻劑組成物，其含有：包含具有環狀碳酸酯構造之構造單位、式(II)所表之構造單位及具有酸不安定基之構造單位的樹脂(A1)，與酸產生劑。

【0113】

【化40】



[式(II)中，

R²表示可具有鹵素原子之碳數1~6之烷基、氫原子或

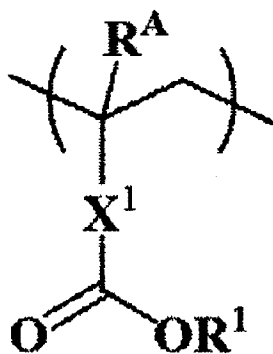
鹵素原子， X^1 表示單鍵、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 或 $-\text{CO}-\text{NR}^4-*$ ， $*$ 表示與 $-\text{Ar}$ 之鍵結處， R^4 表示氫原子或碳數1~4之烷基， Ar 表示可具有選自由羥基及羧基所成群之1種以上之基的碳數6~20之芳香族烴基]。

【0114】作為阻劑膜，可舉出例如以下者。

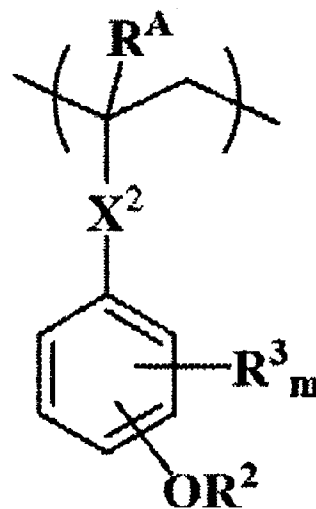
【0115】一種阻劑膜，其包含基質樹脂，該基質樹脂包含：下述式(a1)所示之重複單位及/或下述式(a2)所示之重複單位，及，因曝光而產生已與聚合物主鏈鍵結之酸的重複單位。

【0116】

【化41】



(a1)



(a2)

(式(a1)及式(a2)中， R^A 係各自獨立為氫原子或甲基。 R^1 及 R^2 係各自獨立為碳數4~6之3級烷基。 R^3 係各自獨立為氟原子或甲基。 m 為0~4之整數。 X^1 為包含選自單鍵、伸苯基或伸萘基、或酯鍵、內酯環、伸苯基及伸萘基之至少1種

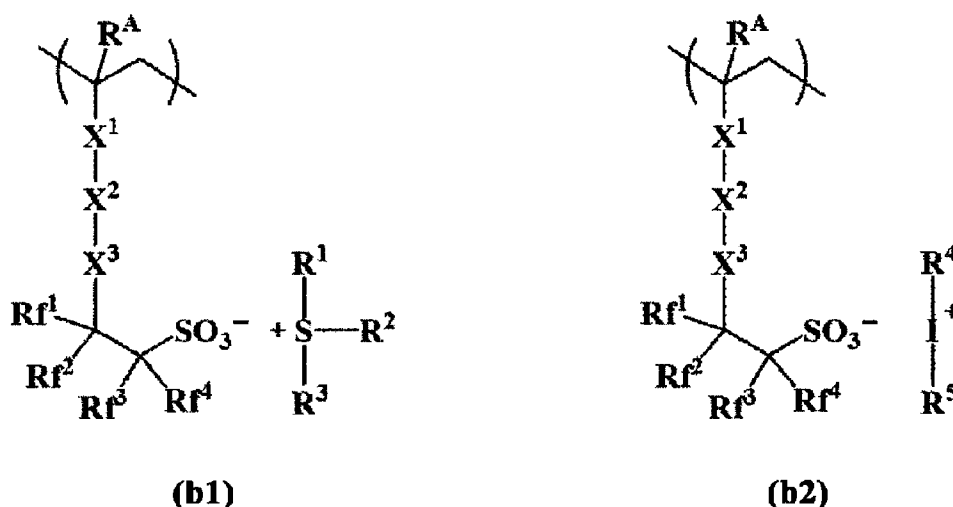
之碳數 1~12 之連結基。X² 為單鍵、酯鍵或醯胺鍵)。

【0117】作為阻劑材料，可舉出例如以下者。

【0118】一種阻劑材料，其包含：具有下述式 (b1) 或式 (b2) 所示之重複單位之聚合物。

【0119】

【化 4 2】



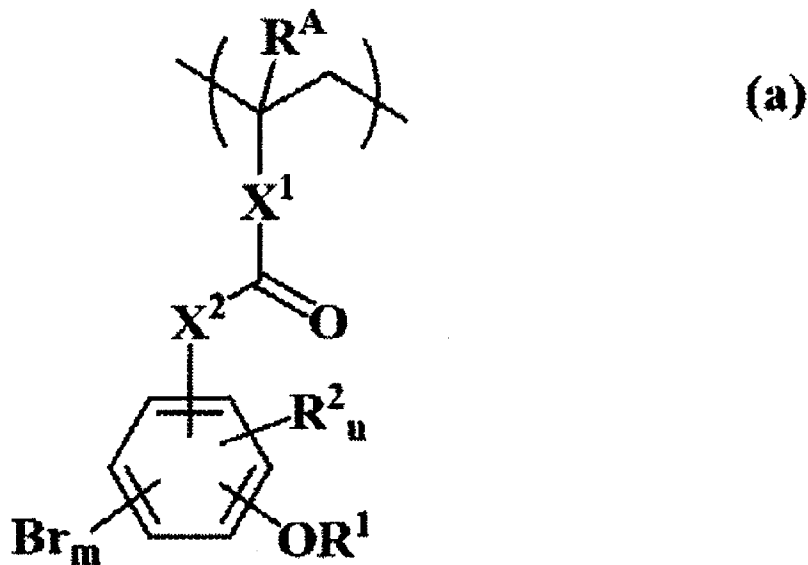
(式 (b1) 及式 (b2) 中，R^A 為氫原子或甲基。X¹ 為單鍵或酯基。X² 為直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 1~12 之伸烷基或碳數 6~10 之伸芳基，構成該伸烷基之亞甲基之一部分也可被醚基、酯基或含內酯環之基所取代，又，X² 所包含之至少 1 個氫原子係經溴原子取代。X³ 為單鍵、醚基、酯基、或碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀之伸烷基，構成該伸烷基之亞甲基之一部分亦可經醚基或酯基所取代。R^{f1}~R^{f4} 係各自獨立為氫原子、氟原子或三氟甲基，但至少 1 個為氟原子或三氟甲基。又，R^{f1} 及 R^{f2} 亦可結合而形成羰基。R¹~R⁵ 係各自獨立為直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 1~12 之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀之碳數 2~12 之烯基、碳數

2~12之炔基、碳數6~20之芳基、碳數7~12之芳烷基、或碳數7~12之芳氧基烷基，該等基之氫原子之一部分或全部亦可被羥基、羧基、鹵素原子、側氧基(oxo)、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、磺基或含銻鹽基所取代，構成該等基之亞甲基之一部分亦可被醚基、酯基、羧基、碳酸酯基或磺酸酯基所取代。又， R^1 與 R^2 亦可鍵結而與該等所鍵結之硫原子一同形成環)。

【0120】一種阻劑材料，其包含基質樹脂，該基質樹脂包含聚合物，該聚合物包含下述式(a)所示之重複單位。

【0121】

【化43】



(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，或可包含酯基或內酯環之直鏈狀、分支狀或環狀之碳數1~12之伸烷基。 X^2 為-O-、-O-CH₂-或-NH-。 m 為1~4之整數。 n 為0~3之整數)。

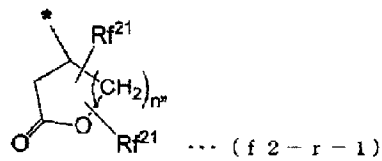
一種阻劑組成物，其係因曝光而產生酸，且因酸之作用而對於顯影液之溶解性產生變化之阻劑組成物，其特徵為含有：

因酸之作用而對於顯影液之溶解性產生變化之基材成分(A)及對於鹼顯影液展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)，及包含下述一般式(f2-r-1)所示之基之構成單位(f2)。

【0122】

【化44】

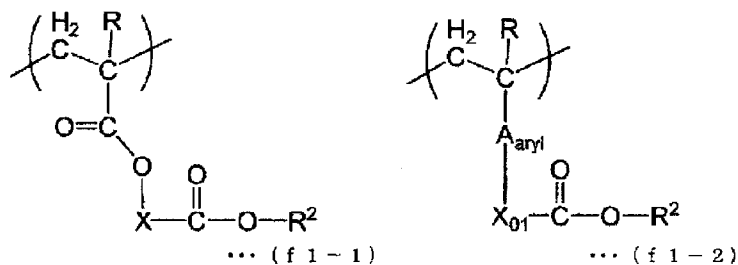


[式(f2-r-1)中， Rf^{21} 係各自獨立為氫原子、烷基、烷氧基、羥基、羥基烷基或氰基。 n 為0~2之整數。*為鍵結處]。

【0123】 前述構成單位(f1)包含下述一般式(f1-1)所示之構成單位，或下述一般式(f1-2)所示之構成單位。

【0124】

【化45】



[式(f1-1)、(f1-2)中，R係各自獨立為氫原子、碳數1~5之

烷基或碳數 1~5 之鹵化烷基。X 為不具有酸解離性部位之 2 價之連結基。A_{aryl} 為可具有取代基之 2 價之芳香族環式基。X₀₁ 為單鍵或 2 價之連結基。R² 係各自獨立為具有氟原子之有機基]。

【0125】作為塗覆 (coating)、塗覆溶液、及塗覆組成物，可舉出例如以下者。

【0126】一種塗覆，其係包含：藉由金屬碳鍵及 / 或金屬羧根鍵而具有有機配位子之金屬氧基-羥基網路。

【0127】無機氧基 / 羥基基質之組成物。

【0128】一種塗覆溶液，其包含：有機溶劑、第一有機金屬組成物，及水解性金屬化合物；其中，該第一有機金屬組成物係由式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (在此， $0 < z \leq 2$ 及 $0 < (z+x) \leq 4$)、式 R'_nSnX_{4-n} (在此， $n=1$ 或 2)，或該等之混合物所示者，在此，R 及 R' 係獨立為具有 1~31 個碳原子之羥基 (hydrocarbyl)，及 X 為具有對 Sn 之水解性鍵之配位子或該等之組合；該水解性金屬化合物係由式 MX'_v (在此，M 為選自元素周期表第 2~16 族之金屬， $v=2\sim6$ 之數，及 X' 為具有水解性 M-X 鍵之配位子或該等之組合) 所示者。

【0129】一種塗覆溶液，其係包含：有機溶劑，與由式 $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (式中， $0 < x < 3$) 所示之第 1 有機金屬化合物，其中前述溶液中包含約 0.0025M~約 1.5M 之錫，R 為具有 3~31 個碳原子之烷基或環烷基，前述烷基或環烷基係在第 2 級或第 3 級碳原子上鍵結有錫。

【0130】一種無機圖型形成前驅物水溶液，其係包含混合物而成，該混合物為水、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子之混合物。

【0131】曝光係通過形成指定圖型用之遮罩(標線片)來進行，使用例如i線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV(極紫外線)或EB(電子線)，本案之阻劑下層膜形成組成物係以適用在EB(電子線)或EUV(極紫外線)曝光用為佳，以適用在EUV(極紫外線)曝光用為佳。顯影係使用鹼顯影液，顯影溫度適宜選自5°C~50°C，顯影時間適宜選自10秒~300秒。作為鹼顯影液，可使用例如，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，氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、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。並且，也可對上述鹼類之水溶液以適當量添加異丙基醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑來使用。該等之中較佳之顯影液為第四級銨鹽，更佳為氫氧化四甲基銨羥基及膽鹼。並且，也可對該等顯影液添加界面活性劑等。也可取代鹼顯影液而使用乙酸丁酯等之有機溶劑進行顯影，來將光阻之鹼溶解速度並未提升之部分予以顯影之方法。經過上述步驟，而能製造上述阻劑經圖型化之基板。

【0132】接著，將經形成之阻劑圖型作為遮罩，來乾蝕刻前述阻劑下層膜。此時，在所使用之半導體基板表面形成有前述無機膜之情況，使該無機膜之表面露出，在所使用之半導體基板之表面並未形成前述無機膜之情況，則使該半導體基板之表面露出。其後，可使基板通過藉由本身公知之方法(乾蝕刻法等)來加工基板之步驟，而製造半導體裝置。

[實施例]

【0133】其次，例舉實施例來具體地說明本發明之內容，但本發明並非係受到該等所限定者。

【0134】本說明書之下述合成例1~10、比較合成例1所示之聚合物之重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析(以下，略稱為GPC)所得之測量結果。測量係使用東曹(股)製GPC裝置，測量條件等係如以下所示。

【0135】

GPC管柱：TSKgel Super-Multipore HZ-N(2本)

管柱溫度：40℃

溶劑：四氫呋喃(THF)

流量：0.35ml/分

標準試料：聚苯乙烯(東曹(股)製)

【0136】

<合成例1>

在反應容器中，將商品名EPICLON HP-4770(DIC(股))

製)7.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)1.92g、3,5-二碘柳酸(東京化成工業(股)製)1.43g、溴化四丁基鎘(北興化學工業(股)製)0.31g添加至丙二醇單甲基醚49.10g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃下反應24小時而取得包含聚合物1之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物1以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為3,200，分散度為3.7。

【0137】

<合成例2>

在反應容器中，將商品名EPICLON WR-600(DIC(股)製，丙二醇單甲基醚溶液)25.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)2.46g、3,5-二碘柳酸(東京化成工業(股)製)1.84g、溴化四丁基鎘(北興化學工業(股)製)0.40g添加至丙二醇單甲基醚11.21g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃下反應24小時而取得包含聚合物2之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物2以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為4,900，分散度為3.5。

【0138】

<合成例3>

在反應容器中，將商品名EPICLON HP-4770(DIC(股)製)4.50g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)1.83g、反式-肉桂酸(東京化成工業(股)製)0.33g、溴化四丁基鎘(北興化學工業(股)製)0.28g添加至丙二醇單甲基醚85.54g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃

下反應24小時而取得包含聚合物3之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物3以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為3,400，分散度為3.2。

【0139】

<合成例4>

在反應容器中，將商品名EPICLON HP-4770(DIC(股)製)6.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)2.30g、反式-肉桂酸(東京化成工業(股)製)0.65g、溴化四丁基鎘(北興化學工業(股)製)0.37g添加至丙二醇單甲基醚83.97g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃下反應24小時而取得包含聚合物4之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物4以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為4,000，分散度為3.4。

【0140】

<合成例5>

在反應容器中，將商品名EPICLON HP-4770(DIC(股)製)7.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)2.53g、反式-肉桂酸(東京化成工業(股)製)1.02g、溴化四丁基鎘(北興化學工業(股)製)0.44g添加至丙二醇單甲基醚76.87g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃下反應24小時而取得包含聚合物5之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物5以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為4,300，分散度為3.4。

【0141】

< 合成例 6 >

在反應容器中，將商品名 EPICLON WR-600(DIC(股)製，丙二醇單甲基醚溶液)16.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)1.66g、反式-肉桂酸(東京化成工業(股)製)0.30g、溴化四丁基鎘(北興化學工業(股)製)0.26g添加至丙二醇單甲基醚 76.03g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在 140℃ 下反應 24 小時而取得包含聚合物 6 之溶液。進行 GPC 分析後，取得之聚合物 6 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 4,500，分散度為 2.8。

【 0142 】

< 合成例 7 >

在反應容器中，將商品名 EPICLON WR-600(DIC(股)製，丙二醇單甲基醚溶液)20.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)1.97g、反式-肉桂酸(東京化成工業(股)製)0.56g、溴化四丁基鎘(北興化學工業(股)製)0.32g添加至丙二醇單甲基醚 66.22g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在 140℃ 下反應 24 小時而取得包含聚合物 7 之溶液。進行 GPC 分析後，取得之聚合物 7 以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 4,500，分散度為 2.8。

【 0143 】

< 合成例 8 >

在反應容器中，將商品名 EPICLON WR-600(DIC(股)製，丙二醇單甲基醚溶液)20.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)1.85g、反式-肉桂酸(東京化成

工業(股)製)0.74g、溴化四丁基鎂(北興化學工業(股)製)0.32g添加至丙二醇單甲基醚66.85g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃下反應24小時而取得包含聚合物8之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物8以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為3,700，分散度為2.6。

【0144】

<合成例9>

在反應容器中，將商品名EPICLON HP-4770(DIC(股)製)3.17g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)1.22g、9-蒽羧酸(東京化成工業(股)製)0.52g、溴化四丁基鎂(北興化學工業(股)製)0.10g添加至丙二醇單甲基醚45.00g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃下反應24小時而取得包含聚合物9之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物9以標準聚苯乙烯換算之重量平均分子量為6,000，分散度為3.6。

【0145】

<合成例10>

在反應容器中，將商品名EPICLON WR-600(DIC(股)製，丙二醇單甲基醚溶液)11.08g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)1.09g、9-蒽羧酸(東京化成工業(股)製)0.46g、溴化四丁基鎂(北興化學工業(股)製)0.09g添加至丙二醇單甲基醚37.27g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在140℃下反應24小時而取得包含聚合物10之溶液。進行GPC分析後，取得之聚合物10以標準

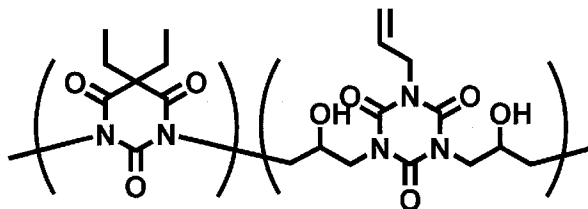
聚苯乙烯換算之重量平均分子量為6,300，分散度為2.9。

【0146】

<比較合成例1>

在反應容器中，將單烯丙基二環氧丙基異三聚氰酸(四國化成工業股份有限公司製)100.00g、5,5-二乙基巴比妥酸(立山化成股份有限公司製)66.4g、及氯化苄基三乙基銨4.1g添加至丙二醇單甲基醚682.00g使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在130℃下反應24小時而取得包含比較聚合物1之溶液。進行GPC分析後，取得之比較聚合物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。將存在於比較聚合物1中之構造展示於下述式。

【化50】



【0147】

(阻劑下層膜之調製)

(實施例、比較例)

藉由將上述合成例1~10、比較合成例1取得之聚合物、交聯劑、硬化觸媒、溶劑以表1、表2所示之比例進行混合，並以孔徑0.1μm之氟樹脂製之過濾器來進行過濾，而分別調製出阻劑下層膜形成用組成物之溶液。

【0148】表1、表2中，將四甲氧基甲基乙炔脲略稱為PL-LI，將咪唑並[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]-(Imidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1H,3H)-dione,tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis[(2-methoxy-1-methylethoxy)methyl]-)略稱為 PGME-PL，將吡啶鎘-p-羥基苯磺酸略稱為 PyPSA，將界面活性劑略稱為 R-30N，將丙二醇單甲基醚乙酸酯略稱 PGMEA，將丙二醇單甲基醚略稱為 PGME。各添加量係以質量份來表示。

[表1]

表1

	聚合物	交聯劑	硬化觸媒	溶劑	
實施例 1 (質量份)	合成例 1 0.113	PGME-PL 0.031	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 2 (質量份)	合成例 2 0.111	PGME-PL 0.031	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 3 (質量份)	合成例 3 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 4 (質量份)	合成例 4 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 5 (質量份)	合成例 5 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 6 (質量份)	合成例 6 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 7 (質量份)	合成例 7 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 8 (質量份)	合成例 8 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 9 (質量份)	合成例 9 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30
實施例 10 (質量份)	合成例 10 0.105	PGME-PL 0.029	PyPSA 0.003	PGME 70	PGMEA 30

[表2]

表2

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

【0149】

(對光阻溶劑之析出試驗)

使用旋轉器將實施例1~10、比較例1之各個阻劑下層膜形成組成物塗佈於矽晶圓上。在加熱板上以205℃烘烤該矽晶圓60秒鐘而取得膜厚4nm之膜。將該等阻劑下層膜浸漬於光阻所使用之溶劑之丙二醇單甲基醚/丙二醇單甲基醚=70/30之混合溶液中，將膜厚變化未滿5Å之情況評為良，將5Å以上之情況評為不良，將其結果展示於表3。

[表3]

表3	
	析出試驗
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

【0150】

(阻劑圖型化評價)

[利用電子線描繪裝置之阻劑圖型之形成試驗]

使用旋轉器在矽晶圓上分別塗佈阻劑下層膜形成組成物。在加熱板上以 205℃ 烘烤該矽晶圓 60 秒鐘，而取得膜厚 4nm 之阻劑下層膜。在該阻劑下層膜上旋轉塗佈 EUV 用正型阻劑溶液，以 130℃ 加熱 60 秒鐘，而形成 EUV 阻劑膜。對於該阻劑膜，使用電子線描繪裝置(ELS-G130)在指定條件下進行曝光。曝光後，以 90℃ 進行烘烤(PEB)60 秒鐘，在冷卻板上冷卻至室溫，使用 2.38% 氫氧化四甲基銨水溶液(東京應化工業(股)製，商品名 NMD-3)作為光阻用

顯影液來進行30秒鐘盛液顯影。形成線尺寸為16nm~28nm之阻劑圖型。阻劑圖型之長度測量係使用掃描型電子顯微鏡((股)日立高科技製，CG4100)。

【0151】對於藉此操作而得之光阻圖型，評價可否形成22nm之線寬與線距(L/S)。在實施例1~2、實施例4、實施例7確認到形成22nm L/S圖型。又，將形成22nm線/44nm節距(線寬與線距(L/S=1/1)之電荷量作為最佳照射能量，並將此時之照射能量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)、及LWR展示於表4。在與比較例1相比，實施例1~2、實施例4、實施例7中確認到LWR之提升，最小CD尺寸之提升。

[表4]

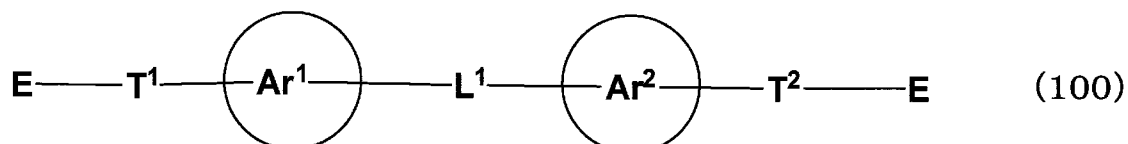
	照射能量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	最小CD尺寸 (nm)	LWR (nm)
實施例1	455	18.8	3.13
實施例2	459	18.9	3.13
實施例4	446	18.4	3.20
實施例7	453	18.2	3.24
比較例1	457	19.3	3.26

[產業上之可利用性]

【0152】本發明之阻劑下層膜形成組成物可提供：形成能形成所欲阻劑圖型之阻劑下層膜用之組成物，及使用該阻劑下層膜形成組成物之附阻劑圖型之基板之製造方法、半導體裝置之製造方法。

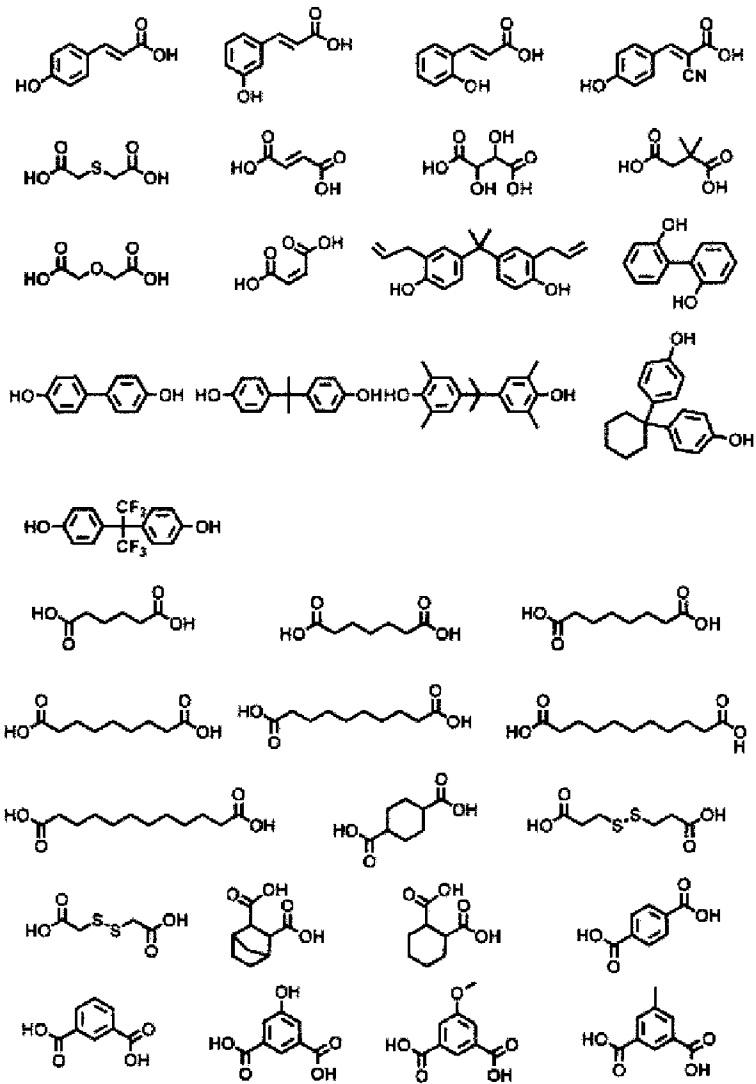
【發明申請專利範圍】

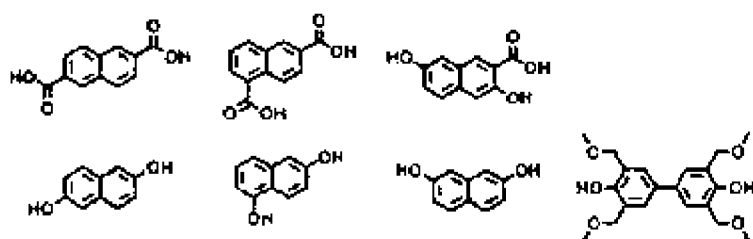
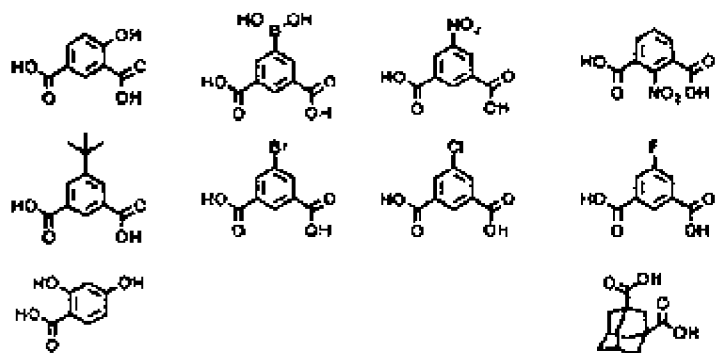
【請求項1】一種阻劑下層膜形成組成物，其包含：
下述式(100)所示之化合物(A)與包含至少2個與縮水甘油基具有反應性之基之化合物(B)的反應生成物，及溶劑；



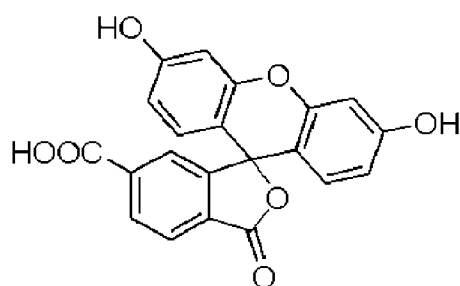
式(100)中， Ar^1 與 Ar^2 係各自獨立表示可經取代之碳原子數6~40之芳香環，且 Ar^1 及 Ar^2 之至少1個為萘環， L^1 表示單鍵、可經取代之碳原子數1~10之伸烷基或可經取代之碳原子數2~10之伸烯基， T^1 及 T^2 係各自獨立表示單鍵、酯鍵或醚鍵， E 表示縮水甘油基；

前述化合物(B)包含雜環構造，或為如下述記載之化合物：



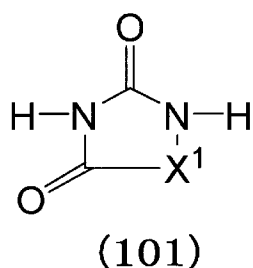


前述化合物(B)不包含下述化合物(C6)：



(C6)

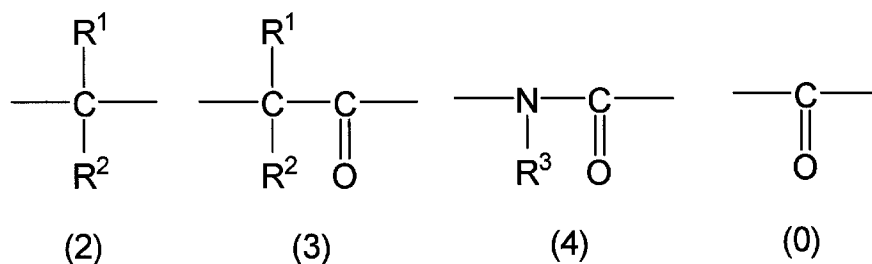
【請求項2】如請求項1之阻劑下層膜形成組成物，其中前述化合物(B)為下述式(101)所示者；



(101)

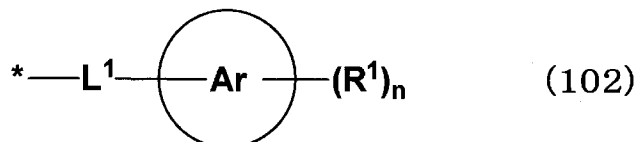
式(101)中， X^1 為下述式(2)、式(3)、式(4)或式(0)所

示者：



式(2)、(3)、(4)及(0)中， R^1 及 R^2 係各自獨立表示氫原子、鹵素原子、碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基或苯基，且，前述碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基及苯基亦可被選自由碳原子數1~6之烷基、鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基、硝基、氰基、羥基、羧基及碳原子數1~10之烷硫基所成群之基所取代，又， R_1 與 R_2 亦可互結合而形成碳原子數3~10之環， R_3 表示鹵素原子、碳原子數1~10之烷基、碳原子數2~10之烯基、苄基或苯基，且，前述苯基亦可被選自由碳原子數1~10之烷基、鹵素原子、碳數1~10之烷氧基、硝基、氰基、羥基、及碳原子數1~10之烷硫基所成群之基所取代。

【請求項3】如請求項1或2之阻劑下層膜形成組成物，其中前述反應生成物之末端包含下述式(102)所示之構造：



式(102)中， Ar 表示可經取代之碳原子數6~40之芳香環， L^1 表示酯鍵、醚鍵或可經取代之碳原子數2~10之伸烯基， n 個 R^1 係獨立表示選自由羥基、鹵素原子、羧基、硝

基、氰基、亞甲二氧基、乙醯氧基、甲硫基、胺基、可經取代之碳原子數1~10之烷基及可經取代之碳原子數1~10之烷氧基所成群之基， n 表示0~5之整數，*表示與前述反應生成物之鍵結部分。

【請求項4】如請求項1或2之阻劑下層膜形成組成物，其中更包含酸產生劑。

【請求項5】如請求項1或2之阻劑下層膜形成組成物，其中更包含交聯劑。

【請求項6】如請求項1或2之阻劑下層膜形成組成物，其係使用於EUV(極紫外線)曝光製程。

【請求項7】一種阻劑下層膜，其係由如請求項1~6中任一項之阻劑下層膜形成組成物所構成之塗佈膜之燒成物。

【請求項8】一種經圖型化之基板之製造方法，其包含：

在半導體基板上塗佈如請求項1~6中任一項之阻劑下層膜形成組成物進行烘烤而形成阻劑下層膜的步驟、

在前述阻劑下層膜上塗佈阻劑進行而形成阻劑膜的步驟、

將被前述阻劑下層膜與前述阻劑所被覆之半導體基板予以曝光的步驟，及

將曝光後之前述阻劑膜予以顯影而圖型化的步驟。

【請求項9】一種半導體裝置之製造方法，其特徵為包含：

在半導體基板上形成由如請求項 1~6 中任一項之阻劑下層膜形成組成物所構成之阻劑下層膜的步驟、

在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟、

藉由對阻劑膜照射光或電子線與其後之顯影而形成阻劑圖型的步驟、

藉由隔著已形成之前述阻劑圖型來蝕刻前述阻劑下層膜而形成經圖型化之阻劑下層膜的步驟，及

藉由經圖型化之前述阻劑下層膜來加工半導體基板的步驟。