(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118891585 A
(43)申请公布日 2024.11.01

(21)申请号 202380028506.0
(22)申请日 2023.03.23
(30)优先权数据
2022-047111 2022.03.23 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/011405 2023.03.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/182408 JA 2023.09.28
(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 清水祥
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李照明 段承恩
(51)Int.Cl.
G03F 7/11(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)

权利要求书3页 说明书55页

(54)发明名称

具有芴骨架的抗蚀剂下层膜形成用组合物

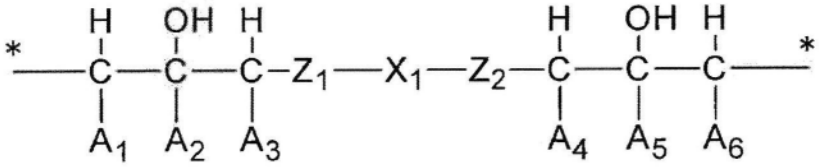
(57)摘要

本发明提供一种EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,其含有:包含芴结构的聚合物和溶剂。

CN 118891585 A

1.一种EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,其含有:包含芴结构的聚合物和溶剂。

2.如权利要求1所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述聚合物包含下述式(1)所示的部分结构,



(1)

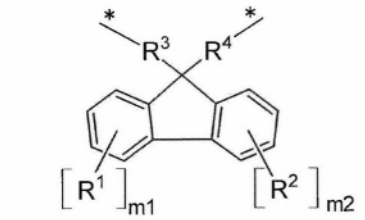
式(1)中,X_1表示具有芴结构的二价有机基,

Z_1和Z_2各自独立地表示单键、-O-、-C(=O)O-或-O-C_mH_{2m}-O-,m表示1～6的整数,

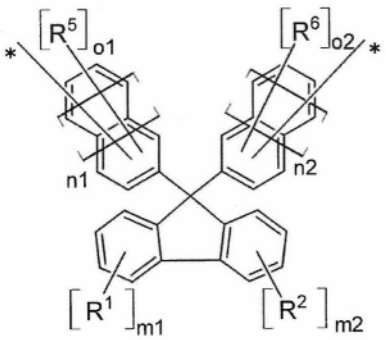
A_1、A_2、A_3、A_4、A_5和A_6各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

＊表示连接键。

3.如权利要求2所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(1)中的X_1表示下述式(1-A)或(1-B)所示的二价有机基,



(1-A)



(1-B)

式(1-A)及(1-B)中,R^1、R^2、R^5及R^6各自独立地表示羟基、碳原子数1～6的酰基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数1～6的烷氧基羰基、碳原子数1～10的烷基、碳原子数6～20的芳基、碳原子数2～20的烯基或碳原子数2～10的炔基,上述酰基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基、芳基、烯基和炔基可具有一个或多个选自氨基、硝基、氰基、羟基、缩水甘油基和羧基中的基团,

R^3和R^4各自独立地表示单键或碳原子数1～10的亚烷基,

m1和m2各自独立地表示0～4的整数,

n1和n2各自独立地表示0或1,

n1为0时,o1表示0～4的整数,n1为1时,o1表示0～6的整数,

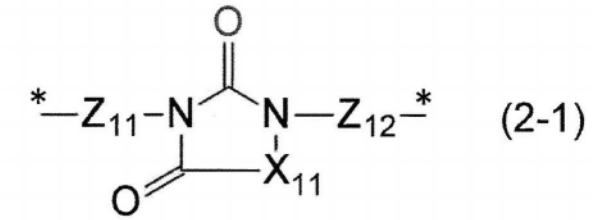
n2为0时,o2表示0～4的整数,n2为1时,o2表示0～6的整数,

R^1～R^6分别有多个时,多个R^1～R^6分别可相同或不同,

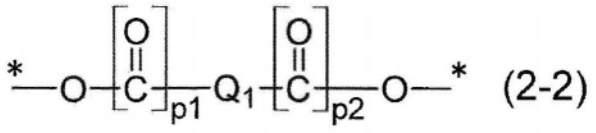
一个R^5与一个R^6可一起形成-O-键,

＊表示连接键。

4.如权利要求2所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述聚合物进一步包含下述式(2-1)所示的部分结构和下述式(2-2)所示的部分结构中的至少任一者,



(2-1)

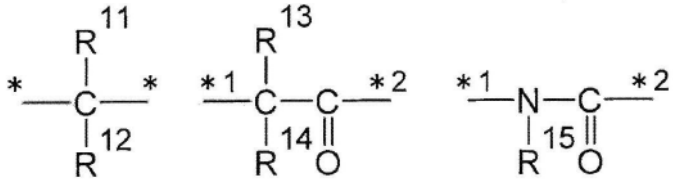


(2-2)

式(2-1)中,X_{11}表示下述式(2-1-1)～(2-1-3)中的任一者所表示的基团,

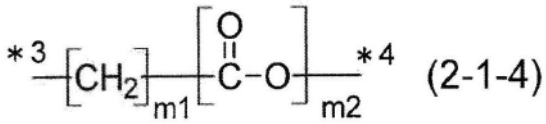
Z_{11}和Z_{12}各自独立地表示单键或下述式(2-1-4)所示的二价基,

式(2-2)中,Q_1表示单键或二价有机基,p1和p2各自独立地表示0或1,



(2-1-1)　(2-1-2)　(2-1-3)

式(2-1-1)～(2-1-3)中,R^{11}～R^{15}各自独立地表示氢原子、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数1～10的烷基、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数2～10的烯基、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数2～10的炔基、苄基或苯基,该苯基可被选自碳原子数1～6的烷基、卤素原子、碳原子数1～6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1～6的烷硫基中的至少一种一价基取代,R^{11}与R^{12}可彼此结合而形成碳原子数3～6的环,R^{13}与R^{14}可彼此结合而形成碳原子数3～6的环,＊表示连接键,＊1表示结合于碳原子的连接键,＊2表示结合于氮原子的连接键,



(2-1-4)

式(2-1-4)中,m1表示1～4的整数,m2表示0或1,＊3表示结合于氮原子的连接键,＊4表示连接键。

5.如权利要求1所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,还含有交联剂。

6.如权利要求1所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,还含有固化催化剂。

7.如权利要求1所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,其用于膜厚为10nm以下的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜的形成。

8.一种EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜,其是权利要求1～7中任一项所述的EB或EUV光刻

用抗蚀剂下层膜形成用组合物的固化物。

9.一种半导体加工用基板,其具备:

半导体基板和权利要求8所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜。

10.一种半导体元件的制造方法,其包含:

在半导体基板上使用权利要求1～7中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的步骤;以及

在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的步骤。

11.一种图案形成方法,其包含:

在半导体基板上使用权利要求1～7中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的步骤;

在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的步骤;

对所述抗蚀剂膜照射EB或EUV,接下来使所述抗蚀剂膜显影,而得到抗蚀剂图案的步骤;以及

使用所述抗蚀剂图案作为掩模,蚀刻所述抗蚀剂下层膜的步骤。

具有芴骨架的抗蚀剂下层膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及EB(电子束)或EUV(极紫外线)光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物、EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜、半导体加工用基板、半导体元件的制造方法和图案形成方法。

背景技术

[0002] 在LSI(半导体集成电路)等的半导体装置方面,随着集成度的提高而需要形成微细图案,近年来最小图案尺寸到达了100nm以下。

[0003] 这样的半导体装置中的微细图案的形成,已通过曝光装置光源的短波长化及改良抗蚀剂材料而实现。现在是实行以作为深紫外线的波长193nm的ArF(氟化氩)准分子激光为光源,并介由水进行曝光的液浸曝光法,关于抗蚀剂材料,也已经开发出以丙烯酸树脂为基底的各种ArF对应抗蚀剂材料。

[0004] 此外,作为新一代的曝光技术,已经对利用电子束(EB:Electron beam)的EB曝光法,或以波长13.5nm的软X光为光源的EUV(极紫外线)曝光法进行研究,图案尺寸到了30nm以下,并进一步向微细化发展。

[0005] 然而,随着这样的图案尺寸的微细化,抗蚀剂图案侧壁的粗糙(LER;Line edge roughness)及抗蚀剂图案宽度的不均匀(LWR:Line width roughness)变得严重,对元件性能造成不良影响的顾虑增加。虽然研究了通过曝光装置、抗蚀剂材料、程序条件的最适化等来抑制这些,然而并未得到够好的结果。此外,LWR与LER有关连,通过改善LWR也可改善LER。

[0006] 作为解决上述问题的方法,有文献公开了在显影处理后的清洗步骤中,通过使用包含特定离子性表面活性剂的水溶液处理抗蚀剂图案来抑制显影处理造成的缺陷(残留物的产生或图案倒塌等的缺陷),同时使抗蚀剂图案的凹凸溶解,以改善所述LWR、LER的方法(参考专利文献1)。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献1]日本特开2007-213013号公报

发明内容

[0010] [发明所欲解决的课题]

[0011] 本发明目的为提供一种可改善EB或EUV光刻中抗蚀剂图案的LWR的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物、EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜、半导体加工用基板、半导体元件的制造方法和图案形成方法。

[0012] [用于解决课题的手段]

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而深入研究,结果发现可解决上述课题,完成了具有以下的要旨的本发明。

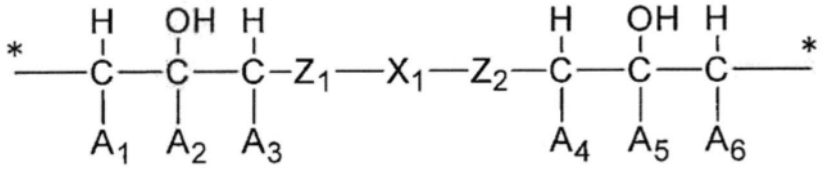
[0014] 也即,本发明包含以下方案。

[0015] [1].一种EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,其含有:包含芴结构的聚合

物和溶剂。

[0016] [2].如[1]所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述聚合物包含下述式(1)所示的部分结构,

[0017] [化1]

[0018] 

(1)

[0019] 式(1)中,X_1表示具有芴结构的二价有机基,

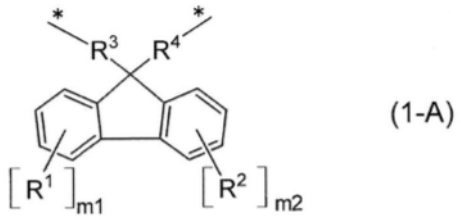
[0020] Z_1和Z_2各自独立地表示单键、-O-、-C(=O)O-或-O-C_mH_{2m}-O-,m表示1~6的整数,

[0021] A_1、A_2、A_3、A_4、A_5和A_6各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

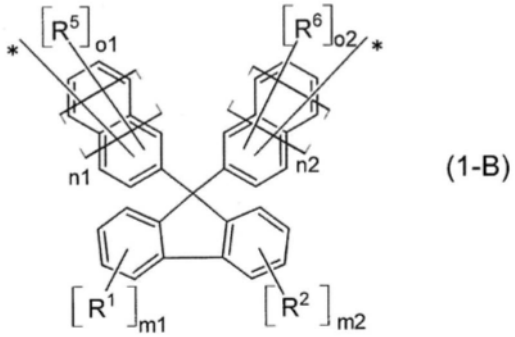
[0022] *表示连接键。

[0023] [3].如[2]所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(1)中的X_1表示下述式(1-A)或(1-B)所示的二价有机基,

[0024] [化2]



(1-A)

[0025] 

(1-B)

[0026] 式(1-A)及(1-B)中,R^1、R^2、R^5及R^6各自独立地表示羟基、碳原子数1~6的酰基、碳原子数1~6的烷氧基、碳原子数1~6的烷氧基羰基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数2~20的烯基或碳原子数2~10的炔基,上述酰基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基、芳基、烯基和炔基可具有一个或多个选自氨基、硝基、氰基、羟基、缩水甘油基和羧基中的基团,

[0027] R^3和R^4各自独立地表示单键或碳原子数1~10的亚烷基,

[0028] m1和m2各自独立地表示0~4的整数,

[0029] n1和n2各自独立地表示0或1,

[0030] n1为0时,o1表示0~4的整数,n1为1时,o1表示0~6的整数,

[0031] n2为0时,o2表示0~4的整数,n2为1时,o2表示0~6的整数,

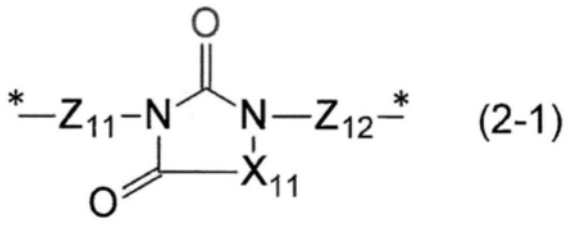
[0032] R^1~R^6分别有多个时,多个R^1~R^6分别可相同或不同,

[0033] 一个R^5与一个R^6可一起形成-O-键，

[0034] ＊表示连接键。

[0035] [4].如[2]或[3]所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物，所述聚合物进一步包含下述式(2-1)所示的部分结构和下述式(2-2)所示的部分结构中的至少任一者，

[0036] [化3]

[0037] 

(2-1)



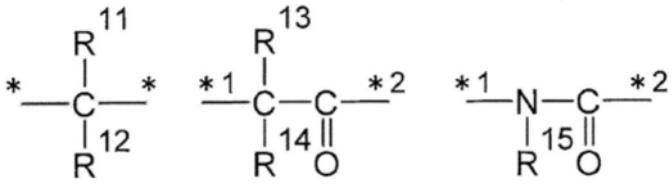
(2-2)

[0038] 式(2-1)中，X_{11}表示下述式(2-1-1)～(2-1-3)中的任一者所表示的基团，

[0039] Z_{11}和Z_{12}各自独立地表示单键或下述式(2-1-4)所示的二价基，

[0040] 式(2-2)中，Q_1表示单键或二价有机基，p1和p2各自独立地表示0或1，

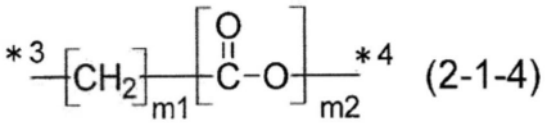
[0041] [化4]

[0042] 

(2-1-1) (2-1-2) (2-1-3)

[0043] 式(2-1-1)～(2-1-3)中，R^{11}～R^{15}各自独立地表示氢原子、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数1～10的烷基、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数2～10的烯基、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数2～10的炔基、苄基或苯基，该苯基可被选自碳原子数1～6的烷基、卤素原子、碳原子数1～6的烷氧基、硝基、氰基和碳原子数1～6的烷硫基中的至少一种一价基取代，R^{11}与R^{12}可彼此结合而形成碳原子数3～6的环，R^{13}与R^{14}可彼此结合而形成碳原子数3～6的环，＊表示连接键，＊1表示结合于碳原子的连接键，＊2表示结合于氮原子的连接键，

[0044] [化5]

[0045] 

(2-1-4)

[0046] 式(2-1-4)中，m1表示1～4的整数，m2表示0或1，＊3表示结合于氮原子的连接键，＊4表示连接键。

[0047] [5].如[1]～[4]中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物，还含有交联剂。

[0048] [6].如[1]～[5]中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,还含有固化催化剂。

[0049] [7].如[1]～[6]中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,其用于膜厚为10nm以下的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜的形成。

[0050] [8].一种EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜,其是[1]～[7]中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的固化物。

[0051] [9].一种半导体加工用基板,其具备:

[0052] 半导体基板和[8]所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜。

[0053] [10].一种半导体元件的制造方法,其包含:

[0054] 在半导体基板上使用[1]～[7]中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的步骤;以及

[0055] 在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的步骤。

[0056] [11].一种图案形成方法,其包含:

[0057] 在半导体基板上使用[1]～[7]中任一项所述的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的步骤;

[0058] 在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的步骤;

[0059] 对所述抗蚀剂膜照射EB或EUV,接下来使所述抗蚀剂膜显影,而得到抗蚀剂图案的步骤;以及

[0060] 使用所述抗蚀剂图案作为掩模,蚀刻所述抗蚀剂下层膜的步骤。

[0061] [发明效果]

[0062] 依据本发明,可提供一种可改善EB或EUV光刻中抗蚀剂图案的LWR的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物、EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜、半导体加工用基板、半导体元件的制造方法及图案形成方法。

具体实施方式

[0063] 本发明人等针对以清洗步骤以外的方法能够改善LWR的方法进行研究。结果发现,由含有包含芴结构的聚合物的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜,对于改善EB或EUV光刻中抗蚀剂图案的LWR是有效的。

[0064] (EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物)

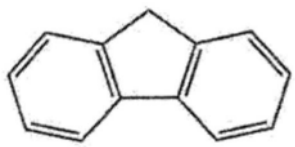
[0065] 本发明的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物(以下会有简称为“抗蚀剂下层膜形成用组合物”的情形),含有:包含芴结构的聚合物及溶剂。

[0066] ＜包含芴结构的聚合物＞

[0067] 包含芴结构的聚合物只要包含芴结构,则不受特别限制。

[0068] 芴结构是指以下的结构。

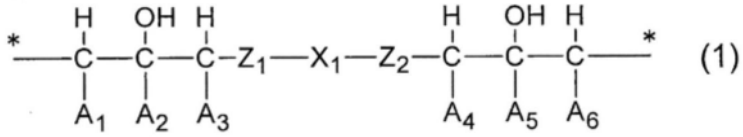
[0069] 【化6】

[0070] 

[0071] 包含芴结构的聚合物,从宜于得到本发明的效果的观点看来,以包含下述式(1)所

示的部分结构为优选。

[0072] 【化7】

[0073] 

(1)

[0074] (式(1)中,X_1表示具有芴结构的二价有机基,

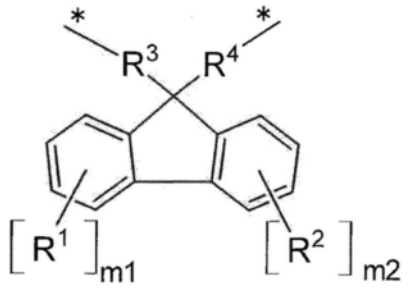
[0075] Z_1及Z_2各自独立地表示单键、-O-、-C(=O)O-或-O-C_mH_{2m}-O-(m表示1～6的整数),

[0076] A_1、A_2、A_3、A_4、A_5及A_6各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,

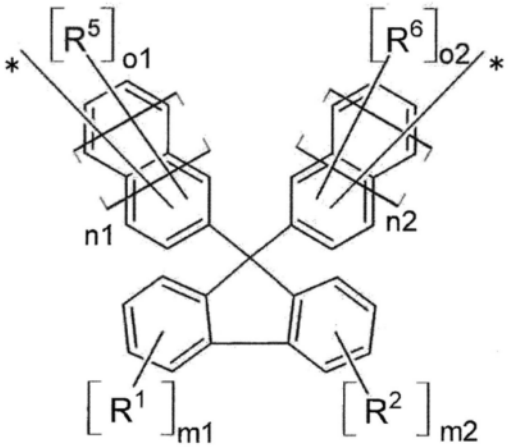
[0077] *表示连接键)

[0078] 式(1)中的X_1,从宜于得到本发明的效果的观点看来,以表示下述式(1-A)或(1-B)所示的二价有机基为优选。

[0079] 【化8】



(1-A)

[0080] 

(1-B)

[0081] (式(1-A)及(1-B)中,R^1、R^2、R^5及R^6各自独立地表示羟基、碳原子数1～6的酰基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数1～6的烷氧基羰基、碳原子数1～10的烷基、碳原子数6～20的芳基、碳原子数2～20的烯基或碳原子数2～10的炔基,上述酰基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基、芳基、烯基及炔基可具有一个或多个选自氨基、硝基、氰基、羟基、缩水甘油基及羧基中的基团,

[0082] R^3及R^4各自独立地表示单键或碳原子数1～10的亚烷基,

[0083] m1及m2各自独立地表示0～4的整数,

[0084] n1及n2各自独立地表示0或1,

[0085] n1为0时,o1表示0～4的整数,n1为1时,o1表示0～6的整数,

[0086] n2为0时,o2表示0～4的整数,n2为1时,o2表示0～6的整数,

[0087] R^1～R^6分别有多个时,多个R^1～R^6分别可相同或不同,

[0088] 一个R^5与一个R^6可一起形成-O-键,

[0089] ＊表示连接键)。

[0090] R^1、R^2、R^5及R^6各自独立地表示羟基、碳原子数1～6的酰基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数1～6的烷氧基羰基、碳原子数1～10的烷基、碳原子数6～20的芳基、碳原子数2～20的烯基或碳原子数2～10的炔基。但是,酰基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基、芳基、烯基及炔基中,可具有一个或多个选自氨基、硝基、氰基、羟基、缩水甘油基及羧基中的基。

[0091] 碳原子数1～6的酰基,可列举例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基等。

[0092] 碳原子数1～6的烷氧基,可列举例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、仲丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、异己氧基、3-甲基戊氧基等。

[0093] 碳原子数1～6的烷氧基羰基,可列举例如甲氧羰基、乙氧羰基、正丙氧羰基、异丙氧羰基、正丁氧羰基、异丁氧羰基、仲丁氧羰基、叔丁氧羰基、正戊氧羰基、正己氧羰基等。

[0094] 碳原子数1～10的烷基,可列举例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等的直链烷基;异丙基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基戊基、异己基、1-丙基丁基、2-乙基己基、异壬基等的支链状烷基;环丙基、环丁基、环戊基、环己基、对叔丁基环己基、金刚烷基等的环状烷基等。

[0095] 碳原子数6～20的芳基,可列举例如苯基、萘基、联苯、蒽基、菲基、芘基等。

[0096] 碳原子数2～20的烯基,可列举例如乙烯基、丙烯基、丁烯基等。

[0097] 碳原子数2～10的炔基,可列举例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、丁二炔基、戊二炔基、己二炔基、庚二炔基、辛二炔基、壬二炔基、癸二炔基等。

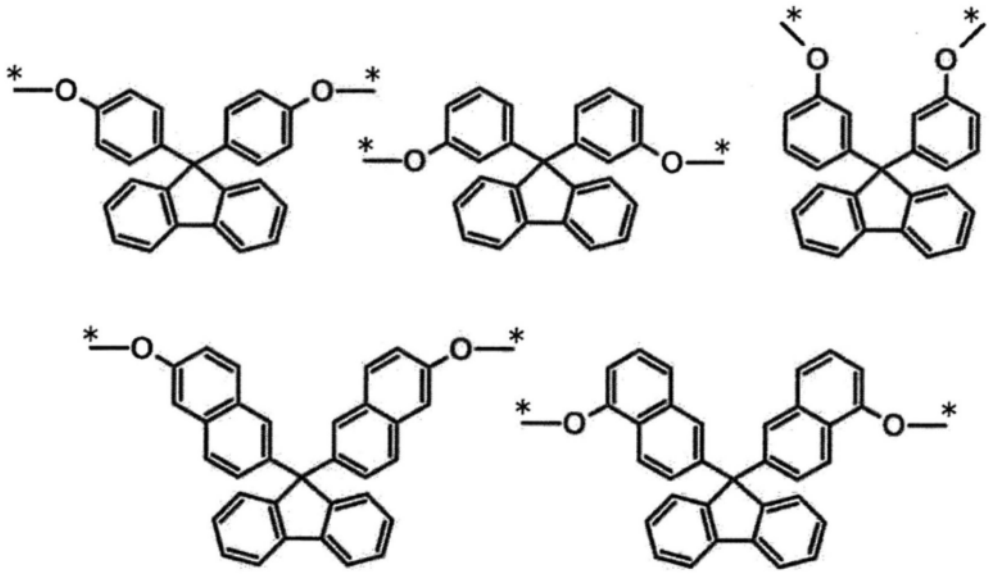
[0098] R^3及R^4各自独立地表示单键或碳原子数1～10的亚烷基。

[0099] 碳原子数1～10的亚烷基,可列举例如亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1-甲基亚乙基、1,4-亚丁基、1-乙基亚乙基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基、1,5-亚戊基、1-甲基亚丁基、2-甲基亚丁基、1,1-二甲基亚丙基、1,2-二甲基亚丙基、1-乙基亚丙基、2-乙基亚丙基、1,6-亚己基、1,4-亚环己基、1,8-亚辛基、2-乙基亚辛基、1,9-亚壬基、1,10-亚癸基等。

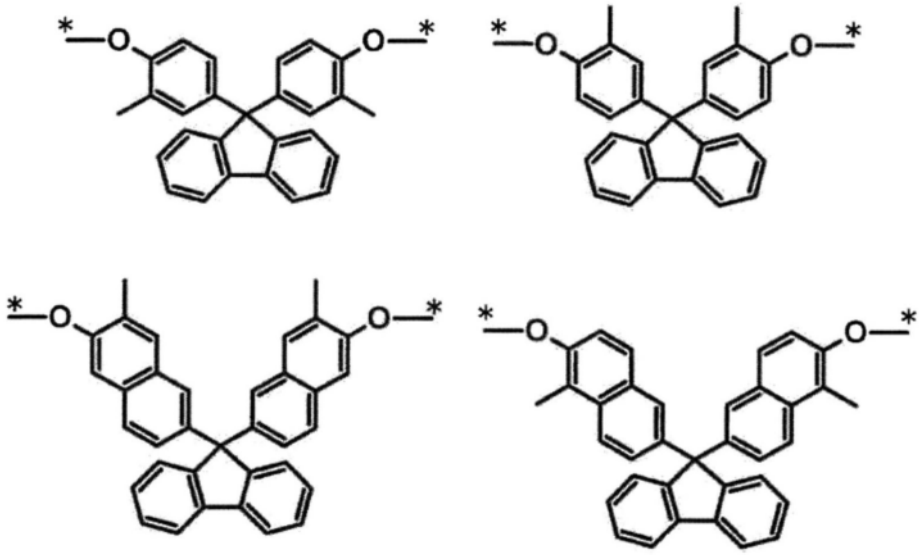
[0100] Z_1及Z_2当中的-O-C_mH_{2m}-O-中的-C_mH_{2m}-基可为直链或支链。

[0101] 式(1)中的“＊-Z_1-X_1-Z_2-＊”,可列举以下的结构。

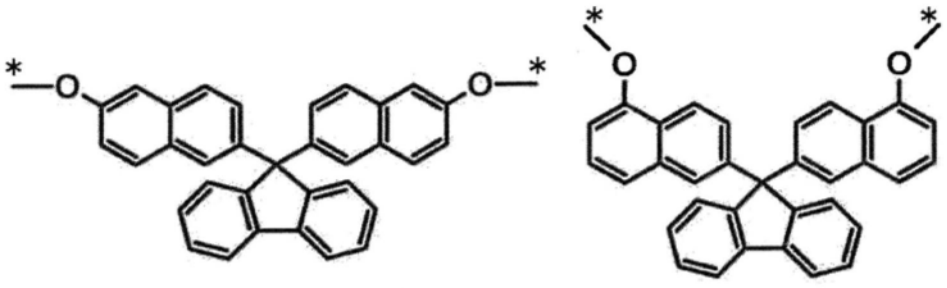
[0102] 【化9】

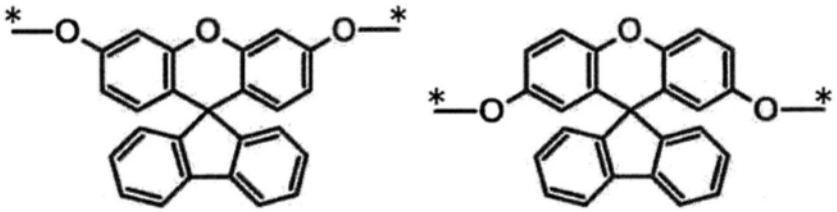


[0103]

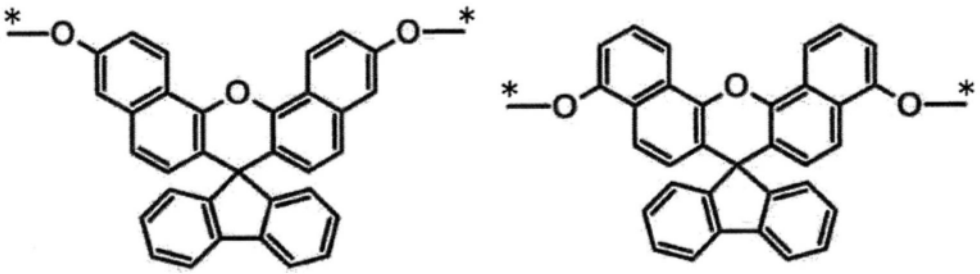


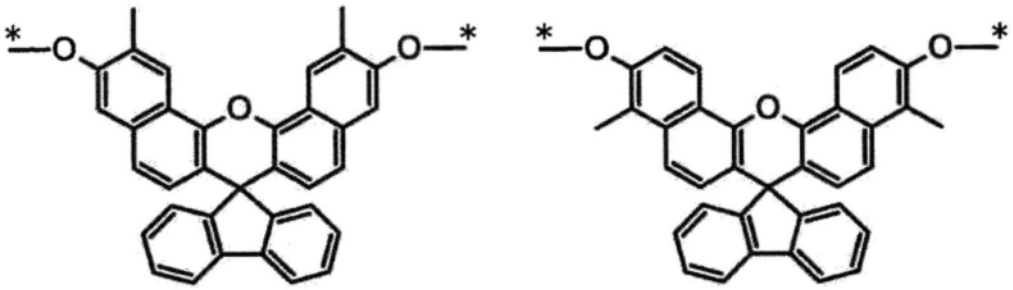
[0104] 【化10】

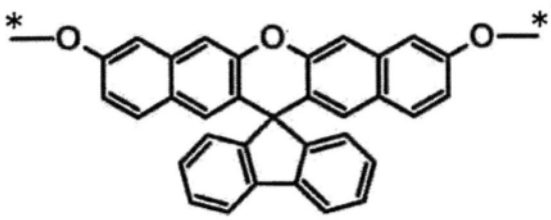




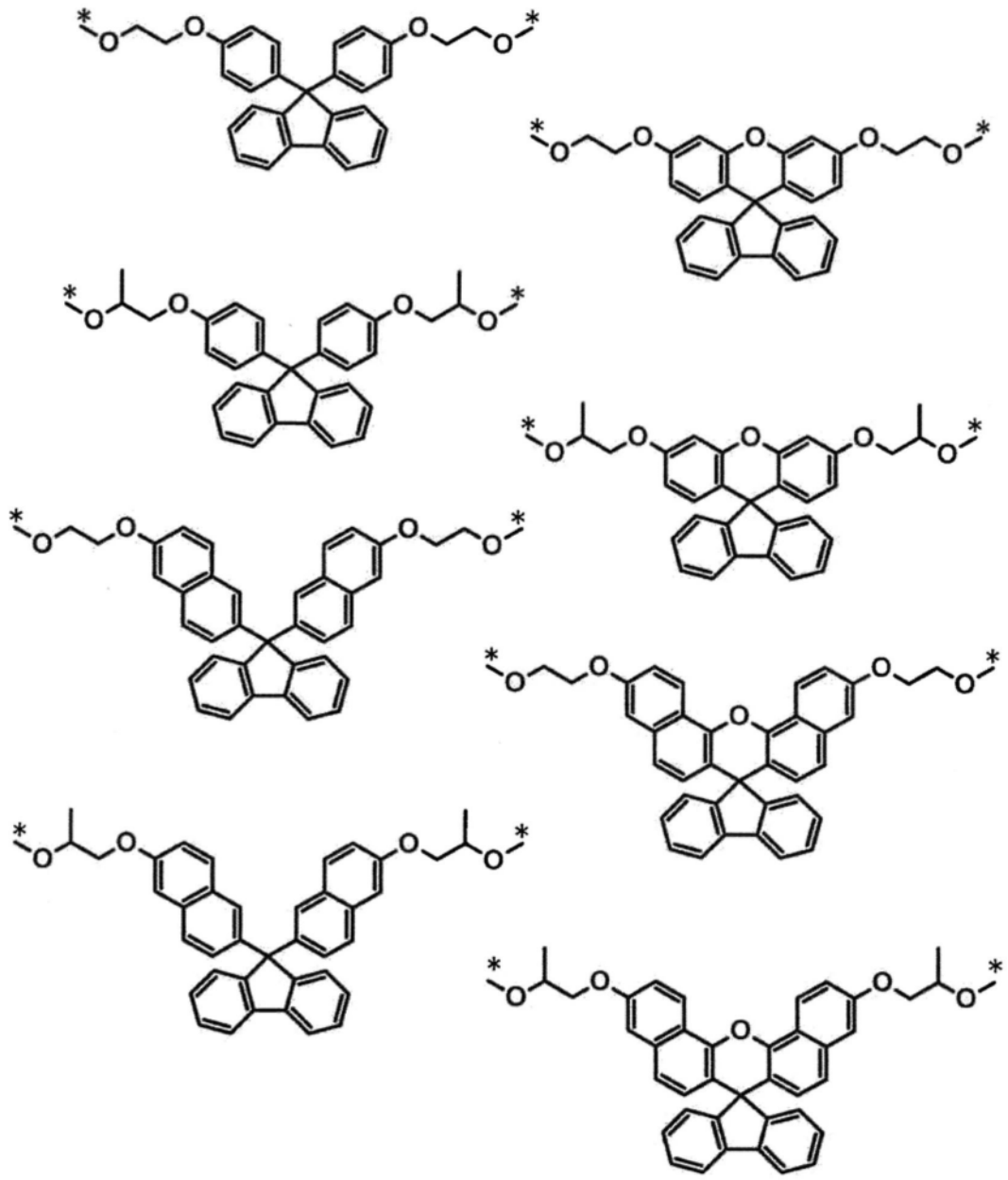
[0105]







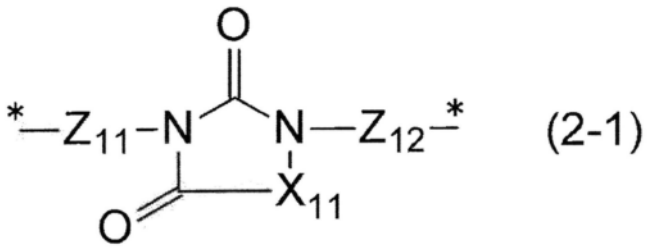
[0106] 【化11】

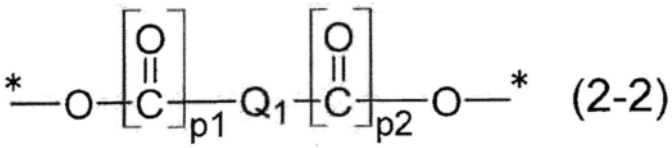
[0107] 

[0108] 上述结构中,*表示连接键。

[0109] 包含芴结构的聚合物也可进一步包含下述式(2-1)所示的部分结构及下述式(2-2)所示的部分结构中的至少任一者。

[0110] 【化12】

[0111] 



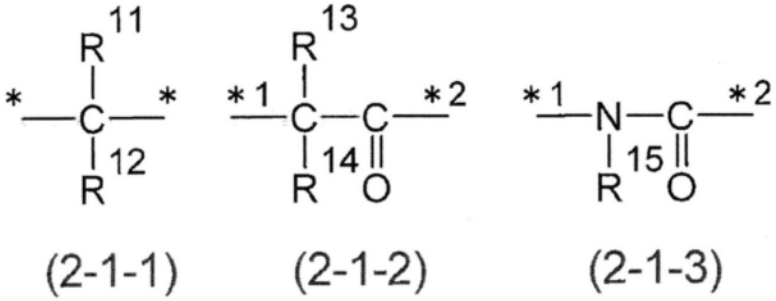
[0112] (式(2-1)中,X_{11}表示下述式(2-1-1)～(2-1-3)的任一者所表示的基团,

[0113] Z_{11}及Z_{12}各自独立地表示单键或下述式(2-1-4)所示的二价基,

[0114] 式(2-2)中,Q_1表示单键或二价有机基,p1及p2各自独立地表示0或1,

[0115] ＊表示连接键)

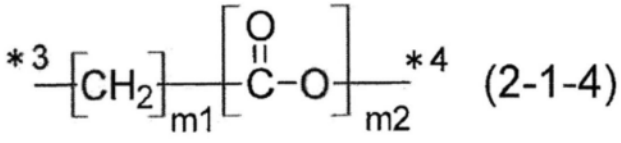
[0116] 【化13】

[0117] 

(2-1-1) (2-1-2) (2-1-3)

[0118] (式(2-1-1)～(2-1-3)中,R^{11}～R^{15}各自独立地表示氢原子、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数1～10的烷基、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数2～10的烯基、可被氧原子或硫原子中断的碳原子数2～10的炔基、苄基或苯基,该苯基可具有选自碳原子数1～6的烷基、卤素原子、碳原子数1～6的烷氧基、硝基、氰基及碳原子数1～6的烷硫基中的至少一种一价基取代基,R^{11}与R^{12}可彼此结合而形成碳原子数3～6的环,R^{13}与R^{14}可彼此结合而形成碳原子数3～6的环,＊表示连接键,＊1表示结合于碳原子的连接键,＊2表示结合于氮原子的连接键)

[0119] 【化14】

[0120] 

(2-1-4)

[0121] (式(2-1-4)中,m1表示1～4的整数,m2表示0或1,＊3表示结合于氮原子的连接键,＊4表示连接键)

[0122] 碳原子数1～10的烷基的具体例子,可列举例如式(1-A)及(1-B)中,R^1、R^2、R^5及R^6的说明所列举的烷基。

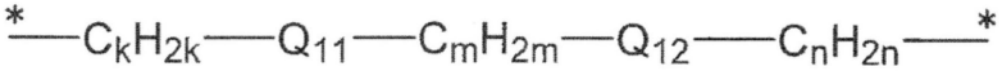
[0123] 碳原子数2～10的烯基,可列举例如式(1-A)及(1-B)中,R^1、R^2、R^5及R^6的说明所列举的烯基。

[0124] 碳原子数2～10的炔基,可列举例如式(1-A)及(1-B)中,R^1、R^2、R^5及R^6的说明所列举的炔基。

[0125] Q_1只要是二价有机基,则没有受到特别限制,可列举例如碳原子数1～20的二价有机基。碳原子数1～10的二价有机基,可列举例如可被氧原子或硫原子中断的碳原子数1～10的亚烷基。

[0126] 可被氧原子或硫原子中断的碳原子数1～10的亚烷基,可列举例如由下述(Q1-1)所示的亚烷基。

[0127] 【化15】

[0128] 

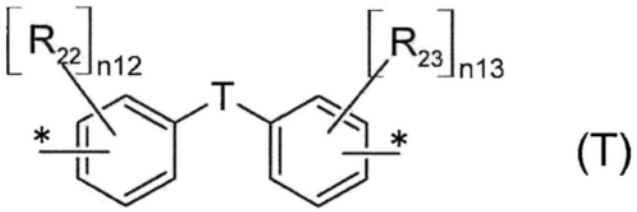
(Q1-1)

[0129] (式(Q1-1)中,Q_{11}及Q_{12}各自独立地表示单键、氧原子或硫原子,k、m及n各自独立地表示0～10的整数,且k+m+n表示1～10的整数,但是,k为0时,Q_{11}表示单键,n为0时,Q_{12}表示单键)

[0130] k、m及n分别为1以上时,$-C_kH_{2k}-$、$-C_mH_{2m}-$及$-C_nH_{2n}-$表示亚烷基。亚烷基可为直链或支链。

[0131] Q_1可为下述式(T)所示的基。

[0132] 【化16】

[0133] 

(T)

[0134] (式(T)中,T表示单键、氧原子、硫原子、羰基或可具有取代基的碳原子数1～10的亚烷基,

[0135] R_{22}及R_{23}各自独立地表示可具有取代基的碳原子数1～10的烷基,

[0136] n12及n13各自独立地表示0～4的整数,

[0137] R_{22}为两个以上时,两个以上的R_{22}可相同或不同,

[0138] R_{23}为两个以上时,两个以上的R_{23}可相同或不同,

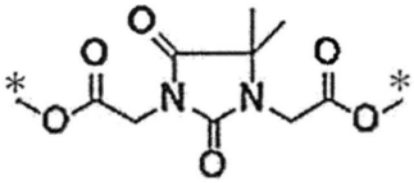
[0139] ＊表示连接键)

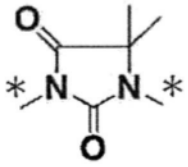
[0140] 式(T)的T当中的可具有取代基的碳原子数1～10的亚烷基的取代基,可列举例如氟原子。碳原子数1～10的亚烷基中的取代基可为一个或两个以上。

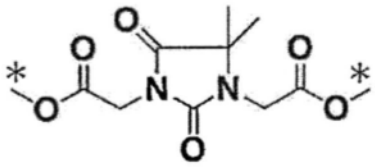
[0141] 式(T)的R_{22}及R_{23}当中的可具有取代基的碳原子数1～10的烷基的取代基,可列举例如氟原子。碳原子数1～10的烷基中的取代基可为一个或两个以上。

[0142] 式(2-1),可列举例如以下的结构。

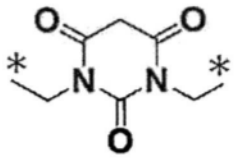
[0143] 【化17】

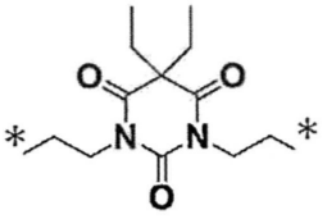


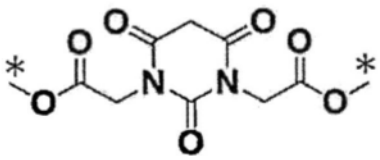


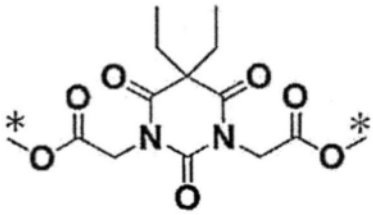


[0144]

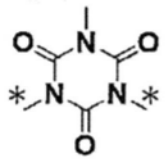
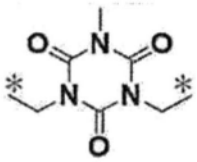
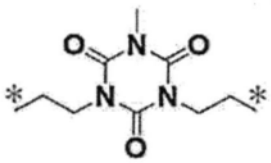




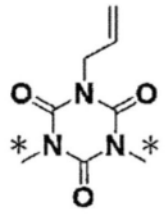
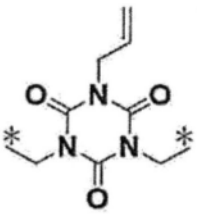
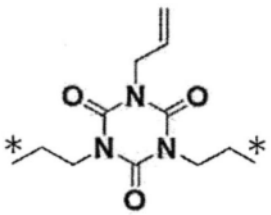


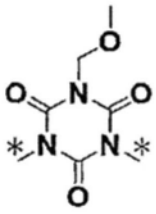
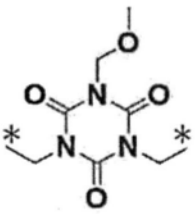
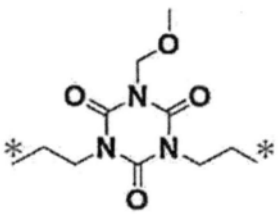


[0145] 【化18】

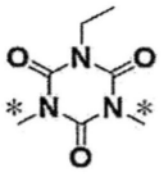
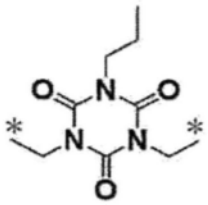
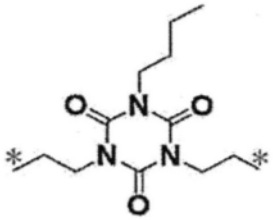




[0146]

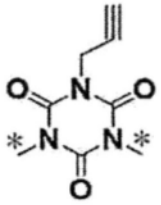
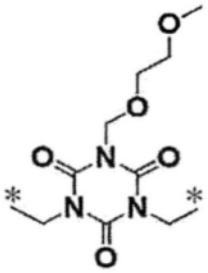
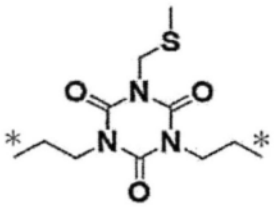




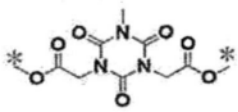
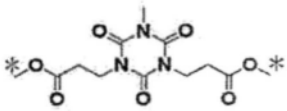
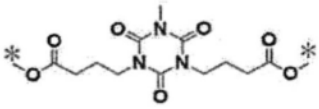
[0147] 【化19】

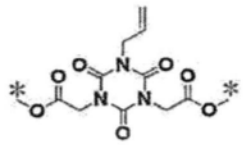
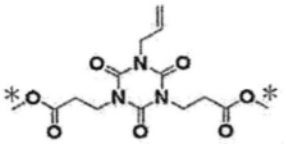
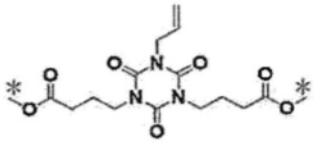
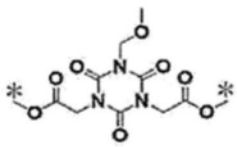
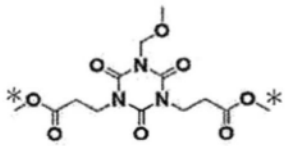
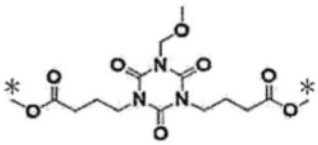
[0148]

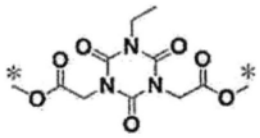
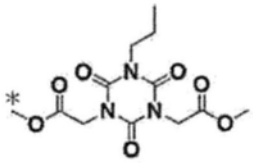
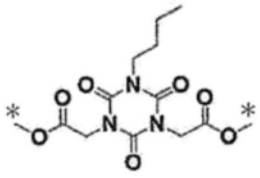
[0149] 【化20】

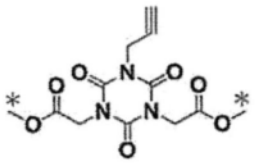
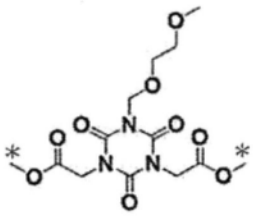
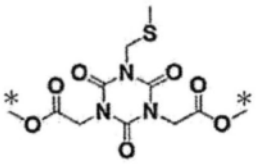
[0150]

[0151] 【化21】

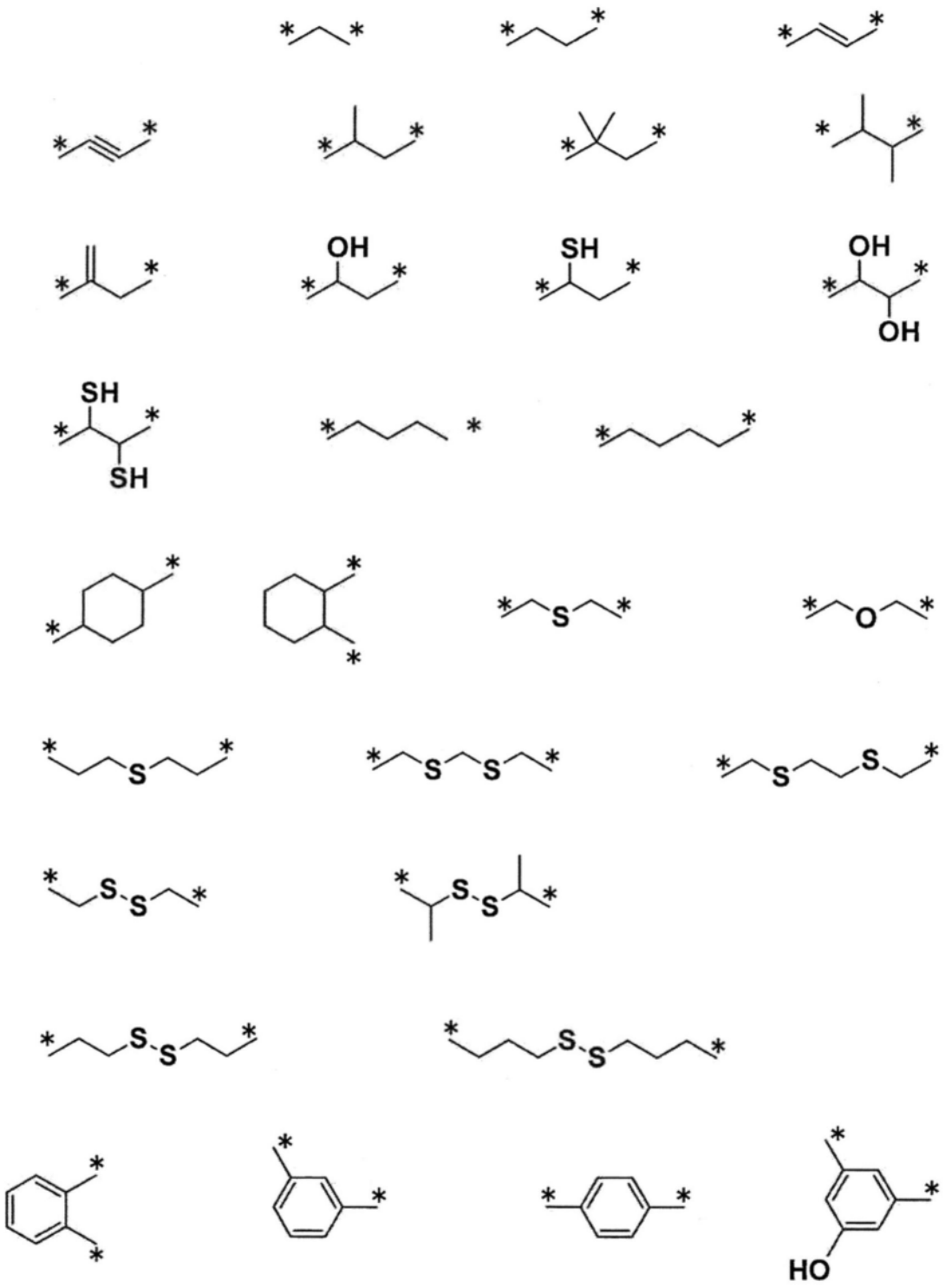
[0152]

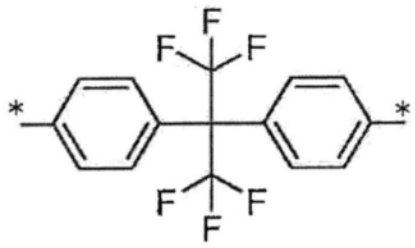
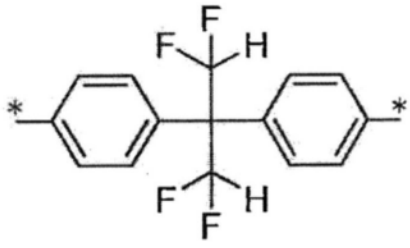
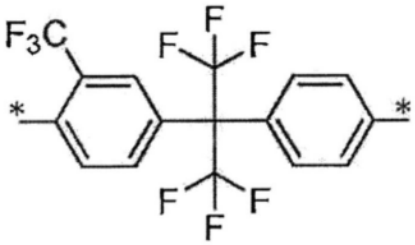
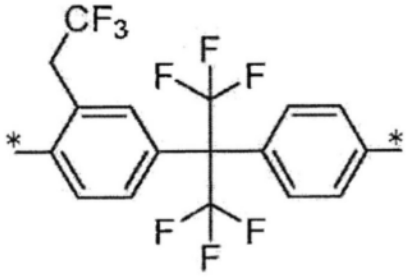




[0153] 上述结构中,*表示连接键。

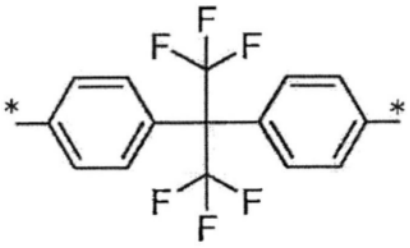
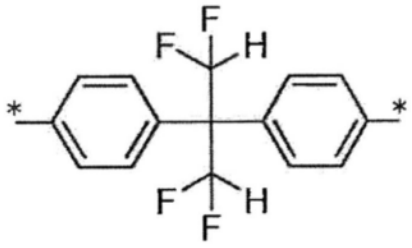
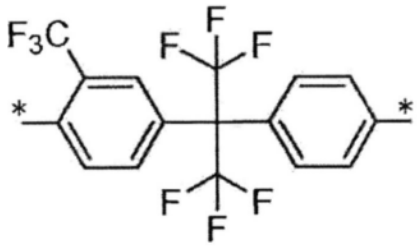
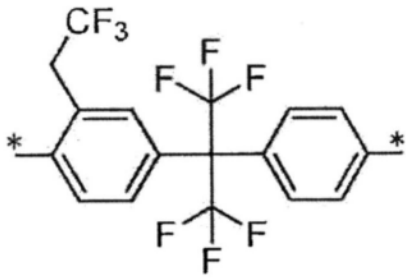
[0154] 式(2-2)中的Q_1,可列举例如以下的结构。

[0155] 【化22】

[0156] 

[0157]

[0158] 上述结构中，* 表示连接键。

[0159] 包含芴结构的聚合物，进一步在末端可具有碳-碳键可被杂原子中断的脂肪族环。该脂肪族环可具有取代基。

[0160] 包含芴结构的聚合物，例如为线状聚合物。在线状且包含芴结构的聚合物之中，以两末端具有该脂肪族环为优选。

[0161] 可具有取代基且碳-碳键可被杂原子中断的脂肪族环上的取代基，可列举例如羟基、羧基、碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的酰基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数2～6的烷氧基羰基等。

[0162] 脂肪族环的元环数，可列举例如3元环～10元环。

[0163] 脂肪族环可为单环或多环。

[0164] 脂肪族环可为饱和脂肪族环或不饱和脂肪族环。

[0165] 可具有取代基且碳-碳键可被杂原子中断的脂肪族环的总碳原子数,可列举例如6～15。

[0166] 如果将包含劳结构的聚合物所具有的碳-碳键可被杂原子中断的脂肪族环以一价有机基来表示,则例如下述式(Z)表示。

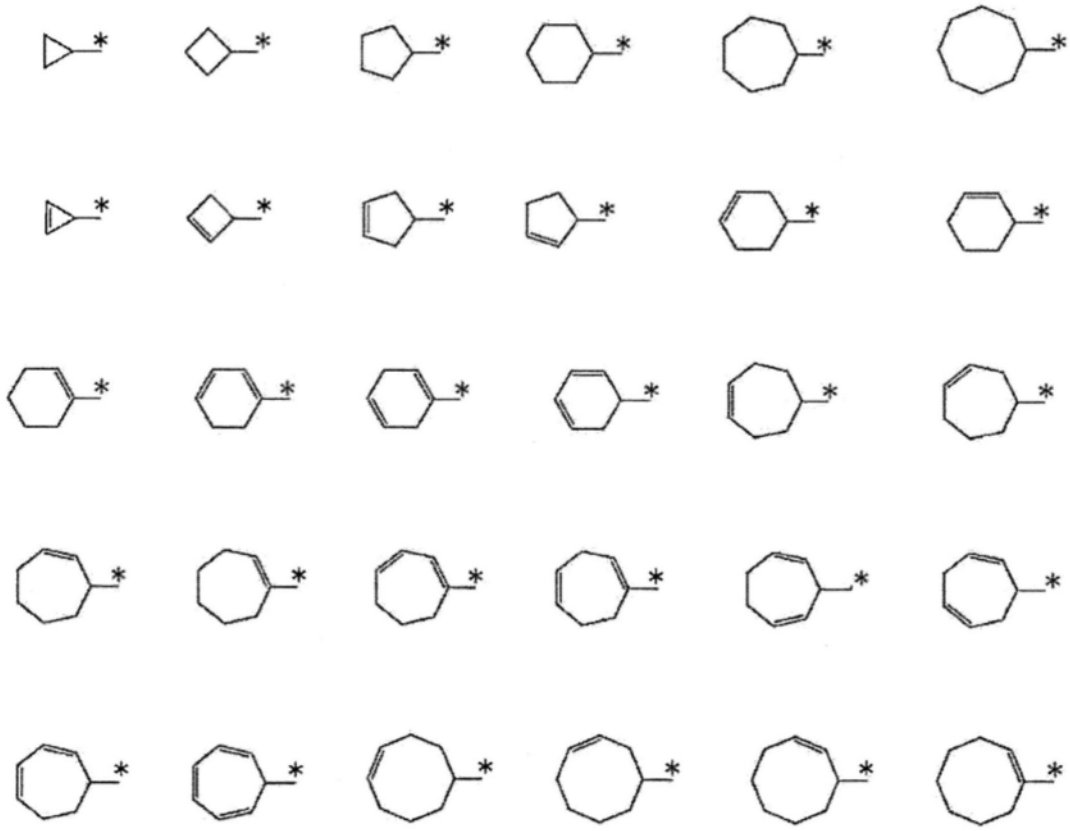
[0167] 【化23】

[0168] 

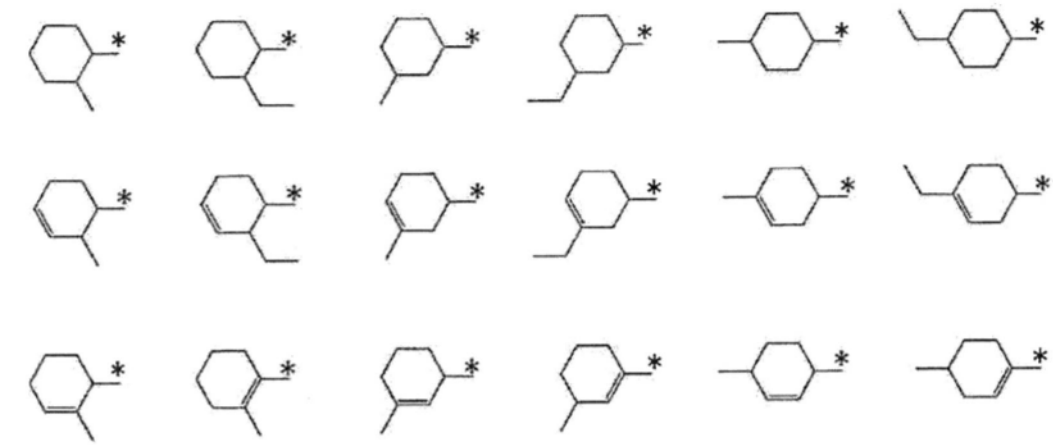
[0169] (式(Z)中,Z表示由可具有取代基且碳-碳键可被杂原子中断的脂肪族环的所述脂肪族环除去一个氢原子后的一价有机基,*表示连接键)

[0170] 式(Z)中的Z,可列举例如以下的结构。

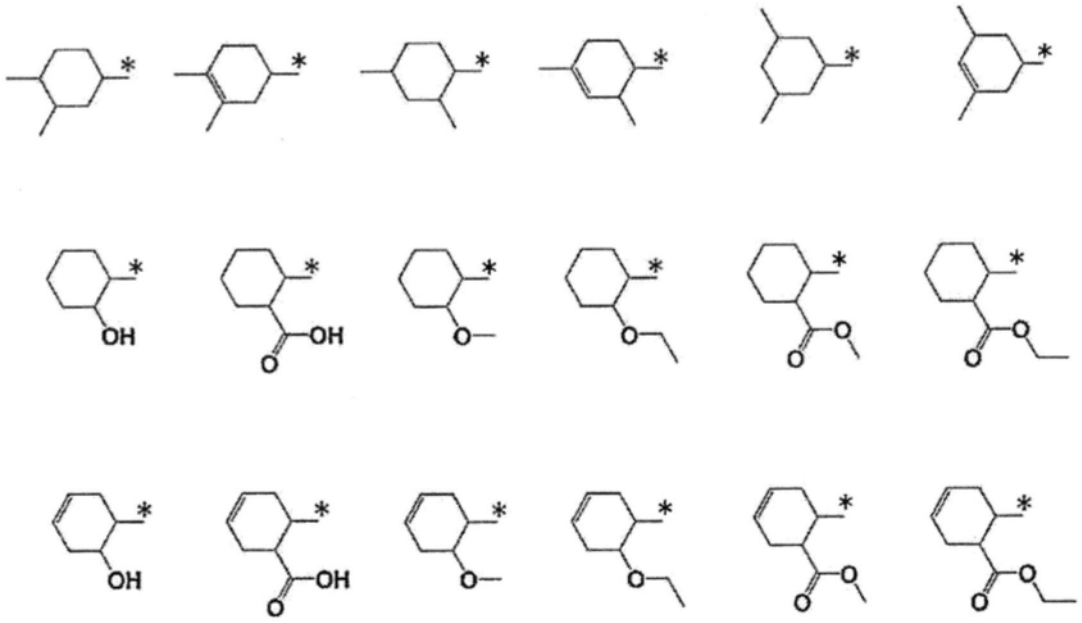
[0171] 【化24】

[0172] 

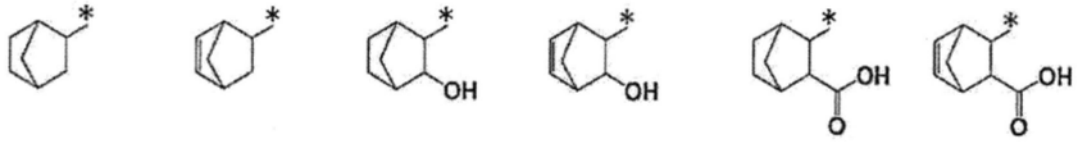
[0173] 【化25】



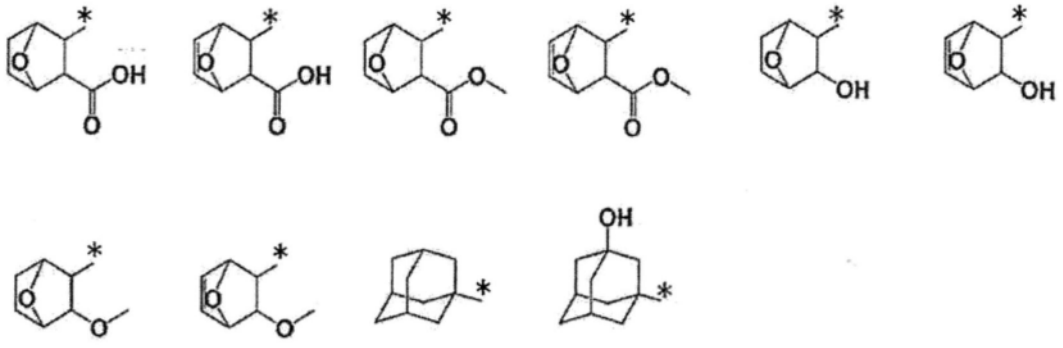
[0174]



[0175] 【化26】



[0176]



[0177] 上述结构中，*表示连接键。

[0178] 对于包含芴结构的聚合物的分子量没有受到特别限制,由凝胶渗透色谱(以下会有简称为GPC的情形)测得的重均分子量以1,500～100,000为优选,2,000～50,000为进而优选。

[0179] ＜＜包含芴结构的聚合物的制造方法＞＞

[0180] 包含芴结构的聚合物,例如可使用包含芴结构的单体来制造。

[0181] 包含芴结构的聚合物的制造方法没有受到特别限制,可列举例如下述(i)～(vi)的方法。

[0182] (i):使下述式(A1-1)所示的二羟基化合物与具有两个环氧基的二环氧化合物反应的方法

[0183] (ii):使下述式(A1-1)所示的二羟基化合物、具有两个环氧基的二环氧化合物、与具有一个羧基的单羧基化合物反应的方法。

[0184] (iii):使下述式(A1-2)所示的二环氧化合物与具有两个羧基的二羧基化合物反应的方法

[0185] (iv):使下述式(A1-2)所示的二环氧化合物与具有两个羧基的二羧基化合物与具有一个羧基的单羧基化合物反应的方法。

[0186] (v):使下述式(A1-2)所示的二环氧化合物与具有可与环氧基反应的两个羟基的二羟基化合物反应的方法

[0187] (vi):使下述式(A1-2)所示的二环氧化合物与具有可与环氧基反应的两个羟基的二羟基化合物与具有一个羧基的单羧基化合物反应的方法。

[0188] 此外,在(i)及(ii)之中,还可并用由式(A1-1)所示的二羟基化合物以外的具有两个羟基的二羟基化合物。

[0189] 另外,在(i)及(ii)之中,还可并用具有两个羧基的二羧基化合物。

[0190] 在(iii)及(iv)之中,还可并用由式(A1-2)所示的二环氧化合物以外的具有两个环氧基的二环氧化合物。

[0191] 另外,在(iii)及(iv)之中,还可并用具有两个羟基的二羟基化合物。

[0192] 在(v)及(vi)之中,还可并用由式(A1-2)所示的二环氧化合物以外的具有两个环氧基的二环氧化合物。

[0193] 另外,在(v)及(vi)之中,还可并用具有两个羧基的二羧基化合物。

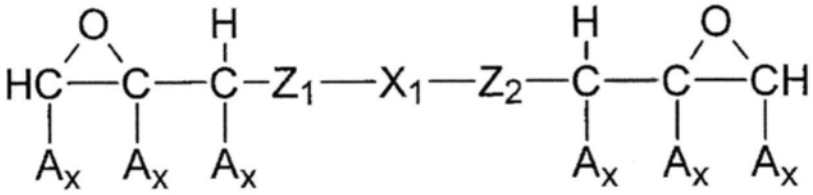
[0194] 通过使用单羧基化合物,可将由单羧基化合物除去羧基后的残基导入聚合物的末端。

[0195] 在制造聚合物时,反应的羟基以酚性羟基为优选。酚性羟基是指直接结合于芳香族烃环的羟基。芳香族烃环,可列举例如苯环、萘环、蒽环等。

[0196] 聚合反应时,为了促进反应,也可使用催化剂。催化剂为例如四丁基溴化鏻、乙基三苯基溴化鏻那样的季鏻盐、苄基三乙基氯化铵那样的季铵盐。催化剂的使用量,可以相对于反应所使用的聚合物原料的总质量0.1～10质量%的范围选择适量来使用。聚合反应的温度及时间,例如可从80～160℃、2～50小时的范围选择最适合的条件。

[0197] 【化27】

[0198] $HO-Z_1-X_1-Z_2-OH$ (A1-1)

[0199] 

(A1-2)

[0200] (式(A1-1)中,X_1、Z_1及Z_2分别与式(1)中的X_1、Z_1及Z_2含义相同,

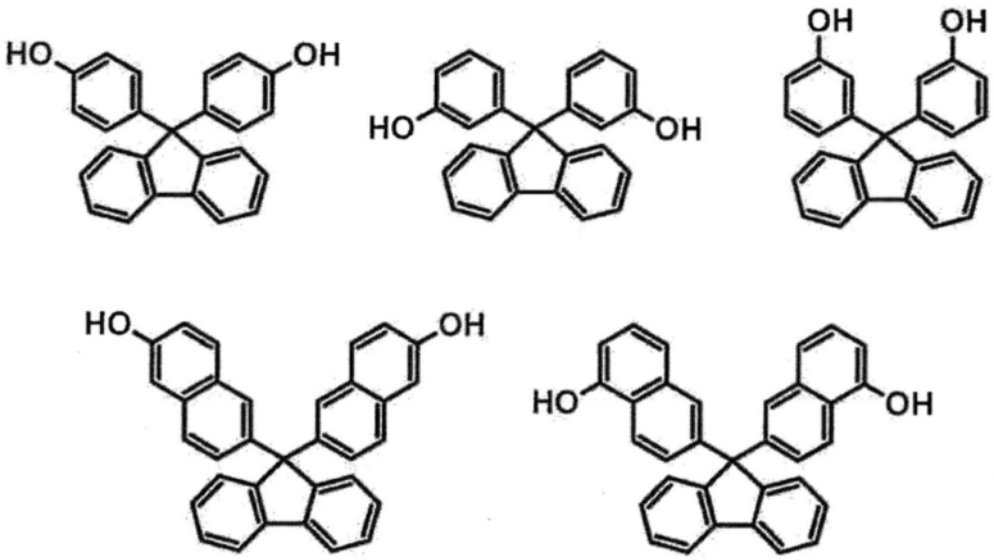
[0201] 式(A1-2)中,X_1、Z_1及Z_2分别与式(1)中的X_1、Z_1及Z_2含义相同,A_x各自独立地表示氢原子、甲基或乙基)

[0202] 式(A1-1)之中,X_1以表示由式(1-A)或(1-B)所示的二价有机基为优选。

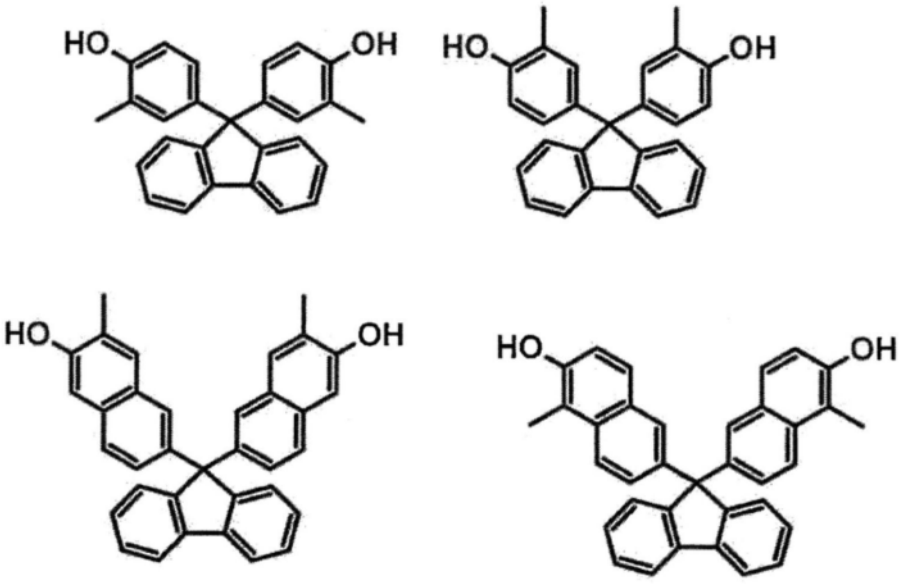
[0203] 式(A1-1)之中,Z_1及Z_2以单键为优选。

[0204] 由式(A1-1)所示的化合物,可列举例如以下的化合物。

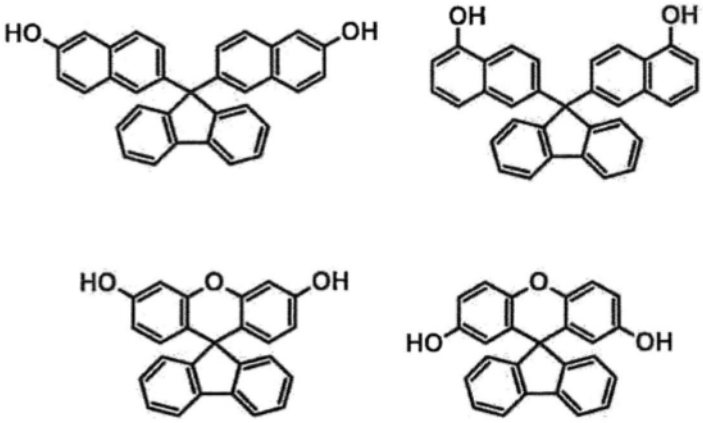
[0205] 【化28】



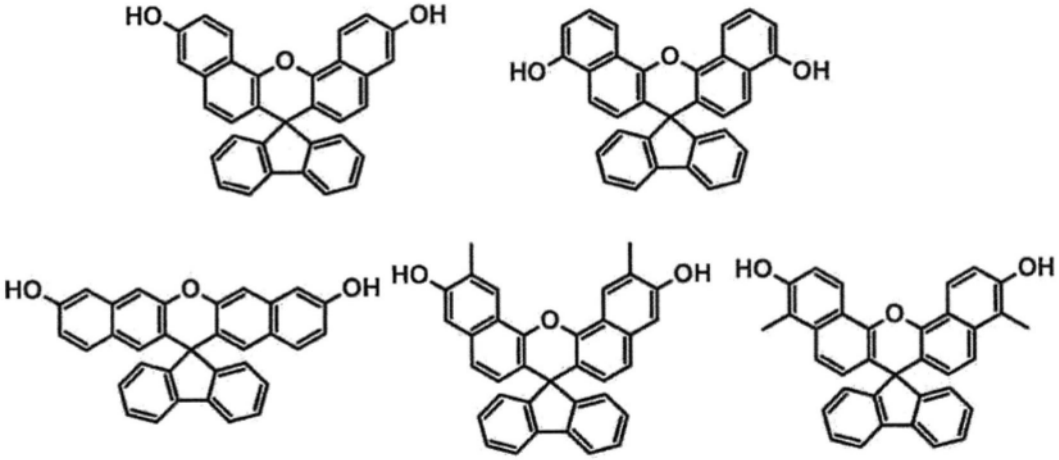
[0206]



[0207] 【化29】

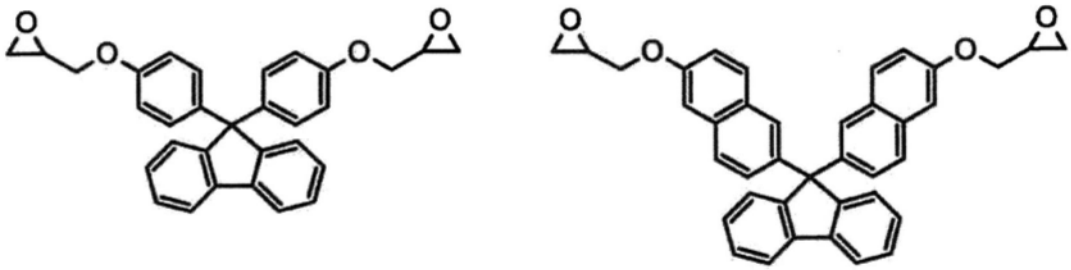


[0208]

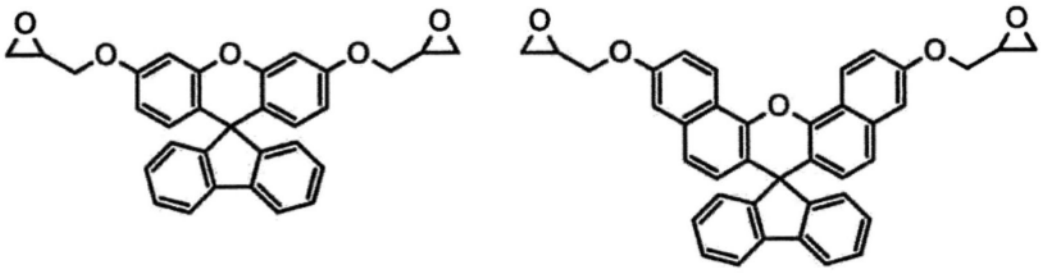


[0209] 由式(A1-2)所示的化合物,可列举例如以下的化合物。

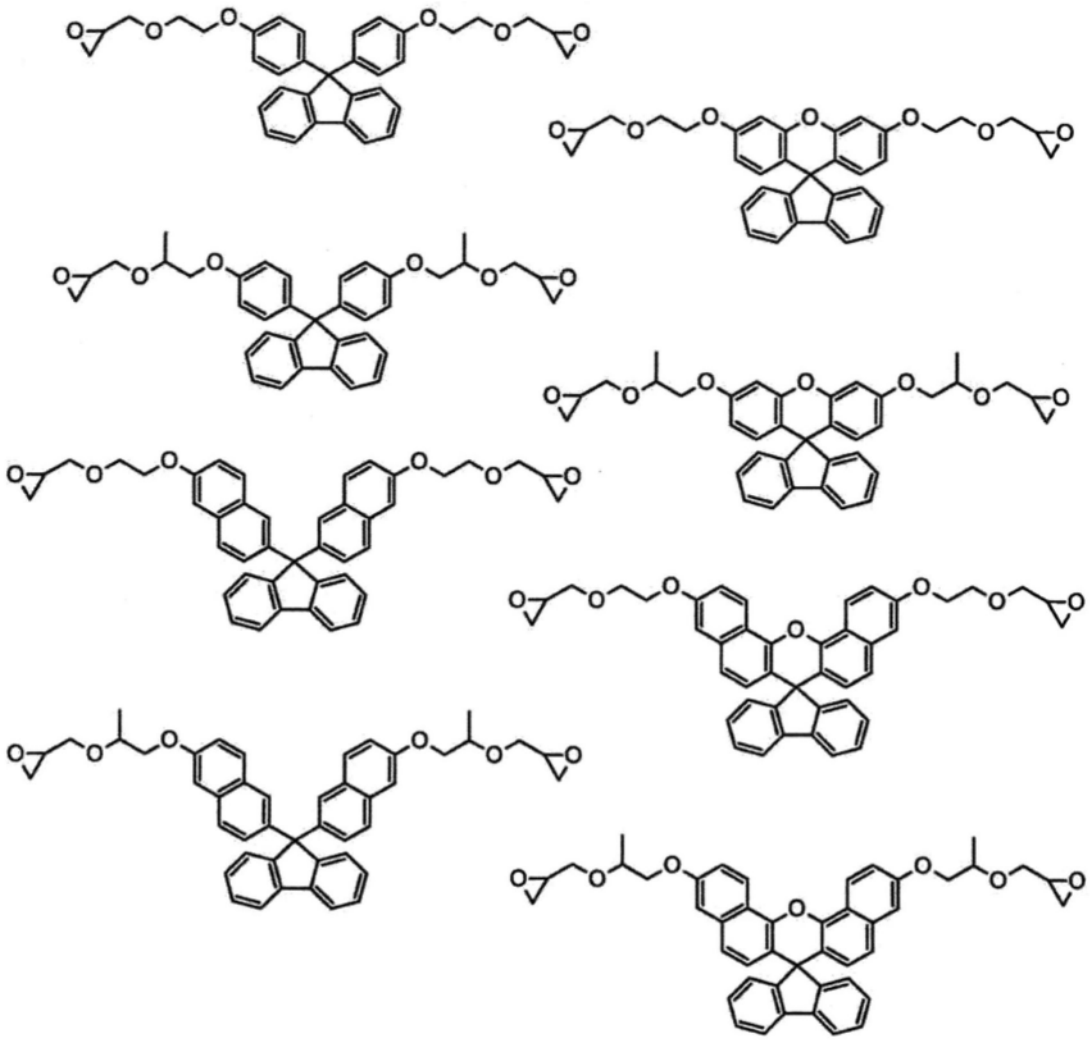
[0210] 【化30】



[0211]

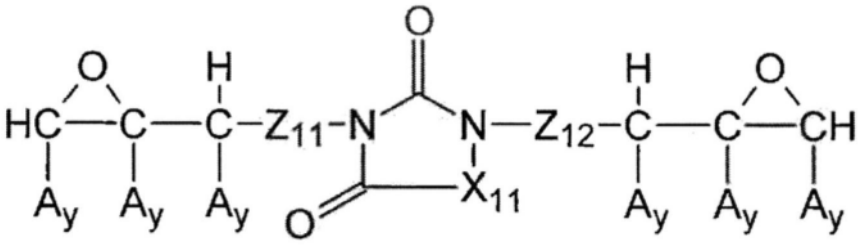


[0212] 【化31】

[0213] 

[0214] 二环氧化合物,可列举例如下述式(B1)所示的化合物。

[0215] 【化32】

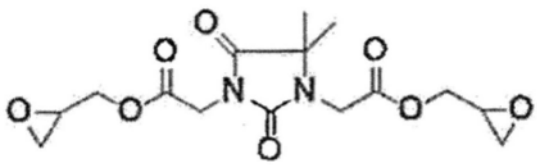
[0216] 

(B1)

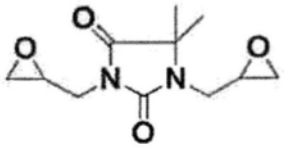
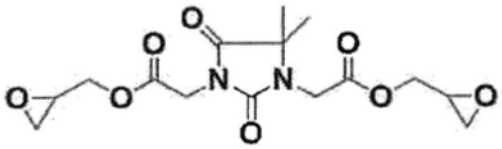
[0217] (式(B1)中,X_{11}、Z_{11}及Z_{12}分别与式(2-1)中的X_{11}、Z_{11}及Z_{12}含义相同,A_y各自独立地表示氢原子、甲基或乙基)

[0218] 由式(B1)所示的化合物,可列举例如以下的化合物。

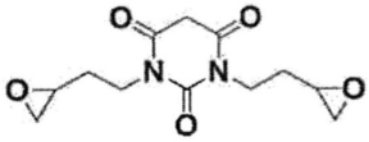
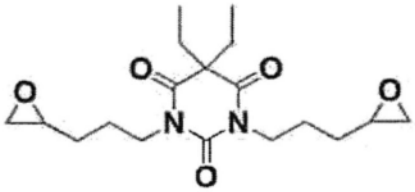
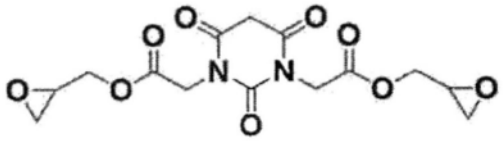
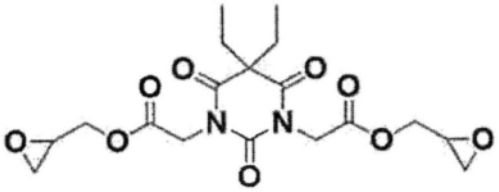
[0219] 【化33】

[0220] 

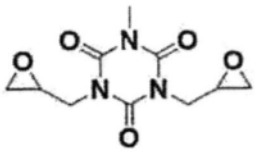
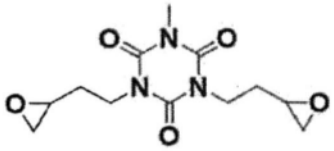
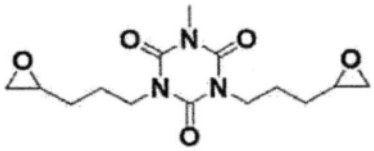
[0221] 【化34】

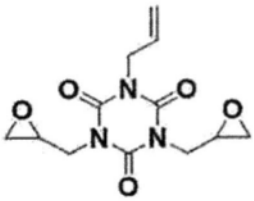
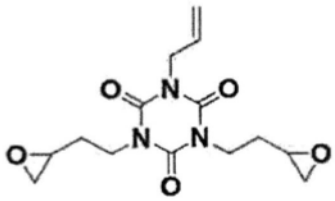
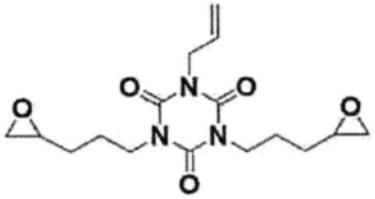
[0222]

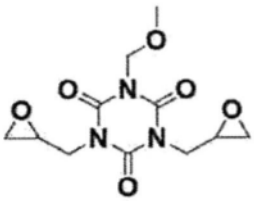
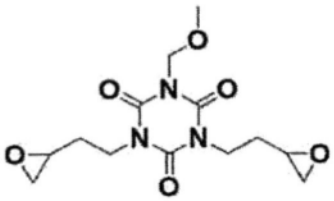
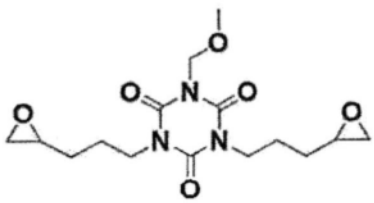





[0223] 【化35】

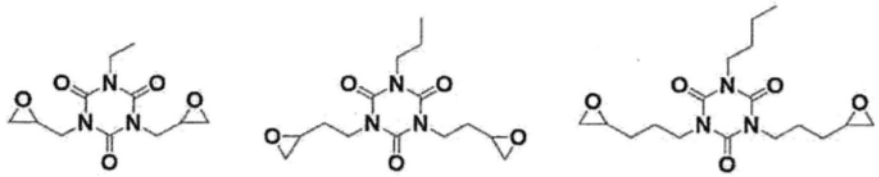




[0224]

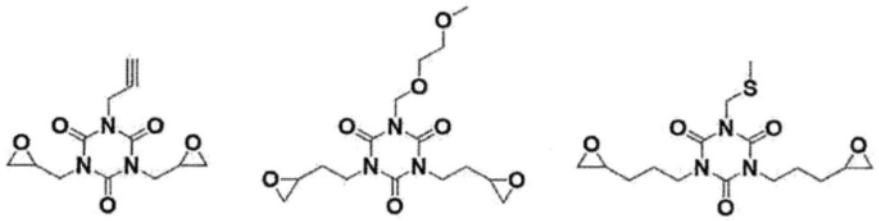




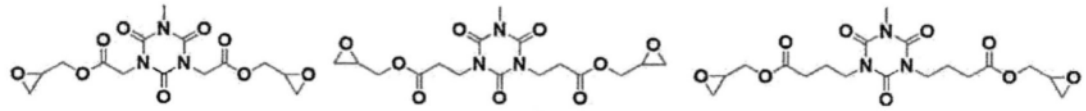
[0225] 【化36】



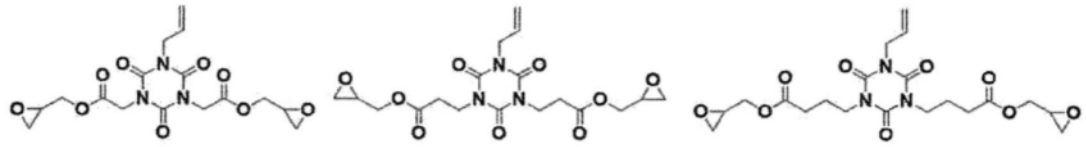
[0226]



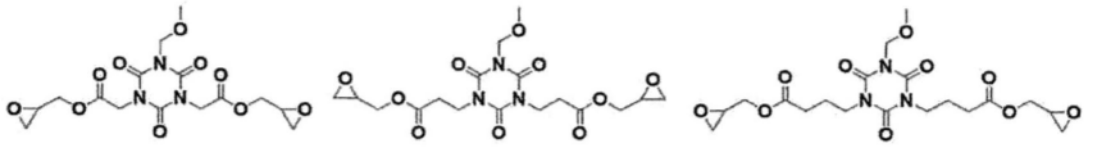
[0227] 【化37】



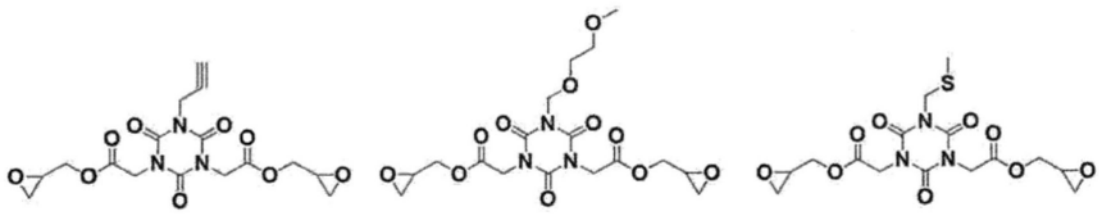
[0228]



[0229] 【化38】

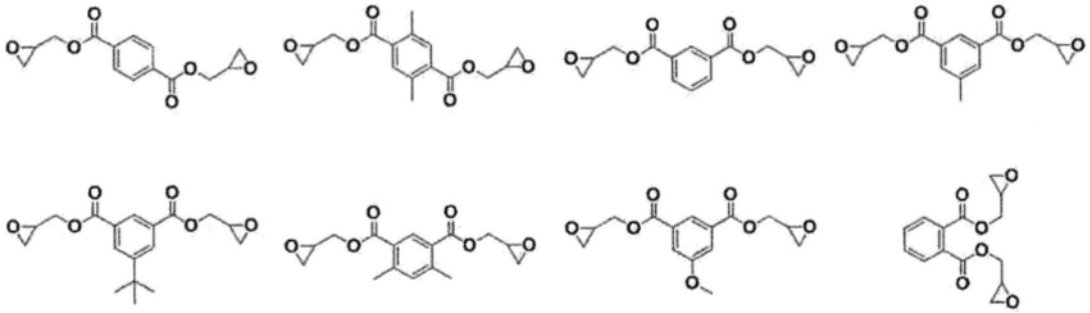


[0230]

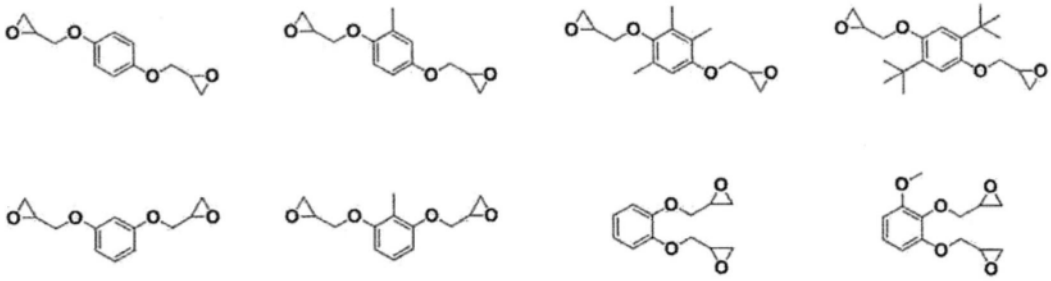


[0231] 由式(A1-2)所示的二环氧化合物以外的具有两个环氧基的二环氧化合物,可列举例如以下的二环氧化合物。

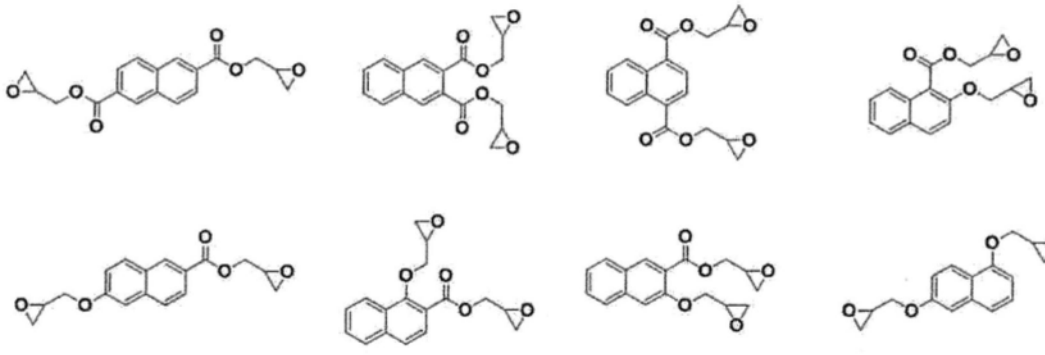
[0232] 【化39】



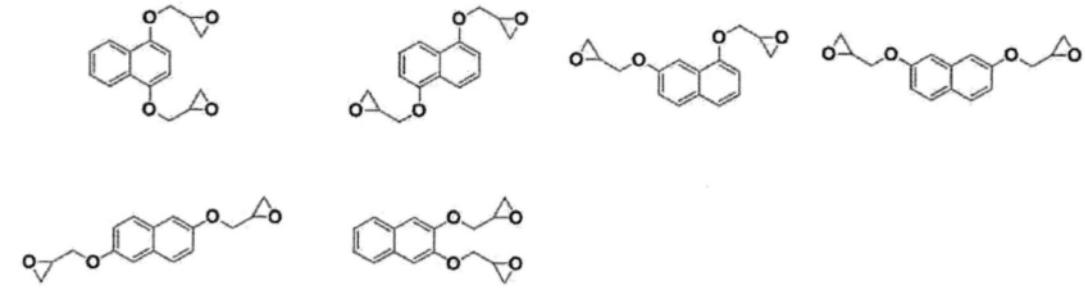
[0233]



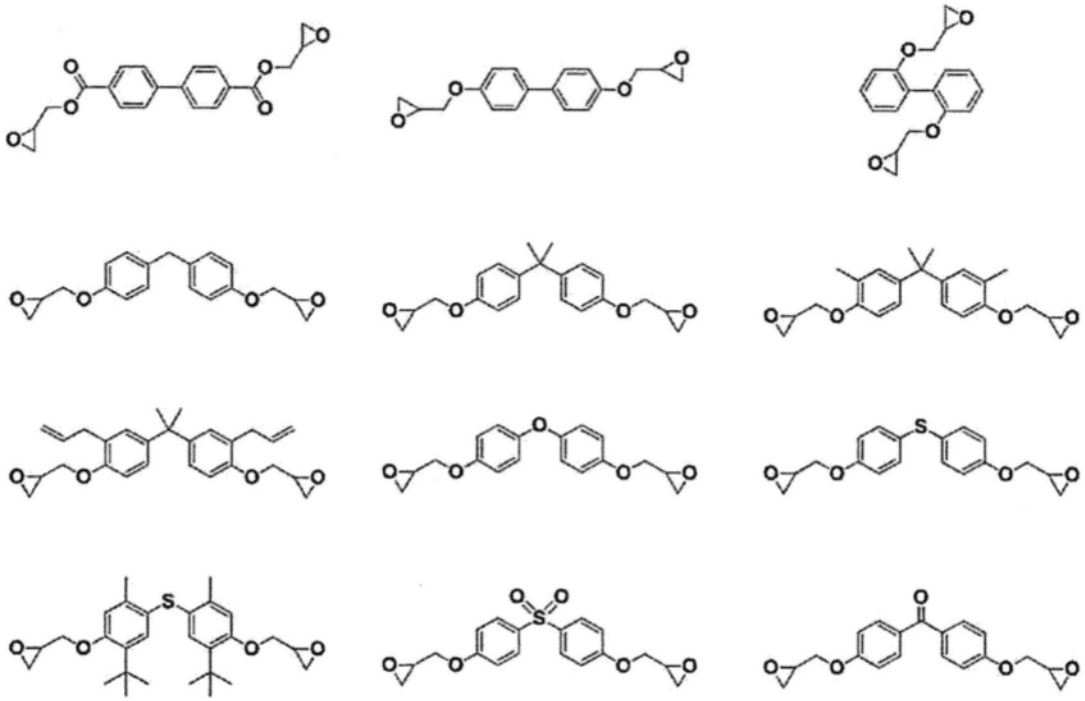
[0234] 【化40】



[0235]

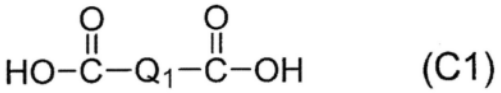


[0236] 【化41】

[0237] 

[0238] 具有两个羧基的二羧基化合物,可列举例如下述式(C1)所示的化合物。

[0239] 【化42】

[0240] 

[0241] (式(C1)中,Q_1与式(2-2)中的Q_1含义相同)

[0242] 具有两个可与环氧基反应的羟基的二羟基化合物,可列举例如下述式(C2)所示的化合物。

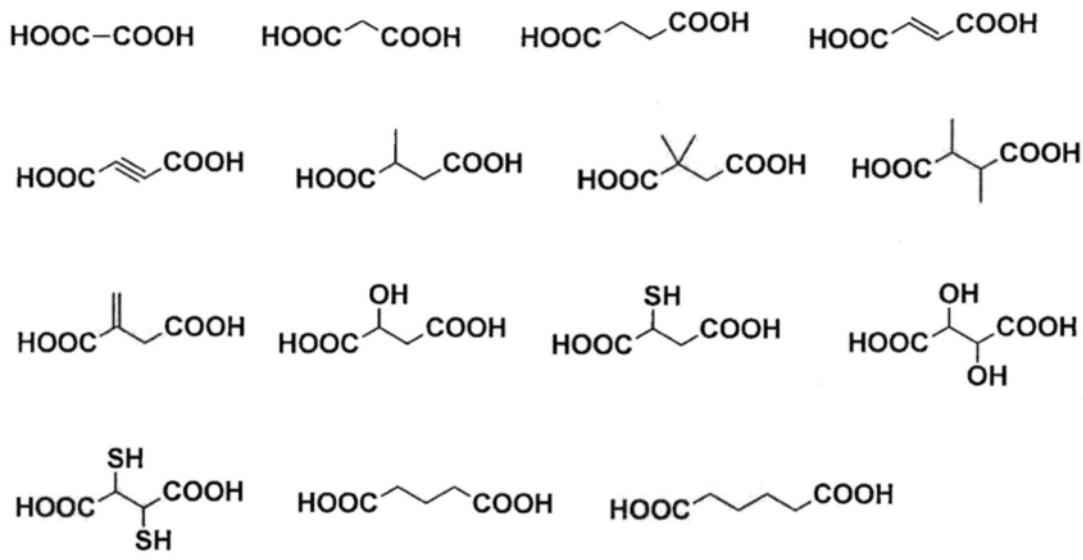
[0243] 【化43】

[0244] $HO-Q_1-OH$ (C2)

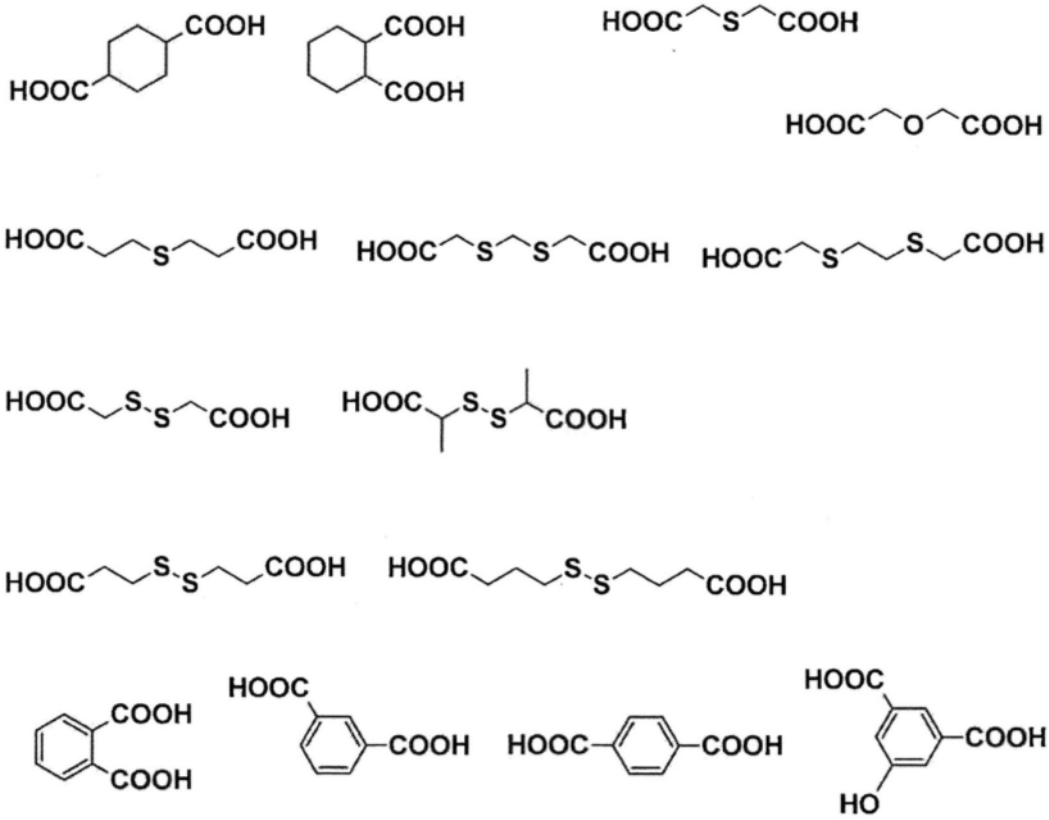
[0245] (式(C2)中,Q_1与式(2-2)中的Q_1含义相同)

[0246] 由式(C1)所示的化合物,可列举例如以下的化合物。

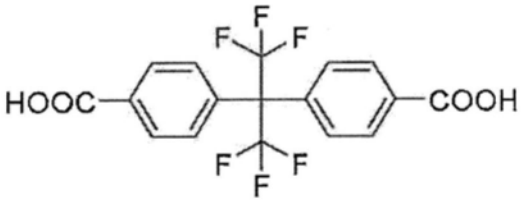
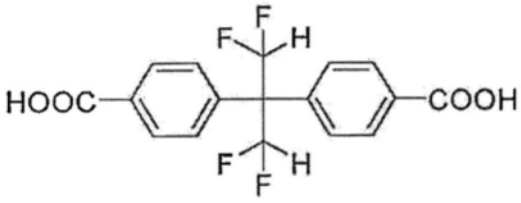
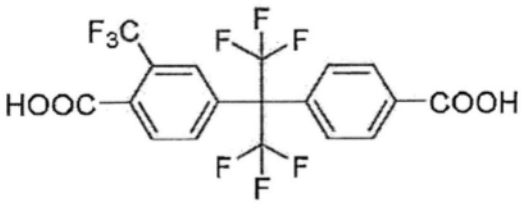
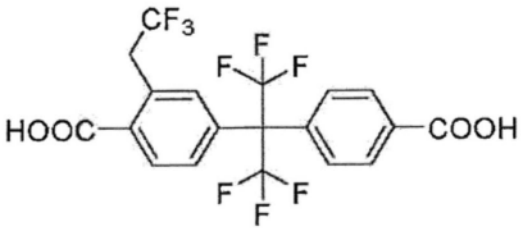
[0247] 【化44】



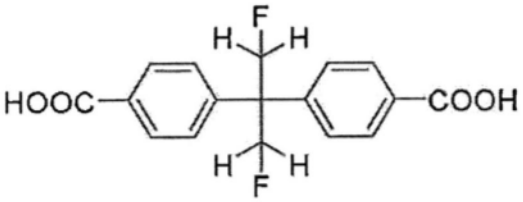
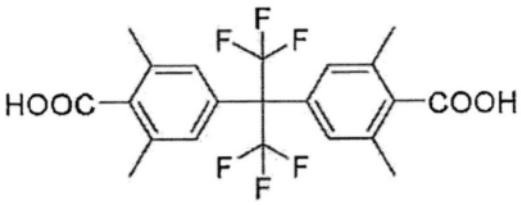
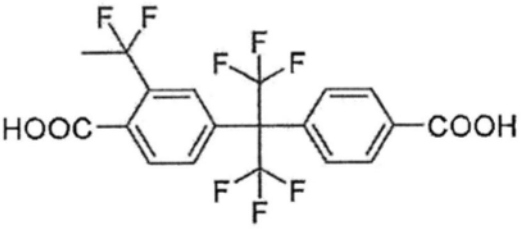
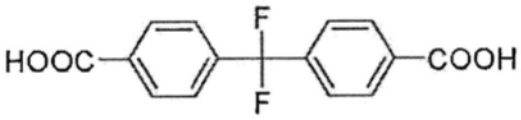
[0248]



[0249] 【化45】

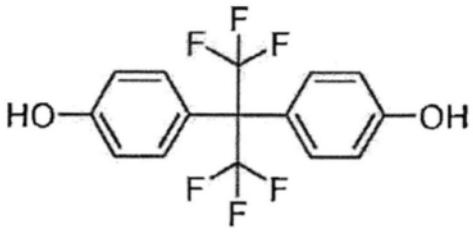
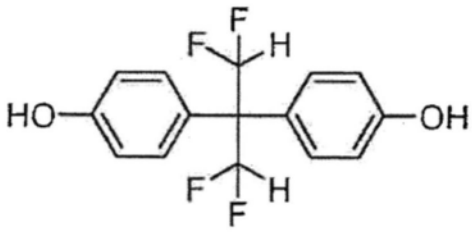
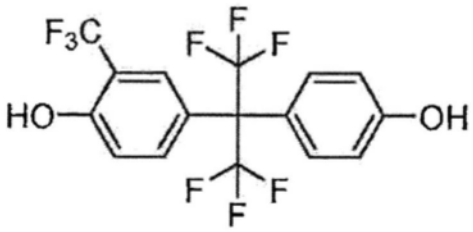
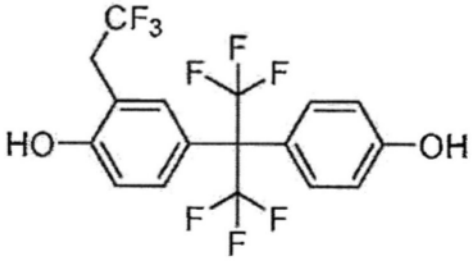





[0250]

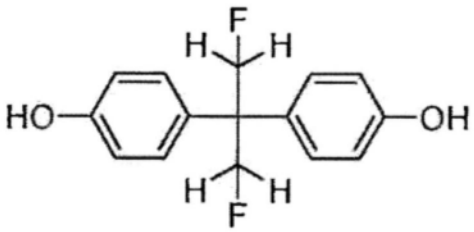
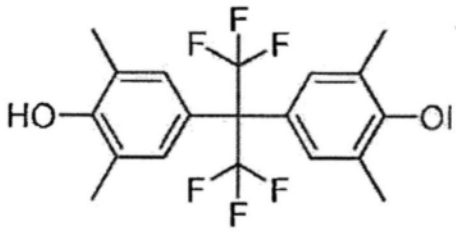
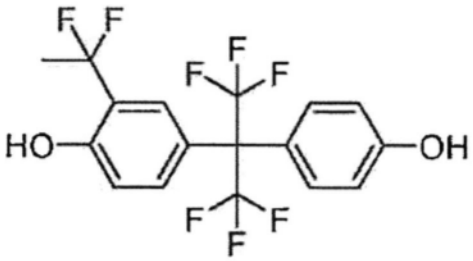
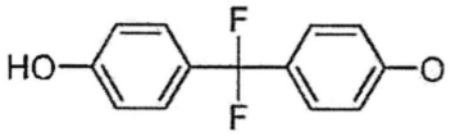





[0251] 由式(C2)所示的化合物,可列举例如以下的化合物。

[0252] 【化46】

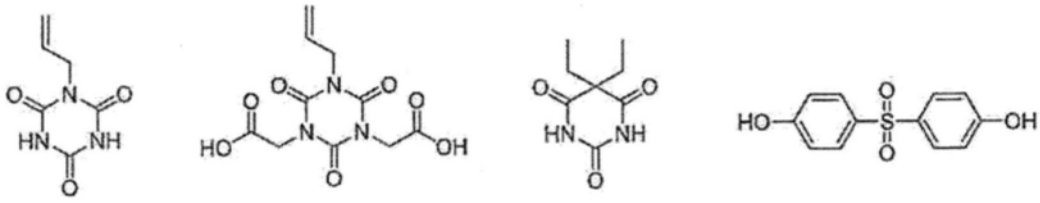





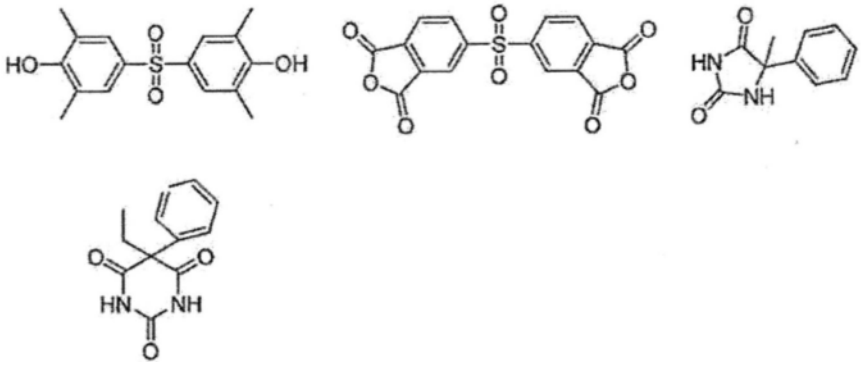
[0253]

[0254] 另外,用来制造包含芴结构的聚合物的单体,还可使用下述化合物。

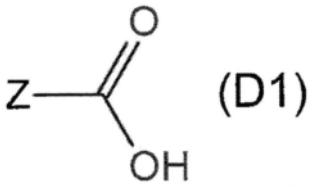
[0255] 【化47】



[0256] 

[0257] 具有一个羧基的单羧基化合物,可列举例如下述式(D1)所示的化合物。

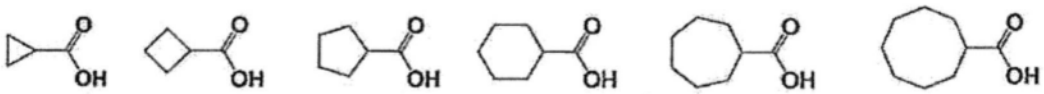
[0258] 【化48】

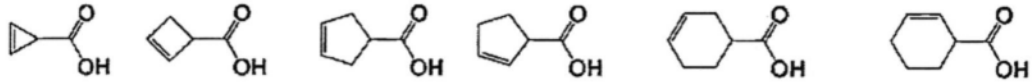
[0259] 

[0260] (式(D1)中,Z与式(Z)中的Z含义相同)

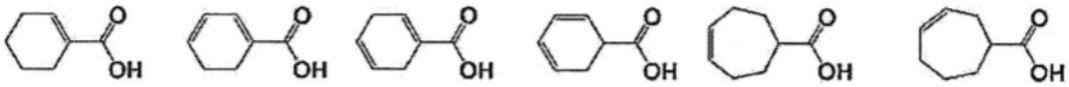
[0261] 由式(D1)所示的化合物,可列举例如以下的化合物。

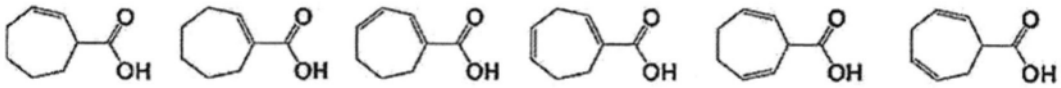
[0262] 【化49】

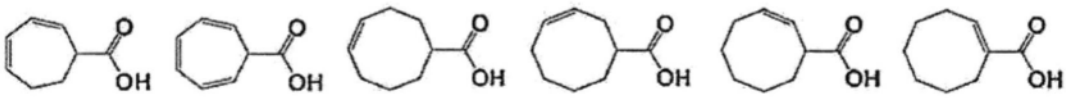




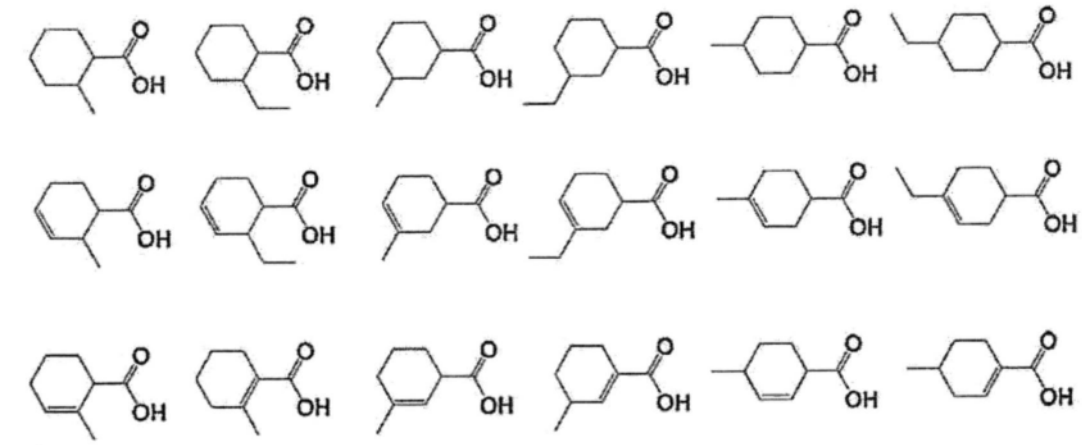
[0263]



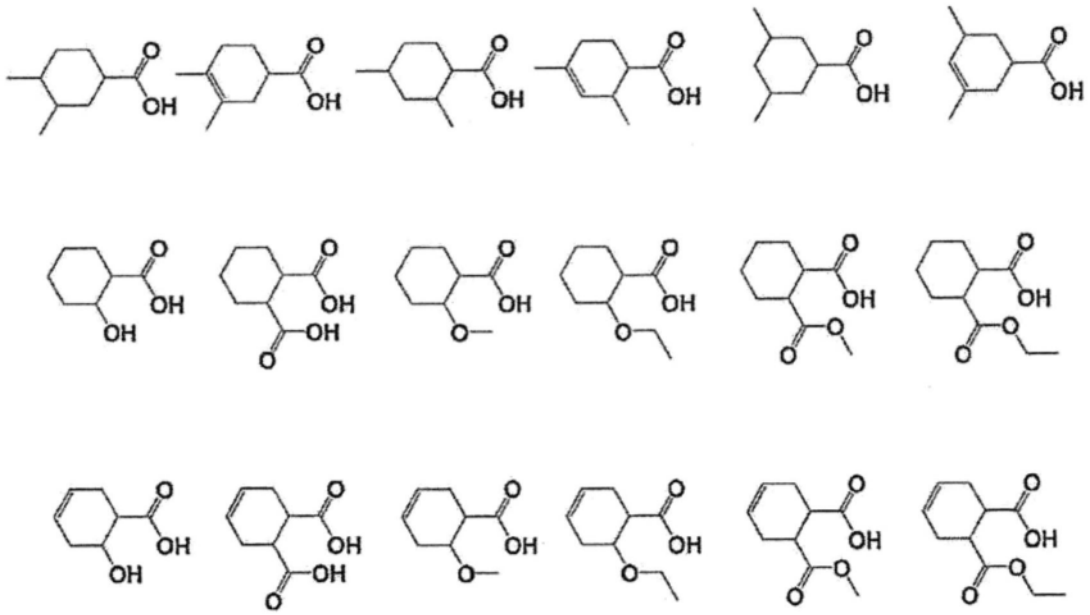




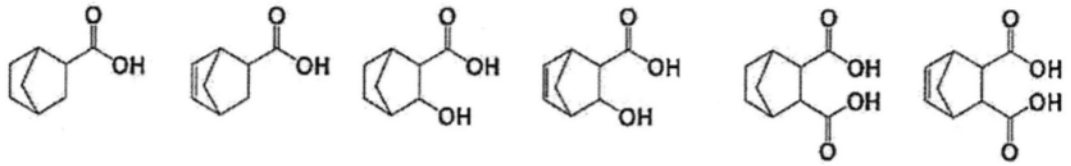
[0264] 【化50】



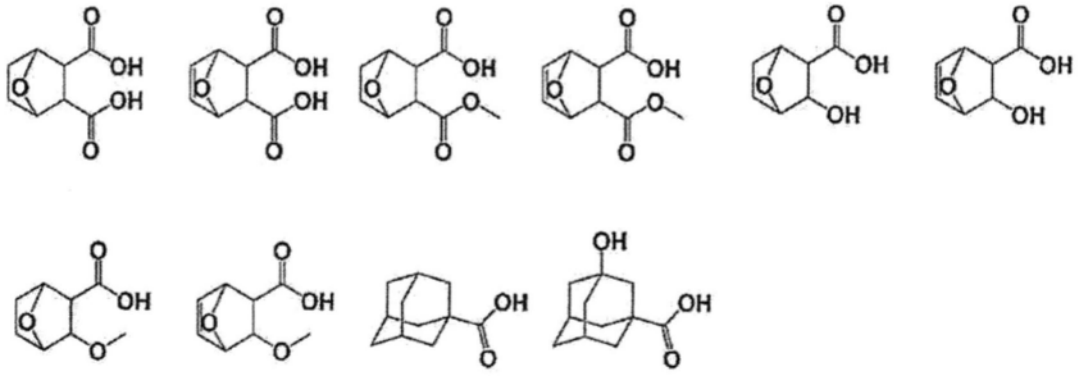
[0265]



[0266] 【化51】



[0267]



[0268] 对于包含芴结构的聚合物中的芴结构的比例没有受到特别限制,包含芴结构的单体相对于制造包含芴结构的聚合物时的全部单体的比例以10摩尔%～90摩尔%为优选,20摩尔%～80摩尔%为进而优选,30摩尔%～70摩尔%为特优选。

[0269] 此处,就单体而言,例如在上述制造方法例(i)～(iv)之中,以下的化合物相当于单体。

[0270] •由式(A1-1)所示的二羟基化合物

[0271] •具有两个环氧基的二环氧化合物

[0272] •由式(A1-2)所示的二环氧化合物

[0273] •具有两个羧基的二羧基化合物

[0274] •具有两个羟基的二羟基化合物

[0275] •具有一个羧基的单羧基化合物

[0276] 抗蚀剂下层膜形成用组合物中的包含芴结构的聚合物的含量没有受到特别限制,以相对于膜构成成分30质量%～95质量%为优选,50质量%～90质量%为进而优选,60质量%～85质量%为特优选。

[0277] 膜构成成分是指从抗蚀剂膜形成用组合物除去挥发成分(溶剂)后的成分。

[0278] ＜交联剂＞

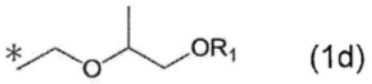
[0279] 抗蚀剂下层膜形成用组合物,从宜于得到本发明的效果的观点看来,以包含交联剂为优选。

[0280] 抗蚀剂下层膜形成用组合物中作为任意成分包含的交联剂,例如,具有本身单独发生反应的官能基。

[0281] 交联剂,可列举例如六甲氧甲基三聚氰胺、四甲氧甲基苯并胍胺、1,3,4,6-四(甲氧甲基)甘脲(四甲氧甲基甘脲)(POWDERLINK[注册商标]1174)、1,3,4,6-四(丁氧甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟甲基)甘脲、1,3-双(羟甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧甲基)脲及1,1,3,3-四(甲氧甲基)脲等。

[0282] 另外,交联剂还可为国际公开第2017/187969号公报所记载的一分子中具有2～6个与氮原子键结的下述式(1d)所示的取代基的含氮化合物。

[0283] 【化52】

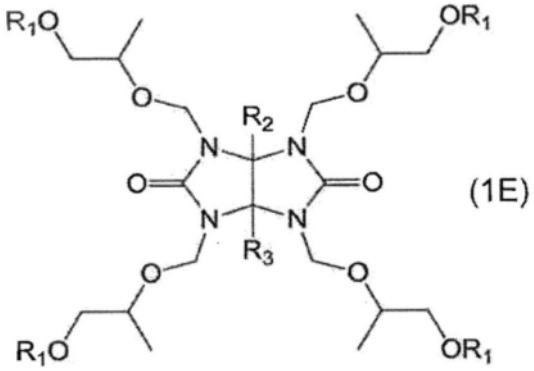
[0284] 

(1d)

[0285] (式(1d)中,R_1表示甲基或乙基,*表示与氮原子键结的连接键)

[0286] 一分子中具有2～6个由所述式(1d)所示的取代基的含氮化合物,可为下述式(1E)所示的甘脲衍生物。

[0287] 【化53】

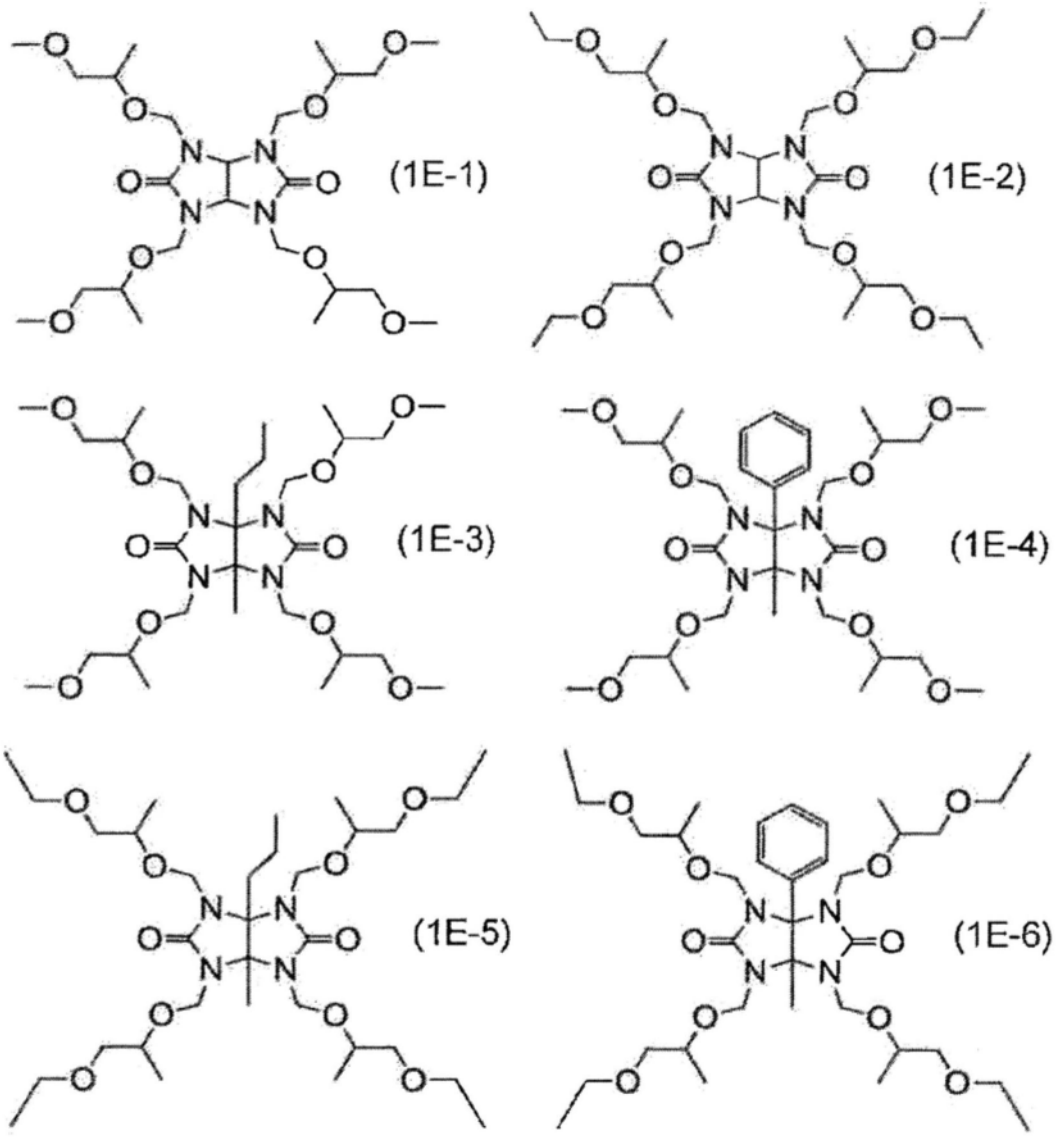
[0288] 

(1E)

[0289] (式(1E)中,四个R_1各自独立地表示甲基或乙基,R_2及R_3各自独立地表示氢原子、碳原子数1～4的烷基、或苯基)

[0290] 由所述式(1E)所示的甘脲衍生物,可列举例如下述式(1E-1)～式(1E-6)所示的化合物。

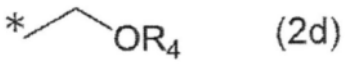
[0291] 【化54】

[0292] 
(1E-1)
(1E-2)
(1E-3)
(1E-4)
(1E-5)
(1E-6)

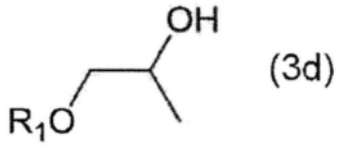
[0293] 一分子中具有2～6个由所述式(1d)所示的取代基的含氮化合物,可通过使一分子

中具有2～6个与氮原子键结的下述式(2d)所示的取代基的含氮化合物与下述式(3d)所示的至少一者化合物反应而获得。

[0294] 【化55】



[0295]



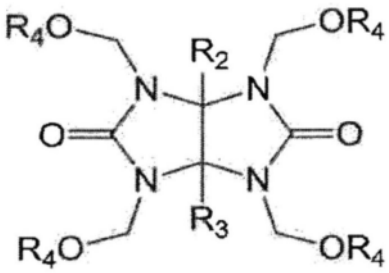
[0296] (式(2d)及式(3d)中,R_1表示甲基或乙基,R_4表示碳原子数1～4的烷基,＊表示与氮原子键结的连接键)

[0297] 由所述式(1E)所示的甘脲衍生物,可通过使下述式(2E)所示的甘脲衍生物与由所述式(3d)所示的至少一者化合物反应而获得。

[0298] 一分子中具有2～6个由所述式(2d)所示的取代基的含氮化合物,例如为下述式(2E)所示的甘脲衍生物。

[0299] 【化56】

[0300]

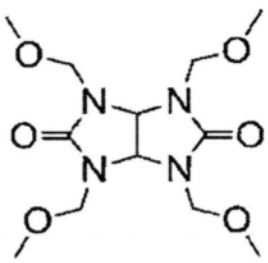


(2E)

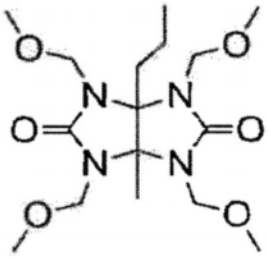
[0301] (式(2E)中,R_2及R_3各自独立地表示氢原子、碳原子数1～4的烷基、或苯基,R_4各自独立地表示碳原子数1～4的烷基)

[0302] 由所述式(2E)所示的甘脲衍生物,可列举例如下述式(2E-1)～式(2E-4)所示的化合物。此外,由所述式(3d)所示的化合物,可列举例如下述式(3d-1)及式(3d-2)所示的化合物。

[0303] 【化57】

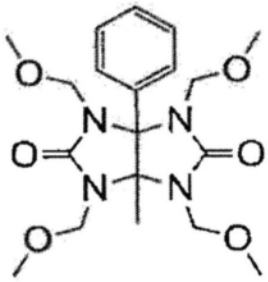


(2E-1)

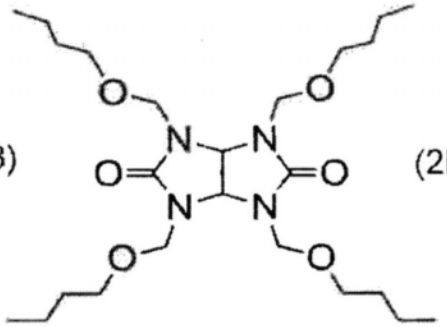


(2E-2)

[0304]



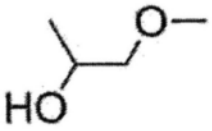
(2E-3)



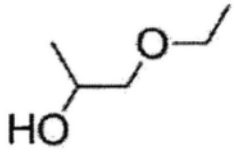
(2E-4)

[0305] 【化58】

[0306]



(3d-1)



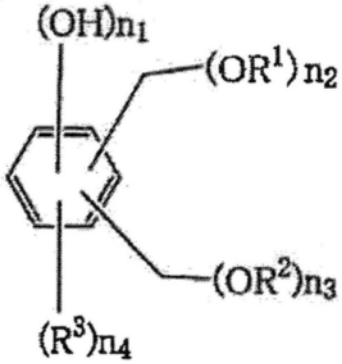
(3d-2)

[0307] 关于一分子中具有2～6个与所述氮原子键结的由式(1d)所示的取代基的含氮化合物所涉及的相关内容,WO2017/187969号公报的全部公开内容被援用于本发明中。

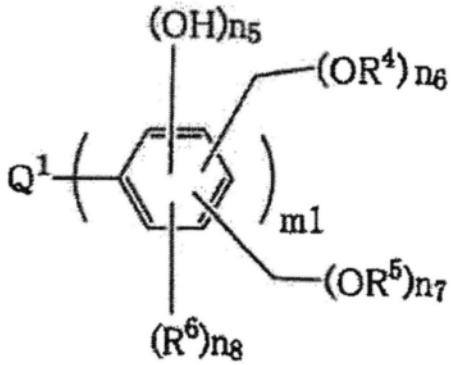
[0308] 另外,上述交联剂还可为国际公开2014/208542号公报所记载的下述式(G-1)或式(G-2)所示的交联性化合物。

[0309] 【化59】

[0310]



式(G－1)



式(G－2)

[0311] (式中,Q^1表示单键或m1价有机基,R^1及R^4分别表示碳原子数2～10的烷基、或具有碳原子数1～10的烷氧基的碳原子数2～10的烷基,R^2及R^5分别表示氢原子或甲基,R^3及R^6分别表示碳原子数1～10的烷基、或碳原子数6～40的芳基,

[0312] n1表示1≤n1≤3的整数,n2表示2≤n2≤5的整数,n3表示0≤n3≤3的整数,n4表示0≤n4≤3的整数,且3≤(n1+n2+n3+n4)≤6,

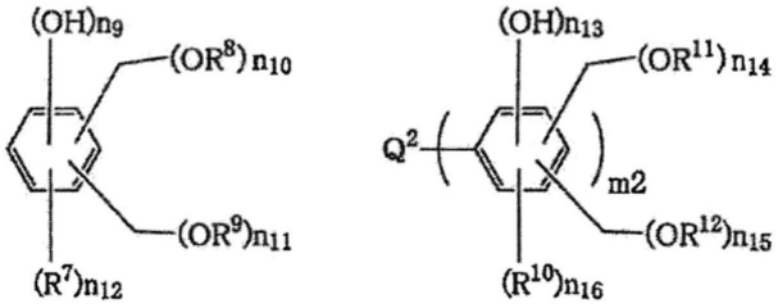
[0313] n5表示1≤n5≤3的整数,n6表示1≤n6≤4的整数,n7表示0≤n7≤3的整数,n8表示0≤n8≤3的整数,且2≤(n5+n6+n7+n8)≤5,

[0314] m1表示2～10的整数)

[0315] 由上述式(G-1)或式(G-2)所示的交联性化合物,可为通过使下述式(G-3)或式(G-4)所示的化合物与含羟基的醚化合物或碳原子数2～10的醇进行反应而得到的化合物。

[0316] 【化60】

[0317]



式(G－3) 式(G－4)

[0318] (式中,Q^2表示单键或m2价有机基,R^8、R^9、R^{11}及R^{12}分别表示氢原子或甲基,R^7及R^{10}分别表示碳原子数1～10的烷基,或碳原子数6～40的芳基,

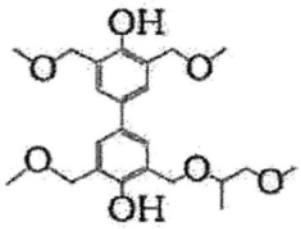
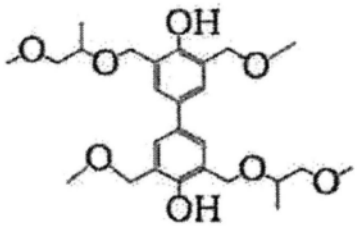
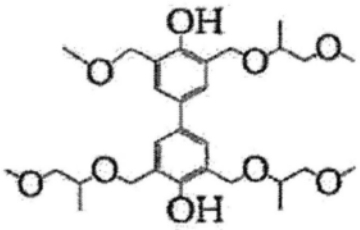
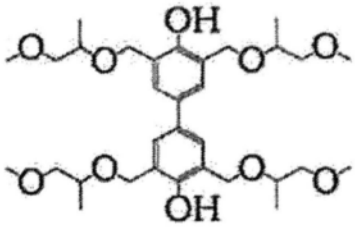
[0319] n9表示1≤n9≤3的整数,n10表示2≤n10≤5的整数,n11表示0≤n11≤3的整数,n12表示0≤n12≤3的整数,且3≤(n9+n10+n11+n12)≤6,

[0320] n13表示1≤n13≤3的整数,n14表示1≤n14≤4的整数,n15表示0≤n15≤3的整数,n16表示0≤n16≤3的整数,且2≤(n13+n14+n15+n16)≤5,

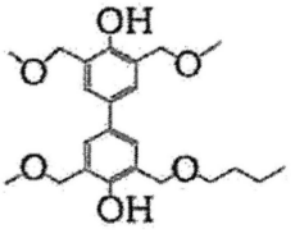
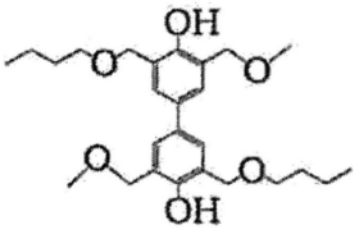
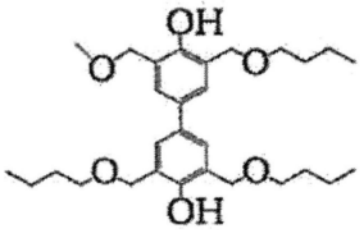
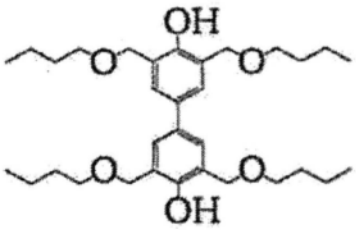
[0321] m2表示2～10的整数)

[0322] 由上述式(G-1)及式(G-2)所示的化合物可如以下例示。

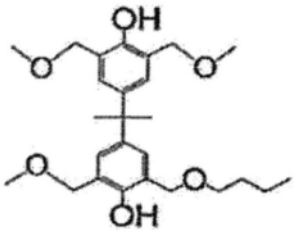
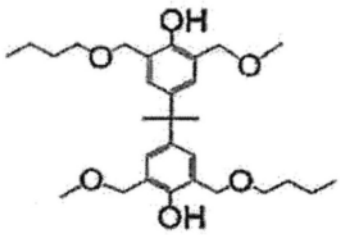
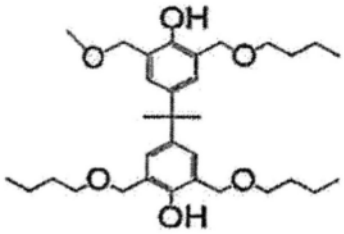
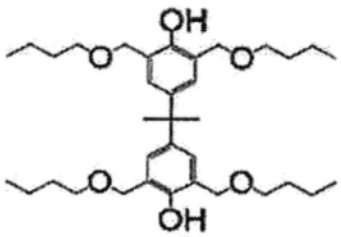
[0323] 【化61】

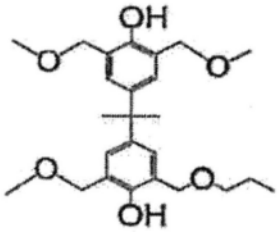
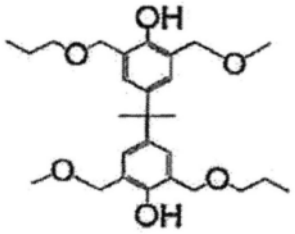
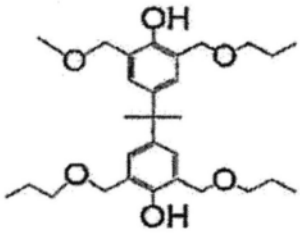
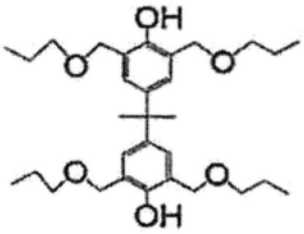
[0324]

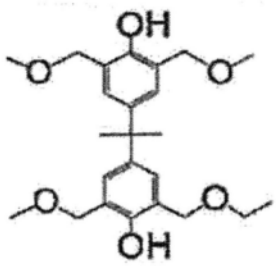
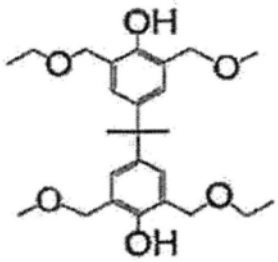
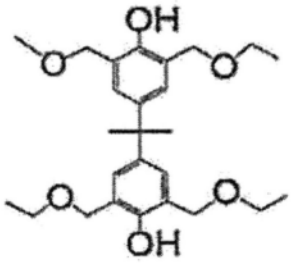
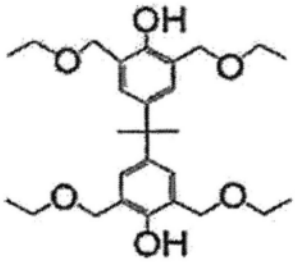
[0325] 【化62】

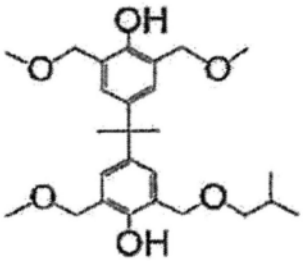
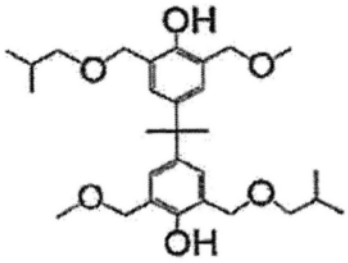
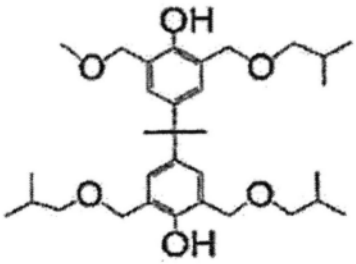
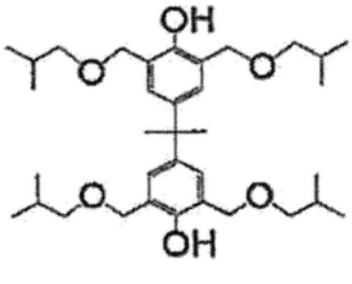
[0326]

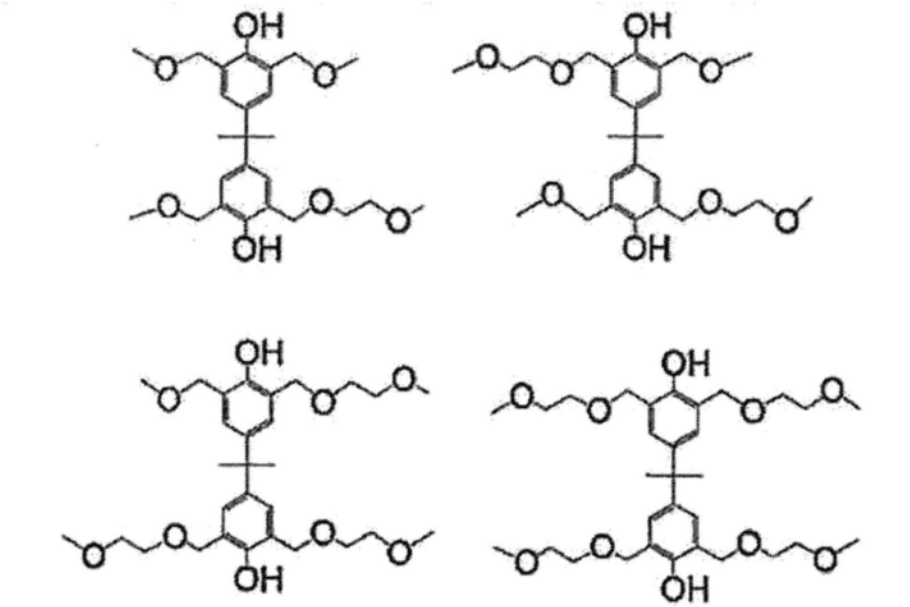
[0327] 【化63】

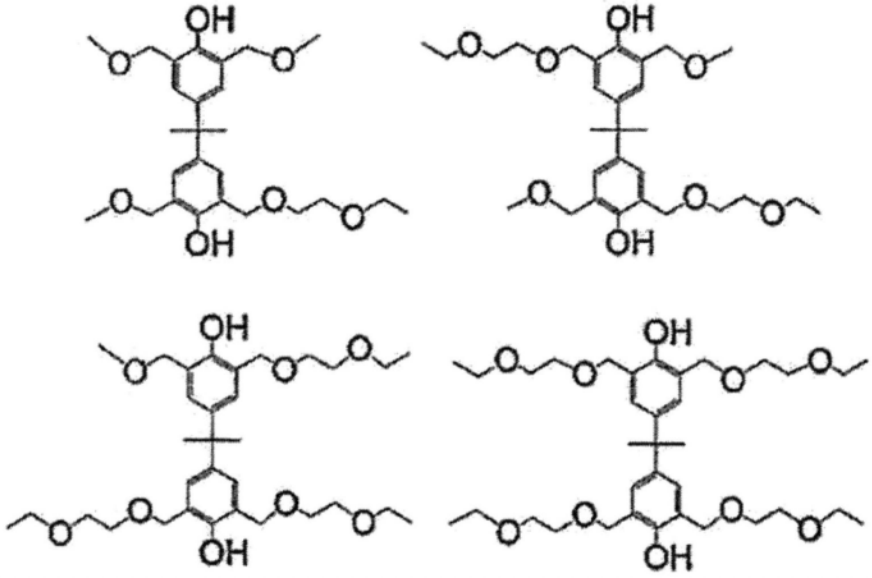
[0328]

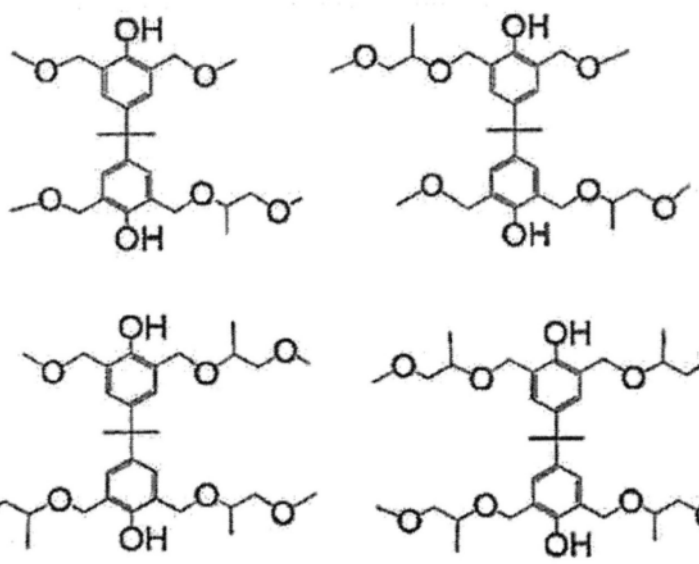
[0329] 【化64】



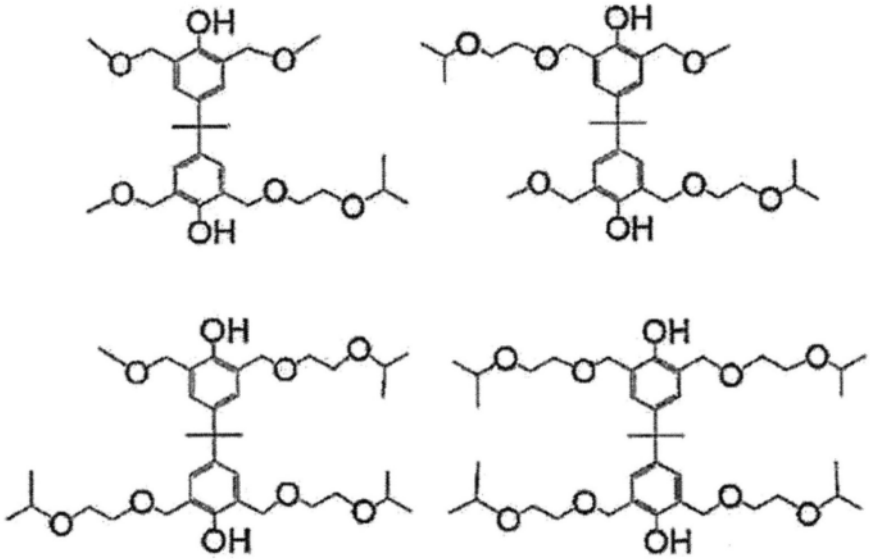
[0330]



[0331] 【化65】

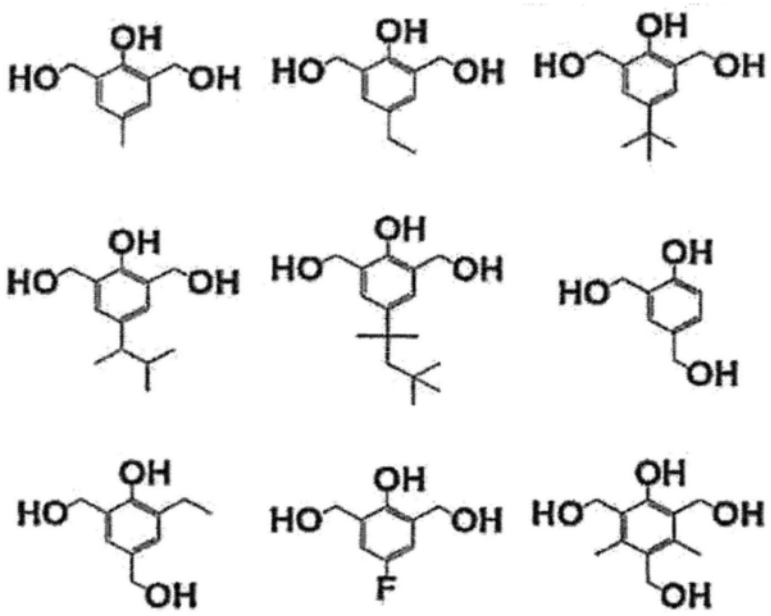


[0332]

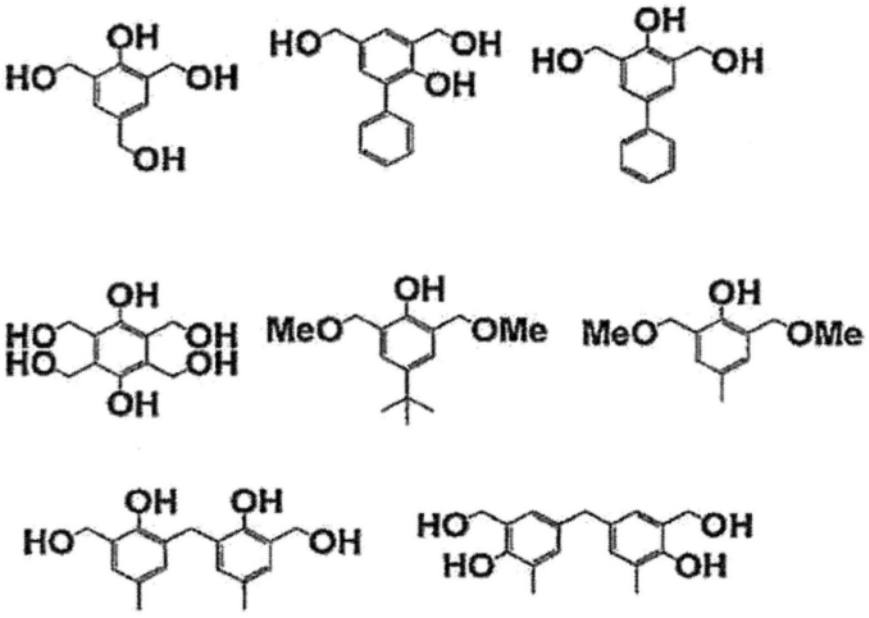


[0333] 式(G-3)及式(G-4)所示的化合物可如以下例示。

[0334] 【化66】

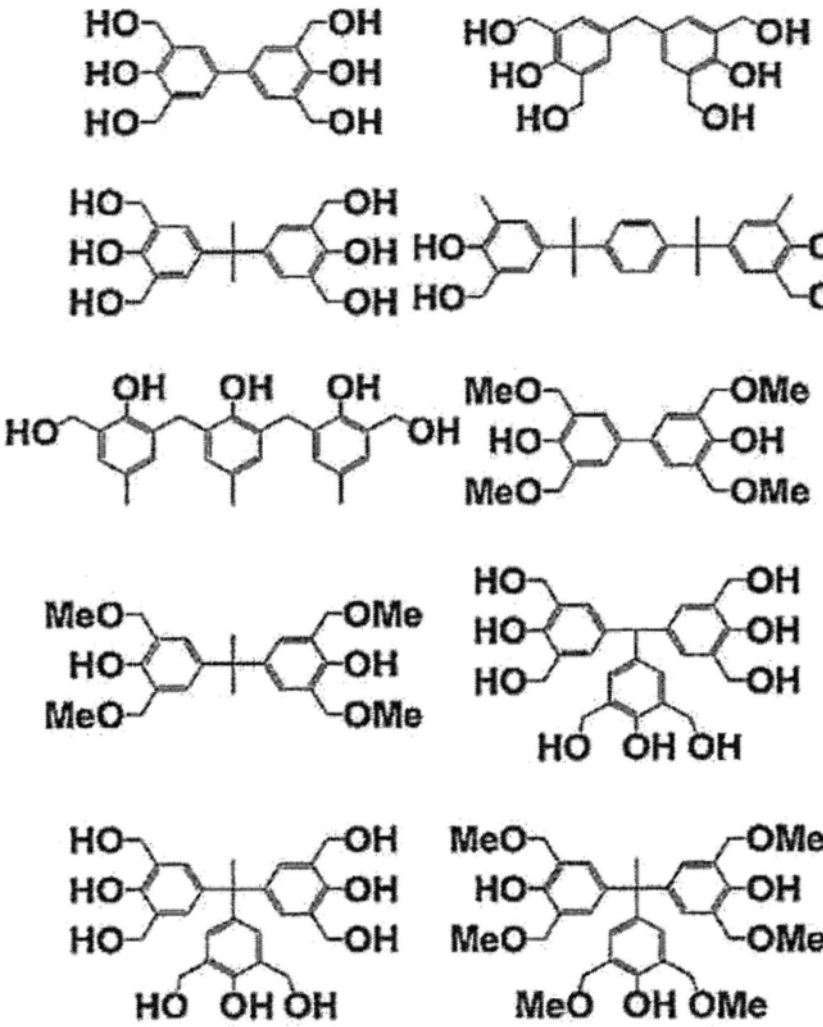


[0335]



[0336] 【化67】

[0337]



[0338] 式中,Me表示甲基。

[0339] 国际公开2014/208542号公报的全部公开内容被援引入本发明中。

[0340] 在使用所述交联剂的情况,抗蚀剂下层膜形成用组合物中的该交联剂的含有比例,相对于包含芴结构的聚合物,例如为1质量%～50质量%,优选5质量%～40质量%。

[0341] ＜固化催化剂＞

[0342] 抗蚀剂下层膜形成用组合物中作为任意成分包含的固化催化剂,可使用热产酸剂、光产酸剂的任一者,以使用热产酸剂为优选。

[0343] 作为热产酸剂,可列举例如对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸盐吡啶鎓(对甲苯磺酸吡啶鎓)、苯酚磺酸吡啶鎓、对羟基苯磺酸吡啶鎓(对苯酚磺酸吡啶鎓盐)、三氟甲磺酸吡啶鎓、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸等的磺酸化合物及羧酸化合物。

[0344] 作为光产酸剂,可列举例如鎓盐化合物、磺酰亚胺化合物及二磺酰基重氮甲烷化合物等。

[0345] 作为鎓盐化合物,可列举例如二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎓樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓樟脑磺酸盐及双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐等的碘鎓盐化合物及三苯基锍六氟锑酸盐、三苯基锍九氟正丁烷磺酸盐、三苯基锍樟脑磺酸盐及三

苯基锍三氟甲烷磺酸盐等的锍盐化合物等。

[0346] 作为磺酰亚胺化合物,可列举例如N-(三氟甲烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺及N-(三氟甲烷磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等。

[0347] 作为二磺酰基重氮甲烷化合物,可列举例如双(三氟甲基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷及甲基磺酰基-对甲苯磺酰基重氮甲烷等。

[0348] 固化催化剂可只使用一种,或将两种以上组合使用。

[0349] 在使用固化催化剂的情况,该固化催化剂的含有比例,相对于交联剂,例如为0.1质量%～50质量%,优选1质量%～30质量%。

[0350] ＜溶剂＞

[0351] 溶剂以一般半导体光刻步骤用药液所使用的有机溶剂为优选。具体而言,可列举乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羟乙酯、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、甲氧基环戊烷、苯甲醚、γ-丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺及N,N-二甲基乙酰胺。这些溶剂可单独使用或将两种以上组合使用。

[0352] 这些溶剂之中,以丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及环己酮为优选。特别是丙二醇单甲醚及丙二醇单甲醚乙酸酯为优选。

[0353] ＜其他成分＞

[0354] 抗蚀剂下层膜形成用组合物中,为了不产生小孔或条纹等,进一步提升对表面不均的涂布性,也可进一步添加表面活性剂。

[0355] 作为表面活性剂,可列举例如聚氧亚乙基月桂基醚、聚氧亚乙基硬脂基醚、聚氧亚乙基鲸蜡基醚、聚氧亚乙基油醚等的聚氧亚乙基烷醚类、聚氧亚乙基辛基苯酚醚、聚氧亚乙基壬基苯酚醚等的聚氧亚乙基烷基烯丙基醚类、聚氧亚乙基・聚氧亚丙基嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等的失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧亚乙基失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧亚乙基失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧亚乙基失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧亚乙基失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧亚乙基失水山梨糖醇三硬脂酸酯等的聚氧亚乙基失水山梨糖醇脂肪酸酯类等的非离子系表面活性剂、FTOPEF301、EF303、EF352(TochemProducts株式会社制,商品名)、MEGAFACF171、F173、R-30(DIC株式会社制,商品名)、FluoradFC430、FC431(住友3M株式会社制,商品名)、AsahiguardAG710、SurflonS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子株式会社制,商品名)等的氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业株式会社制)等。

[0356] 这些表面活性剂的混配量没有受到特别限制,相对于抗蚀剂下层膜形成用组合物

的全部固体成分,通常为2.0质量%以下,优选1.0质量%以下。

[0357] 这些表面活性剂可单独添加,还可添加两种以上的组合。

[0358] 抗蚀剂下层膜形成用组合物所包含的膜构成成分,也即所述溶剂除外的成分,例如抗蚀剂下层膜形成用组合物的0.01质量%～10质量%。

[0359] EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物,宜用于膜厚为10nm以下的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜的形成。

[0360] (EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜)

[0361] 本发明的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜(以下会有简称为"抗蚀剂下层膜"的情形)是所述EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物的固化物。

[0362] 抗蚀剂下层膜,可通过例如将所述EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布于半导体基板上并且烧成来制造。

[0363] 涂布抗蚀剂下层膜形成用组合物的半导体基板,可列举例如硅晶圆、锗晶圆及砷化镓、磷化铟、氮化镓、氮化铟、氮化铝等的化合物半导体晶圆。

[0364] 在使用表面形成无机膜的半导体基板的情况,该无机膜,可通过例如ALD(原子层堆积)法、CVD(化学气相沉积)法、反应性溅镀法、离子镀法、真空蒸镀法、旋转涂布法(旋涂玻璃法:SOG)形成。作为所述无机膜,可列举例如多晶硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、硼磷硅玻璃(BPSG,Boro-PhosphoSilicate Glass)膜、氮化钛膜、氮氧化钛膜、钨膜、氮化镓膜及砷化镓膜。

[0365] 在这样的半导体基板上,通过旋涂机、涂布机等的适当的涂布方法涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物。然后,使用热板等的加热手段来烘烤,形成抗蚀剂下层膜。烘烤条件可由烘烤温度100℃～400℃、烘烤时间0.3分钟～60分钟之中适当地选择。适宜的情况,烘烤温度为120℃～350℃、烘烤时间为0.5分钟～30分钟,进而优选的情况,烘烤温度为150℃～300℃、烘烤时间为0.8分钟～10分钟。

[0366] 抗蚀剂下层膜的膜厚,例如为0.001μm(1nm)～10μm、0.002μm(2nm)～1μm、0.005μm(5nm)～0.5μm(500nm)、0.001μm(1nm)～0.05μm(50nm)、0.002μm(2nm)～0.05μm(50nm)、0.003μm(3nm)～0.05μm(50nm)、0.004μm(4nm)～0.05μm(50nm)、0.005μm(5nm)～0.05μm(50nm)、0.003μm(3nm)～0.03μm(30nm)、0.003μm(3nm)～0.02μm(20nm)、0.005μm(5nm)～0.02μm(20nm)、0.005μm(5nm)～0.02μm(20nm)、0.003μm(3nm)～0.01μm(10nm)、0.005μm(5nm)～0.01μm(10nm)、0.003μm(3nm)～0.006μm(6nm),或0.005μm(5nm)。

[0367] 本说明书中的抗蚀剂下层膜的膜厚测定方法如以下所述。

[0368] • 测定装置名:椭圆偏光式膜厚测定装置RE-3100(SCREEN株式会社)

[0369] • SWE(单波长椭圆偏光仪)模式

[0370] • 8点的算术平均(例如在晶圆X方向上以1cm为间隔取8点进行测定)

[0371] (半导体加工用基板)

[0372] 本发明的半导体加工用基板,具备:半导体基板,及本发明的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜。

[0373] 半导体基板,可列举例如所述半导体基板。

[0374] 抗蚀剂下层膜,配置于例如半导体基板上。

[0375] (半导体元件的制造方法、图案形成方法)

[0376] 本发明的半导体元件的制造方法,至少包含以下的步骤。

[0377] •在半导体基板上,使用本发明的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的步骤;以及

[0378] •在抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的步骤

[0379] 本发明的图案形成方法,至少包含以下的步骤。

[0380] •在半导体基板上,使用本发明的EB或EUV光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物形成抗蚀剂下层膜的步骤、

[0381] •在抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的步骤

[0382] •对抗蚀剂膜照射EB或EUV,接下来让抗蚀剂膜显影,得到抗蚀剂图案的步骤;以及

[0383] •使用抗蚀剂图案为掩模,蚀刻抗蚀剂下层膜的步骤

[0384] 通常在抗蚀剂下层膜上形成有抗蚀剂膜。

[0385] 抗蚀剂膜的膜厚,以200nm以下为优选,150nm以下为进而优选,100nm以下为更优选,80nm以下为特优选。另外,抗蚀剂膜的膜厚,以10nm以上为优选,20nm以上为进而优选,30nm以上为特优选。

[0386] 对于抗蚀剂膜的形成方法并不受特别限制。

[0387] 在抗蚀剂下层膜上例如通过周知的方法涂布、烧成所形成的抗蚀剂膜,只要能够感应照射所使用的EB或EUV,则并无特别限定。可使用负型光致抗蚀剂及正型光致抗蚀剂中的任一者。

[0388] 此外,在本说明书之中,感应EB的抗蚀剂也称为光致抗蚀剂。

[0389] 光致抗蚀剂,已知有由酚醛树脂与1,2-萘醌重氮磺酸酯所形成的正型光致抗蚀剂;由具有通过酸而分解,使碱溶解速度提高的基团的粘结剂与光产酸剂所形成的化学放大型光致抗蚀剂;由通过酸而分解,使光致抗蚀剂的碱溶解速度提高的低分子化合物、碱可溶性粘结剂与光产酸剂所形成的化学放大型光致抗蚀剂;由具有通过酸而分解,使碱溶解速度提高的基团的粘结剂、通过酸而分解,使光致抗蚀剂的碱溶解速度提高的低分子化合物与光产酸剂所形成的化学放大型光致抗蚀剂;含有金属元素的抗蚀剂等。可列举例如JSR株式会社制的商品V146G、Shipley公司制的商品APEX-E、住友化学株式会社制的商品PAR710及信越化学工业株式会社制的商品AR2772、SEPR430等。另外还可列举例如Proc.SPIE,Vol.3999,330-334(2000)、Proc.SPIE,Vol.3999,357-364(2000)或Proc.SPIE,Vol.3999,365-374(2000)所记载的含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

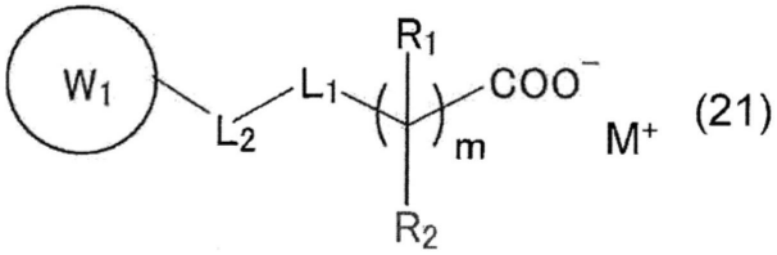
[0390] 另外,还可使用WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、日本特开2018-180525、WO2018/190088、日本特开2018-070596、日本特开2018-028090、日本特开2016-153409、日本特开2016-130240、日本特开2016-108325、日本特开2016-047920、日本特开2016-035570、日本特开2016-035567、日本特开2016-035565、日本特开2019-101417、日本特开2019-117373、日本特开2019-052294、日本特开2019-008280、日本特开2019-008279、日本特开2019-003176、日本特开2019-003175、日本特开2018-197853、日本特开

2019-191298、日本特开2019-061217、日本特开2018-045152、日本特开2018-022039、日本特开2016-090441、日本特开2015-10878、日本特开2012-168279、日本特开2012-022261、日本特开2012-022258、日本特开2011-043749、日本特开2010-181857、日本特开2010-128369、WO2018/031896、日本特开2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、日本特开2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、日本特开2016-29498、日本特开2011-253185等所记载的抗蚀剂组合物、感放射性树脂组合物、以有机金属溶液为基础的高解像度图型化组合物等的所谓的抗蚀剂组合物、含有金属的抗蚀剂组合物,然而不受这些限制。

[0391] 作为抗蚀剂组合物,可列举例如以下的组合物。

[0392] 感活性光线性或感放射线性树脂组合物,包含由下述通式(21)所示的化合物和具有含酸分解性基的重复单元的树脂A,且在该酸分解性基中极性基被能够通过酸的作用而脱离的保护基保护了。

[0393] 【化68】

[0394] 

[0395] 通式(21)中,m表示1～6的整数。

[0396] R_1及R_2各自独立地表示氟原子或全氟烷基。

[0397] L_1表示-O-、-S-、-COO-、$-SO_2-$,或$-SO_3-$。

[0398] L_2表示可具有取代基的亚烷基或单键。

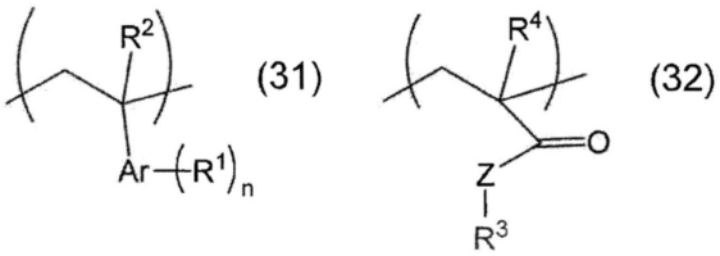
[0399] W_1表示可具有取代基的环状有机基。

[0400] M^+表示阳离子。

[0401] 极紫外线或电子束光刻用金属含有膜形成组合物,含有:具有金属-氧共价键的化合物,及溶剂,构成上述化合物的金属元素属于周期表第3族～第15族的第3周期～第7周期。

[0402] 感放射线性树脂组合物含有:具有下述式(31)所示的第1结构单元及包含下述式(32)所示的酸解离性基的第2结构单元的聚合物,及产酸剂。

[0403] 【化69】

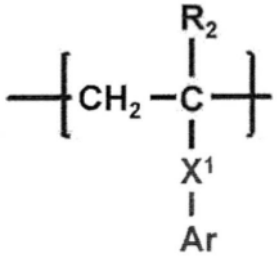
[0404] 

[0405] (式(31)中,Ar是由碳原子数6～20的芳香烃除去(n+1)个氢原子后的基团,R^1为羟基、磺酰基或碳原子数1～20的一价有机基,n为0～11的整数,在n为2以上的情况,多个R^1可相同或不同,R^2为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基,式(32)中,R^3为包含上述酸解离性基的碳原子数1～20的一价基,Z为单键、氧原子或硫原子,R^4为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲

基)

[0406] 作为抗蚀剂组合物,含有:产酸剂及包含具有环状碳酸酯结构的结构单元、由下述式所表示的结构单元及具有酸不稳定基的结构单元的树脂(A1)。

[0407] 【化70】

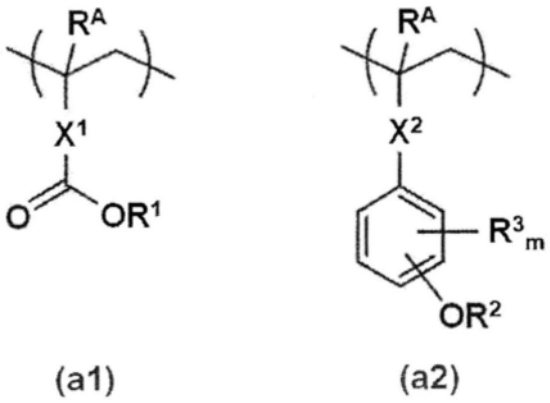
[0408] 

[0409] [式中,R^2表示可具有卤素原子的碳原子数1～6的烷基、氢原子或卤素原子,X^1表示单键、-CO-O-*或-CO-NR^4-*,*表示-Ar的连接键,R^4表示氢原子或碳原子数1～4的烷基,Ar表示可具有选自羟基及羧基中的一种以上的基的碳原子数6～20的芳香族烃基。]

[0410] 作为抗蚀剂膜,可列举例如以下。

[0411] 包含基础树脂的抗蚀剂膜,该基础树脂包含下述式(a1)所示的重复单元及/或下述式(a2)所示的重复单元,及通过曝光产生结合于聚合物主链的酸的重复单元。

[0412] 【化71】

[0413] 

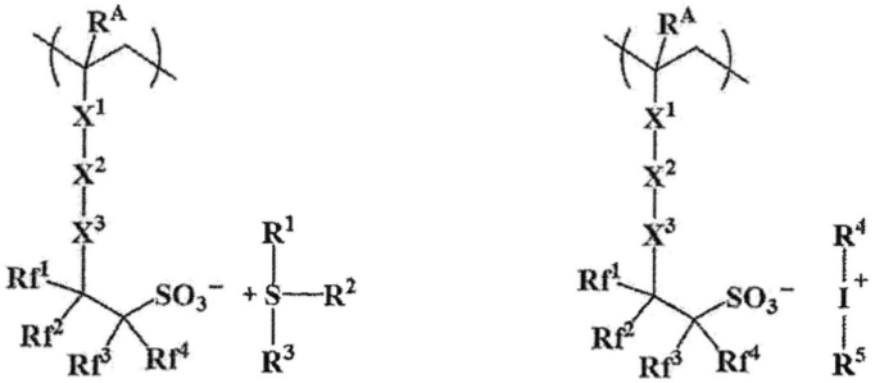
(a1) (a2)

[0414] (式(a1)及式(a2)中,R^A各自独立地为氢原子或甲基,R^1及R^2各自独立地表示碳原子数4～6的叔烷基,R^3各自独立地为氟原子或甲基,m为0～4的整数,X^1为单键、亚苯基或亚萘基、酯键、内酯环、包含选自亚苯基及亚萘基中的至少一者的碳原子数1～12的连结基,X^2为单键、酯键或酰胺键)

[0415] 作为抗蚀剂材料,可列举例如以下。

[0416] 包含具有下述式(b1)或式(b2)所示的重复单元的聚合物的抗蚀剂材料。

[0417] 【化72】

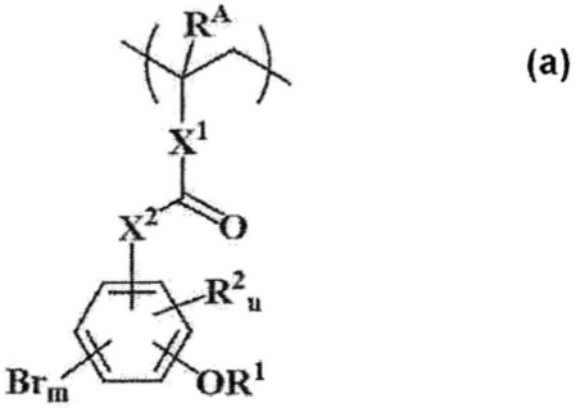
[0418] 

(b1) (b2)

[0419] (式(b1)及式(b2)中,R^A为氢原子或甲基,X^1为单键或酯基,X^2为直链状、分支状或环状碳原子数1～12的亚烷基或碳原子数6～10的亚芳基,构成该亚烷基的亚甲基的一部分可被醚基、酯基或含有内酯环的基团取代,另外,X^2所含的至少一个氢原子被溴原子取代,X^3为单键、醚基、酯基、碳原子数1～12的直链状、分支状或环状亚烷基,构成该亚烷基的亚甲基的一部分可被醚基或酯基取代,Rf^1～Rf^4各自独立地为氢原子、氟原子或三氟甲基,而至少一个为氟原子或三氟甲基,另外,Rf^1及Rf^2可合在一起形成羰基,R^1～R^5各自独立地为直链状、分支状或环状碳原子数1～12的烷基、直链状、分支状或环状碳原子数2～12的烯基、碳原子数2～12的炔基、碳原子数6～20的芳基、碳原子数7～12的芳烷基、碳原子数7～12的芳香氧基烷基,这些基团的氢原子的一部分或全部可被羟基、羧基、卤素原子、侧氧基、氰基、酰氨基、硝基、磺酸内酯基、砜基或含有锍盐的基团取代,构成这些基团的亚甲基的一部分可被醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代,另外,R^1还可与R^2键结,并与其所键结的硫原子一起形成环)

[0420] 一种包含基础树脂的抗蚀剂材料,该基础树脂包含含下述式(a)所示的重复单元的聚合物。

[0421] 【化73】

[0422] 

(a)

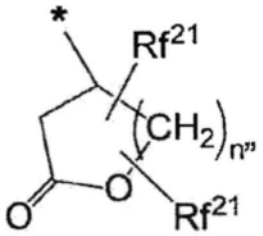
[0423] (式(a)中,R^A为氢原子或甲基,R^1为氢原子或酸不稳定基,R^2为直链状、分支状或环状碳原子数1～6的烷基,或溴以外的卤素原子,X^1为单键或亚苯基、可包含酯基或内酯环的直链状、分支状或环状的碳原子数1～12的亚烷基,X^2为-O-、-O-CH_2-或-NH-,m为1～4的整数,u为0～3的整数,但是,m+u为1～4的整数)

[0424] 一种通过曝光产生酸,通过酸的作用对显影液的溶解性发生变化的抗蚀剂组合

物,含有:通过酸的作用,对显影液的溶解性发生变化的基材成分(A),及对于碱显影液表现出分解性的氟添加剂成分(F),

[0425] 所述氟添加剂成分(F),含有具有包含碱解离性基的结构单元(f1)与包含由下述通式(f2-r-1)所示的基的结构单元(f2)的氟树脂成分(F1)。

[0426] 【化74】

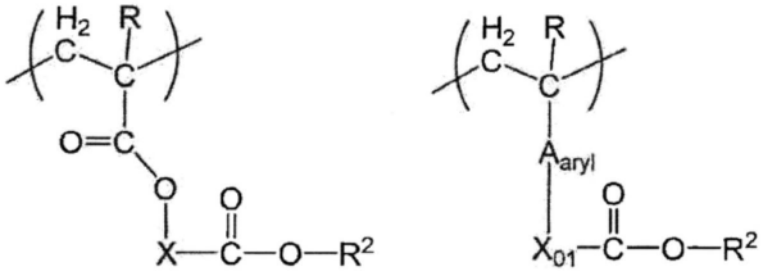
[0427] 

(f2-r-1)

[0428] [式(f2-r-1)中,Rf^{21}各自独立地为氢原子、烷基、烷氧基、羟基、羟烷基或氰基,n”为0～2的整数,*为连接键]

[0429] 所述结构单元(f1),包含由下述通式(f1-1)所示的结构单元,或由下述通式(f1-2)所示的结构单元。

[0430] 【化75】

[0431] 

(f1-1) (f1-2)

[0432] [式(f1-1)、(f1-2)中,R各自独立地为氢原子、碳原子数1～5的烷基或碳原子数1～5的卤化烷基,X为不具有酸解离性部位的二价连结基,A_{aryl}为可具有取代基的二价芳香族环式基。X_{01}为单键或二价连结基,R^2各自独立地为具有氟原子的有机基]

[0433] 涂覆、涂覆溶液及涂覆组合物,可列举例如以下。

[0434] 包含通过金属碳键结及/或金属羧酸根键结具有有机配体的金属氧-羟基网络的涂覆。

[0435] 一种无机氧/羟基基础的组合物。

[0436] 一种涂覆溶液,包含:有机溶剂;第一有机金属组合物,其是由式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$(此处,0＜z≤2及0＜(z+x)≤4)、式R’nSnX_{4-n}(此处,n＝1或2)或其混合物表示,此处,R及R’独立地为具有1～31个碳原子的烃基,及X为具有对Sn的水解性键结的配体或其组合;以及水解性金属化合物,其由式MX’v(此处,M为选自元素周期表第2～16族的金属,v＝2～6的数,X’为具有水解性M-X键结的配体或其组合)表示。

[0437] 涂覆溶液,包含有机溶剂,及由式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$(式中,0＜x＜3)所示的第1有机金属化合物,并且所述溶液中含有约0.0025M～约1.5M的锡,R为具有3～31个碳原子的烷基或环烷基,所述烷基或环烷基是在仲级或叔碳原子结合于锡。

[0438] 一种无机图案形成用前体水溶液,其包含水、金属亚氧化物阳离子、多原子无机阴

离子、含有过氧化物基的感放射线配体的混合物而成。

[0439] EB或EUV的照射,是透过例如用来形成既定图案的掩模(reticle)来进行的。本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物适用于EB(电子束)或EUV(极紫外线:13.5nm)照射用,以适用于EUV(极紫外线)曝光用为优选。

[0440] EB的照射能量及EUV的曝光量并不受特别限制。

[0441] 在EB或EUV的照射后且在显影之前,也可进行烘烤(PEB:Post Exposure Bake)。

[0442] 烘烤温度没有受到特别限制,以60℃～150℃为优选,70℃～120℃为进而优选,75℃～110℃为特优选。

[0443] 烘烤时间没有受到特别限制,以1秒钟～10分钟为优选,10秒钟～5分钟为进而优选,30秒钟～3分钟为特优选。

[0444] 显影时可使用例如碱显影液。

[0445] 显影温度,可列举例如5℃～50℃。

[0446] 显影时间,可列举例如10秒钟～300秒钟。

[0447] 碱显影液,可使用例如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等的无机碱类、乙胺、正丙胺等的伯胺类、二乙胺、二正丁胺等的仲胺类、三乙胺、甲基二乙胺等的叔胺类、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等的醇胺类、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等的季铵盐、吡咯、哌啶等的环状胺类等的碱类的水溶液。此外,在上述碱类的水溶液中,也可适量添加异丙醇等的醇类、非离子系等的表面活性剂来使用。这些之中,合适的显影液为季铵盐的水溶液,更优选为四甲基氢氧化铵的水溶液及胆碱的水溶液。此外,在这些显影液中还可加入表面活性剂等。也可使用以乙酸丁酯等的有机溶剂代替碱显影液来进行显影,让光致抗蚀剂的碱溶解速度并未提升的部分显影的方法。

[0448] 接下来,以所形成的抗蚀剂图案作为掩模来蚀刻抗蚀剂下层膜。蚀刻可为干式蚀刻或湿式蚀刻,以干式蚀刻为优选。

[0449] 在所使用的半导体基板的表面形成有所述无机膜的情况,使该无机膜的表面露出,在所使用的半导体基板的表面并未形成所述无机膜的情况,使该半导体基板的表面露出。然后经过将半导体基板通过周知的方法(干式蚀刻法等)加工的步骤,制造出半导体装置。

[0450] 实施例

[0451] 接下来,列举实施例具体说明本发明的内容,然而本发明并不受这些例子限定。

[0452] 下述合成例所示出的聚合物的重均分子量,是由凝胶渗透色谱(以下简称为GPC)得到的测定结果。测定时使用了东曹株式会社制的GPC装置,测定条件等如以下所述。

[0453] GPC管柱:ShodexKF803L、ShodexKF802、ShodexKF801[注册商标](昭和电工株式会社)

[0454] 管柱温度:40℃

[0455] 溶剂:四氢呋喃(THF)

[0456] 流量:1.0ml/分钟

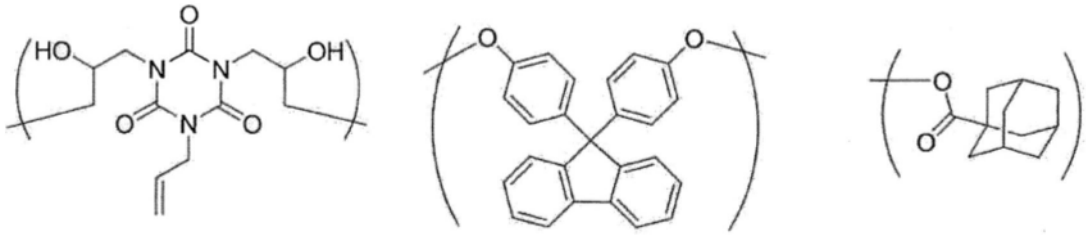
[0457] 标准试样:聚苯乙烯(东曹株式会社制)

[0458] ＜合成例1＞

[0459] 在反应容器中,将异氰脲酸单烯丙基二缩水甘油基酯(四国化成工业株式会社制)

5.00g、9,9-双(4-羟苯基)芴(东京化成工业株式会社制)5.32g、金刚烷羧酸(东京化成工业株式会社制)0.96g及四丁基溴化鏻(ACROSS公司制)0.21g加入丙二醇单甲醚79.00g中,使它们溶解。将反应容器氮气置换后,在105℃下使其反应24小时,得到聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不会产生白浊等,对丙二醇单甲醚的溶解性良好。进行GPC分析的结果,所得到的溶液中的聚合物,以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为8000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(1a)、(2a)及(3a)所示的结构单元。

[0460] 【化76】

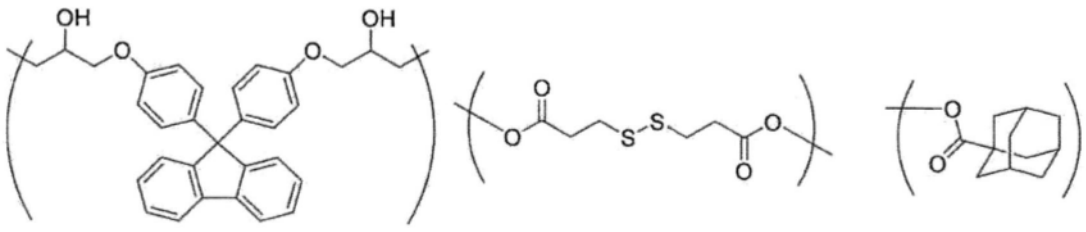
[0461] 

(1a) (2a) (3a)

[0462] <合成例2>

[0463] 在反应容器中,将9,9-双(4-缩水甘油氧基苯基)芴(大阪瓦斯化学株式会社制,商品名:OgsolPG)10.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业株式会社制,商品名:DTDPA)5.32g、金刚烷羧酸(东京化成工业株式会社制)1.16g及四丁基溴化鏻(ACROSS公司制)0.25g加入丙二醇单甲醚35.58g,使它们溶解。将反应容器氮气置换后,在105℃下使其反应24小时,得到聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不会产生白浊等,对丙二醇单甲醚的溶解性良好。进行GPC分析的结果,所得到的溶液中的聚合物,以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为9000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(1b)、(2b)及(3a)所示的结构单元。

[0464] 【化77】

[0465] 

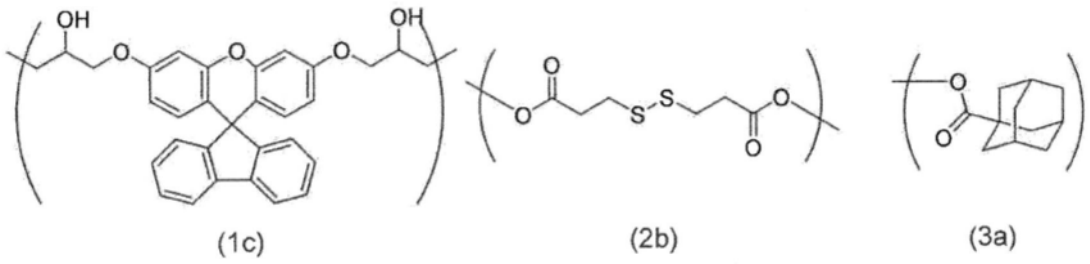
(1b) (2b) (3a)

[0466] <合成例3>

[0467] 在反应容器中,将3',6'-双(2-环氧乙烷基甲氧基)螺[9H-芴-9,9'-[9H]呫吨](田冈化学工业株式会社制,商品名:TBIS-RXG)5.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业株式会社制,商品名:DTDPA)1.82g、金刚烷羧酸(东京化成工业株式会社制)0.55g及四丁基溴化鏻(ACROSS公司制)0.25g加入丙二醇单甲醚30.00g中,使它们溶解。将反应容器氮气置换后,在105℃下使其反应24小时,得到聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不会产生白浊等,对丙二醇单甲醚的溶解性良好。进行GPC分析的结果,所得到的溶液中的聚合物,以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为8000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(1c)、(2b)及

(3a)所示的结构单元。

[0468] 【化78】

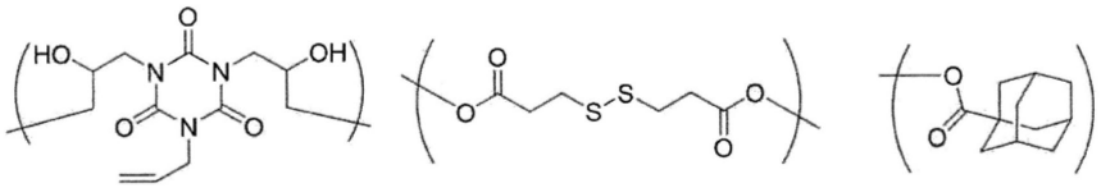
[0469] 

(1c) (2b) (3a)

[0470] ＜比较合成例1＞

[0471] 在反应容器中,将异氰脲酸单烯丙基二缩水甘油基酯(四国化成工业株式会社制)3.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业株式会社制,商品名:DTDPA)1.91g、金刚烷羧酸(东京化成工业株式会社制)0.57及四丁基溴化鏻(ACROSS公司制)0.14g加入丙二醇单甲醚6.87g中,使它们溶解。将反应容器氮气置换后,在105℃下使其反应8小时,得到聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却至室温也不会产生白浊等,对丙二醇单甲醚的溶解性良好。进行GPC分析的结果,所得到的溶液中的聚合物,以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为5000。本合成例所得到的聚合物,具有下述式(1b)、(2a)及(3a)所示的结构单元。

[0472] 【化79】

[0473] 

(1b) (2a) (3a)

[0474] ＜实施例1＞

[0475] 在上述合成例1所得到的聚合物溶液0.43g(固体成分:16.4重量%)中加入四甲氧甲基甘脲(日本CytecIndustries株式会社制)0.02g、苯酚磺酸吡啶鎓0.003g、丙二醇单甲醚44.5g及丙二醇单甲醚乙酸酯4.99g,使它们溶解。然后,使用孔径0.05μm的聚乙烯制微过滤器来过滤,形成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0476] ＜实施例2＞

[0477] 在上述合成例2所得到的聚合物溶液0.47g(固体成分:17.8重量%)中加入四甲氧甲基甘脲(日本CytecIndustries株式会社制)0.02g、苯酚磺酸吡啶鎓0.003g、丙二醇单甲醚44.6g及丙二醇单甲醚乙酸酯4.99g,使它们溶解。然后,使用孔径0.05μm的聚乙烯制微过滤器来过滤,形成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0478] ＜实施例3＞

[0479] 在上述合成例3所得到的聚合物溶液0.47g(固体成分:18.3重量%)中加入四甲氧甲基甘脲(日本CytecIndustries株式会社制)0.02g、苯酚磺酸吡啶鎓0.003g、丙二醇单甲醚44.6g及丙二醇单甲醚乙酸酯4.99g,使它们溶解。然后,使用孔径0.05μm的聚乙烯制微过滤器来过滤,形成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0480] ＜比较例1＞

[0481] 在上述比较合成例1所得到的聚合物溶液0.47g(固体成分:18.0重量%)中加入四甲氧甲基甘脲(日本CytecIndustries株式会社制)0.02g、苯酚磺酸吡啶鎓0.003g、丙二醇单甲醚44.6g及丙二醇单甲醚乙酸酯4.99g,使它们溶解。然后,使用孔径0.05μm的聚乙烯制微过滤器来过滤,形成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0482] [对光致抗蚀剂溶剂的溶出测试]

[0483] 通过旋涂机将实施例1、实施例2、实施例3及比较例1的各抗蚀剂下层膜形成用组合物分别涂布于半导体基板的硅晶圆上。将该硅晶圆配置于热板上,以205℃烘烤1分钟,形成抗蚀剂下层膜(膜厚5nm)。将这些抗蚀剂下层膜分别浸渍于使用于光致抗蚀剂的溶剂乳酸乙酯及丙二醇单甲醚,确认不溶于这些溶剂。

[0484] [利用电子束描绘装置形成正型抗蚀剂图案]

[0485] 使用旋涂机将实施例1、实施例2、实施例3及比较例1的抗蚀剂下层膜形成用组合物分别涂布于硅晶圆上。将该硅晶圆在热板上以205℃烘烤60秒钟,而得到膜厚5nm的抗蚀剂下层膜。在该抗蚀剂下层膜上旋转涂布EUV用正型抗蚀剂溶液(含有甲基丙烯酸聚合物),在130℃下加热60秒钟,形成EUV抗蚀剂膜。对于该抗蚀剂膜,使用电子束描绘装置(ELS-G130),以既定条件曝光。曝光后,以100℃进行烘烤(PEB)60秒钟,在冷却板上冷却至室温,以碱显影液(2.38%TMAH)显影之后,形成CD 25nm/50nm间距的线宽与间距的抗蚀剂图案。抗蚀剂图案的测长是使用扫描式电子显微镜(日立High Technologies株式会社制,CG4100)。将上述抗蚀剂图案的形成之中关键尺寸(CD尺寸)25nm的LWR加以比较。将结果示于表1。

[0486] 表1

[0487]

	关键尺寸 25nm 的 LWR
实施例 1	3.44nm
实施例 2	3.42nm
实施例 3	3.42nm
比较例 1	3.56nm

[0488] 实施例1、实施例2及实施例3之中,任一者与比较例1比较均表现出较良好的LWR。