



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202502879 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：113106835

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08G59/48 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2023/02/27 日本

2023-028213

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司(日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：水落龍太 MIZUOCHI, RYUTA (JP)；井形航維 IGATA, KOSUKE (JP)；田村護
TAMURA, MAMORU (JP)

(74)代理人：林志剛

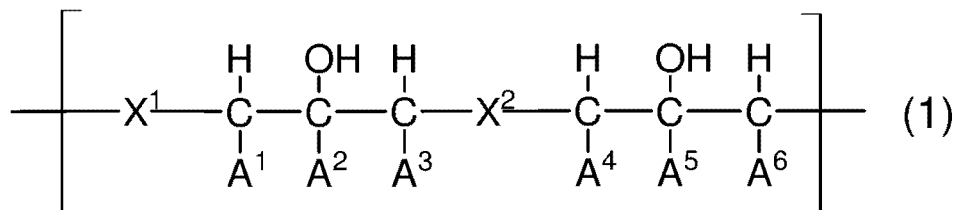
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 100 頁

(54)名稱

阻劑下層膜形成用組成物

(57)摘要

本發明係阻劑下層膜形成用組成物，其係包含具有下述式(1)表示之重複單位的聚合物(A)、及溶劑(B)。



(式(1)中，X¹表示環構造與具有直接鍵結於前述環構造之碘原子之2價之基。

X²表示2價之基。

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵及A⁶各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基。)

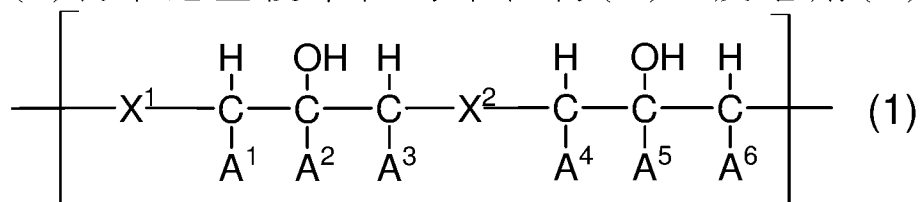
【發明摘要】

【中文發明名稱】

阻劑下層膜形成用組成物

【中文】

本發明係阻劑下層膜形成用組成物，其係包含具有下述式(1)表示之重複單位的聚合物(A)、及溶劑(B)。



(式(1)中，X¹表示環構造與具有直接鍵結於前述環構造之碘原子之2價之基。

X²表示2價之基。

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵及A⁶各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基。)

【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】

阻劑下層膜形成用組成物

【技術領域】

【0001】本發明係有關阻劑下層膜形成用組成物、阻劑下層膜、積層體、半導體元件之製造方法、及圖型形成方法。

【先前技術】

【0002】以往，半導體裝置之製造中，藉由使用阻劑組成物之微影進行微細加工。前述微細加工係在矽晶圓等之半導體基板上，形成光阻組成物的薄膜，其上介於描繪有裝置之圖型的遮罩圖型，照射紫外線等之活性光線，進行顯影，將所得之光阻圖型作為保護膜，藉由蝕刻處理基板，在基板表面，形成與前述光阻圖型對應之微細凹凸的加工法。近年，半導體裝置之高集積度化進展，使用的活性光線也以往使用的i線(波長365nm)、KrF準分子雷射(波長248nm)、ArF準分子雷射(波長193nm)外，對於最尖端的微細加工，也檢討EUV光(波長13.5nm)或EB(電子束)之實用化。伴隨此，由半導體基板等之影響造成阻劑圖型形成不良的大問題。因此，為了解決此問題，而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。

【0003】專利文獻1中揭示包含具有特定構造之聚合

物的抗反射膜形成組成物。專利文獻2中揭示包含具有來自特定之單體之重複單位的聚合物與交聯劑的下層塗料組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開2005/098542號公報

[專利文獻2]日本特開2020-76081號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】阻劑下層膜所要求的特性，可列舉例如可高感度形成阻劑圖型及蝕刻速度快速等。

本發明有鑑於上述情形而完成者，本發明之目的係提供不會使微影特性降低，可形成蝕刻速度快之阻劑下層膜的阻劑下層膜形成用組成物、及使用該阻劑下層膜形成用組成物之阻劑下層膜、積層體、半導體元件之製造方法、及圖型形成方法。

[用以解決課題之手段]

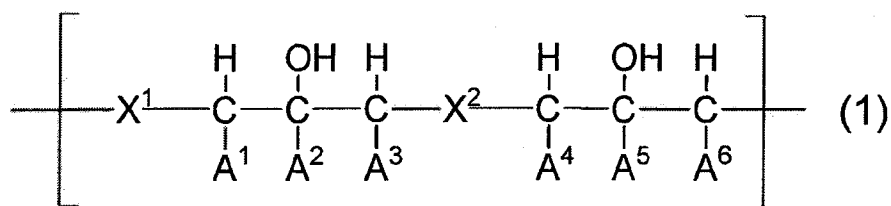
【0006】本發明人等為了解決上述課題，而精心檢討結果，發現可解決上述課題，而完成具有以下要件的本發明。

【0007】亦即，本發明包含以下之態樣者。

[1]一種阻劑下層膜形成用組成物，其係包含具有下

述式(1)表示之重複單位的聚合物(A)、及溶劑(B)，

【化1】



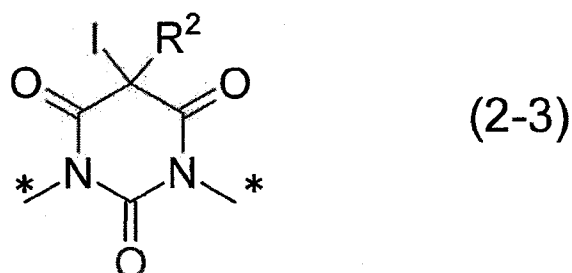
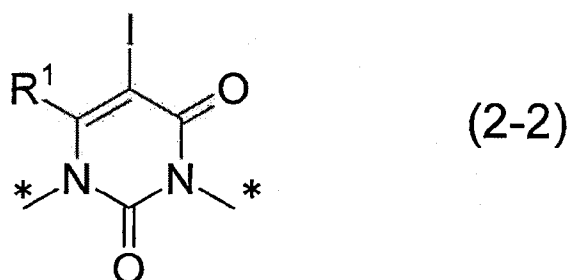
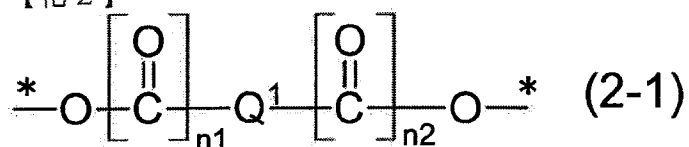
(式(1)中，X¹表示環構造與具有直接鍵結於前述環構造之碘原子之2價之基。

X²表示2價之基。

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵及A⁶各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基)。

[2]如[1]之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之X¹為表示下述式(2-1)表示之基、下述式(2-2)表示之基、及下述式(2-3)表示之基之任一者，

【化2】

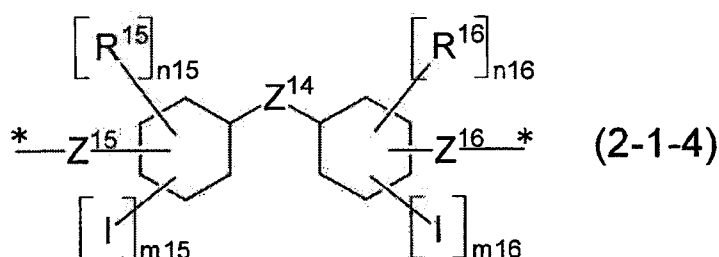
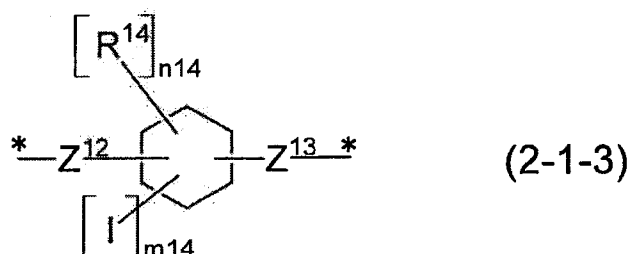
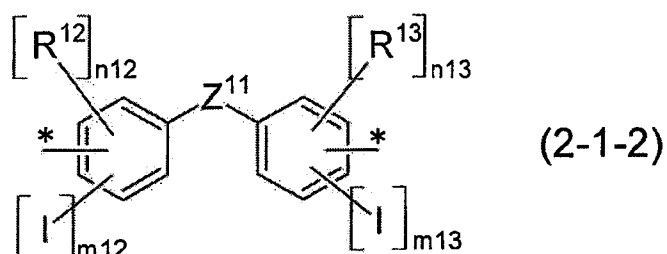
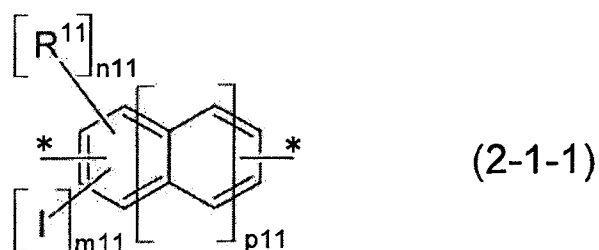


(式(2-1)中， Q^1 表示下述式(2-1-1)表示之2價有機基、
 下述式(2-1-2)表示之2價有機基、下述式(2-1-3)表示之2價
 有機基、或下述式(2-1-4)表示之2價有機基， n_1 及 n_2 各自
 獨立地表示0或1，*表示鍵結鍵，

式(2-2)中， R^1 表示氫原子、鹵素原子、或碳原子數1
 ~10之有機基，*表示鍵結鍵，

式(2-3)中， R^2 表示氫原子、鹵素原子、或碳原子數1
 ~10之有機基，*表示鍵結鍵)

【化3】



(式(2-1-1)~(2-1-4)中， $R^{11} \sim R^{16}$ 各自獨立地表示鹵素原子(但是排除碘原子)、羥基、氰基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數2~6之炔基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數2~6之烯氧基、碳原子數2~6之炔氧基、碳原子數2~6之醯基、碳原子數6~12之芳氧基、碳原子數7~13之芳基羰基、碳原子數7~13之芳烷基、或 $-N(R^a)(R^b)$ (R^a 及 R^b 各自獨立地表示氫原子、或碳原子數1~6之烷基)。*表示鍵結鍵。

式(2-1-1)中， p_{11} 表示0~2之整數。 p_{11} 為0時， m_{11} 表示1~4之整數， n_{11} 表示0~3之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為4以下。 p_{11} 為1時， m_{11} 表示1~6之整數， n_{11} 表示0~5之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為6以下， p_{11} 為2時， m_{11} 表示1~8之整數， n_{11} 表示0~7之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為8以下。 R^{11} 為2以上時，2以上之 R^{11} 可相同或相異。

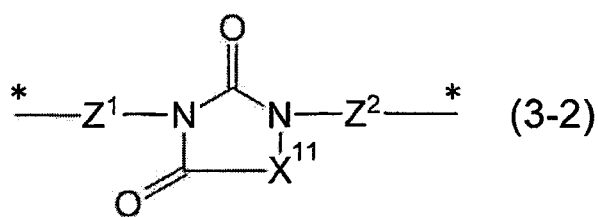
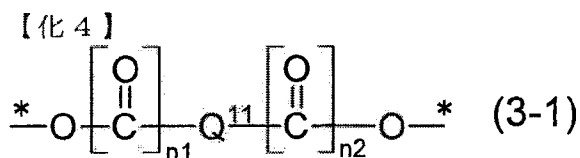
式(2-1-2)中， Z^{11} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基， m_{12} 及 m_{13} 各自獨立地表示0~4之整數， n_{12} 及 n_{13} 各自獨立地表示0~4之整數， m_{12} 與 m_{13} 之合計為1以上， m_{12} 與 n_{12} 之合計為4以下， m_{13} 與 n_{13} 之合計為4以下。 R^{12} 為2以上時，2以上之 R^{12} 可相同或相異。 R^{13} 為2以上時，2以上之 R^{13} 可相同或相異。

式(2-1-3)中， Z^{12} 及 Z^{13} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 m_{14} 表示1~4之整數， n_{14} 表示0~3之整數， m_{14} 與 n_{14} 之合計為4以下， R^{14}

為2以上時，2以上之 R^{14} 可相同或相異。

式(2-1-4)中， Z^{14} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基。 Z^{15} 及 Z^{16} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， m_{15} 及 m_{16} 各自獨立地表示0~4之整數， n_{15} 及 n_{16} 各自獨立地表示0~4之整數， m_{15} 與 m_{16} 之合計為1以上， m_{15} 與 n_{15} 之合計為4以下， m_{16} 與 n_{16} 之合計為4以下。 R^{15} 為2以上時，2以上之 R^{15} 可相同或相異。 R^{16} 為2以上時，2以上之 R^{16} 可相同或相異)。

[3]如[1]或[2]之阻劑下層膜形成用組成物，其中前述式(1)中之 X^2 為表示下述式(3-1)表示之基及下述式(3-2)表示之基之任一者，

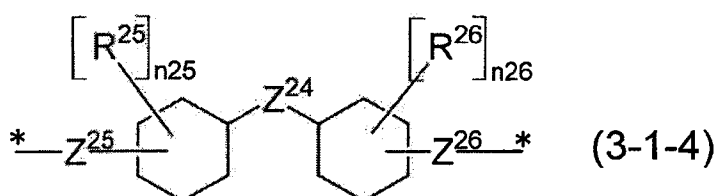
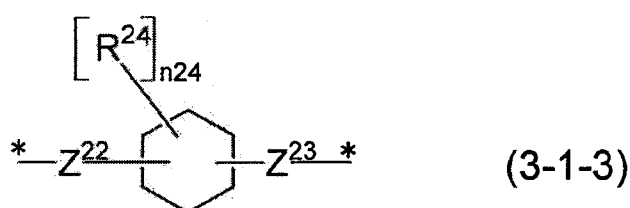
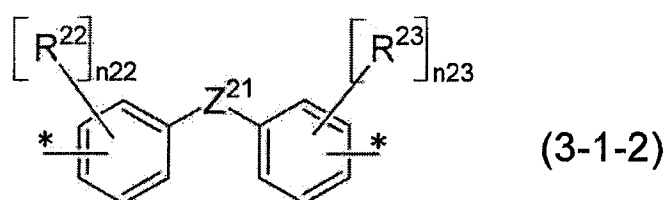
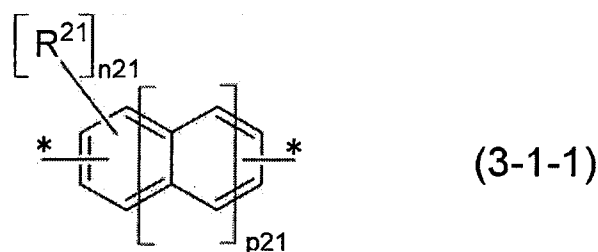


(式(3-1)中， Q^{11} 表示可被氧原子中斷之碳原子數2~20之2價之非環狀烴基、下述式(3-1-1)表示之2價有機基、下述式(3-1-2)表示之2價有機基、下述式(3-1-3)表示之2價有機基、或下述式(3-1-4)表示之2價有機基。 n_1 及 n_2 各自獨立地表示0或1。*表示鍵結鍵，

式(3-2)中， X^{11} 表示下述式(3-2-1)~(3-2-3)之任一

者表示之 2 價之基， Z^1 及 Z^2 各自獨立地表示單鍵或下述式 (2-2-4) 表示之 2 價之基。* 表示鍵結鍵)

【化 5】



(式 (3-1-1) ~ (3-1-4) 中， $R^{21} \sim R^{26}$ 各自獨立地表示鹵素原子、羥基、氰基、碳原子數 1 ~ 6 之烷基、碳原子數 2 ~ 6 之烯基、碳原子數 2 ~ 6 之炔基、碳原子數 1 ~ 6 之烷氧基、碳原子數 2 ~ 6 之烯氧基、碳原子數 2 ~ 6 之炔氧基、碳原子數 2 ~ 6 之醯基、碳原子數 6 ~ 12 之芳氧基、碳原子數 7 ~ 13 之芳基羰基、或碳原子數 7 ~ 13 之芳烷基。* 表示鍵結鍵，

式 (3-1-1) 中， p_{21} 表示 0 ~ 2 之整數。 p_{21} 為 0 時， n_{21} 表示 0 ~ 4 之整數。 p_{21} 為 1 時， n_{21} 表示 0 ~ 6 之整數。 p_{21} 為 2

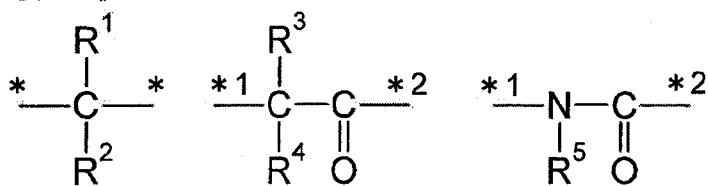
時， n_{21} 表示0~8之整數。 R^{21} 為2以上時，2以上之 R^{21} 可相同或相異。

式(3-1-2)中， Z^{21} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基。 n_{22} 及 n_{23} 各自獨立地表示0~4之整數。 R^{22} 為2以上時，2以上之 R^{22} 可相同或相異。 R^{23} 為2以上時，2以上之 R^{23} 可相同或相異。

式(3-1-3)中， Z^{22} 及 Z^{23} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 n_{24} 表示0~4之整數。 R^{24} 為2以上時，2以上之 R^{24} 可相同或相異。

式(3-1-4)中， Z^{24} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基。 Z^{25} 及 Z^{26} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 n_{25} 及 n_{26} 各自獨立地表示0~4之整數。 R^{25} 為2以上時，2以上之 R^{25} 可相同或相異。 R^{26} 為2以上時，2以上之 R^{26} 可相同或相異。)

【化6】



(3-2-1)

(3-2-2)

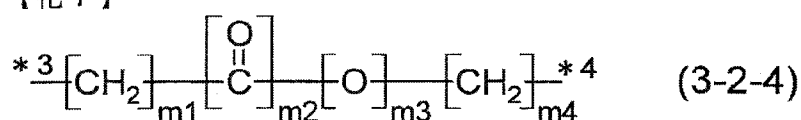
(3-2-3)

(式(3-2-1)~(3-2-3)中， $R^1 \sim R^5$ 各自獨立地表示氫原子、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數1~10之烷基、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數2~10之烯基、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數2~10之炔基、苜基或苯

基，該苯基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、氰基及碳原子數 1~6 之烷硫基所構成群組中之至少 1 個之 1 價之基取代。R¹與 R²彼此鍵結可形成碳原子數 3~6 之環。R³與 R⁴彼此鍵結可形成碳原子數 3~6 之環。

* 表示鍵結鍵。* 1 表示鍵結於式 (3-2) 中之碳原子的鍵結鍵。* 2 表示鍵結於式 (3-2) 中之氮原子的鍵結鍵。)

【化 7】



(式 (3-2-4) 中，m1 為 0~4 之整數，m2 為 0 或 1，m3 為 0 或 1，m4 為 0~2 之整數。但是 m3 為 1 時，m1 及 m2 不同時為 0。* 3 表示鍵結於式 (3-2) 中之氮原子的鍵結鍵。* 4 表示鍵結鍵。)

[4] 如 [1]~[3] 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述溶劑 (B) 為包含選自由伸烷二醇單烷醚及伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯所構成群組中之至少一種。

[5] 如 [1]~[4] 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，進一步包含交聯劑 (C)。

[6] 如 [1]~[5] 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，其中，進一步包含硬化觸媒 (D)。

[7] 一種阻劑下層膜，其係如 [1]~[6] 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

[8] 一種積層體，其係具備半導體基板與如 [7] 之阻劑

下層膜。

[9]一種半導體元件之製造方法，其係包含以下步驟，

使用如[1]~[6]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，在半導體基板之上形成阻劑下層膜的步驟與在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟。

[10]一種圖型形成方法，其係包含以下步驟，

使用如[1]~[6]中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，在半導體基板之上形成阻劑下層膜的步驟，

在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟，

將光或電子束照射於前述阻劑膜，接著，將前述阻劑膜進行顯影，得到阻劑圖型的步驟，

將前述阻劑圖型用於遮罩，蝕刻前述阻劑下層膜的步驟。

[發明效果]

【0008】依據本發明時，可提供不會使微影特性降低，可形成蝕刻速度快之阻劑下層膜的阻劑下層膜形成用組成物、及使用該阻劑下層膜形成用組成物之阻劑下層膜、積層體、半導體元件之製造方法、及圖型形成方法。

[實施發明之形態]

(阻劑下層膜形成用組成物)

【0009】本發明之阻劑下層膜形成用組成物，包含具

有下述式(1)表示之重複單位的聚合物(A)、及溶劑(B)。

阻劑下層膜形成用組成物，也可包含交聯劑(C)、硬化觸媒(D)等。

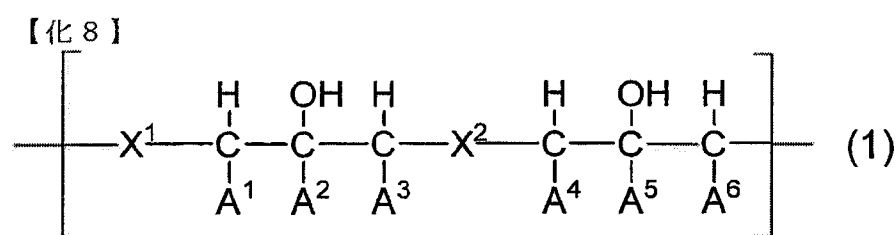
聚合物(A)具有直接鍵結於環構造的碘原子。

由於聚合物(A)具有直接鍵結於環構造的碘原子，相較於聚合物(A)不具有直接鍵結於環構造的碘原子的情形，不會使微影特性(例如，感度、阻劑圖型)降低，可提高阻劑下層膜之蝕刻速度。

【0010】

<聚合物(A)>

聚合物(A)具有下述式(1)表示之重複單位。



(式(1)中，X¹表示環構造與具有直接鍵結於前述環構造之碘原子之2價之基。

X²表示2價之基。

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵及A⁶各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基)。

【0011】A¹、A²、A³、A⁴、A⁵及A⁶，較佳為氫原子。

【0012】

<<X¹>>

式(1)中之 X^1 的碳原子數，無特別限制，可列舉例如4~20。

X^1 至少具有碘原子、及碳原子，作為構成2價之基的原子。 X^1 也可再具有氫原子、氧原子、氮原子等，作為構成2價之基的原子。

【0013】 X^1 中之環構造，可為芳香族環，也可為非芳香族環。

環構造可為烴環，也可為雜環。

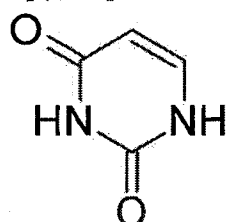
環構造，較佳為芳香族環，更佳為芳香族烴環。芳香族烴環，可列舉例如苯環、萘環、蔥環等。

非芳香族之烴環，可列舉例如環己烷環。

又，環構造，較佳為脲嘧啶環、嘧啶三酮環。

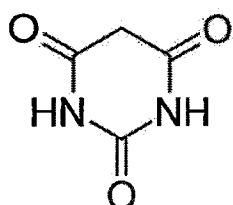
脲嘧啶係指下述式表示之雜環化合物。

【化9】



【0014】嘧啶三酮係指下述式表示之雜環化合物。

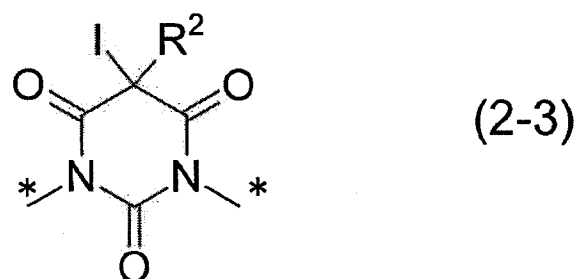
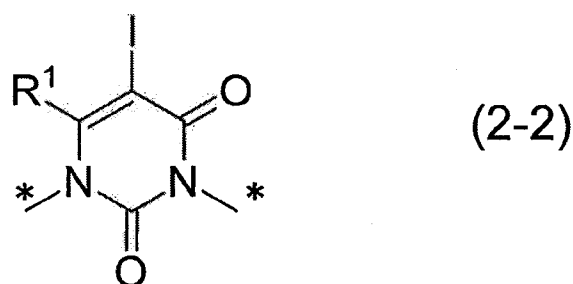
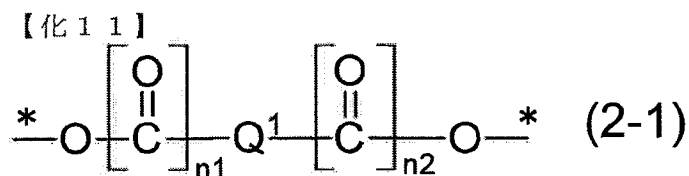
【化10】



【0015】直接鍵結於1個環構造之碘原子之數，可為1個，也可為2個以上。

【0016】式(1)中之 X^1 ，就較佳得到本發明效果的觀

點，較佳為下述式(2-1)表示之基及下述式(2-2)表示之基之任一者。



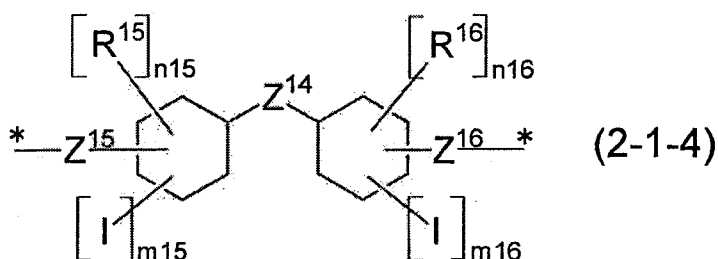
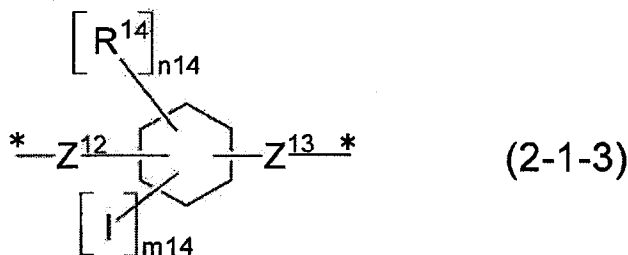
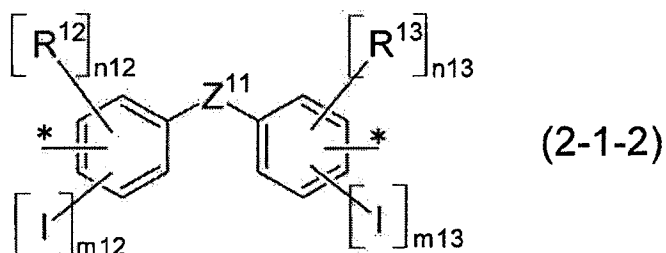
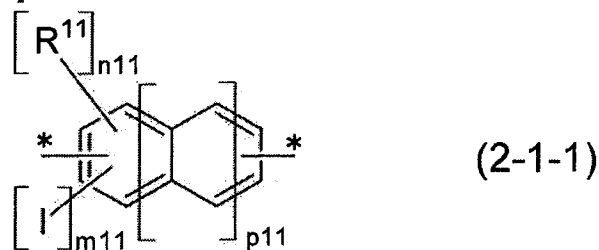
(式(2-1)中， Q^1 表示下述式(2-1-1)表示之2價有機基、下述式(2-1-2)表示之2價有機基、下述式(2-1-3)表示之2價有機基、或下述式(2-1-4)表示之2價有機基。 n_1 及 n_2 各自獨立地表示0或1。 $*$ 表示鍵結鍵。

式(2-2)中， R^1 表示氫原子、鹵素原子、或碳原子數1~10之有機基。 $*$ 表示鍵結鍵。

式(2-3)中， R^2 表示氫原子、鹵素原子、或碳原子數1~10之有機基。 $*$ 表示鍵結鍵。)

又，式(2-2)及式(2-3)中之「I」表示碘原子。

【化 1 2】



(式(2-1-1)~(2-1-4)中， $R^{11} \sim R^{16}$ 各自獨立地表示鹵素原子(但是排除碘原子)、羥基、氰基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數2~6之炔基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數2~6之烯氧基、碳原子數2~6之炔氧基、碳原子數2~6之醯基、碳原子數6~12之芳氧基、碳原子數7~13之芳基羰基、碳原子數7~13之芳烷基、或 $-N(R^a)(R^b)$ (R^a 及 R^b 各自獨立地表示氫原子、或碳原子數1~6之烷基)。*表示鍵結鍵。

式(2-1-1)中， p_{11} 表示0~2之整數。 p_{11} 為0時， m_{11} 表示1~4之整數， n_{11} 表示0~3之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為4以下。 p_{11} 為1時， m_{11} 表示1~6之整數， n_{11} 表示0~5之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為6以下。 p_{11} 為2時， m_{11} 表示1~8之整數， n_{11} 表示0~7之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為8以下。 R^{11} 為2以上時，2以上之 R^{11} 可相同或相異。

式(2-1-2)中， Z^{11} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基。 m_{12} 及 m_{13} 各自獨立地表示0~4之整數， n_{12} 及 n_{13} 各自獨立地表示0~4之整數， m_{12} 與 m_{13} 之合計為1以上， m_{12} 與 n_{12} 之合計為4以下， m_{13} 與 n_{13} 之合計為4以下。 R^{12} 為2以上時，2以上之 R^{12} 可相同或相異。 R^{13} 為2以上時，2以上之 R^{13} 可相同或相異。

式(2-1-3)中， Z^{12} 及 Z^{13} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 m_{14} 表示1~4之整數， n_{14} 表示0~3之整數， m_{14} 與 n_{14} 之合計為4以下。 R^{14} 為2以上時，2以上之 R^{14} 可相同或相異。

式(2-1-4)中， Z^{14} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基。 Z^{15} 及 Z^{16} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 m_{15} 及 m_{16} 各自獨立地表示0~4之整數， n_{15} 及 n_{16} 各自獨立地表示0~4之整數， m_{15} 與 m_{16} 之合計為1以上， m_{15} 與 n_{15} 之合計為4以下， m_{16} 與 n_{16} 之合計為4以下。 R^{15} 為2以上時，2以上之 R^{15} 可相同或相異。 R^{16} 為2以上時，2

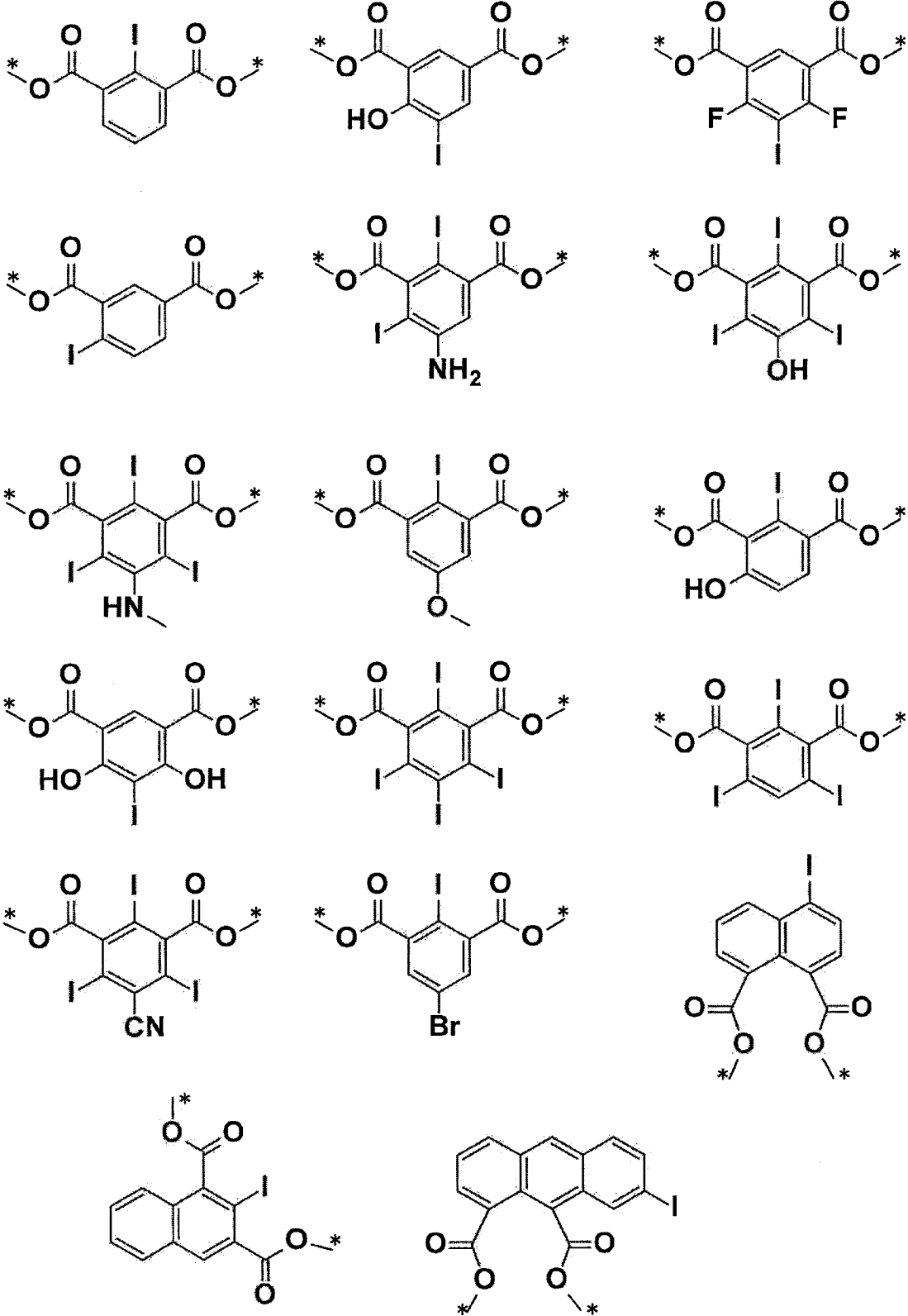
以上之 R^{16} 可相同或相異。)

又，式(2-1-1)~式(2-1-4)中之「I」表示碘原子。

【0017】式(2-2)中之 R^1 及式(2-3)中之 R^2 中之碳原子數1~10之有機基，可列舉可具有取代基之碳原子數1~6之烷基、可具有取代基之碳原子數2~6之烯基等。作為取代基，可列舉鹵素原子、碳原子數1~6之烷氧基等。

【0018】式(2-1)表示之基，可列舉例如下述式表示之2價之基。此等為一例，式(2-1)表示之基，不限定於此等。

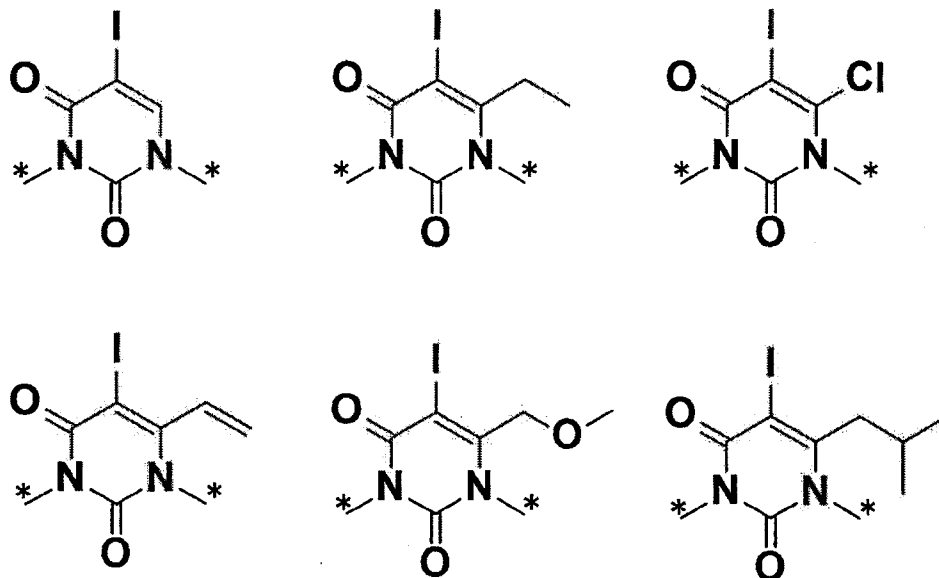
【化 1 3】



(* 表示鍵結鍵。)

【0019】式(2-2)表示之基，可列舉例如下述式表示之2價之基。此等為一例，式(2-2)表示之基，不限定於此等。

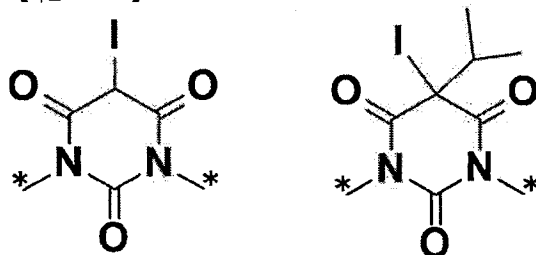
【化14】



(* 表示鍵結鍵。)

【0020】式(2-3)表示之基，可列舉例如下述式表示之2價之基。此等為一例，式(2-3)表示之基，不限定於此等。

【化15】



(* 表示鍵結鍵。)

【0021】

<<X²>>

式(1)中之X²為2價之基時，無特別限制，可為與X¹相

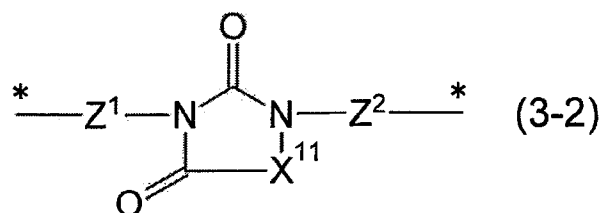
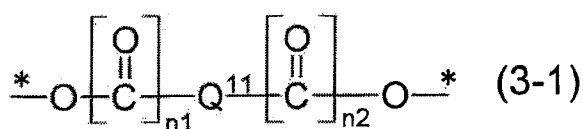
同之2價之基，可為與 X^1 不同之2價之基。

【0022】 X^2 之碳原子數，無特別限制，可列舉例如4～20。

X^2 至少具有碳原子，作為構成2價之基的原子。 X^2 也再具有氫原子、氧原子、氮原子等，作為構成2價之基的原子。

【0023】式(1)中之 X^2 ，就較佳得到本發明效果的觀點，較佳為下述式(3-1)表示之基及下述式(3-2)表示之基之任一者。

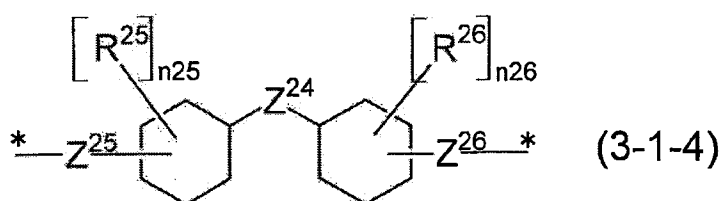
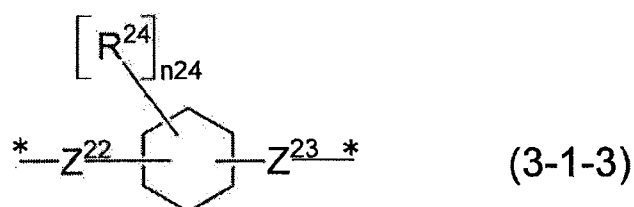
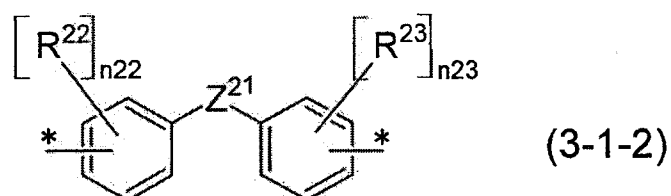
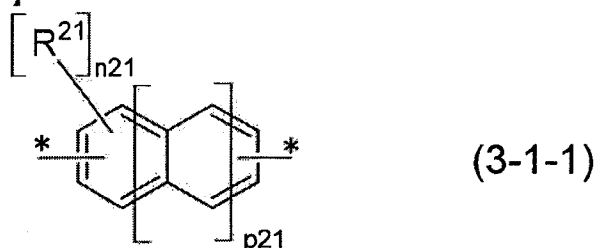
【化16】



(式(3-1)中， Q^{11} 表示可被氧原子中斷之碳原子數2～20之2價之非環狀烴基、下述式(3-1-1)表示之2價有機基、下述式(3-1-2)表示之2價有機基、下述式(3-1-3)表示之2價有機基、或下述式(3-1-4)表示之2價有機基。 $n1$ 及 $n2$ 各自獨立地表示0或1。 $*$ 表示鍵結鍵。

式(3-2)中， X^{11} 表示下述式(3-2-1)～(3-2-3)之任一者表示之2價之基。 Z^1 及 Z^2 各自獨立地表示單鍵或下述式(2-2-4)表示之2價之基。 $*$ 表示鍵結鍵。)

【化 1 7】



(式(3-1-1)~(3-1-4)中， $R^{21} \sim R^{26}$ 各自獨立地表示鹵素原子、羥基、氰基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數2~6之炔基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數2~6之烯氧基、碳原子數2~6之炔氧基、碳原子數2~6之醯基、碳原子數6~12之芳氧基、碳原子數7~13之芳基羰基、或碳原子數7~13之芳烷基。*表示鍵結鍵。

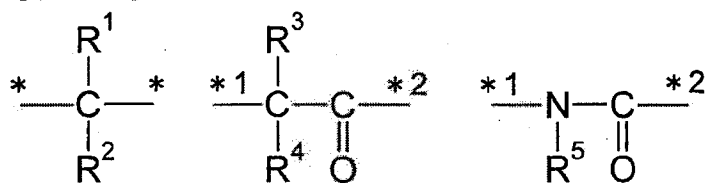
式(3-1-1)中， p_{21} 表示0~2之整數。 p_{21} 為0時， n_{21} 表示0~4之整數。 p_{21} 為1時， n_{21} 表示0~6之整數。 p_{21} 為2時， n_{21} 表示0~8之整數。 R^{21} 為2以上時，2以上之 R^{21} 可相同或相異。

式(3-1-2)中， Z^{21} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基。 n_{22} 及 n_{23} 各自獨立地表示0~4之整數。 R^{22} 為2以上時，2以上之 R^{22} 可相同或相異。 R^{23} 為2以上時，2以上之 R^{23} 可相同或相異。

式(3-1-3)中， Z^{22} 及 Z^{23} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 n_{24} 表示0~4之整數。 R^{24} 為2以上時，2以上之 R^{24} 可相同或相異。

式(3-1-4)中， Z^{24} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基。 Z^{25} 及 Z^{26} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。 n_{25} 及 n_{26} 各自獨立地表示0~4之整數。 R^{25} 為2以上時，2以上之 R^{25} 可相同或相異。 R^{26} 為2以上時，2以上之 R^{26} 可相同或相異。)

【化18】



(3-2-1)

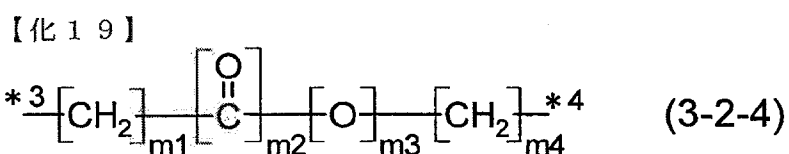
(3-2-2)

(3-2-3)

(式(3-2-1)~(3-2-3)中， $R^1 \sim R^5$ 各自獨立地表示氫原子、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數1~10之烷基、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數2~10之烯基、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數2~10之炔基、苄基或苯基，該苯基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、氰基及碳原子數1~6之烷

硫基所構成群組中至少1個之1價基取代。 R^1 與 R^2 ，彼此鍵結可形成碳原子數3~6之環。 R^3 與 R^4 ，彼此鍵結可形成碳原子數3~6之環。

* 表示鍵結鍵。* 1表示與式(3-2)中之碳原子鍵結的鍵結鍵。* 2表示與式(3-2)中之氮原子鍵結的鍵結鍵。)



(式(3-2-4)中， $m1$ 為0~4之整數， $m2$ 為0或1， $m3$ 為0或1， $m4$ 為0~2之整數。但是 $m3$ 為1時， $m1$ 及 $m2$ 不同時為0。* 3表示與式(3-2)中之氮原子鍵結的鍵結鍵。* 4表示鍵結鍵。)

【0024】本說明書中，作為鹵素原子，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

本說明書中，作為烷基，不限於直鏈狀，可為支鏈狀，也可為環狀。直鏈狀或支鏈狀之烷基，可列舉例如甲基、乙基、異丙基、tert-丁基、n-己基等。環狀之烷基(環烷基)，可列舉例如環丁基、環戊基、環己基等。

本說明書中，作為烷氧基，可列舉例如甲氧基、乙氧基、n-戊氧基、異丙氧基等。

本說明書中，作為烷硫基，可列舉例如甲硫基、乙硫基、n-戊硫基、異丙硫基等。

本說明書中，作為烯基，可列舉例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-1-乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、

3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基等。

本說明書中，作為炔基，可列舉上述「烯基」所列舉之烯基之2重鍵取代成3重鍵之基。

本說明書中，作為烯氧基，可列舉例如乙烯氧基、1-丙烯氧基、2-n-丙烯氧基(烯丙氧基)、1-n-丁烯氧基、異戊基烯氧基(PRENYLOXY)等。

本說明書中，作為炔氧基，可列舉例如2-丙炔氧基、1-甲基-2-丙炔氧基、2-甲基-2-丙炔氧基、2-丁炔氧基、3-丁炔氧基等。

本說明書中，作為醯基，可列舉例如乙醯基、丙醯基等。

本說明書中，作為芳氧基，可列舉例如苯氧基、萘氧基等。

本說明書中，作為芳基羰基，可列舉例如苯基羰基等。

本說明書中，作為芳烷基，可列舉例如苄基、苯乙基等。

本說明書中，作為伸烷基，可列舉例如伸甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、2,2-伸丙基、1-甲基伸乙基、1,4-伸丁基、1-乙基伸乙基、1-甲基伸丙基、2-甲基伸丙基、1,5-伸戊基、1-甲基伸丁基、2-甲基伸丁基、1,1-二甲基伸丙基、1,2-二甲基伸丙基、1-乙基伸丙基、2-乙基伸丙基、1,6-伸己基、1,4-伸環己基、1,8-伸辛基、2-乙基伸辛基、1,9-伸壬基及1,10-伸癸基等。

【0025】式(3-2-1)~(3-2-3)之 $R^1 \sim R^5$ 中之可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數1~10之烷基，可列舉例如碳原子數1~10之烷基、碳原子數1~10之烷氧基、碳原子數2~10之烷氧基烷基、碳原子數3~10之烷氧基烷氧基烷基、碳原子數1~10之烷硫基、碳原子數2~10之烷硫基烷基等。

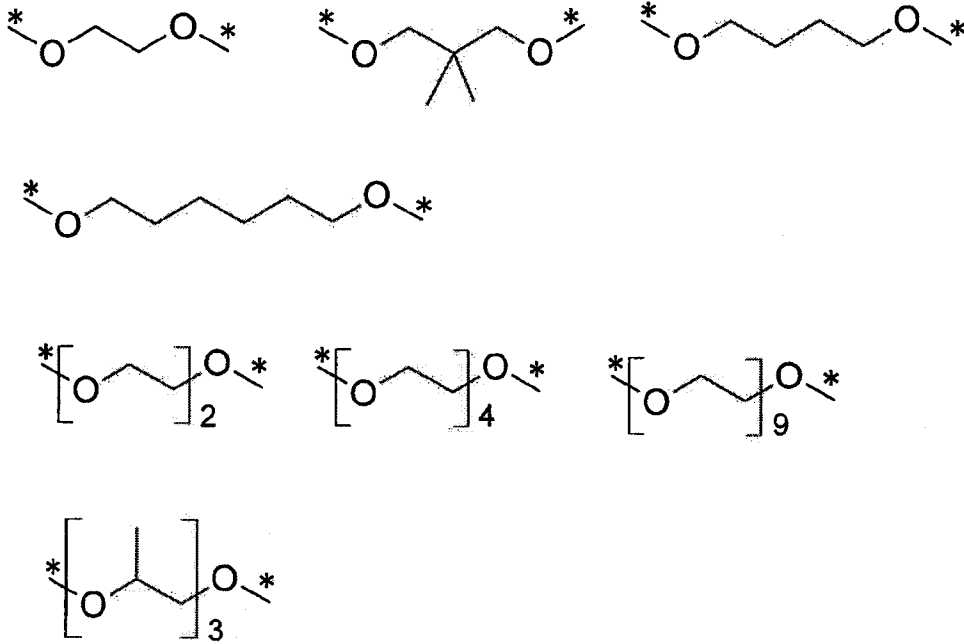
又，可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數1~10之烷基，也可包含2以上之氧原子或硫原子。

【0026】式(3-1)中之 Q^{11} 之可被氧原子中斷之碳原子數2~20之2價之非環狀烴基，可列舉例如碳原子數2~10之伸烷基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$ (n 表示1~9之整數)、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n-$ (n 表示1~5之整數)等。

碳原子數2~10之伸烷基，可為直鏈狀，也可為支鏈狀。

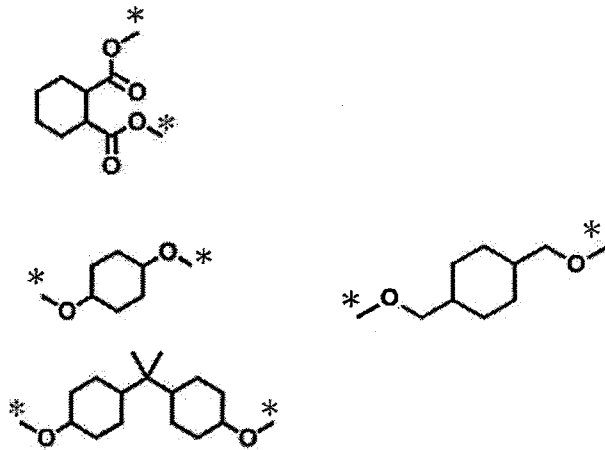
【0027】式(3-1)表示之基，可列舉例如以下所例示的構造。

【化20】

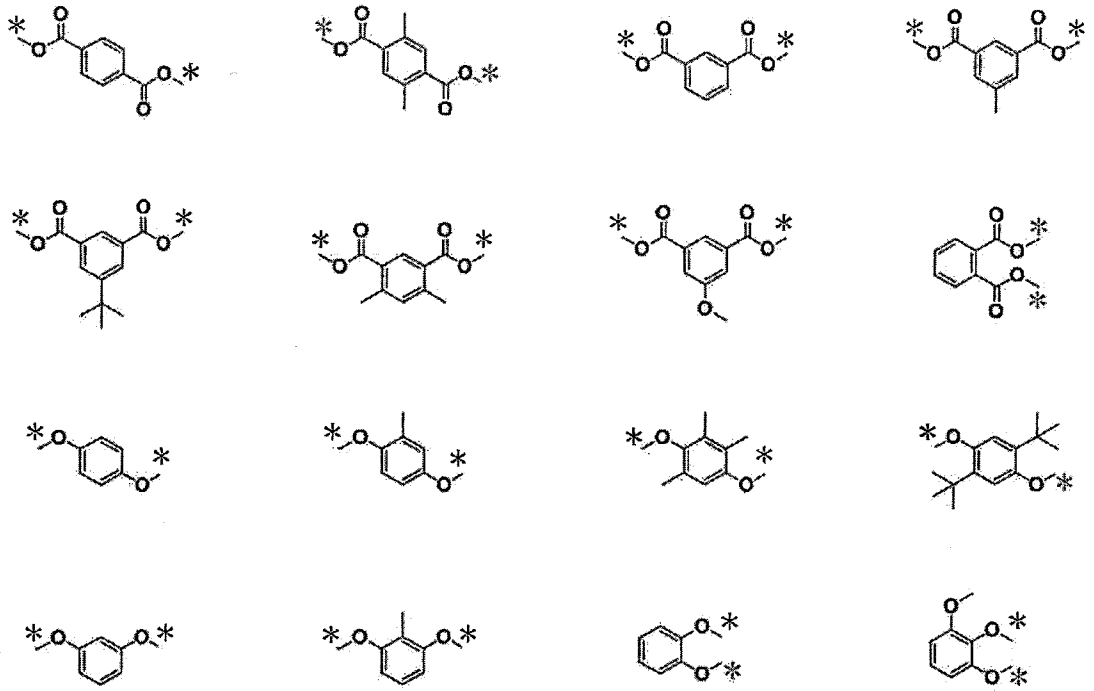


上述例示係式(3-1)中之 Q^{11} 可被氧原子中斷之碳原子數2~20之2價之非環狀烴基之情形之例示。

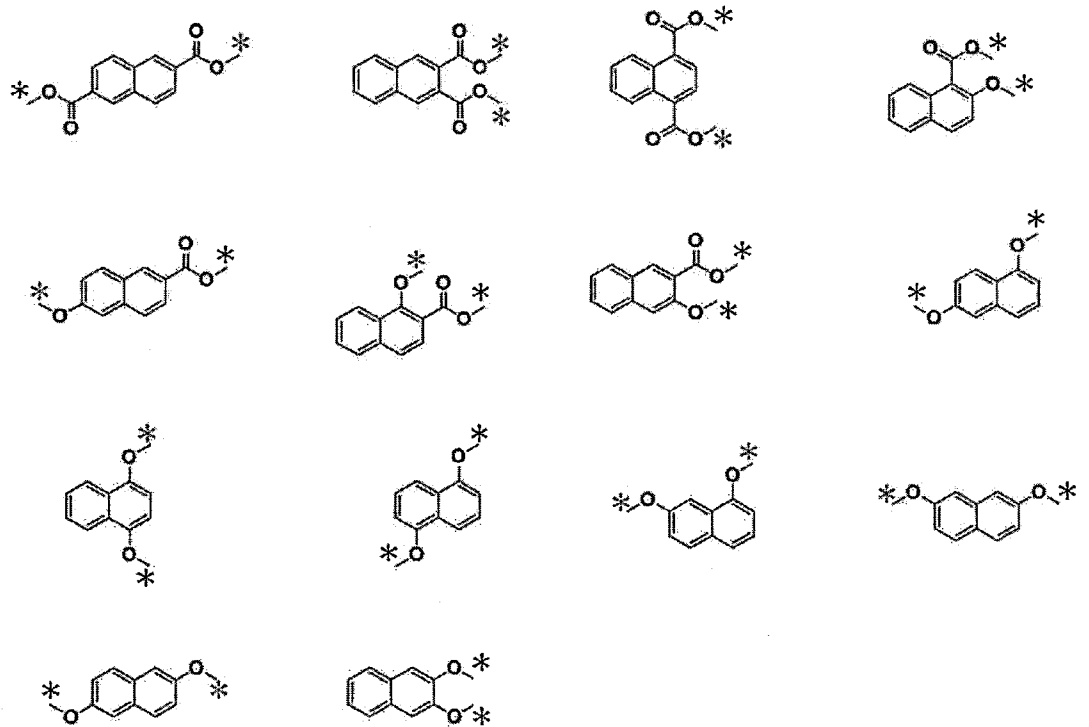
【化21】



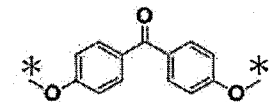
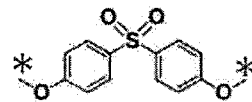
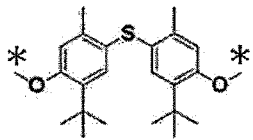
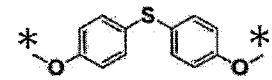
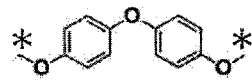
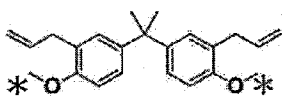
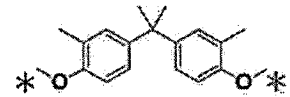
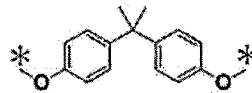
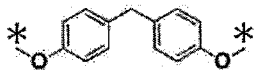
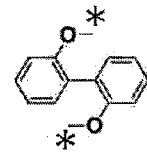
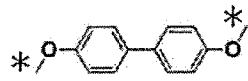
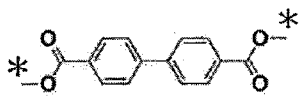
【化 2 2】



【化 2 3】



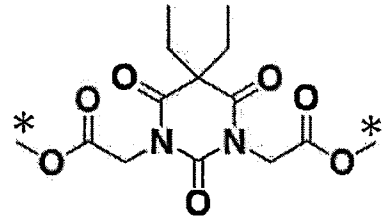
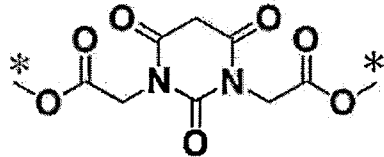
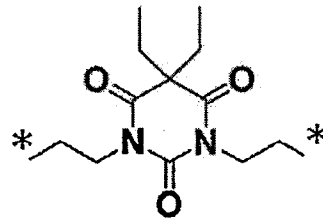
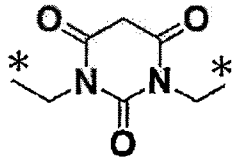
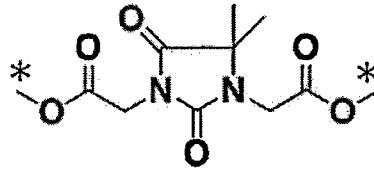
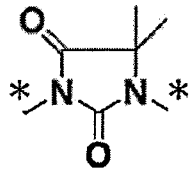
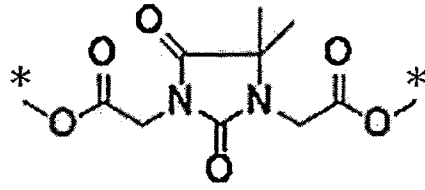
【化 2 4】



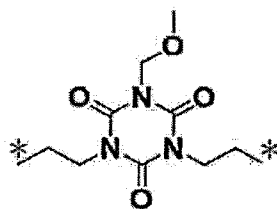
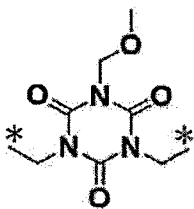
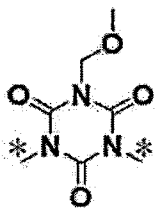
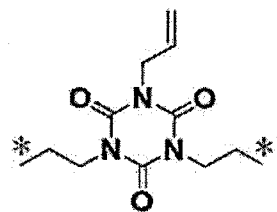
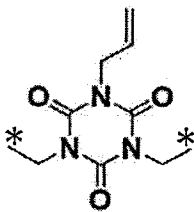
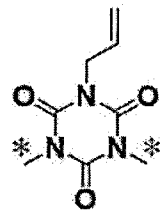
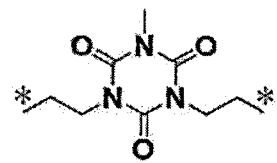
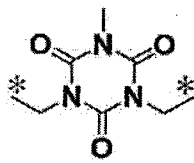
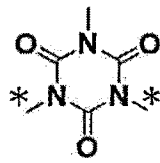
(* 表示鍵結鍵。)

【 0028 】 式 (3-2) 表示之基，可列舉例如以下所例示的構造。

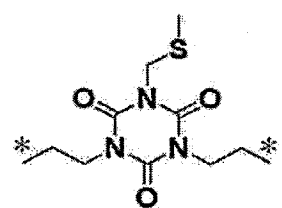
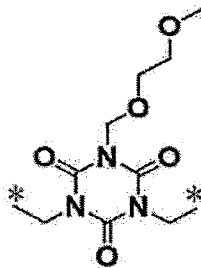
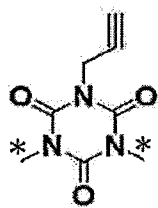
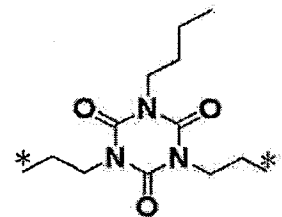
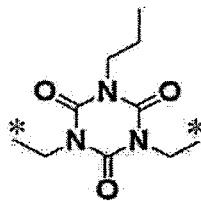
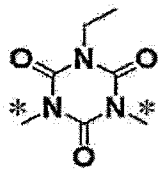
【化 2 5】



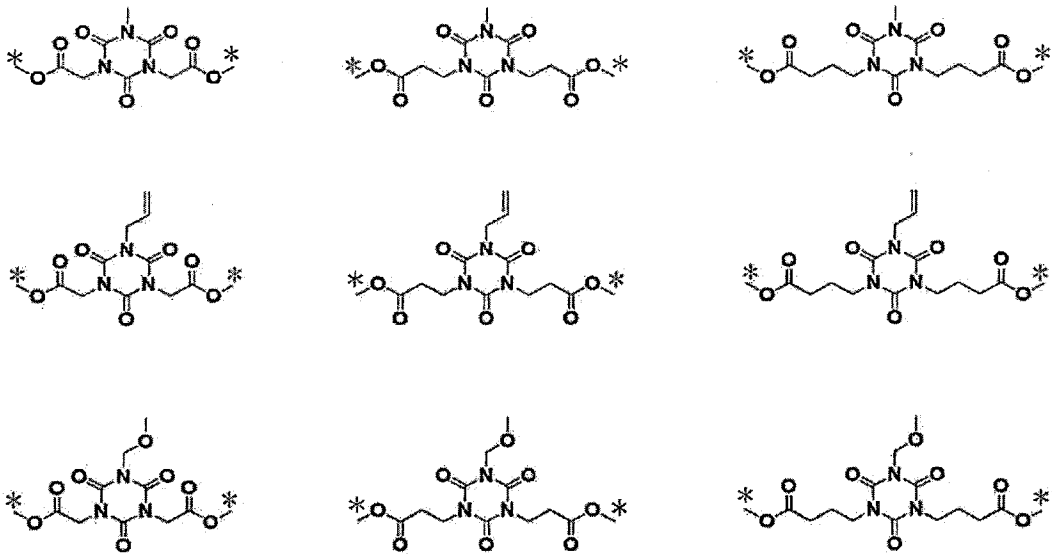
【化 2 6】



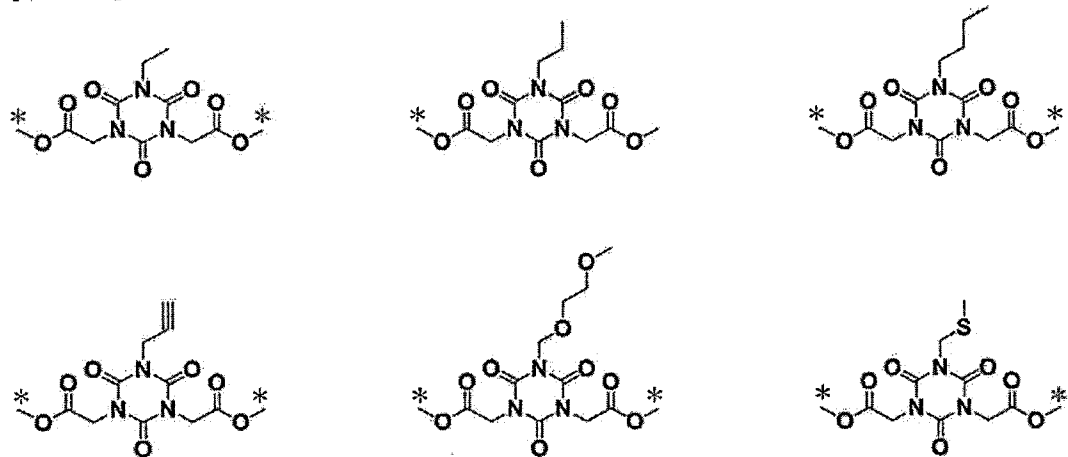
【化 2 7】



【化 2 8】



【化 2 9】



(* 表示鍵結鍵。)

【 0029】 聚合物 (A) 係在末端可具有碳-碳鍵可被雜原子中斷的脂肪族環。該脂肪族環可被取代基取代。

【 0030】 聚合物 (A) 例如為線狀的聚合物。線狀的聚合物 (A)，較佳為兩末端具有該脂肪族環。

可被取代基取代，且碳-碳鍵可被雜原子中斷之脂肪族環中之取代基，可列舉例如羥基、羧基、碳原子數 1~6 之烷基、碳原子數 1~6 之醯基、碳原子數 1~6 之烷氧基、碳原子數 2~6 之烷氧基羰基等。

脂肪族環之員環數，可列舉例如3員環～10員環。

脂肪族環可為單環，也可為多環。

脂肪族環可為飽和脂肪族環，也可為不飽和脂肪族環。

可被取代基取代，且碳-碳鍵可被雜原子中斷之脂肪族環之總碳原子數，可列舉例如6～15。

【0031】聚合物(A)係在末端可具有可鍵結有鹵素原子及羥基之至少任1個的芳香族環。鹵素原子，較佳為碘原子。芳香族環，可列舉例如芳香族烴環、芳香族雜環。芳香族烴環，可列舉例如苯環、萘環、蔥環等。

【0032】將碳-碳鍵可被雜原子中斷之脂肪族環以1價之有機基表示時，例如，以下述式(Z)表示。

【化30】

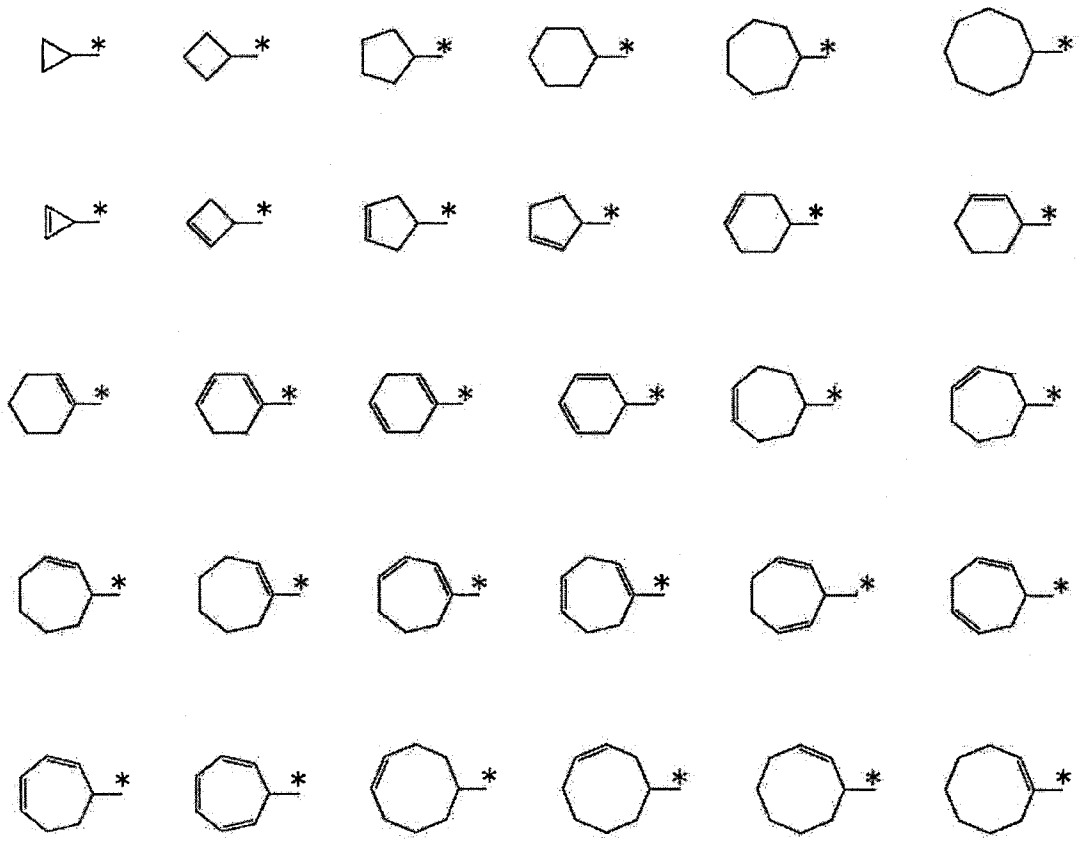


(式(Z)中，Z表示可被取代基取代，且碳-碳鍵可被雜原子中斷之脂肪族環之自前述脂肪族環去除了1個氫原子之1價之有機基。*表示鍵結鍵。)

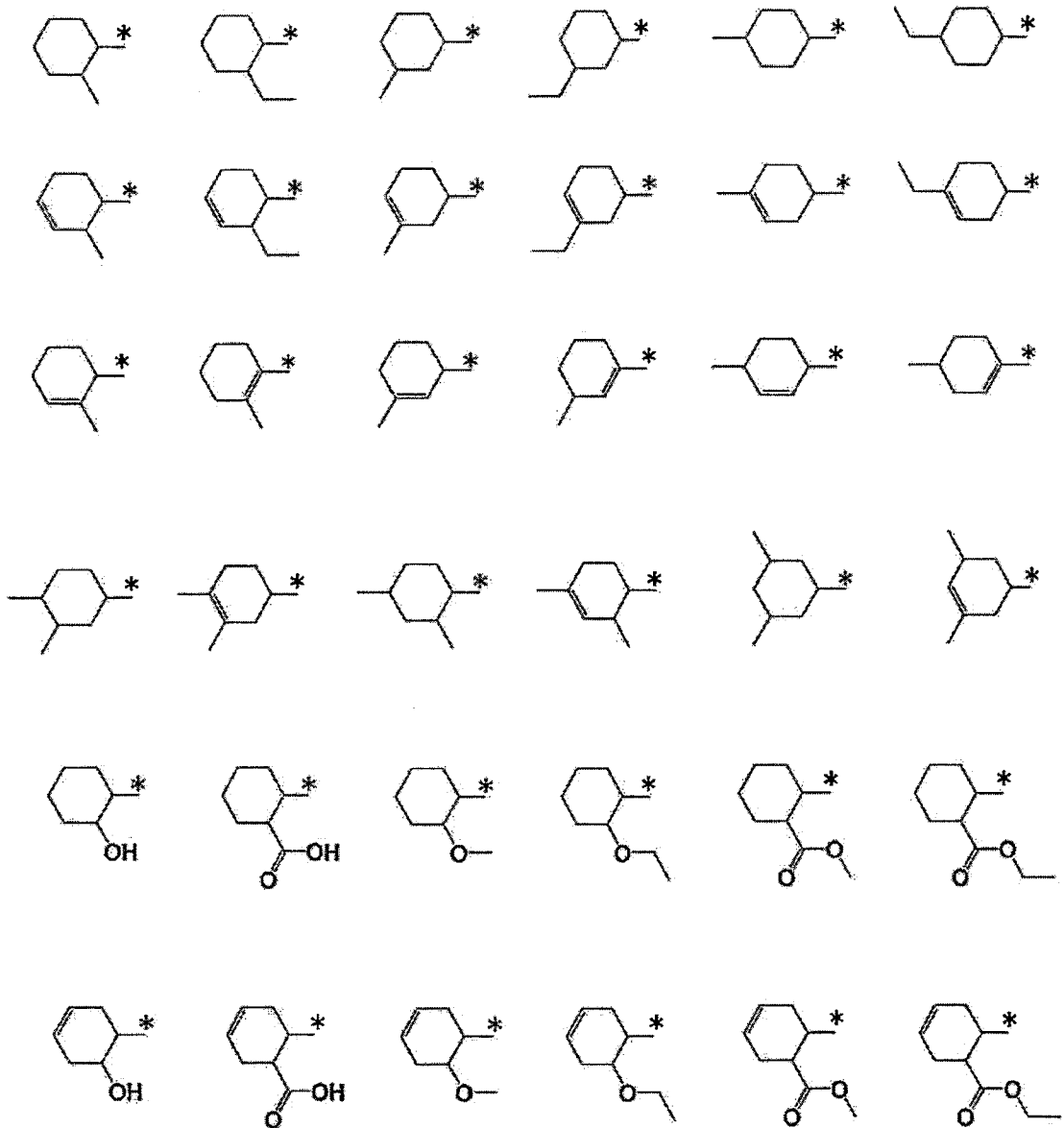
【0033】可鍵結有鹵素原子及羥基之至少任1個的芳香族環以1價之有機基表示時，例如、前述式(Z)表示之(但是Z表示可鍵結有鹵素原子及羥基之至少任1個的芳香族環之自前述芳香族環去除了1個氫原子之1價之有機基。)

【0034】Z可列舉例如以下的構造。

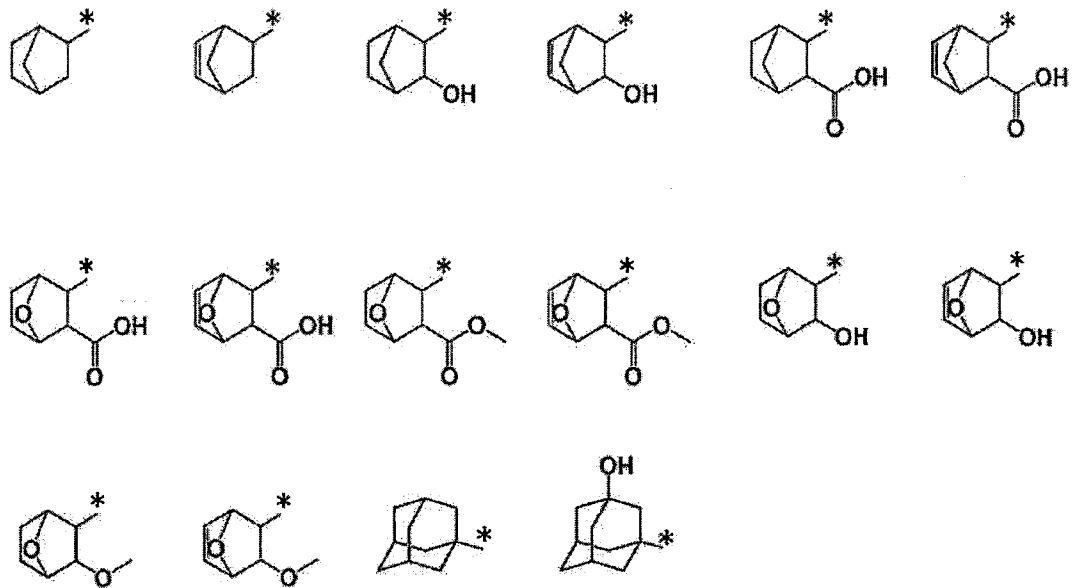
【化 3 1】



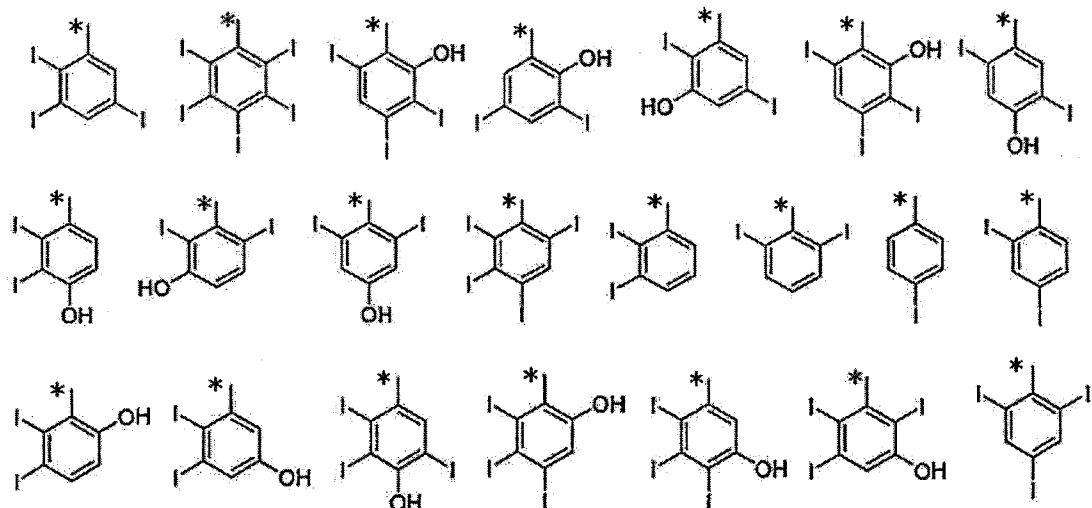
【化 3 2】



【化 3 3】



【化 3 4】



構造中，* 表示鍵結鍵。

又，構造中之「I」表示碘原子。

【0035】聚合物(A)之分子量，無特別限定。

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

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

【0036】針對聚合物(A)之一例之製造方法，進行說明。

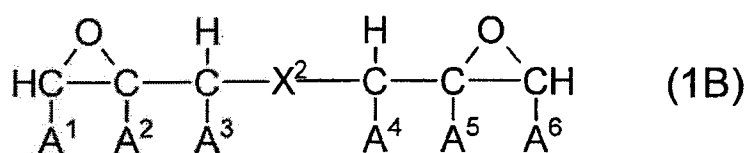
聚合物(A)之一例，例如藉由以下的反應(I)~(II)而得。

【0037】(I)：下述式(1A)表示之化合物與下述式(1B)表示之化合物之反應。

(II)：下述式(1A)表示之化合物與下述式(1B)表示之化合物與具有1個羧基之單羧基化合物之反應。

反應(I)及(II)，併用其他的化合物。

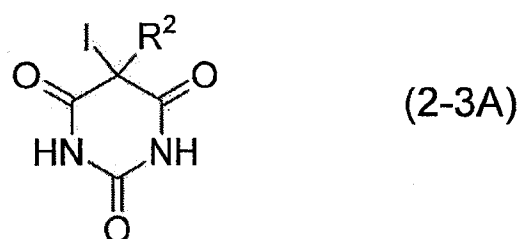
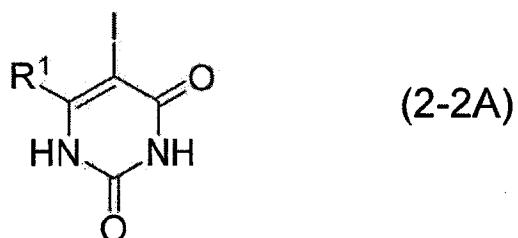
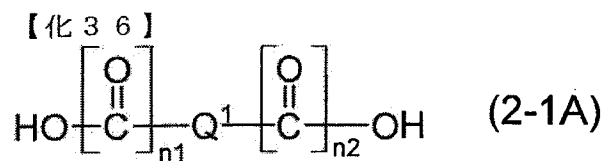
【化35】



(式(1A)中， X^1 係與式(1)中之 X^1 同義。

式(1B)中， X^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 及 A^6 ，各自與式(1)中之 X^2 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 及 A^6 同義。)

【0038】式(1A)表示之化合物，可列舉例如下述式(2-1A)表示之化合物、下述式(2-2A)表示之化合物、下述式(2-3A)表示之化合物。



(式(2-1A)中， Q^1 、 $n1$ 、及 $n2$ ，各自與式(2-1)中之 Q^1 、 $n1$ 、及 $n2$ 同義。

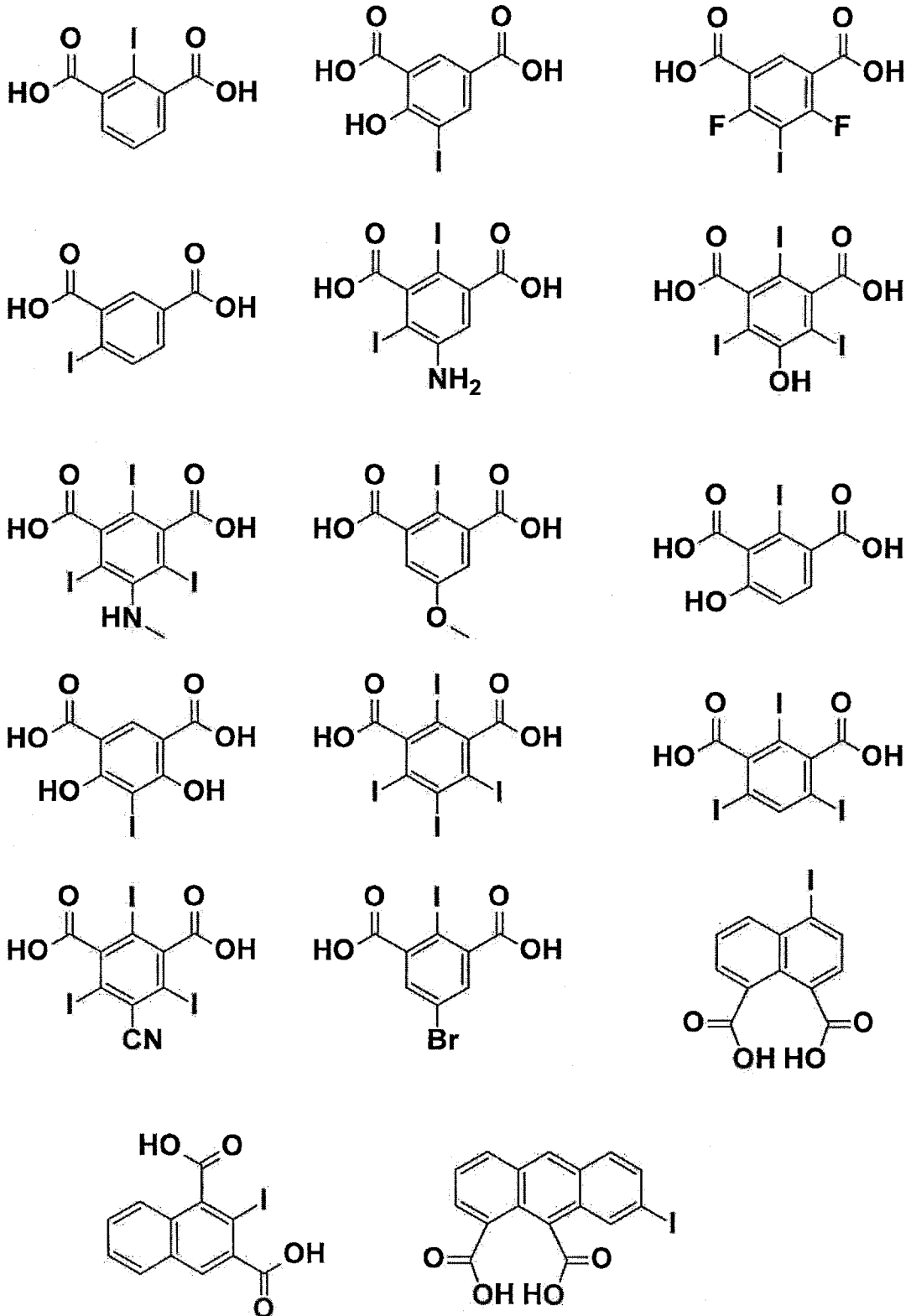
式(2-2A)中， R^1 係與式(2-2)中之 R^1 同義。

式(2-3A)中， R^2 係與式(2-2)中之 R^1 同義。)

又，式(2-2A)及式(2-3A)中之「I」表示碘原子。

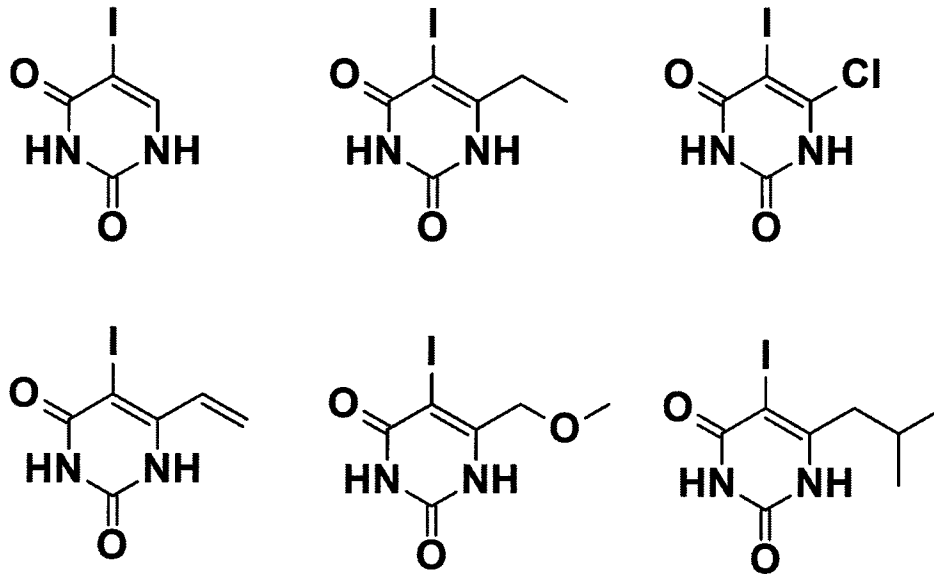
【0039】式(2-1A)表示之化合物，可列舉例如以下的化合物。

【化 3 7】



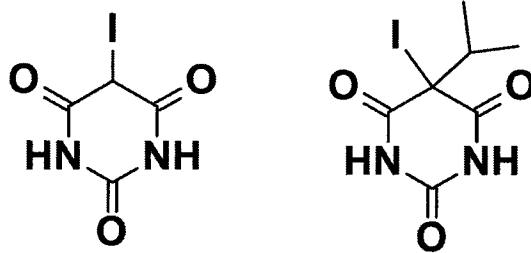
【0040】式(2-2A)表示之化合物，可列舉例如以下的化合物。

【化 3 8】



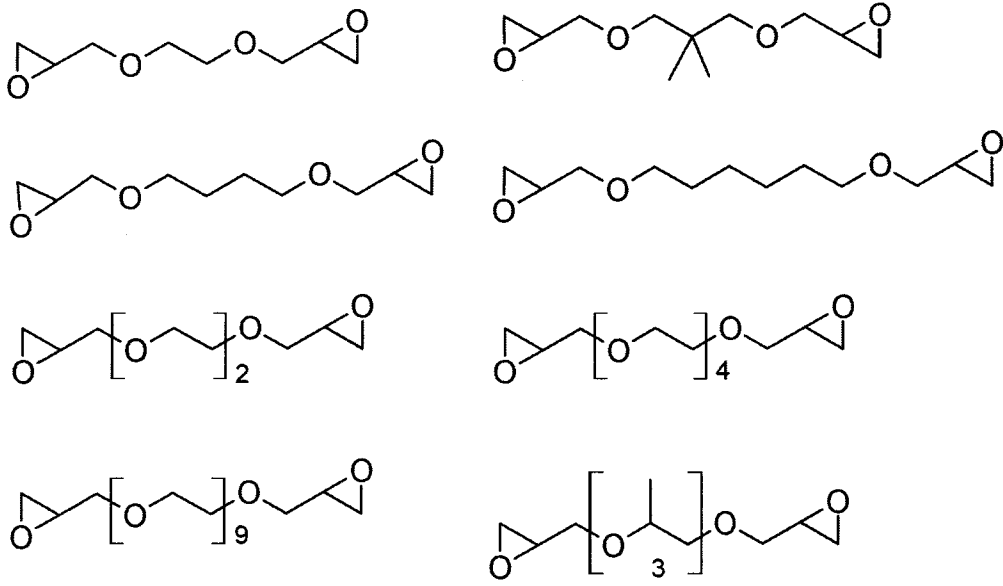
【0041】式(2-3A)表示之化合物，可列舉例如以下的化合物。

【化 3 9】

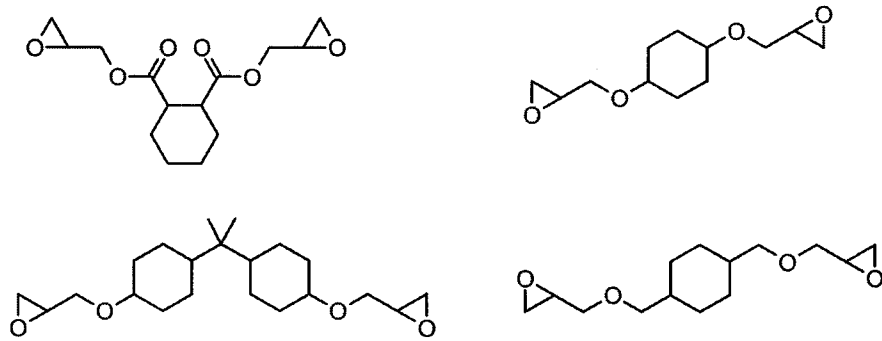


【0042】式(1B)表示之化合物，可列舉例如以下的化合物。

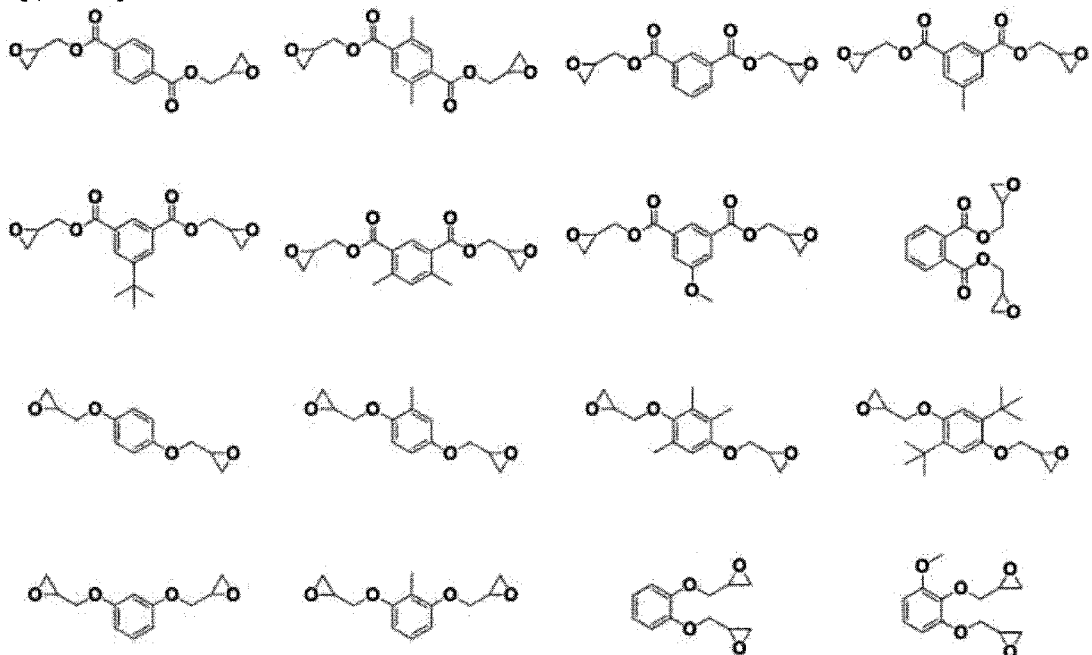
【化 4 0】



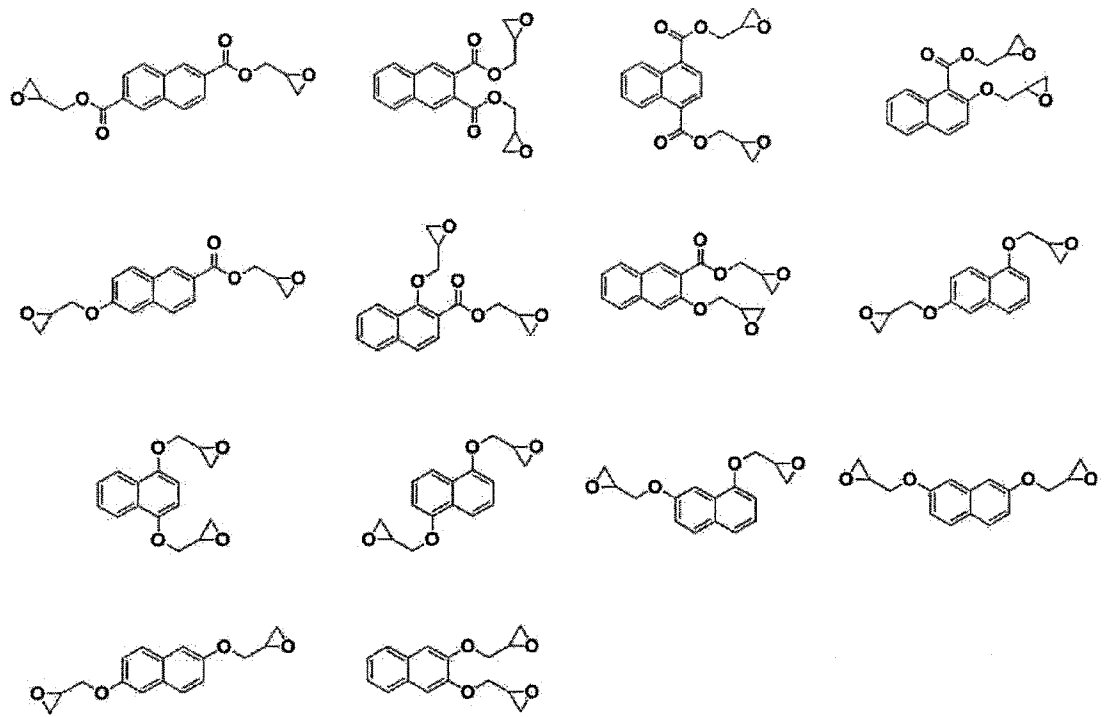
【化 4 1】



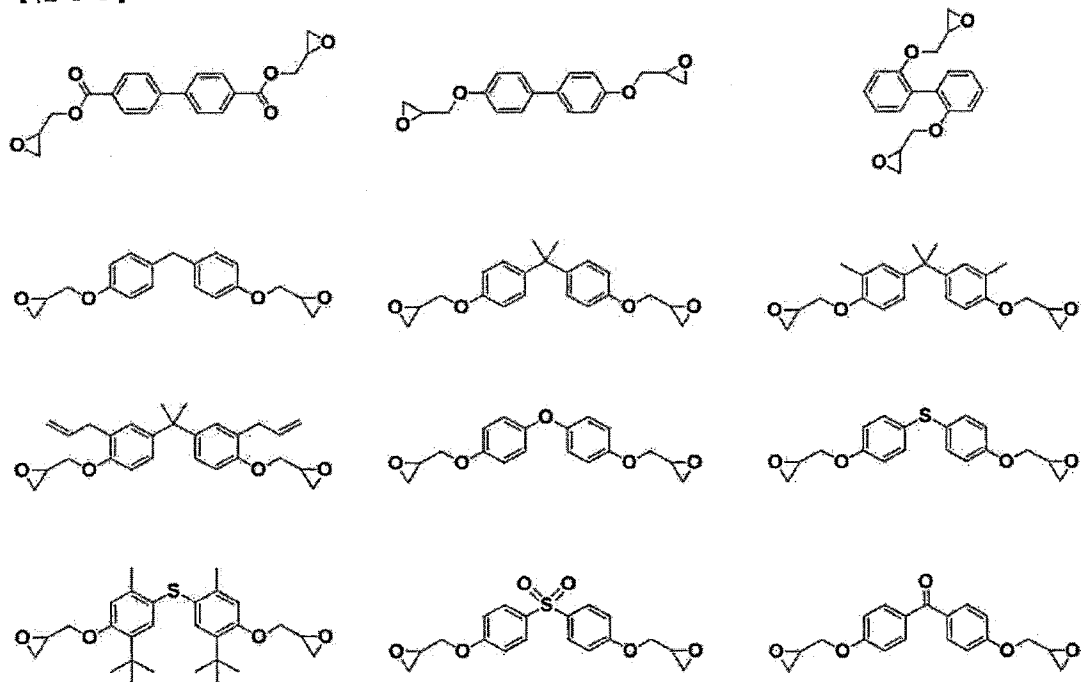
【化 4 2】



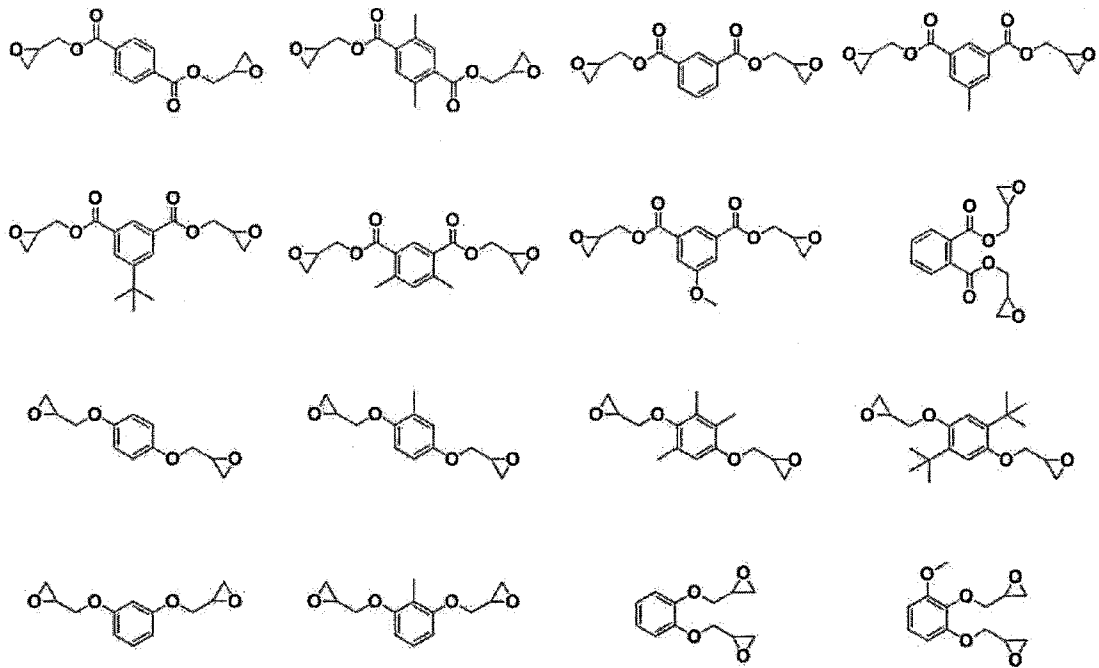
【化 4 3】



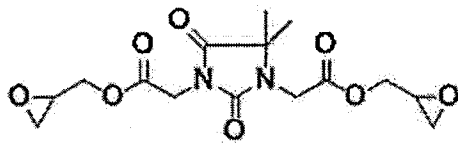
【化 4 4】



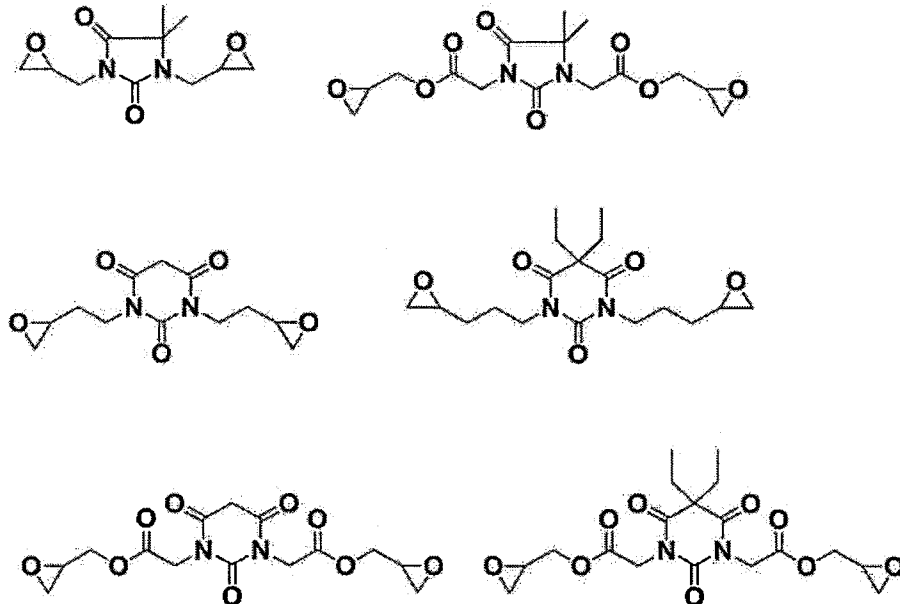
【化 4 5】



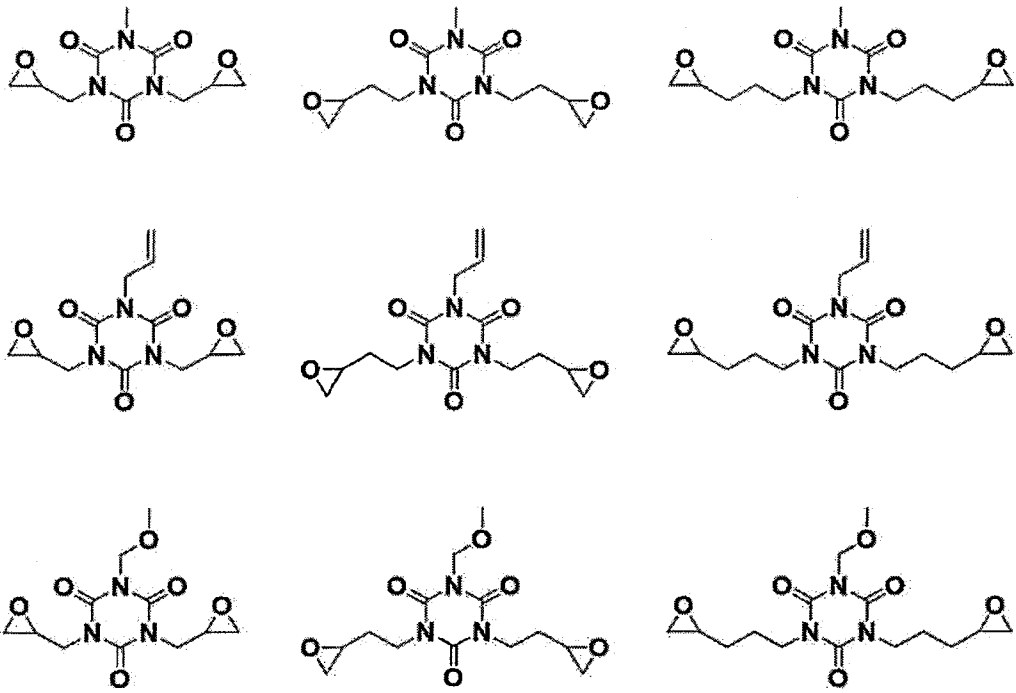
【化 4 6】



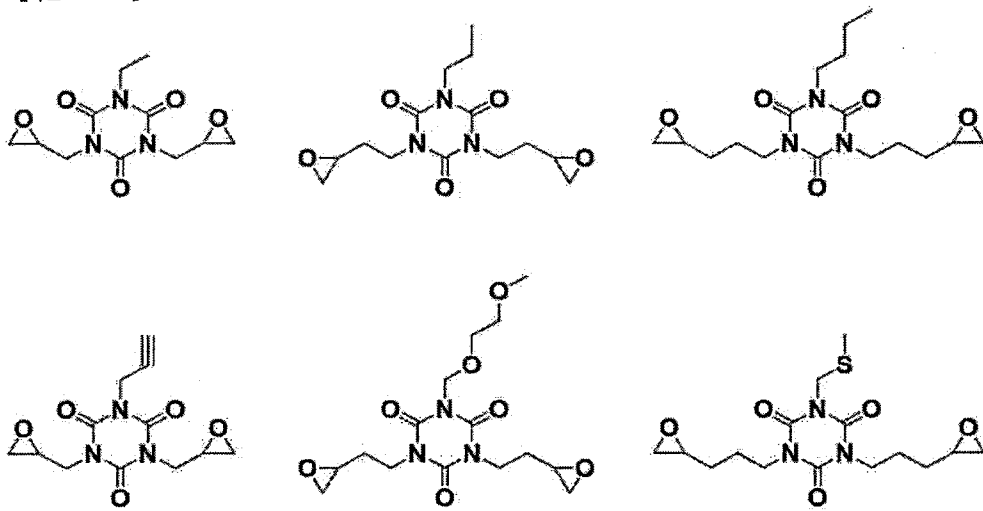
【化 4 7】



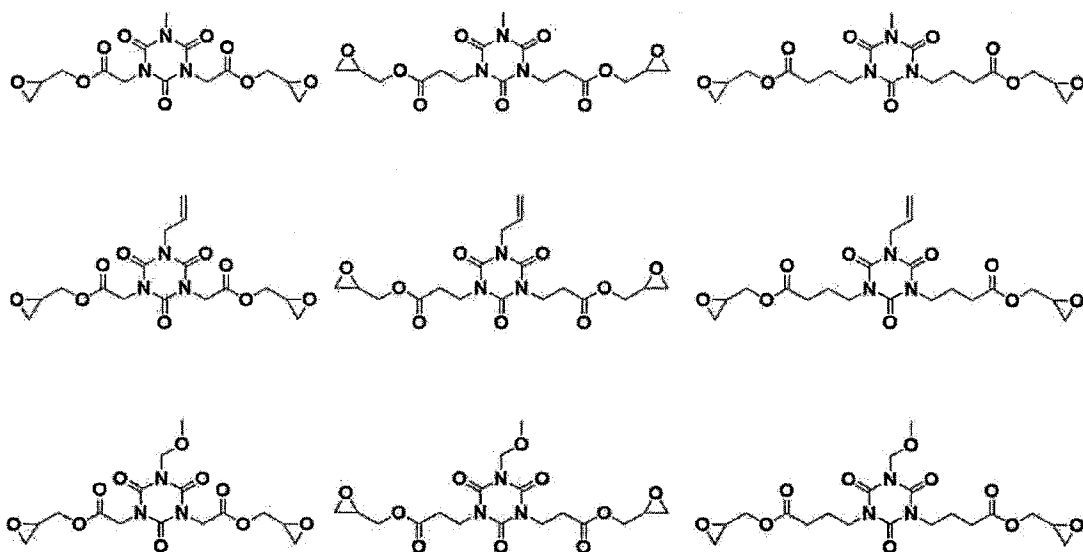
【化 4 8】



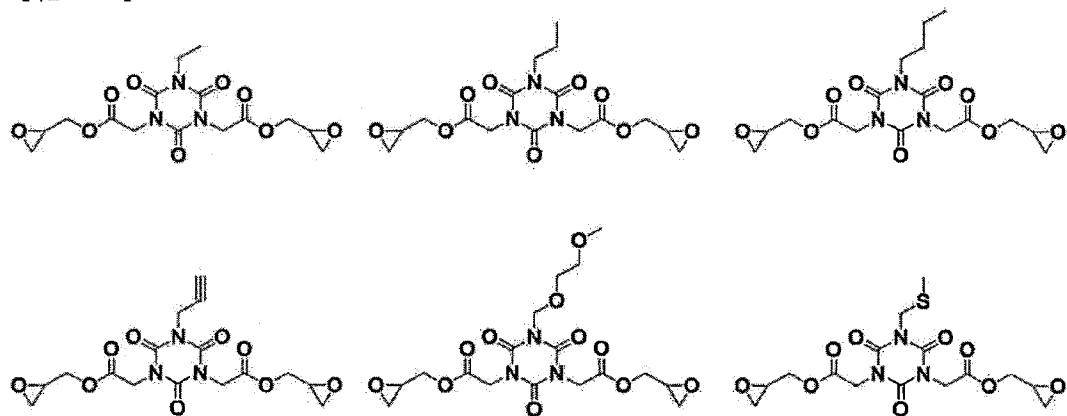
【化 4 9】



【化 5 0】

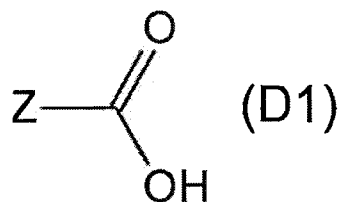


【化 5 1】



【0043】具有1個羧基之單羧基化合物，可列舉例如下述式(D1)表示之化合物。

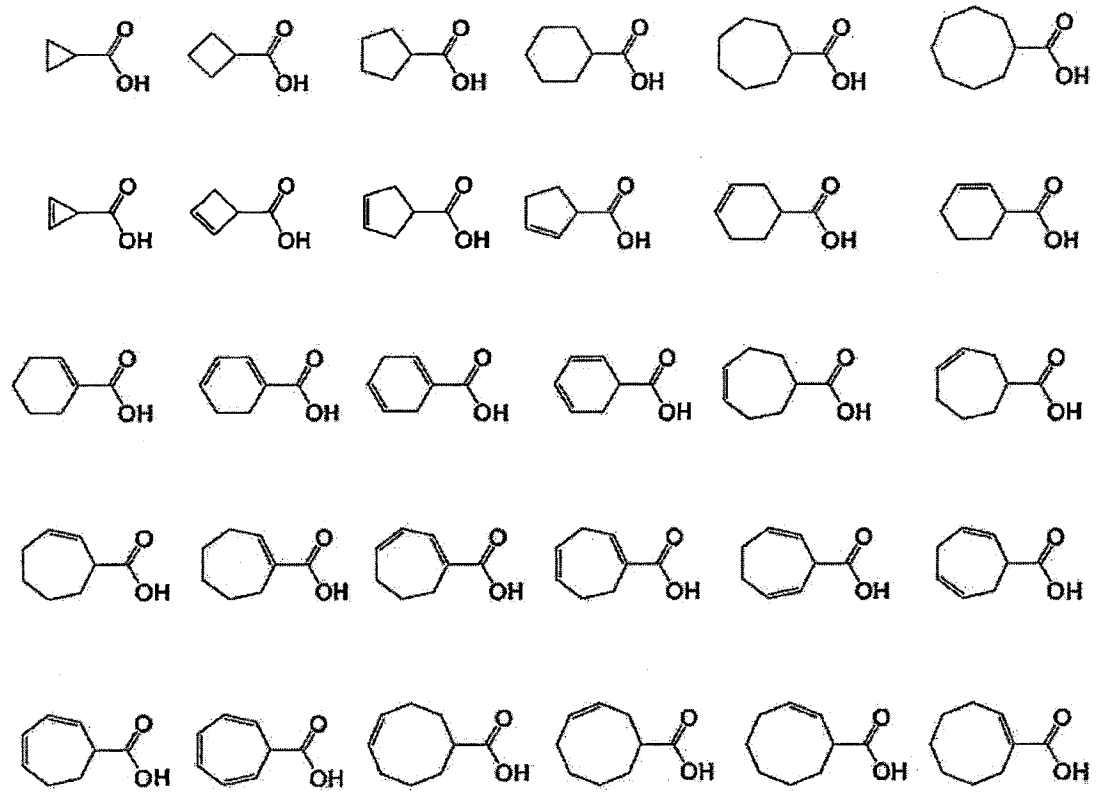
【化 5 2】



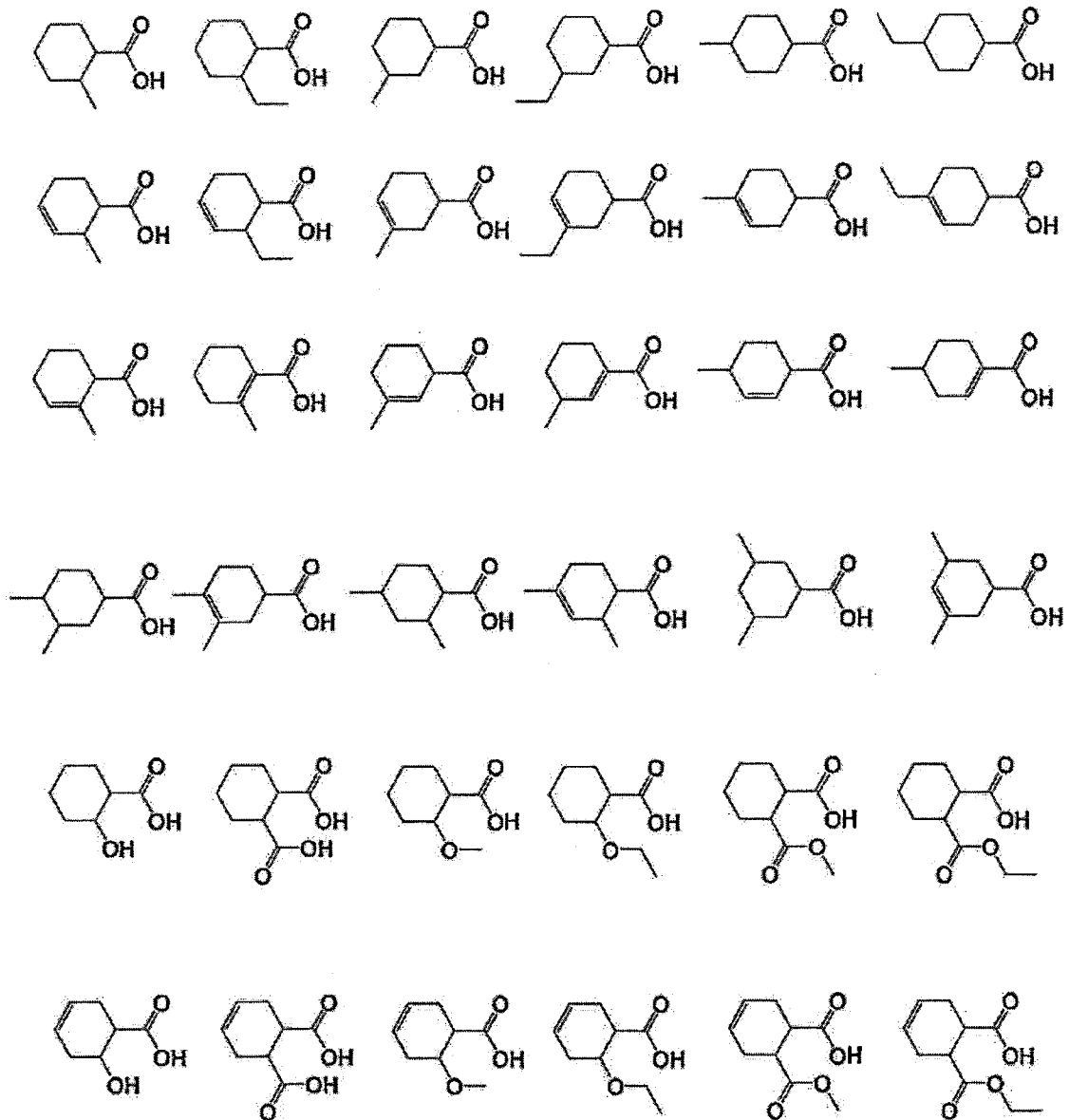
(式(D1)中，Z係與式(Z)中之Z同義。)

【0044】下述式(D1)表示之化合物，可列舉例如以下的化合物。

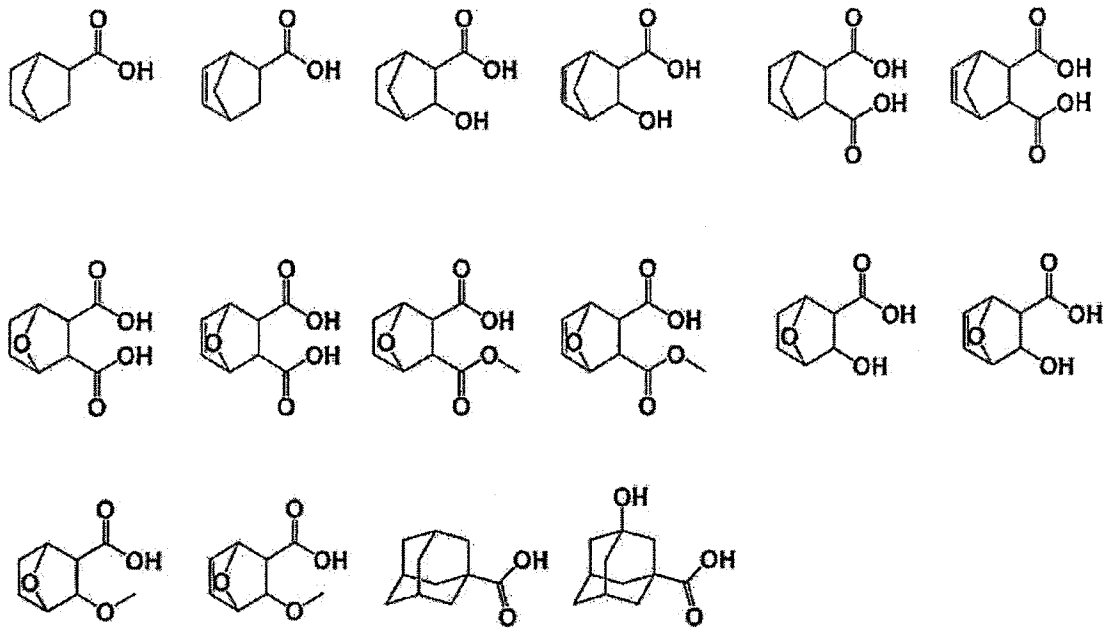
【化 5 3】



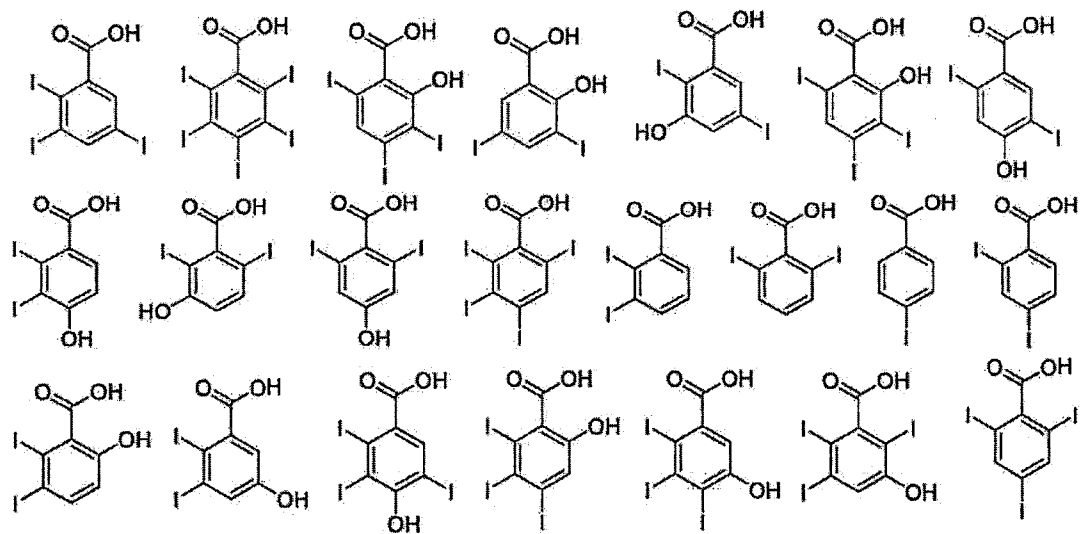
【化 5 4】



【化 5 5】



【化 5 6】



【0045】反應(I)~(II)係例如可在觸媒存在下進行。觸媒係指例如四丁基鎘溴化物、乙基三苯基溴化鎘之四級鎘鹽、如苄基三乙基氯化銨之四級銨鹽。觸媒之使用量係相對於反應使用之反應原料的全質量，可由0.1~10質量%的範圍選擇適量使用。使反應的溫度及時間，例如由80~160°C、2~50小時的範圍，選擇最佳的條件。

【0046】阻劑下層膜形成用組成物中之聚合物(A)之

含量，無特別限制，就可得到本發明效果的觀點，相對於膜構成成分，較佳為40質量%~99質量%，更佳為45質量%~95質量%，特佳為50質量%~90質量%。

又，本發明中，膜構成成分係指組成物所含有之溶劑以外的成分。

【0047】

<溶劑(B)>

溶劑(B)無特別限制，可為水，也可為有機溶劑。

有機溶劑，可列舉例如伸烷二醇單烷醚、伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯等。

【0048】伸烷二醇單烷醚之伸烷基，可列舉例如碳原子數2~4之伸烷基。

伸烷二醇單烷醚之烷基，可列舉例如碳原子數1~4之烷基。

伸烷二醇單烷醚之碳原子數，可列舉例如3~8。

伸烷二醇單烷醚，可列舉例如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等。

【0049】伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯之伸烷基，可列舉例如碳原子數2~4之伸烷基。

伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯之烷基，可列舉例如碳原子數1~4之烷基。

伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯之單羧酸，可列舉例如碳原子數2~4之飽和單羧酸。

碳原子數2~4之飽和單羧酸，可列舉例如乙酸、丙

酸、丁酸。

伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯的碳原子數，可列舉例如5～10。

伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯，可列舉例如甲基溶纖素乙酸酯、乙基溶纖素乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯等。

【0050】其他的有機溶劑，可列舉例如二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁酮、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-羥基乙基、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基環戊烷、苯甲醚、 γ -丁內酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。

【0051】此等之溶劑(B)之中，較佳為伸烷二醇單烷醚、伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯。

【0052】此等之溶劑(B)，可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0053】溶劑(B)中之有機溶劑之質量比例，無特別限制，較佳為50質量%～100質量%。

【0054】阻劑下層膜形成用組成物中之溶劑(B)之含量，無特別限制，較佳為50質量%～99.99質量%，更佳為

75質量%～99.95質量%，特佳為90質量%～99.9質量%。

【0055】

<交聯劑(C)>

交聯劑(C)，無特別限制。

交聯劑(C)係與聚合物(A)不同的構造。

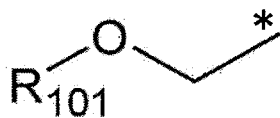
【0056】 交聯劑(C)，較佳為胺基塑料(aminoplast)交聯劑、酚醛塑料(phenoplast)交聯劑。

胺基塑料交聯劑係三聚氰胺或胍胺等之具有胺基之化合物與甲醛之加成縮合物。

酚醛塑料交聯劑係指具有酚性羥基之化合物與甲醛之加成縮合物。

【0057】 交聯劑(C)，可列舉例如具有2以上之下述構造的化合物。

【化57】

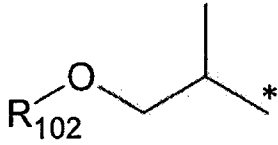


(構造中， R_{101} 表示氫原子、碳原子數1～4之烷基、或碳原子數2～6之烷氧基烷基。*表示鍵結鍵。)

鍵結鍵係例如鍵結於氮原子、構成芳香族烴環之碳原子等。

【0058】 R_{101} 較佳為氫原子、甲基、乙基或下述構造表示之基。

【化 5 8】



(構造中， R_{102} 表示氫原子、甲基、或乙基。*表示鏈結鍵。)

【0059】交聯劑(C)，較佳為三聚氰胺化合物、胍胺化合物、甘脲化合物、脲化合物、具有酚性羥基的化合物。此等可單獨使用1種或組合2種以上使用。

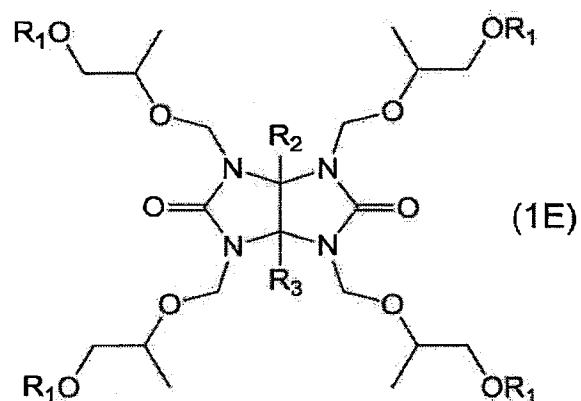
【0060】三聚氰胺化合物，可列舉例如六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之1至6個之羥甲基進行甲氧基甲基化的化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之羥甲基之1至6個進行醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。

【0061】胍胺化合物，可列舉例如四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺之1至4個的羥甲基進行甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺之1至4個的羥甲基進行醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。

【0062】甘脲化合物，可列舉例如四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲之羥甲基的1至4個進行甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四羥甲基甘脲之羥甲基之1至4個進行醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。

【0063】又，甘脲化合物，例如可為下述式(1E)表示之甘脲衍生物。

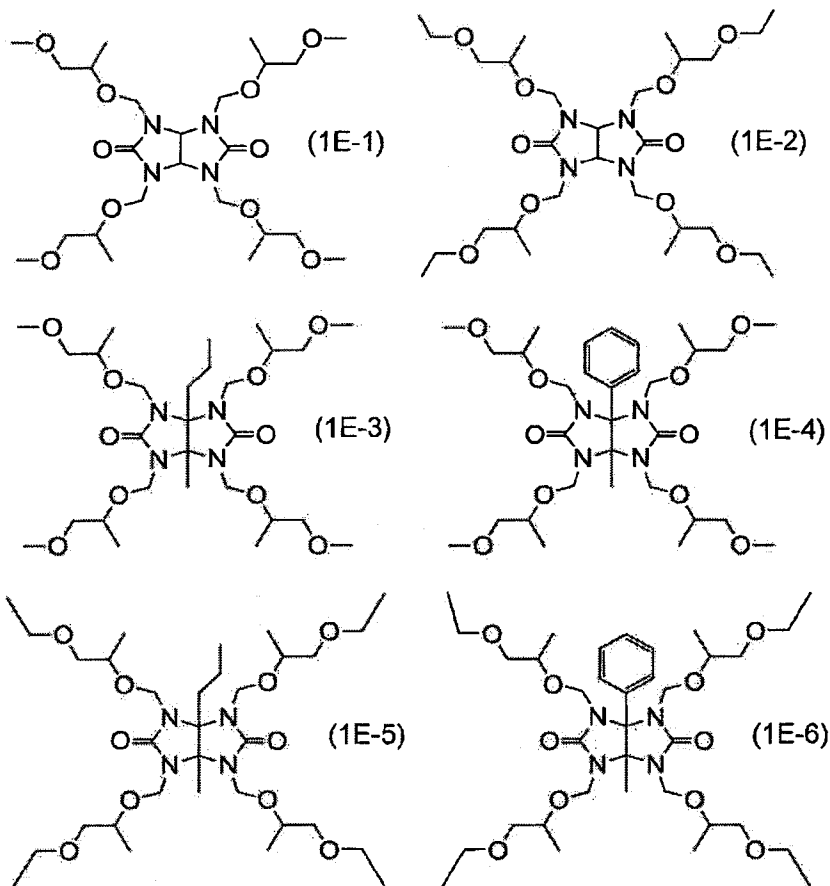
【化59】



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

【0064】前述式(1E)表示之甘脲衍生物，可列舉例如下述式(1E-1)~式(1E-6)表示之化合物。

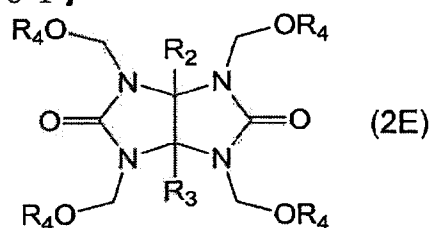
【化 6 0】



【0065】式(1E)表示之甘脲衍生物係例如藉由將下述式(2E)表示之甘脲衍生物與下述式(3d)表示之至少1種之化合物反應而得。

【0066】

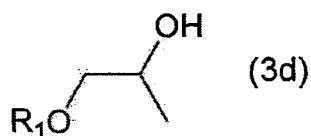
【化 6 1】



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

【 0067 】

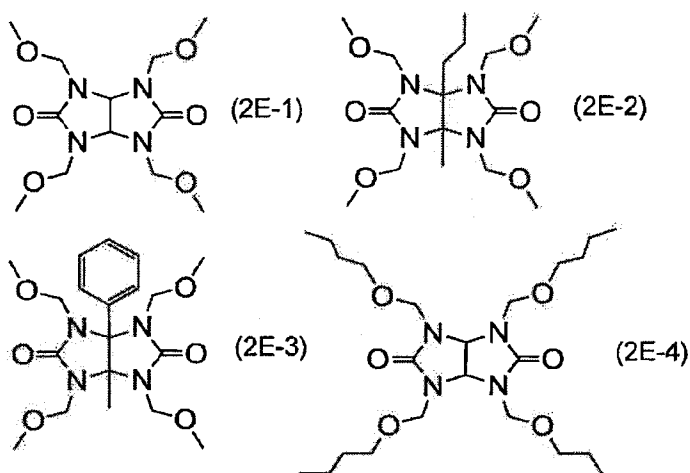
【化 6 2】



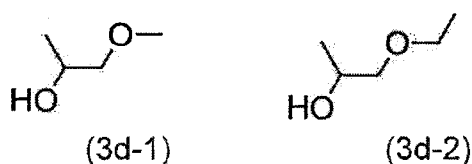
(式(3d)中， R_1 表示甲基或乙基。)

【 0068 】 前述式(2E)表示之甘脲衍生物，可列舉例如下述式(2E-1)~式(2E-4)表示之化合物。此外，前述式(3d)表示之化合物，可列舉例如下述式(3d-1)及式(3d-2)表示之化合物。

【化 6 3】



【化 6 4】

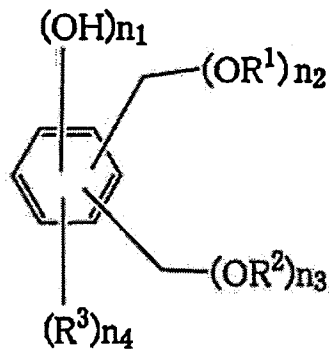


【 0069 】 脲化合物，可列舉例如四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲之1至4個的羥甲基進行甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

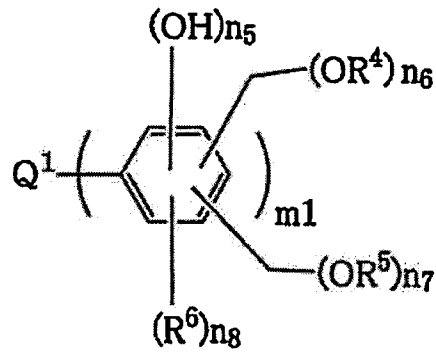
【 0070 】 具有酚性羥基之化合物，可列舉例如下述式

(G-1)或式(G-2)表示之化合物。

【化 6 5】



(G-1)



(G-2)

(式(G-1)及式(G-2)中， Q^1 表示單鍵或 m_1 價之有機基。

R^1 及 R^4 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 為 $1 \leq n_1 \leq 3$ 之整數， n_2 為 $2 \leq n_2 \leq 5$ 之整數， n_3 為 $0 \leq n_3 \leq 3$ 之整數， n_4 為 $0 \leq n_4 \leq 3$ 之整數，表示 $3 \leq (n_1+n_2+n_3+n_4) \leq 6$ 之整數。

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

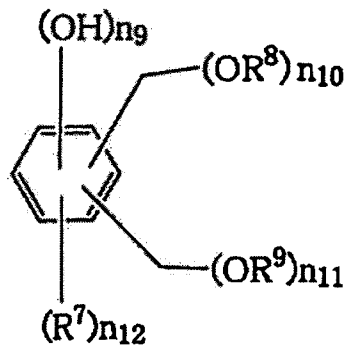
m_1 表示2至10之整數。)

【0071】又，具有酚性羥基的化合物，可列舉例如下述式(G-3)或式(G-4)表示之化合物。

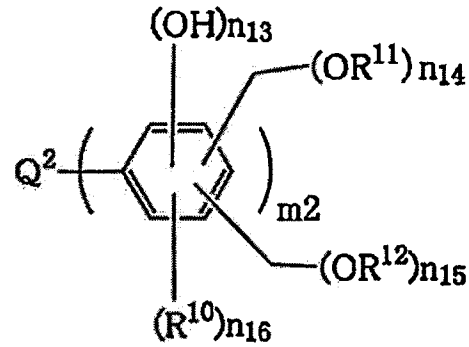
式(G-1)或式(G-2)表示之化合物，可藉由將下述式(G-

3)或式(G-4)表示之化合物、與含有羥基之醚化合物或碳原子數2至10之醇之反應而得者。

【化66】



(G-3)



(G-4)

(式(G-3)及式(G-4)中， Q^2 表示單鍵或 m_2 價有機基。

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

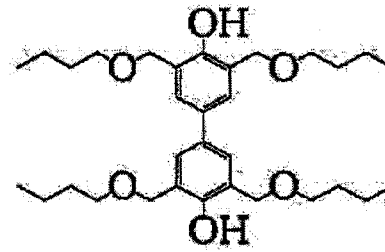
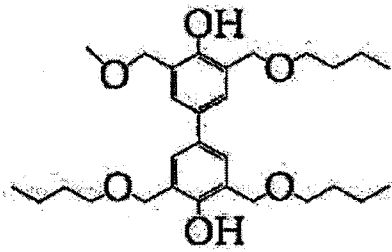
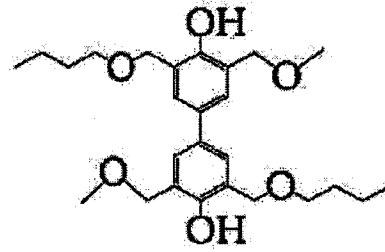
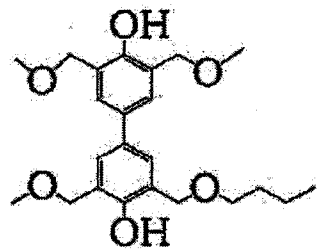
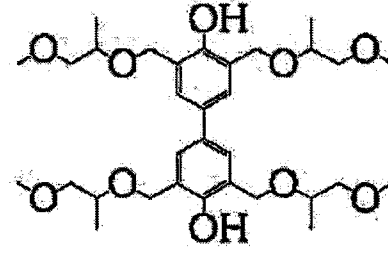
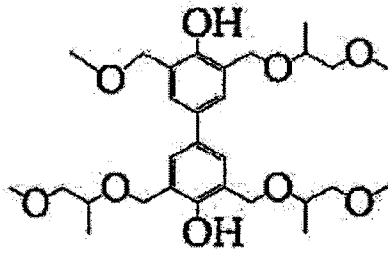
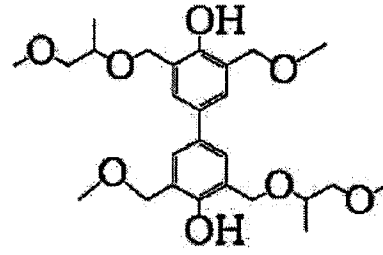
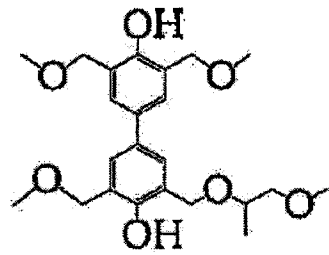
n_{13} 為 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 之整數， n_{14} 為 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 之整數， n_{15} 為 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 之整數， n_{16} 為 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 之整數，表示 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ 之整數。

m_2 表示2至10之整數。)

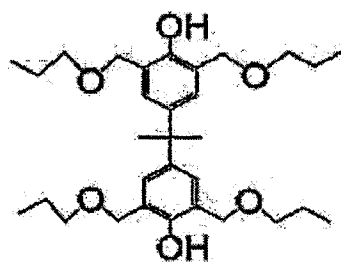
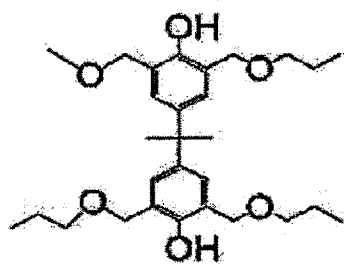
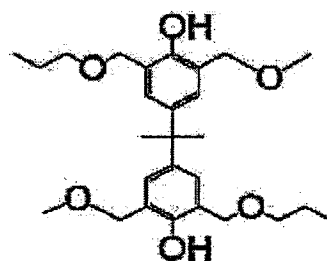
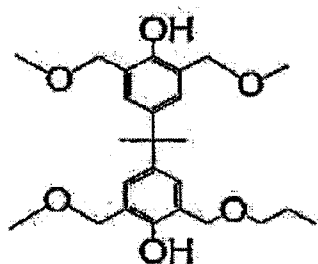
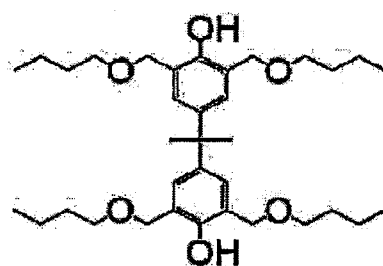
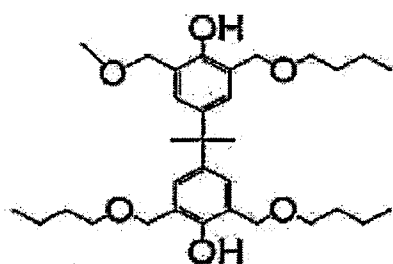
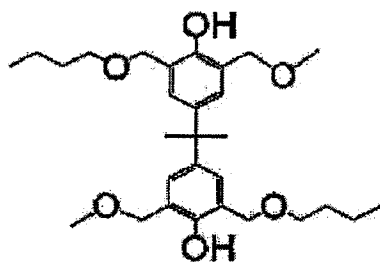
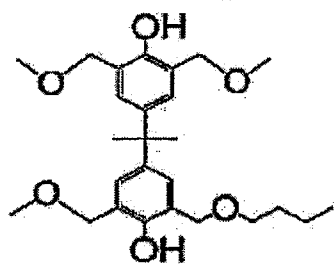
Q^2 中之 m_2 價有機基，可列舉例如碳原子數1~4之 m_2 價有機基。

【0072】式(G-1)或式(G-2)表示之化合物，可列舉例如以下之化合物。

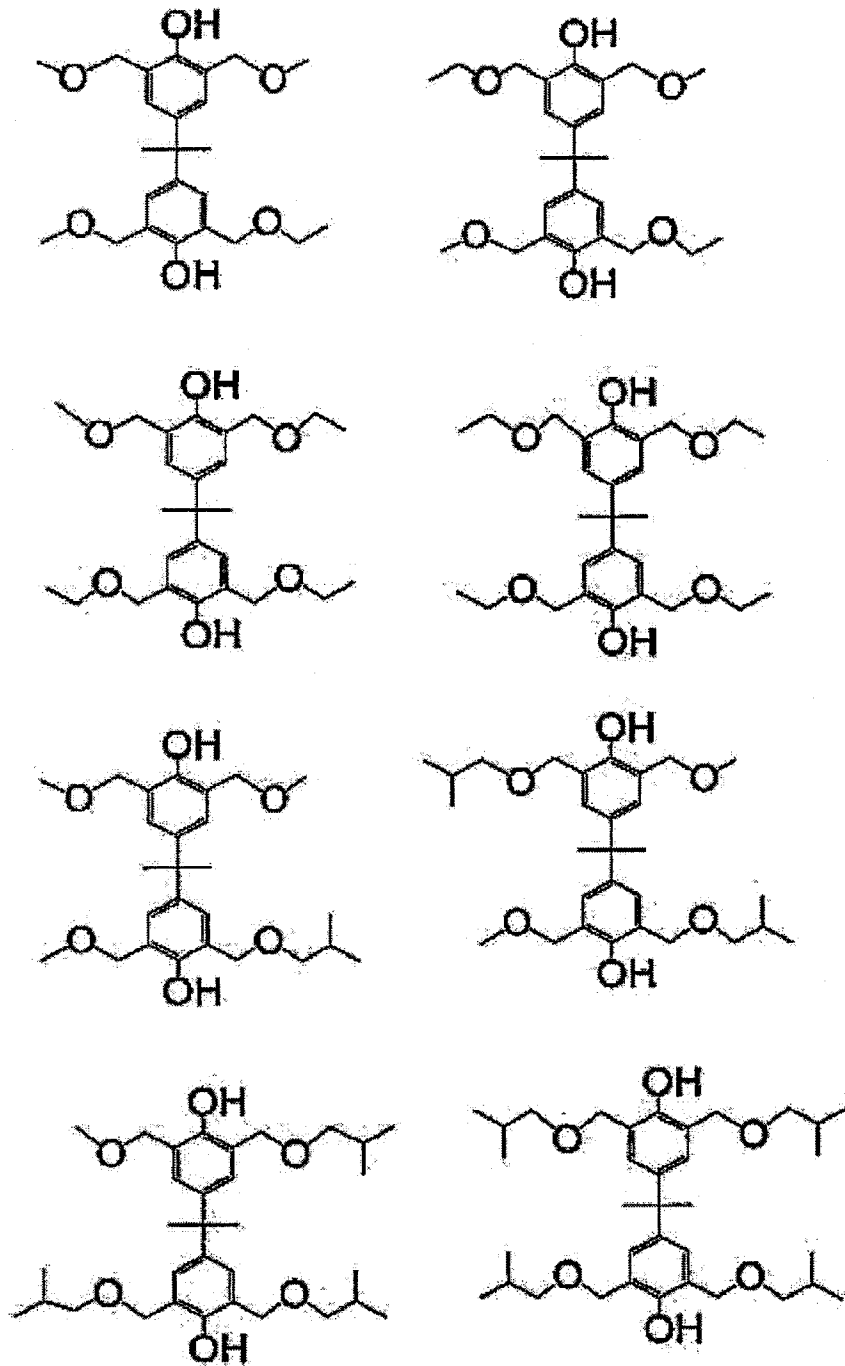
【化 6 7】



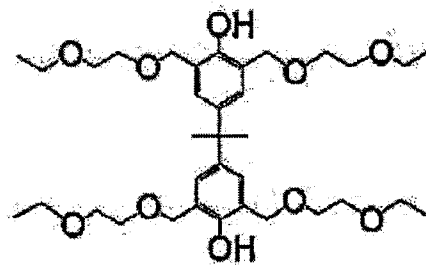
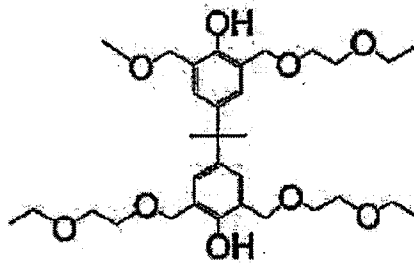
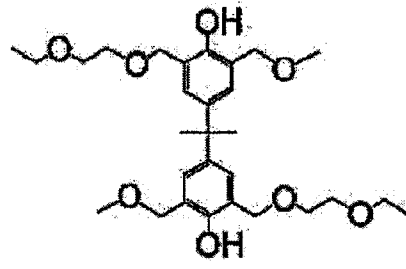
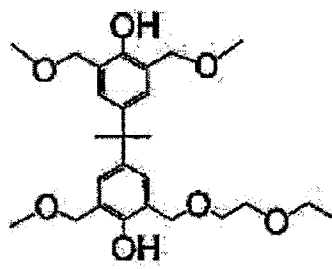
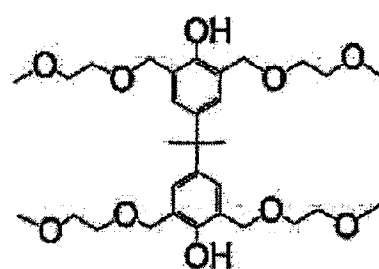
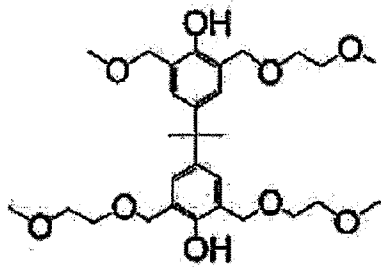
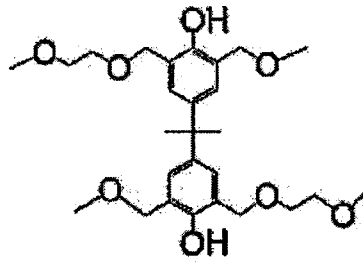
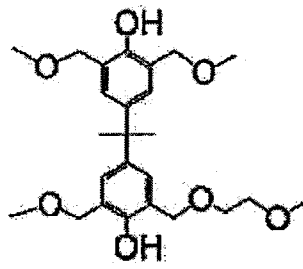
【化68】



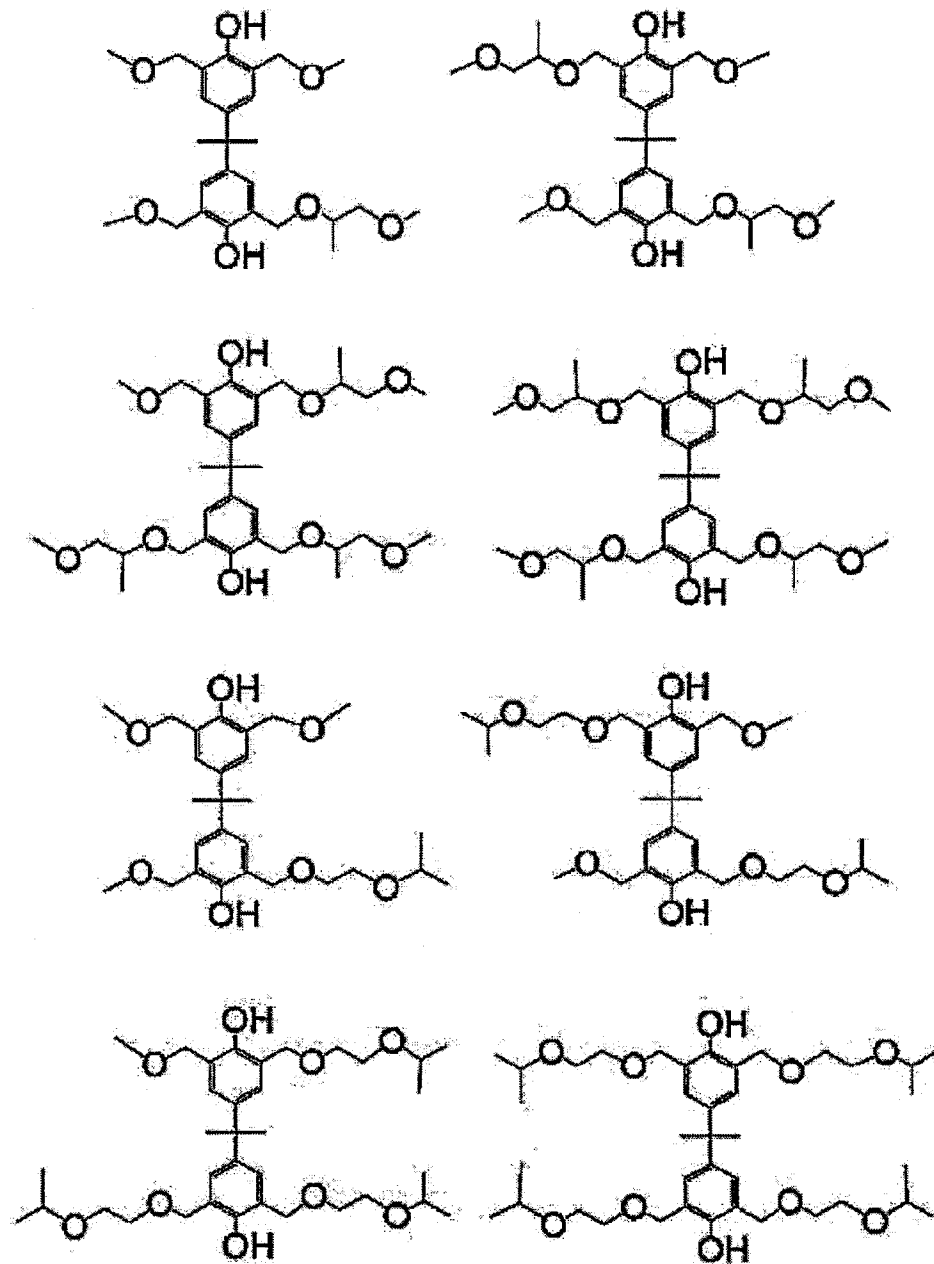
【化 6 9】



【化70】

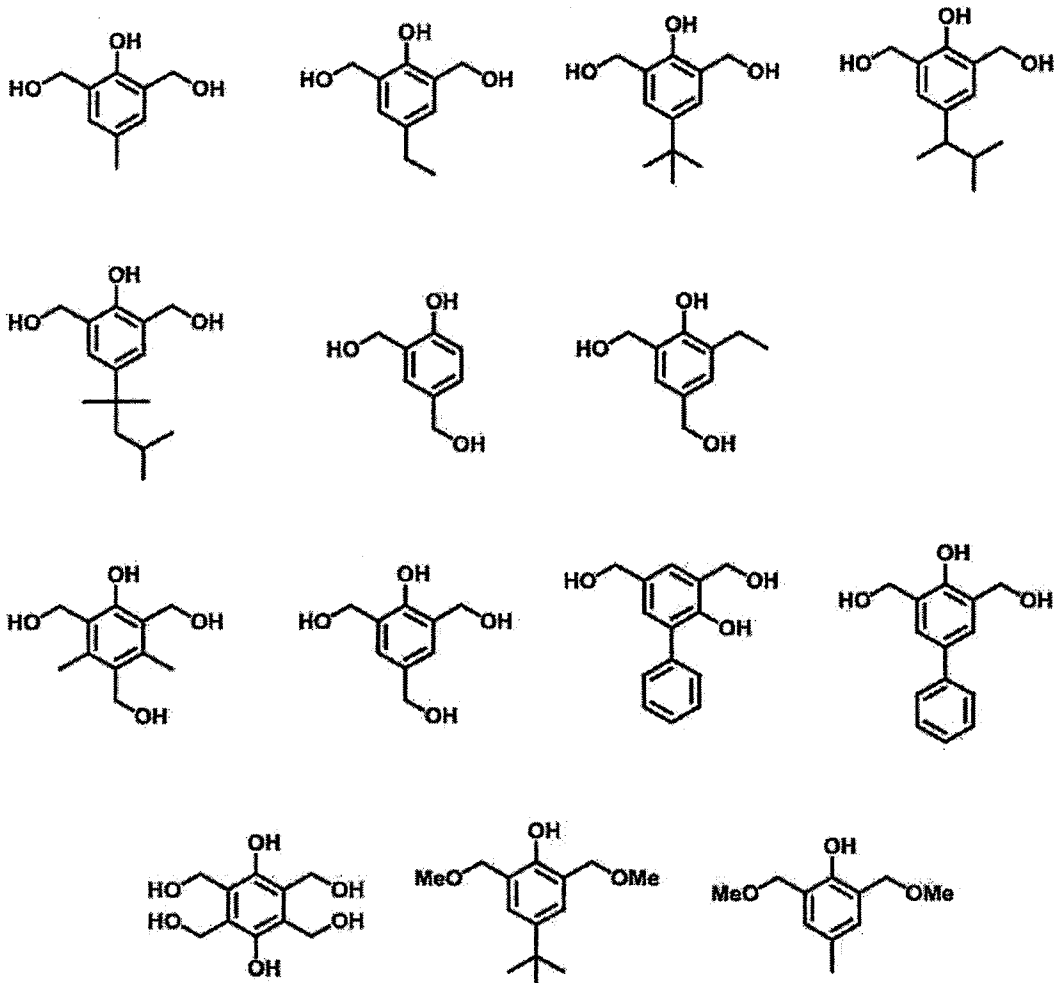


【化 7 1】

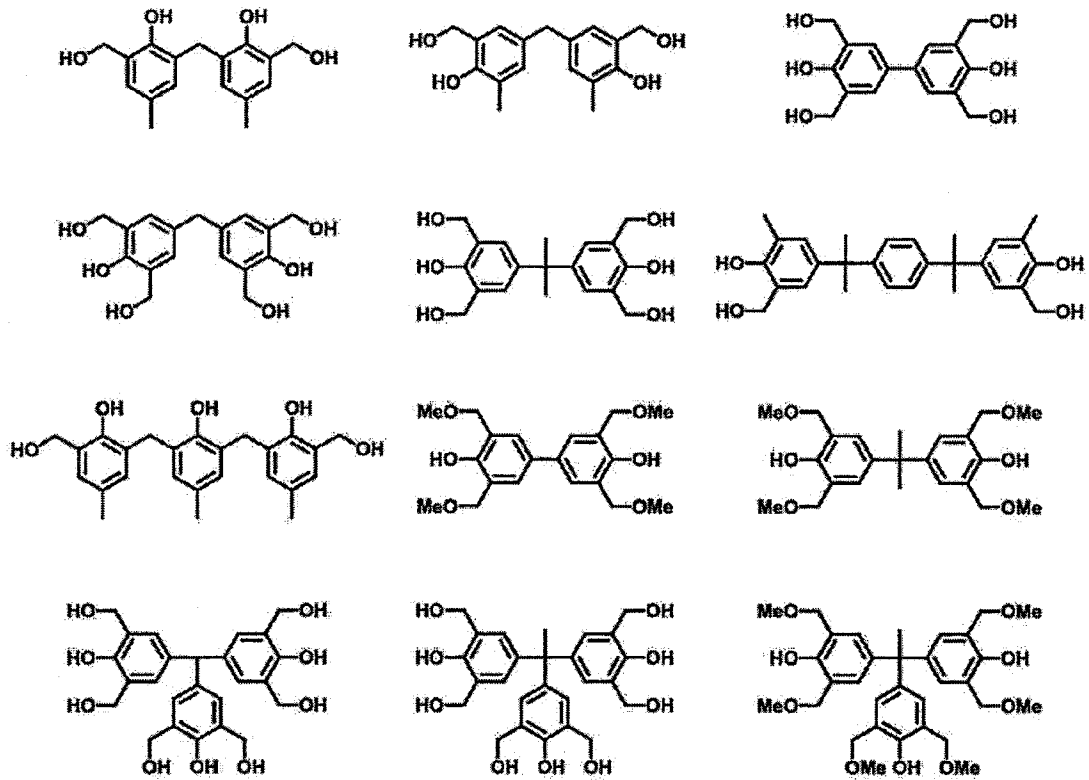


【 0073 】 式 (G-3) 或 式 (G-4) 表示之化合物，可列舉例如以下之化合物。

【化 7 2】



【化 7 3】



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

【0074】此等之中，較佳為甘脲化合物，具體而言，較佳為四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲之羥甲基之1至4個進行甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四羥甲基甘脲之羥甲基之1至4個進行醯氧基甲基化的化合物或其混合物，更佳為四甲氧基甲基甘脲。

【0075】交聯劑(C)之分子量，無特別限制，較佳為500以下。

【0076】阻劑下層膜形成用組成物中之交聯劑(C)之含量，無特別限制，相對於聚合物(A)，例如為1質量%～

70質量%，較佳為5質量%～60質量%。

【0077】

<硬化觸媒(D)>

阻劑下層膜形成用組成物所含有作為任意成分的硬化觸媒(D)，可使用熱酸產生劑、光酸產生劑之一者，較佳為使用熱酸產生劑。

熱酸產生劑，可列舉例如p-甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎊-p-甲苯磺酸鹽(吡啶鎊-p-甲苯磺酸)、吡啶鎊苯酚磺酸、吡啶鎊-p-羥基苯磺酸(p-苯酚磺酸吡啶鎊鹽)、吡啶鎊-三氟甲磺酸、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、苯甲酸、羥基苯甲酸、N-甲基嗎啉-p-甲苯磺酸、N-甲基嗎啉-p-羥基苯磺酸、N-甲基嗎啉-5-磺基水楊酸等之磺酸化合物及羧酸化合物。

【0078】光酸產生劑，可列舉例如鎊鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0079】鎊鹽化合物，可列舉例如二苯基鎊六氟磷酸酯、二苯基鎊三氟甲烷磺酸鹽、二苯基鎊九氟正丁烷磺酸鹽、二苯基鎊全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基鎊樟腦磺酸鹽、雙(4-tert-丁基苯基)鎊樟腦磺酸鹽及雙(4-tert-丁基苯基)鎊三氟甲烷磺酸鹽等之鎊氯化物、及三苯基鎊六氟銻酸鹽、三苯基鎊九氟正丁烷磺酸鹽、三苯基鎊樟腦磺酸鹽及三苯基鎊三氟甲烷磺酸鹽等之鎊鹽化合物等。

【0080】磺醯亞胺化合物，可列舉例如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

【0081】二磺醯基重氮甲烷化合物，可列舉例如雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重氮甲烷、雙(p-甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷、及甲基磺醯基-p-甲苯磺醯基重氮甲烷等。

【0082】硬化觸媒(D)可僅使用1種或組合2種以上使用。

【0083】使用硬化觸媒(D)時，該硬化觸媒(D)之含有比例係相對於交聯劑(C)，例如為0.1質量%~50質量%，較佳為1質量%~30質量%。

【0084】

<其他的成分>

阻劑下層膜形成用組成物，為了不產生針孔或條紋等，更進一步提高對表面不均的塗佈性，可再添加界面活性劑。

【0085】界面活性劑，可列舉例如直鏈或支鏈烷基苯磺酸(例如十二烷基苯磺酸等)、聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯十六醚、聚氧乙烯油醚等之聚氧化乙烯烷醚類、聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等之聚氧乙烯烷基芳醚類、聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物類、山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖

醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之山梨糖醇酐脂肪酸酯類、聚氧乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等之非離子系界面活性劑、EFTOPEF301、EF303、EF352((股)TOHKEM PRODUCTS製、商品名)、MegafacF171、F173、R-30(DIC(股)製、商品名)、FluoradFC430、FC431(住友3M(股)製、商品名)、AsahiguardAG710、SurflonS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC(股)製、商品名)等之氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製)等。

此等之界面活性劑之調配量係相對於阻劑下層膜形成用組成物之全固體成分，通常為2.0質量%以下，較佳為1.0質量%以下。

此等之界面活性劑可單獨添加，也可以2種以上之組合添加。

【0086】 包含本發明之阻劑下層膜形成用組成物的固體成分，亦即排除前述溶劑的成分，例如0.01質量%~10質量%。

【0087】

(阻劑下層膜)

本發明之阻劑下層係前述之阻劑下層膜形成用組成物

的硬化物。

阻劑下層膜係例如將前述的阻劑下層膜形成用組成物塗佈於半導體基板上，藉由燒成可製造。

【0088】塗佈有阻劑下層膜形成用組成物的半導體基板，可列舉例如矽晶圓、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。

【0089】使用表面形成有無機膜的半導體基板時，該無機膜，例如可藉由ALD(原子層堆積)法、CVD(化學氣相堆積)法、反應性濺鍍法、離子被覆法、真空蒸鍍法、旋轉塗佈法(旋塗式玻璃：SOG)而形成。前述無機膜，可列舉例如多晶矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氮化氧化鈦膜、鎢膜、氮化鎵膜、及砷化鎵膜。

【0090】在這種半導體基板上，藉由旋轉塗佈機、塗佈器等之適當的塗佈方法，塗佈本發明之阻劑下層膜形成用組成物。然後，使用加熱板等之加熱手段，藉由烘烤，形成阻劑下層膜。烘烤條件可由烘烤溫度 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.3分鐘 \sim 60分鐘之中適宜選擇。較佳為烘烤溫度 $120^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.5分鐘 \sim 30分鐘，更佳為烘烤溫度 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，烘烤時間0.8分鐘 \sim 10分鐘。

【0091】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 μm (5nm) ~ 0.05 μm (50nm) 、 0.003 μm (3nm) ~ 0.03 μm (30nm) 、
 0.003 μm (3nm) ~ 0.02 μm (20nm) 、 0.005 μm (5nm) ~ 0.02 μm (20nm) 、
 0.005 μm (5nm) ~ 0.02 μm (20nm) 、 0.003 μm (3nm) ~ 0.01 μm (10nm) 、
 0.005 μm (5nm) ~ 0.01 μm (10nm) 、 0.003 μm (3nm) ~ 0.006 μm (6nm) 、
 或0.005 μm (5nm) 。膜厚之下限，例如為0.5nm、1nm、2nm、
 3nm、4nm、5nm。作為上限，例如為20nm、19nm、18nm、
 17nm、16nm、15nm、14nm、13nm、12nm、11nm、10nm、
 9nm、8nm、7nm、6nm、5nm、4nm、3nm、2nm。

【0092】 本說明書中之阻劑下層膜之膜厚之測定方法係如下述。

- 測定裝置名：橢圓(ellipso)式膜厚測定裝置 RE-3100((股)SCREEN)
- SWE(單波長橢圓偏振儀)模式
- 8點之算術平均(例如，在晶圓X方向，以1cm間隔測定8點)

【0093】

(積層體)

本發明之積層體係具備半導體基板與本發明之阻劑下層膜。

半導體基板，可列舉例如前述的半導體基板。

阻劑下層膜係例如配置於半導體基板之上。

【0094】

(半導體元件之製造方法、圖型形成方法)

本發明之半導體元件之製造方法，包含至少以下的步

驟。

- 使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物，在半導體基板之上形成阻劑下層膜的步驟，及

- 在阻劑下層膜之上，形成阻劑膜的步驟

【0095】本發明之圖型形成方法係至少包含以下之步驟。

- 使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物，在半導體基板之上，形成阻劑下層膜的步驟

- 在阻劑下層膜之上，形成阻劑膜的步驟

- 對阻劑膜，照射光或電子束，接著，將阻劑膜進行顯影，得到阻劑圖型的步驟，及

- 將阻劑圖型用於遮罩，蝕刻阻劑下層膜的步驟

【0096】通常，在阻劑下層膜之上，形成阻劑層。

阻劑層之膜厚，例如為3,000nm以下，2,000nm以下，1,800nm以下，1,500nm以下，1,000nm以下。下限為100nm，80nm，50nm，30nm，20nm，10nm。

【0097】阻劑下層膜之上，以習知的方法(例如，阻劑組成物之塗佈、及燒成)所形成的阻劑膜係對於照射使用的光或電子束(EB)反應者時，無特別限定。可使用負型光阻及正型光阻。

又，本說明書中，對EB反應之阻劑也稱為光阻。

作為光阻，有由酚醛清漆樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所成之正型光阻、由具有因酸分解而使鹼溶解速度上升之基的黏結劑與光酸產生劑所成之化學增強型光阻、由因

酸分解而使光阻之鹼溶解速度上升之低分子化合物與鹼可溶性黏結劑與光酸產生劑所成之化學增強型光阻、及由具有因酸分解而使鹼溶解速度上升之基的黏結劑與因酸分解而使光阻之鹼溶解速度上升之低分子化合物與光酸產生劑所成之化學增強型光阻、含有金屬元素的阻劑等。可列舉例如JSR(股)製商品名V146G、Shipley公司製商品名APEX-E、住友化學(股)製商品名PAR710、及信越化學工業(股)製商品名AR2772、SEPR430等。又，可列舉例如Proc.SPIE, Vol.3999, 330-334(2000), Proc.SPIE, Vol.3999, 357-364(2000)、或Proc.SPIE, Vol.3999, 365-374(2000)所記載之含氟原子聚合物系光阻。

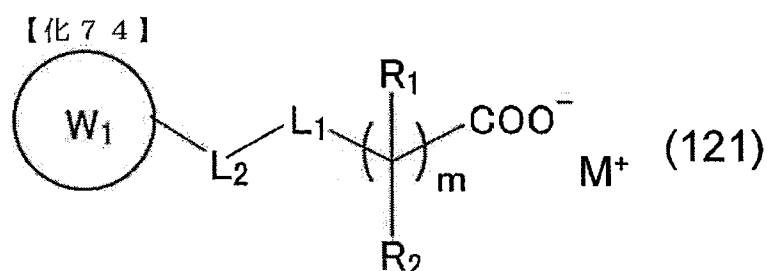
【 0098 】 又，可使用 WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、日本特開2018-180525、WO2018/190088、日本特開2018-070596、日本特開2018-028090、日本特開2016-153409、日本特開2016-130240、日本特開2016-108325、日本特開2016-047920、日本特開2016-035570、日本特開2016-035567、日本特開2016-035565、日本特開2019-101417、日本特開2019-117373、日本特開2019-

052294、日本特開 2019-008280、日本特開 2019-008279、日本特開 2019-003176、日本特開 2019-003175、日本特開 2018-197853、日本特開 2019-191298、日本特開 2019-061217、日本特開 2018-045152、日本特開 2018-022039、日本特開 2016-090441、日本特開 2015-10878、日本特開 2012-168279、日本特開 2012-022261、日本特開 2012-022258、日本特開 2011-043749、日本特開 2010-181857、日本特開 2010-128369、WO2018/031896、日本特開 2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、日本特開 2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、日本特開 2016-29498、日本特開 2011-253185 等所記載的阻劑組成物、感放射性樹脂組成物、基於有機金屬溶液的高解析度圖型化組成物等之所謂的阻劑組成物、含有金屬之阻劑組成物，但是不限於此等。

【0099】阻劑組成物，可列舉例如以下之組成物。

【0100】感活性光線性或輻射敏感性樹脂組成物，其係包含樹脂 A、及下述通式(121)表示之化合物，前述樹脂 A 含有具有以藉由酸之作用，而脫離之保護基，保護極性基之酸分解性基之重複單位的樹脂 A。

【0101】



通式(121)中， m 表示1~6之整數。

R_1 及 R_2 各自獨立地表示氟原子或全氟烷基。

L_1 表示-O-、-S-、-COO-、-SO₂-、或-SO₃-。

L_2 表示可具有取代基之伸烷基或單鍵。

W_1 表示可具有取代基之環狀有機基。

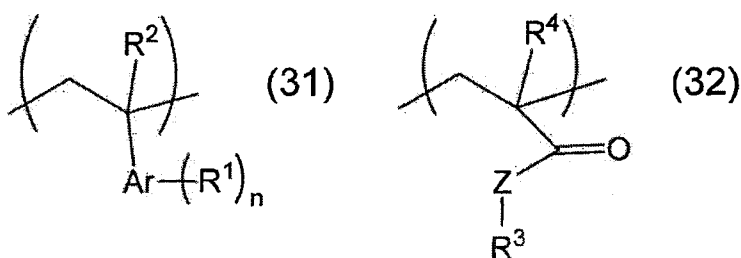
M^+ 表示陽離子。

【0102】含有具有金屬-氧共價鍵之化合物與溶劑，構成上述化合物的金屬元素為屬於週期表第3族~第15族之第3週期~第7週期的極紫外線或電子束微影用含有金屬之膜形成組成物。

【0103】含有具有下述聚合物及酸產生劑的輻射敏感性樹脂組成物，該聚合物具有下述式(31)表示之第1結構單位及下述式(32)表示，包含酸解離性基之第2結構單位的聚合物。

【0104】

【化75】



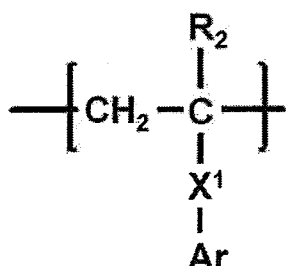
(式(31)中，Ar係自碳原子數6~20之芳烴去除(n+1)個之氫原子之基。 R^1 為羥基、磺醯基或碳原子數1~20之1價之有機基。 n 為0~11之整數。 n 為2以上的情形，複數之 R^1 係相同或相異。 R^2 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

式(32)中， R^3 為包含上述酸解離性基之碳原子數1~20之1價之基。 Z 為單鍵、氧原子或硫原子。 R^4 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。)

【0105】含有下述樹脂(A1)與酸產生劑的阻劑組成物，其中該樹脂(A1)包含具有環狀碳酸酯構造之結構單位、具有下述式表示之結構單位及酸不安定基的結構單位。

【0106】

【化76】



[式中，

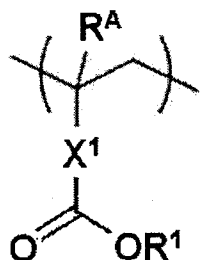
R^2 表示可具有鹵素原子之碳原子數1~6之烷基、氫原子或鹵素原子， X^1 表示單鍵、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 或 $-\text{CO}-\text{NR}^4-*$ ， $*$ 表示與 $-\text{Ar}$ 之鍵結鍵， R^4 表示氫原子或碳原子數1~4之烷基， Ar 表示可具有由羥基及羧基所構成群組中選出之1以上之基之碳原子數6~20的芳香族烴基。]

【0107】阻劑膜，可列舉例如以下。

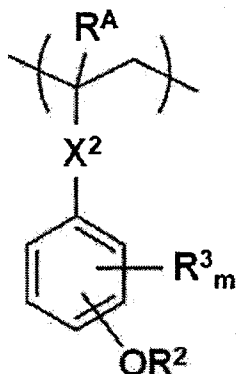
【0108】包含下述基礎樹脂的阻劑膜，該基礎樹脂包含含有下述式(a1)表示之重複單位及/或下述式(a2)表示之重複單位與藉由曝光產生與聚合物主鏈鍵結之酸的重複單位。

【0109】

【化77】



(a1)



(a2)

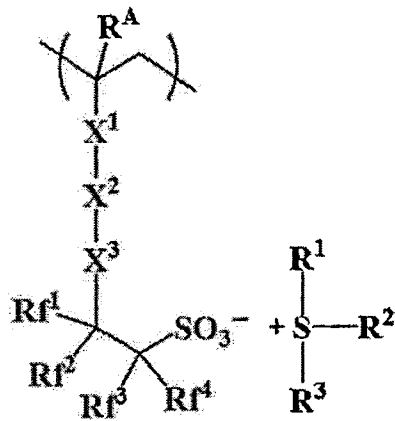
(式(a1)及式(a2)中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基。 R^1 及 R^2 各自獨立地為碳原子數4~6之3級烷基。 R^3 各自獨立地為氟原子或甲基。 m 為0~4之整數。 X^1 為包含單鍵、伸苯基或伸萘基、或選自酯鍵、內酯環、伸苯基及伸萘基之至少1種之碳原子數1~12之連結基。 X^2 為單鍵、酯鍵或醯胺鍵。)

【0110】阻劑材料，可列舉例如以下。

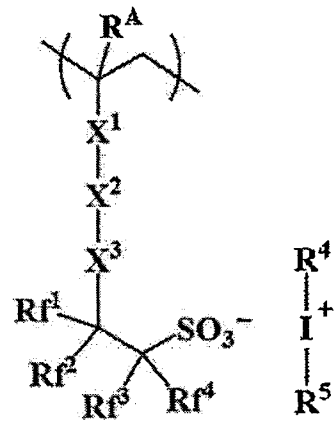
【0111】包含具有下述式(b1)或式(b2)表示之重複單位之聚合物的阻劑材料。

【0112】

【化 7 8】



(b1)



(b2)

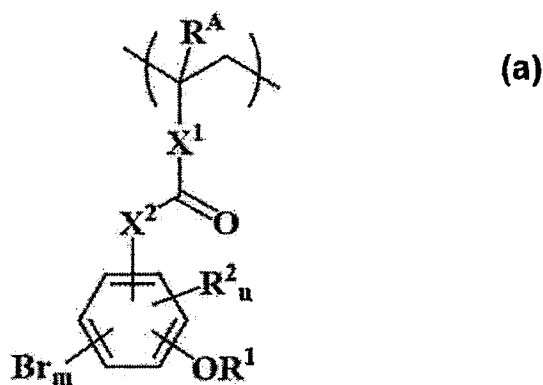
(式 (b1) 及式 (b2) 中， R^A 為氫原子或甲基。 X^1 為單鍵或酯基。 X^2 為直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳原子數 1~12 之伸烷基或碳原子數 6~10 之伸芳基，構成該伸烷基之伸甲基之一部分，可被含有醚基、酯基或內酯環之基取代，又， X^2 所含有之至少 1 個之氫原子被溴原子取代。 X^3 為單鍵、醚基、酯基、或碳原子數 1~12 之直鏈狀、支鏈狀或環狀之伸烷基，構成該伸烷基之伸甲基之一部分，可被醚基或酯基取代。 $Rf^1 \sim Rf^4$ 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，但是至少 1 個為氟原子或三氟甲基。又， Rf^1 及 Rf^2 一同形成羰基。 $R^1 \sim R^5$ 各自獨立地為直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳原子數 1~12 之烷基、直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳原子數 2~12 之烯基、碳原子數 2~12 之炔基、碳原子數 6~20 之芳基、碳原子數 7~12 之芳烷基、或碳原子數 7~12 之芳氧基烷基，此等之基之氫原子之一部分或全部，可被羥基、羧基、鹵素原子、側氧基、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、磺酸基或含銻鹽之基取代，構成此等之基之伸

甲基之一部分，可被醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。又， R^1 與 R^2 鍵結，可與此等鍵結之硫原子，一同形成環。)

【0113】包含含有具有下述式(a)表示之重複單位之聚合物之基礎樹脂的阻劑材料。

【0114】

【化79】



(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、支鏈狀或環狀之碳原子數1~6之烷基、或溴以外之鹵素原子。 X^1 為單鍵或伸苯基、或可含有酯基或內酯環之直鏈狀、支鏈狀或環狀之碳原子數1~12之伸烷基。 X^2 為-O-、-O-CH₂-或-NH-。 m 為1~4之整數。 u 為0~3之整數。但是 $m+u$ 為1~4之整數。)

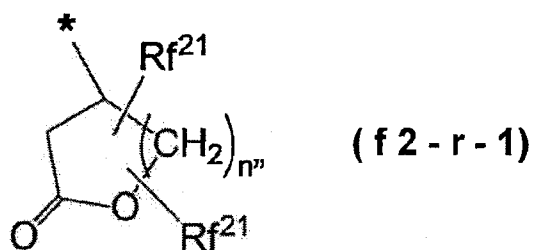
【0115】阻劑組成物係因曝光產生酸藉由酸之作用，對顯影液之溶解性產生變化的阻劑組成物，

含有藉由酸之作用，對顯影液之溶解性產生變化之基材成分(A)及對於鹼顯影液，顯示分解性的氟添加劑成分(F)，

前述氟添加劑成分(F)係含有氟樹脂成分(F1)之阻劑組成物，該氟樹脂成分(F1)具有包含鹼解離性基之構成單元(f1)與包含下述通式(f2-r-1)表示之基之構成單元(f2)。

【0116】

【化80】

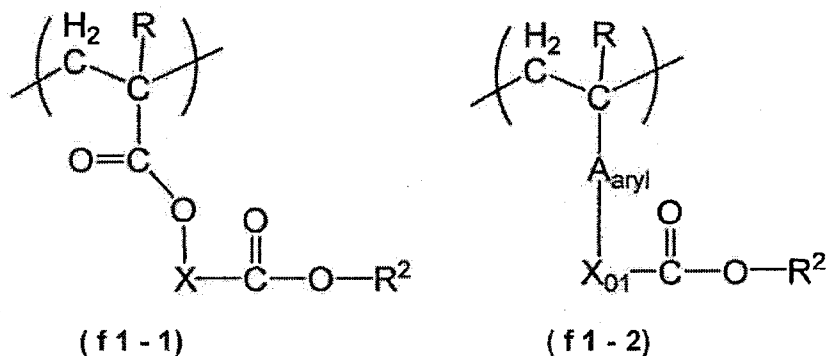


[式(f2-r-1)中，Rf²¹各自獨立地為氫原子、烷基、烷氧基、羥基、羥基烷基或氰基。n^{''}為0~2之整數。*為鍵結鍵。]

【0117】前述構成單元(f1)包含下述通式(f1-1)表示之構成單元、或下述通式(f1-2)表示之構成單元。

【0118】

【化81】



[式(f1-1)、(f1-2)中，R各自獨立地為氫原子、碳原子數1~5之烷基或碳原子數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各自獨立地為具有氟原子之有機基。]

【0119】塗覆、塗覆溶液、及塗料組成物，可列舉例如以下。

【0120】一種塗料，其係包含藉由金屬氧鍵結及/或金屬羧酸鹽鍵結，具有有機配位基之氫氧化金屬網路(metal oxo-hydroxo network)。

【0121】基於氧/氫氧化物之無機組成物。

【0122】一種塗料溶液，其係包含有機溶劑；第一有機金屬組成物，以式R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x(在此，0 < z ≤ 2及0 < (z+x) ≤ 4)，式R'_nSnX_{4-n}(在此，n=1或2)，或彼等之混合物表示，在此，R及R'獨立為具有1~31個之碳原子的烴基，及X為對Sn具有水解性鍵結之配位基或彼等之組合的第一有機金屬組成物；及水解性之金屬化合物，式MX'_v(在此，M為選自元素週期表之第2~16族之金屬，v=2~6之數，及X'為具有水解性之M-X鍵結之配位基或彼等之組)所表示之水解性之金屬化合物的塗料溶液。

【0123】一種塗料溶液，其係包含有機溶劑與以式RSnO_(3/2-x/2)(OH)_x(式中，0 < x < 3)表示之第一有機金屬化合物的塗料溶液，前述溶液中，包含約0.0025M~約1.5M之錫，R為具有3~31個之碳原子的烷基或環烷基，前述烷基或環烷基在二級或三級碳原子中，與錫鍵結。

【0124】一種無機圖型形成前驅物水溶液，其係由含有包含水、金屬亞氧化物陽離子、與多原子無機陰離子與

過氧化物基而成之感輻射線配位基 (ligand) 的混合物而成。

【0125】光或電子束之照射，例如透過形成特定圖型用之遮罩(十字線)進行照射。可使用例如 i 線、KrF 準分子雷射、ArF 準分子雷射、EUV(極紫外線)或 EB(電子束)。本發明之阻劑下層膜形成用組成物，較佳為適用於 EB(電子束)或 EUV(極紫外線：13.5nm)照射用者，更佳為適用於 EUV(極紫外線)曝光用者。

電子束之照射能量及光之曝光量，無特別限制。

【0126】光或電子束之照射後，顯影之前，可進行烘烤(PEB：Post Exposure Bake)。

烘烤溫度，無特別限制，較佳為 60°C ~ 150°C，更佳為 70°C ~ 120°C，特佳為 75°C ~ 110°C。

烘烤時間，無特別限制，較佳為 1 秒鐘 ~ 10 分鐘，更佳為 10 秒鐘 ~ 5 分鐘，特佳為 30 秒鐘 ~ 3 分鐘。

【0127】顯影可使用例如鹼顯影液。

顯影溫度，可列舉例如 5°C ~ 50°C。

顯影時間，可列舉例如 10 秒鐘 ~ 300 秒鐘。

鹼顯影液，可列舉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、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等之四級銨鹽、吡咯、哌啶等之環狀胺類等

之鹼類的水溶液。進一步，在上述鹼類之水溶液中，適量添加異丙醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑使用。此等之中，較佳之顯影液為四級銨鹽之水溶液，又更佳為氫氧化四甲銨之水溶液及膽鹼之水溶液。進一步，此等之顯影液中可添加界面活性劑等。取代鹼顯影液，可使用乙酸丁酯等之有機溶劑進行顯影，也可使用未提高光阻之鹼溶解速度的部分進行顯影的方法。

【0128】 接著，將形成之阻劑圖型作為遮罩，蝕刻阻劑下層膜。蝕刻可為乾式蝕刻，也可為濕蝕刻，較佳為乾式蝕刻。

使用之半導體基板的表面形成前述無機膜時，使該無機膜的表面露出，使用之半導體基板的表面，未形成前述無機膜的情形，使該半導體基板之表面露出。然後，使半導體基板藉由習知的方法(乾式蝕刻法等)，加工半導體基板的步驟，可製造半導體元件。

【實施方式】

[實施例]

【0129】 以下舉實施例及比較例，更具體說明本發明，但是本發明不限定於下述的實施例者。

【0130】 下述之合成例所示之聚合物的重量平均分子量(Mw)係藉由凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography、GPC)法的測定結果。測定係使用東曹股份公司製GPC裝置，測定條件為如下述。

- 測定裝置：HLC-8020GPC[商品名](東曹股份公司製)
- GPC管柱：TSKgel G2000HXL；2支、G3000HXL：1支、G4000HXL；1支[商品名](全部為東曹股份公司製)
- 管柱溫度：40℃
- 溶劑：四氫呋喃(THF)
- 流量：1.0ml/分鐘
- 標準試料：聚苯乙烯(東曹股份公司製)

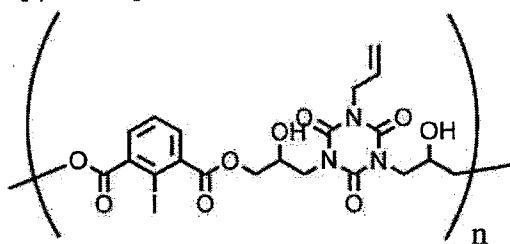
【0131】

<合成例1>聚合物1之合成

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸4.54g、2-碘間苯二甲酸5.19g，及四丁基溴化鎘0.27g加入反應容器中之丙二醇單甲醚40.00g中，使溶解。將反應容器進行氮取代後，以迴流加熱使反應24小時，得到聚合物1的溶液。進行GPC分析，所得之溶液中的聚合物1，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量4700。

所得之聚合物1的重複單位如以下所示。圖中之n為重複單位數(以下同樣)。

【化82】

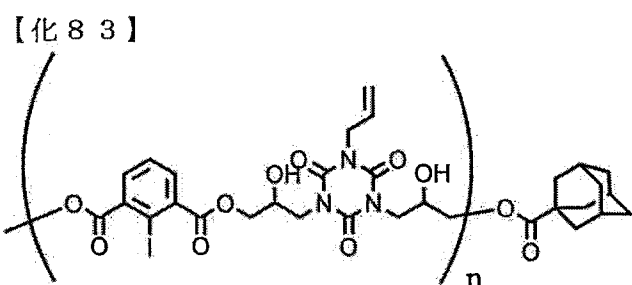


【0132】

<合成例2>聚合物2之合成

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸 4.68g、2-碘間苯二甲酸 4.14g、金剛烷羧酸 0.90g、及四丁基溴化鎘 0.28g 加入於反應容器中之丙二醇單甲醚 40.00g 中，使溶解。將反應容器進行氮取代後，以迴流加熱使反應 24 小時，得到聚合物 2 的溶液。進行 GPC 分析，所得之溶液中的聚合物 2，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量 8000。

所得之聚合物 2 的重複單位如以下所示。以下的構造也記載末端構造。



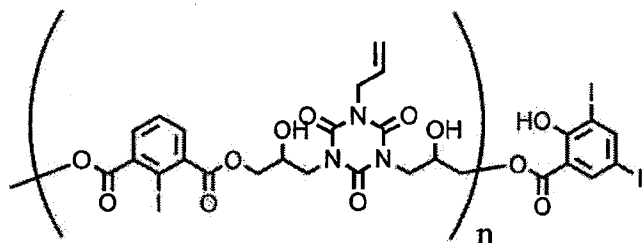
【0133】

<合成例 3> 聚合物 3 之合成

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸 4.23g、2-碘間苯二甲酸 3.75g、3,5-二碘水楊酸 1.76g、及四丁基溴化鎘 0.26g 加入於反應容器中之丙二醇單甲醚 40.00g 中，使溶解。將反應容器進行氮取代後，以迴流加熱使反應 24 小時，得到聚合物 3 的溶液。進行 GPC 分析，所得之溶液中的聚合物 3，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量 7300。

所得之聚合物 3 的重複單位如以下所示。以下的構造也記載末端構造。

【化 8 4】



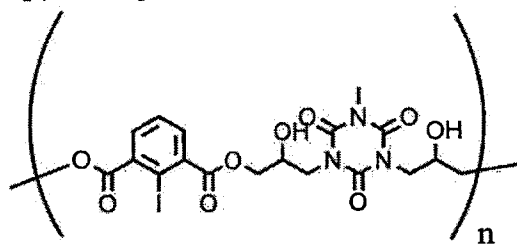
【 0134】

<合成例 4> 聚合物 4 之合成

將單甲基二縮水甘油基異三聚氰酸 3.99g、2-碘間苯二甲酸 5.74g、及四丁基溴化鎘 0.28g 加入於反應容器中之丙二醇單甲醚 40.00g 中，使溶解。將反應容器進行氫取代後，以迴流加熱使反應 24 小時，得到聚合物 4 的溶液。進行 GPC 分析，所得之溶液中的聚合物 4，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量 3500。

所得之聚合物 4 的重複單位如以下所示。

【化 8 5】



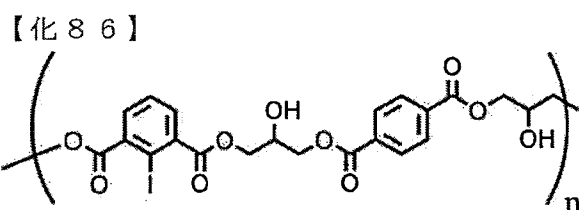
【 0135】

<合成例 5> 聚合物 5 之合成

對苯二甲酸二縮水甘油基酯 (nagase chemtex 股份公司製、商品名：Denacol [註冊商標] Ex711) 4.41g、2-碘間苯二甲酸 5.33g、及四丁基溴化鎘 0.26g 加入於反應容器中之丙二醇單甲醚 40.00g 中，使溶解。將反應容器進行氫取代後，以迴流加熱使反應 24 小時，得到聚合物 5 的溶液。進

行 GPC 分析，所得之溶液中的聚合物 5，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量 3700。

所得之聚合物 5 的重複單位如以下所示。

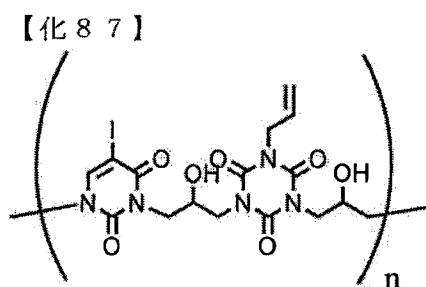


【 0136】

<合成例 6> 聚合物 6 之合成

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸 4.89g、5-碘脲嘧啶 4.96g、及四丁基溴化鎘 0.15g 加入於反應容器中之環己酮 40.00g 中，使溶解。反應容器進行氬取代後，以 120℃ 使反應 24 小時，得到聚合物 6 的溶液。進行 GPC 分析，所得之溶液中的聚合物 6，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量 2300。

所得之聚合物 6 的重複單位如以下所示。



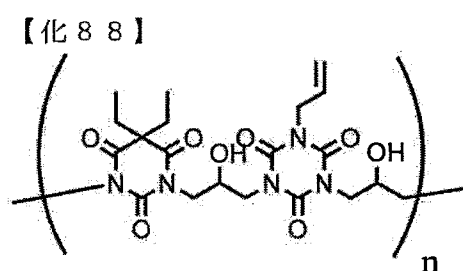
【 0137】

<比較合成例 1> 比較聚合物 1 之合成

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸 8.00g、巴比妥 (barbital) 5.45、及四丁基溴化鎘 0.48g 加入於反應容器中之

丙二醇單甲醚 56.00g 中，使溶解。將反應容器進行氮取代後，以迴流加熱使反應 24 小時，得到比較聚合物 1 的溶液。進行 GPC 分析，所得之溶液中的比較聚合物 1，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量 6800。

所得之比較聚合物 1 的重複單位如以下所示。

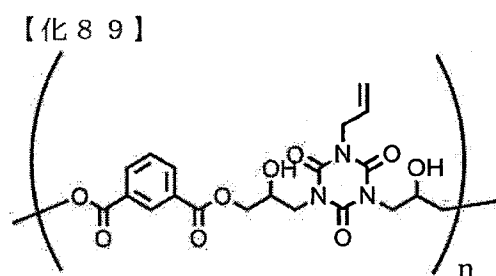


【0138】

<比較合成例 2>比較聚合物 2 之合成

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸 5.65g、間苯二甲酸 4.07g、及四丁基溴化鎘 0.34g 加入於反應容器中之丙二醇單甲醚 40.00g 中，使溶解。將反應容器進行氮取代後，以迴流加熱使反應 24 小時，得到比較聚合物 2 的溶液。進行 GPC 分析，所得之溶液中的比較聚合物 2，以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量 5300。

所得之比較聚合物 2 的重複單位如以下所示。



【0139】

(阻劑下層膜形成用組成物之調製)

對於上述合成例所得之聚合物，將添加劑、及溶劑以表 1-1 或表 1-2 所示之比例進行混合，藉由使用孔徑 $0.05\mu\text{m}$ 之聚乙烯製微細的過濾器進行過濾，分別調製阻劑下層膜形成用組成物。

又，表 1-1 之實施例 1-1 中，成分 1 為 1.600 質量份係指聚合物 1 為 1.600 質量份。

【0140】表 1-1 及表 1-2 中之簡稱，如下述。

- PL-LI：四甲氧基甲基甘脲
- PyPTS：吡啶鎊-甲苯磺酸
- PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯
- PGME：丙二醇單甲醚
- CY：環己酮

【0141】

【表 1-1】

		成分 1	成分 2	硬化觸媒	溶劑	
實施例 1-1	種類	聚合物 1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	1.600	0.400	0.040	90	10
實施例 2-1	種類	聚合物 2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	1.600	0.400	0.040	90	10
實施例 3-1	種類	聚合物 3	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	1.600	0.400	0.040	90	10
實施例 4-1	種類	聚合物 4	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	1.600	0.400	0.040	90	10
實施例 5-1	種類	聚合物 5	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	1.600	0.400	0.040	90	10
實施例 6-1	種類	聚合物 6	PL-LI	PyPTS	PGME	CY
	(質量份)	1.920	0.480	0.048	30	70
比較例 1-1	種類	比較聚合物 1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	1.682	0.421	0.042	70	30
比較例 2-1	種類	比較聚合物 2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	1.600	0.400	0.040	90	10

【 0142】

【表 1 - 2】

		成分 1	成分 2	硬化觸媒	溶劑	
實施例 1-2	種類	聚合物 1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.145	0.036	0.004	90	10
實施例 2-2	種類	聚合物 2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.145	0.036	0.004	90	10
實施例 3-2	種類	聚合物 3	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.145	0.036	0.004	90	10
實施例 4-2	種類	聚合物 4	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.145	0.036	0.004	90	10
實施例 5-2	種類	聚合物 5	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.145	0.036	0.004	90	10
實施例 6-2	種類	聚合物 6	PL-LI	PyPTS	PGME	CY
	(質量份)	0.173	0.043	0.004	30	70
比較例 1-2	種類	比較聚合物 1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.157	0.039	0.004	70	30
比較例 2-2	種類	比較聚合物 2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.145	0.036	0.004	90	10

【 0143】

(乾式蝕刻速度之測定)

乾式蝕刻速度之測定用的蝕刻機及蝕刻氣體係使用以下者。

- RIE-10NR(Samco製) : CF₄

使用旋轉塗佈機，將實施例 1-1 ~ 6-1 及比較例 1-1 ~ 2-1 之阻劑下層膜形成用組成物之各自塗佈於矽晶圓上。將該矽晶圓於加熱板上，215℃、烘烤 60 秒，形成阻劑下層膜 (膜厚 500nm)。使用橢圓式膜厚測定裝置 RE-3100((股)SCREEN)測定膜厚。

關於此等的阻劑下層膜，使用作為蝕刻氣體之 CF₄ 氣體，測定乾式蝕刻速度。比較例 1-1 之阻劑下層膜的蝕刻

速度設為1.0時的蝕刻速度比，示於表2。

【0144】

【表2】

	蝕刻速度比
實施例1-1	1.2
實施例2-1	1.1
實施例3-1	1.3
實施例4-1	1.3
實施例5-1	1.1
實施例6-1	1.3
比較例1-1	1.0
比較例2-1	0.9

【0145】

(阻劑圖型化評價)

<藉由電子束繪圖裝置之阻劑圖型的形成試驗>

使用旋轉塗佈機，將實施例1-2～6-2及比較例1-2～2-2之阻劑下層膜形成用組成物之各自塗佈於矽晶圓上。將該矽晶圓於加熱板上，以215℃、烘烤60秒，形成阻劑下層膜(膜厚500nm)。

在矽晶圓上所形成的各阻劑下層膜上，旋轉塗佈EUV用正型阻劑溶液，以130℃加熱60秒鐘，形成膜厚為35nm的EUV阻劑膜。對於該阻劑膜，使用電子束繪圖裝置(ELS-G130)，以特定之條件曝光。曝光後，以90℃烘烤60秒鐘(PEB)，在冷卻板上冷卻至室溫，使用作為光阻用顯影液之2.38%氫氧化四甲銨水溶液(東京應化工業(股)製、商品名NMD-3)，攪拌顯影30秒鐘。形成線尺寸為16nm～

28nm之阻劑圖型。阻劑圖型之測長係使用掃描型電子顯微鏡((股)日立 High Technologys製、CG4100)。

對於如此所得之光阻圖型，由圖型上部觀察，確認將形成有22nm線/44nm間距(線寬/間距(L/S=1/1)之電荷量作為最佳照射能量，顯示此時之照射能量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)、及圖型形狀之粗糙度之值的LWR(Line Width Roughness)。LWR係藉由掃描型電子顯微鏡((股)日立 High Technologys製、CG4100)，表示在線之長度方向，測定400處線位置(line position)，由該測定結果所求得之標準偏差(σ)之3倍值(3σ)(單位：nm)。LWR之值越小，表示可形成越良好的圖型。結果示於表3。

【0146】

【表3】

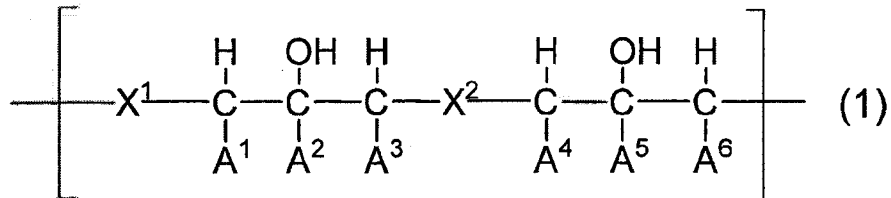
	照射能量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LWR (nm)
實施例 1-2	610	4.0
實施例 2-2	613	3.9
實施例 3-2	626	3.9
實施例 4-2	628	4.1
實施例 5-2	636	4.1
實施例 6-2	636	4.2
比較例 1-2	635	4.2
比較例 2-2	616	4.0

【0147】由表2確認實施例1-1~6-1係相較於比較例1-1及2-1，蝕刻速度之提昇，由表3，實施例1-2~6-2係相較於比較例1-2及2-2，顯示同等的微影特性。由此可知使用

了聚合物 1~6 之阻劑下層膜形成用組成物，可維持微影特性，且可加快蝕刻速度。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種阻劑下層膜形成用組成物，其係包含具有下述式(1)表示之重複單位的聚合物(A)、及溶劑(B)，

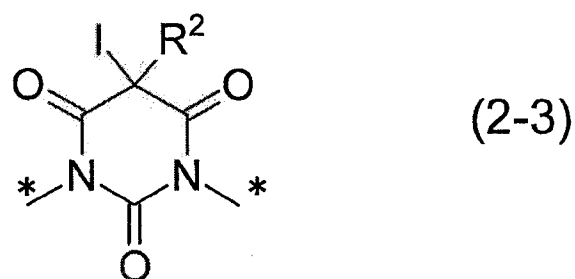
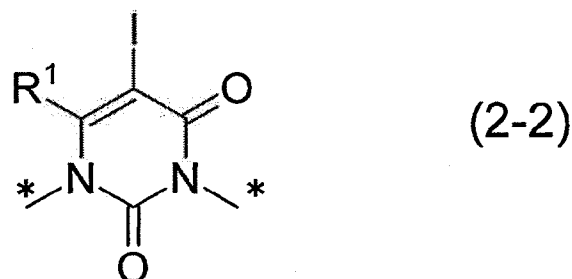
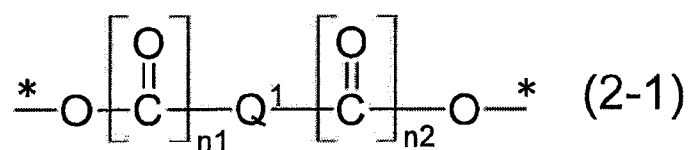


(式(1)中，X¹表示環構造與具有直接鍵結於前述環構造之碘原子之2價之基，

X²表示2價之基，

A¹、A²、A³、A⁴、A⁵及A⁶各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基)。

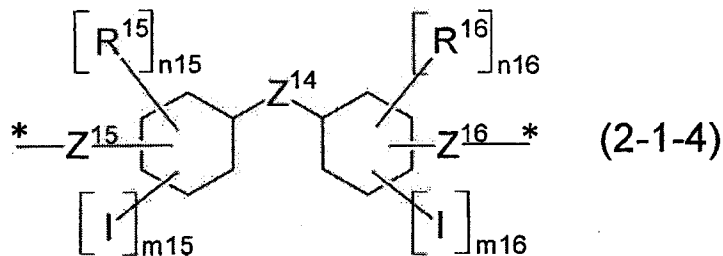
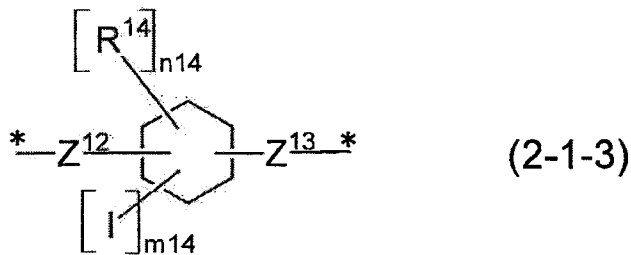
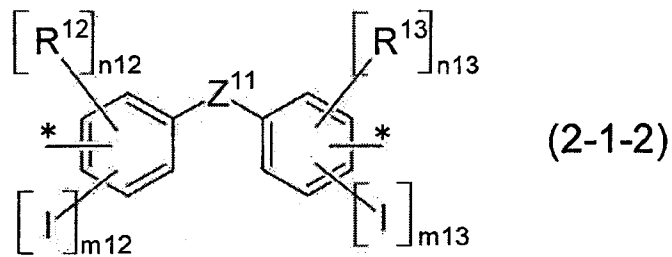
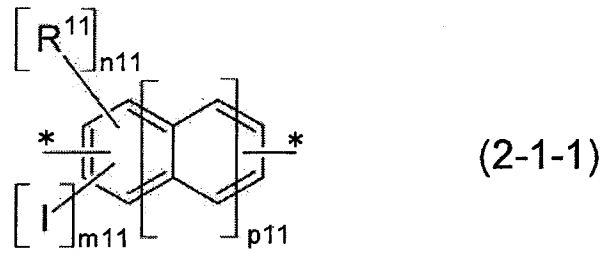
【請求項2】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之X¹為表示下述式(2-1)表示之基、下述式(2-2)表示之基、及下述式(2-3)表示之基之任一者，



(式(2-1)中， Q^1 表示下述式(2-1-1)表示之2價有機基、
 下述式(2-1-2)表示之2價有機基、下述式(2-1-3)表示之2價
 有機基、或下述式(2-1-4)表示之2價有機基， $n1$ 及 $n2$ 各自
 獨立地表示0或1，*表示鍵結鍵，

式(2-2)中， R^1 表示氫原子、鹵素原子、或碳原子數1
 ~10之有機基，*表示鍵結鍵，

式(2-3)中， R^2 表示氫原子、鹵素原子、或碳原子數1
 ~10之有機基，*表示鍵結鍵)



(式(2-1-1)~(2-1-4)中， $R^{11} \sim R^{16}$ 各自獨立地表示鹵素原子(但是排除碘原子)、羥基、氰基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數2~6之炔基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數2~6之烯氧基、碳原子數2~6之炔氧基、碳原子數2~6之醯基、碳原子數6~12之芳氧基、碳原子數7~13之芳基羰基、碳原子數7~13之芳烷基、或 $-N(R^a)(R^b)$ (R^a 及 R^b 各自獨立地表示氫原子、或碳原子數1~6之烷基)，*表示鍵結鍵，

式(2-1-1)中， p_{11} 表示0~2之整數， p_{11} 為0時， m_{11} 表示1~4之整數， n_{11} 表示0~3之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為4以下， p_{11} 為1時， m_{11} 表示1~6之整數， n_{11} 表示0~5之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為6以下， p_{11} 為2時， m_{11} 表示1~8之整數， n_{11} 表示0~7之整數， m_{11} 與 n_{11} 之合計為8以下， R^{11} 為2以上時，2以上之 R^{11} 可相同或相異，

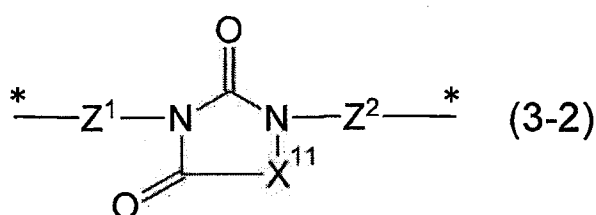
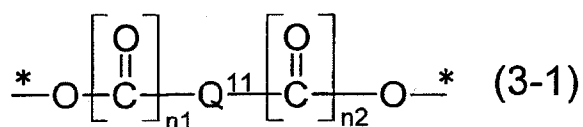
式(2-1-2)中， Z^{11} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基， m_{12} 及 m_{13} 各自獨立地表示0~4之整數， n_{12} 及 n_{13} 各自獨立地表示0~4之整數， m_{12} 與 m_{13} 之合計為1以上， m_{12} 與 n_{12} 之合計為4以下， m_{13} 與 n_{13} 之合計為4以下， R^{12} 為2以上時，2以上之 R^{12} 可相同或相異， R^{13} 為2以上時，2以上之 R^{13} 可相同或相異，

式(2-1-3)中， Z^{12} 及 Z^{13} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， m_{14} 表示1~4之整數， n_{14} 表示0~3之整數， m_{14} 與 n_{14} 之合計為4以下， R^{14} 為2以上時，2以上之 R^{14} 可相同或相異，

式(2-1-4)中， Z^{14} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基， Z^{15} 及 Z^{16} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， m_{15} 及 m_{16} 各自獨立地表示0~4之整數， n_{15} 及 n_{16} 各自獨立地表示0~4之整數， m_{15} 與 m_{16} 之合計為1以上， m_{15} 與 n_{15} 之合計為4以下， m_{16} 與 n_{16} 之合計為4以下， R^{15} 為2以上時，2以上之 R^{15} 可相同或相異， R^{16} 為2以上時，2

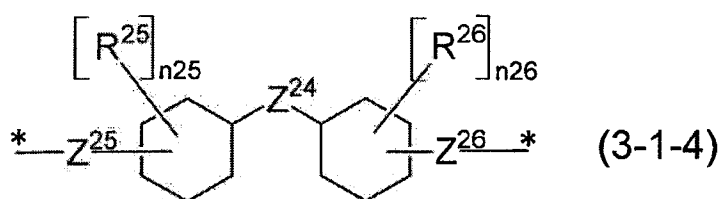
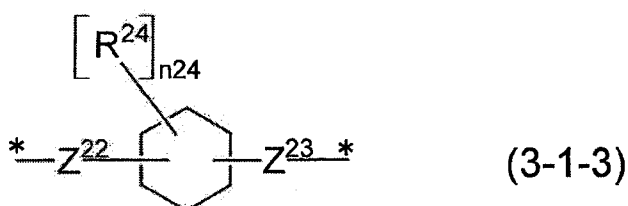
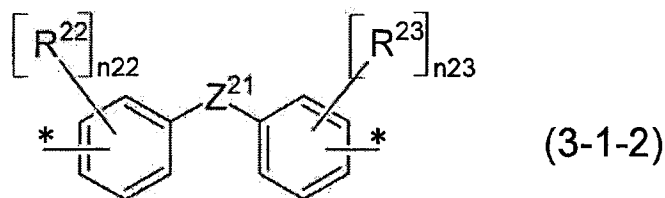
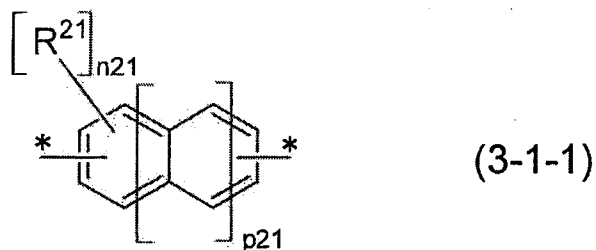
以上之 R^{16} 可相同或相異)。

【請求項3】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中前述式(1)中之 X^2 為表示下述式(3-1)表示之基及下述式(3-2)表示之基之任一者，



(式(3-1)中， Q^{11} 表示可被氧原子中斷之碳原子數2~20之2價之非環狀烴基、下述式(3-1-1)表示之2價有機基、下述式(3-1-2)表示之2價有機基、下述式(3-1-3)表示之2價有機基、或下述式(3-1-4)表示之2價有機基， $n1$ 及 $n2$ 各自獨立地表示0或1，*表示鍵結鍵，

式(3-2)中， X^{11} 表示下述式(3-2-1)~(3-2-3)之任一者表示之2價之基， Z^1 及 Z^2 各自獨立地表示單鍵或下述式(2-2-4)表示之2價之基，*表示鍵結鍵)



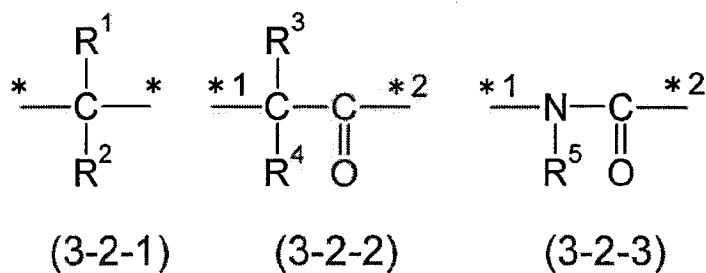
(式(3-1-1)~(3-1-4)中， $R^{21} \sim R^{26}$ 各自獨立地表示鹵素原子、羥基、氰基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數2~6之炔基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數2~6之烯氧基、碳原子數2~6之炔氧基、碳原子數2~6之醯基、碳原子數6~12之芳氧基、碳原子數7~13之芳基羰基、或碳原子數7~13之芳烷基，*表示鍵結鍵，

式(3-1-1)中， p_{21} 表示0~2之整數， p_{21} 為0時， n_{21} 表示0~4之整數， p_{21} 為1時， n_{21} 表示0~6之整數， p_{21} 為2時， n_{21} 表示0~8之整數， R^{21} 為2以上時，2以上之 R^{21} 可相同或相異，

式(3-1-2)中， Z^{21} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基， n_{22} 及 n_{23} 各自獨立地表示0~4之整數， R^{22} 為2以上時，2以上之 R^{22} 可相同或相異， R^{23} 為2以上時，2以上之 R^{23} 可相同或相異，

式(3-1-3)中， Z^{22} 及 Z^{23} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， n_{24} 表示0~4之整數， R^{24} 為2以上時，2以上之 R^{24} 可相同或相異，

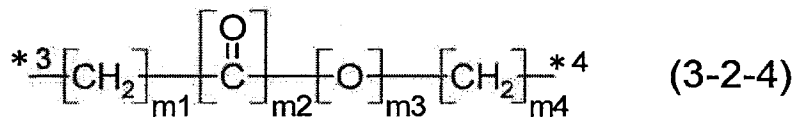
式(3-1-4)中， Z^{24} 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基、磺醯基、或碳原子數1~6之伸烷基， Z^{25} 及 Z^{26} 各自獨立地表示單鍵、或碳原子數1~6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基， n_{25} 及 n_{26} 各自獨立地表示0~4之整數， R^{25} 為2以上時，2以上之 R^{25} 可相同或相異， R^{26} 為2以上時，2以上之 R^{26} 可相同或相異)



(式(3-2-1)~(3-2-3)中， $R^1 \sim R^5$ 各自獨立地表示氫原子、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數1~10之烷基、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數2~10之烯基、可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數2~10之炔基、苄基或苯基，該苯基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、氰基及碳原子數1~6之烷硫基所構成群組中之至少1個之1價之基取代， R^1 與 R^2 彼此

鍵結可形成碳原子數 3~6 之環， R^3 與 R^4 彼此鍵結可形成碳原子數 3~6 之環，

* 表示鍵結鍵，* 1 表示鍵結於式 (3-2) 中之碳原子的鍵結鍵，* 2 表示鍵結於式 (3-2) 中之氮原子的鍵結鍵)



(式 (3-2-4) 中， $m1$ 為 0~4 之整數， $m2$ 為 0 或 1， $m3$ 為 0 或 1， $m4$ 為 0~2 之整數，但是 $m3$ 為 1 時， $m1$ 及 $m2$ 不同時為 0，* 3 表示鍵結於式 (3-2) 中之氮原子的鍵結鍵，* 4 表示鍵結鍵)。

【請求項 4】如請求項 1 之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述溶劑 (B) 為包含選自由伸烷二醇單烷醚及伸烷二醇單烷醚之單羧酸酯所構成群組中之至少一種。

【請求項 5】如請求項 1 之阻劑下層膜形成用組成物，其中，進一步包含交聯劑 (C)。

【請求項 6】如請求項 1 之阻劑下層膜形成用組成物，其中，進一步包含硬化觸媒 (D)。

【請求項 7】一種阻劑下層膜，其係如請求項 1~6 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

【請求項 8】一種積層體，其係具備半導體基板與如請求項 7 之阻劑下層膜。

【請求項 9】一種半導體元件之製造方法，其係包含以下步驟，

使用如請求項 1~6 中任一項之阻劑下層膜形成用組成

物，在半導體基板之上形成阻劑下層膜的步驟及在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟。

【請求項 10】 一種圖型形成方法，其係包含以下步驟，

使用如請求項 1～6 中任一項之阻劑下層膜形成用組成物，在半導體基板之上形成阻劑下層膜的步驟，

在前述阻劑下層膜之上形成阻劑膜的步驟，

將光或電子束照射於前述阻劑膜，接著，將前述阻劑膜進行顯影，得到阻劑圖型的步驟，

將前述阻劑圖型用於遮罩，蝕刻前述阻劑下層膜的步驟。