202506778

(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 202506778 A

(43)公開日： 中華民國 114 (2025) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：113111737 (22)申請日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl.： *C08G8/04 (2006.01)* *G03F7/11 (2006.01)*
G03F7/20 (2006.01) *G03F7/26 (2006.01)*
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2023/03/31 日本 2023-058036

(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：清水祥 SHIMIZU, SHOU (JP) ；緒方裕斗 OGATA, HIROTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 63 頁

(54)名稱

阻劑下層膜形成用組成物

(57)摘要

一種包含具有酚性羥基與直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子的酚醛清漆樹脂(A)、及溶劑(B)之阻劑下層膜形成用組成物。

202506778

【發明摘要】

【中文發明名稱】

阻劑下層膜形成用組成物

【中文】

一種包含具有酚性羥基與直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子的酚醛清漆樹脂(A)、及溶劑(B)之阻劑下層膜形成用組成物。

【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】本發明係關於阻劑下層膜形成用組成物、阻劑下層膜、層合體、半導體元件之製造方法、及圖型形成方法。

【先前技術】

【0002】以往在半導體裝置之製造中，進行使用阻劑組成物的微影術之微細加工。前述微細加工係藉由在矽晶圓等之半導體基板上形成光阻組成物的薄膜，於其上，透過描繪有裝置之圖型的遮罩圖型，照射紫外線等之活性光線、並顯影，以得到的光阻圖型作為保護膜將基板進行蝕刻處理，在基板表面，形成對應前述光阻圖型之微細凹凸的加工法。近年，伴隨半導體裝置的高積體度化，使用之活性光線除了以往使用之i線(波長365nm)、KrF準分子雷射(波長248nm)、ArF準分子雷射(波長193nm)外，在最先進的微細加工探討EUV光(波長13.5nm)或EB(電子束)的實用化。伴隨此，來自半導體基板等之影響所致的阻劑圖型形成不良成為大問題。因此為了解決該問題，廣泛探討在阻劑與半導體基板之間，設置阻劑下層膜之方法。

【0003】專利文獻1揭示含有具有鹵素原子之萘環的

微影術用下層膜形成組成物。專利文獻2揭示鹵化抗反射膜。專利文獻3揭示阻劑下層膜形成用組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開2006/003850號公報

[專利文獻2]特表2005-526270號公報

[專利文獻3]國際公開2020/111068號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】阻劑下層膜所要求之特性方面，例如不與形成於上層的阻劑膜產生互混(不溶於阻劑溶劑)、可以高感度形成阻劑圖型、蝕刻速度快。

本發明係有鑑於上述情況而成者，以提供可形成可以高感度形成阻劑圖型、且蝕刻速度快的阻劑下層膜的阻劑下層膜形成用組成物、以及使用該阻劑下層膜形成用組成物的阻劑下層膜、層合體、半導體元件之製造方法、及圖型形成方法為目的。

[用以解決課題之手段]

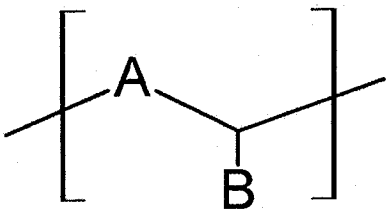
【0006】本發明者們為了解決上述之課題，努力檢討之結果，發現可解決上述之課題，且完成具有以下的要點之本發明。

【0007】即本發明為包含以下的態樣者。

[1] 一種阻劑下層膜形成用組成物，其含有具有酚性羥基與直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子的酚醛清漆樹脂(A)、及溶劑(B)。

[2] 如[1]記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述酚醛清漆樹脂(A)具有下述式(1)所表示之重複單位。

【化1】



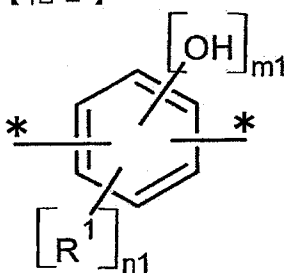
(1)

(式(1)中，A表示具有酚性羥基的芳香族烴環(前述芳香族烴環可具有取代基)。

B表示直接鍵結有溴原子及碘原子之至少任一者的芳香族烴基(前述芳香族烴基可具有取代基)。

[3] 如[2]記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之A以下述式(1-1)表示。

【化2】



(1-1)

(式(1-1)中，m1表示1～4的整數。

n1表示0～3的整數。

n1+m1為4以下。

R^1表示碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

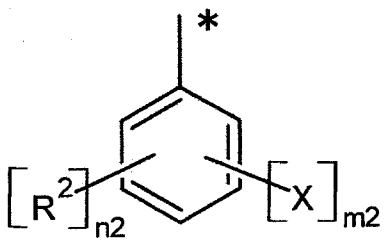
n1為2以上時，2個以上之R^1可為相同亦可為相異。

*表示鍵結鍵)。

[4] 如[2]或[3]記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之A源自可被取代的間苯三酚。

[5] 如[2]～[4]之任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之B以下述式(1-2)表示。

【化3】



(1-2)

(式(1-2)中，m2表示1～5的整數。

n2表示0～4的整數。

n2+m2為5以下。

X表示溴原子或碘原子。

R^2表示羥基、碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

n2為2以上時，2個以上之R^2可為相同亦可為相異。

m2為2以上時，2個以上之X可為相同亦可為相異。

*表示鍵結鍵)。

[6] 如[1]～[5]之任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子中之

鹵素原子為溴原子。

[7] 如[1]～[6]之任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，再含有交聯劑(C)。

[8] 如[1]～[7]之任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，其係UV或電子束微影術用阻劑下層膜形成用組成物。

[9] 一種阻劑下層膜，其係如[1]～[8]之任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

[10]如[9]記載之阻劑下層膜，其膜厚為2nm以上、20nm以下。

[11] 一種層合體，其具備：半導體基板與如[9]或[10]記載之阻劑下層膜。

[12] 一種半導體元件之製造方法，其包含：在半導體基板之上，使用如[1]～[8]之任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，形成阻劑下層膜之步驟、與在前述阻劑下層膜之上，形成阻劑膜之步驟。

[13] 一種圖型形成方法，其包含：在半導體基板之上，使用如[1]～[8]之任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，形成阻劑下層膜之步驟、在前述阻劑下層膜之上，形成阻劑膜之步驟、對前述阻劑膜照射光或電子束，接著將前述阻劑膜顯影，得到阻劑圖型之步驟、與將前述阻劑圖型用於遮罩，將前述阻劑下層膜蝕刻之步驟。

[發明之效果]

【0008】根據本發明可提供可形成可以高感度形成阻劑圖型、且蝕刻速度快的阻劑下層膜的阻劑下層膜形成用組成物、以及使用該阻劑下層膜形成用組成物的阻劑下層膜、層合體、半導體元件之製造方法、及圖型形成方法。

[實施發明之最佳形態]

【0009】

(阻劑下層膜形成用組成物)

本發明之阻劑下層膜形成用組成物包含酚醛清漆樹脂(A)、及溶劑(B)。

阻劑下層膜形成用組成物可含有交聯劑(C)、硬化觸媒(D)等。

【0010】

<酚醛清漆樹脂(A)>

酚醛清漆樹脂(A)係具有酚性羥基與直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子。

【0011】酚醛清漆樹脂(A)藉由具有酚性羥基與直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子之兩者，與酚醛清漆樹脂不具有直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子之場合相比，可形成可以高感度形成阻劑圖型且蝕刻速度快的阻劑下層膜。

【0012】直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子方面，可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，但由得到本發明之較佳效果觀點，以溴原子、碘原子為佳、溴原子更佳。

直接鍵結於1個芳香族烴環的鹵素原子之數方面，可

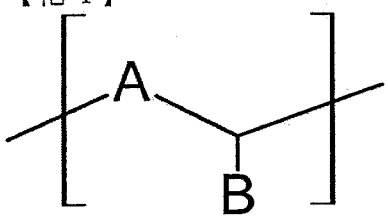
為1個亦可為2個以上。

直接鍵結於1個芳香族烴環的鹵素原子之數為2個以上時，2個以上之鹵素原子可為相同亦可為相異。

【0013】本發明中之酚性羥基亦稱為芳香族羥基，直接鍵結有羥基之芳香族環不限於苯環，可為萘環、蒽環等之芳香族烴環，亦可為芳香族雜環。

【0014】酚醛清漆樹脂(A)方面，由得到本發明之較佳效果觀點，以具有下述式(1)所表示之重複單位為佳。

【化4】



(1)

(式(1)中，A為表示具有酚性羥基的芳香族烴環(前述芳香族烴環可具有取代基)。

B為表示直接鍵結有溴原子及碘原子之至少任一者的芳香族烴基(前述芳香族烴基可具有取代基)。

【0015】

<<A>>

式(1)中之A方面，為具有酚性羥基的芳香族烴環，則不特別限定。

【0016】式(1)中之A為2價基。因此，具有酚性羥基的芳香族烴環可說係由具有酚性羥基的芳香族烴環除去2個氫原子的2價基。

【0017】式(1)中之A的芳香族烴環方面，不特別限

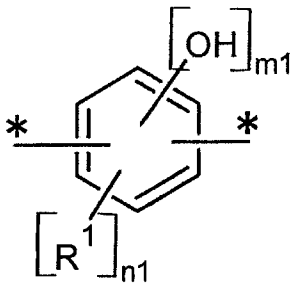
制，例如可列舉苯環、萘環、蒽環、芘環等，但由得到本發明之較佳效果觀點，以苯環為佳。

【0018】式(1)中之A的芳香族烴環具有的酚性羥基的數方面，可為1個亦可為2個以上，但由得到本發明之較佳效果觀點，以2個以上為佳、2個～4個更佳。

【0019】式(1)中之A的芳香族烴環可具有取代基。取代基方面，雖不特別限制，例如可列舉鹵素原子、羧基、碳原子數1～6的烷基、碳原子數1～6的烷氧基等。芳香族烴環具有的取代基的數方面，不特別限定。

【0020】式(1)中之A方面，由得到本發明之較佳效果觀點，以下述式(1-1)表示為佳。

【化5】



(1-1)

(式(1-1)中，m1表示1～4的整數。

n1表示0～3的整數。

n1+m1為4以下。

R^1表示碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

n1為2以上時，2個以上之R^1可為相同亦可為相異。

*表示鍵結鍵)。

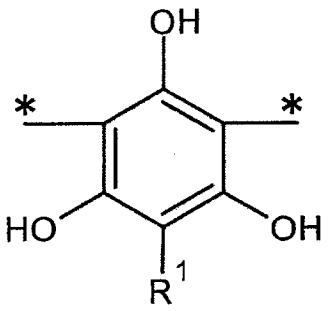
【0021】m1方面，由得到本發明之較佳效果觀點，

以2或3為佳。

【0022】式(1)中之A方面，由得到本發明之較佳效果觀點，以源自可經取代的間苯三酚(1,3,5-三羥基苯)為佳。

源自可經取代的間苯三酚的式(1)中之A方面，以下述式(1-1-1)表示為佳。

【化6】



(1-1-1)

(式(1-1-1)中，R^1表示氫原子、碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

*表示鍵結鍵)。

【0023】本說明書中，碳原子數1～6的烷基方面，以碳原子數1～4的烷基為佳、碳原子數1～2的烷基更佳。

本說明書中，碳原子數1～6的烷基方面，例如可列舉甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、環丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙基、1,2-二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、n-己

基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙基、1-乙基-1-甲基-n-丙基、1-乙基-2-甲基-n-丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-i-丙基-環丙基、2-i-丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-3-甲基-環丙基等。

【0024】本說明書中，碳原子數1～6的烷氧基方面，以碳原子數1～4的烷氧基為佳、碳原子數1～2的烷氧基更佳。

本說明書中碳原子數1～20的烷氧基方面，例如可列舉甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、i-丙氧基、n-丁氧基、i-丁氧基、s-丁氧基、t-丁氧基、n-戊基氧基、1-甲基-n-丁氧基、2-甲基-n-丁氧基、3-甲基-n-丁氧基、1,1-二甲基-n-丙氧基、1,2-二甲基-n-丙氧基、2,2-二甲基-n-丙氧基、1-乙基-n-丙氧基、n-己基氧基、1-甲基-n-戊基氧基、2-甲基-

n-戊基氧基、3-甲基-n-戊基氧基、4-甲基-n-戊基氧基、1,1-二甲基-n-丁氧基、1,2-二甲基-n-丁氧基、1,3-二甲基-n-丁氧基、2,2-二甲基-n-丁氧基、2,3-二甲基-n-丁氧基、3,3-二甲基-n-丁氧基、1-乙基-n-丁氧基、2-乙基-n-丁氧基、1,1,2-三甲基-n-丙氧基、1,2,2-三甲基-n-丙氧基、1-乙基-1-甲基-n-丙氧基、及1-乙基-2-甲基-n-丙氧基等。

【0025】

<<B>>

式(1)中之B方面，為直接鍵結有溴原子及碘原子之至少任一者的芳香族烴基，則不特別限定。

【0026】式(1)中之B為1價基。因此，直接鍵結有溴原子及碘原子之至少任一者的芳香族烴基可說是由直接鍵結有溴原子及碘原子之至少任一者的芳香族烴環除去1個氫原子的1價基。

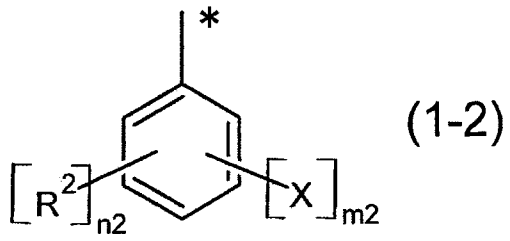
【0027】式(1)中之B的芳香族烴基之芳香族烴環方面，不特別限制，例如可列舉苯環、萘環、蒽環、茀環等，但由得到本發明之較佳效果觀點，以苯環為佳。

【0028】式(1)中之B的芳香族烴基之芳香族烴環具有的溴原子及碘原子之至少任一者之數方面，可為1個亦可為2個以上，但以2個以上為佳、2個～5個更佳。

【0029】式(1)中之B的芳香族烴基之芳香族烴環可具有取代基。取代基方面，雖不特別限制，例如可列舉羥基、羧基、碳原子數1～6的烷基、碳原子數1～6的烷氧基等。取代基的數方面，不特別限定。

【0030】式(1)中之B方面，由得到本發明之較佳效果觀點，以下述式(1-2)表示為佳。

【化7】



(1-2)

(式(1-2)中，m2表示1～5的整數。

n2表示0～4的整數。

n2+m2為5以下。

X表示溴原子或碘原子。

R^2表示羥基、碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

n2為2以上時，2個以上之R^2可為相同亦可為相異。

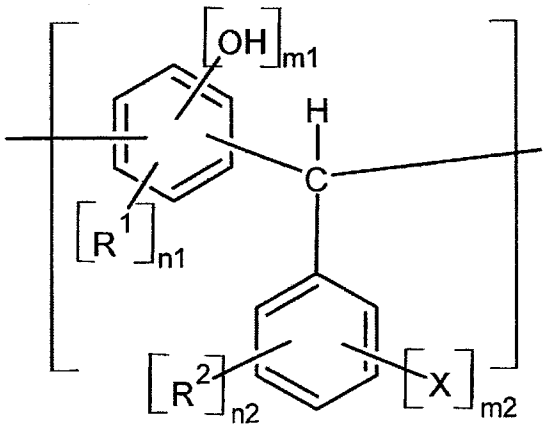
m2為2以上時，2個以上之X可為相同亦可為相異。

*表示鍵結鍵)。

【0031】m2方面，由得到本發明之較佳效果觀點，以2為佳。

【0032】式(1)所表示之重複單位方面，由得到本發明之較佳效果觀點，以下述式(1X)所表示之重複單位為佳。酚醛清漆樹脂(A)中，式(1X)所表示之重複單位可為1種類亦可為2種類以上。

【化８】



(1X)

(式(1X)中，m1表示1～4的整數。n1表示0～3的整數。n1+m1為4以下。

R^1表示碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

n1為2以上時，2個以上之R^1可為相同亦可為相異。

m2表示1～5的整數。n2表示0～4的整數。n2+m2為5以下。

X表示溴原子或碘原子。

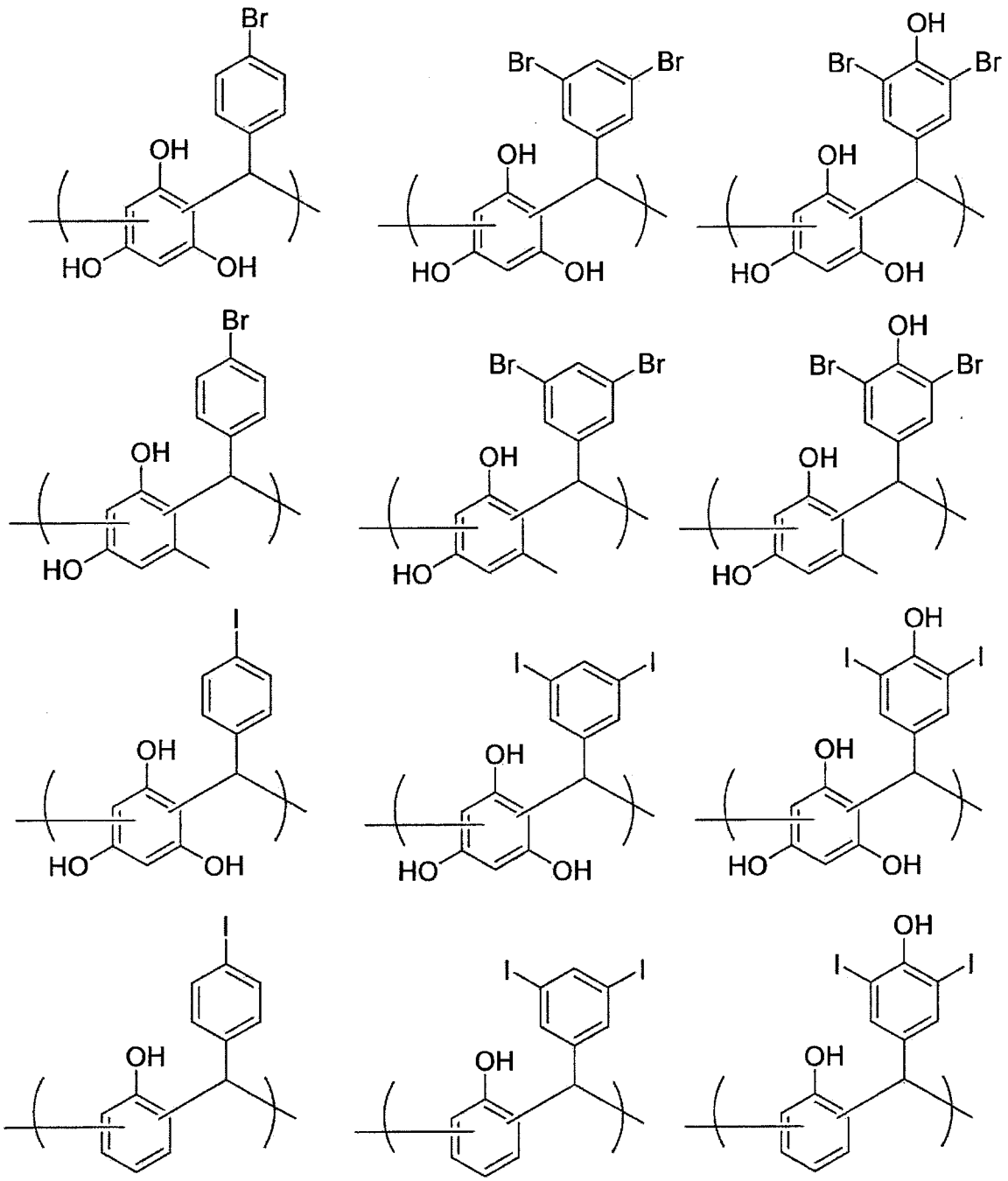
R^2表示羥基、碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

n2為2以上時，2個以上之R^2可為相同亦可為相異。

m2為2以上時，2個以上之X可為相同亦可為相異)。

【0033】式(1)所表示之重複單位方面，例如可列舉以下的重複單位。

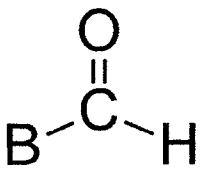
【化 9】



【0034】酚醛清漆樹脂(A)例如可用以下的方法合成。

・具有酚性羥基的芳香族烴(酚性化合物A)與作為醛化合物B的下述式(B)所表示之化合物之反應。

【化１０】



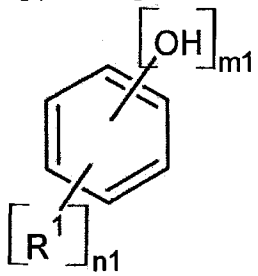
(B)

(式(B)中，B為直接鍵結有鹵素原子的芳香族烴基(前述芳香族烴基可具有取代)。

【0035】酚性化合物A方面，例如可列舉下述式(A-1)所表示之化合物。

藉由使用式(A-1)所表示之化合物，在酚醛清漆樹脂(A)導入式(1-1)所表示之構造。

【化１１】



(A-1)

(式(A-1)中，m1表示1～4的整數。

n1表示0～3的整數。

n1+m1為4以下。

R^1表示碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

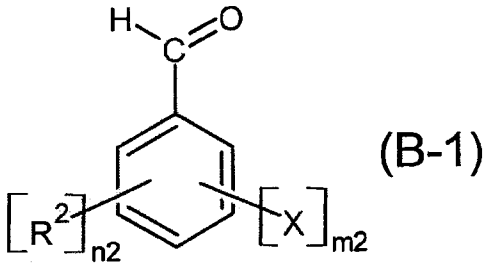
n1為2以上時，2個以上之R^1可為相同亦可為相異)。

【0036】式(A-1)所表示之化合物方面，例如可列舉兒茶酚、間苯二酚、氫醌、2,6-二甲基氫醌、五倍子酚、偏苯三酚、間苯三酚等。

【0037】醛化合物B方面，例如可列舉下述式(B-1)所表示之化合物。

藉由使用式(B-1)所表示之化合物，於酚醛清漆樹脂(A)導入式(1-2)所表示之構造。

【化12】



(B-1)

(式(B-1)中，m2表示1～5的整數。

n2表示0～4的整數。

n2+m2為5以下。

X表示溴原子或碘原子。

R^2表示羥基、碳原子數1～6的烷基、或碳原子數1～6的烷氧基。

n2為2以上時，2個以上之R^2可為相同亦可為相異。

m2為2以上時，2個以上之X可為相同亦可為相異)。

【0038】式(B-1)所表示之化合物方面，例如可列舉3,5-二溴苯甲醛、3,5-二溴-4-羥基苯甲醛等。

【0039】在酚性化合物A與醛化合物B之縮合反應，相對於1莫耳的酚性化合物A，可使醛化合物B，以例如0.1～10莫耳、較佳為0.8～2.2莫耳、更較佳為1.0莫耳的比例進行反應。

【0040】在上述縮合反應，可使用酸觸媒，可使用例

如硫酸、磷酸、過氯酸等之無機酸類、p-甲苯磺酸、p-甲苯磺酸一水合物等之有機磺酸類、或者甲酸、草酸等之羧酸類。上述縮合反應中酸觸媒的使用量因使用的酸類的種類，而有種種選擇。通常，相對於酚性化合物A與醛化合物B之合計的100質量份，酸觸媒的使用量為0.001～10,000質量份、較佳為0.01～1,000質量份、更佳為0.1～100質量份。

【0041】上述縮合反應，使用的原料化合物或酸觸媒之任一為液體時，有不使用溶劑亦可進行之情況。通常，使用溶劑進行。

如此之溶劑在不阻礙反應下，不特別限定，但典型上可列舉醚化合物、單烷基醚化合物、醚酯化合物等。

醚化合物方面，例如可列舉四氫呋喃、二噁烷等之環狀醚化合物。

單烷基醚化合物方面，例如可列舉丙二醇單甲基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單苯基醚、三乙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚等。

醚酯化合物方面，例如可列舉甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、丁基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚丙酸酯、丙二醇單乙基醚丙酸酯、丙二醇單丙基醚丙酸酯等。

【0042】縮合時的反應溫度，通常為40℃～200℃。反應時間因反應溫度而有種種選擇，通常為30分鐘～50小

時左右。

【0043】酚醛清漆樹脂(A)的分子量不特別限定。

酚醛清漆樹脂(A)的重量平均分子量的下限為例如500、1,000、2,000、或3,000。

酚醛清漆樹脂(A)的重量平均分子量之上限為例如30,000、20,000、或10,000。

【0044】阻劑下層膜形成用組成物中之酚醛清漆樹脂(A)的含量方面，不特別限制，但由得到本發明之較佳效果觀點，相對於膜構成成分，以40質量%～99質量%為佳、45質量%～95質量%更佳、50質量%～90質量%特別佳。

又，本發明中，膜構成成分係指組成物所含有的溶劑以外的成分。

【0045】

<溶劑(B)>

溶劑(B)方面，不特別限制，可為水亦可為有機溶劑。

有機溶劑方面，例如可列舉烷二醇單烷基醚、烷二醇單烷基醚的單羧酸酯等。

【0046】烷二醇單烷基醚的伸烷基方面，例如可列舉碳原子數2～4的伸烷基。

烷二醇單烷基醚的烷基方面，例如可列舉碳原子數1～4的烷基。

烷二醇單烷基醚的碳原子數方面，例如可列舉3～8。

烷二醇單烷基醚方面，例如可列舉乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚等。

【0047】烷二醇單烷基醚的單羧酸酯的伸烷基方面，例如可列舉碳原子數2～4的伸烷基。

烷二醇單烷基醚的單羧酸酯的烷基方面，例如可列舉碳原子數1～4的烷基。

烷二醇單烷基醚的單羧酸酯的單羧酸方面，可列舉碳原子數2～4的飽和單羧酸。

碳原子數2～4的飽和單羧酸方面，例如可列舉乙酸、丙酸、酪酸。

烷二醇單烷基醚的單羧酸酯的碳原子數方面，例如可列舉5～10。

烷二醇單烷基醚的單羧酸酯方面，例如可列舉甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯等。

【0048】其他有機溶劑方面，例如可列舉二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、丙二醇、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異酪酸甲酯、2-羥基異酪酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥基乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基環戊烷、苯甲醚、γ-丁內酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲

基乙醯胺等。

【0049】此等之溶劑(B)中，以烷二醇單烷基醚、烷二醇單烷基醚的單羧酸酯為佳。

【0050】此等之溶劑(B)可1種單獨或2種以上組合使用。

【0051】溶劑(B)中有機溶劑的質量比例方面，不特別限制，以50質量%～100質量%為佳。

【0052】阻劑下層膜形成用組成物中之溶劑(B)的含量方面，不特別限制，以50質量%～99.99質量%為佳、75質量%～99.95質量%更佳、90質量%～99.9質量%特別佳。

【0053】

<交聯劑(C)>

交聯劑(C)方面，不特別限制。

交聯劑(C)與酚醛清漆樹脂(A)為相異構造。

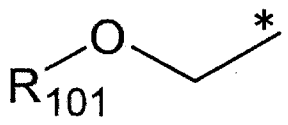
【0054】交聯劑(C)方面，以胺基樹脂交聯劑、酚醛樹脂交聯劑為佳。

胺基塑料交聯劑為三聚氰胺或胍胺等之具有胺基的化合物與甲醛之加成縮合物。

酚醛塑料交聯劑為具有酚性羥基的化合物與甲醛之加成縮合物。

【0055】交聯劑(C)方面，例如可列舉具有2個以上下述構造的化合物。

【化１３】

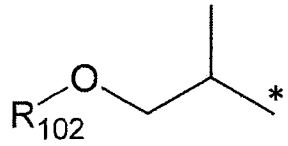


(構造中，R_{101}為氫原子、碳原子數1～4的烷基、或碳原子數2～6的烷氧基烷基。*表示鍵結鍵)。

鍵結鍵為例如與氮原子、構成芳香族烴環之碳原子等鍵結。

【0056】R_{101}方面，以氫原子、甲基、乙基或下述構造所表示之基為佳。

【化１４】



(構造中，R_{102}為氫原子、甲基、或乙基。*表示鍵結鍵)。

【0057】交聯劑(C)方面，以三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙炔脲化合物、脲化合物、具有酚性羥基的化合物為佳。此等可1種單獨或2種以上組合使用。

【0058】三聚氰胺化合物方面，例如可列舉六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的1～6個羥甲基經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、六羥甲基三聚氰胺的羥甲基的1～6個經醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。

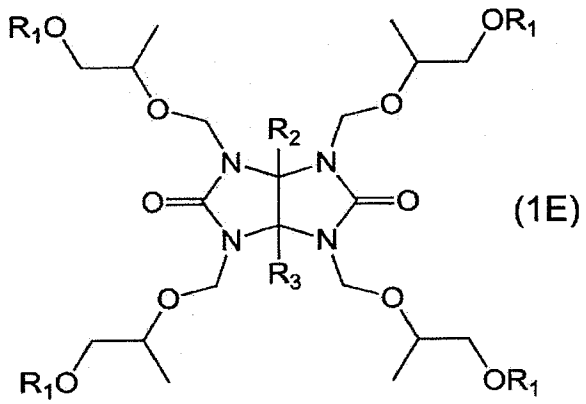
【0059】胍胺化合物方面，例如可列舉四羥甲基胍

胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺的1～4個羥甲基經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、四羥甲基胍胺的1～4個羥甲基經醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。

【0060】乙炔脲化合物方面，例如可列舉四羥甲基乙炔脲、四甲氧基乙炔脲、四甲氧基甲基乙炔脲、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1～4個經甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1～4個經醯氧基甲基化的化合物或其混合物等。

【0061】又，乙炔脲化合物方面，例如可為下述式(1E)所表示之乙炔脲衍生物。

【化15】

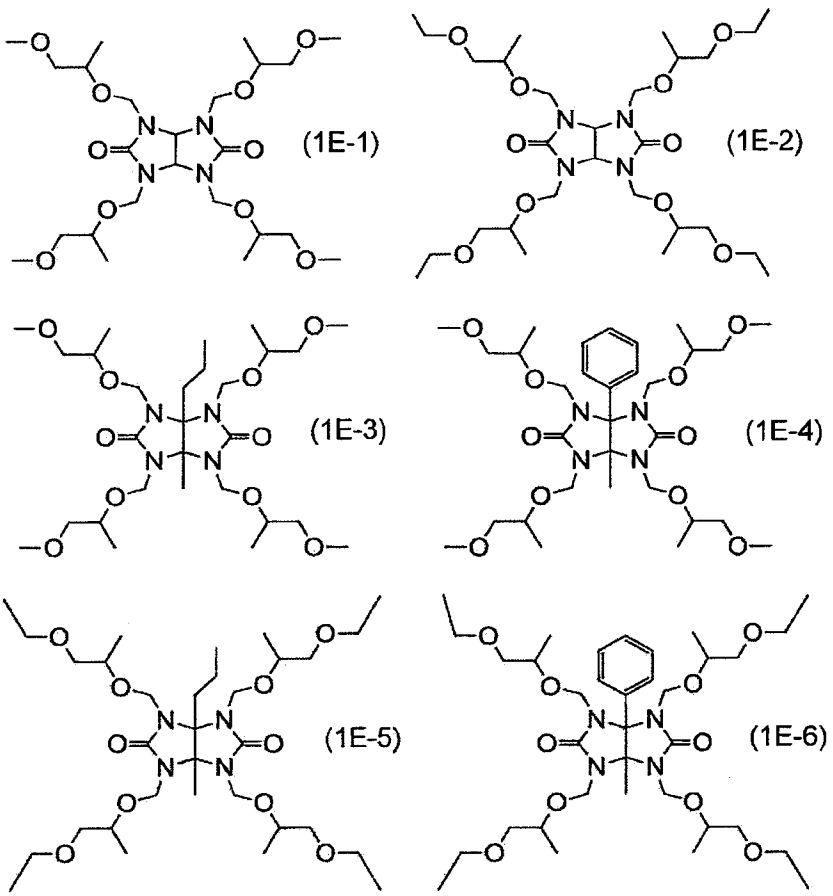


(1E)

(式(1E)中，4個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的烷基、或苯基)。

【0062】前述式(1E)所表示之乙炔脲衍生物方面，例如可列舉下述式(1E-1)～式(1E-6)所表示之化合物。

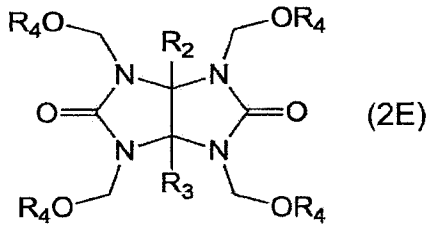
【化１６】



【0063】式(1E)所表示之乙炔脲衍生物為例如藉由使下述式(2E)所表示之乙炔脲衍生物與下述式(3d)所表示之至少1種的化合物反應而得到。

【0064】

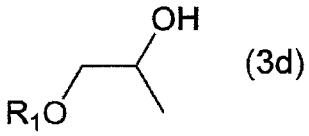
【化１７】



(式(2E)中，R_2及R_3各自獨立為氫原子、碳原子數1～4的烷基、或苯基，R_4各自獨立為碳原子數1～4的烷基)。

【0065】

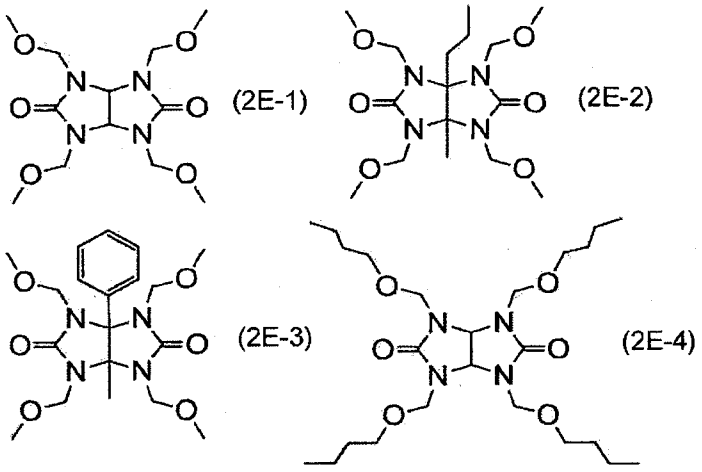
【化18】



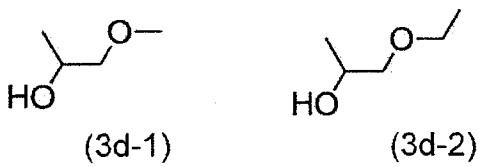
(式(3d)中，R_1為甲基或乙基)。

【0066】前述式(2E)所表示之乙炔脲衍生物方面，例如可列舉下述式(2E-1)～式(2E-4)所表示之化合物。進一步前述式(3d)所表示之化合物方面，例如可列舉下述式(3d-1)及式(3d-2)所表示之化合物。

【化19】



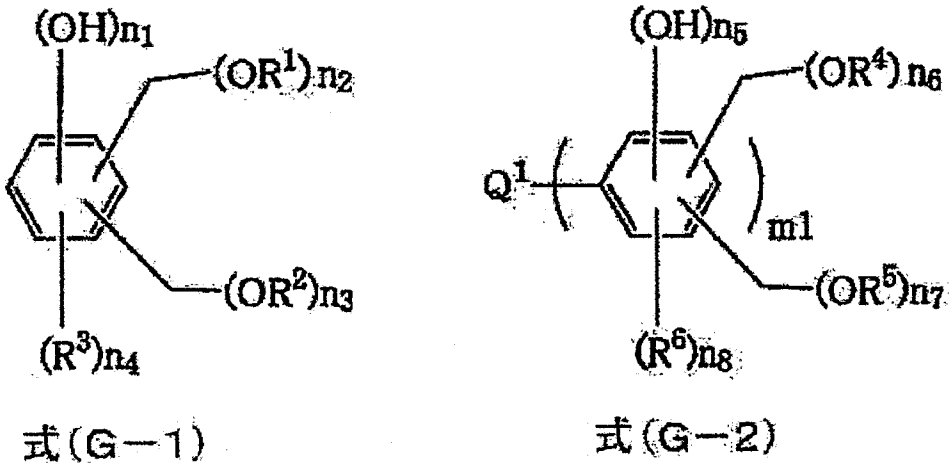
【化20】



【0067】脲化合物方面，例如可列舉四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲的1～4個羥甲基經甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

【0068】具有酚性羥基的化合物方面，例如可列舉下述式(G-1)或式(G-2)所表示之化合物。

【化２１】



式(G－1)　　式(G－2)

(式(G-1)及式(G-2)中，Q^1表示單鍵或m1價有機基。

R^1及R^4各自表示碳原子數2～10的烷基、或具有碳原子數1～10的烷氧基的碳原子數2～10的烷基。

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1～10的烷基、或碳原子數6～40的芳基。

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

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

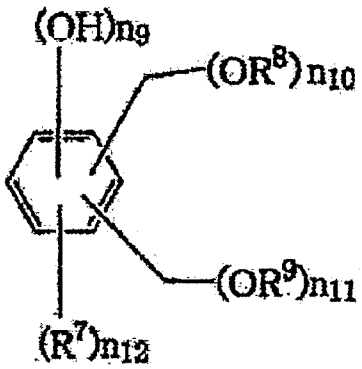
m1表示2～10的整數)。

【0069】又，具有酚性羥基的化合物方面，例如可列

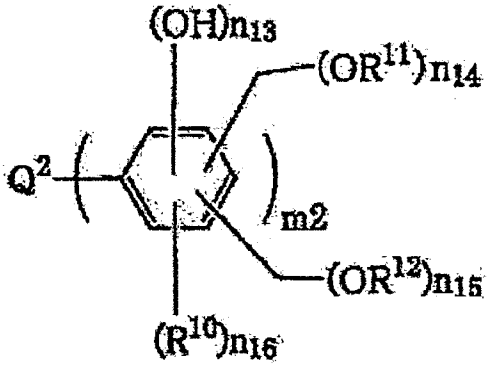
舉下述式(G-3)或式(G-4)所表示之化合物。

式(G-1)或式(G-2)所表示之化合物，可為藉由下述式(G-3)或式(G-4)所表示之化合物與含羥基之醚化合物或碳原子數2～10的醇之反應而得到者。

【化22】



式(G-3)



式(G-4)

(式(G-3)及式(G-4)中，Q^2表示單鍵或m2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1～10的烷基、或碳原子數6～40的芳基。

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

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

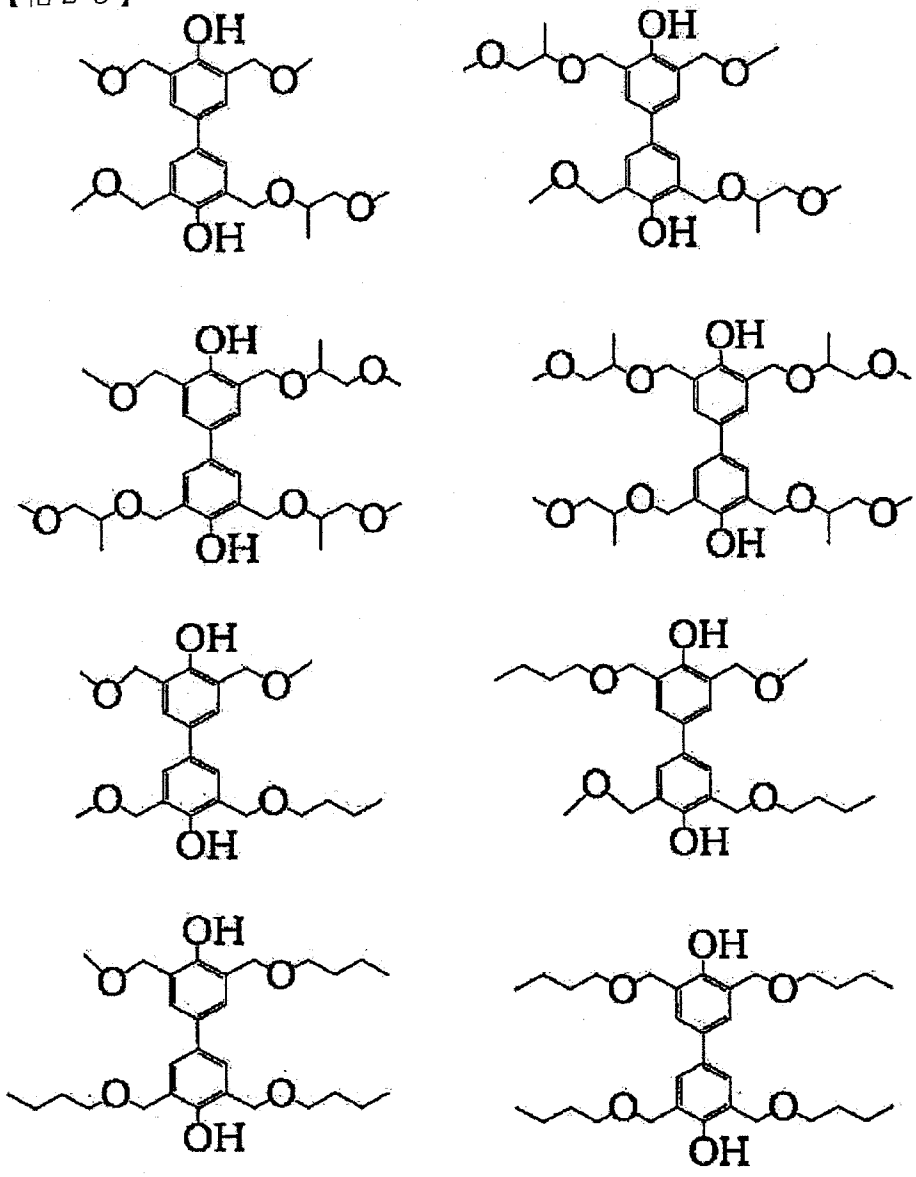
m2表示2～10的整數)。

Q^2中m2價有機基方面，例如可列舉碳原子數1～4的

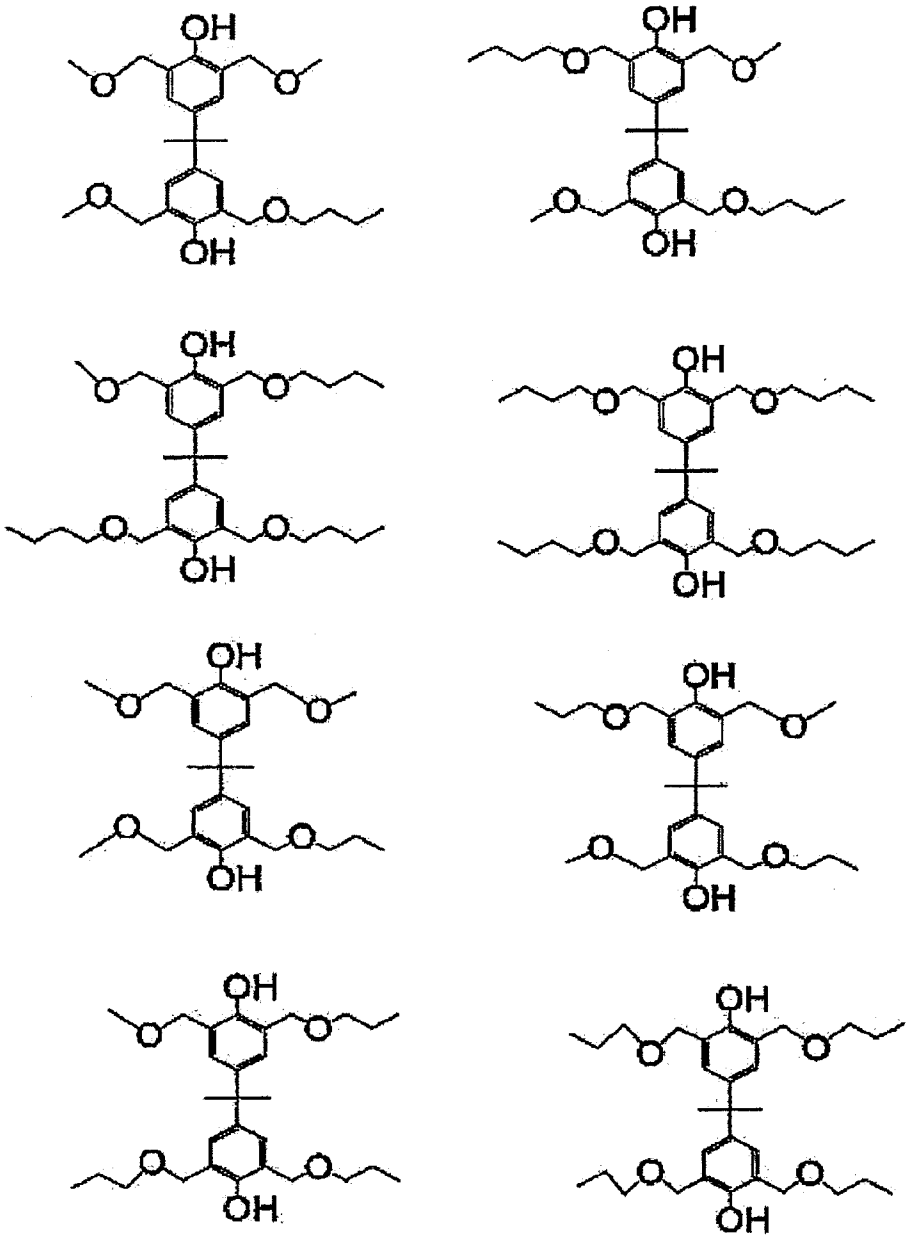
m2價有機基。

【0070】式(G-1)或式(G-2)所表示之化合物方面，例如可列舉以下的化合物。

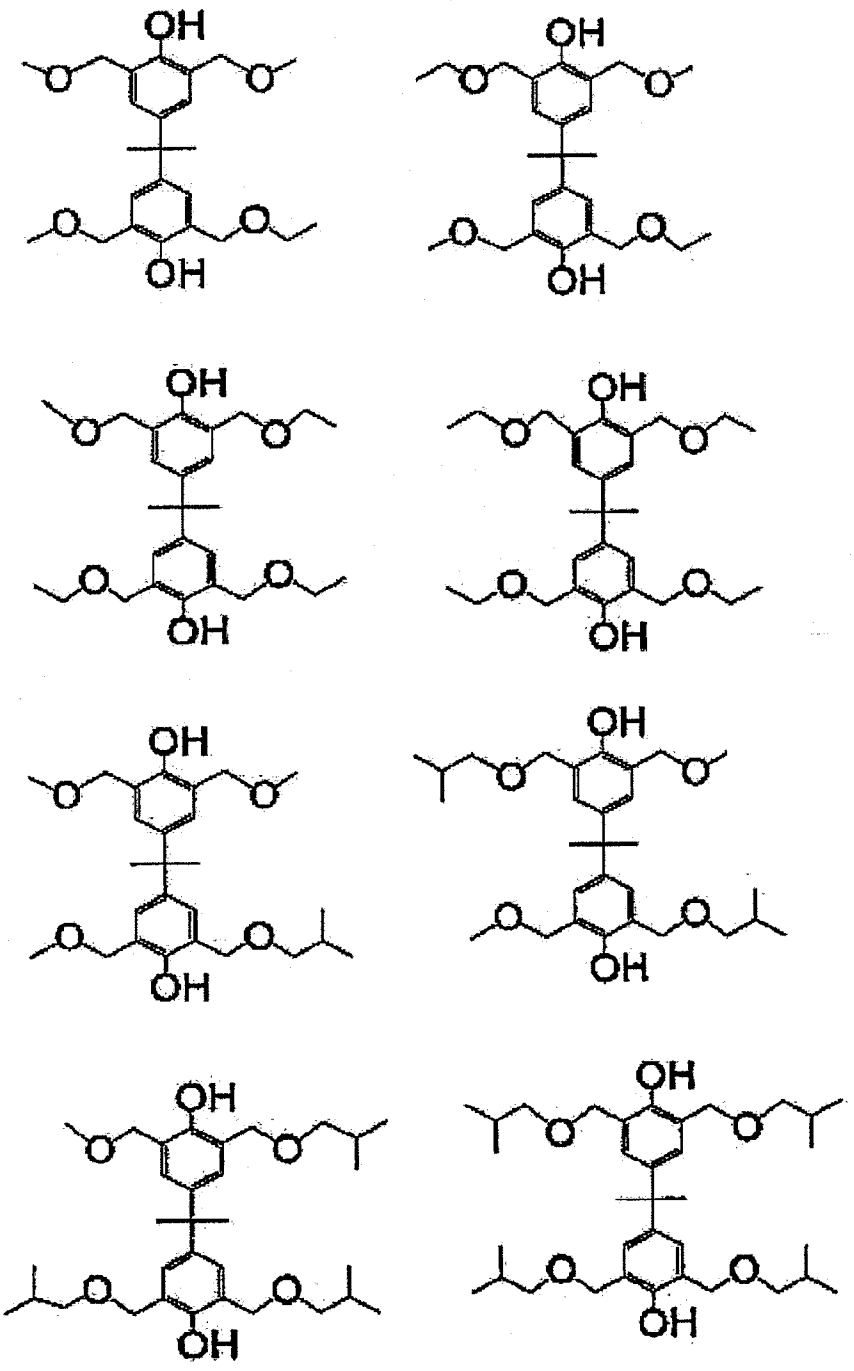
【化23】



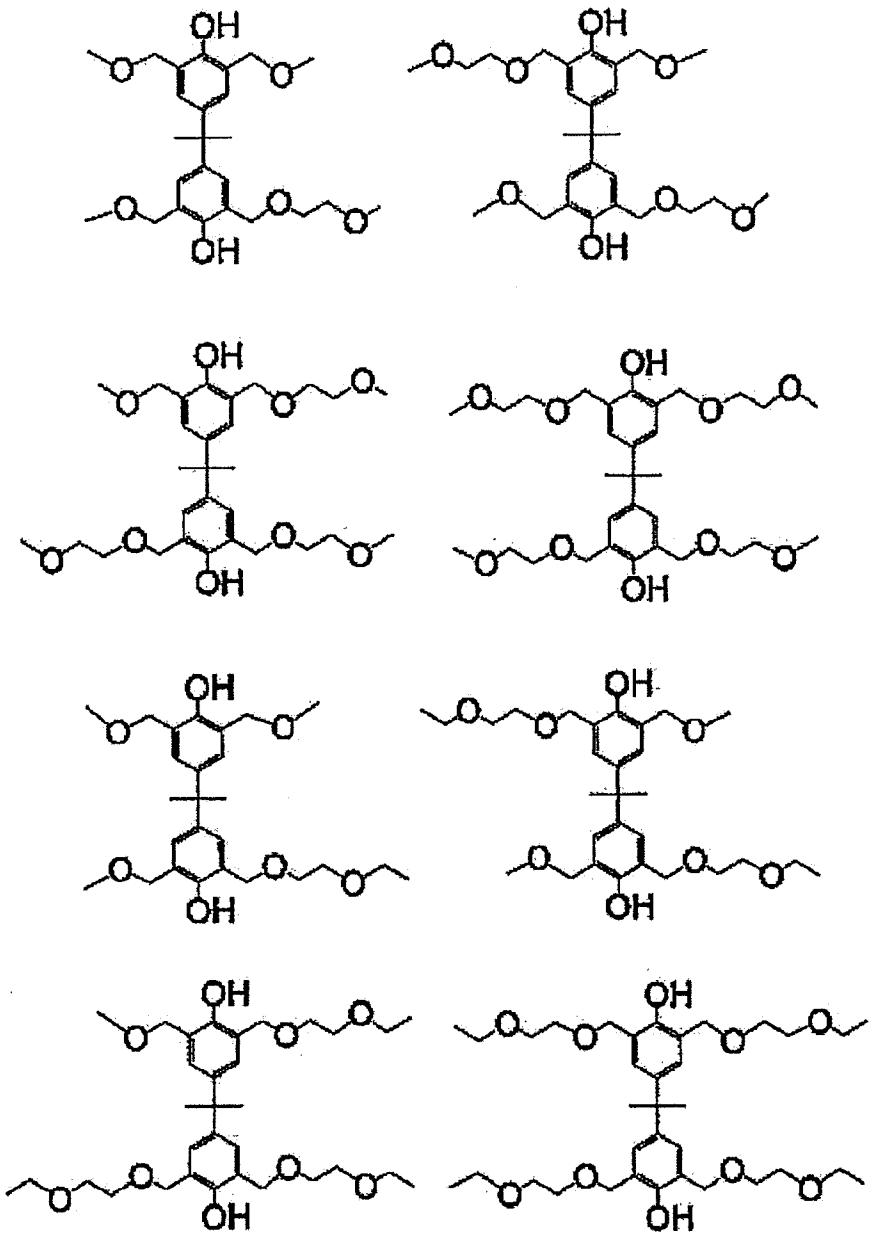
【化２４】



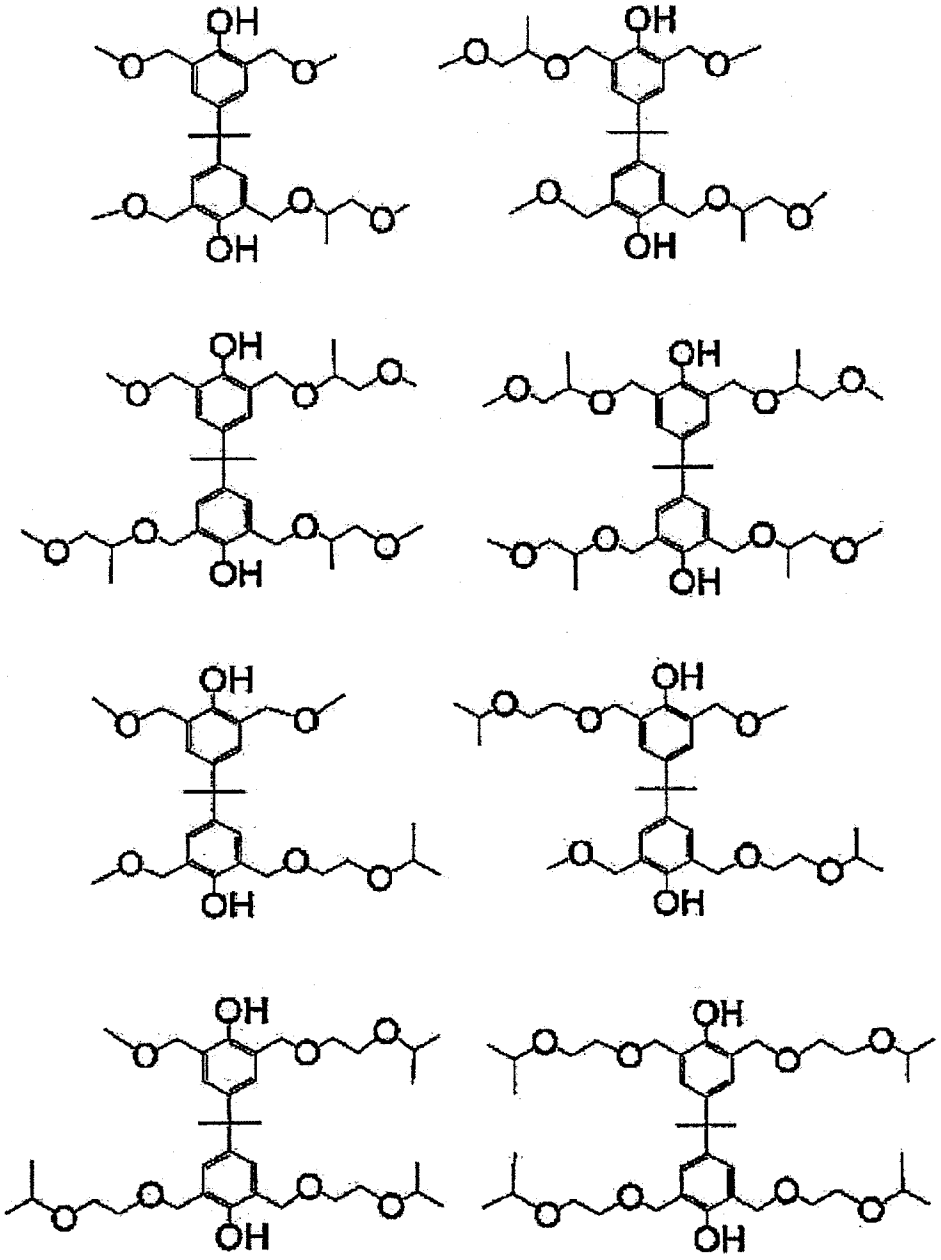
【化２５】



【化２６】

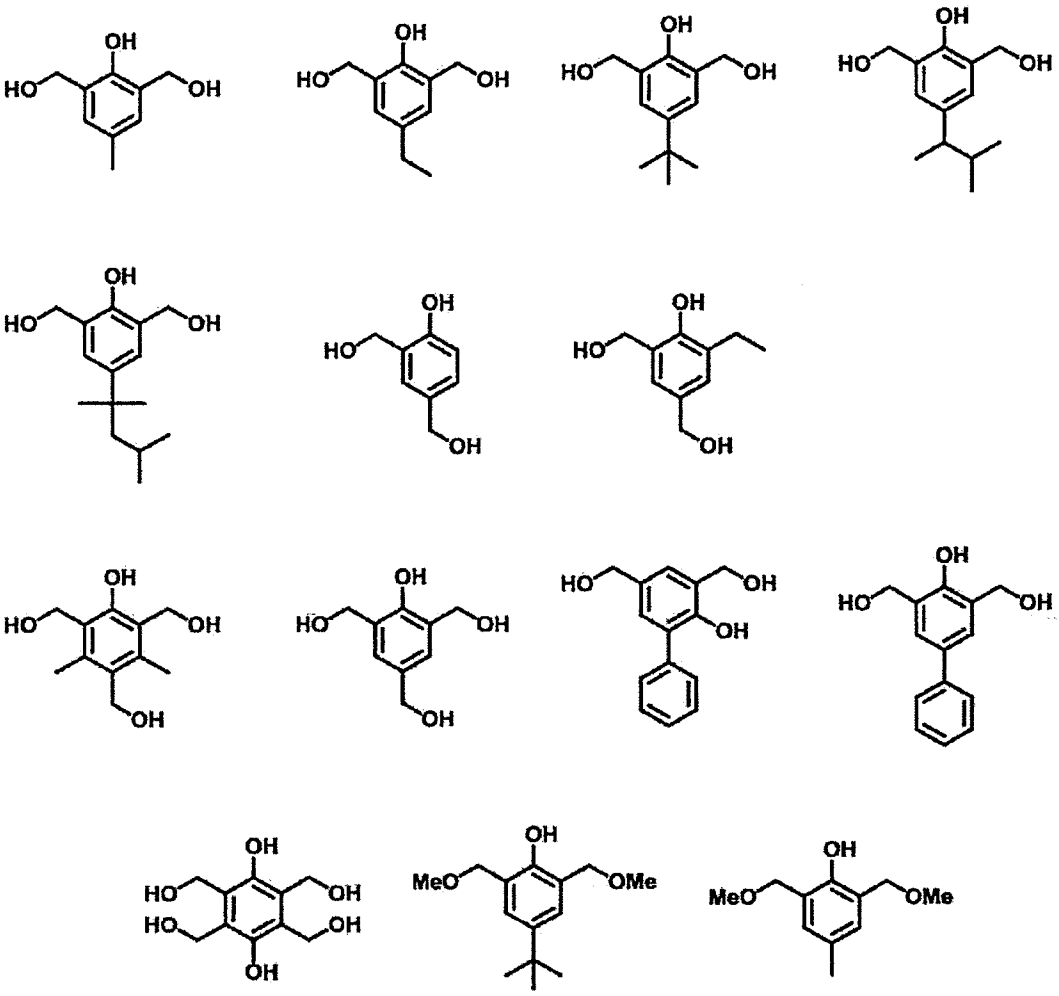


【化２７】

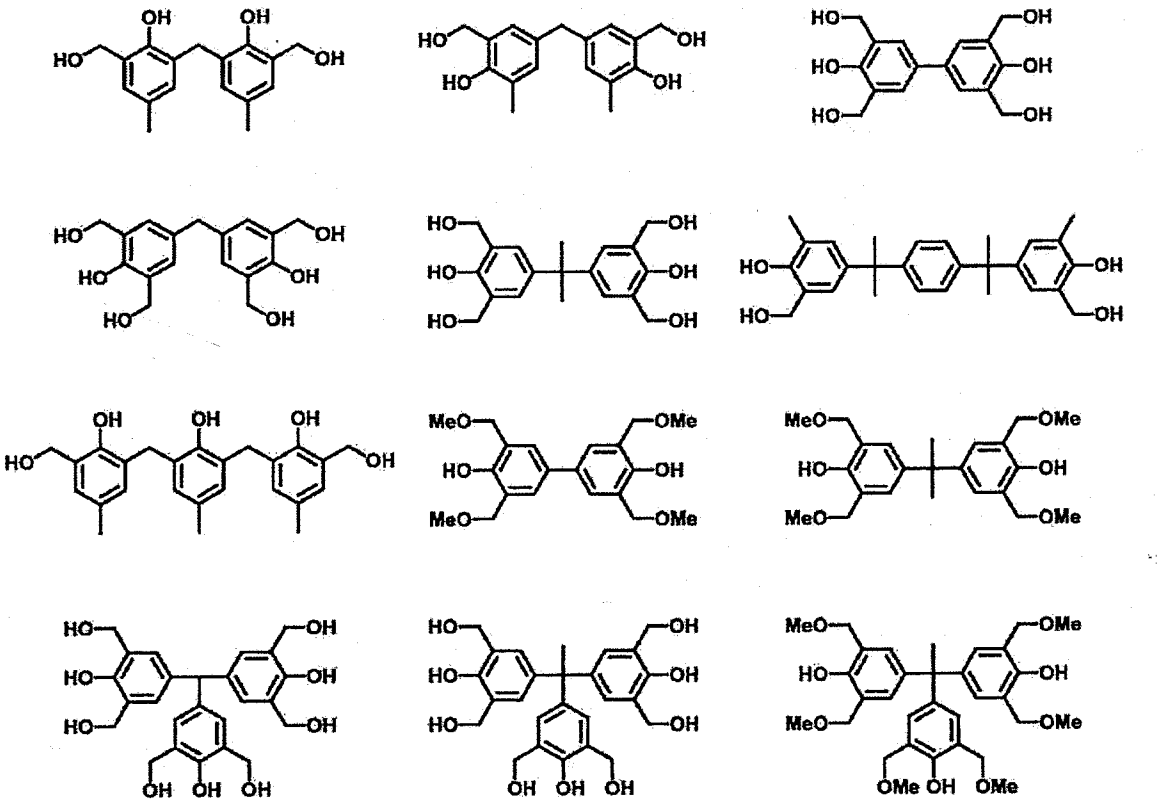


【0071】式(G-3)或式(G-4)所表示之化合物方面，例如以下的化合物。

【化２８】



【化２９】



上述化合物可作為旭有機材工業(股)、本州化學工業(股)之製品取得。製品方面，例如可列舉旭有機材工業(股)的商品名TMOM-BP。

【0072】此等之中，以乙炔脲化合物為佳、具體上四羥甲基乙炔脲、四甲氧基乙炔脲、四甲氧基甲基乙炔脲、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1～4個經甲氧基甲基化的化合物或其混合物、四羥甲基乙炔脲的羥甲基的1～4個經醯氧基甲基化的化合物或其混合物為佳、四甲氧基甲基乙炔脲更佳。

【0073】交聯劑(C)的分子量方面，不特別限制，以500以下為佳。

【0074】阻劑下層膜形成用組成物中之交聯劑(C)的

含量方面，不特別限制，相對於酚醛清漆樹脂(A)，例如為1質量%～70質量%、較佳為5質量%～60質量%。

【0075】

<硬化觸媒(D)>

阻劑下層膜形成用組成物中作為任意成分包含的硬化觸媒(D)，可使用熱酸產生劑、光酸產生劑任一種，但以使用熱酸產生劑為佳。

熱酸產生劑方面，例如p-甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎓-p-甲苯磺酸酯(吡啶鎓-p-甲苯磺酸)、吡啶鎓酚磺酸、吡啶鎓-p-羥基苯磺酸(p-酚磺酸吡啶鎓鹽)、吡啶鎓-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、安息香酸、羥基安息香酸、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。

【0076】光酸產生劑方面，例如可列舉鎓鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0077】鎓鹽化合物方面，例如可列舉二苯基碘鎓六氟磷酸鹽、二苯基碘鎓三氟甲磺酸鹽、二苯基碘鎓九氟正丁磺酸鹽、二苯基碘鎓全氟正辛磺酸鹽、二苯基碘鎓樟腦磺酸鹽、雙(4-tert-丁基苯基)碘鎓樟腦磺酸鹽及雙(4-tert-丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸鹽等之碘鎓鹽化合物、及三苯基銕六氟銻酸鹽、三苯基銕九氟正丁磺酸鹽、三苯基銕樟腦磺酸鹽及三苯基銕三氟甲磺酸鹽等之銕鹽化合物等。

【0078】磺醯亞胺化合物方面，例如可列舉N-(三氟甲磺醯基氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁磺醯基氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯基氧基)琥珀醯亞胺及N-(三氟甲磺醯基氧基)萘二甲醯亞胺等。

【0079】二磺醯基重氮甲烷化合物方面，例如可列舉雙(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。

【0080】硬化觸媒(D)可僅使用一種，或可組合二種以上使用。

【0081】使用硬化觸媒(D)之場合，該硬化觸媒(D)的含有比例，相對於交聯劑(C)，例如0.1質量%～50質量%、較佳為1質量%～30質量%。

【0082】

<其他成分>

阻劑下層膜形成用組成物中，為了無針孔或條痕等之產生，進一步提升對表面不平之塗佈性，可進一步添加界面活性劑。

【0083】界面活性劑方面，例如聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯硬脂醯基醚、聚氧化乙烯十六基醚、聚氧化乙烯油烯基醚等之聚氧化乙烯烷基醚類、聚氧化乙烯辛基酚醚、聚氧化乙烯壬基酚醚等之聚氧化乙烯烷基芳基醚類、聚氧化乙烯・聚氧化丙烯嵌段共聚物類、山梨糖單月

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、聚氧化乙烯山梨糖單月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等之聚氧化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)Tochem Products.製、商品名)、MEGAFACE F171、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。

此等之界面活性劑的搭配量，相對於阻劑下層膜形成用組成物的全固體成分，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，又亦可以2種以上之組合進行添加。

【0084】本發明之阻劑下層膜形成用組成物所含之固體成分，即除去前述溶劑的成分，例如為0.01質量%～10質量%。

【0085】本發明之阻劑下層膜形成用組成物，較佳為EUV(極紫外線)或電子束微影術用阻劑下層膜形成用組成

物。

【0086】

(阻劑下層膜)

本發明之阻劑下層為前述阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

阻劑下層膜可藉由例如將前述阻劑下層膜形成用組成物塗佈於半導體基板上，並進行燒成來製造。

【0087】欲塗佈阻劑下層膜形成用組成物之半導體基板方面，例如可列舉矽晶圓、鍺晶圓、及砷化鎵、磷化銦、氮化鎵、氮化銦、氮化鋁等之化合物半導體晶圓。

【0088】使用表面形成有無機膜的半導體基板之場合，該無機膜為藉由例如ALD(原子層沉積)法、CVD(化學氣相沉積)法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋轉塗佈法(Spin-on-glass：SOG)來形成。前述無機膜方面，例如可列舉聚矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氮化氧化鈦膜、鎢膜、氮化鎵膜、及砷化鎵膜。

【0089】在如此之半導體基板上，藉由旋轉器、塗佈機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。之後，藉由使用加熱板等之加熱手段，進行烘烤，形成阻劑下層膜。烘烤條件方面，由烘烤溫度100℃～400℃、烘烤時間0.3分鐘～60分鐘之中適宜選擇。較佳為烘烤溫度120℃～350℃、烘烤時間0.5分鐘～30分鐘、更佳為烘烤溫度150℃～300℃、烘烤時間0.8分鐘～10分

鐘。

【0090】阻劑下層膜的膜厚方面，例如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)。

【0091】阻劑下層膜的膜厚，由得到本發明之較佳效果觀點，以2nm以上20nm以下為佳。

【0092】本說明書中阻劑下層膜的膜厚之測定方法如下。

・測定裝置名：橢圓型膜厚測定裝置RE-3100((股)SCREEN)

・SWE(單波長橢圓偏光儀)模式

・8點的算術平均(例如在晶圓X方向以1cm間隔測定8點)

【0093】

(層合體)

本發明之層合體具備半導體基板與本發明之阻劑下層膜。

半導體基板方面，例如可列舉前述半導體基板。

阻劑下層膜，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，至少包含以下的步驟。

・在半導體基板之上，使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物，形成阻劑下層膜之步驟、及

・在阻劑下層膜之上，形成阻劑膜之步驟

【0095】本發明之圖型形成方法，至少包含以下的步驟。

・在半導體基板之上，使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物，形成阻劑下層膜之步驟、

・在阻劑下層膜之上，形成阻劑膜之步驟

・對阻劑膜照射光或電子束，接著，使阻劑膜顯影，得到阻劑圖型之步驟、及

・將阻劑圖型用於遮罩，使阻劑下層膜進行蝕刻之步驟

【0096】通常，在阻劑下層膜之上形成阻劑層。

阻劑層的膜厚方面，例如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】在阻劑下層膜之上以習知方法(例如阻劑組成物的塗佈、及燒成)形成之阻劑膜方面，為對照射所使

用的光或電子束(EB)有反應者，則不特別限定。可使用負型光阻及正型光阻任一種。

又，本說明書中對EB有反應的阻劑亦稱光阻。

光阻方面，例如酚醛清漆樹脂與1,2-二疊氮基萘醌磺酸酯所構成的正型光阻、具有因酸分解而使鹼溶解速度上昇之基的黏合劑與光酸產生劑所構成的化學增幅型光阻、因酸分解而使光阻的鹼溶解速度上昇之低分子化合物與鹼可溶性黏合劑與光酸產生劑所構成的化學增幅型光阻、及具有因酸分解而使鹼溶解速度上昇之基的黏合劑與因酸分解而使光阻的鹼溶解速度上昇之低分子化合物與光酸產生劑所構成的化學增幅型光阻、含有金屬元素之阻劑等。可列舉例如JSR(股)製商品名V146G、希普利公司製商品名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)所記載的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、

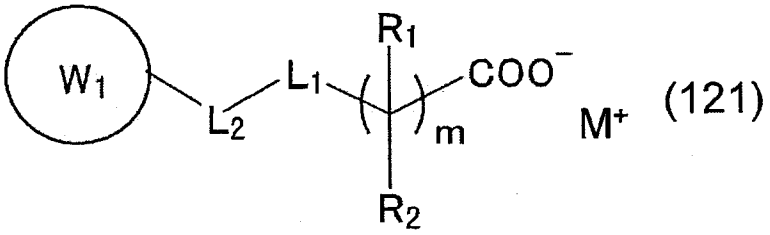
WO2018/194123、特開2018-180525、WO2018/190088、特開2018-070596、特開2018-028090、特開2016-153409、特開2016-130240、特開2016-108325、特開2016-047920、特開2016-035570、特開2016-035567、特開2016-035565、特開2019-101417、特開2019-117373、特開2019-052294、特開2019-008280、特開2019-008279、特開2019-003176、特開2019-003175、特開2018-197853、特開2019-191298、特開2019-061217、特開2018-045152、特開2018-022039、特開2016-090441、特開2015-10878、特開2012-168279、特開2012-022261、特開2012-022258、特開2011-043749、特開2010-181857、特開2010-128369、WO2018/031896、特開2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、特開2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、特開2016-29498、特開2011-253185等記載之阻劑組成物、感放射性樹脂組成物、基於有機金屬溶液的高解像度圖型化組成物等之所謂阻劑組成物、含金屬之阻劑組成物，但不限於此等。

【0099】阻劑組成物方面，例如可列舉以下的組成物。

【0100】包含具有具極性基被酸之作用而脫離的保護基保護的酸分解性基的重複單位之樹脂A、及、下述通式(121)所表示之化合物的感活性光線性或感放射線性樹脂組成物。

【0101】

【化３０】



通式(121)中，m表示1～6的整數。

R_1及R_2各自獨立，表示氟原子或全氟烷基。

L_1表示-O-、-S-、-COO-、$-SO_2-$、或、$-SO_3-$。

L_2表示可具有取代基的伸烷基或單鍵。

W_1表示可具有取代基的環狀有機基。

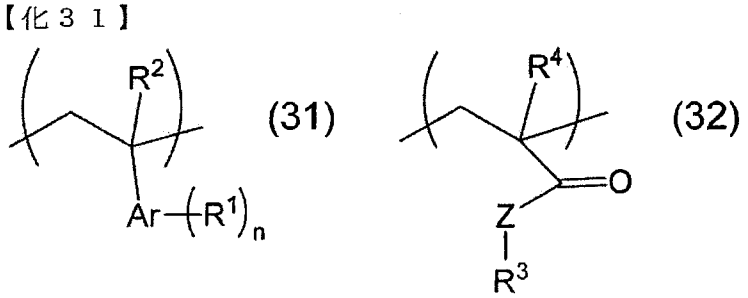
M^+表示陽離子。

【0102】含有具有金屬-氧共價鍵的化合物、與溶劑，且構成上述化合物的金屬元素屬於週期表第3族～第15族的第3週期～第7週期之極紫外線或電子束微影術用含金屬之膜形成組成物。

【0103】含有以下述式(31)所表示之第1構造單位及下述式(32)表示，且具有含酸解離性基之第2構造單位的聚合物與酸產生劑的感放射線性樹脂組成物。

【0104】

【化３１】



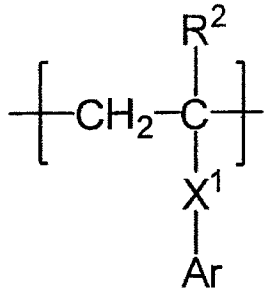
(式(31)中，Ar為由碳原子數6～20的芳烴除去(n+1)個

氫原子的基。R^1為羥基、巰基或碳原子數1～20的1價有機基。n為0～11的整數。n為2以上時，複數的R^1為相同或相異。R^2為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。式(32)中，R^3為含上述酸解離性基的碳原子數1～20的1價基。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】含有具有環狀碳酸酯構造的構造單位、包含具有下述式所表示之構造單位及酸不安定基的構造單位的樹脂(A1)、與酸產生劑的阻劑組成物。

【0106】

【化32】



[式中，

R^2表示可具有鹵素原子的碳原子數1～6的烷基、氫原子或鹵素原子，X^1表示單鍵、-CO-O-*或-CO-NR^4-*，*表示與-Ar之鍵結鍵，R^4表示氫原子或碳原子數1～4的烷基，Ar表示可具有羥基及羧基所成群組中選出的1以上之基的碳原子數6～20的芳香族烴基。]

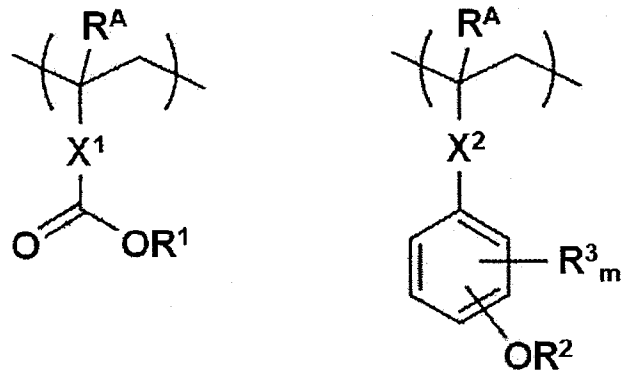
【0107】阻劑膜方面，例如可列舉以下者。

【0108】包含含有下述式(a1)所表示之重複單位及/或下述式(a2)所表示之重複單位與產生因曝光而鍵結於聚合

物主鏈的酸之重複單位的基礎樹脂之阻劑膜。

【0109】

【化33】



(a1)　　(a2)

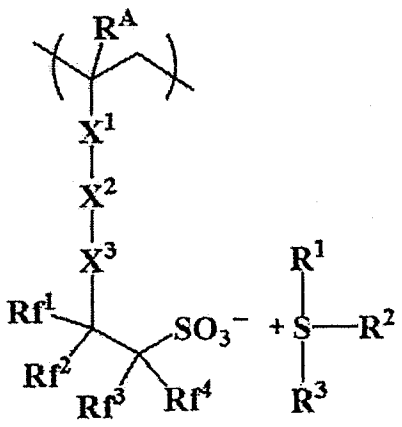
(式(a1)及式(a2)中，R^A各自獨立，為氫原子或甲基。R^1及R^2各自獨立，為碳原子數4～6的3級烷基。R^3各自獨立，為氟原子或甲基。m為0～4的整數。X^1為單鍵、伸苯基或者伸萘基、或包含酯鍵、內酯環、伸苯基及伸萘基所選出的至少1種的碳原子數1～12的連結基。X^2為單鍵、酯鍵或醯胺鍵結)。

【0110】阻劑材料方面，例如可列舉以下者。

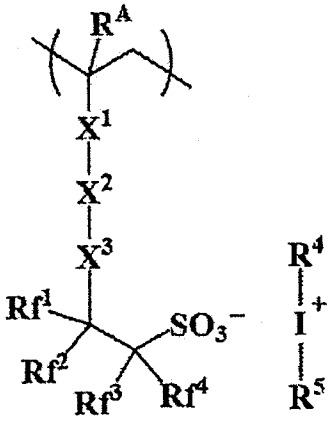
【0111】含有具有下述式(b1)或式(b2)所表示之重複單位的聚合物之阻劑材料。

【0112】

【化３４】



(b1)



(b2)

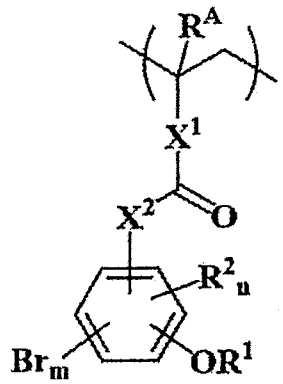
(式(b1)及式(b2)中，R^A為氫原子或甲基。X^1為單鍵或酯基。X^2為直鏈狀、分枝狀或者環狀的碳原子數1～12的伸烷基或碳原子數6～10的伸芳基、構成該伸烷基的亞甲基的一部份可被醚基、酯基或含內酯環之基取代，又，X^2所含有的至少1個氫原子被溴原子取代。X^3為單鍵、醚基、酯基、或碳原子數1～12之直鏈狀、分枝狀或者環狀的伸烷基，構成該伸烷基的亞甲基的一部份可被醚基或酯基取代。Rf^1～Rf^4各自獨立，為氫原子、氟原子或三氟甲基，但至少1個為氟原子或三氟甲基。又，Rf^1及Rf^2可一起形成羰基。R^1～R^5各自獨立，為直鏈狀、分枝狀或者環狀的碳原子數1～12的烷基、直鏈狀、分枝狀或者環狀的碳原子數2～12的烯基、碳原子數2～12的炔基、碳原子數6～20的芳基、碳原子數7～12的芳烷基、或碳原子數7～12的芳基氧基烷基，此等之基的氫原子的一部份或全部可被羥基、羧基、鹵素原子、氧代、氰基、醯胺基、硝基、磺內酯基、磺基或含銃鹽之基取代，構成此等之基的亞甲

基的一部份可被醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。又，R^1與R^2可進行鍵結與此等所鍵結之硫原子一起形成環)。

【0113】含有含具有下述式(a)所表示之重複單位的聚合物之基礎樹脂的阻劑材料。

【0114】

【化35】



(a)

(式(a)中，R^A為氫原子或甲基。R^1為氫原子或酸不安定基。R^2為直鏈狀、分枝狀或者環狀的碳原子數1～6的烷基、或溴以外的鹵素原子。X^1為單鍵或者伸苯基、或酯基或者可含內酯環的直鏈狀、分枝狀或者環狀的碳原子數1～12的伸烷基。X^2為-O-、-O-CH_2-或-NH-。m為1～4的整數。u為0～3的整數。但，m+u為1～4的整數)。

【0115】一種因曝光而產生酸，且因酸之作用而對顯影液溶解性改變的阻劑組成物，

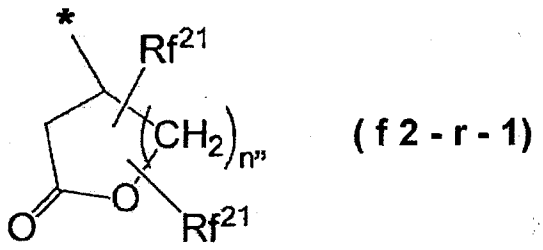
含有因酸之作用而對顯影液溶解性改變的基材成分(A)及對鹼顯影液呈現分解性的氟添加劑成分(F)，

前述氟添加劑成分(F)含有具有含有鹼解離性基的構

成單位(f1)、與含有下述通式(f2-r-1)所表示之基的構成單位(f2)之氟樹脂成分(F1)。

【0116】

【化36】



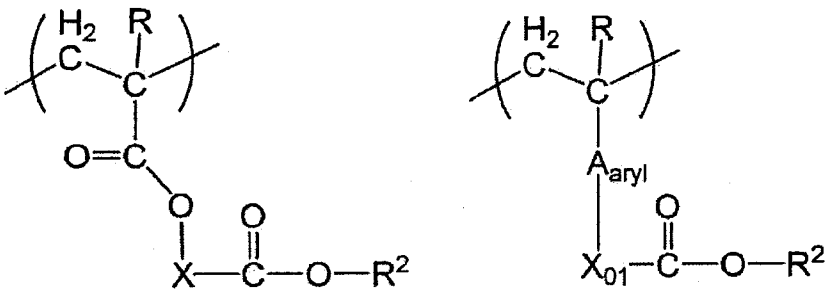
(f2-r-1)

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

【0117】前述構成單位(f1)含有下述通式(f1-1)所表示之構成單位、或下述通式(f1-2)所表示之構成單位。

【0118】

【化37】



(f1-1)

(f1-2)

[式(f1-1)、(f1-2)中，R各自獨立，為氫原子、碳原子數1～5的烷基或碳原子數1～5的鹵化烷基。X為不具有酸解離性部位的2價連結基。A_{aryl}為可具有取代基之2價芳香

族環式基。X_{01}為單鍵或2價連結基。R^2各自獨立，為具有氟原子的有機基。]

【0119】塗佈、塗佈溶液、及塗佈組成物方面，例如可列舉以下者。

【0120】包含藉由金屬碳鍵結及/或金屬羧酸酯鍵結而具有有機配位基的金屬氧代-氫氧代網絡之塗佈。

【0121】無機氧代/氫氧代基之組成物。

【0122】一種塗佈溶液，其係含有機溶劑；為第一有機金屬組成物，且以式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$(在此，$0<z\leqq 2$及$0<(z+x)\leqq 4$)、式$R'_nSnX_{4-n}$(在此，n=1或2)、或彼等之混合物來表示，在此，R及R'獨立地為具有1～31個碳原子之烴基、及X為相對Sn而言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；及為水解性的金屬化合物，且以式MX'_v(在此，M為由元素週期表的第2～16族所選出的金屬，v=2～6之數，及X'為具有水解性的M-X鍵結的配位基或彼等之組合)來表示之水解性的金屬化合物的塗佈溶液。

【0123】一種含有有機溶劑、與以式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$(式中，$0<x<3$)所表示之第1有機金屬化合物的塗佈溶液，其係前述溶液中含有約0.0025M～約1.5M之錫，且R為具有3～31個碳原子的烷基或環烷基，前述烷基或環烷基鍵結於2級或3級碳原子中之錫的塗佈溶液。

【0124】一種含有水、與金屬低氧化物陽離子、與多

原子無機陰離子、與含過氧化物基而成之感放射線配位基之混合物而成的無機圖型形成前驅物水溶液。

【0125】光或電子束的照射為例如透過用以形成特定的圖型的光罩(Reticle)進行。使用例如i線、KrF準分子雷射、ArF準分子雷射、EUV(極紫外線)或EB(電子束)。本發明之阻劑下層膜形成用組成物以適用於EB(電子束)或EUV(極紫外線：13.5nm)照射用為佳、適用於EUV(極紫外線)曝光用更佳。

電子束的照射能量及光的曝光量方面，不特別限制。

【0126】為光或電子束的照射後，且顯影前，可進行烘烤(PEB：Post Exposure Bake)。

烘烤溫度方面，不特別限制，以60℃～150℃為佳、70℃～120℃更佳、75℃～110℃特別佳。

烘烤時間方面，不特別限制，以1秒鐘～10分鐘為佳、10秒鐘～5分鐘更佳、30秒鐘～3分鐘特別佳。

【0127】顯影，例如可使用鹼顯影液。

顯影溫度方面，例如可列舉5℃～50℃。

顯影時間方面，例如可列舉10秒鐘～300秒鐘。

鹼顯影液方面，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、四甲基氫氧化銨、四乙基銨氫氧化物、膽鹼等之4級銨鹽、吡咯、哌啶等之環狀胺類

等之鹼類的水溶液。進一步，上述鹼類的水溶液中，可適當量添加異丙基醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑來使用。此等之中，較佳顯影液為第四級銨鹽的水溶液、進一步較佳為四甲基氫氧化銨的水溶液及膽鹼的水溶液。進一步，此等之顯影液中亦可加入界面活性劑等。代替鹼顯影液，亦可使用以乙酸丁酯等之有機溶劑進行顯影，使光阻的鹼溶解速度未提升之部分顯影之方法。

【0128】接著，以形成的阻劑圖型作為遮罩，將阻劑下層膜蝕刻。蝕刻可為乾蝕刻，亦可為濕蝕刻，但以乾蝕刻為佳。

在使用的半導體基板的表面形成前述無機膜之場合，使該無機膜的表面露出，在使用的半導體基板的表面未形成前述無機膜之場合，使該半導體基板的表面露出。之後經過將半導體基板以習知方法(乾蝕刻法等)將半導體基板進行加工之步驟，可製造半導體元件。

【實施方式】

[實施例]

【0129】接著舉合成例、實施例，將本發明之內容具體說明，但本發明不限於此等。

【0130】下述合成例1～合成例4及比較合成例1所示之聚合物的重量平均分子量為膠體滲透層析法(以下簡稱GPC)之測定結果。測定係使用東曹股份有限公司製GPC裝置，測定條件等如下。

・GPC管柱：Shodex GF-710HQ、Shodex GF-510HQ、Shodex GF-310HQ[註冊商標](昭和電工(股))

・管柱溫度：40℃

・流量：0.6ml/min

・溶離液：N,N-二甲基甲醯胺(DMF)

・標準試料：聚苯乙烯(東曹股份有限公司)

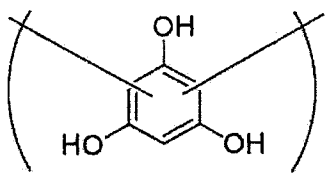
【0131】

<合成例1>

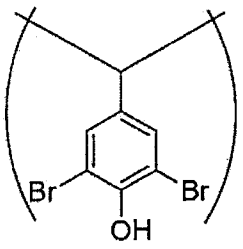
將間苯三酚(東京化成工業(股)製)3.00g、3,5-二溴-4-羥基苯甲醛(東京化成工業(股)製)6.61g、及p-甲苯磺酸(綠化學(股)製)0.04g加入反應容器中之丙二醇單甲基醚22.5g，使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在90℃進行24小時反應，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使在室溫冷卻亦不產生白濁等，對丙二醇單甲基醚之溶解性良好。進行GPC分析之結果，得到的溶液中之聚合物以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量3000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(1a)、(1b)所表示之構造單位。

【0132】

【化38】



(1a)



(1b)

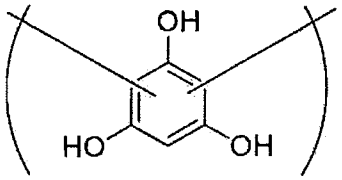
【0133】

<合成例2>

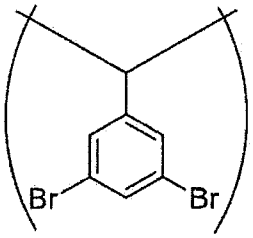
將間苯三酚(東京化成工業(股)製)2.00g、3,5-二溴苯甲醛(東京化成工業(股)製)4.19g、及p-甲苯磺酸(綠化學(股)製)0.03g加入反應容器中之丙二醇單甲基醚14.5g，使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在90℃進行24小時反應，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使在室溫冷卻亦不產生白濁等，對丙二醇單甲基醚之溶解性良好。進行GPC分析之結果，得到的溶液中之聚合物以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量3000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(1a)、(2b)所表示之構造單位。

【0134】

【化39】



(1a)



(2b)

【0135】

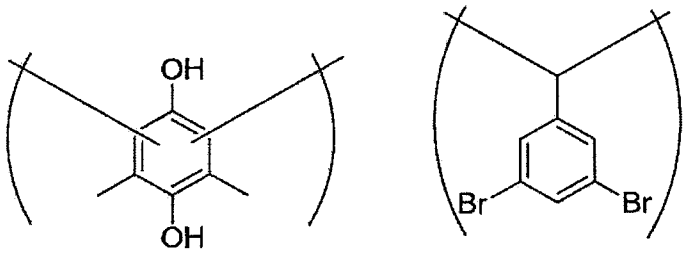
<合成例3>

將2,6-二甲基氫醌(東京化成工業(股)製)2.00g、3,5-二溴苯甲醛(東京化成工業(股)製)3.82g、及p-甲苯磺酸(綠化學(股)製)0.12g加入反應容器中之丙二醇單甲基醚13.9g，使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在90℃進行24小時

反應，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使在室溫冷卻亦不產生白濁等，對丙二醇單甲基醚之溶解性良好。進行GPC分析之結果，得到的溶液中之聚合物以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量1000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(2a)、(2b)所表示之構造單位。

【0136】

【化40】



(2a)　　(2b)

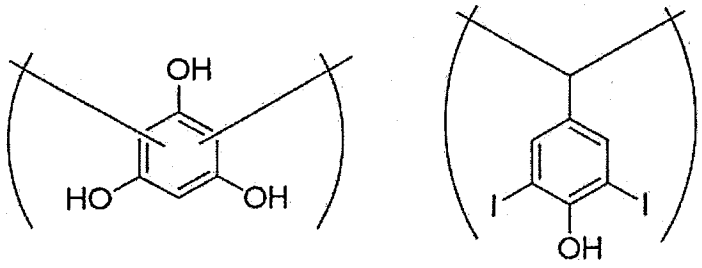
【0137】

<合成例4>

將間苯三酚(東京化成工業(股)製)3.00g、3,5-二碘-4-羥基苯甲醛(東京化成工業(股)製)8.90g、及p-甲苯磺酸(綠化學(股)製)0.05g加入反應容器中之丙二醇單甲基醚27.9g，使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在90℃進行24小時反應，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使在室溫冷卻亦不產生白濁等，對丙二醇單甲基醚之溶解性良好。進行GPC分析之結果，得到的溶液中之聚合物以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量9000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(1a)、(4b)所表示之構造單位。

【0138】

【化４１】



(1a)　　(4b)

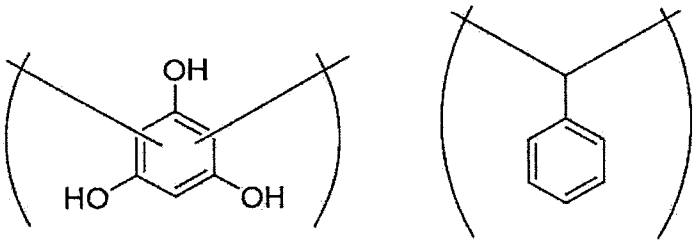
【0139】

<比較合成例1>

將間苯三酚(東京化成工業(股)製)5.00g、及苯甲醛(東京化成工業(股)製)4.21g加入反應容器中之丙二醇單甲基醚22.5g，使其溶解。將反應容器進行氮取代後，在90℃進行24小時反應，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使在室溫冷卻亦不產生白濁等，對丙二醇單甲基醚之溶解性良好。進行GPC分析之結果，得到的溶液中之聚合物以標準聚苯乙烯換算為重量平均分子量4000。本合成例所得到的聚合物具有下述式(1a)、(3b)所表示之構造單位。

【0140】

【化４２】



(1a)　　(3b)

【0141】

(實施例、比較例)

將上述合成例1～4、及比較合成例1所得到的聚合物、交聯劑、硬化觸媒、及溶劑如表1比例進行混合，並以0.1μm的氟樹脂製的過濾器過濾，各自調製阻劑下層膜形成用組成物。各添加量以質量份表示，溶劑以組成比表示。

表1中之縮寫如下。

・PL：四甲氧基甲基乙炔脲

・Py-PSA：吡啶鎓-p-羥基苯磺酸

・PGMEA：丙二醇單甲基醚乙酸酯

・PGME：丙二醇單甲基醚

【0142】

【表1】

		聚合物	交聯劑	硬化觸媒	溶劑組成	
實施例1	種類	合成例1	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
實施例2	種類	合成例2	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
實施例3	種類	合成例3	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
實施例4	種類	合成例4	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
比較例1	種類	比較合成例1	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量份)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98

【0143】

(對光阻溶劑之溶出試驗)

將實施例1～4、及比較例1之阻劑下層膜形成用組成物各自使用旋轉器塗佈在矽晶圓上。使該矽晶圓在加熱板上以205℃進行60秒鐘烘烤，得到膜厚5nm的阻劑下層

膜。將此等之阻劑下層膜浸漬於光阻使用的溶劑之丙二醇單甲基醚乙酸酯/丙二醇單甲基醚=70/30(質量比)的混合溶液，膜厚變化為5Å以下時為「良」、5Å以上時為「不良」，其結果如表2。

【0144】

【表2】

	溶出試驗
實施例1	良
實施例2	良
實施例3	良
實施例4	良
比較例1	良

【0145】

(阻劑圖型化評估)

[電子束描繪裝置之阻劑圖型的形成試驗]

將實施例1～2、及4、以及比較例1的阻劑下層膜形成用組成物各自使用旋轉器塗佈於矽晶圓上。使該矽晶圓在加熱板上以205℃進行60秒鐘烘烤，得到膜厚5nm的阻劑下層膜。於該阻劑下層膜上，旋轉塗佈EUV用正型阻劑溶液，在130℃進行60秒鐘加熱，形成EUV阻劑膜。對該阻劑膜，使用電子束描繪裝置(ELS-G130)，以特定的條件曝光。曝光後，以100℃進行60秒鐘烘烤(PEB)，在冷卻板上，冷卻至室溫，作為光阻用顯影液，使用2.38%四甲基氫氧化銨水溶液(東京應化工業(股)製、商品名NMD-3)，進行30秒鐘混拌顯影。形成洞尺寸為16nm～26nm的阻劑

圖型。阻劑圖型的測長使用掃描型電子顯微鏡((股)Hitachi High-Technologies製、CG4100)。

對如此而得到的光阻圖型，進行是否可形成23nm的接觸孔(C/H)的評估。在具有鹵素原子的實施例1及2之場合，確認形成23nmC/H圖型。又以形成23nm接觸孔之電荷量為最佳照射能量，比較例1為1.00時的照射能量($\mu C/cm^2$)如表3所示。在實施例1～2、及4，與比較例1比較，確認最佳照射能量降低。

【0146】

【表3】

	最佳照射能量 (與比較例1 (1.00)之比較)
實施例1	0.93
實施例2	0.98
實施例4	0.95
比較例1	1.00

【0147】

(蝕刻速度之測定)

各自使用實施例1～4、及比較例1所調製的阻劑下層膜形成用組成物，藉由與上述同樣方法，在矽晶圓上，形成膜厚5nm的阻劑下層膜。接著，將此等之阻劑下層膜的乾蝕刻速度在使用RIE-10NR(薩姆科(股)製)，作為蝕刻氣體使用CF_4的條件下進行測定。算出以比較例1的乾蝕刻速度為1.00時的前述各阻劑下層膜的乾蝕刻速度。其結果作為“相對乾蝕刻速度”表示於表4。在實施例1～4，與比較

例1比較，確認蝕刻速度提升。由以上之結果，藉由導入鹵素基，可使蝕刻速度提升。

【0148】

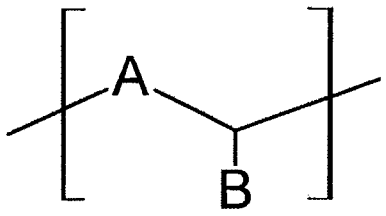
【表4】

	相對乾蝕刻速度 (與比較例1 (1.00)之比較)
實施例1	1.73
實施例2	1.71
實施例3	1.62
實施例4	2.01
比較例1	1.00

【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，其含有具有酚性羥基與直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子的酚醛清漆樹脂(A)、及溶劑(B)。

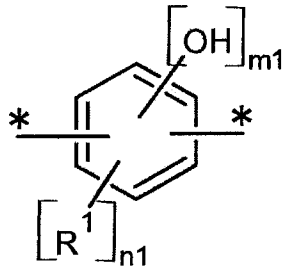
【請求項2】如請求項1記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述酚醛清漆樹脂(A)具有下述式(1)所表示之重複單位，



(1)

(式(1)中，A表示具有酚性羥基的芳香族烴環(前述芳香族烴環可具有取代基)，B表示直接鍵結有溴原子及碘原子之至少任一者的芳香族烴基(前述芳香族烴基可具有取代基))。

【請求項3】如請求項2記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之A以下述式(1-1)表示，



(1-1)

(式(1-1)中，m1表示1~4的整數，

n1表示0~3的整數，

n1+m1為4以下，

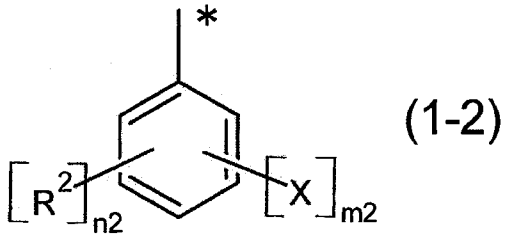
R^1表示碳原子數1~6的烷基、或碳原子數1~6的烷氧基，

n1為2以上時，2個以上之R^1可為相同亦可為相異，

*表示鍵結鍵)。

【請求項4】如請求項2記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之A源自可被取代的間苯三酚。

【請求項5】如請求項2記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述式(1)中之B以下述式(1-2)表示，



(1-2)

(式(1-2)中，m2表示1~5的整數，

n2表示0~4的整數，

n2+m2為5以下，

X表示溴原子或碘原子，

R^2表示羥基、碳原子數1~6的烷基、或碳原子數1~6的烷氧基，

n2為2以上時，2個以上之R^2可為相同亦可為相異，

m2為2以上時，2個以上之X可為相同亦可為相異，

*表示鍵結鍵)。

【請求項6】如請求項1記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述直接鍵結於芳香族烴環的鹵素原子中之鹵素原子為溴原子。

【請求項7】如請求項1記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，再含有交聯劑(C)。

【請求項8】如請求項1記載之阻劑下層膜形成用組成物，其係UV或電子束微影術用阻劑下層膜形成用組成物。

【請求項9】一種阻劑下層膜，其係如請求項1~8中任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

【請求項10】如請求項9記載之阻劑下層膜，其膜厚為2nm以上、20nm以下。

【請求項11】 一種層合體，其具備半導體基板、與如請求項9記載之阻劑下層膜。

【請求項12】一種半導體元件之製造方法，其包含：

在半導體基板之上，使用如請求項1~8中任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，形成阻劑下層膜之步驟、與

在前述阻劑下層膜之上，形成阻劑膜之步驟。

【請求項13】一種圖型形成方法，其包含：

在半導體基板之上，使用如請求項1~8之中任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，形成阻劑下層膜之步驟、

在前述阻劑下層膜之上，形成阻劑膜之步驟、

對前述阻劑膜照射光或電子束，接著將前述阻劑膜顯影，得到阻劑圖型之步驟、與

將前述阻劑圖型用於遮罩，將前述阻劑下層膜蝕刻之步驟。